化工百科全书

16

天然药物——无机过氧化物和过氧化合物

tian—wu

化工百科全书

第 16 卷

天然药物—无机过氧化物和过氧化合物

tian—wu



化学工业出版社

·北　京·

（京）新登字 039 号

图书在版编目（CIP）数据

化工百科全书（第 16 卷）/《化工百科全书》编辑委员会，化学工业出版社《化工百科全书》编辑部编. —北京：化学工业出版社，1997
ISBN 7-5025-0853-8

Ⅰ. 化… Ⅱ. ①化… ②化… Ⅲ. 化学工业-百科全书
Ⅳ. TQ-61

中国版本图书馆 CIP 数据核字（97）第 12290 号

化工百科全书
第 16 卷
《化工百科全书》编辑委员会
化学工业出版社《化工百科全书》编辑部 编
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029）
新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
化学工业出版社印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 72 字数 2585 千字
1997 年 12 月第 1 版 1997 年 12 月北京第 1 次印刷
印 数：1—5200
ISBN 7-5025-0853-8/TQ·498
定 价：130.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责调换

编 辑 委 员 会

主　任　陈冠荣

副主任　陈镒远　时　钧　朱亚杰

委　员　（以姓氏汉语拼音为序）

陈冠荣　化学工业部，中国科学院院士

陈镒远　化学工业部，中国科学院院士

陈敏恒　华东理工大学，中国科学院院士

成思危　中国民主建国会中央委员会

戴行义　中国科学院上海有机化学研究所

郭丰文　国家医药管理局科学技术信息研究所

蒋兰荪　前上海市化工局

林文新　化学工业部北京化工研究院

马福康　中国有色金属总公司

闵恩泽　中国石油化工总公司石油化工科学研究院，中国科学院院士，中国工程院院士

申葆诚　中国科学院生态环境研究中心

时　钧　南京化工大学，中国科学院院士

孙亦樑　北京大学

汪家鼎　清华大学，中国科学院院士

王　夔　北京医科大学，中国科学院院士

王梦蛟　化学工业部北京橡胶工业研究设计院

王　震　化学工业部沈阳化工研究院

魏文德　化学工业部北京化工研究院

许志宏　中国科学院化工冶金研究所

印德林　中国国际信托投资公司天津工业发展公司

余国琮　天津大学，中国科学院院士

俞福良　中国轻工总会

袁晴棠　中国石油化工总公司，中国工程院院士

袁　一　大连理工大学
张建侯　天津大学
张建秋　中国石油化工总公司北京燕山石油化工公司研究院
张孝文　国家教育委员会　清华大学
周春晖　浙江大学
朱康福　中国石油化工总公司石油化工规划院
朱亚杰　石油大学（北京），中国科学院院士
朱曾惠　化学工业部中国化工信息中心

特　约　编　审

（以姓氏汉语拼音为序）

白庚辛　化学工业部北京化工研究院
蔡建新　化学工业部中国化工信息中心
陈士元　中国石油化工总公司发展部
陈五平　大连理工大学
戴元法　化学工业部上海化工研究院
傅积赉　化学工业部中国化工信息中心
高　榕　化学工业部沈阳化工研究院
郭寿源　前上海市化工局
贺英侃　化学工业部北京化工研究院
居滋善　化学工业部原化工司
李仁利　北京医科大学
李宗成　化学工业部沈阳化工研究院
李祖彭　北京合成纤维厂
林兆安　山西省化工研究所
吕百龄　化学工业部北京橡胶工业研究设计院
吕允文　清华大学
苏健民　清华大学

汪有明　北京有色金属研究总院
吴东棣　华东理工大学
夏求真　化学工业部化学肥料工业技术开发中心
萧成基　化学工业部北京化工研究院
熊尚彬　化学工业部天津化工研究院
徐昌运　化学工业部晨光化工研究院
许文思　国家医药管理局上海医药工业研究院，中国工程院院士
尹宗伦　中国食品发酵工业研究所
应圣康　华东理工大学
俞俊棠　华东理工大学
张椿年　国家医药管理局上海医药工业研究院
朱启亨　化学工业部化学肥料工业技术开发中心
朱惟雄　中国石油化工总公司石油化工科学研究院

参 见 条



调节剂　见聚合用助剂
调节器　见过程控制仪表
萜烯树脂　见烃类树脂
桐油　见干性油
铜镍锌合金　见铜合金
头孢菌素　见抗生素
透射电子显微镜　见分析方法
涂层技术　见金属涂层；薄膜沉积技术
涂料印花　见染料的应用和评价
吐氏酸　见萘衍生物
脱氟磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥
脱氢　见加氢和脱氢



烷基金属　见有机金属化合物
微量营养元素肥料　见肥料
维纶　见聚乙烯醇纤维
味精　见氨基酸；调味料
稳定性同位素　见同位素
乌头酸　见柠檬酸
污染物排放标准　见环境管理
无电镀　见化学镀

本 卷 撰 稿 人

（以姓氏汉语拼音为序）

鲍福刚　东北制药总厂（维生素）
曹振纲　化学工业部北京橡胶工业研究设计院（填料）
陈大义　吉林化学工业公司研究院（烷醇胺）
陈馥之　广东工学院化工系（铁化合物）
陈少镇　北京理工大学（推进剂）
戴道生　北京大学物理系（铁氧体）
丁林生　中国药科大学（天然药物）
丁子上　浙江大学材料系（微晶玻璃）
范景羲　冶金工业部钢铁研究总院（铁）
高福成　无锡轻工大学（调味料）
高昊峰　无锡轻工大学（调味料）
高建军　北京医科大学药学院（天然药物）
高　南　上海大学化学系（涂料　3. 功能涂料）
葛曼珍　浙江大学材料系（微晶玻璃）
耿　愚　东北制药总厂（维生素）
郭丰文　国家医药管理局科学技术信息研究所（维生素）
郭秀春　上海高桥石化公司化工厂研究所（烃类树脂）
韩夷昌　化学工业部北京化工研究院（烃氧化）
贺世群　北京市环境保护科学研究院（污染防治）
胡熙恩　清华大学核能技术设计研究院（钍和钍化合物）
黄凤兴　化学工业部北京化工研究院（酮；烃；烷基化）
洪啸吟　清华大学化学系（涂料　4. 建筑和家用涂料）
江伯英　山东大学微生物研究所（微生物多糖）
姜卫国　东北制药总厂（维生素）
姜英涛　上海市涂料研究所（涂装过程）
蒋伯诚　常州制药厂（维生素）
居滋善　化学工业部原化工司（涂料　1. 综述）
康井利　东北制药总厂（维生素）
乐嘉华　浙江大学化工系（温度检测）
李春梅　北京有色金属研究总院（铜）
李嘉樑　上海新亚药业公司（维生素）
李洁兰　北京有色金属研究总院（铜合金）
李俊贤　化学工业部黎明化工研究院（推进剂）
李克永　天津大学化工系（通风机和鼓风机）
李令成　化学工业部黎明化工研究院（推进剂）
李　影　无锡轻工大学（调味料）
林伯颖　株洲硬质合金厂（钨）

林文翰　北京医科大学药学院（天然药物）
刘宝兰　北京市医药信息研究所（维生素）
刘凤环　东北制药总厂（维生素）
刘继华　北京理工大学（推进剂）
刘秀霞　化学工业部北京化工研究院（酮；烃；烷基化）
陆仁荣　中国科学院上海有机化学研究所（微生物转化）
吕俊民　大连理工大学（烷基酚）
吕希伦　江苏新苑集团公司（无机过氧化物和过氧化合物）
罗瑞林　中国纺织科学研究院（涂层织物）
毛月波　北京有色金属研究总院（铜）
那贤昭　冶金工业部钢铁研究总院（铁）
潘竟先　北京医科大学药学院（天然药物）
石玉梅　中国建筑科学研究院装修所（涂料　4. 建筑和家用涂料）
宋　新　东北制药总厂（维生素）
谭永南　东北制药总厂（维生素）
汪家鼎　清华大学化学工程系（钍和钍化合物）
汪敏澍　上海市医药局科技情报所（胃肠道药物）
王凤英　东北制药总厂（维生素）
王新华　北京理工大学（推进剂）
谢高阳　复旦大学化学系（钨化合物）
徐培林　山西省化工研究所（脱模剂和润滑剂）
徐亲民　华北制药集团抗生素研究所（维生素）
徐善生　南开大学化学系（萜和萜类化合物）
许定宇　中国航天工业总公司第四研究院（推进剂）
薛　鉴　株洲硬质合金厂（钨）
杨　驰　中国轻工总会电光源材料研究所（钨合金）
杨世安　国家医药管理局上海医药工业研究院（维生素）
杨世山　北京科技大学炼铁教研室（铁）
杨宇锋　中国轻工总会电光源材料研究所（钨合金）
杨　珍　北京第二制药厂（维生素）
原晓红　东北制药总厂（维生素）
岳　斌　复旦大学化学系（钨化合物）
查舜行　上海市医药局科技情报所（胃肠道药物）
张　莉　东北制药总厂（维生素）
张丽青　中国科学院上海生物工程研究中心（微生物转化）
张榕森　北京大学（同位素）
张绍雄　东北制药总厂（维生素）
张淑琴　山西省化工研究所（脱模剂和润滑剂）
赵金榜　上海市涂料研究所（涂料　2. 工业涂料）
周洪武　北京有色金属研究总院（铜）
周后元　国家医药管理局上海医药工业研究院（维生素）
朱　屯　中国科学院化工冶金研究所（铜化合物）

本 卷 审 稿 人

参加本卷审稿工作的除编委和特约编审外，还有：

（以姓氏汉语拼音为序）

陈东红	陈馥之	陈维东	褚志义	杜 维
黄致喜	姜英涛	申泮文	战凤昌	张礼和
张启先	张中太	赵华林	赵维璋	

巴氏合金 见轴承材料
钯 见铂族金属
白铜 见铜合金
白钨矿 见钨
包合物 见笼合物和笼合作用
苯酚磺酸 见磺酸
苯酐 见苯二甲酸及其他苯多羧酸
苯磺酸 见磺酸
苯醌 见醌
β-苯乙醇 见苯甲醇和β-苯乙醇
苯乙酸 见苯甲醇和β-苯乙醇；香精和香料
苯乙酮 见酮
比色法 见颜色；分析方法
吡哆醇 见维生素
避孕药 见计划生育药物
苄基氯 见氯代烃
表面硬化 见金属表面处理
冰染染料 见显色染料
丙胺 见胺
丙醇胺 见烷醇胺
丙纶 见聚烯烃纤维
丙炔 见乙炔衍生物
丙烷 见烃
丙烯腈聚合物 见丙烯腈系纤维；苯乙烯系塑料
丙烯酸酯橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
玻璃陶瓷 见微晶玻璃
薄层色谱 见分析方法
不饱和醇 见乙炔衍生物
不饱和聚酯 见聚酯 2. 不饱和聚酯

C

测量仪表 见过程检测和控制
苯碱类药 见平喘药
掺混肥料 见复混肥料
超纯物质 见高纯物质
超级合金 见高温合金
超滤 见膜技术
沉降 见液固分离
赤铜矿 见铜
虫胶 见紫胶
除漆剂 见涂料
传热介质 见热交换技术
垂体激素 见激素
纯碱 见碳酸钠
醇醛缩合 见醛；酮
瓷 见陶瓷
磁泡存储器 见外部存储器
磁选 见颗粒技术
粗陶 见陶瓷
促排卵药物 见计划生育药物
醋酯纤维和三醋酯纤维 见纤维素酯酯纤维和三醋酯纤维
催干剂 见金属皂
催泪剂 见化学战剂

D

单糖 见碳水化合物
蛋氨酸 见氨基酸
氮肥 见肥料；铵化合物；尿素；氰胺类化合物
镝 见放射性药物；超导材料
德银 见铜合金
涤纶 见聚酯纤维
萘衍生物 见荧光增白剂
碘化氢 见碘化合物
碘值 见脂肪和脂油；羧酸
电工陶瓷材料 见陶瓷
电化学分析 见分析方法
电泳沉积 见涂装过程
电子探针 见分析方法
电子自旋共振谱 见分析方法
淀粉酶 见酶 2. 工业酶
淀粉酶制剂 见酶 2. 工业酶
丁苯橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
丁二酸 见二元羧酸
丁基橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
丁腈橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
丁酸 见羧酸
丁烷 见烃
钬 见稀土元素
氪 见氦系气体
毒杀芬 见杀虫剂

毒重石　见钡和钡化合物
独居石　见稀土元素；钍和钍化合物
短杆菌酪酥　见抗生素
对氨基苯磺酸　见磺化与硫酸盐化；苯胺及其衍生物
对苯二甲酸　见苯二甲酸及其他苯多羧酸
多烯菌素　见抗生素
多糖　见碳水化合物

E

锇　见铂族金属
蒽　见稠环芳烃
蒽醌染料　见蒽醌及其衍生物；还原染料；分散染料；酸性染料
儿茶酚　见苯二酚
二苯甲酮　见酮
二苯甲烷及三苯甲烷　见染料及染料中间体；阳离子染料及碱性染料
二苯醚　见醚
二芳基胺　见联苯胺和其他联苯系二胺
二甘醇　见乙二醇及缩乙二醇
二甲基甲酰胺　见甲酸及其衍生物；脂肪族酰胺
二氯甲苯　见氯代烃
二糖　见碳水化合物
二性霉素　见抗生素
二氧化硫　见硫化合物
二乙醇胺　见烷醇胺

F

发生炉煤气　见煤的气化
阀门　见管道系统及长输管道
钒钾铀矿　见铀和铀化合物
反应器　见化学反应工程
方铅矿　见铅
芳胺　见苯胺及其衍生物；苯二胺和甲苯二胺；联苯胺和其他联苯系二胺；萘衍生物
钫　见放射性（天然放射性）
防火与灭火　见工厂安全；阻燃剂
防老剂　见光稳定剂；聚合用助剂；抗氧剂和抗臭氧剂；热稳定剂；橡胶配合剂
防衰老药　见记忆增强剂和防衰老药
仿制食品　见非常规食品
放射化学分析　见分析方法
放射免疫测定　见放射性药物
废热回收　见能源
沸石　见分子筛
费-托合成　见合成气化学
吩嗪　见抗氧剂和抗臭氧剂；酸性染料；硫化染料
吩噻嗪　见酸性染料；精神病治疗药物
酚醚　见醚
粉末涂料　见涂料
氟硅酸镁　见氟化合物　1. 无机氟化合物
氟化氢　见氟化合物　1. 无机氟化合物
氟聚合物　见聚四氟乙烯和其他含氟聚合物
氟塑料　见聚四氟乙烯和其他含氟聚合物
浮选　见颗粒技术
复合肥料　见复混肥料
富马酸　见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺丁烯二酸酐
富营养化　见环境污染

G

钙镁磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥
干冰　见二氧化碳
甘露糖醇　见多元醇
甘露糖醇六硝酸酯　见炸药
甘油酯　见干性油；脂肪和脂油
感光材料　见摄影
刚玉　见磨料；铝化合物　1. 无机铝化合物
钢渣磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥
高碘酸和高碘酸盐　见碘化合物
高锰酸钾　见锰化合物
高温电池　见电池
工程食品　见非常规食品
工业炉　见燃烧炉；废物焚烧
功能流体　见液压流体
汞合金　见汞

汞齐　见汞
汞齐法　见汞；金和金化合物
共混　见混合；聚合物共混物
共聚物　见聚合物
古马隆-茚树脂　见烃类树脂
谷氨酸　见氨基酸
谷氨酸一钠　见氨基酸
固体废弃物污染及防治　见污染防治
寡糖　见碳水化合物
冠醚　见螯合剂；醚
光电化学　见太阳能
光电化学电池　见太阳能
光卤石　见钾化合物
光敏材料　见敏感材料
光能转换　见太阳能
光声光谱法　见分析方法
光致变色现象　见生色物质
硅树脂　见聚硅氧烷
硅酸盐　见硅化合物　1. 无机硅化合物
硅烷　见硅化合物　2. 有机硅化合物
硅烷醇　见硅化合物　2. 有机硅化合物
硅线石　见耐火材料
硅橡胶　见聚硅氧烷
硅油　见聚硅氧烷
硅砖　见耐火材料
癸酸　见羧酸
过硫酸盐　见无机过氧化物和过氧化合物
过滤　见气固分离；液固分离
过敏介质阻释药　见平喘药
过氧化苯甲酰　见有机过氧化物和过氧化合物
过氧化乙酰　见有机过氧化物和过氧化合物

H

焊条与焊剂　见焊接
航空煤油　见喷气燃料
核磁共振　见分析方法
核反应堆　见核能技术
核黄素　见维生素
褐煤　见煤
红丹　见铅化合物
红霉素　见抗生素
红外光谱　见分析方法
红外检测器　见光电检测材料和器件；红外技术
胡椒醛　见醛
琥珀　见天然树脂
化工陶瓷　见陶瓷
化工文献　见信息及检索系统；专利
化工原理　见单元操作；化学工程
化工自动化　见过程检测和控制
化学气相沉积　见气相沉积
化学清洗　见金属表面处理
环丁砜　见砜和环丁砜
环己烷　见烃
环境工程　见大气污染与防治；水污染及防治；污染防治
环境质量标准　见环境管理
环氧化物　见环氧丙烷；环氧乙烷
环氧聚合物　见聚醚；橡胶　2. 合成橡胶
缓释药物　见控释给药系统
缓效肥料　见肥料
换热器　见热交换技术
黄麻　见麻
黄蒽酸　见蒽衍生物
黄铜　见铜合金
黄原胶　见树胶；微生物多糖
磺胺类药　见合成抗菌药物
磺化　见磺化与硫酸盐化
磺烷基化　见磺化与硫酸盐化
混凝土　见水泥
活性染料　见反应染料
活性污泥　见水污染及防治；污染防治
火焰光度法　见分析方法
火焰喷射器　见化学战剂
钬　见稀土元素

J

己酸　见羧酸
己烷　见烃
季戊四醇　见多元醇
加氢精制　见石油炼制

加氢裂化　见石油炼制
甲胺　见胺
甲胺磷　见杀虫剂
甲苯二胺　见苯二胺和甲苯二胺
甲酚　见烷基酚
甲酚啶　见烷基酚
甲基对硫磷　见杀虫剂
甲基乙炔　见乙炔衍生物
甲基异丁基酮　见酮
甲硫氨酸　见氨基酸
甲烷　见烃
甲酰胺　见脂肪族酰胺
钾肥　见肥料；钾化合物
减湿　见增湿和减湿
碱性染料　见阳离子染料及碱性染料
间氨基苯磺酸　见苯胺及其衍生物
降胆固醇药物　见心血管疾病药物
降糖药　见糖尿病药物
降血脂药物　见心血管疾病药物
酱油　见调味料
胶带　见橡胶制品
胶管　见橡胶制品
胶合板　见木基复合材料
胶乳加工　见橡胶制品——乳胶制品
焦棓酚　见烷基酚
焦炉气　见煤的焦化
焦炭　见煤的焦化
蕉麻纤维　见纤维　1. 天然纤维
搅拌　见混合
解热消炎剂　见镇痛、退热、消炎剂
金刚石　见碳　2. 金刚石
金刚烷　见烃
金属π络合物　见有机金属化合物
金属茂　见有机金属化合物
金属切削　见金属加工
金属热处理　见金属加工
金属陶瓷　见复合材料　2. 非纤维增强复合材料
锦纶　见聚酰胺纤维
浸取　见萃取　1. 固-液萃取
菁染料　见增感染料
腈纶　见丙烯腈系纤维
精馏　见蒸馏
精神兴奋剂　见兴奋剂
精神药物　见精神病治疗药物
精细陶瓷　见陶瓷
酒精　见乙醇
酒石酸　见羟基羧酸及其衍生物
聚苯硫醚　见含硫聚合物
聚苯醚　见聚醚
聚苯乙烯　见苯乙烯系塑料
聚丙烯　见聚烯烃
聚丙烯腈　见苯乙烯系塑料；丙烯腈系纤维
聚丙烯纤维　见聚烯烃纤维
聚丁二烯橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
聚对苯二甲酸丁二酯　见聚酯
聚对苯二甲酸乙二酯　见聚酯　1. 饱和聚酯
聚砜树脂　见含硫聚合物
聚环氧丙烷　见聚醚
聚降冰片烯　见聚双环庚烯及相关聚合物
聚硫橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
聚醚橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
聚乙烯　见聚烯烃
军用毒气　见化学战剂
军用化学品　见化学战剂

K

咖啡因　见兴奋剂
卡介苗　见免疫药物
康铜　见镍和镍合金
抗癌药　见抗肿瘤药
抗胆碱能药　见平喘药
抗动脉粥样硬化药物　见心血管疾病药物
抗高血压药物　见心血管疾病药物
抗坏血酸　见维生素
抗焦虑药　见精神病治疗药物
抗精神分裂症药　见精神病治疗药物
抗丝虫病药　见寄生虫感染化疗药物
抗绦虫病药　见寄生虫感染化疗药物
抗心绞痛药物　见心血管疾病药物

抗心率失常药 见心血管疾病药物
抗休克药 见心血管疾病药物
抗血栓药物 见心血管疾病药物
抗忧郁药 见精神病治疗药物；兴奋剂
钪 见稀土元素
苛性钠 见烧碱
颗粒分离 见颗粒技术；矿物分选
氪 见氦系气体
矿棉 见耐火纤维
奎宁 见生物碱

L

拉曼光谱测定法 见分析方法
镧 见稀土元素
铹 见锕系元素和锕系后元素
铑 见铂族金属
雷酸盐 见炸药
镭 见放射性（天然放射性）
类酯 见天然药物；脂肪和脂油；植物油
离合器材片 见摩阻材料
离心分离 见液固分离
利福平 见抗生素
联甲苯胺 见联苯胺和其他联苯系二胺
炼焦 见煤的焦化
链霉素 见抗生素
钌 见铂族金属
裂化 见石油炼制
邻氨基苯甲酸 见苯甲酸
磷肥 见磷酸、磷酸盐和磷肥
磷光体 见发光材料；电池；光电检测材料和器件
磷矿 见磷酸、磷酸盐和磷肥
磷酸铵类肥料 见复混肥料；铵化合物；磷酸、磷酸盐和磷肥
硫化汞 见颜料 1. 无机颜料
硫化氢 见硫化合物
硫氰酸盐 见硫化合物
硫酸铵 见肥料；铵化合物
硫酸钾 见钾化合物
硫铁矿 见铁；硫；硫酸和三氧化硫
镥 见稀土元素
氯代酸 见醋酸及其衍生物
氯丁橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
氯化铵 见肥料；铵化合物
氯化钾 见钾化合物
氯化钠 见钠化合物
氯磺化聚乙烯橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
氯霉素 见抗生素
轮胎 见橡胶制品
络合剂 见螯合剂

M

麻黄碱 见平喘药
马来酸 见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺丁烯二酸酐
马氏体 见金属表面处理；钢
吗啡 见镇痛、退热、消炎剂
吗啉 见胺
牻牛儿醇 见萜和萜类化合物
煤气 见煤的焦化；煤的气化
镅 见锕系元素和锕系后元素
钔 见锕系元素和锕系后元素
萘 见多甲基苯
蜜胺 见氰胺类化合物
蜜胺树脂 见氨基树脂与塑料
灭螺药 见寄生虫感染化疗药物
木浆 见纸浆

N

镎 见锕系元素和锕系后元素
氖 见氦系气体
耐火泥 见耐火材料
耐火砖 见耐火材料
萘胺 见萘衍生物
萘啶酸及其他喹诺酮羧酸类 见合成抗菌药物
萘酚 见萘衍生物
萘羧酸 见萘衍生物
萘烷 见萘
β-内酰胺酶抑制剂 见抗生素

β-内酰胺类抗生素 见抗生素
尼龙 见聚酰胺纤维
拟交感神经药 见兴奋剂
粘胶 见人造丝
尿囊素 见尿酸
脲醛树脂 见氨基树脂与塑料
柠檬醛 见香精和香料；萜和萜类化合物
钕 见稀土元素
锘 见锕系元素和锕系后元素

O

偶氮染料 见染料及染料中间体；酸性染料；直接染料

P

哌啶 见吡啶及其衍生物
哌嗪 见胺
硼酐 见硼化合物 1. 无机硼化合物
硼砂 见硼化合物 1. 无机硼化合物
硼烷 见硼化合物 2. 有机硼化合物
膨润土 见陶土和瓷土
皮革染料 见染料的应用和评价
漂白剂 见漂白
钋 见放射性（天然放射性）
钷 见稀土元素
脯氨酸 见氨基酸
镤 见锕系元素和锕系后元素
普通过磷酸钙 见磷酸、磷酸盐和磷肥
镨 见稀土元素

Q

齐格勒-纳塔催化剂 见催化和催化剂；聚烯烃
起爆药 见炸药
气溶胶 见分散和分散体系
气相色谱 见分析方法
汽车尾气净化 见大气污染与防治
汽液平衡 见相平衡
铅白 见颜料 1. 无机颜料
铅中毒和防治 见铅化合物
嵌缝密封料 见密封胶
强心药 见心血管疾病药物
羟胺 见烷醇胺
亲和色谱 见分析方法
青霉素 见抗生素
氢甲酰化 见羰基合成
氢醌 见苯二酚
氢溴酸 见溴化合物
氢氧化钠 见烧碱
清漆 见涂料 1. 综述
氰亚铁酸盐 见铁化合物
球蛋白 见血液 2. 血液分离
驱避剂 见杀虫剂
去甲肾上腺素 见神经调节剂
炔醇 见醇
炔属二醇 见醇

R

燃料电池 见电池
热分析 见分析方法
热敏材料 见敏感材料
热塑性弹性体 见橡胶 2. 合成橡胶
热污染 见环境污染
人造宝石 见人工晶体
人造丝 见再生纤维素纤维
人造血管 见人工器官与体内植入器件
壬二酸 见二元羧酸
容量分析 见分析方法
容器 见包装器材；压力容器
溶剂抽提 见萃取 2. 液-液萃取；石油炼制
乳化和乳化剂 见乳状液
乳腈 见氰醇
乳酸 见羟基羧酸及其衍生物

S

三苯甲烷染料 见阳离子染料及碱性染料
三噁烷 见甲醛
1,3,5-三甲苯 见多甲基苯
三聚氰胺 见氰胺类化合物
三聚氰酸 见氰尿酸和异氰尿酸
三聚乙醛 见乙醛
三氯甲苯 见氯代烃
三羟甲基丙烷 见多元醇
三羟甲基乙烷 见多元醇

三乙醇胺 见烷醇胺
扫描电子显微镜 见分析方法
色氨酸 见氨基酸
杀螟松 见杀虫剂
晒蓝图 见复印
山梨醇 见醇
肾上腺皮质激素 见激素
渗氮 见金属表面处理；金属涂层
渗铝 见金属表面处理；金属涂层
渗碳 见金属表面处理；金属涂层
渗析 见膜技术
升压药 见心血管疾病药物
生物降解聚合物 见塑料（可环境降解）
生育酚 见维生素
十二烷酸 见高级脂肪酸
十六烷值 见柴油
石灰氮 见钙化合物
石蜡 见石油炼制
石墨 见碳 3. 石墨
石英 见二氧化硅
石油树脂 见烃类树脂
食品杀菌 见消毒剂和防腐剂
铈和铈化合物 见稀土元素
水玻璃 见硅化合物 1. 无机硅化合物
水铝石 见铝化合物 1. 无机铝化合物
水压试验 见压力容器
顺酐 见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐
四聚乙醛 见乙醛
四氯乙烷 见氯代烃
松香及其衍生物 见萜和萜类化合物
松香酸 见萜和萜类化合物
松脂制品 见萜和萜类化合物
苏合香脂 见天然树脂
酸洗 见金属表面处理
蒜糖醇 见醇

T

肽 见生物多聚体
钛铁矿 见钛
碳酸氢铵 见肥料；铵化合物；合成氨
碳一化学 见合成气化学
铽 见稀土元素

凡　例

1. 条目分主词条和参见条。按条目标题汉语拼音字母顺序排列。同音时，按四声（阴平ˉ、阳平ˊ、上声ˇ、去声ˋ）顺序排列；音调相同时，按笔画顺序排列；笔画相同时，按起笔笔形一（横）、丨（竖）、丿（撇）、丶（点）、乛（折，包括亅、𠃌、乚、㇀等）顺序排列。首字相同时，按第二字，余类推。

2. 主词条由条目标题（上标汉语拼音并附常用英文名称）、目录、释文和文献组成。有下列情况之一者，设立参见条：(1) 其内容已在主词条中作了较详细阐述，但读者需要经常寻检者。例如“碳酸氢铵”已在主词条“铵化合物”中作了全面、详细的阐述，但鉴于碳酸氢铵是中国一个常用的肥料品种，读者检索频率较高，故另设“碳酸氢铵”参见条。(2) 同一产品、名词术语或概念的其他称谓。如“乙醇”列为主词条，“酒精”列为参见条。

3. 当主词条所述内容涉及其他条目内容并需其他条目释文补充时，采用文内“参见”方式。所参见的条目标题用楷体字排印，用圆括号加“见”或“另见”标出。

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

4. 本书采用中华人民共和国法定计量单位。表达量值时，图、表、公式及正文叙述中一律采用单位的国际符号。括号内的数据系原引用的非法定计量单位的量值，某些原引的非法定计量单位的图未换算，仅在图注中给出了换算系数。

5. 文献分参考文献和基本参考文献。参考文献指明释文引述的论点、方法、数据、图、表等的出处和根据，并可指引读者进一步查阅详细资料，用加方括号的阿拉伯数字顺序编号，与正文内容相呼应；基本参考文献为涉及主题的综合性基本文献，不与正文内容呼应，用不加括号的阿拉伯数字表示。

6. 作为主词条名称的化合物以及在释文中出现的该化合物的重要衍生物均用方括号注出 CAS 登录号，以便于用 CA 检索。

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1（CI 53050）[1326-49-4]

7. 化合物命名采用中国化学会 1980 年公布的《无机化学命名原则》和《有机化学命名原则》。其他专业名词术语按国家标准。没有国家标准的按行业标准称谓，力求全书统一。

用于构成十进倍数和分数单位的词头

词头符号	词头名称	所表示的因数	词头符号	词头名称	所表示的因数
E	艾［可萨］	10^{18}	d	分	10^{-1}
P	拍［它］	10^{15}	c	厘	10^{-2}
T	太［拉］	10^{12}	m	毫	10^{-3}
G	吉［咖］	10^{9}	μ	微	10^{-6}
M	兆	10^{6}	n	纳［诺］	10^{-9}
k	千	10^{3}	p	皮［可］	10^{-12}
h	百	10^{2}	f	飞［母托］	10^{-15}
da	十	10^{1}	a	阿［托］	10^{-18}

常见非法定计量单位和换算系数

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
长度			
英寸	in	0.025 4 m	
英尺	ft	0.304 8 m	12 in
英里	mile	1 609.344 m	1.609 km
密耳	(mil)	25.4×10^{-6} m	10^{-3} in
埃	Å	10^{-10} m	0.1 nm
面积			
平方英寸	in^2	$6.451\ 6\times10^{-4}$ m^2	
平方英尺	ft^2	0.092 903 m^2	144 in^2
平方英里	$mile^2$	$2.589\ 99\times10^{6}$ m^2	2.590 km^2
体积			
立方英寸	in^3	$1.638\ 71\times10^{-5}$ m^3	
立方英尺	ft^3	0.028 316 8 m^3	1 728 in^3
英加仑	UK gal	4.546 09 dm^3	
美加仑	US gal	3.785 41 dm^3	
石油桶	bbl	158.987 dm^3	42 US gal
温度			
华氏度	°F	x °F $=\frac{5}{9}(x-32)$ ℃	
质量、重量			
磅	lb	0.453 592 37 kg	
短吨		907.185 kg	2 000 lb
长吨		1 016.05 kg	2 240 lb
线密度			
旦尼尔，旦	(den)	1/9 tex	1 tex＝1 g/km
力、重力			
达因	dyn	10^{-5} N	1 g·cm/s^2

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
千克力	kgf，kp	9.806 65 N	
磅达	pdl	0.138 255 N	1 lb·ft/s²
磅力	lbf	4.448 22 N	32.174 0 pdl
压力、应力			
达因每平方厘米	dyn/cm²	0.1 Pa	
巴	bar	10^5 Pa	10^6 dyn/cm²
千克力每平方厘米	kgf/cm²，kp/cm²	98.066 5 kPa	又称工程大气压 at
磅力每平方英寸	lbf/in² (psi)	6 894.76 Pa	144 lbf/ft²
工程大气压	at	98 066.5 Pa	1 kgf/cm²，1 kp/cm²
标准大气压	atm	101 325 Pa	760 mmHg
毫米汞柱	mmHg	133.322 Pa	1 Torr（在0℃）
毫米水柱	mmH_2O	9.806 65 Pa	1 kgf/m²，1 kp/m²
托	Torr	133.322 Pa	
表面张力			
达因每厘米	dyn/cm	10^{-3} N/m	10^{-3} J/m²
尔格每平方厘米	erg/cm²	10^{-3} N/m	10^{-3} J/m²
动力粘度			
泊	P	10^{-1} Pa·s	
厘泊	cP	10^{-3} Pa·s	1 mPa·s
运动粘度			
斯托克斯	St	10^{-4} m²/s	1 cm²/s
厘斯	cSt	10^{-6} m²/s	1 mm²/s
功、能、热			
尔格	erg	10^{-7} J	1 dyn·cm
千克力米	kgf·m，kp·m	9.806 65 J	
国际蒸汽表卡	cal，cal_{IT}	4.186 8 J	
热化学卡	cal_{th}	4.184 0 J	
英热单位	Btu，Btu_{IT}	1 055.06 J	
热化学英热单位	Btu_{th}	1 054.35 J	
功率			
尔格每秒	erg/s	10^{-7} W	1 dyn·cm/s
千克力米每秒	kgf·m/s	9.806 65 W	
英马力	hp	745.700 W	
千卡每小时	kcal/h	1.163 W	
米制马力		735.499 W	75 kgf·m/s
电工马力		746 W	
其他			
伦琴（röntgen）	R	2.58×10^{-4} C/kg	照射量
拉德（rad）	rad，rd	10 mGy	吸收剂量
雷姆（rem）	rem	10 mSv	剂量当量
居里（curie）	Ci	37 GBq	放射性活度
德拜（debye）	D	$3.335\,64\times10^{-30}$ C·m	电偶极矩
麦克斯韦（maxwell）	Mx	10^{-8} Wb	磁通量

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
高斯 (gauss)	G, Gs	10^{-4} T	磁通密度
奥斯特 (oersted)	Oe	79.577 5 A/m	磁场强度
吉伯 (gilbert)	Gb	0.795 775 A	磁通势
尼特 (nit)	nt	1 cd/m^2	光亮度
辐透 (phot)	ph	10^4 lx	光照度

常见缩略语

ABS	acrylonitrile-butadiene-styrene 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
ACS	American Chemical Society 美国化学学会
Alk	alkyl 烷基
ANSI	American National Standard Institute 美国国家标准学会
APHA	American Public Health Association 美国公共卫生协会
aq	aqueous 水溶液
Ar	aryl 芳基
ASTM	American Society for Testing and Materials 美国材料和试验学会
Be	Baume 波美度
BOD	biochemical (biological) oxygen demand 生化需氧量
BS	British Standard 英国标准
Bu	butyl 丁基
CA	Chemical Abstracts 化学文摘
CI	Colour Index 染料索引
cis-	顺（式）
COD	chemical oxygen demand 化学需氧量
d-	dextro-; dextrorotatory 右旋（的）
DIN	Deutsche Industrie-Norm (Federal Republic of Germany) 德国工业标准（联邦德国）
dl; DL-	racemic 外消旋的
EDTA	ethylene diamine tetraacetic acid 乙二胺四乙酸
EPR	electron paramagnetic resonance 电子顺磁共振
ESR	electron-spin resonance 电子自旋共振
Et	ethyl 乙基
FAO	Food and Agriculture Organization (United Nations) 联合国粮农组织
FDA	Food and Drug Administration 食品和药物管理局（美国）
GLC	gas-liquid chromatography 气-液色谱
GPC	gel-permeation chromatography 凝胶渗透色谱
i-	iso- 异
ICT	International Critical Table 国际标准数据表
IR	infrared spectroscopy 红外（线）光谱
ISO	International Organization for Standardization 国际标准化组织
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯粹与应用化学联合会

JIS	Japanese Industrial Standard 日本工业标准
Kirk-Othmer	Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Brisbane-Toronto Kirk-Othmer 化学工艺大全
l-	levo-, levorotatory 左旋（的）
LC_{50}	concentration lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死浓度
LD	lethal dose 致死剂量
LD_{50}	dose lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死量
m-	meta- 间（位）
max	maximum 最大
Me	methyl 甲基
MIC	minimum inhibiting concentration 最小抑制浓度
min	minimum 最小
MLD	minimum lethal dose 最小致死量
MS	mass spectrum 质谱
N	normal concentration 当量浓度
N-	表示与氮原子连接
n-	normal 正
NMR	nuclear magnetic resonance 核磁共振
O-	表示与氧原子连接
o-	ortho- 邻位
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries 欧佩克（石油输出国组织）
OSHA	Occupational Safety and Health Administration 劳工部职业安全卫生管理局（美国）
O/W	oil in water 水包油
p-	para- 对位
Ph	phenyl 苯基
PMR	proton mangnetic resonance 质子核磁共振
Pr	propyl 丙基
R	-价烃基
S-	表示与硫原子连接
sec-	secondary 仲
sym-	symmetric(al) 对称的，均
t-, *tert-*	tertiary 叔
TLG	thin layer chromatography 薄层色谱
TLV	threshold limit values 阈极限值，允许浓度
trans-	反式
Ullmann	Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft Ullmann 工业化学大全
UV	ultroviolet 紫外
WHO	World Health Organization (United Nations) 联合国世界卫生组织
W/O	water in oil 油包水

目　　录

主 词 条

T

天然药物 …… 1
填料 …… 51
调味料 …… 65
萜和萜类化合物 …… 135
铁 …… 157
铁化合物 …… 183
铁氧体 …… 201
烃 …… 215
烃类树脂 …… 267
烃氧化 …… 279
通风机和鼓风机 …… 311
同位素 …… 333
铜 …… 355
铜合金 …… 389
铜化合物 …… 439
酮 …… 451
涂层织物 …… 475
涂料　1. 综述 …… 483
涂料　2. 工业涂料 …… 501
涂料　3. 功能涂料 …… 519
涂料　4. 建筑和家用涂料 …… 543
涂装过程 …… 553
钛和钛化合物 …… 565
推进剂 …… 577
脱模剂和润滑剂 …… 619

W

烷醇胺 …… 629
烷基酚 …… 645
烷基化 …… 661
微晶玻璃 …… 675
微生物多糖 …… 687
微生物转化 …… 697
维生素 …… 707
胃肠道药物 …… 901
温度检测 …… 935
污染防治 …… 957
钨 …… 991
钨合金 …… 1007
钨化合物 …… 1033
无机过氧化物和过氧化合物 …… 1041

1～15卷总目录

主 词 条

第 1 卷

A

钢系元素和锕系后元素 …… 1
安眠药、镇静药 …… 23
氨基苯酚 …… 35
氨基磺酸和氨基磺酸盐 …… 45
氨基树脂与塑料 …… 57
氨基酸 …… 73
铵化合物 …… 105
胺 …… 121
胺化 …… 147
螯合剂 …… 171

B

版权 …… 187
半导体 …… 193
包装器材 …… 263
钡和钡化合物 …… 273
焙烤食品 …… 293
苯 …… 305
苯胺及其衍生物 …… 327
苯二胺和甲苯二胺 …… 339
苯二酚 …… 351
苯二甲酸及其他苯多羧酸 …… 369
苯二甲酸酯 …… 417
苯酚 …… 435
苯甲醇和 β-苯乙醇 …… 447
苯甲醛 …… 457
苯甲酸 …… 467
苯乙烯及其衍生物 …… 479
苯乙烯系塑料 …… 497
泵 …… 547
吡啶及其衍生物 …… 577
吡咯及其衍生物 …… 599
吡唑、吡唑啉和吡唑啉酮 …… 613
铋和铋合金 …… 625
铋化合物 …… 633
蓖麻油 …… 649
表面分析 …… 659
表面活性剂和洗涤剂 …… 687
丙醇 …… 733
丙二酸及其衍生物 …… 745
丙醛 …… 761
丙酸 …… 767
丙酮 …… 775
丙烯 …… 787
丙烯腈 …… 805
丙烯腈系纤维 …… 821
丙烯醛及其衍生物 …… 843
丙烯酸及其衍生物 …… 857
丙烯酸系聚合物 …… 871
丙烯酰胺 …… 889
丙烯酰胺聚合物 …… 895

第 2 卷

玻璃 …… 1
玻璃层压材料 …… 45
玻璃态金属 …… 51
铂族金属 …… 65
铂族金属化合物 …… 83
薄膜沉积技术 …… 105

钚和钚化合物 …… 129

C

材料可靠性 …… 147
蚕丝 …… 183
草酸 …… 193
层压和增强塑料 …… 213
茶 …… 225
柴油 …… 247
产品标准化 …… 257
产品责任 …… 277
厂址选择 …… 287
超导材料 …… 295
超临界流体 …… 325
超声 …… 341
超细粉末 …… 361
称重和配料 …… 373
重氮化合物 …… 393
稠环芳烃 …… 405
臭氧 …… 421
除草剂 …… 439
传递过程 …… 521
醇 …… 535
醇燃料 …… 559
醇酸树脂 …… 585
磁带 …… 599
磁盘 …… 611
磁性材料 1. 综论 …… 627
磁性材料 2. 薄膜磁性材料 …… 637
磁性材料 3. 非晶态磁性材料 …… 651
磁性材料 4. 块状磁性材料 …… 661
醋 …… 693
醋酐 …… 701
醋酸及其衍生物 …… 713
醋酸乙烯 …… 747
催化和催化剂 …… 761
萃取 1. 固-液萃取 …… 793
萃取 2. 液-液萃取 …… 807

D

大气污染与防治 …… 833
单元操作 …… 869
胆碱 …… 877
胆碱酯酶抑制剂 …… 883
蛋白质 …… 889
蛋和蛋制品 …… 929
氮 …… 941
氮化物 …… 951

第 3 卷

刀具材料 …… 1
氘和氚 …… 19
导电聚合物 …… 41
等离子体技术 …… 71
地热能 …… 83
碲和碲化合物 …… 101
碘 …… 113
碘化合物 …… 119
电池 …… 133
电镀 …… 237
电发光材料及器件 …… 271
电化学生产过程 …… 295
电解机械加工 …… 345
电绝缘 …… 355
电连接器 …… 393
电炉 …… 407
电渗析 …… 429
电石 …… 439
电线电缆被覆层 …… 447
电子化工材料 …… 465
电子陶瓷材料 …… 515
淀粉和淀粉制品 …… 527
丁醇 …… 543
丁二醇类 …… 555
丁二烯 …… 573
γ-丁内酯 …… 591
丁醛 …… 599
丁烯 …… 621
丁烯醛 …… 647
丁烯酸 …… 657

豆和豆制品 …… 665
毒理学 …… 699
多甲基苯 …… 729
多肽 …… 741
多元醇 …… 759
多元酚 …… 779
多组分纤维 …… 789

T

噁唑类化合物 …… 805
蒽醌及其衍生物 …… 825
二甲苯和乙苯 …… 881
二甲苯聚合物 …… 901
二聚酸 …… 911
二硫化碳 …… 921
二醛 …… 933
二氧化硅 …… 941
二氧化碳 …… 1009
二元醇 …… 1021
二元羧酸 …… 1037

F

发电 …… 1069

第 4 卷

发光材料 …… 1
发酵 …… 41
法化学 …… 61
钒和钒合金 …… 73
钒化合物 …… 81
反渗透 …… 93
反应染料 …… 111
芳烃馏分加工 …… 135
芳香族聚酰胺纤维 …… 151
防冻液和除冰液 …… 195
防水剂和抗油/水剂 …… 207
仿革材料 …… 221
纺织品 …… 235
放射防护剂 …… 273
放射性（天然放射性） …… 287
放射性示踪物 …… 305
放射性药物 …… 313
非常规食品 …… 319
非织造布 …… 345
肥料 …… 383
肥皂 …… 447
废物焚烧 …… 463
分散和分散体系 …… 481
分散剂 …… 493
分散染料 …… 511
分析方法 …… 561
分子筛 …… 803
酚醛树脂 …… 845
酚醛纤维 …… 861
粉末冶金 …… 871
粉碎 …… 901
砜和环丁砜 …… 935
缝合线 …… 945
呋喃及其衍生物 …… 955
弗里德尔-克拉夫茨反应 …… 981
氟 …… 1013

第 5 卷

氟化合物 1. 无机氟化合物 …… 1
氟化合物 2. 有机氟化合物 …… 91
辐射交联 …… 181
腐蚀和防腐蚀 …… 195
复合材料 1. 纤维增强复合材料 …… 219
复合材料 2. 非纤维增强复合材料 …… 245
复混肥料 …… 261
复印 …… 289

G

钙和钙合金 …… 329
钙化合物 …… 339

干扰素 …… 355
干洗和湿洗 …… 381
干性油 …… 391
干燥 …… 405
干燥剂 …… 435
甘油 …… 457
感光性高分子 …… 471
钢 …… 511
高纯物质 …… 591
高级烯烃 …… 603
高级脂肪醇 …… 623
高级脂肪酸 …… 643
高温合金 …… 675
高温结构陶瓷 …… 715
高压技术 …… 735
锆和锆合金 …… 763
锆化合物 …… 777
格利雅反应 …… 789
隔热 …… 807
镉和镉合金 …… 815
镉化合物 …… 825
铬和铬合金 …… 849
铬化合物 …… 857
工厂安全 …… 881
工厂布置 …… 897
工程塑料 …… 911
工业防霉剂 …… 929
工业溶剂 …… 959

第 6 卷

功能性色素 …… 1
汞 …… 67
汞化合物 …… 77
钴和钴合金 …… 93
钴化合物 …… 103
固氮 …… 113
胍和胍基化合物 …… 127
管道系统及长输管道 …… 145
光导纤维及其制品 …… 187
光电检测材料和器件 …… 207
光化学技术 …… 235
光盘 …… 249
光气和双光气 …… 265
光稳定剂 …… 279
光学活性药物 …… 301
硅 …… 323
硅化合物 1. 无机硅化合物 …… 345
硅化合物 2. 有机硅化合物 …… 363
硅藻土 …… 417
过程成分分析和物性检测 …… 427
过程检测和控制 …… 455
过程节能 …… 483
过程控制系统 …… 535
过程控制仪表 …… 567
过程模拟与设计 …… 605
过程热力学分析 …… 619
过程研究和开发 …… 631
过氧化氢 …… 641

H

铪和铪化合物 …… 661
海水淡化 …… 671
海洋原料 …… 691
氦系气体 …… 707
氦系元素化合物 …… 731
含硫聚合物 …… 741
焊接 …… 793
合成氨 …… 819
合成浆 …… 913
合成抗菌药物 …… 927
合成毛皮 …… 973
合成气化学 …… 981

第 7 卷

核能技术 …… 1
痕量与残留物分析 …… 49

红外技术 …… 77
滑石 …… 103
化工单元控制 …… 109
化工基础数据 …… 173
化工计算 …… 217
化工热力学 …… 229
化工系统工程 …… 249
化学镀 …… 265
化学发光 …… 281
化学反应工程 …… 303
化学工程 …… 333
化学灌浆材料 …… 345
化学战剂 …… 353
化妆品 …… 373
还原染料 …… 393
环己醇和环己酮 …… 413
环境管理 …… 431
环境监测和分析 …… 447
环境污染 …… 475
环烷酸 …… 491
环戊二烯和双环戊二烯 …… 493
环辛二烯和环十二碳三烯 …… 503
环氧丙烷 …… 513
环氧化 …… 535
环氧氯丙烷 …… 551
环氧树脂 …… 567
环氧乙烷 …… 595
缓蚀剂 …… 615
黄原酸盐 …… 637
磺化与硫酸盐化 …… 645
磺酸 …… 671
混合 …… 681
火柴 …… 707

J

基因工程 …… 713
激素 …… 757
集成电路 …… 821
己二酸 …… 853
己内酰胺 …… 877
计划技术 …… 895
计划生育药物 …… 907
计算机辅助管理 …… 941
计算机辅助设计 …… 953
计算机技术 …… 973

第 8 卷

计算机控制系统 …… 1
计算机软件 …… 19
记忆增强剂和防衰老药 …… 37
技术服务 …… 45
技术经济评价 …… 51
技术预测 …… 63
季铵化合物 …… 69
寄生虫感染化疗药物 …… 83
加氢和脱氢 …… 111
镓和镓化合物 …… 121
甲苯 …… 135
甲醇 …… 153
甲基丙烯酸及其衍生物 …… 171
甲基丙烯酸系聚合物 …… 191
甲基叔丁基醚 …… 213
甲醛 …… 223
甲酸及其衍生物 …… 251
甲乙酮 …… 271
甲状腺和抗甲状腺制剂 …… 283
钾 …… 297
钾化合物 …… 303
建筑防水材料 …… 327
交联剂和固化剂 …… 353
胶 …… 385
胶粘剂 …… 391
胶乳 …… 417
胶乳配合 …… 451
胶体 …… 483
焦油砂 …… 495
酵母 …… 507
结晶 …… 531
金和金化合物 …… 561

金属表面处理 …… 581
金属基层压板材料 …… 611
金属加工 …… 623
金属涂层 …… 647
金属纤维 …… 679
金属阳极 …… 695
金属有机聚合物 …… 703
金属皂 …… 727
腈 …… 737
精神病治疗药物 …… 781
精细化学品 …… 817
肼及其衍生物 …… 839
静电复印 …… 861
聚氨酯 …… 897
聚醋酸乙烯 …… 921
聚电解质 …… 931
聚硅氧烷 …… 943

第 9 卷

聚合机理和方法 …… 1
聚合物 …… 23
聚合物测试 …… 55
聚合物共混物 …… 71
聚合用助剂 …… 95
聚甲醛树脂 …… 105
聚氯乙烯 …… 117
聚醚 …… 145
聚双环庚烯及相关聚合物 …… 199
聚四氟乙烯和其他含氟聚合物 …… 213
聚碳酸酯 …… 283
聚烯烃 …… 309
聚烯烃纤维 …… 393
聚酰胺 …… 407
聚酰胺纤维 …… 455
聚酰亚胺和其他芳杂环聚合物 …… 475
聚乙烯醇 …… 517
聚乙烯醇缩醛 …… 529
聚乙烯醇纤维 …… 545
聚酯 1. 饱和聚酯 …… 561
聚酯 2. 不饱和聚酯 …… 571
聚酯纤维 …… 585
决策技术 …… 597

K

咖啡 …… 611
抗病毒药物 …… 623
抗癫痫药 …… 655
抗静电剂 …… 667
抗生素 …… 691
抗氧剂和抗臭氧剂 …… 835
抗原虫药物 …… 865
抗真菌药和抗立克次氏体药 …… 893
抗肿瘤药 …… 903
颗粒技术 …… 939
空间化学 …… 965

第 10 卷

空气调节 …… 1
控释给药系统 …… 13
口腔卫生用品 …… 23
矿物分选 …… 29
矿物质营养素 …… 57
喹啉和异喹啉 …… 139
醌 …… 155
扩散分离 …… 169

L

蜡和蜡制品 …… 195
锂和锂化合物 …… 213
离子交换和离子交换树脂 …… 223
离子交联聚合物 …… 239
离子选择电极 …… 269
离子注入 …… 279
锂和锂化合物 …… 303
利尿药 …… 321
沥青 …… 351

联苯胺和其他联苯系二胺 …… 367
联萘和联三苯 …… 381
量纲分析 …… 389
量热法 …… 403
磷 …… 421
磷化合物 1. 无机磷化合物 …… 431
磷化合物 2. 有机磷化合物 …… 459
磷酸、磷酸盐和磷肥 …… 527
流变现象 …… 617
流量检测 …… 641
流态化 …… 661
流体力学 …… 699
硫 …… 719
硫醇 …… 739
硫代硫酸盐 …… 747
硫化合物 …… 757
硫化染料 …… 779
硫回收 …… 795
硫酸和三氧化硫 …… 815
笼合物和笼合作用 …… 855
铝 …… 869
铝合金 …… 891
铝化合物 1. 无机铝化合物 …… 937
铝化合物 2. 有机铝化合物 …… 971
氯 …… 983
氯苯和多氯苯 …… 1019
氯代醇 …… 1025

第 11 卷

氯代烃 …… 1
氯的含氧酸及其盐 …… 83
氯丁二烯 …… 131
氯酚 …… 151
氯化 …… 157
氯化氢和盐酸 …… 175
氯化石蜡 …… 189
氯磺化 …… 207
氯磺酸及其衍生物 …… 217
氯甲酸酯 …… 225
氯乙烯和多氯乙烯 …… 233
卵磷脂 …… 271
轮胎帘子线 …… 279

M

麻 …… 293
麻醉剂 …… 305
媒染染料 …… 329
煤 …… 349
煤的焦化 …… 373
煤的气化 …… 391
煤的液化 …… 415
煤焦油及其产品 …… 433
煤油 …… 465
酶 1. 综论 …… 471
酶 2. 工业酶 …… 477
酶 3. 固定化酶 …… 495
酶 4. 药用酶 …… 527
镁 …… 537
镁合金 …… 555
镁化合物 …… 563
锰和锰合金 …… 585
锰化合物 …… 605
醚 …… 629
咪唑及其衍生物 …… 679
密封件 …… 697
密封胶 …… 715
棉 …… 733
免疫药物 …… 741
灭火剂 …… 759
灭菌技术 …… 775
敏感材料 …… 785
明胶 …… 809
膜 1. 聚合物分离膜 …… 823
膜 2. 无机分离膜 …… 841
膜技术 …… 855
摩阻材料 …… 917
磨料 …… 933
模具 …… 959

第 12 卷

木材和林产化学品 …… 1
木基复合材料 …… 21
木质素 …… 43
钼和钼合金 …… 53
钼化合物 …… 67

N

钠和钠合金 …… 79
钠化合物 …… 89
耐火材料 …… 119
耐火纤维 …… 143
耐热聚合物 …… 151
萘 …… 191
萘衍生物 …… 207
内源性类阿片物质 …… 275
能源 …… 305
铌和铌合金 …… 333
铌化合物 …… 355
尿素 …… 367
尿酸 …… 391
镍和镍合金 …… 399
镍化合物 …… 423
柠檬酸 …… 437
农药 …… 451
农药的安全评价 …… 477

P

泡沫和发泡剂 …… 491
泡沫塑料 …… 511
配位化合物 …… 537
喷气燃料 …… 551
硼 …… 567
硼化合物 1. 无机硼化合物 …… 571
硼化合物 2. 有机硼化合物 …… 601
硼氢化反应 …… 661
皮革 …… 697
皮革化学品 …… 715
铍和铍合金 …… 727
铍化合物 …… 743
啤酒 …… 749
偏（二）氯乙烯及其聚合物 …… 775
漂白 …… 801
平喘药 …… 815

Q

气固分离 …… 831
气相沉积技术 …… 849
气液传质设备 …… 867
汽油 …… 891
铅 …… 905
铅合金 …… 923
铅化合物 …… 935
前列腺素 …… 957

第 13 卷

羟基苯甲醛 …… 1
羟基羧酸及其衍生物 …… 15
巧克力和可可 …… 37
禽和禽制品 …… 45
氢 …… 49
氢化物 …… 73
氢离子活度 …… 85
氢能 …… 95
氰胺类化合物 …… 115
氰醇 …… 135
氰化物 …… 141
氰尿酸和异氰尿酸 …… 165
氰碳化合物 …… 175
氰乙基化 …… 185
巯基乙酸 …… 191
区域精炼 …… 203
祛痰、镇咳及有关药物 …… 217
取样 …… 239
全息照相术 …… 255
醛 …… 275

R

燃料油 …… 305
燃烧炉 …… 323
染料的应用和评价 …… 345
染料及染料中间体 …… 361
染料加工后处理 …… 397
热泵 …… 413
热电能转换 …… 433
热管 …… 449
热交换技术 …… 463
热量传递 …… 507
热稳定剂 …… 529
人工晶体 …… 551
人工器官与体内植入器件 …… 581
人工智能 …… 617
溶剂回收 …… 629
肉桂酸、肉桂醛和肉桂醇 …… 639
肉和肉制品 …… 651
铷和铷化合物 …… 663
乳和乳制品 …… 669
乳状液 …… 695
软饮料 …… 713
润滑和润滑剂 …… 753

S

噻吩与苯并噻吩 …… 813
铯和铯化合物 …… 829
杀虫剂 …… 837
杀菌剂 …… 893
杀鼠剂 …… 935
山梨酸 …… 951

第 14 卷

商标 …… 1
烧碱 …… 15
烧蚀材料 …… 25
烧嘴技术 …… 39
摄影 1. 综述 …… 65
摄影 2. 黑白摄影 …… 79
摄影 3. 彩色摄影 …… 93
摄影 4. 直接成像彩色摄影 …… 129
砷和砷合金 …… 141
砷化合物 …… 153
深冷技术 …… 189
神经调节剂 …… 231
肾上腺素及去甲肾上腺素 …… 259
生漆 …… 269
生色物质 …… 283
生物多聚体 …… 299
生物化学工程 …… 323
生物技术 …… 369
生物碱 …… 423
生物质化学品 …… 509
生物质能 …… 517
石膏 …… 563
石灰和石灰石 …… 575
石棉 …… 599
石油 …… 621
石油焦 …… 665
石油炼制 …… 671
食品包装 …… 763
食品保藏 …… 781
食品毒素 …… 795
食品加工 …… 811
食品添加剂 …… 825
食品污染 …… 913
食品、药品及化妆品用着色剂 …… 929
食用纤维 …… 951
食欲抑制剂 …… 959
试验设计 …… 979
兽药 …… 985
书写和绘画材料 …… 1009
蔬菜和蔬菜制品 …… 1021
树胶 …… 1031
数据库技术 …… 1055
双酚 A …… 1065
水 …… 1087

第 15 卷

水产养殖 …… 1
水处理 …… 9
水处理剂 …… 49
水果和水果制品 …… 61
水泥和混凝土 …… 73
水溶性树脂 …… 89
水污染及防治 …… 111
水资源及水资源管理 …… 151
顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐 …… 181
锶和锶化合物 …… 203
饲料和饲料添加剂 …… 215
塑料薄膜和片材 …… 241
塑料（可环境降解） …… 267
塑料测试 …… 289
塑料回收 …… 317
塑料加工 …… 325
塑料建筑用品 …… 353
酸性染料 …… 367
羧酸 …… 381

T

钽和钽化合物 …… 401
太阳能 …… 413
钛 …… 483
钛白粉 …… 493
钛合金 …… 521
钛化合物 1. 无机钛化合物 …… 539
钛化合物 2. 有机钛化合物 …… 551
弹性体纤维 …… 585
钽和钽合金 …… 609
钽化合物 …… 635
碳 1. 综论 …… 645
碳 2. 金刚石 …… 659
碳 3. 石墨 …… 671
碳 4. 炭黑 …… 699
碳 5. 活性炭 …… 723
碳 6. 球烯 …… 741
碳化物 …… 751
碳水化合物 …… 773
碳酸钠 …… 837
碳酸酯 …… 859
碳（石墨）纤维及其织物 …… 865
羰基合成 …… 875
搪瓷 …… 889
糖尿病药物 …… 901
陶瓷 1. 传统陶瓷 …… 917
陶瓷 2. 精细陶瓷 …… 935
陶瓷颜料 …… 953
陶土和瓷土 …… 971
特种动物毛 …… 987
锑和锑合金 …… 991
锑化合物 …… 999
提取冶金 …… 1015
天然气 …… 1033
天然染料 …… 1057
天然树脂 …… 1073

参 见 条

A

阿司匹林　见心血管疾病药物
阿托品　见平喘药
砹　见放射性（天然放射性）
安定　见安眠药、镇静药
安息香酸　见苯甲酸
氨合物　见配位化合物
氨基醇　见烷醇胺
氨基磺酸盐　见氨基磺酸和氨基磺酸盐
氨基萘酚　见萘衍生物
氨基乙酸　见氨基酸
氨解　见胺化
氨氧化　见丙烯腈

B

巴豆醛　见丁烯醛
巴豆酸　见丁烯酸

tianran yaowu

天然药物 Natural Drugs

潘竟先　北京医科大学药学院（1.～5.，9.～11.）
高建军　北京医科大学药学院（6.～8.）
林文翰　北京医科大学药学院
丁林生　中国药科大学

1. **总论** …… 3
1.1. 天然药物在药物中的地位 …… 3
1.2. 探索开发新药的关键 …… 4
2. **生物碱类** …… 4
3. **醌类** …… 10
3.1. 概况 …… 10
3.2. 醌类化合物的提取分离 …… 10
3.3. 醌类药物 …… 10
3.3.1. 信筒子醌 …… 10
3.3.2. 紫草素 …… 11
3.3.3. 大黄素 …… 11
3.3.4. 大黄酸 …… 11
3.3.5. 番泻苷A和B …… 11
4. **黄酮类** …… 12
4.1. 概况 …… 12
4.2. 黄酮类化合物的性质 …… 12
4.3. 黄酮类化合物的提取分离 …… 12
4.4. 黄酮类药物 …… 13
4.4.1. 凯林 …… 13
4.4.2. 木犀草素 …… 13
4.4.3. 石吊兰素 …… 13
4.4.4. 黄芩苷 …… 13
4.4.5. 槲皮素 …… 14
4.4.6. 芦丁 …… 14
4.4.7. 维脑路通 …… 14
4.4.8. 杜鹃素 …… 15
4.4.9. 葛根黄酮 …… 15
4.4.9.1. 葛根素 …… 15
4.4.9.2. 大豆苷元 …… 15
4.4.9.3. 愈风宁心片 …… 15
4.4.10. 水飞蓟素 …… 15
4.4.11. 银杏制剂 …… 16
5. **苯丙素酚类** …… 16
5.1. 苯丙烯、苯丙酸类 …… 16
5.1.1. 概况 …… 16
5.1.2. 苯丙烯及苯丙酸类药物 …… 16
5.1.2.1. 丁香酚 …… 16
5.1.2.2. 黄樟油素 …… 16
5.1.2.3. 咖啡酸 …… 16
5.2. 香豆素类 …… 17
5.2.1. 概况 …… 17
5.2.2. 香豆素的理化性质 …… 17
5.2.3. 香豆素的提取分离 …… 17
5.2.4. 香豆素类药物 …… 18
5.2.4.1. 秦皮乙素 …… 18
5.2.4.2. 补骨脂素 …… 18
5.2.4.3. 8-甲氧补骨脂素 …… 18
5.2.4.4. 氢吡豆素 …… 18
5.2.4.5. 亮菌甲素 …… 18
5.2.4.6. 瑞香素 …… 18
5.2.4.7. 双香豆素 …… 19
5.3. 木脂素类 …… 19
5.3.1. 概况 …… 19
5.3.2. 木脂素的理化性质 …… 20
5.3.3. 木脂素的提取分离 …… 20
5.3.4. 木脂素类药物 …… 20
5.3.4.1. 厚朴酚 …… 20
5.3.4.2. 和厚朴酚 …… 20
5.3.4.3. 芝麻素 …… 20
5.3.4.4. 鬼臼毒素 …… 20
5.3.4.5. 鬼臼乙叉苷 …… 21
5.3.4.6. 五味子酯甲 …… 21
5.3.4.7. 联苯双酯 …… 21
6. **糖** …… 21
6.1. 概述 …… 21
6.2. 糖和苷的结构测定 …… 22

1107643

6.3. 常见的多糖类药物 …… 23
6.3.1. 香菇多糖 …… 23
6.3.2. 裂褶多糖 …… 23
6.3.3. 黄芪多糖 …… 23
6.3.4. 甲壳素 …… 23
6.3.5. 肝素 …… 24
6.3.6. 硫酸软骨素A …… 24
7. 苷类 …… 24
7.1. 概况 …… 24
7.2. 强心苷类 …… 24
7.2.1. 强心苷类药物 …… 25
7.2.1.1. 洋地黄毒苷 …… 25
7.2.1.2. 西地兰 …… 26
7.2.1.3. 地高辛 …… 26
7.2.1.4. 哇巴因 …… 26
7.2.1.5. K-毒毛旋花子苷 …… 26
7.2.1.6. 黄夹苷 …… 27
7.2.1.7. 铃兰毒苷 …… 27
7.2.1.8. 海葱苷甲 …… 27
7.3. 皂苷 …… 28
7.3.1. 甾体皂苷 …… 28
7.3.1.1. 薯蓣皂苷和薯蓣皂苷元 …… 28
7.3.1.2. 洋菝葜皂苷和洋菝葜皂苷元 …… 28
7.3.1.3. 提果皂苷及提果皂苷元 …… 29
7.3.1.4. 海可皂苷元 …… 29
7.3.2. 三萜皂苷 …… 29
7.3.2.1. 积雪草苷 …… 29
7.3.2.2. 甘草酸 …… 30
7.3.2.3. 人参皂苷 …… 30
7.4. 其他苷类药物 …… 30
7.4.1. 熊果苷 …… 30
7.4.2. 天麻素 …… 31
7.4.3. 芦荟苷 …… 31
7.4.4. 苦杏仁苷 …… 31
7.4.5. 垂盆草苷 …… 31
8. 挥发油 …… 31
8.1. 概况 …… 31
8.2. 挥发油的提取分离 …… 32
8.2.1. 挥发油的提取方法 …… 32
8.2.2. 挥发油的分离 …… 32
8.3. 药用挥发油 …… 32
8.3.1. 八角茴香油 …… 32
8.3.2. 丁香罗勒油 …… 32
8.3.3. 薄荷油 …… 32
8.3.4. 松节油 …… 33
8.3.5. 肉桂油 …… 33
8.3.6. 金银花油 …… 33
8.3.7. 莪术油 …… 33
8.3.8. 牡荆油 …… 34
8.3.9. 满山红油 …… 34
8.3.10. 薤草酮 …… 34
8.3.11. 鱼腥草素 …… 34
9. 萜类化合物 …… 34
9.1. 概况 …… 34
9.2. 单萜类 …… 35
9.2.1. 单萜类药物 …… 35
9.2.1.1. 樟脑 …… 35
9.2.1.2. 薄荷醇 …… 35
9.2.1.3. 斑蝥素 …… 35
9.2.1.4. 去甲斑蝥素 …… 35
9.3. 环烯醚萜苷类 …… 36
9.3.1. 环烯醚萜苷类药物 …… 36
9.3.1.1. 京尼平 …… 36
9.3.1.2. 獐牙菜苦苷 …… 36
9.4. 倍半萜类 …… 36
9.4.1. 倍半萜类药物 …… 36
9.4.1.1. 青蒿素 …… 36
9.4.1.2. 青蒿醚 …… 37
9.4.1.3. 青蒿酯 …… 37
9.4.1.4. 心菊内酯 …… 37
9.4.1.5. 泽兰内酯 …… 37
9.5. 二萜类 …… 38
9.5.1. 二萜类药物 …… 38
9.5.1.1. 穿心莲内酯 …… 38
9.5.1.2. 雷公藤甲素 …… 38
9.5.1.3. 雷公藤羟内酯 …… 38
9.5.1.4. 雷公藤酮内酯 …… 39
9.5.1.5. 甜叶菊苷 …… 39
9.5.1.6. 紫杉醇 …… 39
9.5.1.7. 丹参酮Ⅰ …… 39
9.5.1.8. 丹参酮ⅡA …… 39
9.6. 三萜类 …… 40
9.6.1. 三萜类药物 …… 40
9.6.1.1. 甘草次酸 …… 40
9.6.1.2. 齐墩果酸 …… 40
9.6.1.3. 葫芦素B …… 40
9.7. 四萜类 …… 41
9.7.1. 四萜类药物 …… 41
9.7.1.1. β-胡萝卜素 …… 41
10. 酚、酸、鞣质 …… 41
10.1. 概况 …… 41
10.1.1. 酚、酸类 …… 41
10.1.2. 鞣质 …… 41
10.2. 酚、酸、鞣质类药物 …… 42

10.2.1. 丹皮酚 …… 42
10.2.2. 姜酮 …… 42
10.2.3. 姜黄素 …… 42
10.2.4. 鹤草酚 …… 43
10.2.5. 棉酚 …… 43
10.2.6. 马兜铃酸 …… 43
10.2.7. 菜蓟素 …… 43
10.2.8. 没食子酸 …… 44
10.2.9. 鞣花酸 …… 44
10.2.10. 鞣酸 …… 44
10.2.11. 鞣酸蛋白 …… 44
11. 海洋生物类 …… 44
11.1. 概况 …… 44
11.2. 海洋药物 …… 45
11.2.1. 麦克拉明-I …… 45
11.2.2. 奥那米德 …… 45
11.2.3. 大田软海绵酸 …… 45
11.2.4. 阿甫罗醇 …… 46
11.2.5. 苔藓虫素 …… 46
11.2.6. 膜海鞘素-I …… 46
11.2.7. 蒂西次碱 …… 47
11.2.8. 阿糖腺苷-I …… 47
11.2.9. 替斯利得 …… 47
参考文献 …… 47
基本参考文献 …… 50

1. 总 论[1~5]

1.1. 天然药物在药物中的地位

今天所使用的药物主要有天然来源药物和化学合成药物。随着科学技术的发展还有利用基因工程生产的药物等。天然药物一般指以天然资源（包括植物、动物、微生物及海洋生物）为原料，经提取分离、结构确定、对某些疾病具有一定疗效的化合物或以天然物为原料的半合成品。由微生物产生的生理活性物质现属于抗生素范围，见抗生素。此处所指的天然药物主要来自中草药，其中以植物药为主，还有少量的动物药及海洋生物的生理活性物质或其半合成品。

近年来从天然资源中寻找新药已越来越受到世界各国医药科学工作者的重视，特别是传统药物，它是世界各国人民根据本地区的特点经过几百年乃至几千年与自然界和疾病作斗争的实践中总结出来的经验。直到目前为止，仍有占世界人口75%～80%的人应用传统药物防治疾病。因此，从传统药物中寻找有效成分，有的因其资源丰富、含量高、疗效确切可直接开发为新药；有的可根据有效成分的结构进行人工合成或以此为先导化合物（leading compound）进行结构改造、制备其衍生物，从中找出有效的药物，是当前新药研究开发中的一个很重要的方向，因为这样做比盲目地从上万个合成化合物中去筛选有效药物的几率高很多，投资费用要少得多，而且有可能找到新的化学结构类型的药物。

历来从民间植物药中发现的一些药物，由于其药效与化合物的结构类型、功能基类别及取代位置，化合物的构型等因素有关，如洋地黄毒苷、毒毛旋花子苷、各种甾体激素、麦角生物碱及萝芙木中生物碱等，至今仍是依靠天然物或者以天然物为原料的半合成品。从各国药典收载情况看，植物药已占相当比例，日本药局方第8版为30%，美国药典第19版为8%，英国药典1973年版为12.7%，前苏联药典第8版为37.8%，世界卫生组织1977年拟订的基本药品名单（约200种药物）中植物药占10%。

从50年代至今从天然资源特别是民间植物药中发掘了不少新药，以抗肿瘤药物为例，从治疗糖尿病的植物药长春花中找到长春碱（vinblastine）和长春新碱（vincristine），对绒癌、何杰金氏病及网状内皮系统恶性肿瘤有一定疗效。早在60年代发现短叶红豆杉（*Taxus brevifolia* Nutt.）树皮的抗癌活性成分是紫杉醇（taxol），1971年确定了它的结构，由于在树皮中的含量太低、其水溶性小而未被重视，直至1979年发现紫杉醇的独特的抗肿瘤机制（对微管蛋白有促聚合作用而抑制微管蛋白的解聚），再度引起医药界重视，于1992年美国FDA批准为治疗晚期卵巢癌的新药。从海洋生物中发现的didemnin B，bryostatin 1作为强的抗肿瘤剂进入临床试验。

又如中国从青海高原的草药唐古特山莨菪[*Anisodus tanguticus*(Maxim.)Pasher]的茎叶中分离的山莨菪碱(anisodamine，又名654)，这是一种新型的胆碱能阻滞剂，以后根据其化学结构进行人工合成，商品名654-2。此药已广泛用于由微循环障碍引起的疾病，治疗效果明显。另外根据中医经验青蒿（*Artemisia annua* Linn.）对治疗疟疾症有效，临床证明确有较好效果。进一步经化学和药理试验，证明抗疟有效成分为青蒿素(artemisinin)，为含过氧基团的倍半萜内酯，是一种新结构类型的抗疟药。在探讨构效关系的基础上，合成了一系列新的化合物，从中得到疗效较青蒿素强几十倍的衍生物，如青蒿素甲醚。治疗肝炎新药联苯双酯就是以中药五味子（*Schizandra chinensis* Beill.）中有效成分五味子丙素为先导化合物设计并合成了一系列衍生物中筛选出来的。

1.2. 探索开发新药的关键

当前从天然资源中探索开发新药，还有许多问题急待解决，其中生物活性测定和化学成分的分离纯化是较关键的问题。

(1) 建立筛选模型 以药理筛选为导向是寻找有效成分较为快捷的方法。由于传统药物和天然资源中化学成分复杂，如果仅仅采用提取分离出的纯化合物进行筛选，不仅工作量大，而且还容易漏筛，因此目前主要采用生化、药理和器官等体外试验方法进行初筛，因为这些方法相对来说所需的样品量少，只要几微克到几毫克，比较适用于天然物。如以这些方法导向、跟踪，从提取物中找出有效部分或单体，再进一步进行动物试验，可以收到事半功倍的效果。如抗肿瘤药物筛选中建立了分化诱导作用(induction of cell differentiation)、微管效应测定(effect on microtubule assembly)、抗突变试验(antimutagenesis)，DNA 拓朴异构酶 I 和 II 的抑制试验(DNA topoisomerase I and II inhibitory activity)，抗人体肿瘤细胞试验(anticancer activities in human cancer cell lines)等；抗艾滋病药物筛选建立了 HIV 蛋白酶抑制的模型；治疗心脑血管疾病药物筛选采用受体结合测定(receptor binding assay)，用放射配基法观察各成分对各种受体的亲和力；抗肝炎药物的筛选采用对四氯化碳引起的肝细胞损伤的保护作用(protectire effection on CCl_4 induced rat hepatocytic damage)；对 PAF(pletelet activity factor receptor)受体的竞争抑制来筛选抗过敏、抗炎和治疗气喘的药物。从此可看出建立筛选模型在探索开发新药中的重要地位。

(2) 分离提纯化学成分 这是当前天然物化学研究过程中的一个关键问题。对化学工作者来说，在药理导向配合下如何加快化学成分尤其是那些微量成分和水溶性成分的提取分离和纯化，是天然药物研究过程的主要问题。

由于天然资源中化学成分较复杂，涉及到生物碱、萜类、黄酮、香豆素、木脂素、醌类、甾醇等各类化合物，它们的性质各异，不可能有一个通用的方法解决所有成分的分离纯化问题，常常要用二种或二种以上不同的层析方法才能得到较好的分离效果。

a. 常用的层析方法

① 液固吸附层析。常用的吸附剂有硅胶、氧化铝、聚酰胺、葡聚糖凝胶及多孔玻璃珠等。层析方式有常压柱层析、制备薄层层析、离心薄层层析、中压柱层析和高压柱层析等。

② 液液分配层析。利用溶质在两种互不相溶的溶剂中分配系数的不同进行反复分配达到分离的目的。层析方式一种是有固体支持剂的液液分配层析（采用极性固定相和非极性流动相称为正相液液层析，如采用非极性固定相和极性流动相称为反相液液层析）；另一种是无固体支持剂的液液分配层析，有液滴逆流层析和高速离心逆流层析等。

③ 离子交换层析。

b. 天然生物活性物质的结构测定 在 50 年代，测定一个新化合物的化学结构是一个难度较大的工作，主要靠化学降解和有机合成反应，不但样品量要多，而且要花较长的时间。近 20～30 年来，由于各种光谱技术的发展和普及以及各种仪器性能的不断改进、创新，并可借鉴各类化合物光谱测定的经验规律，使化学结构测定工作比以前简便得多，而且样品量也少得多。测定一个化合物的结构可用紫外吸收光谱大致了解化合物的分子结构类型，用红外光谱来判断化合物分子中的功能基团。质谱可以测定化合物的分子量、化合物的分子式（用高分辨质谱），并且根据质谱碎裂特征来确定化合物的分子结构。通常采用的热电子撞击法(EI)用于分子量小、易挥发的化合物分子量的测定，但对于分子量大、极性大的化合物不适宜。为了弥补电子撞击法的不足，近年来发展了化学电离(CI)、场电离(FI)、场解吸电离(FD)、快原子轰击(FAB)、激光解吸电离(LD)及电喷雾电离(ES)等技术，可用于多肽和糖的序列分析、蛋白质分子量的测定，能分析分子量高至几万甚至几十万的生物大分子。用核磁共振谱的 ^1H NMR 谱来判断化合物中质子数、质子类型及偶合关系。^{13}C NMR 谱提供化合物有关碳骨架的信息。^{13}C 无畸变极化转移增益谱（^{13}C DEPT）可提供 CH、CH_2、CH_3 的信号，确定化合物中的伯碳、仲碳、叔碳数。近代核磁共振学特别是二维核磁共振方法学在未知有机化合物的结构阐明中已成为一种非常有用的工具。^1H,^1H 相关二维核磁共振谱(H,H COSY)可确定化合物中氢核间的连接。^1H,^{13}C 相关二维核磁共振谱(H,C COSY)和异核远程相关谱(COLOC)可确定各碳所连的氢，由此最终得到 C,C 间的连接信息。^{13}C,^{13}C 相关二维共振谱(C,C COSY)可直接确定分子骨架中碳原子的连接问题。

旋光光谱是研究分子立体结构的一种重要手段，用于测定化合物的构型与构象。晶体 X 射线衍射结构分析是解决分子中立体化学结构信息的最有力工具。通过这些光谱手段结合一些化学方法可以较快地测定新化合物的化学结构，有关这些光谱测定可以参看各种光谱的专门书籍。

在全世界医药工作者的共同努力下，加强化学、生物化学、药理学、免疫学、临床医学等各学科间的密切合作，从天然资源中发现新的生物活性物质，从中探索开发出治疗各种疑难病症的新药，有着广阔的前景。

2. 生物碱类

生物碱(alkaloid)是一类含有一个或几个杂环氮原

子的有机化合物，广泛存在于自然界（主要是植物界），具有一定碱性及明显的生理活性。

由于生物碱类药物在天然药物中占的比例较大，其结构式、理化性质及来源等见生物碱，今将常见的生物碱药物按照结构分类以列表的形式作一概括阐述。如表 1 所示。

表 1　生物碱类药物

分类及药名	CAS 登录号	分 子 式	分子量	植物来源	熔点，℃	药　效
1. 苯烷胺类						
麻黄碱 ephedrine	[299-42-3]	$C_{10}H_{15}NO\cdot\frac{1}{2}H_2O$	174.50	麻黄（*Ephedra sinica* Stapf）茎	33～37.5	为拟肾上腺素药，有松弛支气管平滑肌、收缩血管兴奋中枢作用，临床用于治疗支气管哮喘，滴鼻消除粘膜充血
（＋）-伪麻黄碱 （＋）-pseudo-ephedrine	[90-82-4]	$C_{10}H_{15}NO$	165.23	麻黄（*Ephedra sinica* Stapf）茎	119	临床用于治疗支气管哮喘、肺气肿、鼻炎、副鼻窦炎和耳咽炎，与抗过敏药、解热镇痛药合用治疗感冒
2. 吡咯啶、哌啶和吡啶类						
红古豆碱 cuscohygrine	[454-14-8]	$C_{13}H_{24}N_2O$	224.34	唐古特山莨菪[*Anisodus tanguticus* (Maxim.) Pascher]	油状液体	抗胆碱药
红古豆醇酯 cuscohygrylis，2-acetylbenzoactrium		$C_{23}H_{34}N_2O_4\cdot 2HCl$	475.45	红古豆碱半合成物		治疗胃溃疡、肠胃炎以及肠胃痉挛
山梗菜碱 lobeline	[90-69-7]	$C_{22}H_{27}NO_2$	337.47	山梗菜（大半边莲）（*Lobelia sessilifolia* Lamb）	130～131	呼吸兴奋剂，用于新生儿窒息及呼吸衰竭
石榴皮碱 pelletierine	[2858-66-4]	$C_8H_{15}NO$	141.22	石榴（*Punica granatum* L.）树皮	液体	肠道驱寄生虫药
3. 托品烷类						
莨菪碱 hyoscyamine	[101-31-5]	$C_{17}H_{23}NO_3$	289.36	天仙子（莨菪）（*Hyoscyamus niger* L.）种子	108.5	抗胆碱药，消旋体为阿托品
樟柳碱[5,6] anisodine		$C_{17}H_{21}NO_5$	319.36	山莨菪[*Anisodus tanguticus* (Maxim.) Pascher]根	126～128	抗胆碱药，治疗血管性头痛、视网膜血管痉挛，并有镇静作用
东莨菪碱 scopolamine	[51-34-3]	$C_{17}H_{21}NO_4$	303.36	洋金花（*Datura metel* L.），东莨菪（*Scopolia japonica* Maxim.）根	粘性液体	抗胆碱药，治疗晕动病、震颤性麻痹及有机磷中毒
山莨菪碱 anisodamine		$C_{17}H_{23}NO_4$	305.37	山莨菪[*Anisodus tanguticus* (Maxim.) Pascher]根	62～64	阻断 M-胆碱受体的抗胆碱药，治疗感染中毒性休克、微循环疾患
丁公藤碱Ⅱ erycibe alkaloid Ⅱ		$C_9H_{15}NO_3$	185.11	丁公藤（*Erycibe obtusifolia* Benth.）茎	白色粘状物	作用于 M-胆碱受体的拟胆碱药，作用机制与毛果芸香碱同，缩瞳时间长，用于青光眼的治疗

续表

分类及药名	CAS登录号	分子式	分子量	植物来源	熔点,℃	药效
4. 吡咯里西啶类						
野百合碱 monocrotaline	[315-22-0]	$C_{16}H_{23}NO_6$	325.35	美丽猪屎豆(*Crotalaria spectabilis* Roth.)种子	棱柱状结晶197～198(分解)	抗癌药,局部使用对皮肤鳞状细胞癌、宫颈癌有效,全身用药对肝脏毒性大
5. 吲哚里西啶类						
一叶萩碱 securinine	[5610-40-2]	$C_{13}H_{15}O_2N$	217.27	一叶萩(叶底珠)(*Securinega suffruticosa* Rehd.)叶	黄色针晶140～144	作用于脊髓,能刺激反射活动,增加肌肉紧张度,治疗小儿麻痹症及其后遗症
6. 喹诺里西啶类						
白羽扇豆碱 lupinine	[486-70-4]	$C_{15}H_{24}N_2O$	248.33	白羽扇豆(*Lupinus albus* L.)种子	结晶40	对离体子宫有兴奋作用,对妊娠子宫作用最强
金雀花碱 spateine	[90-39-1]	$C_{15}H_{26}N_2$	234.37	金雀花(*Cytisus scoparius* Link)全草	粘性油状液体	减慢心肌应激性和传导性,治疗心律失常,还可用于催产和子宫出血
苦参碱 matrine	[519-02-8]	$C_{15}H_{24}N_2O$	248.36	苦参(*Sophora flavescens* Ait.)根	针晶76	抗癌,用于宫颈癌、胃癌;治疗皮肤病
氧化苦参碱[7,8] oxymatrine		$C_{15}H_{24}N_2O_2$	264.36	苦参(*Sophora flavescens* Ait.)根	结晶208	抗癌,抗心律失常,平喘
7. 喹啉、喹唑啉和吖啶类						
白鲜碱 dictamine	[484-29-7]	$C_{12}H_9NO_2$	199.20	白鲜(*Dictamnus dasycarpus* Turcz.)根	133	对离体蛙心有兴奋作用,对家兔子宫平滑肌有强收缩作用;抗菌作用
吴茱萸碱 evodiamine	[518-17-2]	$C_{19}H_{17}N_3O$	303.35	吴茱萸[*Evodia rutaecarpe* (Juss) Benth.]果实	278	有镇痛、升温和轻度影响呼吸及血压的作用,用作利尿剂和发汗剂
8. 异喹啉生物碱(包括苄基异喹啉类、苯乙基异喹啉类)						
猪毛菜碱 salsoline	[89-31-6]	$C_{11}H_{15}NO_2$	193.24	猪毛菜(*Salsola collina* Pall.)全草	221	降压,适用于轻中度高血压症、脑血管痉挛、头痛、心绞痛等
罂粟碱 papaverine	[58-74-2]	$C_{20}H_{21}NO_4$	339.38	罂粟(*Papaver romniferum* L.)果汁	147	使血管、支气管、胃肠道、胆管等平滑肌收弛,扩冠,用于脑血栓形成、肢端动脉痉挛等症,有成瘾性
去甲乌药碱[9,10] higenamine		$C_{16}H_{17}NO_3$	271.32	日本乌头(*Aconitum japonicum* Thumb.)根	盐酸盐260～262	为β-受体兴奋剂,也可兴奋α-受体,用于扩张冠脉、脑和外周血管,具有强心作用
山豆根碱 dauricine	[524-17-4]	$C_{38}H_{44}N_2O_6$	624.75	蝙蝠葛(*Menispermum dauricum* DC.)藤茎、根茎	115	有降压解痉作用,可用于消炎和麻醉

续表

分类及药名	CAS登录号	分子式	分子量	植物来源	熔点,℃	药效
甲基莲心碱[11] neferine		$C_{38}H_{44}N_2O_6$	624.75	莲(*Nelumbo nucifera* Gaertn.)成熟种子的胚芽	63	具有钙拮抗活性,具有降压、抗脂质过氧化、抗心肌缺血作用
小檗胺[12,13] berbamine	[478-61-5]	$C_{37}H_{40}N_2O_6$	608.71	细叶十大功劳[*Mahonia fortunei* (Lindl.)Fedde]树干	197～210	有抑制尘肺、降压、升白细胞作用,用于防治肿瘤患者由于化疗或放疗引起的白细胞减少症
氯化筒箭毒碱 Tubocurarine chloride	[57-94-3]	盐酸盐 $C_{37}H_{42}Cl_2N_2O_6$	681.66	南美木防己(*Chondrodendron tomentosum* Ruiz et Pavon)	274～275	为非去极化型肌肉松弛剂,主要用于全身麻醉的辅助剂,以使肌肉松弛易于施行手术
锡生藤碱 Hayatine		$C_{36}H_{38}N_2O_6$	594.68	锡生藤(*Cissampelos pareira* L.)根	281(甲基碘化物)	为非去极化型骨骼肌松弛药,用于外科手术
粉防己碱[14,15] tetrandrine		$C_{38}H_{42}N_2O_6$	622.73	粉防己(*Stephania tetrandra* S. Moore)根	217～218	镇痛、消炎、降压、肌肉松弛等作用,并有钙拮抗作用,用于治疗肿瘤患者由于化疗或放疗引起的白细胞减少症
千金藤素[16,17] cepharanthine		$C_{37}H_{38}N_2O_6$	606.69	头花千金藤(*Stephania cepharantha* Hayata)根	145～155	可使外周血白细胞增多,用于因化疗、放疗引起的粒细胞缺乏症或其他原因引起的白细胞减少症
小檗碱 berberine	[2086-83-1]	$C_{20}H_{18}NO_4$	336.37	日本小檗(*Berberis thunbergii* DC.)根茎	145	用于肠道感染、菌痢,近年发现有抗心律失常、抗血小板聚集、治疗冠心病的心力衰竭、降血糖、降血脂、降血压等作用
巴马亭 palmatine	[3486-67-7]	$C_{21}H_{22}NO_4^+$	352.40	掌叶防己[*Jatrorrhiza palmata* (DC.) Miers]根	198～201(分解)(氯化物)	治疗妇科炎症、菌痢、肠炎,呼吸道、泌尿道及外科等感染
光千金藤碱 stepholidine		$C_{19}H_{21}NO_4 \cdot H_2O$	345.38	蝙蝠葛(*Menispermum dauricun* DC.)藤茎	161～163	镇痛药,用于消化系统疾病的疼痛、月经痛、分娩后宫缩痛、头痛,亦可用于舞蹈病
吗啡 morphine	[57-27-2]	$C_{17}H_{19}NO_3$	285.33	罂粟(*Papaver somniferum* L.)果实液汁	254(分解)	有明显的中枢性镇痛作用,能提高痛阈、减少恐惧,作为镇痛药,但有成瘾性及呼吸抑制
可待因 codeine	[76-57-3]	$C_{18}H_{21}NO_3$	299.36	金钱吊乌龟(*Stephania cepharantha* Hayata)块根	154～156	镇痛作用弱于吗啡,有成瘾性,呼吸抑制较吗啡轻,有强的镇咳作用,为常用镇咳药
蒂巴因 thebaine	[115-37-7]	$C_{19}H_{21}NO_3$	311.37	罂粟(*Papaver somniferum* L.)种子	193	麻醉性较吗啡强,而镇痛作用较弱,用作麻醉药,有成瘾性

续表

分类及药名	CAS登录号	分子式	分子量	植物来源	熔点,℃	药效
青藤碱 sinomenine	[115-53-7]	$C_{19}H_{23}N$	329.38	青藤(清风藤)(*Sinomenium acutum* Rohd. et Wils.)的茎和根	161	具有镇痛、镇静、降压和抗炎作用,用于治疗风湿性关节炎和神经痛
吐根碱 emetine	[483-18-1]	$C_{29}H_{40}N_2O_4$	480.63	吐根(*Uragoga ipecacuanha* Baill.)	74	抗阿米巴,用于急性阿米巴痢疾和肠外阿米巴病,毒性较大
三尖杉碱(粗框碱) cephalotaxine	[24316-19-6]	$C_{18}H_{21}NO_4$	315.44	三尖杉(*Cephalotaxus fortunei* Hook.)叶、茎	136～137	抗肿瘤药,用于淋巴癌、肺癌、胃癌等,副作用:骨髓抑制
三尖杉酯碱 harringtonine	[26833-85-2]	$C_{28}H_{37}NO_9$	531.58	三尖杉(*Cephalotaxus fortunei* Hook.)叶、茎	73～75	抗肿瘤药,用于急性单核细胞性白血病,对恶性淋巴瘤也有一定疗效
白屈菜碱 chelidonine	[476-32-4]	$C_{20}H_{19}NO_5$	353.16	白屈菜(*Chelidonium majus* L.)全草	135～136	为麻醉性镇痛剂,并有解痉作用,用于胃肠绞痛、胃及十二指肠溃疡、痛经以及胆道蛔虫止痛
花椒宁碱[18] fagaronine		$C_{21}H_{20}NO_4$	350.39	崖椒(*Fagara zanthoxyloides* Lam.)	202	对白血病有极强作用,并对病毒引起的几种癌症有效
秋水仙碱 colchicine	[64-86-8]	$C_{22}H_{25}NO_6$	399.43	秋水仙(*Colchicum autumnale* L.)	142～150	为有丝分裂毒素,使细胞停止于分裂期,用于癌症治疗,对乳腺癌有显著疗效,毒性较大
秋水仙胺 colchamine	[477-30-5]	$C_{21}H_{25}NO_5$	371.42	秋水仙(*Colchicum autumnale* L.)	186	抗肿瘤药,用于治疗恶性皮肤癌,毒性较秋水仙碱小
9. 石蒜科生物碱						
石蒜碱 lycorine	[476-28-8]	$C_{16}H_{17}NO_4$	287.30	石蒜(*Lycoris radiata* Herb.)鳞茎	275～280	小剂量有祛痰作用,大剂量有催吐作用,还有解痉作用,用于急慢性气管炎和支气管扩张的治疗
氧化石蒜碱 oxylycorine	[2121-12-2]	$C_{16}H_{11}NO_3$		石蒜碱经氧化的半合成品	270～272	用于卵巢癌、胃癌疗效较好,也用于肺癌、头颈部癌等
加兰他敏 galanthamine	[357-70-0]	$C_{17}H_{21}NO_3$	287.35	黄花石蒜(*Lycoris aurea* Herb.)	126～127	抗胆碱酯酶作用,适用于重症肌无力、肌营养不良症、脊髓灰白质炎后遗症,最近发现可用于早老性痴呆的治疗,不具有合成药 Tacrine 的肝脏毒性
10. 吲哚类						
毒扁豆碱 physostigmine	[57-47-6]	$C_{15}H_{21}N_3O_2$	275.34	毒扁豆(*Physostigma venenosum* Balf.)种子	105～106	有抗胆碱酯酶的作用,有缩瞳降低眼压作用,主要用于治疗青光眼、调节肌麻痹等
麦角胺 ergotamine	[113-15-5]	$C_{33}H_{35}N_5O_5$	581.65	麦角菌[*Clariceps purpurea* (Fr.) Tulasne]菌核	212～214(分解)	主要用于偏头痛、催产、止血
麦角新碱 ergometrine	[60-79-7]	$C_{19}H_{23}N_3O_2$	325.41	麦角菌[*Clariceps purpurea* (Fr.) Tulasne]菌核		为麦角类生物碱中最强有力作用于子宫的药物,用于催产及产后子宫出血

续表

分类及药名	CAS登录号	分子式	分子量	植物来源	熔点,℃	药效
长春碱 vinblastine	[865-21-4]	$C_{46}H_{58}N_4O_9$	810.96	长春花(*Vinca rosea* L.)叶、根	211～216	抑制有丝分裂特别是阻碍纺锤体纤维形成,对恶性淋巴瘤的疗效较好,对绒毛膜上皮癌的疗效较突出,副作用:骨髓抑制
长春新碱 vincristine	[57-22-7]	$C_{46}H_{56}N_4O_{10}$	824.97	长春花(*Vinca rosea* L.)叶、根	218～220	机理同上,为周期特异性药物,主要作用于M期,对各种类型急性白血病均有效,副作用:神经系统毒性、骨髓抑制
利血平 reserpine	[50-55-5]	$C_{33}H_{40}N_2O_9$	608.69	萝芙木[*Rauwolfia verticillata* (Lour.) Baill.]根		有降压和安定作用,用于治疗轻度至中度早期高血压
靛玉红[19] indirubine		$C_{16}H_{10}N_2O_2$	262.27	木蓝(*Indigofera tinctora* L.)叶、茎	356～358	治疗慢性粒细胞白血病,对急性粒细胞白血病也有一定疗效
喜树碱[20] camptothecine	[1689-03-4]	$C_{20}H_{16}N_2O_4$	348.34	喜树(*Camptotheca acuminata* Deene.)全株	264～267	本品主要抑制DNA的拓朴异构酶Topo I,用于消化道癌症,副作用:骨髓抑制
羟基喜树碱 hydroxycamptothecine	[19685-09-7]	$C_{20}H_{16}N_2O_5$	364.36	喜树(*Camptotheca acuminata* Deene.)全株	268～270	药效同喜树碱,但毒性较小,用于胃癌、肝癌及白血病
奎宁 quinine	[130-95-0]	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	324.41	红色金鸡纳树(*Cinchona succirubra* Par.)树皮	177	为控制症状的抗疟药,副作用大
奎尼丁 quinidine	[56-54-2]	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	324.41	红色金鸡纳树(*Cinchona succirubra* Par.)树皮	174～175	治疗阵发性心动过速、心房颤动和早搏
11. 萜类						
乌头碱 aconitine	[302-27-2]	$C_{34}H_{47}NO_{11}$	645.72	乌头(*Aconitum carmichaeli* Debx.)块根	204	为中等的发汗药及降低心力、心率的药物,但其治疗剂量与中毒剂量相近,较难应用
12. 甾体类						
藜芦碱 cevadine	[6259-9]	$C_{32}H_{49}NO_9$	591.72	白藜芦(*Veratrum album* L.)根、种子	213～214.5	可作抗炎药物和局部对抗刺激剂
浙贝母碱 peimine	[23496-41-5]	$C_{27}H_{45}NO_3$	431.64	浙贝母(*Fritillaria verticillata* Willd. var. thunbergii Bak.)鳞茎	223～224	低浓度对动物离体支气管平滑肌有明显扩张作用,高浓度则显著收缩
13. 大环类						
美登碱 maytansine	[35846-53-8]	$C_{34}H_{46}ClN_3O_{10}$	692.21	卵叶美登木(*Maytenus ovatus* Loes.)果实	182	能抑制有丝体分裂中期,用于肺癌的治疗
14. 喋呤类						

续表

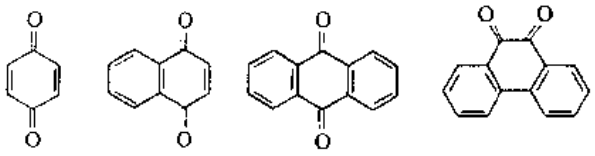
分类及药名	CAS登录号	分子式	分子量	植物来源	熔点,℃	药效
咖啡因 caffeine	[58-08-2]	$C_8H_{10}N_4O_2$	194.19	咖啡(*Coffea arabica* L.)小枝叶	238	用于对抗中枢抑制如麻醉药、镇痛药中毒引起的呼吸衰竭和循环衰竭
虫草素 cordycepin	[73-03-0]	$C_{10}H_{13}N_5O_3$	251.24	冬虫夏草[*Cordyceps militaris* (L.) Link]培养液	225～226	抑制病毒RNA合成,有抗病毒、抗菌作用
15.其他						
川芎嗪 tetramethyl pyrazine	[1124-114]	$C_8H_{12}N_2$	136.20	川芎(*Ligusticum chuanxiong* Hort.)根茎	80～82	用于闭塞性血管疾病、脑血栓形成、脉管炎、冠心病、心绞痛等

3. 醌类

3.1. 概况

醌类化合物(quinoid)分子中,具有$\alpha\beta$-、$\alpha'\beta'$-不饱和酮的结构,常连接—OH、—OCH_3等各种助色团后,多显示黄、红、紫等颜色。不少中药如大黄、决明子、紫草、虎杖、番泻叶及芦荟等都含有醌类成分。

醌的化学分类为苯醌类(benzoquinones)(1)、萘醌类(naphthoquinones)(2)、蒽醌类(anthraquinones)(3)、菲醌类(phenan thraquinones)(4)。



(1) (2) (3) (4)

天然醌类化合物多为有色晶体。苯醌及萘醌常以游离状态存在,而蒽醌类多以苷的形式存在于植物中,游离醌类具有升华性。小分子苯醌类及萘醌类具有挥发性,可随水蒸气蒸馏,利用此性质可进行提取、精制。

游离醌类多溶于乙醇、乙醚、苯、氯仿等有机溶剂,微溶或不溶于水。但结合成苷后极性增大,易溶于甲醇、乙醇,可溶于热水,不溶于苯、乙醚、氯仿等非极性溶剂中。

3.2. 醌类化合物的提取分离

醌类化合物中含有酚羟基时,显示一定酸性,在碱性水溶液中易溶,加酸酸化后又可析出沉淀。因此利用此性质进行"碱提酸沉"提取醌类化合物。

醌类化合物由于所含羟基的位置和数目的不同,表现出酸性强弱有显著性差异。例如2-羟基苯醌或在萘醌的醌核上有羟基时,表现出与羧基类似的酸性,可溶于$NaHCO_3$水溶液中;萘醌及蒽醌苯环上β-羟基的酸性次之,可溶于Na_2CO_3水溶液;而α-羟基因与醌基形成氢键缔合,酸性很弱,只溶于NaOH水溶液。借此可用碱梯度萃取法进行蒽醌化合物的分离。以游离蒽醌类衍生物为例,酸性强弱按下列顺序排列:含—COOH>含2个以上β-OH>含1个β-OH>含2个α-OH>含1个α-OH。故可从有机溶剂中依次用5% $NaHCO_3$、5% Na_2CO_3、1% NaOH和5% NaOH的水溶液进行梯度萃取,将可达到彼此分离的目的。

常用的提取分离方法如下。

(1)游离醌类 可用有机溶剂萃取、"碱提酸沉"及水蒸气蒸馏等方法。

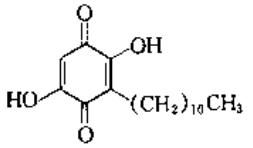
(2)游离羟基蒽醌的分离 可采用梯度pH萃取法及层析法。

(3)蒽醌苷类与游离蒽醌衍生物的分离 利用其在有机溶剂中溶解度的不同使苷与游离蒽醌分离,再结合"碱提酸沉"及层析等手段达到分离、提纯的效果。柱层析常用的吸附剂为硅胶、聚酰胺和纤维素等。

3.3. 醌类药物

3.3.1. 信筒子醌

信筒子醌(embelin)[550-24-3](5),$C_{17}H_{26}O_4$,分子量294.39。2,5-二羟基-3-十一烷基-2,5-环己二烯-1,4-二酮(2,5-dihydroxy-3-undecyl-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione)。又名酸藤子素。



(5)

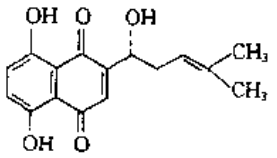
本品为发亮的橙色片状结晶(乙醇),熔点142～

143℃。可溶于热的常用有机溶剂或碱性溶液中，极微溶于石油醚，不溶于水。UV λ_{max}^{EtOH}，nm（lgε）：202（4.16），291（4.25），427（2.45）。

本品存在于白花酸藤果（*Embelia ribes* Burm.）的果实中，具有驱绦虫作用。

3.3.2. 紫草素[21,22]

紫草素（shikonin）[517-99-5]（**6**），$C_{16}H_{16}O_5$，分子量 288.31。5,8-二羟基-2-（1-羟基-4-甲基-3-戊烯基）-1,4-萘醌[5,8-dihydroxy-2-(1-hydroxy-4-methyl-3-pentenyl)-1,4-naphthalenedione]。又名紫根素、紫草醌，



（6）

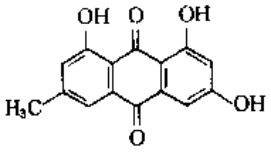
本品为紫色片状结晶或结晶性粉末，熔点 147～149℃。$[\alpha]_D^{20}$ +138°（苯）。不溶于水，溶于醇、有机溶剂和植物油。UV $\lambda_{max}^{CCl_4}$，nm（ε）：560（5012），543（5012），524（7943），488（6310）。

本品存在于紫草科植物新疆紫草[*Arnebia euchroma*（Royle）Johnst.]、紫草（*Lithospermum erythrorhizon* Sieb. et Zucc.）的干燥根中。

本品具有抗癌作用、抗菌和抗原虫作用。并有抗炎作用，强度与保太松相似。临床用其 0.1%注射液治疗急、慢性肝炎。皮肤科用于治疗扁平疣、银屑病。局部应用治疗烧伤及促进创伤愈合。

3.3.3. 大黄素[23～25]

大黄素（emodin）[518-82-1]（**7**），$C_{15}H_{10}O_5$，分子量 270.23。1,3,8-三羟基-6-甲基-9,10-蒽二酮（1,3,8-trihydroxy-6-methyl-9,10-anthracenedione）。



（7）

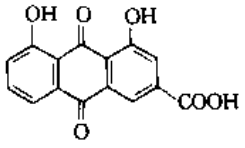
本品为橙色针状结晶（乙醇或 12mmHg 下减压升华，1mmHg＝133.322Pa），熔点 256～257℃。几乎不溶于水，溶于乙醇及碱溶液。

本品存在于蓼科植物掌叶大黄（*Rheum palmatum* L.）根茎、豆科植物决明子（*Cassia tora* L.）新鲜种子中。

本品具有抗炎、利尿、降压、泻下等作用。

3.3.4. 大黄酸[25,27]

大黄酸（rhein）[478-43-3]（**8**），$C_{15}H_8O_6$，分子量 284.21。9,10-二氢-4,5-二羟基-9,10-二氧-2-蒽酸（9,10-dihydro-4,5-dihydroxy-9,10-dioxo-2-anthracene carboxylic acid）。



（8）

本品为黄色针状结晶（升华法），熔点 321～322℃，330℃分解。几乎不溶于水，溶于碱和吡啶，略溶于乙醇、苯、氯仿、乙醚和石油醚。UV λ_{max}^{MeOH}，nm（ε）：229（36800），258（20100），435（11100）。

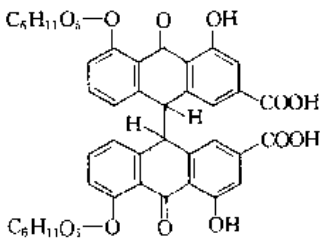
本品存在于蓼科植物掌叶大黄（*Rheum palmatum* L.）根茎中。

本品为一植物抗菌素，具有显著的抗菌活性，并有抗癌作用、导泻作用和利尿作用。

3.3.5. 番泻苷 A 和 B[28]

番泻苷 A 和 B（sennoside A & B）（**9**）和（**10**），$C_{42}H_{38}O_{20}$，分子量 862.72。A & B 为立体异构体。番泻苷 A（sennoside A）（**9**），5,5′-二（β-D-吡喃葡萄糖基氧）-9,9′10,10′-四氢-4,4′-二羟基-10,10′-二氧[9,9′-双蒽]-2,2′-二羧酸（R^*，R^*）[5,5′-bis（β-D-glucopyranosyloxy）-9,9′,10,10′-tetrahydro-4,4′-dihydroxy-10,10′-dioxo [9,9′-bianthracene] -2,2′-dicarboxylic acid（R^*，R^*）]。

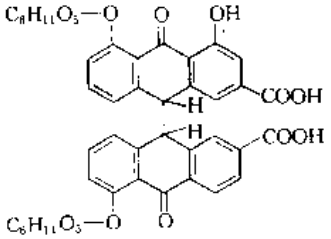
番泻苷 A（**9**）为黄色长方形片状结晶（稀丙酮），熔点 200～240℃（分解）。$[\alpha]_D^{20}$ -24°（c=0.2，70%二噁烷）。不溶于水、苯、乙醚和氯仿，略溶于甲醇、丙酮，溶于碳酸氢钠水溶液。在 80℃的碳酸氢钠水溶液中能异构化成番泻苷 B（sennoside B）。



（9）

番泻苷 B（**10**），化学名同（**9**），但为（R^*，S^*）。本品为亮黄色棱柱结晶（稀丙酮）、细针状结晶（水），熔点 180～186℃（分解）。$[\alpha]_D^{20}$ -100°（c=0.2，70%丙酮），$[\alpha]_D^{20}$ -67°（c=0.4，70%二噁烷）。溶解度与番泻苷 A 相

同，且更易溶解。本品苷元——番泻苷元 B（sennidin B）的 $[\alpha]_D^{20}=0$，为内消旋体。



(10)

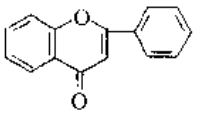
番泻苷 A 和 B 存在于豆科植物番泻(*Cassia angustifolia* Vahl.）的叶中。

本品为致泻的主成分，经小肠吸收后在肝内分解。分解产物经血行而兴奋胃肠神经节以收缩大肠，引起腹泻。其作用广泛而强烈，对急性便秘者比慢性者更为合适。

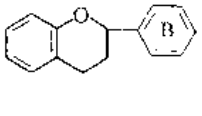
4. 黄酮类

4.1. 概 况

黄酮类化合物（flavonoids）以前主要指 2-苯基色原酮（11）为基核的化合物，目前已扩展为具有 2 个芳环通过 3 个碳键结合的化合物（12）（即 C_6-C_3-C_6 骨架的化合物）。

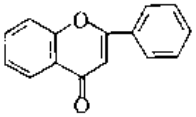


(11)

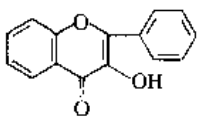


(12)

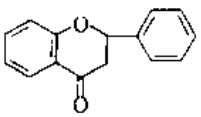
根据中央三碳链的氧化程度、B 环联接位置（2 或 3 位）以及三碳链是否构成环状等特点，可将重要的天然黄酮类化合物分为黄酮(flavones)（13）、黄酮醇(flavonol)（14）、二氢黄酮类(flavanones)（15）、二氢黄酮醇(flavanonol)（16）、异黄酮(isoflavones)（17）、二氢异黄酮(isoflavanones)（18）、查耳酮(chalcones)（19）和二氢查耳酮(dihydrochalcones)（20）等。少数黄酮类化合物结构较为复杂，如水飞蓟素为黄酮木脂素类化合物。溶碱为生物碱黄酮。



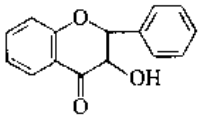
(13)



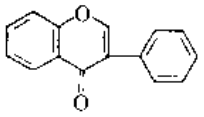
(14)



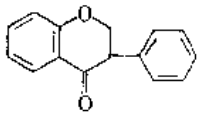
(15)



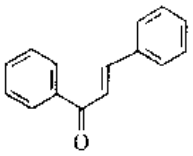
(16)



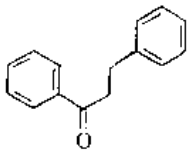
(17)



(18)



(19)



(20)

天然黄酮类化合物多以苷类形式存在，并且由于糖的种类、数量、联接位置及联接方式不同，可以组成各种各样的黄酮苷类。一般是 *O*-糖苷，还发现有 *C*-糖苷的。

4.2. 黄酮类化合物的性质

（1）黄酮化合物多为晶形固体，少数（如黄酮苷类）为无定形粉末，有较高的熔点。分子结构中，大多带有酚性羟基，因此具有酚类化合物的通性。另外分子中还常带有吡酮环或羰基，构成了生色团的基本结构，根据羟基的数目、结合的位置与交叉共轭体系，构成了黄酮类化合物的呈色。一般来说，黄酮及黄酮醇和其苷类多呈灰黄到黄色；查耳酮为黄到橙黄色；二氢黄酮、二氢黄酮醇和异黄酮多为无色或微黄色。

(2)黄酮类化合物的溶解度，其溶解度因结构及存在状态（苷或苷元，单糖苷、双糖苷或三糖苷）不同而有很大差异。一般游离苷元难溶或不溶于水，易溶于甲醇、乙醇、乙酸乙酯等有机溶剂及稀碱液中。而黄酮苷一般易溶于水、甲醇、乙醇等极性溶剂，难溶或不溶于苯、氯仿等有机溶剂。

（3）黄酮类化合物多具有强的荧光（除二氢黄酮、二氢黄酮醇外），在紫外灯照射下呈亮黄、黄绿、亮蓝、暗棕等颜色。氨蒸气一般能增强化合物的荧光，并且是可逆的。

（4）黄酮类化合物对盐酸-镁粉或钠汞齐呈鲜红、紫色或黄色反应，结构中带有 3-OH、5-OH 或邻位羟基者，均能与金属盐类试剂如铝盐、铅盐、镁盐、锶盐和铁盐等形成颜色较深的络合物。

4.3. 黄酮类化合物的提取分离

（1）总黄酮的提取 黄酮类化合物多具有游离的酚性羟基，一般易溶于极性较大的有机溶剂如乙酸乙酯、乙醇或甲醇。稀碱液使酚羟基形成钠盐，可增加溶解度，酸化后黄酮化合物又析出。黄酮类化合物成苷后易溶于热水、稀醇。提取此类化合物时，除了考虑溶解度外，还需考虑其稳定性、存在部位及实用性来设计合理的提取方法，

如溶剂萃取法、碱提取酸沉淀法及离子交换法等。

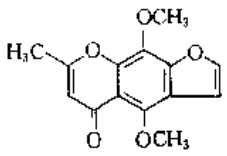
(2) 黄酮类化合物的分离　常用层析法。硅胶柱层析可用以水饱和的乙酸乙酯为洗脱剂，可分离此类成分的混合物。另一常用吸附剂为聚酰胺，聚酰胺分子中既有非极性的脂肪链，又有极性酰胺基团，适合于黄酮化合物的分离。它的层析行为具有双重性。当用极性移动相（如含水溶剂系统）时，聚酰胺作为非极性固定相，其层析行为类似反相分配层析。黄酮苷比苷元容易洗脱。当用非极性移动相（如氯仿-甲醇）时，聚酰胺作为极性固定相，其层析行为类似正相分配层析，一般苷元比苷容易洗脱。可将聚酰胺制成40目左右的颗粒，用水装柱，可以将植物水提物中的黄酮类化合物与非黄酮类化合物分开，大多数黄酮苷或苷元被吸附在聚酰胺柱上，前者可用10%～30%乙醇洗脱，后者可用50%～95%乙醇洗下。聚酰胺层析法是目前分离黄酮类化合物既简便又适用的方法。

其他可用凝胶柱层析（主要用Sephadex-G型及Sephadex-LH 20型）、反相柱层析等。

4.4. 黄酮类药物

4.4.1. 凯　林[29]

凯林（khellin）[82-02-0]（**21**），$C_{14}H_{12}O_5$，分子量260.24。4,9-二甲氧基-7-甲基-5*H*-呋喃[3′,2-基][1]苯并吡喃酮（4,9-dimethoxy-7-methyl-5*H*-furo [3′,2-yl] [1] benzenepyranone）。



(21)

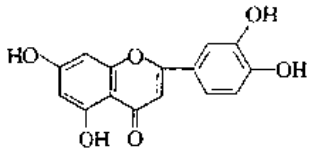
本品为结晶（甲醇），味苦，熔点154～155℃。25℃时的溶解度：水25mg/100mL，丙酮3.0g/100mL，甲醇2.6g/100mL，在热水和热甲醇中的溶解度更大。UV λ_{max}^{EtOH}，nm（ε）：331（4677），281（4677），247（37154）。

本品存在于伞形科植物齿阿米（凯刺、牙签草）[*Ammi visnaga* L.（khella）]种子中。

本品为血管扩张剂，具有与罂粟碱相似的解痉作用，能扩张冠状动脉，改善心肌氧供应。临床用于治疗冠状动脉硬化性心脏病，预防心绞痛发作。本品还有松弛支气管和胃肠道平滑肌的作用，故亦用于急慢性支气管哮喘及胃肠道痉挛等。

4.4.2. 木犀草素[30]

木犀草素（luteolin）[491-70-3]（**22**），$C_{15}H_{10}O_6$，分子量286.23。2-(3,4-二羟基苯基)-5,7-二羟基-4*H*-1-苯并吡喃-4-酮[(2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-4*H*-1-benzopyran-4-one]。又名黄色黄素。属于黄酮类。



(22)

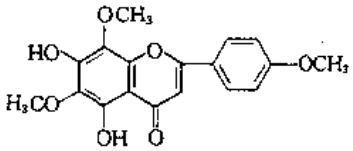
本品一水合物为黄色针状结晶（乙醇），熔点328～330℃（分解），在高真空下升华。微溶于水，溶于碱形成黄色溶液。UV λ_{max}^{EtOH}，nm（ε）：354（17783），257（16982）。

本品存在于豆科植物落花生（*Arachis hypogaoa* L.）果实的外壳、唇形科植物筋骨草（*Ajuga decumbens* Thunb.）、忍冬科植物忍冬（*Lonicera japonica* Thunb.）中。

本品具有镇咳和祛痰作用，还有抗炎、抗过敏作用及增强免疫的作用。对金黄色葡萄球菌、肺炎双球菌、绿脓杆菌均有抑制作用。临床用于慢性支气管炎和其他呼吸道疾病的痰多咳嗽。

4.4.3. 石吊兰素[31,32]

石吊兰素（lysionotin）（**23**），$C_{18}H_{16}O_7$，分子量344.32。5,7-二羟基-6,8-二甲氧基-2-(4-甲氧基苯基)-4*H*-1-苯并吡喃-4-酮[5,7-dihydroxy-6,8-dimethoxy-2-(4-methoxyphenyl)-4*H*-1-benzopyran-4-one]。又名岩豆素。属于黄酮类。



(23)

本品为黄色针状结晶（丙酮），熔点195～196℃，无臭、无味。略溶于氯仿，微溶于甲醇、乙醇或乙酸乙酯，极微溶于乙醚，不溶于水，溶于5%碳酸钠、氢氧化钾或氢氧化钠溶液。UV λ_{max}^{NaOH}，nm(lgε)：336(4.23)，280(4.43)。

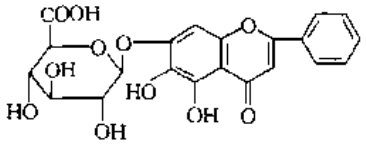
本品存在于苦苣苔科植物吊石苣苔（*Lysionotus pancylora* Maxim.）茎、叶中。

本品有祛痰、止咳、软坚等作用。临床用于支气管炎、淋巴结核、浸润性肺结核等，为辅助治疗用药。由于本品是黄酮苷元，难溶于水，可加葡萄糖甲胺制成注射剂，增加溶解度而提高疗效。

4.4.4. 黄芩苷[33,34]

黄芩苷（baicalin）[21967-41-9]（**24**），$C_{21}H_{18}O_{11}$，分子量446.15。5,6-二羟基-4-氧-2-苯基-4*H*-1-苯并吡喃-7-基-β-D-吡喃葡萄糖醛酸（5,6-dihydroxy-4-oxo-2-

phenyl-4*H*-1-benzopyran-7-yl-β-D-glucopyranosiduronic acid)。属于黄酮苷类。



(24)

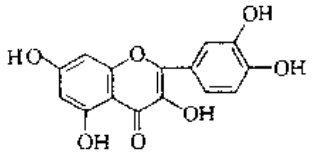
本品为黄色细针晶（甲醇），熔点223～225℃。$[\alpha]_D^{15}$ +123°（c=0.2，吡啶-水）。几乎不溶于水、乙醚、氯仿，难溶于甲醇、乙醇、丙酮，溶于热冰醋酸，易溶于吡啶及碱性水溶液。

本品存在于唇形科植物黄芩（*Scutellaria baicalensis* Georgi.）根中。

本品具有抗炎、抗变态反应、抗菌、利尿、利胆、解热、降压和镇静作用。临床上可用于治疗肝炎，对急性黄疸型、急性无黄疸型及慢性肝炎均有明显疗效，亦用于原血、安胎。外用于疮疖、脓肿的消炎、镇痛。

4.4.5. 槲皮素[35,36]

槲皮素（quercetin）[117-39-5]（**25**），$C_{15}H_{10}O_7$，分子量302.23。2-(3,4-二羟基苯基)-3,5,7-三羟基-4*H*-1-苯并吡喃-4-酮[2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-4*H*-1-benzopyran-4-one]。又名槲皮黄素（sophoretin）。属于黄酮醇类。



(25)

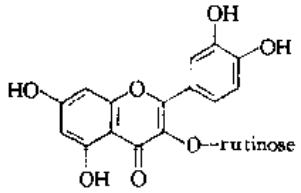
本品二水合物为黄色针状结晶（烯乙醇），在95～97℃变成无水物，熔点314℃（分解），1g溶于290mL无水乙醇、23mL沸乙醇；溶于冰醋酸。其碱性水溶液呈黄色，几乎不溶于水。其乙醇液味苦。UV λ_{max}^{EtOH}，nm（lgε）：258（2.75），375（2.75）。

本品广泛存在于蔷薇科植物山楂（*Crataegus pinnatifide* Bge.）叶、果实，银杏（*Ginko biloba* L.）叶，姜科植物高良姜（*Alpinia officinarum* Hance）及豆科植物槐（*Sophora japonica* L.）花蕾等中。

本品具有较好的祛痰、止咳作用，并有一定的平喘作用。此外还有降低血压、增强毛细血管抵抗力、减少毛细血管脆性、降血脂、扩张冠状动脉、增加冠脉血流量作用。对冠心病及高血压患者有辅助治疗作用。

4.4.6. 芦丁[37,38]

芦丁（rutin）[153-18-4]（**26**），$C_{27}H_{30}O_{15}$，分子量610.51。3-({[6-*O*-(6-去氧-α-L-单吡喃糖基)-β-D-吡喃葡萄糖基]氧}-2-(3,4-二羟基苯基)-5,7-二羟基-4*H*-1-苯并吡喃-4-酮{3-({[6-*O*-(6-deoxy-α-L-mannopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl]oxy)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-4*H*-1-benzopyran-4-one}。又名长香苷、维生素P。属于黄酮醇苷。



(26)

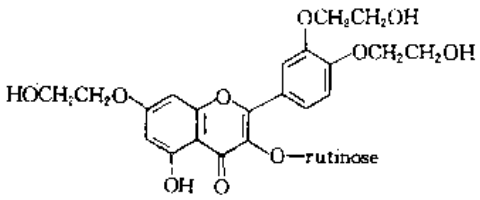
本品为浅黄色针状结晶（水），熔点176～178℃。$[\alpha]_D^{23}$ +13.82°（乙醇），$[\alpha]_D^{23}$ −39.43°（吡啶）。1g溶于7mL甲醇、8000mL水、200mL沸水。UV $\lambda_{max}^{CH_3OH}$，nm：258，361。

本品为芸香科植物芸香（*Ruta graveolens* L.）全草、豆科植物槐（*Sophora japonica* L.）果实（槐角）的主要化学成分。

本品有抗炎作用、维生素P样作用，可维持血管抵抗力、降低其通透性、减少脆性，对脂肪浸润的肝脏有祛脂作用。还有抗病毒作用和抑制醛糖还原酶作用。临床用于防治脑溢血、高血压、视网膜出血、紫癜和急性出血性肾炎。对慢性气管炎也有较好疗效。

4.4.7. 维脑路通[39,40]

维脑路通（troxerutin）[7085-55-4]（**27**），$C_{33}H_{42}O_{19}$，分子量742.70。2-[3,4-双（2-羟乙氧基）苯基]-3-([6-*O*-(6-脱氧-2-L-单吡喃糖基)-β-D-吡喃葡萄糖基]氧代)-5-羟基-7-(2-羟乙氧基)-4*H*-苯并吡喃-4-酮{2-[3,4-bis(2-hydroxyethoxy)phenyl]-3-([6-*O*-(6-deoxy-2-L-mannopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl]oxo)-5-hydroxy-7-(2-hydroxyethoxy)-4*H*-1-benzopyran-4-one}。为芦丁半合成衍生物。



(27)

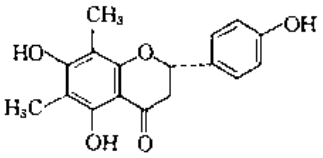
本品为黄色粉末，熔点181℃。可溶于水、甘油和丙二醇，不溶于冷乙醇、乙醚、苯和氯仿。

本品是一种较好的治疗闭塞性脑血管病的药物，能抑制血小板凝聚，有防止血栓形成的作用。同时能对抗5-羟色胺、缓激肽引起的血管损伤，增加毛细血管抵抗

力，降低毛细血管通透性，可防止血管通透性升高引起的水肿。临床适用于脑血栓症、动脉硬化、中心性视网膜炎、血栓性静脉炎、静脉曲张等疾病。

4.4.8. 杜鹃素[41~44]

杜鹃素（farrerol）[24211-30-1]（**28**），$C_{17}H_{16}O_5$，分子量300.30。2,3-二氢-5,7-二羟基-2-（4-羟基苯基）-6,8-二甲基-4*H*-1-苯并吡喃-4-酮［2,3-dihydro-5,7-dihydroxy-2-（4-hydroxyphenyl）-6,8-dimethyl-4*H*-1-benzopyran-4-one］。属于二氢黄酮类。



（28）

本品为淡黄色粉末，熔点223～225℃。在甲醇、乙醇中溶解，在乙醚中略溶，难溶于氯仿，不溶于水。

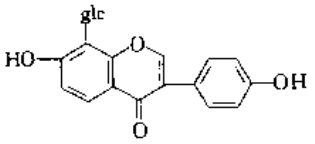
本品为杜鹃花科植物兴安杜鹃（*Rhododendron dauricum* L.）叶（又名满山红）的主要有效成分。

本品具有粘痰溶解作用，可使痰内酸性粘多糖断裂，痰的粘滞性降低，痰液变稀，易于咳出，因此使痰量逐渐减少，咳嗽减轻，并能保进呼吸道纤毛运动及消除炎症。临床用于慢性支气管炎及其他痰多咳嗽。

4.4.9. 葛根黄酮[45~47]

葛根黄酮（puerar flavone）是一类异黄酮及异黄酮碳苷类化合物。主要存在于豆科植物葛［*Pueraria lobota*（Willd.）Ohwi］根中。从中分离的葛根素（puerarin）、大豆苷元（daidzein）、大豆苷（daidzin）等为主要有效成分，具有增加脑血流量及冠脉血流量的作用。现将葛根素、大豆苷元及大豆苷分述如下。

4.4.9.1. 葛根素　葛根素（puerarin）［3681-99-0］（**29**），$C_{21}H_{20}O_9$，分子量416.37。8-β-吡喃葡萄糖基-7-羟基-3-（4-羟基苯基）-4*H*-苯并吡喃-4-酮［8-β-D-glucopyranosyl-7-hydroxy-3-（4-hydroxyphenyl）-4*H*-1-benzopyran-4-one］。

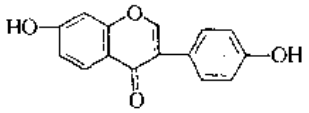


（29）

本品为白色针状结晶（甲醇-醋酸），熔点187℃（分解）。$[\alpha]_D^{21}+18.14°$（$c=1$，甲醇）。

本品具有降压、扩冠、改善缺血心肌血流分布、抗脂质过氧化、抗心律失常及改善脑循环作用。中国医学科学院药物研究所改进葛根素分离制备工艺制成葛根素注射液，用于视网膜动脉栓塞、突发性耳聋、冠心病和高血压脑血管等疾病的治疗。

4.4.9.2. 大豆苷元　大豆苷元（daidzein）［486-66-8］（**30**），$C_{15}H_{10}O_4$，分子量254.23。7-羟基-3-（4-羟基苯基）-4*H*-苯并吡喃-4-酮［7-hydroxy-3-（4-hydroxyphenyl）-4*H*-1-benzopyran-4-one］。



（30）

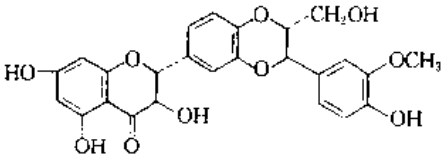
本品为苍黄色棱柱结晶（稀乙醇），分解点315～323℃。溶于乙醇和乙醚。UV λ_{max}^{MeOH}，nm（lgε）：250（4.44）。

本品有雌激素样作用，合成的大豆苷元有明显的抗缺氧作用，临床观察表明疗效与葛根黄酮相似。主要用于降血压，改善消除高血压、冠心病患者的头晕、颈强直等症状，并能恢复和增加记忆力等。

4.4.9.3. 愈风宁心片　愈风宁心片为葛根总黄酮制成的片剂，主要含葛根素、大豆苷元、大豆苷等。具有增加脑血流量及冠脉血流量的作用，可用于缓解高血压症状（颈项强直痛），治疗心绞痛及突发性耳聋有一定疗效。

4.4.10. 水飞蓟素[48,49]

水飞蓟素（silybin）［22888-70-6］（**31**），$C_{25}H_{22}O_{10}$，分子量482.43。2-［2,3-二氢-3-（4-羟基-3-甲氧基苯基）-2-（羟甲基）-1,4-苯二噁烷-6-基］-2,3-二氢-3,5,7-三羟基-4*H*-1-苯并吡喃-4-酮｛2-［2,3-dihydro-3-（4-hydroxy-3-methoxyphenyl）-2-（hydroxymethyl）-1,4-benzodioxin-6-yl］-2,3-dihydro-3,5,7-trihydroxy-4*H*-1-benzopyran-4-one｝。又名益肝灵（silymarin），是3,5,7,3',4'-五羟基二氢黄酮与苯丙基衍生物缩合而成的黄酮木脂素（flavonolignan）。其异构体有水飞蓟亭（silychristin）和水飞蓟宁（silydianin）。



（31）

本品为类白色结晶性粉末，一水合物（甲醇-水）熔点180℃，无水物熔点158℃（180℃分解）。$[\alpha]_D^{20}+11°$（$c=0.25$，丙酮-乙醇）。无臭，味微苦涩，有吸湿性。溶于丙酮、乙酸乙酯、甲醇和乙醇，略溶于氯仿，几乎不溶于水。UV $\lambda_{max}^{CH_3OH}$，nm（lgε）：288（4.34），322肩。

本品主要存在于菊科植物水飞蓟 [*Silybum marianum* (L.) Gaertn. (*Carduus marianus* L.)] 果实和种子中。

本品有明显的保护和稳定肝细胞膜作用、利胆作用和保脑作用。临床用于急慢性肝炎、初期肝硬化、脂肪肝等疾病。

4.4.11. 银杏制剂[50,51]

天保宁 (taponin) 是银杏 (*ginkgo biloba* L.) 叶提取物制剂。主要含有黄酮醇糖苷(≥24%)、萜内酯≥6%。黄酮苷有山柰酚 (kaempferol)、山柰酚-3-鼠李葡萄糖苷 (kaempferol-3-rhamnoglucoside)、山柰酚-3-(6″-对香豆酰葡萄糖基)-β-1，4-鼠李糖苷、槲皮素和芦丁等。萜内酯有银杏苦内酯 A，B，C，M (ginkgolide A，B，C，M) 和白果内酯 (bilobalide)。

银杏叶中黄酮类化合物和萜内酯的提取工艺有以下3种类型。

(1) 水蒸气蒸馏法 蒸馏液用大孔树脂吸附、乙醇洗脱。

(2) 有机溶剂萃取法 先用乙醇或丙酮提取得粗提物，再用萃取法或吸附法 (大孔树脂等) 精制。

(3) 超临界流体提取法。

本制剂具有捕获游离基、抑制血小板活化因子 (PAF)、促进血液循环及脑代谢等功能。临床用于治疗冠心病、心绞痛、增强记忆功能、治疗老年痴呆症和防治皮肤病、脱发等多种疾病，在西欧德国、法国得到了广泛应用。天保宁的其他名称有 tebonin，tanak 等。

5. 苯丙素酚类

苯丙素酚类是一类含有一个或几个 C_6-C_3 单位的天然成分，在苯核上有酚羟基或烷氧基取代。此类成分包括苯丙烯、苯丙醇、苯丙酸、香豆素、木脂素等，其存在关系到植物生长的调节作用和抗御病害侵袭的作用。

5.1. 苯丙烯、苯丙酸类

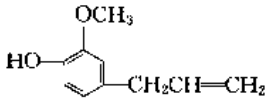
5.1.1. 概 况

苯丙烯具有较强的亲脂性和挥发性，分离时常与挥发油在一起，与低萜类共存。某些挥发油中苯丙烯是主成分。

在植物中苯丙酸类成分主要是桂皮酸的衍生物，如对羟基桂皮酸 (*p*-hydroxycinnamic acid)、咖啡酸 (caffeic acid)、阿魏酸 (ferulic acid) 和芥子酸 (sinapic acid) 存在于大多数植物中。它们常以酯的形式出现。

5.1.2. 苯丙烯及苯丙酸类药物

5.1.2.1. 丁香酚 丁香酚 (eugenol) [97-53-0] (**32**)，$C_{10}H_{12}O_2$，分子量 164.21。4-烯丙基-2-甲氧基苯酚 [2-methoxy-4-(2-propenyl) phenol]。

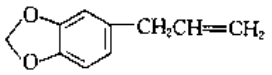


(**32**)

本品为无色或浅黄色稠性油状液体，具有强烈的丁香特殊臭气和辛辣味。沸点 255℃，熔点 −9.2～−9.1℃。密度 1.0664g/cm³，折射率 1.5410。几乎不溶于水，与乙醇、氯仿、乙醚及油可混溶。UV λ_{max}^{EtOH}，nm(ε)：281(2951)，230(4074)，206(20893)。是桃金娘科植物丁香树 (*Eugenia caryophyllate* Thunb.) 挥发油的主要成分。

本品有驱风、止痛、抗菌等作用。除可刺激胃肠、助消化、减少肠绞痛外，还可用作矫味剂、局部止痛剂。用于牙科作根管消毒剂，可止痛、防腐。

5.1.2.2. 黄樟油素 黄樟油素 (safrole) [94-59-7] (**33**)，$C_{10}H_{10}O_2$，分子量 162.19。4-丙烯基-1,2-亚甲二氧基苯 [4-allyl-1,2-(methylenedioxy) benzene]。



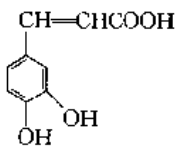
(**33**)

本品为无色或微黄色液体，有黄樟香味。密度 1.096g/cm³，折射率 1.5383，熔点约 11℃，凝固点 −20℃，沸点 232～234℃。不溶于水，易溶于乙醇，可与氯仿、乙醚混溶。

本品存在于木兰科植物八角茴香 (*Illicium verum* Hook. f.) 果实、樟科植物擦木 (*Sassafras tzumu* Hemsl.) 挥发油中。

本品为口香糖、牙膏、香皂和一些药物制剂的添加剂。亦可作为消毒防腐剂、杀虫剂、驱风剂。本品具有较弱的致肝癌作用。

5.1.2.3. 咖啡酸 咖啡酸 (caffeic acid) [331-39-5] (**34**)，$C_9H_8O_4$，分子量 180.15。3-(3,4-二羟基苯基)-2-丙烯酸 [3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-propenoic acid]。



(**34**)

本品为黄色结晶(水)，分解点 223～225℃(在 194℃软化)。微溶于冷水，易溶于热水及冷乙醇。在碱性溶液中从黄色变成橙色。

本品存在于菊科植物一枝黄花［*Solidago virgaaurea* L. var *leiocarpa* (Benth.) A. Gray］全草、毛茛科植物升麻（*Cimicifugo foetida* L.）根茎等植物中。

本品有抗菌、抗病毒、抗蛇毒及抗脂质过氧化等作用。本品的二乙胺盐（咖啡酸胺）有增强微血管作用，有降低血管通透性、提高凝血功能、缩短出血和凝血时间的作用。临床用于外科手术前后预防出血和止血，内科、妇产科等出血性疾病的止血。

5.2. 香豆素类[52~54]

5.2.1. 概　况

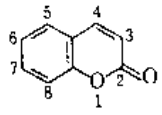
香豆素（coumarin）是邻羟基桂皮酸的内酯（**35**），具有芳甜香气。主要分布于芸香科、伞形科等高等植物中。香豆素母核为苯并［α］吡喃酮，环上常有羟基、烷氧基、苯基、异戊烯基等取代，其中异戊烯基的活泼双键又与邻酚羟基环合成呋喃或吡喃结构的香豆素。因此可将香豆素分为 4 类。

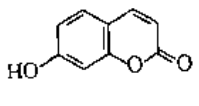
（1）简单香豆素类　指只有苯环上有取代基的香豆素类。绝大部分在 C-7 位都有含氧官能团存在。故伞形花内酯（umbelliferone）-7-羟基香豆素（**36**）可以认为是香豆素类成分的母体。其他 C-5，C-6，C-8 位都有存在含氧官能团的可能。如七叶内酯（esculetin）（**37**）、东莨菪内酯（scopoletin）（**38**）、蛇床子内酯（osthole）（**39**）。

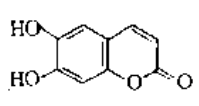
（2）呋喃香豆素类　包括角型和线型呋喃香豆素、角型和线型二氢呋喃香豆素。如补骨脂内酯（psoralen）（**40**）、白芷内酯（angelicin）（**41**）。

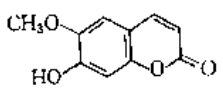
（3）吡喃香豆素类　包括角型和线型吡喃香豆素。如花椒内酯（xanthyletin）（**42**）、邪蒿内酯（seselin）（**43**）。

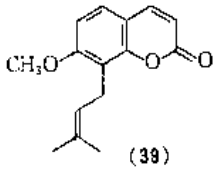
（4）其他香豆素类　在 α-吡喃酮上有取代的香豆素。如蟛蜞菊内酯（wedelolactone）（**44**）、黄曲霉素（aflatoxin B）（**45**）等。

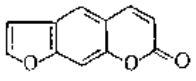

(35)

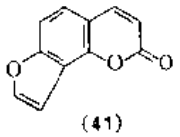

(36)

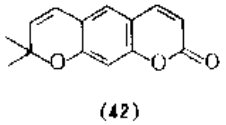

(37)

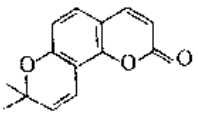

(38)

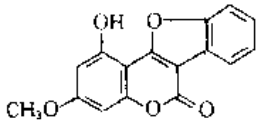

(39)

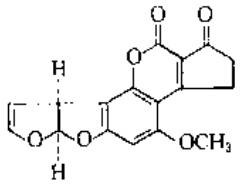

(40)


(41)


(42)


(43)


(44)


(45)

5.2.2. 香豆素的理化性质

香豆素大多数是结晶性固体，有一定熔点，在紫外灯下显示荧光，多数香豆素有芳香嗅气，能随水蒸气挥发，能升华。不溶或难溶于水，可溶于石油醚、苯、乙醚、氯仿、乙醇等有机溶剂。

香豆素类化合物是一种内酯，具有内酯化合物的通性，在稀碱液中逐渐水解生成邻羟基桂皮酸的盐，酸化即闭环成内酯。香豆素侧链上的酯基在碱性条件下易发生水解反应。香豆素受酸的影响可发生双键开裂、异戊烯基环合、双键水合、羟基脱水等反应，在提取分离时应加以注意。

5.2.3. 香豆素的提取分离

游离香豆素大多是低极性和亲脂性的。一部分与糖结合成苷，极性增大，故开始提取时先用系统溶剂法较好。大致有以下几种方法。

（1）系统溶剂提取法　将植物原料依次用石油醚、苯、乙醚、乙酸乙酯、丙酮和甲醇顺次萃取。各萃取液浓缩后试获得结晶，或结合其他分离方法再进行分离。乙醚是多数香豆素类的良好溶剂，但能溶出其他的脂溶性成分如叶绿素和蜡等。Steck 和 Bailey 介绍了一个利用己烷和稀甲醇的分配萃取法，能将香豆素大部分留在 60% 甲醇中，而叶绿素和蜡等被己烷提取掉。

（2）酸碱分离法　利用内酯环在碱中开环、在酸中环合的特点使香豆素充分提取出来，并与其他物质分开。对酸、碱敏感的香豆素类不宜用此法。

（3）层析方法　常用的是硅胶柱层析，用己烷和乙醚、己烷和乙酸乙酯等混合溶剂进行洗脱，都能得到满意的分离。除柱层析外，其他层析方法如制备薄层层析、气相层析、高效液相层析等都可用于香豆素的分离。

5.2.4. 香豆素类药物

5.2.4.1. 秦皮乙素[55] 秦皮乙素（esculetin）[305-01-1]（**37**），$C_9H_6O_4$，分子量178.14。6，7-二羟基-2*H*-1-苯并吡喃-2-酮（6，7-dihydroxy-2*H*-1-benzopyran-2-one）。又名七叶内酯。

本品为棱状结晶（冰醋酸）、叶状结晶（真空升华），熔点268～270℃。溶于稀碱显蓝色荧光。易溶于热乙醇及冰醋酸，几乎不溶于乙醚、沸水。

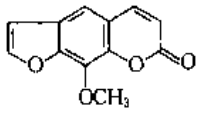
本品存在于木犀科植物小叶白蜡树（*Fraxinus bungeana* DC.）树皮、芸香科植物藜檬（*Citrus limonia* Osbeck）叶、苦枥白蜡树（*Fraxinus rhynchophylla* Hance）（中药秦皮）树皮中。本品具有抗炎、抗菌、止咳、祛痰、平喘等作用。临床用作抗菌消炎药。

5.2.4.2. 补骨脂素[56～58] 补骨脂素（psoralen）[66-97-7]（**40**），$C_{11}H_6O_3$，分子量186.16。7*H*-呋喃[3，2-g][1]苯并吡喃-7-酮（7*H*-furo[3，2-g][1]benzopyran-7-one）。

本品为无色针状结晶（乙醇），熔点189～190℃。溶于乙醇、氯仿，微溶于水、乙醚和石油醚。UV λ_{max}^{EtOH}，nm（lgε）：242（sh 4.38），247（4.40），291（4.03），330（3.80）。

本品存在于豆科植物补骨脂（*Psoralea corylifolia* L.）果实、伞形科植物软毛独活（*Heracleum lanatum* Michx.）叶中。本品有增加皮肤黑色素的作用，适用于白癜风。此外尚可用于斑秃及牛皮癣。

5.2.4.3. 8-甲氧补骨脂素[59,60] 8-甲氧补骨脂素（methoxsalen）[298-81-7]（**46**），$C_{12}H_8O_4$，分子量216.18。9-甲氧基-7*H*-呋喃[3，2-g][1]苯并吡喃-7-酮（9-methoxy-7*H*-furo[3，2-g][1]benzopyran-7-one）。又名花椒毒素。

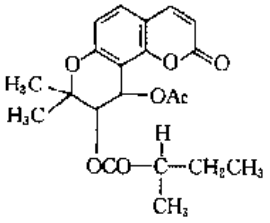


(46)

本品为有光泽的针晶（热水或苯和石油醚混合溶剂）、长棱状结晶（乙醚和乙醇），熔点148℃。无臭、味苦并有刺痛感觉。几乎不溶于冷水，微溶于沸水、液体石蜡、乙醚，溶于沸乙醇、丙酮、醋酸、植物油、丙二醇、苯，易溶于氯仿。UV_{max}，nm（lgε）：219（4.32），249（4.35），300（4.06）。

本品与补骨脂素共同存在于豆科植物补骨脂（*Psoralea corylifolia* L.）果实中，只是含量较低。本品的药理作用与补骨脂相同，适用于治疗牛皮癣，疗效优于补骨脂素。也可用于治疗白癜风。

5.2.4.4. 氢吡豆素[61,62] 氢吡豆素（visnadine）[477-32-7]（**47**），$C_{21}H_{24}O_7$，分子量388.42。10-乙酰基-9，10-二氢-8，8-二甲基-2-氧代-2*H*，8*H*-吡喃[2，3-f]苯并吡喃-9-基-2-甲基丁酸酯（10-acetoxy-9，10-dihydro-8，8-dimethyl-2-oxo-2*H*，8*H*-pyrano[2，3-f]chromen-9-yl-2-methyl butyrate）。又名阿密茴定。

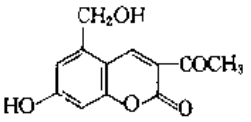


(47)

本品为白色针状结晶（石油醚-已烷），熔点85～88℃。$[\alpha]_D^{20}$+9.2°（*c*=2，乙醇），$[\alpha]_{578}^{20}$+42.5°（*c*=2，二噁烷）。微溶于水，易溶于乙醇和甲醇，极易溶于氯仿、丙酮、乙醚、苯及二甲基甲酰胺。UV λ_{max}^{EtOH}，nm（lgε）：323（4.14）。

本品存在于伞形科植物阿密茴（*Ammi visnaga* L.）种子、胀果芹[*Phlojodicarpus sibiricus*（Steph.）K.-Pol.]根中。本品为强的冠脉扩张药，增加心肌收缩力和排出量，氧耗稍增加。适用于心绞痛、下肢动脉炎等症的治疗。

5.2.4.5. 亮菌甲素[63,64] 亮菌甲素（armillarisin A）[53696-74-5]（**48**），$C_{12}H_{10}O_5$，分子量234.20。3-乙酰基-7-羟基-5-（羟甲基）-2*H*-1-苯并吡喃-2-酮[3-acetyl-7-hydroxy-5-（hydroxymethyl）-2*H*-1-benzopyran-2-one]。又名假蜜环菌。



(48)

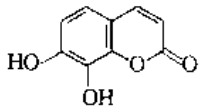
本品为浅黄色长方形板状结晶，熔点245～246℃（分解）。在稀氨水中呈蓝色荧光。几乎不溶于水，极微溶于乙醇。UV λ_{max}^{EtOH}，nm（lgε）：254（3.90），283（3.65），368（4.23），4.27（4.21）。

本品存在于白磨科真菌假蜜环菌[*Armillariella tabescens*（Scop. et Fr.）Sing.]的菌丝体中。

本品有促进胆汁分泌的作用，对奥狄氏括约肌有明显的解痉作用。此外尚有促进免疫功能及增强吞噬细胞的吞噬作用。临床用于治疗急性胆道感染，疗效略与抗生素相近，亦可用于治疗慢性胃炎及病毒性肝炎。

5.2.4.6. 瑞香素[65～67] 瑞香素（daphnetin）[486-35-1]（**49**），$C_9H_6O_4$，分子量178.14。7，8-二羟基-2*H*-1-苯并吡喃-2-酮（7，8-dihydroxy-2*H*-1-benzopyran-2-

one)。又名瑞香内酯、祖师麻甲素。

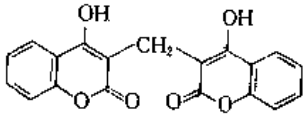


(49)

本品为晶体(稀乙醇)，熔点256℃(分解)，能升华。溶于沸水、热稀醇及热冰醋酸，极微溶于乙醚、二硫化碳、氯仿及苯。UV λ_{max}^{EtOH}，nm (lgε)：263 (3.85)，328 (4.10)。

本品存在于大戟科植物续随子(*Enphorbia lathyris* L.)种子及瑞香科植物瑞香(*Daphne odora* Thunb.)花中。具有镇痛、镇静、抗炎等作用。镇痛作用的治疗指数稍低于磷酸可待因，但较安全。临床试用表明对外科止痛有一定疗效，用于外科手术，效果与杜冷丁对照无明显差别。抗炎作用强度比相同剂量的水杨酸钠稍强。本品为中药麻醉剂，用于麻醉和非手术止痛。

5.2.4.7. 双香豆素[68,69] 双香豆素(dicoumarin) [66-76-2] (**50**)，$C_{19}H_{12}O_6$，分子量336.29。3,3′-亚甲基双[4-羟基]-2*H*-1-苯并吡喃-2-酮{3,3′-methylene bis[4-hydroxy]-2*H*-1-benzopyran-2-one}。又名紫苜蓿酚。



(50)

本品存在于豆科植物红车轴草(*Trifolium pratense* L.)鲜草、紫苜蓿(*Medicago sativa* L.)腐草中。具有抗凝血作用，其机制是竞争性拮抗维生素K的作用，抑制肝细胞中Ⅰ、Ⅶ、Ⅸ、Ⅹ因子的合成。能降低血小板的粘附性和延长血栓形成的时间。临床主要用于预防及治疗静脉血栓、肺栓塞、心肌梗塞及心房纤颤引起的栓塞，个别病人可出现头痛、恶心、腹泻、皮肤过敏等副作用。

5.3. 木脂素类[70]

5.3.1. 概　况

木脂素类(lignans)是由二分子苯丙烯衍生物(C_6-C_3)通过侧链β-碳原子聚合而成的一类植物成分。分布于被子植物和裸子植物的根、茎、叶、花、果等部位。一般以木质部和树脂中存在得较广泛，所以称为木脂素类。多数为游离状态，也有一些以苷的形式存在。木脂素类的结构根据二分子苯丙烯侧链上β-碳原子聚合的方式以及氧原子的并入可分为7种类型：

(1) 简单木脂素(Ⅰ) (**51**)；

(2) 木脂内酯(Ⅱ) (**52**)；

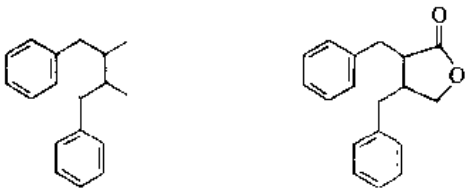
(3) 环木脂素(Ⅲ) (**53**)；

(4) 环木脂素内酯，内酯环方向有上向和下向二种：Ⅳ (**54**)，Ⅴ (**55**)；

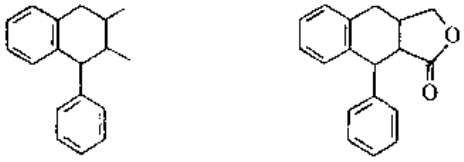
(5) 单环氧木脂素(Ⅵ) (**56**)；

(6) 双环氧木脂素(Ⅶ) (**57**)；

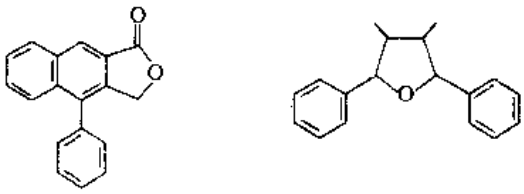
(7) 联苯并环辛烯(Ⅷ) (**58**)。



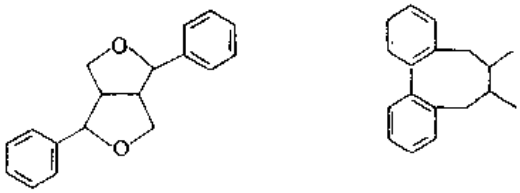
(51)　(52)



(53)　(54)



(55)　(56)



(57)　(58)

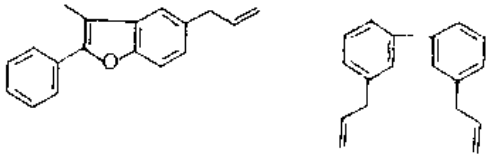
新木脂素(neolignans)是指二个苯丙烯不是通过侧链的β-碳原子聚合，而是通过一分子苯丙烯的侧链与另一分子苯丙烯的苯核直接或通过氧桥聚合的化合物。其结构主要有4种类型：

(1) 2-苯基苯并呋喃衍生物Ⅸ (**59**)；

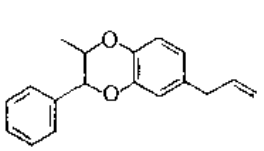
(2) 联苯丙烯衍生物Ⅹ (**60**)；

(3) 2-苯基苯并二噁烷衍生物Ⅺ (**61**)；

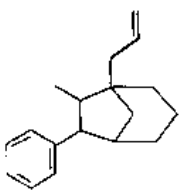
(4) 苯基双环辛烷衍生物Ⅻ (**62**)及其他。



(59)　(60)



(61)



(62)

5.3.2. 木脂素的理化性质

木脂素多数呈无色晶体，而新木脂素不易结晶。木脂素多数不挥发，少数如去甲二氢愈创酸能升华。游离木脂素偏脂性，易溶于苯、氯仿、乙醚、乙醇等有机溶剂，而难溶于水。

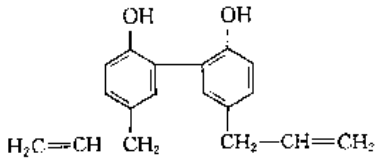
木脂素类化合物有多个不对称碳原子，呈光学活性。遇酸易异构化。而木脂素类化合物的生理活性与其不对称碳原子的构型有关，所以在提取分离过程中应注意操作条件。

5.3.3. 木脂素的提取分离

木脂素在植物体内常与大量树脂状物共存，而低极性溶剂不易渗透入植物细胞，所以提取木脂素先用乙醇、丙酮等亲水性溶剂提取，所得浸膏再用氯仿、乙醚等分次萃取，提取物再用吸附层析法进行分离。常用吸附剂为中性氧化铝和硅胶。氧化铝柱可用苯-乙醚、乙醚-氯仿、氯仿-甲醇逐步增加极性展开洗脱。硅胶柱用氯仿-甲醇洗脱可获较好的分离效果。

5.3.4. 木脂素类药物

5.3.4.1. 厚朴酚[71~74] 厚朴酚 (magnolol) [528-43-8] (**63**)，$C_{18}H_{18}O_2$，分子量 266.32。5,5′-二烯丙基-2,2′-二羟基联苯 (5,5′-diallyl-2,2′-dihydroxybiphenyl)。

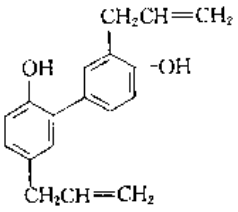


(63)

本品为无色针状结晶 (水)，熔点 102℃。UV λ_{max}^{EtOH}，nm：294。

本品存在于木兰科植物厚朴 (*Magnolia officinalis* Rehd. et Wils.) 树皮、日本厚朴 (M. *obovate* Thunb.) 树皮中，具有特殊的、持久的肌肉松弛作用及强的抗菌作用，可抑制血小板聚集。临床上主要用作抗菌、抗真菌药。

5.3.4.2. 和厚朴酚[75~77] 和厚朴酚 (honokiol) [35354-74-6] (**64**)，$C_{18}H_{18}O_2$，分子量 266.34。3′,5-二(2-丙烯基)-2,4′-双苯基二醇[3′,5-di(2-propenyl)-2,4′-biphenyldiol]。

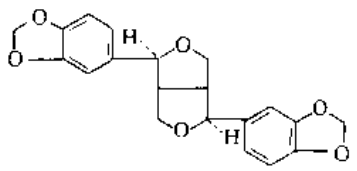


(64)

本品熔点 87.5℃。$[\alpha]_D^{15}$ ±0°。可溶于常用有机溶剂及苛性碱。UV $\lambda_{max}^{EtOH+NaOH}$，nm (ε)：312 (12800)。

本品存在于木兰科植物厚朴 (*M. officinalis* Rehd. et Wils.) 树皮中。具有特殊而持久的肌肉松弛活性。有抗菌作用，对草兰氏阴性菌、耐酸菌及真菌有明显抗菌活性。临床用作肌肉松弛剂和抗微生物剂。

5.3.4.3. 芝麻素[78] 芝麻素 (sesamin) [607-80-7] (**65**)，$C_{20}H_{18}O_6$，分子量 354.34。5,5′-(四氢-1*H*,3*H*-呋喃 [3,4-c] 呋喃-1,4-双-1,3-苯并间二氧杂环戊烯 {5,5′-(tetrahydro-1*H*,3*H*-furo [3,4-c] furan-1,4-diyl) -bis-1,3-benzodioxole}。

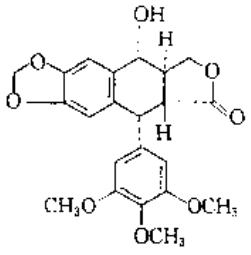


(65)

本品为针状结晶 (乙醇)，熔点 122~123℃。$[\alpha]_D^{20}$ +64.5° (*c*=1.75，氯仿)。溶于氯仿、苯、醋酸、丙酮，不溶于水及酸、碱水溶液。UV λ_{max}^{EtOH}，nm (ε)：237.5 (9381)，287.5 (8740)。

本品存在于胡麻科植物芝麻 (脂麻) (*Sesamum indicum* DC.) 种子油、玄参科植物毛泡桐 (绒叶泡桐) [*Paulownia tomentosa* (Thunb.) Stend.] 木部中。对流感病毒、仙台病毒和结核杆菌有抑制作用。临床上作为中枢性镇咳药，并有祛痰作用。

5.3.4.4. 鬼臼毒素 鬼臼毒素 (podophyllotoxin) [518-28-5] (**66**)，$C_{22}H_{22}O_8$，分子量 414.40。5,8,8a,9-四氢-9-羟基-5-(3,4,5-三甲氧基苯基)呋喃[3′,



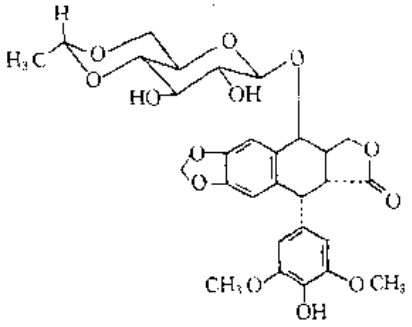
(66)

4′：6,7] 萘并 [2,3-d]-1,3-二氧杂环戊基-6 (5a*H*)-酮 { 5,8,8a,9-tetrahydro-9-hydroxy-5-（3,4,5-trimethoxyphenyl)furo[3′,4′：6,7]naphtho[2,3-d]-1,3-dioxol-6 (5a*H*) -one}。

从丙酮水溶液或甲醇中得到的为溶剂化结晶，熔点 114～118℃(发泡)，干燥后熔点 183～184℃。$[\alpha]_D^{29}$ −138°（*c*=1，氯仿)。不溶于水，溶于乙醇、氯仿、丙酮、热苯和冰醋酸。UV λ_{max}^{EtOH}，nm (lgε)：292 (3.60)。

本品存在于小檗科植物鬼臼 (*Podophyllum emodi* Wall. var. *chinensis* Sprague) 根、窝儿七 (*Diphylleia sinensis* Li) 根茎中。具有抗癌作用。抑制细胞有丝分裂于中期，对组织培养的癌细胞和移植动物肿瘤均高度敏感。然而毒性太大，不能内服，只供临床外科治疗皮肤癌。半合成衍生物如鬼臼乙文苷毒性较低，已用于临床。

5.3.4.5.　鬼臼乙文苷[81,82]　鬼臼乙文苷 (etoposide) [33419-42-0] (**67**)，$C_{29}H_{32}O_{13}$，分子量 588.50。4′-去甲基表鬼臼毒素-9-［4,6-*O*-亚乙基-*β*-D-乙文吡喃葡萄糖苷］{4′-demethylepipodophyllotoxin-9-［4,6-*O*-ethylidene-*β*-D-glucopyranoside]}。是鬼臼毒素的半合成衍生物。



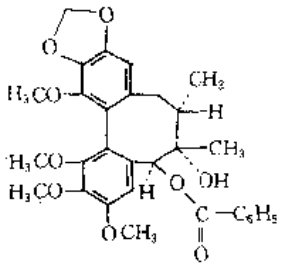
(67)

本品为结晶(甲醇)，熔点 236～251℃。$[\alpha]_D^{20}$ −110.5°（*c*=0.6，氯仿)。易溶于水。

本品为有丝分裂抑制剂，为细胞周期特异性药物，使细胞停止于有丝分裂中期。临床主要用于治疗急性粒细胞白血病，疗效较好，与常用药物无交叉耐药性。也可用于治疗小细胞未分化型肺癌、恶性淋巴瘤等。常见的副作用为脱发、食欲减退、恶心、呕吐、心悸等。

5.3.4.6.　五味子酯甲[83～87]　五味子酯甲 (schisantherin A) [58546-56-8] (**68**)，$C_{30}H_{32}O_9$，分子量 536.56。5,6,7,8-四氢-1,2,3,13-四甲氧基-6,7-二甲基-5-苯甲酸酯-苯并 [3,4] 环辛烯 [1,2-*f*] [1,3] 苯并间二氧杂环戊基-5,6-二醇 {5,6,7,8-tetrahydro-1,2,3,13-tetramethoxy-6,7-dimethyl-5-benzoate-benzo [3,4] cycloocta [1,2-*f*] [1,3] benzodioxole-5,6-diol}。

本品为长方形结晶(乙醇)，熔点 122～124℃(116～118℃)。$[\alpha]_D^{23}$ −175°（*c*=0.12，氯仿)。易溶于苯、氯仿

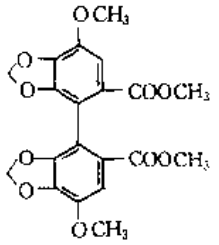


(68)

和丙酮，可溶于甲醇、乙醇，难溶于石油醚，不溶于水。UV λ_{max}^{EtOH}，nm (lgε)：221 (4.69)，254 肩 (4.07)，285 肩 (3.56)。

本品存在于五味子科五味子属植物北五味子 [*Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill.] 和华中五味子 (*Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils.) 的干燥成熟果实中。具有降低血清谷丙转氨酶的作用，能对抗四氯化碳所造成的病理损害。对四氯化碳和硫代乙酰胺中毒的大鼠也有降低转氨酶的作用。临床用于治疗慢性迁延性肝炎、降谷丙转氨酶。

5.3.4.7.　联苯双酯[87,88]　联苯双酯 (biphenyl dicarboxylate) [3864-08-2] (**69**)，$C_{20}H_{18}O_{10}$，分子量 418.35。4,4′-二甲氧基-5,6,5′,6′-二次甲二氧基-2,2′-二甲氧羰基联苯 (4,4′-dimethoxy-5,6,5′,6′-dimethylenedioxy-2,2′-dimethoxycarboxybiphenyl.)。



(69)

本品是合成先导化合物五味子丙素过程中筛选出来的有生物活性的物质。为白色结晶形粉末，有二种晶型，熔点 158～160℃、179～181℃。无臭无味。易溶于氯仿、二甲基甲酰胺及吡啶，微溶于甲醇和乙醇，溶于热苯，在水中几乎不溶。UV λ_{max}^{EtOH}，nm (ε)：225 (47600)，225.5 (387.00)，227 (50400)，276 (20000)，273 (14700)，269 (17000)。

本品能选择性降低血清谷丙转氨酶的活性，降酶 (SGPT) 速度快、幅度大。临床上用于治疗迁延性及慢性肝炎而有血清谷丙转氨酶持续升高的患者，也可用于因药物引起转氨酶升高的病人。

6. 糖[89,90]

6.1. 概　述

糖 (saccharides) 是具有多羟基的醛或酮的天然化合

物，广泛存在于动植物界。近年来由于发现某些多糖具有增进机体免疫功能、抑制肿瘤、抑菌等作用而被人们视为具有重要生化意义的物质。糖按其聚合度一般分为单糖、低聚糖和多聚糖。单糖是糖的最小单位，天然界常见的单糖是五碳糖（戊糖）和六碳糖（己糖）。戊糖和己糖能环合成五元（又称呋喃环）或六元（吡喃环）的半缩醛或酮的形式，由此形成一个新的手性碳（端基碳原子），且形成了一对端基异构体(anomers)。单糖的结构的表示方式有 Haworth 式、Fischer 式及构象式 3 种。单糖的绝对构型以 Harworth 式表示时，己糖中的 C-5 上的取代基（或戊糖 C-4 上的取代基）向上者为 D-系，向下者为 L-系。端基碳原子的构型，按 Haworth 式表示时，己糖中的 C-1 上的羟基与 C-5 上的取代基（或戊糖 C-4 上的取代基）在环同侧者为 β 型，异侧者为 α 型。由 2～9 个单糖通过苷链缩合而成的直糖链或支糖链的聚糖为低聚糖。天然界游离存在的双糖有蔗糖、麦芽糖、乳糖等。天然二糖大多以蔗糖为基本结构，再接上其他单糖而成非还原糖。由 10 个以上单糖通过苷键连接而成的聚糖称为多糖(polysaccharides)。多糖广泛存在于动植物、微生物和海藻中，是构成生命的四大基本要素之一。药用多糖能治疗多种免疫缺损疾病，而临床上用于肿瘤化疗药物及免疫促进剂。

糖与人类关系极为密切。葡萄糖是常用药物之一。以蔗糖为原料制备的右旋糖酐是血浆代用品。多糖不仅作为动植物贮存养料的能量来源，而且许多别的医疗用途也正在发现和有待发现。

糖类成分常用水或稀醇提取。一般先以低极性溶剂提取除去亲脂性成分。对水溶醇不溶的糖类(如多糖)，亦可先用醇去杂质。

糖类尤其是多糖的分离纯化是困难的。用一种方法很难得单一成分，常需综合使用多种方法。常用的方法如下。

(1) 分级沉淀法　糖多数溶于水，随聚合度的增大在乙醇中的溶解度逐步降低。因此通过改变溶液中乙醇的含量进行糖类的分级沉淀。分级沉淀的方法除利用改变溶剂极性强度以外，尚有利用糖溶液逐步冷却、逐步添加某些无机盐进行盐析以及改变酸度等方法。

(2) 活性炭柱层析法　由于不同的单糖和低聚糖在活性炭上的吸附力不同，因此活性炭柱层析适于分离低聚糖混合物。活性炭吸附的优点是容量大且不受糖溶液浓度改变或无机盐存在的影响。

(3) 凝胶过滤法　凝胶过滤与溶质的分子量大小有关，因此该法对于不同聚合度的糖类分离特别有效。该方法快速、简单、条件温和。糖类层析最适用的是聚丙烯酰胺凝胶、亲水性的聚苯乙烯和有孔玻璃珠等。苷类最适用的是 Sephadex LH-20。

(4) 离子交换树脂层析法　阴离子交换树脂可使酸性多糖和中性多糖分离。常用预先经硼酸盐处理后的强碱性阴离子交换树脂如 Dowex-1 对糖混合物的硼酸络合物进行分离。洗脱顺序为单糖、双糖、三糖等。

(5) 纤维素和离子交换纤维素层析法　纤维素特别适用于单糖的分离。离子交换纤维树脂，特别是 DEAE 纤维素和 ECTEOLA 纤维素，不但可以分离酸性多糖，也可分离中性多糖和粘多糖。

(6) 沉淀法　季铵盐（如十六烷基三甲铵盐和十六烷基吡啶盐）等可使酸性多糖自溶液中沉淀出来，中性多糖则留在母液中而被分离。若再利用硼酸络合物，中性多糖亦可沉淀。常用 $CuSO_4$，$Cu(OAc)_2$ 的溶液或 Fehling 试剂来分级沉淀多糖。饱和 $Ba(OH)_2$ 溶液可使树胶类多糖沉淀，特别易使 β (1→4) -D-甘露聚糖沉淀而和木聚糖分离。Sevag 法、三氟三氯乙烷法和三氯乙酸法可沉淀去除蛋白质，适用于多糖的纯化去除蛋白杂质。

6.2. 糖和苷的结构测定

由于糖可看成是苷元为糖的苷，因此糖和苷在结构鉴定上极为相似。糖和苷的结构确定主要有以下几个关键问题。

① 分子量的确定；

② 糖的类型、数目及苷元的结构；

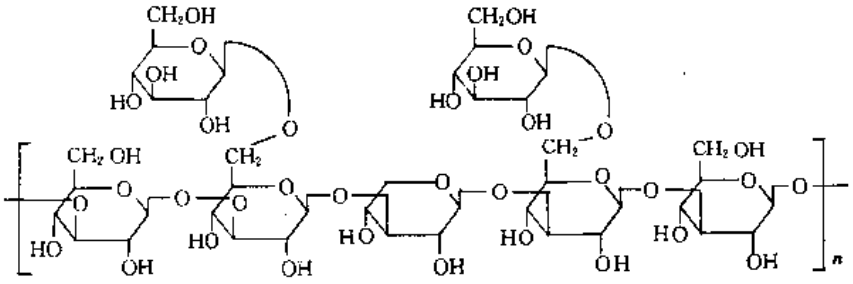
③ 糖与糖、糖与苷元之间的连接位置及顺序。

(1) 糖与苷的分子量　低聚糖和苷的分子量常用质谱来确定，由于糖和苷对热不稳定，先前一般常把低聚糖和苷做成各种易挥发的衍生物，如全甲基化糖苷、全三甲硅醚化糖苷、全乙酰化糖苷。近年来，由于质谱进样方法的改进，用场解离 (FI)、场解析 (FD)、化学电离 (CI)、快原子轰击质谱 (FAB) 和飞行质谱可直接给出低聚糖和苷的分子量。多糖分子量的测定多用超离心法、高压电泳法、粘度法、高效凝胶渗透色谱法等来确定。

(2) 糖的类型及数目、苷元的结构　常用强酸溶液将糖和苷水解，通过纸层析及薄层层析来定性，确定糖的类型。近年来，常把水解后的各个单糖做成挥发性衍生物进行气相色谱或直接高压液相色谱来确定糖的类型及数目。苷元常为已知物，可通过层析方法与标准品对照来确定。对于苷元以酚基、烯醇基及羧基和糖相连的对碱敏感的苷用碱水解。对于苷元不稳定的苷可用酶水解。

(3) 糖与糖、糖与苷元的连接位置及顺序　常用以下几种方法。

a. 化学方法　以前常用甲基化分析法解决上述问题。全甲基化的糖或苷用甲醇解，可生成各甲基化的单糖。通过气相色谱与已知衍生物对照可确定糖与糖的连接位置。一般甲基化方法不能获知糖链的顺序。用缓和水解法（如碱水解、乙酰解、酶水解等）使之生成各种低聚糖，通过层析测定这些低聚糖的结构，可拼凑出整个糖链的连接顺序。



(70)

b. 光谱方法　^{13}C 核磁共振光谱能很好地确定糖与糖、糖与苷元的连接位置。由于该方法灵敏、快速，目前已基本取代了全甲基化方法。根据苷化位移效应可很好地确定连接位置。二维核磁共振谱和 NOE 差谱能方便、快速地确定糖与糖、糖与苷元的连接顺序。测定方法主要有 NOESY，HMBC，COLOCK，ID 和 ZD HOHAHA 和 RELAY 等。糖的端基构型可由端基质子偶合常数来确定。

6.3.　常见的多糖类药物

6.3.1.　香菇多糖[90]

香菇多糖 (lentina) [80738-42-7] (**70**)，$(C_6H_{10}O_5)_n$，分子量 400000～800000。是从香菇 [*Lentinus edodes* (Berk.) Sing.] 的新鲜子实体中分得。结构上具有 β (1→3) -D-葡萄糖苷键为主链，β (1→6) -D-葡萄糖苷键为支链的中性多糖。

本品为白色或淡黄色粉末，熔点 250℃(分解)。溶于碱和甲酸溶液，微溶于热水和二甲基亚砜，不溶于冷水、醇、醚、氯仿、吡啶。对硫酸和盐酸稳定。$[\alpha]_D^{26}$ +13.5°～+14.5°(2%氢氧化钠)，+19.5°～+21.5°(10%氢氧化钠)。

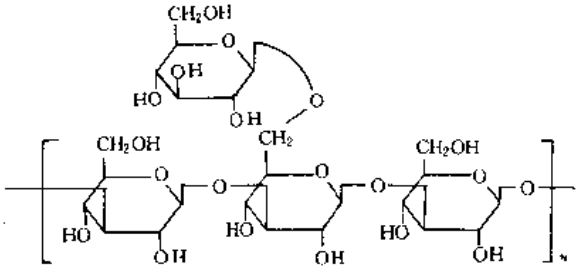
香菇多糖在动物实验中可阻断化学及病毒的致癌作用。它并不直接作用于肿瘤细胞，而是使带肿瘤动物被抑制的免疫功能恢复正常。临床上用作癌症化疗药物及免疫促进剂。对晚期和复发的胃癌、直肠癌和乳腺癌患者具有显著的疗效。动物和人体实验表明，该药毒性很小。

6.3.2.　裂褶多糖[91]

裂褶多糖 (sizofiran，SPG) [9050-67-3] (**71**)，$(C_6H_{10}O_5)_n$，分子量约 450000。结构上具有 4 个重复葡萄糖，其中 3 个以 β (1→3) 键连接成主链，1 个以 β (1→6) 葡萄糖苷键为支链。来源于裂褶菌 (*Schizopyllum commune*) 的免疫促进多糖。

本品为白色无定形粉末。溶于水，不溶于乙醇、氯仿等。它的制备主要通过沉淀法。

裂褶多糖显著抑制肿瘤生长，对动物急慢性感染有防御作用。显著增加脾脏产生抗 SRBC 抗体细胞数，增强



(71)

迟发性皮肤过敏反应，提高细胞免疫功能。临床用于肿瘤化疗的辅助药物。

6.3.3.　黄芪多糖

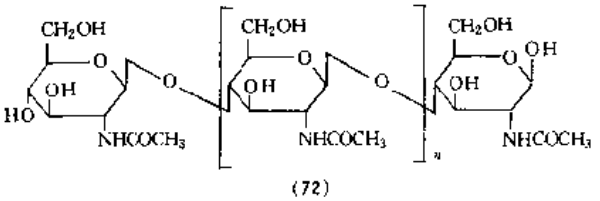
黄芪多糖 (astragalan，APS) 是从内蒙黄芪 (*Astragalus mongholicus* Bunge) 的干燥根中分得的活性成分。化学上主要是葡萄糖的聚合体，此外尚含有半乳糖和阿拉伯糖。

本品为白色粉末。$[\alpha]_D^{18}$ +123° (水)。易溶于水，不溶于乙醇、氯仿、丙酮。

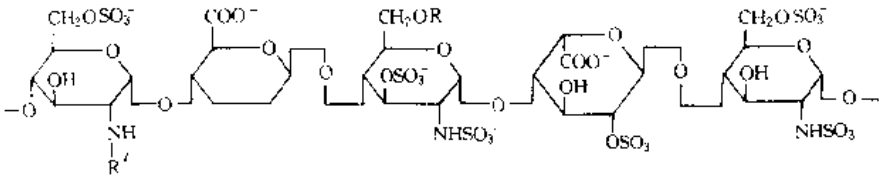
黄芪多糖毒性低，具有较广的解毒作用。该品连续 7 天腹腔注射能明显提高内毒素中毒小鼠的存活率。给药量加大到 100mg/ (kg·d)，连续 7 天腹腔注射，可完全消除内毒素的致死作用。黄芪多糖能使动物脾脏增大、脾脏浆细胞增生，促进抗体合成，对体液免疫功能有促进作用。它尚具有抗脂质过氧化作用。

6.3.4.　甲壳素[92]

甲壳素 (chitin) [1398-61-4] (**72**)，$(C_8H_{13}NO_5)_n$。又名 *N*-乙酰基-D-葡萄糖胺，是一类由 *N*-乙酰葡萄糖胺以 β (1→4) 反向连接的直线状直链结构。存在于真菌、酵母、虾蟹和甲壳类昆虫的外壳，可认为是纤维素 C-2 羟基被乙酰胺取代的衍生物。



(72)



(73) R = H 或 SO_3^-
R′ = SO_3 或 $COCH_3$

本品为无定形固体。不溶于水、稀酸、碱、醇和其他的有机溶剂，溶于浓盐酸、78%～97%硫酸和甲酸。其溶解度、分子量、旋光度随来源不同而不同。有的衍生物常有乙酰化物和硫酸盐。

甲壳素临床用于制造外科手术后缝线等材料。其去酰基化物用于水处理等。

6.3.5. 肝 素[93]

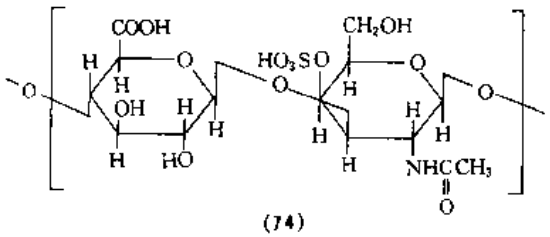
肝素 (heparin) [9005-49-6] (73)，分子量 3000～6000。存在于动物的脾、肺、肝脏和肌肉中的许多类似结构的杂多糖。

本品的钠盐为白色或灰棕色无定形粉末，无味，易吸湿。$[\alpha]_D^{25}+47°$ (c 1.5，水)。溶于水和盐溶液，几乎不溶于乙醇、丙酮、苯、氯仿、乙醚。

药理作用表明该品具有强的抗凝血作用。临床用肝素钠盐预防和治疗血栓的形成。肝素也有消除血液中脂质的作用。

6.3.6. 硫酸软骨素 A[94,95]

硫酸软骨素 A (chondroitin sulfate A) [9007-28-7] (74)，分子量约 50000 (依来源和制备方法)。它是哺乳动物骨的主要多糖成分，是动物组织的基础物质。



(74)

硫酸软骨素 A 可用以降低血脂，改善动脉粥样硬化。临床用作抗高脂蛋白血癌药。

7. 苷 类

7.1. 概 况[96,97]

苷 (glycosides)，又称配糖体，是糖和糖的衍生物(如糖醛酸、氨基糖)等与另一非糖类物质通过苷键缩合而成。苷广泛分布于自然界，尤以高等植物中分布更为普遍。苷元的结构种类繁多，几乎包罗各种天然产物结构类型。苷的分类方法有多种，根据糖端基碳与非糖物质所连的苷原子不同分为氧苷、碳苷、硫苷、氮苷，根据苷元的化学结构和苷的生理活性等分为醇苷、酚苷、强心苷、皂苷、黄酮苷、蒽醌苷、氰苷、核苷和环烯醚萜苷等。此外尚有按苷元上的连接糖的位置数目区分的单糖链苷和双糖链苷，以及按在植物中存在的方式分为初级苷及次生苷等等。

苷中的糖部分，除在强心苷中存在 2，6-去氧糖、6-去氧糖和 3-甲氧基糖及苷类抗生素中存在氨基糖外，绝大多数苷中的糖以 D-葡萄糖、D-半乳糖、L-鼠李糖、D-木糖、D-葡萄糖醛酸、D-半乳糖醛酸等为常见。

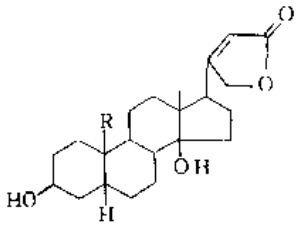
由于苷元种类繁多，故苷的性质差别很大，但也有一定的共性。苷一般为固体。糖基少的为晶体，糖基多的为无定形粉末，有吸湿性。苷的水溶性较苷元大，有亲水性，在热水中的溶解度比冷水中高，可溶于醇性溶剂而不溶或难溶于亲脂性溶剂。苷类成分易被稀酸、酶等水解产生苷元及糖。有的苷如酯苷、酚苷和烯醇苷等还被碱水解。有些苷如硫苷、氰苷和环烯醚萜苷在水解过程中往往发生分解或异构化。

提取苷的方法因苷类不同而异，一般将样品用甲醇或乙醇加热提取。提取物用石油醚脱脂然后根据溶解度可用乙酸乙酯萃取单糖苷和低聚糖苷，再用正丁醇萃取多聚糖苷。混合的苷一般先用大孔吸附树脂或离子交换树脂除去小分子糖、无机盐和色素，然后通过聚酰胺柱层析分成含酚羟基的苷和不含酚羟基的苷，在此基础上再进行色谱法纯化。近年来，利用反相层析，特别是高压液相色谱，大大方便了苷类成分的分离纯化。苷能被共存的酶水解而生成苷元和次级苷(特别是强心苷)，故贮存和提取时应注意防止酶解。

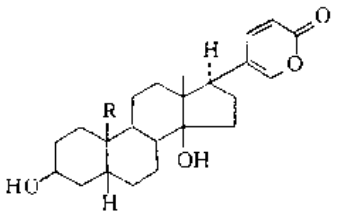
7.2. 强心苷类[98]

强心苷 (cardiac glycoside) 是治疗心力衰竭不可缺少的重要药物。其结构的共同点是甾体骨架，C-17 位带有不饱和的五元内酯 (A 型) (75) 或六元内酯 (B 型) (76)，C-13 位连有各种六碳糖。

1785 年英国人 Withering 首先发表了洋地黄及治疗用途。1869 年 Nativelle 从紫花洋地黄 (*Digitalis purpurea* L.) 中分得强心配糖体洋地黄毒苷 (digitaline)，19 世纪发现强心苷对心脏的作用，20 世纪初强心苷才广泛用于心力衰竭和心律失常。1935 年前分得的强心苷大多是经酶解过的次生苷。



(75)



(76)

强心苷大多由植物中提取而得。现已知含强心苷的植物多达200余种，大多分布在玄参科、夹竹桃科、萝摩科、百合科、毛茛科等10余科植物中。中国含强心苷的植物资源丰富，从黄花夹竹桃果实中提取的黄夹苷(强心灵）已广泛应用于临床。

大多数强心苷苷元甾核的A/B环和C/D环为顺式，B/C环为反式，C-3和C-14上一般有β-羟基、羰基、酰基、双键等基团。强心苷的糖部分由一个或几个单糖组成。糖的种类较多，除常见的D-葡萄糖外，尚有6-去氧吡喃糖，如L-鼠李糖等。个别强心苷的糖基上带有乙酰基和甲氧基。

强心苷大多为中性化合物，多为无色晶体。味苦，有旋光性。溶解于乙醇、甲醇和水，难溶于乙醚、氯仿、石油醚等非极性溶剂。强心苷的稳定性较差，在酸和酶的作用下易水解和异构化。

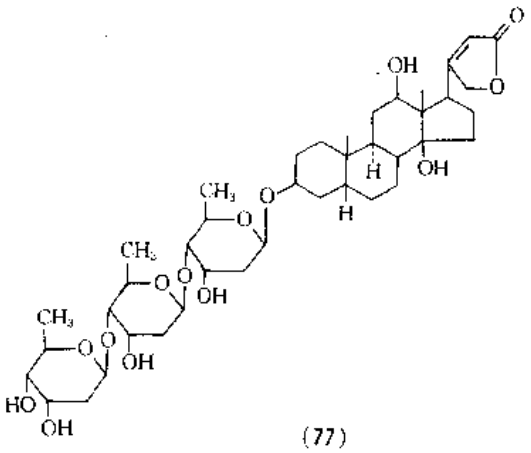
强心苷的提取溶剂常用酒精（最好80%左右）和甲醇。原料如为种子或含脂类杂质较多时，须先进行脱脂后提取。原料如为地上部分时，可用稀碱液皂化除去叶绿素或用活性炭吸附除去叶绿素。与强心苷共存的其他鞣质、皂苷、水溶性色素等，可用铅盐法除去。上述方法得到的总苷一般先选择适当溶剂进行分步结晶，分离其中含量大的成分，然后通过层析法得含量少的成分。专用于检测强心苷的颜色反应有Kedde反应、Legal反应和Keller-Kiliani反应。

强心苷的主要药理作用是选择性加强心肌收缩力，即正性肌力作用。此外它还能使正常人的心肌氧耗量增加、减慢心率和抑制房室传导、收缩静脉引起外周阻力增加和回心血量减小。主治慢性心脏病、心代偿失效及重症心房纤维颤动等。临床用于心力衰竭及心律失常等。强心苷的强心作用主要与不饱和内酯环、甾体母核的立体结构C-14羟基和C-3糖基有关。其中β型不饱和内酯环是强心作用的主要基团，而糖的连接则增加了它们的溶解度与吸收排泄作用。糖愈多则毒性愈小，疗效愈高。强心苷的副作用有恶心、呕吐，过量服用可造成心脏肌能发生收缩性停止而导致死亡。

目前临床上常用的强心苷药物有西地兰(cedilanid)、狄高辛(digoxin)、洋地黄毒苷(digitoxin)、黄夹苷(强心灵)、铃兰毒苷(convallatoxin)及K-毒毛旋花子苷(K-strophanthin)等。

7.2.1. 强心苷类药物

7.2.1.1. 洋地黄毒苷[99,100] 洋地黄毒苷（digitoxin）[20830-75-5]（77），$C_{41}H_{64}O_{13}$，分子量764.92。又名洋地黄毒配基-3-三洋地黄毒糖苷（digitoxigenin-3-tridigitoxoside）。存在于玄参科洋地黄属植物紫花洋地黄（*Digitalis purpurea* L.）中。



(77)

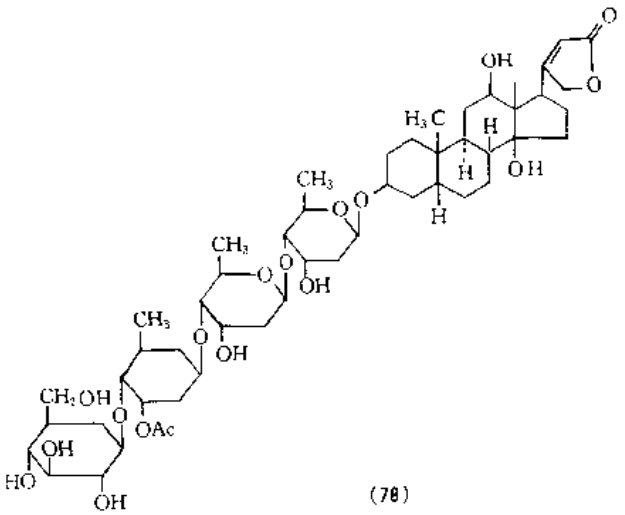
本品为白色或淡黄色晶形粉末（含1/2或1分子水），无水物的熔点256～257℃。无臭，味极苦。不溶于水，溶于乙醇（1∶40）、氯仿、乙酸乙酯（1∶150），微溶于乙醚、石油醚和水。$[\alpha]_D^{25}$ +48°（c=1.2，二噁烷）。

洋地黄毒苷为慢性强心苷，临床用于治疗心肌衰竭和室上性心动过速。本品主要以口服给药，先每次0.1mg，一天3次，连服3天，后每日0.1mg。毒性反应除有心律失常外，尚常见消化系统症状：恶心、呕吐、厌食。有时出现腹痛和腹泻。神经系统症状有头痛、头晕、眼花、黄视或绿视等。

洋地黄毒苷的衍生物乙酰洋地黄毒苷（acetyldigitoxin）[1111-39-3]，$C_{43}H_{66}O_{14}$，分子量806.986。也是临床常用的强心药。本品有α型和β型两种形式。α型为片状晶体（甲醇），熔点217～221℃（甲醇），$[\alpha]_D^{20}$ +5.0°（c=0.7，吡啶）。β型为固体或溶剂化柱晶，干燥时225℃时分解。β型乙酰洋地黄毒苷可由锈色洋地黄叶(*Digitalis ferulinea*)萃取或毛花洋地黄毒苷A酶降解而得。α型由β型乙酰洋地黄毒苷在pH 3.5～5左右的无水或有机溶剂中加热得到。

乙酰洋地黄毒苷溶于甲醇，略溶于氯仿，微溶于乙醇，几乎不溶于水。

7.2.1.2. 西地兰[101,102] 西地兰（cedilanide）[17575-22-3]（**78**），$C_{49}H_{76}O_{20}$，分子量985.10。又名毛花洋地黄苷丙（lanatoside C）。是从玄参科植物毛花洋地黄（*Digitalis lanata* Ehrh.）叶中提取的一级苷。

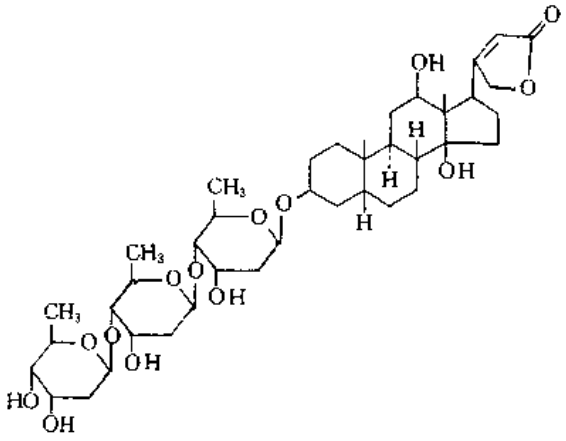


(78)

本品为长扁平形棱柱晶体（乙醇），无臭，有吸湿性。高真空150℃干燥后，熔点248～250℃（分解）。溶于甲醇（1∶20000）、氯仿（1∶2000），易溶于吡啶和二噁烷，几乎不溶于乙醚、石油醚和水。$[\alpha]_D^{20}$ +33.4°～+33.7°（c=0.2，乙醇）。UV $\lambda_{max}^{H_2SO_4}$，nm：230，320，350，480。

西地兰强心作用快，蓄积性小。适用于Ⅰ～Ⅱ度急、慢性心力衰竭，心房颤动和阵发性室上性心动过速。安全范围大。不良反应与洋地黄毒苷相似。主要静注给药，一次0.2～0.4mg，每日1～2次。

7.2.1.3. 地高辛[103,104] 地高辛（digoxin，lanoxin）[20830-75-5]（**79**），$C_{41}H_{64}O_{14}$，分子量780.92。又名异羟基洋地黄毒苷。它是毛花洋地黄苷丙除去末端葡萄糖和乙酰基的次生苷。存在于毛花洋地黄（*Digitalis lanata* Ehrh.）的叶中。



(79)

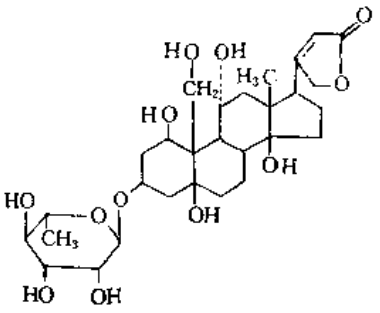
本品为无色散射形排列的四和五面的三斜形片状结晶（稀乙醇或稀吡啶），熔点260～265℃（分解）。$[\alpha]_D^{25}$ +13.4°～+13.8°（c=10，吡啶）。无臭，味苦。溶于乙醇、吡啶（1∶4）和氯仿-乙醇混合液，几乎不溶于乙醚、丙酮、乙酸乙酯、氯仿和水。

地高辛为中速强心苷，强心作用较洋地黄毒苷快，口服后1～2h出现作用，3～6h达最大效力。静注10min起效，2～3h达最大效力。本品在临床上应用较广，用于急、慢性心力衰竭，对心房颤动和阵发性室上性心动过速有效。不良反应与毒性与洋地黄毒苷相似。与钾盐合用可降低毒性反应。口服全效量每次0.25mg，一天3次，连服3～4天。地高辛第三个糖的4位羟基乙酰化（α或β-乙酰地高辛）或甲基化（甲基地高辛）后，口服吸收更完全，作用出现更快，强心效用增强。

β-甲基地高辛（β-methyl digoxin）[30685-43-9]，$C_{42}H_{66}O_{14}$，分子量794.94。为地高辛的衍生物。白色结晶形粉末，无臭，熔点227～231℃。微溶于乙醇、氯仿，不溶于水。

α-乙酰地高辛（α-acetyl digoxin） [5511-98-8] $C_{43}H_{66}O_{15}$，分子量822.96。棱柱状结晶（甲醇/氯仿），熔点225℃（分解）。$[\alpha]_D^{20}$ +18.9°（吡啶）。

7.2.1.4. 哇巴因[105,106] 哇巴因（ouabain）[630-60-4]（**80**），$C_{29}H_{44}O_{12}$，分子量584.64。又名G-毒毛旋花苷（G-strophanthin）。存在于夹竹桃科植物苦毒毛旋花[*Strophanthus gratus* (Wall.) Bail.]种子中。



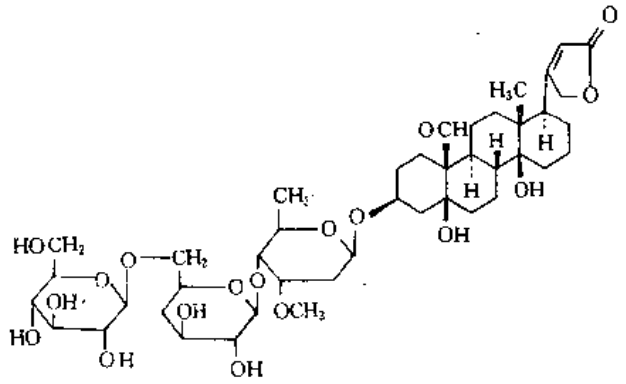
(80)

本品为无色透明结晶或结晶性粉末（水），含10分子结晶水，无水物熔点190℃（分解）。$[\alpha]_D^{25}$ −31°～−32.5°（c=1）。空气中稳定，怕光。易溶于水（1∶75）、乙醇（1∶100）、戊醇和二噁烷，微溶于乙醚、氯仿、乙酸乙酯。

哇巴因为强心苷中作用最快者之一，静注3～10min见效。代谢与排泄与地高辛相似。因口服吸收不良和不规则，故宜静注给药。用于治疗伴有肺水肿的急性心力衰竭和房性心动过速、心房颤动或扑动的抢救。本品容易引起中毒，故临床上少用，实验研究用作工具药。

7.2.1.5. K-毒毛旋花子苷[107] K-毒毛旋花子苷（K-strophanthoside）（**81**），$C_{42}H_{64}O_{19}$，分子量872.93。为夹竹桃科绿毛旋花（*Strophanthus kombe* Oliv.）种子中提

取的一级苷。



(81)

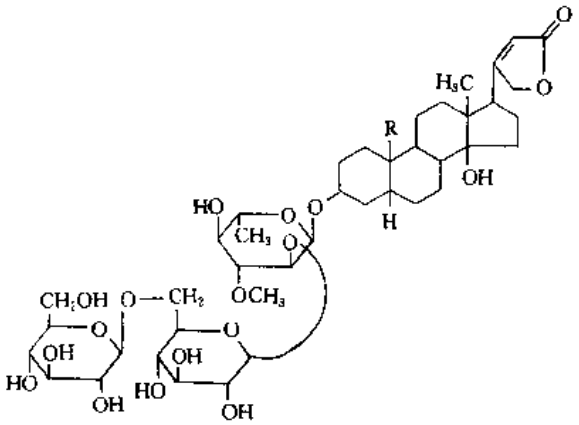
本品为白色和微黄色粉末，熔点 199～200℃。$[\alpha]_D$ +13.9°（甲醇）。空气中稳定。易溶于水、稀乙醇，几乎不溶于氯仿、乙醚和苯。其水溶液呈中性，碱性溶液中易分解。

K-毒毛旋花子苷也是一种高效、速效强心苷，作用强度相当于无水哇巴因的 40%。口服不易吸收，且不规则，只供注射用。适用于急性心力衰竭和慢性严重心衰，特别是对洋地黄毒无效者。毒性和洋地黄毒相似。静注第一天不超过 0.5～1mg，以后每天 0.25mg。

7.2.1.6. 黄夹苷[108]　黄夹苷 (thevetin)，是一种中效强心苷，是从黄花夹竹桃 (*Thevetia peruviana* Merr.) 的果仁中取得的混合苷，主要成分是黄夹苷甲和黄夹苷乙。

黄夹苷甲 (thevetin A) (**82**)，$C_{42}H_{64}O_{19}$，分子量 872.93。为无色针状结晶（水），熔点 190～192℃。$[\alpha]_D^{22}$ −75°（甲醇）。微溶于水，易溶于甲醇、乙醇，不溶于苯。

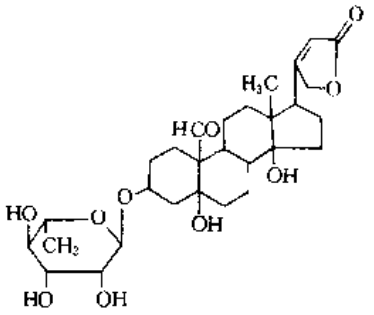
黄夹苷乙 (thevetin B) (**83**)，$C_{42}H_{66}O_{18}$，分子量 858.95。为无色针状结晶（水），熔点 190～195℃。$[\alpha]_D^{22}$ −57°（甲醇）。



(82) R = CHO
(83) R = CH_3

目前临床应用的黄夹苷是由黄花夹竹桃果仁发酵酶解后生成的次级苷总苷的制剂，商品为强心灵，用于临床作强心剂。其特点是强心作用出现速，蓄积性作用小，可作为洋地黄的代用品。口服疗效与地高辛相似，为中速口服强心药。临床上用于各种原因引起的心力衰竭及心动过速。口服剂量每天 1～2 次，每次 0.25mg，静注每次 0.25～0.5mg。

7.2.1.7. 铃兰毒苷　铃兰毒苷 (convallatoxin, strophanthidin α-L-rhamoside) [508-75-8] (**84**)，$C_{29}H_{42}O_{10}$，分子量 550.63。来源于百合科植物铃兰 (*Convallaria keisekei* Miq.) 全草。

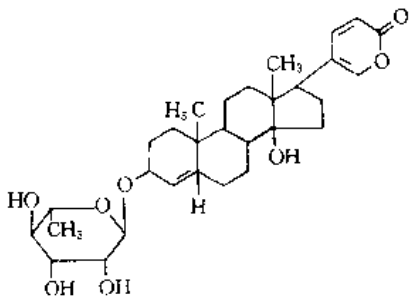


(84)

本品为棱柱结晶（乙醚-甲醇），熔点 235～242℃。$[\alpha]_D^{25}$ −9.4°±3°（c=0.72，二噁烷），$[\alpha]_D^{22}$ −1.7°±3°（c=0.65，甲醇）。溶于乙醇及丙酮，微溶于氯仿、乙酸乙酯及水，几乎不溶于乙醚及石油醚。

作用与用途同地高辛，强心作用与毒毛旋花苷同。本品为高效、速效、短效强心苷。治疗急慢性充血性心力衰竭、阵发性心动过速及克山病的心力衰竭。静注每天 2～3 次，每次 0.1mg。

7.2.1.8. 海葱苷甲　海葱苷甲 (proscillaridin A) [466-06-8] (**85**)，$C_{30}H_{42}O_8$，分子量 530.64。又名海葱配基-3L-鼠李糖苷 (scillarenin-3L-rhamnoside)。来源于百合科植物白海葱 (*Scilla maritima* L. var. alba) 的根。



(85)

本品为棱柱结晶，熔点 219～212℃。$[\alpha]_D^{20}$ −91.5°（甲醇）。溶于乙醇、甲醇，不溶于氯仿、乙醚。

本品增加心脏收缩力的作用强，而降低心率和减慢传导的作用较弱。口服吸收良好，临床用于治疗各种心力衰竭疾病。

7.3. 皂 苷

皂苷(saponin)是苷元为三萜或螺旋甾烷类化合物的一类糖苷，因其水溶液振荡时能产生大量而持久的类似肥皂泡沫而得名。皂苷在自然界分布很广，据统计约有一半植物中含有皂苷，其中以蔷薇科、藜科、百合科、五加科、毛茛科、伞形科、豆科、石竹科、葫芦科、远志科等科植物中分布最广。一些常用中药如人参、三七、远志、柴胡、甘草、知母中含有大量皂苷。海洋生物中也含有皂苷。

皂苷由苷元和糖两部分通过苷键相连。苷元为三萜类化合物的皂苷称为三萜皂苷；苷元为螺旋甾烷类的皂苷称为甾体皂苷。此外皂苷还可分为单糖链皂苷(mono-desmosidic saponin)和双糖链皂苷(bisdesmosidic saponin)。

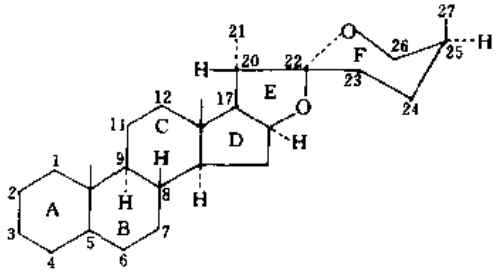
皂苷通常难以结晶，呈白色粉末，味苦而辛辣，易吸水。它们的极性很大，易溶于水和甲醇，在正丁醇和戊醇中也有一定的溶解度。皂苷除上述提到的泡沫反应外，尚有溶血现象和 Liebermann-Burchard 反应等。

皂苷通常用甲醇或乙醇热提，浓缩除去甲醇或乙醇后，再用亲脂性溶剂（如氯仿）脱脂，然后用含水的正丁醇萃取。正丁醇部分浓缩后即得总皂苷。也可用大孔树脂精制总皂苷。总苷进一步用硅胶柱层析、反相柱层析、液滴逆流层析及高压液相等分离得单一皂苷。

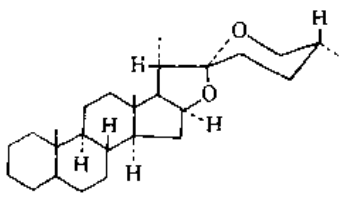
皂苷结构较复杂，鉴定较困难，其结构的研究主要有以下几个关键问题：① 糖的种类和分子数；② 糖的连接位置；③ 糖的连接顺序；④ 糖环的大小及端基构型。

7.3.1. 甾体皂苷

甾体皂苷(steriodal saponin)是以27碳甾体衍生物为苷元的一类皂苷。它能被酸水解生成甾体皂苷元和糖。大多数中性皂苷属于此类。甾体皂苷元的基本骨架为螺旋甾烷(spirostane)，具有两种型式，即 $25\beta_F$ 螺旋甾烷(**86**)及 $25\alpha_F$ 螺旋甾烷(**87**)。甾体皂苷的主要结构类型有螺旋甾烷类皂苷、呋喃甾烷类皂苷、呋喃螺旋甾烷类皂苷。



(86)



(87)

甾体皂苷主要分布于百合科、藜科、龙舌兰科和茄科植物中，其他如玄参科、石蒜科、豆科、鼠李科植物中也含有甾体皂苷。常用中药中，知母、麦冬、七叶一枝花等都含有大量的甾体皂苷。

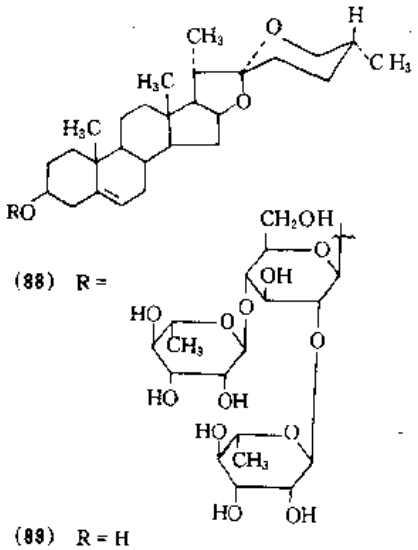
甾体皂苷在动物实验中具有多种生物活性，但可用作药物的不多。甾体皂苷元是合成甾体避孕药和甾体激素药物的重要原料。

7.3.1.1. 薯蓣皂苷和薯蓣皂苷元[109] 薯蓣皂苷(dioscin)[19057-60-4](**88**)，$C_{45}H_{72}O_{16}$，分子量 869.08。薯蓣皂苷元-双-α-L-鼠李糖-β(1→2 和 1→4)-D-吡喃葡萄糖苷[diosgenin-bis-α-L-rhamopyranosyl-β(1→2 and 1→4)-D-glucopyranoside]是薯蓣科植物薯蓣(*Dioscorea tekoro* Mak.)等几种薯蓣属植物的主要成分。

薯蓣皂苷为针状晶体，熔点 275～277℃（分解）。$[\alpha]_D^{13}$ −115°（c=0.373，乙醇）。不溶于水，可溶于乙醇、甲醇和醋酸。

薯蓣皂苷元(diosgenin)[512-04-9](**89**)，$C_{27}H_{42}O_3$，分子量 414.61。又名薯蓣皂素、地奥配质。该品由薯蓣皂苷水解而得。白色结晶，熔点 204～207℃。$[\alpha]_D^{25}$ −129.3°（c=1.4，氯仿）。不溶于水，可溶于一般有机溶剂及醋酸。

薯蓣皂苷元是制造孕甾烯醇酮(pregnenolone)和黄体酮（progesterone）等激素类药物的重要原料。



(88) R=

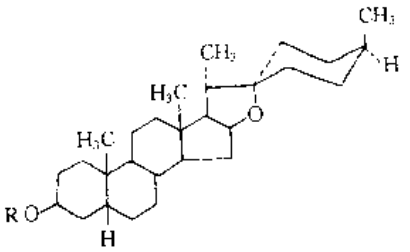
(89) R=H

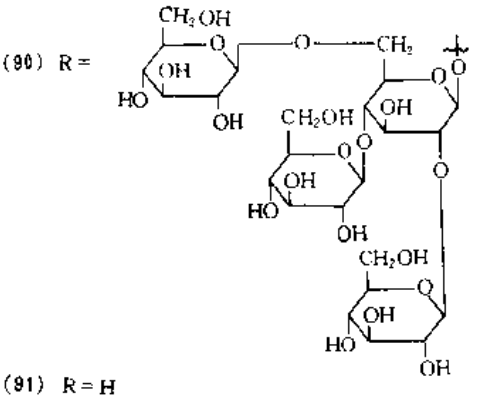
7.3.1.2. 洋菝葜皂苷和洋菝葜皂苷元[110,111] 洋菝葜皂苷(parillin)(**90**)，$C_{51}H_{84}O_{22}$，分子量 1049.2。熔点 220～223℃，$[\alpha]_D$ −64°（乙醇）。又名洋菝葜皂角苷。为百合科植物洋菝葜(*Smilax aristolochiaefolia* Mill.)的有效成分之一，也存在于中药麦冬中。具有强抗霉菌活性和一定程度的抗细菌作用。

洋菝葜皂苷元（sarsasapogenin）[126-19-2]（**91**），

$C_{27}H_{44}O_3$，分子量 416.62。又名萨尔萨皂苷元、菝葜皂苷元。本品为棱柱状晶体（丙酮），熔点 199～199.5℃。溶于乙醇、丙酮、苯、氯仿。$[\alpha]_{346}^{25}$ −89°（c=0.5，氯仿）。UV λ_{max}，nm：306。

洋菝葜皂苷元可由菝葜属植物（*Smilax ornata* Hooker）中的总皂苷和中药知母（*Anemarrhena asphodeloides* Bge.）中的总皂苷水解制得。它也是生产孕甾烷类化合物的重要原料。





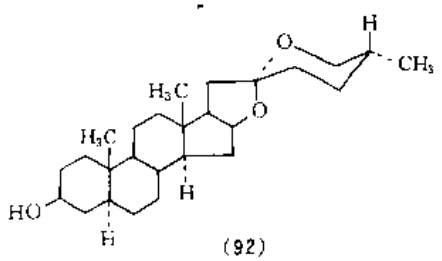
(90) R=

(91) R=H

7.3.1.3.　提果皂苷及提果皂苷元[112,113]　提果皂苷（tigonin）[1329-83-5]，$C_{56}H_{92}O_{27}$，分子量 1197.30。由玄参科植物毛花洋地黄（*Digitalis lanata* Ehrh.）中分得，也可从紫花洋地黄（*Digitalis purpurea* L.）中分得。它是由 1 分子提果皂苷元和 2 分子葡萄糖、2 分子 D-半乳糖和 1 分子木糖组成的甾体皂苷。

提果皂苷为吸湿的、无定形薄片（95%乙醇），无水物熔点 260℃。溶于水。

提果皂苷元（tigogenin）[77-60-1]（**92**），$C_{27}H_{44}O_3$，分子量 416.62。25（R）-5α-螺旋甾烷-3β-醇 [25（R）-5α-spirostan-3β-ol]。通常由从毛花洋地黄叶中得到的粗的吉托皂苷元中分得。中国从剑麻（*Agave sisalana* L.）中分得。

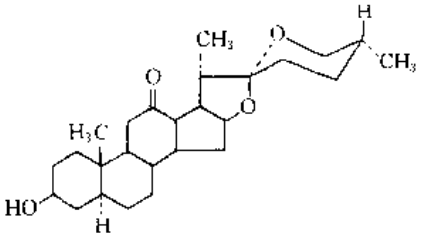


(92)

本品为晶体（稀甲醇），熔点 203℃。易溶于丙酮、乙醚、石油醚。

提果皂苷元也是合成甾体激素和甾体避孕药物的原料。

7.3.1.4.　海可皂苷元　海可皂苷元（hecogenine）（**93**），$C_{27}H_{42}O_4$，分子量 430.61。25 [R] -3β-羟基-5α-螺旋甾烷-12-酮 [25（R）-3β-hydroxy-5α-spirostan-12-one]。又名海克坚宁。来源于番麻（*Agare deserti*）和许多 *Agare* 属植物。



(93)

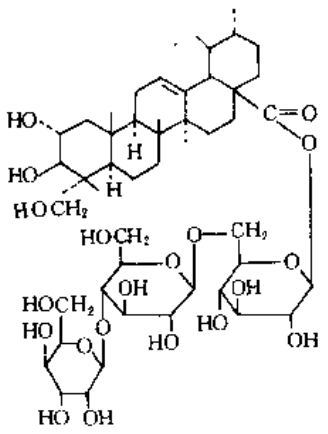
本品为白色晶体，熔点 264～266℃。$[\alpha]_D$ +8°（$CHCl_3$）。不溶于水，可溶于一般有机溶剂。

海可皂苷元也是合成甾体激素和甾体避孕药物的重要原料。

7.3.2.　三萜皂苷

三萜皂苷（triterpenoidal saponin）是一类苷元由 30 个碳原子组成的糖苷。苷元常见的类型有达玛烷（dammarane）型、羊毛脂烷（lanostane）型、大戟（euphane）型、齐墩果烷（oleanane）型和乌索烷（ursane）型。三萜皂苷按其性质可分为酸性皂苷和酯皂苷。三萜皂苷在植物界分布很广，一些常见中药如人参、甘草、柴胡、地榆、远志、牛膝等均含有大量三萜皂苷。三萜皂苷具有镇咳、祛痰、镇静、止痛、消炎、抗肿瘤、滋补强体、提高机体免疫力等多种生物活性。

7.3.2.1.　积雪草苷[114]　积雪草苷（asiaticoside）[16830-15-2]（**94**），$C_{48}H_{78}O_{19}$，分子量 959.15。又名亚细亚皂苷。是伞形科植物积雪草 [*Centella asiatica* (L.) Urban] 中的有效成分。

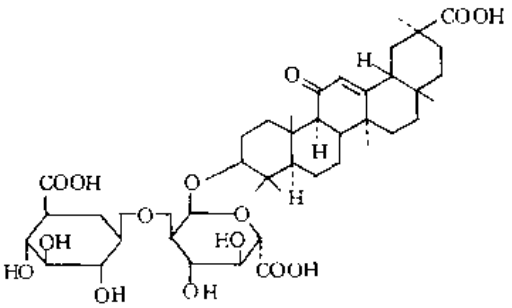


(94)

本品为细微针状晶体（60%甲醇），熔点230～233℃。易溶于乙醇、吡啶，不溶于水。$[\alpha]_D^{29}$ −14°（乙醇）。

积雪草苷临床用作创伤治疗。积雪草苷配成软膏外用，能促使伤口愈合，刺激肉芽发生，促使表皮角质化，有助于新结缔组织的生长。用于治疗皮肤病，包括结核、麻风等。

7.3.2.2. 甘草酸[115,116] 甘草酸（glycyrrhizic acid）[1405-86-3]（**95**），$C_{42}H_{62}O_{16}$，分子量822.92。又名甘草皂苷（glycyrrhizin）。20β-羟基-11-氧代-3-*O*-降齐墩果-12-烯-3-基-2-*O*-β-D-吡喃葡萄糖醛酸-α-D-吡喃葡萄糖苷酸（20β-carboxy-11-oxo-3-*O*-norolean-12-en-3-yl-2-*O*-β-D-glucopyranuronosyl-α-D-glucopyranosiduronicacid）。为中药甘草（*Glycyrrhiza uralensis* Fisch.）的根及根茎和欧甘草（*Glycyrrhiza glabra* L.）的根及根茎中的主要成分及有效成分。在甘草中含量约6%～14%。



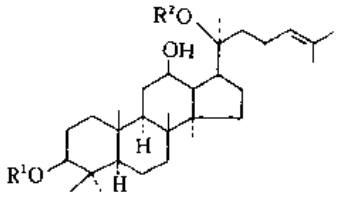
(95)

本品为无色柱状晶体（冰醋酸），熔点约220℃（分解）。$[\alpha]_D^{17}$ +46.2°（*c*=1.5，乙醇）。味极甜，易溶于热水、乙醇，不溶于乙醚。甘草酸可以钾盐或钙盐的形式存在于甘草中。

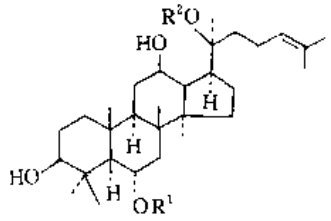
甘草酸和苷元甘草次酸（glycyrrhetinic acid）都具有促肾上腺皮质激素（ACTH）样的生物活性和对四氯化碳等毒物引起的肝损伤具有保护作用。临床用作抗炎药并治疗胃溃疡病，对慢性肝炎的治疗也有一定的效果。

7.3.2.3. 人参皂苷 人参皂苷（ginsenoside）[117]存在于五加科植物人参（*Panax ginseng* C. A. Mey.）中，是传统的滋补中药，人参皂苷是其主要有效成分。迄今从人参中共分离出30余种人参皂苷。依苷元不同分为A、B、C型3类，其中以原人参二醇（protopanaxadiol）为苷元的A型皂苷最多，达20余种，如人参皂苷Rb（**96**）；以原人参三醇（protopanaxatriol）为苷元的B型次之，约10余种，如人参皂苷Re（**97**）；以齐墩果酸（oleanolic acid）为苷元的C型最少，仅人参皂苷Ro（**98**）一种。

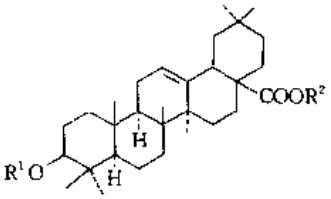
人参皂苷多数为白色粉末，溶于甲醇、乙醇，不溶于石油醚、乙醚、丙酮。



(96) R^1 = -glu $\frac{2\text{-}1}{}$ glu
R^2 = -glu $\frac{6\text{-}1}{}$ glu



(97) R^1 = -glu $\frac{2\text{-}1}{}$ rha
R^2 = -glu



(98) R^1 = -glu $\frac{2\text{-}1}{}$ glu
R^2 = -glu

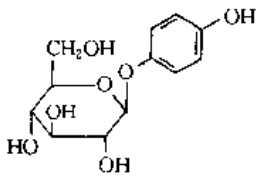
人参皂苷对中枢神经系统有调整作用，且增强学习记忆能力。人参皂苷具有强心作用，对心脏功能、血管功能、血压、耐缺氧能力、造血功能、血小板功能都有好的作用。人参皂苷还具有降血脂、抗动脉粥样硬化、调节物质代谢、提高机体免疫功能、抗肿瘤、抗衰老及缓解吗啡成瘾性等作用。

人参皂苷毒性甚小。人参总皂苷给小鼠一次经口灌服5g/kg，未发现死亡。

7.4. 其他苷类药物

7.4.1. 熊果苷[118]

熊果苷（arbutin）[497-76-4]（**99**），$C_{12}H_{16}O_7$，分子量272.25。又名熊果素。来源于杜鹃花科植物（*Arctostaphylos uva-ursil* L. Spreng）的叶和熊果（*Vaccinium vitis-idaea* L.）的叶中。又名4-羟基苯基-β-D-吡喃葡萄糖苷



(99)

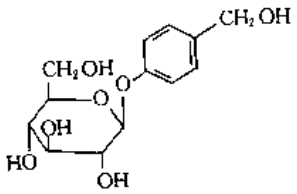
(4-hydroxyphenyl-β-D-glucopyranoside)。

本品为白色针状晶体(乙酸乙酯),熔点 165℃(1/2 水)、199.5～200℃(无水物)。$[\alpha]_D^{25}$ −64°(c=3)。溶于水和乙醇。UV λ_{max}^{MeOH},nm(ε):286(2190),223(7570)。本品易被稀硫酸水解成葡萄糖和羟基酮。

熊果苷临床用于利尿剂。

7.4.2. 天麻素[119]

天麻素(gastrodin)(**100**),$C_{13}H_{18}O_7$,分子量 286.27。系中药天麻(*Gastrodia elata* Bl.)的主要有效成分。又名天麻苷。



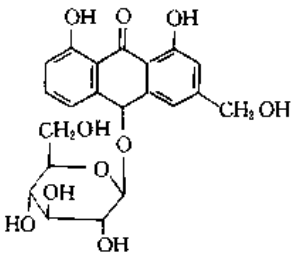
(100)

本品为白色针状结晶,熔点 154～155℃。无臭,味苦。$[\alpha]_D^{23}$ −59°(c=1.97,甲醇)。易溶于甲醇、水,溶于乙醇,不溶于氯仿。UV λ_{max}^{MeOH},nm:277.5,271.0。

动物实验表明,本品有镇静、催眠及一定的抗惊厥作用,属弱安定剂。毒性很小。人口服后,半衰期 7.4h。临床用于神经衰弱综合症、血管神经性头痛、三叉神经痛及经前期紧张症等,口服每次 1～2 片,每日 1 次。肌注每日 1～2 次,一次 100～200mg。

7.4.3. 芦荟苷

芦荟苷(aloin,barbaloin)[1415-73-2](**101**),$C_{21}H_{22}O_9$,分子量 418.39。系百合科植物库拉索芦荟(*Aloe barbadensis* Millen)和好望角芦荟(*Aloe ferox* Millen)的主要有效成分。又名巴白洛英、坝贝苷。



(101)

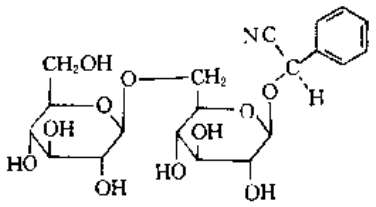
本品为柠檬黄色结晶,熔点 148～149℃。很快形成单水合物,熔点 70～80℃。$[\alpha]_D$ +21°(水),−8.3°(乙醇),−10.4°(乙酸乙酯)。UV $\lambda_{max}^{H_2O}$,nm:268,295,351。

本品微带沉香味,味苦。易溶于吡啶、冰醋酸、甲醇、乙醇、水及丙酮,难溶于异丁醇、氯仿、二硫化碳、乙醚。

芦荟苷在肠管内放出大黄素,有刺激性泻下作用。临床用作轻泻药。服用剂量 13～60mg。本品可刺激肾。

7.4.4. 苦杏仁苷[120]

苦杏仁苷(扁桃苷,amygdalin)[29883-15-6](**102**),$C_{20}H_{27}NO_{11}$,分子量 457.42。D-杏仁腈-β-D-葡萄糖基-6-β-D-葡萄糖苷(D-mandelonitrile-β-D-glucoside-6-β-D-glucoside)。存在于苦杏仁(*Prunus armeniaca* L.)种子中。



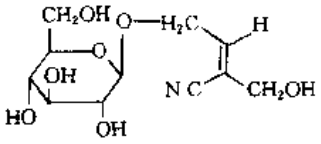
(102)

本品的三水合物为斜柱状晶体(水),无水物熔点 200℃。$[\alpha]_D^{20}$ −42°。溶于水(1∶12)、乙醇(1∶900),易溶于沸水,几乎不溶于乙醚。其盐溶液 pH 约 7。

苦杏仁苷是医药常用的祛痰止咳剂,并有杏仁水、杏仁露等制剂。苦杏仁有毒,不宜大量使用。

7.4.5. 垂盆草苷

垂盆草苷(sarmentosin)(**103**),$C_{11}H_{17}NO_7$,分子量 275。系存在于景天科植物垂盆草(*Sedum sarmentosum* Bunge)中的有效成分。



(103)

本品为透明无色胶状物。极易溶于水。$[\alpha]_D^{20}$ −17.4°(c=0.62,水)。垂盆草苷几乎无毒性,用酸或酶水解不能释放出氢氰酸。能降低肝炎患者升高的谷丙转氨酶。

8. 挥发油

8.1. 概　况

挥发油(volatile oils)又称精油(essential oils),是中草药中一类具有芳香气味的、在常温下能挥发的油状液体的总称。其在植物界分布很广,菊科、芸香科、木兰科、马兜铃科、败酱科、禾本科、胡椒科、杜鹃花科、松科、柏科、瑞香科、檀香科等植物不少含有丰富的挥发油成分。

各种挥发油所含成分比较复杂,一种挥发油常含几十种到上百种成分,但往往以其中某几种成分所占的比

例较大。

挥发油的化学成分主要为如下几种。

(1) 萜类 主要是单萜及倍半萜类化合物。其中含氧的衍生物多半是生物活性较强或具有芳香气味的主要组成成分。

(2) 脂肪族化合物 如癸酰乙醛是鱼腥草挥发油的主要抗菌成分。

(3) 小分子芳香族化合物 如茴香脑、丁香酚等。

(4) 其他 如芥子油、挥发杏仁油、原白头翁素、大蒜油等。它们在植物体内多数以苷的形式存在,是经酶解或水解后产生的物质。如苦杏仁苷经水解后产生苯甲醛,毛茛苷水解后产生原白头翁素。此外有些液体生物碱如川芎嗪、烟碱等也可随水蒸汽蒸馏存在于挥发油中。

8.2. 挥发油的提取分离

8.2.1. 挥发油的提取方法

(1) 水蒸汽蒸馏法 将原料置有孔隔层板网上,当底部的水受热产生的水蒸汽通过原料时,则挥发油受热随水蒸汽同时蒸馏出来,收集蒸馏液,经冷却,分取油层。

(2) 浸取法 含挥发油的原料可以利用有机溶剂进行浸取,常用的有机溶剂有戊烷、石油醚(30~60℃)、二硫化碳、四氯化碳、苯等。

(3) 吸收法 贵重的挥发油如玫瑰油、茉莉花油常采用吸收法进行提取。通常用无臭味的豚脂3份与牛脂2份的混合物,均匀地涂在玻璃板两面,然后将此玻璃板嵌入木制框架中,在玻璃板上面铺有金属网,网上放一层新鲜花瓣,挥发油逐渐被脂肪所吸收。所得香脂加入无水乙醇提取,醇溶液减压蒸去乙醇即得净油。

(4) 冷压法 桔、柑、柠檬果皮含挥发油较多的原料,可经撕裂、粉碎、冷压后静置分层而得粗品。

8.2.2. 挥发油的分离

(1) 冷冻处理 在不同低温温度下分步析出结晶。

(2) 化学方法 酚、酸成分的分离可用3%碳酸钠及氢氧化钠溶液萃取而分开。醛、酮成分可用亚硫酸氢钠饱和液生成加成物结晶,用酸或碱处理使加成物水解,以乙醚萃取可得醛、酮类化合物。

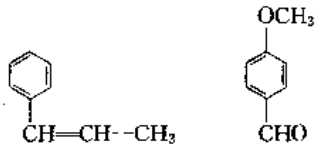
(3) 分馏法 宜在减压下进行,以免被氧化。

(4) 层析法 将分馏馏分通过氧化铝或硅胶柱依次用石油醚、石油醚-乙酸乙酯洗脱,使各组分得到分离。萜类化合物可依据其双键数目和位置的不同与硝酸银形成π络合物,按其难易及稳定性的差别而得到分离。现还可采用气相色谱-质谱-数据系统联用(GC/MS/DS)结合薄层层析-光谱(TLC/SP)联用方法,对挥发油中各组分进行分离鉴定。

8.3. 药用挥发油

8.3.1. 八角茴香油

八角茴香油(大茴香油,anise oil)为木兰科植物八角茴香(*Illicium verum* Hook. f.)的新鲜枝叶或成熟果实经水蒸汽蒸馏而制得的挥发油。本品为无色或淡黄色的澄明液体,气芳香、味辛甜。冷时常发生混浊或析出结晶,加温后乂澄明。在90%乙醇中易溶。密度(25℃)0.975~0.988g/cm³,$[\alpha]_D$ −2°~+1°,折射率1.553~1.560。主要成分为茴香脑(anethol)[104-46-1](**104**),$C_{10}H_{12}O_2$,分子量148.20;茴香醛(*p*-anisaldehyde)[123-11-5](**105**),$C_8H_8O_2$,分子量136.40。



(**104**) (**105**)

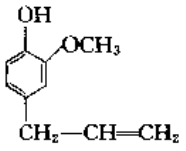
本品有芳香、健胃、驱风等功效,可作为健胃、驱风及芳香矫味剂。

8.3.2. 丁香罗勒油

丁香罗勒油(ocimi gratissimi oil)为唇形科植物丁香罗勒(*Ocimi gratissimum* L.)的全草经水蒸汽蒸馏得到的挥发油。

本品为淡黄色的澄清液体,有类似丁香的香气,味辛辣而有麻胀感。露置空气中或贮存日久,渐变棕色,质渐浓稠。密度1.03~1.05g/cm³,折射率1.530~1.540。本品在乙醇、乙醚或冰醋酸中易溶,在水中几乎不溶。

本品主要含丁香酚(eugenol)[97-53-0](**106**),$C_{10}H_{12}O_2$,分子量148.20。油中含量不得少于85.0%(体积)。



(**106**)

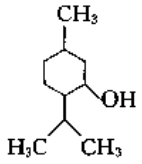
本品可作为局部镇痛、防腐,用于龋齿等。

8.3.3. 薄荷油

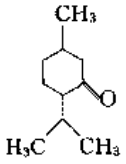
薄荷油(mentha oil)为唇形科植物薄荷(*Mentha haplocalyx* Briq.)的新鲜茎和叶经水蒸汽蒸馏、再冷冻、部分脱脑加工得到的挥发油。

本品为无色或淡黄色的澄清液体,有特殊清凉香气,味初辛、后凉。存放日久色渐变深。与乙醇、氯仿或乙醚能任意混合。密度0.888~0.908g/cm³,$[\alpha]_D$ −17°~

—24°，折射率 1.456～1.466。油中主成分为薄荷醇（menthol）[89-78-1]（**107**），$C_{10}H_{20}O$，分子量 156.26，含量约 77%～78%；其次为薄荷酮（menthone）[14073-97-3]（**108**），$C_{10}H_{18}O$，分子量 154.24，含量为 8%～12%。还含有乙酸薄荷酯、茨烯、柠檬烯、异薄荷酮及薄荷烯酮等。



（107）

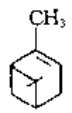


（108）

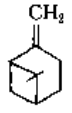
本品为芳香药、调味药及驱风药。可用于皮肤或粘膜产生清凉感，以减轻不适或疼痛。

8.3.4. 松节油

松节油（turpentine oil）是由松科松属 *Pinaceae pinus* 多种松树渗出的松脂经水蒸汽蒸馏或提取得到的挥发油。本品主要含 *α*-蒎烯（*α*-pinene）[80-58-8]（**109**），$C_{10}H_{16}$，分子量 136.23；*β*-蒎烯（*β*-pinene）[127-91-3]（**110**），$C_{10}H_{16}$，分子量 136.23；及少量茨烯等。



（109）



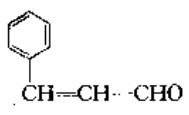
（110）

本品为无色或淡黄色液体，臭特殊，味微苦而辛。久贮或曝露空气中，臭渐增强，色渐变黄。本品易燃，燃烧时发生浓烟。本品在乙醇中易溶。密度 0.850～0.870 g/cm³，折射率 1.466～1.477。

本品对皮肤有较强的穿透作用，作为皮肤刺激药用于肌肉痛或关节痛等；也可作为药剂助剂，主要用作溶剂、杀菌消毒剂和透皮促进剂等，用于外用制剂的制造。

8.3.5. 肉桂油[115]

肉桂油（cinnamon oil）为樟科植物肉桂（*Cinnamomum cassia* Presl.）或屏形科植物中国肉桂树（*Cinnamomum cassia* Blume）的干燥枝及树皮经水蒸汽蒸馏而得的精油。主要成分为肉桂醛（cinnamaaldehyde）[104-55-2]（**111**），C_9H_8O，分子量 132.15（含量 6%～15%）。还含有茨烯、丁香烯、L-水芹烯、蒎烯等。

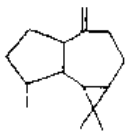


（111）

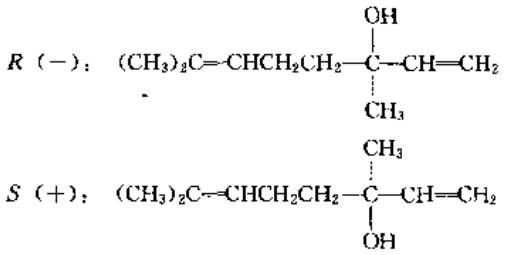
本品为黄色或黄棕色的油状液体，有桂皮的甜而辛的香气。露置空气中或放置日久，色渐变深，质变浓稠，对酸和碱均不稳定。密度 1.055g/cm³，折射率 1.602。作为驱风药及健胃药，也可作为矫味剂。

8.3.6. 金银花油

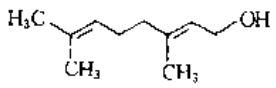
金银花油（lonicera oil）为忍冬科植物忍冬（*Lonicera japonica* Thunb.）花蕾（即金银花）经水蒸汽蒸馏所得的挥发油，主要含香树烯（aromadendrene）（**112**）；芳樟醇（linalool）[78-70-6]（**113**），$C_{10}H_{18}O$，分子量 154.24；香叶醇（geraniol）[106-24-1]（**114**），$C_{10}H_{18}O$，分子量 154.24。



（112）



（113）

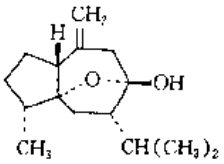


（114）

本品具有抗菌、抗病毒作用。

8.3.7. 莪术油

莪术油（curcumi aromatic oil）为姜科植物郁金（*Curcuma aromatica* Salisb.）或莪术［*Curcuma zedoaria*（Berg.）Rosc.］的根茎经水蒸汽蒸馏得到的挥发油。油中主要含莪术烯酮、莪术酮等 10 余种成分。莪术醇（curcumol）（**115**），$C_{15}H_{24}O_2$，分子量 236.34。系自莪术油中析出的结晶物质，在莪术油中占有较大的比例。



（115）

莪术醇具有抗肿瘤作用，临床上作为抗癌药，用于早期子宫颈癌。

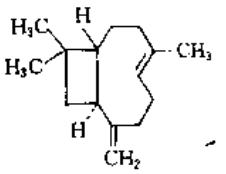
莪术油葡萄糖注射液作为抗病毒药收载于 1995 年版中华人民共和国药典中。

8.3.8. 牡荆油[116]

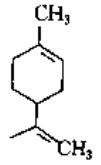
牡荆油（vitici negundo oil）为马鞭草科植物牡荆[*Vitex negundo* L. var *canna bifolia* (Sieb. et Zucc.) Hand-Mazz.]的新鲜叶经水蒸汽蒸馏得到的挥发油。

为品为淡黄色至橙黄色的澄清液体，具特殊的香气，味微辛辣。本品能与无水乙醇、氯仿或乙醚任意混合，在水中几乎不溶。密度（25℃）0.890～0.910g/cm³，折射率1.485～1.500。

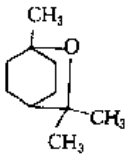
本品主要含β-丁香烯（β-caryophyllene）[87-44-5]（**116**），$C_{15}H_{24}$，分子量204.34；α-蒎烯（**109**）；柠檬烯（limonene）[138-86-3]（**117**），$C_{10}H_8$，分子量136.32；1，8-桉叶素（eucalyptol）[470-82-6]（**118**），$C_{10}H_{18}O$，分子量154.24。



（116）



（117）

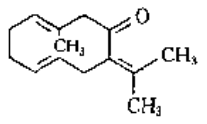


（118）

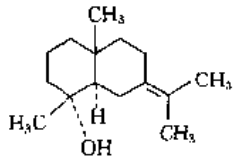
本品有祛痰、止喘、平喘作用。用于慢性支气管炎。制剂有牡荆油胶丸。

8.3.9. 满山红油[121]

满山红油（rhododendron oil）为杜鹃花科植物兴安杜鹃（*Rhododendron dauricum* L.）的干燥叶经水蒸汽蒸馏得到的挥发油。其主要成分为莪术儿酮（吉马酮，germacrone）（**119**），$C_{14}H_{22}O$，分子量206.32；杜松脑（juniper camphor）（**120**），$C_{15}H_{26}O$，分子量222.20；薄荷醇（**107**）；α，β，γ-桉叶醇等。



（119）



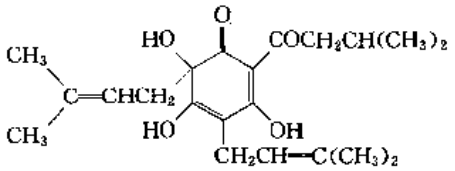
（120）

本品为淡黄绿色至黄棕色的澄清液体，有强烈刺激性香气，味清凉而辛辣，放冷至－10℃以下即析出结晶。本品能与甲醇、乙醇、丙酮、氯仿或乙醚任意混合，在水中微溶。密度0.935～0.950g/cm³，折射率1.500～1.520。

药理实验表明挥发油中酸、酚及烯烃部分具有止咳祛痰作用，含氧部分有止咳作用，从含氧部分分离得具有止咳作用的莪术儿酮（杜鹃酮）。本品作为止咳、祛痰药。满山红油滴丸已载入1995年版中华人民共和国药典。

8.3.10. 葎草酮[122]

葎草酮（humulone）[26472-41-3]（**121**），$C_{21}H_{30}O_5$，分子量362.45。3,5,6-三羟基-4,6-二（3-甲基-2-丁烯基）-2-（3-甲基-1-氧代丁基）-2,4-环己二烯-1-酮[3,5,6-trihydroxy-4,6-bis (3-methyl-2-butenyl) -2- (3-methyl-1-oxobutyl) -2,4-cyclohexadien-1-one]。



（121）

本品为淡黄色片状结晶（乙醚），味苦，熔点65～66.5℃。$[\alpha]_D^{20}$ －232°（c=0.5，苯）。溶于一般有机溶剂，略微溶于沸水。

本品存在于桑科植物啤酒花（*Humulus lupulus* L.）雌花序、葎草[*H. scandens* (Lour.) Merr.]球果挥发油中。具有抗菌作用，对结核杆菌有抑制作用。本品为抗结核药酒花素（三合素）的有效成分之一。后者临床主要用于急性结核性渗出液胸膜炎以及结核病等，对麻风也有一定疗效。

8.3.11. 鱼腥草素[123～125]

鱼腥草素[houttuynin，$CH_3(CH_2)_9COCH_2CHO$]，$C_{12}H_{22}O_2$，分子量198.30。癸酰乙醛（decanoyl acetaldehyde）。

本品为黄色油状液体，冷至6～8℃可固化，其亚硫酸氢钠加成物α-羟基癸酰乙基磺酸钠的熔点164～167℃（分解）。溶于氢氧化钠水溶液，易聚合生成不溶性的无定形固体。

本品为三日草科植物蕺菜（*Houttuynia cordata* Thunb.）挥发油的抗菌成分，对流感杆菌、耐药金黄色葡萄球菌、结核杆菌、白色念珠球菌等有一定抑制作用，并能提高免疫力。临床用于治疗慢性支气管炎、大叶性肺炎、慢性宫颈炎、附件炎及小儿肺炎。

9. 萜类化合物

9.1. 概 况

萜类（terpenes）是指在化学结构和生源关系上，以

异戊二烯（C_5H_8）为基础的一系列饱和程度不等的烃类及含氧或具有取代基的衍生物。这类化合物无论其结构多么复杂，都有一个简单的共同特征，即从其化学结构中能分成几个异戊二烯（isoprene）单元。根据异戊二烯单元的数目，直接将萜类化合物分类为半萜（hemiterpenes）、单萜（monoterpenes）、倍半萜（sosquiterpenes）、二萜（diterpenes）、二倍半萜（sesterterpenes）、三萜（triterpenes）、四萜（tetraterpenes）、五萜（pentaterpenes）和多萜（polyterpenes）等。

虽然早在1887年 Wallach 提出"异戊二烯规则"，说明萜类化合物的碳架是由异戊二烯聚合而构成，但是植物体中仅发现极微量的异戊二烯。后来 Ruzicka 将其修改为"生源异戊二烯规则"。实验证明形成萜的基本单元是 3-甲基-3，5-二羟基戊酸，在酶的作用下发生脱羧、脱水反应，经焦磷酸异戊烯酯聚合成萜。此法则代表萜的生源途径。但为了便于讨论，萜类化学习惯上仍沿用老的异戊二烯法则。

萜类化合物广泛分布于植物界、昆虫、微生物和海洋生物中，由于其碳骨架的多样性和多种生理活性引起化学界和医药界的浓厚兴趣，对其进行广泛研究，因而促进了萜类化学的发展。从中发现了不少萜类药物，如薄荷醇、斑蝥素、青蒿素、穿心莲内酯、紫杉醇、甘草次酸、葫芦素 B 等。

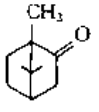
萜类化合物种类繁多、结构复杂，据 1991 年统计已从自然资源中分离得到的、并已确定结构的化合物大约有 20000 种以上。除根据所含的异戊二烯单元分为单萜（包括环烯醚萜）、倍半萜、二萜……外，各类型又可按照其结构中所含碳环的数量将其分为直链型、单环型、双环型、三环型……等。也可结合其所含的功能团将其分类。

9.2. 单萜类

单萜（monoterpenes）化合物广泛存在于高等植物中，常分布于唇形科、伞形科、松科等植物的分泌组织（腺体、树脂道）里，多半是植物挥发油中沸点较低（140～180℃）部分的主要组成成分。它们的含氧衍生物沸点较高（约 200～230℃），多具有较强的香气和生理活性，为医药、食品、化妆品工业的重要原料。

9.2.1. 单萜类药物

9.2.1.1. 樟脑　樟脑［（＋）-camphor］［76-22-2］（**122**），$C_{10}H_{16}O$，分子量 152.23。1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚-2-酮（1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one）。又名 2-莰酮。本品为白色结晶或颗粒，熔点 179.75℃。$[\alpha]_D^{25}$ 41°～43°（乙醇）。有特殊气味，味苦并有阴凉感，易升华。能溶于乙醇、乙醚、氯仿、丙酮等，微溶于水。



（**122**）

本品存在于樟科植物樟［*Cinnamomum camphora*（L.）Presl.］木材、姜科植物和山姜（*Alpinia japonica* Miq.）种子中。

本品具有局部刺激作用和强心作用。临床用作局部抗感染剂、止痒剂和危重病人的急救药。

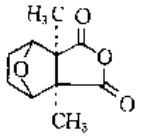
9.2.1.2. 薄荷醇　薄荷醇（menthol）［89-78-1］（**107**），$C_{10}H_{20}O$，分子量 156.26。5-甲基-2-（1-甲基乙基）环己醇［5-methyl-2-（1-methylerhyl）-cyclohexanol］。又名薄荷脑。

本品为颗粒或结晶，有薄荷气味和味道，熔点 41～43℃，沸点 212℃。密度 0.890g/cm³，折射率 n_D^{25} 1.458（乙醇）。略溶于水，溶于乙醇、氯仿、乙醚和石油醚，易溶于冰醋酸。

本品存在于唇形科植物薄荷（*Mentha haplocalyx* Briq.）全草中。

本品有刺激、麻醉、清凉和抗炎作用，可治头痛、神经痛、瘙痒及呼吸道炎症如喉炎、萎缩性鼻炎、声哑等。

9.2.1.3. 斑蝥素　斑蝥素（cantharidin）［56-25-7］（**123**），$C_{10}H_{12}O_4$，分子量 196.21。六氢-3α,7α-二甲基-4,7-氧桥异苯并呋喃-1,3-二酮（hexahydro-3α,7α-dimethyl-4,7-epoxyisobenzofuran-1,3-dione）。



（**123**）

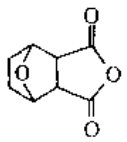
本品为片状或鳞片状结晶，熔点 218℃，于 110℃升华（12mmHg，距离 3～5mm）（1mmHg＝133.322Pa）。不溶于冷水，微溶于热水，1g 溶于 40mL 丙酮、65mL 氯仿、560mL 乙醚、150mL 乙酸乙酯，溶解于油中。

存在于芫青科昆虫南方大斑蝥（*Mylabris phalerate* Pall.）和黄黑小斑蝥（*M. cichorii*）的干燥虫体中。

本品有发泡作用，主要对皮肤、粘膜。曾用作抗刺激药。抗肿瘤作用，对多种实验性肿瘤有抑制作用，可用于原发性肝癌，但毒性较大。

9.2.1.4. 去甲斑蝥素[126,127]　去甲斑蝥素（norcantharidin）［29745-04-8］（**124**），$C_8H_8O_4$，分子量 168.15。外-1，2-顺-3，6-氧桥六氢邻苯二甲酸酐（exo-1，2-*cis*-3，6-epoxyhexahydrophthalic anhydride）。

本品为人工合成的斑蝥素衍生物。为白色结晶性粉末，无臭、有刺激性。水溶液显酸性反应。熔点 113～116℃。在丙酮及热水中易溶，在乙醇中略溶。

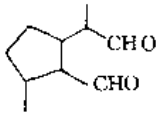


(124)

本品的抗肿瘤作用与斑蝥素基本一致，但毒性较斑蝥素低。对早、中期原发性肝癌疗效较好。本药特点对白细胞有一定升高作用。

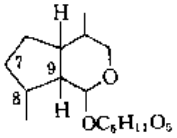
9.3. 环烯醚萜苷类

环烯醚萜苷（iridoids）是指一类具有环烯醚结构的天然单萜苷类化合物，为臭鲣二醛（iridoidial）(**125**) 的缩醛衍生物，常有苦味。最早发现于澳洲一种食肉蚁的分泌物中，在植物界分布在茜草科、鹿蹄草科、水晶兰科等植物中，是常用中药地黄、栀子、玄参、车前、杜仲、龙胆等的主要成分。

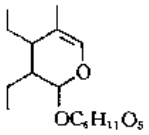


(125)

环烯醚萜苷分为环烯醚萜苷 (**126**) 和裂环环烯醚萜苷 (seco-iridoid) (**127**) ——即在C-7、C-8处裂环，在C-7、C-11处闭环所衍生的一系列物质。环烯醚萜苷大多是白色结晶。容易被水解，生成的苷元为半缩醛结构。化学性质活泼，易进一步聚合，难以得到结晶性苷元。苷元遇酸、碱、羰基化合物和氨基酸等都能变色。



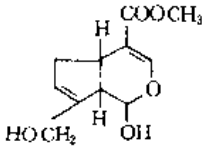
(126)



(127)

9.3.1. 环烯醚萜苷类药物

9.3.1.1. 京尼平 京尼平 (genipin) (**128**)，$C_{11}H_{14}O_5$，分子量226.22。1，4a，5，7a-四氢-1-羟基-7-(羟甲基) 环戊二烯 [c] 并吡喃-4-羧酸甲酯 {1，4a，5，7a-tetrahydro-1-hydroxy-7-(hydroxymethyl) cyclopenta [c] pyran-4-carboxylic acid methyl ester}。又名都桷子素。

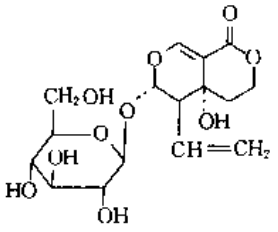


(128)

本品熔点120～121℃。$[\alpha]_D$ −135°。UV λ_{max}^{EtOH}，nm (lgε)：240(4.12)。本品存在于茜草科植物栀子 (*Gardenia jasminosides* Ellis) 果实中。

本品具有显著促进胆汁分泌作用和泻下作用。

9.3.1.2. 獐牙菜苦苷[128~131] 獐牙菜苦苷 (swertiamarin) [17388-39-5] (**129**)，$C_{16}H_{22}O_{10}$，分子量374.34。4，4a，5，6-四氢-4aα-羟基-1-氧-5β-乙烯基-1*H*，3*H*-吡喃并 [3，4-c] 吡喃-6-基-β-葡糖吡喃糖苷 (4，4a，5，6-tetrahydro-4aα-hydroxy-1-oxo-5β-vinyl-1*H*，3*H*-pyrano [3，4-c] pyran-6-yl-β-D-glucopyranoside)。又名当药苦苷。



(129)

本品为白色结晶（正丁醇），熔点112～114℃。易溶于水、甲醇、乙醇，不溶于氯仿、乙醚、石油醚。$[\alpha]_D^{20}$ −130.9° (c=0.1，96%乙醇)。UV λ_{max}^{MeOH}，nm (lgε)：237 (3.99)。

本品存在于龙胆科獐牙菜属植物瘤毛獐牙菜 (*Swertia pseudochinensis* Hera) 全草（又名当药）中。

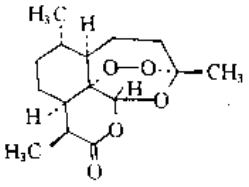
本品具有平滑肌解痉作用，还有一定的镇痛、镇静作用，无过敏性及刺激性。临床上用于治疗胃肠痉挛、胃肠炎、肠蛔虫症、胆道蛔虫症及其他胆道疾患引起的腹痛。

9.4. 倍半萜类

倍半萜类 (resquiterpenes) 化合物分布较广，常与单萜类化合物共存于植物的挥发油中，是挥发油中高沸点部分的主要组成部分。倍半萜的含氧衍生物多有较强的香气和生物活性，是医药、食品及化妆品工业的重要原料。重要的倍半萜类有烃类倍半萜如β-金合欢烯 (farnesene)、姜烯 (zingiberene)，醇类倍半萜如桉醇 (eudesmol)、金合欢醇 (farnesol)，醛、酮、酸类倍半萜如缬草酮 (valeranone)、香附酮 (cyperone)，过氧化物倍半萜如青蒿素 (artemisinin)、鹰爪甲素 (yingzhaosu)，及倍半萜内酯如土木香内酯 (alantolactone)、α-山道伞 (α-santonin)、泽兰苦内酯 (cuparotin) 等。

9.4.1. 倍半萜类药物

9.4.1.1. 青蒿素[132~134] 青蒿素 (artemisinin，arteannuin) [63968-64-9] (**130**)，$C_{15}H_{22}O_5$，分子量282.14。八氢-3，6，9-三甲基-3，12-桥氧-12*H*-吡喃 [4，3-j] -1，2-苯并二氧杂-10 (3*H*) -酮 {octahydro-3，6，9-trimethyl-3，12-epoxy-12*H*-pyrano [4，3-j] -1，2 benzodioxepin-10 (3*H*) -one}。

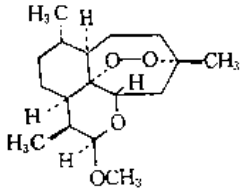


(130)

本品为无色针状结晶，熔点156～157℃。$[\alpha]_D^{25}$ +66.3°（c=1.64，氯仿）。溶解于非极性溶剂中，微溶于油。本品存在于菊科植物黄花蒿（*Artemisia annua* L.）叶中。为中国首次从黄花蒿中提取的一种新的抗疟有效成分。

本品为一种高效、速效的抗疟药，主要作用于疟原虫的红内期，用于间日疟、恶性疟特别是抢救脑型疟有良效，其退热时间及疟原虫转阴时间都较氯喹短，对氯喹有抗药性的疟原虫使用本品亦有效。但对间日疟原虫的近期复发率比氯喹高20%～30%。

9.4.1.2.　青蒿醚[135,136]　青蒿醚（artemether）（**131**），$C_{16}H_{26}O_5$，分子量298.38。10β-甲基二氢青蒿素（10β-methyldihydroartemisinin）。为青蒿素的半合成品。

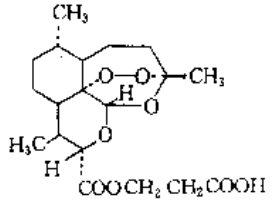


(131)

本品为结晶，熔点86～88℃。$[\alpha]_D^{25}$ +171°（c=2.59，氯仿）。有α和β二型，α型为粘性油，固化后熔点为97～100℃；β型为无色片状结晶，熔点86～88℃。药理及临床研究所用的蒿甲醚系α和β型混合物，以β型为主，溶于油，溶解度比青蒿素大。

本品为疟原虫红内期裂殖体杀灭剂，动物实验证明，其抗疟作用为青蒿素的10～20倍，适用于各种疟疾，对恶性疟的疗效较佳，显效迅速，近期疗效可达100%，复发率8%，较青蒿素低。

9.4.1.3.　青蒿酯[137]　青蒿酯（artesunate）（**132**），$C_{19}H_{28}O_8$，分子量384.43。二氢青蒿素12α-琥珀酸单酯



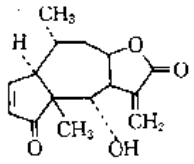
(132)

（dihydroartemisinin 12α-hemisuccinate）。为青蒿素半合成衍生物。

本品为白色结晶性粉末，熔点131～136℃。无臭，几乎无味。微溶于水，易溶于丙酮或氯仿，溶于碳酸氢钠溶液中形成水溶性钠盐。

本品克服了青蒿素治疗剂量大，复发率高，水、油中溶解度均小等缺点，是一种水溶性青蒿类药物，高效、低毒。为疟原虫红内期无性体外速杀灭剂。适用于脑型及各种凶险性疟疾。

9.4.1.4.　心菊内酯[138]　心菊内酯（helenalin）[6754-13-8]（**133**），$C_{15}H_{18}O_4$，分子量262.31。3，3a，4，4a，7a，8，9，9a-八氢-4-羟基-4a，8-二甲基-3-亚甲基薁[6，5-b]呋喃-2，5-二酮（3,3a,4,4a,7a,8,9,9a-octahydro-4-hydroxy-4a,8-dimethyl-3-methyleneazuleno[6,5-b]furan-2,5-dione）。

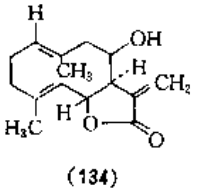


(133)

本品为结晶（乙醇或苯），熔点167～168℃，$[\alpha]_D^{25}$ −102.8°（c=3.64，95%乙醇）。微溶于水，可溶于乙醇、氯仿及热苯。

本品存在于菊科植物长叶山金车（*Arnica longifolia* Eaton）花、芳堆心菊[*Helenium aromaticum* (Hook.) L. H. Bailey]地上部分。具有抗肿瘤、抗菌抗炎的作用。临床上作为抗肿瘤药。

9.4.1.5.　泽兰内酯[139,140]　泽兰内酯（eupatolide）[6750-25-0]（**134**），$C_{15}H_{20}O_3$，分子量248.31。8β-羟基-1(10)*E*,4*E*,11(13)-吉马烷三烯-12,6α-交酯[8β-hydroxy-1(10)*E*,4*E*,11(13)-germacratrien-12,6α-olide]。



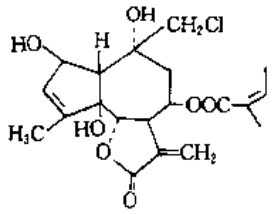
(134)

本品为结晶（乙酸乙酯/乙醚），熔点187～188℃。$[\alpha]_D^{23}$ +20°（c=0.011，丙酮）。

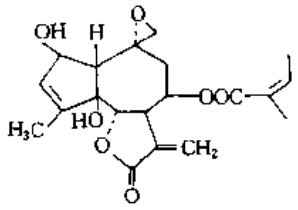
本品为菊科植物台湾泽兰（*Eupatorium formosanum* Hay.）地上部分的活性成分。

本品具有抗肿瘤作用。对人体鼻咽癌（KB）细胞、Hela人体癌（HE）、正常R_K及EAC-E_A亦都显示细胞毒活性，此外还有抗炎作用。临床作为抗肿瘤药。

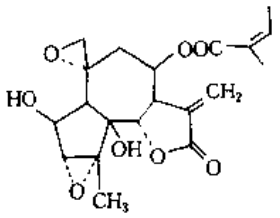
从圆叶泽兰（*Eupatorium rotundifolium* L.）分离的泽兰氯内酯（eupachlorin）（**135**），$C_{20}H_{25}ClO_7$，分子量412.87；泽兰苦内酯（euparotin）[10191-01-2]（**136**），$C_{20}H_{24}O_7$，分子量376.41；泽兰氧化苦内酯（eupatoroxin）[20071-51-6]（**137**），$C_{20}H_{24}O_8$，分子量392.41；圆泽兰苦内酯（eupatundin）[20071-51-6]（**138**），$C_{20}H_{24}O_7$，分子量376.41，都作为肿瘤抑制药。



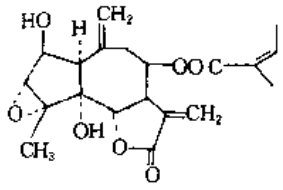
（135）



（136）



（137）



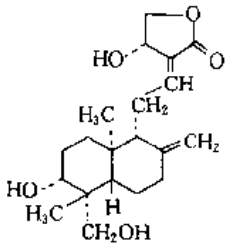
（138）

9.5. 二萜类

二萜类化合物在植物中由焦磷酸香叶醇基香叶醇酯（GGPP）转化缩合而成。此类化合物种类很多，结构类型复杂。一些二萜的含氧衍生物如穿心莲内酯、芫花酯、雷公藤素、紫杉醇、甜菊苷等具有较强的生物活性，不少是重要药物。

9.5.1. 二萜类药物

9.5.1.1. 穿心莲内酯[141,142] 穿心莲内酯（andrographolide）[5508-58-7]（**139**），$C_{20}H_{30}O_5$，分子量350.45。



（139）

3-（2-［十氢-6-羟基-5-（羟甲基）-5，8*a*-二甲基-2-亚甲基-1-萘基］亚乙基）二氢-4-羟基-2（3*H*）-呋喃酮｛3-（2-［decahydro-6-hydroxy-5-（hydroxymethyl）-5，8*a*-dimethyl-2-methylene-1-naphthalenyl］ethylidene）dihydro-4-hydroxy-2（3*H*）-furanone｝。

本品为斜方棱形或片状结晶（乙醇或甲醇），熔点230～231℃（分解）。$[\alpha]_D^{17}$ −126.6°±2°（冰醋酸）。无臭，味极苦。溶于沸水醇，略溶于甲醇、乙醇，极微溶于氯仿，不溶于水、乙醚。UV λ_{max}^{EtOH}，nm（ε）：223（12300）。

本品为爵床科植物穿心莲［*Andrographis paniculata*（Barm. f.）Nees］的有效成分。具有抗菌、消炎、清热、解毒作用。适用于治疗细菌性痢疾、急性肠胃炎、流行性腮炎、扁桃体炎、咽喉炎、上呼吸道感染等症。

制剂有穿心莲内酯片。由于穿心莲内酯的水溶性较小，将其与亚硫酸氢钠加成制成亚硫酸氢钠穿心莲内酯（andrographolide sodium bisulfite），$C_{20}H_{31}O_8SNa$，分子量454.51。用于治疗细菌性痢疾、肺炎、扁桃体炎。

9.5.1.2. 雷公藤甲素[143~146] 雷公藤甲素（triptolide）[38748-32-2]（**140**），$C_{20}H_{24}O_6$，分子量360.39。［3b*R*-（3b*α*，5a*S**，6*β*，6a*β*，7a*β*，7b*α*，8a*S**，8b*β*）］-3b，4，4a，b，6a，7a，7b，8b，9，10-十氢-6-羟基-8b-甲基-6a-（1-甲基乙基）三环氧［4b，5：6，7：8a，9］菲并［1，2-c］呋喃-1（3*H*）-酮｛［3b*R*-（3b*α*，5a*S**，6*β*，6a*β*，7a*β*，7b*α*，8a*S**，8b*β*）］-3b，4，4a，b，6a，7a，7b，8b，9，10-decahydro-6-hydroxy-8b-methyl-6a-（1-methylethyl）trioxireno［4b，5：6，7：8a，9］phenanthro［1，2-c］furan-1（3*H*）-one｝。

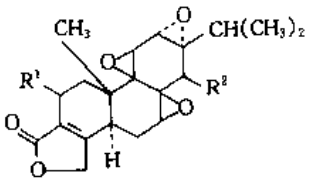
雷公藤甲素是卫矛科植物雷公藤（*Tripterygium wilfordii* Hook. f.）的根中分离出的二萜类活性成分。具有明显的抗肿瘤活性。

本品为无色结晶（二氯甲烷-乙醚），熔点227～228℃。$[\alpha]_D^{25}$ −154°（*c*=0.37，二氯甲烷）。UV λ_{max}^{EtOH}，nm（ε）：218（14300）。有明显的抗白血病作用，有免疫抑制作用。临床上用作抗肿瘤药，用于白血病和肺癌的治疗。

9.5.1.3. 雷公藤羟内酯 雷公藤羟内酯（tripdiolide）[147]（**141**），$C_{20}H_{24}O_7$，分子量376.39。2-羟基雷公藤甲素［2-hydroxy-（2*β*）triptolide］。又名雷公藤乙素。本品为无色结晶（二氯甲烷-乙醚），熔点226～228℃。$[\alpha]_D^{25}$ −138°（*c*=0.14，二氯甲烷）。UV λ_{max}^{EtOH}，nm（ε）：

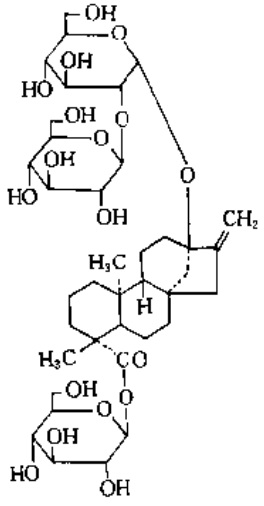
217（11000）。本品有明显的抗白血病及抗肿瘤活性。

9.5.1.4.　雷公藤羰内酯[148]　雷公藤羰内酯（triptonide）（**142**），$C_{20}H_{22}O_6$，分子量 358.38。14-去氧-14-氧雷公藤甲素。又名雷公藤内酯酮。本品为无色结晶（二氯甲烷-乙醚），熔点 252～253℃。$[\alpha]_D^{25}$ -175°（c=0.148，氯仿）。具有抗白血病、抗肿瘤作用。



(140) R^1 = H　R^2 = OH
(141) R^1 = OH　R^2 = OH
(142) R^1 = H　R^2 = O

9.5.1.5.　甜叶菊苷[149,150]　甜叶菊苷（stevioside）[57817-89-7]（**143**），$C_{38}H_{60}O_{18}$，分子量 804.90。贝壳杉-16-烯-18-酸 13-（2-*O*-*β*-D-吡喃葡萄糖基-*α*-吡喃葡萄糖基）氧-*β*-D-吡喃葡萄糖酯[13-(2-*O*-*β*-D-glucopyranosyl-*α*-D-glucopyranosyl) oxy-*β*-D-glucopyranosyl ester, kaur-16-en-18-oic acid]。

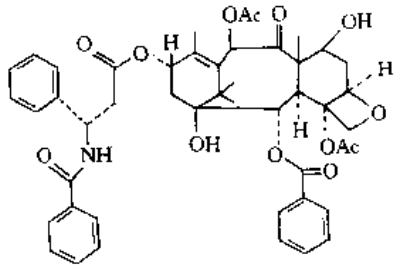


(143)

本品为吸湿性结晶，熔点 198℃。$[\alpha]_D^{25}$ -39.3°（c=5.7，水）。1g 溶于 800mL 水，溶于二噁烷，微溶于乙醇。

本品存在于菊科植物甜叶菊（瑞宝泽兰）[*Stevia rebaudiana*（Bert.）Bertoni]叶中。作为甜味剂，甜味为蔗糖的 300 倍，尚有降血糖、降血压、促进新陈代谢等作用。由于有甜味、无热值，故适宜于糖尿病人、肥胖症等患者代糖用。

9.5.1.6.　紫杉醇[151,152]　紫杉醇（taxol）[33069-62-4]（**144**），$C_{47}H_{51}NO_{14}$，分子量 853.92。*β*-苯甲酰氨基-*α*-羟基-6,12b-双乙酰氧-12-苯酰氧基-2a,3,4,4a,5,6,9,10,11,12,12a,12b-十二氢-4,11-二羟基-4a,8,13,13-四甲基-5-氧-7,11-亚甲基-1*H*-环癸[3,4]苯基[1,2-b]螺-9-基苯丙酸酯{*β*-(benzoylamino)-*α*-hydroxy-6,12b-bis(acetyloxy)-12-(benzoyloxy)-2a,3,4,4a,5,6,9,10,11,12,12a,12b-dodecahydro-4,11-dihydroxy-4a,8,13,13-tetramethyl-5-oxo-7,11-methano-1*H*-cyclodeca[3,4]benz[1,2-b]oxet-9-yl ester, benzenepropanoic acid}。



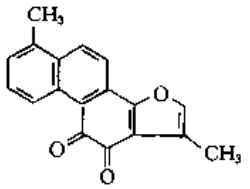
(144)

本品为针状结晶，熔点 213～216℃。$[\alpha]_D^{20}$ -49°（甲醇）。UV $\lambda_{max}^{CH_3OH}$，nm（ε）：227（29800），273（1700）。

本品存在于紫杉科植物紫杉（*Taxus cuspidata* Sieb. et Zucc.）茎皮及短叶紫杉（*T. brevifolia* Nutt.）中。

本品有稳定微管并促进聚合和组装作用，使肿瘤细胞停止在 G_2 期和 M 期直至死亡。临床上用作抗肿瘤药，治疗卵巢癌、乳腺癌有良好效果，对治疗前列腺癌、胃肠道癌、小细胞性和非小细胞性肺癌前景良好。

9.5.1.7.　丹参酮 I[153～156]　丹参酮 I（tanshinone I）[568-73-0]（**145**），$C_{18}H_{12}O_3$，分子量 276.28。1,6-二甲基菲并[1,2-b]呋喃-10,11-二酮（1,6-dimethylphenanthro[1,2-b]furan-10,11-dione）。



(145)

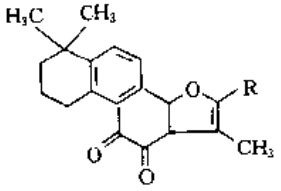
本品为棕红色针状结晶（甲醇），熔点 233～234℃。存在于唇形科植物丹参（*Salvia miltiorrhiza* Bunge）根内。有抗菌、温和的雌激素样活性和抗雄性激素的作用。临床用于治疗痤疮，疗效较好。还可治疗心绞痛。

9.5.1.8.　丹参酮 ⅡA[157～159]　丹参酮 ⅡA（tanshinone ⅡA）[568-72-9]（**146**），$C_{19}H_{18}O_3$，分子量 294.33。6,7,8,9-四氢-1,6,6-三甲基菲并[1,2-b]呋喃-10,11-二酮{6,7,8,9-tetrahydro-1,6,6-trimethylphenanthro[1,2-b]furan-10,11-dione}。属于菲醌类化合物，亦可视为萜醌类化合物。

本品为樱红色结晶（甲醇），熔点 209～210℃。可溶于乙醇、氯仿等有机溶剂，不溶于水。UV λ_{max}^{EtOH}，nm（lgε）：224（4.24），250（4.17），268（4.51），352（3.94），455

(3.25)。

本品为唇形科植物丹参(*Salvia miltiorrhiza* Bunge)根的主要有效成分。由于本品水中溶解度小,欲制成注射液存在一定困难,因此将其用氯磺酸磺化、氢氧化钠中和制成丹参酮ⅡA磺酸钠(147),制成丹参酮ⅡA磺酸钠注射液。



(146) R = H
(147) R = SO_3Na

本品能增加冠脉血流量,改善缺氧后引起的心肌代谢紊乱,提高心肌耐缺氧的能力。还有显著保护红细胞膜的作用。适用于冠心病心绞痛、胸闷及心肌梗塞,对室性早搏也可使用。

9.6. 三萜类

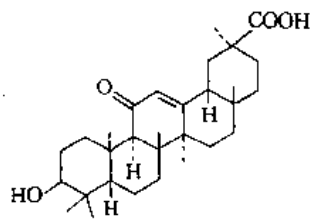
三萜类(triterpenes)化合物的分子式可以通式$(C_5H_8)_6$表示。三萜类化合物在自然界分布很广,大多是含氧的衍生物,在C-3位多有羟基。植物中有游离的或与糖结合成苷的形式存在。一些重要的中草药如人参、甘草、桔梗、远志、柴胡、茯苓中多含有一些具有特殊生物活性的三萜皂苷或游离的三萜化合物。三萜类化合物的主要类型如下。

(1) 五环三萜的齐墩果烷型 (oleanane);

(2) 四环三萜的达玛烷型 (dammarane) 及葫芦素烷型 (cucurbitane)。

9.6.1. 三萜类药物

9.6.1.1. 甘草次酸[160,161] 甘草次酸(glycyrrhetinic acid)[471-53-4](148),$C_{30}H_{46}O_4$,分子量470.64。3β-羟基-11-氧代齐墩果-12-烯-30-酸(3β-hydroxy-11-oxoolean-12-en-30-oic acid)。

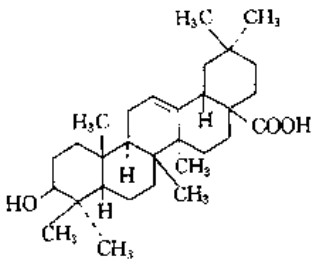


(148)

本品为针状结晶(醋酸-乙醚-石油醚),熔点297～298℃。$[\alpha]_D$+36°(氯仿)。UV λ_{max}^{EtOH},nm:204,248。

本品存在于豆科植物甘草(*Glycyrrhiza uralensis* Fisch.)根、根茎中。具有肾上腺皮质激素样作用和抗炎、抗变态反应,并有镇静作用。临床上用作消炎药。

9.6.1.2. 齐墩果酸[162～164] 齐墩果酸(oleanolic acid)[508-02-1](149),$C_{38}H_{48}O_3$,分子量456.71。3-羟基土当归-12-烯-28-酸(3-hydroxyolenn-12-en-28-oic acid)。又名土当归酸。



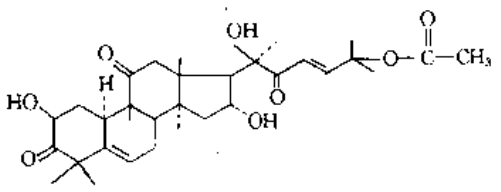
(149)

本品为白色针状结晶(乙醇),熔点308～310℃。$[\alpha]_D^{20}$+73.3°(c=0.15,氯仿)。不溶于水,可溶于甲醇、乙醇、乙醚、丙酮和氯仿。UV λ_{max}^{EtOH},nm(ε):207(4667)。

本品存在于木犀科植物齐墩果(*Olea europaea* L.)叶、女贞(*Ligustrum lucidum* Ait.)果实中。

本品能明显降低试验性肝损伤动物的血清谷丙转氨酶,减轻肝细胞的变性、坏死以及肝组织的炎性反应和纤维化过程,促进肝细胞再生,加速坏死组织的修复。此外尚有纠正蛋白代谢障碍的作用。临床上用于急性肝炎和慢性肝炎的治疗。

9.6.1.3 葫芦素B[165,166] 葫芦素B(cucurbitacin B)[6199-67-3](150),$C_{32}H_{46}O_8$,分子量542.75。25-(乙酰基)-2β,16α,20-三羟基-9β-甲基-1-对去甲羊毛甾烷-5,23E-二烯-3,11,22-三酮[25-(acetyloxy)-2β,16α,20-trihydroxy-9β-methyl-1-p-nor-10α-lanosta-5,23E-dienn-3,11,22-trione]。又名elatericin。



(150)

本品为结晶体(无水乙醇),熔点184～186℃。$[\alpha]_D^{25}$+88°(c=1.55,乙醇)。不溶于水,易溶于氯仿及乙醇。

本品存在于葫芦科植物丝瓜[*Laffa cylindrica* (L.) Roem.]种子、甜瓜(*Cucumis melo* L.)果柄中。本品具有对四氯化碳急性中毒的大鼠有明显降低谷丙转氨酶的作用。对实验性大鼠慢性肝损伤的防治实验中,发现本品能明显增加肝糖元蓄积以及阻止肝细胞变性和明显抑制肝纤维增生的作用。还能显著提高慢性肝炎患者机体的非

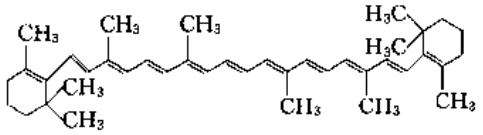
特异性细胞免疫力。对肉瘤180(SA)的生长有抑制作用。本品适用于消退黄疸、降低谷丙转氨酶、麝浊、消腹水，有改善蛋白代谢，增强机体免疫功能，防止肝细胞坏死、变性，抑制肝细胞增生作用。本品还可抑制肿瘤细胞的生长，对原发性肝癌可改善临床症状、消除肝痛、缩小瘤体。

9.7. 四萜类

四萜类（tetraterpenes）化合物多指胡萝卜烃（carotenoids），主要是胡萝卜的红色素，此种色素是由8个单位的异戊二烯组成的脂溶性色素。重要的化合物有β-胡萝卜素（β-carotene），在体内可转化为两分子的维生素A[167]。

9.7.1. 四萜类药物

9.7.1.1. β-胡萝卜素[168~170]　β-胡萝卜素（β-carotene）[7235-40-7]（**151**），$C_{40}H_{56}$，分子量536.85。又名solatene。



（**151**）

本品为深紫色棱晶（苯和甲醇）、红色叶片状结晶（石油醚），熔点183℃（封管）。溶于二硫化碳、苯、氯仿，可溶于乙醚、石油醚及油等，微溶于甲醇、乙醇，不溶于水、酸、碱。其稀溶液呈黄色，在空气中易被氧化。

本品广泛存在于植物界和动物界，在植物界常与叶绿素共存。可从胡萝卜中提取分离。

本品具有维生素A的活性，1g商品β-胡萝卜素相当于维生素A 1.67×10⁶u.s.p单位。可用于维生素A缺乏症的防治，也可作为防晒剂和食用色素。最近发现其具有防治血管硬化和抑制癌细胞的功能。

10. 酚、酸、鞣质[171~173]

10.1. 概　况

10.1.1. 酚、酸类

在自然资源特别是中草药中，酚、酸类成分的种类较多。有一些简单的酚类衍生物如麝香草酚、丁香油酚等具有挥发性，是挥发油的主要成分。有一些是结构较复杂的酚类衍生物，大多具有显著的生物活性，如大麻酚、姜黄素等。有机酸广泛存在于中草药中，分为脂肪族羧酸和芳香族羧酸，有不少是阿魏酸、桂皮酸的衍生物。芳香族羧酸大多具有生物活性。

酚、酸类化合物的提取分离主要利用酚类化合物和羧酸类化合物酸性强弱的不同，酚类需与强碱成盐，而羧酸能与弱碱成盐，盐能溶于水。酸化后游离的酚类、酸类溶于有机溶剂，可用有机溶剂进行提取。提取物用硅胶为支持剂进行分配柱层析，或用聚酰胺为吸附剂进行分离，均可得到较好的分离效果。

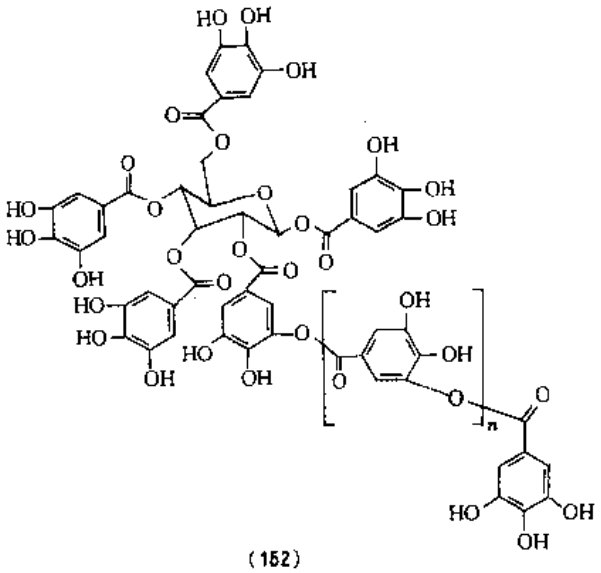
10.1.2. 鞣　质

鞣质（tannins）是一类具有沉淀蛋白质性质的水溶性多酚类化合物。分子量在500～3000之间。

（1）分类　鞣质根据结构类型可分为水解鞣质、缩合鞣质和新型鞣质3类。

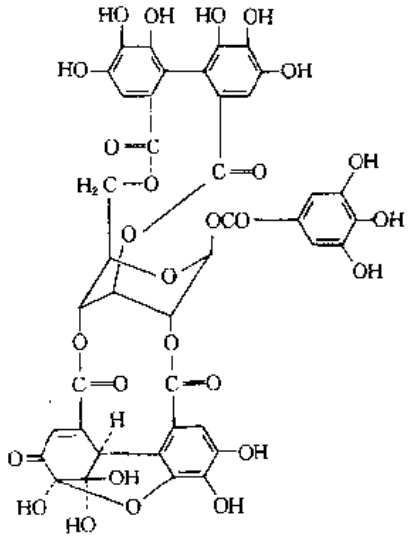
a. 水解鞣质（hydrolysable tannis）

（a）没食子鞣质（gallotannins）　是指多羟基化合物（主要是葡萄糖）与没食子酸（gallic acid）酯化的产物。如五倍子鞣质（**152**）。



（**152**）

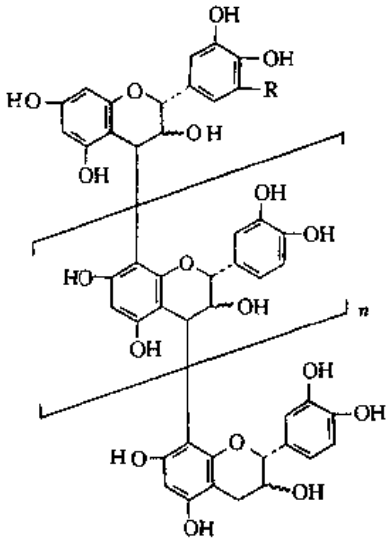
（b）并没食子鞣质（鞣花鞣质）（ellagitannins）　是指多羟基化合物与六羟基二苯酸或去氢六羟基二苯酸酯



（**153**）

化的产物。如老鹳草素（153）。

b. 缩合鞣质（condensable tannins） 主要以（+）-儿茶素、（-）-表儿茶素或其同系物为前体物质，各单元之间以C—C键、C—O键缩合形成儿茶素的二、三、四、五甚至十聚体（154）。不能被水解，其水溶液在空气中可进一步缩合成红色的沉淀，称为鞣红（phlobaphenes）。



（154） R=O或OH
n = 0, 1, 2, 3, 4, 5

c. 新型鞣质（new type tannins） 是兼具水解鞣质和缩合鞣质二者的结构和性质的鞣质。

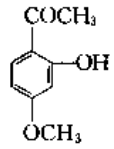
（2）鞣质的提取分离 由于醇类溶剂可使鞣质溶剂化而醇解，所以提取时不宜用醇类，而丙醇-水是理想的提取鞣质的溶剂。新鲜植物用80%丙酮提取，干植物可用60%丙酮提取。提取液回收后常有沉淀析出，此沉淀一般为叶绿素、蜡质，可过滤除去，再用乙酸乙酯-苯（1∶1）或乙醚萃取除去非酚性杂质。水液可用乙酸乙酯萃取。提取物再经Sephadex LH-20、大孔吸附树脂层析、反相硅胶柱层析可得鞣质单体。

近年来随着提取分离纯化手段的不断提高，光谱技术和化学方法的不断改进和发展，不但从许多中草药中分离了鞣质单体并确定了其化学结构，而且对其药理活性进行了较广泛的研究，除常见的收敛、抗菌消炎、止血、止泻等作用外，还发现其有抗脂质过氧化、降血脂、降压、抗肿瘤、抑制人免疫缺陷病毒的复制等生物活性。可望从鞣质中发现新药。

10.2. 酚、酸、鞣质类药物

10.2.1. 丹皮酚[174,175]

丹皮酚（paeonol）[552-41-0]（155），$C_9H_{10}O_3$，分子量166.18。1-（2-羟基-4-甲氧苯）苯乙酮[1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl) ethanone]。



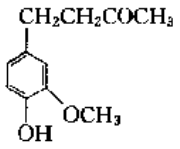
（155）

本品为白色或微黄色有光泽的针状结晶，熔点49～51℃。易溶于甲醇、乙醇，在热水中溶解，在水中不溶。UV $\lambda_{max}^{CH_3OH}$，nm（lgε）：291（4.01），274（4.17），316（3.84）。

本品存在于萝藦科植物徐长卿[*Phcnostelma paniculatum* (Bunge) K. Schum.]中。具有镇静、催眠和镇痛作用，并有抗菌消炎等作用。临床用作祛风、镇痛药。

10.2.2. 姜 酮[176]

姜酮（zingerone）[122-48-5]（156），$C_{11}H_{14}O_3$，分子量194.22。4-（4-羟基-3-甲氧基苯基）-2-丁酮[4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) -2-butanone]。



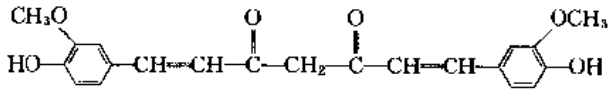
（156）

本品为结晶（丙酮、石油醚或乙醚-石油醚），熔点40～41℃，沸点（14mmHg，1mmHg=133.322Pa）188℃。略溶于水和石油醚，溶于乙醚和稀碱中。

本品存在于姜科植物姜（*Zingiber officinale* Rosc.）根茎中，具有麻醉降温作用，用作香料及芳性健胃剂以促进食欲。

10.2.3. 姜黄素[177～181]

姜黄素（curcumin）[458-37-7]（157），$C_{21}H_{20}O_6$，分子量368.37。1，7-双（4-羟基-3-甲氧苯基）-1，6-庚二烯-3，5-二酮[1，7-bis (4-hydroxy-3-methoxyphenyl) -1，6-heptadiene-3，5-dione]。



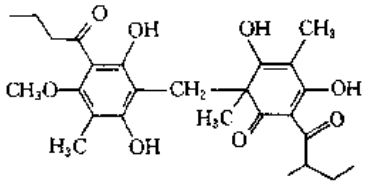
（157）

本品为橙黄色粉末，熔点183℃。不溶于水及乙醚，溶于乙醇及冰醋酸。UV λ_{max}^{EtOH}，nm（ε）：430（50119）。

本品存在于姜科植物郁金（*Curcuma aromatica* Solisb.）块根、姜黄（*C. longa* L.）根茎中。具有利胆和抗菌作用。

10.2.4. 鹤草酚[179~181]

鹤草酚(agrimophol)[65792-05-4](**158**)，$C_{26}H_{34}O_8$，分子量474.55。6-([2,6-二羟基-4-甲氧基-3-甲基-5-(羰丁基)苯基]甲基)-3,5-二羟基-4,6-二甲基-2-(2-甲基-1-羰丁基)-2,4-环己二烯-1-酮{6-([2,6-dihydroxy-4-methoxy-3-methyl-5-(1-oxobutyl)phenyl]methyl)-3,5-dihydroxy-4, 6-dimethyl-2-(2-methyl-1-oxobutyl)-2,4-cyclohexadien-1-one}。



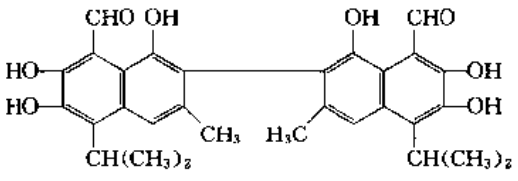
(158)

本品为浅黄色斜方棱晶，熔点138.5～139.5℃。易溶于氯仿、苯，几乎不溶于水，微溶于甲醇、乙醇、丙酮、石油醚、乙醚。

本品系由蔷薇科植物仙鹤草（*Agrimonia pilosa*）根芽中提取的有效成分。适用于绦虫、滴虫感染的治疗。对体外培养的日本血吸虫具有较强的直接作用。

10.2.5. 棉　酚[182~184]

棉酚(gossypol)[303-45-7](**159**)，$C_{30}H_{30}O_8$，分子量518.54。1,1′,6,6′,7,7′-六羟基-3,3′-二甲基-5,5′-双(1-甲乙基)[2,2′-二萘]-8,8′-二醛{1,1′,6,6′,7,7′-hexahydroxy-3, 3′-dimethyl-5, 5′-bis(1-methylethyl)[2, 2′-binaphthalene]-8,8′-dicarboxy aldehyde}。



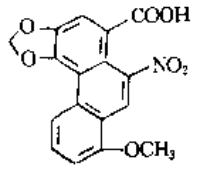
(159)

本品为晶体，至少有3种结晶，熔点184℃（乙醚）、199℃（氯仿）、214℃（石油醚）。微溶于石油醚，溶于甲醇、乙醇、乙醚、氯仿、二甲基甲酰胺，易溶于稀氨液。

本品存在于锦葵科植物桐棉（*Thespesia populnea* Soland.）花、草棉（*Gossypium herbaceum* L.）种子、根皮中。本品能破坏睾丸曲细精管中的精子、精细胞和精母细胞，抑制精子的发生过程，使精液中缺乏精子。经过短期给药，停药后动物的生育能力可以恢复。在临床用作男性避孕药。

10.2.6. 马兜铃酸[185~188]

马兜铃酸（aristolochic acid）[313-67-7]（**160**），$C_{17}H_{11}NO_7$，分子量341.28。8-甲氧基-3,4-亚甲基二氧基-10-硝基-1-菲羧酸（8-methoxy-3,4-methylenedioxy-10-nitro-1-phenanthrenecarboxylic acid）。



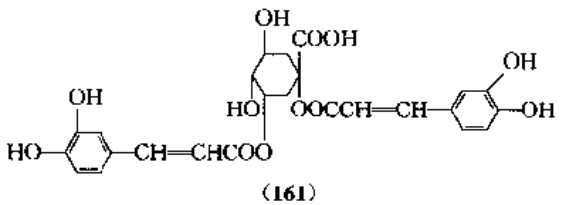
(160)

本品为带光泽的棕黄色叶状结晶（二甲基甲酰胺-水），熔点281～286℃（分解）。溶于乙醇、氯仿、乙醚、丙酮、醋酸、苯胺及碱，微溶于水，几乎不溶于苯和二硫化碳。UV λ_{max}，nm (ε)：223 (30000)，250 (30600)，318 (11500)，390 (5700)。

本品存在于马兜铃科植物马兜铃（*Aristolochia debilis* Sieb. et Zucc.）种子和根中。能显著地增强吞噬细胞的吞噬功能，提高机体免疫功能及抗菌能力。可用于治疗支气管炎、鼻窦炎、扁桃体炎、肾盂肾炎、前列腺炎等感染性疾病以及疖痈、痤疮等。尚可用于肿瘤病人因化疗或放疗引起的白细胞数下降。

10.2.7. 菜蓟素[189]

菜蓟素（cynarin）[30964-13-7]（**161**），$C_{25}H_{21}O_{12}$，分子量516.44。1,4-双（[3-(3,4-二羟基苯基)-1-氧代-2-丙烯基]氧）-4,5-二羟基环己羧酸{1,4-bis([3-(3,4-dihydroxyphenyl)-1-oxo-2-propenyl]oxy)-4,5-dihydroxycyclohexanecarboxylic acid}。



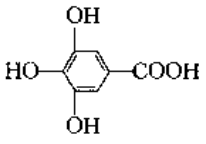
(161)

本品为结晶（稀醋酸），熔点225～227℃。$[\alpha]_D^{25}$ −59°（c=2，甲醇）。味甜。微溶于冷水，较易溶于热水，溶于冰醋酸及醇类。UV λ_{max}^{EtOH}：326nm（$E_{1cm}^{1\%}$ 616）。

本品存在于菊科植物森里千里光（*Senecio nemorensis* L.）全草、洋蓟（*Cynara scolymus* L.）中。具有利胆保肝及降胆固醇的作用。临床用于各种肝脏疾病及高血脂症患者。

10.2.8. 没食子酸[190]

没食子酸（gallic acid）[149-91-7]（**162**），$C_7H_6O_5$，分子量170.12。3,4,5-三羟基苯甲酸（3,4,5-trihydroxybenzoic acid）。又名棓酸。



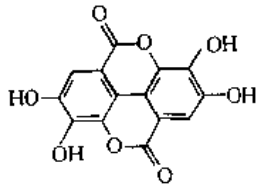
（**162**）

本品为针状结晶（无水甲醇或氯仿），熔点235～240℃（分解）。1g溶于87mL水、3mL沸水、6mL乙醇、100mL乙醚、10mL甘油及5mL丙酮，几乎不溶于苯、氯仿及石油醚。UV $\lambda_{max}^{醋酸}$，nm（ε）：221（20900），269（9340）；UV λ_{max}^{EtOH}，nm（ε）：216（25700），271（8320）。

本品存在于蓼科植物掌叶大黄（*Rheum palmatum* L.）根茎、桃金娘科植物大叶桉（*Eucalyptus robusta* Sm.）干叶等鞣质中。通常以鞣酸为原料，经碱性水解或酸性水解而制得。本品具有抗菌、抗病毒作用。在药剂制造中用作抗氧剂。

10.2.9. 鞣花酸[191～193]

鞣花酸（ellagic acid）[476-66-4]（**163**），$C_{14}H_6O_8$，分子量302.19。2，3，7，8-四羟基[1]苯并吡喃[5，4，3-cde][1]苯并吡喃-5，10-二酮{2，3，7，8-tetrahydroxy[1]benzopyrano[5，4，3-cde][1]benzopyran-5，10-dione}。又名并没食子酸。



（**163**）

本品为乳白色针状晶体（吡啶），熔点大于360℃。微溶于水或乙醇，溶于碱、吡啶，几乎不溶于乙醚。UV λ_{max}^{EtOH}，nm（lgε）：255（4.60），366（3.93）。

本品存在于大戟科植物飞扬草（*Euphorbia hirta* L.）花、蔷薇科植物龙牙草[*Agrimonia pilosa* Ledeb. var. *japonica*（Miq.）Nakai]根、使君子科植物诃子（*Terminalia chebula* Retz.）果实中。本品为止泻、止血药。

10.2.10. 鞣 酸

鞣酸（tannic acid）为淡黄白色至浅棕色无结晶形的粉末或疏松有光泽的鳞片或海绵状块。臭微而特殊、味涩。易溶于水、乙醇或稀醇，微溶于无水乙醇，几乎不溶于乙醚、苯、氯仿或石油醚，极易溶于甘油中。

药用鞣酸是一混合物，存在于寄生在漆树科植物盐肤木（*Rhus chinensis* Mill.）幼枝上的五倍子虫[寄生蚜虫，*Melaphis chinensis*（Bell.）Baker]所产生的虫瘿中。利用其能沉淀蛋白质的性质，有收敛、止血作用。20%鞣酸软膏可用于皮肤溃疡、褥疮、湿疹的治疗。

10.2.11. 鞣酸蛋白

鞣酸蛋白（tannalbin）为黄棕色粉末，具有微臭、味微涩，几乎不溶于水、乙醇、氯仿或乙醚。服后在胃内不分解，至小肠分解出鞣酸使蛋白凝固。有收敛止泻作用，用于急性胃肠炎、非细菌性腹泻。

11. 海洋生物类

11.1. 概 况

海洋系地球上资源最丰富的领域。海洋生物占地球生物的80%以上。海洋生物不同于陆地生物，其生息的媒体为海水。代谢或产生的物质有许多是具有罕见化学结构的化合物。这些化学结构新奇的物质具有多种多样且独特的生理活性。研究证明，海洋生理活性物质是寻求结构独特且疗效优良的新药资源。

随着回归大自然呼声的高涨，70年代以后，国际上很快形成了向海洋要药、研究海洋天然产物的热潮。自70年代以来，已从海藻、海绵、肠腔动物、被囊动物、软体动物、棘皮动物和微生物体内分离得到新型化合物3000多种。它们的主要生物活性表现在抗菌、抗病毒、止血、镇痛、抗炎、抗凝血、抗肿瘤和心血管病等方面，其中的部分先导化合物已经进入临床试验或市场应用。

从目前发现的海洋生物的化学结构上看，不仅包含了陆上生物大多数次生代谢化合物结构类型，如生物碱、萜类、甾体、醌类、多肽、多酚等，还由于其生态环境的独特性，致使代谢产物具有陆上生物中罕见的化合物，如含卤族元素、硫元素、磷元素、磺酸基、磷酸根、硝基等有机化合物，大环内酯及多聚醚等。这些特异而又复杂的天然产物统统具有很强的生理活性。如从加利福尼亚海域及加勒比海群体海鞘被囊动物（*Tridemnum Solidum*）中发现的环状缩肽膜海鞘素（didemin B），具有强抗病毒活性，且对人的多种癌细胞抑制活性强。它是第一个进入临床试验的抗肿瘤海洋药物。由耳状截尾海兔（*Dolabella auricularia*）中得到的海兔毒素（dolastatin 1），体外研究显示对小鼠P_{388}白血病细胞的ED_{50}值为0.046ng/mL，对B_{16}黑素瘤、白血病L_{1210}细胞及小鼠MX-1肿瘤等均显示出良好的疗效，现准备进入临床试验。从加利福尼亚沿岸的一种总合草苔虫（*Bugula neritina*）分离的大环内酯苔藓虫素（bryostatin 1）已进入临床试验。作为具有边缘抗

肿瘤性质的化合物，还有脱溴海兔毒素(debromoaplysiatoxin)、沙海葵毒素(palytoxin)、棕叶藻酮(stypodione)等。新近的资料显示，美国国立癌症研究所(NCI)正开发一批优秀的海洋化合物，如从大田软海绵(*Halichondria okadai*)中分离的聚醚大环内酯(halichodrin B)、从黑斑海兔(*Aplysia kurodai*)中发现的大环内酯(aplyronine)等。

此外，海洋毒素是海洋生物活性物质中研究进展最为迅速的领域，多数海洋毒素具有独特的化学结构。许多高毒性毒素的中毒是以对生物神经系统或心血管系统的高特异性作用为其基础，因此，这些毒素及其作用机制是发现新神经系统或心血管系统药物的重要先导化合物和线索，也可作为寻找新农药的基础。

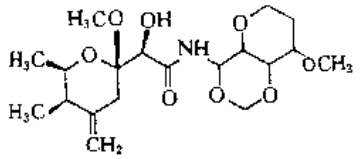
由于多数海洋生物次生代谢产物的结构特异，化学稳定性较差，故在提取、分离与纯化过程中宜于低温处理，避免酸、碱性强的条件下处理。纯化方法主要以色谱层析为主，如正相层析、逆相层析、节流层析、液液分级层析、高效液相色谱等。近年发展起来的超临界萃取方法亦广泛应用于海洋生物研究。层析填料主要有常规硅胶(硅胶-H)、反相硅胶(RP-8，RP-18)、大孔树脂(Amberlite)、葡聚酰胺(Sephadex LH-20，Sephadex G 等)。洗脱溶剂除常规有机溶剂的适当配比外，缓冲溶剂亦有广泛的应用。为了满足工业生产需要，对一些微量海洋生物除进行化学全合成、半合成及化学转化技术外，组织培养、分子基因的克隆与表达，亦是近年的热门课题。

中国是世界上应用海药最早的国家之一，用海洋药物防治疾病，从开始起便与祖国医药学的理论结合在一起，即在辩证施治的原则指导下应用于临床。研究结果表明，现代研究成果与中医理论辩证施治的认识极为相似，如化痰软坚与抗肿瘤、活血祛瘀与抗凝血、温补肾阳与性激素作用、平降肝阳与降血压、清热解毒与抗菌抗病毒、收敛固涩与止血、滋补强壮与营养健身等等，说明海洋药物在中国发展的历史渊源。中国的海域辽阔，海洋生物资源丰富，为发展海洋药物提供了优厚的物质基础。结合现代药学技术，以中医药理论为指导，为中国海洋药物的研究与开发显示了广阔的前景。

11.2.　海洋药物

11.2.1.　麦克拉明-I[194,195]

麦克拉明-I (mycalamide-A)(**164**)，$C_{24}H_{41}NO_{10}$，分子量 503。油状物。$[\alpha]_D^{26.5}+110°$($c=0.2$，$CHCl_3$)。IR_{max}^{KBr}，cm^{-1}：3700～3100，2960，1740，1700。本品存在于山海绵(*Mycale* sp.)中。



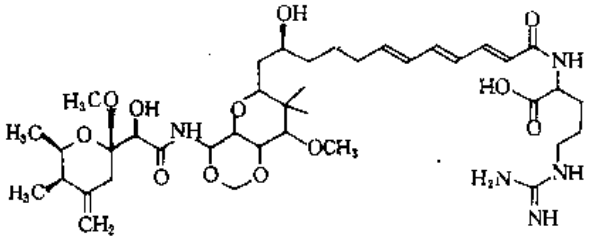
(164)

本品为培养的肿瘤细胞增生的强效抑制剂。对 P_{388} 细胞复制的 IC_{50} 值均在 nmol/L 范围内，对人早幼粒白血病细胞(HL-60)、人肺癌细胞(A_{549})、人结肠癌细胞(HT-29)亦有类似的作用。在抗肿瘤 QD 1～9 方案中，剂量分别为 10 和 2.5μg/kg 时，可延长生命 40%。在体内抗 P_{388} 活性 T/C 值为 183%。在体外抑制 P_{388} 细胞活性的 IC_{50} 值为 2.6ng/mL。在体内对 RNA 病毒的抑制作用最显著，其 T/C 值>350%。

掺入放射标记前体测定 P_{388} 细胞的蛋白质、RNA 和 DNA 合成的实际速率，结果表明暴露的麦克拉明-I (2060nm)在 1h 后蛋白质合成完全抑制，DNA 合成明显受抑制，而 RNA 的合成影响较小。该化合物对蛋白质 DNA 合成的明显抑制作用以及对 RNA 合成的中度影响符合蛋白质抑制剂的特点。

11.2.2.　奥那米德[196]

奥那米德(onnamide)(**165**)，$C_{39}H_{63}N_5O_{12}$，分子量 793。UV λ_{max}^{MeOH}，nm(ε)：202(7500)，299(38800)；IR_{max}^{KBr}，cm^{-1}：3360(br)，2965，1650(br)，1170，1092。本品分离自蒂壳海绵属海绵(*Theonella* sp.)。

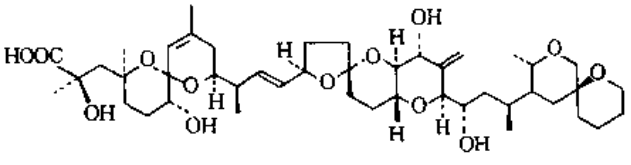


(165)

奥那米德为培养的肿瘤细胞增生的强效抑制剂，对蛋白质、DNA 合成有明显的抑制作用，而对 RNA 合成的影响适中。

11.2.3.　大田软海绵酸[197,198]

大田软海绵酸(okadaic acid，OA)(**166**)，$C_{44}H_{68}O_{13}$，分子量 804。熔点 171～175℃。$[\alpha]_D^{20}+21°$($c=0.33$，$CHCl_3$)。存在于利马原甲藻(*Procentrum lima*)和大田软海绵(*Halichondria okadai*)中。



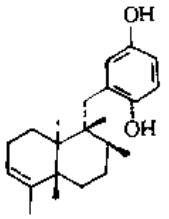
(166)

本品具有显著的抗肿瘤活性和细胞毒性，它对 P_{388}

白血病细胞和 L_{1210} 白血病细胞的 IC_{50} 分别为 1.7×10^{-3} 和 $1.7\times10^{-2}\mu g/mL$。小鼠腹腔注射 LC_{50} 为 $192\mu g/kg$。大田软海绵酸有很强的致泻作用。在 0.12mg/kg 以上对小鼠显示毒性。体外具有显著的抗癌活性。5mg/mL 时，对 KB-细胞抑制率为 80%。OA 的另一作用是抑制钙激活的磷脂依赖性蛋白激酶。体外试验表明，OA 对蛋白磷脂酶 1(PP 1)和蛋白磷脂酶 2A(PP 2A)有极强的抑制作用。在完整细胞内OA 能迅速促使蛋白质磷酸化，且在各种代谢过程中作为一种特异的磷脂酶抑制剂而起作用。同时，亦发现 OA 可模拟胰岛素葡萄糖转运至脂肪细胞的作用，这一发现有助于阐明脂肪分解和脂肪酸合成的机理。

11.2.4. 阿甫罗醇[199]

阿甫罗醇(avarol)(**167**)，$C_{22}H_{32}O_2$，分子量 328。$[\alpha]_D^{20}+52°$($c=0.3$，MeOH)。IR_{max}^{KBr}，cm^{-1}：3300，3150，2980，1630，1615，1500，1400，1250，1100，1050。本品分离自贪婪倔海绵(*Dysidea avara*)。

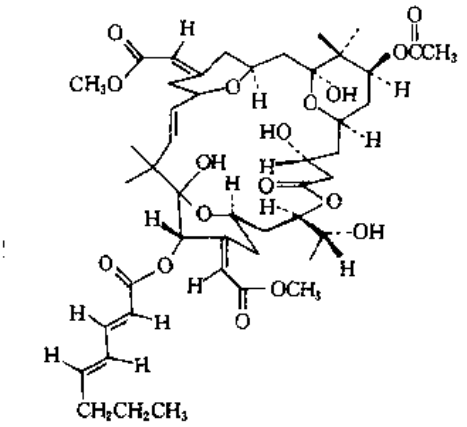


(167)

本品在体外对 $L_{5178}Y$ 老鼠的淋巴细胞系统有很强的抑制活性，在浓度为 0.9μmol/L 时减少细胞生长率为 50%。该品为抗有丝分裂和抗诱变剂的倍半萜。在体外，0.1μg/mL 浓度时可抑制 HIV 复制，而对正常细胞无细胞毒作用，并有细胞保护作用。在人体外周血淋巴细胞中，产生 γ-干扰素诱导作用。

11.2.5. 苔藓虫素[200,201]

苔藓虫素(bryostatin 1)(**168**)，$C_{48}H_{70}O_{17}$，分子量 918。[1*S*-(1*R**，3*R**，5*Z*，7*S**，8*E*，11*R**，12*R**(2*E*，4*E*)，13*E*，15*R**，17*S**(*S**)，21*S**，23*S**，25*R**)]-25-(乙酰氧基)-1，11，21-三羟基-17-(1-羟乙基)-5，13-双(2-甲氧基-2-氧基亚乙基)-10，10，26，26-四甲基-19-氧-18，17，28，29-四氧四环[21，3，2，4-辛二烯酯](1*S*-[1*R**，3*R**，5*Z*，7*S**，8*E*，11*R**，12*R**(2*E*，4*E*)，13*E*，15*R**，17*S**(*S**)，21*S**，23*S**，25*R**)]-25-(acetyloxy)-1，11，21-trihydroxy-17-(1-hydroxyethyl)-5，13-bis(2-methoxy-2-oxoethy-lidene)-10，10，26，26-tetramethyl-19-oxo-18，17，28，29-tetraoxatetracyclo[21，3，2，4-octadienoate]}。熔点 230～235℃。$[\alpha]_D^{25}+34.1°$($c=1.0$，MeOH)。UV $\lambda_{max}^{CH_3OH}$，nm(ε)：233(25700)，263(28700)；IR_{max}^{KBr}，cm^{-1}：3400(br)，2970，1735，1716，1700，1640，1600，1433，1245，1160，1080，1000。本品分离自总合草苔虫(*Bugula neritina*)。

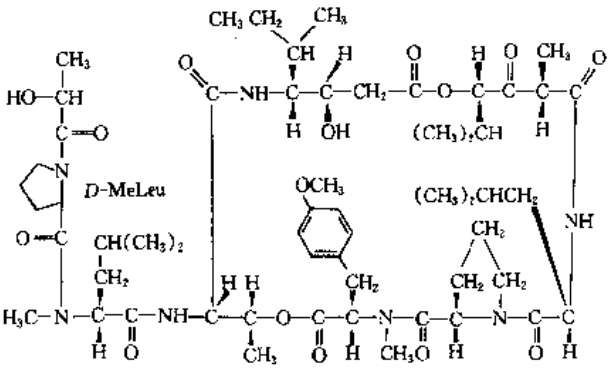


(168)

本品对 L_{1210} 细胞的活性虽不及对 P_{388} 细胞强，但亦显示出作用，不仅具有与活性蛋白激酶 C 结合及免疫增强作用等独特活性，还可使人白细胞活化，诱导花生四烯酸释放及前列腺素 H 合成酶的合成，抗肿瘤作用强，无促催发癌活性。

11.2.6. 膜海鞘素-Ⅱ[202,203]

膜海鞘素(didemin B)(**169**)，$C_{57}H_{85}N_7O_{15}$，分子量 1111。UV λ_{max}^{MeOH}，nm(ε)：230(2700)，275(2800)，340(29300)；IR_{max}^{KBr}，cm^{-1}：1740，1680，1670，1730，1650，3300，1420，1100。



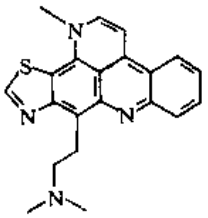
(169)

本品存在于加利福尼亚海域及加勒比海群体海鞘被囊动物(*Trididemnum solidum*)中。

本品的抗病毒和细胞毒活性强。在体内具有抗 P_{388} 白血病和 B_{16} 实体瘤活性，对白血病 L_{1210} 细胞显示出显著的增殖抑制效果。对人的肺、卵巢、肾脏、口腔等的癌细胞抑制活性强。它是第一个进入临床试验的抗癌性海洋药物。

11.2.7.　蒂西次碱[204~206]

蒂西次碱(dercitrin)(**170**)，$C_{21}H_{20}N_4S$，分子量 360。熔点 300～305℃。UV λ_{max}^{MeOH}，nm(ε)：371(21000)，335(18500)，298(30600)，278(32000)，254(sh，27300)；$IR_{max}^{CHCl_3}$，cm^{-1}：3400，1680，1600，1580，1410，1270。



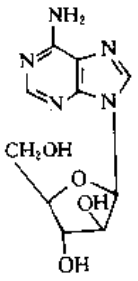
(170)

本品存在于皮囊动物、拉丁美洲渐皮海绵和深水海绵(*Dercitus* sp.)中。

本品在双向淋巴细胞反应(MLR)筛选(0% MLR，0.01μg/mL)中，体内实验表明有很强的抗肿瘤活性。蒂西次碱抑制体外培养的人白血病、细肠癌细胞，其 IC_{50} 为 63～150nmol/L；并能延长 P_{388} 白血病小鼠的生命，腹腔注射 5mg/kg，T/C 值为 170%。深入研究表明，蒂西次碱能干扰 DNA 及 RNA 的合成，但不影响蛋白质的合成。培养 P_{388} 的细胞用蒂西次碱处理后，对 ^3H 尿嘧啶、^3H 胸腺嘧啶及 ^3H 亮氨酸的结合率分别被抑制 83%、61%和 23%。平衡透析实验表明，蒂西次碱与小牛胸腺 DNA 的亲合力为 3.1μmol/L，最大结合率为 0.20。它可使超螺旋 Φ×174DNA 解旋，对 DNA 的松弛作用强于 Nick 转移(Nick translation)的抑制作用，表明蒂西次碱对酶的抑制作用不是其改变 DNA 构象的主要因素。

11.2.8.　阿糖腺苷-I[207,208]

阿糖腺苷-I(Ara-A，adenine arabinoside)[5536-17-4](**171**)，$C_{10}H_{13}N_5O_4$，分子量 267。熔点 208℃，$[\alpha]_D^{17}+69°$(c=1.1，H_2O)。9-阿拉伯呋喃糖-9*H*-嘌呤-6-胺(9-arabinofuranosyl-9*H*-purin-6-amine)。本品自海绵(*Cryptethia crypta*)中分得。

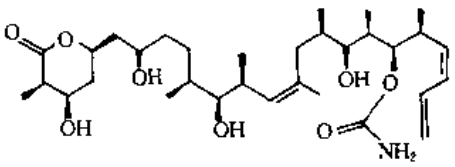


(171)

本品系抗病毒药物。美国 FDA 批准该药用于治疗人的眼睛疱疹感染。

11.2.9.　替斯利得[209~211]

替斯利得(discodermolide)(**172**)，$C_{32}H_{53}O_8N$，分子量 579。白色结晶，熔点 115～116℃。$[\alpha]_D^{25}+7.2°$(c=0.72，MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH}，nm(ε)：235(12500)，226(sh，19500)，210(35400)；IR_{max}^{CHCl}，cm^{-1}：3400，3300，2980，2975，1760，1725，1700，1450，1350，1200，1115。本品存在于海绵(*Discoclermia* sp.)中。



(172)

本品为免疫抑制剂，具有很强的细胞毒性。该品在鼠类双向混合淋巴细胞反应和可康宁-A(concanavalin A)刺激脾脏细胞的培养基中表现出极强的抑制活性，IC_{50} 值分别为 0.24 和 0.19μmol/L。该品在双向 MLR 中抑制人的外围血液白细胞的增殖，IC_{50} 为 5.65μmol/L。在浓度小于 80.6μmol/L 时，对人的外围血液的淋巴细胞无毒性。它不抑制介白细胞素-Ⅰ(IL-2)的增殖，但能调节 IL-2 受体的表达。体内实验当浓度为 1.25mg/kg 时，免疫抑制率为 93%。

参考文献

[1] 国外医学·中医中药分册，**7**(3)，11(1985)。
[2] 罗思齐等，医药工业，**18**(2)，32(1985)。
[3] Joseph，T.，Baker，J. T.，*J. Nat. Prod.*，**58**(9)，1325(1995).
[4] 中国医学科学院药物研究所，《中草药现代研究》，2～20页，北京医科大学、中国协和医科大学联合出版社，北京，1996年。
[5] 陈延镛，中草药，**20**(9)，6(1989)。
[6] 沈嘉，国外医药·植物药分册，**10**(2)，60(1995)。
[7] 闫应举等，药学通报，**15**(6)，282(1980)。
[8] 李丹等，中草药，**27**(5)，306(1996)。
[9] 黄龙珍等，药学学报，**16**(2)，931(1981)。
[10] 姜文卿等，中西医结合杂志，1，626(1981)。
[11] 潘竟先等，北京医科大学学报，**21**(5)，401(1989)。
[12] 刘昌孝等，中草药，**12**(8)，33(1981)。
[13] 杨科等，药学通报，**17**(4)，213(1982)。
[14] 查力等，药学通报，**16**(4)，245(1981)。
[15] 潘竟先等，北京医科大学学报，**19**(3)，177(1987)。
[16] 上海药物研究所，中草药通讯，(9)，25(1978)；(9)，29(1978)。
[17] 黄加鑫等，药学学报，**14**(10)，612(1979)。
[18] Barret，Y. et al.，*Phytother. Res.*，(6)，59(1992).
[19] 董锡裕等，中草药，**27**(4)，243(1996)。
[20] 杜元冲等，药学学报，**10**，578(1963)。

[21] 卢馥荪等，植物学报，**9**，455(1983)。
[22] Papageorgiou, V. P., *Planta Med.*, **38** (3), 193 (1980).
[23] 月田潔他，薬学雑誌，**74**(3)，229(1954)。
[24] 欧阳瑜等，中药药理与临床，7(5)，12(1991)。
[25] 周晓明等，药学学报，**23**(1)，17(1988)。
[26] 何丽一等，药学学报，**15**(9)，555(1980)。
[27] 陈琼华等，药学学报，**9**(12)，757(1962)。
[28] 奔田安一等，日本薬理学雑誌，(4)，91(1963)；(2)，52(1964)。
[29] Späth, G., *Ber.*, **71**, 106(1938).
[30] 丁安荣等，中草药，**19**(7)，33(1983)。
[31] 徐垠等，药学学报，**14**(7)，447(1979)。
[32] 上海药物研究所，中草药通讯，(2)，14(1978)。
[33] 曾广芳等，药学学报，**5**(1)，47(1957)；**6**(1)，21(1958)。
[34] 潘龙刚等，中成药研究，(10)，5(1984)。
[35] 谢玉茹等，植物学报，**23**(5)，383(1981)。
[36] 奉其纯等，药学通报，**16**(11)，20(1981)。
[37] 王兆全等，药学学报，**15**(6)，365(1980)。
[38] 湖南省邵阳地区防治慢性气管炎组，中草药通讯，(1)，39(1974)。
[39] 何洁朗，医药工业，(5)，205(1987)。
[40] 武斌等，医药工业，(8)，350(1988)。
[41] 刘永瀛等，化学学报，**34**，211(1976)。
[42] 傅丰永等，化学学报，**34**，223(1976)。
[43] 徐成俊等，化学学报，**34**，275(1976)。
[44] 中国医学科学院药物研究所，中华医学杂志，**55**，856(1975)。
[45] 方起程等，中华医学杂志，**54**，271(1974)。
[46] 陈芳传等，中成药研究，(8)，10(1986)。
[47] 邵国贤等，药学学报，**15**(9)，538(1980)。
[48] 张俊华等，中国药学杂志，(8)，490(1991)。
[49] 吴知行等，药学通报，(1)，7(1984)。
[50] 姚渭溪等，中草药，**26**(3)，157(1995)。
[51] Kleijnen, J. et al., *Lancet*, **340**, 1136(1992).
[52] Bhandari, P. et al., *J. Scient. Ind. Res.*, **42**, 437(1983).
[53] Tandon, S. et al., *J. Scient. Ind. Res.*, **38**, 428(1979).
[54] Gray, A. I. et al., *Phytochemistry*, **17**, 845(1978).
[55] 苑春升，药学通报，**14**(10)，447(1979)。
[56] King, F. E. et al., *J. Chem. Soc.*, 1392(1954).
[57] Song, P. S., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **346**, 355(1980).
[58] 季棣君等，广东医学，**5**(11)，29(1984)。
[59] Anderson, T. F. et al., *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **20**, 235(1980).
[60] 陈守田，临床皮肤杂志，**13**(6)，41(1984)。
[61] Smith et al., *Science*, **115**, 520(1952).
[62] Nkondi et al., *Therapie*, **21**, 1267(1966).
[63] 孙奋治等，药学学报，**16**(6)，401(1981)。
[64] 孙奋治等，微生物学报，**14**(1)，9(1974)。
[65] 吉林中医中药研究所，中草药通讯，(3)，21(1977)。
[66] 吉林中医中药研究所，新医药学杂志，(4)，13(1977)。
[67] 杨祯祥等，药学通报，**15**(7)，48(1980)。
[68] Vignalon, J. et al., *Therapie*, **16**, 143(1961).
[69] *Chem. Abst.*, **87**, 127693t(1977).
[70] Massanet, G. M. et al., *Fitoterapia*, **60**, 3(1989).
[71] Tsuneo, N. et al., *Planta Med.*, **44**(2), 100(1982).
[72] Kazuo, W., *Planta Med.*, **49**, 103(1983).
[73] Masao Hattori et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 5010(1984).
[74] 同[73]，**34**，158(1986)。
[75] 藤山路一 他，薬学雑誌，**93**，429(1973)。
[76] Kazuo, W. et al., *Japan J. Pharmacol.*, **25** (5), 605(1975).
[77] Alica, M. et al., *J. Pharm. Sci.*, **70**(8), 951(1981).
[78] 山东省卫生局防治慢性气管炎组，中草药通讯，(2)，11(1974)。
[79] 畅行若等，药学学报，**15**(3)，158(1980)。
[80] Sebaotiao, F., *Phytochemistry*, **19**(7), 1527(1980).
[81] Keller, J. C. et al., *J. Med. Chem.*, **14**, 936(1971).
[82] SE 514578(1971), Kuhn, M. et al. (Sandoz).
[83] 上海药物研究所，中草药通讯，(6)，45(1974)。
[84] 刘嘉森等，化学学报，**34**(3)，229(1976)。
[85] 陈廷镛等，化学学报，**34**(1)，45(1976)。
[86] 包天桐等，药学学报，**41**(1)，1(1979)。
[87] 刘耕陶等，药学学报，**18**(9)，714(1983)。
[88] 谢晶曦等，药学学报，**17**，23(1982)。
[89] 方一苇，分析化学，**22**(9)，955(1994)。
[90] 国外医药·植物药分册，**8**(14)，165(1993)。
[91] Takeo, K. et al., *Carbohydrate Res.*, **145**, 293(1986).
[92] Austin, P. R. et al., *Science*, **212**, 749(1981).
[93] Ernest, R. S., *Fed. Proc.*, **36**, 9(1977).
[94] Muir, H. et al., *Am. J. Med.*, **47**, 673(1969).
[95] Redén, L. et al., *Pure Appl. Chem.*, **35**, 181(1973).
[96] 徐任生主编，《天然产物化学》，上海科学技术出版社，上海，1993年。
[97] 北京医学院主编，《中草药成分化学》，人民卫生出版社，北京，1986年。
[98] Dean, F. M., "Naturally Occuring Oxygen Ring Compounds", pp. 285～290, Butterworth, London · New York, 1963.
[99] Cloetta, *Arch. Exp. Pathol. Pharmakol.*, **112**, 261(1926).
[100] Lichti et al., *Helv. Chim. Acta*, **45**, 868(1962).
[101] Bell, *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, **49**, 277(1960).
[102] 陈琨，《中药提取生产工艺学》，102页，沈阳出版社，沈阳，1992年。
[103] Smith, *J. Chem. Soc.*, 508(1930).
[104] 湖南医药工业研究所，中草药资料汇编，(2)，91(1970)。
[105] Schwartze et al., *J. Pharmacol.*, **36**, 481(1929).
[106] Reichstein, R., *Ann. Rev. Biochem.*, **15**, 155(1946).
[107] Geissberger, *Schweiz. Med. Wochenschr.*, **91**, 241(1961).

[108] 王弘志等,中草药,**15**(4),13(1984)。
[109] Marker et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,**69**,2167(1947).
[110] Tschesche,R. et al.,*Tetrahedron Letters*,29(1988).
[111] 韩桂茹等,中草药,**15**(11),46(1984)。
[112] Liang et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,**57**,525(1935).
[113] 陈延镛,医药工业,(10),7(1978)。
[114] 汤织芳,中国医院药学杂志,**4**(8),41(1984)。
[115] 戴水连,中药材科技,**3**,16(1984)。
[116] 江西省德兴县万村公社新屋大队卫生所,中草药通讯,(3),27(1976)。
[117] 阴健等,《中药现代研究与临床应用》,I,学苑出版社,北京,1995年。
[118] 冯孝章等,化学学报,(3),175(1979)。
[119] Herbert,V.,*Am. J. Chin. Nutr.*,**32**,1121(1979).
[120] 方圣鼎等,科学通报,**9**,253(1979)。
[121] 姜宝源,药学通报(6),18(1976)。
[122] 结核病,(1),27(1973);(1),29(1973)。
[123] 小曾卓夫,薬学雑誌,**72**,1227(1952).
[124] 医学中央雑誌 **112**,668(1954).
[125] 新医薬学雑誌,(7),25(1973).
[126] Eggelto,T. A. et al.,*Tetrahydron*,**29**,2445(1973).
[127] 杨秉辉,中华肿瘤杂志,**3**(1),52(1981)。
[128] Nikolaus,W.,*Phytochemistry*,**13**(9),2006(1974).
[129] 罗集鹏,中草药,**17**(4),1(1986)。
[130] 雷伟亚,中草药,**13**(8),368(1982)。
[131] 朱汉松,中草药,**17**(9),37(1986)。
[132] 山东中医药研究所,中草药,**13**(6),9(1982)。
[133] Li,J. M. et al.,*Acta Chim. Sinica*,**37**,129(1979).
[134] Jiang,J. B. et al.,*Lancet*,**2**,285(1985).
[135] 李英等,科学通报,**24**,667(1979)。
[136] Peters,W. et al.,*Ann. Trop. Med. Parasitol.*,**80**,483(1986).
[137] Zhao,Y. et al.,*J. Nat. Prod.*,**49**,139(1986).
[138] Pellit,G. R.,*J. Med. Chem.*,**17**,1013(1974).
[139] Geoffrey,A. et al.,*J. Nat. Prod.*,**40**(1),1(1977).
[140] Hall,H. et al.,*J. Pharm. Sci.*,**68**,537(1979);**69**(5),537(1980).
[141] 广州第五制药厂,中草药通讯,(1),12(1974)。
[142] 苏州中药厂,中草药通讯,(11),6(1976)。
[143] 云南省植物研究所,中草药通讯,**7**,298(1977)。
[144] 福建医药杂志,**2**,91(1980)。
[145] 云南省植物研究所,云南植物研究,**2**,13(1977)。
[146] 张覃沐等,药学通报,**15**(5),46(1980)。
[147] 云南省植物研究所,云南植物研究,**2**,11(1977)。
[148] 云南省植物研究所,科学通报,**22**(10),458(1977)。
[149] 汪沂等,植物杂志,**4**,10(1981);(2),35(1980)。
[150] 徐位坤等,广西植物,(3～4),39(1980);**7**(4),16(1981)。
[151] 陈木名等,药学学报,**25**(3),227(1990)。
[152] Horwilz,S. B. et al.,*Ann. N. Y. Acad. Sci.*,**466**,733(1986).
[153] 张安镛等,中草药通讯,(7),321(1978)。
[154] 高玉桂等,中国医学科学院学报,**2**(3),189(1980)。
[155] 王定邦等,中国医学科学院学报,**2**(3),187(1980)。
[156] 黄秀兰等,植物学报,**22**(1),98(1980)。
[157] 钱名堃等,中草药通讯,(6),20(1979)。
[158] 邓文龙等,药学通报,**17**(4),3(1982)。
[159] 国外医学·心血管疾病分册,(4),228(1983)。
[160] 山内康平等,国外医学·中医中药分册,**7**(6),8(1985)。
[161] 张仝恒等,药学学报,**10**(11),688(1963)。
[162] 丁径业等,中草药,**11**(9),391(1980)。
[163] 马学惠等,药学学报,**17**(2),93(1982)。
[164] 李树殿等,中药材,(5),20(1985)。
[165] 湖南医药工业研究所,中草药通讯,(3),1(1979)。
[166] 同[165],(9),30(1979)。
[167] 韩德五等,中华医学杂志,**59**(4),206(1979)。
[168] US 2848508(1958),Barnelt et al..
[169] Bendich,A.,*J. Nature*,**119**,112(1989).
[170] 陈光华,国外医学·中医中药分册,**17**(3),14(1995)。
[171] 张杰,国外医药·植物药分册,**10**(2),56(1995)。
[172] 李景荣等,国外医药·植物药分册,**5**(5),195(1990)。
[173] Ishimoto,K.,*Phytochemistry*,**26**(5),1501(1987).
[174] 南京市中医院制剂室,中草药通讯,(2),38(1973)。
[175] 上海第一制药厂,医药工业,(7),7(1973);(8),52(1974)。
[176] 陈毓亨,药学通报,**15**(10),12(1980)。
[177] Srimal,*J. Pharm. Pharmacol.*,**25**,447(1973).
[178] 沈阳药学院,中华医学杂志,(6),346(1974)。
[179] 湖南医药工业研究所,中草药通讯,(6),5(1976)。
[180] 龙纪青等,药学学报,**17**(9),663(1982)。
[181] 潘星清等,中草药通讯,**10**(5),29(1979)。
[182] 黎莲娘等,中草药通讯,**10**(8),1(1979)。
[183] Pösö,H. et al.,*Lancet*,**1**,885(1980).
[184] Lee,C. Y. et al.,*Mol. Cell. Bioehem.*,**47**,65(1982).
[185] 柯荣棠等,科学通报,**18**,568(1957)。
[186] Kupchan,*J. Med. Pharm. Chem.*,**5**,657(1962).
[187] Mix,D. B. et al.,*J. Nat. Prod.*,**45**,657(1982).
[188] De Pascual Teresa,J. et al.,*Phytochemistry*,**22**,2745(1983).
[189] Norman,R.,*J. Nat. Prod.*,**39**(6),420(1976).
[190] US 2723992(1955),Krueger et al. (Mallinckrodt).
[191] Geel et al.,*Aust. J. Chem.*,**11**,372(1958).
[192] Hills et al.,*Aust. J. Chem.*,**16**,147(1963).
[193] Wood,A. W. et al.,*Proc. Nat. Acad. Sci.,U. S. A.*,**79**,5513(1982).
[194] Perry,N. B. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,**110**,4850(1988).
[195] Burres,N. S. et al.,*Cancer Research*,**49**(11),2935(1989).
[196] Shichi,S. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,**110**,4851(1989).

[197] Tachibana, K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2469 (1981).
[198] 北川熏编,"海洋天然产物化学(化学增刊)",pp. 111～113,大阪大学出版社,大阪,1987.
[199] Müller, W. E. G. et al., *J. Histochem. Cytochem.*, **34**, 1687(1986).
[200] Pettit, G. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6846 (1982).
[201] Suffness, M. et al., "Bioorganie Marine Chemistry", vol. 3, p. 188, Academic Press, New York, 1995.
[202] Kinehark, K. L. et al., *J. Nat. Prod.*, **53**, 771(1990).
[203] Dorr, F. A. et al., *Eur. J. Cancer Clin.*, **24**, 1699 (1988).
[204] DeFreitas, J. C. et al., *Experieutia*, **40**, 864(1984).
[205] Reynolds, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5172 (1988).
[206] Potts, B. C. M. et al., *J. Nat. Prod.*, **55**, 1701 (1992).
[207] Lee, W. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2648(1960).
[208] Susan Budavari, "The Merck Indox", 11th ed., No. 9779, Merck & Co., Inc., U. S. A., 1989.
[209] Gunasekera, S. P. et al., *J. Org. Chem.*, **55**, 4912 (1990).
[210] Longley, R. E. et al., *Transplantation*, **52**, 650～655 (1991).
[211] Longley, R. E. et al., *Transplantation*, **52**, 656(1991).

基本参考文献

1. 王泽民主编,《当代结构药物全集》,北京科学技术出版社,北京,1993年。
2. 国家医药管理局中草药情报中心站,《植物药有效成分手册》,人民卫生出版社,北京,1986年。
3. 陈新谦、金有豫主编,《新编药物学》,第十三版,人民卫生出版社,北京,1992年。
4. 黄泰康主编,《常用中药成分与药理手册》,中国医药科技出版社,北京,1994年。
5. 孙文基、张登科、党治稳编著,《天然药物成分提取分离与制备》,中国医药科技出版社,北京,1994年。
6. Susan Budavari, "The Merck Index", 11th ed., Merck & Co., Inc., U. S. A., 1989.
7. 中华人民共和国卫生部药典委员会编,《中华人民共和国药典》,1995版,广东科技出版社·化学工业出版社,1995年。
8. 府军主编,《常用药物新用途手册》,北京科学技术出版社,北京,1992年。
9. Connolly, J. D., Hill, R. A., "Dictionary of Terpenoids", vols. 1～3, Chaoma & Hall, 1991.
10. 王宪椿主编,《天然药物化学》,人民卫生出版社,北京,1986年。
11. 中国医学科学院药物研究所编著,《中草药现代研究》,北京医科大学、中国协和医科大学联合出版社,北京,1995年。
12. 柴田承二主编,杨本文译,《生物活性天然物质》,人民卫生出版社,北京,1984年。
13. 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室编,《黄酮体化合物鉴定手册》,科学出版社,北京,1981年。
14. 徐任生等编,《中草药有效成分提取与分离》,上海科学技术出版社,上海,1989年。
15. 金同珍总编,栗德林等主编,《中国药物大辞典》,上、下册,中国医药科技出版社,北京,1991年。
16. 徐任生主编,《天然产物化学》,中国医药科技出版社,北京,1993年。

tianliao
填 料 Fillers

曹振纲 化学工业部北京橡胶工业研究设计院

1. 概述 …… 51
2. 性质 …… 52
2.1. 基本特性 …… 52
2.1.1. 颗粒的形状特征和大小 …… 52
2.1.2. 颗粒大小分布 …… 53
2.1.3. 比表面积和表面自由能 …… 53
2.1.4. 颗粒的堆砌密度 …… 53
2.1.5. 填料的化学组成 …… 53
2.2. 功能特性 …… 53
2.2.1. 光学性质 …… 53
2.2.2. 热性能 …… 54
2.2.3. 导电性能 …… 54
3. 品种 …… 54
3.1. 主要品种 …… 54
3.1.1. 碳酸钙 …… 54
3.1.2. 高岭土 …… 54
3.1.3. 二氧化硅 …… 56
3.1.4. 滑石粉 …… 56
3.1.5. 硅灰石粉 …… 56
3.1.6. 二氧化钛 …… 57
3.2. 特殊品种 …… 57
3.2.1. 阻燃性填料 …… 57
3.2.2. 金属粉末填料和导电填料 …… 57
3.2.3. 磁性填料 …… 57
3.3. 新品种开发 …… 57
4. 应用 …… 58
4.1. 填料的填充量 …… 58
4.2. 橡胶用填料 …… 58
4.2.1. 填料对混炼胶加工性能的影响 …… 58
4.2.2. 填料对硫化胶性能的影响 …… 59
4.3. 塑料用填料 …… 60
4.3.1. 填料对树脂加工性能的影响 …… 60
4.3.2. 填料对塑料性能的影响 …… 61
4.4. 造纸用填料 …… 61
4.4.1. 填料对纸张光学性能的影响 …… 61
4.4.2. 填料对纸张其他性能的影响 …… 62
4.5. 涂料用填料 …… 62
4.5.1. 填料对涂料性能的影响 …… 62
5. 毒性及安全 …… 63
参考文献 …… 63

1. 概 述

填料又称填充剂，是指以降低成品成本为主要功能并可改善物料某些性能，在橡胶、塑料加工、涂料制备及造纸工艺过程中添加的一类经精细加工过的固体物料。炭黑、纤维等一类添加物，虽然还能在一定程度上降低成品成本，但其主要功能在于改善被添加组分的性能，通常把此类填料称作补强填料或增强填料(reinforcements)。见碳 4. 炭黑；复合材料 1. 纤维增强复合材料。非炭黑和纤维的某些填料因具有明显的补强作用，有时也被称为增（补）强填料。在药剂、化妆品、洗涤剂中以调节组分剂量和浓度为目的而添加的固体物料，有时也称作填料，但不属本条目讨论范围。

针对填料某些不足之处，采用物理的或化学的方法，对填料进行加工处理，以改善填料的某些性能，进而改善被添加物的性能，这种处理称作填料改性。经过改性的填料，叫改性填料。

填料应用的发展是与材料科学的发展密切相关的。填料作为稀释剂和添加剂，历史上早就有记载。中国是生产炭黑最早的国家，古时称炭黑为良、烟良、松烟，主要用作墨汁和黑色颜料[1]。19世纪在造纸工业中开始将填料用于纸张的表面处理。20世纪Goodrich将炭黑用于橡胶，给橡胶添加了新的性能。此后，填料和增强填料进入了一个快速发展的时期。现在，炭黑品种和牌号就有上百种之多，无机填料品种繁多，资源丰富，给使用者提供了广阔的选择余地。

填料目前尚无统一的分类法。一般可按其来源、功能、化学组分、形态予以分类[2]。按功能来分类，填料可分为补强（增强）填料和非补强（非增强）填料；按形态可分为结晶体和非晶体（无定形体），包括纤维状、片状、多面体、实心颗粒、中空颗粒、无规则物等各种形态；按化学组分分类可分为无机填料和有机填料。无机填料又可分为硅酸盐类、碳酸盐类、硫酸盐类、氧化物、硫化物、氟化物、氢氧化物等。有机填料可分为纤维素、木质素、脂肪酸、聚烯烃、聚芳烃、蛋白质、聚酰胺、聚酯等等。从应用的方便出发，通常人们按化学组分予以分类，并注意其颗粒形态。

2. 性 质

2.1. 基本特性

填料的基本特性是指填料应用中填料对被填充物——填料复合体性能影响最大的起主导作用的特性。

2.1.1. 颗粒的形状特征和大小

颗粒是填料的基本单元。颗粒的形状、大小是填料的基本参数。按照颗粒形状的几何特征，可将颗粒分为球状、立方体、块状、片状、纤维状。实际上颗粒的形状不是完全规整的。为了比较的方便，人们用当量球径来定义颗粒的大小。当量球径指与颗粒等体积的球的直径。颗粒的形状特征可由表1简要表示[3]。

测定颗粒粒径的方法很多，最常用的方法是显微镜分析方法和筛分法。显微镜分析法是测定颗粒大小的标准分析方法，此方法的缺点是速度慢，耗费工时。筛分法是常用的分析方法，通常是作成各种筛孔孔径的筛网。干法适用于大颗粒，湿法适用于小颗粒。通常颗粒粒径小于149μm采用湿法。筛分法的缺点是影响因素多，测定误差大。

标准筛有公制标准筛和泰勒标准筛（又称英制筛）。中国标准筛采用公制筛号，即用1cm长度上占有的孔个数来表示筛号，以每平方厘米筛面上所含有的筛孔个数来表示筛孔大小。表2列出了部分标准筛标[4]。

将英制筛换算成公制筛计算公式如下：

$$N=\frac{M}{2.54}$$

式中 M——网目数，孔/in（1in=0.0254m）；

N——筛号，孔/cm。

由上式计算可知200目的英制筛相当于70号公制筛。

表1 理想化的颗粒形状特征

颗粒类型	球形	立方体	块状	片状	纤维状
举例	玻璃球 微玻璃珠	方解石 长石	方解石 长石 硅石 重晶石 霞石	高岭土 云母 滑石 石墨 水合氧化铝	硅灰石 闪透石 木粉

表2 标 准 筛 制

公制筛号	筛号 孔/cm	1	3	6	10	11	12	16	20	30	40	60	70	80	90	100
	筛孔尺寸 mm	6	2	1.20	0.6	0.54	0.49	0.385	0.30	0.20	0.15	0.102	0.088	0.075	0.066	0.06
	筛孔数 孔/cm	1	9	36	100	121	144	256	400	900	1600	3600	4900	6400	8100	10000
英制筛号	网目 孔/in	4	8	10	14	20	28	35	48	65	100	150	200	230	270	325
	筛孔边长 mm	4.699	2.262	1.651	1.168	0.833	0.589	0.417	0.295	0.208	0.147	0.104	0.074	0.062	0.053	0.043

注：1in=0.0254m。

2.1.2. 颗粒大小分布

填料是颗粒的聚集体。实际上，对某一填料来说不可能是大小均一的颗粒的聚集。无机填料几乎都进行分级处理，分级处理的目的是除去原先填料中某些级分，一般指粗颗粒。颗粒大小(粒径)的分布可以用图示法来表示。一般无机填料颗粒粒径分布近似正态分布曲线。

应当指出，筛析数据所提供的不是当量直径，而是通过筛孔的最小几何尺寸。因此，在利用筛析数据来考虑颗粒尺寸及分布时，有必要作某些修正。

填料的颗粒大小分布或粒径分布，是填料的重要性能，它直接影响填料的流变性、耐磨性，颗粒的堆砌特性、可分散性、光学特性及强度等。

2.1.3. 比表面积和表面自由能

填料的比表面积大小通常用单位质量填料的表面积(m^2/g)来表示。比表面积大小是填料的重要性能之一。

测定填料比表面积的经典方法是低温氮吸附方法。中国自行研制的测定炭黑及无机填料比表面积的高效动态吸附仪[5]，可测定 1～1000m^2/g 的各种比表面积的炭黑和无机填料。和国外仪器相比，该仪器具有准确、省时、价廉等特点。

填料的很多效能与填料的比表面积有密切的关系。表面积越大，提供的接触面越大，因此，涉及填料的表面吸附或填料表面的化学反应的情况时，提供的机遇就越多。

填料的表面自由能是指固体填料颗粒在液体物料中分散，或者液体浸润填料颗粒，在接触界面上必须克服由于各自的分子间的内聚力大于两个不同组分之间的吸引力的能量壁垒。填料的表面自由能是由填料的比表面积及其组成所决定的，其数值大小可由填料与液体接触角及填料与液体的浸润热计算得到，或者采用吸附试验方法测得。填料表面自由能对于填料在液体物料中的分散是一个重要考虑因素，对于填料在固体高聚物中的分散也有一定的影响，填料颗粒表面的包覆或改性处理，是降低填料表面自由能的一种有效途径。

2.1.4. 颗粒的堆砌密度

颗粒的堆砌密度是指某一给定质量干填料颗粒所占的体积。它包括了填料颗粒本身所占的体积和填料颗粒之间的空隙所占的体积。某一特定填料是由大小不同的颗粒组成的体系，最粗颗粒的堆砌决定了填料的总体积。如果在最粗颗粒的堆砌中，再加入较细的颗粒，较细的颗粒被充填于最粗颗粒之间，则总体积不变，再加入更细的颗粒，充实剩余的空隙，这种堆砌形成最密实的堆砌体系。但对单一粒径的颗粒来说，空隙将永远存在，形成的是最松散的堆砌体系。

各种填料的堆砌密度可用吸油值法测定。即用邻苯二甲酸二丁酯(DBP)填充填料颗粒聚集体的空隙，以每 g 或每 100g 填料吸收的邻苯二甲酸二丁酯的体积数(mL)表示。显然，吸油值越高，填料颗粒堆砌密度越小。DBP 吸收值测定法有手工操作法和吸油计测定法。手工操作法虽然简易方便，但不同实验室或不同操作者之间往往误差较大。用吸油计取代手工操作可以克服这种缺点。DBP 吸收值计算式为：

$$D=\frac{V}{m}\times 100$$

式中　D —— DBP 吸收值；

V ——消耗的邻苯二甲酸二丁酯体积，mL；

m ——试样质量，g。

2.1.5. 填料的化学组成

填料的化学组成常用于表征填料的分子结构特征。应当指出，相同化学组成的两种不同填料，其填充后所显示的性能可能并不一样。如一种为天然二氧化硅(即石英粉、石英岩)，另一种为硅酸钠加酸沉淀而得到的二氧化硅(即白炭黑)，两者二氧化硅含量都在 99%以上，但白炭黑是很好的补强填料，而石英粉则是一般的无机填料。又如天然石灰岩经粉碎加工而成的重质碳酸钙，其主要成分为碳酸钙，是一种密度较大的无机填料；而石灰石经煅烧、加水生成氢氧化钙，通二氧化碳处理得到的沉淀碳酸钙，其主成分也是碳酸钙，但密度小，比表面积大，呈现了较好的增强作用。

因此，在讨论填料的化学组成时，应当特别强调颗粒的表面状态(如表面极性)以及与此相关的表面化学活性。正是这些特性使填料在复合材料中显示出重要的影响。

2.2. 功能特性

2.2.1. 光学性质

(1) 光反射性　对于一个制品来说，从审美观点看来，希望色调美观大方，颜色均匀。对于生活用品，这一点尤为重要。因此，在使用填料时，总要考虑填料的光反射性能。

光反射性可以采用适当的仪器来测定。通常是将干粉压成片状，将特定波长的光照射于填料平滑表面，根据反射率来判定填料的颜色。填料被填充于物料中，与物料组成复合体系，填料的光反射率与新的复合体系中的光反射率未必完全一致，但是，填料的光反射率数据可以作为一种重要的参考。

(2) 折射率　填料的折射率实质上仅对透明或半透明的填料颗粒具有实际意义。由无定形(非晶体)物质和等轴晶体组成的填料只有一种折射率。对于具有不对称

轴的晶体填料，则有两个或两个以上的折射率。折射率还与光波波长等因素有关。如白色光包括0.4～0.7μm的全部可见光辐射，当白光光路通过特殊粗度颗粒时，某一特定波长的光和其他波长的部分光之间因相位差而产生干涉色，这种干涉色则因颗粒粒径不同而不同。又如紫外光，依据晶格取向的不同，无机填料可以吸收、透过或反射紫外线。受紫外线照射某些无机填料可产生可见光，停止照射后仍维持一段时间发光，此类材料称磷光质材料。

2.2.2. 热性能

填料的热性能包括热导率、比热容、热膨胀性、热稳定性等。

无机填料的热导率一般为0.42～3.36W/（m·K），有机填料的热导率在0.42W/（m·K）以下，导热性能差。石墨的热导率为42W/（m·K），热导性能良好。

大多数填料的比热容为8.37×10^2J/（kg·K），而水的比热容为4.19kJ/（kg·K）。

大多数填料在不同方向有不同的线膨胀系数，特别是纤维材料在排列方向上线膨胀力较大；金属在各个方向上的线膨胀系数都是一样的。

在填料应用中通常引进“热稳定性”这一概念。所谓热稳定性是指填料在使用条件下不发生化学分解的性质。如有机填料具有可燃性，某些无机填料在较高的温度条件下会发生脱水作用，热稳定性不好。填料的热稳定性也包括加有填料的复合体系在加工过程中不发生化学反应。热稳定性随使用条件的变化而变化，对各种不同的应用，其测试方法也不相同。

2.2.3. 导电性能

填料的理论导电性能和实际导电性能可能存在着差别。原因在于某些表面含有氢氧基的填料，由于表面吸附了自由离子、变价金属化合物杂质、水及水溶性物质，这些物质为填料表面导电提供了通道。因而使不导电的填料，显示了一定的导电性能。因此，作为电器应用时，选择填料对要慎重考虑上述因素。

当填料应用于非导体高分子材料如橡胶、塑料时，要使复合物成为导电材料，与填料的使用量有密切的关系。使用高填充量的导电填料，显然能提高材料的导电性能。但填料量大时又对材料的其他性能产生影响。因此，在制备导电性能优良的高分子复合材料时，必须综合考虑选用何种填料及填充量的多少。

3. 品种

3.1. 主要品种

3.1.1. 碳酸钙

碳酸钙是无机填料的重要品种，化学组分为$CaCO_3$。天然碳酸钙有石灰石、大理石、白垩、贝壳等。天然碳酸钙先进行粗碎，再进行细碎、经分级就可以直接使用。此类填料密度比较大，称重质碳酸钙，常作为橡胶和塑料制品用填料。石灰石经煅烧处理生成氧化钙，氧化钙经水解生成氢氧化钙，再通入二氧化碳生成碳酸钙沉淀。此种碳酸钙纯度高、色白、体轻，称之为轻质碳酸钙，它和重质碳酸钙相比，具有比表面积大，质轻、补强性能好等特点（另见钙化合物；石灰和石灰石）。超细碳酸钙平均粒径为0.04～0.08μm，比表面积也很大，分散性能好，补强性能大大提高，常作为补强填料使用。中国碳酸钙资源丰富，应用广泛。碳酸钙的超细粉碎和表面改性深受重视，已有超细活性碳酸钙商品供应市场，如白艳华CC，DD，CC-R，OT，LG-851，WG-1等。各种碳酸钙的性能见表3。

表3 碳酸钙的性能

项目	贝壳粉	白垩	轻质碳酸钙	特殊碳酸钙②	重质碳酸钙	极细活性碳酸钙
密度，g/cm³	2.7	2.7	2.6	2.45	2.7	2.55～2.60
平均粒径①，μm	2～6	1～3	1.4	1.0	1.8	0.04～0.08
比表面积，m²/g	6.5		4.8	2.5	1.6	25～80
视比容，mL/g	1.4	1.0	1.9	2.8	0.9	1.4～1.6
漫反射，%	83	85	98	98	93	65～95
吸油值，mL/100g	28		42	51	25	25～40
pH	9.5	8.2	9.2	9.8	8.8	8.0～9.0
CaO，%	54.4	55.1	55.2	33.2	55.7	53～54
MgO，%	0.7		0.3	18.4	0.2	0.2
Fe_2O_3，%	0.3	0.35	0.2	0.1	0.2	0.2
SiO_2，%	2.7	0.8	0.1	0.2	0.1	0.1
灼烧减量，%	42.8	43.2	43.5	47.7	43.8	44～46

① 用电子显微镜测定。

② 含有镁盐。

3.1.2. 高岭土

高岭土又称陶土。高岭土的名称来源于中国江西景德镇附近的高岭。中国是世界上开发利用高岭土最早的国家。高岭土的化学组成主要为$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$，理论上SiO_2和Al_2O_3的摩尔比为2∶1。高岭土最简单的制法是将天然风化的原土经干法粉碎分级或湿法精制处理而得。也有用高岭石矿粉碎煅烧而制备煅烧级高岭土（另见陶土和瓷土）。目前世界上高岭土工业已发展成为独立的工业体系，除用作造纸、涂料、橡胶和塑料的填料外，还广泛用于轻工、化工、建材、医药等各个部门。在发达国家用量最大的部门是造纸工业。美国用作造纸、涂料填料的高岭土约占高岭土产量的50%；欧洲86%的高岭土用于造纸工业。中国虽然是高岭土开发利用最早的国家，但很长一段历史时期主要作为传统陶瓷和耐火材料的原

表4　英国、美国、巴西产典型涂料级高岭土质量指标[6]

牌　号 生产厂/国家	SPS ECC/英国	Almpacote ECC/美国	Betagioss ECC/美国	Amagonss Coulimda Amayonia 巴　西
粒径小于2μm,% ≥	78	89	94	97
国际标准亮度①	85.6/4.4	88.4/4.5	84.7/6.7	85.4/6.0
粘度，mPa·s	69.7	74.5	74.0	74.4
Fe_2O_3,%	0.68	0.58	1.0	1.8
TiO_2,%	0.04	0.53	1.6	0.98
K_2O,%	1.39	0.07	0.13	0.00
杂质限度,%	12.7	13.9	14.0	14.3
高岭石,%	93	100	99	99
云母,%	7			

① 国际标准亮度比美国广泛应用的GE亮度大约低1～2单位。

表5　世界典型填料级高岭土产品质量指标[6]

牌　号 生产厂/国家	Gradec ECC/英国	Aruors 208 Aruors/法国	Acme ECC/美国	PiHong ECC/澳大利亚	Alpha fill ECC/巴西
粒径大于10μmm,%≤	5.4	15	6	3	41
粒径小于2μm,%≥	50	49	74	78	30
国际标准亮度	81.0/5.5	82.7/6.7	82.4/7.0	80.4/9.5	81.6/8.2
Fe_2O_3,%	0.96	0.78	0.89	0.62	0.52
TiO_2	0.14	0.09	1.5	0.63	0.04
K_2O,%	1.41	1.3	0.42	0.16	0.94
杂质限度,%	12.50	12.30	13.40	13.70	13.50
高岭石,%	90	89	95	97	95
云　母,%	9	8	3		5

料使用。现今中国高岭土作为填料的用途大致为：造纸用约占25%，橡胶用约占20%。刮刀涂布级高岭土尚需进口，煅烧高岭土则刚刚有产品供应。表4、表5、表6分别为典型的涂料级高岭土质量指标、典型的填料级高岭土产品质量指标及煅烧级高岭土主要性能指标。表7为中国苏州陶土性能指标。苏州陶土是中国橡胶加工行业的重要填料。

表6　煅烧高岭土主要性能指标[6]

项　目	煅烧高岭土	
	不充分煅烧	充分煅烧
密度，g/cm³	2.5	2.63
pH值（水中20%）	4.6～6.0	4.2～6.0
莫氏硬度	4.0～6.0	6.0～8.0
折射率（平均值）	1.62	1.62
BET比表面积，m^2/g	5.0～12	5.0～12
吸油率（ASTM D-281）	45～60	45～90
平均粒度（当量直径），μm	1.5～1.8	0.9～3.0
最大自由含水量,%	0.5	0.5
亮度（G.E%，MgO标准）	85～90	90～96
热导率，W/（m·K）	1.12	
泊松比	0.3	
介电常数 $\varepsilon=D/E$	1.3	

表7　苏州陶土的性质

项　目	数　值
SiO_2,%	40～50
Al_2O_3,%	40～30
Fe_2O_3,%	1.2～2.0
Mn,%	0.0045～0.007
pH值	5～8
密度,g/cm^3	2.5～2.6
灼烧减量,%	11～12
加热减量,%	1.5
筛余物(100目),%	—
DPG吸着率,%	6～12
沉淀体积,%	3～4
折射率	1.56
热导率,W/(m·K)	0.67

3.1.3. 二氧化硅

二氧化硅是无机填料的重要品种，其分子式为SiO_2。但是同样化学组成的SiO_2，由于形态不同，显示出不同的性能。如天然的石英砂、石英石，SiO_2含量可高达99%，经粉碎分级之后可以作填料使用，但密度大，作填料使用性能和重质碳酸钙差不多。而硅酸钠加酸处理生成的沉淀SiO_2，密度比天然SiO_2小得多，比表面积也大得多，广泛用作橡胶工业白色补强填料。由于补强性能优异，橡胶行业称它为白炭黑。用硅酸钠为原料加酸沉淀工艺生产的二氧化硅叫沉淀法白炭黑，其技术要求见表8。以卤化硅为原料在氢-氧气氛中高温下水解，可以得到颗粒极细的二氧化硅，称之为气相法白炭黑，其技术要求见表9（另见二氧化硅）。气相法白炭黑是透明橡胶制品及硅橡胶等特种橡胶的专用补强填料，其补强性能较沉淀法白炭黑更优。硅藻土的主要成分也是二氧化硅，虽然也可以作为填料使用，但主要用作助滤剂。

表8 沉淀水合二氧化硅（白炭黑）技术要求

项　目	技术要求
二氧化硅含量，%≥	90
筛余物(45μm)，%≤	0.5
加热减量，%	4.0～8.0
灼烧减量，% ≤	7.0
pH值	5.0～8.0
总含铜量，mg/kg ≤	30
总含锰量，mg/kg ≤	50
DBP吸收值，cm^3/g	2.00～3.50
BET比表面积，m^2/g	190
原始粒径，μm	40～80

3.1.4. 滑石粉

矿物滑石是一种水合硅酸镁，理论化学式为$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$。矿物滑石经粉碎分级即可直接使用。由于滑石是片状构型，在橡胶工业中普遍用作隔离剂和表面处理剂，也作填料使用。在塑料加工中滑石粉作为增强填料。造纸和涂料行业对滑石粉的细度有严格的要求。中国于80年代中期引进国外超细滑石粉的制造技术和设备生产超细滑石粉，供橡胶工业作填料使用，硫化胶的拉伸强度可与采用白炭黑者相当。中国生产的超细滑石粉可用于涂料和造纸行业（另见滑石）。表10为滑石粉一般性能。

3.1.5. 硅灰石粉

硅灰石（wollastonite）化学组成为偏硅酸钙，分子式为$CaSiO_3$，是针状结晶体。硅灰石矿经选矿、粉碎、风选分级即可作填料使用，可用于涂料、橡胶、塑料，橡胶填料一般使用325目的细度。硅灰石粉的性能指标列于表11。

表9 气相法二氧化硅品种规格

项　目	技术指标					
	M-5	MS-7	MS-75	HS-5	EH-5	S 17
比表面积，m^2/g	200±5	200±5	255±15	325±25	390±40	400±40
密度，g/cm^3	0.0037	0.072±0.008	0.072±0.008	≤0.037	≤0.037	0.072±0.008
pH值(4%水溶液)	3.5～4.2	3.6～4.2	3.6～4.2	3.6～4.2	3.6～4.2	3.6～4.0
粒子公称直径，μm	14	14	11	8.0	7.0	7.0
燃烧失重(1000℃)，%	1.0	1.0	1.0	2.0	2.5	2.5

表10 滑石粉的性状

项　目	物性值	理论值	项　目	物性值	理论值
SiO_2，%	53～62	63.5	密度，g/cm^3	2.7～2.8	
MgO，%	23～31	31.7	粒度(300目)，%	>99	
Al_2O_3，%	0.5～5		白度，%	65～92	
Fe_2O_3，%	0.3～5		pH	7.5～9.5	
灼烧减量，%	4.5～6	4.8	水分，%	<0.5	

表 11　特级硅灰石物化性质

项　目	数　值	项　目	数　值
加热减量，%	0.07	比表面积，m^2/g	1.6
DPG 吸着率，%	0.81	灼烧减量，%	2.3
密度，g/cm^3	2.8	锰，%	0.029
pH 值	8.2	氧化钙，%	48.57
沉降体积，m^3/kg	1.3	氧化硅，%	49.62
筛余物，%		氧化铝，%	0.54
100 目	无	氧化铁，%	0.005
300 目	无		

3.1.6.　二氧化钛

二氧化钛又称钛白粉、钛白。分子式为 TiO_2。二氧化钛是由钛铁矿用硫酸分解和除铁后经水解制得。随制法的不同，有锐钛型（A 型）和金红石型（R 型）两种。金红石型二氧化钛由金红石矿氯化后再氧化制得。钛白粉主要作着色剂，也可作填料用（另见钛白）。两种二氧化钛的性能指标见表 12。

表 12　二氧化钛一般性能指标

项　目	二氧化钛（A 型）	金红石（R 型）
密度，g/cm^3	3.8	4.3
熔点，℃	1560	1640（不分解）
折射率	2.5	2.7
纯度，% ≥	97	
铁含量，% ≤	0.05	

3.2.　特殊品种

3.2.1.　阻燃性填料

阻燃性填料是指在价格上比较便宜且又具有阻燃性的一类填料。氢氧化铝（水合氧化铝）是主要品种之一。水合氧化铝是一种精选的矿物填料，其组成是结晶状的氢氧化铝，分子式为 $Al(OH)_3$。水合氧化铝加热到 200℃以上时，吸热分解为氧化铝。分解产生的水和这种吸热效能，显示了阻燃特性。工业上，水合氧化铝是铝土矿提炼氧化铝的中间产物。随着工业生产和日常生活防火安全观念的增强，水合氧化铝作为阻燃性填料其用量会与日俱增。水合氧化铝最早作为地毯的衬垫填料取代碳酸钙，现在在塑料、橡胶等制品中已普遍使用。

氢氧化镁 $Mg(OH)_2$ 作为阻燃剂早就有报道[7]。和氢氧化铝相比，它具有高达 330～350℃的脱水温度，更适用于像聚丙烯加工温度高的树脂。氢氧化镁同时具有抑制发烟的功能，如聚丙烯和 60 份氢氧化镁配合，燃烧热从 11000kcal/kg 下降到 4400kcal/kg（1cal＝4.186J），氧指数（%）从 16～19 上升到 26～27，发烟性从 50～60 下降到 0.2。因此，氢氧化镁成为加工温度较高的塑料不可多得的阻燃性填料。

3.2.2.　金属粉末填料和导电填料

由于金属的导电性能好，用金属粉末作导电填料从而改进制品的导电性能，在某些特殊材料中获得应用。

用金属粉末作填料，除了改善材料的导电、导热性能外，尚可用于非金属轴承或滑动摩擦面，以降低摩擦力。在有机防护涂料中加入悬浮状铝粉，可以提高抗湿透性能。锌粉涂料的良好保护作用可以提高金属的耐腐蚀性能。

3.2.3.　磁性填料

为了制备具有磁性的高聚物材料，在加工过程中通常添加磁性填料。铁淦氧体就是普遍使用的磁性填料。生产铁淦氧体的主要原料是三氧化二铁，第二组分是锌、钡、锶、镁、铅等金属氧化物。碳酸盐也可作为第 2 组分。表 13 和表 14 分别列出了软铁淦氧体和硬铁淦氧体的组成。

表 13　软铁淦氧体的组成

物料标号	组　成，%（重量）			
	Fe_2O_3	NiO	ZnO	MnO_2
1.（Ni-Zn）	63.0	12.5	24.5	
2.（Zn）	66.0		34.0	
3.（Mn-Zn）	67.0		13.0	20.0
4.（Mn-Zn-Ni）	66.5	3.0	23.7	7.0

表 14　硬铁淦氧体的组成

物料标号	组　成，%（重量）		
	Fe_2O_3	$BaCO_3$	$SrCO_3$
5.（$BaFeO_{19}$）	82.0	18.0	
6.（$SrFeO_{19}$）	85.0		15.0

3.3.　新品种开发

填料和增强填料新品种的开发在于填料本身的性能和价格的综合平衡。本着这一原则，新品种开发有几个方面，一是充分利用各种矿物资源，只要在价格、加工工艺和性能上有条件开发并加以利用的，即充分加以利用；二是对已作为填料使用的材料进行改性处理，以增加新的功能；三是利用超细粉碎技术，使填料粒度细化，以提高填料比表面积，以利于分散；四是具有特殊性能的特种填料的开发。对于消耗量最大的老填料品种碳酸钙，在新品种开发方面侧重于开发超细重质碳酸钙。在轻质碳酸钙

的基础上进一步改性处理，以提高补强性能。对于橡胶加工行业广泛使用的高岭土（陶土），除了继续直接由风化高岭土加工作填料或进行陶土的改性外，发展了由硬质高岭石煅烧、粉碎生产高档次造纸涂布级（包括刮刀级）高岭土。作为探索，用化学制片技术使入料细度为200目的硬质高岭石，迅速剥离为一2～0.5μm的超细高岭土，白度提高，扩大了应用范围。改性和超细粉碎也适用于其他填料，例如滑石粉的超细粉碎。

特种填料的开发，首先关注的是特殊性能。除了金属粉末填料、磁性填料外，人们比较关心并在高新技术上得以应用的有包括短纤维和长纤维在内的纤维填料的开发。包括芳酰胺纤维、碳（石墨）纤维、硼纤维、陶瓷纤维、金属或合金纤维、晶须等。高强度的碳纤维已在航空航天技术上得以应用；硼纤维制成的复合材料用作对重量和刚度要求苛刻的飞机部件；晶须作为一类机械强度等于相邻原子间价键力的材料，为研制高强度复合材料提供了基础。

近年来中国在填料新品种的开发方面受到各方面的重视。中国非金属矿资源丰富，石墨、膨润土、高岭岩资源占世界首位，硅藻土储量也很大。有关方面就非金属矿产资源开发和利用作了专门研究。提出了到2000年高岭土的产量将在原有基础上翻一翻，重点开发造纸涂料级高岭土、煅烧超细高岭土和高纯细粉的目标。近年来充分利用矿物资源开发新的填料品种[8～26]有方解石粉、白云石粉、硅铝炭黑(SAC)、叶蜡石粉、绢云母粉、海泡石粉、石英粉等。采用超细粉碎技术加工的有超细滑石粉、超细重质碳酸钙。采用超细粉碎技术并进行化学改性的有超细活性陶土M212，超细活性碳酸钙白艳华CC、DD、OT等。还有改性的活性硅酸钙、改性硅铝炭黑、硅酸复合材料等。超细、超纯材料的开发包括纳米材料的开发，也已列入计划。随着中国非金属矿产资源的开发和利用事业的飞速发展，中国的填料新品种开发将出现新的局面。

4. 应 用

4.1. 填料的填充量

填料在复合材料中的填充量定量表示方法因行业不同而异。例如，在橡胶行业和塑料行业，配方中填料用量常用phr来表示，即每100份生胶或树脂所用填料的份数。有时也用质量分数（%）或体积分数（%）来表示。在涂料行业采用PVC（颜料体积浓度，pigment volume concentration），即涂料膜（干基）中填料的体积分数（%）表示。

填料在某一复合材料中最佳填充量的确定，取决于材料成本和基本物理性能的平衡。由已知的填料的颗粒粒径分布可以估算最大可能填充量，此方法依据是粒子间的空隙由较小的颗粒占居，更小的颗粒占居剩余的空隙。因此，一个宽颗粒粒径分布和低表面积的填料，其结果必然是剩余空隙最小或者填充量最大。反之，狭颗粒粒径分布和高表面积填料，产生最小填充量的填充体系。

在实际生产中，复合材料通常含有各种添加剂，最佳填料填充量在不同行业都有各自的计算方法。

4.2. 橡胶用填料

橡胶加工中填料的选择和使用对于保证橡胶制品的质量和尽可能降低成品的成本具有重要意义。相对说来，在橡胶中可以加进大量的填料。在橡胶加工行业，习惯上按使用目的把补强填料和非补强填料（惰性填料）区别开来。补强填料和非补强填料是在一定范围内比较而言的，对于某一特定的填料，是补强填料还是非补强填料，补强性能如何，取决于该填料的化学组成、物理形态以及使用于何种橡胶。通常，随着填料颗粒粒径的减小，比表面积增大，其补强性能提高。

大多数橡胶制品中填料使用量占其总重量的10%～50%，有些橡胶制品中填料的使用量则大大超过生胶用量。橡胶加工过程的加工工艺性能和橡胶制品的物性及使用性能取决于该填料的性能和用量。配方设计的任务在于调整配方，选择合适的填料品和用量，以获得所需性能和在保证所需性能的条件下保持最低的成本。表15为典型的橡胶填料及其应用。

4.2.1. 填料对混炼胶加工性能的影响

(1) 混炼 混炼是橡胶加工的第一步。混炼过程通常是在开放式炼胶机或密炼机上完成的。在混炼过程中，填料和其他配合剂一起按照一定的配料比例和严格的加料顺序及选定的工艺条件混入生胶并使之均匀分散于胶料之中。如何使生胶和填料及各种配合剂混炼均匀是混炼过程首先要解决的问题。从颗粒的特性来说，一般细粒子填料混炼消耗功率大，混炼均匀的难度大，球状粒料容易混炼。填料的密度越小，粒子越细，在开放式炼胶机上混炼时容易引起粉尘飞扬，造成对周围环境的污染。

从Blabander加工性试验的功率曲线，可以清楚看到填料混炼时的功率消耗，比较混炼功率曲线，各种填料分散的难易程度一目了然。

考察填料在胶料中的分散情况，还可以用新近开发的橡胶显微分析技术[26]，显微分析采用普通显微镜或相差显微镜，能充分反映填料在胶料中宏观分散状况，而分散状况的好坏与胶料的物性之间有很好的相关性。采用此技术与电子显微镜相比较，仪器价格便宜、操作和制样技术简单、成本低、周期短。

考察混炼胶加工性能另一种仪器是Monsanto加工性能试验机。采用此仪器可以看到在不同温度条件下的剪切速率和毛细管挤出速度、表面光滑程度等。胶料加工性能的优劣和填料有直接的关系。

表 15　典型的弹性体填料及其用途

填　料	密度，g/cm³	适用弹性体	用　途
氧化铝，铝钒土	2.7	HR，CR，SR	胶管，胶垫
石棉	2.4	NR，SR	胶垫，地毯（弹性地砖）
硫酸钡	4.0～4.5	HR，CR，SR	O 型圈，胶带
碳酸钙	2.7～2.9	NR，SR	鞋类，胶垫
陶土			
硬质陶土	2.6	NR，SBR，EPM，EPDM	橡胶地板材料
软质陶土	2.6		模压制品
云母	2.82	NR，SR	模压制品
树脂	1.1～1.3	NBR，CR，NR，SBR	鞋类，涂层
二氧化硅，白炭黑			
溶胶	1.3	NR，SBR	海绵胶
硅藻土	2.0～2.35	NR，IIR	地毯、背衬
石英石	2.65	NR，SR	模压制品
湿法工艺	1.93～2.2	IIR，CR，NBR，NR	卫生保健制品
干法	2.2	SR	模压制品，电器配件
表面处理		NR，SR	特殊制品
滑石粉	2.7	NR，CR，IIR，EPM	模压制品
天然材料	1.0～1.1	NR，SBR，CR	绝缘带，挤出制品
木粉或贝壳粉	0.9～1.6	CR，NR，SR	鞋类

注：CR—氯丁橡胶；EPDM—三元乙丙橡胶；EPM—乙丙橡胶；IIR—丁基橡胶；NBR—丁腈橡胶；NR—天然橡胶；SBR—丁苯橡胶；SR—硅橡胶。

（2）加工安全性　胶料加工安全性用门尼焦烧时间来表示。门尼焦烧时间越长，胶料加工安全性越好。胶料门尼焦烧时间短，在胶料加工过程如混炼胶停放、返炼、压延、挤出、贴合、成型等工艺过程中会发生焦烧现象，影响橡胶制品的质量。填料影响混炼胶门尼焦烧时间的主要因素是颗粒的大小、pH 值。填料 pH 值小于 7，一般延缓焦烧时间；填料 pH 大于 7，则加速焦烧。较大颗粒的填料，也有延缓焦烧的作用。由于门尼焦烧时间和胶料的正硫化时间关系密切。在实际生产中，有时为了提高生产效率和设备利用率，不希望硫化速度太慢，可在控制适宜的门尼焦烧时间的前提下，尽可能提高胶料的硫化速度，这就需要对填料品种和用量进行深入的探讨，或采用其他添加剂来调整硫化速度。测定填料的 pH 值，可以预测填料对门尼焦烧时间和硫化速度的影响，填料的类型对混炼胶焦烧性能的影响，一般高补强填料如炭黑、二氧化硅、氧化锌有加速焦烧的倾向，而陶土、白炭黑则延缓焦烧时间。

（3）弹性复原性　未硫化的混炼胶在加工过程中经滚压、挤出等工艺操作之后，具有恢复原先形状的倾向，此种现象称作为弹性复原性。这一特性导致加工困难和最终产品尺寸精确度下降，解决的办法往往采用大颗粒填料或具有高度聚集体填料如炭黑、气相法白炭黑，或者增加其他填料的用量。

（4）自粘性　混炼胶的自粘性（taek）是指混炼胶本身所具有的粘结性能，是橡胶加工过程中的重要性能。对于一个复杂的由多个部件组成的橡胶制品，在贴合过程中，自粘性指标是非常重要的。自粘性与生胶本身的性能有关，如天然橡胶比合成橡胶如丁苯、顺丁橡胶自粘性好。与填料也有密切的关系，如细粒子填料的应用，或用片状填料如云母涂隔离剂，均会降低胶料的自粘性。

4.2.2.　填料对硫化胶性能的影响

硫化胶的性能与橡胶制品的使用性能关系密切。通常考察硫化胶的物性可以预测制品的使用性能。

（1）磨耗　磨耗指由于摩擦而使橡胶表面发生微观破损而脱落破坏的现象。它与橡胶的物理性能、摩擦物的性质、温度和环境条件等有密切的关系。橡胶的耐磨性能受填料的类型和形态的影响。从填料类型看，耐磨性能有以下的顺序：炭黑≫白炭黑≫硅酸钙＞氧化锌＞陶土＞碳酸钙。通常，填料的耐磨性能随着填料颗粒粒径的减小和颗粒球度的增加而提高。比较填料的耐磨性能通常是采用等体积填充量按照相同的工艺条件制备磨耗试片，在所选定的磨耗试验机上进行试验。标准磨耗试验机有多种类型。应用比较普遍的有阿克隆（Akro/croydon abrader）磨耗试验机，杜邦-格拉西里试验机（Du pont Grasselli abrader），皮克（Pico）试验机。测定硫化橡胶磨耗性能的中国国家标准有：GB 9867、GB 11208 和 GB 1689。

（2）伸长率　伸长率是指试片在拉伸时，在拉伸方向上产生伸长变形，伸长的长度与原先长度的百分比。硫化胶的伸长率，实际上是指试片拉断时的伸长率，即扯断伸长率，简称伸长率。补强填料和纤维填料的应用，使试

片伸长率下降；不论使用何种填料，随着填料用量的增加，伸长率下降。

(3) 硬度 硬度表示橡胶抵抗外力压入的能力。硬度是弹性模量的一种表示。测定橡胶硬度的仪器很多，按加负荷的原理可分为定负荷硬度计和变负荷硬度计。橡胶工业常用的邵氏A型硬度计属于定负荷硬度计，它操作方便，适用于生产检验。试验方法为GB 531。橡胶制品的硬度与所使用填料的颗粒状态和填料填充量关系密切。通常，随着填料用量的增加，橡胶制品硬度增加；片晶或片状粉末如陶土，和其他等体积的填料相比，会使橡胶制品的硬度增高。

(4) 定伸应力 定伸应力是指试样在拉伸试验机上被拉到规定长度时所受的力与试样在拉伸前的截面积之比。橡胶工业中常用100%，300%，500%定伸应力，补强填料显示了较高的定伸应力。对于同一种填料，通常随填料颗粒粒径减小，定伸应力则相应增高。试验方法标准参照GB 528。

(5) 拉伸强度 拉伸强度是指试片受拉伸至断裂时所承受的最大拉伸应力。拉伸强度是在拉伸试验机上进行测量的，同时测量的还有定伸应力、伸长率和永久变形等项，试验方法标准参照GB 528。橡胶的拉伸强度受生胶本身的强力影响外；细粒子填料和比表面积大的填料，其拉伸强度高于粗粒子填料和比表面积小的填料。随着填充量的增加，拉伸强度增高，至最佳填充量之后，随填料填充量的增加，拉伸强度反而下降。

(6) 永久变形 永久变形是指胶料受应力作用而变形，当解除应力放量一定时间后，不能全部恢复到原来的形状而残留的变形。根据制品的使用特点，通常分别测定拉伸永久变形和压缩永久变形。试验方法标准分别为GB 526和GB 7757。永久变形原则上受对填料表面橡胶结合能所影响，因此，永久变形是填料表面能的函数。

(7) 撕裂强度 撕裂强度是橡胶制品的一项重要的机械性能指标。撕裂强度的测定是指特殊的撕裂试片撕裂时所需最大力，用N/m表示。通常填料颗粒粒径越小，颗粒球度增加，则撕裂强度增加。硫化橡胶撕裂强度测定方法标准有GB 529（圆弧型）、GB 530（直角形）。

(8) 回弹性 回弹性指硫化橡胶受机械能作用发生形变，当由此种形变状态急速回复时向外界释放出能量的性质。回弹性用输入能量与橡胶试片形变回复中释放出能量之比表示。测定方法有落球性和摆锤法。对于一般用作增容的不同填料，对硫化橡胶回弹性影响不明显。用氧化锌填充的硫化橡胶其回弹性较高，同时补强性能也好。另外，随着填料用量的增加，硫化橡胶的硬度也随之增加，回弹性随之下降。

4.3. 塑料用填料[27]

填料和增强填料在价格上的优势，给塑料工业带来直接的经济效益。近年来，填料和增强填料的增长速率，高于塑料本身的增加速率，充分说明填料和增强填料在塑料工业中的重要作用。

在论述塑料用填料时，实际上把填料分为增量填料（或增容填料）和增强填料两部分。增量填料的主要作用在于降低成本，由于填料的使用，使热塑性塑料的密度、硬度、弹性模量、力学性能对温度的依赖性等诸多性能也随着发生变化。增强填料的应用，除了降低成本之外，主要的作用在于提高热塑性塑料的强伸性能，冲击强度也得到部分提高。其他性能和增量填料类似。和其他复合材料相比，塑料工业中合理选择填料和增强填料的品种和用量，首先考虑的是降低成本，其次，是保持适宜的性能。表16为典型的塑料用填料及其用途。

表16 典型塑料用填料及其用途

填　料	密度,g/cm³	适用树脂	说　明
三水合氧化铝	2.4	聚酯树脂	阻燃填料
炭黑	0.2～2.3	环氧树脂	电器元件
碳酸钙			
矿物	2.7	多数树脂	地板块，模压制品
沉淀法	2.6	多数树脂	
陶土	2.6	多数树脂	
长石粉(feldsphr)	2.6	热塑性树脂	
金属	2.5～11.5	环氧树脂	
云母	2.82	多数树脂	
聚合物			
实心球状物	1.1～1.3	多数树脂	
空心球状物	0.2～0.5	热固性树脂	
二氧化硅			
硅藻土	2.0～2.4	聚乙烯	
均密石英岩	2.65	热固性树脂	
石英粉	2.65	热固性树脂	
硅藻土	2.65	热固性树脂	
湿法炭黑	1.9～2.2	热塑性树脂	
透明白炭黑	2.18	环氧树脂	
硅酸盐玻璃			
实心微珠	2.5	多数树脂	
中空微珠	0.22	热固性树脂	
片状	2.01	热固性树脂	
滑石	2.7	聚氯乙烯、聚烯烃树脂	
木粉及贝壳粉	0.19～1.6	多数树脂	

4.3.1. 填料对树脂加工性能的影响

(1) 粘度和流变性能 填料的品种、颗粒形态、填充量以及填料在塑料中的分散状态对塑料-填料复合体系的粘度和流变性能都有影响。随着填料填充量的增加，粘

度随之增加。填料颗粒球度的增加以及填料在塑料中分散程度的提高，塑料-填料复合体系的粘度下降。填料在树脂中的分散作用，又与填料本身的颗粒形态、组成以及树脂的流动性能有密切的关系。采用润湿剂、分散剂或偶联剂，可以改善和提高填料在树脂中的分散性能。

(2) 树脂固化　比表面积大的填料由于吸附催化剂和助催化剂，因而延缓树脂固化。含有少量催化剂的另一些填料，则加速固化。低密度填料由于填料的绝热效应，在固化时诱发高温，随之需要较长的冷却时间。密实的固体填料填充量大时，能明显增加热固性塑料完全固化所需的固化时间。

4.3.2. 填料对塑料性能的影响

(1) 拉伸强度　塑料-填料复合物的拉伸强度，受填料的颗粒形态、颗粒大小、颗粒粒径分布、比表面积及填料-塑料界面结合等因素所影响。通常，随着填料颗粒球度的降低，拉伸强度增加，不同填料等体积填充量对比，较小的颗粒尺寸和狭小的粒径分布，比大颗粒及宽粒径分布有较高的拉伸强度。填料颗粒比表面积越大，由于填料对基体的结合较强，因而具有更高的拉伸强度。塑料拉伸强度的测定方法，采用 GB 1040。

(2) 压缩强度　塑料-填料复合物的压缩强度，通常由填料、基体或填料和基体之间的结合部位中强度最弱的组分所决定。不耐压缩的填料，如纤维素填料赋予复合物最低的压缩强度；相反，使用坚硬的填料，如无机氧化物填料赋予复合物较高的压缩强度，塑料复合物材料抗压缩强度的测定方法，采用 GB 1041。

(3) 阻燃性　水合氧化铝是最重要的阻燃性填料，它的特点是在有机物燃点温度时，水合氧化铝开始析出水分。含磷、含氯化合物作为阻燃剂也具有阻燃作用，锑的化合物常作为磷、氯阻燃剂的协同剂。另外，某些填充碳酸钙的热固性塑料，在1000℃的火焰中能迅速释放出大量的 CO_2 从而显示了阻燃效果。GB 2046、GB 2047、GB 2048、GB 4609、GB 4610、GB 8223 等都是用以测定阻燃性能的标准。

(4) 电性能　大多数聚合物具有优异的介电性能。大多数无机填料由于是由共价键或离子键结合而成的，因而也具有优良的介电性能，某些填料由于吸附水或其他杂质，则大大降低了介电性能。介电常数，电弧电阻及一般电性能的测定分别采用 GB 1408、GB 1409、GB 1410、GB 1411。

(5) 热性能　在塑料-填料复合材料中，在大多数情况下，基体聚合物的膨胀系数比硬性填料要大得多。因此，在复合材料处于热加工过程和复合材料处于室温两种不同温度条件时，由于填料和基体的膨胀系数上的差异，会有残余应力产生。但从整体上说，固体填料的加入使塑料的线膨胀系数减小，从而使塑料和金属构成的复合材料有实际应用价值。

(6) 尺寸稳定性　塑料在受热或不受热情况下的尺寸稳定性是选择填料品种的重要因素之一。碳酸钙是热塑性塑料最重要的填料，它在 PVC 中用得特别多。碳酸钙具有减小制品收缩率、改进制品表面质量的特性。硅酸盐纤维可降低线性热膨胀系数和收缩率，大大改进尺寸稳定性。其他如石棉填料、滑石、云母也有提高热变形温度和尺寸稳定性的优点。

(7) 其他性能　塑料制品的外观光泽，除与模具的光洁度和加工方法关系密切外，填料对外观光泽也有影响。粗颗粒填料、颗粒粒径分布狭的填料，一般使制品的光泽大幅度下降。

4.4. 造纸用填料[28]

在造纸工艺中，为了提高纸张的质量和降低成本，往纸浆中加进一定量的基本不溶于水的填料，此工艺过程称为加填。加填的目的，主要是改进纸张的印刷性能。由于加填纸的吸墨性好，使油墨均匀地沿着纸面分布开，印刷效果好。填料颗粒填充了纤维之间的空隙，压纸机上易于压光，因而有平滑的表面。加填提高了纸张的柔软性，疏松，具有可塑性，适于铅字印刷。此外，由于填料的密度大，价格低，可节约纸浆，降低成本。

造纸填料分为天然填料和人造填料，表17列出了典型的造纸用填料及其用途。现代印刷工业中，大多数纸张含有1%～40%的填料。加填纸比不加填纸具有更优异的光学性和机械性能。

表17　典型的纸张填料及其应用

填　料	密　度 g/cm³	折射率	用　途
三水合氧化铝	2.4	1.57	印刷纸涂复层
硫酸钡	4.4	1.64	感光纸
碳酸钙	2.6	1.66	印刷纸
硅酸钙	2.1	1.50	印刷纸
陶土	2.7	1.57	印刷纸
聚苯乙烯	1.0	1.59	印刷纸涂复层
白色颜料(硫铝酸钙)	1.5～1.8	1.4	铜板纸
二氧化硅			
硅藻土	2.0～2.4	1.4	纸电路板
沉淀法白炭黑	2.1	1.4	印刷纸
铝硅酸钠	2.1	1.55	印刷纸
滑石	2.75	1.57	旋转凹版印刷纸
二氧化钛	3.9	2.55	印刷纸
氧化锌	5.6	2.01	电光照片纸

4.4.1. 填料对纸张光学性能的影响

(1) 不透明度　不透明度是纸的重要光学性质。当

光线透过某一物质时，其透过程度是由该物质的折射能力所决定的。水的折射率为1.33，纤维素的折射率为1.53，一般填料的折射率为1.53～1.65。一般填料的折射率虽然和纤维素相近，填料的加入填充了带有空气的孔穴，增加了纸张表面的折射能力，因而也能改进纸张的不透明度。填料的折射率越高，纸张的不透明度也越高。二氧化钛填料的折射率特别高，因此特别适用于薄纸的生产。

随着填料用量的增加，纸的不透明度增加，但填料用量达到一定量之后，不透明度的变化不大。不同填料对不透明度的影响也不相同。

填料粒子越细，折射率越大，不透明度也越高。

散射系数是填料在纸张中显示不透明度的一项综合指标。填料的散射系数取决于填料的颗粒状态、粒径大小及填料与周围介质之间折射率的差值。最理想的填料粒度在0.25μm左右，即相当于观测用光束波长的1/2。纸浆的散射系数一般都比较小，填料的散射系数一般为纸浆散射系数的3～4倍。这也是填料和纤维素折射率相近，填料的加入能明显提高纸张不透明度的重要原因之一。填料粒径越小，比表面积越大，散射能力越强，因而不透明度越高。

(2) 平整度　纸的平整度是反射反射光的表面性质。纸的平整度受纸表面层填料粒子大小和形态所影响。观测用光束波长1/4的粗糙度能使反射反射光的能力显著下降。因为每一个表面填料粒子仅部分地突出在表面上，表面上不规则的平均高度不会超过填料粒径的1/2，因此，即使填料颗粒粒径超过3μm，也不会发生纸张平整度的下降。由于片状、层状填料具有平行纸面的取向，因而片状、层状填料比球状填料或不规则填料能更有效地提高纸张的平整度。

4.4.2. 填料对纸张其他性能的影响

(1) 物理强度　纸张加填后，其物理强度都会降低。随着填料用量的增加，纸页的断裂长逐渐减小。填料用量在4%范围内，断裂长变化不明显。

随着填料用量的增加，纸张的物理强度明显下降。填料不同，下降的幅度不一样。影响最大的是石膏，其次是高岭土、白垩和滑石粉。

(2) 填料留着率　加入纸浆中的填料，在抄纸过程中，将有很大一部分流入白水。填料留着率是成纸中所含填料与加入纸浆中填料量的百分比。

影响填料留着率的因素很多。从填料使用方面看，与填料的颗粒粒度大小与形状关系密切。对同一种填料，粒度越大，留着率高。填料密度大，易沉淀，留着率降低。片状、层状填料比球状填料留着率高。为了有效地提高填料的留着率，常常使用助留剂（絮凝剂）。常用的助留剂有矾土、动物胶、聚丙烯酰胺等等。目前，在高速纸机上或使用价格较高的填料，才使用助留剂。

(3) 吸墨性　在印刷过程中，油墨渗透于纸。加填可以改善纸张的印刷性能，增加油墨的吸收速度。和纤维相比，大多数填料对于印刷用油墨具有更好的亲合力，这是加填纸张吸墨速度提高的原因之一。同时，填料颗粒填补了纤维之间的空隙使纸张增加一些细小的孔隙，能使油墨均匀地沿着纸面分布开来。另外加填纸张提高了柔软性，疏松，具可塑性，铅字与纸面完全接触，适于铅字的印刷。

纸的吸油墨程度可由填料的粒度大小及形状而控制。由于随着填料颗粒粒度的减小，填料的空隙空间减少，因而采用细小颗粒填料，吸油墨性能反而降低，片状填料如陶土，由于成片状覆盖上纸表面，减少了多孔性，因而吸油墨性能也降低。

4.5. 涂料用填料

涂料用填料又称为体质颜料。填料在涂料中起骨架作用，增加涂膜厚度，降低涂料成本，赋予涂层某些特殊性能如提高耐磨性、涂层耐久性等。填料折射率一般为1.5～1.6，遮盖率很弱。涂料中的填料多半为惰性物质，起增容或补强作用。涂料用填料主要有碳酸钙、硫酸钡、二氧化硅、滑石粉、高岭土、云母粉、硅灰石、氢氧化铝等。表18列出了典型的涂料填料及其用途。

表18　典型的涂料填料及其用途

填　料	折射率	用　途
硫酸钡	1.6	一般涂料
碳酸钙	1.6	多数涂料
高岭土	1.6	增容涂料
云母	1.6	增容涂料
二氧化硅、硅藻土	1.5	交通漆、交通涂料
滑石粉	1.6	增容漆

4.5.1. 填料对涂料性能的影响

(1) 平整度　涂层表面的平整度主要取决于反射表面的光滑程度。由于这一原因，填料颗粒大小、形状和表面能，影响填料填充的涂料的平整度。高平整度涂料是由细小的颗粒粒径填料和颜料组成。平均粒径小于0.3μm，对于高平整度表面来说是必须的；低平整度薄膜采用大颗粒粒径的填料。片状、层状填料对于涂料来说，比等颗粒粒径的球状填料及不规则填料对提高涂料平整度的影响更为有效。被液体完全湿润的颜料比不完全被液体湿润的颜料有可能获得更好的平整度。

(2) 遮盖力　涂料中填料的遮盖力是由填料的折射率和周围介质的折射率的差值所决定的。普遍涂料（液体物料）的折射率是1.5，空气的折射率是1.0。因为多数填料的折射率在1.4～1.7之间，显然，当填料完全置于

液料中，填料对涂料的遮盖力贡献极小。然而，如果填料粒子在液料薄膜上接触到空气，填料对涂料遮盖力作贡献。遮盖力可表述为湿遮盖力和干遮盖力。干遮盖力和高平整度是互相排斥的。涂料遮盖力测定方法参照GB 1726～79，涂膜遮盖力测定方法可参照ISO 6504/1--1983 (2)。

(3) 抗污气性能　涂料的抗污气性能直接和涂料的孔隙有关。孔隙率小的填料亦即低表面积、宽粒径分布、片状层状填料、涂料的抗污气性能力强。相反，孔隙率高的填料，涂膜的抗污气性能弱。涂膜抗污气性能测试方法参照GB 1761—79。

(4) 粘度　涂料的粘度直接影响到涂料使用的方便程度及涂膜的均匀性。如果涂料的粘度太高，涂层会不平，因而会遗留刷、滚、喷的痕迹。相反，如果涂料太稀即粘度太低，在涂料使用中会出现"下垂"和"跑料"。在涂料用填料中，高表面积的填料（高液料所要求）、低球状状态填料，以及填料成团到某一程度，都会对涂料粘度的增大起作用。含有填料的建筑涂料的粘度可采用GB 9269—88标准方法进行测定。

(5) 耐老化性能　涂料的耐老化性能亦即耐久性是影响涂料使用寿命的重要性能。引起涂料老化（或风化）的原因很多，紫外线辐射、空气中的水蒸气、微生物等是涂料老化的外部原因。摩擦作用破坏表面涂膜，影响涂膜的使用性能。如果选用的某一填料能使涂膜产生多孔隙性倾向，会增强涂膜的抗水能力。硬质填料如硅石和高岭土可以提高涂膜的耐磨性能，因而减少因摩擦引起的破坏。碱性填料如碳酸钙，抑制了霉菌和其他微生物的生长，因而有利于防止涂膜的微生物老化。涂膜老化测定方法有GB 1767- 85，GB 1865—80等。

5. 毒性及安全

填料对人体的危害，主要是粉尘的污染。滑石粉作为使用普遍的填料，应注意有些滑石矿资源，其中含有石棉纤维，特别是闪透石状石棉纤维的沾染。在苛刻的接触情况下，会产生肺的纤维化病——矽肺。此种病例尽管为数极少，而且，只要严格控制空气中滑石粉含量便能防止继续发生，但应当引起注意。健康与安全部门建议：总的滑石粉粉尘的允许浓度（TLV）为10mg/m³。人可呼吸的滑石粉粉尘的浓度为1mg/m³。除了滑石粉外，其他填料如云母、石墨、硅藻土、沉淀法白炭黑（即沉淀法二氧化硅）等，也都存在这样的问题。据了解，英国橡胶原材料协会（BRMA）建议限制总粉尘量为5mg/m³，可呼吸的粉尘量为1mg/m³。

参考文献

[1] 王梦蛟等主编，《橡胶工业手册·第二分册·配合剂》，修订版，283页，化学工业出版社，北京，1989年。
[2] 山西省化工研究所编，《塑料橡胶加工助剂》，553页，化学工业出版社，北京，1983年。
[3] H. S. 卡茨，J. V. 米路西凯编，李佐邦等译，《塑料用填料及增强剂手册》，6，8，10，12，页，化学工业出版社，北京，1985年。
[4] 李锦文主编，《耐火材料机械设备》，88页，冶金工业出版社，北京，1985年。
[5] 葛雄章等，橡胶工业，(5)，87(1988)。
[6] 煤系中五种非金属矿藏资源开发利用调查研究报告，中国煤炭加利用协会，1990年。
[7] プラスチック マテリアル，17(12)，21(1976).
[8] 文刚，橡胶工业，(12)，755(1989)。
[9] 朱玉俊等，橡胶工业，(5)，265(1992)。
[10] 周彦豪等，橡胶工业，(4)，188(1989)。
[11] 谢少云等，橡胶工业，(2)，79(1991)。
[12] 李文奎，中国橡胶，(5)，21(1991)。
[13] 辛绍鹏，橡胶工业，(1)，60(1991)。
[14] 周勇等，特种橡胶制品，(3)，13(1991)。
[15] 杨正伦，橡胶工业，(3)179(1994)。
[16] 高锦瑞，特种橡胶制品，(4)，10(1994)，
[17] 王艳玲，特种橡胶制品，(4)，8(1994)。
[18] 黎群章，橡胶工业，(2)，13(1987)。
[19] 胡振铎等，橡胶工业，(5)，25(1987)。
[20] 张庆虎，特种橡胶制品，(7)，15(1991)。
[21] 施寿泉等，中国橡胶，(24)，25(1994)。
[22] 虞炳炎，橡胶工业，(4)，246(1990)。
[23] 刘传成，橡胶工业，(4)，205(1992)。
[24] 程显吉，橡胶工业，(11)，698(1989)。
[25] 李四阳，橡胶工业，(2)，117(1994)。
[26] 谢其昌，合成橡胶工业，15(2)，65(1992)。
[27] R. 盖希特等主编，陈振兴等译，《塑料添加剂手册》，368页，中国石化出版社，北京，1992年。
[28] 苏宗元等编，《制浆造纸手册·第八分册·纸料的准备》，532页，中国轻工出版社，北京，1991年。

tiaojieji
调节剂　Regulators；Modifiers

见聚合用助剂。

tiaojieqi
调节器　Controllers

见过程控制仪表。

tiaoweiliao

调味料 Seasonings

高昊峰 无锡轻工大学
李 影 无锡轻工大学
高福成 无锡轻工大学

1. 总论 …… 66
2. 风味化学基础 …… 67
2.1. 食品的滋味 …… 67
2.2. 味觉的分类 …… 67
2.3. 味觉的各种现象 …… 68
3. 食盐 …… 69
3.1. 概述 …… 69
3.2. 生产方法 …… 69
3.2.1. 原盐的生产 …… 69
3.2.2. 洗涤盐的生产 …… 70
3.2.3. 精制盐的生产 …… 70
3.2.4. 碘盐的生产 …… 73
3.3. 质量标准 …… 73
4. 酱油 …… 73
4.1. 概述 …… 73
4.2. 主要原料 …… 73
4.3. 酱油酿造的微生物学 …… 74
4.4. 酱油酿造的生物化学 …… 74
4.5. 种曲的制备 …… 75
4.5.1. 试管菌种培养 …… 75
4.5.2. 三角瓶种曲扩大培养 …… 76
4.5.3. 种曲制备工艺 …… 76
4.6. 酱油酿造工艺 …… 76
4.6.1. 原料配比及处理 …… 76
4.6.2. 制曲 …… 77
4.6.3. 发酵 …… 79
4.6.4. 浸出 …… 83
4.6.5. 后处理 …… 83
4.7. 质量标准和技术指标 …… 84
4.7.1. 质量标准 …… 84
4.7.2. 技术指标 …… 84
4.8. 酱油再制品 …… 85
4.8.1. 无盐酱油 …… 85
4.8.2. 固体酱油 …… 85
4.8.3. 粉末酱油 …… 85
5. 酱类 …… 86
5.1. 概述 …… 86
5.2. 曲法豆酱酿制工艺 …… 86
5.2.1. 原料及原料处理 …… 87
5.2.2. 制曲 …… 88
5.2.3. 制酱 …… 88
5.3. 曲法面酱酿制工艺 …… 89
5.3.1. 原料及原料处理 …… 89
5.3.2. 制曲 …… 89
5.3.3. 制酱 …… 89
5.4. 酶法酱类酿制工艺 …… 90
5.4.1. 固体曲酶法工艺 …… 90
5.4.2. 液体曲酶法工艺 …… 91
5.5. 质量标准 …… 92
6. 豆豉 …… 92
6.1. 概述 …… 92
6.2. 霉菌型豆豉生产工艺 …… 92
6.2.1. 毛霉型豆豉生产 …… 93
6.2.2. 曲霉型豆豉生产 …… 93
6.3. 细菌型豆豉生产工艺 …… 94
6.4. 质量标准 …… 94
7. 豆腐乳 …… 94
7.1. 概述 …… 94
7.2. 主要原料 …… 94
7.3. 豆腐乳酿造的微生物学 …… 95
7.4. 腐乳酿造的生物化学 …… 96
7.5. 霉菌的培养 …… 96
7.5.1. 毛霉菌的培养 …… 96
7.5.2. 根霉菌的培养 …… 97
7.6. 豆腐坯生产工艺 …… 97
7.6.1. 生产过程 …… 97
7.6.2. 设备 …… 98
7.7. 豆腐乳发酵工艺 …… 99

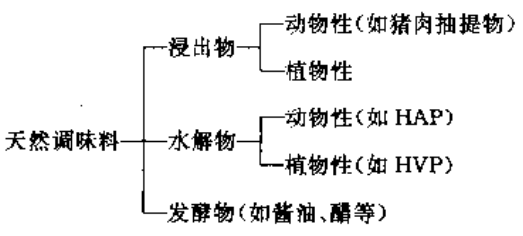
7.8. 质量标准和技术指标 …… 99
7.8.1. 质量标准 …… 99
7.8.2. 技术指标 …… 100
8. 食醋 …… 100
8.1. 概述 …… 100
8.2. 原料及原料处理 …… 101
8.3. 食醋酿造的微生物学 …… 101
8.4. 食醋酿造的生物化学 …… 101
8.5. 发酵剂生产工艺 …… 102
8.5.1. 糖化剂的制备 …… 102
8.5.2. 酒母的制备 …… 105
8.5.3. 醋酸菌种子的制备 …… 106
8.6. 固态法酿醋工艺 …… 106
8.6.1. 麸曲醋生产 …… 106
8.6.2. 大曲醋生产 …… 107
8.6.3. 小曲醋生产 …… 108
8.7. 固稀法酿醋工艺 …… 109
8.7.1. 生料发酵酿醋工艺 …… 109
8.7.2. 酶法液化通风回流酿醋工艺 …… 109
8.8. 液态法酿醋工艺 …… 111
8.8.1. 老法液态发酵工艺 …… 111
8.8.2. 表面发酵法酿醋工艺 …… 111
8.8.3. 淋浇发酵法酿醋工艺 …… 112
8.8.4. 液态深层发酵法酿醋工艺 …… 113
8.9. 果醋、糖醋生产工艺 …… 114
8.9.1. 果醋生产 …… 114
8.9.2. 蔗糖原料生产食醋 …… 114
8.9.3. 糖蜜原料生产食醋 …… 114
8.10. 质量标准和技术指标 …… 115
8.10.1. 质量标准 …… 115
8.10.2. 技术指标 …… 115
9. 味精 …… 115
9.1. 概述 …… 115
9.2. 原料及辅料 …… 116
9.3. 谷氨酸发酵机制 …… 116
9.3.1. 生物合成途径 …… 116
9.3.2. 谷氨酸发酵微生物 …… 117
9.4. 味精的生产方法 …… 117
9.4.1. 蛋白质水解法 …… 117
9.4.2. 合成法 …… 117
9.4.3. 发酵法 …… 117
9.5. 发酵法味精生产工艺 …… 118
9.5.1. 菌种扩大培养 …… 118
9.5.2. 淀粉水解 …… 118
9.5.3. 谷氨酸发酵 …… 120
9.5.4. 谷氨酸提取 …… 121
9.5.5. 味精生产 …… 124
9.6. 质量标准和技术指标 …… 127
9.6.1. 质量标准 …… 127
9.6.2. 技术指标 …… 127
10. 呈味核苷酸 …… 128
10.1. 概述 …… 128
10.2. 生产方法 …… 129
10.2.1. 发酵法生产工艺 …… 129
10.2.2. 二步法生产工艺 …… 130
10.2.3. 酶解法生产工艺 …… 131
10.2.4. 双酶法生产 I+G 工艺 …… 132
10.3. 质量标准 …… 132
11. 酵母抽提物 …… 133
11.1. 概述 …… 133
11.2. 生产方法 …… 133
11.3. 质量标准 …… 134
基本参考文献 …… 134

1. 总 论

调味料是指能改善食物对人味觉的影响的物质。它既可以是一种单独的食品，也可以是一种食品的原料或是一种食品添加剂。调味料与食品添加剂、风味增加剂等的分界线比较模糊，所以迄今为止它还没有准确的一致的定义。

调味料的生产历史源远流长，而且往往和人类的史前文明相关连。如食盐就在人类的发展历史上起过很重要的作用，甚至曾作为货币使用过；在发酵调味品方面中国有着悠久的历史，酱类及酱就起源于中国。随着科学技术的不断进步，调味料的生产得到不断的改进和发展，步入了现代工业的行列，而且还出现了许多新的调味料产品。

通常调味料按所用原料及生产工艺的性质可分为天然调味料和化学调味料，天然调味料又可按其制造方法和原料进行如下分类：



调味料按所起的主要作用又可分为咸味调味料、甜味调味料、酸味调味料、鲜味料及香辛料等。

调味料的生产方法常有发酵法、水解法、浸出法及合成法等。

2. 风味化学基础

2.1. 食品的滋味

滋味（taste）是指食物入口后人舌面上的味蕾所感觉到的味道，即味觉，这种味觉称为狭义的味觉或化学味觉。人对食物作出“可口”或“不可口”的判断时，除了视觉、嗅觉、听觉、触觉和味觉外，还受饮食习惯、嗜好、饥饱、心情、健康状况和气候等各种因素的影响。从看到食物开始到食物进入口腔所引起的感觉统称为味觉，这种味觉称为广义的味觉，它包括心理味觉、物理味觉和化学味觉，归纳于表1。

表1　广义的味觉

类　别	感　觉　性　质
心理味觉	形状、色泽和光泽等
物理味觉	软硬度、粘度、冷热、咀嚼感、口感
化学味觉	酸味、甜味、苦味、咸味等

食品入口前后对人的视觉、嗅觉和触觉等器官的刺激引起人对它的综合印象，这种印象就是食品的风味，归纳于表2。英语中的“风味”（flavor）只是指一切挥发性的香味物质。

表2　食品的风味

感觉类别	刺激类别	感觉性质	直观评定	品质评定
视觉	物理	色泽形态	外观组织	风味
嗅觉	化学	香气(aroma)	香味(风味)	风味
味觉	化学	味(tas:e)	香味(风味)	风味
触觉	物理、化学	口感(touch)	香味(风味)	风味

味觉是由于食品中可溶性成分溶于唾液或食品的溶液，刺激舌表面的味蕾，再经过味神经纤维到达大脑的味觉中枢，经过大脑分析而产生的，也称为化学的味觉。同一种呈味物质在不同的浓度下给人带来的感觉是不同的，如低浓度下酸味和咸味物质给人带来愉快感，高浓度时则产生不愉快感。温度对味觉也有影响，最能刺激味觉的温度在10～40℃，其中以30℃最为敏锐。呈味物质的味的强度还与其水溶性有关，只有溶于水的物质才能刺激味蕾，完全不溶于水的物质实际上是没有味的。味的形成除生理现象外，还与呈味物质的化学结构、光学性质等有关。

2.2. 味觉的分类

世界各国对味觉的分类并不一致。日本分为酸、甜、咸、苦、辣5味；欧美各国分为甜、酸、咸、苦、辣、金属味6味；印度分为甜、酸、咸、苦、辣、淡、涩、不正常味8味；中国分为甜、酸、咸、苦、辣、鲜、涩七味。在生理学上只有甜、酸、咸、苦4种基本味道，其他的滋味都可由它们掺合而成，但在食品调味方面应该说鲜味是一种独立的味觉。

(1) 咸味　咸味是许多食品的基本味，在食品调味中是非常重要的。咸味是中性盐的味，但只有纯的食盐即氯化钠才产生纯粹的咸味，其他的盐都是复合味，用其他盐类来模拟这种咸味是困难的。食盐的阈值一般为0.2%。

(2) 甜味　甜味是以蔗糖为代表的味，糖类是甜味剂的代表。呈甜味的化合物除糖类外还有其他种类，范围很广，如无机盐中的铅和铍化合物、部分氨基酸、二肽衍生物等都具有甜味。

甜味的强度不能绝对地用物理或化学法来定量测定，只能凭人的味觉来判断，所以到目前为止仍没有一定的标准来表示甜度的绝对值。一般以蔗糖的标准甜度为100来衡量其他甜味剂的强度，这叫做相对甜度。

糖的甜度受很多因素的影响。其中最重要的因素是浓度，一般情况下随着浓度增大甜度增高，但甜度增加的程度对不同的糖来说是不一样的，多数糖增高的程度比蔗糖大。糖结晶颗粒的大小影响着糖的溶解速度，从而影响着甜味的感觉。不同种类的糖混合在一起有相互提高甜度的作用。温度对某些糖的甜度有影响，随着温度升高甜度下降。介质对甜度有影响，如水溶液中果糖的甜度高于蔗糖，但在5～40℃时果糖在酸的柠檬汁中与蔗糖的甜度大致相等。其他呈味物质对糖的甜度也有影响，但没有一定的规律，如在不同的浓度下食盐既能使蔗糖甜度增高，又能使蔗糖甜度降低；醋酸能稍提高蔗糖的甜度；在糖溶液中添加增稠剂，能使糖的甜度稍有提高。

(3) 鲜味　食品中的肉类、贝类、鱼类、酱油等具有特殊鲜美的滋味，通常简称为鲜味。一般具有鲜味的物质有氨基酸、核苷酸、肽和琥珀酸。最典型的是L-谷氨酸钠（即味精）、5′-肌苷酸钠（IMP）、5′-鸟苷酸钠（GMP）和琥珀酸二钠（丁二酸钠）。常见的鲜味物质及其阈值见表3。

鲜味物质的鲜度与其化学结构有关。如谷氨酸有D型和L型，天然产物为L型具有鲜味，D型则不呈鲜味；谷氨酸具有鲜味和酸味，经适度中和成一钠盐后，酸味消

表3 鲜味物质及其阈值

名 称	阈值,%
L-谷氨酸	0.03
L-天门冬氨酸	0.16
DL-α-氨基己二酸	0.25
DL-苏羟谷氨酸	0.03
琥珀酸	0.055
5′-肌苷酸	0.025
5′-鸟苷酸	0.0125

失而鲜味显著,但生成二钠盐后则无鲜味;凡是谷氨酸端联接有亲水性氨基酸的二肽都具有鲜味,若与疏水性氨基酸相连则变成苦味。

谷氨酸的鲜味与其解离度有关。当pH值为3.2(等电点)时,其呈味最低;pH值在6以上,则几乎全部电离,鲜味最高;当pH值在7以上时,由于形成二钠盐,鲜味消失,所以谷氨酸无论在酸性或碱性条件下都会使鲜味降低。

(4) 酸味 酸味是由于舌粘膜受到H^+的刺激而引起的,H^+是酸味的本体,因此通常在溶液中能电离出H^+的化合物都具有酸味。能产生酸味的主要物质是无机酸、有机酸和酸性盐。

酸味料是食品的重要的调味料,并具有防腐作用。无机酸虽然有酸味,但其酸味不适口,因此食品中常用的是有机酸。最常用的酸味料有食醋、柠檬酸、醋酸、酒石酸、葡萄糖酸及苹果酸等。

酸味料的酸味强度与酸味化合物的浓度及电离度有关,同时酸味物质的阴离子也影响酸味强度。酸味物质的阴离子还能影响酸的风味,如多数有机酸具有爽快的酸味,而多数无机酸都具有苦涩味。

与甜味和咸味相比,酸味在很低的浓度下就能感觉出来,多数酸味物质在1mmol/L浓度的溶液中就能被感觉出酸味。糖及鲜味调味品的浓度超过某一限度时味变浓,而酸味超过浓度时就会产生令人不愉快的感觉。

一般来说甜味和酸味有相抵效果,即在甜味物质中加少量酸则甜味减弱,反之亦然。如酸中加少量食盐,则酸味减弱;在食盐中加少量酸,则咸味增强。在酸中加少量苦味物质则酸味增强。

(5) 苦味 单纯的苦味是不可口的,但它能使食品具有复杂的味道,因此苦味在调味和生理功能上具有重要的作用。代表性的苦味物质有咖啡因、奎宁、马钱子碱等。代表性的苦味食品有茶叶、咖啡、可可、啤酒、苦瓜等。苦味不仅在生理上对味觉接受器能产生强有力的刺激作用,而且从味觉本身来说,如调配得当,能起到丰富和改进食品风味的作用。

在苦味分子中首先必须有分子内氢键存在,即分子存在有氢原子供给基和氢原子接受基,它们相互间的距离在15nm(分子内氢键的距离)。分子内氢键的形成使整个分子的疏水性增加,这可能是产生苦味的主要原因。

苦味物的显著特征是其阈值极低。苦味物质与甜味物质的混合物中,如果苦味物质的量过多,口味受苦味的支配;苦味中添加甜味,会有抑制的效果,使苦味变得柔和。苦味可使酸味更加明显。

(6) 辣味 辣味可刺激舌与口腔的味觉神经,同时会刺激鼻腔,从而产生刺激的感觉。这属于机械刺激现象。适当的辣味有增进食欲、促进消化液分泌的功效,并在消化器内具有杀菌的作用,所以辣味在调味中被广泛地应用。

花椒、胡椒、辣椒、芥菜和姜为代表性的辣味物质。一般的辣味化合物都有酰氨基、酮基、异氰基、—S—、—NCS等官能团,都是强疏水性的化合物。

食品中辣味物质除有辣味外,还伴有挥发性的香味,所以被称为香辛料。香辛料的辣味成分多是邻甲氧基酚的衍生物。

天然辣味成分可分为以下3类。

① 芳香性辣味物质 它们是由C、H、O组成的芳香族化合物。常见的有桂皮醛(苯丙烯醛)、姜酮、姜酚、姜醇、丁香酚和异丁香酚。

② 无芳香性辣味物质 它们的分子中除C、H、O外还有N。常见的有辣椒素(又称为辣椒碱)、花椒素、胡椒碱。

③ 刺激性辣味物质 这类物质的分子中除含有C、H、O、N外尚有S。常见的有芥子甙类(主要成分为RNCS)和二硫化合物。

2.3. 味觉的各种现象

(1) 对比现象 当两个刺激同时或相继存在时一般一个刺激比另一个刺激强的现象,叫做对比现象。两个刺激同时给予时叫做同时对比,相继给予时叫做继时对比。味的对比现象并不只是由人脑意识的次序决定的,还与味细胞的现象有关。舌头上给予两种呈味物质时,动物的味觉神经纤维的活动由先给的呈味物质边增强边抑制,因此在对几种食品进行品尝比较时,品尝每种食品前都必须彻底漱口,使对比效果带来的影响减少到最低程度。

(2) 变味现象 先摄取的食物的味对后摄取的食物的味带来质的影响的现象,叫做变味现象。对比现象是指前一种味使后一种味变得或强或弱,而变味现象是指味质本身的变化。在品尝多种食品时,也必须考虑到变味现象,品尝前必须漱口。

(3) 相乘效果 对于具有相同呈味特性的A、B两

种呈味物质，并用后的效果大大超过A、B两物质单独呈味效果之和，即［A+B］＞［A］＋［B］，这种现象叫做相乘效果，也称为协同效应。谷氨酸和呈味核苷酸的相乘效果最能说明这一点。

（4）相抵效果　与相乘效果相反，有时因另一个味A的存在而使某味B明显减弱的现象，叫做相抵效果。用公式表示为：［B］＞［A+B］。如在食盐溶液中加入少量谷氨酸钠，能使咸味减弱。

3. 食　盐

3.1. 概　述

联合国粮农组织（FAO）和世界卫生组织（WHO）规定："食用盐以氯化钠为主要成分，指的是海盐、地下矿盐或以天然卤水制的盐。不包括由其他资源生产的盐，特别是化学工业的副产品除外。"

食盐的主要成分是氯化钠（分子式为NaCl），含量在95%以上，同时含有少量水分、矿物质、微量元素与钡、镁、碘及氟等化合物（另见钠化合物）。纯粹的氯化钠是无色固体结晶，呈正立方形状，密度（20℃）2.16g/cm^3，熔点804℃，沸点1413℃。氯化钠在20℃时的溶解度为35.84g，当温度增高时溶解度略有增加，因此可以说氯化钠的溶解度受温度的影响不大。不纯的食盐置于空气中容易潮解，这是由于食盐中含有易潮解的氯化镁（$MgCl_2$）的缘故。

盐的资源按储存状态有固态和液态两种类型，前者包括岩盐和湖盐，后者包括盐湖卤水、海水和地下卤水。除海盐外，有100多个国家拥有其他各种盐的资源，其中美国、前苏联、加拿大、德国的资源约占世界总储量的85%～90%。

中国是世界上3个最大产盐国（美国、前苏联、中国）之一，其中海盐最多，井盐和池盐次之，岩盐极少。井盐出产在四川、云南各省，池盐以青海、甘肃等省著名，沿海省市都产海盐。1992年中国产盐量为27.25Mt，其中海盐产量约占50%。"七五"期间中国共产盐106.69Mt，销售107.27Mt，出口3.62Mt，产销区企业累计创利税（含盐税）75亿元。1990年全行业工业总产值达39.69亿元（按1990年不变价格计算）。

食盐根据来源不同可分为海盐、湖盐、井盐和岩盐。海盐是用海水经过蒸发浓缩结晶所得的产品，按其加工方法不同又分为原盐（粗盐、大粒盐）、粉洗盐（加工盐）和精制盐（再制盐）。就全国来说以食用原盐为主，而大中城市及较发达地区居民食用精制盐及粉洗盐较多。湖盐又称为池盐，有两种开采类型：一种是采固体盐，最有代表性的是前苏联的巴斯恰克盐湖；另一种类型是卤水湖，如美国大盐湖、巴勒斯坦死海等。井盐是通过凿井汲取地层中的卤水经浓缩蒸发结晶而得。岩盐是通过开采天然生成的盐矿所得，又称为矿盐。井盐、岩盐又因加工方法不同分为平锅盐、真空制盐、加碘盐、肠衣盐。为了防治某些营养缺乏病或为了赋予食盐不同的风味而在食盐中加入微量营养元素和风味物质所制成的盐称为营养强化盐和风味盐，如碘盐、锌盐、硒盐、铁盐及海味盐、香菇盐、麻辣盐。

食盐的生产方法依据原料的不同而不同，固态盐是用开采的方法生产，液态原料一般都是经过蒸发浓缩结晶的方法生产食盐。生产出的原盐经过加工精制得到粉洗盐和精制盐。

食盐在人类的发展历史上起了重要的作用，也是人类最早使用的调味料。在一些严重缺盐的地区，人们曾把盐块作钱币使用。在古代制盐和盐贸易是一种很重要的行业。食盐是人类最重要、最基本也是最常用的调味料，食盐的咸味是许多食品的基本味，许多食品如没有食盐的咸味就会显得毫无滋味；而且呈纯粹咸味的只有食盐，其他的盐类都有复合味。食盐在食品中的另一个重要用途是作为防止食物腐烂的防腐剂，如腌制鱼、肉、蔬菜等，这在远古人类就认识到了。同时食盐也是食品工业中的重要辅料，如酱油、酱、醋等都需要用大量的盐。食盐还是机体钠的主要来源以及矿物质的重要来源，钠和这些矿物质各自有着重要的生理功能，钠是细胞间液的重要成分，对维持机体酸碱平衡、组织间的渗透压及肌肉神经的兴奋性都起着重要的作用，因此自古以来人类非常重视食盐摄入。但长期摄入过多食盐可促进高血压及视网膜模糊等。因此，世界卫生组织（WHO）推荐每人每日食盐摄入量以低于6g为妥；中国营养学会根据国人的东方膳食结构以植物性食品为主的习惯，推荐低于10g/日。

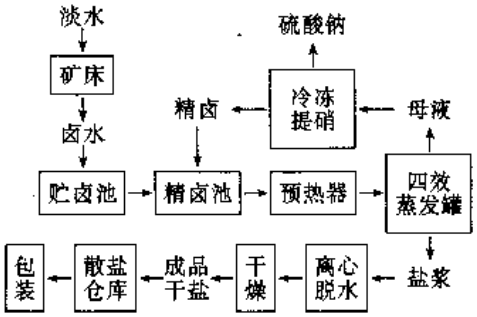
随着工业的发展，食盐的用途更为广泛。目前全世界开采的食盐总量中，供食用的还不到一半。在美国，食盐主要用在化学工业中，约为70%；食品工业的用盐量为6%～6.5%；而牲畜饲料及其他行业部分的用盐量约为5%。

3.2. 生产方法

3.2.1. 原盐的生产

3.2.1.1. 由固态原料盐生产原盐　对于埋藏得不深的高质量的岩盐和盐湖中的自沉积盐，是通过露天开采的方式生产原盐，所用设备有扒盐机、履带装载机、推盐机、单斗式多斗铲盐机以及盐泵等。

对于深埋于地下的巨大盐矿，不宜露天开采。其开采的方法有两种：一种是通过建造矿井来开采；另一种方法是将水注入盐层，使盐溶化成盐水，然后将盐水用泵吸到地面上，通过浓缩结晶得到原盐，工艺流程如下：



这种方法的优点是设备简单，投资较少。

3.2.1.2. 由液态原料生产原盐 制盐的液态原料是指海水、盐湖水及地层卤水等，它们的生产大多采用滩田法。这种方法是利用日晒将食盐卤水蒸发浓缩，从而使食盐结晶析出。生产过程如下：

将盐卤水注入预晒池，池内盐水保持很小的深度(25～40cm)，在每年炎热季节(4～9月)里浓缩到接近饱和，并使机械杂质及预晒过程中析出的石膏、碳酸钙和碳酸铁等结晶沉降下来。然后将上层澄清盐卤水移入贮卤池，贮藏到来年春天，贮卤池尽量保持较大深度（50～60cm)。在来年的5月末、6月初将贮卤池中的卤水注入结晶池，食盐开始结晶析出，结晶池卤水深度保持10～15cm，而在结晶期末则保持20～25cm。结晶末期结晶池中沉积的盐层厚度达到5～6cm时，排尽池中母液，将池底的盐运到岸上堆成梯形盐坨(高3～4m)，使母液流掉，同时使镁盐等一些杂质因潮解而随卤水流出，晒干粉碎即得到原盐。

3.2.2. 洗涤盐的生产

洗涤盐生产的原理是，选择一种不能溶解氯化钠但又能使食盐中的可溶性杂质如$MgCl_2$、$MgSO_4$、$CaCl_2$等溶解的洗涤液来冲洗原盐，从而除去原来盐中的这些杂质，同时也除去了原盐中的不溶性杂质，使食盐的纯度提高。这个洗涤液就是饱和食盐水。

制造洗涤盐的主要设备为洗盐机，它是一长条形的洗槽，宽和深约50cm，长为5～10m，内装螺旋运送器，倾斜放置，低端为入口，高端为出口。洗盐机一般串联使用。

洗涤的方法有粉碎洗涤和不粉碎洗涤两种，前者可洗清包含在食盐结晶内的杂质，洗涤效率较高，但盐损失也较大；后者盐损失较小，但清洗效果不如前者。

粉碎洗涤盐的生产流程如下：

原盐由堆置场经运送设备(一般为皮带运送机)送至洗盐工场，再用升扬运送机送到高处，与饱和盐水在搅拌分离机内混合，把一部分污泥分离掉，然后将固体盐与饱和盐水的混合物置于洗盐机内。由于螺旋运送机的转动，固体盐得到槽内饱和盐水的充分洗涤，同时向上方（出口）推进，然后落入第二洗盐机，继续用较清洁的饱和盐水洗涤，同样经过第三台洗盐机。经过3遍洗涤后的带有卤水的固体盐送至粉碎机磨碎后至回转筛，将大粒盐与粉碎细盐分开，大粒盐经过沥滤后送去干燥；粉碎细盐经澄清和用27°Bé的饱和盐水在洗盐机中洗涤2次，沥滤干燥后成为粉碎洗涤盐。

3.2.3. 精制盐的生产

精制盐的生产方法有两种。一种是先除去卤水中的杂质，然后将洗净的卤水浓缩成盐。另一种是将原盐重新溶化，制成清澈的饱和溶液，然后再浓缩结晶。这实际上是利用重结晶进一步除去原盐中不溶性的和可溶性的杂质，得到精制盐。

3.2.3.1. 盐水的净化 精制盐生产过程中除去杂质的方法列于表4。在实际生产过程中究竟应采用何种方法去除杂质，应根据卤水质量、煮盐设备及品质要求而定，通常是几种方法并用。

表4 精制盐生产过程中除去杂质的方法

方 法	作用及反应式
砂滤	除去泥沙等不溶物和部分有机物
盐滤	除去泥沙等不溶物和部分有机物，并提高卤水的饱和度
加入胶质	在加热浓缩卤水时加入，使卤水中的有机物凝结而除去
加入明矾	使卤水澄清
流经极长通道	盐水与空气充分接触，卤水中的铁质被氧化或充分水解为$Fe(OH)_3$沉淀而与卤水分离： $4Fe^{2+}+8OH^-+O_2+2H_2O\longrightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow$ $Fe^{3+}+3OH^-\longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow$
卤水预热	卤水温度升高，而在卤水中的硫酸钙的溶解度随温度升高而降低，从而除去$CaSO_4$
加入石灰和纯碱	除去Ca^{2+}和Mg^{2+}： $Mg^{2+}+Ca(OH)_2\longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow+Ca^{2+}$ $Ca^{2+}+Na_2CO_3\longrightarrow CaCO_3\downarrow+2Na^+$
加入磷酸钠	除去Ca^{2+}、Mg^{2+}和Fe^{3+}： $3Mg^{2+}+2Na_3PO_4\longrightarrow Mg_3(PO_4)_2\downarrow+6Na^+$ $3Ca^{2+}+2Na_3PO_4\longrightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow+6Na^+$ $Fe^{3+}+Na_3PO_4\longrightarrow FePO_4\downarrow+3Na^+$
加入氯化钙或氯化钡	除去SO_4^{2-}(但用$CaCl_2$时尚有一小部分SO_4^{2-}留在盐卤中)： $CaCl_2+SO_4^{2-}\longrightarrow CaSO_4\downarrow+2Cl^-$ $BaCl_2+SO_4^{2-}\longrightarrow BaSO_4\downarrow+2Cl^-$
加入硫酸钠	除去Ca^{2+}、Ba^{2+}等离子： $Ca^{2+}+Na_2SO_4\longrightarrow CaSO_4\downarrow+2Na^+$ $Ba^{2+}+Na_2SO_4\longrightarrow BaSO_4\downarrow+2Na^+$
离子交换法	用阳离子交换树脂除Ca^{2+}、Mg^{2+}等杂质阳离子，用阴离子交换树脂除SO_4^{2-}等杂质阴离子（一般应先加石灰乳或纯碱使大部分Ca^{2+}、Mg^{2+}等沉淀除去，这样更为经济有效）

3.2.3.2.　盐水的熬制

(1) 开口铁板锅熬盐　这是一种古老的制盐方法，一直沿用至今。铁板锅系长方形开启式容器，一般宽 5～8m，长 10～20m，深 0.4～0.5m，由 6～8mm 厚锅炉钢板制成，锅底为水平或中间隆起，或用双层锅底，这样可避免锅底生成石膏石。开口铁板锅的上方有木板制的倾斜遮盖（见图 1），其中心部分开口，使水蒸气由开口经屋顶逸出；遮盖的边部可堆置捞出的食盐，以使随盐带出的盐卤仍可流回锅中。铁锅底烟道的深度约为 0.7m，可分为放射式及循环式两种，一般采用循环式。由锅内捞出的食盐，待沥干盐卤水后，可进行干燥。图 2 是前苏联采用的机械化平锅熬盐流程。

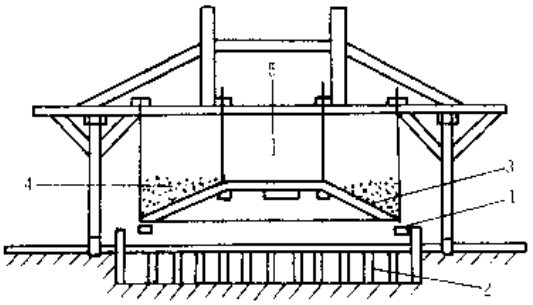


图 1　煮盐锅上方木制遮盖的构造

1—平板锅；2—火道；3—木制遮盖斜面；4—盐堆；5—蒸汽由屋顶逸出

(2) 真空制盐　自 1899 年美国用多效真空罐制盐后，已推广到世界各国。此方法的优点是由于蒸汽被多次利用，使成本降低，蒸发速度快，劳动强度小，机械化水平高，但对盐水的要求较高。近年来，真空罐的效数由三效、四效发展到五效、六效，大大节约了能源。按三效真空蒸发原理工作的大气压式蒸发器的生产流程见图 3。

净化后的盐水被来自第二效和第三效蒸发器的冷凝水提供的热量加热到 50～60℃，进入同一个集盐器，然后从这里自动进入真空蒸发气器。结晶出来的食盐通过大气腿进入集盐器，并由此用螺旋输送机经过受盐器和取盐器送入离心机，离心脱出水分。在蒸发系统加热面积为 600m²、121.6kPa（1.2atm）的清蒸汽耗量为 4300～4400kg/h 的情况下，三效蒸发器组的生产能力为 85～90t/d，每制取 1t 干盐消耗 1.2t 蒸汽，而 1t 蒸汽能蒸发 2.5t 水。蒸发器每工作 3～4 天后即停车 1 天进行清洗。

3.2.3.3.　干燥、过筛、包装　结晶析出的盐在干燥前先经过离心机脱水，这样更为经济有效，脱水后的盐含水 4%～5%。然后在转筒干燥机中用热空气或烟道气进行干燥，干燥后食盐的水分可下降到 0.2%～0.4%。

用沸腾床法干燥食盐也是一个很有效的办法，其燃料消耗要比转筒干燥节省 65%～70%。

美国的一些工厂采用真空过滤-干燥机同时进行食盐的过滤和干燥，挤压掉母液的滤饼在过滤机上吹热空气（150～160℃）进行干燥，使盐中的水分降到 0.1%。直径 1.8m、转筒长 0.6m 的过滤干燥机每天可处理 100t 食盐，长 1.2m 的转筒每天可处理 380～400t 食盐。

经过干燥的食盐在转筒筛上过筛，除去在干燥时形

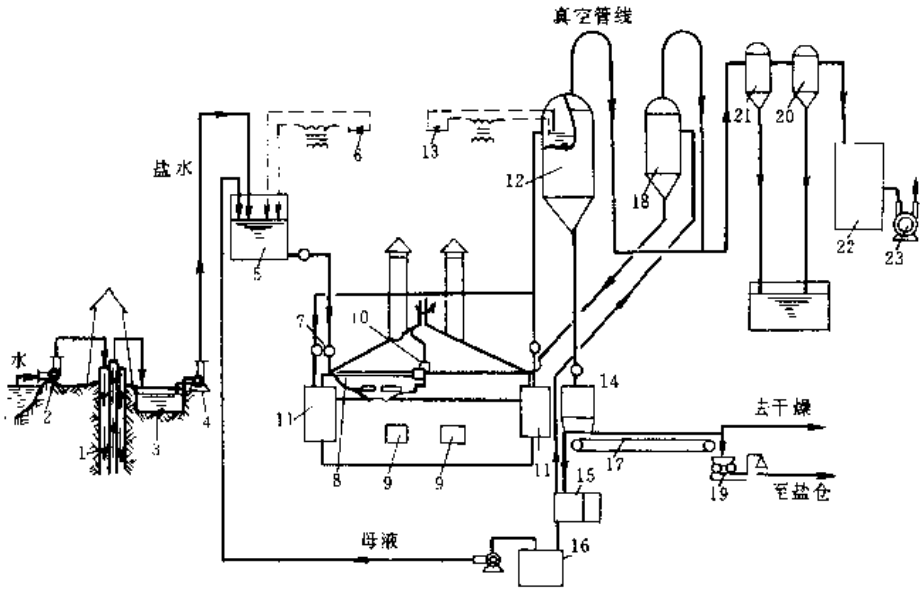


图 2　机械化平锅熬盐流程

1—盐水井；2,4—泵；3—贮槽；5,15,16—贮罐；6,13—信号灯；7—活门；8—耙子；9—燃炉；10—搅拌机；11—集盐器；12,18—真空升液器；14—离心机；17—运输机；19—秤；20—液沫捕集器；21—气压式冷凝器；22—受料器；23—真空泵

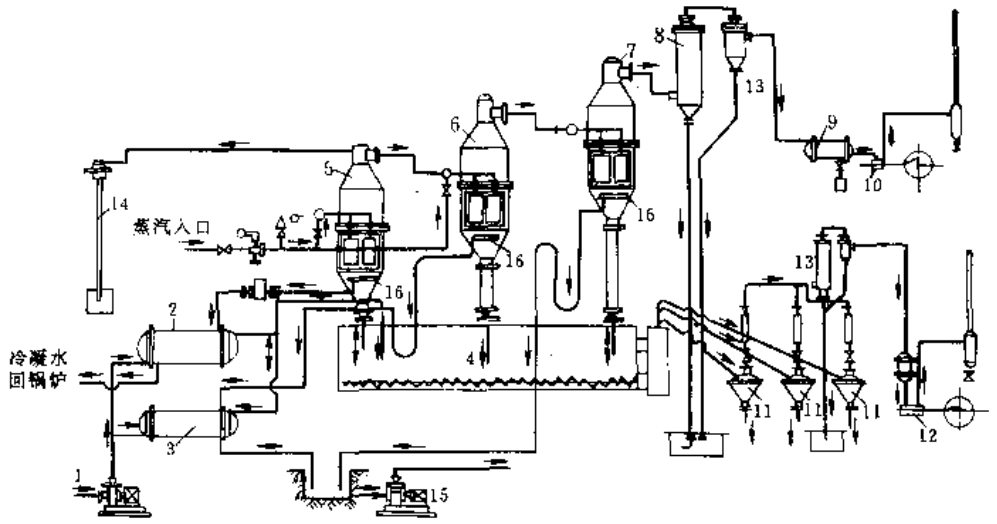


图3 按三效真空蒸发原理工作的大气压式蒸发器的流程

1,15—泵；2,3—换热器；4—集盐器；5,6,7—真空蒸发器；8,13—气压式冷凝器；9—水沫分离器；10,12—真空泵；11—离心机；14—真空调节器；16—冷凝水出口

成的团块。筛出的细粒干盐用带式输送机送到仓库进行包装。带式输送机有一个滚筒式磁选机，可以除去可能落入盐中的铁类金属。

在干燥的成品盐中一般都要加入抗结剂，以防盐的结块。使用的抗结剂有：① 锰和铁的水不溶性化合物（氧化锰、磷酸铁或 $9MnO \cdot 4FeO \cdot P_2O_5$），其用量约为0.6%～0.7%；② 水溶性的络合氰化物，如氰硅酸盐，其用量应使食盐中氰含量不大于0.01%；③ 很细的沉淀硅酸钙或水化硅酸（其粒子小于1μm），用量为食盐重量的0.5%～5%；④ 亚铁氰化物和铁氰化物，用量为5～10mg/kg。中国允许在食盐中使用的抗结剂是亚铁氰化钾，用量为5.0mg/kg（以$[Fe(CN)_6]^{4-}$计）。

表5 食盐的质量标准（GB 5461—92）

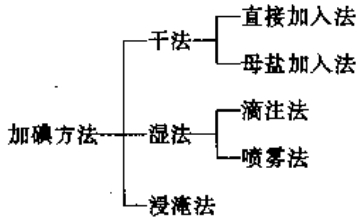
指标			精制盐			粉碎洗涤盐			日晒细盐			普通盐			
			特级	二级	三级	一级	二级	三级	一级	二级	三级	一级	二级	三级	四级
物理指标	白度，度	≥	75	70	65	60	55	55	55	50	50				
	粒度		0.85mm筛上物≤10%，0.15mm筛上物≥80%	0.85mm筛上物≤10%，0.15mm筛上物≥70%		2.0mm筛上物≤10%			2.0mm筛上物≤15%						
化学指标（湿基）%	氯化钠	≥	99.10 99.30	98.50	97.00	96.50	95.50	94.00	93.00	91.00	88.00	94.00	92.00	89.50	86.00
	水分	≤	0.30	0.50	0.80	2.60	3.20	5.00	5.25	6.60	8.80	4.20	5.90	7.40	10.00
	水不溶物	≤	0.05	0.10	0.20	0.10	0.20	0.20	0.15	0.20	0.30	0.30	0.40	0.50	0.40
	水溶性杂质	≤				0.08	0.10	0.80	1.60	2.20	2.90	1.50	1.70	2.60	3.60
有害元素 mg/kg	砷（以As计）	≤	0.5												
	铅（以Pb计）	≤	1.0												
	氟（以F计）	≤	5.0												
	钡（以Ba计）	≤	15.0												
抗结剂 mg/kg	亚铁氰化钾（以$[Fe(CN)_6]^{4-}$计）	≤	5.0												

3.2.4. 碘盐的生产

碘是人体生长发育必需的微量元素之一。人体由于缺碘而引起的一系列障碍统称为碘缺乏病。碘缺乏病远不仅是大家已熟知的地方性甲状腺肿大(简称地甲病)和地方性克汀病(简称地克病),而且包括缺碘地区出现的孕妇流产、早产、死产、先天畸形、新生儿死亡率增高,更严重的是缺碘影响胚胎、婴幼儿、儿童的脑发育,造成不同程度的智力损害。碘缺乏对成人也有不良影响,造成智能、体能低下。碘缺乏病是一种生物地球化学性疾病,流行很广,严重危害人类健康。消除碘缺乏病是关系到提高一个国家的民族素质、促进经济发展的大问题,已引起国际社会的广泛关注。中国政府对此非常重视,1994年由卫生部和轻工总会制定了《中国2000年消除碘缺乏病规划纲要》,而且确定了以食盐加碘为主的综合防治措施。

加碘盐就是在精制食盐中加入碘剂所得到的食盐。各国曾采用过的碘剂主要有碘酸钾、碘酸钠、碘化钾、碘化钠、碘化钙等。目前普遍选用碘酸钾和碘化钾。中国已从1990年起在全国范围内全部采用碘酸钾生产碘盐。碘酸钾在食盐中的稳定性比碘化钾好。

食盐加碘方法示意如下。



中国目前采用喷雾法加碘。主要有全自动加碘工艺和可调式加碘工艺。

修改并经批准的国家标准GB 5461—92中规定:碘盐含碘量(以I计),出厂产品不低于40mg/kg,销售不低于30mg/kg,用户不低于20mg/kg。

3.3. 质量标准

食盐的质量标准执行国家标准GB 5461—92。

食盐的感官指标是:白色,无可见外来杂物,味咸,无苦味,无异臭。食盐的理化指标见表5。

4. 酱　油

4.1. 概　述

酱油是人们生活中不可缺少的咸味调味料。1990年中国商办企业的酱油产量为280余万吨,占全国酱油总产量的80%以上,其余在轻工、农业等系统。中国的酱油人均年消费量为3kg左右,日本为12kg左右。

中国是酱油生产的发源地。据考证还在周朝时期的《周礼》中就有酱油的记载;北魏时期贾思勰著的《齐民要术》中记载了利用微生物制酱的方法;东汉崔实在《四月民令》中也有酱油的记载。直到唐朝鉴真和尚东渡日本时才将酱油制法传到日本,后扩大到东南亚和世界各地。目前世界上普遍食用的酱油有3种:欧洲的蛋白质水解液,亚洲的鱼露和中国的以豆、麦为原料酿制的酱油,其中以后者的产销量最大,风味最好。

30年代陈骅声先生等首先试制酱油种曲,并提出应用豆饼代替大豆酿制酱油,试制成功以速酿法酿制酱油,可在2个月内达到速酿的目的。同时又研究了淀粉质原料经酵母发酵后再混入酱醪中的后熟发酵,改善了酱油的风味,提高了蛋白质利用率,并对研究多菌种发酵和提高全氮利用率有指导意义。1949年后推广了无盐发酵法和固态低盐发酵法,设备上以高压旋转锅代替土灶蒸料,以厚层通风制曲取代了竹篦、木盘的手工制曲,以钢板或水泥池代替了瓦缸及木榨,生产周期缩短到10多天,提高了机械化程度,形成了工业化生产。在全国推广了以豆饼(粕)代替大豆,节约了油脂。1958年起开始使用中国科学院微生物研究所从福建永春酱曲中分离得到的As3.863米曲霉取代空气中的野生微生物,保证了食品卫生,制曲时间缩短至2~3天。1967年上海市酿造科学研究所用紫外线诱变和高蛋白驯养,得到沪酿3.042米曲霉新种,蛋白酶活力比As3.863高30%,具有生长快、适应性强的优点,制曲时间缩短到1天。目前中国发达地区的全氮利用率达到78%左右。

日本目前的全氮利用率达到90%。他们主要改进了原料处理和制曲的方法。1955年前日本采用留锅法(即焖过夜)蒸煮原料,以后改为NK式旋转蒸煮锅,目前采用更先进的连续式高短法蒸料。

今后酱油的研究方向是提高产品风味和质量,培育酶活力高的新菌种,为酶法酿造酱油打好基础,以及改进技术、工艺和设备,提高原料利用率。

4.2. 主要原料

(1) 蛋白质原料　对蛋白质原料总的要求是蛋白质含量高,没有特殊异味,不含有毒物质。可用于酱油生产的蛋白质原料有大豆、脱脂大豆、脱脂花生、脱脂菜籽、蚕豆、豌豆等。目前最常用的是脱脂大豆饼和粕。

蛋白质原料的主要作用是作为微生物生长的氮源以及形成酱油鲜味的主要物质来源,同时蛋白质的水解产物如氨基酸、肽类等对酱油色、香、味、体的形成影响极大。

(2) 淀粉质原料　凡是含有淀粉的、无异杂味的、取材容易、无毒性的物质都可以作为淀粉物质原料。选用的淀粉原料有小麦、麸皮、薯干、碎米、大麦、玉米、高粱、米糠饼、甘薯渣等。自50年代起中国主要选用麸皮,它的优点是表面积大,有利于米曲霉生长及产酶;含有2%

左右的高缩戊糖，对酱油色素形成有利；质地疏松，在酱醅浸泡淋油中可作助滤剂；含有多种维生素，有利于微生物生长。缺点是淀粉含量低，使产品香味不足，甜度不够。小麦含有较多的淀粉和适量的蛋白质，因此是一种很好的淀粉原料，用它酿造酱油可以提高和改善酱油风味，但为了节约粮食，目前大部分由麸皮取代。

淀粉原料对酱油的质量有不可忽视的作用。它的主要作用是作为微生物的碳源，同时对酱油色、香、味、体的形成，尤其对香味的形成影响极大。

(3) 其他原料　食盐在酱油酿造中的作用是给酱油带来咸味以及起防腐作用，应选用纯净的优质食盐。

所用的水应无色透明，无异味，无污染，符合饮用水卫生标准。

4.3. 酱油酿造的微生物学

酱油的色、香、味、体是在酿造过程中由微生物引起的一系列生化反应形成的，米曲霉和酱油曲霉对原料发酵成熟的快慢、成品颜色的浓淡以及味道的鲜美有直接关系，而酵母菌、乳酸菌与酱油的风味有直接关系。

(1) 米曲霉和酱油曲霉　酱油酿造过程中主要应用的曲霉菌是米曲霉（*Aspergillus oryzae*）、酱油曲霉（*Aspergillus sojae*）和黑曲霉（*Aspergillus niger*）。日本现在制曲的菌株分布是米曲霉占79%，酱油曲霉占21%。

米曲霉的氮源可以是无机氮，也可以是机氮，可以利用单糖、双糖、有机酸、醇类等作为碳源，也可以直接利用淀粉。它还需要无机盐等生长素。

米曲霉能分泌复杂的酶系。通常可分为胞内酶和胞外酶两大类。主要有蛋白酶、淀粉酶、谷氨酰胺酶、果胶酶、半纤维素酶、纤维素酶等，和酱油酿造关系最密切的是蛋白酶、淀粉酶和谷氨酰胺酶。

(2) 酵母菌　与酱油酿造质量关系最密切的酵母是鲁氏酵母（*Saccharomyces rouxii*）、大豆结合酵母（*Zygosaccharomyces soyae*）、酱醪结合酵母（*Zygosaccharomyces major*）以及球拟酵母属中的易变球拟酵母（*Torulopsis versatilis*）、埃契氏球拟酵母（*Torulopsis etchellsii*）和蒙奇球拟酵母（*Torulopsis mogii*）。其中鲁氏酵母是酱油酿造的主要酵母菌，在已知的酱醅（醪）中的23种酵母中，它占有总数的45%。鲁氏酵母是常见的抗高渗透压、耐盐性强的酵母。

酵母菌的发酵作用对酱油的质量和风味有重大影响。

(3) 乳酸菌　在酱醅中分离出的14种细菌中，乳酸菌占有主要地位。与酱油风味最密切的耐盐乳酸菌有嗜盐片球菌（也称嗜盐足球菌，*Pediococus halophilus*）、酱油四联球菌（*Tetrecocus soyae*）和植质乳杆菌（*Lactobacillus plantanum*）等。

乳酸菌的乳酸发酵在酱油酿造中起重要作用。首先由于乳酸菌繁殖速度快，并能利用多种糖生成乳酸，从而可以抑制其他菌的生长。其中，中国目前现行工艺中，在发酵初期乳酸菌就开始繁殖，到发酵中期繁殖旺盛，pH值5以下时乳酸菌不能继续繁殖，此时由于pH值的改变，促进了耐盐酵母的生长繁殖，进行酒精发酵和产生酯类物质等，有利于提高酱油的风味。另外生成的乳酸本身对风味的形成有重要影响。

4.4. 酱油酿造的生物化学

(1) 蛋白质的变性与分解　在酱油生产过程中是通过蒸煮原料来促使蛋白质变性的。影响蛋白质变性的因素主要有3个，即蛋白质的含水量、加热温度（或压力）及加热时间。通过控制这3个因素，使得保持蛋白质分子空间构象的那些键断裂，肽链松开，分子结构松散，表面积增大，原来包在分子内部的一些非极性基团暴露在分子表面，呈易被酶水解的状态，从而完成一次变性，即适度变性。如原料处理不当，蛋白质分子未达到一次变性或发生过度变性，都会使蛋白质分子不溶于水，不能被酶水解。因此，蛋白质的一次变性对酱油的酿造有重要的意义，是决定原料利用率的一个重要条件，也影响着产品质量。

一次变性的蛋白质，在适宜条件下，被霉菌所分泌的蛋白质水解酶系水解为膘、胨、多肽，最后分解为氨基酸，形成酱油的营养物质氨素成分和鲜味。蛋白质的水解程度不但影响酱油的质量和风味，还影响原料利用率。

(2) 淀粉的糊化及糖化作用　原料中的淀粉颗粒在蛋白质加热变性的同时也发生糊化作用，从而破坏了分子间的氢键，使淀粉分子呈疏松状态，淀粉颗粒体积大大膨胀，粘度大大增加，更容易被淀粉酶所水解。

淀粉分子在淀粉酶系的作用下水解为糊精、麦芽糖及葡萄糖，称为淀粉的糖化作用。这些水解产物都是酱油体的重要组分，使酱油具有一定的粘稠度，并赋予酱油甜味，水解出来的葡萄糖既是微生物生长的碳源，又是进行酒精发酵、乳酸发酵的原料，同时糖还是形成酱油色素的重要物质，所以淀粉含量的多少及淀粉糖化作用的好坏直接影响到微生物的生长，影响酱油色、香、味、体的形成，特别对酱油香气的形成起决定作用。

(3) 发酵过程中色、香、味、体的形成

① 酱油香气的形成　酱油的香气主要是通过后期发酵形成的，它们的含量虽然极微，但对酱油质量起着决定性的作用。酱油的香气由醇类、酯类、有机酸类、羰基化合物、褐变产物及糖分等组分综合产生。其主要来源有原料成分带来、微生物发酵作用、生成及化学反应产物，因此香气成分的组成与原料品种、原料配比及生产工艺条件有关。目前检出的香气成分近300种，按化合物性质可分为醇类、酯类、酸类、醛类及缩醛类、酚类、呋喃酮类和含硫化合物等。

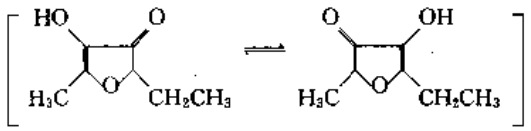
酱油香气成分中醇类含量最多，并以乙醇为主。乙醇是酵母发酵葡萄糖产生的，而高级醇是氨基酸经脱氨基脱羧基作用生成的。醇类本身是酱油的重要风味物质，同时它还能与有机酸反应生成酱油香气成分的主体——酯类。酱油中的酯类，高沸点的含量多，低沸点的含量少。其形成途径主要有两条：一条是发酵过程中由微生物所分泌的脂酶作用而形成；另一条是发酵过程中产生的有机酸和醇类通过化学反应而形成，发酵时间越长，酯化程度越高。酱油的加热过程也可以促进酯类的形成。

香气成分中的酸类以乳酸和乙酸为主，其他还有琥珀酸、葡萄糖酸、甲酸、丁酸、异戊酸、香草酸等。乳酸是乳酸菌发酵葡萄糖的产物。乳酸菌还可以把戊糖发酵成乳酸和乙酸。乙酸主要由醋酸菌氧化乙醇而得。

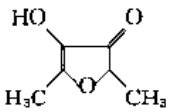
酱油的醛类是相应的醇氧化生成的。

组成酱油香气很重要的一类物质为酚类化合物，其中 4-乙基愈疮木酚（4-EG）和 4-乙基苯酚（4-EP）被认为是酱油香气的代表物质，是小麦中的配糖体及木质素经曲霉菌和酵母菌的作用生成的，含量极微，但作用明显。

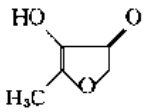
组成酱油焦糖香气成分的主要物质为 4-羟基-2(5)-乙基-5（2）-甲基-3（2*H*）-呋喃酮（简称 HEMF），具有强烈的焦糖样酱香气，该物质以异构体的形式共存，5-甲基-2-乙基取代的和 2-甲基-5-乙基取代的比率为 3∶2，被认为是呈现酿造酱油特有香气的实体物质。HEMF 的两种同种同簇化合物，4-羟基-2,5-二甲基-3（2*H*）-呋喃酮（简称 HDMF）呈成熟的菠萝香气，极为浓郁，4-羟基-5-甲基-3（2*H*）-呋喃酮（简称 HMMF）有炒栗子的焦糖香味及人造肉味。此外还有麦芽酚、环戊烯酮等也呈现焦糖香气。



HEMF



HDMF



HMMF

② 酱油色素的形成　酱油的色素是由各种色素综合形成的。一般认为有两个途径，即美拉德反应（Maillard reaction）和酶褐变反应。

美拉德反应是一种非酶褐变反应，是酱色形成的主要途径。反应过程是葡萄糖和蛋白质中游离的氨基缩合，然后分解，生成 3-脱氧葡萄糖醛酮、3,4-二脱氧葡萄糖醛酮和羟甲基糠醛，这些产物和蛋白质聚合生成类黑色素。影响美拉德反应的因素有多种，其中重要的有基质种类、pH 值、温度、水分等。

酶褐变反应是在由霉菌分泌的甲酚酶和多酚氧化酶的作用下，L-酪氨酸氧化、脱水，生成 5,6-二酰基吲哚-2-羧酸，再经过分子重排、聚合而形成黑色素。

酱油色素的形成与原料配比、制曲温度、发酵酱醅水分以及生酱油加热温度有密切关系。麸皮用量大、糖含量高，酱油色素形成得多；高温制曲，也容易形成色素；发酵时酱醅水分在 50%～65%，水分少，发酵温度高，对形成色素有利；生酱油中存在着大量褐变中间体，加热迅速褐变使颜色加深。应该注意的是，由于有形成酱油色的有利条件，将导致原料利用率下降和肽、氨基酸、糖等的大量消耗，从而会严重影响酱油的风味，因此要合理制订工艺。

③ 酱油味的形成　酱油是一种咸、鲜、甜、酸、苦 5 味调和的咸味调味料，突出咸味和鲜味，稍带甜味和酸味。它的咸味来自于食盐，它的鲜味来自于蛋白质水解出来的谷氨酸及天门冬氨酸等氨基酸的钠盐以及来自酵母自溶产生的呈味核苷酸。淀粉的水解产物葡萄糖、麦芽糖等形成了酱油的甜味。酱油爽口的酸味来源于发酵过程产生的有机酸，pH 值 4.6～4.8 被认为是合适的酸度。酱油不应感到突出的苦味，但微量的苦味可以给酱油以醇厚感，苦味物质主要来源于一些氨基酸和肽类以及酒精发酵过程中产生的苦味物质。这些呈味物质适当的组合，构成了酱油的味。

④ 酱油的体　由于酱油中含有大量的食盐、可溶性蛋白质、肽类、氨基酸、糊精、糖、有机酸、色素、矿物质、维生素等物质，从而赋予酱油一种浓稠的体态，这一性质一般用无盐固形物含量来衡量。

4.5.　种曲的制备

4.5.1.　试管菌种培养

（1）沪酿 3.042 米曲霉试管培养基制备　沪酿 3.042 米曲霉斜面培养基的配料如下（As3.3.50 黑曲霉及其他酱油用米曲霉也适用）：5°Bé 豆汁 1000mL，$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5g，可溶性淀粉 20g，KH_2PO_4 1g，$(NH_4)_2SO_4$ 0.5g，琼脂 20～25g；pH 值 6 左右［其中符号°Bé为用于间接给出液体密度的波美度的符号。波美度分为重波美度（*Bh*）和轻波美度（*Bl*）与密度（ρ）的关系为：$\rho=\frac{144.3}{144.3-Bh}$ (g/cm³)；$\rho=\frac{144.3}{144.3+Bl}$ (g/cm³)。以下同］。

将配料加热溶化，装上灭菌试管，塞好棉塞，在 0.1MPa 压力下灭菌 30min。摆斜面，冷却，在 28～30℃空白培养 3～5 天。检查灭菌是否完全彻底，同时散发掉管壁上的冷凝水。

（2）接种及培养　在无菌室或无菌箱内接一环沪酿 3.042 米曲霉至斜面上，然后在 28～30℃恒温培养 3 天。

(3) 保藏 菌种一般置于4℃冰箱内保藏，每隔3个月传代一次，传代3～4天后需进行分离复壮。

4.5.2. 三角瓶种曲扩大培养

(1) 培养基配制 配料：麸皮80g，面粉20g，水80～90mL；或麸皮85g，豆粕（饼）粉15g，水95mL左右；或麸皮100g，水95～100mL。

将上述原料充分混合搓碎，筛去粗粒后，装入灭菌过的250mL或300mL三角瓶中，厚度以1cm为准，然后在0.1MPa下杀菌30min，趁热摇松。

(2) 接种及培养 在无菌条件下，用接种针挑取斜面菌种移接于三角瓶培养基中，充分摇匀，将培养基堆积于瓶底一角，于30℃下恒温培养。18～20h后，摇瓶一次，并将培养基摊平。继续培养6h后，第二次摇瓶。再培养至约42h，扣瓶。再培养24h后，米曲霉生长成熟，可供制曲用。暂时不用可贮存在4℃冰箱中，但时间不宜超过10天。

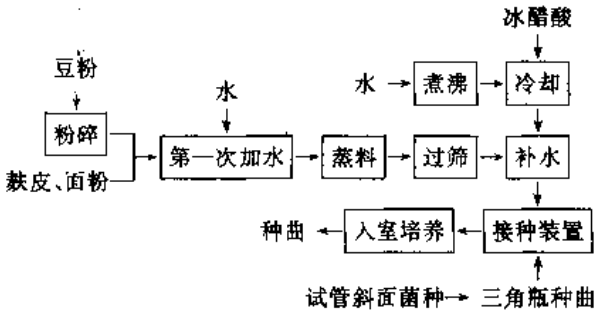
(3) 三角瓶曲质量要求 孢子发育肥壮，整齐，稠密且布满培养基，顶囊肥大，黄肥色，有米曲霉固有的香味，无异味，无杂菌，内无白心，孢子数应达90亿/g（以干基计）以上。

4.5.3. 种曲制备工艺

(1) 种曲室的要求 密闭性能好，便于彻底灭菌；无死角，便于冲洗；室顶呈圆弧形，以防止冷凝水滴下影响种曲质量。种曲室及工具在使用前应洗刷干净，必要时应用药物灭菌。工具可用0.02%漂白粉或0.2%甲醛溶液杀菌，种曲室可用硫黄、甲醛或高锰酸钾灭菌，操作人员的手及不能灭菌的器具用70%～75%酒精擦洗灭菌。

制曲设备有木盘、竹篦或铝盘。有些厂家已采用机械通风厚层制种曲。

(2) 工艺流程



(3) 原料配比及处理 配料：麸皮80kg，面粉20kg，水70kg；或麸皮80～85kg，豆粕（饼）15～20kg，水90～95kg；或麸皮100kg，水95kg左右。

原料混合拌匀，过3.5目筛一次，堆积湿润后蒸料。蒸料时，常压蒸煮时间为1h，或在0.1MPa压力下蒸30min。出锅，过筛，冷却。要求熟料含水分50%～54%。

(4) 接种 熟料应迅速冷却到接种温度（夏季38℃左右，冬季40～42℃左右），按接种量0.5%（以原料重量计）接入三角瓶种曲，拌匀。

(5) 培养 种曲室温度28～30℃，干湿相差1℃。培养方式有以下3种。

① 木盘盒曲培养 接种后的曲料装入木盘，厚度6～7mm，摊平，入种曲室直立式堆叠。培养16h左右，品温约34℃，进行第一次翻曲，然后曲盘改为十字形堆叠。过4～6h后，品温又升到36℃，进行第二次翻曲。每翻毕一盘，盖上灭菌湿草帘一张。以后要严格控制品温在36℃左右，约培养50h。揭去草帘，继续培养1天进行后熟。整个培养时间68～72h。

② 竹篦曲培养 接种后曲料放入竹篦内，厚度约2cm，摊平，入种曲室培养。约16h后，品温升到38℃左右，种曲室进行换气一次，同时翻曲一次。翻曲时先把曲块捏碎，再用喷雾器喷洒40℃温开水，用水量为原料重量的40%。然后过筛，再分篦摊平，每篦曲料厚度约1cm，上盖灭菌湿纱布一块。以后要控制品温不超过38℃，要随时调节室温及调换竹篦上下位置，经常调换纱布。培养至70h左右，种曲成熟，此时种曲呈淡绿色。

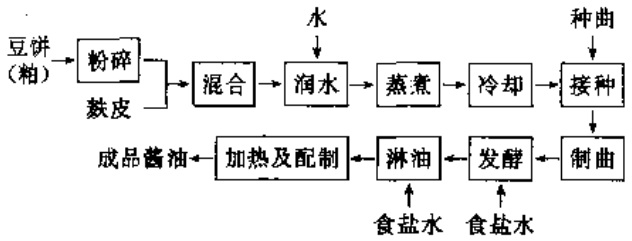
③ 铝盘曲培养 接种后曲料先放入竹篦内，厚度为3cm，上盖灭菌纱布。培养16h后，品温34℃左右，进行翻曲，过筛。分装铝盘，厚度6～7mm，上盖灭菌湿布，但要避免与曲料接触，继续培养使品温不超过35℃。培养48h后种曲成熟。

(6) 种曲保藏 种曲以使用新鲜的为宜。暂不使用时可置于阴凉通风处，一边使用一边让其干燥。也可置于40～45℃热风干燥，水分控制在12%以内。

(7) 种曲质量要求 孢子旺盛，呈新鲜黄绿色，有种曲特有的香气，无夹心，无根霉、毛霉等其他异色。孢子数在60亿/g（干基）以上，细菌数不超过10^6/g为优良。悬滴法测定发芽率要求达到90%以上。

4.6. 酱油酿造工艺

工艺流程：



4.6.1. 原料配比及处理

4.6.1.1. 原料配比 原料配比因酿造工艺不同差异较大。目前中国多采用固态低盐发酵法和固态无盐发酵法，其常用原料配比是豆饼（粕）：麸皮＝8：2或7：

3或6∶4这3种，也有采用100∶10，还有用5%～10%的小麦代替部分麸皮以提高酱油风味。

4.6.1.2.　原料处理　原料处理包括粉碎、润水、蒸煮、冷却4个过程。

(1) 粉碎　原料粉碎的目的是为了保持适当的颗粒大小，便于润水及蒸煮。如颗粒过大，易导致吸水不足，使蒸煮后不能达到一次变性的目的，同时制曲时菌丝难以深入繁殖，减少曲霉菌繁殖的面积，降低酶活力，从而影响原料利用率。如颗粒过细，则制曲时易造成通风不畅，不利于霉菌生长、繁殖，易被杂质污染。

粉碎后的原料颗粒大小以2mm为宜，不大于3mm。同时颗粒大小要均匀，粉末量不超过20%。

(2) 润水　润水的目的是使水分均匀地分布于原料各部分，使原料吸水后变得膨胀松散，以便在蒸料时蛋白质一次变性及淀粉充分糊化，同时也给米曲霉生长提供了水分。原料的加水量以接种前的熟料水分为标准，一般掌握在冬季47%～48%。春秋季48%～49%，夏季49%～51%。

一般润水方法是先用热水与豆饼(粕)拌和，待豆饼(粕)吸收水分后再加麸皮混合。比较先进的方法有以下两种。

① 将豆饼(粕)送入螺旋传送机(绞龙内)，一边加热水一边拌和，待豆粕(饼)吸水后，再加入麸皮混合。

② 将豆饼(粕)加入旋转式蒸锅内，一边旋转一边喷热水，待豆饼(粕)吸收水分后，再加入麸皮混合。

(3) 蒸煮　蒸煮的目的是使原料中的蛋白质适度变性和淀粉充分糊化，成为容易被酶水解的状态，同时杀死附着于原料上的微生物。

影响原料蒸料效果的主要因素是原料加水量、蒸煮压力和蒸料时间，这3个因素相互关连。蒸料时还需注意加压蒸煮后要迅速脱压，否则适度变性的蛋白质会发生过度变性。

上海酿造五厂采用高短法蒸料，其蛋白质利用率可达80%以上。其条件为：加水量130%，豆粕润水时间60min，温度120℃，蒸4min，脱压时间5min，真空冷却10min。

目前国内常用的蒸煮方法有常压蒸煮和加压蒸料两种，其中以加压蒸料为好，使用也较普遍。近年来，一些研究人员用挤压膨化处理，种曲孢子数和蛋白质利用率增大，而且酱油质量也有所提高。

蛋白质原料蒸煮程度的测定方法有测定未变性的蛋白质和消化率两种方法。

4.6.1.3.　设备

(1) 粉碎设备　豆饼粉碎设备类型较多，其中以锤击式粉碎机使用较为普遍，见图4。

(2) 润水设备　润水设备常用的是绞龙式润水装置和NK式旋转蒸煮锅，见图5、图6。

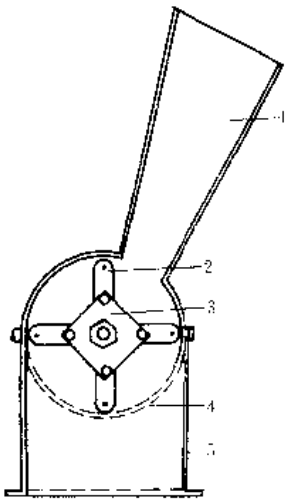


图4　锤击式轧碎机
1—进料口；2—锤片；3—锤片架；
4—筛子（筛孔φ9mm）；5—机壳

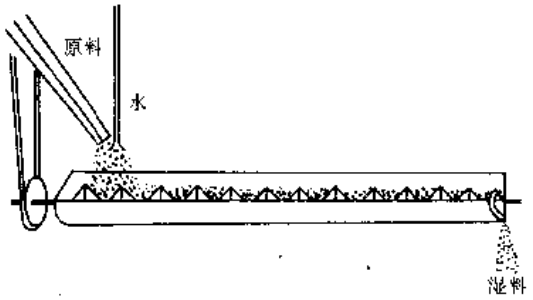


图5　绞龙式润水装置

(3) 蒸煮设备　加压蒸煮设备的类型较多，主要的见表6。NK式旋转蒸煮锅见图6。

表6　主要的加压蒸煮设备

类　型	蒸煮压力，kPa	蒸煮时间，min
北京加压蒸煮锅	90～100	30
上海旋转式蒸煮锅	80～140	10～15
上海刮刀式蒸煮锅	120	15
天津加压蒸煮锅	150	15～30
日本NK式蒸煮锅	95	45
日本加压绞龙连续蒸煮机	140	30
日本饭岛改装NK式蒸煮锅	200	10～12
日本野田式蒸煮机	600	30s
美国加压蒸煮机	600	40s

4.6.2.　制　曲

制曲的目的是给米曲霉创造最佳生长条件，使其旺盛繁殖，同时分泌大量的酶类。制曲工艺过程在室内进行，曲室要求保温、保湿，并控制温湿度。

(1) 工艺流程　中国目前普遍采用的是厚层机械通

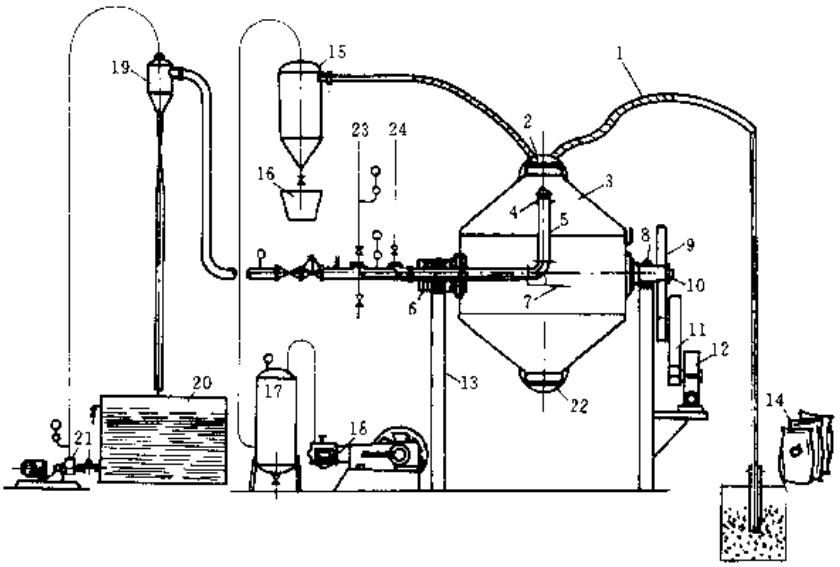
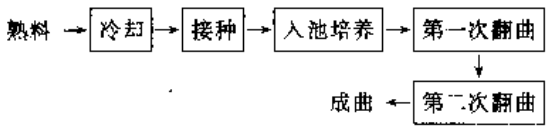


图6 NK式蒸煮（料）装置（旋转蒸煮锅及减压冷却装置）

1—进料软管；2—锅盖；3—旋转蒸煮锅；4—进水管；5—冷却排汽管；6—空心轴；7—喷汽管；8—轴承座；9—传动齿轮；10—实心轴；11—中间齿轮；12—减速机；13—支架；14—原料；15—旋风分离器；16—贮尘桶；17—湿过滤器；18—真空泵；19—水力喷射器（泵）；20—贮水箱；21—清水泵；22—蒸料锅盖；23—蒸汽；24—热水（接热水箱出水管）

风制曲。工艺流程如下：



（2）接种 种曲接入量为投料量的0.3%～0.4%，一般不超过0.5%。接种品温为38～40℃，夏季略低，冬季略高。接种时，种曲先用少量的灭菌麸皮拌匀，再掺入熟料中，以达到接种均匀的目的。

（3）入池培养及制曲设备 接种后曲料移入曲室中的曲池内进行通风制曲，曲池及通风制曲设备见图7～图10。通风的目的是供给米曲霉生长所需的氧气，排出二氧化碳，降低品温以防过热。曲料入池时一般厚度在25cm左右，要做到料层厚薄均匀，疏松平整。曲室湿度要求在90%以上。

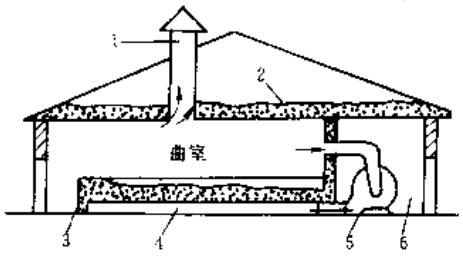


图7 曲室、曲箱及通风机组

1—排气装置；2—保温层；3—曲箱；4—曲层；5—风机；6—风机室

米曲霉孢子在适宜条件下开始发芽，发芽期6～8h，此时应静止培养。当品温升至37℃左右时，开启通风机，使品温下降至35℃。开始采用间歇通风，以后采用连续通风，使品温维持在35℃左右。当肉眼见到曲料上生长白色菌丝使曲料结块时，连续通风也不能使品温不超过35℃，可进行第一次翻曲。翻曲前先送入适量冷风，使品温降至28℃左右，再停风翻曲。翻曲使曲料变得疏松，减少通风阻力，有利于CO_2的散发。翻曲后连续通风，保

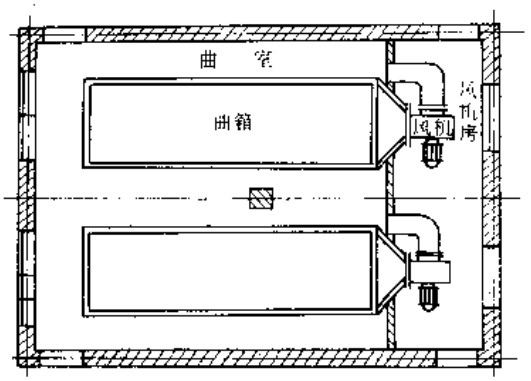


图8 平面布置示意图

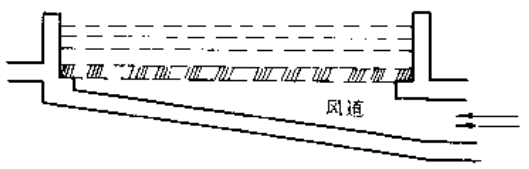


图9 厚层通风曲池（箱）

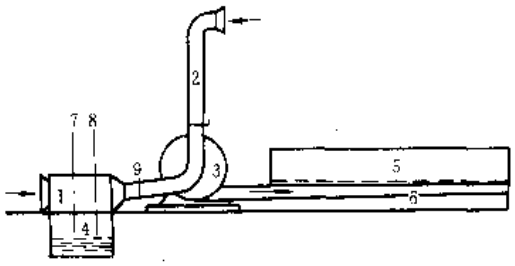


图 10　通风制曲设备装置示意图
1—空调箱；2—通风管道；3—通风机；
4—贮水池；5—曲箱；6—通风假底；
7—水管；8—蒸汽管；9—闸门

持品温 34～35℃，再培养 4～6h，米曲霉繁殖更加旺盛，使品温再次上升，肉眼已见到曲料全部变白，较严重结块，需再次翻曲。翻曲后继续培养，连续通风，使品温不超过 35℃。如果曲料收缩产生裂缝，风从裂缝处漏掉，不能均匀通风使内部品温一致，此时可以铲曲。铲曲操作是用曲铲按顺序从面层铲到底部，也可以 45°角排列铲曲，每铲间距约 5cm，要求厚薄均匀。培养 18～20h 时，米曲霉开始养生孢子，此时期内米曲霉的蛋白酶分泌最为旺盛。分泌酶的适宜温度为 25～30℃，所以此时期应连续通风，使品温控制在 30℃左右，最高不超过 33℃。培养 20～24h，见到曲霉开始结出淡黄绿色的孢子，酶量积累达最高点，制曲结束，可以出曲。

制曲时间对成曲质量有重要影响。米曲霉分泌的蛋白酶积累达到最大值后，即使延长培养时间，酶活力不但不会增加，反而下降，同时延长时间降低了设备利用率，会造成杂菌污染的机会，因此酶量积累达到最高点后应尽快出曲。制曲时间因菌种、品温、制曲设备条件及发酵工艺而异，厚层通风制曲时间为 24～28h，一般不超过 30h。制曲温度对成曲质量也有重大影响。

翻曲机见图 11。日本新研制的圆盘式制曲机是比较

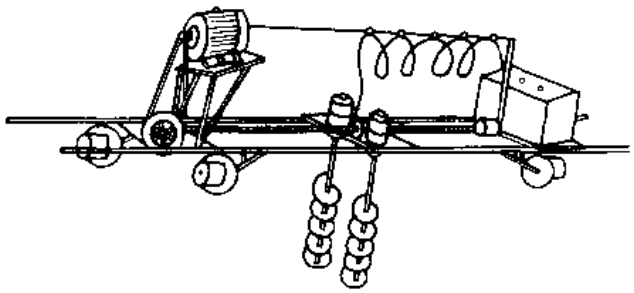


图 11　双铲式翻曲机

先进的制曲设备，其熟料、入曲、翻曲和出曲都能做到连续化和机械化，其构造见图 12。

(4) 成曲质量要求

① 感官质量　外观呈块状，内部白色，菌丝茂盛。可见到黄绿色的孢子均匀地密布于块的内部和表面，没有

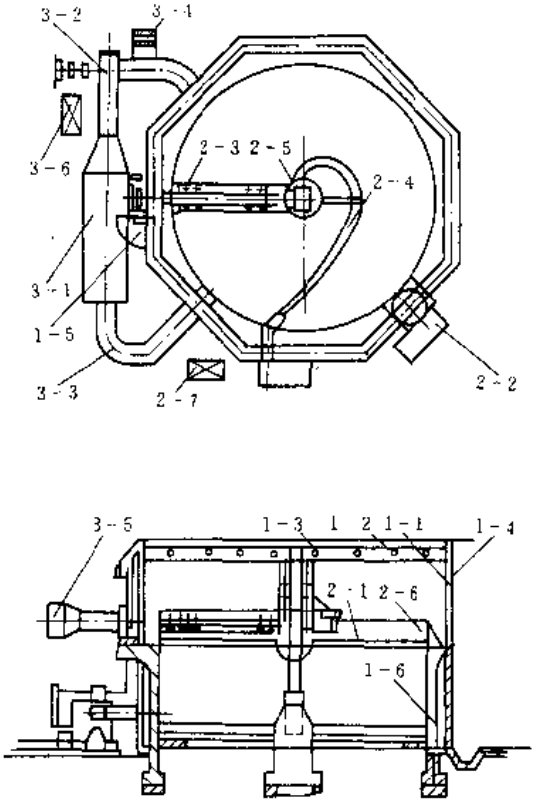


图 12　圆盘式自动制曲设备（单层曲室式）
1-1—保温内壁；1-2—加热管；1-3—保温外壁；
1-4—钢架；1-5—门；1-6—培养床的混凝土基础；
2-1—回转圆盘培养床；2-2-培养床驱动装置；
2-3—翻曲机；2-4—入曲及出曲装置；2-5—中心圆筒；
2-6—培养床侧壁；2-7—操作台；3-1—空气调节机；
3-2—送风机；3-3—通风道；3-4—调节板；
3-5—散热片式加热器；3-6—控制台（控制盘）

黑灰色或黑褐色夹心。具有正常曲的香味，无异味，口尝有微甜、鲜美的滋味，不应有苦、涩、酸、臭味等。手握感觉蓬松滑软，富有弹性。

② 水分　正常成曲水分在 32%～33%为宜。一、四季度 28%～34%，二、三季度不低于 25%。

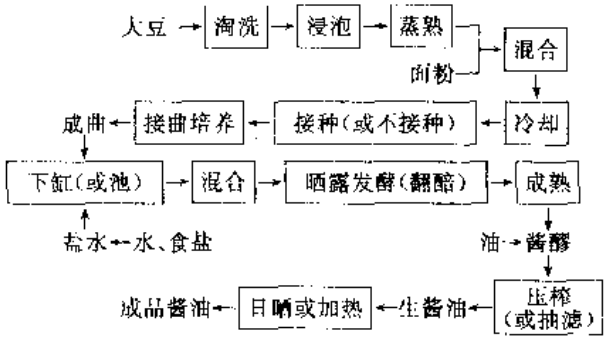
③ 酶活力　成曲一般测定蛋白酶活力和淀粉酶活力。蛋白质酶活力用福林法性测定。以中性蛋白质酶活力为主要指标，淀粉酶活力为辅助指标。

4.6.3.　发　酵

酱油的发酵工艺有多种，各种工艺酿造的酱油的风味差别较大。

4.6.3.1.　天然晒露发酵工艺　天然晒露发酵工艺是中国传统的酱油发酵工艺，已有 2000～3000 年的历史。

工艺流程：



传统的制曲是不添加种曲，依靠野生微生物生长及自然温度制曲，全年只能在春夏之交及秋季生产一段时间。近代则改进了传统的制曲方法，用纯粹的沪酿3.042米曲霉接种0.4%左右(占总原料)制曲，不受季节限制。

制醅发酵工艺有3种：固体发酵法、稀醪发酵法和固稀发酵法。固体发酵法是拌入成曲的1.5倍左右的盐水日晒夜露。固体发酵水分较少，优点是成品色浓、成熟快、具有传统的酱香味，缺点是原料利用率低。中国的龙牌酱油采用此法酿制。稀醪发酵法是拌入成曲的2.5倍左右的盐水，优点是原料利用率高，成品带有醇、酯香味及多种有机酸，色泽较淡。此法在日本较为普遍，中国的生抽酱油采用此法酿制。固稀发酵法是结合前两种方法，分为先固体后稀醪两个阶段发酵，吸收两种工艺的优点，成品色泽较深，原料利用较好，风味兼于固体和稀醪工艺。中国的宏钟酱油采用此法酿制。

天然晒露发酵工艺酿造的酱油酱香浓郁，滋味鲜美，口感醇厚，是其他工艺难以达到的。其缺点是原料利用率低，生产周期长(需6个月左右，气温高时也需3～4个月)，占用设备多，资金周转慢，劳动强度大，卫生条件不易控制。

传统的发酵设备为大缸及防雨水用的篷盖。近年来已改进成露天发酵罐或露天水泥地，上筑玻璃天棚，四周围以保温层，池内装有热水管循环装置，见图13～图15。常用的压榨设备有杠杆式压滤机(见图16)、螺旋式压滤机、水压机及板框式压滤机。

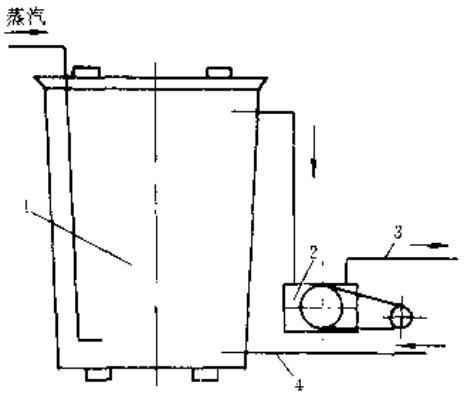


图13 蒸汽加热的温槽

1—温水槽；2—送水泵；3—温水输送到各发酵池；4—回水管

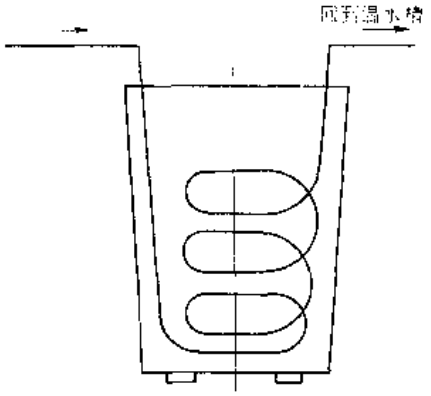


图14 热水管保温的发酵池

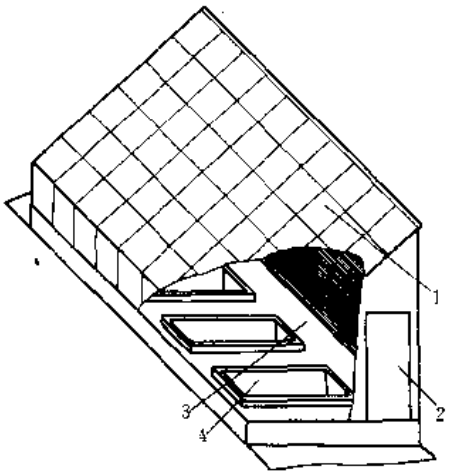


图15 太阳能晒酱示意图

1—玻璃层；2—门；3—操作间；4—发酵池

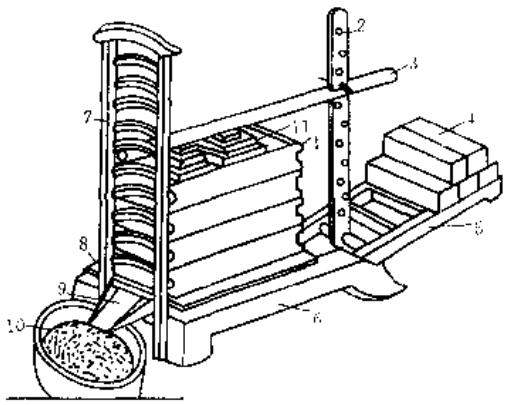


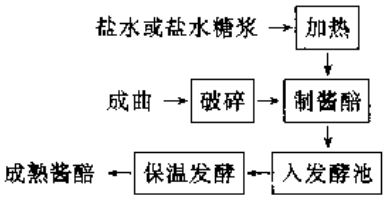
图16 杠杆式木制压榨机

1—木框榨箱；2—拉杆；3—木杠；4—加压石块；5—加压架；6—榨床；7—支架；8—底板；9—酱油流槽；10—贮油缸；11—枕木

4.6.3.2. 低盐固态发酵工艺 这种方法是60年

代初中国研究推广的发酵方法，也是目前中国较普遍使用的方法。此工艺利用在固态发酵条件下酱醅食盐浓度在 10%以下时对酶活力抑制不明显这一生化特征，又结合了中国国情和国力而研制。实际生产中为了抑制杂菌生长，防止酱醅腐败变质，一般采用的盐水浓度为 11～13°Bé。有的工厂为了提高质量，在食盐水中加入糖浆，效果较为令人满意。

工艺流程：



(1) 盐水或盐水糖浆的配制　将食盐和水混合，制成浓度为 11～13°Bé 的盐水备用。

盐水糖浆可用如下方法制备。

① 以面粉、食盐为主要原料制备盐水糖浆　每 100kg 面粉加水 160～170kg，经液化、糖化后调整糖液到 250kg，另将食盐 78kg 加水或二油溶化成盐水 306kg，两者混合使用。

② 以碎米、食盐为主要原料制备盐水糖浆　每 100kg 碎米经液化、糖化后制成 250kg 糖液，另将食盐 75kg 加水或二油溶化成盐水 283kg，两者混合使用。

(2) 制酱醅　将成曲破碎，与加热至 50～60℃的盐水混合拌匀，使酱醅水分达到 18%～21%，品温不低于 42℃，入池发酵。

(3) 保温发酵　发酵的温度与时间是极其重要的。此工艺的特点是发酵前期品温较高，保持在蛋白酶与淀粉酶的最适作用温度，然后降低品温进行酒精发酵和后熟作用。

酱醅入池品温 40～42℃，保持 4 天，然后逐步升到 48～50℃，发酵 3～4 天，酱醅已基本成熟。然后通过淋浇方法补加浓盐水，使酱醪含盐从 8%提高到 15%左右，同时使品温迅速降至 30～35℃，加入酵母培养液和乳酸菌培养液，进行 20 天左右的后期发酵，以增加成品色泽和风味。

发酵前期和后期，要分别用池底的汁液淋浇酱醅 2～3 次。淋浇作用是非常重要的，它可以加大各种酶对原料的作用时间和作用面积，加速蛋白质和淀粉的水解，还可以在后期发酵开始时迅速降低品温至 30～35℃，同时带入适量的氧气，排出二氧化碳，有利于酵母、乳酸菌的作用，也使酱醅品温一致。

常用的发酵设备是水泥发酵池，见图 17。其结构大都是长方形或圆形，由钢筋混凝土制成，池底略倾斜，离池底 10cm 处设一个假底，假底表面铺蔑席，池内壁涂环氧树脂。其保温装置有两种，一种是池四周套水浴池，隔

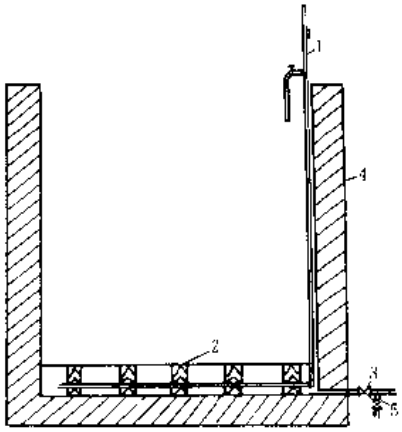


图 17　发酵池保温装置

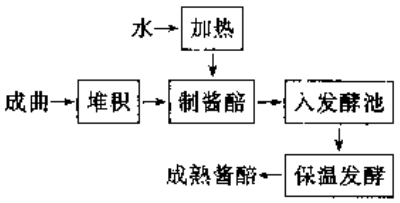
1—蒸汽管；2—假底；3—放油阀；4—发酵池；5—排水阀

层保温；另一种是在假底下面安装蒸汽管，用蒸汽保温。其他的发酵设备还有溶盐水池及制醅机。

此工艺的优点是发酵周期短、原料利用率和氨基酸生成率高，产率稳定，成品色泽、香气和滋味较令人满意，操作简便，管理方便，生产成本低。但其风味不及天然晒露工艺和稀发酵工艺。

4.6.3.3.　无盐固态发酵工艺　天然固态发酵工艺在发酵过程中不加盐来解除食盐对酶活力的抑制作用，用高温来抑制杂菌的繁殖，利用酶在较高温度下的反应速度较快而在水分较少的基质中对高温的抵抗力较强的特点来进行。它是一种最快速的酿造工艺。

工艺流程：



曲成熟后停止通风，堆积升温至 45～47℃，不超过 50℃。将水热至 65～70℃，与成曲拌和，用水量为成曲的 70%～110%。入池发酵时，品温以 50～53℃为宜，酱醅面层覆盖食盐，起到保温和防止杂菌污染的作用。20h 后温度逐步升到 55～60℃，维持此温度 56～72h，发酵结束。

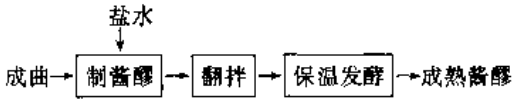
此工艺最重要的是对成曲质量要求高和对发酵温度的严格控制，这是决定无盐发酵成败的关键。另外此工艺对生产设备、工具和发酵容器的卫生要求高。此工艺的特点是操作简单，工序简化，发酵周期短，设备利用率高。自 50 年代起普遍采用此工艺。但由于发酵温度高，不利于其他有益微生物的生长，成品风味较差。目前许多厂已改用低盐固态发酵工艺。

4.6.3.4.　保温速酿稀发酵和低温稀发酵工艺　稀

发酵是指成曲拌入较多的盐水，一般为成曲量的2～2.5倍左右，制成流动状态的稀醪进行发酵。为了防止杂菌污染，一般盐水的浓度较高，为19～20°Bé。这两种工艺均是从天然晒露发酵工艺改进而来的，成品质量好于固态发酵工艺，便于实现机械化，但生产周期长。

(1) 保温稀发酵工艺 根据保温情况不同，本工艺可以分为清化型、发酵型和一贯型，以清化型较为常用。

工艺流程：



先将相当于成曲重量230%～250%、浓度17～20°Bé的盐水放入发酵池，再放入成曲。翻拌是一个很重要的操作程序，可以使盐水较快进入成曲内部，使酶充分溶出进行发酵，也可以防止酱醪腐败。一般春、夏、秋季每天都翻拌1次，冬季2～3天翻拌1次，直到成曲充分吸透盐水为止。清化型发酵工艺的起始品温应在40～45℃，保温发酵7天，再降温至33～38℃保温5天，再降温至25～30℃发酵15天，然后再降温至18～25℃发酵15天，最后降温至18℃以下维持18天发酵。通过逐步降温，在较长时间内进行旺盛的酒精发酵、酱香合成和后熟作用。总发酵时间约为60天。在发酵过程中应经常用空气压缩机搅拌酱醪，使各部温度均匀，给酵母菌提供氧气，防止厌氧菌繁殖。搅拌是十分重要的，它对酱醪的发酵成熟和产品质量有很大影响，发酵初期要每天搅拌2次，以后根据酱醪情况搅拌，直至酱醪成熟。

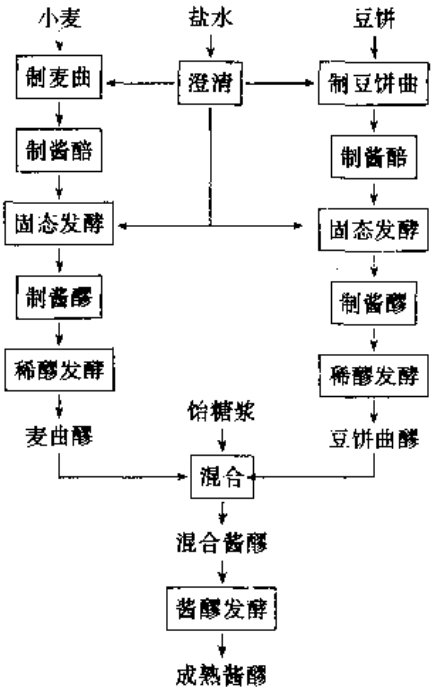
(2) 低温稀发酵工艺 此工艺是70年代国际上应用的新型发酵工艺，属发酵型工艺。它的特点是发酵温度不超过30℃，缓慢发酵，生产周期长；成品色泽较淡，香气浓郁，滋味醇厚。

先用0℃盐水拌曲。发酵起始温度为10～15℃，维持20～30天，然后升温至28～30℃，维持3～4个月，进行主发酵。随后降温至20℃，进行1个月的后熟期发酵。整个发酵周期为6个月左右。

起始采用低温是为了使各种酶类长期不失活，能缓慢地共同起作用，而不发生相互抑制，同时15℃以下的低温抑制了乳酸菌的繁殖，使pH值稳定在7左右，有利于碱性和中性蛋白酶的作用。低温发酵1个月后，大部分氨基酸已溶出，酱醪升温至28～30℃时耐盐乳酸菌开始繁殖，使pH值逐步下降，当pH值下降至5.5左右时鲁氏酵母开始繁殖，酒精和酸类的成分显著增加。到后期，球拟酵母大量繁殖，赋予酱醪以特有的风味。主发酵后，酱醪降温至20℃，再发酵1个月，这是产酸生香时期。

4.6.3.5. 分酿固稀发酵工艺 本工艺是继稀发酵工艺后改进的速酿法。

工艺流程：



(1) 制麦曲、饼曲 麦曲原料配比为小麦：豆饼＝9：1。小麦经过焙炒，使其具有特殊焦香，轧成4～6片，加占小麦重量70%的水。豆饼先粉碎，再加占其重量70%的水，蒸熟后与小麦混匀制麦曲。

豆饼曲原料配比为豆饼：麸皮＝8：2。

(2) 制麦曲醪、豆饼曲醪 将麦曲按干曲重量1：1加入14°Bé盐水制成酱醅，入池发酵，品温维持37～39℃，不高于40℃，发酵10天。10天后第二次加入占干曲重量1.5倍的16.5°Bé盐水，维持品温35～37℃进行稀醪发酵，发酵期10天，每天搅拌1次。

将豆饼曲按干曲重量加入1倍量的12°Bé盐水制成酱醅，入池发酵，品温47～52℃，发酵13～15天。然后第二次加入占成曲重量1.5倍的19～20°Bé盐水，搅拌均匀，维持品温40～42℃进行稀醪发酵，7天后发酵结束，每天搅拌1次。

(3) 制糖化醪 取碎米，加3.5倍水，磨浆后按常规液化，再加占碎米重量10%的麸皮作糖化剂进行糖化，最后加入占糖化醪重量10%的食盐。一般当天制备，当天使用。

(4) 混合发酵 将麦曲醪、豆饼曲醪、糖化醪以0.5：3：1混合，维持28～30℃发酵10～15天，每天搅拌1次，直至酱醅成熟。

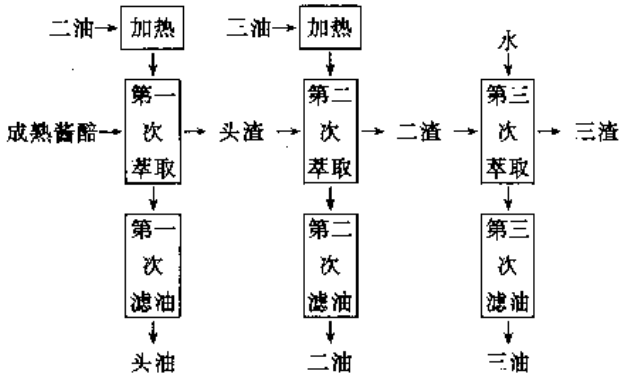
本工艺的优点是淀粉质原料和蛋白质原料分别制曲，分别发酵，减少糖分对蛋白酶的抑制；先采用固态低盐发酵，减少食盐对酶的抑制作用，有利于分解，后期采用稀醪发酵，改善了产品风味。缺点是操作繁琐，需要设

备较多。

4.6.4. 浸　出

稀醪发酵工艺酱醪成熟后，一般用压榨机将酱油和残渣分离。固态发酵的酱醪成熟后，大都采用浸出法来提取酱油。浸出法又叫淋出法，此方法是上海首先于 1959 年根据土法制饴糖淋缸的原理研究出来的，并迅速向全国推广。浸出法操作时，大多采用“逆流回套”的方式。

工艺流程：



将二油预热至 70～80℃，按计算量浸泡成熟酱醅，容器加盖或塑料布，使品温维持在 55～60℃，浸泡 20h 后，可滤取头油，由池底阀门放出，导入贮油池，同时溶解食盐。头油放毕，将预热至 70～80℃的三油注入头渣，浸泡 8～12h，滤取二油，导入另一贮油池。最后用清水浸泡二渣 2h，滤得三油。

浸出法所用主要设备有淋油池、贮油池、配油池、洗涤水贮池、溶盐池等。如在发酵池中直接浸淋，必须注意发酵池应比醅高 1m 左右。

稀醪发酵的酱油是通过压榨法提取的，大型工厂多用水压式压榨机。

4.6.5. 后 处 理

酱油的后处理包括加热、配制、澄清和贮存。

(1) 加热　加热的目的是杀菌防腐，使酱油达到直接食用的标准，延长酱油的保存期。加热也使酱油的芳香味增加，使风味更加润和，使色泽加深。加热还有助于酱油的澄清，同时破坏酱油中残存的酶。

加热的方式有间歇式和连续式两种。间歇式加热温度为 70～80℃，维持 30min；连续式加热以保持水品温度为 80℃为宜。连续式加热较好，也是普遍采用的加热方式。

间歇式加热设备有夹层锅和盘管式加热器（见图 18、图 19），连续式加热设备采用的是列管式加热器（见图 20），所用蒸汽压力为 0.2MPa，它具有劳动强度低、生产效率高（可出酱油 5～7 t/h）和成品质量好、清洁卫生的优点。

(2) 配制　配制的目的是保持产品质量的一致性，

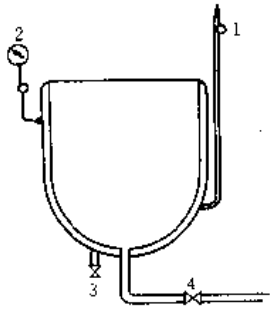


图 18　夹层锅

1—蒸汽，2—压力表；3—排水阀；4—放油阀

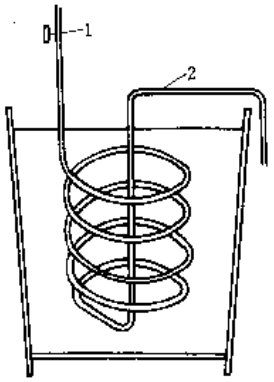


图 19　酱油盘管加热灭菌

1—蒸汽；2—紫铜盘管

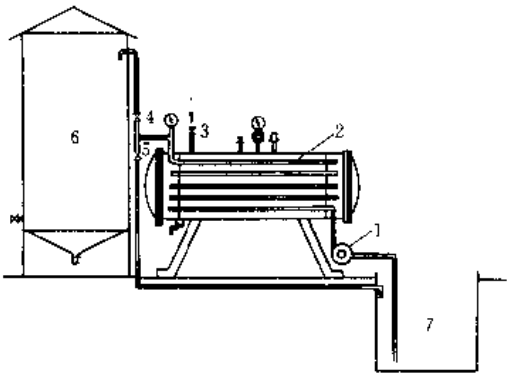


图 20　列管式热交换器示意图

1—离心泵；2—热交换管道；3—蒸汽阀；4—进贮油桶阀门；5—进酱油池阀门；6—贮油桶；7—酱油池

并达到规定的标准，同时调配出不同的口味以适应消费者的需要。

配制前应分析每批酱油的有关理化指标，作为是否要调配、调配哪个指标及调配数量的依据。配制时一般先按未达标准的项目来配制，再看其他项目是否达到标准。

(3) 澄清与贮存　生酱油加热后会析出一些细微的固形物，主要是高分子蛋白质、淀粉、果胶质、微生物菌体及添加剂等。应将酱油置于澄清池或贮存容器中沉淀

数日，让其自然澄清，达到清亮的要求，然后贮存于容器中。

贮存容器的材料要求是无毒、无害、无异味，不与酱油起化学反应，不降低酱油质量，坚固耐用，使用方便，最好采用不锈钢或内涂无毒耐腐的环氧树脂的钢板制作贮存容器。

4.7. 质量标准和技术指标

4.7.1. 质量标准

(1) 高盐稀态发酵酱油质量标准 执行 ZBX 66012—87 标准。

① 感官指标 见表 7。

② 理化指标 见表 8。

③ 卫生指标 执行 GB 2717—81《酱油卫生标准》，见表 9、表 10。

表 7 高盐稀态发酵酱油的感官指标

项目	等级		
	一级	二级	三级
色泽	红褐色或浅红褐色，色泽鲜艳	红褐色或浅红褐色	红褐色或浅红褐色
香气	具有较浓的酱香及酯香	具有酱香及酯香	具有酱香
滋味	滋味鲜美、醇厚，咸甜适口	味鲜，咸甜适口	鲜咸适口
体态	澄清	澄清	澄清

表 8 高盐稀态发酵酱油的理化指标

项目		等级		
		一级	二级	三级
可溶性无盐固形物，g/100mL	≥	13	10	8
全氮(以氮计)，g/100mL	≥	1.3	1.0	0.7
氨基氮(以氮计)，g/100mL	≥	0.7	0.55	0.4

表 9 酱油的物质含量标准

项目		指标
氨基酸态氮，%	≥	0.4
食盐(以 NaCl 计)，g/100mL	≥	15
总酸(以乳酸计)，g/100mL	≤	2.5
砷(以 As 计)，mg/kg	≤	0.5
铅(以 Pb 计)，mg/kg	≤	1
黄曲霉毒素 B1，μg/kg	≤	5
食品添加剂		按 GB 2760—81 规定

表 10 酱油的卫生指标

项目		指标
细菌总数，个/mL	≤	50000
大肠菌群，个/100mL	≤	30
致病菌(系指肠道致病菌)		不得检出

(2) 低盐固态发酵酱油质量标准 执行 ZBX 66013—87 标准。

① 感官指标 见表 11。

② 理化指标 见表 12。

表 11 低盐固态发酵酱油的感官指标

项目	等级			
	特级	一级	二级	三级
色泽	具有鲜艳的深红褐色	具有鲜艳的红褐色或棕褐色	具有鲜艳的浅红棕色或棕褐色	具有鲜艳的浅棕褐色
香气	酱香浓郁，无不良气味	酱香较浓，无不良气味	有酱香，无不良气味	微有酱香，无不良气味
滋味	味鲜美、醇厚，咸淡适中，无异味	味鲜美、纯正，咸淡适中，无异味	味较鲜、纯正，咸淡适中，无异味	味正，咸淡适中，无异味
体态	澄清，浓度大	澄清，浓度较大	澄清，浓度适中	澄清，浓度较小

表 12 低盐固态发酵酱油的理化指标

项目		等级			
		特级	一级	二级	三级
可溶性无盐固形物，g/100mL	≥	20.00	18.00	15.00	10.00
全氮(以氮计)，g/100mL	≥	1.60	1.40	1.20	0.80
氨基酸(以氮计)，g/100mL	≥	0.80	0.70	0.60	0.40

③ 卫生指标 执行 GB 2717—81《酱油卫生标准》，见表 9、表 10。

4.7.2. 技术指标

氨基酸生产率、原料利用率和酱油出品率核算是酱油厂的主要技术指标，可以看出该厂的技术和管理水平。

(1) 氨基酸生成率 氨基酸生成率是指酱油中氨基酸态氮占全氮的百分数。此指标高，说明酱油中氨基酸含量高，表示原料中蛋白质分解得较彻底，酱油的滋味好，质量较高，可以大致判断出酱油质量好坏及生产水平。

暂行标准中规定的各级酱油，氨基酸生成率均为 50%。

(2) 原料利用率 原料利用率是指原料中的主要成

分进入成品中的比例，主要包括蛋白质利用率和淀粉利用率。酿造过程中蛋白质损失较少，而淀粉损失较多，这是由于一方面淀粉在制曲时被微生物作为碳源消耗，另一方面酱油色泽的形成及风味物质的形成都需耗用淀粉，因此发酵周期长、质量好的酱油淀粉利用率反而低，所以一般以蛋白质利用率为主，以淀粉利用率为辅。

① 全氮利用率（蛋白质利用率）　指实测酱油的氮含量占混合原料含氮总量的百分数。

② 淀粉利用率　一般来讲，酱油的淀粉利用率是指酱油中的总糖占原料淀粉总量的百分数。但在实际生产中，酱油中的一些主要成分如有机酸、色素等的前体物质也是淀粉，所以仅以酱油中还原糖含量来计算淀粉利用率难以反映淀粉的实际利用率。用无氮无盐固形物含量代替还原糖来计算淀粉利用率，更接近实际情况。

(3) 酱油出品率　酱油出品率表示每千克混合原料产标准酱油的千克数，以二级酱油为计算出品率的标准。但因不同原料蛋白质含量不同，所以酱油出品率以每千克蛋白质产标准酱油的千克数来表示更为确切，也可以原料每千克氮为计算基准。成品酱油主要质量指标较多，一般以氨基酸态氮、全氮及固形物出品率来计算。

二级酱油密度(20℃)1.17g/mL，氨基酸态氮0.6g/100mL，全氮1.20g/100mL，氨基酸生成率50%。按二级酱油质量标准，规定每千克蛋白质产酱油11.7kg，相当于全氮利用率75%。

4.8. 酱油再制品

4.8.1. 无盐酱油

无盐酱油又叫忌盐酱油，不含食盐，但也具咸味。适用于肾脏病患者。

取固态无盐发酵成熟酱醅，在原池中加入80℃热套水浸泡12小时，浸泡水量约为原料量的4.5～5倍，浸泡期间温度保持在60℃以上。浸泡后及时滤水，滤渣仍用热清水浸泡萃取酱醅中有效成分作下批套水。滤出的酱油即在盘管加热器中加热至100℃，维持10min灭菌。放入盛有氯化钾的容器中（氯化钾用量为成品酱油的10%），将氯化钾溶化，同时按规定加入防腐剂。静置澄清后，再加入3%氯化铵、2%谷氨酸钾、1.5%柠檬酸钾和3%砂糖，再加热灭菌。检验合格后得成品。

无盐酱油的理化指标：氨基氮≥0.5g/100mL；全氮≥1.05g/100mL；糖分≥3.0g/100mL；无盐固形物≥12.0g/100mL。pH值4.6～4.8。

4.8.2. 固体酱油

配方：一级酱油100kg，精盐25kg，白砂糖8.5kg，味精1kg。

先将真空浓缩锅抽成真空，利用真空将酱油吸入锅内，同时开蒸汽加热浓缩。开始时，蒸汽压力保持在0.05～0.08MPa，在真空度53.3～80.0kPa（400～600mmHg）下进行浓缩，等浓缩到酱油减少至一半左右时，逐渐降低蒸汽压力至0.05MPa，提高真空度至93.3kPa（700mmHg）以上浓缩，并开动搅拌器，以免成品结焦，直至浓缩到酱油原来量的40%左右时，停止加热，解除真空，开盖，将配料加入，搅拌均匀即可出料。出锅的料趁热放入定型模内压平，冷却，用机械或刀切成小块，用玻璃纸包好，外套塑料密封，即得到成品。

4.8.3. 粉末酱油

粉末酱油又叫酱油粉。它具有体积小、便于携带的优点，而且完好地保留了原来酱油的风味及质量，普遍用于方便面调料及其他食品中，而且随着方便面产量的日益扩大，酱油粉的用量越来越大。

酱油粉是用喷雾干燥法制成的。喷雾干燥法又可根据设备的类型分为离心式喷雾干燥和压力喷雾干燥。

离心式喷雾干燥生产酱油粉的过程如下。将过滤的经加热的高温空气(150～190℃)送入喷雾塔底部并流向塔顶，同时将预热到60℃左右的酱油输送到塔顶的喷头，通过喷头高速旋转产生的离心力将酱油分散成极小的雾滴，从塔顶向下运动，与对流的高温空气接触，迅速进行热交换，使雾滴中的水分迅速蒸发，雾滴随即变成粉末，下落于塔底部的物料收集器中，经收集过筛，密封包装得成品。收集过筛及包装须在密封的室内进行，室内空气相对湿度应控制在50%以下。喷雾干燥设备及流程见图21。

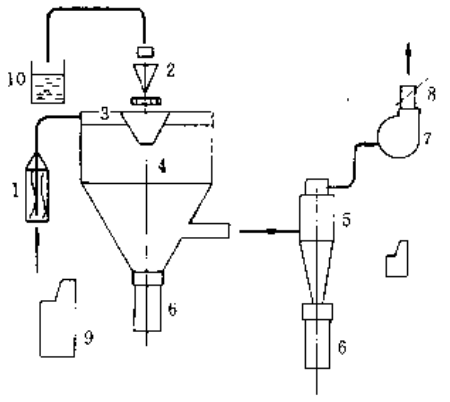


图21　喷雾干燥设备及流程图

1—加热器；2—离心喷头；3—热风分配器；4—干燥室；5—旋风分离器；6—收料筒；7—离心风机；8—风量调节阀；9—电气控制柜；10—料液贮筒

目前酱油粉尚无国家标准，表13是国内某厂的酱油粉质量标准。

表13　酱油粉质量标准

项　　目		指　　标
总氮，%	≥	3.3
氨基氮，%	≥	1.7
氯化钠，%	≤	45
含水量，%	≤	7
pH值（2%水溶液）		4.2～4.8
砷，mg/kg	≤	0.5
铅，mg/kg	≤	1
菌落总数，个/g	≤	30000
大肠菌群，个/100g	≤	30
致病菌		不得检出

5. 酱　类

5.1. 概　述

酱类是以豆类与面粉为主要原料经蒸熟、制曲、发酵而成的一种半固体、粘稠状咸味调味料。酱类品种很多，主要有豆酱及面酱两种，以上述酱为主料再加入各辅料就可以加工制成各种花色酱制品。酱类的发酵理论、生产工艺与酱油基本相同，不同之处是酱油是从成熟的酱醅中抽提出汁液而成液态，酱类制品则是将成熟酱醅经研磨或直接配制而成。酱类的颜色呈红褐色或黄褐色，有光泽，风味鲜香。

与酱油一样，酱起源于中国的周朝。《周礼》中就有“膳夫掌王之食，……酱用百有二十瓮”的记载；《论语》中也有“不得其酱不食”的记载。至公元前1世纪左右，出现了以大豆、小麦为原料生产的豆酱。东汉崔实在《四月民令》中记载“正月可作诸酱、肉酱、清酱”；北魏贾思勰的《齐民要术》中也记载了利用微生物制酱的方法。至唐朝酱传至日本。

酱类生产，过去采用的是自然制曲、晒露制酱，操作全凭经验，受季节限制，技术墨守成规，食品卫生难以控制。1949年后，采用纯料菌种代替生产菌种，创造了通风制曲代替竹篦曲，以保温发酵代替日晒夜露，使生产周期大为缩短，生产不受限制，保证了食品卫生。近年来酶制剂的应用和酶法制酱的成功，使原料利用率提高约10%，生产工艺有了较大改进，提高了生产效率，改善了劳动条件。

酱不仅是一种调味料，也是中国人的传统佐餐食品，同时还是其他食品的生产原料，是人们日常生活中的重要调味料之一。

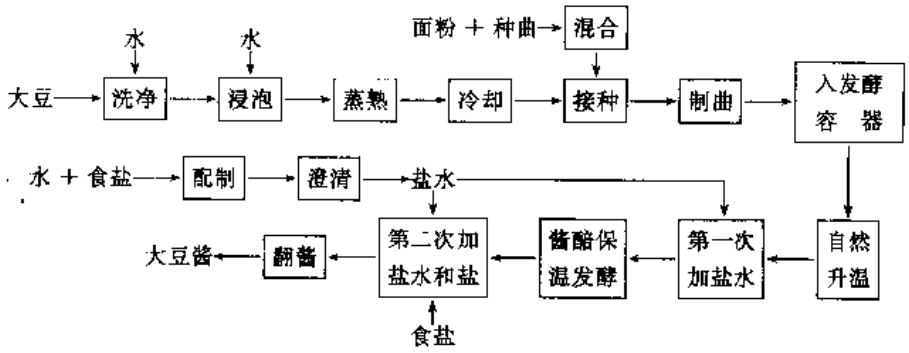
酱类生产工艺可分为曲法制酱工艺和酶法制酱工艺。

5.2. 曲法豆酱酿制工艺

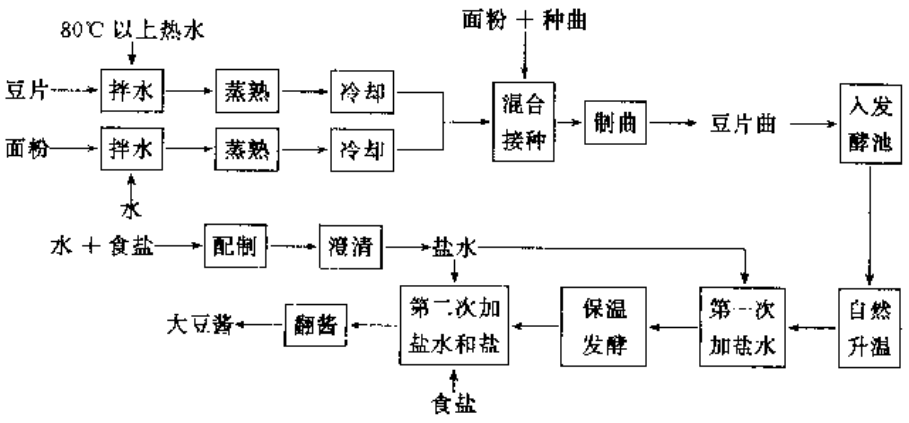
豆酱也叫黄豆酱、大酱或黄酱，南方叫豆瓣酱。以大豆（或豆片）、面粉、食盐、水为原料。也有以蚕豆代替大豆，叫蚕豆酱。其发酵原理与酱油酿制相仿。

按不同的原料，有以下几种工艺流程。

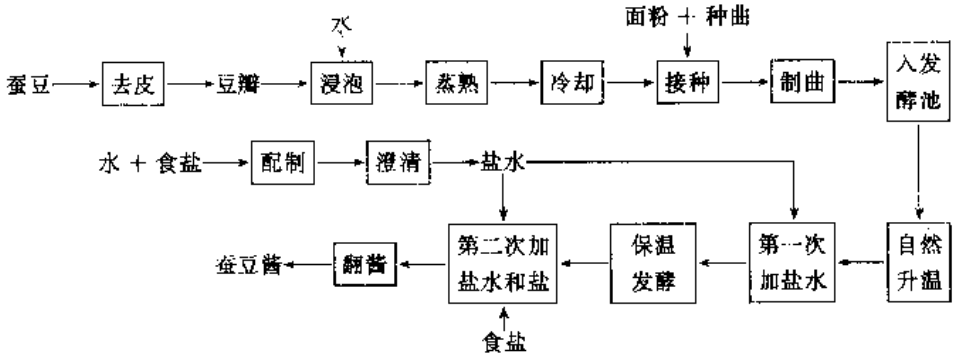
（1）以大豆为主要原料　工艺流程：



（2）以豆片为主要原料　工艺流程：

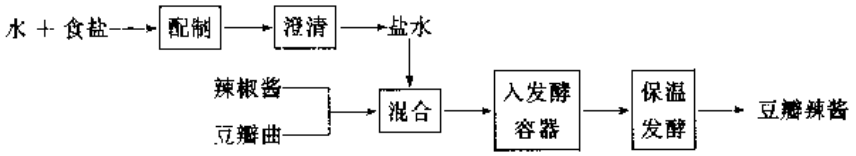


（3）以蚕豆为主要原料　工艺流程：

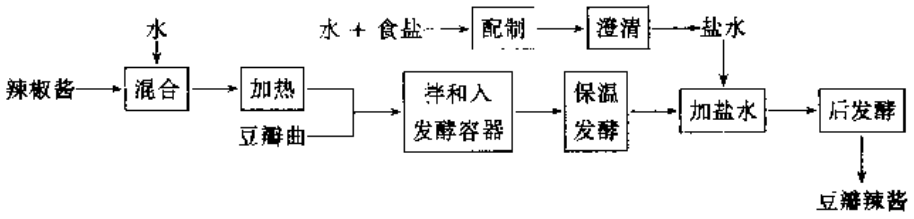


（4）豆瓣辣酱

① 加辣高盐酱　工艺流程：



② 加辣低盐酱　工艺流程：



5.2.1.　原料及原料处理

5.2.1.1.　主要原料

（1）大豆　有黄豆、青豆和黑豆，黄豆使用较普遍，以东北大豆质量好。制酱大豆的质量要求高于酱油，要求大豆干燥，密度大，无腐烂霉变现象，颗粒均匀，无皱皮，皮薄，有光泽，虫伤及杂质少，蛋白质含量高。

（2）蚕豆　也称佛豆与胡豆，可代替大豆酿造豆酱。要求颗粒饱满，成熟，且无虫蛀及霉变。使用前必须除去皮壳。

（3）面粉　一般选用标准粉。

（4）辣椒　宜选用质地肥厚、色红、无虫斑的辣椒。

（5）精盐　选用精制盐

5.2.1.2.　原料处理

（1）大豆处理　对于整粒大豆，洗净、浸泡后蒸熟备用。豆片的加工方法是先将大豆加温至 60～70℃使其软化，然后压成片状。将豆片输入 NK 式旋转蒸煮锅内，干蒸至 0.05～0.07MPa 时停止，排汽完毕后，以每 100kg 豆片加水 50～70kg，一边旋转蒸锅一边润水 20min，然后再加压蒸煮，加压至 0.1MPa 维持 5min 即可。也可用固定式加压蒸煮锅蒸煮，方法是每 100kg 豆层加 80℃水 60kg 左右，充分拌匀后，在 0.15MPa 下蒸 30min 即可。

（2）蚕豆处理

① 蚕豆去皮　去皮方法有两种：干法处理和湿法处理。

a. 干法处理　通过蚕豆干法去皮机（见图 22）除去蚕豆表皮。

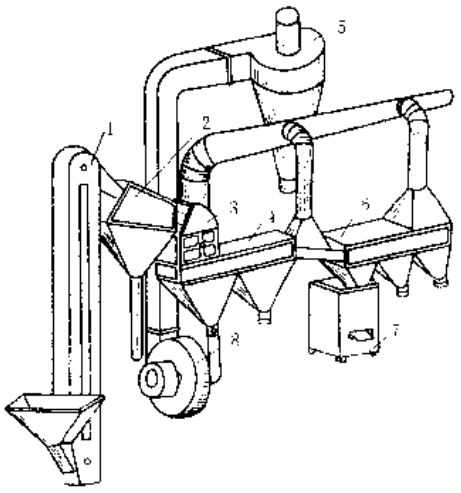


图 22　蚕豆干法去皮机装置示意图

1—提升机；2—筒筛；3—破碎机；4—震动筛；5—集尘器；6—旋风分离器；7—皮肉分离机；8—鼓风机

b. 湿法处理 将蚕豆倒入煮沸的水中煮15min以上，至手捏豆壳能脱落、豆瓣变软时将豆捞出，迅速放入冷水中骤冷，使豆壳突然冷却收缩而脱壳。将浸冷的蚕豆用橡皮双辊筒轧豆机脱皮，也可用特制的石磨带水磨豆使之脱皮。湿法处理的豆瓣沥去水分后不必再蒸煮，拌上面粉和种曲直接制曲，拌粉后的含水量约为45%～50%。此法最简便。

② 豆瓣蒸熟 干法处理的豆瓣润水70%，用旋转式蒸锅润水30～35min，然后用0.1MPa压力蒸汽蒸10min即可。常压蒸煮时以面层冒汽加盖后5～10min，然后关掉蒸汽焖10min。蒸煮程度以用手捏之易成粉状、食之无生腥味为宜。

(3) 面粉处理 过去面粉处理采用焙炒方法，劳动强度大。现在都采用生面粉混合种曲后拌入蒸熟冷却的大豆或蚕豆直接使用。

5.2.2. 制 曲

采用沪酿3.042米曲霉作为制曲用霉菌，用量为原料的0.3%～0.5%。大豆酱配比：大豆100kg，标准粉40～60kg；豆片酱配比：豆片100kg，标准粉40kg；蚕豆酱配比：豆瓣100kg，标准粉30kg。

将蒸熟的大豆、蚕豆拌以面粉接种后，水分约44%～50%，装入曲箱或竹篙制曲。制曲的要求与方法与酱油曲基本相同。由于原料颗粒大，制曲时间需延长至2～3天，一般为48h。

5.2.3 制 酱

由于酱类直接食用，所以卫生要求较高。曲室及发酵室以及所用工具应经常保持清洁卫生，并安装纱门纱窗，操作工人进入曲室及发酵室应更换清洁工作鞋、帽、服。

制酱所用设备与酱油生产基本相同，其余采用设备如下。

① 瓦缸 天然晒露法用。

② 瓦缸发酵槽 容积约400～500L，安放在保温槽内，槽内盛水，通蒸汽保温，见图23。

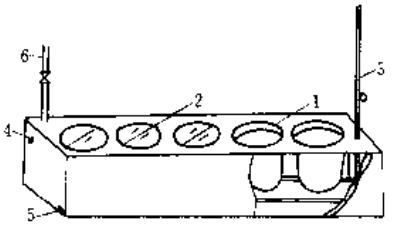


图23 保温发酵缸

1—发酵缸；2—木盖；3—进汽管；4—溢水管；5—排水阀；6—水管

③ 水浴发酵罐 有用水泥制作，也有用碳钢制作，但最好用不锈钢材料制作，见图24。

④ 螺旋式翻酱机 用以翻酱醪，见图25。

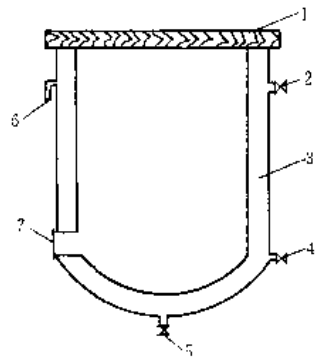


图24 水浴发酵罐

1—木盖；2—进水阀；3—夹层罐；4 进汽阀；5—排水阀；6—溢水管；7—出酱门

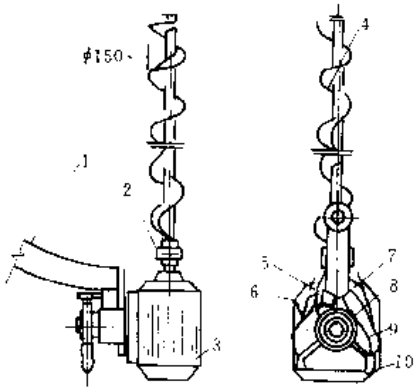


图25 螺旋式翻酱机

1—支架；2—联轴器；3 -6极电动机；4—绞龙；5- 加强筋；6—拉簧；7—棘爪转轴；8—棘爪；9—棘轮；10—手柄

⑤ 螺旋式出酱机 用来输送成熟的酱类，见图26。

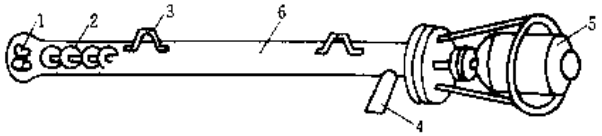


图26 螺旋出酱机

1—酱醪进口；2—螺旋轴；3—把手；4—酱醪出口；5—电动机；6- 机壳

豆酱的发酵方法有天然晒露法、速酿法、固态低盐法及固态无盐法等。天然晒露法及固态无盐法与酱油的发酵工艺大致相同，目前酿造厂大都采用速酿法与固态低盐法。

5.2.3.1. 原料配比

(1) 豆片酱速酿法 豆片曲100kg，15°Bé盐水140kg，酱成熟后再补盐10kg。

(2) 大豆酱固态低盐法 大豆曲100kg，14.5°Bé盐水90kg，酱醅成熟后再补24°Bé盐水45kg及盐5kg。

(3) 蚕豆豆瓣酱固态低盐法 蚕豆豆瓣曲100kg，15°Bé盐水140kg，酱成熟后再补盐10kg及水10kg。

（4）高盐发酵法制豆瓣辣酱　豆瓣曲 100kg，18～18.5°Bé 盐水 107kg，辣椒酱（含红曲）31.5kg。

（5）豆瓣辣酱固态低盐法　豆瓣曲 100kg，辣椒酱 75kg，水 45kg，成熟后加 23°Bé 盐水 140kg。

5.2.3.2.　豆酱酿制

（1）豆片酱速酿法　将豆片成曲升温至 40℃，再与加热至 50～55℃的 15°Bé 盐水拌和进入发酵池，轻轻压实，加盖塑料薄膜，并注意保温，发酵要求品温 44～46℃，5 天后升温至 46～48℃，10 天后再升温至 50～52℃。15 天后酱成熟。在发酵的第 5 天和第 10 天各翻酱一次。成熟酱醪加盐 10kg，拌匀后即得成品。

（2）大豆酱固态低盐发酵法　将成曲倒入发酵池中，轻轻压实，使曲料升温到 40℃左右，慢慢加入已加热到 55～60℃的盐水，加盖保温，此时品温应达到 45℃左右，不低于 40℃。10 天后酱成熟，再按比例补 24°Bé 盐水及盐，充分搅拌，再发酵 4～5 天，即得成品。

（3）高盐发酵法酿制豆瓣辣酱　豆瓣曲堆积升温至 40℃，按比例加入温度为 55℃的 18～18.5°Bé 盐水及配料，拌匀后入发酵池，品温达到 42～45℃，保温 12h，以后逐渐升温，每天翻酱一次，品温应逐步升至 55～58℃，到 12 天半时升至 60～65℃，继续保温 36h。到第 14 天成熟。

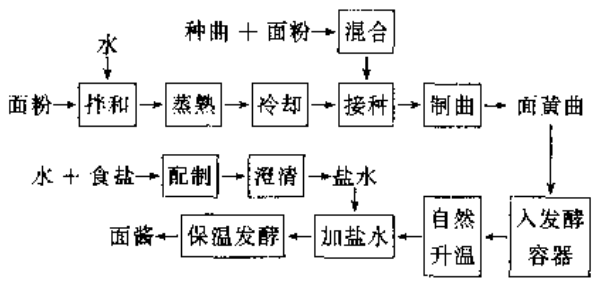
（4）豆瓣辣酱固态低盐法　将辣椒酱与水混合加热至 60℃，同时将豆瓣曲升温至 40℃，两者充分拌匀后入发酵池，轻轻压实，加盖保温，品温保持在 40～45℃。8 天后酱醪成熟，再加入 23°Bé 盐水，充分混匀，继续发酵 3～4 天，即得成品。

以上各种成熟豆酱应进行灭菌后再包装出厂，以保证达到卫生要求和防止霉变。杀菌方法是用蒸汽加热夹层锅加热酱料至 80℃，保持 10min。同时加入 0.1%的苯甲酸钠作为防腐剂。

5.3.　曲法面酱酿制工艺

面酱又叫甜面酱、甜酱，是以面粉为主要原料酿制的，其味咸中带甜，加入辅料后可加工成各种花色酱。酱的酿制原理是利用米曲霉的淀粉酶系将面粉中的淀粉分解成糊精、麦芽糖及葡萄糖，同时利用蛋白酶素将面粉中的蛋白质分解成肽类和氨基酸，使甜酱稍带鲜味。

工艺流程：



5.3.1.　原料及原料处理

原料主要是面粉、食盐，其要求与豆酱相同。

原料处理就是将面粉拌水后蒸熟。传统的方法是将面粉倒入拌粉机内加水拌和成团，然后用刀切成面饼状，放入蒸笼蒸熟，竖放入竹篇，进曲房保温发霉（即制曲，老法不接种，制曲时间需 10 天以上，制成的曲称为饼曲）。现在都采用散黄制曲。蒸煮方法有两种，一种是用常压蒸煮锅蒸煮，另一种是用面粉连续蒸料机蒸煮，蒸煮时每 25kg 面粉加水 7～7.5kg。

面酱的制曲、发酵、翻酱、出酱等设备及曲室、发酵室的卫生要求与豆酱相仿。由于面粉较易蒸熟糊化，使用常压蒸料设备即可，常压蒸料设备以面粉连续蒸料机效果较好，见图 27。

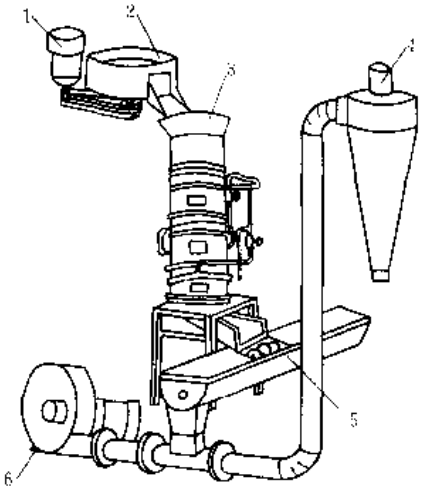


图 27　面粉连续蒸料机

1—电动机；2—拌和机；3—蒸面糕机；4—落熟料机；5—绞龙；6—鼓风机

5.3.2.　制　曲

将蒸熟的面糕冷却至 40℃左右，接入沪酿 3.042 米曲霉孢子粉。竹篇或木盘制曲时，料层摊平 3～4cm，室温 25～30℃，品温不超过 40℃，中间不翻曲，制曲时间 2 天。通风制曲料层 25～30cm，培养期间翻曲一次，管理方法与豆酱曲相仿。面曲呈颗粒散状，称为散黄，它优于饼曲。

5.3.3.　制　酱

配比：面糕曲 100kg，14°Bé 盐水 100kg。

操作方法有两种。

（1）盐水一次注入法　将面糕曲送入发酵池中，耙平后自然升温至 45℃左右，随即加入升温至 60～65℃的 14°Bé 盐水，将面层压实，加盖保温发酵，品温维持在 53～55℃，每天搅拌一次，7～10 天酱醪成熟。

(2) 盐水二次拌和法 将面糕曲堆积升温至40～50℃，随即加入已加热至65℃的14°Bé盐水总量的60%，与面糕曲拌和，并迅速放入发酵池中，拌和后品温要求达到53～55℃，耙平压实，使品温维持在53～55℃，发酵7天后成熟，再将剩余的40%盐水煮沸后加入，拌匀后即得成品。

后期处理，在酱中加入0.1%苯甲酸钠作为防腐剂，然后用钢磨将酱磨细，再在夹层锅中边搅拌边加热到65～70℃，保持10～15min作杂菌处理。

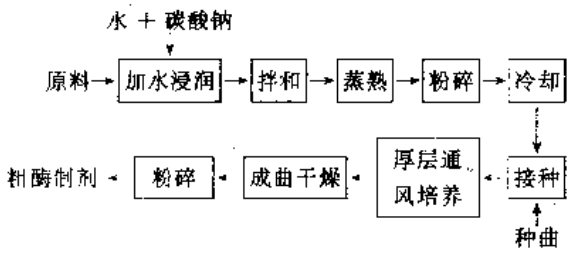
5.4. 酶法酱类酿制工艺

酶法酿制酱类是在1973～1979年由上海市酿造科学研究所研制成功的，它采用少量原料为培养基，纯粹培养特定的优良菌种制成酶制剂，利用酶制剂中的蛋白酶、淀粉酶等混合酶系分解大豆、面粉中的蛋白质和淀粉，从而制成酱。原来的制酱工艺中，原料全部制曲，所以工作量大，劳动强度高，而且在制曲过程中微生物消耗了较多的碳源。酶法工艺简化了生产工艺，节约了粮食和能源，改善了食品卫生，是今后酱类生产的发展方向。

5.4.1. 固体曲酶法工艺

5.4.1.1 固体曲酶法酿制豆酱

(1) 酶制剂的制备 工艺流程：

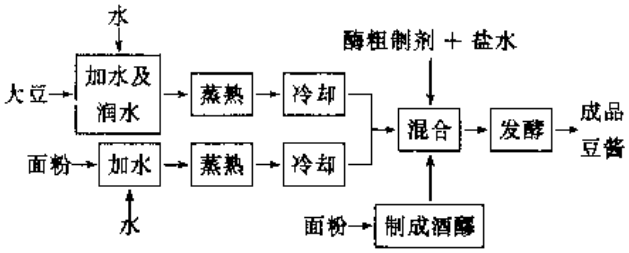


选用菌种为沪酿UE328或沪酿UE336-2米曲霉，这两种菌种都是沪酿3.042的变种。种曲制法同酱油曲。

原料配比为麸皮：玉米粉：糖糟：米糠粉＝3：3：3：1，碳酸钠1%～2%；或豆饼粉：玉米粉：麸皮＝3：4：3，碳酸钠2%。

原料混合后，每100kg原料加入75kg水，将碳酸钠溶解于水中，再与原料混合。浸润片刻后充分拌匀，在0.1MPa蒸汽压力下蒸20min，出锅粉碎，冷却至40℃。接入0.3%～0.4%种曲，拌匀，移入通风箱中，保持品温30～32℃。8～10h后升至35～37℃，开始通风，使品温保持在30～32℃，经过14～15h培养翻曲一次，继续培养到20～22h，翻曲并适当补充水分(水用NaOH调至pH值8～9)，使曲料水分达到40%～50%，培养32～34h，翻曲或铲曲一次。经过2天培养，经测定中性蛋白酶活力达到5000单位/g以上时，进行低温干燥，然后粉碎制成酶制剂。

(2) 豆酱酿制 工艺流程：



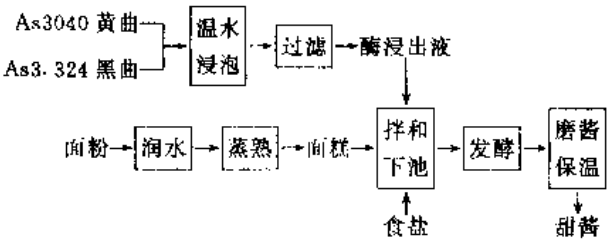
原料配比：大豆1500kg，面粉600kg，食盐560kg，水1600kg。

原料处理：大豆压扁，加热水675kg，拌匀后在加压锅中以0.15MPa蒸汽压力蒸30min，另外将面粉(提3%制成酒醪)加水175kg，拌匀后用常压连续蒸料机蒸熟。

酒醪制备：取面粉18kg，加水调至20°Bé，加$CaCl_2$ 20.2%，调节pH值至6.2，加入α-淀粉酶0.3%(每克料加入淀粉酶5单位)液化，液化完毕后于100℃灭菌，然后冷却至60℃，加As3.324黑曲7%，糖化3h，降温至30℃，接种酒精酵母5%，常温培养3天，即得酒醪。

发酵：将蒸熟的大豆片与面粉冷却至50℃以下，与盐、粗酶制剂、酒醪充分混匀，进入发酵池发酵，发酵温度前期5天45℃，中期5天50℃，后期5天55℃，共计15天，发酵期间隔天翻酱一次。如条件许可，成品豆酱成熟后再低温后熟1个月，有利于增进酱香。

5.4.1.2. 固体曲酶法酿制面酱 工艺流程：



(1) 酶制剂的制备 菌种为As3.324甘薯曲霉和As3040米曲霉，按常规方法分别培养这两种菌种的种曲。As3.324制曲时间一般在30h左右，As3040制曲时间在32～48h左右。

将麸曲按照投入原料重量的13%(其中As3040占10%，As3.324占3%)加入2.5倍的40℃水，浸泡1.5～2h，搅拌，然后压滤或用离心机分离固液，也可用淋出法萃取酶液。一般糖化酶活力为45左右就可以使用。

(2) 面酱酿制 原料配比：面粉100kg，As3040麸曲10kg，As3324麸曲3kg，食盐16kg，水66kg(包括浸泡酶液用量)。

面粉润水28%，拌和蒸熟，冷却至60℃左右，输入

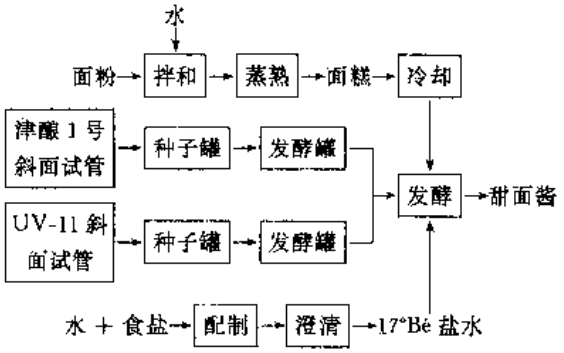
发酵池中，加入温度为 40℃的酶液及盐，拌匀后稍压实，使品温控制在 45℃左右。1～2 天后酱醪开始液化，可翻酱一次，以后每天翻酱一次，维持品温在 40～45℃。发酵至 4～5 天，磨浆一次。第 7 天升温至 55～60℃，第 8 天升温至 70℃，为起到灭菌增色作用，添加 0.01%苯甲酸钠。总发酵时间为 10 天，每 100kg 面粉可出 200kg 左右面酱。

5.4.2.　液体曲酶法工艺

利用液体曲酶法制酱可改变传统的固体制曲，有利于实现管道输送，提高机械化程度，防止杂质污染，改善产品卫生状况。

5.4.2.1.　液体曲酶法酿制豆酱　采用沪酿 UE328 菌种制液体曲，发酵用酶量为每克混合原料用中性蛋白酶 500 单位左右，具体酿制方法参见 5.4.1.1.。

5.4.2.2.　液体曲酶法酿制面酱　工艺流程：



(1) 酶制剂的制备　选用菌种为津酿 1 号（由沪酿 3.042 诱变而得）和 UV-11 黑曲霉。

① 津酿 1 号液体曲培养

a. 种子罐培养　种子罐为夹层标准种子罐（见图 28），转速为 300r/min。培养基配方：豆饼粉 1%，麸皮 1%，米糠 1%，食盐 1%～1.5%，用 HCl 调 pH 值 5.5 左右，装料系数为 60%～65%。过滤器和空罐按常规灭菌，实罐灭菌压力为 0.12MPa，保持 30min。夹层冷却至 32～40℃，接种斜管一支。培养条件为温度 33～34℃，时间 20～22h、通风量 0～10h 为 1∶0.2（体积）不搅拌，11～22h 为 1∶0.3（体积）搅拌。种子质量要求：液体变稠，镜检菌丝粗壮，无杂菌。

b. 发酵罐培养　发酵罐为夹层式标准罐（见图 29），

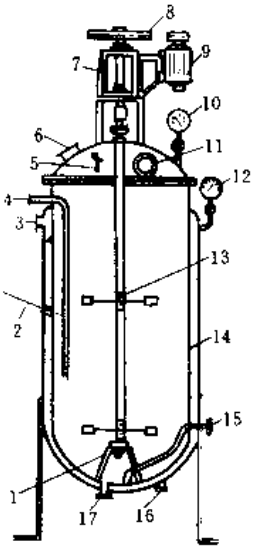


图 28　种子罐

1—底轴承；2—温度计；3—冷却水出口；4—取样口；5—排气管；6—进料口；7—轴承支座；8—三角皮带传动；9—电动机；10—压力表；11—窥镜；12—压力表；13—搅拌器；14—夹套；15—通风管；16—冷却水进口；17—放料口

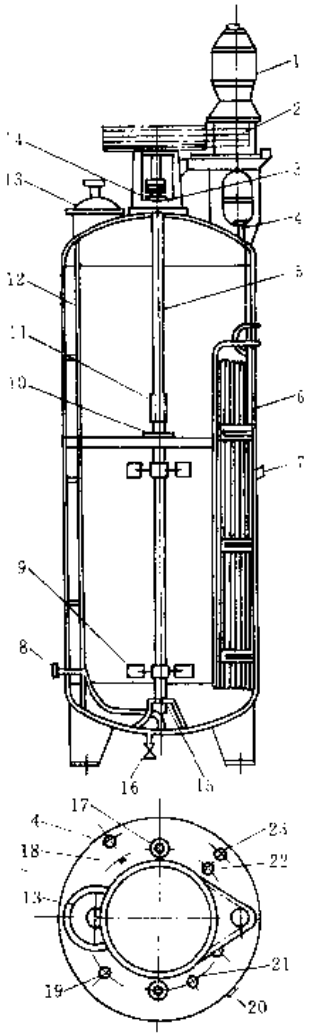


图 29　大、中型通用式发酵罐

1—电动机；2—三角皮带传动；3—轴承座；4—取样口；5—搅拌轴；6—冷却列管；7—温度计接口；8—通风管；9—搅拌器；10—中间轴承；11—联轴节；12—梯子；13—人孔；14—轴封；15—底轴承；16—放料口；17—窥镜；18—压力表；19—进料口；20—空气进口；21—补料口；22—排气口；23—回流口

转速为240r/min。培养基配方及灭菌同种子罐，pH值调至5.5～6.0，装料系数为70%～75%。降温至32～34℃接种，接种量10%。培养条件为温度33～34℃，培养时间40h左右。通风量0～6h为1∶0.5(体积)，7～14h为1∶0.2(体积)，15～18h为1∶0.25(体积)，19～40h为1∶0.35(体积)。

液体曲质量要求：液体变稠，有曲霉，无异味，菌丝多，基本无杂菌，中性蛋白酶活力为600单位/mL以上(福林法)，糖化酶活力一般在30单位/mL以上(碘量法)。

② UV-11液体曲培养　培养步骤和方法与津酿1号基本相同，不同之处如下：

a. 斜面培养基用米曲汁或小米，培养温度30～32℃，培养时间5～7天。

b. 种子罐培养基：薯干粉5.2%，米糠2%，豆饼粉1.2%，$(NH_4)_2SO_4$ 0.16%。调pH值至4.6左右，以孢子悬浮液接种，32℃下培养36h左右，通风量1∶0.2(体积)。

c. 发酵罐接种量为10%，32℃下培养48h，通风量1∶0.2(体积)。

液体曲应是浓厚似纸浆状，气味清醇，pH值3.3～3.5，糖化力2000单位/mL。

(2) 面酱酿制　原料处理参见5.3.1.。

取津酿1号液体曲(用量为中性蛋白酶200单位/g面粉)和UV-11液体曲(用量为糖化酶10单位/g面粉)与17°Bé盐水混合后，再与冷却至37～38℃的面糕充分拌和，其用量为面粉∶盐水液体曲=1∶1，然后入发酵容器保温发酵，发酵温度前期3天为36～38℃，中期7天为43～46℃，后期5天为47～55℃，每日加温一次，同时搅拌一次，15天成熟。每100kg面粉可产酱210kg左右。

5.5. 质量标准

酱类的质量标准执行中华人民共和国专业标准ZBX 66019—87，其中感官指标见表14，理化指标见表15。

卫生标准执行GB 2717—81，见表16。

表14　酱类的感官指标

项目	指　标
色泽	红褐色或黄褐色，鲜艳，有光泽
香气	有酱香和酯香，无不良气味
滋味	味鲜醇厚，咸甜适口，无酸、苦、涩、焦糊及其他异味
体态	粘稠适度，无杂质

表15　酱类的理化指标

项　目		指　标
豆酱		
水分，%(重量)	≤	60.00
氨基酸(以氮计)，%(重量)	≥	0.60
面酱		
水分，%(重量)	≤	50.00
还原糖(以葡萄糖计)，%(重量)	≥	20.00

表16　酱类的卫生指标

项　目		指　标
食盐(以NaCl计)，%		
黄酱	≥	12
甜面酱	≥	7
氨基酸态氮，%		
黄酱	≥	0.6
甜面酱	≥	0.3
总酸(以乳酸计)，%	≤	2
砷(以As计)，mg/kg	≤	0.5
铅(以Pb计)，mg/kg	≤	1
黄曲霉毒素B′，μg/kg	≤	5
大肠菌群，个/100g	≤	30
致病菌(系指肠道致病菌)		不得检出

6. 豆豉

6.1. 概　述

豆豉是一种古老的传统发酵食品，古称“幽菽”，也称为“嗜”，早在公元前2世纪，中国就已经开始了豆豉生产。西汉初年，豆豉已经很普遍，且消费量也很大了。

豆豉是以豆类为原料，利用霉菌或细菌分泌的酶的作用分解原料中的蛋白质和糖、淀粉等物质，这些水解产物又相互作用，形成了具有独特风味的豆豉。其发酵机理与酱油、酱类基本相同。中国的四川、湖南、江苏、广东等省较普遍生产豆豉。

豆豉依其外观形态可分为豆豉、干豆豉与水豆豉(或分为干态的、半干态的和稀态的)；依其应用的微生物可分为霉菌型豆豉和细菌型豆豉，霉菌型用于生产豆豉及干豆豉，细菌型用于生产水豆豉；依其生产工艺可分为有盐的及无盐的。豆豉风味独特，可作为调味料，也可直接食用。

6.2. 霉菌型豆豉生产工艺

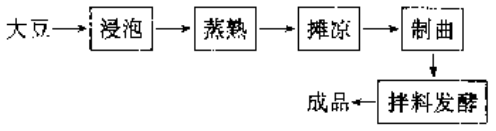
霉菌型豆豉生产较为普遍，主要有毛霉型与曲霉型两大类。毛霉型生产豆豉采用传统工艺，自然制曲，所用毛霉菌以总状毛霉(*Mucor racemosus*)为主，兼有分泌

纤维素酶的霉菌及细菌，菌种复杂，酶系齐全，品味鲜，酯香浓，生产设备与操作较简易，但生产季节短，周期长。曲霉型豆豉有采用自然制曲的，也有采用沪酿3.042人工接种制曲，曲霉菌属中温性微生物，接种量大，生长迅速，不受季节限制，生产周期短。

6.2.1. 毛霉型豆豉生产

毛霉型豆豉生产在四川较为普遍。在日最高气温为17～18℃以下的11月份（立冬后）至次年2月（雨水）期间制曲，发酵期长达8个月以上。

工艺流程：



（1）原料选择　选用蛋白质含量高、颗粒饱满的新鲜的黑豆、黄豆均可。

（2）原料处理

① 浸泡　浸泡是为了使大豆吸收适量水分，以便蒸料时蛋白质适度变性，淀粉充分糊化，以利于毛霉菌生长及酵解。浸泡后大豆含水量以45%～50%为宜。若含水量不足40%，对于毛霉菌生长和产酶不利，成品颗粒硬实、不舒软；反之，如含水量高达55%，则容易升温酸败，发酵后豆豉表皮失去光泽、不油润。浸泡温度一般为35～40℃，用水量以浸过原料30cm为准，黑豆浸泡5h，黄豆浸泡1.5h。

② 蒸料　蒸料要求是在蒸料过程中能闻到大豆香，用手指捏压豆粒十之七八呈粉粹状，口尝无豆青味，消化率在70%以上，含水量达56%～57%。黑豆一般采用常压蒸煮5h左右，黄豆蒸煮45min。

③ 摊凉　常压蒸煮结束后物料倒入箩筐，待其自然降温至30～35℃时，进曲房分装簸箕或竹席，装料厚度为黑豆2～3cm、黄豆4～5cm。加压蒸料则送入通风制曲箱，装料厚度18～20cm。此时品温为35℃左右，摊平。

（3）培养制曲

① 簸箕（或竹席）制曲　豆胚入曲房后，控制室温在2～6℃，品温6～12℃。8～12天后翻曲一次，使上下层豆胚菌丝生长一致，同时使每粒豆胚分散，不得粘结，15～21天后有曲香，可出曲。

② 通风制曲　豆胚入曲箱后，保持室温2～7℃，通风使品温降至10～15℃。4天后翻曲一次，使豆胚分散，6天及8天后各翻曲一次。10天后有曲香味，即可出曲。制曲过程中品温控制在18℃。

无论簸箕制曲还是通风制曲，当白色菌丝转为浅灰色、有少量黑褐色孢子出现时，宜及时出曲，否则将导致成品品质下降。

（4）拌料发酵

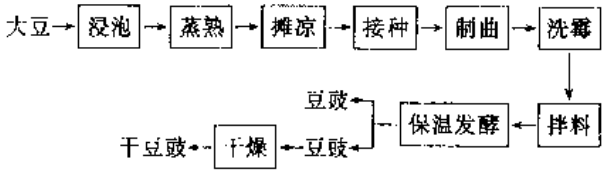
① 原料配比　黑豆曲配料：黑豆曲100kg，食盐18kg，白酒（50℃以上）10kg，井水10～15kg。黄豆曲配料：黄豆曲100kg，食盐18kg，白酒（50℃以上）3.0kg，醪糟4.0kg。加水量一般控制在拌料后豆胚含水量达45%左右。

② 发酵　将豆胚曲打散，过筛，按配料比拌匀，装入发酵坛或发酵栓式发酵池（用于通风制曲）装满，稍压实，加盖密封，坛沿加水密封，隔绝空气，置于阴凉通风室内，室温在20℃以上发酵。发酵需3个月以上，发酵期间必须保持坛沿水不干涸，保持密封性能。豆豉成熟后，密封包装，杀菌，即得成品。

6.2.2. 曲霉型豆豉生产

曲霉型豆豉生产在湖南、广东较普遍。

工艺流程：



（1）原料选择　同6.2.1.。

（2）原料处理

① 浸泡　同6.2.1.。

② 蒸料　常压蒸料约2h。加压蒸料的蒸汽压力为0.15MPa，时间约20～30min。豆胚含水量约55%～56%。

③ 摊凉接种　出锅后迅速摊凉至35～38℃，接入0.3%～0.4%的沪酿3.042种曲，拌匀，送入曲箱通风制曲，也可以不接种自然制曲。

（3）培养制曲

① 通风制曲　将接种的豆胚送入曲箱，摊平，厚度约为30cm，保持室温21～28℃，品温28～30℃，静置12h后品温升到35～37℃，开始通风制曲，保持品温32～34℃。18h及24h后各翻曲一次，随后菌丝进入旺盛生长期，水分迅速蒸发，品温升至最高，但应尽量不超过40℃。30h后再翻曲一次。37h左右孢子略转黄，品温开始下降，即可出曲。整个制曲时间约36～40h。制成的曲应疏松，有曲香。

② 簸箕自然制曲　将豆豉倒入簸箕，摊成周边厚4cm、中间厚1.5～2cm，室温28～30℃。44h左右再升温至35～37℃，翻曲一次，使品温降至32℃左右。68h左右再翻曲一次，以后保持品温28～30℃。至96h左右，孢子呈暗黄绿色，即可出曲。成曲含水量21%左右，松散，有曲香。

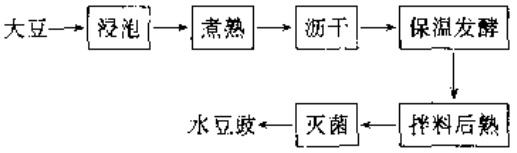
（4）洗霉　将成曲用簸箕扬或清水洗除去（或减少）豆粒表面曲霉菌的孢子和菌丝体，保留体内菌丝体。这是曲霉型豆豉的特色工艺，其目的是：① 保持颗粒松散，控

制蛋白质特别是表皮蛋白质的水解程度，以保持颗粒完整，口感适中；② 去除曲霉菌分生孢子的苦涩味及霉味；③ 增加外表光泽；④ 清除表面污物，保证食品卫生。洗霉时应尽量保持表面完好，洗霉后堆积1～2h，并根据此时豆曲含水量适当分次洒水，使其水分达到50%左右。

(5) 拌料发酵　按大豆原料重量加入15%～16%的食盐及适量香料，拌匀，使颗粒分散，装入陶瓷坛或塑料桶，层层压实装满后，加盖密封置于35℃室温中发酵。黄豆一般7天可成熟，冬天需30天以上才成熟，若保持在50℃左右条件下发酵成熟期可减短一半。成熟后取出，包装，即为豆豉产品。或在日光下晾晒或风干至含水量20%左右，便成干豆豉。

6.3. 细菌型豆豉生产工艺

细菌型豆豉的曲型品种为水豆豉，在四川甚为普遍。工艺流程：



(1) 原料选择及处理　选用颗粒饱满、新鲜、无虫蛀霉变的黄豆，淘洗去杂，加水浸泡3～6h，取出，按黄豆重量加约等量水，常压蒸煮30～40min左右，煮时水必须淹没豆粒，煮沸后用小火维持沸腾，煮熟后过滤，滤水作配料用。

(2) 保温发酵　将煮熟的黄豆沥干，摊凉至40℃左右，装入容器中，加盖，保温25℃以上，使空气中落入的耐热性微生物(主要是小球菌及乳酸菌)繁殖并分解原料中的蛋白质与淀粉，2～3天后由于细菌繁殖使品温升高并超过室温，5～6天后品温可上升至50℃以上，此期间大部分细菌在生长不利的条件下迅速成膜，使成品具有粘液，并产生特殊的气味，此时应立即取出，阻止继续发酵。

(3) 拌料后熟　将发酵成熟的豆胚按以下配方：大豆100kg，食盐50kg，姜丝40～50kg，辣椒粗块20kg，花椒0.5kg。加煮豆水配成400kg，拌匀，装坛密封，保存在室温下，后熟1个月以上，便成熟。

(4) 包装灭菌　成熟的豆豉加热至80℃，维持30min灭菌，趁热加入0.08%的苯甲酸钠，并分装密封，即为成品。

6.4. 质量标准

(1) 曲霉型豆豉感官指标　黄褐色或黑褐色，具有豆豉特有的香气，滋味鲜香，咸淡适口，无异味，颗粒状，无杂质。

(2) 细菌型豆豉（水豆豉）感官指标　淡黄色，具有水豆豉特有的香气，咸辣适度，辣味、姜味协调，无酸、苦、涩等异味，粘稠适度，有弹感，无杂质，无霉变。

(3) 理化指标　见表17。

表17　豆豉的理化指标

项　目		指　标	
		豆　豉	干豆豉
水分，%	≤	15	20
总酸(以乳酸计)，%		1～2	2～3
氨基酸态氮(以氮计)，%		0.2～0.6	0.8～1.2
食盐(以氯化钠计)，%		10～12	
砷(以As计)，mg/kg	≤	0.5	
铅(以Pb计)，mg/kg	≤	1.0	
添加剂		按添加剂标准执行	
黄曲霉毒素		按黄曲霉毒素标准执行	

(4) 卫生指标　大肠菌近似值不得超出30个/100g，致病菌不得检出。

7. 豆腐乳

7.1. 概　述

豆腐乳又名腐乳或酱豆腐，早在1500多年以前就有记载。豆腐乳是中国独特的传统发酵食品，公元17世纪豆腐乳的制作技术传入日本。

豆腐乳是滋味鲜美、香味独特的调味食品，不仅中国人喜爱，也深受东南亚人民的喜爱。中国各地均有腐乳生产，其中以浙江绍兴、江苏苏州、广西桂林、四川夹江的腐乳最负盛名。

豆腐乳的种类很多，风味各异，基本分为以下几类：

(1) 红腐乳，又名红乳腐，北京称为红酱豆腐，南方称为红方或南乳，是腐乳中的一个大类产品；

(2) 白腐乳，是腐乳中的另一大类产品；

(3) 青腐乳，又名青方，俗称臭豆腐；

(4) 酱豆腐乳；

(5) 花色腐乳，此类产品品种最多，分为辣味型、甜味型、香辛型（添加香辛料）及咸鲜型（添加肉、禽、水产、食用菌等辅料）。

腐乳品种虽然很多，但加工过程基本相同，都是先将大豆磨浆，制成豆腐胚，然后经过前期培菌、腌制及后期发酵等工序制成。

7.2. 主要原料

(1) 大豆与脱脂大豆　大豆是制作腐乳的主要原料，也可用低温脱脂大豆粕，但成品质量不如大豆。对大豆的要求是：采用无虫蛀、无霉变的新豆，含水分13%左右，蛋白质含量34%以上，千粒重250g以上。

(2) 凝固剂

① 盐类

a. 盐卤　盐卤是制海盐的副产品，为棕褐色块状固体，溶于水即卤水。使用时，将盐卤用水溶解制成 26～30°Bé 的卤水，再经澄清、过滤后使用。盐卤的使用量为大豆的 2%～3%，适宜作用温度为 75～80℃，以 75℃左右为最佳。盐卤制成的豆腐风味较好，但持水性不如石膏制的，所制成的豆腐含水量在 80%～85%，适合制作北豆腐。

b. 石膏及其他钙盐　石膏制作的豆腐的持水性较好，含水量达 88%～90%。豆腐生产常用生石膏。使用前粉碎成 200 目左右的细粉，再按 1∶5 加水制成悬浮液，使用量为大豆的 2.5%左右，最佳作用温度为 75～90℃。

国际上，除石膏外还常用氯化钙、醋酸钙、乳酸钙、葡萄糖酸钙作凝固剂，其用量分别为 0.1%、0.11%～0.15%、0.2%及 0.5%。

② 有机酸及有机酸复合凝固剂　目前日本、美国、英国等国家使用这一类凝固剂，最常用醋酸（浓度为 5%左右），其他还有葡萄糖酸、柠檬酸、富马酸、山梨酸、苹果酸等。

葡萄糖酸-δ-内酯是近年来使用较多的一种凝固剂，为白色晶体或结晶性粉末，易溶于水（20℃时溶解度 59g/100g），易受潮分解，遇热会加速分解成葡萄糖酸，从而使蛋白质凝固。它作用缓慢，但制出的豆腐细腻、持水性好，出品率也高。用冷水溶解后应立即使用，用量为原料量的 0.2%～0.3%。凝固温度为 85～95℃，低于 30℃不反应。

③ 复合凝固剂　将不同凝固剂按一定比例混合使用，取长补短，可大大改善豆腐品质。如葡萄糖酸-δ-内酯与硫酸钙以 7∶3 混合。还有些复合凝固剂具有防腐作用，常用的有：乳酸 0.21%与硫酸钙 0.06%、醋酸 0.18%与硫酸钙 0.06%、酒石酸 0.2%与硫酸钙 0.06%、抗坏血酸 0.02%与硫酸钙 0.06%混合使用（以大豆重量计）。

（3）消泡剂　消泡剂是用于防止煮浆时产生溢涡现象的一种表面活性剂。常用的消泡剂有以下几种。

① 油角　是榨油的副产品，属于酯型表面活性剂，为传统的消泡剂。使用时将油角与氢氧化钙按 1∶1 混合制成膏状，其用量为大豆重量的 1%。豆角作消泡剂来源方便，价格便宜，操作简单，但由于未经精炼处理有碍卫生。

② 乳化硅油　允许在食品中使用的有：284PF，184PSF，280F280PSF。使用量为 0.005%以下，使用时按规定用量预先加入大豆磨碎的豆浆中，使其充分分散。

③ 甘油脂肪酸酯　消泡效果比较明显，但不如乳化硅油。由于它能改善豆腐口质，增强豆腐弹性，故应用较普遍。纯度为 90%以上的甘油脂肪酸酯为无臭、无味的白色粉末，用量为大豆磨碎物的 1%。

④ 混合消泡剂　由乳化硅油 0.7%、甘油脂肪酸酯 90%、磷脂 4.3%及碳酸钙 5%混合，制成米黄色颗粒使用。消泡效果显著，但价格较高。

（4）其他添加剂

① 白酒和黄酒　这是在腐乳发酵过程中添加的主要配料，其作用是酒精抑制杂菌生长，又能与有机酸形成酯，促进香气形成；它还是色素的良好溶剂。

② 红曲米与红曲面　红曲米是由红霉菌接种于蒸熟大米经培养所得，磨碎后则制成红曲面。它们是天然食用色素，在腐乳后发酵中添加，用量为大豆重量的 2%左右。除起着色作用外，还有明显的防腐作用，同时对腐乳的香气和滋味有重大影响。

③ 面糕和面酱　是以面粉为原料，人工接种纯培养米曲霉发酵制曲，制得的面曲干燥后即为面糕，将面曲培养米曲霉发酵而得面酱。主要起风味调节作用和促进成熟。

④ 香辛料　不但起调味作用，还起杀菌防腐作用。常用的有花椒、茴香、桂皮、生姜、辣椒等。

（5）食盐和水　食盐选用精盐。生产用水应符合饮用水卫生标准，而且最好使用软水，硬水会影响出品率和口感。

7.3. 豆腐乳酿造的微生物学

传统的腐乳酿造都是自然发酵的，微生物的菌群十分复杂。目前中国许多工厂都已采用纯粹培养的毛霉、根霉或细菌进行腐乳的前期发酵，但在后期发酵中都含有自然界中的其他微生物。参与腐乳酿造的微生物种类很多，以毛霉为主，另外还有其他霉菌、酵母菌及细菌。

（1）毛霉属（*Mucor micheliex* Fries）　毛霉能分泌大量的蛋白酶，多用来制作腐乳、豆豉。腐乳发酵常用的毛霉菌有总状毛霉（*M. racemosus* Fries）、放射状毛霉（*Actinomucor elegans*）、腐乳毛霉（*M. sufui*）、五通桥毛霉（*M. wutuangkiao*）和高大毛霉（*M. mucedo*）等。

（2）根霉属（*Rhizopus* Ehreuberg）　根霉产生较多的糖化酶，多用于酿酒工业。它也能分泌蛋白酶，且耐高温，因此也可用于腐乳生产，且可以常年生产腐乳，但鲜味及香味不及毛霉发酵产品。常用菌种有米根霉（*R. oryzae*）和华根霉（*R. chinensis* Saito）。

（3）红曲霉属（*Monascus*）　红曲霉用来制造红曲米或红曲面，用作天然食用色素，同时对食品有防腐作用。红曲霉还能产生 α-淀粉酶、糖化酶、麦芽糖酶等，对腐乳成熟有重要影响。常用的有紫红曲霉（*M. purpureus* Went）、红曲红曲霉（*M. anka* Nakazawa et Sato）、变红红曲霉（*M. serorubosens* Seto）和马来加红曲霉（*M. bakeri*）等。中国使用紫红红曲霉最多。

(4) 嗜盐性小球菌 有少数工厂用嗜盐性小球菌发酵腐乳(如黑龙江省克东腐乳厂)。此菌耐6%左右的食盐。

7.4. 腐乳酿造的生物化学

(1) 蛋白质的变性、凝固及分解作用

① 蛋白质的变性作用 豆腐胚生产过程中的蒸煮就是借助于热力的作用使大豆蛋白质发生热变性,变性后的蛋白质由于次级键的破坏,肽链特定的构象被打乱,螺旋体松开,肽链伸展,原来包在卷曲结构内部的疏水基团暴露在外部,外部的亲水基团相应减少,从而使蛋白质的溶解度降低,又由于肽链相互交织,也给蛋白质的结絮和凝固创造了条件。

② 蛋白质的凝固作用 大豆蛋白质溶液(即豆浆)形成豆脑的过程是大豆蛋白质由溶胶变成凝胶的过程。蛋白质溶胶是蛋白质分子分散在水中的分散体系,蛋白质凝胶可以看成是水分散在蛋白质中的一种胶体状态。煮浆后蛋白质凝胶的形成主要受加热温度与时间、豆浆浓度、凝固剂种类和用量及pH值影响。点脑温度以75℃左右为宜。豆浆浓度以控制在6%~7%为宜。不同的凝固剂有不同的适宜凝固温度和用量,一般石膏用量为2.5%左右,盐卤用量为2%~3%左右(以原料大豆计)。pH值一般控制在6.8~7.0,也有人认为控制在6.6~6.8较好。

③ 蛋白质的水解作用 利用毛霉、根霉和细菌分泌的蛋白酶将豆腐坯中的蛋白质水解成肽、胨、多肽及氨基酸,是腐乳发酵过程中一个很重要的生化反应过程。这个生化反应使腐乳产生鲜味,同时其反应产物对腐乳风味的形成又起着重要的作用。

(2) 腐乳的发酵作用 腐乳的发酵可分为前、后两个发酵阶段。前发酵是一个培菌过程,使接种在豆腐坯上的微生物充分生长繁殖,积累大量的酶类,同时已有部分蛋白质水解。后发酵是一个嫌气发酵过程,也是腐乳的成熟过程,在这个过程中各种微生物共同作用,并有人工添加辅料的配合,使蛋白质水解、淀粉糖化、酒精发酵、有机酸发酵、酯类生成等生化反应同时进行,交互反应,从而形成腐乳独特的风味。

(3) 腐乳色、香、味、体的形成

① 色 大豆中含有可溶于水的黄酮类色素,它们是无色的,因此制成的豆腐坯基本上是白色的。白腐乳的黄白色或金黄色是大豆中的黄酮类色素在后发酵阶段被氧化酶氧化的结果。红腐乳的紫红色来自发酵时添加的红曲红色素,它仅覆盖腐乳的表面和悬浮于腐乳汁中。青腐乳的发酵过程中蛋白质分解比较彻底,使一部分蛋白质的巯基和氨基游离出来,产生H_2S和NH_3,同时使腐乳颜色呈青灰色。酱色腐乳在后期发酵中添加酱油为主要辅料,由于物理吸附作用使豆腐坯吸收了酱色,同时豆腐坯在发酵过程中发生酶褐变作用,从而使酱色腐乳具有红棕色或棕褐色。

② 香 腐乳的香气成分以及形成机理很复杂,目前研究得尚不够深入。它的香气成分的形成主要有两个途径:一个是由各种参与发酵的微生物的协同作用形成的;另一个途径是后发酵添加的多种辅料及香辛料带来的。多种微生物共同发酵形成了多种醇类、有机酸类、酯类、醛类,与香辛料一起构成了腐乳独特的香气。

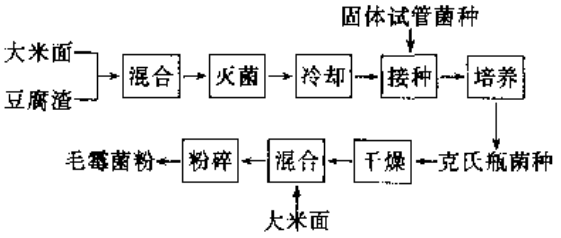
③ 味 由于在制豆腐坯过程中糖类大部分流失,而且大豆的淀粉含量很少,因此白腐乳的甜味较弱;而红腐乳由于在后发酵时加入了面曲和红曲,成品中糖分含量较多,口感较白腐乳甜。腐乳的蛋白质含量很高,而且蛋白质的缓冲能力很强,尽管在发酵过程中会产生各种有机酸,但pH值不会下降,始终维持在pH值6.0左右,因此口尝不会感到酸味。腐乳的咸味来自于加入的食盐,而鲜味则来自于蛋白质水解产物氨基酸和微生物菌体自溶后产生的核苷酸,同时在后发酵时加入的各种辅料赋予腐乳各种不同的滋味。

④ 体 由霉菌发酵的腐乳,外层包裹着霉菌的菌丝体,使之块形整齐,质地嫩滑,同时微生物分泌的蛋白酶分解了部分蛋白质,使发酵后的腐乳质地柔嫩。细菌发酵的腐乳由于无菌丝包被,外形不呈块状,但质地较柔嫩。

7.5. 霉菌的培养

7.5.1. 毛霉菌的培养

(1) 毛霉菌粉的制备 工艺流程:

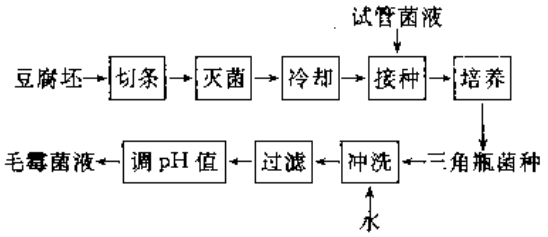


① 固体试管菌种制备 大豆浸泡,按1∶3加水,文火煮4h,滤出豆汁,在豆汁中加入2.5%饴糖和2.5%琼脂,加热使之溶化,分装试管,在0.1MPa压力下灭菌1h,摆斜面冷却,在无菌条件下将毛霉菌接种一环于斜面上,置于20~25℃恒温下,培养7天即成。

② 克氏瓶菌种制备 取新鲜大豆或豆腐渣,与大米面按1∶1混合均匀,分装在克氏瓶中,每瓶约250g,于0.1MPa压力下灭菌1h,冷却至室温,在无菌条件下接入斜面菌种,于20~25℃下恒温培养5~6天即成。

③ 毛霉菌粉制备 将成熟菌种从克氏瓶中取出,干燥,每瓶菌种加2~2.5kg大米面混合,粉碎,即可作菌粉使用。

(2) 毛霉菌液的制备 工艺流程:



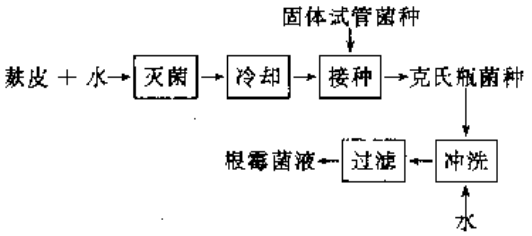
① 固体试管菌种制备　取蔗糖 3g、$NaNO_3$ 0.3g、KH_2PO_4 0.1g、KCl 0.05g、$MgSO_4$ 0.05g、$FeSO_4$ 0.001g、琼脂 2g、水 100mL，混合后加热使琼脂全部溶化。待溶液稍冷后，调 pH 值 4.6 左右，分装试管，置于 0.15MPa 压力下灭菌 30min，摆斜面冷却至室温，在无菌条件下接种一环毛霉菌于斜面培养基上，于 25～30℃下恒温培养 3～4 天即成。

② 三角瓶菌种制备　将豆腐坯切成 5cm×2cm×0.5cm 的条状，置于500mL 三角瓶中，每瓶放 3～5 条，在 0.15MPa 压力下灭菌 1h，冷却至 30℃可接种。将固体试管菌种用灭菌水冲洗，使菌丝及孢子悬浮于水中，然后在无菌条件下将菌液均匀地接种于三角瓶中的豆腐乳条上，每支试管菌种悬浮液可接种三角瓶 5～6 瓶，接种后置于 25～28℃下恒温培养 3～4 天即成。

③ 毛霉菌液制备　在成熟的三角瓶菌种中加 100～150mL 冷开水，分 3 次冲洗，使毛霉菌孢子充分洗出。洗后，用纱布把毛霉菌丝滤出，并将清液 pH 值调至 4.6 左右，即成毛霉菌液。

7.5.2.　根霉菌的培养

工艺流程：



（1）固体试管菌种制备　取 7～8°Bé 饴糖液 100mL，加入蛋白胨 1.5g 和琼脂 2～2.5g，加热使之充分溶化，稍冷后调 pH 值至 5.6 左右，分装试管，在 0.1MPa 压力下灭菌 30min，摆斜面，冷却。在无菌条件下，在斜面培养基接种一环根霉菌，于 28～30℃下恒温培养 48h。

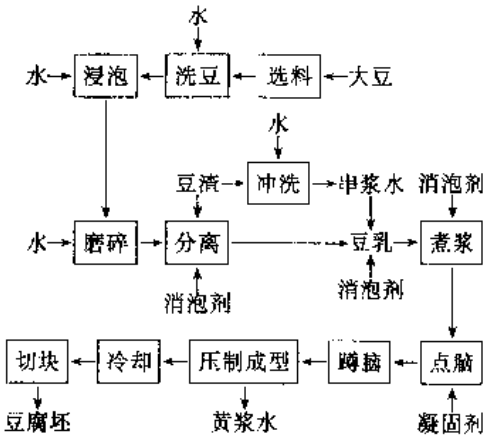
（2）克氏瓶菌种制备　麸皮 100g，加水 140%拌匀，分装至灭菌克氏瓶中，每瓶约装湿料 40～50g，在 0.1MPa 压力下灭菌 30min。灭菌后，将麸皮摇散，冷却，待品温降至 25～28℃时，在无菌条件下接入固体试管菌种，每支试管接种 5～6 只克氏瓶。接种后摇匀，置于 30℃下恒温培养 2 天即成熟。

为了防止杂菌污染，可采用液体接种方法（此方法也适用于毛霉菌接种）。先在 500mL 灭菌三角瓶中注入蒸馏水 250mL，煮沸 15min，降温至 30℃以下后，在无菌条件下接入固体试管菌种一支，摇匀，放置 1～2h 制成菌液，再将菌液严格按灭菌操作接入克氏瓶培养基上，每支固体试管菌种可接种克氏瓶 20 只，接种后摇匀，置于 28～30℃下恒温培养 4～5 天。

（3）根霉菌液制备　将克氏瓶菌种加入凉开水 750～1000mL，充分摇匀，用纱布过滤，即成。

7.6.　豆腐坯生产工艺

工艺流程：



7.6.1.　生产过程

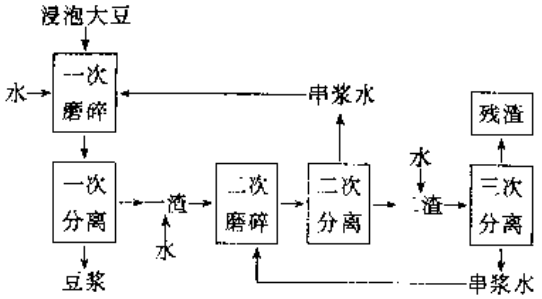
（1）选料　一般用选料机进行选料。先用风选机将轻于原料的杂质风选除去，再筛选除掉石块，最后经磁选设备将金属杂质除去。

（2）洗豆　通过洗豆可去除大豆表面的污泥等杂质，同时减少大豆的微生物数量。洗豆可在搅拌下用清水洗 2～3 次，至水清为止，清洗后的水要及时放出。

（3）浸泡　浸泡的目的是使大豆充分吸水，使大豆蛋白质胶粒周围的水膜层增厚，水合程度增高，豆粒的组织结构疏松，促使细胞壁破裂，同时软化外壳，使大豆容易磨碎，为蛋白质溶出和提取创造条件。此外浸泡还可以降低有害因素的活性，减少有害物质含量。一般来说浸泡时间以大豆达到 60%的含水量为宜，浸泡温度一般认为 15～25℃较适宜。应尽量选用软水浸泡大豆，一般用水量为大豆重量的 3.5～4 倍。微碱性的水能提高原料利用率，可以适当添加 Na_2CO_3 来调节水的 pH 值，一般 Na_2CO_3 用量为大豆重量的 0.3%。

（4）磨碎　浸泡后的大豆借助于机械力进行磨碎，从而破坏大豆的组织细胞，使蛋白质分散于水中形成豆乳。一般加水量为大豆重量的 9～10 倍（包括浸泡吸水量与煮豆浆时的冷凝水），添加水的温度在 10℃左右，豆糊的 pH 值调至 7 或稍高于 7，粉碎细度为 100～120 目为好。

(5) 分离 豆乳制成后，可以先煮浆后分离，也可以先分离后煮浆。实际生产中采用先分离后煮浆。为了将豆渣中残留的蛋白质尽可能多地提取出来，采用多次抽提效果较好。实际生产中采用二次磨碎、三次抽提工艺，蛋白质提取率明显提高。抽提工艺流程：



洗渣的用水量要适当掌握，一般使豆浆浓度在6%～7%为宜。

(6) 煮浆 豆浆加热主要起3个作用：① 使大豆蛋白质适度变性，使蛋白在加入凝固剂后能凝固；② 破坏大豆中的有害生物活性成分；③ 灭菌。

一般来讲煮浆温度应达到100℃，时间3～5min。较理想的煮浆方法是高短法，120℃下几秒钟完成煮浆，如能采用140～145℃下1～2s就更理想。

(7) 点脑与蹲脑 点脑即在豆浆中加适量凝固剂，破坏已发生变性的蛋白质表面电荷及水合膜，使蛋白质分子链状结构相互交连，形成网络状结构，大豆蛋白质由溶胶变成凝胶，制成豆脑。

点脑时豆浆固形物控制在6%～7%，pH值控制在6.8～7.0。凝固剂用量、凝固温度随凝固剂不同而异，腐乳用豆腐坯比普通水豆腐凝固剂多用10%左右。点脑的关键是凝固剂与豆浆要充分混匀。可采用两种方式。如果以石膏作凝固剂，先将石膏用水稀释至一定浓度，再和豆浆对流混合。用盐卤作凝固剂时，先将盐卤调至一定浓度，然后边点入豆浆边搅拌，起始搅拌速度快，随着凝固块的形成，搅拌速度越来越慢，至最后停止。凝固剂添加速度要缓而均匀，切不可一次全部倒入，但也不要太慢，整个过程在1～2min之间完成。

点脑以后，需静止15～20min，称为蹲脑，目的是使豆脑内部结构稳定，不易破碎，持水性好。

(8) 压制成型 压制成型时，豆脑温度应在65℃以上，加压要均匀，压力为15～20kPa，时间为15min左右。成型后腐孔用豆腐坯含水量应在70%左右。

(9) 冷却切块 在较高温度下，大豆蛋白质凝胶可塑性很强，凝固物的形状不稳定，应迅速充分冷却，再切成小块，否则会失去原来形态，脱水后成品质量降低。迅速冷却还可以散发掉豆腐坯表面的水分，对豆腐坯保鲜有利。

对豆腐坯的质量要求是水分为68%～72%，蛋白质14%以上，块形整齐、无麻面、无蜂窝，手感有弹性，含渣量低。

7.6.2. 设 备

豆腐坯生产设备，以前大多采用石磨、土灶、大锅及榨等。目前大多采用机械化连续生产线或半机械化生产，主要设备如下。

(1) 选料设备 主要有风选机和磁选机。

(2) 洗豆设备 主要有旋转式洗豆机和鼓风式清洗机。

(3) 浸豆设备 为浸泡池和浸豆槽。

(4) 磨浆设备 主要有石磨、钢磨或砂轮磨。石磨是传统设备，适用于小作坊生产。

中国南方较多使用钢磨，它具有结构简单、维修方便、效率高、体积小等优点，缺点是铁磨层之间的高速研磨易使豆糊升温，使蛋白质变性，出品率不及砂轮磨，且磨片磨损快，需经常更换。生产能力为200kg/h(以干豆计)，主轴转速600r/min，电动机功率5.5kW，JO_2-42-4型外形尺寸700mm×500mm×550mm。工作原理是利用一对带有齿形的铸铁磨片磨碎大豆成糊状。磨片分为动片和定片，定片可以调节以控制磨出颗粒的粗细度。

砂轮磨是近年出现的新型湿粉碎设备，其工作原理图及结构图见图30及图31。砂轮磨生产能力大，耗电小，结构紧凑，操作方便。操作时豆料加水放入料斗，靠重力进入磨腔，均匀地向四周推出，先是磨成较粗颗粒，最后原料被推到两片砂轮微接触的工作面，豆料被磨成糊状，由出料口流出。调整上、下砂轮间隙能控制物料磨碎的细度。

(5) 浆渣分离设备 目前常用的有平箩、离心筛、离心式甩浆机、震动式分离机等。不论哪种设备，要求筛孔60～100目，若采用100目以上筛网滤浆，则豆腐坯质地细腻。后两种煮浆设备为大型工厂所常用。

(6) 煮浆设备 常用的有敞口式常压煮浆锅、封闭立式高压煮浆锅、箱体阶梯连续煮浆器、列管式热交换器等。

(7) 点脑及蹲脑设备 传统的点脑及蹲脑在陶制缸中进行，现代化操作使用凝固机。凝固机主要由豆浆定量部件、传动部件、制脑部件、送脑部件等部分组成。工作原理是动点脑，静凝固。

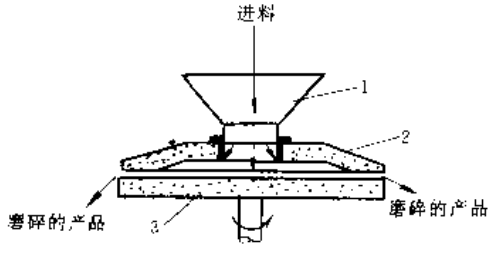


图30 砂轮磨工作原理

1—料斗；2—上片砂轮（碟形）；3—下片砂轮（平板形）

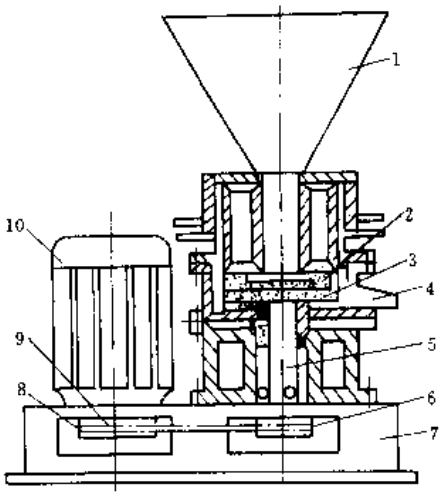


图31　砂轮磨

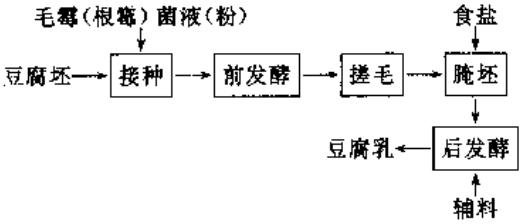
1—料斗；2—上砂轮；3—下砂轮；
4—出料口；5—主轴；6—主轴皮带轮；
7—底座；8—电机皮带轮；9—三角皮带；10—电机

(8) 成型设备　目前有两种，一种是间歇式的，另一种是自动成型设备。间歇式设备成型箱有木质的，也有铝质的，四周围框及底板都有水孔，压上盖板加压后，豆腐中多余水分从孔中流出。自动成型设备则是泼脑、上盖板、加压等工序全部自动化。

豆腐的切块是由切块机来完成的。

7.7.　豆腐乳发酵工艺

工艺流程：



(1) 接种　使用毛霉（根霉）菌粉作菌种时，将菌粉均匀地沾在白坯的六面，然后将白坯装入笼屉，使坯间距离2cm，这样有利于空气流通和毛霉（根霉）菌的繁殖及CO_2气体的排除。如使用毛霉（根霉）菌液作菌种，则先将白坯装入笼屉，再将菌液均匀地喷洒在白坯表面。接种后最好将笼屉一一平铺在地上，挥发掉多余水分，再进行堆码，以免因水分过大引起腐败菌生长。

(2) 前发酵　豆腐坯接种后，入发酵室进行前发酵。发酵室要求定期灭菌，发酵用工具应刷洗干净，灭菌，晾干后使用。通常发酵室温度冬季为23～25℃，夏季不超过32℃，干湿差1℃左右。笼屉入室温度在25℃以下时可码14层，25～30℃时可码10层，30℃以上时最多不超过10层，最上层笼屉应加盖。

发酵室温度在25℃以下时，入室后约24h，豆腐坯表面已全面生长白色菌丝，品温上升，应进行第一次倒屉，将上、中、下笼屉位置倒换，以散发热量，补给新鲜空气。培养36～40h后，第二次倒屉。培养48～56h后，第三次倒屉。培养60～72h，霉菌生长成熟。

发酵室温度高于25℃时，则要改变培养时间，同时堆码时每隔3～5个屉放一个空屉，以便散热。入室后培养8h、16h、25h后分别倒屉一次，32h后将直立式堆码改为品字形堆码。培养约48h，霉菌生长成熟。成熟后，将毛坯置阴凉处自然老熟4～8h，同时挥发水分，散发霉气。

前发酵的品温控制是很重要的，使用毛霉菌时品温不要超过30℃，使用根霉菌时品温不要超过35℃。

(3) 搓毛　腌坯前，先把毛坯相互连接的菌丝轻轻分开，使坯块之间不粘连，然后用手指将毛坯表面轻轻整理，使菌丝较好地包裹在毛坯表面，形成一层菌皮，这样有利于保持腐乳块形整齐，这个过程叫搓毛。

(4) 腌坯　腌制的作用是使坯体变硬，并在坯体外表形成皮膜，同时抑制蛋白酶活性，控制蛋白质水解不过度，保持腐孔的整齐块形，同时食盐可以抑制发酵期间腐败菌的繁殖，赋予腐乳以咸味。腌坯前所用的器具要彻底洗刷干净，然后擦干或晾干。腌坯时要注意食盐用量及腌坯时间，一般以腌坯后盐坯的含盐量不超过15%为宜。

腌坯时，先在距腌坯池或缸底18～20cm处铺上一层带孔木板，撒上一层盐，再排码毛坯。毛坯竖立排码，从下向上，码一层撒一层盐，食盐用量上层多些，下层少些，毛坯装满后再撒一层盐封池口或缸口。

(5) 后发酵　毛坯腌制后称为盐坯。将盐坯从腌坯池或缸中取出，晾24h，去掉多余的水分。后发酵用坛子应洗净，晾干或晒干后方可使用。将盐坯放入坛中，按照不同腐乳品种的要求添加不同的配料，配料数量应没过盐坯。红腐乳盐坯入坛前先用红曲汤料将每块染红，然后再装入坛内。配料加毕，擦净坛口，封口，移入发酵室进行人工保温发酵，这样发酵周期比较短；也可放置室外，天然晒露发酵，发酵周期3～6个月。实践证明低温长时间发酵的腐乳风味较好。

7.8.　质量标准和技术指标

7.8.1.　质量标准

执行SB 75—80。

(1) 感官指标　感官指标标准适用于以大豆为主要原料添加红曲米生产的红腐乳，以及以大豆为主要原料生产的白腐乳和青腐乳。

① 红腐乳　表面红色或枣红色，内部杏黄色，具有红腐乳特有的香气，滋味鲜美，咸淡适口，无异味，块形整齐均匀，质地细腻，无杂质。

② 白腐乳 乳黄色，具有白腐乳特有的香气，滋味鲜美，咸淡适口，无异味，块形整齐均匀，质地细腻，无杂质。

③ 青腐乳 豆青色，具有青腐乳特有的气味，滋味鲜美，咸淡适口，无异味，块形整齐均匀，质地细腻，无杂质。

(2) 理化指标 见表18。

(3) 卫生指标 见表19。

表18 豆腐乳的理化指标

项目		指标		
		红腐乳	白腐乳	青腐乳
水分，g/100g	≤	67.00	67.00	70.00
总酸（以乳酸计），g/100g	≤	1.30	1.30	1.30
氨基酸态氮（以氮计），g/100g	≥	0.50	0.60	0.70
食盐（以氯化钠计），g/100g	≥	8.00	8.00	12.00
还原糖（以葡萄糖计），g/100g	≥	2.00	0.15	
水溶性无盐固形物，g/100g	≥	10.00	7.00	8.00
蛋白质，g/100g	≥	12.00	11.00	11.00

表19 豆腐乳的卫生指标

项目		指标
砷（以As计），mg/kg	≤	0.5
铅（以Pb计），mg/kg	≤	1.0
黄曲霉毒素，μg/kg	≤	5
添加剂		按标准执行
大肠菌群近似值，个/100g	≤	30
致病菌		不得检出

7.8.2. 技术指标

(1) 出品率 出品率是指每1kg大豆原料经加工后制得成品豆腐坯的公斤数。因为原料大豆质量不同，含蛋白质数量不同，豆腐坯水分含量也会有多有少，故此指标不能科学地反映出生产技术水平，只是一种粗略的计算方法。

(2) 蛋白质抽提率 蛋白质抽提率表示大豆中的蛋白质转移到豆浆中的比例。正常生产情况下，蛋白质抽提率应达75%～85%。

(3) 蛋白质凝固率 蛋白质凝固率表示豆浆加凝固剂后凝固形成豆腐坯的蛋白质的量占豆浆中蛋白质的百分数，也就是豆浆中蛋白质转移到豆腐坯中的比例。

(4) 蛋白质利用率 蛋白质利用率表示豆腐坯蛋白质总量占原料大豆蛋白质总量的百分数，即原料大豆所含蛋白质转移到豆腐坯中的比例。蛋白质利用率应达65%以上。

蛋白质抽提率、蛋白质凝固率和蛋白质利用率可以较科学地反映生产技术水平。

8. 食醋

8.1. 概述

食醋自古以来就是中国人喜爱的酸性调味品。食醋除主要成分醋酸外，还含有糖、氨基酸等，使食醋表现出酸、甜、鲜、咸及特有的香气，不但能增进食欲，使菜肴嫩脆爽口，还具有防腐及防治某些疾病的作用(另见醋)。

食醋的酿造生产在中国已有3500多年的悠久历史。历史上食醋被称为“醯”，《周礼》中有“醯人主作醯”“女醯二十人”的记载。秦汉以来用“酢”表示醋的意思。汉代崔寔在《四月民令》中著“四月四日可作酢”。北魏贾思勰所著《齐民要术》记载有20多种制酢法，以后出现了米酢、麦酢、桃酢、蜜酢、糠酢、杂果酢等。《隋书酷吏传》中著有“宁饮三升醋，不见崔弘度”，可见当时醋已是普通的调味品了。

食醋的种类很多，由于原料和工艺条件的不同，使食醋的风味各异，无统一的分类方法。一般可按原料分为米醋、薯干醋、麸醋、果醋、酒醋、代用原料醋等；按原料处理方法可分为生料醋、熟料醋；按制醋用糖化曲可分为麸曲醋、老法曲醋；按醋酸发酵工艺可分为固态发酵醋、液态发酵醋、固稀发酵醋；按食醋颜色可分为熏醋(浓色醋)、淡色醋和白醋；按风味可分为甜醋、香醋、焦香醋及添加各种香料形成的风味醋。

目前中国食醋的品种有30多种，其风味和生产工艺在世界上独树一帜，千古流传的不同酿醋技艺生产出了山西老陈醋、镇江香醋、四川保宁麸醋、福建红曲醋、江浙玫瑰醋、上海米醋等久负盛名、驰名中外的佳品。1949年以前，中国的酿醋技术进步不大，一直沿用古老落后的固态发酵工艺，产品风味虽好，但设备简陋，卫生条件差，耗用辅料多，发酵周期长，产量低，原料利用率低，劳动强度大，产品质量不稳定。1949年后，食醋的生产技术水平有了很大的发展，1991年食醋年产量达到700kt左右；并且广开原料来源，充分利用薯类、玉米代用品及野生植物资源酿醋，节约了粮食；选育纯培养优良菌种，推广麸曲酒母、液体曲、酶制剂代替自然发酵的大曲作糖化发酵剂，缩短了发酵周期，提高了出醋率；对某些名特产品的生产工艺进行科学总结，并在一些工序采用机械化代替手工操作，减轻了劳动强度，提高了生产率。近几年来食醋生产基本按照3个途径进行技术革新工作。一是固体发酵机械化，即在工艺条件基本不变的情况下将手工操作改为半机械操作；二是采用自吸式液体深层发酵法代替历来沿用的传统工艺，这是中国近代制醋工业上的一项重大技术改革，使中国的食醋生产进入国际先进行列；三是采用液固结合法，俗称“二步法”生产食醋，解决了历史沿袭下来的人工翻醅的老问题，在一定程度

上保持了传统固态发酵醋的风味，并提高了原料利用率，缩短了生产周期。

近年来国际上对食醋的研究主要集中在选育耐高温、耐高酸的醋酸菌，节约发酵能源和提高设备利用率，改变食醋成分、提高影响成品味感质量的基团工程菌的性能及采用固定化细胞增殖醋酸菌的酿醋法等方面。

8.2. 原料及原料处理

一般来说，只要含糖、淀粉和酒精的原料原则上都可以作为酿醋的原料，但是为了达到高产、优质、低消耗，在原料的选择上应考虑以下要求：淀粉或糖或酒精的含量高，资源丰富，运输方便，价格便宜，不霉烂变质，耐贮藏，符合食品卫生要求。

(1) 主料

① 淀粉质原料　常用的淀粉质原料有糯米、大米、高粱、玉米、薯类、某些农副产品的下脚料（如米糠、高粱糠、麸皮、淀粉糟、糖糟、酒糟等）及一些野生植物。习惯上长江以南用糯米、大米作为酿醋原料，而长江以北多用高粱、玉米。原料的不同直接影响食醋的质量和风味。

② 含糖原料　含糖原料主要有食糖、糖蜜及水果等。食糖使用方便，但不经济；糖蜜是制糖的副产品，含糖量高，且含有相当数量的可发酵糖，可直接为酵母利用；水果适合于生产果醋。

③ 含酒精原料　白酒和酒精都是生产食醋的原料，其质量对食醋的风味和质量有重要影响。

(2) 辅料及填充料　传统的固态发酵酿醋需要用大量的辅料及填充料，其作用是调整淀粉浓度，保持醅料疏松，流通空气，使发酵作用正常进行。常用的有麸皮、细谷糠、粗谷糠、高粱壳及粉碎的玉米秸、玉米芯、高粱秸、花生皮、甘薯蔓等。辅料及填充料不应有特异气味，也不应有腐烂霉变现象，以免影响食醋的风味和质量。

(3) 添加剂　添加剂主要有食盐、糖、香料及其他能增加食醋色、香、味的物质。食盐应选用精盐。酿醋用水最好为软水，同时应符合食用水卫生标准。

(4) 原料处理

① 粉碎与水磨　酿醋的粮食原料通常应先进行粉碎或水磨，其目的是使原料能被微生物充分利用。原料粉碎设备常用刀片轧碎机、锤击式粉碎机及砂轮磨，粉碎的粗细度以细为好。原料水磨所采用的钢磨可根据处理量来选择，如处理大米 600kg，钢磨可选用 65-260 型钢片式，其转速为 700r/min，每小时能磨大米 175kg，配套电机功率为 4.5kW。

② 原料蒸煮　原料经过蒸煮后淀粉吸水膨胀糊化，蛋白质变性，因而易被微生物分泌的酶类所水解，同时原料中的某些有害物质在高温下遭到破坏，并且杀灭了原料中的微生物，减少了酿造过程中的杂菌污染。为了避免糖分的损失和甲醇的生成，生产上一般不用很高的压力和温度蒸煮原料。

8.3. 食醋酿造的微生物学

(1) 曲霉菌 (*Aspergillus*)　曲霉菌的作用是把淀粉水解为葡萄糖，作为酒精发酵的前驱物质。生产上常用的有黑曲霉 (*A. niger*)、白曲霉 (*A. candidus*) 和黄曲霉 (*A. flavus*)。

(2) 酵母菌 (*Saccharamyces*)　酵母菌分泌的酒化酶将葡萄糖发酵成酒精等产物。供酒精发酵用的酵母主要有啤酒酵母 (*S. cerevisiae*)。

(3) 醋酸菌 (*Acetobacter*)　醋酸菌是对氧化酒精生成醋酸的细菌的总称，主要作用是氧化酒精生成醋酸。酿造食醋常见的醋酸菌有奥尔兰醋酸杆菌 (*A. orleanense*)、许氏醋酸杆菌 (*A. schutzenbachii*)、弯曲醋酸菌 (*A. curvum*)、产醋酸杆菌 (*A. acetigenum*)、纹膜醋酸杆菌 (*A. aceti*)、恶臭醋酸杆菌 (*A. rancens*) 和中科 As1.41 恶臭醋酸杆菌、沪酿 1.01 醋酸杆菌 (*A. lovaniense*)，另外攀膜醋酸杆菌 (*A. ascendans*)、胶质醋酸菌 (*A. xylinum*) 为有害菌。

8.4. 食醋酿造的生物化学

食醋的酿造过程实际上是利用微生物的各种酶类来催化原料进行淀粉糖化、酒精发酵和醋酸发酵等一系列生化反应的过程，同时形成了食醋的色、香、味、体。

(1) 淀粉的糖化作用　淀粉不能直接被酵母菌利用，以淀粉原料酿造食醋首先必须经过把淀粉转化成可发酵性糖类的过程，这一过程称为淀粉的糖化。其本质是大分子淀粉在酶或酸的催化下水解为小分子的糖类。在食醋生产过程中，一般不采用酸水解淀粉，而是采用酶法水解。酿醋用糖化剂主要有黑曲霉、米曲霉、根霉以及麦芽、麸皮等，其中含有一系列的淀粉酶。

(2) 酒精发酵作用　酒精发酵是酵母菌经过细胞内一系列酶的作用把可发酵性糖分解成酒精与二氧化碳，然后通过细胞膜把这些产物排出体外的过程。参与酒精发酵作用的各种酶称为酒化酶系。

酒精发酵是一个不需氧的生化过程，酵母菌分泌的酒化酶系在无氧条件下将葡萄糖分解产生丙酮酸，丙酮酸再生成乙醇。总的反应为：

$$C_6H_{12}O_6+2ADP+2H_3PO_4 \longrightarrow 2CH_3CH_2OH+2CO_2+2ATP$$

(3) 醋酸发酵作用　乙醇在醋酸菌分泌的酶的作用下氧化生成乙酸（即醋酸），这个过程叫醋酸发酵。乙醇被氧化生成醋酸，可用下面的通式表示：

$$CH_3CH_2OH+O_2 \longrightarrow CH_3COOH+H_2O+热量$$

(4) 食醋色、香、味、体的形成

① 食醋色素的形成 食醋的色素来源于原料的色素、发酵过程中形成的色素以及熏醅过程中产生的色素或人工添加的色素。

食醋发酵过程中形成色素的主要途径是通过美拉德反应生成类黑色素及酶褐变反应生成黑色素。充足的空气有利于色素的形成，原料中蛋白质的存在也有利于色素的形成。固态法酿制的醋比液态法酿制的醋颜色要深，老法酿醋的熏醅过程由于发生了焦糖化反应而使醋的颜色加深。

② 食醋香气的形成 食醋的香气主要来源于发酵过程产生的各种酯类以及人工添加的香辛料。

食醋中的酯类是通过发酵过程中产生的各种有机酸与醇类发生酯化反应而形成的。发酵过程中形成的酯类有很多种，其中以乙酸乙酯为主。新法酿醋工艺由于周期短，酯含量低，因此香气不足。老法酿醋酯类较多，香气也较浓。食醋经过长期陈酿后，形成的酯类更多，香气也更加浓郁。

③ 食醋味的形成 形成食醋酸味的主体是醋酸，约占总酸量的70%～80%。醋酸是挥发性酸，有刺激性气味，酸味较强。发酵过程中产生的不挥发性酸如琥珀酸、苹果酸、柠檬酸、乳酸、葡萄糖酸等能缓冲醋酸的强刺激性气味，使口感变得柔和。不挥发性酸含量越高，滋味越柔和。

食醋的甜味来源于淀粉水解后没有完全发酵而残留于食醋中的糖类以及人工添加的食糖，适当的糖含量使食醋口感和谐醇厚。

食醋的鲜味来源于原料中蛋白质水解形成的氨基酸以及酵母细胞和细菌发生自溶而形成的多种核苷酸。

食盐给食醋适当的咸味，还可以使食醋的酸味得以缓冲，口感比较柔和。

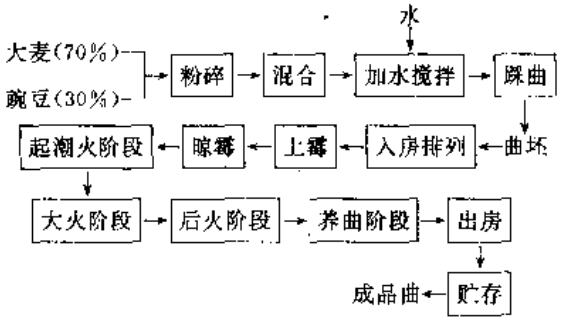
④ 食醋体的形成 食醋的体态是由固形物的含量决定的，组成可溶性固形物的主要成分有有机酸、食盐、糖分、氨基酸、蛋白质、酯类、糊精、色素等。固形物含量高，体态较粘稠，反之则较稀薄。

8.5. 发酵剂生产工艺

8.5.1. 糖化剂的制备

8.5.1.1. 大曲的制备 大曲是固态发酵制醋传统工艺的主要糖化剂。以纯小麦或按一定比例配合的大麦、豌豆等为原料，经粉碎加水压制成砖状曲坯，放置于室内自然接种，经过培育、风干即成大曲。经3～6个月的贮藏称为陈曲。大曲是以根霉、毛霉、曲霉酵母为主并有大量野生菌的糖化曲，麦曲也属于这一类型。大曲便于保管和运输，酿成的醋风味优良，但淀粉利用率低，生产周期长，糖化率低。现在中国除主要几种名特产品采用大曲生产外，其他用麸曲代替。

工艺流程（以山西老陈醋为例）：



(1) 原料粉碎 将大麦70%与豌豆30%分别粉碎混合。冬季粗料占40%，细料占60%；夏季粗料占45%，细料占55%。

(2) 拌料、踩曲或压曲 每100kg混合料加温水50kg，用人工踩成或用压曲机压成砖形，曲坯含水量在36%～38%，每块重3.2～3.5kg。

(3) 入曲室 入曲室将曲摆成两层，地上铺谷糖，层间用苇秆间隔，酒谷糖，曲间距离15mm，四周围席，蒙盖，冬季用席2层，夏季1层，蒙盖时用水把席喷湿。曲室温度冬季14～15℃，夏季25～26℃。

(4) 上霉 上霉期要保持室内暖和，待品温升至40～41℃时上霉良好，揭席片。冬季需4～5天，夏季2天。

(5) 晾霉 晾霉时间12h，夏季晾到32～33℃，冬季晾到23～25℃。然后翻曲成3层，曲间距离40mm，使品温上升到36～37℃，不得低于34～35℃。晾霉期为2天。

(6) 起潮火 晾霉后品温回升到36～37℃，将曲块由3层翻成4层，曲间距离50mm。品温升到43～44℃，曲块由4层翻成5层。品温持续上升到46～47℃，约需3～4天。

(7) 大火 拉去苇秆，翻曲成6层，曲块间距105mm，品温上升至47～48℃。再晾到37～38℃，坡架翻曲成7层，曲块间距130mm，曲块上下内外互相调整，品温再回升至47～48℃，晾至38℃左右。此后每隔2天翻1次，总共翻曲3～4次。大火时间7～8天，曲的水分要基本排除干净。

(8) 后火 曲在后火阶段有余水，品温高达42～43℃，冷到36～37℃，翻曲成7层，间距50mm，曲块上下内外互相调整，因曲心较厚，尚有一点生面，宜用温火烘之。约需2～3天时间。

(9) 养曲 待曲块全部成熟，进入养曲期。翻曲成7层，间距35mm，品温保持在34～35℃，以微火温之。养曲时间2～3天，全部制曲周期为21天。

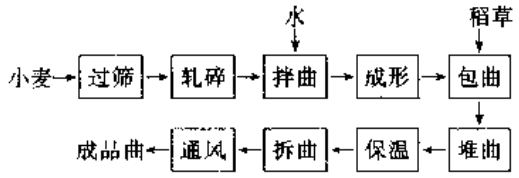
(10) 出曲 成曲出曲前，冷却数日，使水汽散尽以利于存放。成曲出曲室后，贮于阴凉透风处，垛曲时保留空隙以防返火。如专制红心曲时，则应在曲将成之日保温

坐火，使曲皮两边温度向中心夹击，两边温度相碰接火，则红心自成。

8.5.1.2.　麦曲的制备　麦曲在酿造酒及香醋中占有极重要的地位，用量一般为糯米原料的1/6。它的主要功用是作为糖化剂，同时与酒、醋特有的风味也有密切的关系。

麦曲以生小麦为原料，但是以往有混合少量大麦（小麦9份，混合大麦1份）。制造麦曲的时期一般是在农历的八月至九月间，此时正当桂花满枝的季节，所以制成的曲俗称“桂花曲”。曲室是普通的平房，有的是泥地，有的是石板地，室内两壁常设有木板窗，借其调节温度。

工艺流程：



（1）轧碎过筛　清理后的小麦不经淘洗，通过轧碎机和石磨粉碎机碎成3～5片。

（2）拌曲　轧碎的麦粒盛于直径103cm、高34cm的拌曲盆中，每批原料35kg，加入清水6～7kg，迅速翻拌，务必使吸水均匀，不致产生白心及小块为宜。拌曲后含水分21%～24%。

（3）成形　将拌水后的麦片放入长约100cm、宽21cm、高14cm的无底曲盒中，在曲盒的下面平铺干燥洁净的稻草（最好一年陈的），麦片倒入曲盒后轻轻地用手压平，防止中间突起、两端细小而影响曲包的均一。

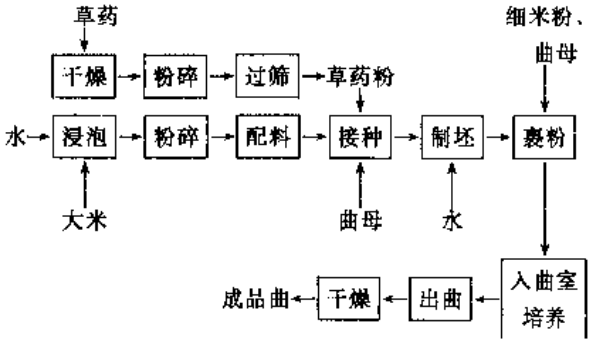
（4）包曲　麦片成形后，抽起曲盒，立即用稻草包好捆紧。包好后的曲包略呈圆柱形，长约90～100cm，圆周为53～60cm，每包约含干燥麦粒9～10kg。包曲时应力求疏松，以利糖化菌的均匀生长与繁殖。

（5）堆曲　包曲完毕，将曲包垂直放入曲室，各个相靠，堆成曲堆。曲堆一般长6m，宽2m，堆与堆之间距离为0.5m，但需要注意“堆松、堆齐、堆直”，以增加空隙，有利于散发热量及糖化菌的均匀生长与繁殖。地上也平铺一层稻草。如是泥地，稻草要铺得厚些，再堆上竹篦，以利保温。曲室的保温工作主要根据气候及室温情况适当地开闭门窗调节，在曲堆上面和四周用稻草和竹篦调节。如果室温在20℃左右，升温到38℃时，可将上面竹篦揭去；升温至45℃，除去上面覆盖的部分稻草，适当地打开上面的门窗，降低发酵温度，以免产生烂曲或黑心曲等现象。7天后，品温与室温相近，麦曲中水分已大部分蒸发，就要将全部门窗打开。

（6）拆曲　经过25～30天，麦曲已结成硬块，但用手一捏即碎，此时可将草包拆开，取出曲块，每包曲拆成2～3块，搬至空房中，堆迭成品字形，贮存备用。

8.5.1.3.　小曲的制备　小曲的制备在中国有着悠久的历史，由于配料与制备工艺不同，各具特色，有的添加十几种、百余种中草药，有的只添加一种，实践证明少用或不用中草药也能制出质量好的小曲。小曲品种较多，归纳起来可分为药小曲（又名酒药或酒曲丸）、酒曲饼、无药白曲、无药糠曲、纯种混合曲及浓缩甜酒药等。它的特点是用生米作培养基，添加中草药及种曲（曲母），有的还添加白土泥作填充料。小曲以霉菌和酵母为主，霉菌中可以根霉为主。酿醋时小曲用量很少，体积小，重量轻，便于运输及管理，但对原料选择性强，适用于糯米、大米、高粱等原料，对薯类及野生物原料的适应性较差。

药曲制造工艺流程：



原料配比：

① 大米粉　大米粉总用量的75%用来制酒药坯，其余制裹粉用细米粉。

② 草药粉　用量13%（以酒药坯的米粉重量计）。

③ 曲母　是指上次制药曲时保留下来的一小部分酒药种，用量为酒药坯的2%加上裹粉的4%（以米粉的重量计）。

④ 水　60%左右。

（1）浸泡　大米用水浸泡，夏季约为2～3h，冬季约为6h，浸后沥干备用。

（2）粉碎　浸米沥干后，先用石臼捣碎，再用粉碎机粉碎为米粉，其中取出1/4，用180目细筛筛出约25%的细米粉作裹粉用。

（3）制坯　将制酒药坯米粉，添加草药粉13%、曲母2%、水60%左右，混合均匀，制成饼团，然后在制饼架上压平，用刀切成2cm大小的块状，以竹筛筛圆成酒药坯。

（4）裹粉　将过180目筛的细米粉加入0.2kg曲母粉，混匀，作裹粉用。操作时，先撒小部分裹粉于簸箕中，并向酒药坯洒第一次水，倒入簸箕中，用振动筛筛圆成型后再裹粉一层，再洒水，再裹，直到裹完裹粉为止。洒水量共为裹粉的10%。裹粉完毕即为圆型药坯，分装于小竹筛内，耙平，即可入曲室培养。酒药坯含水分约46%。

（5）培养　根据小曲中微生物的生长过程，大致可分3个阶段进行管理。前期：室温保持28～31℃，经20h左右，霉菌繁殖旺盛，观察到霉菌丝倒下、酒药坯表面起

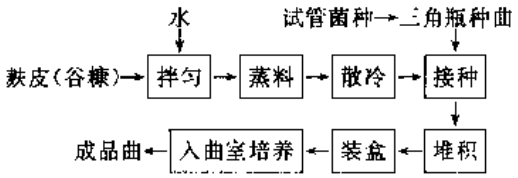
白泡时，将盖在药小曲上面的空簸箕掀开，这时品温一般为33～34℃，最高不得超过37℃。中期：24h后，酵母开始大量繁殖，室温应控制在28～30℃，品温不得超过35℃，保持24h。后期：为48h后，品温逐步下降，曲子成熟，即可出曲。

(6) 出曲 曲子成熟后立即移至烘房烘干或晒干，贮藏备用。药小曲由入曲室至成品烘干共需5天。

8.5.1.4. 麸曲的制备 麸曲是麸曲酯生产中的糖化剂，它以麸皮为主要原料，接入纯种曲霉，用固体表面培养法制成。由于麸曲制备时间较大曲或小曲短，故又称为快曲。麸曲在生产中只能作糖化剂使用，特点是糖化力强，生产周期短，培养基简单，适应性强，管理方便等。

麸曲生产因生产方式不同，通常有曲盘制曲、帘子制曲和机械通风制曲3种。曲盘法和帘子法的曲层较薄，可采用自然通风；机械通风制曲因为料层厚，通风需采用机械循环通风方式。曲盘制曲劳动强度很大，目前只有制备种曲及小厂还在采用。帘子制曲虽有一些改进，但仍不能摆脱手工操作，劳动强度大，且厂房面积大，生产效率低，还受自然气候影响，产品质量不易稳定。机械通风制曲料层厚度为帘子法的10～15倍，曲料入池后通入一定湿度和温度的空气，以维持曲霉适宜的生长条件，达到优质、高产及降低劳动强度的目的。

(1) 种曲制备 工艺流程：



① 试管菌种的制作 用麦芽汁、米曲汁或米汁糖化液制成固体斜面试管培养基，严格按无菌操作接种，30℃下培养3天，斜面上孢子生长致密，即可作菌种。

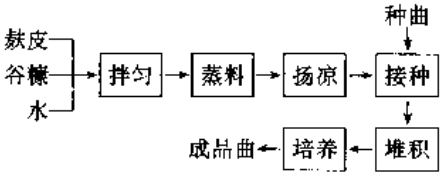
② 三角瓶种曲的制作 取麸皮100g（如麸皮过细，可加5%～10%的谷糠），加水100%左右，拌匀后装入灭菌三角瓶中，料厚度为0.5～1cm，以0.1～0.12MPa压力灭菌20min，摇松。冷却后，严格按无菌操作接入试管菌种，摇匀，置30℃恒温箱培养。接种后约16h，瓶内曲料已稍发白结饼，可轻摇瓶一次。再经4～6h，菌丝蔓延生长，麸皮刚刚连成饼，进行扣瓶，使呈饼状的曲料离开瓶底悬起来，这样底部曲料也能生长菌丝。培养时间约65～72h，曲霉菌发育成熟，可取出使用。

③ 种曲的制作 麸皮100kg、谷糠10kg和水95～105kg，拌匀，装锅，常压蒸煮60min，要求蒸透，料不发粘。熟料迅速移至种曲室，降温至37℃时，按0.2%～0.3%（以原料计）接入三角瓶种曲，拌匀。

接种后，先经过堆积6～8h，促进孢子发芽，然后装入灭菌曲盒内，料层厚约1.5cm。曲盒入曲室，摆成柱形，保温培养。曲室室温28～30℃，相对湿度90%。

曲盒入室培养约5h，品温由30℃升至36℃，为使上下品温一致，可倒盒一次，并加盖灭菌湿布帘。培养约10～12h，曲料可见白色菌丝生长，随着菌丝的大量繁殖，曲料结成饼状，需要划盒，即用不锈钢刀把曲料划成6～7cm见方的小块，用刀挑起，使上下皆接触空气，然后用新灭菌的湿布帘覆盖，继续培养。划盒后，菌丝生长旺盛，品温上升较快，当品温高于37℃时，可用凉水喷雾、倒盒等方式降温，也可第二次划盒。又经20h的培养，盒内曲饼由白色变为深褐色，上面孢子整齐密布，可将布帘去掉，曲盒叠成十字形，提高室温，开放天窗，排除潮气，使曲子稍微干燥，贮存备用。培养周期60～70h。

(2) 麸曲制备 工艺流程：



① 盒曲的制作 麸皮88kg、谷糠10kg（也可用些酒精、醋渣、酱渣等）和豆饼2kg，按麸皮的70%～80%加水拌匀，使熟料水分在50%～60%。过筛，润料30～60min后，常压蒸料40～50min，0.1MPa加压蒸料30min，迅速冷却至37～39℃，按曲料重量的0.3%～0.5%接入种曲，拌匀。接种后，曲料先堆积4～6h，堆积初期品温为28～30℃，当品温上升1～2℃时应翻拌一次，供给新鲜空气和排除二氧化碳。曲料品温升到35℃时，分装曲盒，料层厚度1.5～2cm，然后入室培养。

培养可分为3个阶段。第一阶段为15～16h，室温为30℃，干湿球差1℃，品温控制在36℃左右。入室初期，曲盒柱形排列，经5～7h，上部曲料品温达35～36℃，倒盒一次，曲盒呈品字形排列。又经6～7h，曲料初步连成饼状，酸度稍上升，即可扣盘。第二阶段时间约12～14h，此阶段要求室温为26～27℃，干湿球差0.5℃，品温控制在38～39℃。此阶段曲霉菌菌丝生长旺盛，品温升得很快，酶活性也直线上升，可采用冷水喷雾、倒盒、开天窗等措施来降温。第三阶段，室温为25～26℃，干湿球差为1～2℃，要求品温不超过40℃。此阶段每隔5～6h可倒盒一次，直至出曲。培养时间36～48h。

② 帘子曲的制作 接种后的曲料置于苇帘或竹帘上，料层厚度为2～3cm，曲料要求蓬松，入室培养。入室时，室温为26～28℃。入室后关闭门窗，保温培养。培养约经4h，品温升至37℃以上，开窗通风降温，当品温降至37℃以下时仍需关窗保温保湿。培养时要调换曲帘上下位置，调节品温一致，每小时检查一次品温，直至出曲。

③ 通风制曲 由于通风制曲时品温比较稳定，生长条件好，氧气供给充足，不易污染杂菌，所以曲子糖化力高，质量好于盒曲和帘子曲。

通风制曲时，拌水量为原料重量的 58%～64%，接种量为曲料重量的 0.3%～0.5%，接种温度为 38～40℃，入池品温在 30℃左右。

曲料入池时，料层厚度为 25～30cm。入池后先静止培养，约经 5～8h，品温升至 34～35℃，开始间歇通风，风温为 28～30℃，湿度要求较大，通风 3～4 次以后曲霉菌生长旺盛，品温上升很快，要连续通风，风温 25℃左右，湿度可稍低，使品温控制在 38℃左右，不得超过 40℃。至后期，曲霉菌生长缓慢，水分不断减少，为了有利于糖化酶的产生，品温控制不超过 30℃，可间歇通入干风。培养时间为 28～34h。

8.5.1.5.　其他糖化剂

(1) 红曲　也称红米，是中国的特产，是红曲霉在蒸熟的米饭上培养繁殖而制成的，广泛应用于增色及红曲醋、玫瑰醋的酿造。

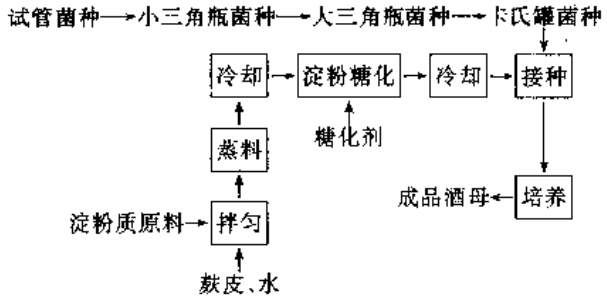
(2) 液体曲　是一种新型糖化剂，一般是用曲霉菌、细菌在发酵罐内经深层培养得到的一种液态的含 α-淀粉酶及糖化酶的曲子，可代替固体曲用于酿醋。液体曲生产机械化程度高，糖化力也较高，但设备投资大，动力消耗大，技术要求高。

(3) 在食醋生产中，还可以直接利用淀粉酶制剂进行淀粉的液化和糖化，它具有糖化速度快、淀粉利用率高等特点，是糖化工艺发展的方向之一。但使用酶制剂作糖化剂存在着酶系单一、产物比较单纯的缺点，酿出的食醋风味不如老油曲醋及麸曲醋等。

8.5.2.　酒母的制备

将纯种酵母菌经过几代扩大培养制成酒母，作发酵剂使用。用淀粉质原料生产食醋，使用大曲和小曲作糖化剂时，发酵可不用酒母；若使用麸曲为糖化剂，发酵时一定要添加酒母作发酵剂。

工艺流程：



酒精发酵可分为固态发酵工艺和液态发酵工艺，故使用酒母有固体酒母和液体酒母之分，培养方法略有区别。

(1) 试管菌种培养　取 5～6°Bé 的米曲汁或麦芽汁，调 pH 值 4.5 左右，加 2% 琼脂制作固体培养基斜面，按无菌操作接入酵母菌，于 26～28℃培养 48h。

(2) 小三角瓶培养　取容量为 250mL 的三角瓶，装入 150mL 培养基，培养基可用 6～7°Bé 的米曲汁、麦芽汁、饴糖液（需添加 0.5%～0.6% 的豆饼粉），也可用大生产糖化醪（需调 pH 值 4.5 左右），按无菌操作接入酵母菌 1～2 接种环，摇匀，于 28～30℃恒温培养 48h。

(3) 大三角瓶培养　大三角瓶容量为 1000mL，装入 500mL 上述培养基，按无菌操作接入小三角瓶酵母 25mL，摇匀，于 28～30℃培养 18～20h 即可。

(4) 卡氏罐培养　卡氏罐为锡制或不锈钢制，一般容量为 15L，装入培养基 7.5L，见图 32。培养基可用 8～9°Bé 饴糖稀释液或大生产糖化醪（调 pH 值 4.5 左右）。培养基装入卡氏罐后，常压灭菌 1h，迅速冷却至 25～30℃，在无菌条件下接入大三角瓶菌种 500mL，摇匀，于 28～30℃培养 10h 左右，中间应摇罐一次。

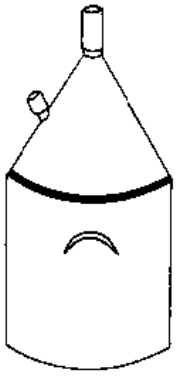


图 32　卡氏罐

(5) 酒母罐培养　酒母制备的设备有大缸加盖、种子罐（见图 28）和自吸式发酵罐（见图 33），要求容量

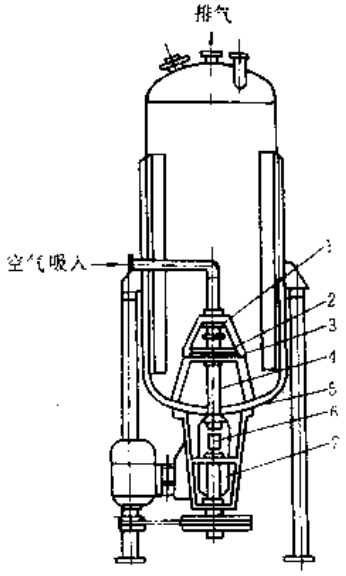


图 33　自吸式发酵罐

（搅拌器由罐底向上伸入的主轴带动）

1—端面轴封；2—自吸搅拌器；3—导轮；4—轴；5—双端面轴封；6—联轴节；7—传动装置

般为500L。碎粉、薯干粉、高粱粉等均可作为培养基的原料。现以玉米粉为例介绍生产方法如下。

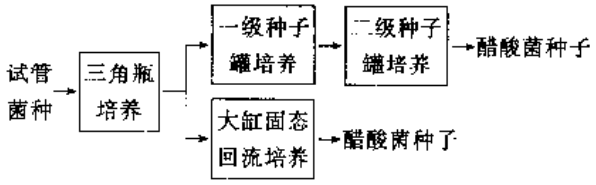
① 适用于固态发酵工艺的固体酒母培养 玉米粉加麸皮20%、水80%，拌匀，蒸熟，再加3倍水，用蒸汽冲沸，冷却至70℃左右，加入占玉米粉重量20%的麸曲，于60～65℃糖化3～5h，降温至28℃培养约20h。

② 适用于液体发酵工艺的液体酒母培养 玉米粉加麸皮20%，按玉米粉的6倍加水，升温至90℃，糊化15min，加α-淀粉酶0.35%，液化10～15min，降温至63℃，按玉米粉的20%加麸曲，于55～60℃糖化3～4h。

酒母罐内装入培养基450L，品温维持28℃，接种量10%，培养8～9h即可使用。培养期间需经常搅拌，通入空气。

8.5.3. 醋酸菌种子的制备

工艺流程：



(1) 试管菌种培养 常用培养基有两种：

① 葡萄糖0.3g，酵母膏1g，碳酸钙2g，6°酒液100mL，琼脂2～2.5g。

② 6～7°Bé米曲汁92.5%，酒精4%，碳酸钙1.5%，琼脂2%（酒精可在灭菌后无菌条件下加入）。

按无菌操作接入醋酸菌，于31℃恒温培养48h。

(2) 三角瓶培养 培养基配比如下：

① 酵母膏1%，葡萄糖0.3%，水100mL，灭菌后无菌操作添加95°酒精4%。

② 6°Bé米曲汁100mL，灭菌后无菌操作添加95°酒精4%。

三角瓶容量为500mL，装入培养基100mL，每支试管菌种接2～3瓶，摇匀，30℃下静止培养5～7天，液面上长出菌膜，嗅之有酸清香气，即成熟。如果振荡培养，三角瓶内培养基可增至120～150mL，于31℃培养24h即成熟。

(3) 适用于固态发酵工艺的大缸固态回流培养 培养缸内设有假底，下部开洞接回流导管。将新鲜醋醅放入缸内，回流口加木塞，按原料的2%～3%接入三角瓶菌种，拌匀，缸口加盖。培养1～2天后，品温升高，将缸底塞子启开，醋液回浇于醋醅面上使之降温，维持品温不高于38℃，待醋液酸度达4g/100mL（以醋酸计）时，可用于大生产。

(4) 适用于液态发酵工艺的种子罐培养

① 一级种子罐培养 一级种子罐容量50L，定容40L。操作时，将生产用糖液抽入罐内，升温至100℃，灭菌10min，迅速降温至品温32℃，按10%接入酵母菌，于30℃下静止培养30h。然后按接种量10%接入三角瓶菌种，于30～31℃下通风培养，通风量为1∶0.3（即每分钟每立方米的发酵液通风0.3m³）罐压要求0.3MPa，培养22～24h，酸度达2.0g/100mL，即可使用。

② 二级种子罐培养 二级种子罐容量500L，定容400L。操作方法同一级种子罐，但通风量稍低，为1∶0.25。

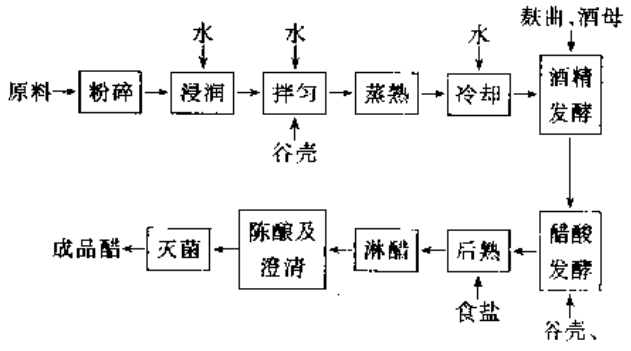
醋酸菌种子的扩大培养代数应视大生产产量来定，如产量大可适当增加扩大培养代数，产量小则应适当减少培养代数，对保持菌种的活力有益。

8.6. 固态法酿醋工艺

固态法酿醋工艺是中国传统的食醋酿造工艺。目前，除山西老陈醋、镇江香醋、四川麸酸等名特产品仍保留其独特的生产工艺外，一般的固态发酵生产方法自1950年起进行了一系列的改革，改革后的固态发酵工艺具有出醋率高、生产成本低、生产周期短的优点。全国大中小企业仍较普遍采用固态法酿醋工艺。

8.6.1. 麸曲醋生产

工艺流程：



原料配比：高粱粗粉100kg，麸皮30～60kg，谷壳120～150kg，麸曲50kg，酒母40kg，醋酸菌种子40kg，蒸料前加水200kg，蒸料后加冷水80kg，食盐4～6kg。

(1) 原料处理 高粱粉碎为粗粉，粉状占50%左右。按主料100%加水拌匀，浸润13～14h（夏季8～10h），拌入谷壳，补足蒸料前水分，拌匀。

(2) 蒸熟 原料常压蒸煮1h，再闷锅1h；加压蒸料为0.15MPa下40min。

(3) 冷却、加曲子及酒母 熟料出锅后，加80%冷水（按主料计），冷却，过筛，待品温降至28～30℃（夏

季低于室温 2～3℃）时，加曲子和酒母，入缸发酵，入缸时品温为 15～16℃。

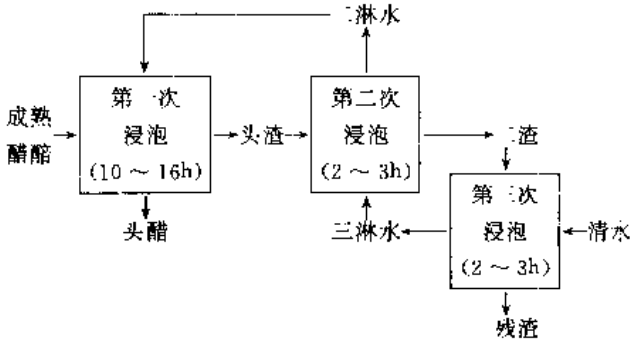
（4）淀粉糖化及酒精发酵　发酵室室温以 20℃为宜，冬季不低于 15℃，夏季不高于 25℃。入缸 3 天后，品温上升至 36℃，应翻醅，严格控制品温不超过 40℃，如发现品温过高，应再翻醅，此阶段为边糖化边发酵双边发酵工艺过程。发酵期间 5～6 天，品温下降至 33～35℃，酒精度达 6.5°～7.0°，说明酒精发酵已基本结束。

（5）醋酸发酵　酒精发酵结束后，拌入谷壳、麸皮及醋酸菌种子进行醋酸发酵。发酵室室温为 25～30℃，品温掌握在 39～41℃，不超过 42℃，每天倒缸 1～2 次，使醋醅松散，氧气供给充足。约经 12～15 天，品温开始下降，每天取样测定醋酸含量。当品温降至 36℃时，醋酸含量不再上升，说明醋酸发酵已结束，应及时加盐，停止醋酸菌继续作用。

（6）加盐后熟　按醋醅的 1.5%～2%加食盐，加盐以后再后熟 2 天，以改善食醋的香气和色泽。

（7）淋醋　小厂用淋缸，大厂用水泥淋池。

淋醋工艺流程：



用套淋法淋醋，既可以保证食醋的质量，又可以使醋醅中的有效成分最大限度地溶解淋出，残渣的残酸仅为 0.1%。

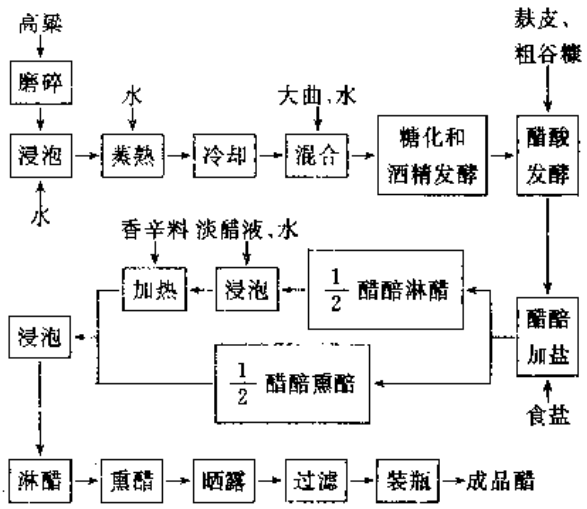
（8）陈酿　高级食醋都有较长的陈酿期，经过长期陈酿的食醋称为陈醋。

陈酿的方式有醋醅陈酿和成品醋陈酿两种方法。醋醅陈酿即是把加盐的醋醅存放于缸中，砸实，加盖面食盐，用泥土密封缸口，经 10～15 天可淋醋，如长期陈酿则应 15～20 天倒醅一次。成品醋陈酿是将淋好的醋液置于院中缸内（需防止雨水落入），陈酿 1～2 个月或更长时间，伏夏晒，冬捞冰，由于水分散失而使食醋酸度和固形物含量增高。陈酿过程中，由于形成酯类，使食醋有浓郁的香气、醇和的滋味，色泽也比较鲜艳。为了防止食醋在陈酿过程中变质，醋液的酸度需在 5g/100mL（以醋酸计）以上。

（9）加热　加热也称为煎醋，是将澄清以后的清亮食醋在 80～90℃下加热 50min，具有灭菌和改善风味的双重作用。灭菌方法有直接火加热和间接蒸汽加热两种。

8.6.2.　大曲醋生产

工艺流程（以山西老陈醋为例）：



原料配比：高粱 547kg，大曲 341.9kg，麸皮 400kg，粗谷糠 400kg，食盐 27.35kg，香辛料（花椒、大茴、桂皮、丁香、良姜等）0.27kg，蒸前加水 273.5kg，蒸后加水 1230.8kg，入缸后加水 355.6kg。

（1）原料处理　先将高粱磨碎，使大部分成 4～6 瓣，粉末以少为宜。再取磨碎的高粱按每 100kg 加水 50kg 拌匀，润料 12h 以上（若用 30～40℃的温水则 4～6h 亦可），使高粱颗粒充分吸水。夏天摊开，冬天要堆成丘形。然后打碎团块（锅底甑算上先撒一层谷糠），开汽后分层上料，待全锅上汽再蒸 1.5～2h，以熟透不粘手、无生心为标准。最后取出熟料，分别放入缸内，每 100kg 高粱加入沸水 225kg，拌匀后焖 20min，使高粱颗粒充分吸水，掏出，摊在晾场冷却，要求在短时间内冷却至 25～26℃。

（2）加大曲　当高粱饭冷至 25～26℃时，每 100kg 高粱加入经磨细的大曲粉 62.5kg，拌匀，放入酒精发酵缸内，再按每 100kg 高粱加凉开水 65kg 拌匀。入缸温度一般掌握在 20～24℃左右，冬季可稍高些，夏季则应稍低。

（3）淀粉糖化及酒精发酵　入缸后逐渐糖化及发酵，至第 3 天发酵温度达 30℃，第 4 天发酵至最高峰，即主发酵终了。用塑料薄膜封缸口，再盖上草垫使之不漏气，促其继续进行后发酵作用，品温则逐渐下降。发酵时间共为 18～20 天。酒精发酵前 3 天每天开耙 2 次，3 天后用塑料薄膜密封，在 18～20℃保持 15 天以上的后发酵。

（4）醋酸发酵　由 547 公斤高粱及 341.9kg 大曲所制得的酒醪中，拌入麸皮与粗谷糠（总量为 800kg）后，置于 100 只浅缸内进行醋酸发酵。取醋酸发酵第 3 天的并经 3 次翻半后品温已达 43～45℃的新鲜醋醅作为醋酸菌种子，每只浅缸的料内加入 10%，置于中心，缸口

盖上草盖，约经12h左右品温可升至41～42℃，每天早晚各翻拌一次，到第3天及第4天发大热，第5天开始退热，第8天即成熟。

(5) 成熟加盐 醋酸发酵8天后醋醅已成熟，其酸度含量达8g/100mL以上，加食盐27.35kg(高粱量的5%)，既调味又抑制醋酸菌的过度氧化，使醅温下降。

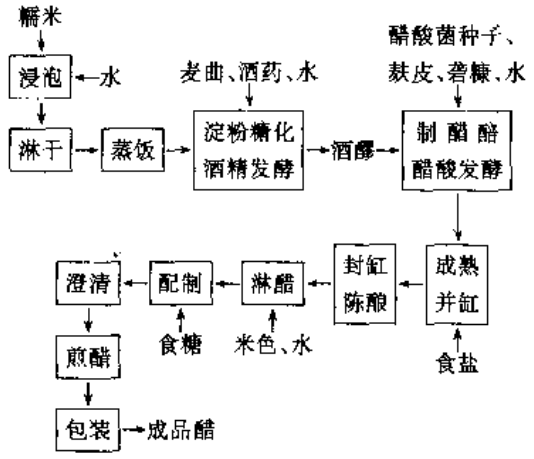
(6) 熏醅和淋醋 取醋酸发酵终了的一半醋醅置于熏醅缸内，用文火加热，温度为70～80℃，缸口盖上瓦盖，每天翻拌一次，经4天出醅，称为熏醅，熏后醋醅呈红褐色，将另一半醋醅先加入上一次淋醋后所得淡醋液，再补足冷水为醋醅重量的两倍，浸泡12h后就可以淋醋，直至醋液全部淋出。淋出醋液加入香辛料(高粱量的0.05%)加热至80℃左右，放到熏醅中，浸泡10h后再进行淋醋。淋出的醋称为熏醋，就是老陈醋的半成品，也叫新醋。每100kg高粱控制淋出熏醋约400kg，余下淋出的淡醋液即为下一次醋醅浸泡之用。所得半成品熏醋浓度为7°Bé，酸度6～7g/100mL(以醋酸计)。

(7) 陈酿 原醋贮于室外缸内，除遇下雨和刮风盖上缸盖(山西地区尘土大)外，一年四季日晒夜露，夏季烈日暴晒，冬季醋缸内结冰，把冰取出，称为"夏伏晒，冬抽冰"。经过三伏一冬陈酿，一般浓度可达18°Bé，总酸含量在10g/100mL(以醋酸计)以上。熏醋陈酿期为9～12个月。每100kg高粱所得熏醋约400kg，经陈酿后仅得陈醋120～140kg。现在正探讨浅层晒房晒醋、蒸馏法浓缩熏醋等措施，以缩短陈酿时间。

(8) 装瓶 老陈醋制成后，经纱布过滤，除去浮杂物质，即可装瓶出售。

8.6.3. 小曲醋生产

工艺流程(以镇江香醋为例)：



原料配比：一班工作投料量为糯米500kg，小曲(酒药)2kg，麦曲30kg，麸皮850kg，砻糠475kg；每吨一级镇江香醋耗用辅助材料为炒米色135kg(折合糯米40kg左右)，食盐20kg，糖6kg。

(1) 原料处理 糯米要精选粒头大、米粒浑圆的使用。浸泡糯米应适度，一、二季度浸泡20h，三季度16h，四季度36h，米泡后用手能捻成粉状。浸好的糯米捞出，放在竹箩内，用清水冲去白浆，适当淋干(以不滴水为准)。常压蒸饭或加压蒸饭。一般常压蒸饭，圆汽后焖20min，饭蒸熟透，既无硬心又无糊状。

(2) 淀粉糖化与酒精发酵 将饭取出，用冷水淋饭，要求饭粒分离，冬季冷却至30℃，夏季冷却至25℃。拌入酒药0.4%(2kg)拌匀，置于缸内成"V"型饭窝，饭窝天冷开小些，天热开大些，搭窝要牢固。拌药完毕，用草盖将缸盖好，减少杂菌污染和保持品温。

应低温糖化发酵，一般品温保持31～32℃，冬天缸外用稻草裹扎；夏天气候炎热，将草盖掀开散热。中间将卤汁浇于饭面，一般经过3～4天，快的只要2天多，饭粒就离缸底浮起，卤汁满塘。正常情况下拌酒药4天后进入后发酵期，及时加水和麦曲，加水量为糯米量的170%左右，麦曲量为糯米量的6%，掌握品温26～28℃，当品温升到29℃就要开头耙，一般在加水后24h开头耙，以后3天每天都要开几次耙，使醪温保持在26～30℃。发酵时间自拌入酒药算起，总共为13天左右。

一般每100kg米在冬天产酒醪300kg，其酒精含量为13°～14°，酸度在0.5%以下；在夏季产酒醪330kg，其酒精含量在10°以上，酸度在0.8%以下。

(3) 制醋醅及醋酸发酵

① 拌料接种 制醅发酵在大缸内进行，缸的容量约为500～600L(现在也有发酵池代缸，一池相当于40缸)。每缸取165kg酒醪，拌生麸成固体，拌麸量视酒醅下水量而定。选发酵旺盛期的优良醋醅约3kg左右，加少许砻糠及5kg温水(夏季漂冷水或不漂)，用手充分搓拌混匀成馒头形，堆在醅面中心处(不宜压实)，上盖3.5kg左右砻糠进行保温。

② 倒缸翻醅 夏天制醅经1～2天、冬天5～6天缸内上部发热，醅面温度升到42℃以上，就应将上面覆盖的砻糠揭开，将上面发热的醅料与下部表层未发热的醅料及砻糠充分拌和，使醋酸菌逐步繁殖扩大，称为"过杓"。一缸料醅分10层左右，每天拌1层，逐次拌完。"过杓"品温45℃，最高不超过48℃。每次"过杓"后，面上盖砻糠保温。根据实际情况再补加一些水，一般在过第3杓时每缸加水25～30kg，在过第6杓时每缸加水25～30kg，在过第8杓时每缸加水7.5～10kg，以后可视情况决定是否加水。冬季需加温水。加水总数一般是以10°酒精加50kg。加砻糠应注意两头少加，中间多加，一般500kg米盖砻糠500kg左右。经过10次左右的过杓后，缸内已没有生麸，原来半缸酒醪变成全缸醋醅。这种制醅方法称为固态分层发酵法。

③ 露底 经过13～14天醋酸发酵达到最高潮，再转为露底。露底是将全部熟醋醅倒入另一缸，即全部翻一次，需掌握温度变化情况，使其面上温度不超过48℃，原

则上缸缸倒清，并缸后缸底留下的醅料不超过两大箕。每天露底一次，连续7天。在此期间，发酵温度将逐步下降，酸度达到顶峰，并开始出现下降趋势，表示醋酸发酵已经结束，这时应立即转入封缸阶段。

(4) 陈酿

① 封缸　醋醅成熟后，每缸加盐2kg，并缸，10缸可并成7～8缸，再将醋醅压实后，缸口用塑料薄膜盖住，沿缸口用食盐覆盖压紧，不使透气。老法用泥土醋糟，掺和24°Bé盐水或盐卤混合，防止杂菌感染，并能增加香气和氨基酸含量。

② 换缸　醋醅封缸1周后，进行第一次换缸，并重新封缸。换缸时缸内温度约40℃，有浓厚的醋味逸出，同时要求消除因封缸不严使料长霉而形成的团子（俗称火球）。再隔1周后第二次换缸，第三次在第二次换缸1月后。老法需换缸3次，封缸时间总共3个月左右，改革后只换缸1次。陈酿时间愈长，风味愈好。醋醅成熟即可淋醋。

(5) 淋醋　取陈酿结束的醋醅置于淋醋缸中，盛入半缸（150kg），按比例加入炒米色，再加水100kg，浸泡数小时，而后淋醋，由缸底的管子流至地下缸。第一次淋出的醋汁品质最好。淋完后，再加水100kg，浸泡数小时，淋出的二醋汁可作第一次淋醋的水用。第二次淋毕，再加水100kg淋之，第三次淋出的三醋汁作为第二次淋醋用水。每缸淋醋3次。

(6) 加热及配制成品　将头醋加入食糖进行配制，澄清后，加热煮沸，即得成品。趁热装入容器，密封存贮。

糯米500kg可产一级香醋1450kg，平均1kg糯米出醋2.9kg。

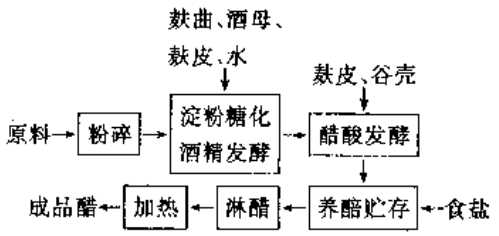
8.7.　固稀法酿醋工艺

8.7.1.　生料发酵酿醋工艺

生料酿醋是固态发酵制醋的一项革新工艺，目前采用的工厂还不多。但是它具有节约燃料、操作简单、成本较低等优点，而出品率和生产周期与老工艺基本相同，因此受到人们重视。此法缺点是操作要求比较严格，如果管理不善，严重时会腐败变质。

生料酿醋取消了蒸料操作，酒精发酵为稀醪发酵，醋酸发酵为固态发酵，可以算是固稀发酵工艺。

工艺流程：



原料配比：高粱100kg，麸曲50kg，酒母10kg，麸皮122kg，谷壳150kg，水600～650kg。

(1) 原料处理　高粱粉碎使用40目箩底，大米用50目箩底。

(2) 淀粉糖化及酒精发酵　主料按比例添加麸曲、酒母及水，入发酵池，用直接蒸汽加热至品温30℃，发酵24～36h后可见少量气泡产生，开始搅拌，此后每天最少搅拌2次，发酵5～7天，醪液呈淡黄色，可转醋酸发酵。

(3) 醋酸发酵　酒精发酵结束后，按比例投入麸皮和谷壳等辅料，利用天然醋酸菌发酵，也可添加人工培养的醋酸菌种子。醋醅先闷发24～48h，至第3天品温至32～35℃时第一次倒醅，以后每隔1天倒晾，品温下降至38～39℃，再经7天左右，品温降至34～37℃，酸度达6.0%～6.5%，可加盐后熟。

(4) 加盐养醅　成熟的醋醅按主料的10%加盐，再翻拌1～2次，可入养醅室养醅1个月至半年。养醅期醋醅应压实，每隔一段时间翻醅一次。

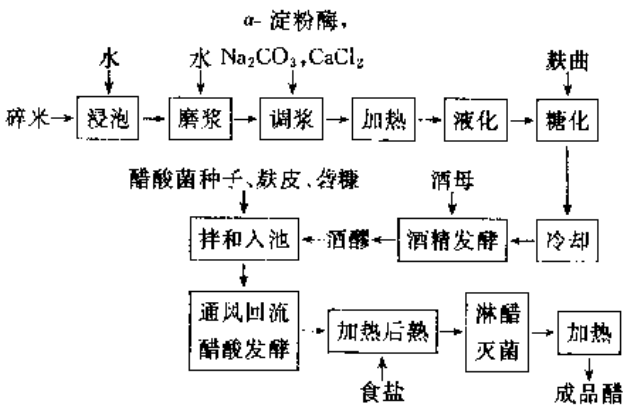
生料酿醋用麸皮量较大。麸皮含有较多的糖化酶，可以作糖化剂。应尽量使用新鲜麸皮，因为新鲜麸皮和陈麸皮糖化力相差很大，如果把麸皮制成黑曲麸曲糖化效果会更好。

从糖化效果来看，熟料好于生料；从食醋风味来看，熟料醋好于生料醋，生料醋又好于液态深层发酵醋。

8.7.2.　酶法液化通风回流酿醋工艺

利用酶制剂使原料液化糖化，液态酒精发酵，转入醋酸发酵后虽然仍为固态发酵，但因设备改进，发酵池靠底设有假底，开有通风洞，让空气自然流入，起到松醅作用，又利用醋汁回流起降温作用，代替了人工倒缸翻醅，从而提高了生产效率，降低了劳动强度，出品率比老法提高16%左右。

工艺流程：



原料配比：高粱或碎米100kg，碳酸钠0.1kg，氯化钙0.2kg，细菌α-淀粉酶（按活力单位2000单位/g计）0.2～0.3kg，麸曲5kg，酒母用量按主料的5%计，水

500～550kg，麸皮 1.5kg，谷糠 138kg，醋酸菌种子 16.7kg，食盐 8kg。

(1) 水磨与调浆 将碎米用水浸泡，使米粒充分吸水，然后将米与水按 1∶(1.5～2) 的比例均匀送入磨粉机磨成 70 目以上的粉浆（浓度为 18～20°Bé），用泵送至调浆桶，用 Na_2CO_3 调至 pH 值 6.2～6.4，再加入 $CaCl_2$ 和 α-淀粉酶，充分搅拌，然后送至液化罐。

(2) 液化与糖化 向米醪通蒸汽，缓缓加热至 85～92℃，不停地搅拌，维持 10～15min 进行液化，以碘液检查无蓝色表示液化完全，然后升温至 100℃，煮沸 20～30min 灭菌，再送至糖化罐内，冷却至 63℃±2℃，加入麸曲糖化 3～4h，最后冷却至 28～30℃，转入酒精发酵罐。

(3) 酒精发酵 在糖醪中加入酒母，控制品温在 30℃左右，发酵 3～5 天，酒度达 7°～8°，残糖在 0.5% 左右，可转入醋酸发酵。

(4) 通风回流醋酸发酵 将酒醪、麸皮、谷壳与醋酸菌种子充分拌匀，入池发酵，入池品温为 35～38℃。将醋醅铺平，盖上塑料布，开始醋酸发酵，经 24h 左右品温升至 40℃，可松醅一次，供给新鲜空气，以利于醋酸菌繁殖。松醅以后，每逢品温达 40℃，即可回流醋汁使品温降至 36～38℃。如果升温很猛，可将通风洞部分塞住或全部塞住加以调节。在冬季回流醋汁品温很低，可预热回流醋汁至 38～40℃。每 100kg 主料可放出回流醋汁 10～15kg，一般回流 120～130 次后醋醅即成熟。醋酸发酵期为 20～25 天，酸度可达 6.5%～7%。

(5) 后处理 醋醅成熟以后立即加盐，将盐撒在醅面，用醋汁回流使其全部溶解，把二淋水分次缓慢浇于醋醅面层，不要冲乱醋醅层次，从下部醋液管放出头醋，当醋酸含量降至 5g/100mL 时停止放头醋，以二淋水浇于醅面上，收集二淋水，最后浇清水收集三淋水。

头醋经加热灭菌即为成品醋。

(6) 设备

① 钢片式磨粉机 型号为 MF-260，转速 700r/min，电机功率 4.5kW，每小时能磨米 175kg，见图 34。

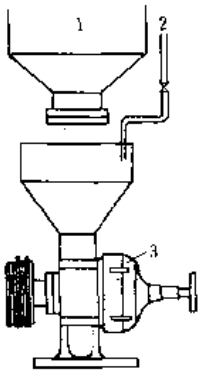


图 34 MF-260 型钢片式磨粉机

1—碎大米；2—水；3—钢磨

② 调浆罐 用 4mm 钢板制成，直径 1.3m，高 1.4m，装有 2.2kW 电动机传动的搅拌器，见图 35。

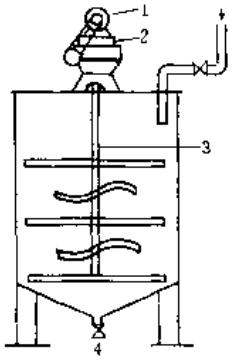


图 35 调浆罐

1—电动机；2—变速器；3—搅拌器；4—出浆

③ 液化及糖化罐 以 4mm 钢板制成，容积 2.5m³ 左右，罐内有搅拌器，以 2.2kW 电机传动，还有一套蛇形冷却管，罐内近底部通入蒸汽管至罐中心，管上开蒸汽孔，见图 36。

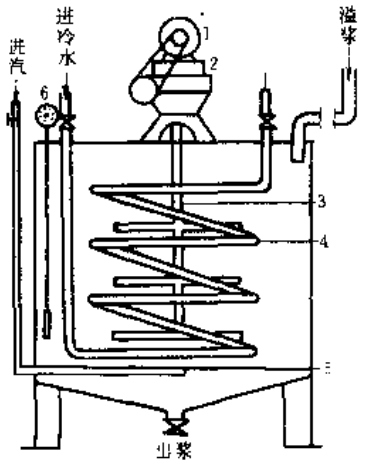


图 36 液化及糖化罐

1—电动机；2—变速箱；3—搅拌器；4—冷却管；5—蒸汽管；6—温度计

④ 酒精发酵罐 材料同调浆罐，直径 3m，高 2.5m，容量为 7000kg，有冷却装置，见图 37。

⑤ 醋酸发酵水泥池 醋酸发酵水泥池外观呈圆柱形，高 2.45m，直径 4m，容积为 30m³。在距池底高 15～20cm 处架上竹篾假底把池分成上下两层，假底上面装料发酵，假底下存留醋汁，紧靠竹篾四周设有 12 个直径 10cm 的通风洞，对称排列于池周围。喷淋管上开小孔，回流液体用泵打入喷淋管，利用液压旋转把液体均匀地淋浇在其面层上。水泥池内壁最好再砌一层耐酸的白瓷砖，既能防止酸性的腐蚀作用，又符合卫生要求。醋酸发酵水泥池的构造见图 38。

⑥ 制醅机 俗称落曲机或下池机，由斗式提升（升高机）及绞龙拌和兼输送（螺旋拌和器）两部分组成。

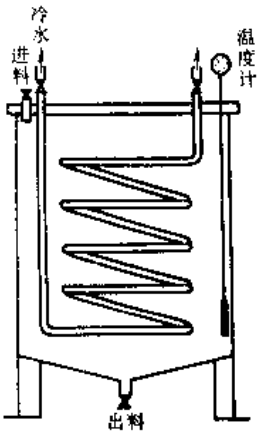


图 37　酒精发酵罐

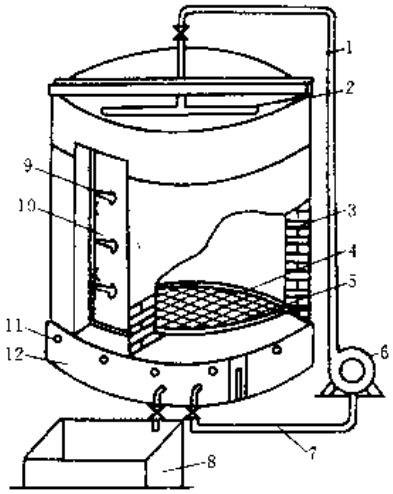


图 38　醋酸发酵水泥池

1—回流管；2—喷淋管；3—水泥池壁；4—木架；5—竹篾假底；6—水泵；7—醋汁管；8—贮醋池；9—温度计；10—出渣门；11—通风筒；12—醋汁存留处

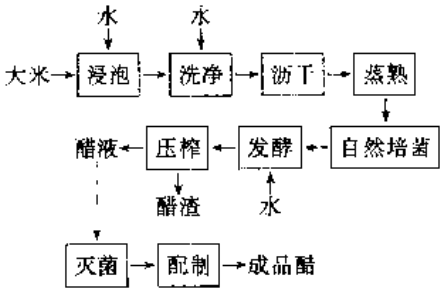
⑦ 贮醋罐及灭菌器　食醋灭菌是在列管式热交换器中进行的。设备示意图参见图 20。

8.8.　液态法酿醋工艺

8.8.1.　老法液态发酵工艺

老法液态酿醋是在中国浙江、福建一带盛行的古老的传统生产方法，多是以大米或糯米为原料，不添加任何糖化发酵剂，依靠自然界微生物发酵。

工艺流程：



(1) 原料处理　大米洗净，倒入缸内加水浸泡，加水量为高出米粒 15～20cm 为宜。缸的中央插一空心竹篓桶，高出水面，每天在此桶内换水 1～2 次，天热时换 3 次。5～6 天后，当加入清水不再发生浑浊时捞出，冲净，沥干。

(2) 蒸饭　将大米置于蒸锅内常压蒸饭15～20min，蒸饭中间加水一次。对蒸饭的质量要求是：外硬内软，内无白心，疏松不糊，透而不烂，不结大块，均匀一致。

(3) 自然培菌　熟饭冷却至 30℃左右，置于坛内或缸内，一般要求装入缸高度的 一半，将饭搭成“U”字型窝，窝底孔直径约 8cm，饭高 70cm，将窝面轻轻敲实，缸口加草盖。外界落入的微生物在缸内自然生长，本地称为“发花”，此阶段品温逐渐升高，应控制不超过 40℃。大约 10 天后，米饭上可见有红、黑、黄、绿、白等杂色微生物生长，再经过 4～5 天，窝内出现浑浊的汁液，尝之甚甜，品温也逐渐下降至 25℃左右，可转入醋酿发酵。

(4) 加水发酵　按米饭重量的 1.2 倍加入温水，搅拌均匀，盖上草盖，在阳光下曝晒，自然温度下发酵。20 天后，液面有薄膜出现，嗅之有酸味，说明醋酸菌已大量繁殖，可将液面轻轻搅动，再盖好草盖，以后隔天搅动一次。约 3～4 个月，醋醪逐渐澄清，醋酸含量达 4～5g/100mL，发酵成熟。

(5) 压榨、灭菌及配制成品　将成熟醋醪装入丝制滤袋，袋口扎紧，利用杠杆式木榨压滤。第一次压榨完毕，将头渣放入缸内加清水搅拌，第二次压榨，两次压榨所得醋液混合，配成酸度4g/100mL 的食醋，灭菌后即可得成品。

8.8.2.　表面发酵法酿醋工艺

(1) 间歇发酵法　间歇发酵法也叫分缸发酵法，是将酒精或白酒加水稀释，制成酒精度为 3°的溶液，每 100kg 稀释酒液加 0.5kg 豆腐水作醋酸菌的营养成分。发酵缸内预先留下 50%的成熟醋液作种子，添加 50%的稀酒液，醋酸菌利用溶液表面和空气接触，在液体表面繁殖，生成一层菌膜，菌膜为灰白色，呈珠粒光泽，说明醋酸菌发育良好，如果颜色呈黄色则说明菌膜已腐败。在生产中，应尽量维持液面菌膜不受震动破坏，可连续使用 3 年。发酵周期，冬季为 40～50 天，夏天为 25 天左右。食醋酸度为 3～3.5g/100mL。

使用的发酵缸，最好底部较小，口部较宽，以扩大空气和液体的接触面积。

(2) 连续发酵法　食醋表面连续发酵法在日本首先研制成功。其方法是使用 12 个高度为 20cm 的长方形浅槽为发酵容器，呈阶梯式排列，以稀酒精为生产原料。生产时，配制好的稀酒液打入高位流加槽，从流加槽进入第

一培养槽，从第一培养槽再流入第二培养槽，以此下去直到第12培养槽。每个培养槽中装的培养液醋酸浓度不同，第一培养槽醋酸浓度最低，以后逐渐升高，至第12个培养槽醋酸含量最高，达到标准，可作半成品。每个培养槽溶液的表面都生长着正常的醋酸菌膜，流加稀酒液时注意不要将菌膜冲破。调节流加速度控制每槽发酵液都达到稳态和匀态，即每层发酵槽中溶液的醋酸含量稳定，每槽的溶液混合均匀。

在中国某些工厂参照日本的方法进行试验，取得一定效果。生产方法如下：

取15个半截缸连成一个阶梯式发酵槽组，缸口直径87cm，底径62cm，高30cm，有效容积0.157m³，醪液表面积0.593m³。在每缸距液面5cm处开直径为2.5cm的流出孔。发酵液为浓度3%的稀酒精液，再配加0.3%的豆腐酸水使呈微酸性。首先将发酵液接入1.5%的醋酸菌种子，置于各缸内，第2天可见液面形成薄层菌膜，静置培养16天，每天测定酸度增长情况，第一天酸度为1.5%，至第16天增长为3.95%。16天静置培养以后，从高位槽以0.0177m³/h的流加量连续流加发酵液，依次从各缸底部流入，由菌膜下5cm处流出，不要破坏菌膜，至从第15个缸流出，即为半成品。

此方法操作简便，在连续发酵期间醋酸菌不断进行新陈代谢，使食醋有一定鲜甜味，质量有所提高。

8.8.3. 淋浇发酵法酿醋工艺

淋浇发酵法又叫液体回流发酵法。因此法生产周期短，也称速酿法，制出的醋称为速酿醋。因淋浇发酵是在发酵塔中进行，所以酿出的醋也称为塔醋，发酵塔也称为速酿塔。此法也是属于固定化菌体连续发酵工艺的一种方法。

淋浇发酵法的基本过程是：让稀酒液淋浇于负载有醋酸菌的物料上，自上而下流过，空气自下而上流通，使酒精很快被氧化成醋酸。经过一次淋浇若不能使酒精全部转化成为醋酸，可经几次回流。

淋浇发酵法在中国应用已比较广泛，生产原料可以用稀释酒精，也可以用糖液以及淀粉质原料和其他原料生产的酒液。

发酵塔一般高2～5m，直径1～1.30m。塔身由耐酸陶瓷圆型节组成，一般为圆桶式或圆锥形，内设假底，假底距塔底约0.5m。在假底上放一竹编垫子，其上放填充料，如梯木、刨花、木炭、柞棒、玉米芯、浮石、芦苇梗、甘蔗渣、桦树枝、多孔玻璃等，对填充料的要求是接触面积大，纤维质具有适当高的硬度，经酒精浸渍后不变软，无毒，无异味，不与醋液起反应。填充料预先用清水洗净，然后用酸度为7g/100mL的食醋浸泡。塔顶装有可以自动回转的喷淋管，醋液经填充料流入假底下的贮池，由不锈钢泵送至喷淋管喷下，这样可以循环进行醋化。塔顶木盖上装有排气管，排气管用纱布包扎好，可以调节空气。塔身的上、中、下各部分别插入温度计，以检查塔内的发酵温度。发酵塔示意图见图39。

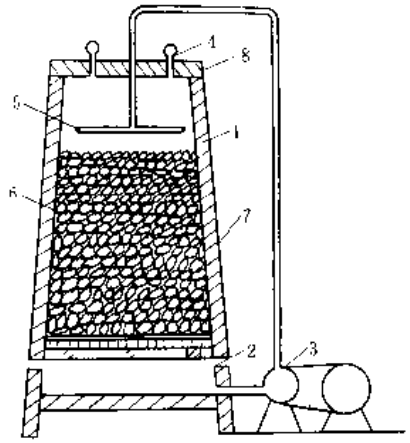
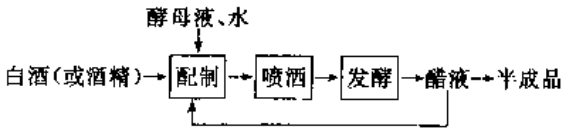


图39 速酿塔构造示意图

1—水泥塔壁；2—通气管；3—不锈钢离心泵；4—排气孔；5—喷淋管；6—填充料；7—插温度计；8—木盖

(1) 以白酒或酒精为原料生产塔醋 工艺流程：

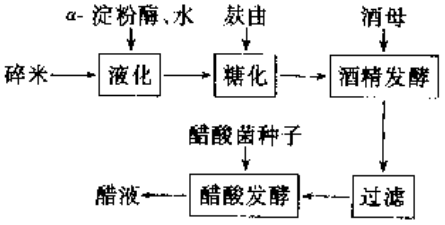


将白酒（或酒精）、循环底醋、酵母液及热水在原料罐中混合，使发酵液含酒精2.5°左右，酸度7～8g/100mL，酵母液用量1%左右。酵母液作为醋酸菌的营养液，同时起到改善风味的作用。发酵室室温为30℃左右，发酵液品温为32～34℃。

发酵液分次喷洒入发酵塔内，塔内温度为34～36℃，每天喷洒10～16次，约隔1h喷洒一次，每次喷洒量按发酵塔的生产能力确定。塔底流出的醋液酸度比喷入的发酵液提高2g/100mL，取出的醋液除补充循环醋外，其余部分可作半成品。

用酒精或白酒为原料生产塔醋，卫生条件好，不易污染杂菌，生产稳定，成品色泽洁而透明。

(2) 以含淀粉质原料生产塔醋 工艺流程（以碎米为例）：



① 原料处理 同酶法液化通风回流酿醋工艺，得到糖液。

② 酒精发酵 向糖液添加10%的酒母，酒精发酵3

天左右，得到酒度为 7°～8°的酒醪。

③ 过滤　用板框式压滤机过滤或自然过滤。

④ 醋酸发酵　将酒液一次加入发酵塔内，接入 10% 醋酸菌液进行醋酸发酵。每隔 90min 将醋汁用泵回浇一次，约经 50h 淋浇醋化，醋液的酸度经测定不再上升，即为成熟。发酵室温度 25℃左右，塔内品温控制在 35～42℃，如果发现品温过高或过低，可灵活掌握淋浇次数和通风量。

淋浇发酵酿醋有很多优点。与固态发酵工艺相比，生产周期大大缩短，淀粉利用率提高，节约辅料，占地面积小，生产实现了机械化。与液态深层发酵工艺相比，设备投资少、耗电量小为突出优点。其缺点是，食醋风味不如固态发酵工艺，香气不浓，鲜味较差，缺乏醇厚柔绵感。为了克服这些缺点，需在工艺上加以改进。

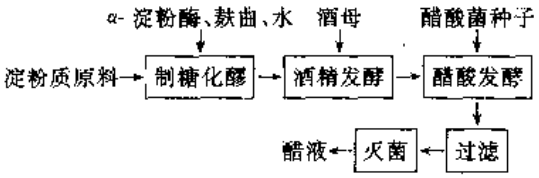
8.8.4.　液态深层发酵法酿醋工艺

此为 70 年代开始采用的一种现代化生产新工艺，具有生产周期短、生产效率高、占地面积小、卫生状况好、出品率高等优点，但生产设备投资大，耗用动力多，风味欠佳。此法是食醋生产今后的发展方向之一。

主要设备为自吸式种子罐和自吸式发酵罐。自吸式发酵罐在制醋工业中于 60 年代后期由联邦德国开始发展，并在 1969 年首先取得了美国专利。其工作原理：发酵液在一定转速的机械搅拌作用下在搅拌器空腔的转子叶轮末端进行高速运动，同时在叶轮背侧呈现“负压”状态，使空气不断经由吸风管吸入，再从定子叶轮甩出，由于搅拌作用在叶轮周围形成强烈湍流，使刚离开叶轮的空气立刻在发酵液中分裂成微细的气泡，扩散到整个发酵罐中。

采用自吸式罐进行液体深层发酵制醋，具有发酵转化率高、发酵时间较短、功率消耗较低、不用空压机、节约设备、简化结构、减少费用等优点。自吸式发酵罐示意图见图 40。

工艺流程：



(1) 原料处理　至酒精发酵同酶法液化通风回流酿醋，得到酒精度为 6°～7°的酒醪。

(2) 醋酸发酵　发酵罐装入酒醪后要留有 30%的空隙，接入 10%的醋酸菌种子，维持品温 32～35℃进行醋酸发酵，醋酸菌种子的酸度要求 2g/100mL 以上。如果使用标准发酵罐，一般前期通气量(发酵液与每分钟通气量的容量比) 为 1∶(0.1～0.13)，中期为 1∶(0.15～0.17)，后期为 1∶(0.1～0.13)，通风与搅拌相结合，使

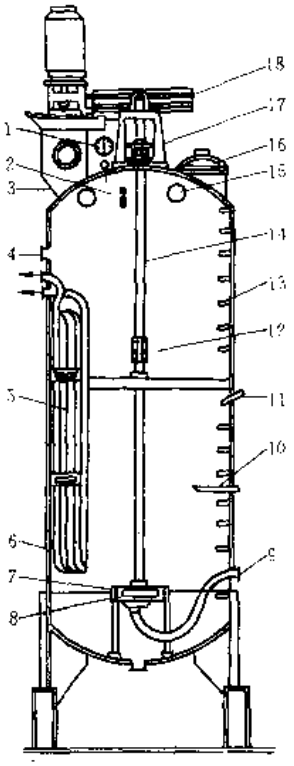


图 40　自吸式发酵罐示意图

1—压力表；2—排气口；3—进料口；4—备用口；5—冷却列管；6—插入仪表温度计；7—定子；8—转子；9—进气口；10—取样口；11—插入温度计；12—联轴关节；13—扶梯；14—轴；15—视镜；16—人孔；17—轴承座；18—V 带（三角皮带）传动

氧气均匀地溶解于发酵液中。如果使用自吸式发酵罐，一般通气量前期为 1∶0.07，中期为 1∶0.1，后期为 1∶0.08。在正常情况下，发酵 24h 左右产酸在 1.5～2.0 g/100mL 以上。应每隔 2h 取样化验酸度一次，后期可 1h 化验一次。发酵结束时，酒精残留量甚微。

发酵时间受菌种、酒精浓度、发酵温度及通气搅拌情况的影响，短者为 40～50h，长者为 65～72h。

(3) 过滤　醪液过滤的时间各厂操作不一致，有的过滤糖化醪，有的过滤酒醪，也有的过滤醋液。至于哪一种更为适用，需进一步探讨。

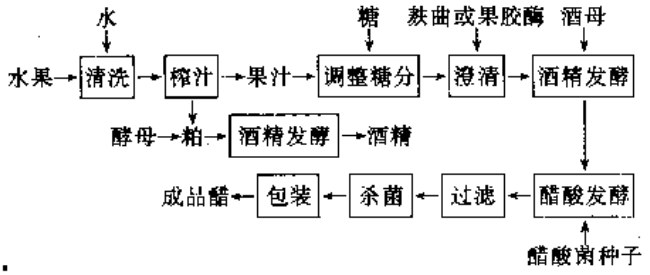
(4) 配对与灭菌　醋液压滤后，经测试、配对合格后，通过列管式交换器加热至 75～80℃消毒灭菌，然后输入成品贮存罐，期满包装。一般 1kg 原料可产 5°醋 6.8～6.9kg。

在生产上，为了节约醋酸菌种子用量及缩短培养时间，可以采取半连续发酵法，即分割法。操作方法是：在醋酸发酵终了时，放出醋液 1/3，余 2/3 留作种子，再补足酒液连续发酵，经 24h 左右可取半成品醋液一次。连续 10 次左右更换一次菌种，醋酸菌的适应期可以缩短，转化率也可以提高。

8.9. 果醋、糖醋生产工艺

8.9.1. 果醋生产

工艺流程：



(1) 酒母制备 生产果醋所用酒母为经扩大培养的葡萄酒酵母。培养方法有两种，即天然酒母和人工纯培养酒母。

① 天然酒母制备 取完全成熟（含糖在20%以上）的健康清洁的葡萄，捣碎，每1kg葡萄醪加0.1g二氧化硫，拌匀，置于25～30℃处自然发酵，酒精度在10°左右时可用作酒母。

② 人工纯培养酒母制备

a. 试管斜面菌种培养 麦芽汁琼脂培养基制备试管斜面，在无菌条件下接入葡萄酒酵母菌种，置于25～28℃恒温箱中培养48h。

b. 2～3L大烧瓶培养 将2～3L容量的大烧瓶预先灭菌，加入1～1.5L（烧瓶容量的1/2）煮沸葡萄汁，塞棉塞，冷却至20℃左右备用。另将葡萄汁注入试管斜面菌种，约占试管容量的2/3，置25～28℃左右恒温箱中培养2～3天，每天振荡2～3次。

c. 30～50L酒母罐培养 酒母罐预先灭菌，装入葡萄汁（酒母罐容量的2/3），煮沸，冷却至25℃，接入大烧瓶酒母，于25～28℃培养4～5天，每天振荡2～3次。

(2) 操作过程

① 清洗 将残次水果投入池或缸中，用清水冲洗干净，除去腐烂果实。清洗后放入竹箩，淋干。

② 榨汁 将洗净水果去皮（有些水果不必去皮）、去梗，用压榨机榨取汁液。

③ 调整成分 当果汁中糖分含量达不到发酵要求，或者为了减少果汁用量以降低成本时，可补加淀粉糖浆或蔗糖来调整成分。补加蔗糖时，先将糖按其4倍加水，用蒸汽加热至95～98℃，然后用冷却水降温至50℃，再加入果汁中。

④ 澄清 在果汁中加入黑曲霉的麸曲2%，或加果胶酶0.01%（以原果汁计），在40～50℃下维持2～3h使果汁澄清。

⑤ 酒精发酵 果汁降温至30℃，接入人工纯培养酒母1%（以发酵液总量计）进行酒精发酵，发酵时品温在30～34℃，不能超过35℃，如温度过高应采取降温措施。4～5天后，发酵液酒精度为5°～8°，酸度为1%～5%（以醋酸计），酒精发酵基本完成。如果酒精度过低，在进入醋酸发酵前也可适当补加酒精。

⑥ 醋酸发酵 果醋的生产最好采用液态发酵工艺，这样可以保持水果固有的香味。若采用固态发酵，须拌入大量谷糠及麸皮，致使成品醋水果香气较差。醋酸发酵时最好使用人工纯培养的醋酸菌种子，其纯度较高，发酵速度较快。

生产果醋，醋酸发酵既可以采用表面发酵法，也可以使用自吸式发酵罐进行液态深层发酵，后者发酵效率是前者的10～20倍。

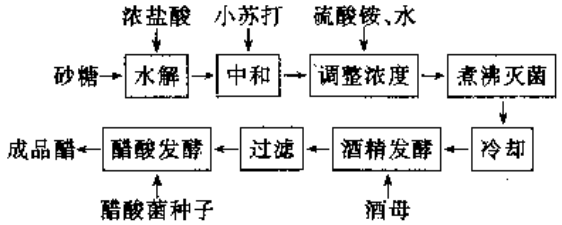
表面发酵法操作步骤如下：开始生产时，先将发酵液进行配制，使酒精含量为3°～4°，醋酸含量在2%左右，加入醋酸菌种子5%～10%，维持30℃进行发酵，然后将发酵液逐次加入。发酵30天左右即可成熟。发酵终了，发酵液酸度为5%～8%（以醋酸计）。

⑦ 过滤 在醋液中加入适量的硅藻土作为助滤剂，用泵打入压滤机（土木榨、板框压滤机、自动压滤机均可）进行过滤，滤渣加清水洗涤一次，并入清醋，一起调节成酸度为3.5%～5%的醋液。

⑧ 灭菌 清醋经蒸汽间接加热至80℃以上，趁热装入清洁的坛或灌入瓶中，即为果醋成品。

8.9.2. 蔗糖原料生产食醋

工艺流程：



(1) 原料处理 砂糖溶解于6倍的70℃温水中制成糖液，加浓盐酸0.14%（以砂糖量计）使呈酸性，维持1h进行转化，然后降温至50℃，在糖液中添加0.14%（以砂糖量计）的小苏打中和糖液，调pH值5.4左右，加水调整糖液浓度为7～8°Bé，并添加0.3%～0.4%（以砂糖量计）硫酸铵作为酵母菌营养盐，煮沸灭菌。

(2) 酒精发酵 将灭菌糖化液迅速降温至28～30℃，接入10%酒母（以糖液量计），酒精发酵3天。

(3) 过滤 发酵后的酒醪用压滤机过滤。

(4) 醋酸发酵 过滤后的酒液接入醋酸菌种子进行醋酸发酵，采用表面发酵法、淋浇发酵法或液态深层发酵法均可。

8.9.3. 糖蜜原料生产食醋

以糖蜜为原料生产食醋工艺与以蔗糖为原料生产食

醋工艺基本相同，唯在原料处理上有不同之处。

取糖蜜定量加水，调整浓度为 50°Bx 左右，加入 0.2%～0.3%（以糖蜜量计）的浓硫酸，调入压缩空气 1h，静止澄清 8h 以除去对酵母有害的胶体物质、灰分和其他悬浮物质，调 pH 值 4.5～5.0。取上清液加水稀释，制成浓度 12%～14%的糖液，同时加入 0.3%～0.4%（以糖蜜量计）的硫酸铵。将上述糖液煮沸灭菌，冷却后可加入酒母进行酒精发酵。

8.10. 质量标准和技术指标

8.10.1. 质量标准

（1）固态发酵食醋质量标准（ZBX 66015—87） 感官指标见表 20；理化指标见表 21；卫生标准按 GB 2719—81《食醋卫生标准》执行，见表 22。

（2）果醋质量标准（暂定） 感官指标见表 23；理化指标见表 24；卫生标准按 GB 2719—81 执行，见表 22。

表 20 固态发酵食醋的感官指标

项目	等级	
	一级	二级
色泽	琥珀色或红棕色	浅琥珀色或浅红色
香气	具有食醋特有的香气和酯香，无不良气味	具有食醋特有的香气，无不良气味
滋味	酸味柔和，稍有甜口，醇香，不涩，无异味	酸味柔和，不涩，无异味
体态	澄清，无悬浮物及沉淀物	澄清，无悬浮物及沉淀物

表 21 固态发酵食醋的理化指标

项目		等级	
		一级	二级
总酸(以乙酸计)，g/100mL	≥	5.00	3.50
不挥发酸(以乳酸计)，g/100mL	≥	1.00	0.70
还原糖(以葡萄糖计)，g/100mL	≥	1.50	1.00

表 22 食醋的卫生标准

项目		指标
醋酸(以醋酸计)，%	≥	3.5
游离矿酸		不得检出
砷(以 As 计)，mg/L	≤	0.5
铅(以 Pb 计)，mg/L	≤	1
黄曲霉毒素 B1，μg/L	≤	5
食品添加剂		按 GB 2760－81 规定
细菌总数，个/mL	≤	5000
大肠菌群，个/100g	≤	3
致病菌(系指肠道致病菌)		不得检出

表 23 果醋的感官指标

项目	指标
色泽	具有水果固有的天然色素特征
香气	具有酿造食醋香气和水果香气的综合香气，无其他不良气味
滋味	酸味柔和，稍有甜味，无其他异味
体态	澄清，无悬浮物

表 24 果醋的理化指标

项目		指标
总酸(以醋酸计)，g/100mL	≥	3.5
还原糖(以葡萄糖计)，g/100mL	≥	1.2
固形物，g/100mL	≥	1.5

8.10.2. 技术指标

（1）食醋出品率 食醋出品率有两种概念，其一是指 1kg混合原料产二级食醋的量，其二是指 1kg 淀粉产二级食醋的量。前者称为原料出品率，后者称为淀粉出品率。以淀粉出品率计算更具科学性。

（2）淀粉利用率 淀粉利用率指混合原料中被实际利用的淀粉量占淀粉总量的百分数。在实际生产中，食醋中含有一定的糖分和酒精，计算原料淀粉利用率时应把食醋的全糖含量和酒精含量作为已被利用的淀粉来考虑。

理论上，每 1kg 纯淀粉完全水解后可生成 1.111kg 葡萄糖，每 1kg 葡萄糖可生成 0.511kg 纯酒精，每 1kg 酒精可生成 1.304kg 醋酸。故 1kg 淀粉理论上产醋酸 0.740kg。

9. 味 精

9.1. 概 述

味精又名味素，俗名麸酸钠，化学名称为谷氨酸一钠，或称为 α-氨基戊二酸一钠，简称谷氨酸钠（另见氨基酸）。

（1）发展历史 1866 年德国的 H. Rithausen 博士利用硫酸水解小麦面筋，分离得到一种酸性氨基酸，依据原料将此氨基酸命名为谷氨酸。1890 年 Wolff 利用 4-酮戊酸溴化合成消旋谷氨酸。1908 年日本的池田菊苗教授从海带汁中分离出谷氨酸，并发现谷氨酸的钠盐具有十分鲜美的味道，他于 1908 年获得以谷氨酸钠为调味剂的日本特许第 14805 号专利权。1909 年日本味之素公司的铃木三郎助和忠治兄弟使池田教授的特许专利工业化，开始用酸水解法生产和销售谷氨酸钠，并起名为“味之素”。1936 年美国人从甜菜废糖蜜中提取谷氨酸，这个方

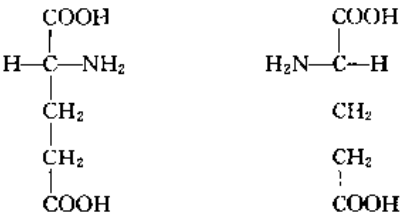
法以后称为司蒂芬法。用微生物发酵制造谷氨酸始于20世纪40年代中期。1946年美国发明用发酵法生产α-酮戊二酸，并发表了用酶法或化学法将α-酮戊二酸转化成L-谷氨酸的研究报告。20世纪50年代中期前，日本等国味精生产还是用酸水解法或以α-酮戊二酸发酵为主体的三步法。1956～1957年，日本协和发酵研究所的木下、鹤高等发表用谷氨酸棒状杆菌，东京大学应用微生物研究所的朝井、相匡、大石等发表川易变小球菌由葡萄糖直接发酵生产谷氨酸的特许公报（前者对糖的谷氨酸产率可达30%），并由协和公司于1957年开始工业规模的生产。日本的味之素、三乐、旭化成等公司也相继投产。1959年美国也开始采用直接发酵法生产谷氨酸。1959年中国发湾的陈秩宗、杜聪明、陈伦宗等人也分离得到谷氨酸棒状杆菌且L-谷氨酸的产率相当高。直接发酵法生产谷氨酸的成功是现代发酵工业的重大创举，它大大地推动了氨基酸发酵的研究和其他新型发酵的进展。

1962年出现了有机合成法生产谷氨酸，但产量较小，1973年停止生产。1963年以后不少人发表了以石油烃为原料发酵生产谷氨酸的研究报告。1966年日本协和公司采用石油工业副产品醋酸发酵生产谷氨酸。1977年又开始用糖蜜发酵生产谷氨酸。

中国的味精生产始于1923年，上海天厨味精厂首先采用盐酸水解面筋生产味精；1932年沈阳味精厂用豆粕水解生产味精。1958年中国开始研究发酵法生产谷氨酸工艺，先后选育出谷氨酸生产菌As1.299和As1.542，并进行谷氨酸生产扩大实验。至1964年，上海天厨味精厂首先用黄色短杆菌617为生产菌株发酵生产谷氨酸试验取得成功，随后投入了工业化生产。1965年以后，随着更多的谷氨酸生产菌在中国筛选出来，发酵法生产谷氨酸迅速得到普及和推广，此后落后的水解法味精生产被淘汰。

多年以来中国的科研人员进行了大量的菌种选育和发酵工艺理论的研究，使中国的味精工业有了长足的进步。中国一直是世界上最大的味精生产国，其中河南周口莲花味精集团是世界上最大的味精生产厂，1995年它的味精产量达120kt，位居世界第一。目前中国味精生产的主要原料是淀粉水解糖，少数厂用甜菜糖蜜和甘蔗糖蜜为原料，原料资源较为丰富，在菌种选育方面培育出了耐高糖高酸的几个优良菌株，技术水平和产品质量均有大幅度的提高。但中国在味精生产设备、规模及技术方面与先进国家相比还有较大差距。今后中国味精工业的发展方向是：提高谷氨酸生产水平；解决味精生产废水处理问题；发展核苷酸生产，发展复合味精；发展其他氨基酸生产及复合调味料等多品种生产，满足市场需要；引进噬菌体过滤器、连续结晶等先进设备。

（2）谷氨酸与谷氨酸钠　谷氨酸的化学名称为α-氨基戊二酸，分子式$C_5H_9O_4N$，分子量147.13，为无色斜方晶体，密度1.538g/cm³，在水中的溶解度很低，在酒精中的溶解度比在水中更低。谷氨酸具有旋光性，其构型有D型和L型两种，L-谷氨酸具有酸味及鲜味，D型的则无鲜味。谷氨酸是一个两性物质，其PI值（等电点）为3.22。由蛋白质水解得到的α-氨基酸除甘氨酸外均有旋光性，且都是L型，用发酵法制得的各种氨基酸也都是L型，而化学合成法生产的谷氨酸都是DL型的。



D-谷氨酸　　L-谷氨酸

谷氨酸钠分子式$C_5H_8O_4NNa \cdot H_2O$，分子量187.13，为带一分子结晶水的无色具光泽的八面柱状晶体，密度1.65g/cm³，熔点195℃，在125℃以上便逐渐失去结晶水，易溶于水，不溶于纯酒精、乙醚、丙酮等。谷氨酸钠同谷氨酸一样具有旋光性，L-谷氨酸钠有强烈的肉鲜味，D型和DL型则无鲜味。0.2%谷氨酸一钠溶液的pH值为7.0。

9.2. 原料及辅料

（1）淀粉原料　淀粉原料的质量优劣对谷氨酸菌体的生长和发酵产酸有直接影响，味精生产中主要使用精制工业淀粉。生产实践证明味精生产以用玉米淀粉为最好，其次是干山芋淀粉，而下小麦淀粉最差。中国南方许多厂用大米为原料生产味精。

（2）氮素原料　味精生产中使用的氮源主要是无机氮及有机氮，如尿素、氨水、碳酸氢铵等。在发酵过程中，一部分氨起调节发酵液pH值的作用，使谷氨酸发酵正常进行。

（3）辅料　味精生产中使用的辅料主要有工业盐酸、烧碱、纯碱和硫化钠等。

（4）酶制剂　α-淀粉酶和糖化酶。

（5）活性炭　包括粉末活性炭、颗粒活性炭和K-15粒状脱色活性炭。

（6）离子交换树脂　常用732阳离子交换树脂。

9.3. 谷氨酸发酵机制

9.3.1. 生物合成途径

谷氨酸的生物合成途径为：葡萄糖酵解生成丙酮酸，丙酮酸在有氧条件下一部分固定CO_2生成草酰乙酸，一部分氧化脱羧生成乙酰CoA，草酰乙酸与乙酰CoA在柠檬酸合成酶催化下合成柠檬酸，柠檬酸进一步氧化生成

异柠檬酸、α-酮戊二酸，α-酮戊二酸在谷氨酸脱氢酶催化下还原氨基化生成谷氨酸。由葡萄糖生成谷氨酸的理论收率为 81.7%。

谷氨酸生产菌大多为生物素缺陷型，谷氨酸发酵是通过控制生物素亚适量等因素，引起其代谢失调，从而达到谷氨酸积累的目的，因此对谷氨酸生物合成的调节控制是十分重要的。

9.3.2. 谷氨酸发酵微生物

迄今为止，能够作为谷氨酸生产菌的仍限于细菌类中的棒状杆菌属、短杆菌属、小杆菌属和节杆菌属。

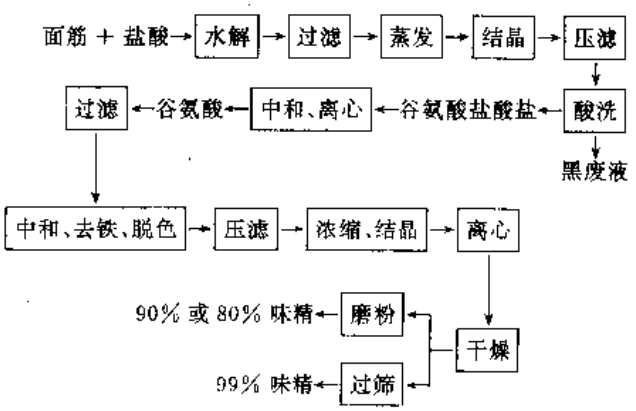
中国使用的谷氨酸生产菌主要有：北京棒状杆菌 As1.299，7338，S-941，D110，WTH-1；钝齿棒状杆菌 As1.542，HU7251，B9，B9-17-36，F-2637，FM-8207；天津棒状杆菌 T6-13 等菌株。大多数厂家使用 B9，T6-13 及 7338 等。

9.4. 味精的生产方法

9.4.1. 蛋白质水解法

蛋白质在酸、碱、蛋白酶的作用下可水解成氨基酸。但碱水解得到的产物多为光学消旋体即 DL 型谷氨酸，而酶的水解效率不高，因此工业上多用酸水解蛋白质来制造味精。常用的酸是盐酸和硫酸。蛋白质一般来自植物蛋白质原料，如面筋、豆饼、玉米蛋白等。由水解液提取谷氨酸可采用盐酸法和中和法两种方法。盐酸法是利用谷氨酸盐酸盐在浓盐酸中溶解度极小的特点，将溶液浓缩提高盐酸的含量，使谷氨酸盐酸盐结晶析出，经与其他氨基酸分离后，再加碱中和至谷氨酸等电点 pH 值 3.2，使谷氨酸析出。中和法是将水解液调 pH 值至 5.6～6.5，先使中生氨基酸沉淀除去后，再调至 pH 值 3.2，使谷氨酸沉淀析出，析出的谷氨酸晶体经中和精制后便得到味精。

工艺流程：

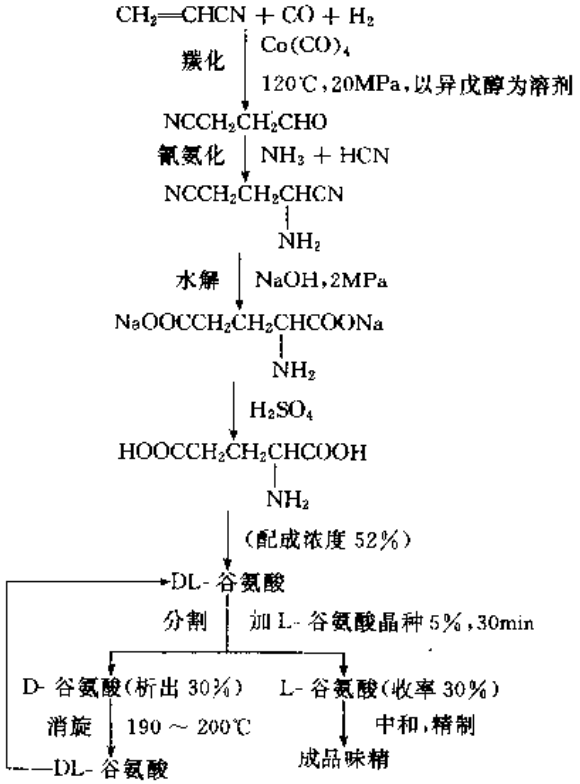


每吨 99%味精需耗用湿面筋（含蛋白质以 20.4%计）12t，或耗用干面筋（含蛋白质以 74.1%计）3.85t，或耗用豆粉（含蛋白质以 14.5%计）20t。

蛋白质水解法制造味精是最古老的一种方法，优点是操作易于掌握，但原料来源少，价格高，收率低，对设备腐蚀性大，目前已被发酵法代替。

9.4.2. 合成法

合成法是用碳化物、丙烯腈、丙烯醛、糖醛等为原料在高压下合成，如：



分割是利用 L-谷氨酸与 DL-谷氨酸溶解度不同，加晶种使 L-谷氨酸结晶析出。如将 DL-谷氨酸配成 50%浓度，加热至 50℃，加进 5% L-谷氨酸晶种，50℃保温 30min，可得到 30% L-谷氨酸。取出 L-谷氨酸后，D-谷氨酸也析出 30%（即与 L-谷氨酸等量），然后将 D-谷氨酸固体加热到 190～200℃，便全部变成 DL-谷氨酸，再进行分割，循环处理。此外，也有用酶解法进行分割的。

合成法的优点是不用粮食原料，但需要高温高压，设备要求高，严密性要好，不适于一般工厂生产。

9.4.3. 发酵法

发酵法制造谷氨酸是国内外使用最广泛的一种方法，这种方法的优点是：

（1）原料来源丰富，含糖原料、碳氢化合物等经微生物发酵均可获得需要的产品，不像水解法那样只能利用蛋白质为原料。

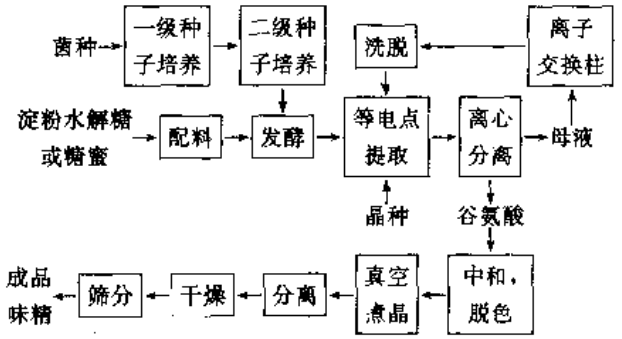
（2）收率高，成本低，按目前发酵法水平每 100kg 糖发酵转化为谷氨酸可达 45kg 左右，如用碳氢化合物转

化率可高达70%以上，成本较水解法低50%以上。

(3) 有利于机械化、自动化生产，劳动强度降低，生产率较高。

但发酵法需要严格的生产管理和生化操作，否则会由于微生物感染而造成很大的损失。此外，还需要理想的生产菌种。

工艺流程：



制造过程基本分为淀粉水解、种子培养、发酵、提取、精制等几个工序。发酵法是目前主要的生产方法，因此本文以发酵法为内容进行阐述。

9.5. 发酵法味精生产工艺

9.5.1. 菌种扩大培养

国内味精厂谷氨酸发酵种子扩大培养，普遍采用二级种子培养流程。

(1) 斜面菌种的培养 常用菌种的斜面培养基配方见表25。

表25 国内常用菌种斜面培养基配方

培养基成分	菌种			
	As1.299	As1.542	B9	T6-13
蛋白胨，%	1	1	1	1
牛肉膏，%	1	0.5	1	0.5
氯化钠，%	0.5	0.5	0.5	0.5
葡萄糖，%		0.1	0.1	0.1
琼脂，%	2	2	2	2.7
pH值	7.0～7.2	7.0	7.0～7.2	7.0～7.2

注：传代和保存斜面不加葡萄糖。

培养条件：As1.299、As1.542和B9菌种培养温度为30～32℃，T6-13菌种为32～34℃，培养时间18～24h。

斜面菌种保藏于冰箱内待用。生产中使用斜面菌种不宜多次移接，一般只移接3代，避免菌种自然变异所引起的退化。

(2) 一级种子培养 一级种子培养的目的在于获得大量有活力的菌体。培养基组成以含糖少、含氮多为主。一级种子的培养基配方见表26。

表26 谷氨酸发酵菌一级种子培养基配方

培养基成分	菌种			
	As1.299	As1.542	B9	T6-13
葡萄糖，%	2	2.5	2.5	3
玉米浆，%	0.5	0.7	1.5	0.6
尿素，%	0.5	0.5	0.5	0.5
磷酸氢二钾，%	0.1	0.1	0.1	0.1
硫酸镁，%	0.04	0.04	0.04	0.04
Fe^{2+}，mg/kg	2	2	2	2
Mn^{2+}，mg/kg	2	2	2	2
pH值	6.5	6.8	6.8	7～7.2

培养条件：采用1000mL三角瓶，装液量为200mL，4～6层纱布包扎，0.1MPa灭菌30min后，置往复式摇床上培养（冲程7.6cm，频率96次/min），B9菌种培养温度为30～32℃，T6-13菌种为33～34℃，培养时间10～12h。

(3) 二级种子培养 为了获得发酵需要的足够数量的菌体，在一级种子培养的基础上进一步扩大到二级种子培养。二级种子罐大小取决于发酵罐大小和接种量。二级种子的培养基配方见表27。

表27 谷氨酸发酵菌二级种子培养基配方

培养基成分	菌种			
	As1.299	As1.542	B9	T6-13
水解糖，%	2.5	2.5	2.5	4
玉米浆，%	2.5	1.0	1.5	2.0
磷酸氢二钾，%	0.1	0.1	0.1	0.2
硫酸镁，%	0.04	0.04	0.04	0.05
尿素，%	0.5	0.5	0.4	0.6
Fe^{2+}，mg/kg	2	2	2	2
Mn^{2+}，mg/kg	2	2	2	2
pH值	6.7	6.8	6.8	7～7.2

培养条件：接种量为0.8%～1.0%，培养温度为30～32℃（T6-13菌种为33～34℃），培养时间7～8h。

9.5.2. 淀粉水解

生产上采用的谷氨酸生产菌均不能直接利用淀粉及糊精作碳源，因此，利用淀粉原料发酵生产谷氨酸时必须首先将淀粉水解为葡萄糖。根据淀粉的性质及采用的水

解催化剂不同，淀粉水解方法主要有酸水解法、酶解法、酸酶法、酶酸法及固定化酶法等。国内味精厂多采用酸法和酶法水解工艺。

9.5.2.1.　酸法水解工艺　酸水解法是利用无机酸作为催化剂在高温高压下将淀粉水解成葡萄糖的方法。它是一种常用和传统的水解方法，具有工艺简单、水解时间短、生产效率高、设备周转快的优点。它的缺点是副反应产生的杂质多，影响糖的纯度，对淀粉的纯度要求高。

工艺流程：

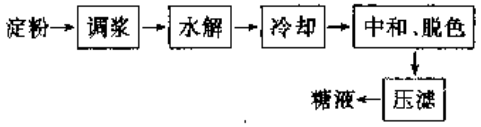


图41是酸法水解的工艺流程图。

(1) 调浆　粉浆池内先放水，开动搅拌器，再倒入淀粉，淀粉乳浓度一般控制在12°Bé，盐酸用量为干淀粉的0.5%～0.8%，调pH值至1.5[或淀粉：水：酸＝100：(300～350)：0.5]。

生产中常用的加酸方法是：将酸全量的1/3与适量水混合，用作水解罐“底酸”，剩余的2/3酸与淀粉乳混合。

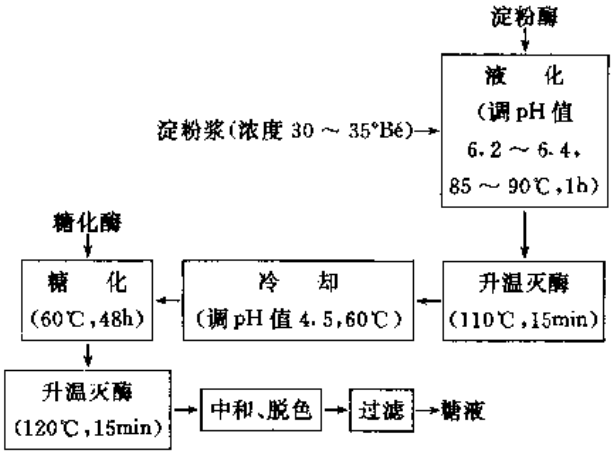
(2) 水解　在水解罐中进行。水解最佳工艺条件是：粉浆浓度10～12°Bé，pH值1.5，进料蒸汽压力0.02～0.03MPa，水解蒸汽压力0.25～0.28MPa，水解时间15～25min（用无水酒精确定水解终点）。

(3) 中和、脱色　中和的目的是调整水解糖液的pH值，使糖液中的胶体、蛋白质等杂质絮凝，以便除去。一般中和至pH值4.5～5.0，温度70～80℃，中和剂常用纯碱和液碱。生产上采用粉末活性炭脱色，用量一般为干淀粉的0.5%，搅拌30min以上，然后静置澄清。

(4) 压滤　用压缩空气或离心泵将糖送到压滤机中压滤，过滤时糖液温度一般控制在60～70℃。

9.5.2.2.　酶法水解工艺　酶法水解又称为双酶法，水解过程分液化和糖化两步。淀粉在α-淀粉酶的作用下转化为糊精及低聚糖，使淀粉的可溶性增加，称为液化。糖化酶将淀粉液化的产物糊精和低聚糖进一步水解成葡萄糖，称为糖化。

工艺流程：



酶法水解工艺特点：

(1) 由于酶作用的专一性，淀粉水解的副产物少，因而淀粉水解糖液纯度高，DE值可达99%。

(2) 由于酶反应速度与底物浓度成正比，所以可以对30～35°Bé较高浓度的淀粉乳进行糖化，提高了水解设备的利用率。

(3) 由于酶反应温和，故不需用耐高温、耐高压及

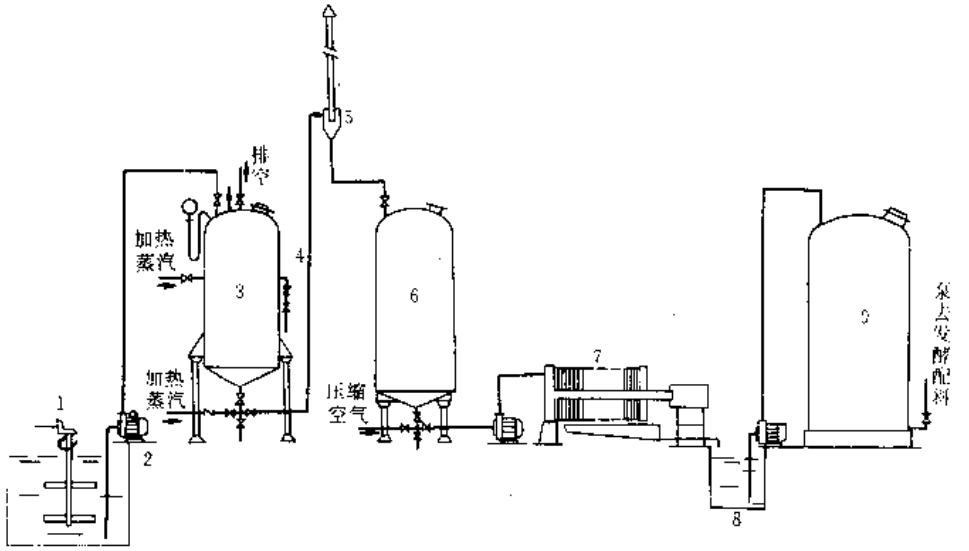


图41　淀粉酸法水解工艺流程

1—粉浆池；2—泵；3—水解罐；4—采样管；5—气液分离器；6—中和脱色罐；7—压滤机；8—暂贮池；9—糖液贮罐

耐酸等特殊设备。

(4) 对原料要求粗放，可采用粗制淀粉及含淀粉的谷物原料。

(5) 酶水解法制得的糖液营养丰富，因而可以简化发酵培养基组成。

低酶水解法生产周期长，夏天糖液易变质，不易贮存。

9.5.2.3. 其他水解方法

(1) 酸-酶结合水解法 是集中了酸法和酶法的优点而采用的一种生产工艺，根据淀粉原料的性质可分为酸酶法和酶酸法。

① 酸酶法 是将淀粉先用酸水解成糊精或低聚糖，然后再用糖化酶将其水解为葡萄糖的工艺。适用于玉米、小麦等谷类淀粉。

酸酶水解工艺具有酸液化速度快的优点，糖化由糖化酶完成，可以采用较高的淀粉浓度，生产效率较高。

此法酸用量少，产品颜色浅，糖液质量高。

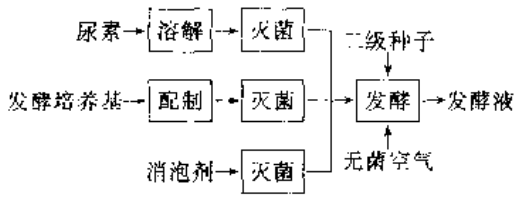
② 酶酸法 是将淀粉乳先用 α-淀粉酶液化，然后用酸水解成葡萄糖的工艺。适用于颗粒大小不一的原料，如碎米。

(2) 固定化酶法 是将水溶性的酶用物理或化学的方法固定在有机或无机载体上，然后对淀粉进行水解的方法。酶固定的方法有吸附法、载体偶联法(共价法)、交联法和包埋法。

固定化酶不但仍具有酶的高度专一性、温和的反应条件和高效率的催化等特点，而且具有离子交换树脂那样的优点，即有一定的机械强度，可用搅拌或装柱的形式作用于底物溶液，便于生产连续化、管道化、自动化，并且减少了糖化酶的用量，大大减少了糖化设备，另外，酶可以连续、反复使用，提高了酶的利用率。

9.5.3. 谷氨酸发酵

工艺流程：



工艺流程图见图42。

(1) 主要设备

① 发酵罐 见图29。

② 种子罐 见图28。

③ 空气过滤设备 包括高空采风桶、空压机、贮气罐、空气冷却器、油水分离器、总过滤器及分过滤器，参考图42。

(2) 培养基配制 常用的谷氨酸发酵培养基配比见表28。

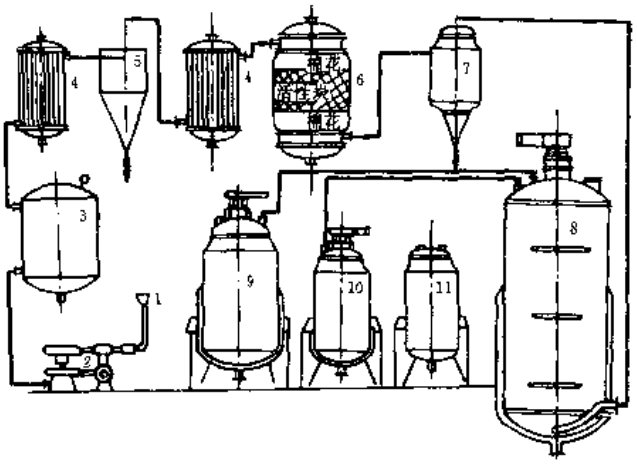


图42 谷氨酸发酵工艺流程

1—采风桶；2—空压机；3—贮气罐；4—冷却器；5—油水分离器；6—总过滤器；7—分过滤器；8—发酵罐；9—二级种子罐；10—尿素罐；11—油罐

表28 几种常用的谷氨酸发酵培养基配比

培养基成分	菌种			
	As1.299	As1.542	B9	T6-13
水解糖液，%	12～13	12～13	13	13
玉米浆，%	0.5～0.7	0.5～0.7	0.5～0.7	0.5～0.7
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$，%		0.15	0.16	
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$，%	0.17			0.17
KCl，%	0.03			0.05
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$，%	0.06～0.07	0.07	0.06	0.06
总尿素量，%	2.8～3.2	2.8～3.2	2.8～3.2	2.8～3.2
初尿素量，%	1.8～2.0	1.0	1.0	0.6
Mn^{2+}，mg/kg	2	2	2	2
Fe^{2+}，mg/kg	2	2	2	2
pH值	6.7～7.0	6.7～7.0	6.7～7.0	7.0

首先分析水解糖液的含糖量、透光率、pH值，根据发酵培养基配方计算加入的水解糖数量(按发酵罐容量的70%～75%填加)，然后按玉米浆→K_2HPO_4(或Na_2HPO_4)→$MgSO_4$顺序加入其他物料，调整pH值，加入$MnSO_4$，最后加水定容。经灭菌、冷却之后加入已消毒的尿素和适量消泡油。注意冷却降压时通入无菌空气使罐内呈正压，一般控制在0.1MPa表压。冷却至32℃，接入二级种子，接种量1.0%。

(3) 灭菌

① 发酵罐灭菌

a. 空消 不加入培养基的空罐灭菌。采用0.16～0.18MPa (130℃±2℃) 下30～60min。

b. 实消　对培养基的灭菌称为实消。采用 0.1MPa 下 10min。

c. 连消　指对培养基的连续消毒灭菌，即将培养基在罐外连续不断地进行加热、维持和冷却，然后进入发酵罐。连续灭菌流程图见图 43。

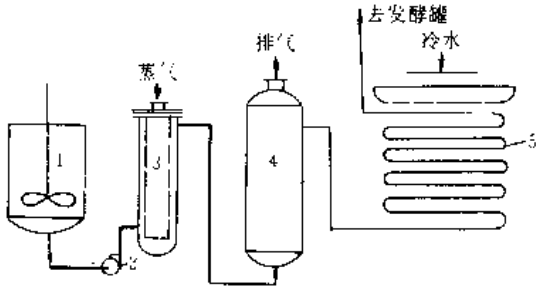


图 43　连消塔喷淋冷却连续灭菌流程

1—贮糖罐；2—压力泵；3—连消塔；4—维持罐；5—冷却管

灭菌蒸汽压力为 0.28～0.30MPa，塔内温度为 105～110℃，通过连消塔后进入维持罐，保持 105～110℃下 6～8min，采用喷淋冷却，达到工艺要求后直接送入发酵罐。

② 尿素的配制及灭菌　通过计算确定尿素用量，然后经 0.03MPa 下 5～10min 灭菌。

③ 消泡剂灭菌（油罐实消）　0.15～0.20MPa（127～133℃）下 30～45min。

④ 总过滤器灭菌　内部为 0.2～0.25MPa（133～138℃）下 60～90min，夹层烘干为 0.05～0.1MPa（110～120℃）下 60min。每月对总过滤器灭菌一次。

⑤ 分过滤器灭菌　内部 0.15～0.20MPa（127～133℃）下 30～45min。每次上罐前均需对分过滤器进行一次灭菌。

(4) 发酵　通风比：长菌期 1∶(0.1～0.11)，产酸期 1∶(0.15～0.17)。发酵温度：长菌期 30～32℃，产酸期 34～38℃。以 T6-13 菌种为例，初尿用量 0.6%，第一次流尿为 pH 值 7.3～7.4 时流加 0.6%，第二次流尿为 pH 值 7.2～7.3 时流加 0.6%，第三次流尿为 pH 值 7.1～7.2 时流加 0.6%，第四次流尿为 pH 值 7.0～7.1 时流加 0.2%～0.4%。接种前加入 500mL 消泡油消泡，以后采取根据产生泡沫情况少量加入的方法。

残糖在 1.0%以下，谷氨酸收率在 5%以上，pH 值开始下降，此时糖不再消耗，酸不再增多，可即时放罐。发酵周期约 36～40h 左右。

9.5.4.　谷氨酸提取

正常的谷氨酸发酵液比较稀薄，不太粘稠，呈浅黄色，有少量泡沫，大量的菌体、蛋白质等固形物质悬浮在发酵液中。放罐时发酵液温度在 34～36℃，pH 值一般在 6.8～7.0。当发酵液被噬菌体污染时，粘度增加，泡沫变多，色泽加深呈红色或灰色。

发酵液中菌体的存在不利于谷氨酸的结晶。国外已普遍采用除菌体提取工艺，这样有利于发酵液浓缩、纯化和结晶，提高产品收率和纯度。

除菌体的方法主要有：

(1) 机械分离法　用高速离心机将菌体分离。

(2) 加热沉淀法　将发酵液加热到 80℃以上，静置使蛋白质和菌体凝固沉淀而除去。此法特别适用于污染了杂菌和噬菌体的发酵液，但能耗较大。

(3) 添加絮凝剂沉淀法　在发酵液中添加适量絮凝剂如聚丙烯酰胺等，使菌体凝集，加助滤剂过滤除去。

谷氨酸提取方法：

(1) 等电点法　利用谷氨酸在等电点 pH 值 3.22 时溶解度最小的性质提取谷氨酸。等电点法又分除菌体和不除菌体等电点法、常温和冷冻等电点法。另外，等电点法还和其他方法联合使用，如等电点-离子交换法、等电点-锌盐法等。

(2) 离子交换法　利用谷氨酸的两性性质与阳离子或阴离子树脂交换，再用洗脱剂洗脱下来，从而达到分离提纯谷氨酸的目的。

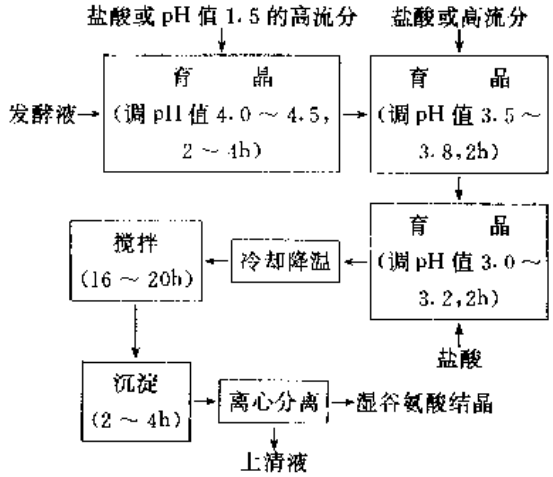
(3) 金属盐法　包括锌盐法和钙盐法。利用谷氨酸与 Ca^{2+}、Zn^{2+} 反应生成难溶于水的谷氨酸金属盐沉淀析出，在酸性条件下谷氨酸金属盐被分解，在 pH 值 2.4 时谷氨酸溶解度最小，重新以谷氨酸结晶析出。锌盐法收率在 85%左右。

(4) 盐酸水解-等电点法　发酵液浓缩后，用盐酸水解回收部分谷氨酸，然后再用碱调至等电点，使谷氨酸结晶析出。

(5) 离子交换膜电渗析法　根据渗透膜对各种离子物质的选择性不同将谷氨酸分离，如电渗析和反电渗析。

9.5.4.1.　等电点提取谷氨酸工艺

(1) 带菌体常温等电点法　工艺流程：



① 将放罐的发酵液先测定体积、pH 值、谷氨酸含量及温度，开始搅拌。若放罐时发酵液温度高，应先将发酵

液冷却至25～30℃，然后开始调pH值。

② 用盐酸调pH值至4.5～5.0。在此之前加酸速度可以稍快，影响不大。

③ 当溶液pH值达到4.5时，放慢加盐酸的速度，注意观察晶核形成情况，若观察到晶核形成时，应停止加盐酸，搅拌育晶2～3h。若发酵不正常，产酸低于4%，虽调至pH值4左右仍无晶核形成，可适当将pH值降至3.5～3.8，搅拌2h，或适当加一点晶种刺激晶核形成。

④ 搅拌育晶2h左右，继续缓慢加盐酸调pH值为3.0～3.2，停酸半小时后复查pH值，继续搅拌2h，开冷却水使结晶液温度尽量降低。

⑤ 到达等电点时，继续搅拌16h以上，停止搅拌，静置沉淀4h，半闭冷却水，将上层菌体液放至近谷氨酸层面时用真空将谷氨酸菌体和细谷氨酸抽到另一容器里回收。取出底部谷氨酸，离心甩干，水洗谷氨酸，可改善谷氨酸质量和色泽。

(2) 带菌体冷冻低温一次等电点法 此方法是根据谷氨酸溶解度随温度降低而减小的原理，将终点温度控制在3～5℃以提高回收率。此法的工艺流程和操作方法与常温等电点法基本相同。

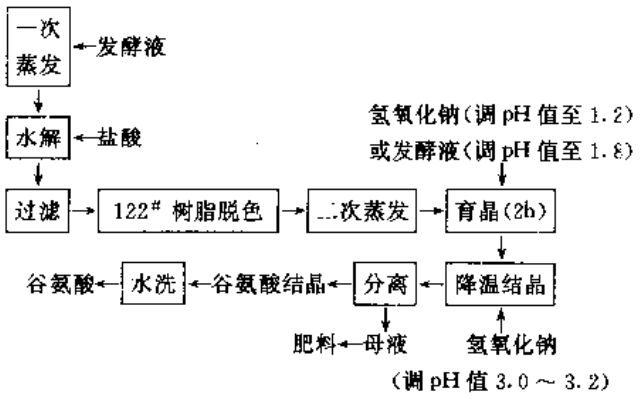
该工艺具有操作简单，废水量减少，节约酸、碱用量和成本较低等特点。在发酵产酸5.5%左右时，一般回收率为70%～75%；若发酵产酸达8%，则一次回收率可达80%以上。该法是目前国内普遍采用的提取方法。

(3) 除菌体常温等电点法 该工艺首先将发酵液中的菌体经过超速离心机分离，然后将上清液进行常温等电点操作。

(4) 浓缩、水解等电点法 该法是将谷氨酸发酵液浓缩后加入盐酸，加压水解，使菌体蛋白质、残糖等有机物被破坏，经过滤除去，然后脱色、浓缩后用碱中和至谷氨酸等电点，结晶析出。

此法的优点是：发酵液经盐酸加热水解，可回收部分发酵液中的谷氨酰胺、焦谷氨酸和菌体蛋白质中的谷氨酸。但该工艺需要耐酸耐压的水解和浓缩设备，整个过程酸性强，腐蚀性大，耗用大量的蒸汽、酸、碱，提取操作比较复杂。

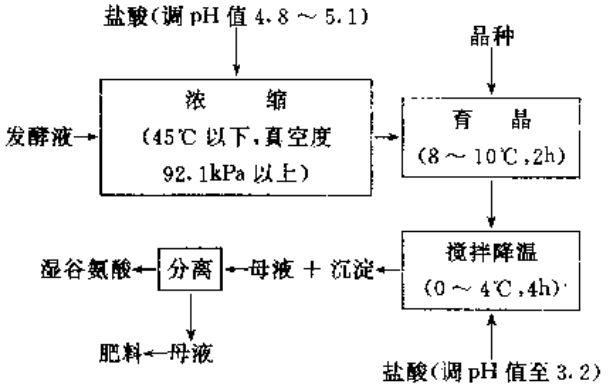
工艺流程：



(5) 低温浓缩等电法 此法是将谷氨酸发酵液在低于45℃的温度下减压浓缩，使谷氨酸含量由原来的7%～8%提高到12%～14%，采取一步低温直接等电点提取。沈阳味精厂中试结果，平均效率84%左右。

该工艺具有工艺稳定，操作方便，收率高，生产周期短，节约酸、碱用量，减少环境污染等优点。但浓缩真空度要求高，内温控制在45℃以下以不使菌体蛋白质凝固。

工艺流程：



(6) 连续等电点工艺 连续等电点工艺是在大量谷氨酸晶种存在的情况下，一边连续等量加发酵液与盐酸使溶液始终在结晶点pH值3.0处，一边连续从底部打出谷氨酸结晶液，送入育晶罐继续育晶。连续等电点工艺有采用管道式的，即发酵液通过管道加盐酸，始终控制溶液pH值在3.0；有采用起晶罐（池）的，即将发酵液和盐酸等量同时加入起晶罐（池）内，始终保持罐（池）内pH值3.0，同时从罐（池）打出谷氨酸结晶液，送入育晶罐内继续育晶。

该工艺特点是起晶罐（池）内溶液pH值始终保持在3.0，温度稳定，低浓度结晶，还可越过菌体蛋白质等电点pH值4.0左右，可节省育晶时间，提高设备利用率。该法具有温度变化小、pH值变化小、谷氨酸浓度变化小、生产周期短、成本低、操作简单、谷氨酸质量好等优点，是理想的提取工艺。

等电点提取谷氨酸的主要设备是等电点罐，见图44。

9.5.4.2. 离子交换法提取谷氨酸工艺 离子交换法提取谷氨酸，是利用阳离子交换树脂对谷氨酸阳离子的选择吸附将发酵液中的残糖、蛋白质、色素等非离子性杂质分离，再经洗脱达到浓缩提取谷氨酸的目的。

目前味精厂均采用732强酸性阳离子交换树脂。离子交换方式有多种，国内味精厂采用的方式多属于固定床法，即树脂固定在离子交换柱内，使谷氨酸发酵液流过离子交换树脂。离子交换法的主要设备是离子交换柱(图45为离子交换树脂罐外形示意图)。

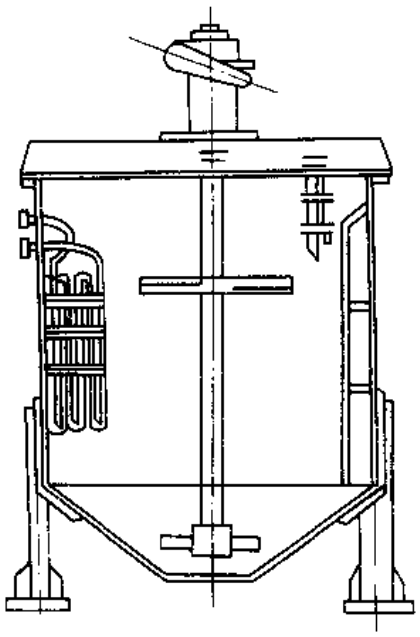


图 44　等电点罐

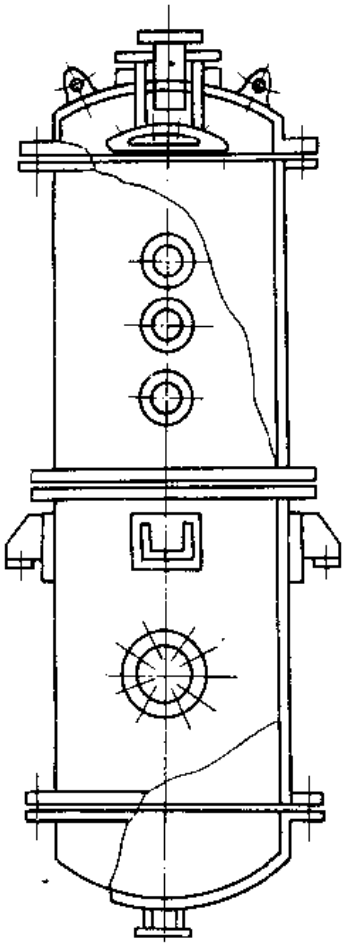
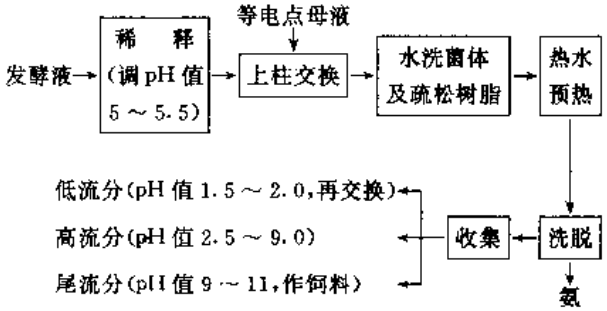


图 45　离子交换树脂罐

工艺流程：



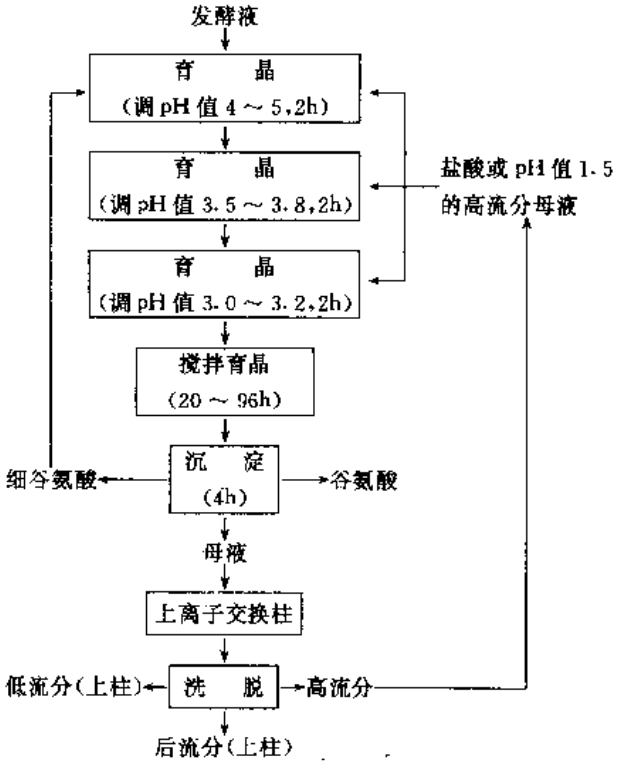
上柱液为母液、前分流分与发酵液的混合液，控制因素有上柱液的 pH 值、浓度、流速与上柱量。

一般用 NaOH 作洗脱剂，NaOH 的浓度应根据上柱液原料而定。采用双柱交换法时，可使用 10%的 NaCl 作洗脱剂。还可以发酵液作洗脱剂，利用发酵液中过量的 NH_4^+ 排除吸附在树脂上的谷氨酸。

一般再生剂用量为树脂全交换量的 1.2～1.5 倍。

9.5.4.3.　等电点-离子交换法提取谷氨酸工艺　此工艺是目前国内味精厂使用较普遍的联合提取工艺，总提取收率可达 90%以上。

工艺流程：



工艺流程图见图 46。

本工艺分两步操作，第一步将发酵液送到等电点罐提取部分谷氨酸，第二步将母液进行离子交换处理。

等电点提取回收的细谷氨酸可与发酵液并用，放入等电点罐内，用 pH 值 1.5 的离子交换高流分母液调节等电点罐内发酵液。开始流速可快些，当溶液达 pH 值 5 时，流量要放小，仔细观察晶核形成情况。当观察到晶核

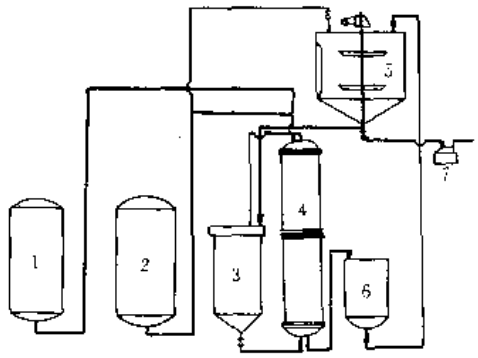


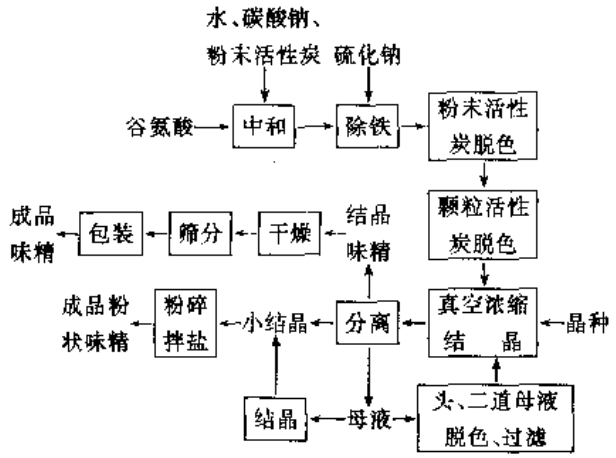
图46 等电点-离子交换法提取谷氨酸工艺流程

1—配碱罐；2—配酸罐；3—配上柱液罐；4—离子交换柱；5—等电点罐；6—高流分罐；7—离心机

时，停止加酸，育晶2h，再缓慢调pH值为3.2，继续育晶2h。开大冷却水，搅拌16～20h使其充分长晶，然后静置沉降4～6h。母液上离子交换柱，提取谷氨酸方法同前。

9.5.5. 味精生产

工艺流程：



9.5.5.1. 中和、除铁与脱色

(1) 中和 谷氨酸和碱反应生成谷氨酸一钠（味精）的过程叫做中和。在中和操作时，先把谷氨酸加水形成饱和溶液，然后加入碳酸钠或洁净的氢氧化钠进行中和。当中和至pH值6.96时（生产上控制在pH值6.4～6.5），谷氨酸几乎全部生成谷氨酸一钠。随着pH值升高，L-谷氨酸一钠发生消旋化作用，生成没有鲜味的DL-谷氨酸一钠。当中和至pH>9.0时，谷氨酸一钠全部变成没有鲜味的谷氨酸二钠。因此，中和操作应严格控制好pH值。

中和条件如下。湿谷氨酸：水=1：2，湿谷氨酸：纯碱=1：(0.3～0.34)，湿谷氨酸：活性炭=1：0.01；中和温度为夏天60℃，冬天65℃左右；中和pH值6.4～6.5。

中和操作有两种方法。第一种方法是，先在不锈钢桶内按上述配比先加入底水和活性炭，加热，开动搅拌（一般转速为60r/min），然后按定量加入谷氨酸，缓慢加入纯碱，中和至pH值6.4左右，调整中和液的浓度为21～23°Bé，把溶液加热到65～70℃使碱块溶解，继续搅拌使其反应完全，同时也起到降温作用。第二种方法是采用当量中和，即按上述方法先将底水加热至65～70℃，开动搅拌，然后按当量中和法将谷氨酸与纯碱缓慢加入，使中和液始终保持pH值6.4左右，温度在60～65℃，直至中和结束，其他操作方法同上。采取该操作工艺，溶液pH值稳定，谷氨酸钠不易破坏，中和反应比较缓慢，不易产生大量CO_2气体。

中和的主要设备为中和罐。中和罐由不锈钢板制成，罐内装有搅拌器和蒸汽加热管，见图47。

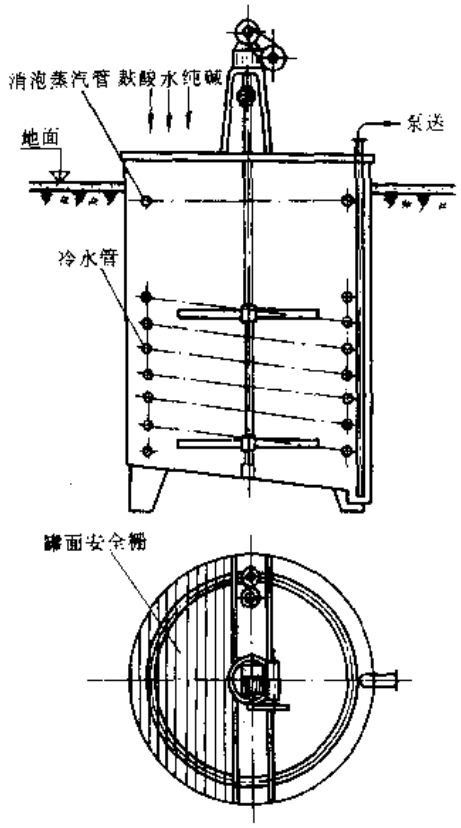


图47 中和罐结构

(2) 除铁、除锌 国内味精厂除铁、除锌的方法主要有硫化钠法和树脂法两种。

① 硫化钠法 Na_2S在中性或碱性条件下与Fe^{2+}反应生成几乎不溶于水的黑色FeS沉淀，在中性条件下(pH值6～7)与Zn^{2+}反应生成几乎不溶于水的白色ZnS沉淀，从而将溶液中的铁和锌除去。

中和后，待中和液温度降至50℃以下，复测中和液pH值在6.4左右，加入15～18°Bé（10%～12%）的Na_2S，搅拌片刻，自然沉降8h以上。然后将上清液用真空抽入脱色桶，进入脱色工序。

② 树脂法　铁以络合物的形式存在于中和液中，利用酚氧基团树脂可以使络合铁与树脂螯合成新的更稳定的络合物，从而达到除铁的目的。

采用通用 1 号、122 弱酸性阳离子交换树脂除铁、锌，可以解决硫化钠除铁所造成的污染，且除铁效果良好，是一种理想的除铁方法。

(3) 脱色　目前国内脱色的方法是先用粉末活性炭脱色，然后再用颗粒活性炭脱色。

① 粉末活性炭脱色工艺　脱色温度 60℃；溶液的 pH 值为 6.2～6.4。加活性炭后应脱色半小时以上，同时应搅拌。活性炭用量应根据活性炭脱色能力及溶液色泽的深浅来决定，一般用量为 1%～3%。

② K-15 (GH-10) 颗粒活性炭脱色工艺　经粉末活性炭脱色后，味精的透光率往往达不到要求，需经 K-15 颗粒活性炭柱再脱色一次。

颗粒活性炭脱色装置示意图见图 48。中和液顺向通过炭柱后，控制流量为每小时炭体积的 2～3 倍。进柱完毕，用 40℃温水洗去残留在炭柱内的谷氨酸钠，直洗至流出液含量为 0°Bé。用水先进行反冲，使炭层松动，并用两倍炭体积的 4% NaOH(加热至 60℃以上)顺上柱洗脱色素，待流出液至 pH 值 9 以上关住阀门，让其浸泡 4h，然后流出，再用 60℃以上热水洗涤至 pH 值 8.0。第二步再用两倍炭体积的 3%～4% HCl 上柱洗脱铁离子，先浸泡 2h，然后流出，再用自来水洗至中性。最后用自来水反冲，将炭粉冲掉，至溢流液水澄清，即可停止反冲，平整备用。

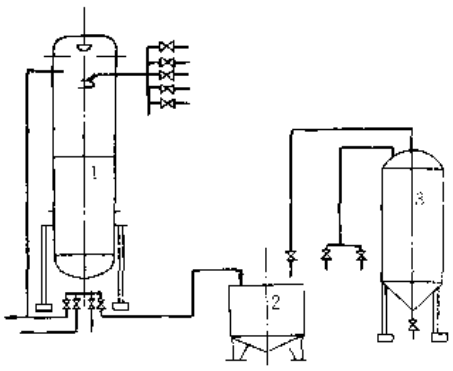


图 48　脱色柱装置示意图

1—炭柱；2—清液罐；3—真空浓缩锅

9.5.5.2.　浓缩结晶　从溶液到结晶形成包括 3 个阶段：① 首先形成过饱和溶液；② 形成晶核或加入晶种作晶核；③ 晶体长大。形成过饱和溶液是实现结晶的前提。目前常采用蒸发浓缩的方法来形成过饱和溶液。由于在高温下谷氨酸钠在水溶液中易形成焦谷氨酸钠，因此工业上采用减压蒸发浓缩。

图 49 是味精精制工艺流程图。图 50 是味精蒸发结晶罐。主要过程包括：浓缩→起晶→整晶→育晶→养晶→放锅。

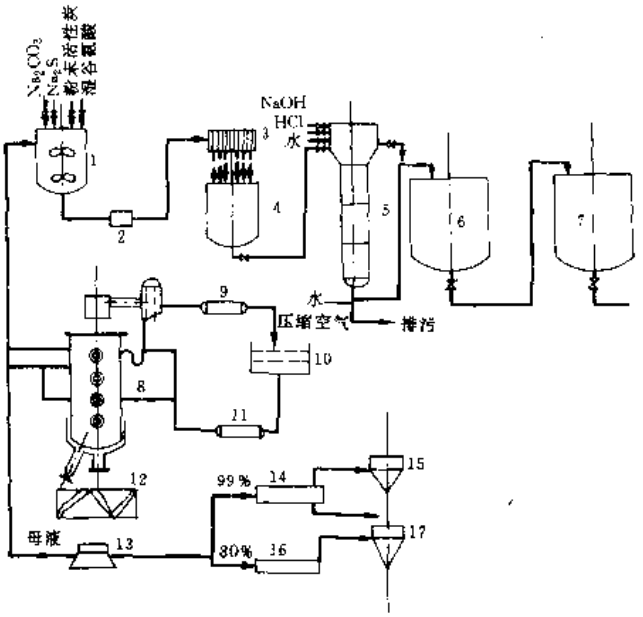


图 49　某味精厂精制工艺流程

1—中和罐；2—管道过滤器；3—板框过滤器；4，6，7—贮罐；5—K-15 活性炭交换器；8—真空浓缩罐；9—冷凝器；10—贮水池；11—加热器；12—助晶槽；13—离心机；14—沸腾干燥器；15，17—旋风分离器；16—振动流化干燥器

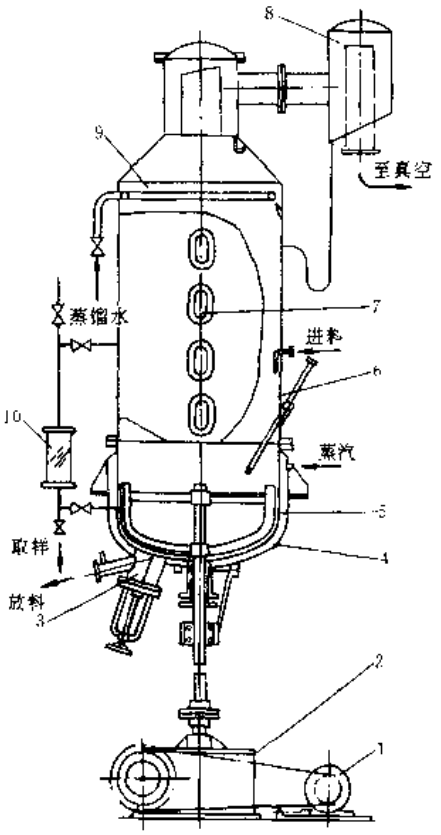


图 50　味精蒸发结晶罐

1—电动机；2—减速机；3—放料底阀；4—夹套；5—搅拌器；6—温度计；7—视镜；8—分离器；9—淋水管；10　比重计

(1) 浓缩 开真空泵，于洗净的蒸发结晶罐内吸入中和液3000L作底料，约占罐容积的60%。开夹层蒸汽进行真空加热浓缩，控制真空度在80kPa以上，温度在65℃以下，使温度、真空度稳定。约2～4h后，当罐内浓度达到29.5～30.5°Bé/62～65℃时，开搅拌，并准备起晶。

(2) 起晶 晶核形成叫起晶。生产上采用晶种起晶法。罐内浓度达养晶区浓度，即30.5～31°Bé/62～65℃时，开启吸种管，吸入预先称量好的晶种。

(3) 整晶 加晶种20～30min后，如遇到罐内晶浆出现混浊，或有少量微晶核生成，可吸入少量与罐内同温度的蒸馏水稍稍稀释，使微晶溶化除去，或使不规则的晶形得到修整，故称为整晶。整晶的效果与育成的晶型有密切关系，要注意掌握加水时间和加水量。加入同温水应从上、中、下层均匀进入。起晶后，应把搅拌开得小一些，使晶粒处于运动状态，中途不得停止搅拌而使主晶体下沉罐底。

(4) 育晶 育晶是晶体长大的主要阶段，又称为长晶。这个阶段在正常真空蒸发浓缩下主要是控制晶浆中的溶质。由于晶种长大吸收了溶质，外观晶浆浓度下降，因而需要及时进料补充，也称为补料或续料。如不及时补料，晶粒难于继续成长。补料方式有间歇加料和连续流加两种。间歇加料是育晶在比较稳定的情况下分批添加配液，配液可以是中和液或者头道母液及二道母液经脱色处理后的混合液，浓度调整到16°Bé左右。对5000L结晶罐，添加量为每次450～500L，共10次左右，正常情况下约每小时补液一次。间歇加料较麻烦，如控制不当会出现“假晶”“伪晶”。连续加料可使长晶速度和补料速度保持平衡，对500L结晶罐，配液浓度在15～16°Bé，总流加量约为5000～6000L。连续流加，罐内工作稳定，煮晶周期较短，并可采用微机控制。不管采用哪种补料方式，在育晶过程中都会有新晶核生成，可用少量同温蒸馏水洗掉，也可以稍将罐内温度提高，然后再加水洗消除新晶核。整晶过程加水次数不允许过多，一般不超过3次。

(5) 放罐 经过10h多的育晶后，晶体大小已接近产品要求，便可准备放罐。放罐前可稍提高罐内温度，并稍加些同温水，目的在于一则去掉微晶，二则使晶浆稀释，晶体更清。但放罐浓度不要低于29°Bé/65℃，放罐时要停蒸汽、去真空、放入助晶糟。放罐体积约为4000L。

(6) 养晶 晶浆放入助晶糟内，继续保温搅拌，让晶体尽量吸收溶质长晶，并保温以备分离，称为养晶。养晶时，浓度仍在29.5°Bé/60℃，保温65～68℃，助晶槽转速8～10r/min。养晶约2h，便可放入离心机分离。

中和液经第一次结晶的母液叫头道母液，头道母液经煮晶结晶分离的母液叫第二道母液，依次类推。结晶次数越多，母液纯度越差。一般头道或二道母液经稀释(16°Bé)，上脱色柱脱色除铁后，可用于制正品味精；三、四道母液仍可反复精制；五道母液由于杂质多，不能用于制正品味精，可用于粉状味精生产。目前味精产品除了99%结晶味精和80%粉状味精之外，还有98%、95%、90%、80%的小结晶味精。其操作方法和99%结晶味精基本相似，但母液道数不同，小晶体味精可用二、三、四道母液。

9.5.5.3. 分离及干燥

(1) 分离 分离的目的是将结晶与粘附的母液或水分分离开来，同时要保证晶粒的完整和晶体表面的光洁度。味精厂一般使用三足式离心机或吊篮下卸式离心机进行分离。

(2) 干燥与筛分

① 干燥 干燥的目的是通过热风带走味精表面水分，但又要保留结晶水，使干燥后结晶味精的表面含水量降到0.12%，粉末味精的表面含水量降到0.2%。晶体味精经过干燥后保持原有晶型和晶面的光洁度，不应因机械振动、相互碰撞摩擦而失去光泽。干燥时温度不能超过80℃，因为温度过高会使味精失去结晶水而焦化。常用的干燥方法有烘房干燥法、气流干燥法、振动式干燥法和沸腾干燥法。

a. 烘房干燥法 烘房干燥装置见图51。烘房干燥法具有设备简单、操作易于控制、能耗低的特点，但烘干时间长，劳动强度大，占地面积大，生产能力小，适应小规模生产。

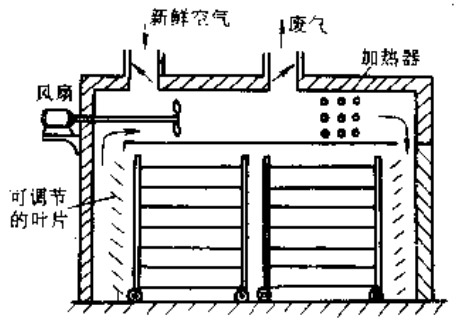


图51 厢式干燥器

b. 气流干燥法 气流干燥器见图52。气流干燥器结构紧凑，占地面积小，投资小，可以用较高温度干燥，干燥时间短，但热能利用较低，且由于干燥过程中相互碰撞与摩擦，不宜干燥优质的晶体味精。

c. 振动干燥法 主要设备为振动干燥器，它除了具有热风系统外，还具有振动送料系统，有些振动送料系统还兼有分级作用，见图53。振动干燥器生产能力大，可连续操作，物料彼此撞击和摩擦作用较轻，可获得外形美观的成品。另外多孔板还具有分筛作用，经分解产品粒度非常均匀，可以用于晶体味精干燥。但物料在机内停留时间较长，动力消耗大。

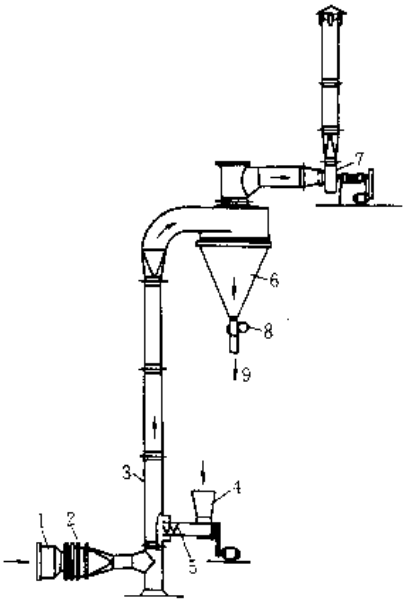


图 52　气流干燥器

1—空气过滤器；2—预热器；3—干燥管；4—加料斗；5—螺旋加料器；6—旋风分离器；7—风机；8—锁气器；9—产品出口

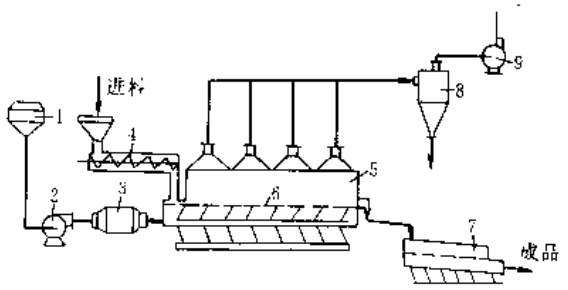


图 53　振动干燥工艺流程

1—空气过滤器；2—风机；3—加热器；4—螺旋进料器；5—振动干燥器；6　多孔振动板；7 -振动筛料机；8—旋风分离器；9—排风机

d. 沸腾干燥法　主要设备为卧式多室沸腾干燥器，见图 54。在干燥室内有一水平不锈钢网板，气流由网板下向上流动，使网板上物料被吹起，处于“沸腾”或“流化”状态。沸腾干燥设备还包括通风机、空气过滤器、加热器、旋风分离器、袋滤器和进出料装置等。沸腾干燥法

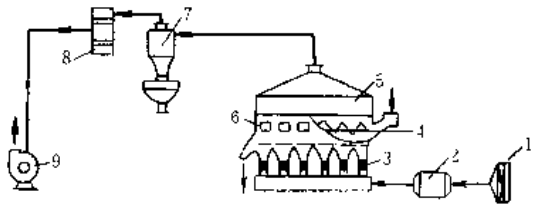


图 54　沸腾干燥设备流程

1—空气过滤器；2—空气加热器；3—气流调节阀；4—螺旋送料器；5　扩散沉降室；6—视镜；7—旋风分离器；8—袋式捕尘器；9　风机

中物料和气流混合较好，干燥速度快，生产能力大，热效率高，产品破损率低，光泽度好。适用于 99%结晶味精的干燥。

② 筛分　筛分的目的是将干燥后大小不同的味精晶体区分开来，保证晶体大小整齐，规格一致。一般筛分都具有几层筛网，可根据成品规格要求进行调换组合。

9.5.5.4.　粉状味精的混盐与磨粉

(1) 混盐　为了调整味精的含量规格，通常在味精中加入一定量的精制食盐，使味精达到质量指标。

(2) 磨粉　干燥后的粉状味精称为原粉，与盐混合投入万能粉碎机、摇摆式颗粒机中进行磨粉过筛，筛目为 100 目，粉碎机转速为 2000r/min 左右。将粉碎后的味精加入 V 型拌粉机或双螺旋拌粉机、球磨机中均匀混合，经抽样合格后包装入库。

9.6.　质量标准和技术指标

9.6.1.　质量标准

(1) 99%味精质量标准　99%味精执行中华人民共和国国家标准 GB 8967—88。

① 感官指标　本品为白色、无色柱状结晶或白色结晶性粉末，有光泽，无肉眼可见杂质，具有特殊的鲜味，无异味。

② 理化指标　见表 29。

表 29　99%味精质量标准

项　目		指　标
谷氨酸钠含量，%	≥	99.0
透光率，%	≥	98
比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$，(°)		24.8～25.3
氯化物（以 Cl^- 计），%	≤	0.1
pH 值		6.7～7.2
干燥失重，%	≤	0.5
其他氨基酸（点样 50μg）		一点
砷，mg/kg	≤	1
重金属（以 Pb 计），mg/kg	≤	10
铁，mg/kg	≤	5
锌，mg/kg	≤	5
硫酸盐（以 SO_4^{2-} 计），%	≤	0.03

(2) 95%、90%及 80%味精质量标准　这些味精执行中华人民共和国行业标准 QB 1500—92。标准含盐味精的理化指标见表 30，特鲜（强力）味精的理化指标见表 31。

(3) 日本及美国的味精质量标准　见表 32 和表 33。

9.6.2.　技术指标

(1) 淀粉转化率　酸水解如条件控制适当，转化率

表30 标准含盐味精的理化指标

项目		指标		
		95%味精	90%味精	80%味精
谷氨酸钠，%	≥	95.0	90.0	80.0
透光率，%	≥	95	92	89
食用盐（以NaCl计），%	≤	5.0	10.0	20.0
干燥失重，%	≤	0.5	0.7	0.9
铁，%	≤	10		
硫酸盐（以SO_4^{2-}计），%	≤	0.3		
锌，mg/kg	≤	5		
砷（以As计），mg/kg	≤	0.5		
重金属（以Pb计），mg/kg	≤	10		

表31 特鲜（强力）味精的理化指标

项目		指标	
		添加5'-鸟苷酸二钠	添加呈味核苷酸钠
谷氨酸钠，%	≥	X	
5'-鸟苷酸二钠或核苷酸钠，%	≥	0.8 (Y)	1.5 (Y)
透光率，%	≥	89	
食用盐（以NaCl计），%	≤	$100-X-Y$	
干燥失重，%	≤	1.0	
铁，mg/kg	≤	10	
硫酸盐（以SO_4^{2-}计），%	≤	0.03	
锌，mg/kg	≤	5	
砷（以As计），mg/kg	≤	0.5	
重金属（以Pb计），mg/kg	≤	10	

注：X代表产品标签上标示的含量。

表32 日本两家公司味精质量标准

项目		味之素公司	协和发酵公司
谷氨酸钠，%	≥	99	99
$[\alpha]_D^{20}$，(°)		24.8～25.3	24.8～25.3
重金属，mg/kg	≤	20	20
砷，mg/kg	≤	2	2
氯化物，%	≤	0.07	0.035
干燥减量，%	≤	0.2	0.2
铁，mg/kg	≤	30	
粒度，目		30～60	

表33 美国味精质量标准

项目		指标
谷氨酸钠，%	≥	99
$[\alpha]_D^{20}$，(°)		24.8～25.3
pH值（5%溶液）		6.7～7.2
砷，mg/kg	≤	3
氯化物，%	≤	0.2
重金属，mg/kg	≤	20
铅，mg/kg	≤	10
干燥减量，%	≤	0.3

最高可达91.8%。实际转化率在90%左右。

（2）谷氨酸发酵转化率（谷氨酸对糖产率）　实际转化率低于理论转化率，目前生产水平为40%～50%。

（3）尿素利用率　理论耗用率为40.78%。实际耗用率大于理论耗用率。

（4）谷氨酸提取率（粗制级收率）　目前生产上总收率为85%～90%。其中一次收率，离子交换法为70%，等电点法为60%。

（5）谷氨酸精制收率　100kg谷氨酸理论上可制得127kg味精。实际收率为理论收率的90.5%～94.5%。

（6）味精结晶收率　一般味精结晶率为60%，结晶成品率为45%～55%。

10. 呈味核苷酸

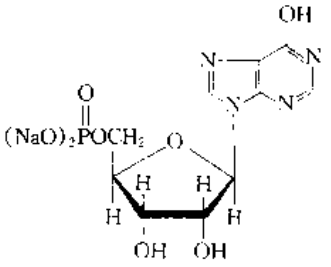
10.1. 概　述

1847年德国人Liebig从牛肉汁中分离出肌苷酸，随后在1895年查明其化学结构。1894年Hammersten及1898年Ban从胰脏核酸中分离出鸟苷酸并加以命名，1930年Leuene鉴定出其化学结构与肌苷酸相同。1913年谷氨酸鲜味的发现者池田教授的学生小玉新太郎博士研究松鱼浸出物时发现肌苷酸的呈味性，这是在发现谷氨酸鲜味的5年之后。1959～1960年，日本山佐酱油公司的国中明等人发现鸟苷酸具有鲜味并使之实用化，并与味之素公司的池田等人报道肌苷酸与谷氨酸具有相乘的调味效果，致使呈味核苷酸的研究工作有了飞跃性的发展，并逐步开始工业化生产。日本在60年代用酵母核酸酶解法生产呈味核苷酸；70年代初应用全合成途径由缺陷型变异株直接发酵生产呈味核苷酸；70年代末至80年代以发酵法生产核苷（肌苷、鸟苷），再经化学磷酸化生产呈味核苷酸。1980年日本的肌苷酸年产量为2000t，鸟苷酸为1000t，70年代至80年代呈味核苷酸年产量增加1.1倍。

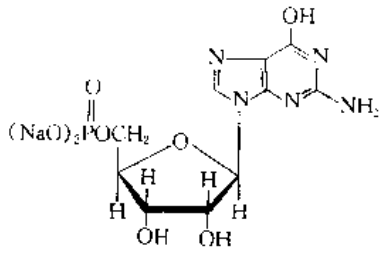
在中国，1966年上海应用菌体自溶法生产呈味核苷酸；1967年杭州及广东江门酶解法核苷酸投产；1983年上海高核酸酵母试验成功，在福建莆田投产，为酶法生产

呈味核苷酸提供了廉价的原料。近几年，随着复合调味料及方便面消费量的大幅度增加，呈味核苷酸的使用量也大幅度上升，目前中国使用的呈味核苷酸几乎都是从日本和韩国进口的。

目前普遍使用的具有鲜味和助鲜作用的核苷酸是 5′-肌苷酸钠 (disodium 5′-inosinate，简称 IMP) 和 5′-鸟苷酸钠 (disodium 5′-guanylate，简称 GMP)。IMP 分子式 $C_{10}H_{11}O_8N_4PNa_2 \cdot 7.5H_2O$，分子量 527.25；GMP 分子式 $C_{10}H_{12}O_8N_5PNa_2 \cdot 7H_2O$，分子量 533.26。它们的结构式如下：



IMP 结构



GMP 结构

它们是无色或白色晶体或白色结晶粉末，没有气味，但具有特殊的滋味，难溶于乙醇、乙醚等有机溶剂，易溶于水。在酸性 (pH 值 2 左右) 溶液中加热易分解，在微酸性、中性和碱性溶液中加热稳定。磷酸脂酶的存在能使 IMP 和 GMP 分解。IMP 的阈值为 0.025%，GMP 的阈值为 0.0125%。

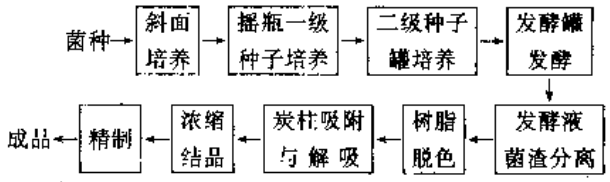
IMP 与 GMP 本身的鲜味并不突出，但少量的 IMP、GMP 或两者各 50%的混合物与味精混合后，能使混合物的鲜味成倍增长，因此呈味核苷酸具有强烈的助鲜作用 (即协同效应)。GMP 的助鲜效果约是 IMP 的 2 倍。呈味核苷酸还具有突出主味、改善风味、抑制异味的功能，特别是与味精混合使用后，不仅能使鲜味增强，同时还能使滋味更好，成本下降。因此，呈味核苷酸广泛用作食品的增鲜剂。现在呈味核苷酸大量用于复合味精、固态汤料、复合调味料等食品中。

10.2.　生产方法

10.2.1.　发酵法生产工艺

10.2.1.1.　直接发酵法　此工艺是利用微生物在深层液体发酵过程中代谢积累 IMP 来制备的。用直接发酵法生产 IMP 在日本等国已形成工业化规模，生产工艺与设备与谷氨酸发酵基本相同，但 GMP 的直接发酵法生产还处在实验阶段。

IMP 直接发酵法工艺流程：



菌体采用由谷氨酸棒状杆菌 2305 经紫外线及硫酸二乙酯处理后得到的营养四缺陷型 (缺腺嘌呤、甲硫氨酸、组氨酸和烟酸) 变异菌株 265。

(1) 斜面培养　培养基成分：葡萄糖 1.0%，酵母膏 0.4%，蛋白胨 0.7%，牛肉膏 1.4%，氯化钠 0.25%，琼脂 2.5%。用氢氧化钾调 pH 值 7.0，于 120℃灭菌 30min，制成斜面，划线接种后，于 30℃下恒温培养 24h。

(2) 摇瓶一级种子培养　培养基成分：葡萄糖 2.0%，蛋白胨 1.0%，酵母膏 1.0%，氯化钠 0.25%。用氢氧化钾调 pH 值 7.0，于 120℃灭菌 20min。500mL 三角瓶装液量为 150mL。在 30℃恒温下摇床振荡培养 16h。

(3) 二级种子罐培养　培养基成分：水解糖 3.0%，玉米浆 3.0%，酵母水解液 12%，尿素 0.1%。用氢氧化钾调 pH 值 7.0，实罐于 120℃灭菌 20min，接入 2%的一级种子，于 30～32℃培养，通风量 1∶0.5，罐压 0.1MPa。搅拌转速 330r/min，培养时间 14～16h。

(4) 发酵　培养基成分：水解糖 10%、玉米浆 5%、硫酸镁 0.4%，用氢氧化钾调 pH 值 7.0，实罐于 120℃灭菌 15min；尿素 0.3%、磷酸氢二钾 2.6%，在补料罐中于 120℃灭菌 15min，冷却后加入发酵罐中。投入 5%的二级种子，于 30～32℃、通风量 1∶0.2、罐压 0.1MPa、搅拌转速 230r/min 的条件下发酵 72～96h 后，升温至 60℃即可放罐。在发酵过程中通过流加尿素控制 pH 值 6.7～7.0。

10.2.1.2.　半合成法生产肌苷酸　半合成法又称分段合成法 (salvage synthesis)，它是在发酵过程中添加次黄嘌呤，由微生物产生的胞外酶催化生成肌苷酸。中国研究成功的半合成法肌苷酸产率接近直接发酵法，但次黄嘌呤来源困难，尚未能投入正式生产。

菌种为野生型产氨短杆菌。

斜面培养基 (重量/体积)：葡萄糖 3%、酵母膏 1%、蛋白胨 1%、氯化钠 0.3%、琼脂 2%，pH 值 7.0；种子培养基 (重量/体积)：葡萄糖 3%、酵母膏 1%、蛋白胨 1%、氯化钠 0.3%、尿素 0.2%，pH 值 7.0；发酵培养基 (重量/体积)：葡萄糖 10%、硫酸镁 1%、玉米浆 3%、

蛋白胨1%、磷酸二氢钾1%、磷酸氢二钾1%、氯化钙0.01%、尿素0.7%、次黄嘌呤0.5%，pH值7.0。

所有培养基于121℃灭菌20min，斜面接种后，于30℃培养2天，置4℃冰箱备用。种子培养基于250mL三角瓶内盛培养液25mL，置往复式摇床（振幅8cm，频率120次/min）于30℃振荡培养16h。发酵使用500mL三角瓶，盛40mL发酵液，于30℃振荡培养2～3天后，添加次黄嘌呤，继续培养1～2天。

在发酵过程中，通过流加尿素控制pH值6.7～7.0，最高产5′-肌苷酸12g/L左右。

10.2.1.3. 发酵液中IMP的提取

（1）菌渣分离 将发酵液置贮液槽内，缓慢加入盐酸调pH值至2.5，再加1.5%酸性白土，搅拌15min后，经板框压滤，弃菌渣得清液。

（2）树脂脱色 采用通用1号氢型酚醛树脂，有良好的脱色效果。上柱液与树脂之比为15∶1，脱色率可达60%～75%。上柱方法是，取上述清液流经脱色树脂，控制好流速，流毕，用5～6倍树脂床体积的0.5%氯化钠-0.1mol/L盐酸液洗柱，流出液并入脱色滤液。

（3）炭柱的吸附与解吸 发酵液经脱色树脂处理后已除去70%左右的色素，但还有无机盐等杂质，且流出液量庞大，须经活性炭处理，以去盐并达到部分浓缩的目的，若控制得当可进一步减少色素量。炭柱采用769型活性炭，其用量为发酵液体积的3%～5%。吸附过程为，经脱色树脂处理后的发酵液上炭柱，控制流速，并不断取样，用721型光度计于420nm测定色素量，其光密度不得超过0.1，如流出液中OD值过高，则提示肌苷酸的流失，应予防止。解吸过程是，先用1～2倍炭床体积的80℃的水洗柱，弃去流出液，再以80℃的1倍炭床体积的1mol/L氢氧化钠溶液浸泡炭柱半小时左右解吸肌苷酸，接着以80℃的3倍炭床体积的0.05～0.1mol/L氢氧化钠溶液解吸，并收集，并注意其中流出液pH值的变化，待pH值由2.5逐渐升至11时，解吸即告完毕。

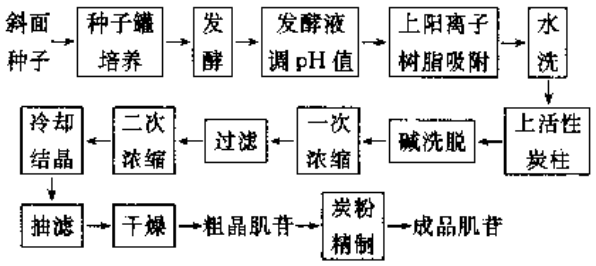
（4）炭柱解吸液的浓缩 收集全部解吸液，调pH值7.0～8.0，减压浓缩至30～35°Bé。肌苷酸钠含量可达8%～12%。

（5）肌苷酸钠的结晶与重结晶 浓缩，经24h冷冻结晶后，经抽滤得色泽较黄的粗结晶，母液可回收。其粗晶加入蒸馏水，浓度为30%～40%，在加热、搅拌下促其溶解，并加入适量粉状活性炭，30min后趁热过滤，滤去活性炭等杂质，置冰库结晶，次日抽干。可得纯度在97%以上的5′-肌苷酸钠结晶。

10.2.2. 二步法生产工艺

二步法是利用直接发酵法先得到肌苷和鸟苷，然后将其用化学法或酶法进行磷酸化而得到呈味核苷酸。

10.2.2.1. 肌苷生产工艺 工艺流程：



生产菌种以枯草杆菌的腺嘌呤缺陷型为主，如枯草杆菌ATCC3952，其他如产氨短杆菌、嗜石油棒杆菌也可用于生产。

（1）斜面及平板种子培养 培养基组成为葡萄糖1%、蛋白质0.4%、酵母膏1%、牛肉膏1.4%、琼脂2%，pH值7.0，于0.1MPa压力下灭菌20min。斜面和平板制好后于32℃空白培养48h，挑选无染菌的斜面或平板移入菌种，再培养48h，放入0～4℃冰箱备用。肌苷产生菌常有回复突变发生，由于部分菌种遗传标记丧失而使发酵产量下降。菌种通常3个月左右进行平板单菌分纯一次，从而稳定发酵产量。

（2）一级种子培养 培养基组成为葡萄糖2%、蛋白胨1%、酵母膏1.5%、玉米浆0.5%、氯化钠0.25%、尿素0.2%，pH值7.0，于0.1MPa压力下灭菌20min。种子培养结束，通常pH值6.4～8.0，以58-1G型光电比色计650nm滤光片测定OD值为0.8～0.85，残糖约0.5%，镜检为革兰氏阳性棒状杆菌，无杂菌。

（3）二级种子培养 培养基组成为淀粉水解糖2%、玉米浆0.5%、酵母粉2%、氯化钠0.25%、尿素0.2%，pH值7.0，于0.1MPa压力下灭菌20min。培养温度32～34℃，搅拌速度300r/min，通风量1∶0.2，培养7～8h。

（4）发酵 培养基组成为淀粉水解糖10%、酵母粉1.5%、硫酸镁0.1%、硫酸铵0.5%、磷酸氢二钾0.5%、氯化钙0.1%、尿素0.25%（分消），pH值7.0，于0.1MPa压力下灭菌10min。培养温度34～36℃，通风量1∶0.2，10m³发酵罐转速160～180r/min。

肌苷发酵一般可使用A_3钢材发酵罐（即铁制发酵罐）。

（5）肌苷的提取 发酵液用硫酸或盐酸调pH值2.5，带菌体上732#阳离子交换树脂柱，肌苷被吸附，然后用去离子水洗脱，再经769活性炭柱吸附除盐，用碱液洗脱，洗脱液浓缩，放冷结晶，滤干，重新在水中加热溶解，炭粉脱色，重结晶后得产品。

肌苷发酵液产率在6～10g/L之间，一般每吨732#阳离子树脂经充分再生后可吸附3t发酵液中的肌苷。

10.2.2.2. 由AICAR(S)生产5′-鸟苷酸 在工业上直接发酵生产5′-鸟苷酸是比较困难的，而一些核苷如AICAR(S)（5-氨基-4-氨甲酰咪唑核苷）、黄苷、鸟苷用发酵法可容易获得，再将其磷酸化得到5′-鸟苷酸。工业

生产中多采用枯草杆菌、巨大芽孢杆菌等进行AICAR(S)发酵。

AICAR发酵菌种主要为枯草杆菌IAM1523、巨大芽孢杆菌IAM1245、黄色短杆菌No.2247。

培养基组成：葡萄糖8%，氯化铵1.3%，尿素0.3%，硝酸铵0.2%，味液6mL/L，$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.04%，Fe^{2+}、Mn^{2+}各2mg/kg，碳酸钙5%，酵母膏0.03%，核糖核酸0.11%。用氢氧化钾调节上述培养基至pH值7.4，于30℃发酵65h，发酵液中AICAR生成量可达10～13g/L。用阳离子交换树脂吸附后，用稀氨水洗脱AICAR。将AICAR溶于含有氢氧化钠的甲醇中，加二硫化碳后加热，使AICAR和生成的甲基黄原酸钠反应生成2-巯基肌苷。除去溶剂，用过氧化氢氧化。将含有氧化生成物的反应液加过量氨水后加热，得到鸟苷(GR)，收率为AICAR的60%～70%。鸟苷经过磷酸化成鸟苷酸。

10.2.2.3.　肌苷的磷酸化　磷酸化制备5′-肌苷酸的方法有两种。

(1) 2′,3′位羟基保护磷酸化法　肌苷的化学结构中戊糖基部分2′,3′和5′位上具有可被磷酸酯化的羟基，可选用适当的保护基团对2′,3′位羟基进行保护，用合适的磷酸酯化剂对5′位羟基进行磷酸化，最后再分解除去2′,3′位保护基，得5′-肌苷酸。

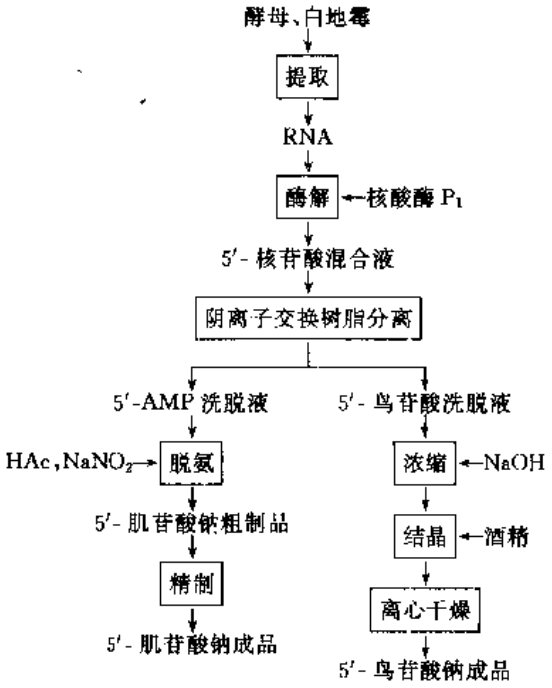
(2) 2′,3′位羟基不保护磷酸化法　由肌苷、三氯氧磷($POCl_3$)和极性有机溶剂组成的混合液，在适当的温度和搅拌条件下，高选择性地对肌苷的5′-羟基磷酸化。此方法简便，是国内主要研究和试产的制备方法。

磷酸化制备IMP工艺如下：在装有搅拌器、滴液容器和温度计的反应器内加入肌苷、磷酸三乙酯和水(其重量比为2∶25∶0.006)，冷却至0℃，在搅拌下缓缓滴入适量的三氯氧磷，并维持0℃的反应温度，搅拌8h终止反应。将反应液倾入适量的冰水中进行水解，水解液经纸层析定量测定，磷酸化程度可达98%。再加入氢氧化钠溶液使呈碱性，采用混合溶剂结晶法使反应产物析出结晶。抽滤，用酒精淋洗，抽干。IMP收率在80%左右。

10.2.3.　酶解法生产工艺

此法是目前采用较普遍的方法。酶法降解生产呈味核苷酸有两种具体方法：酶解法和自溶法。酶解法一般指用专门培养的菌种产生的核酸酶P_1来降解核酸得到核苷酸。自溶法是利用菌体细胞内的核酸酶P_1专一地作用于本身的核糖核酸，使降解成5′-核苷酸，然后从细胞内渗出来。可以自溶的有酵母及细菌。一般酵母在酸性条件下自溶生成3′-核苷酸，在碱性条件下才能生成5′-核苷酸，因此自溶法必须控制在碱性条件下生产。

工艺流程：



(1) RNA的提取　RNA在细菌、酵母及白地霉细胞中含量很多，干物质可达10%左右，且来源很广泛。工业生产中常使用啤酒酵母、纸浆酵母及豆制品或其他粮食制品的下脚料培养的白地霉来提取RNA。常使用的提取方法如下。

① 稀碱法　啤酒酵母用水洗2～3次，倾去水层，离心收集酵母，加入1%氢氧化钠(以干酵母计10%)，在20℃下抽提30～45min，然后用6mol/L盐酸调整pH值7.0(盐酸用量约为提取液的4%)，保持10min后迅速冷却至10℃以下，在低温下放置1～2天析出蛋白质及酵母残渣，取上清液，用6mol/L盐酸调至pH值2.5～3.0，低温下放置5h，离心收集RNA。

② 盐法　称取100kg压榨的白地霉(含水量80%)，加入120kg 20%盐水，加热至90～95℃，不断搅拌，保温3h，冷却至室温，静置3～4h，离心收集RNA。

(2) 核酸酶P_1的制备　目前核酸酶P_1主要由桔青霉培养而获得。桔青霉菌种为中国科学院微生物研究所筛选出来的As3.2788 (penicillium citrinum)，采用液体培养法，培养液不再精制，作为粗酶液用于生产。

液体培养基组成：淀粉水解液5%，蛋白胨0.5%，磷酸二氢钾0.05%，$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.04%，$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.05%，氯化钙0.03%。采用50L发酵罐装35L培养液，调pH值6.0，加5mL消泡剂，在120℃下灭菌15min，冷却至30℃接入茄子瓶孢子，罐压0.1MPa，搅拌速度350r/min，于28～30℃下通风培养40h，通风量在泡沫期前为1∶0.3，在泡沫期为1∶0.4，在泡沫期后为1∶0.5，发酵结束后用纱布过滤除去菌体，即得核酸酶P_1粗酶液。

(3) 酶解

① 使用核酸酶 P_1 降解 RNA　采用 0.5%～1.5% 的 RNA 底物浓度，加入核酸酶 P_1 10%，控制 pH 值在 5.6 左右，作用温度 65℃，维持 2h，即可得到 4 种 5′-核苷酸（AMP，CMP，GMP，UMP）的混合液。

② 自溶法　将含量约 67% 的湿菌体在 60～65℃下用 0.03mol/L 碳酸氢钠-碳酸钠缓冲液或直接用氢氧化钠溶液调整 pH 值至 10，维持此温度 20min，使菌体自溶，得到 4 种 5′-核苷酸的混合液，用 732 强酸性阳离子树脂交换，调整 pH 值 4.8～5.0 以去掉自溶液中的钠离子。

（4）分离结晶　把 5′-AMP 和 5′-鸟苷酸从混合的 5′-核苷酸中分离出来，一般采用强碱性阴离子层析树脂（氯型，100～200 目）。将混合液用工业盐酸调 pH 值 3.5～4.0，上柱 5′-核苷酸总量约为树脂全交换量的 5%，用 0.0035mol/L 盐酸（pH 值 3.5）洗脱 5′-AMP，用 0.007mol/L 盐酸（pH 值 2.5）洗脱 5′-鸟苷酸。

5′-鸟苷酸洗脱液用氢氧化钠调至 pH 值 6.4，真空浓缩，加 2 倍的酒精即得 5′-鸟苷酸钠结晶，经离心干燥即为成品。

5′-AMP 需经脱氨制 5′-肌苷酸。

（5）5′-AMP 脱氨制取 IMP　取 5′-AMP 洗脱液，在搅拌下加入 10mol/L 醋酸（用量为洗脱液的 1/8），再加入亚硝酸钠（用量为洗脱液的 1/4），进行脱氨反应，反应约 40～50min 之后，每隔 1h 加入适量的醋酸和亚硝酸钠，共需反应 6h，脱氨结束。反应过程中温度保持在 45℃，pH 值在 3.5 左右。脱氨后，加入少量活性炭进行脱色，然后用氢氧化钠调 pH 值至 7.2，再用 3 倍的酒精进行结晶，即可得到 5′-肌苷酸钠粗制品。

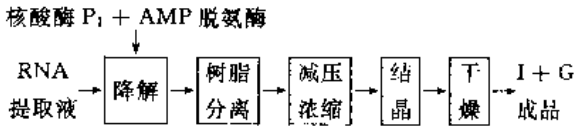
将粗制品用水稀释至 2%～5%，用 2mol/L 盐酸调至 pH 值 2.0～2.5，缓慢通过 732# 阳离子树脂，待上柱完毕，用 pH 值 2.5～3.0 的水洗脱，收集 5′-肌苷酸流分，用氢氧化钠调节 pH 值至 7.2，然后减压浓缩，再加入 2～3倍体积 95% 的酒精，此时即有 5′-肌苷酸钠结晶析出，离心分离，干燥，即获得 5′-肌苷酸钠结晶成品。

10.2.4.　双酶法生产 I+G 工艺

用核酸酶 P_1 降解 RNA，可直接获得 GMP，而 AMP 尚需经亚硝酸脱氨生产 IMP。日本于 60 年代中期使用核酸酶 P_1 降解 RNA，实现了呈味核苷酸的工业生产，70 年代后采用固定化双酶体系（核酸酶 P_1 和 AMP 脱氨酶）降解 RNA 直接生产 I+G，批量投料达 1t RNA，年产 I+G 2000t 左右。日本山佐酱油公司和武田药厂是酶法生产呈味核苷酸的最大厂商。

上海市工业微生物研究所在 60 年代用酶解法生产单核苷酸的基础上，又完成了国家科委重点攻关项目“双酶法生产 I+G”，主要成果是筛选获得一株腺苷酸脱氨酶菌株，诱变枯肯霉提高其产核酸酶 P_1 的活力，改进 RNA 降解条件和提取技术，从而实现了工业化生产。

工艺流程：



（1）核酸酶 P_1 制取　种子和发酵培养基（重量/体积）组成为葡萄糖 5%、蛋白胨 0.5%、磷酸氢二钾 0.05%、磷酸二氢钾 0.05%、$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.04%、$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.01%、硫酸锌 0.02%，pH 值 6.0。

深层发酵时 500L 罐装 300L 培养基，0.1MPa 蒸汽灭菌 15min，接种量 1%～2%，搅拌转速 250～300r/min，培养温度 28～30℃，通风量 1∶(0.6～0.8)，培养 40h 左右。核酸酶 P_1 活力达 800～1000 单位/mL。

（2）AMP 脱氨酶的液体或固体法制取　固体培养仅以麸皮为原料，以麸皮∶水＝1∶1.2 充分拌和均匀，0.1MPa 蒸汽灭菌 20min，冷却后接入孢子悬浮液，放入室温 28～30℃的曲室内培养，16h 后菌丝开始旺盛生长，曲温可能高至 40℃左右，此时需翻曲几次，保持曲温不超过 38℃，40h 左右出曲。加入曲重量 10 倍的水浸泡 3h，间断搅拌。过滤除去曲渣，清液即为脱氨酶液。

（3）酶解　RNA（一般含量为 70%～80%）为 2% 浓度，夹层升温至 70℃，调整 pH 值 5.1～5.3，加入核酸酶 P_1 10%～15%（体积），继续升温至 72℃，在 72～75℃间搅拌保温 2.5h，并流加液碱控制 pH 值在 5.1～5.3 之间，降解结束后降温至 53℃，加入腺苷酸脱氨酶液 10%（体积），添加硫酸控制 pH 值 5.0～5.2，在 53℃保温 3h，脱氨酶转化率可达 89%。

（4）分离及浓缩　用 CSSTO 阳离子交换树脂对 I+G 进行分离纯化。单核苷酸上柱量为 5%，用去离子水洗脱。将含 I+G 的洗脱液经薄膜浓缩，冷却后以浓缩液体积 3 倍量的 95% 冷乙醇析出 I+G，收集 I+G 固体，并用适量乙醇脱水、干燥，即得米黄色粉状 I+G 产品。

若适当提高浓缩倍数，然后放入冷库过夜，可以结晶出 I+G。

10.3.　质量标准

目前中国还没有呈味核苷酸的国家标准，表 34 是日本的质量标准。

表 34　日本呈味核苷酸的质量标准

项　目		指　标	
		5′-肌苷酸钠	5′-鸟苷酸钠
含量，%	≥	97	97
性状		无色、白色结晶或白色结晶粉末	无色、白色结晶或白色结晶粉末
溶液		无色透明	无色透明

续表

项　目		指　标	
		5′-肌苷酸钠	5′-鸟苷酸钠
		(0.5g/10mL 水)	(0.5g/10mL 水)
溶液 pH 值		7.5～8.5	7.5～8.5
砷，mg/kg	≤	2.0	2.0
重金属，mg/kg	≤	20	20

11. 酵母抽提物

11.1. 概　述

自 1889 年 Salkohski 发现酵母自溶现象之后，欧美各国对酵母抽提物的生产进行了深入的研究，并用作肉类抽提物的代用品。1902 年出现了生产酵母抽提物的工厂。在酵母抽提物的味道和营养价值上有较早改进之一的是 Nolf 在 1911 年获得的一项专利，他的方法包括了今天实际工业生产上的大部分基本步骤。目前国际上酵母抽提物的生产和应用已形成一个独立的工业体系，成为发酵工业中具有巨大经济效益的产业，1993 年世界酵母抽提物产量约为 50kt，主要是膏状和粉状两种产品。近几年酵母抽提物的产量有较大增长，估计目前世界年产量约为 100kt。中国第一家年产量为 500t 的调味型酵母抽提物生产工厂于 1994 年 5 月在广东东莞建立。随着食品工业的发展和消费水平的提高，尤其是方便面市场的迅速扩大，中国的酵母抽提物的用量将日趋扩大。

1977 年国际蛋白质水解委员会（International Hydrolyzed Protein Council）将酵母自溶物定义如下："自溶酵母抽提物是全世界用作天然食品调味料的食物的配料。它们的主要成分是：① 氨基酸、肽以及多肽，它们是由于食用酵母中存在的天然酶使肽键发生酶促分解而产生的；② 酵母细胞的水溶性成分。在加工过程中可加入符合食用标准的盐。自溶酵母抽提物可为液体状、膏状、粉状或颗粒状。"委员会建议的化学指标列于表 35。

表 35　自溶酵母抽提物的化学规格

项　目		指　标
总氮（不含氯化钠，干基），%	≥	9.0
α-氨基酸（不含氯化钠，干基），%	≥	3.5
谷氨酸（干基），%	≤	12.0
总钠（干基），%	≤	20.0
总重金属（干基），mg/kg	≤	20.0
铅（干基），mg/kg	≤	10.0
砷（干基），mg/kg	≤	3.0
溶解度①，%	≥	99.0
pH 值②		4.5～6.0

① 每 100mL 水 5g 酵母抽提物（20℃）。

② 2%酵母抽提物溶液（溶于蒸馏水中）。

酵母自溶物具有大量的氨基酸、肽类及少量的呈味核苷酸，因此是一种良好的风味强化剂，具有增鲜、增香及赋予食品醇厚味的特点。同时它又可以突出食品的良好风味，掩盖食品的异味或食品在加工过程中产生的异味，对食品风味具有调和的功能。此外它含有大量的可溶性氮和一定量的 B 族维生素、含磷物质和微量矿物质，因此又可以作为营养添加剂。它使用安全、方便、广泛，而且品质稳定，经高温蒸煮也能保持原来的风味。

11.2. 生产方法

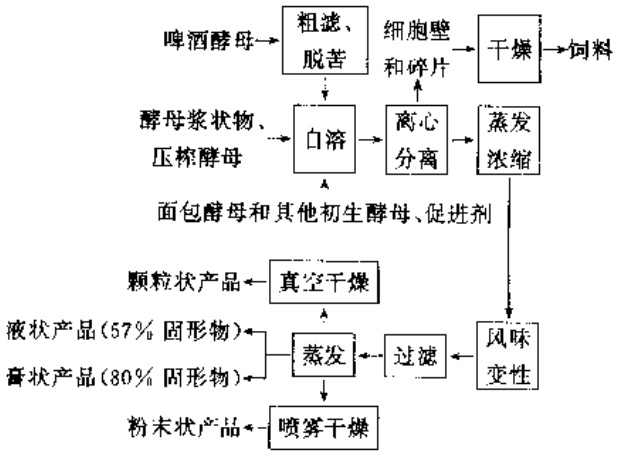
生产酵母抽提物的方法主要有自溶法（autolysis）和酸水解法。

自溶法的原料是活性酵母，而酸水解法是用无活性酵母作为原料的。酸水解法的优点是水解效率高，速度快；缺点是产品食盐量高，损失了一些氨基酸和维生素，风味不及自溶物好。由于酸水解法的生产工艺与水解植物蛋白工艺相同，而且产品性质也相似，所以常把它归入水解植物蛋白一类中。

自溶法生产酵母抽提物的原理是，在一定的温度下使酵母细胞死亡，但又不使酵母细胞内的酶失去活性，在适宜的条件（温度、pH 值、时间等）下，这些酶作用于自身细胞，使细胞膜和细胞壁失去选择性，并且使细胞膜和细胞壁的渗透性增大，使细胞内的可溶性物质透析出来，同时这些酶将透析出来的物质水解成氨基酸、肽类及呈味核苷酸。

酵母自溶抽提物是用水悬浮液中的活酵母细胞经压榨脱水后制成的酵母饼（含水 70%）或活性干酵母（含水 8%）制成的。所用的酵母主要有啤酒酵母、面包酵母、乳酸酵母以及产朊假丝酵母等。

工艺流程：



自溶物的收率约为原料酵母固形物的 48%左右。

提高酵母自溶物收率的方法有：

(1) 用溶菌酶和微生物葡聚糖酶消化完整的酵母。

(2) 添加能够作用于析出细胞外的蛋白质的蛋

白酶。

(3) 细胞的机械破裂，如用均质机和胶体磨等。

(4) 添加氯化钠、蔗糖、乙醇、醋酸乙酯、醋酸戊酯、氯化钾等质壁分离剂，同时也可以起抑制细菌腐败的作用。

11.3. 质量标准

目前中国尚无酵母抽提物的国家标准。

(1) 中国某厂酵母抽提物的质量标准

① 感官指标 浅黄色粉状或琥珀液状，或黄至棕色膏状，具有浓缩天然肉香，口感纯正、柔和，具肉质原鲜味。

② 理化指标 见表36。

表36 酵母抽提物的理化指标

项目	指标	项目	指标
总氮(干基),% ≥	6.0	铅(以Pb计,干基),mg/kg ≤	10
固形物,% ≥	94(粉状) 75(膏状) 55(液状)	砷(以As计,干基),mg/kg ≤	3
食盐,% ≤	5.0(粉状) 12±3(液状)	pH值(2%溶液)	4.5~6.0

③ 卫生指标 菌落总数≤10000个/g，大肠菌群≤60个/100g，致病菌不得检出。

表37 FCC酵母自溶抽提物的质量标准

项目	指标	项目	指标
总氮,% ≥	9.0	不溶性物质,% ≤	1.0
氨基氮,% ≥	3.5	钠,% ≤	20.0
天冬氨酸,% ≤	8.0	砷,mg/kg ≤	3
	12.0(以总氨基酸计)	铅,mg/kg ≤	10
谷氨酸,% ≤	12.0 20.0(以总氨基酸计)	重金属(以Pb计),% ≤	0.002

(2) FCC ("Food Chemical Codex", 1983) 酵母自溶抽提物的质量标准 见表37。

基本参考文献

1. 太田静行著，方继功等译，《食品调味论》，中国商业出版社，北京，1989年。
2. 黄梅丽编著，《食品色香味化学》，轻工业出版社，北京，1984年。
3. 孙树侠著，《食物风味的奥秘》，中国食品出版社，北京，1987年。
4. 宋廷恺编，《天然盐加工工业》，上海科学技术出版社，上海，1959年。
5. M. E. 波任等著，天津化工研究院组织翻译，《无机盐工艺学》，上册，化学工业出版社，北京，1982年。
6. 孙之南、王学魁主编，《加碘盐技术与管理》，化学工业出版社，北京，1995年。
7. 《中国食品工业年鉴》编辑部编辑，《中国食品工业年鉴》，1990年，1991年，中国轻工业出版社，北京，1991～1992年。
8. 冯德一主编，《发酵调味品工艺学》，中国商业出版社，北京，1993年。
9. 黄仲华等编著，《中国调味食品技术实用手册》，中国标准出版社，北京，1991年。
10. 西南农业大学编，《酿造调味品》，农业出版社，北京，1986年。
11. 陈骢声主编，《酱油及酱类的酿造》，化学工业出版社，北京，1989年。
12. 上海市粮油工业公司技核，上海市酿造科学研究所编著，《发酵调味品生产技术》，上、中、下，轻工业出版社，北京，1979年。
13. 陈骢声主编，《食醋生产》，化学工业出版社，北京，1988年。
14. 陈卓贤等编著，《味精生产工艺学》，轻工业出版社，北京，1990年。
15. 于信令主编，《味精工业手册》，中国轻工业出版社，北京，1995年。
16. 陈骢声等编著，《氨基酸及核酸类物质发酵生产技术》，化学工业出版社，北京，1993年。
17. 凌关庭等编，《食品添加剂手册》，第2版，化学工业出版社，北京，1997年。

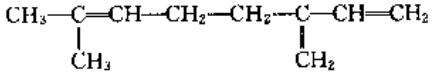
tie he tielei huahewu

萜和萜类化合物 Terpenes and Terpenoids

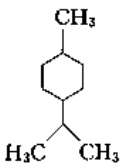
徐善生　南开大学化学系

1. 单萜类 …… 136
1.1. 无环单萜类 …… 136
1.1.1. 月桂烯 …… 136
1.1.2. 罗勒烯 …… 136
1.1.3. 别罗勒烯 …… 137
1.1.4. 二氢月桂烯 …… 137
1.1.5. 二氢月桂烯醇 …… 138
1.1.6. 芳樟醇 …… 138
1.1.7. 香叶醇和橙花醇 …… 138
1.1.8. 香茅醛 …… 139
1.1.9. 柠檬醛 …… 140
1.2. 单环单萜类 …… 141
1.2.1. 对蓋二烯 …… 141
1.2.2. 薄荷醇 …… 141
1.2.3. 香芹酮 …… 142
1.3. 双环单萜类 …… 142
1.3.1. α-蒎烯 …… 142
1.3.2. β-蒎烯 …… 143
1.3.3. 3-蒈烯 …… 143
1.3.4. 莰烯 …… 144
1.3.5. 樟脑 …… 144
2. 多萜类 …… 144
2.1. 倍半萜类 …… 144
2.1.1. 链状倍半萜类化合物 …… 145
2.1.2. 单环倍半萜类化合物 …… 145
2.1.3. 双环倍半萜类化合物 …… 146
2.1.4. 三环倍半萜类化合物 …… 151
2.2. 二萜类 …… 152
2.2.1. 直链二萜化合物 …… 152
2.2.2. 单环二萜化合物 …… 152
2.3. 三萜类 …… 153
2.3.1. 四环三萜类 …… 153
2.4. 四萜类 …… 154
2.4.1. 类胡萝卜素 …… 154
参考文献 …… 155
基本参考文献 …… 155

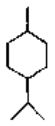
萜类化合物在自然界分布很广，是植物精油的主要成分。萜类化合物一般指含有两个或多个异戊二烯碳骨架的不饱和烃及其氢化物和含氧衍生物。根据分子中所含异戊二烯碳骨架的多少，萜类可以分为单萜和多萜。单萜又可分为无环单萜、单环单萜和双环单萜。在单萜中，如月桂烯（$C_{10}H_{16}$）是无环单萜烯，是开链的三烯烃，其结构式为：



存在于月桂油及其他一些精油中，可以看作是异戊二烯的二聚体。单环单萜可以看作是二聚异戊二烯的环状结构，也可以视为1-甲基-4-异丙基环己烷的衍生物，这样的碳骨架（1）一般称为萜，简化为（1a）。

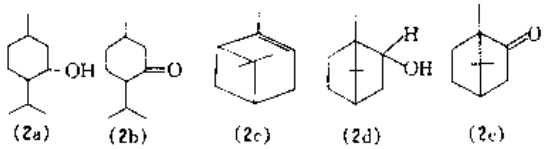


（1）



（1a）

萜实际上并不存在于自然界。下列萜类化合物（2a～2e）则广泛存在于自然界中，是薄荷油、樟脑油等中的主要成分。



（2a）　（2b）　（2c）　（2d）　（2e）

薄荷醇　薄荷酮　α-蒎烯　莰醇（冰片）　莰酮（樟脑）

多萜类化合物中按异戊二烯分子单元数分为倍半萜($C_{15}H_{24}$)，二萜($C_{20}H_{32}$)，三萜($C_{30}H_{48}$)，四萜($C_{40}H_{64}$)和高分子的多萜$[C_5H_8]_n$。多萜化合物也包括天然橡胶和杜仲胶。

1. 单萜类

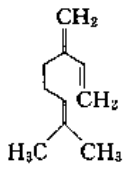
凡含有两个异戊二烯碳骨架的不饱和烃及其氢化物和含氧衍生物称之为单萜。它又可根据碳架的特点，分为无环单萜、单环单萜和双环单萜三类。

1.1. 无环单萜类

无环单萜可看作是饱和2，6-二甲基辛烷的衍生物。大多数的天然萜类是以异次丙基的形式存在，称它为β-异构体。另一种以异丙烯基形式存在的称为α-异构体。绝大多数天然存在的无环单萜类化合物具有愉快的香味，可用于香料工业中。

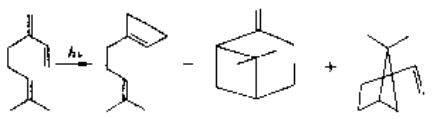
1.1.1. 月桂烯

月桂烯 (myrcene) [123-35-3] (**3**)，亦称7-甲基-3-亚甲基-1,6-辛二烯香叶烯。$C_{10}H_{16}$，分子量136.23。存在于多种精油中，如月桂油、马鞭草油、啤酒花油及松节油等精油中。



(**3**)

(1) 物理和化学性质　油状液体，具有令人愉快的香味，沸点 [2.666kPa (20mmHg)] 65～66℃，密度(15℃) 0.8013g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4650，不溶于水，溶于乙醇、氯仿和乙醚。有两个异构体，β-月桂烯加热时[1]，发生二聚作用而得到α-樟脑烯，光照时[2]，β-月桂烯环化成为三个产物的混合体，见反应式 (1)。



(1)

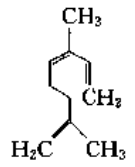
在有光敏剂存在时[3]，双环 [2，2，1] 已烷是主要产物，月桂烯加氢生成二氢月桂烯，二异戊基硼甲烷与月桂烯加成、氧化再水解，便得到月桂烯-8-醇，在有硫酸存在时，醋酸与β-月桂烯加成得到醋酸月桂烯-2-醇酯；月桂烯与氯化氢加成，生成月桂烯-2-醇的氯化物和橙花醇、香叶醇、松油醇的氯化物，在亚铜离子存在时，氯化氢加在月桂烯的共轭双键上，生成只含香叶基氯和橙花基氯的混合物，这些氯化物的混合体与醋酸钠进行单分子反应，生成醋酸芳樟醇酯，而在三乙胺存在时，则进行双分子反应，生成醋酸香叶酯和醋酸橙花酯。

(2) 制法　将异戊二烯用钠催化二烯作用而直接生成月桂烯，在550～600℃时，热解β-蒎烯也很容易得到月桂烯，产率高达75%～77%，而且几乎全部是β-异构体[4]。

(3) 用途　用于工业生产香叶醇、橙花醇、芳樟醇的中间体，也是工业生产 V_A 和 V_E 的重要中间体，还用于生产特种香料，如：月桂烯醇和它的衍生物，还用作食用香料。

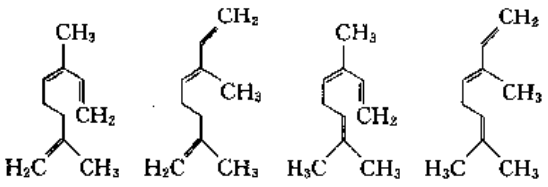
1.1.2. 罗勒烯

罗勒烯 (ocimene) (**4**)，α-型为：3，7-二甲基-1，3，7-辛三烯，β-型为：3，7-二甲基-1，3，6-辛三烯。$C_{10}H_{16}$，分子量：136.23。



(**4**)

存在于爪哇植物 Ocimun basilicum Linn 的叶子精油及吴茱萸油中，它有四个异构体[5] (**5a**～**5d**)。



(**5a**) 顺-α-罗勒烯　(**5b**) 反-α-罗勒烯　(**5c**) 顺-β-罗勒烯　(**5d**) 反-β-罗勒烯

(1) 物理和化学性质　油状液体，有令人愉快的香味，是几种异构体的混合物，沸点[9.330kPa(70mmHg)] 100℃，密度(20℃) 0.8006g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4862，紫外吸收波长 λ_{max}(甲醇)：233nm(ε26200)，不溶于水，溶于乙醇、氯仿、乙醚、冰醋酸。其四个异构体的物理常数如表1所示。加热到200℃时罗勒烯很易异构化变为别罗勒烯，而得到两个4-反-6-顺别罗勒烯[6]。醋酸芳樟醇酯热解可以得到β-罗勒烯，但反应必须控制在温和的条件下，以阻止其异构化变为别罗勒烯[7]。顺-β-罗勒烯加热到175℃时发生1,5-氢转移异构化，生成4-反-6-顺别罗勒烯。反-β-罗勒烯是热稳定的。

(2) 制法　由α-蒎烯加热至200℃热解得到顺-β-罗勒烯。可用减压蒸馏法从许多天然的精油中分离得到，工业上还有用异戊二烯在镍化合物和苯膦 $C_6H_5PH_2$ 或 $(C_6H_5)_2PH$ 存在下的线型聚合而制得。

(3) 用途　用于香料工业，是合成一系列萜类香料

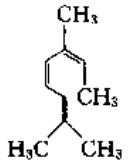
表1　四个异构体常数

名称及编号	密度 g/cm³	n_D^{20}	λ_{max}(氯仿)
顺-α-罗勒烯(5a)	0.794	1.4789	234.5nm(ε 21600)
反-α-罗勒烯(5b)	0.793	1.4802	231nm(ε 27300)
顺-β-罗勒烯(5c)	0.799	1.4877	237.5nm(ε 21000)
反-β-罗勒烯(5d)	0.799	1.4893	232nm(ε 27600)

如二氢月桂烯等。

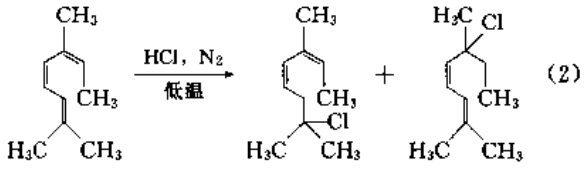
1.1.3.　别罗勒烯

别罗勒烯(alloocimene)(6)，亦称 3,7-二甲基-2,4,6-辛三烯。$C_{10}H_{16}$，分子量 136.23。自然界中不存在。



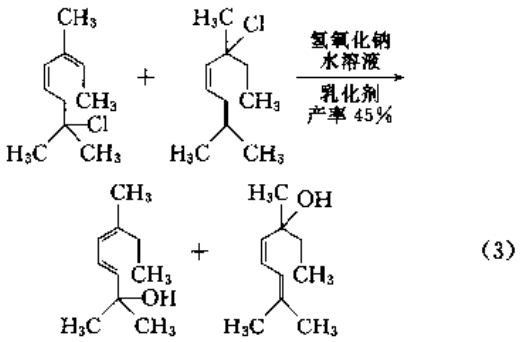
(6)

(1) 物理和化学性质　别罗勒烯在路易斯酸存在时，进行氯氢化反应，易发生聚合作用，生成一种树脂。但如反应在低温、氮气及用干燥的氯化氢等条件下进行，则能够不发生聚合，生成 7-氯-3,7-二甲基-2,4-辛二烯和 3-氯-3,7-二甲基-4,6-辛二烯[8]见反应式 (2)。



(2)

在乳化剂存在下，它和稀的氢氧化钠水溶液反应，生成相应的别罗勒醇[9]见反应式 (3)。



(3)

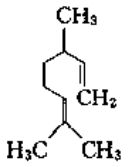
这二种醇氢化生成四羟基月桂烯醇和四羟基芳樟醇。

(2) 制法　由 α-蒎烯在 375℃时进行热异构化反应，得到近似当量的别罗勒烯和二戊烯及少量的 α-和 β-pyronenes[10]。

(3) 用途　用于香料工业，合成萜类香料如：四氢月桂醇和四氢芳樟醇等。

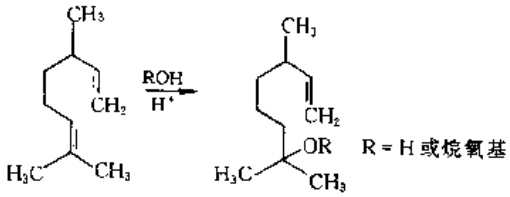
1.1.4.　二氢月桂烯

二氢月桂烯 (citronellene) [106-23-0] (7)，亦称香茅烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯。$C_{10}H_{16}$，分子量 136.23。



(7)

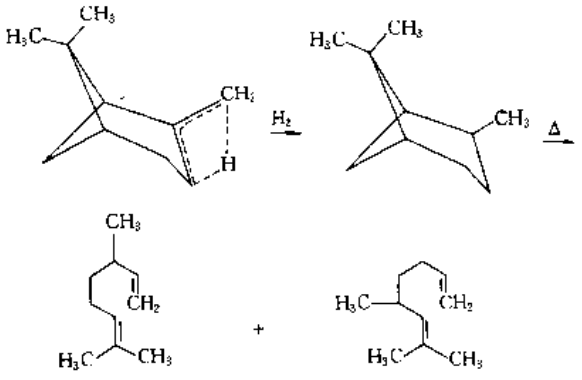
(1) 物理和化学性质　在酸催化下[11]，二氢月桂烯加水或醇，加在 6,7 位的双键上得到羟基或烷氧基的衍生物。卤化氢、低分子烷基羧酸和此二烯也能以同样的方式进行反应，此烯和氢化铝反应，得到三烷基铝的衍生物[12]，见反应式 (4)。



(4)

二氢月桂烯　　羟基式烷氧基二氢月桂烯

(2) 制法　由蒎烷在约 600℃热解而得，也可以由 α-或 β-蒎烯经氢化等几步而得，见反应式 (5)。

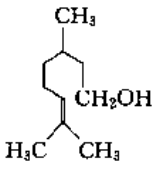


(5)

(3) 用途　工业上最主要的用途是生产二氢月桂烯醇。也是合成香茅醛、二氢香叶烯醇等许多香料的原料。

1.1.5. 二氢月桂烯醇

二氢月桂烯醇 (citronellol) [106-22-9] (**8**)，亦称3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇，香茅醇。$C_{10}H_{20}O$，分子量156.26，存在于玫瑰油、香叶油、香茅油等多种精油中。



(**8**)

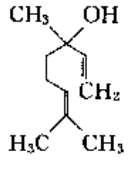
(1) 物理和化学性质 有芬芳的玫瑰香味，尤以*l*-二氢月桂烯醇更为甜醇，无色液体，l-二氢月桂烯醇，沸点[0.101MPa(760mmHg)]224.5℃，密度(20℃)0.8550 g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4559，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ +5.22°，微溶于水，和醇、醚可混溶。*d*-二氢月桂烯醇，沸点[1.332kPa (10mmHg)]108～109℃，密度(18℃)1.4576g/cm³，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ −4.76°。DL-二氢月桂烯醇，密度(23.5℃)0.8510g/cm³，折射率 $n_D^{23.5}$ 1.4540，二氢月桂烯醇在酸中不易环化，但在引发剂过氧化二叔丁基的存在下，通过自由基的环化作用，生成薄荷醇立体异构体的混合物[13]，二氢月桂烯醇氧化生成香茅醛，氢化得到3,7-二甲基-1-辛醇。在酸存在下，二氢月桂烯醇和水发生水合作用生成羟基二氢月桂烯醇，和醇发生反应则生成烷氧基二氢月桂烯醇。

(2) 制法 二氢月桂烯醇是从玫瑰油、香叶油及香茅油等多种精油中分离得到的产物，工业上，它是由香茅烯水合而制得，是应用齐格勒 (Zeigler) 反应得到反Markownikov的加成产物。

(3) 用途 广泛用于香料工业中，以制备人造玫瑰香精，用作日用化妆香精和食用香精，利用二氢月桂烯醇所制得的一系列酯类也是很重要的香料。

1.1.6. 芳樟醇

芳樟醇 (linalool) [78-70-6] (**9**)，亦称3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇、里哪醇、沉香醇、芫荽醇，$C_{10}H_{18}O$，分子量154.24。存在于芳樟油、玫瑰油、胡荽子油、香柠檬油、薰衣草油等多种精油中。



(**9**)

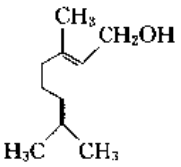
(1) 物理和化学性质 无色液体，有类似于铃兰、香柠檬气味，易燃、无毒、不溶于水，与乙醇、乙醚混溶，*l*-芳樟醇，沸点 [0.101MPa (760mmHg)] 198～200℃，密度 (20℃) 0.8733g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4673，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ + 19.3°。*d*-芳樟醇，沸点 [0.101MPa (760mmHg)] 198℃，密度 (20℃) 0.8622g/cm³，折射率 n_D^{22} 1.4604，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ −20.1°。DL-芳樟醇，沸点 [0.101MPa (760mmHg)] 194～197℃，密度 (15℃) 0.865g/cm³，芳樟醇和醋酸酐可以发生酯化反应生成醋酸芳樟酯，在这反应中要小心，防止发生烯丙基重排和脱水作用，防止的方法一般有一种是加碱中和生成的醋酸[14]，另一种是用分馏柱在反应进行中分去醋酸，芳樟醇能被铬酸氧化为柠檬醛，芳樟醇能被氢化生成二氢芳樟醇和四氢芳樟醇。

(2) 制法 以天然芳樟油为原料，用减压蒸馏法分得，人工合成方法较多，常用异丁烯和丙酮、甲醛在高温、高压下反应生成 α-甲基-庚烯-6-酮，再和乙炔加成、氢化即得 α-异构体，经催化异构化得到 β-异构体[15]，也可用 β-蒎烯先热解为月桂烯，再在氯化亚铜存在下和氯化氢反应得到氯化物，再水解而得，还有从 α-蒎烯为原料经蒎烷、氢过氧化蒎烷、蒎烷醇最后裂解得到芳樟醇。

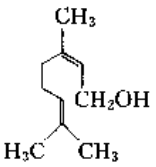
(3) 用途 主要用作花香型香料的原料，其各种酯类可以制取各种香料、增香剂以及食品调味剂。医药上是制维生素E的原料。

1.1.7. 香叶醇和橙花醇

香叶醇 (geraniol) (**10**)，橙花醇 (nerol) [106-25-2] (**11**)，亦称3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇，$C_{10}H_{18}O$，分子量154.24。



香叶醇 (**10**)

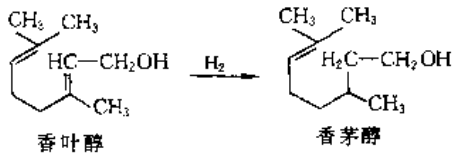


橙花醇 (**11**)

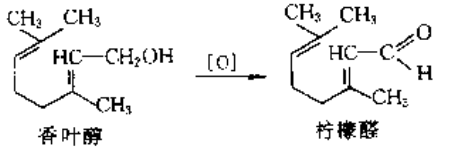
广泛存在于植物精油中，香叶醇主要存在于香茅油、玫瑰油、玫瑰草油和邪芹油中，香叶醇还以酯类的形式存在于野胡萝卜果油的组分中，含量高达70%。橙花醇则存在于玫瑰油、橙花油、苦橙油、依兰油和香柠檬油中，橙花醇仅少量地以游离态形式存在于精油中，故分离极为困难。香叶醇和橙花醇二者为几何异构体，前者为反式，后者为顺式。

(1) 物理和化学性质[16,17] 香叶醇为无色透明油状液体，有似玫瑰香气，沸点 [0.10MPa (757mmHg)] 229～230℃，熔点 −15℃，密度 (20℃) 0.8894g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4766，不溶于水，溶于乙醇和乙醚。橙花醇为无

色液体，有柔和的玫瑰香气，沸点［99.3kPa（745mmHg）］224～225℃，密度（15℃）0.8813g/cm³，折射率n_D^{20} 1.4746，溶于无水乙醇。香叶醇和橙花醇是天然存在的无环烯丙醇，在同样的条件下，它们的反应都相同，但在不同的条件下，它们的反应速度不同。香叶醇能与羧酸反应生成酯，香叶醇用铬酸铜催化氢化则生成[18]香茅醇见反应式（6），它氧化时，则生成柠檬醛，见反应式（7）。

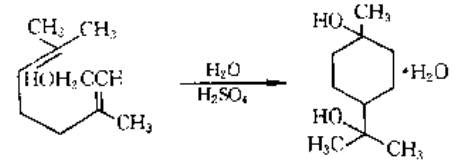


(6)



(7)

橙花醇氧化生成橙花醛，而在硫酸的作用下，橙花醇则生成1,8-水合萜二醇[19]，见反应式（8）。



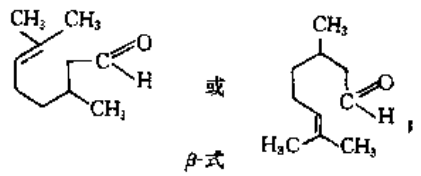
(8)

（2）制法　由香茅油中提取，用高效的分馏法分离得到高纯度的香叶醇和橙花醇。工业上用β-蒎烯的热解产物——月桂烯为起始原料合成制取。将月桂烯在氯化亚铜存在时，－10℃，用氯化氢处理，得到α-橙花基氯和α-香叶基氯，氯化物再和乙酸钠相互作用得到这些醇的乙酸酯混合物，将此混合物用碱的醇溶液皂化，则得到香叶醇和橙花醇，最后用高效分馏塔分离分别得到纯品香叶醇和橙化醇。

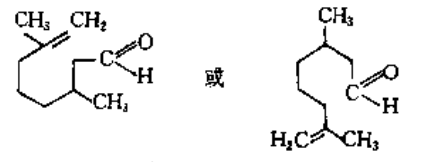
（3）用途　主要用于日用化妆品香精的配制以及合成香料如：柠檬醛、香茅醛及香茅醇等的原料，也是合成维生素A、维生素E的起始原料，还可作为食品香料。

1.1.8. 香茅醛

香茅醛（citronellal）［106-23-0］（**12**），$C_{10}H_{18}O$，分子量154.24。有两种型式存在：β-式（3，7-二甲基-6-辛烯-1-醛）——异松油烯式、亚异丙基式，α-式（3，7-二甲基-7-辛烯-1-醛）——苧烯式、异丙烯基式：



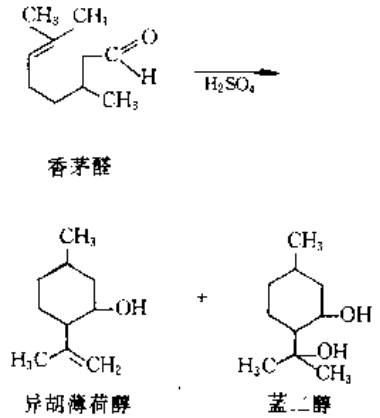
(12)



(12)

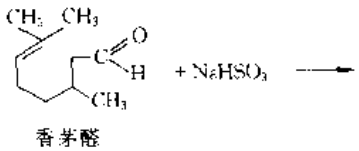
它含在50多种精油中，在香茅油、桉树油、柠檬油等精油中含量最多。

（1）物理和化学性质　香茅醛为一有类似柠檬香气的液体，有左右旋两种光学异构体，（+）-香茅醛　沸点［0.101MPa（760mmHg）］205～208℃，折射率n_D^{20} 1.4468，比旋光度$[\alpha]_D^{20}$+11.02°。（--）-香茅醛　沸点［1.1kPa（8.25mmHg）］88℃，折射率n_D^{20} 1.4481，比旋光度$[\alpha]_D^{20}$ 14.21°。（±）-香茅醛　沸点［2kPa（15mmHg）］106～108℃，微溶于水，溶于醇。香茅醛比香茅醇更易环化，在无机酸的作用下生成异胡薄荷醇和蓋二醇，见反应式（9）。

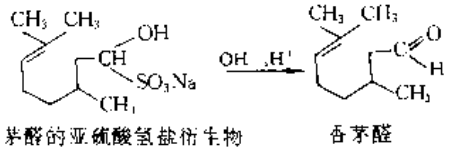


(9)

香茅醛和丙酮通过醇醛缩合反应生成二氢假紫罗酮，它很易环化为二氢紫罗酮，它是一个具有新鲜花香的物质，香茅醛的水合作用得到一很有用的羟基香茅醛，此化合物到目前为止，在天然产物中还没有发现。香茅醛能同亚硫酸氢盐反应生成亚硫酸氢盐化合物，以及亚硫酸氢盐在双键上的加成产物。在碳酸钠、碱或稀酸的作用下，可从亚硫酸氢盐衍生物中释放出香茅醛，亚硫酸氢钠在双键上的加成产物是稳定的，并且在用碱处理它们时不能再生出香茅醛，见反应式（10）。



(10)

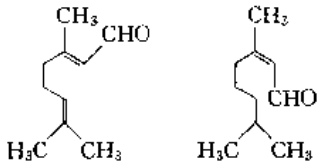


(2) 制法· 香茅醛能从香茅油、柠檬油及按叶油中被单离出来，人工合成方法常用香茅醇脱氢制得，也可以从柠檬醛催化氢化得到，催化剂为甲酸镍、载体上的钯、铜铬催化剂，载在氧化铝上的镍。

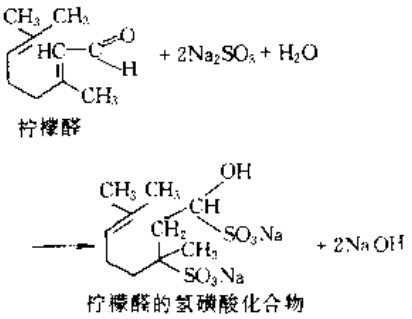
(3) 用途 用于香料工业，主要用于生产羟基香茅醛，甲氧基香茅醛、薄荷醇和香茅醇等。

1.1.9. 柠檬醛

柠檬醛 (citral) 有两种几何异构体，*a*-型称为香叶醛 [141-27-5] (**13a**)，*b*-型称为橙花醛 [106-26-3] (**13b**)。存在于柠檬草油和木姜子属的山苍子油中，油中含有 70%～80%柠檬醛，是香叶醛和橙花醛的混合物。

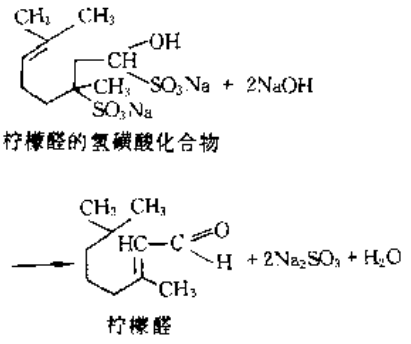


(1) 物理和化学性质 *a*-型为香叶醛，油状液体，有强柠檬香味，沸点 [0.347kPa (2.6mmHg)] 92～93℃，密度 (20℃) 0.8888g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4898，不溶于水，与乙醇、乙醚、甘油、无机油及精油互溶。*b*-型为橙花醛，油状液体，有柠檬香味，沸点 [0.347kPa (2.6mmHg)] 91～92℃，密度 (20℃) 0.8869g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4869，不溶于水，与乙醇、乙醚、甘油、无机油及精油互溶。柠檬醛在碱催化下和丙酮缩合生成假紫罗酮，和甲基乙基酮缩合生成假正甲基紫罗酮和假异甲基紫罗酮。柠檬醛的氢化反应随催化剂等不同条件而得到不同的产物，由铬助催化的兰尼镍来控制，产物是香茅醛和香茅醇的混合物，进一步氢化，得到 3，7-二甲基-1-辛醇。柠檬醛与亚硫酸钠反应生成柠檬醛的氢磺酸化合物和氢氧化钠，见反应式 (11)。



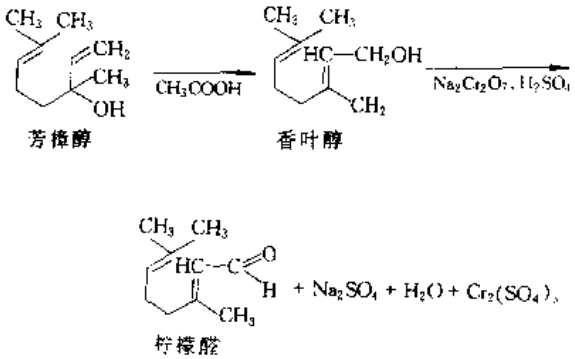
(11)

用硫酸中和反应析出的苛性钠，分去含有杂质的有机部分之后，再借碱的作用从氢磺酸化合物的水溶液中释放出柠檬醛，见反应式 (12)。



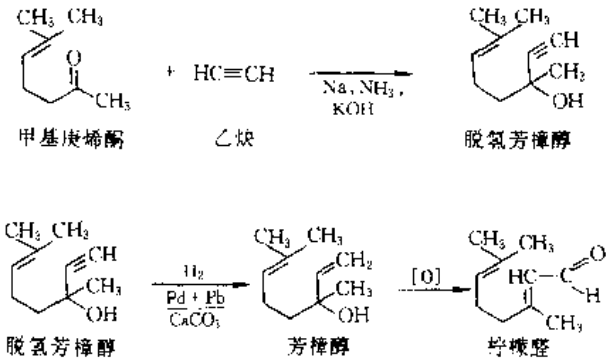
(12)

(2) 制法 由柠檬草油、山苍子油、芫荽油中提取，提取方法随精油所含成分不同而不同，如用芫荽油制取柠檬醛时，在醋酸和重铬酸钠、硫酸存在下，加热，结果芳樟醇被异构化为香叶醇，香叶醇再氧化成柠檬醛，见反应式 (13)。



(13)

得到的粗柠檬醛经同亚硫酸钠溶液相互作用，得到氢磺酸化合物，分离、再从碱中释放出柠檬醛，得到纯品。工业上也有用甲基庚烯酮为原料和乙炔反应制得脱氢芳樟醇，经过合成芳樟醇的阶段，得到柠檬醛，见反应式(14)。



(14)

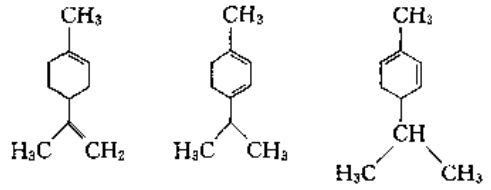
(3) 用途　用于合成维生素 A、E，以及紫罗酮和甲基紫罗酮等重要的香料的合成，还用于配制柠檬油。

1.2. 单环单萜类

单环单萜类化合物可以看作是二聚异戊二烯的环状结构类化合物，也可以看作是二取代环已烷类化合物，即 1-甲基-4-异丙基环已烷的衍生物，也就是对薄烷 $C_{10}H_{20}$ 和它的一元不饱和化合物薄烯 $C_{10}H_{18}$ 及二元不饱和化合物薄二烯 $C_{10}H_{16}$ 的衍生物。广泛存在于自然界中，有特殊的香味，大量用于香料工业和医药工业中。

1.2.1. 对薄二烯

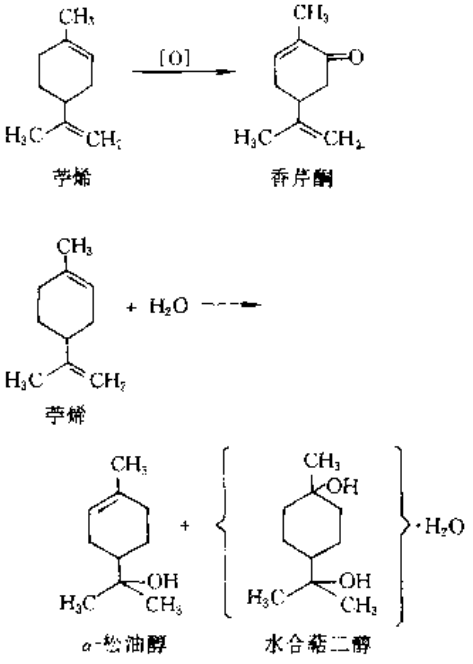
对薄二烯（*p*-menthadienes），$C_{10}H_{16}$，分子量 136.23，是具有对薄烷骨架的双烯化合物之总称，理论上有十四个异构体，这些化合物都已被合成出来。在自然界存在的异构体有：苧烯、异松油烯、α-松油烯、γ-松油烯、α-水芹烯和 β-水芹烯等。其中较为重要的是苧烯(14)(1-甲基-4-异丙基-1-环已烯)、α-松油烯(15)(对薄-1,3-二烯)，α-水芹烯(16)(对薄-1,5-二烯)。苧烯在自然界分布很广，它含在许多种精油里，如：香茅油、柠檬油及松节油等中。α-松油烯存在于芫荽油、莳萝油、马兰油及松节油里。α-水芹烯存在于按树油、小茴香油及松节油中。



(14)　(15)　(16)

苧烯　α-松油烯　α-水芹烯

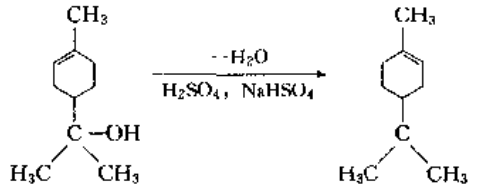
(1) 物理和化学性质　苧烯，无色液体，有似柠檬或甜橙的香气，有（+）、（−）、或（±）三种异构型式，（+）-苧烯：沸点 [0.101MPa (760mmHg)] 175.5～176℃，折射率 n_D^{20} 1.4743，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ +126.84°。（−）-苧烯：沸点 [0.101MPa (760mmHg)] 175.5～176.5℃，折射率 n_D^{20} 1.4713，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ −123.7°。（±）-苧烯：沸点 [0.101MPa (760mmHg)] 175.5～176.5℃，折射率 n_D^{20} 1.4719。苧烯很不稳定，遇空气容易氧化生成含氧化合物和聚合物等复杂的混合物，苧烯能定向氧化生成香芹酮，在无机酸存在下，苧烯与水加成反应生成松油醇和水合萜二醇，见反应式 (15)。



(15)

α-松油烯，沸点 [0.101MPa (760mmHg)] 175℃，折射率 n_D^{20} 1.4783。α-水芹烯，无色液体，有令人愉快的香气，沸点 [0.101MPa (760mmHg)] 173～175℃，折射率 n_D^{20} 1.473～1.478，遇空气容易氧化。

(2) 制法　苧烯可直接从香茅油、柠檬油等精油中用减压蒸馏法分离出来，合成方法是由 α-松油醇与硫酸氢钠、硫酸一起加热脱水而得，见反应式 (16)。



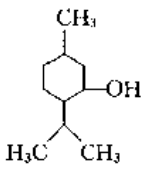
(16)

α-松油烯和 α-水芹烯也是直接从精油中，用减压蒸馏法分离得到。

(3) 用途　主要用于食品和调香工业上。

1.2.2. 薄荷醇

薄荷醇（menthol）[1490-04-6]（17），亦称 5-甲基-2-（1-甲基乙基）环已醇，$C_{10}H_{20}O$，分子量 156.26。存在于薄荷和其他薄荷类的精油中。



(17)

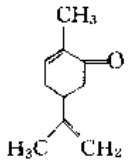
(1) 物理和化学性质[20,21] 结晶状固体，有薄荷气味和清凉的味道，它有三种异构体，*d*-型：沸点[1.20kPa (9mmHg)] 103～104℃，熔点 42.3℃，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ +49.2°，溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯。*l*-型：沸点[0.101MPa (760mmHg)] 216℃，熔点 44℃，密度 (15℃) 0.904g/cm³，折射率 n_D^{22} 1.460，溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯。*dl*-型，沸点 [0.101MPa (760mmHg)] 216℃，熔点 28℃ (38℃)，密度 (15℃) 0.904g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4615，溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯。它具有环状仲醇的典型化学反应，重要的反应是脱氢反应、氧化反应，氧化反应生成薄荷酮及异薄荷酮，和醋酸进行酯化反应生成醋酸薄酯。

(2) 制法 可将含有薄荷醇的精油冷却时结晶出来，再用离心分离的方法将其分开得到薄荷醇，也可在酸性催化剂存在下，间甲酚与丙酮缩合，然后将缩合产物进行氢解和氢化得到薄荷醇。

(3) 用途 用于制酒、卷烟、医药及香料工业，医药中常用作咳嗽药水及鼻吸剂、香料工业中作为食用香料应用于糖果、牙膏等。

1.2.3. 香芹酮

香芹酮 (carvone) [99-49-0] (**18**)，亦称 2 甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-酮，$C_{10}H_{14}O$，分子量 150.21。天然存在于葛缕子、留兰香、蔚萝种子等精油中。



(**18**)

(1) 物理和化学性质 它有三种异构体，(+)-香芹酮为具有辛香、温甜、带药草香的液体，沸点 [0.1006MPa (755mmHg)] 230℃，密度 (20℃) 0.965g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4989，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ +61.2°。(−)-香芹酮为具有青滋香味，与新鲜留兰香叶片香气相同的液体，沸点 [0.1017MPa (763mmHg)] 230～231℃，密度 (15℃) 0.9652g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4988，$[\alpha]_D^{20}$ −62.46°。(±)-香芹酮为稍有留兰香的液体，沸点 [0.1017MPa (760mmHg)] 230～231℃，密度 (15℃) 0.9645g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.5003，不溶于水。香芹酮能进行许多化学反应，但均无实用意义，较为重要的是它能选择性地还原，生成二氢香芹酮和香苇醇。

(2) 制法[22] (+)-香芹酮主要从葛缕子油、蔚萝种子油和留兰香精油中分离得到，(−)-香芹酮主要从薄荷油和钓樟油中分离得到，(±)-香芹酮主要从葛缕子油中分离得到，人工合成 (−)-香芹酮是从 (+)-苧烯为起始原料和亚硝酰氯反应生成苧烯亚硝酰氯、在碱存在或不存在时都能发生脱氯化氢反应，生成香芹酮肟，肟水解得到 (−)-香芹酮，(+)-香芹酮可以从 (−)-苧烯作起始原料合成。

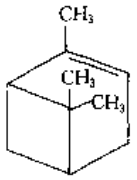
(3) 用途 (+)-香芹酮主要用于香皂、牙膏、药物中，(−)-香芹酮主要用于牙膏、食用香精、口腔用品等。

1.3. 双环单萜类

双环单萜类化合物的基本骨架有多种，大体上可分为蒎烷系、莰烷系、蒈烷系、侧柏烷系和蒟烷系等五类，它们广泛存在于自然界植物中，这些化合物大多具有明显的生理效应，在医药工业、香料工业中应用较广。

1.3.1. α-蒎烯

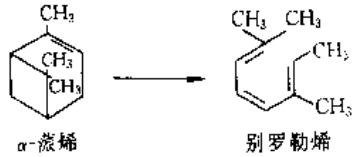
α-蒎烯 (α-pinene) [80-56-8] (**19**)，亦称 2,6,6-三甲基双环 [3,1,1] 庚-2-烯，$C_{10}H_{16}$，分子量 136.23。主



(**19**)

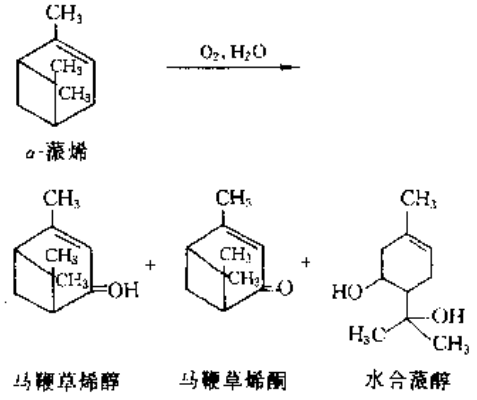
要存在于松节油中，其他许多精油也含有 α-蒎烯，但含量很少。

(1) 物理和化学性质 具有特有的松木香气、类似松节油气味的无色液体，结构上看来有四种具有旋光性和二种不具旋光性的异构体存在。(+)-α-蒎烯：沸点 [0.101MPa (760mmHg)] 155～156℃，密度 (20℃) 0.8591g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4663，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ +56.14°。(−)-α-蒎烯：沸点 [0.101MPa (760mmHg)] 155～156℃，密度 (20℃) 0.8590g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4662，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ −51.28°。(±)-α-蒎烯：沸点 [0.101MPa (760mmHg)] 155～156℃，密度 (20℃) 0.8592 g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4664，不溶于水，溶于酒精、氯仿、乙醚、冰醋酸中。它具有一个环丁烷，很容易扩环和开环，α-蒎烯氢化是在双键的最小位阻的一边进行，生成顺式和反式蒎烷的混合物，α-蒎烯和 β-蒎烯能够互变，但在催化剂五羰基铁存在时，反应达到平衡后，混合物中含 98% 的 α-蒎烯和 2% 的 β-蒎烯。α-蒎烯和 β-蒎烯两者在液相中，于 20～80℃ 范围内，在白土、矿物和盐类这样一些催化剂上，容易异构化生成主要产物为莰烯和苧烯。α-蒎烯易开环，在光照或热裂反应时，生成单环和无环的混合物，但是若进行催化异构化，则开环生成单环和扩环的其他产物，α-蒎烯在加热到 300℃ 以上时会异构化成为别罗勒烯，见反应式 (17)。在稀无机酸和某些羧酸



α-蒎烯　　别罗勒烯　　(17)

的作用下生成水合萜二醇、α-、β-和γ-松油醇、双戊烯、异松油烯和松油烯等化合物，在氧的作用下，在温度70℃、搅拌及紫外光照射下强烈氧化α-蒎烯，则可得到马鞭草烯酮、马鞭草烯醇和水合蒎醇，见反应式（18）。



α-蒎烯　　(18)

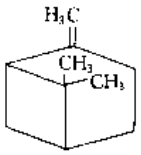
马鞭草烯醇　　马鞭草烯酮　　水合蒎醇

（2）制法　可由松节油分馏而制得或由β-蒎烯异构而来。

（3）用途　用于制造樟脑、龙脑和松油醇等。

1.3.2. β-蒎烯

β-蒎烯（β-pinene）[80-56-8]（**20**），亦称6，6-二甲基-2-亚甲基双环[3，1，1]庚烷，$C_{10}H_{16}$，分子量136.23。β-蒎烯通常和α-蒎烯一起，主要存在于松节油中，但含量较少。



(20)

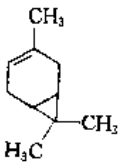
（1）物理和化学性质　具有特有的松节油香气、干的木香或树脂芳香，无色液体，*d*-β-蒎烯：沸点[0.101MPa (760mmHg)] 164～166℃，密度（20℃）0.8654 g/cm³，折射率n_D^{20} 1.4739，比旋光度$[\alpha]_D^{20}+28.59°$。*l*-β-蒎烯：沸点[0.101MPa (760mmHg)]162～163℃，密度（15℃）0.874g/cm³，折射率n_D^{15} 1.4872，比旋光度$[\alpha]_D^{20}-22.4°$。*dl*-β-蒎烯：沸点[0.101MPa (760mmHg)] 165～166℃，不溶于水，几乎不溶于丙二醇，而溶于乙醇，它与α-蒎烯相似，也有一个环丁烷环，很容易扩环和开环，β-蒎烯的氢化是在双键的最小位阻一边，生成顺式和反式蒎烷的混合物，将β-蒎烷进行硼氢化反应，接着将硼络合物通过热平衡和酸解即得反式蒎烷。β-蒎烯的热解反应经过一个相似自由基反应进行，这些中间体不具有一个对称平面，故生成旋光性的产物，在100℃时，β-蒎烯热分解，生成β-月桂烯、苧烯、α-樟脑烯、对蓋-1（7），8-二烯和α-月桂烯，此反应在使用高温和短时加温时，能够被控制，生成几乎是定量的月桂烯，它在稀酸和浓的含水酸进行水合作用，反应与α-蒎烯相同，它与甲醛在一定的压力下，250℃时，有酸催化剂存在时反应生成诺甫醇（nopol）。

（2）制法　可以从松节油中提取、分离得到，也可以从α-蒎烯异构化制得。

（3）用途　它是制造柠檬醛、香茅醇、羟基香茅醛、香叶醇、香茅醛、芳樟醇、紫罗兰酮类、甲基紫罗兰酮类和薄荷醇等的非常重要的中间体，也可作为食用香料。

1.3.3. 3-蒈烯

3-蒈烯（3-carene）[13466-78-9]（**21**），亦称3，7，7-三甲基二环[4，1，0]辛-3-烯，$C_{10}H_{16}$，分子量136.23。天然存在于松节油（如印度松节油）中，它以多种异构体（如：2-蒈烯、3-蒈烯、4-蒈烯等）的混合物而存在。



(21)

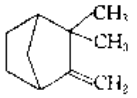
（1）物理和化学性质　具有特有的刺激的、似松节油样的令人愉快的甜味，沸点[26.66kPa (200mmHg)] 123～124℃，密度（20℃）0.8566g/cm³，折射率n_D^{20} 1.468，比旋光度$[\alpha]_D^{20}+7.69°$，不溶于水，与脂肪溶剂及油类互溶。3-蒈烯氢化可生成顺蒈烷，若在氢化过程中，用酸或碱处理时，易与2-蒈烯形成一个平衡混合物，在有一个芳烃敏化剂（如苯、甲苯或二甲苯）存在时，在光照下，生成3（10）-蒈烯，它能进行硼氢化反应，生成蒈-反-4-醇，与硫酸作用很激烈，会异构化为双戊烯、γ-松油烯和枞油烯，与活性粘土作用生成α-松油烯、双戊烯、异松油烯和枞油烯，3-蒈烯比α-蒎烯有较大的热稳定性，需要在200℃以上的温度来促进其分解，（+）-3-蒈烯在异构化催化剂（叔丁氧化钾）作用下，生成2-蒈烯，再加热，环丙烷开环得到（+）-反-异萜二烯，继而氢化得（+）-反-2-蓋烯，接着进行环氧化得到2，3-环氧蓋烷，再一次氢化即得到（－）-薄荷醇和香芹蓋醇。

（2）制法　由分馏松节油而得到。

（3）用途　可用于合成香料，例如合成乙酸羟甲基蒈烯酯。

1.3.4. 莰 烯

莰烯 (camphene) [79-92-5] (22)，亦称 2,2-二甲基-3-次甲基双环 [2,2,1] 庚烷，$C_{10}H_{16}$，分子量 136.23。



(22)

天然存在于松节油、柏油、柠檬油等精油中。

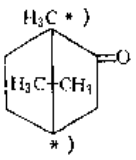
(1) 物理和化学性质 *dl*-莰烯：由乙醇中得立方晶体，升华后可得大十二面体，在空气中易挥发，有较弱樟脑气味，熔点 51～52℃，沸点 [0.101MPa (760mmHg)] 158.5～159.5℃，密度 (54℃) 0.8422g/cm³，折射率 n_D^{54} 1.4551，不溶于水，可溶乙醇、乙醚、环己烷、环己烯、氯仿及二氧杂环己烷。*d*-莰烯：熔点 52℃，比旋光度 $[\alpha]_D^{17}$ +103.5°，密度 (50℃) 0.8486g/cm³，折射率 n_D^{50} 1.4625。*l*-莰烯：熔点 52℃，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ −95.3°，密度 (54℃) 0.8422g/cm³，折射率 n_D^{40} 1.4620，最重要的反应是氯化反应，生成氯化莰烯，这是一个混合物，是一种很好的杀虫剂 (毒杀芬)，另一个较重要的反应是酸催化重排生成异冰片基结构的化合物，还有一个极重要的反应是在酸性催化剂存在下，莰烯会趋向骨架重排，即所谓瓦格纳-米尔温 (Wacker Meerwein)。

(2) 制法 可由松节油、柏油、柠檬油等精油中提取分离得到，人工合成是将 α-蒎烯在催化剂二氧化钛、硫酸镍等存在时重排而制得。

(3) 用途 主要用于制造樟脑、乙酸异龙脑酯以及萜烯酚类香料。

1.3.5. 樟 脑

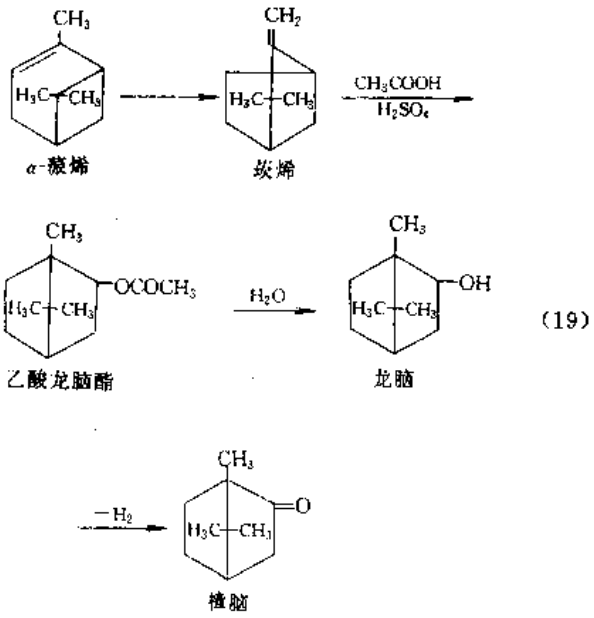
樟脑 (camphor) [76-22-2] (23)，亦称 1，7，7-三甲基双环 [2，2，1] 庚烷-2-酮，$C_{10}H_{16}O$，分子量 152.23。存在于罗勒油、樟树油、针叶树松节油等精油中。



(23)

(1) 物理和化学性质[23] 由樟树中提取所得的樟脑为白色透明固体，由乙醇中结晶所得的为菱形晶体，具有芳香的气味和渗透力极强的味道，熔点 179.75℃，沸点 [0.101MPa (760mmHg)] 204℃，在室温下减压则升华，需密封避热保存，密度 (25℃) 0.992g/cm³，比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ +41～43，溶于苯胺、硝基苯、二硫化碳、石油醚等，亦溶于无机酸 (酚溶液)，液氨及二氧化硫，樟脑除非以有机溶剂浸湿，否则无法研成粉末。樟脑具有环酮的典型反应，在碱存在下，挂-α-氢原子比桥-α-氢原子活泼、容易被置换，它的 α-碳原子 (C_3) 容易通过烯醇式而发生卤代反应，在浓硫酸中，樟脑可消旋，C_8 和 C_{10} 互相交换形成外消旋化合物，若用硫酸处理时，有醋酸存在，则可生成樟脑磺酸，樟脑还原生成仲醇的冰片和异冰片的混合物，两者的产率比例取决于还原方法。

(2) 制法 可由樟树提取所得，一般用水蒸汽蒸馏樟木，得到樟油，再经分馏得到纯净的樟脑。合成樟脑工业上是将 α 蒎烯蒸气通过氧化钛上使其发生重排生成莰烯，在硫酸存在下莰烯和醋酸相互作用得到乙酸龙脑酯，继之皂化转化为龙脑，再将醇氧化或脱氢则得到樟脑，见反应式 (19)。



(19)

(3) 用途 它是医药、日用及国防工业不可缺少的原料，在医药中它被广泛用作防腐剂、解热剂和心脏活动的镇静剂，在纺织工业中用作渗透剂、分散剂、润湿剂等，还可作为赛璐珞的增塑剂，无烟火药的钝化剂，在香料工业中也是一种重要的原料。

2. 多萜类

2.1. 倍半萜类

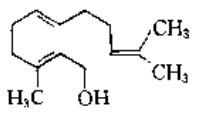
倍半萜是由三个异戊二烯单元结合组成的含 15 个碳的一类化合物，它们主要存在于植物、霉菌和海洋生物中，二万多个品种的菊科植物是倍半萜内酯的丰富来源。由于倍半萜结构的多变性，吸引了许多有机合成家从事新的合成路线的设计，创造出许多奇妙的合成新方法，新

的分离提纯技术的出现以及近代物理方法对阐明未知物结构的应用，目前已知的倍半萜近千个，分别属于约 100 种碳架，一般可分成链状倍半萜类、单环倍半萜类、双环倍半萜类、三环倍半萜类。

2.1.1. 链状倍半萜类化合物

链状倍半萜类化合物广泛存在于动、植物内，其中最为代表性的有：金合欢醇和橙花叔醇、天蚕蛾保幼激素。

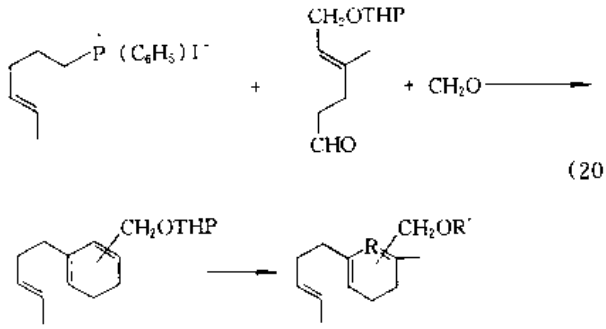
(1) 金合欢醇　金合欢醇 (farnesol) (**24**)，亦称 2,6,10-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-12-醇，$C_{15}H_{26}O$，分子量 222.38。天然存在于卡鲁瓦 (cabreuva)、黄葵子 (ambrette seeds) 等花的精油中。



(**24**)

a. 物理和化学性质[24,25]　具有弱的铃兰花香味，无色液体，沸点 [40Pa (0.3mmHg)] 120℃，密度 (20℃) 0.8846g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4877，溶于大多数有机溶剂。

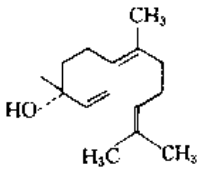
b. 制法[26]　工业上合成主要是由橙花叔醇的异构化而得到，也有以 2-甲基-2-己烯的膦化物为起始原料经多步反应制得，见反应式 (20)。



(20)

c. 用途　用于香料工业中，主要配制日用化妆品香精，也可用于食用香精。

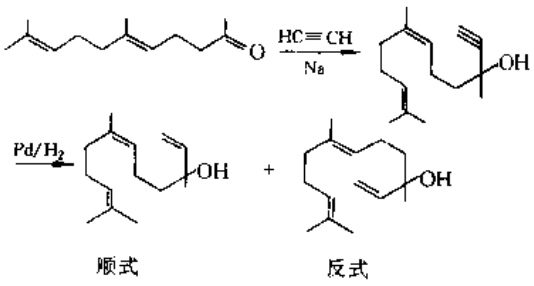
(2) 橙花叔醇　橙花叔醇 (nerolidol) [40716-66-3] (**25**)，亦称 3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇，$C_{15}H_{26}O$，分子量 222.38。广泛存在于橙类之花的精油中。



(**25**)

a. 物理和化学性质　有温和的木香和花香，是非常甜美的、清鲜的、持久的香气，无色至草黄色液体，沸点 [400Pa (3mmHg)] 122℃，密度 (25℃) 0.8720g/cm³，折射率 n_D^{25} 1.4769，溶于乙醇、乙醚和丙酮等有机溶剂中。

b. 制法　由橙类之花的浸液中提取分离得到，人工合成以香叶基丙酮为原料经几步反应而得，见反应式 (21)。



(21)

顺式　　反式

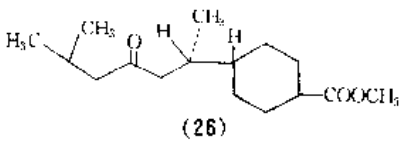
c. 用途　主要用于配制日用化妆香精，也可用于食用香精，在医药上也是合成 V_E 的中间体。

2.1.2. 单环倍半萜类化合物

单环倍半萜类化合物广泛存在于自然界，它包括甜没药烷型、单环金合欢烷型、吉马烷型、榄香烷型、蛇麻烷型等多种类型。

(1) 甜没药烷型——保幼生物素　甜没药烷型化合物自然界存在较为广泛，保幼生物素、(+)-β-甜没药烯、(−)-β-姜黄烯、拜罗烯等几个为重要的代表性化合物。

保幼生物素 (juvabione) (**26**)，$C_{15}H_{28}O_3$，分子量 268.18。



(**26**)

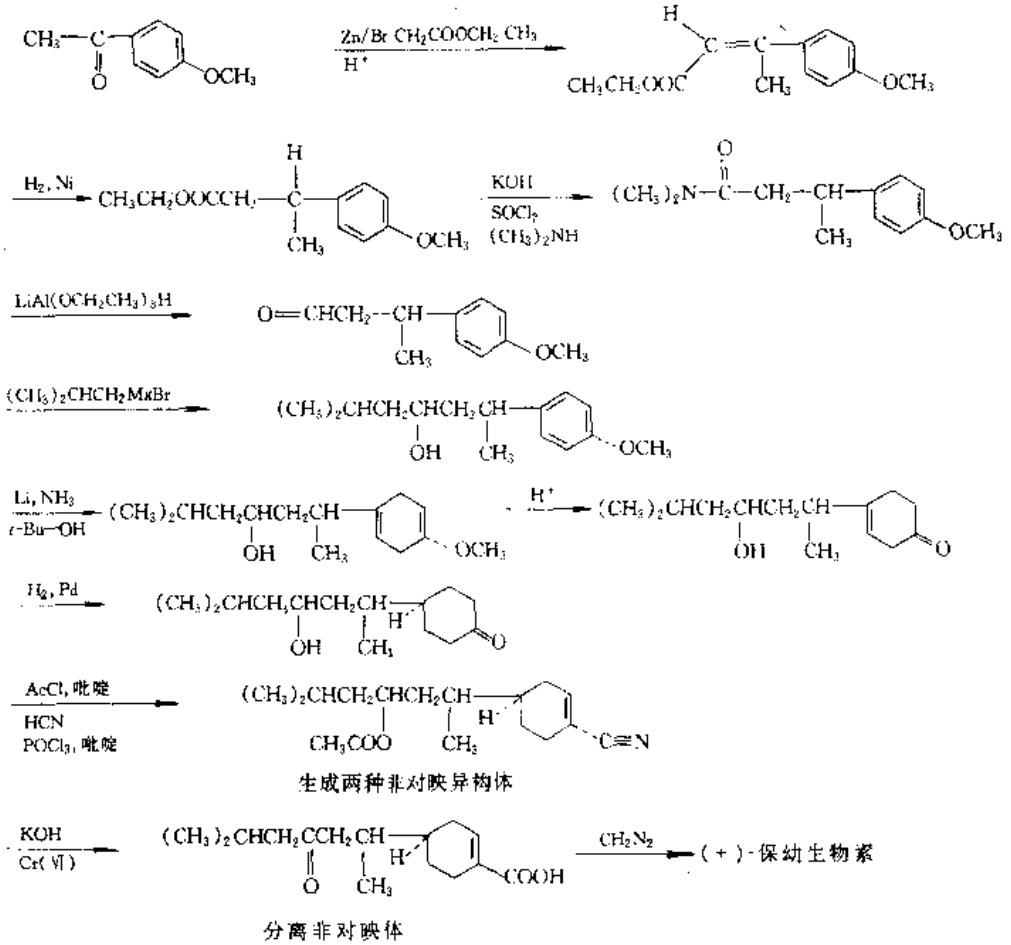
a. 性质　此化合物为控制幼虫蜕变之速率的激素，有能令幼虫期延长及展缓成熟时间的作用，故也称之为有选择性之激素，对哺乳类无甚作用，所以毒性较低。

b. 制法　合成保幼生物素的方法很多，下面介绍二种较为典型的方法。

(a) 从一个苯环出发，逐步建立起支链，见反应式 (22)。合成中涉及两个相邻的手性中心的构型问题，在还原过程中，两种非对映异构体都可能生成，因此，在氧化之后必须分离非对映异构体，以便获得光学活性的产物。

(b) 利用光学活性的苧烯为原料，是合成光学活性的产物的捷径，见反应式 (23)。

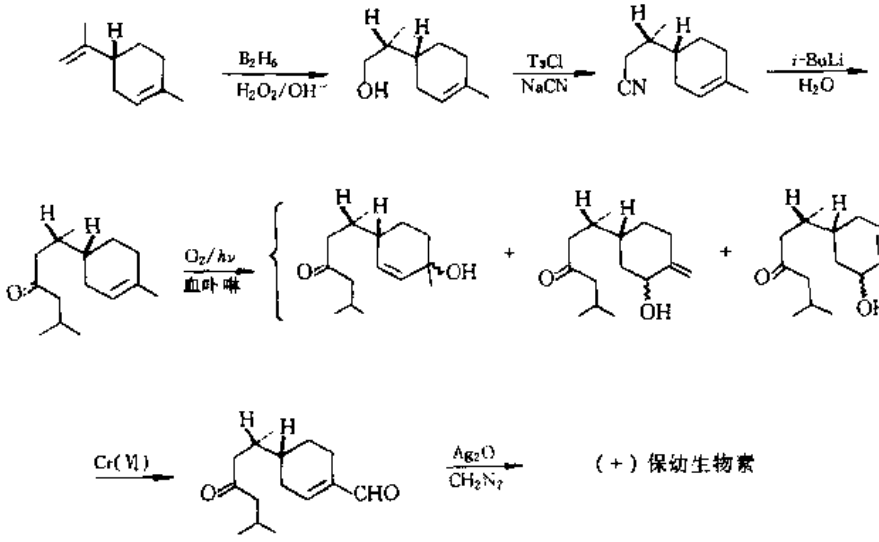
c. 用途　可作为杀虫剂。



(22)

生成两种非对映异构体

分离非对映体



(23)

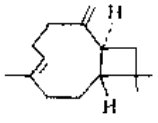
(+)保幼生物素

$C_{15}H_{24}$，分子量 204.36。天然主要存在于丁香油中。

2.1.3. 双环倍半萜类化合物

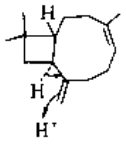
这类化合物包括按烷型、双环金合欢烷型、杜松烷型、艾里莫芬烷型、全氢化蓝烃型、石竹烷型、倍半萜烷型、玄明苏普醛型、倍半茨烷型、菖蒲烷和沉香螺旋烷型等 10 大类化合物。

(1) 石竹烯[127] 石竹烯 (caryophyllene) (27)，

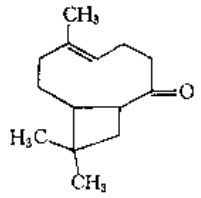


(27)

a. 物理和化学性质　具有淡的丁香似香味，无色至微黄色油状液体，沸点［1.93kPa（14mmHg）］129～130℃，折射率 n_D^{17} 1.5009，比旋光度 $[\alpha]_D^{15}$ −5.2°。其 2mol HCl 加成物为：$C_{15}H_{24}\cdot 2HCl$，熔点 69～70℃。其异构体——异石竹烯即 γ-石竹烯（**28**）。液体，沸点［1.93kPa（14mmHg）］125～125.5℃，密度（19℃）0.8995 g/cm³，折射率 n_D^{19} 1.4966，比旋光度 $[\alpha]_D^{19}$ −26.17°。遇 HCl 生成 β-石竹烯（**29**）。液体，沸点［1.93kPa（14mmHg）］119～121℃，溶于乙醚、乙醇、不溶于水。

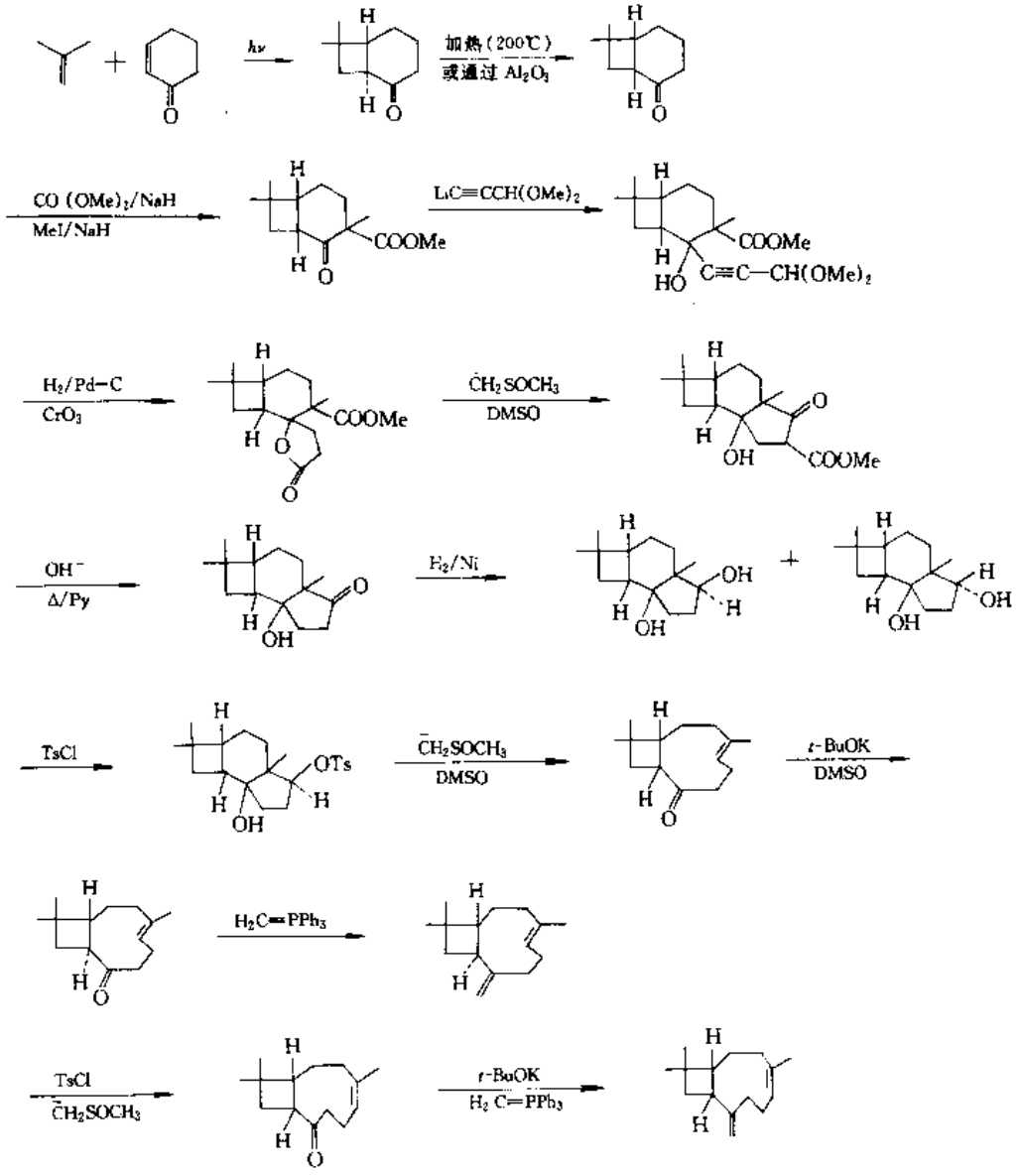


（28）



（29）

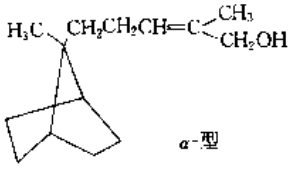
b. 制法　可从丁子香油、薄荷油中分馏得到，人工合成从异丁烯和环已烯酮为原料经多步得到，见反应式（24）。



（24）

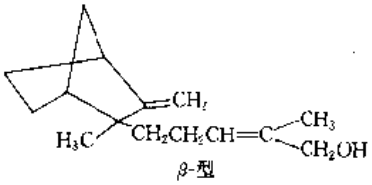
c. 用途 用于食用香精、配制精油和定香剂等。

(2) 檀香醇[28] 檀香醇 (santalol)，α型 (30)、β型 (31)，$C_{15}H_{24}O$，分子量 220.34。是最重要和最珍贵的倍半萜醇类之一，它主要存在于东印度檀香木中。



α-型

(30)



β-型

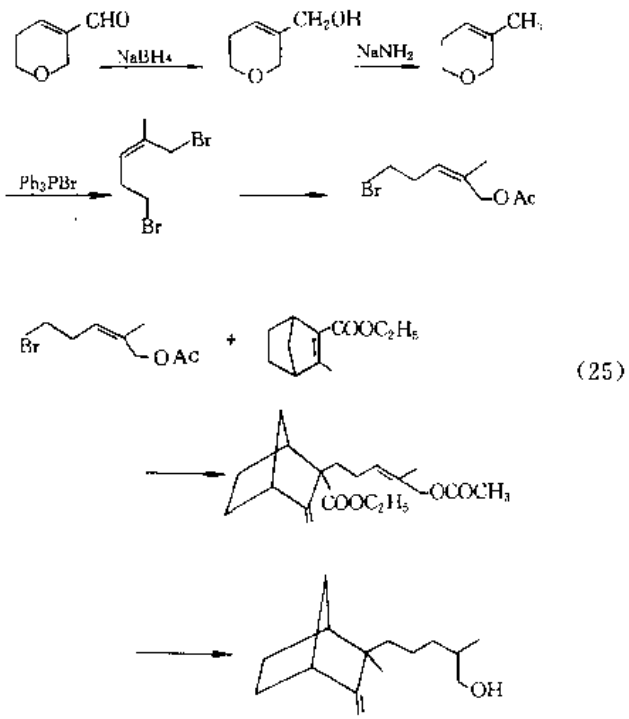
(31)

a. 物理和化学性质 无色至微黄色粘稠的液体，具有檀香木香气，有二种异构体，其性质如表2。

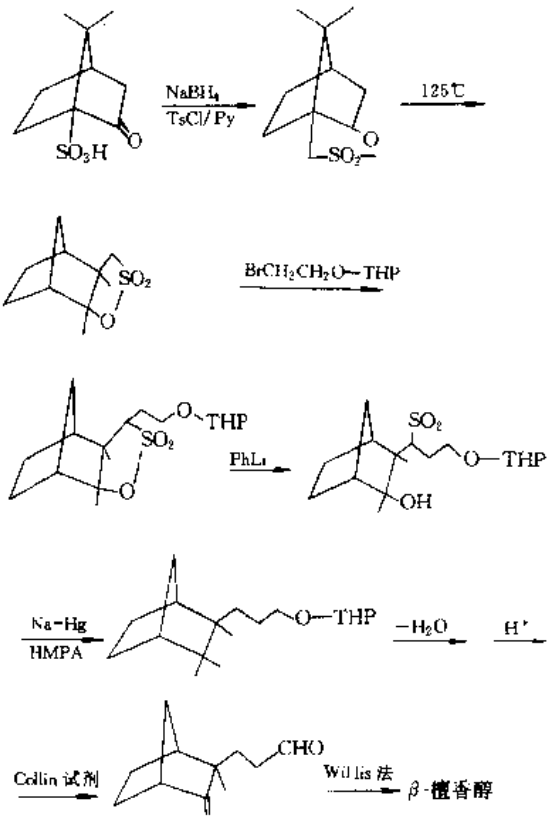
表2 檀香醇的性质

名称	沸点，℃/mmHg (kPa)	密度 (25℃) g/cm³	n_D^{25}	[α]	溶解度
α-檀香醇(30)	166～167/15 (1.999)	0.9720	1.5017	+10.3°	溶于乙醇，微溶于乙二醇、丙二醇、不溶于水
β-檀香醇(31)	177～178/17 (2.266)	0.9717	1.5000	−87.1°	溶于乙醇，不溶于水
α,β混合物		0.971～0.973	1.504～1.509	−14°～−16°	易溶于乙醇、丙二醇、非挥发性油和矿物油，不溶于甘油和水

b. 制法[29] 由檀香木油分馏得到α和β的异构体混合物。α-檀香醇可将二环类檀香基的硒化物进行wittig反应或将π-溴代二环萜的锂化物与环氧异戊二烯反应而得。β-檀香醇是从丙烯醛的二聚体——5,6-二氢-2H-吡喃-3-甲醛经四步反应，先制得1-乙酰氧基-5-溴代-2-甲基-2-戊烯，再与3-甲基-双环[2,2,1]-2-庚烯基羧酸乙酯反应生成二酯，再用二异丁基氢化铝还原、溴代和用$LiAlH_4$还原，最后制得 (±)-β-檀香醇，见反应式 (25)。另一种方法是从α-樟脑磺酸为起始原料，见反应式 (26)。



(25)

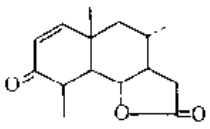


(26)

c. 用途 檀香醇能与红没药、香叶天竺葵、广霍香等充分调合，作为有效的定香剂，用于高价的东方香

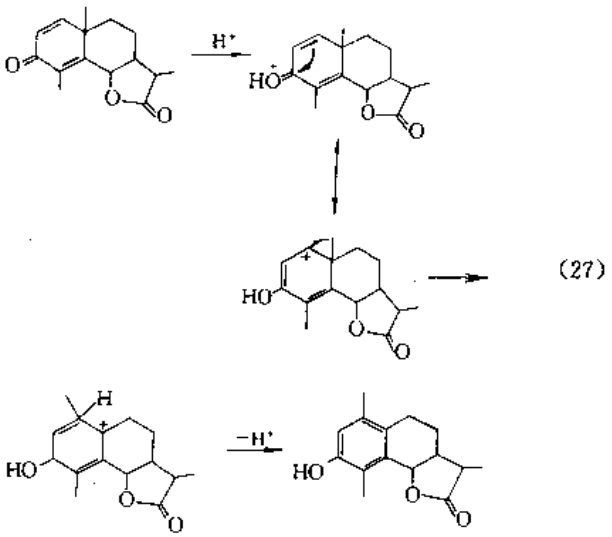
型、素心兰香型的调合香料。

(3) 山道年　山道年 (santonin) (**32**)，亦称山道酸酐，$C_{15}H_{18}O_3$，分子量 246。山道年是按烷型中最重要的化合物，广泛地存在于亚洲各种蒿属植物中。



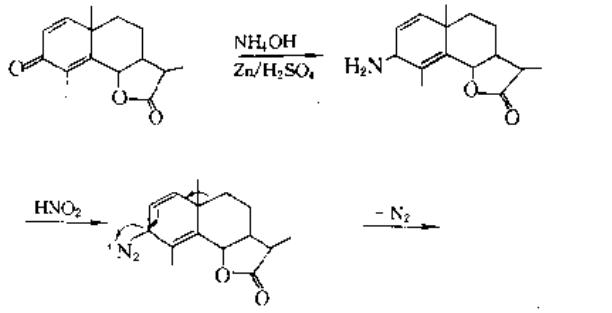
(32)

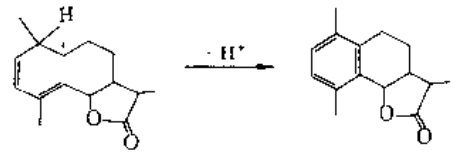
a. 物理和化学性质　片状结晶，熔点 170～173℃，密度 (20℃) 1.187g/cm³，比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ −170°～175°，曝光后变为黄色，溶于水、乙醇、乙醚、氯仿。山道年在酸性条件下迅速发生 Wagner-Meerwein 重排。反应过程可能首先原子化变为共轭酸，再经甲基转移，消除质子而生成变质山道年，见反应式 (27)。山道年肟用锌粉-硫



(27)

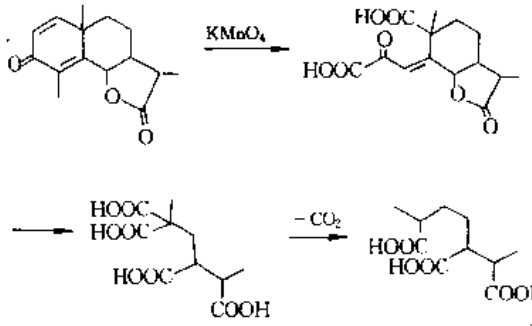
酸还原产生山道年胺，后者与亚硝酸作用则产生次山道年，在此过程中，亦发生类似的 1，2-移位，见反应式 (28)。





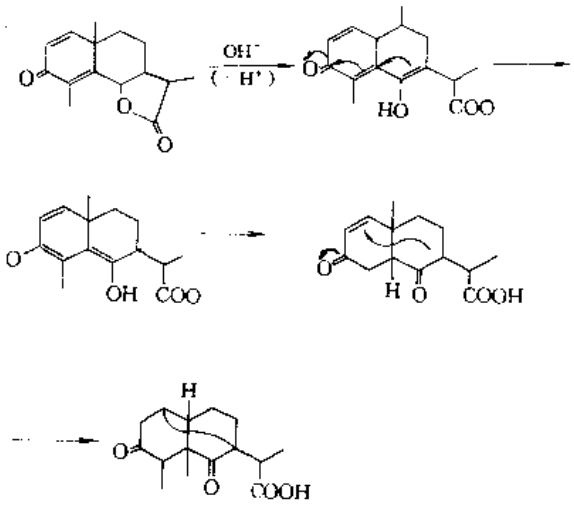
(28)

山道年的氧化降解反应，见反应式 (29)。



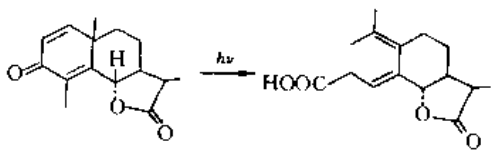
(29)

山道年能发生多种不寻常的转变，例如：与氢氧化钡长期加热则变为山道年酸，反应过程包括一步分子内的 Michael 缩合，见反应式 (30)。



(30)

山道年的另一个有趣的反应是用 125W 的汞灯照射它的乙醇溶液，它转变为光化山道年酸，见反应式 (31)。

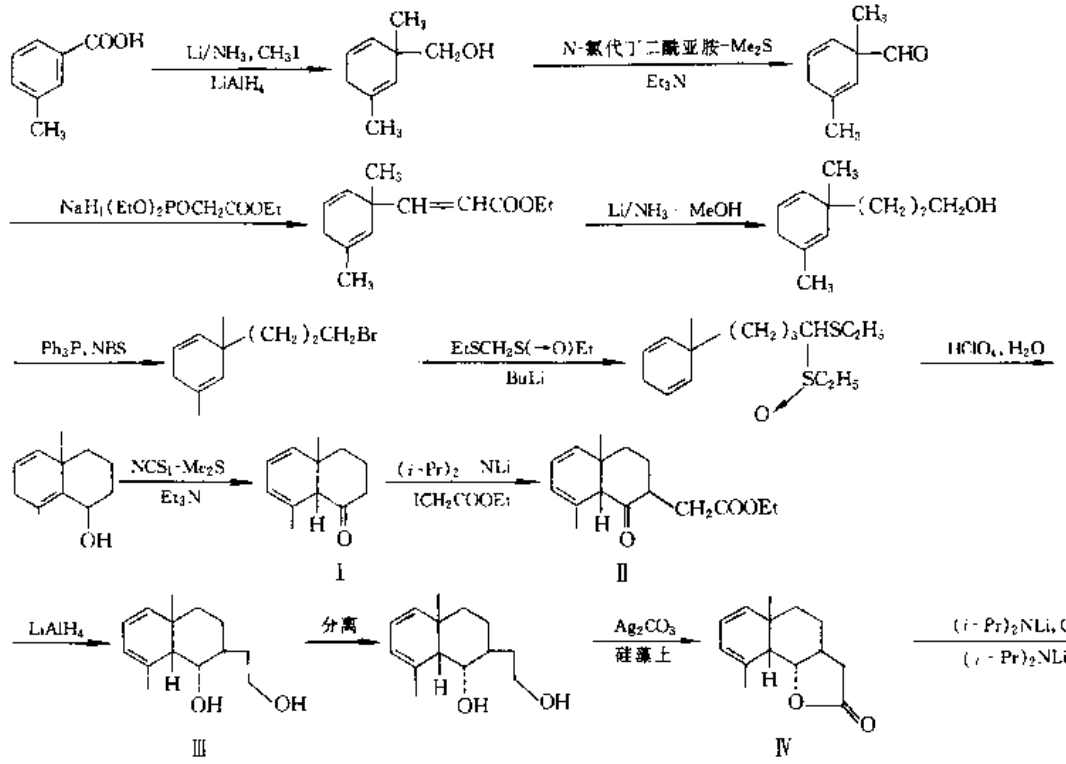


(31)

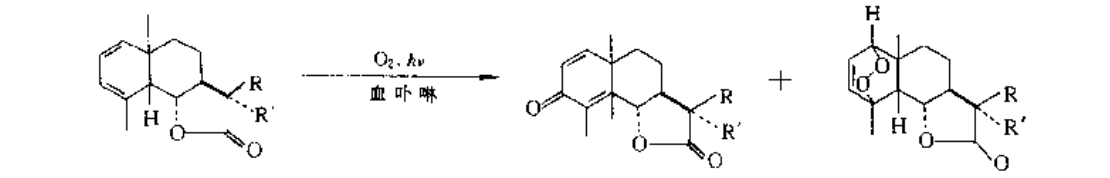
b. 制法[30]　由各种蒿属植物中提取而得，合成方法较多，一种以间甲苯甲酸为原料，经一系列反应转变为二醇的混合物 (Ⅲ)，从中分出反式异构体，用碳酸银-硅藻土氧化为内酯 (Ⅳ)。将烷基化产物 (Ⅴ) 异构化为较稳定的 (Ⅵ)，最后采用光氧化法，得到 α-和 β-山道年的混

合物，见反应式（32）。也可以用3-酮-4，9-二甲基-1,2,3,7,8,9-六氢萘为原料合成变质山道年，见反应式（35）。

c. 用途 用作驱虫剂。



(32)



V：R = CH_3，R′ = H

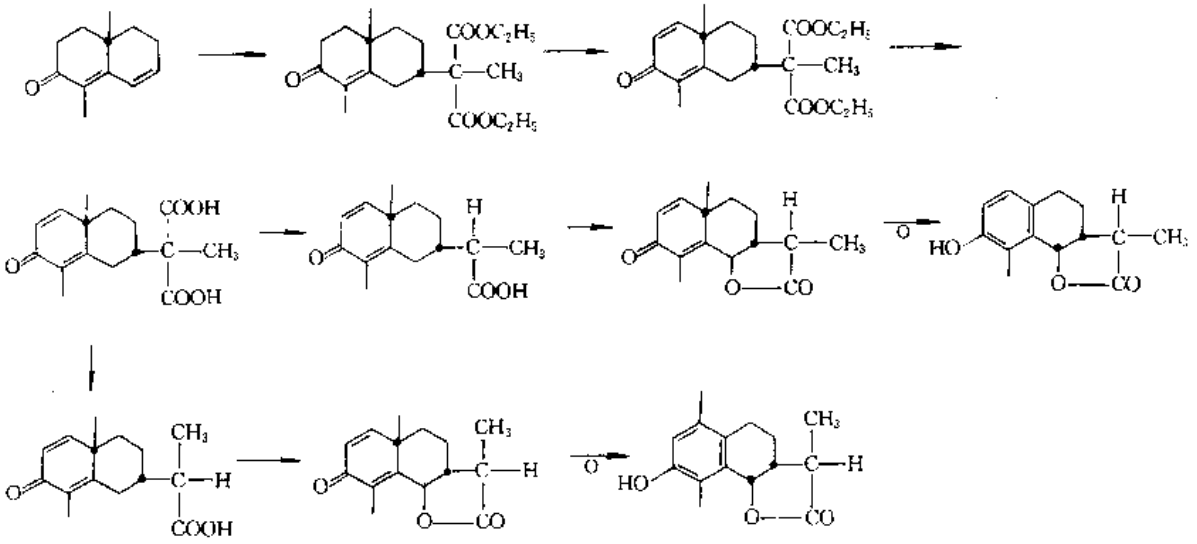
VI：R = H，R′ = CH_3

α-山道年：R = H，R′ = CH_3

β-山道年：R = CH_3，R′ = H

R = H，R′ = CH_3

R = CH_3，R′ = H

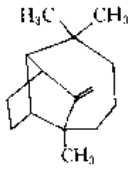


(33)

2.1.4.　三环倍半萜类化合物

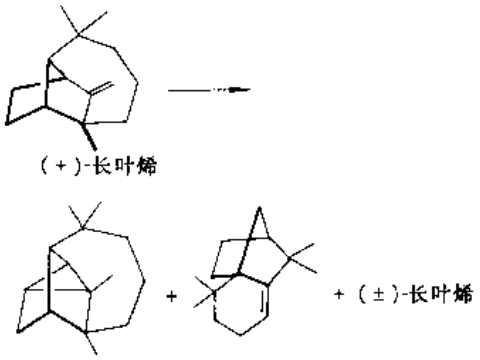
这类化合物包括橄榄烷、土青木香烷和香木兰烷型、雪松烷型、茚烷衍生物长叶烷型、广霍香烷、香附烷型等 6 大类化合物。

(1) 长叶烯[31]　长叶烯 (longifolene) (**33**)，$C_{15}H_{24}$，分子量 204.36。存在于许多松属植物的精油的成分中。



(**33**)

a. 物理和化学性质　粘稠油状液体，沸点 [94.12kPa (706.13mmHg)] 254～256℃，密度 (18℃) 0.9319 g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.5040，比旋光度 $[\alpha]_D^{18}$ +42.73°，溶于苯，不溶于水。长叶烯用醋酸铜-醋酸处理则产生一个混合物，内含有长松环烯 (29%)、异长叶烯 (15%) 和外消旋长叶烯 (51%)，见反应式 (34)。

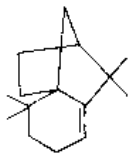


(34)

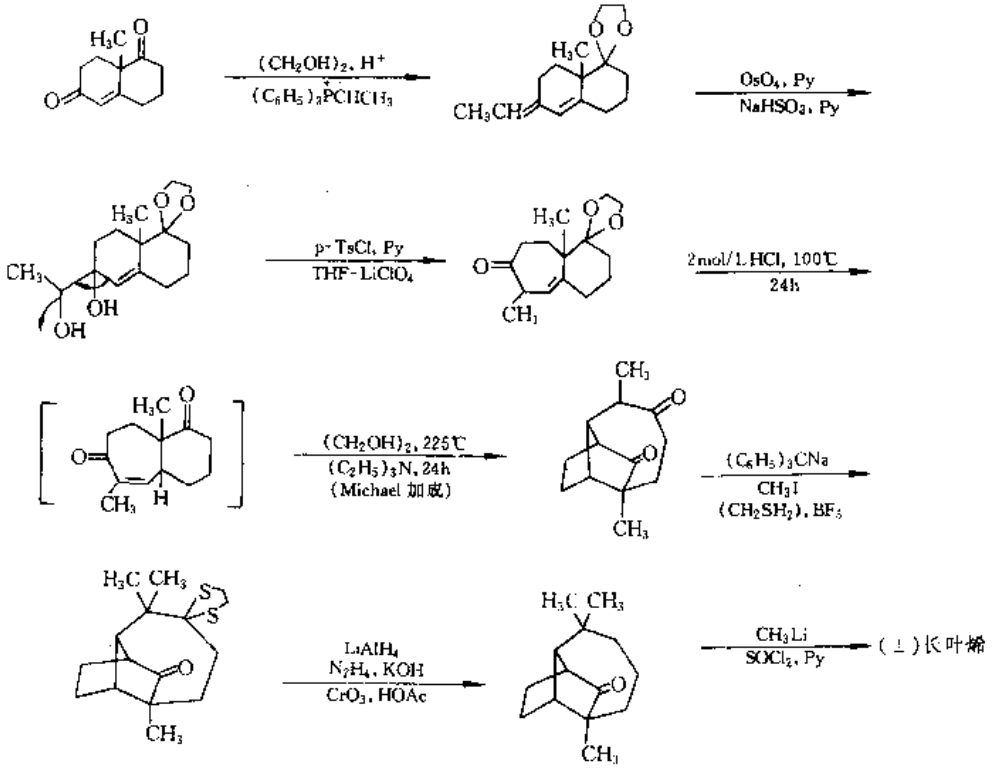
b. 制法　主要从松节油的重油部分减压分馏而得。由八氢萘-1，6-二酮为原料，经多步合成，方法见反应式 (35)。

c. 用途　用于制造香料、配制香精。

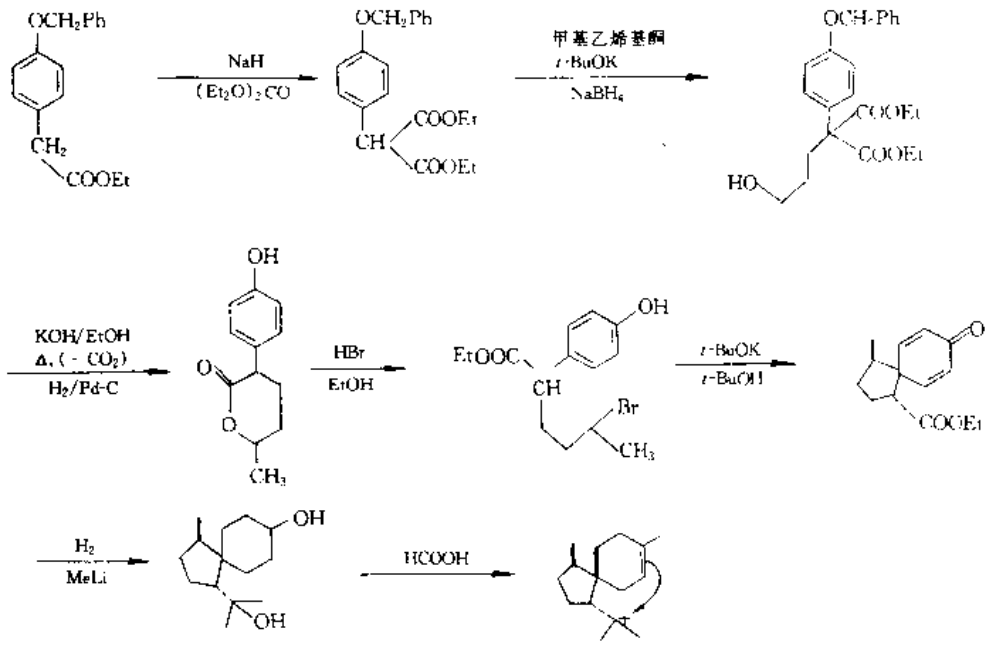
(2) 异长叶烯[32]　异长叶烯 (isolongifolene) (**34**)，$C_{15}H_{24}$，分子量 204.36。



(**34**)



(35)



(36)

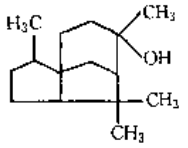
[I]

a. 物理和化学性质 粘性油状液体，沸点[101.3kPa (760mmHg)] 255～256℃，密度 (20℃) 0.930g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4990，溶于苯，不溶于水。

b. 制法 可用长叶烯和三氟化硼反应即得，也可用长叶烯和离子交换膜与乙酸反应制得。

c. 用途 用于制造香料和配制香精。

(3) 雪松醇 雪松醇 (cedrol) (**35**)，$C_{15}H_{25}O$，分子量 222.37。是很早就被发现的三环醇，它存在于雪松油和几种刺柏属植物的精油中。



(35)

a. 物理和化学性质 由稀甲醇得针状晶体，熔点 86～87℃，折射率 n_D^{20} 1.4824，密度 (90℃) 0.9496g/cm³，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}+9.9°$。

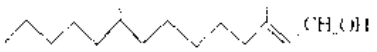
b. 制法[33] 合成方法有几种，虽然起始原料不同，但合成到倒数第二个化合物都是螺环正碳离子 I，见反应式 (36)。

2.2. 二萜类

二萜类是由牻牛儿基牻牛儿醇焦磷酸酯衍生的含有22个碳原子的天然产物。主要存在于植物或真菌中。近年来海洋化学的进展，亦由海洋生物中发现了不少新结构的二萜化合物。

2.2.1. 直链二萜化合物

(1) 植醇 植醇 (phytol) (**36**)，$C_{20}H_{40}O$，分子量 296.54。植醇广泛分布于高等植物中，其丙醇酯是叶绿素侧链的组成部分，植醇亦是构成维生素 E 和 K 的组成部分，植醇分子中仅含有一个 C═C 双键和两个不对称碳原子。



(36)

a. 物理和化学性质 油状液体，沸点 (1.33kPa) 202～204℃，密度 (25℃) 0.8497g/cm³，折射率 n_D^{25} 1.4595，不溶于水，溶于有机溶剂中。

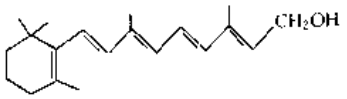
b. 制法[34] 以光学活性的香茅醇为原料，经多步合成制得，见反应式 (37)。

c. 用途 用于制造维生素 E 与 K。

2.2.2. 单环二萜化合物

(1) 维生素 A[35] 维生素 A (vitamin A) (**37**)，$C_{20}H_{30}O$，分子量 286.46。是最重要的单环二萜之一，它是油溶性物质，以较稳定的全反式存在。维生素 A 有 A_1 和 A_2 两种，都是对视力有活性的，其中 A_1 通常就称为维生素 A。

a. 物理和化学性质 金黄色结晶，沸点 (1.41kPa)



(37)

137～138℃，熔点 63～64℃，溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯，易被空气中的氧所影响而变质。

b. 制法　合成法有多种，现举以 C_{14}醛为原料的合成法，路线见反应式（38）。

c. 用途　用作药物。

2.3.　三萜类

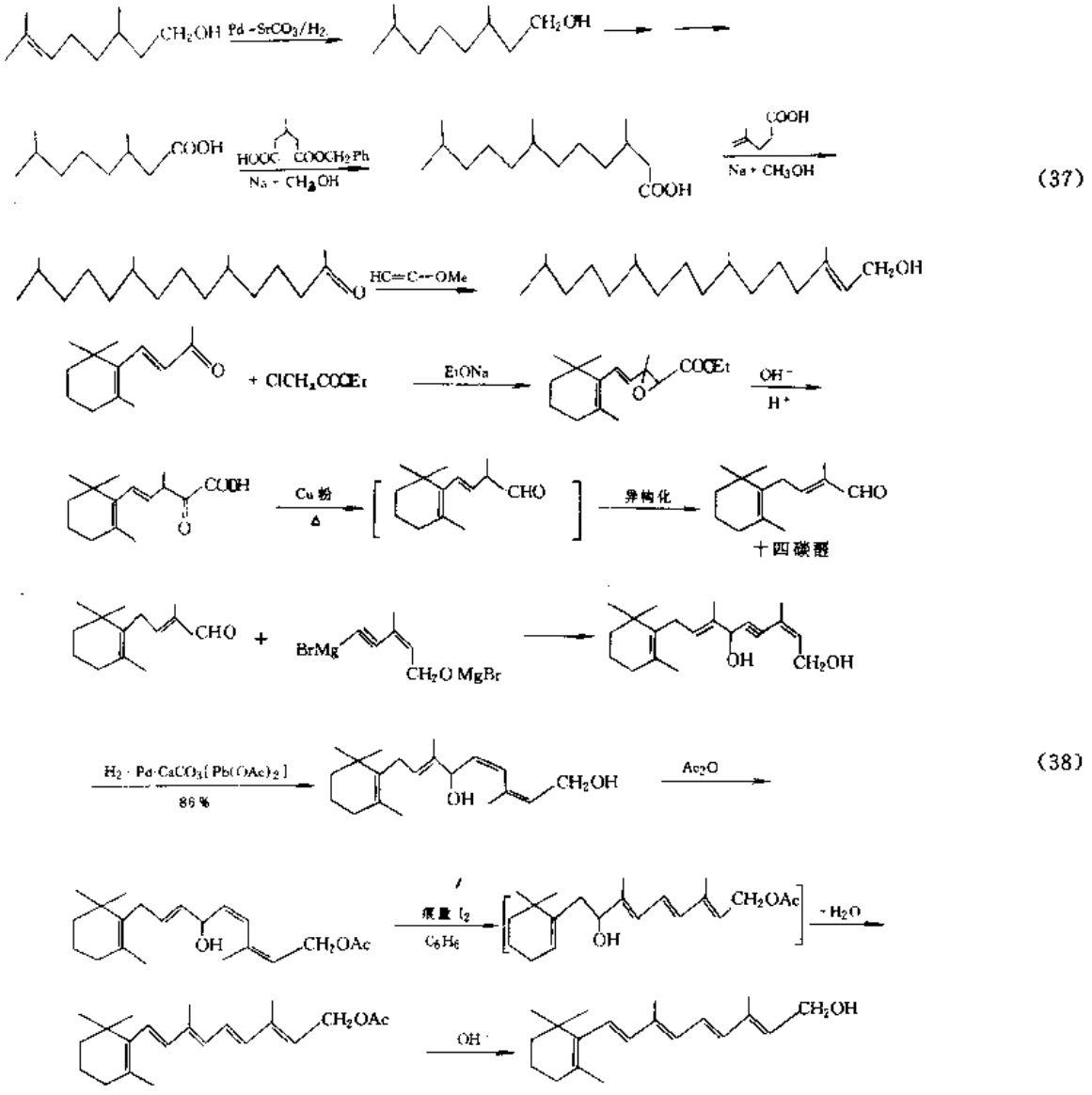
二萜类化合物是含有 30 个碳原子的萜类化合物，它是萜类化合物中最大的一类。它包括直链三萜类化合物，三环三萜类化合物，四环三萜类化合物，五环三萜类化合物等，它们广泛分布于植物界，多数是以游离形式或甙以及酯的形式存在于植物的树脂或树液中，也有部分三萜类化合物存在于动物体内。目前已发现的三萜类化合物，除个别是无环三萜及三环三萜外，主要是四环三萜和五环三萜。而所有的三萜化合物都可以看作是由角鲨烯通过不同的环化方式转变来的。

2.3.1.　四环三萜类

四环三萜是 50 年代后才比较深入和广泛研究的三萜领域，它大致可概括为 8 种类型的碳架 **38a**～**38h**。

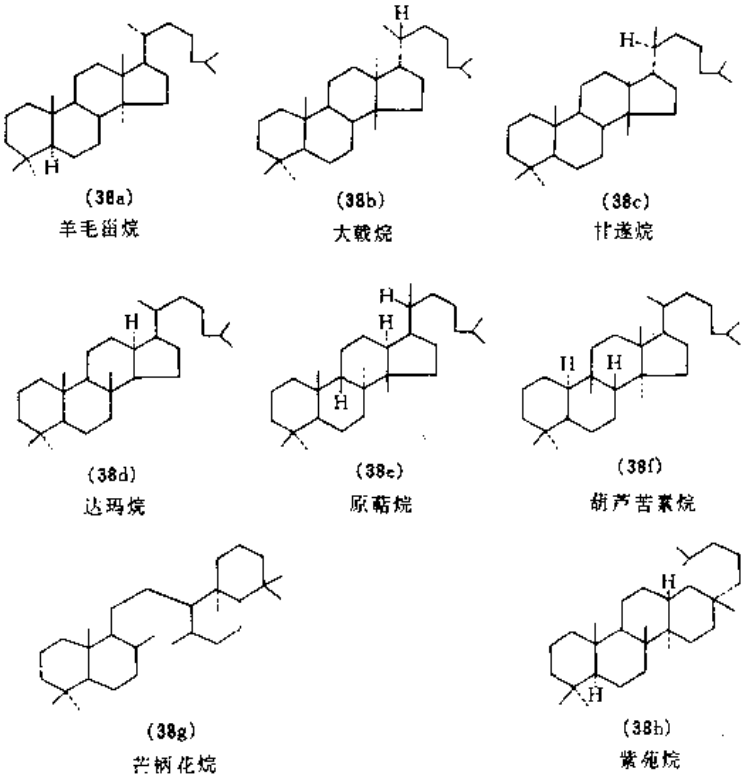
（1）羊毛甾醇　羊毛甾醇（lanosterol）　(**39**)，$C_{30}H_{50}O$，分子量 426.72。羊毛甾醇是羊毛脂的主要成分之一，它还存在于酵母及各种动物细胞中，它的结构与胆甾醇非常相似。

a. 物理和化学性质　从甲醇-丙酮中得到的是针状晶体，熔点 140～141℃，溶于乙醇、乙醚和氯仿中，各个环上有一些有趣的反应，如 A 环上的反应：① C-3 上



(37)

(38)

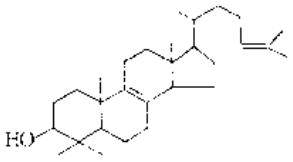


(38a) 羊毛甾烷　(38b) 大戟烷　(38c) 甘遂烷

(38d) 达玛烷　(38e) 原萜烷　(38f) 葫芦苦素烷

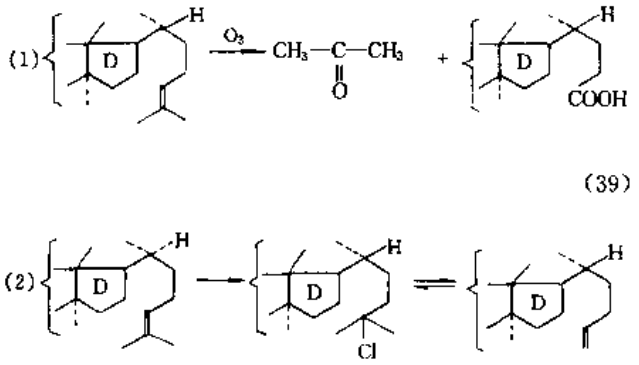
(38g) 芒柄花烷　(38h) 紫苑烷

羟基及酮基的相互转变。②C-3羟基脱水成2-烯。



(39)

③ C-4胞二甲基的消除。B环上的反应：双键的异构化，因在C-14没有甲基取代，所以在酸催化剂存在时，它的Δ^{7}及$\Delta^{8,9}$双键首先转移到$\Delta^{8(14)}$位，最后转移到$\Delta^{14(13)}$位上。D环支链的反应：① 很易氧化断裂为丙酮和三降酸，此酸还能进一步降解。② 异构化反应：在温和条件下，用氯化氢处理，先生成氯化氢加成物，然后进一步脱去氯化氢，而生成异羊毛甾醇，见反应式(39)。



(39)

b. 制法[136] 以3-乙酸胆甾-3，5-二烯为原料，经过多步合成而得。

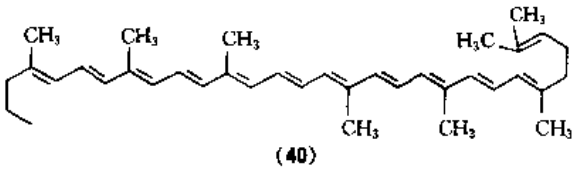
2.4. 四萜类

四萜类化合物中主要包括广泛存在于植物和动物界的类胡萝卜素。类胡萝卜素的颜色是由于分子内存在许多共轭双键的缘故，它们起生色团的作用。类胡萝卜素包括胡萝卜素(α-胡萝卜素、β-胡萝卜素、γ-胡萝卜素)、番茄红素，它们存在于自然界的许多植物中。

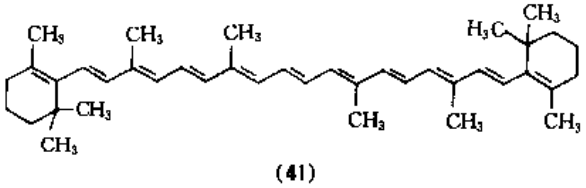
2.4.1. 类胡萝卜素

类胡萝卜素包括α-胡萝卜素、β-胡萝卜素、γ-胡萝卜素、番茄红素。

(1) 番茄红素和α-(β-或γ-)胡萝卜素　番茄红素(lycopene)(**40**)，$C_{40}H_{56}$，分子量538.90。胡萝卜素(carotene)(**41**)，$C_{40}H_{54}$，分子量536.90。



(40)



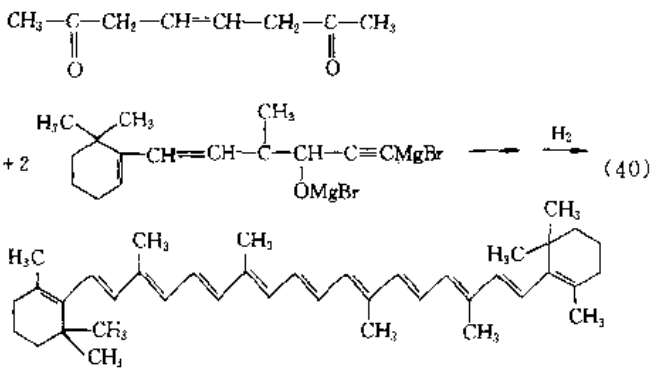
(41)

a. 物理和化学性质　见表3。

表3　胡萝卜素的物化性质

名　称	分子量	性状	熔点 ℃	密度 (20℃) g/cm³	溶解度
α-胡萝卜素	536.90	红色、片状	187.5	1.00	溶于乙醚、苯、氯仿
β-胡萝卜素	536.90	红色或棕褐色	184	1.00	溶于乙醚、丙酮、苯、石油醚
γ-胡萝卜素	536.90	棕褐色	178		溶于苯、氯仿

b. 制法[37]　由一个二酮与炔醇反应得到一个醇类化合物，再用 H_2 立体选择氢化即能得到β-胡萝卜素，见反应式（40）。



(40)

c. 用途　制造维生素A的原料。

参考文献

[1] Goldblatt, L. H., Palkin, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3517 (1941).

[2] Dauben, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2742 (1966).

[3] Liu, R. S. H., Hammond, G. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1892(1964).

[4] US 2420131 (May 6, 1947), Goldblatt, L. A., Palkin, S. (the free use of the pecple in the United State).

[5] Wolinsky, J., Chollar, B., Baird, M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2775(1962).

[6] Crowley, K. J., *J. Org. Chem.*, **33**, 3679 (1968).

[7] Mitzner, B. M., Lemberg, S., Theimer, E. T., *Can. J. Chem.*, **44**, 1090(1966).

[8] US 2867668(Jan 6, 1955), Theimer, E. T. (Van Amerirgen-Haebler, Int.).

[9] 同[7], p. 1090.

[10] 同[1], p. 3517.

[11] US 3028431(Apr 3, 1962), Welob, R. L., (The Glidden Company). US 3963648 (June 15, 1976), Ansari H. R. (Buch Booke Allen ltd.).

[12] US 2691452 (Nov 22, 1960), Raphael, R. A. (The Glidden Company).

[13] Sully, B. D., *Chem. Ind.* (*London*), 263 (1964); Van Bruggen E., *Rec. Trav. Chim.*, **87**, 1134(1968).

[14] US 3661978 (May 9, 1972), Gradeff, P. S., Fined, B. (Rhodja Inc.).

[15] 丁德生等编著，《实用合成香料》，42页，上海科学技术出版社，上海，1991年。

[16] Bates, R. B et al., *J. Org. Chem.*, **28**, 1086(1963).

[17] Burrell, J. W. K. et al., *J. Chem. Soc.*, C, **23**, 2144 (1966).

[18] N. H. 勃拉图斯著，刘树文译，《香料化学》，41页，轻工业出版社，北京，1984年。

[19] 同[18]，44页。

[20] Danishefsky, S. et al., *Chem. Commun.*, 1287(1968).

[21] Mirrington, R. et al., *J. Org. Chem.*, **37**, 2871(1972).

[22] Bordenca, C., Allison, R. K., Durstine, P. H., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1196(1951).

[23] Thomas, A. F., Schneider, R. A., Meinwaid, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 68(1967).

[24] Bates et al., *J. Org. Chem.*, **28**, 1086(1963).

[25] Nazarov et al., *zh. obshch khim.*, **28**, 1444(1958).

[26] Corey, E. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6637(1970).

[27] 凌美庭等编著，《食品添加剂手册》上册，140页，化工出版社，北京，1989年。

[28] 同[27]，218页。

[29] 同[15]，308页。

[30] Marshll, J. A. et al., *J. Org. Chem.*, **43**, 1086(1978).

[31] 奚若明等编著，《中国化工医药产品大全》，第1卷，446页，科技出版社，北京，1991年。

[32] 同[31]，851页。

[33] Corey, E. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1557(1969).

[34] Burrell, J. W. K. et al., *J. Chem. Soc.*, (C), 2144 (1966).

[35] Isler, O. et al., *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1911 (1947); Oroshnik, W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 807(1952).

[36] Woodward, R. B. et al., *J. Chem. Soc.*, C, 1131(1957).

[37] Milas, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4844(1950); Surmatis, J. D., *J. Org. Chem.*, **26**, 1171(1961).

基本参考文献

1. Hanson J. R., "Terpenoids and Steroids", vol. 8, London, 1978.
2. Apsimon, J., "The Total Synthesis of Natural Pro-ducts", vol. 1, New York, 1984.
3. Erman W. F., "Chemistry of Monoterpenes", part B, New York, 1985.
4. Windholz, M. et al., "The Merck Index", 10Ed. Merck & CO., Inc. Rahway N. J., U. S. A. 1983.
5. 尤康侯等编，《萜类化学》，高等教育出版社，北京，1985年。

6. 黄天守编,《化学化工药学大辞典》,第1版,大学图书公司,台湾。

7. 济南市轻工业研究所编,《合成食用香料手册》,轻工业出版社,北京,1985年。

tiexishuzhi

萜烯树脂 Terpene Resins

见烃类树脂。

tie
铁 Iron

杨世山 北京科技大学炼铁教研室
那贤昭 冶金工业部钢铁研究总院
范景義 冶金工业部钢铁研究总院

1. 概述 …… 157
2. 资源 …… 158
3. 性质 …… 159
3.1. 物理性质 …… 159
3.2. 化学性质 …… 160
3.2.1. 铁（Ⅱ）的性质 …… 160
3.2.2. 铁（Ⅲ）的性质 …… 160
3.2.3. 沉淀反应 …… 160
3.2.4. 络合反应 …… 160
4. 冶炼 …… 160
4.1. 高炉炼铁 …… 160
4.1.1. 高炉设备 …… 161
4.1.2. 高炉炼铁原料 …… 164
4.1.3. 精料 …… 165
4.1.4. 高炉冶炼过程 …… 166
4.1.5. 高炉炼铁工艺流程 …… 170
4.2. 直接还原炼铁、海绵铁法 …… 170
4.2.1. 竖炉气体还原海绵铁法 …… 171
4.2.2. 回转窑固体还原海绵铁法 …… 172
4.2.3. 回转窑粒铁法 …… 172
4.3. 熔融还原炼铁 …… 173
4.3.1. 一步熔融还原法 …… 173
4.3.2. 二步熔融还原法 …… 174
5. 规格与分析方法 …… 178
5.1. 规格 …… 178
5.1.1. 炼钢用生铁 …… 178
5.1.2. 铸造用生铁 …… 178
5.1.3. 含钒生铁 …… 178
5.2. 分析方法 …… 178
5.2.1. 滴定法 …… 179
5.2.2. 光度法 …… 179
6. 经济概况 …… 179
6.1. 产量 …… 179
6.2. 消费 …… 179
6.3. 价格 …… 180
7. 环境保护 …… 180
8. 分类和用途 …… 180
8.1. 生铁 …… 180
8.2. 熟铁 …… 181
8.3. 海绵铁 …… 181
8.4. 粒铁 …… 181
8.5. 工业纯铁 …… 181
参考文献 …… 181

1. 概 述

铁 [7439-89-6]，元素符号 Fe，原子序数 26，在元素周期表中位于第 4 周期，第Ⅷ族，介于锰（Mn）和钴（Co）之间。它的常见化合价有＋2 价和＋3 价，能够稳定地与其他元素结合。铁有 4 个稳定的同位素，原子量分别为：54（占 6.04%）、56（占 91.57%）、57（占 2.11%）、58（占 0.28%）[1]。地壳中铁的储量位于第四，仅次于氧（O）、硅（Si）和铝（Al）。尽管金、银、铜、黄铜和青铜都在铁之前被人类广泛使用，但直到人类发现了如何从铁矿石中提炼铁之后，人类的文明才得以迅速发展。

纯铁是一种银白色的、相对来说较软的金属，常温下呈体心立方晶格。由于铁能够稳定地与其他元素如氧、硫结合，所以自然界中很少发现天然纯铁。自然界中的铁绝大多数是以氧化物形式存在的。通常富含铁氧化物的铁矿在高炉中被还原，得到的铁送往炼钢炉精炼成钢。

人类使用铁最早的记载可以追溯到公元前2000年的埃及、小亚细亚、亚述、中国和印度。但是第一次使用的铁是从陨石中而不是经过冶炼得到的。

天然铁被发现的少数地方之一是格陵兰(Greenland)，在那里发现通过煤床喷出的玄武岩（一种含铁的火成岩）中有很细小的铁的颗粒。

大约公元前1300年，人类第一次炼出了铁。据推测在含铁的矿石或泥土上生火，很偶然地就得到了铁，这就是铁的第一次出现。

铁矿石在隔绝空气的条件下与木炭一起加热，从而还原为铁，拂掉上面的灰烬，世界上第一个炼铁的人可能就发现了海绵状的硬块（海绵铁），而且它的孔洞里面填满了渣。海绵铁必须在高温下经过反复的锻造，除掉其中的渣之后，才能有效地利用这种金属，经过这一系列的加工过程就生产出了熟铁。

第一个为熔炼铁矿石而特制的炉子叫矮身竖炉，下部箱形的炉缸是用石头砌成的，炉顶为敞开的，炉底附近有一个鼓入空气的开口。关于冶炼熟铁的土法膛式炉(catalan hearth furnace，又称碗式炉、地炉)的文字记载见于公元12、13世纪。这种土法膛式炉的石头炉身很矮，炉缸尺寸约为60cm×60cm×75cm。当发明了性能良好的鼓风装置之后，炉子的高度随之增加，当炉子火焰温度提高时，就可能生产液态的高碳生铁。这种生铁不可锻，但可加工成铸铁产品。约公元1300年在德国出现了早期的小炼铁高炉或称为老式熟铁竖炉(stuckofen 炉)。这种炉子高3～5m，锥形的炉身直径为1～1.2m，炉底附近有一个用于安装风口的开口，风箱提供的空气由此处鼓入炉内[1]。这种类型的小高炉已形成了现代炼铁高炉的雏形。

高炉的高碳生铁炼制成熟铁的工艺不断发展。在搅炼过程中，高炉生铁首先被熔化，然后其中的硅、锰、碳被高温煤气和加入的氧化铁氧化。在操作过程中，搅炼器不断搅拌熔池，当脱碳过程接近完成时，金属开始凝固，然后经过一系列的锤炼和锻压过程将渣与铁分离，从而就生产出了熟铁。

中国在春秋时代晚期（公元前6世纪），已炼出可供浇铸用的液态生铁；西汉时期盐铁官营，冶铁工业得到较大发展，并在规模及生产技术等方面达到较先进水平，据资料当时已有了炉缸断面积8.5m²的木炭高炉；隋唐之际（公元600年左右），开始用煤炼铁；明代已能用焦炭冶炼生铁。中国的这种领先优势一直延续了2000多年，直到明代中叶（17世纪初）西方资本主义世界的产业革命兴起时为止。1890年湖广总督张之洞主持兴建湖北汉阳铁厂和大冶铁矿，是中国也是远东第一座近代钢铁联合企业[2,3]。

欧洲到14世纪才成功地冶炼出液态出铁。17世纪中期已使用煤作为高炉燃料，18世纪初英国达比（A. Darby）试用焦炭代替木炭炼铁成功，被认为是炼铁发展史上的重要事件之一。随着1856年贝塞曼（H. Bessemer）转炉炼钢法、蓄热室（K. W. & F. Siemens，英国，1855年）和平炉炼钢法（P. E. Martin，法国，1864年）以及碱性转炉炼钢法（S. G. Thomas，1879年）的发明，1870年高炉日产生铁达100 t（英国），1900年达200 t（美国）[3]。此后，随着平炉、转炉、电炉炼钢法的发展，逐渐形成以铁水为炼钢原料的现代钢铁生产体系，并广泛建立钢铁联合企业，进行大规模生产，构成庞大的世界钢铁工业。现代大型高炉可日产近10000 t（炉缸直径14m，全高可达60m）。

2. 资 源

地壳中蕴藏的铁一般都与氧相结合，因此铁矿石大多是富集的铁氧化物。磁铁矿和赤铁矿是两种主要的铁矿石。磁铁矿（Fe_3O_4）为强磁性，颜色从深灰至黑色，密度5.16～5.18g/cm³，理论含铁量72.4%。但是在自然界中由于各种杂质的存在，含铁量很难达到这个水平。贝里斯拉根和北极瑞典的巨大矿体是磁铁矿。前苏联也有较大的磁铁矿体，最著名的是格尼托哥尔斯克钢厂附近的磁山。此外，还有托博尔河流域的库斯塔奈和俄罗斯中南部黑土草原的库尔斯克磁力异常区——前苏联地质学家声称，在该区蕴藏有世界1/3的铁矿资源。美国东北部有稀稀落落的磁铁矿，其中比较著名的有宾西法尼亚州东部的康沃尔矿和纽约州北部地区的阿迪龙达克矿[4]。

赤铁矿（Fe_2O_3），钢灰至暗红色或红色，密度5.26 g/cm³，理论含铁量为70%。美国的苏必利尔湖（Lake Superior）铁矿脉大多是赤铁矿。印度德干高原东北部、西澳大利亚铁矿区（哈默斯利、里奥多西、纽曼山等）以及巴西高原的米纳斯吉拉斯州的伊塔比腊矿体也是赤铁矿。弗内斯与西坎伯兰的小赤铁矿，曾为英国北部湖泊地区边缘地带的工业化奠定了基础[4]。

褐铁矿，又名水合氧化铁（$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$），黄褐色，密度3.6～4.0g/cm³，是一种次生铁矿石，常发现于沉积地层。虽然其理论含铁量达60%，但是实际含铁量一般在25%～35%之间。英格兰平原和德国北部矿山的侏罗纪矿石、洛林地区的铁矿石以及波兰琴希托霍瓦的铁矿石都是褐铁矿[4]。

菱铁矿又名碳酸铁（$FeCO_3$），白色至灰绿色或黑色，密度3.83～3.88g/cm³。尽管目前已失去商业意义，但是在历史上曾经起过十分重要的作用，在英国和欧洲是十分重要的资源。

硅酸铁通常不作为铁矿使用，因为含铁量太低、含硅量太高；硫化铁通常作为铁和硫的共同资源。黄铁矿（FeS_2）焙烧后，以SO_2形式回收硫，得到的副产品铁氧化物（俗称硫酸渣）可作为铁矿资源。

中国的铁矿资源比较丰富，1990年已探明的保有储

量为50120Mt，其中工业储量占总储量的67.9%，居世界前列。中国铁矿资源主要分布在辽宁、河北、四川、山西、安徽、湖北、云南、山东、内蒙古、河南、北京、湖南、甘肃、广东、江西、江苏等省、市、自治区。其特点是：贫矿多、难选矿多、多金属共生矿多。在总储量中含铁50%以上的富矿只占2.8%，贫矿占97.2%，而在贫矿储量中容易选别的磁性铁矿占69.8%，难选的红矿占30.2%。含多种金属的铁矿约有14820Mt，主要伴生着钒、钛、铌、铜、铅、锌、钨、锡、钼、镍、钴、金、铀、硼、硫、磷和稀土元素等，这些特点一方面给开采、选矿处理增加了一定的难度，另一方面为多金属回收利用提供了广阔的前景[3,5]。

1949年以后，随着冶金工业的发展，铁矿开采得到了很大的发展。全国铁矿石产量1949年仅为590kt，1952年达4.29Mt，1962年25.78Mt，1972年84.6Mt，1983年113.39Mt，1995年达到261.91Mt。重点矿山建国初期为9个，到1983年发展到33个，1995年达到41个（其中露天矿26个、地下矿15个），1995年产铁矿石109.84Mt，占全国总产量的41.94%。这些矿山主要有辽宁的鞍山、本溪，冀东、北京密云，四川的攀枝花，山西的五台—岚县，安徽的马鞍山，江苏的梅山，内蒙古的白云鄂博，山东的鲁中，河北的邯郸、邢台，湖北的大冶，海南岛，甘肃的酒泉等。而中小型矿山则遍布全国各地，约有500余个。其中海南铁矿是中国唯一的大型富铁矿[3,5]。

3. 性　质

3.1. 物理性质

铁的性质很难以一个绝对的数定义。因为即使铁里含有极少的其他元素都可能对铁的性质产生很大的影响。自然界当中很难得到绝对的纯铁，但是人类已能生产高纯度的铁并将其用于确定铁的诸多性质。

理想化纯铁的冷却曲线如图1所示[1]。曲线上的转折点称为相变点，在图1中以字母A表示，以下标数字1、2、3、4区别。在770℃铁磁性的体心α-Fe向顺磁性的体心α-Fe的转变点被标为A_2，912℃从体心α-Fe向面心γ-Fe的相变标为A_3，1394℃从面心γ-Fe向体心δ-Fe的相变标为A_4。740℃的A_1点在图中没有标出，因为在不含碳的铁中它根本不存在，但A_1点（740℃，铁和碳化铁的共晶温度，含0.83% C）存在于铸铁和钢中（它们都是铁碳合金）。在A_2点和A_3点之间的铁（α-Fe的顺磁形式）被称为β-Fe，但是这个命名早已不再使用，因为已经证明A_2点的转变与铁原子内部的电子分布有关，而并不牵涉到原素异形体或晶态的转变。

纯铁的物理性质如表1所示。大多数元素与铁混合后都会降低铁的熔点和沸点。热导率随温度的升高而降低，600℃以下铁的热膨胀随温度的升高几乎呈线性增加。当铁从α-Fe转变为密度更大的γ-Fe（通过A_3点）时，体积发生收缩，但从γ-Fe转变到δ-Fe（通过A_4点）时，则伴随着膨胀。铁的电学性能受其中杂质元素含量的影响甚大。与其他金属对比，铁的热电性能可用作为温度测量，铁丝与康铜丝组成的热电偶可用于测量温度。铁最显著的特性是它具有磁性，在磁场或电流中，铁具有强磁性，优于所有其他金属。在永久磁铁或电流存在下，纯铁产生感应磁场，但当除去永久磁铁或电流时，感应磁场几乎完全消失（即纯铁的顽磁性较小）。铁中存在其他元素如C、Co和Ni时，将提高其顽磁性。当加热到770℃时，铁则会失去磁性。

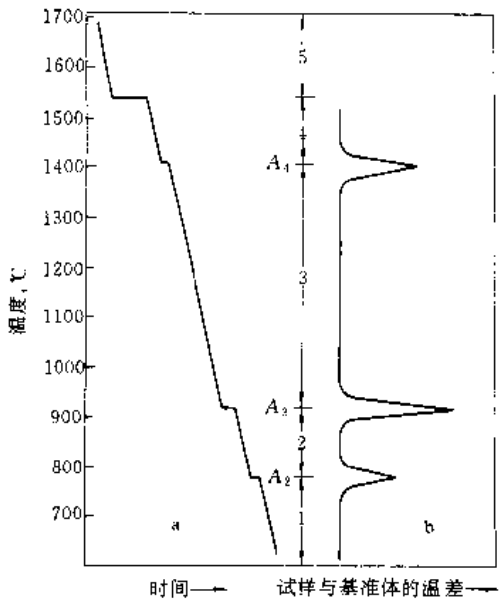


图1　纯铁的冷却曲线

a. 温度-时间曲线；b. 温度-温差曲线

1—铁磁性α-Fe；2—顺磁性α-Fe（β-Fe）；3—γ-Fe；4—δ-Fe；5—液态铁

表1　纯铁的物理性质[1,6,7]

性　质	数　值
熔点，℃	1536.5±1
沸点，℃	3000±150
密度（热轧），g/cm³	7.874
热导率（0℃），W/（m·K）	79
电阻率（20℃），μΩ·cm	9.71
抗拉强度，MPa	245～280
屈服强度，MPa	70～140
延伸率（5cm，20℃），%	40～60
断面收缩率，%	65～78
布氏硬度	82～100
静摩擦系数（与铁）	0.8

续表

性　质	数　值
动力粘度（1537℃），Pa·s	2.2×10^{-3}
表面张力（1537℃），mN/m	1675
线膨胀系数，K^{-1}	
0～100℃	1.26×10^{-5}
0～500℃	1.42×10^{-5}
0～800℃	1.47×10^{-5}
比热容，J/（g·℃）	
100℃	0.48
500℃	0.66
800℃	0.79

3.2. 化学性质[3,8]

铁是中等活泼的金属，价电子构型为$3d^64s^2$，可出现+6价氧化态，但不稳定。一般为+2和+3价氧化态，以+3价最稳定。

纯铁易氧化，红热时容易使水分解而生成氢气；铁在潮湿空气中迅速氧化生锈，外表生成一层褐色的氢氧化铁；铁易溶于稀盐酸、稀硫酸和稀硝酸中，但不溶于浓硫酸。在浓硝酸和浓硫酸中由于表面发生钝化而不易溶解；浓的碱溶液能侵蚀铁，生成高价铁酸盐；铁加热时能和卤素、硫、磷、硅等非金属起反应，但和氮不直接化合；高温下，铁能和多数金属生成金属间化合物。

3.2.1. 铁（Ⅱ）的性质

铁（Ⅱ）俗称亚铁，在水溶液中呈很淡的绿色。亚铁不稳定，可被空气中的氧所氧化，生成碱式盐。

$$4FeSO_4+O_2=\!=\!=2Fe_2O(SO_4)_2$$

或
$$4FeSO_4+O_2+2H_2O=\!=\!=4Fe(OH)SO_4$$

但在微酸性溶液中，亚铁离子较为稳定，不易被空气中的氧氧化。亚铁还可与碱金属的硫酸盐形成复盐，最重要的是硫酸亚铁铵，比硫酸亚铁要稳定得多。在酸性溶液中，亚铁离子可被许多氧化剂氧化为+3价，因而一些氧化还原电位较高的强氧化剂，如高锰酸钾、重铬酸钾、高氯酸等可将其氧化。即使是硝酸、过氧化氢及+4价铈盐等也能将其氧化。

3.2.2. 铁（Ⅲ）的性质

铁（Ⅲ）是稳定的，但其水溶液易水解，使溶液逐渐变为棕黄色。

$$2Fe^{3+}+2H_2O\longrightarrow Fe_2(OH)_2^{4+}+2H^+$$

在酸性溶液中，铁（Ⅲ）易被氯化亚锡、硫化氢或氢碘酸等所还原。

$$2Fe^{3+}+Sn^{2+}=\!=\!=Sn^{4+}+2Fe^{2+}$$

$$2Fe^{3+}+H_2S=\!=\!=2Fe^{2+}+2H^++S\downarrow$$

$$2Fe^{3+}+2I^-=\!=\!=I_2+2Fe^{2+}$$

在酸性介质中，一般的氧化剂很难将铁（Ⅱ）继续氧化。但在碱性介质中，却能被一些强氧化剂如次氯酸钠所氧化，生成高铁酸根离子：

$$2Fe(OH)_3+3ClO^-+4OH^-=\!=\!=2FeO_4^{2-}+3Cl^-+5H_2O$$

3.2.3. 沉淀反应

在铁盐的水溶液中加碱，可以得到相应的氢氧化物。铁（Ⅱ）盐在pH 7.5左右开始生成白色胶状的氢氧化亚铁[$Fe(OH)_2$]沉淀，然后被空气迅速氧化为棕色的氢氧化铁。铁（Ⅱ）还可为硫化铵及碱金属的碳酸盐所沉淀。

铁（Ⅲ）盐在pH 2～3时，开始沉淀为氢氧化铁。新沉淀出来的氢氧化铁是两性的，但碱性比酸性强，所以易溶于稀酸中。

3.2.4. 络合反应

铁（Ⅲ）是一个成络倾向较大的离子，可与许多配位体形成配位数为6的络合物，如黄色的[$FeCl_4(H_2O)_2$]$^-$、血红色的[$Fe(SCN)(H_2O)_5$]$^{2+}$、深黄色的[$Fe(CN)_6$]$^{3-}$、无色的[$Fe(PO_4)_3$]$^{6-}$等。

铁（Ⅲ）与硫氰酸铵形成络合物的反应，是铁的特性反应：

$$Fe(H_2O)_6^{3+}+SCN^-=\!=\!=[Fe(H_2O)_5SCN]^{2+}+H_2O$$

络合物为血红色，分析上常用此反应来检验铁离子的存在和进行铁的光度测定。

铁（Ⅲ）能与柠檬酸、酒石酸、氟化物、三乙醇铵以及EDTA（乙二胺四乙酸）等形成稳定的络合物。铁还可以与含氧含氮的有机试剂生成稳定的有色络合物，例如邻菲啰啉、磺基水杨酸等，分析上借此可进行微量铁的光度测定。

4. 冶　炼

4.1. 高炉炼铁

高炉是目前冶炼液态生铁最主要的炼铁设备，也是钢铁联合企业中二次能源（煤气）的供应中心。在中国，高炉按有效容积（从大钟下降位置下沿水平面至出铁口中心线之间的炉内容积）大小分为小、中和大型。小高炉为8～300m^3，中型高炉为620～1000m^3，大型高炉为2000～4000m^3。目前，中国最大的高炉是上海宝山钢铁总厂的3号高炉（1994年9月投产），有效容积4350m^3（1号4063m^3，1985年9月投产；2号4063m^3，1991年6月投产）。

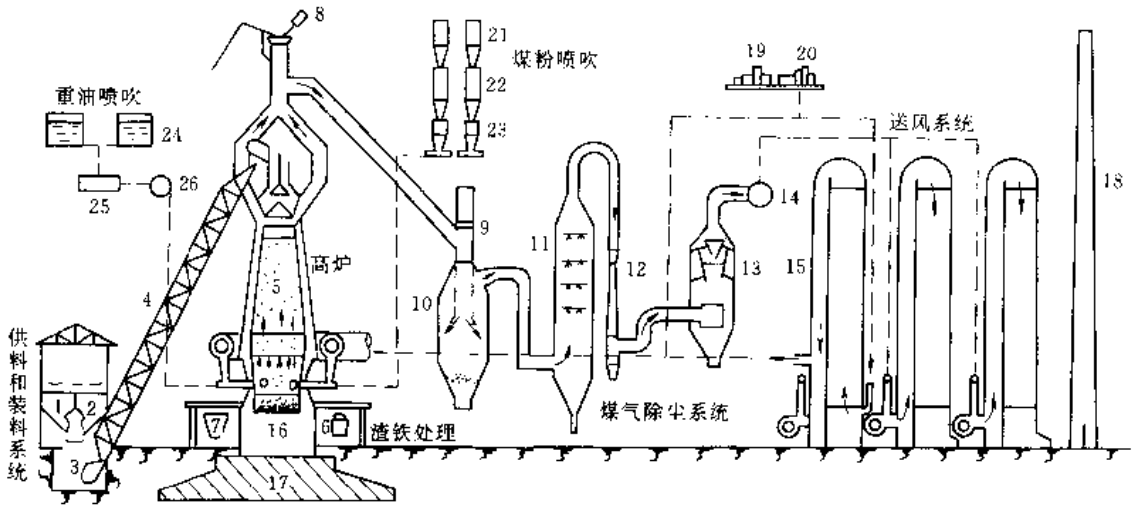


图 2　高炉炼铁工艺设备示意图[16]

1—贮矿槽；2—焦仓；3—料车；4—斜桥；5—高炉本体；6—铁水罐；7—渣罐；8—煤气放散阀；9—煤气切断阀；10—重力除尘器；11—洗涤塔；12—文氏管；13—脱水器；14—净煤气总管；15—热风炉（三座）；16—炉基基墩；17—炉基基座；18—烟囱；19—蒸汽透平；20—鼓风机；21—收集罐（煤粉）；22—贮煤罐；23—喷吹罐；24—贮油罐；25—过滤器；26—油加压泵

到 1995 年止，中国高炉总容积约 120000m³，其中 1000m³ 以上的高炉 40 座。1995 年，全世界年产铁 555.959Mt，其中高炉生铁 526.09Mt，直接还原铁 29.869Mt[9]。1995 年中国年产生铁 101.709Mt，几乎全部为高炉所生产，居世界第一位，其次为日本、美国、俄罗斯、德国、巴西。

4.1.1.　高炉设备[3]

高炉炼铁设备可分为高炉本体和附属设备。高炉本体是横断面为圆形的竖炉，用钢板作炉壳，里面砌耐火砖内衬并安装冷却设备。高炉附属设备由供料和装料系统、送风系统、煤气除尘系统、渣铁处理系统、燃料喷吹系统等 5 大系统组成。图 2 为高炉炼铁工艺设备示意图。

（1）内型　现代高炉内型是一个轴向圆周对称的圆筒，由五段组成，自上而下分别为炉喉、炉身、炉腰、炉腹和炉缸，故称之为现代五段式高炉。炉喉之上设置装料设备。炉缸上部沿周均匀设风口，热风通过热风围管、支管和弯头、直吹管由风口鼓入炉内。风口平面之下有出渣口，渣口平面之下有出铁口，如图 3 所示。随着科学技术和钢铁工业的不断进步，高炉本体和附属设备也不断向大型化方向发展。现代巨型高炉的炉缸直径范围为 13.5～15m，有效容积为 4000～5500m³。原燃料粒度比较均匀时有效高度可降低到 31m 左右。

现代五段式高炉内型是经过长期生产实践逐渐发展形成的，完全适应炉内炉料下降与煤气上升两大运动的要求。竖立的炉体使炉料可借重力而自动下降，在与上升的煤气流接触中，进行热交换和一系列物理化学反应，既利于煤气的能量利用又利于渣铁液的形成。两头小、中间粗略带锥度的圆柱形空间，既保证了炉料下降过程受热膨胀、松动软熔和最后形成液态而体积缩小的需要，又符合煤气上升过程中把热量传给炉料冷却收缩和高温煤气上升不至烧坏炉腹砖衬的特点。

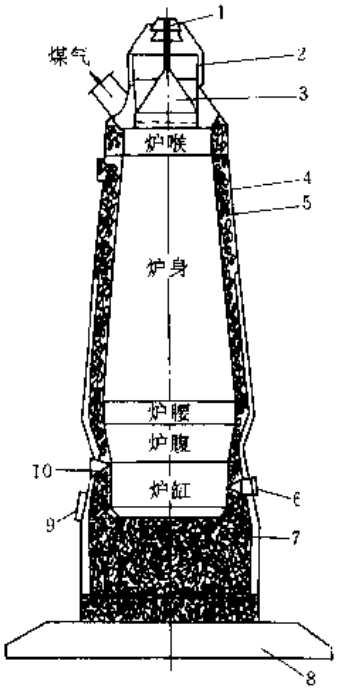


图 3　高炉内型构造示意图

1—小料钟；2—大料斗；3—大料钟；4—炉壳；5—炉衬；6—渣口；7—炉底；8—炉基；9—铁口；10—风口

（2）结构　按炉体外部结构，高炉主要有自立式、炉缸支柱式、框架支柱式、框架自立式 4 种，如图 4 所示。

它们的差别主要在于支承炉顶、上部炉壳和砖衬负荷的地方不同。早期小高炉多是自立式，现代大型高炉大多采用框架自立式。

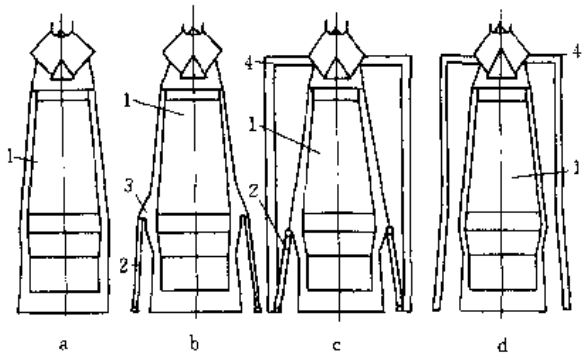


图4　高炉炉体结构

a. 自立式；b. 炉缸支柱式；c. 框架支柱式；d. 框架自立式

1—高炉；2—支柱；3—托圈；4—框架

在本体结构上，高炉用钢板作炉壳，内砌厚345～1150mm的耐火砖炉衬以减少炉壳散热量。为防止炉壳变形，炉身到炉缸的耐火砖中设置冷却设备，冷却设备中间通水冷却。高炉各部分砖衬损坏机理不同，为了防止局部砖衬先损坏而缩短高炉寿命，必须根据损坏、冷却和高炉操作等因素，选用不同的耐火砖衬和冷却设备。早期的小高炉炉壁无冷却设备，19世纪60年代高炉砖衬开始用水冷却，冷却介质过去使用工业水，现在改用软水或纯水。目前软水密闭循环系统越来越被大多数新建高炉所采用，它具有可靠性高、热交换好、无腐蚀、无结垢、耗水量少等特点。

(3) 供料和装料系统　高炉供料系统是指原料运入高炉车间到装入高炉的过程，包括贮存、输送、提升等。装料系统则把运送到炉顶的炉料装入炉内。

a. 高炉供料系统　供料系统的特点是运输数量大、工作节律性强。它的任务是将预处理后的铁矿石、焦炭和辅助原料分别从原料场、烧结厂、焦化厂用火车或皮带运送到高炉贮焦槽和贮矿槽。贮焦槽容积约为高炉容积的0.7倍，贮焦6～8h；贮矿槽容积约为高炉容积的1.6倍，贮矿9～14h；辅助原料贮存20h左右。原料、燃料由筛分器筛分后，经称量车卸入料罐或料车；20世纪上半叶大多使用斜桥上料；70年代大型高炉使用带式输送机上料，它具有上料能力大、可连续上料、效率高、设备简单、重量轻、投资少、容易实现自动化等优点。皮带宽1.6～2.5m，倾斜角12°～13°左右，速度2m/s左右。

b. 炉顶装料设备　早期小高炉炉顶为敞开式，由人工装料。后来发展为封闭式。1850年出现单钟炉顶；1907年出现双钟炉顶；60年代以后出现三钟炉顶、带密封阀的双钟炉顶和最新的无钟炉顶，如图5所示。炉顶大钟的斜度为50°～60°，一般53°，采用两段斜倾角，外加护板，一般寿命约为5～7年。高炉大型化以后，大钟太大、运输不变，而且造成炉顶的布料径向不均。60年代联邦德国设置可调炉喉导料板，改进布料，煤气利用率提高，焦比降低约30kg/t生铁，并能保护炉身砖衬。日本有带导料板和密封阀双钟炉顶的高炉。

现在新建高炉多采用无钟炉顶。这种炉顶是1970年由卢森堡罗·伍尔斯公司(S. A. Paul Wurth Co. 简称P. W.)开发的，1972年在联邦德国试验成功。中国首钢1979年首次在2号高炉采用这种炉顶，取得很好效果。它有带密封阀的炉顶料仓贮料和旋转溜槽布料，具有布料灵活、原燃料混层较少、设备重量轻、维修方便、作业率高、能延长高炉寿命等优点，但是其控制和传动系统较复杂，且要求炉料粒度整齐。

高压操作对高炉顺行和增产效果明显，对降低焦比也有利。近年炉顶压力一般在0.1～0.25MPa，最高可达0.3MPa。高炉炉顶设置均压阀和放散阀，大、小钟料斗内充有净煤气。

(4) 送风系统　高炉送风系统是由鼓风机、冷风管道、热风炉、热风管道、煤气管道、废气管道以及设置在上述管道上的各种阀门和烟道、烟囱等所组成。

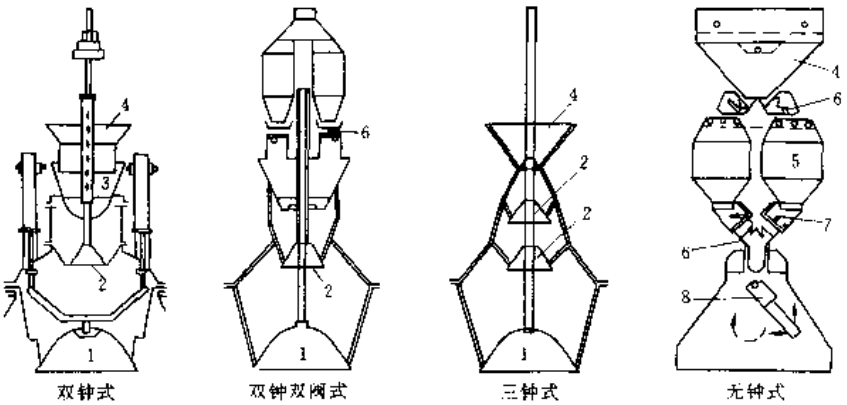


图5　高炉炉顶装料设备型式图

1—大钟；2—小钟；3—布料器；4—受料漏斗；5—炉顶料仓；6—密封阀；7—料流控制阀；8—旋转布料溜槽

高炉鼓风机是向高炉供给必要空气的设备，其形式有轴流式和离心式两种。随着高炉大型化和超高压操作，鼓风机也向着大流量、高压力、高转速、大功率、高自动化水平的方向发展。目前轴流鼓风机的能力已达到：风量 10000m³/min、风压 0.7MPa、功率 70000kW。广泛采取的离心鼓风机风量已达 5000m³/min、风压 0.45MPa、功率 22000kW。

高炉热风炉是高炉鼓入热风时，预热空气的热交换装置。每座高炉通常设置 3～4 座蓄热式热风炉轮流供应热风。在早期换热式铁管热风炉中，风温只有 400℃左右；后来采用考伯式（Cowper）内燃蓄热式格子砖热风炉，50 年代风温一般为 800℃左右，70 年代超过 1020℃，现在最高达 1350℃。50 年代以来，新式热风炉有改进内燃式、外燃式和顶燃式 3 种，如图 6 所示。

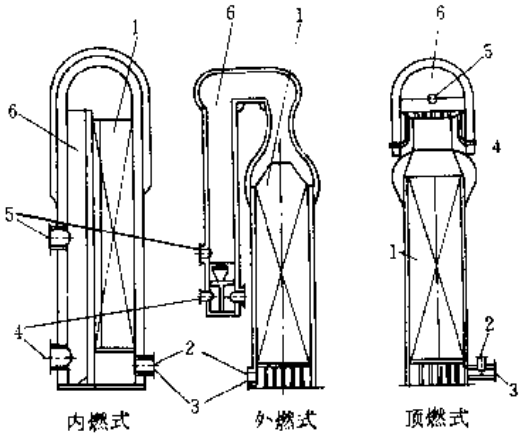


图 6　高炉热风炉型式图

1—蓄热室；2—冷风入口；3—废气出口；4—燃烧口；5—热风出口；6—燃烧室

为了不断提高风温，不断改进热风炉结构和耐火砖材质，如燃烧室移到炉外与蓄热室分开的外燃式；高温部分耐火砖改用硅砖；套筒式燃烧器改为陶瓷燃烧器等。1959 年开始出现外燃式热风炉，有柯珀式（Koppers）、地得式（Didier）、马琴式（Martin and Pagenstecher）和新日铁式（NSC）4 种。它们的共同特点是将燃烧室移至炉外，不同的是拱顶和燃烧室顶部联结方式不一样。这些外燃式热风炉使用硅砖砌筑时，其热风温度可达 1350℃。新建大型高炉较多采用外燃式热风炉。1979 年中国首都钢铁公司首次在二号高炉（1327m³，1992 年 2 月年大修改为 1724m³）、90 年代相继在其他 3 座高炉使用顶燃式热风炉，其燃烧室设在热风炉顶部，风温超过 1200℃。4 座热风炉布置成方形，结构简单，节省钢材，有发展前途。

热风炉的性能即加热能力，取决于格子砖的加热面积。生产实践证明高炉每 1m³ 有效容积应具有的格子砖加热面积约为 60～80m² 左右。热风温度是由加热面积、鼓风量、拱顶最高温度、热风炉的操作制度等决定的。现代热风炉一般采用高炉和焦炉混合煤气作燃料。在缺少高发热值煤气的条件下，采用预热助燃空气和煤气的方法，也可提高风温至 1200℃以上。

（5）煤气除尘系统[11]　高炉净煤气（标准状况）作为燃料，要求含尘量小于 10mg/m³，对温度和压力也有一定要求。一般从高炉炉顶上升管出来的煤气含尘量达 10～40g/m³，这种煤气称为粗煤气或荒煤气，不经处理不能作为燃料使用。因此，在供给用户使用前需进行除尘、降温。高压高炉煤气还需降压。

含粉尘的高炉煤气（标准状况）出高炉后，进入重力除尘器，除去大颗粒粉尘，然后在洗涤塔和文氏管中喷水冷却，清除细颗粒粉尘，含尘量可降至 20～50mg/m³ 以下，然后再经调压阀组降压，在调压阀内喷水可以起很好的除尘作用。经过阀组后的煤气（标准状况），含尘量一般在 5mg/m³ 左右。清洗后的煤气进脱水器，除去大量细颗粒水滴。最后排入净煤气总管供用户使用，如图 7 所示。中国有一些中压或低压中小高炉，在文氏管后装设湿式静电除尘器或洗涤器。有些低压高炉，不设文氏管，在洗涤塔后直接设置湿式静电除尘器或洗涤器。

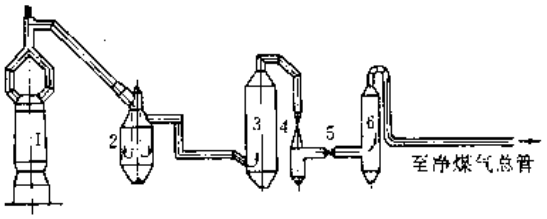


图 7　高炉煤气除尘系统

1—高炉；2—重力除尘器；3—洗涤塔；4—文氏管；5—调压阀组；6—脱水器

为了回收高压高炉煤气所具有的压力能量，70 年代开始采用炉顶煤气余压发电，绝大部分煤气不经调压阀组降压，而通过膨胀涡轮机膨胀降压，推动涡轮机旋转，带动发电机发电。一座 4000m³、炉顶压力 0.2MPa 的高炉，约可发电 12000～14000kW·h。目前世界上已安装这种涡轮发电机 50 余套，总发电容量约 400MW·h。

（6）渣铁处理系统　为保证高炉正常生产，必须及时处理由高炉铁口和渣口放出的液态生铁和炉渣。随着高炉大型化和冶炼的强化，生产量猛增，一座高炉日产渣铁逾万吨，处理这些渣铁不仅要有足够的运输能力，而且要有高度机械化、自动化的处理设备，以及良好的劳动条件。目前高炉渣铁处理的一般流程如图 8 所示。

在高炉每一出铁口侧布置着出铁场，场上配置有铁水沟、砂沟（撇渣器）、倾动铁水沟和起重吊车等设备，以进行炉前渣铁处理作业。沿高炉炉体周围设置风口平台，在平台上可进行更换风口和观察风口等作业。在大型高炉上，为处理大量的铁水，设有 3～4 个出铁口，为操作

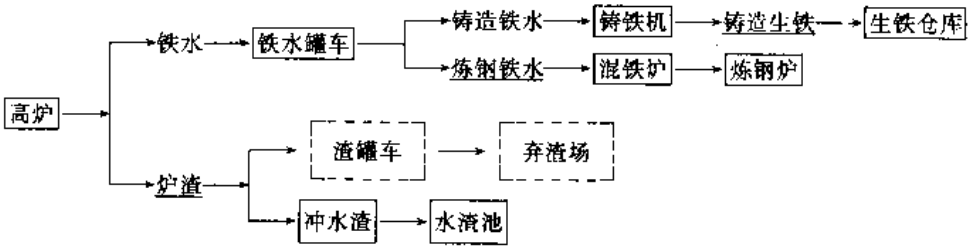


图8 高炉渣铁处理系统流程

方便有的采用环形出铁场。高炉渣口数有向少的方向发展的趋势，也有的高炉不设渣口。为满足炉前操作，一般大中型高炉炉前配备有开铁口机、堵铁口泥炮和堵渣机。现代大型高炉还有换风口机等其他设备。

高炉生产的炼钢铁水直接用铁水罐车运送到炼钢车间混铁炉，铸造铁水则用铁水罐车运送到铸铁机铸成生铁锭。而高炉放出的炉渣的处理取决于对其利用途径的选择，传统的渣罐车——弃渣场流程已被淘汰。目前广泛采用的是水淬处理，其次是干渣块利用，此外，还有少量的矿渣棉、膨珠及其他用途。

(7) 燃料喷吹系统 喷吹燃料是高炉强化冶炼和降低焦比的有效措施，目前喷吹的燃料主要有煤粉、重油、天然气等，参见图2。高炉冶炼要求喷吹系统能连续、稳定、均匀地把燃料喷入炉内，计量准确、调节灵活，设备简单、安全可靠。

高炉喷煤系统由制粉、输煤、喷吹三部分组成。

a. 制粉 通常设有煤粉制备车间，包括原煤卸车、贮存、干燥、细磨、捕收和煤粉的贮存等。将原煤制成粒度小于200网目(0.074mm)的占85%以上、湿度小于1%的粉煤，以便于气动输送和燃烧完全。

b. 输煤 从制粉车间的煤粉仓到高炉旁的喷吹罐、从喷吹罐到风口，煤粉都采用气动输送。

c. 喷吹 在高炉旁通常设有喷吹站，设备主要包括集煤罐、贮煤罐、喷吹罐及输送系统和喷枪。按喷吹罐工作压力不同，可分为高压喷吹装置和常压喷吹装置。

除喷煤外，还可向高炉喷吹重油、焦油、沥青和天然气、焦炉煤气或石油裂化气等辅助燃料。

4.1.2. 高炉炼铁原料[3]

高炉炼铁原料由含铁原料、熔剂和燃料组成。含铁原料主要有铁矿石(天然富矿或人造富矿)、辅助含铁原料和熔剂。燃料主要有焦炭，还辅以喷吹煤粉、重油或天然气等。现代大中型高炉冶炼1t生铁消耗1.5～2.0t铁矿石、400～500kg焦炭、100kg左右煤粉或者约50kg重油或60～70m³天然气。

(1) 铁矿石 铁矿石又分为天然富矿和人造富矿。天然铁矿石主要有赤铁矿(Fe_2O_3)、褐铁矿($nFe_2O_3 \cdot mH_2O$)、磁铁矿(Fe_3O_4)和菱铁矿($FeCO_3$)等。评价它们的主要指标是含铁量，脉石含量和成分，有利、有害元素的含量，还原性，粒度组成，可选性等。

由矿山开采出来的铁矿石尚不适于直接进入高炉冶炼，需经过破碎、筛分、选矿、造块、混匀等准备处理，以品位高，成分、粒度均匀稳定的状态供应高炉。含铁品位较高的天然富铁矿通过破碎、筛分，得到粒度合乎规格(8～30mm)的块矿，可直接入高炉冶炼。含铁品位低的贫铁矿和含有共生矿物的铁矿在破碎之后，还需经过细磨富选提高品位，回收有用成分，去除有害杂质，制得铁精矿粉。选矿工艺流程须根据矿石的具体条件，通过试验确定。对精矿品位要求越高，选矿费用就越大，铁的回收率有时还可能降低，合理的精矿品位需经过全面的经济技术比较确定。铁精矿粉和筛下的富铁矿粉经过人为造块，即经过烧结或球团过程制成人造富矿(见4.1.3.)，再入高炉冶炼。

(2) 辅助含铁原料 辅助含铁原料包括各种碎铁、残铁、沟铁、高炉炉尘、转炉粉尘、轧钢铁皮和硫酸渣等。利用这些物料，不仅可以充分利用资源，而且能够减少公害，改善环境和降低成本。其中有些经简单处理即可返回高炉，粉状料则须经造块工序，再送入高炉。

(3) 熔剂 由于高炉造渣的需要，高炉入炉料中常需配加一定数量的熔剂，用来降低矿石、脉石和焦炭灰分在造渣时的熔点，以形成易流动的炉渣，并去除硫分，以改善生铁质量。最常用的是碱性熔剂，即石灰石($CaCO_3$)和白云石[$Ca(Mg)CO_3$]。一般含CaO和MgO高、SiO_2低其冶炼价值较高。在主要使用天然富矿的高炉上，熔剂作为入炉原料的一种，单独加入炉内，且配用量也较多。这些碳酸盐在炉内受热分解，要消耗大量热能，消耗焦炭量高。将碱性熔剂配加到烧结料中，生产一定碱度的烧结矿入炉(平均占高炉含铁原料的90%左右)，可使高炉冶炼时不加或少加熔剂，以减少生熔剂在高炉中所消耗的宝贵热量，提高高炉冶炼强度，降低焦比，而且可提高烧结产量，改善烧结矿强度及冶金性能。目前，大多数大中型高炉使用高碱度烧结矿作为主要含铁原料，无须或只需少量的熔剂入炉。

(4) 焦炭和燃料 焦炭是高炉的主要燃料，起还原剂、燃料和料柱骨架的作用。早期的高炉使用木炭和煤作燃料。18世纪焦炭的使用开辟了高炉炼铁新的发展历程。一般要求焦炭含碳量高，灰分低，硫、磷等杂质少，强度好，粉末少，粒度均匀和水分稳定。高炉用焦炭的大

致成分为：固定碳83%～90%，灰分5%～15%，挥发分0.9%～1.6%，全硫0.6%～1.3%，水分2%～8%。生产焦炭需用大量昂贵的炼焦煤，所以必须节约使用。从高炉风口喷吹部分燃料（煤粉、重油或天然气等），可以代替部分昂贵的焦炭。目前喷吹燃料用量已占全部燃料的10%～40%。对煤粉、重油和天然气不仅要求含灰分、硫、磷等杂质少，也要求含水分低。喷吹煤粉应注意安全，采取防爆措施。

4.1.3. 精　料[3]

精料是现代高炉达到高产、优质、低耗的主要手段。包括中和混匀、分级和粉矿造块等。

铁精矿粉和富铁矿粉要经过人为造块制成人造富矿。造块方法主要有烧结和球团。钢铁工业的发展，大量贫矿和粉矿必须通过造块才能使用，而且造块过程还可以改善原料的冶金性能，以获得粒度、碱度、强度和还原性能等比较理想的炉料。所以近40年来，造块工业有了很大发展。1980年世界高炉炉料中烧结矿约占55%，球团矿约占30%，天然富块矿只约占15%。中国重点企业1980年，高炉熟料率（人造富矿即烧结矿和球团矿在入炉含铁原料中所占的百分比）为88.37%，到90年代，达到95%以上。

（1）烧结　烧结是不能直接加入高炉的铁（精）矿粉造块的主要方法之一。通过烧结，还可以改善原料的冶金性能。烧结也应用于有色金属冶炼过程。有色金属硫化物精矿的烧结，除造块外，还有脱硫的作用。烧结技术从1911年开始采用，当时主要目的是利用钢铁厂的废弃物。随着选矿和高炉炼铁对精料要求的提高，50年代以来烧结生产发展迅速。

将贫铁矿经过选矿得到的铁精矿粉，富铁矿在破碎、筛分过程中得到的粉矿和生产中回收的含铁粉料、熔剂以及燃料等，按要求比例配料，加水混合制成颗粒状的烧结混合料，平铺在烧结机上，经点火抽风烧结成块。由烧结机出来的大块烧结饼经破碎、筛分、冷却、整粒后，将成品烧结矿提供给高炉冶炼。细粒度的筛下物作为返矿重新参加配料。

烧结设备以前用过烧结盘、回转窑和悬浮烧结等方法，现在普遍采用带式烧结机，如图9所示。它是由铺设在钢结构上的封闭轨道和在轨道上连续运动的一系列烧结台车组成。其生产能力为1.5～2.0t/（m^2·h）。近年来，烧结机逐渐向大型化发展。1911年第一台烧结机面积为8.3m^2，70年代的烧结机面积已达600m^2（宽5m，长120m）。

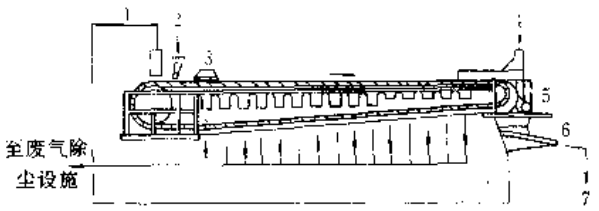


图9　带式烧结机结构示意图

1—铺底料；2—给料；3—点火器；4—除尘；5—钉辊破碎机；6—热振筛；7—烧结块

烧结过程是自上而下分层进行的。抽入的空气通过已烧好的热烧结矿层预热后，供燃烧带内固体碳燃烧，燃烧放出的热量使料层获得高温（1100～1500℃）。从燃烧层下抽出的高温废气，经预热、干燥层，将热量传给烧结料，使燃料着火燃烧，燃烧带逐渐向下移动。料层在加热过程中，首先在某些相邻矿物之间发生固相反应，并生成低熔点新矿物，随温度升高，熔点较低部分出现液相，将周围物料浸润和熔融，相邻液滴产生聚合，引起收缩和形成气孔，并在冷却过程中固结和产生结晶，成为具有一定强度的多孔烧结块。烧结过程中基本的液相是硅酸盐和铁酸盐体系。

烧结对原料粒度要求：富矿粉要在10mm以下；石灰石粒度在2～3mm以下；固体燃料粒度在3mm以下，但粒度0.5mm以下的细粉不能太多。富矿粉由矿山来，能满足要求，不需破碎。熔剂与燃料都需要在烧结厂进行破碎、筛分。

为了向高炉提供成分稳定的烧结矿，如使含铁量的波动在0.5%以内，烧结厂要对铁精矿和富矿粉进行混匀。其方法很多，一般采用分堆存放，平铺直取法。通过堆料机及移动皮带将矿石往复逐层铺放，然后沿料堆垂直用取料机切取。混匀料堆均以两堆为一组，一堆平铺，另一堆直取，每堆供料不低于7d之用。

为了强化烧结过程，常采用以下措施：以生石灰代替部分石灰石；混合料预热；混合料中加入粘结剂；加强二次混合机制粒；预先制粒；改进布料方式等。在布料前，先铺设一层厚度30mm左右、粒度8～25mm的烧结矿作为铺底料，可保证烧透，防止烧坏炉篦。

烧结矿的品种，已由单一的酸性烧结矿发展成为适应不同条件的自熔性烧结矿、高碱度烧结矿和含MgO烧结矿。烧结矿的质量检测项目有：粒度组成、含粉率、冷态转鼓强度、还原性（900～1200℃）、气孔率、落下强度、低温还原粉化率、软化温度、熔化温度和收缩率等。

（2）球团　球团法是铁（精）矿粉造块的重要方法之一。此法也应用于有色金属冶炼。铁矿粉球团造块法在1955年开始投入工业生产，比烧结约晚40年。这种方法特别适于处理细精矿，随着选矿推广细筛再磨，铁精矿粒度越来越细，加上球团矿具有较好的冷态强度、还原性和粒度组成，所以近年发展较快。中国细精矿粉较多，考虑到高碱度烧结矿冶金性能优越，搭配一部分碱度较低的球团矿，可能是较好的高炉炉料结构。

将不同品种的精矿，先进行中和混匀，以稳定其化学成分。然后过滤使精矿水分达到造球要求。加入添加剂

(皂土、消石灰或生石灰等)，经过充分混合，进入造球机成球。生球经过筛分，将不合格者返回重造，合格生球进入焙烧设备。烧成的球团矿经过筛分，将成品球运至贮矿场，供高炉冶炼。返料须经磨细，再返回球团生产流程，如图10所示。

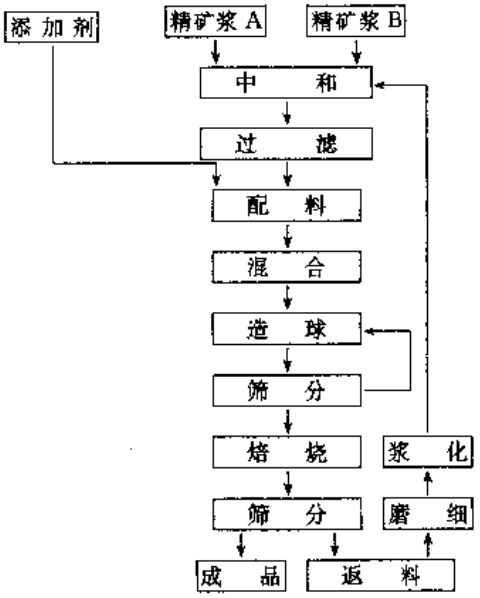


图10　球团矿生产工艺流程

造球通常是在圆筒或圆盘造球机上进行。前者在北美普遍使用。后者在中国广泛采用，它的主要部件是一个倾斜放置的圆盘，盘绕中心轴旋转。造球过程中，被润湿的精矿粉在接触处形成毛细水，靠毛细管的作用力，使两个或多个颗粒连系起来，形成小球。继续增加水，并在机械力的作用下，小球内部颗粒重新排列、密集，形成比较坚实稳定的小球。继续加水，小球滚动，彼此碰撞，颗粒排列密集，毛细管收缩，一部分水被挤到小球表面，对于水分较高、塑性较好的小球，它们互相结合在一起，迅速长大；有些小球在滚动时遇到矿粉，并粘在表层，随小球不断滚动，毛细管中的水不断挤出，使小球一层层长大，如果水分不足，可以向小球表面洒水；另外有些小球由于强度低，碎裂后粘附在另一球上，使小球不断长大。当球长大到要求的尺寸，停止加水，生球在造球机内继续滚动一定时间，生球内部颗粒排列更加紧密，并达到一定的强度。

球团矿焙烧包括干燥、预热、焙烧、均热和冷却五个过程。干燥过程的温度一般为200～400℃，主要为了排除生球中的水分，防止生球开裂；预热过程的温度为900～1000℃，主要反应是磁铁矿氧化成赤铁矿，硫酸盐、硫化物的分解和氧化以及某些固相反应。焙烧是球团固结的主要阶段，除进行预热带尚未完成的反应外，主要反应有铁氧化物的结晶和再结晶，晶粒长大，固相反应等。球团固结过程中，固相反应和固相烧结起重要作用，而液相凝结只在一定的条件下才得到发展。焙烧赤铁矿球团矿的温度一般在1300℃，磁铁矿球团矿的焙烧温度在1000～1200℃。均热阶段的温度略低于焙烧温度，其目的是保持一定时间，使球团矿内部晶粒长大，矿物组成均匀化，消除一部分内应力。球团矿经冷却阶段达到皮带可运输的温度，并在这段得到充分氧化。球团矿的焙烧主要用气体或液体燃料，有时也可用固体燃料。

球团矿焙烧设备主要有竖炉、带式焙烧机和链算机-回转窑三种。用竖炉焙烧，单机能力小，加热不均，对原料适应性差，但设备简单，操作方便。中国在竖炉焙烧技术方面有所突破。带式焙烧机主要是德腊沃-鲁奇型(Dravo-Lurgi)，具有单机能力大、有余热利用系统、设备简单可靠、操作方便等优点，是目前世界上球团焙烧的主要设备，生产的球团占世界总产量一半以上。链算机-回转窑具有焙烧均匀、单机能力大等优点，但设备环节多。

4.1.4.　高炉冶炼过程[3]

(1) 高炉冶炼过程　高炉冶炼是把铁矿石还原成生铁的连续生产过程。铁矿石、焦炭和熔剂等固体原料按规定配料比由炉顶装料装置分批装入高炉，并使炉喉料面保持一定的高度。焦炭和矿石在炉内形成交替分层结构。铁矿石在下降过程中逐步被还原、熔化成铁和渣，聚集在炉缸中，定期从铁口、渣口放出。

鼓风机送出的冷空气在热风炉加热到800～1350℃，经风口连续而稳定地吹入炉缸，热风使风口前的焦炭燃烧，产生2000℃以上的炽热还原性煤气。

$$2C+O_2+3.76N_2 \longrightarrow 2CO+3.76N_2+Q$$

上升的高温煤气流加热铁矿石和熔剂，使成为液态；并使铁矿石完成一系列物理化学反应。下降料柱与上升煤气流之间通过逆流运动发生化学反应并进行剧烈的传热、传质和传动量的过程。

下降炉料中的毛细水分当受热到100～200℃即蒸发，褐铁矿和某些脉石中的结晶水要到500～800℃才分解蒸发。主要的熔剂石灰石和白云石，以及其他碳酸盐和硫酸盐，也在炉中受热分解。石灰石中$CaCO_3$和白云石中$MgCO_3$的分解温度分别为900～1000℃和740～900℃。铁矿石于400℃或稍低温度下开始还原，在中上部发生间接还原反应；部分氧化铁在下部高温区先熔入炉渣，然后再从渣中还原出铁，即在下部和炉缸发生直接还原反应。

焦炭在高炉中不熔化，只是到风口前才燃烧气化，少部分焦炭在还原氧化物和与煤气接触中气化成CO。而矿石在部分还原并升温到1000～1100℃时就开始软化；到1350～1400℃时完全熔化；超过1400℃就滴落。焦炭和矿石在下降过程中，一直保持交替分层的结构。由于高

炉中的逆流热交换，形成了温度分布不同的几个区域。在图 11 中，①区是矿区与焦炭分层的干区，称块状带，没有液体；②区为由软熔层和焦炭夹层组成的软熔带，矿石开始软化到完全熔化；③区是液态渣、铁的滴落带，带内只有焦炭仍是固体；④风口前有一个袋形的焦炭回旋区（又叫风口回旋区、焦炭燃烧区），称风口带，在这里焦炭强烈地回旋和燃烧，是炉内热量和气体还原剂的主要产生地。⑤区是贮存渣铁的炉缸带，液态渣铁在这里聚集，由于密度不同，渣液浮在铁液之上，定期从渣口和铁口放出。铁水出炉温度一般为 1400～1550℃，渣温比铁温一般高 30～70℃。

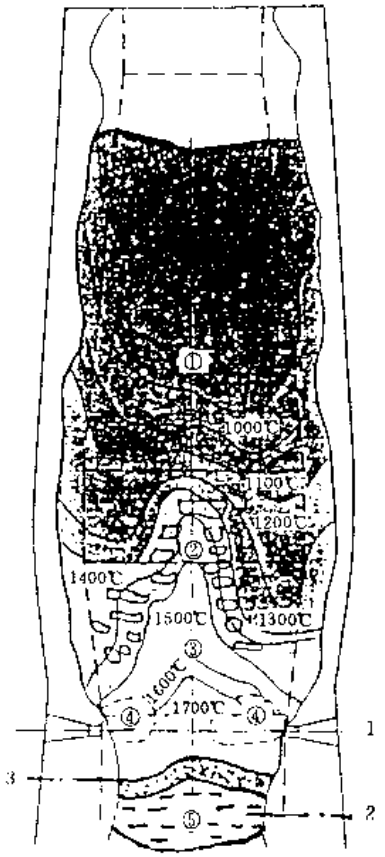


图 11　高炉内冶炼过程示意图
1—风口；2—铁口；3—渣口

煤气流沿高炉断面合理均匀地分布上升，能降低料柱对煤气的阻力，改善煤气与炉料之间的传热和传质过程，顺利地完成加热、还原铁矿石和熔化渣、铁等过程，达到高产、低耗、优质的要求。

（2）高炉中铁的还原　高炉中主要被还原的是铁的氧化物：Fe_2O_3（赤铁矿）、Fe_3O_4（磁铁矿）和 Fe_xO（浮士体，x 从 0.875 到 0.96，为方便常以 FeO 简写之）等。约从 400℃开始，铁氧化物逐步从高价铁还原成低价铁，一直到金属铁。

a. 间接还原　铁氧化物由 CO 还原生成 CO_2 或由 H_2 还原生成 H_2O 的过程称为高炉中的间接还原。还原顺序为：$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$（低于 570℃时，FeO 不稳定，还原顺序为：$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$）。从图 12 可看到各级铁氧化物与气相中 CO 组成的平衡关系。

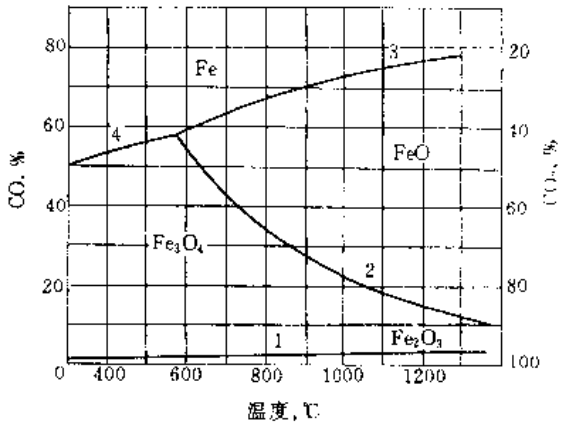


图 12　Fe-O-C 体系气相平衡组成

高炉中铁氧化物还原的主要间接还原反应为：

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2 + 37112J$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2 - 22384J$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2 + 13180J$$

以及

$$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O + 21799J$$

$$Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O - 63555J$$

$$FeO + H_2 = Fe + H_2O - 27991J$$

H_2 和 CO 同时作为还原剂存在时，受水煤气反应的制约：

$$H_2 + CO_2 = H_2O + CO - 41171J$$

b. 直接还原　在高温区（约 850℃开始）因有大量焦炭存在，生成的 CO_2 和 H_2O 立即与焦炭反应，转化成 CO 和 H_2：

$$CO_2 + C = 2CO - 165268J$$

$$H_2O + C = H_2 + CO - 124097J$$

然后，CO 和 H_2 再还原氧化铁（FeO）。所以从全过程看，可认为是由碳直接还原氧化铁生成 CO 和 Fe：

$$FeO + C = Fe + CO - 152088J$$

这种最终消耗碳的高温还原反应叫做高炉中的直接还原。显然直接还原比间接还原耗热大得多，所以在高炉内尽可能提高中温区的间接还原率，以降低焦比和燃料比。

（3）高炉中其他元素的还原　进入高炉中的矿石脉石和焦炭灰分还含有其他一些氧化物（SiO_2、CaO、Al_2O_3、MgO 等）、硫化物（FeS_2）和磷酸盐[$Ca_3(PO_4)_2$]。一些共生铁矿还含有锰、钛、铬、钒、铜、钴、镍、铌、砷、铅、钾、钠、锌等的含氧化合物和少量硫化物。各种氧化物因化学稳定性不同，有的在高炉内全部还原，有的部分还原，有的完全不能还原，不能还原的氧化物就进入炉渣。

a. 硅的还原　硅比铁难还原，要到高温区焦炭灰分

和渣中的SiO_2才能被碳直接还原出来，生成的硅熔于铁水（反应式中，圆括弧表示炉渣中的氧化物，方括弧表示铁液中的元素）：

$$SiO_2+C_{焦}+[C]=[Si]+2CO-634670J$$

耗热比铁的直接还原大得多。当冶炼铸造生铁或含硅较高的硅合金时，由于反应耗热大，必须维持较高的炉温，生铁含硅愈多，燃料消耗（焦比）和成本也愈大。

b. 锰的还原　锰矿石中的化合物MnO_2、Mn_3O_4、Mn_2O_3、$MnCO_3$等都很容易被CO还原成MnO，但MnO只能从炉渣中被碳直接还原并熔于铁水：

$$MnO+C_{焦}(或[C])=[Mn]+CO-287190J$$

其单位耗热低于硅，但高于铁的直接还原。因而生产高锰生铁或锰铁的燃料消耗和成本也较高。

c. 其他元素的还原　以$3CaO\cdot P_2O_5$或$3FeO\cdot P_2O_5$形式进入高炉的磷，以及以氧化物及硫化物形式存在的铜、镍、钴、砷、铅等全部被还原。钒、铌、铬等的氧化物一般可被还原75%～80%。二氧化钛在高炉内只有少量被还原。

钾、钠、锌等金属的沸点低，其化合物在高炉下部高温区被还原成金属后立即挥发，一部分随煤气逸出炉外，一部分又被氧化后沉积在上部炉料表面，随炉料再下降到高温区。再还原，再挥发，再沉积，循环积累，造成以下严重危害：破坏矿石和焦炭的强度和炉料的透气性；沉积在炉衬中破坏耐火材料，引起结瘤。因此，对高炉原料中这些元素的含量要有一定的限制。必要时可定期降低炉渣碱度，使K_2O和Na_2O更多地进入炉渣，排出炉外，减轻危害。中国包头铁矿石含K_2O、Na_2O和CaF_2较多，影响炉况顺行。经全国科研单位通力攻关，现已找到解决途径。

钒、铜、镍、钴、铌等是宝贵的合金元素，它们在铁矿石中如达到一定含量，应考虑回收利用。中国攀枝花的钒钛磁铁矿和包头的含铌铁矿石，在炼铁过程中得到含钒和含铌的铁水，在进一步处理和回收钒、铌上取得良好的成果。

（4）铁水渗碳　高炉内，铁在还原的过程中，还出现渗碳反应：

$$3Fe(s)+2CO=Fe_3C+CO_2$$
$$3Fe(l)+C=Fe_3C$$

所以高炉生铁含碳高，其含量主要决定铁水的成分。凡能生成碳化物并溶于铁水的元素如锰、钒、铬、铌、钛等能使铁水含碳增加；凡能促使铁水中碳化物分解的元素如硅、磷、硫等会阻碍铁水渗碳。普通生铁含碳4%左右。铁水溶解某些碳化物达到饱和后，剩余的碳化物便留在炉渣中，例如炼高硅生铁时的SiC，在炉料含TiO_2较多时形成的TiC等。碳化物熔化温度一般都很高（SiC>2700℃，TiC 3290℃），以固相混杂在炉渣中，使炉渣流动性变坏，造成冶炼上的困难。

（5）炉渣生成及脱硫　炉料中的脉石和焦炭灰分等一些不能或还原不完全的氧化物进入高炉炉渣。一般高炉炉渣主要由CaO、SiO_2、Al_2O_3、MgO组成，另含少量MnO、FeO、CaS。冶炼复合矿时，还可能含有CaF_2、TiO_2、BaO、R_2O_y（R代表稀土元素）。一般高炉冶炼要求炉渣流动性好、性能稳定、软熔区间窄、有利于去除有害杂质和促使有益元素还原以及有利于保护炉衬等。

a. 高炉冶炼对炉渣的要求　高炉冶炼对炉渣的要求是：（a）一般在炉缸的温度1350～1550℃下，炉渣能很好地熔化，并具有良好的流动性和具有渣-铁、渣-气间的界面性能，能很好地与铁水、气体分开，并能顺利地从炉内放出。（b）炉渣性能既要有利于去除铁水中的有害杂质（如硫等），又要能根据需要控制某些反应进行的程度（如SiO_2的还原）和促使有益元素如锰、钒、铌等更好地还原入铁水。（c）高炉中从开始软化到生成自由流动的炉渣的区间（软熔带）要小，以减小气流通过的阻力，有利于高炉炉料的顺行和强化冶炼。（d）炉渣性能稳定，不因炉温和炉渣成分的小量波动而引起炉渣物理性能的剧烈变化。（e）渣量要小，以减少熔剂和燃料的消耗，改善料柱下部的透气性，先进高炉每吨生铁的渣量已降到300kg以下。（f）要有利于保护炉衬。

b. 炉渣碱度　高炉炉渣碱度是表征和决定炉渣物理化学性能的最重要的特性指数。碱度用CaO/SiO_2、$(CaO+MgO)/SiO_2$或$(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)$等碱性氧化物与酸性氧化物的重量百分比的比值来表示。为简便起见通常均用CaO/SiO_2，当MgO和Al_2O_3的含量高、波动大时，采用后两种表示方法。

渣中$(CaO+MgO)<(SiO_2+Al_2O_3)$的渣叫酸性渣，这种渣粘度大、凝固慢，通称长渣。$(CaO+MgO)>(SiO_2+Al_2O_3)$的渣叫碱性渣。高碱渣凝固温度高、冷凝快、熔融时流动性好，但温度偏低时析出固相就变得粘稠，因而这种渣也称短渣。$(CaO+MgO):(SiO_2+Al_2O_3)\approx1.0$的炉渣，凝固温度较低、流动性也较好。在高炉中为了保证炉况顺行和某些反应的顺利进行，炉渣在炉缸温度范围内的粘度最好不大于0.5Pa·s，最高不宜超过2.5Pa·s。同时，粘度也不宜过低，过低时容易侵蚀炉衬，缩短高炉寿命。

c. 渣铁反应　在高炉下部，渣铁间进行一系列反应。部分亲氧力较铁强的金属如锰、钒、铌、硅等的氧化物和在上部来不及还原的FeO将从炉渣中被铁水中的饱和碳还原出来。这些反应决定了铁水的成分和有关元素的回收率。

各种氧化物从渣中还原的反应通式为：

$$(Me_xO_y)+y[C]=x[Me]+yCO$$

由于铁水中的碳饱和，炉缸中CO分压基本固定，因而上述各元素的还原情况主要决定于铁水中有关元素和渣中有关氧化物的活度以及炉缸温度。一般规律是：炉缸温度愈高，各元素还原入铁水的量愈多；炉渣碱度愈高，能形成碱性氧化物的金属如锰、钒、铌等还原入铁水的量就愈多，而形成酸性氧化物的元素（如硅）的还原就愈困难。

d. 脱硫　脱硫是高炉内渣铁间最重要的反应。硫是钢铁的有害元素，因而脱硫反应将决定生铁的质量。CaO的脱硫反应式为：

$$[FeS]+CaO+[C]=\!=\!=CaS+[Fe]+CO-149034J$$

由于铁液中碳饱和，炉缸中CO分压基本固定，所以脱硫反应的程度主要决定于渣中CaO、CaS的活度和铁液中硫的活度以及反应的温度和动力学条件。从热力学角度看，CaO比MgO、MnO有更高的脱硫能力。渣中CaO的活度在碱度(CaO/SiO_2比值)高过1.0左右后提高很快，因而炉渣脱硫能力显著提高。由于MgO、MnO本身也能在一定范围中与硫起反应，又能改善炉渣的流动性，所以它们的存在对脱硫有利。高炉炉渣的碱度首先根据脱硫需要确定，一般在0.9～1.3。过高的碱度会使炉渣的熔化温度过高，炉渣流动性变坏，反而不利于脱硫。

当渣铁间脱硫反应达到平衡时，硫分配系数

$$L_s=(S)/[S]$$

L_s决定于反应平衡常数的大小，式中(S)为炉渣中硫的含量，$[S]$为铁水中硫的含量。在高炉中由于受出铁出渣时间和反应动力学条件的限制，L_s达不到平衡值。一般高炉渣平衡时的L_s可达200以上，而实际生产中仅为30～80。因此，提高炉缸温度、降低炉渣粘度等改善脱硫动力学条件的措施，都有利于高炉炉内脱硫。

优质钢的含硫量一般为0.01%左右，特殊钢要求<0.003%。高炉铁水的含硫量常在0.02%～0.05%，这不能满足炼钢要求。如果进一步提高高炉脱硫能力，又不经济。因此现在多采用高炉铁水炉外脱硫工艺对铁水进行补充脱硫。

(6) 炉料和煤气运动　高炉内炉料不断均匀下降和煤气流稳定上升并尽可能与铁矿石多接触是正常冶炼的基本前提。

炉料能够下降是因为：(a) 风口前的焦炭不断燃烧气化，经渣口、铁口定期放出渣和铁，使炉缸中有了自由空间。(b) 促使料柱下降的重力能克服炉墙的摩擦阻力、煤气流动的阻力和浮力，以及炉缸炉腹中心以焦炭为骨架的相对运动较慢的死料柱的阻力，其中最主要的是煤气流的阻力。爱根(Ergun)公式能较全面、近似地反映出多种因素对煤气阻力的影响。煤气流的压力梯度如右式所示：

$$\frac{\Delta p}{h}=150\frac{(1-\varepsilon)^2\mu_g}{(\phi d_p)^2\varepsilon^3}v_g+1.75\frac{(1-\varepsilon)\gamma_g}{\phi d_p\varepsilon^3 g}v_g^2$$

式中　Δp——压力降，kgf/m^2($1kgf/m^2=9.80665Pa$)；

h——料层高度，m；

ε——炉料空隙度；

d_p——炉料直径，m；

ϕ——形状系数($\phi<1$)；

g——重力加速度，m/s^2；

μ_g——气体的动力粘度，$kgf\cdot s/m^2$(=$9.80665Pa\cdot s$)；

γ——煤气重度，kg/m^3；

v_g——空炉时煤气流速，m/s。

由上式可看出：(a) 炉料空隙度ε影响透气性最大。筛尽炉料粉末，炉料粒度均匀，对高炉顺行和强化冶炼至为重要。(b) 炉料粒度愈小，虽对还原速度有利，但增加煤气流的阻力。(c) 压力梯度的增加与气流速度v_g平方相关。高炉采用高压操作可以减小v_g，这是强化高炉冶炼和促进顺行的有效手段。

为了充分利用煤气流的热焓和化学势以获得最佳生产指标，还要求煤气流在高炉横断面合理分布，以求与矿石充分接触。在理论上，如果断面上各点炉料粒度和空隙度大致相等，将得到最佳的煤气流分布。但一些属于结构和设备的原因，造成断面上煤气分布不均。例如炉墙表面平滑，透气性则比它处好。又如传统的双钟布料方法，使炉喉处料面堆成一个带尖峰的圆圈，一批矿石料沿半径方向厚薄不均，并且有粒度偏析，必然导致煤气分布不均。为此，通过改变装料制度(批重大小、装料顺序、料线高低等)来调节煤气分布。新型无钟炉顶的旋转溜槽和可调炉喉等，为达到最佳的煤气分布创造了有利的条件。

在煤气流与炉料柱热交换的过程中，煤气流是载热体。同一水平面上煤气通过多的地区必然温度高，矿石软熔早。如炉顶装料时边缘透气差的矿石少于其他地区，或者风口风速过低，煤气流不易达到炉缸中心，则沿高炉炉墙附近通过的煤气较多，靠炉墙的矿石将比炉中心矿石提前软熔。结果软熔带将不是如图11中的倒V字形，而是正V字形。在这种情况下，不仅炉腹砖衬和冷却器容易烧坏，而且炉缸中心容易堆积炉料，导致不顺行和产生出高硫生铁。如形成图11中的倒V形软熔带，则中心锥形焦炭滴落带透气性好，高温煤气通过较多，滴下的渣和铁得到充分还原和加热，使炉缸内渣、铁反应充分进行，温度均匀，热量充足，获得良好的冶炼效果。煤气流是经过软熔带的焦炭夹层进入块状带的，所以软熔带起着煤气流分布器的作用。中心顶点过高的倒V形成熔带，虽然有利于高炉强化，但会减少间接还原所依赖的块状带空间。通过调整炉喉矿石分布和风口送风制度，可适当控制倒V形软熔带的高度，以降低炼铁能耗，充分进行间

接还原。

4.1.5. 高炉炼铁工艺流程

现代高炉炼铁生产流程如图13所示。

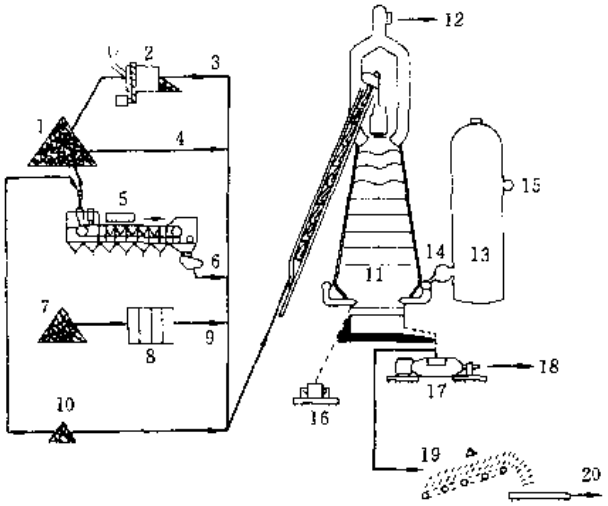


图13 高炉炼铁生产流程示意图

1—铁矿石采掘及富选；2—球团造球机及焙烧；3—球团矿；
4—合格富块矿；5—烧结机；6—烧结矿；7—煤；
8—炼焦炉；9—焦炭；10—石灰石采矿；11—高炉；
12—炉顶荒煤气至除尘系统；13—热风炉；14—热风；
15—冷风；16—炉渣及渣罐车；17—铁水罐车或混铁车；
18—炼钢铁水送炼钢炉；19—铸铁机；20—商品铸造生铁

矿山开采出来的铁矿石经破碎、筛分，富矿可直接送往高炉贮矿场，贫矿需经选矿、造块(烧结或球团)，再送往高炉冶炼；煤经炼焦炉生产出焦炭供高炉使用；矿山开采出来的石灰石、白云石经破碎、筛分后运往烧结或高炉使用。高炉附近的贮矿场存放矿石和熔剂等原料。然后铁矿石、焦炭和熔剂被装入料罐或料车送到高炉炉顶，通过炉顶装料系统装入高炉，在保持气密的情况下，使固体炉料进入高炉。冶炼出的铁水由炉缸排出，由铁水罐车送往炼钢炉冶炼成钢或送往铸铁机铸成商品铁块。排出的高炉渣则由渣罐车运至渣场或直接在高炉前用高压水淬处理得到水渣，流到水渣池，水渣是良好的水泥原料。

每座高炉通常有3～4座蓄热式热风炉，直径8～10m，高35～45m。外部是钢质炉壳，内部耐火格子砖交错排列，形成直径约为50mm的气体通道。当其中一个或两个热风炉送风(加热鼓风)时，其他热风炉通过燃烧煤气(以高炉煤气为主)加热格子砖，送风与燃烧交替的周期一般为0.5～1h。

高炉炉顶荒煤气通过除尘管道排出。粒度大的灰尘颗粒在重力除尘器底部沉降排除，然后通过洗涤塔、文氏管喷水冷却，清除细颗粒粉尘。接着通过脱水器和减压阀组降压，得到含尘量小于10mg/m³的高炉煤气(标准状况)，进入净煤气总管，可供热风炉、锅炉、轧钢厂加热炉等燃烧用户使用。

4.2. 直接还原炼铁、海绵铁法[2,11,12]

直接还原(direct reduction)炼铁是指铁矿石在低于熔化温度之下，还原成固态铁(直接还原铁DRI或海绵铁，或称金属化球团)的非高炉炼铁生产过程。海绵铁的特点是含碳低(<2%)，不含硅、锰等元素，几乎保留了矿石中全部脉石杂质。这些特性使其不宜大规模用于转炉炼钢，而只适于代替废钢作为电炉炼钢的原料。直接还原中还原剂为碳、氢或一氧化碳(煤、重油、天然气或煤气等)。

现代直接还原炼铁法的研究已经有百余年的历史，但直到20世纪60年代才发展成为有意义的工业生产方法。同世界高炉生铁总产量相比，海绵铁的比例占的很小，但是这个比例在不断增长。据统计，在50年代前，全世界直接还原铁的产量约占高炉产量的0.5%，1964年占1%，1967年占1.5%，1970年占2%[12]，1984年占1.6%，1988年占2.7%，1993年占4.4%，1995年达到5.7%[9]。这主要是因为在世界范围内，焦煤资源日趋贫化，焦炭短缺；废钢紧张，价格昂贵，必须寻求不用焦炭的炼铁方法，并以其产品代替废钢作为电炉炼钢原料。因此，直接还原方法的存在和发展，首先是钢铁生产能源和废钢循环趋势发展的必然结果。其次，直接还原不用焦炭，而以煤、燃油、天然气为能源，可以省掉炼焦工序，简化了生产流程，投资少、收效快，特别适合于在中、小钢铁企业发展。但是直接还原的发展在70年代接连二次能源危机之中受到了很大阻碍。直到80年代中后期，世界直接还原铁的产量才恢复继续增长势头。

直接还原方法仅见于文献的就达400余种，但其中大多数未经试验就夭折了，还有不少方法在试验过程中被淘汰，有些直接还原设备自从建造后从未投产、有些长期停产、有些则已拆除或改造作为熔融还原的开发设备。如果按还原剂种类来分，大体可分为气体还原剂法和固体还原剂法两大类。表2列出了世界上各种直接还原方法的发展概况。80年代，气体还原剂法占直接还原生铁总产量的90%，其中竖炉法占55%(Midrex法最重要，约占48%)，反应罐(HYL)法占30%，流态化法占4%；固体还原剂法占总产量的10%，以SL-RN回转窑及Krupp回转窑两法为主，约占总产量的8%[2]。

拥有丰富的天然气(或石油)资源的国家和地区，适宜采用气体还原剂法。对于缺乏天然气、拥有非结焦煤的国家和地区，则以采用固体还原剂法为宜。从利用煤的资源优势和气体还原法优点的角度出发，以煤气化生产海绵铁或金属化球团，是一个值得注视的发展方向。

使用固体还原剂进行直接还原的主要设备是回转窑。使用气体还原剂进行直接还原按工艺设备则可分为三类：竖炉法、反应罐法和流态化床法。

表2　世界直接还原方法统计(至1985年止)[2,12]

还原剂种类		反应器	生产方法	分布国家	建设年份	生产能力,kt/a	
						现有	计划
气体	天然气	竖炉	Midrex	美国、联邦德国、加拿大、阿根廷、委内瑞拉、英国、伊朗、前苏联、沙特阿拉伯、利比亚	1969～1984	6180	6637
	天然气	竖炉	Purofer	联邦德国、巴西、伊朗	1970～1984	480	600
	发生煤气	竖炉	Wiberg	瑞典、日本	1952～1964		停产
	天然气	竖炉	NSC	日本、马来西亚	1977～1984		
	天然气	竖炉	Armco	美国	1972	33	
	天然气	竖炉	HYL(Ⅲ)	墨西哥	70年代	270	3250
	天然气	反应罐	HYL(Ⅰ)	墨西哥、委内瑞拉、伊朗、印度尼西亚、巴西	1957～1982	5257	1725
	天然气	反应罐	HYL(Ⅰ)	墨西哥、阿根廷	1980～1984	270	1425
	天然气	流化床	HIB	委内瑞拉	1973	1000	3000
	天然气	流化床	Fior	委内瑞拉	1965～1976	750	
固体	煤	回转窑	SL-RN	韩国、澳大利亚、新西兰、巴西、美国、日本、加拿大、秘鲁、印度、南非	1969～1984	3265	920
	煤	回转窑	Krupp	联邦德国、南非	1973	150	200
	煤、煤气	回转窑	Accar	美国、加拿大、印度	1973～1982	325	
	煤	回转窑	DRC	英国、南非	1978～1983	60	75
	煤	回转窑	DRC	美国、瑞典	1954～1963		停产
	煤	回转窑	川崎	日本、意大利、缅甸	1973～1982	633	20
	煤	回转窑	住友	日本	1975	240	
	煤	竖炉	K-M	意大利		4	停产
	煤	反应罐	Hoganas	瑞典、加拿大、墨西哥、美国	50年代		停产

4.2.1. 竖炉气体还原海绵铁法

竖炉气体还原海绵铁法的典型代表是Midrex法。此法1968年由美国提出，尔后逐步改进完善。1969年第一次建厂，80年代其生产能力约占全部直接还原法的55%以上，最大的Midrex竖炉年产800kt，炉子直径5.5m。图14是其生产流程图。

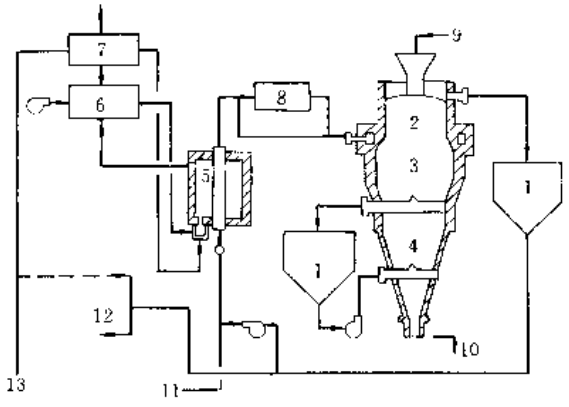


图14　Midrex竖炉直接还原工艺流程[11]

1—煤气湿法除尘及冷却；2—还原带；3—竖炉；4—冷却带；5—转化炉；6—空气预热器；7—煤气预热器；8—冷却器；9—氧化铁炉料；10—直接还原铁；11—天然气、焦炉煤气；12—燃烧或输出燃料；13—高炉煤气

由专门设备生产的粒度6～25mm的氧化铁炉料(氧化球团或天然富矿)由炉顶装入，制备好的750～900℃的热还原煤气(含24%～36% CO，40%～60% H_2)，从竖炉周围通入还原带与球团矿进行气-固反应，即不熔化的固态还原，还原好的球团下降至冷却带，被小循环系统供给的冷煤气冷却到50℃左右而后排出炉外，即可得到金属化率(球团总金属铁与全铁之百分比，即 $M_{Fe}/T_{Fe}\times 100\%$) 92%以上、含S≤0.05%的优质还原铁(金属化球团或海绵铁)产品。冷却煤气在冷却带被球团加热到相当高的温度，上升进入还原带与热还原煤气一起参与铁矿球团的气-固反应，而后以炉顶煤气逸出竖炉。炉顶煤气仍含有相当高的CO和H_2(16%～25% CO，30%～47% H_2)，经洗涤冷却后，大部分参与循环制气，再生供竖炉使用；少部分经脱水后，作为燃料与发生炉煤气或其他燃料一起送入转化炉进行燃烧加热，其燃烧后的废气出炉后，用于预热助燃空气和预热参与制气的混合原料气(焦炉煤气或天然气)。原料气经轮流使用的两个蓄热式转化炉或者是一个管式换热器，中间填充镍基触媒，外部燃烧煤气供热，在约900～950℃的温度下，转化成竖炉所需要的高温还原性煤气。在还原带冷却带交界处，抽出一部分热煤气，进行小循环冷却，并将冷却气加压，供给冷却带冷却金属化球团之用。

Midrex竖炉气体还原法是生产海绵铁的一个比较完整成熟的工艺，其设备紧凑，热能利用充分，生产率高，

技术经济指标也好。但要求昂贵的天然气或冶金还原煤气，且煤气转化炉成本高而易损坏，对矿石和煤气的含硫量要求也十分严格。

4.2.2. 回转窑固体还原海绵铁法

回转窑固体还原剂直接还原海绵铁法以 SL-RN 法及 Krupp-Codir 法为典型代表，两者生产流程大同小异，区别不大，如图 15 所示。

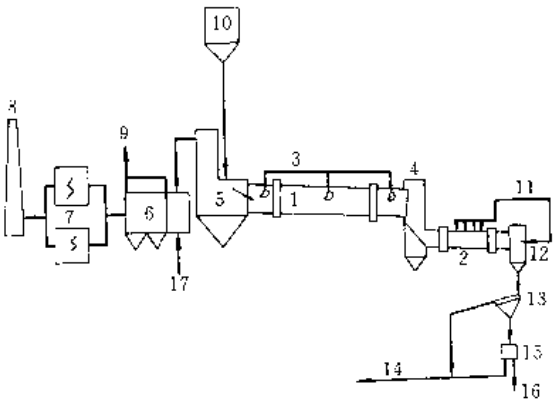


图 15 回转窑直接还原 SL-RN 法生产流程[12]

1—回转窑；2—回转冷却筒；3—二次风；4—窑头、排料；5—窑尾、沉降池；6—废热锅炉；7—静电除尘；8—烟囱；9—蒸汽；10—装料仓；11—间接喷水冷却；12—直接冷却水；13—热筛；14—直接还原铁（>3mm）；15—磁选机；16—非磁性灰渣；17—供水

5～25mm 氧化球团或天然富矿（或用链篦机经窑尾废气预热）、还原煤及必要的脱硫剂（0～3mm 的石灰石或白云石）自窑尾加入具有一定倾斜度的回转窑内，随着窑的回转而向前运动。同时由窑头喷入煤粉和空气进行燃烧，提供高温还原气体，与炉料逆向运动而将球团逐渐加热到还原所需的高温（一般是 1000～1100℃）。当炉料以适当的速度运动到窑头时，球团还原和脱硫过程也进行完毕。排出的还原产物经外部喷水的冷却筒冷却到 50℃以下，进入皮带干式磁选机进行分离。将磁性产物中<3mm者筛除，即可得成品金属化球团或海绵铁（金属化率 90%以上，S≤0.05%）。将非磁性产物中<3mm 者（实际是煤粉和石灰粉混合物）筛除，得到返煤（>3mm 的为剩余还原剂），返回窑尾与球团一起入窑，加以循环使用。为了保证窑内还原气氛，窑头和窑尾应实行严格密封。

窑头供给一次风将喷入的煤粉燃烧，这里形成较强的氧化气氛，为了防止已还原球团的再氧化，用压缩空气喷入保护煤，在距窑头一定长度的料面上形成一定厚度的覆盖煤层。为了补充一次风供氧的不足，在窑体若干段内实行窑中二次供风，以燃烧料层中直接还原反应放出的 CO 以及煤中挥发分析出的 CO 和 H_2。通过二次风量的调节，可严格控制窑内各段温度和气氛，使之在反应所需范围之内。为了充分利用窑尾废气（400～600℃或更高）的余热，可设置链算机，使球团在入窑前得到充分预热。由链算机出来的废气，可视具体情况回收其低温余热，或经冷却、除尘，排入大气。

回转窑直接还原 SL-RN 法（由 4 家创立公司名 Stelco-Lurgi，Republic-National 的首字缩成），始于 20 世纪 50 年代中期，世界各地先后建立了一批工业生产工厂。此法具有回转窑法的一般缺点，即生产率低，易于发生结圈事故，窑尾废气温度高，热效率低。世界上最大的回转窑是南非 ISCOR 的 4 座 φ4.5m×80m 窑，1983 年投产，设计能力为年产 600kt 直接还原铁，80 年代的实际产量为每年约 300kt。

4.2.3. 回转窑粒铁法[12]

粒铁法是一种介于直接还原和熔融还原法之间的炼铁方法，历史上曾有人用电炉法生产粒铁，但有实际意义的只有回转窑粒铁法（Krupp-Renn process）。这种方法的生产工艺与回转窑海绵铁法相似，但使用煤粉作为能源和还原剂，所用的铁矿石品位低，一般不加入脱硫剂，反应过程也有所不同。回转窑粒铁法是回转窑海绵铁法的先驱，后者是在前者的基础上发展起来的。

在粒铁法中炉料在回转窑中经过预热和还原后，再进入粒铁带提高温度，到 1200℃以后金属铁与炉渣开始软化，在半熔化状态下金属铁由小颗粒聚集成卵状粒铁，出炉后经水淬冷却很容易用磁选或重选把粒铁和脉石分开。其工艺流程如图 16 所示。

由于使用贫矿及操作温度较高，粒铁法比海绵铁法消耗燃料多。但是粒铁法渣的碱度很小，即使用高 SiO_2 的很贫的铁矿，也不会消耗大量熔剂而生成过大渣量，因此，贫矿用粒铁法还原比用高炉冶炼或用其他方法处理，可获得较低的燃料消耗，这就是粒铁法的最大优点，通常粒铁法使用含 Fe 在 30%～50%范围内的铁矿石。

粒铁法使用强酸性炉渣及较高的窑尾温度，能形成硫大量挥发的有利条件（硫挥发率达 50%～70%）。但因炉料带入硫较多及炉渣脱硫能力过小，粒铁含硫量仍然很高，视原料含硫约在 0.1%～0.4%之间。磷只能在粒铁回转窑中少量挥发（30%左右），但由于还原温度低，只有一部分磷还原进入粒铁中。在粒铁形成的温度下（1200℃），可以进行一定的渗碳反应，粒铁含碳在 1%～2%。含碳及硫低的粒铁可用于电炉炼钢，但大部分粒铁由于硫高仅用作高炉原料，高炉单独重熔 1t 粒铁需耗焦炭 200kg 左右，把粒铁配加在高炉料中使用则能取得更好效果。

粒铁生产由于具有作业率低、产量小、耐火材料消耗高以及结瘤频繁等重大缺点，近年来逐渐被淘汰。但由于

此法适应性大，是唯一能直接冶炼含 SiO_2 高的贫铁矿的方法，对于处理某些难选分的微细嵌布的高硅质铁矿仍具有较大的吸引力，因而，在某些国家和地区曾经使用过并努力克服存在的缺点。在朝鲜民主主义人民共和国、联邦德国、捷克等国有过较大的发展，1971 年朝鲜粒铁产量占生铁产量的 40%，1963 年统计全世界有粒铁回转窑 70 余座，达到最高潮。最大的粒铁炉是联邦德国 Solzegitter 工厂于 1950 年建的 ϕ4.6m×110m 回转窑，1963 年后陆续关闭；最大的工厂在捷克，有 10 个 ϕ3.6m×60m 的炉子，也已关闭停产。

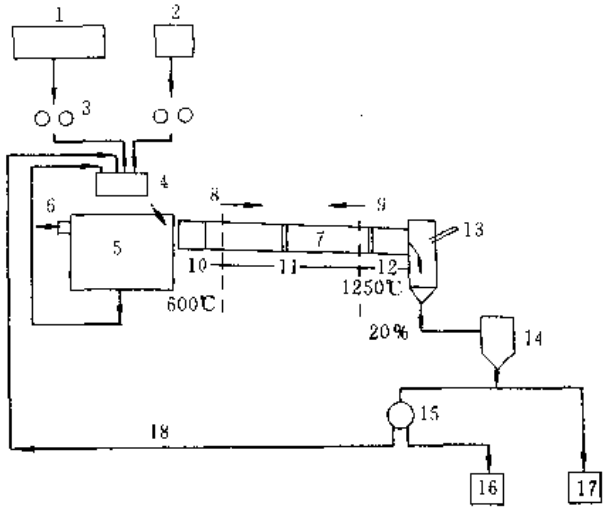


图 16　回转窑粒铁法生产工艺流程

1—贫铁矿（Fe=33%）；2—焦粉；3—破碎（<3mm）；4—混料；5—灰尘沉降室；6—废气；7—回转窑；8—料流；9—煤气流；10—预热带（20%）；11—还原带；12—粒铁带（20%）；13—粉煤烧嘴；14—产品破碎；15—磁选；16—粒铁（Fe≥97%）；17—非磁性物（Fe≤5%）；18—返回料

4.3.　熔融还原炼铁[2,12~16]

熔融还原（smelting reduction）法是 20 世纪 20 年代提出、60 年代兴起的另一种非高炉炼铁法，在高温熔融状态下，用碳把铁矿石还原到液态生铁。开发熔融还原的目的在于寻求一种代替常规高炉炼铁的新工艺，以摆脱炼焦煤资源日益短缺的局面。在直接还原面临天然气能源昂贵和回转窑技术障碍的困境下，熔融还原成为非高炉炼铁的一个新兴技术路线。它的产品是一种与高炉铁水相同的液态生铁，与直接还原铁相比含有较高的物理热量（温度高），且排除了矿石中的脉石成分，适合于作氧气转炉炼钢原料，节省海绵铁需电炉熔炼用电。熔融还原的能源，是用价格便宜、储量丰富的非焦煤代替昂贵的焦炭、石油或天然气，并可直接用粉矿或块矿还原。因此，熔融还原技术的发展将改变钢铁生产的能源结构，简化工艺流程，降低建设投资和生成成本，能灵活、经济地组织钢铁生产。

自 70 年代起，熔融还原技术研究得到了飞速发展。目前，熔融还原炼铁法尚处于试验研究阶段，许多国家投入大量人力和财力，相继开发了多种熔融还原工艺，主要有两种形式：一步法和二步法。一步法用一个反应器完成铁矿石的高温还原及渣铁熔化分离的全过程，生成的煤气排出反应器以外后，再加以回收利用。二步法先利用终还原产生的煤气在第一个反应器内进行固体状态的预还原，而在第二个反应器内进行熔融状态的终还原、熔化分离并生产还原煤气供预还原使用。

4.3.1.　一步熔融还原法

60 年代，Eketorp 教授提出了熔融还原的理论，它是基于以下原理：

$$Fe_2O_3+3C=\!=\!=2Fe+3CO \qquad \Delta H_{1700}=455.6kJ \tag{1}$$

$$3CO+\frac{3}{2}O_2=\!=\!=3CO_2 \qquad \Delta H_{1700}=-840.2kJ \tag{2}$$

$$Fe_2O_3+3C+3/2O_2=\!=\!=2Fe+3CO_2 \qquad \Delta H_{1700}=-384.6kJ \tag{3}$$

从热力学角度看，反应式（3）是式（1）、式（2）的综合效果。反应式（2）放出的热量足以补偿反应式（1）所需要的热量。它的优点是碳最终可以完全转变为 CO_2，煤气的利用率理论上可以达到 100%。在熔融状态下，铁氧化物的全部还原都依据 C→CO 来完成，既满足系统对还原剂的需要；生成的 CO 燃烧成 CO_2，产生的大量热量又满足系统对热量的需要。这样，可以达到理论最低碳耗 321kg/t 铁，在这个系统中碳是唯一的能源。

遵循这一原理，从 50 年代后期开始，欧美各国先期研究开发了在一个反应器中一步完成全部熔炼过程的熔融还原方法，故被称为“一步法”。曾经进行过规模试验的一步熔融还原法主要有以下几种。

（1）回转炉法　把生产海绵铁的普通回转窑出口温度提高到 1250℃以上，即可将还原的海绵铁渗碳熔化，冶炼出液态生铁，这是一种最早应用的熔融还原法。其优点是可以把铁矿石的还原反应和 CO 的燃烧反应置于一个反应器内进行，较好地利用后期燃烧，两个反应——还原与氧化——的热效应互相补充，化学能利用良好。其缺点是：耐火材料侵蚀严重，炉衬损坏厉害，作业率低；煤气排出温度高，热利用仍然不好；还原气氛不足，渣中残留 FeO 仍较多。

回转炉操作温度提高到 1350℃左右，还原的金属铁就大量渗碳并熔化成液态生铁。液铁在炉内积累到一定数量后，回转炉停止转动而自炉头开口排出。为防止熔渣侵蚀炉衬，加入大量石灰造成碱度（CaO/SiO_2）为 3～4 的固态渣，这种固态渣具有水泥熟料的性质，磨细后配加

一定量的石膏即成水泥。由于能同时得到生铁和水泥两种产品，故名之生铁水泥法。这种方法曾在中国萧山钢铁厂、西班牙、葡萄牙、日本及丹麦进行过试验，都是用来处理含铁低的硫酸渣。水泥的产量及产值均大于生铁，这通常作为一种水泥生产过程，生铁是副产品。最著名的回转炉生铁水泥法是丹麦的 Basset 法，现仍有两座在生产。

(2) 转鼓炉法　(drum rotary process)　转鼓型回转炉是一种长度小而直径大的回转炉，炉体能沿水平轴转动，同时，也能沿垂直方向转动以便倾倒渣铁和装料。这种炉子采用间断性操作，每一个冶炼周期包括装料、熔化、还原和出铁四个步骤。装入的炉料加热到1300℃以上，使固体碳在液态渣作用下把氧化铁还原成铁水。因为高温下有利于固体碳的还原，转鼓炉法有较大的作业强度。炉内利用液体炉渣把炉料中的还原剂和上部空间的氧化区隔开，故炉渣具有较高的氧化度(FeO 达 5%)，也可以加入大量的石灰造成碱性渣。这样高氧化碱性渣具有一定的脱磷能力，但脱硫能力减弱。故此法适于处理高磷低硫矿石。主要缺点是废气温度高、热利用率低、炉衬寿命短和铁损大。转鼓炉法有氧气转鼓炉法 (Stora 法和 Bouchet 法) 和热风转鼓炉法 (Sturzelberg 法)。

(3) 悬浮态法 (闪炼炉法)　极细铁矿粉在悬浮态(稀相流态化)下经受还原，细粒矿粉与细粒粉状含碳颗粒一起被氧(空气)吹入，在气流中发生碳的氧化反应和铁矿石的 CO 还原反应。也可以使用 H_2 作为还原剂进行悬浮态还原。但是悬浮反应器的实际效率不高。其优点是：还原速度快；不受温度限制，能使用高温作业；直接使用细精矿粉。这就提供了一个不必造块直接使用细精矿，又能脱除脉石成分、生产率较高的生产方法。缺点在于：煤气排出温度高，热利用不良；还原出的铁滴细小，悬浮于渣中不易分开。因此，一步法的悬浮态法总的效果较差，虽然有多种方法，如：Jet-Smelting (加拿大) 和 Flame-Smelting (别名 Cyclone Steel-Voest，英国) 等方法进行过试验，但均未成功。

(4) 电炉法　电炉炼铁是用碳作还原剂，而以电能供应反应过程热量消耗的炼铁方法。最常用的炼铁电炉是三相矿热电弧炉 (Tysland-Hole 电炉及 Siemens 电炉)，近10年，等离子电炉在炼铁工艺上亦有较多应用。矿热电炉电极之间的电流通过炉料时，分散成许多细小的电弧释放热量，也通过炉料的阻抗作用释放热量。由矿石、焦炭 (无烟煤) 及熔剂组成的炉料加入电炉后，先受煤气作用。但由于电炉煤气量少，间接还原不超过10%～20%，主要靠固体碳直接还原完成还原反应。最大的生铁矿热电炉达 60000kV·A，冶炼 1t 生铁耗电2500kW·h，消耗焦炭 380～420kg。等离子电炉在两个电极 (磁场线圈) 之间形成长电弧，可产生几千度的高温。气体沿切线方向旋转进入电弧区，加热升温到 3000℃以上而形成等离子状态，气体分子离子化，而且有高的活性，加快反应速度，可在较小的空间中快速进行还原。等离子电炉的电热效率约为 85%，高于一般电炉 (80%)。目前大部分等离子电炉用于二步法中的熔融还原过程。

众多的"一步法"熔融还原流程都遇到了以下两个基本困难：

a. 铁矿石的还原及其生成物 CO 的氧化，两个极端不同的反应在同一个反应器内进行，虽然可以借炉渣将二者分开，但是 CO 氧化放出的热能，大部分被废气带走，使反应器内的热效率很低。

b. 熔融的炉渣含有大量 FeO，难以找到能够抵抗这种炉渣侵蚀的耐火材料，因而炉衬的寿命很短。

因此，在实际应用中，"一步法" 大都归于失败。所以 70 年代以来，国外研究开发的熔融还原方法基本上是"二步法"。

4.3.2.　二步熔融还原法

二步熔融还原法就是将铁矿石的还原过程分为预还原和终还原两个部分，分别在两个反应器中单独进行。第一步 (预还原) 的作用是加热和预还原矿石，一般还原到30%～95%，通常使用竖炉、回转窑或流化床，前二者适用于块矿或已造块原料，后者适用于粉矿；第二步 (终还原) 的作用是补充还原和渣铁的熔化分离，最终以铁水和炉渣排出炉外。终还原设备一般用电弧炉、等离子炉、竖炉、转炉型熔融还原炉和熔融气化炉。表 3 列出了世界上目前已进行过工业试验的主要煤基熔融还原方法。

表 3　90 年代主要煤基熔融还原工艺

工　艺	开发厂家	原　理		能　源	原　料	产品成分 %	特　点	存在问题
		预还原	终还原					
COREX	联邦德国 Korf 公司、奥钢联 Voest-Alpine 公司	Midrex 竖炉 预还原度： 90%～95%	熔融气化炉 允许 500kPa 压力	煤粉氧	块矿 球团 烧结	铁水 C 4.3 Si 0.3 P 0.09 S 0.04	用非焦煤，块矿直接入炉，输出标准状况煤气 1600m³/t 铁	炉衬寿命仅有6个月，能耗高，输出煤气待利用

续表

工　艺	开发厂家	原　理		能　源	原　料	产品成分%	特　点	存在问题
		预还原	终还原					
DIOS	日本五大钢铁公司八家炼铁厂	循环流化床 沸腾流化床 预还原度： 20%～30%	铁浴熔炼炉 二次燃烧率： 45%～60% 添煤改质煤气	煤粉非焦煤	粉矿 粒矿	铁水 C 4.0% 温度1500℃	用非焦煤粉和粉矿，回收煤气显热并改质煤气	耐火材料侵蚀大，采用水冷炉壁后则热损增大
AISI	美国钢铁协会	HYL 型竖炉 预还原度： 25%～30%	铁浴熔炼炉 二次燃烧率： 40%	非焦煤	球团 废钢	铁水 C 0.5～1.0 S 0.1～0.3	用非焦煤，取消焦炉，可炼半钢	炉渣氧化性高，耐材侵蚀严重
HI-Smelt	澳大利亚 CRA 公司、美 Midrex 公司	循环流化床 预还原度： <30%	铁浴熔炼炉 二次燃烧率： >45% 热空气鼓风	煤粉 非焦煤	粉矿	铁水 C 3.0 温度1450℃	用非焦煤，顶吹热风，底吹煤粉	底吹喷嘴蘑菇状物影响稳定和寿命
CCF	荷兰霍戈文公司	熔融旋风炉 预还原度： >20%	铁浴熔炼炉 二次燃烧率： 40%～50%	煤粉 非焦煤 粒煤	粉矿		用矿粉、非焦煤，能耗低	矿粉带入废气，尚待连续工业试验
PJV	俄罗斯		铁浴熔炼炉 二次燃烧率： 55%～93%	非焦煤 煤粒	粉矿 粉尘 渣泥	铁水 C 4.4 Si 0.1 S 0.05	设备简单，投资省；原料适应性广	废气温度高，炉衬寿命短

(1) COREX 工艺　1981 年 7 月，联邦德国 Korf 公司和澳地利 Voest-Alpine 公司在联邦德国钢铁公司克尔厂（Kehl-Rhine）建立了一套年产能力为 60kt 的中间试验厂（80 年代也称 KR 法），进行了开发试验，其生产流程如图 17 所示。它由直接还原竖炉（由 Midrex 竖炉改造而成）和熔融气化炉组成。粒度 0～30mm 的无烟煤或褐煤，以及熔剂通过加压密封料仓从熔融气化炉顶部加入，煤与约 1000～1100℃的上升煤气相遇，迅速被干燥、干馏、炭化。氧气从下部 12 个风口吹入气化炉内，使煤在这里燃烧（约 1600℃），产生 $CO+H_2$ 达 95%的还原煤气（2000m³/t 煤）。高温煤气从气化炉出来时，兑入冷煤气将其调温到 850～900℃，经除尘后一部分送入竖炉中下部风口供预还原使用。另一部分经洗涤、加压，少量作为冷煤气循环使用，其他作为燃料，输出煤气供外部使用。铁矿球团或块矿在竖炉内被还原成海绵铁，通过下部 6 个水冷螺旋排料器和溜槽连续均匀地落入熔融气化炉，进行渗碳、熔化、造渣，渣铁温度达 1550℃，最后从炉缸渣铁口定期排出，铁水温度仍达 1470℃。

此法目前已进入工业生产阶段，煤耗约 1100kg/t，氧耗（标准状况）约 640m³/t。最大的特点是完全用煤，省去了炼焦工序，节约了焦煤资源；块矿可直接入炉，可省去烧结厂或球团厂，但矿粉仍需造块。80 年代末，由

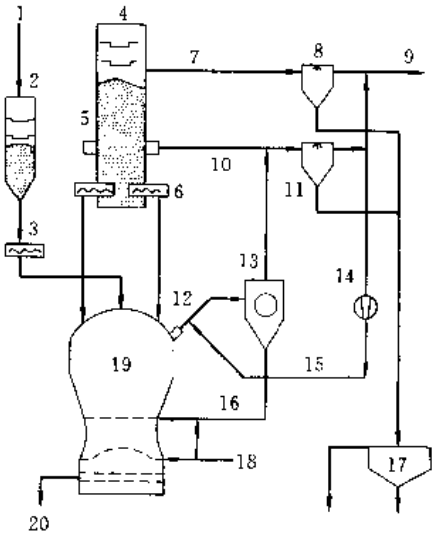


图 17　COREX 熔融还原法生产流程

1—煤；2—给煤料仓；3—螺旋给煤机；4—块矿/球团/烧结矿＋添加物；5—预还原竖炉；6—螺旋排料器；7—炉顶煤气；8—炉顶煤气洗涤器；9—输出煤气；10—预还原煤气；11—冷却洗涤器；12—熔融气化炉煤气；13—旋风除尘器；14—冷煤气压缩机；15—冷煤气；16—沉淀池；17—烟尘；18—氧气；19—熔融气化炉；20—铁水和渣

于 Korf 公司经济上的困难，此项技术全部转让为 Voest-Alpine 公司独有。1985 年南非 ISCOR 公司 Pretoria 厂引进建造一套年产 300kt 的铁水 COREX 工业装置（C-1000 型），1987 年 12 月投产。历经两年四阶段的改造完善，1989 年 11 月转入正常生产。该厂是首次真正实用规模地操作熔融还原法的厂家，至 1991 年 7 月已超过设计能力 15%，吨铁投资成本比传统高炉降低 20%左右。1995 年 12 月韩国浦项钢铁公司（POSCO）建成年产 640～800kt 铁水的 COREX 熔融还原炼铁装置（C-2000 型）1 次投产成功，现已达到设计产量。目前世界上其他钢公司如印度 (Jindal)、美国 Geneva 和 LTV、澳大利亚 Midwest BHP、意大利 ILVA 以及巴基斯坦、中国台湾省等钢铁公司也拟引进建造这一流程。

(2) DIOS 工艺　日本钢铁联盟从 1988 年 4 月起，接受通产省煤的利用技术振兴补助金，以 5 大钢铁公司 8 个高炉厂家为基础，作为煤综合利用中心的共同研究项目，开始为期 7 年的“直接利用煤的炼铁法（DIOS，direct iron ore smelting reduction process）”的研究。预还原炉（PRF）采用流化床直接利用粉矿，熔融还原炉（SRF）采用直接使用预还原粉矿和煤粉的铁浴法。另外，SRF 排出煤气温度约为 1650℃，比合适的预还原温度（800～900℃）高得多，因此，利用该温差的煤气显热组合进去煤气改质炉（GRF）。煤气改质是 DIOS 特有的技术，向 SRF 排出煤气添加煤粉，使其挥发分与 CO_2 及 H_2O 反应，达到煤气改质和降低煤气温度的双重目的。1993 年 10 月开始进行 500t/d 规模的半工业试验，其工艺流程见图 18。结果表明，煤耗 750kg/t，氧耗（标准状况）550m³/t，输出煤气（标准状况）1860m³/t，设备生产能力大，煤种适应范围广。1995 年 12 月 5 日开始进行最后 1 次 3000t/d 规模的工业试验。工业规模的 DIOS 示范工厂的方案设计和可行性研究将于 1996 年进行。

(3) AISI 工艺　美国钢铁协会（AISI）由能源部（DOE）资助，1987 年开始调查并着手直接炼钢研究，1990 年 6 月在匹兹堡的 USS 公司的 Universal 地区建立了一座能力为 5t/h（15t/炉）的中间试验工厂。此工艺是将预还原铁矿（由竖炉还原）、煤和熔剂加入熔融还原炉熔池，吹氧燃烧将铁矿还原为高碳铁水，还原过程产生的 CO 在熔池上部燃烧（二次燃烧率 40%），用于矿石预热，以达到自然热平衡。然后作进一步吹氧处理，使碳含量降至成品钢所需水平。其工艺流程如图 19 所示。试验期使用 Hyles Monterrey 工厂生产的 500t 预还原浮氏体（FeO）球团矿。到 1991 年 8 月，共完成 48 次的连续生产试验，每次试验时间为 2～12h，磁铁球团矿被成功地熔炼为半钢，钢液产量达到 4.2t/h，并连续浇成了锭。经试验基本放弃了原计划的“卧式逆流转炉连续炼钢”工艺设想。1993～1995 年又进行了 15t 竖式转炉工业化试验，试验结果为：煤耗760kg/t，氧耗（标准状况）477m³/t，输出

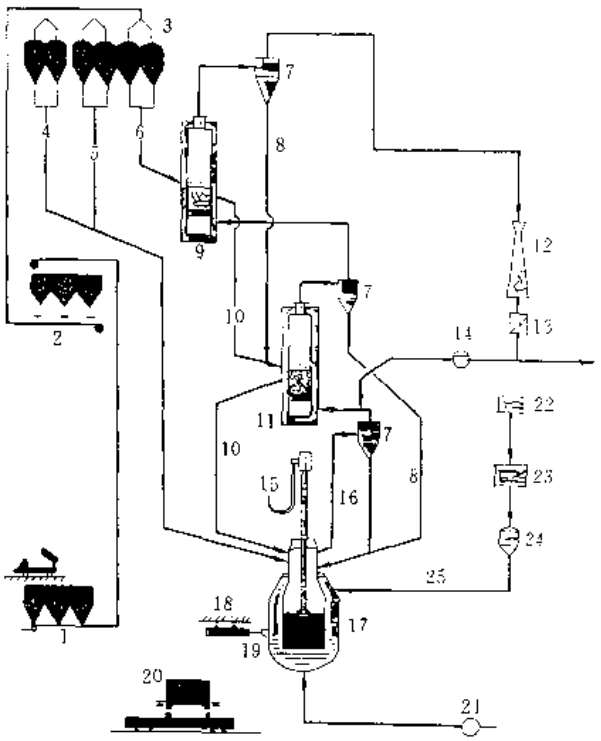


图 18　DIOS 熔融还原法工业试验流程

1—原料料仓；2—转运站；3—给料仓；4—煤；5—熔剂；6—铁矿；7—旋风除尘器；8—铁矿粉；9—流态化预热炉；10—粗铁矿；11—流态化预还原炉；12—文氏管洗涤除尘器；13—控压阀；14—冷煤气压缩机；15—氧气；16—熔融还原炉煤气；17—熔融还原炉；18—开口机及泥炮；19—铁水和渣；20—铁水罐和渣罐；21—氮气压缩机；22—煤粉；23—煤干馏器；24—粉煤仓；25—改质煤

煤气（标准状况）1158.5m³/t，生产能力达到 9.5～15t/h。目前，已提出年产350kt的示范设备的主要工艺参数。

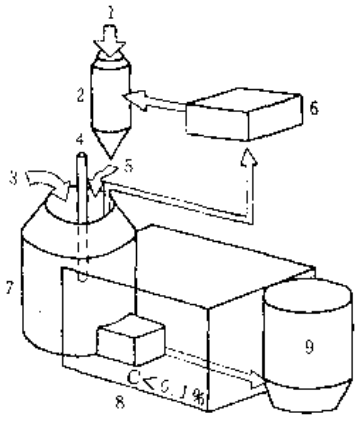


图 19　AISI 直接炼钢工艺示意图

1—球团矿和精矿；2—预还原竖炉；3—煤；4—氧气；5—预还原 FeO；6—热旋风除尘器；7—铁浴熔融还原炉；8—连续脱硫和脱碳；9—钢包处理

AISI 与联邦德国 Mannesmann Demag 公司合作计划在加拿大 Hatch Associates 建设一座年产万吨铁水的试验工厂。

(4) HIsmelt 工艺　澳大利亚的 CRA 公司和联邦德国 Kloeckner 公司从 1981 年起开始共同研究，在 Kloeckner 公司的 60t K-OBM 转炉内成功地进行了熔融还原试验。1984 年 9 月到 1990 年 6 月在联邦德国 Maxhutte 厂 10t 铁浴反应器(SSPP)内进行了中间试验。1989 年美国 Midrex 公司加盟，与 CRA 公司出资各半组建 HIsmelt 公司。1993 年 11 月在澳大利亚 Kwinana 新建年产 100kt(5t/h)铁水的示范性设备(HRDF)正式投入运转。HIsmelt 工艺流程如图 20 所示，它是基于铁浴熔融还原炉和循环流态化预还原炉的组合。铁浴的形状是水平圆筒状，沿水平中心轴可以回转，也可以使轴倾斜，密封性好，能够加压操作。其特征是用双重管喷嘴，能够底吹煤、铁矿粉和石灰粉。顶吹枪不吹纯氧而吹热风，这一点也与其他铁浴法不同。其理由是把与反应无关的 N_2 作为热载体起作用，同时，可以不使二次燃烧温度上升太高，从而能够防止耐火材料被侵蚀。预还原炉是在循环流化床中，使铁矿石还原到浮氏体(FeO)的低度还原，旋风除尘器收集后，再用 N_2 作载体以热态喷进铁浴中。预还原炉排出的煤气用于空气的预热。其特点是铁浴底吹煤，碳回收率高，燃料利用率高；反应速度和生产率高[6.6t/(m^3·d)]。

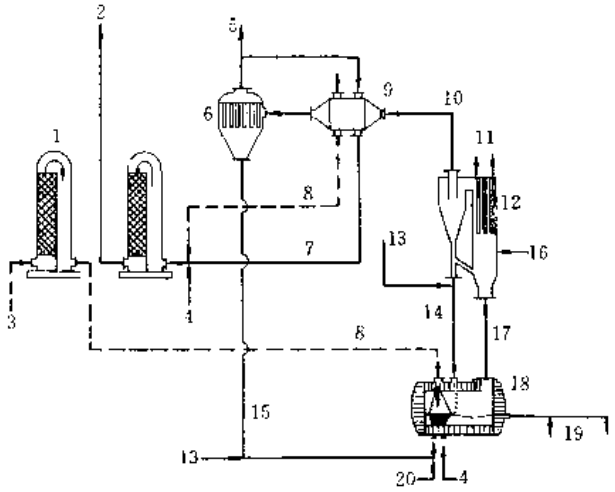


图 20　HIsmelt 熔融还原法工艺流程

1—热风炉；2—烟气；3—空气；4—天然气；5—输出煤气；6—布袋除尘器；7—热煤气；8—热空气；9—换热器；10—预还原炉顶煤气(69%二次燃烧)；11—蒸汽；12—预还原循环流化床；13—氮气；14—预还原矿粉；15—过滤尘；16—干铁精矿粉、熔剂(石灰等)；17—熔融还原炉煤气(55%二次燃烧)；18—熔融还原炉；19—铁水和渣；20—煤粉

(5) CCF 工艺　CCF(cyclone converter furnace)工艺是荷兰霍戈文公司 1990 年开始在原先与英国钢铁公司合作的 CBF 熔融还原工艺的基础上开发的熔融还原炼铁新工艺。如图 21 所示，矿粉的预还原和熔融在上部的熔融旋风炉中进行，半还原的熔融物(FeO)滴落进转炉型的铁浴终还原炉，靠煤氧喷枪供热，继续还原、渗碳，形成铁水，并与炉渣分离。预还原、熔融和终还原虽然分为两步，但是在同一个容器之中，所以设备简单，热效率较高；预还原产生的过热 FeO 液滴，减轻了终还原的热负荷，有利于降低系统煤耗；旋风炉采用全水冷结构，炉壁靠冷凝的炉渣保护(厚 30～40mm)，因而解决了耐火材料侵蚀问题。目前已完成了全部半工业试验，分别进行了 0.5、2.0 和 20t/h 铁水的中间试验，煤耗 640kg/t，氧耗(标准状况)510m^3/t，石灰 110kg/t，矿粉 1500kg/t。今后计划将与 AISI 合作开发 CCF-AISI 熔融还原工艺，年产 1000kt 铁水。

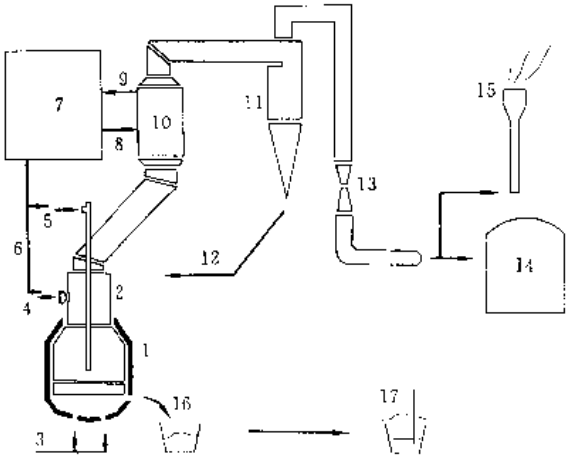


图 21　CCF 熔融还原法工艺流程

1—熔融还原炉；2—旋风炉预还原；3—氮气；4—粉矿；5—煤粉；6—氧气(95%)；7—空气分离厂；8—空气；9—蒸汽；10—锅炉；11—除尘器；12—粉尘；13—文氏管、除尘洗涤器；14—输出煤气柜；15—燃烧排空；16—铁水和渣；17—炉后精炼

(6) PJV 工艺　PJV 法形成于前苏联的 70 年代，目前在新利佩茨克钢铁公司第二转炉车间，建有一座有效容积为 140m^3 的试验炉，1985 年出第一炉铁，截至 1993 年上半年共试炼了 21kt 铁水。此方法为“一步法”熔融还原，其工艺流程如图 22 所示。熔融还原炉为一矩形炉，铁矿粉、煤和熔剂(石灰石或石灰)按一定配比，经过称量从上部装入炉内。由下排风口向炉内吹氧，熔池温度达 1500～1600℃。煤快速热分解、燃烧，产生 CO，铁矿和煤一起卷入气泡搅动区，边熔化，边还原，形成铁珠、渗碳、聚积长大，沉降到炉底与炉渣分离，铁水和炉渣在不同方向连续排出。由上排风口向炉内鼓入氧或富氧热风，与熔池上面的 CO 进行二次燃烧，以补充熔池内反应所

需的热量。从炉上口排出的废气温度高达1500～1800℃，其物理热和化学热必须利用。为抵抗FeO侵蚀，采用水冷炉壁，一个炉役可达3个月。试验结果：煤耗688kg/t，氧耗(标准状况)799m³/t。铁水含硅、锰、磷、硫均低，铁水温度1450℃，是优质炼钢铁水，供转炉炼钢用。该项目设备简单，投资省，尤其适用于冶金厂处理废料的回收利用装置，1990年已开始向欧亚各国推广。据称，目前俄罗斯正在设计首套PJV工业设备，计划建在切烈波维茨钢铁厂。

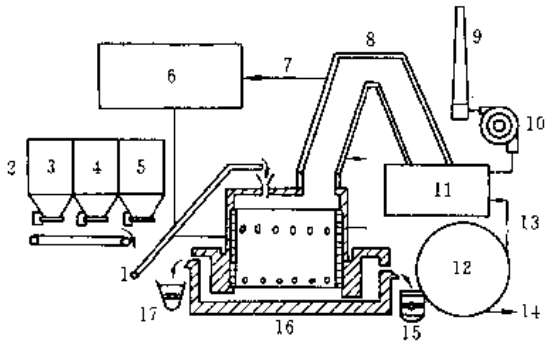


图22　PJV熔融还原法工艺流程示意图

1—炉料输送通道；2—原料仓；3—矿石；4—煤；5—熔剂；6—冷却水系统；7—冷却水；8—煤气冷却器；9—烟囱；10—排烟机；11—煤气清洗器；12—沉降槽；13—水循环；14—尘泥；15—铁水；16—熔融还原炉；17—炉渣

5. 规格与分析方法

5.1. 规　格

5.1.1. 炼钢用生铁

炼钢用生铁中国国家标准如表4所示。

表4　炼钢用生铁标准(GB 717—82)

铁种		炼钢用生铁		
铁号	牌号 代号	炼04 L04	炼08 L08	炼10 L10
化学成分，%	硅	≤0.45	>0.45～0.85	>0.85～1.25
	锰	一组	≤0.30	
		二组	>0.30～0.50	
		三组	>0.50	
	磷	一级	≤0.15	
		二级	>0.15～0.25	
		三级	>0.25～0.40	
	硫	特类	≤0.02	
		一类	>0.02～0.03	
		二类	>0.03～0.05	
		三类	>0.05～0.07	

5.1.2. 铸造用生铁

铸造用生铁中国国家标准如表5所示。

表5　铸造用生铁标准(GB 718—82)

铁种		铸造用生铁					
铁号	牌号 代号	铸34 Z34	铸30 Z30	铸26 Z26	铸22 Z22	铸18 Z18	铸14 Z14
化学成分，%	碳	>3.3					
	硅	>3.20～3.60	>2.80～3.20	>2.40～2.80	>2.00～2.40	>1.60～2.00	>1.25～1.60
	锰	1组	≤0.50				
		2组	>0.50～0.90				
		3组	>0.90～1.30				
	磷	1级	≤0.06				
		2级	>0.06～0.10				
		3级	>0.10～0.20				
		4级	>0.20～0.40				
		5级	>0.40～0.90				
	硫	1类	≤0.03				≤0.04
		2类	≤0.04				≤0.05
		3类	≤0.05				≤0.06

5.1.3. 含钒生铁

含钒生铁中国国家标准如表6所示。

表6　含钒生铁标准(GB 5025—85)

铁种		含钒生铁			
铁号	牌号 代号	钒02 F02	钒03 F03	钒04 F04	钒05 F05
化学成分，%	钒	>0.20	>0.30	>0.40	>0.50
	钛	≤0.60			
	硅	1组	≤0.45		
		2组	>0.45～0.80		
	磷	1级	≤0.15		
		2级	>0.15～0.25		
		3级	>0.25～0.40		
	硫	1类	≤0.05		
		2类	≤0.07		
		3类	≤0.10		

5.2. 分析方法[8]

铁是钢铁中的基体元素，在钢铁材料中通常不予测

定，其含量由其他元素含量通过余量法确定。钢铁生产中仅要求分析铁矿石和炉渣中的铁含量或铁氧化物含量。在铁合金中，铁的含量愈低，铁合金价值愈高。在有色合金中，一是作为合金元素，含量有高有低；二是残存杂质，要求含量愈低愈好。

5.2.1. 滴定法

滴定法（又称容量法）属于化学分析法，根据化学反应溶液体积的消耗量来计算出欲测组分的含量。滴定法是测定铁的主要方法，因为铁的滴定法具有快速、简便、准确的特点。铁的滴定法中最重要的是氧化还原法，由于铁（Ⅱ）和铁（Ⅰ）在酸性水溶液中都比较稳定，因此，可采用氧化剂的标准溶液滴定铁（Ⅱ），也可用还原剂的标准溶液滴定铁（Ⅲ）。随着络合滴定的发展，EDTA（乙二胺四乙酸）滴定法也已成为铁的常规分析方法之一。

（1）氧化还原法　氧化还原法一般是将铁（Ⅲ）还原为铁（Ⅱ），然后用标准的氧化剂溶液滴定亚铁。一般在盐酸或硫酸溶液中还原。氧化还原法因使用还原剂和滴定剂（氧化剂）的不同，又可分为：氯化亚锡还原法、三氯化钛还原法、硫化氢还原法、金属（铝、锌、银粉）还原法、次亚磷酸钠-亚硫酸钠还原法以及10%亚硫酸钠还原法等。用作亚铁的滴定剂有重铬酸钾、高锰酸钾和硫酸铈等。不同的滴定剂选择不同的指示剂。

（2）EDTA 络合滴定法　铁（Ⅱ）与 EDTA 形成稳定的络合物（pK=25.1），铁（Ⅰ）与 EDTA 形成的络合物不及铁（Ⅱ）的稳定（pK=14.3），所以一般以铁（Ⅱ）为滴定对象。也可将铁（Ⅰ）氧化成铁（Ⅱ）后再滴定。

络合滴定法测定铁，可分为直接滴定和反滴定两种方式。直接滴定法一般在 pH 2 左右、加热（50～60℃）下，缓慢进行。有多种指示剂，根据指示剂的不同又有不同的方法。目前，除 EDTA 直接滴定外，还有三乙酸氨和DCTA（1，2-二氨基环己烷四乙酸）络合滴定法。反滴定法在铁的测定中应用较多，可避免终点不够敏锐和热溶液中滴定铁水解等弊病。如在 pH 1～2 时，可用硝酸铋反滴定，在 pH 2～5 时，可用硝酸钍反滴定，在 pH 5～5.5 时，可用硝酸铅反滴定，反滴定大多采用二甲酚橙为指示剂。但此法干扰元素的影响要比直接测定大得多。

络合滴定法测定铁，主要干扰元素为铝、铜、镍、钛、铋、锡、锡、锌、钍、锆等。少量存在时，可借助掩蔽剂消除其影响；若存在量较大，一般需进行分离后才能测定。

5.2.2. 光度法

光度法（又称比色法）属于仪器分析法，其理论基础是光的吸收定律。根据溶液颜色的深浅不同，在一定波长光的照射下其吸光度不同来测定组分的含量。有色物质溶液颜色的深浅随其浓度的改变而变化，一定浓度的溶液具有稳定的光吸收曲线。因此，借助于显色剂与被测组分发生显色反应，生成的有色溶液随其浓度的不同具有不同的吸光量。根据吸光度的变化，即可测出被测组分的含量。所用仪器有光电比色计和分光光度计。此法灵敏度高，适用范围广泛。通常选择具有最大吸光度的波长（λ_{max}）的光通过显色液，使测定具有最大的灵敏度。但有时为了消除试剂、干扰离子以及介质酸度等的影响，往往适当改变测定波长。在测定中还要制备一空白溶液作对比。

铁离子（Fe^{2+}、Fe^{3+}）与显色剂反应能生成有色络合物，因此，可采用光度分析法来测定被测物中铁的含量。铁的光度分析方法根据所选显色剂的不同有：硫氰酸盐法、1，10-二氮杂菲及有关化合物法、磺基水杨酸法、偶氮试剂法、酸性三苯甲烷染料和咕吨染料法以及亚硝基红盐法、EDTA-过氧化氢法、乙酰丙酮法等。

6. 经济概况

6.1. 产　量[8]

据国际钢铁协会统计，1995 年世界生铁产量为 526.09Mt，产量在 10Mt 以上的国家见表 7 所示。

表 7　1995 年世界生铁产量

排名	国　家	产量，kt	比上年增长，%
	世界合计	526090	2.3
	其中 10Mt 以上的国家		
1	中　国	101709	4.4
2	日　本	74905	1.5
3	美　国	50902	3.1
4	俄罗斯	39762	10.1
5	德　国	30038	0.4
6	巴　西	25090	−0.3
7	韩　国	22344	5.5
8	乌克兰	17701	−11.4
9	印　度	18626	4.6
10	法　国	13154	−1.1
11	英　国	12238	2.5
12	意大利	11684	4.7

6.2. 消　费[17]

1995 年中国计划生产生铁 100Mt，根据全国现有的

生铁生产能力可望达到105Mt。1995年中国国内市场生铁需求量约为102Mt，供略大于求，盈余生铁3Mt。中国市场由于电炉炼钢吨位的不断增加，铸造业的复苏，尤其是农业机械行业的蓬勃发展，将使生铁的需求平稳增加，特别是今年炼钢生铁、铸造生铁的需求依然强劲，尤以南方及沿海地区需求更大。从1994年下半年起，国际生铁市场行情看，日本、韩国、美国等国家生铁需求增加、资源趋紧。目前价格已趋近160美元/t。据中国国家权威部门估算，1995年美国需进口1600kt，日本、韩国各需进口500kt，东南亚生铁市场也很有潜力。

6.3. 价 格[18]

至1995年8月份，世界生铁价格有增长趋势。在美国的生铁进口市场，生铁价格为170～175美元/t，年初时价格为155～160美元/t。俄罗斯生铁出口价为180美元/t，中国生铁出口价为160美元/t，东南亚地区出口价为177～180美元/t。乌克兰生铁出口价为145～155美元/t。在东南亚生铁售价为170～175美元/t，在意大利和土耳其市场售价分别为176美元/t和167美元/t。

7. 环境保护[3,19]

钢铁工业除了生产出所需要的金属并加工成材料以外，同时还排出大量的废气、废水和固体废物，对环境造成严重的污染和危害。随着冶炼过程的强化和设备的大型化以及生产规模的不断扩大，废水、废气、废渣的发生量也随着增加并集中排放。冶金工业污染的特点是量大、面广、危害重。大量废物的排放，不仅浪费了资源、能源，而且使环境恶化。

炼铁厂产生的废水主要有煤气洗涤水、冲渣水及各种冷却水。煤气洗涤水中含有大量悬浮物以及酚、氰和硫酸盐等。废水经除去悬浮物和降温冷却后，可循环使用。各种冷却水视水质用途和污染情况进行必要处理和冷却后，可循环使用。

烧结厂是钢铁工业主要大气污染源之一，其排尘量占钢铁厂总排尘量相当大的比重，二氧化硫的排放量取决于矿石、燃料和其他辅助材料的含硫量，一般为500～1500mg/m³。每吨烧结矿排烟量（标准状况）可达6000m³，风管内排尘（标准状况）浓度可达5g/m³。

炼铁厂的大气污染源主要是高炉装料（矿石、烧结矿、球团矿），其次是熔剂和焦炭。出铁时也产生含有大量氧化铁粉尘的烟气。高炉水冲渣生成浓雾状的蒸汽，在冬天极为有害，水渣池产生的渣棉危害也很大。

目前世界上大型高炉出铁场，一般都设有一次和二次除尘系统。一次除尘系统的范围包括主沟、铁沟、撇渣器、摆动流嘴、铁口、渣铁沟修理场等处，在出铁时散发出来的烟气占出铁场散发的总烟气量的85%。二次除尘系统的范围包括开、堵铁口时，突然喷出的烟气，占出铁场散发的烟气量的15%。中国中、小型高炉的含尘烟气在排往大气前也必须设置除尘装置予以净化处理。

烧结厂是钢铁工业主要烟尘污染源之一，烟尘主要发生在：烧结机排放的烟气中，烧结机尾部卸料及其破碎、筛分、给料机以及冷却机的废气中。一般设置有机头烟气除尘和机尾污染控制。使用旋风或多管除尘器、静电除尘器或布袋除尘器。还可采取其他措施以减少烧结废气中的硫氧化物、氮氧化物和一氧化碳等有害气体，以保护环境。

高炉每炼1t生铁要产生300kg以上的炉渣，渣对环境的影响是通过大气、水以及固体废物本身三种途径造成的。因此，钢铁渣的处理和利用对环境保护有重要作用。高炉渣的处理工艺大致可分为急冷、缓冷和半急冷处理。目前，高炉渣几乎达到了100%的回收利用，在美、日、英、法、加、德等国，基本上达到排渣和利用平衡。中国70%高炉经高压水淬急冷制成水渣，供水泥厂作原料，是很好的水泥掺和料。缓冷后的高炉渣，经破碎可代替天然碎石作铁路道碴或铺公路路基，还可制成“膨珠”和矿渣棉。“膨珠”可作为轻质混凝土骨料或用作防热、音材料，矿渣棉则是低价的不定型绝热吸声材料。半急冷处理的高炉渣，经加工后，也能回收利用。

炼铁区包括高炉、烧结和原料。主要噪声源为高炉鼓风机和蒸汽透平、冷风管道节流装置、热风炉助燃风机、热力车间余热利用的蒸汽发电机、高炉放风阀、烧结机组排风机和空压机以及原料上料系统等，主要是空气动力型噪声。它的特点是比较稳定、连续，声压级一般随时间变化不大，从噪声的频谱分析来看，高频成分占的比重较大。噪声无论对人体还是对环境都造成极大的危害，必须采取适当的措施加以控制，如隔声、消声、隔振与阻尼等。

8. 分类和用途[3]

铁类产品主要有生铁、熟铁、海绵铁、粒铁、工业纯铁等。

8.1. 生 铁

生铁一般含碳（2.0%以上）和非金属杂质较高，主要由高炉生产。通常按用途不同分为炼钢生铁、铸造生铁、特种生铁等。

炼钢生铁：是炼钢的主要原料，用于冶炼不同的钢种。按照炼钢的要求，有不同的铁种和化学成分（见5.1.1.）。

铸造生铁：一般含硅较高，用于铸造各种铸件，是钢铁厂的主要商品铁，占生铁产量的10%左右，主要按含硅量分成不同牌号（见5.1.2.）。对可锻铸铁、球墨铸铁等，有些国家还规定有特殊的生铁牌号。

特种生铁：为含有特种金属元素的生铁。在高炉冶炼过程中，复合铁矿中的某些金属元素如铬、镍、钴、钒、

钛、铌等大部分还原进入铁水。为综合利用资源，达一定含量时必须回收这些金属。在后序炼钢过程中氧化分离这些金属，以便进一步回收提取，或者直接冶炼含这些特种元素的合金钢。一般特种生铁含硅与炼钢生铁相近，但含磷、硫要求稍宽。中国现颁布有含钒生铁标准，按含钒量分成四个牌号（见5.1.3.）。

8.2. 熟 铁

含碳量0.1%以下的铁，又称软铁、锻铁。内部一般夹杂有少量细长的残留渣；质软，延展性、韧性好，磁导率高。最早用木炭还原铁矿石制得，后来用生铁和氧化铁在反射炉中高温搅炼制成。由于搅炼温度较低，只能得到半熔融状态的渣铁混合物，须经锻打、挤掉渣子，去除杂质，得到熟铁。中国民间习惯上把含碳低，不能淬火硬化的软钢称为熟铁，或简称铁。

8.3. 海绵铁

也称直接还原铁，是直接还原炼铁的产物（含碳<2%），所用原料为球团矿时，则又称为金属化球团。主要用于电弧炉炼钢。古代土高炉炼成的块铁也称海绵铁。

8.4. 粒 铁

粒铁法炼铁的产物（含碳1%～2%），是在半熔融状态下，还原出来的产品，多用品位不高的铁矿生产，脉石可在水淬后磁选分离。根据含硫高低可用作高炉及包炉原料。低硫粒铁直接用于电弧炉炼钢，高硫粒铁大部分用作为高炉原料。在中国几家中小钢铁企业采用高炉铁水高压水淬粒化工艺，经固态脱碳所得产品也叫粒铁，部分代替废钢用于电弧炉冶炼。

8.5. 工业纯铁

工业生产的含铁99.50%～99.90%的纯铁，主要有磁性铁（armco铁）、电解铁和羰基铁，用于科学实验、粉末冶金、电磁工业和化工催化剂等。磁性铁是在炼钢炉中精炼而成；电解铁通过水溶液电解制得；羰基铁通过$Fe(CO)_5$的分解制得。工业纯铁经进一步真空处理，纯度可达99.98%或更高。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 13, pp. 735～753, 1981.

[2] 王筱留主编，《钢铁冶金学（炼铁部分）》，238～267页，冶金工业出版社，北京，1991年。

[3] 《中国大百科全书·矿冶》，178～191页，207页，239页，526页，550～551页，556～557页，582页，622～623页，630～631页，824～827页，848～849页，中国大百科全书出版社，北京，1984年。

[4] "Ullmann", 5th ed., vol. A14, pp. 461～550, 1989.

[5] 姚培慧主编，《中国铁矿志》，20～29页，59～64页，冶金工业出版社，北京，1993年。

[6] Howard E. Boyer, Timothy L. Gall, in Desk (ed.), "Metals Handbook", pp. 1. 14～11. 54, pp. 2. 16～2. 22, ASM, Metals Park, Ohio, 1985.

[7] Eric A. Brands, "Smithells Metals Reference Book", 6th ed., pp. 14-1～14 6, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., London, 1989.

[8] 刘绍璞、朱鹏鸣、张国轩、杨崇德编著，《金属化学分析概论与应用》，901～929页，四川科学技术出版社，重庆，1985年。

[9] *Iron & Steelmaker*, **23** (13), 6～8 (July, 1996).

[10] 贺友多主编，《炼铁学·上册》，1～4页，冶金工业出版社，北京，1980年。

[11] 李慧主编，《钢铁冶金概论》，97～104页，114～119页，冶金工业出版社，北京，1993年。

[12] 秦民生主编，《非高炉炼铁·直接还原与熔融还原》，4～10页，78～95页，119～178页，冶金工业出版社，北京，1988年。

[13] 杨天钧、刘述临编著，《熔融还原技术》，冶金工业出版社，北京，1991年。

[14] 杜华云、姜尚青、郭柏钢，《国外熔融还原技术开发现状及发展前景》，冶金工业部信息标准研究院、《世界金属导报》社，北京，1994年。

[15] 唐山钢铁（集团）公司、东北大学合编，肖泽强、潘公平主编，《熔融还原炼铁新工艺》，唐钢技术经济开发部，唐山，1993年。

[16] 《熔融还原文集（1988～1989）》，中国金属学会《钢铁》编辑部，北京，1990年。

[17] 《熔融还原文集（1988～1989）》，中国金属学会，世界金属导报，北京，(1995.9.4)。

[18] 《熔融还原文集（1988～1989）》，中国金属学会，世界金属导报，北京，(1995.9.11)。

[19] 李家瑞、李文林、朱宝珂主编，《钢铁工业环境保护》，科学出版社，北京，1990年。

tiehuahewu

铁化合物 Iron Compounds

陈馥之 广东工学院化工系

1. 概述 …… 184
1.1. 原料来源 …… 184
1.2. 发展简史 …… 184
1.3. 品种之间的转化 …… 185
2. 氧化物和水合氧化物 …… 186
2.1. 氧化铁（Ⅰ） …… 186
2.2. 氧化铁（Ⅱ） …… 186
2.2.1. 性质 …… 186
2.2.2. 制造方法 …… 187
2.2.3. 质量标准和试验方法 …… 188
2.2.4. 标志、包装、运输和贮存 …… 188
2.2.5. 用途 …… 188
2.3. 针铁矿（氧化铁黄） …… 188
2.3.1. 性质 …… 188
2.3.2. 制造方法 …… 188
2.3.3. 质量标准和试验方法 …… 189
2.3.4. 标志、包装、运输和贮存 …… 189
2.3.5. 用途 …… 189
2.4. 四氧化三铁 …… 189
2.4.1. 性质 …… 189
2.4.2. 制造方法 …… 189
2.4.3. 质量标准和试验方法 …… 189
2.4.4. 标志、包装、运输和贮存 …… 189
2.4.5. 用途 …… 189
2.5. 氢氧化铁（Ⅰ） …… 189
2.6. 氢氧化铁（Ⅱ） …… 189
3. 卤化物 …… 190
3.1. 氟化物 …… 190
3.2. 氯化铁（Ⅰ） …… 190
3.3. 氯化铁（Ⅱ） …… 190
3.3.1. 性质 …… 190
3.3.2. 制造方法 …… 190
3.3.3. 质量标准和试验方法 …… 190
3.3.4. 标志、包装、运输和贮存 …… 191
3.3.5. 用途 …… 191
3.4. 溴化铁（Ⅰ） …… 191
3.5. 溴化铁（Ⅱ） …… 191
3.6. 碘化铁（Ⅰ） …… 191
4. 硫酸盐 …… 191
4.1. 硫酸铁（Ⅰ） …… 191
4.1.1. 性质 …… 191
4.1.2. 制造方法 …… 192
4.1.3. 质量标准和试验方法 …… 192
4.1.4. 标志、包装、运输和贮存 …… 192
4.1.5. 用途 …… 192
4.2. 硫酸铁（Ⅱ） …… 192
4.3. 聚合硫酸铁（Ⅲ） …… 192
4.3.1. 性质 …… 192
4.3.2. 制造方法 …… 193
4.3.3. 质量标准和试验方法 …… 193
4.3.4. 标志、包装、运输和贮存 …… 193
4.3.5. 用途 …… 193
5. 硝酸盐 …… 193
5.1. 硝酸铁（Ⅰ） …… 193
5.2. 硝酸铁（Ⅱ） …… 193
6. 其他含氧酸盐和羧酸盐 …… 193
6.1. 乙酸盐 …… 193
6.2. 碳酸盐 …… 193
6.3. 柠檬酸盐 …… 194
6.4. 甲酸盐 …… 194
6.5. 富马酸盐 …… 194
6.6. 葡糖酸盐 …… 194
6.7. 含铁氧阴离子的盐 …… 194
7. 配位化合物 …… 195
8. 螯合物 …… 195
8.1. 联吡啶合物 …… 195
8.2. 二酮盐 …… 195
8.3. 乙二胺四乙酸盐 …… 196
8.4. 草酸盐 …… 196
8.5. 菲咯啉合物 …… 196
8.6. 联三吡啶合物 …… 196
8.7. 大环配体络合物 …… 197

9. 分析方法…… 198
10. 健康与安全…… 198
参考文献…… 198
基本参考文献…… 199

1. 概 述

1.1. 原料来源

铁是构成地壳的4种主要元素之一，元素丰度的克拉克值为5%，仅次于氧、硅和铝。地壳中单质铁极为罕见，只存在于少数玄武岩和陨铁中。如存在于格陵兰的玄武岩中的大地铁也是与2%～3%镍熔成合金[1]。地壳中铁主要以各类化合物存在于岩石中。自然界中已知含铁矿物有300余种，主要工业矿物有：（1）磁铁矿（Fe_3O_4），含Fe72.4%；（2）赤铁矿（Fe_2O_3），含Fe70%，如结晶状的鳞片赤铁矿；（3）褐铁矿（$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$），含Fe 48%～62.9%；（4）针铁矿（α-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$），含Fe62.9%；（5）菱铁矿（$FeCO_3$），含Fe48.3%[2,3]。硫铁矿虽然是一种常见的脉石矿物，但由于它的高含硫量而不作为铁矿使用。人类需用的铁化合物直接或间接来自这些天然矿物。

要获得人类所需要的铁化合物有下列几种制备途径：（1）直接利用矿物，如用纯度较高的氧化铁作颜料，其耗用量约为合成颜料的1/5；（2）金属与无机酸反应获得相应的盐；（3）利用一种铁化合物，制备另一种铁化合物；（4）利用工业副产或废料获得有用的铁化合物。

中国的铁矿资源在世界上排第五位，现有10大铁矿[4]。这些资源，除了供各大钢铁厂使用之外，也可作为制备铁化合物的原料。综合利用铁矿原料、工业副产和废料也是获取铁化合物的重要途径。

1.2. 发展简史

古代人类使用的铁化合物多属于天然矿物。公元前2万年中国周口店山顶洞人遗址存有作装饰用的红色赭石颜料[5]。中国最早医书之一《本草经》已提及矿物药物代赭石（赤铁矿）及磁石（Fe_3O_4）。代赭石的功效为镇静、安神，目前仍用于入药。宋代书籍《大观本草》也提及绿矾的鉴别法[6]。中国在战国时代用磁铁矿制成指南针。人类在远古烧制的粗陶和陶瓷釉彩都含有铁的氧化物。

人类有目的地制造各类铁化合物是随着近代化学工业的兴起而发展起来的。无机酸、碱和盐，以及钢铁工业的兴起，使制造各类铁化合物成为可能。欧洲在公元14世纪初才炼出铁水，公元1870年英国一些高炉日产生铁量达到100t。无机酸和碱的生产也是近代才发展起来的。不过，在此之前，已先有用绿矾（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）制得少量硫酸和硝酸的方法。天然的绿矾产于硫化矿床氧化带的下部。8世纪阿拉伯炼金术士Jabiribn将硝石和绿矾放在一起蒸馏制得硫酸。12世纪德国炼金术士A. Magnus在论文中首次称$FeSO_4 \cdot 7H_2O$为绿矾，并指出蒸馏绿矾可获得绿矾的精华（即硫酸），称为绿矾油。19世纪后半叶的德国化学家H. Kopp最早描述制硝酸的方法是将绿矾、明矾和硝石混在一起蒸馏而得到硝酸。绿矾的化学名叫硫酸铁（Ⅱ）七水合物，是工业意义较大的铁盐之一。许多化工产品都可以用硫酸铁（Ⅱ）作为初始原料。早先，人工合成硫酸铁（Ⅱ）多用铁屑或废铁皮与硫酸反应而制得。1843年，英国的M. Fordos，A. Galis，A. Vogel均用上法制备硫酸铁（Ⅱ）。在铁化合物发展史上，另一个有名的铁化合物是1704年德国人Dicsbach和J. K. Dippel，用硝酸钾、吐酒石、牛血和硫酸铁（Ⅱ）等为原料制得的普鲁士蓝[7]。

随着现代工业的发展，对一些铁化合物需求增多，品种也向多样化发展；或者需求新的产品。例如氧化铁（Ⅲ），它是无机彩色颜料中产量和需求最多的一类产品。发达的西方国家英国、德国等于19世纪先后建立了以它为主的涂料工业。中国合成氧化铁（Ⅲ）颜料工业始建于50年代初期。1985年国外合成氧化铁（Ⅲ）颜料达570kt，中国为51kt。到1992年，中国氧化铁（Ⅲ）的产量为76kt，占世界产量10%以上[8]。特定工艺制得的氧化铁是一种磁性材料，又是与一种或多种其他金属合成铁氧体的主要原料。对这两者的需求量也越来越大。1974年日本首先研制成功聚合硫酸铁，中国于80年代初开始了这方面的研究工作，并取得一些重要的进展。利用副产、废酸等为原料来制取上述的铁化合物已有不少文章和专利的报道。这样，也解决了废料污染环境的问题。微量元素肥料（简称微肥）是第二次世界大战后发展起来的，铁化合物是微肥的成分之一。美国的微肥年消耗量约200kt，品种超过50种[9]。微量元素饲料添加剂的品种也越来越多。美国批准使用的属于铁化合物的饲料添加剂有22种，这也就促进了对不少铁化合物的研究与制造。中国批准使用的是七水合硫酸铁（Ⅱ）[10]。

铁离子与各种阴离子可以形成众多的无机化合物。铁本身或同其他金属与有机物分子或基团形成有机金属化合物，其数量相当惊人。在第八版Gmelin手册中收集的铁的有机化合物就有35卷，是有机金属化合物中最多的。其中有一些已有实际用途，例如化合物$Na_2Fe(CO)_4 \cdot 1,5$-二噁烷可以应用于类格氏反应中合成醛、酮、酸和酯；$Fe(CO)_5$可以用来制备其他有机金属化合物，也是有机合成的一种催化剂。

1.3. 品种之间的转化

铁有多种氧化态的化合物，常见的氧化态有+2和+3。在没有络合剂的水溶液中，铁（Ⅱ）是一种淡绿色的六水合离子，$Fe(H_2O)_6^{2+}$，它的水合盐也是淡绿色的。它们与其他过渡金属同氧化态的相同盐具有相同的晶体结构（同晶），其溶解度也相似。例如，卤化物、硝酸盐和硫酸盐易溶于水，而氢氧化物、硫化物、磷酸盐和草酸盐则难溶于水。多数的铁（Ⅱ）盐易被空气氧化，但可与碱金属或铵盐形成复盐而趋向稳定。在水溶液中，Fe（Ⅱ）和Fe（Ⅲ）离子之间的转化同它们的电对的标准电极电势有关。一些电对的标准电极电势列于表1。

铁溶解在非氧化性酸以及稀和冷的氧化性酸中，如硝酸和高氯酸，生成的也是Fe（Ⅱ）水合离子。在酸性溶液中，大气对这种水合阳离子的氧化作用是热力学上不稳定的（电对O_2，$4H^+/2H_2O$ (l) 的$E^\circ=+1.229V$），氧化作用很缓慢。但这种溶液与被酸化了的强氧化剂，如高锰酸盐、重铬酸盐、过硫酸盐、过氧化氢和铈（Ⅳ）等作用可迅速被氧化。当溶液pH值在不使铁离子形成水合氧化物的范围内发生变化时，电对Fe^{3+}/Fe^{2+}的标准电极电势保持不变。然而，当pH值达到电对发生变化并形成为水合氧化物$Fe(OH)_3$和$Fe(OH)_2$时，电极电势出现突变。这是由于Fe（Ⅱ）在碱性溶液中氢氧化物的溶解度比$Fe(OH)_3$大得多而大大地增强它的还原能力，而且在动力学上也是快速的。因此，在碱性溶液中，铁（Ⅱ）被空气中的氧快速氧化，白色的$Fe(OH)_2$经过氧化作用而急速变黑。在碱性条件下，铁（Ⅱ）能够还原硝酸盐和亚硝酸盐至氨，还原铜（Ⅱ）盐至金属铜。

表1　一些铁电对的标准电极电势(25℃)，V

电　　对	电　势
酸性溶液	
Fe^{2+}/Fe	−0.440
$Fe(C_2O_4)_3^{3-}/Fe(C_2O_4)_2^{2-},C_2O_4^{2-}$	+0.02
$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	+0.36
Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0.771
$Fe(dipy)_3^{3+}/Fe(dipy)_3^{2+}$①	+0.96
$Fe(Phen)_3^{3+}/Fe(Phen)_3^{2+}$②	+1.1
$FeO_4^{2-},8H^+/Fe^{3+},4H_2O$	+1.9
碱性溶液	
$FeS(\alpha)/Fe,S^{2-}$	−0.95
$Fe(OH)_2/Fe,2OH^-$	−0.877
$Fe_2S_3/2FeS(\alpha),S^{2-}$	−0.715
$Fe(OH)_3/Fe(OH)_2,OH^-$	−0.56
$FeO_4^{2-},4H_2O/Fe(OH)_3,5OH^-$	+0.72

① dipy=联吡啶。

② Phen=菲咯啉。

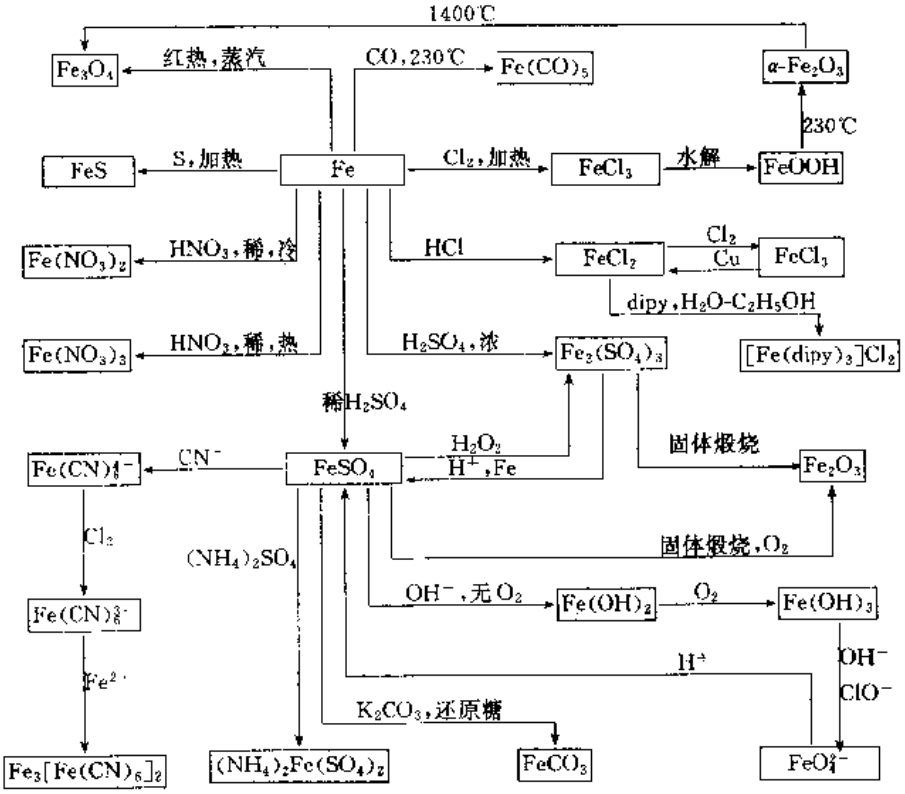


图1　一些铁化合物之间的相互转化

Fe(Ⅰ)和Fe(Ⅱ)都能够与许多阴离子或中性分子形成配位化合物。像改变pH值一样，改变铁离子周围的配体，具有改变电对电极电势的显著效应。对铁配位化合物体系来说，多数Fe(Ⅰ)配位化合物有较高的稳定性。这是因为Fe^{2+}(d^6)是一种好的π-给体阳离子，而像2,2′-联吡啶和1,10-菲咯啉这样的配体具有低位的空π—轨道，是一种π-酸配体，能够与Fe^{2+}离子形成反馈π键而增强络合物的稳定性。Fe^{3+}是一种差的π-给体阳离子，与这两种配体形成的配位化合物的稳定性就较差了。在热力学上表现出来的事实也是Fe^{2+}离子与这两种配体所形成的配位化合物的稳定常数高于Fe^{3+}离子的。但是，对于氰根和草酸根的配位化合物来说，Fe^{3+}的比Fe^{2+}的更稳定。这是因为CN^-和$C_2O_4^{2-}$都是可以高度变形的阴离子，它们同极化力高的高价Fe^{3+}离子的结合使络离子更趋稳定。而且，在氰根离子中存在着叁键 $:C\equiv N:^-$，在草酸根离子中存在着共轭双键，都可以同Fe^{3+}的t_{2g}轨道组中的单电子形成不定位的大π键，有利于高价离子的配位化合物稳定化。配位化合物电对的电势与它们的稳定常数密切相关。从自由能变化推导的结果可以得出这样的结论：当配位化合物的氧化型较为稳定，即稳定常数较大时，标准电极电势的数值比自由离子的降低了；而当配位化合物的还原型较为稳定时，电势的数值比自由离子的增大了。上述内容为表1的一些电势数据提供了理论根据。

在干态条件下反应，不同氧化态的铁化合物之间的相互转化，也由自由能变化决定反应的方向。

铁化合物的另一个重要性质是它们的铁磁性或顺磁性。Fe_3O_4和γ-Fe_2O_3具有铁磁性，高自旋的Fe^{2+}配位化合物和高、低自旋的Fe^{3+}配位化合物都有顺磁性。中心离子的成单电子的唯自旋（spin-only）磁矩$\mu_s=\sqrt{n(n+2)}$，式中n为成单电子数。

一些铁化合物之间的相互转化，可以用图1来表示。

2. 氧化物和水合氧化物

几种主要作为颜料使用的氧化物和水合氧化物不仅具有不同的晶体结构，而且细度对颜料的色调和遮盖力也有很大的影响。这些因素的相互关系如表2所示。细度约0.2μm的具有最高的散射力，较大和较小的细度其遮盖力较低。细度小于约0.01μm时完全失去它们的散射力[11]，这样的氧化铁颜料用于制造透明漆。同样是铁的氧化物或水合氧化物，不同的应用目的有不同的制造工艺。同一种产品，由于工艺条件的差异而使性质有所差别。

2.1. 氧化铁（Ⅱ）

氧化铁（Ⅱ）[1345-25-1]，FeO，分子量71.85，是一种黑色的立方晶体，具有岩盐型的晶体结构。它的密度为5.7g/cm³，熔点1369℃。不溶于水、乙醇或碱，但能够和酸反应。它是一种典型的非定比氧化物，约1000℃时，组分范围为$Fe_{0.946}O$～$Fe_{0.875}O$[12]。偏离定比的特性是因为其中部分Fe^{2+}离子被Fe^{3+}所代替。每当晶体中少一个Fe^{2+}，便有相应的两个Fe^{2+}被氧化成Fe^{3+}，以满足电价的要求。FeO由于存在空隙而影响其导电性，温度升高时导电性增大，是一种p型半导体[13]。

表2 氧化铁颜料的细度、色调和遮盖力

项 目	透明氧化铁	盖底氧化铁	云母氧化铁
颗粒直径，μm	0.001～0.01	0.1～1.0	10.0～100.0
色调			
红色氧化铁（α-Fe_2O_3）	黄红	黄红至紫	灰棕（金属效果）
黄色氧化铁（α-FeOOH）	柠檬黄	绿黄至橙黄	
黑色氧化铁（Fe_3O_4）		棕黑至蓝黑	
遮盖力	低	最佳	低

可以由铁和氧来制备FeO。根据铁-氧相图，必须小心控制氧的分压，而且温度要高于570℃，如1000℃。在反应系统中，可用0.1MPa即1atm的CO和CO_2来达到控制氧分压的目的。在高温下的CO和CO_2有平衡：

$$2CO_2(g)\rightleftharpoons 2CO(g)+O_2(g) \qquad K_P=1.4\times10^{-9}$$

830℃时$P_{O_2}=K_P\times\frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2}$（压力以bar计，1bar=$10^5$Pa）当$P_{CO_2}$和$P_{CO}$相等时，氧的分压为140μPa。CO和$CO_2$起着缓冲作用，保持$P_{O_2}$的恒值。在约1000℃制得的魏氏体（Wüstite）FeO的组分范围如上文所述。所得产品必须迅速淬冷，以阻止其歧化为Fe和Fe_3O_4[14]。

在真空条件下，热分解草酸铁(Ⅱ)也可以制得FeO。

氧化铁(Ⅱ)可以用于制造绿色的热吸收玻璃、陶瓷混合料、配制多种催化剂(例如与氧化铬制成合成氨的催化剂)、饲料添加剂等。此外，吸附了钴的FeO可用作磁性载声涂料[15]。

2.2. 氧化铁（Ⅲ）

2.2.1. 性 质

氧化铁（Ⅲ）[1309-37-1]，Fe_2O_3，分子量159.70，有几种不同的晶体结构，主要的有α-Fe_2O_3和γ-Fe_2O_3。α-Fe_2O_3有天然的赤铁矿，也有人工合成的称为铁红或氧化铁红。它属于刚玉型结构，由氧原子排列成六方紧堆，铁原子占有三分之二的八面体空隙。由FeO_6单元共

享角顶，边和面构成颇为复杂的晶体结构[16]。它具有顺磁性，密度为 5.24g/cm³，熔点 1565℃。不溶于水，但溶于盐酸和硫酸中。α-Fe_2O_3 着色力强，对日光、空气、水、热等有较高的稳定性。

γ-Fe_2O_3 有天然磁赤铁矿，更多的是人工合成的。它的晶体结构属于尖晶石型，由氧离子构成立方紧堆，铁离子无序地分布于八面体和四面体空隙中[16]。人工合成的 γ-Fe_2O_3 既可以是棕色颜料，也可以是磁性材料。

2.2.2. 制造方法

制造 α-Fe_2O_3 主要有三种方法。

(1) 铁化合物的热分解（干法）　将七水合硫酸铁（Ⅱ）脱水为一水合硫酸铁（Ⅱ），然后在高于 650℃的温度下焙烧，产生鲜明的红色 α-Fe_2O_3 颜料。

$$12FeSO_4 \cdot H_2O + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 4Fe_2(SO_4)_3 + 12H_2O$$

$$2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 6SO_3$$

所生成的三氧化硫可用于制造硫酸。用这种工艺的缺点是由于硫酸盐的焙烧分解不完全，当洗涤焙烧过的物料时，可溶的未分解的硫酸盐随着流出而造成环境污染。

原则上，所有由沉淀法、Penniman-Zoph 法和苯胺法生产的 α-FeOOH 或 Fe_3O_4 能够煅烧为红色的 α-Fe_2O_3 颜料。从苯胺法得到的 Fe_3O_4 的氧化煅烧是最重要的。通过选择原料和温度条件在回转窑中煅烧，区分不同的细度能够获得不同深浅层次的红色色调。煅烧后只须要研磨而不须要洗涤。煅烧黄色颜料铁黄也得到针状晶形的红色颜料铁红。这些也能够从 $Fe(CO)_5$ 的氧化分解而获得[17]。

(2) 在水介质中的氧化（湿法）　用混酸盐法制造 α-Fe_2O_3 所得到的产品兼有硝酸盐法产品的较优性能和硫酸盐法成本较低的优点。

混酸盐法的反应原理是首先用稀硝酸与铁屑反应，控制一定的酸度，温度维持在 80～85℃，使生成的硝酸铁水解并脱水形成晶核 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$。

$$8Fe + 6HNO_3 + 15H_2O \longrightarrow 8Fe(OH)_3 + 3NH_4NO_3$$

$$\downarrow$$

$$4Fe_2O_3 \cdot nH_2O + mH_2O$$

反应过程中，晶核由开始的黄色至终了时为桔红色。

取得晶核后，将其投入氧化桶中，同时加入废铁和硝酸铁（Ⅱ）溶液，用蒸汽加热到 80℃左右，通入空气进行氧化。在氧化过程中硝酸铁（Ⅱ）的含量保持在 1%～1.5%。适当时补加硫酸铁（Ⅱ）液，直至产品的色泽与标准品色泽相同时，停止氧化。有关的反应式如下：

$$4Fe(NO_3)_2 + 4H_2O + O_2 \rightleftharpoons 2Fe_2O_3 + 8HNO_3$$

$$10HNO_3 + 4Fe \rightleftharpoons 4Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 4H_2O \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 4H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 + Fe \longrightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$

反应完毕后的物料，经过筛去铁屑，得到的料液经真空吸滤和淋洗，得到滤饼。滤饼经干燥、粉碎和包装，即为成品。氧化铁红生产流程如图 2 所示。

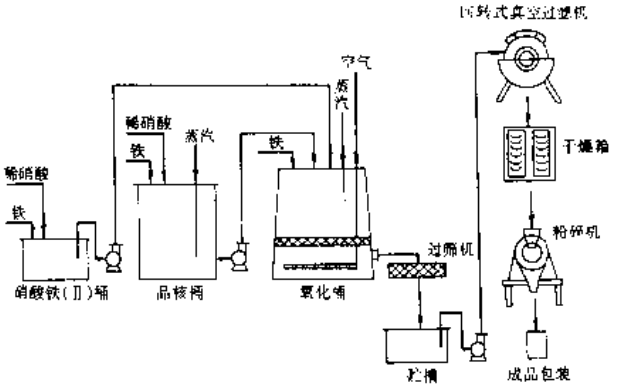


图 2　氧化铁红生产流程图

按此法生产氧化铁红的主要原料消耗定额为[16,19]：

硝酸（100%）	350kg/t
硫酸（100%）	80kg/t
废铁（不含其他金属杂质的钢材边角废料）	900kg/t

为节省工业原料，利用工业副产铁盐、废酸和含氧化铁废渣等来制取氧化铁颜料已有不少报道。有关内容也涉及到某些工艺的改进。

a. 利用硫酸法制钛白的副产 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 为原料的工艺见参考文献 [20]、[21] 和 [22]。

b. 利用钢材酸洗废硫酸和废铁为原料的工艺见参考文献 [23]。

c. 利用制造对氨基苯酚的含氧化铁废渣为原料的工艺见参考文献 [24]。

d. 利用炼钢尘灰制造氧化铁红的工艺见参考文献 [25]。

e. 用磁铁矿制造氧化铁红的工艺见参考文献 [26]。

(3) 苯胺联产法　前联邦德国 Bayer 公司从制造苯胺的工艺中获得高着色力的 Fe_3O_4 颜料。这个颜料能够直接应用或煅烧成强着色力的红色 α-Fe_2O_3 颜料。加氯化铝于反应混合物中能产生黄色的 α-FeOOH 颜料。

将用作苯胺原料的已脱去油脂的铸铁或熟铁屑碾碎和过筛。颗粒大小、金相状态和加入的速度决定所得颜料的性能。硝基苯还原反应是放热反应，但开始时要先通入蒸汽，水参与了反应。反应式如下：

$$C_6H_5NO_2 + 2Fe + 2H_2O \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5NH_2 + 2FeOOH$$

$$4C_6H_5NO_2 + 9Fe + 4H_2O \xrightarrow{FeCl_3} 4C_6H_5NH_2 + 3Fe_3O_4$$

在反应中硝基苯起氧化剂的作用，在没有碱存在下形成了氧化铁颜料。反应终了后大部分的苯胺被分离开，残余

的通过蒸汽蒸馏而被除去。颜料悬浮液过筛除去多余的铁屑，然后在一系列的泥浆增稠器和真空过滤器中洗去盐分。所得颜料经干燥、碾碎，即为成品[27]。

2.2.3. 质量标准和试验方法

氧化铁红颜料质量的中国国家标准为GB 1863—89[28]。其中按生产工艺不同分为三类：混酸法(HO_{01-04})、硫酸法(HO_{01-02})和焙烧法(HO_{01-05})。每类均有两个等级(一级品、合格品)。每个等级均有13项指标，并有相应的试验方法。

2.2.4. 标志、包装、运输和贮存

标题的各项工序在GB 1863—89中均有严格的规定。

2.2.5. 用 途

氧化铁红可用作油漆颜料，与水泥、石灰等制成彩色建筑材料。与胶质材料、水等混合涂刷墙壁，用于橡胶的着色、防老化和抗紫外线的降解。此外，还用于塑料着色、化学纤维、制革工业、医药工业、玻璃工业、化妆品及绘图等。

2.3. 针铁矿(氧化铁黄)

2.3.1. 性 质

化学式为FeOOH的化合物[20344-49-4]，分子量88.86，有几种不同的晶体结构，重要的是α-FeOOH(goethite，针铁矿)和γ-FeOOH(lepidocrocite，纤铁矿)。γ-FeOOH是制备磁性材料Fe_3O_4和γ-Fe_2O_3的原料。α-FeOOH本身是一种颜料，又名铁黄或氧化铁黄，也是制造铁红、铁黑和磁性材料的原料。α-FeOOH有天然的针铁矿，更多的是人工合成的。α-FeOOH与α-AlOOH具有相同的晶体结构。它的晶体为细针状，具有良好的颜料特性。不溶于碱，微溶于酸，在浓盐酸中可以完全溶解。热稳定性较差，加热至150～200℃时开始脱水，温度升至270～300℃迅速脱水并变为铁红。

2.3.2. 制造方法

制造α-FeOOH，也就是氧化铁黄的工艺多是用湿法硫酸铁(Ⅰ)氧化法，分两步进行。先制备晶核，然后在晶核上形成氧化铁黄。第一步反应产生的晶核对于最后得到的颜料的性质至关重要。制备晶核的方法是在约50%的硫酸铁(Ⅱ)溶液中加入10%～30%的氢氧化钠溶液，并鼓入空气进行充分搅拌，使反应能够均匀进行。反应终了时pH值仍保持在4～5，溶液中尚有大量硫酸铁(Ⅱ)。所得的铁氢氧化物还须要进一步氧化，使生成晶核FeOOH。此氧化反应是在酸性条件下通入空气缓慢进行的，反应进行至料液呈土黄色为止。温度、pH值和通入空气速度都会影响晶核的质量。此过程要求控制温度在20～30℃，pH值在4～5，空气量为3m³/min(晶核桶容积12m³)。制备晶核的化学反应如下：

$$FeSO_4+2NaOH \longrightarrow Fe(OH)_2+Na_2SO_4$$
$$4Fe(OH)_2+O_2 \longrightarrow 4FeOOH+2H_2O$$

第二步将制备好的晶核投入到氧化桶中，同时泵入硫酸铁(Ⅱ)溶液，再加入清水使硫酸铁(Ⅱ)的含量达5%～7%，控制pH值在3～4。然后再投入铁皮至满，并通入蒸汽和空气，升温氧化，反应温度保持80～85℃。当反应进行50h后要进行中间抽样检验色光，往后每8h抽检一次，至色光和标准样相似时，立即停止反应。氧化过程的化学反应式如下：

$$4FeSO_4+O_2+6H_2O \longrightarrow 4FeOOH+4H_2SO_4$$
$$H_2SO_4+Fe \longrightarrow FeSO_4+H_2$$

这两个反应循环进行。

氧化反应结束后，物料经过筛机滤去铁屑，料液进入贮槽，再经真空吸滤、喷雾干燥、包装，即为成品。生产流程如图3所示。

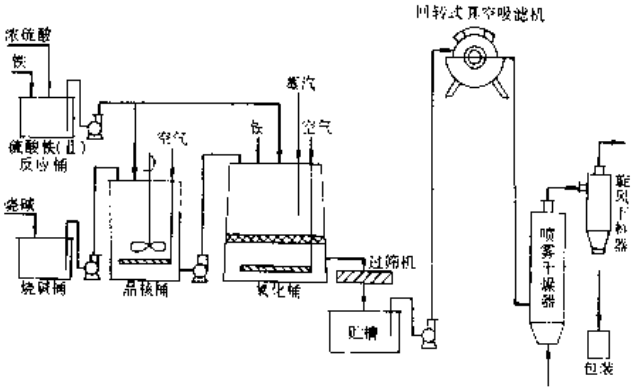


图3 氧化铁黄生产流程图

按此法生产1t氧化铁黄需要消耗硫酸(100%)25kg、废铁(不含其他金属杂质)1100kg、烧碱(100%)35kg[29,30]。

利用副产或废酸液来制取氧化铁黄也有报道。利用副产$FeSO_4\cdot 7H_2O$制取氧化铁黄工艺的要点在于对含量不同的$FeSO_4\cdot 7H_2O$采用不同的净化方法，见参考文献[20]和[31]。利用工业酸洗废液和废铁制造氧化铁黄见参考文献[32]。

此外，参考文献[33]研究了针状α-FeOOH微粒成长的规律，为颜料制备提供选择条件。德国还有一项专利报道透明的黄色氧化铁颜料的制造和应用[34]。

2.3.3. 质量标准和试验方法

氧化铁黄的中国国家标准为HG/T 2249—91。产品分两个等级：一级品和合格品。两个等级均有12项指标。每项指标均有相应的测定方法。

2.3.4. 标志、包装、运输和贮存

标题中各个工序在HG/T 2249—91中均有严格规定。

2.3.5. 用　途

氧化铁黄由于耐候性好和遮盖力强而用于建筑业的墙面粉饰、马赛克地面与人造大理石以及水泥制品的着色。也用作油墨、橡胶以及造纸等的着色剂。在化学工业上用作催化剂，医药上用于药片糖衣的着色。也用于化妆品及绘画等。此外，它也是制造铁红、铁黑的原料。晶体结构良好的氧化铁黄可用于制作磁性材料γ-Fe_2O_3和Fe_3O_4。

2.4. 四氧化三铁

2.4.1. 性　质

四氧化三铁[1317-61-9]，Fe_3O_4，分子量231.55，是黑色的立方晶体或红黑色的粉末。熔点1595℃。密度5.29g/cm³。不溶于水、乙醇或乙醚，但能溶于浓酸中。有天然产的磁铁矿(magnetite)，也有人工合成的。它是Fe(Ⅰ)和Fe(Ⅱ)的混合氧化物，具有反式尖晶石型的晶体结构，由氧离子形成面心立方晶格，Fe(Ⅱ)离子处在八面体空隙中，而Fe(Ⅲ)离子一半在四面体空隙中，另一半在八面体空隙中。晶体的晶胞长度为839.4pm。这个化合物具有强的铁磁性，居里点(Curie point)为860K，在这个温度下有效磁矩为3.9×10^{-23}J/T($4.2\mu_B$)。

2.4.2. 制造方法

主要作为颜料用的四氧化三铁(氧化铁黑)的制造工艺是用铁(Ⅱ)盐类与烧碱反应使生成氢氧化铁(Ⅰ)，并与氧化铁黄一起在一定温度和pH值的条件下直接进行加成反应，然后再经脱水生成氧化铁黑。主要反应如下：

$$FeSO_4+2NaOH\longrightarrow Fe(OH)_2+Na_2SO_4$$

$$Fe(OH)_2+2FeOOH\longrightarrow Fe(OH)_2\cdot 2FeOOH$$

$$\xrightarrow{\text{脱水}}Fe_3O_4+2H_2O$$

具体的过程是将氧化铁黄和硫酸铁(Ⅱ)溶液投入反应桶中进行搅拌，同时通入蒸汽加热升温，随后加入30%的氢氧化钠溶液使其与硫酸铁(Ⅱ)反应，并调节pH值至7，继续升温至95～100℃，使其进行加成反应。经初步反应后，放去澄清母液，再第二次、第三次投入硫酸铁(Ⅱ)和氢氧化钠溶液，按第一次投料的条件继续进行反应，直到反应接近终点时，立即加入硝酸铵。当颜料色光接近标准样时，停止反应。料液经过筛机除去杂质，然后经压滤、洗涤、干燥、粉碎、包装，即为成品。

在工艺要求中，分批投料是为了提高生产强度。放去清液是为了减少液料中的盐分(主要是Na_2SO_4)而有利于反应的进行。由于在反应中部分Fe^{2+}会被氧化为Fe^{3+}，因此氢氧化铁(Ⅰ)需略为过量。投料比一般把Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅰ)的摩尔比掌握在2∶1.3～2∶1.4之间。pH值必须严格地控制在6～7之间。pH值高有利于氧化铁黑的生成，但生产无法进行，而pH<6则产品的色光偏黄。反应温度一定要高于95℃，温度高有利于氧化铁黑的形成，色光也好。反应接近终点时，投入硝酸铵是为了使部分残余的氢氧化铁(Ⅰ)较快地转化为三价铁。投放量约为氧化铁(Ⅱ)的1/20。

此法生产1t铁黑需消耗硫酸(100%)850kg，废铁(不含其他金属的钢铁边角废料)900kg[35,36]。

有不少有关制四氧化三铁的专利，包括制作黑色颜料和磁性材料。联邦德国有一专利报道制造高着色力的黑色氧化铁颜料。这种颜料具有纯色调，由不等轴的磁铁矿组成，相当于普通工业产品着色力的180%[37]。

2.4.3. 质量标准和试验方法

氧化铁黑颜料的中国国家标准为HG/T 2250—91。产品有两个等级，一级品和合格品。每个等级都有11项指标，并有相应的试验方法。

2.4.4 标志、包装、运输和贮存

标题中各个工序在HG/T 2250—91中均有严格的规定。

2.4.5. 用　途

四氧化三铁可以用于玻璃、陶瓷、涂料、水泥和塑料等的着色，制备某些催化剂。它也是一种抛光材料。在机器制造业上可用于探伤。也是制造铁红的原料。

2.5. 氢氧化铁(Ⅱ)

氢氧化铁(Ⅰ)[18624-44-7]，$Fe(OH)_2$，分子量89.87，密度3.4g/cm³，为浅绿色的六方晶体或无定形的白色粉末。极难溶于水，不溶于碱，能溶于酸，也颇溶于铵盐溶液中。它在空气中被氧化，并且最后转变成$Fe_2O_3\cdot xH_2O$。在无空气的条件下，Fe(Ⅰ)盐溶液与强碱溶液反应，可制得白色的无定形氢氧化铁(Ⅰ)。

2.6. 氢氧化铁(Ⅲ)

氢氧化铁(Ⅲ)[1309-33-7]，$Fe(OH)_3$，分子量

106.88，是一种红棕色的无定形粉末。密度为3.4～3.9 g/cm³，密度大小决定于其中化合水的含量。氢氧化铁（Ⅲ）应视为氧化铁（Ⅲ）的水合物$Fe_2O_3 \cdot xH_2O$。它不溶于水或乙醇、但能溶于酸中。由Fe（Ⅲ）盐溶液与氨或碱液反应可得胶状氢氧化铁（Ⅲ）。无盐的氢氧化铁（Ⅲ）可由乙醇铁（Ⅲ）$Fe(C_2H_5O)_3$水解而制得，氢氧化铁（Ⅲ）可用作磨料和药物载体。

3. 卤化物

铁（Ⅱ）和铁（Ⅲ）都有二元的卤化物，不过铁（Ⅲ）的碘化物仅能够存在于蒸气状态中。铁（Ⅱ）和铁（Ⅲ）的卤化物还能够形成数目和品种繁多的配位化合物。

3.1. 氟化物

见氟化合物 1. 无机氟化合物。

3.2. 氯化铁（Ⅱ）

无水氯化铁（Ⅱ）[7758-94-3]，$FeCl_2$，分子量126.76，是一种白色的非常易吸湿的晶体。可在700℃的HCl气流中升华，升华物缓慢冷却时，是以$FeCl_6$八面体按立方紧堆排列而成的晶体；但急速冷却时，则按六方紧堆排列。它在＞100K，以θ=48K和磁矩为499×10^{-23} J/T（5.38μ_B）服从于居里-韦斯（Curie-Weiss）定律。这个化合物的密度为3.16g/cm³，易溶于水、乙醇和丙酮，稍溶于苯，但不溶于乙醚。

无水氯化铁（Ⅱ）可以由赤热的铁与氯化氢气流反应，或铁和氯气在700℃反应来制造。也可以在300～350℃的条件下用干燥的纯氢气来还原无水的氯化铁（Ⅲ）而获得。

氯化铁（Ⅱ）有几种水合物。从高于12.3℃的水溶液析出的是蓝绿色晶体$FeCl_2 \cdot 4H_2O$[13478-10-9]。单分子形成trans-$FeCl_2(H_2O)_4$八面体，而这些单元以氢键键合。它以θ=11K，磁矩为4.82×10^{-23}J/T（5.20μ_B）服从居里-韦斯定律。它的密度为1.93g/cm³，易溶于水，也溶于乙醇。从低于12.3℃的水溶液析出的水合物是$FeCl_2 \cdot 6H_2O$；高于72.6℃析出的是$FeCl_2 \cdot 2H_2O$。将$FeCl_2 \cdot 4H_2O$在105～115℃加热也得到二水合物，在150～160℃继续加热则变为$FeCl_2 \cdot H_2O$，再在220℃加热就失去最后的一个水分子。商品的氯化铁（Ⅱ）水合物，水分子数目不固定，多数接近4。

将金属铁溶解在盐酸中，然后在室温下使其结晶，即可得到$FeCl_2 \cdot 4H_2O$晶体。还有一专利报道生产氯化铁（Ⅱ）溶液作为商品。其工艺要点是将稀盐酸与铁屑在搅拌下进行反应，然后使杂质沉淀，提取上面清液，装罐，即为成品[38]。

氯化铁（Ⅱ）有一些工业上的用途。可用作还原剂、媒染剂和污水净化剂。也用于药物制造和冶金等。

3.3. 氯化铁（Ⅲ）

3.3.1. 性质

无水氯化铁（Ⅲ）[7705-08-0]，$FeCl_3$，分子量162.22，纯品是一种黑褐色的六方晶体。它易潮解，能溶于水、甲醇、乙醇和丙酮，但不溶于乙酸乙酯。通过在Cl_2气流中升华，可获得高纯度的$FeCl_3$。在约300℃融化和升华，在这个温度下明显地分解为$FeCl_2$和Cl_2。它在气态时形成双聚体，由两个铁原子和两个氯原子组成一个平面环，其余两对氯原子则在垂直于Fe_2Cl_2平面环的平面上，并各分居于铁原子的侧边。在固态中，由$FeCl_6$八面体共享所有的角。它以θ=11.5K，磁矩为5.31×10^{-23} J/T（5.73μ_B）服从居里-韦斯定律。它有许多加合物和取代物。

氯化铁（Ⅲ）的水合物主要是六水合物[10025-77-1]，$FeCl_3 \cdot 6H_2O$。它是一种化学式可写成*trans*-$[FeCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$的配位化合物。这种内界$[FeCl_2(H_2O)_4]^+$八面体稍有变形，并广泛地存在着氢键。这种化合物无限溶于水，也易溶于乙醇、乙醚和丙酮。在大多数溶剂中形成一系列的溶剂合物，例如$FeCl_3 \cdot 2C_2H_5OH$。在水中发生水解，5%的溶液pH值为1.7，放置时有氢氧化铁（Ⅲ）沉淀出来。在不同温度下干燥时，会形成一系列水合物。

3.3.2. 制造方法

工业上大规模制造无水氯化铁（Ⅲ）是在氯化炉内放入铁屑，并通入氯气，在500～600℃的条件下进行反应。生成的氯化铁（Ⅲ）气体经冷凝后得到无水的氯化铁（Ⅲ）晶体。产物经包装后即为成品。尾气中含有少量氯气和氯化铁（Ⅲ），经过三个串联的装有氯化铁（Ⅰ）溶液的尾气吸收塔吸收，得到氯化铁（Ⅲ）溶液。此溶液部分用铁还原为氯化铁（Ⅰ）后循环使用，部分经浓缩至38%～45%后装罐出售。此法生产1t氯化铁（Ⅲ）需要消耗氯气（≥99%）850kg，铁屑（＞95%）400kg[39]。

有利用废料制取氯化铁（Ⅲ）的报道。例如用平炉吹氧炼钢红尘为原料，与工业盐酸反应制取$FeCl_3 \cdot 6H_2O$，见参考文献[40]。

另外，法国阿托化学公司用氯化铁（Ⅰ）与氯气逆流反应制取氯化铁（Ⅲ）[41]。

3.3.3. 质量标准和试验方法

氯化铁（Ⅲ）的中国国家标准有三个编号：GB 1621—79，GB 4483—84和GB 4482—84。

GB 1621-79标准适用于铁屑与氯气作用而制得的无水氯化铁（Ⅲ）和液体氯化铁（Ⅲ）。主要用于净水、电讯与印刷制版以及颜料、染料、药物等生产。本标准中无

水氯化铁（Ⅱ）分两个等级，一级品和二级品，每个等级均有4项指标；液体氯化铁（Ⅲ）分三个等级，一级、二级和三级，每个等级均有4项指标。

GB 4483—84标准适用于以铁板（无涂镀层）、隔膜法生产的氯气和盐酸为原料制得的氯化铁（Ⅲ）溶液。此产品用作净水剂。本标准有6项指标。

GB 4482—84标准适用于铁板（无涂镀层）与隔膜法制得的氯气直接作用而得的无水氯化铁（Ⅲ）。此产品用作净水剂。本标准有4项指标。

所有各标准的各项指标均有相应的试验方法。

3.3.4. 标志、包装、运输和贮存

标题中各个工序在GB 1621—79、GB 4483—84和GB 4482—84中均有严格的规定。

3.3.5. 用　途

除了在3.3.3.中提到的用途外，还可用来制备其他铁（Ⅱ）盐，在有机合成中作催化剂，在印染工业中用作媒染剂和氧化剂，以及制造墨水等。

3.4. 溴化铁（Ⅱ）

无水溴化铁（Ⅱ）[7789-46-0]，$FeBr_2$，分子量215.68，是一种淡黄色的、具有与CdI_2相同的层状晶格的晶体。它的密度为4.624g/cm³，熔点684℃。吸湿，可溶于水或乙醇。它有若干水合物，从室温的水溶液中可析出浅绿色的六水合物[13463-12-2]。固体物以$FeBr_6$八面体排列成六方紧堆。具有顺磁性，以$\theta=6K$，磁矩为$5.21\times10^{-23}J/T$（$5.62\mu_B$）服从居里-韦斯定律。无水溴化铁（Ⅱ）可以由铁和溴在200℃气流系统中反应，或在200～325℃以HBr气流和Fe_2O_3反应来制得。不纯的无水溴化铁（Ⅱ）可在真空或氮系统中升华。溴化铁（Ⅱ）可用于有机物溴化和聚合反应中作催化剂。它有一系列的加合物。

3.5. 溴化铁（Ⅲ）

无水溴化铁（Ⅲ）[10031-26-2]，$FeBr_3$，分子量295.60，是一种深红色吸湿的菱形晶体。它易溶于水、乙醇、乙醚或乙酸中。它的热稳定性不如氯化铁（Ⅲ），在略高于200℃时，即分解为溴化铁（Ⅱ）和溴。

溴化铁（Ⅲ）可以由铁和溴直接反应来制备。其装置如图4所示。在一支超硬质的倒置V形玻璃管的闭口端中，放入还原铁粉，开口端与真空系统连接，使经减压而蒸馏出的纯溴在铁粉上冷凝，然后在真空下封闭。将V形管右臂用水冷却，溴即凝集于此臂中。然后将有铁粉的左臂加热至175～200℃，将装溴的右臂加热至120℃，管中溴的压力可达506.6kPa（5 atm），并缓慢地进行反应。反应所得的溴化铁（Ⅲ）在高温部分的外侧析出。也可用无水溴化铁（Ⅰ）代替铁粉，与溴反应制备溴化铁（Ⅲ）。

溴化铁（Ⅲ）可用于芳香化合物的催化溴化作用。

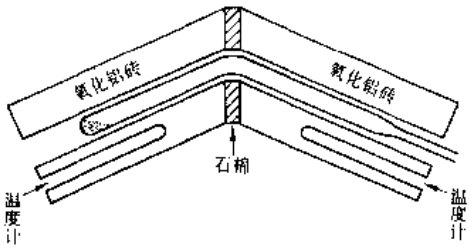


图4　溴化铁（Ⅲ）合成装置

溴化铁（Ⅲ）有一些水合物。使溴与溴化铁（Ⅰ）水溶液作用，经蒸发浓缩即可得到六水合物$FeBr_3\cdot6H_2O$的红色晶体。它在27℃时溶于自身的水合水中。

3.6. 碘化铁（Ⅱ）

无水碘化铁（Ⅰ）[7783-86-0]，FeI_2，分子量309.67，是一种暗红的近乎黑色的晶体，能溶于水、乙醇或乙醚中。它有一些水合物，例如无色的$FeI_2\cdot2H_2O$或绿色的$FeI_2\cdot4H_2O$晶体。碘化铁（Ⅱ）在水中会受到空气的氧化。固体的无水碘化铁（Ⅰ）具有碘化镉的六方晶格，并且具有顺磁性，以$\theta=23K$，磁矩$5.45\times10^{-23}J/T$（$5.88\mu_B$）服从居里-韦斯定律。它有一些与溴化铁（Ⅰ）加合物相应的加合物。

最方便的制备碘化铁（Ⅰ）的方法是在一支普通的封闭管中使两种单质进行反应。为此，在管的封闭端放入过量的铁丝，将碘置于开口处附近，中间用脱水的石棉隔开。随后将开口拉细与真空泵连接，排气后即行封闭。加热铁丝至500℃，加热碘至180℃，此时碘的蒸气压可达101.3kPa（1 atm），反应便慢慢进行。当碘蒸气的颜色完全消失之后，将封管冷却。最后在充氮干燥箱中切开反应管，取出内容物。

碘化铁（Ⅰ）在一些有机反应中用作催化剂，在兽医内科用作一种铁和碘的供源。

4. 硫酸盐

4.1. 硫酸铁（Ⅱ）

4.1.1. 性　质

硫酸铁（Ⅰ）七水合物[7782-63-0]，$FeSO_4\cdot7H_2O$，分子量278.02，密度1.898g/cm³，熔点64℃，是一种蓝绿色的单斜晶体。极易溶于水，易溶于无水甲醇，只稍溶于乙醇。在干燥空气中易风化，在湿空气中被氧化为碱式硫酸铁（Ⅲ）而呈黄色。在溶液中也发生氧化作用，氧化的速率随碱性、温度和光的增加而加快。在加热到56℃

时，失去三个水分子而成为 $FeSO_4 \cdot 4H_2O$；到65℃时，成为 $FeSO_4 \cdot H_2O$。加热到300℃则完全脱水，并且部分分解。

硫酸铁（Ⅱ）能够形成一系列的复盐，$FeSO_4 \cdot M_2SO_4 \cdot 6H_2O$，此处M是碱金属离子或铵离子。复盐硫酸铁（Ⅱ）铵[7783-85-9]，$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$，俗称莫尔盐（Mohr's salt），是一种铁的基准试剂。

硫酸铁（Ⅱ）溶液能够还原硝酸根和亚硝酸根至一氧化氮，并形成深色的$[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$离子而用于定性检验这两种酸根。

在$FeSO_4$-H_2O体系中，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$在-1.82～56.8℃范围内析出。

4.1.2. 制造方法

用铁溶解于硫酸中来制取硫酸铁（Ⅱ）已失去经济意义，当前多是利用工业副产或废料来制取。在2.2.节中提到利用副产$FeSO_4 \cdot 7H_2O$或某些废料来制造氧化铁（Ⅲ），首先就是提纯硫酸铁（Ⅱ）的工艺。

还可以单从废硫酸中直接析出$FeSO_4 \cdot 7H_2O$。例如，某些废酸液的相对密度为1.275，含$FeSO_4$ 300g/L和H_2SO_4 1%～2%，将其冷却到3～4℃，母液浓度降到含14%$FeSO_4$。此时，从1t废酸液中可得到$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 234kg，$FeSO_4$提取率为54%。硫酸可以降低硫酸铁（Ⅱ）的溶解度。当向废酸液中加入75%H_2SO_4（每t废酸加入0.25t），同时冷却到3～4℃，可得$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 290kg，一次提取率为67%。全部母液可再用于酸洗，循环使用。可在室外设置结晶槽，由空气或水冷却来析出晶体。

硫铁矿焙烧炉渣也是可利用的原料。硫铁矿炉渣在不通空气的情况下进行冷却可用于制造硫酸铁（Ⅱ）。此种炉渣大致含有Fe_2O_3 45%，FeO 25%和FeS 10%～15%。用硫酸处理时生成硫酸铁（Ⅱ）、硫酸铁（Ⅲ）和硫化氢。而硫化氢可将硫酸铁（Ⅲ）还原为硫酸铁（Ⅱ）：

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S \longrightarrow 2FeSO_4 + H_2SO_4 + S$$

在硫化物不足时，可用金属铁使硫酸铁（Ⅲ）还原。用硫酸分解炉渣可在有搅拌机的反应器中进行，时间为5～10min。反应停止后，静置30min。然后将物料加水溶解，清液送去结晶而获得$FeSO_4 \cdot 7H_2O$[42]。

4.1.3. 质量标准和试验方法

硫酸铁（Ⅱ）的中国国家标准有水处理剂和饲料级两个编号。水处理剂编号为GB 10531—89，分饮用水处理用和工业用水处理用两个产品。饮用水用产品分优等品、一级品和合格品三个等级，每个等级都有六项指标。工业用的也有同样的三个等级，但每个等级只有三项指标。饲料级编号为GB 8252—87，仅一个产品和等级，六项指标。所有各项指标均有相应的试验方法。

4.1.4. 标志、包装、运输和贮存

标题的各个工序在GB 10531—89和GB 8252—87中均有严格的规定。

4.1.5. 用 途

硫酸铁（Ⅱ）是一种重要的化工原料，用途十分广泛。它可以用作净水剂。在无机化学工业中，它是制取其他铁化合物的原料，如用于制造氧化铁系颜料、磁性材料、黄血盐和其他铁盐。它又有许多方面的直接应用。可用作印染工业中的媒染剂，制革工业中用于鞣革，木材工业中用作防腐剂，医药中用于治疗缺铁性贫血，农业中施用于缺铁性土壤，畜牧业中用作饲料添加剂。此外，还用于与鞣酸、没食子酸等配制蓝黑墨水。

4.2. 硫酸铁（Ⅲ）

无水硫酸铁（Ⅲ）[10028-22-5]，$Fe_2(SO_4)_3$，分子量399.88，密度3.097g/cm³，是一种白色到黄色的斜方晶体，吸湿。稍溶于水，有痕迹量的Fe^{2+}离子存在时可加速它的溶解。在热水中水解。固体加热到480℃时分解为Fe_2O_3和SO_3。它有一系列的水合物。九水合物[13520-56-4]是一种黄色斜方晶体，吸湿，密度为2.1g/cm³。在175℃失去七个水合水，在冷水中每100g水可溶解440g，在热水中水解。硫酸铁（Ⅲ）的水溶液由于水解生成氢氧化物而呈棕色。加入硫酸可抑制水解。硫酸铁（Ⅲ）有一系列的复盐，例如：铁钾矾即硫酸铁（Ⅲ）钾十二水合物[13463-29-1]，$KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$；铁铵矾即硫酸铁（Ⅲ）铵十二水合物[7783-83-7]，$(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$。它们都是重要的试剂，并在纺织工业中用作媒染剂。

无水的硫酸铁（Ⅲ）可以由硫酸铁（Ⅱ）、浓硫酸和浓硝酸加热反应来制取，反应式如下：

$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 \longrightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$$

所得溶液蒸发浓缩至干，然后将固体粉碎，在二氧化碳气流下慢慢加热至400℃，以除去残留的硫酸和水分。也可以由硫酸铁（Ⅱ）或氧化铁（Ⅲ）与硫酸反应来制造。同样，用相似的方法可以制得硫酸铁（Ⅲ）的水合物。在室温下从浓的水溶液中结晶时，可得九水合物。

硫酸铁（Ⅲ）可用作一种色料，在水和污水处理中用作促凝剂，并且也用作一种媒染剂。

4.3. 聚合硫酸铁（Ⅲ）

4.3.1. 性 质

聚合硫酸铁（Ⅲ）实际上是碱式硫酸铁（Ⅲ）的多聚

体，属无机高分子化合物。液体呈红褐色或深红色粘稠状，固体通常呈淡黄色或浅灰黄色树脂状。

4.3.2. 制造方法

聚合硫酸铁(Ⅲ)在70年代首先由日本制造和应用。中国目前有几家工厂用不同的工艺制造此化合物。有关制造聚合硫酸铁(Ⅲ)的工艺，有不少文章和专利作了报道，所用原料多为硫酸铁(Ⅱ)(包括副产)、矿渣、硫酸及氧化剂等。

例如，利用副产硫酸铁(Ⅱ)与浓硫酸和空气直接催化氧化来制造聚合硫酸铁(Ⅲ)，催化剂为亚硝酸盐。反应中有中间产物NO产生，副反应生成HNO_3，需要使用助催化剂以阻止副反应的发生。经试验，认为最佳的工艺条件为$[H^+]/[Fe^{2+}]=0.35\sim0.45$，反应温度85～90℃，反应时间4～6h，催化剂用量为投料量的0.5%[143]。

此外，用副产硫酸铁(Ⅱ)和排放废酸以及廉价的催化剂来制备聚合硫酸铁(Ⅲ)见参考文献[44]。

用硫酸铁(Ⅱ)和硫酸以及浓硝酸(含NO_2，作催化剂用)来制造聚合硫酸铁(Ⅲ)见参考文献[45]。

不用任何氧化剂或催化剂，直接用含氧化铁(Ⅲ)的工业废渣为原料，与硫酸反应一步合成聚合硫酸铁(Ⅲ)见参考文献[46]。

4.3.3. 质量标准和试验方法

作为水处理剂的聚合硫酸铁(Ⅲ)，中国国家标准的编号为HG 2153—91。产品要求外观为红褐色液体，无沉淀。本产品有一级品和合格品两个等级，都有五项指标。每项指标都有相应的试验方法。

4.3.4. 标志、包装、运输和贮存

标题中各个工序在HG 2153—91中均有严格的规定。

4.3.5. 用　途

聚合硫酸铁(Ⅲ)具有良好的絮凝作用和吸附作用，是一种优良的自来水和工业污水处理剂。与其他传统的净水剂相比，有许多的优越性，是一种新型高效廉价的净水剂。它完全可以代替传统的硫酸铁(Ⅱ)、氯化铁(Ⅲ)和硫酸铝等净水剂。在其他行业中也有潜在的用途。

5. 硝酸盐

5.1. 硝酸铁(Ⅱ)

硝酸铁(Ⅱ)六水合物[14013-86-6]，$Fe(NO_3)_2\cdot6H_2O$，分子量287.96，是一种绿色的菱形晶体，在60.5℃熔化。在水中的溶解度：20℃时为83.5g，60℃时为165.6g。它可以用相对密度低于1.034的冷的稀硝酸与铁反应来制备。也可以用硝酸钡与硫酸铁(Ⅱ)的反应来获得。硝酸铁(Ⅱ)可以在还原反应中用作一种催化剂，也是合成其他铁化合物的方便试剂。

5.2. 硝酸铁(Ⅲ)

硝酸铁(Ⅲ)九水合物[7782-61-8]，$Fe(NO_3)_3\cdot9H_2O$，分子量404.01，是一种无色至浅紫色的单斜晶体，稍微潮解。熔点47.2℃，在125℃时分解。能溶于水，在25℃的溶解度为87g。也溶于乙醇和丙酮。可以用密度大于1.115g/cm³而小于1.40g/cm³的硝酸与铁屑反应来制备硝酸铁(Ⅲ)溶液，其反应如下：

$$Fe+4HNO_3\longrightarrow Fe(NO_3)_3\uparrow NO\uparrow 2H_2O$$

反应完毕后，将反应混合物过滤。滤液蒸发至一定浓度之后，冷却结晶。晶体所含水分子数决定于溶液的酸强度和浓度。溶液浓度更大时析出的是六水合物。硝酸铁(Ⅲ)六水合物[13476-08-9]$Fe(NO_3)_3\cdot6H_2O$是一种无色的立方晶体，熔点35℃。在水中溶解度：20℃为83.5g，在热水中无限溶解。硝酸铁(Ⅲ)用作制革工业的媒染剂、氧化反应的催化剂，也是制备其他铁(Ⅲ)化合物的一种方便的试剂。

6. 其他含氧酸盐和羧酸盐

6.1. 乙酸盐

用乙酸来处理铁屑，铁可以被溶解成为乙酸盐。将这种黑色溶液浓缩至12%，从其中获得乙酸铁[2140-52-5]，这种盐看来是不定比例的铁(Ⅱ)和铁(Ⅲ)盐的混合物，化学式可写作$Fe_x(CH_3COO)_y$。它在乙酰化和羰基化反应中可用作催化剂。

也可以制得纯的乙酸铁(Ⅱ)[3094-87-9]，$Fe(CH_3COO)_2$。它是一种可以从水中重结晶而产生水合物的无色化合物。它广泛用于深色调的墨水和染料的制备，也用作染色的媒染剂。

乙酸铁(Ⅲ)[1834-30-6]，$Fe(CH_3COO)_3$在工业上的制备方法是用乙酸处理铁屑，随后用空气氧化所得的溶液。它可用作媒染剂和有机氧化反应的催化剂，也是制备其他铁化合物的方便原料。

碱式乙酸铁(Ⅲ)[10450-55-2]，$Fe(OH)(C_2H_3O_2)_2$是一种棕红色的化合物，可通过煮沸乙酸铁(Ⅲ)溶液至发生部分水解作用而生成沉淀来制备。它不溶于水，但溶于醇或酸中。它广泛用于染色和印花中作媒染剂，也用于丝和毡的增重。

6.2. 碳酸盐

当将碱金属碳酸盐溶液加入到铁(Ⅱ)盐溶液中时，便出现一种白色沉淀物碳酸铁(Ⅱ)[563-71-3]，$FeCO_3$。

这个化合物受到空气氧化时即变黑。它可用作阻燃剂和动物饲料铁添加剂。它在二氧化碳溶液中形成的碳酸氢铁(Ⅰ)[6013-77-0]$Fe(HCO_3)_2$易受空气氧化。当碳酸氢铁(Ⅱ)被空气氧化时，即放出二氧化碳，并生成氧化铁(Ⅲ)水合物沉淀。

6.3. 柠檬酸盐

柠檬酸铁[2338-05-8]是一种柠檬酸和混合氧化态铁的不定比率的化合物。柠檬酸铁(Ⅰ)[23383-11-1]和柠檬酸铁(Ⅱ)[28633-45-6]也是非定比化合物。可制得铁(Ⅲ)：柠檬酸根为1∶1的柠檬酸铁(Ⅲ)[3522-50-7]。各种柠檬酸铁化合物都能缓慢溶于水，更易溶于热水。无论是单体还是低聚体的柠檬酸铁，都表现有复杂的溶液化学。这些化合物都用作动物饲料和土壤添加剂。

柠檬酸铁(Ⅲ)铵[1185-57-5]也是非化学整比的化合物。一种棕色的柠檬酸铁(Ⅲ)铵水合物[1332-98-5]含16.5%～18.5%铁、约9%NH_3和65%柠檬酸；一种绿色柠檬酸铁(Ⅲ)铵水合物[1333-00-2]含14.5%～16%铁、约7.5%NH_3和75%柠檬酸。柠檬酸铁铵都非常易溶于水，但不溶于乙醇。这些化合物用于强化食品，如面包和牛奶。

6.4. 甲酸盐

甲酸铁(Ⅱ)的二水合物[13266-73-4]，$Fe(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$呈绿色，稍溶于水。它可以用硫酸铁(Ⅰ)和甲酸钠在惰性气氛下反应来制备。它对空气的氧化作用十分稳定，因此是一种有用的试剂。也有无水盐[3047-59-4]存在。

甲酸铁(Ⅲ)[555-76-0]，$Fe(HCO_2)_3$是一种红色的晶体或粉末。它能溶于水，但仅略溶于乙醇。水溶液会水解而生成碱式甲酸盐，并最终沉淀出氢氧化铁(Ⅲ)和放出甲酸。这个化合物可以方便地在乙醇溶液中由硝酸铁(Ⅲ)和甲酸的反应来制备。这个化合物有一水合物和二水合物。生成水合物时它便会偏黄色。

6.5. 富马酸盐

富马酸铁(Ⅰ)[141-01-5]，$Fe(C_4H_2O_4)$是一种红橙色至棕色的粉末。它被用作人类和兽医的补血药，因为它几乎不会引起胃肠功能紊乱。它在25℃水中的溶解度为0.14g，但更易溶于稀酸溶液中。制备方法是将热的富马酸钠水溶液加入到热的硫酸铁(Ⅰ)水溶液中，随后过滤出这种较难溶的富马酸铁(Ⅰ)。富马酸铁(Ⅱ)[52118-11-3]，$Fe_2(C_4H_2O_4)_3$在兽医研究中也被试用作补血药。

6.6. 葡糖酸盐

葡糖酸铁(Ⅱ)二水合物[6047-12-7]，$Fe(CH_2OH(CHOH)_4COO)_2 \cdot 2H_2O$是一种带有焦糖味的浅黄绿色粉末。它非常易溶于水，但几乎不溶于乙醇。可以从钡或钙的葡糖酸盐与硫酸铁(Ⅰ)的反应来制得。它适用于作等渗压溶液。对于动物和人类是一种补血药和食品增强剂，用于治疗贫血。它的无水盐也是存在的。

已制备出了葡糖酸铁(Ⅲ)[38658-56-6]，$Fe(CH_2OH(CHOH)_4COO)_3$，并研究用它作为一种牛奶代用品的营养补充剂。

6.7. 含铁氧阴离子的盐

在许多含铁阴离子中有氧配体(O^{2-})，其中的铁可以达到最高氧化态。对于这些化合物，主要是研究它们有趣的磁性质和固态相变。碱金属的铁(Ⅲ)酸盐$MFeO_2$可以通过熔融氧化铁(Ⅲ)与碱金属的氯化物、碳酸盐或氢氧化物的反应，或者由碱金属的铁(Ⅵ)酸盐在沸水中的分解来制得。呈棕色的六方片状物或针状物存在的铁(Ⅲ)酸钠[12062-85-0]$NaFeO_2$能溶于稀HCl中。两价金属的铁(Ⅲ)酸盐，可以由加热氧化铁(Ⅲ)和氧化物$M^{+2}O$，或加强碱到M(Ⅱ)盐和Fe(Ⅲ)盐的溶液中来制备。在这些化合物中，研究得最多的一种是铁(Ⅲ)酸镁[12068-86-9]，$Mg(FeO_2)_2$。它是一种黑色立方晶体，属反式尖晶石结构，密度为4.5g/cm³。铁(Ⅲ)酸锌[1317-55-1]，$Zn(FeO_2)_2$是一种红棕色或黑色的晶体，有矿石锌铁尖晶体存在。也存在有钡盐[12009-00-6]、钙盐[12013-33-1]和锂盐[12022-46-7]。$BaFe_{12}O_{19}$是永磁性铁氧体的主要成分。铁与稀土元素的混合氧化物是石榴石结构的铁氧体(另见铁氧体)。

铁(Ⅳ)酸盐$M^{+2}FeO_3$可以在氧气流中于600～950℃加热氢氧化物$M(OH)_2$与氢氧化铁(Ⅲ)来制备。在高压下生成的钡盐[12230-58-9]$BaFeO_3$、钙盐[12524-96-8]$CaFeO_3$和锶盐[12022-69-4]$SrFeO_3$都属于立方晶系，具有钙钛矿结构。在一般压力下制备的$BaFeO_3$会偏离计算配比，它的组分决定于加热的温度和熔炉的气压。由这些变异确定Fe(Ⅳ)的比例，例如，$BaFeO_{2.5}$中的铁都是Fe(Ⅲ)；而在$BaFeO_{2.67}$中含三分之一的Fe(Ⅳ)[47]。

铁(Ⅵ)酸根FeO_4^{2-}是最有特征的铁氧阴离子。碱金属的铁(Ⅵ)酸盐K_2FeO_4[13718-66-6]和Na_2FeO_4[13773-03-0]，最好是在浓碱液中用次氯酸盐来氧化水合氧化铁(Ⅲ)悬浮物来制备：

$$2Fe(OH)_3 + 3ClO^- + 4OH^- \longrightarrow 2FeO_4^{2-} + 3Cl^- + 5H_2O$$

这种红绛色的铁(Ⅵ)酸根离子也可以从在碱溶液中的铁的阳极氧化作用而制得。小量的铁(Ⅵ)酸钾可用熔融硝酸钾和铁屑来制得。用熔融的过氧化钠与氧化铁(Ⅲ)反应，随后用冰冷的水提取反应物，能够得到铁(Ⅵ)酸钠溶液。

通过置换反应，能够从碱金属盐的深红色溶液中沉

淀出铁（Ⅵ）酸钙[35764-67-1]$CaFeO_4$、铁（Ⅵ）酸锶$SrFeO_4$和铁（Ⅵ）酸钡[13773-23-4]$BaFeO_4$。铁（Ⅵ）酸盐溶液在碱中最稳定，不过也会发生缓慢的分解作用：

$$4FeO_4^{2-}+4H_2O\longrightarrow 2Fe_2O_3+8OH^-+3O_2$$

加入碘（Ⅵ）酸盐可以使铁（Ⅵ）酸盐稳定许多小时。在中性或酸性溶液中，铁（Ⅵ）酸盐会急速分解为铁（Ⅲ）化合物：

$$2FeO_4^{2-}+10H^+\longrightarrow 2Fe^{3+}+5H_2O+\frac{3}{2}O_2$$

铁（Ⅵ）酸盐是极强的氧化剂，它能在室温下将氨氧化至氮。热分解固体的铁（Ⅵ）酸盐最后得到氧化铁（Ⅲ）、金属氧化物和氧，但在较低温度下能够获得中间氧化态铁（Ⅴ）和铁（Ⅳ）的含氧酸盐。

铁（Ⅵ）酸盐含有分立的四面体FeO_4^{2-}离子，它的钾盐与硫酸钾及铬酸钾同晶型。已测定了铁（Ⅵ）酸钾和铁（Ⅵ）酸铯的磁化率，所获得的磁矩在2.6～2.84×10^{-23}J/T（2.8～3.06μ_B）的范围，这是如所预料的具有两个成单电子的d^2体系的磁性。电子光谱在12720cm^{-1}和19600cm^{-1}有两个宽带（具有某些精细结构），这是由于$^3A_2\rightarrow{}^3T_1$（F）和$^3A_2\rightarrow{}^3T_1$（P）的跃迁所引起的。

7. 配位化合物

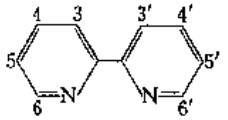
铁能生成由低氧化态（−2，−1，0，+1）到高氧化态（+2，+3，+4，+5，+6）的种类繁多的配位化合物。前节所介绍的铁（Ⅲ，Ⅳ，Ⅵ）的含氧阴离子的盐实际上也是配位化合物。在工业生产中比较重要的铁氰络合物（包括普鲁士蓝等蓝色颜料）见氰化物；颜料。

8. 螯合物

铁的螯合物是一类重要的铁配位化合物。螯合配体是一类多齿配体，每个配体有两个或多个配位原子同时与金属原子键合。这样，在这类配位化合物中就形成了一种环状结构，一般说来，五元环比六元环更稳定。螯合物一般比组成和结构相近的单齿配体的配合物有较高的稳定性，即螯合物在水溶液中较难离解。这是由于螯环的形成给螯合物带来了特殊的稳定性，这种效应叫做“螯合效应”。根据有关的热力学数据，表明螯合效应主要来源于熵效应。

8.1. 联吡啶合物

2,2′-联吡啶（2,2′-bipyridine）（1）配体与铁（Ⅱ）形成的三（2,2′-联吡啶）合铁（2+）离子[tris-(2,2′-bipyridine)iron(2+)ion][15025-74-8]具有一种很深的红色。这个离子的生成被用于对铁的定性和定量分析。它的最大吸收位于522nm，并且具有8650$(mol/L)^{-1}cm^{-1}$的吸收系数。这个络合物非常稳定，并且总生成常数高达10^{17}数量级。通过在不同的成环位置上对2,2′-联吡啶的一个或多个取代作用，可以合成许多不同溶解度的络合物。



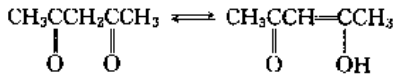
（1）

三（2,2′-联吡啶）合铁（2+）离子当伴有最普通的配对离子时，在水中具有很好的溶解度，并可以被萃取入有机溶剂中。这个络合离子的对称性是D_3（群论中D_n类型群之一种），其中每一个联吡啶分子与铁（Ⅱ）形成五元环并共面，有三个这样的环。这个络合物呈低自旋态。从金属至配体的π给予作用所导致的有效键长与预期的理论值相符。这个络合物的氧化电势是1.02V。它可用于种种的电子传递反应中。已经分离得到它的盐，包括二溴化物[15388-40-6]、二氯化物[14751-83-8]和二氯（Ⅵ）酸盐[15388-48-4]在内的一些稳定的盐。

浅蓝色的三（2,2′-联吡啶）合铁（3+）离子[18661-69-3]可以通过相应的铁（2+）离子的氧化作用来获得。不能直接从铁（Ⅲ）盐来制备这种络合物。例如，将2,2′-联吡啶加入到氯化铁（Ⅲ）溶液中，会生成像{$(bipy)_2Fe(OH)_2Fe(bipy)_2$}$Cl_4$[74930-87-3]这类的沉淀物。三（2,2′-联吡啶）合铁（3+）离子不如铁（2+）离子稳定，总生成常数为10^{12}。最大吸收移至610nm，吸收系数降低至330$(mol/L)^{-1}cm^{-1}$。在低酸度溶液中由于发生水或氢氧根的还原作用而产生稳定的铁（Ⅱ）离子。三（2,2′-联吡啶）合铁（3+）离子用于电子传递机理研究中作为探测剂。

8.2. 二酮盐

2,4-戊二酮（2,4-pentanedione）（2）又名乙酰丙酮（acetylacetone）或戊间二酮，它有酮-醇互变异构：



（2）

它会失去1个质子而与铁（Ⅲ）离子键合生成六元环。三（2,4-戊二酮）铁（Ⅲ）[tris(2,4-pentanedionato)iron(Ⅲ)][14024-18-1]，$Fe(C_5H_7O_2)_3$是一种宝石红色的菱形晶体，在184℃熔化。可以用氧化铁（Ⅲ）与略为过量的配体反应来制备。这个中性的络合物仅稍溶于热水或冷水，但溶于乙醇、丙酮、氯仿或苯中。这个络合物的X射线结构分析表明它是一种具有等价Fe—O键的八面体排列。这些螯合环是平面的，并且C—C距离（139pm）像在苯中的一样。C O距离都是等同的（128pm），介于碳-氧单键和双键之间。普遍认为那些π键不会伸展至金属原子上。这个络合物广泛地用作聚合反应和氧化反应的催化剂。可以用其他的间二酮来制备

类似的络合物。

8.3. 乙二胺四乙酸盐

乙二胺四乙酸铁(Ⅱ)(iron(Ⅱ)ethylenediaminetetraacetic acid)[15651-72-6]，$H_2Fe(EDTA)$是一种无色、对空气敏感的化合物。它是一种好的还原剂($E°=-0.117V$)，并可用作外围电子传递机理的探测剂。在惰性气氛下将铁丝溶解在盐酸中，随后加入等摩尔的EDTA二钠盐Na_2H_2EDTA，来制备这个络合物。

乙二胺四乙酸铁(Ⅲ)(iron(Ⅲ)ethylenediaminetetraacetic acid)[15275-07-7]，HFe(EDTA)是一种浅黄色、高自旋的络合物。在其中EDTA起着六齿配体的作用，但这个络合物是七配位的，因为X射线结构分析表明有一个水分子直接联结在铁原子上。环绕这个铁原子的几何构形可认为是一个五角双锥。这个络合物的生成稳定常数是10^{25}。已制得它的铵盐[21265-50-9]和钠盐[15708-41-5]，它们可用作氧化剂，特别是用于照相的漂白和定影药剂。

8.4. 草酸盐

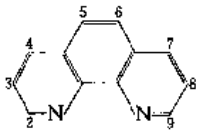
草酸铁(Ⅱ)(iron(Ⅱ)oxalate)[30948-48-2]，阴离子$Fe(OX)_3^{4-}$或称三(乙二酸)合铁(Ⅱ)酸根(4－)[tris(ethanedioato)ferrate(4－)]是已知化合物，但它仅在溶液中作为一种电子传递剂来研究。

草酸铁(Ⅲ)(iron(Ⅲ)oxalate)[15321-61-6]，阴离子$Fe(OX)_3^{3-}$或称三(乙二酸)合铁(Ⅲ)酸根(3－)[tris(ethanedioato)ferrate(3－)]可以在任何可溶性铁(Ⅲ)盐溶液中加入过量的草酸盐来制备。绿色的三(乙二酸)合铁(Ⅲ)酸三钾三水合物[tripotassium tris(ethanedioato)ferrate trihydrate][5936-11-8]的晶体可按下法制备：将等摩尔的草酸钡和草酸钾加入到相应数量的硫酸铁(Ⅲ)中，过滤除去硫酸钡，随后将滤液浓缩，并冷却使其结晶。这种晶体是顺磁性的(磁矩$=5.33\times10^{-23}J/T$($5.75\mu_B$))。在结构上，存在分立的三个两齿单元，但确切的对称性是D_3而不是八面体。在约120℃时，三水合物转化为无水的三(乙二酸)合铁(Ⅲ)酸三钾[14883-34-2]；这个盐在约230℃分解。包括三(乙二酸)合铁(Ⅲ)酸三铵[14221-47-7]在内的许多其他盐也是存在的。

三(乙二酸)合铁(Ⅲ)酸根在晒蓝图过程中，第一步是受到光化学还原。这种络合物阴离子既可用于其他的光化学过程，也可用于各种氧化还原过程。

8.5. 菲咯啉合物

1,10-菲咯啉(1,10-phenanthroline，又称1,10-二氮菲)(3)配体与铁的络合物具有浓厚的颜色，可用作定性和定量测定铁的试剂。橙红色的三(1,10-菲咯啉)合铁(2＋)离子[tris(1,10-phenanthroline)iron(2＋)ion][14708-99-7]在510nm有一最大吸收，吸收系数为$1.10\times10^4(mol/L)^{-1}cm^{-1}$。这个螯合物的总生成常数为$10^{21}$，是一个极端稳定的铁(Ⅱ)络合物。在pH值2～9的范围内生成这种络合物，如果有高效的还原剂(例如连二亚硫酸钠)存在，则可提高pH值。可以用带有取代基的菲咯啉合成众多品种的络合物。例如，三(4,7-二苯基-1,10-菲咯啉)合铁(2＋)[tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)iron(2＋)][21412-03-3]有时用于测定溶液中铁的浓度，因为它是一种更灵敏的试剂[在533nm的吸收系数为$2.24\times10^4(mol/L)^{-1}cm^{-1}$]。



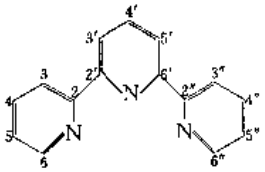
(3)

三(1,10-菲咯啉)合铁(2＋)与最普通的阴离子相结合可在水中具有良好的溶解度，但可以被萃取进入非水溶剂中。萃取进入非水溶剂的倾向将随着有机环取代基的数目和体积的增大而增大。环绕铁的对称性应认为是D_3。铁(Ⅱ)呈低自旋态，并且有如所预期的，由金属至配体的π电子给予作用对键合强度起到了显著作用。这种络合物的氧化电势是1.06V。在许多应用中它被用为一种电子传递介体；在氧化-还原滴定中是一种极好的指示剂。它也是许多振荡反应系统中的一种组分。已知道一些包括二氯化物[14978-15-5]、二碘化物[15553-89-6]和二氯(Ⅵ)酸盐[14586-54-0]在内的三(1,10-菲咯啉)合铁(2＋)的盐。

将相应的铁(2＋)离子进行氧化可获得蓝色的三(1,10-菲咯啉)合铁(3＋)离子[tris(1,10-phenanthroline)iron(3＋)ion][13479-49-7]，但不能直接从铁(Ⅲ)盐获得。这种离子的稳定性不及相应铁(2＋)离子，吸收系数也差得多。总的生成常数是10^{14}，可见光最大吸收在590nm，吸收系数$600(mol/L)^{-1}cm^{-1}$，在pH值高于4的溶液中可被还原为铁(Ⅱ)络合物，在碱性溶液中则立即发生这种还原作用。在pH值低于2的情况下，质子争夺铁与1,10-菲咯啉键合的位置而使配位作用呈可逆性。常在溶液中作为一种氧化剂来研究这个络合物，但已制备了三氯化物[40273-22-1]和三氯(Ⅵ)酸盐一水合物[20774-81-6]这些盐。后者是低自旋的单斜晶体，环绕铁原子的对称性是D_3。

8.6. 联三吡啶合物

2,2′：6′,2″-联三吡啶(2,2′：6′,2″-terpyridine)(4)是一种三齿配体，这种配体与铁可以生成如图5所示的八面体络合物。



(4)

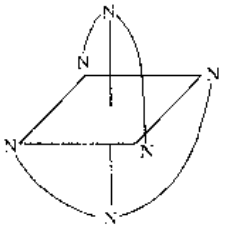


图 5　2,2′：6′,2″-联三吡啶配位略图

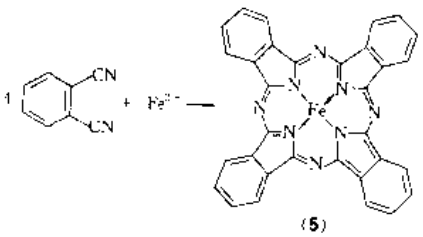
双(2,2′,2″-联三吡啶)合铁(2+)离子[bis(2,2,2″-terpyridine)iron(2+)ion][17455-70-8]具有很深的绛红色，用于对铁(Ⅰ)的检测。它的最大吸收在 552nm，吸收系数为 1.15×10^4 $(mol/L)^{-1}cm^{-1}$。这种络合物的总稳定常数为 10^{19}，低于作为双(三齿体)络合物的期望值。明显地，因为这个配体的剩余平面导致这个络合物受到张力。这样的结构不够完美，而且 N—Fe—N 键角小于 90°。这种络合物的氧化电势为 1.13V。将氯(Ⅶ)酸加入到这种络合物溶液中可以沉淀出二氯(Ⅶ)酸盐[22079-98-7]。

三(2,2′,2″-联三吡啶)合铁(3+)离子[tris(2,2′,2″-terpyridine)iron(3+)ion][47779-99-7]具有浅蓝绿色。这种铁(Ⅲ)盐只能由相应的铁(Ⅱ)离子的氧化来获得。就溶剂的还原作用和配体的离解作用而论，它是非常不稳定的。它的氯(Ⅶ)酸盐[21536-42-5]已有报道。

8.7.　大环配体络合物

大环配体络合物中的大环配体是指至少含有四齿而且能完全包围金属的配体。正如螯合多齿配体之能生成较稳定的络合物一样，多齿大环配体能比相似的多齿开链配体生成更为稳定得多的络合物。这种现象称为大环效应。大环效应主要来自于有利的熵效应，但常常也来自于有利的焓变。除了含有氮配位原子的大环外，还有含磷、氧和硫配位原子，或兼而有之的大环配体。铁是能够形成大环络合物的许多金属元素之一。

酞菁络合物是通过邻苯二甲腈与金属卤化物的反应来制备的。它们一般有很深的颜色，并且是重要的工业颜料。酞菁合铁(Ⅱ)(iron(Ⅱ)phthalocyanine)[132-16-1](5)的合成反应如下：

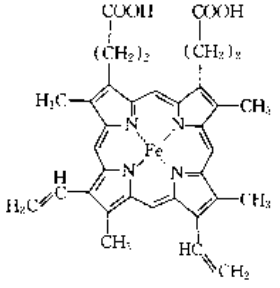


(5)

令反应物在 1-氯萘中回流，并在减压下在 450℃升华提纯。这个络合物的 X 射线衍射的晶体结构展现出其铁原子周围具有四方平面的几何结构，铁原子的形式氧化态为+2。这种络合物的一个有趣的特点是存在一种 S=1 的中间自旋态；那就是，平均电子构型有两个成单电子。Fe—N 键距 0.1926nm，介于高自旋络合物和低自旋络合物的期望值中间。

酞菁合铁是一种绿色化合物，不溶于大多数溶剂中。酞菁配体可以稳定化铁的低氧化态，通过化学还原或电化学还原，能够将点到四个电子加在这个络合物上，即获得形式氧化态为－2 的铁原子的络合物。由于这种络合物适合有多种氧化态，使它广泛地用于种种的化学和电化学氧化还原过程中作为催化剂。这种络合物会由于生成加合物而使铁具有六配位，外加配体加到大环的上、下。加合物常常是含氮碱，例如酞菁基双(吡啶)合铁[phthalocyaninato bis(pyridine)iron][20219-84-5]。通过磺化络合物上的苯基可以获得可溶的酞菁铁，例如可得四磺酸基酞菁合铁四钠(tetrasodium phthalocyaninetetrasulfonatoferrate)[41867-66-7]。

血红素(heme)[14875-96-8](6)，是天然大环配体络合物之一种。在人体中的血红蛋白和肌红蛋白里都含有血红素。肌红蛋白(Mb)含有一个多肽链，当中夹着一个血红素基团，肽链中含有 150～160 个氨基酸残基，准确数目决定于含有它的物种。血红蛋白(Hb)的分子量约 64500，含有四个类似于肌红蛋白的亚单位，这四个亚单位很类似但不完全等同，其中两个是 α 单位，另两个是 β 单位，每个亚单位当中都夹着一个血红素基团。在每个血红蛋白亚单位和肌红蛋白里，血红素基团中的铁原子又与组氨酸残基的咪唑支链上的氮原子相联。



(6)

根据以上所述，在Hb和Mb中的铁原子在没有结合氧(脱氧变体)时应该是五配位的。事实上可能有一个水分子松弛地结合在第六个配位位置上（即与组氨酸氮原子处于反位）而形成一个变形的八面体结构。在脱氧-Mb和脱氧-Hb中的铁原子都是高自旋的Fe(Ⅱ)，有四个成单电子。此时的铁原子在血红素基团平面上约0.08nm处，而略靠近组氨酸。在承载O_2时，铁(Ⅱ)变成低自旋而跌入血红素基团平面的"孔洞"中。Hb在肺中摄取了氧并通过循环系统把氧分子带到身体组织各部。它的另一个功能是将CO_2带回到肺里。细胞则靠肌红蛋白分子来摄取氧并储备在Mb中以备代谢作用之需。

为了认识血红素结合氧分子的机制，人工合成了许多卟啉铁络合物作为模型物。如所谓铁"尖桩-篱笆"卟啉类("picket-fence" porphyrins)和铁"旅行包"卟啉类("picnic basket" porphyrins)等，它们都能可逆地结合氧。详见参考文献[48]。

9. 分析方法

常量的铁化合物可以用重量法或容量法进行分析。重量法分析是将可溶的试样沉淀为氧化铁水合物，干燥后在900～1000℃煅烧为Fe_2O_3至恒重。容量法分析是先将试样通过琼斯还原管(Jones reductor)将Fe(Ⅲ)还原为铁(Ⅱ)，然后用锰(Ⅶ)酸钾、重铬(Ⅵ)酸钾、硫酸铈(Ⅳ)或氯(Ⅶ)酸铈(Ⅳ)的标准溶液进行滴定。使用铈盐或重铬酸钾滴定时需用指示剂来确定终点。

测定低浓度的铁试样可以用分光光度法。先用过量还原剂将铁(Ⅲ)还原为铁(Ⅱ)，并用1,10-菲咯啉或更灵敏的4,7-二苯基-1,10-菲咯啉作生色剂，溶液pH值调在约3.5。然后以吸光度510nm进行测定，并与标准曲线比较。

10. 健康与安全

铁是人体所需的微量元素之一，它在人体中有着多种的生理功能。一个体重70kg的人体总含铁量近于4.5g，其中73%结合于血红蛋白，24%贮存于铁蛋白和血铁黄蛋白，还有3%存在于肌红蛋白和其他组织中。铁存在于大多数食物中，肉、禽、鱼类及其制品是食物铁的良好来源，其中肌肉和肝脏含铁量高，利用率好。典型的西欧膳食每天提供的铁量为男人16mg，女人12mg。也有人推荐男人每天摄取铁10mg，女人18mg。

人体对铁的需求不是多多益善。具有环境危险性的铁化合物是Fe_2O_3粉尘，空间的容许极限是5mg/m³。慢性吸入Fe_2O_3会导致铁肺病。产生此类粉尘的车间应有良好的通风设备，并给操作者提供防尘面罩。大多数其他铁盐，只要按照安全规程操作，则是安全的。吞咽大量铁盐后，急性中毒的症状是呕吐、胃肠道出血、肺炎、痉挛、昏睡、黄疸等[49]。致死量为200～250mg/kg。大多数铁中毒的死伤者都是幼儿。

参考文献

[1] McHenry, R., "The New Encyclopaedia Britannica", 15th ed., vol. 6, p. 387, Encyclopaedia Britannica Inc., Chicago, 1993.

[2] 钟汉、姚凤良主编，《金属矿床》，12～13页，地质出版社，北京，1987年。

[3] 刘英俊等编著，《元素地球化学》，88页，科学出版社，北京，1986年。

[4] 程鸿主编，《中国自然资源手册》，640～645页，科学出版社，北京，1990年。

[5] 纪纫容等，现代化工，(1)，57(1987)。

[6] 郭保章等编著，《化学史简明教程》，56～59页，北京师范大学出版社，北京，1985年。

[7] 北京化工学院化工史编写组编，《化学工业发展简史》，29～97页，科学技术出版社，北京，1985年。

[8] 杨宗志，化工商品科技情报，(2)，24～25(1994)。

[9] 同[7]，158页。

[10] 李祥君，现代化工，(2)，11～12(1991)。

[11] Büchener, W. et al., Transl. by Terrell, D. R., "Industrial Inorganic Chemistry", pp. 534 ～ 535, VCH, Weinheim, 1989.

[12] Wells, A. F., "Structural Inorganic Chemistry", 5th ed., p. 551, Oxford, 1984.

[13] 周公度，《无机结构化学》，481页，科学出版社，北京，1982年。

[14] Shriver, D. F. et al., "Inorganic Chemistry", p. 581, Oxford, 1990.

[15] 战凤昌等，《专用涂料》，486页，化学工业出版社，北京，1993年。

[16] 同[12]，pp. 544～545；552；597.

[17] 同[11]，p. 536.

[18] 朱骥良、吴申年主编，《颜料工艺学》，184～194页，化学工业出版社，北京，1989年。

[19] 化学工业出版社组织编写，《化工生产流程图解》，上册，398页，化学工业出版社，北京，1990年。

[20] 刘长让等，河南化工，(10)，20～22(1991)。

[21] 席美云等，涂料工业，(2)，1～3(1992)。

[22] DE—OS 4235944(28 Apr. 1994), Lerch, K. et al. (Bayer AG).

[23] 邹月飞，现代化工，(6)，35～36(1989)。

[24] 魏月华等，广东化工，(2)，34～36(1994)。

[25] CN—GK 86 108451(1988年11月16日)，胡本坚等(武汉钢铁公司专利管理室)。

[26] CN 1082513A(1994年2月23日)，叶继雄等(湖北省黄石市黄石汽车工业公司)。

[27] 同[11]，p. 538.

[28] 化工部化工产品标准审查委员会编，《中国无机化工产品质量标准全书》，上册，331～338页，化工部标准化研究所，北京，1992年。

[29] 同[18],171～176 页。
[30] 同[19],399 页。
[31] 邵建华,化学工程师,(5),13～15(1991)。
[32] 李省云等,山西化工,(11),33～36(1993)。
[33] 岳天仪等,应用化学,(2),53～56(1994)。
[34] DE—OS 4235945(28 Apr. 1994),Lerch,K. et al. (Bayer AG).
[35] 同[18],155～157 页。
[36] 同[19],397 页。
[37] DE—OS 3341885(30 May 1985),Rademachers,J. et al. (Bayer AG).
[38] CN 1085190A(1994. 4. 13),刘元江(山东蒙阴棉纺织厂染织分厂)。
[39] 同[19],193 页。
[40] 辛凤鲜等,化学工程师,(3),12～13(1993)。
[41] CN 1038073A(1989. 12. 13),[法]勒内·克莱尔等(阿托化学公司)。
[42] M. E. 波任等著,天津化工研究院组织翻译,《无机盐工艺学》,上册,419～426 页,化学工业出版社,北京,1982 年。
[43] 陈守东,山西化工,(3),7～8(1992)。
[44] 刘长让等,无机盐工业,(5),18～20(1991)。
[45] CN 1071895A(1993. 5. 12),庚为鑫等(北京科技大学)。
[46] CN 1043297A(1990. 6. 27),谭正洪等。
[47] 同[12],p. 583.
[48] Collman, J. P. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**(14), 6245～6251(1994).
[49] Moore, J. W., "Inorganic Contaminants of Surface Water", pp. 148～149,世界图书出版公司,北京,1992(英文版)。

基本参考文献

1. 日本化学会编,曹惠民等译,《无机化合物合成手册》,第 1 卷,化学工业出版社,北京,1983 年。
2. 日本化学会编,安家驹等译,《无机化合物合成手册》,第 2 卷,化学工业出版社,北京,1986 年。
3. Bailar, J. C. et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 3, Oxford, 1973.
4. 朱声逸等,《配位化学简明教程》,天津科学技术出版社,天津,1990 年。
5. 项斯芬,《无机化学新兴领域导论》,北京大学出版社,北京,1988 年。
6. 徐志固,《现代配位化学》,化学工业出版社,北京,1987 年。

tieyangti

铁氧体 Ferrite

戴道生 北京大学物理系

1. 化学成分和晶格…… 201
1.1. 尖晶石型铁氧体…… 201
1.2. 石榴石型铁氧体…… 202
1.3. 磁铅石型铁氧体…… 202
2. 制备…… 203
2.1. 多晶铁氧体…… 203
2.2. 铁氧体单晶…… 204
2.3. 铁氧体薄膜…… 204
3. 铁氧体的内禀磁性…… 204
3.1. 尖晶石铁氧体的亚铁磁性…… 204
3.2. 石榴石铁氧体的磁性…… 206
3.3. 立方晶系铁氧体的磁晶各向异性…… 207
3.4. 铁氧体的磁致伸缩…… 208
3.5. 钡铁氧体的磁性和各向异性…… 208
4. 铁氧体的技术磁性和应用…… 208
4.1. 软磁材料…… 208
4.2. 硬磁材料…… 210
4.3. 微波铁氧体…… 211
4.4. 磁记录材料…… 212
基本参考文献…… 213

铁氧体又称磁性陶瓷，旧称铁淦氧，系以氧化铁和氧化锰、氧化锌、氧化镍等为主要成分的复合氧化物。是一种非金属磁性材料。按晶格类型可分为尖晶石型、磁铅石型和石榴石型等三类。

早在公元前三百多年中国就用天然磁石来做指南针(司南)，它的主要成份就是Fe_3O_4，可算是最早的铁氧体。今天的铁氧体磁性材料，在国民经济的各个领域，如通讯、信息存取、军事和宇航等方面有着巨大的应用价值，并已发展成几百亿美元的产业。铁氧体在物理学领域已形成一个较大的专门学科。从性能来说，已具有软磁、硬磁、旋磁、矩磁等不同的应用范畴；从化学成份和结构来看，有尖晶石型、石榴石型和磁铅石型三类，前两类具有立方结构，后一类属六角晶系。

1932年第一次人工合成铁氧体；40年代因战争的需要，软磁铁氧体得到迅速发展，1952年制成了磁铅石铁氧体；1956年发现了石榴石型铁氧体。之后，软磁、硬磁、旋磁、矩磁等各类材料都得到了广泛应用，并形成了专门的生产工艺和自动化生产线，在其磁性的基本研究方面也取得了很大的成功。40年代Neel给出亚铁磁性理论；1950年Anderson较系统地建立了超交换作用理论；同时还建立和发展了旋磁材料中电磁波的传输理论、磁共振理论、以及相关的交叉效应和理论(如磁声、磁性半导体等)。

由于铁氧体单晶和薄膜的制备成功，使磁记录、磁泡寄存器等在高技术领域中得到广泛的发展。微波积成器件也在此基础上得到发展。

1. 化学成分和晶格

1.1. 尖晶石型铁氧体

化学式为MFe_2O_4(M为二价金属)的铁氧体，与天然的尖晶石$MgAl_2O_4$的晶格结构相同，因而得名。如以M离子为立方体的顶点，它具有面心立方的晶格结构。其晶格常数与离子半径有关，多在0.83～0.85nm之间。在每一个晶包中有32个氧原子、8个M原子和16个Fe原子。同时在一个晶包中还有氧离子组成的32个八面体空间，它被16个阳离子占据，称为B位，和64个四面体空间，称为A位，但只有8个阳离子填在其中，这样就有72个空位，为不正分离子替代提供了方便。具体结构如图1所示。

目前研究和生产最广泛、实用性最强的是两种或三种铁氧体组成的复合型铁氧体，例如$Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$，$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$，$Li_{0.47}Ni_{0.06}Fe_{2.47}O_4$等。其化学成分和离子价关系可表示为一个普通的形式：

$$(X_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+})\ [Y_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]\ O_4$$

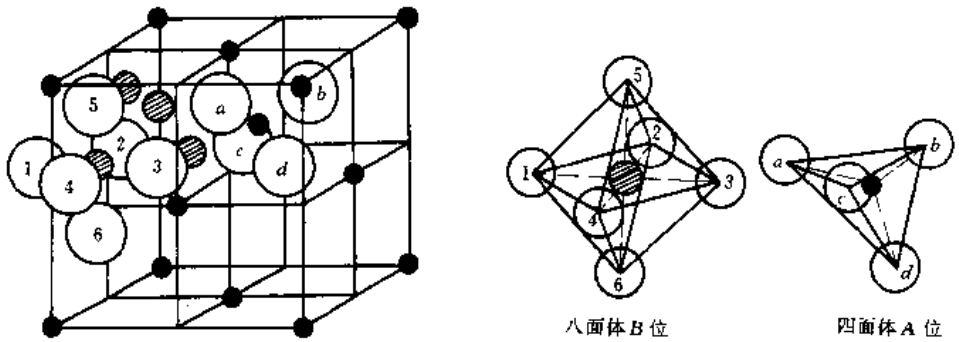


图1　尖晶石型铁氧体的晶格结构

其中（）表示四面体（A位），[ ]表示八面体（B位），X表示Mn和Zn，Y表示Ni和$Li^{+}Fe^{3+}$等。不同阳离子占据A位或B位的机率的大小与该离子在晶体中受到的作用（如库仑作用，键合作用等等）以及离子半径大小有关。根据实验和理论研究离子占据B位最大可能的机率，可排列成以下的顺序：Cr^{3+}，Ni^{2+}，Ti^{4+}，Mn^{3+}，Cu^{2+}，Al^{3+}，Li，Mg^{2+}，Cu^{+}，Fe^{2+}，Co^{2+}，V^{3+}，Fe^{3+}，Mn^{2+}，Ga^{3+}，Ag^{+}，Ti^{3+}，Cd^{2+}，Ca^{2+}，Zn^{2+}，In^{3+}。在一些实际的铁氧体中，二价的阳离子可能全部占据A位或B位，前者称为正型铁氧体，后者称为反型铁氧体。表1给出了常见的铁氧体的离子分布情况。了解离子的分布，对磁性的研究和实际应用都非常重要。

表1　几种铁氧体在平衡态时的类型

分子式	结　构　式	类型	备　注
$NiFe_2O_4$	$(Fe^{3+})[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_4$	反型	
$CoFe_2O_4$	$(Fe^{3+})[Co^{2+}Fe^{3+}]O_4$	反型	
Fe_3O_4	$(Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$	反型	
$CuFe_2O_4$	$(Fe^{3+})[Cu^{2+}Fe^{3+}]O_4$	反型	
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$(Fe^{3+})[Li_{0.5}Fe_{1.5}]O_4$	反型	
$ZnFe_2O_4$	$(Zn^{2-})[Fe_2^{3+}]O_4$	正型	
$CaFe_2O_4$	$(Ca^{2-})[Fe_2^{3+}]O_4$	正型	
$MnFe_2O_4$	$(Mn_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+})[Mn_x^{2+}Fe_{2-x}^{3+}]O_4$	中间型	退火样品 $x=0.19$
$MgFe_2O_4$	$(Mg_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+})[Mg_x^{2+}Fe_{2-x}^{3+}]O_4$	中间型	退火样品 $x=0.9$

1.2.　石榴石型铁氧体

化学式为$R_3Fe_5O_{12}$（R为三价的稀土元素）的铁氧体，与天然的石榴石$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$的晶格结构相同，属体心立方晶系。每个晶胞含8个分子式，共有160个离子。晶格常数a与离子半径有关，一般为1.22～1.25nm。Fe^{3+}分别占据24个四面体中心间隙（d位）和16个八面体中心间隙（a位），R^{3+}则位于24个十二面体中心（c位）。所有阳离子都处在由氧离子构成的a、c、d三种次晶格中。由于稀土离子半径较大，都占据在十二面体中，见图2。离子掺杂或替代时，过渡金属占a或d位的倾向大小和尖晶石型铁氧体中离子占位情况相同。用途最广的为钇铁石榴石$Y_3Fe_5O_{12}$（简写YIG）和$Gd_3Ga_5O_{12}$（GGG），由于阳离子代换比较容易而形成各种用途的材料（如微波、磁泡、磁光、光传输器件等）。表2给出了一些稀土石榴石铁氧体的晶格常数和密度值。

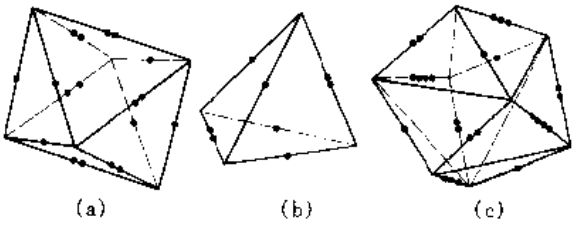


图2　钇铁石榴石（$Y_3Fe_5O_{12}$）结构中三种阳离子间隙
a. 八面体座（16a），·表示2.68Å，··表示2.99Å；
b. 四面体座（24d），·表示3.16Å，··表示2.87Å；
c. 十二面体座（24c），·表示2.68Å，··表示2.81Å，…表示2.87Å，┈表示2.96Å；1Å＝0.1nm

表2　常见的稀土石榴石铁氧体的晶格常数和密度

项目	GGG	YIG	SmIG	GdIG	TbIG
a,nm	1.239	1.2376	1.2529	1.2471	1.2436
ρ,g/cm^3	7.02	5.17	6.23	6.46	6.55
项目	DyIG	HoIG	YbIG	LuIG	(Pr_1Y_2)IG
a,nm	1.2405	1.2375	1.2302	1.2283	1.2446
ρ,g/cm^3	6.61	6.77	7.06	7.14	5.42

深入的实验研究表明，在常温下重稀土石榴石结构畸变出正交菱面体，只是在低温下才具有立方对称结构。

1.3.　磁铅石型铁氧体

磁铅石型铁氧体得名于天然磁铅石矿Pb（$Fe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5})_6O_{19}$。以$BFe_6O_{19}$分子形式（B为二价碱土

金属）的六角晶系为主，最常用的是钡和锶铁氧体。氧离子组成密堆六角形的对称空间，一个晶胞中包含四个化学分子式，沿 c 轴可看到，一个晶胞中有十层氧离子，其中八层中每层有 8 个氧离子。每隔 4 个氧离子层出现 1 个 Ba 离子取代氧离子层中 1 个氧而处在其中，这一层叫 Ba 层，这样，每四层是按尖晶石结构组合，又称 S 层。一个晶胞由两个 Ba 层和两个 S 层组成，用 $(B_1S_4)_2$ 表示。这样的结构中氧离子共形成五种晶位：三种八面体晶位，即 $12k$，$4f_2$，$2a$；四面体 $4f_1$ 晶位和六面体 $2b$ 晶位。六面体是由五个氧离子组成，见图 3。Fe^{3+} 并不处在间隙的中间，而是处在它的上下（$4e$ 位）。钡铁氧体的晶格常数 $c=2.1194$nm，$a=0.5893$nm。因沿 c 轴有很强的各向异性，可做成很好的永磁材料。

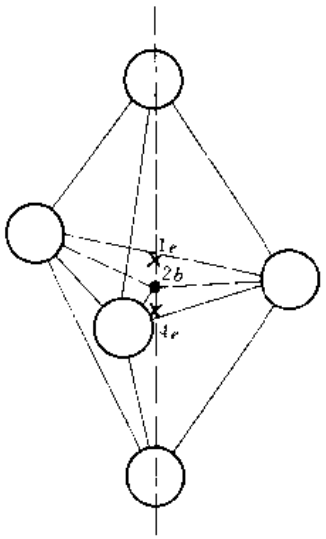


图 3　晶位示意图

上述化学成分的铁氧体常用 M 表示其类型。后来又发展了 U、W、X、Y、Z 等六角结构的铁氧体，由于其性能和 M 型差不多，因而现在很少生产。表 3 给出了这几类六角铁氧体的化学分子式和结构等特性。

2. 制　备

各类多晶铁氧体的制备工艺基本相同，而单晶和薄膜的制备则因材料而异。

2.1. 多晶铁氧体

制备多晶铁氧体的过程有很多环节，从原则上看关键的环节有两个，一是确定化学分子式（分子设计）并按其成分配料，二是在高温中烧结，使完成固相化学反应。由于原料来源和形态不同而有氧化物法、化学共沉淀法、盐类分解法、喷射燃烧法、溶胶-凝胶法等；为保证化学反应充分和产品具有不同的形状，而有干压、湿压、热压、注浆、磁场成型等。再经高温固相反应，使产品具有优良物理性能。具体的工艺过程概括如下：

配料 → 磨细和均匀混合 → 预反应 → 再磨细 → 成型 → 高温烧结（固相反应）→ 整形、检测

在保证准确配料后，固相反应过程中氧含量（通常称为反应气氛）和反应温度对不同的铁氧体不同。除钡铁氧体的预反应的温度较高（≥1350℃）而最后烧结温度较低外，其余的情况都是预反应温度（800～1000℃）比烧结温度（1000～1300℃）低。对石榴石铁氧体来说，多在 1400℃的氧气氛中烧结。$NiFe_2O_4$ 为主的铁氧体烧结温度较低（～1150℃），有时还需要通一定的氧气，以保证铁离子都为三价。而锰锌铁氧体烧结温度较高（～1300℃），并要在氮气或真空中冷却，以防在降温中产生三价锰离子（$4MnO+O_2 \longrightarrow 2Mn_2O_3$）。

总的说来，铁氧体的化学成分确定后，材料可能达到的最佳内禀磁性就确定了。而固相反应过程对材料的技术磁性起关键作用。因此，要获得高性能的铁氧体，多采用严格自动控制的烧结工艺过程。烧结工艺中的化学反应在不同温度有不同的平衡过程，对各种材料有它相应的平衡相图。

表 3　几种主要的六角晶系铁氧体之化学组成与构型

符号	化学组成	空间群	晶体结构	单胞所含氧离子层数	c 轴 Å②	分子量	X 光密度① g/cm³
M	$BaFe_{12}O_{19}$	$P6_3/mmc$	RSR*S*	10	23.2	1112	5.28
W	$BaMe_2Fe_{16}O_{27}$	$P6_3/mmc$	RSSR*S*S*	14	32.8	1575	5.31
Y	$Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$	$P\bar{3}m$	3（ST）	3×6	3×14.5	1408	5.39
Z	$Ba_6Me_4Fe_{48}O_{82}$	$P6_3/mmc$	RSTSR*S*-T*S*	22	52.3	2520	5.33
X	$Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$	$R\bar{3}m$	3（RSR*S*-S*）	3×12	3×28.0	2686	5.29
U	$Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$	$R\bar{3}m$	3（RSR*S*T*-S*）	3×16	3×38.1	3622	5.31

① X 光密度系指 $Me=Fe^{2+}$ 时的数值；

② 1Å＝0.1nm。

2.2. 铁氧体单晶

单晶体是宏观上体现一定对称性的固体，其内部所有原子、离子或分子的排列和空间分布都有一定的周期性。单晶的制备，在原则上是控制液相到固相转变过程，只允许极少数晶粒择优生长成大块晶体。常用的制备铁氧体单晶的方法有：熔体固化法、拉晶法、布里兹曼(Bridgman)法、熔剂法、气相生长法，以布里兹曼法用得最多。

布里兹曼法的原理是将原料放在一个尖底的坩埚中，在高温炉内加热使料熔融后，缓慢的先使坩埚底部冷却(如10℃/h)。由于底部的熔料先冷却而固化，并结晶成小晶体，随着坩埚由下至上的逐步缓冷，小晶体逐渐长成大晶体。为能生长成很大的单晶体，要求炉温稳定并有一定的梯度，以便在坩埚由高温向低温移动时产生缓慢的降温效果。目前常用此法制备锰-锌和镍-锌铁氧体单晶，大的可达10kg量级。

熔剂法可用来制备各类铁氧体，因所生产的晶体较小，目前多用它来制备各类石榴石单晶。此法在制备所要的单晶时还要加不少助熔剂，如$PbO\text{-}B_2O_3$、$PbO\text{-}Bi_2O_3$、$PbO\text{-}BaO$。由于PbO在1350℃会分解成$Pb+O_2$，Pb挥发而成有害气体，要注意防护。且Pb对Pt坩埚有腐蚀作用。因此，生长单晶的炉温多控制在1320℃以下。在所有的料熔融并均匀混合后，对熔体非常缓慢的降温(0.5～5℃/h)，降到1000℃左右取出坩埚(突然冷却)使晶体和助熔剂分离，这是为了避免在低于950℃后晶体再熔入助熔剂中。

2.3. 铁氧体薄膜

目前无论是制备单晶还是多晶铁氧体薄膜，多采用化学或物理的气相外延的方法，也有采用液相外延的方法。一般薄膜的厚度多为微米量级，因此，膜都必须沉积在一定形状的基片上。在制备单晶薄膜时，其结构和晶格尺寸要和基片相匹配。由于磁泡存储和磁光器件的需要，目前以生长YIG及Bi，Ca替代石榴石单晶为主，在高温和气相状态外延到GGG基片上。反应过程如下式：[(g)和(s)分别表示气态和固态]所示：

$$3YCl(g)+5FeCl_2(g)+\left(\frac{13}{2}\right)H_2O(g)+\left(\frac{13}{4}\right)O_2 \longrightarrow Y_3Fe_5O_{12}(s)\downarrow+13HCl(g)$$

多晶铁氧体薄膜常用来制作微型电感器件，以及微波积成器件(如微型相移器，环行器等)。

3. 铁氧体的内禀磁性

铁氧体中的阳离子大多具有磁矩，例如对尖晶石铁氧体，根据Anderson理论，占A位的离子的磁矩取向与占B位的离子的磁矩的取向相反。同一种位子上的离子磁矩的取向相同。这样，当化学成分设定之后，每个分子磁矩的大小就定了，而且居里温度也就确定了。这种磁特性不随外磁场或其它的作用改变，故称为内禀磁性。磁晶各向异性和磁致伸缩也属于内禀磁性的重要组成部分。

3.1. 尖晶石铁氧体的亚铁磁性

(1) 磁矩 尖晶石铁氧体中的阳离子的磁矩大小由其$3d$壳层的电子的自旋磁矩按Hund定则来决定，其具体数值参见表4。由于每个分子中A位的离子磁矩与B位的磁矩取向相反，但未抵消。这种未低消的磁性人们称之为亚铁磁性(ferrimagnetism)。表4给出了一些铁氧体的分子磁矩的数值。根据此数值可以计算出0K基态时单位体积的磁矩。

对于一些掺锌的复合铁氧体，如$(Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+})[Me_{1+x}^{2+}Fe_{1-x}^{3+}]$，其中Me表示Co、Ni、$Mg^{2+}$、$Mn^{2+}$、0.5$(Li^{+}Fe^{3+})$等离子。可以从下述公式计算出每分子的磁矩大小：

$$m=m_B-m_A=[10x+m_x(1-x)]$$

式中 m——分子磁矩，μ_B；

m_A，m_B——分别为A、B位上的Fe离子磁矩，μ_B；

m_x——阳离子磁矩，μ_B；

x——掺锌量。

图4给出了两种铁氧体复合后的磁矩化关系曲线。从图上可以看到，当$x=0.5$时m有极大值，$x>0.5$后m的数值下降。其原因是A位中磁离子数减少，使A和B位中的离子的磁交换作用降低，B位中离子磁矩由平行排列转变为成角取向，或成反平行排列，到$x=1$时，

表4 离 子 磁 矩

3d电子数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
离子种类	Sc^{3+} Ti^{4+} V^{5+} Cr^{6+}	Ti^{3+} V^{4+} Cr^{5+} Mn^{6+}	Ti^{2+} V^{3+} Cr^{4+} Mn^{5+}	V^{2+} Cr^{3+} Mn^{4+}	Cr^{2+} Mn^{3+} Fe^{4+}	Mn^{2+} Fe^{3+} Co^{4+}	Fe^{2+} Co^{3+} Ni^{4+}	Co^{2+} Ni^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cu^{1+} Zn^{2+}
离子磁矩，μ_B	0	1	2	3	4	5	4	3	2	1	0

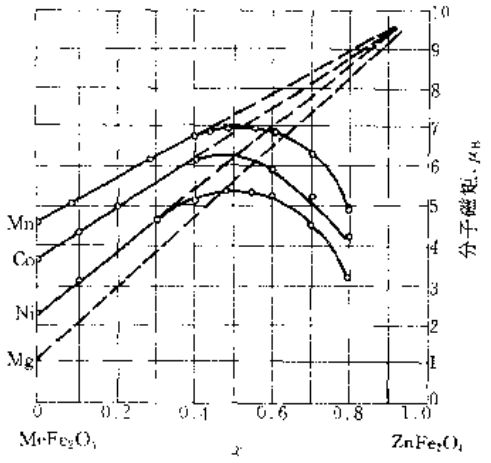


图 4　几种复合氧体 $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 的分子磁矩

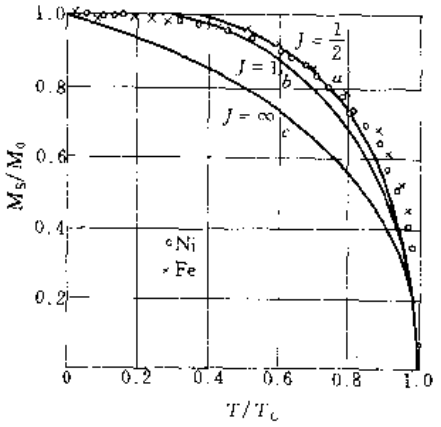


图 5　自发磁化强度和温度的关系

即锌铁氧体情况，磁矩为零。

(2) 饱和磁化强度与温度的关系，居里温度 T_c 和抵消温度 T_{comp}（或简写成 T_d）　当温度由 0K 升高时，任何磁性材料的磁矩都要降低。其变化的过程可用 Brilouin 函数来近似的描述：

$$B_J=\left(\frac{2J+1}{2J}\right)\coth\left[\left(\frac{2J+1}{2J}\right)y\right]-\left(\frac{1}{2J}\right)\coth\left(\frac{1}{2J}y\right)$$

$$y=g\mu_B JH_{eff}/kT$$

$$H_{eff}=H_e+H_m$$

式中　J ——总角动量量子数；

g ——g 因子；

μ_B ——玻尔磁子；

H_{eff} ——有效场；

k ——Boltzmann 常数；

H_e ——外磁场等效场；

H_m ——交换作用等效场。

从 y 和 B_J 两式可以解出磁化强度 M 和 T 的关系，图 5 给出了约化的自发磁化强度和温度的关系，图 6 示出了一些铁氧体克磁化强度与温度的关系。可以看到，在某一特定温度后磁性消失，这一温度称为居里温度，用 T_C 表示，对铁氧体来说，这一温度又叫 Neel 温度。

实际上铁氧体的饱和磁化强度与温度的关系比金属

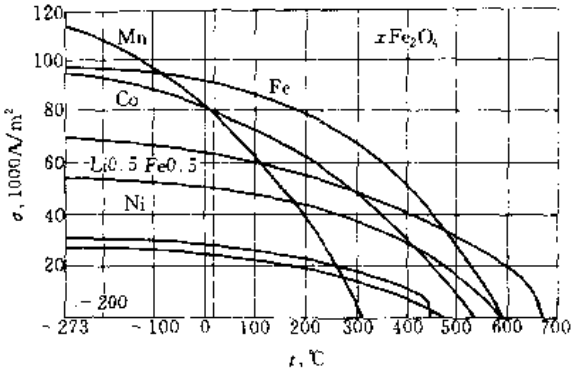


图 6　几种尖晶石型单铁氧体的 σ-T 曲线

的情况要复杂，Neel 从理论上预言有三种变化形式，如图 7 所示。它表示了 A 位和 B 位上磁矩 M_A 和 M_B 分别随温度变化的关系，以及实验上可测量到的 $M_S=|M_B-M_A|$。另外还可以看到，存在一个使 $M_S=0$ 而 M_B 和 M_A 都不为零的温度，这个温度叫抵消温度，用 T_{comp} 表示（简写成 T_d）。

从理论看，铁氧体的居里温度由 A 位和 B 位的离子的交换作用强弱来决定，从定域分子场理论可以导出 T_C 与各个交换作用的关系，对于简单的正型或反型铁氧体，只考虑 A 和 B 位的交换作用（用 J_{AB} 表示）情况，近似的

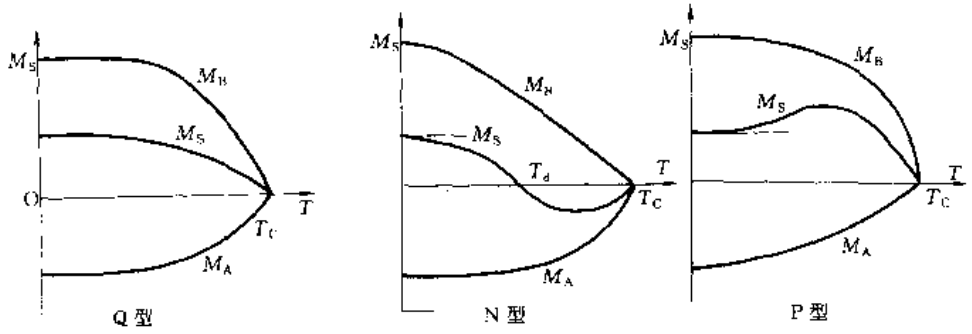


图 7　铁氧体饱和磁化强度的温度特性

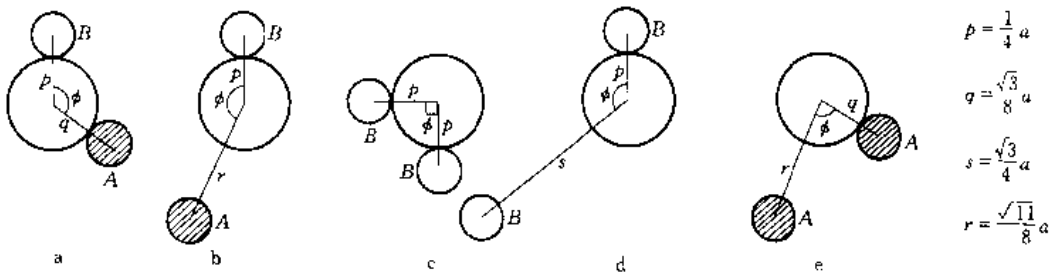


图 8 尖晶石型铁氧体中超交换作用的五种情况

a. $\phi=125°9'$；b. $\phi=154°34'$；c. $\phi=90°$；d. $\phi=125°2'$；e. $\phi=79°38'$

得到：

$$T_C=2ZJ_{AB}S(S+1)/3k$$

式中 T_C ——居里温度，K；

Z ——A-B 之间最近邻数；

S ——总自旋角动量；

k ——Boltzmann 常数。

此式和实验只是定性的相符。实际上因 J_{AB} 很难准确计算，而常用此公式和实验结果来估计超交换作用的量级。

尖晶石结构中各磁性离子的相对位置共有五种，如图 8 所示，根据超交换作用理论，阳离子和氧离子间距越近，两个阳离子通过氧形成的交角越大，其交换作用越强。由图 8 可看到 $p<q<r<s$，图 8(a)的情况给出的交换作用最强，图 8(c)的情况次之。其他都比较弱。根据理论可得到 A 和 B 位的交换作用常数 J_{AB} 是负的，因此 A 位和 B 位上的磁矩彼此反平行取向，J_{BB} 是正的，所以 B 位上磁矩取向相互平行。

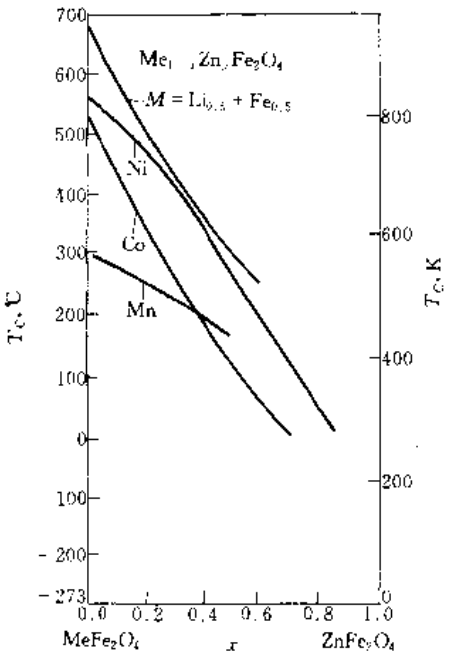


图 9 几种含锌铁氧体的居里点与成分的关系

复合铁氧体的居里温度因阳离子不同，使 J_{AB} 有所变化，图 9 给出了不同含锌量的铁氧体的居里温度随锌含量的增加而下降的结果。

3.2. 石榴石铁氧体的磁性

上面提到，在石榴石结构中有三个次晶位 a，c，d。由于 a 和 d 晶位中 Fe^{3+} 离子间的交换作用最强，而且是负的，所以在这两个晶位上的 Fe^{3+} 离子的磁矩取向彼此相反。c 位的离子(主要是稀土元素)的磁矩取向与 a 和 d 位上合磁矩的方向相反，这样，一个分子的磁矩大小可以用下式给出：

$$m_s=m_c-m_d-m_a$$

以玻尔磁子 μ_B 为单位可以写成：

$$m_s=6m_c-(6m_d-4m_a)-6m_c-10$$

$$m_c=g_cJ$$

$$m_d=m_a=g_aS$$

$$J=L+S$$

式中 J 总角动量量子数；

L ——轨道量子数；

S ——自旋量子数；

g ——g 因子。

对 Fe^{3+} $S=5/2$ 和 $g_s=2$；对于稀土离子 g 和 J 的数值见表 5。其中 g 由下式决定：

$$g=1+\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$$

简单稀土石榴石铁氧体的磁性与温度变化的关系如图 10 所示。从图上可看到，低温时有些铁氧体的分子磁矩很大，但随温度的上升而降低较快，并存在抵消温度。所有的样品的居里温度基本相近，T_C 在 540℃～560℃。这是因为 T_C 由 a 位和 d 位中 Fe^{3+} 离子间交换作用决定。出现抵消温度 T_a 原以为可简单的看成磁矩相互抵消为零。实验结果表明，在此温度发生了某种相变。到目前

表 5　钇和三价稀土离子的 g 和 J 的数值

稀土离子	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
S	0	0	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2	3	5/2	2	3/2	1	1/2	0
L	0	0	3	5	6	6	5	3	0	3	5	6	6	5	3	0
J	0	0	5/2	4	9/2	4	5/2	0	0	6	15/2	8	15/2	6	7/2	0
g	0	—	6/7	4/3	8/11	3/5	2/7		2	3/2	4/3	5/4	6/3	7/6	8/7	

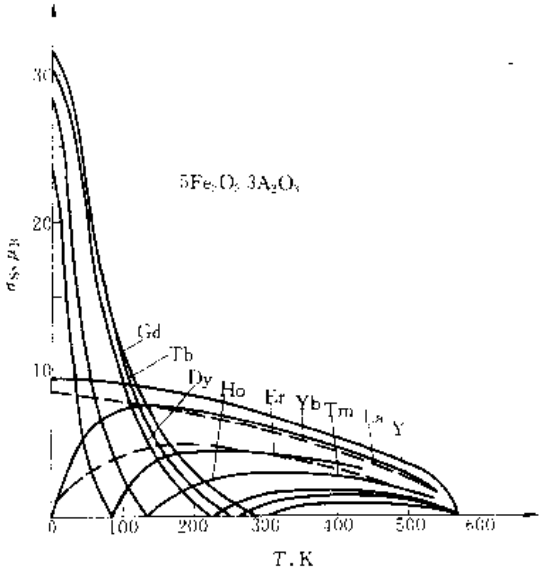


图 10　稀土金属石榴石型铁氧体的 σ-T 曲线

为止，对重稀土石榴石的研究结果认为，即使在外磁场为零时，这种相变的类型还没有了解清楚。例如，在 T_d 处 *DyIG* 和 *HoIG* 的线性热膨胀系数不连续，而晶格常数和比热是连续的，*GdIG* 和 *TbIG* 晶格常数在 T_d 却发生跳跃。

由于稀土离子具有很强的自旋-轨道耦合作用，而表现出很强的单离子各向异性。因此，在低温下其磁矩的取向将不遵守 Neel 的磁结构模型。中子衍射实验对 HoIG 研究结果表明，Fe^{3+} 离子的磁矩沿<111>取向，而 Ho^{3+} 的磁矩分布在与<111>成 23°和 63°的锥体内，即与 Fe^{3+} 离子的磁矩成一定的角度。在高温时 HoIG 的磁结构遵守 Neel 的磁结构模型。其他的也如此。

3.3.　立方晶系铁氧体的磁晶各向异性

对立方晶系的晶体，一般说其磁晶各向异性都不大，多用做软磁材料。所谓磁晶各向异性是指晶体磁化时，所需要的磁场能与磁矩在晶轴的取向有关。如以立方晶系的三个主轴为直角座标系的 x,y,z 座标轴，则磁矩 M 在空间的取向的方向余弦为 α_1,α_2，和 α_3。则磁晶各向异性能可写成：

$$E_K=K_0+K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2+\alpha_2^2\alpha_3^2+\alpha_3^2\alpha_1^2)+K_2\alpha^2\alpha^2\alpha^2$$

其中 K_0,K_1 和 K_2 为各向异性常数，对绝大多数铁氧体来说，$K_1<0,K_2$ 可正可负。具体的数值参见表 6 和表 7。从理论和实验研究知，铁氧体的磁晶各向异性可用单离子模型来解释。Fe^{2+} 和 Co^{2+} 离子对各向异性的贡献是正的，其他金属离子的贡献是负的，而且各自随温度的变化也不相同，因而可以用不同离子的掺杂来控制各向异性的大小及其随温度变化的关系。这样就可以得到室温附近 $K_1\approx0$ 的材料。

表 6　某些简单尖晶石型铁氧体的磁晶各向异性常数

组成	T K	$K_1\times10^{-3}$ J/m³	$K_2\times10^{-4}$ J/m³	M_S kA/m	T_C K
Fe_3O_4	293	−11	−28	480	858
$MnFe_2O_4$	293	−3.4	≃0	415	573
	77	−17.9	−13		
	14.2	−14.0	−32		
$NiFe_2O_4$	293	−6.5		270	860
	4.2	−8.3			
$CuFe_2O_4$	293	−6.0		135	728
	77	−20			
$CoFe_2O_4$	293	270	360	400	793
	363	90			
	473	6.6			
$MgFe_2O_4$	293	−3.9		110	713
	88	−15			
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	293	−8.5		310	943
	77	−12.7			
		(−16.2)			
	20	−4.1	−3		

表 7　某些石榴石型铁氧体的磁晶各向异性常数

组　成	T,K	K_1,J/m³	K_2,J/m³
$Y_3Fe_5O_{12}$	300	-6.7×10^2	
	80	-22.0×10^2	
	4.2	-24.8×10^2	
$Y_3Fe_5O_{12}$	300	-7×10^2	-7.6×10^5
	80	-760×10^2	

续表

组 成	T,K	K_1,J/m³	K_2,J/m³
$Sm_3Fe_5O_{12}$	300	-25×10^2	$+1.0\times10^5$
	80	-1.2×10^5	
$Ho_3Fe_5O_{12}$	300	-5×10^2	-270×10^2
	80	-800×10^2	
	4.2	-12×10^5	
$Dy_3Fe_5O_{12}$	300	-5×10^2	$+214\times10^2$
	80	-970×10^2	
$Yb_3Fe_5O_{12}$	250	-7.5×10^2	
	4.2	$-6.7\times10^5$①	

① 从含10%Yb的YIG值外推得到。

3.4. 铁氧体的磁致伸缩

任何一个磁性材料在磁场中磁化时，在沿磁场的方向上其长度都要发生变化。这种现象称为线性磁致伸缩（常简称磁致伸缩）。这时其体积不变。在材料从高温（$T>T_C$）下降到 T_C 以下时要发生体积变化，由于 $H=0$，而称为自发体磁致伸缩。它是由交换作用引起的，是各向同性的。磁化时产生的线磁致伸缩，可用下式表示：

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{\alpha_i\beta_i}=\frac{1}{2}\lambda_{100}\left(\alpha_1^2\beta_1^2+\alpha_2^2\beta_2^2+\alpha_3^2\beta_3^2-\frac{1}{3}\right)+3\lambda_{111}(\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2+\alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3+\alpha_3\alpha_1\beta_3\beta_1)$$

式中 λ_{100}，λ_{111}——分别为沿(100)和(111)晶轴的磁致伸缩系数；

α_i，β_i——分别为磁矩取向和测量方向的方向余弦。

如被测磁体是多晶体，则上式变成：

$$\lambda=\left(\frac{\delta l}{l}\right)=\frac{3}{2}\lambda_s\left(\cos^2\theta-\frac{1}{3}\right)$$

式中 θ——磁矩和磁场之间的夹角；

λ_s——饱和磁致伸缩系数，$\lambda_s=(2\lambda_{100}+3\lambda_{111})/5$。

如磁体中存在内应力 σ，与磁致伸缩联系起来就产生了应力能；它对磁化过程会产生单轴各向异性的影响；可以表示为：

$$E_\sigma=-\frac{3}{2}\lambda_s\sigma\cos^2\theta$$

式中 E_σ——应力能，J/m³；

σ——内应力，kgf/m²，(1kgf/m²=9.80665Pa)。

大多数磁性材料的磁致伸缩系数 λ_s 在 $10^{-5}\sim10^{-6}$ 量级。而钴铁氧体和少数重稀土石榴石铁氧体的 λ_s 在低温时可达 10^{-4} 量级。利用离子替代也可以调节铁氧体的 λ_s 值。

3.5. 钡铁氧体的磁性和各向异性

对于一个钡铁氧体的分子 $BaFe_{12}O_{19}$ 中的八个 Fe^{3+} 离子占据 $12k$，$2a$ 和 $2b$ 位，其磁矩的取向一致。有四个 Fe^{3+} 占据 $4f_2$ 和 $4f_1$ 位，其磁矩取向与上述三个位置的磁矩取向相反。这样，一个分子的磁矩只有 $4\times5=20\mu_B$，其居里点约在700K左右。如果用三价金属离子(Al、Cr、Ga等)替代八面体中六面的三价铁离子，每个分子的磁矩随替代量基本上是直线下降，居里点也是如此。但如能替代 $4f_1$ 和 $4f_2$ 位置上的 Fe^{3+} 离子，则磁矩会有所增加，而居里点仍然呈直线下降的趋势。

钡铁氧体属六角晶系，其各向异性能的表述为：

$$E_k=K_{u1}\sin^2\theta+K_{u2}\sin^4\theta+\cdots$$

式中 E_k——各向异性能，J/m²；

K_{u1}、K_{u2}——向向异性常数，J/m²；

θ——磁矩与 c 轴的夹角。

$K_{u1}>0$ 为单轴各性异性，$K_{u1}<0$ 为平面型磁晶各向异性，即在与 c 轴垂直的平面内磁矩的能量最低。其数值比较大，有 4×10^5J/m³。虽用离子替代，其各向异性大小变化不大，仍维持在 10^5J/m³ 量级。

4. 铁氧体的技术磁性和应用

技术磁性是指在外磁场作用下，材料的磁性随磁场变化的特征。具有代表性的参数为：磁化率 χ（或磁导率 μ）、矫顽力 H_C、矩形比 M_r/M_S、磁滞回线等。这些量都与材料置备的过程和以后的处理有很大的关系，因而称为技术磁性。

通常都以材料的 H_C 大小将它分为软磁（H_C 很小）和硬磁（H_C 越大越好）两大类。铁氧体软磁材料又因其用途不同而再分为：铁氧体软磁、矩磁和微波三种。由于70年代和以前的计算机的内存都用矩形磁滞回线的铁氧体材料制做的，矩磁铁氧体的研究和生产是非常重要的领域，而目前已被半导体取代，只用在开关器件中。

4.1. 软磁材料

这类材料主要在不同频率下用作感抗元件。因此，其磁性参量与交流磁场的频率有密切关系。其低场磁导率 $\mu=\mu'-j\mu''$ 为复数。μ' 决定材料储能的大小（$\mu_0\mu'H^2/2$），μ'' 决定材料在磁化一周自身的能量损耗（$\pi\mu'\mu_0H^2$）。这两个量随频率的变化关系称为磁谱。图11示意的给出了软磁铁氧体材料的磁谱。Ⅰ为低频区（$f<10^4$Hz），μ' 和 μ'' 都不随 f 变化；Ⅱ为中频区（$f<10^6$Hz），其特点是 μ'' 因尺寸共振产生峰值，它可由器件设计来消除；Ⅲ为高频区（$f=10^6\sim10^9$Hz），其明显特点是 μ' 变小和 μ'' 上升。这是由畴壁共振引起的。在材料使用上常将 μ' 降到原来的一半的频率叫做截止频率，用 f_c 表示。Ⅳ为超高频区（$f=10^9\sim10^{11}$Hz），是磁矩的转动磁化和共振过程所致。MnZn铁氧体常用于中频区，NiZn铁氧体以及甚高频铁氧体（如 Co_2Z）用于高频区，石榴石铁氧体和钡铁氧体多

用于超高频区。

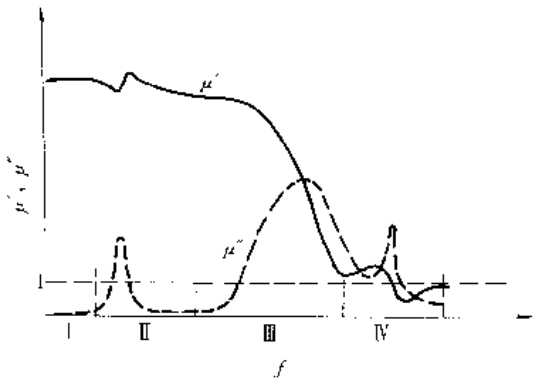


图11　铁氧体磁性材料的磁谱示意曲线

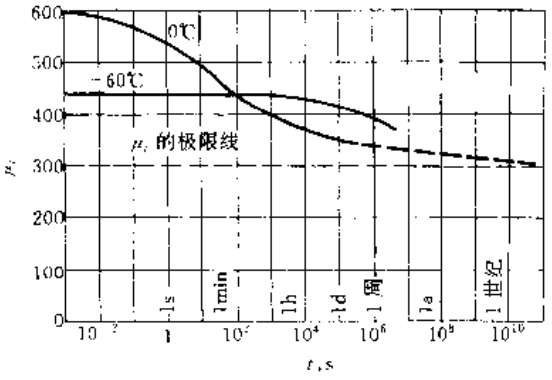


图12　MnZn铁氧体的减落曲线

一些铁磁材料(硅钢、铁氧体等)在动态磁中性化(交流去磁)或受磁冲击后,其起始磁导率 μ_i 会随时间而降低,最后达到稳定。这种现象称为磁导率的减落现象。图12示出了锰锌铁氧体的 μ_i 在不同温度时随时间的变化。这种变化的大小可以用减落系数DF表示:

$$DF=\frac{\mu_{i1}-\mu_{i2}}{\mu_{i1}^2\log\frac{t_2}{t_1}}$$

式中 μ_{i1}、μ_{i2} 分别为 t_1 和 t_2 时间下测得的 μ_i 值。如DF较大,材料在使用时容易受到外界电磁场的干扰。因此要求DF值越小越好,一般要 $<10^{-5}$。减落来源于金属离子在铁氧体空位中迁移,一般是以 Fe^{2+} 的扩散为主,因此,它与开不开气隙无关。μ_i 小的材料的DF要比 μ_i 大的材料的DF大。

(1) 锰锌铁氧体　锰锌铁氧体常用作高导磁电感器件和功率变压器材料,其主要技术参数参见表8。一般对材料的要求:a)在一定温度范围内 μ' 要高,而且基本不随温度基准改变;b)使用频率要高(一般在 $10^2\sim10^3$kHz);c)功率损耗要小(μ''或 $\tan\delta$ 要小);d)减落系数要小。由于起始磁导率 μ_i 是正比于 $M^2/\sqrt{(K_1+|\lambda\sigma|)}$,因此要使 K_1 和 $|\lambda\sigma|$ 尽可能接近零值,是对材料在配方时的基本要求。由于 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 的 K_1 是正的,与 Fe^{3+} 离子的负 K_1 相叠加,可使 $K_1\approx0$。有时可以添加少量的 TiO_2,以调节 Fe^{2+} 的含量,用来降低 K_1 值。另外,在烧结时要使材料非常致密,并能提高电阻率,就要加极少量的 CaO、SnO_2、SiO_2、ZrO 等添加剂。所以MnZn铁氧体的配方中 Fe_2O_3 占51%～57%,MnO和ZnO分别在20%～30%和15%～30%。图13给出了三种主成分原料的真空烧结条件下所得的 μ 值与组分的关系。通常CoO的含量不能高于0.5%。其他的各种添加剂都在0.1%或更少。MnO和ZnO的比例越接近1,磁导率越高,但居里温度越低。对功率变压器来说,由于开关电源要求使用频率能达到兆赫级,$\mu_m>1000$,损耗要低。所以在配方中ZnO的比例要小些,约15%,或添加一些MgO来取代MnO以降低损耗。表9给出了一些锰锌铁氧体的 μ 值、频率使用范围、损耗大小等特性。

表8　软磁铁氧体主要参数

特　性	μ_i	B_s mT	磁滞损耗系数 η_B,mT^{-1}	$\tan\delta/\mu_i$		功耗 P_V nW/g	空隙率 P
				100kHz	1MHz		
实验室	40000	500	0.02×10^{-6}	0.3×10^{-6}	5×10^{-6}	6	0
生　产	18000	500	0.2×10^{-6}	$<2\times10^{-6}$	1.0×10^{-6}	18	<0.1%

表9　锰锌铁氧体之特性

牌　号	μ_i	μ_a (400mT)	f kHz	θ_f ℃	ρ Ω·cm	P_V,nW/g	
						200mT 200kHz	500mT 400kHz
N27	2000	≧1500	10～100	>200	100	20	70～80
N47	1400	≧1000	100～1000	>200	300	23	30

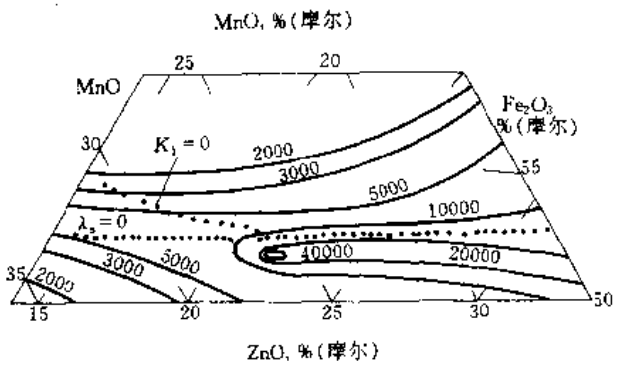


图13 MnZn铁氧体的 μ_i 与组成之关系

(2) 镍锌铁氧体 在较高使用频率的感抗器件中多以镍锌铁氧体为磁芯。它的特点是电阻率高和高频损耗低,且烧结工艺相对要简单些。在配方中FeO的含量要尽可能保持为50%,以使 μ_i 相对最大。NiO的含量多大于25%,其加入量越多,μ_i 值越小,使用频率越高。但NiO的价格比MnO贵,除必需用于高频器件情况外,常多用锰锌铁氧体。表10给出了镍锌铁氧体不同配方与 μ_i 和截止频率 f_c 的数值关系。图14示出了镍锌铁氧体的磁谱,把图中的 μ' 曲线下降到一半的点连接起来,可以得到一条直线,相当于 μf_c=常数,叫斯诺克极限。其中 $\mu=1/2\mu_i$。

表10 通讯用镍锌铁氧体系列配方与截止频率的关系

配方 Fe_2O_3 : NiO : ZnO %(摩尔)	50.3 : 17.5 : 33.2	50.2 : 24.9 : 24.9	50.8 : 31.7 : 16.5	51.6 : 39.0 : 9.4	51.1 : 48.2 : 0.9
μ_i	640	240	85	44	12
截止频率 MHz		30	75	140	350

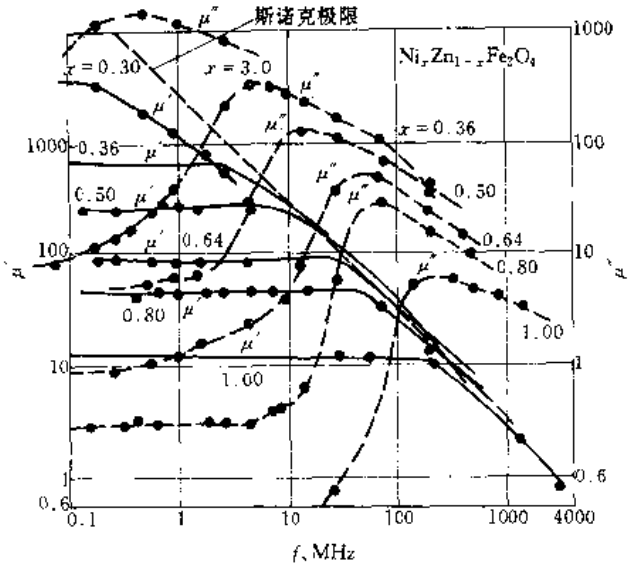


图14 镍锌系列铁氧体磁谱

(3) 甚高频铁氧体 甚高频铁氧体是频率在100~1000MHz或更高频率范围使用的磁芯材料。常用的有 Co_2Z(是 $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ 的简单表示)六角晶系铁氧体。其易磁化方向与C轴垂直,即磁矩在一个易磁化面内。在制备材料时(如用旋转磁场成型)使磁矩都在此平面内取向,可以获得很好的六角平面型软磁铁氧体。图15给出了这类铁氧体的磁谱。它主要用做很高频率下的调谐元件,宽频带阻抗变换器和变压器等。

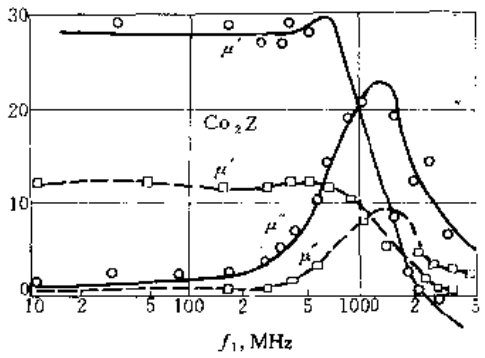


图15 甚高频铁氧体 Co_2Z 的磁谱
虚线是各向同性的样品;
实线是晶粒取向样品

4.2. 硬磁材料

硬磁材料又称永磁材料,多用于永磁电机和各种需要恒定磁场的器件中,现年产量约200kt。铁氧体硬磁材料以钡和锶铁氧体为主,由于其本征磁性的限制,磁性能不高(M_s 或 B_r 不超过0.5T)。但因原料丰富,易制成所需形状,产品价格低廉,所以在电声器件、1~10^4W的永磁电机以及选矿机中得到广泛应用,约占全部永磁材料的70%。在此范围以外多用高性能的稀土永磁材料,而在一些仪表中常用AlNiCo永磁。永磁铁氧体有烧结和粘结两大类。

一般永磁材料的静态特性常用退磁曲线和剩余磁通密度 B_r、矫顽力 $_BH_C$(或用内禀矫顽力 $_JH_C$)和最大磁能积 $(BH)_m$ 来表征。理想的情况是 $(BH)_m=B_r2/4$,$_BH_C=B_r$。因此,对钡和锶铁氧体来说,如 $B_r=M_s$,和 $_BH_C=B_r$,其 $(BH)_m$ 最多不过是43kJ/m³(5.4MGsOe)。而实际生产所能达到的要比此数值至少低15%(实验室水平39.8kJ/m³,1992年日本TDK的生产水平最高为37kJ/m³,B_r=440mT,$_JH_C$=320kA/m)。

(1) 烧结永磁铁氧体 钡(锶)铁氧体的配方原则是BaO(SrO):Fe_2O_3=1:6,形成 $BaFe_{12}O_{19}$ 或 $SrFe_{12}O_{19}$,常简写成BaM或SrM。而实际上由于 Fe_2O_3 的纯度、掺杂和晶粒细化的要求,上述比值可在1:5.5~6,从反磁化理论分析可知,晶粒大的永磁铁氧体的反磁化

表 11　烧结永磁铁氧体材料参数

材料牌号	B_r		H_{CB}		H_{CJ}		$(BH)_{max}$		采用标准或对照国外牌号
	mT	kG	kA/m	kOe	kA/m	kOe	kJ/m³	MGOe	
Y8T	200～230	2.0～2.3	125～160	1.57～2.01	210～280	2.64～3.52	6.5～9.5	0.8～1.1	IEC7/21
Y17	280～340	2.8～3.4	135～190	1.70～2.39	140～195	1.76～2.45	14.5～18.5	1.8～2.3	保留 SJ-285-Y15
Y22H	310～360	3.1～3.6	220～250	2.77～3.14	280～320	3.52～4.02	20.0～24.0	2.5～3.0	IEC-20/28
Y23	320～380	3.2～3.8	170～190	2.14～2.38	190～230	2.39～2.89	20.0～25.5	2.5～3.2	IEC-20/19
Y25	360～400	3.6～4.0	135～160	1.70～2.01	140～200	1.76～2.51	22.5～28.0	2.8～3.5	JIS-MPA320
Y25H	350～380	3.5～3.8	215～255	2.70～3.21	230～290	2.89～3.65	24.0～26.5	3.0～3.3	IEC-24/24
Y26H	360～390	3.6～3.9	220～250	2.77～3.14	225～255	2.83～3.21	23.0～28.0	2.9～3.5	TDK-FB3X
Y27H	370～400	3.7～4.0	205～240	2.58～3.02	220～255	2.77～3.21	25.0～29.0	3.1～3.7	IEC-25/22
Y28-1	380～410	3.8～4.1	130～175	1.63～2.20	135～185	1.70～2.33	25.0～30.0	3.1～3.8	IEC-25/14
Y28-2	370～400	3.7～4.0	175～210	2.20～2.64	180～220	2.26～2.77	26.0～30.0	3.3～3.8	IEC-26/18
Y30H-1	390～410	3.9～4.1	240～270	3.02～3.39	240～285	3.02～3.58	28.0～32.5	3.5～4.1	TDK-FB4B
Y30H-2	395～415	3.95～4.15	275～300	3.46～3.77	310～335	3.90～4.21	28.5～32.0	3.5～4.0	TDK-FB5H
Y32	400～420	4.0～4.2	160～190	2.01～2.38	160～195	2.01～2.45	30.0～33.5	3.8～4.2	TDK-FB4A
Y33	410～430	4.1～4.3	220～250	2.77～3.14	225～255	2.83～3.21	31.5～35.0	4.0～4.4	TDK-FB4X

注：1. 材料牌号中："Y" 代表烧结永磁铁氧体材料；阿拉伯数字代表材料 $(BH)_{max}$ 值以 kJ/m³ 为单位时的典型整数值（标称值）；T 代表同性；H 代表高 H_{CB}、高 H_{CJ} 材料。

2. 永磁铁氧体材料的主要磁性能的试验方法按 GB-3217 规定。

表 12　粘结永磁铁氧体材料参数

材料牌号	B_r		H_{CB}		H_{CJ}		$(BH)_{max}$		ρ	对照国外牌号
	mT	kG	kA/m	kOe	kA/m	kOe	kJ/m³	MGOe	g/cm³	
YN1T	63～83	0.63～0.83	50～70	0.63～0.88	175～210	2.20～2.64	0.8～1.2	0.10～0.15	2.3	IEC-1/18P
YN4T	135～155	1.35～1.55	85～105	1.07～1.32	175～210	2.20～2.64	3.2～4.0	0.40～0.50	3.8	IEC-3/18P
YN10	220～240	2.20～2.40	145～165	1.82～2.07	190～225	2.39～2.83	9.0～10.6	1.13～1.33	3.4	IEC-9/19P
YN11	230～350	2.30～2.50	160～180	2.01～2.26	225～260	2.83～3.27	10.0～11.6	1.3～1.5	3.5	IEC-10/22P

过程主要是形核和畴壁移动，它使材料的矫顽力降得很低。如反磁化过程是磁矩转动，则可能获得高矫顽力。这就要求材料的每个晶粒要比单畴尺寸小。对钡和锶铁氧体，理论可以算出其单畴尺寸在 0.5μm。因此，只有使烧结成的永磁铁氧体的晶粒尺寸小于 0.5μm，才有可能得到较高的磁性能。早在 50 年代人们就已经懂得了这个原则，但在生产工艺上要实现它，却经过了较长时间的探索。主要是采用活性高的超纯和超细的原料，做成颗粒均匀，接近单畴尺寸的粉料，在磁场中使粉料高度取向，并使它在烧结后能生成均匀而接近单畴尺寸的晶粒。关于永磁铁氧体标准磁性能参数见表 11。

（2）粘结永磁铁氧体　将钡（或锶）铁氧体的微粉与塑料和橡胶等均匀混合，并经过一定的工艺制作，可构成粘结永磁铁氧体。由于填充了一些非磁性物质，使永磁性能下降较大，但有利于做成各种形状的磁体。目前已在电子仪表、玩具、冰箱密封垫圈、磁性卡片等方面广泛应用。由于粘结永磁体在成型后不再烧结，其磁性主要取决于磁粉。因此，提高磁粉的性能是获得高性能的粘结永磁的关键。表 12 是粘结永磁性能标准参数。

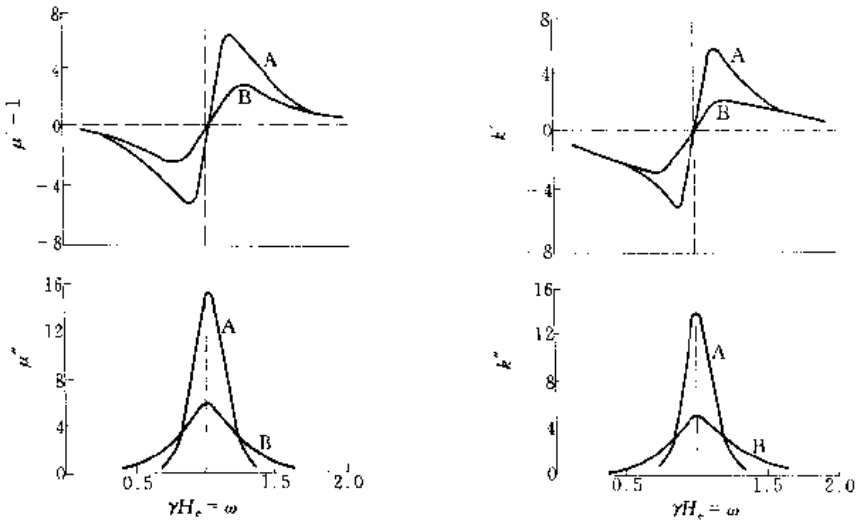
4.3.　微波铁氧体

频率在 0.5～100GHz 范围的电磁波常称微波。目前所用的微波铁氧体多以石榴石铁氧体为主，低频段常用以 YIG 为基、掺入 Bi，Ca，V 等石榴石材料，高频段则用钡铁氧体，利用铁氧体的旋磁性，可以制成各种微波器件，如隔离器、环行器、相移器、调制器、限幅器、混频器等等。它们多用于雷达、卫星通讯、微波传输、电视发射等方面。要求器件能承受很高的功率（兆瓦级），在较宽的温区内性能稳定。

由于在微波器件中，铁氧体材料同时受到恒磁场 H 和微波场 h 的共同作用，h 与 H 垂直。由于 h 的作用，磁矩 M 就绕 H 进动。这样，M 在 h 方向有分量 m。设 H 平行 Z 方向，则 h 和 m 在 X-Y 平面上。它们之间存在的磁化关系是张量：

$$m_x=\chi h_x+j\chi_a h_y$$

$$m_y=-j\chi_a h_x+\chi h_y$$



a b

图16 张量磁化率与磁场的关系

a. 张量磁导率元 μ'、μ''与磁场的关系；b. 张量磁导率元与 k'、k''与磁场的关系；
A—阻尼较小的情况；B—阻尼较大的情况

表13 MnZn铁氧体微波吸收材料的配比与特性

样 品	F_2O_3	MnO %（摩尔）	ZnO	SiO_2 %（重量）	烧结温度 ℃	平均粒径 μm	密 度 g/cm³	M_s kA/m	衰减量 dB
实 例1	72.0	14.0	14.0	0.5	1390	5.2	3.30	337	36
2	68.0	18.0	14.0	0.4	1270	2.9	3.30	303	29
3	80.0	2.0	18.0	1.0	1330	7.1	3.30	310	30
4	72.0	14.0	14.0	3.0	1300	6.3	3.30	311	30
比较例1	53.0	33.0	14.0	0.5	1300	3.3	3.30	257	14
2	60.0	26.0	14.0	0.5	1300	5.2	3.30	283	20
3	70.0	16.0	14.0	5.0	1270	3.0	3.30	260	14

其中

$$\chi=\frac{\gamma^2 M_s H_e}{\omega_0^2-\omega^2}$$

$$\chi_a=\frac{-\gamma M_s\omega}{\omega_0^2-\omega^2}$$

$$\omega_0=\gamma H_e$$

$$\gamma=\mu_0 ge/2m$$

g 为 g 因子，e 和 m 分别为电子电荷和质量。如写成 $m=\chi_{ij}h$，则 χ_{ij}具有张量形式，称张量磁化率。由于存在损耗，每个张量元都是复数。因张量元的实部、虚部和频率分别具有色散和共振关系，具体情况参看图16。其中 $\mu=1+\chi=\mu'-j\mu''$（$\mu'=1+\chi'$，$\mu''=\chi''$），$k=k'-jk''=\chi=\chi'_a-j\chi''_a$。利用前一种特性可设计出不同的环行器、场移式隔离器、相移器等，利用后一特性可设计出各种共振隔离器、限幅器、滤波器等。

对微波材料性能的要求是：(1) 电阻率要很高，一般$>10^{12}\Omega\cdot$m；(2) 共振线宽 ΔH 尽可能小（$<10^4$A/m）；(3) M_S 值和器件使用频率 ω 满足一定关系，即 γM_S 在 $0.4\sim0.6\omega$ 之间。因使用的是 M_r 值，对锁式相移器件 γM_S 可达0.9。由于尖晶石铁氧体的 ΔH 比石榴石铁氧体大得多，但 M_S 值较低，在X波段（3cm波长）以下用石榴石铁氧体材料，在此波段以上用Ni-Zn或Li铁氧体，以及钡铁氧体。

微波吸收材料在隐身技术中有很大的用途。高导磁的Mn-Zn、Ni-Zn铁氧体和 Fe_3O_4 等材料在较高频率时具有很大的磁损耗，可成为好的吸收电磁波的材料。表13给出了几种Mn-Zn铁氧体制成的吸收片（1mm厚）在2.45～12.45GHz频段的吸收特性。

4.4. 磁记录材料

磁记录是指用磁的方法将各种信息记录和重现的一种方式。所用的材料有金属和铁氧体两大类。主要用于制

表 14　几种典型的磁头材料特性

系列 / 种类 / 特性	坡莫合金		铁铝合金		铁氧体			
	坡莫合金	高硬度坡莫合金	铝硅铁合金	阿尔培姆	单晶	热压	高密度	烧结
组成 %（重量）	Fe16.4 Ni79 Mo4	Fe16 Ni78Ti3 Nb2.8	Fe85 Si9.5 Al5.5	Fe84 Al15	Fe_2O_3 50～60 MnO 25～35 ZnO 10～20	50～60 20～30 15～30	50～60 25～35 15～25	Fe_2O_3 50～60 NiO 30～40 ZnO 10～20
μ_i	20000	30000	30000	6000	10000	17000	12000	1200
B_m，mT	870	480	1100	80	380	330	370	420
H_c，A/m	1.59	1.19	1.99	3.98	3.98	3.98	3.98	7.96
ρ，Ω·cm	5.5×10^{-6}	98×10^{-6}	80×10^{-6}	150×10^{-5}	3	10	1	5
θ_f，℃	460	280	500	350	180	90	120	130
Hv，kgf/cm²	132	200	300	300	650	650	650	450
d，g/cm³	8.72	8.5	7.1	6.5	5.1	5.1	5.1	4.8

注：1kgf/cm² — 98.0665kPa。

做磁带、磁盘、磁头、磁光盘器件。

（1）铁氧体磁头材料　在磁记录中磁头是电磁信号转换的关键器件，有录音、录像和计算机用磁头。其使用的具体情况虽不同，但对材料性能的要求有很多共同点。即要有高饱和磁化强度、高导磁率、高居里温度、低矫顽力、低磁致伸缩系数、低电导率（降低涡流损耗）、高耐磨性和良好的加工性能。目前在一般的磁记录密度和速度条件下，多使用铁氧体磁头，并以 Mn-Zn 铁氧体单晶、热压材料为主。表 14 给出了三种常用磁头材料的性能比较。可以看到，Fe-Al 合金用作录音磁头比较灵敏，但频率较高时，Mn-Zn 铁氧体磁头较好，其损耗低，比较耐磨。

（2）铁氧体磁粉材料　用来记录信息的介质有连续介质（如金属和铁氧体薄膜）和非连续介质（如金属和非金属磁粉涂布）两大类。目前一般家用的录音录像带和计算机软磁盘多用 γ-Fe_2O_3 磁粉涂布制成。也有用 Ba 铁氧体磁粉的。γ-Fe_2O_3 磁粉具有尖晶石结构，其分子式可写成 $(Fe)[\square_{0.67}Fe_{1.33}]O_4$。其中□代表 B 位中缺 Fe^{3+}。它可用 $FeSO_4$ 或 $FeCl_2$ 等原料经加热制成 (FeO) OH，再经热分解而制成针状（长轴<1μm，短轴<0.1μm）或球状（半径<0.1μm）的颗粒。其磁性：$\sigma_r=74$kA/m (74Gs)，$H_C=380$kA/4πm，$T_C=590$℃，矩形比 (M_r/M_s) 为 0.75。由于记录密度与 $(H_C/dM_r)^{1/2}$ 成正比，其中 d 为磁层的厚度。因此，要提高介质的记录密度，就要将粉料的颗粒做得很小（如<0.1μm），这是很困难的，因而改用薄膜介质。

基本参考文献

1. 都有为著，《铁氧体》，江苏科技出版社，南京，1996 年。
2. 李荫远、李国栋合著，《铁氧体物理学》，科学出版社，北京，1978 年。
3. 北京大学《铁磁学》编写组编写，《铁磁学》，科学出版社，北京，1976 年。
4. Guillot, M. "Magnetic Properties of Ferrite", in Bushow, K. H. J. (ed.), "Material Science and Technology", vol 3, "Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics", part Ⅱ, pp. 1～96, VCH Publisher, Weinhein, 1994.

ting

烃 Hydrocarbons

黄凤兴 化学工业部北京化工研究院
刘秀霞 化学工业部北京化工研究院

1. 结构和命名方法 …… 216
1.1. 烷烃的结构和命名 …… 216
1.2. 烯烃、二烯烃和炔烃的结构和命名 …… 216
1.3. 脂环烃的结构和命名 …… 217
1.4. 芳香烃的结构和命名 …… 218
2. 物理性质 …… 218
2.1. 烷烃的物理性质 …… 218
2.2. 烯烃、二烯烃和炔烃的物理性质 …… 218
2.3. 脂环烃的物理性质 …… 229
2.4. 芳烃的物理性质 …… 229
3. 化学性质 …… 229
3.1. 烷烃的化学性质 …… 229
3.1.1. 氧化 …… 229
3.1.2. 氨氧化 …… 229
3.1.3. 卤化 …… 230
3.1.4. 硝化 …… 230
3.1.5. 氯磺化和硫氧化 …… 230
3.1.6. 裂化和裂解 …… 230
3.1.7. 异构化 …… 231
3.1.8. 烷基化 …… 231
3.1.9. 脱氢及脱氢环化 …… 232
3.2. 烯烃、二烯烃和炔烃的化学性质 …… 232
3.2.1. 加氢 …… 232
3.2.2. 与卤素加成 …… 232
3.2.3. 与卤化氢加成 …… 233
3.2.4. 与水加成 …… 233
3.2.5. 二聚反应 …… 233
3.2.6. 烯烃的其他加成反应 …… 233
3.2.7. 共轭二烯烃的其他加成反应 …… 233
3.2.8. 炔烃的其他加成反应 …… 234
3.2.9. 聚合 …… 234
3.2.10. 氧化 …… 234
3.2.11. 烯烃的取代反应 …… 234
3.2.12. 烯烃的羰基合成反应 …… 235
3.2.13. 炔烃的活泼氢反应 …… 235
3.3. 脂环烃的化学性质 …… 235
3.3.1. 取代 …… 235
3.3.2. 开环加成 …… 236
3.3.3. 氧化 …… 236
3.3.4. 烷基化 …… 236
3.3.5. 异构化 …… 236
3.3.6. 环烯烃的双键加成 …… 236
3.3.7. 聚合 …… 236
3.4. 芳烃的化学性质 …… 236
3.4.1. 芳环取代 …… 236
3.4.2. 烷基芳烃的侧链卤代 …… 237
3.4.3. 加氢 …… 237
3.4.4. 氧化 …… 237
4. 来源和生产方法 …… 238
4.1. 天然气中的烃类及其加工利用 …… 238
4.2. 石油中的烃类及其加工利用 …… 239
4.3. 煤中的烃类及其加工利用 …… 241
4.4. 烃的其他来源 …… 243
5. 实验室制法 …… 244
5.1. 烷烃的制备 …… 244
5.2. 烯烃的制备 …… 244
5.3. 炔烃的制备 …… 245
5.4. 脂环烃的制备 …… 245
5.5. 芳烃的制备 …… 245
6. 分析方法 …… 245
7. 用途 …… 245
7.1. 燃料和润滑油 …… 245
7.2. 化工应用 …… 246
7.2.1. 烷烃的化工应用 …… 246
7.2.2. 不饱和烃、芳烃的化工应用 …… 247
7.3. 消费用产品 …… 247
8. 典型的烃 …… 247
8.1. 甲烷 …… 247

8.2. 乙烷…… 249
8.3. 丙烷…… 250
8.4. 丁烷…… 251
8.5. 戊烷…… 253
8.6. 己烷…… 254
8.7. 高级正构烷烃…… 256
8.8. 环己烷及其衍生物…… 257
8.9. 环己烯…… 262
参考文献…… 264

只含有碳和氢两种元素的化合物称为烃（hydrocarbons），也称为碳氢化合物。根据化合物的结构，烃可以分为脂肪烃（aliphatic）和芳香烃（aromatic）两大类，脂肪烃又可以进一步分为烷烃（alkanes，paraffins）、烯烃（alkenes，olefines）、炔烃（alkynes，acetylenes）和脂环烃（cycloparaffins）。

醋类化合物和烃离子（如正碳离子）也属于烃类化合物，在本条目中不加叙述，可参见醋和醋类化合物。

烃类化合物主要来源于天然气、石油和煤。

烃类是能源的重要组成部分，也是化学工业的重要原料，广泛用于润滑剂、溶剂、日常生活用品、涂料、合成纤维、橡胶、塑料等行业。在国民经济发展和人们日常生活中起着重要作用[1~4]。

1. 结构和命名方法

根据烃的结构和分类不同，命名原则有所不同。

1.1. 烷烃的结构和命名

烷烃是饱和的脂肪烃，原子间都是由饱和键相连。甲烷（methane）[74-82-8]是最简单的烷烃。从甲烷开始，每增加一个碳原子就增加两个氢原子，所以每个烷烃的分子式都可以用通式C_nH_{2n+2}表示，其中n表示碳原子的数目。由于碳链之间连接的方式不同，4个碳原子以上的烷烃都有同分异构体。丁烷有2个同分异构体，戊烷有3个，己烷有5个，庚烷有9个，癸烷有75个，20个碳的二十烷有366319个可能的同分异构体。

烷烃有3种常用的命名方法。

（1）习惯命名法　习惯命名法把不带支链的烷烃叫做“正”某烷，带有支链的烷烃则冠以“异”或“新”、“季”等。这种方法只适用于少数低级烷烃，对高级烷烃不适用。

（2）衍生物命名法　衍生物命名法的基本规则是以甲烷为母体，把其他的烷烃看作是甲烷的衍生物来命名。命名时，以连有烷基最多的碳原子作为甲烷的碳原子。

（3）IUPAC命名法　IUPAC（国际纯粹与应用化学联合会）命名法也称为系统命名法。其命名原则是：选取分子中最长的碳链为主链，根据主链的碳原子数而命名为某烷（英文词尾为-ane）。10以内的以甲、乙、丙、……、壬、癸天干命名，10以上的以数字命名。如果含有两个相等的最长链，则选择含支链多的最长链为主链。

以支链较多、离端点较近的一端为起点，依次将碳链上的碳原子标以阿拉伯号码1，2，3，…。若支链不止一个，则选取离最小支链较近的一端为起点。

将支链命名为基，并标出支链所连结的碳原子号码，写在取代基名称的前面。

如果含有几个不同的取代基，把简单的写在前面，复杂的写在后面。

如果含有相同的取代基，则在基前面用数字二、三、四等标明相同取代基的数目。

对于一些碳数较少的烷烃，以上3种命名法都适用，但对于碳数较多和支链也较多的烷烃只有IUPAC命名法才适用。表1给出了3种命名法的例子。

表1　烷烃的命名举例

结构式	习惯命名法	衍生物命名法	IUPAC命名法
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$	正丁烷		丁烷
$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}—CH_3$	异丁烷	三甲基甲烷	2-甲基丙烷
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	正戊烷		戊烷
$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}—CH_2—CH_3$	异戊烷	二甲基乙基甲烷	2-甲基丁烷
$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}}}—CH_3$	新戊烷	四甲基甲烷	2,2-二甲基丙烷

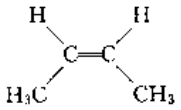
1.2. 烯烃、二烯烃和炔烃的结构和命名

烯烃、二烯烃和炔烃都属于不饱和脂肪烃。

（1）烯烃　化合物分子中含有一个碳碳双键（C═C）的开链不饱和烃称为烯烃。最简单的烯烃是乙烯（ethylene）[74-85-1]。相同碳数的烯烃分子比烷烃少2个氢原子，分子结构通式为C_nH_{2n}。

烯烃由于双键位置、支链数目和位置的不同，也存在同分异构体。与同碳数的烷烃相比，烯烃的同分异构体比烷烃的多，如丁烯有3个同分异构体。烯烃由于C═C双键的两个不饱和碳原子上分别连有两个不同的基团，存在顺、反两种立体异构体，英文表示为：顺

cis-；反—*trans*-。顺、反异构体的物理性质是不相同的，如顺-2-丁烯和反-2-丁烯的物理性质如下：

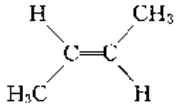


顺-2-丁烯

熔点：−139.3℃

沸点：3.5℃

密度：621.3g/cm³



反-2-丁烯

熔点：−105.5℃

沸点：0.9℃

密度：604.2g/cm³

烯烃命名法有衍生物命名法和 IUPAC 命名法。

a. 衍生物命名法　以乙烯为母体，把其他烯烃看作是乙烯的衍生物。这种命名法只适用于比较简单的烯烃。

b. IUPAC 命名法　烯烃的 IUPAC 命名法与烷烃相似。选择含有双键的最长碳链为主链，按主链上所含碳原子数目称为某烯（英文词尾为-ene），从靠近双键一端开始编号，双键的位次写在名称之前，其余与烷烃相同。

双键处于端位的烯烃称为 α-烯烃。

(2) 二烯烃　分子中含有两个碳碳双键的开链不饱和烃称为二烯烃。二烯烃分子式的通式为 C_nH_{2n-2}。二烯烃的两个 C═C 双键相对位置不同，又分为以下 3 类。

a. 累积式二烯烃　两个双键连接在同一个碳原子上。如：丙二烯，$CH_2═C═CH_2$。

b. 共轭式二烯烃　两个双键中间相隔一个单键。如：1,3-丁二烯，$CH_2═CH—CH═CH_2$。

c. 隔离式二烯烃　两个双键之间相隔两个或两个以上的单键。如：1,4-己二烯，$CH_2═CH—CH_2—CH═CH—CH_3$。

最简单的二烯烃是丙二烯(propadiene)[463-49-0]。最重要的二烯烃是 1,3-丁二烯(1,3-butadiene)[106-99-0]。

碳原子数目相同的 3 类二烯烃互为同分异构体。由于两个双键所在位置和相对位置不同以及支链的数目和所在位置不同，二烯烃也存在同分异构现象。二烯烃与烯烃一样也存在立体异构。

二烯烃一般采用 IUPAC 命名法命名，命名原则与烯烃相似，不同之处是因为分子中有两个双键而称为二烯（英文词尾为-diene）。在名称之前用两个阿拉伯数字分别表示两个双键的位置，两个数字之间加一逗号。

(3) 炔烃　分子中含有一个碳碳叁键（C≡C）的不饱和烃称为炔烃。炔烃分子式的通式是 C_nH_{2n-2}。炔烃与二烯烃是同分异构体。最简单的炔烃是乙炔(acetylene)[74-86-2]。

炔烃命名法有衍生物命名法和 IUPAC 命名法两种。

a. 衍生物命名法　衍生物命名法是以乙炔为母体，把其余炔烃看作是乙炔的衍生物。

b. IUPAC 命名法　炔烃的 IUPAC 命名法与烯烃类似，只是把烯烃中的“烯”字改为“炔”字（英文词尾为-yne）。

几种典型烯烃、二烯烃和炔烃的命名见表 2。

表 2　几种典型烯烃、二烯烃和炔烃的命名举例

结构式	衍生物命名法或习惯命名法	IUPAC 命名法
$CH_2═CH—CH_3$	甲基乙烯	丙烯
$CH_2═C(CH_3)—CH_3$	不对称二甲基乙烯，异丁烯	2-甲基丙烯
$CH_3—CH═CH—CH_3$	对称二甲基乙烯	2-丁烯
$CH_3—C(CH_3)═CH—CH_3$	三甲基乙烯	2-甲基-2-丁烯
$CH_2═CH—CH═CH_2$	丁二烯	1,3-丁二烯
$CH_2═C(CH_3)—CH═CH_2$	异戊二烯	2-甲基-1,3-丁二烯
$CH_2═C═CH—CH_3$		1,2-丁二烯
$CH_2═CH—CH_2—CH_2—CH═CH_2$		1,5-己二烯
$CH≡C—CH(CH_3)—CH_3$	异丙基乙炔	3-甲基-1-丁炔

1.3.　脂环烃的结构和命名

脂环烃是闭环结构的烃。脂环烃按环上是否有不饱和键可分为饱和脂环烃和不饱和脂环烃。饱和脂环烃称为环烷烃。不饱和脂环烃又分为环烯烃和环炔烃。

脂环烃可以是单环或多环结构。单环脂环烃命名与脂肪烃相似，只是在名字前冠以“环”字（英文词头为 cyclo-）。多环脂肪烃命名参见参考文献 [4]。

几种典型脂环烃的命名见表 3。

表 3　几种典型脂环烃的命名举例

结构式	分类	命名
	环烷烃	环戊烷
	环烯烃	环己烯
	环二烯烃	环戊二烯
	环炔烃	环辛炔
	二环烷烃	二环[3.1.1]庚烷
	二环烯烃	二环[3.1.0]己-2-烯

1.4. 芳香烃的结构和命名

芳香烃根据芳环的多少及相互连接方式的不同分为单环芳烃、多环芳烃和稠环芳烃。最简单的芳烃是苯(benzene)[71-43-2]。当芳环上连接有取代基时，由于取代基的同分异构现象而使芳烃也存在同分异构体。若芳环上连有两个或两个以上的取代基时，它们在环上的相对位置不同，也产生同分异构体。

单环芳烃命名是以苯环为母体，烷基作为取代基，称为某烷基苯。当苯环上有两个或两个以上的取代基时，用阿拉伯数字表明它们的相对位置。如苯环上有两个取代基时，也常用“邻”、“间”、“对”字头表示它们的相对位置(英文为：*ortho*-、*meta*-、*para*-，或简写为 *o*-、*m*-、*p*-)。若苯环上有3个取代基，也常用“连”、“偏”、“均”字头表示它们的相对位置（英文为：*vic*-、*unsyn*-、*sym*-)。

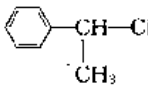
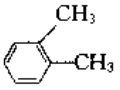
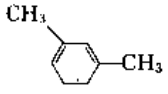
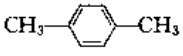
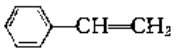
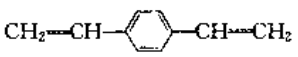
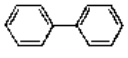
含有非常复杂侧链的化合物可以把苯环作为取代基来命名。含有一个以上苯环的化合物一般都作为烷烃的苯衍生物来命名。

当苯环上连有不饱和烃的基团时，把苯环作为取代基来命名，但偶尔也以苯环为母体来命名。

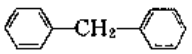
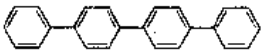
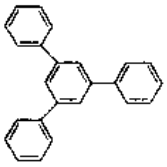
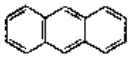
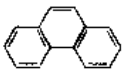
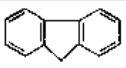
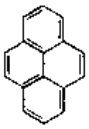
稠环芳烃命名原则见参考文献 [3～5]。

几种典型芳烃的命名见表4。

表4 几种典型芳烃的命名举例

结构式	分类	命名
	单环芳烃	苯
	单环芳烃	正丙苯
	单环芳烃	异丙苯
	单环芳烃	邻二甲苯（或1,2-二甲苯）
	单环芳烃	间二甲苯（或1,3-二甲苯）
	单环芳烃	对二甲苯（或1,4-二甲苯）
	单环芳烃	苯乙烯
	单环芳烃	对二乙烯苯
	多环芳烃	联苯

续表

结构式	分类	命名
	多环芳烃	二苯甲烷
	多环芳烃	4,4′-二苯联苯
	多环芳烃	1,3,5-三苯基苯
	稠环芳烃	萘
	稠环芳烃	蒽
	稠环芳烃	菲
	稠环芳烃	芴
	稠环芳烃	芘

2. 物理性质

2.1. 烷烃的物理性质

烷烃是无色的非极性化合物。在常温常压下，C_1～C_4的烷烃是气体，C_5～C_{16}的正构烷烃是液体，C_{17}以上的正构烷烃是固体。一些烷烃的物理性质见表5。

烷烃的熔点、沸点随着碳原子数的增加而升高。异构烷烃的沸点比同碳数正构烷烃的低。在同碳数的烷烃异构体中，含支链多的烷烃的沸点较低。烷烃的密度在20℃时都小于1g/cm³。随着分子量的增加，密度逐渐增加。烷烃几乎不溶于水和极性溶剂，而溶于许多非极性溶剂。

一些烷烃的热力学性质见表6，燃烧性质见表7。

2.2. 烯烃、二烯烃和炔烃的物理性质

烯烃是无色的化合物。在常温、常压下，乙烯、丙烯和丁烯是气体，从戊烯到十八碳烯是液体，二十碳以上的高碳烯烃是固体。与烷烃类似，烯烃的沸点、熔点和密度随着碳数的增加而增加。密度都小于1g/cm³，基本上在0.63～0.79g/cm³范围内。烯烃的燃烧热与相应的烷烃几乎是相等的。烯烃难溶于水，能溶于有机溶剂，如醇、醚、芳烃。烯烃的物理性质见表8。

表5 烷烃的物理性质

名　称	英文名称	CAS登录号	分子式	分子量	熔点 ℃	沸点 ℃	密度(常温) g/cm³	折射率 n_D^{20}	临界温度 ℃	临界压力 MPa	摩尔热容 J/(mol·K)
甲烷	methane	[74-82-8]	CH_4	16.04	−182.5	−161.4			−82.6	4.604	35.739
乙烷	ethane	[74-84-0]	C_2H_6	30.07	−182.7	−88.6	0.5462		32.28	4.880	52.670
丙烷	propane	[74-98-6]	C_3H_8	44.094	−187.1	−42.2	0.5005		96.67	4.250	73.562
正丁烷	*n*-butane	[106-97-8]	C_4H_{10}	58.12	−138.35	−0.50	0.5788	1.32592(25℃)	152.01	3.797	97.511
2-甲基丙烷	2-methylpropane	[75-28-5]	C_4H_{10}	58.12	−159.6	−11.73	0.5572	1.3503(25℃)	134.98	3.648	96.883
正戊烷	*n*-pentane	[109-66-0]	C_5H_{12}	72.146	−129.721	36.074	0.62624	1.35748	196.5	3.369	120.287
2-甲基丁烷	2-methylbutane	[78-78-4]	C_5H_{12}	72.146	−159.900	27.852	0.61967	1.35373	187.24	3.381	118.863
2,2-二甲基丙烷	2,2-dimethylpropane	[463-82-1]	C_5H_{12}	72.146	−16.55	9.503	0.5910	1.342	160.60	3.199	121.710
正己烷	*n*-hexane	[110-54-3]	C_6H_{14}	86.172	−95.348	68.740	0.65937	1.37486	234.2	3.013	143.2
2-甲基戊烷	2-methylpentane	[107-83-5]	C_6H_{14}	86.172	−153.660	60.270	0.65315	1.37145	224.3	3.011	144.3
3-甲基戊烷	3-methylpentane	[96-14-0]	C_6H_{14}	86.172		63.282	0.66431	1.37652	231.2	3.124	143.2
2,2-二甲基丁烷	2,2-dimethylbutane	[75-83-2]	C_6H_{14}	86.172	−99.870	49.741	0.64916	1.36876	215.6	3.080	142.0
2,3-二甲基丁烷	2,3-dimethylbutane	[79-29-8]	C_6H_{14}	86.172	−128.538	57.988	0.66164	1.37495	226.8	3.127	140.6
正庚烷	*n*-heptane	[142-82-5]	C_7H_{16}	100.20	−90.610	98.427	0.68376	1.37764	267.0	2.74	166.1
2-甲基己烷	2-methylhexane	[591-76-4]	C_7H_{16}	100.20	−118.270	90.052	0.67859	1.38485			
3-甲基己烷	3-methylhexane	[589-34-4]	C_7H_{16}	100.20		91.850	0.68713	1.38864			
3-乙基戊烷	3-ethylpentane	[617-78-7]	C_7H_{16}	100.20	−118.604	93.475	0.69816	1.39339			
2,2-二甲基戊烷	2,2-dimethylpentane	[590-35-2]	C_7H_{16}	100.20	−123.811	79.197	0.67385	1.38215			
2,3-二甲基戊烷	2,3-dimethylpentane	[565-59-3]	C_7H_{16}	100.20		89.784	0.69508	1.39196			
2,4-二甲基戊烷	2,4-dimethylpentane	[108-08-7]	C_7H_{16}	100.20	−119.242	80.500	0.67270	1.38145			
3,3-二甲基戊烷	3,3-dimethylpentane	[562-49-2]	C_7H_{16}	100.20	−134.64	86.064	0.69327	1.39092			
2,2,3-三甲基丁烷	2,2,3-trimethylbutane	[464-06-2]	C_7H_{16}	100.20	−24.912	80.882	0.69011	1.38944			
正辛烷	*n*-octane	[111-65-9]	C_8H_{18}	114.224	−56.795	125.665	0.70252	1.39743	295.61	2.487	188.992

续表

名　称	英文名称	CAS登录号	分子式	分子量	熔点 ℃	沸点 ℃	密度(常温) g/cm³	折射率 n_D^{20}	临界温度 ℃	临界压力 MPa	摩尔热容 J/(mol·K)
2-甲基庚烷	2-methylheptane	[592-27-8]	C_8H_{18}	114.224	−109.040	117.647	0.69792	1.39494			
3-甲基庚烷	3-methylheptane	[589-81-1]	C_8H_{18}	114.224	−120.50	118.925	0.70582	1.39848			
4-甲基庚烷	4-methylheptane	[589-53-7]	C_8H_{18}	114.224	−120.955	117.709	0.70463	1.39792			
2,2,3-三甲基戊烷	2,2,3-trimethylpentane	[564-02-3]	C_8H_{18}	114.224	−112.27	109.841	0.71602	1.40295			
2,2,4-三甲基戊烷	2,2,4-trimethylpentane	[540-84-1]	C_8H_{18}	114.224	−107.380	99.238	0.69193	1.39145			
2,3,3-三甲基戊烷	2,3,3-trimethylpentane	[560-21-4]	C_8H_{18}	114.224	−100.70	114.760	0.72619	1.40750			
2,3,4-三甲基戊烷	2,3,4-trimethylpentane	[565-75-3]	C_8H_{18}	114.224	−109.210	113.467	0.71906	1.40422			
2,2,3,3-四甲基丁烷	2,2,3,3-tetramethylbutane	[594-82-1]	C_8H_{18}	114.224	−100.69	106.47					
正壬烷	*n*-nonane	[111-84-2]	C_9H_{20}	128.25	−53.519	150.798	0.71763	1.40542	321.4	2.288	211.852
正癸烷	*n*-decane	[124-18-5]	$C_{10}H_{22}$	142.276	−29.661	174.123	0.73005	1.41189	344.4	2.104	234.754
正十一烷	*n*-undecane	[1120-21-4]	$C_{11}H_{24}$	156.302	−25.594	195.890	0.74024	1.41725	365.6	1.966	257.614
正十二烷	*n*-dodecane	[112-40-3]	$C_{12}H_{26}$	170.328	−9.587	216.278	0.74869	1.42160	385.1	1.824	280.516
正十三烷	*n*-tridecane	[629-50-5]	$C_{13}H_{28}$	184.354	−5.392	235.434	0.75622	1.42560	402.6	1.723	303.417
正十四烷	*n*-tetradecane	[629-59-4]	$C_{14}H_{30}$	198.38	5.863	253.515	0.76275	1.42892	418.7	1.621	326.277
正十五烷	*n*-pentadecane	[629-62-9]	$C_{15}H_{32}$	212.406	9.926	270.614	0.76830	1.43188	433.6	1.520	349.179
正十六烷	*n*-hexadecane	[544-76-3]	$C_{16}H_{34}$	226.432	18.165	286.793	0.77344	1.43453	447.4	1.419	372.039
正十七烷	*n*-heptadecane	[629-78-7]	$C_{17}H_{36}$	240.458	21.980	302.15	0.7779	1.4368	460.2	1.317	394.941
正十八烷	*n*-octadecane	[593-45-3]	$C_{18}H_{38}$	254.484	28.180	316.71	0.7818	1.4389	472.1	1.216	417.843
正十九烷	*n*-nonadecane	[629-92-5]	$C_{19}H_{40}$	268.51	31.90	330.6	0.7854	1.4408	483	1.115	440.703
正二十烷	*n*-icosane	[112-95-8]	$C_{20}H_{42}$	282.536	36.44	343.8	0.7886	1.4425	494	1.115	463.604
正三十烷	*n*-triacontane	[638-68-6]	$C_{30}H_{62}$	296.562	65.8	449.7	0.8096	1.4535			
正四十烷	*n* tetracontane	[4181-95-7]	$C_{40}H_{82}$	310.588	81.5	525	0.8204	1.4592			

表6　烷烃的热力学性质和蒸气压常数[2,6]

化合物	熔融焓 kJ/mol	蒸发焓(25℃) kJ/mol	燃烧焓① kJ/mol	生成焓② $\Delta H^{\ominus}$ kJ/mol	熵② $S^{\ominus}$ J/(mol·K)	生成自由能② $\Delta G^{\ominus}$ kJ/mol	Antoine蒸气压方程常数③		
							A	B	C
甲烷	0.942		802.861	−74.898	186.313	−50.828	6.6380	395.74	266.681
乙烷	2.861	5.024	1428.787	−84.724	229.646	−32.908	6.82915	663.72	256.681
丙烷	3.526	15.093	2045.377	−103.916	270.090	−23.505	6.80338	804.00	247.04
正丁烷	4.664	21.081	2658.827	−126.232	310.326	−17.166	6.80776	935.77	238.789
2-甲基丙烷	4.543	19.134	2650.454	−134.606	294.834	−20.934	6.87786	947.54	248.87
正戊烷	8.407	26.775	3274.287	−146.538	349.179	−8.374	6.85296	1064.84	232.012
2-甲基丁烷	5.154	24.833	3266.248	−154.577	343.820	−14.654	6.79533	1022.88	233.460
2,2-二甲基丙烷	3.148	21.792	3254.735	−166.090	306.599	−15.240	6.71426	938.234	235.249
正己烷	13.088	31.686	3886.81	−167.305	388.661	−0.293	6.87601	1171.17	224.408
2-甲基戊烷	6.272	29.977	3879.07	−174.422	380.789	−5.024	6.86360	1148.74	228.166
3-甲基戊烷		30.375	3881.71	−171.743	380.036	−2.135	6.81366	1133.52	224.944
2,2-二甲基丁烷	0.579	27.846	3869.78	−185.685	358.474	−9.923	6.75433	1081.14	229.349
2,3-二甲基丁烷	0.800	29.245	3877.86	−177.897	366.010	−4.103	6.81451	1129.73	229.215
正庚烷	14.063	36.626	4501.44	−187.945	428.058	8.039	6.89677	1264.90	216.544
正辛烷	20.754	41.529	5115.57	−208.586	467.038	16.412	6.91858	1351.99	209.155
正十二烷	35.881	61.316	7580.076	−291.066	622.912	50.074	6.99795	1639.27	181.835
正十六烷	51.874	81.140	10040.616	−373.588	778.829	83.820	7.02867	1830.51	154.450
正二十烷	69.920	100.902④	12501.198	−456.068	934.745	117.398	7.1522	2032.7	132.1

① 对于反应：烃(g)⟶CO_2(g)+H_2O(g)。

② 在25℃，气体。

③ Antoine蒸气压方程：$\lg p=A-\frac{B}{C+t}$[p：蒸气压，mmHg(1mmHg=133.322Pa)；t：温度，℃]。

④ 标准熔点下的过冷液体。

表7　烷烃的燃烧性质

化合物	闪点 ℃	自燃温度 ℃	在空气中的爆炸极限(20℃)，%		辛烷值(RON)	化合物	闪点 ℃	自燃温度 ℃	在空气中的爆炸极限(20℃)，%		辛烷值(RON)
			下限	上限					下限	上限	
甲烷		595	5.00	15.00		2-甲基己烷	<−4	约220	约1	约7	
乙烷		515	3.00	12.50		2,3-二甲基戊烷	<0	330	1.12	6.75	91.9
丙烷		470	2.12	9.35		2,2,3-三甲基丁烷	<0	450			112.1
正丁烷		365	1.86	8.41	93.8	正辛烷	12	71.3	0.95	6.5	
2-甲基丙烷		(460)①	1.8	8.5		2-甲基庚烷	−12	410	1.0	6.0	100
正戊烷	<−20	285	1.40	7.80	61.7	2,3-二甲基己烷	<12	210	0.95	6.5	
2-甲基丁烷	<−20	420	1.32	7.6	92.3	2,2,3-三甲基戊烷	<21	430			109.5
2,2-二甲基丙烷		(450)①	1.38	7.50	85.5	2,3,3-三甲基戊烷	<21	425			106
正己烷	<−20	240	1.18	7.40		正壬烷	31	205	0.83	5.6	
2-甲基戊烷	<−20	约260	约1	约7.4		正癸烷	46	205	0.77	5.35	
2,2-二甲基丁烷	<−20	435	1.2	7.0	91.8	正十二烷	74	200	0.6		
2,3-二甲基丁烷	<−20	415	1.2	7.0	103.5	正十六烷	>100	205			
正庚烷	−4	215	1.10	6.70		正二十烷	>100				

① 近似值。

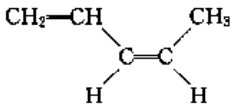
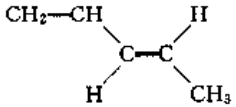
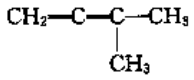
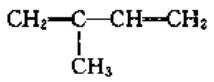
二烯烃是无色物质。在常温常压下，丙二烯、丁二烯是气体，异戊二烯是液体。它们的密度小于1g/cm³。二烯烃不溶于水，溶于有机溶剂。几种主要二烯烃的物理性质见表9。

炔烃是无色的化合物。它们的物理性质与烷烃和烯烃相似。在常温常压下，乙炔、丙炔和丁炔是气体，戊炔以上是液体，1-十八碳炔以上是固体。炔烃是低极性化合物。不溶于水，易溶于低极性有机溶剂，如石油醚、醚、苯、四氯化碳。沸点随碳原子数目增加而升高。一些炔烃的物理性质见表10。

表8 烯烃的物理性质[2,6]

名 称	英文名称	CAS登录号	分子式	分子量	熔 点 ℃	沸 点 ℃	密 度 (20℃) g/cm³	折射率 n_D^{20}	生成自由能 (25℃) kJ/mol
乙烯	ethylene	[74-85-1]	C_2H_4	28.0536	−169.5	−103.8	0.56 (−100℃)	1.363 (−100℃)	68.17
丙烯	propene	[115-07-1]	C_3H_6	42.081	−185.3	−47.7	0.6095 (−47℃)	1.3640 (−50℃)	
1-丁烯	1-butene	[106-98-9]	C_4H_8	56.108	−185.35	−6.26	0.5888 (25℃)	1.3791 (25℃)	
顺-2-丁烯	*cis*-2-butene	[590-18-1]	C_4H_8	56.108	−138.9	3.718	0.6154 (25℃)	1.3946 (25℃)	
反-2-丁烯	*trans*-2-butene	[624-64-1]	C_4H_8	56.108	−105.5	0.88	0.5984 (25℃)	1.3862 (25℃)	
异丁烯 (2-甲基丙烯)	isobutene (2-methylpropene)	[115-11-7]	C_4H_8	56.108	−140.4	−6.896	0.5979 (25℃)	1.3811 (25℃)	
1-戊烯	1-pentene	[109-67-1]	C_5H_{10}	70.13	−167.2	29.97	0.6405	1.3718	79.329
顺-2-戊烯	*cis*-2-pentene	[627-20-3]	C_5H_{10}	70.13	−151.3	37.1	0.6554	1.3828	71.839
反-2-戊烯	*trans*-2-pentene	[646-04-8]	C_5H_{10}	70.13	−140.2	36.4	0.6482	1.3798	70.124
2-甲基-1-丁烯	2-methyl-1-butene	[58718-78-8]	C_5H_{10}	70.13	−137.5	31.2	0.6504	1.3778	64.894
3-甲基-1-丁烯	3-methyl-1-butene	[563-45-1]	C_5H_{10}	70.13	−168.5	20.1	0.6332	1.3640	74.768
2-甲基-2-丁烯	2-methyl-2-butene	[26760-64-5]	C_5H_{10}	70.13	−133.6	38.6	0.6625	1.3874	59.664
1-己烯	1-hexene	[592-41-6]	C_6H_{12}	84.156	−140.0	63.5	0.6732	1.3878	87.613
顺-2-己烯	*cis*-2-hexene	[7688-21-3]	C_6H_{12}	84.156	−141.8	68.8	0.6969	1.3976	80.165
反-2-己烯	*trans*-2-hexene	[4050-45-7]	C_6H_{12}	84.156	−133.5	67.5	0.6780	1.3935	77.948
顺-3-己烯	*cis*-3-hexene	[7642-09-3]	C_6H_{12}	84.156	−137.8	66.5	0.6794	1.3951	82.257
反-3-己烯	*trans*-3-hexene	[13269-52-8]	C_6H_{12}	84.156	−113.4	68.0	0.6778	1.3937	79.663
1-庚烯	1-heptene	[592-76-7]	C_7H_{14}	98.182	−119.6	93.8	0.6993	1.3998	96.023
顺,反-2-庚烯	*cis*,*trans*-2-heptene	[592-77-8]	C_7H_{14}	98.182	−109.5	98.2	0.7034	1.4041	
顺-3-庚烯	*cis*-3-heptene	[7642-10-6]	C_7H_{14}	98.182	−136.6	95.8	0.7030	1.4059	
反-3-庚烯	*trans*-3-heptene	[14686-14-7]	C_7H_{14}	98.182	−136.3	95.7	0.6981	1.4043	
1-辛烯	1-octene	[111-66-0]	C_8H_{16}	112.208	−102.7	121.3	0.7160	1.4086	104.433
顺-2-辛烯	*cis*-2-octene	[7642-04-8]	C_8H_{16}	112.208	−100.5	125.6	0.7243	1.4146	
反-2-辛烯	*trans*-2-octene	[13389-42-9]	C_8H_{16}	112.208	−87.8	124.5	0.7184	1.4132	
顺-3-辛烯	*cis*-3-octene	[14850-22-7]	C_8H_{16}	112.208	−126	122.7	0.7223	1.4140	
反-3-辛烯	*trans*-3-octene	[14919-01-8]	C_8H_{16}	112.208	−110.0	123.3	0.7149	1.4129	
顺-4-辛烯	*cis*-4-octene	[7642-15-1]	C_8H_{16}	112.208	−118.1	122.5	0.7212	1.4150	
反-4-辛烯	*trans*-octene	[14850-23-8]	C_8H_{16}	112.208	−93.8	122.3	0.7136	1.4120	
1-壬烯	1-nonene	[124-11-8]	C_9H_{18}	126.234	−81.6	146.8	0.7292	1.4157	112.842
2-壬烯	2-nonene	[2216-38-8]	C_9H_{18}	126.234		149.4	0.7407	1.4201	
3-壬烯	3-nonene	[20063-77-8]	C_9H_{18}	126.234		148.2 (102kPa)	0.7334	1.4191	
4-壬烯	4-nonene	[2198-23-4]	C_9H_{18}	126.234		148.0	0.7313	1.4200	
1-癸烯	1-decene	[872-05-9]	$C_{10}H_{20}$	140.26	−66.6	170.6	0.7408	1.4215	121.252
3-癸烯	3-decene	[19348-37-9]	$C_{10}H_{20}$	140.26		173~173.5	0.7447	1.4221	
4-癸烯	4-decene	[19689-78-5]	$C_{10}H_{20}$	140.26		170.6	0.7404	1.4243	
顺-5-癸烯	*cis*-5-decene	[7433-78-5]	$C_{10}H_{20}$	140.26	−112	169.5 (98.5kPa)	0.7445	1.4252	
反-5-癸烯	*trans*-5-decene	[7433-56-9]	$C_{10}H_{20}$	140.26	−73	170.2	0.7412	1.4235	
1-十一碳烯	1-undecene	[821-95-4]	$C_{11}H_{22}$	154.286	−49.1	192.67	0.75033	1.4261	129.620
5-十一碳烯	5-undecene	[4941-53-1]	$C_{11}H_{22}$	154.286		192.2	0.7511	1.4289	
1-十二碳烯	1-dodecene	[25378-22-7]	$C_{12}H_{24}$	168.312	−33.6	213.3	0.7583	1.4300	138.030
6-十二碳烯	6-dodecene	[7206-29-3]	$C_{12}H_{24}$	168.312		212.9	0.7597	1.4328	

表9 二烯烃的物理性质[2~5]

名　称	英文名称	CAS登录号	结　构　式	分子量	熔点 ℃	沸点 ℃	密度(20℃) g/cm³	折射率 n_D^{20}
丙二烯	propadiene	[463-49-0]	$CH_2{=}C{=}CH_2$	40.062		−34.5	0.6679 (−34℃)	1.4169 (−34℃)
1,2-丁二烯	1,2-butadiene	[590-19-2]	$CH_2{=}C{=}CH{-}CH_3$	54.088		10.3	0.676	1.4205
1,3-丁二烯	1,3-butadiene	[106-99-0]	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	54.088	−108.9	−4	0.6211	1.4293 (−26℃)
1,2-戊二烯	1,2-pentadiene	[591-95-7]	$CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$	68.114		44～45	0.6890	1.4149
顺-1,3-戊二烯	*cis*-1,3-pentadiene	[2004-70-8]		68.114		44.2	0.6905	1.4359
反-1,3-戊二烯	*trans*-1,3-pentadiene	[1574-41-0]		68.114		42.3	0.6764	1.4299
1,4-戊二烯	1,4-pentadiene	[591-93-5]	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$	68.114		28.5～26.2 (756mmHg)	0.6594	1.3883
2,3-戊二烯	2,3-pentadiene	[591-96-8]	$CH_3{-}CH{=}C{=}CH{-}CH_3$	68.114		49～51	0.7024	
3-甲基-1,2-丁二烯	3-methyl-1,2-butadiene	[598-25-4]		68.114		40～40.5	0.6833	1.41658
2-甲基-1,3-丁二烯 (异戊二烯)	2-methyl-1,3-butadiene (isoprene)	[78-79-5]		68.114	−120	34	0.681	1.42194

注：1mmHg＝133.322Pa。

表 10　炔烃的物理性质[2~4]

名　称	英 文 名 称	CAS 登录号	结　构　式	分子量	熔　点 ℃	沸　点 ℃	密度(20℃) g/cm³
乙炔	acetylene	[74-86-2]	$CH{\equiv}CH$	26.04	−83.8	−83.4	1.0896
丙炔(甲基乙炔)	propyne;allylene(methylacetylene)	[74-99-7]	$CH{\equiv}CCH_3$	40.065	−105	−23.3	0.6714(−23.3℃)
1-丁炔	1-butyne	[107-00-6]	$CH{\equiv}CCH_2CH_3$	54.09	−122.5	8.5	0.668(8.5℃)
2-丁炔	2-butyne	[503-17-3]	$CH_3C{\equiv}CCH_3$	54.09	−24	27	0.694
1-戊炔	1-pentyne	[627-19-0]	$CH{\equiv}C(CH_2)_2CH_3$	68.114	−98	39.7	0.695
2-戊炔	2-pentyne	[627-21-4]	$CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3$	68.114	−101	55.5	0.714
3-甲基-1-丁炔	3-metyl-1-butyne	[598-23-2]	$CH{\equiv}CCH(CH_3)_2$	68.114		29	0.665
1-己炔	1-hexyne	[693-02-7]	$CH{\equiv}C(CH_2)_3CH_3$	82.14	−124	71.4	0.719
2-己炔	2-hexyne	[764-35-2]	$CH_3C{\equiv}C(CH_2)_2CH_3$	82.14	−92	84	0.730
3-己炔	3-hexyne	[928-49-4]	$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$	82.14	−51	81	0.725
3,3-二甲基-1-丁炔	3,3-dimethyl-1-butyne	[917-92-0]	$CH{\equiv}CC(CH_3)_3$	82.14	−81	38	0.669
1-庚炔	1-heptyne	[628-71-7]	$CH{\equiv}C(CH_2)_4CH_3$	96.166	−80.9	99.8	0.733
1-辛炔	1-octyne	[629-05-0]	$CH{\equiv}C(CH_2)_5CH_3$	110.192	−70	126	0.747
4-辛炔	4-octyne	[1942-45-6]	$CH_3(CH_2)_2C{\equiv}C(CH_2)_2CH_3$	110.192		131	0.748
1-壬炔	1-nonyne	[3452-09-3]	$CH{\equiv}C(CH_2)_6CH_3$	124.22	−65	151	0.763
1-癸炔	1-decyne	[764-93-2]	$CH{\equiv}C(CH_2)_7CH_3$	138.244	−36	182	0.770
5-癸炔	5-decyne	[1942-46-7]	$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3$	138.244		175	0.769
1-十八碳炔	1-octadecyne	[629-89-0]	$CH{\equiv}CH(CH_2)_{15}CH_3$	250.45	22.5	180(15mmHg)	0.869(0℃)
乙炔基乙炔	vinylacetylene;1-buten-3-yne	[689-97-4]	$CH{\equiv}CCH{=}CH_2$	52.45	5.5	2~3	0.705
1,3-丁二炔(二乙炔)	1,3-butadiyne(diacetylene)	[460-12-8]	$CH{\equiv}CC{\equiv}CH$	50.06	−36~−35	9.5~10	0.7364(0℃)

注：1mmHg＝133.322Pa。

表 11 脂环烃的物理性质[2~4]

名 称	英 文 名 称	CAS 登录号	分子式	分子量	熔 点 ℃	沸 点 ℃	密度(20℃) g/cm³	折射率 n_D^{20}
环丙烷	cyclopropane	[75-98-6]	C_3H_6	42.08	−127.4	−32.8		
环丁烷	cyclobutane	[287-23-0]	C_4H_8	56.1	−90.7	12.5	0.6943	1.365
环戊烷	cyclopentane	[287-92-3]	C_5H_{10}	70.13	−93.9	49.3	0.74538	1.40645
环己烷	cyclohexane	[110-82-7]	C_6H_{12}	84.157	6.554	80.738	0.77855	1.42623
甲基环戊烷	methylcyclopentane	[96-37-7]	C_6H_{12}	84.157	−142.455	71.812	0.74864	1.40970
环庚烷	cycloheptane	[291-64-5]	C_7H_{14}	98.183	−12.0	118	0.810	
1,1-二甲基环戊烷	1,1-dimethylcyclopentane	[1638-26-2]	C_7H_{14}	98.183	−69.795	87.846	0.75448	1.41356
顺 1,2-二甲基环戊烷	*cis*-1,2-dimethylcyclopentane	[1192-18-3]	C_7H_{14}	98.183	−62	99	0.772	
反-1,2-二甲基环戊烷	*trans*-1,2-dimethylcyclopentane	[822-50-4]	C_7H_{14}	98.183	−120	92	0.752	
甲基环己烷	methylcyclohexane	[108-87-2]	C_7H_{14}	98.183	−126.593	100.934	0.76939	1.42312
环辛烷	cyclooctane	[292-64-8]	C_8H_{16}	112.21	11.5	148	0.836	
1,1-二甲基环己烷	1,1-dimethylcyclohexane	[590-66-9]	C_8H_{16}	112.21	−33.495	119.543	0.78094	1.42900
顺-1,2-二甲基环己烷	*cis*-1,2-dimethylcyclohexane	[2207-01-4]	C_8H_{16}	112.21	−50.023	129.728	0.79627	1.43596
反-1,2-二甲基环己烷	*trans*-1,2-dimethylcyclohexane	[6876-23-9]	C_8H_{16}	112.21	−88.194	123.419	0.77601	1.42695
顺-1,3-二甲基环己烷	*cis*-1,3-dimethylcyclohexane	[638-04-0]	C_8H_{16}	112.21	−75.573	120.088	0.76603	1.42294
反-1,3-二甲基环己烷	*trans*-1,3-dimethylcyclohexane	[2207-03-6]	C_8H_{16}	112.21	−90.108	124.450	0.78472	1.43085
顺-1,4-二甲基环己烷	*cis*-1,4-dimethylcyclohexane	[624-29-3]	C_8H_{16}	112.21	−87.436	124.321	0.78285	1.42966
反-1,4-二甲基环己烷	*trans*-1,4-dimethylcyclohexane	[2207-04-7]	C_8H_{16}	112.21	−36.962	119.351	0.76255	1.42090
1,1,2-三甲基环己烷	1,1,2-trimethylcyclohexane	[7094-26-0]	C_9H_{18}	126.235	−29	145.2	0.8000	1.4382
1,1,3-三甲基环己烷	1,1,3-trimethylcyclohexane	[3073-66-3]	C_9H_{18}	126.235	−65.750	136.626	0.77883	1.42955
1,1,4-三甲基环己烷	1,1,4-trimethylcyclohexane	[7094-27-1]	C_9H_{18}	126.235		135	0.7722	1.4251
乙基环己烷	ethylcyclohexane	[1678-91-7]	C_8H_{16}	112.21	−111.323	131.783	0.78792	1.43304

续表

名　称	英 文 名 称	CAS登录号	分子式	分子量	熔　点 ℃	沸　点 ℃	密度(20℃) g/cm³	折射率 n_D^{20}
正丙基环己烷	*n*-propylcyclohexane	[1678-92-8]	C_9H_{18}	126.235	−94.900	156.724	0.79360	1.43705
异丙基环己烷	*i*-propylcyclohexane	[696-29-7]	C_9H_{18}	126.235	−89.390	154.762	0.80221	1.44087
正丁基环己烷	*n*-butylcyclohexane	[1678-93-9]	$C_{10}H_{20}$	140.26	−74.725	180.947	0.79918	1.44075
异丁基环己烷	*i*-butylcyclohexane	[1678-98-4]	$C_{10}H_{20}$	140.26	−94.785	171.221	0.79521	1.43861
仲丁基环己烷	*sec*-butylcyclohexane	[52993-54-1]	$C_{10}H_{20}$	140.26		179.335	0.81314	1.44673
叔丁基环己烷	*tert*-butylcyclohexane	[3178-22-1]	$C_{10}H_{20}$	140.26	−41.598	171.591	0.81267	1.44694
顺-1-甲基-4-异丙基环己烷	*cis*-1-methyl-4-*i*-propylcyclohexane	[6069-98-3]	$C_{10}H_{20}$	140.26	−89.8	172.7		
反-1-甲基-4-异丙基环己烷	*trans*-1-methyl-4-*i*-propylcyclohexane	[1678-82-6]	$C_{10}H_{20}$	140.26	−86.35	170.5		
正癸基环己烷	*n*-decylcyclohexane	[1795-16-0]	$C_{16}H_{32}$	224.417	1.726	297.589	0.81858	1.45338
环戊烯	cyclopentene	[142-29-0]	C_5H_8	68.13	−135.076	44.2	0.772	1.4225
环己烯	cyclohexene	[110-83-8]	C_6H_{10}	82.141	−103.512	82.979	0.81096	1.44654
1,3-环戊二烯	1,3-cyclopentadiene	[542-92-7]	C_5H_6	66	−85	170	0.8024	1.4429
双环戊二烯	dicyclopentadiene	[77-73-6]	$C_{10}H_{12}$	132.21	31.5	166.6	0.9790	1.5061(35℃)
1,3-环己二烯	1,3-cyclohexadiene	[592-57-4]	C_6H_8	80.125	−98	80.5	0.840	
1,4-环己二烯	1,4-cyclohexadiene	[628-41-1]	C_6H_8	80.125	−49	87	0.847	
1,5-环辛二烯	1,5-cyclooctadiene	[111-78-4]	C_8H_{12}	108.177	−70	151	0.881	1.494
1,3,5,7-环辛四烯	1,3,5,7-cyclooctetraene	[629-20-9]	C_8H_8	104.16	−4.68	140.56	0.9206	1.5381
反,反,反-1,5,9-环十二碳三烯	*t*,*t*,*t*-1,5,9-cyclododecatriene	[676-22-2]	$C_{12}H_{18}$	152.184	34	234	0.864	1.500
反,反,顺-1,5,9-环十二碳三烯	*t*,*t*,*c*-1,5,9-cyclododecatriene	[706-31-0]	$C_{12}H_{18}$	152.184	−17	240	0.892	1.508
反,顺,顺-1,5,9-环十二碳三烯	*t*,*c*,*c*-1,5,9-cyclododecatriene	[2765-29-9]	$C_{12}H_{18}$	152.184	−8	244		1.513
顺,顺,顺-1,5,9-环十二碳三烯	*c*,*c*,*c*-1,5,9-cyclododecatriene	[4736-48-5]	$C_{12}H_{18}$	152.184	−1			1.510

表 12 芳烃的物理性质[2~7]

名 称	英文名称	CAS登录号	分子式	分子量	熔点 ℃	沸点 ℃	密度(20℃) g/cm³	折射率 n_D^{20}
苯	benzene	[71-43-2]	C_6H_6	78.11	5.533	80.10	0.879	1.49792(25℃)
甲苯	toluene	[108-88-3]	C_7H_8	92.14	−94.965	110.629	0.8667	1.49414(25℃)
邻二甲苯	*o*-xylene;1,2-dimethylbenzene	[95-47-6]	C_8H_{10}	106.167	−25.182	144.41	0.8802(25℃)	1.5054(25℃)
间二甲苯	*m*-xylene;1,3-dimethylbenzene	[108-38-3]	C_8H_{10}	106.167	−47.872	139.12	0.8642(25℃)	1.4971(25℃)
对二甲苯	*p*-xylene;1,4-dimethylbenzene	[106-42-3]	C_8H_{10}	106.167	13.263	138.37	0.8610(25℃)	1.4958(25℃)
乙苯	ethylbenzene	[100-41-4]	C_8H_{10}	106.167	−94.975	136.19	0.8671(25℃)	1.4959(25℃)
异丙苯	isopropylbenzene	[98-82-8]	C_9H_{12}	120.19	−96.04	152.39	0.86179	1.49145
1,2,3-三甲基苯(连三甲苯)	1,2,3-trimethylbenzene(hemimellitene)	[526-73-8]	C_9H_{12}	120.19	−25.4	176.1	0.8944	1.5139
1,2,4-三甲基苯(偏三甲苯)	1,2,4-trimethylbenzene(pseudocumene)	[95-63-6]	C_9H_{12}	120.19	−43.8	169.3	0.8758	1.5048
1,3,5-三甲基苯(均三甲苯)	1,3,5-trimethylbenzene(mesitylene)	[108-67-8]	C_9H_{12}	120.19	−44.7	164.7	0.8652	1.4994
1-乙基-2-甲基苯(2-乙基甲苯)	1-ethyl-2-methylbenzene(2-ethyltoluene)	[611-14-3]	C_9H_{12}	120.19	−80.8	165.2	0.8807	1.5046
1-乙基-3-甲基苯(3-乙基甲苯)	1-ethyl-3-methylbenzene(3-ethyltoluene)	[620-14-4]	C_9H_{12}	120.19	−95.5	161.3	0.8645	1.4966
1-乙基-4-甲基苯(4-乙基甲苯)	1-ethyl-4-methylbenzene(4-ethyltoluene)	[622-96-8]	C_9H_{12}	120.19	−62.3	162	0.8614	1.4959
1,2,3,4-四甲苯(连四甲苯)	1,2,3,4-tetramethylbenzene(prehnitene)	[488-23-3]	$C_{10}H_{14}$	134.22	−6.2	205	0.9052	1.5203
1,2,3,5-四甲苯(偏四甲苯)	1,2,3,5-tetramethylbenzene(isodurene)	[527-53-7]	$C_{10}H_{14}$	134.22	−23.7	198	0.8903	1.5130
1,2,4,5-四甲苯(均四甲苯)	1,2,4,5-tetramethylbenzene(durene)	[95-93-2]	$C_{10}H_{14}$	134.22	79.2	196~198	0.8380(81℃)	1.4790(81℃)
1,2-二乙苯	1,2-diethylbenzene	[135-01-3]	$C_{10}H_{14}$	134.22	−31.2	183.5	0.8800	1.5035
1,3-二乙苯	1,3-diethylbenzene	[141-93-5]	$C_{10}H_{14}$	134.22	−83.9	181.1	0.8602	1.4955
1,4-二乙苯	1,4-diethylbenzene	[105-05-5]	$C_{10}H_{14}$	134.22	−42.8	183.8	0.8620	1.4967
2-异丙基甲苯	2-isopropyltoluene	[527-84-4]	$C_{10}H_{14}$	134.22	−71.54	178.15		1.5005
3-异丙基甲苯	3-isopropyltoluene	[535-77-3]	$C_{10}H_{14}$	134.22	−63.75	175.05		1.4929
4-异丙基甲苯	4-isopropyltoluene	[99-87-6]	$C_{10}H_{14}$	134.22	−67.94	177.10		1.4909
异丁基苯	isobutylbenzene	[538-93-2]	$C_{10}H_{14}$	134.22	−51.48	172.76		1.4864
叔丁基苯	*tert*-butylbenzene	[98-06-6]	$C_{10}H_{14}$	134.22	−57.85	169.12		1.4926
五甲基苯	pentamethylbenzene	[700-12-9]	$C_{11}H_{16}$	148.25	54.5	232	0.917	1.527
4-叔丁基甲苯	4-*tert*-butyltoluene	[98-51-1]	$C_{11}H_{16}$	148.25	−53	192.7		1.4919
叔戊基苯	*tert*-pentylbenzene	[2049-95-8]	$C_{11}H_{16}$	148.25		192.38		1.4958
1,2,3-三乙基苯	1,2,3-triethylbenzene	[42205-08-3]	$C_{12}H_{18}$	162.27				
1,2,4-三乙基苯	1,2,4-triethylbenzene	[877-44-1]	$C_{12}H_{18}$	162.27		217.5	0.8738	1.5024
1,3,5-三乙基苯	1,3,5-triethylbenzene	[102-25-0]	$C_{12}H_{18}$	162.27	−66.5	215.9	0.8631	1.4969
六甲苯	hexamethylbenzene	[87-85-4]	$C_{12}H_{18}$	162.27	166~167	265	1.0630(25℃)	
5-叔丁基间二甲苯	5-*tert*-butyl-*m*-xylene	[98-19-1]	$C_{12}H_{18}$	162.27	−18.3	209		1.4958
邻二异丙苯(1,2-二异丙基苯)	*o*-diisopropylbenzene(1,2-diisopropylbenzene)	[577-55-9]	$C_{12}H_{18}$	162.27	−56.68	203.75	0.8779	1.4960

续表

名　称	英 文 名 称	CAS登录号	分子式	分子量	熔　点 ℃	沸　点 ℃	密度(20℃) g/cm³	折射率 n_D^{20}
间二异丙苯(1,3-二异丙基苯)	*m*-diisopropylbenzene(1,3-diisopropylbenzene)	[99-62-7]	$C_{12}H_{18}$	162.27	−63.13	203.18	0.8559	1.4883
对二异丙苯(1,4-二异丙基苯)	*p*-diisopropylbenzene(1,4-diisopropylbenzene)	[100-18-5]	$C_{12}H_{18}$	162.27	−17.07	210.35	0.8568	1.4893
1,2,3,4-四乙基苯	1,2,3,4-tetraethylbenzene	[642-32-0]	$C_{14}H_{22}$	190.33	11.8	251 (97.6kPa)	0.8875	1.5125
1,2,3,5-四乙基苯	1,2,3,5-tetraethylbenzene	[38842-05-6]	$C_{14}H_{22}$	190.33	−21	247 (97.6kPa)	0.8799	1.5059
1,2,4,5-四乙基苯	1,2,4,5-tetraethylbenzene	[635-81-4]	$C_{14}H_{22}$	190.33	10	250	0.8788	1.5054
五乙苯	pentaethylbenzene	[605-01-6]	$C_{16}H_{26}$	218.38	<−20	277	0.8985	1.5127
正十一烷基苯	*n*-undecylbenzene	[6742-54-7]	$C_{17}H_{28}$	232.41	−5	316	0.8553	1.4828
正十二烷基苯	*n*-dodecylbenzene	[123-01-3]	$C_{18}H_{30}$	246.44	3	331	0.8551	1.4824
六乙苯	hexaethylbenzene	[604-88-6]	$C_{18}H_{30}$	246.44	129	298	0.8305(130℃)	1.4736(130℃)
正十三烷基苯	*n*-tridecylbenzene	[123-02-4]	$C_{19}H_{32}$	260.46	10	346	0.8550	1.4821
苯乙烯	styrene;phenylethylene	[100-42-5]	C_8H_8	104.14	−30.6	145.0	0.9059	1.5467
间乙烯基甲苯	*m*-vinyltoluene;1-ethenyl-3-methylbenzene	[100-80-1]	C_9H_{10}	118.18	−86.34	171.60	0.9076(25℃)	1.54114
对乙烯基甲苯	*p*-vinyltoluene;1-ethenyl-4-methylbenzene	[622-97-9]	C_9H_{10}	118.18	−34.15	172.78	0.9173(25℃)	1.54202
二苯甲烷	diphenylmethane;benzylbenzene	[101-81-5]	$C_{13}H_{12}$	168.24	26～27	261～262	1.006	
三苯甲烷	triphenylmethame;tritane	[519-73-3]	$C_{19}H_{16}$	244.34	94	358～359 (100.5kPa)	1.014(99℃)	1.5839(99℃)
联苯	biphenyl;diphenyl;phenylbenzene	[92-52-4]	$C_{12}H_{10}$	154.2	69.2	255.2	1.041	1.5873(77℃)
邻三联苯	*o*-terphenyl	[84-15-1]	$C_{18}H_{14}$	230.29	59	332		
间三联苯	*m*-terphenyl	[92-06-8]	$C_{18}H_{14}$	230.29	87	365		
对三联苯	*p*-terphenyl	[92-94-4]	$C_{18}H_{14}$	230.29	212	376		
茚(苯并环戊二烯)	indene;benzocyclopentadiene	[95-13-6]	C_9H_8	116.16	1.5	183	0.9966	1.5763
茚满	indan	[496-11-7]	C_9H_{10}	118.18	−51.4	176	0.9644	
萘	naphthalene	[91-20-3]	$C_{10}H_8$	128.17	80.05	217.96	1.162	1.5898(85℃)
四氢化萘(萘满)	1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	[119-64-2]	$C_{10}H_{12}$	132.20	−31.0	207.2	0.9702	1.54135
1-甲基萘	1-methylnaphthalene	[90-12-0]	$C_{11}H_{10}$		−30.77	244.7	1.013(19℃)	1.6176
蒽	anthracene	[120-12-7]	$C_{14}H_{10}$	178.24	218	340	1.252(25℃)	1.5948(90℃)
荧蒽	fluoranthene	[206-44-0]	$C_{16}H_{10}$	206.26	110	384	1.236	
苊	acenaphthene	[83-32-9]	$C_{12}H_{10}$	154.21	95.4	277.5	1.2195(25℃)	1.6048(100℃)
菲	phenanthrene	[85-01-8]	$C_{14}H_{10}$	178.24	101	338.4	1.172	1.6456(130.6℃)
芴	fluorene	[244 36 0]	$C_{13}H_{10}$	166.26	115	298	1.181	
芘	pyrene	[129-00-0]	$C_{16}H_{10}$	202.26	150	393.5	1.271(23℃)	

2.3. 脂环烃的物理性质

脂环烃(alicyclichydrocarbons)包括环烷烃(cycloalkanes)、环烯烃(cycloalkenes)、环二烯烃(cycloalkadienes)、环炔烃(cycloalkynes)。

脂环烃都是无色的化合物。一些脂环烃的物理性质见表11。

在常温常压下,环丙烷和环丁烷是气体,从环戊烷开始是液体,高级环烷烃是固体。环烷烃的沸点、熔点和密度比相同碳原子数的烷烃高,但密度仍小于1g/cm³。

2.4. 芳烃的物理性质

苯、甲苯、二甲苯、异丙苯、多甲基苯、联苯、苯乙烯、二苯甲烷及三苯甲烷、萘、茚、蒽及稠环芳烃分别见苯;甲苯;二甲苯和乙苯;异丙苯;多甲基苯;联苯和联三苯;苯乙烯及其衍生物;染料及染料中间体和阳离子染料及碱性染料;萘;蒽醌及其衍生物;稠环芳烃以及石油炼制;煤等条目。

芳烃分为单环芳烃、多环芳烃和稠环芳烃。

单环芳烃及多环芳烃一般为无色透明液体。不溶于水,溶于汽油、乙醇和乙醚等有机溶剂,在二甘醇、环丁砜、*N*-甲基吡咯烷酮、*N*,*N*-二甲基甲酰胺、1,3-二氰基丁烷、*N*-甲酰吗啉等特殊溶剂中有较大的溶解度。

一些芳烃的物理性质见表12。

3. 化学性质

3.1. 烷烃的化学性质

烷烃是非极性和没有其他官能团的饱和烃化合物,只有在C—C键或C—H键断裂后才能发生化学反应。能发生的主要反应是脱氢、取代和断裂,不能发生加成反应。在工业生产中所接触的烷烃的大多数反应是自由基反应,如热裂化、氧化、硫氧化、卤代、氯磺化和硝化等。工业上接触到的烷烃的离子反应只限于强酸为催化剂的酸催化过程,这种反应主要用于炼油中的催化裂化、异构化和烷基化。用超强酸可以使烷烃发生离子反应,如烷基化[8]、氯化[9]、溴代[10]等。

3.1.1. 氧 化

烷烃燃烧是最常见的氧化反应,如蜡烛燃烧、发动机内汽油的燃烧都是烷烃在空气中的激烈氧化过程。天然气、石油、沼气的燃烧是人类得到能源的一种主要方法。烷烃氧化是一个很重要又普遍进行的反应。烷烃与氧反应生成二氧化碳和水,并产生热能。这一反应的机理非常复杂,它是一个自由基反应,在引发时需要由火焰或火花所产生的高温,但一经燃烧,放出的热足以保持高温而使燃烧继续进行。

当烷烃燃烧不完全时,产生游离的碳,用此方法可以生产炭黑。

选用适当的催化剂,用空气或氧气使烷烃氧化,能得到许多重要的产物,如醇、酮、醛、酸、酸酐等。

烷烃氧化可以以液相,也可以以气相进行。如以醋酸钴为催化剂,在155℃、约5MPa压力下,用空气氧化汽油(主要是丁烷和戊烷),得到乙酸、丙酸和丙酮[11]。同样用醋酸钴为催化剂,用空气氧化丁烷,可以生产丙酮[12]。异丁烷与氧气和溴化氢混合物在160℃反应,得到75%收率的叔丁基过氧化氢。异丁烷与丙烯液相共氧化,得到叔丁醇[13]。高级烷烃或蜡液相氧化可以得到脂肪酸,德国、前苏联、日本和中国都采用此法生产脂肪酸。

烷烃气相氧化可以在较高的温度下进行。烃类高温气相氧化可以用于生产合成气和氢气。甲烷与氧气、水蒸气、二氧化碳反应生产合成气,是工业上广泛使用的方法。

$$CH_4+\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO+2H_2 \qquad \Delta H=-35kJ/mol$$

$$CH_4+H_2O \rightleftharpoons CO+3H_2 \qquad \Delta H=+206kJ/mol$$

$$CH_4+CO_2 \rightleftharpoons 2CO+2H_2 \qquad \Delta H=+248kJ/mol$$

通过改变原料气比例和反应条件,可以调节合成气组成的比例。甲烷-水蒸气转化一般在700~870℃进行,常用的催化剂是以镍为主催化剂,用氧化钾、氧化镁、氧化铬等作助催化剂,以氧化铝为载体。甲烷-二氧化碳、氧转化一般在800~1000℃,用镍催化剂。乙烷、丙烷、丁烷等也用于制造合成气。

$$C_3H_8+3H_2O \longrightarrow 3CO+7H_2$$

$$C_4H_{10}+4H_2O \longrightarrow 4CO+9H_2$$

低级烷烃(C_1~C_4)通过选用合适的催化剂和工艺条件进行气相氧化,可以得到许多有用的含氧化合物,如甲醇、甲醛、甲酸、乙酸、丙酮、丁酮等。如用NO为催化剂,甲烷在600℃氧化可以得到甲醛。

$$CH_4+O_2 \xrightarrow[600℃]{NO} HCHO+H_2O$$

正丁烷气相氧化制顺酐是目前世界上较先进的顺酐生产工艺路线。

$$C_4H_{10}+\frac{7}{2}O_2 \xrightarrow{V_2O_5\text{-}P_2O_5} C_4H_2O_3+4H_2O$$

3.1.2. 氨氧化

甲烷氨氧化生成氢氰酸,是工业上生产氢氰酸的一种方法。

$$CH_4+NH_3+\frac{3}{2}O_2 \xrightarrow[1000℃]{Pt\text{-}Rh} HCN+3H_2O$$

丙烷氨氧化可以生成丙烯腈。

3.1.3. 卤 化

烷烃分子中的氢原子在日光照射或高温或催化剂作用下可以被卤素原子取代生成卤代烃。甲烷氯代得到氯代甲烷和多氯代甲烷的混合物。乙烷氯代生成氯乙烷。丙烷、丁烷氯代分别生成氯丙烷和氯丁烷。

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[光，25℃]{Cl_2} CH_3CH_2Cl$$

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[光，25℃]{Cl_2} CH_3CH_2CH_2Cl + CH_3\underset{Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

1-氯丙烷(45%) 2-氯丙烷(55%)

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[光，25℃]{Cl_2}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + CH_3\underset{Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

1-氯丁烷(28%) 2-氯丁烷(72%)

$$CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow[光，25℃]{Cl_2} CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2Cl + CH_3\underset{Cl}{\underset{|}{C}}CH_3$$

1-氯-2-甲基丙烷(64%) 2-氯-2-甲基丙烷(36%)

高级烷烃的氯化过程与低级烷烃类似，由于氯化深度不同，所得产物组成更为复杂。在工业生产上对固体石蜡或液体石蜡进行氯化，得到氯化石蜡，用作增塑剂、添加剂。

烷烃与溴能发生类似的取代反应。如乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷与溴在光照射下分别生成相应的溴代烷。

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[光，127℃]{Br_2} CH_3CH_2Br$$

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[光，127℃]{Br_2} CH_3CH_2CH_2Br + CH_3\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

1-溴丙烷(3%) 2-溴丙烷(97%)

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[光，127℃]{Br_2}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br + CH_3\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

1-溴丁烷(2%) 2-溴丁烷(98%)

$$CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow[光，127℃]{Br_2} CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2Br + CH_3\underset{Br}{\underset{|}{C}}CH_3$$

1-溴-2-甲基丙烷(<1%) 2-溴-2-甲基丙烷(>99%)

3.1.4. 硝 化

烷烃经硝化可以得到一硝基衍生物。烷烃中的任一个氢原子都能被硝基取代，得到不同位置取代的异构体。用硝酸硝化的转化率为35%～40%[14]。当反应混合物中存在氧和卤素时，转化率能达到70%[15]。

3.1.5. 氯磺化和硫氯化

在光照射下，烷烃与二氧化硫和氯发生反应，生成烷基磺酰氯。

$$RH + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{光} RSO_2Cl + HCl$$

在紫外光照射或在自由基引发剂作用下，烷烃与二氧化硫和氧发生硫氧化反应，生成过磺酸[16]。

$$RH + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow RSO_2OH$$

烷烃与三氯化磷和氧很容易反应，生成烷基膦酰氯和氧氯化磷。

$$RH + 2PCl_3 + O_2 \longrightarrow RPOCl_2 + POCl_3 + HCl$$

烷烃与光气或乙二酰氯在紫外光照射下，或在黑暗中有过氧化物催化剂作用下发生反应，生成酸性氯化物。

$$RH + COCl_2 \longrightarrow RCOCl + HCl$$

$$RH + (COCl)_2 \longrightarrow RCOCl + CO + HCl$$

3.1.6. 裂化和裂解

烷烃裂化是一个复杂的过程，产物是许多化合物的混合物。原料烷烃分子中所含碳原子数越多，得到的产物组成也越复杂。反应条件不同，产物组成也不同。裂化过程主要是C—C键和C—H键断裂，C—C键的键能约347.0kJ/mol（82.87kcal/mol），C—H键的键能是413.4kJ/mol（98.75kcal/mol），所以一般是C—C键比C—H键容易断裂。

甲烷要求1200℃以上的温度才能分解生成炭黑和氢。

$$CH_4 \xrightarrow{>1200℃} C + 2H_2$$

随着烷烃分子量的增大，断链反应更容易进行。

$$CH_3CH_3 \xrightarrow{600℃} \begin{cases} CH_4 + C + H_2 \\ CH_2{=}CH_2 + H_2 \end{cases}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{500℃} \begin{cases} CH_4 + CH_2{=}CHCH_3 \\ CH_3CH_3 + CH_2{=}CH_2 \\ CH_2{=}CHCH_2CH_3 + H_2 \end{cases}$$

烷烃在裂化过程中，主要是由大分子的烷烃分解为小分子的烷烃、烯烃和氢，同时还发生异构化、环化、芳构化、缩合及聚合等反应。

在催化剂存在下进行裂化反应称为催化裂化，催化裂化一般在常压、460～490℃下进行，使用的催化剂是硅

酸铝或分子筛。催化裂化可以提高汽油的产量，也能产生 C_3 和 C_4 烃类，用作液化石油气。

烷烃裂化反应是石油加工过程中的一个基本反应，它使石油中的高级烷烃类裂化转变成为低级烷烃，以提高汽油的产量与质量。见石油炼制。

烷烃在更高的温度（>700℃）下进行深度裂化，可以得到更多的低级烯烃、炔烃等化工基本原料，这个过程在石油化工工业中称为裂解。“裂化”与“裂解”在有机化学原理中是同一种反应，但在石油化工工业中却有不同的意义。

天然气、乙烷、丙烷、C_4 馏分、石脑油、柴油等热裂解是生产烯烃的主要方法。烷烃高温裂解是自由基链式反应机理[17]。裂解反应一般在 800℃、0.1MPa 的条件下进行，反应停留时间 0.5s 左右。直链烷烃裂解得到的烯烃收率比带支链的烷烃高。

加氢裂化是在氢存在下把高分子量的烃类转化为低分子量的烷烃和烯烃的裂解反应。下面是具有代表性的加氢裂化反应的方程式。

$$RCH(CH_3)CH_2CH_3 + H_2 \longrightarrow RH + CH_3CH_2CH_2CH_3$$

3.1.7. 异构化

烷烃在催化剂作用下可以进行异构化反应。直链或支链较少的烷烃在适当的条件下可异构化为支链多的烷烃，这样可以提高汽油的质量。所以，烷烃异构化在石油工业中具有重要的意义。

烷烃异构化使用的催化剂主要是弗里德尔-克拉夫茨（Friedel-Crafts）催化剂和双功能催化剂。常用的催化剂如氯化铝、溴化铝、硫酸、氯磺酸以及负载在氧化铝上的镍、铂等[16]。目前使用较多的是双功能催化剂，双功能催化剂是一种具有加氢作用的强酸性催化剂，分为高温型和低温型。一种典型的催化剂是沸石负载铂，这种催化剂能再生，一般在 90～204℃和 1.38～3.45MPa 的条件下使用[18]。

烷烃异构化是一级可逆反应，此反应为热力学平衡控制，低温反应有利于得到含支链较多的产物；高温反应容易发生裂解反应而使催化剂失活，在这种情况下，通过加入氢气等抑制剂进行控制[14]。

3.1.8. 烷基化

在加热和存在催化剂的条件下，烷烃与烯烃缩合生成较高分子的支链烷烃。在工业生产上，应用烷烃烷基化反应最多的是异丁烷与各种轻质烯烃在酸性催化剂作用下进行的反应，得到的产品是高支链度的烷烃，主要用于调合汽油以提高汽油的辛烷值。

烷基化反应分为热烷基化和催化烷基化两种工艺。

（1）热烷基化　热烷基化一般在约 500℃、15～30MPa 的高温、高压条件下进行，丙烷及其他直链或带有支链的烷烃都可以进行热烷基化反应。热烷基化反应是自由基链式反应机理。例如，丙烷和乙烯的热烷基化反应历程如下[19]：

$$CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3\cdot + CH_3CH_2\cdot \quad (1)$$

$$CH_3\cdot + CH_3CH_2CH_3 \begin{cases} \longrightarrow CH_4 + CH_3\dot{C}HCH_3 \\ \longrightarrow CH_4 + CH_3CH_2CH_2\cdot \end{cases} \quad (2)$$

$$CH_3\dot{C}HCH_3 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2\cdot \quad (3)$$

$$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2\cdot + CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3 + CH_3CH_2CH_2\cdot \quad (4)$$

$$CH_3CH_2CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\cdot \quad (5)$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\cdot + CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 + CH_3CH_2CH_2\cdot \quad (6)$$

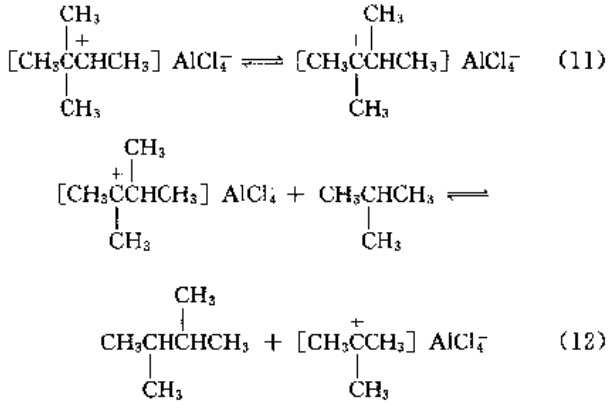
（2）催化烷基化　催化烷基化是烷烃与烯烃在催化剂作用下发生烷基化反应。常用的催化剂有两类：一类是弗里德尔-克拉夫茨型的卤化物，如 $AlCl_3$、$AlBr_3$、$ZnCl_2$ 或 BF_3，以少量的气体卤化氢为助催化剂；另一类为质子酸，硫酸和液体氟化氢是工业上常用的质子酸催化剂。低级烯烃一般使用前一种，高级烯烃一般使用后者为催化剂。催化烷基化一般在－30～100℃的较低温度下进行，反应压力只要能保持反应物为液相就可以。催化烷基化只能用含叔碳原子的烷烃为原料才能进行，如异丁烷、异戊烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷等。催化烷基化是按正碳离子机理进行的。例如，异丁烷与乙烯在 $AlCl_3$ 催化剂作用下的反应机理如下[19]：

$$CH_2{=}CH_2 + HCl + AlCl_3 \rightleftharpoons [CH_3\overset{+}{C}H_2]AlCl_4^- \quad (7)$$

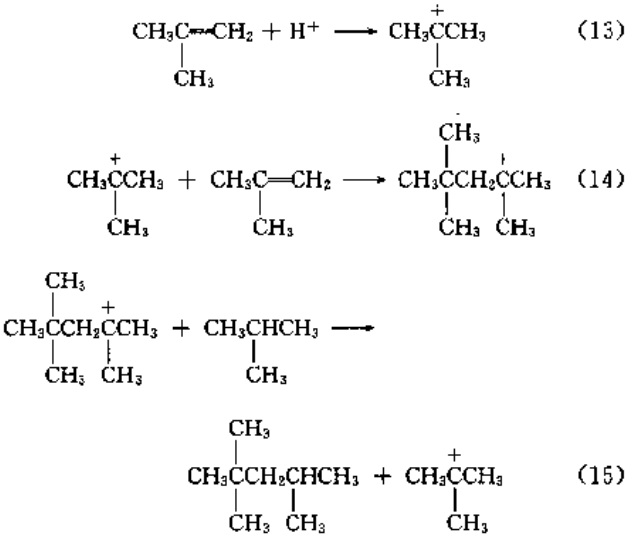
$$CH_3CH(CH_3) + [CH_3\overset{+}{C}H_2]AlCl_4^- \longrightarrow [(CH_3)_2\overset{+}{C}CH_3]\,AlCl_4^- + CH_3CH_3 \quad (8)$$

$$[(CH_3)_2\overset{+}{C}CH_3]\,AlCl_4^- + CH_2{=}CH_2 \rightleftharpoons [(CH_3)_2CCH_2\overset{+}{C}H_2]\,AlCl_4^- \quad (9)$$

$$[(CH_3)_2CCH_2\overset{+}{C}H_2]\,AlCl_4 \rightleftharpoons [(CH_3)_2\overset{+}{C}CHCH_3]\,AlCl_4 \quad (10)$$



若是用质子酸为催化剂，反应历程是由一个质子(H^+)首先加到烯烃的双键上形成一个正碳离子，然后这个正碳离子又加到另一个烯烃分子上形成新的正碳离子，这个新的正碳离子从烷烃分子中得到一个氢负离子而生成新的烷烃，同时失去氢负离子的烷烃又生成一个正碳离子使反应继续进行下去。例如，异丁烷与异丁烯在质子酸催化剂作用下的反应历程如下[18]：

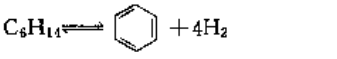


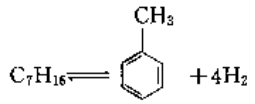
在工业生产中，可以进行烷基化的烯烃有乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯和戊烯。

3.1.9. 脱氢及脱氢环化

烷烃在适宜的条件和催化剂作用下，能脱氢生成烯烃和二烯烃。以氧化铝为载体的氧化铬催化剂可用于烷烃脱氢反应。乙烷脱氢制乙烯、丁烷脱氢制丁烯和丁二烯、C_{10}～C_{14}烷烃脱氢制相应的烯烃等都具有一定的工业意义。

在炼油催化重整过程中，也发生烷烃脱氢环化反应。在重整催化剂（如铂-铼催化剂）作用下，C_6、C_7烷烃经过脱氢环化并进一步脱氢生成芳烃。这是炼油工业中的一个重要过程。



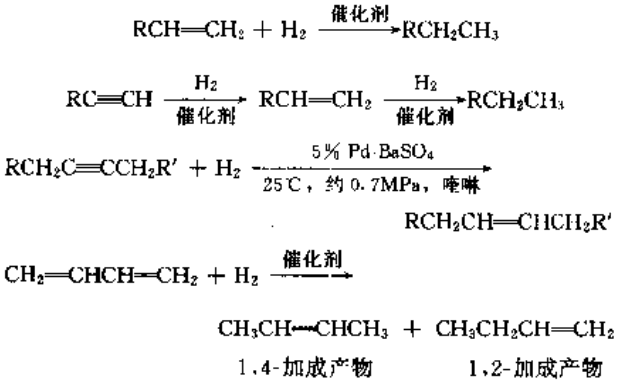


3.2. 烯烃、二烯烃和炔烃的化学性质

烯烃、二烯烃和炔烃这3种不饱和脂肪烃都具有比较活泼的化学反应性能，由于不饱和的碳碳双键或叁键的存在，能发生许多亲电加成反应。此外还可以发生氧化、聚合、取代、羰基合成、炔化等反应。

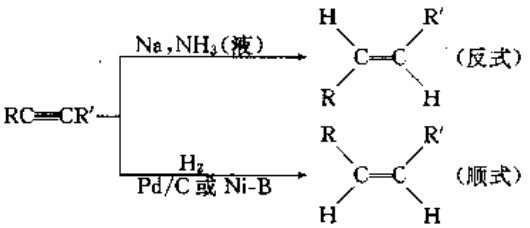
3.2.1. 加　氢

3种不饱和烃在催化剂作用下可以加氢生成相应的烷烃。常用的催化剂有钯、铂、镍等。通过选择合适的催化剂和适宜的加氢条件，二烯烃和炔烃可以选择加氢得到单烯烃。共轭二烯烃可以发生1,4-加成和1,2-加成，在一般情况下以1,4-加成产物为主。



炔烃比烯烃具有更大的不饱和性，比烯烃更容易进行催化加氢。若同一分子中同时有叁键和双键存在，催化加氢时首先在叁键上加氢。

炔烃在液氨中用钠或锂还原时，主要得到反式烯烃。用催化剂加氢几乎完全得到顺式烯烃。



在以石油原料裂解制乙烯、丙烯过程中，同时有少量的乙炔生成。乙炔的存在影响乙烯的进一步加工利用，可以通过加氢的方法将乙炔转化为乙烯。

3.2.2. 与卤素加成

不饱和烃与卤素可以发生亲电加成反应。烯烃与卤素加成是制备邻二卤代物的一种方法。共轭二烯烃与卤素在不同的条件下加成，得到的1,4-加成产物和1,2-加

成产物比例不同。

$$CH_3CH{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_3\underset{Br}{\underset{|}{C}}H\underset{Br}{\underset{|}{C}}H_2$$

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow$$

$$CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}H\underset{Br}{\underset{|}{C}}H{=}CH_2 \quad + \quad CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}H{=}\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH_2$$

40℃：20%　　80%

−80℃：80%　　20%

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{Cl_2} ClCH{=}CHCl \xrightarrow{Cl_2} Cl_2CHCHCl_2$$

3.2.3. 与卤化氢加成

烯烃、炔烃与卤化氢加成按 Markovnikov 规则（不对称加成规则）进行。

$$CH_3CH{=}CH_2 + HI \longrightarrow CH_3\underset{I}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

$$CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow[HgCl_2]{HCl} CH_3\underset{Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 \xrightarrow[HgCl_2]{HCl} CH_3\underset{Cl}{\underset{|}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}}CH_3$$

共轭二烯烃与卤化氢加成可以是 1,2-加成，也可以是 1,4-加成。

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow$$

$$CH_3\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH{=}CH_2 \quad + \quad CH_3CH{=}\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

（1,2-加成）　　（1,4-加成）

3.2.4. 与水加成

在酸性催化剂作用下烯烃水合是生产醇的一种主要方法。异丁烯水合制叔丁醇是工业上采用的一种工艺路线。

$$CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}CH_3$$

炔烃水合也是按不对称加成规则进行。首先生成烯醇式化合物，然后重排生成酮。如丙炔水合最后得到丙酮。

$$CH_3C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} \left[\begin{array}{l} HO \\ \diagdown \\ \quad C{=}CH_2 \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}\right] \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

3.2.5. 二聚反应

在适当的条件下，烯烃二聚生成二聚物。如乙烯、丙烯、丁烯二聚分别生成丁烯、己烯、辛烯，在工业上具有重要意义。

炔烃在合适的催化剂作用下，也能发生二聚生成乙烯基乙炔。

$$2\ CH{\equiv}CH \xrightarrow[84\sim90℃]{Cu_2Cl_2\text{-}NH_4Cl} CH_2{=}CH\text{-}C{\equiv}CH$$

3.2.6. 烯烃的其他加成反应

烯烃与次卤酸进行加成反应，生成 β-卤代醇。

$$CH_3CH{=}CH_2 + HOCl \longrightarrow CH_3\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_2Cl$$

烯烃与冷的浓硫酸反应，生成硫酸氢烷酯（$ROSO_3H$）。

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{80\%\ H_2SO_4} CH_3\underset{OSO_3H}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow[\triangle]{H_2O} CH_3\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

烯烃与硫化物（H_2S，S_2Cl_2，S_2Cl_4，SO_2，SO_3 等）都可以发生加成反应[14]。

烯烃与硼氢化物（如 BH_3，RBH_2，R_2BH）发生加成反应，得到烷基硼烷。烷基硼烷是有机合成的重要中间体。

烯烃与碳烯（：CH_2，也称为卡宾，英文为 carbene）加成，得到环丙烷衍生物。

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + :CH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{\diagdown\ \diagup}{\underset{CH_2}{CH}}\text{-}CH\text{-}CH_3$$

烯烃与许多氮化物，如三氧化氮、四氧化氮、硝酸、偶氮化合物、胺、氨等都能发生加成反应[15]。

烯烃与烷烃的烷基化反应在前面已介绍。

3.2.7. 共轭二烯烃的其他加成反应

共轭二烯烃的一个典型加成反应是双烯合成，即 Diels-Alder 反应。1,3-丁二烯与乙烯反应生成环己烯。

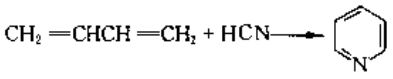
$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \bigcirc$$

共轭二烯烃与甲醛反应生成吡喃环化合物和 5-乙烯基-1,3-二氧六环[20]。

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + \overset{O}{\overset{\|}{C}}HCH \longrightarrow \text{(5-乙烯基-1,3-二氧六环)} + \text{(吡喃环化合物)}$$

共轭二烯烃与氢氰酸加成生成吡啶环化合物，与其他腈类［如 $(CN)_2$，CH_3CN，CH_3CH_2CN，$\bigcirc$—CN］反应生成吡啶衍生物（如 2-氰基吡啶、

2-甲基吡啶、2-乙基吡啶、2-苯基吡啶)[19]。



3.2.8. 炔烃的其他加成反应

炔烃与氢氰酸发生亲核加成反应。如乙炔与氢氰酸加成是工业上早期生产丙烯腈的方法之一。

$$CH{\equiv}CH + HCN \xrightarrow[80\sim90℃]{Cu_2Cl_2} CH_2{=}CHCN$$

在碱性催化剂（如NaOH，RONa）存在下，乙炔与醇进行加成反应生成乙烯基醚类化合物。

$$CH{\equiv}CH + ROH \xrightarrow{RONa} CH_2{=}CHOR$$

乙炔在汞盐作用下与羧酸反应，得到乙烯酯。如乙炔与乙酸在硫酸汞作用下，在75～80℃反应生成醋酸乙烯酯。

$$CH{\equiv}CH + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \xrightarrow[H^+]{HgSO_4} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH{=}CH_2$$

3.2.9. 聚 合

不饱和烃聚合反应是在工业上生产高分子聚烯烃树脂的重要方法。在齐格勒催化剂作用下，乙烯、丙烯聚合分别制得聚乙烯和聚丙烯。乙烯由于聚合条件不同，得到的聚乙烯的结构和组成也不同，常见的有低密度聚乙烯和高密度聚乙烯。

两种不同的烯烃也可以进行聚合，如乙烯和丙烯按一定比例聚合得到乙丙橡胶。

$$m{CH_2}{-}{-}CH_2 + m'CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow$$

$$-\left[CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2\right]_n-$$

乙丙橡胶

共轭二烯烃聚合可以在C-1和C-2之间，也可以在C-1和C-4之间进行，后一种是由1,3-丁二烯和异戊二烯制造合成橡胶的主要反应。例如，异戊二烯在四卤化钛-三乙基铝作用下，按一定方式聚合，得到异戊橡胶。

$$n{CH_2}{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{TiX_4\text{-}Al(C_2H_5)_3}$$

$$-\left[CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2\right]_n-$$

异戊橡胶

共轭二烯烃也能与含有C═C双键的化合物进行共聚。如1,3-丁二烯与苯乙烯共聚得到丁苯橡胶。

$$m{CH_2}{=}CH{-}CH{=}CH_2 + m'\underset{\displaystyle CH{-}CH_2}{\overset{|}{\bigcirc}} \xrightarrow[5℃,0.5\sim0.6MPa(5\sim6atm)]{过氧化物}$$

$$\left[-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle \bigcirc}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2-\right]_n$$

丁苯橡胶

在工业上没有生产炔烃高聚物的工艺。炔烃除了二聚之外，还可以三聚和四聚。乙炔三聚生成苯，四聚生成环辛四烯。

3.2.10. 氧 化

烯烃在不同催化剂和不同反应条件下进行氧化，可以分别得到环氧化合物、羧酸、醇、酮等产品。

$$CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[220\sim280℃]{Ag} \underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\ \diagup}{CH_2{-}CH_2}}$$

$$RCH{=}\underset{\displaystyle R''}{\overset{\displaystyle R'}{\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{C}}}} \xrightarrow{KMnO_4} RCOOH + \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{R'CR''}}$$

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{KMnO_4} \underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH_3CHCH_2OH}}$$

烯烃用臭氧氧化生成臭氧化合物，后者水解或还原得到醛或酮。

$$\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH_3CHCH{=}CH_2}} \xrightarrow[2.\ Zn,\ H_2O]{1.\ O_2} \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH_3CHCH}}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{}} + \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{HCH}}$$

$$\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH_3C{=}CCH_2CH_3}}} \xrightarrow[2.\ Zn,\ H_2O]{1.\ O_2} \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{CH_3CCH_3}} + \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{CH_3CCH_2CH_3}}$$

炔烃用高锰酸钾、重铬酸钾等氧化剂氧化，得到羧酸。

3.2.11. 烯烃的取代反应

烯烃分子中存在C═C双键，使α-碳原子上连接的氢变得活泼，容易发生取代反应。

含有α-氢原子的烯烃在高温下与氯反应，主要是α-氢原子被氯取代，生成一氯代物。

$$CH_3CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{500℃} ClCH_2CH{=}CH_2$$

α-氢原子也可以被氧化，如丙烯在350℃、0.25MPa的条件下，用Cu_2O为催化剂，与O_2反应生成丙烯醛，在更强烈的条件下得到丙烯酸。若有氨存在，丙烯氨氧化得

到丙烯腈。

$$CH_2{=}CHCH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2{=}CHC(=O)H + H_2O$$

$$CH_2{=}CHCH_3 + O_2 \xrightarrow[0.7\sim1.4MPa]{550\sim750℃} CH_2{=}CHC(=O)OH + H_2O$$

$$CH_2{=}CHCH_3 + NH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2{=}CHCN + H_2O$$

3.2.12. 烯烃的羰基合成反应

烯烃、一氧化碳和氢在羰基钴[$Co(CO)_4$]$_2$等催化剂作用下发生羰基合成反应（OXO 反应）得到醛，进一步加氢得到醇。

$$CH_3CH{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[110\sim200℃,10\sim20MPa]{[Co(CO)_4]_2} CH_3CH_2CH_2C(=O)H + CH_3CH(CH_3)C(=O)H$$

若烯烃的双键不在末端，发生羰基合成反应时，所得产品与末端双键的异构体烯烃所得的产品几乎相同。如 3 种甲基丁烯的异构体进行羰基合成反应，得到的产品几乎是组成相同的混合物，产物几乎都是由碳加成到两个末端碳原子上[21]。

带多个支链的烯烃一般只得到一种产品，如 2,3-二甲基-1-丁烯及 2,3-二甲基-2-丁烯进行羰基合成，都得到 3,4-二甲基戊醛。

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2\\ (CH_3)_2CHC(CH_3){=}CH_2\end{matrix}\right\} + CO + H_2 \longrightarrow (CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2C(=O)H$$

烯烃的羰基合成在石油化工生产中有着重要意义。利用羰基合成可以从烯烃得到多一个碳原子的醛，进一步加氢得到伯醇，这一方法是生产伯醇的重要途径，可以生产 C_3 以上甚至十几个碳原子的高级醇。由丙烯羰基合成再加氢是生产丁醇、辛醇的主要方法，丁醇和辛醇用于生产增塑剂 DBP 和 DOP。由丁烯二聚得到的辛烯经羰基合成得到壬醛，再加氢得到壬醇，壬醇用于生产较高质量的增塑剂 DNP（邻苯二甲酸二壬酯）。

由石蜡裂化得到的 $C_{11}\sim C_{16}$的 α-烯烃，经过羰基合成得到高级醛，再经过催化加氢可以得到 $C_{12}\sim C_{17}$的高级醇。

羰基合成所用的催化剂还有正丁基膦-羰基钴络合物、铑-膦络合物等。

3.2.13. 炔烃的活泼氢反应

在炔烃分子中，与 C≡C 叁键直接相连的氢原子比较活泼，可以被金属原子取代。

乙炔在液氨中与金属钠反应，生成乙炔钠和乙炔二钠。

$$CH{\equiv}CH + Na \xrightarrow{液氨} CH{\equiv}CNa + \frac{1}{2}H_2$$

$$CH{\equiv}CH + 2Na \xrightarrow{190\sim220℃} NaC{\equiv}CNa + H_2$$

含有末端叁键的炔烃与硝酸银或氯化亚铜的氨溶液反应，分别生成白色的炔化银沉淀和红色的炔化亚铜沉淀。这两个反应可以用于鉴定末端炔烃。

$$CH_3CH_2C{\equiv}CH + Ag(NH_3)_2NO_3 \longrightarrow CH_3CH_2C{\equiv}CAg\downarrow + NH_4NO_3 + NH_3$$

$$CH_3CH_2C{\equiv}CH + Cu(NH_3)_2Cl \longrightarrow CH_3CH_2C{\equiv}CCu\downarrow + NH_4Cl + NH_3$$

乙炔与甲醛在铜催化剂作用下发生炔化反应，生成丙炔醇和丁炔二醇。这是工业上生产 1,4-丁二醇的主要方法之一。

$$CH{\equiv}CH + HCHO \xrightarrow{Cu_2C_2} CH{\equiv}CCH_2OH$$

$$CH{\equiv}CH + 2HCHO \xrightarrow{Cu_2C_2} HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH$$

3.3. 脂环烃的化学性质

脂环烃能发生与脂肪烃类似的化学反应。但由于碳环结构的特殊性，也表现出一些特殊的化学性质。

3.3.1. 取　代

环烷烃可以发生氯代、溴代、氟代、硝化等取代反应。

环丙烷在 300～350℃热氯化，生成氯代环丙烷。

$$\triangle + Cl_2 \xrightarrow{300\sim350℃} \overset{Cl}{\triangle} + HCl$$

在光或热作用下，环烷烃与溴作用生成溴代环烷烃。

$$\pentagon + Br_2 \xrightarrow[(或\ 300℃)]{紫外光} \overset{Br}{\pentagon} + HBr$$

环戊烷与 CoF_3 在高温气相中反应得到高氟环戊烷，收率为 50%[22]。

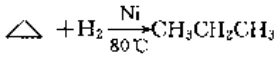
苯基环己烷用稀硝酸硝化，生成硝基化合物。

$$\overset{Ph}{\hexagon} + HNO_3 \longrightarrow \overset{Ph}{\underset{NO_2}{\hexagon}} + H_2O$$

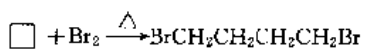
环烷烃与 SO_2，PCl_3，$COCl_2$，H_2SO_4 等都可以发生与烷烃类似的取代反应。

3.3.2. 开环加成

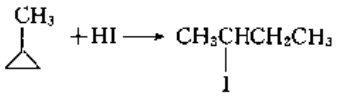
环丙烷、环丁烷、环戊烷及其衍生物可以发生开环加成反应。在镍、钯等加氢催化剂作用下，环烷烃开环加氢生成烷烃。



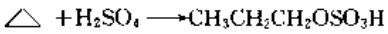
环丙烷、环丁烷与溴反应，分别生成1,3-二溴丙烷和1,4-二溴丁烷。



环烷烃与卤化氢发生加成反应，生成卤代烷烃。

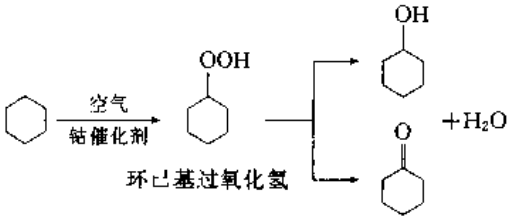


环丙烷与硫酸加成，生成硫酸正丙酯。

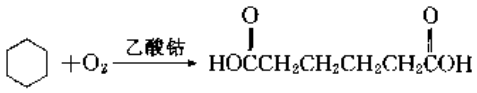


3.3.3. 氧　化

脂环烃氧化可以得到脂环醇和脂环酮。环己烷氧化得到环己醇和环己酮的混合物（称为KA油），KA油是生产尼龙6、尼龙66的重要原料。



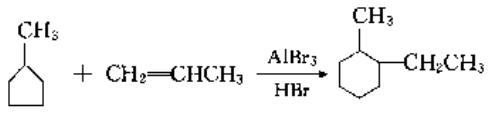
环己烷在70～100℃，以乙酸钴为催化剂氧化生成己二酸[23,24]。



环己烯在$PdCl_2$和助催化剂作用下直接氧化生成环己酮，环己烯转化率为27%，选择性为70.4%[25,26]。

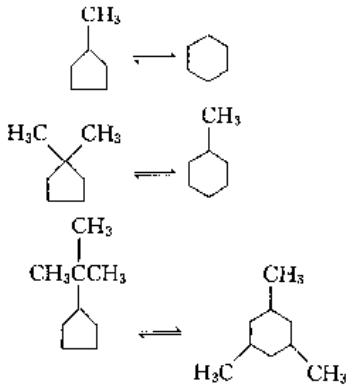
3.3.4. 烷基化

脂环烃与烷烃一样可以发生烷基化反应。如甲基环戊烷在$AlBr_3$和HBr作用下与丙烯发生烷基化和异构化反应，生成1-甲基-2-乙基环己烷[27]。

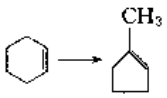


3.3.5. 异构化

环烷烃在卤化铝催化剂作用下，能发生异构化反应。如烷基环戊烷和烷基环己烷可以相互转化[16]。

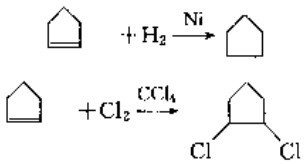


环烯烃也容易发生异构化反应。如环己烯在470～480℃，用氧化铝为催化剂，可以转化为1-甲基环戊烯[16]。

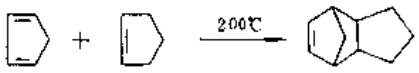


3.3.6. 环烯烃的双键加成

环烯烃加氢生成环烷烃，与卤素加成生成二卤代环烷烃。



环烯烃和一些环二烯烃能发生Diels-Alder反应。如环戊二烯与环戊烯反应生成2,3-二氢桥环双环戊二烯。



3.3.7. 聚　合

环烯烃和环二烯烃都能发生聚合反应。

环戊烯开环聚合得到聚环戊烯橡胶。

环戊二烯聚合得到聚环戊二烯树脂。

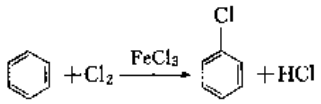
3.4. 芳烃的化学性质

芳烃的芳环和取代基能发生多种化学反应。

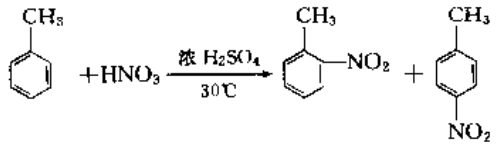
3.4.1. 芳环取代

芳烃可以发生卤代、硝化、磺化、烷基化、酰基化、氯甲基化等亲电取代反应。

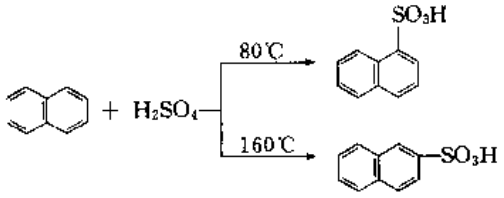
卤代：



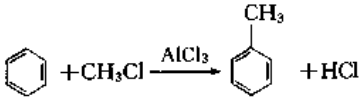
硝化：



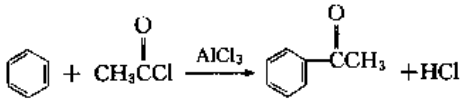
磺化：



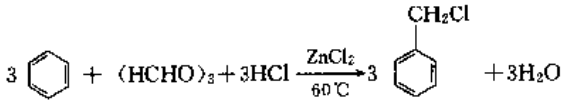
烷基化：



酰基化：

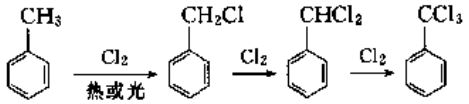


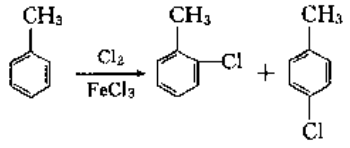
氯甲基化：



3.4.2. 烷基芳烃的侧链卤代

烷基苯在卤代时，在不同条件下可以分别发生环卤代和侧链卤代反应。

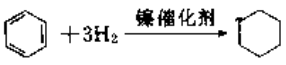




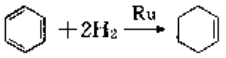
工业上生产苄基氯主要是采用甲苯热氯化或光氯化的方法。

3.4.3. 加　氢

芳烃在催化剂作用下发生芳环加氢。苯加氢生产环己烷是石油化工生产中的一个重要反应。



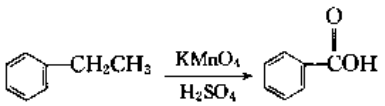
在钌催化剂作用下，苯可以选择加氢得到环己烯[28~30]。

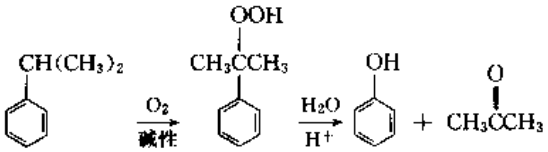


稠环芳烃在不同条件下加氢得到不同加氢深度的产品。如萘的加氢产品有二氢萘、四氢萘、六氢萘、八氢萘、十氢萘。

3.4.4. 氧　化

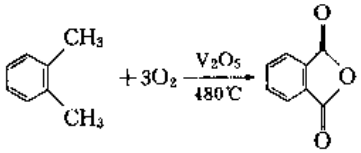
烷基芳烃在不同条件下氧化可以得到不同的氧化产物。在较温和的氧化条件下，侧链可以被氧化，生成羧酸、酸酐、过氧化物、苯酚等。异丙苯氧化制苯酚是工业上生产苯酚的主要方法之一。



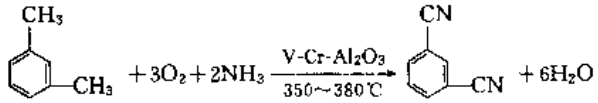


过氧化异丙苯

邻二甲苯氧化生成邻苯二甲酸酐（苯酐），这是目前工业上生产苯酐的主要方法之一。

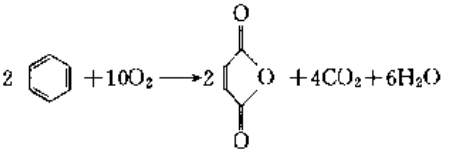


甲苯或二甲苯在氨存在下氧化，可以得到腈。

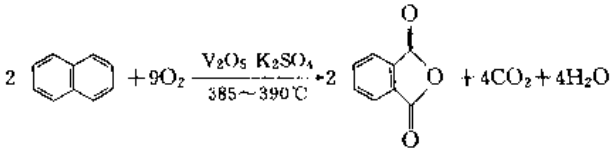


使用较缓和的氧化剂和在较温和的条件下氧化，烷基能被氧化成醛、酮或醇。

在高温和催化剂存在下，芳环也可以被氧化。苯在400～500℃，用 V_2O_5 为催化剂，苯环破裂生成顺丁烯二酸酐。



萘氧化生成苯酐，是萘的主要用途之一。



4. 来源和生产方法

烃类是工业生产和民用的主要能源，也是化学工业的重要原料。石油、天然气和煤是烃的主要来源。

古罗马人最早使用石油作为药物治病。在古代，人们也用沥青作为砌砖的胶泥和涂在船上防水。阿拉伯半岛和波斯湾地区已经有很长的生产石油的历史。1800年以后，由于工业革命的兴起，工业对石油的需求急剧增加，包括润滑机器、照明等。到了1850年，在英国、美国的宾夕法尼亚等地建立了近200个工厂，从煤和油页岩中提取润滑油。1859年，在宾夕法尼亚打出了世界上第一口油井，井深21.2m，当年便生产了2800t原油，从此在世界上开始了原油生产和炼油工业。在1861年，美国生产原油285kt，占世界原油产量的99%。

由于原油是多种烃的复杂的混合物，早期的石油产品如煤油的组成是不稳定的。随着新的炼油工艺的出现，整个石油工业的生产开始发生大的变化。到了1920年，由于工业对汽油需求量的增加，汽油的产量已超过煤油。随后，发展了热裂化和催化裂化技术，能提供更多的汽油和石油化学品。在第二次世界大战后期，对高辛烷值汽油的需求使芳烃的生产又前进了一步，进一步发展了催化重整工艺以生产芳烃。此时大约有4.3%的原油和天然气被用于生产化学品。

目前，世界上的烃类几乎全部来源于石油和天然气。在20世纪，石油生产每年以7%的速度增长，每10年翻一番。以这个速度增长，地下贮存的原油很快就会枯竭。现在正在生产的一些油田的原油质量已不如早期油田原油的质量好，含有较高浓度的硫、氮化合物和金属类化合物，给炼油增加了困难，也给石油化学工业生产化工产品带来了麻烦。一些古老的制取烃类的方法和一些新的途径都已引起人们的注意，并致力于研究开发，以与石油路线竞争并部分代替石油。

煤、油页岩、焦油砂、重油、生物量等生产烃类的工艺都已经取得了很好的进展。

关于石油、天然气、煤等详细内容见天然气；石油炼制；汽油；煤等条目。

4.1. 天然气中的烃类及其加工利用

天然气是以甲烷为主要成分的气态烃混合物，含有一些挥发性大、分子量低的烷烃。干气中甲烷含量为80%～99%；湿气中除甲烷外，还有一些乙烷、丙烷、丁烷等碳数较高的烷烃。有的天然气中还含有相当数量的硫化氢和二氧化碳等酸性气体和氮、氦等气体，这些非烃气体在有的天然气中含量很少，有的却高达20%。

在油田中也产生天然气，有时是溶在原油中，有时呈游离状态，一般称为"油头气"，实际组成与天然气相似。

表13列出了典型的不同来源的天然气组成分析结果[3]。

表14给出了某些气田的天然气组成[2,18]。

世界天然气探明储量1985年为$96.374\times10^{12}m^3$，其中前苏联占36.4%，伊朗占20.0%，美国占8%，阿尔及利亚占4.2%，沙特阿拉伯占3.2%[18]。中国1985年天然气产量为$128.6\times10^8m^3$。

从天然气井得到的天然气要经脱硫干燥处理，除去酸性气体。用碱性溶液处理可以有效地除去硫化氢和二氧化碳，然后用乙二醇、二甘醇、三甘醇等脱水，再通过深冷法、膨胀机法和压缩法等工艺进行分离，分离后的不同组分可以进一步加工利用。

表13 典型的不同来源的天然气组成，%（体积）

组成	典型气井			低气/液比的气井			高气/液比的油井			低气/液比的油井		
	G	L	W	G	L	W	G	L	W	G	L	W
甲烷	88.10	10.00	86.59	81.65	11.22	64.04	90.25	1.62	81.00	86.39	2.29	42.14
乙烷	5.61	4.27	5.58	8.23	6.83	7.32	3.96	0.57	3.61	6.68	1.17	3.77
丙烷	2.19	4.14	2.23	4.88	8.98	5.90	1.85	0.86	1.75	3.19	2.08	2.60
异丁烷	0.38	2.67	0.42	1.63	5.10	3.06	0.48	0.54	0.49	0.62	0.70	0.66
正丁烷	0.57	4.67	0.65	1.20	8.21	2.62	0.52	0.84	0.56	0.75	1.61	1.20
异戊烷	0.16	2.40	0.20	0.59	8.53	3.07	0.35	1.61	0.49	0.21	1.44	0.86
正戊烷	0.16	4.54	0.25				0.13	0.68	0.19	0.15	0.95	0.57
已烷以上	0.28	67.31	1.58	0.34	51.13	13.01	0.50	93.26	10.16	0.59		0.28
二氧化碳	2.35		2.30	0.68		0.45	0.93		0.83	0.59		0.28
氮气	0.2		0.20	0.80		0.53	1.03		0.92	0.84		0.40

注：G—从分离器得到的气体；L—从分离器得到的液体；W—气井产品。

表 14　某些气田的天然气组成

气田名称	天然气组成，%（体积）								
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	CO_2	N_2	He	H_2S
前苏联 Ukraine	94.8	2.7	0.8	0.4	0.3	0.2	0.8		
美国 Lakaton，Tex	85.9	5.8	3.3	1.6	1.0	0.2	2.1	0.07	
美国 Dee Lake，Lon	98.5	0.4		0.5		0.2	0.4		
荷兰 Gronigen	81.3	2.8	0.4	0.2	0.1	0.9	14.3	0.04	
加拿大 Edson	88.0	3.0		1.9		5.0	0.1		2.0
加拿大 Waterton	73.0	4.0		3.0		4.0	1.0		15.0
英国 Leman Bank	94.7	3.0	0.5	0.2	0.3	0.1	1.3	0.03	
阿尔及利亚 Hassi Rmel	79.6	7.4	2.7	1.4	3.6	0.2	5.1		
罗马尼亚 Sarmass	99.2						0.8		
挪威 Ekofisk	90.8	6.1	0.7	0.1		1.8	0.5		
意大利 Ravenna	99.54	0.06	0.01			0.01	0.38		
意大利 Gegliano	89.27	4.99	2.35	0.69	0.21	0.69	0.37		
意大利 Cupello	61.80	5.22	2.92	0.71	0.23	7.70	20.42	0.08	0.06
伊朗 Sarajeh	81.4	11.9	3.4	0.5	0.2	2.1			0.2
巴基斯坦 Sui	95.6	1.0	0.3	0.4					
法国 Lacq	69.3	3.0	0.9	0.6	0.8	9.3	0.2	<0.001	15.8
沙特阿拉伯 Shedgum	56.3	20.0	7.8	2.6	0.9	10.1			1.6
科威特 Burgan	78.2	12.6	5.1	0.6	0.8	1.6	1.0		0.1
伊拉克 Rumeila	75.0	13.7	6.0	0.9	0.8	2.0			
伊拉克 Kirkouk	59.6	19.8	5.5	1.9	1.1	2.7			7.5
德国 Emsmündung	81.8	2.8	0.6			0.8	14.0		
德国 Stockstedt	94.6	2.3	0.7			0.2	2.2		
中国威 2	86.31	0.08				5.01	7.04	0.18	1.3
中国纳 1	96.77	1.40	0.31	0.1	0.03	0.29	1.05	0.044	痕量

天然气主要用于能源方面，95%的天然气被用作燃料，其余的用于化学工业，主要是用于生产合成氨和甲醇。

中国的天然气在化工方面主要用于生产合成氨。在20世纪70年代，中国共建成由天然气生产合成氨装置14套（其中台湾3套），总生产能力为3400kt；建成由天然气生产甲醇装置4套，甲醇生产能力为355kt。目前以天然气为原料生产的化工产品有合成氨、甲醇、尿素、乙炔、乙烯、醋酸乙烯、甲烷氯化物、甲醛、甲酸、二硫化碳、氢氰酸等。天然气在化学工业方面的应用见图1。

4.2.　石油中的烃类及其加工利用

石油是各种烷烃的混合物，也是烷烃的主要来源。前苏联高加索石油中还含有大量的环烷烃。中国玉门产的石油是烷烃、环烷烃混合型石油。美国加利福尼亚产的石油中也含有丰富的环烷烃。石油中的非烃类成分是硫、氧、氮的有机化合物。

原油中含的烃类是非常复杂的，有不同碳数结构的烷烃、环烷烃、芳烃。美国中部的邦卡（Ponca City）原油是一个有代表性的原油组成，该原油所含烃类的组成见表15[32]。

石油经过蒸馏，可以分成各种馏分，这些馏分见表16。

石油经过一系列的加工可以得到不同组分的产品。石油加工过程称为炼油。在炼油过程中，原油首先经过常/减压精馏，再经过催化裂化、催化重整、加氢裂化、延迟焦化等处理。在这些处理过程中，发生了一系列的烃类碳链大小和结构的变化，包括催化异构化使直链烷烃转变成支链烷烃，裂化使高级烷烃转变为较小的烷烃，催化重整使烷烃和环烷烃转变为芳烃。炼油得到的产品主要是汽油、煤油、柴油、苯、甲苯、二甲苯、液化气、燃料



图1 天然气在化学工业方面的应用

表15 邦卡原油中所含烃类的组成

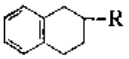
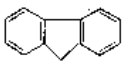
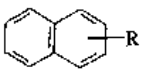
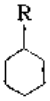
烃类名称	烃类结构	在烃类中的比例%（重量）	烃类名称	烃类结构	在烃类中的比例%（重量）
链烷烃			双环烷烃		5
正构	CH_3CH_2R	14	芳烃		
异构	CH_3 CH_3CHR	18	烷基苯		18
支链	CH_3 CH_3CH_2CHR		芳构环烷烃		5
环烷烃			芴		3
烷基环戊烷类		10	双核芳烃		17
烷基环己烷类		6	二核和四核芳烃		4

表16　石油的成分

馏　分	蒸馏温度	烃类碳原子数
石油气	20℃以下	C_1～C_4烷烃
石油醚	20～60℃	C_5～C_6烷烃
石脑油	60～100℃	C_6～C_7烷烃
天然汽油	40～205℃	C_5～C_{10}烷烃和环烷烃
煤油	175～325℃	C_{12}～C_{18}烷烃和芳烃
粗柴油	275℃以上	C_{12}和C_{12}以上烷烃
润滑油	不挥发液体	与环烷烃相连的长链烃，C_{16}～C_{20}烷烃、环烷烃
石蜡	凝固点在50℃以上	C_{20}～C_{30}的烷烃
沥青或石油焦	不挥发固体	C_{30}～C_{40}的更高级烃，多环结构烃

油及沥青、石蜡、润滑油、石油焦等，这些产品的主要成分都是烃类化合物。

从石油中已经成功地分离出了C_1～C_{33}的所有正构烷烃。煤油中有大量的C_{10}～C_{14}正构烷烃。柴油中存在大量的C_{14}～C_{18}正构烷烃。从石油中能分离出C_4～C_{33}的异构烷烃和支链烷烃，它们主要存在于石油的较高沸点的馏分中。

石油中可以分离出多种环烷烃，其中许多具有甲基基团。较低沸点的石油馏分中含有大量的烷基环戊烷和烷基环已烷。含量最多的是带有两个以上烷基的环烷烃。汽油馏分中的甲基环戊烷、二甲基环戊烷、环已烷和甲基环已烷都是非常重要的烃类，通过脱氢生产苯、甲苯是制备芳烃的一个重要方法。

双环烷烃大部分存在于煤油和柴油中。

单核芳烃主要存在于石油的石脑油馏分中。

双核芳烃存在于石油的中间馏分中。

多核芳烃存在于石油的高沸点馏分中。

石油中所含烃类组成复杂，很难彻底分离。近年来，对石油中各种烃类的分离已取得显著进展。可以采用一些不同方法从石油中分离烃类。表17列出了一些从石油中分离烃类的方法。

烯烃和炔烃不能从石油中直接得到。大量的烯烃只能从石油原料裂解得到。许多烃类都可以作为裂解原料生产烯烃，其中乙烯、丙烯、丁二烯是最重要的烯烃。由于裂解原料不同，裂解深度不同，所得产品中各组分的含量也不同。表18给出了几种烃为原料的裂解产品分布[2,18]。表19给出了典型原料在不同裂解深度下的产品分布[2]。关于裂解工艺的详细内容见乙烯。

由石油和天然气可以生产许多相同的烃类产品。图2给出了石油和天然气生产的烃类情况。

原油经过炼油装置处理后，大部分用作燃料、润滑油等，只有一小部用作石油化工原料（约7%）。炼厂气、石脑油、柴油、煤油、渣油、芳烃等作为石油化工原料，进一步加工，可以生产多种化工产品。

世界上有比较丰富的石油资源。截止到1985年，已探明世界石油储量为6986.674亿桶。

中国的石油储量已探明为7×10^9t以上[12]，已开发了160多个油田，主要有大庆、胜利、华北、辽河、新疆、濮阳、大港、江汉、玉门、长庆等。1985年中国石油产量达到1.25×10^8t。

表17　从石油中分离烃类所采用的技术

方　法	用　途
(1) 分馏法	将液态烃混合物分离为窄沸程的馏分
(2) 低温蒸馏法	将挥发性烃类混合物（气体烃）分离为窄沸程的馏分和单独的化合物
(3) 真空蒸馏法	将高沸点烃类混合物分离为窄沸程馏分和渣油
(4) 硅胶吸附法	从轻石油馏分和炼制物流的混合物中分离各种烃类（烷烃、烯烃、环烷烃和芳烃）
(5) 磺化法	通过形成化合物的方法从石油轻馏分（汽油和煤油）中脱除烯烃和芳烃
(6) 尿素和硫脲络合物法	从低沸点和中沸点的烃类物流混合物中分离正构烷烃和异构烷烃
(7) 分子筛法	从煤油和轻柴油馏分中分离正构烷烃
(8) 溶剂抽提	从混合烃中分离某一种烃
(9) 制备气相色谱法	从上述任何一种方法所得的烃类混合物中分离单独的烃，这一方法也用于鉴别单个的烃

4.3.　煤中的烃类及其加工利用

煤的主要成分是碳，也含有一定量的氢、氧、氮、硫，还含有少量的铝、钙、钾、镁等元素。

煤通过焦化、气化、液化等加工可以生产多种烃类。从煤出发能得到由石油得到的多种化工原料和产品，见图3。

煤在隔绝空气的密闭炼焦炉中进行加热炼焦得到焦炭、煤焦油和焦炉气。由煤炼焦制取的基本有机化工原料见图4。

据估计，煤焦油中含有10000种以上的有机化合物，已被鉴定的约有480种，其中有单环芳烃、多环芳烃和稠环芳烃。煤焦油经过蒸馏，得到不同的馏分。芳烃在煤焦油中各馏分的大致分布见表20。

煤焦油中的主要烃类含量见表21。

焦炉气中的主要成分是氢气和甲烷，含有少量的乙烷、乙烯及高碳数烷烃、烯烃。

煤在750℃、低于10MPa（100bar）的压力下，用氧气或水蒸气使煤转化为合成气，合成气的组分主要是氢气和一氧化碳。以合成气为原料可以生产许多烃类及其

表 18 几种烃为原料的裂解产品分布，%

原料	乙烷		丙烷		正丁烷	异丁烷	正戊烷	异戊烷
转化率，%	50	60	75	90	95	92	95	95
产品组成分布								
H_2	3.06	3.55	1.08	1.29	1.00	1.39	0.80	0.90
CH_4	2.60	4.20	18.83	24.70	21.80	23.60	17.52	20.60
C_2H_2	0.12	0.25	0.17	0.33	0.40	0.46	0.55	0.42
C_2H_4	41.65	48.20	25.00	34.50	35.80	10.30	36.50	17.95
C_2H_6	50.00	40.00	5.15	4.40	5.10	0.73	5.60	3.20
C_3H_4	0.10	0.02	0.22	0.34	0.55	2.46	0.95	1.70
C_3H_6	0.89	1.11	18.86	13.96	16.40	21.20	19.80	19.00
C_3H_8	0.14	0.17	25.00	10.00	0.15	0.33	0.55	0.55
C_4H_6	0.50	1.07	1.05	2.65	3.40	1.94	3.70	4.60
C_4H_8	0.25	0.21	1.28	1.00	1.70	16.70	2.60	14.38
C_4H_{10}	0.35	0.27	0.07	0.05	5.00	8.00	0.10	0.10
总 C_5^-	0.20	0.27	1.43	1.81	1.65	2.12	6.10	7.50
C_6H_6	0.20	0.48	1.09	2.20	2.58	3.42	1.80	4.10
C_7H_8	0.03	0.06	0.33	0.48	1.12	1.51	0.60	1.25
C_8H_8					0.45	0.67	0.10	0.25
C_8H_{10}							0.06	0.15
C_6～C_8 PON		0.14	0.14	1.44	1.20	3.18	0.10	0.10
C_9～200℃							1.48	1.75
燃料油			0.30	0.85	1.70	1.99	1.09	1.50

表 19 典型原料在不同裂解深度下的产品分布

项目	石脑油 浅度裂解	石脑油 深度裂解	柴油 浅度裂解	柴油 深度裂解	减压柴油 浅度裂解	减压柴油 深度裂解
原料特性						
密度（15.6℃），g/cm^3	0.713	0.713	0.832	0.832	0.876	0.876
沸程，℃	32～170	32～170	232～237	232～237	299～538	299～538
氢，%（重量）	15.2	15.2	13.7	13.7	13.0	13.0
芳烃，%（重量）	7.0	7.0	24.0	24.0	28.0	28.0
产品分布，%（重量）						
CH_4	10.3	15.0	8.0	13.7	6.6	9.4
C_2H_4	25.8	31.3	19.5	26.0	19.4	23.0
C_2H_6	3.3	3.4	3.3	3.0	2.8	3.0
C_3H_6	16.0	12.1	14.0	9.0	13.0	13.7
C_4H_6	4.5	4.2	4.5	4.2	5.0	6.3
C_4H_8	7.9	2.8	6.4	2.0	7.0	4.9
苯、甲苯、二甲苯	10.0	13.0	10.7	12.6	18.9	16.9
C_5～204℃	17.0	9.0				
燃料油	3.0	6.0	21.8	19.0	25.0	21.0
其他	2.2	3.2	1.8	2.5	1.4	1.8

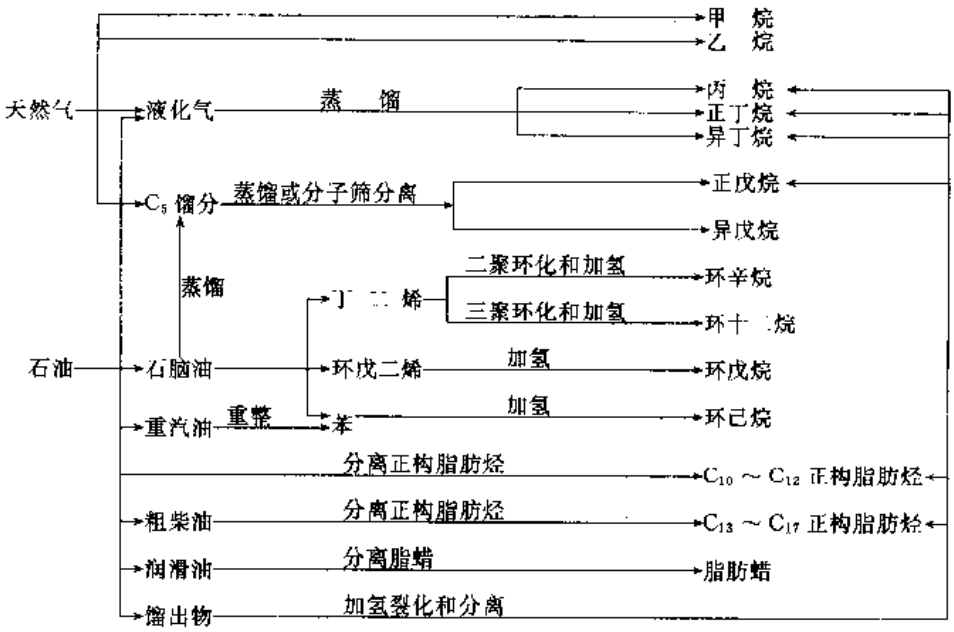


图 2　由石油和天然气直接得到的烃类

他有机化工产品。详细内容见参考文献 [2] 及煤等。

煤在压力和高温下与氢反应转化为液体或在无氧的情况下经过热裂解得到液体的过程称为煤的液化。煤液化可以得到石脑油、液化石油气、汽油、柴油、燃料油、合成石油等多种烃类产品。

煤加工的另一个途径是生产电石，电石是生产乙炔

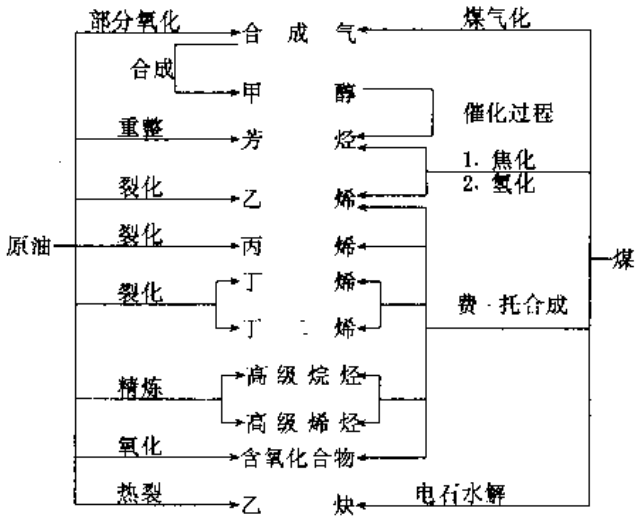


图 3　从煤和石油出发可制得的相同的化工原料和产品

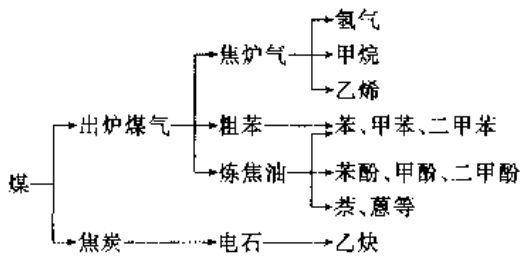


图 4　由煤炼焦制取基本有机化工原料

表 20　芳烃在煤焦油各馏分中的大致分布

馏分名称	沸点范围，℃	所含的主要芳烃
轻油	<170	苯、甲苯、二甲苯
酚油	170～210	异丙苯、均四甲苯等
萘油	210～230	萘、甲基萘、二甲基萘等
洗油	230～300	联苯、苊、芴等
蒽油	300～360	蒽、菲及其衍生物，芘、蔻等

表 21　煤焦油中的烃类含量

化合物	含量，%	化合物	含量，%
萘	10.0	苊烯	2.5
菲	4.5	芴	1.8
荧蒽	3.0	2-甲基萘	1.5
芘	1.0	1-甲基萘	0.7
蒽	1.3	联苯	0.4
苉	1.0	苊	0.2
芘	2.0		

的主要原料之一。

世界煤的资源十分丰富，世界探明煤储量为 1.46×10^{12}t，探明可采储量为 8.95×10^{11}t。中国 1983 年底已确认的煤储量为 7.7×10^{11}t，估计地质储量为 2.0×10^{12}t，1985 年产量为 8.5×10^{8}t[2]。

4.4.　烃的其他来源

(1) 油页岩[1,31]　油页岩是发现较早的一种烃的来源。油页岩热解产生重油或页岩油。它比原油中的氮、碳、砷的含量高，但粗页岩油的 C-H 比值比未精制的液化煤好。油页岩裂解有不同的工艺，但得到的产品组成基本是相同的，详细数据见表 22[1]。

表22 采用不同工艺从油页岩得到的油的组成和性质

项　目	Tosco法	Union法	Paraho法(1)	Paraho法(2)
组成				
C,%(重量)	85.1	84.0	84.9	84.30
H,%(重量)	11.6	12.0	11.5	11.29
N,%(重量)	1.9	2.0	2.19	2.18
S,%(重量)	0.9	0.9	0.61	0.66
O,%(重量)	0.8	0.9	1.4	1.16
As,mg/kg			19.6	28
Ni,,mg/kg	6.0	4.0	2.5	2.0
V,mg/kg	3.0	1.5	0.37	
C-H比	7.34	7.00	7.38	7.47
性质				
密度,g/cm³	0.9267	0.9427	0.9383	0.9328
倾点,℃	27	27	30	30
馏出物,℃				
10%(体积)	−16	241	271	265
30%(体积)	260	338	360	349
50%(体积)	371	413	433	414
70%(体积)	455			466
90%(体积)				535
终点	493	527	449	550
	(80%体积)	(70%体积)	(60%体积)	

通过一些其他工艺能生产一些较轻的烃类油品。页岩油在蒸馏釜中不存有残余物。尽管页岩油的C-H比值比原油低,但是也含有一些较高沸点的脂肪烃。页岩油可以得到常规炼油生产中的所有产品。在经济上,从油页岩生产烃具有一定的优势。全世界可以从油页岩得到的油品总储量约 2.8×10^{9}t。

(2) 焦油砂和重油　焦油砂和重油得到的粗油经过与炼油相似的工艺可以得到普通油品。在美国和加拿大有一定的焦油砂和重油储量。世界上焦油砂和重油储量为 7.09×10^{10}t。

(3) 生物质　生物质是一种可以重复使用的烃源,它对环境没有污染,但比从地下开采的能源成本高。在公元2000年以前,还不能期望得到有意义的工业生产,但将来它有可能提供人类所需能源的10%。

(4) 碳水化合物　由碳水化合物发酵制乙醇,再用负载有磷酸的焦炭或活性氧化铝为催化剂进行脱水生产乙烯,是早期工业生产乙烯的一种方法。在印度、巴基斯坦、巴西等国至今仍有一定的生产能力,这些国家缺乏石油资源,但有丰富的糖蜜等其他农副产品资源。

(5) 沼气　一些农副产品经过发酵产生沼气。沼气的主要成分是甲烷,在农村可用作燃料。

(6) 植物中存在的烃　许多植物叶子及果皮上的蜡层都含有高级烷烃。例如,白菜叶子上的蜡含有二十九烷,苹果皮上的蜡含有二十七烷及二十九烷,烟叶上的蜡含有二十七烷及三十一烷。在植物界广泛存在有共轭二烯烃的多聚物。

5. 实验室制法

在实验室中,为了尽快得到或需要较纯的某一种烃,可以采用一些特殊的制造方法。

5.1. 烷烃的制备

(1) 烯烃加氢

$$C_nH_{2n}+H_2 \xrightarrow{Ni,\ Pd\ 或\ Pt} C_nH_{2n+2}$$

(2) 卤代烷还原　用格利雅试剂水解卤代烷能得到烷烃。用金属和酸还原卤代烃也能得到烷烃。

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{Mg} CH_3CH_2\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{Zn,\ H^+} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

(3) 卤代烃与金属有机化合物偶联

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{Li} \xrightarrow{CuI} \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ CH_3CH_2 \end{array}\right]_2 CuLi$$

$$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ CH_3CH_2 \end{array}\right]_2 CuLi + CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br \longrightarrow$$

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H(CH_2)_4CH_3$$

(4) 卤代烷和烷基锌反应

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}}}CH_3 + Zn(CH_2CH_3)_2 \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}CH_2CH_3$$

5.2. 烯烃的制备

(1) 卤代烷脱卤化氢

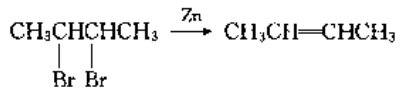
$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow[\text{醇}]{KOH} CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_3CH_2CH{=}CH_2$$

80%　　20%

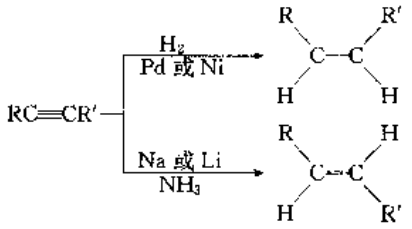
(2) 醇脱水

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{酸} CH_3CH{=}CHCH_3 \quad (和\ CH_3CH_2CH{=}CH_2)$$

(3) 邻二卤代物脱卤



(4) 炔烃加氢和还原

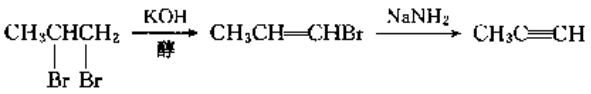


(5) 卤代烃与格利雅试剂反应

$$RMgX + XCH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow RCH_2CH{=}CH_2 + MgX_2$$

5.3. 炔烃的制备

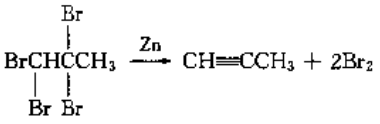
(1) 二卤代烷脱卤化氢



(2) 伯卤代烷与乙炔钠反应

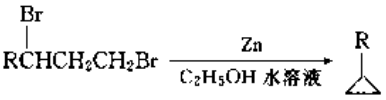
$$CH{\equiv}CNa + CH_3CH_2CH_2CH_2Br \longrightarrow CH{\equiv}CCH_2CH_2CH_2CH_3$$

(3) 四卤代烷脱卤

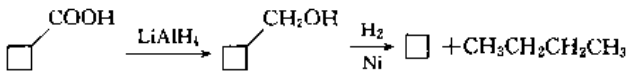


5.4. 脂环烃的制备[33]

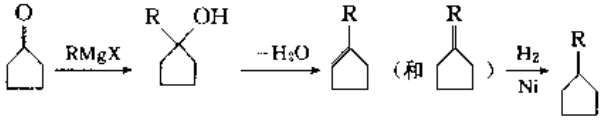
(1) 二卤代物与金属反应



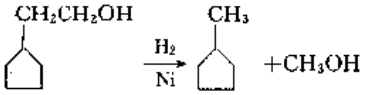
(2) 环丁烷羧酸制环丁烷



(3) 环酮与格利雅试剂反应



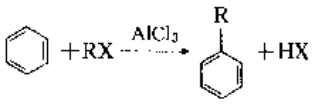
(4) 伯醇脱羟甲基



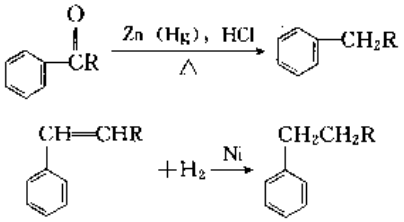
(5) 双烯合成　见 3.2. 节。

5.5. 芳烃的制备

(1) 苯的烷基化



(2) 侧链的转变



(3) 双烯合成　见 3.2. 节。

6. 分析方法

红外光谱、紫外光谱和质谱是分析烃类的经典方法[33]。鉴别、分析石油烃类常用的技术见表 23[18]。

表 23　鉴别、分析烃类的方法

方　法	应 用 范 围
(1) 红外光谱法	用于鉴定在烃类混合物中是否有芳烃存在，在 1500～1610cm^{-1} 处的吸收峰表示有芳烃存在。用于测定甲基和亚甲基的含量
(2) 紫外光谱法	用于鉴定烃类混合物中烯烃和芳烃化合物。在 210～220nm 附近的大吸收峰表示存在芳烃
(3) 质谱法	通过测定母体离子的质量测定烃的分子量。通过形成许多分裂碎片确定烃类的同分异构体
(4) 核磁共振法	通过化学转换、质子信号强度和分裂测定烃类的结构
(5) 气相色谱法和液相色谱法	通过与纯化合物对比峰的保留时间和峰大小测定烃类混合物中各化合物和含量
(6) 物理性质法	用于各种化合物特性的测定，如折射率、粘度、密度、沸点、熔点等

采用色谱-质谱联用、色谱-红外联用等方法，可以具体确定烃混合物的组成和含量。

7. 用　途

7.1. 燃料和润滑油

烃的最主要的用途是用作燃料，如加热燃料、发动机

燃料等。用作燃料的石油和天然气占世界总能源消耗的74%。

高级饱和脂肪烃的一部分用作润滑油，还有一部分饱和烃用于生产炭黑。

7.2. 化工应用

烃类除用作燃料外，作为化工原料是它的主要用途之一。烃类在化工方面的主要应用见表24及图1。

表24 烃类在化工方面的主要应用[1]

烃 类	主要深加工产品
脂肪烃	
甲烷	合成氨，甲醇
乙烷	乙烯，氯乙烷
乙烯	低密度聚乙烯，高密度聚乙烯，环氧乙烷，乙二醇，二氯乙烷，氯乙烯，乙醇
乙炔	乙酸乙烯酯，丙烯酸，丙烯酸乙酯，丙烯腈
丙烷	乙烯，丙烯，甲醇，甲醛(37%)，乙酸
丙烯	聚丙烯，丙烯腈，环氧丙烷，异丙醇，C_9～C_{12}烯烃，2-乙基己醇，丙酮，丙二醇，甘油
正丁烷	异丁烷，乙酸，丁二烯，乙烯，顺丁烯二酸酐
异丁烷	环氧丙烷
混合异丁烯	2-甲基丙烯酸甲酯，异丁橡胶，异戊二烯，对甲基苯酚
橡胶级丁二烯	聚苯乙烯-丁二烯共聚物，聚丁二烯，1,6-己二胺，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物，氯丁二烯-氯丁橡胶
丁烯	丁二烯，丁醇
脂环烃和芳烃	
环己烷	己二酸，己内酰胺
苯	乙苯，异丙苯，硝基苯，顺酐，烷基苯，环己烷
甲苯	苯，甲苯二异氰酸酯，苯甲酸，二硝基苯
对二甲苯	对苯二甲酸和对苯二甲酸酯
邻二甲苯	邻苯二甲酸酐
乙苯	苯乙烯
异丙苯	苯酚，α-甲基苯乙烯，乙酰苯酚，丙酮
萘	邻苯二甲酸酐
双环戊二烯	

烃类可以转化为合成气，以进一步生产多种化工产品，这是烃的另一主要用途。合成气的许多用途正引起人们的关注。

7.2.1. 烷烃的化工应用

烷烃的主要化工利用途径见图5。

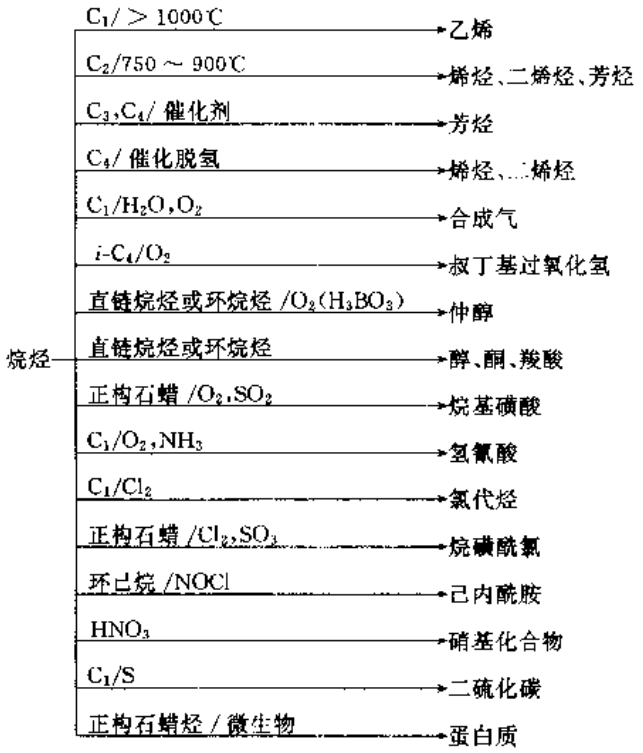


图5 烷烃的工业应用

烷烃利用的主要方法有热裂解、催化脱氢、氧化、氯化、亚硝化等。

(1) 热裂解 单一烷烃或混合烷烃的裂解是为了生产乙炔、烯烃、二烯烃、苯、甲苯、二甲苯等石油化工重要原料。裂解温度在>1000℃时可以生产乙炔，这与原料烃的种类和使用的工艺有关，其原料可以是从甲烷到原油等的多种烃类。在750～900℃的中等温度并引入水蒸气或氢气裂解生产乙烯，原料可以是乙烷、液化石油气、石脑油、汽油等，这一工艺可以同时生产C_3～C_5烯烃和C_4～C_5二烯烃、C_6～C_8芳烃。石油蜡在500～600℃裂解，主要得到末端双键烯烃的同系物。

(2) 催化脱氢 烷烃催化脱氢是生产相同碳原子数烯烃或二烯烃的一种方法。工业中使用乙烷、丙烷、异丁烷生产乙烯、丙烯、异丁烯，用正丁烷生产丁烯、丁二烯，用异戊烷生产异戊二烯，用C_6～C_{19}烷生产相应的单烯烃。丙烷和正丁烷在酸性分子筛催化剂上脱氢二聚环化，可以生产苯、甲苯、二甲苯[34,35]。

(3) 氧化 烷烃与水蒸气在催化剂作用下部分氧化或用不足量的氧进行非催化氧化，得到一氧化碳和氢气的混合物，用作城市煤气或合成气。

烷烃选择氧化是引入含氧官能团的一种重要方法。丙烷选择氧化得到环氧丙烷，异丁烷得到叔丁基过氧化氢。正构烷烃和环烷烃在硼酸存在下进行氧化得到仲醇。C_{10}～C_{12}的正构烷烃选择氧化在工业生产上能得到合成洗涤剂的原料。环十二烷选择氧化生成环十二醇，是生产尼龙的中间体。正构烷烃和环烷烃在不同的氧化条件下

得到醇、酮和羧酸的混合物，改变氧化条件和催化剂可以调整其比例。丁烷气相催化氧化生产顺酐，已在工业中投入使用。甲烷气相氧化生产甲醇和甲醛、异丁烷制甲基丙烯酸的开发也都取得了很好的发展[35,36]。甲烷氧化偶合制乙烯，是正在开发的一个生产乙烯的新方法[37]。烃、氧和另外一种含杂原子的原料组成的三组分体系进行氧化，可以引入除氧之外的杂原子或杂原子基团。烷烃与氧和二氧化硫进行氧化反应生成相应的烷基磺酸，C_{14}～C_{18}的烷基磺酸用于生产洗涤剂。

(4) 氯化　烷烃氯化生产的氯代烷是应用较多的溶剂和清洗剂。烷烃与氯和二氧化硫反应生成烷磺酰氯，进一步转化成相应的磺酸、磺酸盐、磺酰胺或磺酸酯。

(5) 发酵　一些烷烃用微生物（酵母等细菌）发酵，得到单细胞蛋白[38]。

7.2.2. 不饱和烃、芳烃的化工应用

低级烯烃是化学工业的重要原料，可以生产多种重要的化工产品。高级烯烃是合成高级醇、烷基苯、烷基磺酸盐等的主要原料。见乙烯；丙烯；丁烯；高级烯烃；丁二烯；异戊二烯；环戊二烯和双环戊二烯；环辛二烯和环十二碳三烯；乙炔。

苯、甲苯、二甲苯也是化学工业的重要原料，详见有关芳烃的条目（见 2.4. 节）。

7.3. 消费用产品

烃类除了在能源、化学工业中有着大量应用外，在日常消费产品的生产中也有着重要的应用。当今世界大量使用的消费品有许多是由烃类转化得到的，如化肥、处理种子的农用化学品、服装、塑料膜、坚固耐用的塑料制品和橡胶制品、包装袋、涂料等。

(1) 农业用品和食品　烃在农业和食品生产中大量应用，如每年要用 130kt 丙烷处理烟草。液化石油气作为加热能源用于干燥农产品，如谷物、花生、大豆等。由烃类能生产大量的杀虫剂。在食品包装方面也需要烃类产品，如用蜡涂层防止失水，涂蜡的纸或包装箱、塑料薄膜等都在食品包装中使用。每年有上万吨的石蜡制成涂层纸等用于包装和运输肉类、黄油和谷物。高纯度的正己烷用于从大豆、花生和棉籽中萃取植物油，每年需要大约 100kt 正己烷。由烃制得的异丙醇用于从鱼类中萃取鱼油。

(2) 合成纤维　合成纤维基本上是从烃及其衍生物制造的。

(3) 涂料和表面活性剂　在涂料工业中，烃类用作溶剂和生成薄膜的材料也有着大量的应用。在表面活性剂行业，也大量使用烃作原料。

(4) 塑料　在有机化学工业中，塑料是消耗烃类最多的产品之一，甲烷、乙烯、乙炔、丙烯、苯、甲苯等烃类大量用于生产各种树脂。

(5) 合成橡胶　烃类聚合物或共聚物生产合成橡胶，主要有丁二烯-苯乙烯制得的丁苯橡胶、异戊二烯制得的异戊橡胶、丁二烯制得的顺丁橡胶、乙烯-丙烯共聚制得的乙丙橡胶以及丁基橡胶、氯丁橡胶等。

(6) 生产蛋白质的原料　烃类在一些微生物，如酵母、细菌、霉菌、真菌等作用下，能得到蛋白质。

8. 典型的烃

烯烃、炔烃、芳烃分别见有关条目（见 7.2.2. 小节和 2.4. 节）。在这里只介绍部分重要的烷烃和脂环烃。

8.1. 甲　烷

甲烷是最简单的烷烃，也是有机物中最简单的稳定化合物。植物在没有空气的条件下腐烂以及一些复杂分子经过断裂最终会生成甲烷。它是天然气的主要组成。煤矿内的坑道气、池沼中的沼气都含有大量的甲烷。

(1) 物理性质　甲烷是无色的可燃性气体，与空气混合可形成爆炸混合物。微溶于水、乙醇、乙醚等有机溶剂。甲烷的物理性质见表 5～表 7 和表 25。

表 25　甲烷的物理性质[2,35]

性　　质	数　值
密度，kg/m³	
−170℃(l)	436.2
20℃(g)	0.722
100℃(g)	0.513
摩尔热容，J/(mol·K)	
20℃	37.53
0℃	40.26
−100℃	85.65
粘度(−170℃)，mPa·s	0.142
表面张力(−170℃)，mN/m	15.8
偶极矩，C·m	0
蒸发热，kJ/mol	84.9
生成热，kJ/mol	84.9
生成焓，kJ/mol	−74.898
压缩因子	0.299
闪点，℃(K)	−188.15(85)
三相点	
压力，MPa	0.012
温度，℃	−182.48
液体密度，kg/m³	450.7
气体密度，kg/m³	0.257
在水中的溶解度，cm³/cm³	
0℃	0.05563
10℃	0.04177
20℃	0.03308
50℃	0.02134
100℃	0.0170
在乙醇中的溶解度(0℃)，cm³/cm³	0.32
在乙醚中的溶解度(0℃)，cm³/cm³	1.066

(2) 化学性质　甲烷的普通化学性质见3.1.节。在这里介绍甲烷一些特有的化学性质。

a. 氧化和氧化偶联　甲烷燃烧是天然气、沼气燃烧所发生的主要反应，生成二氧化碳和水，并放出热量。

$$CH_4+2O_2 \xrightarrow{\text{火焰}} CO_2+2H_2O$$

甲烷氧化制合成气也是甲烷在工业上应用的一个重要的氧化反应。

$$CH_4+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO+2H_2$$

$$CH_4+H_2O \longrightarrow CO+3H_2$$

甲烷氧化裂解制乙炔是工业上生产乙炔的一种方法。

$$6CH_4+O_2 \xrightarrow{1500℃} 2CH{\equiv}CH+2CO+10H_2$$

甲烷氧化偶联制乙烯是近年来正在研究开发的新技术。

b. 氯代　在紫外光照射或250～400℃高温下，甲烷与氯反应生成氯甲烷，氯甲烷进一步与氯反应，逐步生成二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳。甲烷氯化物在工业中具有广泛用途。

$$CH_4+Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl+HCl$$

$$CH_3Cl+Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2+HCl$$

$$CH_2Cl_2+Cl_2 \longrightarrow CHCl_3+HCl$$

$$CH_3Cl+Cl_2 \longrightarrow CCl_4+HCl$$

(3) 生产方法　工业上使用的甲烷的主要来源是天然气。煤层中贮藏的甲烷也可以回收利用[1]。有机物经过细菌分解也能生产甲烷。

(4) 用途　甲烷最主要的用途是作为燃料。在石油化工中也大量使用甲烷作为原料，进一步生产许多化工产品。甲烷的主要化工用途见图6。

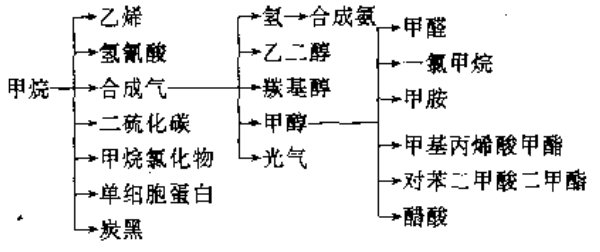


图6　甲烷的主要化工用途

a. 制取乙烯　以甲烷为原料，用电弧法或部分氧化法可以生产乙烯。在1940年，德国的Hüle公司就开发了电弧法甲烷制乙烯的技术，并建立了7个工厂。这种工艺生产乙烯能耗很高，现在已被廉价的烃热裂解工艺代替。

甲烷氧化偶联制乙烯是一个有工业前途的生产乙烯的路线。

b. 生产合成气及有关化工产品　工业上用甲烷生产合成气主要采用蒸汽转化法，反应温度830～850℃，压力2.8～3.5MPa，使用镍催化剂。生成的一氧化碳与氢的比例为1∶3。得到的一氧化碳与水蒸气经过变换反应可以进一步生产氢气，通过分离得到纯氢。氢气与空气中的氮气反应生产合成氨，这是合成气的主要用途之一。氨可以进一步生产化工产品，如丙烯腈、尼龙6等。由合成气还可以生产乙烯、丙烯、甲醇、乙醇、低碳混合醇、羰基醇、乙二醇、甲酸、乙酸、乙酸乙烯酯、乙酸酐、1,4-丁二醇、丙烯酸、对苯二甲酸、异氰酸酯、乙酸甲酯、二甲醚及合成氨基酸等许多重要的化工产品。

c. 合成甲醇及有关化工产品　合成甲醇是甲烷合成气的另一主要用途。由合成气生产甲醇的反应方程式为：

$$CO+2H_2 \longrightarrow CH_3OH \qquad \Delta H^{\ominus}_{298}=-128kJ/mol$$

合成甲醇的方法有低压法和高压法。英国ICI公司和德国鲁奇(Lurqi)公司开发的低压和中压合成甲醇技术是目前世界上广泛采用的两种合成甲醇工艺。ICI法的合成反应器是冷凝型绝热床反应器，反应压力5～10MPa，反应温度210～270℃，催化剂为CuO-ZnO-Al_2O_3[40,41]。鲁奇法的反应器是列管式反应器，反应压力5～10MPa，反应温度240～265℃，催化剂为CuO-ZnO-Al_2O_3-V_2O_5[42]。见醇：甲醇。

甲醇进一步用于生产甲醛、乙醇、乙二醇、醋酸、一氯甲烷、一甲胺、二甲胺、三甲胺、甲基丙烯酸甲酯、对苯二甲酸二甲酯、甲基叔丁基醚、汽油、乙烯、单细胞蛋白等多种石油化工原料和产品。

d. 制备甲烷氯化物　甲烷氯化得到的甲烷氯化物包括一氯甲烷(CH_3Cl)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、三氯甲烷($CHCl_3$)和四氯化碳(CCl_4)，在工业上采用热氯化、光氯化和催化氯化等工艺生产。热氯化法是最重要的方法，可在无光和无催化剂的条件下进行。在380～420℃和略高于大气压力的条件下，CH_4∶Cl_2配料比为(6～10)∶1进行氯化反应，得到的产物主要是一氯甲烷。若在350～370℃，CH_4∶Cl_2=1.7∶1.0时，产物中含一氯甲烷58.7%、二氯甲烷29.3%、三氯甲烷9.7%、四氯化碳2.3%。见氯代烃。

e. 生产二硫化碳　以甲烷和硫为原料生产二硫化碳分两步进行，第一步是甲烷与硫作用生成二硫化碳和硫化氢，第二步是采用Claus反应从硫化氢中回收硫。反应条件为温度675℃，压力0.138～0.207MPa，以活性Al_2O_3或白土为催化剂。收率(以甲烷计)为85%～90%。

$$CH_4+4S \longrightarrow CS_2+2H_2S$$

$$2H_2S+O_2 \longrightarrow 2S+H_2O$$

二硫化碳用于生产再生纤维素、人造丝、玻璃纸、四

氯化碳等。还用于制造用作浮选剂的黄原酸酯，用作氨处理系统防腐剂的硫氰酸铵等。

f. 生产氢氰酸　Audrussow 法生产氢氰酸工艺是甲烷、氨和空气的甲烷氨氧化反应过程。反应温度 1100℃，压力 0.138～0.207MPa。收率（以甲烷计）为 70%。

$$2CH_4+2NH_3+3O_2 \longrightarrow 2HCN+6H_2O$$

德国开发的 Degussa 法只以甲烷和氨为原料，用铂催化剂，在 1200～1300℃反应生成氢氰酸。

$$CH_4+NH_3 \longrightarrow HCN+3H_2$$

氢氰酸进一步用于生产甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、己二腈、氰化钠、草酰胺等。

(5) 分析方法　甲烷采用气相色谱分析，色谱柱为 DMF/活性氧化铝、碳酸丙烯酯/活性氧化铝、β,β'-丙二腈/活性氧化铝、角鲨烷/活性炭等[12]。

(6) 贮存和运输　甲烷不能在地面上以气态大量贮存。在销售地区，可以在地下贮存。可以使用废弃的天然气田、油田、地下含水岩层等。少量的可以用压力钢瓶贮装。从天然气回收的甲烷可以在－162℃超低温下液化成液化天然气，液化天然气可以用贮罐贮存。

甲烷运输在世界上已采用的方法有管道运输，可用于远距离大量输送甲烷；还采用液化天然气在海上用船运输。

(7) 安全和毒性　甲烷属于易燃、易爆品，对人有窒息作用。

甲烷在毒物学上属于无毒的化合物。对兔和老鼠试验表明甲烷有窒息作用，而不引起中毒，在 80%～90% 的高浓度时会使动物停止呼吸。

8.2. 乙　烷

(1) 物理性质　乙烷是无色、无臭的气体。物理性质见表 5～表 7 和表 26。

(2) 化学性质　乙烷的化学性质见 3.1. 节。

(3) 生产方法　在天然气和炼厂气中都含有乙烷。在烃热裂解和加氢裂化过程中以及炼厂液化气中都能得到乙烷。从天然气中回收乙烷常用的方法有低温油吸收法[43]、外部致冷法[44]、透平膨胀机法[45,46]、焦尔-汤姆逊法[47]等，这些工艺既可以回收乙烷，也可以回收丙烷、丁烷和戊烷。从炼厂气回收乙烷、丙烷、丁烷等低级烷烃常用的方法有压缩法[48]、油吸收法、膨胀机法[49]等工艺。

(4) 用途　乙烷大部分作为天然气组分用作燃料。在美国，从天然气和液化石油气中大约回收 30%的乙烷用作石油化工原料，其余的 70%仍用作燃料。乙烷在石油化工中的应用如下。

a. 生产乙烯　乙烷在石油化工中的基础产品是乙烯。由乙烷生产乙烯得到的产物中含乙烯浓度高，其他副产物少。乙烷热裂解制乙烯是一种获得较高纯度乙烯的方法。在美国大约 60%的乙烯是以乙烷或乙烷/丙烷混合物为原料生产的。乙烷热裂解反应是按自由基链式机理进行的，反应时乙烷首先分裂为两个甲基自由基，这个自由基与其他分子进一步反应生成乙烯和副产物甲烷、丙烷等。

$$CH_3CH_3 \longrightarrow 2CH_3\cdot$$
$$CH_3\cdot + CH_3CH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_3CH_2\cdot$$
$$CH_3CH_2\cdot \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H\cdot$$
$$H\cdot + CH_3CH_3 \longrightarrow H_2 + CH_3CH_2\cdot$$
$$H\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_4$$
$$CH_3CH_2\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3CH_2CH_3$$

温度、压力和时间决定乙烷和丙烷的裂解深度。一般来说，乙烷和丙烷在高温、短停留时间条件下裂解生成的乙烯收率高。

b. 生产氯乙烯　乙烷经过氯化、氧氯化和脱氯化氢生成氯乙烯。Transcat 工艺的反应条件为：温度 310～640℃，常压，用氯氧化铜为催化剂。收率（以乙烷计）达到 80%。这种方法还可以用于生产三氯乙烯、全氯乙烯和氯甲烷。

c. 生产氯乙烷　乙烷在高温气相和直接氯化生成氯乙烷。也可以在热催化、光催化或电解氯化过程中进行。乙烷热氯化一般在 250～500℃、202.6～303.9kPa 的条件下进行，乙烷和氯的体积比为 5∶1。

表 26　乙烷的物理性质

性　　质	数　　值
密度(气体,100℃),kg/m³	0.992
摩尔热容,J/(mol·K)	
20℃	54.13
100℃	40.26
粘度(20℃),mPa·s	9.1×10^{-3}
表面张力,mN/m	17.93
偶极矩,C·m	0
燃烧热,kJ/mol	1541.4
生成热,kJ/mol	106.7
汽化热,kJ/mol	14.68
闪点,℃(K)	－135(138)
三相点	
压力,MPa	1.1×10^{-6}
温度,℃(K)	－182.85(90.3)
液体密度,kg/m³	652.5
蒸气密度,kg/m³	4.51×10^{-3}
在水中的溶解度(20℃),mL/100mL	4.7
在乙醇中的溶解度(4℃),mL/100mL	46

$$CH_3CH_3+Cl_2 \longrightarrow CH_3CH_2Cl+HCl$$

在不同的反应条件下，乙烷经热氯化也能得到1,1-二氯乙烷和1,1,1-三氯乙烷。

氯乙烷主要用于制造汽车燃料抗震剂——四乙基铅，以及制造乙基纤维素。1,1-二氯乙烷在工业上主要用于生产氯乙烯、乙二胺等，它也是一种用途比较广泛的清洗剂。1,1,1-三氯乙烷是具有优良溶解能力的金属清洗剂，用于电气设备、马达、电子元件、仪表、导弹构件、印刷电路板以及多种金属零件的清洗。

d. 生产硝基乙烷　乙烷用硝酸气相硝化生成硝基乙烷。硝基乙烷是合成润滑剂、烟熏剂的原料。在有机合成中用于生产2-硝基-2-甲基-1,3-丙二醇，进一步可以生产一些有用的化工产品，如2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、噁唑啉、噁唑、阳离子表面活性剂、油性化妆品乳化剂、水基漆乳化剂、丹宁试剂、纺织品防水处理剂等。

(5) 分析方法　乙烷采用气相色谱分析，色谱柱用丙烯碳酸酯20.8%/活性氧化铝。

(6) 贮存和运输　乙烷可以用管路以液体形态大量输送。一般用钢瓶贮运。在较小的容器内，乙烷可以作为可燃性压缩气体用船运输。

(7) 安全和毒性　乙烷是易燃气体。高浓度乙烷具有窒息性和麻醉性。动物实验发现，当在空气中的浓度为2%～5%(体积)时造成呼吸困难，在高浓度时停止呼吸。在空气中浓度为15%～19%（体积）时，能引起心肌轻微过敏[150]。

8.3. 丙　烷

(1) 物理性质　丙烷在常温常压下为无色无嗅气体。比空气重。微溶于水和丙酮，溶于醇和苯，易溶于醚。液体丙烷可溶解石蜡、油脂、矿物油。燃烧时放出有光亮的烟雾火焰。丙烷的其他物理性质见表5～表7和表27，蒸气压数据见表28。

(2) 化学性质　丙烷的化学性质见3.1.节。

(3) 生产方法　丙烷主要来源于天然气和炼厂气，是液化石油气的主要成分。工业上一般通过深冷分离获得丙烷。丙烷的生产方法参见乙烷的生产方法(8.2.节)。

(4) 用途　丙烷单独或与丁烷混合作为液化气用作燃料。丙烷也用作致冷剂，也用于从香料植物的花中提取香精油，从副产品中提取油脂。也用于润滑油馏分脱沥青和脱蜡。在石油化工中广泛用作原料，生产多种化工产品，应用如下。

a. 裂解制乙烯　丙烷是生产乙烯的重要原料。丙烷通过蒸汽裂解制乙烯参见8.2.节。

b. 脱氢制丙烯　在脱氢催化剂存在下，丙烷脱氢得到丙烯。这是生产丙烯的一种新的工艺路线[51]。

c. 脱氢齐聚环化制芳烃　在分子筛催化剂作用下，丙烷脱氢齐聚环化得到苯、甲苯、二甲苯。

d. 氯化制全氯乙烯　丙烷与过量的氯气在480～700℃进行氯化，生成全氯乙烯和四氯化碳的混合物。四氯化碳循环返回重新反应，再转化为全氯乙烯。总收率

表27　丙烷的物理性质[1,2,7]

性　　质	数　值
密度,kg/m³	
−44.5℃(液)	585.2
0℃(气)	2.02
25℃(气)	1.8324
100℃(气)	1.455
摩尔热容(100℃),J/(mol·K)	84.65
粘度(−50℃),mPa·s	0.228
表面张力(−40℃),mN/m	15.15
燃烧热,kJ/mol	2202
生成热,kJ/mol	127.2
蒸发热,kJ/mol	18.83
熔融热,kJ/mol	3.52
生成自由焓 ΔG(25℃),kJ/mol	−23.505
闪点,℃	−104
介电常数(0℃)	1.61
偶极矩,C·m	0
三相点	
压力,MPa	3×10^{-10}
温度,℃	−187.6
液体密度,kg/m³	731.9
气体密度,kg/m³	1.85×10^{-8}
溶解度,%(体积)	
水(17.8℃,100.391kPa)	6.5
无水乙醇(16.6℃,100.925kPa)	790
乙醚(16.6℃,100.925kPa)	926
氯仿(21.6℃,100.925kPa)	1299
苯(21.5℃,100.925kPa)	1452
松节油(17.7℃,100.925kPa)	1587

表28　丙烷的蒸气压

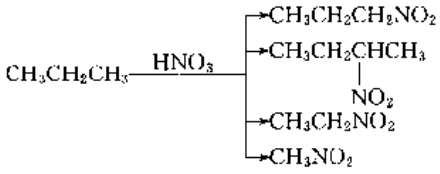
温度,℃	蒸气压,kPa	温度,℃	蒸气压,kPa
−108.51	1.333	−40.90	106.657
−100.91	2.666	−35.68	133.322
−96.07	3.999	−31.2	159.986
−82.94	10.665	−25.6	202.650
−73.26	19.998	1.4	506.625
−64.51	33.330	26.9	1013.247
−55.65	53.328	58.1	2026.500
−47.29	79.993	78.7	3039.750
−43.29	95.991	94.8	4053

(以氯计) 为 95%。

$$CH_3CH_2CH_3+8Cl_2 \longrightarrow Cl_2C{=}CCl_2 + CCl_4 + 8HCl$$
$$2CCl_4 \longrightarrow Cl_2C{=}CCl_2 + 2Cl_2$$

全氯乙烯用作溶剂、干洗剂、清洁剂等，也用作化工原料，生产含氟化合物。

e. 硝化制硝基丙烷　丙烷气相硝化生成 1-硝基丙烷和 2-硝基丙烷的混合物，同时有 C　C 键断裂的副产物。硝化反应条件为：温度 39～44℃，压力 689～862kPa，不使用催化剂。



硝基丙烷是良好的溶剂。硝基丙烷与甲醛反应生成 2-硝基-1-丁醇。用硫酸水解 1-硝基丙烷生成羟胺盐和羧酸。

f. 催化氧化制丙烯醛　在 490℃，用氧化锑锡催化剂 (46% Sb－25% Sn) 对丙烷催化氧化生成丙烯醛，收率为 30%[152]。但该工艺尚未工业化。

g. 氨氧化制丙烯腈　用丙烷代替丙烯生产丙烯腈是一种正在开发的新工艺。使用锑-铀氧化物 (Sb：U－5：1) 和一溴甲烷为催化剂，在 500℃、常压条件下，丙烷氨氧化生成丙烯腈[153]。

$$CH_3CH_2CH_3+NH_3+2O_2 \longrightarrow CH_2{=}CHCN + 4H_2O$$

h. 非催化氧化制环氧丙烷　丙烷非催化氧化生成环氧丙烷，只有一些小规模的工厂采用这条生产路线。

(5) 分析方法　丙烷采用气相色谱分析。

(6) 贮存和运输　实验室用丙烷一般用筒状的耐压气体容器贮存，贮气钢瓶应贮存于阴凉通风处，温度不宜超过 30℃。工业生产中小容量贮存可采用水平式的圆形耐压贮罐，能贮存 10～30t。再大规模贮存时用球罐，可以达到 5000t。贮罐设计压力为 1.72MPa。美国、欧洲各国广泛研究开发地下贮存法，利用地下盐岩层贮存，也可以用人工挖掘的洞穴冻结土壤进行地下贮存。使用冷冻罐在　42℃也可以贮存丙烷，这样可以采用冷冻式的油轮输送。

丙烷在需要量较大的场合可以用管道进行输送，这是一个重要的方法。船运一般用加压式油轮装载高压罐输送液化丙烷，运载能力一般为 300～1000t，冷冻式的油轮可以安置几个 1～15kt 的大型冷冻贮罐进行较大规模的运输。在陆地上进行中等规模或小规模运输，可以用油罐汽车、铁路槽车、压力罐等。

(7) 安全和毒性　丙烷是易燃气体，与空气混合形成爆炸性混合物，遇火星、高热有燃烧、爆炸的危险。最易引起燃烧的浓度为 4.1%。产生最大爆炸压力的浓度为 4.6%，最大爆炸压力高达 841.4kPa[7]。丙烷比空气重，易滞留在地面及低处，危险性大，应注意因泄漏而带来的危险。使用时，要远离火种和热源，防止阳光直射。贮器堆放时应与氧气、压缩空气贮器分开。搬运时轻装轻卸，防止钢瓶及附件损坏。槽车运输、灌装不得超量、超压。着火时，用雾状水及二氧化碳灭火剂灭火。

丙烷有麻醉作用，对皮肤和粘膜无刺激性。在 10% 浓度时能造成轻度头晕，在吸入浓度较高的气体时能出现麻醉作用，在非常高的浓度时可使呼吸停止。工作场所最高允许浓度为 1800mg/m³。

8.4. 丁　烷

丁烷有两种异构体：一种是正丁烷 (*n*-butane)，又称为甲基乙基甲烷 (methyl ethyl methane)，$CH_3CH_2CH_2CH_3$；另一种是异丁烷 (isobutane)，又称为甲基丙烷 (methylpropane)，$(CH_3)_2CHCH_3$。

(1) 物理性质　丁烷在常温常压下为无色可燃气体。有轻微的令人不愉快的气味。易溶于醇、醚、氯仿，能溶于水。丁烷的物理性质见表 5～表 7 和表 29。正丁烷的蒸气压数据见表 30，在溶剂中的溶解度见表 31。

(2) 化学性质　正丁烷和异丁烷与其他烃相比，化学反应活性较低。在强烈的条件下，正丁烷能发生烃类所共有的一些反应，如燃烧、裂解等自由基链式反应。异丁烷由于存在叔碳原子，具有与正丁烷不同的化学性质，不容易发生自由基反应。正丁烷可以发生脱氢、氧化、异构化、热裂解等反应，异丁烷可以发生烷基化等反应。

(3) 生产方法　丁烷主要来自天然气、炼厂气 (加氢裂化)。天然气、石油气或催化裂化气等炼厂气经加压分馏得到丁烷。正丁烷异构化可以得到异丁烷。丁烷的生产方法参见 8.2. 节。

(4) 用途　丁烷主要用作汽油调合组分，以调节汽油的辛烷值。正丁烷和异丁烷直接掺进发动机汽油里以调节汽油的挥发性，发动机汽油中丁烷含量大约为 6%～8% (体积)。异丁烷与 C_3～C_4 烯烃烷基化得到的含多支链的 C_7～C_8 烃有较高的辛烷值。在美国大约 90% 的异丁烷用于烷基化，作为发动机燃料。丁烷是液化石油气的主要成分，用作发动机、家庭、工业生产的燃料。

丁烷与丙烷混合用作重质油、润滑油脱沥青和脱蜡的溶剂。正丁烷用作动植物油脂精制时的溶剂。用 Ziegler 催化剂进行烯烃聚合时，用丁烷作溶剂。丁烷通过裂解、脱氢、氧化等反应可以生产多种化工产品，如下所述。

a. 热裂解制乙烯　正丁烷热裂解制乙烯是它作为化工原料的主要用途之一。正丁烷与含有乙烷或丙烷的天然气原料混合作为裂解原料，每 1kg 正丁烷可以生产大约 0.33～0.40kg 乙烯，每生产 100kg 乙烯同时得到

表29　丁烷的物理性质[1,3,7]

项　　目	正丁烷	异丁烷
密度(气体,101.3kPa),kg/m³		
15.55℃	2.3579	2.5285
25℃	2.4553	
表面张力,mN/m		
−50℃	20.88	18.7
0℃	14.84	13.0
折射率 n_D^{25}		
液体(饱和压力)	1.32592	1.3508
气体(101.3kPa)	1.00128	
粘度(0℃),mPa·s	0.210	
偶极矩,C·m	0	3.34×10^{-31}
总燃烧热,kJ/mol		
真实气体(101.3kPa,15.55℃)	2880	2866
液体(饱和压力,25℃)	2853	2847
净燃烧热,kJ/mol		
真实气体(101.3kPa,15.55℃)	2653	2645
液体(饱和压力,25℃)	2634	2627
蒸发热(正常沸点),kJ/mol	22.39	21.30
闪点,℃(K)	−74.15(199)	−83.15(190)
在氧气中的自燃温度		
(101.3kPa),℃(K)	284.85(558)	284.85(558)
在氧气中可燃浓度极限		
(101.3kPa,20℃),%(体积)		
下限	1.8	1.8
上限	约40	约40
临界点		
密度,kg/m³	228.0	221.0
体积,cm³/mol	225	263
压缩因子	0.274	0.283
热导率(101.3kPa),W/(m·K)		
0℃	0.0136	0.0140
50℃	0.0182	0.0185
100℃	0.0234	0.0242
热力学常数		
$S^{\ominus}$(理想气体),J/(mol·K)		
15.5℃(288.7K)	95.04	94.16
25℃(298.15K)	98.49	96.65
$c_V^{\ominus}$(理想气体,15.5℃)		
J/(mol·K)	86.72	85.85
$c_p^{\ominus}/c_V^{\ominus}$(理想气体,15.5℃)	1.096	1.097
$c_p^{\ominus}$(液体,15.5℃,101.3kPa)		
J/(mol·K)	137.1	138.5
dT/dP(101.3kPa),K/kPa	0.260	0.253
当量燃烧时火焰温度,℃(K)		
在空气中	1970(2243)	1973(2246)
在氧气中	2845(3118)	2845(3118)

表30　正丁烷的蒸气压

温度,℃	压力,kPa	温度,℃	压力,kPa
−77.76	1.333	0.19	103.991
−63.30	3.999	0.86	106.657
−55.66	6.666	4.04	119.990
−48.02	10.666	6.95	133.322
−36.76	19.998	12.2	159.986
−26.59	33.331	18.9	199.983
−16.29	53.329	20	214.809
−6.57	79.993	30	291.816
2.28	94.658	40	391.115
−1.56	97.325	50	512.705
−0.50	101.325		

表31　正丁烷在溶剂中的溶解度

溶　剂	温度,℃	溶解度,%(体积)
水	17	15
乙　醇	17	1800
乙　醚	17	2500
氯　仿	17	3000

50～57kg副产丙烯、7～8.5kg丁二烯、5～20kg丁烯、6kg芳烃。

b. 脱氢制丁二烯　正丁烷脱氢生产1,3-丁二烯和丁烯、异丁烯，使用的催化剂为CrO/Al_2O_3。这是早期生产丁二烯的一个主要方法，现在由于在烃类裂解制乙烯过程中副产大量丁二烯，已取代了丁烷脱氢法。

c. 液相氧化制醋酸　正丁烷液相氧化是生产醋酸的一种重要方法。反应温度150～220℃，压力约5.5MPa，用醋酸钴或醋酸锰为催化剂。产物组成为：醋酸75%～80%，甲酸6%，乙醇6%，甲醇4%，其他（乙醛、丙酮、甲基乙基酮、醋酸乙酯）4%～9%。采用不同的催化剂和工艺条件，所得到的产品组成也不同。

$$CH_3CH_2CH_2CH_3+O_2\longrightarrow CH_3COOH+H_2O+副产物$$

正丁烷液相氧化制甲酸在工业上也被应用。

d. 气相氧化制顺酐　正丁烷在V_2O_5-P_2O_5催化剂作用下与空气（或氧气）混合进行气相氧化制顺酐，是目前发展很快的一种生产顺酐的方法。由于正丁烷价廉，生产过程中尾气排放污染小，该方法具有较强的竞争力，在美国等地已建成大规模工业生产装置。英国Davy公司的正丁烷氧化制顺酐再酯化加氢为1,4-丁二醇工艺，已分别在韩国、日本建成20kt/a的工业生产装置，中国的

仪征、厦门、天津等地也拟采用此工艺建设万吨级 1,4-丁二醇装置。

e. 正丁烷异构化制异丁烷　异丁烷是烷基化的重要原料。正丁烷在 149～205℃、1.48～2.86MPa 条件下转化为异丁烷，理论转化率为 57%。

f. 与丙烯共氧化　异丁烷与丙烯共氧化，可以制造环氧丙烷和叔丁醇。

g. 异丁烷烷基化　异丁烷与 C_3～C_4 烯烃发生烷基化反应，用于生产高质量的汽油掺合原料。烷基化一般用酸性催化剂，如 $AlCl_3$-HCl、H_2SO_4、HF 等。

h. 异丁烷脱氢　异丁烷脱氢制异丁烯，进一步用于生产甲基叔丁基醚。

i. 异丁烷氧化　异丁烷氧化，能制造甲基丙烯酸。

j. 脱氢二聚　丁烷脱氢二聚环化，可以制得二甲苯、乙苯、甲苯、苯等芳烃。

(5) 分析方法　丁烷可以用气相色谱分析。

(6) 贮存和运输　丁烷的贮存参见丙烷的贮存(8.3. 节)。

丁烷可以在全世界范围内用管道、铁路罐车、海上油轮与驳船、槽车和金属的容器输送。

(7) 安全和毒性　丁烷是易燃气体，与空气混合能形成爆炸性混合物，遇火星、高热有燃烧、爆炸的危险。最易引起燃烧的浓度为 3.1%，最大爆炸浓度为 3.6%，最小引燃能量为 0.25mJ，产生的最大爆炸压力为 841.4kPa。对其处理、贮存时必须谨慎。应贮存在阴凉、通风良好处，远离火源和热源，防止阳光直射。应与氧气、压缩空气分开存放。着火时用二氧化碳、四氯化碳、雾状水灭火。液体丁烷与皮肤接触时会引起冻伤。丁烷和异丁烷在低温时与水形成固体水合物，会堵塞管路等设备而产生安全上的问题。

丁烷具有比乙烷、丙烷强的麻醉作用。如果吸入含 5%～6%正丁烷的空气达 30min，就会出现意志消沉、昏睡等，吸入含 1%（体积）异丁烷的空气短时间就能引起昏昏欲睡。高浓度丁烷有窒息性和刺激性。丁烷是无毒气体，在正丁烷和异丁烷浓度为 5%的空气中暴露 2h 未发现明显的伤害。大鼠吸入的 LC_{50}为 658 g/m³，小鼠吸入的 LC_{50}为 680 g/m³。工作场所最高允许浓度为 1000 cm³/m³。

8.5. 戊　烷

戊烷有 3 种异构体：正戊烷（*n*-pentane），$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$；异戊烷，又称为 2-甲基丁烷（isopentane，2-methylbutane），$CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3$；新戊烷，又称为 2,2-二甲基丙烷、四甲基甲烷（neopentane，2,2-dimethylpropane，tetramethylmethane），$CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}CH_3$。

(1) 物理性质　戊烷的 3 种异构体在常温常压下都是无色液体。正戊烷微带有薄荷气味，微溶于水，能与烃、乙醇、乙醚等多种有机溶剂混溶。异戊烷有芳香气味，不溶于水，能与醇醚混溶。戊烷的物理性质见表 5 和表 32。正戊烷的蒸气压数据见表 33，二元共沸物见表 34。

(2) 化学性质　戊烷的主要化学性质，如氯代、磺

表 32　戊烷的物理性质[1,2,7]

性　质	正戊烷	异戊烷	新戊烷
密度(液体,0℃)			
kg/m³	645.3		
燃烧热(25℃)			
kJ/mol			
液体	3245	3239	3230
气体	3272	3264	3253
蒸发热,kJ/mol	25.77	24.69	22.75
熔融熵			
kJ/(mol·K)	5.852×10^{-2}	4.548×10^{-2}	1.226×10^{-2}
汽化熵			
kJ/(mol·K)	8.335×10^{-2}	8.203×10^{-2}	8.050×10^{-2}
粘度,mPa·s	0.229(20℃)	0.215(25℃)	
表面张力,mN/m			
20℃	16.00	15.00	12.05
30℃	14.95	13.93	10.98
折射率 n_D^{25}			
液体	1.35472	1.35088	1.339
气体	1.001585		
介电常数	1.843	1.843	1.801
偶极矩,C·m	0	3.336×10^{-31}	0
闪点,℃(K)	−40(233)	−60(213)	−75(198)
临界点			
密度,kg/m³	231.9		
体积,m³/mol	304×10^{-6}	306×10^{-6}	303×10^{-6}
压缩因子	0.262	0.273	0.269

表 33　正戊烷的蒸气压[7]

温度,℃	蒸气压，kPa	温度,℃	蒸气压，kPa
−76.6	0.13332	−22.2	7.9993
−62.5	0.6666	−12.6	13.3322
−50.1	1.3332	1.9	26.6642
−40.2	2.6664	18.52	53.3288
−29.2	5.3329	36.15	101.3247

表 34 正戊烷的二元共沸物[7]

第二组分	共沸温度 ℃	正戊烷含量 %（重量）	第二组分含量 %（重量）
二硫化碳	35.7	90	10
甲酸	34.2	90	10
碘甲烷	35.0	68	32
甲醇	30.4	91	9
甲酸甲酯	21.8	47	53
溴乙烷	33.0	50	50
乙醇	34.3	95	5
丙酮	32.0	80	20
氧化丙烯	27.5	43	57
甲酸乙酯	32.5	70	30
异丙基氯	32	48	52
亚硝酸正丙酯	35.9	89	11
异丙醇	35.5	94	6
甲醛缩二甲醇	33.7	65	35
乙醚	33.4	30	70
正丙基甲醚	35.3	75	25
二乙胺	35	85	15
异戊二烯	33.8	10	90

化、硝化、氧化、裂化等，在工业上都能用于生产许多化工产品。戊烷的其他化学性质见 3.1. 节。

(3) 生产方法 正戊烷和异戊烷存在于轻汽油馏分中，采用超精馏和分子筛分离方法可以回收。在直馏汽油和天然汽油中含有正戊烷和异戊烷。催化裂化、热裂化、加氢裂化、催化重整等炼厂生产过程中也能生产相当数量的戊烷。天然汽油或天然气凝析液经过常压蒸馏脱戊烷得到 C_5 馏分，再通过戊烷分离塔或分子筛装置分离成正戊烷和异戊烷。催化裂化馏分中含有烯烃，沸点与戊烷相近，采用普通蒸馏方法得不到高纯度的戊烷产品。催化重整和加氢裂化的馏分含烯烃少，容易得到纯品。新戊烷只微量存在于自然界中，石脑油中仅含约 0.07%（体积）的新戊烷。正戊烷是石油醚的组分之一。

正戊烷可以从 2-戊醇脱水或 3-戊醇脱水后再经催化加氢得到，也可以用 α-溴戊烷与格利雅试剂反应制得。

正戊烷在三氯化铝和氯化氢存在下发生异构化反应得到异戊烷。

(4) 用途 戊烷主要用作内燃机的燃料，用于汽车、卡车、拖拉机、轻型飞机等。一部分也用作喷气发动机的燃料。由于无铅汽油生产的增长，许多低辛烷值的正戊烷被异构化为异戊烷，以提高辛烷值。

一部分戊烷用作低沸点溶剂，如正戊烷在生产高密度聚乙烯的聚合过程中作为溶剂。一些渣油脱沥青过程也使用戊烷作溶剂。戊烷也用作聚苯乙烯泡沫塑料的发泡剂。少量用作气溶胶的组分。剃须膏中含有正戊烷，在使用时由于受热而产生泡沫。戊烷也用于萃取剂、麻醉剂、人造冰、低温温度计等中。含有正戊烷和异戊烷的轻烃可以用于从海水及地热中回收能量，在塔中将热海水和轻烃直接热交换发生蒸汽，用于驱动汽轮机。戊烷在石油化工中的应用主要是裂解、氧化、脱氢等，如下所述。

a. 裂解 含有戊烷的轻石脑油用作裂解原料，用于生产乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、芳烃、裂解汽油等产品。

b. 氧化制乙酸 含有戊烷的 C_5～C_7 烃类石脑油在欧洲是使用较多的液相氧化制乙酸的原料。操作条件一般为：反应温度 170～200℃，压力 5.171MPa，催化剂为乙酸锰。在 British Petroleum 公司的工艺中，能同时得到副产的甲酸、丙酸、丁二酸以及其他少量的醇、醛、酸、酯等氧化的副产品。

c. 异戊烷催化脱氢制异戊二烯 异戊二烯是生产异戊橡胶的原料，由异戊烷催化脱氢是生产异戊二烯的一种方法。

d. 生产氯代产品 戊烷氯化可以得到多种氯代戊烷，进一步用于生产戊醇、戊基萘、戊基硫醇、戊胺、醋酸戊酯等产品。

e. 新戊烷的用途 新戊烷需要量较小，主要在研究试验中用作化学中间体。

(5) 分析方法 戊烷一般采用气相色谱分析。高纯度的正戊烷、异戊烷采用冰点法测定(ASTM D-1015，D-1016)。

(6) 贮存和运输 戊烷可以用铁、铜或铝制的耐压容器密封贮存。当与较重烃类混合时，可以在常压下贮存，如用锥顶罐或浮顶罐。正戊烷和异戊烷用厚壁的金属罐输送，新戊烷用钢瓶输送。

(7) 安全和毒性 戊烷挥发性大、闪点低，属于一级易燃液体。与空气混合形成爆炸性混合物。异戊烷与氧化剂能发生强烈反应，遇火星、高热易燃烧。着火时不能用水灭火，应使用二氧化碳、泡沫、砂土等灭火。

戊烷具有轻微毒性。蒸气浓度较高时有麻醉作用，其麻醉作用明显比 C_1～C_4 烃的作用强烈。对神经系统有轻度刺激和毒性作用，但不很明显。戊烷进入体内是由吸入、皮肤或眼睛接触而引起的。中毒症状是呈昏睡状态，刺激眼睛和鼻子引起皮炎和肺炎。戊烷被划为窒息剂和麻醉剂。小鼠在 9%～12%正戊烷的浓度下出现麻醉现象，大鼠急性中毒致死量 LD_{50} 为 380g/m³。戊烷 8h 暴露的极限值为 1800mg/m³，短时间（15min）暴露的极限值为 2250mg/m³，在空气中暴露对生命和健康能立即造成危险的极限值为 15000mg/m³。

8.6. 己 烷

己烷有 5 种异构体：正己烷（*n*-hexane）；2-甲基戊烷，又名新己烷（2-methylpentane，neohexane）；3-甲基

戊烷（3-methylpentane）；2,2-二甲基丁烷（2,2-dimethylbutane）；2,3-二甲基丁烷（2,3-dimethylbutane）。

（1）物理性质　己烷的几种异构体都是无色液体，它们的物理性质见表5。正己烷的其他物理性质见表5～表7和表35，蒸气压数据见表36，二元共沸物和三元共沸物分别见表37和表38。

表35　正己烷的物理性质[3,7]

性　质	数　值
粘度(25℃),mPa·s	0.3117
表面张力(℃),mN/m	17.9
折射率(25℃)	1.37226
介电常数(20℃)	1.890
偶极矩,C·m	0.08
蒸发热,kJ/mol	33.1
生成热,kJ/mol	−198.8
总燃烧热,kJ/mol	4163.1
真实燃烧热,kJ/mol	3817.36
热导率,W/(m·K)	0.1168
体积膨胀系数,K^{-1}	0.0013607

表36　正己烷的蒸气压[7]

温度,℃	蒸气压,kPa	温度,℃	蒸气压,kPa
−53.9	0.133	5.4	7.999
−34.5	0.667	15.8	13.33
−25.0	1.333	31.6	26.66
−14.1	2.666	49.6	53.33
−2.3	5.333	68.7	101.325

表37　正己烷的二元共沸物

第二组分	共沸温度℃	正己烷含量%(重量)	第二组分含量%(重量)
氯仿	59.95	28	72
甲酸	60.6	72	28
硝基甲烷	62.0	79	21
正己烯	49.5	73	27
乙腈	54.4	74	26
氯甲甲醚	58.5	10	90
碘甲烷	68	24	76
亚硝基乙酯	66.25	76	24
乙醇	58.7	79	21
丙酮	49.8	41	59
烯丙醇	65.2	95.5	4.5

续表

第二组分	共沸温度℃	正己烷含量%(重量)	第二组分含量%(重量)
正溴丙烷	67.2	50	50
甲醇	50.6	72	28
丙醇	65.7	95.7	4.3
亚硝酸丁酯	68.0	82	18
丁酮	64.2	63	37
甲酸乙酯	49.5	33	67
甲酸丙酯	63.6	70	30
甲酸异丙酯	57.0	52	48
甲酸异丁酯	68.5	82	18
乙酸甲酯	56.65	10	90
乙酸乙酯	65.1	61	39
乙酸异丙酯	68.5	91	9
丙酸甲酯	69.5	78	22
异丙醇	61	78	22

表38　正己烷的三元共沸物

正己烷含量%(重量)	第二组分		第三组分		共沸点℃
	名称	含量%(重量)	名称	含量%(重量)	
90	水	5	烯丙醇	5	59.7
90	水	5	乙醇	5	56.6
90	水	5	正丙醇	5	59.95
90	水	5	异丙醇	5	58.2
90	水	5	甲乙酮	5	53.0
90	水	5	仲丁醇	5	61.1
90	水	5	叔丁醇	5	58.9
90	氯仿	5	乙醇	5	58.3

（2）化学性质　己烷的化学性质见3.1.节。

（3）生产方法　己烷存在于直馏汽油、铂重整抽余油或从天然气中分离的湿性天然气中。目前工业上主要从铂重整抽余油中精馏分离，先得到60%～80%的正己烷馏分，然后经过催化加氢得到己烷产品。用分子筛吸附分离也能得到纯度较高的己烷产品，产品组成与所用的原料和分离工艺、设备有关。

工业生产上一般采用两塔精馏从铂重整抽余油或直馏汽油中分离己烷馏分。铂重整抽余油中除含有己烷外，还含有苯、甲基环己烷、环己烷，己烷与它们形成低沸点共沸物，靠精馏方法不能把它们除掉，再经过加氢脱苯才能得到精制己烷。

在工业上也采用分子筛吸附分离生产高纯度的正己烷[54]。分子筛的孔隙只能吸附正构烷烃，而不吸附异构

烷烃、环烷烃和芳烃。吸附后，通过改变系统的温度和压力，或用容易与正己烷分离的液体汽提等方法回收正构烷烃。工业己烷除了含有苯外，还含有硫、氧化物和氯化物，作为化学品和溶剂用的己烷不能含有这些杂质，一般也要经过加氢除去这些杂质。

(4) 用途 工业己烷大部分用作发动机燃料。己烷的主要用途是作溶剂，正己烷大量用于萃取各种油脂和植物中的精油，如大豆油、棉籽油、亚麻油、红花油、玉米油、花生油等，也用作聚丙烯等烯烃聚合的溶剂。己烷也在油漆、印刷油墨中用作快干稀释剂、颜料的稀释剂、精密仪器的洗涤剂、粘接剂的组分、快干水泥的组分等。在正己烷中加入染料，可以代替水银用于温度计中。

正己烷液相催化氧化可以得到己酸。在160℃、2.62MPa条件下，用环烷酸锰为催化剂，正己烷转化率达到53%。生成的产物中含有乙酸、甲酸、丙酸、丁酸、戊酸，其中乙酸在羧酸中含量为65%。

(5) 规格和分析方法 美国材料试验协会推荐的工业己烷标准规格见表39[2]。

表39 推荐的工业己烷标准规格

产品规格	数值	ASTM测试方法
最大蒸气压(37.8℃)，kPa	<413.69	D323
密度(15.55℃)，g/cm³	应报告	D1298
赛波特比色	>+25	D156
沸程范围，℃		
初馏点	>60	D1078
干点	<71.1	D1078
不挥发物含量，mg/100mL	<1.0	D1353
含硫量，mg/kg	<30	D1266
溴值	<1.0	D1159
蒸馏残渣酸度	合格	D1091

己烷一般采用气相色谱分析。

(6) 贮存和运输 正己烷对金属无腐蚀性，可以用铁、铜、铝等容器贮存，用特殊槽车输送。贮存时应严格防火，防暴晒，在阴凉处密封贮存。

(7) 安全和毒性 己烷是易燃液体，与空气混合能引起爆炸。

正己烷具有中等毒性，含有少量芳烃和硫化物等杂质的己烷具有较大的毒性。正己烷是通过吸入蒸气、眼睛和皮肤接触进入人体，会引起局部皮炎和上呼吸道粘膜刺激。大量吸入有麻醉作用，高浓度正己烷会造成全身性麻醉。严重的暴露接触能导致轻微恶心、头痛和昏昏欲睡。会导致末稍神经疾病。在含正己烷浓度为1800 mg/m³以上的空气中长期暴露，会发生多种神经疾病。用兔子检验，LD为5 mL/kg。老鼠在400～600 cm³/m³浓度的空气中暴露，引起神经系统疾病。

8.7. 高级正构烷烃

(1) 生产方法 C_6以上的正构烷烃一般是几种同系物的混合物，不能单独分离。不同的石油馏分是各种高级烷烃的主要来源。使用分子筛吸附分离、尿素萃取结晶分离等方法可以从多种异构体的烷烃中分离出正构烷烃，线性度可以达到95%。

(2) 用途 高碳烷烃主要用作燃料、润滑剂、溶剂、蜡等。在石油化工中也用作原料，生产多种重要的产品，如下所述。

a. 脱氢制烯烃 正构烷烃在贵金属催化剂作用下气相脱氢生成相应的正构烯烃，转化率一般约为10%，双键的位置主要在碳链的内部。用分子筛可以分离得到纯度较高的烯烃。C_7～C_{10}的正构烯烃与氢气、一氧化碳再经过OXO羰基合成反应和加氢，得到增塑剂用醇。C_{10}～C_{19}的烯烃用于制造可生物降解的表面活性剂。C_{10}～C_{13}的正构烯烃在酸催化剂作用下与苯反应生成烷基苯，然后经磺化、中和得到烷基苯磺酸，进一步生产线性的烷基苯磺酸盐表面活性剂。C_{10}～C_{19}正构烯烃经OXO羰基合成反应生成C_{11}到C_{20}醇，与环氧乙烷反应得到非离子表面活性剂，与三氧化硫或氯磺酸反应生成阴离子表面活性剂。

b. 氧化制脂肪醇 正构烷烃与氧在硼酸存在下液相氧化，主要得到与母体烷烃具有相同碳原子数和相同分子结构的仲醇。含95%的C_{12}～C_{14}正构烷烃部分氧化反应的典型工艺条件为：温度120～130℃，常压，以三氧化硼、硼酸丁酯为催化剂，可以用叔丁基过氧化氢作引发剂。转化率达到30%。在无机酸存在下，用3%～4%的低浓度氧气也能将正构烷烃氧化为醇，这些醇可以脱水生成相应的烯烃。C_{12}～C_{19}醇也用于生产离子型表面活性剂和非离子表面活性剂。

c. 氧化制脂肪酸 C_{18}～C_{30}的正构烷烃进行氧化，可以生产肥皂工业用的脂肪酸。反应条件是：温度105～120℃，压力1.38～6.20MPa，用锰盐作为催化剂。得到收率为60%的供制皂用的脂肪酸。

d. 制备氯代产品 正构烷烃在不同的反应条件下氯代，得到一氯代烃或多氯代烃。C_{10}～C_{13}的一氯代烃可以直接与苯反应，也可以先脱氯化氢得到烯烃，再与苯反应制得线性烷基苯，一步生产线性烷基苯磺酸型表面活性剂。在30℃下的热氯化反应或在60～70℃下的催化氯化反应都能得到75%选择性的一氯代烃。

C_{10}～C_{30}的全部正构烷烃在80～120℃、常压下能迅速进行多氯化反应，可以使氯含量达到70%。生产的氯化石蜡可用作切削油的添加剂、增塑剂和防火化学品。

e. 制备磺化产品 C_{15}～C_{17}的正构烷烃与三氧化

硫、氧进行磺化反应，得到仲烷基磺酸盐。这种磺酸盐在硬水中几乎可以100%生物降解，具有柔软、稳定的良好洗涤性能，但这种粉状的磺酸盐易吸湿和变粘。

f. 生产单细胞蛋白　C_{10}～C_{30}的正构烷烃在微生物作用下能制得单细胞蛋白。单细胞蛋白不是纯蛋白质，而是一种含有蛋白质和其他组分的有机物。生产单细胞蛋白要求高质量的正构烷烃，一般用5A分子筛从煤油和粗柴油中获得。

8.8. 环己烷及其衍生物

1893年Baeyer首次合成了环己烷，不久之后，Markovnikov在高加索石油馏分中发现了环己烷。1931年证实了美国石油中含有环己烷。首次用苯加氢生产环己烷是1898年。

(1) 物理性质　环己烷是无色透明的液体，具有类似于汽油及乙醚的刺激性气味。易挥发，易燃，没有腐蚀性。基本上不溶于水，能溶于许多有机溶剂，可与乙醇、乙醚、丙酮、苯、四氯化碳混溶。环己烷在100mL水中的溶解度为：25℃时溶解0.008g，56℃时溶解0.017g，94℃时溶解0.028g；在100mL甲醇中的溶解度（在20℃时）为57g。环己烷及其衍生物的物理性质见表11和表40，蒸气压数据见表41。环己烷的二元共沸物、三元共沸物、四元共沸物分别见表42～表44。甲基环己烷的二元共沸物见表45。

表40　环己烷及其衍生物的物理性质[1,2,7,55]

性　质	环己烷	甲基环己烷	甲基环戊烷
熔融热，kJ/mol	2.6787	6.7550	6.9333
熔融熵，J/(mol·K)	9.575	46.088	53.046
蒸发热，kJ/mol			
25℃	33.059	35.383	31.610
沸点(80.738℃)	29.977	31.150	29.098
蒸发熵，J/(mol·K)			
25℃	110.879	118.675	106.022
沸点(80.738℃)	84.70	83.275	84.351
燃烧热(25℃)，kJ/mol	3922.45	4568.34	3940.36
生成热(气体)，kJ/mol	−123.22	−154.870	−106.76
熵(25℃)，J/(mol·K)	298.435	343.569	340.136
ΔG，kJ/mol	31.778	27.298	35.80
恒压热容C_p，J/(mol·K)			
26.85℃(300K)	107.098	136.11	110.66
526.85℃(800K)	279.51	329.67	267.12
动力粘度(20℃)，mPa·s	0.977	0.732	0.505
运动粘度(20℃)，mm^2/s	1.259		
表面张力，mN/m	24.98	23.70	22.19
介电常数(20℃)	2.021	2.1	1.985
闪点，℃	−18	−1.0	−25
自燃点，℃	260	260	
临界温度，℃	280.3	298.97	259.58
临界压力，MPa	4.07	3.47	3.79
临界密度，g/cm^3	0.273	0.267	0.264
Antoine蒸气压方程常数①			
A	13.7377	196.174	13.7873
B	2766.3	146.6	2731.00
C	−50.50	374.1	−47.11
空气中爆炸极限，%(体积)			
下限	1.30	1.15	
上限	8.40		

① $\ln p = A - B/(C+T)$，p的单位为kPa。

表41　环己烷及其衍生物的温度与蒸气压

蒸气压 kPa	温度，℃		
	环己烷	甲基环己烷	甲基环戊烷
0.133		−35.9	
1.333		−3.2	−23.7
5.333	6.69	22.0	
7.999	14.67	30.5	
10.666	20.67	36.9	
13.332	25.54	42.1	17.9
26.664	42.00	59.6	
39.997	52.68		44.4
53.329	60.79	79.6	
79.993	73.07	92.8	
93.325	78.03	98.1	
95.992	78.95	99.0	
98.658	79.85	100	
101.325	80.74	100.9	

表42　环己烷的二元共沸物[1,2,7,55]

第二组分	共沸温度，℃	环己烷含量 %(重量)
水	69.5	91.6
甲醇	54.2	39
乙醇	64.9	70
正丙醇	74.3	80
异丙醇	68.6	67
正丁醇	79.8	96
异丁醇	78.1	86
仲丁醇	76.0	82
叔丁醇	71.3	63
叔戊醇	78.5	84
3-戊醇	80	97
烯丙醇	74.0	42.0

续表

第二组分	共沸温度,℃	环己烷含量%(重量)
甲酸	70.7	70
乙酸	79.7	98
甲酸丙酯	75	52
甲酸异丁酯	80	>80
乙酸甲酯	54.9	17.0
乙酸乙酯	71.6	44
乙酸异丙酯	78.9	75
乙酸乙烯酯	67.4	37.7
丙酸甲酯	75	48
异丁酸甲酯	78.6	88
丙酮	53.0	32.0
丁酮	71.6	54.6
	71.5	56.0
甲基异丙基酮	79.0	<88
2-戊酮	79.8	95
2,4-二甲基戊烷	80.2	48.6
2,2,3-三甲基丁烷	80.0	46.6
苯	77.6	48.8
	77.56	48.1
环己二烯	79.2	52
环己烯	<80.6	90
二噁烷	79.5	75.4
二甲氧基乙醇	77.5	85.0
2-氯乙醇	78.5	90
二氯乙烷	74.7	62.0(体积)
硝基甲烷	69.5	73.5
硝酸甲酯	61.0	23
硝酸乙酯	74.5	62
乙腈	62.2	67
丁胺	76.5	40
噻吩	77.9	58.8
异丙基甲硫醚	79.76	70.0

表 43　环己烷的三元共沸物[2,7]

第二组分	第三组分	共沸温度℃	环己烷含量%(重量)	第二组分含量%(重量)	第三组分含量%(重量)
水	乙醇	62.6	75.5	4.7	19.7
水	乙醇	62.1	76.0	7.0	17.0
水	丙醇	66.6	81.5	85	10.0
水	异丙醇	64.3	74	7.5	18.5
水	叔丁醇	65.0	71	8	21
水	烯丙醇	66.2	81	8	11
水	丁酮	63.6	60.0	5.0	35.0
乙醇	苯	63.05	58.8	30.4	10.8
丙醇	苯	73.75	54.0	18.0	28.0
异丁醇	苯	76.73	50.0	8.0	42.0
2-甲氧基乙醇	苯	73.0	51.9	9.0	39.1
甲醇	乙酸甲酯	50.8	33.6	17.8	48.6
甲醇	丙酮	51.5	40.5	16	43.5

表 44　环己烷的四元共沸物[2]

环己烷含量%(重量)	第二组分		第三组分		第四组分		共沸温度℃
	名称	含量%(重量)	名称	含量%(重量)	名称	含量%(重量)	
54.0	水	7.1	乙醇	17.4	苯	21.5	62.19
54.3	水	6.1	乙醇	19.2	苯	20.4	62.14

表 45　甲基环己烷的二元共沸物

第二组分	共沸温度,℃	甲基环己烷含量%(重量)
甲醇	59.45	57
正丙醇	86.0	58.5
异丙醇	77.4	52.5
正丁醇	96.4	79
仲丁醇	89.9	59
异丁醇	93.2	70
叔丁醇	78.2	35
2-戊醇	98.6	82
3-戊醇	97.4	77
异戊醇	100.1	94
叔戊醇	93.4	59
乙二醇	100.8	96
烯丙醇	85.0	58
2-氯乙醇	96.5	70
三氯乙醛	94.45	43
二乙缩醛	99.4	60
丁酮	78.0	30
甲基异丙基酮	100.6	60
甲基叔丁基酮	98	70
二乙酮	95	60
甲酸	80.2	53.5
乙酸	96.3	69
乙酸酐	99	82
甲酸丙酯	<80.2	12
甲酸丁酯	96.0	65
甲酸异丁酯	92.4	43
乙酸异丙酯	89	22
丙酸乙酯	94.5	47
丁酸甲酯	97.0	55
异丁酸甲酯	91	25
异丁酸乙酯	100.1	>80
丙腈	85.0	55
丁腈	90.5	80
异丁腈	85.5	60
正庚烷	98.3	10
三氯硝基甲烷	100.75	71
硝基甲烷	81.25	60.5
硝基乙烷	90.8	70
二溴甲烷	<96.4	25
2-乙醇胺	<100.5	90
烯丙基碘	99	30
正丙基碘	99.4	40
硝酸乙酯	83.85	28
亚硝酸异戊酯	95.5	18

环己烷有两种结构形式，一种为船式，另一种为椅式，其构象如下。

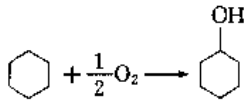

船式环己烷

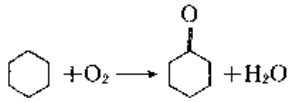

椅式环己烷

构成环己烷的6个碳原子不在同一个平面上。由于6个碳原子形成了环，C—C单键的自由旋转受到了限制，环己烷从一种构象转变为另一种构象要进行C-C单键的旋转，需要克服一定的能垒。对于环己烷，这种能垒比较低，可以比较快地进行构象转换。椅式构象能量比较低，船式构象比椅式构象的势能高21～25kJ/mol。在一般情况下，环己烷是以椅式构象存在的，估计在室温下每1000个环己烷分子中只有1个分子处于船式构象。

(2) 化学性质　环己烷的一般化学性质参见3.3.节。下面介绍部分在工业上有重要意义的化学性质。

a. 氧化　环己烷氧化生成环己醇和环己酮，用以生产己内酰胺和己二酸，己二酸进一步制得己二胺。这些化合物是生产尼龙6和尼龙66的重要原料。



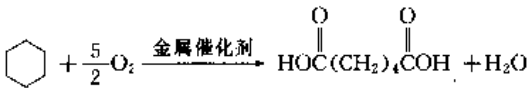


环己烷的氧化反应可以用有机酸的钴盐为催化剂，最常用的是环烷酸钴，也可以用硬脂酸钴、油酸钴、辛酸钴等。生成的产物主要是环己醇和环己酮，二者的比例为65∶35。反应后通过处理得到KA油(环己醇和环己酮的混合物)，收率约75%～85%。KA油用于生产己二酸。若将KA油进行精密分馏可分离出环己酮，或对KA油脱氢使环己醇进一步脱氢得到环己酮。环己酮用于生产己内酰胺。

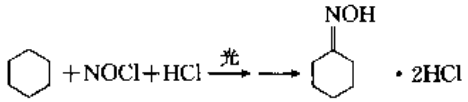
使用硼酸为催化剂氧化，可以使KA油的收率提高到90%，产物中环己酮的生成量减少，环己醇与环己酮的摩尔比提高到(5∶1)～(10∶1)[56]。

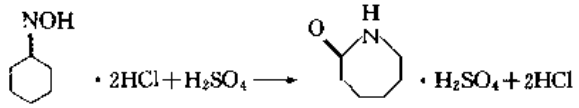
环己烷无催化氧化法也能生产环己醇和环己酮。见环己醇和环己酮。

用空气、硝酸或二氧化氮直接氧化环己烷，可以得到己二酸。



b. 亚硝化　在波长λ<600nm的紫外光照射下，环己烷与亚硝酰氯反应生成亚硝基环己烷，亚硝基环己烷很快重排生成环己酮肟，再经过Beckmann重排得到己内酰胺。





日本东丽公司使用60kW大功率高压水银灯为光化学反应的光源，已建成大规模工业化生产装置。

c. 脱氢　在炼油的催化重整过程中，在200～300℃和铂、钯催化剂作用下，环己烷脱氢生成苯。在170℃时环己烷就开始脱氢，这是一个可逆反应，在200℃以下时平衡有利于生成环己烷。反应能平稳进行，不发生开环等副反应。

环己烷部分脱氢生成环己烯，这是少量生产环己烯的一种方法。

d. 异构化　以三氯化铝为催化剂，环己烷异构化为甲基环戊烷。在反应过程中，通过蒸馏连续排除生成的甲基环戊烷，总收率能达到96%。

环己烷的氯化、磺化、硝化等反应也具有重要的工业意义。

(3) 生产方法　在所有的原油中都含有0.1%～1.0%的环己烷。粗汽油中约含5%～15%的环己烷。从石脑油等馏分中分离环己烷是一种工业上使用的方法，但目前生产环己烷的主要工业方法是苯催化加氢，如下所述。

a. 蒸馏分离法　从石油馏分中分离环己烷，在一般情况下得到的环己烷纯度较低。正己烷、异构己烷、甲基环戊烷、二甲基环戊烷、苯等与环己烷的沸点很接近，使用普通的蒸馏或结晶方法很难将其彻底分离。用溶剂萃取法或萃取蒸馏分离法可以从苯中分离环己烷，但还没有实用的溶剂能有效地萃取分离环己烷和己烷、甲基环己烷。用A型和X型分子筛可以排除微量的苯和环己烷，美国Philips石油公司是世界上唯一采用这种分离方法生产环己烷的。

b. 苯加氢法　苯加氢是目前世界上生产环己烷的主要方法。苯加氢分为气相法和液相法两类。常用的催化剂有镍、铂、钯，这些催化剂可以负载在Al_2O_3载体上，也可以直接使用，如雷尼镍、醋酸镍等。

苯加氢是一个强放热反应($\Delta H_{500K}=-216.37$ kJ/mol)。从热力学平衡的观点分析认为，反应温度不能超过300℃，在300℃以上时平衡将向有利于生成苯的方向移动，就不能得到高纯度的环己烷。严格控制反应温度，可以使苯基本上完全转化成环己烷。控制反应温度就要求既能有效地移出反应热，又要采用经济合理的方法。早期的工艺使用多段加氢反应器，每段间设置蒸汽发生器移出并利用反应热。现代工业已使用单台反应器或气相与液相结合的反应器，它们的优点是降低了生产成本并

提高了能源的利用率。

氢气压力对苯的转化率有影响，各种不同的工艺采用的氢气压力也不同。氢气的纯度也影响产品的纯度。由于氢气循环重复使用，使纯度下降。在加氢物料中最低可以使用的氢气纯度是65%（体积）。

一氧化碳、硫化物等杂质能使催化剂失活，不论是从石油催化重整还是乙烯工艺来的氢气都含有这些杂质，所以在进入加氢反应器前要通过甲烷化反应器，把一氧化碳转化为甲烷和水，然后再用碱液洗涤，脱除硫化物。在工业苯中至少含有1mg/kg的硫，所以循环气体也要经过碱洗脱硫，这样可以延长催化剂的使用寿命，尤其是固定床反应器，可以增大生产周期，降低生产成本，提高生产能力。固定床使用的贵金属催化剂寿命可以达到3年，Raney镍催化剂也可以达到6个月。

许多公司都开发了具有各自特点的苯加氢工艺，这些技术都具有很好的经济性和实用性。

(a) UOP气相加氢法　美国UOP公司开发的多段气相加氢法是苯加氢生产环己烷最早的工业化方法。早期使用以锂盐为助催化剂的铂催化剂，后来改用Ni-Al_2O_3类催化剂。UOP法的工艺流程见图7。

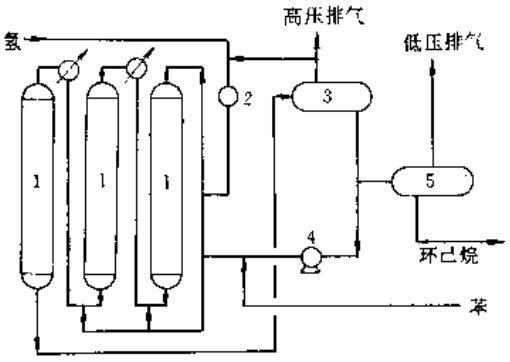


图7　UOP法苯加氢工艺流程

1—反应器；2—压缩机；3—分离器；4—泵；5—闪蒸罐

UOP法使用绝热床多段反应器，在每两段反应器之间用沸水移出反应热，同时产生高压或中压蒸汽。原料苯通过控制分别加入前两台反应器，氢气、循环气体和循环的环己烷与部分苯一起加热至反应温度，以气相进入第一台反应器。反应后经换热再与新补加的苯一起进入第二台反应器，从第二台反应器出来后经过换热冷却，再进入第三台反应器，第三台反应器主要是保证苯的高转化率。反应后的物料经过换热冷却后进行气液分离，分离出的气体大部分循环返回加氢系统，少部分放空以保证气体纯度；分离出的液体主要是环己烷，一部分返回第一台反应器作为稀释剂以控制反应温度，另一部分经过闪蒸除去轻组分，得到高纯度的环己烷产品。该工艺操作压力3MPa，床层温度200～300℃，最后一台反应器出口温度低于275℃，氢/烃摩尔比保持在2左右。若使用99.8%的原料苯，产品中环己烷纯度可以达到99.8%。

日本东丽公司开发的Hytoray法是气相加氢工艺。其特点是：氢气利用率高；催化剂活性高，寿命长，抗硫化氢等毒物的能力强；公用工程消耗低。

(b) IFP液相加氢法　法国石油研究院开发的悬浮床液相加氢法，工艺流程见图8。加氢使用雷尼镍催化剂，以淤浆状悬浮在液相中，苯和氢气从反应器底部进入反应器，反应热通过循环冷却和环己烷蒸发移出。循环冷却采用循环泵，经过冷却换热器返回反应器，这样有利于催化剂在液相中悬浮并保持良好的分布状态。冷却水经换热器可以产生低压蒸汽。在反应器中生成的环己烷与其他气体一起从反应器顶部排出。为了保证苯的完全转化，再经过固定床进行补充加氢，补充加氢为气相加氢，一般用Ni-Al_2O_3催化剂。再经过冷凝、分离、闪蒸得到环己烷产品。

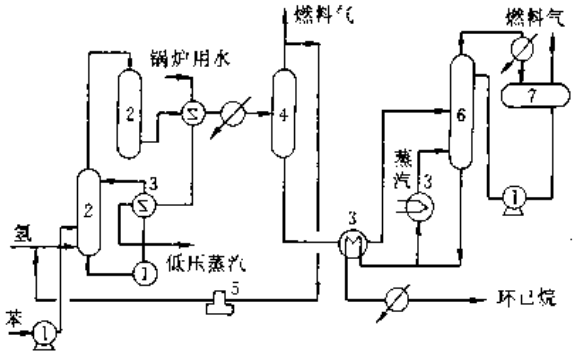


图8　IFP法苯加氢工艺流程

1—泵；2—反应器；3—换热器；4—分离塔；5—压缩机；6—稳定塔；7—气液分离器

悬浮床加氢反应可以用醋酸镍等为催化剂进行均相加氢，生成的环己烷以气相排出，催化剂仍留在反应器中。这样在工程上减少了雷尼镍催化剂带来的一些困难，如沉积堵塞、循环磨损设备等。

美国鲁姆斯公司开发的Arosat法是采用固定床液相加氢，使用镍催化剂。该工艺用一台加氢反应器，反应热由环己烷蒸发带出。

英国石油公司开发的BP法与Arosat法相似，也是利用环己烷蒸发带走反应热。所不同的是使用两台固定床反应器，第一台反应器控制苯转化率在95%以下，第二台反应器使苯完全转化。产品中残苯含量少于10mg/kg。

(c) Bexane气相加氢法　荷兰DSM Stamicarbon公司开发的气相加氢法，工艺流程见图9。该工艺使用列管式固定床反应器，催化剂为负载在Al_2O_3上的铂。为了防止铂中毒，原料苯在使用前需干燥，保证水含量小于100mg/kg。氢气纯度不一定要求很高，可以含有一些惰性气体，但要求严格控制氧、硫、一氧化碳的含量。采用这种工艺生成的产物中只含有极微量的副产物，不需要

进一步精制环己烷纯度就能达到 99.9%。

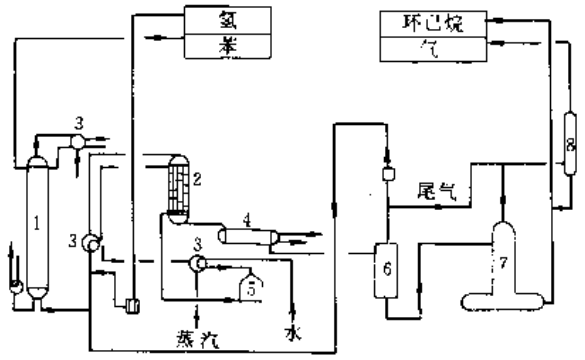


图 9　Bexane 法苯加氢工艺流程

1—预热器；2—反应器；3—换热器；4—后反应器；5—蒸汽发生器；6—分离器；7—汽提塔；8—汽液分离器

ARCO 法与 Bexane 法相似，使用的是 Engelhard 公司生产的贵金属催化剂，其工艺流程见图 10。新鲜的原料苯与原料氢、循环氢混合后，与反应后的热物料进行换热加热，再用蒸汽加热使苯气化并升温至反应温度，进入反应器进行反应。加氢产物经过与原料热交换冷却后，再经闪蒸，分离出的气体一部分循环，一部分放空或用作燃料气。闪蒸出的液体经稳定塔处理后，得到高纯度的环己烷。

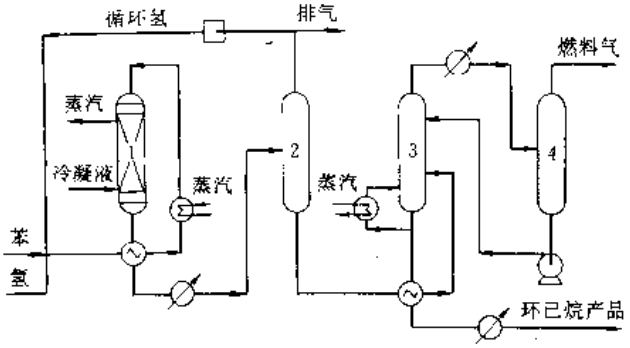


图 10　ARCO 法苯加氢工艺流程

1—反应器；2—闪蒸罐；3—稳定器；4—分离器

甲基环己烷和甲基环戊烷存在于石油中，可以由分馏得到。甲苯加氢能得到甲基环己烷。环己烷异构化能得到甲基环戊烷。

(4) 用途　环己烷的主要用途是通过环己醇和环己酮生产尼龙 6 和尼龙 66。环己烷也可以异构化生产甲基环戊烷，磺化生产环己烷磺酸以及生产氯代环己烷和硝基环己烷等。环己烷也是一种应用较广泛的溶剂，能溶解许多有机物，而且它的毒性比苯低。它能溶解油脂、蜡、树脂、沥青、乙基纤维素、橡胶等，常用作这些化合物的溶剂以及用作树脂、橡胶、涂料、清漆和制造聚乙烯等的溶剂、稀释剂和萃取剂，可代替苯用于脱油脂、脱润滑脂和脱漆剂。环己烷的主要工业用途见图 11。

甲基环己烷和甲基环戊烷用作溶剂，能溶解树脂、蜡、沥青、纤维素醚及干性油等。

(5) 质量标准和分析方法　由于生产环己烷所用的原料质量不同，所得产品质量有所差异，各公司根据所采用的工艺有各自的产品规格。IFP 法的产品规格和测试方法见表 46。

表 46　IFP 法环己烷产品规格

项　目	指　标	分析方法
外观	清澈透明	目测
环己烷含量,%	≥99.6	气相色谱
颜色(哈森值)	≤35	ASTM D1209—62
折射率 n_D^{20}	1.426～1.428	ASTM D1218
密度(20℃),g/cm³	≤0.779	ASTM D1298
凝固点,℃	≥5.3	ASTM D852
沸程,℃	80～81	ASTM D1078
100℃ 残渣,g/100mL	≤0.01	ASTM D1353
硫酸色值(哈森值)	≤2	ASTM D848—62
水含量,%(重量)	≤0.1	卡尔-菲休法
溴值,g/100g	≤0.05	ASTM D1491
苯含量,%(重量)	≤0.1	气相色谱
总轻组分杂质(苯除外),%(重量)	≤0.2	气相色谱
总重组分杂质,%(重量)	≤0.1	气相色谱

典型产品质量要求环己烷含量为 99.8%或 99.9%(重量)，其他杂质主要是未反应的苯以及甲基环己烷，还有少量的与苯沸点相近的脂肪烃。甲基环己烷是由苯中甲苯经加氢生成的，脂肪烃也是由原料苯带入的。

气相色谱是分析环己烷及其杂质常用的方法。可以通过沸点差来区分环己烷和其他的脂环烃及脂肪烃，如甲基环戊烷、己烷等，通过用铂催化剂脱氢等化学方法可以区分环己烷和苯及 2,4-二甲基戊烷。测定对发烟硫酸的反应性，可以区分环己烷和苯。

含有苯和脂肪烃的环己烷可以用硝化-脱氢法进行定量测定。

(6) 贮存和运输　环己烷对金属如铁、软钢、铝或不锈钢没有腐蚀性，可以用以上材质的容器贮存和运输。少量的环己烷一般用镀锌桶包装。应密封贮存于阴凉、通风良好的场所，远离火源、热源，防止阳光直射。运输时勿倒置，勿抛掷。大量的环己烷用槽车、铁路罐车、驳船或油轮运输。

(7) 安全和毒性　环己烷为一级易燃液体。

环己烷属于低毒类物质。对眼睛、皮肤和粘膜有轻度的刺激性，当吸入过多时，有麻醉和抑制神经的作用。兔经口致死量 LD_{50} 为 5500 mg/kg。工作场所最高允许浓度为 1015mg/m³。

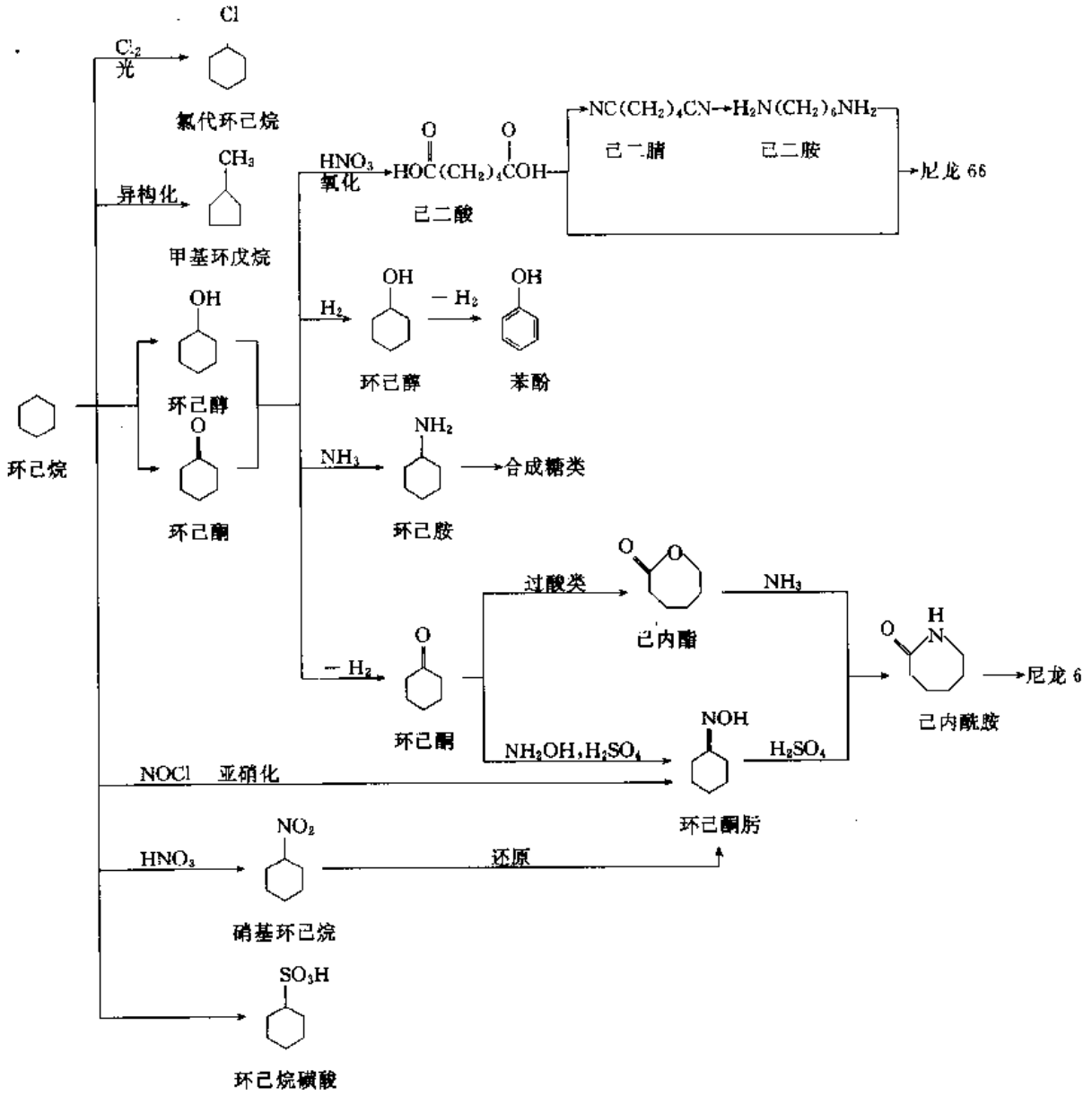


图 11 环己烷的主要工业用途

甲基环己烷的毒性比环己烷强，兔经口致死量LD_{50}为 4000～4500mg/kg。但它的麻醉作用比环己烷小。工作场所最高允许浓度为 1600mg/m³。

8.9. 环己烯

早期环己烯由环己醇脱水或环己烷脱氢制得，用于试剂、溶剂、实验室用原料等少量的应用。1963 年，Hartog 首次提出了由芳香族化合物部分加氢制备相应的环己烯类化合物[57]。1965 年，Stamicarbon N. V. 公司首次使用钌黑为催化剂对苯进行加氢，得到了选择性为 20%的环己烯[58]。1966 年，Shell 公司和 Chigoda 化学公司分别取得了苯加氢制环己烯的专利技术[59,60]。1974 年以后，苯选择加氢制环己烯技术取得了较大的进展。1989 年 11 月，日本旭化成工业公司使用微粒钌催化剂进行苯选择加氢技术，在水岛建成了年产 50kt 环己烯（60kt 环己醇）的工业生产装置。目前，该工艺理论研究的重大意义和工业生产的巨大潜力已越来越为人们所重视。

(1) 物理性质 环己烯是无色液体，有刺激性气味。不溶于水，能溶于乙醇、乙醚、苯、丙酮等有机溶剂。环己烯的物理性质见表 11 和表 47。环己烯的二元共沸物见表 48，三元共沸物见表 49。

(2) 化学性质 环己烯的主要化学反应是加氢和水合。

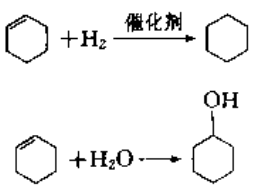


表 47　环己烯的物理性质[7,55]

性　质	数　值	性　质	数　值
密度，g/cm³		自由焓，kJ/mol	106.86
50℃	0.7823	动力粘度（20℃），mPa·s	0.980
100℃	0.7355	表面张力，mN/m	26.56
闪点，℃	−29	介电常数（25℃）	2.220
自燃温度（在氧气中），℃	325	临界温度，℃	287.4
摩尔热容，J/（mol·K）		临界压力，MPa	4.347
气体（c_p，27℃）	105.84	临界密度，g/cm³	0.281
气体（c_p，527℃）	249.07	Antoine 方程常数①	
液体（25℃）	149.086	*A*	13.8093
熔融热，kJ/mol	3.2954	*B*	2813.53
蒸发热（沸点），kJ/mol（kJ/kg）	30.474(371.13)	*C*	−49.98
燃烧热（20℃），kJ/mol	3752.92	蒸气压（25℃），kPa	11.839
生成热，kJ/mol	−5.35	在水中溶解度（20℃），%（重量）	0.0317

① 同表 40。

表 48　环己烯的二元共沸物

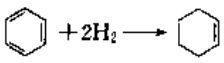
第二组分	共沸温度 ℃	环己烯含量 %（重量）	第二组分含量 %（重量）	第二组分	共沸温度 ℃	环己烯含量 %（重量）	第二组分含量 %（重量）
苯	78.9	35.3	64.7	异丁醇	80.5	85.8	14.2
水	70.8	91.07	8.93	4-戊醇	80.8	83.0	17.0
甲醇	55.9	60	40	2-丙烯醇	76.3	78.3	21.7
2-丁醇	78.7	79	21	乙酸乙酯	75.5	>15	<85

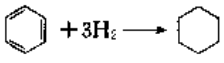
表 49　环己烯的三元共沸物

第二组分	第三组分	共沸温度，℃	环己烯含量 %（重量）	第二组分含量 %（重量）	第三组分含量 %（重量）
水	2-丙烯醇	67.95	80.5	8.5	11.0
水	正丙醇	68.2	79.5	9	11.5

其他化学性质见 3.3. 节。

（3）生产方法　在催化剂作用下，苯加氢生成环己烯，同时也生成环己烷，通过选择合适的催化剂和适宜的加氢条件可以提高环己烯的选择性。





苯加氢制环己烯所用的催化剂可分为两类，一类是无载体的微粒钌型[61,62]，另一类是负载型钌催化剂。负载型催化剂所用的载体目前已研究的有 La_2O_3[63~65]、Al_2O_3[66~68]、$Ca(OH)_2$、沸石[69,70]、硅胶[71]、尼龙 6、氧化锆[72]等。无载体的微粒钌和以 La_2O_3 为载体的钌催化剂对于苯选择加氢具有较好的活性和选择性。在加氢催化剂中加入其他金属作为助催化剂，可以调节环己烯的选择性。加入的金属一般为过渡金属元素，这些过渡金属本身没有催化加氢的能力，但是它们都具有 *d* 轨道，它们对环己烯有较强的吸附能力，能从钌的活性中心上争夺吸附环己烯，防止环已烯进一步加氢生成环已烷。加入氧化锌[68,73]、氢氧化锌[74]、硫酸锌[75]等锌的化合物[76]能有效地提高环己烯的选择性和收率。

在苯加氢制环已烯过程中，一般加入与苯等量的水作为添加剂，钌催化剂悬浮在水相中，氢气和苯通过吸收、扩散进入水相，被催化剂吸附进行反应，生成的环已烯再进入油相（苯相）。水作为添加剂能提高环已烯的选择性，与不加水的系统相比，环已烯的收率能提高一倍以上[77,78]。

苯加氢制环已烯的工艺流程见图 12。

在生产中，使用微粒钌或负载在 La_2O_3 上的钌催化剂，加入锌类助催化剂，在 150℃、约 5MPa 的条件下进

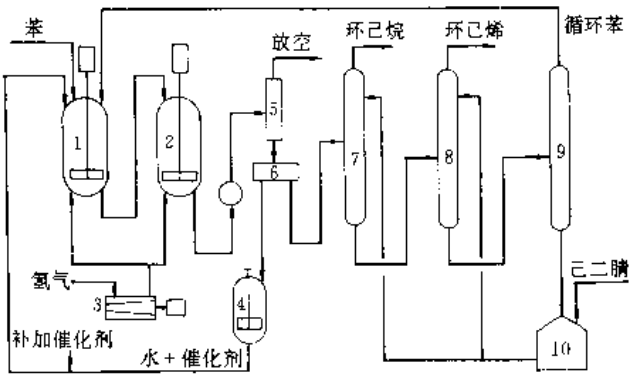


图12 苯选择加氢制环己烯工艺流程

1—第一加氢反应器；2—第二加氢反应器；3—氢气压缩机；4—催化剂罐；5—气液分离器；6—油水分离器；7—环己烷塔；8—环己烯塔；9—己二腈塔；10 己二腈贮罐

行反应。加氢后的物料经过油水分离，催化剂在水相中一起返回加氢系统。油相中含环己烷、苯、环己烯，送去分离，用己二腈为萃取剂分离出环己烷和苯，得到纯度为98.7%的环己烯产品。至今为止，日本旭化成的50kt/a环己烯装置是世界上唯一的一套采用该路线的大规模工业生产环己烯的装置。与传统的苯加氢制环己烷再经氧化制环己醇、环己酮的工艺相比，该技术具有工艺简单、环境污染小、生产成本低等优点，已形成一定的竞争能力。而且该技术尚有一定的开发潜力，有可能进一步提高加氢收率，提高其经济性。该技术为尼龙6、尼龙66的生产开辟了一条新的路线。

环己烯也存在于热焦油中，可以通过蒸馏把它分离出来。由环己醇在硅胶或氧化铝催化剂作用下脱水，或用浓硫酸脱水，也是制造环己烯的一种方法。

(4) 用途 环己烯的主要用途是制造环己醇，进一步用于生产尼龙6和尼龙66[56]。环己烯水合用对甲苯磺酸或磷钼酸为催化剂，在150℃、约5MPa压力下进行，反应后经过精馏分离得到纯度为99.8%的环己醇。

环己烯也用作溶剂和试剂、高辛烷值汽油稳定剂。在有机合成中用于合成赖氨酸，制造己二酸、顺丁烯二酸、六氢苯甲酸及醛，与苯共氧化得环己酮和苯酚。在实验室中用于制丁二烯。还可以用于合成许多有意义和有价值的化学品。由于目前世界上环己烯产量有限，尚未能进一步深入开发应用。

(5) 分析方法 环己烯采用气相色谱分析。

(6) 安全和毒性 环己烯为一级易燃液体。贮存时要远离火源、密封、避光，贮存于阴凉干燥处。

环己烯的毒性与环己烷相近。小鼠在40～50g/m³浓度下2h会死亡。工作场所最高允许浓度为1015 mg/m³。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 12, pp. 870～937, 1981.

[2] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第1卷，18～83页，194～512页；第3卷，244～291页，化学工业出版社，北京，1990年。

[3] 天津大学有机化学教研室、华东石油学院有机化学教研室编，《有机化学》，13～129页，人民教育出版社，北京，1979年。

[4] R. T. 莫里森、R. N. 博伊德著，复旦大学化学系有机化学教研组译，《有机化学》，上册，1～371页，科学出版社，北京，1980年。

[5] 胡秉方，《有机化学》，8～62页，农业出版社，北京，1988年。

[6] "Ullmann", 5th ed., vol. A13, pp. 227～281, 1989.

[7] 穆光照主编，《实用溶剂手册》，1～82页，上海科学技术出版社，上海，1990年。

[8] Olahe, G. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**(12), 3261(1969).

[9] 同[8], **95**(23), 7686(1973).

[10] 同[8], **95**(23), 7680(1973).

[11] GB 1553820(1979).

[12] Herman Pines, "The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions", pp. 12～24, pp. 50～58, pp. 185～198, pp. 213～214, Academic Press, New York, 1981.

[13] Williams, A. F., Lom, W. L., "Liquified Petroleum Gases", 2nd revized ed., pp 22～23, pp. 47～70, Ellis Howood Limited, Chichester, England, 1982.

[14] Parker, S. P., "McGraw-Hill Encyclopedra of Chemistry", p. 534, p. 653, McGraw-Hill Book Company, 1983.

[15] Hatch, L. F., Matar, S., *Hydrocarbon Processing*, **56**(11), 349(1977).

[16] B. T. 布鲁克斯编，陈庆宁、孙臣等译，《石油烃化学》，第3卷，第1分册，7～58页，101～127页，中国工业出版社，北京，1963年。

[17] Zdonik, S. B., Green, "Manufacturing Ethylene", chap. 5, Reprinted from *Oil and Gas J.* (1966～1970), Petroleum Publishing Co., Tulsa, 1970.

[18] L. F. 哈奇等著，姜俊明、朱和等译，《工业石油化学 从烃到石油化学品》，1～22页，53～54页，烃加工出版社，北京，1987年。

[19] B. T. 布鲁克斯等编，张乐澧、金道森、丁时鑫译，《石油烃化学》，第3卷，第2分册，20～125页，中国工业出版社，北京，1963年。

[20] DE 800298(1950).

[21] Keulemans, A., Kwantes, A., *Rec. Trav. Chim.*, **67**, 298(1948).

[22] Flower, R. D., Burford, W. B. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 292(1947).

[23] Tanaka, K., *Chem. Tech.*, **4**, 555(1974).

[24] US 3231608(1966).
[25] Katsuomi Takehira, In Hwan Oh, Victor C. Martinez et al., *J. Mol. Catal.*, **42**(2), 237(1987).
[26] Miller, D. G., Wayner, D. D. M., *J. Org. Chem.*, **55**(9), 2924(1990).
[27] Pines, H., Ipatieff, V. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 531(1948).
[28] EP 466128(1992).
[29] EP 552809(1993).
[30] EP 554765(1993).
[31] B. T. 布鲁克斯等编，陆婉珍等译，《石油烃化学》，第 1 卷，第 1 分册，1～114 页，中国工业出版社，北京，1964 年。
[32] Hatch, L. F., *Hydrocarbon Processing*, **48**(2), 77(1969).
[33] B. T. 布鲁克斯等编，曹理卿、赵铁玲等译，《石油烃化学》，第 1 卷，第 2 分册，226～364 页，中国工业出版社，北京，1964 年。
[34] Scurrell, M. S., *Appl. Catal.*, **32**(1～2), 1(1987).
[35] Solymosi, F., Tomobacz, I., Kutsan, G., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (20), 1455(1985).
[36] Porcelli, R. V., Turan, B., *Hydrocarbon Process.*, **65**(3), 37(1986).
[37] 张钟文译，国外石油化工快报，(5)，17(1993)。
[38] Dimmling, W., Seipenbusch, R., *Hydrocarbon Process.*, **54**(9), 169(1975).
[39] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", Band 16, S. 615～619, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1978.
[40] Mehta, D. D., Ross, D. E., *Hydrocarbon Processing*, **49**(11), 183(1970).
[41] ICI Ltd., *Hydrocarbon Processing*, **56**(11), 182(1977).
[42] Heinz, H, Marschner, F., Supp, E., *Chem. Age of India*, **25**(4), 209(1974).
[43] Prail, R. A., *Hydrocarbon Processing*, **47**(4), 108(1968).
[44] 王正东、郑晓云，石油与天然气化工；**12**(1)，26(1983)；**12**(3)，32(1983)。
[45] Alejandro Amaya-Durand, *Oil & Gas J.*, **79**(28), 88(1981).
[46] Crum, F. S., *Hydrocarbon Processing*, **60**(5), 113(1981).
[47] Morgan, O. J., *Oil & Gas J.*, **79**(28), 82, 84(1981).
[48] *Hydrocarbon Processing*, **61**(4), 153(1982).
[49] Rowell, R. L., *Oil & Gas J.*, **80**(19), 127(1982).
[50] Krantz, J. C., Carr, C. J., Vitcha, J. F., *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, **94**, 315(1948).
[51] Craig, R. G., White, E. A., *Hydrocarbon Processing*, **59**(12), 111(1980).
[52] DE 1903619(1969).
[53] US 3846474(1974).
[54] Symoniak, M. F., *Hydrocarbon Processing*, **59**(5), 110(1980).
[55] 同[6]，vol. A8, pp. 209～215, 1987.
[56] 苏为平、叶兴凯、吴越，现代化工，**12**(1)，37，44(1992)。
[57] Hartog, F., Zwietering, P., *J. Catal.*, **2**(1), 79(1963).
[58] BE 660742(1965).
[59] NL 6516994(1966).
[60] GB 1025426(1966).
[61] EP 220525(1987).
[62] JP 87205037(1987).
[63] JP 8644830(1986).
[64] US 4678861(1987).
[65] JP 8767033(1987).
[66] JP 85199837(1985).
[67] JP 88152333(1988).
[68] JP 90104536(1990).
[69] JP 8848232(1988).
[70] WO 9203379(1992).
[71] JP 87255438(1987).
[72] 庞先燊、叶代启、陈风楼、黄仲涛，石油化工，**23**(9)，566(1994)。
[73] JP 85184031(1985).
[74] JP 87108826(1987).
[75] EP 552809(1993).
[76] EP 554765(1993).
[77] 水上富士夫，染料と薬品，**31**(11)，297(1986).
[78] 王东升，石油化工，**20**(11)，785(1991)。

tingleishuzhi

烃类树脂 Hydrocarbon Resins

郭秀春 上海高桥石化公司化工厂研究所

1. 概述…… 267
2. 性质…… 267
3. 石油树脂…… 268
3.1. 原料…… 268
3.1.1. C_5馏分 …… 268
3.1.2. C_9馏分 …… 269
3.2. 制备方法…… 269
3.2.1. 脂肪族石油树脂…… 269
3.2.2. 芳香族石油树脂…… 270
3.2.3. 二聚环戊二烯树脂…… 271
3.2.4. 加氢石油树脂…… 272
3.3. 展望…… 273
4. 其他烃类树脂…… 273
4.1. 苯并呋喃-茚树脂 …… 273
4.2. 萜烯树脂…… 273
4.3. 由纯单体制备的树脂…… 274
5. 经济概况…… 274
6. 用途…… 275
参考文献…… 276

1. 概 述

烃类树脂是一类分子量较低的热塑性聚合物，是从裂解石油馏分、松节油馏分、煤焦油副产物中的烯烃类进行聚合而成的。这类树脂熔点低，耐水、耐乙醇、耐化学品，可溶于脂肪烃和氯代烃类，不溶于低级醇和酮类；主要可用于橡胶工业（如：软化点低的树脂可作为增塑剂，软化点高的可提高合成橡胶的硬度），涂料工业（浅色树脂可用于制造油性清漆以改进其光泽和附着力），也可用于热熔胶、交通路标漆、印刷油墨和纸张疏水剂等。

最早以工业规模进行生产的烃类树脂是苯并呋喃-茚树脂，即煤焦油树脂。随后开发的是石油树脂，这种树脂大约在40年代中期已被确认为一种重要产品。

石油树脂是一种利用乙烯装置副产的烯烃、二烯烃、乙烯基芳香烃等聚合而成的低分子量树脂，分子量一般小于2000，具有增粘性、粘接性以及与其他树脂的相容性。

萜烯树脂具有和某些石油树脂相似的性能，主要应用在胶粘剂中。这类树脂是α-蒎烯、β-蒎烯和d-苧烯或磺化松节油中之双戊烯混合物的聚合产品。

由纯净单体制成的树脂是80年代开发成功的。这类树脂系用α-甲基苯乙烯、苯乙烯、乙烯基甲苯、异丁烯及其他类似结构之化合物制成的，其颜色都很浅，常为无色透明。

根据所用原料的不同，烃类树脂的颜色从无色透明（由纯净的芳香族二烯基单体用三氟化硼催化聚合而得之树脂）到淡黄或琥珀色，甚至深褐色（某些廉价的石油副产品树脂）。

2. 性 质[1]

（1）脂肪族石油树脂 脂肪族石油树脂（C_5石油树脂）由于其聚合所用原料中有烯烃及双烯烃，因此树脂具有不同程度的不饱和度。该种树脂可溶于大多数脂肪族溶剂，并与多种树脂有良好的相容性。其软化点（环球法）为70～100℃，加德纳（Gardner）色度为8～10，溴值为15gBr_2/100g，密度为0.93～0.97g/cm^3。

（2）芳香族石油树脂 芳香族石油树脂（C_9石油树脂）也具有一定的不饱和度，光稳定性及热稳定性较好，软化点（Krämer-Sarnow法）为液体约145℃，加德纳色度为7～9，碘值25～90gI_2/100g，密度1.06～1.11g/cm^3。

（3）二聚环戊二烯石油树脂 该种树脂的不饱和度较高，软化点（环球法）为90～100℃，加德纳色度为7，溴值60gBr_2/100g，密度1.1g/cm^3。

（4）加氢石油树脂 该种树脂的典型性质如表1所示。

表1 加氢石油树脂的性质

性 质	原料石油树脂	
	二聚环戊二烯树脂	C_9石油树脂
软化点(环球法),℃	85～140	70～140
加德纳色度	<1	>1
溴值,g Br_2/100g	2～3	
密度,g/cm³	1.10	0.98～0.99

(5) 萜烯树脂 该种树脂根据其组成可为粘状液体至脆性固体，淡黄色，性稳定，遇光和热不会变色，不溶于水、低碳醇类、丙酮和乙酸乙酯，溶于植物油，耐稀酸及稀碱，与其他树脂有良好的相容性，其典型性质见表2。

表2 萜烯树脂的性质

性 质	α-蒎烯树脂	β-蒎烯树脂	d-苧烯树脂
软化点(环球法),℃	25～135	10～135	100～135
加德纳色度	3～5	1～4	1～4
溴值,g Br_2/100g	25～30	15～30	27～28
密度,g/cm³	0.90～0.98	0.93～0.99	0.99

(6) α-甲基苯乙烯树脂 其软化点（环球法）为70～145℃，加德纳色度<1，溴值2～8gBr_2/100g，密度1.06～1.07g/cm³。

软化点用ASTM E 28—67规定的环球法(ring-and-ball)测定。加德纳色度用树脂的50%甲苯溶液按ASTM D 1544-80测定。至于判断相容性，则以浊点测定最为简便，即将树脂与其他化合物按一定比例混合，加热成透明状态，然后缓缓冷却，该化合物开始混浊时的温度为树脂的浊点。浊点越低，表明该混合体系的相容性越好。

3. 石油树脂

石油树脂是从裂解石油馏分中的C_5馏分、C_9馏分或这两种馏分的混合物以及二聚环戊二烯(DCPD)制得的低分子量热塑性烃类树脂。美国早在30年代就开始研制C_5石油树脂，作为松香及其衍生物的代用品，用于橡胶配料、涂料和胶粘剂等。1945年，美国Picco公司（现在的Hercules公司）将石油馏分聚合的石油树脂工业化后，1960年，日本三井石油化学工业公司开始工业化生产C_9石油树脂。1969年，日本工业化生产C_5石油树脂。早期的石油树脂软化点常不稳定，色泽很深；但采用改进的方法后，已制得了色泽令人满意，稳定性较好，软化点也较高的树脂。目前生产石油树脂的国家有美国、日本、法国、英国、荷兰等国家。其中美国和日本发展最快。

中国石油树脂的研制工作始于1964年，先以煤焦油和石油化工产品为原料，建设了一些小型生产装置，随着乙烯装置副产C_5及C_9馏分的增加，石油树脂的产量相应增加。90年代，C_9石油树脂已建立了万吨级芳烃石油树脂工厂，并已投产[2]。

石油树脂按组成分类、可分为脂肪族石油树脂（C_5石油树脂）、芳香族石油树脂（C_9石油树脂），脂肪族/芳香族或脂肪族/脂环族共聚石油树脂（C_5/C_9石油树脂）、二聚环戊二烯石油树脂(DCPD石油树脂)以及这些树脂加氢后的加氢石油树脂。

3.1. 原 料

石油树脂主要是由石油裂解中C_5及C_9馏分内之单烯及双烯组分（如1,3-戊二烯、环戊二烯、异戊二烯、2-甲基丁烯、苯乙烯、乙烯基甲苯、茚等）聚合而成。这些馏分一般指的是乙烯副产物中沸程30～204℃的部分。

3.1.1. C_5馏分

C_5馏分是石油烃类裂解制乙烯的副产物，组成复杂。由于裂解原料的组成及裂解条件的不同，C_5馏分的组成也不同。以石脑油为原料裂解时，C_5馏分中含异戊二烯15%～20%，二聚环戊二烯14%～19%，1,3-戊二烯10%～15%，1-戊烯和2-戊烯15%～20%，此外还有些异戊烷等烷烃类；以重质烃作裂解原料时，C_5馏分增加，其中异戊二烯约为20%，1,3-戊二烯15%[3]。中国大庆C_5馏分组成见表3[4]。

表3 中国大庆C_5馏分组分

组 分	含量,%(重量)	组 分	含量,%(重量)
C_4(总量)	0.84	异戊二烯	15.61
异戊烷	11.19	环戊烯	
正戊烷	18.40	反-1,3-戊二烯	7.08
1-戊烯	4.82	顺-1,3-戊二烯	4.75
反-2-戊烯	4.92	环戊二烯	
2-甲基-1-丁烯	3.30	C_6(总量)	2.00
2-甲基-2-丁烯	1.40	二聚环戊二烯	3.92

C_5馏分的组成虽然十分复杂，但从合成C_5石油树脂的角度，可以将其分为两大类。一大类是可聚合的活性组分，如异戊二烯、环戊二烯、反-1,3-戊二烯、顺-1,3-戊二烯、顺-2-戊烯、反-2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、1-戊烯、环戊烯等；另一类是非活性组分，主要是异戊烷、正戊烷等。其中活性组分可占C_5馏分的70%左右。

以C_5馏分不经分离直接生产混合C_5石油树脂或用经初步分离的C_5馏分生产C_5石油树脂，都是广泛采用的生产C_5石油树脂的方法，投资少、见效快、工艺流程短、设备简单。

高质量C_5石油树脂，是由50%～75%的1,3-戊二烯的浓缩物制成的。为保证树脂的颜色和热稳定性，要求

其中的环戊二烯和二聚环戊二烯的量越少越好。

3.1.2. C_9馏分

C_9馏分是裂解石油抽提C_8以后的残余重质焦油，其组成随裂解原料、裂解深度、裂解工艺等因素的变化而变化。

中国北京燕山石油化工公司石脑油管式炉裂解的C_9馏分中，不饱和烯烃的含量约占45%～50%，主要成分是苯乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、甲基茚芳香族化合物及二聚环戊二烯等[5]。

C_9组分中，一类是可聚合的活性组分，如苯乙烯、乙烯基甲苯、茚、烷基茚等；另一类是非活性组分，主要是烷基苯等芳烃。C_9石油树脂原料要求苯乙烯、乙烯基甲苯、茚、烷基茚等有效活性组分含量要高，而萘以上的重组分尽量少。

二聚环戊二烯是加深树脂颜色与生成凝胶物的主要成分，因此二聚环戊二烯含量高的C_9不利于制取性能优良的C_9石油树脂，必须进行适当处理。

中国齐鲁石油化工公司塑料厂将该公司的C_9馏分进行预处理，截取中间馏分（140～200℃）的主要活性成分，其沸点见表4。

表4　C_9中间馏分主要活性成分的沸点[6]

单　体	苯乙烯	α-甲基苯乙烯	β-甲基苯乙烯	邻乙烯基甲苯
沸点，℃	145.2	165.4	170.0	169.8
单　体	间乙烯基甲苯	对乙烯基甲苯	茚	甲基茚
沸点，℃	171.6	172.8	182.2	198.5

3.2.　制备方法

由于合成石油树脂的原料组成相当复杂，其确切机理还不十分清楚。曾有人将石油树脂的合成归为四种：(1) 单烯烃聚合反应；(2) 烯烃和芳香烃进行烷基化反应成为带侧链的芳香烃；(3) 单烯烃和双烯烃的聚合与缩合；(4) 双烯烃与带侧链的芳香烃化合以及这一中间体的后续聚合[7]。

工业上有两类制备石油树脂的工艺，即催化聚合工艺和热聚合工艺。催化聚合所用的催化剂通常为弗列德尔-克拉夫茨（Friedel-Crafts）催化剂。热聚合可以省去使催化剂失活和除催化剂工序，工艺经济、简单，但聚合产品的颜色深，在某些领域中不能应用。所以，热聚合方法仅能用于制取二聚环戊二烯石油树脂和芳香族石油树脂，而催化聚合则可用于各种类型的石油树脂。

催化聚合一般分以下工序：

(1) 原料预处理　C_5馏分中通常含有20%左右环戊二烯，若将此馏分一起进行聚合，会产生大量凝胶，而且成品色泽加深，所以事先要用加热法将环戊二烯转化为二聚环戊二烯，再用蒸馏法除去。

(2) 聚合　通常采用溶液聚合法，其中催化剂种类、反应温度和时间是关键。

(3) 分解洗涤　通常用碱使催化剂分解并生成盐类，然后再用水洗涤，脱除。

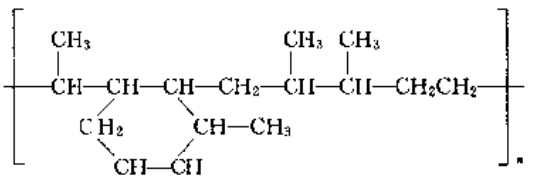
(4) 除去未反应物　将未反应馏分（饱和烃）用水蒸气蒸馏或真空蒸馏法除去，溶剂回收，循环使用，抽出的低分子量液状聚合物可用于胶粘剂。

用于阳离子催化聚合的催化剂是无水三氯化铝和三氟化硼。无水三氯化铝活性高，可用于制备各种类型的石油树脂，所得产品之分子量、软化点以及收率都较高。三氯化铝用于共轭双烯时，可引起环化，使不饱和度降低，生成的树脂具有较高的软化点。但其缺点是脱催化剂比较困难，树脂颜色深，容易产生凝胶。三氟化硼用于C_5共轭双烯时，会发生线型聚合，制得的树脂软化点低或为液体，所以仅用于C_9石油树脂的制备。

三氯化铝或三氟化硼与有机化合物络合，得到的催化剂活性更高，使用更方便。用于络合的化合物有酚、脂肪族羧酸、醛、醚和烷基铝化合物等。例如，三氯化铝可与两分子醚反应，制得活性较高的可溶性醚化物[8]。三氟化硼也可形成醚化物，例如三氟化硼-乙醚络合物，其特点是使用方便，活性适中，后处理容易，所得树脂颜色浅，但价格较贵[9]。用催化剂络合物代替原催化剂有可能改变石油树脂的分子量分布及树脂结构，从而可改变石油树脂的性质。

3.2.1.　脂肪族石油树脂

使用C_5馏分作原料生产的石油树脂称为脂肪族石油树脂或C_5石油树脂，它是增长速度最快的一类石油树脂，其结构式见（1）[10]。



(1)

脂肪族石油树脂的合成基本上是采用阳离子聚合反应。表5中比较了各种用于C_5馏分聚合的弗里德尔-克拉夫茨催化剂的效率[11]。按相同的摩尔浓度（5.62 m mol/100g）的催化剂所得树脂收率进行比较，其大致活性顺序为：$AlCl_3 \cong AlBr_3 > TiCl_4 > BF_3\text{-}C_2H_5OC_2H_5/H_2O > SnCl_4$。最常用的催化剂是三氯化铝；通过与气态氯化氢络合，可提高其效率。将此络合物分散于诸如二甲苯之类的各种芳香烃中，则可将其溶解[11～14]。

虽然各种来源的原料组分各不相同，但原料的组分

表5 弗里德尔-克拉夫茨催化剂在C_5聚合中①的效率

性质	$AlCl_3$	$AlBr_3$	BF_3-Et_2O	BF_3-Et_2O/H_2O	$TiCl_4$	$SnCl_4$
催化剂用量，mmol/100g	5.62	5.62	11.06②	5.62②	5.62	5.62
树脂收率，%	36.8	36.0	23.0	17.0	25.0	15.6
低聚物收率，%	1.9	1.5	17.4	16.0	3.4	3.4
树脂加德纳色度						
甲苯中，50%(重量)	<4	4.5	2.5	>4	7	>18
加热至150℃后						
3h	>8	>11		>8	<14	>18
16h	14	<16	>14	<14	>17	>18
树脂软化点，℃	95	101	<20	<20	40	<20
浊点③，℃	140	105				

① 50℃，60min。

② 以BF_3计。

③ 蜡/EVA/C_5树脂(75/15/15)，其中蜡的熔点为65℃，EVA中，醋酸乙烯含量28%(重量)。

却是非常重要的，它会决定C_5石油树脂的实用性。为了得到高质量C_5石油树脂，原料中的环二烯（环戊二烯和甲基环戊二烯）的最大含量为原料总量的0.5%，最好为0.2%，以提高最终产品的颜色和颜色稳定性[15,16]。原料中所含单烯烃的类型控制着聚合的历程，并能影响产品的分子量分布。在用三氯化铝作催化剂时，单独使用1,3-戊二烯为原料而没有单烯烃和芳香烃溶剂存在时，会得到高分子量不溶性聚合物；通常不适宜于工业应用。在以三氯化铝催化的1,3-戊二烯聚合体系中加入2-甲基-2-丁烯的方法早已获得专利[17,18]。2-甲基-2-丁烯的加入具有终止链增长的作用，这是因为它可俘获三氯化铝与1,3-戊二烯接触后所产生的氯化氢，而减缓氯化氢的助催化作用。在2-甲基-2-丁烯和氯化氢的络合物与1,3-戊二烯反应时，使其烷基化，而终止链增长，并重新放出氯化氢。这样，在1,3-戊二烯与2-甲基-2-丁烯比例适当时，得到的树脂分子量均匀，溶解性好，色浅，碘值低，稳定性好。1,3-戊二烯/2-甲基-2-丁烯比例为65/35到35/65制得的树脂与橡胶的粘着能力得到改进，特别适用于与橡胶共混[18,19]。一般认为，这是Goodyear公司的Wingtack系列石油树脂的基本专利。

异丁烯和二异丁烯加到1,3-戊二烯中进行共聚时，会降低产品软化点（软化点为25～80℃），但却大大增加其粘性[20]。

在C_5单体混合物中添加α-甲基苯乙烯能够提高所得树脂的粘着力。将25%～40%之α甲基苯乙烯加入到1,3-戊二烯/2-甲基-2-丁烯比例为0.6/1～1.4/1的原料中，用三氯化铝或乙基二氯化铝为催化剂，可以制得软化点60～80℃的树脂[21]。对于1,3-戊二烯/环戊烯/α-甲基苯乙烯与数量各不相同的少量丁二烯、异戊二烯或环戊二烯的混合物之聚合也有系统研究的报道[22]。催化剂为三氯化铝，所得树脂软化点为42～115℃。

在C_5聚合中，三氟化硼及其络合物已经取代了三氯化铝，通常所得的是软化点较低的树脂。三氟化硼的醚络合物可用来聚合1,3-戊二烯和2-甲基-2-丁烯或2-甲基-1-丁烯，但对后者效果更好些[23]。所制得的是软化点在0℃左右的粘稠液体，这种液态树脂与用三氯化铝制得的高熔点树脂共用，有助于改善天然橡胶的粘接性能。

C_5石油树脂的主要用途有胶粘剂和橡胶用的增粘剂以及油墨、纸张上浆剂等。

3.2.2. 芳香族石油树脂

这类树脂又称C_9石油树脂，原料来自裂解石油馏分。由于是在常压下截取沸点为140～200℃的馏分，故不存在低沸点的C_5烃类。C_9馏分也包含苯乙烯（C_8）和某些C_{10}烃类（例如甲基茚烯）。

最初，C_9石油树脂是用硫酸或酸性白土为催化剂制取的。目前虽然有些地方仍在使用酸性白土，但最常用的催化剂已是无水三氯化铝和三氟化硼气体或其乙醚络合物。使用三氯化铝或三氟化硼为催化剂时，所得树脂的性质不同。用三氟化硼有一系列优点足以抵消其价格贵之缺点，这就是：(1) 三氟化硼易于储存和处理；(2) 通过降低反应温度，能相应得到熔点较高（例如，约140℃）的树脂；(3) 催化剂容易在反应后被脱除；(4) 易用于连续化反应；(5) 副产低聚物较少，更易于汽提。而用三氯化铝时，由于其活性高，能得到高收率但低熔点的树脂。后者是因为三氯化铝的芳香烃溶剂具有链转移及链终止的作用，聚合物被烷基化终止链增长的机率较大。因此，在脱除未聚合单体和低聚物时，温度和真空条件要更严格些，以便分离较高含量的低聚物。

C_9石油树脂的制备方法与C_5石油树脂基本相同，某些差别是：(1) 芳香烃原料能溶解更多的水，因此必须注意脱除水分使合乎规定；(2) 反应温度可以高达50℃，

但不能再高，特别是采用三氟化硼为催化剂时更是如此，；(3) 在使用三氟化硼催化剂时，采用连续聚合方式更有利；(4) 将三氟化硼彻底中和完全很为重要，否则树脂颜色会变深。

中国齐鲁石油化工公司塑料厂与山东工业大学共同开发了生产C_9石油树脂的工艺，已建成2000t/a生产装置，并于1992年5月投产。该装置采用两段聚合法，即将聚合反应分两段进行，前段在较低温度(−3～0℃)下滴入催化剂(三氟化硼乙醚络合物)，使活性较高的单体先聚合2h，达一定温度(7℃±1℃)时，再将聚合温度提高到23℃±1℃，聚合4h，为后段聚合。然后用水洗法脱除催化剂，通过减压蒸馏，将聚合物中的溶剂及未聚合的单体以及低聚物脱除，即可得到性能良好的C_9石油树脂[6]。

朱明慧等人[24]对轻质油裂解C_9馏分合成石油树脂的工艺进行了研究，采用自由基和阳离子两步聚合法使石油树脂总收率提高到60%以上。并采用加终止剂和过滤法脱除催化剂，代替传统的碱洗和水洗法，避免了因产生大量含氯废水所造成的环境污染。实验室和中间试验所得深色树脂具有良好的相容性能，浅色树脂的加德纳色度不高于8，软化点大于120℃。

有报道[5]宫相勤对C_9馏分采用了特殊的前处理工艺，在聚合前加入祛色剂以减少原料中的环戊二烯，防止聚合过程中共轭体系的形成；再加入一定量的抗氧剂，防止树脂中不饱和组分曝光变色，从而得到超浅色石油树脂。

1978年曾有美国专利提出改进芳烃树脂颜色和热稳定性的技术[25]。该项工艺中包括用α,β不饱和二羧酸酐(如顺丁烯二酸酐等)对140～280℃沸程的石油馏分进行加热预处理。

闫卫东等人[26]用大庆轻质油裂解所得C_9馏分与顺丁烯二酸酐共聚，所合成的改性C_9石油树脂分子量为28000，该产品热稳定较高，失重50%的温度约为390℃。

此外，于翠艳等人[27]以大庆石化总厂C_9馏分(截取200℃馏分，其活性组分含量为85.8%～97%)和丙烯酰胺(AM)为原料，采用自由基共聚，得C_9-AM共聚物，经皂化得水溶性石油树脂，水溶性良好。产物为交替或无规共聚物。

3.2.3. 二聚环戊二烯树脂

乙烯裂解装置中副产物C_5馏分含环戊二烯和二聚环戊二烯的总和有20%～30%[28]。加热C_5馏分，使进行二聚反应，然后分离，得二聚环戊二烯浓缩物[29]。

原料二聚环戊二烯的纯度可从高达90%～95%的高纯度，到70%～80%的中纯度，直至较低的不同二聚环戊二烯含量的低纯度混合物。

(1) 二聚环戊二烯树脂的制取 以二聚环戊二烯为原料制取二聚环戊二烯树脂的方法主要有催化聚合法和热聚合法两种。

催化聚合采用弗里德尔-克拉夫茨催化剂，在溶剂存在下进行，然后脱除催化剂，再减压蒸馏除去溶剂和未反应物。所用原料的纯度为95%[30]。例如，可用三氟化硼-苯酚络合物为催化剂，用量0.72%，以苯为溶剂，于30℃聚合2h，将反应物脱除催化剂后，再于230℃，2.6kPa下减压蒸馏，除去溶剂及未反应物，釜底得到的即为二聚环戊二烯树脂。该法的优点是反应条件比较温和，操作易于控制。缺点是脱除催化剂所用的醇洗法、水洗法和液氨中和法等都有三废污染严重、劳动强度大等问题。因此趋向于用热聚合法。

二聚环戊二烯遇热易聚合，可以不需要路易斯(Lewis)酸或其他催化剂即可聚合而得树脂。例如，在190～200℃通过数小时的热聚合以制造二聚环戊二烯树脂蜡的工艺早已形成专利[31]。与常规的透明、脆性的树脂相比，这种产品为白色，不透明，触感为蜡质物，并有确定的熔点。

采用纯度为95%或95%以上的二聚环戊二烯，可生产颜色较浅的树脂，软化点170～180℃。其应用可扩大到胶粘剂、印刷油墨、油漆等行业。

此外，往往将含有芳香族烯烃的低纯度二聚环戊二烯与高纯度的二聚环戊二烯相混合。以减少反应过程中的放热，并得到高熔点、可溶于溶剂中的树脂。

利用较低浓度的二聚环戊二烯(70%～80%)制备的树脂，质量较差，颜色较深，软化点120～140℃，只能用于橡胶配料或涂料。

通过选择加氢催化剂进行加氢可使二聚环戊二烯树脂颜色变浅，甚至变为无色透明[32]。

(2) 二聚环戊二烯树脂的共聚改性 由于二聚环戊二烯的不饱和性，很多化合物可以与之共聚，得到改性树脂而具有多种用途。

土屋昇三等人[33]将二聚环戊二烯，丙烯醇和溶剂二甲苯、在270℃下反应2h，反应结束后，冷却物料，并在210℃，1333Pa条件下进行减压蒸馏，塔底物即为树脂。由于该树脂中含有大量的羟基，其主要用途是与丙烯酸反应，制取可由紫外光固化的液体树脂[34,35]。该种树脂用作紫外光固化油墨的载体时，具有极好的性能。

二聚环戊二烯与酚可进行热聚合[33]，方法是将二聚环戊二烯、酚和溶剂二甲苯加入到反应釜中，在N_2保护下，于265℃，搅拌下，反应2h，冷却后，进入蒸馏塔，在230℃和2kPa条件下进行减压蒸馏，在釜底得到共聚树脂。将该树脂的芳环加氢，使酚羟基转化为醇羟基，再与丙烯酸反应，可获得光敏低聚物；其紫外光固化率很高，与环氧丙烯酸酯相当，通常可做紫外光固化涂料或固化油墨的载体。这种树脂也可用作环氧树脂的改性材料。二聚环戊二烯与酚也可进行催化聚合[36,37]；在弗里德尔-

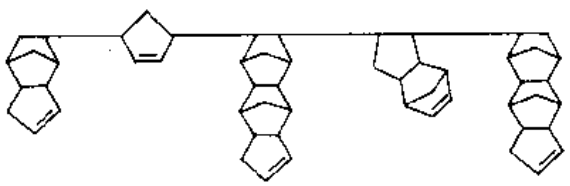
克拉夫茨催化剂存在下，进行催化聚合时，二聚环戊二烯与酚的羟基进行反应，形成醚键连接。例如，以三氟化硼乙醚络合物为催化剂和二聚环戊二烯加到酚中，在70℃搅拌1h，并于145℃加热3h，然后加入氢氧化钾水溶液，在145℃加热并在减压下除去未反应的酚，得到粘度（130℃）为4900mPa·s（cP）的产品。

二聚环戊二烯和羧酸（其用量为前者的1%～15%）在反应器中混合，加热至270～290℃，并在压力1～2MPa下，反应2.5h，反应结束后，使物料进入汽提塔中，用250℃过热蒸汽汽提，即可获得改性的二聚环戊二烯-羧酸共聚树脂[38,39]。该树脂对颜料具有很好的保持作用。羧酸比例低，并且无阳离子存在时，树脂疏水，可溶于常用的油墨溶剂中，因此特别适合于制造胶板印刷油墨。

二聚环戊二烯和顺丁烯二酸酐在250～270℃加热共聚时，可获得含有大量酸酐基的树脂[39]。利用其酸酐基和2-羟乙基丙烯酸酯反应，可使树脂中引入丙烯酰基。使用这种树脂制造的反应性油墨，可提高印刷制品表面的防水性。

3.2.4. 加氢石油树脂

石油树脂由于原料及聚合工艺上的原因，存在双键或苯环，并含有卤化物，因而导致颜色较深，热、光稳定性较差，与其他胶粘剂用树脂的相容性欠佳，从而影响其性能和应用范围。为此，早在70年代，美国Eastman Kodak公司就研究了石油树脂的加氢工艺[40]，其目的是为饱和石油树脂中存在的双键，并脱除在聚合过程中残留于树脂中的卤化物，以大大改善其颜色和光、热稳定性。同时在加氢过程中还可能使石油树脂发生降解反应，从而改善石油树脂与其他树脂的相容性。因此，加氢已成为生产高品位石油树脂的重要手段。近年来，热熔胶对白色优质石油树脂的需要正急剧增加，尤其是一次性尿布和生理卫生用品等卫生材料用的胶粘剂，需要分别使用符合各自功能要求的加氢石油树脂。市场上出售的大致有二聚环戊二烯石油树脂和C_9石油树脂等的加氢树脂。此外，加氢率不同，其树脂的相容性、贮存稳定性也有变化。二聚环戊二烯加氢石油树脂的结构式示意见（2）。



（2）

石油树脂加氢用催化剂根据工艺不同，有粉状镍催化剂，也有载于载体上的钯和镍催化剂以及镍/镁催化剂[41,42]。固定床加氢工艺都采用载于载体的催化剂，载体一般是氧化铝[43,44]和硅藻土[42,45,46]。其中镍催化剂使用温度比较低，一般在260℃左右，而钯催化剂，在钯含量≤0.15%时，反应温度要求在290℃以上。即使钯含量提高至2%，其反应温度也要在280℃左右[43,44]。此外，尽管不少公司都采用钯催化剂，但钯对原料中"毒物"含量要求较为苛刻，因此对于杂质含量较高的原料树脂更适合采用镍催化剂。

石油树脂加氢溶剂一般采用环己烷、正己烷、正庚烷和石蜡油（沸点140～280℃）。其作用一方面是用来控制加氢过程中的降解副反应，另一方面，也可以使加氢后的树脂能尽快地在催化剂上脱附，以减少结焦，保证催化剂的运转。因此，在选择溶剂时，要注意选择对石油树脂有较强溶解能力并可在反应条件下使反应体系保持液相的溶剂。

石油树脂的加氢工艺，一般有以下三种：

（1）液态加氢工艺[47] 此工艺过程一般是间歇式，但也可以是连续式。它适用于较小的生产规模，投资较低，然而，操作繁琐，催化剂损失也较大。

（2）固定床加氢工艺[40] 此工艺可以是一段加氢，也可以是两段加氢；两者的加氢流程基本相同，只是一段加氢工艺采用的是一个中等压力加氢反应器，而两段加氢工艺则是再通过一个高压反应器使树脂进一步加氢降解，可明显改进树脂的相容性。例如，二聚环戊二烯树脂加氢时，可将树脂与环己烷、正己烷、正庚烷之类的溶剂混合（树脂与溶剂的比例为25/75～20/80）加热，并与氢气混合后进入第一段加氢反应器。其反应条件为：反应压力2.0～3.5MPa，反应温度260～310℃，氢与树脂溶液的比例为100～400∶1（体积）。然后，物料经冷却，分离出氢气和微量氯化氢气体，再经预热与氢气混合进入第二段高压加氢反应器。反应压力为2.0～40MPa，其他反应条件与第一段加氢大致相同。加氢后的物料进入汽提塔，塔底出来的加氢树脂经冷却、固化后，即为产品。高压设备投资较大，且有一定危险性。所以目前倾向于采用中压法一段加氢工艺。

（3）喷淋塔式加氢工艺[47] 此法是将粉状催化剂悬浮在泡罩塔板上（采用特殊设计解决了高粘度流体流动的一些问题），在低压下得到较好的加氢效果。这种工艺虽有一定先进性，但由于它涉及一些特殊设备和工艺，应用上仍有一定难度。

尽管对石油树脂的加氢工艺已进行了大量研究工作，但加氢过程中采用的催化剂仍然是载镍或载钯的单金属催化剂。所采用的加氢溶剂不仅价格高，且对芳香族石油树脂只能溶解20%～25%[48]。朱明慧等人[49]研究了芳香族石油树脂在几种催化剂上的加氢条件，确定采用多金属催化剂，并使用自制的价廉易得的高效溶剂S105，可使加氢原料中树脂浓度达到50%，而且其反应条件能有效地抑制加氢降解副反应。因此能大大降低生

产成本，提高石油树脂加氢工艺的经济可行性。

目前石油树脂的发展已趋向于采用一段中压加氢工艺来改善树脂的颜色和热稳定性，再运用顺丁烯二酸酐改性的方法来进一步提高树脂的其他使用性能，以扩大其应用范围。

3.3. 展　望

石油树脂的应用比较广泛，可以部分或全部代替干性油、松香、萜烯树脂等天然原料，以及涂料中常用的一些大品种树脂。其主要应用领域包括：橡胶制品、涂料、胶粘剂、油墨、纸张、建筑材料和塑料改性等方面。在工业发达国家，石油树脂的生产已有几十年的历史，有着较高的生产与应用技术水平。在这些国家，石油树脂已针对各种用途发展成为功能性树脂。在对一系列高性能、高功能化的要求中，今后期待着现有淡黄色的 C_5，C_5/C_9，C_9 石油树脂更加浅色化。胶粘带用途方面，估计会要求专用化。另外，随着涂布方法的变化，将开发适应电子束固化的石油树脂。此外，近年来比较强调的是生产高软化点的耐候树脂、低粘度树脂、共聚树脂、以及色浅的加氢树脂。未来石油树脂的应用领域将以胶粘剂最有希望。

4. 其他烃类树脂

4.1. 苯并呋喃-茚树脂

苯并呋喃-茚树脂的名称来自苯并呋喃和茚烯，而苯并呋喃只是其中的一个小组分。70 年代以来，这类树脂已经逐渐失去了其工业价值，正被石油树脂所取代。

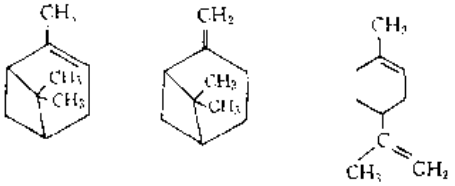
软化点≥100℃的苯并呋喃-茚树脂可与干性油之类的成膜材料一起用作涂料，也可在天然橡胶或合成橡胶的配料过程中作为加工助剂和颜料分散剂，并可作为印刷油墨和胶粘剂的组成成分。以三氯化硼为催化剂聚合而成的 α-甲基苯乙烯、茚和乙烯基甲苯的三元共聚物软化点为 92～108℃，与 α-甲基苯乙烯-乙烯基甲苯二元共聚物相比，由于它能增加相容性，因此已被推荐用于醇酸基涂料[50]；印刷油墨、胶粘剂和地面材料是其另外的应用领域。据称，聚茚树脂可提高高分子量聚氯乙烯、聚苯乙烯和其他热塑性树脂的弯曲模量[51]。

4.2. 萜烯树脂

萜烯树脂是各种天然资源（如松节油、香精油等）中天然萜烯经聚合而成的低分子量聚合物，其中大多数聚合反应都是自然发生的[52]。萜烯树脂由于其平均分子量的不同（300～1300），因而软化点也不同（10～135℃）。而且由各种萜烯单体聚合而成之树脂，在结构、分子量分布、溶解度、玻璃化温度和不饱和度等性质上都不同，这也就决定了它们有不同的相容性、粘度、对氧化和热的稳定性。

萜烯树脂是一种性质优良的增粘剂，因其粘接力强、耐老化性能好、热稳定性高、耐酸、耐碱，因而在胶粘剂、涂料、橡胶、纺织、包装、油墨等工业领域得到了广泛的应用[53]，也是制造压敏胶、热熔胶、热熔涂料不可缺少的原料。由于萜烯树脂无毒，对皮肤无刺激作用，符合美国食品与药品管理局（FDA）的卫生标准，因而也用于食品包装、食物贮存、外科用胶带以及口香糖等方面。

最重要的几种萜烯树脂是由 α-蒎烯（3）。β-蒎烯（4）和苧烯或 1,8-萜二烯（5）通过阳离子溶液聚合制得的。常用的催化剂有 $AlCl_3$，BF_3，$SbCl_3$，$SnCl_4$，$ZnCl_2$，$ZrCl_4$，$TiCl_3$ 等；常用的溶剂有甲苯、二甲苯、氯苯、二氯乙烷、正己烷、汽油以及混合溶剂等[54]。



(3)　　(4)　　(5)

在不同条件下所得萜烯树脂的收率、性能各不相同；而由不同的原料在相同的条件下反应，所得树脂的收率和性能也不一样；其中 β-蒎烯较 α-蒎烯易于聚合，所得 β-蒎烯树脂的收率、软化点均比 α-蒎烯高，色泽也较浅。但如加入三烷基卤化硅[54]。或二氯二丁基锡作为助催化剂，则能大大提高用 α-蒎烯制取硬质树脂的收率[55]。如果用有机锗或卤化锑作为三氯化铝的助催化剂，也能制得高收率的 α-蒎烯树脂[56,57]。周晓东等人[58]以广西梧州出产的松节油（含 α-蒎烯 78.0%、β-蒎烯 15.2%），蒸馏截取 155～170℃馏分为原料，用甲苯作溶剂，在催化剂 HKC（由无水 $AlCl_3$，$SbCl_3$，助催化剂和共催化剂等几种成分按一定比例组合而成）的作用下，于 15℃，聚合 4h，可以制得浅色（加德纳色度≤3）、高软化点（>130℃）的萜烯树脂，其收率可达 83%。

萜烯可与其他萜烯或多种非萜烯单体进行共聚[59～63]。已报道了一种由 β-蒎烯、二戊烯和萜烯低聚物（油状二聚体和三聚体的混合物）等以三氯化铝作催化剂聚合而制取较低软化点（0～40℃）的树脂的工艺[64]。

β-蒎烯可以用二氯化铝为催化剂与苯乙烯和 α-甲基苯乙烯进行共聚[65]，并用甲醇加以沉淀以取得产品。用凝胶渗透色谱法和核磁共振法证实了真实共聚物的生成[55,66]。

有关专利披露了 β-蒎烯和苯乙烯共聚物、二戊烯和苯乙烯共聚物[67,68]以及 α-蒎烯和异戊二烯共聚物[69]的制备工艺。并有报道以乙基二氯化铝为催化剂在己烷溶液中聚合制得了软化点约为 100℃的苯乙烯/异丁烯/β-蒎烯三元共聚物[70]。这些树脂在压敏胶中用作增粘剂[71]，也可用作热熔涂料和胶粘剂的成分[72]。

4.3. 由纯单体制备的树脂

由高纯度单体（如苯乙烯、取代苯乙烯、异丁烯等）所制的热塑性树脂，其加德纳色度通常可低于1（为无色透明）。这类树脂中最早出现的是用苯乙烯制备并以商品名Piccolastic出售的产品。苯乙烯和烷基取代苯乙烯（如乙烯基甲苯和α-甲基苯乙烯）都对弗里德尔-克拉夫茨聚合催化剂很敏感。例如，有专利[73]介绍了一种用三氟化硼、乙基二氯化铝或二乙基一氯化铝作为催化剂的连续生产α-甲基苯乙烯均聚物的工艺。

在早先的一些研究中得知，乙烯基甲苯是一种异构体（主要是间位和对位）的混合物。80年代初，纯的对位单体已有商品出售，并已报道了多种高分子量的树脂[74,75]。这些树脂的玻璃化温度（T_g）高于由普通的乙烯基甲苯混合物制得的聚合物。

二甲基-α-甲基苯乙烯和叔丁基苯乙烯对三氟化硼催化剂也很敏感。前者的两个甲基可联接在苯环的不同位置上。据报道，已经取得了二甲基-α-甲基苯乙烯与α-甲基苯乙烯的共聚物及二甲基-α-甲基苯乙烯与α-甲基苯乙烯和苯乙烯的三元共聚物[76]。

用三氟化硼为催化剂所得的α-甲基苯乙烯（50%～90%）和苯乙烯的共聚物，其软化点为60～100℃[77]。

用主要含有α-甲基苯乙烯和少量的异戊二烯的混合物也制得了分子量为1000的树脂[78]。产品用在以石蜡和乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA）为基料的热熔胶中。

用三氯化铝为催化剂，主要由1,3-戊二烯、乙烯基芳香烃和丁二烯共聚而成的液态树脂，其软化点为0～40℃[79]，可用在压敏胶配方中作为增粘剂。1,3-戊二烯、苯乙烯和α-甲基苯乙烯用三氯化铝为催化剂，在40℃和68.9kPa的压力下反应，制得软化点为17℃，加德纳色度为1，分子量为445的树脂[80]。这种树脂在各种胶粘剂中作为增粘剂。

以50%～80%的苯乙烯与异丁烯共聚，在已烷中以0.25%～1%的乙基二氯化铝为催化剂[81]，以水作为助催化剂制得了一系列的苯乙烯-异丁烯共聚物。收率约为90%，软化点为53～103℃。对于每种树脂均测定了其数均分子量，并发现这种树脂用作热熔性压敏胶时，分子量以1000～4000为宜。有专利[82]提出，用同一种催化剂体系可制得一系列的苯乙烯-异丁烯-β-蒎烯三元共聚物，重量配比以50∶20∶30为主。软化点范围为85～109℃，这种树脂适用于橡胶基的压敏胶中。

5. 经济概况

1985年，烃类树脂的生产能力美国为460kt，全世界约为1.04Mt。

石油树脂是烃类树脂中最重要的一类树脂。据不完全统计，1993年全世界石油树脂生产能力约为850kt/a。美国和日本分别占50%和20%，欧洲各国约占20%，其他地区约占10%（见表6）。

表6 各国（地区）石油树脂生产能力，10kt/a

国家或地区	美 国	日 本	法 国	荷 兰	比利时
生产能力	43.2	17.35	7.3	4.0	3.0
国家或地区	巴 西	中国台湾省	德 国	英 国	韩 国
生产能力	2.0	1.7	1.5	1.0	1.0

美国石油化工主要利用天然气为裂解原料，因此其石油树脂以C_5者为主，生产能力和技术均处世界领先地位，而C_9石油树脂不占优势。埃克森（Exxon）公司是美国最大的生产厂商，也是世界上最大的石油树脂生产企业和经销商，1993年，石油树脂产量超过150kt，商品名为Escorez，生产技术先进，包括特有的原料处理和添加剂配方及工艺参数等，均为专利技术。同年，美国C_5石油树脂国内市场的需求量约120kt，主要作为胶粘剂和橡胶增粘剂用。除国内需求外，还销往欧洲、日本和世界各地。美国石油树脂品种齐全，牌号甚多，可满足市场各种用途。

日本C_9石油树脂和C_5/C_9共聚石油树脂产品和技术都具有一定的优势。瑞翁（ゼオン）株式会社是该国最大的石油树脂生产者，也是世界主要生产公司之一。1989～1993年，日本石油树脂的产量、销售量、销售金额、单价列于表7。

表7 日本石油树脂的产量、销售量、销售金额和单价[83～85]

年 份	产量,t	销售量,t	销售金额 万日元	单价 日元/kg
1989	118266	119631		
1990	121675	122474	2241600	183
1991		119094	2294900	193
1992	124483	125161	2299100	184
1993	124467	122393	2217700	181

欧洲尽管是C_5，C_9石油树脂的起源地，但由于品种开发和性能的改进工作进展较为缓慢，与美国和日本相比有一定距离。欧洲各国石油树脂的生产技术主要从美国和日本引进。据不完全统计，1993年，西欧石油树脂的生产能力为168kt/a。

中国烃类树脂的研制工作起步较晚，技术和产品质量均待改进，品牌也有待增加。中国烃类树脂的生产厂家列于表8。

此外，山东淄博南定化工厂、江苏丹阳化肥厂、大庆

表 8　中国烃类树脂生产厂

生　产　厂	规模,t/a	原　　料	产　　品
鞍山化工一厂	5000	煤焦油、C_5～C_9 馏分	苯并呋喃-茚树脂
	5000	C_5 馏分	C_5 石油树脂(引进美国技术)
上海宝山钢铁厂	5000	煤焦油	苯并呋喃-茚树脂
青岛琴波化工厂	2500	C_9 馏分	C_9 石油树脂
山东齐鲁石化公司塑料厂	2000	C_9 馏分	C_9 石油树脂
山东淄博油漆厂	1000	混合 C_5 馏分	混合 C_5 石油树脂
山东即墨化工厂	1000	C_9 馏分	低档 C_9 石油树脂
上海石化总厂	200(中试装置)	C_5 馏分	C_5 石油树脂

友谊化工厂、江苏靖江科达化工厂、南京前卫精细化工厂都在小批量生产 C_5 石油树脂。福建省武平县林产化工厂与香港伯利恒贸易发展有限公司合资生产萜烯树脂。该产品广泛用于压敏胶、热敏胶、电线电缆、橡胶、油墨等方面，具有抗腐蚀、抗氧化的性能[86]。

6. 用　途[87]

烃类树脂很少单独使用，它是一种功能性添加用的树脂，用以改性其他树脂的性能使之达到某些特定要求，可用作增粘剂、胶粘剂、充填剂、加工助剂及补强剂等，也广泛应用于树脂加工工艺中。不同树脂的应用范围略有差别，通常 C_5 馏分树脂主要用于粘接带，路标漆等；C_9 馏分树脂主要用于油墨、涂料；C_5 和 C_9 共聚树脂用于热熔胶胶粘剂及路标漆等；萜烯树脂主要用于胶粘剂工业，由于它具有突出的增粘性，在热熔胶及压敏胶的配方中尤为重要。

(1) 胶粘剂工业　由于烃类树脂与天然橡胶，合成橡胶如SBS（苯乙烯-丁二烯-苯乙烯）热塑性弹性体、丁苯橡胶等均有良好的相容性，所以在压敏胶及热熔胶的复配时，加入烃类树脂可增加两个界面之间的粘接力。所用树脂为萜烯树脂、C_5 石油树脂、纯单体芳香族树脂、脂肪族或芳香族的加氢树脂以及改性的芳香族树脂。这类树脂大部分与弹性体有良好的相容性。

在压敏胶中，萜烯树脂和脂肪族石油树脂广泛用于天然橡胶（NR）、聚异戊二烯橡胶和丁基橡胶制品中，作为增粘树脂[88]。在丁苯橡胶（SBR）中，则使用芳香族石油树脂、改性的脂肪族石油树脂和 α-蒎烯树脂。

在热熔胶配方中，通常以某种树脂或共聚物如EVA，乙烯-丙烯酸乙酯共聚物，低分子量聚乙烯或无规聚丙烯为主体，混以烃类树脂作为增粘剂。在以无定形乙烯-丙烯无规共聚物为基础的热熔胶中，可以用加氢石油树脂、加氢萜烯树脂等各种烃类树脂来改进抗渗性[89]。

此外，各种烃类树脂还大量地应用于胶合辅料、填嵌材料和密封材料以及胶粘带[90]。

(2) 印刷油墨工业　烃类树脂可使颜料具有优良的润湿性、其本身又具有与许多油墨组分（如醇酸树脂、油类和各种油墨溶剂）良好的相容性、优良的耐水性和耐碱性，加之价格上占有优势，因而广泛地应用于印刷油墨中，并已取代了多种天然树脂。当烃类树脂与某些高软化点松香酸酯树脂用于油墨用载色剂时，也可起固体增塑剂的作用。

首先用于印刷油墨的烃类树脂都不进行羟基或其他官能团改性；而且相当数量的这些非酸性树脂仍然用于油墨工业中。然而，因为用于丝网补偿印刷油墨用载色剂之凝胶化已变得十分重要，因此，具有凝胶化点的酸改性的烃类树脂得到了应用。

烃类树脂主要用于活版印刷、平板印刷和凹版印刷的各种油墨中，也可用于乙醇基或水基的曲版印刷油墨。另外还正在不断开发各种树脂，用以取代曲版印刷油墨中的聚酰胺、丙烯酸树脂和松香酸酯树脂等。

(3) 涂料工业　石油树脂在涂料中的应用占相当大比例，如路标漆以前常用溶剂漆，使用寿命一般在三至四个月，而使用 C_5 馏分石油树脂为基体的路标漆，其粘接力强，耐磨性好，使用寿命大大延长，国外已大量采用。中国有些主要公路段也已采用此类涂料。

C_5 馏分或 C_9 馏分石油树脂还可等量替代松香甘油酯制得醇酸调和漆及各色磁漆。

用顺丁烯二酸酐与 C_9 树脂共加热制成的顺酐改性树脂是一种高酸值的改性树脂，可替代苯酐和部分干性油，制成性能优良的室温自干型醇酸树脂涂料。如在传统的醇酸涂料中，掺入部分顺酐改性树脂，可改进漆膜的光泽及硬度等。

此外，在色漆和清漆中经常都含有固体或溶液形式的烃类树脂，以改进耐候、耐水和耐热性[91]。在磁漆中混入芳香族石油树脂，可使之快干；在铝粉漆中混入这类树脂可改善其成膜性能并加快干燥速度；此外，在油性和清漆型染色剂中，还可用来增加渗透性并赋予防水性。

纯净单体树脂可用在喷漆中，以保持色料均匀，提高其光泽性并加快其溶剂释放速度。由于这类树脂的溶液粘度较低，因此也适用于喷漆类低固含量涂料的配方中。

(4) 橡胶工业　在轮胎、胶鞋、胶带等的工业制品配方中，均加入烃类树脂作增粘剂。如在丁苯橡胶中混入

10%石油树脂，其粘接力可提高2～3倍。C_9馏分树脂在橡胶加工中，可替代古马隆（苯并呋喃）树脂，并具有更好的增粘性。此外，应用C_9树脂还可增加配料中再生胶和填充料的用量而降低成本，并使橡胶具有更好的高温软化性和分散性，从而可缩短生胶素炼工序，提高生产效率；一般每100份弹性体约加入5～10份树脂。

（5）造纸工业　石油树脂在造纸工业中用作上浆剂。与松香对比，其起泡性小，操作中不发生浮泡，可减少硫酸铝用量，提高干燥温度及上浆效率。

石油树脂还可用作树脂的增塑剂和合成材料的加工助剂等。

参考文献

[1] "Ullmann", 5th. ed., vol. A 23, p. 94, 1993.

[2] 东南化工信息报，349期，(1996年12月3日)。

[3] 张效梅等，化学工程师，(5)，43 (1994)。

[4] 王正岩，辽宁化工，(3)，6 (1992)。

[5] 宫相勤，石油化工，**24** (3)，195 (1995)。

[6] 张志传，齐鲁石油化工，(1)，11 (1993)。

[7] 宋育贤，石油化工动态，(5)，29 (1994)。

[8] US 3764664 (1973), Takaishi, H. S. et al. (Sumitomo Chemical Co.).

[9] 同[6]，112。

[10] 松崎公茂，*JETI*，**41** (2)，63～65 (1993).

[11] US 4078132 (1978), Lepert, A. (Exxon Research and Engineering).

[12] US 3987123 (1976), Lepert, A. (Exxon Research and Engineering).

[13] US 4068062 (1978), Lepert, A. (Exxon Research and Engineering).

[14] US 4008360 (1977), Kudo, K. et al. (Sumitomo Chemical Co.).

[15] US 4391961 (1983), Small, A. B. (Exxon Research and Engineering).

[16] US 4130701 (1978), Lepert, A. (Exxon Research and Engineering).

[17] US 3509239 (1970), Tindall, G. W. (Goodyear Tire and Rubber Co.).

[18] US 3577398 (1971), Pace, H. A. (Goodyear Tire and Rubber Co.).

[19] US 3880953 (1975), Downey. R. E. (Goodyear Tire and Rubber Co.).

[20] US 3813357 (1974), St. Cyr, D. R. (Goodyear Tire and Rubber Co.).

[21] US 4037016 (1977), Habeck, B. W. (Goodyear Tire and Rubber Co.).

[22] US 4048424 (1977), Ishikawa, A. et al. (Nippon Zeon Co.).

[23] US 4098983 (1978), Osborn, R. A. (Goodyear Tire and Rubber Co.).

[24] 朱明慧等，石油化工，**22** (12)，788 (1993)。

[25] US 4105843 (1978), Iwase, Y. et al. (Mitsui Petrochemical Industries).

[26] 闫卫东等，化学工程师，(1)，10～12 (1995)。

[27] 于翠艳等，精细化工，(2)，22 (1995)。

[28] 张广东等，合成树脂及塑料，**12** (1)，59～62 (1995)。

[29] US 4391961 (1983), Small, A. B. et al. (Exxon Research and Engineering).

[30] 土屋昇三等，石油学会誌，**27** (1)，25 (1984).

[31] US 2858316 (1959), Roelen, O. (Ruhrchemie Aktiengesellschaft).

[32] EP 46634 (1982), Stuckey, A. N. et al. (Exxon Research and Engineering).

[33] 土屋昇三等，石油学会誌，**27** (7)，26 (1984).

[34] US 4064199 (1977), Shigeki Nishikawa (Nippon Oil Co.).

[35] US 4176146 (1979), Shozo Tsuchiya (Nippon Oil Co.).

[36] 公開特許公報　昭50-109284 (1975)，山田　紘一等（三井石油化学株式会社）.

[37] US 4927905 (1990), Bogan, G. W. (Dow Chemical Co.).

[38] 土屋昇三等，石油学会誌，**27** (4)，290～295 (1984).

[39] 石油化工译丛，(6)，70～74 (1983)。

[40] US 3701760 (1972), Hagemeyer, H. J. (Eastman Kodak Co.).

[41] 公開特許公報　平4—372606 (1992)，村上　功一等（丸善石油化学株式会社）.

[42] 公開特許公報　平5—239125 (1993)，岡成　英治等（東ソ株式会社）.

[43] 公開特許公報　平1—165604 (1989)，岡崎　巧等（荒川化学工業株式会社）.

[44] 公開特許公報　平1—190704 (1989)，岡崎　巧等（荒川化学工業株式会社）.

[45] 公開特許公報　平5—287012 (1993)，御手洗　計治等（東ソ株式会社）.

[46] 公開特許公報　平4—351614 (1992)，吉田　肇等（三菱石油株式会社）.

[47] *Japan Chemical Week*，**30** (1531)，6，8 (1989).

[48] 石油化学学报，(2453)，13 (1989)。

[49] 朱明慧，石油化工，**20** (8)，567 (1991)。

[50] US 3799913 (1974), Wheeler, H. B. (Neville Chemical Co.).

[51] US 4066717 (1978), Li, G. S. (Standard Oil Co., Ohio).

[52] Gonzenbach, C. T. et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 13, p. 575, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1970.

[53] 程芝，南京林业大学学报，(4)，1 (1986)。

[54] US 3478007 (1969), Barkleyl, L. B. et al. (Pennsylvania Industrial Chemical Corp.).

[55] US 3354132 (1967), Sproat, A. D. (Pennsylvania Industrial Chemical Corp.).

[56] US 4011385(1977), Wang, L. S. et al. (Arizona Chemical Co.).
[57] US 4016346(1977), Wojcik, R. T. et al. (Arizona Chemical Co.).
[58] 周晓东等，广西化工，**22** (2)，4～6 (1993)。
[59] US 3466267(1969), Derfer, J. M. (SCM Corp.).
[60] US 3737418(1973), Ruckel, E. R. et al. (Arizona Chemical Co.).
[61] US 3761457(1973), Artlt, H. G. et al. (Arizona Chemical Co.).
[62] US 3413246 (1968), Weymann, H. P. et al. (Tenneco Chemicals, Inc.).
[63] US 3622550 (1971), Patellis, A. P. et al. (Pennsylvania Industrial Chemical Corp.).
[64] US 4052549(1977), Booth, J. W. et al. (Arizona Chemical Co.).
[65] Pietila, H. et al., *J. Polymer Sci., Part A 1*, **8**, 727 (1970).
[66] Snyder, C. et al., *J. Appl. Sci.*, **21**, 131 (1977).
[67] NL 6611789 (1967), (Tenneco Chemicals, Inc.), *CA.*, **67**, 100751x (1967).
[68] US 3413246 (1968), Weymann, H. P. et al. (Tenneco Chemicals, Inc.).
[69] US 3622550 (1971), Patellis, A. P. et al. (Pennsylvania Industrial Chemical Corp.).
[70] US 3959238 (1976), Hokama, T. et al. (Velsicol Chemical Corp.).
[71] US 4022723 (1977), Hokama, T. et al. (Velsicol Chemical Corp.).
[72] US 3989658 (1976), Hokama, T. et al. (Velsicol Chemical Corp.).
[73] US 3669947 (1972), Kahn, H. et al. (Velsicol Chemical Corp.).
[74] US 4306049 (1981), Prapas, A. G. (Mobil Oil Corp.).
[75] US 4361506 (1982), Russo, R. V. (Mobil Oil Corp.).
[76] US 3499877 (1970), Arnold, V. W. et al. (Standard Oil Co. of Indiana).
[77] US 4075404 (1978), Douglas, P. S. et al. (Hercules Incorporated).
[78] 公開特許公報　平 2—305812 (1990)，青木　睦裕等 (三井石油化学工業株式会社)。
[79] EP 272017 (1988), Hentges, S. G. (Exxon Chemical Patents Inc.).
[80] US 4853432 (1984), Ahner, M. E. (Exxon Chemical Patents Inc.).
[81] US 3644252 (1972), Shenfeld, R. S. et al. (Velsicol Chemical Corp.).
[82] US 3959238 (1976), Hokama, T. et al. (Velsicol Chemical Corp.).
[83] 化学経済，**40** (10)，93 (1993)。
[84] 化学経済，**41** (10)，93 (1994)。
[85] 石油化学学报，(2885)，14 (1994)。
[86] 闵言，中国包装报 (北京)，2，(1995 年 4 月 21 日)。
[87] 王正岩，辽宁化工，(3)，5 (1992)。
[88] 公開特許公報　平 5—1268 (1993)，水井　公也等 (三井石油化学工業株式会社)。
[89] 公開特許公報　平 5—148465 (1993)，三宅　武司等 (積水化学工業株式会社)。
[90] 公開特許公報　平 5—247423 (1993)，平郡　正彦等 (積水化学工業株式会社)。
[91] 公開特許公報　平 5　1250 (1993)，水井　公也等 (三井石油化学工業株式会社)。

tingyanghua

烃氧化 Hydrocarbon Oxidation

韩夷昌 化学工业部北京化工研究院

1. 概述 …… 279
2. 烃类催化氧化机理 …… 282
2.1. 烃类自由基链反应机理 …… 282
2.1.1. 烃类气相自由基链反应机理 …… 282
2.1.2. 烃类液相自由基链反应机理 …… 284
2.2. 烃类配位催化氧化机理 …… 285
2.2.1. 络合催化过程的重要的基元反应 …… 286
2.2.2. 烃类的均相氧化反应 …… 286
2.3. 烃类 Mars-Van Krevelen 催化氧化还原机理 …… 287
3. 烃类均相催化氧化过程 …… 288
3.1. 丁烷液相催化氧化 …… 289
3.2. 长链烷烃液相催化氧化 …… 290
3.3. 环己烷液相催化氧化 …… 290
3.4. 乙烯液相催化氧化 …… 290
3.4.1. 乙烯液相催化氧化制备乙醛 …… 290
3.4.2. 乙烯液相催化氧化制备醋酸乙烯 …… 291
3.5. 丙烯液相催化氧化 …… 292
3.5.1. 丙烯液相催化环氧化制备环氧丙烷 …… 292
3.5.2. 丙烯液相催化氧化制备丙酮 …… 292
3.6. 异丙苯液相催化氧化 …… 292
3.7. 甲苯、二甲苯液相催化氧化 …… 293
4. 烃类非均相催化氧化过程 …… 294
4.1. 烃分子中引入氧的氧化过程 …… 296
4.1.1. 甲烷氧化制备合成气 …… 296
4.1.2. 丙烷气相催化氧化 …… 296
4.1.3. 正丁烷气相催化氧化 …… 297
4.1.4. 乙烯气相催化环氧化 …… 297
4.1.5. 丙烯气相催化氧化 …… 298
4.1.6. 苯气相催化氧化 …… 299
4.1.7. 甲苯气相催化氧化 …… 299
4.1.8. 邻二甲苯气相催化氧化 …… 300
4.2. 烃分子中不引入氧的氧化过程 …… 301
4.2.1. 乙烷氧化脱氢 …… 301
4.2.2. 丙烷氧化脱氢 …… 302
4.2.3. 丁烯氧化脱氢 …… 302
4.2.4. 乙苯氧化脱氢 …… 302
4.3. 烃分子中引入其他元素的氧化过程 …… 302
4.3.1. 甲烷氨氧化 …… 302
4.3.2. 丙烷氨氧化 …… 303
4.3.3. 丙烯氨氧化 …… 303
4.3.4. 芳烃氨氧化 …… 304
4.3.5. 乙烯氧氯化 …… 304
4.4. 碳链增长的氧化过程 …… 304
4.4.1. 甲烷氧化偶联 …… 304
4.4.2. 甲苯氧化甲基化 …… 306
4.5. 碳链降解的氧化过程 …… 306
5. 展望 …… 307
参考文献 …… 308
基本参考文献 …… 310

1. 概 述

烃类氧化是非常普遍而又极为重要的一种过程，日常天然气、液化气等烃类燃料的燃烧过程以及各种油品在发动机中的燃烧过程均属于烃类氧化过程，在此仅指能用来生成各种有用化工产品或中间体的烃类氧化过程。

烃类氧化在化学工业中占有重要地位，可以通过该过程把石油或天然气转化为很多重要的有机化工产品，除了各类有机含氧化合物如醇、醛、酮、酸、酯、酐以及环氧化合物和过氧化合物外，还包括有机腈、卤代烃、烯烃、二烯烃等。

烃类氧化过程按是否使用催化剂可分为非催化氧化过程及催化氧化过程，前者目前在工业上几乎已被淘汰，

因此仅集中描述烃类催化氧化过程。烃类催化氧化过程的发展一方面依赖于化学过程乃至整个化学工业的发展，另一方面也依赖于催化剂和催化理论的不断完善和进步，同时烃类催化氧化过程的进展又促进或带动了整个化学工业的繁荣和发展。回顾历史，不可忽视的是在有催化剂存在下的定向、高选择性烃催化氧化过程已成为主体，因此许多催化理论的提出都极大地促进了选择氧化领域的发展，如 1918 年朗缪尔 (Langmuir) 的单分子层吸附理论[1]、1925 年泰勒 (Taylor) 的催化剂活性中心学说[2]、1929 年巴兰金的催化能量匹配原理、柯波捷夫 1936 年提出的活性集团理论及 1950 年提出的催化电子理论，在上述概念的基础上近代又提出了配位效应和集团效应以及金属和载体的强相互作用，还有结构敏感反应和结构不敏感反应。

第二次世界大战期间及战后，以 Reppe 法为基础的乙炔化学得到了迅猛的发展，进入 60 年代，随着石油炼制及石油化工的发展，提供了大量的乙烯、丙烯，随后 Wacker 法乙烯氧化制乙醛、乙烯与醋酸生产醋酸乙烯、丙烯氨氧化制丙烯腈、丙烯空气氧化制丙烯酸等新工艺及催化剂的开发促进了乙炔化学向石油化学(烯烃化学)的转化。80 年代以来，传统的从烯烃出发的各种烃类氧化工艺受到挑战，开发更便宜易得的烷烃氧化工艺得到重视，随着天然气及石油产量的增加，为石油化工提供了大量的低碳链烷烃资源，烷烃催化脱氢、催化氧化脱氢、氧化裂解、芳构化等过程应运而生，例如油田气及石油加工过程中的 C_4 馏分通过不同的氧化过程就可以获得工业所需产品，如丁二烯、顺酐和甲基丙烯酸等。

烃类催化氧化过程按照反应物的状态可分为烃类液相催化氧化反应和烃类气相催化氧化反应。选择气相或液相反应主要是依据反应物和产物的沸点以及其分子的热稳定性和总过程的经济性，如果利用氧气为氧化剂，有机反应物的氧化反应大多采用气相氧化反应，因为在气相氧化反应中反应物的浓度较低，自由基链反应受到抑制，活性中间物如烷基自由基可在催化剂表面经历类似 Mars-van Krevelen 类型的机理进行选择氧化反应，而在流相氧化反应中设计一个与自由基链反应相竞争的遵从 Mars-van Krevelen 类型机理的体系是很困难的。有一些重要的烃类催化氧化过程已经成功地实现了工业化，见表 1。

烃类催化氧化过程若以反应物与催化剂的相态为依据，则可分为均相和非均相催化氧化过程。烃类均相催化氧化过程是指反应物和催化剂属同一相，均相催化剂以分子或离子的状态参与催化反应，其活性中心及其性质往往较为明确，反应动力学和机理也比较清楚，因而有利于从分子水平上揭示催化循环过程和机理，这不仅能够帮助提高催化剂的活性和选择性，同时对发展、完善现有的催化理论体系也具有重要的意义。均相催化氧化反应具有反应条件温和，转化率、选择性高等特点，但同时催化剂容易失活，另外催化剂难于从反应体系中分离重复使用，且常对反应器的结构和材质有较高的要求。工业上通常采用液相均相催化氧化过程，目前世界上每年至少有 20 Mt 有机化学产品是通过烃类均相催化氧化过程生产的。

表 1 一些重要的烃类催化氧化反应工业过程

主要反应原料	反应产物	规模,Mt	氧化剂/工艺
苯和乙烯	苯乙烯	5.0	无/气相
对二甲苯	对苯二甲酸	3.9	O_2/液相
乙烯	环氧乙烷	2.9	O_2/气相
苯和丙烯、甲苯	苯酚	1.9	O_2/液相
正丁烷、乙烯	醋酸	1.8	O_2/液相
丙烯	环氧丙烷	1.4	ROOH/液相
丙烯	丙烯腈	1.4	O_2/气相
乙烯	醋酸乙烯	1.3	O_2/气相或液相
丙烯	丙酮	1.2	O_2/液相
甲苯	苯甲酸	1.0	O_2/液相
苯	己二酸	0.9	O_2/液相
苯	己内酰胺	0.7	O_2/液相
邻二甲苯	邻苯二甲酸酐	0.7	O_2/气相
异丁烷	甲基丙烯酸甲酯	0.5	O_2/气相
丙烯	丙烯酸	0.5	O_2/气相
1-丁烯	丁酮	0.3	O_2/液相
正丁烷	顺丁烯二酸酐	0.3	O_2/气相

烃类的酶催化氧化过程是烃类均相催化氧化过程中的一种特殊类型，与其他烃类均相催化氧化过程中常用的有机溶剂相比，它的反应介质通常是水。酶按催化反应主要分为 6 种，其中对烃类氧化起催化作用的是氧化还原酶 (oxido-reductase)。早期提出了“锁和钥匙假说”和“诱导契合假说”，后来又提出激活理论，它包含“张力理论”“极化理论”和“金属激活理论”等。酶催化领域的主要研究方向是探索酶的固定方法和稳定化方法以及活性酶的模拟，近年来酶催化在制药、食品工业和精细有机合成方面的应用得到日益广泛的重视。酶是一种生物催化剂，可在常温、常压和中性介质等缓和条件下进行催化反应，一般采取间歇操作，反应介质通常是水，对温度、pH 值和有机溶剂较为敏感而不稳定，且存在浓缩和分离的问题，限制了它在工业上的应用。酶催化氧化反应的例子不多，比较典型的如以烯烃为原料在卤代烯烃环氧酶和卤代醇环氧酶的作用下生成烯烃氧化物。

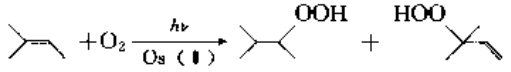
非均相催化氧化过程是指反应系统中反应物与催化剂分属不同的相，该过程包括气相非均相催化氧化过程和液相非均相催化氧化过程，其中以气相非均相催化氧化过程 (即气固相催化氧化过程) 的工业应用最为广泛，例如乙烯氧化制环氧乙烷、丙烯氨氧化制丙烯腈。这类反应催化剂的研究和制造与表面科学有密切的联系，近年来采用许多卓有成效的手段，如非稳态技术和各种大型

仪器，大大促进了新型高效催化剂的开发和对催化剂反应机理的研究，但距催化剂的分子设计还有相当的距离。由于催化剂表面活性中心的多样性和反应历程的复杂性，不可避免地形成 CO_x、H_2O 等深度氧化的副产物，降低了反应的选择性，其选择性一般比均相氧化过程低，往往不超过 80%（摩尔），同时由于烃类氧化反应产生大量的需要及时移走和利用的热量。又给反应器等工程问题的研究设计提出了很高的要求，从而给整个工程的优化控制增加了难度。但烃非均相催化氧化具有一些均相催化反应无可比拟的优点，例如效率高、流程简单、能耗低、易于控制以及工业技术较成熟等，所以烃类非均相催化氧化过程的研究仍是当代化学工业中最热门的研究领域之一。

液相非均相催化氧化过程是液相均相催化氧化过程和气相非均相催化氧化过程的结合，是液相均相催化剂固载化的结果。均相催化剂的负载化是当前国内外催化研究领域的热门研究课题，近来也取得了引人注目的进展，它向人们展示了获得高活性、高选择性催化剂的途径，甚至有些载体与负载的活性组分由于具有协同效应而提高了催化剂的催化活性，这样使催化剂兼具均相和非均相催化剂的优点。尽管该过程有易于回收、循环使用且适合于连续的固定床过程的特点，但是还没有引起人们足够的重视。液相非均相催化氧化催化剂一般分为 4 种：① 负载的金属（如 Pt/C）；② 负载的金属离子和化合物（如金属离子交换的沸石）；③ 负载的金属氧化物催化剂（如氧化还原分子筛）；④ 金属络合物包藏于沸石或相应的分子筛中。从理论上讲，上述的均相催化剂所存在的缺点可以通过固载化解决，但是液相非均相催化剂在氧化反应条件下，由于在氧化反应过程中产生许多极性很高的分子（如水、羧酸等），通过溶剂分解作用使催化剂活性物种与催化剂表面分离，从而造成催化剂的流失，同时这些极性分子经常和催化剂络合，从而掩蔽了活性位，使反应物无法靠近，这样就造成该类催化剂在工业上成功的例子不多。比较典型的例子是从乙苯和丙烯共氧化生产环氧丙烷和苯乙烯的 Shell SMPO 工艺，采用的催化剂是比均相 Ti（Ⅳ）化合物催化剂具有更高活性的 Ti（Ⅳ）/SiO_2 催化剂。目前还有一些成功地将均相催化剂经固载化后用于气相非均相催化剂氧化过程的例子，值得注意的是催化剂固载化前后反应机理有的发生了变化。

烃类的膜催化氧化过程是烃类非均相催化氧化过程的一种特殊类型。烃类膜催化氧化催化剂一般是掺入杂质离子的半导体，如掺入 3 价钇或钪、钙、镁等离子的氧化锆，还可加入 TiO_2、V_2O_5 等以增进膜的导电性，其原理是在纯氧离子固体电解质 Y_2O_3 稳定化的 ZrO_2（YSZ）两侧分别涂有金属氧化物/Ag 膜和电极膜。由于这种氧泵型催化氧化膜反应可控制氧的传递量，抑制副反应的发生，同时避开烃类的爆炸极限等，近年来越来越受到重视[3,4]。膜反应器按进料方式可分为反应物膜同侧进料反应器和反应物膜异侧进料反应器，在烃类催化氧化反应过程中常采用后者的氧离子传导型膜反应器。膜反应器的材料主要有金属膜、多孔陶瓷膜、多孔玻璃膜、表面改性膜、复合膜的高分子膜等。其中无机膜由于具有良好的热稳定性、机械稳定性和对酸碱的化学稳定性等优点，其应用已从气体的分离拓展到催化反应领域[5,6]。该类型反应在许多烃类的催化氧化反应中取得了较为成功的应用，如甲烷氧化偶联、乙烷直接氧化制乙醛、乙烯和丙烯的环氧化反应、丙烯氧化制丙烯醛、丙烯氧化脱氢二聚、丁烯脱氢制丁二烯、丁烯氧化等反应，在乙烯氧化制乙醛、丙烯氧化制丙烯酸、丙烯氧化制丙酮、丙烯氨氧化制丙烯腈、丁烯氧化制顺酐及丁酮和丙烯酸等方面也显示了成功应用的可能性。

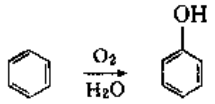
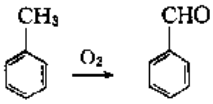
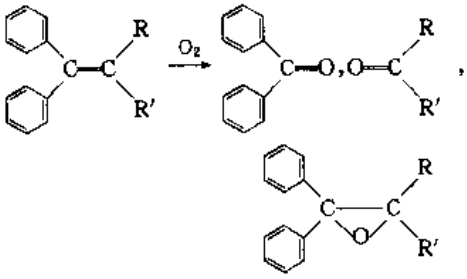
烃类催化氧化过程包括热化学催化氧化过程和光化学催化氧化过程。烃类的光催化氧化过程是在光存在下进行的催化氧化反应，在这种反应系统中若只有催化剂存在，反应是缓慢的或不能进行，而在光照下能促进该反应。常见的光催化剂有叶绿素、Ru 络合物、TiO_2、ZnO_2、WO_3 等。光催化反应中通常利用 200～700nm 范围内的高能光，因为有机物分子的键能一般在此范围内。从理论上说，任何一种化合物都可以把电子从基态提升到电子激发态上去，不同的电子排布导致了激发态的特性和基态的化学性质的差异。激发态往往寿命很短，很快就衰变到基态，其反应活化能一般很小，通常小于 30kJ/mol，这样激发态的初始光化学反应步骤的速度常数较大，从而有可能克服快速的光物理过程。一些用普通热化学反应很难合成的化合物，改用光化学的途径后往往难度降低、成本降低，对产品具有更大的选择性。诸如 Ru（Ⅱ）、Os（Ⅱ）、Ir（Ⅳ）等络合物可以产生单线态氧而促使烃类有机化合物光催化氧化。如 1975 年 Demas 等发现用 Os（Ⅱ）络合物作为敏化剂产生单线态氧，将 2-甲基-2-丁烯氧化为等摩尔的两种氢过氧化物，如下式所示：



其他的一些光催化的过程见表 2。

烃类的氧化反应采用的氧化剂有多种，如 O_2、N_2O、H_2O_2、Cl_2、Cl_2+O_2、NH_3+O_2 等，由于经济原因一般采用氧气作为氧化剂。但是 O_2 的基态是含有两个未配对的自旋平行电子的三线态，直接与单线态的有机物分子反应是自旋禁阻过程。克服这一能垒的第一种方法是通过 O_2 和顺磁性金属离子配位的方式进行，这种方法的机理涉及金属离子被配位的有机物分子还原，然后还原态的金属再和 O_2 进行反应。由于预期这种金属/氧的络合物能在温和的温度下与烃类进行选择氧化，近 30 年来对此

表2 烃类的光催化反应

反应	光催化剂
	TiO_2/Pt
	TiO_2/Pt
	TiO_2, CdS
$(R=R'=H, CH_4)$ $2CH_4+NH_3 \xrightarrow[H_2O]{O_2} H_2NCH_2COOH$	TiO_2/Pt

进行了大量的研究。第二种方法是通过自由基反应的方式进行，单线态分子和O_2反应生成两个自由基是自旋允许反应，但是由于该过程是吸热过程（高达209kJ/mol），在温和的反应温度下只有活性很高的反应物才能与之形成稳定的自由基。第三种方法是通常所说的Mars-van Krevelen机理，主要属于气相氧化过程，即高价金属通过把反应物氧化的方式得到还原，然后被O_2再氧化。第四种方法是在金属催化剂存在下通过反应物和氧源（如H_2O_2、ROOH、NaOCl等）之间的催化氧转移过程实现的，丙烯环氧化是该过程的典型例子。

烃类催化氧化过程多是强放热反应，同时反应过程又是非常复杂的，因为即使在没有催化剂存在的情况下有些反应往往仍能在某种程度上进行，因而对自由基反应的深刻了解有助于揭示烃类催化氧化的机理。其产品一般是部分氧化产物，最终产物是二氧化碳和水，同时常存在许多平行副反应和连串副反应的竞争，为了得到高的收率，常必须使用催化剂来提高反应的选择性与活性。烃类和氧气的混合物常存在爆炸极限的问题，为此要求在决定反应工艺时要避免形成爆炸性混合物，采取各种安全措施，如在某些可能产生过氧化物的氧化过程中避免它的生成和积累，这样对反应器的设计在传热、传质和防爆方面提出了更高的要求。

2. 烃类催化氧化机理

2.1. 烃类自由基链反应机理

对烃类自由基链反应的研究已经有100多年的历史了，但直到20世纪30年代该机理才逐渐被接受，虽然达成很多共识，但仍存在许多争议，这是因为即使是很简单的物质的氧化也包含了复杂的过程[7]。自由基链反应的催化氧化过程是均裂过程，涉及到外壳单电子的转移，此时过渡金属离子通过氧化、还原可以促进此反应。自由基产生的主要方式有热分解、光分解、氧化还原、电解等，它可发生偶联、歧化、加成、重排、氧化还原等反应。广泛使用的检定游离基的方法是根据游离基的自旋产生磁矩的性质建立起来的顺磁共振谱（ESR）分析方法。烃类自由基链反应机理根据反应物的状态可分为气相自由基链反应和液相自由基链反应。

相同的烃类在分别进行气相氧化和液相氧化时，由于反应温度、反应物浓度的不同，其产物分布有很大的差异。烃类在进行液相氧化反应时，反应温度比较低，反应物浓度比较高，自由基反应的动力学链长比较长，主要产物是烷基过氧化物，在一些场合甚至可以作为收率很高的产品得到，例如对于异丙苯；相反，对于气相氧化一般得到的是羰基化合物或脱氢产物。产品分布的差异不是因为气相氧化和液相氧化的基本反应机理发生变化，而是因为在气相氧化的反应条件即高温、低的反应物浓度下，烷基过氧化物自由基在反应物中的浓度不足以维持链传递，一些过剩的自由基就沿着单分子热断裂反应和其他可能的途径发生进一步反应，生成含羰基的化合物和新的自由基，在氧气的参与下进行一系列反应，使动力学链长变短，主要的产物是酮、醇等羰基化合物。例如异丁烷在125℃时进行的液相氧化的主要产物是叔丁基过氧化物（TBHP 75%）的叔丁醇（TBA 21%），而在155℃时气相氧化的主要产物是丙酮、甲醇和叔丁醇。在气相氧化时增加异丁烷在气相中的浓度，当反应温度为100℃时，叔丁基过氧化物的收率得到提高，同时丙酮、甲醇和叔丁醇的收率下降。如果在更高一些的温度（300℃）下，气相氧化主要的产物则是异丁烯。这给人们的启示是，在烃类的液相氧化反应中，自由基的浓度较高，无处不在，即使使用金属催化剂也难以同自由基链反应相竞争；相反，在气相氧化反应中，动力学链长较短，中间化合物自由基可以变通地与金属催化剂反应。这也从某种程度上说明了为什么Mars-van Krevelen机理能够在气相氧化反应中适用。

2.1.1. 烃类气相自由基链反应机理

自由基链反应的历程包括链引发、链传递和链终止。这个过程涉及C—H键的均裂，由于C—H键键能很高，在没有催化剂的情况下生成自由基的几率很低，并且由于需积累足够浓度的自由基才能引发链反应并使其自发进行，所以在反应开始有数小时或更长时间的诱导期。在较低温度（约200～300℃）时，烃类氧化过程是按照如下的自由基连锁反应机理进行的。

$$RH+In\cdot \longrightarrow R\cdot +InH \quad (1)$$

$$RH+O_2 \longrightarrow R\cdot +HOO\cdot \quad (1a)$$

$$2RH+O_2 \longrightarrow 2R\cdot +HOOH \quad (1b)$$

$$R\cdot +O_2 \rightleftharpoons ROO\cdot \quad (2)$$

$$ROO\cdot +RH \longrightarrow ROOH+R\cdot \quad (3)$$

$$ROO\cdot +ROO\cdot \longrightarrow ROOOOR \quad (4a)$$

$$ROOOOR \longrightarrow R^1CH_2OH+R^2COR^3 \quad (4b)$$

$$ROOOOR \longrightarrow RO\cdot +O_2+RO\cdot \quad (4c)$$

$$ROO\cdot \xrightarrow{壁} 稳定产物 \quad (5)$$

式（1）是链的引发阶段，In·是自由基引发剂。关于自由基引发机理尚有争议，一般认为可能按照双分子反应（1a）或三分子反应（1b）进行。链引发可通过人为地加入自由基引发剂而迅速完成，典型的引发剂是脂肪族偶氮化合物和许许多多的过氧化物，详见表3。选择引发剂时要考虑到在反应温度下要有1h左右的半衰期。尽管在一些场合直接使用O_2与烃类反应来进行链引发，但该过程在动力学上是不利的，如果在没有引发剂时便出现了链引发，常是由于偶然存在于烃类中的过氧化物杂质的热分解产生自由基的缘故。

表3　自由基反应的链引发剂

引　发　剂	活化能 E_a kcal/mol	温度（半衰期 $t_{1/2}=1h$）℃
HO—OH	48	
t-BuO—OH	42	
t-BuO—OBu-*t*	37	150
PhCO(=O)—OBu-*t*	34	125
PhCO(=O)—OCPh(=O)	30	94
$CH_3CO(=O)—OCCH_3(=O)$	30	85
i-PrCH(CN)—N=N—CHPr-*i*(CN)	30	85
t-BuO—N=N—OBu-*t*	28	60
t-BuO—OC(=O)C(=O)—OBu-*t*	25.5	40

注：1cal=4.1868J。

式（2）和（3）是链传递阶段。其中式（2）的活化能很小，R·迅速与O_2生成ROO·，反应速率很高，一般是扩散控制。式（3）中ROO·摘氢生成ROOH的活化能约在42～84kJ/mol之间，故而反应速率慢得多，一般情况下是速度控制步骤，其反应速度常数可粗略地和反应放出的热量相关联，这样就只有当形成的ROO—H键的键能至少与断裂的R—H键一样大小，该反应才是可行的。链传递的速度常数还与参与反应的ROO·性质有关，但ROO·的活性受空间因素和极性的影响强烈，一般来说，随着α位取代基的吸电子能力增加，反应活性增大[8]。式（3）产生的R·自由基再参与式（2）的过程，这样式（2）和（3）便构成了链传递。动力学链长大小体现了在反应条件下的自由基氧化反应的效率，它取决于链引发、链传递、链终止的反应速率。一般情况下动力学链长大约为3～10，如果式（3）的速度比链终止的速度快得多，则链长有可能很长（>100）。

如果反应物是烯烃，链传递则有可能经过通常的摘氢机理，或经过ROO·自由基对双键的加成，接着加成产物发生生成环氧化物和烷氧基自由基反应，或者和氧反应生成聚过氧化物，如图1所示。

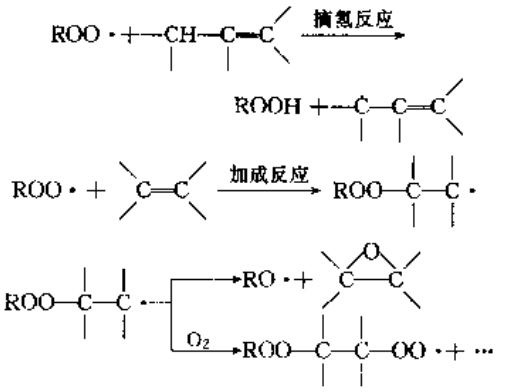


图1　烯烃的链反应历程

在一般的氧气分压下，链终止主要通过两个ROO·自由基反应的方式进行。除了氧的浓度很低的情况外，[ROO·]/[R·]的比值是很大的，所以在反应系统中通常是ROO·的浓度相对较高，使得它最有可能按照式（4a）进行链终止反应，即双分子自由基反应生成ROOOOR。生成的ROOOOR的分解方式主要取决于烷基的结构，伯烷基或仲烷基的过氧化物自由基（ROO·）一般经历分子内歧化反应生成醇和一羰基化合物，如式（4b）；而叔烷基过氧化物自由基（ROO·）则分解形成两个烷基过氧化物和氧分子，反应如式（4c）。由于壁效应不可忽略，故式（5）也是链终止的反应之一。

ROOH是低温链分支剂，通过式（6）进行单分子分解反应，分解生成的HO·具有很强的摘氢能力，通过式（7）生成产物水。RO·自由基具有较强的摘氢能力，通常情况下通过式（8）生成醇；但由于烷基结构不同，RO·自由基也可通过式（9）、（10）发生β-消除反应生成相应的醛或酮和新的自由基，尤其是叔碳氧自由基R_2CO·更有此倾向。

$$ROOH \longrightarrow RO\cdot + HO\cdot \quad (6)$$

$$HO\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + H_2O \quad (7)$$

$$RO\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + ROH \quad (8)$$

$$RCH_2O\cdot \longrightarrow R\cdot + H_2CO \quad (9)$$

$$R_2CO\cdot \longrightarrow RCOR + R\cdot \quad (10)$$

当然还同时进行其他的链传递反应，它们对于链反应的实质并不影响，但可以改变产物的分布，如式(11)。碳数大于4的烷基自由基形成的过氧化物自由基不仅攻击邻近分子，也攻击自身的C—H键，如式(12)。

$$R\cdot + ROOH \longrightarrow RO\cdot + ROH \quad (11)$$

$$RCH_2CH_2CH_2OO\cdot \longrightarrow R\dot{C}HCH_2CH_2OOH \quad (12)$$

在温度大约高于250℃以上时，很多有机物的气相氧化过程能够自发进行，因为在低温区的反应是放热的，具有自催化的作用。如过氧化物ROOH，在达到一定的浓度后，反应就迅速地按指数规律上升，在约300℃时可发生爆炸和所谓的“冷焰”(cool flames)现象，它一般发生在低温区，由于低温区链分支剂ROOH的积累而使反应迅速加快所致。冷焰与热焰(hot flames)区别很大，冷焰从不结炭。冷焰前后的主要产物的分布有明显的差异，冷焰之前一般为氧化物产物，如醇、醛、酮、CO等，冷焰之后则主要是不饱和产物，如相同结构的烯烃。

当温度再升高时，就出现众所周知的负温度系数区域，它常发生在低温区和中温区之间。在负温度系数区域，随着温度的升高，反应速率却趋于下降。见图2。

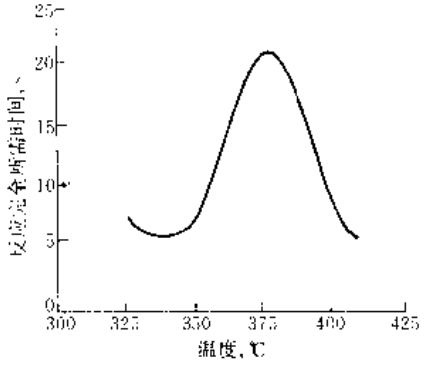
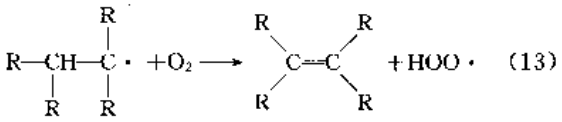


图2 温度对反应速度的影响

这是由于反应温度高于350℃时，反应的机理完全不同了，链分支剂也从低温链分支剂ROOH变为高温链分支剂HOOH。在负温度系数区域，ROO·自由基高温不稳定，前述的链传递方程(2)的平衡向左移动，R·自由基的浓度升高，同时与具有α-H的烷烃发生氧化脱氢的不可逆反应(13)，与式(14)构成了新的链传递过程。这个过程的热量近乎平衡，而同时生成的H_2O_2很稳定，其O—O键能高达240kJ/mol，几乎不再分解，生成新的自由基的速率下降，分支反应减弱。此时主要产物是相同结构的烯烃。式(13)生成的HOO·迅速与R·进行链终止反应，见式(14)。由于HOO·仍具有较弱的摘氢能力，所以有可能同时发生如式(16)的反应，生成过氧化氢。



(13)

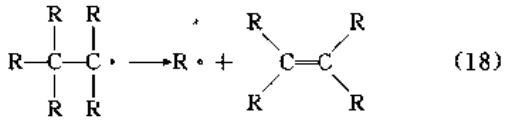
$$R\cdot + HOO\cdot \longrightarrow RH + O_2 \quad (14)$$

$$HOO\cdot + HOO\cdot \longrightarrow HOOH + O_2 \quad (15)$$

$$HOO\cdot + RH \longrightarrow HOOH + R\cdot \quad (16)$$

若稳定继续升高进入高温区，HOOH开始分解生成新的自由基，见式(17)，链的分支反应开始增强，从而反应经历一个最低点后又迅速升高，这时式(2)的平衡极大地向左移动，R·自由基占据主导地位，它分解生成烯烃的反应(18)与式(13)构成了竞争。此时的主要产物是低分子量的烯烃和甲基自由基衍生物。在更高的温度下，如果氧充分，则开始燃烧，放出大量的热，主要产物则是CO_2和H_2O，即通常所见的热焰。

$$HOOH \longrightarrow HO\cdot + HO\cdot \quad (17)$$



(18)

在自由基气相氧化过程中，反应器器壁的影响是显著的，无论是用反应物本身还是用各种化合物(氧化物、酸、盐等)处理过。它的作用类似于非均相催化剂，可以加速某些反应，或者猝灭自由基，引起链终止。

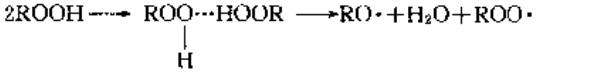
2.1.2. 烃类液相自由基链反应机理

在没有引发剂的情况下，根据烃的不同结构，链引发方式有所差异。对于烷烃，链引发按照双分子反应(19)产生自由基；对于烷基芳烃、环烷烃及烯烃，则可能是三分子反应(20)。在液相氧化条件下，过氧化物的分解除了单分子反应(21)外，也可按双分子反应均裂，由氢键形成的二聚体以快过过氧化氢物的速度分解，见式(22)。

$$RH + O_2 \longrightarrow R\cdot + HOO\cdot \quad (19)$$

$$2RH + O_2 \longrightarrow 2R\cdot + HOOH \quad (20)$$

$$ROOH \longrightarrow RO\cdot + HO\cdot \quad (21)$$



(22)

金属(Co、Mn、Fe、Ni、Cr、Cu等)离子具有可变的氧化态，易于得到与失去电子，能协助自由基的引发，降低断键活化能，使催化自动氧化过程缩短甚至不需要诱导期，从而提高反应速率。而且催化剂的存在可以提高反应选择性，因为自由基引发后有许多反应途径，导致

生成大量含氧化合物，利用催化剂可以使其中某些反应居于优先的地位，生成目的产物，以提高过程的选择性。

烃的液相氧化过程中催化剂所起的作用与平常意义上的催化剂有所不同，实际上并不加快反应速度，但可以改变相对速度，从而影响产物的分布，或主要是参与自由基的形成，缩短诱导期。

自由基的催化引发一般通过以下3种途径。

(1) 由反应物分子生成自由基　当反应系统尚无氢过氧化物存在时，催化剂可能引发反应物分子生成自由基。反应(23)可发生在高价态场合，反应物向金属转移一个电子生成自由基阳离子中间物，继而失去一个质子引发出自由基。例如在醋酸介质中甲苯及其同系物由Co(OAc)$_3$催化的自动氧化，便生成了自由基阳离子。反应(24)可能发生在烃类引发困难的场合，低价金属离子与O_2形成超过氧化物，生成的络合物从反应物摘氢引发自由基。由于有一系列过渡金属-氧络合物的依据，这种引发途径在某些场合可能成立。[5]

$$RH+M^{(n+1)+}\longrightarrow [RH]^{+}\cdot+M^{n+}\longrightarrow R\cdot+H^{+}+M^{n+} \quad (23)$$

$$M^{n+}+O_2\longrightarrow M^{(n-1)+}OO^{-}\cdot \quad (24)$$

(2) 由催化剂分解出自由基　这种方式是靠催化剂分解时由配位体转移一个电子给金属而产生自由基，如式(25)、(26)。当催化剂是金属羧酸盐或在羧酸介质中反应时，这种形成自由基的途径特别有利，如在醋酸中用Pb(OAc)$_4$催化的甲苯的自动氧化。

$$M^{(n-1)+}+X\longrightarrow M^{n+}+X^{-} \quad (25)$$

$$X^{-}+RH\longrightarrow HX+R\cdot \quad (26)$$

(3) 氢过氧化物分解为自由基　这就是Haber-Weiss机理，ROOH均裂形成HO·自由基，见式(27)，由于Mn^{n+}释放电子而变化为OH^-离子，Mn^{n+}变成$Mn^{(n+1)+}$，同时使伴生的RO·稳定下来。在式(28)中，ROOH均裂形成H·，随后释放电子变成H^+而使$Mn^{(n-1)+}$还原。

$$ROOH+M^{n+}\longrightarrow RO\cdot+OH^{-}+M^{(n-1)+} \quad (27)$$

$$ROOH+M^{(n+1)+}\longrightarrow ROO\cdot+H^{+}+M^{n+} \quad (28)$$

$$ROO\cdot+RH\longrightarrow ROOH+R\cdot \quad (29)$$

自由基的催化引发大大促进了链反应速度，但是催化剂在系统中的含量超过一定的临界值时可能会发生抑制链反应的作用，这是因为系统生成的自由基可能与低价态金属离子相互作用生成稳定的产物，故催化剂用量一般小于1%。例如对于高浓度的钴溶液，Co(Ⅱ)与ROO·反应，降低了ROO·自由基的浓度，从而抑制和RH的反应，在这种场合下，链终止绝大部分按式(30)进行，而不是两个ROO·双分子链终止反应。显而易见，在高低浓度时动力学链长发生了变化，其动力学方程具有不同的表达式，当动力学链长变得比平常短时将会观察到催化剂对反应的抑制，特别是在低极性的烃类介质中。催化剂的这种对反应活性的抑制可以通过加入烷基过氧化物使[ROOH]＞[Co]或使反应在醋酸等极性溶液中进行，使用极性溶剂还可以避免因为催化剂以不溶性羧酸盐的方式沉淀而引起催化剂失活。

$$Co^{n+}+ROO\cdot\longrightarrow ROOCo^{(n)} \quad (30)$$

由于过氧化物一般是一个强氧化剂，所以式(27)比式(28)的反应速率要快得多，只有当$M^{(n+1)+}$的氧化性很强，即$M^{(n+1)+}/M^{n+}$的氧化还原电位很大，式(27)与式(28)的反应速率才有可能接近。式(27)与式(28)已经构成了催化循环，其结果是一个ROOH生成两个自由基，其中ROO·自由基迅速发生如式(29)所示的反应。由于催化剂的存在大大加速了实质上是热氧化中单分子反应生成自由基的过程，从而有效地缩短了诱导期。

饱和链烃的液相氧化，其产物一般是特定结构的酸或醇，催化剂多采用Mn、Co、Ni、Cr等金属的可溶性盐，时常将氧化产物补加到氧化过程中以缩短链引发的时间。芳烃的液相氧化过程一般分两种，一是用过氧化物引发制取过氧化氢烷基苯，由于该过程的副产物常是反应的抑制剂，故通常对转化率和反应温度严格控制；二是在变价金属盐存在下氧化，其最终产物与原料烃的结构有关，如甲苯氧化生成芳香酸，其他烷基苯氧化生成酮。对于芳烃的液相氧化一般有3种不同的工艺可供选择。一种是用相对低浓度的催化剂(通常是Co)氧化烃类，由甲苯生产苯甲酸的工艺是一个例子。第二种是以醋酸作溶剂，用相对高的催化剂浓度(约0.1mol/L)，为了避免长的诱导期，通常加入醛、酮之类的链引发剂，将Co(Ⅱ)氧化为Co(Ⅲ)。与第一种类型不一样，这一过程涉及由芳香烃反应物得到相应的自由基阳离子，随后失去一个质子形成苯甲基自由基，进一步和氧反应、和Co(Ⅱ)反应，最后的主要产物是醛。第三种是利用低的Co(Ⅱ)浓度，以醋酸为溶剂，加入溴离子和锰作为共催化剂。第二和第三种方法多用于反应物比较难以氧化的场合。

2.2.　烃类配位催化氧化机理

配位催化过程为双电子转移的异裂过程，在络合催化剂存在下，反应物可通过形成配位化合物的方式得到活化。配位机理催化氧化过程在工业上应用广泛是因为它有两方面特点。首先是可以通过调节催化剂中的配位体使金属周围具有特定的电子与空间性质，从而有可能具有很高的选择性，同时通过对中心金属、配位体、溶剂等的研究易于开发出新的催化剂体系。其次是反应活性高，这是由于均相配位催化过程中催化剂以分子状态存在于溶液中，使催化剂有可能具有很高的活性，从而使反

应过程可以在较为温和的条件下进行。

络合物的化学键理论包括早期的价键理论以及后来发展起来的晶体场理论和分子轨道理论。晶体场理论认为离子或分子配位体同带正电的中心离子之间的静电引力是形成络合物稳定性的原因，中心金属原来的简并的 d 轨道在配位体的作用下发生能级分裂，从而带来了额外的稳定化能。分子轨道理论认为不能忽视配位体轨道和中心 d 金属轨道之间的共价键络全，这可由分子轨道理论来解释。

2.2.1. 络合催化过程的重要的基元反应

(1) 配位不饱和加成反应　配位催化的关键步骤是反应物经配位作用达到活化，这就首先要求络合物上存在空配位，空配位可由不稳定配位体脱落生成，也可由中心金属具有可变的立体构型而具有潜在的空配位，另外辐射加热也是生成空配位的途径。

(2) 氧化加成和还原消除　在许多反应中氧化加成是十分关键的一步，它是活化 σ 键的重要途径，在此反应中中心金属氧化价与配位数增加。还原消除是氧化加成的逆反应，其中心金属氧化价与配位数减少。氧化加成反应的机理有两种，一是协同反应机理，见式(31)，此反应的特点是活化能特别小，比所有断键反应都小；二是分步自由基机理，例如 Co (III)、Pt (0)、Pd (0) 的络合物与 RX 的氧化加成大多是这种机理，见式(32)、(33)。

$$LnM+H_2 \rightleftharpoons \begin{matrix} H \\ LnM \\ H \end{matrix} \longrightarrow LnMH_2 \qquad (31)$$

$$[Co^{II}(CN)_5]^{3-}+RI \longrightarrow [RCo^{III}CN)_5]^{3-}+I\cdot \qquad (32)$$

$$[Co^{II}(CN)_5]^{3}+I\cdot \longrightarrow [Co^{III}I(CN)_5]^{3-} \qquad (33)$$

(3) 插入反应和消除反应　一般都是反应物分子如 $C{=}C$ 插入到 M 和 R 之间，通常认为是协同机理，经过一个极性的四极中间体，键的生成和断裂同时发生，见式(34)。不对称烯烃的插入反应有两种情况，如丙烯的马尔可夫尼可夫加成过程见式(35)；由于丙烯的 π 反键轨道具有不对称性，如果中央金属的电子云密度较大，较强的反馈作用改变了丙烯分子体系中的电子云分布，则可发生反马尔可夫尼可夫加成，见式(36)。

$$LnMR + \begin{matrix} C \\ \| \\ C \end{matrix} \longrightarrow LnM-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-R \qquad (34)$$

$$CH_3-\overset{\delta|}{CH}=\overset{\delta}{CH_2}+M^+R^- \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH^{\delta-}\cdots CH_2^{\delta-} \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ R^-\cdots M^+ \end{matrix} \longrightarrow CH_3-\underset{|}{CH}-CH_2-M \qquad (35)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad R$$

$$CH_3-\overset{\delta+}{CH}=\overset{\delta-}{CH_2}+M^+R^- \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH^{\delta-}\cdots CH_2^{\delta+} \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ M^+\cdots R^- \end{matrix} \longrightarrow CH_3-\underset{|}{CH}-CH_2-R \qquad (36)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad M$$

(4) β 氢消除反应　过渡金属与 β 碳原子上具有氢的有机基团以 σ 键结合时，常发生 β 碳原子上的氢断裂形成减少氢根配合物，有机基团形成端烯和金属分离，反应也是经历四极中间体过渡态。金属性质、价态及其配位体影响 β 氢消除反应，当具有吸电子配位体时增加 β 氢消除反应的几率。

(5) 配位体交换反应　配位化合物中常见的取代反应是亲核取代反应，见式(37)。有两种反应机理，即 S_N1 和 S_N2 历程。其中，遵从 S_N1 机理的反应是一级反应，配位基的解离是控制步骤，反应速度只与 ML_n 的浓度有关，与取代基团 A 的浓度无关；而遵从 S_N2 机理的是二级反应，经历的是协同反应过程，反应速度与 A 和 ML_n 的浓度都有关。

$$ML_n+A \longrightarrow AML_{n-1}+L \qquad (37)$$

2.2.2. 烃类的均相氧化反应

烃类的均相氧化反应按中心金属和配位体在反应中所起的作用或氧传递的方式可分为以下两类。

(1) 烯烃与金属中心离子经配位达到活化，再与亲核试剂反应生成产物。60年代初乙烯液相氧化生产乙醛的 Wacker 工艺是一个典型的过程，尽管70年代孟山都公司开发的铑系催化剂甲醇羰基化生产醋酸的工艺使醋酸的成本下降了50%以上，Wacker 生产醋酸的工艺被淘汰，但其机理则又成功地应用于醋酸乙烯工艺乙烯直接氧化制乙酸等新兴的工艺过程。在 Wacker 机理的液相氧化反应中，不对称烯烃的反应能力的次序如下：

$$CH_2{=}CH_2 > CH_3CH{=}CH_2 > CH_3CH_2CH{=}CH_2 > CH_3CH{=}CHCH_3$$

不对称烯烃的氧化总是在双键旁含氢最少的碳原子上进行，这取决于烯烃分子的电子云分布，因此只有乙烯生成乙醛，其他不饱和烃则生成酮，如端烯氧化生成相应的甲基酮。此外，环烯烃和侧链带双键的芳香化合物的液相氧化也生成相应结构的酮。其他的涉及 Wacker 机理的反应还有很多，如烯烃在醋酸介质中氧化成醋酸烯丙酯或醋酸乙烯酯、烯烃的氧羰基化等。

(2) 另外一种是用分子氧使金属络合物的配位体氧化，随后氧化了的配位体将氧原子转移到反应物分子上，同时络合物的配位体被还原，形成催化循环。其总反应见式(38)，催化循环中的分步反应如式(38a)和(38b)所示：

$$S+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{ML} SO \quad (38)$$

$$ML+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow MLO \quad (38a)$$

$$MLO+S \longrightarrow ML+SO \quad (38b)$$

Co(Ⅰ)、Pd(Ⅱ)和Rh(Ⅲ)等金属的亚硝基络合物具有上述的ML性质，加入L酸可使配位体硝基活化，可使伯醇或仲醇氧化生成相应的醛和酮。但要使烯烃活化，则需在此催化体系中加入高价的第Ⅷ族金属Pd(Ⅱ)和Rh(Ⅲ)，形成双金属催化体系，见式(39)。

$$LCoNO_2+CH_2{=}\underset{\displaystyle PdX_2}{\underset{|}{\overset{|}{}}}CHR \longrightarrow CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{|}{C}}R+PdX_2+LCoNO \quad (39)$$

2.3. 烃类 Mars-Van Krevelen 催化氧化还原机理

在大多数气相非均相催化氧化催化剂上，烃类的氧化还原反应遵从Mars-van Krevelen机理，即分两步进行。首先，处于氧化态的催化剂与烃类反应物发生反应，烃类被氧化，同时催化剂被部分还原。其次，还原态的催化剂重新被气相中氧所氧化。

该机理认为用于氧化的活性物种是氧化物中的晶格氧离子，其活性、选择性与催化剂中的M—O键的强弱有密切关系，强度过大则催化剂活性较低，而过小则氧物种过于活泼而导致深度氧化。在催化剂的表面常覆盖一层氧物种，它们是气相氧在催化剂表面吸附分中间物种，它们比晶格氧更活泼，常被认为是导致深度氧化的活性物种。当代催化理论认为，影响催化剂活性、选择性的因素不仅仅是催化剂的化学组成，同时反应物所构成的气氛与催化剂也是一个有机整体，它们相互作用，相互影响，如反应体系中的烃氧摩尔比必然影响催化剂的表面及体相的氧浓度，而烃的还原催化剂氧化物的能力和气相氧的再氧化的速度决定了催化剂的稳态组成，从而影响催化性能。

烃类催化氧化过程常使用多组分复相催化剂，其中活性相可能是其中的某种，其余的晶相可能通过协同作用的方式参与催化反应，而氧物种在相际之间的迁移是其作用的实质。其协同作用的方式有许多种，如改善晶格氧离子的扩散速度，提高催化活性；或稳定活性相、活性物种价态，防止催化剂失活。氧离子的传递在烃类催化氧化反应中起着重要的加氧作用，在这方面提出了一系列模型，如溢流氧模型。

固态的氧化还原型催化剂按导电性能分为导体催化剂和半导体催化剂。首先，对于烃类氧化过程的金属催化剂，能级理论认为过渡金属的能带具有d能带能级密度很大、满带与空带之间连续和d能带中含有空穴三方面特点。由于d能带处于金属原子的外层，因而d能带空穴的存在使金属具有从外界接收电子和与吸附物质成键的倾向，这是能带理论认为的化学吸附力的来源。d能带空穴随着周期族数的增加而减少，与催化活性有着密切的关系。通常可用加入另一种元素的办法对d能带电子密度进行控制，d能带空穴减少则削弱反应物化学吸附的能力。其次，烃类氧化过程中的半导体催化剂是具有广泛的非化学计量的氧化物催化剂。非化学计量往往是由杂质或缺陷引起的。半导体催化剂的满带与空带之间有一能隙，称为禁带，表示电子平均位的费米尔能级(Ef)处于禁带中央。半导体催化剂分为n型和p型，n型半导体是靠自由电子导电，所以对施电子气体（如H_2）吸附量较大；p型半导体是靠自由空穴导电，所以对受电子气体（如O_2）吸附量较大。在半导体催化剂中，若存在低价杂质离子（与母晶离子价态相比），将促进p型半导体的导电性，降低n型半导体的导电性；若存在高价杂质，则削弱p型半导体的导电性，增强n型半导体的导电性。由于催化剂的导电性表现了吸附位的浓度和强度，从而强烈影响对反应物分子(烃和氧)的吸附状态，从而影响反应的选择性及活性，所以通过杂质离子调变催化剂的电子性能，降低能带中的费米尔能级，可使整个反应的活化能下降。在半导体催化剂上，催化剂的活性位对原料烃的吸附和对分子氧的吸附是较为关键的两步。不同气体分子对氧化物的半导体性能有不同的要求，首先要解决反应过程的控制步骤，如果施电子气体的吸附是速度控制步骤，则应该使半导体催化剂能带尽量呈未充满状态，以提供较低的空能级接收电子；如果吸电子气体的吸附是速度控制步骤，则应该使半导体催化剂能带近于呈充满状态，以提供较高能量的电子。

空间因素是解释、构成催化剂催化性能的重要方面。在催化剂反应中，经常遇到结构敏感反应，如催化剂的反应性能与某个特定的晶面暴露程度有关，或与合金催化剂的组成有关，这是由于结构敏感反应涉及几个相邻催化剂表面原子。这就要求在催化剂设计时要考虑原子间距、晶面花样对反应性能的影响。催化剂的表面结构具有不均匀性，它的结构缺陷包括点缺陷、线缺陷、面缺陷，对催化反应有重要影响。缺陷的存在局部地改变了晶体的周期结构，使其晶格参数、原子排列及配位数相应改变，缺位附近原子常具有一些悬空键，具有较大的电子云密度，常成为反应的活性中心。

助催化剂在催化剂中的含量虽然较少，但对催化性能的影响却是巨大的。几乎所有的催化剂都需要少量的助催化剂来调变活性组分的结构和性质，从而提高催化反应性能和稳定性。助催化剂按照其功能主要分成两大类，即结构型助催化剂和成键型助催化剂。前者主要用于

稳定催化剂的结构和催化剂的特定晶面，从而提高催化剂的稳定性和选择性。而后者主要通过调变活性组分的氧化态、成键性质以及载体性质来提高催化剂的活性、选择性。

3. 烃类均相催化氧化过程

烃类的均相氧化过程按其机理可分为两大类：第一类是按照自由基链反应机理进行的自动氧化过程，用催化剂可影响链反应历程，从而提高反应的选择性；第二类是反应物以配位键的方式与催化剂形成络合物，从而降低反应过程的活化能。自由基链反应机理进行的自动氧化根据反应物的状态又可分为气相氧化（vapour-phase oxidation，VPO）和液相氧化（liquid-phase oxidation，LPO）。

气相氧化主要产物是乙醛、甲醛、甲醇、醋酸和丙酮。无催化剂的低级烷烃(丙烷和丁烷等)的气相氧化工艺曾经实现了工业化，但由于经济上的原因，特别是产物组成复杂，其分离、精制过程使能耗很高，最后一个气相氧化工艺的反应装置于 1972 年关闭。对烷烃的气相氧化过程曾经有很多报道，如对甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、异丁烷和高级烃等。其中丙烷的气相无催化氧化过程是烃类最典型的 VPO 过程[9]，在大约 300℃时便迅速生成含氧化合物，具有长的诱导期、显著的负温度系数区域和冷焰区域，反应服从自由基链反应机理。但由于能耗、经济等方面的问题，丙烷无催化气相氧化装置在 20 世纪 40～70 年代期间运行过，现在已经被淘汰。

液相氧化过程由于其经济上的合理性和更有助于深入地了解包括生物氧化在内的氧化反应机理，从而显得更重要，目前在工业上仍得到较为广泛的应用。其反应原料包括烷烃、环烷烃、芳烃，大都以自由基链反应机理进行反应，还有以配位机理进行反应的烯烃等。一些重要的液相氧化工艺过程是在 20 世纪，60 和 70 年代发展起来的，其中包括乙烯氧化生产乙醛、正丁烷氧化生产醋酸、对二甲苯氧化生成对苯二甲酸。

烷烃的化学性质很稳定，因而反应条件大多苛刻，但它价格低廉、来源丰富，故如何充分地利用烷烃资源一直是催化领域的热点。而烷烃的液相氧化由于其分子态催化剂的高的活性、选择性而使反应过程变得温和，成为烷烃选择氧化的重要途径。正构烷烃的氧化速度随碳链长度增加而增加；异构烷烃的氧化速度比正构烷烃慢，这是由于反应的控制步骤在中间自由基物种及氧化中间产物的稳定性。

从环烷烃氧化可制得环状酮、二元酸以及相应的内酰胺，它们是制造具有重要用途的聚酰胺、聚酰胺纤维和增塑剂的原料。常采用的环烷烃原料有环己烷、环辛烷、环十二烷。其中环己烷空气液相氧化生产环己醇、环己酮是环烷烃氧化的一个主要过程，世界范围内生产规模是 1000kt/a，它再进一步加工生成己二酸，成为生产尼龙 66 的单体。

以前，芳烃氧化生产芳香羧酸是用硝酸氧化法或经过侧链氯化后水解得到，由于其排放的废物和产品中存在杂质等问题，目前已被芳烃液相氧化工艺所取代。芳烃的液相氧化主要用于制备稳定的氢过氧化烷基苯和芳香酸。在芳烃的液相氧化过程中苯环一般显示出惰性，具有抵抗 RO· 自由基的能力，从而避免过度氧化，这就使得芳烃的液相氧化过程是获得特定化学品的有效途径。芳烃液相氧化生成的氢过氧化烷基苯在酸作用下生成苯酚，在碱作用下生成苯乙烯及其同系物，在自由基或一定温度的作用下生成芳香酮和脂肪醇，其中最重要的过程是苯酚的生产。芳烃中除了邻二甲苯外，目前基本上采用液相空气氧化法制备相应的芳香酸等。

烯烃液相氧化也是一类重要的过程，其可进行的主要反应如图 3 所示。比较典型的例子有 Wacker 法乙烯液相氧化生成乙醛。但 C_3 以上的烯烃主要氧化产物是饱和酮，几乎所有的烯烃导入氧的位置均服从马尔可夫尼可夫规则。工业上比较重要的烯烃液相氧化反应见表 4。在烯烃液相环氧化过程中，以钼、钒和钛等金属配合物催化烯烃与烷基过氧化氢反应生产环氧化物在工业上得到了大规模的应用，如丙烯环氧化制环氧丙烷。现在用价廉的过氧化氢溶液在均相或相转移催化剂的存在下直接和烯烃发生环氧化反应成为研究的热点。如以钼和钨杂多酸等为催化剂，通过相转移催化的环氧化反应取得了一定的进展[10]。以金属卟啉作为细胞色素 P-450 的模型模拟生物体系实现了对烯烃的环氧化，这一反应的实现大大激发了卟啉类催化剂的研究。近来，对一些非官能化烯烃的不对称合成引人注目，该过程可进行对映体选择环氧化反应[11]。

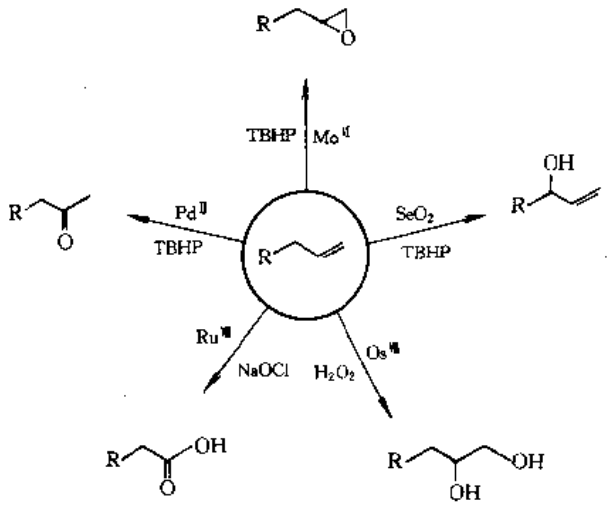


图 3 烯烃的液相氧化反应

实际上，所有的过渡金属和一些主族元素都能成功地应用于催化氧转移过程，许多种氧源可以被利用，如表

表4 烯烃的液相氧化反应

原 料	催化剂	温度 ℃	产 物	收率 %
乙烯	$PdCl_2/CuCl_2$	100	乙醛	95
丙烯	$PdCl_2/CuCl_2$	90～120	丙酮	90
	K_2PdCl_4	70	丙醛	15.3
	$PdCl_2/CuCl_2$	70	丙酮/丙醛	(92～94)/(0.5～1.5)
	Os/Cu		丙二醇	
1-丁烯	$PdCl_2/CuCl_2$	90～120	丁酮	85～87
	K_2PdCl_4	70	丁醛	8.9
1-戊烯	$PdCl_2/CuCl_2$	20	2-戊酮	81
	K_2PdCl_4	70	戊醛	20
1-己烯	$PdCl_2/CuCl_2$	30	2-己酮	75
	K_2PdCl_4	70	己醛	3.8
3,3-二甲基-1-丁烯	$PdCl_2/CuCl_2$	20	3,3-二甲基-2-丁酮	66
4-甲基-1-戊烯	$PdCl_2/CuCl_2$	20～80	甲基异丁基酮	70
1-庚烯	$PdCl_2/CuCl_2$	50	2-庚酮	65
	K_2PdCl_4	70	庚醛	5
1-辛烯	$PdCl_2/CuCl_2$	50	2-辛酮	42
1-壬烯	$PdCl_2/CuCl_2$	70	2-壬酮	35
1-癸烯	$PdCl_2/CuCl_2$	70	2-癸酮	34
1-十二烯	$PdCl_2/CuCl_2$	60～70	2-十二酮	78～85
环戊烯	$PdCl_2/CuCl_2$	30	环戊酮	61
环己烯	$PdCl_2/CuCl_2$	30	环己酮	65
苯乙烯	$PdCl_2/CuCl_2$	50	苯乙酮	57
	K_2PdCl_4	70	苯乙醛	75
烯丙基苯	$PdCl_2/CuCl_2$	40	苯甲醛	76
丙烯基苯	$PdCl_2$	100	苯甲醛	61
2-苯基-2-丁烯	$PdCl_2$	100	3-苯基-2-丁酮	14.5
1,5-环辛二烯	Rh/Cu/Li	60	环辛烯酮	82

5 所示。对于选择何种氧化剂，除了价格和处理的难易程度这两个重要因素外，氧化剂联产物的性质和可利用的氧的百分含量也是两个重要指标。有机氧化剂的联产物可用 H_2O_2 将其迅速氧化回收利用，整个过程只是生成水，但比直接用 H_2O_2 多一步。对于无机氧源，要考虑环境问题，同时回收的难易程度决定了采用何种氧化剂，如 NaOBr 可能比 NaOCl 更有利，因为 NaBr 可以被 H_2O_2 氧化。

3.1. 丁烷液相催化氧化

丁烷在 Co 系催化剂存在下，可以在较温和的反应条件下高效率地生成乙酸，副产约占乙酸 16%的丁酮。由于氧化中间产物（如醛）的反应活性较高，故现常采取部分产物回流的办法缩短链的引发期[12]。

表5 常用的氧源

氧 源	活性氧，%	联产物
H_2O_2	47.0	H_2O
N_2O	36.4	N_2
O_3	33.3	O_2
CH_3COOOH	21.1	CH_3COOH
t-BuOOH	17.8	t-BuOH
HNO_3	25.4	NO_x
NaOCl	21.6	NaCl
$NaOCl_2$	35.6	NaCl
NaOBr	13.4	NaBr
$C_5H_{11}NO_2$	13.7	$C_5H_{11}NO$
$KHSO_5$	10.5	$KHSO_4$
$NaIO_4$	7.5	$NaIO_3$
PhIO	7.3	PhI

正丁烷氧化制取醋酸的反应历程与液相氧化机理一致，如下所示：

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + Co^{3+} \longrightarrow$$

$$CH_3\dot{C}HCH_2CH_3 + Co^{2+} + H^+$$

$$CH_3\dot{C}HCH_2CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle OO\cdot}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$$

$$CH_3\underset{\displaystyle OO\cdot}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow$$

$$CH_3\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3 + CH_3\dot{C}HCH_2CH_3$$

$$CH_3\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3 + Cr^{2+} \longrightarrow$$

$$CH_3\underset{\displaystyle O\cdot}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3 + Cr^{3+} + OH$$

$CH_3\underset{\displaystyle O\cdot}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$ 主要经历 β 消去反应生成醛：

$$CH_3\underset{\displaystyle O\cdot}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CHO + CH_3CH_2\cdot$$

$$CH_3CH_2\cdot \xrightarrow{O_2} CH_3CH_2OO\cdot \xrightarrow{RH} CH_3CH_2OOH \longrightarrow$$

$$CH_3CH_2O\cdot \xrightarrow{RH} CH_3CH_2OH$$

醛比丁烷本身的氧化能力更强，故可以迅速将低价的金属离子氧化成高价的金属离子，醛进一步反应生成酸。生成的氢过氧化物分解可得到丁酮，继续氧化生成 α-酮基过氧化物，再分解生成醋酸和乙醛。

许多年来，正丁烷的氧化是制备醋酸和醋酐的重要方法，尽管孟山都公司开发了在铑催化剂存在下甲醇羰基合成生产醋酸工艺，由于使用了最便宜的原料（甲醇和

一氧化碳），且选择性高达99%，现在已经占有主导地位，但丁烷液相氧化的工艺路线仍然具有一定的竞争力。正丁烷和空气混合后预热至140～150℃，进入塔式反应器，在140～225℃和4.0～8.0MPa的反应条件下生成醋酸等产品。

3.2. 长链烷烃液相催化氧化

其他的一些长链烷烃的液相氧化机理类似于丁烷液相氧化机理，只是由于采用的是混合原料以及高级烃碳链的多种反应可能性，导致了含氧化合物产品分布的复杂性。

C_5～C_8烷烃氧化的最终产物是各种低分子酸，随着烃分子量的增加，低分子酸（甲酸、醋酸、丙酸等）的收率降低而较高分子量的酸收率增加，因此制取低分子酸不用高于C_8的烃。反应一般在160～195℃和5.1MPa的条件下进行，主要产物是醋酸（约80%），此外还有甲酸、丙酸、丁二酸等多种氧化物。

C_{10}～C_{25}烷烃的氧化可以制备相应的仲醇，氧化时为了防止石蜡碳链的断裂，使用氧含量较低的氮-氧混合物（3%～4.5%）。在缺氧和高温的情况下，在链传递中烷基自由基R·起着重要作用，与ROOH生成醇和烷氧自由基，见式(40)，烷氧自由基进一步转化为醇，见式(41)。为了防止醇的进一步氧化，采用硼酸键合法保护羟基，硼酸同时也是催化剂，见式(42)。其工艺流程包括以下5个步骤：硼酸存在下液体烷烃的氧化；从硼酸酯蒸出未反应的烃；仲醇的皂化和蒸馏；循环烃的皂化及从皂化溶液中分离皂；硼酸的再生。此法生成的C_{12}～C_{20}醇主要是C_{14}～C_{18}醇（70%～80%），含仲醇75%～83%，其余主要是伯醇。

$$R\cdot+ROOH\longrightarrow ROH+RO\cdot \quad (40)$$

$$RO\cdot+RH\longrightarrow ROH+R\cdot \quad (41)$$

$$3ROH+H_3BO_3\longrightarrow (RO)_3B+3H_2O \quad (42)$$

硬石蜡的氧化主要得到C_{10}～C_{20}的羧酸及其他氧化物。石蜡LPO过程的机理与其他烃类液相氧化机理基本是一致的，但在反应过程中一次氧化产物可能继续氧化、分解和相互反应，因此石蜡氧化的过程是极其复杂的。首先是形成仲位氢过氧化物，生成的过氧化氢基可能处于碳链中的不同位置，所以分子中各碳原子均可被氧化。催化剂采用锰-钠组分，锰组分可为氧化锰、氢氧化锰以及脂肪酸锰皂，钠组分主要为C_4～C_7和C_5～C_9的钠皂。锰催化剂在引发期，7价锰和4价锰占优势；链传递阶段，3价锰对加速反应起着重要作用，此时2价锰可以稳定3价锰。如前所述，催化剂的用量在一定浓度时收率达到最大值，浓度再升高反而抑制反应的进行。引入钠盐可使锰催化剂稳定，改变其在烃中的溶解度，溶解度大的催化剂可使反应温度降低而提高选择性。石蜡中的杂质主要有环烷烃、芳烃以及含硫化合物和高分子化合物等，对氧化速度、产物组成和收率影响很大。石蜡氧化过程大多在110℃下操作，在鼓泡反应器中进行。主要产品是正构单羧酸、异构单羧酸、二元酸和少量不饱和氧化产物。其工艺主要包括：催化剂的制备；烃类原料的氧化；氧化产物水洗脱去低分子酸；氧化产物皂化和分离零级、一级不皂化物；皂化产物的热加工和二级不皂化物分离；脂肪酸钠盐的分解；蒸馏粗脂肪酸。

3.3. 环己烷液相催化氧化

环己酮是合成己内酰胺的重要中间体，合成方法很多，有环己烷液相氧化法和苯酚氢化法。工业上生产环己酮的经典方法是以苯为原料经过催化加氢得到环己烷，而后在金属催化剂存在下经过液相氧化反应生成环己酮。

环烷烃液相氧化过程与液体石蜡氧化制备高级醇相似，主要的中间化合物是烷基过氧化氢。该过程采用的催化剂是钴盐或硼酸，一般认为钴盐促使过氧化物分解，使其形成RO·，再与其他环己烷分子反应或脱去H·生成环己酮。在链引发阶段，可通过钴盐催化剂、环己酮等添加剂或者热和化学的方法来缩短诱导期。钴盐存在一最佳浓度，因为它不仅可以与氧化产物反应，还可以与自由基反应并使自由基消亡。反应在120～200℃下进行，环己烷的转化率一般较低（≤15%），过程的选择性约75%～80%（重量）。生成的环己醇和环己酮经进一步氧化可生成己二酸。

近年来，金属卟啉作为细胞色素P-450单加氧酶的模拟，对环己烷氧化生成环己醇进行了大量的研究。其中，以亚碘酰苯（PhIO）为单氧原子供体，在适当的反应条件下具有较好的活性和选择性。该反应生成了单核高氧化态氧代配合物的活性物种。过程主要包括两个基元反应，即可供转移氧原子的高氧化态代锰卟啉中间化合物的形成和该活性中间物种与反应物作用并完成氧原子的转移，后者很有可能是反应的控制步骤。

分子筛催化剂也成为环己烷氧化制环己醇的研究热点。在TS-1分子筛催化剂存在下，氧化剂为H_2O_2，溶剂为丙酮。还有利用CrAPO-5分子筛催化剂，在115℃下，以氧气为氧化剂，主要生成环己醇和环己酮。

3.4. 乙烯液相催化氧化

3.4.1. 乙烯液相催化氧化制备乙醛

乙烯液相氧化生产乙醛的Wacker工艺的总反应方程式是：

$$CH_2{=}CH_2+\frac{1}{2}O_2\xrightarrow[CuCl_2]{PdCl_2}CH_3CHO+221.5kJ/mol$$

在实现Wacker工艺以前已经有不少很有意义的报

道，例如很早就发现下面两个反应：

$$CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl \quad (43)$$

$$Pd_{(高分散)} + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow PdCl_2 + H_2O \quad (44)$$

式(43)、(44)这两个反应的发现，使利用乙烯和分子氧直接氧化生产乙醛成为可能。在催化循环过程中，要求这两个反应在同一条件下的速度较为接近，而在室温下 Pd^{2+} 再生反应(44)的速度是反应(43)的 1/100，所以不能构成催化循环。后来对 Pd^{2+} 与 Pd 的氧化还原反应进行了系统研究，发现在水溶液中 $CuCl_2$ 或 $FeCl_3$ 可以使 Pd 高效地氧化成 Pd^{2+}，而生成的亚铜或亚铁离子又可被空气直接氧化，见式(45)、(46)，从而通过共氧化过程形成一个完整的催化循环。

$$2CuCl_2 + Pd \longrightarrow 2CuCl + PdCl_2 \quad (45)$$

$$2CuCl + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O \quad (46)$$

反应主要经过下述反应历程，首先 $PdCl_2$ 在 HCl 存在下形成络合物 $PdCl_4^{2-}$，然后乙烯与 Pd^{2+} 离子生成 π 络合物 $[PdCl_3(CH_2{=}CH_2)]^-$，同时消去一个 Cl^-，接着水分子再置换下一个 Cl^- 生成络合物 $PdCl_2(CH_2{=}CH_2)(H_2O)$，见式(47)～(49)。羟基化合物 $PdCl_2(CH_2{=}CH_2)(H_2O)$ 是弱酸，迅速解离，见式(50)，最后经历反应(51)、(52)生成乙醛，反应(51)是速度控制步骤。当有过量的 Cl^- 存在时，总的反应速率下降，表明反应(48)、(49)处于平衡状态。Pd^{2+} 具有正方形排列的 4 个配位体，乙烯双键垂直于 $PdCl_3^-$ 平面，以侧基络合方式配位的中央离子 Pd^{2+} 形成的 σ-π 配位键使乙烯的电子云密度降低，从而使其易受其他亲质子基团的进攻[13]。

$$PdCl_2 + 2HCl \rightleftharpoons H_2PdCl_4 \rightleftharpoons PdCl_4^{2-} + 2H^+ \quad (47)$$

$$PdCl_4^{2-} + CH_2{=}CH_2 \rightleftharpoons [PdCl_3(CH_2{=}CH_2)]^- + Cl^- \quad (48)$$

$$[PdCl_3(CH_2{=}CH_2)]^- + H_2O \rightleftharpoons PdCl_2(CH_2{=}CH_2)(H_2O) + Cl^- \quad (49)$$

$$PdCl_2(CH_2{=}CH_2)(H_2O) + H_2O \rightleftharpoons [PdCl_2(CH_2{=}CH_2)(OH)]^- + H_3O^+ \quad (50)$$

$$[PdCl_2(CH_2{=}CH_2)(OH)]^- + H_2O \xrightarrow{慢} [PdCl_2(CH_3CH_2OH)(OH)]^- \quad (51)$$

$$[PdCl_2(CH_3CH_2OH)(OH)]^- \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2Cl^- + H_3O^+ \quad (52)$$

目前工艺上采用的有“一步法”和“两步法”两种流程。Wacker 工艺在反应过程中需要加入大量的盐酸，同时产生大量的有害的有机氯化物，所以目前有用磷钼钒酸盐多氧阴离子取代原工艺的氯化铜助催化剂，钒是活性组分。

3.4.2. 乙烯液相催化氧化制备醋酸乙烯

醋酸乙烯主要用于生成高聚物和共聚物。生产工艺有乙炔液相法、乙炔气相法、乙烯液相法、乙烯气相法等。乙炔气相法使用的催化剂是负载于活性炭上的醋酸锌。乙烯液相法生产醋酸乙烯工艺与乙烯液相法生产醋酸的 Wacker 工艺很是相似，催化剂是含醋酸钠的 $PdCl_2$ 溶液，以醋酸为溶剂。反应机理与乙烯氧化制乙醛的 Wacker 机理相似，都与 Pd 和 Pd^{2+} 的氧化还原循环有关，见图 4。只是对于生成乙醛的过程，乙烯是和 H_2O 反应，而不是醋酸。

乙烯和醋酸液相氧化的机理，首先是醋酸 Pd^{2+} 上经历类似四极中间体的过渡态和中心金属钯配位，随后乙烯也通过 σ-π 络合与中心金属钯配位，通过醋酸的插入反应形成的醋酸乙酯中间体经历 β 氢消除生产醋酸乙

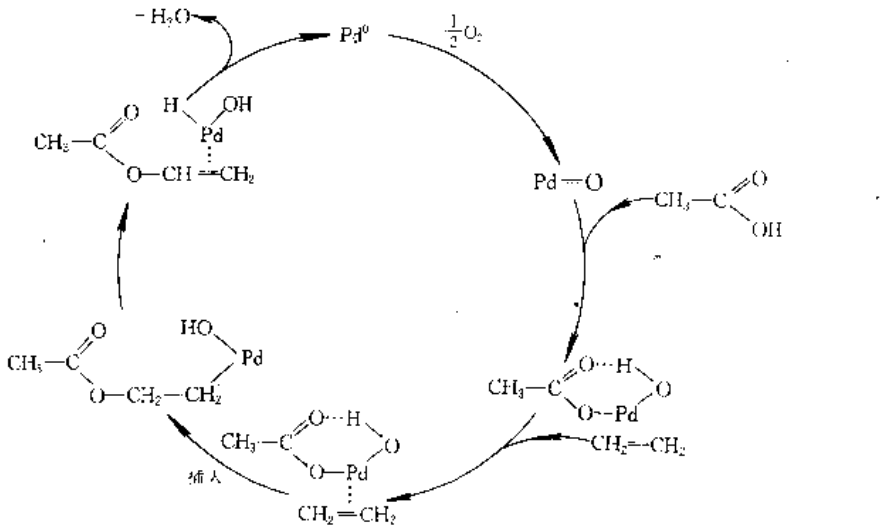


图 4　乙烯制醋酸乙烯的催化循环

烯，同时 Pd^{2+} 被还原为 Pd。由于邻近的极性C—O醚键的存在，使得 β 氢消除反应更易进行。

烯烃的乙酰化反应初期报道使用的催化剂是均相的Pd盐和醋酸钠的混合物催化剂，但是后来形成了以负载的Pd金属为催化剂的工业化过程，即乙烯氧化生成醋酸乙烯的气相氧化工艺，其突出的优点是选择性高、产品纯度高。Pd金属催化剂和Pd(Ⅱ)体系催化剂催化的烯烃乙酰化反应机理不同，在Pd金属催化反应中，即使水含量相当高，醋酸乙烯也是唯一的产物，而在Pd(Ⅱ)体系催化剂存在下，即使存在少量的水(0.2%～1.0%)都会导致生成乙醛。可见，由于Pd原子的价态不同，醋酸乙烯是通过两条不同的反应路线生成的。目前醋酸乙烯的生成大都采用以负载的Pd金属为催化剂的非均相催化氧化工艺，主要有Bayer法和USI法。

3.5. 丙烯液相催化氧化

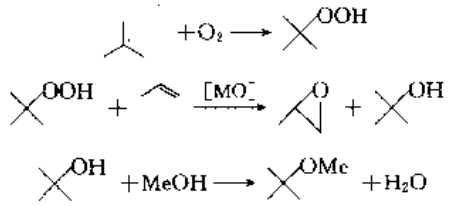
3.5.1. 丙烯液相催化环氧化制备环氧丙烷

环氧丙烷可用于生产聚氨酯、丙二醇和甘油，还是非离子表面活性剂的原料。众所周知，乙烯在Ag催化剂的存在下可高效地生成环氧乙烷，但是在相同的条件下丙烯却不能选择生成环氧丙烷，这是由于烯丙位C—H键和烯烃双键之间的氧化反应竞争的缘故，实际上只有在毫秒级的接触时间里才能观测到环氧丙烷[14]。目前丙烯液相环氧化制环氧丙烷的工业制法有氯醇法、丙烯和烃类共氧化法等。

环氧丙烷的传统生产工艺是氯醇法。在常压下，反应温度为35～45℃时丙烯与次氯酸反应得到氯丙醇的混合物，经皂化生成环氧丙烷，然后精馏得到产品环氧丙烷。收率约90%（重量），副产物是二氯丙烷等。

丙烯和烃类共氧化法常包括烃类过氧化物的制备、丙烯的环氧化、醇的脱水等，产物为环氧丙烷和相应的醇或烯烃。尽管反应工艺步骤比较多，但效率比氯醇法高。所选用的烃类一般有乙苯、异丁烷和环己烷，相应的烃过氧化物常为氢过氧化乙苯、叔丁基过氧化氢和环己烷过氧化物，还有采用乙醛、丁酮等进行共氧化反应。共氧化法由于所选择烃类的不同而具有不同的反应，其中具有代表性的是选用异丁烷为原料的Arco工艺和选用乙苯为原料的Shell SMPO工艺，见图5。在Arco工艺中，生成的叔丁基过氧化氢在均相钼催化剂的存在下生成环氧丙烷，副产物叔丁醇可与甲醇反应生成汽油添加剂甲基叔丁基醚(MTBE)，整个反应构成了从基本原料丙烯、异丁烷、甲醇和氧生产环氧丙烷和MTBE的转化。在Shell SMPO工艺中，生成的氢过氧化乙苯和丙烯在非均相催化剂 Ti^{N}/SiO_2 存在下生成环氧丙烷和醇，醇经脱水生成苯乙烯，整个反应构成了从基本原料丙烯、乙苯和氧生产环氧丙烷和苯乙烯的转化。其中乙苯和丙烯的共氧化法工艺是工业化生产环氧丙烷的主要方法，其产量占世界环氧丙烷总产量的1/3。

路线一：Arco的丙烯和烃类共氧化法制环氧丙烷工艺



路线二：Shell SMPO的丙烯和烃类共氧化法制环氧丙烷工艺

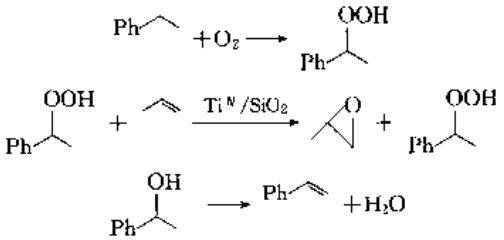


图5 Arco和Shell SMPO的丙烯和烃类共氧化法工艺的比较

烷基过氧化氢在均相催化剂（Mo，W，V，Ti）或非均相催化剂 Ti^{N}/SiO_2 存在下的环氧化反应对很多烯烃都适用。但是当使用 H_2O_2 为氧化剂时，由于水是强配位分子，该反应被强烈抑制。与之相反，钛硅分子筛催化剂(TS-1)即使用30%的 H_2O_2 为氧源时，对烯烃的环氧化反应也十分有效。

3.5.2. 丙烯液相催化氧化制备丙酮

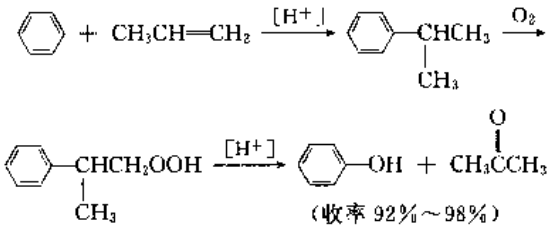
丙烯在氯化钯和氯化铜存在下液相氧化主要得丙酮和丙醛，反应机理与乙烯氧化制乙醛的反应相似，插入氧的位置均服从马尔可夫尼可夫规则。在氧气的纯度为92%、反应温度90～120℃、反应压力0.9～1.2MPa时，丙烯转化率约为99%，丙酮收率约为92%～94%，丙醛收率约为0.5%～1.5%。丙烯、丁烯的液相氧化与乙烯氧化的工艺相似，流程也分“一步法”和“两步法”两种，差别只是在产品分离精制部分。

3.6. 异丙苯液相催化氧化

苯酚主要用于生产酚醛树脂、聚环氧化物、聚碳酸酯等。生产苯酚的方法很多，工业上生产苯酚的方法主要是以苯为原料的异丙苯法和甲苯氧化法，虽然异丙苯法因为其很高的选择性而在苯酚的工业生产中占有主导地位，但甲苯氧化法由于甲苯价格低和工艺步骤少而显示了较好的前景。它们的工艺路线的对比见图6。

异丙苯氧化过程按自由基机理进行，包括链引发、链传递和链终止3个步骤。异丙苯的 α 氢的断裂能较小，故常是 α 氢断裂形成自由基。异丙苯自由基的引发可能按三分子引发机理进行，见式(53)。链传递首先是芳基自

路线一：以苯为原料的异丙苯法工艺



路线二：以甲苯为原料的甲苯氧化法工艺

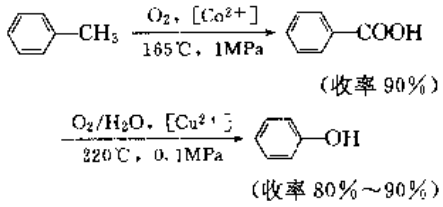
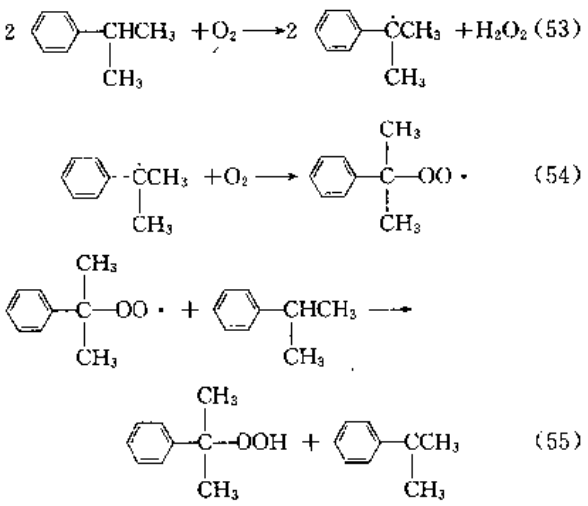
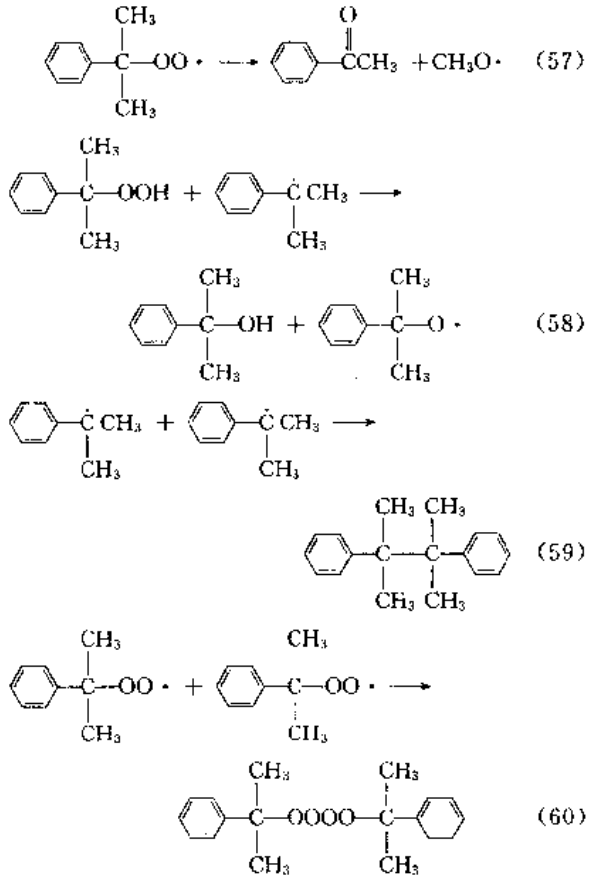


图6　苯酚生产两条工艺路线的比较

由基与氧生成过氧化物自由基，见式（54），然后再与异丙苯作用生成氢过氧化异丙苯，见式（55），氢过氧化异丙苯在酸和水的存在下，生成烃氧离子，经离子重排，苯基迁移到氧原子上，随后生成的半缩酮水解成为苯酚和丙酮，见式（56）。



过氧化物自由基也可按式（57）分解生成苯乙酮。氢过氧化异丙苯在温度大于100℃时也可分解成自由基，有可能按式（58）或（59）的形式进行，其中反应（58）是生成二甲基苯甲醇的主要途径。链终止则按式（59）、（60）进行：



异丙苯法生产苯酚和丙酮的工艺包括：异丙苯氧化生成氢过氧化异丙苯；氢过氧化异丙苯的浓缩；氢过氧化异丙苯加酸分解和分解产物的精馏。异丙苯的氧化反应在110～130℃、压力0.29～0.49MPa下进行，在反应过程中要维持氧过量，并限制反应温度和氢过氧化异丙苯的浓度，要加碱中和酸性中间产物。氢过氧化异丙苯通常用物理方法从反应物料中提取出来，氧化后的物料经真空精馏蒸出未反应的异丙苯和水。氢过氧化异丙苯的分解最佳温度为50～60℃，在硫酸的作用下，其主要分解产物是苯酚和丙酮。

3.7.　甲苯、二甲苯液相催化氧化

甲苯与二甲苯在催化剂存在下的液相氧化相似，均使用钴催化剂。由于Co^{3+}/Co^{2+}的氧化还原电位比较大，故烃类可以使Co^{3+}还原。链引发见式（61），过程中生成$[PhCH_3\cdot]^+$自由基阳离子，通过质子转移机理生成烷基芳烃自由基，随后与氧迅速反应，见式（62），接着经历下面的一系列链的传递生成苯甲酸，见式（63）～（68）。与烷基过氧化氢不同，在醋酸溶液中PhCOOOH对Co^{2+}的氧化反应经历的是非均裂的反应机理。

$$PhCH_3+Co^{3+}\longrightarrow [PhCH_3\cdot]^++Co^{2+}\longrightarrow PhCH_2\cdot+H^-+Co^{2+} \quad (61)$$

表6 其他芳烃的LPO过程

原料	产物	催化剂①	反应工艺	收率,%(重量)
邻二甲苯	邻苯二甲酸	Co/Br	Progil法：150～250℃	
对二甲苯	对苯二甲酸	Co/Mn/Br	硝酸氧化法：180～200℃，1.5MPa	
		Co	高温氧化法：200～230℃，1.5～3MPa	90～95
			低温氧化法：100～150℃，1.5～3MPa	95～97
间二甲苯	间苯二甲酸	Co/Mn/Br	170～230℃，2～3MPa	
1,2,4-三甲苯	1,2,4-苯三甲酸	Co/Mn/Br	170℃，2.16MPa	>97
1,2,4,5-四甲苯	1,2,4,5-苯四甲酸	Co/Mn/Cr/Br	160～230℃，0.7～3.5MPa	
2,6-二异丙基萘	2,6-萘二羧酸	Pd/Co/Mo/K/Br	200℃，3MPa	90
二异丙苯	苯二酚		制备烷基过氧化氢：95～110℃，0.4～0.5MPa	
		离子交换树脂	烷基过氧化氢分解：70℃	
间异丙基甲苯	甲酚	有机碱，有机膦	制备烷基过氧化氢：120～125℃，0.56MPa	
2-甲基萘	2-甲基-1,4-萘二醌	PMoV-n (H_2O/HOAc)	120～140℃，0.3～0.8MPa	64

① 催化反应过程除2-甲基萘的液相氧化反应外均以醋酸为溶剂。

$$PhCH_2\cdot + O_2 \longrightarrow PhCH_2OO\cdot \quad (62)$$

$$PhCH_2OO\cdot + PhCH_3 \longrightarrow PhCH_2OOH + PhCH_2\cdot \quad (63)$$

$$PhCH_2OOH + Co^{2+} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Ph\dot{C}O + OH^- + H_2O + Co^{3+} \quad (64)$$

$$Ph\dot{C}O + O_2 \longrightarrow PhCOOO\cdot \quad (65)$$

$$PhCOOO\cdot + PhCH_3 \longrightarrow PhCOOOH + PhCH_2\cdot \quad (66)$$

$$PhCOOOH + Co^{2+} \longrightarrow PhCOO\cdot + OH^- + Co^{3+} \quad (67)$$

$$PhCOO\cdot + PhCH_3 \longrightarrow PhCOOH + PhCH_2\cdot \quad (68)$$

如果反应物是二甲苯，氧化产物只能停留在$CH_3(C_6H_4)COOH$阶段，而不继续反应。以前对此解释为羰基对甲基活性的强烈抑制，但对甲基苯甲酸酯可以被迅速氧化。另外一种具有说服力的解释认为，在氧化过程中生成了有抑制作用的酚类物质，苯酚被认为是一种强的自由基反应抑制剂[16]。比较好的解决办法是，在高浓度的锰盐或钴盐中加入少量NaBr，则可使两个甲基同时氧化，反应生成对苯二甲酸，其机理见式(69)、(70)。

$$ROO\cdot + HBr \longrightarrow ROOH + Br\cdot \quad (69)$$

$$Br\cdot + RH \longrightarrow HBr + R\cdot \quad (70)$$

Co/Mn/Br催化剂在反应体系中具有协同效应。有Co^{3+}存在时，Br^-失去一个电子被氧化为溴原子，溴原子容易和溴离子反应生成$Br_2^-\cdot$，随后和芳烃反应生成自由基，见式(71)～(73)。如醋酸溶剂中只有钴盐单一组分，Co^{3+}对甲基苯甲酸的反应很慢。单独存在的Br^-可被ArCOOOH通过非均裂机理生成HBr，在钴盐存在下Br^-被氧化成链传递剂溴原子。在锰离子和溴离子存在下，ArCOOOH把Mn^{2+}氧化为Mn^{3+}的反应速度很慢；相反，在三组分催化剂存在下，Co^{3+}可迅速地将Mn^{2+}氧化为Mn^{3+}，Mn^{3+}将Br^-氧化为溴原子，后者再从反应物摘取一个氢原子生成苯甲基自由基。Co^{3+}通过对Mn^{2+}的氧化而使Mn^{2+}保持较低的浓度，这样就可以防止Co^{3+}对醋酸的脱羧基化反应，从而使得在反应条件下有Co^{3+}离子导致的醋酸分解反应可以忽略不计。使用Co/Mn/Br三组分催化剂比不使用溴离子时可以允许较高的反应温度和较低的催化剂浓度，唯一不利的因素是由于使用了腐蚀性较高的溴离子，必须使用钛材反应器。解决这个问题的方法还有使羧基转变为酯基等其他方法。

$$Co^{3+} + Br^- \longrightarrow Co^{2+} + Br\cdot \quad (71)$$

$$Br^- + Br\cdot \longrightarrow Br_2\cdot \quad (72)$$

$$Br_2^-\cdot + ArCH_3 \longrightarrow ArCH_2\cdot + Br^- + HBr \quad (73)$$

目前世界上生产对苯二甲酸的主要方法是Amoco法，该法采用Co/Mn/Br催化剂，以醋酸为溶剂、空气为氧化剂，一步将对二甲苯氧化成对苯二甲酸。反应过程中的CO_2低温时主要来自对二甲苯，高温时主要来自醋酸。反应的转化率达100%，选择性在95%以上[34]。

还有其他一些芳烃的液相氧化反应，如表6所示。

4. 烃类非均相催化氧化过程

烃类非均相催化氧化过程是过渡金属复合氧化物催化剂中研究得最多，同时也是最主要的一类[16]。烃类氧化过程常涉及饱和或不饱和的碳碳键或碳氢键，反应过程是强放热的，如深度氧化反应出现在选择氧化过程中，反应热就更大了。这就要求催化剂和反应器能够胜任传热传质方面的要求，一方面要求催化剂具有合适的组成及分布，合适的比表面、孔容、孔结构，且具有良好的导热性能；另一方面对于反应器的热交换性能提出了很高的要求，工业上常采用列管式固定床反应器、流化床反应器和移动床反应器，还常在反应过程中加入水蒸气，利用其较大的比热带走反应热，同时水蒸气还能调整催化剂表面的酸碱度。由于反应一般是在烃类原料和氧气混合

的情况下进行的，根据其气相组成，有可能发生自燃现象，这就要求在反应器的设计和工艺操作等方面要注意安全。工业上主要的气相烃类催化氧化过程见表7。

表7　烃类非均相气相催化氧化过程

原　料	产　物	转化率,%	选择性,%
乙烯/氧气	环氧乙烷	15	80
乙烯/空气/HCl	1,2-二氯乙烷	>95	>95
乙烯/氧气/HCl	1,2-二氯乙烷	>95	>97
丙烯/空气	丙烯醛	>90	80～85
丙烯/空气/NH_3	丙烯腈	>99	73～77
异丁烯/空气	甲基丙烯醛	>97	85～90
苯/空气	顺酐	98	75
正丁烷/空气	顺酐	75～90	67～72
萘/空气	苯酐	>99	84
邻二甲苯/空气	苯酐	>99	79

烃类非均相催化氧化的过程按照反应产物来分，又可分为下述5类反应：① 生成碳链不变的含氧化合物；② 生成碳链不变的非含氧化合物，如氧化脱氢反应；③ 生成碳链增长的化合物，如氧化偶联反应；④ 生成含有杂原子的化合物，如氨氧化等反应；⑤ 碳链降解氧化反应，如完全氧化反应。

生成碳链不变的含氧化合物的非均相催化氧化过程所用的原料很广泛，包含烷烃、烯烃和芳烃等。烷烃分子的活化涉及到C—H键的断裂，该过程所需的活性氧物种一般是催化剂表面的弱吸附氧（O^-、O_2^-等），载体和助催化剂可控制表面缺陷性质和浓度。原料可为甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等，其中甲烷氧化偶联制C_2烃的反应由于转化率较低、选择性不够高以及产物分离困难等原因，至今未取得大的进展；以MoO_3/SiO_2等体系复合氧化物为催化剂的甲烷一步法选择氧化制甲醛，由于其过程难度较大、甲醛收率较低，目前仍只能停留在实验室阶段[17]；以固体磷酸铁为催化剂在氢存在下的低温常压一步法合成甲醇的催化氧化反应收率也较低，目前仍在探索之中；而甲烷部分氧化制合成气方面的研究取得了较大的进展[18]。

烯烃的选择氧化是多相催化研究最活跃的领域之一，在晶格氧插入烃分子的过程中，催化剂和反应物之间同时存在有电子和质子的传递，所以要求催化剂同时具有合适的氧化还原性能和适宜的酸碱性。如果烯烃分子的活化成为反应的控制步骤，则金属阳离子要易于被还原，通过增加表面氧物种的电子云密度使金属阳离子空出能量较低的d轨道，以通过σ-π络合的方式活化烯烃。催化剂的表面存在活性高、导致深度氧化的弱吸附氧（如O^-、O_2^-等）和选择性好的具有一定键强度的M—O氧物种，适当的氧的配位数和M—O键的强度制约着反应的活性、择形性。在烯烃的气相催化氧化过程中，首先烯烃在催化剂的存在下脱去α-H形成烯丙基物种，然后催化剂中的氧物种插入到活化了的烯丙基中，最终气相的氧源将还原态催化剂氧化。主碳链数为3的丙烯和异丁烯在氧化时氧插入到烯丙基的末端，相应生成丙烯醛和甲基丙烯醛。主碳链数大于4的烯烃生成烯丙基中间体，脱去α-H生成相应的二烯，如丁烯和异戊烯氧化脱氢分别生成了二烯和异戊二烯。

在芳烃的气相氧化中，酸酐的环状结构使其具有较高的稳定性，不容易进一步氧化。芳烃的多相选择催化氧化和选择氧化的两个反应之间存在着竞争，其中温度起着决定性的作用，故在实际操作中为了兼顾选择性与转化率，温度常控制保持在比较狭窄的范围内，催化剂在选择氧化过程中起着重要的作用，为了减少深度氧化，必须适当控制催化剂表面的吸附氧负离子的浓度，因而对于这类反应常选用n型半导体催化剂，较为典型的催化剂是以V_2O_5为基础的复合氧化物催化剂，再加入各种调变催化剂电子因素和空间因素的助催化剂，必要时选用合适的载体，以解决催化剂传热传质和寿命等的问题。由于芳烃具有苯环的结构，它可以在催化剂表面上形成各种吸附态，而各吸附态所倾向生成的目的产物并不一样。氧同样也存在着多种吸附中间物种，它们对芳烃的氧化能力大小不同，例如晶格氧O^{2-}被认为是参与选择氧化的物种，而O_2^-、O_2^{2-}、O^-等中间物种被认为是参与非选择氧化过程的。根据各种芳烃氧化反应的实际控制步骤调节各种助催化剂，如果芳烃的吸附是速度控制步骤，则应该使催化剂表面的活性中心（如V^{5+}）的半导体能带尽量呈未充满状态，以提供较低的空能级接受电子，因为烃有正离子化倾向；若气相分子氧的的吸附是速度控制步骤，而氧有负离子化倾向，因而应使半导体能带尽量充满以提供较高能量的电子（如V^{4+}）。

烃类的氧化脱氢是烃类氧化反应中重要的一类。目前生产烯烃的主要方法是蒸汽裂解法，但该过程由于必须要为反应提供大量的热能，同时还存在积炭的问题，使得开发出热力学上有利的氧化脱氢替代工艺迫在眉睫。烃类脱氢是加氢的逆过程，它包括C—H键的断裂和碳碳双键或三键的生成。烃类脱氢反应是强吸热反应，催化脱氢要求高温反应，并受平衡转化率限制，同时高温有利于烃类分子的C—C键断裂，从而降低了反应的选择性。氧化脱氢过程中C—H键活化后均裂，常用的氧化脱氢催化剂一般为过渡金属如Bi、Mo、W、Sn、Sb、V、Co的复合氧化物体系，由于在反应体系中加入能与氢结合的氢接受体如O_2、卤素、含硫化合物，使平衡向脱氢方向移动，克服了热力学平衡的限制，从而有可能提高反应转化率和选择性，同时也由于氢接受体与氢结合时放出大量的热量，使原来强吸热的脱氢反应变为放热的氧化脱氢反应，使之可在较低的温度（一般降低100～200℃）

下反应，且不必要在减压条件下反应，大大降低了能耗，例如在400℃、0.1MPa条件下，丁烯直接脱氢生成丁二烯的平衡转化率只有9%，丁烯氧化脱氢平衡转化率近100%。但由于完全燃烧反应在热力学上更为有利，且氧存在众多的吸附物种，使反应有很多可能性，从而使提高选择成为至关重要的事情，使得该过程无论在经济上还是在环保上都能满足要求。

在氨氧化反应中，丙烯、正丁烯、异丁烯等含有3个以上碳原子的烯烃与双键相连的α碳原子上若存在氢，则由于其 sp^3 轨道和双键的 p-π 电子存在超共轭效应，使α氢的解离能变小，容易在氧化催化剂的存在下脱去α氢而生成烯丙基中间体，并进一步反应生成产物。最近对于烷烃的直接氨氧化也进行了研究，如丙烷氨氧化一步转化成丙烯腈，该工艺路线在环保和经济上的优点超过丙烯氨氧化法。

完全氧化场合是要求把烃类深度氧化成 CO_2 和 H_2O。烃类和有机物常具有恶臭和刺激性，对人类和动植物都有害，而且在紫外线照射下和氮氧化物发生光化学反应，产生过氧化酰基硝酸酯、臭氧、醛类等，形成光化学烟雾，对人类和动植物更有害。由于环境意识的不断提高，包括完全氧化在内的环保催化剂的开发成为很活跃的研究领域之一，如现在采用催化燃烧的方法处理工业上排出的有机废气和汽车尾气。

4.1. 烃分子中引入氧的氧化过程

4.1.1. 甲烷氧化制备合成气

合成气是CO与 H_2 的混合物，是广泛使用的化工原料气体，用来提供合成氨、重油加氢等过程所用的 H_2 以及甲醇羰基合成制备醋酸等过程中用的CO。合成气还可用Cu/ZnO催化剂直接合成甲醇，见式(74)；或用Co、Fe或Ru催化剂通过费-托合成制备合成柴油、燃料，见式(75)。合成气在工业上主要通过甲烷的蒸汽重整过程生产，见式(76)，这是一个强吸热反应，反应温度为900℃，压力为3MPa，在管式炉中进行，反应停留时间为数秒。

$$CO+2H_2 \longrightarrow CH_3OH \quad (74)$$

$$nCO+2nH_2 \longrightarrow (CH_2)n+nH_2O \quad (75)$$

$$CH_4+H_2O \xrightarrow{\text{Ni 催化剂}} CO+3H_2 \quad \Delta H^{\ominus}_{298}=+205\text{kJ/mol} \quad (76)$$

甲烷直接氧化制备合成气反应从热力学上来说是有利的，见式(77)，但燃烧副反应在热力学上更为有利，见式(78)。

$$CH_4+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO+2H_2 \quad \Delta H^{\ominus}_{298}=-36\text{kJ/mol} \quad (77)$$

$$CH_4+2O_2 \longrightarrow CO_2+2H_2O \quad \Delta H^{\ominus}_{298}=-804\text{kJ/mol} \quad (78)$$

甲烷直接氧化制备合成气反应所采用的催化剂有Rh或Pt的涂层一体化催化剂[19]。对于Co、Rh或Pt催化剂具有相似的选择性，但Rh催化剂对 H_2 的选择性相对高一些，这些产物分布的变化也影响了放出的反应热。甲烷直接氧化制备合成气工艺与甲烷蒸汽重整制备合成气工艺相比，具有以下优点：① 生成的合成气中的 CO/H_2 比值更适合于甲醇合成、费-托合成等下游反应；② 氧化反应是放热的，反应能够自发进行，节省了大量的操作费用；③ 在Rh催化剂上的直接氧化反应的合成气收率高（在 CH_4 转化率约100%时，对CO和 H_2 的选择性大于90%），与蒸汽重整法的合成气收率相当，而反应时间前者小于10ms，后者需要1s。短的停留时间对于将中间产物作为目标产物的选择氧化过程来说是非常重要的，首先是如果停留时间较长，必然流速要降低，致使反应体系的传热传质效果下降，从而转化率有可能降低；其次，由于所要的产品是串联、并联反应中的中间产物，长的停留时间容易造成中间产物的深度氧化，从而使选择性下降。短的停留时间不仅增强了传热传质的效果，而且降低了气相自由基之间的导致深度氧化的反应，从而提高整个反应的选择性。

4.1.2. 丙烷气相催化氧化

以丙烷为原料的一步法氧化，由于工艺简单、原料价廉等优点，其收率只要达到50%（摩尔）便可具有竞争力。与丁烷氧化制顺酐相似，此反应也是一个结构敏感反应，但由于丙烷的化学惰性，反应温度一般较高，要求催化剂在较高的转化率下具有较好的选择性，这就需要催化剂要同时具有较强的酸性和适宜的氧的活性。

丙烷催化剂的研制开发受丁烷氧化制顺酐催化剂的启发，目前有V-P-O、V-Mg-O、Bi-Mo-O、Sb-Sn等体系的催化剂[20]。在催化剂或原料中加入有机或无机卤化物，如二氯乙烷、三氯化钛等，可提高反应活性，对于V-P-O催化剂，在500℃下催化剂表面不存在弱吸附氧。丙烷首先与催化剂表面的双键（V═O）氧作用，脱氢生成的 $C_3^=$ 附在L酸中心（V^{4+}），然后由晶格氧氧化成丙烯醛，最后在B酸的参与下进一步氧化成丙烯酸。生成的乙酸是通过水合反应的机理进行的。XPS的研究结果表明，在丙烷的氧化反应过程中，催化剂中V的价态在 V^{4+}、V^{5+} 之间构成循环。反应系统的 H_2O 的分压增大使反应活性降低，但导致选择性的提高，这是由于 H_2O 存在于L酸的中心配位，阻碍了 V^{4+} 氧化为 V^{5+}，使V═O相对隔离，同时增加了反应所需的B酸量[21]。催化剂的选择性随V/P比的增加而单调上升，但转化率则在V/P比略小于1时达到最高。当V/P比大于1时催化剂主要是角共享的扭曲八面体 $VOPO_4$（V^{5+}）晶相，当

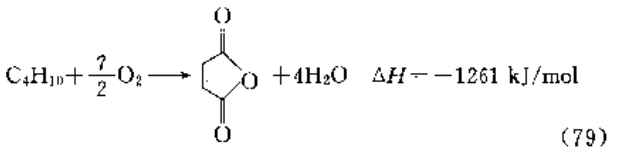
V/P比小于1时主要是边共享的扭曲八体 $(VO)_2P_2O_7$ (V^{4+}) 晶相。O_2 的浓度升高使反应转化率显著增加，而选择性平稳下降，可见氧的活化成为反应的速度控制步骤，反映催化剂对氧的吸附或晶格氧传递速率能力较差。如果能成功地将丙烷氧化成丙烯醛的单程收率提高到20%～25%，并采用循环工艺，则可望实现工业化。

4.1.3. 正丁烷气相催化氧化

顺酐（MA）是重要的有机化工原料，以前一直用作合成不饱和聚酯树脂、γ-丁内酯和富马酸等的原料，近年来又开始用作生产1,4-丁二醇和四氢呋喃（THF）的中间原料。

早在20世纪60年代，顺酐的生产绝大多数是以苯为原料，到了70年代，苯的价格上涨，使C_4烃特别是正丁烷成为更有利的原料。正丁烷工艺具有潜在收率较高、碳的使用效率较高、环境污染小、原料来源丰富的优点，而且提供了更加合理的利用丁烷的途径等。到1986年，美国所有的顺酐装置全部采用正丁烷原料，国外新建的顺酐装置也全部采用正丁烷原料。目前正丁烷氧化生产顺酐大多数采用固定床工艺。

正丁烷和空气或氧气的反应，主反应见式（79），副反应见式（80）。



$$C_4H_{10}+\frac{7}{2}O_2 \longrightarrow \text{(顺酐)} + 4H_2O \quad \Delta H=-1261\ \text{kJ/mol} \tag{79}$$

$$C_4H_{10}+\frac{11}{2}O_2 \longrightarrow 2CO+2CO_2+5H_2O \quad \Delta H=-2091\ \text{kJ/mol} \tag{80}$$

正丁烷氧化制顺酐催化剂的研究最初经历了类似苯法催化剂的V-Mo等体系过程。随着研究的深入，人们发现以焦磷酸氧钒为主体的V-P-O体系催化剂有较高的活性和选择性，目前工业上应用的催化剂全部为这一体系的产物。其他体系催化剂如Co-Mo，Fe-Sb-Mo等复合氧化物催化剂也在研究之中。

正丁烷在V-P-O体系的催化剂上选择氧化制顺酐是典型的结构敏感反应。一般认为焦磷酸氧钒 $(VO)_2P_2O_7$ 是V-P-O体系的催化剂的活性相，特别是含有少量 $VOPO_4$ 的杂晶。$(VO)_2P_2O_7$ 晶体结构很容易失去氧而发生晶体结构变形，而 $(VO)_2P_2O_7$ 的（020）面与正丁烷具有适配性，有关文献确认V-P-O体系的催化剂活性相存在 α-$(VO)_2P_2O_7$、β-$(VO)_2P_2O_7$ 和 γ-$(VO)_2P_2O_7$ 这3种异构体，丁烷的活性 $\beta>\gamma>\alpha$，而顺酐的选择性则 $\alpha>\gamma>\beta$。丁烷选择氧化的反应机理较为复杂，从丁烷到顺酐经历脱氢和选择氧化，而催化剂本身则经历了被烃类氧化和再被气相氧氧化的催化循环。通常认为 $(V{=}O)V^{4+}$ 是脱氢的活性中心，而 V^{5+} 是烯烃氧化的活性中心，显然催化剂的晶格 O^{2-} 参与了烯烃的选择氧化，活性相通过 $(VO)_2P_2O_7$ 杂质离子的加入和晶体结构的转变来提供促成这一过程。催化剂表面的各种氧阴离子与烃类的深度氧化有关，为了抑制深度氧化，必须控制催化剂表面的吸附氧离子的浓度，所以选用n型半导体（如 V_2O_5）为重要组分是必然的。

V-P-O体系催化剂的助催化剂有Zn、Sb、Mo、Fe、Co、Ni、Bi、Cu、Cd、Li、Sn、Nb、Mn及稀土元素La、Pr、Ce、Er等。微量助催化剂的添加可影响催化剂的组成、结构和晶型，调节催化剂的酸碱度及V-P的配位络合状态，极大地提高催化剂的选择性和活性，增加催化剂的强度，减少磷的流失，延长催化剂的寿命。

V/P比值是影响催化剂性能的关键因素，大多数文献报道认为V/P在1/2～1/1之间较佳，其中V/P在1.2/1附近更理想，催化剂的体相和表相的V/P比不同，表面钒含量及结构对催化剂的反应性能起着决定性的作用，但通常通过控制体相的V/P比来达到对表相V/P比的控制。当V/P增加时，催化剂所需的活化时间也随着延长，这可能与P对催化剂的氧化活性起阻滞作用有关，在一定范围内可调节氧化选择性，降低深度氧化，增加丁烷氧化制顺酐的收率；当P过量太多时，则会导致催化剂的活性下降。

影响催化过程的因素很多，存在其他许多值得研究的方面，如催化剂结构中存在的大量的无定形物质在催化循环中所起的作用，活化气氛对催化剂反应性能的影响，催化剂制备中的溶剂和还原剂等[22]。

目前，对于正丁烷氧化制顺酐的膜催化剂的研究和开发正在引起人们的关注。由于膜反应器可使反应物从膜两侧进料，可以避开爆炸极限问题，提高原料气中正丁烷的浓度，同时选用对氧气具有传递、活化作用的膜可提高反应的选择性及收率[23]。

正丁烷氧化制顺酐工艺主要有以Halcon/SD工艺为代表的固定床工艺和以ALMA技术为代表的流化床工艺。在80年代末期，出现了流化床工艺替代固定床工艺的趋势，同时后处理系统也在由水洗涤、薄膜蒸发等向有机溶剂连续回收工艺过渡，在回收精制方面由有机溶剂（如正丁醇）代替通常的水-二甲苯吸收脱水工艺[24]。同时新工艺的研究仍在不断继续，如孟山都公司和杜邦公司开发的移动床（transportbed）工艺，又称循环流化床工艺，由提升管反应器和流化床反应器组成，在提升管反应器中催化剂在没有气相氧的情况下利用其晶格氧将正丁烷氧化为顺酐，反应选择性高。被还原的催化剂在流化床反应器中由空气氧化，这样可以避免固定床工艺中的热点问题。

4.1.4. 乙烯气相催化环氧化

环氧乙烷的用途十分广泛，水解可生成乙二醇，用作

防冻剂，还可用来生产聚酯树脂、纤维等。目前工业上均采用氧气或空气直接环氧化法生产，世界范围内环氧乙烷的年产量是10Mt。

乙烯环氧化反应的主反应见式(81)；副产物只有二氧化碳和水，见式(82)、(83)。该反应的动力学包括两个平行反应和一个串联反应，如图7所示。

$$CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_2{-}CH_2 \quad \Delta H = -117kJ/mol \tag{81}$$

$$CH_2{=}CH_2 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O \tag{82}$$

$$CH_2{-}CH_2 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O \tag{83}$$

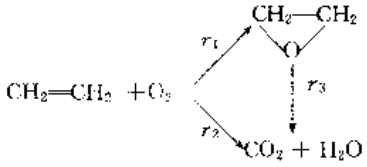


图7 乙烯环氧化生成环氧乙烷的反应历程

目前工业上所用的催化剂是由还原的Ag分散在低表面的α Al_2O_3载体上构成，助催化剂常用碱金属、碱土金属、稀土金属和卤素等，最近几年开发出的助催化剂主要有铬、钼、钨、硫[25]及铼、钪、钴和氟等[26]。助催化剂的加入提高了反应的活性、选择性和稳定性，降低了反应温度，缩短了诱导期。近来对载体也进行了大量的研究，在载体制备中加入碱金属、碱土金属、硅、锆、锡和卤化物[27]。在气相中引入氯化物，如氯乙烷、二氯乙烷、氯乙烯，其他还有含氮化合物、含硫化合物、含磷化合物，以提高催化反应性能。反应过程常以N_2气为致稳剂，以二氯乙烷为副反应抑制剂。

80年代以来，具有争议的乙烯环氧化机理得到了较为一致的结论，即吸附态原子氧是乙烯催化氧化的关键氧物种[28]，弱吸附氧原子（亲电子性）参与乙烯的选择氧化，强吸附氧原子（亲核性）参与乙烯的完全氧化。高氧覆盖度导致弱吸附氧原子，低氧覆盖度导致强吸附氧原子。吸附氧原子与相邻的吸附态乙烯相互作用成环，在Ag—O键断裂的同时生成环氧乙烷。分子氧在Ag催化剂表面的解离吸附可形成下表层的原子氧，即溶解氧，铼等助催化剂可促进这一过程，形成较多的溶解氧，提高了选择性[29]。通过诸多方面的改进，乙烯的选择性由原先的74%提高到84%以上。膜催化反应在乙烯环氧化方面也取得了一些进展，如以Ag为催化剂的膜催化反应，当温度为250～400℃、反应压力为1.0～2.0MPa时，反应的转化率为10%，选择性大于75%。

乙烯氧化生产环氧乙烷按原料不同常分为空气法和氧气法。反应温度一般在200～300℃，反应压力一般在1.0～3.0MPa。其工艺也在不断完善，如采用分子筛变压吸附法回收排放气中的乙烯，利用半渗透膜从循环气中副产氩气，利用CO_2超临界萃取技术回收环氧乙烷或以碳酸乙烯酯等有机溶剂回收，等等。

4.1.5. 丙烯气相催化氧化

丙烯是重要的石油化工原料。丙烯醛是最简单的不饱和醛，是生成丙烯酸的中间产物，也是制造饲料添加剂蛋氨酸的重要原料。丙烯气相氧化制丙烯醛的催化剂早期有Cu_2O-SiC[30]、CuO-Se催化剂，但存在着很多问题，如Cu_2O-SiC催化剂为了保持高的选择性必须降低丙烯的转化率，而CuO-Se催化剂又有由于硒的蒸发而使活性降低的问题。目前工业上几乎所有的工业过程使用钼酸铋型催化剂，通过对丙烯的选择氧化来生产丙烯醛，CO_2和乙醛是主要的含碳副产物。丙烯气相氧化制丙烯醛的主反应见式(84)，副反应见式(85)～(87)。

$$CH_2{=}CHCH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2{=}CHCHO + H_2O \quad \Delta H = -347kJ/mol \tag{84}$$

$$CH_2{=}CHCH_3 + \frac{9}{2}O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 3H_2O \quad \Delta H = -1936kJ/mol \tag{85}$$

$$CH_2{=}CHCHO + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 2H_2O \quad \Delta H = -1589kJ/mol \tag{86}$$

$$CH_2{=}CHCH_3 + 2O_2 \longrightarrow CH_3CHO + CO_2 + H_2O \quad \Delta H = -814kJ/mol \tag{87}$$

目前应用最为广泛的是钼酸铋型催化剂[30]，以Fe、Co、Ni、W、Sn、Sb、Cr、Mn、Si、P、As、U、B和微量的碱金属及碱土金属等氧化物为助催化剂。各种氧化物之间形成固溶体，其作用有可能是调整催化剂表面的酸碱性，产生晶格缺陷，增加氧离子空位和延长催化剂寿命等。多组分催化剂具有反应温度适中，接触时间较短，选择性较高的优点。丙烯氧化催化剂除了钼酸铋型催化剂外，还有U-Sb、Fe-Sb、Sn-Sb体系催化剂。丙烯气相氧化制丙烯醛的膜催化反应取得了较好的结果，以MoO_3为催化剂的膜催化反应的活性是无膜法活性的数千倍，以$Bi_2Mo_3O_{12}$为催化剂的膜催化反应的活性是无膜法活性的几十倍，以Bi_2MoO_6为催化剂的膜催化反应的活性比粉状催化剂的活性高一倍。

丙烯氧化当只有MoO_3时速度很低，而在Bi_2O_3存在下可形成1，5-己二烯，可见主要是铝相在烯烃分子中插入氧，而铋是夺取α氢的活性位。丙烯氧化是按烯丙基和氧插入机理进行的，通常情况下烯丙基的形成是速度控制步骤[31]。首先丙烯在氧化物表面吸附，丙烯用π电子与金属离子形成共价键，然后金属离子邻近的氧原子对活化的丙烯进行亲核攻击，摘取丙烯上的α-H，同时吸

附的丙烯转化为π-烯丙基络合物，此π-烯丙基络合物接着与邻近的氧原子进行反应，形成σ-烯丙基-氧的中间物，最后失去第二个氢原子生成丙烯醛和水，CO_2 是丙烯完全氧化的产物。反应对于丙烯是一级反应，对于氧是零级反应。

丙烯醛进一步氧化可生成丙烯酸，但由于丙烯氧化时生成丙烯酸副产物，所以很多文献报道通过催化剂的调整使丙烯酸成为反应的主产物。一段法合成丙烯酸的催化剂都是把 MoO_3 和 TeO_2 组配，再加入 Co、Sn、Ni 等助催化剂，其中的 TeO_2 也可用 Bi_2O_5 或 As_2O_5 等代替。一段法合成丙烯酸工艺在丙烯浓度为 2%～10%、反应温度为 300～400℃时丙烯的转化率为 60%～100%，生成丙烯酸 40%～60%，主要副产物为丙烯醛。

其他烯烃的气相氧化过程所用的催化剂与丙烯氧化的催化剂基本相同，所用的催化剂体系有 MoO_3-Bi_2O_3-P_2O_5、U_3O_8-Sb_2O_3、As_2O_5-Bi_2O_3、Sb_2O_3-SnO_2、Sb_2O_3-Fe_2O_3 等。反应经历与丙烯气相氧化相似的烯丙基型氧化过程，比较典型的反应见式（88）～（90）。反应（88）为异丁烯氧化生成甲基丙烯醛的反应，使用的催化剂同丙烯氧化制取丙烯醛完全一样，但无论是哪一种催化剂，其选择性都比丙烯氧化时的低。反应（89）、（90）是由最长碳链大于 4 的烯烃生成烯丙基中间体，再进一步在丙烯末端的 C—H 键处脱氢生成二烯类化合物[32]，丁烯氧化脱氢生成丁二烯，异戊烯类氧化脱氢生成异戊二烯。

$$CH_2{=}C(CH_3)CH_3 \xrightarrow{MoO_3\text{-}Bi_2O_3\ 等} CH_2{=}C(CH_3)CHO \quad (88)$$

$$\left.\begin{array}{l}CH_2{=}CHCH_2CH_3\\ CH_3CH{=}CHCH_3\end{array}\right\} \xrightarrow{MoO_3\text{-}Bi_2O_3\ 等} CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \quad (89)$$

$$\left.\begin{array}{l}CH_2{=}C(CH_3)CHCH_3\\ CH_3CH{=}C(CH_3)CH_3\\ CH_3CH_2C(CH_3){=}CH_2\end{array}\right\} \xrightarrow{MoO_3\text{-}Bi_2O_3\ 等} CH_2{=}CHC(CH_3){=}CH_2 \quad (90)$$

4.1.6. 苯气相催化氧化

苯氧化法生产顺酐是传统的顺酐生产技术。由于苯的流化床工艺苯耗高、成本高，苯的固定床工艺逐渐成为主流，并在 70 年代中后期达到最高峰。随后，由于正丁烷原料工艺路线的飞速发展，苯法路线日渐萎缩。

苯氧化法生产顺酐的主反应见式（91），副反应见式（92）、（93）。

$$C_6H_6 + 4O_2 \longrightarrow C_4H_2O_3 + CO + CO_2 + 2H_2O \quad (91)$$

$\Delta H = -1848kJ/mol$

$$C_6H_6 + 6O_2 \longrightarrow 3CO + 3CO_2 + 3H_2O \quad (92)$$

$\Delta H = -3260kJ/mol$

$$C_6H_6 + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow C_6H_4O_2 + 3H_2O \quad (93)$$

$\Delta H = -532kJ/mol$

苯氧化生产顺酐的催化剂有 V-Mo 体系和 V-P 体系催化剂，其中 V-Mo 体系催化剂由于形成固溶体和新的晶型，其活性和选择性能较好，而单纯的 V_2O_5 和 MoO_3 作为催化剂活性均较低。助催化剂大多数为 P_2O_5、Na_2O、Ag_2O、TiO_2、Co_2O_3、B_2O_3、NiO、Bi_2O_3、MnO_2 和稀土氧化物等，其中稀土氧化物对 V-Mo 体系催化剂的助催化作用已得到较为深入的研究[33]。催化剂的载体主要有 SiC、α-Al_2O_3、SiO_2 和 TiO_2 等。关于载体中碱金属的含量对催化剂活性的影响已做了较为深入的研究，文献认为载体中的 Na、K 会向催化剂活性物层迁移，形成无活性相而导致失活。固定床工艺催化剂的载体主要有球状、柱状载体和一些半环状及马鞍状等异形载体。通常认为苯在 V-Mo 系催化剂上的催化氧化机理是：首先苯通过π络合吸附在 V^{5+} 上，苯环的电子云密度降低，达到活化，同时伴随着晶格氧的释放 V^{5+} 被苯还原成 V^{4+}。随后气相分子 O_2 被 V^{4+} 吸附，历经各种氧负离子转变成晶格氧离子 O^{2-}，同时 V^{4+} 转变成 V^{5+}，从而形成了催化氧化还原循环[34]。

苯氧化制顺酐的生产方法主要有 SD 法、VEBA 改良法、Alusuisse 法和联合法（Alusuisse/UCB 法），其中 SD 法最为普及，联合法苯耗较低。其生产顺酐的工艺一般分为氧化工段和精制工段。

4.1.7. 甲苯气相催化氧化

苯甲醛是重要的化工原料，目前一般采用甲苯氯化水解和液相氧化法制取。由于此法具有产物分离困难、污染环境、腐蚀设备、工艺复杂等缺点，近来开发甲苯气相氧化生产苯甲醛的工艺路线倍受关注。

甲苯气相选择氧化制备苯甲醛的催化剂早期有 V_2O_5、Co_3O_4、CuO、MnO_3、Fe_2O_3、Cr_2O_3 等金属氧化物，但收率还是很低。后来研究了钒基和钼基的金属复合氧化物催化剂，这些氧化物相互作用生成新的晶相，成为活性中心，常用的助催化剂有 Sn、Fe、Ag、Bi、Co 等[35,36]。如果在上述的催化剂体系内再添加适量其他元素，可提高催化性能[37]。另外一些文献报道了添加稀土元素 Ce、U 的氧化物对甲苯选择氧化制苯甲醛催化活性的影响，例如在甲苯选择氧化制苯甲醛的 V_2O_5/TiO_2 催化剂中，

U的氧化物的添加将TiO_2（R）大量转变为TiO_2（A），使催化剂的比表面积大大增加，氧化反应的选择性明显提高[38]。通过加入适量的碱金属如K、Na等，可以减弱催化剂表面的酸性，可以调节催化剂表面氧的各种吸附态的数目和强度，但对催化剂的结构影响不大。

在以钒系复合氧化物为催化剂的甲苯的氧化反应过程中，甲苯分子失去电子在催化剂表面生成$[PhCH_3]^+$是反应的控制步骤，催化剂也经历了被甲苯还原再被气相中氧所氧化的V^{4+}和V^{5+}之间的循环，V^{4+}和V^{5+}得到和失去电子的难易程度直接影响了催化性能。钒其催化剂表面的V═O键的强度和表面酸碱性决定了催化剂的催化活性。如对于V_2O_5/TiO_2-Al_2O_3系催化剂，当V_2O_5负载量少时，V_2O_5在载体表面成高分散状态，负载量6%的催化剂反应性能较好[39]。对于钒系催化剂的烃类选择氧化，(101)晶面的V═O基团被认为是活性中心，比单一组分的V_2O_5选择性高，故过多的V_2O_5负载量导致V_2O_5晶相增加，从而降低催化活性。对于V_2O_5-SnO_2催化剂，钒离子以固溶体的形式高分散存在于SnO_2中，加入的SnO_2可使钒氧键松动，导致它在还原过程中易于断裂，对于钼基催化剂，如Fe-Mo-O催化剂，Mo^{6+}被认为是活性中心，Fe^{3+}被认为是用于稳定Mo^{6+}的，Fe^{2+}重新氧化为Fe^{3+}的同时吸附态氧转变为晶格氧[40]。

4.1.8. 邻二甲苯气相催化氧化

苯酐是制造聚氯乙烯增塑剂、聚酯树脂、醇酸树脂、染料、医药等的重要原料。生产苯酐的原料有萘和邻二甲苯，50年代实现了以萘法流化床生产苯酐的工艺，60年代以来发展了以邻二甲苯为原料的固定床工艺。与萘法相比，邻法工艺具有反应热较小和价格相对便宜得多等方面的优势，目前全世界邻法生产的苯酐占绝大多数。

邻二甲苯氧化制苯酐的催化剂有V-TiO_2系[41,42]、V-W系等。V-W系助催化剂有P、Na、K、Sn、Zr、Ti、Mn、Mg等。目前高负荷气相氧化固定床催化剂大多为V-TiO_2系，V-TiO_2系助催化剂有Rb、Cs、K、Na、Li、Al、Zr、Ce、Sb、P等氧化物。V-TiO_2系催化剂根据钒的含量又可分为高钒含量和低钒含量的催化剂。邻二甲苯催化氧化基本途径是先部分氧化成甲基苯甲醛，再转化为苯酞酮，然后生成邻苯二甲酸酐。有一部分邻二甲苯深度氧化为CO_x，还有一部分经苯环断裂生成顺丁烯二酸酐，同时产生部分CO_x。邻二甲苯催化氧化反应历程见图8。

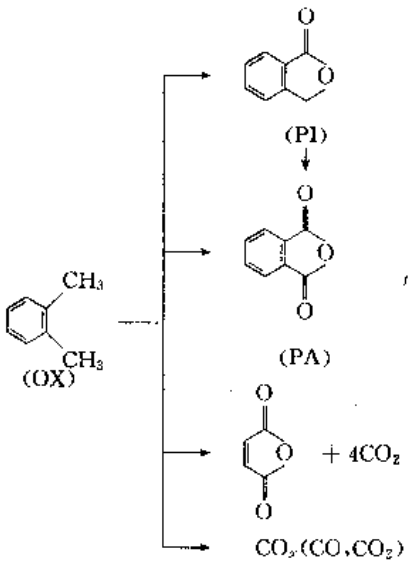


图8 邻二甲苯催化氧化反应历程

在反应过程中催化剂晶格O^{2-}离子参与邻二甲苯氧化生成苯酐的过程，而气相氧的中间物种（如O_2，O^-，O_2^{2-}）常被认为参与烃的非选择氧化过程。V^{5+}是邻二甲苯的吸附中心，而低价钒（V^{4+}，V^{3+}）则被看作气相分子O_2的吸附中心。在邻二甲苯氧化制苯酐过程中速度控制步骤是气相氧对催化剂的再氧化。由于V_2O_5是n型半导体，靠自由电子导电，对于O_2在表面的吸附只能利用负离子缺位，间隙离子V^{4+}同时被氧化而恢复其化学计量，而间隙离子的浓度毕竟很小，所以O_2在V_2O_5上的吸附能力很小。由于催化反应中速度控制步骤是气相氧对催化剂的再氧化（即气相O_2的吸附），所以应使V^{4+}的浓度提高，以提供较多的较高能量的电子，从而提高O_2的吸附能力。掺入一些高价的阳离子杂质可促进其电子导电，因而能显著增加对氧的吸附量，降低反应的活化能。

Ceoffrey等指出，在催化剂表面可能存在3种活性中心：① 以二维结构存在于载体上的钒；② 覆盖于二维结构上的钒本身；③ V_2O_5本身。这3种活性中心中，第一种的活性及选择性最好，第二种次之，而V_2O_5本身最差。在钒含量0～1.5%（重量）的范围内，随着钒量的增加，活性和选择性都提高，指出这是由于逐渐形成钒的单层的缘故。V-TiO_2体系催化剂随着钒含量的增加，V_2O_5结晶粒子增大，还原峰温向高温方向移动。结晶粒子的大小及晶面取向在还原难易方面起着重要作用，未负载和负载于TiO_2上的V_2O_5晶格取向是不同的，在TiO_2载体上（010）面的V_2O_5的取向增加。TiO_2中V^{3+}或V^{4+}的量越多，则催化剂活性越高，但过多的钒反而会覆盖活性位，因而提出TiO_2的作用是稳定低氧化态的钒。TiO_2的加入除了增加V_2O_5的分散度外，还使V═O键变弱了。TiO_2的晶型对催化剂的反应活性、选择性的影响很大，以锐钛矿型的TiO_2为载体的催化剂的催化性能比以金红石型的TiO_2为载体的要好得多。对催化剂的失活研究表明，催化剂长期使用后失活的部分原因是TiO_2由锐钛矿型变为金红石型。碱土金属的加入使部分氧化产物的选择性提高[43]。对碱土金属的作用可用半导体理论或酸碱理论来解释，苯环能与催化剂表面形

成 π 络合物，可以认为是一个碱，顺酐及 CO、CO_2 的形成一般认为是苯环破坏的结果。Sb、P 等化合物的加入可以通过与 TiO_2、V_2O_5 晶体形成固溶体，起到稳定晶型、提供合适的酸中心等作用。稀土元素如 Ce、Pr 等的加入可显著地改善催化剂的低温活性，提高催化剂的选择性和转化率。

以邻二甲苯为原料生产苯酐，目前工业上主要采用固定床气相法，其工艺朝着高空速、高负荷、低能耗的方向发展，经历了“40g 工艺”“60g 工艺”和“80g 工艺”等，其催化剂也经历了球状单段床涂层催化剂到环状(或异型环)双段床涂层催化剂。比较具有代表性的固定床工艺是 BASF 工艺，此外还有可把标准状态原料气浓度提高到 85g/m³ 的尾气循环工艺和可把原料气浓度提高到 134g/m³ 的低空气比工艺。

工业上还有其他的一些较为重要的芳烃非均相氧化过程，如均四甲苯气相氧化制均苯四酸二酐(简称均酐，PMDA)，采用 V-Ti 体系催化剂[44]。以前老的工艺路线是偏三甲苯丙烯经烷基化制取 5-异丙基偏三甲苯后再空气气相氧化制得产品均酐。还有蒽气相氧化制蒽醌，其工业生产方法主要有精蒽氧化法、苯和苯酐的 Friede-Crafts 法、萘氧化法。精蒽氧化法由于简单、高效而引起注意，采用 V_2O_5 为催化剂主体，以 Ti、Fe、K、Mn、Cs、等为助催化剂，其中 V_2O_5-TiO_2 型涂层催化剂由于钒含量低、催化性能好而成为研究开发的热点[45]。

4.2. 烃分子中不引入氧的氧化过程

4.2.1. 乙烷氧化脱氢

乙烷是天然气、油田伴生气的主要成分之一，长期以来乙烷的脱氢主要是于 600～1000℃下在加热的管式炉中进行热裂解，其平衡转化率只有 40%～60%。乙烷的氧化脱氢与热裂解法不同，由于氧的引入使其脱氢反应在热力学上更有利，可比热裂解法工艺降低生产费用 20%～30%，是一条很有前途的工艺路线[46]。

乙烷的氧化脱氢过程是非常复杂的，其主反应见式(94)；副反应包括完全燃烧和部分氧化生成合成气，见式(95)、(96)。

$$C_2H_6+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O \quad \Delta H^{\ominus}_{298} = -105\text{kJ/mol} \tag{94}$$

$$C_2H_6+\frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2+3H_2O \quad \Delta H^{\ominus}_{298} = -1457\text{kJ/mol} \tag{95}$$

$$C_2H_6+O_2 \longrightarrow 2CO+3H_2 \quad \Delta H^{\ominus}_{298} = -138\text{kJ/mol} \tag{96}$$

乙烷氧化脱氢的催化剂主要分 4 类：① 贵金属催化剂，如 Pd 和 Rh；② Mo-V 体系催化剂；③ 碱金属和碱土金属体系氧化物催化剂；④ 稀土元素氧化物催化剂。乙烷氧化脱氢催化剂可以是负载型和非负载型催化剂；载体一般是二氧化硅或硅铝酸盐；氧化剂可以是氧气、空气、N_2O 等，氧气作氧化剂时产物中无烃类氧化物，而以 N_2O 作氧化剂时产物中含有较多的乙醛，且转化率较低[47]。

贵金属催化剂存在下的乙烷催化氧化脱氢具有较好的结果。如采用 Pd 或 Rh 涂层催化剂，在反应温度大约为 1000℃、停留时间大约 1～10ms 时，反应在接近常压下进行。对于 Rh 催化剂，在烃氧比为 1.7、乙烷转化率为 82%时，生成 CO 和 H_2 的选择性大约为 70%，在高的烃氧比时生成乙烯的选择性可升高到和 CO 的选择性相当。但是在 Pd 催化剂上，乙烯一直是主要产物，在烃氧比为 1.7 时收率最大，乙烷转化率达 82%，选择性达 70%。该过程的收率比传统的乙烷蒸汽裂解法的收率高一些，且操作起来更经济，主要是因为以下的原因：① 该过程和蒸汽裂解法不同，反应不需加热便可在 1000℃下自发进行；② 高的乙烯收率是在停留时间小于 5ms 的情况下获得的，而蒸汽裂解法则需 1s，这意味着可以做到反应器更小而负荷更大；③ 短停留时间的催化氧化脱氢过程不会产生积炭，而这是蒸汽裂解法普遍存在的问题。

Mo-V 体系催化剂通过加入 Nb、Sb、Ca、Ce、Sr 等可提高催化剂的性能，乙烷在该体系催化剂存在下的氧化脱氢经历遵循氧化-还原机理，MoO_3 在表面相富集，而 V_2O_5 和 Nb_2O_5 在体相中富集。在 MO-V-Nb 混合氧化物催化剂中加入 Sb 的氧化物会大大提高催化剂的活性与选择性，若再加入另一种过渡金属氧化物（如 Ca、Ce、Sr）可进一步提高催化性能。Mo^{6+} 离子通过氧桥吸引电子，使 V^{5+} 离子的电子云密度降低，V^{5+} 成为吸附乙烷的活性中心，并将乙烷分子的碳氢键活化，乙烷与桥氧作用脱水生成乙烯，生成的乙烯迅速进入气相，少量被进一步氧化为 CO_x，Nb 在反应过程中始终保持 Nb^{5+} 状态不变[48]。当原料中含有少量丙烷时，会显著降低乙烯的生成速率，同时生成大量的 CO 和 CO_2。利用非稳态技术对反应物和产物在 Mo-V/Al_2O_3 催化剂及载体 Al_2O_3 上的吸附状态进行了研究，认为乙烷和乙烯在 Mo-V/Al_2O_3 催化剂上不能吸附，但乙烷能在载体 Al_2O_3 上吸附，这大概是因为活性组分在催化剂表面形成了单分子层，掩蔽了其乙烷吸附中心[49]。氧在反应温度下在催化剂表面的吸附是慢吸附，不可逆吸附，是反应的控制步骤，其吸附量随着温度的升高而增大。以 N_2O 为氧化剂时，在 Mo/SiO_2 催化剂上的反应历程是 N_2O 与 Mo^{5+} 作用生成的 O 摘取乙烷的氢原子而生成乙氧基离子，随后分解生成乙烯；或者乙氧基离子与水作用生成乙醇，再经氧化迅速生成乙醛。

碱金属和碱土金属氧化物催化剂[50]具有优良的乙烷氧化脱氢反应性能。其反应机理与甲烷偶联有相似之处，在催化剂表面活化的乙烷分子生成乙基自由基

($C_2H_5\cdot$)，并与表面氧离子生成乙氧基离子($C_2H_5O^-$)，在表面上解离生成乙烯或进一步氧化生成CO_x。另一条途径是生成的乙基自由基脱附进入气相，气相中的O_2夺取乙基中的氢原子H·生成乙烯和过氧化氢基团HOO·。另外也可发生乙基偶联生成其他产物和乙烯被氧化为CO_x等副反应。

对于稀土元素催化剂，乙烷对乙烯的选择性比甲烷偶联反应中对C_2烃类选择性高。常用的稀土元素催化剂有La_2O_3、Sm_2O_3、CeO_2、Pr_6O_{11}等，选择性随着温度的升高而增加，如在750℃下La_2O_3催化剂的选择性达74%[51]。

4.2.2. 丙烷氧化脱氢

丙烷氧化脱氢是有效利用低级烷烃的主要途径[52,53]，V-Fe系、MoO_3系等催化剂作为非贵金属催化剂受到了广泛的重视。对于V-Fe系催化剂，通过加入Nd_2O_3、CeO_2、P_2O_5、Al_2O_3等助催化剂可增强催化剂表面吸附氧、传递晶格氧的能力和储氧功能，从而提高催化剂的活性、选择性，如V-Fe-Nb-Al-O催化剂显示了较好的催化性能。MoO_3系催化剂常以ZrO_2、TiO_2、SiO_2、γ-Al_2O_3、MgO等作为载体和助催化剂，其中γ-Al_2O_3对丙烷的反应活性最高，MgO对丙烯的选择性最好。

4.2.3. 丁烯氧化脱氢

丁二烯可以用来制取丁苯、顺丁橡胶和一系列有机合成产品。早期丁二烯的生产采用从乙烯裂解C_4馏分中提取或丁烷、丁烯的催化脱氢法制备，其中催化脱氢法平衡转化率低、能耗高，并且积炭严重，目前已被逐步淘汰，现在美国的大部分工厂已经改用氧化脱氢工艺[54,55]。

丁烯氧化脱氢反应的催化剂早期为Sb或Sn的多组分混合氧化物，随后开发了Bi-Mo氧化物体系催化剂，再加入碱金属、碱土金属、过渡金属和稀土元素氧化物。对于丁烯在混合氧化物催化剂上的氧化脱氢机理一般认为，烯烃分子通过α-H在催化剂上的解离吸附形成烯丙基型吸附态，催化剂晶格氧参与反应，夺去烯烃分子上的一个H原子结合成水而脱去，气相氧再经历各种吸附态转移到催化剂的晶格成为晶格氧，同时金属离子被氧化。

具有尖晶石型($A^{2+}B_2^{3+}O_4$)结构的铁系催化剂，如$MgCrFeO_4$、$ZnFe_2O_4$或$MgFeO_4$等，由于具有选择性高、不饱和含氧化合物的生成率较低等优点而倍受瞩目[56]。丁烯氧化脱氢催化剂铁酸锌由$ZnFe_2O_4$尖晶石相及一定数量的α-Fe_2O_3相组成，两相均具有催化活性，其中$ZnFe_2O_4$相主要活化反应物丁烯，而α-Fe_2O_3相倾向于活化气相氧，活化的氧物种溢流至$ZnFe_2O_4$相的表面参与氧化反应，它们的协同效应使催化剂具有较高的活性[57]。α-Fe_2O_3相中的Fe^{3+}要经历必要的还原，而后再被氧化，形成氧化-还原循环，但既有Fe^{3+}又有Mg^{2+}的$ZnFe_2O_4$相中的Fe^{3+}并不发生这种循环。丁烯氧化存在串、并联反应，原料丁烯和产物丁二烯都有可能被氧化为含氧化合物和CO_x。以钼、铋等氧化物为催化剂的膜催化反应的研究也取得了一些进展。

4.2.4. 乙苯氧化脱氢

苯乙烯是生产塑料和橡胶的重要原料。工业上苯乙烯的制备方法有乙苯催化脱氢法、乙苯氧化脱氢法、苯乙酮法、共氧化法，特别是近10年来发展起来的乙苯催化脱氢新工艺是另外一种解决热力学平衡问题的途径。现在大多数苯乙烯是乙苯催化脱氢法生产的，该反应是在高温和高能耗的情况下进行的，氧化脱氢使乙苯脱氢在热力学上变为有利。

乙苯氧化脱氢催化剂一般是金属复合氧化物，除了目前工业上普遍使用的氧化铁体系催化剂外，还有V-Mg-O、Mg-Fe-O、Sn-P-O、Al-Si-O等体系催化剂[58]。对于氧化铁体系催化剂，助催化剂主要有Cr、Mg、Mo、Ce、Ca、K等。苯乙烯在α-H在晶格氧的作用下解离形成表面羟基后形成烯丙基络合物，然后再脱去β-H生成苯乙烯。对于V-Mg-O体系催化剂，$Mg_3V_2O_8$晶相是乙苯氧化脱氢的良好活性相。MgO对乙苯氧化脱氢仅具有低的催化活性，钒的加入可大幅度提高乙苯的氧化脱氢活性，催化性能随钒含量的增加存在一个极值。助催化剂常选用K_2O、CoO、ZnO和稀土氧化物等。稀土氧化物是效果很好的助催化剂，在提高催化活性的同时还提高选择性，稀土氧化物的加入使催化剂有新晶相$Mg_2V_2O_7$生成。K_2O一般通过改变催化剂表面的酸碱度来减少结焦。反应体系中水蒸气的加入使得V^{4+}和V^{5+}的循环更易进行。

4.3. 烃分子中引入其他元素的氧化过程

4.3.1. 甲烷氨氧化

氢氰酸是合成尼龙66、甲基丙烯酸甲酯等重要化工产品的关键中间物。甲烷氨氧化可合成氢氰酸，该反应是在20世纪50年代发现的，其过程见式(97)。当然存在一些与之竞争的副反应，如氨的分解反应，见式(98)，氨的氧化反应，见式(99)，和甲烷的深度氧化反应。甲烷氨氧化合成氢氰酸的反应历程如图9所示。甲烷氨氧化合成氢氰酸所使用的催化剂与氨催化氧化生产硝酸的催化剂相似，即Pt和Rh网状催化剂，催化剂只有1mm厚，气体的线速度大约为1m/s，接触时间大约为1ms。

$$2NH_3+2CH_4+3O_2 \longrightarrow 2HCN+6H_2O \quad (97)$$

$$4NH_3+3O_2 \longrightarrow 2N_2+6H_2O \quad (98)$$

$$4NH_3+5O_2 \longrightarrow 4NO+6H_2O \quad (99)$$

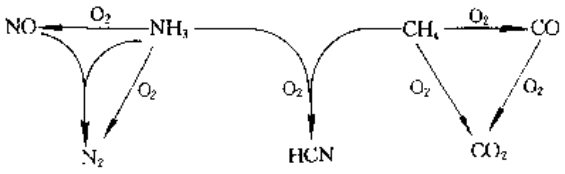


图 9　甲烷氨氧化合成氢氰酸的反应历程

对于甲烷氨氧化合成氢氰酸反应的机理，有许多文献对此进行探讨[58]。发现在没有氧气存在的情况下，甲烷和氨便可高效率地生成氢氰酸，实际上真正的反应步骤是式（100）和（101），这两个反应存在竞争，如果只有 NH_3，反应只是形成 N_2，当 CH_4 的分压升高，HCN 收率随之线性增加，NH_3 和 CH_4 的分压相等时 HCN 的选择性为 90%，达到最大，随后 HCN 和 N_2 的收率开始下降。反应动力学的研究表明，腈类吸附物种（CN）可强吸附于催化剂表面，阻碍 NH_3 的分解反应。而氧气的作用是通过化和反应的反应热来提供将催化剂加热到 1100℃所需的热量。

$$NH_3+CH_4 \longrightarrow HCN+3H_2 \qquad (100)$$

$$2NH_3 \longrightarrow N_2+3H_2 \qquad (101)$$

4.3.2.　丙烷氨氧化

目前工业上制丙烯腈均采用丙烯氨氧化生产工艺，但由于烷烃与烯烃相比具有价廉、易得的优点，因而以烷烃代替烯烃作为原料成为近 10 年来研究的热点。以丙烷代替丙烯作原料生产丙烯腈，丙烷氨氧化催化剂必须是既能进行催化脱氢又能进行氨氧化的双功能催化剂。丙烷氨氧化催化剂主要有 Bi-Mo、V-P-O、Ga-Sb-O_x、V-Sb-O_x、Mo-V、Sb-Sn/SiO_2 等体系，其中基础研究和专利报道最多的是 V-Sb 改性催化剂，如 V-Sb-Al-O_x，该体系催化剂被认为是最具有工业化前景的催化剂体系。

V-Sb-O_x 体系催化剂主要的活性组分是锑酸盐。无论在氧化性气氛（空气）还是还原性气氛（氢气）中，随着 Sb/V 比值的增加，催化剂活性都下降，但丙烯腈和丙烯的收率升高，在 Sb/V=5 时收率达到极大值。为了使 Sb 处于 Sb^{5+}，即生成 $VSbO_4$，常加入 P、W、Mo、Bi、Mg、Ga 等助催化剂，P 的加入可降低丙烯的选择性，而丙烯腈收率对 P 含量的变化存在极大值[60]。载体对催化性能的影响也是很大的，通常用 Al_2O_3 和 SiO_2 及它们的混合物，常用 ZrO_2、Nb_2O_5、TiO_2 进行改性[61,62]。催化剂的不同的制备方法[63]，不同的锑源、钒源[64]，不同的活化剂，不同的热处理方式[65]，不同的溶剂处理催化剂等都会引起催化性能的显著差别。丙烷、氨气、氧气的不同摩尔比会对催化剂的活性、选择性有较大的影响[66,67]。

V-P-O 体系催化剂的活性相是 VPO_4，随着 P/V 比的增加，催化剂活性下降，丙烯腈的选择性在 P/V=（1～2）∶1 之间出现极大值，而收率在 P/V=2∶1 时最大。常加入的助催化剂有 Fe、Sn、Mo、Ti、Zr 等。丙烷氨氧化反应中，若氨的浓度很低，丙烷的转化率很高，但主要产品是 CO_x[68]；若氨的浓度高，丙烷氧化脱氢生成丙烯，而不会氨氧化生成丙烯腈。丙烯腈的选择性在氨的浓度为 15%（体积）时有一极大值。丙烷不能直接生成丙烯腈，中间产物可能有两种，即丙胺和丙烯酸酯类，后者可能性更大[69]。Ga-Sb-O_x 体系催化剂的活性组分是 $GaSbO_4$，当表面的 Sb/Ga 比为 1.08 时催化剂活性最大。为了抑制深度氧化，常加入助催化剂 P 和 W。

4.3.3.　丙烯氨氧化

丙烯腈是合成纤维、橡胶和塑料的最重要的单体。通常通过丙烯一步法氨氧化法生产。所用的催化剂和丙烯氧化极其相似，但反应温度较高。工业上所采用的催化剂主要分两类。一类是钼酸盐体系催化剂，目前应用最为广泛，如 Mo-Bi-Fe 型催化剂，助催化剂一般是碱金属（如 K，Rb，Cs）。单组分 MoO_3 有一定的活性，但选择性很差，单组分 Bi_2O_3 没有活性，两者按一定比例组成却能显示较好的活性选择性。另外一类是锑酸盐体系催化剂，如 Sb-Fe 型催化剂，则用得较少。

关于丙烯氨氧化生成丙烯腈的机理有两种不同观点。一种观点认为丙烯醛是氨氧化中间产物，即如式（102）所示。在实验中发现，所有氨氧化催化剂对过程①和②都具有催化作用，并且在氨氧化过程中加入丙烯醛可生成丙烯腈。

$$CH_2{=}CHCH_3 \xrightarrow{①} CH_2{=}CHCHO \xrightarrow{②} CH_2{=}CHCN \qquad (102)$$

另外一种观点是丙烯腈直接由丙烯生成，反应历程见式（103）。过程①在反应状态下被大量的氨所抑制，过程②的反应速度比过程③慢。这两个机理同时起作用是可能的。

$$CH_2{=}CHCH_3 \xrightarrow{①} CH_2{=}CHCHO \xrightarrow{②} CH_2{=}CHCN \qquad (103)$$
$$\qquad\qquad\qquad

化活性降低；而氨的浓度降低可能会导致丙烯醛和其他含氧化合物的收率提高，丙烯腈的收率降低。反应工艺流程主要分3部分，包括氨氧化反应部分、回收部分和精制部分。

4.3.4. 芳烃氨氧化

苯腈、对苯二腈、间苯二腈、邻苯二腈等芳香腈是重要的化学中间体，间苯二腈在工业上用于制造杀虫剂和杀菌剂，邻苯二腈是制造酞菁染料的中间体，总而言之，芳香腈在有机合成方面的用途很广泛。芳香腈通常用氨、烃和空气在合适的催化剂存在下在固定床或流化床反应器中经过氨氧化反应制得，其反应通式见式(104)，所用的原料烃有甲苯、混合二甲苯等，一般以钒、钼、磷的氧化物为催化剂。较为典型的例子是，在上述催化剂存在下，混合二甲苯在370～510℃、0.13～0.3MPa压力条件下在固定床反应器内进行氨氧化反应，分离出氨返回系统，以二甲苯为溶剂分离出单腈返回系统，生产的二腈加氢得粗苯二甲胺，精馏后得成品。苯二甲胺的收率可达99%，其中对位异构体含量为28%～30%。

$$2ArCH_3+2NH_3+3O_2 \longrightarrow 2ArCN+6H_2O \quad (104)$$

4.3.5. 乙烯氧氯化

氯乙烯广泛应用于制备聚氯乙烯和其他乙烯共聚物。乙烯和氯气在氧气存在下发生氧氯化反应生成1,2-二氯乙烷，再经热裂解生成氯乙烯，总反应如下：

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 + 4HCl \longrightarrow 2ClCH_2CH_2Cl + 2H_2O$$

乙烯氧氯化催化剂为$CuCl_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$，常加入一些碱金属和稀土金属氯化物以提高选择性和增强其稳定性。关于反应机理观点很多，尚无定论。一种观点认为，空气在较高温度下氧化活性物质$CuCl_2$生成氯，氯再与乙烯加成得产物二氯乙烷。另外一种环氧乙烷机理则认为，氧和乙烯首先吸附在催化剂表面并反应生成类似环氧乙烷的中间体，然后再与氯化氢作用生成产物。同时由于载体对催化剂影响很大等现象提出$CuCl_2$本身无活性，活性组分是$CuCl_2$和$\gamma\text{-}Al_2O_3$反应生成的混合物。各反应物在催化剂表面的吸附性能与催化反应机理有密切的联系，氯化氢在催化剂表面的吸附最强烈，其吸附位是载体表面，因为其吸附量随$CuCl_2$含量的增加而减少，直至铜含量达到单分子层的极限[7%～8%(重量)][71]，催化剂不再吸附氯化氢，而乙烯的吸附量较小，其吸附活性位是互相邻近的缺位较多的Cu^{2+}，故乙烯的吸附量随着$CuCl_2$含量的增加先增后降是显然的。但催化剂对氧的吸附能力最弱。较有说服力的是催化剂先与乙烯反应，空气和氯化氢的作用使催化剂还原，由于氧、乙烯、氯化氢在催化剂表面的吸附能力的差异，同时催化剂本身与乙烯能进行氧氯化反应，所以活性相是$CuCl_2$，它经历Cu^{2+}和Cu^{+}的循环。乙烯氧氯化工艺分固定床工艺和流化床工艺。

4.4. 碳链增长的氧化过程

4.4.1. 甲烷氧化偶联

尽管甲烷的来源极其丰富，是天然气的主要组成，但它目前还没有具有竞争力的气相氧化装置。甲烷蒸汽重整生产合成气是目前最为重要的甲烷转化工业过程，另外甲烷裂解制备乙烯、乙炔也是可以的，但是反应温度必须高达1500K。目前，研究的焦点集中在用氧化的手段直接将甲烷转化为液体燃料和化学品，特别是目前用甲烷氧化偶联生成C_2烃。甲烷分子具有较大的化学惰性，其C—H键的断裂需要约435.1kJ/mol的能量，往往需要高温，这样就不可避免地产生高温裂解产物和深度氧化，只有当甲烷偶联生产乙烯的转化率在35%以上同时选择性不低于85%时经济上才能具有竞争力。

甲烷氧化偶联反应是一个高温、强放热的反应，总反应见式(105)。甲烷氧化偶联在热力学上是有利的，但是生成CO_x更有利。目前有两种操作方式，即氧化还原模式和共进料模式。目前一些研究的贡献主要是在有催化剂(特别是改性的Li/MgO)或是无催化剂时的相关反应的动力学方面[72]。

$$CH_4+O_2 \longrightarrow C_2H_6,\ C_2H_4,\ CO_x,\ H_2O,\ H_2 \quad (105)$$

在甲烷催化氧化偶联的反应温度和压力下，即使没有催化剂氧化偶联反应也可以发生。通过调节CH_4和O_2的分压，可使转化率小于15%时反应生成C_2的选择性在50%左右，高的选择性不仅涉及到得到更多的C_2烃，也意味着反应热小一些，利于对反应的优化控制。与催化氧化偶联相反，CO的选择性高于CO_2。非催化甲烷氧化偶联的一个不利因素是反应速度较慢，但这也可通过提高反应压力来得到补偿。甲烷非催化氧化偶联的机理是比较清楚的，主要依据燃烧化学原理，支链反应是该反应机理中最特征的方面。在没有催化剂存在情况下，高温时链的引发见式(106a)。在反应状况下，式(106b)的平衡极大地向左移动，故$[CH_3\cdot]/[CH_3OO\cdot]$的数值很大，从而自由基二聚反应生成乙烷、乙烯的过程很显著。$CH_3\cdot$自由基是甲烷偶联反应气相中的重要中间物种，C_2烃的生成速率对$CH_3\cdot$是二级反应，CO_x对$CH_3\cdot$是一级反应，可见保持高的$CH_3\cdot$浓度有利于C_2烃的生成。在低温下(大约700K)，甲基过氧化物是数量最多的链分支剂；在甲烷偶联的平均温度下，关键的链分支剂是过氧化氢，它能产生大量用于链终止生成乙烷的甲基自由基；而当温度达到1500K时，氧原子在链分支反应中起着重要的作用。

$$CH_4+O_2 \longrightarrow CH_3\cdot + HOO\cdot \quad (106a)$$

$$CH_3\cdot + O_2 \longrightarrow CH_3OO\cdot \quad (106b)$$

甲烷氧化偶联催化剂比较典型的有以下两个体系。一类是碱金属氧化物促进的可变价金属氧化物催化剂，如 PbO、Mn_2O_3、NiO、CeO_2 等，由于它们具有 d 轨道，有强的活化分子氧的活性，但由于反应中间体很容易与这些价态可变的氧化物发生进一步反应，生成的表面烷氧基[73]极易进一步转化为 CO_x，从而影响了催化剂的选择性，而碱金属和碱土金属的加入可以抑制深度氧化，从而提高催化剂性能。对这类催化剂的非稳态技术研究表明，催化剂的晶格氧离子 O^{2-} 是参与甲烷活化的氧物种。例如 Na_2WO_4-Mn_2O_3/SiO_2 催化剂和 $LiMO_2$（M＝Fe、Ni、Co、Cr 等）体系催化剂显示了良好的活性、选择性和稳定性。

第二类催化剂是具有稳定价态阳离子的金属氧化物催化剂，如 Li^+-MgO、Mg(O)/$BaCO_3$[74]、La^{3+}-ThO_2 等研究得最为广泛。其活性相如果是具有缺陷的氟化钙结构，则能够兼顾活性和选择性。具有氧阴离子缺位的活性相可由离子半径与主体氧化物中的阳离子相近而价态较低的客体阳离子对主体氧化物进行掺杂而生成，如 Sm_2O_3/ThO_2 催化剂。ⅡB 族和稀土化合物催化剂具有低温活性，稀土元素的加入可以提高催化剂的活性和稳定性，提高催化剂的低温反应性能。一些具有代表性的催化剂体系及其活性数据如表 8 所示。

表 8　甲烷氧化偶联催化剂的催化性能

催　化　剂	温度 K	p_{O_2} kPa	p_{CH_4} kPa	选择性 %	C_2^+ 空时收率 mmol/(kg·s)
PbO/α-Al_2O_3	1035	7.0	70	56	1.6
LiCl-MnO_2	1023	2.6	5.1	65	0.54
Li/MgO	939	4.7	7.6	45	0.61
Li/MgO	1069	22	78	51	6.6
Li/Sn/MgO	1123	42	84	48	39
Na/CaO	1013	7.4	67	77	38
$K_{0.13}Ca_{0.75}NiO_x$	915	73	27	39	0.73
Li-Sm_2O_3	1023	2.1	5.1	57	0.38
CaO-La_2O_3	1013	7.0	93	78	25
TlO_2(层状)	979	2.0	5	89	0.95
$BaTi_{0.75}Mg_{0.25}O_x$	1023	2.2	7.5	44	0.48

目前甲烷氧化偶联的反应机理一般认为是表面催化的气相自由基反应，甲烷被催化剂表面活性氧物种夺去一个 H 原子均裂生成 $CH_3\cdot$，见式（107），在被深度氧化前脱附进入气相。生成的甲基自由基倾向偶联，经历式（108）生成 C_2H_6，然后在催化剂表面的氧吸附中间物种的参与下经历式（109）～（111）进一步脱氢生成 C_2H_4。由于甲烷偶联反应常与催化剂表面的酸碱性有关系，有些学者提出碱助异裂的机理，即在催化剂表面的碱中心作用下，甲烷通过生成 CH_3^- 和 H^+ 达到活化，通常 CH_3^- 一经形成，就会很快给出电子转变成甲基自由基，因而在甲烷氧化偶联中甲基自由基和氧物种仍起关键作用[75]。

$$CH_4 \longrightarrow CH_3\cdot + H\cdot \quad (107)$$

$$2CH_3\cdot \longrightarrow C_2H_6 \quad (108)$$

$$C_2H_6(g)+O^-(s) \longrightarrow C_2H_5\cdot(g)+OH^- \quad (109)$$

$$C_2H_5\cdot(g)+O^{2-}(s) \xrightarrow{-e} C_2H_5O^-(g) \quad (110)$$

$$C_2H_5O^-(g) \longrightarrow C_2H_4(g)+OH^- \quad (111)$$

甲烷的深度氧化主要有 3 种途径：一是通过甲基自由基和催化剂表面的氧吸附中间物种如式（112）的方式进行；二是甲基自由基和气相中的氧如式（113）的方式进行；三是气相中的烃也可直接发生深度氧化，见式（114）。由于中间产物对进一步氧化很敏感，所以乙烷、乙烯的收率一般小于 20%。甲烷氧化偶联的反应历程见图 10。

$$CH_3\cdot(g) \xrightarrow{[O]} CH_3O^-(s) \xrightarrow{[O_2]} HCHO(g) \xrightarrow{[O_2]} CO_x(g) \quad (112)$$

$$CH_3\cdot(g) \xrightarrow{O_2(g)} CH_3OO\cdot(g) \longrightarrow HCHO(g) \xrightarrow{O_2} CO_x(g) \quad (113)$$

$$C_2H_6(g), C_2H_4(g) \xrightarrow{O_2(g)} CO_x(g) \quad (114)$$

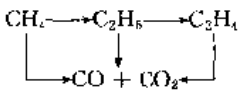


图 10　甲烷氧化偶联的反应历程

氧化物催化剂上的氧物种在甲烷偶联反应中起着重要的作用，它取决于氧物种的稳定性和催化剂的结构，探讨活性氧物种的形式和在反应中的作用对揭示反应机理有重要的作用。对此做了大量的研究。如甲烷在 MgO、CeO_2、MnO_2/SiO_2、Al_2O_3 等上的吸附状态[76]。对于碱金属氧化物促进的可变价金属氧化物催化剂，晶格氧被认为是甲烷活化的活性氧物种；对于具有稳定价态阳离子的金属氧化物催化剂，分子氧在催化剂表面的吸附物种如 O_2^-、O^-、O_2^{2-} 被认为有可能参与甲烷活化和反应过程，特别是超氧物种 O_2^- 被认为是甲烷氢消去的活性物种，但对于甲烷活化的氧物种至今仍有争议[77]。

碱金属和碱土金属组分还可能对一些气相自由基（如 $\cdot OH$，$\cdot OOH$）和 H_2O_2 产生猝灭、分解作用，从而有利于减少 $CH_3\cdot$ 和 C_2 烃分子在气相中被深度氧化的机会，抑制 CO_x 的生成，提高选择性。在催化剂中加入碱金属或碱土金属的卤化物可促进烷基自由基的形成，从

而提高 C_2 烃的收率和提高 C_2H_4/C_2H_6 的比值，例如 LiO/MnO_x 催化剂的 C_2H_4/C_2H_6 的比值达10以上。在较低温度下，在原料气中添加少量的氯化物（如 CH_3Cl，NH_4Cl，HCl 等）可提高反应生成乙烯的选择性和收率，其原因之一是 CH_3Cl 向催化剂的表面和体相引入氯，另外还可能是释放 Cl·到气相中。

甲烷氧化偶联反应是强放热反应，反应一般在750～850℃温度下进行，如何较好地移出反应热和保持操作的稳定性是问题的关键。目前实验室主要采用流化床反应器和固定床反应器(包括绝热固定床反应器、环形固定床反应器)，还有膜反应器和其他的一些装置等[78]。由于反应温度很高，催化剂的活性相容易发生变化，所以催化剂的寿命受到关注。

4.4.2. 甲苯氧化甲基化

甲苯氧化甲基化直接合成苯乙烯法采用的原料来源很广泛，同时能耗较低[79]。另一条制备苯乙烯的新工艺是乙苯氧化脱氢，虽然在热力学上变得较为有利，但不可避免地存在深度氧化，其选择性比高温脱氢反应小。

甲苯氧化甲基化制苯乙烯的反应机理与甲烷偶联相似。MgO-CaO 体系催化剂对甲苯氧化甲基化制苯乙烯反应具有良好的催化性能，一般认为其反应机理是甲烷在催化剂表面形成甲基自由基 CH_3·，随后 CH_3·活化甲苯产生 $PhCH_2$·，然后经偶联脱氢生成苯乙烯[80]。CaO 的存在不但可以抑制结炭现象，而且可以提高催化剂的活性，其性能比 SrO 和 BaO 好。C_8 的选择性和收率随着 Ca/Mg 比的增大而升高，直至 Ca/Mg 比值为1时达到最大，但苯乙烯的选择性随着 Ca/Mg 比的增大而单调减小。碱金属（Na，K）总含量从1.0%（摩尔）增至10.0%（摩尔）时，总的 C_8 选择性升高，乙苯的选择性增加，而苯乙烯的选择性减小[81]。采用 Na^+-K^+/MgO-CaO 催化剂，在合适的反应条件下，C_8 的单程收率大于23.3%[82]。

4.5. 碳链降解的氧化过程

烃类碳链降解的氧化过程主要包括烃类的完全氧化。有机物被氧化的难易程度与有机物在过渡金属氧化物表面吸附的难易程度有关，由于 M—O 键具有强极性，极性大的有机物易于在催化剂表面吸附，从而容易氧化，该过程中还涉及其他因素，如反应物与催化剂表面酸碱中心的偶合、反应物的空间位阻等。对于完全氧化反应来说，烯烃＞正构烷烃＞支链烷烃。完全氧化催化剂分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂两大类。要得到好的完全氧化反应效果，必须增加活性吸附氧的数量，对于受电子气体的 O_2，常选用 P 型半导体（Cu_2O、NiO），如对于 NiO，氧的吸附使 Ni^{2+} 氧化为 Ni^{3+}，导致类似 O^- 的吸附中间物种的高浓度覆盖，同时 NiO 的 P 型电导率升高，反应的活化能降低。

贵金属催化剂主要以铂、钯、铑为主要活性组分，添加氧化铜、氧化铬、三氧化二锰、稀土类氧化物等。通常载于三氧化二铝上，净化效果好，但资源短缺，价格昂贵，且易中毒。如在以贵金属为主的汽车尾气净化催化剂中加入 CeO_2 可提高贵金属的分散度和转化率。贵金属的负载量与反应活性有一定的关系，如 Pt/γ-Al_2O_3 催化剂，随 Pt 含量的增加，催化剂氧化活性提高，完全氧化的下限温度下降。这可由 Pt 在 γ-Al_2O_3 上存在粒相和分散相两种状态解释，分散相中 Pt 以 PtO_2 形式存在，与 γ-Al_2O_3 间存在较强的作用，其中的氧不易脱附，随着 Pt 含量的增加，越来越多地以 PtO_2-PtO_2 形式存在，其中的氧容易脱附，因而具有较强的完全氧化活性。由于 Pb/γ-Al_2O_3 的 Pd—Al 键较 Pt—Al 键弱，故具有更好的完全氧化活性[83]。在 Pt-Pd/γ-Al_2O_3 催化剂中加入一定量的 MgO，可提高载体 γ-Al_2O_3 的结构稳定性和热稳定性，改变载体表面的酸碱中心，提高催化剂对非极性、稳定化合物（如戊烷、苯）的深度氧化活性。目前对于双金属催化剂也做了许多研究，一些双金属催化剂如 Pt-Pd/γ-Al_2O_3、Pd-Cu/γ-Al_2O_3[84]、Cu-Ag/γ-Al_2O_3[85] 等。显示了良好的催化活性。

非贵金属催化剂有氧化铜、氧化铬、三氧化二锰、氧化钴、氧化镍、五氧化二钒、稀土类氧化物等，可单独使用一种，也可使用几种氧化物的混合物，常以蜂窝状陶瓷为载体。稀土氧化物由于表面晶格氧较为活泼，故常作为助剂和活性组分[86]。CuO/γ-Al_2O_3 是用于 CO 和烃类完全氧化的较为常用的催化剂，是汽车尾气净化催化剂的重要组成部分，但在约900℃的高温下，CuO 与 γ-Al_2O_3 反应生成具有尖晶石构型的 $CuAl_2O_4$，其完全氧化活性远远低于 CuO。为了提高寿命，采用 ZnO、BaO 为助催化剂，因为 ZnO 可在高于700℃的温度与 Al_2O_3 反应生成尖晶石构型的 $ZnAl_2O_4$，从而抑制 CuO 与 γ-Al_2O_3 的固相反应，同时 BaO 的存在有助于使催化剂在高温下维持高的比表面积。使用稀土氧化物作为助催化剂来提高非贵金属催化剂的完全氧化催化性能是研究的热点之一，由于 CeO_2 的晶格氧具有移动性，铈离子具有可变价态，4价铈离子具有相对稳定性，而成为非贵金属催化剂改性的优良的助催化剂。汪仁、卢冠忠等对此做了详尽的研究，虽然单纯含铈样品的氧化还原能力较差，但由于添加 CeO_2，提高了 CuO/γ-Al_2O_3 催化剂中 CuO 体相氧的迁移速度，说明 Ce 的存在使 CuO 体系中的氧活化，提高了吸附氧的强度，使之具有部分晶格氧的性质。由于协同效应，添加的 CeO_2 使 CuO/γ-Al_2O_3 催化剂的储氧能力增强，同时提高了催化剂的低温再被氧化的能力，从而可在较低的温度下提供更多的活性氧。对于 MnO/γ-Al_2O_3 体系催化剂，存在着 Mn(Ⅱ)—O 和 Mn(Ⅳ)—O 两个相，CeO_2 的存在能明显提高 Mn(Ⅳ)的稳定性，增加高

价锰在催化剂中的含量，提高 Mn-Ce-O/γ-Al_2O_3 催化剂的再氧化活性，同时增加了它们的分散度和表面积。虽然单一铈的储氧能力到 500℃也很小，但由于它的晶格氧的流动性使它的氧离子能够迁移到 Mn—O 相中的氧离子缺位，从而使锰的储氧能力提高较多。对于 Cu-Mn-Ce-O/γ-Al_2O_3 催化剂，铈的存在阻止了 Cu-Mn-O 相的集聚，$CuMn_2O_4$ 尖晶石相中的铜除了以 Cu^{2+} 的形式存在外，还有一定量的 Cu^+，这对于造成氧的活化是很重要的，但这也使 $CuMn_2O_4$ 尖晶石相对芳环的活化比 CuO 弱得多，可见 $CuMn_2O_4$ 尖晶石相中的 Cu^+ 和 CuO 中的 Cu^{2+} 分别是氧和烃的活性中心，而 Cu^+ 到 Cu^{2+} 的循环则需借助尖晶石中 Mn^{3+}/Mn^{4+} 的平衡。

过量氧中烃类选择还原 NO 这一反应过程打破了去除 NO 的僵局，由无氧条件下分解改变为在过量氧中用烃类选择催化还原 NO，同时也打破了在 O_2 存在下 NH_3 是唯一的能选择还原 NO 的这样一个事实。M. Iwamoto 等对 Cu 离子交换沸石的活性与沸石结构和交换度的关系进行了广泛的研究，发现以 Cu-MFI 的活性为最高，活性随着交换度的增加而升高，继而研究了不同阳离子对 ZMS-5 烃类选择催化还原 NO 反应活性的影响，发现如果以乙烯为选择催化还原的烃类，Cu-ZMS-5 是还原 NO 的高活性催化剂。由于甲烷在废气中普遍存在，所以甲烷作为选择催化还原的烃类很有意义，但以 CH_4 和 C_2H_6 作为还原的烃类，在 Cu-ZMS-5 或其他沸石上无活性。适用于甲烷选择还原的催化剂为钴锰镍镓离子交换的 ZMS-5 分子筛[87]，非氧条件下 CH_4 选择还原 NO 则以 γ-Al_2O_3、γ-Al_2O_3-ZMS-5 负载的 Pd 为催化剂[88]。利用交换的 MFI 结构，沸石在过量 O_2 和少量烃存在下去除 NO，但其缺点是在高温水蒸气存在下容易失活，为此采用金属硅酸盐催化剂。

5. 展　望

目前，通过烃类催化氧化合成化学品的工艺过程朝着更大的生产规模、更直接的工艺、更有利于环境保护、更低的能耗和利用更经济易得的原材料等方向发展。工业上有一些非常重要的过程，其产品常被用作重要的化学中间体，其工艺的每一个进展都会产生巨大的推动力。在表 9 中比较了现在工业上使用的反应物和将来可能采用的原料，这个比较指出了将来烃类催化氧化的发展方向。即使用价廉的烷烃替代较贵的烯烃，这种努力实际上至少在 10 年前就开始并继续着，如从丙烷经过丙烯合成丙烯腈，从异丁烷经过异丁烯合成甲基丙烯酸。随着环保要求的日益高涨，现在经常可以看到“零排放工艺”或“绿色工艺”等说法，使得烃类催化氧化的焦点明显集中在追求更高的选择性上。

同时，存在一些潜在的很有价值的反应，如式 (115) ～ (117) 被称为“梦幻反应”，极大地促进了对烃类催化氧化过程的催化剂的研究开发向着更高选择性、更高转化率、更长寿命和更低成本等方向发展，出现了一些新的研究热点，如分子筛催化的烯烃环氧化反应、金属卟啉催化的烯烃环氧化反应和金属簇催化的烯烃氧化反应等。近来，烯烃的不对称合成引人注目，如采用 Mn (Ⅲ) 的手性配体络合物为催化剂，利用 NaOCl 和 PhIO 为氧源，可对一些非官能化烯烃进行对映体选择环氧化反应，通过调节手性基团结构可获得高效的催化剂体系；另外，烯烃在含 OsO_4 的催化剂体系存在下，可进行不对称邻二羟基化反应[11]。

表 9　利用烷烃进行的催化氧化反应

产　物	现在原料	新 原 料
甲醛	甲醇/空气	甲烷/空气或 O_2
乙烯	乙烷	甲烷/空气或 O_2
氯乙烯	乙烯/空气/HCl	甲烷/空气或 O_2
1,2-二氯乙烷	乙烯/空气/HCl	乙烷/HCl/空气或 O_2
醋酸	甲醇/CO	乙烷/空气或 O_2
丙烯酸	丙烯醛/空气	丙烷/空气或 O_2
丙烯腈	丙烯/空气/NH_3	丙烷/空气/NH_3
甲基丙烯酸	甲基丙烯醛/空气	异丁烷/空气
苯酐	邻二甲苯	正戊烷/空气

$$CH_3CH{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3{-}\overset{\diagup O \diagdown}{CH}{-}CH_2 \quad (115)$$

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3OH \quad (116)$$

$$PhH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow PhOH \quad (117)$$

近来分子筛除了作为固体酸催化剂的主要贡献外，拓展了在烃类催化氧化领域的应用，分子筛催化剂在烯烃的催化环氧化反应中的应用成为研究热点。分子筛催化剂具有许多优异的特性：① 被限制在分子筛弯曲的内表面上的活性物具有抗溶剂分解作用，分子筛催化剂从而可基本克服活性组分流失的问题。② 被限制在分子筛的孔道里的活性物具有择形性。分子筛可将活性物限制在分子大小的孔里，使反应物和溶剂不可能同时接近活性位，从而使反应物在微孔里具有局部的高浓度。③ 氧化还原分子筛有可能在活性位产生亲水性或憎水性环境，从而对反应物或产物产生作用。如钛硅分子筛 TS-1 具有强烈的憎水性作用，这样它就更容易吸附憎水性反应物，而不是水。由于择形性的结果，TS-1 分子筛以 H_2O_2 作氧化剂，对相对小一些的反应物（如乙烯、丙烯）显示出非常高的活性和选择性[89]，但用大分子的叔丁基过氧化氢 (TBHP) 则不行，并且对环己烯等体积大的高活性烯烃的环氧化反应则较慢。这样，制备大孔的分子筛就是一件很有意义的事情，如合成的大孔 Ti-Al-β

分子筛，在H_2O_2水溶液的存在下对1-己烯和环己烯的催化氧化反应的速度基本相同，但是主要产物是乙二醇一甲基醚，当Ti-Al-β分子筛在用之前用碱金属醋酸盐处理后，1-辛烯环氧化反应的选择性显著提高[89]。Ti-Al-β分子筛如果用Li交换，反应选择性更好[91]。MeAPO (Me＝Al、Cr、Mn、Co、V等)分子筛催化剂是通过对磷酸铝中骨架铝取代得到的，可以采用TBHP或氧气作为氧化剂，但它不合适在H_2O_2水溶液等的水溶液介质中进行反应。AlAPO-5具有较大的孔道，可以对较大的分子进行催化氧化。CrAPO-5是一个出色的工业催化剂，可以用O_2或TBHP对乙苯、对乙基甲苯、正丙基苯、正丁基苯、二苯甲烷等烃进行催化氧化生成相应的酮[92]。

金属卟啉催化的烯烃环氧化反应也成为研究热点。金属卟啉配合物是细胞色素P-450单加氧酶的有效模拟物，在催化烃类氧化反应方面具有独特的性质，因而对其作为仿生催化剂的研究成为非常活跃的领域，目前取得了较大的进展。报道用于环氧化反应的烯烃范围很广，涉及丙烯、苯乙烯、取代苯乙烯、环己烯、环辛烯等。目前由于金属卟啉类化合物模拟单加氧酶细胞色素P-450等多种模拟体系可在温和的条件下高选择地对烯烃进行环氧化反应而倍受瞩目，它的催化环氧化反应具有酶催化的动力学特征。细胞色素P-450单加氧酶的模拟有两个途径，一是由过渡金属卟啉、分子氧和电子源组成的长循环体系，二是由过渡金属卟啉和单氧原子供体组成的短循环体系。为了解决金属卟啉的二聚失活及其回收问题，进行了许多金属卟啉的负载化研究，具有很大的发展前景[93]。该反应系统一般由过渡金属卟啉、单氧供氧体、轴相配体、反应物、溶剂、相转移试剂以及载体等组成。对于上述的短循环体系，不同的单氧供氧体有显著不同的供氧能力，最常用的单氧原子供体有亚碘酰苯(PhIO)、次氯酸钠(NaOCl)、过酸的过氧化氢(H_2O_2)等，其中PhIO具有相对高的转移氧原子的能力，NaOCl只有在相转移试剂存在下才能够转移氧原子，而H_2O_2不与金属卟啉形成加氧活性中间物种。金属卟啉可形成六配位的配合物，轴相配体通过电子因素和空间因素影响催化活性，轴相配体的供电子性越大，其供电子性质就越高，有助于提高中心金属离子的电子密度，增强其向氧反馈电子的能力，从而有利于高氧化态金属卟啉中间配合物的形成和转移氧的能力。常用的轴相配体有呋喃、噻吩、咪唑、3-甲基吡啶等，其用量对催化活性的影响往往存在极值[94]。溶液的极性对催化反应性能影响较大，极性越强，越有利于如Mn^{3+}—O—IPh中I—O键的异裂，对活性物种的形成有利。冠醚是烃类催化环氧化的较好的相转移试剂，此外还有十四烷基二甲基苄基氯化铵等相转移试剂。除上述的影响因素外，还有溶液的pH值、载体、催化剂在载体上的负载量、反应温度、反应物和金属卟啉浓度等影响因素。在催化环氧化反应中，金属卟啉易发生二聚而失活，容易被氧化破坏，同时不便于重复利用。近年来对把卟啉类化合物引入到有机或无机的载体上进行了大量的研究[95]。负载金属卟啉催化剂按其负载方法的不同分为简单吸附的负载金属卟啉配合物、以配位键形式负载的金属卟啉配合物和接枝型负载金属卟啉配合物，特别是高分子负载化金属卟啉配合物，载体能为卟啉提供特殊的微环境，在催化性能上具有协同效应，而使负载的金属卟啉配合物表现出更优良的性能[96,97]。

金属簇催化的烯烃氧化反应的某些性质和非均相金属催化剂相似，成为非均相催化反应理想的模型。例如钯簇催化剂，由于具有很好的催化性，只有助于深入了解非均相金属钯的催化反应机理，所以成为研究的热点领域之一。钯簇催化剂在醋酸存在的条件下可进行氧化乙酰化反应，把乙烯转化为醋酸乙烯，把丙烯转化为醋酸烯丙酯，把甲苯转化为醋酸苄酯。这些反应的一个显著的特点是对水不敏感，即使在10%的醋酸水溶液中，上述反应的选择性仍为95%～98%。唯一的副反应是相应酯的氧化。与在高温下才显示活性的金属钯催化剂相比，钯簇催化剂可在很大程度上抑制副反应。在钯簇催化剂的存在下，以水为溶剂，利用O_2可以将乙烯转化为乙醛。钯簇催化的丙烯氧化反应得到的主要是烯丙基产物，而不是酮[98]，如果加入0.3～2mol/L的H_2SO_4溶液可加速钯簇催化的丙烯氧化反应[99]。对钯簇催化剂催化的乙酰化反应机理进行了较为广泛的研究，钯簇催化的乙烯、丙烯的气相乙酰化反应温度(430～470K)高于Pd(Ⅱ)醋酸酯络合物的稳定温度(373K)，从而否定了从液相氧化Wacker机理进行反应的可能性。在含水高达10%的钯簇催化剂溶液中，乙烯和丙烯只是相应地生成醋酸乙烯和醋酸烯丙酯，产物中不含有羰基，表明可以排除反应是经历簇原子先被氧化为Pd(Ⅱ)再被烯烃还原为Pd^0。钯簇催化剂可以是固体催化剂很好的模型。

参考文献

[1] Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361(1918).

[2] Taylor, H. S., *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A108**, 105 (1925).

[3] 国秀梅等，分子催化，**9**(5)，(1995)。

[4] Ladas, S, Kennou, S., Bebelis, S. et al., *J. Phys. Chem.*, **97**, 8845(1993).

[5] Zamanm, J., Chakma, A., *J. Membrane Sci.*, **92**, 1 (1994).

[6] 胡云光，石油化工，**23**(6)，400(1994)。

[7] Mayo, F. R., *J. Chem. Educ.*, **63**(2), 97～99(1986).

[8] Sheldon, R. A., *Catalytic Oxidation*, 155(1995).

[9] Koert, S. N., Miller, D. L., Ceransky, N. P., *Chem. Phys. Processer Combust.*, 8/1～8/4(1991).

[10] Ishii, Y., Yamawaki, K., Ura, T. et al., *J. Org. Chem.*, **53**, 3587(1988).

[11] Johnson, R. A., Sharpless, K. B., in Okima, I. (ed.), "Catalytic Asymmetric Synthesis", p. 227, VCH, Berlin, 1993.

[12] Sheldon, R. A., Kochi, J. K., "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", Academic Press, Inc., New York, 1981.

[13] Rghavendrachar, P., Ramachandran, S., *Ind Eng. Chem. Res.*, **31**(2), 453～462(1992).

[14] Iwasawa, Y., in Joyner, R. W., Van Santen, R. A., Kluwer(eds), "Elementary Reaction Steps in Heterogeneous Catalysis", pp. 287～304, 1993.

[15] Partenheimer, W., Kaduk, J. A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **66**, 613～621(1991)。

[16] Cavani, F., Trifiro, F., *Appl. Catal.*, **88**, 115(1992).

[17] 曹立新等，分子催化，**9**(3)，219(1995)。

[18] 姜玄珍等，分子催化，**8**(4)，271(1994)。

[19] Hickmaa, D. A., Schmidt, L. D., *J. Catal.*, **138**, 267 (1992).

[20] Kim, Y., Ueda, W., Moro-oka, Y., *Appl. Catal.*, **70**, 189 (1991).

[21] Cneti, G., *Catal. Today*, **16**, 5(1993).

[22] Buchanan, J. S. et al., *Appl Catal.*, **19**, 65(1985).

[23] 周勤等，石油化工，**24**(12)，875(1995)。

[24] CN 1085206A(1994. 04. 13).

[25] US 5011807(1991).

[26] US 5145824(1992).

[27] US 4874739(1989).

[28] Grant, R. B., Lanbert, R. M., *J. Catal.*, **92**, 364(1985).

[29] 袁晓红等，石油化工，**22**(5)，293(1995)。

[30] 黄仲涛、曾昭槐等，《石油化工过程催化作用》，81～92页，中国石化出版社，北京，1995年10月。

[31] Grasselli, R. I., Burrington, J. D., *Adv. Catal.*, **30**, 133 (1981).

[32] Adams, C. R., "3rd Intern. Congr. Catalysis (Amsterdam, 1964)", p. 240, 1965.

[33] CN—ZL 90107749(1994)，郑美凤、扈玉广等(北京化工研究院)。

[34] 林伟忠等，石油化工，**16**(7)，511(1987)。

[35] 张惠良等，催化学报，**9**(4)，331(1988)。

[36] Zhang Huiliang et al., *Catal.*, **129**, 426(1991).

[37] Barbaux, Y., Dejonghe, S., Gengenbre, L. et al., *React Kinet, Catal. Lett.*, **47**(1), 1(1992).

[38] Zhi-Guang, Y., Andersson, S. L. T., *J. Catal.*, **131**, 350 (1991).

[39] 王翔等，分子催化，**9**(5)，373(1995)。

[40] 张惠良等，催化学报，**14**(2)，93(1993)。

[41] US 3464930(1969), (BASF AG).

[42] DE 2914683(1980), (BASF AG).

[43] Henry, P. M., *Adv. Organometal Chem.*, **13**, 363(1975).

[44] US 4665200(1987).

[45] JP 86—100543(1986).

[46] US 4899003(1990. 01. 18), Manyik, R. M., Brockwell, J. L., Kendall, J. E..

[47] Erdohelyi, A. et al., *J. Catal.*, **129**(2), 497(1991).

[48] 韩玉庆等，石油化工，**20**(4)，229；**20**(5)，309；**20**(6)，380 (1991)。

[49] 孙晓冬等，催化学报，**14**(6)，443(1993)。

[50] 张明千等，石油化工，**22**(9)，590(1993)。

[51] Bernal, S. et al., *Catal. Lett.*, **6**(2), 231(1990).

[52] Sam, D. S. H., Soenen, V., Volta, J. C., *J. Catal.*, **123**, 417(1990).

[53] Nguyen, K. T., Kung, H. H., *J. Catal.*, **122**, 415(1990).

[54] 陈爱平、王润涛等，石油化工，**24**(2)，79(1995)。

[55] 同[54]，**24**(1)，1(1995)。

[56] 周望岳、陈献诚、李清沂，催化学报，**8**(2)，121(1987)。

[57] Zhang, M., Liu, J., Liu, C. et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**(4), 673(1992).

[58] Hanuza, J., Jezowska-Trzebiatowska, B., Oganowski, W., *J. Mol. Catal.*, **29**(1), 109(1985).

[59] Hickman, D. A., Huff, M., Schmidt, L. D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 809(1993).

[60] US 4797381(1989), Bartek, J. P..

[61] US 4871706(1989), Brazdit, J. F. et al..

[62] US 4788317(1989), Guttmann, A. T. et al..

[63] US 5008427(1991), James, F. B. et al..

[64] US 4921985(1990), Charks, J. B. et al..

[65] Centi, G. et al., in Centi, G. et al. (eds), "New Development in Selective Oxidation", p. 515, Elsevier Sci. Published BV, Amsterdam, Netherland, 1990.

[66] 王远洋等，分子催化，**9**(6)，417(1995)。

[67] Catani, R. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**(1), 107 (1992).

[68] Centi, G. et al., *Appl. Catal.*, **33**, 343(1987).

[69] Centi, G. et al., *J. Catal.*, **142**, 70(1993).

[70] 王普富等，催化学报，**12**(6)，433(1991)。

[71] 谢有畅等，物理化学学报，**2**(6)，519(1986)。

[72] Krylov, O. V., *Kinetics and Catalysis*, **34**, 1(1993).

[73] Germain, J. E., "Catalytic Conversion of Hydrocabons", Academic Press, London · New York, 1969. 1.

[74] Dissanayake, D., Lunsford, J. H., Rosynek, M. P., *J. Catal.*, **7**, 227(1993).

[75] Sokolovskii, V. D., Mamedov, E. A., *Catal, Today*, **14**, 331(1992).

[76] Li, C., Xin, Q., *J. Phys. Chem.*, **96**(19), 7714(1992).

[77] 蔡启瑞、彭少逸，《碳一化学中的催化作用》，539页，化学工业出版社，北京，1995年。

[78] CN 1119852A(1996. 4. 3).

[79] Otsuka, K. et al., *J. Catal.*, **137**, 487(1992).

[80] Kim, H. et al., *Appl. Catal.*, **87**, 115(1992).

[81] Khan, A. Z. et al., *J. Catal.*, **143**, 1(1993).

[82] 董新法、林维明，石油化工，**25**(4)，256(1996)。

[83] 周仁贤等，石油化工，**24**(5)，302(1995)。

[84] 施介华等,石油化工,**23**(7),426(1994)。
[85] 朱波等,分子催化,**9**(4),(1995)。
[86] 蒋宗轩等,催化学报,**14**(3),229(1993)。
[87] Li,Y.,Armor,J. N.,*J. Catal.*,**145**,1(1994).
[88] 朱波等,石油化工,**25**(7),480(1996)。
[89] Clerici,M. G.,Ingallina,P.,*J. Catal.*,**140**,71(1993).
[90] Sato,T.,Dakka,J.,Sheldon,R. A.,*Stud. Surf. Sci. Catal.*,**84**,1853(1994).
[91] Sato,T.,Dakka,J.,Sheldon,R. A.,*J. Chem. Soc., Chem. Commu.*,1887(1994).
[92] Sheldon,R. A.,Chen,J. D.,Dakka,J.,Neeleman,E.,in Hattori,T.,Yashima,Y. (eds),"Zeolites and Microporous Crystals",p. 407,Elsevier,Amsterdam,1994.
[93] 游劲松、蓝仲薇、余孝其等,石油化工,**25**(1),56(1996)。
[94] 江淑萍等,分子催化,**10**(1),62(1996)。
[95] Meunier,B.,*Chem. Rev.*,**92**,1411(1992).
[96] 游劲松等,分子催化,**10**(No. 3),165(1996).
[97] 余孝其等,分子催化,**9**(4),244(1995)。
[98] Pasichnyk,P. I.,Starchevsky,M. K.,*Pazdersky*,Yu. A.,Vargaftik,M. N.,Moiseev,I. I.,*Mendeleev Commun.*,1(1994).

基本参考文献

1. Sheldon,R. A.,Van Santen,R. A.,"Catalytic Oxidation Principles and Applications",p. 370,World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.,US,1995.
2. "Kirk-Othmer",4th ed.,vol. 13,pp. 682～787,1995.
3. Roger A. Sheldon,"Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations",p. 390,Marcel Dekker Inc.,New York,1994.
4. C. B. 阿杰尔松,《石油化工工艺学》,374 页,中国石化出版社,北京,1990 年。
5. 顾伯勋、吴震霄,《工业催化工程导论》,537 页,高等教育出版社,北京,1990 年。
6. 钱延龙、寥世健,《均相催化进展》,638 页,化学工业出版社,北京,1990 年。
7. 黄仲涛、曾昭槐等,《石油化工过程催化作用》,374 页,中国石化出版社,北京,1995 年。
8. Willianm R. Moser,"Catalysis of Organic Reactions",p. 484,Marcel Dekker,Inc.,US,1981.

tongfengji he gufengji

通风机和鼓风机 Fans and Blowers

李克永 天津大学化工系

1. **风机的主要性能参数** …… 312
1.1. 流量 …… 312
1.2. 压头和风压 …… 312
1.2.1. 压头 …… 312
1.2.2. 风压 …… 312
1.3. 有效功率 …… 313
1.4. 效率 …… 313
2. **离心式通风机** …… 313
2.1. 叶轮工作原理 …… 313
2.1.1. 进出口速度三角形及叶轮压力 …… 313
2.1.2. 不同叶片型式对压力的影响 …… 314
2.2. 离心通风机的结构 …… 314
2.2.1. 叶轮 …… 314
2.2.2. 机壳 …… 315
2.2.3. 出口扩散器 …… 316
2.2.4. 进气口 …… 316
2.3. 通风机性能曲线 …… 316
2.4. 相似理论在通风机中的应用 …… 316
2.4.1. 相似条件 …… 316
2.4.2. 通风机的量纲1参数 …… 317
2.5. 比转数 …… 317
2.5.1. 比转数公式的推导 …… 317
2.5.2. 同比转数 n_s 划分风机类型 …… 318
2.6. 离心式通风机的命名和型号 …… 318
2.6.1. 命名及型号 …… 318
2.6.2. 几种常用通风机特点 …… 318
3. **轴流式通风机** …… 319
3.1. 工作原理 …… 319
3.2. 命名 …… 320
3.3. 性能特点 …… 321
4. **离心式鼓风机** …… 321
4.1. 结构 …… 321
4.2. 命名 …… 322
4.2.1. 名称 …… 322
4.2.2. 品种 …… 322
4.2.3. 命名举例 …… 322
5. **罗茨鼓风机** …… 323
5.1. 压气过程及结构 …… 323
5.2. 性能 …… 323
5.3. 命名 …… 324
6. **风机的选用** …… 324
6.1. 离心通风机的选型 …… 324
6.1.1. 通风机的分类 …… 324
6.1.2. 离心通风机的型号选择 …… 325
6.2. 轴流式风机的类型及选用 …… 327
6.2.1. T30轴流通风机 …… 327
6.2.2. 几种专用风机 …… 327
6.2.3. 轴流式通风机选型 …… 328
6.3. 离心式鼓风机的选用 …… 328
6.4. 罗茨鼓风机的选用 …… 328
7. **通风机的噪声与噪声控制** …… 328
7.1. 概述 …… 328
7.2. 通风机噪声 …… 329
7.3. 通风机噪声的控制 …… 329
7.3.1. 阻性消声器 …… 329
7.3.2. 抗性消声器 …… 329
7.3.3. 阻抗复合消声器 …… 329
7.3.4. 消声器型式的确定 …… 331
7.3.5. 隔声与吸声 …… 331
7.3.6. 减振 …… 331
7.3.7. 电动机噪声的控制 …… 331
参考文献 …… 331
基本参考文献 …… 331

通风机和鼓风机均为气体输送机械，它们都是依靠输入机械能提高气体压力并排送或引出气体。通风机一般分为离心式、轴流式二类，而鼓风机则以离心式和罗茨式为主。

通风机泛指升压＜15kPa 的风机，而升压在 15～250kPa 的风机常称之为鼓风机。离心通风机升压＜980Pa 的是低压通风机；升压为 980～2940Pa 是中压通风机；升压为 2940～14700Pa 是高压通风机。对于轴流式通风机，升压＜490Pa 的是低压轴流式通风机；升压为 490～4900Pa的是高压轴流式通风机。

对通风机而言，当风量较小、压力较高时多选用离心式通风机，而大流量低压力的情况，则应考虑选用轴流式通风机。离心式和轴流式通风机的应用范围见图 1。

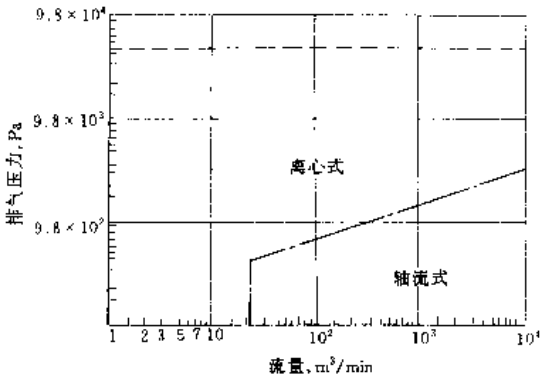


图 1 通风机的适用范围

1. 风机的主要性能参数

风机的主要性能参数有：流量、压力、转速、功率和效率。

1.1. 流 量

一般风机流量均指容积流量，它是单位时间流经风机的气体容积，常用 m^3/h、m^3/s 表示。通常通风机的容积流量是指气体在标准状况下的气体容积。中国规定的通风机流量的标准状态是指空气，压力为 101325Pa，温度为 293K，相对湿度 $\varphi=50\%$，密度为 $1.2kg/m^3$。

1.2. 压头和风压

1.2.1. 压 头

设有一风机系统如图 2 所示。风机前后均联有管道，在风机前后的 1-1 和 2-2 两截面列能量方程式：

$$\frac{p_2}{\rho_2}+\frac{c_2^2}{2}=H'+\frac{p_1}{\rho_1}+\frac{c_1^2}{2} \tag{1}$$

式中 p_1，p_2 ——分别为 1-1，2-2 两截面处的静压，Pa；

c_1，c_2 ——分别为 1-1，2-2 两截面处的流速，m/s；

ρ_1，ρ_2 ——分别为 1-1，2-2 两截面处气体的密度，kg/m^3；

H' ——风机给予气体的压头，J/kg。

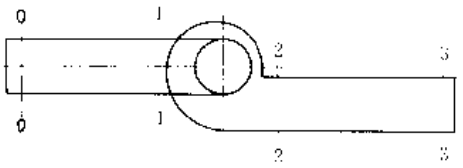


图 2 风机系统相对位置示意

从式（1）可求出：

$$H'=\left(\frac{p_2}{\rho_2}+\frac{c_2^2}{2}\right)-\left(\frac{p_1}{\rho_1}+\frac{c_1^2}{2}\right) \tag{2}$$

再从风机吸入口外 0-0 截面到 1-1 截面，和从 2-2 截面到排风口外的 3-3 截面列能量方程，则：

$$\frac{p_0}{\rho_0}=\frac{p_1}{\rho_1}+\frac{c_1^2}{2}+\Sigma\Delta h_1 \tag{3}$$

$$\frac{p_2}{\rho_2}+\frac{c_2^2}{2}=\frac{p_3}{\rho_3}+\Sigma\Delta h_2 \tag{4}$$

式中 $\Sigma\Delta h_1$ ——吸入管道及管道上设备产生的阻力之和，J/kg；

$\Sigma\Delta h_2$ ——排出管道及管道上设备产生的阻力之和，J/kg。

经整理后得：

$$\frac{p_1}{\rho_1}+\frac{c_1^2}{2}=\frac{p_0}{\rho_0}-\Sigma\Delta h_1 \tag{5}$$

$$\frac{p_2}{\rho_2}+\frac{c_2^2}{2}=\frac{p_3}{\rho_3}+\Sigma\Delta h_2 \tag{6}$$

将式（5），（6）代入式（2）得：

$$H'=\frac{p_3}{\rho_3}-\frac{p_0}{\rho_0}+\Sigma\Delta h_1+\Sigma\Delta h_2 \tag{7}$$

由式（7）可知，风机所产生的压头等于该风机两端静压头之差及所有阻力之和。如果是一般风机，两端都是大气压，即 $p_3=p_0$，且 $\rho_3=\rho_0$，则：

$$H'=\Sigma\Delta h_1+\Sigma\Delta h_2 \tag{8}$$

式（8）表明风机所产生的压头完全用来克服阻力。

通风系统的总压力降（J/kg）确定后，可根据风机所能提供的压头选取合用型号的风机，在通常情况下，风机压头要比输送所需风量时系统阻力大 10%。

1.2.2. 风 压

风机的余压等于动压差 $\left(\frac{c_2^2\rho_2-c_1^2\rho_1}{2}\right)$ 及静压差

p_2-p_1之和，其单位用 Pa 或 kPa 表示。风机的全压为：

$$H=\left(\frac{c_2^2\rho_2-c_1^2\rho_1}{2}\right)+(p_2-p_1) \tag{9}$$

若　$\rho_2=\rho_1$，

则　　$$H=H'\rho \tag{10}$$

1.3.　有效功率

知道风机的全压和流量，可得有效功率 N_1：

$$N_1=HQ=QH'\rho=GH' \tag{11}$$

式中　N_1 ——有效功率，W；

H ——风机全压，Pa；

Q ——风机的容积流量，m^3/s；

ρ ——密度，kg/m^3；

H'——压头，J/kg；

G ——风机的质量流量，kg/s。

1.4.　效　率

风机所需的实际功率，总是要大于有效功率，这是因为风机运行中有损耗，这些损耗包括以下几项。

（1）流动损失　气体在风机内流动需要损耗一定能量。

（2）泄漏损失　气体在风机中会从叶轮出口向入口泄漏一定量气体，因而也损耗一部分能量。

（3）轮阻损失　叶轮与风机内气体有摩擦损失，所以也要损失一部分能量。

（4）机械效率　风机运转会有机械摩擦，从而损失能量。

若电机功率为 N，流动损失的功率为 N_L，泄漏损失的功率为 N_X，轮阻损失的功率为 N_Z，机械损失的功率为 N_Y 则风机的效率是：

$$\eta=\frac{N-(N_L+N_X+N_Z+N_Y)}{N} \tag{12}$$

2.　离心式通风机[1~3]

2.1.　叶轮工作原理

叶轮是离心式通风机的主要部件，叶轮旋转时叶轮对气体做功，使气体获得静压和动能。气体离开叶轮后具有一定速度 c_2，进入蜗壳后速度降低，将部分动能转变为静压而离开离心风机。

2.1.1.　进出口速度三角形及叶轮压力

气流在叶轮进、出口的流动情况分别以进出口三角形表示，如图 3 所示。矢量 c 和 u 所构成的夹角以 α 表示，矢量 w 与 u 的反方向所构成的夹角以 β 表示。图中 c_1，c_2 为气体质点进入叶轮入口 1 处及出口 2 处的绝对速度，u_1 和 u_2 为叶轮入口 1 处及出口 2 处的圆周速度，w_1 和 w_2 为叶轮 1，2 两处气体和叶片的相对速度。为了研究问题方便起见，将速度 c 分为径向分速度 c_r 和周向分速度 c_u，如图 3 所示。

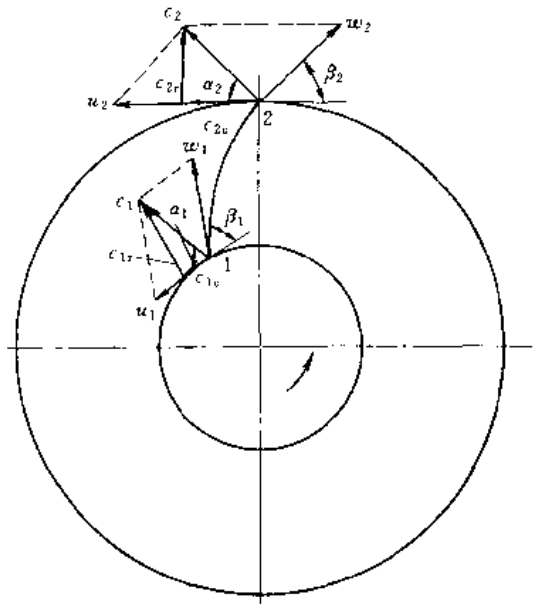


图 3　气流在叶轮进出口速度示意

$$\begin{aligned}c_{1r}&=c_1\sin\alpha_1\\c_{1u}&=c_1\cos\alpha_1\\c_{2r}&=c_2\sin\alpha_2\\c_{2u}&=u_2-c_{2r}\cot\beta_2\end{aligned} \tag{13}$$

根据动量矩定理，可导出欧拉（Euler）方程式，用欧拉方程可求出离心风机所产生的总压力。欧拉方程形式为：

$$p_{T\cdot\infty}=\rho\ (u_2c_{2u}-u_1c_{1u}),\ \text{Pa} \tag{14}$$

离心风机如无导流器时，一般气体以 $\alpha_1\approx90°$进入叶片，于是 $c_{1u}=0$，代入上式得：

$$p_{T\cdot\infty}=\rho u_2c_{2u},\ \text{Pa} \tag{15}$$

将式（13）代入式（15）得：

$$p_{T\cdot\infty}=\rho u_2^2\left(1-\frac{c_{2r}}{u_2}\operatorname{ctg}\beta_2\right),\ \text{Pa} \tag{16}$$

欧拉方程给出的离心风机的压力为理论压力。欧拉方程导出时假定气体为理想气体，流动中没有任何能量损失，叶轮叶片数目为无限多，气体为稳定流动。因此 $p_{T\cdot\infty}$表示无限多叶片叶轮产生的理论压力。而实际风机所产生的压力均小于 $p_{T\cdot\infty}$。

已知 $u_2=\dfrac{\pi D_2n}{60}$，所以当 c_{r_2}一定时，增大 D_2、n 和 β_2 均能使风机产生的全压力增加。

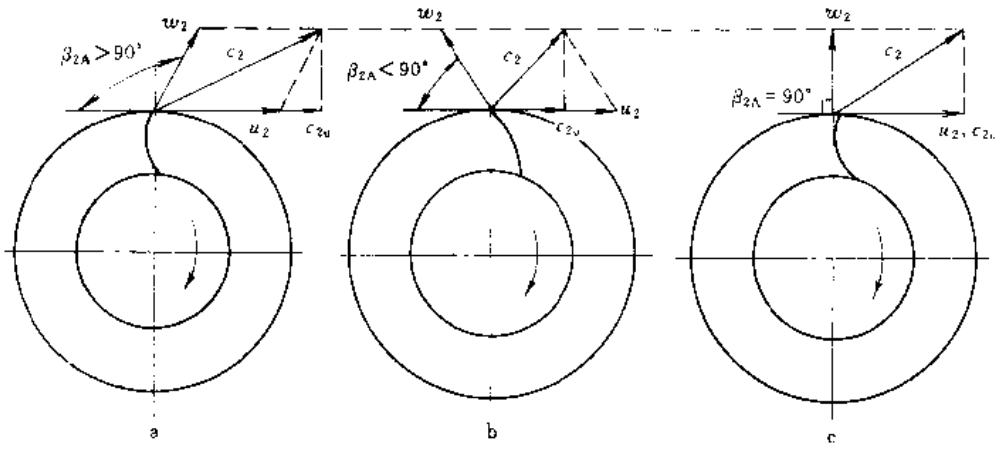


图4 β_{2A}不同时叶轮出口速度比较

a. 前向型叶片；b. 后向型叶片；c. 径向叶片

2.1.2. 不同叶片型式对压力的影响

叶片型式一般按出口按装角度的大小来区分。如图4所示，叶片出口按装角$\beta_{2A}<90°$为后向型叶片，$\beta_{2A}=90°$为径向叶片，$\beta_{2A}>90°$为前向型叶片。从图4可以看出，c_{2r}一定且u_2相同时，$\beta_{2A}>90°$，$c_{2u}>u_2$；$\beta_{2A}=90°$，$c_{2u}=u_2$；$\beta_{2A}<90°$时$c_{2u}<u_2$。根据式(15)知c_{2u}愈大，$p_{T,\infty}$愈大。故前向型叶片离心风机产生的压力最大，后向型叶片产生的压力最小。但实践证明后向叶片效率最高，径向叶片居中，前向叶片效率最低。故大功率的通风机一般用后向叶片。如果对通风机的压力要求较高，而转速或圆周速度受到一定限制时，往往选用前向叶片。

2.2. 离心通风机的结构

离心式通风机结构，如图5所示。它主要由叶轮(3、5、6)和蜗壳4以及进气口2、出气扩压器7组成。叶轮在蜗壳内旋转，空气经集流器2进入叶轮中心，由于叶轮3对气体的动力作用，气体的压力及速度均得以提高。气体在离心力作用下沿着叶片甩向蜗壳从排气口7排出。小型风机的轴5直接由电机带动，大型风机的轴通过轴承座4及联轴节直接或通过皮带由电机带动。

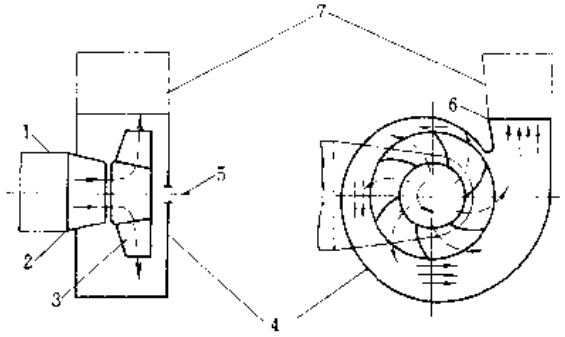


图5 离心通风机简图

1—进气室；2—进气口；3—叶轮；4—蜗壳；5—主轴；6—出气口；7—出口扩压器

2.2.1. 叶 轮

叶轮是离心风机的主要部件，它由叶轮前盘、后盘、叶片和轮毂组成，具体结构如图6所示。叶轮前盘形状有平前盘、锥形前盘和弧形前盘。平前盘制造简单，但对气流流动有不良影响，锥形和弧形前盘制造较复杂，但流动效率和叶轮强度都好，大风量有时采用双吸叶轮。

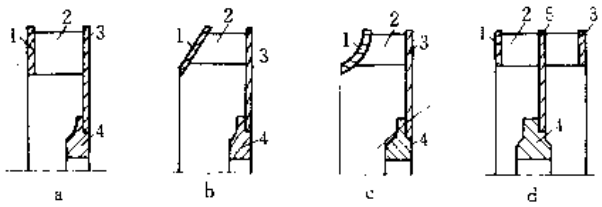


图6 叶轮的结构形式

a. 平前盘；b. 锥形前盘；c. 弧形前盘；d. 双吸叶轮

1—前盘；2—叶片；3—后盘；4—轮毂；5—中盘

离心通风机的叶轮轴向透视的几何形状如图7所示。离心通风机根据叶片出口角度不同，可分为前向(即前弯)，径向，后向三种。从图7可以看出叶片形状有直板型、弧型和机翼型。直板型制造简单，弧型较直板型流动效率高，机翼型具有良好的空气动力学性能且强度高、刚性好。前向型叶轮一般采用弧型叶片，后向型叶片的大型离心通风机多用机翼型叶片。低压离心通风机常用多叶片前向宽转子(图8)；中压离心式通风机叶轮内径(气体入口直径)与外径(气体出口直径)相差较大，叶

轮厚度也比低压离心通风机窄些（图 9）；高压离心通风机叶轮较窄，前盘内径较小外径较大（图 10）。

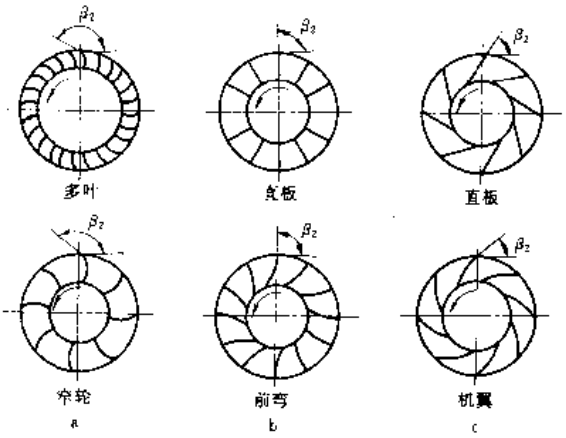


图 7　离心式通风机叶轮结构的三种类型
a. 前向式：$\beta_2>90°$；b. 径向式：$\beta_2=90°$；
c. 后向式：$\beta_2<90°$

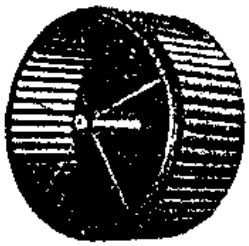


图 8　低压离心通风机叶轮



图 9　中压离心通风机叶轮

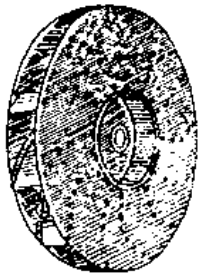


图 10　高压离心通风机叶轮

机翼型叶片如图 11 所示。在后向叶轮中为了减少进口冲击以提高流动效率，常采用机翼型叶片。对称式机翼叶片的剖面 a 是以弦线为基准，中线是一条直线，非对称式机翼叶片的剖面中线为一曲线 b。

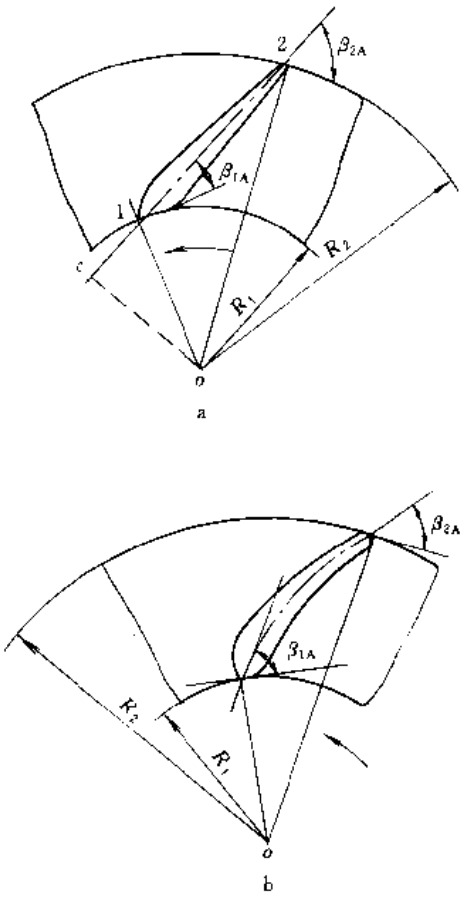


图 11　机翼形叶片几何关系
a. 对称式；b. 非对称式

2.2.2.　机　壳

离心通风机的机壳由蜗壳、进气口、出气口等组成。蜗壳的作用是将离开叶轮的气体集中、导流并将部分气体动能扩压变为静压。蜗壳的内壁型线见图 12。

蜗壳流道断面多用矩形。蜗壳宽度 $B=(1.5\sim2)b_1$，b_1 为叶轮宽度。

如图 12 所示，叶轮从 a 点开始将气体送入蜗壳，随着叶轮逆时针旋转，气体不断进入蜗壳。因此，蜗壳内壁的半径相应地不断扩大。蜗壳内壁的型线理论上是一螺线，因此将风机的壳体称为蜗壳。但实际风机蜗壳常用四圆弧法绘制的近似螺线制成。当选定出口风速后，选定蜗壳宽度 B 后即可求出 A。以 $a\left(\frac{A}{4}\right)$ 为边长在中心画一正方形，然后以 $R_{\text{I}}=R'_2+\frac{1}{8}A$，$R_{\text{II}}=R_{\text{I}}+\frac{1}{4}A$，$R_{\text{III}}=$

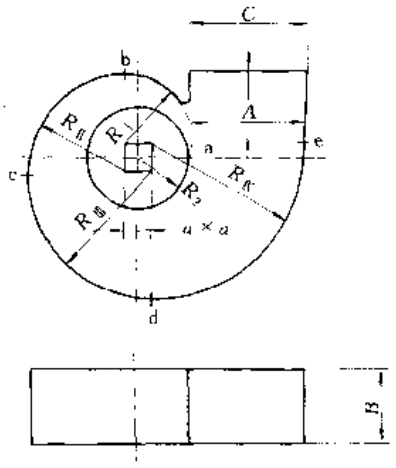


图12 蜗壳内壁型线

$R_{II}+\frac{1}{4}A$，$R_{IV}=R_{III}+\frac{A}{4}$为半径画出$\overset{\frown}{ab}$、$\overset{\frown}{bc}$、$\overset{\frown}{cd}$、$\overset{\frown}{de}$圆弧，从而形成蜗壳螺线。其中$R'_2=(1\sim1.05)R_2$，$R_2$为叶轮外径。

2.2.3. 出口扩散器

风机出口有时速度过高，若突然进入管道或设备，速度突然下降，会浪费一部分气体动能。为收回这部分动能，常在风机出口装一截面积逐渐扩大的管道，这段管道即扩散器，参看图5。

2.2.4. 进气口

进气口有时也称集流器或喇叭口，是通风机入口。它的作用是在损失较小的情况下，将气体均匀导入叶轮。参看图5的进气口。

2.3. 通风机性能曲线[4]

将通风机的压力p、功率N、效率η和流量Q的关系绘在座标纸上，称此曲线为通风机特性曲线。通风机特性曲线一般根据实验数据绘制。实验过程是：在实验装置上，以调节阀改变风量，测出对应的风压p、功率N，计算出效率η，绘出通风机特性曲线（图13）。图中a为通风机压力特性曲线。是一种有驼峰的压力特性曲线，应属前向型叶片的风机。后向型叶片的风机随着Q增大，p一直下降（曲线2）。从图中b可以看出，曲线1为p-Q特性曲线，2、2′、2″为管道特性曲线，曲线2、2′、2″的方程为：

$$p=p_0+KQ^2 \tag{17}$$

式中 p——压力，Pa；

p_0——与管网阻力有关的压力，Pa；

K——管道及设备流体阻力系数，s^2N/m^8；

Q——气体的流量，m^3/s。

式（17）是一条抛物线。随着调节阀开大、关小，K逐渐减小、变大，曲线2变成2、2″、2′。以上说明调节阀全关到全开，风机可在流量为零至调节阀全开的范围内任意一个流量下工作。

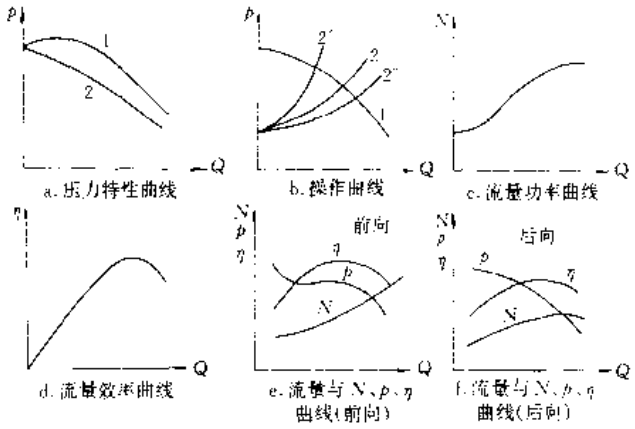


图13 通风机特性曲线图

图13的曲线c是功率和流量的关系曲线。随着Q增大N也增大。因此，当用大风量时，应注意电机有可能超载。另外，阀门全关时，功率最小，所以启动时阀门应全关为合理，待转数正常后，再将流量调至工作流量。

图13的曲线d是流量Q与效率η的关系曲线。当$Q=0$时$\eta=0$，随着Q增大，效率η上升，但η升高到一定值后又开始下降，η最高点应是风机的设计点，也应是风机工作时的工作点。另外，要求风机效率曲线在工作点左右尽可能平坦，这样的风机高效区大，易于适用工况变化。

图13的曲线e为前向叶轮风机的特性曲线，其中$p=f(Q)$呈驼峰状，效率曲线$\eta=f(Q)$比图f中$\eta=f(Q)$低些，说明前向叶片的通风机效率较低。

图13的曲线f是后向叶片风机的特性曲线，它的$N=f(Q)$曲线有最高点，然后徐徐下降，这类风机有功率不会过载的优点。

2.4. 相似理论在通风机中的应用

在通风机的设计、性能的相似换算、选型都要应用相似理论。所谓相似设计，即根据性能良好、运行可靠的风机模型设计与模型相似的新风机。

2.4.1. 相似条件

（1）几何相似 几何相似是指模型与实物的几何形状相同，对应的线性长度比为一个定值。

（2）运动相似 当流体流经几何相似的模型与实物时，其对应点的速度方向相同，对应点的流速比值为一个常数。

(3) 动力相似　动力相似指作用于对应点上的外力方向相同，力大小之比为一常数。对于通风机机内流体主要作用力有惯性力、粘性力、总压力。这三个力的比值均为同一常数。

动力相似的风机，其对应点的雷诺数 (Re) 相同，因雷诺数表示流体惯性力与粘性力之比。当动力相似时：

$$\frac{\text{惯性力}_m}{\text{惯性力}_{sh}}=\frac{\text{粘性力}_m}{\text{粘性力}_{sh}}=\text{常数}$$

移项后

$$\frac{\text{惯性力}_m}{\text{粘性力}_m}=\frac{\text{惯性力}_{sh}}{\text{粘性力}_{sh}}\quad \text{即 } Re_m=Re_{sh}$$

动力相似的风机，其 Eu (欧拉数) 也相等，因欧拉数表示压力与惯性力之比，同证明 $Re_m=Re_{sh}$ 一样可证明 $Eu_m=Eu_{sh}$。

2.4.2. 通风机的量纲 1 参数

(1) 压力系数 $\overline{P}$　由于欧拉数 $Eu=$压力/惯性力$=P/\rho c_2^2$，其中 c_2 为叶轮出口速度，c_2 与 u_2 成正比，则 $c_2=ku_2$。故 $E_u=P/\rho c_2^2=\dfrac{P}{\rho k u_2^2}$，$Eu_m=\dfrac{p_m}{\rho k u_{2m}^2}$。由于 $Eu=Eu_m$，则 $\dfrac{P}{\rho u_2^2}=\dfrac{p_m}{\rho u_{2m}^2}$，令 $\dfrac{P}{\rho u_2^2}=\overline{P}$、$\dfrac{p_m}{\rho u_{2m}^2}=\overline{P}_m$。说明一组相似的泵，其 $\overline{P}$ 均相等，$\overline{P}$ 称为通风机的压力系数，量纲为 1。

$$\overline{P}=\frac{P}{\rho u_2^2} \tag{18}$$

(2) 流量系数 $\overline{Q}$　若风机流量为 Q，模型风机流量为 Q_m。其叶轮入口气速分别为 $c_1=ku_1$、$c_{1m}=ku_{1m}$，则：

$$Q=\pi D_1 b_1 c_1 \qquad Q_m=\pi D_{1m} c_{1m} b_{1m}$$

$$\frac{Q}{Q_m}=\frac{\pi D_1 b_1 c_1}{\pi D_{1m} b_{1m} c_{1m}}=\frac{D_1}{D_{1m}}\cdot\frac{b_1}{b_{1m}}\cdot\frac{c_1}{c_{1m}} \tag{19}$$

由几何相似及动力相似得：$\dfrac{D_1}{D_{1m}}=\dfrac{b_1}{b_{1m}}=\dfrac{D_2}{D_{2m}}$ 及 $\dfrac{c_1}{c_{1m}}=\dfrac{u_1}{u_{1m}}=\dfrac{u_2}{u_{2m}}$。将此关系代入 (19) 式，得：

$$\frac{Q}{Q_m}=\frac{D_2^2 u_2}{D_{2m}^2 u_{2m}}$$

最后得：

$$\overline{Q}=\frac{Q}{\frac{\pi}{4}D_2^2 u_2}=\frac{Q_m}{\frac{\pi}{4}D_{2m}^2 u_{2m}}=\overline{Q}_m \tag{20}$$

(3) 功率系数 $\overline{N}$　通风机的轴功率为 $N=PQ/1000\eta$。已知 $P=P\rho u_2^2$、$Q=\dfrac{\pi}{4}D_2^2 u_2 \overline{Q}$，则：

$$N=\frac{\overline{P}\rho u_2^2\overline{Q}\cdot\frac{\pi}{4}D_2^2 u_2}{1000\eta}=\frac{\pi}{4}\rho u_2^3 D_2^2\frac{\overline{PQ}}{1000\eta}$$

$$\frac{1000N}{\frac{\pi}{4}\rho u_2^3 D_2^2}=\frac{QP}{\eta}$$

这一比值即功率系数 $\overline{N}$，于是：

$$N=\frac{1000N}{\frac{\pi}{4}\rho D_2^2 u_2^3}=\frac{P\overline{Q}}{\eta} \tag{21}$$

由于一组相似的风机其 $\overline{P}$，$\overline{Q}$，$\overline{N}$ 均相同，所以用 $\overline{P}$，$\overline{Q}$，N，η 绘制的性能曲线，代表这一组相似的风机，它可以用于风机选型。

(4) 量纲 1 参数的意义　将 $u_2=\pi D_2 n/60$ 代入式 (18)，(20)，(21) 则：

$$P=0.0274\overline{P}\rho n^2 D^2 \tag{22}$$

$$Q=0.04108\overline{Q}D_2^3 n \tag{23}$$

$$N=1.127\times10^{-7}\overline{N}\rho D_2^5 n^3 \tag{24}$$

从式 (22) ～ (24) 可以看出，在相同的 n 及 D_2 情况下，输送相同工质时，P 正比于 $\overline{P}$，Q 正比于 $\overline{Q}$，N 正比于 $\overline{N}$。因此 $\overline{P}$，$\overline{Q}$，$\overline{N}$ 可恒量风机的特性；已知 $\overline{P}$，$\overline{Q}$，N，D_2，n 可求具体某个风机的 P，Q，N。

从式 (22)、(23)、(24) 可得：

$$\frac{P}{p_m}=\frac{\rho}{\rho_m}\left(\frac{D_2}{D_{2m}}\right)^2\left(\frac{n_2}{n_{2m}}\right)^2 \tag{25}$$

$$\frac{Q}{Q_m}=\left(\frac{D_2}{D_{2m}}\right)^3\left(\frac{n}{n_m}\right) \tag{26}$$

$$\frac{N}{N_m}=\frac{\rho}{\rho_m}\left(\frac{D_2}{D_{2m}}\right)^5\left(\frac{n}{n_m}\right)^3 \tag{27}$$

从上述三公式可以看出风机叶轮直径 D_2 增大一倍，P 增至 4 倍，Q 增至 8 倍，N 增至 32 倍；n 增一倍，P 增至 4 倍，功率增至 8 倍。增大转速，N 增大很快，故改变风机转速应慎重。

2.5. 比转数

除了用 $\overline{P}$，$\overline{Q}$，N 表示一类风机性能外，还用比转数 N_s 表示不同类型风机的综合性能。

2.5.1. 比转数公式的推导

两相似通风机，根据式 (25)，(26) 知：

$$\frac{P}{p_m}=\frac{\rho}{\rho_m}\left(\frac{D_2}{D_{2m}}\right)^2\left(\frac{n}{n_m}\right)^2$$

$$\frac{Q}{Q_m}=\left(\frac{D_2}{D_{2m}}\right)^3\left(\frac{n}{n_m}\right)$$

变换后得：

$$\frac{D_{2m}}{D_2}=\left(\frac{p_m}{P}\cdot\frac{\rho}{\rho_m}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{n}{n_m}$$

$$\frac{n}{n_m}=\frac{Q}{Q_m}\left(\frac{D_{2m}}{D_2}\right)^3=\frac{Q}{Q_m}\left(\frac{p_m}{P}\cdot\frac{\rho}{\rho_m}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{n}{n_m}\right)^3$$

$$\left(\frac{n_m}{n}\right)^2=\frac{Q}{Q_m}\left(\frac{p_m}{P}\cdot\frac{\rho}{\rho_m}\right)^{\frac{3}{2}}$$

若 $\rho=\rho_m$，则 $\frac{n_m}{n}=\left(\frac{Q}{Q_m}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{p_m}{P}\right)^{\frac{3}{4}}$，于是

$$n_m\frac{Q_m^{\frac{1}{2}}}{p_m^{\frac{3}{4}}}=n\frac{Q^{\frac{1}{2}}}{P^{\frac{3}{4}}}=n_s \tag{28}$$

相似风机这一数群以 $n_s=n\frac{\sqrt{Q}}{\sqrt[4]{P^3}}$ 表示，称之为比转数。

中国现有通风机样本中比转数是用 m-kgf-s 制（Mkfs），而本书统一用国际单位制（SI），故比转数值比按 Mkfs 制小 5.54 倍（即 $9.807^{\frac{3}{4}}$），为便于对照本条目中用括号注出 Mkfs 制的比转数大小。

n_s 称作通风机的比转数，n_s 没有什么转数的含意，只是一个以 P，Q，n 组合的数。两个通风机相似，它们的比转数必然相等；具有相同比转数 n_s 的两台风机，并不一定相似。

2.5.2. 用比转数 n_s 划分风机类型

比转数 n_s 与通风机流量 Q 的平方根成正比，与全压 P 的 $\frac{3}{4}$ 次方成反比。即 n_s 大通风机的流量大、压力低。按比转数 n_s 划分风机类型如下。

$n_s=2.7\sim12$（15～65）	前弯型离心通风机
n_s 3.6～16.6（20～90）	后弯型离心通风机
$n_s>16.6\sim17.6$（90～95）	单级双进气或并联通风机
$n_s=18\sim36$（100～200）	轴流式通风机

若 $n_s<1.8\sim2.7$（10～15）可采用罗茨风机或其他型回转风机。

2.6. 离心式通风机的命名和型号

中国通风机行业依据压力系数 $\overline{P}\times10$ 和比转数 n_s 分类的。例如 4-72 型风机，“4”为压力系数 $\overline{P}$ 乘 10，“72”代表 $n_s=72$（Mkfs 制）。

2.6.1. 命名及型号

离心通风机的全称包括名称、型号、机号、传动方式、旋转方向和风口位置。

（1）名称 用以区别通风机的用途，以汉语拼音代号表示。例如，通用写一个 T 字（通常省略）。现将汉字名称与拼音简写举例如下：防爆 B；防腐 F；排尘 C；高温 W；煤粉 M；锅炉 G；锅炉引风 Y；矿井通风 K；工业炉通风 GY；冷却水通风 L；粉末输送 FM；热风吹吸 R；隧道 CD；烧结炉通风 SJ；高炉 GL；转炉 ZL；煤气输送 MQ；化工气体输送 HQ；石油气 YQ；天然气 TQ；降温凉风 LF；空调 KT；特殊 TE。

（2）型号 由全压系数、比转数、进口吸入型式和设计序号组成。吸入口型式以“0”表示双侧吸入；“1”表示单侧吸入；“2”表示二级串联吸入。

（3）机号 以叶轮直径的分米数进行四舍五入后前面冠以“№”表示。例如 6 号通风机，叶轮直径约等于 6 分米，即 600mm，以№6 表示。

（4）传动方式 “A”直接传动；“B”皮带传动；“C”引出式皮带传动；“D”引出式联轴节传动；“E”、“F”长轴式联轴节传动等几种。

（5）旋转方向 是从电机位置或主轴槽轮看通风机叶轮旋转方向，顺时针称“右”转、逆时针称“左”转。

（6）风口位置 可参看图 14。

（7）举例 C4-73-11№5.5C 右 90°。它表示排尘风机“C”、压力系数为 0.4、比转数 n_s 为 73（Mkfs 制）风机进口为单侧进入，第一次设计，叶轮直径 ϕ550，用引出皮带传动，旋转方向为顺时针，旋转角度为 90°。

2.6.2. 几种常用通风机特点

（1）一般离心通风机 一般工厂通风换气用的离心通风机为 4-72 型。它是一种高效率、低噪音的中低压离心通风机，全压 $P=200\sim3220$Pa，风量 $Q=991\sim202000$m³/h。4-72 型风机采用“中空机翼型”叶片，它的叶轮有 10 个后向叶片，圆弧型前盘和平板后盘组成。4-72 型通风机效率最高达 91%，运转平稳。它用于无腐蚀，气体含尘＜150mg/m³，气温＜80℃。

（2）高压离心通风机 高压离心通风机常用型号为

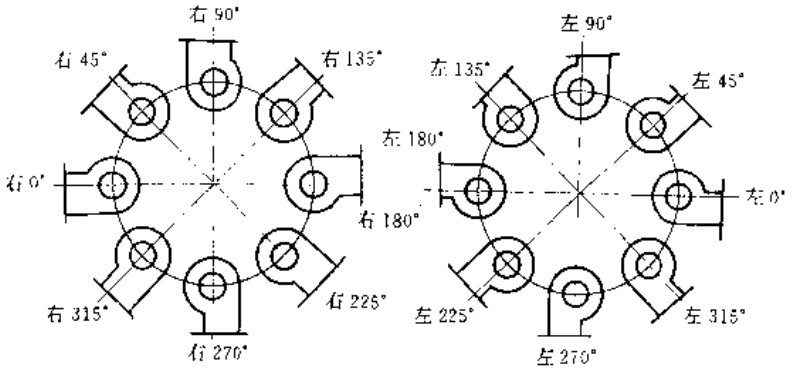


图 14 离心式通风机机壳出口位置表示法

9-19 和 9-26。9-19 型、9-26 型通风机全压效率可达 82%～84%。它的结构特点是，9-19 型采用前向叶片 12 片，9-26 型采用前弯叶片 16 片。这两个系列通风机均为单吸入式。机号有№4.5，5，5.6，6.3，7.1，8，9，10，11.2，12.5，14，16。通风机的全压范围 3410～16240Pa。风量范围为 820～121340m³/h。

这两系列风机除用于高压强制通风外，还可用于粉粒体输送。其他工作条件与 4-72 型风机相同。

(3) 锅炉离心通风机　锅炉离心通风机常用 G4-73 和 Y4-73 锅炉引风机。它适用于发电厂中 2～670t/h 蒸汽锅炉的通风、引风系统。其全压范围 P=370～5530Pa，风量范围 Q=15900～680000m³/h。其特点如下。

a. 引风机机壳加厚以达防磨。机壳有三种型式，№8～12 机壳为整体结构，№14～16 作成二开式，№18～26 作成三开式，以便安装和运输。

b. 通风机带有调节阀门。

c. 引风机的轴承设有水冷却装置。

d. 引风机出厂标准状况为：t=200℃、压力 P=10^5Pa、气体密度 γ=0.745kg/m³。通风机输送的介质为空气 t<80℃；引风机输送介质为烟气，t<250℃。

e. 引风机前应有除尘设备。

(4) 排尘离心通风机　此类风机常用 C4-73。它可以排送含尘、含木质碎屑、纤维等气体。它叶轮用 16Mn 钢板制造，从而耐磨。这类风机只有№3.6C、№4.5C、和№5.5C 三种。P = 350 ～ 4000Pa，Q = 2380 ～ 19350 m³/h。

(5) 高温离心通风机　高温离心通风机常用 FW9-27、W9-35、和 W9-55 型。FW9-27 型和 W9-35 型适用温度<450℃、W9-35 型适用温度<300℃。输送气体含尘小于 150mg/m³。高温通风机有循环冷却水套。其产品有№4，№5，№6 三个机号。P=1070～2500Pa、Q=7900～26500m³/h。

(6) 防爆离心通风机　防爆通风机用于输送易燃、易爆的气体。防爆风机常用 B4-72。

防爆型通风机叶片采用铝质，以防产生火花。对于较高防爆等级叶轮、蜗壳均用铝制。防爆型风机配用防爆电动机。防爆风机的主要产品型号是№2.8～6A，个别制造厂生产№8～12D。

(7) 防腐离心通风机　防腐通风机应用于含酸、碱、盐的腐蚀性气体。常用不锈钢、塑料以及玻璃钢材质制造，需要时可用高硅铁制造。防腐风机常选用塑 A、B 的 4-72 型。由于塑料材质强度低，№6 塑料风机 n<1450 r/min；№8 塑料风机 n<960r/min；№10，12 塑料风机 n<710r/min。硬聚氯乙烯塑料风机不耐芳香族、脂肪族与芳香碳氢化合物的卤素衍生物。使用温度在－5～50℃范围内。

玻璃钢风机，目前还没有自己的型号，但它基本可达到钢质风机的性能幅度。

3. 轴流式通风机

风压在 4900Pa 以下，气体沿轴向流动的通风机称轴流式通风机。图 15 为典型轴流式通风的结构示意图。

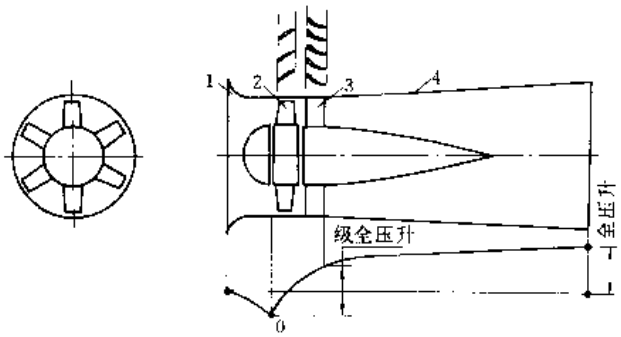


图 15　轴流通风机结构简图

1—集风器；2—叶轮；3—导叶；4—扩散筒

气体由集风器 1 进入，通过叶轮 2 使气流获得能量，然后流入静止的导叶 3，导叶将一部分偏转的气流动能变为静压能，最后气流通过扩散筒 4 将一部分轴向气流的动能变成静压能，输入管路。

轴流式通风机具有流量大、压头低、体积小的特点。轴流风机布置有立式、卧式和倾斜式三种。轴流式风机叶轮直径从 0.1～20m，风量最大可达 15×10⁶m³/h。轴流风机叶轮外圆周速度<130m/s，当周速高时产生较大的噪声。

单级轴流风机效率可达 90%以上，轴流风机的 P<0.3、Q=0.3～0.6、n_s=18～90（100～500）。

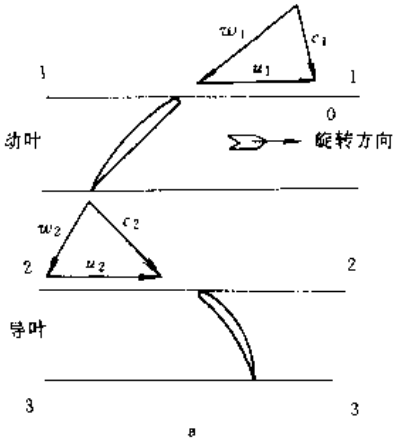
轴流风机广泛用于大型电站、大型隧道、矿井通风、空气调节、冷却塔通风、锅炉鼓风引风、化工系统。

3.1. 工作原理

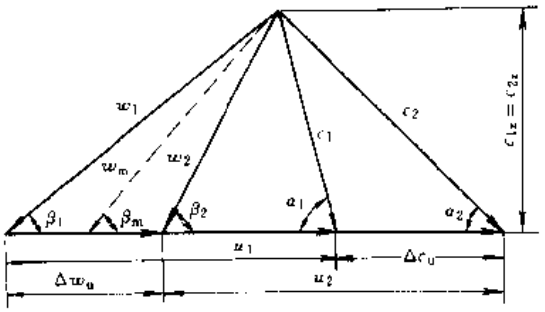
轴流式风机（图 15）的叶轮由轮毂和叶片组成，一般叶片数 4～8 个，其极限范围 2～50 个。轴流式通风机气体沿轴向流动，不同半径上的气流，不希望有压力梯度，但叶片不同半径处，圆周速度不同，给予气体的能量不同，为使不同半径上压力相同，只好调节安装角。因此，在不同半径上叶片与轴线之间的夹角不同，在半径小的圆周上叶片断面与叶轮轴线的夹角较小。所以轴流式通风机的叶片是扭曲的。为了便于研究其不同半径流面上的气体流动，习惯上把同一半径上的环形叶栅展开成平面叶栅来研究。这种平面叶栅（包括动叶和导叶的组合）称为基元级。气流流经同一环形叶栅时其流动条件是相同的。

从图 16 可以看出任意半径上基元级的流动情况，如图 16a 所示。在叶轮进口即截面 1-1，由 c_1，u_1，w_1 三个

速度成速度三角形。在叶轮栅出口即截面2-2，由 w_2、u_2、c_2 组成3叶轮出口速度三角形。图16b是将进出口速度画在一起的图形。



a



b

图16　环形叶栅展开成平面叶栅示意

a. 任一半径上基元级的流动情况；b. 综合情况

轴流式风机之所以能够产生压力就是由于叶轮有圆周速度 $u_1=u_2=u$，及叶轮入口角不同，β_1 也不等于 β_2。根据欧拉方程式知叶轮叶栅传给每kg气体的功或能量为：

$$h_t=\frac{1}{g}(c_{2u}u_2-c_{1u}u_1)$$

考虑到 $u_1=u_2$ 则

$$h_t=\frac{u}{g}(c_{2u}-c_{1u}) \tag{29}$$

通风机的理论全压力为：

$$p_t=\gamma h_t=\frac{\gamma}{g}u(c_{2u}-c_{1u}) \tag{30}$$

通风机的实际全压

$$P=\gamma h_t\cdot\eta\cdot g \tag{31}$$

式中　P——通风机的全压，Pa；

η——通风机的全压效率；

h_t——通风机的理论压头，m；

γ——气体密度，kg/m^3。

3.2. 命　名

与离心式通风机类似，轴流式通风机的全称包括名称、型号、机号、传动方式、气流方向、风口位置六个部分。

(1) 名称与离心通风机相同，可参看2.6.1.之(1)。

(2) 型号由基本型号与变型型号组成。基本型号含：轮毂比×100、机翼代号（表1）；设计顺序。变型型号含叶轮级数与设计更改次数。

(3) 机号以叶轮直径的dm数值表示，前面冠以№。

(4) 传动方式参看图17。

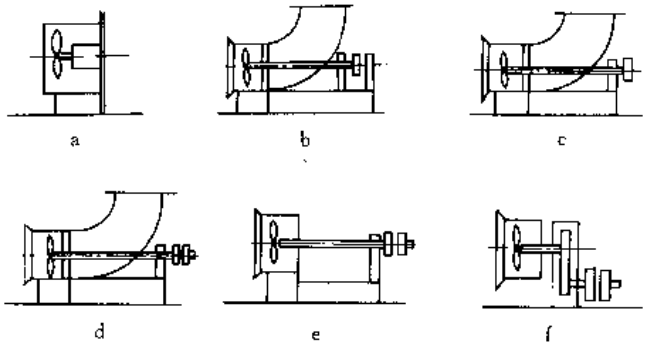


图17　轴流式通风机传动方式简图

a. 直联传动；b、c. 引出式皮带传动；

d. 引出式联轴器传动；e、f. 长轴式联轴器传动

(5) 气流方向分别以“入”和“出”表示，选用时一般不表示。

(6) 风口位置用“出”、“入”若干角度表示，见图18。

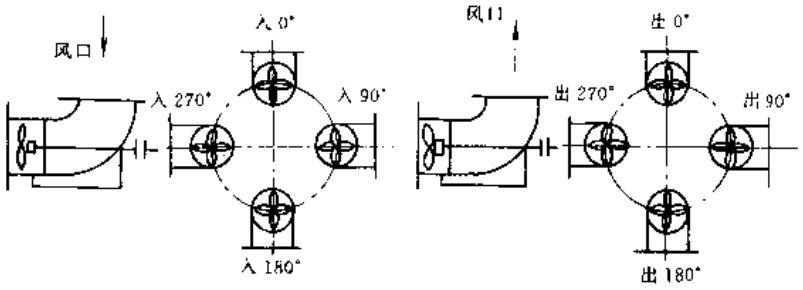


图18　轴流式通风机风口位置表示法

(7) 命名举例：K70B211№18D。该风机是矿用轴流式风机，其轮毂比为 0.7，通风机的翼型为非扭曲叶片，第 2 次设计，叶轮为一级，叶轮直径为 1800mm，无进出口风位置，采用悬臂支承联轴器传动（参看图 17）。

3.3. 性能特点

图 19 是轴流式通风机性能曲线。其特点如下。

(1) p-Q 曲线右侧 Q 增大 p 下降很快，c 点左侧称不稳定区。

(2) 当 Q 减小时 N 反而增大，当流量等于零时，N 达最大。

(3) 最高效率点相当接近不稳定工况区的始点 c。

根据上述特点，风机启动及运转均应在 d 点右侧，它不宜于在不稳定区运行，否则就会出现流量脉动等不正常现象，p 也大幅度波动，噪音增大，甚至发生喘振。

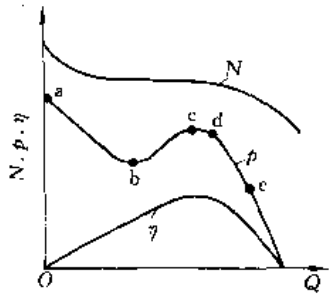


图 19　轴流式通风机的性能曲线

轴流式风机之所以有这样的 p-Q 曲线和风机内部气流流动有密切联系，参看图 20，d 点为设计点，图中 d 的气流呈平行流动；图中 e 表示超负荷运行，气流偏向内 B″处有小部分回流；图 c 工况是性能曲线的压力顶峰，形成 B″涡流；图 b 是马鞍低谷，此时涡流 B′不断扩大又在 A′点形成新涡流，这些涡流会堵塞通道，迫使主气流向径向偏斜，犹如接近离心式通风机工况，因此图 b 左侧压力有所回升；图 a $Q=0$，进出口均被涡流充满，功率也最大。

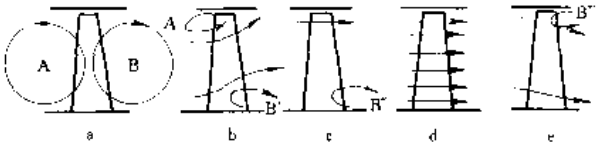


图 20　轴流式通风机在不同工况下叶轮内部气流流动示意

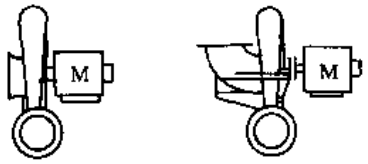
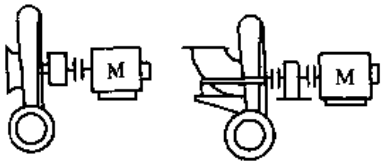
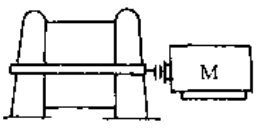
4. 离心式鼓风机

离心式鼓风机也是一种气体输送机械，其基本原理与离心式通风机相同，但压力范围在 15～250kPa，升压小于 15kPa 的为离心式通风机，升压大于 250kPa 的为离心压缩机。鼓风机不用考虑由于气体压缩而产生的升温和冷却问题。

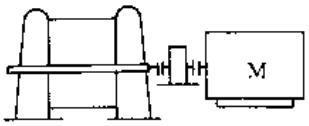
4.1. 结　构

离心式鼓风机的结构型式及代号可参见表 1。

表 1　离心鼓风机和压缩机结构型式（系列）代号

型　式（系列）	结　构　特　征	示　点　图
A	单级低速离心鼓风机 主轴转速　≤3000r/min 升　　压　≤3000mmH_2O	 悬臂 A Ⅰ　　双支撑 A Ⅱ
B	单级高速离心鼓风机 主轴转速　>3000r/min 升　　压　≤5000mmH_2O	 悬臂 B Ⅰ　　双支撑 B Ⅱ
C	多级低速离心鼓风机 主轴转速　≤3000r/min 升　　压　≤11000mmH_2O	

续表

型式（系列）	结构特征	示点图
D	多级高速离心鼓风机 主轴转速 >3000r/min 出口压力 ≤3.5kgf/cm²	

注：1mmH₂O=9.80665Pa。

1kgf/cm²=98.0665kPa。

图21表示鼓风机的结构图，这类风机可用于输送空气、煤气和无腐蚀性的工业气体，适用于冶金、化工部门。

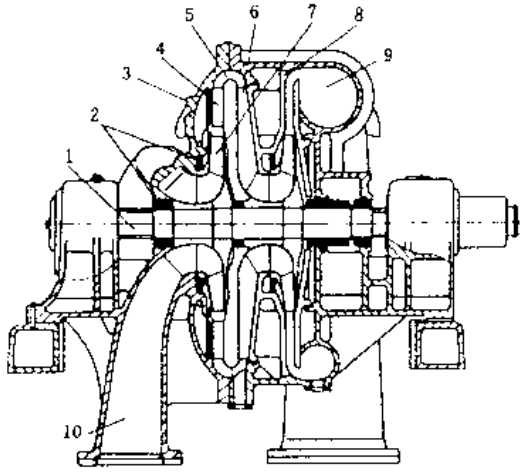


图21 离心式鼓风机结构图

1—主轴；2—密封；3—机壳；4—扩压器；5—弯道；6—回流器；7—叶轮；8—隔板；9—蜗室；10—进气室

D250-2.54型离心鼓风机是多级高速系列的鼓风机。整个机组包括鼓风机本体、齿轮增速器、润滑系统及调节控制用阀。采用电动机驱动，鼓风机与增速器、增速器与电动机之间用齿式联轴器联接，由电动机方向看转子是顺时针方向旋转。

鼓风机本体为二级单吸入双支承结构，由定子、转子、轴承箱及底座等组成。定子由机壳、隔板及密封组成。机壳用铸铁制造，水平垂直剖分为四瓣，轴承箱体与下机壳铸成整体。轴端及级间均有铝制迷宫密封。

转子由两个叶轮、主轴等组成。整个转子经动平衡。定子包括机壳、隔板、密封、进气室和蜗壳组成。隔板之间形成扩压器、弯道和回流器等固定元件。

这类风机的性能是：介质为空气；进口介质密度1.16kg/m³；流量16200m³/h；进口压力10^5Pa；进口温度20℃；出口压力2.54×10^5Pa；功率为624kW；主轴转速11358 r/min。

4.2. 命 名

4.2.1. 名 称

离心鼓风机名称中含型式和品种两部分内容。型式分为：

A Ⅰ——单级叶轮悬臂支撑低速（3000 r/min）离心鼓风机；

A Ⅱ——单级叶轮双支撑低速（3000 r/min）离心鼓风机；

B Ⅰ——单级叶轮悬臂支撑高速（转速大于3000 r/min）离心鼓风机；

C——多级叶轮双支撑低速（转速等于3000 r/min）离心鼓风机；

D——多级叶轮双支撑高速（转速大于3000 r/min）离心鼓风机。

4.2.2. 品 种

品种表示鼓风机的性能，它包含风机进口的气体流量和气体气体进出口压力（大气压），进口压力（绝对）若为101.3kPa（1atm），可不标明。

4.2.3. 命名举例

（1）C125-1.65 它表明多级单吸入双支撑低速鼓风机；它的进口容积流量为125m³/min，进口压力（绝对）101.3kPa，出口压力（绝对）167.2kPa（1.65atm）。

（2）BI200-2.4/2.1 它表明单级单吸入悬臂支撑高速（n=6700r/min）鼓风机；它进口容积流量为200 m³/min，进口气体压力（绝对）212.8kPa（2.1atm），出口压力（绝对）243.2kPa（2.4atm）。

（3）MQ400-1.46/1.02 “MQ”表示煤气（见2.6.1.）进口容积流量400m³/min，进口压力（绝对）121.6kPa（1.2atm），出口压力（绝对）147.9kPa（1.46atm）。这台风机主要输送半水煤气，故专用风机的名称第一项以用途标明。

5. 罗茨鼓风机[5]

罗茨鼓风机是容积式气体压缩机械。其特点是：在最高设计压力范围内，管网阻力变化时流量变化小，工作适应性强。故适用于流量要求稳定，而阻力变动较大的工作场合。此外由于它属于容积式鼓风机，不适于用节流阀来调节流量，一般都是用旁通阀来调节流量。

罗茨鼓风机适用于金属冶炼、中小型氮肥厂、纺织工业、水泥及化学工业输送干净的空气、煤气、CO_2 及各种惰性气体。

5.1. 压气过程及结构

如图 22 所示，利用两个鞋底形转子在气缸内作相对运动来压缩和输送气体。其气体输送过程是：在鼓风机腔体内两个鞋底形转子以相反方向旋转，转子上每一凹入部分与气缸内壁组成工作容积，工作容积分两部分，带有点子的空间是吸入空间及从吸入口移向排出口这一过程的空间，而空白的空间为排出空间。

在工作过程中转子 1 顺时针旋转，转子 2 以同样转数逆时针旋转。其动力装置是转子 1 装于转轴上，轴的一端由动力设备带动，另一端有一齿轮。转子 2 的相应端轴上也有一个同样大小和齿数的齿轮，这两个齿轮互相啮合，故转子 2 必以同样转数逆时针旋转。

图 22 中 a、b、c、d 四个图表示当转子旋转时气体的流动情况。图 a 转子 1 的轴线位于垂直位置，将此位置定为初始位置（处于 0°）试看转子 1 左边曲线与壳体形成的空间（带点空间），由于与吸气口相通，故处于吸气过程。图 b 表明转子 1 转动 45°，此时仍处于吸气状态。图 c 转子 1 旋转 90，停止吸气即将排气。图 d 是所观察的空间（变成空白空间）开始排气，这时转子 1 转动的角度为大于 90°小于 180°。待转到 180°时又如图 a 所示，此时因观察空间仍与出口相通，故仍处于排气状态。继续又转至图 b 位置仍为排气状态。图 c 为转至 270°时仍处于排气状态。图 d 为旋转 270°～360°的情况，仍处排气状态。待旋转 360° c 再次处于图 a 状态，排气结束。

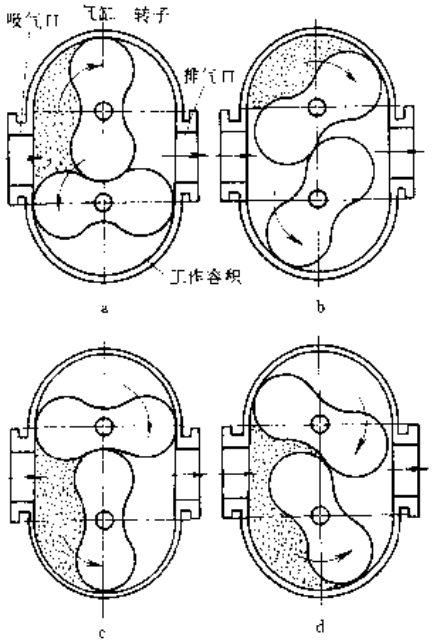


图 22　罗茨鼓风机结构和工作原理

在实际工作过程中，正如图 22 所示，任何时刻都有吸气（带点空间）和排气空间（空白空间），因此，罗茨鼓风机吸气和排气呈连续状态。

罗茨鼓风机的壳体制成气冷和水冷两种结构。其出口静压 $p_{st}\leqslant 50kPa$ 的产品制成气冷，$p_{st}>50kPa$ 的产品制成水冷结构。

罗茨鼓风机又分为立式和卧式二种，立式罗茨鼓风机两转子中心在同一垂直平面内，进出风口分别在鼓风机两侧。叶轮直径在 50cm 以下者均制成立式。卧式两转子中心在同一水平线内，进风口在下部一侧，出风口在风机顶部。叶轮直径在 50cm 以上者均制成卧式。转子采用二叶渐开线叶型叶轮，同步传动齿轮在罗茨鼓风机左侧长圆形罩内，同步传动齿轮视风机大小采用正齿轮、斜齿轮、或组合人字齿轮。

鼓风机壳体及叶轮均采用高强铸铁，主、从动齿轮用 45 号钢，也可根据要求使用其他材料制造。

罗茨鼓风机叶轮轴端一般采用骨架式橡胶油封，也有厂家采用机械密封。

5.2. 性　能

罗茨鼓风机除特殊情况外，最小流量 75m^3/h；最大流量 15000m^3/h。个别小的罗茨鼓风机流量仅为 15 m^3/h。大多数罗茨鼓风机的静压为 20～50kPa；高压罗茨风机静压可达 70～110kPa。

罗茨鼓风机性能曲线见图23，图的横坐标为静压

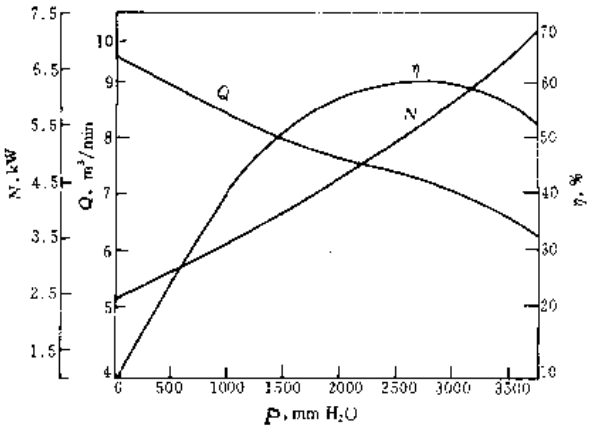


图 23　L20×20 型鼓风机性能曲线图

1mmH_2O=9.80665Pa

P，纵坐标为流量 Q、功率 N 及效率 η。

从 P-Q 曲线可以看出，P 增大 Q 降低。从理论角度看，罗茨鼓风机属容积式风机，流量应不随压力变化而改变，但实际上排出腔体与吸入腔体之间有泄漏，故压力高时气体从排出腔漏入吸入腔，所以使气体流量减小了。压力与功率曲线，当 $P=0$ 时 $N=5.25$kW，这部分功耗是摩擦损耗，即空载功率 $N=5.25$kW。随 P 上升阻力增大，N 上升，是合乎道理的。当 $P=0$ 时效率 $\eta=0$，随压力 P 上升，有功功率逐步提高，η 也随之上升。由于 P 增大，Q 下降，有功功率增大减慢，而功率 N 上升，所以效率升到一定点后也随之下降。从图可以看出，这台风机效率仅62%，低于一般离心鼓风机。

5.3. 命 名

罗茨鼓风机的产品型号中以L代表罗茨鼓风机。现举例说明其型号：

L60×63-160/0.7 此型号表明转子型式为罗茨式，转子直径 600mm，转子长度为 630mm，进口流量为 160m³/min，出口压力为 0.7kg/cm²，折合 70kPa。

6. 风机的选用[6]

6.1. 离心通风机的选型

当风机压力在 300～12000Pa，流量在 300～200000m³/h 均可选用离心式通风机，部分离心式锅炉引风机风量可达 680000m³/h。

6.1.1. 通风机的分类

根据气体物理化学性质不同（比如：清洁空气或易燃、易爆、腐蚀性气体、含尘烟气、高温烟气等），选择不同用途的风机。现将离心通风机的分类、型号及性能范围列于表2及表3。

表2 离心通风机的分类、型号、性能

名 称	型 号		传动型式	风压范围 Pa	风量范围 m³/h	功率范围 kW	介质允许温度 ℃ <	适用范围
	型 式	品 种						
一般离心通风机	4-72	№2.8～6	A	350～3240	1330～14720	1.1～13	80	一般厂房通风
	4-72	№6～12	C	230～3180	7000～77500	1.1～75	80	
	4-72	№6～12	D	350～3220	6840～66500	1.5～55	80	
	4-72	№6～20	B	300～3180	3600～157500	5.5～210	80	
	4-72I	№3～6	A	180～3200	850～14620	0.75～11	80	一般厂房通风
	4-72I	№7～20	C	270～3160	5350～204000	1.1～155	80	
	4-2×72I	№10～20	C(双吸)	230～2860	27820～408000	55～310		
	4 79	№3～6	A	180～3400	990～17720	0.75～11		
	4-79	№7～20	C(双吸)	240～2660	6100～226500	1.5～130		
	4-2×79	№10～20	C(双吸)	230～2660	30800～438000	75～245		
高压离心通风机	9-19	№4～6.3	A	3410～9400	820～7300	2.2～30		
	9-19	№7.1～16	D	3470～15700	4610～63310	17～410		
	9-26	№4～6.3	A	3430～9850	1650～14170	4～55		
	9 26	№7.1～16	D	3780～16240	9220～121340	30～850		
排尘离心通风机	C4-73	№3.5～5.5	C	300～400	1725～19350	0.8～22		输送木屑、纤维、尘土
	C6-46	№3～6	A	580～1660	1404～11522	2.2～10		输送木屑、纤维、尘土
	C6-46	№3～12	C	440～1900	708～48770	1.5～55		输送木屑、纤维、尘土
	C6-46	№8～12	D	620～1290	5640～46320	4.0～40		输送木屑、纤维、尘土
	C6-46I	№3～6	A	580～1660	1404～11522	3.0～10		输送木屑、纤维、尘土
	C6 46I	№3～12	C	470～2200	746～48770	1.1～40		输送木屑、纤维、尘土
	C6-46I	№8～12	D	620～2040	5600～46320	4.0～40		输送木屑、纤维、尘土

续表

名　称	型　号		传动型式	风压范围 Pa	风量范围 m^3/h	功率范围 kW	介质允许温度 ℃ <	适用范围
	型　式	品　种						
锅炉离心引风机	Y4-73	№8～28	D	370～4340	16900～680000	7.5～800	250	锅炉引风
	Y4-65	№5～6	C	695～1609	4000～149600	3～10	250	锅炉引风
	Y4-70	№4～6	C	670～1410	2430～14360	3～40	250	锅炉引风
	Y4-70 I	№4～6	C	460～2220	2020～19820	1.1～17	250	锅炉引风
	Y4-70 I	№4.5～6	C	1700～2580	5730～17600	7.5～10	250	锅炉引风
	Y8-75 I	№3.6	A	900	9000	5.5	250	锅炉引风
	Y8-60、64、75	№3.6～4.8	C	900～1400	9000～12000	4～10	250	锅炉引风
	Y9 35 I	№8～15 $\frac{1}{2}$	D				250	锅炉引风
锅炉离心通风机	G4-73	№8～28	D	50～700	16900～680000	10～1250	80	锅炉鼓风
煤粉离心通风机	M7-29	№11～17		452～1225	11500～102000	40～570		输送煤粉
防爆离心通风机	B4～72	№2.8～6	A	350～3240	1330～14720	1.1～13	80	输送含易燃易爆气体
	B4～72	№6～12	C	230～3180	7000～77500	1.1～75	80	输送含易燃易爆气体
	B4～72	№6～12	D	350～3220	6840～66500	1.5～55	80	输送含易燃易爆气体
	B4～72	№16～20	B	300～3180	36000～15750	5.5～210	80	输送含易燃易爆气体

表 3　塑料离心通风机型号、性能

型　号		传动型式	风压范围 Pa	风量范围 m^3/h	功率范围 kW
型　式	品　种				
牡塑 A	№2～8	A	200～1300	510～11800	1.0～5.5
牡塑 B	№7～10	C	300～900	6000～23000	4.5～7.5
株塑 4-72	№2～8	A	90～1160	395～18560	0.6～5.5
营塑 A	№2～7	A	100～1300	576～11500	0.6～4.0
营塑 B	№7～8	C	300～800	6000～70000	4～4.5

6.1.2.　离心通风机的型号选择

所谓选型，即用户根据使用要求，在已有的通风机产品中，选一种适用风机型号。选型过程如下。

(1) 根据使用性能要求，确定使用哪一类风机，例如使用中有防爆要求时应选防爆离心通风机。

(2) 用户应根据对风机风量及压力要求进一步选择风机的型式和品种。

选择风机时，一定要注意到通风机性能的标准状况。通风机的标准状况为 $P=10^5$Pa，$t=20$℃，相对湿度 $\varphi=50\%$，空气重度 $\gamma=1.2$kgf/m³。当使用条件不同于标准状况时，例如高山地区，或入口温度大于 20℃的情况，均应换算。换算公式为：

$$\left.\begin{aligned} Q&=Q_0\\ P&=p_0\frac{p_b}{p_{b0}}\frac{273+20}{273+t}\\ N&=N_0\frac{p_b}{p_{b0}}\frac{273+20}{273+t}\\ \eta&=\eta_0 \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

式中 Q_0，p_0，N_0，η_0，p_{b0}分别为标准状态或性能表中的风量、风压、功率、效率和标准大气压；Q，P，N，η，p_b，t 等分别为实际工作条件下的风量、风压、功率、效率、进口状态的大气压数和温度。

(3) 利用比转数 n_s 及 $\bar{P}$ 求风机的型式及品种。为某车间需换气通风。需气量 50000m³/h，风压 3000Pa。

从表 2 中所列的风机系列，4-72 I 可以满足要求。根据编号规则，型式中的 $4=10\bar{P}$，$72=n_s$（Mkfs 制）。从式 (18) 得：

$$P=\frac{P}{\rho u^2}=0.4$$

$$P=300\text{kg/m}^2$$

$$\rho=\frac{\gamma}{g}=1.2/9.81=0.1223$$

$$u=\frac{2\pi\gamma n}{60}=0.1047\gamma n$$

从式 (18)：$u^2=6132.5$　$u=78.3$m/s

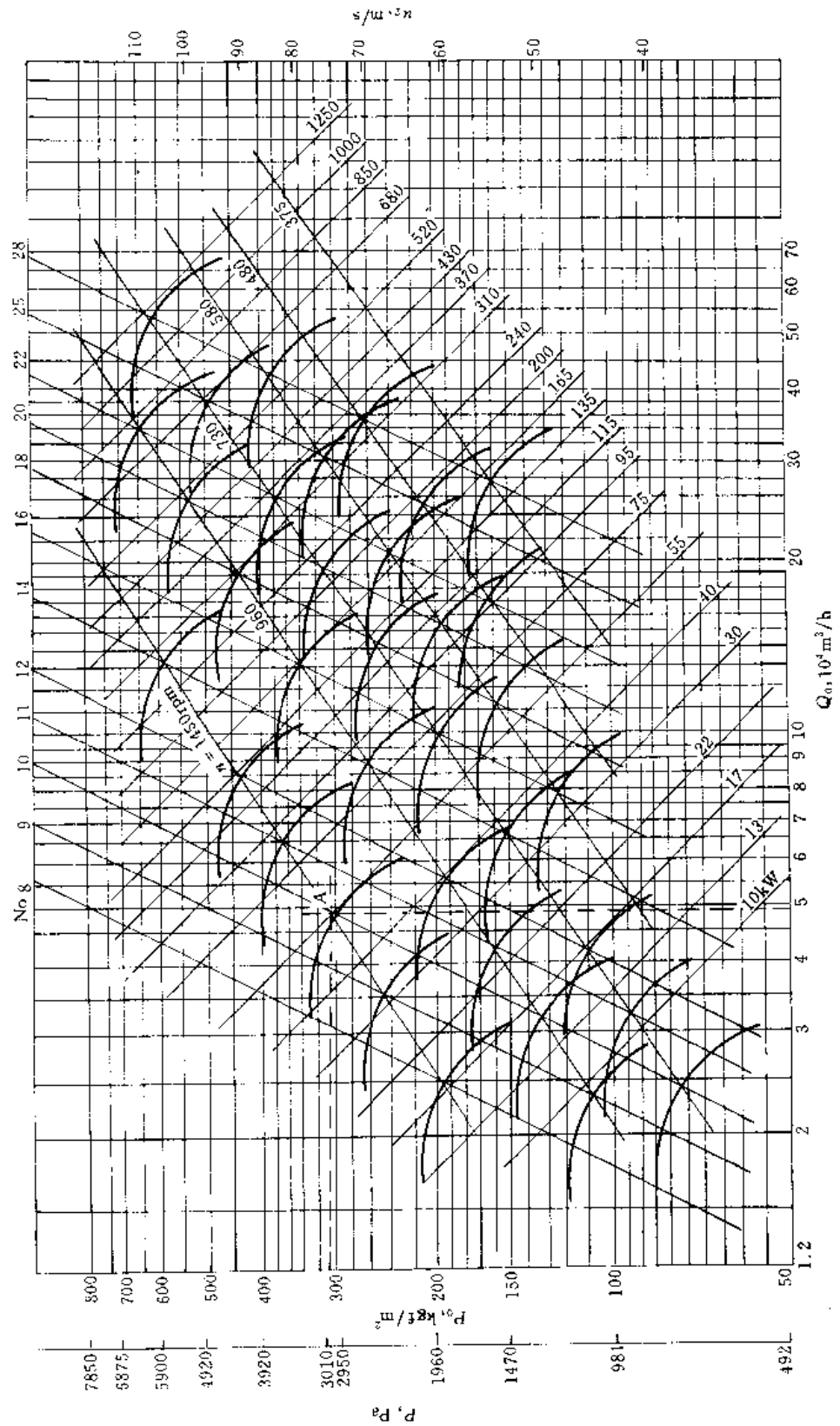


图 24 锅炉离心通风机 G4-73 系列性能选择曲线
(轴向导流，导叶片全开 0°时，进口温度 20℃，进口压力 760mmHg，
介质密度 1.2kg/m³，1mmHg=133.322Pa)

根据式（28）得：

$$n_s=n\frac{Q^{\frac{1}{2}}}{P^{\frac{3}{4}}}=72$$

$$Q=50000/3600=13.89\text{m}^3/\text{s}$$

$$P=300^{0.75}=72.1\quad\sqrt{Q}=3.727$$

则　　$n=72\times72.1/3.727=1393$

于是　$u=78.3=0.1047\times1393r$，$r=0.537$

$D=1.073\text{m}$

查得 4-72 离心通风机№10 风机 1450r/min 时，$P=305$，$Q=47520\text{m}^3/\text{h}$（参看从风机产品样本上择录的表 4）。因此选用 4-72№10D 离心式鼓风机基本可满足要求。

表 4　№10D 离心通风机性能

序号	转速 r/min	全压 kg/m²	流量 m³/h	电机功率 kW
1	1450	322	40000	55
2	1450	317	43960	55
3	1450	305	47520	55
4	1450	290	51080	55
5	1450	274	54640	55
6	1450	256	58200	55

（4）利用性能曲线选风机　图 24 为锅炉离心通风机系列性能选择曲线，利用这种曲线选泵十分方便。若需要 $Q=49000\text{m}^3/\text{h}$，风压 3010Pa 依此画二虚线，虚线的交点就是风机所要求的条件，从向左斜线的第三条与此交点相交，此斜线顶端标明№10，说明应选 G4-73 的№10 风机。

6.2.　轴流式风机的类型及选用

轴流式风机主要以用途及轮毂比进行分类。最常用的是一般用途的风机，专用风机型号较少。现仅介绍 T30 和几种化工厂常用风机。

6.2.1.　T30 轴流通风机

这是一种结构简单，噪音较小的低压轴流式通风机，可作一般换气通风。这类轴流式风机风量可用安装角调整。安装角（叶片角度）分别为 15°、20°、25°、30°、35°。这类风机的风压和风量分别列于表 5。

6.2.2.　几种专用风机

表 6 列出了几种专用轴流式通风机的型号及参数。

表 5　常用 T_{30} 轴流通风机型号及参数

机号（直径）mm	主轴转速 r/min	风量，m³/h					压力，Pa				
		叶片角度					叶片角度				
		15°	20°	25°	30°	35°	15°	20°	25°	30°	35°
$2\frac{1}{2}$（250）	2790	1035	1360	1620	1870	2140	114	114	122	127	130
3（300）	2790	1780	2340	2780	3230	3670	165	165	176	183	188
$3\frac{1}{2}$（350）	2800	2830	3720	4420	5150	5850	225	225	240	250	257
4（400）	2800	4250	5570	6640	7700	8750	293	293	314	326	334
5（500）	1410	4150	5450	6500	7500	3550	116	116	124	129	133
6（600）	1450	7250	9500	11300	13150	15000	130	170	182	189	184
7（700）	1450	11500	15100	18000	20900	25800	232	232	248	258	264
8（800）	1450	17300	22700	27000	31300	35600	300	300	320	330	340
9（900）	960	16200	21200	25200	29300	33600	168	168	180	187	190
10（1000）	960	22600	29700	35400	41000	46700	210	210	230	240	247

表6 几种专用轴流式通风机

型 号	转数 r/min	风量 m^3/h	静压 Pa	安装角	用 途
HQ65№15.5	950	100000	1000		排送腐蚀性气体，为化工厂脱气塔用
	735	100000	400		
L30 I №36.5	220	220000	140	20°	热电站冷水塔
	220	330000	140	27°	
L30 I №47	190	468000	10	11°	腐蚀性气体、石油、化工冷水塔

6.2.3. 轴流式通风机选型

轴流式通风机选型的任务是选择型式及型号，型式的选择主要是以用途为依据，例如一般通风可以选T30，化工用脱气塔的风机可以选HQ型。然后根据风量及风压和安装角确定轴流风机的号数。

6.3. 离心式鼓风机的选用

离心鼓风机的名称中包括了流量及进出口压力，故只要介绍了鼓风机的产品型号，用户即可根据需要的流量 m^3/h 和压力 atm (1atm=101.325kPa) 选择适用的风机。A、B、C、D的意义参看表1。

6.4. 罗茨鼓风机的选用

罗茨鼓风机共有70个型号，它包含了转子尺寸、流量 m^3/h、静压 mmH_2O ($1mmH_2O=9.80665Pa$)，用户可根据要求的风量、静压，选用合适的风机。

7. 通风机的噪声与噪声控制

7.1. 概 述

衡量噪声的大小用声压来评价，声压越大，声音就越强。正常人刚刚听到的声音声压为 $2\times10^{-5}Pa$。普通谈话声压为0.2～1.0Pa，很强噪声（如球磨机的噪声）声压为20Pa，使人耳感到疼痛。声压可高达几百Pa以上。标准声压规定为 $2\times10^{-5}Pa$。

为了弥补用声压的绝对值表示声音的强弱的不足，人们发现人耳的响度的感觉与声强对数比成比例。于是，人们就用声压比或声能量比的对数来表示声音大小。

$$L_p=10\lg\left(\frac{P}{p_0}\right)^2=20\lg\frac{P}{p_0} \tag{33}$$

$$L_w=10\lg\frac{W}{W_0} \tag{34}$$

式中 P ——声压，Pa；

p_0 ——基准声压，Pa；

W ——声功率，W；

W_0 ——基准声功率，$10^{-12}W$。

人耳对声音的感受不仅和声压有关，而且也和频率有关，高频对人耳更敏感。

根据人耳这个特性，人们仿照声压级这个概念，引出

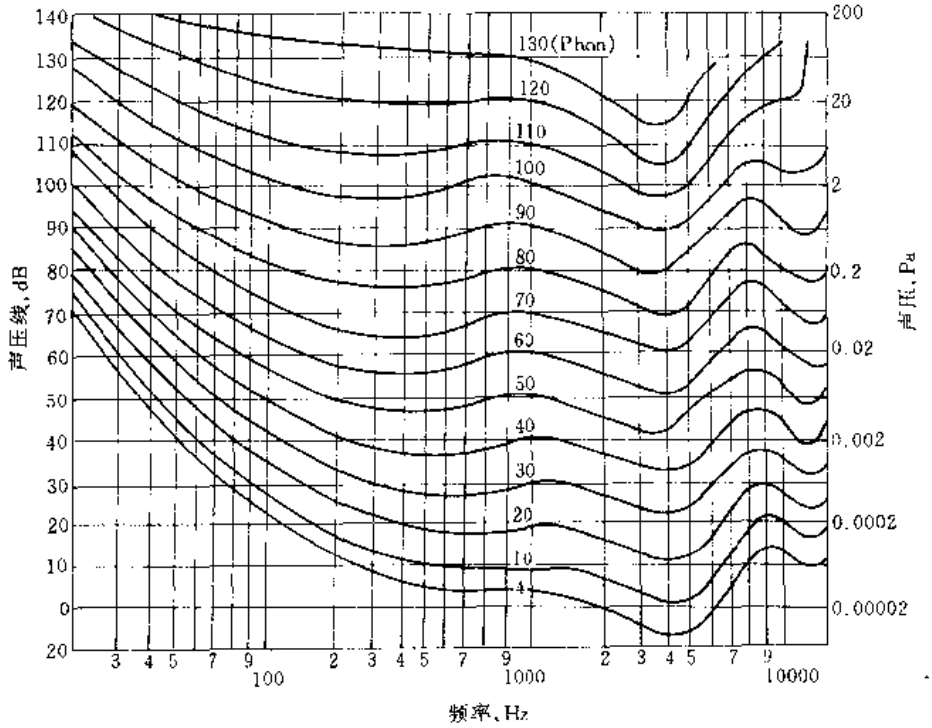


图25 等响曲线

表 7　常遇到的噪声级，A

噪声源 A dB	$\frac{P}{P_0}$ ① 相对值	P	噪　声　源	主观感觉
160	10^8	2×10^4	枪炮射手附近，航空发动机附近，电场排气放空 10m 以内	震耳欲聋，需要戴耳罩和耳塞
140	10^7	2×10^3		
120	10^6	2×10^2	大型鼓风机排气放空 10m 以内，柴油机试车，风动工具 1m 以内	难以忍受，需要戴耳罩或耳塞
100	10^5	2×10^1	鼓风机房内，罗茨鼓风机进口，织布车间	对面讲话听不清，需戴耳塞
80	10^4	2×10^0		
60	10^3	2×10^{-1}	各类风机房离机壳 1m，地下车车厢内	特别吵闹，需大声讲话
40	10^2	2×10^{-2}	精密机床车间，公共汽车内	感到烦燥，讲话能听清
20	10^1	2×10^{-3}	微电机 1m 以内，小型电风扇旁，办公室内	较安静
			微语，郊外	安静
0	1	2×10^{-4}	播音室、消声室内	听阈，特别安静

① $p_0=2\times10^{-5}$Pa（2×10^{-4}dyn/cm²）。

一个与频率有关的响度级，其单位是“方”（phon）。响度级大，人们听觉就认为声音大。图 25 给出等响曲线组。

在声学仪器测量中，设置 A，B，C 三种计数网格，C 网格模拟人对 85 方纯音的响应，B 对 70 方，A 对 40 方。其中 A 网路使声学仪器对高频敏感，对低频不敏感，这正是人耳对噪声的感觉一样，因此测噪音常用 A 网络，称为 A 声级、记作分贝（A）或 dB（A）。

常遇到的噪声级 A 见表 7。从表 7 可以看出，噪声源在 80dB 时是人们可以忍受的上限。目前中国内规定，8 小时工作允许噪声级 85dB。

7.2.　通风机噪声

（1）气动噪声：通风机的气动噪声包括旋转噪声和涡流噪声、排气噪声。对 4-72 风机噪声 80～105dB（A），对 9-27 风机噪声 97.5～116dB(A)。

（2）机械噪声一般低于 15～25dB（A）。

（3）电机噪声和功率及转速均有关，20kW，3000 r/min时约 90dB（A）。

7.3.　通风机噪声的控制

通风机噪声的辐射，主要通过通风机本体进、出口与相连管道。针对各种噪声源，采取消声、隔声和减震措施。

在风机进出风口装消声器是控制噪声的主要途径，消声器是一种阻止声音传播，而允许气流通过的装置。在通风机进出口装一个合适的消声器，可使进出口噪声级（A）降 20～40dB。相应的响度降低 75%～93%。

7.3.1.　阻性消声器

它是用声阻进行消声的，在实际工作中，利用吸附声材料来达到目的。把吸声材料固定在消声器或风道内壁上，使沿管道传播的噪声衰减，这就构成了阻性消声器。图 26 是几种主要消声器。

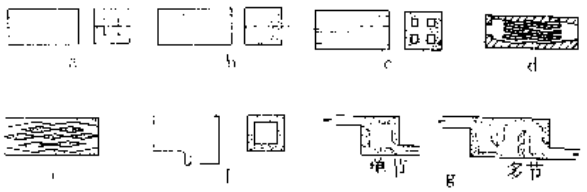


图 26　几种阻性消声器简图

a. 管式阻性消声器；b. 片式阻性消声器；
c. 蜂窝状阻性消声器；d. 折板式阻性消声器；
e. 声流式阻性消声器；f. 弯管式阻性消声器；
g. 迷宫式阻性消声器

阻性消声器从吸声材料的性能看，吸声效果的顺序为：玻璃棉、矿渣、尼龙 6 纤维、海草、石棉、工业毛毡、吸声砖、加气混凝土、木屑、木丝板、甘蔗板等。

吸声材料的吸声系数随着频率的提高而增大，阻性消声器主要吸收中、高频噪声。增加吸声层厚度，对高频吸声性能几乎没什么影响，而对低频吸声性能有所提高。

7.3.2.　抗性消声器

主要是利用声抗的大小来进行消声。其原理是，借助管道截面的扩张和收缩作用，使噪声在突变处向声源反射回去，获得消声；借助管道旁接的共振腔，使沿管道传播的某种频率成分的噪声，在此共振腔短路而获得消声。常见的抗性消声器见图 27。

7.3.3.　阻抗复合消声器

由阻性消声器与抗性消声器复合而成，以获得较宽

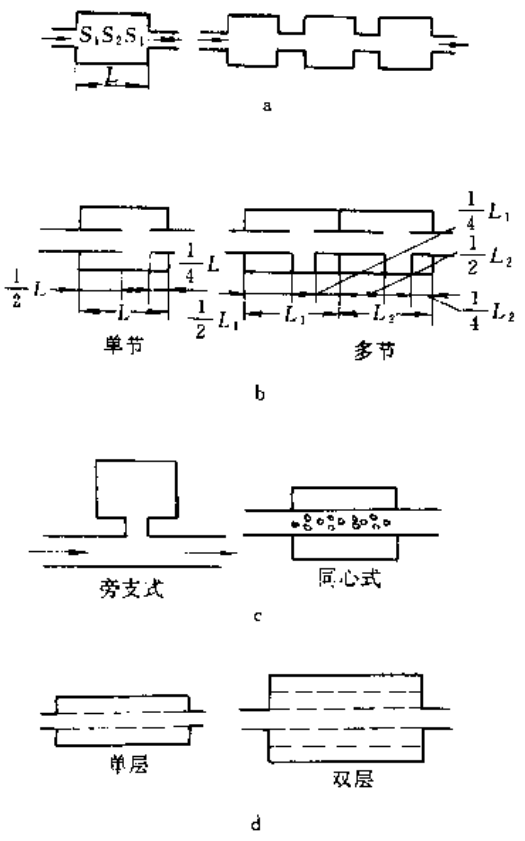


图27 几种抗性消声器简图

a. 扩张式消声器；b. 内接管扩张式消声器；c. 共振腔消声器；d. 微穿孔板消声器

频带的消声。它消声量大，消声频率范围宽，因此近年来得到广泛地应用。图28是几种阻抗复合消声器简图。

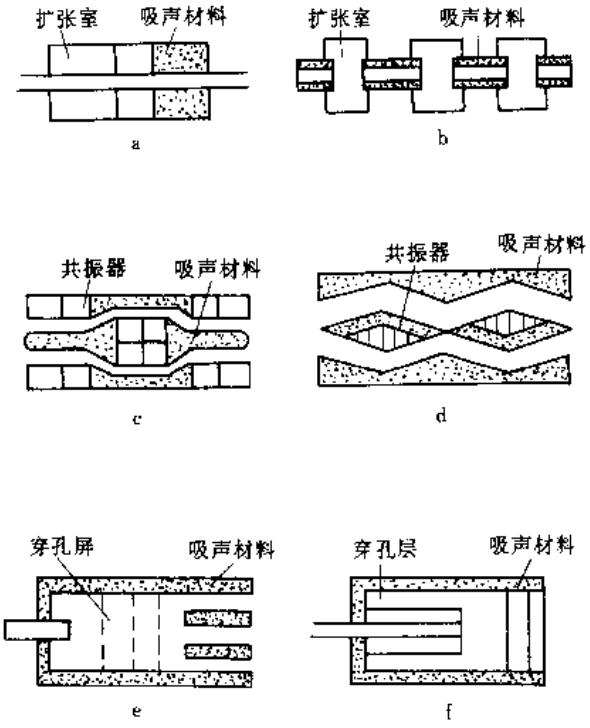


图28 几种阻抗复合消声器简图

a，b. 扩张室阻抗复合消声器；c，d. 共振腔阻抗复合消声器；e，f. 穿孔屏阻抗复合消声器

表8 各类型消声器的特点及用途

类型	型式	主要特点	适用范围
阻性消声器	1. 管式阻性消声器	有良好中高频消声性能，阻力小	高压小流量通风机
	2. 片式阻性消声器	消声性能同1，阻力比1稍大	低压大流量通风机
	3. 蜂窝状阻性消声器	消声性能同1，阻力比1稍大	低压大流量通风机
	4. 折板式阻性消声器	消声性能较1，2，3强，但阻力大	鼓风机
	5. 声流式阻性消声器	消声性能较1，2，3强，但阻力较4略小些	鼓风机
	6. 弯管阻性消声器	高频消声性能好	管路系统
	7. 迷宫式阻性消声器	低中频消声性能较好，但阻力大	气流速度低的管路
抗性消声器	8. 扩张式消声器	低中频消声性能好，但阻力大	柴油机，压缩机
	9. 内接管扩张式消声器	低中频消声频带较8更宽些	柴油机，压缩机
	10. 共振腔消声器	消声频带窄，但对低频峰值噪声消声效果较好	多与阻性消声器组合使用
	11. 微穿孔板消声器	消声频带较共鸣消声器宽，阻损小，耐高温，不怕水蒸汽和油雾，但成本较高	卫生空调系统，以及有水蒸汽介质的管道中，特别适用于流速较高的场合
阻抗复合型消声器	12. 扩张室阻抗复合消声器	消声频带宽	要求消声频带宽的管路系统进排气口上
	13. 共振腔阻抗复合消声器	消声频带宽，低频消声性能有改善	
	14. 穿孔屏阻抗复合消声器	消声频带宽、阻损小，不怕水蒸汽和油雾	

7.3.4. 消声器型式的确定

各种消声器的特点及用途见表 8。

消声量要求高的，可以把阻性消声器搞得长些，长度在 800～1500mm 消声量可达 20dB（A）以上。

气速在 10～20m/s 以下时，对消声器消声影响不大。气流速度大时，会使消声值下降。

消声器中吸附材料的厚度，对于高频噪声选 30～50mm；对于宽频带噪声，吸声材料厚度 80～150mm。为保证强度，消声器外壳应大于 3mm。

7.3.5. 隔声与吸声

通风机装消声器后，如果噪声仍对环境有较大干扰，就需采用隔声措施。所谓隔声就是将声源屏闭起来。一般采用隔声罩和隔声间。

7.3.6. 减　振

通风机的振动会产生低频噪声，减振是控制噪声基本方法。一般在通风机进、出风口接一段柔性接管；另在风机与基础之间加弹簧、橡胶垫等。

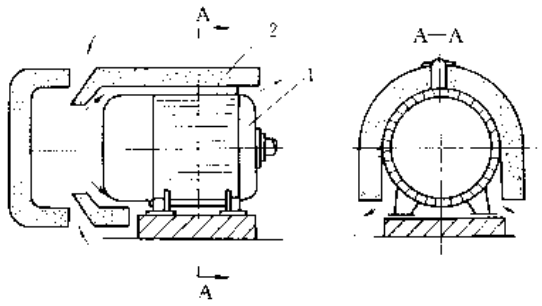


图 29　1JB 电动机消声器
1—电动机；2—消声器

7.3.7. 电动机噪声的控制

电动机消声器是罩在电动机上的一种消声罩，其结构参看图 29。

参 考 文 献

[1] 沈阳鼓风机研究所，东北工学院流体机械教研室编著，《离心式鼓风机》，11～12 页，机械工业出版社，北京，1980 年。

[2] C. П. 里符希茨等著，熊欲均、于绍和译，《高能重头离心式鼓风机》，27～39 页，机械工业出版社，北京，1982 年。

[3] 中国大百科全书出版社，《中国大百科全书，机械工程 II》，747 页，中国大百科全书出版社，北京，1987 年。

[4] T. C. 索洛玛霍娃等著，陈富礼、于绍和译，《通风机气动略图和特性曲线》，1～10 页，煤炭工业出版社，北京，1986 年。

[5] 中国大百科全书出版社，《中国大百科全书·机械工程 I》，471 页，中国大百科全书出版社，北京，1987 年。

[6] 第一机械工业部编，《风机产品样本》，1～183，323～328 页，机械工业出版社，北京，1980 年。

基本参考文献

1. 李庆宣主编，《通风机》，机械工业出版社，北京，1981 年。

2. 张汉昶编著，《通风机的使用与维修》，机械工业出版社，北京，1985 年。

3. B. 埃克著，沈阳鼓风机研究所等译，《通风机》，机械工业出版社，北京，1983 年。

tongweisu

同位素 Isotopes

张榕森 北京大学

1. **概述**…… 333
2. **同位素在自然界中的组成**…… 334
3. **同位素分离**…… 337
3.1. 级联理论…… 337
3.1.1. 单元、级和级联…… 337
3.1.2. 最小级数和最小回流比…… 339
3.1.3. 理想级联…… 339
3.2. 轻元素同位素的分离方法…… 340
3.2.1. 蒸馏法…… 340
3.2.2. 化学交换法…… 341
3.2.3. 电解法…… 343
3.2.4. 重水生产…… 344
3.3. 重元素同位素的分离方法…… 345
3.3.1. 气体扩散法…… 345
3.3.2. 气体离心法…… 345
3.3.3. 热扩散法…… 345
3.3.4. 电磁法…… 345
3.4. 光化学法…… 346
4. **同位素分析**…… 347
4.1. 质谱法…… 347
4.2. 核磁共振法…… 348
4.3. 光谱法…… 348
4.4. 水的同位素分析…… 348
5. **稳定同位素的应用**…… 349
5.1. 核能…… 349
5.2. 物理学方面…… 349
5.3. 化学方面…… 350
5.4. 生命科学方面…… 350
5.5. 农学研究方面…… 351
5.6. 环境科学方面…… 351
5.7. 地学领域方面…… 351
5.8. 其他用途…… 352
参考文献…… 352
基本参考文献…… 353

1. 概 述

同一元素中具有不同质量数的一些原子品种称同位素。同位素分为稳定同位素与放射同位素。稳定同位素为某元素中不发生或极不易发生放射衰变的同位素。放射性同位素见放射性（天然放射性）。

19世纪末，物理学随着电子、X射线和放射性的发现取得巨大突破。人类对物质世界的认识深入到原子内部。对天然放射系的研究发现，有些放射性不同的元素在化学性质上却完全相同。而且这些"新"元素的数目颇多，以致周期表中没有足够的空位容纳它们。1910年F. Soddy提出了同位素假说：化学元素可以有原子量和放射性不同而物理及化学性质完全相同的变种，它们应该放在周期表的同一位置上，因此命名为同位素（Isotope）。现在人们把属于同一元素而具有不同质量的原子，即原子核中质子数（Z）相同而中子数（N）不同的原子称为同位素。在核物理学领域，同位素又指质子数相同的原子核（核素）。$A=Z+N$，称为质量数。

1913年J. J. Thomson在应用磁分析器研究氖时，首次发现了氖-22，证明非放射性元素也有同位素存在。1919年F. W. Aston改进磁分析器制成第一台质谱仪，这是研究稳定同位素在实验手段上的一大突破。他利用质谱仪在71种元素中发现了202种同位素。原子和分子光谱理论建立后，人们利用光谱分析法又陆续发现了^{13}C、^{15}N、^{17}O、^{18}O以及^{203}Tl和^{205}Tl。1932年H. C. Urey等发现质量数为2的氢同位素，俗称重氢，它得到一单独的名字"氘"，符号为D。后来又发现氢还有质量数为3的超重同位素存在，被称为"氚"，符号为T，它具有β放射性。迄今为止，人们已发现地球上存在的同位素（核素）有324种，其中稳定同位素274种，放射性同位素50种（包括铀、钍、锕三个天然放射系的中间产物37种）。在此统计数字中不包括某些自然过程在地球上产生的痕

量^{3}T、^{14}C、^{97}Tc、^{147}Pm、^{237}Np和^{239}Pu等。

2. 同位素在自然界中的组成

表1列出了$Z=1$至92号元素的同位素组成。由表1可知，在自然界中Z的稳定范围在1～82之间，例外的是$Z=43$和61，即锝(Tc)和钷(P_m)没有稳定同位素。$^{209}_{83}Bi$是α放射性的，但其半衰期$>2\times10^{18}$a，所以也可看作是稳定的。当$Z>83$时没有稳定同位素存在。

表1 天然存在的稳定及长寿命同位素

原子序数 Z	元素	质量数 A	天然丰度①%(原子)	衰变类型	半衰期 a	CAS 登录号	原子序数 Z	元素	质量数 A	天然丰度①%(原子)	衰变类型	半衰期 a	CAS 登录号
1	H	1	99.985			[12385-13-6]			41	6.73			[13965-93-0]
		2	0.015②			[16873-17-9]	20	Ca	40	96.94⑥			[14092-94-5]
2	He	3	1.38×10^{-4}②,④			[14762-55-1]			42	0.647			[14333-05-2]
									43	0.135			[14333-06-3]
		4	99.99986			[7440-59-7]			44	2.09			[14255-03-9]
3	Li	6	7.5②,④			[11258-72-1]			46	0.0035			[13981-77-6]
		7	92.5			[13982-05-3]			48	0.187			[13981-76-5]
4	Be	9	100			[7440-41-7]	21	Sc	45	100			[7440-20-2]
5	B	10	19.8②			[14798-12-0]	22	Ti	46	8.2			[14304-89-3]
		11	80.2			[14798-13-1]			47	7.4			[14304-90-6]
6	C	12	98.89			[7440-44-0]			48	73.7			[14304-91-7]
		13	1.11②			[14762-74-4]			49	5.4			[14304-92-8]
7	N	14	99.63			[17778-88-0]			50	5.2			[14304-93-9]
		15	0.366②,④			[14390-96-6]	23	V	50	0.250⑤			[14391-89-0]
8	O	16	99.76			[17778-80-2]			51	99.750			[7440-62-2]
		17	0.038②,④			[13968-48-4]	24	Cr	50	4.35			[14304-94-0]
		18	0.204②,③			[14797-71-8]			52	83.79			[14092-98-9]
9	F	19	100			[14762-94-8]			53	9.50			[13981-78-7]
10	Ne	20	90.51①,④,⑤			[13981-34-5]			54	2.36			[14304-97-3]
		21	0.27③,④,⑤			[13981-35-6]	25	Mn	55	100			[7439-95-5]
		22	9.22③,④,⑤			[13886-72-1]	26	Fe	54	5.8			[13982-24-6]
11	Na	23	100			[7440-23-5]			56	91.8			[14093-02-8]
12	Mg	24	78.99⑤			[14280-39-8]			57	2.15			[14762-69-7]
		25	10.00			[14304-84-8]			58	0.29			[13968-47-3]
		26	11.01⑤			[13981-68-5]	27	Co	59	100			[7440-48-4]
13	Al	27	100			[7429-90-5]	28	Ni	58	68.3			[13981-79-8]
14	Si	28	92.23			[14276-58-4]			60	26.1			[13981-80-1]
		29	4.67			[14304-87-1]			61	1.13			[14928-10-0]
		30	3.10②			[13981-69-6]			62	3.59			[13981-81-2]
15	P	31	100			[7723-14-0]			64	0.91			[14378-31-5]
16	S	32	95.02②			[13981-57-2]	29	Cu	63	69.2②			[14191-84-5]
		33	0.75②			[14257-58-0]			65	30.8②			[14119-06-3]
		34	4.21②			[13965-97-4]	30	Zn	64	48.6			[14378-32-6]
		36	0.017②			[14682-80-5]			66	27.9			[14378-33-7]
17	Cl	35	75.77			[13981-72-1]			67	4.10			[14378-34-8]
		37	24.23			[13981-73-2]			68	18.8			[14378-35-9]
18	Ar	36	0.337②,③			[13965-95-2]			70	0.62			[14378-36-0]
		38	0.063②,④			[13994-72-4]	31	Ga	69	60.1			[14391-02-7]
		40	99.60②,③,⑥			[7440-37-1]			71	39.9			[14391-03-8]
19	K	39	93.26			[14092-91-2]	32	Ge	70	20.5			[14687-55-9]
		40	0.0117	β^-89.3%, EC10.67%	1.28×10^{9}	[13966-00-2]			72	27.4			[13982-21-3]
									73	7.8			[15034-58-9]

续表

原子序数 Z	元素	质量数 A	天然丰度[1] %(原子)	衰变类型	半衰期 a	CAS 登录号	原子序数 Z	元素	质量数 A	天然丰度[1] %(原子)	衰变类型	半衰期 a	CAS 登录号
32	Ge	74	36.5			[15034-59-0]	46	Pd	104	11.0			[15128-18-4]
		76	7.8			[14687-41-3]			105	22.2			[15749-57-2]
33	As	75	100			[7440-38-2]			106	27.3			[14914-59-1]
34	Se	74	0.87			[13981-33-4]			108	26.7			[15749-58-3]
		76	9.0			[13981-32-3]			110	11.8			[15749-60-7]
		77	7.6			[14681-72-2]	47	Ag	107	51.83			[14378-37-1]
		78	23.5			[14833-16-0]			109	48.17			[14378-38-2]
		80	49.8			[14681-54-0]	48	Cd	106	1.25			[14378-39-3]
		82	9.2	$\beta\ \beta^-$	1.4×10^{20}	[14687-58-2]			108	0.89			[14191-62-9]
35	Br	79	50.69			[14336-94-8]			110	12.5			[14191-63-0]
		81	49.31			[14380-59-7]			111	12.8			[14336-64-2]
36	Kr	78	0.356[4]			[33580-79-9]			112	24.1			[14336-65-3]
		80	2.27			[26110-67-8]			113	12.2	β	9×10^{15}	[14336-66-4]
		82	11.6			[14191-81-2]			114	28.7			[14041-58-8]
		83	11.5			[13905-98-5]			116	7.5			[14390-59-1]
		84	57.0			[14993-91-0]	49	In	113	4.3			[14885-78-0]
		86	17.3			[14191-82-3]			115	95.7	β^-	5.1×10^{14}	[14191-71-0]
37	Rb	85	72.17			[13982-12-2]	50	Sn	112	1.01			[15125-53-8]
		87	27.83	β^-	4.8×10^{10}	[13982-13-3]			114	0.67			[14998-72-2]
									115	0.38			[14191-72-1]
38	Sr	84	0.56			[15758-49-3]			116	14.8			[14191-70-9]
		86	9.8			[13982-14-4]			117	7.75			[13981-59-4]
		87	7.0[5]			[13982-64-4]			118	24.3			[14914-65-9]
		88	82.6			[14119-10-9]			119	8.6			[14314-35-3]
39	Y	89	100			[7440-65-5]			120	32.4			[14119-17-6]
40	Zr	90	51.5			[13982-15-5]			122	4.56			[14119-18-7]
		91	11.2			[14331-93-2]			124	5.64			[14392-29-1]
		92	17.1			[14392-15-5]	51	Sb	121	57.3			[14265-72-6]
		94	17.4			[14119-12-1]			123	42.7			[14119-16-5]
		96	2.80			[15691-06-2]	52	Te	120	0.091			[15125-47-0]
41	Nb	93	100			[7440-03-1]			122	2.5			[14390-71-7]
42	Mo	92	14.8			[14191-67-4]			123	0.89			[14304-80-4]
		94	9.3			[14683-00-2]			124	4.6			[14390-72-8]
		95	15.9			[14392-17-7]			125	7.0			[14390-73-9]
		96	16.7			[14274-76-1]			126	18.7			[14390-74-0]
		97	9.6			[14392-19-9]			128	31.7	$\beta^-\beta^-$	1.5×10^{24}	[14390-75-1]
		98	24.1			[14392-20-2]			130	34.5	$\beta^-\beta^-$	2×10^{21}	[14390-76-2]
		100	9.6			[14392-21-3]	53	I	127	100			[14362-44-8]
43	Tc	(无稳定同位素)					54	Xe	124	0.096[6]			[15687-60-2]
44	Ru	96	5.5			[15128-32-2]			126	0.090			[27982-81-6]
		98	1.86			[18393-13-0]			128	1.92			[27818-78-6]
		99	12.7			[15411-62-8]			129	26.4			[13965-99-6]
		100	12.6			[14914-60-4]			130	4.1			[14808-51-6]
		101	17.0			[14914-61-5]			131	21.2			[14683-11-5]
		102	31.6			[14914-62-6]			132	26.9			[14155-79-4]
		104	18.7			[15766-01-5]			134	10.4			[15751-43-6]
45	Rh	103	100			[7440-16-6]			136	8.9			[15751-79-8]
46	Pd	102	1.0			[14833-50-2]	55	Cs	133	100			[7440-46-2]

续表

原子序数 Z	元素	质量数 A	天然丰度[①] %(原子)	衰变类型	半衰期 a	CAS 登录号	原子序数 Z	元素	质量数 A	天然丰度[①] %(原子)	衰变类型	半衰期 a	CAS 登录号
56	Ba	130	0.106			[15055-15-9]	68	Er	162	0.14			[15840-05-8]
		132	0.101			[15065 85-7]			164	1.56			[14900-10 8]
		134	2.42			[15193-77-8]			166	33.4			[14900-11-9]
		135	6.59			[14698-58-9]			167	22.9			[14380-60-0]
		136	7.85			[15125-64-1]			168	27.1			[14833-43-3]
		137	11.2			[13981-97-0]			170	14.9			[15701-24-3]
		138	71.7			[15010 01-2]	69	Tm	169	100			[7440-30-4]
57	La	138	0.089	EC68%, β^-32%	1.1×10^{11}	[15816-87-2]	70	Yb	168	0.135			[15743-54-1]
									170	3.1			[13982-08-6]
		139	99.911			[7439-91-0]			171	14.4			[14041-50-0]
58	Ce	136	0.190			[15758-67-5]			172	21.9			[14041-52-2]
		138	0.254			[15758-26-6]			173	16.2			[14041-51-1]
		140	88.5			[14191-73-2]			174	31.6			[14683-29-5]
		142	11.1			[14119-20-1]			176	12.6			[15751-45-8]
59	Pr	141	100			[7440-10-0]	71	Lu	175	97.39			[14391-25-4]
60	Nd	142	27.2			[14336-82-4]			176	2.61	β	3.6×10^{10}	[14452-47-2]
		143	12.2			[14336-83-5]	72	Hf	174	0.16	α	2.0×10^{15}	[14922-49-7]
		144	23.8	α	2.1×10^{15}	[14834-76-5]			176	5.2			[14452-48-3]
		145	8.3			[14336-84-6]			177	18.6			[14093-09-5]
		146	17.2			[15411-67-3]			178	27.1			[14265-77-1]
		148	5.7			[14280-26-3]			179	13.7			[14265-76-0]
		150	5.6			[14683-22 8]			180	35.2			[14265-78-2]
61	Pm	(无稳定同位素)					73	Ta	180	0.0123			[15759-29-2]
62	Sm	144	3.1			[14981-82-9]			181	99.9877			[7440-25-7]
		147	15.1	α	1.06×10^{11}	[14392-33-7]	74	W	180	0.13			[14265-79-3]
		148	11.3	α	8×10^{15}	[14913-64-5]			182	26.3			[14265-80-6]
		149	13.9			[14392-34-8]			183	14.3			[14365-81-7]
		150	7.4			[14907-33-6]			184	30.7			[14265-82-8]
		152	26.6			[14280-32-1]			186	28.6			[14265-83-9]
		154	22.6			[14833-41-1]	75	Re	185	37.40			[14391-28-7]
63	Eu	151	47.9			[14378-48-4]			187	62.60	β	4×10^{10}	[14391-29-8]
		153	52.1			[13982 02-0]	76	Os	184	0.018			[14922-68-0]
64	Gd	152	0.20	α	1.1×10^{14}	[14867-54-0]			186	1.6	α	2×10^{15}	[13982-09-7]
		154	2.1			[14683-24 0]			187	1.6[⑧]			[15766-52-6]
		155	14.8			[14333-34 7]			188	13.3			[14274-81-8]
		156	20.6			[14392-07 5]			189	16.1			[15761 06-5]
		157	15.7			[14391-32-3]			190	26.4			[14274-79-4]
		158	24.8			[15068-71-0]			192	41.0			[15062-08-5]
		160	21.8			[14834-81-2]	77	Ir	191	37.3			[13967-66-3]
65	Tb	159	100			[7440 27-9]			193	62.7			[13967-67-4]
66	Dy	156	0.057			[15720-39-5]	78	Pt	190	0.013	α	6×10^{11}	[15735-68-9]
		158	0.100			[14913 25-8]		Pt	192	0.78			[14913-85-0]
		160	2.3			[14683-25-1]			194	32.9			[14998-96-0]
		161	19.0			[13967-68-5]			195	33.8			[14191-88-9]
		162	25.5			[14834-85-6]			196	25.3			[14867-61-9]
		163	24.9			[14391-36-7]			198	7.2			[15756 63-5]
		164	28.1			[13967-69 6]	79	Au	197	100			[7440-57-5]
67	Ho	165	100			[7440-60-0]	80	Hg	196	0.15			[14917-67-0]

续表

原子序数 Z	元素	质量数 A	天然丰度[①] %(原子)	衰变类型	半衰期 a	CAS 登录号	原子序数 Z	元素	质量数 A	天然丰度[①] %(原子)	衰变类型	半衰期 a	CAS 登录号
80	Hg	198	10.0[②]			[13981-21-0]	82	Pb	207	22.1[⑥]			[14119-29-0]
		199	16.8			[14191-87-8]			208	52.3[③]			[13966-28-4]
		200	23.1			[15756-10-2]	83	Bi	209	100	α	$>2\times10^{18}$	[7440-69-9]
		201	13.2			[15185-19-0]	84～		(无稳定同位素)				
		202	29.8[②]			[14191-86-7]	89						
		204	6.9			[15756-14-6]	90	Th	232	100	α	1.41×10^{10}	[7440-29-1]
81	Tl	203	29.5			[14280-48-9]	91	Pa	(无稳定同位素)				
		205	70.5			[14280-49-0]	92	U	234	0.0054	α	2.45×10^{5}	
82	Pb	204	1.42			[13966-26-2]			235	0.720[④,⑤]	α	7.038×10^{8}	[15117-96-1]
		206	24.1[③]			[13966-27-3]			238	99.275[④,⑤]	α	4.468×10^{9}	[24678-82-8]

① 表中天然丰度以原子百分表示，其最后一位数字的不准确度为≤5。由于四舍五入，一元素诸同位素丰度之和可能不等于100%；

② 取自陆地上正常样品的天然同位素，组成有变化；

③ 大气样品；

④ 某些从市场上购得的样品，因经过加工分离其同位素组成已改变；

⑤ 某些非正规来源样品的天然同位素组成可能有变化；

⑥ 由于放射性母体存在，其同位素组成可能有变化。

表 1 中有 21 种元素由单一同位素组成，除 Be 和 Th 外，其原子核都由奇数 Z 和偶数 N 组成。Z 为奇数的元素最多只有两个稳定同位素。

将表 1 中 274 种稳定同位素按照 Z 和 N 是偶数和奇数进行分类统计，结果如表 2 所示。由表 2 可知，Z 为奇数的稳定同位素总数（56）远小于 Z 为偶数的稳定同位素总数（218）。

表 2　稳定核的偶-奇分布

元　素	Z	N	A	稳定核数目	例
40 种	奇	奇	偶	6	$^{10}_{5}B$
	奇	偶	奇	50	$^{7}_{3}Li$
41 种	偶	奇	奇	53	$^{9}_{4}Be$
	偶	偶	偶	165	$^{16}_{8}O$

稳定的奇-奇核最少，只有 6 个。即$^{2}_{1}D$、$^{6}_{3}Li$、$^{10}_{5}B$、$^{14}_{7}N$、$^{50}_{23}V$和$^{180}_{73}Ta$。此外，自然界中还存在 3 个放射性的奇-奇核：$^{40}_{19}K$、$^{138}_{57}La$ 和$^{176}_{71}Lu$。

对于 Z 为偶数的元素，除$^{9}_{4}Be$ 以外，每个元素至少有 2 个稳定同位素，最多可达 10 个；并且，至少有一个、最多有两个稳定的偶-奇核。例外的是$_{18}Ar$ 和$_{58}Ce$ 没有稳定的偶-奇核，而$_{50}Sn$ 则有 3 个稳定的偶-奇核。

3.　同位素分离

由天然元素的同位素混合物分离出特定同位素是制取它们的最经济的方法。唯一一例外是^{3}He，它是通过下列核反应由^{3}H 衰变产生的：

$$^{6}Li+n \longrightarrow {}^{4}He+{}^{3}H,{}^{3}H \xrightarrow[t_{1/2}=12.23a]{\beta^-} {}^{3}He$$

分离同位素的主要方法有下列几类。

（1）小规模商业性生产多种同位素的方法　电磁法、热扩散法、精馏法（C、N、O）、化学交换法（Li、B）、激光法；

（2）大规模商业性生产方法　化学交换法（H）、精馏法（H）、电解法（H）、气体扩散法（U）、气体离心法（U）、分离喷嘴法（气动力学，U）和激光法（U，H）；

（3）其他方法　色谱法、离子交换法、质量扩散、电泳及生物过程等。

3.1.　级联理论

3.1.1.　单元、级和级联[5]

实现分离作用的最小独立单位是分离单元。例如一个电解槽（室）、一个气体扩散室或精馏塔中一块塔板。分离单元把原料 F 分成头 L 和尾 G 两部分（都以摩尔/单位时间来表示），其中欲富集同位素的浓度分别为 Z、X 和 Y（都以原子分数表示），见图 1。

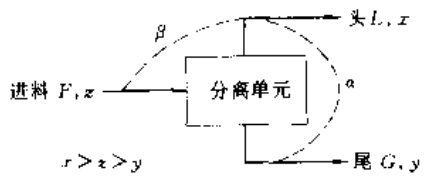


图 1　分离单元的物料流

分离方法的有效性以分离系数 α 表示，其定义为：

$$\alpha=\frac{x/(1-x)}{y/(1-y)}$$

式中 $x/(1-x)$ 或 $y/(1-y)$ 称为头或尾的相对丰度。头与进料中欲富集组分的相对丰度之比称为头的分离系数，符号为 β：

$$\beta=\frac{x/(1-x)}{z/(1-z)}$$

头和进料流速之比称为出料比（分割度），符号为 θ，

$$\text{即 } \theta=\frac{L}{F}$$

β 与 α 及 θ 有关，当 $\theta\to1$ 时，$\beta=1$，即头的浓度与进料相等，亦即没有分离作用；$\theta\to0$ 时，$\beta\to\alpha$，此时浓度提高最大，但产量为 0。对于分离单元有两个物料平衡：

$$\left.\begin{array}{ll}\text{总物料平衡} & F=L+G\\ \text{同位素物料平衡} & FZ=Lx+Gy\end{array}\right\}\quad(1)$$

除电磁法、激光法和液氢蒸馏法外，其他各种同位素分离方法的 α 都仅略大于 1，即 $\alpha-1\ll1$。而且一个分离单元的处理量有限，为实现有效的分离，常需要将许多单元并联成级，再将许多级串联组成级联。它们之间的关系见图 2。同一级内各单元的进料浓度和出料浓度分别相等，例如，由电解室并联成的电解槽。有时一级也可以只有一个单元。级联由许多级串联组成，前一级的头作为下一级的进料，如此可以达到逐级富集同位素之目的。

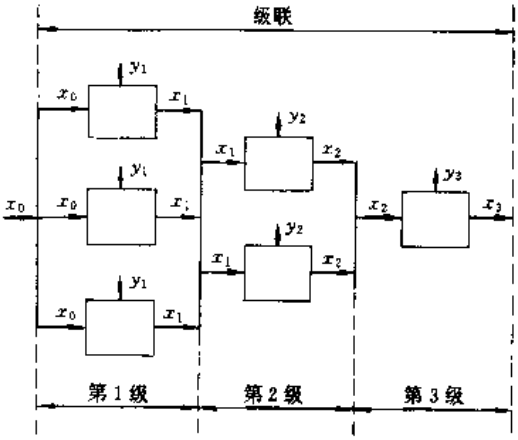


图 2 单元、级和级联

常见的级联有两种：简单级联和逆流循环级联[6]。简单级联如图 3 所示，其特点是前一级的头作为下一级的进料，但各级的尾部不回收，亦即各级之间没有回流。图中 F 为原料进料量，P 为产品出料量，G_i 为第 i 级尾的流量。其物料平衡关系为：

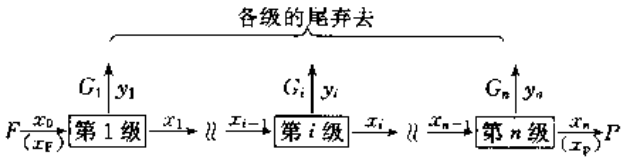


图 3 无回流的简单级联

$$\left.\begin{array}{l}F=P+\sum_{i=1}^{n}G_i\\ Fx_F=Px_P+\sum_{i=1}^{n}G_iy_i\end{array}\right\}\quad(2)$$

在简单级联中各级流速不等，级数越高，流速越小。

简单级联工艺流程简单，但欲富集同位素的收率低。因此，在较大规模分离同位素时大都采用逆流循环级联，如图 4。其特点是前一级的头作为次一级的进料，而次一级的尾又返回前一级作为其进料的一部分，同时级联的产品端必须有回流装置把大部分产品返回级联。

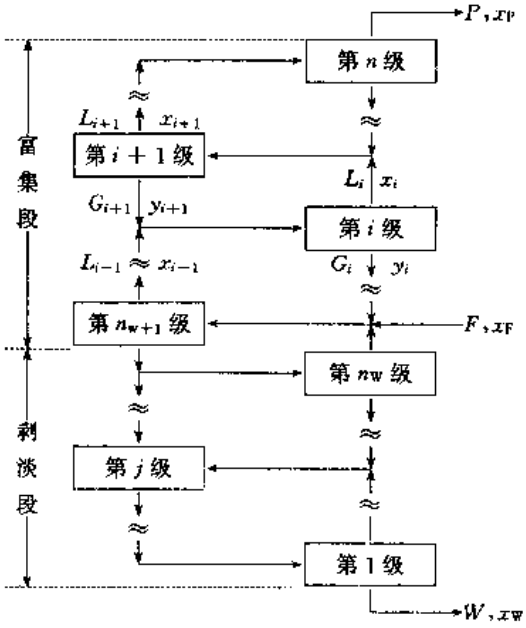


图 4 逆流循环级联

在逆流循环级联中，由进料点到产品端的一段称作富集段（或浓缩段），由进料点到废料端的一段称作剥淡段（或抽提段）。对于有剥淡段的 n 级级联，废料端为第 1 级，产品端为第 n 级，进料点在第 n_W 级和第 n_{W+1} 级之间。当操作达平衡后，各级的头和尾的流量和浓度都不再变化，这时级联有物料平衡关系。

$$\left.\begin{array}{l}F=P+W\\ Fx_P=Px_P+Wx_W\end{array}\right\}\quad(3)$$

这里 W 和 x_W 是废料的出料量和浓度，它们与 P、x_P、F 和 x_F 统称为级联的 6 个外变数。实际上独立的外变数只

有 4 个。例如，当 x_F、x_P、x_W 和 P 给定后，F 和 W 的值即可确定：

$$\left.\begin{aligned} F&=P(x_P-x_W)/(x_F-x_W)\\ W&=P(x_P-x_F)/(x_P-x_W)\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

在级联内富集段第 i 级和第 $i+1$ 级之间有物料平衡：

$$\left.\begin{aligned} L_i&=G_{i+1}+P\\ L_ix_i&=G_{i+1}y_{i+1}+Px_P\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

同样，在剥淡段第 j 级和第 $j+1$ 级之间有：

$$\left.\begin{aligned} L_j&=G_{j+1}-W\\ L_jx_j&=G_{j+1}y_{j+1}-Wx_W\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

3.1.2. 最小级数和最小回流比[6]

全回流操作（$P=0$）达平衡后，每一级都达到最大程度分离（$\beta=\alpha$），因而为获得一定分离效果所需的级数最小，此时：

$$n_{最小}=\frac{\ln\left[\left(\frac{x_P}{1-x_P}\right)/\left(\frac{x_W}{1-x_W}\right)\right]}{\ln\alpha} \tag{7}$$

随着回流比 G_{i+1}/P 的减小，相邻两级间的浓度差 $x_{i+1}-x_i$ 也减小；当浓差为 0 时，相应的回流比为最小回流比：

$$(G_{i+1}/P)_{最小}=\frac{(x_P-x_i)[x_i+\alpha(1-x_i)]}{(\alpha-1)x_i(1-x_i)} \tag{8}$$

在分离同位素时，当 $\alpha\to1$ 时，最小级数和最小回流比的值都很大。例如用精馏法浓集 $H_2^{18}O$，设原料浓度为 0.20%，产品浓度为 50%，分离系数 $\alpha=1.0046$。这时富集段的最小级数为：

$$n=\frac{\ln\left[\left(\frac{x_P}{1-x_P}\right)/\left(\frac{x_F}{1-x_F}\right)\right]}{\ln\alpha}$$

$$=\frac{\ln\left(\frac{0.50}{0.50}\times\frac{0.998}{0.002}\right)}{\ln1.0046}=1354$$

进料点处的最小回流比为：

$$G/P=\frac{(0.50-0.002)\ (0.002+1.0046\times0.998)}{0.0046\times0.002\times0.998}$$

$$=5.45\times10^4$$

在实际操作中，级数应大于最小级数，而回流比应小于最小回流比。

3.1.3. 理想级联[7]

既然级联的作用是把同位素混合物多次分离以获取所需的产物，在理想的级联中不同浓度的物料流就不应再混合而浪费分离功，否则级间物料流量和级数都要增加。这是理想级联的第一个条件，即 $y_{i+1}=x_{i-1}=z_i$（$i=2,3,\cdots,n-1$）。理想级联的另一条件是在整个级联中 β 是常数。由上述二条件可得 $\beta=\sqrt{\alpha}$ 而 $\theta=\frac{1}{2}$，这是理想级联的关键特性。理想级联的级数为：

$$n=\frac{\ln\left[\left(\frac{x_P}{1-x_P}\right)/\left(\frac{x_W}{1-x_W}\right)\right]}{\ln\beta}-1$$

$$=\frac{2\ln\left[\frac{x_P(1-x_W)}{x_W(1-x_P)}\right]}{\ln\alpha}-1 \tag{9}$$

对于剥淡段　$n_W=\dfrac{2\ln\left[\frac{x_F(1-x_W)}{x_W(1-x_F)}\right]}{\ln\alpha}-1$　(9′)

与式（7）相比较，可知理想级联的级数是全回流时的最小级数的二倍减 1。

理想级联的回流比是级数的函数，对于富集段：

$$\frac{G_{i+1}}{P}=\frac{1}{\beta-1}[x_P(1-\beta^{i-n})+(1-x_P)\beta(\beta^{n-i}-1)] \tag{10}$$

对剥淡段：

$$\frac{L_j}{W}=\frac{1}{\beta-1}[x_W\beta(\beta^j-1)+(1-x_W)(1-\beta^{-j})] \tag{11}$$

以气体扩散法分离 ^{235}U 的理想级联为例，设 $\alpha=1.0043$，$x_F=0.0072$，$x_P=0.80$，$x_W=0.0040$，为生产 1mol 含 80% ^{235}U 的 UF_6，由式（4）可得总进料量为：

$$F=\frac{0.80-0.0040}{0.0072-0.0040}=249\text{mol}$$

废料量为　$W=\dfrac{0.80-0.0072}{0.0072-0.0040}=248\text{mol}$

由 $\beta=\sqrt{\alpha}$ 可得　$\beta=1.00215$

总级数由式（9）求得：

$$n=\frac{1}{0.00215}\ln\frac{0.80\times0.996}{0.20\times0.004}-1=3217$$

剥淡段级数由式（9′）求得：

$$n_W=\frac{1}{0.00215}\ln\frac{0.0072\times0.996}{0.9928\times0.004}-1=274$$

在富集段内头的流速由式（10）求得：

$$L_i=G_{i-1}+1=1+\frac{(1-1.00215^{i-3217})\times0.80}{0.00215}-$$

$$\frac{1.00215}{0.00215}\times(1.00215^{3217-i}-1)\times0.20$$

式中 $274<i\leqslant3217$。

在剥淡段，由式（11）得：

$$L_j=\frac{248}{0.00215}[1.00215\times(1.00215^j-1)\times0.004+$$

$$(1-1.00215^{-j})\times0.996]$$

式中 $0<j\leqslant274$。

图5是这两个方程的图，锥形柱的高度与级数相对应，而锥的宽度与头的流速相对应。

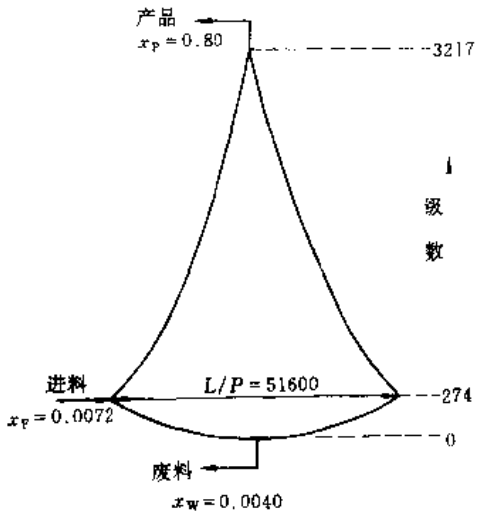


图5 分离^{235}U的理想级联中流速对级数的关系

在理想级联中各级头和尾流量之总和称为总循环量 J。它是量度该级联生产能力的标准，也表示其消耗的总能量有多大。

$$J=\frac{\beta+1}{(\beta-1)\ln\beta}\left[P(2x_P-1)\ln\frac{x_P}{1-x_P}+\right.$$

$$\left.W(2x_W-1)\ln\frac{x_W}{1-x_W}-F(2x_F-1)\ln\frac{x_F}{1-x_F}\right] \quad (12)$$

实际上在理想级联中，头的总流量 J' 和尾的总流量 J'' 相等，即 $J'=J''=\frac{J}{2}$。以上述气体扩散法分离^{235}U的理想级联为例，头的总流量为：

$$J'=\frac{2.00215}{2\times0.00215\ln1.00215}$$

$$[0.8318+248\times5.4733-249\times4.8555]$$

$$=3.234\times10^7\text{mol}$$

这就是图5中锥形的面积，它说明每生产1mol含80%^{235}U的UF_6，就必须抽动大于30000kmol的UF_6气体。其设备之庞大和耗能之多由此可见。理想级联要求流速逐级改变，这也给设备制造和生产控制带来很多不便。

用化学交换法、精馏法和热扩散法分离同位素时都采用塔级联。其特点是流量逐段（塔）改变，而在同一塔内各级流量不变。各塔流量不同，见图6。由于塔级联中 L/P 的变化与理想级联相近，故又称“方形化的理想级联”。

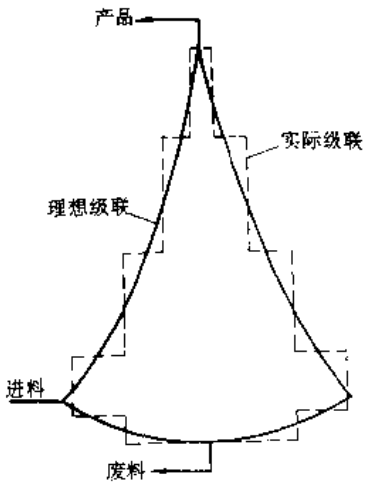


图6 理想级联与实际级联

3.2. 轻元素同位素的分离方法

3.2.1. 蒸馏法

利用蒸气压的同位素效应来分离同位素。设AX^0和AX^*为两种同位素分子，其混合物溶液可认为是理想溶液。气液相平衡时的分离系数等于在该温度下两个纯组分饱和蒸气压之比，即 $\alpha_P=\frac{P_0}{P_*}$。P_0 和 P_* 分别表示较轻和较重同位素分子的饱和蒸气压。通常 $P_0>P_*$，这是正的同位素效应，而且 α_P 随温度上升而减小。当温度升到某一值时，$P_0=P_*$，即 $\alpha_P=1$，温度超过等压点后，蒸气压同位素效应由正变负，即 $\alpha_P<1$。对于H_2O/D_2O体系，等压点为498K。对于多级取代的同位素分子 AX_n，共有 AX_n^0，$AX_{n-1}^0X^*$，……，$AX_{n-i}^0X_i^*$，…，AX_n^*，$n+1$ 种分子变种，其饱和蒸气压分别为 P_0，P_1，…，P_i，…，P_n。根据同位素分子蒸气压的几何平均规则，$P_i=(P_0^{n-i}P_n^i)^{\frac{1}{n}}$，可以证明：

$$\alpha_P=\left(\frac{P_0}{P_n}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

许多学者对蒸气压同位素效应做过理论计算，但由于液态理论尚不成熟，而分子间作用力又十分复杂，所以目前用实验方法测定相平衡的同位素效应仍是最可靠的。除$^3He/^4He$和$H_2/HD/D_2$两体系因偏离Rault定律较大，公式（13）不适用外，根据公式（13）预测 $\ln\alpha$，其误差不超过10%。

用蒸馏法分离同位素必须采取多级蒸馏即精馏过程。随着低温技术的进步和新型精馏塔相继出现，精馏法在同位素分离中的应用日益发展。精馏BF_3是分离硼同位素的最简单方法，特别适用于大规模生产。通常在BF_3的沸点（−101.7℃）附近精馏，由于$^{11}BF_3$的蒸气压比

$^{10}BF_3$蒸气压高，$^{10}BF_3$富集在塔底。精馏BCl_3也是分离硼同位素的有效方法，与BF_3法一样，$^{10}BCl_3$也在塔底富集。低温精馏CO可同时富集^{13}C和^{18}O。1949年英国在哈威尔建成一套CO精馏装置，每天生产0.4g 66%的^{13}C和0.045g 5.6%的^{18}O。1963年美国洛斯阿拉莫斯实验室建立了一套精馏NO的大型装置，可同时富集^{17}O、^{18}O和^{15}N，生产能力达每天0.65～0.70g ^{15}N。水精馏曾是生产重水的重要方法，第二次世界大战期间美国建立过3个工厂，其中最小的也是效率最高的一个建在西弗吉尼亚州摩根城。它以含氘0.0143%的天然水作进料，经过八级精馏塔组成的级联浓缩，最后得到89.0%的产品，再经减容电解得到99.8%的重水，年产3050kg，氘收率为2.8%。由于水蒸馏法收率低，能耗大，作为重水生产的初始浓缩方法已被化学交换法取代，但在重水生产的中浓段和高浓段，它仍是主要浓缩方法。中国的重水工厂采用水蒸馏法可将氘提浓至99.96%。水精馏还是制取重氧水的主要方法。以色列的重氧水工厂以天然水作原料通过水精馏最后得到99.8%的$H_2{}^{18}O$产品。重元素的同位素由于蒸气压同位素效应太小，不宜采用精馏法分离。表3[8]列出了一些同位素分子的蒸气压比α_P。

表3　一些同位素体系的蒸气压比

体　　系	T，K	α_P
H_2-HD	20.4	1.73
^{20}Ne-^{22}Ne	26.0	1.042
$^{14}N^{14}N$-$^{14}N^{15}N$	64.8	1.0062
	77.0	1.0040
$^{13}C^{16}O$-$^{13}C^{18}O$	68.3	1.0109
	81.1	1.0070
$^{12}C^{16}O$-$^{12}C^{18}O$	69.0	1.0079
	77.0	1.0059
$^{16}O^{16}O$-$^{16}O^{18}O$	69.5	1.0100
	90.0	1.0052
$^{12}CH_4$-$^{12}CH_3D$	100.0	0.9945
$^{12}CH_4$-$^{13}CH_4$	91.0	1.0054
	104.8	1.0035
^{36}Ar-^{40}Ar	83.8	1.006
$^{14}N^{16}O$-$^{15}N^{16}O$	121.6	1.0262
$^{14}N^{16}O$-$^{14}N^{18}O$	109.6	1.0465
	121.7	1.0368
$^{10}BF_3$-$^{11}BF_3$	173.1	0.9935
$^{10}BCl_3$-$^{11}BCl_3$	211.4	1.0000
	286.0	0.9970
$^{14}NH_3$-$^{14}NH_2D$	240.0	1.041
	254.7	1.034
$^{14}NH_3$-$^{15}NH_3$	240.0	1.0025
$^{12}CCl_4$-$^{13}CCl_4$	307.7	0.9987
H_2O-HDO	313.1	1.059
	373.1	1.026
$H_2{}^{16}O$-$H_2{}^{18}O$	350.0	1.0065
C_6H_6-C_6D_6	330.0	0.973

3.2.2. 化学交换法

是分离同位素的一种特殊方法。若元素X有X^0和X^*两种同位素，它们在AX和BX两种分子之间能发生可逆交换反应：

$$AX^0+BX^* \rightleftharpoons AX^*+BX^0 \qquad (14)$$

其平衡常数为：

$$K=\frac{[AX^*][BX^0]}{[AX^0][BX^*]}$$

假设达到平衡后欲分离同位素X^*在AX分子中富集，根据定义：

$$\alpha=\frac{x/(1-x)}{y/(1-y)}=\frac{[AX^*]/[AX^0]}{[BX^*][BX^0]}=K \qquad (14a)$$

在上述反应中，AX和BX两种化合物中各含有一个可交换的同位素原子，这是简单的同位素交换反应，其分离系数等于反应的平衡常数。若化合物中含有一个以上可交换的同位素原子，每种化合物因歧化反应可以有不同取代级的同位素分子，这就使交换反应变得很复杂。对于有mn个原子交换的反应：

$$mAX_n^0+nBX_m^* \rightleftharpoons mAX_n^*+nBX_m^0 \qquad (15)$$

可以证明：

$$\alpha=\left(\frac{K}{K_\infty}\right)^{\frac{1}{mn}} \qquad (15a)$$

式（15a）中K_∞是等几率平衡常数，即当$T\to\infty$，$x=y$时的平衡常数。它也可以由参加反应的分子的对称数来求算。值得注意的是，公式（15）所指明的交换反应的α是K/K_∞的$1/mn$次幂，mn是该反应中交换的原子数，而不就是交换反应式中反应分子前系数m和n的乘积，例如在反应$NH_3+D_2O \rightleftharpoons NHD_2+H_2O$中，虽然氨和水的分子前系数都是1，而反应中却交换了两个原子，所以α是K/K_∞的$\frac{1}{2}$次幂。还应注意，平衡常数是对某一给定反应而言，指出各组分在平衡时的浓度关系；分离系数则是对某一分离过程而言，指出把一个体系分离为两部分时，同位素浓度分布的比例关系。此分离过程所分开的两部分可以是简单同位素交换反应的两个化学组分，也可以包括几个反应。

当欲分离同位素的浓度很低时，AX_n和BX_m之间的

同位素交换反应主要为：

$$AX_n^0+BX_{m-1}^0X^*\rightleftharpoons AX_{n-1}^0X^*+BX_m^0 \qquad (16)$$

表4 一些分离同位素的交换反应

被分离同位素	交换反应	t,℃	α
^2D	$H_2O_{(g)}+HD_{(g)}\rightleftharpoons HDO_{(g)}+H_{2(g)}$	80	2.83
	$H_2O_{(l)}+HDS_{(g)}\rightleftharpoons HDO_{(l)}+H_2S_{(g)}$	30	2.31
	$NH_{3(l)}+HD_{(g)}\rightleftharpoons NH_2D_{(l)}+H_{2(g)}$	0	4.56
	$H_2O_{(l)}+NH_2D_{(g)}\rightleftharpoons HDO_{(l)}+NH_{3(g)}$	25	1.00
	$H_2O_{(l)}+DCl_{(g)}\rightleftharpoons HDO_{(l)}+HCl_{(g)}$	25	2.51
^6Li	$^6LiX_{(DMF)}+{}^7Li(Hg)\rightleftharpoons{}^7LiX_{(DMF)}+{}^6Li(Hg)[x=Cl,Br]$	25	1.05
	$^6LiOH_{(aq)}+{}^7Li(Hg)\rightleftharpoons{}^7LiOH_{(aq)}+{}^6Li(Hg)$	25	1.07
^{10}B	$^{10}BF_{3(g)}+\bigcirc\!\!-OCH_3\cdot{}^{11}BF_{3(l)}\rightleftharpoons{}^{11}BF_{3(g)}+\bigcirc\!\!-OCH_3\cdot{}^{10}BF_{3(l)}$	25	1.032
	$^{10}BF_{3(g)}+Et_2O\cdot{}^{11}BF_{3(l)}\rightleftharpoons{}^{11}BF_{3(g)}+Et_2O\cdot{}^{10}BF_{3(l)}$	20	1.031
	$^{10}BF_{3(g)}+Me_2O\cdot{}^{11}BF_{3(l)}\rightleftharpoons{}^{11}BF_{3(g)}+Me_2O\cdot{}^{10}BF_{3(l)}$	25	1.027
	$^{10}BF_{3(g)}+Me_2S\cdot BF_{3(l)}\rightleftharpoons{}^{11}BF_{3(g)}+Me_2S\cdot{}^{10}BF_{3(l)}$	25	1.037
^{13}C	$^{13}CO_{2(g)}+H^{12}CO_{3(aq)}^-\rightleftharpoons{}^{12}CO_{2(g)}+H^{13}CO_{3(aq)}^-$	25	1.012
	$H^{12}CN_{(g)}+{}^{13}CN_{(aq)}^-\rightleftharpoons H^{13}CN_{(g)}+{}^{12}CN_{(aq)}^-$	25	1.013
^{15}N	$^{15}NO_{(g)}+H^{14}NO_{3(aq)}\rightleftharpoons{}^{14}NO_{(g)}+H^{15}NO_{3(aq)}$	25	1.055
	$^{15}NH_{3(g)}+{}^{14}NH_{4(aq)}^+\rightleftharpoons{}^{14}NH_{3(g)}+{}^{15}NH_{4(aq)}^+$	25	1.034
^{34}S	$^{34}SO_{2(g)}+H^{32}SO_{3(aq)}^-\rightleftharpoons{}^{32}SO_{2(g)}+H^{34}SO_{3(aq)}^-$	25	1.019
	$^{34}SO_{2(g)}+H^{32}SO_{3(aq)}^-\rightleftharpoons{}^{32}SO_{2(g)}+H^{36}SO_{3(aq)}^-$	25	1.043
^{37}Cl	$^{35}Cl^{37}Cl_{(g)}+{}^{35}Cl_{(aq)}^-\rightleftharpoons{}^{35}Cl_{2(g)}+{}^{37}Cl_{(aq)}^-$	18	1.005
^{44}Ca	$^{40}Ca_{(aq)}^{2+}+{}^{44}Ca^{2+}(C_{20}H_{36}O_6)\rightleftharpoons{}^{44}Ca_{(aq)}^{2+}+{}^{40}Ca^{2+}(C_{20}H_{36}O_6)$	25	1.004①
^{235}U	$^{235}UF_6+{}^{238}UF_5NOF\rightleftharpoons{}^{238}UF_6+{}^{235}UF_5NOF$	25	1.0016
	$^{235}U(N,Dowex50)+{}^{238}UO_{2(aq)}^{2+}\rightleftharpoons{}^{238}U(N,Dowex50)+{}^{235}UO_{2(aq)}^{2+}$	25	1.0005

① 配体 $C_{20}H_{36}O_6$ 为二环己基并-18-冠-6，溶于有机溶剂内。

$$K=\frac{[AX_{n-1}^0X^*][BX_m^0]}{[AX_n^0][BX_{m-1}^0X^*]}$$

$$=\frac{nx(1-x)^{n-1}(1-y)^m}{(1-x)^n\cdot my(1-y)^{m-1}}=\frac{n}{m}\cdot\frac{x(1-y)}{y(1-x)}=\frac{n}{m}\alpha$$

故有 $$\alpha=\frac{m}{n}K \qquad (16a)$$

式(16a)对于大多数同位素分离体系低浓段来说，是合理的估算 α 值的方法。气相同位素交换反应的平衡常数可根据统计热力学计算。但在实际工作中，往往不能将纯化学组分理想地分离，而只是将一个体系分离成两部分，这时就要用实验方法测定有效的分离系数。表4[9,10]列出了一些同位素交换反应的分离系数。

由表4可知，随着原子序数增大，用化学交换法分离同位素的 $\alpha-1$ 越来越小，故此法主要用于分离轻元素的同位素，如^2D、^6Li、^{10}B 和 ^{15}N 等。

蒸馏法和化学交换法都是利用热力学同位素效应来分离同位素的，在操作上也有类似之处。二者的根本区别在于，精馏柱中气液相之间交换的是同一化学组分的不同同位素分子变种，在柱底和柱顶通过加热和冷凝实现相转化；在化学交换柱内进行两相间不同化学组分之间的同位素交换，柱底和柱顶要有化学转化器以实现回流。以^{15}N 的分离为例，在 -33℃精馏液氨的 $\alpha=1.0025$；而用 NO/HNO_3 交换法在25℃时的 α 可达1.055。由此可见，用化学交换法分离轻元素同位素的效率常比精馏法高得多。在选择化学交换法分离同位素时，除考虑 α 值大小，还应考虑以下条件：① 进行交换的两种化学组分必须都是化学稳定的，彼此不应发生不可逆的化学反应，而且要易于分离，最好为气-液体系以便于实现多级逆流交换；② 同位素交换反应速度要快，否则交换柱的板效率就很低；③ 要有合适而廉价的化学转化方法，把一种化学组分转化成另一种化学组分进行回流。下面就不同的转化方法分别讨论用化学交换法分离同位素的几个实例。

(1)化学法 Urey 等[11]最早用 $NH_{3(g)}/NH_{4(aq)}^+$ 体系富集^{15}N 时，以60%NH_4NO_3 水溶液为进料，流经交换柱后，在柱底反应器内与 NaOH 反应转化为 NH_3 气再返回柱内与自上流下的 $NH_{4(aq)}^+$ 进行多级交换。自柱顶逸出的氨在回流反应器内被 HNO_3 吸收又转化成 NH_4NO_3 水溶液流回柱内。平衡后在柱底得到含75%^{15}N 的产品。他们还利用 $HCN_{(g)}/CN_{(aq)}^-$ 体系富集^{13}C[12]。自交换柱底流出的20%NaCN 溶液与 H_2SO_4 反应生成 HCN 返回柱内。在柱顶用 NaOH 吸收 HCN 转化成 NaCN 溶液再流入交换柱与 HCN 交换，产品由柱顶得到。此法曾用作商业规模生产60%的^{13}C，其最大缺点是反应物有剧毒。现在此法已被 CO 精馏法取代。1955年，Spindel 和 Taylor[13,14]应用 $NO_{(g)}/HNO_{3(l)}$ 体系分离^{15}N 得到很好的

结果。他们采用两级玻璃柱级联，第一级高 5.2m，内径 25mm；第二级高 5.5m，内径 9mm。柱内填有不锈钢丝螺旋填料。柱顶用 10mol/L HNO_3 进料，速度为 15 ml/min。柱底回流在一个 1.3m 高的回流柱内进行，反应为：

$$2HNO_3+3SO_2+2H_2O=\!=\!=2NO\uparrow+3H_2SO_4 \qquad (17)$$

柱顶回流反应为：

$$4NO+3O_2+2H_2O\longrightarrow 4HNO_3 \qquad (17a)$$

该装置运行 14d 达平衡后，自第二级柱底得到 99.8% 的 ^{15}N 产品，平均日产量为 0.48g ^{15}N。由于此法交换反应速度快、分离系数高、操作简单且消耗的化学品便宜，故为各国普遍采用。目前中国上海化工研究院仍采用此法生产。

(2)热分解法[15~17]　这种回流方法主要用于硼同位素分离。利用 BF_3 与含氧化合物生成的液体配合物受热分解来完成相转换。以 $BF_{3(g)}$/  $-OCH_3\cdot BF_{3(l)}$ 体系为例，流经交换柱后富集了 ^{10}B 的液体进入柱底的热分解器，加热到 150～160℃，这时配合物分解，BF_3 蒸出返回柱底与柱内流下的配合物进行逆流交换。柱顶逸出的 BF_3 在吸收器中与用泵输送上来的  $-OCH_3$ 生成  $-OCH_3\cdot BF_3$ 流入交换柱。这种化学交换法的设备和操作与精馏很相似，因此又叫交换精馏法，但其实质仍是化学交换法。前苏联用 $BF_3/C_6H_5-OCH_3\cdot BF_3$ 交换法分离 ^{10}B 的工厂由 9 个交换塔串联组成，总分离度为 14.2，产品浓度为 97% ^{10}B。美国用 BF_3 的乙醚配合物进行交换精馏来生产 ^{10}B。1953 年建立的工厂年产 500kg 含 90%～95% ^{10}B 的元素硼。

(3)双温交换法[18]　此法仅适用于分离氢同位素，它要求 α 随温度增高而显著减小。以 $H_2S(g)/H_2O_{(l)}$ 双温交换法（即 GS 过程）为例，在冷塔（32℃）内自塔顶流下的天然水与进入塔底的 H_2S 逆流交换，氘自气相向液相富集；自冷塔顶出来的贫氘 H_2S 经过热交换后进入热塔（138℃）底，再与来自冷塔底的富氘水逆流交换，由于 α 减小，氘又从液相转入气相。这时的热塔相当于简单化学交换法（单温法）中的相转换器。在热塔中要实现完全的相转化，即在热塔顶逸出的硫化氢与进入的水氘浓度相等，将要求 $\alpha=1$ ($T=\infty$) 而且要有无限多块塔板。这是无法作到的。双温法的有效分离系数为冷塔分离系数 α_c 与热塔分离系数 α_h 之比。无剥淡段时，双温过程的最大氘收率为 $r=\left(1-\frac{\alpha_h}{\alpha_c}\right)\times 100\%$，与单温法的收率 $r=\left(1-\frac{1}{\alpha}\right)\times 100\%$ 相比显然也较低。GS 过程的 $\frac{\alpha_c}{\alpha_h}\simeq 1.3$，氘的收率为 20%，它是目前生产重水的最经济方法，适于大规模生产。这主要是由于它不消耗化学试剂或电能而实现相转换，并且利用换热器可以有效地降低热耗。

锂同位素在核工业中也具有重要用途，^6Li 还是制造氢弹的装料。但在常温下没有气态的锂化合物，所以常用液态锂汞齐和锂盐溶液进行化学交换来分离 ^6Li 和 ^7Li。例如，在一个高 18m 内径 4mm 的柱内充满 0.6mol/L 的 LiCl 乙醇溶液，由柱顶分散加入 0.6mol/L 的锂汞齐小滴；柱底的锂汞齐与 HCl 乙醇溶液反应生成 LiCl，完成化学转化。用 10L 锂汞齐操作后，柱底 ^6Li 浓度由 7.95% 增至 16.3%，估计分离系数为 1.025。美国利用 LiOH(aq)/Li(Hg) 体系建成的工厂，年产 99.99% 的 ^7Li 1000kg。

3.2.3. 电解法

电解法富集氘是利用动力学同位素效应的成功范例。1933 年 Lewis 和 Mac Donald 用减容电解法第一次制得接近纯粹的重水。电解水时，氢和氘在阴极上析出的速度有很大差别，这常以电解分离系数表示。

$$\alpha_{电解}=\frac{(H/D)_{气}}{(H/D)_{水}}$$

表 5[19]列出了不同阴极材料的氘/氢的电解分离系数，电解条件为 15℃、KOH5%、电流密度 5A·dm^{-2}。

表 5　不同金属阴极的电解分离系数

阴　极	α	阴　极	α
电解铁	13.2	铜	10.5
低碳钢	12.2	镍	8.0
铂（光亮）	8.8	锌	5.1
钯	7.8	镉	5.9
铅	10.6	锡	5.3
银	10.2	钠	4.0

工业上用电解法富集氘时大多用铁作阴极，铁中杂质越少，电极表面越光洁，则 α 越高；并且 α 随温度升高而下降。从天然水用电解法直接生产重水要消耗大量电能，因此作为初始浓集氘的方法，电解法已被硫化氢/水双温交换法取代。但由于减容电解法的分离系数高、操作弹性大，至今有些重水厂仍采用它作为终浓方法。减容电解槽一般采用低碳钢作阴极、无隔膜，用直接燃烧法回收氢中的氘。减容电解的计算公式如下：

$$\left(\frac{V_0}{V_f}\right)^{(1-\theta)\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)}=\left(\frac{x_f}{x_0}\right)\left(\frac{1-x_0}{1-x_f}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \qquad (18)$$

式中 V_0，x_0 和 V_f，x_f 分别表示电解开始及终了时槽内的水量（摩尔）及其氘浓度，θ 则表示电解时蒸发及挟带水量与消耗总水量之比。一般减容电解都在低温进行，这样既可减小 θ 值，又可增加 α 值，因而对浓缩重水有利。当

原料氘浓度 x_0 改变时，调整浓缩比 (V_0/V_1) 很容易使产品达到所需浓度 x_f。这是减容电解的一大优点。减容电解也是富集氘的最有效方法。有人测得在碱性溶液中氘/氕的电解分离系数为 13.4～14.7。除氢以外所有其他元素的同位素的电解分离系数都接近 1。因此用电解法分离这些同位素的实用价值不大。

3.2.4. 重水生产

重水[重水 D_2O 是指100%氘和氧组成的水(见氘和氚)]在原子能工业中大量地用作核反应堆的减速剂和冷却剂，重水型反应堆直接使用天然铀作核燃料，并能生产出可以裂变的钚-239。重水还用于制造氢弹的装料(^6LiD)，将来受控热核反应成功后，氘将成为主要的核燃料为人类提供充足的能源。由于氘的天然丰度仅为0.015%，而反应堆所需重水纯度在99.75%以上，因此重水生产的特点是，分离级数多；级间流动的物料量极大；平衡时间长。由天然丰度浓集至约1%的初浓段，在设备投资和能耗方面所占比重很大；重水成本主要取决于初浓段的成本。所以通常所谓重水生产方法都是指初浓方法而言。图7[20]和表6[21]是各种方法的比较。自1932年发现氘以后，在1935～1943年，世界上只有挪威用电解法生产重水，最高年产量达2t。1943年后，美国建立了1个 H_2/H_2O 交换工厂和3个水精馏厂生产重水，年产量约为21t。50年代初，美国建成两个用GS过程生产重水的工厂，重水年产量增至300t以上。随后液氢精馏法和 H_2/NH_3 交换法的工厂也建成了。到80年代初，世界重水年生产能力达 4.55×10^6kg，其中GS过程占总生产能力的95%，而加拿大的产量占90%以上。目前中国生产重水也采用GS过程。图7中虚线左上区的方法分离系数大(氘收率高)、能耗低，被认为是经济的，而虚线右下区的方法是不经济的。氢水交换电解联合法(CECE过程)用电解法实现水向氢的相转换，能耗很大；但如果寄生(依附)在以生产电解氢为主的工厂作为副产品，则重水成本可以大为降低。

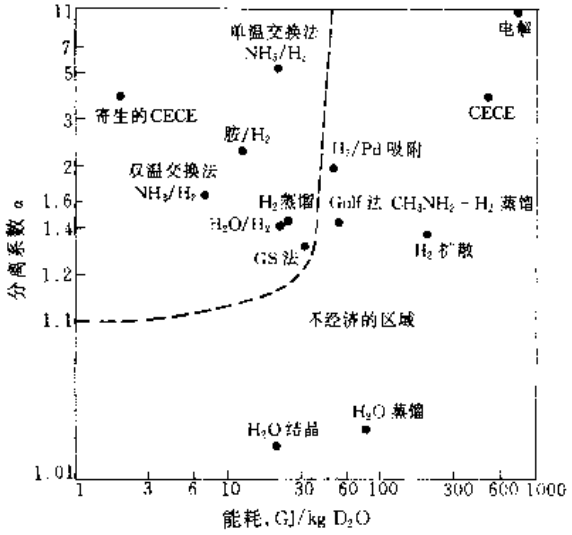


图7 各种重水生产方法的比较

表6 几种重水生产方法的比较

方法	有效分离系数	能耗 GJ/kgD_2O	氘收率%	操作温度 T 或 T_r,℃	操作温度 T_h ℃	操作压力 MPa	回流比 10^3mol/molD_2O 气	回流比 液	特点
GS	1.29	30	14	32	138	2.0	73	37	不用催化剂，产量大，$\alpha_{有效}$小，有毒性、腐蚀性
单温 H_2/NH_3	5.2	20	85	−25		35	16	4	α大，无腐蚀性，需催化剂，生产规模小
双温 H_2/NH_3	1.7	7	85	−25	60	35	37	4.3	
双温 H_2/CH_3NH_2	2.2	11	80	−50	40	5	14	2.2	α大，反应速度较快，需催化剂，生产规模小
双温 H_2/H_2O	1.6	19	30	50	170	7	59	22	α较大，无腐蚀性，需催化剂
H_2 精馏	1.5	21	90	−249		0.25	20		α大，氘收率高，超低温操作，氢纯化难
CECE	≃4	500(2)①	66	60(交换反应)		7	10	10	α大，需催化剂，耗电高，无腐蚀性
电解	5～10	700	24	20		0.10	28	28	α大，耗电高
水精馏	1.04	70	2	82		0.05	200		α小，氘收率低，设备庞大，能耗高

① 括号内数值是指寄生的CECE法作为副产品生产重水时，所需的附加能耗。

3.3. 重元素同位素的分离方法

3.3.1. 气体扩散法[22]

这是根据同位素分子因质量不同通过小孔的扩散速度不同来分离同位素。1920年Aston首先用多孔瓷管扩散分离氖同位素。随后Hertz用24～50级的级联分别把$^{20}Ne/^{22}Ne$和H_2/D_2完全分离。1944年美国建成UF_6气体扩散工厂，生产用于制造原子弹的高浓缩铀-235。第二次世界大战后，前苏联、法国、英国和中国也相继建成同类型的工厂。目前气体扩散法仍在应用，主要为轻水型核反应堆提供含3%^{235}U的核燃料。气体扩散法的分离原理是，在一个分离隔膜上均匀分布许多直径为d的小孔，当气体压强很低时，分子的平均自由程$\lambda \gg d$。这时气体以分子流形式通过小孔，其流速为：

$$N=\frac{\alpha(P_F-P_B)}{\sqrt{M}}(\mathrm{mol\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}}) \qquad (19)$$

式中α为孔膜的特性常数，它与温度有关；M为分子质量；P_F和P_B分别为孔膜两边的压强。在理想条件下($P_B \to 0$，$\lambda \gg d$)，分子量分别为M_l和M_h的轻重同位素的混合物通过孔膜的最大分离系数为：

$$\alpha_0=\sqrt{\frac{M_h}{M_l}} \qquad (20)$$

例如，用气体（孔膜）扩散法分离$^{235}UF_6/^{238}UF_6$时$\alpha_0=1.0043$。实际上因P_B并不趋于零而有反向扩散作用，同时还有不起分离作用的粘滞流通过小孔，所以生产中的实际分离系数总小于α_0。用气体扩散法生产浓缩铀的成本主要决定于原料（即天然铀）价格、单位分离功价格和尾流浓度X_{We}从前面介绍的理想级联可知，当x_F给定时，降低x_W可减少原料消耗，但所需的分离功却要增加。因此要综合考虑各种因素以求使总成本最小。

3.3.2. 气体离心法[23,24]

这是根据质量不同的分子在强重力场中的平衡分布不同来分离同位素。当离心机以角速度ω旋转时，在半径r_1和r_2处分别取样（$r_2>r_1$），则一级分离系数为：

$$\alpha = e^{(M_h-M_l)\omega^2(r_2^2-r_1^2)/2RT} \qquad (21)$$

由式(20)可知，离心法的分离系数是绝对质量差的函数，而不像其他方法那样是相对质量差的函数。这点对分离重元素的同位素十分有利。例如，用一半径为6cm的空心圆筒离心机分离$^{235}UF_6$和$^{238}UF_6$在300K和$\omega=4190$rad/s时，$\alpha=1.0387$这与实验测定值1.039十分符合。降低温度和提高圆筒线速度ωr都可以提高α，但离心机受材料抗张强度的限制，ωr一般不能超过300m/s。用离心法分离铀同位素的突出优点是能耗比气体扩散法低得多，但设备投资很高。目前英国、荷兰、德国、日本及美国都积极研究逆流离心法，此法是使在离心机轴心处富集的轻组分向上流动，至转筒顶部再沿筒壁反向流回，从而实现多级离心平衡增大分离效果。Urey建议从转筒下盖处蒸发UF_6，在上盖处冷凝成液体再沿转筒壁逆着上升的蒸气向下流动；Beams则利用装在转轴上的离心机使气体循环；而Martin和Kuhn则利用热对流来实现循环。在逆流离心机内，经过多级分离的轻组分富集于顶部，而重组分则在底部富集。把多级逆流离心机组成理想级联即可实现$^{235}UF_6$和$^{238}UF_6$的有效分离。据估算用离心法生产浓缩铀要比气体扩散法便宜。

3.3.3. 热扩散法[25]

1911年Enskog从理论上预言，当气体（液体）混合物中存在温度梯度时，会产生浓度梯度，这现象称作热扩散。1917年Chapmann等人从实验上证实了此现象，但因其分离作用甚小没有实际用途。1938年Clusius和Dickel发明热扩散柱，实现了多级分离过程，并立即用于分离同位素混合物。热扩散柱由两个同心的垂直圆管构成，内管加热（通常用一根热金属丝代替）外管冷却。待分离的同位素混合物放在两管之间，由于热扩散效应，轻组分在热表面富集而重组分在冷表面富集；同时通过热对流，沿内管壁上升的富集了轻组分的热气流与沿外管壁下降的富集了重组分的冷气流发生逆流接触，实现多级分离过程。结果轻组分浓集在柱顶，重组分浓集于柱底。对于二元同位素混合物，设冷壁表面温度为T，在平衡时重组分浓度为y，热壁表面温度为T'，平衡时轻组分浓度为x，则热扩散的单级分离系数是温度的函数：

$$\alpha \equiv \left(\frac{x}{1-x}\right)\Big/\left(\frac{y}{1-y}\right)=\left(\frac{T'}{T}\right)^{\gamma} \qquad (22)$$

γ为热扩散常数，其理论值为：

$$\gamma_0=\frac{105}{118}\cdot\frac{M_h-M_l}{M_h+M_l} \qquad (23)$$

这是把气体分子视作刚性球在弹性碰撞情况下得到的，实际上要引入非刚性球的校正系数（热扩散比）R_T，即$\gamma=\gamma_0 R_T$。由式（21）可得：

$$\ln\alpha=\gamma\ln\frac{T'}{T}=\alpha-1 \qquad (24)$$

实际操作时，在热扩柱中并非全部气体都通过冷热壁间的温差而迁移，所以$\alpha-1$仅为上述数据的8/15。

3.3.4. 电磁法[25,26]

电磁法分离同位素的原理和Aston质谱计相同。早在30年代，质谱计就曾被用来制取毫克数量级的一些同位素，如^6Li、^7Li、^{10}B、^{11}B、^{12}C和^{40}K等。1940年Nier用质谱计制得数微克^{235}U，证明它是U的可裂变同位素。二次世界大战期间，美国加州大学根据质谱计原理建成大型

电磁分离器 calutron。1943年，美国在橡树岭建成有1100余台 calutron 的电磁分离装置 Y-12，并制得公斤级的^{235}U作为制造原子弹的装料。1946年美国建成气体扩散法分离^{235}U的工厂，电磁法因成本高而不再用于^{235}U的生产，此后橡树岭的电磁分离器转用于分离专供科研和医学使用的多种元素的同位素。

电磁分离器的工作原理如图8。待分离的同位素混合物（元素或化合物）受热蒸发，进入电离室S内，在那里受电子轰击生成正离子，并被狭缝F_1和F_2间的电位差V加速，形成一束离子流。离子束垂直于磁场方向进入磁感应强度为B的均匀磁场后，将沿着圆形轨道运动，180°偏转后轻、重同位素分别聚焦在离子收集器中。

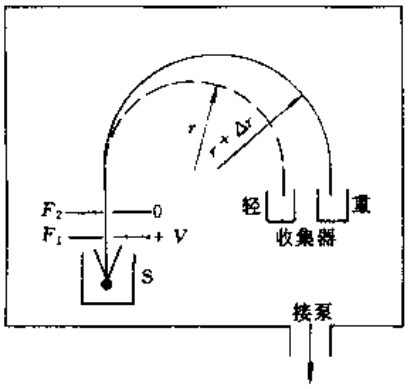


图8 电磁分离器工作原理

根据电磁学理论，轻同位素离子的轨道半径为：

$$r=\frac{1}{B}\left(\frac{2mV}{e}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{25}$$

式中，m为轻同位素组分的质量，e为单电荷离子的电荷量。同理，对于质量为$m+\Delta m$的重同位素组分，其轨道半径为：

$$r+\Delta r=\frac{1}{B}\left(\frac{2(m+\Delta m)V}{e}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{26}$$

对于较重元素的同位素来说，$\frac{\Delta m}{m}\ll 1$。由公式（24）和（25）可得$\frac{\Delta r}{r}=\frac{\Delta m}{2m}$

或
$$2\Delta r=r\frac{\Delta m}{m}=\frac{\Delta m}{B}\left(\frac{2V}{em}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{27}$$

即在特定的B和V条件下，质量分别为m和$m+\Delta m$的同位素离子得到分离。$2\Delta r$表示两种离子分开的程度，又称色散度D。例如，以金属铀为原料分离铀同位素时，设 calutron 的r为122cm，则$2\Delta r$为15.5mm。

电磁分离器主要由离子源、电磁铁、接收器和真空系统组成。离子源由盛放原料的坩锅、加热器、发射电子的灯丝以及聚焦电极F_1和加速电极F_2等组成。接收器由若干个口袋组成，分别接收已经分离并聚焦的同位素离子。电磁分离器内离子束流常高达数十毫安，而一般加速电压为40kV。这样大功率的离子流打在接收器上常引起严重腐蚀。所以接收器常用化学稳定性高，且容易传热又便于加工的石墨制作。

电磁分离器的产量可按下列公式估算：

$$P(\mathrm{mg})=0.0373\mu MI(\mathrm{mA})t(\mathrm{h}) \tag{28}$$

式中P为产量，M为同位素质量数，I为进入接收器的平均离子流，t为接收时间。μ为接收效率，通常在0.3～1.0之间，由被分离同位素性质、接收器结构和分离器运行条件决定。

为在较短时间内获得以克计的产物，离子束强度要达到数十毫安。因此常采用双弧放电室离子源和钨棒引出电极。由于带同性电荷的正离子彼此排斥会分散开，电磁分离器必须采取有效的聚焦措施。当工作物质蒸气压较高时（如CS_2、$TiCl_4$、Hg等），可采用钙泵提高真空度。即采用金属钙蒸气将离子束覆盖，不仅可提高分辨本领提高产品纯度，而且增加离子流强度提高同位素产量。

电磁分离器的分离效率用加浓因数（即头的富集系数）γ表示：

$$\gamma=\left(\frac{x_f}{1-x_f}\right)\Big/\left(\frac{x_0}{1-x_0}\right) \tag{29}$$

式中，x_0为原料的同位素浓度，x_f为产品的同位素浓度。采用高分辨率电磁分离器分离铀和钚同位素时，γ值可达800～1000。采用多次偏转（如经过3次180°偏转）分离器、180°扇形分离器和255°双聚焦分离器都可显著提高同位素产品纯度。电磁分离器的生产效率是指收集到的同位素总量与消耗掉的原料量之比。在大型电磁分离器中分离铀同位素时，效率约为10%～15%，分离其他元素的同位素时效率更低。

3.4. 光化学法[28,29]

由于质量差异，不同的同位素原子或分子变种从低能级激发至高能级时吸收的光子能量（$h\nu$）有差别。若能够选择性地激发同位素混合物中某一种原子或分子，使它发生光化学反应，就可达到同位素分离之目的。为实现光化学法分离同位素必须满足下列条件。① 欲分离同位素的原子或分子至少有一个高分辨（不重叠）的特征吸收峰；② 有适用的光源，其功率、波长、单色性和脉冲持续时间等都必须符合要求；③ 受选择性激发的同位素原子或分子，在其能量转移以前，必须用有效的物理或化学方法将它从混合物中分离。早在30年代初就已成功地实现光化学法分离汞同位素。用含91%^{202}Hg的汞灯发出的253.7 nm的光照射天然汞和水蒸气的混合物，这时^{202}Hg优先吸光发生反应而生成氧化汞，结果氧化汞中^{202}Hg的含量由天然丰度29.7%增浓到35.5%。70年代

后，随着大功率、窄频带波长可调激光器的问世和高分辨率分子光谱学的发展，激光法分离同位素的研究日益受到重视，并取得许多重要成果。

激光分离同位素有以下几种主要方法。

（1）选择性光化学反应　这和老的光化学方法类似，即用激光选择性激发某一种同位素分子使之与工作体系中预先加入的俘获剂分子发生不可逆反应，从而达到同位素分离之目的。例如用 605nm 染料激光照射 ICl 和 C_6H_5Br（溴苯）混合物。这时只有 $I^{37}Cl$ 分子被激发并与 C_6H_5Br 分子反应生成 $C_6H_5{}^{37}Cl$，从而可富集 ^{37}Cl。又如采用 CO_2 脉冲激光照射 H_2S 和 BCl_3 气体混合物，$^{10}BCl_3$ 激发后变得十分活泼能与 H_2S 反应生成 B_2S_3（$2{}^{10}B^*Cl_3 + 3H_2S \longrightarrow {}^{10}B_2S_3 + 6HCl$），从而得到 $^{10}B_2S_3$ 形式的 ^{10}B 产品。

（2）光致预分解　又称选择性光分解，即某种同位素分子AB 被激光照射后跃迁到激发态，随后又迅速自动分解成稳定的较小分子 A 和 B，从而与未分解的其他同位素分子分离。在这方面研究得最多的是甲醛的光分解。用 340～350nm 激光照射甲醛蒸气使其分解为 H_2 和 CO 时，产物是稳定的，且光量子产率接近 1。选择合适条件可实现氢、氧和碳同位素分离，其最大分离系数分别为 180（D/H）、8（$^{13}C/^{12}C$）、9（$^{17}O/^{16}O$）和19（$^{18}O/^{16}O$）。

（3）二次光分解　除上述一次选择性光分解外，还有二次光分解法。见图 9。先用频率为 ν_1 的激光选择性地将某种同位素分子激发至接近离解的能级，然后再用频率为 ν_2 的激光使受激分子离解。例如先用 CO_2 激光照射 NH_3 使 $^{15}NH_3$ 激发，再用紫外光照射使其分解成 N_2 和 H_2，$^{15}N/^{14}N$ 的分离系数可达 4。如果光解产物的化学性质很活泼，则需采取措施防止它们再化合或与未激发分子作用。例如在工作体系中预先加入某种化学试剂（俘获剂），让它与光解产物化合成稳定的物质。以 HCl 为工作物质用二次光分解法分离 $^{35}Cl/^{37}Cl$ 时，为防止光解产物 H 和 ^{35}Cl 再化合，在工作介质中加入 NO，它能更快地与 ^{35}Cl 反应生成 $NO^{35}Cl$，从而实现 ^{35}Cl 的富集。

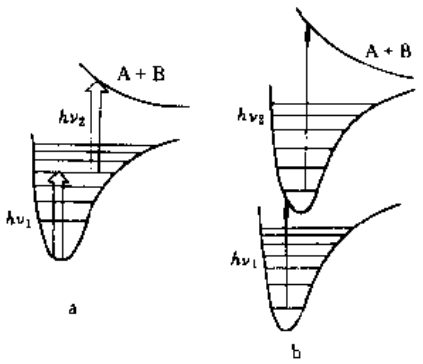


图 9　二次光离解示意图

a. 振动态激发；b. 电子态激发

（4）多级光电离　先用频率为 ν_1 的激光选择性地激发某一种同位素原子，使它跃迁到较高能级，然后再用频率为 ν_2 的激光照射，使激发态原子电离。用电场或磁场把这些离子与中性分子分开，即可得到所需的同位素产品。二次光电离最简单，对于电离能较高的原子可应用三级光电离（见图 10）。目前此法仅应用于原子蒸气体系，已成功地分离了铀、锂和钙等同位素。

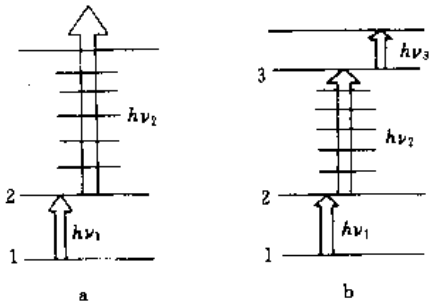


图 10　多级光电离示意图

a. 二级光离解；b. 三级光离解

（5）多光子离解　光子的能量与其波长成反比，要把分子激发并解离常需应用波长短的紫外激光或可见激光照射。但是激光器的电光转化效率又随波长减小而明显下降。多光子吸收现象的发现为解决此矛盾找到了答案。一般的红外光子能量小，不能引起分子离解，但在强红外激光照射下，分子却可连续吸收多个光子而受激解离：例如用脉冲 CO_2 激光照射 SF_6，激光调谐在 $^{32}SF_6$ 振动激发波长上，使 SF_6 接近全部分解，结果剩余气体中 $^{34}SF_6$ 浓缩近 3000 倍。由于红外激光器的电光转化效率高、输出功率大，红外多光子离解法是激光分离同位素诸方法中很有前途的一种方法。用此法曾分离 ^{13}C、^{15}N、^{18}O、^{34}S 和 D 等。

激光法的分离系数大，方法简便，所以激光法分离同位素的前景是很诱人的。美国利弗莫尔实验室使用两台激光器（二级光电离）一次就能把 ^{235}U 的浓度从天然丰度（0.72%）提高到 60%以上。而且激光法分离铀同位素的设备投资和耗电成本都远较气体扩散法或气体离心法为低。目前公开报道的已成功的方法是利用可调波长染料激光照射铀蒸气。但尚无法实现工业化。其一是染料激光器功率太小；另一是使金属铀变成蒸气需要 2100℃高温，而目前还没有能耐此高温又不与铀蒸气发生反应的材料。

4. 同位素分析[30]

4.1. 质谱法

是分析稳定同位素含量（丰度）的最通用和最有效方法，其灵敏度和准确度都远优于其他分析方法。应用最广的是静态同位素质谱计，它的工作原理和电磁分离器相同，基本结构由进样系统、离子源、质量分析器和离子探

测系统4部分组成。此外还有必要的真空系统以及上述各部分要求的电子学部件。现在新型质谱计还配备了电子计算机和控制系统。进样系统的功能是把气体样品送入离子源。离子源把被分析物质变成离子，经过电极系统加速并聚焦成具有一定能量的离子束。分析气体样品常采用电子轰击离子源，离子的能量分散度为10^{-1}～1eV；而分析固态样品多用热表面电离源，能量分散度为10^{-1} eV。质量分析器是仪器的心脏，应用最广的是60°或90°扇形均匀磁场单聚焦分析器。质荷比相同的离子在磁场中沿着半径相同的圆弧运动，实现离子按质荷比分离。选择合适的磁场几何尺寸，使得离子运动与其入射方向无关，可将具有一定张角的离子束会聚起来，实现方向聚焦。为适应不同用途，可制成小型轻便的气体分析器，也可制成分析重同位素的大型分析器。常用的电探测器是法拉第筒静电计探测器，收集的离子束通过10^{9}～$10^{12}\Omega$高电阻产生电压信号，经静电计-记录仪系统进行测量。采用双收集器系统进行双束补偿法测量，可以直接给出同位素的丰度比值，测量精度更高。法拉第筒静电计探测器的灵敏度为10^{-15}A。同位素质谱计主要用于同位素丰度比的测定，工作物质（即被分析样品的化学形式）形态单纯，谱峰简单容易辨认，一般不要求仪器具有较宽的质量范围和很高的分辨率；但却要求它有较高的探测灵敏度、丰度灵敏度和精确度。探测灵敏度是指仪器检测所需的最小样品量，做常规同位素分析时，一般需微克量级的样品；但分析稀少的宇宙物质、地质样品或某些生物样品时，则要求仪器的探测灵敏度达到纳克或皮克。丰度灵敏度是仪器所能检测相邻两同位素（质量数相差1）最大丰度比值的度量。常规同位素分析一般对丰度灵敏度的要求为10^{4}，在测定超纯或低丰度同位素时，则要求达到10^{6}～10^{9}。质谱测量的精确度依赖于测量信号的强度、信号涨落幅度和质谱计的稳定性以及测量方式。随着电子技术的发展和计算机系统的应用，测量精度日益提高。据报道质谱法测量的精度最高可达0.002%。要准确测量同位素丰度比值还需解决一系列问题，这包括样品制备过程的同位素效应、离子源中的分馏效应（由质量差别引起的样品分馏效应、加速电压效应和辅助磁铁效应）、探测倍增器的质量歧视效应、记忆效应以及本底与杂质峰的叠加干扰等。将未知样品与由已分离同位素配制而成的标准样品进行比较测定，可以大大提高质谱分析的准确度并得到同位素丰度的绝对值。

4.2. 核磁共振法[31]

利用某些同位素的特征核磁矩来测定其含量。具有偶数质子和偶数中子的原子核（如^{4}He、^{12}C、^{16}O、^{32}S等），其自旋量子数I为零，没有核磁矩。其他各种核的I都不等于零，称为有旋核；它们自旋时，同时产生角动量矩$\vec{P}$和磁矩$\vec{\mu}$，二者与自旋量子数I有如下关系。

$$\vec{P}=\sqrt{I(I+1)}\frac{h}{2\pi} \tag{30}$$

$$\vec{\mu}=\gamma\cdot\vec{P}=\gamma\sqrt{I(I+1)}\frac{h}{2\pi} \tag{31}$$

式中γ称为旋磁比，h为普朗克常数，不同的原子核有其特征的γ值。有旋核在外磁场中有$2I+1$个取向，每种取向代表该核在磁场中的一种能量状态。例如质子^{1}H的I为$\frac{1}{2}$，在外场中有$(2\times\frac{1}{2}+1)=2$个取向，其角动量$\vec{P}$在外场B_0方向的投影$\vec{P}_B$为$m\frac{h}{2\pi}$。而核磁矩在外磁场中的能量改变量为：

$$-\vec{\mu}_B\cdot\vec{B}_0=-\gamma\cdot m\frac{h}{2\pi}\cdot\vec{B}_0 \tag{32}$$

^{1}H核的磁量子数m为1/2和−1/2，分别代表低能级和高能级，二者的能量差为$\gamma\cdot\frac{h}{2\pi}\cdot\vec{B}_0=2\vec{\mu}_B\vec{B}_0$。当有某种频率的电磁辐射（光）提供这能量时，核磁子就从低能量状态$\left(m=\frac{1}{2}\right)$跃迁到高能量状态$\left(m=-\frac{1}{2}\right)$，或者说从一种取向变成另一种取向，这就是核磁共振。这时核磁子所吸收的电磁辐射的频率应为$\nu_{射}=\frac{\gamma B_0}{2\pi}$，即核磁体系的共振频率正比于外场强度$B_0$，并与该核的具体性质（反映在旋磁比$\gamma$值上）有关。显然不同磁矩的同位素核的磁共振频率不同，而共振吸收的功率大小与核的数量成正比。用核磁共振法测量浓重水或氘代溶剂中的微量氢，精密度可达±0.01%或更高。核磁共振法也可用于分析^{13}C、^{15}N等同位素。

4.3. 光谱法[32,33]

分析同位素含量，可以利用不同系列的光谱带。早在1924～1929年用分子光谱法就陆续发现了^{13}C、^{15}N、^{17}O和^{18}O的存在，这在当时的质谱仪上还是难以观测到的。1931年利用原子光谱发现了^{203}Tl和^{205}Tl以及^{204}Pb。1932年利用原子光谱发现了D。在分子光谱中同位素位移比较大，用中型色散的光谱仪很容易辨认出。所以同位素光谱分析多数使用分子光谱。例如当前世界各国广泛应用发射光谱法测定^{15}N的浓度。样品被转化成氮气，其中有$^{14}N_2$、$^{14}N^{15}N$和$^{15}N_2$三种分子；由于同位素效应它们的发射光谱稍有差异，测定这些光谱线的强度就可计算出^{15}N的浓度。发射光谱法还可分析CO_2中的^{13}C浓度。和质谱法及核磁共振法相比，光谱法所需设备简单、投资少，但测量精确度较差，约为±1%。

4.4. 水的同位素分析

它在同位素分析中占有特殊地位，这不仅是由于重水生产中工艺控制的需要，而且在同位素地球化学以及其他学科中应用氘和^{18}O作示踪原子的研究工作都会遇到这一问题。质谱法是分析水中氢氧同位素组成的基本

方法，常用的工作物质分别为氢气和二氧化碳。把水样转化成氢常用化学分解法，该法是使水蒸气与灼热的金属（铀、锌、镁等）反应转化为氢；为避免动力学同位素效应的影响，要求转化率达百分之百。其中以 400～600℃用铀屑转化最理想。除化学分解法外，还可用交换平衡法。令水样和少量氘丰度相近的氢气在平衡瓶中在铂催化剂作用下达到同位素交换平衡：

$$H_2O_{(l)}+HD_{(g)}\rightleftharpoons HDO_{(l)}+H_{2(g)} \quad (33)$$

或

$$HDO_{(l)}+D_{2(g)}\rightleftharpoons D_2O_{(l)}+HD_{(g)} \quad (34)$$

然后分析氢气中氘含量，根据已知的平衡常数值即可计算出水样的氘浓度。分析水中氧同位素组成可用化学法或同位素交换法制取 CO_2 作工作物质。前者用 BrF_5 把水样定量转化成 O_2，再与赤热的碳反应生成 CO_2；后者则利用下列交换平衡反应：

$$H_2{}^{18}O_{(l)}+C^{16}O_{2(g)}\rightleftharpoons H_2{}^{16}O_{(l)}+C^{16}O^{18}O_{(g)} \quad (35)$$

除质谱法外，密度法[34]也是分析水的同位素组成最实用的方法，它所需仪器设备简单，而且测量精度较高。在 298K 时，水中氘浓度与其相对密度 d_{298}^{298} 有下列关系：

$$\text{mol\%}D_2O=\frac{924.70(d_{298}^{298}-0.999984)}{1-0.033(d_{298}^{298}-0.999984)} \quad (36)$$

此公式仅适用于水中氧同位素为正常组成，否则需对氧同位素组成的变化加以校正。测量水样密度主要有密度瓶（比重瓶）法、落滴法和浮沉子法。密度瓶法可直接测定任何氘浓度的水样，也是确定成品重水氘含量的基准方法，并为其他的氢同位素分析方法提供标准水样。常用的密度瓶由熔融石英或硬质玻璃制成，体积为 5～30mL。用 25mL 密度瓶测定水样中氘浓度可精确至 0.01 原子%D。落滴法是使一小滴水样在一个互不相溶的有机介质中降落，其降落速度与水样和介质的密度差成正比（温度及水滴半径恒定）。用密度瓶法配制已知氘浓度的标准水样系列，分别测定其降落速度并作图得到操作曲线，再测未知水样的降落速度即可求其氘浓度。落滴法要求温度恒定在 0.01K 以内，一般用于 0%～5%D 的低浓重水分析，精确度可达 0.01 原子%D，其优点是所需水样很少，约 0.1mL 即可，浮沉子法适用于研究天然水同位素丰度的涨落，精确度可达 0.2γ（1γ=10^{-6}g/mL），相当于 0.0002%（原子）D。浮沉子法要求恒温到±0.001K，所需水样约 2mL。用特制浮沉子也可测定高浓重水的氘含量。采用任何密度法进行同位素分析时，水样纯化都极端重要。在水样纯化过程中不仅要除净杂质，而且要保证其同位素组成不变。通常根据电导率来估计水样纯度，密度瓶法和落滴法要求水样电导率小于 $1\times10^{-6}S\cdot cm^{-1}$；浮沉子法要求小于 $2\times10^{-6}S\cdot cm^{-1}$。红外光谱法[35]适用于高浓重水氘含量的分析。其原理是重水分子中氘被氕取代将引起振动能级改变，因而红外吸收峰发生位移。通常选用波长为 3μm 附近波段，此时 HDO 的吸收峰顶在 2.93μm 处，而 D_2O 在相应位置为一吸收谷。在实际工作中可以采用 3μm 附近的单色红外分析器，测定已知氘浓度的标准水样的吸光率，制定操作曲线，再用来测定未知重水样品中的氘浓度。在这波段范围内 ^{18}O 浓度的变化不发生干扰。气相色谱法[36]也可用于氢氘分析，测定全部浓程的氘含量。用普通钢瓶氢作载气和室温下的分子筛柱，可得到 HD 和 D_2 两个峰。在低浓时只 HD 一个峰，由于没有 H_2 峰相比较，需用已知浓度样品作标准，用定体积进样，由 HD 峰高求得样品的氘浓度。分析高氘浓样品时，由 HD 峰高求得样品的氘含量。当样品氘含量接近 100%时，测量精度可达±0.005%D。在测量天然浓度附近的样品时，需用高灵敏度热导检测器，并应测定载气氢中氘的准确含量（可用无氘氢标定，出负峰）。分析浓度 0.1%D 以下的样品，精度可达±0.001%D。用气相色谱法分析氢中氘含量，快速而灵敏，设备投资少，操作简便，在重水工厂中可用作控制分析。分析水样中氘含量时，需先将水样转化为氢气样品，转化方法与质谱用样品的转化方法相同。在重水工厂中有时用 CaH_2 将水样转化成氢，当然要先用标准水样系列制作出浓度-峰高工作曲线，再进行未知样品的测定。

5. 稳定同位素的应用

5.1. 核　能

将铀中的 ^{235}U 富集到约 3%后，可作为轻水反应堆的核燃料。裂变产生的快中子要变成热中子后，才能再被 ^{235}U 核俘获并引起裂变。氘核（质子）的质量与中子相等，对中子减速效果最好。但氘核吸收热中子太强，用轻水作减速剂的反应堆必须采用 ^{235}U 丰度的 3%的浓缩铀作燃料，才能维持链反应。氘核减速中子的效率比氘核稍差，但它几乎不吸收中子。因此用重水作减速剂的反应堆可用天然铀作燃料。一座发电量为 600MW 的重水型核电站约需 460t 氘浓度为 99.75%的重水，每年还需补充 1～6 t 99.80%的重水以解决其稀释问题。此外，^{10}B 作为中子吸收材料，用于制作反应堆的控制棒和中子计数管。^7Li 不吸收中子，在核反应堆中可用作冷却剂，^7LiOH（^7LiOD）则用于调节轻水（重水）减速剂的酸度。

在物理、化学及生物研究中，同位素作为示踪原子是非常重要的。放射性同位素易探测，因而被广泛用作示踪原子。而稳定同位素在许多情况下也是不可代替的。例如氧、氮等元素都没有半衰期较长的放射性同位素。在生物、医药或农学研究中，某些放射性同位素因对试验对象或环境有害而限制使用。近年随着红外光谱仪和核磁共振波谱仪，尤其是气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）逐渐普及，^{13}C、^{15}N、^{17}O、^{18}O 及 D 的应用也日益广泛。

5.2. 物理学方面

是应用稳定同位素品种最多的领域。1946 年以后，

正是物理学上这一需要促使美国决定保留原用于分离^{235}U的部分电磁分离器，用来生产各种浓缩的稳定同位素。在核物理研究中，稳定同位素用作靶材料。为排除同位素杂质的影响，常需采用高度富集的核素，正如研究化学反应时必须采用纯试剂一样。高纯度的稳定核素还用作轰击靶材料的粒子。其中最重要的是^{2}D和^{3}He，此外还有^{13}C、^{15}N、^{17}O、^{18}O、^{48}Ca和^{136}Xe等。在中子物理研究中，公斤级的^{6}Li用作中子衰减器，而用^{56}Fe作中子窗可得到(24.3±1) keV的单色中子流。穆斯堡尔谱[37]具有极高的能量分辨本领，是研究固态物质微观结构的有力手段。为提高穆斯堡尔核对低能γ射线的共振吸收，在样品中采用稳定同位素增丰可以提高实验精度、缩短测量时间，甚至使原来难以进行的实验得以实现。在不含穆斯堡尔原子的样品中适当加入穆斯堡尔同位素作探针，可以扩大穆斯堡尔谱学的应用范围。另外，制备穆斯堡尔源也需用稳定同位素。例如，最常用的穆斯堡尔源是^{57}Co (EC，$T_{1/2}=271d$)，它是^{57}Fe的母核，是用回旋加速器加速氘核轰击铁靶通过^{56}Fe (d，n)^{57}Co反应制备的。另一常用的穆斯堡尔源^{119}Sn则是用反应堆的热中子束照射高浓缩的^{118}Sn，通过^{118}Sn (n，γ)^{119}Su反应制得的。

5.3. 化学方面

稳定同位素在化学研究中也占有重要地位。准确测定多同位素元素的原子量是重大课题。若某元素E含有两种同位素，则其原子量为$A(E)-f_1M_1+f_2M_2$。f_1和f_2分别为两同位素的原子分数。同位素质量M_1及M_2可用高分辨质谱仪通过质量双线法精确测定，有效数可达9位。因此原子量的测定工作就是要测准f，而f则由两种同位素的丰度比R_{M_1/M_2}计算求得。近年来，中国科学家张青莲[38]等采用高富集同位素，通过化学纯制和精密称量配制同位素标准溶液以测定质谱计的校正因数，从而能求得同位素比的真值，进而计算得出锑、铈和铕的准确原子量。这些数据分别于1993年和1995年被国际原子量委员会采用为原子量新标准。在此之前，张青莲等还采用精密质谱法测定铟和铱的原子量，分别于1991年和1993年被审定为新的标准值，但由于采用校准法，不确定度稍差。显然高富集度同位素是准确测定原子量的物质基础。在有机化学方面[39]，曾用$CH_3{}^{18}OH$与苯甲酸反应生成含有^{18}O的酯，这证明羧酸在酯化时提供羟基。将乙酸戊酯在碱性条件下用$H_2{}^{18}O$水解，得到含^{18}O的乙酸负离子，这证明酯水解时是酰氧键断裂。与卤素、氧、硫、硒、碲、氮、磷等原子相连的氢很容易与重水中的氘发生同位素交换；在某些有机化合物中因受活化基团影响，α碳上的氢也可以交换。在核磁共振氢谱中常利用这一特性来判断氢原子的位置。在相同条件下，分别采用C_6H_6和C_6D_6进行一元取代反应，二者反应速度相同。这表明反应是分两步进行的，即取代基先和苯环上碳原子结合形成中间体(这是速控步骤)，然后再失去氢原子。因为假若取代基与苯环上碳原子的结合与碳原子上氢的离去同时进行，由于C-H键比C—D键较易断裂，该反应应该表现出较大的动力学同位素效应，而这与实验结果不符。研究动力学同位素效应还能确定消除反应的机制并推测其过渡态的结构。

5.4. 生命科学方面[40~43]

稳定同位素的应用也十分广泛。DNA(脱氧核糖核酸)是生物遗传的物质基础。1953年J. Watson和F. Crick提出了DNA分子结构的双螺旋模型，并推测DNA复制机理为半保留复制，即每个子代DNA分子中一股是新合成的，而另一股则来自其母体DNA分子。1957年M. Meselson和F. Stahl[44]将大肠杆菌放在以$^{15}NH_4Cl$为唯一氮源的培养基中繁殖几代，制得^{15}N-DNA。然后将此含^{15}N-DNA的大肠杆菌突然转移到只含^{14}N的培养基中，其目的是弄清在几轮复制后，^{14}N和^{15}N在DNA分子中的分布。由于^{14}N-DNA和^{15}N-DNA分子在密度上约差1%，采用密度梯度沉降平衡技术可以把他们明确地分开。把大肠杆菌由^{15}N介质转移到^{14}N介质中繁殖一代后，分离得到一条DNA区带，其密度正好位于^{14}N-DNA和^{15}N-DNA密度中间。没有得到^{15}N-DNA区带，这表明在复制中亲代DNA不能作为完整的单位保留下来。同时，亦未得到^{14}N-DNA，这表明所有子代DNA分子都由其母体中获得部分原子。繁殖二代以后，出现了数量相等的两条DNA谱带，一是杂化DNA，另一是^{14}N-DNA。因此得出结论：复制时每个DNA分子中的氮被平均分配在二条连续的亚单位上；每一子代分子接受其中一个亚单位；亚单位在多次重复后仍能保存下来。Meselson和Stahl的实验结果证实了Watson和Crick的DNA复制模型。稳定同位素也是研究天然有机物的生物合成和代谢转变的有力工具。例如，用双标记乙酸($^{14}CH_3{}^{13}COOH$)与大鼠肝片保温一段时间，然后由肝脏中提取胆固醇。利用有机化学降解方法可以区分胆固醇分子中的每一个碳原子。实验结果表明，胆固醇中所有碳原子皆来自乙酸，其中15个碳原子来源于乙酸的甲基，另外12个碳原子来源于羧基。应用现代核磁共振技术可以直接测定代谢分子中^{13}C或^{15}N等标记原子的位置，这比放射性核素示踪法方便得多。用双标记甘氨酸($H_2{}^{15}N{}^{13}CH_2COOH$)作动物实验表明，在血红蛋白的卟啉中，每个吡咯环上的α碳和次甲基桥上的碳原子都来自甘氨酸的α碳，而所有氮原子则来源于甘氨酸的氨基。给小鼠喂食氘代硬脂酸数日以后，由其体内脂肪中分出的不饱和脂肪酸含有大量氘；喂食氘代油酸给小鼠后，可由其体内分出氘代硬脂酸。这表明饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸在动物体内可以互相转化。用^{15}N标记的氨基酸作人体代谢动力学实验证明，体内肝蛋白的半寿期仅为

7d。而血红蛋白则比较特殊，给人食用^{15}N标记的甘氨酸以后，血红蛋白中^{15}N含量在25d内不断上升，随后在100d内几乎不变，接着突然下降。这表明血红蛋白或整个红细胞有一定的寿命，对人来说约为130d。应用D、^{13}C和^{15}N的大量研究工作证明，人体内一切复杂成分（如脂肪、蛋白质、糖类、氨基酸、核酸、肌酸及嘌呤等）都在不断而迅速地合成与分解。对成年人来说，各种代谢物的总量经常处于平衡状态，这就称动态平衡。利用氘标记化合物的动力学同位素效应可以确定生物合成中的速控步骤。例如，甘油转变成肝糖原包括许多步反应，需要多种酶参加，用甘油-1-d_1代替普通甘油饲喂动物时生成糖原要慢得多。这表明磷酸丙糖异构酶催化的C-H键断裂反应是决定速度的最慢一步。稳定同位素标记化合物还可以用于同位素稀释法分析。例如，给人饮用一定量D_2O或$H_2{}^{18}O$，待其扩散到全身后测定血液中D或^{18}O浓度，从稀释倍数即可算出全身水量。胆固醇-2,2,3,4-d_4、甘油-1,1,2,3,3-d_5软脂酸酯或三油酸酯、尿素-1,3-$^{15}N_2$和葡萄糖-d_7等都是分析相应代谢物的内标准。^{13}C标记的苯巴比妥也曾用作测定生物样品中苯巴比妥浓度的内标。在药理学研究中，同位素标记药物可用于测定其生物利用度。例如，给人口服某种药物的同时，静脉注射该药的^{13}C标记物，然后收集一系列血样或尿样，测定标记与非标记药物的浓度即可比较两种给药途径的生物有效性。这种实验方法显然比先试一种给药途径再于1～2周后另试第二途径的交叉药物实验更好。这不但只需要收集一批样品，而且避免了因不同时间给药人体变化引起的差异。利用氘取代氕的动力学同位素效应可以增加某些药物的药效并降低其毒副作用。这是应用氘的一个新领域。例如，3-氟-丙氨酸具有抗菌作用，用氘取代C-2上的氕后，由于同位素效应它在体内代谢减慢，因而能延长其有效作用时间。又如用C_2D_5-代替抗心律不齐药"利多卡因"中N原子上的C_2H_5，不仅可提高口服投药的生物利用率，而且因N原子上脱乙基变慢而降低副作用。非创伤性的$^{13}CO_2$呼气测定法在临床诊断上应用日广。其原理是病人的某种代谢功能异常时，氧化某种特定^{13}C标记物将比正常人更慢或更快。呼气中$^{13}CO_2$含量反映体内酶促氧化反应的速度和程度。例如，半乳糖代谢主要在肝脏中进行，^{13}C标记半乳糖经口服后被氧化为$^{13}CO_2$的速度可作为肝功能异常的灵敏指标。肝硬变病人口服标记半乳糖90min内$^{13}CO_2$的平均生成率仅为正常值的⅓～½，而且呼气中$^{13}CO_2$高峰的出现比正常人晚1h。此法比用其他生化检验法能更好地反应肝功能失调。除D、^{13}C、^{15}N、^{17}O及^{18}O外，近年来^{56}Fe、^{50}Cr、^{46}Ca和^{48}Ca等较重元素的稳定同位素也已用于医学研究。把稳定同位素示踪技术和活化分析结合，其灵敏度不亚于放射性同位素示踪。这特别适用于儿童和孕妇的临床实验。例如，将病人的红细胞用^{50}Cr标记后经静脉注入体内，于一定间隔时间采取血样，经中子活化后测定^{51}Cr（$T_{1/2}$=27.7d）的γ射线强度，从放射性消失曲线可求出红细胞的半减期。此法曾用于诊断孕妇的溶血性贫血。采用^{46}Ca或^{48}Ca作示踪剂可研究儿童的各种骨病。经热中子活化成^{47}Ca（$T_{1/2}$=4.5d）或^{49}Ca（$T_{1/2}$=8.7min），测量它们的放射性即可知样品中^{46}Ca或^{48}Ca的精确含量。根据示踪动力学实验可计算人体内的可混合钙库、钙库中钙的半减期及更新率、钙的日排出量、骨生成率及吸收率、胃肠道中钙吸收率及全身钙平衡的正负值等。由^{196}Hg经中子活化制成的^{197}Hg对脑瘤的早期诊断十分有效。此外，将^{10}B经静脉注入人体后，它将聚集在脑瘤中，在热中子照射下通过^{10}B（n，α）^{7}Li核反应而产生α粒子，这种α粒子能就近破坏癌细胞产生疗效。

5.5. 农学研究方面[45,46]

稳定同位素的应用十分重要。它们没有放射性，使用安全。氮是肥料的三要素之一，用^{15}N示踪技术研究水稻，实验结果表明，不同氮肥品种和不同深浅施肥方法对生物产量影响不大，氮素的去向是：损失>作物吸收>土壤残留。对旱田作物的实验表明，采用肥料造粒、深层施肥、氮磷肥配合使用及分期施肥等技术都可提高氮肥利用率。而使用增效剂能抑制土壤中亚硝化细菌活动，减缓氨态氮向硝基氮转化，从而减少淋溶损失延长肥效。此外，应用^{15}N示踪技术还研究过其他经济作物和桑、茶及果树等对氮肥的利用率；研究过微生物固氮的机理和计算固氮量。以^{15}N作示踪原子的同位素稀释法可以测定土壤肥力（Nkg/ha）。在研究植物光合作用时，^{13}C和^{18}O是很有用的工具。1941年刚制备出富集了^{18}O的水，即被用于研究光合作用，并证明所释放的氧确实来源于水。

5.6. 环境科学方面[47]

CD_4和$^{13}CD_4$是研究大气传播和扩散的最有效的长距离（100～2500km）大气示踪剂。它们的天然丰度极低而检测灵敏度高，故所需投放量很小。由于长期使用四乙基铅作汽油抗爆剂，汽车排气已使大气中铅浓度比原始大气高10^4～10^5倍；而且在海洋300m深范围内的海水中，铅含量为深水中的10倍。用高富集^{208}Pb作标记物，采用同位素稀释法进行PbS的质谱分析，可检测出10^{-10}～10^{-11}g铅。以^{106}Cd和^{204}Pb作稀释剂，应用同位素稀释法也可测定镉和铅的含量。

5.7. 地学领域方面[48]

稳定同位素在地球化学中正起着日益积极的作用。今天世界上有100多个实验室作矿物、岩石及水体中氢、碳、氧、硫及硅等元素的同位素分析。为进行质谱分析，上述元素均需转化为适当的气体形式，如：氢（H_2）、碳

(CO_2)、氧 (CO_2 或 O_2)、硫 (SO_2 或 SF_6)、硅 (SiF_4)。质谱测定重同位素对轻同位素的丰度比值 R，并按下式换算成 δ 值：

$$\delta_{样品} = \left(\frac{R_{样品} - R_{标准}}{R_{标准}} \right) \times 10^3‰ \qquad (37)$$

硫、碳、氧及氢的同位素分析的国际标准见表7。陨石、月岩是把地球以外的物质标本，对它们的 δ_D、$\delta^{18}O$ 和 $\delta^{34}S$ 测定表明，陨石、月球与地球的原始稳定同位素组成很接近，它们有着成因上的联系。

表7 硫、碳、氧、氢同位素的国际标准

元素	标准物质	标准缩写	δ,‰值
硫	美国卡浓迪阿布洛铁陨石中的陨硫铁相	CDT	$\delta^{34}S=0.00$
碳	美国南加利福尼亚白垩纪 Pee Dee 层箭石	PDB	$\delta^{13}C=0.00$
氧	标准平均洋水	SMOW	$\delta^{18}O=0.00$
氢	标准平均洋水	SMOW	$\delta_D=0.00$

1947年，Urey 曾计算同位素交换反应的平衡常数：

$$H_2{}^{18}O + C^{16}O_3^{2-} \rightleftharpoons H_2{}^{16}O + C^{16}O_2{}^{18}O^{2-} \qquad (38)$$

在0℃时为1.035，在25℃时为1.031，相当于每1℃变化约为0.2‰。Urey 提出测定沉积碳酸盐中 ^{18}O 丰度来估算沉积温度的方法。这个被称为氧同位素地质温度计的方法可用来测定古海洋的温度，它要求沉积碳酸盐与海水达到氧同位素平衡，而且氧同位素组成被保存下来。经系统研究发现，软体动物和有孔虫能很好地用于新生代古温度测定。水参与各种地质作用，研究水的同位素组成在地球化学中有重要意义。海水的同位素组成变化主要与蒸发有关。一般地说，盐度增高海水的 δ_D 和 $\delta^{18}O$ 也增高，表层海水的 δ_D 和 $\delta^{18}O$ 都比深部高，而赤道地区因蒸发强烈，表层海水的 δ_D 和 $\delta^{18}O$ 又高于高纬度地区。大气降水包括雨、雪、冰、溪流、河水、湖水及大部分低温地下水，它们是新近参加过大气循环的水。雨水的同位素组成变化很大，高纬度、高海拔和低气温都使雨水中氘和 ^{18}O 含量减小，且 δ_D 和 $\delta^{18}O$ 呈线性关系，二者皆为负值。这是因为大气中的水汽与液态水处于同位素平衡时，氘和重氧都在液相中富集，随着水蒸气不断凝结成雨滴下落，水蒸气中的氘和重氧含量也不断下降(瑞利凝结)。中国曾测定珠穆朗玛峰地区冰、雪、水中氢氧同位素组成，随着海拔升高水的 δ_D 和 $\delta^{18}O$ 值也逐渐降低。珠峰峰顶新雪的 δ_D 约为 $-208.7‰$，$\delta^{18}O$ 为 $-25.76‰$。地下热水大多来源于当地的雨水，其 ^{18}O 变化可以解释为这些雨水在再循环过程中与岩石发生同位素交换的结果；由于雨水的 $\delta^{18}O$ 值较低，交换后 $\delta^{18}O$ 值往往增高。测定地下热水和地表热泉的 $\delta^{18}O$ 值，可以估算地壳深处的温度。地球上不少元素的同位素组成变化还与生物体系的分馏作用有关。测定石油和天然气中碳和硫的同位素组成以及油田水的氢氧同位素组成，有助于了解石油和天然气的成因和转化，对储油构造和油气田作出正确评价。地球上不同来源的 ^3He 丰度变化可达8个数量级，这主要是因为初始的氦(含0.01%～0.1% ^3He)与来自天然 α 放射体的纯 ^4He 再混合的结果。^{40}K 和 ^{87}Rb 等放射性核素的半衰期很长，精确分析矿石中这些核素及其衰变产物的含量即可计算出该矿石生成的年代。例如，^{40}K 的 $T_{1/2}$ 为 1.28×10^9a，β^- 衰变占89.3%生成 ^{40}Ar；采用高富集的 ^{38}Ar 或 ^{36}Ar 作稀释剂经过同位素平衡后，再用质谱计分析其同位素组成，即可得出 ^{40}K 衰变生成的 ^{40}Ar 量。再用其他方法精确测定 ^{40}K 量即可算出含 ^{40}K 矿石的生成年代。这就是钾-氩法测定地质年代的原理。根据同样原理，高富集度的 ^{84}Sr 和 ^{86}Sr 在铷-锶法测定地质年代中也得到应用。近年在同位素地质学上有一重大发现，即大约18亿年前，在现今非洲加蓬的一个铀矿曾出现过一座天然核反应堆。当时该铀矿中 ^{235}U 的丰度曾达到约3.1%，足以维持以普通水作中子减速剂的链反应。支持这个论点的证据是，该矿区 ^{235}U 的丰度异常低，而且某些元素(例如钕)的同位素组成呈现典型的铀裂变产物特征，而与其在地壳中的正常同位素组成相差很远。

5.8. 其他用途

(1) 在考古学上　精确测定人骨胶原的 $\delta^{13}C$ 值，可以得到有关史前人饮食中海洋与陆栖动物蛋白质相对比例的信息。

(2) 在食品科学方面　精确测定 $\delta^{13}C$ 值还可鉴别某些食用天然香精和名贵酒类的真伪。

(3) 测定野生动物组织的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ (碳同位素标准物为PDB，氮同位素标准物为大气中的 N_2)，可以知道其食物来源。

参考文献

[1] Holden, N. E., *Pure & Appl. Chem.*, **52**, 2362 (1980).

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 13, p. 840, 1978.

[3] 卢希庭等编，《核素数据手册》，6～375页，原子能出版社，北京，1981年。

[4] 郭正谊，《无机化学丛书·第十七卷·稳定同位素化学》，21页，科学出版社，北京，1984年。

[5] Benedict, M., Pigford, T. H., "Nuclear Chemical Engineering", pp. 379～382, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1957.

[6] 同[5], pp. 384～386.

[7] 同[5], pp. 386～393.

[8] 同[4], 277页。

[9] 同 [4]，283 页。
[10] 同 [2]，p. 850.
[11] Thode，H. G.，Urey，H. C.，*J. Chem. Phys.*，**7**，34 (1939).
[12] Urey，H. C. et al.，*J. Chem. Phys.*，**8**，532 (1940).
[13] Spindel，W.，Taylor，T. I.，*J. Chem. Phys.*，**23**，981 (1955).
[14] 同 [13]，**24**，626 (1956)。
[15] 同 [4]，284 页。
[16] London，H. (ed.)，"Separation of Isotopes"，pp. 146～150，George Newnes Ltd.，London，1961.
[17] 杨国华、曾权兴，《稳定同位素分离》，123～134 页，原子能出版社，北京，1989 年。
[18] 同 [17]，278～299 页。
[19] 同 [4]，313 页。
[20] 同 [2]，p. 854.
[21] J. 维拉尼著，陈聿恕等译，《同位素分离》，159 页，原子能出版社，北京，1983 年。
[22] 同 [16]，p. 249.
[23] 同 [21]，80 页。
[24] 同 [21]，78 页。
[25] 同 [2]，p. 844.
[26] 同 [16]，pp. 437～474.
[27] 同 [4]，304 页。
[28] 同 [17]，207 页。
[29] 同 [4]，272 页。
[30] 赵墨田，《核技术及其在生物医学中的应用丛书·稳定同位素分析法》，13 页，科学出版社，北京，1985 年。
[31] 唐恢同，《有机化合物的光谱鉴定》，240 页，北京大学出版社，北京，1992 年。
[32] 同 [30]，73 页。
[33] 上海化工研究院^{15}N 光谱组，"光谱法测定^{15}N 同位素"，稳定性同位素，(1)，49 (1980)。
[34] А. И. 沙登史坦等著，纯冰译，《水的同位素分析》，39 页，科学出版社，北京，1960 年。
[35] 同 [4]，121 页。
[36] 倪葆龄、周锡熄，"质谱法和色谱法分析天然水中的氘含量"，稳定性同位素，(1)，36 (1982)。
[37] 夏元复，"稳定同位素在穆斯堡尔谱学研究中的作用"，稳定同位素，(2)，1 (1983)。
[38] 张青莲，"漫谈原子量的质谱法测定"，大学化学，**10** (6)，22 (1995)。
[39] 盛杯禹，"稳定同位素在有机化学中的应用"，稳定同位素，(1)，1 (1983)。
[40] 王世真、华复一，"稳定核素在医学中的应用"，稳定性同位素，(1)，2 (1982)。
[41] 沈文梅，"稳定同位素在生命科学中的应用"，稳定同位素，(4)，1 (1984)。
[42] 蒋中华，"稳定司位素在药物学和医学中的应用"，稳定性同位素，(1)，48 (1981)。
[43] 王世真，可活化稳定核素示踪技术及其在生物医学中的应用，稳定同位素，(3)，1 (1984)。
[44] 桑士良、刘望夷，稳定同位素应用于生命科学的一个范例——Meselsen-Stahl 实验简介，稳定性同位素，(1)，44 (1981)。
[45] 徐冠仁，应用核素给农业带来巨大效益，稳定同位素，(2)，1 (1986)。
[46] 邝炎华，国外稳定同位素^{15}N 在农业科学研究中的应用，稳定同位素，(2)，6 (1986)。
[47] 廖消伟，稳定性同位素在环保研究中的应用，稳定性同位素，(2)，50 (1981)。
[48] 刘裕庆，稳定同位素在地学领域中的应用研究，稳定性同位素，(1)，56 (1982)。

基本参考文献

1. А. И. Бродский，"Химия изотопов"，Изд. АНСССР，Москва，1957.
2. А. М. Розен，"Теория разделения изотопов в колоннах"，Атомиздат，Москва，1960.
3. Hurst，R.，Mclain，S. (ed.)，"Progress in Nuclear Energy · Series Ⅳ · Technology and Engineering"，vol. 1，Chap. 1，Pergamon Press Ltd.，London，1956.
4. Kistemaker，J.，Bigleisen，J.，Nier，A. O. C. (ed.)，"Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation"，North-Holland，Holland，1957.
5. Kirshenbaum，I.，"Physical Properties and Analysis of Heavy Water"，Mc Graw-Hill Book Company，Inc.，New York，1951.
6. 张青莲，"重水分析法的研究"，高等教育出版社，北京，1959 年。
7. McDowell，C. A.，"Mass Spectrometry"，McGraw-Hill Book Company，Inc.，New York，1963.
8. Рогинский，С. З.，Шноль，С. Э.，"Изотопы в биохимии"，Изд. АНСССР，Москва，1963.
9. Рогинский，С. З.，"Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций"，Изд. АНСССР，Москва，1956.
10. Дж. 霍夫斯著，丁悌平译，"稳定同位素地球化学"，科学出版社，北京，1976 年。

tongyou

桐　油　Tung oil

见干性油。

tong
铜 Copper

周洪武 北京有色金属研究总院
毛月波 北京有色金属研究总院
李春梅 北京有色金属研究总院

1. 概述 …… 356
2. 性质 …… 356
2.1. 物理性质 …… 356
2.2. 化学性质 …… 357
3. 资源 …… 357
3.1. 铜矿物 …… 357
3.2. 铜矿床 …… 357
3.3. 铜储量 …… 358
3.4. 海底矿物 …… 358
4. 采矿 …… 358
5. 选矿 …… 359
5.1. 铜矿石 …… 359
5.2. 铜精矿 …… 359
5.3. 选矿方法 …… 359
5.3.1. 硫化铜矿石的选矿 …… 360
5.3.2. 氧化铜矿石的选矿 …… 360
5.3.3. 铜炉渣的选矿 …… 360
6. 冶炼 …… 360
6.1. 铜精矿熔炼 …… 362
6.1.1. 鼓风炉熔炼 …… 362
6.1.2. 反射炉熔炼 …… 363
6.1.3. 特尼恩特法 …… 363
6.1.4. 电炉熔炼法 …… 363
6.1.5. 闪速炉熔炼法 …… 364
6.1.6. 熔池熔炼法 …… 365
6.1.7. 顶吹转炉熔炼法 …… 368
6.1.8. 康托普法 …… 369
6.1.9. 连续炼铜法 …… 369
6.1.10. 离析炼铜法 …… 370
6.2. 冰铜吹炼 …… 371
6.2.1. P-S 卧式转炉 …… 371
6.2.2. 虹吸式转炉 …… 372
6.3. 铜的精炼 …… 372
6.3.1. 火法精炼 …… 372
6.3.2. 电解精炼 …… 372
6.3.3. 阳极泥处理 …… 374
6.4. 湿法冶金 …… 375
6.4.1. 焙烧-浸出-电积法 …… 375
6.4.2. 常压氨浸法（阿比特法） …… 376
6.4.3. 高压氨浸法 …… 376
6.4.4. 克利尔法 …… 376
6.4.5. Intec 炼铜法 …… 377
6.4.6. 低品位铜矿石的浸出-电积法 …… 377
6.4.7. 海洋锰结核的处理 …… 378
6.5. 再生铜生产 …… 378
6.5.1. 三段法 …… 378
6.5.2. 湿法生产铜粉 …… 379
6.6. 硫的回收 …… 380
6.6.1. 制造硫酸 …… 380
6.6.2. 生产液体 SO_2 …… 380
6.6.3. 生产元素硫 …… 380
6.6.4. 二氧化硫非固定区氧化法制酸 …… 380
6.6.5. 低浓度 SO_2 烟气的净化 …… 380
7. 标准与分析方法 …… 381
7.1. 标准 …… 381
7.2. 分析方法 …… 382
8. 毒性、安全与环境保护 …… 382
8.1. 毒性与安全 …… 382
8.2. 环境保护 …… 382
9. 经济状况 …… 383
9.1. 铜精矿产量 …… 383
9.2. 精铜产量 …… 383
9.3. 铜的消费 …… 384
9.4. 铜的贸易 …… 384
9.5. 铜的生产成本 …… 384
9.6. 能耗 …… 385

10. 用途 …… 385
参考文献 …… 385
基本参考文献 …… 387

1. 概 述

铜是人类最早发现和使用的古老金属之一。约在公元前7000～9000年，人类就已用自然铜制作小锥、小钉等简单工具和小件饰物。亚洲西部今伊朗境内早在公元前4000年，人们已掌握了炼铜技术。中国在新石器时代晚期开始使用铜，夏代（公元前21～前16世纪）已进入青铜器时代。

人类最早利用的铜矿物是自然铜和氧化铜。铜易于从富氧化铜矿中还原出来。1965年在以色列提姆纳遗址中发现了公元前3500年左右的炼铜炉已采用鼓风设备，氧化铁已作为熔剂使用。中国迄今考古发掘所得最早的炼铜竖炉十余座出自湖北省大冶铜绿山春秋时期（公元前770～前476年）的古矿冶遗址，这种竖炉主要以孔雀石为原料进行还原熔炼得到纯度较高的铜。

铜在地壳中主要呈硫化物形式存在。欧洲在公元前2000年已采用硫化铜矿炼铜，到公元初期的罗马帝国即已普及。14、15世纪时欧洲炼铜采用“德国法”，将硫化铜矿全部焙烧成氧化铜，焙烧时间长达30天以上，然后在矮竖炉内还原熔炼得到粗铜。16世纪阿格里科拉（G. Agricola）在《论冶金》中叙述了铜的熔炼和精炼工艺。

1698年英国采用反射炉冶炼富矿（含Cu10%～30%），产出的铜锍经多次破碎焙烧后，仍用反射炉炼成粗铜。18世纪前期，反射炉逐渐推广应用。19世纪后期（1880年）采用贝塞麦转炉吹炼铜锍产出粗铜，极大地缩短了冶炼周期，1869年实现了电解法提纯铜的工业方法，满足了电气工业对高纯铜的需要。转炉吹炼和电解精炼是炼铜工业的重大技术进步。

炼铜原料以硫化矿为主，世界铜产量的90%左右来自硫化矿。硫化矿的品位一般含Cu1%左右，坑内采矿的边界品位为0.4%，露天采矿可降至0.3%，采出的矿石须先经选矿得到含Cu15%～30%的铜精矿，再进行冶炼提取铜，用铜矿石或铜精矿生产铜的方法分火法和湿法两大类。目前世界上80%以上的铜是用火法生产的。

铜具有优良的导热性、导电性和可塑性，能和其他金属形成一系列合金，能和其他元素形成众多重要的化合物，铜及其合金大量和广泛地应用于国民经济的各个部门。

2. 性 质

铜 [7440-50-8]，元素符号Cu，属元素周期表第四周期第一副族元素。原子序数29，原子量63.546，原子内电子的排布为：$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$。铜的天然同位素的质量数为63和65，两种同位素之比各为69.48%和30.52%。铜在化学反应中只能失去电子，而不会和电子结合。常见的化合价为正1价和正2价。纯铜呈玫瑰红色。

2.1. 物理性质

铜具有很大的韧性、延展性和柔软性，容易锻造和压延成薄片，可轧成很细的金属丝。铜具有优良的导电和导热性，仅次于银。常温下铜的电导率为银的94%，热导率为银的73.2%。固体铜的晶系为面心立方晶系，配位数12。20℃时铜的密度为8.96g/cm³，铜熔体的密度d_{Cu}（单位g/cm³）与温度T（单位K）的关系如下式：

$$d_{Cu}=9.370-9.442\times10^{-4}T\pm0.036$$

熔点时铜的蒸气压为160Pa，熔融铜能溶解H_2、O_2、SO_2、CO_2、CO和水蒸气等气体。溶解的气体对铜的机械性质和电工性质均有影响，在极低的温度下铜的电阻急剧降低。铜是抗磁性最强的金属之一。铜能与许多金属制成合金（见铜合金）。铜的主要物理性质如表1所示。

表1 铜的物理性质

性 质	数 值
原子半径，nm	0.1276
离子半径，nm	0.096
原子量	63.546
原子体积，cm³/mol	7.11
熔点，℃	1083
凝固点，℃	1065
沸点，℃	2595
密度，g/cm³	
固态(20℃)	8.96
固态(1083℃)	8.32
液态(1083℃)	7.93
晶系	面心立方
晶格常数，nm	$a=0.3607$
原子间距，nm	0.255
熔化潜热，kJ/mol	13.02
汽化潜热，kJ/mol	304.8
平均比热容(0～100℃)，J/(kg·K)	386.0
热导率(0～100℃)，W/(m·K)	397

续表

性　质	数　值
电阻率(20℃),μΩ·cm	1.694
电阻温度系数(0～100℃)	0.0068
磁化率(18℃)	-0.086×10^{-6}
液体铜的粘度(1145℃),Pa·s	0.0341
液体铜的表面张力(1150℃),mN/m	1104
线胀系数(20℃),$\times10^{-6}℃^{-1}$	16.42
抗拉强度(退火状态),kPa	23×10^4
拉伸弹性模量,MPa	$10.2\sim12\times10^4$
莫氏硬度	3
标准电极电位(25℃),V	
Cu/Cu^+	0.520
Cu/Cu^{2+}	0.337

2.2. 化学性质

铜在干燥的空气中常温时稳定，加热至 185℃开始与氧作用，表面生成暗红色铜氧化物。当温度高于 350℃至赤热时，铜的表面逐渐变为黑色的 CuO，内层为 Cu_2O，当温度高于 1060℃时 CuO 全部转变为 Cu_2O，在含有 CO_2 的潮湿空气中，铜的表面氧化而生成有毒的铜绿-碱式碳酸铜 $CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$，该层薄膜能保护铜不再被腐蚀。

铜能与氧、硫、卤素直接化合，常温下作用缓慢，加热时反应剧烈。铜与含有 H_2S 的空气接触时，表面生成铜硫化合物的黑色薄膜。铜与碘作用生成碘化亚铜(Cu_2I_2)，与碲结合成碲化亚铜(Cu_2Te)。

在电位序中，铜属于正电性元素，铜不能置换酸中的氢。铜能溶解于硝酸及王水中，在加热时可溶于浓硫酸中。铜在盐酸、硫酸和氨的水溶液中，当有空气(O_2)存在时也能溶解。铜能很好地溶于 $Fe_2(SO_4)_3$、$FeCl_3$ 和 Cu_2Cl_2 溶液。铜与碱溶液反应很慢，但有氧存在时，铜极易与 NH_3 形成络合物。浓的碱金属氰化物溶液能使铜溶解。铜与氮不能直接作用，若将氮气通过红热的铜时，则生成氮化亚铜。

3. 资　源[1,2]

3.1. 铜矿物

铜在地壳中的平均含量为 0.01%。在自然界中已知的铜矿物超过 240 种，具有工业价值的常见铜矿物约有 15 种(表 2)。根据铜化合物的性质、铜矿物分为自然铜、硫化矿和氧化矿三种类型。由于铜具有强烈的亲硫性，从岩浆源到次生富集带的各个富集阶段，80%的铜矿物属硫化物，分布最广的是黄铜矿，其次为斑铜矿。在氧化矿中，孔雀石分布最广。自然铜的存在量很少。

3.2. 铜矿床

世界上铜矿床的工业类型较多，分类方法也不一，一般可将主要铜矿床分为 8 种工业类型，其名称为：斑岩型铜矿床、层状铜矿床、黄铁矿型铜矿床、矽卡岩型铜矿床、脉状铜矿床、砂岩型铜矿床、铜镍硫化矿床、安山玄武岩铜矿床。在世界已探明的各类铜矿的总储量中，斑岩铜矿占 60%以上，砂岩铜矿占 25%，含铜黄铁矿占 5%以上，其他类型矿石占 10%以下。斑岩铜矿、砂岩铜矿和含铜黄铁矿是世界各国铜矿的主要工业类型。美国、智利和秘

表 2　有经济价值的铜矿物

矿物类别	矿物名称	英文名称	化学组成	理论成分，%					密度 g/cm³	莫氏硬度	光泽与颜色
				Cu	Fe	S	As	Sb			
自然铜	自然铜	copper	Cu	100					8.5～8.9	2～3	铜红色
硫化物	辉铜矿	chalcosite	Cu_2S	79.8		20.2			5.5～5.8	2.5～3	铁黑具蓝纹
硫化物	铜蓝	covellite	CuS	66.4		33.6			4.6	1～1.2	青蓝-灰
硫化物	斑铜矿	bornite	Cu_5FeS_4	55.5	16	28.1			5.2	3	青铜色、深蓝
硫化物	黄铜矿	chalcopyrite	$CuFeS_2$	34.5	30.5	35.0			4.2	3.5～4	黄铜色
硫化物	黝铜矿	tetrahedrite	Cu_3SbS_3	46.7		23.5		29.8	4.4～5.1	3～4	灰黑
硫化物	砷黝铜矿	tennantite	Cu_3AsS_3	52.7		26.6	20.7		4.37～4.49	3～4	钢灰
氧化物	赤铜矿	cuprite	Cu_2O	88.8					6	3.5～4	浅红-灰
氧化物	黑铜矿	tenorite	CuO	79.9					6	3～4	黑
氧化物	蓝铜矿	azurite	$2CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$	69.2					3.8	3.5～4	深蓝
氧化物	孔雀石	malachite	$CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$	57.5					4	3.5～4	翠绿
氧化物	硅孔雀石	chrysocolla	$CuSiO_3\cdot 2H_2O$	36.2					2.1	2～4	绿
氧化物	胆矾	chalcanthite	$CuSO_4\cdot 5H_2O$	25.5					2.2	2.5	蓝
氧化物	水胆矾	konigite	$CuSO_4\cdot 3Cu(OH)_2$	26.2					3.9	3.5～4	绿玉
氧化物	氯铜矿	atacamite	$Cu_2(OH)_3Cl$	59.5					3.76	3～3.5	深绿

表 3　世界铜资源储量，Mt

国　家	储　量		储量基础	国　家	储　量		储量基础
	铜金属	占总量，%			铜金属	占总量，%	
智利	85	24.14	120	墨西哥	17	4.83	23
美国	57	16.19	90	菲律宾	12	3.41	18
前苏联	37	10.51	54	中国	29	8.24	58
扎伊尔	26	7.39	30	波兰	10	2.84	15
赞比亚	16	4.55	43	澳大利亚	14	3.98	41
秘鲁	12	3.41	32	其他国家	20	5.68	19
加拿大	17	4.83	23	世界总计	352	100.00	566

鲁的斑岩铜矿占其铜矿总储量的 80%～90%；赞比亚，扎伊尔主要为砂岩铜矿；前苏联以砂岩铜矿为主，其次为含铜黄铁矿；加拿大主要是铜镍硫化矿；中国斑岩铜矿储量占铜总储量的 30%，矽卡岩型铜矿占 28%，层状及层控型（东川式）占 12%，铜镍型占 8%，黄铁矿型占 5%。

3.3. 铜储量

世界铜资源主要集中于南北美洲西海岸、非洲中部、前苏联的西伯利亚、其次是阿尔卑斯山脉和中东、美国东南部、西南太平洋沿岸及其岛屿。其中南北美洲西海岸的铜储量占世界总储量的 50%左右，非洲中部的铜储量占 20%。世界已探明的铜金属量为 0.56～0.64Gt，其中正在开采的矿山储量为 0.3Gt。智利、美国的铜资源占世界总铜量的 40%，再加上前苏联、扎伊尔、赞比亚、秘鲁和加拿大等国，其铜储量占世界总量的 70%以上。世界铜资源储量列于表 3。

中国的铜储量（至 1983 年）为 29Mt，总储量（工业＋远景）为 58Mt，探明储量的三分之一分布在长江中下游地区。矿床类型多，但贫矿多，含铜 2%的富矿只占矿石储量的 6%。中国金川铜镍矿是世界上多金属共生的大型铜镍矿床之一，其铜储量 300 余万吨，主矿区铜平均品位 0.83%。

全世界铜金属储量（包括已开采量）超过 5Mt 的巨型铜矿有 51 座，其中智利 6 座、美国 14 座、加拿大 4 座、赞比亚 5 座、前苏联 3 座。中国的德兴铜矿和玉龙铜矿铜储量分别达到 7.49 和 6.62Mt。智利的丘基卡马塔矿铜储量为 69.35Mt，是世界上最大的铜矿。

3.4. 海底矿物

19 世纪英国海洋调查船发现了海底矿物资源——锰结核，但其经济价值从 20 世纪 50 年代才受到人们的关注。美国、前苏联、英国、德国、日本、印度和中国等已进行海洋资源勘探。海底矿物有锰结核、海底热液矿床、富钴地壳以及江海中的重金属泥等。太平洋海底的锰结核平均化学成分（%）：Mn 24.2，Co 0.35，Ni 0.99，Cu 0.53。其铜金属储量达 8.8Gt，比陆地铜储量大 24 倍。锰结核属于氧化矿。重金属泥中含锌 3.4%，铜 1.3%和微量的金银等贵金属。

4. 采　矿[3～5]

铜矿山的开采方法有露天开采法和地下开采法，有的矿山两种方法兼有。在主要产铜国家的 400 个铜矿中，地下矿 249 个，露天矿 151 个。年采矿能力 3Mt 以上的铜矿 120 个，其中露天矿 80 个。127 个地下矿山采用竖井开拓，近 50 个地下矿用斜坡道式胶带斜井开拓。地下铜矿山回采方法中有 99 个矿山采用空场法，103 个矿山采用充填法，约 50 个矿山采用崩落法。

智利 1990 年产矿铜 1.58Mt，露天开采的铜量占 74%。智利最大的丘基卡马塔露天矿采剥量为 600kt/d，破碎厂原矿处理能力 153kt/d。美国铜矿山主要采用露天开采法。铜矿山采矿技术的发展特点：① 矿山规模大型化，露天开采比重大；② 采掘设备大型化，坑内铲运设备无轨化，带式运输系统已推广应用；③ 露天矿山普遍采用陡邦开采；④ 坑内矿石回采方法多样化，⑤ 开采方法正在向半连续化-连续化方向发展；⑥ 溶浸工艺应用发展加快。美国用溶浸法回收的铜已占铜总量的 15%～18%。

中国已建成的铜矿山有 120 多个，其中露天矿 13 个，采矿量占总采矿量的 20%。39 个重点矿山的矿石平均铜品位为 0.76%。地下矿山各采矿方法的比例：留矿法 17%，崩落法 41%，空场法 33%，充填法 9%。以 VCR 法工艺为代表的大直径深孔阶段矿房法及爆破工艺，以及块矿自然崩落法等采矿技术已开始采用。中条山有色金属公司铜矿峪矿从美国引进块矿崩落法技术，1994 年

出矿量已达 2.9Mt，1995 年超过 3Mt。江西德兴铜矿矿石总储量 1620Mt，采用大型高效露天采矿设备，陡邦开采，计算机管理，即将形成日采选 100kt 的能力。中国 1994 年铜采矿主要技术经济指标见表 4。

表 4　1994 年中国铜采矿主要技术经济指标

项　目	指　标	
	坑下采矿	露天采矿
出矿品位，%	0.85	0.56
采矿损失率，%	12.64	3.87
矿石贫化率，%	17.22	4.47
采矿每万吨掘进量，m	182.20	
采剥比，t/t		0.66
采矿工班效率，t/工班	28.64	
掘进工班效率，m/工班	0.29	
采矿综合能耗（标煤），kg/t	4.55	0.60
工人实物劳动生产率，t/（人·a）	563.00	14609.00

5. 选　矿[6,7]

5.1. 铜矿石

自然铜矿、氧化矿、硫化矿和混合矿是根据铜矿石中的主要矿物分类的。根据矿石中有用矿物和脉石矿物的比例及有用矿物的分布情况，铜矿石可分为致密状和浸染状矿石。根据铜矿石所含有用矿物或有价元素种类的多少，铜矿石又分为单一铜矿石、铜-硫矿石、铜-铁矿石、铜-铅-锌矿石、铜-钴矿石、铜-钼矿石、铜-镍矿石、铜-金矿石和含铜多金属硫化矿石等。有的矿石共生矿物多达十种以上，包括金、银、铂族等贵金属，应在选矿和冶炼过程中同时回收利用。铜矿石一般分为富铜矿（Cu＞2%）、中等铜矿（Cu1%～2%）、贫铜矿（Cu0.7%～1%）和极贫铜矿。

5.2. 铜精矿

直到 20 世纪初期，炼铜工业使用的铜矿石含铜相当高。随着世界铜产量的增加逐渐走向大量开采低品位铜矿石。世界上开采铜矿石的平均品位，50 年代为 1.85%，1970 年为 1.09%，1980 年降至 0.55%。低品位铜矿石不能经济地直接熔炼，大部分都要用选矿方法获得矿物含量达到一定要求的铜精矿。中国铜精矿等级的部颁标准如表 5。

5.3. 选矿方法

铜矿石的选矿方法主要是浮选法，现代泡沫浮选技术于 1906 年获得专利。对于多金属矿石和难选氧化矿需辅以其他方法。浮选硫化铜矿最常用的捕收剂是黄药和黑药，最常用的起泡剂是松油及重吡啶。近年来，美国大量使用 BIBC（甲基异丁基甲醇），前苏联大部分选厂用 7-66 作起泡剂。铜矿石的磨矿细度一般从 50%达到－200 目直到 80%～90%达到－200 目以上。目前常用的浮选机有充气式、机械搅拌式和充气机械搅拌式三种类型。60 年代初，加拿大发明了第一代浮选柱，近 10 年来浮选柱在铜选矿中得到推广应用。

表 5　中国铜精矿等级的部颁标准

品　级	化学成分，%					技术标准
	Cu≥	杂质 ≤				
		Pb	Zn	MgO	As	
一级品	30			5	0.3	YB 112—82 注： 1. 氧化镁不大于 5%的规定，供电炉熔炼时不在此限 2. 铜精矿中金、银、硫为有价元素，应报分析数据
二级品	29			5	0.3	
三级品	28			5	0.3	
四级品	27			5	0.3	
五级品	26			5	0.3	
六级品	25			5	0.3	
七级品	24	6	9	5	0.4	
八级品	23	6	9	5	0.4	
九级品	22	6	9	5	0.4	
十级品	21	6	9	5	0.4	
十一级品	20	6	9	5	0.4	
十二级品	18	7	10	5	0.5	
十三级品	16	7	10	5	0.5	
十四级品	14	8	10	5	协议	
十五级品	12	8	10	5	协议	

5.3.1. 硫化铜矿石的选矿

单一硫化铜矿石的浮选工艺流程比较简单，一般可以得到95%的选矿回收率，精矿品位也常在20%Cu以上。含有多种有用组分的矿石或含铜复杂多金属硫化矿，应产出几种单独的精矿，使流程变得比较复杂，需要使用多种药剂，经多段磨矿和使用多种选矿方法（浮选、重选和磁选等）进行选别，可能采用的辅助作业有中间产物的浓缩、过滤、脱药、加温和焙烧等。有的金属矿物要采用选冶联合流程。中国大屯选厂于1965年投产，采用浮选-重选-浮选工艺流程，处理以铜、锡为主的多金属硫化矿，得到铜、锡、锌、硫、钨、铋以及萤石等七种产品。江苏吴县铜矿是选矿回收铜、铅、锌、硫（黄铁矿）、铁等的无尾矿选矿厂。

随着大量开采低品位铜矿石和入选品位的降低，铜选厂的规模日趋扩大，选厂设备大型化。美国25座铜选厂产铜量占全国产量的95%。智利大型露天铜矿丘基矿选厂日处理矿量160kt。美国新建的日处理70kt矿石的科珀顿铜选厂有3台直径为10.4m的半自磨机，每台功率4470kW，生产能力1100t/h，碎矿粒度－6.4mm。铜钼粗选和扫选使用33台维姆科浮选机，浮选槽容积为85m³。前苏联制造的大型球磨机，容积已达450m³，功率9000kW。占地少、能耗低的大型浮选柱已用于选别锌、铅、铜、钼、金以及煤、石墨、磷灰石等多种矿物。自动化技术的采用又可使选厂设备能力提高10%～15%，劳动生产率增加25%～50%。

在铜矿石的选矿中，矿石的预选和混匀，矿石自磨，多碎少磨，铜铅锌多金属矿无氰分选工艺等技术已获得推广应用。助磨剂，高效高选择性药剂，无捕收剂浮选、分支浮选、分支载体浮选、闪速浮选、多种调浆工艺等新技术的研究应用将会促进铜选矿技术的发展。

5.3.2. 氧化铜矿石的选矿

氧化铜矿石的可浮性取决于铜的天然存在形态和脉石组成。铜的碳酸盐和氧化物一般可采用硫化浮选法或直接浮选法处理。硫化浮选是用硫化钠、硫氢化钠等硫化剂将氧化矿物预先硫化，然后加入黄药类或新型高效能捕收剂进行浮选。直接浮选是用脂肪酸等捕收剂对氧化矿直接进行选矿的方法。难选氧化铜矿的处理方法有：硅质脉石的氧化铜矿，采用酸浸-置换沉淀-浮选法；钙镁质脉石的氧化铜矿，采用氨浸-硫化沉淀-浮选法；泥质氧化铜矿和结合氧化铜，采用氯化还原焙烧-浮选法；浸出-萃取-电积法正逐步广泛地用于处理难选氧化铜矿和低品位铜矿，有时亦称为化学选矿。

中国氧化铜矿的铜占全国铜总储量的9.5%。东川汤丹氧化铜矿含铜0.56%，常规浮选铜回收率77.52%，尾矿含铜0.12%，铜精矿品位一般为11%～17%。现试验采用氨浸硫化沉淀-浮选和水热硫化-浮选新工艺，可使铜的回收率分别达到86.64%和81.22%，铜精矿品位约20%。氨浸-萃取（萃取剂Lix54）-电积试验也取得了良好的结果。

5.3.3. 铜炉渣的选矿

用浮选法处理炼铜转炉渣早在1930年前苏联已有报道，1957年在日本用于工业生产。冶炼厂采用浮选法回收闪速炉渣、转炉渣和诺兰达法熔炼渣中的铜，与电炉贫化铜炉渣相比，铜回收率高、生产成本较低。日本、加拿大、芬兰、美国、中国等都建有铜炉渣选厂。熔融炉渣在高温固化阶段要采取缓冷措施，渣组成要有较高的Fe/SiO_2比，以有利于提高铜的回收率。

中国有大中型铜选厂32座，年产精矿含铜量万吨以上的有德兴、铜录山、白银、落雪等选厂。日处理矿量在300t以上的选厂有13座，500～3000t矿有15座。铜精矿品位逐年提高，选厂自动化有一定发展，铜陵凤凰山矿浮选厂已用电子计算机对选矿全过程进行自动化控制。1994年中国生产铜精矿含铜395.6kt，主要经济技术指标如表6。

表6 1994年中国铜选矿主要技术经济指标

项目	指标
原矿品位，%	0.69
精矿品位，%	23.12
尾矿品位，%	0.10
选矿实际回收率，%	85.15
磨矿机作业率，%	63.06
全员实物劳产率，t/（人·a）	1479.00
工人实物劳产率，t/（人·a）	2937.00
选矿综合电耗，kW·h	30.80
选矿综合能耗（标煤），kg/t	4.38

6. 冶 炼[8～12]

从硫化铜精矿生产铜的火法工艺原则流程如图1所示。该法除部分备料作业及电解精炼作业外，冶炼过程均在高温下进行。火法冶炼的适应性强、能耗低，烟气中SO_2可用于制硫酸；从冶炼中间产品（烟尘、渣、阳极泥等）中可回收金、银、铅、锌、铋、镍、钴、铟、硒、碲以及铂族金属等多种有价元素。该法还可用于处理富氧化铜矿。

火法冶炼硫化矿逐步向节能、高效、无污染方向发展，富氧熔炼已得到广泛应用。熔炼过程和装备水平逐步实现连续化、密闭化和自动化。20世纪30年代前，鼓风

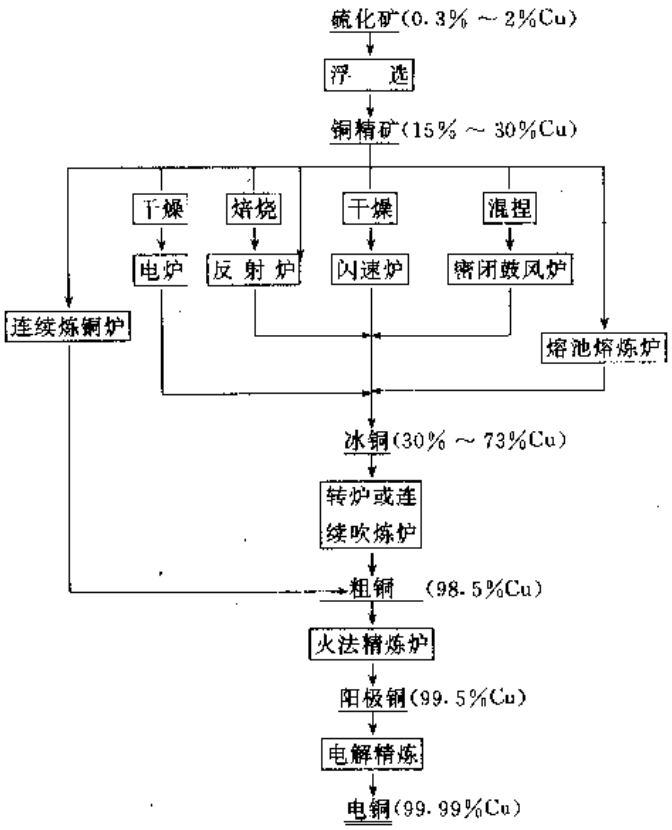


图 1　火法生产铜的原则流程

炉熔炼是主要的炼铜方法。之后，由于浮选精矿的大量产出，普遍采用反射炉熔炼。70 年代以来闪速熔炼和熔池熔炼等自热熔炼技术迅速发展，直接炼铜已实现工业生产。各种火法炼铜方法的产量比例如表 7。

表 7　1989 年世界火法炼铜设备及生产能力

设　备　类　型	台　数	铜，kt/a	占总能力，%
反射炉	54	3500	35.5
奥托昆普闪速炉	28	2800	28.4
鼓风炉	39	950	9.6
电炉	8	700	7.1
国际镍公司闪速炉	4	400	4.1
诺兰达炉	5	460	4.6
瓦纽柯夫炉	5	270	2.7
三菱连续炼铜炉	2	320	3.2
顶吹回转炉	5	70	0.7
特尼恩特转炉	3	350	3.6
白银炉	2	50	0.5
合计		9870	100.0

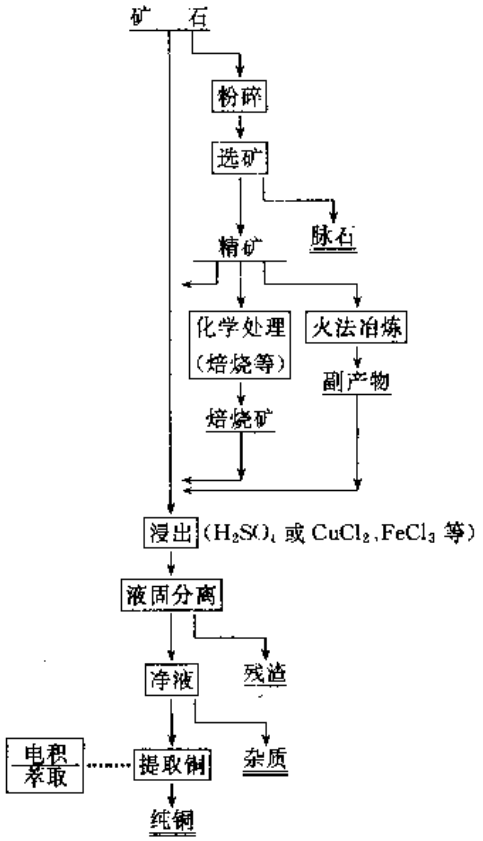


图 2　湿法生产铜的原则流程

湿法炼铜起源于中国，古称“胆铜法”。目前世界上15%左右的铜是用湿法冶炼生产的，其原则流程见图2。该法是在常温常压或高压下，用溶剂浸出铜精矿、焙烧矿或铜矿石中的铜。经过净液，使铜和杂质分离，而后用置换、电积或萃取-电积等方法，从溶液中提取铜。对氧化矿和自然铜，大多数工厂用溶剂直接浸出。对硫化矿石可采用细菌浸出法。对硫化铜精矿一般先焙烧后浸出。湿法冶炼已成为用于处理低品位氧化矿、尾矿、硫化矿或复杂矿的重要方法。

6.1. 铜精矿熔炼

在熔炼炉内进行高温造锍熔炼时，使铜精矿或焙烧矿中的铁部分氧化，并与脉石、熔剂等造渣除去。主要产物冰铜（$xCu_2S \cdot yFeS$）中铜、铁、硫的总量为80%～90%，含铜品位一般为30%～73%。炉料中的贵金属，几乎全部进入冰铜。熔炼过程的主要反应为：

$$2CuFeS_2 = Cu_2S + 2FeS + S$$
$$CuO + FeS = Cu_2S + FeO$$
$$2FeS + 3O_2 + SiO_2 = 2FeO \cdot SiO_2 + 2SO_2$$
$$2FeO + SiO_2 = 2FeO \cdot SiO_2$$
$$S + O_2 = SO_2$$

分解反应是吸热反应，硫及硫化物的氧化反应和造渣反应是放热反应。

铜精矿也可以在一个炉子或几个炉子联合组成的设备中直接或连续地熔炼成粗铜。

6.1.1. 鼓风炉熔炼[13~16]

鼓风炉是由炉顶、炉身和炉缸或本床组成的竖式熔炼炉，依靠炉料与上升气流对流加热进行熔炼。原始的鼓风炉很小，只有一个风口。在19世纪70～80年代，鼓风炉才设置了前床和采用钢制水套代替了砖砌炉壁，使熔炼产物能连续流入前床按密度澄清分离，并使作业炉期延长。

6.1.1.1. 敞开式鼓风炉熔炼　传统的鼓风炉炉顶是敞开式的，炉料（矿石和熔剂）与燃料（焦炭）从炉顶两侧的加料口进入炉内，细粒精矿必须预先烧结或制团。熔炼产出冰铜和弃渣，熔炼强度高[80～120t料/（m^2·d）]。但铜精矿烧结和烧结块熔炼时，烟气SO_2浓度低，硫不能回收利用，造成环境污染。本法已很少使用。

6.1.1.2. 密闭鼓风炉熔炼　50年代初，日本出现了直接处理铜精矿、烟气可以制酸的密闭鼓风炉熔炼法（百田法，见图3）。炉料由经过加水混捏的硫化铜精矿、熔剂（石灰、石英石）和转炉渣组成，从炉顶加料斗加入炉内。炉顶呈密闭式，烟气从顶部侧面排出。炉中心为夹有块料和焦炭的中心料柱，块料率应达50%以上。

密闭鼓风炉风口区横截面有矩形和椭圆形两种，矩

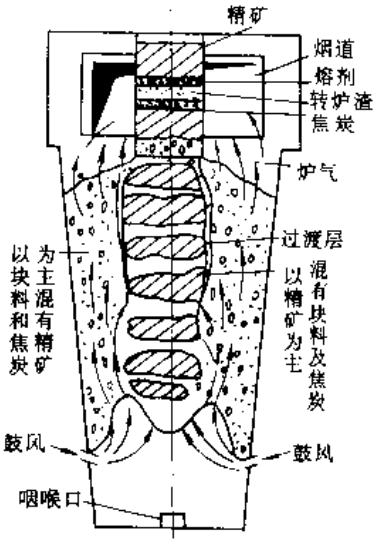


图3　密闭鼓风炉中炉料和炉气的分布示意图

形炉有效高度4～4.5m，风口区宽度1.1～1.2m，长度2～9m。炉内从上到下大致可分为预备区、焦点区和本床区，依次进行各种物理化学变化，完成整个熔炼过程。中国于1953年5月建成烧结机-鼓风炉-转炉流程的炼铜厂，于1966年开始采用密闭鼓风炉熔炼替代原有的设备，并新建多家铜冶炼厂。1985年12月开始采用富氧鼓风炉熔炼。富氧熔炼与空气熔炼的指标见表8。

表8　富氧熔炼与空气熔炼的指标

项　　目	空气熔炼	富氧熔炼
鼓风含氧，%	21	30.5
床能力，t/（m^2·d）	42.1	62.4
焦率，%	10.2	6.5
脱硫率，%	43	57.2
烟气SO_2，%	3.8	6.4
产粗铜，t/d	56.8	77.6
焦炭消耗，t/t铜	0.82	0.62
电耗，kW·h/t铜	616	470（动力） 482（制氧）

注：1kW·h=3.6MJ。

密闭鼓风炉熔炼是中国重要的炼铜方法，其产量约占全国铜总产量的38%。山东烟台冶炼厂将硫化金精矿用熔渣炉脱硫造块，块渣加入鼓风炉熔炼，提高了块料率，并增加了金银产量。现在沈阳冶炼厂和铜陵一冶正分别用诺兰达法和奥托昆普闪速熔炼法改造现有流程。

鼓风炉熔炼的其他方法还有：波兰对低铁低硫铜精矿采用铜精矿热压团鼓风炉熔炼流程，生产能力占该国铜产量的60%，现拟用艾萨炼铜法进行技术改造。前苏

联对硫化铜精矿或矿石进行富氧鼓风自热熔炼，脱硫率高达90%以上，可不消耗焦炭，烟气用天然气还原制取元素硫，可用于处理难选铜-锌矿和磁黄铁矿。美国阿马克斯(AMAX)公司曾研究铜精矿的全氧化焙烧-制团-矮鼓风炉还原熔炼产出黑铜的工业试验，但未实现工业化生产。

6.1.2. 反射炉熔炼[17,18]

反射炉适于熔炼浮选精矿和焙烧矿，其熔炼脱硫率仅有20%～30%，如原料含铜低，含硫高，先要在多膛炉或沸腾炉中进行脱硫焙烧。现代大型反射炉的内部尺寸为：长30～36m，宽7～11m，高3～4.5m，炉床面积可达360m²，每天可产冰铜500～800t。

炉料由炉顶两侧的加料口进入炉内，沿侧墙形成料坡，有时把焙砂直接加到熔池面上。在炉膛高温(1400～1600℃)的作用下，炉料进行脱水、分解、熔化和相互反应，熔炼过程主要在料坡面上进行。熔炼产物——冰铜和炉渣在熔池中澄清分离后分别放出。冰铜含铜19%～41%，炉渣含铜0.2%～0.6%。反射炉熔炼床能力，对生精矿为2～4t/(m²·d)，对焙烧矿为4～6.5t/(m²·d)。转炉渣返回反射炉处理，铜的回收率75%～85%。

燃料(粉煤、天然气或重油)燃烧提供熔炼所需热量的70%～90%，炉料组分的化学反应热仅占6%～8%。主要靠辐射传热，热效率25%～30%，由炉气带走的热量约占燃烧热的50%～60%。在设有余热锅炉时，可使热利用率提高到55%～65%，余热发电可提供炼铜所需电力的一半以上。

目前，反射炉熔炼的主要改进是采用氧-燃料烧嘴和氧气喷撒熔炼。日本小名滨铜冶炼厂于1971年在两个反射炉上各安装了两个氧油烧嘴，生产能力提高了25%，使电解铜年产量达到230kt。反射炉月处理铜精矿(Cu约28%) 43kt，燃料率112.8L油/t炉料。所产冰铜品位37.1%，渣含铜0.64%。

中国大冶有色金属公司于1960年建成反射炉炼铜厂，1995年产粗铜60kt，现正在建设中的诺兰达炉将取代反射炉熔炼。白银有色金属公司于1960年建成投产的反射炉已于1980年改为白银炼铜法。

现世界上主要产铜国，如美国、智利、赞比亚、加拿大、秘鲁和前苏联等的粗铜生产仍主要是采用反射炉。

6.1.3. 特尼恩特法[19]

智利国家铜公司特尼恩特分公司卡勒托内斯冶炼厂熔炼铜精矿的特尼恩特法是对反射炉熔炼和转炉吹炼的改进，其技术要点是：① 反射炉使用独特的氧-燃料喷嘴熔炼铜精矿；② 采用空气或富氧鼓风在改良转炉中同时吹炼反射炉冰铜和自热熔炼铜精矿，产出高品位冰铜或白冰铜(Cu75%～78%)；③ 用传统转炉将白冰铜吹炼成粗铜。该流程见图4，于1977年用于生产。生产能力提高40%，能耗降低35%～60%，熔炼能力1065t/d(生料、干基)。反射炉氧的总当量浓度45%～60%，精矿含铜30%，水分7%～8%。改良转炉规格φ4m×17m，渣含铜4%～8%，渣量的80%进反射炉贫化，其余浮选厂处理。

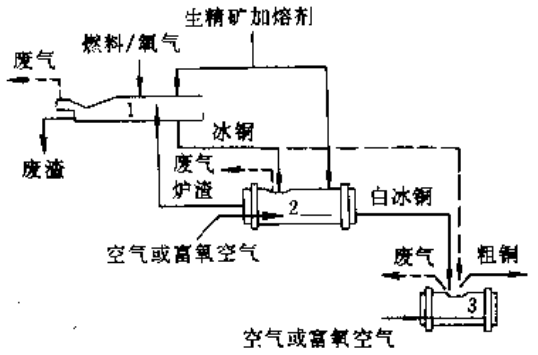


图4　卡勒托内斯冶炼厂生产流程图
1—反射炉；2—特尼恩特改良转炉；3—传统转炉

1988年7月两台改良转炉的规格扩大到φ5m×22m，并采用干精矿浸没熔炼技术(见图5)。占加入铜精矿总量55%(可达80%左右)的干精矿(含水0.2%～0.5%)经位于转炉外壳上特殊设计的风嘴喷入熔池。一台炉子日处理精矿可达1800t(干基)。每吨铜精矿的能耗已降至3620MJ，预计可进一步降低至2380MJ，年作业率89%，其炉渣可在倾动式转炉中贫化。两套生产系统日处理精矿量2900t，年产粗铜345kt。该法已在智利另外两个(丘基卡马塔和文塔纳斯)冶炼厂使用。

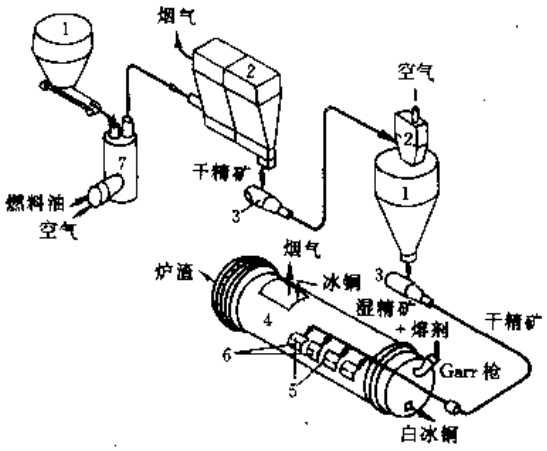


图5　精矿浸没熔炼的设备连结图
1—贮仓(湿、干精矿)；2—袋式收尘器；3—气压泵；4—特尼恩特转炉；5—风口(富氧空气)；6—风口(精矿注入)；7—沸腾干燥器

6.1.4. 电炉熔炼法[20,21]

熔炼铜精矿的矿热电炉，对处理的物料有广泛的适

应性。在电价低廉的国家和地区，或含较多难熔脉石（如氧化镁）的原料，适宜于采用电炉熔炼。目前，世界上约有15台电炉用于铜精矿熔炼。熔炼热量主要靠电流通过渣层产生的电阻热供热，电能的利用率80%～90%，热效率60%～80%，但总的能量（包括发电）利用率较低。炉料水分1%～3%，一般需对炉料进行制粒、干燥等炼前处理。炉料熔炼物理化学变化主要在熔池中进行，有利于降低渣含铜，减少烟气量，烟气可供制酸，电炉熔炼的投资比反射炉省。

冰铜熔炼电炉大多为矩形，类似于反射炉，少数为圆形。大型电炉的尺寸约长35m、宽10m，炉床至炉顶高5m，使用6根自焙电极（ϕ1.8m），额定功率约40000kVA，日熔炼炉料量1500～2000t。

美国茵斯皮雷森炼铜厂于1972年将反射炉改为生精矿电炉熔炼，电炉功率51000kVA，日产冰铜1300t，炉渣1000t，烟气SO_2浓度7.2%，年产铜90kt。赞比亚穆富里拉铜冶炼厂电炉功率36000kVA，铜精矿含铜品位25.6%～41.2%，年产铜150kt。奥地利布利赫勒格铜厂用电炉还原熔炼硫化铜精矿的焙砂（含S1%～2%）产出粗铜（含Cu93%～95%），渣含铜0.5%～0.7%。

云南冶炼厂是中国唯一采用矿热电炉熔炼的大型炼铜厂，1966年初投产。两台矩形电炉，一台运行，电炉功率均为30000kVA。铜精矿品位22%左右，冰铜品位40%～45%，渣含铜0.35%～0.40%，烟气SO_2浓度3%～5%，与转炉烟气混合制酸。炉床能力6.5～7.5t/(m^2·d)，电耗380～400kW·h/t料。现年产电铜80kt。

电炉熔炼将会在熔炼技术（如隐弧电炉、直流电弧熔炼、泡沫渣操作等）和生产能力方面有新的发展。

6.1.5. 闪速炉熔炼法[22~27]

闪速熔炼炉有奥托昆普型闪速炉和Inco型闪速炉。可熔炼铜精矿、镍精矿以及磁黄铁矿。对组分符合一定要求的铜精矿进行闪速熔炼可直接产出粗铜，可用于冰铜的闪速连续吹炼。现全世界有33台炼铜闪速炉，年产铜3200kt。

闪速熔炼是充分利用细粒硫化物料的表面能和热值的一种强化自热熔炼方法，将铜精矿的焙烧、熔炼和部分吹炼过程结合在一个设备中进行。干燥的粉状混合物（精矿、返尘和熔剂）与预热空气或富氧以及辅助燃料（重油、粉煤或天然气）在特制的精矿喷嘴内混合后垂直或水平地喷入反应塔内。呈高度悬浮分布状态的炉料在高温作用下，进行强烈的氧化放热反应和各种物理化学变化，熔融颗粒落入沉淀池内完成冰铜和渣的形成，澄清分层过程，再分别从冰铜口和渣口放出。闪速熔炼生产率高、能耗低，烟气SO_2浓度高，硫可回收。但炉料要充分干燥（水分<0.3%），烟尘率高，渣中Fe_3O_4和渣含铜高，渣需要贫化处理。

6.1.5.1. 奥托昆普型闪速熔炼 该法已用于铜精矿的造锍熔炼、铜精矿直接生产粗铜以及准备用于冰铜的闪速连续吹炼。

（1）造锍熔炼 芬兰奥托昆普公司哈里雅伐尔塔铜厂于1949年用试验成功的闪速熔炼炉代替了电炉熔炼。奥托昆普型闪速炉如图6所示，闪速炉由反应塔、沉淀池、上升烟道组成。贫化电炉可附设于闪速炉的沉淀池。反应塔有效高度5.5～14m，直径4～8m。沉淀池炉体一般长18～23m，个别长36m，宽5～9m，炉膛高2～4m。

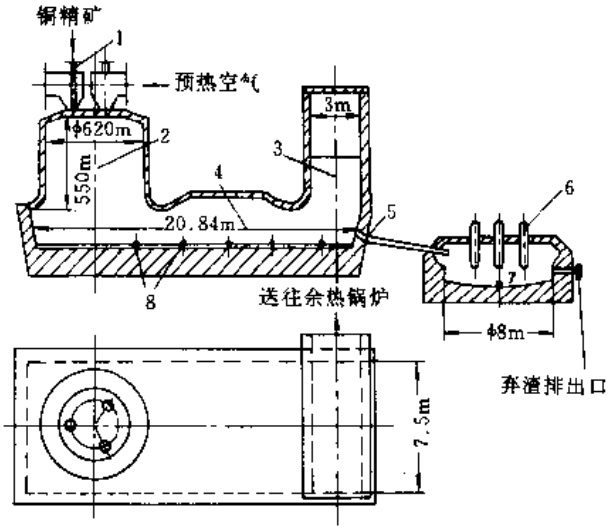


图6 奥托昆普型闪速炉

1—精矿喷枪；2—反应竖炉；3—直升烟道；4—沉淀池；5—排渣口；6—连续式自焙电极；7—炉渣贫化炉；8—冰铜放出口

1956年日本足尾冶炼厂用奥托昆普型闪速熔炼炉取代了鼓风炉。60年代以来，随着铜精矿闪速熔炼动力学和铜锍与渣系平衡基础理论的深入研究，使闪速熔炼技术及应用得到迅速发展：(a) 采用富氧；(b) 以煤代油；(c) 反应塔高度降低；(d) 精矿喷嘴减少，烟尘量降低；(e) 沉淀池增设电极；(f) 炉子生产能力趋向大型化；(g) 闪速熔炼获得普遍应用及用于炼镍生产。闪速熔炼炉的生产规模适应范围大，加料量从8t/h到150t/h。美国马格马铜业公司圣·马诺尔铜冶炼厂于1988年用一台闪速炉取代原有的3台反射炉，1990年日处理铜精矿3400t，年产铜300kt。该闪速炉仅有一个喷嘴，铜精矿成分（%）：Cu28.4，Fe28.5，S33.6，冰铜品位63%，富氧浓度超过40%时可实现自热熔炼，整个生产过程由电子计算机控制。

中国贵溪冶炼厂第一台闪速熔炼炉于1985年12月建成投产，设计年产粗铜50～90kt，硫酸360kt，计划再建一台闪速熔炼炉。铜陵有色金属公司第一冶炼厂正在建设的一台闪速熔炼炉将替代富氧密闭鼓风炉。

（2）直接生产粗铜 波兰格沃古夫第二炼铜厂用闪

速炉由硫化铜精矿直接产出粗铜，年产量约 70kt。铜精矿含 Cu28%，Fe2.7%，$SiO_2$18.5%，S10%，有机 C6.8%，其中 90%的 Cu 呈 Cu_2S 形态存在。高铜高硅低铁低硫并含有机碳，为采用富氧空气（$O_2$50%～75%）熔炼，直接产出粗铜提供了条件。日处理铜精矿 875t，烟尘率 12%，渣含铜 12%～15%，基本上呈氧化物状态。炉渣经电炉还原贫化，弃渣含 Cu0.5%～0.7%。

澳大利亚奥林匹克坝冶炼厂以选铀后产出的含 Cu54.8%，S19.6%，Fe11.6%的混合铜精矿为原料用闪速炉熔炼流程产出含 Cu98.5%的粗铜。

(3) 冰铜闪速吹炼　为克服传统卧式转炉间断吹炼的固有缺点，美国肯尼柯特铜公司与芬兰奥托昆普公司联合开发的铜锍连续闪速吹炼法于 1984 年进行了半工业试验。肯尼柯特公司已决定在犹他铜生产基地投资 8.8 亿美元，建一台闪速熔炼-闪速吹炼工厂，年处理铜精矿约 1100kt，计划于 1995 年投产，工艺流程见图 7。干精矿闪速炉富氧（$O_2$70%）熔炼，冰铜品位 70%。磨细的冰铜在一台小型闪速炉用纯氧或高浓度富氧（O_2 75%～100%）吹炼成粗铜和炉渣，烟气 SO_2 浓度稳定。可使每吨铜的能耗降低 75%，余热发电提供所需电力的 85%。硫回收率大于 99%，双接触制酸厂排放尾气 SO_2 浓度仅为 0.01%（体积）。能有效地脱除粗铜中的 Pb、Zn、As、Sb、Bi 等杂质元素。与闪速熔炼-卧式转炉吹炼相比，投资节省 15%，生产费用节约 11%。

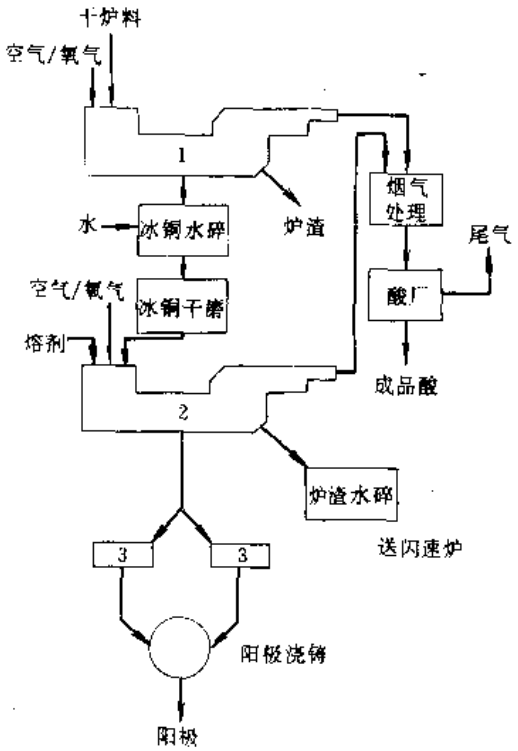


图 7　犹他炼铜厂现代化闪速熔炼/闪速吹炼示意图
1—闪速熔炼炉；2—闪速吹炼炉；3—阳极炉

此外，加拿大诺兰达研究中心从 1975 年开始进行诺兰达富冰铜富氧连续喷雾吹炼的研究，喷雾吹炼可与生产高品位冰铜的方法相结合。前苏联也进行冰铜连续吹炼的研究。

6.1.5.2.　Inco 型闪速熔炼　加拿大国际镍公司（Inco）铜崖冶炼厂的水平式纯氧闪速熔炼法于 1945 年开始试验，1952 年第一台工业炉投入生产。Inco 型闪速炉（见图 8）炉膛尺寸 22.5m×6.5m×5m，炉床面积 126m^2。干炉料（铜精矿、熔剂和返尘）经两端墙上的四个喷嘴与氧气流（95%～98%O_2）一起喷入高温炉膛，强烈地进行氧化自热熔炼，转炉渣全部返回闪速炉熔池内进行贫化。黄铜矿型铜精矿含 Cu30%，冰铜品位 45%～50%，渣含 Cu0.6%～0.7%，烟气中 SO_2 浓度 70%～80%，制造硫酸和液体二氧化硫。床能力 9～13t 精矿/(m^2·d)，每吨料耗氧 180～216kg，吨料能耗 46×10^5kJ。

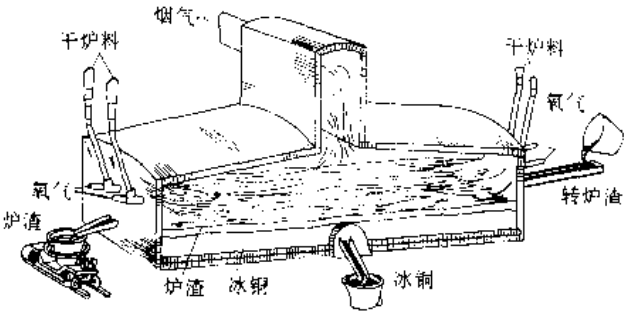


图 8　铜崖冶炼厂 Inco 型闪速炉

Inco 型闪速炉的烟气量少，每吨精矿（标准状况）约 150m^3，气体净化和制酸系统投资少。炉床能力比奥托昆普法高约 30%，总能耗较低。但对炉料含硫要求较高，渣含铜较高。美国海登炼铜厂和钦诺冶炼厂分别于 1983 年和 1984 年将反射炉改建为 Inco 型闪速熔炼，年产粗铜分别为 180kt 和 110kt。

铜崖冶炼厂计划实施选冶新工艺。采选产出铜镍混合精矿，进行氧气闪速熔炼，铜镍全部在冰铜分离车间分离，所得的辉铜矿精矿在新的氧气闪速吹炼炉直接产出含 S2%～3%，Ni4%～6%的半粗铜，然后在改型卧式转炉氧气顶吹精炼成粗铜。

前苏联乌兹别克阿尔马累克冶炼厂于 1968 年投产的氧焰熔炼炉亦属于卧式纯氧闪速炉。炉渣定期送浮选厂与矿石一起处理，尾矿含 Cu0.3%～0.4%，铜总回收率可达 99%。

6.1.6.　熔池熔炼法[30~42]

铜精矿熔池熔炼法是 60～70 年代发展起来的又一种强化熔炼技术。炉料直接加入熔池，熔炼过程的各种物理化学变化主要在由空气或富氧激烈搅动的熔池中进

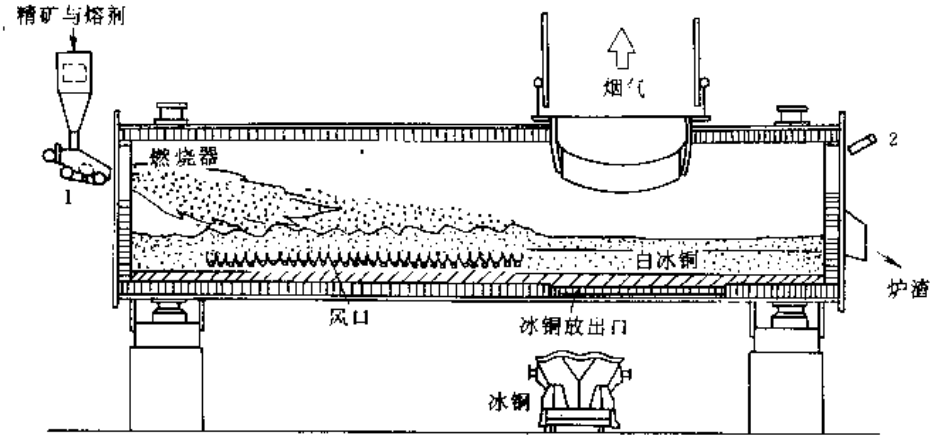


图 9 诺兰达炉简图

1—抛料机；2—沉淀区燃烧器

行。主要的熔炼方法有诺兰达法、瓦纽柯夫法、白银炼铜法、三菱法（连续炼铜法）和艾萨法等。

6.1.6.1. 诺兰达法 加拿大诺兰达公司霍恩厂于1964年开始研究，并于1973年建成日处理800t铜精矿、在一个炉内直接生产粗铜的连续炼铜炉。通过严格控制精矿和鼓风（空气或富氧）的比例（氧料比），调整熔池中粗铜、铜锍和渣层的高度。铜精矿含Cu23%～28%，粗铜含Si1%～2%，铜直收率54.3%。炉渣浮选精矿返回熔炼时，铜直收率62.2%。1975年改为生产含Cu70%～75%的高品位冰铜，冰铜送往转炉吹炼成粗铜。

诺兰达炉呈圆筒形（图9），其规格为 ϕ5.2m×21.3m。炉壳钢板厚5.1cm，内衬为厚度380mm的铬镁砖。熔炼段一侧有一排60个ϕ50mm的风口，液压传动机构可使炉体绕水平轴转动48°，使风口位于熔池面上。富氧（$O_2$38%～40%）鼓风，日处理精矿量可达3000t，年产铜200kt。炉渣含Cu3%～7%，缓冷后送浮选。渣精矿（Cu48%～50%）返回熔炼，尾矿含Cu0.35%。炉出口烟气SO_2浓度16%～20%。床能力30t料/（m^2·d）。

美国肯尼柯特铜公司犹他炼铜厂于1978年建成三台诺兰达炉（一台备用）代替了反射炉熔炼。澳大利亚南方铜公司冶炼厂于1991年投产的诺兰达炉规格为ϕ4.5m×17.5m，精矿处理量830t/d，炉渣经电炉贫化，年产铜80kt。中国大冶冶炼厂和沈阳冶炼厂正在按诺兰达法进行改建。

6.1.6.2. 瓦纽柯夫法 该法是前苏联冶金学家瓦纽柯夫等发明的。1976年在诺里尔斯克矿冶联合公司建成风口区截面积为20m^2（2×10）的工业试验炉，1982年取代反射炉正式用于工业生产。巴尔喀什矿冶联合公司和中乌拉尔炼铜厂等相继采用，现已建成5台38m^2或48m^2的瓦纽柯夫炉（图10）。炉内宽2～2.5m，高5～6.5m，熔池深约2m，其中冰铜层约0.8m，风口以上渣层约0.6m，风口位于渣层鼓风。20m^2工业试验炉在采用纯氧自热熔炼时，日处理炉料量达2400t，床能力120t/（m^2·d），熔渣温度约1300℃，炉出口烟气SO_2浓度70%以上。生产技术指标见表9。

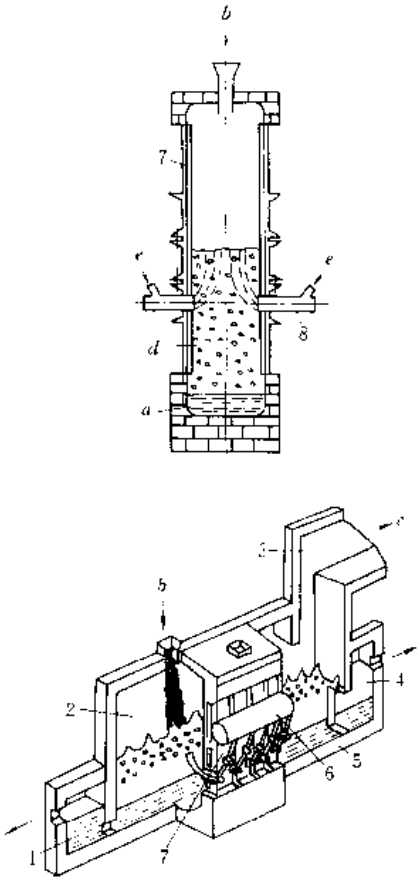


图 10 瓦纽柯夫炉简图

1—冰铜池；2—熔池；3—直升烟道；4—渣池；5—耐火砖砌体；6—总风管；7—侧墙水套；8—风口

a—冰铜层；*b*—加料口；*c*—烟气；*d*—炉渣；*e*—富氧空气

表9　瓦纽柯夫法技术经济指标

指　　标	数　　值
床能力，t/（m^2·d）	60～70
鼓风含氧，%	60～70
标准燃料总耗，kg/t	7～29
炉料耗氧（标准状况下），m^3/t	130～190
烟气SO_2浓度，%	25～40
冰铜，%	40～50
渣含铜，%	0.55～0.65
铜回收率，%	98

瓦纽柯夫法可熔炼铜精矿、铜镍矿和黄铁矿，对原料适应性强，床能力高。配套设施和控制水平有待完善和提高。

6.1.6.3.　白银炼铜法　中国白银有色金属公司于1966～1970年进行铜精矿旋涡炉熔炼-冰铜连续吹炼的直接炼铜试验，1972年转为铜精矿熔池熔炼，产出的冰铜作为转炉的冷料。并于1979年完成了日处理炉料量400t的工业试验，即称之为“白银炼铜法”。1980年8月，用白银炼铜法代替了原有的反射炉熔炼。目前该厂用2台白银炼铜法熔炼炉（100m^2双室炉和44m^2单室炉）生产，其中100m^2炉还附设一台30m^2的渣贫化炉，年产粗铜约40kt。

白银法熔炼炉是反射炉式的侧吹炉（图11）。水冷隔墙将炉内熔池分为熔炼区和沉降区，两区炉床面积之比接近1。熔炼区炉顶有三个加料口，从侧吹风口鼓入高压（0.19～0.22MPa）空气或富氧，风口位于冰铜层。转炉渣返回100m^2双室炉的沉降区，熔炼区炉床能力20.2t/（m^2·d），冰铜品位35.6%～52.4%，炉渣含Cu 0.48%～0.64%。富氧浓度41.6%，燃料率（标煤）8.4%，烟尘率3.3%。炉出口烟气SO_2浓度8%～13%，可用于制酸。双室炉沉降区烟气单独排放。白银炼铜法尚需更好地实现富氧强化自热熔炼，改进炉型，降低能耗和渣含铜。1995年建成分子筛制氧装置，每小时增加供氧能力（标准状态）6500m^3，年产铜可达70kt。

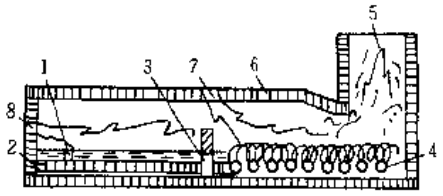


图11　白银炼铜法

1—渣口；2—冰铜口；3—隔墙；4—风口；5—烟道口出口；6—加料口；7—中部粉煤助燃器；8—燃烧器

6.1.6.4.　艾萨熔炼法　该法（ISA）是由澳大利亚芒特·艾萨（MIM）公司和联邦政府研究机构（CSIRO）研究成功的，可用于多种有色金属冶炼。1992年一台年产180kt铜的艾萨法炼铜装置投产（图12）。铜精矿与少量的煤和熔剂混合后制粒，从立式圆筒形炉的炉口加入熔池，结构独特的三层套管式喷枪插入熔池内进行富氧鼓风自热熔炼，冰铜和炉渣混合物间断放出至

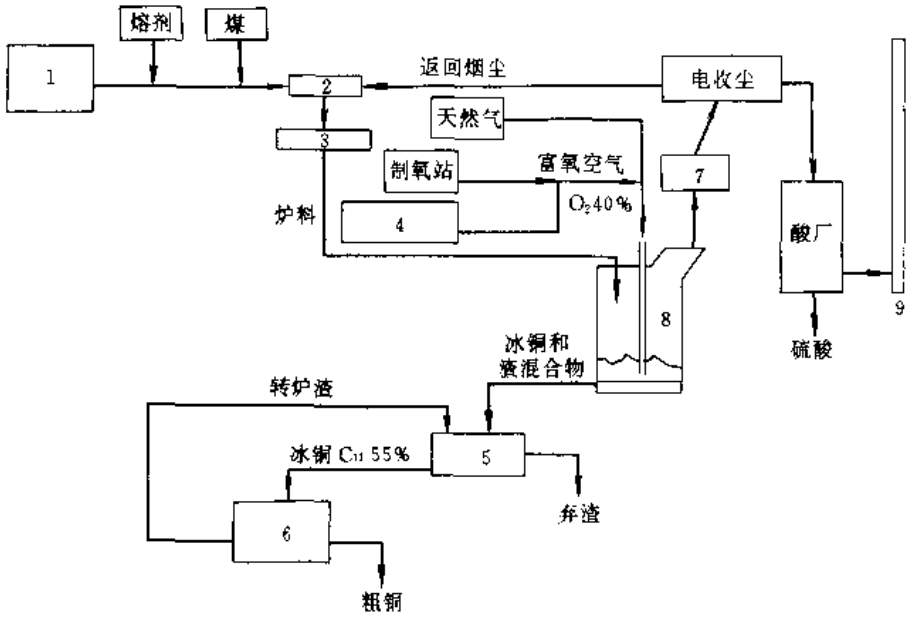


图12　艾萨法炼铜厂工艺流程示意图

1—精矿场；2—混料机；3—制粒机；4—空气鼓风机；5—电炉；6—转炉；7—锅炉；8—艾萨熔炼炉；9—烟囱

电热保温炉，转炉渣也返回该炉贫化。铜精矿含Cu28.3%，熔炼铜精矿量90t/h，弃渣含Cu0.6%。杂质脱除率：Pb60%～70%、Bi90%～93%，脱硫率60%～80%。

艾萨熔炼法床能力很高，对炉料适应性较广，操作简单，炉衬寿命可超过18个月，喷枪寿命100～200h。美国迈阿密矿业公司于1992年用艾萨熔炼法建成年产粗铜150kt的炼铜厂，印度、波兰和中国等国的若干铜冶炼厂也将准备采用。

6.1.6.5. 氧气顶吹熔炼法　前苏联北镍公司用电炉熔炼铜镍矿石、电耗高、烟气含SO_2低。1985年将氧气顶吹自热熔炼新方式用于工业生产。自热熔炼炉为一立式固定圆筒形炉，床面积17.8m²，高11.4m。炉内冰铜层厚600～800mm，渣层厚600～800mm。用具有3个喷嘴的喷枪向渣层喷吹工业氧气，喷嘴直径23mm，出口距渣面1m。矿石和熔剂从炉口直接落入熔池，在激烈翻腾的渣层（1250～1400℃）中进行熔化和硫化物的氧化。加料40t/h，氧利用率100%，当物料含S25%时，熔炼可自热进行。炉料中可配加固体燃料，烟气含$SO_2$50%～60%。炉渣在功率16500kVA的电炉（82m²）内贫化。铜镍矿石（Cu+Ni）7%～8%，冰铜（Cu+Ni）40%～55%，烟尘率0.5%，贫化渣（Cu+Ni）约0.4%。

与电炉熔炼相比能耗减少60%，但炉气出口密封较差。该厂现有两套生产装置。

6.1.6.6. 水口山炼铜法　该法是由中国水口山矿务局等单位共同开发的底吹转炉熔池炼铜技术。卧式转炉（图13）可绕水平轴旋转90°，试验规模每天处理40～60t炉料。硫化铜精矿、含砷金精矿、熔剂、粉煤等经混合制粒后加入炉内。工业氧气由炉底喷枪吹入熔池冰铜层，氧气喷枪用空气冷却保护，预计氧枪寿命可达200d以上。炉渣用电炉贫化或缓冷后选矿回收铜，烟气经沉降室和热电收尘器以回收烟尘，经骤冷塔降温后在冷电收尘器得到高砷烟尘，SO_2烟气可供制酸。

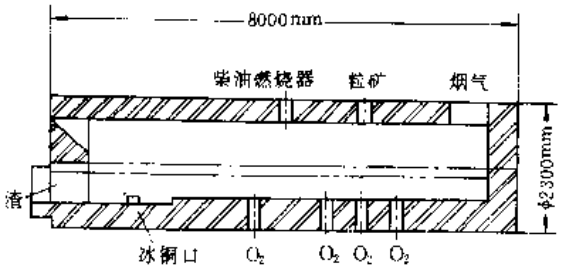


图13　水口山熔炼炉剖面图

技术指标：冰铜品位48.7%，弃渣含Cu0.34%，脱硫率67.8%。回收率：铜98.8%，金96.3%，银98.3%，硫利用率94.8%，砷利用率67.1%。预期水口山炼铜法将会在中小规模生产中得到应用。

6.1.7. 顶吹转炉熔炼法[43]

该法原在澳大利亚用于处理含Bi高的冰铜，1978年起在瑞典和加拿大用于铜精矿自热熔炼，该法将物料的熔炼和炉渣的贫化在一个炉内完成，可分别进行氧化和还原熔炼过程。顶吹转炉类似于炼钢的卡尔多炉（图14）。

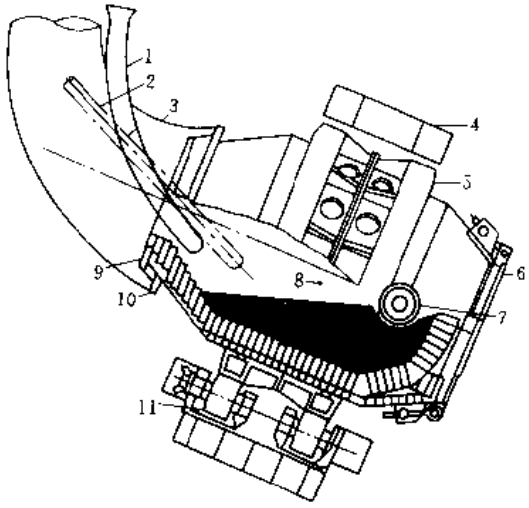


图14　顶吹回转炉（图示为炉子处于吹炼和回转位置）
1—加料管；2—水冷吹氧管；3—烟罩；4—炉体支架；5—铸钢托环；6—可拆卸炉底；7—推力轮；8—炉子枢轴；9—可更换的炉口铸钢环；10—烟罩封闭环；11—托轮和驱动电机

瑞典波利顿公司隆斯卡尔炼铜厂有两台氧气顶吹转炉。炉内规格φ3.6m×6m，工作容积11m³。运转时与水平面成25°倾角，转速0.5～30r/min，一般为5r/min。有三支水冷式喷枪，其中一支为氧-油燃料喷枪。干精矿和熔剂由内管喷入，外管喷吹富氧空气。熔炼反应在熔池面上的悬浮区内激烈进行，熔池温度1200～1250℃。粗粒物料或液体炉渣从炉口加入。12h可熔炼135t精矿。可处理复杂铜精矿、废杂铜和沉淀铜等物料，产出冰铜、白冰铜或粗铜，渣含Cu0.8%。烟气制酸或液体二氧化硫。炉衬磨损较严重，约6周更换1次。

加拿大阿富顿冶炼厂顶吹转炉（φ4m×6.5m）熔炼自然铜和辉铜矿精矿（平均含Cu65%），产出含Cu99%的粗铜，铜回收率99%。炉气用碱液洗涤和用水冷填料塔回收汞后排放。

前苏联北方镍公司用氧气顶吹转炉处理由铜镍高锍经磨浮分离出的高品位含镍铜精矿（Cu67%，Ni3.5%，S22%），经熔炼和吹炼产出低镍（Ni0.6%～0.7%）粗铜。中国金川有色金属公司有一台容量为8t的顶吹转炉，吹炼高冰镍磨浮分离出的铜精矿，产出粗铜含Ni2%，含S小于0.1%。

6.1.8. 康托普法

该法(Contop)是西德柯哈德(KHD)公司研究成功的硫化铜精矿的旋涡顶吹熔炼法(图 15)。干精矿(含水<1%)和熔剂(粒度小于 1mm)从旋涡炉顶垂直加入炉内,与从炉壁呈切线方向喷入的纯氧气流(工业氧浓度 95%)相混合,进行非常激烈的燃烧氧化的熔炼过程。旋涡室内热负荷相当高,熔炼温度可达1800～1900℃,物料停留时间仅 100ms。冰铜品位 60%～72%,炉渣含 Cu 6%～8%,炉渣贫化在固定式顶吹反应炉内进行,弃渣含 Cu<1.0%,烟尘率 1%～2%。处理炉料 330t/d,年产铜 30kt 时,旋涡反应器 ϕ1.8m×3m,贫化炉 15m×5m。旋涡室可在氧化或还原气氛条件下运行,可处理含锌、铅和其他杂质较多的复杂精矿,对除去挥发性杂质有利。

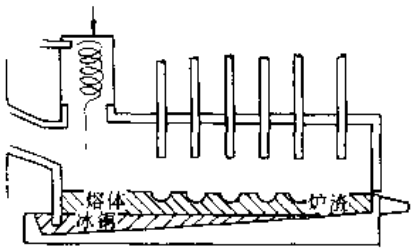


图 15　旋涡室和顶吹反应室配合使用示意图

1988 年初南非一工厂采用康托普法,处理量 150t/d。美国埃尔·帕索冶炼厂用康托普法代替反射炉流程,处理铜精矿 1200t/d,年产铜 110kt,于 1993 年初投产。

6.1.9. 连续炼铜法[44～48]

6.1.9.1. 氧势和硫势　从硫化铜精矿生产粗铜的传统方法一般包括焙烧、熔炼和吹炼三大过程,连续炼铜是将这几个过程合并在同一个或几个功能上连续的设备中进行。连续炼铜的基本体系与冰铜熔炼的基本体系一样,均是 Cu-Fe-S-O-SiO_2 五元系。可用该体系的氧势($\lg p_{O_2}$)-硫势($\lg p_{S_2}$)图描述从铜精矿到产出粗铜的一系列氧化过程(图 16)。图中 *pqrsi* 区域为粗铜冶炼过程中冰铜,炉渣和炉气的平衡区。斜线 *pi* 为 p_{SO_2}=101325Pa (1atm) 的等压线,*rq* 线 p_{SO_2}约为 0.1Pa (10^{-6} atm),分别为冶炼过程中 p_{SO_2}分压的最大和最小极限值。在该过程中,体系的氧势(即氧化力)逐渐增大,而硫势逐渐减小,精矿中的硫被逐渐氧化除去。要使粗铜中的硫在 0.3%左右,氧分压必须在 0.1Pa (10^{-6}atm) 以上,而要使炉渣含铜降到 0.5%以下,氧分压必须控制在 1mPa (10^{-8}atm)以下。在一个炉内要同时实现这样的控制范围是极其困难的。

自 60 年代以来,已提出十几种连续炼铜方案。目前

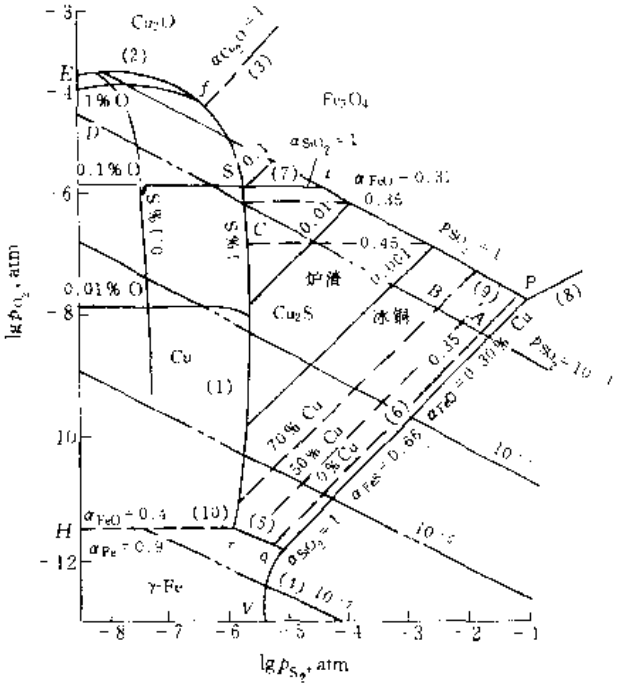


图 16　Cu-Fe S-O-SiO_2 系在 1300℃的平衡图
1atm=101325Pa

实现工业生产的方法仅有三菱法和奥托昆普法。诺兰达法工业生产初期也在一个炉内直接生产粗铜,但不久即转为生产高品位冰铜(约 70%Cu)。其他进行过工业试验的有沃克拉法、Q-S 法以及中国的旋涡熔炼-连续吹炼炉法等,但均未工业化生产。

6.1.9.2. 三菱法　三菱法是由日本三菱金属公司(MMC)研究成功的连续炼铜法,于 1974 年 3 月建成世界上第一个三菱法工业生产系统。该技术的熔炼系统由熔炼炉、贫化炉和吹炼炉组成,三台炉子呈三角形和阶梯式配置。熔体经由炉间流槽连续流动,使铜精矿熔炼、熔炼渣贫化、冰铜吹炼的全过程连续稳定地进行。熔炼炉和吹炼炉均采用富氧顶吹喷枪,将铜精矿、燃料、熔剂等经由喷枪吹入熔池。熔炼炉渣层厚度 10～150mm,冰铜品位 65%～70%,炉渣和冰铜流入贫化电炉,贫化渣含 Cu0.5%～0.7%。吹炼炉渣层厚度约为 100mm,粗铜含 S0.1%～0.5%,无白冰铜层,粗铜连续流入保温炉。冰铜吹炼时用石灰石作熔剂,产出 Cu_2O-Fe_3O_4-CaO 型渣,当渣含 Cu10%～20%,CaO15%～35%,在 1200℃时有良好的流动性。炉渣连续放出,经水淬干燥后返回熔炼炉。整个连续熔炼过程采用计算机控制。

直岛冶炼厂于 1991 年 5 月又建成新的三菱法连续炼铜炉,取代了原三菱法生产线和反射炉生产线,可年产粗铜 240kt。两者的比较见表 10,新连续炼铜设备概略如图 17 所示。根据操作需要,在阳极炉上进行了喷枪顶吹氧化的研究。

表 10　直岛冶炼厂的炼铜设备

项　目	原　系　统		新　系　统
	连续炼铜设备	反射炉设备	新连续炼铜设备
给矿量，t/h	39	41	84
主要设备	熔炼炉 φ8m	沸腾焙烧炉　1 台	熔炼炉 φ10m
	炉渣贫化炉 1800kVA	反射炉　1 台	炉渣贫化炉 3600kVA
	吹炼炉 φ6m	PS 转炉　3 台	吹炼炉 φ8m
	保温炉 100t/炉　1 台	阳极炉 300t/炉　2 台	阳极炉 400t/炉　2 台
	阳极炉 100t/炉　2 台	阳极浇铸机	阳极浇铸机
	阳极浇铸机 φ10m　40t/h	φ13m　50t/h	φ21m　100t/h
	16 模	24 模	30 模/双排式
阳极铜产量，t/月			
矿产	8000	8000	16000
其他		4000	4000
合计	8000	12000	20000

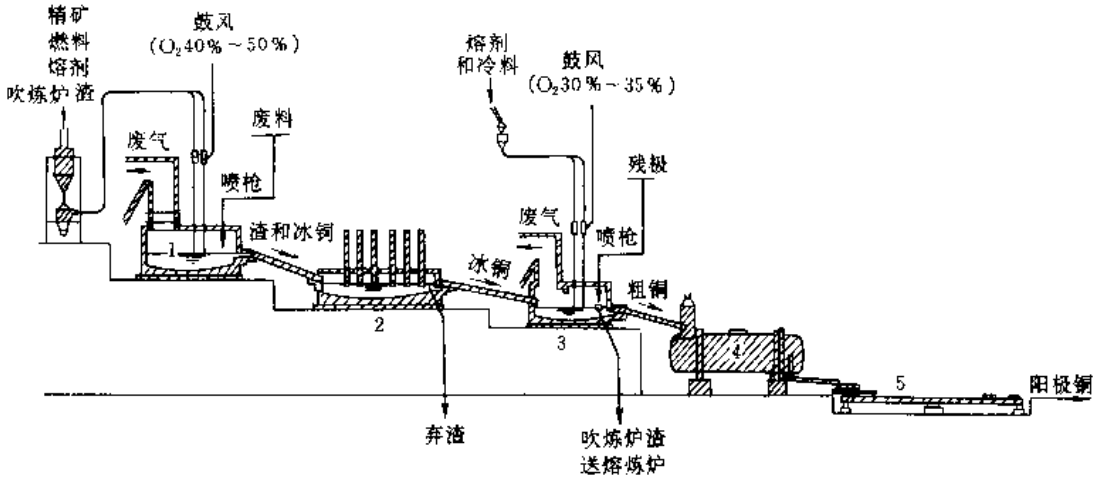


图 17　新连续炼铜设备简图

1—熔炼炉；2—炉渣贫化炉；3—吹炼炉；4—阳极炉；5—阳极浇铸机

加拿大梯敏斯铜厂于 1981 年采用三菱法熔炼铜精矿，1985 年该厂达到年产粗铜 90kt。

6.1.10.　离析炼铜法[49~52]

铜矿物的离析现象是 1923 年在智利的试验中偶然发现的。离析法是处理难选氧化铜矿石的一种选冶联合法。往磨细的矿石中加入少量的食盐和煤，经混合均匀后在温度 700～800℃和中性或弱还原性气氛条件下，食盐分解并生成 HCl 气体，使铜的氧化物形成挥发性氯化亚铜，迅即被还原剂（主要是 H_2）还原成沉积在碳粒表面的金属铜，生成的 HCl 气体可循环使用。离析物料经选矿得到铜（碳）精矿，经熔炼产出粗铜。氯化-还原的主要反应式。

$$4NaCl+Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O=4HCl+2Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$$

$$2CuO+4HCl=Cu_2Cl_2+2H_2O+Cl_2$$

$$2CuSiO_3\cdot 2H_2O+Cl_2=Cu_2Cl_2+4H_2O+2SiO_2+O_2$$

$$Cu_2Cl_2+H_2=2Cu+2HCl$$

矿石的预热和离析过程在两个设备中完成的为两段离析法，在一个设备中完成的为一段离析法。

6.1.10.1.　两段离析法　处理 450t/d 矿石的沸腾炉和离析竖炉如图 18 所示。毛里塔里亚阿克儒特（Akjoujt）铜离析厂于 1972 年底建成，处理量达到 4000t/d（四个系列）。原矿含 Cu2.7%，粉矿沸腾焙烧温度 760～850℃，返尘量为炉料量的 60%，返尘温度：一级旋风吸尘 700～720℃；二级旋风吸尘 510～530℃，热料进入离析室。煤、盐配比各为 2%和 0.5%。浮选铜精矿 Cu60%～70%，Au50g/t，铜回收率 89%～92%。

6.1.10.2.　一段离析法　中国最早的离析法试验是 1958 年大冶铁山矿含铜铁矿的离析试验。铜陵有色金属公司等单位于 1962 年起进行过氧化铜矿两段离析工

业试验和硫化铜精矿全氧化焙烧离析法扩大试验。广东石录铜矿等单位从1964年开始对高硅铁质难选氧化铜矿进行离析法试验，1971 年建成 ϕ3.6m×50m 焙烧离析回转窑 4 台（图 19），处理矿量 2000t/d，于 1976 年投产，成为世界上第一家采用回转窑一段离析法的生产厂。矿石含 Cu2.86%，浮选铜精矿含 Cu25%～32%，C6%～8%，铜回收率 82%以上。熔炼反射炉（90m²）产出粗铜（Cu92%～96%），炉渣含 Cu0.68%，冶炼回收率 97.01%。

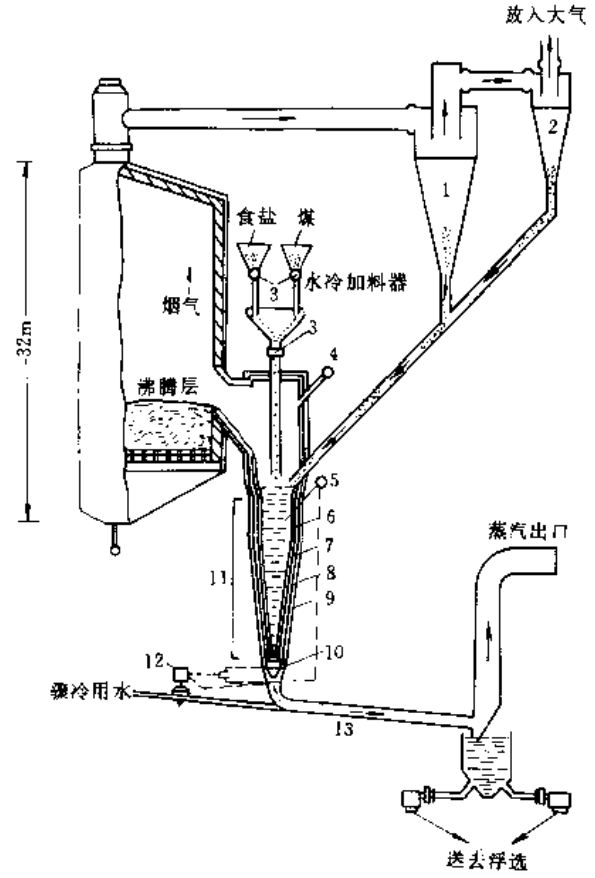


图 18　两段离析法生产铜示意图

1—第一段旋涡器；2—第二段旋涡器；3—星形阀；4—气体取样点；5—压力测点；6—不锈钢套；7—耐火材料衬里；8—绝热砖；9—不锈钢壳；10—放出阀；11—离析反应带；12—放出阀控制器；13—骤冷槽

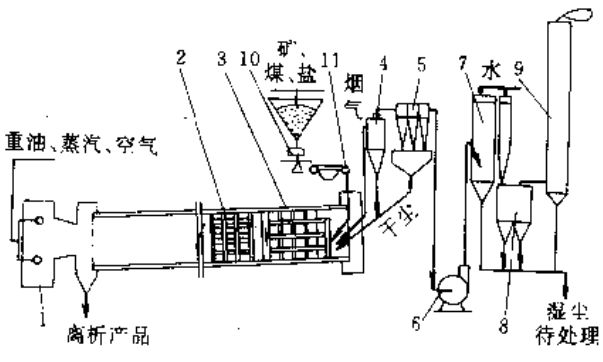


图 19　一段离析法主要设备装置示意图

1—燃烧室；2—不锈钢放射状换热器；3—普通钢蜂窝状换热器；4—单管旋涡收尘器；5—多管旋涡收尘器；6—排烟机；7—湍动收尘冷却塔；8—水膜除尘器；9—塑料烟囱；10—密封圆盘给料机；11—皮带磅秤

用离析法处理铜矿能同时回收金、银。对铅、锑、铋、锡和镍以及黄铁矿烧渣也进行过离析法研究。

6.2.　冰铜吹炼[53]

冰铜转炉吹炼的目的是利用空气中的氧，将冰铜中的铁和硫除去而得到粗铜，吹炼过程分两个周期进行。第一周期（造渣期）使冰铜中 FeS 氧化形成铁橄榄石（$2FeO \cdot SiO_2$）而进入炉渣（含 Fe_3O_4），操作程序依"加入冰铜—吹风—加入熔剂（加入冷料（视温度而定）—放渣"的顺序反复进行多次，直到得到足够数量的白冰铜（Cu>75%，Fe<1%），尔后进行所谓"筛炉"操作，即把残留在冰铜中的铁除去。第二周期（造铜期）对白冰铜继续吹炼，使硫化亚铜氧化成氧化亚铜，并与未氧化的硫化亚铜发生激烈的交互反应而生成金属铜。主要有下列反应。

第一周期

$$2FeS+3O_2 = 2FeO+2SO_2$$
$$2FeO+SiO_2 = 2FeO \cdot SiO_2$$

第二周期

$$2Cu_2S+3O_2 = 2Cu_2O+2SO_2$$
$$Cu_2S+2Cu_2O = 6Cu+SO_2$$

吹炼过程是放热反应，无需外加热量，温度 1150～1300℃。在正常操作时，风压为 8.3～11.76kPa，风量为平方厘米风口面积 0.9～1m³/min。对于品位 50%的冰铜，吹炼 1t 冰铜所需的理论空气量（标准状况）为 1096m³，空气利用率仅为鼓风机送风量的 60%～70%。

粗铜品位（%）：Cu98.5～99.5，S0.03～0.3。转炉渣成分（%）：Cu1.5～7，Fe45～50，$SiO_2$22～28，其中 $Fe_3O_4$10～21。吹炼过程可除去较多的铅、锌、砷、锑、铋等杂质，镍难以大量除去。CoS 在造渣末期才被氧化造渣。金银等贵金属均富集在粗铜中。在现代炼铜工业中冰铜的吹炼一般都在卧式转炉中进行。中国的铜冶炼厂有的采用固定式吹炼炉。卧式转炉有 P S 转炉和虹吸式转炉。

6.2.1.　P-S 卧式转炉

1880 年法国人马内（P. Manes）和达维德（Devid）用转炉吹炼冰铜得到粗铜，1883 年建造了第一台卧式侧吹转炉，炉质耐火材料内衬易腐蚀。1909 年皮尔斯（W.

H. Peirce）和史密斯（E. A. C. Smith）采用镁砖为内衬，造渣所用石英熔剂由外加石英熔剂供给。转炉规格大致已趋于标准化，现代大型转炉的外径有4m左右，长约9m，每吹炼一炉粗铜75～130t。风口约48个，风口直径一般为38～50mm。配备加斯帕型等自动捅风口机。采用水套炉口和密闭烟罩，传动装置可使炉体正反向转动使炉口转至适宜于加料、吹炼、排渣和出铜的位置。每吨粗铜约消耗2.0～2.7kg耐火材料。

6.2.2. 虹吸式转炉

比利时霍勃肯冶炼厂于1927年就用虹吸式转炉，将铅鼓风炉产出的铅冰铜吹炼成粗铜。1971年美国、智利、巴西和前苏联等的铜冶炼厂相继采用，转炉规格已达ϕ4200mm×13800mm，圆筒形炉体的一端装有一个倒U型的虹吸烟道并可随炉体转动。控制排烟机的抽力，使炉口保持零压，有利于提高烟气中SO_2浓度和改善炉口操作，可在转炉送风时，加入固体或液体物料。与普通转炉相比，基建投资大，占地面积多30%。

转炉吹炼的发展方向：① 采用富氧空气吹炼高品位冰铜或直接吹炼铜精矿产出粗铜。② 扩大转炉容积，提高机械化程度，采用计算机控制；③ 采用更高级的耐火材料；④ 采用浮选法回收转炉渣中的铜；⑤ 发展冰铜的闪速或雾化连续喷吹。

6.3. 铜的精炼[54～66]

冰铜经转炉吹炼产出的粗铜，其中硫、氧及其他杂质元素的总含量可达0.5%～2%。由复杂矿石炼得的粗铜或从废杂铜炼得的黑铜，杂质含量更高。国内外的炼铜厂大都将粗铜先进行火法精炼，再进行电解精炼以进一步除去杂质得到合格的电解铜，并从阳极泥中提取贵金属和稀有元素。若火法精炼产品（火精铜）中金银和有害杂质含量很少，可直接铸成商品铜锭。

6.3.1. 火法精炼

粗铜火法精炼是利用某些杂质对氧的亲和力大于铜，而其氧化物又不溶于铜液的性质，通过氧化造渣或挥发将其除去。铜中的杂质易除去的有铁、钴、锌、铅、锡和硫等；难除去的有镍、砷、锑；不能或很少除去的杂质有金、银、硒、碲和铋等。火法精炼的一般流程见图20。整个周期由加料、熔化（如残极和返回品等）、氧化、还原、浇铸操作组成。氧化期向铜液中鼓风氧化，此时常加入石英砂、石灰石和苏打等造渣。还原期使用天然气、氨气、液化石油气或重油等。还原剂（从前使用插树法）使铜液中的Cu_2O还原而脱氧，然后再浇铸成符合电解精炼要求的铜阳极。阳极铜品位一般为99.2%～99.7%。

火法精炼过程多在反射炉和回转精炼炉中进行。精

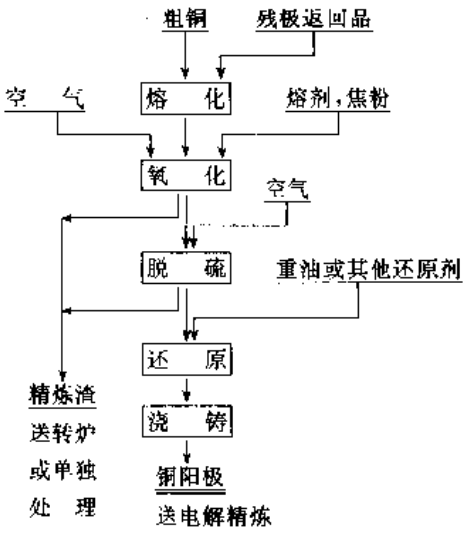


图20 粗铜火法精炼的一般流程

炼反射炉的床能力一般为6～10t/(m²·d)。回转精炼炉（图21）容量大，效率高，炉产可达350～450t，氧化剂及还原剂均从风口喷入，机械化和自动化装备水平高，已为世界多数炼铜厂采用。产出的铜液一般由圆盘型或直线型浇铸机自动定量浇铸。近几年来，有些炼铜厂采用哈兹雷特型连续浇铸机，将铜液连续浇铸成薄板，随即剪切制成单个的阳极，但其厚度较薄，有待配备更强有力的剪切设备。中国贵溪冶炼厂有两台回转精炼炉（ϕ3.92m×9.2m），单炉能力240t。

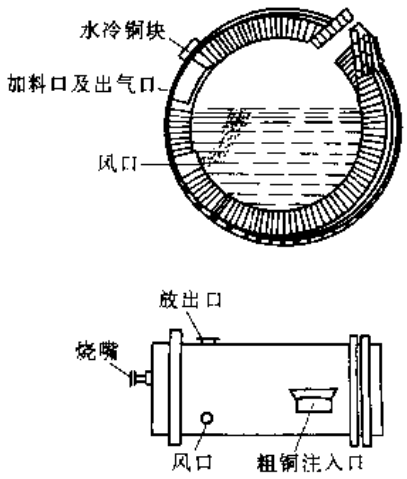


图21 回转精炼炉

6.3.2. 电解精炼

铜的电解精炼是以火法精炼产出的精铜作为阳极，以电解产出的薄片（始极片）作阴极，按一定的排列顺序，装在盛满电解液的电解槽中进行的电化学冶金过程。在两极间接通直流电源后，阳极铜进行电化学溶解，阴极上进行纯铜的沉积，以阴极铜（电铜）的方式作为电解精炼的铜产品。由于电化学性质的差异，贵金属及硒、碲等进

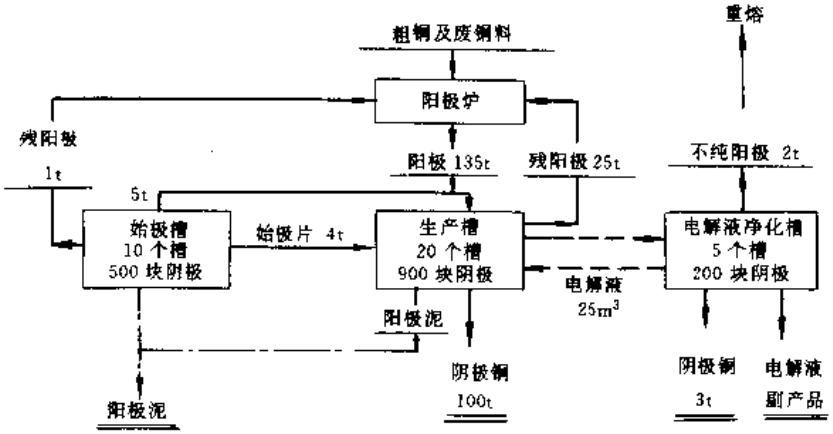


图 22　铜精炼厂流程图

图中示出每产 100t 阴极铜所需的各种中间物料的重量（或容积）

（—铜走向，----电解液走向，——·——·阳极泥走向）

入阳极泥，大部分杂质则以离子形态保留在电解液中，从而实现了铜与杂质及贵金属的分离。铜电解精炼流程见图 22。

以钢筋混凝土制作的长方型电解槽，内衬铅皮或聚氯乙烯塑料，槽宽 850～1200mm，长 3000～5000mm，高 1000～1500mm，每个电解槽中放阳极板 32～46 块，阴极比阳极多一块。槽内电极采用并联法，槽与槽之间串联构成槽列（复联法）。阳极板长 700～1100mm，宽 650～1000mm，厚 35～50mm，重 150～365kg。连续浇铸剪切成的阳极板宽 1170mm，厚 10～20mm。新装槽的阴极（始极片）厚 0.4～0.7mm，重约 5kg，成品阴极 130～150kg。在始极槽中，传统的始极片母板是 3～4mm 厚的硬轧紫铜板，目前已普遍采用钛板作母板。

电解液是硫酸铜和硫酸的水溶液，其一般组成（g/L）：Cu^{2+} 40～50，H_2SO_4 160～250，Ni<15，Fe<5，As<5，Sb<0.8，还有少量的其他添加剂，电解液温度 55～60℃。有专门的电解循环系统（见图 23）以调整和控制电解液的成分，对电解液进行加热和过滤。在大型组合式电解槽中，电解液采用平行环流式循环法，有利于电解混合均匀和阳极泥沉降。

在电解过程中，每天从电解液循环系统中抽出一定数量的电解液进行净化处理，并用等量的新溶液替换，净化流程见图 24 所示。通过中和、电积及结晶等过程回收有价金属 Cu、Ni、Co，除去有害杂质 As、Sb，使 H_2SO_4 能返回使用。

铜电解厂的指标一般为：电流密度 200～330A/m²，槽电压 0.2～0.3V，同极中心距 70～100mm，残极率 15%～20%，电流效率 95%～98%。每吨阴极铜耗直流电 220～300kW·h，硫酸 3～5kg，蒸汽 1～1.6t。电解总回收率 99.7%～99.9%。阴极铜含 Cu 99.95%～

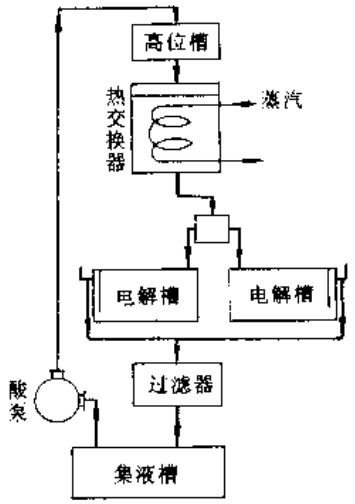


图 23　电解液循环系统示意图

99.99%，经熔化铸成铜线锭或其他铜锭。

对电解精炼技术的重大改进有艾萨铜电解法和周期反向电解等。其他正在研究的震动阴极，旋转阴极、悬浮电极、鼓形电解槽、环形电解槽以及铜精矿和冰铜直接电解等技术，将推动电解精炼技术的发展。

6.3.2.1.　艾萨（ISA）铜电解法　由澳大利亚铜精炼公司（属芒特·艾萨公司）敦斯维尔精炼厂研究并于 1979 年投产。现世界上已有 11 家工厂使用，其中有多家萃取-电积厂。该法采用不锈钢作阴极母板，厚 3.25mm，经预处理使其表面形成一层坚韧透明而又易于重新生成的氧化铬薄膜，确保铜片剥离顺利。阴极周期 7d，采用垂直移刀法自动剥铜机，每块阴极剥离时间 7s。剥铜机具有阴极的接收、传送、热洗、锤击、剥离、堆垛、运出、阴极检查及剔出与补进、塑料条涂蜡、待运等功能。出装

槽及剥铜机作业由电子计算机依程序自动实行。

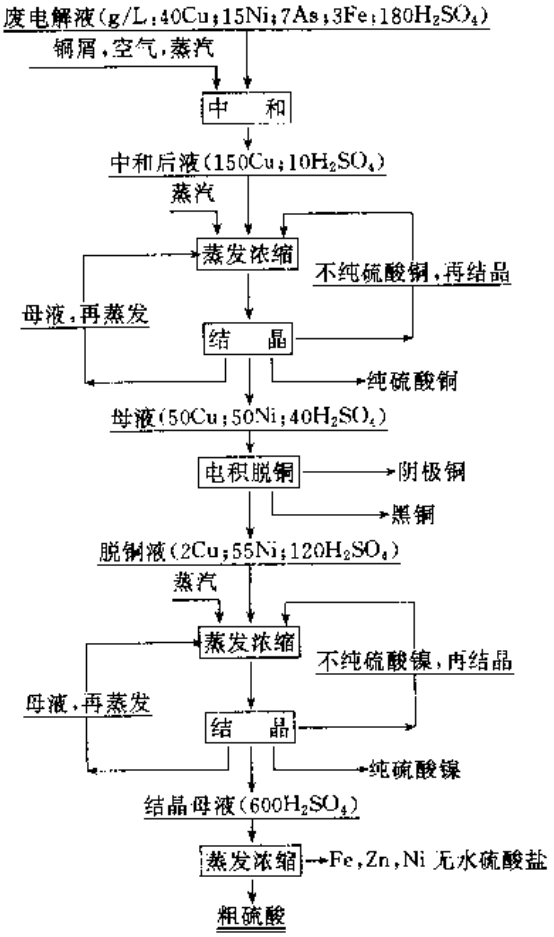


图 24　铜电解液净化流程

6.3.2.2.　周期反向电流电解　1969 年日本的日立和佐贺关两厂采用周期反向电流电解，电流密度提高到 410A/m^2，电流效率 94.4%，电耗 426kW·h/t Cu。该法直流电周期地短时间反向（5～20s），正反向通电时间比为 20∶1，有利于减轻阴阳极附近 Cu^{2+} 浓度差，有利于提高电流密度。产量可增加 15%～35%，但电耗却增加 50%以上。该法可使工厂保持额外生产能力，必要时增加铜产量。

6.3.2.3.　阴极铜熔铸　熔化电解铜等铜料的传统设备是反射炉。1961 年 8 月美国熔炼精炼公司研究成功第一台熔炼竖炉-阿萨柯（Asarco）型竖炉（图 25），至 1982 年全世界已有 90 台竖炉用于生产。炉料由炉顶侧门装入，炉膛周围有多排多个烧嘴，高温火焰直接喷射到经充分预热的炉料上，使其迅速熔化。空气燃气混合比自动调节，气氛呈还原性，含 CO 或 H_2 为 0%～4.5%，燃料既完全燃烧又不使铜氧化。常用的燃料有天然气、丙烷和粗汽油等，也可用重油裂化气和小焦炉煤气等。竖炉的熔化能力可达 70t/h，热效率 52%～63%，运行操作方便。

熔铜竖炉无炉缸，熔融铜连续流入可倾动的保温炉，进行铸锭或连铸连轧。

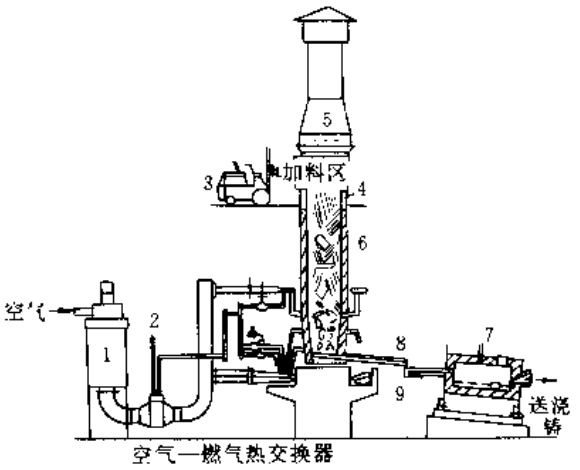


图 25　阿萨柯竖炉示意图

1—空气预热器；2—燃气电加热器；3—加料车；4　钢块保护圈；5—烟囱；6—阿萨柯熔化炉；7—保温炉；8—流槽；9—渣池

6.3.3.　阳极泥处理

铜阳极泥的产出率约为粗铜阳极板重量的 0.2%～1.0%，是提取贵金属的重要原料。阳极泥含水 35%～40%，干阳极泥含 Ag10%～30%，Au0.5%～1.0%。根据阳极泥的不同组分选用适宜的流程，可回收金、银、铜、硒、碲、铅、砷、铋、锑、镍和铂族金属。加拿大一贵金属精炼厂，年处理 335kt 电解铜的阳极泥，年产银 1000t、金、钯和铂总计 60t。

6.3.3.1.　常规流程　处理铜阳极泥的常规流程是火法-电解法流程（图 26）。主要工艺过程有：硫酸化焙烧脱硒、焙烧渣浸出脱铜、贵铅炉还原熔炼，分银炉氧化精炼，银电解精炼、金电解精炼和铂族金属回收。

常规流程应用较广泛，但流程长而复杂，生产周期长，返料多，金属直收率不高。其改进流程有选冶联合法和全湿法等多种方法。

6.3.3.2.　波利顿法　瑞典波利顿公司隆斯卡尔铜冶炼厂的贵金属熔炼工艺流程如图 27。贵金属物料用顶吹转炉（TBRC）进行熔炼、渣还原、吹炼和精炼几个操作阶段，金银合金铸成阳极板。然后用高电流密度电解精炼银，银电解阳极泥中含有金和铂族元素。

金精炼工艺流程如图 28。用盐酸和氯气浸出金和铂族元素，用两段沉淀法回收金，第二段沉淀金返回浸出工序。

波利顿法生产周期短（8d），环境清洁，生产效率高。直收率：Ag90%～95%，Au98.5%～99.0%，总回收率：Ag＞99.5%，Au＞99.8%。标准的金和银纯度为 99.99%。该法已用于美国、波兰、加拿大等国的贵金属

冶炼。

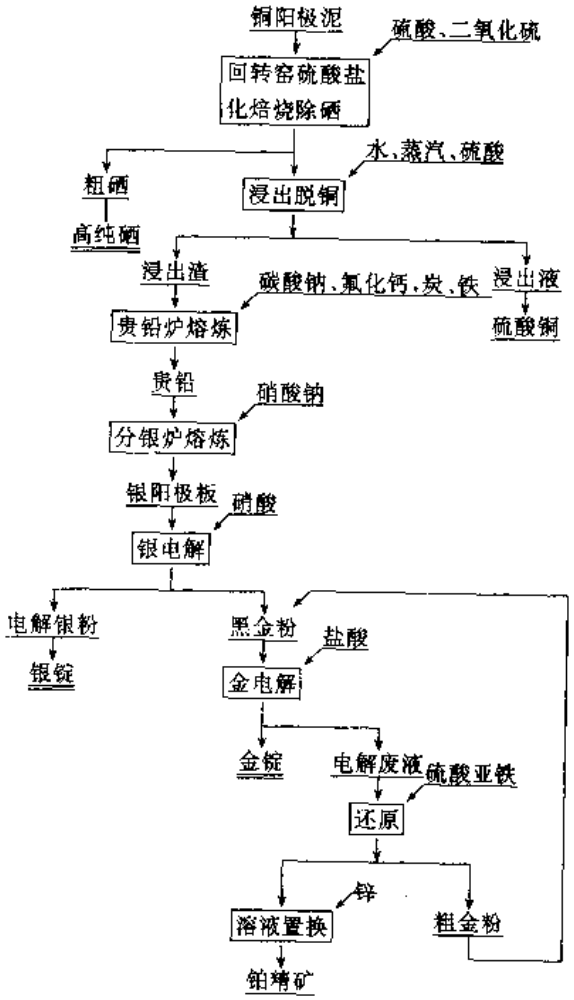


图 26　铜阳极泥处理原则流程

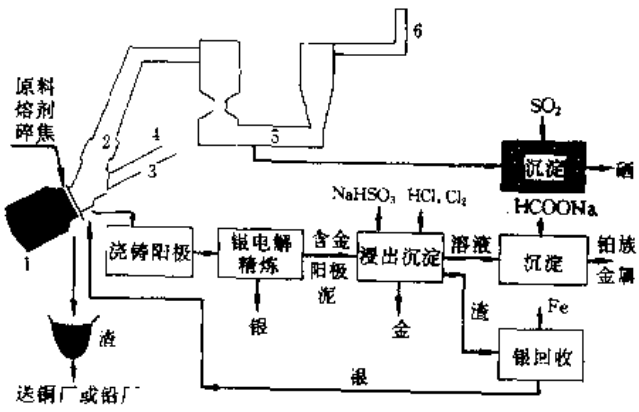


图 27　波利顿贵金属熔炼工艺流程图

1—卡尔多炉；2—烟罩；3—吹炼喷枪；4—燃烧喷枪；5—文氏管；6—烟囱

澳大利亚芒特·艾萨公司用底吹氧气转炉（BBOC）熔炼铜阳极泥的技术亦已在 8 家贵金属工厂使用。

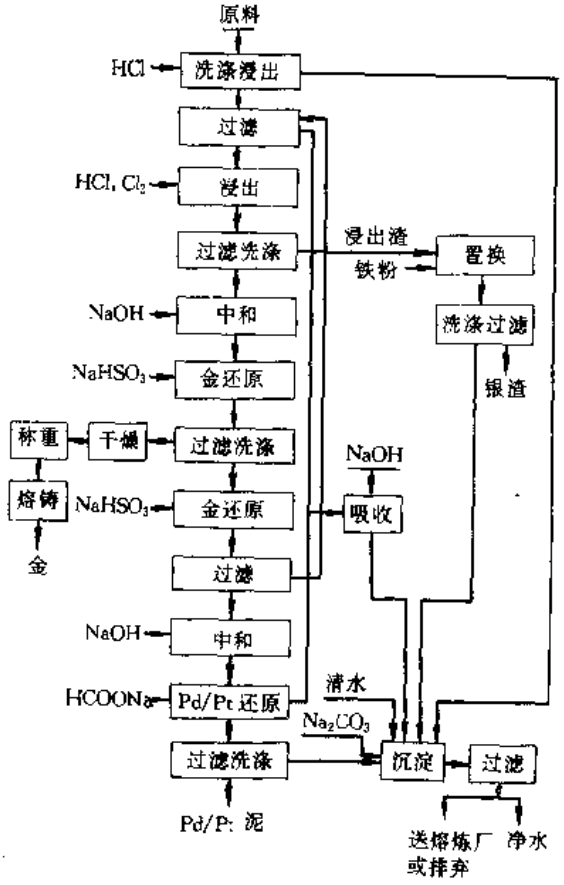


图 28　波利顿金精炼工艺流程图

6.4.　湿法冶金[67~78]

湿法炼铜是利用溶剂浸出精矿、焙砂或矿石，使铜进入溶液，再用电积、置换、萃取-电积或氢还原等方法将溶液中的铜提取出来。

常用的溶剂有酸性溶剂 H_2SO_4、$FeCl_3$、$CuCl_2$、$Fe_2(SO_4)_3$ 及碱性溶剂 NH_4OH。H_2SO_4 是溶解铜氧化物的良好溶剂；利用细菌的作用可溶解硫化矿；$FeCl_3$、$CuCl_2$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 可溶解铜的硫化物；NH_4OH 适于处理含碱性脉石（$CaCO_3$、$MgCO_3$）多的矿石并可使金属铜溶解。根据铜矿资源及矿石矿物组成和品位等特点，可采用就地浸出、堆浸、槽浸、常压及高压搅拌等浸出方法。低品位矿石的浸出常称为化学采矿和化学选矿。近 30 年来，湿法炼铜发展很快，由此法产出的铜量在 70 年代每年不足 300kt，1988 年已达 1200kt，占世界铜产量的 11%以上。预计到 2000 年湿法冶炼铜产量每年将达到 2200～2700kt。

6.4.1.　焙烧-浸出-电积法

工艺流程如图 29 所示。该法是世界上主要的湿法炼铜方法之一。硫化铜精矿用沸腾炉进行硫酸化焙烧，使绝大部分的铜转变为可溶于水和稀硫酸的 $CuSO_4$ 和 $CuO \cdot CuSO_4$，而铁全部转变为不溶的氧化物（Fe_2O_3）。

焙烧温度640～680℃，脱硫率60%～70%，烟气（SO_2约7%）送往制酸。焙砂浸出温度80～90℃，固液比1∶1.5～2.5，时间2～3h，每吨料耗酸60～80kg。

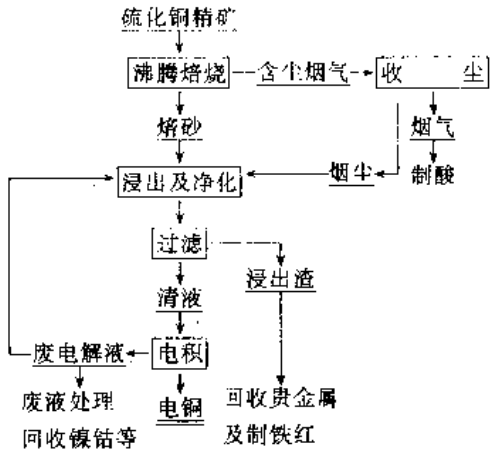


图29 硫化铜精矿焙烧-浸出-电积法的一般流程

浸出后液组成(g/L)：Cu50～110，$H_2SO_4$2～18，Fe^{2+} 2～4，Fe^{3+}1～4。常用氧化水解法除铁。贵金属进入浸出渣，用氰化法或选矿富集后回收。采用不溶阳极（如Pb-Sb-Ca合金）电积是从含铜溶液中提取铜（阴极铜）的主要方法。废电解液用于浸出焙砂或氧化矿，多余部分进行中和沉淀，含Co5%～10%的钴渣可作为提钴原料。电积过程直流电耗2100～2600kW·h/t Cu，铜总回收率约94%，铜和贵金属的回收率偏低。

赞比亚钦戈拉（Chingola）湿法炼铜厂对硫化铜精矿（Cu10%～15%）和氧化铜精矿（Cu10%～18%）进行湿法冶炼，年产阴极铜110kt。另有尾矿和浸出渣的浸出-萃取-电积系统年产阴极铜100kt，是世界上最大的湿法炼铜厂。中国曾建有多家焙烧-浸出-电积厂，现有山东新泰冶炼厂年产电铜800t。

6.4.2. 常压氨浸法（阿比特法）

该法为氨浸-萃取-电积-浮选联合流程（图30）。硫化铜精矿在接近常压及温度65～80℃的条件下，在装有机械搅拌的密闭容器中用O_2、NH_3及$(NH_4)_2SO_4$浸出3～6h，使精矿中80%～86%铜以$Cu(NH_3)_4SO_4$形态进入溶液，浸出液含Cu40～50g/L。过滤后的残渣用优先浮选法产出黄铁矿精矿，铜精矿及尾矿。浸出和浮选铜总回收率96%～97%。浸出液中的铜由萃取转化成$CuSO_4$，再电积得金属铜。或者采用SO_2还原-热分解法，从浸出液中还原沉淀出Cu_2SO_3，再在高压釜（690kPa，150℃）中热分解产出高纯铜粉。

常压氨浸可用O_2、NH_4OH和$(NH_4)_2CO_3$在50℃的常压密闭设备中浸出氧化铜矿，氧化铜和金属铜均能生

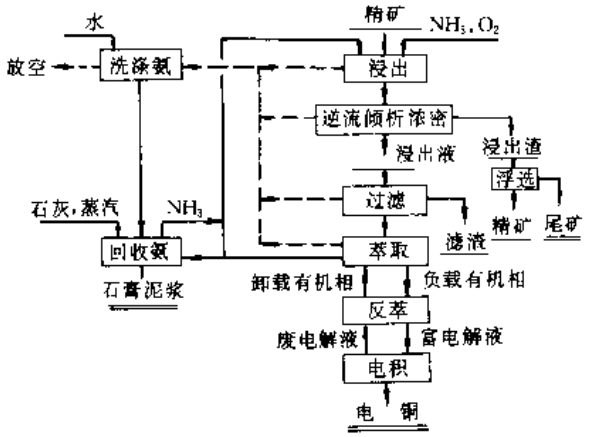


图30 阿比特法氨浸流程

成铜的碳酸铵盐，对浸出液加温蒸煮，使$Cu(NH_3)_4CO_3$分解，产出黑色氧化铜沉淀及NH_3和CO_2。NH_3和CO_2返回使用。

6.4.3. 高压氨浸法

该法经济上只适宜于处理Cu-Ni-Co或Ni-Co硫化精矿。在浸出釜的高温、高氧压和高氨压的作用下浸出精矿，Cu、Ni、Co等有价金属形成络合物进入溶液，铜呈$Cu(NH_3)_4SO_4$状态。铁以氢氧化物状态（$Fe_2O_3\cdot mH_2O$）进入残渣。一般情况下，高压氨浸选用$NH_3/Cu \geqslant 6.5$（摩尔比），氨和空气的总压为709～1031kPa，温度80～95℃，精矿粒度0.147～0.074mm，矿浆浓度20%，浸出时间12h。浸出率：Cu89%、Ni90%、Co45%。对硫化铜精矿浸出率：Cu98%、Ni90%、S92%。

浸出液中的铜以硫化铜形态沉淀析出，硫化铜产品含Cu70%、Ni0.73%、S20%，送铜冶炼厂处理。对浸出液进行氢还原可以得到纯铜粉，控制溶液的酸度和氢气压力，以及添加必要的晶种和催化剂，可实现几种金属的选择还原。一般采用的温度为160～200℃，还原铜时氢气压力为1519.9～2026.5kPa，还原镍和钴时为2026.5～3546.4kPa。用于生产铜粉的只有1～2个较小工厂，一般用于生产镍粉和钴粉。

该法反应迅速、设备紧凑，但设备及工艺复杂，成本较高。

6.4.4. 克利尔法

克利尔（CLEAR）法用接近饱和状态的铜、钠、钾和铁的氯化物混合溶液浸出硫化铜精矿。美国塔克森（Tucson）湿法炼铜厂于1976年采用该生产流程（图31），1980年产铜40kt。

第一段浸出液用沉淀铜还原处理，使溶液中Cu^+/Cu^{2+}达最大值时送往电解车间，电解槽内设有石墨阳极隔离室，并由特殊的运输带把铜粒从电解槽内运出。废阳

极液和第一段浸出渣送往第二段浸出，高压釜内浸出温度 138℃，压力 0.29MPa，通入 99.5%的氧气，氧利用率 96%。浸出产物 $CuCl_2$ 溶液送往第一浸出段。滤渣含 Cu<0.5%，含 S20%～25%，其余为氢氧化铁和黄钾铁钒，硫用浮选法回收。

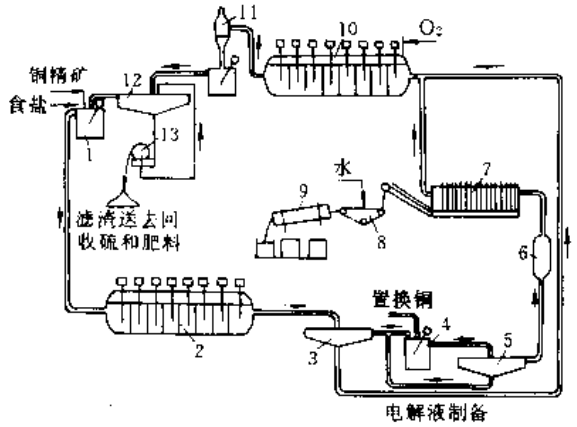


图 31　克利尔法生产流程

1—浆化槽；2—第一段浸出高压釜；3，5，12—浓密机；4—二价铜离子还原槽；6—砂滤器；7—电解槽；8—带式过滤机；9—干燥窑；10—第二段浸出高压釜；11—骤冷槽；13—鼓式过滤机

该法铜精矿中的铜和银的浸出率较高，浸出剂可再生循环使用，生产率进一步提高时，生产费用将会有较大降低。

6.4.5.　Intec 炼铜法

由澳大利亚研究的 Intec 法是已得到试验证实的新炼铜法，它用于处理铜精矿或含铜品位较低的多金属精矿。在 80～85℃条件下进行多段逆流浸出，使铜转化为亚铜状态，硫转变为元素硫，在高氧电位和电解槽阳极区产生的卤素络合物的作用下，金可浸出并成为金属沉淀在活性炭上，或由浸出渣中回收。常压下通空气使溶液中的铁成为针铁矿类沉淀，净化作业得到单纯的金属银产品和各种杂质的混合物。

净化后的氯化亚铜/氯化钠溶液进入隔膜电解槽，产出品位为 99.99%的高纯铜粒。电流密度 1000～1500 A/m^2，电耗约为一般电解铜的一半，无需通常的剥片工序，电解槽单位面积的生产能力约为常规硫酸铜系统的 8 倍，产品可供粉末冶金或将铜粒变成铜线或铜片。精矿中的金、银、硫、铅、锌等能得到综合回收。

按铜产量为 50kt/a 估算，Intec 法投资和运营费大约为火法炼铜的三分之一。Intec 法对原料有较大的适应性，因而可扩大矿源，有利于简化选矿程序，降低采选费用。本方法是克利尔法和处于试验中的 Dextec 法的发展，有较好的工业应用前景。

近几年还对硫化铜精矿进行过 $FeCl_3$ 浸出-萃取-电积法处理或对硫化铜精矿进行直接电解等方法的试验研究。

6.4.6.　低品位铜矿石的浸出-电积法

6.4.6.1.　铜矿石的浸出

(1) 硫酸浸出　用含 H_2SO_4 1%～2%的水溶液浸出含 Cu0.2%～2%的氧化铜矿或高品位的氧化铜矿，铜的氧化物在常温下即与硫酸反应生成硫酸铜而进入溶液。含 Cu0.4%的氧化矿，铜的浸出率 78%～82%。矿石中的碱性脉石将增加酸的消耗，含石灰石高的矿石不宜于用硫酸浸出。

硫酸浸出也适用于处理高品位氧化铜矿，可以和硫化铜精矿的焙烧-浸出-电积组成联合流程。赞比亚钦戈拉湿法炼铜厂对含 Cu12%～18%的氧化铜精矿和矿泥，用废电解液进行机械搅拌浸出，月处理矿量高于 26kt。

(2) 硫酸高铁浸出　$Fe_2(SO_4)_3$ 是次生硫化铜矿物如辉铜矿和铜蓝等的溶剂，浸出反应生成 $CuSO_4$、$FeSO_4$ 和元素 S，反应温度高于 35℃，但黄铜矿的溶解速度很慢。为了防止硫酸高铁在中性溶液中分解为碱式盐，以及同时处理含氧化铜的混合矿，常需加入硫酸，与硫酸高铁混合使用。

(3) 细菌浸出　硫化铜矿(如黄铜矿)用稀硫酸浸出的速度是缓慢的，但有氧化铁硫杆菌和氧化硫杆菌存在时，可显著加速浸出反应。细菌生命活动过程中，产生的酶素是使 Fe^{2+} 及硫氧化成 Fe^{3+} 和 H_2SO_4 的催化剂。$Fe_2(SO_4)_3$ 是硫化矿和氧化矿的有效溶剂，H_2SO_4 提供细菌的生存 (pH1.5～3.5) 和 Fe^{2+} 的氧化条件，使溶解和氧化形成循环，浸出过程连续进行。氧化铁硫杆菌与矿物作用的温度介于 0～55℃之间，但最适宜的温度是 25～55℃。

细菌浸出主要用于处理低品位难选复合矿或废矿，浸出周期为数个月或数年，浸出液含 Cu0.6～7g/L。大型堆浸厂矿每日送往堆场的矿石约 80kt (Cu0.1%～0.3%)，铜回收率约 60%。细菌浸出已得到广泛应用。

(4) 浸出方法　堆浸一般用于处理低品位氧化矿、硫化矿、含铜废石，含 Cu 约 0.2%～0.1%，个别的低至 0.03%～0.04%。槽浸主要处理氧化矿粉矿或尾矿。就地浸出用于坑内采空区残留矿石，未采的氧化矿和低品位硫化矿。搅拌浸出用于处理较富的矿石，含 Cu 约 1%～2%或更高。各种浸出方法的特性和规模见表 11。

6.4.6.2.　从溶液中回收铜　一般就地浸出或堆浸的溶液 (Cu1～5g/L) 可直接用铁 (废铁、铁屑、海绵铁) 置换硫酸铜中的铜，铜回收率达 95%以上，溶液中的铜可降到 0.01g/L，每置换 1kg 铜实际耗铁 1.5～2.5kg。传统的浸出-置换沉淀法已逐步被萃取-电积法(原则流程见图 32) 所取代。

表 11 各种浸出方法的特性和规模

浸出方法	矿 石	含铜 %	硫酸浓度 g/L	溶液含铜 g/L	浸出时间 a	处理规模 t	每日产铜 t	年产铜量 kt
就地浸出	氧（硫）化矿	0.5～1	1～5	1～2	5～25	1×10^6	20	50
废矿堆浸	氧化-硫化矿	0.2～1	1～5	1～2	3～30	5×10^6	100	250
矿石堆浸	氧化矿	0.5～1	2～10	2～5	4～6个月	3×10^5	20	50
槽浸	氧化矿	1～2	50～100	30～40	5～10d	6～12个槽	10～120	150
搅拌槽浸	氧化矿精矿	20～30	50～100	30～50	2～5h	45个槽	350	300
搅拌槽浸	焙烧硫化精矿	30～40	50～100	30～50	2～5h	47个槽		300～400

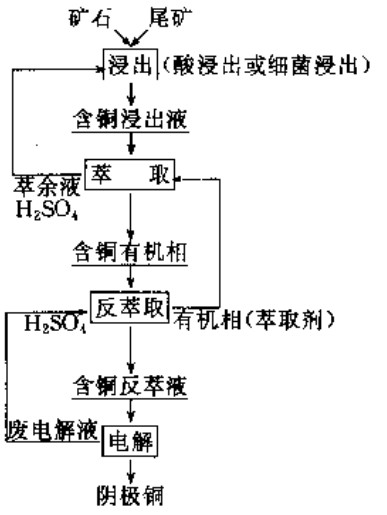


图 32 酸浸-萃取-电积工艺原则流程图

溶剂萃取-电积技术最先用于铀和稀有金属提取。1968年3月美国兰鸟铜矿建成了世界上第一座年产铜6kt的溶剂萃取-电积工厂。1993年27家工厂生产铜780kt，有更多的工厂正在兴建中。中国海南岛的海南铁矿和石碌铜矿及云南、江西等省的多家工厂采用浸出-萃取-电积工艺处理氧化铜矿或混合矿，生产规模很小。

用萃取剂从酸性低铜浸出液中选择性萃取铜，使之进入有机相，再用强酸溶液（150g/L H_2SO_4）反萃取，产出富铜溶液（Cu30～50g/L），直接电积得到高纯度（99.9%以上）的电铜。萃取1～3级，反萃取1～2级。现有多种高效、高选择性的萃取剂，能分别从不同介质（如硫酸盐、氨盐、氯化物、硝酸盐）水溶液体系中萃取铜。最常用的萃取剂有Lix系列，Acorga CLX-50和Cyanex302等。从富铜溶液中电积铜已开始采用艾萨法（MIM）技术，使用永久性阴极母板和半自动或自动剥片装置。

每生产1t电积铜消耗硫酸2～3t，萃取剂1.5～8.3kg，电积用电1900～2500kW·h，电积电流效率85%～92%。

不用萃取剂而采用DOWXFS-430084螯合树脂从酸性溶液中产出富铜溶液，树脂可以在固定床用废电解液再生的高效工艺正在试验。

浸出-萃取-电积工艺投资少，生产成本低，能从低品位矿石中回收铜，可生产高质量的阴极铜，有利于环境保护，其应用范围还将进一步扩大：就地浸出的更广泛应用；硫化矿细菌浸出的更广泛应用；硫化物精矿的氯化物浸出；精矿焙烧或高温浸出的更广泛应用；火法熔炼厂冰铜和炉渣的浸出；锌厂溶液的除铜；海底锰结核的湿法处理等。预计到2000年，萃取-电积铜年生产能力将达到1400kt。对于金、银等贵金属有回收价值的资源，本工艺的应用仍受到较大的限制。

6.4.7. 海洋锰结核的处理

海洋锰结核中含有锰、铜、钴、镍等有价金属，可以视为复杂的含铜物料，一些国家正在积极研究海洋锰结核资源的开发。目前研究从锰结核中回收有价金属的湿法流程有：硫酸常压浸出法、硫酸高压浸出法、硫酸盐浸出法、盐酸浸出法、氨浸出法，还原浸出法、焙烧浸出法等。硫酸常压浸出先在80℃用硫酸浸出镍和铜，浸出渣再用$FeSO_4$或$FeCl_3$酸性溶液浸出钴和锰，浸出率为（%）：Mn91、Co87、Ni84、Cu81。当采用硫酸化焙烧水浸时，铁的浸出率为20%左右，铜、镍、钴和锰的浸出率为80%～100%。溶液中的有价金属可用置换法，电积法、萃取法，离子交换法，结晶法或化学沉淀法等来回收。

6.5. 再生铜生产[79～81]

全世界消费的铜量约有三分之一来源于废杂铜（含Cu约5%～99%）。每吨再生铜的生产费用为原生铜的35%～40%，能耗约为原生铜的17%。对废杂铜进行分类处理，大致有45%的废杂铜生产铸造青铜和黄铜，15%生产铜材，5%～10%制取化工产品，其余经冶炼产出电铜，综合回收锌、锡、铅、镍和贵金属等，或用湿法流程生产铜粉。

6.5.1. 三段法

典型的火法冶炼流程如图33。根据废杂铜成分的不同，可分别加入鼓风炉（或电炉、反射炉），转炉和阳极炉处理，产出的阳极铜送往电解精炼。

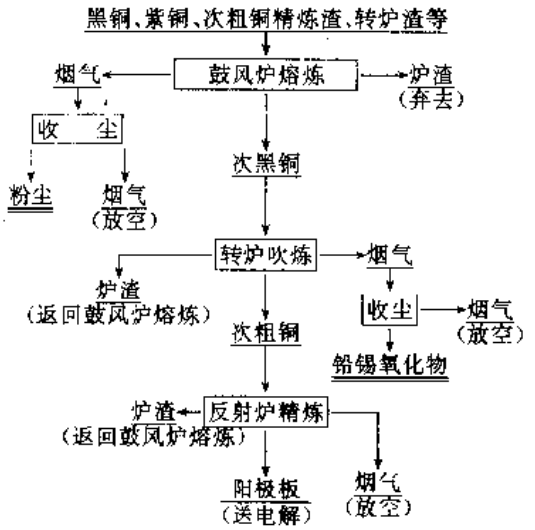


图 33　三段法生产的工艺流程

高品位废杂铜可与粗铜、残极等在竖炉中连续熔化，经还原处理，用哈兹雷特带式连铸机浇铸成阳极或铜带。再生铜基合金可由熔沟感应电炉熔炼。顶吹转炉(TBRC)可直接熔炼和精炼低品位黄铜、铜铁浮渣等。废电线、电缆经二段或三段破碎后空气分选、磁选，纯铜可重熔使用。

废杂铜原料的分级和预处理，快速金属分析和计算机管理系统的应用已日渐增多。

中国的重庆冶炼厂废杂铜的处理采用鼓风炉、转炉、反射炉三段熔炼法，产出的阳极铜送往电解精炼。其他工厂一般将废杂铜直接在反射炉中精炼得到阳极铜，或者使用鼓风炉-反射炉流程处理。反射炉精炼过程包括装料、熔化、氧化、还原和浇铸5个阶段。氧化阶段又可分为蒸锌、除铅和氧化精炼操作过程。烟气经出袋式收尘，收尘效率99%以上。

6.5.2.　湿法生产铜粉

主要以废杂铜(少量沉淀铜)为原料生产铜粉的湿法生产流程如图34所示。高品位废杂铜成捆加入浸出槽，用氢氧化铵和碳酸铵溶液浸出。低品位废杂铜碾碎，加热除去焊药与绝缘物，在旋转槽内于49～64℃下常压浸出。铜呈氨络合物进入溶液，浸出液含Cu140～160g/L，其中Cu^{+}约100g/L，Cu^{2+}约50g/L，用细磨的天青石粉除去滤液中的铅和锡。净液在高压釜内(202℃，6180kPa)氢还原得到铜粉。从还原后尾液可得碱式碳酸锌。NH_3和CO_2返回浸出。

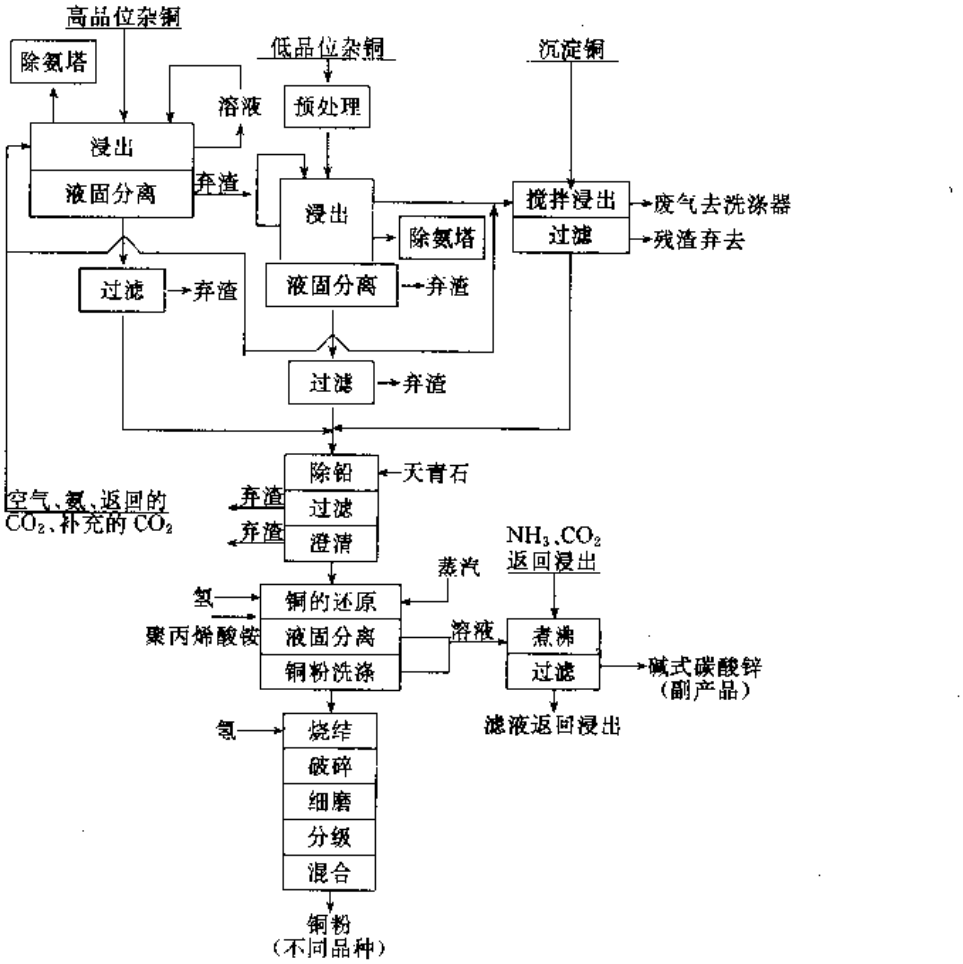


图 34　堪萨斯铜粉厂生产流程

废杂铜的氨浸-电积法和直接电解法等尚处于试验阶段。

6.6. 硫的回收[82~86]

世界上所产铜量的90%来源于硫化矿物，对于$CuFeS_2$精矿，每生产1t铜就会产出约1t硫($2tSO_2$)。铜精矿沸腾焙烧熔炼和冰铜吹炼时，原料中的硫以SO_2的状态进入烟气。高浓度SO_2烟气可用于制造硫酸，元素硫或液体SO_2；低浓度SO_2烟气可用吸收法净化并产出其他化工产品或制酸。在湿法冶金中，当硫化铜精矿用$FeCl_3$等溶剂直接浸出时，硫以元素硫状态进入浸出渣，可用选矿方法加以回收；或用硫化铵浸出使其生成多硫化铵，将浸出液加热到95℃沉淀出菱形晶体硫，并放出硫化氢和氨循环使用。

6.6.1. 制造硫酸

从SO_2烟气中，固定硫的最常用方法是制造硫酸，一般含$SO_2$3.5%以上的烟气可用标准的接触法制造硫酸。对于低浓度SO_2烟气，采用附加的加热和冷却循环也能制酸。接触法制酸的主要工序有：烟气净化、SO_2转化、SO_3吸收和尾气处理。一般为单转单吸工艺，SO_2的回收率（以硫酸形式）约为97%，尾气含$SO_2$0.15%~0.3%，再经碱液吸收处理，尾气SO_2浓度可降低至约0.01%（体积）。当进净化塔烟气SO_2浓度达7%时，可采用两转两吸工艺，转化率99.5%。中国贵溪冶炼厂闪速熔炼烟气SO_2浓度达10%左右，采用两转两吸流程制酸，年产硫酸370kt，硫回收率95.5%以上，尾气SO_2浓度在0.02%（体积）以下，排入大气的硫量仅占总硫量的1%。

6.6.2. 生产液体SO_2

高浓度SO_2烟气可用于生产液体SO_2。铜精矿富氧熔炼时，可将含$SO_2$20%~30%的烟气先通过冷凝器生产一部分液体SO_2；烟气SO_2浓度降到8%，然后和转炉烟气（$SO_2$5%~8%）混合制酸。两段回收的硫量分别占炉料硫量的45%和52.4%。

6.6.3. 生产元素硫

元素硫具有良好的长期贮存的性质。加拿大联合化学有限公司和芬兰奥托昆普公司都从工业规模(500t/d)的焙烧炉气（10%~13%SO_2）中生产元素硫，该方法还用于从闪速炉气中回收元素硫。生产元素硫主要分三个阶段：① 气体净化；② 催化还原，用碳氢化合物（天然气或煤油）还原SO_2；③ 克劳士催化反应，使余下的SO_2经一步或二步反应（240℃）生成元素硫。

生产流程中约有90%的硫生成元素硫。其余的SO_2经进一步处理可使尾气中SO_2浓度降低至0.03%。

目前只有少数冶炼厂从SO_2烟气中生产元素硫。美国伊达尔戈炼铜厂用煤油还原闪速熔炼烟气中的SO_2，日产元素硫400t。还原SO_2需要高能耗，每吨硫需消耗碳氢燃料（CH_4，标准状况）500m³。

6.6.4. 二氧化硫非固定区氧化法制酸

对于SO_2浓度高于0.5%~0.8%的低浓度、波动大(0.5%~4.5%)的烟气可采用非固定区氧化法制酸。该法由前苏联科学院西伯利亚分院催化剂研究所研究成功。第一台装置于1982年在红乌拉尔铜厂投产。该法烟气洗涤、干燥以及SO_3的吸收依传统流程进行。其特点是在SO_2转化器的催化剂层先预热至420~440℃，SO_2通入并升温后进行氧化放热反应，在催化剂层内形成缓慢流动的热力区，中心温度达520~580℃。定期改变SO_2烟气进入催化剂层的方向，使热力区的位置前后移动，在催化器中形成周期性重复的自热转化制度。转换周期约60~90min，SO_2转化率94.2%~96.5%。该法可用于高浓度烟气（$SO_2$9%~12%）的双接触法制酸，总转化率99.7%。

前苏联大约有10家硫酸厂采用该法制酸，其中有3家有色冶金企业。中国沈阳冶炼厂已采用这一技术。

6.6.5. 低浓度SO_2烟气的净化

含SO_2<3%的低浓度SO_2烟气（如反射炉烟气含$SO_2$0.5%~2%）脱硫方法一般采用吸收解吸法，获得高浓度SO_2烟气，再制成硫酸、液体SO_2或元素硫，或吸收后制成其他副产品(如石膏)。湿法吸收有氨吸收法、亚硫酸钠法、双碱法、石灰石或石灰乳法、氧化镁或氧化锌法等。

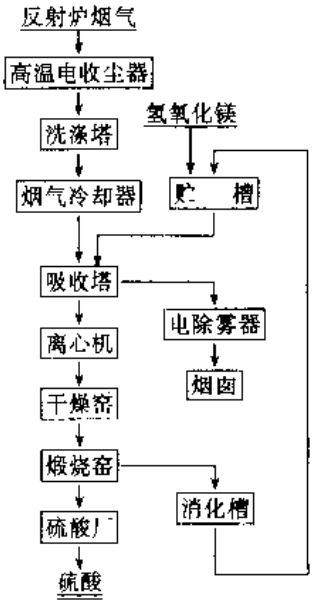


图35 氧化镁吸收法流程

日本小名滨铜冶炼厂于1973年7月起将两台反射炉的混合烟气分别送氢氧化镁吸收车间（流程见图35）和石膏车间，SO_2吸收率达99.8%，尾气中SO_2浓度<0.01%（体积）。用氢氧化镁吸收SO_2生成亚硫酸镁结晶，在回转窑内煅烧热分解生成SO_2气体（浓度10%～13%）和氧化镁，气体送制酸厂，氧化镁制成氢氧化镁浆液返回吸收塔。此法吸收率高，能耗比其他吸收法低，吸收介质运输安全无污染。该系统处理的反射炉烟气量（干，标准状况）1540m³/min，SO_2浓度2.4%，每kg SO_2补充氢氧化镁0.08kg。

7. 标准与分析方法[87,88]

7.1. 标　准

中国制订的粗铜成分标准如表12，电解阴极铜，铜线锭化学成分如表13。前苏联阴极铜化学成分标准见表14。美国电解阴极铜代号为CHTA，铜含量在99.90%以上（包括银）。日本电解阴极铜（JISH2121）成分：Cu≥99.96%，As≤0.003%，Sb≤0.005%，Bi<0.001%，Pb≤0.005%，S≤0.010%，Fe≤0.01%；铜线锭的化学成分仅要求Cu≥99.90%。德国阴极铜牌号KE-Cu，化学成分Cu≥99.90%，要求其在软状态时电导率≥58.0×10⁶s/m。法国电解精炼韧铜牌号Cu-Q1，化学成分（Cu+Ag）≥99.90%。国际标准化组织（ISO）阴极铜牌号Cu-CATH，化学成分（Cu+Ag）≥99.90%。

英国标准（BS6017：1981）电解阴极铜高纯级牌号Cu-CATH-1和标准级牌号Cu-CATH-2，伦敦金属交易所（LME）称Cu-CATH-1为A级铜，化学成分见表15，其杂质含量总和≤0.0065%。Cu-CATH-2之（Cu+Ag）≥99.90%，Bi≤0.0010%，Pb≤0.005%，杂质总和≤0.03%（除O_2、Ag外）。

阴极铜标准对物理规格，物理性质和取样分析方法，

表12　中国粗铜化学成分

名　称	化学成分，%≤（注明≥者除外）						标准号	备　注
	Cu≥	As	Sb	Bi	Pb	杂质总和		
一号粗铜	99.30	0.06	0.05	0.01	0.08	0.70	YB740—82	粗铜锭的边缘及表面不得有易脱落的飞边、毛刺，表面和断层不得有炉渣和夹杂物
二号粗铜	99.00	0.12	0.10	0.02	0.12	1.00		
三号粗铜	98.50	0.20	0.18	0.04	0.20	1.50		
四号粗铜	97.50	0.34	0.29	0.07	0.40	2.50		
五号粗铜	96.00	0.80	0.70	0.11	0.80	4.00		

表13　中国电解阴极铜、铜线锭化学成分

名　称	代号	化学成分，%≤（注明≥者除外）												标准号	备　注
		Cu+Ag≥	As	Sb	Bi	Fe	Pb	Sn	Ni	Zn	S	P	总和		
一号铜	Cu-1	99.95	0.002	0.002	0.001	0.004	0.003	0.002	0.002	0.003	0.004	0.001	0.05	GB466—82	电工用铜线锭（Cu-2）氧含量≤0.05%
二号铜	Cu-2	99.90	0.002	0.002	0.001	0.005	0.005	0.002	0.002	0.004	0.004	0.001	0.10		

表14　前苏联阴极铜化学成分

牌　号	化学成分，%≤（注明≥者除外）												标准号
	Cu+Ag≥	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	S	O_2	Zn	P	
МВЧк	99.993	0.0002	0.0006	0.0005	0.0005	0.0006	0.0005	0.0005	0.002		0.0007	0.0005	ГОСТ 859—87
М00к	99.99	0.0005	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002		0.001	0.001	
М0ку	99.97	0.0005	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.015	0.001	0.001	
М0к	99.95	0.001	0.002	0.002	0.004	0.002	0.003	0.002	0.004	0.02	0.003	0.002	
М1к	99.9	0.001	0.002	0.002	0.005	0.002	0.005	0.002	0.004	0.05	0.004		

注：1. МВЧк、М00к铜中其他未规定的单个杂质含量由供需双方商定。2. М0к、М1к铜中Ag≤0.003%，М0ку铜中Ag≤0.002%。

表15　Cu-CATH-1的化学成分

元素组别	成分	含量，%≤	各组成分之和，%≤
1	Se	0.00020	0.00030
	Te	0.00020	
	Bi	0.00020	0.0003
2	Cr		0.0015
	Mg		
	Sb	0.0004	
	Ca		
	As	0.0005	
	P		
3	Pb	0.0005	0.0005
4	S	0.0015	0.0015
5	Sn		0.0020
	Ni		
	Fe	0.0010	
	Si		
	Zn		
	Co		
6	Ag	0.0025	0.0025
杂质含量总和，%≤			0.0065

贸易包装等均有相应的规定。

7.2. 分析方法

铜含量的测定方法常用的有滴定法，吸光光度法，极谱法、原子吸收光谱法（AAS）和原子发射光谱法（AES）等。

（1）滴定法　含铜量高于0.5%常用碘量法测定。主要干扰元素Fe^{3+}用氟化物掩蔽，可不必分离直接测定。常用于选矿和冶金工艺的科研和生产中的流程控制分析。

（2）吸光光度法　铜的显色剂很多，常用的有铜试剂（DDTC），2，9-二甲基-邻菲罗啉和双环己酮草酰二腙（BCO）。工作曲线范围0～30μg/25ml。用以分析铜含量低于0.1%的物料。

（3）极谱法　适用于含Cu量在0.1%～5.0%的物料。在氨性的NH_4Cl底液中，Cu在滴汞电极上产生两个良好的还原波，其中第二个波相当于Cu^+还原为金属铜（半波电位为－0.55V）。可用于铜的定量分析，于－0.3～－0.8V进行极谱测定。

（4）AAS法　是目前广泛用于测定铜的方法，具有操作简单、规定范围宽、干扰少、准确、快速等优点。日常采用空气-乙炔火焰AAS法测定铜，测定波长为324.7nm。一般测定范围为0.01%～5%Cu。采用AAS法分析的新技术可使方法的适应性宽，操作更为简化。

（5）AES法　测定铜通常与测定其他元素同时进行，适用于金属铜中杂质的测定。采用电感耦合等离子体（ICP）光源，使测定灵敏度、基体效应、方法适用性等方面得到明显改善。ICP-AES法作纯金属、合金、岩石、矿物中铜等元素的测定，应用已较为普遍。

能同时测定多元素的仪器分析还有X射线荧光光谱分析（XRF）。计算机装备的XRF仪器在工厂中已用于铜冶炼的控制分析，可同时测定从微量到大量铜含量的各种物料。仪器自动化程度高，测定快速、准确，对生产有很好的指导作用。

铜精矿化学分析方法见GB 3884（1—11）—83。

8. 毒性、安全与环境保护[89～92]

8.1. 毒性与安全

铜对于人体是一种必需的元素，它是构成几种蛋白酶的主要成分，并有助于利用铁合成血红蛋白。每天由食物摄入的铜量为1～3mg，成人每日铜的需要量约30μg/kg体重，经食物摄入的铜约被吸收50%左右。铜没有毒性，工业中接触铜很普遍，但无任何慢性病的征象。然而铜烟和颗粒极细的铜尘，可引起金属铜烟雾热的急性综合症。铜和铜化合物（硫酸铜）有一定的医疗药用价值。偶然摄入大量的铜盐能引起肠胃功能紊乱，可出现溶血和肝、肾损害，及时治疗通常可以痊愈。在铜的提取过程中，工人会接触到各种粉尘（如SiO_2、砷化物）、烟雾（如SO_2和SO_3等）、酸碱溶液、高温和多种易燃易爆的物质，还有可能受电磁辐射的影响，有可能对人体健康和安全造成损害。为此必须加强检测监督，建立卫生和安全保障制度。

8.2. 环境保护

有色金属冶金企业中，炼铜厂产生的二氧化硫量占第一位，锌铅冶炼厂分别居第二位和第三位。利用冶炼烟气制酸已成为生产硫酸的主要组成部分。中国于1993年利用冶炼烟气生产硫酸1870kt。对于大气中和生产过程中排放的二氧化硫量有严格的规定。大气中二氧化硫的最高允许浓度，美国纽约24h平均为0.15mg/m³前苏联日平均为0.15mg/m³，日本为日平均0.15mg/m³以下的天数占全年的70%以上。

中国大气环境质量标准（GB 3005—82）规定居住区大气中二氧化硫最高允许浓度，任何一次测定值为0.5mg/m³，一日的平均浓度为0.15mg/m³。车间空气中二氧化硫的最高允许浓度为15mg/m³。重有色金属工业废气排放标准（GB 4913－85）规定铜冶炼沸腾炉、电炉、液态鼓风炉（熔池熔炼）、密闭鼓风炉、闪速炉、转炉等允许排放的二氧化硫浓度，已有工厂为0.25%，新建厂

为0.05%。干燥设备、反射炉和电炉等排放的粉尘（标准状况）浓度为200～400mg/m³。冶金厂二氧化硫的排放量允许值是：当排气筒高分别为30、60、100m时，排放对应值为80、310、1700kg/h。

重有色金属废水最高允许排放标准（GB4913—85）规定铜含量（铜及其化合物，按Cu计）分别为1.0、2.0和3.0mg/L。氰化物最高允许浓度一、二级排放标准为0.5mg/L，三级排放标准为1.0mg/L。工业用水循环利用率规定新建选厂和冶炼厂达到70%～80%，现有厂达到60%～70%。有的工厂已基本上全部循环利用。

铜冶炼中湿法炼铜浸出渣，砷铁渣为有害固体废物（GB 5085—85），其浸出液中铜的最高允许浓度为50mg/L。铜熔炼渣可作为二次资源加以开发利用。

9. 经济状况[93,94]

9.1. 铜精矿产量

世界铜精矿生产主要集中在北美洲、南美洲西海岸、非洲中部和独联体国家。1984年世界铜精矿含铜量为8258kt。1990年～1994年世界铜精矿产量见表16。1994年铜精矿含铜量9500kt，比1984年增加了15%。美国、前苏联、加拿大、赞比亚、秘鲁、澳大利亚和中国的精矿含铜量约占世界总产量的70%。

9.2. 精铜产量

现代炼铜工业的发展始于19世纪，铜的生产发展很快。全世界的精铜产量20世纪初为500kt，1929年为2000kt，1950年为3150kt，1992年已近11000kt。1990～1994年世界精铜产量列于表17。美国是世界上最大的精铜生产国，约占世界总产量的20%。智利的精铜产量居世界第二位，但其大部分产品用于出口。独联体国家的精铜原料可基本自给。日本是精铜的重要生产国，所需铜精矿绝大部分依赖进口。赞比亚和扎伊尔生产的铜几乎全部用于出口。中国1995年自产铜精矿含铜量为368kt，精铜总产量为860kt。预测2000年世界精铜产量为12550kt。

表16 世界主要国家的铜精矿产量，kt

国家	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年	1991年	1992年	1993年
智利	1401.1	1418.1	1451	1609.3	1588.4	1814.3	1932.7	2055.4
秘鲁	386.1	406.4	298.3	364.2	317.6	375.3	369.4	374.8
美国	1147.3	1243.6	1416.9	1497.8	1587.2	1634.4	1760.5	1786.3
加拿大	698.5	802.2	776.5	723.1	793.7	811.1	764.2	711.2
墨西哥	184.6	230.6	279.4	249.3	291.3	267.0	277.1	301.1
赞比亚	512.9	527.0	476.1	510.2	496.0	412.4	432.6	418.3
前扎伊尔	502.6	500.0	465.1	440.6	355.5	291.5	144.0	68.0
南非	203.2	197.1	192.1	196.6	196.8	193.0	197.8	182.8
前苏联	1030.0	1010.0	990.0	950.0	900.0	840.0	840.0	830.0
瑞典	87.4	84.7	74.4	69.5	73.5	80.5	88.6	88.7
波兰	435.0	438.0	441.0	385.0	329.3	320.3	332.0	382.6
日本	34.9	23.8	16.7	14.7	13.0	12.4	12.1	10.3
中国	220	350.0	281.9	299.1	295.9	304.0	334.3	345.7
菲律宾	217.0	216.3	218.1	193.1	182.3	148.3	123.5	136.3
印度尼西亚	96.8	105.3	125.9	148.6	169.5	211.7	292.0	277.6
澳大利亚	248.4	232.7	238.3	295.0	327.0	320.0	378.0	334.9
巴布亚新几内亚	178.6	217.7	218.6	204.0	170.2	204.5	193.4	203.9
其他	80.88	74.30	72.61	87.21	87.11	86.18	80.47	60.68
世界总量	8393.2	8746.5	8686.4	9022.2	8958.3	9102.5	9276.9	9114.7

表 17 世界精铜生产量

年 份	数量，kt
1988	10493.1
1989	10881.4
1990	10814.1
1991	10686.0
1992	11174.6
1993	11672.2
1994	11490.5

9.3. 铜的消费

世界精铜消费量见表18。1994年世界精铜的消费量为11617.7kt。美国是世界上最大的铜消费国。1988年若干国家和地区人均消费的铜量见表19。美国、日本和西欧国家80年代中期各部门精铜消费比例：电气工业47.8%、机械制造业19.5%，建筑业15.8%，运输车辆8.8%、其他8.1%。预计2000年世界的铜消费量将达13000kt，平均年递增率为1.90%；中国的铜消费量将达到1250～1350kt，年递增率5.5%～6.3%。

表 18 世界铜的消费量

年 份	数量，kt
1988	10531.2
1989	10982.4
1990	10780.2
1991	10709.9
1992	11120.6
1993	11074.6
1994	11617.7

表 19 1988年世界主要国家和地区人均消费铜量，kg

国家或地区	数量	国家或地区	数量
比利时	32.5	英 国	5.9
德 国	13.5	前苏联	4.8
日 本	12.6	智 利	3.9
美 国	11.0	印 度	0.2
加拿大	10.0	中 国	0.72
韩 国	7.4	中国台湾	10.7

9.4. 铜的贸易

国际贸易的铜产品包括铜精矿、粗铜、精铜和铜加工材，其中精炼铜（铜线、锭和阴极铜）的年贸易量（已达3500kt）最大。铜精矿的国际贸易量（含铜量）1984年为1260kt，1993年达1910kt。粗铜贸易量70年代中期为1000kt，现已降到500kt左右。中国是铜的主要进口国之一，1986～1994年铜进出口量如表20。

表 20 中国1986～1994年铜进出口情况

（实物量，kt）

项 目	铜精矿	废杂铜	粗铜	精铜	铜加工半成品
1986 进口	287.4	4.7	36.7	134.0	63.1
出口	0.1	0.4		0.1	7.1
1987 进口	229.7	5.0	21.3	77.9	40.0
出口		2.9	0.4	5.0	13.5
1988 进口	173.0	4.8	5.9	78.5	24.6
出口		5.1	0.5	48.5	44.3
1989 进口	178.2	18.5	1.2	68.9	38.6
出口		3.4	0.4	11.3	16.5
1990 进口	242.2	21.7	1.9	38.4	37.8
出口		0.2	1.5	16.5	25.2
1991 进口	309.8	78.4	6.1	106.5	51.8
出口		0.7	1.9	6.8	33.2
1992 进口	340.0	491.4	113.1	261.0	60.0
出口		23.1	0.8	9.8	41.7
1993 进口	241.1	568.5	103.8	253.5	208.4
出口	4.6	18.0	0.4	1.9	41.7
1994 进口	248.7	773.9	42.7	72.3	283.1
出口	0.7	15.9	0.8	10.7	60.6

资料来源：MBM July 1995。

国际铜市场阴极铜价格见表21。1994年最高价格为每吨阴极铜3088美元。

表 21 1982～1992年高级阴极铜价格

年 份	伦敦五金交易所现货结算价 英镑/t		
	平均	最高	最低
1982	846.14	933.50	684.50
1983	1048.84	1153.00	925.00
1984	1103.19	1140.50	942.00
1985	1103.02	1303.00	915.00
1986	965.07	1027.50	865.00
1987	1080.60	1720.00	869.00
1988	1460.13	2006.00	1120.00
1989	1734.89	2008.00	1471.00
1990	1496.71	1815.00	1256.00
1991	1325.11	1500.00	1149.00
1992	1296.75	1502.00	1111.00
1993.1～6	1357.85	1525.55	1101.00
1993.7～12	1789.91	2009.00	1596.00
1994	2312.72	3088.00	1720.00

注：1. 1987年起为A级阴极铜价格。

2. 1993年7月起为美元/t。

9.5. 铜的生产成本

美国铜工业的平均生产成本（不包括污染控制费）为81美分/lb（1lb=0.4536kg），当包括全部环保费用为93

美分/lb，新建厂（包括环保费用）1.2 美元/lb。

以浸出-萃取-电积法生产的铜，由于利用大量早已采出的废石堆或现有预采区、崩落区、尾矿等，一般生产成本为 30 美分/lb，其中萃取-电积生产成本为 18.6 美分/lb。如加上采矿费用 1992 年铜的直接加工成本为 37 美分/lb，现一般为 45～60 美分/lb。由于能以低成本生产 A 级阴极铜和几乎无环境污染，使低品位或者不经济的资源成为世界铜生产的重要原料。

9.6. 能　耗[95～98]

在铜提取冶金过程的总能耗中，采矿和选矿的能耗所占比例较大，冶炼次之。美国炼铜工业在采矿、选矿、熔炼和精炼各阶段能耗比例各为（%）：15.3、36.3、36.2 和 12.2。中国炼铜工业中采选能耗所占比例为 72.7%，熔炼和精炼占 27.3%。每吨阴极铜的总能耗，美国约为 115GJ，中国约为 205GJ。在火法冶金中，熔炼工序的能耗占阳极铜生产能耗的 50%～75%。各种火法炼铜工序的能耗见表 22。提高铜精矿品位，采用闪速熔炼和熔池熔炼，进行富氧自热熔炼，余热利用和改进精炼技术等，均有利于降低冶炼能耗。

表 22　熔炼工艺能耗

工艺流程	吨阴极铜能耗	
	GJ	tce①
反射炉熔炼		
生精矿	37.053	1.266
焙砂	32.586	1.113
富氧-燃料	30.161	1.030
电炉熔炼	45.233	1.545
闪速炉熔炼		
Outo. 型	19.940	0.681
Inco 型	22.395	0.765
诺兰达法	25.293	0.864
顶吹转炉熔炼	24.829	0.848
三菱法	20.826	0.711
离析法	22.165	0.757

① 吨标准煤。

在湿法冶金中每吨阴极铜的总能耗为 82～145GJ。

10. 用　途

铜是一种重要的有色金属，它具有优良的导热性、导电性、延展性和耐腐蚀性。铜在电力、电机制造、电器、电子技术等工业部门中应用最广、用量最大。在设备制造业方面常用铜制造加热器、冷凝器、热交换器、真空器、蒸馏器以及各种阀门、管道和大量的零部件。铜的纯度愈高，电阻值越小，可塑性越好。日本同和矿业公司已能生产纯度达 8 个“9”的超高纯铜。用超高纯铜拉制的细丝，轧制的铜箔，可进一步实现集成电路等电子元器件的小型化和轻量化，并大幅度地提高整机产品的质量，铜糊作为电子浆料有利于降低生产成本，电解法生产的铜箔用于制造印刷线路板。

铜能与锌、锡、铝、锰、镍、钴、铍等许多金属组成各种重要合金以及制成多种重要的功能材料，广泛地应用在各个工业部门（见铜合金）。铜还以各种化合物的形式应用于化工，轻工以及农药、医疗等工农业部门（见铜化合物）。呈纯金属（如导电线）与合金状态所消耗的铜，约为 60 与 40 之比，生产化合物的铜消耗量约为铜产量的 1%。美国铜消费量的重要走向如表 23。

表 23　美国铜的重要使用走向，kt

使用领域	1980 年	1981 年	1982 年	1983 年	2000 年预测	平均比例 %
电气工程	1194	1299	1039	1192	1600	57.5
建筑业	423	437	338	389	560	19.5
机械制造业	271	260	172	184	310	10.9
交通运输业	152	143	105	134	180	6.6
军械业	27	25	18	20	30	1.2
其他		114	88	101	120	4.3
合计		2278	1760	2020	2800	100

参考文献

[1] 杨培章、顾丽兰等主编，《世界铜矿山实录》，241 页，1990 年。

[2] 中国有色金属工业总公司地矿所主编，《国外主要有色金属矿产》，82～203 页，冶金工业出版社，北京，1987 年。

[3] 《当代中国有色金属工业》编委会，《新中国有色金属——采矿工业》，460 页，1987 年。

[4] 中国有色金属工业总公司技术经济中心编，《国外有色金属生产技术经济指标统计手册》，552 页，1987 年。

[5] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会，《中国有色金属工业年鉴》，1995，337～338 页，中国建筑工业出版社，北京，1995 年。

[6] 钱鑫、张文彬等著，《铜的选矿》，533 页，冶金工业出版社，北京，1982 年。

[7] 选矿手册编辑委员会，《选矿手册·第 8 卷·第 1 分册》，1～188 页，冶金工业出版社，北京，1989 年。

[8] 郑扶迁，有色金属（选冶），(12)，49 (1977)。

[9] 毛月波、祝明星等编，《富氧在有色冶金中的应用》，338 页，冶金工业出版社，北京，1988 年。

[10] Тарасов, А. В., Цвет. метал., (7), 48～53 (1989).

[11] Генералов, В. А., Тарасов, А. В., Цвет металлургия, (12), 23～27 (1991).

[12] 陈知若，重有色冶炼 (4)，15～23 (1994)。

[13] 唐家惠，有色冶炼，(7)，1～4，37 (1985)。

[14] Скомов, Г. В, и др., Цвет метал., (7), 13～15 (1991).

[15] Siewierki, S., *Metall*, **46** (4), 376～377 (1992).

[16] 东北工学院重冶教研室编著，《密闭鼓风炉炼铜》，181页，冶金工业出版社，北京，1974年。
[17] 大冶有色金属公司、河北矿冶学院编，《反射炉炼铜》，256页，冶金工业出版社，北京，1980年。
[18] 大島英紀，資源と素材，**109** (12)，943～948 (1993)。
[19] Campos, R. J. et al., "International Symposium vol. N. Pyrometallurgy Copper", pp. 229～246, CIM, New York, 1991.
[20] Stubina, N. et al., *CIM Bull.*, **87** (981), 57～61 (1994).
[21] 云南冶炼厂，有色冶炼，(10)，1～10 (1981)。
[22] 北京矿冶研究院译，《闪速熔炼译文集》，169页，冶金部情报研究所，北京，1975年。
[23] 鲁绍侠，有色冶炼，(8)，1～6 (1984)。
[24] Robert, J. M., *Eng. Min. J.*, **190** (10), 22～27 (1989).
[25] Chadwick, J., *Min. Mag.*, **167** (4), 233～237 (1992).
[26] Duncan, I. J., *Erzmetall*, **47** (8), 464～469 (1994).
[27] Мызенков, Ф. А., Мечев, В. В., и др., Цвет. метал., (5), 16～19 (1992).
[28] Фигурков, И. В., Дирксен, Л. И., Цвет. метал., (8), 31～34 (1989).
[29] Marcuson, S. W. et al., *JOM.*, **46** (8), 61～64 (1994).
[30] Ванюков, А. В., "Плавка в жидкий ванно", стр. 207, Москава, 1988.
[31] Мазурчук, Ф. А., Генералов, В. А. и др., Цвет. метал., (1), 15～22 (1993).
[32] 冶金工业部连续炼铜协作组，《熔池鼓风熔炼译文集》，第一集，1982年。
[33] Innis, R. H. et al., *JOM.*, **44** (12), 30～34 (1992).
[34] Verhelst, D., Pr, vost, Y., *CIM Bull.*, **86** (969), 94～98 (1993).
[35] 文启乐，有色冶炼，(5)，32～36 (1992)。
[36] 田占欣，有色矿冶，(4)，43～48 (1992)。
[37] 陈百其、黄其兴、高月泽，重有色冶炼，(2)，1～6 (1991)。
[38] 周洪武，有色冶炼，(2)，58～60 (1993)。
[39] 张铭杰，有色冶炼，(9)，12～18 (1981)。
[40] Barrett, K. R., *Erzmetall*, (1), 23～29 (1993).
[41] Цемехман, Л. Ш., Рябко, А. Г., Цвет. метал., (3), 11～14 (1993).
[42] 薛革文、刘霞林，有色冶炼，(4)，40 (1994)。
[43] Heslund, L., EMC'91: Non Ferrous, Metallurgy Present and Future, 293～298, Lonelon, 1991.
[44] 冶金工业部矿冶研究总院技术情报室编，《国外连续炼铜文集》，322页，冶金工业出版社，北京，1981年。
[45] 连续炼铜协作组，《有色金属进展（下篇）》，第35分册，连续炼铜，21页，中国有色金属工业总公司，北京，1984年。
[46] 叶国瑞，重有色冶炼，(11～12)，70～80 (1980)。
[47] 柳日節郎，資源と素材，**109** (8)，581～586 (1993)。
[48] 周旦荣，有色冶炼，(1)，7～10 (1984)。
[49] Kaneko, M., *Eng. Min. J.*, **175** (12), 61～64 (1974).
[50] 《国外铜离析法述评》，重有色冶炼，(2)，42～59 (1974)。
[51] 姚正吉，有色冶炼，(4)，12～18 (1981)。
[52] 蒋崇佑，有色金属（冶），(4)，9～13 (1986)。
[53] 北京有色金属设计研究总院，重有色冶炼，(11～12)，3～16 (1980)。
[54] 鲁落成，有色金属（冶），(2)，6～9 (1991)。
[55] 吴继烈，有色金属（冶），(1)，1～5、8 (1990)。
[56] 三村俊二等，資源と素材，**107** (6)，371～375 (1991)。
[57] Молдавский, Г. И., Лацинов, О. В. и др., Цвет. метал., (11), 42～43 (1989).
[58] 鲁绍侠，有色金属（冶），(6)，47～54，15 (1987)。
[59] 张赋明，有色金属（冶），(1)，39～41 (1992)。
[60] Wallner, J., *Erzmetall*, **42** (9), 353～379 (1989).
[61] 陈云门，有色冶炼，(11)，50～57 (1985)。
[62] 孙戬编著，《金银冶金》，267～419页，冶金工业出版社，北京，1986年。
[63] 屈时汉，有色冶炼，**21** (2)，25～29、46 (1992)。
[64] Whellock, J. G., *J. Miner, Met. Mater. Soc.*, **42** (9), 23～25, (1990).
[65] Wyllie, J. M., *E/MJ.*, **195** (2), 30～32 (1994).
[66] 森山健一，資源と素材，**109** (12)，1052～1056 (1993).
[67] 马荣骏编著，《湿法炼铜新技术》，493页，湖南科学技术出版社，长沙，1985年。
[68] 南昌有色冶金设计院，有色金属（选冶），(10)，35～42 (1975)。
[69] 李春梅，环境工程，(3)，35～39 (1984)。
[70] Набойченко, С. С., Цвет. метал., (6), 27～30 (1992).
[71] 邢启智译，国外金属矿选矿，(5)，20～25 (1995)。
[72] 丁朝模，有色金属（冶），(3)，46～48 (1979)。
[73] 杨佼膺，矿冶，(2)，51～53、41 (1994)。
[74] 袁承业，重有色冶炼，(2～3)，13～24 (1975)。
[75] 浜田善久，化学工学，**55** (5)，360～364 (1991)。
[76] 神谷夏実，資源と素材，**109** (6)，435～439 (1993)。
[77] Jana, R. K., Singh, D. D. N., et al., *Hydrometallurgy*, **32** (1), 21～28 (1993).
[78] 谢水龙，湖南有色金属，**11** (3)，5～9 (1995)。
[79] 郭介高、崔坤娜编，《再生铜生产》，197页，冶金工业出版社，北京，1983年。
[80] Gockmam, K., *Can. Min. Metall. Bull.*, **85** (958), 150～154 (1992).
[81] 仁俊悟等，資源と素材，**109** (5)，337～340 (1993).
[82] 孙倬，有色金属（冶），(6)，32～33 (1986)。
[83] 安藤淳平，硫酸と工業，**45** (2)，21～31 (1992).
[84] 朱森、李薇春，有色冶炼，(9)，1～12 (1984)。

[85] Landolt, C. A. et al., *J. Met.*, **44** (9), 50～55 (1992).
[86] 緑川得康，鉱山，(9)，46～51 (1992)。
[87] 李薇夏等编，《世界有色金属材料成分与性能手册》，71～141页，冶金工业出版社，北京，1992年。
[88] BS 6017：1981。
[89] 陈佛顺主编，《有色冶金环境保护》，第2版，235页，冶金工业出版社，北京，1994年。
[90] 张德荣等编译，《金属毒理学手册》，297～304页，四川科学技术出版社，成都，1985年。
[91] 俞信康，有色冶炼，(7)，19～26 (1985)。
[92] 张亚武、金志玉等，环境科学，(4)，45～51 (1984)。
[93] 殷建华，世界有色金属 (4)，3～8 (1993)。
[94] 世界金属统计局著，梁凤有等译，《世界有色金属统计年鉴》(1994)，83页，中国有色金属工业总公司技术经济研究院，北京，1994年。
[95] 唐帛铭主编，《有色金属提取手册——能源与节能》，433页，冶金工业出版社，北京，1992年。
[96] 单维林，有色矿冶，(6)，47～54 (1987)。
[97] 何昌明、刘春乐，有色冶炼，(9)，1～5 (1983)。
[98] 何兆强，有色冶炼，(2)，19～21 (1981)。

基本参考文献

1. 赵天从主编，《重金属冶金学》，上册，1～175页，冶金工业出版社，北京，1981年。
2. X. K. 阿维齐祥著，沈曙东译，《粗铜冶金学》，476页，冶金工业出版社，北京，1957年。
3. 刘纯鹏著，《铜冶金物理化学》，682页，上海科学技术出版社，上海，1990年。
4. A. K. 比士瓦士，W. G. 达文波特著，昆明工学院冶金系有色金属冶炼教研组译，《铜提取冶金》，359页，冶金工业出版社，北京，1980年。
5. 中南矿冶学院有色重金属冶炼教研组，《有色重金属冶金学》，上册，1～459页，冶金工业出版社，北京，1959年。
6. 陈维东主编，《国外有色冶金工厂——铜》，416页，冶金工业出版社，北京，1985年。

tonghejin

铜合金 Copper Alloys

李洁兰 北京有色金属研究总院

1. 概述 …… 389
2. 变形铜合金 …… 390
2.1. 紫铜 …… 390
2.2. 高铜合金 …… 391
2.3. 黄铜 …… 399
2.4. 锡青铜 …… 403
2.5. 钎料合金 …… 405
2.6. 铝青铜 …… 405
2.7. 硅青铜 …… 407
2.8. 特殊黄铜 …… 409
2.9. 铜-镍合金 …… 409
2.10. 锌白铜 …… 409
2.11. 调幅结构的白铜 …… 410
3. 铸造铜合金 …… 412
3.1. 铸造铜 …… 412
3.2. 铸造高铜 …… 413
3.3. 铸造锡黄铜与含铅锡黄铜 …… 414
3.4. 锰青铜 …… 416
3.5. 铸造硅青铜 …… 416
3.6. 铸造锡青铜 …… 416
3.7. 含铅锡青铜 …… 418
3.8. 铜锡镍铸造合金 …… 419
3.9. 铸造铝青铜 …… 419
3.10. 铸造镍白铜 …… 420
3.11. 铸造锌白铜 …… 421
3.12. 特殊的铸造合金 …… 422
4. 铜合金的耐腐蚀性能 …… 422
4.1. 紫铜及黄铜在常见介质中的腐蚀 …… 422
4.2. 铜合金的表面氧化和内氧化 …… 423
4.3. 铜合金的减薄和失重腐蚀 …… 424
4.4. 铜合金的电偶腐蚀 …… 430
4.5. 点状腐蚀 …… 430
4.5.1. 冲击腐蚀 …… 430
4.5.2. 摩擦腐蚀 …… 430
4.6. 脱锌腐蚀 …… 430
4.7. 黄铜的应力腐蚀开裂 …… 431
4.8. 铜和铜合金的防护处理 …… 433
5. 铜材冶金工艺的环保问题 …… 433
附录 各种铜和铜合金国际牌号与中国牌号对照表 …… 433
参考文献 …… 437
基本参考文献 …… 437

1. 概 述

铜合金具有优异的导电、导热性能，良好的耐腐蚀性能，易于加工成型，又有足够的强度、弹性和耐磨性，广泛用于建筑、电气、造船和化工等许多重要的工业领域。

铜合金的种类很多。依照传统的分类方法，铜合金可分为紫铜、黄铜、白铜和青铜四类。依照铜合金使用时的状态或成型方法，又可将其分为铸造铜合金(casting copper alloys)和变形铜合金(wrought copper alloys)两大类。欧美国家惯于采用后一种分类方法[1]，然后再以合金化元素的多少和系列将变形铜合金和铸造铜合金分成若干小的系列。如变形铜合金可分为变形纯铜(wrought coppers)、变形黄铜、变形锡青铜和钎料合金，变形特殊合金，变形铜镍合金等。同样，铸造铜合金则有铸造纯铜(含铸造高铜合金)、铜-锡合金、铜-锰合金、铜-铝合金、铜-镍合金等。除了合金化元素含量较高的高铅青铜、高锡青铜、高硅青铜和各类母合金以外，大部分铜合金既可以作为铸造铜又可以作为变形铜来使用。

四种主要铜合金系列，除紫铜外，即白铜、黄铜、青铜(以锡青铜和铝青铜为典型)的二元系相图及其主要的力学性质(强度 σ_b、伸长率 δ 及硬度 HB)的关系可参照图1。

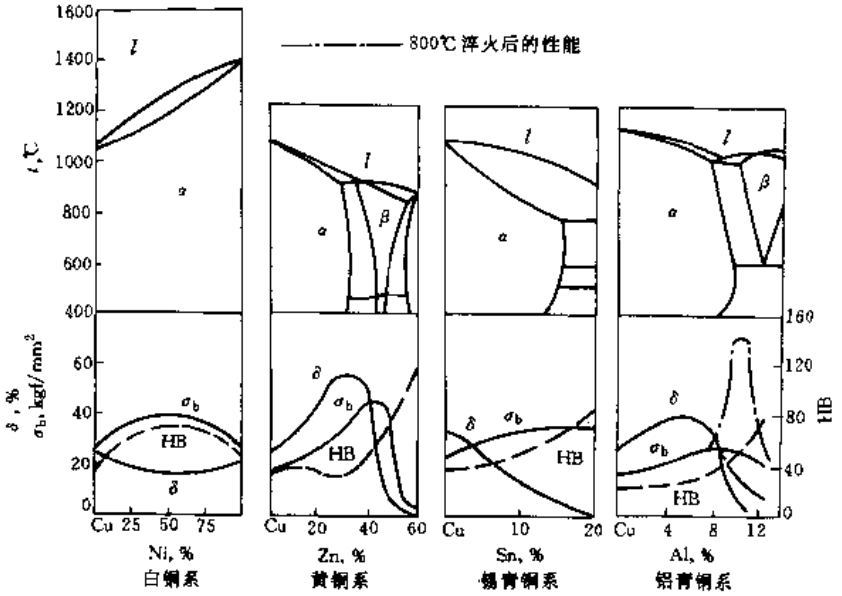


图1 典型二元铜合金的相图和相应的力学性能

1kgf/mm²=9.80665MPa

铜和铜合金商品牌号很多，国际牌号与相近的中国牌号对照如本条目末附表所示。

2. 变形铜合金[2]

变形铜合金的国际与中国牌号、化学成分的对照，可参考附录。

2.1. 紫 铜

变形紫铜（wrought coppers）又进一步分为两类：a. 铜材，在国际上的牌号命为C10000～C15600，其中的最小含铜量为99.3%（重量）；b. 高铜合金（high copper alloys），国际牌号为C16000～C19600，其中的含铜量最低为96.0%（重量）。对于广泛使用的导电电缆线和电子、散热器件来说，严格要求保持纯铜的导电、导热性能，因此，对于各种杂质元素对铜的这一性能的影响，作过较为广泛和深入的科学研究。但是为克服高纯铜强度的不足或提高其抗高温软化性能，而必须在铜中添加微量的合金化元素，从而开发出系列的高强高导铜合金。纯铜的各种元素对纯铜力学性能、导电性能以及使用性能的影响分别叙述。

（1）氧 氧是制造纯铜过程中，必须尽量避免的杂质元素，氧的存在是导致氢脆问题的发生。无论是在大气或氢气气氛中，对铜制品进行450℃以上温度的退火，或者钎焊、熔焊时，由于氢与铜中的氧起反应而造成氢脆；铜中氧的存在会有些降低其导电性，而使用常用的脱氧元素，对铜的导电性能影响更大。氧的存在降低了铜的加工成型性，轧制加工时更加剧了氧的影响，铜材组织中氧化铜的存在，使其在退火过程中，延缓了再结晶和晶粒长大。以下三种方法是常用的解决含氧问题的措施。

a. 铜在其熔炼、浇注和铸造时，将液体铜置于真空容器中，或者在还原、惰性气氛中进行上述工艺过程。

b. 采用常规的熔炼和铸造工艺，但是在铜的熔体中添加能与氧结合的脱氧剂，过量的脱氧剂能保证充分的化学反应，并在其后的工艺中起保护作用。通用的脱氧剂有磷、硼、锆和镁。

c. 承认氧的存在，控制在有限的范围内，利用其有利的作用。

（2）银 银作为合金化元素添加到铜中，以提高其轧制加工产品的软化温度，随铜中含银量的提高，轧制铜材的抗高温软化性能也上升。图2即为经过40%冷轧的铜带，在340℃温度下退火时，随铜中银量的上升（0.027%～0.085%），其发生软化的时间明显延长（10～30min以上）。

（3）磷 在铜液中添加0.015%P就可以取得充分的脱氧效果，并通过氢脆检验。但是磷的添加明显地降低铜的导电性能。高磷脱氧铜（牌号C12200）磷含量为0.015%～0.040%（重量），其电导率约为85%IACS（international annealed copper standard，国际退火铜标准）即电导率相当于IACS的85%。这种高磷脱氧铜有足够的磷含量，以保证其后铜的焊接过程中仍有充分的脱氧能力，但是为了使该铜材的电导率尽可能高（例如95% IACS），则其中的磷含量应控制在0.004%～0.012%（重量）之间，其中的磷是以氧化物的形态存在铜材中，有可能通不过氢脆检验，为保证金属通过标准的氢脆检验，而

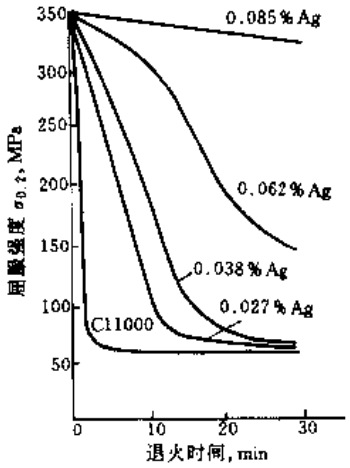


图 2　银含量对 40%冷轧铜带在 340℃退火时屈服强度 $\sigma_{0.2}$随退火时间的变化

适度提高磷含量，金属的电导率可达 90%IACS。图 3 显示了各种添加元素对铜的电导率的影响，其中银对铜电导率的影响最小，磷最为严重。其他如锂、钠、硼、碳、镁、硅、铍、铝、钙、锰和锌等均可作为铜的脱氧剂，也可作为其他目的的添加剂。

砷的添加是用于提高铜的耐蚀性能和提高其再结晶温度，然而，砷明显降低铜的电导率（图 3）。

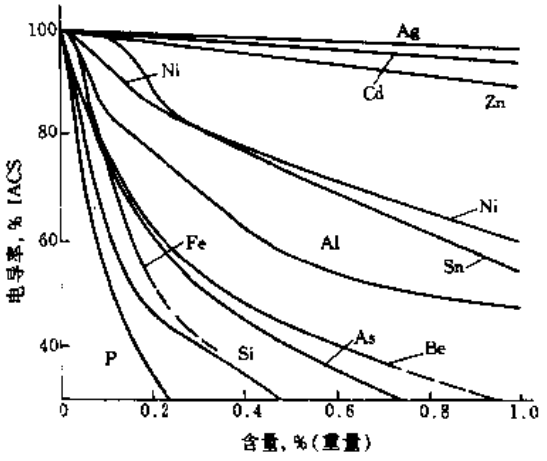


图 3　各种合金化元素对 Cu 导电性的影响

（4）镉　镉作为合金化元素添入铜中，是在提高铜的强度和抗高温软化的温度，其作用与银相似，但镉对铜电导率的降低高过银（图 3）。

（5）锡　铜中添加微量的锡亦提高强度，对铜电导率的降低作用较银、镉明显。

（6）碲　碲添加到铜中，目的提高其切削性能。纯铜的切削系数（FMB）为 10%易切削黄铜的 FMB 标定为 100%）铜中添加 0.4%～0.7%（重量）的碲，可使其切削系数提高到 85。由于碲以固态的形式不溶解于铜，对铜的导电率影响甚小，可保持在 93%IACS 以上。有时也用硫作为添加元素以提高铜材的切削性能，但是硫会引起铸造时的气孔而降低铸件的质量。

（7）锆　锆可作为脱氧剂添加到铜中，它极易与氧结合，当铜中含有 0.05%～0.15%（重量）的锆时，由于锆在铜中的固溶度，随温度的降低而减少，所以具有时效析出强化的效应，在铜母体中弥散分布着铜锆金属化合物相。这种合金具有相对电导率 IACS 高达 95%、很高的抗高温软化温度，良好的强度和成型性能。

（8）钴　作为铜的强化元素，在铜中形成弥散细小的金属间化合相，如铜中同时含有磷时，其强化作用更为明显。

（9）镁　是极强的脱氧剂，但是，如果添加镁时操作不当，会引起铸造气孔。镁作为合金化元素添加到铜中，会形成 $CuMg_2$ 脱溶质点而强化铜。

变形铜材的成分、性能及常规用途列于表 1。

除了上述含微量合金化元素的铜材（Cu≥99.3%）以外，另有一种含不同数量氧化铝的弥散强化型铜，这种铜材是采用粉末冶金工艺来制作的，合金中氧的分析含量高达 0.59%（重量），但实际上，其有效含量仅为≤0.04%（重量），多数的氧以 Al_2O_3 的形态存在，这种通用的弥散强化型合金列于表 2。

2.2.　高铜合金

高铜合金（high copper alloys）含铜≥96.0%（重量），含有几种不同的合金化元素，和某些上述铜材一样，但高铜合金的合金化元素含量要高一些。高铜合金以其主要合金化元素来分类。

（1）镉铜　国际牌号为 C16200～C16500。含镉量由 0.6%～1.2%（重量）不等，高镉合金较低镉合金具更高的硬度和抗高温软化的温度，而电导率由 96%最低下降到 90%IACS。该合金添加锡 0.5%～0.7%（重量），可将强度提高 15%，而导电率降至 65%IACS。表 3 列出了最常用的镉铜。

（2）铍铜[3]（beryllium coppers）　中国将之归为青铜类。铍铜的国际牌号由 C17000～C17500，由于其中的铍含量最高为 2%（重量），再添加少量的钴（最多为 0.6%（重量）），余下的铜含量达 97%（重量）以上，因此，国际上将之归为高铜合金系列。从铜-铍二元相图可明显看出（图 4）在 870℃时，铍在铜中的最大溶解度为 2.1864%（重量），到 300℃时，仅为 0.2%（重量）左右，证明该合金具有明显的时效热处理效应。变形铍铜分为高导合金（铍含量 0.2%～0.5%（重量），电导率≥45% IACS）和高强合金（铍含量≥1.6%（重量），电导率 20% IACS）两大类。高强铍铜的强度为铜合金中最高的（σ_{bmax}

1400MPa)，而此时其电导率也为其他高强铜合金所难以具备的，铍铜所兼备的高强度、高电导性能使其在电子、电器工业中获得广泛应用。虽然其价格相对于其他铜材较高，但在关键的耐疲劳、高灵敏度、耐高温和耐恶劣环境中，铍铜为首选的铜材。铍铜的另一种突出优点是抗火花、无磁性，同样在石油化工易燃易爆的工作环境中，铍铜成为重要的安全工具材料，在电子仪器仪表工作室(腔体)中，铍铜又是优良的磁屏蔽材料。国际上常用的六种铍铜合金牌号、化学成分、杂质含量、密度、主要性能(强度，电导率)和典型用途等列于表4中。

表1 变形铜材的牌号、成分、性能和主要用途

牌 号	合金化元素 %(重量)	允许杂质含量 %(重量)≤	主要性能	用 途
C10100	Cu99.90	P 0.0003 Te 0.0010 Hg 0.0001 Cd 0.0001 S 0.0018 Pb 0.0010 Se 0.0010 Bi 0.0010 O_2 0.0010	密度 8.94g/cm³，特高纯无氧铜，要求足够纯以保持其退火态的电导率为>101%IACS(用以电子工业)	波导管汇流条，阳极、玻璃-金属封接材料
C10200 (CuOF)	Cu99.95		密度 8.94g/cm³，高纯无氧铜，无残留的脱氧剂电导率为 101%IACS	成型性良好的半导体元件产品，调速管、同轴电缆
C10400	Cu+Ag 99.95 Ag0.027		密度 8.94g/cm³，含银无氧铜，以提高其软化温度	与C10200相似，重要性能是在较高温度下，有高的蠕变强度
C10700	Cu+Ag 99.95 Ag0.085		密度 8.94g/cm³，含银无氧铜，以提高其软化温度	与C10400相似
C10920	Cu+Ag 99.90	O_2 0.02	密度 8.94g/cm³，加工中残留微量氧	代替昂贵的无氧铜，但仍有优良的成型性和101%IACS电导率
C10940	Cu+Ag 99.90 Ag0.085	O_2 0.02	密度 8.94g/cm³，含银的C10920合金，残留微量氧	含银的铜，保持良好的成型性和100%IACS。银提高其软化温度，可代替昂贵的无氧铜
C11000 (CuETP)	Cu+Ag 99.90	O_2 0.04→ (标定)	密度 8.94g/cm³，电解韧铜，依加工工艺残留氧，在370℃氢气中加热会脆	导线、开关、接头、铜、钉、铆钉
C11600 (CuAg0.1)	Cu+Ag 99.9 Ag0.085	O_2 0.04 (标定)	密度 8.94g/cm³，含银韧铜，工业用纯铜，银提高其软化温度	汽车散热器，散热片基座印刷电路箔材
C12000 (CuDLP)	Cu+Ag 99.90 P0.004～ 0.012		密度 8.94g/cm³，磷脱氧，充分脱氧以满足氢脆检验，残留微磷，最大电导率为95%IACS	电连接器件、波导管

续表

牌　号	合金化元素 %(重量)	允许杂质含量 %(重量)≤	主要性能	用　途
C12200 (CuDHP)	Cu+Ag99.9 P0.015～0.040		密度 8.94g/cm³，磷脱氧残留较多的磷，以防止在熔焊或钎焊过程中发生氢脆，电导率因磷而下降至 85%IACS	水箱和热交换器铜管，铜板
C12800	Cu+Ag99.88 Ag0.034	As 0.12 Sb 0.003 Te+Se0.025 Ni 0.050 Bi 0.003 Pb 0.004	密度 8.9g/cm³，含银的火法精炼韧铜，未经电解精炼，银提高其软化温度	屋顶、屏蔽、锅勺、散热片基座
C14200 (CuAs(P))	Cu+Ag99.4 As0.15～0.50 P0.015～0.040		密度 8.94g/cm³，磷脱氧，含砷铜电导率 45%IACS，用于电阻焊，砷提高耐蚀性	热交换器与冷凝器管材，机车火箱
C14310	Cu+Cd99.90 Cd0.10～0.30		密度 8.94g/cm³，镉脱氧铜，电导率 96%IACS，能抗软化与抗氢脆	抗退火软化的电工元件，如引线框架、触点、接头，炉内钎焊的组装件和元件
C14500 (Cu,Te)	Cu+Te99.90 P0.004～0.012 Te0.40～0.7		密度 8.94g/cm³，磷脱氧铜，含碲易切削铜，电导率 93%IACS，兼有好的抗氢脆性能，易切削	电连接器件，锡焊焊头，焊接电极，炉内钎焊组装件
C15000	Cu+Ag99.80 Zr0.10～0.20		密度 8.89g/cm³，可热处理的脱氧铜，电导率为 93%IACS 良好的耐蚀性和高的蠕变强度	电子开关，高温电闸，锡焊绕丝接头

表 2　变形弥散强化铜合金

合金牌号	合金化元素 %(重量)	允许杂质含量 %(重量)≤	主要性能	用　途
C15710	Cu+Ag99.71 Al0.08～0.12 $O_2$0.07～0.15	Fe0.01 P0.01	密度 8.82g/cm³，用粉末冶金工艺制取轧制带材，线、棒和异形线材，电导率为 90%IACS	电连接器件，电子弹性触点，散热片
C15720	Cu+Ag99.52 Al0.18～0.22 $O_2$0.16～0.24	Fe0.01 P0.01	密度 8.81g/cm³，与 C15710 相似，用于高强高导的场合，电导率为 89%IACS	引线框架，触点，支撑架，电流切断元件
C15735	Cu+Ag99.24 Al0.33～0.37 $O_2$0.29～0.37	Fe0.01 P0.01	密度 8.80g/cm³，与 C15710，C15720 相似，85%IACS，高温下保持高强、高导	电阻焊电极，电流切断元件，散热片

注：其中的铝是 Al_2O_3 中的 Al 含量，氧是 Al_2O_3 和 Cu_2O 的 O 含量。

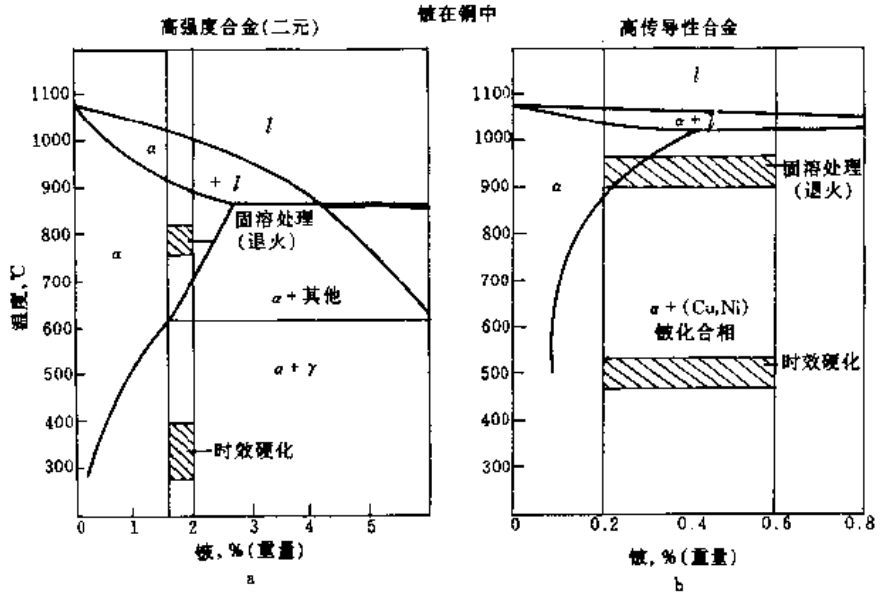


图4 铜铍二元相图

a. C17200合金；b. C17500合金

表3 变形铜铜的牌号、成分、主要性能与用途

合金牌号	合金化元素 %（重量）	允许杂质含量 %（重量）≤	主要性能	用途
C16200	Cd0.7～1.2 Cu+Ag+Cd +Fe99.8 其余为Cu+Ag	Fe0.02	密度 8.89g/cm³，高强高导电，90%IACS	加热衬垫，电车导线，电毯元件，高强度输电线
C16500	Cd0.5～1.0 Sn0.5～0.7， Cu+Ag+Cd+ Sn+Fe99.8， 其余为Cu+Ag	Fe0.02	密度 8.89g/cm³，高强高导电，60%IACS	导电弹簧，引线框架，电触点，卡头，扁形电缆线

表4 变形铍铜牌号、成分、主要性能和用途

UNS合金	合金化元素，%	允许杂质含量 %(重量)≤	密度 g/cm³	性能简述	用途
C17000 (CuBe1.7·CoNi)	Be1.60～1.79 其余为Cu+Ag	Ni+Co 0.20 Ni+Co+Fe0.60	8.41	又称铍铜165合金，可热处理强化，以待热处理或工厂热处理供货，可达 σ_b800MPa，$\sigma_{0.2}$ 600MPa，电导率22%IACS	波纹管，弹簧，抗火花安全工具，洗衣机等家用电器
C17200 (CuBe2·CoNi)	Be1.80～2.00 其余为Cu+Ag	Ni+Co0.20 Ni+Co+Fe0.60	8.30	又称铍铜25合金，可热处理强化，通常以工厂预先强化或待时效热处理状态，供货，强度可达 σ_b1200MPa，$\sigma_{0.2}$1100MPa，电导率22%IACS	电器开关，膜盒，触点，接插件，端子等材料

续表

UNS 合金	合金化元素，%	允许杂质含量 %(重量) ≤	密度 g/cm³	性能简述	用途
C17300 (CuBe2·Pb)	Be1.80～2.00 Pb0.2～0.6 其余为 Cu+Ag	Ni+Co0.20 Ni+Co+Fe0.60	8.30	又称铍铜 M25 合金，其机械性能与 C17200 相同，但切削系数为 50%(C17200 切削系数为 20%)，可热处理强化	可采用螺纹切削加工技术制造零件
C17400	Be0.15～0.50 Co0.15～0.35 其余为 Cu+Ag	Fe0.20 Si0.20 Al0.20	8.80	较新型的铍铜合金，钴的添加为细化晶粒，进一步强化合金。工厂强化后的强度为 σ_b800MPa，电导率 40%～50%IACS，抗应力松弛性能良好	电工与电子元器件
C17410	Be0.15～0.50 Co0.35～0.60 其余为 Cu+Ag	Fe0.20 Si0.20 Al0.20	8.80	相对较新的铍铜合金，其性能与 C17400 相似，但强度进一步提高到 σ_b900MPa，电导率 45%～60%IACS	同 C17400
C17500 (CuCo2Be)	Co2.4～2.7 Be0.4～0.7 其余为 Cu+Ag	Fe0.10 Si0.20 Al0.20	8.75	又称铍铜 10 合金，同 C17400，σ_b900MPa，电导率 45%～60%IACS	高强度电触点

铍铜是典型的可热处理强化的合金，作为含铍量高达 2%（重量）的高强度铍铜合金（C17200），其典型的热处理规范是，在 780～830℃高温下保温一段时间后，快速冷却（通常为水淬），完成固溶热处理过程，即溶质原子铍充分溶解到铜的基体内，获得面心立方晶体的 α 过饱和固溶体，此时，合金具有良好的塑性，合金型材的进一步冷轧或冷拉成型，或复杂零件的冲制，亦往往在这一软状态下进行。随后，再对合金型材或零件施行脱溶时效处理，使 $CuBe_2$ 过渡相从 α 基体内均匀弥散析出。由于该过渡相（γ''和 θ' 相）与母体共格，造成基体点阵的扭曲，从而强化了基体，合金的强度由固溶状态的 σ_b500MPa 提高到时效状态的 σ_b1300MPa，也由于溶质原子铍的析出，使合金的电导率获得明显的提高，由淬火软态的 16%IACS，提高到时效状态的 22%IACS。在固溶处理和时效硬化处理之间，对合金施行一定的冷加工硬化（一般为 11%～37%的冷加工度），通过冷加工时形成的变形位错，使弥散析出相分布的更均匀，析出更充分，加工硬化和时效析出强化的综合效果，使合金的强度进一步提高到 σ_b1500MPa。C17300 合金（Be1.80～2.0，Pb0.2～0.6，其余为 Cu+Ag），是在 C17200（Be1.8～2.0，Ni+Co0.20，Ni+Co+Fe 0.6，其余为 Cu+Ag）基础上发展起来的易切削高强度铍铜合金。其主要的物理力学性能与 C17200 相似，但合金中含有一定的铅以后，合金的切削系数由 20FMB 提高到 50FMB（设定 free machining brass 即易切削黄铜的切削系数 FMB 为 100，紫铜为 10）。为适应不同使用场合对铍铜合金的不同性能的要求，同一牌号的合金，可以有不同的供货状态，提供系列的物理、力学性能、如固溶软态的合金以 A 状态表示（annealling），固溶后直接时效硬化热处理的以 AT 表示，加工硬化后时效的以 HT 表示，根据时效前加工硬化的程度，又分 1/4HT（冷变形度 11%），1/2HT（冷变形度 21%），全硬态时效 HT（其冷变形度通常为 37%）。表 5 为几种牌号的铍铜带材，在不同状态下的热处理规范和主要的物理、力学性能。

（3）锆铜（zirconium copper）　以 0.1%～0.2%（重量）锆作为主要添加元素的铜合金，中国将之列为青铜类。欧美将之列为高导铜或沉淀硬化型（precipitation-hardening）铜合金，即类似铍铜或铬铜合金，经溶质原子的固溶热处理以后，再接受时效热处理，使之沉淀析出弥散相而强化母体。而锆铜合金的强化途径主要依靠冷加工硬化和时效析出强化的综合效果，其典型的热处理工艺参数是在 900～925℃高温下，保温后水淬，完成固溶过程，中间的冷加工度依要求的强度而选择，通常在 50%以下，时效硬化温度为 370～425℃，可达到的强度 σ_b 为 482MPa，电导率为 88%～90%IACS。表 6 为国际常规锆铜 C15000 合金主要的物理、力学性能及用途。

（4）铬铜（chromium copper）　铜中添加 0.6%～1.2%（重量）的高铜合金，可热处理强化。中国将该合金列为青铜类。该合金具有适中的强度和优异的电导性能。当铬含量低于 0.5%（重量）时，其沉淀析出强化效

表5 铍铜板及轧棒之机械及电学性质

合金	状态	热处理	抗拉强度 kgf/mm²⑤	屈服强度 kgf/mm²⑤	伸长 百分比②	疲劳强度 kgf/mm²⑤	硬度			电导率 %IACS
							金刚石锥体③	洛氏硬度		
								B或C	表面	
25 C17200	A全软		42～54	19～26	35～65	21～25	90～144	B45～78	30T46～67	15～19
	A辗平①		42～55	21～39	35～60	21～25	90～144	B45～78	30T46～67	15～19
	1/4H		52～62	42～57	20～45	22～25	121～185	B68～90	30T62～75	15～19
	1/2H		59～71	52～67	12～30	22～27	176～216	B88～96	30T74～79	15～19
	H		70～85	63～81	2～18	25～27	216～287	B96～102	30T79～83	15～19
	AT	3h,315℃	116～138	98～124	3～15	28～32	353～413	C36～42	30N56～62	22～28
	1/4HT	2h,315℃	123～145	105～131	3～10	28～32	353～424	C36～43	30N56～63	22～28
	1/2HT	2h,315℃	130～152	112～138	1～8	30～33	373～435	C38～44	30N58～63	22～28
	HT	2h,315℃	133～155	116～145	1～6	32～35	373～446	C38～45	30N58～65	22～28
190 C17200	AM	M④	70～78	49～67	16～30	28～32	210～251	B95～C23	30N37～44	17～28
	1/4HM	M	77～85	56～78	15～25	29～33	230～271	C20～26	30N41～47	17～28
	1/2HM	M	84～95	66～88	12～22	30～34	250～301	C23～30	30N44～51	17～28
	HM	M	94～106	77～95	9～20	32～37	285～343	C28～35	30N48～55	17～28
	SHM	M	105～113	87～99	9～18	33～39	309～363	C31～37	30N52～56	17～28
	XHM	M	108～124	94～120	4～15	35～40	371～378	C32～38	30N52～58	17～28
	XHMS	M	123～134	105～127	3～12	35～42	325～413	C33～42	30N53～62	17～28
290 C17200	TM00	M	70	52～67	19～35	28～32	225～309	B98～C31	30T81～30N52	17～26
	TM02	M	84	66～81	14～30	30～34	255～339	C25～34	30N46～54	17～26
	TM04	M	98	80～95	9～25	31～35	285～369	C28～38	30N48～58	17～26
	TM06	M	108	94～109	6～13	33～40	317～393	C32～40	30N52～60	17～26
	TM08	M	123	108～124	3～15	35～42	345～429	C35～43	30N55～62	17～26
165 C17000	A全软		42～54	19～26	35～65	20～23	90～144	B45～78	30T46～67	15～19
	A辗平		42～54	21～39	35～60	20～23	90～144	B45～78	30T46～67	15～19
	1/4H		52～62	42～57	20～45	20～24	121～185	B68～90	30T62～75	15～19
	1/2H		59～71	52～67	12～30	22～27	176～216	B88～96	30T74～79	15～19
	H		70～85	63～81	2～10	25～27	216～287	B96～102	30T79～83	15～19
	AT	3h,315℃	105～127	91～117	3～20	26～30	325～373	C33～38	30N53～58	22～28
	1/4HT	2h,315℃	112～134	94～124	3～15	27～31	343～393	C35～40	30N55～59	22～28
	1/2HT	2h,315℃	119～141	105～127	1～10	28～32	363～413	C37～42	30N57～60	22～28
	HT	2h,315℃	126～148	108～127	1～6	30～33	372～435	C38～44	30N58～63	22～28
	AM	M	70～78	49～67	18～30	28～32	225～251	B98～C23	30N37～44	18～33
	1/4HM	M	77～85	56～78	15～25	28～32	230～271	C20～26	30N41～47	18～33
	1/2HM	M	84～95	66～88	12～22	30～34	257～301	C24～30	30N45～51	18～33
	HM	M	94～106	77～95	9～20	32～37	285～343	C28～35	30N48～55	18～33
	SHM	M	105～113	87～99	9～18	33～39	309～363	C31～37	30N52～56	18～33
	XHM	M	108～124	94～117	3～10	35～40	317～378	C32～38	30N52～58	18～33

续表

合　金	状　态	热处理	抗拉强度 kgf/mm²⑤	屈服强度 kgf/mm²⑤	伸　长 百分比②	疲劳强度 kgf/mm²⑤	硬　度			电导率 %IACS
							金刚石锥体③	洛氏硬度		
								B或C	表面	
3 C17510 和 10 C17500	A全软		24～39	14～22	20～40	14～21	65～125	B20～45	30T28～45	20～30
	A辊平		24～39	17～32	20～40	14～21	65～125	B20～45	30T28～45	20～30
	H		49～60	38～57	2～10	18～25	144～176	B78～88	30T69～75	20～30
	AT	M或2～3h	70～92	56～71	10～25	27～31	195～275	B92～100	30T77～82	45～60
	HT	480℃	77～95	66～85	8～20	30～33	216～287	B95～102	30T79～83	48～60
	HTR	M	84～106	77～79	1～5	30～34	216～287	B98～103	30T80～84	48～60
	HTC	M	52～60	35～53	8～20	21～25	147～176	B79～88	30T69～75	60
174 C17410	1/2HT (TH01)	M	66～81	56～71	10～20	28～32	180～230	B89～98	30T75.5～81.9	50～60
	HT(TH04)	M	77～92	66～88	7～17	28～32	210～278	B95～C27	30T79～30N48	45～60

① 退火带材可以全软或辊平获得，全软提供了最好深拉性能，但精密冲压件最好使用辊平带材。

② 伸长率适用于0.1mm及以上厚之带材。

③ 金刚石棱锥体硬度数值直接转换自洛氏硬度。

④ M—在工厂实施之热处理。

⑤ 1kgf/mm²=9.80655MPa。

表6　变形锆铜合金牌号，化学成分，主要性能与用途

合金牌号	化学成分 %（重量）	允许杂质含量 %（重量）≤	主　要　性　能	用　　途
C15000	Cu≥99.8 Zr0.1～0.2	Sb 0.005 Sn 0.05 Pb 0.01 S 0.01 总和<0.5	密度 8.94g/cm³，抗拉强度 σ_b414MPa，电导率90%IACS	引线框架，电连接件，散热片，电阻焊电极头，高导热结晶器，载流簧片

果不理想，通常选择在0.8%左右，铬含量超过0.8%以后，并没有再提高强度的明显作用。制备铬铜合金时，所选择的脱氧剂有磷、硅或锂，其中残留锂对合金导电性能的影响为最小。铬铜合金的均匀化或固溶处理温度通常为927～982℃，水淬快速冷却，在450～480℃温度下时效，保温时间依炉料多少而定。为保证合金中铬尽可能避免氧化，可采用感应炉加热完成淬火，而后在控制气氛的环境中完成时效热处理。常常在时效的前夕，对淬火合金施以一定的冷加工度，实现形变时效热处理的综合强化效果。其拉伸强度一般可达517～551MPa，电导率最少为80%IACS；其耐磨性能相当于冷拉铜材的3倍。铬铜在电气工业中占据着重要的位置，通常用于制造电阻焊的电极头、电子开关齿轮的结构元件，载流簧片，由于该合金具有优异的导电、导热性能，并且在较高的温度和压力的工作条件下，性能不下跌，特别适用制造电阻焊的电极。国际上典型的CuCr合金，C18200，主要合金元素铬的含量范围为0.6%～1.2%，其余为Cu+Ag，允许的杂质含量为Fe0.10，Si0.10，Pb0.05。该合金的其他用途包括：电流断电器、点焊机接点、导电及导热用导体元件。

(5) 铬锆铜[4] (chromium zirconium copper)　在上述铬铜和锆铜基础上发展出来的铬锆铜合金，其标定成为含铬1%（重量）和锆0.15%（重量），是理想的热处理强化的高电导铜合金。其热处理工艺与上述两种合金相似，在930～980℃高温下淬火，在时效前夕，施行一定的冷作变形，随后在450～480℃温度完成时效析出强化工艺，此时合金具备的强度 σ_b≥343MPa，电导率为≥80%IACS，其典型用途有点焊机电极头、载流簧片、滚焊电极、连铸模水冷结晶器及类似导热器件。

铬锆铜的成分范围为：Cr0.7%～1.5%，Zr0.1%～0.3%，杂质总和≤0.5%，常温下的性能指标如下：

σ_b≥343MPa；$\sigma_{0.2}$≥240MPa；δ≥25%；

H_B≥100；电导率≥80%IACS；

软化温度≥400℃。

(6) 铅铜及特殊铜合金 (leaded copper and specialty copper alloys)　含有一定量铅或硅、锡、锰的高铜合金。一般用于易切削线材或焊接用棒材。国际牌号由

C18700～C19100。C18700合金含有0.5%～1.5%(重量)的铅,使其切削系数提高到85FMB(free machining brass),易切削黄铜的FMB为100,这类铜材适合于车制各种带螺纹的精细铜件。C18900及C19100合金中含锡或镍,目的旨在提高铜的强度。而C18900中的硅的添加是为提高合金焊接时的流动性能。合金中添加少量的锰或磷是起脱氧剂作用。C19100合金含镍作为强化元素以外,其中碲(Te)的作用为提高切削性能,切削系数FMB可达75。表7列出这三种合金的成分、性能、及其主要用途。

(7) 高强铜合金 (high-strength copper alloys) 这是高铜合金的最后一族,以铁作为主要的合金化元素。由于铁不溶于铜液中,采用铜铁母合金的方式加入以促进其溶解。并用磷脱氧,铜、铁、磷的相互作用,又增加了合金的强度。

该系列合金的国际牌号有C19200,C19400和C19500。C19200含有1%Fe和0.025%P,具中等强度;C19400是其中最主要的高铜合金,该合金含2.1%～2.6%Fe和0.1%P,抗拉强度σ_b为525MPa,其中铁、磷经固溶以后,又时效析出形铜-磷化铁相,和其他合金一样,溶质原子从固溶体内析出以后,其导电性能提高,在充分固溶的状态下,其电导率低达35%IACS,峰值时效状态时,其电导率升至75%IACS。在C19400基础上进一步发展的C19500合金,除含Fe,P以外又添加Sn和Co以进一步强化合金,其中的Fe,P和Co形成弥散的金属间化合相强化基体,而Sn是固溶强化作用,在固溶后直接时效时,合金的拉伸强度σ_b为410MPa,电导率为55%IACS。通过形变后时效,则其强度可高达670MPa。另种牌号为C19600的合金,与C19200极其相似,成分也相近,只是略为提高了合金中的磷含量,由此促进了时效

表7 变形铅铜及特殊铜合金的成分,性能及主要用途

合金牌号	合金化元素 %(重量)	允许杂质量 %(重量)≤	性 能	用 途
C18700 (CuPb1)	Pb0.8～1.5 其余为Cu+Ag		密度8.94g/cm³,含铅的无氧铜或脱氧纯铜,电导率96%IACS,切削系数85	需要高导电性能的带螺纹的车制铜零件
C18900	Sn0.6～0.9 Si0.15～0.4 Mn0.1～0.3 Zn0.10 其余为Cu+Ag	Pb0.02 Al0.01 P0.05 Zn0.10	密度8.91g/cm³,焊接用铜丝或棒,高强脱氧铜,电导率30%IACS	焊接件
C19100	Ni0.9～1.3 Te0.35～0.6 P0.15～0.35	Fe0.20 Pb0.10 Zn0.50	密度8.94g/cm³,可热处理强化的易切削铜,电导率75%IACS,切削系数75	轴瓦,导电元件,齿轮,螺钉、螺母连接棒

表8 变形高强铜合金

合金牌号	合金元素 %(重量)	允许杂质 %(重量)	性 能	用 途
C19200	Cu98.7 Fe0.8～1.2 P0.01～0.04		密度8.87g/cm³,高强度Cu-Fe合金冷拉状态:σ_b390MPa,电导率50%IACS,时效硬态σ_b450MPa,电导率60%IACS	热交换器管材,电连接器,接触弹簧,引线框架,凹形器皿,密封垫片
C19400	Cu97.0 Fe2.1～2.6 Zn0.05～0.20 P0.015～0.15	Pb0.03	密度8.77g/cm³,高强度铜合金,带材或焊管σ_b450MPa,电导率65%～75%IACS	电子连接件,触点,引线框架,电缆屏蔽,密封垫圈
C19500	Cu96.0 Fe1.0～2.0 Sn0.1～1.0 P0.01～0.35 Cu0.30～1.3	Zn0.20 Al0.02 Pb0.02	密度8.91g/cm³,冷热加工性能优异,硬态时的σ_b590MPa,电导率50%IACS	导电弹簧,端子,连接器件

效应，使其导电性能有所提高，高强高铜合金C19200～C19500合金的标定成分及主要性能与用途参见表8。

2.3. 黄　铜

黄铜（brass）是以锌作为重要合金化元素的铜合金。从铜锌二元相图（图5）可以明显看出，当合金中锌的添加量低于37%（重量）时，合金组织为单一的α相（面正立方晶体），称为单相黄铜；锌量进一步提高，甚至高达45%（重量）时，合金组织除面心立方的α相以外，出现体心立方的β相，称为双相黄铜。黄铜又一种分类法是，只以锌为单一合金化元素的铜合金称为简单黄铜。除锌外又添加第三组元起重要作用的合金化元素，称为复杂黄铜。如添加铅以提高黄铜的机加工切削性能称为铅黄铜。添加锡以提高黄铜耐蚀性能的称为锡黄铜。

工业用黄铜制品有相当大部分采用70/30黄铜，即含铜为70%（重量）、含锌为30%（重量）的C26000黄铜（俗称弹壳黄铜）。

锌添加入铜中，是一种脱氧剂，当锌的添加量不超过5%（重量）时，还需往合金中添加磷以保证其充分的脱氧，随着铜中锌含量的上升，合金的密度、熔点、电导、热导率和弹性模量（杨氏弹性模量）下降，但其强度、硬度和膨胀系数却上升。

由于许多黄铜用于装饰用途，通过锌含量改变黄铜的色泽具有重要的工业价值，如含12.5%（重量）Zn的C22600黄铜，其红金色非常接近于18K金，随锌添加量的提高，合金由黄金色发展到黄铜色，锌量高达38%（重量）时，出现淡红色色调，断口表面的色泽尤为明显，这种淡红色说明，除α相外还出现了β相。

含锌量较高的α相组织具有好的热加工性能，但其热加工温度非常狭窄，具有β相的高锌黄铜，其热加工性能获得改善，反之，单相的α相黄铜具有良好的冷加工性能，尤其是70/30黄铜有着最好的冷加工性能。当高锌黄铜中出现β相时，其冷加工性能下降，所以高锌黄铜一般是以热加工开坯，达到一定厚度以后，通过2h的均匀化退火，由于锌的扩散，使β相向α相转变，从而获得良好的冷加工性能。对于C20000系列的简单黄铜，很少添加其他元素，磷只是作为脱氧剂，对于在热水环境中工作的C26130黄铜添加As0.02%～0.08%（重量）以防止其脱锌腐蚀。黄铜加工材的生产大量使用回收的车屑与废料，对其中的杂质含量必须实行严格的控制和管理，否则严重影响其加工工艺性能，如单相黄铜中掺入0.025%（重量）的铅，则将损坏其热加工性能，虽然在工业标准的规定中，其铅的限制含量相当于上述的2～3倍，然而黄铜生产厂家，应将其限制在最下限。

铁是使合金晶粒细化的添加剂，在合金经受系列退火周期时，应添加适量的铁，当铁量低于0.01%（重量）

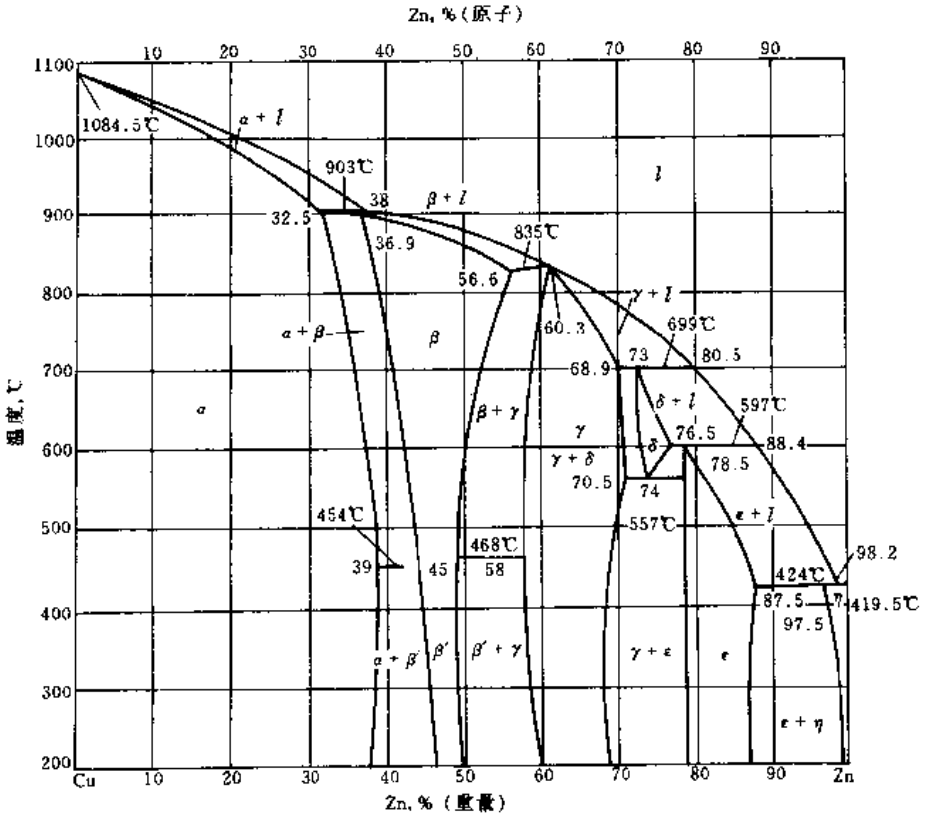


图5　铜-锌二元相图

时，退火后的合金组织，可能晶粒过大，然而，含过量的铁时如0.025%Fe(重量)，合金的晶粒组织可能太细，在高温下对高铁合金频繁退火时，会导致临介晶粒的长大，甚至超过技术标准规定。工业标准中允许的铁含量为0.05%（重量），实际上内控标准比此要严格得多。

杂质磷的含量必须严格控制，合金中没有铁同时存在时，磷不会形成任何问题，然而铁始终是要存在于合金中的，当磷含量>0.001%时，会造成热轧的困难，且磷和铁的同时存在，使退火中难于控制晶粒的长大。

通常银在铜合金中的含量计为铜的含量。对黄铜的性能没影响，但如黄铜被用于制造装饰品或金币时，要求有美丽的黄铜色泽，所以连含有银的黄铜屑亦不宜采用。

镍在黄铜中的含量<0.05%（重量）时，亦起细化晶粒作用，但如镍与铁与磷共存时，也会给合金的退火工艺带来问题，镍和银相似会改变黄铜的颜色。

表9为常用简单黄铜合金牌号、成分、主要性能与用途。

复杂黄铜系指在二元简单黄铜的基础上，通过添加第三、甚至第四组元，使黄铜具有某一特性，以适应工业上不同场合的使用要求。如通过加入适量的铅，以提高黄铜的机加工切削性能，称为铅黄铜，通过加入锡进一步提高合金的耐海水腐蚀性能，称为锡黄铜；通过加入铝进一步提高合金的强度，称为铝黄铜等。

(1) 铅黄铜 (wrought leaded brasses) 变形铅黄铜

表9 常用简单黄铜牌号、成分、主要性能、用途

合金牌号	合金化元素 %(重量)	允许杂质 %(重量)≤	性能	用途
C21000	Cu94.0～96.0 其余为Zn	Pb0.03 Fe0.05	密度8.86g/cm³，红铜色，电导率56%IACS，硬态σ_b390MPa	硬币，弹壳，首饰，手工艺品
C22000	Cu89.0～91.0 其余为Zn	Pb0.05 Fe0.05	密度8.80g/cm³，商业青铜，青铜色，电导率44%AICS，硬态时σ_b420MPa	五金器件，雷管帽，箱角，波导管，手工艺品
C22600	Cu86.0～89.0 其余为Zn	Pb0.05 Fe0.05	密度8.78g/cm³，首饰青铜，红金色，电导率40%IACS，硬态σ_b为460MPa	服饰，工艺品，链条，拉锁，硬币
C23000	Cu84.0～86.0 其余为Zn	Pb0.05 Fe0.05	密度8.75g/cm³，红黄铜金色，电导率37%IACS，硬态σ_b480MPa	挡风条，导电连接器，触点，热交换管，硬币，首饰
C24000	Cu78.5～81.5 其余为Zn	Pb0.05 Fe0.05	密度8.67g/cm³，低锌黄铜，金黄色，电导率32%IACS，硬态σ_b510MPa	硬币，钟表发条，波纹管，电池帽，软管
C26000	Cu68.5～71.5 其余为Zn	Pb0.07 Fe0.05	密度8.53g/cm³，弹壳黄铜，黄色，电导率28%IACS，硬态σ_b525MPa，对应力腐蚀开裂极敏感	汽车散热器，芯圈，灯座，插座，螺纹壳体，子弹壳，泵，冲孔件，锁头
C26130	Cu68.5～71.5 As0.02～0.08 其余为Zn	Pb0.05 Fe0.05	密度8.53g/cm³，性能与C26000基本相似的含砷黄铜，砷可减少汽车散热器用黄铜的脱锌腐蚀	汽车散热片、管道
C26800	Cu64.0～68.5 其余为Zn	Pb0.15 Fe0.05	密度8.48g/cm³，黄色黄铜，青黄色，电导率27%IACS，硬态σ_b510MPa	汽车散热器，芯圈，槽子，辐射装置，灯座，链条，弹簧
C28000	Cu59.0～63.0 其余为Zn	Pb0.30 Fe0.07	密度8.39g/cm³，猛次金属(60% Cu)，金黄色，电导率28% IACS，硬拉态σ_b590MPa，热加工性优异，冷加工性差，能承受应力腐蚀开裂与脱锌腐蚀	装饰产品，热交换器，钎焊棒，有时用于与C23000作色泽对比

在国际牌号为 C30000 系列，中国牌号[5]为 HPb。是在黄铜的基础上添入适当的铅，以改善合金的机加工切削性能，随合金中铅添加量的提高，其机加工性能亦直线上升。以 C36000 铅黄铜（CuZn36Pb3）作为对比，此时合金中铅含量达 3%（重量），在保持良好的工艺性能和机械性能的前提下，合金具备最好的切削性能，设定其切削系数 FMB 为 100，图 6 显示了铅黄铜中的铅含量与合金切削系数的变化规律。

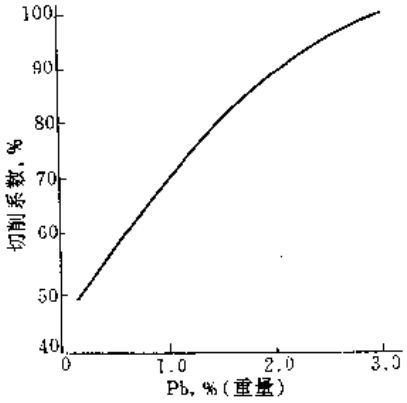


图 6　铅黄铜中铅含量对其切削系数的影响

黄铜中添加铅后，多数合金都不易热加工或冷加工（指压力变形的加工）。一般说，富铜的铅黄铜易于冷变形，高锌的铅黄铜易于热变形。在热变形的高温下，合金中的 α 相晶体组织转变成 β 相组织，而 β 相能吸收铅，使热变形得以进行，该 β 相在随后的扩散退火过程中又转换成 α 相，而易以进行冷变形，这是大多数黄铜生产厂采用铸造、热加工而后冷加工铅黄铜的经济而有效的办法。

铅在黄铜的组织中，以游离的小颗粒杂质的形式存在，使合金在进行切削机加工过程中，车屑易于断屑，迅速撤离工件表面，如此，明显地减少了刀具与工件的表面摩擦，不会出现局部过热，延长刀具的寿命，节省了使用大量润滑剂，另外，铅黄铜中允许保留一定数量的 β 相，β 相对冷塑性变形有一定阻力，因此，在工件与刀具的中间界面由于 β 相的脆性也提高了合金的切削性能，产生与铅相同的效果。

在铅黄铜中，不仅只添加锌与铅，和 C20000 系列的简单黄铜一样，合金中添加诸如磷、镍、铝等元素，以改善其某种性能。

在富铜的铅黄铜中，往往添加少量的磷，以提高其抗脱锌腐蚀的能力，保证合金强度。有时添加适量镍作为增强元素。砷高达 0.25%（重量）的添加，有助于提高抗脱锌腐蚀，特别是在海水环境中工作的黄铜。0.10%（重量）的锑也有时添加入铅黄铜中，以提高其抗脱锌腐蚀的能力。

铝添加入建筑铅黄铜中（C38000　Cu40Zn3Pb），旨在提高合金耐大气腐蚀的性能，锆 0.6%（重量）的添加，使合金表面形成致密的氧化膜，阻止了环境腐蚀的快速进行。铁作为杂质元素在铅黄铜中应加以严格控制，其作用同与在简单黄铜中的作用一样。铁是合金的细化晶粒的元素，但对其含量应严加控制，以免影响其再结晶温度。表 10 列出常用铅黄铜的牌号、成分、性能与用途。

（2）变形锡黄铜（wrought tin brass）　铜-锌-锡合金普遍称之为锡黄铜。国际牌号为 C40000 系列。中国牌号[5]为 HSn-70-1（Cu70Zn29Sn1），HSn70-1-As（Cu70Zn29Sn1As0.03）。锡和锌同时添加入铜中，使合金比高锌黄铜有较高的强度、抗疲劳性能，较好的耐蚀性和抗应力腐蚀的性能。其性能可与磷青铜相比，但比之成本更低。图 7 描绘了锡青铜（C50000 系列，中国 QSn 系列）、锡黄铜（C40000 系列，中国 HSn 系）和黄铜（C20000 系列、中国 H 系）分别添加 Sn、Sn+Zn 和 Zn 时，合金化元素含量对其硬态时拉伸强度的影响。

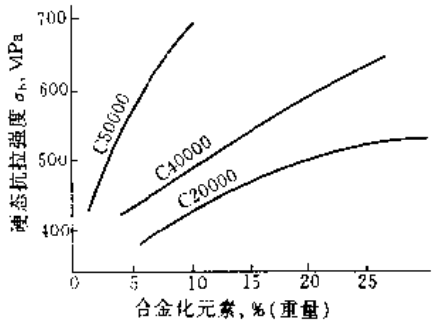


图 7　合金化元素含量对各种合金系列强度的影响

由于金属锡较难于获得，而且价格昂贵，因此，二战期间曾以锡黄铜（C40000 系列）代替锡青铜（C50000 系列）合金，在同等的加工成型的基础上，锡黄铜的强度略不及锡青铜。

在许多电气和电子连接器件中，在较高温度下元器件的抗应力松弛性能，是汽车、电子计算机等提出的新要求，如在较高温度下，一对弹簧连接件松弛了接触压力，使导电连接作用变差，普通黄铜可以适应室温条件下的工作要求，但在中度高温下可能失去接触压力，而锡黄铜，其工作温度达 75℃时，仍有一定的抗应力松弛能力。

在系列的锡黄铜中 C40000～C43600（成分参见表 11）多数以片材、带材的形式供货，C44300～C49080 则多数以棒材、条材、线材、管材的形式供货。

C40000～C43600 合金中，其锡含量从 0.25%～3.0%（重量），锌含量从 4%～11.5%（重量），未再添加其他元素，惟 C42100 添加 0.35%（重量）Mn，既是脱氧剂，适度强化剂，又有利于改善合金的焊接性能。

这些锡黄铜的一个重要特性是，它们对于应力腐蚀

开裂的敏感性较弱，对于需要有高锌黄铜强度的使用场合，往往因为存在应力而导致元件应力腐蚀破裂，如采用C42200（Cu-1.2Sn-11Zn）或C42500（Cu-2Sn-Zn10）合金则不会发生应力腐蚀破裂。C44300、C49080中添加各种其他元素以满足其特殊要求，如合金中含有0.25%（重量）As，0.10%（重量）Sb或0.10%（重量）P以减少其脱锌腐蚀的趋势。C47600、C48600合金中添加2.5%（重量）的Pb以提高其切削性能，添加Mn0.1%（重量）以改善其硬度，或添加Ni0.3%（重量）以提高其强度和耐腐蚀性能。

表11列出最广泛使用的锡黄铜合金的牌号、成分、性能及其用途。

表10 变形铅黄铜的牌号、成分、性能及用途

合金牌号	合金化元素%(重量)	允许杂质量%(重量)≤	性能	用途
C31400	Cu87.5～90.5 Pb1.3～2.5 其余为Zn	Fe0.10 Ni0.7	密度8.83g/cm³，青铜色，电导率42%IACS，切削系数80%	带螺纹零件，导电插头，建筑五金，螺钉，螺母，螺栓
C33000	Cu65.0～68.0 Pb0.25～0.7 其余为Zn	Fe0.07	密度8.50g/cm³，黄色，电导率26%IACS，切削系数60%，低铅黄铜管	要求有一定程度的切削性能与冷加工性能泵管道线路，T弯管，龙头开关
C33200	Cu65.0～68.0 Pb1.5～2.5 其余为Zn	Fe0.07	高铅黄铜管，黄色，电导率26%IACS，易切削系数80%	除切削系数高于C33000外，其余性能相同
C33500	Cu62.0～65.0 Pb0.25～0.7 其余为Zn	Fe0.15	密度8.47g/cm³，低铅黄铜，黄色，电导率26%IACS，切削系数60%	钟表零件，铰链
C34000	Cu62.0～65.0 Pb0.8～1.5 其余为Zn	Fe0.15	密度8.47g/cm³，中等铅黄铜，黄色，电导率26%IACS，切削系数60%	以线材、条材、棒材、带材供货，制作齿轮、螺母、照相制版，滚花零件，螺栓
C34200	Cu62.0～65.0 Pb1.5～2.6 其余为Zn	Fe0.15	密度8.5g/cm³，高铅黄铜，黄灰色，电导率26%IACS，切削系数90%，棒材、条材、线材、带材供货	钥匙、钟表零件，通用螺纹，机加工件，要求滚花与冷变形
C35000	Cu60.0～63.0 Pb0.8～2.0 其余为Zn	Fe0.15	密度8.47g/cm³，黄色，电导率26%IACS，切削系数70%	钟表零件，锁头，洁具，照相制版
C36000	Cu60.0～63.0 Pb2.5～3.7 其余为Zn	Fe0.35	易切削黄铜，黄灰色，电导率26%IACS，以棒、条、线材供货。热变形性能良好，冷变形性能差，切削系数100%	五金零件，齿轮，高速螺纹机加工零件

表11 变形锡黄铜的牌号、成分、主要性能及用途

合金牌号	合金化元素%(重量)	允许杂质含量%(重量)≤	性能	用途
C40500	Cu94.0～96.0 Sn0.7～1.3 其余为Zn	Pb0.05 Fe0.05	密度8.83g/cm³，高电导青铜，电导率41%IACS，硬态σ_b440MPa	电表夹子，电终端，保险丝夹头，接触弹簧，洁具
C41100	Cu89.0～92.0 Sn0.30～0.7 其余为Zn	Pb0.10 Fe0.05	密度8.8g/cm³，润滑合金，电导率32%IACS，硬态强度σ_b460MPa	轴衬套，导电体金属软管，支撑瓦，耐用消洁器

续表

合金牌号	合金化元素 %(重量)	允许杂质含量 %(重量)≤	性　能	用　途
C42200	Cu86.0～89.0 Sn0.8～1.4 其余为 Zn	Pb0.05 Fe0.05	密度 8.80g/cm³，润滑青铜，电导率 31%IACS，硬态 σ_b500MPa	链条，导电端子，连接器，弹簧，保险盒夹头
C42500	Cu87.0～90.0 Sn1.5～3.0 其余为 Zn	Pb0.05 Fe0.05 P0.35	密度 8.78g/cm³，润滑，电导率 28%IACS，硬态 σ_b520MPa	导电开关弹簧端头，连接器触点，保险夹，钢笔尖，挡风条
C44300	Cu70.0～73.0 Sn0.8～1.2 As0.02～0.06 其余为 Zn	Pb0.07 Fe0.06	含砷海军黄铜，密度 8.53g/cm³，电导率 25%IACS，硬态 σ_b670MPa	冷凝器用管子、板子、热交换器管子，套圈，过滤器
C46400	Cu59.0～62.0 Sn0.50～1.0 其余为 Zn	Pb0.20 Fe0.10	密度 8.41g/cm³，耐腐蚀海军黄铜，电导率 26%IACS，1/4H 态，σ_b480MPa，切削系数 30%	冷凝器板，焊接棒，海洋用五金件
C46500	Cu59.0～62.0 Sn0.50～1.0 As0.02～0.06 其余为 Zn	Pb0.20 Fe0.10	密度 8.41g/cm³，含砷海军黄铜，电导率与机械性能同与 C46400	同46400，用于严防脱锌腐蚀的场合
C48200	Cu59.0～62.0 Pb0.40～1.0 Sn0.50～1.0 其余为 Zn	Fe0.10	密度 8.44g/cm³，含适度铅的海军黄铜，电导率与机械性能同 C46400，切削系数 50%	同46400，用于要求切削性能良好的场合
C48500	Cu59.0～62.0 Pb1.3～2.2 Sn0.50～1.0 其余为 Zn	Fe0.10	密度 8.44g/cm³，高铅海军黄铜，电导率与机械性能同 C46400，切削系数 70%	同C46400，用于要求切削性能优异的使用场合

2.4. 锡青铜

锡青铜（wrought tin bronzes）又称磷青铜，在国际牌号归为 C50000 系列，中国牌号[5]为 QSn QSn7—0.2 (Cu93Sn7P0.2)，QSn6.5—0.1 (Cu93.4Sn6.5P0.1)。锡青铜实现了合金强度，导电性和耐蚀性的最佳综合，锡青铜又可细分为三类。

a. 含铜、锡、磷的磷青铜，C50100～C52400 合金，通常以带材、棒材、或线材供货；

b. 含铅的锡青铜 (C53200～C54800) 以板材、片材、带材、棒材、线材或条材供货；

c. Cu-P 和 Cu-Ag-P 合金 (C55180～C55284) 主要生产棒和线材制品。

(1) 磷青铜 (phosphor bronzes)　国际上系指 C50100～C52400 的合金。实际上是含有 0.01%～0.35%（重量）磷的铜-锡合金，其中的磷是作为脱氧剂，锡含量在这些合金中起极为重要的作用。从图 8 明显看出，随合金中锡含量的增加，抗拉强度与疲劳强度明显上

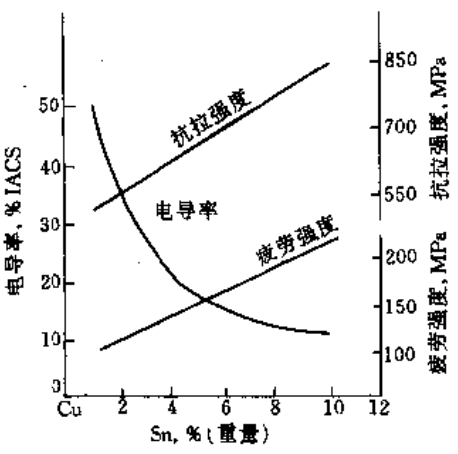


图 8　锡含量对锡青铜性能的影响

升，而电导率急剧下降，变形青铜中最高的锡含量可达10%（重量），超过10%（重量）的锡，合金中出现了脆性第二相，合金既无法热加工也难以冷加工。实际上，含5%（重量）锡的青铜已难于热加工了。

锡乃是低熔点金属，铜锡合金的固液两相温度间隔很宽（见图9），合金液在凝固过程中，富锡的液体最后固化，富铜的液体首先凝固形成树枝晶结构，由于毛细管作用促使富锡的低熔点液体渗向铸锭表面，谓之“反偏析”。在铸锭表面形成很脆的灰色的δ相，在进行塑性加工之前，必须予以清除，由于反偏析，铸锭芯部的锡含量偏低，甚至不满足技术条件中的最低限量，对于锡含量大于5%（重量）的合金，反偏析现象极为普遍。目前用连续铸造法制备薄的板坯（如12mm厚的连续板坯）通过快速冷却和均匀热移动法减少了反偏析的现象。磷青铜中唯一添加的其他合金化元素是镍［Ni0.10%～0.40%（重量）］或铁［Fe0.05%～0.15%（重量）］以进一步提高强度或细化晶粒，和其他铜合金相同。对于铁的含量必须严格予以控制，它是晶粒细化剂，但也要避免其退火质量的影响，各类变形锡青铜（又称铜-锡合金）的牌号、成分、性能与用途简述于表12。

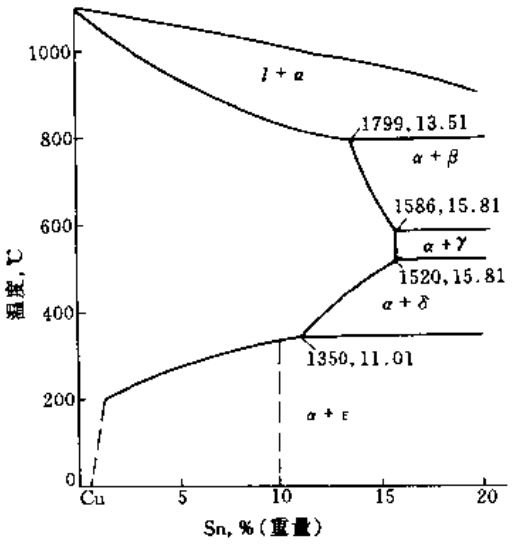


图9 Cu-Sn二元相图

（2）含铅磷青铜(Leaded Phosphor bronzes) 含铅磷青铜的国际牌号为C53200～C54800(具体成分参见表13)，中国牌号[5]为QSnPb。这类合金主要用于轴承，其成分范围为3.5%～6.0%（重量）Sn，0.8%～6.0%（重量）Pb，0.1%～0.5%（重量）P，如此高的含铅量，合金不可能热加工成型。其中用的最普遍的含铅磷铜为C54400，中国牌号QSn4—4—4（Cu88Sn4Zn4Pb4）。这种简称为“444”的合金具有优异的耐磨特性，易于冷变形加工和切削加工(80FMB)，锌的添加可以进一步提高合金强度，而铅的高含量是在轴承的表面起润滑作用，C54400的成分、性能与用途参见表13。

表12 锡青铜的牌号、成分、性能及用途

合金牌号	合金化元素 %(重量)	允许杂质 %(重量)≤	性能	用途
C50500	Sn1.0～1.7 P0.03～0.35 其余为Cu	Pb 0.05 Fe 0.10 Zn 0.30	密度8.89g/cm³，电导率48 IACS，硬态强度σ_b440MPa	电接点，连接件软管，电话机插头，引线框架
C51000	Sn4.2～5.8 P0.03～0.35 其余为Cu	Pb 0.05 Fe 0.10 Zn 0.30	密度8.86g/cm³，电导率15% IACS，硬态强度σ_b560MPa	电桥支撑板，波纹管，波导管，电触点，接头，电刷，弹簧片
C51100	Sn3.5～4.9 P0.03～0.35 其余为Cu	Pb 0.05 Fe 0.10 Zn 0.30	密度8.86g/cm³，电导率20% IACS，硬态强度σ_b550MPa	电气或电子接头连接器，触点开关，弹簧
C52100	Sn7.0～9.0 P0.03～0.35 其余为Cu	Pb 0.05 Fe 0.10 Zn 0.20	密度8.80g/cm³，电导率3% IACS，硬态强度σ_b640MPa，疲劳寿命优于C51000	与C51000相似
C52400	Sn9.0～11.0 P0.03～0.35 其余为Cu	Pb 0.05 Fe 0.10 Zn 0.20	密度8.78g/cm³，电导率11% IACS，硬态强度σ_b690MPa，疲劳寿命优于C51000	与C51000相似。电桥用压缩与膨胀板，弹簧

表 13　变形含铅磷青铜的牌号、成分、性能及用途

合金牌号	合金化元素 %(重量)	允许杂质量 %(重量)≤	主 要 性 能	用　途
C54400	Pb3.5～4.5 Sn3.5～4.5 Zn1.5～4.5 P0.01～0.50	Fe0.10	密度 8.89g/cm³，电导率 19% IACS，硬态 σ_b550MPa，切削系数 80%	耐用轴承，轴衬、套管螺纹制品，耐磨零件

表 14　变形 Cu-P 及 Cu-Ag-P 钎料①的成分、熔流点

合金牌号	合金化元素，%（重量）	AWS②填料金属牌号	固相点，℃	液相点，℃
C55180	P4.8～5.2 其余为 Cu	BCuP—1	710	900
C55181	P7.0～7.5 其余为 Cu	BCuP—2	710	790
C55283	Ag5.8～6.2 P7.0～7.5 其余为 Cu	BCuP—4	640	725
C55284	Ag14.5～15.5 P4.8～5.2 其余为 Cu	BCuP—5	640	800

① 该钎料多以线材、条材的形式提供，不适合于焊接含 Ni 为 20%（重量）的 Cu-Ni 合金。

② AWS 美国焊接协会。

2.5.　钎料合金

钎料合金 (brazing alloys)　磷铜、银磷铜及锡黄铜可以作为很好的钎料合金，替代昂贵银铜钎料，磷铜钎料 C55180，C55181 其含磷量高达 4.8%～7.5%（重量），磷的作用不仅为合金的脱氧剂，也有利于焊接过程钎料的流动性，磷更重要的是显著降低合金的熔点，浸润被焊件的表面，保证焊封的质量。银磷铜钎料具有相似的功能，在相同含磷量 4.8%～7.2%（重量）的情况下，通过添加银 1.8%～15.5%（重量）使合金的熔点明显下降，常用的铜基磷铜焊料（C55180～C55284）组分及固液相点参见表 14。如果一个焊件要经受多级焊接，焊点又较接近，则可选择不同熔点的钎料，先完成高熔点钎料的焊接，而后完成低熔点钎料的焊接，以免发生前期焊点的脱焊。

2.6.　铝 青 铜

铝青铜 (aluminium bronzes) 含铝范围为 2%～15%（重量），国际牌号为 C60000～C64500，中国牌号[5]为 QAl。对于要求最终以冷变形加工完成的制品，所用铝青铜合金的含铝量不得超过 9%（重量），合金组织为 α 相，具有优异的冷变形加工性能，以及良好的热加工性，产品一般以带材、片材或热加工成品供货。当合金中的含铝量超过 9%（重量）以后，便出现 β 相组织（图 10），合金冷变形性能相对变差，成品一般以棒材或热锻造的锻件供货。

表 15 简单列出了变形铝青铜合金的牌号、成分、主要性能和用途。

某些含铝 8%～9%（重量）的合金，需要进行特别的退火处理，以使合金中的 β 相组织向 α 相转变，使之易于冷变形加工。这一过程类似于高锌黄铜的退火处理。

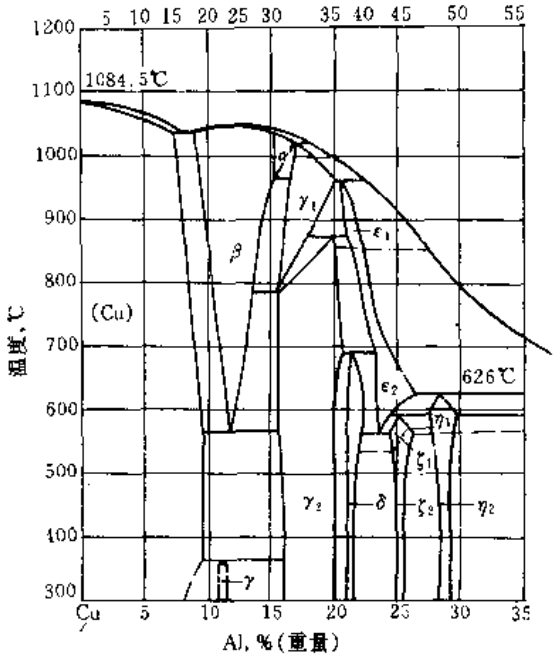


图 10　Cu-Al 二元相图

铝青铜中，除添加铝以外，还可以添加其他合金元素，以改善其某种性能。

铝青铜可能含有 4.5%（重量）的铁，铁将提高合金的耐蚀性、细化合金的铸造晶粒及退火晶粒，提高冷变形和退火状态的合金强度，当铝青铜中的含铁量提高时，其磁导率上升，这应避免在电子、通讯和计算机中使用高铁合金。

铝青铜还可能添加 2%（重量）的锡，以改善合金在

表15　变形铝青铜的牌号、成分、性能、用途

合金牌号	合金化元素 %(重量)	允许杂质含量 %(重量)≤	性　能	用　途
C60600	Al4.0～7.0 其余为Cu	Fe0.50	密度 8.17g/cm³，电导率 17% IACS，硬态强度 σ_b410MPa，板带轧制棒材	扣针，深度加工的装饰品，首饰，耐蚀零部件
C61000	Al6.0～8.5 其余为Cu	Pb0.02 Fe0.50 Zn0.20 Si0.10	密度 7.78g/cm³，电导率 15% IACS，硬态强度 σ_b480MPa，棒线材供货	螺钉，轴，泵零件，焊接在钢件上以提高耐磨性
C61300	Fe2.0～3.0 Sn0.2～0.50 Al6.0～7.5 其余为Cu	Pb0.01 P0.015 Zn0.10 焊接用的 Mn0.20 Cr0.05 Si0.10 Cd0.05 Ni0.15 Zr0.05 Zn0.05	密度 7.95g/cm³，电导率 12% IACS，硬态强度 σ_b590MPa	扣针，管套，焊管，热交换管，耐酸细管，水箱，各类耐蚀容器
C61400	Fe1.5～3.5 Al6.0～8.0 其余为Cu	Pb0.01 Zn0.20 Mn0.10 P0.015	密度 7.89g/cm³，电导率 14% IACS，硬态 σ_b610MPa	同C61300
C61500	Al7.7～8.3 Ni+Co1.8～2.2 其余为Cu	Pb0.015	密度 7.69g/cm³，耐蚀合金，金色，电导率 12.6%IACS，硬态强度 σ_b860MPa	五金件，装饰用金属制品，深拉薄壁管，首饰
C62300	Fe2.0～4.0 Al8.5～10.0 其余为Cu	Sn0.6 Mn0.50 Si0.25 Ni+Co1.0	密度 7.64g/cm³，电导率 12% IACS，抗拉强度 σ_b610MPa，供棒及条材	轴承，螺母，轴瓦，齿轮，泵杆，螺栓
C62400	Fe2.0～4.5 Al10.0～11.5 其余为Cu	Sn0.20 Mn0.30 Si0.25	密度 7.45g/cm³，电导率 12% IACS，典型强度 σ_b655MPa，磁导率 1.34μ，棒材、条材供货	齿轮，耐磨板螺钉，螺栓(准心)顶针
C63200	Fe3.5～4.3 Al8.7～9.5 Mn1.2～2.0 Ni+Co4.0～4.8[①]	Pb0.02 Si0.10	密度 7.64g/cm³，电导率 7% IACS，硬态强度 σ_b640～720MPa，依热处理效果，供棒、条材锻件	螺钉，螺栓，主轴，螺旋桨，抗火花零件
C63800	Al2.5～3.1 Si1.5～2.1 Co0.25～0.5 其余为Cu	Pb0.05 Fe0.20 Zn0.8 Mn0.10 Ni+Co0.20	密度 8.28g/cm³，电导率 10% IACS，硬态强度 σ_b830MPa，以带材、片材供货	导电接头，开关，弹簧，接点
C64400	Al3.5～4.5 Si0.8～1.3 Ni+Co4.2～5.0 其余为Cu	Pb0.03 Fe0.05 Sn0.10 Zn0.20	密度 8.03g/cm³，电导率 15% IACS，热处理后硬态 σ_b9750MPa，带材、片材供货	导电接头，接点，开关，弹簧

① Ni含量必须超过Fe含量。

盐水中氧化腐蚀引起的脱铝过程。

铝青铜中镍的最大含量高达 6%(重量),镍的主要作用是防止脱铝腐蚀,另外,有助于稳定控制合金的退火性能,一般铝青铜含锰为 3.5%(重量),然而有一种合金含锰高达 14%(重量)(C63380),锰在其中即是脱氧剂又是强化元素,高锰铝青铜(heusler 合金)具有特殊的磁性。

含 3%(重量)硅的铝青铜,仍具备良好的加工性能,硅又是一种提高强度和改善金属液流动性和焊接性能的元素,合金中添加 0.35%(重量)的砷,提高其抗氧化,减少脱铝腐蚀,还有添加 0.55%(重量)钴,既是强化作用又提高合金在盐水中的抗脱铝腐蚀过程。

对铝青铜中所含的杂质元素含量,要求严格控制,常常内部控制的范围比文献上公开的要严格一些,某些杂质元素过量后,所造成的不良影响简述如下:

a. Zn、Sn、Pb、Si 或 P 的含量,超过杂质规定的限量时,将导致热变性过程中的开裂——热脆性,并影响了其后的焊接性能。

b. Si 量超过了其杂质规定的限量时,将导致机加工困难。

c. Mn 超过了规定的含量时,将降低其正常的耐腐蚀性能。

d. Al 超过了其应有的含量时,将降低合金的塑性和耐蚀性。

2.7. 硅青铜

硅青铜(silicen bronzes)是以硅为主要合金化元素的铜合金。变形硅青铜的硅含量限制在 4%(重量),国际硅青铜的牌号[5]为 C64700～C66100,中国牌号为 QSi。从图 11 的 Cu-Si 二元相图可明显看出,Si 在 Cu 中形成 α 单相固溶体时的最大限量约 4%(重量)。超过这一限量,合金中出现了脆性的 γ 相,导致其加工性能变坏。硅的添加,迅速提高合金的加工硬化程度,但其退火状态的延伸率却是较高,硅的添加,降低了合金的密度、电导率和熔点。硅的重要作用是改善了合金的抗应力松弛性能,同时由于合金熔体的良好流动性而提高了焊接质量。

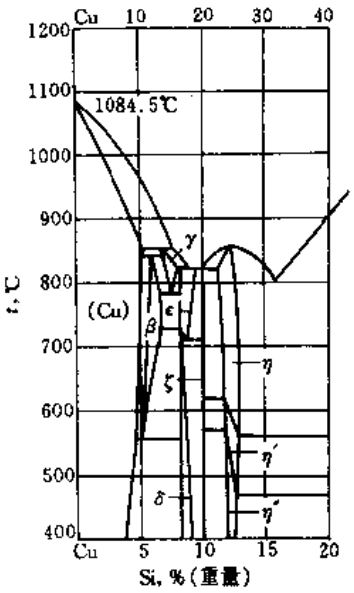


图 11　Cu-Si 二元相图

常用变形硅青铜的国际牌号(C65100～C65500)的成分、性能与用途如表 16 所示。

硅青铜中,还可能添加其他元素,具体如下:添加的铅≤0.8%(重量),以利改善其切削性能,在低硅的青铜中添加锌,作为脱氧剂和增强剂,添加锡以改善其耐腐蚀

表 16　变形硅青铜的牌号、成分、性能及用途

合金牌号	合金化元素 %(重量)	允许杂质含量 %(重量)≤	性　能	用　途
C65100	Si0.8～2.0 其余为 Cu	Pb0.05 Fe0.8 Zn1.5 Mn0.7	密度 8.75g/cm³,电导率 12% IACS,硬态强度 σ_b650MPa,提供棒、线、板材	五金件,螺栓,汽车用螺纹件,螺母,海洋五金件,热交换管,焊条,U 弯管,铆钉,高压水管道
C65400	Sn1.2～1.9 Si2.7～3.4 Cr0.01～0.12 其余为 Cu	Pb0.05 Zn0.50	密度 8.55g/cm³,电导率 7% IACS,硬态强度 σ_b790MPa,带材、片材供货。热处理后提高其抗应力松弛作用	电接点,弹簧,接头连接器件
C65500	Mn0.50～1.3 Si2.8～3.8 其余为 Cu	Pb0.05 Fe0.8 Zn1.5 Ni+Co0.6	密度 8.53g/cm³,高硅青铜,电导率 7%IACS,硬态强度 σ_b650MPa,带材、线、条材及管材供货	五金件,螺栓,螺钉,支撑板,轴瓦,飞机高压管道,化工容器

表17 各种特殊变形黄铜的牌号、成分、性能与用途

合金牌号	合金化元素 %(重量)	允许杂质含量 %(重量)≤	性能	用途
C66400	Fe1.3～1.7 Co0.3～0.7 Fe+Co1.8～2.3 Zn11.0～12.0 其余为 Cu	Pb0.015 Sn0.05 Ni0.05 Al0.05 Mn0.05 Si0.05 P0.02 Ag0.05	密度 8.74g/cm³，电导率 30% IACS，硬态强度 σ_b610MPa，带材、片材供货。代号:Cobson	电触点，开关，簧片，洁具，保险盒，接插件，端子
C66700	Cu+Ag68.5～71.5 Mn0.8～1.5 其余为 Zn	Pb0.07 Fe0.10	密度 8.53g/cm³，电导率 17% IACS，硬态强度 σ_b540MPa，带材、片材、条材、线材供货	电阻焊，黄铜件
C67500	Cu+Ag57.0～60.0 Fe0.8～2.0 Sn0.50～1.5 Mn0.05～0.5 其余为 Zn	Pb0.20 Al0.25	密度 8.36g/cm³，称锰青铜，电导率 24%IACS，半硬态强度 σ_b410MPa，提供棒及热锻件	汽车手柄，泵杆，泵球体，阀柄与阀体，主轴(杆)
C68700	Cu+Ag76.0～79.0 Al1.8～2.5 As0.02～0.06 其余为 Zn	Pb0.07 Fe0.06	密度 8.33g/cm³，含砷铝黄铜，电导率 23%IACS，软态强度 σ_b410MPa，供货软态管材	冷凝器，蒸发器，热交换器管，特别适宜于盐水环境
C68800	Zn21.3～24.1 Al3.0～3.8 Co0.25～0.55 Al+Zn25.1～27.1 其余为 Cu+Ag	Pb0.05 Fe0.20	密度 8.20g/cm³，电导率 18% IACS，硬态强度 σ_b780MPa 或 750MPa，抗应力松弛，带材供货	弹簧，开关，电触点，继电器，接插件，插头
C69000	Cu+Ag72.0～74.5 Ni+Co0.50～0.80 Al3.0～3.8 Zn+Al25.1～27.1 其余为 Zn	Pb0.025 Fe0.05	密度 8.20g/cm³，高强铜合金，电导率 18% IACS，硬态 σ_b780MPa，供带材	同 C68800
C69400	Cu+Ag80.0～83.0 Si3.5～4.5 其余为 Zn	Pb0.30 Fe0.20	密度 8.13g/cm³，红色硅黄铜，电导率 6.2%IACS，1/18 硬态强度 690MPa，提供棒材与锻件	耐蚀阀体元件，锻造或车制螺纹零部件
C69910	Fe1.0～1.4 Zn3.0～5.0 Al0.25～0.8 Mn28.0～32.0 其余为 Cu+Ag	Pb0.01	密度 7.7g/cm³，轧制态 σ_b690MPa，提供带材	浸润性能良好的钎焊合金，流动性能良好

性能与疲劳强度，添加锰以细化其组织晶粒，改善焊接性能，在低硅的青铜中添加镍可提高其强度，铬的添加可细化合金的晶粒，提高其抗应力松弛的性能。

2.8. 特殊黄铜

除了上述的简单黄铜和复杂黄铜外，依据电子工业的迅速发展，近几年又开发了多种多样具特殊性能的黄铜合金，除锌作为主要的合金化元素以外，又通过添加3～4种元素，较显著地改变合金的性能。表17列出多种特殊黄铜（special brasses）的牌号、成分、性能与用途。

2.9. 铜-镍合金

以铜-镍合金（wrought copper-nickel alloys）为基的白色的铜合金，称镍白铜，国际牌号[5]系列为C70100～C72900，中国牌号为B19，B30。

从铜-镍二元相图可清楚看出（参见图12）铜和镍二种元素在0%～100%（重量）的配比下，无论在液态或固态完全互溶。凝固后，形成面心立方单一的 α 相固溶体。

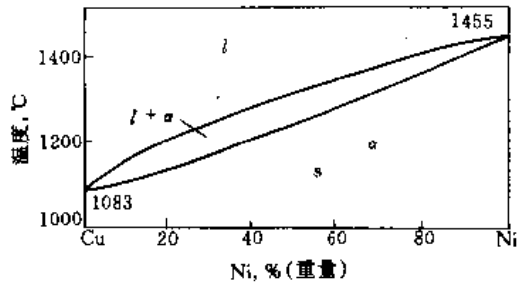


图12　Cu-Ni二元相图

铜镍合金的颜色取决于合金中的镍含量。从纯铜的红色到玫瑰红，直至含30%（重量）Ni时的近白色。作为硬币或纪念币用白铜，要严格控制其镍含量以保证其色泽的一致性。C71500合金是多数铜合金制造厂所能达到的最高30%（重量）Ni的铜合金，因为无论是铸造温度和热轧温度都达到工厂最高的操作温度。随合金镍含量的增加，其强度一般是上升，而延伸率起始时下降，而后平缓下来，即在合金强度上升时，延伸率损失极小，但当合金中添加其他第3组元时，这种关系却急剧地改变。

铜镍合金可以进一步细分为两组：

a. 除镍、钴外，添加的第3、4组元素有铁和锰，国际牌号为C70100～C71700，中国牌号[5]为B5（Cu95Ni5），B19（Cu80Ni19Fe1），B30（Cu69Ni30Fe1）。

b. 与第a. 组不相同的是有更多的添加元素影响着合金的性能，国际牌号由C71900～C72900。即铜-镍合金基体添加适量的铁和/或锰，添加高达2.3%（重量）的铁，提高合金的强度而不降低其延展性，铁还显著地提高合金的耐蚀性，曾经在盐水环境中使用不含铁的铜-镍合金，发现迅速产生点状腐蚀，合金中添加1.4%（重量）Fe以后，在同样的环境中延长了数年的使用寿命。对于含铁的C70600与C71500合金应该采取热处理工艺，以保证Fe固溶在合金的显微组织内，该处理工艺可以在合金热加工变形后进行，所有的退火工艺都必须采用冷水快速冷却淬火，以保证Fe的固溶，如果Fe沉淀析出，合金的耐蚀性与成型性将严重破坏。Mn的最高添加量为2.5%（重量），它既是强化剂又是脱氧剂。在C71700合金中还添加了少量Be以获得高强度的Cu-Ni-Be合金。

表18列出了现行主要的Cu-Ni合金C70400～C71500的成分、性能及用途。

2.10. 锌白铜

锌白铜（copper nickel-zinc alloys）在铜镍合金基础上添加一定含量的锌而组成白色的高弹性耐蚀铜合金。

欧美国家惯称为镍银（nickel silver）合金，其实合金中不含银，但颜色看起来像银的铜镍锌合金。早期中国和德国都发明了类似的合金。贵族用于餐具，仿银容器等。近来又开发用于医疗器械，眼镜框架，耐蚀弹簧等，国际牌号归为Cu-Ni系列，合金牌号由C73200～C79900。中国牌号[5]为BZn-17-18（Cu65Zn19Ni18），BZn15-20（Cu65Ni15Zn20）。该系列合金又分为两类：

a. C73200～C77600不含铅的Cu-Ni-Zn合金。

b. C78200～C79900含铅和其他合金化元素的Cu-Ni-Zn合金。中国[5]BZn17-18-1（Cu64Zn17Ni18Pb1）。

铜-镍-锌合金的强度，随其中镍锌添加量的上升而提高（参见图13）。

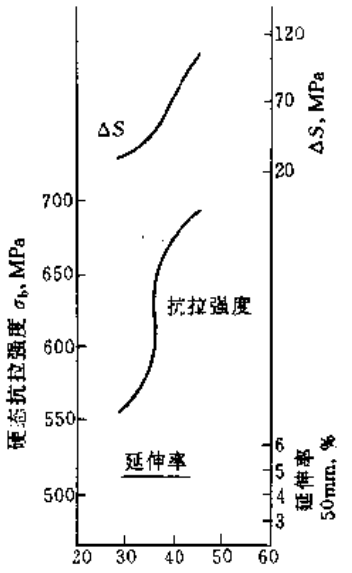


图13　Ni和Zn对铜合金的综合强化作用

表18 变形 Cu-Ni 合金的牌号、成分、主要性能及用途

合金牌号	合金化元素 %(重量)	允许杂质含量 %(重量)≤	性 能	用 途
C70400	Fe1.3～1.7 Ni+Co4.8～6.2 Mn0.3～0.8 其余为 Cu+Ag	Pb0.05 Zn0.10	密度 8.94g/cm³，白-玫瑰色，电导率 14%IACS，硬态强度 σ_b440MPa，耐腐蚀但不如 C70600	冷凝器，蒸发器，热交换管道，板、管线圈
C70600	Fe1.0～1.8 Ni+Co9.0～11.0 其余为 Cu+Ag	Mn1.0 Zn1.0 Pb0.05	密度 8.94g/cm³，银-粉红色，电导率 9%IACS，硬态 σ_b520MPa，特别耐海水腐蚀	冷凝器，蒸馏器，蒸发器，管道，热交换器管，线圈，耐海水船壳
C71000	Ni+Co19.0～23.0 其余为 Cu+Ag	Pb0.05 Fe1.0 Zn1.0 Mn1.0	密度 8.94g/cm³，淡银色，电导率为 6.5%IACS，硬态 σ_b520MPa	通讯系统继电器，导电弹簧，冷凝器板材，汽车油冷却箱，管线圈，电阻器
C71300	Ni+Co23.5～26.5 其余为 Cu+Ag	Pb0.05 Fe0.20 Zn1.0 Mn1.0	密度 8.94g/cm³，灰银色，电导率 6%IACS，硬态 σ_b530MPa	美国货币，五分币，十分到1美元货币的币面材料
C71500	Fe0.4～1.0 Ni+Co29.0～33.0 其余为 Cu+Ag	Pb0.05 Zn1.0 Mn1.0	密度 8.94g/cm³，灰白色，电导率 4.6%IACS，硬态 σ_b565MPa，钎焊前予以退火	冷凝器，蒸发器，蒸馏器，管道，管线圈，盐水细管和其他盐水工作环境中使用

从图13的变化规律可看出，在合金硬态时的抗拉强度随其中 Ni+Zn 含量的上升而明显提高时，屈服强度与拉伸强度的差异（ΔS）也明显加大，而合金的延展性（δ%）却平稳不变。

该合金具备良好耐腐蚀性能，然而对应力腐蚀开裂有某种程度的敏感性。

锌白铜合金中有添加 0.35%（重量）的 Mn 作为脱氧剂，甚至在熔炼过程中可以添加许多次的 Mn，但其总添加量不允许超过总的杂质含量。有时添加 0.25%（重量）Si，以提高其铸造时的流动性能，并提高合金的强度。

锌白铜合金中还可以添加一定量的 Pb，以改善合金的切削性能，这种合金被广泛地运用在仪器仪表、钟表、汽车门锁等。它们具备美丽的银白色，优异的耐变色性和良好的耐磨性能，但由于含铅锌白铜的加工工艺较困难，难于热轧成型，易于冷变形硬化，增加了软化退火的次数，而提高了成本。

锌白铜 C73500～C78200 合金的国际牌号、合金化元素范围、主要性能及用途参考表19。

2.11. 调幅结构的白铜

调幅结构的白铜（copper-nickel alloys with spinodal decomposition）含 Fe 或 Al 或 Sn 的某些 Cu-Ni 合金，具有热处理强化效应，其强化机制为：合金经高温热处理快速冷却时，形成单一 α 相面正立方固溶体。在某一低温下充分时效时，溶质原子从母体中发生偏聚分解（spinodal decomposition），形成浓度呈周期性（波长为 50～1000Å 不等）起伏的调幅结构，由此强化了合金基体。合金能产生偏聚分解的条件是：该合金相图在高温下无限互溶，在某一低温区域出现互溶的“裂缝”（miscibility gap），因此，经高温固溶处理后的合金，在该低温下，保持一段时间后，溶质原子呈周期性地偏聚分解，形成晶体结构完全一致，但成分却贫富涨落的条幅状组织，在高倍电子显微镜下观察，显示出像法兰绒似的编织品。虽然已有不少合金发现具有调幅结构的强化机制，但真正发展为商品的不多，典型的有 C72900 合金（Cu-15Ni-8Sn）。

表20简介具有调幅结构的白铜。

表 19　锌白铜的国际牌号、合金化元素、性能及其用途

合金牌号	合金化元素 %(重量)	允许杂质含量 %(重量)≤	性　能	用　途
C73500	Cu70.5～73.5 Ni+Co16.5～19.5 其余为 Zn	Pb0.10 Fe0.25 Mn0.50	密度 8.83g/cm³，电导率 8% IACS，硬态强度 σ_b545MPa，供软态以备深度加工	深拉薄壳结构，耐蚀、高强度，元珠笔尖，管材
C74300	Cu63.0～66.0 Ni+Co7.0～9.0 其余为 Zn	Pb0.10 Fe0.25 Mn0.50	密度 8.65g/cm³，电导率 10% IACS，硬态强度 σ_b640MPa，供带材	镀银的平盘或容器
C74500	Cu63.5～66.5 Ni+Co9.0～11.0 其余为 Zn	Pb0.10 Fe0.25 Mn0.50	密度 8.69g/cm³，电导率 9% IACS，硬态强度 σ_b590MPa，以带、棒、条、线材供货	铆钉，螺钉，拉锁，眼镜框架，名片(牌)容器
C75200	Cu63.5～66.5 Ni+Co14.0～16.0 其余为 Zn	Pb0.10 Fe0.25 Mn0.50	密度 8.69g/cm³，电导率 7% IACS，硬态强度 σ_b590MPa，供带材、条材、线材	照相机零件，光学仪器零件，首饰
C75700	Cu63.5～66.0 Ni+Co11.0～13.0 其余为 Zn	Pb0.05 Fe0.25 Mn0.50	密度 8.69g/cm³，电导率 8% IACS，硬态强度 σ_b590MPa，供带、棒、条、线材	同 C75400
C77000	Cu53.5～56.5 Ni+Co16.5～19.5 其余为 Zn	Pb0.05 Fe0.25 Mn0.50	密度 8.70g/cm³，电导率 5.5% IACS，硬态强度 σ_b690MPa，供带材、条材、线材	光学仪器零件，弹簧，电阻丝
C78200	Cu63.0～67.0 Ni+Co7.0～9.0 Pb1.5～2.5 其余为 Zn	Fe0.35 Mn0.50	密度 8.69g/cm³，铅锌白铜，电导率 10.9%IACS，硬态强度 σ_b590MPa，切削系数 60%，供带材	钥匙毛坯，手表零件

表 20　调幅结构白铜的牌号、成分、性能与用途

合金牌号	合金化元素 %(重量)	允许杂质含量 %(重量)≤	性　能	用　途
C71900	Ni+Co28.0～33.0 Mn0.20～1.0 Cr2.2～3.0 Zr0.02～0.35 Ti0.01～0.20 其余为 Cu+Ag	Pb0.015 Fe0.50 Zn0.05 C 0.04 Si0.25 S0.015 P0.02	密度 8.85g/cm³，调幅分解后 4.4%IACS，σ_b540MPa，提供细管、大管	热交换器，水箱管线圈
C72200	Fe0.5～1.0 Ni+Co15.0～18.0 Cr0.30～0.7 其余为 Cu+Ag	Pb0.05 Zn1.0 Mn1.0 Si0.03 Ti0.03	密度 8.94g/cm³，电导率 6.53% IACS，硬态 σ_b480MPa，供细管、组管	热交换器，咸水水箱
C72400	Ni+Co11.0～15.0 Al1.5～2.5 Mg0.05～0.40 其余为 Cu+Ag	Pb0.05 Fe0.10 Zn0.50 Sn0.05 Mn1.0	密度 8.59g/cm³，电导率 10% IACS，固溶热处理强度 σ_b1000MPa	电触点，插接件，弹簧，连接器件

续表

合金牌号	合金化元素 %(重量)	允许杂质含量 %(重量)≤	性 能	用 途
C72500	Ni+Co8.5～10.5 Sn1.8～2.8 其余为 Cu+Ag	Pb0.05 Fe0.6 Zn0.50 a_m0.20	密度 8.89g/cm³，电导率 11% IACS，硬态 σ_b570MPa，轧制后硬化时效	电子连接件，接点，引线框架，开关，弹簧，波纹管，敏感器件
C72900	Ni+Co14.5～15.5 Sn7.5～8.5 Mn0.05～0.30 其余为 Cu+Ag	Pb0.02 Fe0.50 Zn0.50 Nb0.10 Mg0.15	密度 8.94g/cm³，电导率 8% IACS，调幅分解后 σ_b860MPa，轧制粉末冶金制取的锭坯	电子连接件(插拔件)，电接点，弹簧

3. 铸造铜合金

铸造铜合金(Casting copper alloys)国际统一编号系列铸造铜合金的牌号由C80000至C90000，中国则以ZTD，ZHD，ZQD等分别表示铸造纯铜，铸造黄铜，铸造青铜锭表示[5]。

铸造铜合金与变形铜合金的区别主要为：

a. 铸造合金通常无论是热加工或者冷加工，较难以塑性变形，铸件尽可能地接近产品形状，最后只予以简单机加工。

b. 虽然某些合金化元素例如：铅、锡、铁和铝，既可以添加到变形合金，亦可以添加到铸造合金，但是一般在铸造合金中的添加量多以变形合金中的添加量，添加到铸造合金的元素目的是改善金属液的流动性能、铸造组织或强度，某些元素添加到变形合金中，可能导致其加工性能变差。

c. 铸造合金中的杂质含量一般要高一些，因为它们不必再变形加工。

d. 铸造制品的电导率要低于变形合金，这是由于组织结构的原因，即便纯铜亦如此。

3.1. 铸造铜

铸造铜(cast coppers)系C80100～C81100铸铜，是在铸造状态下使用，该金属难以铸造，其凝固温度区间很窄；需要冒口以利铸造；有时，采用金属模，绝缘套筒，复盖剂以利减少需要的冒口。

铸铜柔软而易变形，与其他含高合金化元素的合金相比，更显出其这一特性，铸件必须予以机加工以获得装配的尺寸，但是铸铜的切削系数很低(10%FMB)致使其难以加工，车屑又长又韧，采取车屑破碎器是必要的，但必须采用无硫的冷却液以避免工件受污染，如果不得已使用了含硫的润滑油，在工件机加工后，必须即刻清洗，以免污染。

C80500合金含有最低量为0.034%(重量)的银，和变形铜一样，银提高了铜抗高温软化的温度，提高了较高温度下的强度，该合金易于锡焊与钎焊，但其焊接性能有限，其耐蚀性能同纯铜。

C81100(成分参见表21)，性能与C80500相当，但不含银，其抗高温软化性能与高温强度不及C80500。简要对比情况参见表21。

表21 铸造铜的牌号、成分、性能与用途

合金牌号	合金化元素 %(重量)	允许杂质含量，%(重量)≤	铸造方法①	性 能	用 途
C80100	Cu+Ag 99.95		A，B，D，E，F，G	密度8.94g/cm³，B脱氧，电导率≥99% IACS，σ_b 170 MPa，切削系数10%	导电，导热体，耐蚀，耐氧化用品
C80500	Cu+Ag 99.75 Ag0.034	B0.02	A，B，D，E，F，G	密度8.94g/cm³，B脱氧，电导率 91%IACS，强度 σ_b170MPa，切削系数10%	导电、导热体、耐蚀、耐氧化用品
C81100	Cu+Ag 99.70	P+Si0.01	A，B，D，E，F，G	密度8.94g/cm³，电导率92% IACS，强度 σ_b170MPa，切削系数10%	导电、导热体、散热片、耐蚀、耐氧化用品

① 表21～表35中符号为不同的铸造方法：

A. 离心铸造；B. 连续铸造；C. 模铸、压铸；D. 失蜡熔模铸造；E. 硬模铸造；F. 石膏模铸造；G. 砂型铸造；H. 其他方法铸造。

3.2. 铸造高铜

铸造高铜(casting high. copper alloys)是铜含量≥94%(重量)的铸铜合金,添加元素为铍或铬,以使合金具备可热处理强化的特性。该合金的一般性能与铸铜相似,但由于含较高一些的合金化元素,其导电导热性能略低。和铜一样,合金较难于切削机加工,应予以格外的注意。

这类合金的统一编码系列牌号为C81300～C82900。

需要固溶热处理而后时效的合金、最好在固溶后机加工,时效后再研磨,以获得合适的尺寸。但无论机加工或研磨都必须经心操作,避免工件的局部过热,防止发生硬点或软点。C81400～C82800合金的牌号、成分、铸造方法、主要性能及用途、可参见表22。

C81400是低Be-Cr的铜合金,而C81500是Cr-Cu合金,后者具较好的导电和导热性能,因为铍明显降低合金的导电、导热性。

C82000,C82200,C82500和C82800(参见表22)具不同含量的Be、Co和Ni;随合金化元素总量的提高,其铸造强度上升。C82500和C82800添加少量的Si,目的是改善铸造性能和强度。

表22　铸造高铜合金牌号、成分、铸造方法和用途

合金牌号	合金化元素 %(重量)	允许杂质含量,%(重量)≤	铸造方法	性　能	用　途
C81400	Cu98.5 Be 0.02～0.10 Cr 0.6～1.0		A、B、D、E、F、G	密度 8.81g/cm³,电导率70%IACS,σ_b365MPa(热处理后),切削系数20%	符合RWMA Ⅰ级标准的电子元件
C81500	Cu98.0 Cr 0.40～1.5	Si0.15 Fe0.10 Al0.10 Sn0.10 Pb0.02 Zn0.10	A、B、D、E、F、G	密度 8.81g/cm³,电导率90%IACS,σ_b365MPa(热处理),切削系数20%	要求强度高于C81100的导电,导热传导体
C82000 又称铸造铍铜10C合金	Cu95.0 Be 0.45～0.8 Co+Ni 2.4～2.7	Si0.15 Ni0.20 Fe0.10 Al0.10 Sn0.10 Pb0.02 Zn0.10 Cr0.10	A、B、D、E、F、G、H	密度 8.62g/cm³,电导率48%IACS,σ_b690MPa(热处理),切削系数40%	电阻焊电极头,支撑架,操作臂,电流断续器,开关,齿轮件;电烙铁端头
C82200 又称铸造铍铜30C,35C,或53B	Cu96.5 Be 0.35～0.8 Ni1.0～2.0		A、B、D、E、F、G	电导率48%IACS,σ_b655MPa,切削系数40%	缝隙焊电极,点焊电极头,电阻焊机的水冷套
C82500	Cu95.5 Be 1.90～2.15 Co+Ni 0.35～0.9 Si 0.20～0.35	Ni0.20 Fe0.25 Al0.15 Sn0.10 Pb0.02 Zn0.10 Cr0.10	A、B、D、E、F、G、H	密度 8.26g/cm³,电导率20%IACS,σ_b1100MPa(热处理后),切削系数30%,又称Be、Cu20C合金	铸塑模具、安全工具、轴承齿轮、耐磨件、连接件、航空零件、铸造插头、军械

续表

合金牌号	合金化元素%（重量）	允许杂质含量,%(重量)≤	铸造方法	性能	用途
C82800 又称 Be-Cu275 合金	Cu94.8 Be 2.50～2.75 Co+Ni 0.35～0.7 Si 0.20～0.35	Ni0.20 Fe0.25 Al0.15 Sn0.10 Pb0.02 Zn0.10 Cr0.10	A、D、E、F、G、H	密度 8.09g/cm³，电导率19%IACS，σ_b1140MPa，(热处理后)，切削系数30%	用于铸塑模具，流动性优异的合金；要求铸件体现精美图案；凸轮、衬套、军械

3.3. 铸造锡黄铜与含铅锡黄铜

铸造锡黄铜与含铅锡黄铜(casting copper-tin-zinc and copper-tin-zinc-lead alloys)的牌号为C83000～C85900。中国牌号ZHS$_n$。其成分变化范围非常宽。合金牌号编码较低的合金，其中锌含量较低。欧美又将之分成三组。“红黄铜”(C83000～C83900)，“半红黄铜”(C84000～C84900)以及“黄黄铜”(C85000～C85900)。

C83000和C83900通常称之为“红黄铜”和含铅“红黄铜”，这些具中等强度(σ_b240MPa)的合金，在工业上使用最为广泛，这些合金含有足够的铅，极大地改善了合金切削加工性能，对铸件的使用是非常重要的。

C83600和C83800是最通用的两种合金，并且易于采用通用的铸造工艺，但是对于超过5cm的厚截面部分，应当精心操作。因为该合金的凝固温度区域很宽，将近140℃。在凝固时形成糊样的界面，导致显微的或树枝晶间隙的疏松，但特殊的铸造工艺可以防止这种疏松。C83800合金虽然其机械性能稍低，但是其机械切削性能较好，成本较低，因此比C83600更受欢迎。C83600与C83800都较易于软焊和钎焊，但要避免在钎焊时发生外应力，否则将导致开裂。这两种合金在铸铜生产中产量最大，但要求耐腐蚀好，在气密性和高温下操作的合金，宁愿选用锡青铜（C90000～C91900）。

锌含量再提高一些的C84400～C84800合金（参见表23）称为半红黄铜或含铅的半红黄铜。这种合金依然是凝固温度区域较宽，却有疏松问题，还有气孔、砂眼等缺陷。为控制住气孔、改善铸造性能，在浇注前添加少量的脱氧剂[比如：15%（重量）的P-Cu]。这种合金还有热脆性的问题，但总之，它们具有低成本，易于加工的优势，但未广泛使用。

第三部分是含铅锡黄铜，俗称为黄黄铜（yellow brasses）和含铅的黄黄铜（leaded yellow brasses）。合金正好取了黄铜的黄色色调，广泛采取模铸。其统一编码系列牌号为C85200～C85700。由于合金中锌含量高，使其成本低于其他合金。C83000～C83900。合金易于铸造，吸气亦不严重，因为释放出的锌蒸气起到保护作用。然而，释放的锌蒸气应迅速氧化，否则它将严重腐蚀金属构件；例如铸造模具，导致缩短其使用寿命。

为提高金属液的流动性，需要使液体表面清洁光滑，需要添加高达0.25%（重量）的Al金属，以上合金既便于镀铬也易于镀镍。C83600～C85700合金简单情况参见表24、表25。

表23 半红黄铜和含铅半红黄铜牌号、成分、性能及用途

合金牌号	合金化元素%（重量）	允许杂质含量,%(重量)≤	铸造方法	主要性能	用途
C84400	Cu+Ni 78.0～82.0 Sn 2.3～3.5 Pb 6.0～8.0 Zn 7.0～10.0	Fe 0.40 Sb 0.25 Ni+Co 1.0 S 0.08 P 0.02[①] Al 0.005 Si 0.005	A，B，G	密度 8.7g/cm³，电导率16.4%IACS，典型强度σ_b230MPa，切削系数90%	低压阀及配件，通用配件，装饰铸件，管道系统及紧固件

续表

合金牌号	合金化元素 %（重量）	允许杂质含量，%(重量)≤	铸造方法	主要性能	用途
C84800	Cu+Ni 75.0～77.0 Sn 2.0～3.0 Pb 5.5～7.0 Zn 13.0～17.0	Fe 0.40 Sb 0.25 Ni+Co 1.0 S 0.08 P 0.02① Al 0.05 Si 0.005	A，G	密度 8.6g/cm³，电导率 16.4% IACS，典型 σ_b260 MPa，切削系数 90%	管阀，笼头，阀门，排放口，气体管道配件，低压阀及其配件，通用五金件

① 采用连续铸造时，含磷量最大 1.5%（重量）。

表 24　铸造锡黄铜和铸造含铅锡黄铜的牌号、成分、性能与用途

合金牌号	合金化元素 %（重量）	允许杂质含量，%(重量)≤	铸造方法	性能	用途
C83600	Cu+Ni 84.0～86.0 Sn 4.0～6.0 Pb 4.0～6.0 Zn 4.0～6.0	Fe 0.30 Sb 0.25 Ni+Co 1.0 S 0.08 Al 0.005 Si 0.005	A，B，D，G	密度 8.83g/cm³，电导率 15% IACS，典型 σ_b255MPa，切削系数 84%	致密和易加工的通用铸件，低压阀、管道配件，小齿轮，汽油，油路配件
C83800	Cu+Ni 82.0～83.8 Sn 3.3～4.2 Pb 5.0～7.0 Zn 5.0～8.0	Fe 0.30 Sb 0.25 Ni+Co 1.0 S 0.08 P 0.03 Al 0.005 Si 0.005	A，B，G	密度 8.6g/cm³，耐蚀青铜，电导率 15% IACS，典型 σ_b240MPa，切削系数 90%	同C83600，特好的机加工性；泵用构件；管道系统配件；汽化器

表 25　黄黄铜和含铅黄黄铜的牌号、成分、性能与用途

合金牌号	合金化元素 %（重量）	允许杂质含量，%(重量)≤	铸造方法	性能	用途
C85200	Cu 70.0～74.0 Sn 0.7～2.0 Pb 1.5～3.8 Zn 20.0～27.0	Fe 0.6 Sb 0.20 Ni+Co 1.0 S 0.05 P 0.02 Al 0.005 Si 0.05	A，B	密度 8.50g/cm³，电导率 18.6 % IACS，典型 σ_b260 MPa，切削系数 80%	管道配件，紧固件，管线圈，低压阀，五金配件，装饰黄铜花灯
C85700	Cu 58.0～64.0 Sn 0.50～1.5 Pb 0.8～1.5 Zn 32.0～40.0	Fe 0.7 Ni+Co 1.0 Al 0.8 Si 0.05	A、E，F，G	密度 8.40g/cm³，电导率 22% IACS，典型 σ_b340MPa，切削系数 80%	轴瓦，五金配件，装饰品铸件，锁

3.4. 锰青铜

锰青铜（manganese bronze alloys）是在复杂黄铜基础上，添加锰的铸造合金。统一编码系列中，其国际牌号为C86300～C86500，中国牌号[5]为ZHMnD，如：ZHMnD58-2（Cu58Mn2Zn其余）简况参见表26。

熔炼合金时，必须保持其化学成分，特别是锌和铜的百分含量，熔铸实践中，应当避免锌的“喷火”或看到锌蒸气从金属液中挥发才停止加热，都将导致锌的损失，降低合金的机械性能。通过熔铸生产实践，应当确定合适的铸造温度，最常用的锰青铜为C86300和C86500，前者强度较高（σ_b760MPa）后者较低（450MPa），两种合金都有良好的抗腐蚀性能，特别抗海水腐蚀，虽然C86500可以锡焊或钎焊，但它没有与钎料浸润到一起，因为β相存在的原故，它可能采用金属包复型氩弧焊，焊后应紧随消除应力退火，表26为铸造锰青铜的牌号、成分、性能及用途。

3.5. 铸造硅青铜

铸造硅青铜（casting silicon bronzes）是在简单黄铜基础上，添加适量硅的铸造铜合金。统一编码系列的国际牌号为C87000～C89900，实际上最常用的为C87500和C87800（参见表27），中国牌号[5]为：ZHSiD，如ZHSiD80-3（Cu80Si3Zn其余）。

C87500和C87800两种合金的化学主成分相似，然而用途区别较大，C87500是通用的铸造合金，具良好的铸造性能，良好的切削性能（50%FMB）兼有中等的强度（σ_b400MPa）；无论用氧乙炔焊或金属氩弧焊，它均有良好的焊接性能，钎焊和锡焊性能也极其优异，在多数的腐蚀环境中，它有高的抗脱锌腐蚀性能。

C87800是模铸合金，必须严格控制其化学成分，特别是杂质含量，该合金熔点为870℃，要求采用在高压和低速的水冷模（带冷却腔的模铸设备），高温导致模具受损坏，一种带有精炼铸造技术的模铸设备克服这一问题。焊接这种合金较困难，钎焊是唯一相对来说较为成功，而其他焊接方法，不宜采用。这合金适用于要求最高强度，最耐机械磨损的场合。

3.6. 铸造锡青铜

铸造锡青铜（casting tin bronzes）系以锡为主要合金化元素的铸造铜合金，为某些目的，又可能添加少量的Zn≤5%（重量），Ni≤2%（重量）或P（≤1.2%），该合金的统一编码系列的牌号为C90000～C91900。由于该合金的凝固温度区间很宽（160℃），需要有良好的铸造工艺，要求备有冒口、结晶器和其他的措施，以控制缩松。铸造时采用覆盖剂和磷铜脱氧剂。在钎焊这类合金时，必须非常精心，因为钎焊温度正好是合金的热脆性温度区间，任何应力的施加都会导致其开裂，而且该合金的切削系数较差，仅为20%～30%。

常用的锡青铜通常为三种。C90500（参见表28）含

表26 铸造锰青铜牌号、成分、性能及用途

合金牌号	合金化元素 %（重量）	允许杂质含量，%（重量）≤	铸造方法	性 能	用 途
C86300	Cu 60.0～66.0 Sn 22.0～28.0 Fe 2.4～4.0 Al 5.0～7.5 Mn 2.5～5.0	Sn 0.20 Pb 0.20 Ni+Co 1.0	A，D，E，F，G	密度7.7g/cm³，电导率9% IACS，典型σ_b820MPa，切削系数8%	用于齿轮，凸轮轴承，耐压缸筒的高强合金
C86500	Cu 55.0～60.0 Zn 36.0～42.0 Fe 0.40～2.0 Al 0.50～1.5 Mn 0.10～1.5	Sn 1.0 Pb 0.40 Ni+Co 1.0	A，D，E，F，G	密度8.3g/cm³，电导率21% IACS，σ_b490MPa，切削系数26%	要求强度与韧性的与淡水，咸水接触的零部件，如螺旋桨叶片，齿轮，轮毂等

表27 铸造硅青铜的牌号、成分、性能与用途

合金牌号	合金化元素 %（重量）	允许杂质含量，%（重量）≤	铸造方法	主 要 性 能	用 途
C87500	Zn 12.0～16.0 Si 3.0～5.0 Cu 79.0	Pb 0.50 Al 0.50	A，C，D，E，F，G	密度8.28g/cm³，电导率6.7%IACS，σ_b460MPa，切削系数50%	轴承座圈，轴承，齿轮，小船螺旋桨，阀，轴

续表

合金牌号	合金化元素%（重量）	允许杂质含量,%(重量)≤	铸造方法	主要性能	用途
C87800	Zn 12.0～16.0 Si 3.8～4.2 Cu 80.0	Sn 0.25 Pb 0.15 Fe 0.15 Al 0.15 Mn 0.15 Mg 0.01 Ni+Co 0.20 S 0.05 P 0.01 As 0.05 Sb 0.05	C	密度 8.3g/cm³，电导率 6.7% IACS，σ_b590MPa，切削系数 30%	高强，薄壁铸件，六角螺母，电刷盒，托架，夹钳

表 28　铸造锡青铜牌号、成分、性能、用途

合金牌号	合金化元素%（重量）	允许杂质含量,%(重量)≤	铸造方法	性能	用途
C90500	Cu+Ni 86.0～89.0 Sn 9.0～11.0 Zn 1.0～3.0	Pb 0.30　Fe 0.20 Sb 0.20 Ni+Co 1.0 S 0.05 P 0.05 Al 0.005 Si 0.005	A，B，D，G	密度 8.72g/cm³，电导率 11%IACS，σ_b310MPa，切削系数 30%	轴承、轴瓦，活塞环，阀体元件，齿轮，蒸汽配件，泵推进器
C90700	Cu 88.0～90.0 Sn 10.0～12.0	Pb 0.50　S 0.05 Zn 0.50　P 0.30① Fe 0.15　Al 0.005 Sb 0.20　Si 0.005 Ni+Co 0.50	A，B，D，E，G	密度 8.77g/cm³，电导率 9.6% IACS，σ_b 380MPa②～300MPa，切削系数 20%	耐磨导轮，齿轮，低速重载荷轴承
C91700	Cu 84.0～87.0 Sn 11.3～12.5 Ni+Co 1.2～2.0	Pb 0.25　S 0.05 Zn 0.25　P 0.30① Fe 0.20　Al 0.005 Sb 0.20　Si 0.005	A，B，D，E，G	密度 8.75g/cm³，电导率 10%IACS，σ_b300～410MPa，切削系数 20%	耐磨导轮，齿轮，低速重载荷轴承

① 硬模铸造时，σ_b 为高值，砂型铸造时则为下限值。

② 连续铸造时，添加 P 量最高达 1.5%（重量）。

少量的 Zn 以提高合金的强度和硬度。这种合金具有适中的强度（σ_b320MPa）是通用的铸造青铜，它可以用于制作轴承和齿轮、承受重压力的恶劣的工作条件。

另一 C90700 是用微磷脱氧的锡青铜（参见表 28），这是熟知的兼有高强度，良好塑性和耐蚀性的青铜，在铸造时，对此合金必须予以格外的小心，由于它易于产生急冷疏松，但又会因慢冷而发生晶粒长大。合金中不含铅，导致其机加工困难，该合金与硬化钢的匹配极好，但要求保证机加工的精度，以使二者零部件良好配合，该合金特别适用于耐磨齿轮。

C91700 是在 Cu-Sn 基础上添加少量 Ni 作为增强剂，微量的 P 作为脱氧剂。该合金兼有强度、塑性和耐磨性的综合性能，广泛用于制造齿轮，又称为齿轮镍青铜。

3.7. 含铅锡青铜

含铅锡青铜 (leaded tin bronzes) 系在锡青铜的基础上，添加 Pb 以改善其切削加工性能，其铸造与焊接性能同与锡青铜；根据某些性能的需要，合金还可能添加锌、镍、和磷。这类合金的国际统一编码系列牌号为 C92000～C94500。根据其中铅的添加量，合金又分为低铅 (C92000～C92900) 和高铅 (C93000～C94500) 两组。由于增加铅的含量，合金的强度可能减少 25MPa，但是切削性能的提高，却开拓了它们的用途。C92300 合金含有锌作为增强元素，使其兼有强度 (σ_b275MPa)，耐蚀性和易切削的综合性能。C92500 合金含镍作为增强剂，磷作脱氧剂，其特性与 C90700 相似。然而添加铅后，其切削系数由 20%提高到 30%，使其与硬化钢匹配得更好，而强度仍保持在 300MPa。C92900 合金，提高了其中的镍和铅的含量，切削系数又提高到 40%。

C93200 合金是含更高铅的合金含 Pb 达 6.0%～8.0% (重量)，合金的切削系数提高到 70%，具有很高的承载能力和耐摩擦性能，成为良好的轴承和轴瓦材料，可以在 230℃温度下工作。C93700 合金是在 Cu-Sn-Pb 合金基础上未添加任何强化元素，该合金具特别高的铸造流动性，在砂型铸造时，要特别当心金属液向砂模渗透，合金高的切削系数 80%，表明其易于机加工并具有优异的耐摩擦特性。C94500 合金含极高的铅达 19% (重量)，由该合金铸成的轴承和轴瓦有优异的抗划伤和抗滞塞的特性，其使用寿命和危险期限超过了常规的轴承合金，该合金用于高速、无润滑、磨损利害的工作环境，由于铅呈颗粒状存在，使其具自润滑功能。

表 29 列出了铅锡青铜的牌号、成分、性能及其用途。表 30 列出了高铅锡青铜牌号、成分、性能及用途。

表 29 铸造铅锡青铜牌号、成分、性能及其用途

合金牌号	合金化元素 % (重量)	允许杂质含量，%(重量)≤	铸造方法	主 要 性 能	用 途
C92300	Cu+Ni 85.0～89.0 Sn 7.5～9.0 Pb 0.30～1.0 Zn 2.5～5.0	Fe 0.25 Sb 0.25 Ni+Co 1.0 S 0.05 P 0.05① Al 0.005 Si 0.005	A，B，G	密度 8.8g/cm³，电导率 12% IACS，典型 σ_b 280MPa，切削系数 42%	在恶劣条件下工作的高强结构青铜，如：阀门，膨胀连接；高压管配件，蒸汽压力铸件
C92500	Cu 85.0～88.0 Sn 10.0～12.0 Pb 1.0～1.5 Ni+Co 0.8～1.5	Zn 0.50 Fe 0.30 Sb 0.25 S 0.05 P 0.30① Al 0.005 Si 0.005	A，B，E，G	典型强度 σ_b 300MPa，切削系数 30%	齿轮，汽车同步齿轮，和套环
C92900	Cu 82.0～86.0 Sn 9.0～11.0 Pb 2.0～3.2 Ni+Co 2.8～4.0	Zn 0.25 Fe 0.20 Sb 0.25 S 0.05 P 0.50① Al 0.005 Si 0.005	A，B，E，G	密度 8.87g/cm³，电导率 9.2% IACS，σ_b 320 MPa，切削系数 40%	齿轮，耐磨板，导杆，凸轮

① 连续铸造时，P 的添加量高达 1.5% (最大)。

表30　高铅锡青铜牌号、成分、性能及用途

合金牌号	合金化元素 %（重量）	允许杂质含量，%(重量)≤	铸造方法	性　能	用　途
C93200	Cu+Ni 81.0～85.0 Sn 6.3～7.5 Pb 6.0～8.0 Zn 1.0～4.0	Fe 0.20 Sb 0 Ni+Co 1.0 S 0.08 P 0.15① Al 0.005 Si 0.005	A，B，E，G	密度 8.93g/cm³，电导率 12%IACS，σ_b240MPa，切削系数 70%	通用轴承，轴瓦，汽车配件
C93500	Cu+Ni 83.0～86.0 Sn 4.3～6.0 Pb 8.0～10.0	Zn 2.0 Fe 0.20 Sb 0.30 Ni+Co 1.0 S 0.08 P 0.05① Al 0.005 Si 0.005	A，B，G	密度 8.87g/cm³，电导率 15%IACS，σ_b 220MPa，切削系数 70%	小齿轮与轴瓦，巴比合金的衬托（用于汽车轴承）
C93700	Cu+Ni 78.0～82.0 Sn 9.0～11.0 Pb 8.0～11.0	Zn 0.8 Fe 0.15 Sb 0.55 Ni+Co 1.0 S 0.08 P 0.15① Al 0.005 Si 0.005	A，B，E，G	密度 8.91g/cm³，电导率 10% IACS（随温度变化），σ_b 240MPa，切削系数 80%	高速高压轴承，泵，转子（叶轮），耐蚀用途，压力紧固铸件
C94500	Sn 6.0～8.0 Pb 16.0～22.0 其余为 Cu+Ni	Zn 1.2 Fe 0.15 Sb 0.8 Ni+Co 1.0 S 0.08 P 0.05① Al 0.005 Si 0.005	A，B，G	密度 9.4g/cm³，电导率 10% IACS，σ_b 170MPa，切削系数 80%	大载荷低速的使用场合，火车头耐磨部件

① 离心铸造 $p_{max}=1.5\%$（重量）。

3.8.　铜锡镍铸造合金

铜锡镍铸造合金(casting copper-tin nickel alloys)系镍含量 4.5%～6.0%（重量），同锡含量 4.5%～6.0%（重量）的铸造青铜。国际统一编码牌号为 C94700 和 C94800 两者成分几乎完全相同，仅后者添加铅 0.3%～1.0%（重量）以提高该合金的切削性能。这两种合金易于铸造，组织细小，疏松也很少。该合金具热处理强化效应，通过热处理使结构发生畸变，从而强化基体。这种合金较难焊接，但可以用银钎焊或者锡焊。这两种合金的牌号、成分、性能及用途简况参见表31。

3.9.　铸造铝青铜

铸造铝青铜（casting aluminium bronzes）系以铝为主要合金化元素的铸造铜合金，国际统一编码系列的牌号为 C95000～C95900，中国牌号为 ZQAl。铝青铜是高强度的合金，在选用铸造合金时，要保证强度的情况下，多数考虑铝青铜，有的高强度在铸造状态下可以达到，有些则通过处理进一步提高。

主要的铝青铜有 C95300，C95500 和 C95800（参见表32），上述三种合金都有比较高的强度和硬度，优异的耐蚀性能，好的耐磨特性和良好的切削性能，高的耐疲劳性，其中 C95300 和 C95500 可以在 400℃下使用。C95800 则限制到 370℃下使用。

合金 C95300 是可热处理强化，其典型强度 σ_b520MPa 热处理以后上升到 590MPa。用铝青铜制造的零件比用锡青铜制造的要轻 10%。铝青铜的铸造需要有精心操作和特殊的经验技术，以保证铸件的致密度。该合

表31 铜锡镍合金的牌号、成分、简要性能及用途

合金牌号	合金化元素%（重量）	允许杂质含量,%(重量)≤	铸造方法	简要性能	用途
C94700	Cu 85.0～90.0 Sn 4.5～6.0 Zn 1.0～2.5 Ni 4.5～6.0	Pb 0.10 Fe 0.25 Sb 0.15 Mn 0.20 S 0.05 P 0.05 Al 0.005 Si 0.005	A,B,D,E,G	密度 8.87g/cm³，电导率20%IACS，σ_b340MPa～590MPa，切削系数25%～30%	齿轮，凸轮，阀门，阀杆，喂料机构，导轨，压缩汽缸，传送链条，通用铸造链构件
C94800	Cu 84.0～89.0 Sn 4.5～6.0 Pb 0.30～1.0 Zn 1.0～2.5 Ni 4.5～6.0	Fe 0.25，Al 0.005 Sb 0.15，Si 0.005 Mn 0.20 S 0.05 P 0.05	E，G	密度 8.87g/cm³，电导率14%IACS，σ_b 310～410 MPa，切削系数45%	主要用途同C94700，但可以满足要求切削性能好的部件

表32 铸造铝青铜的牌号、成分、性能及用途

合金牌号	合金化元素%（重量）①	允许杂质含量,%(重量)≤	铸造方法	性能	用途
C95300	Fe 0.8～1.5 Al 9.0～11.0 Cu 86.0		A,B,E,F,G	密度 7.53g/cm³，电导率13%IACS，典型强度520MPa，热处理后590MPa，切削系数55%	酸洗框，螺母，齿轮，钢厂滑块，船用设备，抗火花部件，焊接抓夹
C95500	Fe 3.0～5.0 Ni 3.0～5.5 Al 10.0～11.5 Cu 78.0	Mn 3.5	A,B,E,F,G	密度 7.53g/cm³，电导率8.5%IACS，典型 σ_b 690 MPa，热处理 830MPa，切削系数50%	飞机引擎用阀道轨和阀座，耐蚀部件，轴瓦、齿轮，酸洗槽、框，搅拌器
C95800	Fe 3.5～4.5② Ni 4.0～5.0 Al 8.5～9.5 Mn 0.8～1.5 Cu 79.0	Pb 0.05 Si 0.10 Sn 0.10	A,B,E,F,G	密度 7.64g/cm³，电导率7.1%IACS，典型 σ_b 655 MPa，切削系数50%	螺旋桨叶片，淡水，咸水中工作的轮毂齿轮，配件，耐磨件，阀导轨阀座

① 注有成分区间的，其他成分为最小值。

② Ni的含量必须超过Fe的含量。

金用通用的焊接、钎焊或锡焊工艺易以焊接。

C95500合金也是可热处理强化的合金，其铸态时的强度为690MPa，热处理后提高到830MPa。其密度也低于锡青铜，但较C95300合金更便于铸造。用钎焊和锡焊时还易以焊接，但不推荐采用氧乙炔气焊接。

C95800合金不可热处理强化，其铸态时的典型强度为655MPa。和C95300一样，必须精心铸造才能得到致密的铸件。该合金适合以采用锡焊或其他熔焊技术，但钎焊性能相对稍差，避免使用碳弧焊或氧乙炔焊。表32列出铸造铝青铜的牌号、化学成分性能及其使用概况。

3.10. 铸造镍白铜

铸造镍白铜(casting copper-niclcel-lron alloys)系在Cu-30Ni合金基础上，添加Fe和/或Be，Zr的铸造镍白

铜合金，其国际统一编码牌号为C96000～C96900。是兼有强度、塑性和耐蚀性为一体的铸造合金，在铜-镍合金基础上，通过铁的添加改善了合金的耐蚀性和耐海水点蚀，特别适用于远洋轮的零部件，另外可以采用钎焊、锡焊和熔焊工艺，但不提倡使用碳弧焊或氧乙炔焊。

含有铍的C96600合金和含有锆的C96700合金可热处理强化，其耐蚀性同C96400。热处理后的强度分别为830MPa和860MPa，机加工工艺建议在热处理后进行。上述三种合金的牌号、成分、性能和用途参见表33。

3.11. 铸造锌白铜

铸造锌白铜（casting leaded nickel silver）系这类合金的国际统一编码系列的牌号为C97000～C98900。在锌白铜基础上添加铅和锡，以提高其某些性能的铸造合金。中国牌号为ZBZn15-·20（Cu65Ni15Zn20）。这类合金用于要求银白色的工艺制品和装饰用，易于切削机加工，耐腐蚀，但不可热处理强化。

其中如C97300合金有很好的铸造特性，铸件易以机加工（70%FMB），可以采用锡焊和钎焊连接，但高的含铅量阻碍了熔焊工艺。该合金强度仅为240MPa。

C97800合金在适当的铸造技艺和良好的铸造实践基础上，才有较好的铸造性和流动性，其钎接性能同C97300合金，但其强度高些，σ_b为380MPa，较简要的说明参见表34。

表33　铸造镍白铜的牌号、成分、性能与用途

合金牌号	合金化元素 %（重量）	允许杂质含量，%（重量）≤	铸造方法	性　能	用　途
C96400	Cu 65.0～69.0 Fe 0.25～1.5 Ni+Co 28.0～32.0 Nb 0.50～1.5	Pb 0.03 Mn 1.5 Si 0.50 C 0.15	A，B，G	密度8.94g/cm³，电导率5%IACS，强度σ_b470MPa，切削系数20%	阀、泵体，凸缘，扶手等需要耐海水腐蚀的零件
C96600	Fe 0.8～1.1 Ni+Co 29.0～33.0 Be 0.4～0.7 其余为Cu	Pb 0.01 Mn 1.0 Si 0.15	A,B,D,E,G	密度8.80g/cm³，电导率4.3%IACS，σ_b 830 MPa（热处理态），切削系数40%	海水用高强度结构件，泵体，阀体，海水管道线配件
C96700	Be 1.1～1.2 Ni 29.0～30.0 Fe 0.7～1.0 Zr 0.10～0.20 Ti 0.10～0.20 其余为Cu	Mn 0.7 Si 0.15 Pb 0.1	A,B,D,E,G	密度8.60g/cm³，电导率4.3%IACS，典型σ_b 560 MPa（铸态），热处理后860MPa，切削系数40%	同C96600，广泛用于塑料模具

表34　含铅铸造锌白铜的牌号、成分、性能与用途

合金牌号	合金化元素 %（重量）	允许杂质含量，%（重量）≤	铸造方法	性　能	用　途
C97300	Cu 53.0～58.0 Sn 1.5～3.0 Pb 8.0～11.0 Zn 17.0～25.0 Ni+Co 11.0～14.0	Fe 1.5 Sb 0.35 S 0.08 P 0.05 Al 0.005 Mn 0.50 Si 0.15	A，D，E，G	密度8.95g/cm³，电导率5.7%IACS，σ_b240MPa，切削系数70%	五金配件：阀件和装饰雕像和装饰铸件

续表

合金牌号	合金化元素 %（重量）	允许杂质含量，%(重量)≤	铸造方法	性 能	用 途
C97800	Cu 64.0～67.0 Sn 4.0～5.5 Pb 1.0～2.5 Zn 1.0～4.0 Ni+Co 24.0～27.0	Fe 1.5 Sb 0.20 S 0.08 P 0.05 Al 0.005 Mn 1.0 Si 0.15	A，D，E，G	密度 8.86g/cm³，电导率 4.5%IACS，典型 σ_b 380 MPa，切削系数 60%	装饰铸件，阀体，阀座，乐器元件，卫生洁具

表 35 特殊铸造合金的牌号、成分、性能及用途

合金牌号	合金化元素 %（重量）	允许杂质含量，%(重量)≤	铸造方法	简 要 性 能	用 途
C99400	Ni 1.0～3.5 Fe 1.0～3.0 Al 0.5～2.0 Si 0.5～2.0 Zn 0.5～5.0 其余为 Cu	Pb 0.25 Mn 0.50	A，B，D，G	密度 8.3g/cm³，电导率 16.8%IACS，σ_b455MPa，热处理后 540MPa，切削系数 50%	阀杆，螺旋桨轮，导电部件，矿山，海洋用设备的齿轮，要求其抗脱锌或脱铝腐蚀
C99700	Cu 54.0① Sn 4.0～5.5 Al 0.50～3.0 Mn 11.0～15.0 Zn 19.0～25.0	Sn 1.0 Pb 2.0 Fe 1.0	A,D,E,F,G	密度 8.19g/cm³，电导率 16.8%IACS，σ_b380MPa，切削系数 80%	建筑五金，建筑艺术配件，海洋五金件，地下排水盖板，游泳池五金，食品操作用具

① 最低含量。

3.12. 特殊的铸造合金

特殊的铸造合金（specialca sting alloys）其统一编码系列的合金牌号为C99000～C99999。它与前面叙述任一合金的化学成分都不符合。每一种合金都用于特殊的目的，因此其商品用途都是有限的。

C99400 合金（参见表 35）是以其抗脱锌腐蚀和抗脱铝腐蚀而受关注，因而它常用于预计会有脱锌或脱铝腐蚀的工作场合。它有一定程度的热处理效应，铸态时的强度为 455MPa，热处理后上升到 545MPa，它有相对好的铸造性能，但又要求有特殊的铸造技艺。

C99700 合金是用于装饰品和装潢目的的低成本的白色合金，它有良好的切削加工系数（80%）和比 C97800 合金更好的强度。

4. 铜合金的耐腐蚀性能

铜合金的耐腐蚀性能（corrosion resistance of copper alloys）因铜具有较高的正电位，一价和二价铜离子（Cu^+、Cu^{2+}）的电极电位分别为+0.522 和+0.345V，铜在水溶液和非氧化性酸液（如 HCl），有机酸（醋酸、柠檬酸、脂肪酸、乳酸、草酸等）和非氧化性的有机化合介质中，均有良好的耐腐蚀性能，铜在干燥的空气中不易氧化，在潮湿大气中暴露，一般易生成碱性硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$）和碱性碳酸铜（$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$）的绿色薄膜。这种膜可阻止铜基体继续被氧化腐蚀，而起到良好的保护作用。因此，铜或高铜制品常常用于屋顶、建筑五金、门锁、门把、室内外建筑装璜、冷凝器管道、热交换器散热片等。以下分别简介铜及铜合金在通用介质中的腐蚀特征及常见的腐蚀行为，以及常用的防护措施[6]。

4.1. 紫铜及黄铜在常见介质中的腐蚀

以下以 4 种等级来评定紫铜和高铜合金在下列常见介质中的腐蚀程度。其中，耐腐蚀和轻度腐蚀，属在该介质中，铜和高铜可以使用；中度腐蚀的介质，属于尚可用，但应有相应的防护措施，或密切关注其腐蚀动态，剧烈腐蚀的介质，则属不可在其中使用。

（1）耐蚀介质 乙醛，乙醇，氢氧化铝，干燥氨，沥青，乙醚，工业气氛，大陆气氛，海洋气氛，乙二醇，丙酮，氢氧化钡，碳酸钡，硫酸钡，汽油，苯，苯甲酸，啤酒，干燥的氢氰酸，硼砂，硼酸，干燥的溴丁烷，氢氧

化钙，干燥的氯，干燥的三氯甲烷，柠檬酸，天然气，乙酸乙酯，醋，甲醛，明胶动物胶，单柠酸，葡萄糖，甘油，碳酸钾，硫酸钾，生石灰，潮湿的CO_2，烃类化合物，松香，漆，氢氧化镁，硫酸镁，乳胶，碳酸氢钠，碳酸钠，铬酸钠，磷酸钠，硫酸钠，硅酸钠，棉子油，轻油，重油，草酸，石蜡，石油，丙烷，氧，肥皂液，干燥的二氯化硫，干燥的二氧化硫，三氧化硫及硫化氢，硬脂酸，松节油，干燥的四氯化碳，甲苯，氧化铝，干燥的三氯乙烯，污水，冷凝水，饮用水，水蒸气，氢，糖浆，蜜，硫酸锌。

(2) 轻度腐蚀的介质　烷基胺，氯化铝，硫酸铝，甲酸，氯化钡，潮湿的漂白粉，潮湿的溴，硫酸氢钙，氯化钙，次氯酸钙，氯醋酸，二氯化铁，硫酸亚铁，无水氢氟酸，氯化钾，氢氧化钾，硫酸铜，氯化镁，硫酸氢钠，氯化钠，氢氧化钠，次氯酸钠，硝酸钠，油酸，亚麻油，磷酸，盐水，纯硫，潮湿的二氧化硫，浓度≤40%的硫酸，亚硫酸，潮湿的四氯化碳，潮湿的三氯乙烯，三氯乙酸，海水，水煤气，10%的过氧化氢，氯化锌。

(3) 中度腐蚀的介质　硫酸铵，苯胺与苯胺染料，氢溴酸，石炭酸，潮湿的氯，含水的氢氟酸，氯化铜，硝酸铜，酸性矿井水。

(4) 剧烈腐蚀的介质　潮湿的氨，氯化铵，氢氧化铵，硝酸铵，乙炔，潮湿的氢氰酸，铬酸，三氯化铁，硫酸铁，氰化钾，碳酸钙，重铬酸钠，氯化钠，硫酸钠，硫代硫酸钠，苦味酸，黄色炸药，汞及汞盐，硝酸，银盐，潮湿的二氯化硫，潮湿的硫化氢，大于10%的过氧化氢。

4.2. 铜合金的表面氧化和内氧化

对于锌含量低于20%（重量）的单相α黄铜，其在各种常用介质中的腐蚀程度几乎同于紫铜或高铜合金（参见紫铜和高铜合金在各种常用介质中的腐蚀程度）。但是对于锌含量高于20%（重量）的α单相黄铜，特别是α和β两相黄铜来说，其在某些介质中的腐蚀程度，则远比紫铜及低锌黄铜剧烈。以下列出Zn高于20%（重量）的黄铜，在其中会发生剧烈腐蚀的介质。

氯化铝，硫酸铝，甲酸，潮湿的氨，氯化铵，硝酸铵，硫酸铵，乙炔，潮湿的氢氰酸，潮湿的漂白粉，潮湿的溴，氢溴酸，硫酸氢钙，次氯酸钙，石炭酸，氯醋酸，潮湿的氯，铬酸，二氯化铁，三氯化铁，硫酸亚铁，硫酸铁，醋，无水氢氟酸，含水氢氟酸，氯化钾，氰化钾，氯化铜，硝酸铜，硫酸铜，锂化合物，重铬酸钠，氰化钠，次氯酸钠，氯化镍，硫酸镍，草酸，磷酸，苦味酸，黄色炸药，汞及汞盐，硝酸，盐酸，银盐，潮湿的二氯化硫，浓度低于40%的硫酸，浓度80%～95%的H_2SO_4，亚硫酸，三氯乙酸，碱性矿井水，煤气，浓度大于10%的过氧化氢，氯化锌，硫酸锌。

铜在空气中受热，形成氧化亚铜薄膜，该薄膜的干涉色与其厚度相关，颜色与氧化亚铜厚度的关系如下：

颜色	氧化膜厚度，nm
暗棕色	37～38
很暗的紫色	45～46
紫罗兰色	48～48.5
暗蓝色	50～52
黄　色	94～98
橘红色	112～120
红　色	124～126

当在氧化亚铜表面形成黑色的氧化铜时，则掩盖了干涉色的区域。

如通过控制铜与氧接触的速率，可以用下面的Tammann公式来表示铜被氧化的速度。

$$dy/dt = k/y$$

式中　y——氧化膜厚度；

t——时间；

k——氧化常数。

对铜从－183℃到70℃的温度下的氧化行为，曾经进行过研究（参见图14），在－183℃下铜很快和极少量的氧起反应，形成约2.4nm的薄膜，可能是单层的吸附性氧，随后，极少进一步氧化，氧化速率随温度的变化情况参见图14。

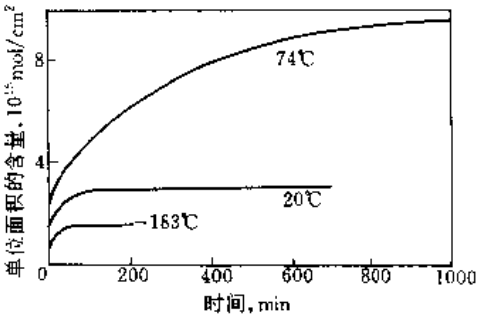


图14　铜在不同温度下的氧化程度

内氧化　一些含有稀少合金化元素，如Al，Zn，Cd，Be，P，Ni，Si的铜合金，当溶介了较高的氧，并在其中发生扩散时，则会产生内氧化过程。氧能够扩散到铜的内部，是依靠第二元素，诸如低浓度的硅或磷，氧先和铜表面的磷起反应，然后当其内部第二元素的浓度较高时，该元素会向外扩散与氧相结合，形成内氧化的浓度梯度，反应的温度和时间控制了氧化的速率，纯铜决不会产生内氧化反应，因为氧和铜起反应后即形成氧化铜表面层。

铜合金的这种内氧化腐蚀机制，有时也用来发展一种弥散强化型的铜材。如用喷粉法制取的Cu-Al合金粉末，经压制烧结后形成合金坯材，再高温下氧化，即形成$Cu\text{-}Al_2O_3$高强合金。

4.3. 铜合金的减薄和失重腐蚀

铜合金的减薄失重腐蚀（general thinning of copper）是铜和铜合金在介质中全面受到均匀腐蚀的结果。由于没有局部性的浸蚀，整体减薄是一种破坏性最小的腐蚀现象。用被腐蚀件的失重随时间的变化数据来表征其受浸蚀的程度是比较准确的。

这种均匀的减薄和失重腐蚀，往往是铜和铜合金与淡水，微咸的水、咸水，各种土壤、中性介质、碱、酸性盐类、有机酸和甜果子汁长期接触缓慢腐蚀的结果。其他许多介质也产生这种均匀的腐蚀效果，但其腐蚀速率快一些，诸如氧化性的酸、含硫的化合物，含氨的液体。在形成铜铵复合离子或氧化物的时候，就会加速这类腐蚀形式。

除了用失重来表征铜合金的腐蚀速率以外，另一常用的表征方式是合金在1年的长时间内在某种介质中工作后的腐蚀深度（mm/a）和失重。表36分别列出黄铜在各类常见介质中的腐蚀速率。

表36 黄铜在各种介质中的腐蚀速率

中国牌号	国际牌号	腐蚀介质	腐蚀速率，mm/a	腐蚀条件		
				介质浓度 %（重量）	温度 ℃	腐蚀时间 h
各种黄铜		农村大气	0.0001～0.00075			
各种黄铜		城市和海滨大气	0.0013～0.0038			
各种黄铜		低速干燥，纯净蒸汽	<0.0025			
各种黄铜		常温纯净淡水	0.0025～0.025			
各种黄铜		常温海水	0.0075～0.1			
H68	C26000	常温海水	0.03			
各种黄铜		土壤水	3.0		20	
H62	C28000	硫酸	0.01～0.2	0.01～0.05	20	336～840
H62		硫酸	0.04	约5	20	600
H62		硫酸	0.76	0.5	190	100
H62		硫酸	28.3	25	190	100
H68	C26000	硫酸	0.05	约0.01	50	336
H68		硫酸	0.20	约0.05	20	840
H68		硫酸	0.03	约5	20	600
H68		硫酸	0.05	10	20	576
各种黄铜		纯磷酸溶液	0.5			
各种黄铜		苛性钠溶液	0.5			
各种黄铜		含空气或较高温的苛性钠溶液	1.8			
H65	C26800	$CaCl_2$ 溶液	0.003	0.035	18	
H65		$CaCl_2$ 溶液	0.005	约0.175	18	
各种黄铜		氟硅酸	轻微	6.5	40	
H60	C28000	$MgCl_2$ 溶液	0.013	5	20	
H62		$MgCl_2$ 溶液	0.002～0.005	0.07～0.19	15	
H62		$MgCl_2$ 溶液	0.014	0.09	200	
H62		$MgCl_2$ 溶液	0.005	0.19	200	
各种黄铜		$NaBrO_3$ 溶液	+0.01（增重）	1	20	240
各种黄铜		$NaBrO_3$ 溶液	+0.04（增重）	2～3	20	240
H62	C28000	$NaHCO_3$ 溶液	<0.005			
H68	C26000	$NaHCO_3$ 溶液	<0.005			
H62		硅氟化钠	<0.005			
H66		Na_2SO_4 溶液	0.0014	10	20	
H85	C23000	Na_2HPO_4 溶液	<0.005		沸腾	
H65	C26800	NaCl 溶液	0.08～0.05	0.006～0.19	15	
H65		NaCl 溶液	0.005	约0.007	200	
H62	C28000	混合盐： $CaCl_2$，400g/L $KClO_3$，160g/L KCl，25g/L	1.43	80	500	

续表

中国牌号	国际牌号	腐蚀介质	腐蚀速率，mm/a	腐蚀条件		
				介质浓度 %（重量）	温度 ℃	腐蚀时间 h
各种黄铜		脂肪酸	0.25～1.3			
各种黄铜		静置醋酸	0.025～0.75		20	
H90	C22000	醋酸	2.49	100	80	1200
各种黄铜		甲醇、乙醇、乙二醇	0.0005～0.006			
H80	C24000	含水四氯化碳	0.007		20	
H80		含水四氯化碳	2.84		67	
H90		含水四氯化碳	0.00252		20	
H90	C22000	含水四氯化碳	0.01352		67	
H62		纯四氯化碳 0.60～1.16g/L	0.003		25～78	100
各种黄铜		水干燥氯甲烷、氯乙烷及溴的取代化合物	0.03			
H62	C28000	乙炔	<0.1		20	
各种黄铜		苦味酸	4.3		250	
HA177—2	C69000	氧饱和的海水	0.25		24	3840
HSn68—1	C44500	甲酸	0.66	50	80	500
HPb56—2		$NaHCO_3$	<0.005		20	
HPb56—2	C36000	NaOH	0	33	20	
HSn72—1	C44300	Na_2SiF_6	<0.005	溶液		
HPb59—2	C37700	Na_2HPO_4	<0.005	溶液	沸腾	
HFe59—1—1		H_2SO_4	0.14	0.5	190	100
HFe59—1—1		H_2SO_4	62.8	25	190	100
HPb51—1B	C37000	H_2SO_4	0.02	50	20	
HSn70—1		H_2SO_4	0.6～1.0（增速）	浓的	20～40	720
HSn70—1	C44400	H_2SO_4	0.12（增速）	0.5	190	100
HSn70—1		H_2SO_4	0.55（增速）	25	190	100
HSn60—1	C46500	H_2SO_4	0.36	2	80	500
HPb59—2		H_2S	1.2	水溶液	20	
HPb59—1B	C37000	CCl_4	0.00145	湿的	20	
HPb59—1B		CCl_4	18.054	湿的	67	
HSn72—1	C44300	CCl_4	0.00454	湿的	20	
HSn72—1		CCl_4	8.296	湿的	67	
HSn70—1	C44400	甲醛（HCHO）	0.01	丙酮+0.1%甲酸	135	1704
HPb59—1B	C37000	H_3PO_4	0.04	40	20	
		H_3PO_4	0.48	40	沸腾	
		H_3PO_4	0	80	20	
		H_3PO_4	0.8	80	沸腾	
		H_3PO_4	0.02	浓的	20	
		H_3PO_4	42.0	浓的	沸腾	

注：本表“牌号”一栏中所列“各种黄铜”包括简单黄铜H90、H85、H80、H68、H66、H65、H62、H60、H57、H52及复杂黄铜HPb59—1、HSn72—1、HSn70—1、HSn60—1、HFe59—1—1、HAl77—2、HMn58—2等。

表37、表38为黄铜在盐水和海水中的耐腐蚀性。

锡青铜在某些盐溶液中的腐蚀速度见表39。

锡青铜在大气及海水中的腐蚀速度参见表40。

锡青铜在常用酸中的腐蚀速度参见表41。

表42和表43为铝青铜在海水和酸中的腐蚀速度。

表37　H90、H68As、H68腐蚀试验结果的比较

介质		3%NaCl 水溶液						人造海水					
牌号		H90 (C22000)		H68As (C26130)		H68 (C26000)		H90 (C22000)		H68As (C26130)		H68 (C26000)	
腐蚀温度 ℃		90±2	40±2	90±2	40±2	90±2	40±2	90±2	40±2	90±2	40±2	90±2	40±2
30d	失重 g/(m²·h)	0.072	0.0205	0.0255	0.0081	0.0424	0.0085	0.0179	0.0214	0.0171	0.0085	0.0068	0.0127
	表面观察	灰褐色	土黄色	黄绿色	大部保持金属光泽局部发暗发红	土黄色，布满红色腐蚀点	暗色、大部面积有红色腐蚀点	土黄色	暗紫色	大部表面发红	保持金属光泽局部发暗发红	红色有点腐蚀	局部发红有红色点腐蚀
	金相检查	无脱锌层	无脱锌层	无脱锌层	无脱锌层	脱锌穿透	脱锌穿1/2	无脱锌层	无脱锌层	无脱锌层	无脱锌层	脱锌穿透	脱锌穿4/5
50d	失重 g/(m²·h)	0.0402	0.0236	0.0235	0.0092	0.0137	0.0228	0.0355	0.0239	0.0173	0.0104	0.0175	0.0058
	表面观察	暗红色	紫黑色	黄褐色局部发红	大部保持金属光泽，局部发暗发红	布满腐蚀点	大部发红有腐蚀点	灰红色	暗紫色	灰绿色，局部发红	大部保持金属光泽局部发暗发红	有金属光泽但布满严重红色腐蚀点	虽有金属光泽但布满红色腐蚀点
	金相检查	无脱锌层	无脱锌层	无脱锌层	无脱锌层	脱锌穿透	脱锌穿透	无脱锌层	无脱锌层	无脱锌层	无脱锌层	脱锌穿透	脱锌穿透
80d	失重 g/(m²·h)	0.047	0.0176	0.0198	0.0122	0.0425	0.0418	0.0137	0.0195	0.0087	0.0064	0.0055	0.0047
	表面观察	暗红色	紫黑色	黄绿色局部发红	草绿色局部发红	失去金属弹性布满红色腐蚀点	大块腐蚀红斑失去弹性	灰红色	暗紫色	变暗发红	黄绿色	严重红色腐蚀点	严重红色腐蚀点
	金相检查	无脱锌层	无脱锌层	无脱锌层	无脱锌层	脱锌穿透	脱锌穿透	无脱锌层	无脱锌层	无脱锌层	无脱锌层	脱锌穿透	脱锌穿透

注：腐蚀试验方法如下：对每一成分合金切取25mm×40mm片状试样各3个，用苯和酒精去油，在干燥箱内烘干24h，称其重量，然后分别在3%NaCl水溶液和人造海水（2.72%NaCl+0.38%$MgCl_2$+0.16%$MgSO_4$+0.12%K_2SO_4+余量水）中进行指定时间的腐蚀试验。溶液体积与试样面积之比为12.5mL：1cm²。试验温度为（40±2）℃（密封式）和（40±2）℃（半密封式）。腐蚀完毕后，取出试样用1mol/L的HCl溶液清洗，除去腐蚀产物，再放在干燥箱内烘干24h后称其重量，并按下式计算失重：

$$\text{失重 } K=\frac{P_0-P_1}{TZ}$$

式中　P_0，P_1——试样在腐蚀前后的重量，g；

T——腐蚀时间，h；

Z——试样表面积，m²。

此外，还要观察表面腐蚀情况，并用金相法检查表面脱锌层。

表38　H62As与H90腐蚀试验结果的比较

合金牌号	腐蚀温度，℃	在人造海水中腐蚀时间及数据										
		30d		60d			90d			120d		
		失重 g/(m²·h)	表面检查	失重 g/(m²·h)	表面检查	金相观察	失重 g/(m²·h)	表面检查	金相观察	失重 g/(m²·h)	表面检查	金相观察
H90 (C22000)	90±2	0.02491	浅红色	0.0164	发红	无脱锌层	0.0129	紫红色	无脱锌层	0.0100	浅紫色	无脱锌层
	40±2	0.03356	发红	0.0331	紫红色	无脱锌层	0.0272	暗紫红色	无脱锌层	0.0187	暗紫红色	无脱锌层
H62As (C26130)	90±2	0.02188	暗红色	0.0200	暗黑色	无脱锌层	0.0104	暗紫红	无脱锌层	0.0084	暗紫红色	无脱锌层
	40±2	0.01374	局部发红	0.00101	局部呈浅红色	无脱锌层	0.0078	局部呈紫红色	无脱锌层	0.0061	局部呈紫铜色	无脱锌层

注：腐蚀试验方法同表37。

表39　锡青铜在盐溶液中的腐蚀速率

盐的名称	腐蚀速率 mm/a	备注
钠、钾、镁、钙的硫酸盐、酒石酸盐和硝酸盐的稀溶液	0.005	随温度和充气程度的提高，腐蚀速度可增到0.25mm/a
氯化钠的2mol/L溶液（25℃）	0.066	
氯化钠的2mol/L溶液（75℃）	0.1	
氯化钙和氯化镁的稀溶液	0.5	
氯化铵的2mol/L溶液（20℃）	4.1	
钠和钾的碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐的稀溶液（20℃）	0.05	
NaCN的mol/L溶液（20℃）	0.89	
重铬酸钠溶液	0.005	在酸化溶液中，腐蚀速度增加几百倍
$FeCl_3$和$SnCl_4$的稀溶液	0.64	
次氯酸盐溶液	0.13～2.4	决定于氯的浓度

表40　常用锡青铜在大气和海水中的腐蚀速度，mm/a

合金	农村大气中	海洋气氛	工业城市	天然海水
Cu-5Sn（C51800）	0.00015	0.0010	0.0015	0.02
Cu-8Sn（C52100）	0.0008	0.0020	0.0018	
QSn6.5-0.1（C51900）				0.03

表41　锡青铜在常用酸中的腐蚀速率锡青铜在酸中的耐蚀性

合金代号	腐蚀介质	浓度 %	温度 ℃	腐蚀速率 g/(m²·h)	腐蚀速率 mm/a
QSn—4—4—2.5 (C54400)	硫酸	10	20	0.242	
Sn6.5—0.1 (C51900)	硫酸	10	20	0.213	
		10	80	0.746	
		55	20	0.040	
		55	80	0.217	
QSn6.5　0.1（C51900）	硫酸	0.5	190（12～14atm）	0.17	0.19
		12.5（发烟硫酸）	190（12～14atm）	0.58	0.55
QSn4—3（C54400）	硫酸	浓的	20～40	0.05～0.37	0.05～0.37

续表

合金代号	腐蚀介质	浓度 %	温度 ℃	腐蚀速度	
				g/(m²·h)	mm/a
QSn6.5—0.1（C51900）	硫酸	浓的	20	0.06	0.06
			40	0.13	0.13
QSn4—3锻件（C54400）	醋酸	30	20	0.04	0.04
		30	40	0.08	0.08
QSn4—4—2.5锻件	醋酸	30	20	0.03	0.13
		30	40	0.2	0.19
QSn4—3（C54400）	盐酸	10	20	2.68	2.63
		10	40	15.61	15.3
QSn4—4—2.5（C54400）	盐酸	10	20	7.34	7.19
		10	40	不可用	不可用
QSn6.5—0.1（C51900）	醋酸酐			可用	可用

注：1atm=161325Pa。

表42　铝青铜在海水中的腐蚀速率

合金牌号	介质	腐蚀速率		备注
		g/(m²·h)	mm/a	
QAl5（C60600）	20℃，海水	0.0008	0.001	加工态
	50℃，海水	0.008	0.008	加工态
QAl9—2（C62300）	20℃，人造海水	0.02	0.02	加工态
	40℃，人造海水	0.03	0.03	
QAl10—3—1.5（C63000）	20℃，人造海水	0.012	0.013	铸造态

表43　铝青铜在酸中的腐蚀速率

合金代号	腐蚀介质	试验温度 ℃	试验持续时间 h	腐蚀速率	
				g/(m²·h)	mm/a
QAl5（C60600）	10%硫酸溶液	20		0.236	0.243
		40		0.514	0.539
		80		1.258	1.31
	35%硫酸溶液	20		0.15	0.16
		40		0.355	0.37
		80		1.430	1.49
	50%硫酸溶液	20		0.101	0.10
		40		0.218	0.23
		80		0.469	0.49
QAl5	10%盐酸溶液	20	360	>10.0	>10.0
QAl5（C60600）	1%醋酸溶液	40	720	0.214	0.219
	5%醋酸溶液	40	720	0.12	0.12
	10%醋酸溶液	40	720	0.310	0.315
	30%醋酸溶液	40	720	0.24	0.25
	冰醋酸	40	720	0.37	0.39

续表

合金代号	腐蚀介质	试验温度 ℃	试验持续时间 h	腐蚀速率	
				g/(m²·h)	mm/a
QAl7 (C61500)	10%～25%硫酸溶液	40～60	1000	4.5～5.0	4.6～5.2
	40%硫酸溶液	60	1000	2.18	2.42
	10%硫酸溶液	100		6.22	6.9
	50%硫酸溶液	100		1.35	1.50
	80%至浓硫酸	100		4.2～4.8	4.7～5.3
	浓硫酸	30		0.12	0.13
QAl7 (C61500)	约50%醋酸溶液	20		0.066	0.07
	约50%醋酸溶液	100		0.11	0.12
	浓醋酸	20		0.14	0.16
	浓醋酸	100		0.8	0.9
QAl7 (C61500)	3%盐酸溶液	30		0.65	0.72
	3%盐酸溶液	100		>10.0	>10.0
	10%盐酸溶液	20	360	>10.0	>10.0
	10%盐酸溶液	30		1.23	1.36
	3%～10%盐酸溶液	100		>10.0	>10.0
	20%盐酸溶液	20		0.6	0.7
	20%盐酸溶液	40		3.1	3.5
	30%盐酸溶液	20		2.25	2.50
	30%盐酸溶液	40		4.50	5.00
	50%盐酸溶液（体积）	30		1.32	1.47
	50%盐酸溶液	100		3.24	3.60
QAl7 (C61500)	～40%蚁酸溶液	30		0.07	0.08
	40%蚁酸溶液	100		1.16	1.29
	浓蚁酸	30		0.13	0.15
	浓蚁酸	100		0.31	0.35
	40%至浓磷酸	20		0～0.009	0～0.01
	40%磷酸溶液	沸腾		0.009	0.01
	80%磷酸溶液	沸腾		0.21	0.23
	浓磷酸	沸腾		0.9	1.0
QAl9—2 (C62300)	30%醋酸溶液	20	720	0.03	0.03
	30%醋酸溶液	40	720	0.24	0.28
QAl9—2 (C62300)	铸造试样在10%盐酸溶液中	20	720	2.16	2.46
	铸造试样在10%盐酸溶液中	40	720	5.14	5.86
	压力加工试样在10%盐酸溶液中	20	720	1.31	1.50
QAl9—2	压力加工试样在10%盐酸溶液中	40	720	6.28	7.16
QAl9—2 (C62300)	浓硫酸	20	720	0.06	0.07
	浓硫酸	40	720	0.31	0.36
QAl9—4 (C62730)	浓磷酸	20		0.002～0.003	0.002～0.003
	浓磷酸	90		0.026～0.05	0.026～0.05
QAl9—4 (C62730)	10%硫酸溶液	20	720	0.147	0.166
	10%硫酸溶液	40	720	0.205	0.229
	10%硫酸溶液	80	720	0.166	0.185
	35%硫酸溶液	20	720	0.053	0.059
	35%硫酸溶液	40	720	0.069	0.077

续表

合金代号	腐蚀介质	试验温度 ℃	试验持续时间 h	腐蚀速率	
				g/(m²·h)	mm/a
QAl9—4 (C62730)	35%硫酸溶液	80	720	0.099	0.111
	55%硫酸溶液	20	720	0.025	0.028
	55%硫酸溶液	40	720	0.042	0.046
QAl9—4	55%硫酸溶液	80	720	0.970	1.086
QAl9—4 (C62730)	10%盐酸溶液	20	720	3.44	3.92
QAl9—3—1.5 (C63200)	铸造试样在10%盐酸溶液中	20	720	1.35	1.53
	铸造试样在10%盐酸溶液中	40	720	10.22	11.66

4.4. 铜合金的电偶腐蚀

铜合金的电偶腐蚀(galvanic corrosion in copper allays)是当不同性质的金属同时浸渍于导电介质中时,其结果在金属之间产生电位差。如果两个金属间形成了电偶,这电势差就会产生电流,耐蚀性较差的金属其腐蚀就要提高,而耐蚀性较好的材料其腐蚀则要降低,耐蚀差的金属在电偶腐蚀中成为阳极,而耐蚀性较好的金属成为阴极。铜及铜合金相对于其他常见的金属如:铁、钢、锌和铝来说是阴极,和普通级别的不锈钢配对时,根据其所在的工作介质条件,会引起腐蚀行为的变化。

电偶腐蚀作用的必要条件是,两种不相同的金属浸入在导电的介质中,形成电接触良好的电偶,而电介质中氧的存在,起到去极化作用。

4.5. 点状腐蚀

点状腐蚀(pitting corrosion)系和其他金属材料相似,铜及铜合金在某些环境介质中使用后,会发生点状的腐蚀。有时,点状腐蚀发生在整个表面,给金属以不规则和粗糙的外观,或者腐蚀的点坑集中在某一区域,形成各种各样的形状和尺寸。

点状腐蚀(又简称点蚀),发生于多种形式,可归于附着腐蚀(deposit attack),水线腐蚀(waterline attack),冲击腐蚀(impingement attack),振动摩损腐蚀(fretting corrosion),缝隙腐蚀(crevice attack)等。

4.5.1. 冲击腐蚀

冲击腐蚀(impingement corrosion)有时又称为冲刷腐蚀(erosion corrosion),当气体、蒸汽或者液体以高速冲击到金属表面时所发生的腐蚀。这种冲击腐蚀的作用是从金属表面的局部区域撤除了其保护膜,从而形成各种各样的微电池,电池的阳极点为局部腐蚀区域。

4.5.2. 摩擦腐蚀

摩擦腐蚀(fretting corrosion)一般是发生在具有平面的易切削黄铜六角形、三角形、八角形棒材捆件。棒材在运输发货前,进行消除应力退火,促使微量加工润滑剂的撤除,加速了金属与金属间的接触,导致摩擦腐蚀发生。

摩擦腐蚀可以予以控制,在某些情况下可以避免,对要运输的黄铜棒材,在其表面保留一些低粘度的润滑油,减少界面之间的摩擦,也排除了间隙的氧气,从而减少了摩擦腐蚀的机会。

4.6. 脱锌腐蚀

脱锌腐蚀(dezincification)这是某些黄铜所特有的腐蚀现象。它们在海水、含氧中性盐的水溶液、氧化性酸中受腐蚀后,由于选择性脱锌,黄铜表面变成多孔海绵状的紫铜色,合金机械强度变差。

脱锌腐蚀的特征一般有两种:均匀的层状腐蚀或者区域性的柱状腐蚀。

均匀的、层状的脱锌腐蚀常常出现在高锌的单相黄铜中,如弹壳黄铜(70%Cu,30%Zn)和未予以保护的海军黄铜(admiralty alloy)71%Cu,1%Sn,28%Zn),而局部性的柱状腐蚀往往与较恶劣的工作条件有关,尤其是在较高的温度环境下工作。

对脱锌腐蚀机理的解释是:锌在腐蚀介质中呈阳极,因此,比铜先溶解,继之,铜和锌同时溶解,其后则是已溶解于溶液中的铜离子Cu^{2+}重新沉积到被腐蚀的黄铜制品表面,故呈现出紫铜色。对于α与β两相黄铜的脱锌腐蚀过程,则认为,锌含量较高的β相,在腐蚀介质中呈阳极,首先被腐蚀(锌的溶解),其后合金中的α相也参与腐蚀。

黄铜抗脱锌腐蚀的能力,在80%Cu,20%Zn的成分是一个很明显的界限,合金成分由5%Zn变化到20%Zn

时，有很高的抗脱锌腐蚀能力。在自来水管道系统中使用红黄铜（85%Cu，15%Zn），即避免了脱锌腐蚀的发生。而使用锌含量超过20%的黄铜在具备腐蚀的环境中，就很可能发生脱锌过程。在商业黄铜中，四六黄铜（muntzmetal 60%Cu，40%Zn）的抗脱锌腐蚀能力最小。

黄铜中添加锡，特别是铸造黄铜，对脱锌腐蚀有一定的抑制作用，含有1%Sn的海军黄铜或锰青铜。它们是α、β两相黄铜，但有显著的抗脱锌能力，广泛用于舰船上的装备元件。在海军黄铜中（都是α单相黄铜）添加微量（0.02%～0.05%）的磷、砷或锑对抑制脱锌腐蚀非常有效，但对于β黄铜这种添加剂无效。对α、β两相黄铜则介于两者之间。

脱锌腐蚀是黄铜中常见的腐蚀现象，但是并非严重到不能解决，因为红黄铜，工业青铜，和铝黄铜等在同样的腐蚀条件下，获得了成功的应用。

各类黄铜构件在供热水系统中，使用数年后，发生脱锌腐蚀的特征，参见表44。

表44 黄铜构件在供热水系统中脱锌腐蚀的特征

构件名称	合金牌号	使用年数，a	特征	腐蚀深度，μm	表面生成物
热水阀	C3604 Cu61Zn36Pb3	14	一般脱锌	600	碱性碳酸锌
	C3604	8	一般脱锌	孔眼	碱性碳酸锌
水阀	C3771 Cu60Zn38Pb2	20	一般脱锌	2000	碱性碳酸锌 一氧化铜
热水阀	C3771	2	β相选择脱锌	200	碱性碳酸锌
水调节器	C3771	1	β相择优腐蚀	200	碱性碳酸锌
热水联接器	C2800 Cu61Zn39	1.5	局部脱锌	200	碱性碳酸锌
热水联接器	TCA Cu63Zn33Pb2 Sn1Ni0.3	1.5	局部脱锌	10	碱性碳酸锌
热水连接器	NFS Cu61Pb2Sn0.7 Ni1.2 Sn余量	1.5	β相择优腐蚀	10	碱性碳酸锌
水阀	C3771 Cu60Zn38Pb2	0.5	一般脱锌	60	一氧化铜
	UR33 Cu64Ni0.5Sn1	0.5	局部脱锌	<5	一氧化铜
	BC6 Zn余量	0.5	不均匀腐蚀	<5	

为了评定各种黄铜型材对脱锌腐蚀的敏感程度，许多国家制定了相应的检验方法（参见表45），规定了腐蚀检验用的溶液及条件。对腐蚀程度的评定办法是：观察腐蚀的形状，腐蚀深度（最大深度与平均深度）等，以此作为对比。

表45 各国检验黄铜脱锌腐蚀程度的标准方法

试验标准	溶液组成	比液量 ml/cm²	温度，℃	试验时间 h
澳大利亚（AS 2345—1980）	1.0%$CuCl_2$	240	75	24
瑞典建筑标准	1.0%$CuCl_2$	20	75	150
英 国（BS 2872—1980）	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 12.7～12.8g/L	300	75	24 24
ISO（ISO 6509—1981）	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 12.7～12.8g/L	300	75	24
前苏联	0.5mol/L，NaCl	780	87	通电5mA/cm²

4.7. 黄铜的应力腐蚀开裂

黄铜的应力腐蚀开裂（stress corrosion cracking in brass）是存在宏观残余应力的黄铜构件，在特定的腐蚀条件下工作，由于腐蚀和静态应力的共同作用，促使构件开裂。其特征是：裂纹的发展方向平行于工件成型时的加工方向，裂纹呈锯齿形，显微镜检验结果是，裂纹大部分是沿晶界扩展，但有时亦有穿晶断裂的情况，这种应力腐蚀开裂的破坏，往往是在潮湿的雨季发生，俗称“季裂”。典型的如黄铜弹壳，黄铜管天线等会在夏季下雨季节、库存期间发生突然爆裂。以下介绍影响应力腐蚀开裂的几点因素。

（1）环境 导致发生应力腐蚀开裂的环境，必须有两种化合物中的一种。一种是氨或氨的化合物，另一种是汞或汞的化合物。氧或空气和潮湿也是必要的条件。其他化合物，诸如，二氧化碳，是加速在氨环境中应力腐蚀的因素，金属表面的潮气，会把大气中低浓度的氨，大量的溶解进来，所形成的氢氧化铵，具有高浓度的氨，黄铜中的裂纹遇到氨后会分裂开，形成沿晶界断裂的网状图案。

汞或汞的化合物是通过在黄铜工件的表面生成汞齐，释放应力导致开裂。实践中黄铜很少有与汞接触的机会。但在热交换器或者冷凝器中，偶然会发生这种情况，即当操作压力发生突然变化时，测压装置的汞会进入冷凝器设备，汞所造成的应力腐蚀晶间开裂多数为锯齿状。

（2）应力 虽然对黄铜成品检测的结果，显示不存在应力腐蚀开裂的敏感性。但是，这种结果并不绝对保证工件免于破坏。

应力值的大小幅度是影响其腐蚀开裂敏感性的一个

因素。通常，应力必须接近于材料的屈服强度才能导致应力-腐蚀开裂。环境情况、晶粒尺寸、应力大小都是影响应力腐蚀开裂的重要因素。在含氨或氨盐的环境中甚至6.9MPa或更低的应力都有发生腐蚀开裂的破坏事例。而在含汞的环境中发生破坏的事例，其应力值为55～69MPa。

(3) 合金的成分与结构 使用的实例证明，含锌低于或等于15%的黄铜，实际上免于应力-腐蚀开裂。磷脱氧铜或者韧铜，甚至在最恶劣的条件下都少有应力-腐蚀开裂。锌含量达40%的黄铜对应力腐蚀的敏感性最高，但比锌含量大于20%的黄铜的敏感性略高一些。在一定的条件下，对黄铜添加一些元素，诸如：磷、砷、镁、稀、锡、铍和锰等可能降低合金对应力-腐蚀开裂的趋势。

由于应力-腐蚀开裂与合金的成分和应力状态相互联系，组织结构的影响，并不十分明显。通常，随晶粒尺寸的增大，开裂的机率上升。

(4) 控制 有多种方法用于克服应力-腐蚀开裂造成的破坏。

a. 选择具有耐应力-腐蚀开裂的铜合金，在铜锌合金中，锌含量≤20%的，具有很高的抗应力腐蚀破坏的能力。

b. 在不明显改变合金材料硬度的前提下，通过消除应力退火，把合金中的应力降低到安全的水平。

c. 改善工件的工作环境，例如，用其他的水处理工艺来代替铵盐锅炉水处理的方法。虽然添加到锅炉水系统中的铵盐非常少，但是在冷凝器的某些区域，铵盐却会增长到严重破坏构件的浓度。

d. 采用涂层保护法，诸如：电镀、清漆、油漆等。把金属与其工作的环境介质隔离开来，这种涂层必须附着并且是防水的。

残余的和复合的应力，通过再结晶退火可以消除掉，但是，退火并非始终可以采用，通过应变强化所获得的刚度，可能因退火而消失，采取消除应力退火，来降低工件内的应力。该退火工艺是将工件在低于合金再结晶温度的条件下短时加热，根据合金的成分，冷加工程度和主要的应力状态而变化消除应力退火的温度和时间。表46列出了一些合金消除应力退火采用的温度和时间。

对于黄铜制品应力腐蚀倾向性的检测，各国均有相应的标准方法，现以美国材料和试验协会的标准ASTM B154—82为例，简述如下：

ASTM B154—82是铜及铜合金硝酸汞检测法。以硝酸汞试剂加速铜材的腐蚀。如其内部残存足够的应力，则足以导致其开裂。

试剂成分为：1000mL蒸馏水中含10g的硝酸汞和10mL的浓硝酸(HNO_3密度为1.42g/cm³)。试剂的制作过程是：将10mL的浓硝酸(密度为1.42g/cm³)先溶解到40mL的蒸馏水中，再将11.4g的硝酸汞($HgNO_3 \cdot 2H_2O$或10.7g的$HgNO_3 \cdot H_2O$)结晶体溶解到上述含有硝酸的蒸馏水中，最后再用蒸馏水将之稀释到1000mL。

腐蚀试验用试样尺寸，一般取152.4mm长的截面完整的产品来试验，试验之前，必须用细砂纸将样品上毛刺去除掉，否则毛刺可能加剧应力腐蚀的发生。

腐蚀试验的程序是，选择合适的碱性溶液或有机溶液去除掉试样表面的油秽。必要时用10%(体积)的硫酸水溶液或40%(体积)的硝酸-水溶液来清洗，以撤除试样表面的氧化膜，再用流动水彻底清洗掉残留的酸液，吹干。随即将试样浸入上述的硝酸汞水溶液中，645mm²(相当于in²)的试样表面积至少要浸渍10mL的硝酸汞水溶液。浸渍30min后取出。用流动水洗掉残留的硝酸汞。即刻以肉眼观察试样表面有无裂纹的迹象存在。

表46 合金消除应力退火温度与时间

合金名称	UNS牌号	退火温度，℃	保温时间，h
工业青铜	C22000	204	1
弹壳黄铜	C26000	260	1
猛茨黄铜	C2800	191	1/2
海军黄铜	C44300，C44400，C44500	302	1
Cu-Ni合金	C71500	427	1
磷青铜	C51000，C52400	191	1
硅青铜	C65500	371	1

(5) 晶间腐蚀 和应力腐蚀相似的另一种晶间浸蚀也归类于晶间腐蚀，金属内部沿着其晶界穿晶浸蚀，而应力并非影响因素。金相显微镜检验结果显示，受浸蚀的深度从工件的表面直到几颗晶粒的深度，使平滑表面变成粗糙表面。除在高压蒸汽的环境中操作外，一般很少遇到晶间腐蚀。锰茨黄铜(四六黄铜60%Cu40%Zn)、海军黄铜、铝黄铜和硅青铜是明显的敏感于晶间腐蚀的合金。

(6) 腐蚀疲劳(corrosion fatigue) 点状腐蚀和外界周期应力综合作用，造成的腐蚀疲劳开裂。这种裂纹的特点是局部性的。疲劳断裂造成部件很小的畸变。冷凝器内的管道，由于这种腐蚀疲劳开裂在数月内就被损坏。如果单纯腐蚀的话，一般预计可以使用数年。

铜和铜合金在包含有交变应力和腐蚀的使用场合，具有很好的耐腐蚀疲劳破坏的性能，这些使用场合包括弹簧零件、开关、框架材料、弯管型波纹管、石油系统的管道、飞机和汽车的油路管道、冷凝器和热交换器用管子、造纸工业用造纸机。有些合金适用于可能发生疲劳腐蚀裂纹的工作条件，如铍青铜、磷青铜、铝青铜和铜-镍(镍白铜)合金。

(7) 生物污垢腐蚀(fouling corrosion) 因铜合金

一般具较高的抗海洋生物污秽腐蚀。不同合金的耐蚀程度有些差别。含铜超过85%的合金（铝青铜除外）具有最好的抗污秽腐蚀，其原理是工件的铜离子缓慢地溶解到环境介质中，阻止了生物污秽在工件的附着，而且允许铜及铜合金以25μm/a的速率自由腐蚀，对于铜-镍合金的抗生物污秽腐蚀的情况进行过观察，当其瞬时腐蚀速率为2.5μm/a时，其产生的腐蚀产物薄膜自身就抵抗海洋生物的附着。

4.8. 铜和铜合金的防护处理

铜和铜合金在各种环境介质中的耐腐蚀性能，通过适宜的表面涂层防护处理，使金属表面与腐蚀介质隔绝开来，处于绝缘状态，而明显增强其耐蚀性。

该防护涂层可以是金属型的，也可以是有机物型的。该涂层的防蚀性是否有成效取决于其防水性、连续性和与基材金属的附着力。如在金属上镀层，镀层与基材金属之间，镀层与未镀部分，切边部分的电位差变得特别重要。

锡、铅和锡料常用于金属涂层，可采用热浸渍法，也可以用电镀法。锡阻止了绝缘橡皮中的硫与铜线导体和电缆线接触造成的腐蚀。铅涂覆铜屋顶以抵抗烟囱气体或含有稀硫酸物质的腐蚀。锡或铅覆铜通常用于暴露于大气下工作，这类覆层保护主要用于建筑结构。

铜镀铬，主要用于装饰，改善其耐磨性或获取镜面反光效应。铬镀层是多孔的，因此，应该在其他金属（例如镍）镀层上再镀铬。

有时采用透明硝基漆涂覆铜或铜合金，以保护材料的亮铜色或合金美丽的颜色，用于装饰。国际铜专业协会开发了一种INCRALAC的清漆，用作铜屋顶等建筑结构材料的保护非常有效，保持了铜的暖色色泽。

常用简单的防护处理方法有：

a. 将经过清洗干净、脱脂后的铜合金制品，在60℃、4M的CrO_3水溶液中浸渍3～5min后，冲洗，吹干。

b. 将表面光洁无油脂的铜制品在0.1mol/L的BTA（苯并三唑）水溶液中浸渍3min，水洗后再在空气中干燥，其表面形成的CuBTA有保护膜作用。

c. 上述a与b工艺可以叠加进行。

经过上述处理的铜制品，可以保证其在运输销售过程中，或者仓库贮存过程中不变色。

5. 铜材冶金工艺的环保问题

铜合金中添加的某些元素是有害的，但是通过废气排放系统，将熔炼形成的烟气，输送到捕集器或过滤器收集其中有害的固体颗粒，而降低了其害处。该装置能收集到99.9%的固体颗粒。

有潜在危害性的金属蒸气如：镉、锑、砷、铅、硒、锰、碲、钛和锌，所有这些金属蒸气在高温下与氧迅速结合形成可撤除的固体。

在对铜产品进行清洗或酸洗过程中所形成的废气必须将之撤离出工作车间，通常将之排放到大气，但要使之通过水喷湿的捕集器，使大部分的废气都撤除了。

另一种未被认识的废气是金属粉尘，这是在合金加工操作过程中经常产生的，一旦产生了金属粉尘便存在爆炸的危险，而应当将之撤离工作区域，这种粉尘应当用真空吸尘法将之转移到安全区域。

铍铜合金中的铍，形成BeO粉尘后也是具有较大的毒害。不仅制造铍铜合金的生产厂家，在对合金材料进行熔炼、铸造、热塑性加工、热处理、打磨、机加工、焊接和热处理应有相应的较严格的防护措施，其中最基本的是强制性的废气排放捕集设备和热加工中的冷却液，以控制BeO粉尘的飞扬和被操作者吸入肺部。对于使用铍铜型材制造元件的生产单位，也要在零件热处理、焊接及抛光打磨过程中注意采取防护措施。最简单易行的办法是采用局部区域性的排风设备。美国职业安全卫生局有关铍毒允许的安全指标为：当工人在生产铍材的环境中日工作时数为8h时，其空间的铍浓度不得超过2μg/m³。美国环保局就铍制品工厂周围允许的铍排放量为少于10g/d。

附录 各种铜和铜合金国际牌号与中国牌号对照表

附表1 纯铜的国际牌号（C）与相近的中国牌号（T）对照表

金属牌号	化学成分，%										
	Cu	Pb	Zn	P	S	O	其他				
C10100（OFC）	≥99.99	0.001	0.0001	0.0003	0.0018	0.001	Se 0.001	Bi 0.001	Cd 0.0001	Hg 0.0001	Te 0.001
C102000（OFC）	≥99.95										
TU1	≥99.97	0.005	0.003	0.003	0.005	0.003	Bi 0.002 Ni 0.002	Sb 0.002 Sn 0.002	As 0.002 杂质总和≤0.03	Fe 0.005	

续表

金属牌号	化学成分,%										
	Cu	Pb	Zn	P	S	O	其他				
TU2 以上为无氧铜	≥99.95	0.005	0.003	0.003	0.005	0.003	Bi 0.002 Ni 0.002	Sb 0.002 Sn 0.002	As 0.002 杂质总和 ≤0.05	Fe 0.005	
C12200 TUP以上为磷脱氧铜	≥99.9 ≥99.5	0.01		0.015～0.04 0.01～0.04	0.01	0.01	Bi 0.003 Ni 0.2	Sb 0.05 Sn 0.05	As 0.05 杂质 ≤0.49	Fe 0.05	
C11000	≥99.9	0.005	0.0018	0.001	0.0005	0.001	Cd 0.0003	Hg 0.0001	Se 0.001	Fe 0.001	

金属牌号	化学成分,%										
	Cu	P	S	Pb	Zn	Bi	其他				
T1 以上为一号紫铜	≥99.95	0.001	0.005	0.005	0.005	0.002	O 0.02 As 0.002	Sn 0.002 Sb 0.002	Ni 0.002	Fe 0.005	
T2	Cu ≥99.9	Bi 0.002	Sb 0.002	As 0.002	Fe 0.005	Ni 0.006	Pb 0.005	Sn 0.002	S 0.005	Zn 0.005	O 0.06
T3	≥99.7	0.002	0.005	0.01	0.05	0.2	0.01	0.05	0.01		0.1
T4	≥99.5	0.03	0.05	0.05	0.05	0.2	0.05	0.05	0.01		0.1
M1(对应前苏联)	成分同T2										
M2	≥99.7	0.002	0.005	0.01	0.05	0.2	0.01	0.05	0.01		0.01
M3	成分同T4										
C80100 C80300 C81100	Cu99.95～99.70的铸造纯铜										

附表2　常用简单黄铜国际牌号（C）与相近中国牌号（H）对照表

合金牌号	化学成分,%							
	Cu	Zn	Pb	Fe	Sb	Bi	P	其他
C21000	94～96	其余	0.05	0.05				总和≤0.10
H96	95～97	其余	0.03	0.10	0.005	0.002	0.01	总和≤0.20
C22000	89～91	其余	0.05	0.05				
H90	88～91	其余	0.03	0.10	0.005	0.002	0.01	总和≤0.20
C22600	86～89	其余	0.05	0.05				
C23000	84～86	其余	0.06	0.05				
H85	84～86	其余	0.03	0.10	0.005	0.002	0.01	总和≤0.30
C24000	78.5～81.5	其余	0.05	0.05				其他杂质≤0.15
H80	79～81	其余	0.03	0.10	0.005	0.002	0.01	总和≤0.30
C26000	68.5～71.5	其余	0.07	0.05				
H68	67～70	其余	0.03	0.10	0.005	0.002	0.001	杂质总和≤0.30
C28000	59.0～63.0	其余	0.30	0.07				
H60	59.0～61.0	其余	0.08	0.15	0.005	0.002	0.01	总和≤0.50
H59	57.0～60.0	其余	0.50	0.30	0.01	0.003 As 0.01	0.01 Zn 0.20	总和≤0.9

附表 3　常用复杂黄铜国际牌号（C）与相近中国牌号（HMe）对照表

合金牌号	化学成分,%							
	Cu	Pb	Zn	Fe	Sb	Bi	P	其他
C34200	62.5～66.5	1.5～2.5	其余	0.10				
C35600	59.0～64.0	2.0～3.0	其余	0.10				
C36000	60.0～63.0	2.5～3.7	其余	0.35				
HPb63—3	62.0～65.0	2.4～3.0	其余	0.10	0.005	0.002	0.01	Al0.5 杂质总和 0.75
C37000	59.0～62.0	0.9～1.4	其余	0.15				其他杂质总和≤0.50
HPb59—1	57.0～60.0	0.8～1.9	其余	0.5	0.01	0.003	0.02	杂质总和 0.75
C37700	58.0～62.0	1.5～2.5	其余	0.30				其他杂质总和≤0.50
HPb59—2	57.0～59.0	1.7～3.0	其余	0.15	0.005	0.002	0.01	杂质总和 0.25
		Sn	其余					Pb
C42500	87.0～90.0	1.5～3.0		0.05			0.35	0.05
HSn90—1	88.0～91.0	0.25～0.75	其余	0.10	0.005	0.002	0.01	0.03　总和 0.2
								Pb　As
C44300	70.0～73.0	0.9～1.2	其余	0.06				0.07　0.02～0.10
HSn70—1—As	70.0～73.0	1.0～1.5	其余	0.06				0.07　0.02～0.06
C68700	77.5	2	其余					
HAl77—2	76～79	1.75～2.5	其余	0.07	0.10	0.005	0.002	总和 0.30
		Si						
C69400	80～83	3.5～4.5	其余	0.30	0.20			其他杂质总和 0.50
								Mn　Bi　P　总和
HSi80—3	79～81	2.5～4.0	其余	0.10	0.6	0.05	0.2	0.5　0.003　0.02　1.50
		Mn						Al
C67830	55.0～59.0	0.50～2.5	其余	0.5	0.1～1.0			0.2～2.0
HMn55—3—1	53.0～58.0	3.0～4.0	其余	≥0.5	0.5～1.5			0.1

附表 4　常用各类青铜国际牌号（C）与相近中国牌号（Q）对照表

合金牌号	化学成分,%											
	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	P	其他					
C51000	≥93.35	4.2～5.8	0.05	0.30	0.10	0.03～0.35						
QSn4—0.3	其余	3.5～4.5	0.02			0.20～0.30	Sb	Si	Al	Fe	Bi	总和
							0.002	0.002	0.002	0.02	0.002	0.1
C52100	≥90.15	7.0～9.0	≤0.05	0.20	0.10	0.03～0.35						
QSn6.5—0.1	其余	6.0～7.0	≤0.02			0.10～0.25	Sb	Si	Al	Fe	Bi	总和
							0.002	0.002	0.002	0.02	0.002	0.1
QSn6.5—0.4	其余	6.0～7.0	≤0.02			0.3～0.4	0.002	0.002	0.002	0.02	0.002	0.1
QSn7—0.2	其余	6.0～8.0	≤0.02			0.1～0.25	0.01	0.02	0.01	0.05	0.002	0.3

合金牌号	化学成分,%												
	Cu	Al	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	其他					
C61400	88.0～92.5	6.0～8.0	1.5～3.5	1.0		0.20	0.01	As	Sb	Sn	Si	P	总和
QA17	其余	6.0～8.0	≤0.5	1.5～2.5	0.5	≤1.0	0.03	0.01	0.002	0.1	0.1	0.01	1.7
				Sn									
C61900	83.6～88.5	8.5～10.0	3.0～4.5	0.4		0.8	≤0.02						
QA19—4	其余	8.0～10.0	2.0～4.0	≤0.5	≤0.5	≤1.0	≤0.01	As	Sb	Sn	Si	P	总和
								0.01	0.002	0.1	0.1	0.01	总 1.7

续表

合金牌号	化学成分,%											
	Cu	Al	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	其他				
		Si	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb					
C65100	≥96.0	0.8～2.0	0.8	0.7		1.5	0.05					
QSi1—3	其余	0.6～1.1	≤0.1	0.1～0.4	2.4～3.4		≤0.15	Sn 0.1	Al 0.02	P 0.01		总和 0.4
C65500	≥94.8	2.3～3.8	0.8	1.5	0.6	1.5	≤0.05	As	Sb	Sn	P	总和
QSi3—1	其余	2.75～3.5	≤0.3	1.0～1.5	≤0.2	≤0.5	≤0.03	0.002	0.002	0.15	0.05	1.1

合金牌号	化学成分,%								
	Cu	Be	Ni+Co		其他				
C17000	99.5	1.6～1.8	≥0.2	Ni+Co+Fe≤0.6	Si	Al	Pb	Fe	总和
QBe1.7	其余	1.6～1.85	0.2～0.4	Ti=0.1～0.25	0.15	0.15	0.005	0.15	0.5
C17200	≥96.9	1.8～2.0	≥0.2	Ti+Co+Fe≤0.6					总和
QBe2.0	其余	1.9～2.2	0.2～0.5		0.15	0.15	0.005	0.15	0.5
		Cr			Pb	Fe	Si		
C18200	≥99.1	0.6～1.2			0.05	0.10	0.1		
QCr0.5	其余	0.5～1.0			杂质总量≤0.5				

附表5　常用各类白铜国际（C）牌号与中国相近牌号（B）对照表

合金牌号	化学成分,%									
	Cu	Ni	Zn	Mn	Fe	Pb	其他			
		CO								
C17500	≥650	29～33	1.00	1.00	0.4～0.7	0.05				
B30	其余	29～33		1.20	0.9	0.05	S 0.01	C 0.05	P 0.006	Si 0.15
C70600	≥86.5	9～11	1.0	1.0	1.0～1.8	0.05	0.02	0.02		
B10	其余	9～11		0.5～1.0	1.0～1.5	0.05	S 0.01	C 0.05	P 0.06	Si 0.15

附表6　锌白铜国际（C）牌号与中国相近牌号（BZn）对照表

合金牌号	化学成分,%									
	Cu	Ni	Zn	Pb	Mn	Fe	其他			
C75200	63～66.5	16.5～19.5	其余	0.1	0.50	0.25				
BZn17—18—1.8	61～64.9	16.5～18.0	其余	1.6～2.0						
C7700	53.5～56.5	16.5～19.5	其余	0.10	0.50	0.25				
BZn15—20	其余	13.5～16.5	18～22		0.30	0.50	Si 0.15 C 0.03	Mg 0.05 P 0.05	Pb 0.020 As 0.010	S 0.01 Sb 0.002
							Bi 0.002		杂质总和 0.90	

参考文献

[1] 中国大百科全书总编辑委员会《矿冶》编辑委员会、中国大百科全书出版社编辑部，《中国大百科全书·矿冶》，639页，中国大百科出版社，北京，上海，1984年。

[2] "1992 Material Selector", in "Material Engineering", vol. 1, pp. 82～93, Apeton Publication, U. S., 1991.

[3] Frank, D., "Guide to Beryllium Copper", pp. 1～44, Brush wellman Publication, Ohio, 1995.

[4] 《二十一国铜材牌号、成分和性能汇编》，122页，中国有色金属加工协会，北京，1984年。

[5] 李震夏等，《世界有色金属材料成分与性能手册》，71～141页，冶金工业出版社，北京，1992年。

[6] 中国腐蚀与防护学会主编，朱祖芳等编著，《腐蚀与防护全书·有色金属的耐腐蚀性及其应用》，135～164页，170～178页，化学工业出版社，北京，1995年。

基本参考文献

1. Willian, H. Cabberly, "Metals Handbook", 9th ed., vol. 2, pp. 237～484, ASM, Ohio, 1979.

2. Eric, A. Brandes, "Smithell, Metal Reference Book", 6th ed. Section 14～16, London, 1983.

tonghuahewu

铜化合物 Copper Compounds

朱 屯 中国科学院化工冶金研究所

1. **综述** …… 439
2. **无机含氧酸盐** …… 441
2.1. 硫酸铜 …… 441
2.1.1. 性质 …… 441
2.1.2. 生产方法 …… 441
2.1.3. 质量标准和分析方法 …… 442
2.1.4. 用途 …… 442
2.2. 碱式硫酸酮 …… 442
2.3. 硝酸铜 …… 443
2.4. 碱式碳酸铜 …… 443
2.5. 磷酸铜盐 …… 443
3. **卤化物** …… 443
3.1. 氯化铜 …… 443
3.1.1. 性质 …… 443
3.1.2. 生产方法 …… 443
3.1.3. 用途 …… 444
3.2. 氯化亚铜 …… 444
3.2.1. 性质 …… 444
3.2.2. 生产方法 …… 444
3.2.3. 质量标准和分析方法 …… 444
3.2.4. 包装 …… 445
3.2.5. 用途 …… 445
3.3. 碱式氯化铜 …… 445
3.4. 溴化铜 …… 445
3.5. 溴化亚铜 …… 445
3.6. 碘化亚铜 …… 445
3.7. 氟化铜 …… 445
4. **氧化物和氢氧化物** …… 445
4.1. 氧化铜 …… 445
4.1.1. 性质 …… 445
4.1.2. 生产方法 …… 445
4.1.3. 用途 …… 446
4.2. 氧化亚铜 …… 446
4.2.1. 性质 …… 446
4.2.2. 生产方法 …… 446
4.2.3. 质量标准和分析方法 …… 446
4.2.4. 用途 …… 446
4.3. 氢氧化铜 …… 446
5. **含ⅤA族及ⅥA族元素的铜化合物** …… 447
5.1. 砷酸铜 …… 447
5.2. 乙酸亚砷酸铜 …… 447
5.3. 氰化亚铜 …… 447
5.4. 硫氰化亚铜 …… 447
5.5. 硫化铜 …… 447
5.6. 硫化亚铜 …… 447
6. **有机酸盐** …… 447
6.1. 甲酸铜 …… 447
6.2. 乙酸铜 …… 447
6.3. 铜皂 …… 448
7. **配位化合物** …… 448
7.1. 铜氨配位化合物 …… 448
7.2. 铜羟肟螯合物 …… 448
7.3. 酞菁铜 …… 448
参考文献 …… 448
基本参考文献 …… 450

1. 综 述

铜的原子序数是29，属周期表中ⅠB族。其电子层排列为 [Ar] $3d^{10}4s^1$，似乎类似于钾的 [Ar] $4s^1$，但由于 d 电子的屏蔽作用远弱于 p 电子，因而铜的第一电离势7.726eV远高于钾的4.341eV，而第二、三电离势反又比钾低约10eV。这既显示铜是一个不十分活泼的金属，在金属活泼性顺序中处于贱金属与贵金属之间，又表

明其可能有多种价态。

铜的常见氧化态为+2及+1。在与其他离子有较强的相互作用的环境下，如在离子性强的晶体中或溶剂化强的溶液中，Cu（Ⅱ）为较稳定的价态。下列水溶液中的标准电极电位即是这种作用的结果。

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e \qquad -0.337V$$
$$Cu \longrightarrow Cu^{+} + e \qquad -0.521V$$
$$Cu^{+} \longrightarrow Cu^{2+} + e \qquad -0.153V$$

而在共价性很强的晶体中及一些非水溶剂中(如乙腈中，溶剂化能很低)以及气态下，则Cu(Ⅰ)比Cu(Ⅱ)稳定。

铜与氟可以生成较少见的氧化态为+3的化合物，六氟合铜酸钾K_3CuF_6为浅绿色固体。以下反应也生成Cu（Ⅲ）化合物。

$$KO_2 + CuO \xrightarrow[O_2]{400\sim450℃} KCuO_2$$

这种化合物为蓝灰色固体，可称做铜酸钾。

9个d电子的Cu（Ⅲ）化合物多为蓝或绿色，而10个d电子的Cu（Ⅰ）化合物多为白色。

铜不能从酸中置换氢，因而不能直接溶于盐酸或稀硫酸、醋酸、磷酸这些非氧化性酸中，而必须伴有氧、过氧化氢等氧化剂时，才能被氧化溶解。但是，硝酸、热的浓硫酸可很容易地溶解铜。在氧化条件下铜可溶于许多含配位体的溶液，如以空气为氧化剂，含氨溶液很易溶解铜。酸性条件下，在高浓度的氯离子溶液中铜很易为Fe（Ⅲ）所氧化溶解；同样，甚至Cu（Ⅱ）也很易氧化金属铜，而生成可溶性的Cu^+与Cl^-的配位化合物。这些反应都是电子工业中制作铜线路板运用的方法，其中有些反应也用于铜（Ⅰ）盐的生产。

铜与许多单质能直接反应。当与之反应的单质具有较强的氧化性时（如卤素），则生成Cu（Ⅱ）的化合物，而与磷及硫反应则生成Cu（Ⅰ）的化合物。在干燥的空气中，常温下铜表面缓慢生成一层很薄的氧化铜(Ⅰ)，对进一步氧化有一定的阻止作用。但在空气中加热，则生成疏松的氧化铜（Ⅱ）而不能防止进一步氧化。

铜及其主要化合物的衍生关系如图1所示。

铜的配位化合物（另见7. 配位化合物）是铜化合物中的一个大家族，其中不少具有工业意义，有的是制备铜化合物商品的中间物。铜（Ⅰ）常见配位数为4，呈四面体形，以NH_3，CN^-，Cl^-的络合物最重要。在晶体中四面体以角或边相连。也有的铜（Ⅰ）配合物为线形，配位数为2。铜（Ⅱ）的最常见配位数为4，但多呈四方平面结构，这构成了Cu^{2+}与其他二价离子分离的结构化学基础。

铜还生成众多的具有Cu—C键的有机金属化合物，其中以二甲基铜锂[$LiCu(CH_3)_2$]最重要，可进行许多特别的甲基加合反应，是有机合成的重要试剂。参考文献[1，2]为部分有关专著。

生物体中有许多含铜蛋白和酶，在生命过程中起电子传递、催化其他生物质的氧化还原及氧输送等生理功能。有些腹足类、头足类和甲壳类动物的血浆中起输氧作用的即为铜蓝蛋白。人血清中的血浆铜蓝蛋白（ceruloplasmin）分子量达1.5×10^5，含8个Cu，其生物功能是催化Fe^{2+}的氧化[3,4]。一个成人每日需摄入2.5～5.0mg铜，体内存有100～200mg铜，大多在肌肉中。有关铜的生物化学可见参考文献[5，6]。

铜与许多元素形成多元氧化物，其中与ⅡA族及稀土的多元氧化物是近年发现并广泛研究的重要高温超导材料[7]。1986年在瑞士首次合成了临界温度T_c为35K的La-Ba-Cu-O系化合物[107539-20-8]。次年，中国科学家在多相的Sr-La-Cu-O系中获得T_c为48.6K的结果，后来又在Y-Ba-Cu-O系中获得T_c高于100K的材料和具有1-2-3结构的$YBa_2Cu_3O_7$[109064-29-1]。超导性质产生的原因可能是Cu^{2+}及Cu^{3+}之间的巡游电子使Cu^{2+}与Cu^{3+}交替交换，导致交替结构畸变而产生结构相变及点阵不稳定从而导致高的转变温度。

近年研究揭示，Cu·(ⅢA)·$(ⅥA)_2$型的化合物，特别是$CuInSe_2$[12018-95-0]具有良好的光电转换性能，制成薄膜状的多元吸收材料，有很高的光吸收系数，被认为是很有前途的薄膜光电装置用材料[8,9]。

关于铜化合物的毒性，虽然人体需要少量的铜盐，但过量摄入会引起呕吐、恶心、反胃、麻木、贫血，甚至昏迷和死亡。一般铜盐的最小致死量MLD为100mg/kg，为中等毒性化学品。少数铜盐含有剧毒阴离子者，为高毒化学品[10]。长期接触含铜化合物粉尘刺激口、鼻、眼及上呼吸道粘膜，引起发炎，极少数人有皮肤过敏反应。由于铜盐不能完全吸收，较易排出体外，慢性中毒现象很少[11～13]。

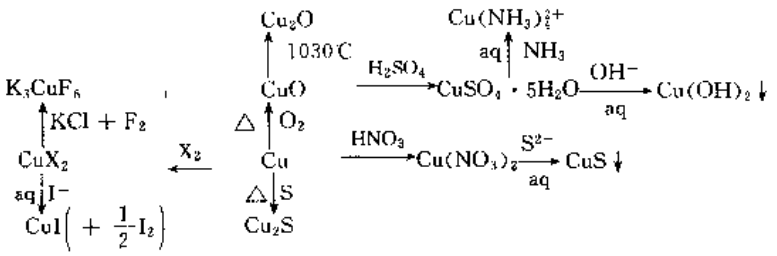


图1 铜化合物的衍生关系

表 1　中国硫酸铜年产量，10kt

年　份	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
有色金属企业	1.10	1.17	0.92	1.20	1.54	1.56	0.98	1.07	1.47	2.42
化工企业	0.11	0.08	0.12	0.15	0.52	0.56	0.43	0.24	0.49	0.66

铜盐对低等生物有很强的毒性，地面水限定含铜量为 0.1mg/L[14]。含铜工业污水须经必要处理后排放，排放口出水含铜应小于 1mg/L[15]。WHO 建议饮用水允许含铜量是 0.05～1.5mg/L[16]。美国规定的工作场所(时间加权平均)阈值为：粉尘含铜 1mg/m³；烟雾 0.2mg/m³[3,17]。

除乙炔铜、叠氮化铜等化合物外，其他铜化合物多无燃烧、爆炸、自聚合危险，可采用一般包装，贮运中应防潮[17]。

硫酸铜是使用历史最长，产量最大的铜盐，主要用于农业的杀菌剂、饲料添加剂。由于铜盐对低等生物的毒性，一些铜化合物广泛用于制造船底等的防生物涂料、木材防腐剂等。铜的许多化合物是重要的催化剂或助催化剂，还用于制造颜料或染料。一般说，铜（Ⅰ）化合物的价格高于铜（Ⅱ）化合物。

中国铜化工产品缺乏全面的统计资料，其中最重要的商品硫酸铜的产量如表 1[18,19]。据国外统计，全世界铜化合物耗铜为一次铜产量的 2%以下，1974 年为 1.3%，其中硫酸铜约占 80%[20]。中国每年用于生产硫酸铜的铜量占铜总产量的 1.2%左右，与上述比例基本相符。

2. 无机含氧酸盐

2.1. 硫酸铜

2.1.1. 性　质

硫酸铜 [7758-98-7]，$CuSO_4$，分子量 159.61。常见者为五水物 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ [7758-99-8]，分子量 249.68，d_4^{25} 2.285，呈蓝色三斜晶体，在干燥空气中可逐渐失水而成淡蓝色的 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$。持续加热失水及分解过程如下：

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow{88℃} CuSO_4 \cdot 3H_2O \xrightarrow{114℃} CuSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{245℃}$$

$$CuSO_4 \xrightarrow[H_2O]{340℃} 3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 \xrightarrow{600\sim650℃} CuO$$

硫酸铜易溶于水，但在硫酸溶液中溶解度大为下降。这对生产硫酸铜很重要，许多生产过程中，$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 是从反应未全消耗的酸液中结晶出来的，溶液中饱和铜浓度与硫酸浓度及温度的相互关系已归纳为一方程，并可用图 2 中的曲线组表示，右侧虚线之外为方程不能预测区[21,22]。

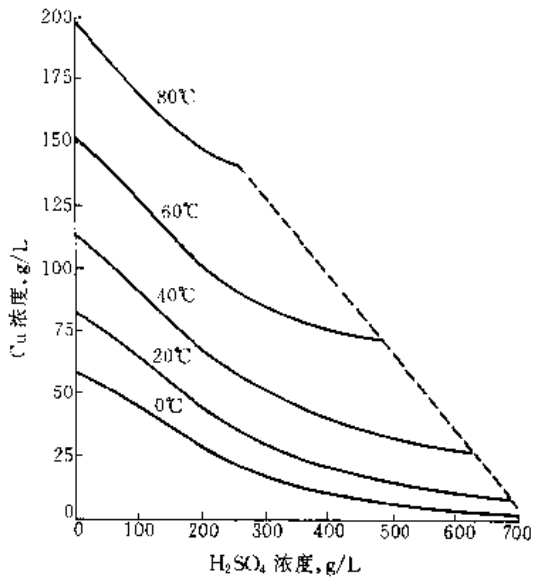


图 2　硫酸铜在不同浓度硫酸中的溶解度

2.1.2. 生产方法

(1) 以纯铜（常常是废紫铜）为原料，空气为氧化剂直接与硫酸溶液反应。这是一个气固液三相反应，正常操作时，铜和硫酸在生产过程中的损失都比较低，一般在 2%左右。因而，能耗、设备生产效率和空气利用系数是影响生产成本的主要因素，成为设计反应器和制订工艺条件的关键。常用的反应器结构示意如图 3，其长径比在 1～3 之间。为保证较快的反应速度，反应温度应在 80℃左右。原料以比表面积大的废紫铜丝等为好。反应终了的溶液中铜浓度可达 160g/L。加入过量的酸可提高设备利用系数，但产品需经洗涤，除去残酸。铜与等摩尔量的酸反应，所产出的细晶体不易结成大块。

高浓度的热硫酸铜溶液从反应器转入结晶器，控制冷却和搅拌速度可得到不同粒度的结晶体。用离心机甩干，必要时以水淋洗，母液和洗液返回铜反应器。

本工艺的改进形式有双塔法，用两个反应器交替充满和放空反应液，让铜与空气接触而氧化；还有文氏管吸气法，在溶液的循环管路中装一文氏管吸入空气并使之分散。

(2) 萃取法[22]（参见铜中湿法冶金部分）。用稀硫酸浸取氧化铜矿或含铜废料，浸取液除含铜外还有铁及其他杂质元素。羟肟萃取剂对铜的选择性极高，铜铁分离系

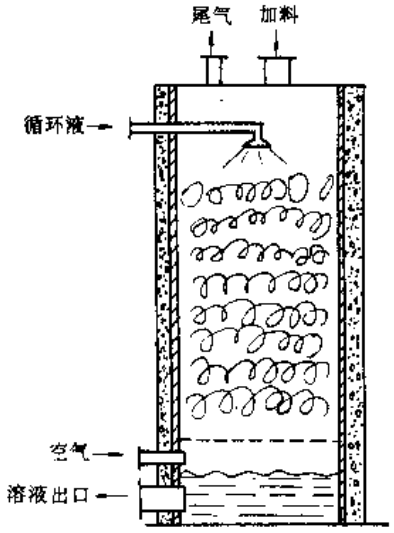


图3 硫酸铜生产设备示意图

数高达2000。萃取铜的过程系萃取剂的H^+与溶液中Cu^{2+}的交换，因而萃余液酸度升高，可返回浸取，并须定期抽出一部分排铁，其量取决于原料中可溶铁的量。如在40℃下反萃，可向反萃后液中加酸并冷却使$CuSO_4 \cdot 5H_2O$结晶析出。也可蒸发结晶。图4为工艺流程示意。

(3) 炼铜厂副产硫酸铜。是将在电流作用下稀硫酸溶解粗铜所得的电解液经纯化后，蒸发结晶而得。

(4) 氧化铜溶于硫酸，再蒸发结晶。

(5) 用硫酸，硫酸铜混合溶液吸收含SO_2及O_2的气体（如烟道气），并在90℃下与铜反应产生硫酸铜[23]。

2.1.3. 质量标准和分析方法

中国国家标准GB 437—80（农药用）和GB 8249—87（饲料级）主要指标见表2。分析纯和化学纯试剂的质量另见中国国家标准GB 665—88。铜含量以碘量法测定，杂质分析方法按国家标准中说明。

表2 硫酸铜的中国国家标准

指标名称		GB 437—80		GB 8249—87
		一级品	二级品	(饲料级)
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, %	≥	96.0	93.0	98.5
铜含量, %	≥			25.0
水不溶物, %	≤	0.2	0.4	0.2
游离硫酸含量, %	≤	0.1	0.2	
As含量, %	≤			0.0005
重金属（以Pb计）, %	≤			0.001
细度(通过800μm筛), %	≥			95

2.1.4. 用 途

硫酸铜最主要的用途在农业上，作杀菌剂、饲料添加剂和微量元素肥料。矿物浮选助剂和电镀是主要的工业用途。化学工业中还用于制造其他铜盐。

2.2. 碱式硫酸铜

硫酸铜溶液加入不同量的碳酸钠或氢氧化钠可生成四种不同组成的碱式硫酸铜$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$，$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$，$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$和$CuSO_4 \cdot CuO \cdot 2Cu(OH)_2$。其中三碱式硫酸铜$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$[12068-81-4]最具工业意义，其分子量为452.27，密度（25℃）3.78g/cm³，分解温度380℃，自然界中存在的矿物叫做水胆矾（brochantite），为单斜晶体，不溶于水，易溶于无机酸和醋酸以及氨溶液中。

加计算量的碳酸钠到热硫酸铜溶液中可制取三碱式硫酸铜。也可将硫酸铜加热至340℃分解成$CuSO_4 \cdot CuO$后，再加化学计量比的水反应而成[24,25]。

碱式硫酸铜主要用于农作物杀菌剂[26]。

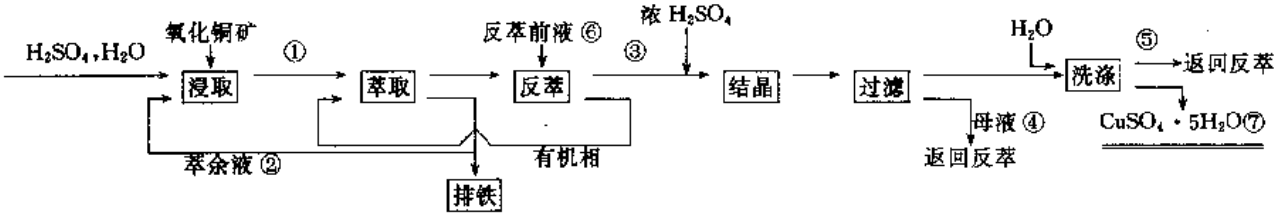


图4 萃取法制硫酸铜流程示意

物料编号及名称	温度, ℃	密度, g/cm³	Cu, g/L	Fe, g/L	H_2SO_4, g/L
① 浸出液	25		3.9	10	5
② 萃余液	30		0.1	9.99	10
③ 反萃后液	40	1.26	60	1	195
④ 母液	25	1.21			
⑤ 洗涤液	25	1.13			
⑥ 反萃前液	50	1.24			224
⑦ 硫酸铜		2.285	≥25%	≤0.4%	≤0.25%

2.3. 硝酸铜

硝酸铜一般为三水物 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$[10031-43-3]，分子量 241.59，密度（25℃）2.32g/cm³，呈蓝色易潮解片状菱形晶体。易溶于水，0℃时溶解度为 137.8g/100g 水。26.4℃以下从水中结晶出六水盐，为棱柱形晶体。这两种盐加热至 80℃生成 $Cu_2(OH)_3 \cdot NO_3$，180℃转化为 CuO。硝酸铜为强氧化剂。

生产方法有两条路线。

（1）逐渐将铜丝或铜屑加入硝酸溶液，反应至无黄烟为止，调 pH 至大于 4。

$$Cu+4HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2+2H_2O+2NO_2$$

（2）以铜的氧化物或氢氧化物与硝酸反应。上述反应完成液过滤后，减压蒸发至密度 1.78～1.8g/cm³，控制温度结晶，离心分离，经干燥后得成品。

硝酸铜在纺织工业中用作氧化剂和媒染剂。热分解生成的高比表面积氧化铜用作催化剂。在陶瓷工业中用作着色剂[27]。

由于硝酸铜的氧化性，应避免与有机物接触或混放。内包装采用塑料袋，烫封，外包装用密闭铁皮桶。

2.4. 碱式碳酸铜

有两种主要变体，在自然界中一为孔雀石（malachite），$Cu_2CO_3(OH)_2$［12069-69-1］，分子量 221.12，密度（25℃）3.9～4.0g/cm³，亮绿色；另一为蓝铜矿（石青，azurite），$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$[12070-39-2]，分子量 344.67，密度（25℃）3.8g/cm³，蓝色单斜结晶。两者均几不溶于水，而易溶于酸及氨溶液。

生产方法主要有二。

（1）在 45～65℃下将 $CuSO_4$ 溶液加入浓 Na_2CO_3 溶液中，控制温度和加入速度以保证沉淀为孔雀绿色，首先生成的是蓝铜矿型，在 pH 8 下维持温度 2h，逐渐转化为孔雀石型，此为轻质碱式碳酸铜。如用 $NaHCO_3$ 溶液反应约 1h，沉淀物反复洗涤至无 SO_4^{2-}，过滤、干燥，可得深绿色的致密孔雀石。

（2）用氨-碳酸铵溶液鼓入空气溶解铜，过滤、净化后通蒸汽蒸出 CO_2 及 NH_3，沉淀即为碱式碳酸铜[28]。

碱式碳酸铜常用作制备其他铜化合物的原料、石油工业的脱硫剂、加氢催化剂和聚合的促进剂。农业上用于防治黑穗病，用作种子防霉剂及饲料添加剂。

2.5. 磷酸铜盐

$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$[7798-23-4]，分子量 434.61，浅蓝色粉末，不溶于冷水，微溶于热水，可溶于无机酸或氨溶液。此化合物可由硫酸铜与可溶性碱金属磷酸盐反应生成。用作杀菌剂和金属防锈剂。

$Cu_2P_2O_7 \cdot xH_2O$[10102-90-6]，可由硫酸铜与可溶性焦磷酸盐反应而得。主要用于电镀。

3. 卤化物

3.1. 氯化铜

3.1.1. 性　质

氯化铜［7447-39-4］，$CuCl_2$，分子量 134.45。密度（25℃）3.39g/cm³。300℃开始分解为 CuCl，993℃分解完全。为棕黄色粉末，易潮解。0℃水中溶解度为 70.6g/100g 水，在盐酸中的溶解度曲线见图 5。易溶于甲醇及乙醇，稍溶于丙酮。市售的常为二水合物［10125-13-0］，系蓝绿色双锥结晶，属正交晶系，分子量 170.45，密度（25℃）2.54g/cm³，溶解特性类似于无水盐。

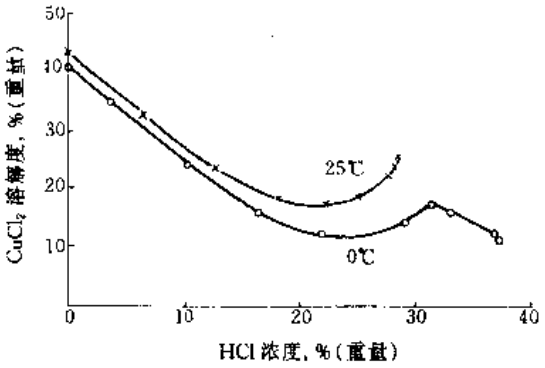


图 5　氯化铜在盐酸中的溶解度[21]

3.1.2. 生产方法

工业上大量生产氯化铜的方法有以下三种。

（1）铜在水溶液中与氯气反应，而后结晶，脱水，得无水盐。

（2）氧化铜或碳酸铜与盐酸反应。此法技术上最容易，但成本较高。

（3）氯化铜浸取铜精矿。用空气将生成的氯化亚铜氧化成氯化铜，再除杂过滤，蒸发，结晶。此法成本最低，技术已臻成熟，但工艺较复杂。

铜与氯气反应所用反应器的主体结构如图 6 所示。反应器中填装废紫铜及盐酸溶液，氯气从下口通入，热的浓氯化铜溶液从上部不断溢流至结晶器冷却析出 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 晶体，离心脱水，干燥后包装。母液返回反应器[29]。

近年报道，以一氯代三烷基硅烷（如三甲基氯硅烷）和 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 反应可直接生成纯度较高的氯化铜[30]。在隔膜电解槽中，以纯铜为阴、阳极，在 Na_2SO_4 溶液中电解，控制 pH 10～12，则可沉淀出 CuO，将其溶于纯盐酸可制得高纯 $CuCl_2$[31]。

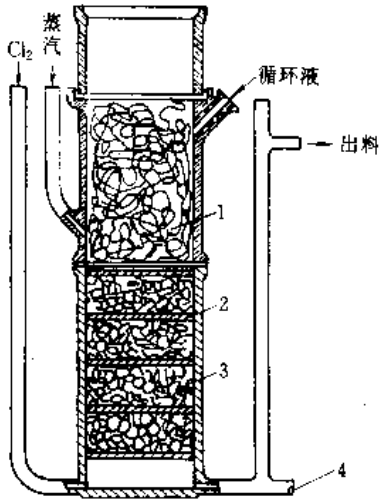


图6 氯气与铜制取氯化铜的反应器
1—原料铜；2—多孔板；3—填料环；4—排污口

3.1.3. 用 途

氯化铜能被加热分解成 Cl_2 和 CuCl，而 CuCl 在 HCl 中可被氧气氧化为 $CuCl_2$。故以 $CuCl_2$ 为催化剂，在400℃下，可用 O_2 氧化 HCl 生产氯气，这是古老的 Deacon 法工艺原理[32]。二水氯化铜用作媒染剂，还可用作玻璃及陶瓷的颜料，木材防腐剂，湿法冶金中铜矿浸取剂[33]以及烯烃和有机多卤化物的加成反应[34]，醇、丙烯等氧化反应及乙烯、烷基酚氯化反应催化剂[35]。

3.2. 氯化亚铜

3.2.1. 性 质

氯化亚铜 [7758-89-6]，CuCl，分子量 99.00，密度(25℃) 4.14g/cm³，白色至灰白色的晶体，属立方晶系，在湿空气中表面逐渐氧化、潮解生成 $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$，CuO等而呈灰或绿色。在冷水中溶解

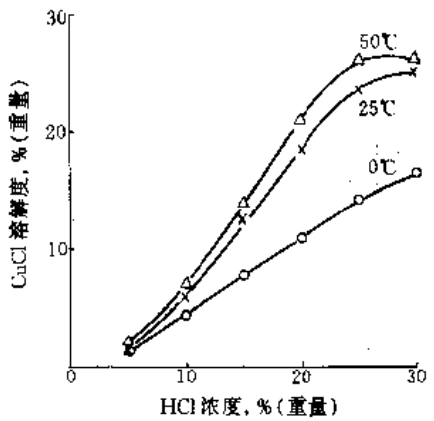


图7 氯化亚铜在盐酸中的溶解度

度为 0.0062g/100g 水，不溶于稀硫酸或硝酸，但易溶于盐酸、碱金属卤化物及氨溶液中，形成相应的配合物。在盐酸中的溶解度与 HCl 浓度的关系见图 7[21]。在乙醇、丙酮中不溶，但在乙腈中溶解度很大[36]。

3.2.2. 生产方法

(1) 干法（或高温法） 在氯气中，将金属铜加热至红热，两者即直接反应，在铜过量的条件下，生成的 $CuCl_2$ 会很快被铜还原为 CuCl。由于总反应是放热的，反应器必须用水夹套冷却。反应温度维持在 750～900℃间为佳。熔融的产物从反应器中流至一陶瓷转台上冷却凝固成为片状。如原料铜中含有氧化物，则氯气中应掺入适量的氯化氢以防止生成碱式氯化铜（Ⅰ）。图 8 为一种反应器的示意图[37]。此法产物纯度高于 98%，成本低，适用于较大规模的生产厂。

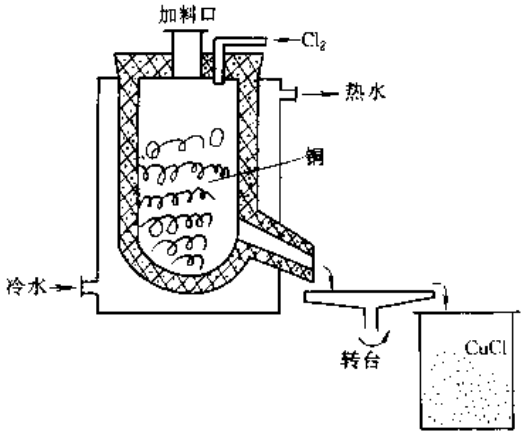


图8 高温法生产氯化亚铜的反应器

(2) 水溶液法 由于金属铜可以还原 $CuCl_2$ 为 CuCl，当溶液中有足够的氯离子时，则生成稳定的亚铜配合物。以过量的铜与氯在 5～6mol/L 的盐酸或近饱和的 NaCl 溶液中反应[38]，待生成的氯化亚铜接近饱和，将此溶液很快与大量水混合，白色的 CuCl 即沉淀析出。过滤后，先以稀亚硫酸溶液，后以乙醇洗涤，干燥得成品。近年，有专利建议以盐酸羟胺或肼的乙醇液洗涤[39]。

同理，也可以硫酸铜为原料，溶于浓氯化钠溶液约达 50g 铜/L，再以铜丝或铜屑还原，可避免使用氯气，其他步骤类似前述。也可用 SO_2 或其他还原剂还原 Cu（Ⅰ）。水法易掌握，多为小型厂家采用。还可用 SO_2 在 NaCl 溶液中还原浆状 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$，直接生成氯化亚铜，与铜共存的钴、镍等化合物不被还原而溶解于水中[40]。

3.2.3. 质量标准和分析方法

中国标准 GB/T 1619—79 规定产品中 CuCl≥96.5%，Cu（Ⅰ）≤2.0%，酸不溶物≤0.3%，Fe≤0.005%，SO_4^{2-}≤0.3%。Cu(Ⅰ)以 $FeCl_3$ 氧化，而后

以 $Ce(SO_4)_2$ 滴定生成的 Fe^{2+} 来测定。Cu(Ⅱ)以碘量法测定。SO_4^{2-} 以 $BaCl_2$ 沉淀测定。铁以氨水沉淀分离，而后以 KSCN 比色测定[41]。

3.2.4. 包　装

经干燥的产品应尽快密封包装，以防氧化和潮解。以铁桶包装，内衬双层塑料袋。

3.2.5. 用　途

用于有机硅高分子材料生产，乙丙橡胶硫化及丙烯腈生产的催化剂[42]。也用作一氧化碳的吸收剂[43]。氯化亚铜还是生产氧化亚铜、铜粉及铜酞菁颜料的原料[44]。

3.3. 碱式氯化铜

碱式氯化铜 $Cu_2Cl(OH)_3$ [1332-65-6]，分子量 213.56，通常写作 $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$，在自然界为绿色六方晶副氯铜矿（paratacamite）和绿色斜方晶体的氯铜矿（atacamite）。不溶于水，溶于无机酸或氨溶液，也溶于碱金属氯化物溶液和热醋酸。加热至 200℃分解生成氧化铜。

生产方法主要有两种。

(1) 加计算量的 NaOH 至 $CuCl_2$ 溶液中，可沉淀析出本品[45]。

(2) 加热含 CuCl 约 100g/L 的浓 NaCl 溶液至 60℃以上，通空气氧化 Cu(Ⅰ)，则 $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ 沉淀析出，残液可返回与铜反应生成 CuCl。此法获得沉淀颗粒直径约 4μm，可喷雾制成微粒产品[46]。

碱式氯化铜用于制造船用防污漆及颜料，是重要的杀菌驱虫剂。

3.4. 溴化铜

溴化铜 [7789-45-9]，$CuBr_2$，分子量 223.36，密度 (25℃) 4.77g/cm³。黑色单斜结晶，易潮解。在 29℃以下从溶液中结晶析出绿色四水合物。无水物的溶解度 55.7g/100g 溶液，溶于乙醇和丙酮，不溶于乙醚、苯和浓硫酸。可溶解 CuO 于 HBr 中制取。用作有机物的溴化剂[47]，乙烯氧化的催化剂等[48]。

3.5. 溴化亚铜

溴化亚铜 [7787-70-4]，CuBr，分子量 143.45，密度 (25℃) 4.72g/cm³。白色立方晶体，暴露于光中或潮湿空气中逐渐分解。在水中溶解度极小，但溶解于盐酸、氢溴酸及氨溶液中。制备方法类似 CuCl（见 3.2.2.），可用单质直接反应，也可在溴化物或氢溴酸溶液中以铜或二氧化硫还原 $CuBr_2$ 而制得。用在深海探测仪的激光器中[49]。还用作有机合成催化剂，如合成烷烃、脂肪烃醚、杂环烷烃及芳烃醚[50]。

3.6. 碘化亚铜

碘化亚铜 [7681-65-4]，CuI，分子量 190.49，密度 (25℃) 5.62g/cm³。白色或微红棕立方晶体，天然物为碘铜矿（marshite），不溶于水，而溶于氨及碘化物、氰化物溶液以及稀盐酸中。可以碘蒸气与铜直接反应制取。也可由 Cu（Ⅱ）化合物与碱金属碘化物反应，I 还原 Cu（Ⅱ）为 Cu（Ⅰ），同时沉淀析出 CuI。或以 SO_2 等为还原剂，还原 Cu(Ⅱ)。用作导电纤维填料[51]、饲料添加剂、发光材料、氧烷基化及丙烯氧化等过程的催化剂[54]。还用于制感光胶和光敏纸[52,53]。

3.7. 氟化铜

见氟化合物　1. 无机氟化合物。

4. 氧化物和氢氧化物

4.1. 氧化铜

4.1.1. 性　质

氧化铜 [1317-38-0]，CuO，分子量 79.54，密度 (25℃) 6.48g/cm³。自然界为三斜晶体的黑铜矿（tenorite）及四面体的立方晶体副黑铜矿（paramelaconite）。在室温下稳定，不与空气和水汽反应，不溶于水或乙醇。缓慢溶于氨水但可很快溶解于碳酸铵溶液。溶于强酸及热的甲酸和乙酸溶液。也溶解于碱金属氰化物溶液。在大气中加热至 1030℃开始分解为 Cu_2O 及 O_2。H_2 或 CO 可在 150℃下将其还原为 Cu_2O，250℃还原为金属铜。NH_3 在 425～700℃还原其为 Cu_2O 及金属铜。

4.1.2. 生产方法

(1) 高温法　将铜粉或铜丝加热至 800℃则直接氧化生成氧化铜。

(2) 湿法

a. 用 NH_3-NH_4HCO_3 溶液通入空气溶解含铜物料，原料中不易与 NH_3 生成稳定配合物的成分不溶解，可过滤除去。但锌、镍等则一起溶解。通蒸汽蒸去 NH_3 及 CO_2 则沉淀析出碱式碳酸铜，灼烧可得氧化铜。溶解和蒸氨反应如下：

$$Cu+\frac{1}{2}O_2+4NH_3+2NH_4HCO_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]CO_3+H_2O+(NH_4)_2CO_3$$

$$2[Cu(NH_3)_4]CO_3+H_2O \xrightarrow{\triangle} Cu_2(OH)_2CO_3+CO_2+8NH_3$$

b. 以硫酸铜或氯化铜为原料配成溶液，再以碳酸铵沉淀出碱式碳酸铜，灼烧至 250℃生成氧化铜。

4.1.3. 用 途

氧化铜用于制备许多其他铜化合物，也用作饲料添加剂，陶瓷、玻璃及搪瓷的着色剂和焊料[55]。与MnO_2一起用作去除NO_x，CO及O_3的催化剂[56]，去除废气中的甲醛。用作丙烯酸酯[57]及甲醇[58]合成等过程的催化剂。还用于制静电记录鼓[59]，太阳能集热器的吸收层。

4.2. 氧化亚铜

4.2.1. 性 质

氧化亚铜 [1317-39-1]，Cu_2O，分子量143.09，密度（25℃）5.8～6.2g/cm³，分解温度1800℃。自然界中为红棕色的矿物赤铜矿（cuprite）。合成产物由于不同的合成方法和颗粒大小可获得黄、橙、红或紫等不同颜色的产品，但其晶体结构是一样的。氧化亚铜在干燥空气中稳定，但在湿空气中逐渐氧化为氧化铜。水中溶解度极小，易溶于氨水及盐酸形成Cu（Ⅰ）配位化合物。溶于稀硝酸或硫酸则歧化为Cu及Cu^{2+}。

4.2.2. 生产方法

（1）高温法 在空气中加热铜粉，使之首先氧化为氧化铜，继续升温至1030℃以上，CuO分解为Cu_2O，而后在惰性气氛下迅速冷却，即得产品。或将等摩尔比的CuO与Cu粉混合，在800～900℃的惰性气氛中加热，可得较稳定的产品。为防止氧化，产品须以间苯二甲酸或松油等包覆[60]。

（2）湿法 基本路线是首先在溶液中生成Cu（Ⅰ）的稳定配合物，而后使之水解沉淀。

a. 以NH_3-$(NH_4)_2SO_4$溶液和空气与过量的铜反应，生成$Cu_2(NH_3)_4SO_4$，而后加硫酸至pH 3～5即得红色Cu_2O沉淀。或以NH_3-NH_4HCO_3溶液参与反应，生成$Cu_2(NH_3)_4CO_3$，减压蒸去碳酸铵，得红色Cu_2O[61]。如加NaOH到溶液中则生成黄色沉淀[62]，在过量NaOH中隔绝空气加热，颗粒长大并转变为橙色，通蒸汽蒸氨得不纯的棕色产物，可以甲酸或乙酸洗涤使之转化为红色[63]。

b. Cu（Ⅱ）-NH_3-$(NH_4)_2SO_4$溶液或$Cu(OH)_2$·$CuCO_3$-NH_3-$(NH_4)_2CO_3$浆液在控制条件下以氢气还原可得纯度较高的Cu_2O[64]。湿法过程常加入动物胶、酪蛋白或糊精作包覆剂，以防止产品氧化[65,66]。

c. 在碱式硫酸铜浆液中，于pH 3左右通入SO_2，甚至加入Na_2S作还原剂，煮沸后，可得Cu_2O[67]。

d. 加NaOH到CuCl-NaCl溶液中，在不同的反应pH值和温度下，可得颗粒直径0.4～48μm[68]、颜色也不同的产品。

e. Cu_nX_2（n=1或2）和$RLiX_2$在有机溶剂中反应，生成铜的有机金属化合物，再水解为凝胶，脱水得Cu_2O[69]。

（3）电解法[70] 在3～5mol/L的NaCl溶液中以铜为阴、阳极在隔膜槽中电解，控制pH 9～11，通N_2搅拌，可得直径8～12μm的Cu_2O。

4.2.3. 质量标准和分析方法

中国标准GB/T 1620—79规定的主要指标是[71]：

	一 级	二 级
氧化亚铜，%≥	95.0	92.0
总铜，%≥	86.0	
总还原力，%≥	97.0	
金属铜，%≤	2.0	3.0
硫酸盐，%≤	0.3	
水分，%≤	0.5	
320目筛上物，%≤	0.5	1.0

分析方法 以$FeCl_3$氧化样品，用$Ce(SO_4)_2$滴定生成的Fe（Ⅱ）确定总还原力。铜粉分析，先以乙醇、HCl、$SnCl_2$溶去Cu_2O，过滤出铜粉，以$FeCl_3$溶解后，用$Ce(SO_4)_2$滴定Fe（Ⅱ），铜粉含量为Fe（Ⅱ）含量的一半（摩尔）。总还原力（以Cu_2O计）减去铜粉的还原力即得Cu_2O含量。

4.2.4. 用 途

氧化亚铜最主要的用途是制造防污漆，利用其在海水中缓慢溶解产生的毒性防止海洋生物在船底生长、附着。黄色产物用作种子的防霉剂，陶瓷与金属间的焊料[72]，甲醇合成、丙烯氧化[73]、卤硅烷合成[74]等许多过程的催化剂。

4.3. 氢氧化铜

氢氧化铜 [20427-59-2]，$Cu(OH)_2$，分子量97.54，密度（25℃）3.37g/cm³。色蓝，不溶于水，在水中加热分解为绿至棕色的CuO·H_2O，最终成为棕至黑色的CuO。易溶于无机酸及氨溶液，新鲜沉淀可溶于过量的碱形成$[Cu(OH)_3]^-$或$[Cu(OH)_4]^{2-}$。

生产方法有两种类型。

（1）在35℃以下加碱至铜（Ⅱ）氨配合物溶液，沉淀出的产品颗粒较大，稳定性高，呈深蓝色。而常温下加碱到Cu（Ⅱ）盐溶液则生成胶状、膨松的沉淀，而无法洗涤及纯化，产物成分不定。

（2）以某种难溶性的铜盐为前驱物，随后加碱可转化成稳定的氢氧化铜。如在Na_3PO_4中加$CuSO_4$生成$Cu_3(PO_4)_2$，而后加入NaOH生成$Cu(OH)_2$，沉淀颗粒细，比表面积大[75]。易溶性的铜盐和石灰乳反应也可以收到类似的效果，如经典的波尔多液（Bordeaux mixture）就是在硫酸铜溶液中加石灰乳制作的。这种液态产品不便运输和贮存，后来在许多地方已为粉状的稳定产品所

替代，它由硝酸铜、石灰乳及造纸黑液相混合，过滤、干燥而成[76,77]。

氢氧化铜主要用作防霉菌剂取代波尔多液，是广泛使用的保护性杀菌、防虫剂，多施用于果木。

5. 含ⅤA族及ⅥA族元素的铜化合物

5.1. 砷酸铜

砷酸铜[7778-41-8]，$Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$，分子量540.52，随结晶水数不同，颜色由蓝绿至蓝。不溶于水，可溶于稀酸、氨水。它具有其他砷酸盐相似的毒性：阈值0～2mg/m³，LD_{50} 50～500mg/kg。由硫酸铜与砷酸钠反应而成。易生成复盐及配位化合物。

5.2. 乙酸亚砷酸铜

乙酸亚砷酸铜[12002-03-8]，$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$，分子量1013.77，呈宝石绿色，俗称巴黎绿。为高毒化合物，阈值0.2mg/m³，LD_{50} 22mg/kg。不溶于水和乙醇，可溶于稀无机酸及氨水。由$CuSO_4$，As_2O_3，Na_2CO_3及CH_3COOH按化学计量相混合，反应而得。也可由CuO，As_2O_3与热醋酸溶液反应而得。

各种砷铜化合物都用作杀虫剂、鼠药、木材防腐剂、防污颜料等。

5.3. 氰化亚铜

氰化亚铜[544-92-3]，CuCN，分子量89.56，密度(25℃)2.92g/cm³。白色至奶油色单斜结晶粉末，不溶于水、冷的稀酸和乙醇，可溶于氨及氰化物溶液而生成配位化合物。

生产采用亚硫酸钠法，主要反应为：

$$3CuSO_4+3Na_2SO_3+H_2O \longrightarrow CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 \downarrow +3Na_2SO_4+H_2SO_4$$

$$2CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3+6NaCN+H_2O \longrightarrow 6CuCN \downarrow +3Na_2SO_3+H_2SO_4$$

$$H_2SO_4+Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SO_4+H_2O+CO_2 \uparrow$$

分别配制下列溶液：(Ⅰ) NaCN 130g/L，Na_2CO_3 60g/L加少量NaOH，沉降或过滤掉重金属氢氧化物。(Ⅱ) $CuSO_4$ 280g/L。(Ⅲ) Na_2SO_3 150g/L，Na_2CO_3 40g/L。将(Ⅱ)，(Ⅲ)混合生成浆状$CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3$，再按计算量加入溶液(Ⅰ)，即沉淀出白色CuCN，反应中产生的H_2SO_4为Na_2CO_3中和。经水漂洗，过滤，干燥即产品。含Na_2SO_3的母液返回使用。

氰化亚铜有剧毒，中国规定的接触阈值为0.3mg HCN/m³，美国TWA阈值为5mg CN/m³(对皮肤接触)，LD_{50}＜50mg/kg。包装容器必须密封，切忌与酸类混运[10]。

氰化亚铜用于铜电镀[76]，有机反应例如偶氮染料制造过程的氰化剂，聚合反应及格氏试剂偶合反应的催化剂[79]，合成抗结核药，船舶水下防污涂料，防霉和杀虫剂的原料。

5.4. 硫氰化亚铜

硫氰化亚铜[1111-67-7]，CuSCN，分子量121.62，密度(25℃)2.84g/cm³，为白色或黄色无定形粉末。微溶于水及稀无机酸，溶于氨水、碱金属硫氰化物溶液和乙醚。在干燥空气中稳定，在潮湿空气中缓慢分解。

以NaSCN与CuCl溶液在80～90℃下反应生成CuSCN沉淀析出，过滤后在氮气中干燥。

它主要用于制防污漆和油墨。

5.5. 硫化铜

硫化铜[1317-40-4]，CuS，分子量95.60，密度(25℃)4.6g/cm³，220℃分解。自然界中的铜蓝，又名靛铜矿(covellite)[19138-68-2]，是黑色的六方或单斜晶体。不溶于水，溶于氨水及碱金属氰化物溶液形成络离子。可被硝酸分解而溶解。在干燥空气中稳定，在潮湿空气中氧化为硫酸铜。可由过量熔融硫与Cu_2S反应而得，也可用H_2S从绝对无水的$CuCl_2$的乙醇溶液中沉淀生成。用于制造苯胺黑染料及防污颜料。

5.6. 硫化亚铜

硫化亚铜[22205-45-4]，Cu_2S，分子量159.15，密度(25℃)5.6g/cm³，黑色，熔点1100℃。自然界中的辉铜矿(chalcocite)[21112-20-9]为黑至灰色斜方晶体，具有金属光泽。几不溶于水，可被硝酸或浓硫酸分解而溶解。在空气中加热，氧化为硫酸铜和氧化铜。隔绝空气加热，分解为硫化铜和金属铜。有两种主要生产方法，其一以铜与熔融硫直接在氢气氛下反应[80]；其二以H_2S与铜(Ⅰ)氨溶液反应生成Cu_2S沉淀。用于制造电致发光涂料、光电池和光敏化合物[81]、有机硫化剂[82]、聚硫橡胶(polysulfide rubber)的稳定剂。

6. 有机酸盐

6.1. 甲酸铜

甲酸铜[544-19-4]，$Cu(HCOO)_2$，分子量153.58，密度(25℃)1.831g/cm³。冷水中溶解度12.5g/100g H_2O，微溶于乙醇。加热至200℃分解。以甲酸与氧化铜、碳酸铜或氢氧化铜反应制成。在75～85℃下结晶得无水盐，50～60℃得二水合物，低温得四水合物。用作纤维的防菌防霉剂。

6.2. 乙酸铜

乙酸铜[6046-93-1]，$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$，分子量

199.65，熔点 115℃，密度(25℃)1.88g/cm³，240℃分解，为墨绿色单斜针状晶体。冷水中溶解度 7.2g/100g H_2O，微溶于甲醇、乙醚和丙酮。以 CuO，$CuCO_3$ 或 $Cu(OH)_2$ 与乙酸反应，蒸发结晶得此化合物。用作合成橡胶聚合反应的催化剂。其碱式盐作油漆颜料、杀菌剂。

6.3. 铜 皂

铜皂指长链脂肪酸铜盐，主要包括如下几种。

(1) 环烷酸铜[1338-02-9]，含 Cu 8%，用于纺织物、木材和油漆的防霉和船底防海洋生物滋生。可燃，空气中爆炸限度 0.8%～5.0%。接触阈值 500mg/m³，LD_{50} 4.6g/kg。

(2) 油酸(9-十八碳烯酸)铜[1120-44-1]，含 Cu 6%～9%，用作燃油添加剂，渔网和缆绳防污涂料，乳化剂和分散剂。

(3) 硬脂酸(十八碳烷酸)铜[660-60-6]，含 Cu 10%，用于制防污漆及木材、纺织物保护剂。

铜皂均以相应的酸与氢氧化铜或碱式碳酸铜在煤油中混合反应制取，而后即以煤油溶液形式出售。也可以 $CuSO_4$ 水溶液与相应酸的钠盐反应，沉淀出相应产物。

7. 配位化合物

7.1. 铜氨配位化合物

铜氨配位化合物形成$[Cu(NH_3)_n]^{2+}$离子，其中 $n=1\sim5$，其 pK_1 至 pK_5 分别为 4.1；3.5；2.9；2.1；−0.5。仅在液氨中可生成 $n=6$ 的配位化合物。$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$称为 Schweitzer 液(铜铵溶液)，用于溶解纤维素，生产人造丝。

Cu(Ⅰ)的氨配位化合物用于净化气体，吸收 CO。

7.2. 铜羟肟螯合物

邻羟基苯甲醛肟(水杨醛肟)的羟氧和肟氧与铜(Ⅱ)成键形成十分稳定的 2∶1 螯合物，早已用于萃取分析合金中的铜。近 20 多年来，发现它的衍生物如 2-羟基-5-十二烷基苯甲醛肟及 2-羟基-5-壬基乙酰苯酮肟等，由于对铜有极高的选择性，可以有效地分离、富集铜，成为铜的最重要的湿法冶金萃取剂[83]。

7.3. 酞 菁 铜

酞菁铜(copper phthalocyanine)[147-14-8]，结构式见图 9，$C_{32}H_{16}CuN_8$，分子量 576.08。本品系一种稠环螯合物，具有极高的耐热、耐光、耐化学物的稳定性，由 CuCl 与邻苯二甲腈(或邻苯二甲酸酐及脲)制取。其分子结构中的苯环可逐步氯化，随着取代程度的加深，外观色调从蓝变绿，是一系列酞菁颜料和酞菁染料的母体(详见颜料 2. 有机颜料)。

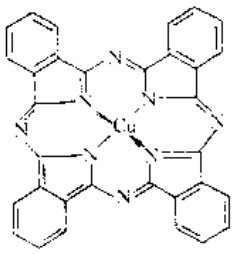


图 9 酞菁铜的化学结构

参 考 文 献

[1] Collman, J. P., Hegedus, L. S., "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", pp. 546～548, Univ. Science Books, Mill Valley, U. S. A., 1980.

[2] "Gmelin", 8th ed., "Cu Organocopper Compounds", part. 2, System no. 60, 1983.

[3] Loutie, R. (ed.), "Copper Proteins and Copper Enzymes", vol. III, pp. 37～100, CRC Press Inc., Boca Raton, Fla., U. S. A., 1984.

[4] Er-Ichiro Ochiai (奥西埃) 著，罗锦新等译，《生物无机化学导论》，218～260 页，化学工业出版社，北京，1987 年。

[5] Owen, C. A. Jr., "Copper Deficiency and Toxicity Acquired and Inherited, in Plants, Animals, and Man", Noyes Pub., Park Ridge, U. S. A., 1981.

[6] Owen, C. A. Jr., "Biochemical Aspects of Copper; Copper Proteins, Ceruloplasmin and Copper Protein Binding", Noyes Pub., Park Ridge, U. S. A., 1982.

[7] 赵忠贤，"超导电性与高温超导体"，载于《自然科学年鉴》1988，335～336 页，中国大百科全书出版社，北京，1989 年。

[8] Mitchell. K. W. et al., *Sol. Cells.* **30** (1～4), 131～136 (1991).

[9] Pilkington, R. D. et al., *J. Phys.* **N**, 1 (1991).

[10] 夏元洵主编，《化学物质毒性全书》，第 2 卷，1741～1742 页，上海科学技术文献出版社，上海，1991 年。

[11] Askergren, A., Mellgren, M., *Scand. J. Work, Environ. Health*, **1**, 45～49 (1975).

[12] Nriagu, J. O., "Copper in the Environment", vol. II, pp. 1～56, Wiley, New York, 1979.

[13] Weiss, G. (ed.), "Hazardous Chemicals Databook", 2nd ed., Noyes Data Corporation, U. S., 1986.

[14] 中国国家标准 GB 3838—88。

[15] 中国国家标准 GB 4913—85。

[16] 吉林省图书馆编译，《国外环境标准选编》，49～77 页，中国标准出版社，北京，1984 年。

[17] 劳动人事部《职业卫生安全百科全书》译审委员会译编，《职业卫生安全百科全书》，2077 页，中国大百科全书出版社，北京，1987 年。

[18] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会,《中国有色金属工业1991年鉴》;《中国有色金属工业1993年鉴》,有色金属工业出版社,北京,1992;1994年。
[19] 中国化学工业年鉴编辑部,《中国化学工业年鉴》,中国化工信息中心,北京,1994年。
[20] "Ullmann", 5th ed., vol. A7, p. 589, 1986.
[21] Silcock, H. L., "Solubilities, Inorganic and Organic Compounds", vol. III, Pergamon Press, Oxford, 1979.
[22] Moyer, H. R., "Copper Sulphate via Solvent Extraction and Crystalization", AIME Annual Meeting, New Orleans, 1979.
[23] PL 119970 (1983), Tilly, et al.
[24] 同[20] p. 582.
[25] FR 1302445 (1962), Provoost (Compagnie de Saint Gobain).
[26] Hotrsfall, J., "Fungicides and Their Action", Chronica Botanica Co., Mass., U. S. A., 1945.
[27] DE 2047372 (1971), Moriya, Y. (Jan. Bru. Ind. Tech.).
[28] Kunda, W., Veltman, H., Evans, D., "Copper Met. Proc. Extr. Met., Div. Symp.", pp. 27~69, AIME, New York, 1970.
[29] DE 1080088 (1958), Niemann, K. H. (Schering).
[30] JP 01—249602 (1989), Sugimori, Akira et al.; *CA*, **112**, 182419.
[31] JP 62—30614 (1987), Manabe, Yoshiaki; Segawa, Tsutomu (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.).
[32] "Chlorine—— Its Manufacture, Properties and Uses" (ACS Monograph Series, no. 154), pp. 250~260, Am. Chem. Soc., Washington D. C., 1962.
[33] Wilson, J. P., Fisher, W. W., *J. Met.*, Feb., 52 (1981).
[34] Derouet, D., Brosse, J. C., *Eur. Polym. J.*, **19** (8), 697~705 (1983).
[35] EP 156498 (1985), Kamiguchi, T. et al. (Babcock-Hitachi K. K.).
[36] Shinohara, H. et al., *Appl. Catal.*, **14** (1~3), 145~158 (1958).
[37] FR 2009852 (1969), (Degussa).
[38] US 2367153 (1945), Swinehart, C. (Harshaw).
[39] RO 90108 (1990), Cobirzah, V, M. (Institute de Cecetari).
[40] Naboichenko, S. S. et al., *Khim. Prom. St.* (Moscow), (1), 24~25 (1988); *CA*, **108**, 134507.
[41] 中国国家标准 GB/T 1619—79。
[42] JP—Kokai 78—65348 (1978), (Nitto. Elec. Ind.).
[43] Allgood, H., *Fert. Sci, Tech. Ser.*, **2**, 289~309 (1974).
[44] US 4035383 (1977), Sweet, R. (Du Pont).
[45] Feitknecht, W., Maget, K., *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1639~1653 (1949).
[46] DE 1159914 (1963), Podshus, E. (Bayer).
[47] Keana, J. F. W. et al., *Can. J. Chem.*, **60** (12), 1439~1449 (1982).
[48] JP 60—45609 (1985), Kyora, Tadamitsu; Sudo, Isamu (Mitsui Toatsu Chems. Inc.).
[49] Feldman, D. W. et al., "Bathymetry Cuprous Bromide Laser", in Collins (ed.), "Proc. Int. Conf. Lasers", pp. 866~870, 1981. (STS Press, 1982).
[50] Keegstra, M. A., *Tetrahedron*, **48** (17), 3633 (1992).
[51] JP 58—149328 (1983), (Teijin Ltd.).
[52] JP 03—272057 (1991), Matsuoka, Yasuhiro et al. (Ube Ind. Ltd.).
[53] Юпакова, О. Н. и др., Ж. Наука, **35** (5), 369~374 (1990).
[54] EP 150982 (1985), Kamiguchi, T. et al. (Babcock-Hitachi K. K.).
[55] DE 2047372 (1971), Moriya, Y. (Jap. Bur. Ind. Tech.).
[56] DE 2028791 (1970), Tamura, T. et al. (Kachita Co.).
[57] DE 2012250 (1970), Voelker, T., Hering, K. (Lonza).
[58] Chinchen, G. C. et al., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **29** (5) 178~188 (1984).
[59] DE 2103538 (1971), Elveldt, C., Slijkerman, N. (Phillips Gloelampen Fabrik).
[60] US 2554319 (1953), Ayers, J. (C. K. Williams).
[61] US 3492115 (1970), (S. Mahalla).
[62] US 2474497 (1949), Rowe, P. (Lake Chem. Co.).
[63] US 3186833 (1965), Cech, R. (G. E. Co.).
[64] SU 488788 (1975), Titova, S. et al.; *CA*, **84**, 124057.
[65] Hauffe, K., Kojstad, P., *Z. Electrochem.*, **59**, 399 (1955).
[66] US 2409413 (1951), Becker, H. (Merck).
[67] US 2665192 (1954), Rowe, P. (Mountain Copper).
[68] GB 536922 (1963), Campbell, A. T. (ICI).
[69] JP 02—196021 (1990), Uchida, Yasuzo et al. (Mizusawa Industrial Chem. Ltd.).
[70] JP 03—93623 (1991), Kawasum, Yoshio et al. (Nippon Mining Co., Ltd.).
[71] 中国国家标准 GB/T 1620—79。
[72] JP 59—169987 (1984); *CA*, **96**, 87040.
[73] Greger, M. et al., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88** (4), 427~433 (1984).
[74] US 4503165 (1985), Hashiguchi, D. H. et al. (SCM Corp.).
[75] US 24324 (1957), Furness, W. (Copper Research).
[76] US 3846545 (1970), Foschi, S. (INCRA).
[77] DE 624199 (1951), Pfaff, K.; Voigt, A. (Hoechst).
[78] JP 03—130388 (1991), Shiomi, Kazuhisa (Dowa Mining Co., Ltd.).
[79] FR 2655986 (1991), Becker, A. et al. (Bromine Compounds Ltd.).

[80] Chow Lu, Horrison, W. "A Simplified Preparation of High Purity Copper Sulfides for Use in Lithium Cells", in "Proc. Electrochem. Soc. 87—1 (Proc. Symp. Lithium Batteries, 1980)", pp. 66～77, Princeton, N. J., U. S. A., 1987.

[81] Fraas, L. M., "Advanced Concentrator Solar Cells", in Coutts, T. et al. (eds), "Curr. Top. Photovoltaics", p. 169, London, U. K., 1985.

[82] CA 1124922 (1980), Toochill, R. B., Aloia, R. R. (American Cyanamid Co.).

[83] 朱屯，湿法冶金，(4)，15～20 (1986)。

基本参考文献

1. Urbana, J. C. B. et al. "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. III, Pergamon Press, Oxford, 1983.
2. Massey, A. G. et al., "The Chemistry of Copper, Silver and Gold", Pergamon, Oxford, 1973.
3. Cotton, F. A., Wilkinson, D. G., "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., Wiley, New York, 1988.

tong nie xin hejin

铜镍锌合金 Nickel Silver

见铜合金。

tong

酮 Ketones

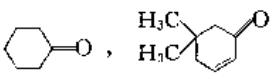
黄凤兴 化学工业部北京化工研究院
刘秀霞 化学工业部北京化工研究院

1. 概述 …… 451
2. 物理性质 …… 452
3. 化学性质 …… 456
3.1. 加成反应 …… 457
3.2. 缩合反应 …… 457
3.3. 卤代反应 …… 458
3.4. 氧化反应 …… 458
3.5. 还原反应 …… 458
3.6. 烷基化反应 …… 459
3.7. 热稳定性 …… 459
4. 生产方法 …… 459
5. 分析方法 …… 460
6. 安全与毒性 …… 460
7. 用途 …… 460
8. 典型的酮 …… 460
8.1. 3-甲基-2-丁酮 …… 460
8.2. 4-甲基-2-戊酮 …… 461
8.3. 2,6-二甲基-4-庚酮 …… 463
8.4. 4-羟基-4-甲基-2-戊酮 …… 464
8.5. 烯酮及乙烯酮 …… 465
8.6. 4-甲基-4-戊烯-2-酮 …… 466
8.7. 脂环酮 …… 467
8.8. 3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮 …… 468
8.9. α-二酮和2,3-丁二酮 …… 469
8.10. β-二酮和2,4-戊二酮 …… 470
8.11. γ-二酮和2,5-己二酮 …… 471
8.12. 苯乙酮 …… 472
8.13. 二苯甲酮 …… 472
参考文献 …… 472

1. 概 述

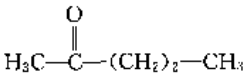
一个或多个羰基与烃基相连形成的化合物称为酮。几种典型的酮类见表1。常见的是含有一个羰基的一元酮，其通式为：$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R^1$。若一个烃基含有两个羰基的称为二元酮，通式为 $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R^1-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R^2$。R、$R^1$、$R^2$ 为

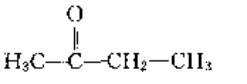
表1 几种典型的酮分类

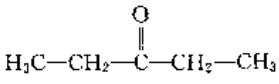
分 类	结 构 式	分 类	结 构 式
饱和脂肪酮	$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$，$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_2H_5$ $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\|}{CH}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	脂环酮	
		芳酮	$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$，$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$
不饱和脂肪酮	$CH_2=C=O$，$(CH_3)_2C=CH\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$	二元酮	$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$，$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

烃基，可以是饱和脂肪烃、不饱和脂肪烃、脂环烃、芳烃的基或含杂原子的烃类基等。

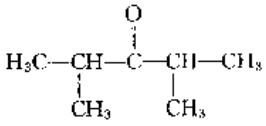
脂肪酮有两种命名法，一种是衍生物命名法，另一种是系统命名法——即 IUPAC 命名法。衍生物命名是按照羰基所连接的两个取代基的名称而定的。命名时简单的取代烃基放在前面，复杂的取代烃基放在后面。例如：

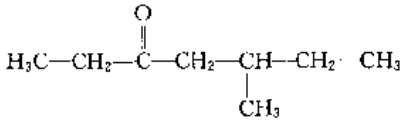

甲基正丙基酮

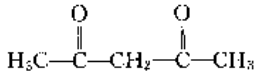

甲基乙基酮（甲乙酮）


二乙基酮（二乙酮）

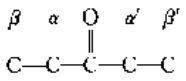
系统命名法是以含有羰基的最长碳链为主链，从靠近羰基的一端开始，依次标明主链中碳原子的位置。例如：


2,4-二甲基-3-戊酮

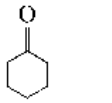

5-甲基-3-庚酮

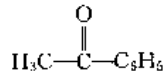

2,4-戊二酮

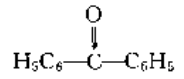
在不饱和酮和二元酮命名中也常以希腊字母 α、β、γ……表示碳原子的位置。



脂环酮和芳酮一般采用衍生物命名法，如：


环己酮


甲基苯基酮


二苯基酮

酮在化学工业中有着广泛的应用。用作溶剂、萃取剂、有机合成中间体，用于生产染料、表面活性剂等产品。

2. 物理性质[1~3]

低分子量的脂肪酮和脂环酮是稳定的无色液体，具有令人愉快的轻微的芳香气味。当分子量增加时这种芳香气味减弱。酮的挥发性较强，比相应沸点的链烷烃易挥发。高分子量的酮类是类似于石蜡状的固体。五个碳以下的酮能溶于水，且都是优良的溶剂，用作硝化纤维素、乙烯基树脂漆、纤维素醚和纤维素酯、各种天然与合成橡胶、树脂等的溶剂。酮类也易溶于大多数有机溶剂，但随着分子量的增加，溶解度下降。烷基芳香酮的物理化学性质类似于相应的二烷基酮，但沸点较高，其化学性质的区别仅在于烷基芳香酮又具有芳基的特征。

多元酮和环酮也有优良的溶剂性能，具有特有的气味。脂环酮环的大小、类型、羰基的位置不同，它们的气味、颜色也有差别。

一些酮的普通物理性质列于表 2～表 5。

一些酮的蒸气压曲线见图 1、图 2[1]。

纯的酮一般不能缔合，但能与水和许多有机化合物共沸，该性能可在萃取蒸馏过程中被用作萃取剂。一些酮的共沸性质见表 6。

表 2 芳酮的物理性质

化 合 物	CAS 登录号	分子式或结构式	熔点，℃	沸点，℃	密度(20℃) g/cm³	折射率 n_D^{20}
苯乙酮	[98-86-2]	$C_6H_5COCH_3$	20.5	202	1.028	1.4226
1-苯基-1-丙酮	[93-55-0]	$C_6H_5COCH_2CH_3$	18	218	1.009	1.5258
1-苯基-2-丙酮	[103-79-7]	$C_6H_5CH_2COCH_3$	−15	100(1.73kPa)	1.015	1.5158
二苯甲酮	[119-61-9]	$C_6H_5COC_6H_5$	49	305	1.0869	1.5975
3,4-二氢-1(2*H*)-萘酮（萘满酮）	[529-34-0]	$C_{10}H_{10}O$		258	1.097	
2,2-二乙氧基苯乙酮	[6175-45-7]	$C_{12}H_{16}O_3$			1.0398	
2,4-二羟基二苯甲酮	[131-56-6]	$C_{13}H_{10}O_3$	142	194(0.13kPa)		
2-羟基-1,2-二苯基乙酮	[579-44-2]	$C_{14}H_{12}O_2$	133～134	194		
4,4'-二苯氧基二苯基酮	[14984-21-5]	$C_{25}H_{18}O_3$	148	270		
2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	[131-57-7]	$C_{14}H_{12}O_3$	63～64.5	150～160	1.324(25℃)	

表3 脂肪酮的物理性质

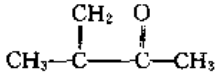
化合物	CAS登录号	分子式或结构式	熔点,℃	沸点,℃	密度(20℃) g/cm³	折射率 n_D^{20}	粘度(20℃) mPa·s	闪点,℃	在水中溶解度(20℃) %(重量)
丙酮	[67-64-1]	$(CH_3)_2CO$	−94.6	56.5	0.7848	1.3591	0.33		
二乙基酮	[96-22-0]	$(C_2H_5)_2CO$	−43	101.7	0.8136	1.3927		12	
二丙基酮	[123-19-3]	$(CH_3CH_2CH_2)_2CO$	−32.6	144.2	0.8212	1.4081	3.6		
二异丙基酮	[565-80-0]	$[(CH_3)_2CH]_2CO$	−69	125	0.806	1.4170		15	
二丁基酮	[502-56-7]	$[CH_3(CH_2)_3]_2CO$	−5.9	186	0.8222	1.421			
二异丁基酮	[108-83-8]	$[(CH_3)_2CHCH_2]_2CO$	−41.5	169.4	0.8076	1.4127	1.02	60	0.06
二戊基酮	[927-49-1]	$[CH_3(CH_2)_4]_2CO$	15	228	0.8247	1.4288			
甲基乙基酮	[78-93-3]	$CH_3COCH_2CH_3$	−85.9	79.57	0.8069	1.3780			
甲基丙基酮	[107-87-9]	$CH_3CO(CH_2)_2CH_3$	−77.8	102.4	0.8076	1.3902			
甲基异丙基酮	[563-80-4]	$CH_3COCH(CH_3)_2$	−92	94.2	0.8044	1.3879		6	6.52
甲基正丁基酮	[591-78-6]	$CH_3CO(CH_2)_3CH_3$	−55.8	127.5	0.8125	1.4007	0.62		
甲基异丁基酮	[108-10-1]	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$	−84.0	116.2	0.8020	1.3957	0.61	14	1.7(25℃)
甲基仲丁基酮	[565-61-7]	$CH_3COCH(CH_3)CH_2CH_3$	−83	116	0.813	1.4012		12	2.26
甲基叔丁基酮	[75-97-8]	$CH_3COC(CH_3)_3$	−52.5	106.2	0.8110	1.3960		23	2.44
甲基正戊基酮	[110-43-0]	$CH_3CO(CH_2)_4CH_3$	−35	151.5	0.8166	1.4087	0.77	47	
甲基异戊基酮	[110-12-3]	$CH_3CO(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	−73.9	144.9	0.8127	1.4069	0.77	41	
甲基己基酮	[111-13-7]	$CH_3CO(CH_2)_5CH_3$	−20.5	173.3	0.8197	1.4153		62	
甲基庚基酮	[821-55-6]	$CH_3CO(CH_2)_6CH_3$	−21	192(96.6kPa)	0.8320	1.4210			
甲基辛基酮	[693-54-9]	$CH_3CO(CH_2)_7CH_3$	14	215.5	0.8237	1.4252			
甲基壬基酮	[112-12-9]	$CH_3CO(CH_2)_8CH_3$	13.5	223	0.833	1.4291			
2-十六酮	[18787-63-8]	$CH_3CO(CH_2)_{13}CH_3$	43	230(13kPa)					
2-十八酮	[7373-13-9]	$CH_3CO(CH_2)_{15}CH_3$	52	251(13kPa)					
乙基丙基酮	[589-38-8]	$CH_3CH_2CO(CH_2)_2CH_3$		123.2	0.8174	1.4003			
乙基丁基酮	[106-35-4]	$CH_3CH_2CO(CH_2)_3CH_3$	−39	147.3	0.8197	1.4088	0.84	41	
乙基戊基酮	[106-68-3]	$CH_3CH_2CO(CH_2)_4CH_3$	−46	167～168	0.8220	1.4150			
乙基异戊基酮	[541-85-5]	$CH_3CH_2COCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	<−70	157～162	0.823	1.4142		43	
异丁基庚基酮	[123-18-2]	$(CH_3)_2CHCH_2CO(CH_2)_6CH_3$	−7.5	218.2	0.8180	1.4257	1.9		
3-丁烯-2-酮	[78-94-4]	$CH_2{=}CHCOCH_3$	−6	81.4	0.842	1.408			
3-甲基-3-丁烯-2-酮	[814-78-8]		−54	98	0.855	1.4236		5	5
4-羟基-4-甲基-2-戊酮	[123 42-2]	$(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3$	−44.2	169.2	0.9406	1.4232	2.9		
4-甲基-3-戊烯-2-酮	[141-79-7]	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$	−46.4	129.8	0.8598	1.4434	0.60	30	1.07

表 4　脂环酮的物理性质

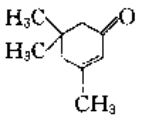
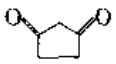
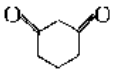
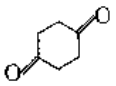
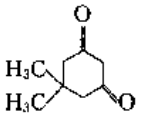
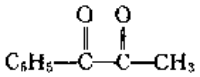
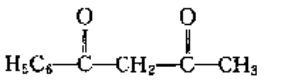
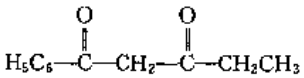
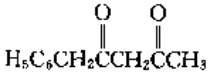
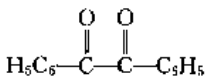
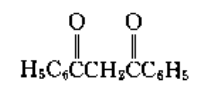
化　合　物	CAS 登录号	分子式或结构式	熔点，℃	沸点，℃	密度(20℃) g/cm³	折射率 n_D^{20}
环丁酮	[1191-95-3]	C_4H_6O		100～102	0.938	1.4195
环戊酮	[120-92-3]	C_5H_8O	−51	130～131	0.951	1.4359
环己酮	[108-94-1]	$C_6H_{10}O$	−40.5	155.8	0.9482	1.4502
环庚酮	[502-42-1]	$C_7H_{12}O$	−21	179	0.95	1.4611
环辛酮	[502-49-8]	$C_8H_{14}O$	42	74(1.6kPa)	0.958	
环壬酮	[3350-30-9]	$C_9H_{16}O$	34	93～95(1.6kPa)	0.959	1.4770
环癸酮	[1502-06-3]	$C_{10}H_{18}O$	29	107(1.7kPa)	0.958	1.4820
环十一酮	[878-13-7]	$C_{11}H_{20}O$	10	108(1.6kPa)		1.4802
环十二酮	[830-13-7]	$C_{12}H_{22}O$	61	125(1.6kPa)	0.906	
环十三酮	[832-10-0]	$C_{13}H_{24}O$	32	138(1.6kPa)	0.927	1.4790
环十四酮	[3603-99-4]	$C_{14}H_{26}O$	53	155(1.6kPa)		
环十五酮	[502-72-7]	$C_{15}H_{28}O$	63	120(0.04kPa)	0.897	
环十六酮	[2550-52-9]	$C_{16}H_{30}O$	60	138(0.04kPa)		
环十七酮	[3661-77-6]	$C_{17}H_{32}O$	63	141(0.13kPa)		
环十八酮	[6907-37-5]	$C_{18}H_{34}O$	72	158(0.04kPa)		
环十九酮	[6907-38-6]	$C_{19}H_{36}O$	72	160(0.04kPa)		
环二十酮	[6907-39-7]	$C_{20}H_{38}O$	59	171(0.04kPa)		
3,5,5-三甲基-2-环己烯 1-酮（异佛尔酮）	[78-59-1]		−8.1	215.3	0.9229	1.478

表 5　二元酮的物理性质

化　合　物	CAS 登录号	分子式或结构式	熔点，℃	沸点，℃	密度 (20℃) g/cm³	折射率 n_D^{20}
2,3-丁二酮(丁二酰)	[431-03-8]	$CH_3COCOCH_3$	−2.5	90.2	0.9843	1.3938
2,3-戊二酮	[600-14-6]	$CH_3COCOCH_2CH_3$	−52	110～112	0.9565 (19℃)	1.4014 (19℃)
2,4-戊二酮	[123-54-6]	$CH_3COCH_2COCH_3$	−23.5	140.4	0.9753	1.4510
2,3-己二酮	[3848-24-6]	$CH_3COCOCH_2CH_2CH_3$		129～130	0.934	1.4137
2,4-己二酮	[3002-24-2]	$CH_3COCH_2COCH_2CH_3$		158	0.959	1.4516
2,5-己二酮	[110-13-4]	$CH_3COCH_2CH_2COCH_3$	−5.4	192.3	0.9734	1.4260
3,4-己二酮	[4437-51-8]	$CH_3CH_2COCOCH_2CH_3$		130	0.941 (21℃)	1.4130 (21℃)
4-甲基-2,3-戊二酮	[7493-58-5]	$(CH_3)_2CHCOCOCH_3$		115～116	0.9215 (11℃)	
3,4-庚二酮	[13706-89-3]	$CH_3CH_2CH_2COCOCH_2CH_3$		147(98kPa)	0.885 (0℃)	
2,4-庚二酮	[7307-02-0]	$CH_3CH_2CH_2COCH_2COCH_3$		174～175	0.9411	
2,5-庚二酮	[1703-51-1]	$CH_3CH_2COCH_2CH_2COCH_3$		90(2.8kPa)		
3,5-庚二酮	[7424-54-6]	$CH_3CH_2COCH_2COCH_2CH_3$		47(0.8kPa)	0.9445	
5-甲基-2,3-己二酮	[13706-86-0]	$(CH_3)_2CHCH_2COCOCH_3$		138	0.908 (22℃)	1.4119
2,3-辛二酮	[585-25-1]	$CH_3(CH_2)_4COCOCH_3$		172～173(98kPa)		
3,5-辛二酮	[6320-18-9]	$CH_3CH_2CH_2COCH_2COCH_2CH_3$		189～190		
3,6-辛二酮	[2955-65-9]	$CH_3CH_2COCH_3CH_3COCH_2CH_3$	34～35	98(1.9kPa)		

续表

化 合 物	CAS 登录号	分子式或结构式	熔点,℃	沸点,℃	密度(20℃) g/cm³	折射率 n_D^{20}
4,5-辛二酮	[5455-24-3]	$CH_3(CH_2)_2COCO(CH_2)_2CH_3$		168	0.934 (0℃)	
2,4-辛二酮	[14090-87-0]	$CH_3(CH_2)_3COCH_2COCH_3$		79～83(2.7kPa)	0.9233	1.4559
2,5-二甲基-3,4-己二酮	[4388-87-8]	$(CH_3)_2CHCOCOCH(CH_3)_2$		144～145	0.9232	1.4206
3,4-二甲基-2,5-己二酮	[25234-79-1]	$CH_3COCH(CH_3)CH(CH_3)COCH_3$		92(4.0kPa)		1.4330
5,5-二甲基-2,4-己二酮	[29284-62-6]	$(CH_3)_3CCOCH_2COCH_3$		164～167(99kPa)		
5-甲基-3,4-庚二酮	[13678-56-3]	$CH_3CH_2CH(CH_3)COCOCH_2CH_3$		63～67(5.3kPa)		
6-甲基-2,4-庚二酮	[3002-23-1]	$(CH_3)_2CHCH_2COCH_2COCH_3$		73(2.4kPa)		
6-甲基-2,5-庚二酮	[13901-85-4]	$(CH_3)_2CHCOCH_2CH_2COCH_3$		91(1.6kPa)		
6-甲基-3,4-庚二酮	[3131-90-6]	$(CH_3)_2CHCH_2COCOCH_2CH_3$		53～54(2.0kPa)	0.9019	1.4151
2,6-二甲基-3,5-庚二酮	[18362-64-6]	$(CH_3)_2CHCOCH_2COCH(CH_3)_2$		66(1.1kPa)		
2,5-癸二酮	[41368-32-5]	$CH_3(CH_2)_4COCH_2CH_2COCH_3$		132(2.3kPa)		
3,3,4,4-四甲基-2,5-己二酮	[25328-38-3]	$CH_3COC(CH_3)_2C(CH_3)_2COCH_3$		40(0.7kPa)		
2,5-十二烷二酮	[32781-66-1]	$CH_3(CH_2)_6COCH_2CH_2COCH_3$	40.5	148(1.6kPa)		
1,2-环戊二酮	[3008-40-0]		55～56	105(2.7kPa)		
1,3-环戊二酮	[3859-41-4]		151～153			
1,2-环己二酮	[765-87-7]		35～38	193～195		1.4995
1,3-环己二酮	[504-02-9]		103～105			
1,4-环己二酮	[637-88-7]		77～78.5			
5,5-二甲基-1,3-环己二酮	[126-81-8]		149～151			
1-苯基-1,2-丙二酮	[579-07-7]			125(3.1kPa)	1.101	
1-苯基-1,3-丁二酮	[93-91-4]		58～60	98～100(0.3kPa)	1.09	
1-苯基-1,3-戊二酮	[5331-64-6]			92～94 (0.13kPa)		1.5731 (25℃)
1-苯基-2,4-戊二酮	[3318-61-4]			144		1.5837
二苯基乙二酮(苯偶酰)	[134-81-6]		94～95	346～348		
1,3-二苯基-1,3-丙二酮	[120-46-7]		77.5～79	219～221		

续表

化　合　物	CAS登录号	分子式或结构式	熔点，℃	沸点，℃	密度（20℃）g/cm³	折射率 n_D^{20}
1,4-二苯基-1,4-丁二酮	[495-71-6]	$H_5C_6CCH_2CH_2CC_6H_5$（两个O为双键）	145～147			
萘二酮	[524-42-5]	$C_{10}H_6O_2$	145～147(分解)			

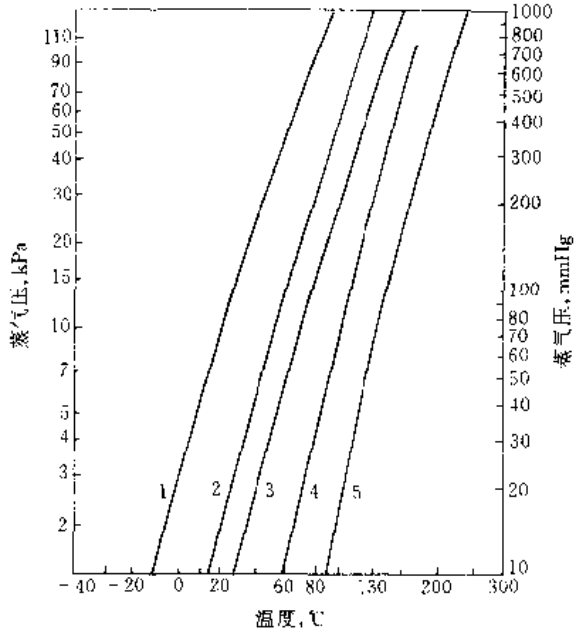


图1　酮的蒸气压

1—甲乙酮；2—甲基异丁基酮；3—2,4-戊二酮；4—双丙酮醇；5—异佛尔酮

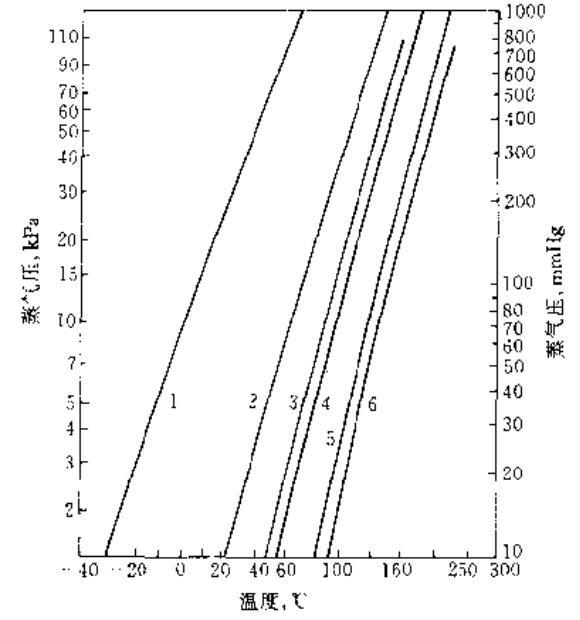


图2　酮的蒸气压

1—丙酮；2—苯基化氧；3—环己酮；4—二异丁基酮；5—苯乙酮；6—异丁基庚基酮

表6　一些酮的二元共沸性质

酮	第二组分	共沸温度（101.3kPa）℃	共沸物中酮的含量，%（重量）
丙酮	己烷	49.8	59
丙酮	异丙基醚	53.3	56.5
丙酮	乙酸甲酯	55.6	48
丙酮	水	81.4	98.7
		(137.9kPa)	
苯乙酮	水	99.1	18.5
二丙酮醇	水	99.6	13.0
二异丁基酮	水	97.0	48.1
异丁基庚基酮	水	99	16
异佛尔酮	水	99.5	16.1
苯基化氧	水	91.8	65.3
甲基乙基酮	苯	78.4	37.5
甲基乙基酮	乙醇	74.8	66
甲基乙基酮	异丙醇	77.3	70
甲基乙基酮	水	73.4	88
甲基异丁基酮	水	87.9	76
甲基异丁基酮	正丁醇	114.4	70
甲基异丁基酮	四氯乙烯	113.85	52
二异丁基酮	乙二醇	164.2	85
二异丁基酮	2-甲基环己醇	167.5	60
二异丁基酮	二氯乙烷	169.0	65
苯乙酮	乙二醇	185.7	48
苯乙酮	正辛醇	195	12.5
2,4-戊二酮	水	94.4	59

3. 化学性质

酮类化合物的分子中含有 $\rangle C{=}O$ 双键，由于氧原子的电负性大于碳原子，碳氧之间成键的电子云偏向氧，因此羰基上的氧原子带部分负电荷，羰基上的碳带部分正电荷，即 $\rangle C^{\delta+}{=}O^{\delta-}$，羰基具有亲核能力，能发生亲核加成等反应。但酮类羰基的反应活性比相应的醛类低。另外，分子的空间结构也影响羰基的活性，如α-碳原子上含有支链的酮，其羰基的活性降低。由于羰基的作用，与羰基邻近的α碳上的氢也比较活泼，容易发生卤代、醇醛缩合等反应。

3.1. 加成反应

酮类能发生亲核加成反应。加成的难易与羰基的正电性大小有密切关系。当与羰基相连的是具有供电性的烷基或芳环时，不利于发生亲核加成反应。

(1) 与氢氰酸加成生成氰醇

$$RCOR^1+HCN \longrightarrow RR^1C(OH)CN$$

在碱存在下能加快反应速度。在实际制取氰醇时，由于氢氰酸剧毒且易挥发，通常采用在反应时临时制备的方法。先将酮和氰化钠或氰化钾的水溶液混合，然后加入无机酸制备成氰醇。或先将酮与亚硫酸氢钠反应，再与氰化钠反应制得。

(2) 与亚硫酸氢钠加成　脂肪族甲基酮(CH_3COR)及碳原子数少于 8 的酯环酮与亚硫酸氢钠饱和溶液(40%)能发生加成反应生成 α-羟基磺酸钠。

$$RCOCH_3+NaHSO_3 \rightleftharpoons \begin{matrix} R & & OH \\ & C & \\ H_3C & & SO_3Na \end{matrix}$$

这是一可逆反应，α-羟基磺酸钠在稀酸或稀碱作用下，分解成原来的酮和亚硫酸氢钠。亚硫酸氢钠可以与氰化钠作用放出氢氰酸，后者立即与分解出来的酮加成生成氰醇。

$$\begin{matrix} R & & OH \\ & C & \\ H_3C & & SO_3Na \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} R & & O \\ & C & \\ H_3C & & \end{matrix} + NaHSO_3 \xrightarrow[H_2O]{NaCN} \begin{matrix} R & & OH \\ & C & \\ H_3C & & CN \end{matrix} + Na_2SO_3$$

用这个方法制造氰醇，可以避免直接使用氢氰酸。

(3) 与醇加成　在干燥氯化氢或浓硫酸作用下，酮与醇发生加成反应得到缩酮。

$$RCOR^1+HOCH_2CH_2OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \begin{matrix} R & & O-CH_2 \\ & C & \\ R^1 & & O-CH_2 \end{matrix} + H_2O$$

(4) 与格利雅试剂加成　酮与格利雅试剂反应，得到的中间产物不分离出来，直接加水水解生成叔醇。例如由丙酮与丁基溴化镁反应可制得 2-甲基-2-己醇。

$$CH_3COCH_3+CH_3(CH_2)_2CH_2MgBr \longrightarrow$$

$$CH_3(CH_2)_2CH_2-\overset{CH_3}{\underset{OMgBr}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3(CH_2)_2CH_2-\overset{CH_3}{\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

(5) 与乙炔加成　在碱性催化剂存在下，乙炔与酮类加成生成炔醇。

$$CH_3COCH_2CH_3+CH{\equiv}CH \longrightarrow \begin{matrix} & & CH_2CH_3 \\ & & | \\ CH_3- & C & -C{\equiv}CH \\ & | & \\ & OH & \end{matrix}$$

(6) 与氯仿加成　在碱催化剂作用下，脂肪族或脂环族酮与氯仿加成生成 α-三氯甲基醇。

$$RCOR^1+CHCl_3 \longrightarrow \begin{matrix} & & OH \\ & & | \\ R- & C & -CCl_3 \\ & | & \\ & R^1 & \end{matrix}$$

(7) 与三硝基甲烷加成　在酸酐存在下，酮与三硝基甲烷加成生成三硝基醇的酯。

$$CH_3COCH_3+CH(NO_3)_3+(CH_3CO)_2O \longrightarrow \begin{matrix} & & OCOCH_3 \\ & & | \\ CH_3- & C & -C(NO_3)_3 \\ & | & \\ & CH_3 & \end{matrix}$$

(8) 与氨的衍生物加成缩合　酮与氨的衍生物如羟胺、肼(NH_2NH_2)、苯肼($H_2NNH-C_6H_5$)、氨基脲($H_2NNH-CO-NH_2$)等，可以先发生加成反应，然后脱去一分子的水生成具有 $C{=}N-$ 结构的化合物。可以分别得到肟、腙、苯腙、缩氨脲等不同的产品。如：

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + H-\overset{H}{\underset{|}{N}}-OH \longrightarrow \left[\begin{matrix} R & & OH \\ & C-N & \\ R & & H \end{matrix}\right] \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C{=}N-OH \quad (肟)$$

环己酮与硫酸羟胺作用，游离的硫酸被氨中和，生成环己酮肟，它是合成尼龙 6 的原料。

$$\text{环己酮} + NH_2OH\cdot\frac{1}{2}H_2SO_4 + NH_4OH \longrightarrow \text{环己酮肟} + \frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

(9) 成胺反应　酮类与甲酸铵、甲酰胺或 *N*-取代甲酸铵在 165～190℃反应可制得胺。例如苯乙酮与甲酸铵反应，得到 60%～66%收率的 α-甲基苄胺。

$$C_6H_5COCH_3 + HCOONH_4 \longrightarrow C_6H_5CHCH_3 + CO_2 + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH_2$$

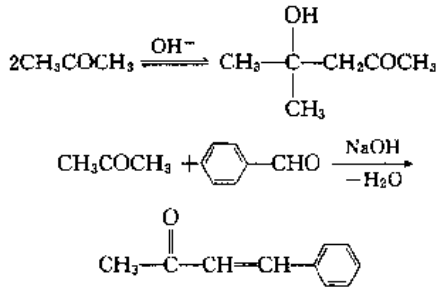
(10) 其他加成反应　酮与烯酮缩合生成烯酮的乙酸酯或 β-内酯。酮、氨和醛缩合生成吡啶系衍生物。

3.2. 缩合反应

在 α-碳原子上含有氢原子的酮可以在酸或碱作用下发生缩合反应，得到许多有工业意义的化合物。

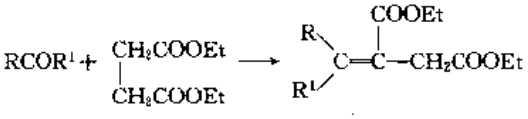
(1) 碱催化缩合　含有 α-氢原子的酮在碱催化作用

下，可以发生自缩合反应，也可以与其他活性试剂发生缩合反应。酮在碱催化作用下进行缩合反应的活性较低，比相应醛的羰基反应能力弱。酮能发生的典型碱催化缩合反应有：酮醛缩合、达尔藏-克莱森（Darzens-Claisen）缩合、克莱森-施密特（Claisen-Schmidt）缩合、迈克尔（Michael）反应等。

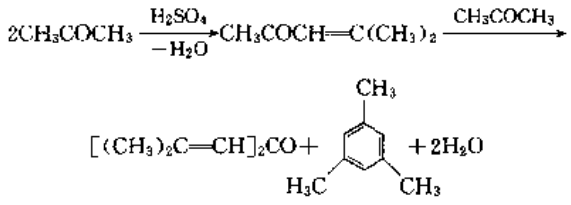


酮与酯在乙醇钠或氨基钠、氢化钠等碱性催化剂存在下可以发生缩合反应。

$$CH_3COCH_3+CH_3COOEt\longrightarrow CH_3COCH_2COCH_3$$



（2）酸催化缩合　在酸催化剂作用下，酮类能较容易地发生缩合反应。例如在硫酸存在下，丙酮发生醇醛缩合生成亚异丙基丙酮，再进一步与丙酮缩合生成佛尔酮和苯（1,3,5-三甲基苯）的混合物。



在硫酸存在下，酮能与活泼的芳香族化合物缩合，如丙酮和苯酚缩合生成2,2-双（4-羟基苯基）丙烷，即双酚A。

在醇及少量酸催化剂存在下，酮与原甲酸酯反应生成缩酮

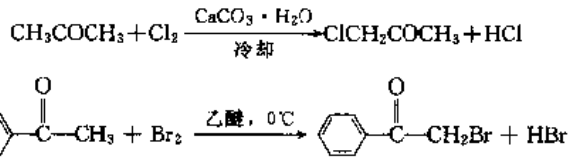
$$RCOR^1+HC(OC_2H_5)_3\xrightarrow{H^+}RR^1C(OC_2H_5)_2+HCOOC_2H_5$$

在酸存在下，酮与硫醇缩合生成缩硫醇。

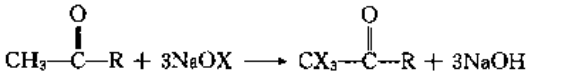
$$RCOR^1+2HSC_2H_5\xrightarrow{H^+}RR^1C(SC_2H_5)_2+H_2O$$

3.3. 卤代反应

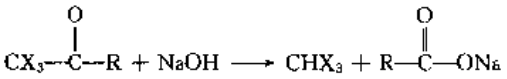
酮的α-氢原子易被卤素取代。在碱性催化剂作用下，α-碳上的氢原子可以逐步地被卤素取代。通过控制卤素的用量、反应条件和选择催化剂可以使取代停止在一元或二元取代阶段。利用这个反应可以制造卤代酮。



α-甲基酮与次卤酸钠或卤素的碱溶液作用时，甲基上的三个α-氢原子都被取代。

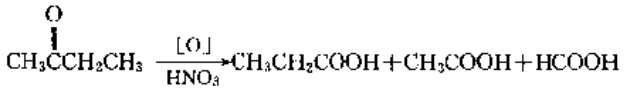


在碱存在下，卤代产物进一步分解生成卤仿和羧酸钠。

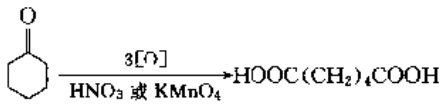


3.4. 氧化反应

酮比醛难于被氧化，与多伦（Tollen）试剂和费林（Fehling）试剂都不反应。酮不能被弱氧化剂氧化。但遇强氧化剂，如高锰酸钾、铬酸、硝酸等则被氧化。酮氧化时，可以在羰基的一边或两边发生碳链断裂，生成多种碳数较少的羧酸。



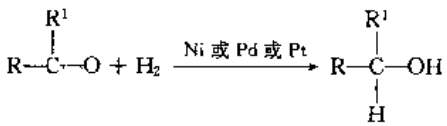
环己酮被强氧化剂氧化时，生成己二酸，己二酸是合成尼龙66的原料。



酮类氧化时也容易生成过氧化物。当酮的过氧化物浓度大于30%时易爆炸，一般用稀溶液处理不饱和的聚酯树脂混合物。

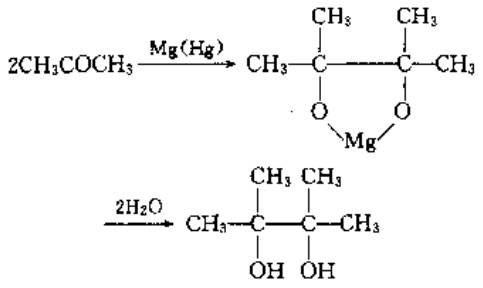
3.5. 还原反应

大多数的酮可以经催化加氢生成仲醇。

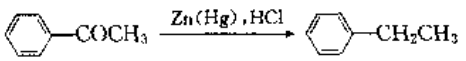


使用还原性较高的异丙醇铝、氢化硼钠等，通过化学还原可使酮转化为醇，而不影响C═C双键。以此可以保护双键，制得不饱和仲醇。

酮还可以用金属如钠、铝、镁和酸、碱、醇等作还原剂，除生成仲醇外，还大量生成双分子产物。例如丙酮用镁汞齐作还原剂，在苯溶液中加热还原，生成四甲基乙二醇。



在适当的条件下，还可以将酮分子中的羰基还原成亚甲基。例如苯乙酮与锌汞齐浓盐酸共热时，生成乙苯。



3.6. 烷基化反应

α-碳原子上含有活泼氢原子的酮，可以发生烷基化、酰基化、烃基化等取代反应。

$$RCH_2COR^1 \rightleftharpoons RCH{=}C(OH)R^1 \xrightarrow{C_6H_5COCl} RCH{=}C(R^1)OCOC_6H_5$$

3.7. 热稳定性

C_4～C_{12}酮受热是稳定的，直到 500～700℃才发生裂解。在高温裂解时，可以控制酮的分解生成有用的烯酮衍生物。工业上采用由丙酮在 550℃条件下热裂解生产乙烯酮。

4. 生产方法

酮类化合物主要是由合成法制得。由于酮类是非常稳定的化合物，所以有许多方法都可以合成酮。但工业上只有几种方法应用较多。

(1) 由羧酸的碱土金属盐或羧酸在金属氧化物上热解生成对称的酮。

$$(RCOO)_2Ca \xrightarrow{400\sim500℃} RCOR + CO_2$$

以 TiO_2 为催化剂，羧酸脱水脱羧基可以得到对称的酮和混合酮[4~6]。

$$RCOOH + R^1COOH \xrightarrow{\text{金属氧化物}} RCOR^1$$

(2) 仲醇脱氢生成酮　仲醇用不同的氧化剂氧化脱氢制取酮是一种有用的方法，该方法酮的收率较高。例如仲醇用还原态的铂、银或铜作催化剂，在空气或氧气中氧化脱氢生成酮。

$$RR^1CHOH \xrightarrow{\text{空气、Pt、Ag 或 Cu}} RCOR^1 + H_2O$$

也可以用铬酸[7]、*N*-溴代酰胺、过氧酸[8]、过氧化氢[9]等作为氧化剂使仲醇氧化为酮。使用的催化剂可以是溴化钠[8]、铂络合物[9]、钌络合物[10]、CrO_3[11]、NiO-Al_2O_3[12]。使用氯化铵为配体的铬（Ⅵ）氧化剂 $NH_4Cl \cdot CrO_3$，在 DMF 中对醇类的氧化具有良好的选择性[13]。使用吡啶锑（一种吡啶阳离子）催化剂，仲醇通过溴化氧化得到较高收率的酮[14,15]。

一种仲醇与另一种酮在叔丁氧基铝作用下，仲醇的氢可以转移到另一个羰基化合物的分子上，使仲醇转化为酮，羰基化合物转化为醇[16]。

$$RCHOHR^1 + R^2R^3CO \rightleftharpoons RR^1CO + R^2CHOHR^3$$

在适宜的催化剂作用下，仲醇催化脱氢也是工业上生产酮的一种主要方法。例如由异丙醇脱氢生产丙酮，就是工业上应用的方法。

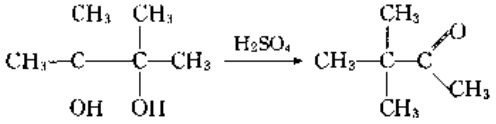
$$RCH(OH)R^1 \xrightarrow{\text{催化剂}} RCOR^1 + H_2$$

(3) 烃类氧化　使用钯类催化剂，烯烃直接氧化得到酮[17,18]。如丙烯氧化可得到丙酮。丁烯氧化得到甲基乙基酮。

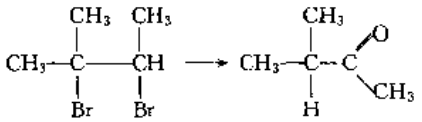
$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[Pd]{O_2} CH_3COCH_3$$

在第Ⅷ族元素的化合物和质子源存在下，共轭双烯与水反应生成酮。例如：1,3-丁二烯与水在 45℃，以钌化合物和 4-甲基苯磺酸为催化剂，进行反应生成甲基乙基酮，收率为 85%[19]。烷烃氧化也能得到酮[20,21]。

(4) α,β-二元醇脱水和二卤化物水解　在酸催化剂作用下，α,β-二元醇脱水生成酮。



α,β-二卤代物酸催化水解也能得到酮。



(5) 由弗里德尔-克拉夫茨（Friedel-Crafts）反应制酮　脂肪族酰氯与乙烯或 α-烯烃发生弗里德尔-克拉夫茨反应可以得到酮。

$$RCOCl + C_2H_4 \longrightarrow RCOCH_2CH_2Cl$$

(6) 炔烃水合　在磷酸、甲酸或乙酸的汞盐作用下，炔烃水合可以制得酮。

$$RC{\equiv}CR^1 \longrightarrow RCOCH_2R^1 + RCH_2COR^1$$

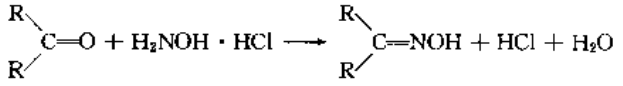
(7) 酰氯（或酸酐）与烷基镉反应得到酮

$$2CH_3COCl + (CH_3CH_2CH_2CH_2)_2Cd \longrightarrow 2CH_3CH_2CH_2CH_2COCH_3 + 2CdCl_2$$

(8) 醇醛缩合　含 α-氢的酮经醇醛缩合得到含有羟基的酮。再经脱水和加氢可以制得碳数较高的酮[22]。

5. 分析方法

利用酮与氨的衍生物，如羟胺、肼、苯肼、氨基脲等进行的特有反应来鉴定酮。酮与羟胺的盐酸盐反应，用标准碱溶液滴定释放出来的酸，可以定量分析酮的含量。



普通的酮类也可以采用气相色谱分析。

6. 安全与毒性

酮类属于普通的化学品。低分子量的饱和脂肪酮（C_3～C_{12}）毒性比较低，二元酮和 α,β-不饱和酮毒性较强。酮对健康有害的影响主要表现在吸入酮类蒸气引起中枢神经系统中毒。低分子量的酮由于饱和蒸气压高，这种作用尤其明显。例如老鼠在 2000～4000cm³/m³ 的酮蒸气的环境中暴露 4h 会造成死亡。即使在低浓度（约 500cm³/m³）的酮蒸气中接触几小时也会刺激眼、鼻和呼吸系统的粘膜。

在一般条件下，饱和脂肪酮化学活性较低，液体酮类一般对皮肤刺激性较小。但是应避免长时间和反复多次与皮肤接触，否则会引起皮炎。某些酮类接触眼睛具有一定的刺激性。

酮类不能口服，偶然少量食入会引起较轻的伤害，但不会造成死亡。

酮类蒸气有特殊气味，一般在 5～25cm³/m³ 的浓度下就能被感觉到，这可以作为一种警告信号，提醒使用者注意安全，及时采取措施，脱离接触。表 7 给出了一些酮的毒性数据。

表 7 酮的毒性

化合物	经口 LD_{50}（鼠类） mg/kg	皮肤渗透 LD_{50}（兔） g/kg	吸入 LD_{50}（鼠类）(4h) cm³/m³	兔子眼睛受伤害程度	空气中最高允许浓度 cm³/m³
丙酮	9750	20	64000	较轻	1000
甲乙酮	3400	13	2000	中等	200
甲基异丙基酮	2572	6.35			200
甲基异丁基酮	2080	>20 (mL/kg)	4000	较轻	100
双丙酮醇	4000	14.5 (mL/kg)		中等	50
甲基正戊基酮	1670	13	4000		100
甲基异戊基酮	4760				50
甲基己基酮	3824				
二乙基酮	2140				200
乙基异丁基酮	2760		2000		50
二异丁基酮	1416～5750	16～20	2000	轻微	25
环戊酮		2.6(皮下注射)			
环己酮	1620	1.0	2000	中等	50
3-丁烯-2-酮	31		7		
亚异丙基丙酮	1120	5.99	1000	中等	25
异佛尔酮	2330	1.5	1840	中等	5
2,3-丁二酮	2710				
2,4-戊二酮	1000	5.0	1000	较轻	
2,5-己二酮	2700		200		
苯乙酮	900	15.9 (mL/kg)	1000	严重	
乙基苯基甲酮	4490		200		
二苯甲酮	>2500	3.5			
二苯基乙二酮	1580				
4,4'-二苯氧基二苯基酮	>5000	>20			

7. 用 途

酮类产品大量地用作溶剂，尽管仍在发展低档溶剂和无溶剂生产工艺，但酮类高、中档溶剂的用途也日益增加，并已大量取代了许多其他溶剂，如氯代烃、芳烃类化合物。低碳数脂肪酮是性能优良的溶剂，由于它们能与水和其他有机溶剂共沸，被广泛用在萃取精馏过程中。芳香酮是制药、香料、树脂、除锈剂、染料等的中间体。

8. 典型的酮

丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等都是化学工业中的重要产品和原料。前 3 种主要用作溶剂，环己酮（见丙酮；甲乙酮；环己醇和环己酮）主要用于生产聚合物，如尼龙 6、尼龙 66 等。此外，双丙酮醇、亚异丙基丙酮和二异丁基酮等在工业上也是比较重要的溶剂。

8.1. 3-甲基-2-丁酮

3-甲基-2-丁酮（3-methyl-2-butanone），又名甲基异丙基酮（methyl *iso*-propyl ketone），分子量 86.13。

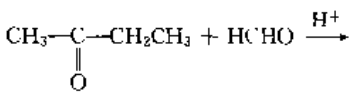
（1）物化性质 3-甲基-2-丁酮是无色液体，具有特有的酮的气味。其他物理性质见表 2。

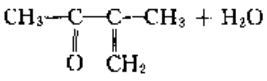
3-甲基-2-丁酮发生缩合反应优先在甲基上进行。它的叔碳原子容易氧化，若用碱催化空气氧化可以得到过氧化物[23]。

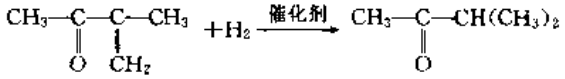
（2）生产方法

a. 2-丁酮与甲醛缩合 2-丁酮与甲醛在钯催化剂存在下，缩合和加氢一步进行，生成 3-甲基-2-丁酮。也可以在强酸性阳离子交换树脂作用下先缩合，然后加氢两

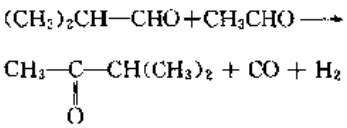
步进行。



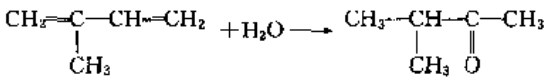




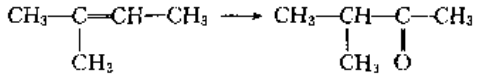
b. 异丁醛与乙醛缩合　在氧化锰-氧化铝催化剂上，异丁醛与乙醛进行气相反应，得到 3-甲基-2-丁酮。也可以用异丁酸和乙酸代替异丁醛和乙醛。



c. 异戊二烯与水加成　在负载在硅胶上的磷酸催化剂作用下，异戊二烯与水在 200℃发生加成反应，生成 3-甲基-2-丁酮。



d. 2-甲基-2-丁烯氧化　在环烷酸铜催化剂存在下，2-甲基-2-丁烯用氧或过氧化氢在 150℃氧化得到 3-甲基-2-丁酮。



e. 由 3-烷基-3-甲基-2-丁酮脱烷基　用含 SiO_2 94.2%，B_2O_3 2.3%的酸性沸石，经 110℃干燥 16h，再经 500℃焙烧 24h，用 $Cu(NO_3)_2$ 浸渍，并经 130℃干燥 2h，在 540℃焙烧 2h，得到含铜量为 3.4%的催化剂。在管式反应器中通入 3-烷基-3-甲基-2-丁酮和氢气，在 350℃反应，得到 3-甲基-2-丁酮。选择性为 97.1%[24]。

f. 转化　由相应的不饱和醇、醚、酯也可以转化为 3-甲基-2-丁酮[25]。

(3) 质量标准和贮存运输　3-甲基-2-丁酮的工业品纯度为>98%。日本的产品质量为：纯度≥99%，色度≤20APHA，密度（20℃）为 0.802～0.806g/cm³，水分≤0.3%，酸度（以乙酸计）≤0.2%[26]。

3-甲基-2-丁酮用碳钢材质的容器贮存和运输。

(4) 用途　3-甲基-2-丁酮主要在医药、染料、除莠剂等生产中用作中间体。也用作合成橡胶助剂，稀土元素的萃取剂等。

8.2.　4-甲基-2-戊酮

4-甲基-2-戊酮(4-methyl-2-pentanone)，又名甲基异丁基酮(methyl isobutyl ketone)，分子量 100.16。

(1) 物理性质　甲基异丁基酮是无色液体。一些物理性质在表 2 中给出，蒸气压性质见图 1。其他物理性质见表 8。

表 8　甲基异丁基酮的物理性质

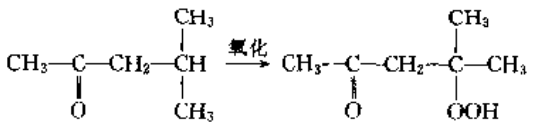
项　目	数　值
液体比热容（20℃），J/(kg·K)	1920
蒸发热（101.3kPa），kJ/mol	35.6
燃烧热（25℃），kJ/mol	3078
表面张力（20℃），mN/m	23.6
临界温度，℃	298
临界压力，MPa	3.3
动力粘度，mPa·s	
0℃	0.80
20℃	0.61
40℃	0.48
在水中溶解度，%	
20℃	1.9
25℃	1.7
水在酮中的溶解度，%	
20℃	1.6
25℃	1.9

甲基异丁基酮不易溶于水，易溶于普通有机溶剂。与水和许多溶剂能形成共沸物。共沸数据见表 6。

(2) 化学性质

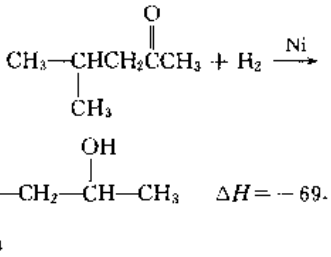
a. 缩合反应　甲基异丁基酮与其他的 α-甲基酮能发生缩合反应，生成 C_9～C_{15}酮。例如与丙酮生成二异丁基酮。两个分子的甲基异丁基酮缩合生成 2,6,8-三甲基-4-壬酮。

b. 氧化　甲基异丁基酮氧化生成甲基异丙基乙二醛。甲基异丁基酮可以发生自氧化反应生成过氧化物。



甲基异丁基酮与水的混合物在空气中直接蒸发时会使液相中的过氧化物浓度增加而发生危险[27]。在酸性催化剂存在下，甲基异丁基酮与 50%浓度的过氧化氢反应可以直接得到过氧化物。

c. 加氢　甲基异丁基酮加氢生成 4-甲基-2-戊醇。典型的加氢条件是，反应温度 100～140℃，压力 1～1.5MPa，使用镍催化剂。

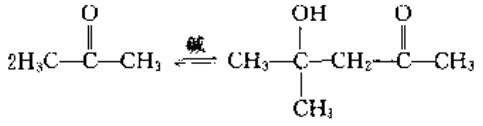


d. 与甲醇反应　在 $Cu\text{-}Al_2O_3$ 催化剂作用下，甲基异丁基酮与甲醇在 275～550℃、101～345kPa 条件下反应，生成乙基异丁基酮。

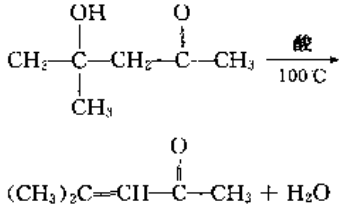
(3) 生产方法　在工业中，主要采用丙酮缩合加氢生产甲基异丁基酮。在由异丙醇脱氢制丙酮过程中，甲基异丁基酮作为副产品得到。

a. 由丙酮生产甲基异丁基酮　丙酮经缩合、脱水和加氢得到甲基异丁基酮，经典的工艺分三步进行。

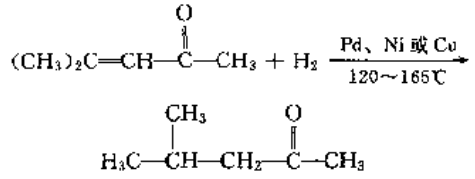
液相缩合



酸催化脱水



选择加氢



第一步反应在碱催化剂存在下进行，这是一个可逆反应。第二步使用酸催化剂，例如硫酸或磷酸，在 90～130℃进行反应。第三步加氢使用的催化剂有镍、钯、铜或镍-铬等。反应可以在液相或气相条件下进行，收率为 93%以上。气相加氢温度为 150～200℃。液相加氢条件为 100～140℃，1～1.5MPa。加氢反应热为 146kJ/mol。

典型的 Hibernia Scholven 三步法流程见图 3[28]。

丙酮和氢氧化钠溶液连续加入丙酮缩合反应器，反应 1h 后基本达到平衡，反应产物用磷酸稳定化处理，通过丙酮塔分离出未反应的丙酮循环使用，由塔釜得到的混合物中含有 80%～90%的双丙酮醇。该物料与更多的磷酸混合后进入脱水反应塔，由反应塔顶得到亚异丙基丙酮，再经过精馏塔分离，由塔顶回收残余的丙酮，塔釜得到 98%～99%含量的亚异丙基丙酮。然后进入加氢精馏塔，在该塔中装有钯催化剂，在 110℃和常压下进行加氢反应，并同时在该塔进行精馏，得到 96%收率的甲基异丁基酮（MIBK）。

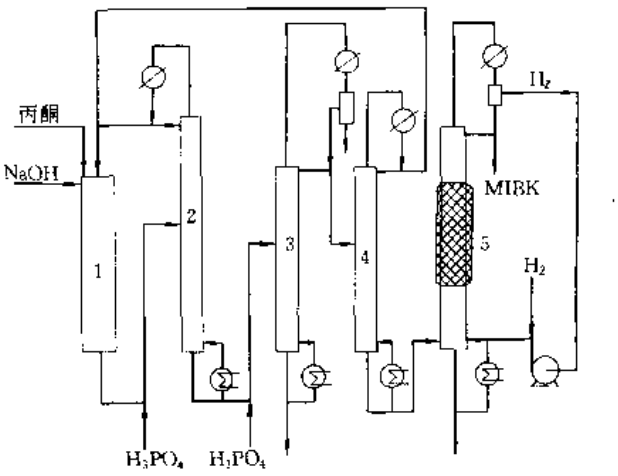
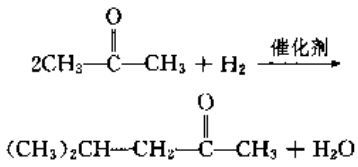


图 3　三步法生产甲基异丁基酮工艺流程图

1—反应器；2—丙酮塔；3—脱水塔；4—亚异丙基丙酮塔；5—加氢塔

也可以把前两步反应在一个单独过程中进行，然后加氢。缩合用催化剂有亚铬酸铜、磷酸锆，加氢用催化剂为负载于氧化铝上的钯，这一过程同时副产 4-甲基-2-戊醇 [108-11-2]。该工艺在工业上尚未采用。

随着新型催化剂的开发进展，丙酮一步加氢法在工业上已经得到应用。丙酮一步加氢法反应式为：



所用的催化剂应具有缩合、脱水、加氢三种功能，如 $Nb\text{-}Pd/Al_2O_3$[29]、$KOH\text{-}Al_2O_3\text{-}Pd$、$Pd/C$[30]、$Mg\text{-}SiO_2\text{-}Pd$、$Zr_3(PO_4)_2$、Cu-Cr、阳离子交换树脂-Pd 等催化剂，这些都能较好地用于丙酮一步法制甲基异丁基酮。反应中，氢气和丙酮进料摩尔比是 0.2～2.0，经预热后进入固定床反应器，操作温度是 80～150℃、压力 5～10MPa，丙酮液空速（LHSV）在 1～$10h^{-1}$之间。丙酮转化率为 30%～40%，甲基异丁基酮选择性>90%。

一步法比三步法的操作压力高，这是一个不利的方面。使用 $TiO_2\text{-}SnO_2\text{-}Ni$ 催化剂可以在 155～270℃，常压条件下进行。一步法的副产物主要是异佛尔酮、二异丁基酮、亚异丙基丙酮。

联邦德国维巴（Veba-Chemie）公司在 1968 年开始采用一步法生产甲基异丁基酮。该工艺流程见图 4。

氢气和丙酮（摩尔比=1.7）经预热后进入固定床反应器，进口温度 80℃，出口温度通过循环氢量控制在 135℃，反应压力 6.1MPa，丙酮液空速为 1.0。反应物经

冷凝至 50～60℃，经气液分离，氢气循环使用，液体再经过四个精馏塔依次分离出甲基戊烷、丙酮、水-异丙醇和重组分，得到甲基异丁基酮产品。

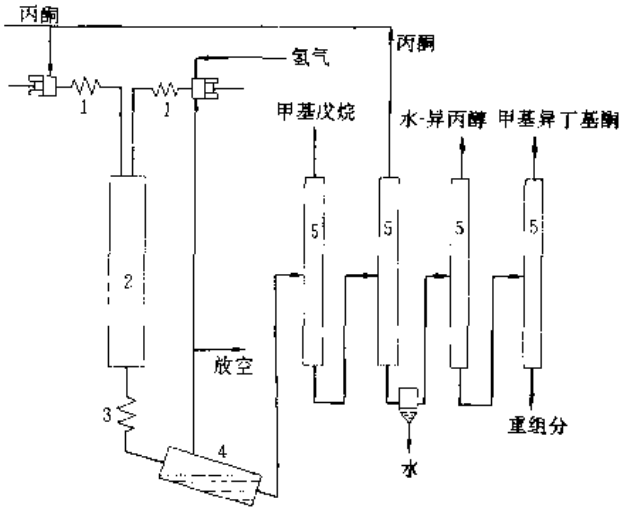


图 4　一步法生产甲基异丁基酮工艺流程图
1—预热器；2—反应器；3—冷凝器；4—分离器；5—精馏塔

用三乙氧基十八烷基硅烷处理过的氢氧化锆和钯作为催化剂。一步法丙酮单程转化率为 27.0%，选择性为 94.9%[31]。若用 Pd/KHZSM-5 分子筛为催化剂，在 250℃、约 0.1MPa 的条件下，丙酮转化率为 45.3%，甲基异丁基酮的选择性为 67.8%[32,33]。

日本专利报道使用 Pd/ZSM-5 类催化剂一步法制甲基异丁基酮的工艺，在管式反应器内装入 Pd/CsHZSM-5 分子筛催化剂，原料丙酮和氢气摩尔比为 1∶1、液空速为 $2h^{-1}$，在 250℃、0.1MPa 条件下反应，丙酮单程转化率达到 41.9%，甲基异丁基酮的选择性为 82.4%[34]。用负载钯的离子交换树脂催化剂，在 150℃、2MPa 的条件下反应，丙酮单程转化率为 43%，选择性为 88.8%[35]。

控制原料丙酮中的水含量可以提高反应的选择性。例如，使用 Pd-NbO 催化剂，控制丙酮的水含量为 0.1%，反应 10h，可以使甲基异丁基酮的选择性达到 93.5%，丙酮转化率为 41.8%。若丙酮中含有 2.4%的水，相应的选择性和转化率分别是 87.9%和 30.6%[36]。

以丙酮、一氧化碳和氢气为原料，使用 Cu/Al_2O_3 催化剂，在 180℃的条件下反应 0.5h，丙酮单程转化率为 36.7%，生成 75.9%的甲基异丁基酮，其余的副产物主要是二异丁基酮（8.4%）、苯基化氧（7.9%）、异丙醇（7.8%）及少量其他杂质[37]。

b. 异丙醇法[38]　在异丙醇脱氢生产丙酮过程中，因异丙醇气相缩合可以副产甲基异丁基酮。

（4）质量标准和贮存运输　甲基异丁基酮产品质量一般要求纯度＞99%。典型的质量标准为：含量＞99%，水分≤0.1%，色度≤10APHA，不挥发物≤0.002%，沸程 114～117℃，酸量（以乙酸计）≤0.002%[3,26]。

甲基异丁基酮与空气、光、热和重金属接触会引起自氧化，与强酸和碱性介质接触会引起缩合，所以在贮存过程中应避免与上述物质接触。它对金属几乎不腐蚀，可以用碳钢设备贮存和运输。

（5）毒性　甲基异丁基酮是一种具有麻醉作用的化学品，并有非常明显的累积毒性。吸入它的蒸气会刺激眼粘膜和鼻粘膜。在高浓度的气体中暴露会引起麻醉。毒性数据见表 7。

（6）用途　甲基异丁基酮与许多有机溶剂是互溶的，在许多方面都是优良的溶剂，如用作乙烯树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、苯甲基纤维素、乙基纤维素、硝酸纤维素、松香、橡胶等的溶剂，在印刷工业中用作颜料的溶剂，也用作 DDT、除虫菊酯、粘合剂、橡胶粘接剂等的溶剂。

甲基异丁基酮也是一种多用途的萃取剂，如生产抗菌素过程中提纯、生产润滑油时从石油中脱蜡，也用于提纯妥尔油、硬脂酸和丁醇。也用作变性酒精的组分。

甲基异丁基酮用于从金属盐的混合溶液中分离一些稀有金属，具有很好的效果。如从铀中分离钚，从钽中分离铌，从铪中分离锆。

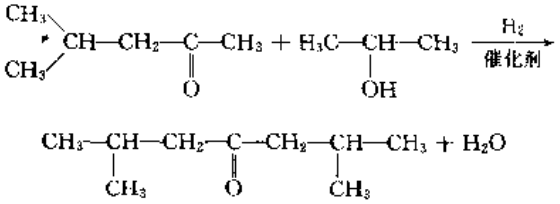
甲基异丁基酮在有机合成中应用较少，通过加氢可以生产 4-甲基-2-戊醇。甲基异丁基酮的过氧化物作为聚合物的母体、增加不饱和聚酯树脂的硬度等方面也有一些应用。

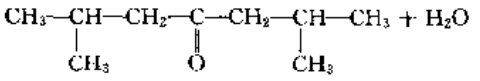
8.3.　2,6-二甲基-4-庚酮

2,6-二甲基-4-庚酮（2,6-dimethyl-4-heptanone），又名二异丁基酮（diisobutyl ketone），分子量 142.24。

（1）物化性质　二异丁基酮是无色液体，具有类似于薄荷油的气味。物理性质和蒸气压分别见表 2 和图 2。其他物理性质为：比热容（15℃）2.1kJ/（kg·K），蒸发热 295.4kJ/kg，表面张力（20℃）24.09mN/m[39]。

（2）生产方法　工业上一般由生产丙酮的副产物得到二异丁基酮。也可以由丙酮经酸催化缩合得到的佛尔酮，再经加氢制得，或由异丙醇与甲基异丁基酮加氢缩合或还原缩合得到。





异戊酸在重金属盐存在下分解也能得到二异丁基酮。

（3）贮存运输　二异丁基酮对金属几乎无腐蚀作用，可以用铁、铜、铝、低碳钢等材质的设备或容器贮存和运输。

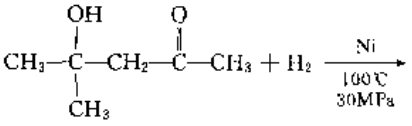
（4）用途　二异丁基酮对醋酸纤维素、硝基纤维素、乙烯基树脂、蜡、天然树脂、橡胶等有较好的溶解性能，主要用作涂料、染料和粘合剂的溶剂。它也是有机溶胶的优良分散剂。由于它的蒸发速率慢，在硝基纤维漆和乙烯基漆中作为一种高沸点溶剂以控制清漆的蒸发速度。在重结晶处理有机化合物过程中用作萃取剂和溶剂。用作润滑油的脱蜡剂以及用于分离钽和铌的溶剂。亦可作为有机合成的原料，如催化加氢制得2,6-二甲基-4-庚醇。

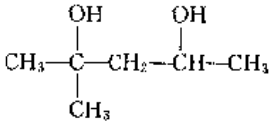
8.4.　4-羟基-4-甲基-2-戊酮

4-羟基-4-甲基-2-戊酮（4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone），又名双丙酮醇（diacetone alcohol），分子量116.16。

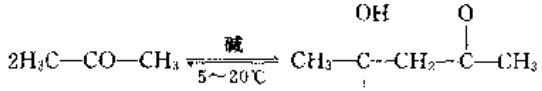
（1）物理化学性质　双丙酮醇是无色液体，有轻微的气味。它的物理性质和蒸气压分别见表1和图1。其他物理性质：比热容15℃为2.0kJ/（kg·K），20℃为1.88kJ/（kg·K）；燃烧热36000kJ/kg，蒸发热464.7kJ/kg。双丙酮醇与水和极性有机溶剂完全互溶，具有独特的溶解性能和润湿性能。

双丙酮醇分子中同时含有羟基和羰基，它可以发生这两种基团所特有的反应。发生氧化反应生成1-乙酰基-2-甲基-1,2-环氧丙烷，加氢生成己二醇。





（2）生产方法　双丙酮醇由丙酮在碱催化剂存在下进行缩合得到。



$\Delta H=-14.6kJ/mol$

这是一可逆反应，属于平衡控制过程，低温有利于生成产物，达到较高的转化率。但低温反应速度慢。在工业生产中，既要考虑转化率，又要保证一定的反应速度。一般在5～20℃，使用固体碱催化剂在釜式反应器中进行。常用的催化剂有：氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化钡[40,41]、阴离子交换树脂等。催化剂可以是多孔固体，也可以将其负载在氧化铝上。一般采用串级反应器，按一定的温度序列进行反应。第一个反应器在约25℃的温度下反应，以便容易移出反应热。后面的反应器可以在较低的温度下进行，最后一个反应器在0℃进行。在反应后的粗产品中，含有一些碱和丙酮，首先用磷酸中和，然后经汽提分离过量的丙酮，经干燥后循环使用，再经真空精馏后得到纯度＞99%的产品。

在工业生产中，不易得到高收率和高纯度的双丙酮醇，因为它可以转化为丙酮和苯基化氧。另外，它可以自身缩合或与苯基化氧缩合生成高分子量的产物，从而降低收率。

反应后得到的粗品在精馏前用二元酸（如邻苯二甲酸酐）中和，能抑制分解成丙酮和脱水成苯基化氧的反应，以提高收率。

碱性较强的金属或含水金属氧化物是丙酮缩合制双丙酮醇常用的催化剂[42]。这类催化剂在使用前应用热水活化，当活性降低时，可以再生。例如用粘合剂把氢氧化钙粘结成块，再磨碎，在悬浮床反应器中，用180℃、0.95MPa的纯水处理4h，得到活化型催化剂。然后在搅拌釜中加入10g催化剂和100g丙酮，在-15℃反应1h，得到12.8%的双丙酮醇。若是用100℃、0.1MPa的热水处理20h，得到10.7%的双丙酮醇。若在连续过程中使用这种催化剂，在液空速3.0h^{-1}条件下，随着使用时间的延长，催化剂活性和选择性下降，直到双丙酮醇浓度降至6%时，需再生，再生使用140℃的热水加热处理6h即可，再重新使用可以使双丙酮醇浓度提高到11.02%[43]。华东理工大学研制出的新型催化剂，具有较好的性能，在10℃反应4～5h，双丙酮醇单程得率达到18.8%～20.3%[44]。

阴离子交换树脂对丙酮缩合制双丙酮醇也是一种较好的催化剂。例如用强碱性阴离子交换树脂Lewait MP500或M500作为催化剂，可以得到较好的结果[45]。阴离子交换树脂催化丙酮缩合制双丙酮醇的反应是一个2～1级的可逆反应，正、逆反应的活化能分别是35.79kJ/mol和62.49kJ/mol[46]。

（3）质量标准和贮存运输　双丙酮醇产品纯度一般在98%以上。法国的产品质量规格为：纯度≥99%，色度≤25APHA，密度（20℃）0.937～0.940g/cm^3，水分≤0.2%，酸度（以乙酸计）≤0.01%[47]。日本三菱化成公司的产品规格为：纯度≥98%，色度≤50APHA，密度（20℃）0.938～0.942g/cm^3，水分≤0.5%，沸程140～172℃，游离酸（以乙酸计）≤0.2%[47]。

双丙酮醇对金属几乎没有腐蚀性，可以用铁、铝、低碳钢材质的设备和容器贮存和运输。

（4）毒性　高浓度的双丙酮醇蒸气具有麻醉性，对粘膜有刺激作用。在对动物的实验中发现对肾、肝有损伤作用，同时还出现贫血等症状。毒性数据见表7。

（5）用途　双丙酮醇具有高沸点、低结晶点、低蒸气压、优良的化学稳定性及优良的溶解性能等特点，在工

业中具有一些特有的用途。在水力制动的流体中被用作润滑剂和粘滞性调节剂。在涂料的热喷漆过程中，被用作高沸点溶剂。它也用作脂肪、油类、蜡、树脂、醋酸纤维素等的溶剂。

8.5. 烯酮及乙烯酮

烯酮（ketenes）是不饱和酮，结构通式是 $\begin{matrix}R^1\\ \\R^2\end{matrix}\!\!>C{=}C{=}O$，$R^1$、$R^2$ 可为氢原子、烷基、芳基或其他取代基团。按取代基团的不同，烯酮分为醛式烯酮和酮式烯酮。$RCH{=}C{=}O$ 为醛式烯酮，$RR^1C{=}C{=}O$ 为酮式烯酮。二者在制备方法上差别较大。二氧化三碳也属于该类化合物（$O{=}C{=}C{=}C{=}O$）。

1905年，施陶丁格（H. Staudiger）制备出了二苯基烯酮，1906年 Diel 发现了二氧化三碳。乙烯酮是最简单、也是最重要的烯酮。

（1）物理性质　烯酮取代基的类型和数目不同，它们的物理性质有明显的差异。乙烯酮和二氧化三碳是无色气体，其他的醛式烯酮是无色液体。酮式烯酮中的二烷基烯酮是黄色液体，二芳基烯酮颜色略深。

烯酮易溶于惰性的有机溶剂，如烃、氯代烃、醚、酯等。在极性溶剂中，如乙腈、硝基苯、二甲基甲酰胺、二乙基亚砜。它容易发生二聚。重要烯酮的物理性质见表9。

表9　重要烯酮的物理性质

名　称	分　子　式	熔点 ℃	沸点 ℃
乙烯酮	$CH_2{=}C{=}O$	−134	−41
甲基乙烯酮	$CH_3CH{=}C{=}O$	−6	79～80 (98.1kPa)
二甲基乙烯酮	$(CH_3)_2C{=}C{=}O$	−97	34
乙基丁基乙烯酮	$(C_2H_5)(C_4H_9)C{=}C{=}O$		145
甲基苯基乙烯酮	$(CH_3)(C_6H_5)C{=}C{=}O$	−7	76(1.87kPa)
二苯基乙烯酮	$(C_6H_5)_2C{=}C{=}O$		120 (0.47kPa)
二氧化三碳	$O{=}C{=}C{=}C{=}O$	−111	6.8

乙烯酮是具有特殊气味的气体，溶于乙醚、丙酮。它的性质非常活泼，不易贮存，即使在低温下，与空气接触也能生成爆炸性的过氧化物。

乙烯酮的气体热容-温度关联式（在298～1000K）为[13]：

$$C_p^{\ominus} = (4.739727 + 0.03238036T - 25.15675 \times 10^{-6}T^2 + 8.296552 \times 10^{-9}T^3) \times 4.184 J/(mol \cdot K)$$

平均偏差0.0671%。

（2）化学性质　烯酮与含有活泼氢的化合物发生加成反应，在分子中引入乙酰基，生成乙酸及其衍生物。它是生能优良的乙酰化剂。

$$RR_1C{=}C{=}O + HA \longrightarrow RR_1CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}A$$

乙烯酮与水、乙醇、乙酸、卤化氢、氨（或胺）反应分别生成乙酸、乙酸乙酯、乙酸酐、乙酰卤、乙酰胺。烯酮与胺的反应既迅速又能定量进行，常用作定量分析烯酮的方法。

乙烯酮与氢化氰进行气相加成生成丙酮腈，丙酮腈二聚或乙酰化生成2-乙酸基丙烯腈。

$$CH_2{=}C{=}O + HCN \longrightarrow CH_3COCN$$

$$CH_3COCN \rightleftharpoons CH_2{=}C(OH)CN$$

$$CH_2{=}C(OH)CN + CH_2{=}C{=}O \longrightarrow CH_2{=}C(OOCCH_3)CN$$

烯酮与其他羰基化合物也可以发生反应，如与丙酮在酸性催化剂作用下发生反应生成乙酸异丙烯酯。

$$CH_2{=}C{=}O + CH_3COCH_3 \xrightarrow{H^+} CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$$

在酸性催化剂作用下，烯酮与酰卤、缩醛原酸酯等也能发生类似的加成反应。

烯酮与含有亲核的C═C、C═O、C≡N键的化合物可以发生1,2-环加成反应。如乙烯酮自二聚生成二乙烯酮。

$$2CH_2{=}C{=}O \longrightarrow H_2C{=}\underset{\underset{\textstyle\diagdown\!\!\diagup}{}}{C}{-}CH_2{-}C{=}O$$

单烷基烯酮二聚后还可以继续与烯酮反应生成多聚体。

与烯酮能发生加成反应的含有上述双键和叁键的化合物很多，如烯胺、乙烯基醚、烯烃、异氰酸酯、异氰化物、偶氮化物、亚硝基化物、亚胺类化物、乙炔、乙炔基醚、氨基乙烯基酮、邻醌类等。

（3）生产方法

a. 高温裂解法　乙酸高温裂解是生产乙烯酮的主要方法。

$$CH_3COOH \xrightarrow[(C_2H_5O)_3PO_4]{700℃} CH_2{=}C{=}O + H_2O$$

丙酮高温热解也能制得乙烯酮。

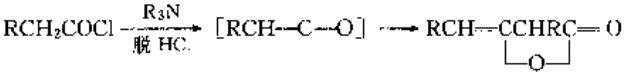
$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{700\sim800℃} CH_2{=}C{=}O + CH_4$$

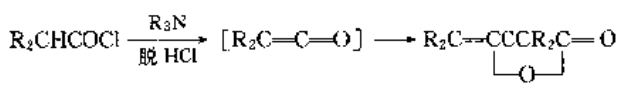
由乙酸酐或二乙烯酮热裂解能得到纯度大于99%的乙烯酮。

由丙酸热裂解能制得甲基乙烯酮。由异丁酸酐或四甲基-1,3-环丁二酮热解可制得二甲基乙烯酮。

热解法不适于制取分子量较高的烯酮。

b. 由消去反应制烯酮 高碳数的乙烯酮同系物和带有其他官能团的乙烯酮衍生物，可由消去反应取得。如由酰氯消去氯化氢即可以得到烯酮。





该方法只有在生成单烯酮时反应非常迅速，不会生成太多的二聚物时，才能用于制造烯酮。

c. 由脱羧反应制烯酮 二烷基丙二酸酐在200℃脱羧可以得到二烷基烯酮。

二烷基丙二酸与酸酐一起脱水，分离出中间产品后，继续在碱性催化剂作用下进行低温分解，也可以制得二烷基烯酮。

(4) 贮存运输 烯酮的性质非常活泼，不易贮存，在贮存过程中应作为有危险性的化合物处理。

(5) 毒性[3] 乙烯酮是有较强刺激性的气体，有特殊的臭味，它的毒性很大，长时间吸入的危险性与光气类似，会直接损害人的眼、鼻、咽喉、肺部和皮肤。

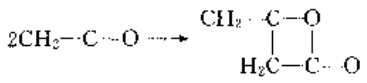
美国政府工业卫生会议（1980年）规定，工作环境中烯酮的最高允许浓度为 0.5cm³/m³。短时间接触（15min）的允许浓度是 1.5cm³/m³。瞬间致死浓度是 25cm³/m³。与烯酮接触时，必须戴安全眼镜、橡皮手套和防毒面具。

低分子量二烷基烯酮易生成爆炸性过氧化物。醛式烯酮不容易进行这个反应。二芳基烯酮可以氧化，但不生成危险性大的过氧化物。

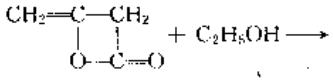
(6) 用途 烯酮中最有工业应用价值的是乙烯酮，其主要用于生产乙酐，其余用于生产乙酰乙酸乙酯、β-丙酸内酯、山梨酸、维生素A、香料等。

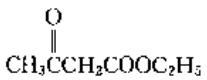
(7) 衍生物

a. 二乙烯酮 控制适当的反应条件，乙烯酮聚合生成二聚体，即二乙烯酮。



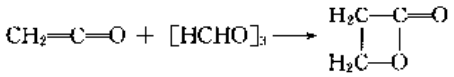
二乙烯酮是液体，沸点127℃。它具有不饱和内酯的结构，是一个具有高活性的中间体。在染料、医药等方面有比较重要的用途。它也用于有机合成中，例如在工业生产中，二乙烯酮与乙醇在酸催化下生产乙酰乙酸乙酯。





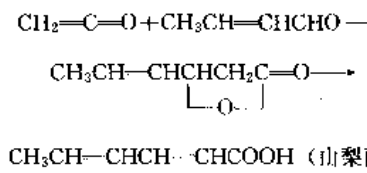
乙酰乙酸乙酯也是一个重要的有机合成中间体，用于生产偶氮黄色颜料，也用于制药，如生产维生素B、退热剂、止痛剂、氨基比林等。

b. β-丙酸内酯 烯酮与三聚甲醛反应生成β-丙酸内酯。



β-丙酸内酯用于生产丙烯酸和丙烯酸酯。

c. 山梨酸 乙烯酮与2-丁烯醛（巴豆醛）反应生成山梨酸。



山梨酸在食品工业中用作杀菌剂。

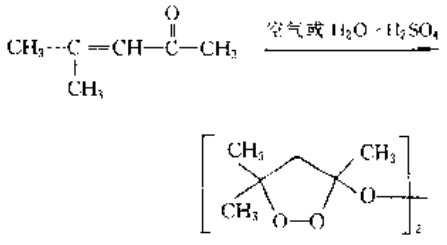
8.6. 4-甲基-4-戊烯-2-酮

4-甲基-4-戊烯-2-酮(4-methyl-4-pentene-2-one)，又名菜基化氧（mesityl oxide）、亚异丙基丙酮。分子量98.15。

(1) 物理性质 亚异丙基丙酮（菜基化氧）是一种重要的不饱和酮，是无色的油状液体，略带有令人不愉快的气味，它的物理性质和蒸气压性质分别见表2和图2。其他物理性质为：比热容 2.18kJ/（kg·K），蒸发热 360kJ/kg，略溶于水，能与多种有机溶剂混溶。

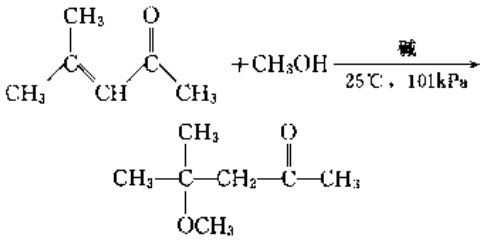
(2) 化学性质

a. 氧化 亚异丙基丙酮长时间暴露在空气中会生成爆炸性过氧化物——双（3,5,5-三甲基-1,2-二氧杂环戊基）-3-过氧化物。由过氧化氢、硫酸和菜基化氧的混合物反应可以得到45%收率的这种过氧化物。在蒸馏过程中，若长期与空气接触，生成过氧化物会产生爆炸。

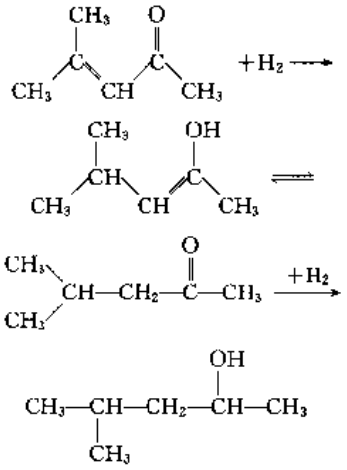


b. 加氢 亚异丙基丙酮可以在C=C双键上进行选择加氢得到4-甲基-2-戊酮。

c. 加成 亚异丙基丙酮可以进行普通的加成反应。与甲醇加成生成4-甲氧基-4-甲基-2-戊酮。

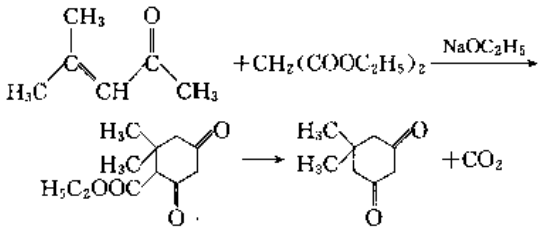


与 H_2 加成得到甲基异丁基酮，再进一步加氢得到甲基异丁基醇。



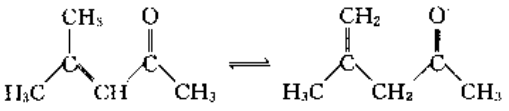
亚异丙基丙酮与双烯类化合物可以进行迪尔斯-阿德耳（Diels-Alder）双烯合成反应，如与2,3-二甲基丁二烯反应生成1,2,4,4-四甲基-5-乙酰基环己烯。

d. 缩合反应　亚异丙基丙酮能进行多种缩合反应生成碳环或杂环化合物。例如，在氧化钡或氧化钙催化剂作用下，亚异丙基丙酮自缩合生成1-乙酰基-2,4,6,6-四甲基-1,3-环己二烯和异佛尔酮。亚异丙基丙酮与丙二酸二乙酯反应生成5,5-二甲基-1,3-环己二酮，该产物用于醛类的分析试剂。



亚异丙基丙酮的羰基不太活泼，与醛发生醇醛缩合反应时在 CH_3CO— 基团上进行。例如与苯甲醛反应生成 $(CH_3)_2C{=}CHCOCH{=}CHC_6H_5$。

e. 异构化　亚异丙基丙酮是 α,β-共轭双键结构，在酸或碱作用下异构化为非共轭结构。



在平衡状态下，混合物中含有91%的亚异丙基丙酮和9%的异构体。商品的亚异丙基丙酮含有0.5%～20%的非共轭异构体。

(3) 生产方法　在二步法和三步法生产甲基异丁基酮的过程中，亚异丙基丙酮作为中间产物被得到［参见8.2.(4-甲基-2-戊酮)的生产方法］[48]。在酸性催化剂存在下，双丙酮醇在100～120℃、101kPa条件下液相脱水制得亚异丙基丙酮。所用催化剂为稀磷酸和稀硫酸，收率达到92%以上。脱水得到的粗产品经共沸精馏得到比较纯的产品。若使用磷酸或多磷酸为催化剂，双丙酮醇在100℃反应1h，生成的产物中含亚异丙基丙酮76%，双丙酮醇转化率达到93%[49]。由双丙酮醇合成苯基化氧的不同工艺技术见参考文献［50］。

丙酮直接一步缩合也能得到亚异丙基丙酮，所用的催化剂有：磷酸盐、负载在硅胶上的磷酸、阴离子交换树脂、氧化铝、氧化锌等。但一步法的转化率和选择性较低，副产物主要是佛尔酮、苯、异佛尔酮、2,2,4,4-四甲基-γ-吡喃酮。该方法尚未实现工业化。

使用Sn、Fe、Ce、Ti、Zr、Hf、Ta、Cr的氧化物或氢氧化物作为催化剂，可以使丙酮一步缩合脱水得到亚异丙基丙酮。如用 Fe_2O_3 作为催化剂，在150℃条件下，反应1h，丙酮转化率为15.2%，亚异丙基丙酮选择性为92.9%[51]。若用 $Ce(OH)_4$ 为催化剂，则丙酮的转化率为18.2%，亚异丙基丙酮的选择性为87.4%[52]。

(4) 贮存和运输　亚异丙基丙酮对金属无腐蚀作用。可以用铁、铝、低碳钢材质的设备和容器贮存和运输。因为它具有很强的溶解能力，在选用封闭物或垫圈时应特别注意。

(5) 毒性及安全　亚异丙基丙酮具有较强的毒性。高浓度的蒸气有麻醉作用。在达到空气中最高允许浓度（$25cm^3/m^3$）之前，它的气味和蒸气就明显引起眼睛、鼻子、咽喉刺激和不适的感觉。在动物实验中，在浓度为 $5000cm^3/m^3$ 的空气中暴露30～60min就会危及生命。连续多次与其接触会引起皮炎。

(6) 用途　亚异丙基丙酮是一种重要的有机合成中间体，大量用于生产甲基异丁基酮，其余的用于制药、生产杀虫剂、溶剂、干洗油、聚乙烯醇缩乙醛树脂的增塑剂。它还是硝化纤维、氯乙烯-醋酸乙烯树脂、油漆等的优良溶剂。它还用于萃取钍、铀等锕系元素，以及矿石浮选等。

8.7. 脂环酮

(1) 物化性质　脂环酮一般是无色液体。沸点随分子量的增加而升高。物理性质见表4。环己酮是最重要的脂环酮。

脂环酮的化学性质与环的大小有关，低级环酮的羰基较为活泼，可以发生加成反应。C_8 以上的高级环酮反应活性较差。

(2) 生产方法

a. 环烯氧化制脂环酮　在 $PdCl_2$、$CuCl_2$ 催化剂存在

下，环烯烃氧化可以制得脂环酮。如环戊烯氧化制得环戊酮，环己烯氧化可以得到环己酮[53]。环戊烯氧化是生产环戊酮的一种主要方法。例如用 $PdCl_2$-$FeCl_3$ 为催化剂，用 O_2 氧化环戊烯，当转化率为50%时，环戊酮选择性达到90%[54]。用 $PdCl_2$-$AcNMe_2$ 为催化剂，在30℃用 O_2 对环戊烯氧化8h，转化率为30%，选择性为65%[55]。在环己烷溶剂中，用5% Pd/Al_2O_3 的负载型催化剂，在70℃温度下处理环戊烯1h，转化率达到92.2%，得到环戊酮58.3%（摩尔），环戊醇32.1%（摩尔）[56]。可以使用的催化剂还有 $PdCl_2$-$CuCl_2$[57]、Pd/C-$CuCl_2$[58]、$Pd(PhCN)_2Cl_2$[59]。

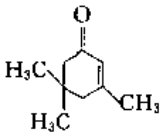
b. 脂肪族二元羧酸脱羧环化　脂肪族二元羧酸在催化剂作用下脱羧环化得到脂环酮。己二酸在分子筛作用下，在350℃进行液相反应得到环戊酮。用10% NaH_2PO_4 和90%的硅酸在360℃混合加热得到的催化剂，在400℃用于己二酸脱羧环化，以87.3%的收率得到环戊酮[60]。己二酸二甲酯在分子筛作用下，在350℃反应24h，以88.3%的选择性得到环戊酮[61]。

c. 由环烷烃或脂环醇氧化　由环己烷或环己醇氧化是目前工业上生产环己酮的主要方法。用过氧化氢氧化环戊烷、环辛烷可以分别得到环戊酮和环辛酮[62]。

（3）用途　脂环酮是有机合成的中间体。如环戊酮用于合成药物、茉莉酮、环戊胺等。环己酮是有机化学工业中的重要中间体，大量地用于生产尼龙6和尼龙66。环庚酮也用于生产药物等。脂环酮也用作一些特殊用途的溶剂。

8.8. 3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮

3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮（3,5,5-trimethy-2-cyclohexe-1-one），又名异佛尔酮（isophorone），分子式 $C_9H_{14}O$，结构式如下：

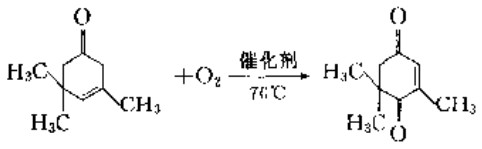


（1）物理性质　异佛尔酮是一种无色的、挥发性液体，略有类似于樟脑的气味。它通常含有1%～3%的 β-异佛尔酮的异构体（3,5,5-三甲基-3-环己烯-1-酮）。异佛尔酮微溶于水，溶于脂肪烃、芳烃、酯、酮、醇、酯、醚，能同多种硝基纤维溶剂混溶。物理性质和蒸气压性质分别见表4和图1。

（2）化学性质

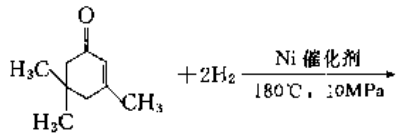
a. 氧化　异佛尔酮与过氧化氢反应生成2,3-环氧-3,5,5-三甲基环己酮。后者与空气长时间接触时能生成具有危险性的过氧化物。

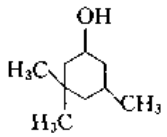
β-异构体氧化生成2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮。



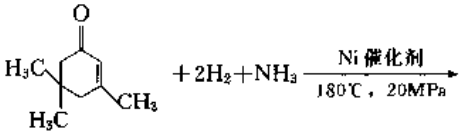
α-异构体在磷钼酸催化剂存在下，在100℃氧化也能得到1,4-二酮。进一步氧化也可以生成三甲基己二酸。

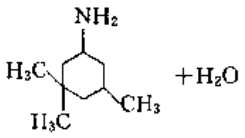
b. 加氢　异佛尔酮可以在C═C双键选择加氢，也可以完全加氢。双键加氢生成3,3,5-三甲基环己酮，完全加氢生成3,3,5-三甲基环己醇。



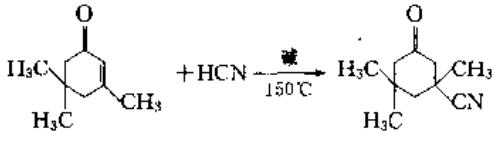


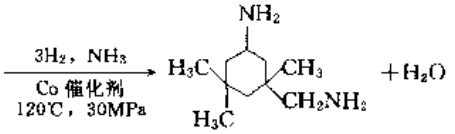
c. 氨化　在Ni催化剂存在下，异佛尔酮还原氨化得到90%收率的3,3,5-三甲基环己基胺。





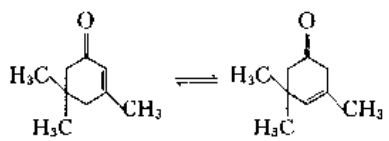
与氰化氢进行1,4-加成，然后还原胺化也得到胺。



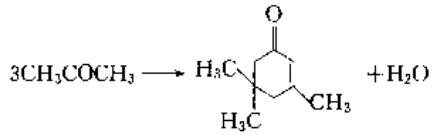


得到的二胺用光气处理得到二异氰酸酯的衍生物。

d. 异构化　在对苯二磺酸或己二酸存在下，α-异佛尔酮可以异构化为 β-异佛尔酮。



（3）生产方法　在工业生产中，异佛尔酮主要是由丙酮在碱性条件下缩合得到。



在 200℃、3.6MPa 条件下，丙酮进行液相缩合，分离出未反应的丙酮，再对副产物进行水解，得到异佛尔酮。常用氢氧化钾为缩合剂。反应过程中加入水，一是作为溶剂，另外也是为了对一些副产物进行水解，使其转化为异佛尔酮。如亚异丙基丙酮、木糖酮、C_{15}、C_{18}和 C_{24}酮、佛尔酮和 1,3,5-三甲基苯水解都可以转化成异佛尔酮。在氢氧化钠和氧化铝催化剂作用下，在 175℃和 930kPa 条件下，这一过程的丙酮单程转化率为 6%～10%，异佛尔酮的总收率为 70%。

丙酮气相缩合也能得到异佛尔酮，气相缩合的条件是 300～400℃，用金属氧化物催化剂，液空速（LHSV）0.5h $^{-1}$，可以得到 50%收率的异佛尔酮。

(4) 贮存运输和质量标准　异佛尔酮对金属几乎无腐蚀作用，铁、铜、铝、低碳钢等材质的设备和容器都能用于贮存和运输。

德国和日本大赛珞化学工业公司的异佛尔酮产品质量标准见表 10[26]。

表 10　异佛尔酮产品质量标准

项　　目	德　　国	日本大赛珞化学工业公司
外观		透明液体
颜色	无色或微黄色	
纯度,%(重量)		≥99
密度(20℃),g/cm^3	0.918～0.923	0.921～0.923
酸度(以乙酸计),%	≤0.01	≤0.01
馏程,℃	210～216	
初沸点		≥210
干点		≤218
水分,%	≤0.1	≤0.1
粘度(20℃),mPa·s(cP)	2.6	
色度,APHA		≤100
折射率 n_D^{20}	1.4775	
闪点(开杯),℃	96	

(5) 毒性　异佛尔酮蒸气的毒性比低级饱和脂肪酮和萘基化氧的毒性强，是酮类中毒性较大的化合物。主要使肾中毒，产生刺激和麻醉作用。也能使角膜变得不透明，甚至坏死。在动物实验中，被试动物往往因麻醉而死亡。当空气中异佛尔酮的浓度达到 25cm^3/m^3 时，对人有刺激作用。其他毒性数据见表 7。

(6) 用途　异佛尔酮是一种比较重要的有机化工原料，可以通过氧化、加氢、胺化等反应得到多种有机化工产品。

异佛尔酮也是一种重要的溶剂，大量用于天然和合成树脂、聚合物、蜡、脂肪、油等的溶剂。但不能用于溶解聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚氨酯、聚脲、聚碳酸酯、聚丙烯腈、二醋酸纤维素。它也用于涂料、油墨、蜡纸糊的制造以及精制合成树脂的稀释剂。

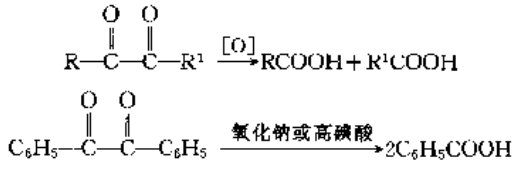
8.9.　α-二酮和 2,3-丁二酮

α-二酮也称为 1,2-二酮，含有二个相邻的羰基，结构通式为 R—CO—CO—R^1，2,3-丁二酮是一种典型的 α-二酮。2,3-丁二酮分子量 86.09。

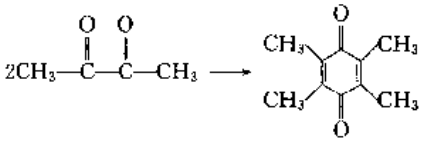
(1) 物理性质　脂肪族 α-二酮一般是黄色液体，具有强烈的刺激性气味，但稀释时有甜味。沸点随分子量的增加而升高。带有支链的脂肪族 α-二酮比相应直链 α-二酮的沸点低。芳香族 α-二酮和环二酮大多数是黄色液体，具有较轻微的刺激性气味。它们的物理性质见表 5。

(2) 化学性质　α-二酮具有酮类的普通化学性质。此外，由于两个羰基处于邻位，它们还能进行一些特有的化学反应。

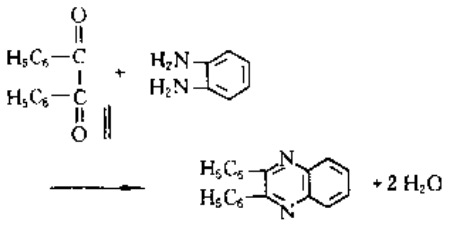
a. 氧化　α-二酮氧化时，连接两个羰基的 C—C 键断裂生成二种相应的羧酸。如二苯基乙二酮氧化生成苯甲酸。



b. 缩合　2,3-丁二酮容易自缩合生成醌型结构的化合物。



二苯基乙二酮与含有甲基或亚甲基的酮发生缩合反应生成二酰基苯乙烯或羟基环戊酮。与芳香族邻二胺缩合生成芳香族杂环吡嗪环。如二苯基乙二酮与邻苯二胺缩合生成 2,3-二苯基喹喔啉的结晶。



在二元酮中，这是 α-二酮的特有反应，其他二元酮不能发生这一反应。用此反应可以鉴定 α-二酮，或用于

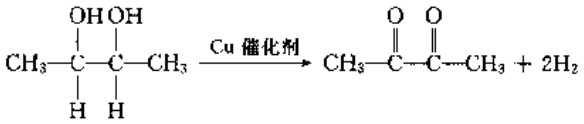
与其他二酮分离。

c. 其他反应 α-二酮还可以进行烷基化、酰基化、重排等反应。

(3) 生产方法 在自然界中存在有少量的α-二酮，如在黄油和植物油（如柠檬果实的油）中含有2,3-丁二酮。

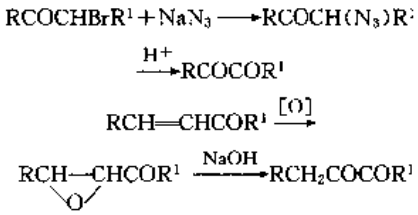
a. 由相应的酮或α-羟基酮氧化 含有邻位甲基或亚甲基的单酮在二氧化硒、硝酸、四氧化二氮存在下，或用铅、锰、铁、钒等催化剂进行氧化可以制得α-二酮。如2-丁酮在铜催化剂作用下，在300℃氧化生成2,3-丁二酮，收率约60%。α-羟基酮中的羟基也能氧化生成α-二酮，这是制造芳香族和杂环二酮的重要方法。

b. 邻位的α-二醇脱氢 邻位的二元醇脱氢也是制取α-二酮的一种重要方法。用负载于硅胶上的铜作为催化剂，2,3-丁二醇在空气中脱氢是工业上生产2,3-丁二酮的一种重要方法。



c. 缩合法 羟基丙酮与甲醛在酸催化剂作用下缩合可以制得2,3-丁二酮。

d. 其他方法 由α-溴代酮、α,β-不饱和酮也可以制得α-二酮。



(4) 毒性 α-二酮的毒性近似于丙酮和2-丁酮。毒性数据见表7。

(5) 用途 α-二酮作为中间体，用于生产香料和医药，可用于除去牛奶制品中的异味。某些α-二酮可以作为尿素、胍类、硝酸酯类、间苯二酚的分析试剂，也用作聚合过程的催化剂。

2,3-丁二酮用作食品和烟草的香料，也是性能较好的防腐剂，用于奶油、人造黄油、烤制的食品中。

二苯基乙二酮可以作为消肿药物。

8.10. β-二酮和2,4-戊二酮

β-二酮，即1,3-二酮。结构通式为$RCOCH_2COR^1$。

2,4-戊二酮（2,4-pentanedione），又名乙酰丙酮（acetylacetone），结构式$CH_3COCH_2COCH_3$，分子量100.11。乙酰丙酮是典型的β-二酮。

(1) 物理性质 脂肪族和低级脂肪族-芳香族β-二酮是无色液体至无色固体。沸点随分子量的增加而升高。脂环族β-二酮是无色固体。最低碳数的乙酰丙酰具有典型的酮的气味。随着分子量的增加越来越接近酯的气味。3-甲基-2,4-戊二酮有香脂的气味。低分子量的β-二酮在水中有一定的溶解度。随着分子量的增加，溶解度下降。环状和芳香族的β-二酮一般是固体，它们在大多数有机溶剂中有较高的溶解度。

乙酰丙酮是无色液体，有轻微的酮的气味，微溶于水，与普通有机溶剂完全互溶。β-二酮的其他物理性质见表5。

(2) 化学性质 β-二酮由于在两个羰基之间存在一个亚甲基，它具有较高的反应活性。

a. 异构化 亚甲基受邻近两个羰基的影响，亚甲基上的氢变得很活泼。β-二酮由酮式和烯醇式两种结构组成，这种平衡混合物中烯醇式异构体的含量与化合物结构有关。表11给出了一些β-二酮平衡时烯醇式异构体的含量。

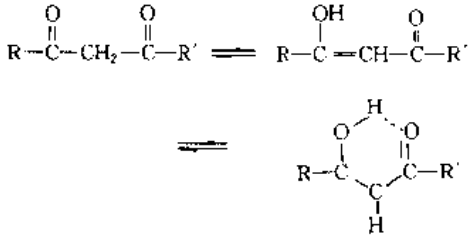
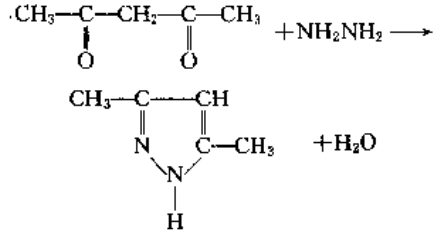


表11 β-二酮异构体平衡分布

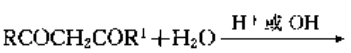
β-二酮	烯酮含量,%
2,4-戊二酮	76.4
2,4-己二酮	80.2
2,4-庚二酮	83.6
1-苯基-1,3-丁二酮	99
1,3-环己二酮	100

烯醇式结构的化合物能与金属生成螯合物。不同金属螯合物有各自特有的颜色，可用来鉴定分离β-二酮。

b. 环化生成杂环化合物 乙酰丙酮与羟胺、肼、苯肼等反应生成含氮杂环化合物。

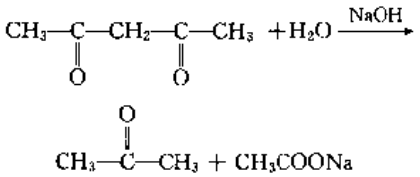


c. 水解 β-二酮在酸或碱作用下，水解生成酮、酸和酯。



$$RCOOH+CH_3COR^1$$

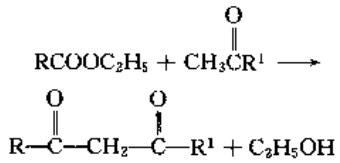
乙酰丙酮与碱溶液共热水解成丙酮和乙酸钠。



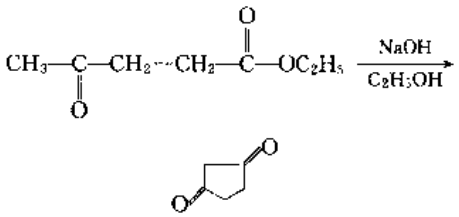
d. 加氢　在一定条件下，β-二酮加氢生成 1,3-二醇。

(3) 生产方法　自然界中除了在丁子香树油中含有丁子香酚外，其他 β-二酮在自然界中均不存在，主要靠合成法制得。

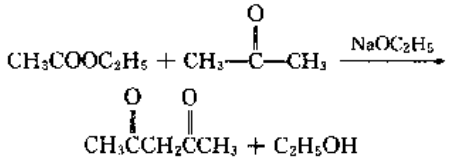
a. 酮与酯或酸酐缩合　酮与酯在碱性条件下缩合是制备 β-二酮的主要方法。



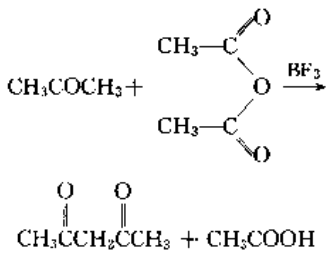
采用这种方法可以从 γ-或 δ-酮酸或酮酸酯分别在酸性或碱性条件下缩合环化制得五元或六元环的 β-二酮。



丙酮与乙酸乙酯在乙醇钠催化下缩合是生产乙酰丙酮的主要方法之一。

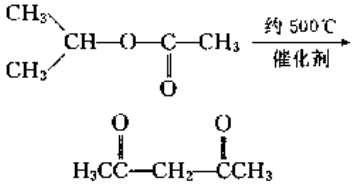


丙酮与乙酸酐在三氟化硼催化下缩合也是生产乙酰丙酮的一种主要方法。



b. 由乙酰乙酸酯和乙酸酐制乙酰丙酮　乙酰乙酸甲酯和乙酸酐反应，得到 83.4%～91.4%收率的乙酰丙酮[63,64]。

c. 乙酸异丙酯重排　在金属催化剂作用下或加热条件下，乙酸异丙酯重排制得乙酰丙酮[65]。



(4) 产品规格及贮存运输　乙酰丙酮产品纯度>99%，含有少量丙酮，水含量<0.1%，乙酸含量<0.2%。

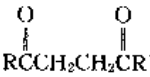
最好使用搪瓷容器贮存乙酰丙酮，因为空气中的氧和水会使乙酰丙酮与许多金属生成乙酰乙酸盐。可以用铝或碳钢容器运输乙酰丙酮，但产品颜色会变深。

(5) 毒性　β-二酮的毒性比 α-二酮和 γ-二酮的毒性强，对眼睛和皮肤有刺激性。毒性数据见表 7。

(6) 用途　β-二酮及其衍生物有许多用途，可以用于金属的萃取分离，用作合成杂环化合物的原料。其他的用途在于它具有稳定的烯醇式结构这一特点，如 1-苯基-1,3-丁二酮和 1,3-二苯基-1,3-丙二酮用于鉴定硼、铍等，也用作 ABS 树脂的光稳定剂和交联聚酯的催化剂。它的铜螯合物可以提高不饱和聚酯贮存的稳定性以及某些聚合物的抗紫外线能力。β-二酮也用于配制彩色照相材料、紫外线吸收剂等。

乙酰丙酮是有机合成的重要中间体，尤其是用于合成杂环化合物、颜料以及乙酰丙酮的金属盐。它也用作溶剂、吸附剂和萃取剂，尤其是用于分离和提纯金属。乙酰丙酮也用于聚合催化剂，如齐聚、共聚、二聚等过程的催化剂。乙酰丙酮也用于生产磺胺类药物。

8.11.　γ-二酮和 2,5-己二酮



γ-二酮，即 1,4-二酮。结构通式为 $RCCH_2CH_2CR^1$。

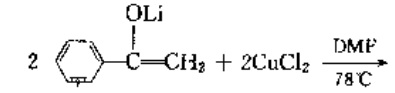
2,5-己二酮 (2,5-hexanedione)，分子量 114.15。是典型的 γ-二酮。

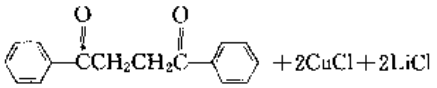
(1) 物化性质　γ-二酮与 α-二酮和 β-二酮不同，它们的气味较弱。除了 2,5-己二酮是高沸点液体外，其余的 γ-二酮都是低熔点的白色固体。碳数较低的 γ-二酮溶于有机溶剂和水。其他的物理性质见表 5。

由于 γ-二酮分子中的两个羰基被两个亚甲基分开，所以它们不能与金属作用生成盐，也不溶于碱液。

γ-二酮容易转化为环状化合物，例如生成环戊酮、呋喃等的衍生物。

(2) 生产方法　在自然界中没发现有 γ-二酮存在，它主要是通过化学合成得到。最简单的方法是由酮的烯醇化合物通过氧化二聚制得。





由2,5-二甲基呋喃水解可以制取2,5-己二酮。

由炔二醇在Pd络合物催化剂作用下，发生异构化反应得到γ-二酮[66]。脂肪族二元醇用次溴酸盐氧化可以制得γ-二酮。2,5-己二醇在次溴酸钠和硫酸铜作用下，生成80%的2,5-己二酮[67]。

(3) 毒性　2,5-己二酮的毒性较低。毒性数据见表7。

(4) 用途　γ-二酮是生产香料的中间体，用以合成呋喃、吡咯、噻吩等杂环化合物以及合成除虫菊酯类化合物。2,5-己二酮主要用作溶剂和合成化学的原料。

8.12. 苯乙酮

苯乙酮(acetophenone)，又名甲基苯基甲酮(methyl phenyl ketone)、乙酰苯(acetyl benzene)。分子量120.15。

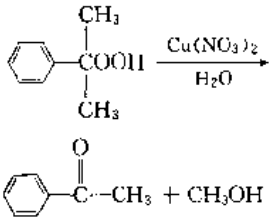
(1) 物化性质　苯乙酮是最简单的芳香酮，是无色液体，在较低温度时是无色固体，呈薄片状结晶，略溶于水，溶于有机溶剂。物理性质见表3。共沸性质见表6。

苯乙酮具有普通酮的性质。在甲基上可以发生缩合反应。

(2) 生产方法　在工业生产中，大部分苯乙酮来自于异丙苯制苯酚的HOCK工艺，由其残液中分离得到。

通过合成法也能制得苯乙酮。

a. 过氧化异丙苯制苯乙酮　过氧化异丙苯在铜催化剂作用下，在100℃分解得到苯乙酮。



b. 乙苯氧化制苯乙酮　在催化剂作用下，乙苯用空气或氧气在130℃和0.5MPa条件下氧化，能得到苯乙酮。使用的催化剂包括重铬酸盐、环烷酸和脂肪酸的钴盐或锰盐[68]。用$K_2Cr_2O_7/Al_2O_3$催化剂，苯乙烯用空气氧化得到苯乙酮[69]。

c. 苯与乙酸酐制取　由苯与乙酸酐发生弗里德尔-克拉夫茨反应也能得到苯乙酮，但该方法在工业上没有意义。由苯和乙酰氯在$AlCl_3$存在下，发生酰基化也能得到苯乙酮。

苯甲醛与碘甲烷发生亲核酰化作用，以71%的收率得到苯乙酮[70]。

d. α-溴代苯乙酮还原　α-溴代苯乙酮在AlI_3和CH_3CN作用下，得到92%的苯乙酮[71]。

在二碘化钐作用下，α-溴代苯乙酮还原成苯乙酮，产率为80%[72]。

(3) 贮存运输　苯乙酮对金属几乎无腐蚀作用，可用铁、铜、铝、低碳钢等材质的设备和容器贮存和运输。

(4) 毒性　苯乙酮在一般情况下对人体无严重危害。但高浓度的蒸气具有麻醉性和催眠作用。毒性数据见表7。

(5) 用途　苯乙酮的主要用途是与甲醛反应生产树脂。在有机合成中也作为中间体，尤其是生产医药等。由于它的溶点比一般溶剂的溶点高，所以一般与25%的甲基苯基甲醇混合后，作为聚醋酸乙烯酯、聚苯乙烯及纤维素混合酯等的溶剂。苯乙酮也用作光亮剂。

8.13. 二苯甲酮

二苯甲酮(diphenyl ketone; benzophenone)，分子量182.22。

(1) 物化性质　二苯甲酮有几种不同形态。稳定态的二苯甲酮是无色的正交斜方晶体。也存在一些不稳定形态，它们的熔点都较低。二苯甲酮溶于水和有机溶剂。其他物理性质见表3。

二苯甲酮具有取代苯和酮的普通化学性质。

(2) 生产方法　二苯甲酮通常由二苯基甲烷在环烷酸钴等金属催化剂作用下，用空气氧化制得。苯与氯化苄或苯与光气进行弗里德尔-克拉夫茨反应，也能得到二苯甲酮[73]。

苯与苯甲酸酐在SiO_2-Al_2O_3作用下，在氮气气氛下，在300℃反应得到54%的二苯甲酮[74]。

苯和苯甲酸在HZSM-5分子筛作用下，在280℃反应得到的产物中含有27.78%的二苯甲酮[75,76]。

(3) 贮存运输　二苯甲酮应在低温、干燥条件下贮存。

(4) 毒性　二苯甲酮在医药生产中已多年用作制药的原料，基本上是无毒的。毒性数据见表7。

(5) 用途　二苯甲酮及其带有取代基团的二苯甲酮主要用作感光材料。也用于生产医药、农业化学品等。在香料工业中用作香味固定剂和用作具有花香的香味剂。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 13, pp. 894～940, 1981.

[2] "Ullmann", vol. A15, pp. 77～95, 1989.

[3] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第2卷，350～384页，化学工业出版社，北京，1989年。

[4] EP 352674 (1990).

[5] DE 3709765 (1988).

[6] DE 3825873 (1990).

[7] JP 91167147 (1991).

[8] Morimoto Takashi, Hiramo Masso, Hamaguchi Takayosh, Shimoyama Masahide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65** (3), 703～706 (1992).

[9] Zennaro Robeto Pinna Francesco, Strukul Giorgio, Arzoumanian Henri, *J. Mol. Catal.*, **70** (3), 269～275 (1991).
[10] Wang. G. Z., Baeckvall, Jan. E., *J. Chem. Soc.*, Chem. Commun., (4), 337～339 (1992).
[11] Hirano Masao, Nagasawa Sonoko, Morimoto Takashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64** (9), 2857～2859 (1991).
[12] Kim Kwan. Soo, Cho Sung Bum, Hahn Chi Sun, *Bull Korean Chem. Soc.*, **12** (2), 115～116 (1991).
[13] 陈密峰、蔡崑，化学试剂，**14** (2)，119～120 (1992)。
[14] Blair Larry K., Hobbs Steven, Bagnoli Nicholas; Husband Leslie, et al., *J. Org. Chem.* **57** (5), 1600 (1992).
[15] Blair Larry K., Hobbs Steven, Bagnoli Nicholas, Husband Leslie, *J. Org. Chem.*, **57** (5), 1600～1603 (1992).
[16] Soffey, S., "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds", 2nd ed., vol. 1, part C, pp. 52～91, Elsevier Publishing Company, Amsterdon, London, New york, 1965.
[17] EP 498 305 (1992).
[18] 赵玉英、照日格图，应用化学，**9** (3)，97～99 (1992)。
[19] Sheu Ceshing, Richert Silvia A., Cofre Pablo, Ross Blango, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (5), 1936 (1990).
[20] EP 457387 (1991).
[21] Lei Ziqiang, Wang Yunpu, *React. Polym.*, **16** (2), 223～226 (1992).
[22] US 5026919 (1991).
[23] Gersmann, H. R., Bickel, A. F., *J. Chem. Soc. B* **1971**, 2230 (1971).
[24] DE 3702483 (1988).
[25] Iranpoor, N., Imanieh, H.; Forbes, E. J., *Synthesis Commun.*, **19** (17), 2955 (1989).
[26] 化学工业部标准化研究所，《国外化工产品质量规格汇编》，续集 (一)，93～94，103～104 页，1990 年。
[27] Bretherick, L., *Chem. Ind.* (*London*), (22), 863 (1972).
[28] Schmitt, K., *Chem. Ind.* (*Duesseldorf*), **18** (4), 204 (1966).
[29] EP 271182 (1988).
[30] JP 89151533 (1989).
[31] EP 458216 (1991).
[32] US 5059724 (1991).
[33] JP 9195135 (1991).
[34] JP 9069430 (1990).
[35] 赵维君、方延铨、张书度、张炜，离子交换与吸附，**6** (1)，52～55 (1990)。
[36] JP 9193743 (1991).
[37] US 4599453 (1986).
[38] Viswanathan. B., Raman, N. S., Varadarajan, T. K., *Indian J. Chem.*, *Sect. A: Inorg., Phys., Theor. Anal.*, **29** (A) (11), 1135～1137 (1990).
[39] 穆光照主编，《实用溶剂手册》，255～271 页，上海科学技术出版社，上海，1990 年。
[40] Garcia, Roso, A. et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **18** (1～2), 33 (1981).
[41] Григорьев А. А., идр., Хим. пром., [2], 173 (1981).
[42] Dabbagh Hossein, Daris Burtron, H., *J. Mol. Catal.*, **48** (1), 117～122 (1988).
[43] JP 9180941 (1991).
[44] 戚蕴石、汪仁、沈肇均、徐建刚，石油化工，17 (7)，425～429 (1988)。
[45] Sisul N., Cikovic, N., Jelenic, J., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **45** (1), 111～117 (1991).
[46] 赵维君、方延铨、张书度、郝金库、王桂林，离子交换与吸附，**5** (5)，321～326 (1989)。
[47] 化学工业部标准化研究所，《国外化工产品质量规格汇编》，续集 (一)，78～79 页，1990 年。
[48] Sisul, N. Cikovic, N. Wolf, N. Jelencic, J., *J. React. Kinet. Catal. Lett.*, **47** (1), 65～71 (1992).
[49] JP 89213253 (1989).
[50] Prandi, C., Moyano, J. M., Toth, J. O., *Bol. Soc. Quim. Peru.*, **57** (1), 50～55 (1991).
[51] JP 88225330 (1988).
[52] JP 88225329 (1988).
[53] 苏为平、叶兴凯、吴越，现代化工，**12** (1)，37～40，44 (1992)。
[54] Takehira Katsuomi, Orita Hideo, Oh In Hwan, Leobardo Corona, O., *J. Mol. Catal.*, **42** (2), 247 (1987).
[55] JP 8726244 (1987).
[56] JP 8830446 (1988).
[57] Takehira Katsuomi, Hayakawa Takashi, Orita Hideo, Shimizu Masao, *J. Mol. Catal.*, **53** (1), 15～21 (1989).
[58] JP 88243051 (1988).
[59] Takehira Katsuomi, Oh In Hwan, Hayawaka Takashi, Orita Hideo, *J. Mol. Catal.*, **53** (1), 105～109 (1989).
[60] EP 306873 (1989).
[61] DE 3638005 (1988).
[62] EP 459861 (1991).
[63] JP 8956638 (1989).
[64] JP 8956639 (1989).
[65] JP 88159337 (1988).
[66] Lu Xiyan, Ji Jianguo, Ma Dawei, Shen Wei, *J. Org. Chem.*, **56** (20), 5774 (1991).
[67] JP 87155225 (1987).
[68] Vyas, S. N., Patwardhan, S. R., Pal, T. N., *Indian. Chem. Eng.*, **28** (3), 44～49 (1986).
[69] Clark, James H., Landon, Philip, *Chem. Ind.* (*London*), (21), 800～801 (1991).
[70] 陈祖兴，有机化学，**10** (5)，445～447 (1990)。

[71] Borah Harsha, N., Boruah Romesh, C., Sandha Jagir S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (3) 54～55 (1991).
[72] 张永敏、林荣辉、刘田春，化学学报，**48** (6)，77～81 (1990)。
[73] EP 352878 (1990).
[74] US 5126489 (1992).
[75] EP 473023 (1992).
[76] DE 4027276 (1990).

toubaojunsu
头孢菌素 Cephaiosporins

见抗生素。

toushe dianzi xianweijing
透射电子显微镜 Transmission Electron Microscope

见分析方法。

tuceng jishu
涂层技术 Coating Technology

见金属涂层；薄膜沉积技术。

tuceng zhiwu

涂层织物 Coated Fabrics

罗瑞林 中国纺织科学研究院

1. **底布** …… 475
1.1. 纤维材料 …… 475
1.2. 织纹组合 …… 476
1.3. 后整理 …… 476
2. **涂层剂** …… 476
2.1. 聚氯乙烯 …… 476
2.2. 聚氨酯 …… 477
2.3. 聚丙烯酸酯 …… 477
2.4. 其他涂层剂 …… 478
3. **涂层工艺和设备** …… 478
3.1. 直接涂层 …… 478
3.2. 转移涂层 …… 478
3.3. 凝固涂层 …… 479
3.4. 层压 …… 479
4. **涂层产品及其应用** …… 479
4.1. 服装用涂层织物 …… 479
4.2. 装饰用涂层织物 …… 480
4.3. 产业用涂层织物 …… 480
5. **安全与环境保护** …… 481
参考文献 …… 481
基本参考文献 …… 482

涂层织物，是在织物（或无纺织布，亦称无纺布、不织布）上覆盖一层或多层高分子物薄膜，形成织物和膜的复合物。这种复合物不仅具有织物原有的功能，更增添了膜的功能。有些涂层织物，织物只起着骨架作用，提供强度；薄膜则提供防护功能，如防水、防风、耐化学药剂的腐蚀，有时仅仅提供美术装饰的效果。由于科学技术的进步，主要是高分子化学学科的发展，提供了各种功能的涂层剂、合成纤维，可供选择的原料品种非常多，再加上多种涂层工艺的开发，为纺织行业制造功能型织物创造了更多的机会，也大大拓宽了纺织品的用途。

近年来，农业、工业、交通事业的发展，特别是军需品消耗量逐年上升，要求供应大量功能型涂层织物；人民生活水平的提高，对装饰织物、旅游服装用品的需求量与日俱增，促使涂层织物的产量上升；对皮革制品的爱好，促进仿革材料生产的增长；涂层织物有较大的附加价值，生产获利高于一般纺织品，也是涂层织物生产获得较快发展的重要原因。

涂层织物生产技术包括底布设计、涂层剂的选择、涂层工艺和设备三个主要方面。

1. 底 布

组成涂层织物的纺织品部分，一般称为底布。设计涂层生产工艺时，底布的设计或选择是重要的一环，尤其是工程用涂层织物，对底布的拉伸强度、撕裂强度、耐磨强度、模量、尺寸稳定性以及使用寿命等指标，要求比民用涂层织物高得多。无论是工程用或是民用，都要求底布和薄膜之间有足够强的粘结力，以保证在使用过程中涂层织物是完整的。一旦底布和膜脱离，涂层织物宣告破坏，即使底布和膜各自保持了优良的性能也是没有意义的。因此，粘结力是必须优先考虑的因素之一。

底布设计和选择可分为纤维材料、织纹组合、后整理三个方面。

1.1. 纤维材料

多年来，棉纤维一直是最重要的底布原料，它的表面有沟槽，分子链上有大量羟基，能与膜产生很好地粘合，因而延长了涂层织物的使用寿命；棉纤维吸湿性好，易于染色；强力高，特别是湿强力高于干强力，耐洗涤；价格低廉，也是棉纤维广泛应用的重要原因。

聚酯纤维回弹性好，强度高，耐化学药剂及微生物的侵袭，这些优点使聚酯纤维也广泛地用作底布原料。聚酯纤维吸湿度低，水分不能进入纤维内部，遇水不会膨胀变形，适宜于含水涂层剂的加工。聚酯纤维有热塑性，遇热容易收缩变形。聚酯纤维和棉纤维混纺后，优缺点可以互

补，因此混纺织物用作底布的产品也比较多。

聚酰胺纤维在常用纤维中强度最高，拉伸弹性和摺叠弹性都非常好，常用作薄型涂层产品和工程用涂层织物的底布。芳香族聚酰胺纤维强度更高，能耐高温，但价格很高，只用作要求高强、耐高温的产品。

合成纤维表面十分光滑，分子主链上没有含羟基的支链，与涂层剂膜的粘结力远低于棉纤维，只能依靠主链末端的活性基团，其中聚酰胺纤维链的末端有氨基，它的粘结力比聚酯纤维好些，而聚丙烯纤维是最差的。改进的办法是使纤维变形扭曲，改变表面状态，同时增加纤维间的空隙，使涂层剂易于深入其间，增加了粘结力。

玻璃纤维强度高，伸长率低，耐高温而不耐折叠，因此适用于建筑工程涂层织物。

其他纤维，如聚丙烯纤维、聚乙烯醇纤维、粘胶纤维、羊毛等用途较窄。聚丙烯纤维大量用作地板覆盖物，聚乙烯醇纤维用作防水篷盖布，羊毛织物背涂后用作坐椅面料。

1.2. 织纹组合

底布可分为机织布、针织布和不织布三类。

(1) 机织布 机织布是织布机织成的，经纬纱直角相交，是最常见的。常用的机织底布有平纹、斜纹、缎纹三种。平纹经纬纱交接点最多，强度高，稳定性好，用途最广；斜纹布（包括卡其布）经纬交接点少于平纹，手感较软，布面上有明显斜纹，比较美观；缎纹交接点更少，组织最松弛，手感更软，缎纹的特点是有较长的纬纱（或经纱）浮在布面上，产生较亮的光泽，有装饰效果。织纹组合对底布和涂层剂膜的粘结力有一定影响，研究和实践的结果表明[1]，平纹织物正反两面的粘结力是一样的，斜纹和缎纹，纬纱浮得较多的一面，粘结力高于另一面，显示出斜纹和缎纹结构的优点。另一方面，经纬纱交接点少，纱线易于滑动，撕裂强度较高。

纱线的规格——粗细、捻度以及它们在织物中的密度是决定底布强度、手感的重要因素。纱线结构比较松弛，有利于提高粘接力，例如气流纺的纱比环锭纺的纱粘结力高一些。

近年来，工程用涂层织物大量起用聚酯或聚酰胺复丝织物，因为它们的强度比棉布高，提高粘结力则成为重要课题。以复丝织成稀疏的平纹织物，涂层加工时，涂层剂很快渗透到织物网格组织内部，渗透到织物背面去，形成正反面连成一体的膜，粘结力大大加强。由于稀疏，复丝易于滑动，产生较高的撕裂强度。稀疏织物的缺点是拉伸强度低，只能用在对强力要求不高的产品上。另一类是非常紧密的织物，强度很高，底布和涂层剂接触面积比较小，必须依赖两者之间的化学粘结力（生成化学键）来提高粘结强度。例如，聚酰胺纤维含有氨基，能与异氰酸酯基反应生成脲基而加强了粘结强度[2]。

在织造过程中，经纱是有张力的，纬纱张力很小，因此纬纱在织物中呈屈曲波纹状态。涂层织物受到外力时，必须把这些屈曲状纱拉成平直，才能承受较大负荷。这种起始模量小、容易变形的特点，对某些产品（例如箱包）是很不适宜的。在60年代初期开发的牛津布织纹设计，较成功地解决了这个问题。牛津布的经纱是两种粗细不同的复丝，一根粗、两根细交替排列，纬丝比较粗，织入经丝中比较平直，织成一种比较稳定的稀疏织物。牛津布及其变化组织，在涂层底布中得到大量应用[3]。

(2) 针织物 针织物的强力不高，弹性伸长率却很高。针织物结构稀疏易于变形，不适宜于用刮刀涂布而适于层压，例如在压延法制聚氯乙烯人造革时大量用作底布；熔熔法层压制品则普遍使用合成纤维针织品作为衬里布，使产品显得滑溜、丰满和柔软。

(3) 不织布 许多不织布也用作涂层底布。湿法加工的不织布，性能像纸，弹性伸长率很小，悬垂性很差，强力也不高，涂层后欠缺织物的美感；干法叠层制的不织布（纵向、横向交替铺叠纤维层，再加压、针刺，然后浸合成胶乳，烘干），可制成各种厚度的底布，经聚氨酯湿法涂层后再剖开，制成仿革材料。这种涂层织物裁剪后，边缘光滑不掉毛纱，颇受制鞋业的欢迎；纺粘法制成的聚酯纤维、聚酰胺纤维不织布，强力高而伸长率低，手感较硬，选用它作底布主要考虑强力和价格。

1.3. 后整理

机织物和针织物底布在涂层加工前，一般要经过后整理，去除纤维上的油脂蜡质、浆料等杂质，再进行漂白、染色。合成纤维织物要进行热定型，以增加尺寸稳定性。圆筒形针织物要剖开，布边定形等工序。对于某些特殊产品，底布要经过防水整理、阻燃整理、防霉整理以及轧光等工序。

在后整理各工序中，起毛无疑是最重要的。起毛时，弯曲的钢针插入底布的纱线中，把纤维挑出、扯断，使布面布满绒毛。起毛底布涂层时，由于绒毛的存在，底布和涂层剂接触面积增加，粘结力也增加，以至于涂层剂可以不进入底布内部，就可获得足够的粘结力，这样的涂层织物，手感丰厚而有弹性，效果很好。

2. 涂层剂

2.1. 聚氯乙烯

聚氯乙烯（PVC），是一种通用树脂（另见聚氯乙烯），也是最重要的涂层剂。它的特点是耐酸耐碱，不易燃烧，价格低廉，使用寿命长，加工性能好，通过调整配方可以获得多种性能不同的产品，以适应不同的需要，因此用途很广。聚氯乙烯树脂本身，也因聚合工艺、聚合度不同而有许多牌号。悬浮聚合的聚氯乙烯介电性能好，机

械强度高，耐光耐热，但在常温下加入增塑剂不能形成糊状物，在涂层加工中主要用压延法将它轧制成薄膜，然后用底布贴合成人造革；乳液聚合的聚氯乙烯，称为糊树脂，颗粒比悬浮聚合的小得多，含表面活性剂等添加剂，在常温下加入增塑剂即能成为糊状物，可用刮刀涂层法进行加工。

聚氯乙烯进行涂层时，要添加多种助剂，其中有一些对加工过程和产品质量至关重要，如稳定剂、增塑剂、润滑剂、发泡剂、填料等。

聚氯乙烯在自然环境中受光、热的引发或化学药剂的作用，会迅速降解，强力下降，色泽变深，因此必须添加稳定剂。在制造薄膜的配方中，碱土金属（钡、钙）和重金属（锌、镉、铅）的硬脂酸盐用得较多，近年常用的复合稳定剂是配比恰当的几种金属盐的混合物，同时添加抗氧剂、螯合剂、环氧化合物等辅助稳定剂，效果更好。

增塑剂是一种类溶剂，能增加聚氯乙烯树脂的可塑性、柔韧性，降低熔融温度和熔体粘度，因而改善了涂层加工性能，对成品的力学性能也有很大影响。增塑剂一般是分子量较大的有机化合物，常用的是羧酸酯（例如邻苯二甲酸二辛酯），它能吸附在聚氯乙烯分子链上，提高温度会使聚氯乙烯溶解在增塑剂中，成为均质的熔融体，此时可轧制成薄膜。增塑剂的品种和用量由产品最终用途决定，人造革制品中增塑剂用量在40%以上。

润滑剂用以减少熔体内摩擦力，以降低混炼、压延时物料的温度，同时减少熔融体对加工机械金属表面的粘附，使制成的薄膜表面光滑。润滑剂的品种有金属皂类、石蜡、硬脂酸、脂肪酸酯等。

发泡剂是制造聚氯乙烯泡沫体的添加剂，它在一定温度下分解，产生气体，使聚氯乙烯物料内部产生气泡和孔洞。涂层加工常用的发泡剂是偶氮二甲酰胺（发泡剂AC），在聚氯乙烯物料中分解温度为150～200℃，分解时产生氮气和一氧化碳。聚氯乙烯成为泡沫体后，保温性、电绝缘性、回弹性、减震性都显著增加，手感柔软丰满。泡沫体相对密度小，因而可降低成本。

填料是聚氯乙烯改性剂，加入填料是为了节约材料、降低成本。涂层加工时，重质碳酸钙是用量最大的，也有用硫酸钡的。色素级炭黑是黑色填料，能有效地提高产品的耐气候性，同时有增强作用。

2.2. 聚氨酯

聚氨酯，常用“PU”表示（另见聚氨酯），是性能较好的涂层剂，大多数制成有机溶剂的溶液出售，称为溶剂型涂层剂，也有制成颗粒状热塑胶和以水为介质的分散体。溶剂型涂层剂可分成双组分涂层剂和单组分涂层剂两类。双组分涂层剂是将涂层剂和交联剂分别包装，使用之前将两个组分混合，所以称为双组分；单组分涂层剂的聚氨酯分子量较高，不必加交联剂即可成膜，它又分为热塑型和反应型两种。又因所用原料品种不同，涂层剂又可分为聚酯型、聚醚型、芳香族、脂肪族等等。芳香族涂层剂价格低而强度高，是大量使用的品种，缺点是容易泛黄，不宜制作浅色或白色的涂层织物；脂肪族涂层剂没有这个缺点。

热塑胶是本体聚合所得固体颗粒，其性能类似单组分的溶剂型涂层剂。热塑胶有两种涂层加工方法，一种是加热熔融，挤压成膜，然后和底布贴合制成层压织物；另一种是将胶粒用溶剂溶解，用涂刮法加工，其性能与单组分涂层剂相同。

聚氨酯水分散体涂层剂商品化的历史只有20多年，但新品种大量涌现。它是将聚氨酯微粒分散在水中，为了保持体系稳定，要加入乳化剂（外乳化法），或使聚氨酯分子链上挂上有乳化功能的基团（如二羟甲基丙酸和叔胺生成的盐）。按微粒所带的电荷，又可分为阴离子型、阳离子型和非离子型，水分散体相应呈碱性、酸性和中性，市售商品中阴离子型占多数。

由于乳化剂的存在，水分散体涂层剂形成的膜遇水膨胀，强力下降，摺叠时产生裂纹，所以涂层时必需加交联剂。

聚氨酯涂层剂的添加剂主要是溶剂、交联剂、防水解剂等。溶剂品种因聚氨酯品种而异，芳香族双组分涂层剂用乙酸乙酯、丁酮、甲苯等；芳香族单组分涂层剂必须用二甲基甲酰胺；脂肪族涂层剂则用醇类。溶剂的选择，除了溶解性能外，还要考虑蒸发性能的配伍，避免使用沸点相差太大的溶剂混合液。

双组分涂层剂所用的交联剂有多异氰酸酯类、树脂类两种，多异氰酸酯类交联剂可贵之处是改善了涂层剂和合成纤维之间的粘结力，最明显的缺点是和涂层剂混合后交联反应立即开始，必须在一定时间内（大约数小时）完成涂布操作，否则涂层剂的粘度将增加到无法使用。树脂类交联剂在室温下交联反应速度很低，必须通过高温焙烘才能完成交联反应。涂层工厂按产品要求和设备状况选用其中一种。

水分散体涂层剂用交联剂为乳液型，如多官能团的氮丙啶、蜜胺、碳二亚胺（R—N═C═N—R′）、异氰酸酯等。

用作涂层剂的聚氨酯大多属聚酯型，酯基容易水解，涂层产品因此而降解。提高防水解性能有两个措施，一是改变聚氨酯原料品种，以聚醚、聚己内酯等代替聚酯；一是在聚氨酯中加入防水解剂，如芳香族聚碳二亚胺（aromatic polycarbodiimide）。

2.3. 聚丙烯酸酯

聚丙烯酸酯涂层剂有溶剂型、乳液型、水溶液型等几种，乳液型最普遍（另见丙烯酸系聚合物）。聚丙烯酸酯涂层剂的特点是耐光、耐热，在大气、阳光中成膜长期保

持透明，使底布上的鲜艳色彩充分显现，所以适宜于装饰性涂层织物；在分子链上镶嵌各种官能团以调节涂层剂的性能，对合成纤维也能产生较好的粘结力；在酸性、碱性介质中水解反应很慢，所以耐水解性能好。它的弱点是成膜强力不如聚氨酯。

溶剂型聚丙烯酸酯涂层剂以乙酸乙酯为溶剂，多异氰酸酯为交联剂，用于合成纤维网的防水涂层。水溶液型聚丙烯酸酯涂层剂由于亲水性过重，用途不多。

合成聚丙烯酸酯的单体有软、硬两类，选择不同的单体共聚可得到软硬程度不同的涂层膜。作为服装用涂层织物，大多数场合要软一些，但软的膜手感粘涩，甚至发生粘连。涂层工作者常以不同软硬的涂层剂混拼以得到适当硬度的膜。最佳的办法是使用核壳结构（core-shell construction）的乳液涂层剂，即乳液粒子的外层和核心分别由硬、软的聚合物构成，涂层成膜后，手感既柔软又滑爽，比较理想。

乳液型聚丙烯酸酯增稠剂，可给各种乳液涂层剂增稠，以适应刮刀涂布等涂层工艺的要求。这种增稠剂本身呈酸性，粘度很低，易于和其他乳液混匀，然后加入氨水，使混合液pH值升高到7～8，即变成高粘稠度液体。最近又出现了“阴离子协合型增稠剂[4]”，是表面活性剂对原增稠剂的疏水改性，增稠效果更好。

2.4. 其他涂层剂

硅橡胶（另见聚硅氧烷），有很高的耐寒耐热性能，成膜后有透湿性，这是常用涂层剂所不具备的特性。硅橡胶有很好的拒水性和滑爽的手感，大量用作添加剂或后整理剂，以改善涂层织物的防水性、低温柔软性和触感。由于硅橡胶成膜强力不高，价格昂贵，很少单独使用作涂层剂。

天然橡胶（另见橡胶 3. 天然橡胶），成膜有良好的弹性和抗张强度，撕裂强度和耐磨损牢度则可因添加增强填料（如炭黑）获得改善。天然橡胶不耐油，遇有机溶剂会高度膨胀变形，不耐热，对氧和臭氧抵抗力差。天然橡胶中含蛋白质等成分使成膜易于降解。因此，天然橡胶用作涂层剂已日趋减少。

用作涂层剂的合成橡胶的品种很多（另见橡胶 2. 合成橡胶），大多是乳液型涂层剂。丁苯橡胶或改性丁苯橡胶耐磨、低温折叠性好、不易降解，在很多场合代替了天然橡胶，如簇绒地毯的背涂胶，丁苯橡胶占很大的百分率；氯丁橡胶或改性氯丁橡胶，成膜柔软，有抗油性、阻燃等优点，虽易泛黄，作服装的背涂胶比较合适；丁基橡胶，有很高的抗氧化能力，耐化学药剂的侵袭，涂层成膜不透水，常推荐作防护服。

醋酸乙烯酯的均聚物和共聚物乳液（另见聚醋酸乙烯），价格低廉，粘结力强，但不耐水，适宜作不经常洗涤的产品，如家具面料的背涂胶。

乳液型涂层剂，都以水为介质，不论属于何种体系，可按需要混拼使用，以调节成膜性能。

3. 涂层工艺和设备

3.1. 直接涂层

直接涂层是将涂层剂直接施加在底布上的一种工艺（另见橡胶加工——涂胶）。施加的涂层剂可以是溶剂型、乳液型、乳液泡沫体、增塑糊等。大部分直接涂层采用刮刀涂头，这是传统的、至今仍是通用的涂层工具，具有结构简单、价格低廉、适用面广等优点。刮刀是以不易变形、不易磨损的钢材制成，刀刃形状很多，以适应不同的涂层方式、不同组织的底布和不同粘度的涂层剂。圆网涂头是将乳液涂层剂送入圆筒形网辊的内部，再由网孔流出涂在底布上，适用于组织稀疏的底布，设备比较复杂。辊式涂头是单个或多个辊子组成，涂层剂先在辊表面形成均匀的薄膜，然后转移到底布上。辊式涂头的特点是能较准确地控制涂布量。

泡沫背涂是直接涂层的一种，通过发泡机将乳液制成泡沫体，然后用刮刀涂头或圆网涂头将泡沫体涂在纺织品的背面，烘干成膜。泡沫背涂的优点很多，乳液转化成泡沫体，稠度增加，不会渗透到底布组织中去，因此产品手感柔软；泡沫体比重小，体积大，涂布量易于控制，易于涂匀；泡沫体涂层节约了增稠剂等药品，也节约了烘干成膜所需的热量。泡沫涂层成膜强力低，不耐磨擦，所以局限于背涂或多层涂层的中间层。

3.2. 转移涂层

转移涂层是将涂层剂涂在片状载体（离型纸或钢带）上，使它形成连续、均匀的薄膜（皮层），再在薄膜上均匀地涂上一层粘结胶，和底布贴合，烘干固化，最后把载体剥离，涂层剂膜转移到底布上，膜的表面刻有载体上的花纹。

完成转移涂层的设备是多涂头联合机[5]，各个涂头先后在离型纸上涂表皮层、皮层、粘结层，然后和底布贴合、烘干固化、剥离。剥离后的离型纸经检查后可重复使用。

转移涂层用的涂层剂主要是溶剂型聚氨酯、聚氯乙烯塑熔胶，也有用各种乳液型涂层剂的。对各层膜的物理性能有不同的要求，以此为依据选择不同的涂层剂。

转移涂层用底布大多数是棉起毛机织布，也有合纤针织布、棉粗布、不织布等。起毛布绒毛插入粘结层膜中，布身和粘结层只是表面接触，既保证膜和底布的粘结力，又保持布身柔软和弹性的特点。

离型纸，又名转移纸、铸膜纸，由纸基和覆盖膜组成。纸基保证离型纸有足够的强度、刚度、厚度、弹性，覆盖膜保证涂层膜完整地剥离。离型纸分为聚氯乙烯用和聚

氨酯用两类，按覆盖膜的品种和外观，又可分为硅系、非硅系、高光泽、半消光、全消光、小牛皮纹、羊皮纹、鹿皮、蛇皮、鳄鱼皮等等。离型纸的价格很高，因此设法增加重复使用次数，能显著地降低产品成本。

3.3. 凝固涂层

凝固涂层，又名湿法涂层。因涂层剂在水中凝固成膜而得名。凝固涂层用涂层剂目前只有一种——单组分聚氨酯，溶剂是二甲基甲酰胺。涂层剂以浸轧、涂布的方式涂在底布上，然后浸入水(或二甲基甲酰胺的水溶液)中，涂层剂中的二甲基甲酰胺和凝固浴中的水互相扩散，使涂层剂中的聚氨酯凝固成海绵状的膜，然后通过水洗，洗去残留的二甲基甲酰胺，烘干即成光面的产品。如果后续磨毛加工，可制成人造麂皮。

凝固涂层用的底布主要是不织布和起毛布，底布表面的绒毛插入海绵状涂层膜中。底布纤维粗细对凝固涂层产品的触感影响很大，如果以超细纤维制作底布，产品手感更加柔软丰满，弹性、悬垂性、书写性都酷似天然麂皮。

为了控制凝固浴中涂层膜的凝固速度以及成孔的均匀度，涂层剂中要添加一些表面活性剂，一般由涂层剂制造商配套供应。

凝固涂层加工时产生大量稀释的二甲基甲酰胺水溶液，必需精馏回收，以降低成本、防止污染环境。精馏装置投资规模较大，且耗费大量能源和水，提高了凝固涂层产品成本，只有高档的商品才使用这种材料。

3.4. 层 压

层压，就是把薄片状材料一层层贴合，或通过加压、粘结成为一体。层压织物是将纺织品和聚合物膜贴合在一起，形成复合织物。层压工艺的优点在于不同功能材料的结合，不仅是功能的叠加而是增效；层压织物内部，各层基本上是独立的，不必过多考虑相容性问题；采用固体粘合剂，能节省化学药品和能源。层压工艺大有可为。

压延法是最重要的层压工艺。悬浮聚合的聚氯乙烯树脂中混入增塑剂、填充料、颜料、稳定剂等助剂，经混合机拌匀、密炼机捏和、双辊机进一步混炼、压延机挤压成膜，然后和底布贴合，再经轧纹、印花等后整理制成人造革。这类产品产量大、价格低，是制作箱包、鞋、家具面料的主要材料。

另一种热熔法是以聚氨酯热塑胶为原料，用热轧辊将熔融态的胶料轧制成膜，趁热和聚酰胺纤维织物贴合，再经热轧而成。这类产品手感硬、强力高、模量高，是优良的工程织物，如浮动水坝、海面油污隔离浮障、可拆卸油槽等。

焰熔法，是将聚氨酯泡沫薄片在高温火焰中掠过，表面熔融发粘时，迅速和底布贴合，制成纺织品内衬泡沫体的复合织物。聚氨酯的熔点因原料品种不同而有高低，但不超过250℃，一般气体燃料的火焰可达1000℃，因此熔融的同时还发生分解反应，释放出的异氰酸酯基团能与底布产生化学反应而粘合。这类产品弹性好，手感丰满挺刮，保暖、隔音，是性能优良的服装面料、家具面料。焰熔法加工时释放出有毒气体，是不足之处。

粘合剂法是用各种类型的粘合剂（如溶剂型聚氨酯粘合剂、乳液型聚丙烯酸酯粘合剂）将织物和薄膜粘合在一起，其中热熔网膜、热熔粉末粘合剂有很大优势。将粉末均匀撒在待层压材料上，或将热熔性网膜夹在待层压材料中间，进入加热加压设备，只需把温度升高到熔点以上即成。网膜法层压织物手感柔软、透气。粉末法也有这些优点，但价格更便宜，因此大量应用在汽车内装饰织物上[6]。

4. 涂层产品及其应用

4.1. 服装用涂层织物

涂层织物作为服装面料，是利用涂层膜的屏蔽功能。例如，长时间在野外活动的旅行者、军人，要求服装保暖、遮雨，完整的涂层膜就能大大提高纺织品防水能力，这是其他加工工艺所不能比拟的。

风雨衣是涂层织物一大用途。要求底布表面平滑、组织紧密，前者有助于制成薄而完整的涂层膜，使风雨衣轻便、柔软、美观；后者有助于膜的强度，提高耐水压力。风雨衣所用涂层剂有聚氯乙烯（压延法）、聚丙烯酸酯（直接涂层）、聚氨酯（转移涂层）。以硅橡胶作表面涂层则能进一步增加拒水性，并使手感滑爽。

防寒服也常用涂层织物作面料。防寒服絮有羽绒或喷胶棉，涂层面料不仅要防冷风的入侵，还要防羽绒和纤维的钻出，也要求底布布面平滑、组织紧密、成膜完整。转移涂层制的人造革，有天然皮革的外观和功能，制成皮衣、皮鞋、手套等皮件，广受欢迎。焰熔法制品，以丝网或呢绒为面料，合纤针织品为衬里，中间夹一层泡沫体，轻便、美观、滑爽、保暖舒适，大量用作保暖鞋。目前市场流行的金属膜层压织物，是铝箔和细旦聚酰胺纤维不织布层压，再叠合聚酯纤维棉絮，通过针刺法成一体，这种絮料的保暖功能在于借助铝箔反射功能，减少人体辐射热的损失，同时又阻止冷风的侵入，絮料又减少因空气对流的热损失，轻便而保暖。

完整的涂层膜能阻止雨水、寒风的侵入，但人体排出的水蒸气和热量也不能散发，使穿着者感到闷热难受，因此要求膜兼有透湿性。目前，兼有防水透湿性的有“有孔膜”和“无孔膜”两种。有孔膜是利用水滴和水蒸气分子在尺寸上有巨大差异，前者为100μm，后者为0.0004μm，如果膜上微孔的孔径介于二者之间，就能拒水又透湿。凝固涂层制得的膜是微孔膜，如能准确控制孔径，就能得到

这种效果[7]。如果加入氨基酸共聚物，透湿效果更好，登山运动员穿上这种材料缝制的登山服，多次成功地登上7000～8000m高的山峰，足见其性能优良[8]。戈里泰克司(Gore-Tex)是聚四氟乙烯微孔膜和纺织品的层压织物[9]，膜孔径约0.2μm，开孔面积达80%，水滴其上，犹如荷叶上的露珠，耐水压达到3.92kPa ($4mH_2O$)，也是性能优良的防水透湿服装面料。

"无孔膜"是在聚氨酯薄膜材料中，混拼入亲水性物质，或在聚氨酯分子链上引入亲水性基团，形成传递水分子的通道，使膜具有透湿功能。这种材料可作创伤的敷料，保持创面干燥同时防止细菌侵入，又可作为外科医生的工作服、无尘工作室的工作服等，是涂层织物中的新产品。

4.2. 装饰用涂层织物

装饰织物，一般指室内或运输工具内用的织物，涂层装饰织物用量最大的窗帘、家具面料、铺地织物、贴墙织物等。

泡沫背涂遮光窗帘，是涂层工艺成功利用的例子。在提花、印花织物的背面，依次涂上三层泡沫体。第一层是浅色的打底层，第二层是黑色的遮光层，第三层是银色或其他色彩的装饰层。涂层剂是聚丙烯酸酯乳液。这种窗帘遮光性强，大量用于宾馆客房。在聚酯长丝织物上真空喷涂金属铝，再涂一层聚丙烯酸酯，以防止铝受到腐蚀，然后经过打褶和热定形处理，制成窗帘，在使用时，铝面向着室外，夏季烈日的热辐射就能阻挡在室外，冬季也能阻止室内热量散失，能有效地节省空调的能耗。

家具面料大量使用仿革材料，是用压延法和转移法制成的，可以模仿真皮。

以花式织物、粗纺仿毛织物、提花丝织物、编织物作家具面料，以泡沫背涂补强，这是常用的方法。涂层剂一定程度地渗入织物组织，固定纱线结构，防止因纱线滑移而形成稀弄(thin place)，或产生花纹图案变形。补强后可提高缝纫强度。近年来，对家具软垫面料阻燃性泡沫背涂的需求日益增多，因为家具软垫大多是聚氨酯泡沫体，发生火灾时，燃烧速度很快，释放出有毒气体使室内人员昏迷，因而造成伤亡。软垫面料泡沫背涂时加入阻燃剂，延缓软垫的燃烧，为受灾人员争取到避火自救的时间。

地毯背涂的目的是将绒头和底布粘连成一体，固定纤维、防止脱落；提高地毯的尺寸稳定性、硬挺度、弹性、着地性，使地毯平整、美观、耐用。所用涂层剂，过去以天然橡胶为主，现在改用合成橡胶乳液，其中羧基改性丁苯橡胶用得最多，以碳酸钙为填充料，防止涂层剂渗透到地毯正面去。有的地毯涂二次胶，覆盖一层黄麻织物，称为黄麻背衬，增加地毯的尺寸稳定性，如果用的是泡沫涂层剂，更能增加地毯的弹性和厚实感。

4.3. 产业用涂层织物

篷盖布是需求量最大的产业用涂层织物。过去，主要用棉帆布，由于笨重，容易霉烂，已逐渐被合成纤维涂层织物所代替。例如聚酯纤维棉纤维混纺织物、聚酰胺长丝织物、聚酯长丝织物、聚酯短纤维织物等，涂聚氯乙烯，防雨性能好，而且阻燃，符合交通部门的要求。

近年中国开发的聚乙烯醇"三防"篷盖布，除应有的防雨、阻燃、防霉性能外，还有耐低温、耐化学药品的优点，在运输、矿山、油田等场所得到广泛的应用，中国铁道部门已制定出这类篷盖布的质量标准。它的底布是聚乙烯醇纤维的薄帆布，涂层剂是聚氯乙烯糊树脂，连续涂三次，耐水压可达1.96kPa ($2mH_2O$)[10]。

作为帐篷的涂层织物，除防雨、阻燃外，尚需较高的撕裂强度，因为帐篷布是垂直或倾斜地悬挂使用，遇强风往往容易撕裂。帐篷布的底布应用强度较高的聚酯纤维、聚酰胺纤维，涂层剂有聚氯乙烯、聚氨酯。在大风、低温、多雪的山区，有用戈里泰克司织物做帐篷的，增加了透湿功能。

遮阳篷用于建筑物的窗户、商店的屋檐、临街的货摊和餐桌，使用涂层织物有防雨、遮阳光和降温的功能，还能涂上鲜艳的色彩或商业广告，装饰效果很好。所用材料是聚乙烯醇、聚酯、聚酰胺纤维织物，涂聚氯乙烯，也有用聚丙烯酸酯、醋酸乙烯-氯乙烯共聚物涂层的聚酯纤维棉纤维混纺织物。

用涂层织物做软性屋顶已屡见报道。这种屋顶有两种支撑方法，一种是用刚性框架或者绳索系列把涂层织物撑起来，即所谓帐篷结构；另一种是用空气压力把涂层织物顶起来，即充气结构。1967年蒙特利尔世界博览会上出现了面积达$8000m^2$[11]，由绳索支撑的涂层织物顶棚；1972年慕尼黑奥林匹克运动会上，跑道周围是用木结构支撑的、$6000m^2$的天棚[11]；最大的软性屋顶是沙特阿拉伯海奇飞机场，一顶涂层织物的大伞，覆盖面积达$4.2\times10^5m^2$，是玻璃纤维底布，涂聚四氟乙烯。织物是半透明的，透过的阳光足以代替照明，同时也比较凉爽。

充气房屋的墙和屋顶全部用涂层织物，靠风机送风把屋顶顶起来，形成半球状。这种结构最早用于雷达天线保护体，是在聚酯纤维织物上涂氯磺化聚乙烯，电磁波能够穿过。后来扩大应用到游泳池、网球场、野战医院的掩体等临时设施。充气房屋的特点是大跨度的屋顶，不需一根支柱；受到强风袭击时，能以改变形状的办法躲避强大的风压，强风过后又恢复原状。除充气房屋外，还有救生筏、热气球、气艇等充气制品，用涂层织物为材料。

热熔法制成的聚氨酯层压织物，以其强韧、耐油、耐磨等优点大量用作流体的软容器、软管道。美国军队使用的可拆卸油槽就是一例[12]，在田野里储存燃料油或其他液体，容积可达约$700m^3$(20万加仑)。如果采用的是常

规的聚酯型聚氨酯，在雨水和阳光的作用下，容易发生水解反应而使油槽的使用寿命缩短，加入的抗水解助剂芳香族聚碳二亚胺易被油所萃取，所装油料挥发性低，损坏的现场更加明显，尚需改进。

涂层织物制作防护服，以不同材料取得不同的防护功能。例如，聚氯乙烯涂层织物，对飞溅的酸、碱等化学药品有很好的遮蔽作用；对接触油类和有机溶剂的工作，则用氯丁橡胶、丁腈橡胶、氯磺化聚乙烯或聚氨酯涂层的聚酰胺纤维、聚酯纤维织物；有燃烧危险的场合，热塑性纤维有可能熔融粘结在皮肤上，要改用耐高温的芳族聚酰胺纤维、粘胶纤维、改性聚丙烯腈纤维制成的底布，同时在涂层剂中加阻燃剂。

金属化织物[13]是在织物表面喷涂金属，以增强反射电磁波的能力，例如，作为接近火焰的工作服（炼钢、消防）依靠光亮的金属表面，把泼溅的金属熔滴和火焰的辐射热反射掉；长期在阴极射线管或高压输电线路附近的工作人员，穿上金属化织物可以减少电子辐射的伤害；由于金属化织物有异电性能，可制成抗静电服，用于静电可能造成灾害的工作环境。

5. 安全与环境保护

涂层加工，由于大量使用溶剂，溶剂蒸气有害于工人的健康，同时污染环境，使涂层加工厂受到多方面的制约和舆论的谴责；有机溶剂的易燃易爆性，使用溶剂的车间（仓库、运输工具等）必须有特殊的消防措施。

表 1 列出涂层常用的几种溶剂性能。乙酸乙酯等溶剂沸点闪点都很低，爆炸下限也很小，因此要注意防火，防火的关键部位是烘箱。涂层后织物进入烘箱，烘箱内热空气吹拂织物表面，促使溶剂快速蒸发。为了保持烘箱内温度的稳定，热空气是循环使用的，只让其中一部分（废气）排放，因此热空气中溶剂含量很高，涂层工作者应实地测定排出废气量及其中溶剂含量，经济合理地调整工艺参数，务必使浓度远离爆炸下限。

表 1　涂层常用的几种溶剂的性能

溶　剂	沸点 ℃	闪　点 ℃		爆炸下限 % (体积)	水溶性 % (重量)	允许浓度① mg/kg
		闭杯	开杯			
异丙醇	82.5	11.7	21.1	2.65	∞	400
丁醇	117.7	39.8	46.2	1.45	7.8	100
乙酸乙酯	77.1	−4	7.2	2.2	7.9	400
丁酮	79.6	−7	−5.6	1.81	26.8	200
甲苯	111.0	4.4		1.27	0.047	200
二甲基甲酰胺	149.6		68	2.2	∞	10
过氯乙烯	121.2				0.015	100

① 按 American Conference of Gravermental Industrial Hygienists标准。

为保证安全，使用溶剂的车间应按防爆车间处理，与其他车间之间应有隔离通道，车间内设施应符合有关条例规定。

在车间中弥漫的溶剂，含量一般远低于烘箱中，但浓度过高将损害操作人员的健康。其中二甲基甲酰胺毒性较大，在空气中允许含量远低于其他溶剂，因而是控制的重点。在有害气体含量较高的工作点，应加装捕集罩，或地面吹扫，以降低浓度。

为了使排出废气符合环境保护的法规，一般是在涂层机上附加污染控制设备，如活性炭吸附、水淋洗涤废气等办法，由于大多数溶剂的水溶性很小，要改变涂层剂的溶剂系统，用水溶性大的二甲基甲酰胺代替其他溶剂，或使用氧化装置，使废气中的溶剂氧化分解而消除毒性。

聚氯乙烯涂层剂中的增塑剂，在烘箱中又会大量蒸发而污染环境，一般增设回收装置。回收装置由过滤器、气体冷却器、气雾分离器所组成。回收的增塑剂含杂质较多，可以降格使用。

为了摆脱溶剂的困扰，涂层工作者一直努力开发不含溶剂的涂层剂，如乳液涂层剂、含固量为100%的涂层剂、固体粘结剂等，已取得一定的成绩，但尚不能完全取代溶剂型涂层剂，安全与环境保护仍然是涂层工业的课题。

参考文献

[1] Haddad, R. H., *J. Coated Fabr.*, **14**, 272 (Apr. 1985).

[2] Herbert, Mewes, *J. Coated Fabr.*, **19**, 112 (Oct. 1989).

[3] Bala, Venkataraman, *J. Coated Fabr.*, **19**, 241 (Apr. 1990).

[4] 罗弘，涂料技术，(3)，18(1993)。

[5] Keeley, V. E., *J. Coated Fabr.*, **20**, 176 (Jan. 1991).

[6] Derek, C. Miles, *J. Coated Fabr.*, **20**, 229 (Apr. 1991).

[7] Edward, C. Gregor, *J. Coated Fabr.*, **18**, 26 (July 1988).

[8] Tsunekatsa, Furuta, *J. Coated Fabr.*, **20**, 11 (July 1990).

[9] Daniel, J. Gohlke, "Gore-Tex Waterproof Breathable Laminates", in "Coated Fabrics Update", p. 21, AATCC Symposium, Boston Massachusetts, March 31～April 1, 1976.

[10] 黎伟中，"维纶"三防"篷盖布涂塑工艺的研究"，《染整涂层及其他整理学术论文选辑》，12 页，中国纺织工程学会编，北京，1990 年。

[11] Blumberg, H., "Building with Coated Fabrics: The Present Position and World-wide Trends", in "The Design of Textile for Industrial Applications", p. 137, Papers of the 61st Annual Conference of the Textile Institute, Manchester, 22～26 September 1977.

[12] Henry, O. Feuer, *J. Coated Fabr.*, **20**, 188 (Jan. 1991).

[13] William, C. Smith, *J. Coated Fabr.*, **17**, 242 (Apr. 1988).

基本参考文献

1. Shireley Institute, "Developments in Coating Laminating", Conference on 27 March 1981 in Shireley Lnstitute, Manchester, 1981.
2. L. I. 纳斯主编，韩宝仁等译，《聚氯乙烯大全》，第3卷，化学工业出版社，北京，1987年。
3. 山西化工研究所编，《聚氨酯弹性体》，化学工业出版社，北京，1985年。

tuliao 1. zongshu

涂料 1. 综述 Coatings 1. Survey

居滋善 化学工业部原化工司

1. **概述** …… 484
2. **基本概念** …… 484
2.1. 涂料的防护性 …… 484
2.2. 涂料的装饰性 …… 484
2.3. 涂料的标志性 …… 484
2.4. 涂料的功能性 …… 484
3. **涂料与涂膜的理化性能** …… 485
3.1. 涂料的基本性能 …… 485
3.1.1. 透明度与颜色 …… 485
3.1.2. 密度 …… 485
3.1.3. 粘度 …… 485
3.1.4. 细度 …… 485
3.1.5. 固体分含量 …… 485
3.1.6. 贮存稳定性 …… 485
3.2. 涂料的涂装性能 …… 485
3.2.1. 施工粘度 …… 485
3.2.2. 挥发速度 …… 485
3.2.3. 干燥时间 …… 485
3.2.4. 遮盖力 …… 485
3.2.5. 流平性 …… 486
3.2.6. 打磨性 …… 486
3.2.7. 重涂性 …… 486
3.2.8. 涂膜厚度 …… 486
3.3. 涂料的涂膜性能 …… 486
3.3.1. 附着力 …… 486
3.3.2. 柔韧性 …… 486
3.3.3. 硬度 …… 486
3.3.4. 冲击强度 …… 486
3.3.5. 光泽与颜色 …… 486
3.3.6. 耐热性与耐温变性 …… 486
3.3.7. 耐水性 …… 487
3.3.8. 保光性与保色性 …… 487
3.3.9. 耐磨性 …… 487
3.3.10. 耐候性 …… 487
3.3.11. 三防性能 …… 487
3.3.12. 耐化学品性 …… 487
3.3.13. 耐腐蚀性 …… 487
4. **组成** …… 487
4.1. 主要成膜物质 …… 487
4.1.1. 天然成膜物质 …… 487
4.1.2. 合成成膜物质 …… 487
4.2. 次要成膜物质 …… 488
4.2.1. 颜料与填充料 …… 488
4.2.2. 各种助剂 …… 488
4.2.3. 功能性物质 …… 488
4.3. 非成膜物质 …… 489
4.3.1. 水 …… 489
4.3.2. 有机溶剂 …… 489
5. **品种与分类** …… 489
5.1. 分类 …… 489
5.1.1. 按主要成膜物质分类 …… 489
5.1.2. 按含颜料的多少分类 …… 490
5.1.3. 按施用的先后分类 …… 490
5.1.4. 按成膜干燥的机理分类 …… 490
5.1.5. 按成膜物质的分散形态分类 …… 490
5.1.6. 其他常见的分类法 …… 491
5.2. 品种 …… 491
6. **生产工艺** …… 493
6.1. 漆料的制备 …… 493
6.2. 色漆的制备 …… 494
6.2.1. 色浆的制备 …… 495
6.2.2. 调漆 …… 495
7. **安全、劳保和环境保护** …… 495
7.1. 火灾 …… 495
7.2. 爆炸 …… 495
7.3. 中毒 …… 496
7.4. 预防火灾和爆炸 …… 496
7.5. 劳动保护 …… 496
7.6. 三废治理 …… 496
8. **经济概况** …… 496
基本参考文献 …… 500

1. 概 述

涂料，旧称油漆或漆，是一种供涂布用的有机高分子材料，经采用不同的涂装工艺将涂料涂布在物体表面以后，能形成坚韧而连续的薄膜，附着于物体表面。这种薄膜通称涂膜，又称漆膜或涂层。涂料属精细化工产品，是化工产品中的一个重要门类。

在中国，早期的商品涂料是用植物油脂熬炼而成，习惯上都称为“油漆”(paints)。进入20世纪，特别是第二次世界大战以后，高分子化工迅猛发展，品种繁多的合成树脂不断被开发出来。这些合成树脂很快被用于涂料生产，取代了天然树脂和油脂昔日的地位，成为当代涂料的主要原料。在此情况下，“油漆”这个名词对那些新的涂料产品已不适用，应改称为涂料较符合实际。

涂料是个配套产品，为国民经济的各行各业乃至国防尖端、人民生活配套，服务面十分宽广。每个服务对象，根据自身的需要，对涂料提出了千差万别的要求，为适应这种要求，涂料生产部门必须生产不同性能和不同规格的产品。这就使涂料工业成为一个多品种的行业，各种品种牌号的涂料，不可胜数。目前，中国生产的涂料品种约有1000多个，其中，化学工业部已颁发产品标准的就有940多个。

涂料系加工产品，所用的原材料包括油脂、树脂、颜料、填料、助剂和有机溶剂等，名目繁多。这些原材料，大部分来自化工厂或石油化工工厂。这种特点就决定了涂料工业对他们的依赖性，只有强大的化学工业和石化工业为基础，才能使涂料工业迅速发展。同时，涂料工业也促进了化工与石化工业的发展。

实际上，用户所需要的是涂料在涂装后所形成的干结的涂膜，因为只有形成了涂膜之后，涂料才能发挥其防护、装饰和其他功能作用。从这种意义上来讲，涂料产品不过是一种半成品，涂膜才是真正的成品。问题是这个从半成品加工为成品的转化过程，不是在涂料生产部门完成，而是在用户使用涂料时来完成的。为了保证制得理想的涂膜，涂料的生产部门必须密切关注用户部门的施工工艺是否恰当，必须密切配合用户部门，根据他们的要求，改进产品质量和性能，同时还要帮助用户部门改进施工工艺，在双方的合作下，使制得的涂膜合乎理想，益臻完美。

2. 基本概念

2.1. 涂料的防护性

涂料形成的涂膜，能把物体表面遮盖起来避免同空气、水分、各种腐蚀介质的接触，也挡住了阳光、紫外线等各种射线的破坏，保护了物体，延长了使用寿命，具有极为重要的经济价值。涂料的这种保护作用，对各种金属、木材、水泥制品等等，都是有效的。涂料对钢铁等金属器材的保护性，一般有三个方面。

(a) 屏蔽作用，即涂膜使物体表面与外界环境隔离，阻止腐蚀介质的腐蚀破坏。涂膜的透气性越小，屏蔽作用就越大。

(b) 缓蚀作用，涂膜内部的化学组分，同金属表面反应而使之钝化，或形成钝化膜，阻止了从外界渗透进来的腐蚀介质的侵蚀，如磷化底漆中的磷酸、防锈底漆中的铬酸盐，都能和底材形成钝化膜；也有在涂料中配入缓蚀剂来达到这一目的的。

(c) 电化学作用，利用涂料组分中的某些金属与底材金属的电位差，牺牲阳极（涂料中的某种金属），从而起到保护作用。如富锌底漆，锌的标准电位为－0.762V，比钢更负，锌就充当了牺牲阳极。同时锌的腐蚀产物是盐基性氯化锌，能填满涂膜中的一些空隙，从而大大减缓了腐蚀的进程。

2.2. 涂料的装饰性

涂料的涂膜，具有各种颜色，五彩缤纷，明艳灿烂。选择适当的涂料，涂覆在物件表面，能使物件显得美观大方，工业产品如汽车、机车车辆、自行车、轻工家电产品等是必须用涂料加以装饰的。居室环境，采用色调合适的涂料进行装修，能使环境显得漂亮华贵，宁静幽雅，居住时心情十分舒畅。对现代世界来说，涂料的这种装饰作用是不容忽视的。

2.3. 涂料的标志性

工业生产中，输送各种物料（液态的或气态的）的管道、钢瓶、容器等，为了在操作中便于辨认，都需涂以各种规定的颜色。在交通方面，各种交通标牌、信号、号志，需用不同颜色的涂料，画出各种示意的图案和文字；马路表面需要用马路划线漆为车辆与车辆、车辆与行人划定分界线，以便做到人车分流，各行其道，保证了交通安全，使人民的生命财产得到保障。

2.4. 涂料的功能性

除了防护、装饰、标志的作用之外，还有一些特殊的涂料，它们的涂膜还带有一种特定的功能。船底防污漆的涂膜中含有毒料，能使海洋生物在接触到涂膜时中毒死亡，无法粘附在船壳上，保证船底表面光滑，提高了航速，节约了燃料，还减轻了船壳的腐蚀。示温涂料的涂膜，在不同的温度显示不同的颜色，可以将设备在运行中的温度状况及时显示出来，不使设备在超过警戒温度的情况下运行，预防事故的发生，保证了安全。人造卫星在穿过大气层时与空气摩擦，会产生极高的瞬间高温，烧蚀涂料就能阻挡这种高温的危害，使卫星安然无恙。目前，这种功能性作用已经向多方面发展（见涂料 3. 功能涂料），

成为涂料又一种不可忽视的特性。

3. 涂料与涂膜的理化性能

涂料的理化性能，既表现在涂料本身，也表现在涂装施工过程之中和涂膜已形成之后。这些性能的全部综合是评价一个涂料是否优越的科学依据。一般，涂料本身的理化性能是涂料的基本性能，涂装施工性能是为符合某种涂装工艺的要求所必须具备的性能，而涂膜性能是人们对涂料的根本要求，只有具备了优良的涂膜性能，才能使涂料的使用价值得以实现。

3.1. 涂料的基本性能

3.1.1. 透明度与颜色

清油、清漆、漆料和稀释剂等透明液体，透过光线的能力和颜色的深浅程度，是否含有机械杂质，液体是否浑浊，这些最为直观的质量标志，是反映涂料内在质量的窗口。颜色一般都用目测比色法，将试样同一系列标准色阶的溶液作对比，进行颜色的定级，GB 1721—79 第29组、GB 1722—79（1985年确认）第29组分别规定了透明度和颜色的测定方法。

3.1.2. 密　度

在规定温度下，涂料单位体积的质量，用每立方米的千克数（kg/m^3）表示，批量与批量之间密度的波动往往是质量不稳定的重要提示，在成本测算、工程估料时，密度又是很重要的经济参数，GB 6750—86 中规定了测定色漆和清漆密度的方法。

3.1.3. 粘　度

液态涂料流动时所具有的内部阻力。除粉末涂料外，大多数涂料均为比较粘稠的液体。测定粘度的方法很多，一般都采用涂-4粘度计测定（GB 1723—79 第29组），以100mL漆液，在规定温度下，从直径 ϕ4mm 孔径的小孔中流出所需时间，以秒（s）计算，就是该涂料的粘度。对于清漆等透明液体，还可用气泡粘度计或落球法粘度计测定粘度。

3.1.4. 细　度

也称研磨细度，是颜料与填充料在漆料中分散程度的量度，是色漆的一项重要指标。对装饰性面漆来说尤为重要。细度是涂膜外观好坏的决定性因素，也对涂料的施工性、贮存稳定性、涂膜附着力有直接的影响。通常，在刮板细度计上测定，以微米（μm）表示，具体方法按GB 6753.1—86 执行。

3.1.5. 固体分含量

涂料中不挥发的组分统称为固体分，涂料因品种不同，含固体分也有多有少，一般含30%～60%固体分。涂料的含固体分越高，所得的涂膜也越厚。测定固体分含量时，可称取一定重量的试样，在一定的温度和时间下烘烤使之干燥，其剩余物的重量与试样重量百分比，即为结果，GB 1725—79（1988年确认）第29组规定了涂料固体含量的测定方法。

3.1.6. 贮存稳定性

涂料的贮存稳定性是指在规定的条件下，涂料产品在其存放期间对可能发生的变稠、结皮、返粗、沉底、结块、干性减退、酸值增高、肝化（livering）、胶凝、产生异味等变质现象进行抵抗的能力。一般要求涂料能存放一年不变。测定的方法是将样品留存下规定的条件之下，观察其变化情况。也可放置在40～50℃下，进行加速试验，测定方法按GB 6753.3 -86 执行。

3.2. 涂料的涂装性能

3.2.1. 施工粘度

涂料在施工时，要根据施工工艺的要求用稀料调整其粘度，一般刷涂时粘度要比喷涂时高些，过稠或过稀都会给施工带来困难或出现诸如刷痕、流挂、起皱、桔皮等施工缺陷。

3.2.2. 挥发速度

涂料中的稀释剂往往是用几种有机溶剂混配而成，在涂膜干燥过程中，要求稀释剂能均衡地挥发，使涂料中的树脂、助剂等始终处于溶解状态，不会因为稀释剂中的某个溶剂挥发太快失却平衡，而形成涂膜的病态。硝基漆、过氯乙烯漆、丙烯酸酯涂料等非转化型涂料，如果溶剂挥发不合适，便会出现泛白、疏松消光、针孔等，从而影响涂膜的其他性能。

3.2.3. 干燥时间

涂料从粘稠的液体转化成固态的涂膜所需的时间。干燥过程可分为两个阶段。

（1）表面干燥　仅仅是涂膜表面有所干燥，用手指轻触，还有些发粘，但不粘附在手指上，称为触指干。

（2）实际干燥　彻底干燥形成涂膜。干燥时间以小时（h）或分（min）表示。涂料干燥的快慢对施工进度有直接关系。

3.2.4. 遮 盖 力

色漆消除（遮盖）底材上的颜色或颜色差异的能力称为遮盖力，也叫不透明度（opacity）。优良的涂料，必须具有良好的遮盖力。遮盖力越大，涂料的单位面积使用量就越小。遮盖力的测定，是把色漆均匀地涂刷在黑白格的

底板上，将黑白格遮盖起来的最小用漆量，以 g/m^2 表示，具体方法参见 GB 1726—79（1988年确认）第29组。

3.2.5. 流平性

流平性是在涂布施工后涂料自我流平的能力，这是衡量涂料装饰性能的重要标志。汽车、家电、轻工产品，需要有流平性极佳的涂料来涂装。测定涂料的流平性可用刷涂法和喷涂法，将涂料施涂于表面平整的底板上，测定其刷纹消失和形成平滑涂膜所需的时间，以分（min）表示，测定方法参见 GB 1750—79（1988年确认）第29组。

3.2.6. 打磨性

底漆和腻子在干燥以后，须用浮石、砂纸或其他研磨材料进行打磨，成为平整而无光泽的表面，上面才能再行涂装，打磨的难易程度称为打磨性。打磨性的好坏，影响着施工的质量和进度。打磨性是用打磨性测定仪将样板作规定次数的往复打磨后，观察涂膜的表面状况来测定的，其测定方法参见 GB 1770—79（1988年确认）第29组。

3.2.7. 重涂性

涂料向已经干燥固化的涂膜上涂覆时，能与之相结合的能力，称为重涂性。要求涂料对下面的涂层不出现咬底、渗色、附着不良或涂料本身出现不干等弊病。装饰性或耐蚀性要求较高的涂膜在旧涂膜上补漆时，重涂性尤为重要。

3.2.8. 涂膜厚度

为了发挥涂膜应有的保护、装饰等等功能，涂膜往往由若干道涂层所组合，有对底材附着力很强的底漆，有用以填平底材表面低洼不平的腻子，有作为底漆与面漆之间过渡作用的中间层，有富有装饰性和保护性的面漆和罩光漆等等。这些涂层各自的厚度和涂膜的总厚度，是在涂装施工时事前设计和予以规定的。每层涂层过厚或过薄，都是不允许的。在施工时，对湿涂膜和干涂膜的厚度应随时监测，以保证涂装施工的质量。

3.3. 涂料的涂膜性能

3.3.1. 附着力

涂膜与被涂面之间结合牢固的能力称为附着力。被涂面可以是裸露的底材，也可以是固化干燥的涂层。附着力的好坏对整个涂膜的形成和使用寿命有着至关重要的影响。附着力的测定有划格法、画圈法、拉开法和扭开法等，其中拉开法参见 GB 5210—85。

3.3.2. 柔韧性

涂膜被覆物件表面经常受到物件变形等外力的作用，涂膜承受这种外力作用的能力称为柔韧性。涂膜的柔韧性是以附着力为先决条件的。室外耐候性优良的涂料应在温度变化时有确当的柔韧性。测定柔韧性的方法是将涂有试样的样板干燥以后在规定直径的圆铁棒上弯曲90°，观察涂膜开裂、剥离等破坏情况，以无变化为合格，具体规定见 GB 1731—79 第29组。

3.3.3. 硬度

涂层的硬度是表示涂层机械强度的重要标志。坚硬的涂膜才能抵抗外来物理性损害。硬度以摆杆硬度计测试，以在涂膜上摆动的时间与在玻璃上摆动的时间的比值来表示（GB 6739—86）。

3.3.4. 冲击强度

冲击强度是涂膜在重锤冲击下快速变形而不开裂或剥离的能力。这种应变能力与涂膜的伸长率、附着力、静态硬度等有密切关系。对时常受到机械冲击影响的涂膜，这项性能具有很大的实用意义。冲击强度用冲击强度测定仪测定，以 1kg 重锤从规定的高度落下，冲向涂膜，冲头上有一钢球，打在涂膜上，观察涂膜损坏情况，以不引起涂膜破坏的高度与重锤重量之积公斤力厘米（kgf·cm）（1kgf·cm=0.098J）表示［GB 1732—79（1988年确认）第29组］。

3.3.5. 光泽与颜色

光泽是涂膜反射光线的能力。涂膜的光泽可分为有光、半光、蛋壳光、无光等若干等级，根据不同的需要而定。光泽用光泽计测定［GB 1743—79（1988年确认）第29组］。

颜色是涂膜的重要性能。一般要求涂膜的颜色在标准（给定的）颜色的误差范围之内。

涂膜的光泽与颜色是涂膜外观的两项重要标志。

3.3.6. 耐热性与耐温变性

涂膜在一定的高温下经过一定时间之后，仍能保持一定的性能，称为耐热性，测定方法见 GB 1735—79（1988年确认）第29组。涂膜长期在较高温度下使用，容易分解、老化而失去防护作用。在较高温度下运行的设备需要涂装耐热性较好的涂料。涂膜能经受温度升降变化而保持完好的能力称为耐温变性。检测的方法，分干式和湿式两种，干法较为通用，将样板置于－60℃下 1h，取出使恢复到常温，然后再置于＋60℃下 1h，如此循环往复到规定的周期数，涂膜不发生起泡、裂纹、起皱等为合格。

3.3.7. 耐水性

涂膜不吸水、不渗水的性能。干透的涂膜遇水后不发生泛白、起泡、膨胀、脱落等弊病，离水后，水分蒸发，涂膜能恢复原来的外观，说明涂膜具有一定的耐水性。装饰性涂料或长期浸泡在水中的器材所用的涂料，都必须具有耐水性。耐水性的检验，可在冷水、室温水、温水（40～50℃）或沸水中进行，还可在试验时向水中鼓入空气，以加速试验的进程，见GB 1733—79第29组。

3.3.8. 保光性与保色性

涂膜经长期曝晒于大气之中，能保持其原有的光泽不变称为保光性，涂膜在使用中保持其原有的色泽不变称为保色性。失光、泛黄、褪色、色泽变异等都是保光、保色性不好的表现。对装饰性涂料来说，这两项性能至关重要。

3.3.9. 耐磨性

涂膜耐受机械磨损的能力。这一性能，与涂膜的硬度、附着力有关，与底材的种类及其表面处理的状况也有一定关系。测试的方法是将强磨损材料如细砂、金刚砂或橡胶砂轮等以一定的速度和压力，按规定的时间或次数打磨涂膜表面，观察其耐磨损的程度，测定以单位面积的涂膜损耗的重量表示，见GB 1768—79（1988年确认）第29组。

3.3.10. 耐候性

涂膜抵抗大气环境侵蚀的能力，包括经受日晒、雨淋、结霜、下雪、风沙、湿热、盐雾和气温变化等破坏因素的侵蚀。耐候性又称抗老化性。涂膜遭受大气破坏之后，出现失光、沾污、粉化、泛白、褪色等徵兆，严重的还会出现小泡、露底、大裂、小裂、生锈、长霉、泛金光、脱落等。测试耐候性的方法有两种，一种是大气曝晒试验（见化学工业部涂层大气老化试验法）；另一种是人工加速老化试验，在人工加速老化试验机中进行，见GB 1766—79（1988年确认）。

3.3.11. 三防性能

在湿热地带例如中国东南部地区使用的设备、电器要求涂装具有三防性能的涂料，所谓三防性能是指(1)防湿热性即耐潮气、饱和蒸汽的破坏作用；(2)防盐雾，在沿海地区，海浪飞溅而蒸发，空气中弥漫着盐雾，其腐蚀性很强；(3)防霉性，由于潮湿，霉菌易在涂膜上繁殖生长，侵蚀涂膜，使其丧失保护能力。

3.3.12. 耐化学品性

对用于化工厂环境中的涂膜，要求具备耐酸、碱、盐及其他化学介质腐蚀的能力。测定耐化学品性的方法，是在金属棒上，涂上待试的涂料，干燥成膜以后，将涂膜浸泡在各种化学品或化学品的溶液中，观察涂膜是否发生诸如失光、斑点、气泡、剥落或全部腐蚀等现象，借以判断涂膜的耐化学品性能，见GB 1763—79（1988年确认）第29组。

3.3.13. 耐腐蚀性

涂膜耐腐蚀性是涂膜抵抗介质作用防止被涂覆的底材发生腐蚀的能力。测试的方法，有盐水浸泡、盐雾喷洒试验等，也可通过测定涂层电阻、电容及损耗角正切值等方法，进行加速试验的。

4. 组成

涂料在涂敷后之所以能形成涂膜，有赖于组分中的成膜物质的存在。涂料的组分分固体分与挥发分两大部分。当涂料被涂敷以后，挥发分即开始吸收周围的热能而迅速挥发，从涂膜中逸出。固体分则留于被涂物表面，通过物理的或化学的变化，固化干燥形成坚韧的涂膜。故固体分又称成膜物质。聚合油脂、天然树脂、合成树脂或无机高分子等，这些是形成涂膜的主要成分，没有它们涂膜就无法形成，称为主要成膜物质，即所谓“基料”。还有一些成膜物质，自己不能单独成膜，在成膜时只起到次要的作用，如颜料、填料、涂料助剂、功能组分等，称为次要成膜物质。挥发分包括有机溶剂、稀释剂、水等，为非成膜成分，称为辅助物质。

4.1. 主要成膜物质

4.1.1. 天然成膜物质

在合成树脂进入涂料工业以前，涂料的主要成膜物质主要来源于自然，有取自于动物的鱼油、干酪素、虫胶，有取自于植物的植物油（特别是干性植物油如桐油、亚麻油、橡油等）、生漆、松香、各种天然树脂等。采集的这些天然物质通过脱水、精制、熬炼、聚合、氧化等步骤制成涂料。在现在的涂料品种中，油脂漆、天然树脂漆、酚醛树脂漆、沥青漆、醇酸树脂漆等，或全部或部分地采用了天然成膜物质，见干性油；生漆；酚醛树脂；沥青；醇酸树脂；紫胶。

4.1.2. 合成成膜物质

用化学合成方法制得高分子化合物，用于涂料之中，是从20世纪开始的。酚醛、醇酸、氨基、丙烯酸、聚酯、聚氨酯、环氧树脂等合成树脂是常用的品种。这种以合成树脂作为主要成膜物质的涂料统称为合成树脂涂料，同以天然成膜物质为原料制成的品种相比，性能优异，适应现代工业生产的多种需求，从40年代以来，逐渐成为涂

料品种的主流。见醇酸树脂；丙烯酸系聚合物；聚酯 2. 不饱和聚酯；酚醛树脂；环氧树脂；氨基树脂与塑料；聚氨酯等。

水溶性树脂和水乳胶作为主要成膜物质的聚合物，除了能溶于有机溶剂的树脂外，还有水溶性树脂和水乳胶等。聚合物的分子链上含有一定数量的亲水性基团如羧基、羟基、氨基、醚基、酰氨基等，中和成盐后即成为水溶性树脂。以水溶性树脂制成的水溶性涂料其主要品种是电沉积涂料（电泳漆），以聚乙烯醇或聚乙烯醇缩甲醛等水溶性树脂，可制成低档的建筑涂料。采用乳液聚合的方法制得的聚合物，称为乳胶。水乳胶涂料的主要成膜物质是以水作为分散介质的乳胶，俗称乳胶漆。常用的乳胶有丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯共聚的纯丙乳胶，丙烯酸酯与苯乙烯共聚的苯丙乳胶，丙烯酸酯与乙酸乙烯共聚的乙丙乳胶，还有醋酸乙烯乳胶，醋酸乙烯与乙烯共聚的EVA乳胶，醋酸乙烯与叔碳酸乙烯共聚的醋叔乳胶等。

以碱金属的硅酸盐（水玻璃，俗称泡花碱）作为基料，或者以硅酸的多分子聚合物的胶体溶液硅溶胶为基料制成的涂料称为无机漆料。

以硅溶胶与某些有机高分子聚合物混溶制成，固化成膜后，涂膜既保持了无机涂料的硬度，又保持了有机涂料的柔韧性，且快干，施工方便，这种涂料称为无机有机复合涂料。常用的有：硅溶胶苯丙乳液，硅溶胶乙丙乳液，硅溶胶醋酸乙烯乳液，聚乙烯醇水玻璃等。除溶混者外，还有丙烯酸与有机硅单体共聚的树脂，则性能尤为优异。

4.2. 次要成膜物质

4.2.1. 颜料与填充料

由主要成膜物质单独形成的涂膜，往往是浅黄至水白色的透明薄膜，不能把被涂表面完全遮盖起来，且色彩单调，难以满足人们对颜色的千差万别的要求。颜料的作用，就是使涂膜带有颜色，同时赋予涂膜以遮盖底材的能力，阻挡光线、水分和其他腐蚀介质对被涂底材的侵蚀，赋予涂膜以耐久性、耐候性、耐磨性和强度。颜料是一种粉末状的有色物质，不溶于油脂、树脂、有机溶剂、水等介质之中，能通过机械加工均匀地分散于介质之中使其着色。颜料分为有机颜料与无机颜料两大类。就其在涂膜中所表现的功能来看，可分为着色颜料、防锈颜料、金属颜料等。

（1）着色颜料 白色颜料有钛白粉、氧化锌、锌钡白（也叫立德粉）、铅白、锑白等。黄色颜料有铅铬黄、氧化铁黄、镉黄、钛镍黄等。红色颜料有氧化铁红、钼铬红、镉红、银朱等。绿色颜料有铅铬绿、氧化铬绿等。蓝色颜料有铁蓝、群青、钴蓝等。黑色颜料有炭黑和氧化铁黑等（见颜料 1. 无机颜料）。

（2）防锈颜料 有红丹、改性偏硼酸钡、锌铬黄、锶铬黄、钡铬黄、钙铬黄、磷酸锌、云母氧化铁、碱式硅铬酸铅、钼酸锌、硼酸锌、聚磷酸铝、石墨粉、鳞片状玻璃粉等。

（3）金属颜料 一个特殊的颜料品种，它既是装饰性颜料，又具有很好的防腐蚀能力。常用的金属颜料有铝粉（俗称银粉）、锌粉、铅粉、铜锌粉（俗称金粉）、锌铝粉、不锈钢粉等。

（4）体质颜料 是起填充作用的颜料，也叫填充料，体质颜料的遮盖力较低，但它能起到增加涂膜厚度，提高涂膜的耐磨性和耐久性、降低涂料成本的作用。体质颜料有碳酸钙、硫酸钡、白炭黑、高岭土、硅灰石、白云母粉、石膏粉、云母粉、滑石粉、膨润土、凹凸棒粉、石棉粉等。

（5）有机颜料 是一种具有鲜艳色彩和高着色力的有机化合物。主要品种有大红粉、甲苯胺红、立索尔红、金光红C、立索尔宗红、永固红2B、酞菁蓝、酞菁绿、耐晒黄、喹吖啶酮、二噁嗪紫等以及各种色淀颜料（见颜料 2. 有机颜料）。

4.2.2. 各种助剂

涂料助剂是一种加入到涂料中的少量添加物质，藉以改进涂料的生产工艺，提高产品质量，赋予特殊功能，改善施工性能。用量有时仅占全部配料的千分之几，虽不是主要成膜物质，但作用很大，成为涂料配方中必不可少的成分。甚至涂料助剂的应用水平，被视为衡量涂料生产技术水平的标志。

涂料用助剂种类繁多，其中属表面活性方面的有分散剂、湿润剂、乳化剂、破乳剂、发泡剂、消泡剂、抗静电剂等；属流变性方面的有流平剂、增稠剂、触变剂、防流挂剂等；属于催化方面的有催化剂、引发剂、催干剂、固化剂、偶联剂、阻聚剂、光引发剂等；此外还有防止氧化的防结皮剂、抗氧剂，保证贮存稳定的防沉淀剂、防冻剂，对光稳定的紫外线吸收剂，防霉杀菌的防霉剂、杀菌剂等等。成膜助剂是用于乳胶漆中的助剂，它能促进乳胶粒子的塑性流动和弹性变形，改善其聚结性能，使乳胶能在较低的施工温度范围内成膜。

对涂料助剂要求具有下列特性。a. 与涂料有确当的相溶性；b. 挥发性低；c. 要求无色或浅色，无味，无臭，无毒；d. 在氧、光、热作用下，不变色，不产生有毒物质。

涂料助剂有固态的、液态的或乳液状态的，可视产品的不同而选用。

4.2.3. 功能性物质

根据工农业和国防尖端科学发展的需要，人们希望涂料在装饰性与防护性两大功效以外，还具备某种特殊要求的性能，这种性能的获得往往是在配方中加入某种功能性物质来达到的。例如船底防污涂料是一种涂于船

底以防止海洋生物附着繁衍的涂料，这种能防污的特殊功能，是加入了防污剂像氧化亚铜、氧化汞、三苯基锡类或三丁基锡类化合物等获得的。功能性物质是功能性涂料配方中的核心部分。导电涂料用炭黑、石墨、金属粉末、碳纤维等导电填料使涂膜导电。防辐射线涂料是加入钛、铝、铬、钙、镁、钡、铁、锌、铅等能吸收和消散γ射线的材料而制成的。现代军事技术中的伪装术，为防止敌方的红外侦察而不暴露目标，需用伪装涂料。这种涂料能消除或减少目标与背景的亮度差别，所选用的功能性物质为氧化锌、氧化钴、氧化铬和氧化钛的混合物，使红外线反射曲线与背景的叶绿素接近，产生伪装效果。其他如发光涂料、示温涂料、防火涂料、防雷达波侦察涂料等等。无不以功能性物质为依靠。

4.3. 非成膜物质

4.3.1. 水

制造水性涂料主要以水作为溶剂或分散介质。用于生产涂料的水一般为蒸馏水或去离子水，清彻透明，无水溶性盐和机械杂质。

4.3.2. 有机溶剂

有机溶剂是组成涂料的一个重要组分。虽然溶剂不参与成膜，但溶剂在涂膜结构和耐久性等方面极大地影响着涂膜的质量。石油烃、萜烯、醇、酯、酮、醚、醇醚、氯代烃、硝基烷等等，都能用于不同品种的涂料中作为溶剂。对某一种特定的树脂来说，视树脂的溶解度和溶剂的溶解力不同，所用溶剂也各不相同。为了使溶剂有一个理想的挥发率以控制涂膜的粘度增加的快慢，往往在一个涂料配方中，使用几种溶剂。涂料成膜物质中含有两个或两个以上的树脂时，采用多种溶剂复配的溶剂是经常发生的，这时，复配溶剂中某几个成分是甲树脂的溶剂，而其他某几个成分是乙树脂的溶剂。有些溶剂对甲乙两树脂都有溶解力，则成为共同溶剂。例如硝基漆中，酯、酮对硝化纤维素是溶剂，醇只能在酯、酮类存在下，对硝化纤维素有溶解力，称为潜溶剂。芳烃对硝基漆中的另一成分醇酸树脂有溶解力，对硝化纤维素不能溶解，但有一定数量的芳烃存在时，也不会使硝化纤维素从溶液中析出，芳烃对硝化纤维素来说称为稀释剂。涂料工业用的有机溶剂，一般要求颜色为水白色，清彻透明，密度、馏程、馏出量、蒸馏残留、酸价、折光、水分等都能符合标准的规定。对有些树脂（聚氨酯树脂）能与水分反应而失去基团的交联作用的，则对微量水分须严格测定，以免用后影响产品的质量。在选择溶剂时，对溶剂的气味、毒性、污染性、易燃性等因素，也必须予以重视。

5. 品种与分类

如前所述，涂料的多品种特性是由涂料的多用途所规定的。这样多的品种如何科学地进行分类，是很久以来涂料从业人员普遍关注的问题，从目前已实施的几种分类法来看，都有不够完善的地方。

5.1. 分　类

5.1.1. 按主要成膜物质分类

以涂料中的主要成膜物质为基础进行涂料分类，是中国国家标准采用的分类方法，此法将成膜物质分为17大类，如表1所示。这17大类的组成、性能等见5.2.。

表1 涂料分类

序号	代号(汉语拼音字母)	发音	成膜物质类别	主要成膜物质	备　注
1	Y	衣	油性漆类	天然动植物油、清油(熟油)、合成油	
2	T	特	天然树脂漆类	松香及其衍生物、虫胶、乳酪素、动物胶、生漆及其衍生物	包括由天然资源所产生的物质以及经过加工处理后的物质
3	F	佛	酚醛树脂漆类	改性酚醛树脂、纯酚醛树脂、二甲苯树脂	
4	L	肋	沥青漆类	天然沥青、石油沥青、煤焦沥青、硬质酸沥青	
5	C	雌	醇酸树脂漆类	甘油醇酸树脂、季戊四醇醇酸树脂、其他改性醇酸树脂	
6	A	啊	氨基树脂漆类	脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂	
7	Q	欺	硝基漆类	硝基纤维素、改性硝基纤维素	
8	M	模	纤维素漆类	乙基纤维素、苄基纤维素、羟甲基纤维素、醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、其他纤维素酯及醚类	
9	G	哥	过氯乙烯漆类	过氯乙烯树脂、改性过氯乙烯树脂	
10	X	希	乙烯漆类	氯乙烯共聚树脂、聚醋酸乙烯及其共聚物、聚乙烯醇缩醛树脂、聚二乙烯基乙炔树脂、含氟树脂	
11	B	玻	丙烯酸漆类	丙烯酸酯树脂、丙烯酸共聚物及其改性树脂	

续表

序号	代号(汉语拼音字母)	发音	成膜物质类别	主要成膜物质	备注
12	Z	资	聚酯漆类	饱和聚酯树脂、不饱和聚酯树脂	
13	H	喝	环氧树脂漆类	环氧树脂、改性环氧树脂	
14	S	思	聚氨酯漆类	聚氨基甲酸酯	
15	W	吴	元素有机漆类	有机硅、有机钛、有机铝等元素有机聚合物	
16	J	基	橡胶漆类	天然橡胶及其衍生物，合成橡胶及其衍生物	
17	E	额	其他漆类	未包括在以上所列的其他成膜物质，如无机高分子材料、聚酰亚胺树脂等	
18			辅助材料	稀释剂、防潮剂、催干剂、脱漆剂、固化剂	

5.1.2. 按含颜料的多少分类

不含颜料填料的涂料，一般是清彻透明的。以干性植物油加工制成的叫清油，含有树脂的称为清漆。清漆又称凡立水（varnish）。清油、清漆都可单独使用，其涂膜也是清彻透明的。

向清漆中调入各色颜料，有时也加入少量填料，即成为色漆。因其涂膜比较坚硬而光亮，与瓷器的釉面相似，故又称瓷漆（磁漆）（enamel）。

厚漆是以清油和颜料、填料制成的膏状色浆，使用时必须调入清油以降低其稠度，同时加入催干剂等。这种调配工作是在施工现场现调现用，给使用带来诸多不便，涂料制造商为了便利用户，提供一种已经调配好的商品，称为调合漆（ready mixed paint）。调合漆的涂膜毕竟不够坚硬，加入少量树脂可以克服这种缺点，加有树脂成分的调合漆，称为磁性调合漆。

5.1.3. 按施用的先后分类

漆膜是由多层涂层组成的。以涂装钢板为例，最贴近钢板的第一道涂层，叫做底漆（primer）。底漆保证全部涂膜能牢固地附着在被涂物上面，同时起到防腐蚀的保护作用。在底漆上涂一道过渡层，作为底漆与面漆之间的缓冲和性能的互补，这道过渡层称为二道底漆（surfacer）。有时基材不够平整，在涂二道底漆之前，须将低洼不平之处用腻子予以填平。腻子是含填料较多的膏状物，要用刮刀刮涂，干燥后还须用砂纸把多余的腻子砂平。在二道底漆涂装完毕，干燥后即可涂面漆。面漆上面有时还涂一层清漆，称为罩光漆。罩光的目的是增加面漆的光彩和保护面漆。

5.1.4. 按成膜干燥的机理分类

这种分类法把涂料分成挥发干燥型和固化干燥型两大类。挥发干燥型也称热塑型（thermoplastic），其干燥成膜仅是一种物理变化，只要溶剂挥发完毕涂膜也就形成了，如硝基漆、过氯乙烯漆等就属于这一类。固化干燥型也称热固型（thermosetting），有气干型的，涂膜中溶剂挥发完了以后，涂膜还要经过空气的氧化才能固化干燥，如大多数油性漆都属于这一类。烘漆的涂膜要经过加温烘烤，才能固化干燥，属于烘烤型。有的涂料其固化反应必须有催化剂或引发剂的存在才能进行，属于催化剂固化型。有时固化反应是靠辐射能的促进，属于辐射固化型。

5.1.5. 按成膜物质的分散形态分类

涂料又可分为：溶剂（液）型涂料、高固体分涂料、无溶剂涂料、粉末涂料、分散体型涂料、水溶性涂料和乳胶涂料等。

用各种有机溶剂将涂料成膜物质制成溶液，这样的涂料称为溶剂（或溶液）型涂料。目前大部分涂料属于这一类。

（1）溶剂型涂料　一般含固量不高，仅50%左右或者更少，涂装时又加了很多稀释剂，含固量只有30%左右，所得涂膜较薄，要反复涂好几次，才能获得较厚的涂膜。高固体涂料用分子量分布很窄的低分子量聚合物作主要成膜物质，由于树脂的分子量低、粘度小，不须加入大量溶剂，涂料达到可施工的粘度时含固量仍可高达55%～62%。涂装一次，可获得2～3倍于普通溶剂型涂料涂膜的厚度，节省了施工的次数，减少了有机溶剂挥发所造成的环境污染，是一种节能环保型的新型涂料。

（2）无溶剂涂料　采用活性溶剂作为树脂的溶解介质。这种活性溶剂在成膜过程中，能与涂料中所含的树脂进行交联，成为涂膜的组成部分，而不挥发逸出，不是一般意义所说的溶剂，故称无溶剂涂料。不饱和聚酯涂料就是一种典型的无溶剂涂料。

（3）粉末涂料　是固态的粉末，它的出现一改传统涂料的形象。由于形态的改变，粉末涂料从生产到涂装施工，工艺都不同于传统的涂料。这是一个很有发展潜力的新型涂料。

（4）分散体型涂料　这种涂料是将成膜物质分散在水或非水中成为分散体而制得的。树脂的粒度大约在0.1～0.8μm之间。用非极性溶剂作为分散介质制成的分散体，称为非水分散体（NAD），制成的涂料浓度高、

粘度低，是一种低污染、高效率、涂装性能与涂膜性能兼优的新品种。

(5) 水溶性涂料　是用水溶性有机高聚物作为主要成膜物质的涂料，可刷可喷，但较常见的水溶性涂料是电沉积涂料（电泳漆），有阴离子的和阳离子的。目前电沉积涂料用作底漆的较多。

(6) 水乳胶涂料　是一种以水分散聚合物乳液制成的涂料（见涂料　4. 建筑与家用涂料）。

5.1.6. 其他常见的分类法

除了上述分类法，还有一些也经常使用的，如按施工方法分类，有手刷漆、喷漆、静电喷涂漆、电泳漆、浸渍漆、自干漆、烘漆等；按用途可分为汽车漆、船舶漆、航空漆、桥梁漆、木器家具漆等；按包装形式可分为单罐装、分罐装或多罐分装等；按涂膜的功能分有绝缘漆、防污漆、防锈漆等。但这些都不能反映涂料的本质。目前，国际上有根据市场统计的习惯，把涂料分成三大类的，即工业用涂料、建筑与民用涂料和功能性涂料。这样分类线条比较清楚，能反映一定的市场状况，对指导生产有积极意义，是比较科学的分类方法。

5.2. 品　种

(1) 油脂漆类　即油脂涂料。是以天然动植物油为主要成膜物质的涂料，不含任何树脂。品种有清油、厚漆、油性调合漆、油性防锈漆、腻子、油灰等。大部分油脂漆，干燥缓慢，漆膜不够坚硬，附着力一般，如涂得过厚，干燥时涂膜容易起皱，是趋于淘汰的品种。

(2) 天然树脂涂料　以松香及其衍生物、虫胶、生漆及其衍生物、乳酪素、动物胶等天然树脂为主要成膜物质的涂料。松香钙酯漆、酯胶漆、季戊四醇松香酯漆、顺丁烯二酸酐松香多元醇酯漆等是松香系列的天然树脂涂料，其中酯胶漆干燥快、光泽较好，但耐水、耐酸碱、耐气候均较差，因价廉易得、使用方便，成为天然树脂涂料的主要品种。虫胶能溶于乙醇，其溶液就是虫胶清漆，俗称泡立水(polish)，又叫洋干漆或漆片。生漆本身经氧化、聚合后就是一种涂料，涂膜有特殊的耐久性、保光性、耐磨性和抵抗化学品腐蚀的性能，涂膜经长久存放没有明显的失光现象。能耐酸、盐、水、土壤、油脂、有机溶剂的腐蚀。还有良好的绝缘性、耐热性、防原子辐射的性能。但漆膜较脆，不耐冲击，耐碱性也不好。受阳光或紫外线长期照射，易失光、老化、龟裂。从生漆中提取漆酚经化学加工，可制得漆酚缩甲醛涂料、漆酚多环氧树脂涂料、漆酚缩糠醛清漆。漆酚还可用元素有机化合物或其他合成树脂改性制成各种改性漆。

(3) 酚醛树脂漆类　以酚醛树脂为主要成膜物质的涂料。有改性酚醛树脂涂料、纯酚醛树脂涂料、二甲苯树脂涂料等。松香改性酚醛树脂涂料是主要品种。这种酚醛树脂涂料干得快，耐水、耐久，比天然树脂涂料中的酯胶漆性能好，但不如醇酸树脂涂料。用对叔丁基苯酚或对苯基苯酚同甲醛缩合的酚醛树脂，不必用松香改性，能直接溶于植物油，并与植物油进行化学反应，这种树脂称为纯酚醛树脂或100%油溶性纯酚醛树脂。用这种树脂与植物油制成的涂料，叫纯酚醛树脂涂料，其耐水性、耐化学腐蚀性、耐候性、绝缘性都非常优异，多用于船舶、机电产品等。醇溶性酚醛树脂能溶于乙醇，其溶液中再加入增塑剂、醇溶性染料，可制得醇溶性酚醛清漆。这种漆能自干，漆膜耐汽油、耐酸，有绝缘性，常用于发电机线圈的浸涂等。酚醛树脂经改性后，可成为水溶性酚醛漆料，是配制各色电泳漆的原料。

(4) 沥青漆类　沥青有天然沥青、石油沥青、煤焦沥青之分。单独用沥青或用沥青、植物油和其他树脂作为主要成膜物质的涂料，都属这一类。不同的沥青都能用于制漆，但制得的沥青漆各具特色，用途也迥然不同。将沥青溶于煤焦溶剂中制得的溶液，俗称水罗宋(solution)，是最简单、最原始的沥青涂料。沥青漆一般都不含颜填料，应当算作清漆，以烘漆居多。品种有底漆、绝缘漆、船底漆、防污漆、抗酸漆、锅炉漆等。

(5) 醇酸树脂漆类　是以醇酸树脂为主要成膜物质的涂料。醇酸树脂是由多元醇、多元酸和脂肪酸经缩聚而得的一种特殊的聚酯树脂。常用的多元醇为甘油（丙三醇）和季戊四醇；多元酸多用邻苯二甲酸酐，有时也用顺丁烯二酸酐；脂肪酸来源于各种植物油脂，也有人工合成的合成脂肪酸。植物油在配方中所占的比例，称为树脂的油度，以含油量的多少，可将树脂分为短、中、长三种油度。植物油或脂肪酸如全部为其他成分所取代，制得的树脂称为无油醇酸树脂。在多元醇、多元酸与脂肪酸之外，增加其他成分以改变树脂的性能时，则称为改性醇酸树脂。松香、酚醛树脂、苯乙烯、丙烯酸、环氧、有机硅等树脂或单体，是常用的改性物质。在中国，醇酸树脂漆在涂料产品中产量居首位，使用面极广。品种有清漆、磁漆、调合漆、底漆、二道底漆、烘干底漆、腻子、防锈漆、电泳漆、绝缘漆、抗电弧漆、漆包线漆、电容器漆、电阻漆、耐热漆、隔热漆、烟囱漆、标志漆、水砂纸漆、半光漆、无光漆等。醇酸树脂漆的涂膜有良好的柔韧性、附着力和机械强度；颜色均匀，遮盖力强，外观丰满；耐久保光，耐溶剂、耐热等优点，但耐水性较差。

(6) 氨基树脂漆类　是以氨基树脂作为主要成膜物质的涂料。常用的氨基树脂有脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂（低度醚化、高度醚化）和苯代三聚氰胺甲醛树脂和共缩聚树脂等。氨基树脂单独成膜时，涂膜很脆，附着力也差，必须与其他树脂混合使用。醇酸、丙烯酸、聚酯、环氧等多种基体树脂，都可与氨基树脂拼混使用。氨基树脂漆中氨基树脂是基体树脂的交联剂，它提高了基体树脂的硬度、光泽、耐化学性以及烘干速度，基体树脂则补救

了氨基树脂的脆性，改善了附着力。经在一定温度下短时间的烘烤，形成强韧的三维结构涂层。与醇酸树脂漆相比，氨基树脂清漆色泽浅、光泽高、硬度高、电绝缘性良好；色漆外观丰满、色彩鲜艳，附着力、耐老化都好，干燥时间也短。氨基树脂漆的主要品种有氨基醇酸磁漆、酸固化氨基树脂漆、氨基丙烯酸烘漆、氨基聚酯烘漆、氨基环氧酯烘漆等。

(7) 硝基漆类 以硝化纤维素为主要成膜物质的涂料。属热塑性涂料，靠溶剂挥发成膜。硝化纤维素漆是最早用喷枪涂装的涂料，因此"喷漆"就成了这种涂料的专用名称了。硝化纤维素能溶于酯类（醋酸乙酯、醋酸丁酯）、酮类（丙酮、甲乙酮、环己酮）、和醇醚类等有机溶剂中，制成的溶液便是硝化纤维素漆料。向漆料中加入改性树脂、增塑剂等就成了硝基清漆。清漆中再加入颜料、填充料，就成为硝基色漆（磁漆）。硝基漆稀料是用酯、酮类有机溶剂再加醇类（乙醇、丁醇等）和烃类（苯、甲苯、石油溶剂等）溶剂复配而成，因有香蕉般香味，俗称香蕉水，也有把它叫作"天那水"或"信那水"的（thinner）。硝基漆的主要品种有硝基清漆，外用硝基磁漆、内用硝基磁漆、木器漆、铅笔漆、纸张与皮革用漆、美术漆、汽车修补漆、飞机蒙皮漆和透布油等。

(8) 纤维素漆类 除了硝化纤维素外，其他纤维素的化学加工品如乙基纤维素、苄基纤维素、醋酸丁酸纤维素，也都可以制成涂料，这些涂料都归属在纤维素漆类内。醋酸丁酸纤维素漆是这一类中具有代表性的品种。醋酸丁酸纤维素兼有醋酸纤维素的耐紫外线和耐热性及丁酸纤维素的优良耐潮性和稳定性，丁酰基的存在可使纤维素酯具有高度的柔韧性，宽广的溶解性与其他树脂的混溶性。主要品种有醋酸丁酸纤维素清漆、醋酸丁酸纤维素木材用漆等。

(9) 过氯乙烯漆类 以过氯乙烯（氯化聚氯乙烯）树脂作为主要成膜物质的涂料。属热塑性涂料，靠溶剂挥发成膜。主要品种有化学防腐漆、外用磁漆、机床用漆、美术漆、可剥漆、防延烧漆、二道底漆和腻子。过氯乙烯漆耐化学腐蚀，耐海水、汽油、矿物油、润滑油、醇类及多数有机化合物，耐大气暴晒，防霉，防延烧和低温下（−30～60℃）有良好的力学性能。过氯乙烯漆涂膜有附着力差，不耐热，溶剂释放迟缓，干得慢等缺点。

(10) 乙烯漆类 除了过氯乙烯树脂漆和丙烯酸类涂料以外，凡以带乙烯基的单体如醋酸乙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、苯乙烯等进行均聚或多元共聚所得的树脂，统称为乙烯类树脂。以乙烯类树脂为主要成膜物质的涂料都属于乙烯漆类。品种有氯醋共聚树脂涂料，偏二氯乙烯共聚树脂涂料，聚乙烯醇缩甲醛树脂、缩甲乙醛、缩丁醛树脂涂料，聚二乙烯基乙炔涂料，氯化聚烯烃涂料等。

(11) 丙烯酸漆类 以丙烯酸树脂作为主要成膜物质的涂料。丙烯酸树脂是丙烯酸、甲基丙烯酸及其酯或衍生物的均聚物和共聚物的总称。有时还用其他乙烯系单体参与共聚。这类涂料有热塑型与热固型两大类。丙烯酸漆类的共同特点是涂膜色浅，高光泽，耐紫外线照射，不泛黄，户外曝晒不开裂，长期保光保色；在170℃条件下，不变色、不分解；对酸、碱、盐、油脂、洗涤剂等化学品，都有一定的抵抗力和耐玷污的能力。品种有丙烯酸清漆、清烘漆、磁漆、各色烘漆、底漆、木器漆、标志漆、汽车漆、轻工家电用漆等。水溶性丙烯酸热固型漆、电泳漆和乳胶漆成本比溶剂型涂料低，性能又比一般的水性涂料好得多，是很有发展潜力的新型涂料。

(12) 聚酯漆类 以聚酯树脂为主要成膜物质的涂料。聚酯树脂是由多元酸与多元醇缩聚而成，分为不饱和的和饱和的两大类。不饱和聚酯涂料是用不饱和二元酸（如顺丁烯二酸酐）和二元醇反应制得的高聚物，用苯乙烯作为活性溶剂配制而成。因活性溶剂参与成膜反应而最终成为成膜物质，并不挥发而逸去，不同于一般概念中的溶剂，故不饱和聚酯涂料也叫无溶剂涂料。由于没有溶剂，组分的绝大部分都在最后成为涂膜，故一次涂装，涂膜可厚达100～200μm，在水平的板材上，可达300～400μm，涂膜丰满，透明色浅，装饰效果极好；涂膜硬度高、耐磨、耐热、耐寒、耐化学性均极优良，绝缘性能也好。缺点是多组分包装，使用不其方便；涂膜硬而脆，不耐碰撞；固化过程中收缩率较大，影响涂膜的附着，这种涂料主要用作木器的装潢。

饱和聚酯树脂涂料，分子上没有不饱和键，但必须带有羟基或羧基等活性基团，用氨基树脂使它交联固化。涂膜具有良好的柔韧性、抗污性、耐洗刷性。附着力和冲击强度也好。品种有绝缘漆、罐头漆、汽车漆、卷钢材料用漆等。饱和聚酯树脂，还是配制新型粉末涂料的重要原料，是崭露头角的涂料新品种。

(13) 环氧树脂漆类 以环氧树脂为主要成膜物质的涂料。涂料工业常用的是双酚A型环氧树脂，平均分子量在300～7000。用胺类、有机酸、酸酐、聚酰胺或其他合成树脂，交联固化成膜。除环氧树脂与固化剂外，还须加入有机溶剂、催化剂、流平剂、催干剂和必要的颜填料，方能配成各种清漆、色漆、底漆和腻子。按涂料的固化反应过程的不同，可划分为(a) 胺固化环氧涂料；(b) 酸酐固化环氧涂料；(c) 合成树脂固化环氧涂料；(d) 用脂肪酸酯化型（即环氧酯）环氧涂料；(e) 无溶剂环氧涂料、环氧粉末涂料、线型环氧涂料、非双酚A型环氧涂料、脂环族环氧涂料、其他元素改性环氧涂料等，但这些目前产量都不大。

环氧树脂涂料的涂膜 附着力特强，特别是在金属表面；抗化学品性能优良，耐碱性尤为突出；保色性好，稳定，收缩性小；分子量较高的环氧树脂，涂膜的柔韧性与机械强度都很好；体积电阻率和介电强度都较高。不足之处是涂膜不太丰满，户外耐候性不好；双组分的环氧涂

料，制造与使用都不甚方便。

(14) 聚氨基甲酸酯涂料　以聚氨基甲酸酯(简称聚氨酯)树脂为主要成膜物质的涂料，也称异氰酸酯涂料(isocyanate coatings)。生产聚氨酯涂料所用的二异氰酸酯有：甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、己二异氰酸酯(HDI)、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)等，还有异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、三甲基己二异氰酸酯(TMDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、六氢甲苯二异氰酸酯(HTDI)。多异氰酸酯如多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI)，有时也用于生产涂料。

聚氨酯漆类的主要品种有：氨酯油涂料、双组分聚氨酯涂料、封闭型聚氨酯涂料、预聚物潮气固化型聚氨酯涂料、预聚物催化固化型聚氨酯涂料、聚氨酯沥青漆和聚氨酯弹性涂料等。

聚氨酯漆类，具有多方面的优异性能，涂膜坚硬耐腐，附着力强，有良好的物理机械性能，柔韧、光亮、丰满；防腐性能极好，耐油、耐化学品腐蚀，被誉为"涂料之王"；可以室温固化也可烘干，选择余地大；电性能良好；可与多种合成树脂拼混搭配，因此品种多，适应性强，用途极广。其不足之处是生产与涂装时对工艺要求高，价格比一般涂料昂贵。

(15) 元素有机漆类　涂料的主要成膜物质是元素有机聚合物。这种聚合物，其主链上除碳、氢、氧、氮、硫、磷等元素外，还有其他元素的原子参与，或全部由其他元素的原子和碳组成，并连接有机基团。涂料工业应用的元素有机聚合物有：有机硅高聚物、有机氟高聚物和有机钛高聚物。这类涂料中的主要品种如下。

(a) 有机硅树脂涂料　包括以有机硅树脂或有机硅改性的醇酸、聚酯、环氧、丙烯酸酯、聚氨酯、酚醛树脂等配制的涂料。

(b) 有机氟涂料　包括以有机氟聚合物如聚四氟乙烯、聚四氟乙烯-六氟丙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯、聚氟乙烯等配制的涂料。

(c) 有机钛涂料　元素有机漆类有特殊的热稳定性、化学惰性、耐高温、绝缘、耐水、耐寒等性能。常在宇宙空间开发、电气工业、核工业等国防尖端中得到应用。

(16) 橡胶漆类　以天然橡胶或合成橡胶及其衍生物为主要成膜物质的涂料。主要有氯化橡胶和环化橡胶等。可以制漆的合成橡胶则有氯丁橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、聚硫橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶等。橡胶漆类涂料，一般都具有较好的物理与化学性能，如弹性、耐化学腐蚀性、抗热老化与氧化老化性，不透气、抗水、抗有机溶剂渗透等。厚膜型氯化橡胶长效防腐涂料和氯磺化聚乙烯涂料，防腐性强、使用寿命长是重防腐蚀涂料中的重要品种。氯丁橡胶涂料的组分中必须加入硫化剂、促进剂等助剂，通过"硫化"交联，始能成膜，并且耐腐蚀、耐磨、耐晒、耐温，附着力也好，可惜颜色太深，只能制作底漆或深色漆。丁苯橡胶涂料，涂膜兼有橡胶和塑料的双重特性。溶剂型丁苯橡胶漆，附着力强，可作金属底漆；水乳胶型丁苯橡胶漆快干、没有难闻的气味、耐洗刷。无论是溶剂型或水乳胶型的丁苯橡胶漆都可用作室内涂装，墙面封闭，是很好的建筑涂料。但丁苯橡胶漆的漆膜有变硬泛黄的倾向，不宜作户外装修之用。聚硫橡胶涂料，要用硫化剂转化，才能成为弹性体。耐低温－60℃，耐氧和臭氧，透气性低，对脂族烃、醇类溶剂有抗力，对钢铁等金属基材、玻璃、陶瓷、混凝土、有机玻璃、酚醛塑料、玻璃纤维、橡胶的附着力较好，是理想的防腐涂料。氯磺化聚乙烯涂料涂膜具有抗臭氧、耐老化、耐化学品腐蚀、耐磨等特点，本身是弹性体，柔韧，不必另加增塑剂，可作防腐高效耐候涂层，色泽较深，不宜作装饰性涂装。这类涂料很有发展潜力。

(17) 其他漆类　凡在上述16类中没有包括进去的其他成膜物质，制成的涂料都归在这一类内。如无机高分子材料、聚酰亚胺树脂涂料等，像无机富锌底漆、聚酰胺烘干绝缘漆、环烷酸铜防虫漆、无机防火漆等。

6. 生产工艺

涂料的品种很多，生产工艺也各不相同。但总的来说，都要经过成膜物质(漆料)的制备、色浆的制备和调漆3个工序。其中成膜物质的制备，各品种间的工艺差异较大外，色浆制备和调漆则大同小异。

6.1. 漆料的制备

在17大类涂料品种中，油脂漆、天然树脂漆、沥青漆、酚醛树脂漆、醇酸树脂漆等配方中都有植物油。在制备这些漆的漆料前，还要将植物油进行漂炼。漂炼有碱漂与土漂之分。按油脂的酸值高低，将碱液加入油脂中除去油脂中的杂质和游离油酸，使油脂的酸价降低并得到初步净化，称为碱漂；采用酸性白土等吸附力较强的物质处理油脂，达到脱臭、脱色的目的，叫做土漂。对要求不高的场合，植物油只需碱漂就可以了，这为单漂油；有时碱漂后还需土漂，则称为双漂油。用双漂油制成的漆料颜色较浅，适合于配制清漆、白漆或浅色的色漆。

植物油经漂炼之后，在280℃高温下单独熬炼一定时间，通过氧化和聚合，分子变大，粘度升高，冷却后称为定油或熟油。定油中加入催干剂，即成为清油。清油可直接用于涂刷木质表面或用来稀释厚漆，或调入红丹制成油性防锈漆，也可与颜料和填料制成厚漆。

精制植物油可与一些改性硬树脂，如松香、松香钙酯、松香甘油酯(酯胶)、顺丁烯二酸酐松香酯、松香改性酚醛树脂、纯酚醛树脂等一起在高温下熬炼，制成含各种不同树脂的漆料，冷却后用溶剂对稀，再加入催干剂调

整粘度后，即得清漆。清漆可作为成品使用。清漆中加入颜料与填料（均制成色浆后加入），即成为色漆或磁漆。

醇酸树脂漆料的制备，如采用上述精制植物油作为起始点，植物油首先要进行醇解（即酯交换），是将植物油与甘油或季戊四醇等多元醇进行反应，使植物油分子中的部分脂肪酸转移到多元醇上去，与多元醇上的羟基进行酯化，成为单脂肪酸酯或二脂肪酸酯；第二步，在上述反应产物中，加入二元羧酸（主要是苯二甲酸酐），使单脂肪酸酯和二脂肪酸酯上的羟基进行酯化。生成高分子物质就是醇酸树脂。如采用精制的植物油酸作为起始点，则植物油酸、甘油、苯二甲酸酐，可以直接进行酯化，不再需要进行酯交换，生产工艺得到简化，产品质量也有所提高，是一种较先进的工艺。

氨基树脂漆料的制备，一般分为反应、脱水、后处理3个工序。在反应阶段，三聚氰胺或尿素在碱性条件下，与甲醛进行羟甲基化反应，然后再在酸性介质中进行醚化反应。甲醛溶液中带来约63%的水，缩聚和醚化反应时又有一部分反应水产生，这些水分必需脱去。脱水的方法是醚化反应进行到一定程度，溶液由透明渐渐呈现浑浊时将溶液静置，溶液即分为两层，上层为树脂的丁醇溶液，下层为水，把下层水分去，然后再用蒸馏法把残余的水分蒸出。接着就是后处理阶段，后处理一是水洗，把树脂中的小分子量产物，没有醚化好的羟甲基三聚氰胺低聚物、三聚氰胺带来的杂质所形成的低分子量树脂等用水洗去。加入树脂量20%～30%的丁醇和树脂等量的水，加热回流，静置分去水层，再减压回流脱水，水脱尽后调整树脂液的粘度，冷却，借助于助滤剂硅藻土等在60～70℃下进行过滤，以除去树脂中的杂质如未反应的三聚氰胺、未醚化的羟甲基三聚氰胺低聚物，残余的催化剂等。生产氨基树脂，其反应都在100～150℃的低温范围内，故称为低温树脂。

溶剂型丙烯酸酯树脂，是生产溶剂型丙烯酸酯涂料的基料，其制造过程是以丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）单体在溶液状态下，通过自由基聚合反应合成的。

自由基聚合是不可逆的连锁反应。开始时引发剂分解而产生自由基，这种自由基在一定条件下能使通式为CH_2═CHX的乙烯类单体的π键断裂与自由基加成而生成新的活泼的单体自由基，引发了聚合连锁反应的第一步。接着这个新的单体自由基继续与另一单体加聚反应，而使链得到增长，成为链自由基。链自由基都是很活泼的，它们一方面可与单体继续反应及增长，一方面它们之间也可能结合，或者与其他化合物反应而将自己的自由基转移过去，这样就会导致链自由基的消失，使链增长终止，这就是自由基聚合反应的全过程，即链引发、链增长、链终止3个阶段。

生产溶剂型丙烯酸酯树脂，在带有搅拌器的搪玻璃反应釜中进行，釜外附有夹套，釜内有盘管用以加温或冷却，还有防爆安全膜和接通溢料槽的冷凝器，有二个单体滴加器，一个引发剂滴加管，惰性气体导入管等。生产时先向空釜中通入惰性气体。然后按配方投入溶剂或者根据工艺要求，先投入部分单体及引发剂。然后开动搅拌，打开蒸汽阀门加热，待温度升到规定的温度后，关闭蒸汽，让反应物自然升温到工艺规定的温度。此时即可把预先制备好的单体溶液及引发剂溶液，按一定速度在规定的时间内加完，在滴加过程中，温度应尽量保持恒定。大多产品采用分批补加引发剂的方法，以使反应速度加快和转化率的提高。单体加完后，保温2h左右，补加第一次引发剂溶液，再保温2h左右，补加第二次引发剂溶液，然后保温到转化率和粘度都达到规定指标为止。待产品降温后就可出料。必要时可过滤。

硝化纤维素漆和过氯乙烯漆等挥发性涂料（非转化型涂料或热塑性涂料），其漆料的制备，都用冷溶法。将硝化纤维素用醋酸酯类、酮类、醚类等溶剂和甲苯、二甲苯等稀释剂所配成的混合溶剂（即稀料，俗称香蕉水）进行溶解，再经一定时间的熟化（ageing），过滤后即得漆料。向漆料中配入改性树脂，增塑剂、助剂，用稀料调整其粘度，即得硝基清漆，可直接提供用户使用。硝基清漆中加入颜料后，便成为硝基色漆或磁漆。

其他合成树脂漆料的制备，其过程与上述工艺大体相同。许多工厂的合成树脂液是由专业树脂生产厂提供。这里不一一赘述。

水性漆有两种，即水溶性涂料与水乳胶涂料。制备水溶性涂料的漆料时，先要合成一种水溶性合成树脂，这种合成树脂其分子链上含有一定数量的羧基、羟基、氨基、醚基和酰胺基等强亲水性基团，当这些基团被中和成盐后，树脂就成为水溶性的漆料。最常见的水溶性涂料就是电沉积涂料（电泳漆）。

以微细的树脂粒子团（粒径在0.1～10μm）分散在水中，就成为乳液或乳胶，这就是乳胶漆的漆料。在乳液中水是连续相，树脂是分散相。树脂借助于乳化剂的作用分散在水中，形成乳液。乳液分为分散乳液和合成乳液两种。分散乳液是在乳化剂的作用下，用强烈的机械搅拌，把树脂、油等分散在水中制成的乳液，或者将酸性聚合物加碱中和而分散在水中形成乳液。合成乳液的制法，先将部分单体及其配合物（引发剂、乳化剂等）加入聚合釜中，引发并聚合到一定程度，然后将其余的单体与其配合物在一定时间内，均匀地滴加到釜内，完成整个聚合过程。

6.2. 色漆的制备

漆料只是一种半成品，漆料制得以后，还需按配方加入必要的配料，并把粘度调整到规定的范围之后，才得成品清漆。清漆本身清彻透明，所形成的涂膜也是透明而缺乏遮盖力的，呈水白色或浅黄色，一般只用作罩光或需要显露底材花纹的场合。为了使漆膜带有所需要的颜色，赋

予漆膜以遮盖底材的能力，增强漆膜的各项物理机械性能，必须在清漆中加入颜料和填料，制成色漆。通常所说的磁漆和调合漆都是色漆。色漆的制备分为色浆制备和调漆两步。

在配制色漆时，颜料体积浓度（PVC，pigment volume concentration）是一个非常重要的参数。颜料体积浓度是指色漆中颜料、填充料及其他固体粒子的体积与不挥发分的总体积之比值。颜填料等固体粒子的重量在不挥发分的总重量中所占比值，对涂膜性能无关紧要。而颜填料等固体粒子的体积浓度却影响着干涂膜的光泽、遮盖力、附着力、漆膜强度等一系列质量指标。各种色漆的PVC有高有低，底漆、无光漆的PVC最高，半光漆次之，面漆的PVC最小。颜料的遮盖力大小，也决定着PVC的大小，在色漆中，炭黑的遮盖力大，PVC最小，大红粉次之，白色颜料用量较多，黄色颜料的遮盖低，PVC就应当大一些。当颜填料等固体粒子之间的空隙，正好被基料完全填满，此时的PVC称为临界颜料体积浓度（CPVC，critical pigment volume concentration）。颜料体积浓度在这一点的上下，干漆膜的性能有明显的变化，故这一点称为临界点。超过这一点时，干漆膜不再呈连续状态，且漆膜强度骤降，许多抗性也随之而下降，甚至完全丧失漆膜应有的基本性质。

6.2.1. 色浆的制备

要将颜料与填充料等固体粉末均匀地分散到漆料中去，制成稳定的分散体，必先将颜填料制成色浆。干燥的颜填料，往往因原始粒子的相互聚集和附集而成为过大的粒子，且其表面还吸附着空气和水分，必须借助于外加的机械力量，将大粒子解聚为较小的粒子，并迫使漆料同颜填料表面接触，用漆料取代空气和水分，使干燥的颜填料得到充分的润湿，为颜填料在漆料中的均匀分散创造条件。所以，色浆的制备是色漆生产中很重要的一步。

色浆制备分为下述两步。

（1）混合　或称拌合、捏合。是把颜填料与少量漆料搅拌混合均匀。颜填料与漆料的配比以漆料能润湿颜填料并成为有一定流动性的膏状物为度。

（2）分散　将上述混合均匀的物料，通过三辊机、球磨等研磨分散设备进行分散。这种分散过程，过去都称为“研磨”。其实这是一个分散过程，和通常所理解的“研磨”的含义是不一样的。色浆中颜填料的粒度，须符合规定的细度。

硝化纤维素漆和过氯乙烯漆等热塑性涂料，也可采用压片工艺达到颜填料在漆料中分散的目的。其法是先将硝化纤维素（或过氯乙烯树脂）同增塑剂和少量的有机溶剂和颜（填）料一起，在炼胶机（密炼机）上压成漆片（chips），然后，将漆片用溶合溶剂溶解、化开、调匀，即得色浆液。颜料在炼胶机上经两个辊筒的压碾，聚集体和附聚物被压开，粒度降低，并让增塑剂等把颜料表面的空气和水分赶走，充分将颜料润湿。这样生产出来的色漆质量还比色浆法的好。这是达到分散的又一途径。

6.2.2. 调　漆

把色浆、漆料和其他辅助成分，按配方规定配成色漆，经充分调和使色漆的颜色、粘度、细度等指标达到要求，经过滤，就得成品色漆。

一般装有搅拌装置的容器，都可用来调漆。一些生产厂用高速分散机调漆，效果更好。现在，有些颜料品种分散性很好，可以直接调入漆料中，达到充分分散，无需经过色浆制备这一步骤，大大简化了工艺操作。

乳胶漆的调制与传统的油漆生产工艺大体相同。一般分为预分散、分散、调和、过滤等工序。将颜填料先用高速分散机分散在水中。水的粘度低，难将颜填料润湿，需加入润湿剂、分散剂、增稠剂、消泡剂等助剂以提高预分散的效率。预分散后，将乳液和其余配料加入，用低速进行搅拌，然后按照配方及质量的要求，完成调色、调固体分、调粘度等工作，乳胶漆就制备完毕。经过滤、包装，即得成品。

粉末涂料是固态的粉末状物质，与传统的涂料在形态上截然不同，其生产工艺也完全不同。粉末涂料的生产，大体可分为树脂的合成，与颜料、助剂等混配，经挤出机混和挤出，粉碎，过筛，包装等6步骤，工艺比较简单。

7. 安全、劳保和环境保护

涂料的各个组分如油脂、各种树脂、单体、颜料填料、有机溶剂和助剂等，有的易燃易爆，有的是有毒物质。在生产、贮存、运输、涂装过程中，稍有不慎，便会酿成火灾、爆炸或中毒事故，造成生命财产的巨大损失。对安全问题必须高度重视，正确对待。

7.1. 火　灾

油脂、树脂和有机溶剂等有机物质都是易燃物质，当这些物质处于较高温度的时候，遇到明火，便会很快燃烧。因此时物质呈熔融状态，极易流动，火势便很快漫延开来，难以扑灭。还有一种是自燃，像铬绿、华蓝等颜料同油脂拌和后，若不即时上三辊机研磨成浆，搁置一旁便会自燃。硝化纤维素和过氯乙烯，在加工制漆时，有时要采用压片工艺，把树脂、增塑剂和颜料在炼胶机上压炼成漆片，有时因投料过多，摩擦太大，物料温度升高，来不及散热而引起自燃。车间中被漆料或溶剂沾污的废丝团、抹手、棉纱手套、干硝棉屑，若不妥善清理，也会发生自燃。这些都是造成火灾的隐患。

7.2. 爆　炸

有机溶剂的蒸气挥发到空气中，其浓度达到或超过

了爆炸极限的下限，一遇火源（不一定是明火，只要有火花）就能发生爆炸。硝化纤维素贮存不当，或者乙醇含量太少，或者贮存温度偏高，硝化纤维素就会分解，造成爆炸。颜料（如铝粉、甲苯胺红）或粉末涂料的粉尘，静电喷涂时的漆雾，在空气中达到一定浓度时，遇明火也能爆炸。通常粉末涂料的粉末，爆炸的下限浓度约为 50g/m³；环氧型粉末涂料为 30g/m³；聚乙烯粉末为 25g/m³。且粉末的粒子越细爆炸的下限浓度也就越低，一般车间内应把粉末的浓度控制在 10g/m³ 以下，以策安全。

7.3. 中 毒

在涂料的原材料中，有些是有毒物质。有机溶剂的大部分对皮肤有侵蚀作用，对人体的中枢神经系统、造血器官和呼吸系统有刺激作用。芳烃中的苯、甲苯、二甲苯，如长期接触，会发生慢性中毒，出现血小板和白血球减少等症状；在高浓度的环境下，还能发生急性中毒，甚至发生休克。甲醇和甲醛对神经系统有毒害，造成视力衰退和失明。慢性中毒能引起粘膜炎、头痛、肝功能衰退、视力下降等。单体中的异氰酸酯蒸气有强烈的催泪作用。刺激呼吸系统，引起干咳和喉痛。长期吸入，将损及肺部，引发支气管炎和哮喘。生漆中的漆酚，是一种致敏物质，对人体皮肤具有极强的致敏性。造成皮肤搔痒、红肿、水泡、溃疡等，严重者还会伴有发烧等症状。助剂中如有机胺固化剂二乙醇胺和煤焦沥青等也会引起皮炎。重金属颜料如红丹、铅铬黄、锑镉的化合物、氧化亚铜、氧化汞，防霉剂如有机汞、八羟基喹啉铜盐，有机锡如三苯基氯化锡等，都是有毒的，有的还是剧毒，使用时一定要谨慎小心，不得等闲视之。

7.4. 预防火灾和爆炸

生产车间或涂装车间，为了防止火灾和爆炸，必须控制有机溶剂蒸气、易燃粉末、粉尘在空气中的浓度，不使它大于爆炸极限的下限；防止明火和火花的发生。严禁将火种如火柴、打火机等带进危险区，严禁吸烟或在车间内进行电焊或气焊。要排除一切能引起自燃的因素；车间里应备有合适的消防设施，以便在发生事故时及时抢救。车间中所有电器设备，包括照明、电源开关，电动机和配线等等都要采用防爆型的，以防止电火花的发生。不准穿着钉有铁钉的皮鞋进入车间，不准铁器打击铁桶。所有工具都应是铜质的。车间地面要铺以橡胶衬垫。要防止静电火花的发生，所有设备、管道、调漆罐、贮罐等应妥善接地。工作人员的工作服，不能用化纤织品制成。静电喷涂施工时，要防止电火花的发生，以免引起火灾或爆炸。

7.5. 劳动保护

对于与有毒物质接触的作业，一定要加强劳动保护，确保职工的身体健康。对有毒溶剂和单体等，首先要防止直接接触，操作人员必须配备必要的手套、口罩、工作服、眼镜、鞋帽等，必要时，还应在裸露的部位涂抹医用凡士林等防护药品。工作场所，要有足够的通风，使室内溶剂蒸气的浓度降到规定限度以下。一切盛有有机溶剂等挥发性物质的罐、桶等容器，不用时应严密盖紧，不使其蒸气外溢。生产设备如调漆机、分散机、砂磨等最好采用封闭式的，以减少物料的蒸发。在使用一切固态的有毒物质时，要防止粉尘飞扬，工作人员应避免直接接触，要戴口罩或面具。有毒的原料、半成品或成品的包装上，应在明显位置作出标志，提醒人们注意。严格禁止职工在车间中进食，也不准职工穿了工作服进入食堂，下班时要进行淋浴，并将工作服换下，穿上自己的衣服回家。工作服要定期洗涤，保持清洁。从根本上来说，应改革生产工艺，做到操作装料自动化、设备密闭化、控制仪表化、输送管道化，使操作人员脱离或减少同有毒物质的接触。要定期对有关人员进行体检，及时发现情况，防止慢性中毒，预防职业病的发生。

7.6. 三废治理

在化工行业中，涂料与涂装工业的三废相比不是太严重的。涂装比涂料生产三废要多得多。在涂料生产时，全部废弃物，充其量不会超过涂料产量的 3%，放入大气中溶剂量不超过涂料生产时使用溶剂量的 0.25%。而在涂装时，因涂料的品种与涂装方法的不同，损失（即成为三废的）由 20%到 80%。

对一般喷涂时的物质流向剖析（以涂着效率为 60%，涂料的含固量为 50%，其中颜料占 25%计），喷涂时干漆膜的得率为 29%～29.5%，其 70.5%～71%都成为各种类型的废物排出，排入大气中的溶剂，达 35.5%～39%，比所得的干漆膜量还大。大量的废气、废水和废渣，主要的污染对象是大气与水质。治理三废的措施分两个方面：首先是改变涂料配方与开发新品种，使有害物质减少到最小限度；其次回收和处理废弃物。目前，处理废气一般采用直接燃烧法、催化剂氧化分解法（催化燃烧法）、吸附法等；处理废水则有凝集沉淀法、上浮分离法、离子交换法、膜分离法、生化处理法和燃烧法等；对废渣（固态废弃物）除回收综合利用外，一般都采取焚烧法进行处理。

8. 经济概况

1994 年世界涂料总产量约为 22Mt。各国的产量见表 2。

世界涂料的平均消费构成，大致为建筑涂料占 45%，工业涂料占 40%，特种涂料占 15%。美国与世界平均消费构成比较接近，西欧则建筑涂料偏高，而日本则工业涂料偏高，特种涂料所占比例都在 15%左右（见表 3）。

表2　世界主要涂料生产国生产情况

国　家	1994年产量 10^4t	占世界总产量的比例，%	世界排行
美　国	490	22.3	1
俄罗斯	350	15.9	2
日　本	213.5	9.7	3
联邦德国	170.7	7.75	4
中　国	112.5	5.1	5
其　他	863.3	39.25	
合　计	2200	100.0	

表3　世界主要国家地区涂料的消费构成，%

地　区	建筑涂料	工业涂料	特种涂料
美　国	47	38	15
西　欧	54	32	14
日　本	30	54	16
世界平均	45	40	15

从1980年到1990年这10年里各国涂料产量的消长情况来看，世界涂料产量的增长并不快（见表4）。美国在这10年里，年产量仅增长了1.06%，日本的增长幅度较大些，为42.8%，前苏联增长28.5%，其余如意大利、联邦德国、英国、法国、都是负增长（分别为-20.2%、-16.5%、-13.4%、-1.72%）。中国在这10年间，由480kt增长到了846kt，增长了76%，可见中国涂料工业在这一时期发展是较快的（见表4），1992、1993、1994年中国涂料产量分别为1058kt、1060kt、1125kt，仍保持增长。

美国、日本、联邦德国、法国及中国的历年涂料品种结构及其产量，分别见表5～表9。从这些表中，可以较详细地看到各主要涂料生产国品种结构变化的轨迹及其产量消长的情况。中国的产品品种分类是以主要成膜物质划分的，同其他国家以用途划分的有些不一致，但也能间接地观察到涂料工业品种转换的情况，仍有重要的参考意义。

表4　1980～1990年世界一些国家历年涂料产量，10^4t

国　家	1980年	1981年	1982年	1983年	1984年	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
美　国	501.49	487.68	444.32	454.16	451.22	461.84	476.16	515.47	534.61	526.00	506.81
前苏联	287.90	302.80	298.40	313.10	323.40	330.10	334.50	345.60	365.00	370.00	
日　本	154.07	155.51	157.42	161.78	180.34	184.85	182.35	189.10	203.90	212.66	220.13
联邦德国	132.53	131.70	127.92	130.83	132.11	131.85	132.68	134.90	135.30	141.80	110.7
中　国	48.01	47.76	52.34	61.17	72.57	76.90	74.68	80.98	85.97	77.74	84.61
意大利	92.90	89.00	63.70	63.00	62.50	61.00	63.50	67.50	67.50	73.20	74.1
法　国	70.11	81.35	81.31	78.91	80.90	61.60	61.50	65.30	65.30	70.90	68.9
英　国	70.22	67.93	54.25	57.48	60.26	52.08	53.11	56.20	56.20	55.00	60.82

表5　1980～1990年美国历年涂料品种结构及其产量，10^4t

涂料品种	1980年	1981年	1982年	1983年	1984年	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
建筑涂料	260.56	248.40	223.39	227.82	230.28	234.76	236.68	259.41	261.62	271.56	260.79
工业涂料	146.73	148.72	132.36	162.87	150.08	155.93	166.71	189.44	193.52	176.10	164.84
特种涂料	94.20	90.55	88.57	63.47	70.86	71.15	72.77	66.62	79.47	78.33	81.19
合　计	501.49	487.68	444.32	454.16	451.22	461.84	476.16	515.47	534.61	526.00	506.81

表6　1980～1990年日本历年涂料品种及产量，t

涂　料　品　种	1980年	1981年	1982年	1983年	1984年	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
油性漆	56883	56523	52848	49226	31007	27480	25257	24432	22843	20555	19409
喷漆	57628	55258	49558	48138	46213	48064	44618	45008	46440	48040	49078
电绝缘涂料	27121	27944	26743	30827	41142	38377	36103	36488	40775	40616	42119
合成树脂涂料											
溶剂型涂料											

续表

涂料品种	1980年	1981年	1982年	1983年	1984年	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
醇酸树脂涂料											
清漆、磁漆	68765	69817	67067	67951	62578	64836	59487	61506	64984	66537	67519
调合漆	95155	96794	91720	87357	88509	82784	82612	84383	82130	86860	86028
防锈漆	91809	92191	90765	86819	87452	84624	79424	80996	87131	96836	100458
氨基醇酸树脂涂料	121539	114683	114450	114418	141640	151216	149063	154887	163176	168999	171802
乙烯树脂涂料	43855	42438	41617	42866	39536	37165	36686	39753	38241	37523	36478
丙烯酸树脂涂料	97519	98432	105944	110417							
常温干燥型					73876	75258	79050	88288	92629	93320	92907
烘烤干燥型					38461	40054	39485	41148	47833	52678	50538
环氧树脂涂料	63708	73880	75650	77615							
焦油环氧涂料					34470	32174	25879	21499	21535	21980	22991
清漆、磁漆					63042	64908	61769	65208	70242	76465	84592
聚氨酯树脂涂料	48292	53053	55471	58556							
单组分					5790	5697	6564	6035	8390	7588	7576
双组分					58280	63643	66907	76052	89243	96554	102377
不饱和聚酯涂料	22695	23549	23952	24844	23389	24036	23540	24628	28622	29693	31276
氯化橡胶涂料	26863	29915	28556	28950	22663	21116	17461	16158	16478	17048	17610
船底漆					24210	24416	20603	18354	18944	20400	20597
其他	99292	98121	102935	105648	65503	67214	65542	70726	76649	79272	89242
水性涂料											
乳胶涂料											
乳胶漆	109476	98846	104485	118619	109927	109976	107699	111690	119785	122803	131350
原涂乳胶漆	43741	49450	54422	57518	84589	90618	94423	100719	109330	108280	103455
水溶性树脂涂料	90570	82270	85907	92458	100281	114605	118065	126123	142598	153128	163786
无溶剂涂料											
粉末涂料	8109	8021	8509	10549	12899	13498	12783	14629	21828	22785	24192
马路划线漆					92313	88483	90397	87599	90971	94524	96733
无机涂料	(3487)	(3058)	(2813)	(2838)	15192	12625	8593	9355	9446	9950	10584
其他	59823	57893	61610	63604	5759	65456	66040	59182	66866	70651	67597
稀释剂	272196	292710	293739	309588	354487	370033	375253	395560	429585	451151	469554
相关产品	32146	30607	28430	28966	28323	30155	30215	30446	32196	32388	35482
合计	1540671	1555053	1574191	1617769	1803362	1848511	1823518	1890952	2039040	2126624	2201330

注：无机涂料栏内用括号表示的数据为乙醇涂料，该涂料后来停产。

表7 1980～1990年联邦德国历年涂料品种结构及其产量，t

涂料品种	1980年	1981年	1982年	1983年	1984年	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
醇酸树脂涂料	237936	236083	216422	198328	178425	172983	174729	171688	168617	177234	171251
油性漆	15076	14005	9329	7971	8112	9025	8301	8917	7791	6552	7509
纤维素漆(不含颜料)	51533	48914	46779	48816	49001	46207	45554	46056	47416	48057	44346
纤维素漆(含颜料)	19136	16235	12617	12143	12680	14899	14952	14735	14760	14899	14386
沥青及焦油漆	10767	9270	8750	8425	8585	7492	7767	6779	6780	5910	4905
含金属颜料涂料											
(例如锌粉、铝粉、铜粉)	12106	11749	9894	9609	9284	9516	8961	8823	9124	8647	9573

续表

涂料品种	1980年	1981年	1982年	1983年	1984年	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
发光漆，如荧光漆及磷光漆	37		47	56	40	40	46	47	38	24	93
油性腻子及其他腻子	18326	21996	22455	21879	22566	21095	19446	19087	19087	19262	23613
其他天然聚合物漆（含改性产品，溶于30%以下非水溶剂中）			1343	2289	1816	1416	1594	1366	1576	1894	4885
苯酚、尿素及三聚氰胺树脂涂料			9328	9134	9114	9050	8284	10003	11573	14740	15153
聚酯树脂涂料（无油）			52498	63448	60690	62073	65994	70323	77589	77687	80963
环氧树脂涂料			30238	31500	30383	30261	31618	30599	31281	29901	42977
聚氨酯树脂涂料			23291	25662	28765	32363	36142	40155	45667	50173	58228
聚苯乙烯及聚乙烯基树脂涂料			8528	7863	7871	7722	8682	8315	8106	8284	16433
其他合成聚合物涂料（溶解在30%以上非水溶剂中）			55919	65788	74134	78203	84558	78657	84589	88171	77843
高固体分涂料			6850	5712	7036	5919	5844	4437	4940	6534	6853
粉末涂料	10019	11183	11608	14112	16531	18456	20856	24615	28341	33425	37543
内用分散型涂料			243704	252559	263305	267497	252204	223427	225957	229268	236296
外用分散型涂料（外墙涂料）			125593	128476	127821	123353	119008	119661	118618	124817	121913
底漆和面漆	53308	51703	36637	43679	39602	38419	33704	33785	36291	37957	43622
合成树脂基料墙灰	152865	155444	147300	143581	141463	125738	129685	126194	124917	143213	109312
胶质涂料和水性涂料	3828	1801	4060	4593	5142	4535	4396	4717	5094	4350	5334
硅酸盐涂料	6957	7733	6909	8040	13847	14953	14759	15450	18208	18954	19664
硅酸盐墙灰			870	806	2234	2679	2662	2832	5856	6976	8697
分散型涂料			13580	12158	12172	12974	14645	16439	19872	24686	28982
电泳涂料及其他用于工业涂装的水性涂料	27943	29973	30830	33495	36097	39854	43758	49170	49642	52921	56172
其他涂料（包括腐蚀剂和石蜡平光剂）	21504	19507	19183	19548	24240	25778	26850	26591	30476	31848	30918
涂料总计	1204736	1195261	1154562	1179670	1190956	1182500	1185629	1162868	1202206	1266384	1277464
稀释剂	120581	121695	124686	128625	130110	135968	141197	142022	151060	151397	152793
总计	1325317	1316956	1279248	1308295	1321066	1318468	1326826	1304890	1353266	1417781	1430257

表8　1982～1987年法国历年涂料品种结构及其产量，10^4t

涂料品种	1982年	1983年	1984年	1985年	1986年	1987年	涂料品种	1982年	1983年	1984年	1985年	1986年	1987年
乳胶漆							厚涂涂料						
内用建筑涂料	6.0	5.7	5.6	5.9	5.3	6.2	溶剂型建筑涂料	2.0	2.0	1.9	1.8	1.7	0.9
外用建筑涂料	2.3	2.8	3.3	3.1	2.9	3.3	工业涂料	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4
甘油-苯二甲酸酯涂料（醇酸）							水性建筑涂料	7.1	7.0	6.7	7.3	6.8	6.7
内用建筑涂料	6.8	6.7	6.8	6.3	6.7	7.1	油性漆	3.1	2.5	2.7	2.9	3.3	3.3
外用建筑涂料	4.4	4.0	3.8	3.8	3.3	3.6	粘合剂、外用分散体、沥青漆						
其他合成树脂涂料							其他粘合剂	8.3	7.1	6.6	6.8	6.5	6.7
内用建筑涂料	4.7	4.6	4.1	4.4	4.4	5.0	油墨	4.5	4.6	4.9	5.6	5.9	6.3
外用建筑涂料	0.9	0.8	4.0	1.0	1.1	1.1	绘画油彩						

表9 1985～1990年中国各类涂料产品产量，t

类 别	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
油脂漆	35003	29635	29135	29858	19756	21461
天然树脂漆	112497	105630	115309	119356	102282	111377
酚醛树脂漆	163760	166189	184826	185706	166455	176054
沥青漆	14232	14192	16563	13350	11571	12272
醇酸树脂漆	215387	204589	218357	233163	213126	248754
氨基树脂漆	46331	43242	40879	45609	35977	35637
硝基漆	41324	35499	38167	41333	41647	33866
纤维素漆						811
过氯乙烯漆	16658	14525	14828	13156	13070	9201
乙烯漆	6179	6491	7771	9561	12472	17431
聚酯漆	2950	2089	8168	2720	7168	11407
环氧树脂漆	16895	15173	18787	18430	16667	16337
聚氨酯漆	6091	8306	2765	11457	8872	14471
有机硅漆	248	246	259	342	434	510
丙烯酸树脂漆	9976	11863	14613	13443	12127	11000
橡胶漆	1483	1406	1689	1583	1582	2023
其他涂料	48474	45719	53908	72695	81002	82930
辅助材料	31509	41972	43728	47901	33141	40533
合计	768998	746766	809753	859663	777352	846076

基本参考文献

1. 沈钟吕、周山、刘芝芬编著，《建筑涂料》，科学技术文献出版社，北京，1989年。
2. 原燃料化学工业部涂料技术训练班编写，《涂料工艺》，第一至第九分册，新1版，化学工业出版社，北京，1983年。
3. 陈士杰主编，《涂料工艺》（增订本），第一分册，化学工业出版社，北京，1994年。
4. 虞兆年主编，《涂料工艺》（增订本），第2版，第二分册，化学工业出版社，北京，1996年。
5. 王树强主编，《涂料工艺》（增订本），第2版，第三分册，化学工业出版社，北京，1996年。
6. 居滋善主编，《涂料工艺》（增订本），第四分册，化学工业出版社，北京，1994年。
7. 姜英涛主编，《涂料工艺》（增订本），第五分册，化学工业出版社，北京，1992年。
8. 马庆林主编，《涂料工艺》（增订本），第2版，第六分册，化学工业出版社，北京，1996年。
9. 王锡春、姜英涛主编，《涂装技术》，第1版，第一册，化学工业出版社，北京，1986年。
10. 王锡春、何鼎、蔡云露主编，《涂装技术》，第1版，第二册，化学工业出版社，北京，1988年。
11. 徐小洪、王泳厚、姜英涛主编，《涂装技术》，第三册，化学工业出版社，北京，1988年。
12. 化学工业部涂料工业研究所编，《涂料产品分类、命名和型号名称表》，中国标准出版社，北京，1983年。
13. 化学工业部标准化研究所编，《化学工业标准汇编·第九分册涂料与颜料》，上、下册，化学工业部标准化研究所出版，北京，1992年。
14. 北京航空学院、天津油漆厂合编，《油漆结构学与施工》，上、下册，国防工业出版社，北京，1978年。
15. 高南、华家栋、俞善庆、夏继余编著，《特种涂料》，上海科学技术出版社，上海，1984年。
16. 胡宁先、胡小菁、汪锡安编译，《特种涂料的制造与应用》，上海科学技术文献出版社，上海，1990年。
17. 战凤昌、李悦良等主编，《专用涂料》，化学工业出版社，北京，1988年。
18. 虞兆年编著，《防腐蚀涂料和涂装》，化学工业出版社，北京，1994年。
19. 刘开峻编著，《涂料有机化学概论》，武汉制漆总厂，武汉，1985年。
20. Turner, G. P. A. 著，徐宗器、林三元译，《涂料化学入门》，上海科学技术文献出版社，上海，1985年。
21. 师昌绪等主编，《材料大辞典》，化学工业出版社，北京，1994年。
22. 王箴主编，《化工辞典》，第3版，化学工业出版社，北京，1992年。
23. 中国大百科全书出版社编，《中国大百科全书（化工卷）》，中国大百科全书出版社，北京，1986年
24. 杨光启、陶涛主编，《当代中国的化学工业》，中国社会科学出版社，北京，1986年。
25. 中国涂料工业协会、化学工业部涂料科技情报中心合编，《1989～1990中国涂料工业年鉴》，北京，1993年。
26. 化学工业部主办，《1994/95中国化学工业年鉴》，中国化工信息中心出版，北京，1995年。
27. 李金桂、赵国彦主编，《腐蚀与腐蚀控制手册》，国防工业出版社，北京，1988年。
28. Joseph, J. Mattiello, "Protective and Decorative Coatings", Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ, Ⅴ, New York, John Wiley and Sons, Inc., London, Chapman and Hall Ltd. 1941～1946.
29. Von Jischer William, "Paint and Varnish Technology", 1948.
30. Payne, H. F., "Organic Coating Technology", Ⅰ, Ⅱ, John Wiley and Sons Inc., New York, 1954, 1961.
31. Temple, C. Patton, "Paint Flow and Pigment Dispersion —— A Rheological Approach to Coating and Ink Technology", I Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1979.
32. 郭隽奎、王长卓等译，《涂料流动和颜料分散（第二版）》，化学工业出版社，北京，1988年。
33. 刘国杰、耿耀宗编著，《涂料应用科学与工艺学》，轻工业出版社，北京，1994年。
34. 周本勋、冯明霞译，《涂料工厂设备》，化学工业出版社，北京，1987年。
35. 钱逢麟、竺玉书主编，《涂料助剂》，化学工业出版社，北京，1990年。
36. 吴国和、纪永亮合译，《高分子乳液在建筑涂料中的应用》，化学工业出版社，北京，1988年。
37. 陈桂富、黄世督合译，《防锈、防蚀涂装技术》，化学工业出版社，北京，1987年。

tuliao 2. gongye tuliao

涂料 2. 工业涂料 Coatings 2. Industrial

赵金榜 上海市涂料研究所

1. **概述** …… 501
2. **各种工业涂料** …… 502
2.1. 汽车涂料 …… 502
2.1.1. 底漆 …… 502
2.1.2. 中间涂层 …… 503
2.1.3. 面漆 …… 503
2.1.4. 其他 …… 504
2.2. 海洋涂料 …… 504
2.2.1. 船舶涂料 …… 504
2.2.2. 海洋工程涂料 …… 506
2.3. 航空涂料 …… 506
2.4. 大型钢结构涂料 …… 507
2.4.1. 功能 …… 507
2.4.2. 重防腐蚀涂料 …… 507
2.4.3. 铁路车辆用涂料 …… 508
2.4.4. 钢铁桥梁用涂料 …… 508
2.4.5. 石油化工设备用涂料 …… 508
2.4.6. 地下管线 …… 509
2.5. 卷材涂料 …… 509
2.6. 机床及纺机涂料 …… 509
2.7. 家电涂料 …… 510
2.8. 轻工产品涂料 …… 510
2.8.1. 自行车用涂料 …… 510
2.8.2. 摩托车用涂料 …… 510
2.8.3. 缝纫机用涂料 …… 511
2.8.4. 玩具涂料 …… 511
2.9. 罐头涂料 …… 511
2.10. 塑料涂料 …… 511
2.11. 木器涂料 …… 512
3. **组分** …… 512
3.1. 成膜物质 …… 512
3.2. 颜料 …… 512
3.3. 溶剂 …… 513
3.4. 助剂 …… 513
4. **生产工艺** …… 513
5. **施工涂装** …… 513
5.1. 卷材涂料的涂装 …… 513
5.2. 粉末涂料的涂装 …… 514
5.3. 罐头涂料的涂装 …… 514
6. **工业涂料的毒性、安全和环保** …… 514
7. **经济概况** …… 515
参考文献 …… 515
基本参考文献 …… 516

1. 概 述

工业涂料即专供工厂产品涂装的涂料，通常用专门的工艺和设备施工、干燥[1,2]，其应用范围包括汽车工业、船舶工业(包括海洋钻井平台等)、航空工业、木器工业以及大型钢结构、卷材、机床及纺机、家电、轻工产品、罐头、塑料等。由于现代工业生产都是大量、成批、连续的生产，所以工业涂料产品通常都以大批量生产，并且需要用专门的施工技术和干燥技术进行成膜，其工艺常采用半自动化、自动化和连续化流水线作业方式，涂料产品则采用大包装为主，甚至采用槽车散装、定期送货等运输方式。

工业涂料必须适应工业产品的要求，既具备能适合用户既定的施工和干燥成膜的特定条件，又必须在成膜之后形成优良的对底材的附着力、层间附着力、外观(色泽)、耐久性、硬度和韧性等，涂料本身具有贮存稳定性等。因此，工业涂料配方的设计必须根据这些要求来选定基料和颜料，再根据施工要求和选定的基料来确定溶剂，在此基础上再来考虑涂料所用的助剂等[2]。

工业涂料产品往往是工厂对工厂实行对口的直接的供应，一般不通过商业流通环节，许多产品的质量都是用户通过与生产厂的双方协议指定的，而不采用通用的质量标准，所以工业涂料生产厂家及对口的工业产品生产

厂均有相应的工业涂料企业标准，工业涂料特别讲究涂层间的配套，从底漆、腻子直到面漆、罩光漆，都是按用户的需要，经过成套设计而严格规定的。工业涂料生产必须有一支技术服务队伍，负责指导用户用好涂料，保证涂膜的质量。工业涂料市场竞争非常激烈，产品的更新换代快，厂家必须有一个强大的研究机构，长年进行新产品的开发。对于生产工业涂料所需的原材料要求尽可能定点供应，以保证原材料质量稳定不变，借以使产品质量稳定均一。工业涂料的生产车间要制定严格的管理制度，应有一整套质量保证体系，保证产品质量稳定不变。

工业涂料产量在涂料中所占的比例仅次于建筑涂料，工业涂料大多是量大、面广、附加值高的涂料品种，因此，工业涂料质量的优劣、品种与产量的多寡，在相当程度上能反映出一个国家的化学工业水平，甚至可以推测到一个国家的工业发展水平[3,4]。

早在距今约3000多年前的新石器时代，中国就用生漆作木器漆。世界上工业涂料大约在1930年后迅速发展起来。中国在1949年才开始用醇酸树脂制造工业涂料，虽然起步较晚，但发展很快，目前工业涂料所用合成树脂品种几乎已配套齐全，接近国际上工业发达国家的水平，产品质量方面，物理化学性能如外观、施工性能和干燥性、涂料底面漆配套诸问题以及对各种工作环境下的抗性等，与国际水平的差距，正在逐步缩小。有些高附加值的工业涂料也在不断开发，并已取得可喜的成效[5~7]。对工业涂料在生产和使用中的污染问题，已得到重视，正逐步走上法制化的轨道[8~10]。

2. 各种工业涂料

2.1. 汽车涂料

、用于轿车、面包车、大轿车、货车、载重车以及各种专业用汽车如工程用汽车、消防汽车、救护车等车辆上的涂料统称为汽车涂料。汽车涂料可分为汽车车身用漆、货箱用漆、车轮、车架零部件用漆、发动机部件用漆、底盘用漆、铸锻件冲压件用漆、车内装饰件用漆和特种用漆等。在这些品种中，车身用漆是最被重视的，故狭义上讲汽车涂料主要是指汽车车身用漆。

使用汽车涂料的目的是赋予汽车以漂亮的外观和优良的防护性能，以提高其商品价值和延长其使用年限，由于汽车作为客运和货运的交通工具，使用环境十分复杂，要经受酷暑严寒、风吹、日晒、雨淋等的考验，故要求汽车涂料具有极好的耐候性和耐腐蚀性，能适应各种气候条件。涂膜的机械强度、耐汽油、机油和公路用沥青等的性能都应是极好的。涂层的使用寿命应接近汽车本身的寿命，并要求有长期的装饰性。涂料本身在汽车工业高速度流水作业线上进行涂装时，有极好的施工性能和配套性。所以汽车涂料是集防腐、耐候、美观于一身的高级涂料，是高附加值涂料品种。世界汽车涂料工业已经发展得相当成熟，工业发达国家汽车涂料的用量约占涂料年产量的20%，是工业涂料中产量最大的品种，中国汽车涂料已占涂料总产量的8%以上。目前汽车涂料在品种方面已实现了配套系列化、生产专门化，世界各大涂料公司都有系列汽车涂料供应[9,11~16]。

汽车车身涂层一般由底漆、中间涂层和面漆组成，面漆又是由面漆底涂层和面漆罩光层所组成。

2.1.1. 底 漆

底漆的作用不仅在于防锈和增强面漆对底材的附着力，而且对整个汽车车身涂层的质量及装饰性有极大的影响。汽车车身用底漆过去采用的品种有：油性底漆、硝基底漆、醇酸（或酚醛）底漆、环氧酯底漆等，由于汽车对涂料的防腐蚀性能要求越来越高，从而促进了汽车底漆的变化，70年代出现的电泳底漆很快受到了汽车工业的重视，并逐步得到普及，因为其耐腐蚀性能远远超过了上述其他底漆，当今世界汽车用底漆有92%使用电泳漆，其中有90%采用阴极电泳漆[11~13,15]。

电泳涂料是水溶性涂料的一种，可用水做分散介质，由于在作为主要成膜物的聚合物的分子链上，含有一定数量的亲水性基团，这些亲水性基团中和成盐，涂料就获得了水溶性。电泳涂料虽也可用常规喷、刷、浸等施工方法涂装，但主要的涂装手段是电沉积法（即电泳法）。电沉积涂装，是将涂料置于沉积槽中，借助于直流电的作用，使带电荷的胶态粒子，向着与它所带电荷符号相反的电极方向移动，在到达电极上时，胶态粒子所带的电荷被电极上的相反电荷所中和，于是胶态粒子便沉淀析出，沉积在电极表面形成不溶状的沉积物，经切断电源后取出带有沉积物的电极，并用水冲洗掉表面粘附的浮漆，沉积在电极上的湿漆膜经加温烘干即形成电沉积涂膜，这就是电沉积涂装法。由于水溶性大分子树脂所带电荷的性质不同，电泳涂料可分为阳极电泳涂料和阴极电泳涂料两种。电泳时阴离子型涂料流向阳极（阳极电泳涂料），而阳离子型涂料流向阴极（阴极电泳涂料）。

电泳涂料采用水做溶剂，故是低污染涂料，且涂装效率高，涂料损失小，所得涂膜厚度均一，可定量控制，生产效率高，适用于大批量流水线生产的工业涂装，管理得法无漆膜弊病产生，漆膜附着力好，作为底漆能显著地提高涂层的防腐蚀性能和耐潮湿性，故作为汽车底漆是非常合适的。

最早推出的电泳涂料是阳极电泳涂料，后来又开发出阴极电泳涂料。相比之下阴极电泳涂料的耐腐蚀性优于阳极电泳涂料，这是因为阳极电泳是将被涂工件作为阳极的，带负电荷的水溶性树脂微粒是在阳极上发生放电后沉积在工件上的，与此同时，除了涂料在阳极上的电

化学反应外，阳极上还有如下一些反应发生，即：

$$2OH+2e \longrightarrow H_2O+1/2O_2\uparrow$$

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+}+2e$$

这些反应，对涂膜质量产生如下不利影响。① 产生的气体易使沉积的漆膜出现针孔、气泡等弊病；② 由于金属（Fe）以离子（Fe^{2+}）方式释出就破坏了被涂工件的表面处理膜（磷化膜、钝化膜），使表面粗糙而降低漆膜防锈性能；③ 释放出的铁离子还会污染槽液，与树脂微粒发生反应而产生沉淀。

相反，阴极电泳涂料是把被涂物作为阴极进行涂装的，就避免了上述问题。且阴极电泳漆的树脂结构上含氨基等基团，呈弱碱性，故对底材无腐蚀，不仅可以长期保持其附着力，其本身就有一定的防锈能力，即使不加防锈颜料防锈性也很好。目前所使用的阴极电泳漆品种有聚丁二烯改性环氧/聚氨酯、环氧/聚氨酯、环氧聚酰胺/聚酯等。

2.1.2. 中间涂层

中间涂层包括底漆二道浆、喷用腻子、腻子和封底漆等。其作用是增强底面漆之间的结合力，增加涂层厚度，提高底面漆的耐腐蚀能力和耐候性，填平车体板上的微小缺陷，提高面漆的装饰性能。中间涂层应对底漆和面漆有很好的结合力，还有抗石击性能，采用静电喷涂的涂装工艺，一般涂后需砂平。中间涂层多采用聚酯、环氧、醇酸、聚氨酯树脂为基料，还有水性类同类型树脂作涂料。多用于中、高档轿车上，对涂层的装饰性要求不高的载重汽车有时可将中间涂层省略。

2.1.3. 面　漆[12,13,17~21]

汽车面漆是汽车涂装的最后工序，是汽车外观的最终体现，从外观上看，要求有较好的光洁度、丰满度、鲜映度、光泽和色彩；从内在性能上要求耐久性、机械强度、耐油性及耐化学品性能，在施工性方面要求面漆具有良好的施工适应性，即适应各种施工工艺，流平性好，不流挂，无缩边及缩孔，烘烤不起泡，耐过渡烘烤性等。过去汽车面漆只有单色漆，60年代出现了金属闪光漆，80年代初已有50%左右的轿车用金属闪光面漆涂装，近年来出现了高装饰性的本色面漆和珠光涂料。汽车面漆的树脂目前仍以氨基醇酸、丙烯酸氨基和聚酯氨基树脂为主。

（1）金属闪光漆　金属闪光漆是以特种的鳞片状金属粉为颜料分散在漆基中，形成漆膜后它们分布在不同层次中，定向排列，随着光线入射角和反射角的变化，从不同深处反射出金属光泽，不仅色彩缤纷，而且星星点点，晶莹闪烁，雍容华贵。其常用的金属颜料有铝粉、青铜粉及铝合金粉等。金属颜料的鳞片粒度、形状、表面性能和在漆中的排列方向对金属闪光效果有决定性的影响，用量一般为6%左右，同时还配有各色透明有机或无机颜料，为使闪光效应达到较佳状态，则加入适当助剂以助金属闪光颜料分布均匀、流平良好。

金属闪光涂料最早用醇酸树脂为漆基，现在常用的有两种，一为底深层是丙烯酸树脂，罩光用丙烯酸，另一为底深层是聚酯氨基或氨基醇酸，罩光用丙烯酸清漆，也有用脂肪族异氰酸酯固化的丙烯酸或聚酯作罩光漆的。金属闪光涂料耐化学品性、机械抗性、耐候性（不泛黄性）要比氨基醇酸更胜一筹。

西欧一些国家近年来采用水性金属闪光底漆和水性单色漆以及水性罩光清漆，品种有聚氨酯、聚酯丙烯酸以及加有氨基树脂等[22]。

（2）NAD涂料　早些时候在汽车金属闪光面漆及罩光清漆中采用非水分散（NAD）涂料，它是将较高分子量的聚合物以胶态质点（约为0.1~0.8μm）分散在非极性的有机稀释剂中，这样可在高含固量下有较低的粘度。NAD的分散相是涂料的主要成膜组分，多以丙烯酸类聚合物为主，而NAD的连续相则是涂料的挥发组分，以低极性脂肪族烷烃为主，也适量使用芳香族烃类或极性溶剂。分散稳定剂是使NAD获得稳定分散的必要组分，常用的有聚12-羟基硬脂酸型接枝共聚物以及甲基丙烯酸十二烷基酯型的接枝共聚物。其他组分包括成膜助剂及颜料等。NAD系统的稳定作用是由分散稳定剂所起的“定向稳定作用”而获得的，由于NAD涂料的特殊流变性能，配制金属闪光漆时有助金属粉颜料定向排列，从而使金属闪光效果显著。一般采用喷涂施工，但由于环保的要求，作为非水分散体的分散介质的低极性脂肪烃被列为对空气污染的有机挥发物，使NAD的发展受到了限制。

（3）高固体分涂料　为了降低溶剂对环境的污染，近年来高固体分涂料得以迅速发展。美国采用的高固体分热固性丙烯酸清漆，其固体分约为55%~60%，罩光清漆为双组分脂肪族异氰酸酯固化的丙烯酸涂料，固体含量达60%~65%，甚至其底色漆也用高固体分涂料。

高固体分涂料是一种含挥发分极低的涂料。调制到可施工的粘度时，其固体含量（以体积计）可高达55%以上，甚至达到62%。它大大降低了有机溶剂的排放量，也节省了大量溶剂。同时，由于固体分含量高，一次涂布所得涂膜厚，可达到一般涂料的2~3倍厚，减少了涂装的道数。是一种理想的省能源、省资源和低污染的涂料。为了在提高涂料的固体含量时做到不提高涂料的粘度，只得采用分子量较低的聚合物作为成膜物质。为了使涂料成膜后能达到一定的聚合度，必须使这些低分子量的聚合物含有较多的反应官能团，以便在交联固化时，有较多的交联点。高固体分涂料必须用分子量分布很狭窄的低分子聚合物作为成膜物质，这是它与一般溶剂型涂料在结构上的不同之处。降低高固体分涂料的施工粘度同时也采用提高涂料施工温度的方法，施工设备除常用方

法外还采用无空气静电热喷涂以及高速转盘式或杯式静电喷枪施工。

(4) 珠光漆 珠光漆的涂膜，能产生与珍珠极相似的光，比金属闪光漆的闪光更柔和，感觉更艳丽，色谱更全面，它主要使用云母钛珠光颜料。它是一种在鳞片状云母微粒上包覆二氧化钛的复合物，由于云母表面的二氧化钛包覆层的厚度不同，有时还采用三氧化二铁、三氧化二铬等与二氧化钛一起沉淀，制漆时，还与铝粉一起使用，这些颜料都是鳞片状的，成膜时都有序地形成平行于底材的定向排列，可以制成从银白至绿色反射色的各种云母钛珠光颜料的涂料[12,13,19,23~25]。

2.1.4. 其 他

汽车修补漆是用于汽车表面修补的。要求其涂膜在外观、光泽、颜色与原漆基达到基本一致。为了达到这一要求，目前采用电脑配色。对汽车修补漆另一要求是能在室温或80℃左右固化。欧洲在60年代后半期开发了丙烯酸-聚氨酯双组分汽车修补涂料。中国早先的修补涂料以硝基漆为主，近年来也开发了丙烯酸-聚氨酯修补漆。

在汽车车身涂装过程中还要涂上阻尼涂层，以提高汽车的舒适性和密封性，防止由震动产生的噪音。过去用沥青石棉纤维厚膜防声涂料，现在多用丙烯酸阻尼涂料等。

汽车底盘用涂料和焊缝密封胶，过去用沥青系和醇酸树脂系涂料，现在用100%固体分聚氯乙烯防石击涂料，经高压无空气喷涂施工，涂膜有极良好的抗石击、耐磨和附着力等机械性能，能满足在垂直底材上的严格的防流挂要求。

载重汽车所用涂料，要求有优良的机械强度、附着力、耐候性、防潮性和耐腐蚀性。品种有阳极或阴极电泳底漆与氨基醇酸面漆等。装运有腐蚀性化学品的货车，则采用双组分环氧底漆、中间层漆和面漆。装磨料之类货物的货车则采用耐磨且有韧性的双组分无溶剂聚氨酯或环氧涂料体系。

2.2. 海洋涂料

海洋涂料系指用于各类海洋设施上的具有保护性和装饰性或特殊要求的涂料，包括船舶涂料、海洋工程用涂料(海上钻井平台、输油管线、海水冷却管线及码头设施、海上集装箱等)等，见图1。

- 海洋涂料
  - 防污涂料（参见涂料 3. 功能涂料）
  - 防腐蚀涂料
    - 钻井平台涂料
    - 输油管线涂料
    - 海水冷却管线及码头设施用涂料
    - 集装箱涂料
    - 船舶涂料

图1 海洋涂料分类

海洋是一个极为严酷的腐蚀环境，海水、海洋大气和海底土壤都具有很大的腐蚀性。因此海洋涂料必须具备防锈和防腐蚀的良好性能，根据腐蚀条件的差别，大致可分为海洋大气区、飞溅区和全浸区3个主要腐蚀区域。暴露于海洋大气区中的钢铁结构所受到的腐蚀较之于陆上要严重得多，因为海洋大气的湿度大，钢铁表面较为潮湿，甚至形成液膜，海洋大气中又含有氯化钠微粒，能吸潮，使钢铁表面的液膜产生良好的导电性，从而造成电化学腐蚀；飞溅区指因受潮汐的影响和波浪作用经常处于干湿交替的状态，例如船舶的轻、重载水线之间，海洋钻井平台等的露天部位，海浪的冲击拍打，海水的化学腐蚀以及盐分的浓缩，水线上下由于氧的溶解和扩散速度不同造成氧浓差电池，促使腐蚀的加重；全浸区的腐蚀介质主要是海水，海水系含多种盐类的天然电解质溶液，还有生物、悬浮泥沙、溶解气体、生物腐败产生的有机物以及海底土壤腐蚀如存在硫酸盐还原菌等，因此是生物化学、物理因素等复杂环境的腐蚀，腐蚀也很严重。

2.2.1. 船舶涂料

船舶涂料的品种见图2。

- 船舶涂料
  - 船底防污涂料
  - 车间底漆
  - 水线以上部位涂料
    - 甲板涂料
    - 船壳漆
    - 船上层建筑涂料
  - 水线涂料
  - 船底涂料
  - 船舶内部涂料
  - 干货舱涂料
  - 液体舱涂料
    - 压载水舱涂料
    - 燃料舱涂料
    - 润滑油舱涂料
    - 饮水舱涂料
    - 液体货舱涂料
    - 其他水舱涂料
  - 机舱涂料

图2 船舶涂料的品种

(1) 车间底漆 在船舶涂料中车间底漆的消费量占全部船舶涂料消费量的三分之一左右。用于建造船舶的钢板经除锈后，在待用期间，为防止钢板再度生锈，必须立即涂上底漆，这种底漆，称为车间底漆、保养底漆或预涂底漆。目前世界各国采用的车间底漆，大致有下列3个类型。

① 环氧富锌底漆（三罐装或两罐装）。

② 正硅酸酯锌粉底漆（两罐装）。

③ 不含金属锌粉的底漆，包括磷化底漆（两罐装）、冷固化环氧底漆（二罐装）和醇酸酚醛底漆。

a. 环氧富锌底漆　环氧富锌底漆的干漆膜中，锌粉含量可高达82%～85%。锌粉含量过高，附着力渐差，所以，以不超过85%为宜。

环氧富锌底漆通常为三罐装。甲组分是粒度小于5μm的微粉占80%以上的超细锌粉。乙组分是环氧值为0.18～0.22的环氧树脂和氧化铁红、膨润土、气相二氧化硅制成的树脂液。丙组分是胺值为200左右的聚酰胺制成的固化剂。因分罐装的甲、乙两组分，很难靠人工调匀，故目前趋向于将甲、乙两组分经高速搅拌分散调匀合为一个组分，仅将固化剂另行包装。改为两组分包装后，须添加有机膨润土、气相氧化硅、硅胶粉等以防止锌粉沉淀结块或遇水后发生氢气等弊病。

环氧富锌底漆的特点是防腐蚀性能好；具有电化学保护作用；涂膜机械性能好，附着力强；涂膜耐热性好，切割或焊接时，烧损仅约8～10mm。

b. 正硅酸酯锌粉漆　又称溶剂型无机锌底漆。因性能优异，70年代以来发展很快。用于桥梁、管道、钢结构、码头、石油钻采平台、超级油轮等的预涂保护。

正硅酸酯锌粉漆为两罐装，甲组分为锌粉浆，以锌粉、着色颜料、填充料、溶剂、改性膨润土、聚乙烯醇缩丁醛树脂等组成。乙组分是底漆的主要成膜物，为硅酸烷基酯或它与钛酸烷基酯或硼酸烷基酯的改性品种。

正硅酸酯锌粉漆的特性为干燥快、耐候耐腐蚀性好，能适应常温或低温加热等不同流水线的施工涂装工艺；焊割性和耐热性均较好。

c. 不含锌粉的车间底漆　含锌车间底漆，在钢板焊接时产生锌雾，导致工人的职业病，因此，对建造周期较短，待用时间不长的钢板，都采用不含锌的车间底漆。品种有冷固化环氧底漆和常规漆基底漆。这些底漆，其防锈性能虽较含锌底漆差一些，但已足够应付防腐蚀的任务，并收到改善劳动条件之实效。

(2) 船底漆　船底漆是指用于船舶轻载水线以下长期浸没于海水中的船底部位的涂料，这是船舶涂料中最重要的一类。对它的要求是，能与裸露钢板或车间底漆有良好的附着力，并具有良好的耐海水性和防锈性，快干，良好的耐电位性，且能与阴极保护系统配套使用。品种有以煤焦沥青为基料、铝粉为防锈颜料的煤焦油沥青船底防锈漆、氯化橡胶船底防锈漆、环氧沥青防锈漆、低温固化防锈漆、聚酯玻璃鳞片涂料和水下施工涂料等。

氯化橡胶船底防锈漆是以氯化橡胶为基料的气干型单罐装防锈涂料。氯化橡胶的含氯量约为67%，还加有天然树脂或合成树脂、颜料、增塑剂、稳定剂等。可制成厚浆型涂料，无空气喷涂一道，干膜厚度至少达70μm以上。干燥快，涂装施工不受气温限制，能在低温下如－20℃时施工，它不仅与钢铁表面具有良好的附着力，新老漆膜的层间附着力也好。涂膜有以下特点：漆膜的水蒸气透过率和氧气透过率低，具有优良的防锈性能和长效防锈效果，长期曝晒下漆膜稳定等。近年来，因制造氯化橡胶时使用的四氯化碳有破坏臭氧层的患害，从环保的角度讲已成为限制生产的对象。日本开发了一种与上述氯化橡胶涂料性能、成本相近的不用四氯化碳的氯化橡胶涂料，美、日、德开发了高氯化聚乙烯（含氯量大于60%）涂料，以取代氯化橡胶涂料。

环氧沥青船底防锈涂料具有优异的耐碱性、抗化学性和附着力，成膜后漆膜坚韧而富有弹性，但由于环氧树脂的分子中含有羟基，耐水性稍差；沥青则具有优异的耐水性和润湿性，防锈性能也好，但存在耐热性差，不耐日光曝晒和干湿交替的严酷条件，漆膜机械强度低。由环氧树脂和煤焦沥青组成的环氧沥青船底防锈漆，实现了优势互补，兼具环氧系涂料和煤焦沥青两者的优点。涂膜有优良的附着力、耐冲击性、耐磨性、耐水、耐海水性、耐碱性、耐酸性等，且成本也比较低。涂料固体含量高，可以刷涂或无空气喷涂。喷涂一道，得干膜可达125μm以上。

(3) 水线漆　处于水线部位的船舶涂料称为水线漆。水线漆应具有良好的耐蚀性、耐干湿交替，并具有较好的机械强度，故底漆一般用环氧沥青防锈漆，而面漆有酚醛醇酸类（酚醛树脂与醇酸树脂并用）和氯化橡胶漆类。

用于水线以上部位的船舶涂料称为船壳漆和上层建筑涂料，应具有良好的耐候性、耐水性、装饰性和耐肥皂水等的冲洗，还要有良好的耐盐雾性，所用品种底漆为酚醛醇酸、氯化橡胶等，其面漆则有酚醛醇酸、氯化橡胶、丙烯酸醇酸和乙烯共聚体等。露天甲板用涂料应与裸露钢板或车间底漆等有良好的附着力，以及耐油、耐磨、耐化学药品性，另外也要求耐大气老化性。为了防止船员在船舶受海浪颠簸时在甲板上滑倒，要求甲板漆具有防滑性，有时，还在甲板漆中掺入沙子。其品种有醇酸底漆与酚醛面漆、氯化橡胶涂料、过氯乙烯与醇酸拼用的涂料以及环氧类、聚氨酯类等，高性能的防滑甲板涂料常用环氧或聚氨酯涂料与无机富锌底漆配套。

(4) 船舱涂料　船舱涂料统指涂装于生活用舱及内甲板走廊等部位的涂料，对此涂料性能要求是有良好的附着力，一定的耐水防腐蚀性能，耐肥皂水洗刷，并具有美观、不泛黄、色泽鲜艳、装饰性强等要求，其底漆常采用红丹防锈漆，铝粉铁红酚醛醇酸防锈漆、偏硼酸钡防锈漆，面漆常用醇酸漆等。

船舶的干货舱涂料要求防腐、耐磨损、耐冲击和耐刮擦，有些还要求耐水，一般采用沥青漆或醇酸漆，高性能的则用环氧、聚氨酯或环氧沥青，以及聚氨酯沥青涂料和氯化橡胶涂料，还有石油树脂涂料。

液体舱涂料中，饮水舱涂料除要求有良好的附着力和耐水性外，最重要的要求是对饮用水的水质不造成污染，故其品种有水泥浆涂料、漆酚树脂涂料、环氧聚酰胺

涂料、环氧-酮亚胺涂料；海水压载舱涂料要求与钢板以及各涂层间附着力良好，耐冲击、耐盐雾、耐盐水、耐热盐水，常用的品种有干膜厚度达300μm的沥青漆、无溶剂沥青、厚浆型环氧沥青涂料等。

厚浆型涂料是能忍受恶劣环境的涂料，而涂料成膜后对钢铁表面的防护性能主要有3个因素：一是底材表面处理方法与钝化，二是涂层干漆膜总厚度，三是涂料的性能，要提高涂膜厚度，单靠一般的施工方法和配制涂料方法太费工时，因为一般每道干漆膜仅能达到30μm左右，再堆上去会造成特别是在垂直面上的流挂，所以利用触变性流体的原理，即加入少量触变剂（如2%的氢化蓖麻油）可使涂料在受剪切力作用（涂刷或喷涂）下粘度迅速下降，而停止剪切作用（停止涂刷或喷涂）时粘度迅速回升，例如厚浆型环氧沥青防锈漆一次喷涂干膜厚度可达125μm以上而不流挂，厚浆型涂料中常用的触变剂有有机膨润土、酰胺改性氢化蓖麻油、气相二氧化硅等。

燃油舱涂料要求耐汽油、柴油、煤油等液体，耐盐雾、耐冷热盐水等，其所用品种有环氧沥青、无溶剂环氧、聚氨酯等涂料。

无溶剂涂料与一般溶剂型涂料相比，有节约溶剂、安全和提高工效等优点，它主要适用于苛刻施工条件如在狭窄封闭地点施工，可避免中毒、着火、溶剂滞留和涂膜固化不充分等问题，此类涂料可厚涂、快干，起堵缝、防渗和防腐蚀作用，它主要由低分子环氧树脂、起反应并最后参加成膜的活性溶剂、液体固化剂及防锈颜料所组成，品种有无溶剂环氧聚酰胺、无溶剂环氧酮亚胺、胺加成物固化的无溶剂环氧防锈漆等。

对润滑油舱涂料的要求与燃油舱涂料相同，但必须耐润滑油，其所用涂料品种为高性能环氧类。而液体货舱（成品油舱或强溶剂舱）中装载原油的舱室往往同时又注入压载水，故是船舶涂料中要求较高的一种涂料，而且对施工要求也相当苛刻，除对涂料要求附着力强、耐水、耐成品油（或强溶剂）外，还必须绝对保证涂料不污染所装载的货物，涂料的品种有干膜厚度为200μm的环氧涂料、聚氨酯涂料等。

机舱涂料要求耐油、耐水、耐腐蚀，所用涂料品种有干膜为200μm以上的环氧沥青漆、纯环氧涂料等。

2.2.2. 海洋工程涂料

（1）钻井平台 海上钻井平台要求长期的防腐蚀[26~32]，分为海洋大气区、潮差飞溅区和全浸区3部分，情况与船舶外部相同，在海上钻井平台 海洋大气区部分与海港设施部分常用环氧富锌或无机富锌作底漆，再涂200μm以上的乙烯面漆或环氧沥青及氯化橡胶面漆（其面漆常用云母氧化铁或玻璃鳞片为颜料）。最近，低温固化的环氧和聚氨酯涂料在寒冷海域地带正迅速推广应用；在飞溅区常用环氧聚酰胺体系的树脂胶泥包覆，厚度在5μm以上，再用环氧清漆罩面，也有用富锌底漆加环氧沥青防锈涂料的，总厚度在500μm以上，当然较推崇厚度为500~1000μm的玻璃鳞片涂料；码头及平台的全浸区往往是电化学保护与涂料防腐蚀相结合，所用防腐蚀涂料品种有环氧富锌底漆加环氧沥青防锈漆等；钻井平台内部结构颇似船舶中的舱室，故所用涂料大致相仿。

玻璃鳞片涂料品种有环氧树脂、不饱和聚酯等类型，这种玻璃鳞片涂料中玻璃鳞片是经过亲树脂方法处理的，它在涂层中起着阻止水、气体腐蚀性成分的渗入作用；这样就提高了耐磨、耐冲击等强度，由于它与基质的热膨胀差别小，不易脱落，玻璃鳞片的厚度为3~4μm，大小在10μm左右，在漆膜中呈层状重叠，由于玻璃鳞片比云母氧化铁化学稳定性更好、强度也大，故制成的涂料防蚀性、耐磨、耐冲击性能皆优异，不饱和聚酯玻璃鳞片涂料通常喷涂1~2道，即可达到1000~1300μm的干膜厚度，还用于海上钻井平台的柱脚部位。

（2）管线 海水冷却管线多用厚浆型环氧体系防腐，并与电化学防护相配。

输油管线用防腐蚀涂料，内壁采用环氧沥青、环氧聚酰胺涂料，外壁用包覆材料等。

（3）海洋集装箱[33~35] 用于海洋集装箱的涂料必须具有在海洋及热带条件下的高防腐蚀性，能经受−40~70℃快速温变，要求有装饰性、不变色、不粉化、耐磨、耐划伤、有韧性、耐冲击，对商标粘合剂及密封材料有良好的适应性，最少使用期为3年，涂料体系需通过美国Konstandt Lab测试，以获得认可证书。其底漆多用环氧富锌（车间底漆），中层漆为环氧富锌，还有环氧聚酰胺、乙烯、氯化橡胶等，以磷酸锌为防锈颜料，面漆为厚膜型氯化橡胶，也有乙烯型、丙烯酸聚氨酯之类面漆；在集装箱内部，其面漆为环氧聚酰胺涂料，箱底采用沥青漆，一次喷涂干膜厚度在200μm以上。

2.3. 航空涂料[36,37]

用于飞机上的涂料称为航空涂料，航空涂料可分为飞机铝蒙皮防护涂料、飞机复合材料防护涂料、飞机蒙皮伪装涂料、雷达罩防护涂料、镁合金零件防护涂料、飞机内部金属零件防护涂料、飞机机载设备的三防涂料、发动机用耐高温涂料、发动机压缩机叶片耐磨漆等，其中以用于飞机铝蒙皮外表面的飞机铝蒙皮防护涂料是航空涂料最主要的品种。

航空涂料的品种见表1。

飞机的飞行环境是很恶劣的，由于飞机速度快，因此飞机壳体表面和气流摩擦产生大量气动热能，使飞机表面温度随飞行速度的增加而上升，如2.2倍音速时，表面温度可达120℃，2.5倍音速时可达200℃，3倍音速可达330℃，飞行高度在10~15km时环境温度可达−45℃，这种冷热交换又是在很短时间内产生的，而且夏天在南

表1　航空涂料品种

涂料名称	底　漆	面　漆
飞机铝合金蒙皮防护涂料	环氧酯底漆 环氧聚酰胺底漆 聚氨酯底漆	脂肪族聚氨酯聚酯漆 丙烯酸聚氨酯漆 有机硅聚氨酯漆
飞机复合材料防护涂料	环氧聚酰胺底漆	丙烯酸聚氨酯漆 脂肪族聚氨酯丙烯酸漆
飞机蒙皮伪装涂料 雷达罩防护涂料 镁合金零件用防护涂料		环氧聚酰胺漆
飞机内部金属零件防护涂料	环氧酯底漆	环氧硝基漆 丙烯酰氨基 丙烯酸聚氨酯
飞机机载设备用三防涂料	环氧酯漆 丙烯酸漆	环氧硝基 环氧酯 氨基漆 环氧粉尘涂料
飞机发动机用耐高温涂料	有机硅 环氧改性有机硅 环氧有机硅聚酰胺耐热漆	
发动机压缩叶片耐磨漆	环氧聚氨酯漆 聚氨酯橡胶漆 氟橡胶涂料	

方地区温度可达约40～50℃，冬天在北方地区最低在－40℃以下，故要求涂料适应这些变化，远非一般的品种所能满足，飞机如在湿热地区降落或停放，其表面上将凝结大量的水分，在高空飞行时又要受到各种辐射线的侵蚀，在飞行时还受到雨滴、冰雹和砂石的冲刷及腐蚀，沿海地区还有盐雾，涂层还与飞机所用各种液体如润滑油、液压油、煤油甚至类似脱漆剂的合成双脂润滑油和磷酸酯液压油的浸蚀作用，故一架飞机用涂料既要起到保护和装饰作用，又要满足某些特殊性能的要求，还要不增加飞机的重量，因此对航空涂料的要求是苛刻的，它可以说是工业涂料中品位最高且附加值也最大的涂料品种之一。

用于飞机铝合金蒙皮外表面的飞机铝合金蒙皮防护涂料，是飞机涂料中要求最高的品种。要求能在常温固化，其底漆有高度附着力，且底面漆配套性良好，防腐蚀性强，面漆的涂膜外观坚硬光滑无任何表面缺陷，其光泽不低于90%，韧性、硬度等物理机械性能均佳，整个体系耐盐雾、耐潮、耐热、耐温度冲击，耐低温、耐各种机油等介质腐蚀，特别还要求有很优良的耐候性以及耐热气流冲刷等，底漆品种有环氧酯底漆、环氧聚酰胺底漆和聚氨酯底漆等；面漆则采用脂肪族聚氨酯类如聚酯聚氨酯、丙烯酸聚氨酯和有机硅聚氨酯等，另外也有用丙烯酸面漆的。

2.4.　大型钢结构涂料[34,38～59]

大型钢结构涂料，是用于铁路车辆、桥梁、电视塔、贮槽、矿山机械、大型电机、石油化工设备、地下管道、铁路集装箱等方面的涂料。

2.4.1.　功　能

解决大型钢结构的防腐蚀问题，虽可采用不同的途径，但最普遍、最经济的办法是采用有机防腐蚀涂料。以防腐蚀为主要功能的涂料称为防腐蚀涂料。在许多场合，往往由底漆、中间层和面漆等几道涂层组成一个整体系统而发挥其防腐蚀作用。

底漆的基料往往含有羟基、羧基等极性基团，对钢铁底材表面有良好的附着力，漆膜韧性适当，不会因钢材物性变化而有损漆膜。底漆中含较多颜料、填料和缓蚀颜料，使涂膜表面粗糙，增加层间附着力，降低漆膜的收缩率，并借助于颜料的屏蔽作用减少水分和氧离子的渗透。底漆还应对底材有良好的润湿性。

中间层是承上启下的关键性涂层，要求能与底漆和面漆有良好的附着力。在重防蚀涂料中，中间层的作用之一，是较多地增加涂层的厚度，以提高整体系统的屏蔽能力，因底漆、面漆的涂膜都不宜太厚，只能靠中间层来增厚，触变型的高固体厚膜涂料用无气喷涂，一次可获漆膜达125μm。

面漆的任务是兼有装饰和防护两种作用，阻挡日光和紫外线对整体涂层的破坏，涂膜致密能屏蔽腐蚀介质的侵蚀，有些场合还要求具有一定的装饰性，并显示标志的作用。漆膜厚度选择应根据钢结构的使用条件来决定，其大致是：一般性涂层为30～100μm，装饰性涂层为100～150μm，保护性涂层是150～200μm，耐磨性涂层为250～300μm，而高固体分涂层则为700～1000μm，而大型钢结构涂料一般要求能长期防腐蚀和耐候性好，大多采用重防腐蚀涂料。

2.4.2.　重防腐蚀涂料

重防腐蚀涂料尽管其初期涂装费用高，但因其耐腐蚀性能优异，使用期长，经济效益显著，一般说来，在苛刻条件下使用重防腐蚀涂料比使用一般防腐蚀涂料要少花2～3倍经费，在严酷条件下至少可使用5年以上，甚至在10年以上，重防腐蚀涂料一个特点是涂层厚，一般在200μm以上，涂层厚使用寿命就长，为减少施工道数而增加漆膜厚度并且不产生流挂，采用加流变助剂的办法，见2.2.1.（4）船舶涂料，实际上海洋涂料中的厚浆

型涂料是重防腐蚀涂料的特点，重防腐蚀涂料总干膜厚度一般为200～500μm，如果总厚度为1000～2000μm（加衬里），如玻璃鳞片涂料，则称为超重防腐蚀涂料。重防腐蚀涂料所选用的基料特点是：对水、氧及其他腐蚀因子渗透性特别小，具有良好的湿态（潮湿状态下）附着力，耐皂化性佳，多系二元体系（如环氧树脂与煤焦沥青拼混等），所用防锈颜料有化学防锈和物理防锈之类，后者多用具有规定大小的片状颜料如铝粉、云母氧化铁、经处理后的玻璃鳞片以及不锈钢粉等，它们还能阻隔腐蚀介质进入底材，起到延缓作用，重防腐蚀涂料是一个体系，其底漆大多以富锌底漆为主，中间层和面漆常见的有厚浆型环氧沥青、聚氨酯沥青，厚浆型环氧、厚浆型氯化橡胶和丙烯酸聚氨酯涂料等。

聚氨酯防腐蚀涂料是含有一定数量氨基甲酸酯链节的涂料，其通常是由异氰酸酯和含羟基化合物反应的产物，其物理机械性能佳，漆膜坚硬但有韧性，光亮、丰满、耐磨，对底材附着力强，又耐油、耐酸碱以及耐化学品性，应用范围广，既可室温固化，又可加热固化，其中聚氨酯沥青防腐蚀涂料则更增加了其抗水性能，有双组分和单组分两种。

2.4.3. 铁路车辆用涂料

在大型钢结构涂料中，对于铁路车辆外部用漆必须具备耐候性好、不易粉化、不开裂、耐温度性好、机械强度好、能耐磨擦、自然干燥和附着力好，其侧壁用漆还要求颜色鲜艳、保光保色性好和光泽高，底漆要有良好的耐水性、防锈性、附着力、与面漆结合力好，故底漆采用酚醛、环氧一类，面漆为醇酸、聚氨酯之类。

铁路车辆内部用漆必须漆膜平整光滑，光泽高，丰满度好，机械强度及耐磨性佳，易自然干燥，其底面漆品种与外部用漆类型相同。铁路集装箱涂料是近年来兴起的涂料新品种，关于对此涂料的要求和使用品种大致与海洋集装箱涂料相同，但不必经美国 Kon Lab. 测试认可。

2.4.4. 钢铁桥梁用涂料

钢铁桥梁在大气中经常遭受冷热循环的影响，干湿交替变化，以及风沙、灰尘、燃料、烟道气、盐类等物质的侵蚀，易引起钢铁生锈，而桥梁的运营期很长，一般为50～100年。故要求桥梁漆能够抵抗大气中各种物质的侵蚀，与金属表面附着力好，防锈能力强，它由多层底漆、面漆等涂料复合组成，其所用底漆品种有：铝粉铁红酚醛醇酸、云母氧化铁酚醛、富锌、聚氨酯富锌涂料等，面漆除醇酸外，还有氯化橡胶、氯磺聚乙烯、聚氨酯等，有时要求条件较高时还采用环氧云母氧化铁做富锌底漆的中间层。

电视塔涂料基本要求及品种同桥梁，但多以富锌做底漆，加环氧云母氧化铁中间层，上罩脂肪族聚氨酯涂料等。

氯磺化聚乙烯是由氯气与二氧化硫处理聚乙烯溶液而制得，采用金属氧化物、有机酸和含硫的橡胶促进剂等作为固化剂。制成的涂料为室温固化系二罐装。氯磺化聚乙烯防腐蚀涂料的特点是高抗化学性，优良的弹性、韧性、耐磨性，并具有耐久性，其涂料如对表面处理严格的话则与钢铁、木材、水泥等均有良好的附着力，故是一种价廉而常用的防腐蚀涂料品种。

2.4.5. 石油化工设备用涂料

石油化工生产中常用的贮槽外壁所用涂料基本上与桥梁用涂料相似。要求涂料能耐各种石油化工气体如二氧化硫、氨、氯、氯化氢、二氧化氮等的腐蚀，同时能经受干湿交替、温度剧变、紫外线等腐蚀作用，此外还要求涂膜保持良好并有一定的装饰性，故常用的底漆是以氧化铁红、红丹等为防腐颜料的酚醛、醇酸、过氯乙烯涂料等，也有用无机富锌涂料、铝粉涂料的。面漆有醇酸、酚醛、过氯乙烯、乙烯树脂、环氧、氯化橡胶、聚氨酯涂料等，也有就涂以沥青漆材料。

过氯乙烯是由聚氯乙烯经氯化处理后而得到的产品，过氯乙烯树脂中氯含量以64%～65%为宜，其涂料中含有增塑剂和光热稳定剂、颜填料等，这种防腐蚀涂料耐化学腐蚀、具有良好的防霉、防燃、耐潮气性，又耐大气曝晒，且有一定的装饰性，适用于化工防腐蚀。

石油化工设备的内壁对涂料的要求视化工设备类型而异，贮槽内壁情况很复杂。经常受到酸、碱、溶剂、化学品等腐蚀，有时伴有温度和压力变化带来应力作用，使腐蚀加剧，故所用的防腐蚀涂料必须具有优异的耐酸、耐碱、耐溶剂和耐化学品性，以及良好的附着力、耐湿、耐温变性。如水洗塔内壁要求涂料耐酸耐碱；故用过氯乙烯底面漆、氯化橡胶和环氧涂料等。对于酒槽内壁来说，要求涂料耐水性和耐酒精性，干燥要快，则采用过氯乙烯、水性环氧防腐蚀涂料；油罐内壁涂料要求耐油性，多采用聚氨酯涂料，氨水槽内壁涂料要求耐氨水，一般用过氯乙烯底面漆或环氧树脂涂料；煤气柜内壁则要求涂料耐一氧化碳和硫，故采用环氧、煤焦沥青环氧、聚氨酯沥青环氧等涂料。饱和塔内壁情况与煤气柜相同，所用涂料也相仿；碳化塔内壁要求耐氨水，所用涂料及要求同氨水槽。

矿山机械用涂料要求漆膜附着力强，能长期受日晒、雨淋、潮气和温变等，又要求难粉化和不褪色，故底漆常用以红丹、云母氧化铁或偏硼酸钡为防锈颜料的酚醛、醇酸涂料以及环氧树脂漆等，面漆为醇酸、硝基漆之类，还有环氧、环氧沥青、氯化橡胶漆等。对于大型电机来说，以热带电机和潜水电机为代表，前者所处的条件气候温差变化较大，故要求涂料成膜后具有足够的弹性和附着力，且要耐潮、耐光和防霉性，故所用底漆应含有缓蚀性颜料，所用底漆有磷化底漆，以铁红、红丹为防锈颜料的

醇酸或环氧酯、酚醛、环氧类底漆，面漆中应含有耐光性的颜料；品种有氨基醇酸、环氧氨基、醇酸、环氧酯、过氯乙烯、丙烯酸、聚氨酯类涂料；对潜水电机用涂料来说还必需具有良好的抗水性能，故其底漆采用氧化铁红或铝粉类的醇酸或环氧类底漆，也有采用聚氨酯底漆的类型，面漆用聚氨酯涂料或环氧沥青涂料。

磷化底漆由聚乙烯醇缩丁醛、锌铬黄和磷酸等组成，磷化底漆中的磷酸，与金属形成难溶性的碱性磷酸盐，因而能起一般磷化处理作用，可代替磷化和阳极氧化处理，其优点是快干、施工方便，可喷涂或刷涂，并可增加上层漆与其底材的附着力。

2.4.6. 地下管线

地下管道外壁因为处于土壤环境，就要求所用涂料耐电化学腐蚀、应力腐蚀、耐生物腐蚀以及耐盐、碱、酸类的侵袭，相应还要求涂料具有适当的机械性能、良好的附着力、抗阴极脱层性能等，故外壁采用电化学保护外，还需要用高软化点沥青涂料、氯丁橡胶涂料、氯磺化聚乙烯涂料、环境沥青涂料、无溶剂环氧涂料、聚氨酯环氧涂料以及环氧粉末涂料等；对于管道内壁，因输送介质不同而要求涂料不一，如油气长输管线内壁要求涂料耐油、不污染油质、抗渗透性好、不渗水、不透气和耐腐蚀等，所采用的涂料为环氧酚醛、环氧聚氨酯和环氧粉末涂料等；化工管道内壁涂料要求耐化学品腐蚀、耐酸、耐碱、耐温、耐温变、耐水和耐溶剂等，采用的涂料为聚氨酯环氧、环氧酚醛、环氧沥青涂料等；水管（海水管、水电站管道）内壁涂料为环氧焦油沥青涂料等，要求耐水、耐冲击、耐盐雾和耐温热等；泥浆管道及输送粉末管道内壁需要耐磨、耐腐蚀以及具有摩擦系数小的涂料，如环氧聚氨酯和聚氨酯涂料等。

2.5. 卷材涂料[60~62]

卷材涂料是一种车间预涂涂料，用以生产预涂卷材。预涂卷材是将成卷的冷轧钢板、热镀锌（或电镀锌）钢板、不锈钢板、镀锡钢板、铝板和其他金属薄板涂上涂料或层压上塑料薄膜后，以成卷或单张出售的有机材料/金属的复合板材，故又有有机涂层钢板、彩色钢板、塑料复合钢板等名称。

预涂卷材得以迅速发展的原因，主要如下。

（1）它使传统的制成品间歇式涂装改变成原料钢板的连续涂装，既便于控制表面处理及涂装的质量，又避免了棱边死角所带来的涂装缺陷，保证了涂膜的最佳质量。

（2）金属薄板在涂装线上以40～100m/min（最快可达240m/min）的行进速度通过，生产效率远远大于制成品的事后涂装的老工艺。

（3）涂装好的平板在烘炉中通过，炉容利用率比成品涂装高。

（4）烘烤时挥发出来的溶剂可以收集并引入燃烧器焚烧，做到热能的再利用，总能耗只有成品涂装的1/5到1/6。

（5）生产中排放物的集中焚化，有机溶剂含量小于50mg/kg，降低了对大气的污染。

（6）预涂卷材的价格比同类的原板贵18%～105%，但省去了成品后涂装所需的工时和原材料的费用，两相抵消，成品的成本还降低了3%～10%。

预涂卷材在涂装时，正面与背面同时进行清洗和表面处理，然后在正面涂以底漆和面漆，与此同时，背面也涂上背面漆，经烘炉烘烤，然后引出成卷或切成单张后备用。也可在面漆烘炉后加装层压设备，压上层压塑料薄膜；还可以附加其他辅助设备，进行涂膜上印花或压花。有时还在已制成的预涂板上加一层可剥性膜或蜡，以保护面漆在运输、加工、安装过程中不会被损坏。

卷材涂料的品种，如图3所示。

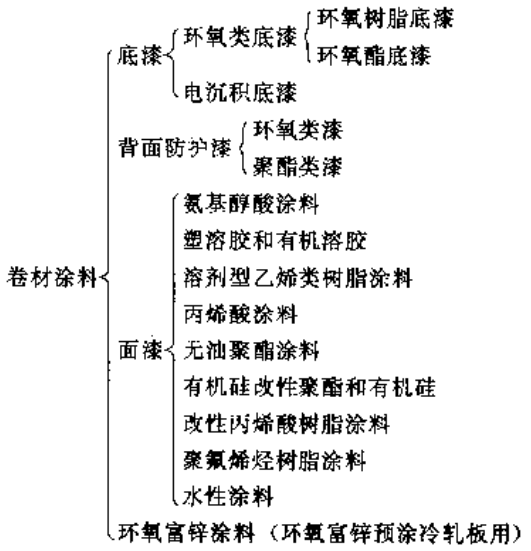


图3　卷材涂料的品种

2.6. 机床及纺机涂料[29,37,63]

机床及纺机涂料是用于金属切削机床、锻压机械、铸造机械、木工机械、印刷机械、重型机械和纺织机机械等机械设备上的涂料。

机床及纺机涂料是专用性较强的涂料品种，其部件大多为铸铁件或铸钢件，对涂料要求是起保护与装饰作用，要求涂料能在常温迅速干燥，施工简便，在湿热带还要求涂料有耐盐雾、耐湿热、耐霉菌三防性能，以上这类涂料多采用手工涂装和喷涂施工。

机床的表面大多粗糙不平，必须填刷大量腻子层进行找平，整个涂层较厚，上下涂层之间要求相互配套，漆膜的耐久性、耐候性、坚韧性、耐磨性、机械强度要好，有适应震动、忍受外来机械冲击等应变能力。所用底漆有过氯乙烯、环氧酯铁红和锌黄、磷化底漆等，腻子则有过

氯乙烯、环氧、不饱和聚酯等，面漆有过氯乙烯漆、过氧乙烯锤纹漆、硝基漆、氯化聚丙烯漆、环氧漆和聚氨酯漆等；纺织机机械涂料除上述的基本要求外，还要求附着力强，防锈及耐气性好，与面漆有较好的配套性，如浸涂则要求涂料不易沉淀，易施工，易砂磨，遮盖力强，漆膜表面光滑，个别品种还要求有很好的装饰外观，其品种有以磁化铁棕、铁红为颜料的酚醛、醇酸、环氧、环氧酯涂料，面漆除有硝基漆外，其余品种均同机床用面漆。

锤纹漆是一种常用于机床或纺织机械、仪器仪表的美术漆，它在被涂装的物体表面形成一层犹如钢板经铁锤敲打后所留下的锤痕一样花纹的漆膜，故有锤纹漆之称。锤纹漆配制的关键问题不在于漆料，主要取决于颜料的处理。锤纹漆的主要颜料是铝粉。通常所用的铝粉是以铝金属制成的微细薄片，表面经用石蜡处理，在漆料中能漂浮到涂层表面，显出银白的金属闪光。而制造锤纹漆的铝粉却不需要用石蜡处理，这就使铝粉失去了漂浮能力，涂膜在干燥过程中，铝粉渐渐往下沉降。由于溶剂挥发所引起的涡流，铝粉在向下沉降时随涡流向旋转而成为一个个旋涡点，此时涂膜的粘度也在增高，到了一定阶段，旋涡便被固定下来，变成一个个看起来像锤纹的斑点。

2.7. 家电涂料[6,29,62,63]

用于电冰箱、洗衣机、吸尘器、排油烟器、空调机等家用电器上的涂料称为家电涂料。

家电的外壳，大多为箱体式大型冷轧钢板，其中电冰箱内的使用温度多在－20℃左右，其散热部位的使用温度又长期在60℃左右。家电涂料要求涂层有很好的附着力和底面配套性，又能长期耐温变（－20～70℃）与有较好的耐污染性能，耐腐蚀性，面漆还要求坚硬耐磨，平整光滑，色彩鲜艳，装饰性强。

其品种分为底漆、中间层与面漆，对钢材质用铁红环氧酯底漆和铁红醇酸底漆，铝制品则用锌黄环氧酯底漆，中间层和面漆常用热固性丙烯酸、氨基醇酸和高固体聚酯涂料（中间层），并用相应的清漆罩光，采用喷涂和烘烤工艺。

洗衣机用涂料亦与此相差不大，由于洗衣机多在室内使用，经常受水分、潮气、碱液等浸蚀，故对涂料要求除耐磨、漆膜牢固耐久外，还要求耐潮、耐水、耐碱和耐湿热，不变色等，一般底漆采用环氧底漆或水性电泳漆，对特别要求耐腐蚀的部位则采用磷化底漆和富锌漆体系，面漆常用的有氨基醇酸、丙烯酸、丙烯酸氨基漆等。

粉末涂料是一种不含任何溶剂的涂料，成品在常温下呈固体粉末状。借助于静电喷涂工艺将粉末均匀地涂布在物体表面，经加温烘烤、粉末融熔而流平，形成平坦的涂膜，通过固化或冷却成坚硬如搪瓷的涂层。粉末涂料分热塑性和热固性二大类，前者是由热塑性树脂加颜料、填料、增塑剂和稳定剂等成分经干混合或熔融混合、粉碎、过筛分级制成粉末状涂料。后者是由热固性树脂和固化剂、颜料、填料、助剂等组成，经预混合、熔融挤出混合、粉碎、过筛分级而得。粉末涂料不含有机溶剂，故可避免火灾、中毒等不安全因素，对大气也无污染。涂膜性能和耐久性比溶剂型涂料有很大改进，粉末喷涂后多余的粉末可回收再使用，常用的粉末涂料有环氧、丙烯酸、聚酯、环氧-聚酯等品种，用于电冰箱和洗衣机的粉末涂料是聚酯粉末涂料和丙烯酸粉末涂料。

电扇大多是以铝材、铁材、塑料等材料制成的，其部件有扇叶、扇座、网罩、机头前后盖壳等。电扇用涂料要求具有良好的附着力和机械性能，并有一定的三防（防潮湿、防盐雾、防霉菌）性能，而选用的涂料必须色彩鲜艳、光亮平滑、坚韧，一般采用冷色调的涂料。品种有磷化底漆、环氧锌黄底漆、环氧铁红底漆、环氧腻子、氨基烘漆，网罩则采用环氧电泳底漆。电扇所用面漆也有丙烯酸烘漆类型的。

2.8. 轻工产品涂料[6,29,37,62,63]

自行车、摩托车、缝纫机、玩具等产品上所使用的涂料称为轻工产品涂料。

2.8.1. 自行车用涂料

自行车用涂料要求漆膜光亮，丰满度、附着力、机械性能、耐磨性、硬度及冲击强度都要高，且耐候、耐水、耐晒，保光保色耐汽油，经得住擦洗。漆质细腻，施工性能好等等。有时还要求底漆能耐盐等防腐指标。过去自行车用沥青打底，上罩油性醇酸树脂涂料，手工或静电喷涂，现在则改用环氧铁红类底漆，或环氧阳极电泳底漆，面漆采用氨基醇酸烘漆，再用同类型清烘漆罩光。若为彩色透明氨基烘漆，则在底漆和面漆之间增加一层特别铝色氨基烘漆，增加闪烁效果。现在还有特制铝粉浆制成的一次喷涂即能形成金属闪烁效应的氨基闪光烘漆，及珠光效果的氨基闪光烘漆，也有仿大理石色调、天鹅绒色调的装饰漆等，面漆类型还有聚酯氨基烘漆、丙烯酸氨基烘漆等，面漆和清漆均在静电喷涂流水作业线上施工烘干。

2.8.2. 摩托车用涂料

摩托车用涂料的要求与自行车涂料相同，但目前摩托车涂装正在寻求采用不太高档的轿车车身用涂料以提高其装饰效果。由于摩托车用材料除钢铁件外，还有铝合金、塑料等，中国摩托车涂料所使用的品种大致与自行车涂料相当，对摩托车铝合金及镁合金部分，采用铬酸盐或磷酸盐处理，涂料采用氨基醇酸或环氧改性丙烯酸涂料，钢铁件经重铬酸盐处理后用丙烯酸涂料涂装，塑料件（多采用聚乙烯、聚丙烯等）经表面处理及涂以适当底漆（见2.10.）再罩以[illegible]罐装聚氨酯涂料，也有采用紫外光固化

涂料体系的（见2.11. 木器涂料）。

2.8.3. 缝纫机用涂料

缝纫机机壳、台板、横档、下轮、踏脚板等部件表面均需涂漆，这些部位主要是铁或铝合金铸件，经除锈处理后，涂以复合涂层，使之具有防蚀、耐磨、耐油和美观的效果。由于涂装完毕后还要转入其他车间进行装配，所以涂膜除上述要求外，还应有足够的耐冲击性，避免在此阶段漆膜遭受损伤和脱落。涂膜的色彩美观大方，并有耐久性、硬度和光泽，在某些环境中缝纫机涂料还要具备耐湿热、耐盐雾、耐霉菌的“三防”性能。缝纫机机壳采用环氧型底漆或用酚醛底漆打底，上涂铁黑环氧底漆中间层，面漆常用氨基烘漆，也有用彩色氨基烘漆作表面涂层，用氨基烘干底漆。缝纫机机架部分，包括横档、下轮、踏脚板等底漆常用环氧底漆、酚醛底漆和环氧电泳底漆，面漆用氨基静电烘漆，喷涂。工业缝纫机除采用上述涂料品种外还使用环氧粉末涂料。

桔皮纹漆是一种经配方特殊处理的美术漆，漆膜坚硬，耐磨，呈规则的桔子皮皱纹花纹，色彩鲜艳，美观大方，工艺操作简单，是目前国际流行的花纹漆，常用以装饰缝纫机机壳。常用的桔皮纹漆有聚酯氨基桔形漆、丙烯酸桔形漆和丙烯酸硝基桔形漆等。

2.8.4. 玩具涂料

玩具涂料都采用有鲜明的色彩、光亮、耐磨、耐冲击、有优良附着力的品种，有的漆膜还要耐湿洗擦。玩具涂料的组成中，绝对不能含有重金属化合物，以确保儿童的健康成长，一般都采用快干的溶剂挥发型涂料或氨基烘漆，如硝基漆、氨基醇酸漆和粉末涂料等。涂装方法有手工、静电喷涂以及静电粉末喷涂。印刷金属玩具是近年来发展的一个品种，先用不泛黄、耐冲击的白漆（醇酸涂料或聚酯环氧涂料）打底，上面用油墨印成各种彩色图案，表面滚涂一道耐冲击、不泛黄的清烘漆。

皱纹漆的涂膜，呈有规律的美观的皱纹，能掩饰底材表面上的缺陷，故常用于玩具生产。皱纹漆起皱原理说法不一，一种说法是，表面起皱是由于涂层开始干燥时，表面上先形成氧化物而成漆膜，这层漆膜，由于氧化作用造成体积增加而膨胀，此时表层下面的涂料还未固化，仍是流动体，这种硬度上的不平衡，造成漆膜内部的张力，从而使这层表面折叠起来，成为凸起的和曲折的有皱纹的涂膜。皱纹漆的涂膜应有足够的硬度，皱纹应该均匀一致，遮盖力强。皱纹的出现应不受漆膜厚度变化的影响，施工要方便，用于玩具涂料的皱纹漆系酚醛桐油类皱纹漆。

2.9. 罐头涂料[6,29,37,62~67]

用于食品罐、饮料罐内外壁的涂料统称罐头涂料。可分为内壁涂料、外壁涂料和油墨三种。

罐头内壁涂料要求涂膜无毒、无气味，烘干后能形成平整光滑的涂膜，且必须具有良好的附着力、弹性、硬度；能适应制罐加工工艺的冲压、折叠、弯折及耐焊接热而不破损；在罐头食品生产中经加热处理（杀菌），涂膜不应变色、软化和脱落。罐头内壁涂料又分为抗酸涂料、抗硫涂料和抗酸抗硫两用涂料。抗酸涂料用于水果及某些蔬菜类的食品罐头内壁，抗硫涂料用于水产、肉类及家禽类等含蛋白质的食品罐头内壁。对于一些装有番茄酱、蘑菇、红烧肉之类既需抗酸又要抗硫的食品罐头内壁，则采用二用涂料。属于抗酸涂料的品种有环氧酯、酚醛烘漆以及氯乙烯涂料，而抗硫涂料品种有环氧酯烘烤底漆和醇溶性酚醛烘漆配套体系和纯酚醛烘漆与缩醛脱膜罐用烘漆。二用涂料为环氧酚醛罐头烘漆。近年来发展的二片型饮料罐，其内壁涂料曾用氨基树脂交联的环氧涂料，现基本由水性丙烯酸接枝环氧涂料所代替，此外罐头内壁涂料也有采用聚丁二烯涂料的。

对于罐头外壁涂料及油墨，要求罐外印商标经沸水或加压蒸汽加热处理时，涂膜不变色、不软化脱落和起泡，并能保持原有光泽和色彩。白涂料和白油墨不应泛黄，彩色油墨不变色或渗色，光泽良好。涂料和油墨干性良好而不回粘，此外漆膜要求硬度、附着力良好，适合空、实罐的加工工艺要求，而油墨在高速印铁机上印刷性能良好，涂料及油墨价廉而贮存和施工稳定性均良好，所用品种有环氧氨基醇酸底、面漆，氨基丙烯酸涂料以及环氧氨基底漆等。

罐头涂料一般采用喷涂和辊涂，罐头用金属材料为镀锡铁皮（即马口铁），也有用铝材以及素铁皮的，后二种底材需经表面处理后才能涂涂料。

2.10. 塑料涂料

塑料涂料系指用于塑料材料和塑料制品上的涂料。

塑料可以代替部分木材、金属和皮革等，用于建筑、家用电器、机器仪表以及汽车、摩托车等方面，是现代工业不可缺少的材料，但塑料色彩单一、硬度较低、易带静电等，这些缺点经用塑料涂料涂装后，可以得到弥补。塑料涂料对塑料能够起到表面保护和装饰的作用，有些涂料还能赋予塑料以一些特殊性能，诸如防静电、导电性、难燃烧、防雾性、防潮性和产生绒面的手感等。

需要涂饰涂料的塑料品种及其适用的涂料见表2。

由于塑料种类繁多，一方面，塑料表面不易被涂料所润湿，有时塑料制品表面有脱膜剂，影响漆膜的附着力，另一方面，一般塑料结晶度较大，极性较小或无极性，如聚乙烯、聚丙烯之类，涂料要附着其上极为困难。故必须在涂漆前对塑料表面进行处理，以增加其表面能，并在表面上形成一些活化点，利于涂料附着。表面处理方法主要有机械摩擦处理、化学氧化处理、火焰氧化处理、溶剂蒸

表2 需要表面涂饰涂料的塑料品种和其适用的涂料

塑料品种	适用涂料
聚烯烃	
聚乙烯	环氧、丙烯酸酯涂料
聚丙烯	环氧、无规氯化聚丙烯涂料
聚苯乙烯及其共聚物	
聚苯乙烯	丙烯酸酯、丙烯酸硝基、环氧、丙烯酸过氯乙烯涂料
改性聚苯乙烯	环氧、醇酸硝基、酸固化氨基
ABS塑料	聚氨酯涂料
聚氯乙烯	双组分聚氨酯、丙烯酸酯涂料
聚丙烯酸酯	丙烯酸酯、有机硅涂料
聚酰胺塑料（尼龙）	丙烯酸酯、聚氨酯涂料
线型树脂	
聚碳酸酯（双酚A型）	双组分丙烯酸酯与脂族聚氨酯涂料、有机硅涂料、氨基涂料
纤维素塑料	
硝酸纤维素	丙烯酸醇酸涂料
醋酸纤维素	丙烯酸酯聚氨酯涂料
醋酸丁酸纤维素	丙烯酸醇酸
酚醛塑料	聚氨酯、环氧、丙烯酸硝基、酸固化氨基涂料
氨基塑料	
环氧树脂	丙烯酸酯涂料
聚氨基甲酸酯塑料	
不饱和聚酯塑料	聚氨酯、环氧、丙烯酸酯涂料

气侵蚀处理和电晕放电等，而一些耐溶剂性很差的塑料所用涂料，必须注意溶剂的选择。

塑料涂料的涂装方法有喷涂、静电喷涂、浸涂、流涂和辊涂等。

2.11. 木器涂料[6,62,63,70~77]

用于木材上的涂料统称为木器涂料。木器涂料包括家具、乐器、日常生活用木器、地板、门窗、体育用品、文具、护墙板等所用涂料。现仅对家具涂料作简要介绍。

木材有干缩湿胀和翘曲变形的缺点，外界气候条件的变化，常引起木器开裂变形。一些木材因受病虫害侵袭，本身带有缺陷，使木材质量降低；也有一些木材的硬度和耐磨性本来就比较差。木材经涂装后可以掩盖局部缺陷，阻挡外部环境的侵蚀，提高木材的使用寿命。涂料还可以随人们意愿改变木材的颜色，并仿制成像大理石、象牙、珍珠等一样的材料，使木纹更加清晰显明，表面更为光亮夺目。木材的组成除纤维外，还含有树脂、单宁、色素、水分等，必须在涂漆前进行处理，以提高涂料的附着力、装饰性、干燥性。首先将木材进行干燥，使含水量控制在8%～12%；接着采用砂磨等方法去除木制品表面的毛刺，清除表面上的胶痕、油迹等污物，去除树脂（松脂）等物；漂白以除去不需要的色素，最后再染色，中国多采用水、大白粉、铁黄、墨汁等组成的水粉色染色，国际上则用油性着色剂、不起毛着色剂和酒精性着色剂等染色，经补孔、修平后再涂漆。

涂装方法分为两类，一是将木材加工成薄板状预涂涂料，另一种是加工成家具后再涂装。工业上木器涂料采用自动喷涂、机械辊涂和帘涂方法，用循环空气加速法、加温法或红外干燥炉及烘道干燥。

木器涂料的品种有：酸固化氨基漆、硝基漆、丙烯酸改性硝基漆、丙烯酸漆、双组分聚氨酯漆、不饱和聚酯漆和水溶性漆等，近年来还使用了光固化涂料。

大批量生产木器的家具厂，为了提高工作效率、降低成本，要尽量缩短涂料干燥成膜的时间，光固化涂料，作为一种节能型涂料，遂应运而生。光固化涂料是一种以光能（紫外线）引发而固化成膜的涂料，其特点如下：

（1）紫外线固化是在常温下进行的，不需要加热空气和被涂物件，比常规的烘干漆节省了大量能源。

（2）适用于不宜高温烘烤的材质（如木材、塑料等）、制品和热容量较大的物件。

（3）它不使用或少使用溶剂，减少或避免了对大气的污染。

（4）便于流水线涂装作业，生产效率高，场地占用面积小，场地周转率也高。

光固化涂料是由主要成膜物质（不饱和聚酯、丙烯酸聚酯、丙烯酸聚氨酯、丙烯酸环氧酯等）、光敏剂（光聚合引发剂，吸收近紫外光产生自由基引发聚合反应）和活性稀释剂以及改善光固化涂料性能的某些助剂等组成的，大多为清漆。漆膜坚韧，用于木器涂料中的光固化涂料主要有丙烯酸和不饱和聚酯类光固化涂料。

3. 组 分

涂料主要由成膜物质和颜料两大部分组成，设计配方时主要考虑这二个组分的因素，其中颜料与成膜物质比和颜料体积浓度是设计涂料配方时特别需要考虑的。

3.1. 成膜物质

成膜物质主要有醇酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯、乙烯树脂、氯化橡胶、生漆、沥青、过氯乙烯、聚酯、硝基纤维素、氨基树脂、氯磺化聚乙烯、氯丁橡胶、聚乙烯醇缩醛、元素有机树脂等，见涂料 1. 综述。

3.2. 颜 料

颜料的作用仅次于基料，不但能增加漆膜厚度并提

高涂层机械性能，给予色彩，延缓老化，遮盖物面缺陷，还有防锈和抗化学腐蚀等作用。颜料见颜料　1. 无机颜料；颜料　2. 有机颜料。

3.3. 溶　剂[6,29,62,63]

用来溶解成膜物质的挥发性液体称为溶剂，溶剂兼具稀释作用，是涂料中第三个主要组分。溶剂对漆膜的形成质量是很关键的，正确使用溶剂可提高漆膜的物理性质如光泽、致密性等。设计涂料配方时要考虑溶剂的溶解能力、挥发速度、闪点、着火点及毒性等，工业涂料中常用的溶剂包括烃类溶剂（甲苯、二甲苯、200 号溶剂汽油（松香水）和煤焦溶剂等）、醇类和醚类溶剂（丁醇、乙醇、丙二醇乙醚、乙二醇丁醚、乙二醇乙醚醋酸酯等）、酯类和酮类溶剂（丙酮、甲乙酮、甲基异丁酮、环己酮、醋酸丁酯和醋酸乙酯等）。

3.4. 助　剂[78,79]

涂料助剂在涂料配方中用量都很少，一般不过百分之几，甚至只有千分之几，然而它可以改进涂料生产工艺，提高涂料产品质量，赋予涂料某些特殊功能，改善施工条件和贮存性能，增进漆膜物理性能，因此是涂料不可缺少的组成部分。在工业涂料中所用的助剂主要有：提高颜料在涂料中润湿分散能力的润湿分散剂，防止涂料在生产、施工和成膜时产生气泡的消泡剂，引发单体聚合反应的助剂即引发剂，阻止单体聚合反应的阻聚剂，具有独特的稳定结构以保护已分散的颜料颗粒，并形成有能变性的厚浆涂料，利于控制流性、防止颜料沉降和利于流平的流变助剂，加速漆膜氧化、聚合、干燥的催干剂等。

4. 生产工艺[80~85]

涂料的生产主要分为清漆生产、色漆生产和粉末涂料的生产等工艺过程。清漆生产的主要设备是反应釜、树脂溶解设备、对稀罐和清漆净化设备。其制造流程是，将液体原材料以专门的顺序在慢速至高速搅拌器或混合器中混合以产生一均系的、无条痕的混合物，对于固体原料则使用高速搅拌设备溶解于液体中，如果配方中兼有溶剂和稀释剂，通常先加稀释剂，接着是固体原材料（例如粉末、颗粒、纤维），最后才加入溶剂，这种添加次序，可使固体粒子更加有效地得到润湿，使溶剂能均匀地渗入到固体中去，避免结块现象的发生，也加速了溶解。对于色漆来说，在涂料制造中所使用的液体半成品制备方式类似于清漆，在生产色漆中最重要的阶段是固体颜料粒子在液体的成膜物质中完全润湿和均匀分布，为了得到最佳的涂料性能，则必须将颜料以最优方式分散在液体中，为了获得均一的颜料润湿和分散，曾用过捏和机之类，目前常采用的是球磨（用于深色漆或粒度要求不高的色漆）、单辊机、三辊机、立式球磨机、砂磨机、高速分散机等。

在制造色漆中，对于片状颜料如闪光铝粉、珠光颜料和玻璃鳞片等，不能用高速搅拌，因为这样会破坏其形态从而影响漆膜最终应呈现的效果，一般宜采用普通搅拌最终加入，也不宜用砂磨。

粉末涂料的生产是将固体基料（如环氧、丙烯酸聚酯等）粉碎并充分与颜料、催化剂、固化剂和助剂混合，然后将此混合物通过一计量装置进入挤出机，挤出机内温度处于基料软化点温度之上，催化剂活化温度以下，进行熔融和均系化后挤出压成 2～3mm 厚度膜，冷却带送至辊式破碎机，将此冷却块挤压成片，然后用冲击微粉机或空气分级磨细粉碎，经筛分、分级以达到所需要的颗粒度。

5. 施工涂装[6,29,37,60,62,63]

工业涂料的施工涂装，采用的工艺视涂装的对象和使用涂料的品种而定。一般有刷涂、辊涂、浸涂、淋涂、空气喷涂、高压无空气喷涂、静电喷涂、电泳涂装等涂装工艺，见涂装过程，此处不赘，兹就某些特殊的涂装工艺，如卷材涂料、粉末涂料、罐头涂料分别介绍如下。

5.1. 卷材涂料的涂装

卷材涂装有一整套涂装设备，包括卷材引入、卷材预处理、涂装烘干和卷材引出等四个工段。卷材上机以后需要开卷、剪齐、缝接，并经过一组贮料活套，使原料卷材能连续均匀地向预处理工段供应金属薄板。进入预处理段对底板进行清洗，然后表面处理以提高涂膜的附着力和防腐蚀性能。这样，卷材才进入涂装烘干段，这是整个工艺的核心部分，卷材在这一工段进行涂底漆-烘烤-涂面漆-烘烤等工艺操作，完成全部涂装过程。涂装时，卷材的正、反两面同时进行，但有时正面要涂底漆和面漆，两涂两烘；而反面只涂一道背面漆就可以了。也有的产品只要求一涂一烘，或者只涂正面，不涂反面的。涂装完毕，卷材即进入引出段，将产品分卷或按要求切成单张彩色钢板。

底材的预处理大致分为碱洗、化学处理、钝化三个步骤，经过热碱液加压喷淋和热水淋洗，除去底材上的防锈油脂和其他粘附物，然后经化学处理使金属表面生成稳定的转化膜，根据卷材材质的不同，选用不同类型的转化液。有些转化液在底材上形成无定型转化膜，为提高其防蚀性，需用含铬量很低的（0.1%～0.5%）铬酸溶液淋洗，进行钝化，经钝化后的转化膜具有最佳防蚀性。

涂装工艺用快速辊涂施工，涂漆时多采用逆向辊涂，用二辊和三辊将涂料辊涂到钢板上（见涂装过程）。在生产线上，卷材行进的速度为 40m/min，所以要求涂料在底板温度 260℃以下 30～60s 内完全固化。因涂层只有底、面漆各一道，故底漆应有很好的防蚀性和对底材及面

漆的附着力。面漆应有足够的遮盖力和装饰性，在钢板去加工时涂膜不开裂、不脱落，能耐碰撞和划分，对建筑用卷材，还要求有优异的耐候性和防腐蚀性。

5.2. 粉末涂料的涂装

粉末涂料与传统的涂料相比，最显著的差异是液体变成了固体的粉末，这一变化，带来施工涂装的大变革。粉末涂料涂装时，采用静电粉末喷涂、流化床热涂覆、静电流化床涂覆、静电振荡涂覆、粉末火焰喷涂、粉末电泳涂装及真空吸引涂装等，其中以静电粉末喷涂为主，其他涂装方法较为重要的是流化床热涂覆。

静电粉末喷涂是用静电喷枪将涂料微粒（5～90μm）喷出并使之带负电，涂料微粒在输送空气和静电力的作用下带着负电荷飞离喷枪，又飞向正极（接地）的工件上，并按工件表面电力线分布密度排列，并且因静电作用使涂料粉末牢固地吸附在工件上，一般只需几秒钟就可使涂层厚度达到50～150μm，在涂层达到规定厚度后即可将此工件送入烘炉内烘烤固化，即可得到厚度均匀、平整光滑的涂层。此法广泛用于洗衣机、电冰箱、缝纫机、仪器仪表、电器开关等工业。其原理示意图见图4。

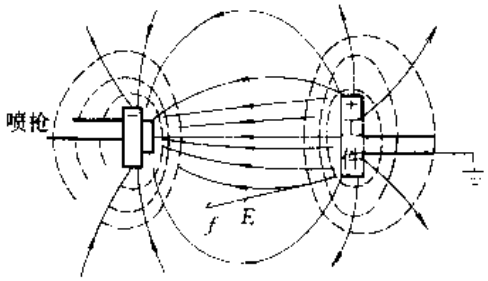


图4 粉末静电喷涂原理示意图
f 为受力方向；E 为电场强度

流化床热涂覆是在流化槽中进行的（见涂装过程），该法多用于低压电机防腐蚀用管道、阀门和接头的涂装。

5.3. 罐头涂料的涂装

罐头涂料的涂装、印刷是在罐身、罐盖的制造过程中同时进行的。

罐头有三片罐和二片罐之分，三片罐由罐身、罐底、罐盖三片所组成。罐身先以薄片形式用辊涂或辊机印刷，有一定速度，然后烘烤使涂膜固化，罐身涂装，先内壁，后外壁印刷，接着在外壁饰以清漆，最后制造罐身。三片罐的罐底、罐盖也是先以薄片形式辊涂，再成形。薄片的涂装见图5。

对于二片罐来说，它是由连底罐身与盖二片所组成，其罐身在成形后涂装、印刷，即罐身表面处理成形后外面用喷枪喷涂，以较高速度进行，包括印刷、上清漆、烘烤，然后再进行内面喷涂、烘烤，其罐盖涂装同三片罐盖。

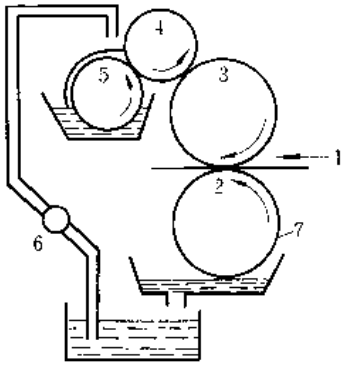


图5 马口铁皮等薄片的涂装（自然辊涂机）
1—被涂物（马口铁皮等）；2—加压辊机；3—涂装辊机；4—分配辊机；5—盛漆辊机；6—泵；7—刮刀

6. 工业涂料的毒性、安全和环保

工业涂料大多是溶剂型涂料，对人体和环境造成危害的主要物质是有机溶剂（多为苯类）。特别是在形成漆膜时挥发出来的大量溶剂，对施工人员的健康造成危害，排入大气污染环境，在施工现场，如果空气中有机溶剂含量达到一定程度，会引起火灾、爆炸等事故。

为降低有机溶剂对施工人员造成的危害，无论在生产制造场所，还是涂装施工场所，均要控制温度和湿度，规定有害物质的最高允许浓度和排放量，根据具体情况对生产场所或施工涂装场所设置具体的通风设施进行全面通风或局部通风，应制定涂料生产和涂装防毒技术措施，必须在喷漆室进行喷漆作业，在生产和涂装过程中因地制宜，进行隔离操作和仪表控制自动化，还需实行个人防护措施。

为减少有机溶剂对环境的污染，对含溶剂空气要尽量回收和净化。溶剂废气的净化方法有活性炭吸附法、催化燃烧法、洗涤吸收法等。

在防火防爆方面，要对生产和涂装作业中的危险物品及其性能有较全面的了解，如闪点、燃点、自燃点、爆炸极限和爆炸危险度、最小引燃能量、最小引爆电流及最大试验安全间隙等，对涂料的爆炸危险性划分等级，以便有针对性地加以控制。在二级以上爆炸危险等级的生产和涂装场所，电机、电器、照明、线路等都必须符合防爆安全要求，设备要安全接地。对电气设备的防爆级别要有严格规定。应有火灾操作监测仪器、灭火设施等。

在涂料的生产和涂装过程中，也会产生静电。因静电会造成人体受电击，降低产品质量，并且可引起燃烧爆炸，故对生产和涂装所采用的仪器仪表进行静电参数测量，并执行防静电的技术措施。

为从根本上解决涂料对人体、对环境的危害，世界各工业国家都在努力开发新技术，研究新工艺，大力发展低污染、低消耗、低成本、省能源的新型涂料。近年来，水性涂料、粉末涂料、高固体分涂料得以迅速发展；溶剂型涂料也尽量以低毒溶剂代替苯类溶剂，以无毒或低毒颜料取代有毒颜料（如含铅、铬等颜料）。

7. 经济概况[6,9,12~14,19,21,55,85~100]

工业涂料几乎集中了涂料中所有的量大面广的高附加值涂料，所有的涂料成膜物质的品类，所有的涂料用原材料（树脂、颜料、溶剂、助剂等）几乎都为工业涂料所采用。一个国家的工业涂料水平如何，能基本反映出其涂料工业的面貌。另外由于工业涂料是相关工业的配套用材料，所以其发展水平也相应地反映了该国工业发展的情况，而且，工业涂料的品种和产品技术含量的多寡也随着相关工业新产品的不断开发和发展而逐步扩大和提高。

美国的工业涂料产量占涂料中的比例由 1980 年的 29.26%上升至 1990 年的 32.52%，相应其产值比例则由 1980 年的 31.60%升至 1990 年的 35.09%；1991 年至 1996 年年增长率为 2.1%，1996 年为 1.514×10^9L（占涂料总产量的 33.33%）；日本 1992 年工业涂料需求量为 47%（产值为 59.6%），1993 年工业涂料需求量为 45.2%（产值为 58.2%）；中国工业涂料占涂料总产量在 1993 年为 40%，到 2000 年合理调整为 37.5%，近期内以 2.4%的平均速度增长。

表 3　涂料品种结构的发展趋势

涂料品种	占涂料总产量的比例，%	
	1992 年	2002 年
北美		
低固体分涂料	49	26
高固体分涂料	20	25
水性涂料	25	35
粉末涂料	4	10
光固化涂料	2	4
欧洲		
低固体分涂料	48	27
高固体分涂料	21	24
水性涂料	13	24
粉末涂料	13	17
光固化涂料	5	8
亚太地区		
低固体分涂料	82	68
高固体分涂料	5	12
水性涂料	8	11
粉末涂料	4	7
光固化涂料	1	2

当前世界工业涂料的发展趋势是经营的国际化和规模化；工业涂料的研究、开发、生产和销售的电脑化；工业涂料产品系列化、配套化、专用化、多档化。由于环境保护和相应法令、法规的实施，涂料的品种将朝着“绿色”涂料（高固体分涂料、水性涂料、粉末涂料和光固化涂料等）方向发展。1992 年各涂料品种的所占比例和预计 2002 年的涂料品种比例见表 3。

参考文献

[1] 王征辉，上海涂料（4），8~20（1984）。
[2] 徐宗器编，虞兆年审，《涂料配方》，198 页，上海科学技术文献出版社，上海，1988 年。
[3] Kinberoer，K.，*Ind-Lack-Betrieb.*，**52**（7），241~244（1984）.
[4] Macher，E.，*Ind-Lack-Betrieb.*，**53**（5），149~155（1985）.
[5] 竺玉书、居滋善，涂料工业，（2）57~59（1987）。
[6] 日本涂装技术协会著，郁仁贻译，《涂装技术手册》，1007 页，后文書局，台南，1991 年。
[7] 肖佑国，涂料工业，（4），39~42（1994）。
[8] Богомодова. Е. П.，Лакокрасочный материалы и их применение，（2），59~63（1991）.
[9] 竺玉书，涂料工业，（3），1~4（1995）。
[10] 赵金榜，上海涂料，（1）17~22（1993）。
[11] 王受谦，红狮涂料，（4），2~10（1993）。
[12] 包启宇、王亚辉，“国外汽车涂料发展趋势”载于《第一届聚氨酯涂料、第二届汽车涂料涂装技术交流会》，10 页，宜兴，1995 年。
[13] 陈湘南，“汽车涂料概况及发展动向”，载于《第一届聚氨酯涂料，第二届汽车涂料涂装技术交流会》，12 页，宜兴，1995 年。
[14] 龙治扬，涂料技术，（4），7~11（1990）。
[15] 王受谦，涂料技术，（4），1~5（1993）。
[16] 蒋硅，涂料与应用，（1），15~20（1995）。
[17] 王锡春，现代涂料与涂装，（1），26~28，25（1995）。
[18] 徐宗器，涂料工业，（3），43~49（1994）；
[19] 徐宗器，上海涂料，（2），1~9（1992）。
[20] 王受谦，涂料技术，（1），18~23（1994）。
[21] 赵金榜，上海涂料，（4），1~9（1995）。
[22] Jürgen，Niemann.，*Progress in Organic Coatings*，**21**（2~3），189~203（1992）.
[23] 赵金榜，上海涂料，（3），42~46，13（1987）。
[24] 徐宗器，涂料与应用，（3），15~21（1994）。
[25] 王淑勤，涂料技术，（3），18~25（1994）。
[26] 刘登良、赵君，上海涂料，（4），16~23（1993）。
[27] 刘登良、赵君，涂料与应用，（1），1~7（1994）。
[28] 汪国平，上海涂料，（3），35~40（1994）。
[29] 周长庚，《实用油漆涂装大全》，555 页，山西科学技术出版社，太原，1990 年。
[30] 朱承德，涂料技术，（3），21~26（1990）。

[31] 朱承德，涂料技术，(1)，28～34 (1993)。
[32] 吴观炎，上海涂料，(3)，21～25 (1994)。
[33] 刘道忠、戚中华，涂料工业，(1)，27～30 (1994)。
[34] 李敏凤等，上海涂料，(1)，19～23 (1995)。
[35] 蔡培德，上海涂料，(4)，10～14 (1995)。
[36] 华捷、赵蕊，涂料与应用，(2)，3～4 (1994)。
[37] 甘肃油漆厂涂料工业研究所主编，《涂料应用》，526页，甘肃油漆厂涂料工业研究所，陕西临潼，1976年。
[38] 王三平，涂料工业，(1)，30～34 (1992)。
[39] 越金榜，中国涂料，(1)，42～44 (1995)。
[40] 战凤昌，涂料工业，(1)，34～36 (1994)。
[41] 胡培福，涂料与应用，(3)，25～28 (1994)。
[42] 王丕芬，上海涂料，(2)，1～6 (1994)。
[43] 陈秀云，涂料技术，(1)，8～13 (1990)。
[44] 刘会元、王振荣，涂料技术，(3)，5～13，28 (1990)。
[45] 柏木荣一，塗装技術，(10)，95～102 (1993)。
[46] 桜庭寿彦，塗装技術，(10)，91～98 (1994)。
[47] 方俊珍，涂料与应用，(3)，28，29，26 (1995)。
[48] 樊去文、杨艳春，涂料技术 (3)，29～34；(4)，22～28 (1993)。
[49] 张淑兰，红狮涂料，(3)，19～22 (1995)。
[50] 张小英，涂料与应用，(4)，14～16 (1995)。
[51] 蔡晖剑，涂料与应用，(1)，21～23 (1995)。
[52] 赵金榜，上海涂料，(1)，23～29 (1994)。
[53] 王受谦，涂料与应用，(4)，1～5 (1995)。
[54] 陆伯岑、李国梁等，上海涂料，(3)，1～3 (1987)。
[55] 赵金榜，上海涂料，(3)，22～37 (1987)。
[56] 冯昭祎，涂料与应用，(2)，3～6 (1995)。
[57] 陈山南、蒋孟华，中国涂料，(4)，31～39，27 (1993)。
[58] 韩广然，上海涂料，(2)，32～38 (1994)。
[59] 陈国立，上海涂料，(2)，23～28 (1994)。
[60] 刘如华，红狮涂料，(2)，8～10 (1994)。
[61] 青木 进，*JET*1，**43** (6)，92～96 (1995)。
[62] 刘俊哲主编，《实用塗料涂装手册》，1047页，辽宁科学技术出版社，沈阳，1988年。
[63] 吉田豊彦等编集，"塗装の事典"，566页，朝倉書店株式会社，東京，1980年。
[64] 高橋勇藏，色材協会誌，**67** (10)，653～658 (1994)。
[65] 高橋勇藏，色材協会誌，**67** (11)，700～707 (1994)。
[66] 叶鸿盘，红狮涂料，(3)，11～16 (1991)。
[67] 黄天祥，红狮涂料，(3)，2～4 (1992)。
[68] 王直龙，中国涂料，(4)，35～36，20 (1994)。
[69] 余和平，涂料工业，(5)，21～24 (1995)。
[70] 天津油漆厂总工办，涂料与应用，(3)，25～29，14 (1991)。
[71] 王受谦，中国涂料，(1)，28～32 (1995)。
[72] 陈光澜，表面技术，22 (4)，164～168 (1993)。
[73] 高忠仁，塗料技术，(3)，15～17 (1994)。
[74] 唐述华，涂料技术，(4)，24～27 (1994)。
[75] 王刚等，涂料工业，(3)，25～28 (1993)。
[76] 郑德镇，中国涂料，(2)，33～38 (1993)。
[77] 陆青田、郑德亮，中国涂料，(2)，36～38 (1993)。
[78] 山本登司男，塗装の技術，(5)，81～87 (1995)。
[79] 钱逢麟、竺玉书主编，《涂料助剂——品种和性能手册》，677页，化学工业出版社，北京，1990年。
[80] Sigrid，F，Teaney，et al.，涂料工业，(1)，41～49 (1994)。
[81] N. A. 戈尔洛夫斯基等著，周本勋、冯刚霞译，《涂料工厂设备》，第3版，437页，化学工业出版社，北京，1987年。
[82] Roeb van Dam，Cornelis Boumar，*Farbe + Lack*，**102** (1)，56～61 (1996)。
[83] 紫芝岩昌，*JET*1，**43** (10)，123～124 (1995)。
[84] 山田勝彦，塗装工学，**29** (2)，47～58 (1994)。
[85] 鈴木義明，塗装工学，**29** (2)，40～46 (1994)。
[86] 周福根，中国涂料，(5)，16～17，15 (1995)。
[87] 郑德镇，中国涂料，(4)，19～23 (1995)。
[88] 项端四，中国涂料，(3)，37～42 (1995)。
[89] 斐顶峰、江潞霞，中国涂料，(2)，20～21 (1995)。
[90] 阎明久，中国涂料，(3)，16～17，43 (1995)。
[91] Maty. J.，*Am. Paint J.*，**77** (4)，7～11 (1993)。
[92] 増田利平，"地球环境に配慮した塗料"，塗料報知 (東京)，第3124号，(11) (1994.3.30)。
[93] 石户谷昌洋，"開発動向は高機能性と低公害"，塗料報知 (東京)，第3124，(16) (1994.3.30)。
[94] 土屋晴史，"先端技術の開発こ"，塗料報知 (東京)，第3124，(15)，(1994.3.30)。
[95] 慶瀬 寿，"'92世界の塗料工業 (下)，"塗料報知 (東京)，第3098号，(1993.9.22)。
[96] 藏野亘弘，"塗料産業の国際化"，塗料報知 (東京)，第3124号，(1993.9.22)。
[97] 長尾 進，"塗料の生産需要動向"，塗料報知，(東京)，第3124号，(99) (1994.3.30)。
[98] 松本直次，"耐酸性雨塗料"，塗料報知 (東京)，第3115号，(3)，(1994.1，26)。
[99] 山内 侵，慶野高生，"高耐候性塗料用フッ素樹脂エマルジョン，塗料報知 (東京)，第3124号，(18) (1994.3.30)。
[100] 长尾 进，化学経済，**42** (94)，190～193 (1995)。

基本参考文献

1. Chatfield，H. W.，"Varnish Constituents"，Third Edition，The Aniversity Press，Aberdern，1953.
2. Payne，H. F.，"Organic Coating Technology"，Ⅰ，Ⅱ，John Wiley & Sons，Inc.，New York，1954；1961.
3. Hampeteer，G. C.，et al. "Chimie des Peintures Vernis et Pigments"，Tom 1，Tom Ⅱ，Dunod，Paris，1956.
4. Marsden，C. et al.，"Solvents Guide"，Cleaner Hume Press LtD.，London，1963.
5. Morgans，W. M.，"Outlines of Paint Technology"，Chambes Griffin & Company，Ltd.，London，1969.

6. Patton, Temple. C., "Pigment Handbook", Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1973.
7. Ibert, M., "Industrial Solvernts Handbook", Second Edition, Noyes Data Corporation, Park. Ridge, New Jersey, 1977.
8. David, J. E. et al; "Paint/Coating Dictionary", Federation of Societes for Coating Technology, Philadelphia, 1978.
9. 天津油漆厂、北京航空学院,《油漆结构学与施工》,上册,下册,国防工业出版社,北京,1978年。
10. 原燃料化学工业部涂料技术训练班,《涂料工艺》,新一版,第一～九分册,化学工业出版社,北京,1980～1983年。
11. Swarej, Paul., "Surface Coating, Science and Technology", A Wiley-Interscience Publication, Chichester, 1985.
12. 山岸寿治原著,赖耿阳译,《实用涂料及涂装》,复汉出版社,台南,1985年。
13. 王锡春、姜英涛,《涂装技术》,第一册,化学工业出版社,北京,1986年。
14. Lanburne, R., "Paintand Surface Coatings, Theory and Practice", Ellis Howood Limited, Chichester, 1987.
15. Leonard, J. C., "Handbook of Coatings Additives", Marcel Dekher, Inc., New York 1987.
16. 王锡春、何鼎、蔡云露,《涂装技术》,第二册,化学工业出版社,北京,1988年。
17. 徐小洪、王咏厚、姜英涛,《涂装技术》,第三册,化学工业出版社,北京,1988年。
18. 战凤昌等,《专用涂料》,化学工业出版社,北京,1988年。
19. 原崎勇次,"最新コーテイング技術の進步",総合報研センター株式会社,東京,昭和63年(1988).
20. 俞磊等,《油漆涂装技术1000问》,浙江科学技术出版社,杭州,1990年。
21. 中国涂料工业四十年编辑组,《中国涂料工业四十年,1949～1989》,化学工业部涂料工业科技情报中心站,南京,1990年。
22. 上海市化学化工学会,上海涂料公司,《粉末涂装》,机械工业出版社,北京,1991年。
23. 上海市化学化工学会,上海涂料公司,《电泳涂装》,机械工业出版社,北京,1991年。
24. 上海市化学化工学会,上海涂料公司,《涂装安全技术》,机械工业出版社,北京,1991年。
25. Wicks, Z. W., Jr., Jones, F. N., Pappas, S. P., "Organic Coatings, Science and Technology", vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
26. 姜英涛,《涂料工艺》(修订本),第五分册,化学工业出版社,北京,1992年。
27. 中国汽车工业总公司科技司、中国化工信息中心,《中国汽车工业用化工材料现状与发展预测》,中国化工信息中心,北京,1993年。
28. 王光彬等,《涂料与涂装技术》,国防工业出版社,北京,1994年。
29. 陈士杰,《涂料工艺》(增订本),第一分册,化学工业出版社,北京,1994年。
30. 居滋善,《涂料工艺》(增订本),第四分册,化学工业出版社,北京,1994年。
31. 中国腐蚀与防护学会主编,虞兆年编著,《防腐蚀涂料和涂装》,化学工业出版社,北京,1994年。
32. 周长庚,《实用油漆施工手册》,河北科学技术出版社,石家庄,1994年。
33. 刘友朝、彭菊花,《实用油漆涂装技术》,湖南科学技术出版社,长沙,1994年。
34. Wicks, Z. W., Jr., Jones, F. N., Pappas. S. P., "Organic Coatings, Science and Technology", vol. 2, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.

tuliao 3. gongneng tuliao

涂料 3. 功能涂料 Coatings 3. Functional

高 南 上海大学化学系

1. 电、磁功能涂料 …… 520
1.1. 绝缘涂料 …… 520
1.1.1. 配制原理 …… 520
1.1.2. 应用 …… 520
1.2. 导电涂料 …… 521
1.2.1. 配制原理 …… 521
1.2.2. 应用 …… 521
1.3. 磁性涂料 …… 522
2. 光学功能涂料 …… 522
2.1. 发光涂料 …… 522
2.1.1. 原理 …… 522
2.1.2. 应用 …… 522
2.2. 荧光、蓄光涂料 …… 522
2.3. 液晶显示涂料 …… 523
2.4. 路标涂料 …… 523
2.4.1. 性能要求 …… 524
2.4.2. 发展趋势 …… 524
2.5. 红外辐射涂料 …… 524
2.5.1. 配制原理 …… 525
2.5.2. 应用 …… 525
2.6. 太阳光选择吸收涂料 …… 525
2.6.1. 原理 …… 525
2.6.2. 应用 …… 526
3. 伪装涂料 …… 526
3.1. 分类与配制原理 …… 526
3.2. 应用 …… 527
3.3. 发展趋势 …… 527
4. 热功能涂料 …… 527
4.1. 耐热涂料 …… 527
4.1.1. 分类与配制原理 …… 527
4.1.2. 应用实例 …… 528
4.1.3. 发展趋势 …… 528
4.2. 隔热涂料 …… 528
4.2.1. 分类与配制原理 …… 528
4.2.2. 应用 …… 528
4.3. 航天器温控涂料 …… 529
4.3.1. 配制原理 …… 529
4.3.2. 应用 …… 529
4.3.3. 发展趋势 …… 529
4.4. 防火涂料 …… 529
4.4.1. 分类与配制原理 …… 530
4.4.2. 应用实例 …… 530
4.4.3. 发展趋势 …… 530
4.5. 示温涂料 …… 531
4.5.1. 分类与配制原理 …… 531
4.5.2. 应用实例 …… 532
4.5.3. 发展趋势 …… 532
5. 机械-物理功能涂料 …… 533
5.1. 防结露涂料 …… 533
5.1.1. 透明材料防结露涂料 …… 533
5.1.2. 非透明材料防结露涂料 …… 534
5.2. 防冰雪附着涂料 …… 534
5.3. 防玻璃破碎涂料 …… 534
5.4. 防粘涂料 …… 535
5.5. 可剥离涂料 …… 535
5.6. 润滑涂料 …… 535
5.6.1. 组成 …… 535
5.6.2. 应用 …… 535
5.6.3. 发展趋势 …… 535
5.7. 阻尼涂料 …… 535
5.7.1. 分类与配制原理 …… 536
5.7.2. 应用实例 …… 536
5.7.3. 发展趋势 …… 537
5.8. 撞伤显示涂料 …… 537
6. 生物功能涂料 …… 537
6.1. 船底防污涂料 …… 537
6.1.1. 性能要求 …… 537
6.1.2. 分类 …… 537
6.1.3. 组成 …… 537
6.2. 防霉杀菌涂料 …… 538
6.2.1. 防霉涂料 …… 538
6.2.2. 杀菌涂料 …… 539

6.3. 杀虫涂料 …… 539
6.3.1. 配制原理 …… 539
6.3.2. 应用实例 …… 539
6.4. 水产营养涂料 …… 539
7. 防辐射涂料 …… 540
参考文献 …… 540
基本参考文献 …… 541

涂料的作用历来都以装饰和保护为主，随着近代科学的发展，从工农业生产到国防军工、尖端科研等各个方面，都要求涂料除了装饰和保护的功能之外，还具有某种特定的功能，以满足特殊要求。于是一批功能涂料应运而生，形成了涂料产品中一个新的、特殊的门类。

功能涂料除了涉及一般的涂料技术外，还与光学、声学、热学、力学、电学、磁学、生物学、晶体结构等学科有关，功能涂料的研究开发，成为发展中的一门边缘科学。功能涂料赋予被涂物体以各种特定的功能，为尖端技术提供了重要的、理想的材料，例如用于火箭壳体的隔热涂料，用于人造卫星的温控涂料等。由此可见，功能涂料对高新技术的发展具有极其重要的意义。

1. 电、磁功能涂料

电功能涂料，根据涂膜的电性能，可分为绝缘涂料和导电涂料两大类。导电涂料按用途分为抗静电涂料、发热涂料、电磁屏蔽涂料、电导涂料。

磁功能涂料主要是磁性涂料，用于制备磁带、磁卡、磁盘等磁性记录器材[1]。

1.1. 绝缘涂料

绝缘涂料是绝缘材料的一个分支，其电阻率 $\rho>10^{12}\ \Omega\cdot cm$。绝缘涂料按其施工工艺分为漆包线漆和浸渍漆两类，按耐热性分为7个等级，1984年国际电工委员会(IEC)规定的绝缘涂料耐热等级(标准号IEC 85—84)列于表1。

表1 绝缘涂料的耐热等级

耐热等级	最高工作温度，℃	涂料类型
Y	90	油性漆、天然树脂漆
A	105	酚醛树脂漆、沥青漆
E	120	醇酸树脂漆、聚乙烯醇缩醛漆
B	130	氨基醇酸漆、聚酯漆、环氧漆
F	155	改性聚酯树脂漆，耐热环氧树脂漆
H	180	有机硅树脂漆、聚酯酰亚胺漆
200	200	聚酰胺酰亚胺漆、聚酰亚胺漆
220	220	
250	250	

耐热等级标志着绝缘涂料的最高工作温度，IEC规定绝缘涂料的涂膜在这个温度下，工作2000h后涂膜的各项性能(如机械性能及介电性能)仍能保持原始性能的50%以上者。

为适应电气设备向大容量、高电压、小体积、重量轻等方向发展，绝缘涂料必须向高耐热F、H、C(耐热温度高于180℃)等级发展。除耐热性外，有的还要求同时具有其他特殊性能如阻燃、耐氟里昂、良好的热态高频电绝缘性等。同时，绝缘涂料正由溶剂型向无溶剂型发展。

1.1.1. 配制原理

绝缘涂料一般为清漆，组成简单，含主要成膜物(聚合物)、溶剂、稀释剂，一般不需其他助剂或颜、填料(色漆及具有附加性能者除外)，成膜物的组成、结构及分子量决定涂膜的性能。配制耐高温绝缘涂料的聚合物必须具备两个条件：第一，固化成膜后，具有高的玻璃化温度 Tg；第二，聚合物分子链上不应带极性侧基，以便保持良好的热态高频电绝缘性能。用作漆包线的绝缘涂料，除了要求具有介电性、耐温性外，还必须同时具有良好的涂覆性、附着力、挠曲性、耐磨性和弹性、涂膜表面光滑、耐溶剂、对导线无腐蚀作用的综合性能。这些性能主要决定于成膜物质的组成与结构，通过加入助剂如偶联剂、增韧剂可作一定调节。改进绝缘涂料性能或开拓高性能绝缘涂料比较方便的方法是，利用现有聚合物改性，例如共混、共聚或合成具有活性官能团端基的齐聚物，采用紫外光或辐射聚合成膜。

1.1.2. 应 用

(1) 通用耐热浸渍清漆及漆包线漆 通用耐热浸渍清漆及漆包线漆的主要成膜物见表2及表3。

表2 耐热绝缘浸渍清漆

耐热等级	浸渍用清漆主要成膜物的名称
F	酚醛改性醇酸，有机硅改性醇酸、环氧酯、环氧树脂或不饱和聚酯
H	有机硅，聚二苯醚，聚马来酰亚胺
C	聚异氰尿酸哌唑啉

(2) 高频助焊绝缘漆[2] 以韧性和可焊性较好的聚丙烯酸丁酯(PBA)为主链，聚苯乙烯-丁二烯(SB)为

表 3　耐热漆包线漆

耐热等级	漆包线用清漆主要成膜物的名称
F	聚酯酰亚胺，聚己内酰脲
H	聚酯酰亚胺、聚酰胺酰亚胺
C	聚酰亚胺，聚咪唑吡咯

支链的改性共聚物溶入非极性溶剂配漆。该漆具有良好的高频绝缘性、助焊性和防潮性，适用于高频电场中使用的电器器件。

1.2.　导电涂料

电阻率 ρ 在 $10^{-3}\sim10^{12}\Omega\cdot cm$ 的物质为半导体，ρ 在 $10^{-3}\Omega\cdot cm$ 以下的物质为导体。按此规定，电阻率在上述范围内的涂料分别称为半导涂料和导电涂料，总称为导电涂料。根据其组成及导电机理可分为结构型和掺合型两大类。

(1) 结构型导电涂料　它是以导电聚合物为成膜物质，由聚合物分子提供导电载流子。由于结构型导电涂料的合成、施工有很多困难，成本也较昂贵，目前应用较少。

(2) 掺合型导电涂料　它是以绝缘聚合物为成膜物质，它的导电过程是靠掺入的导电微粒（导电填料）来实现，导电微粒提供自由电子载流子，现已广泛应用。

导电涂料的近期开发研究方向将以掺合型为主，掺合型导电涂料研究趋势主要寻求高性能导电填料和与之相匹配的胶粘剂的选择。

1.2.1.　配制原理

结构型导电涂料的导电性决定于导电聚合物的导电性及成膜性。目前已出现的导电聚合物主要包括聚乙炔、聚苯硫醚、聚吡咯、聚噻吩、聚喹啉等[3]。

掺合型导电涂料是将炭黑、石墨、金属、金属氧化物（如氧化锡和氧化锌）等粉末导电填料均匀地分散于胶粘剂中形成的复合体[4,5]。常用的胶粘剂有乙烯类树脂、环氧树脂、有机硅树脂、醇酸树脂、聚氨酯等，近年趋向使用聚丙烯酸酯和聚氨酯。填料原以银系和碳系为主，现以镍系为主，并趋向使用复合填料。目前正在应用和开发的复合填料见表 4[5]。

表 4　复合填料

金属-金属复合填料

内核 / 外面	Ag	Cu	Ni	Fe
Ag		◎	×	×
Cu	×			×
Ni	×	○		○
Fe	×	×	×	

续表

金属-无机复合填料

内核 / 外面	石墨	玻璃珠	云母	铁素体
Ag	○	◎	○	○
Ni	○	○	◎	○

金属-有机复合填料

内核 / 外面	有空塑料	石墨	尼龙短纤维
Ag	○	○	×
Cu	○	○	○
Ni	○	◎	○

注：◎正在应用；○开发阶段；×非实用。

这类涂料的导电机理是：涂膜干燥前，填料分散于胶粘剂与溶剂中，相互不接触，当溶剂挥发，胶粘剂固化后，填料间相互紧密连接形成网络产生导电性。如果胶粘剂太多，固化后的填料无法连接成网络则不显示导电性；反之填料含量过多，不仅涂层不能获得稳定的化学物理性能，也不能把填料颗粒牢固地连结（粘合）在一起，导电性也不稳定。涂料的电阻率主要与填料种类和用量多寡有关，炭黑配制涂料的电阻率一般在 $1\sim10^{12}\Omega\cdot cm$，而掺入不同性质的金属粉末或同一种金属不同含量时，可以使其电阻率在 $4\times10^{-4}\sim6\times10^{5}\Omega\cdot cm$ 之间。

1.2.2.　应　用

导电涂料涂覆于绝缘体上，能使绝缘体表面导电并排除积聚的静电荷，广泛用于现代电子工业中，消除电磁辐射和静电干扰[4~6]。例如，电视显象管上涂以导电涂料，在切断电源后可排除剩余能量；无线电电子器件中，电波屏蔽器、电极端子的引出线、录音机的调谐装置、电视天线、阴极射线管的外表面、波导体、无线电反射器、雷达截留抛物面的反射器等部件都需使用导电涂料；工业部门输送气体，液体和固体粉末的管道需涂导电涂料，消除静电，保证管道输送正常[7]，防止贮罐产生静电火花引起爆炸等[3]。

电能可转化为热能，因此，导电涂料还可以作为放热涂料，利用这种涂料加热，使用方便、能耗低，因此广泛使用于房间供热、飞机跑道除冰、工艺管道加热、烹饪、化学品加工、公路、屋顶和飞机的防结冰等[9]。导电涂料代替金属电热丝加热，热量均匀，操作方便，经久耐用，英国已制得可使用 40 年以上的“暖气”涂料[10]。

最近导电涂料又开发为无公害，可以长期防止海洋生物吸附的导电船底防污涂料[11]。

结构型导电涂料应用亦在开拓，如 1989 年美国能源部研制成功由聚吡咯和聚苯胺形成的导电乳胶漆[12]。也有适用于复写纸或电传纸，由聚电解质制备的结构型导

电涂料[13]。

电磁屏蔽或抗静电涂料由32%丙烯酸聚合物溶液800份和镍粉（经$PdCl_2$活化处理）100份组成[14]，以及屏蔽电气设备和类似装置的含镍导电涂料等[15]。

1.3. 磁性涂料[16]

磁性涂料是制作各种磁带、磁盘、磁筒、磁片等磁性记录器材的涂敷材料。磁性涂料对磁记录材料的性能具有决定性的作用，美国IBM公司的研制水平居世界领先地位，日本、德国、英国等国发展亦很快。

磁性涂料是由磁粉、基料（树脂）、溶剂、助剂（包括增强剂、偶联剂、分散剂、润滑剂、抗静电剂）等组成。磁粉是磁性涂料的主要成分，赋予磁记录特性，磁粉包括γ-Fe_2O_3、Fe_3O_4、Co-γ-Fe_2O_3、Co-Fe_3O_4、金属粉末等，其中金属粉比金属氧化物所得矫顽力（*He*）和剩磁强度（*Br*）较大，有潜在的发展前途。树脂是决定磁层牢度的关键成分，是决定磁带、磁盘耐磨性能的主要因素。要求树脂具耐候性、流平性、成膜性和对磁粉的分散性等特性，漆膜要求平整、光滑、厚度均匀，作为磁盘涂料的基料，还要求硬度高，任何一种树脂很难满足上述要求，因此磁性涂料多用共混体系，如聚氨酯-丙烯酸酯、乙烯基共聚物的共混物、聚氨酯-环氧树脂、环氧树脂-酚醛树脂-三聚氰胺树脂、环氧树脂-三聚氰胺树脂-有机硅树脂-聚乙烯醇缩醛等多元共混体系，为提高涂膜纯度又多采用辐射固化成膜[17]。应用实例见参考文献[18，19]。

2. 光学功能涂料

2.1. 发光涂料

发光涂料又称自发光涂料，它不靠外来能源，由自身含有的放射性物质所提供的放射能，使之经常发光。发光涂料的放射能源早期是天然铀，后来利用人工放射性同位素，即用钷147（^{147}Pm）、氚（^{3}H）来代替铀达到了实用化。

自发光涂料由自发光粉与胶粘剂制得。自发光粉是由发光基体加放射性物质制得，发光基体（荧光物质）一般采用接受射线后能发光的硫化锌、硫化铜等。自发光涂料的发光亮度，由所含放射性物质的种类和数量而有所不同，放射能高的亮度亦高，而且随放射能的核种类别的不同而有很大差别，这是由放射线的能源种类不同而引起的。表5列出了放射性物质的特性[20]。

自发光涂料发光颜色（赤、橙、黄、绿、蓝、紫、白等）则随发光基体种类而变，为提高黑暗条件下的能见度，一般使用黄绿色光，经证实硫化锌、镉/铜发黄光，硫化锌/铜发绿色光。自发光涂料的发光寿命，与放射性物质种类（半衰期长短）、用量、发光基体、胶粘剂种类、使用环境等多种因素有关。放射性物质种类与发光寿命的关系见表6。

表5 各种放射性物质的放射特性

放射物质	^{3}H	^{85}Kr	^{147}Pm	^{226}Ra
主要辐射能量，MeV	β^-，0.00186	β^-，0.67 γ，0.514	β^-，0.224	α，4.78，4.60；γ，0.186，0.26，0.42，0.61 e，0.087，0.170
半衰期，a	12.26	10.76	2.62	1602

注：β^-，负电子；γ，γ射线；α，α粒子；e，转换电子。

表6 发光寿命与放射物质种类关系

放射物质种类	亮度半衰期，a	
	低亮度（约5ncd/mm²）	高亮度（20～30ncd/mm²）
^{3}H	5～7	3～5
^{147}Pm	2.5	2.5
^{226}Ra	5～10	0.5～1

由于自发光涂料含有放射性物质，它的使用安全性必须充分考虑。放射性核种类别及放射能量决定了放射线的安全性，显然氚发光涂料安全性较高，因此目前应用氚发光涂料较多[21,22]。不过无论使用哪一类放射性物质，其使用量都有一定范围，因而对使用者来说，不必担心会产生放射性危害。

2.1.1. 原 理

以氚发光涂料为例，放射性同位素^{3}H在衰变过程中，不断地放出具有一定能量的带电子的β粒子，这些β粒子与发光基体的原子（或分子）发生碰撞，引起它们激发或电离，当激发态或电离态的原子（或分子）重新回到稳定态时，发光基体就发出可见光。根据这个原理，只要在工艺上实现β粒子与发光基体碰撞，就能设计出利用β射线激发的各种发光涂料。例如美国奥姆特克公司（Omtek Inc.）最近开发的一种长效发光涂料即为一种发光微型玻璃珠与透明树脂组成，发光玻璃珠是空心的，中间装有磷微粒和氚气体，氚衰变产生的β射线使磷发出可见光[22]。

2.1.2. 应 用

自发光涂料广泛应用于黑暗处作指示用，特别适用于有危险或易爆场所，还能用在轻纺工业、工艺美术、印刷制品、塑料制品上，使产品在黑暗处发出光亮，如用于计算机键盘、显示器等。

2.2. 荧光、蓄光涂料[23,24]

物质承受某种形式的能源（如可见光、紫外线等）激

发，将所吸收的能转变为可见光的发光现象称为广义的荧光，将这种激发隔离后仍能发出间断的光称为狭义的荧光，而停止激励后仍能持续发光的现象称为磷光。

所谓荧光涂料，一般是指利用发出上述荧光的某种荧光物配制而成的涂料；而用发出磷光的物质所制得的涂料称为蓄光涂料。

荧光涂料的荧光物称荧光染料，主要为含有荧光染料的合成树脂固溶体。荧光染料一般要在稀溶液条件下才发光，达到一定浓度以上时荧光强度减弱，溶于树脂中的荧光染料也同样具有这种性质。

通常采用的荧光染料有硫代亮黄色素 FF，氟代金光绿、亮黄 6G、盐基玫瑰精 B 等。荧光染料以合成树脂作为载体，如聚甲基丙烯酸酯、聚氯乙烯、氯醋共聚物、三聚氰胺树脂、脲醛树脂等。

蓄光涂料采用表 7 所列无机荧光物中残光长的具有磷光体效果的某些硫化锌-铜荧光物、硫化钙-铋荧光物等。蓄光涂料是由荧光物与相配合的载体（不含荧光物的漆浆）在使用时相混合而得的，因为无机荧光物是晶体发光物，如果晶体碎裂，将使发光亮度降低，所以不能采取滚磨等加压分散的加工方法，通常载体与荧光物在使用时才混合。

表 7　蓄光涂料用荧光体

荧光体	发光色	最大波长 μm	发光亮度② 1×	30min 后的亮度③ 1×	2h 后的亮度 1×	5h 后的亮度 1×	残光类型 初期亮度	残光类型 残光时间
硫化钙								
CaS/Bi①	蓝	450	0.30	0.025	0.006	0.002	低	长
(Ca,Sr)S/Bi	淡蓝	460	0.35	0.025	0.006	0.002	低	长
硫化锌								
ZnS/Cu	绿	520	3.10	0.010	0.002	0.001	高	较长
(Zn,Cd)S④/Cu	黄	560	2.50	0.010	0.001	0.0006	高	较长
(Zn,Cd)S/Cu	橙	600	1.90	0.005	0.0007		低	短
(Zn,Cd)S/Cu	赤橙	635	1.10				低	短

① CaS/Bi 为在硫化钙中加少量作为激活剂的铋。

② 此时的发光亮度是在一定强度的黑光（主要波长为 365nm，实际上无可见光）下发光时的亮度。

③ 所谓 30min 后的亮度是指在②的激发态停止后（黑光灯光消失），经过 30min 后的亮度。2h 后，5h 后相同。

④ (Zn,Cd)S/Cu 为硫化锌镉的混晶，以铜作激活剂。作为荧光体，其表现与 Zn 或 Cd 等元素的量无关。用作激活的荧光体 (Zn,Cd)S/Cu，当 Cd 增多，得到由黄～橙红的长波光。

荧光涂料、蓄光涂料的用途见 2.1.，与发光涂料相似，广泛用于广告，装饰、防险，交通、商标等标志[25,26]，其特点是没有放射性，但发光持续时间短于发光涂料。中国近年不断有新产品出现[27]。

2.3.　液晶显示涂料

液晶显示涂料（另见 4.5.）是一种利用胆甾醇类液晶同聚合物胶粘剂配制的涂料，这种涂料的漆膜能随温度、电场等变化而产生颜色变化，用这种涂料制成的显示装置，可用作记忆元件、电场检测、温度测定、电子束检测、光学系统的调整、非损坏探测、全息摄影、人体和室内装饰品等。

液晶显示涂料有两种制备方法。其一是将液晶与胶粘剂如醋酸丁酯纤维素或硝酸纤维素混合（树脂与液晶重量比 4∶1～1∶2）制成涂料，进行涂装，可获得快干、均匀、颜色能在一定温度范围内，随温度的升降而变化的涂膜；其二是将液晶包在微胶囊中，然后与树脂、助剂混合形成涂料。例如环氧树脂液晶涂料，首先将液晶混合物（胆甾醇丙酸酯/胆甾醇油酸酯以等重量配合）用明胶和阿拉伯树胶，用复合凝聚法制成粒径为 50～150μm 的微胶囊。将此微胶囊 5 份与环氧树脂 40 份和固化剂一起均匀分散，用这种涂料涂装的涂膜在 25～30℃范围内能产生从红到紫的颜色。因胶囊和涂膜的强度均较好，不会破裂，从而使液晶的稳定性得到增加。

胆甾醇类液晶稳定性较差，最近高分子液晶、色素液晶和液晶性酯化物等的开发研究很活跃，将会推动液晶显示涂料的发展。

2.4.　路标涂料

路标涂料是用以在交通大道上作路面标志的涂料，也叫马路划线漆。

路面标志大致可以分为道路标志（如限速和减速标志）、禁止停车标志、斑马线（zebracrossing）、红灯停止线和分区线（如道路中心线、不同车辆或车速的分界线和车道的边界线等）。

路面标志涂料有液状和粉末状之分。液状为含着色颜料、体质颜料和合成树脂的溶剂型涂料；粉末状是以着色颜料、体质颜料、填料、玻璃珠和合成树脂为主要原料，预先经充分粉碎、搅拌、混合而制成的粉末涂料。

另有常温施工溶剂型涂料、加热施工溶剂型涂料及热熔施工粉末型涂料等不同品种，满足了不同的施工要求。

常温施工溶剂型涂料耐久性差，涂装费用低，主要用于交通量少的外侧线和停车场的标志线等；热熔施工粉末型涂料性能优良，施工时对交通阻碍小，使用寿命长，但涂装费用高，主要用于交通量大的交通干线的各种路面标志；加热施工溶剂型涂料涂装费用介于常温型和热熔型之间，广泛用于高速公路路面标志。由于国情和气候条件不同，各国使用的道路标志涂料品种差别甚大，例如日本热熔型使用最多，约占所耗路标涂料 60%，而奥地利则不用热熔型路标涂料。

80年代初中国开始大量采用路面标线涂料。"道路交通标线"国家标准也于1986年正式颁布。较多采用溶剂型路标涂料，按成膜物分类，主要使用酯胶类、聚丙烯酸酯类、氯化橡胶类和环氧树脂类，近两年开始推广应用热熔型路标涂料，不断有新产品问世[28~31]。中国大中城市和国家公路推广使用热熔型路标涂料，据统计，90年代初年用量在90kt以上(日本年用量约90kt，世界年用量350kt左右)[32]。

2.4.1. 性能要求[33]

涂膜的可见度，是用户对路标涂料的主要要求。希望色彩纯正，黑白(或黄色)分明，醒目可见，极易辨认，以保证行车与行人的安全，此外还要求干燥迅速，有良好的附着力、柔韧性和耐磨性能，使用寿命长等。为了提高夜间的可见度，把球形空心玻璃微珠嵌于涂膜表面，利用车前灯光的照射，发出定向反射光，帮助司机看清路面标志(见图1)，称为反光路标涂料，热熔型均属此类(涂料配方中含玻璃珠)。溶剂型则可以是反光型，也可以不是反光型(涂料配方中不含玻璃珠，玻璃珠可在涂料涂刷后未干前撒于表面)。反光路标涂料的反光性能决定于玻璃珠的选择与施工工艺[29]。

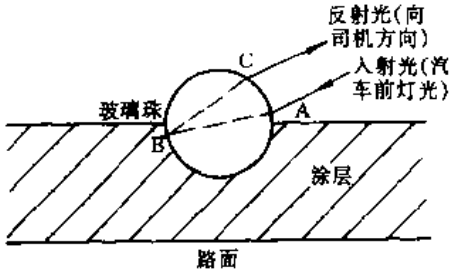


图1 玻璃珠再反射示意图

各类路标涂料的配方、施工及性能对比见表8。

表8 各类路标涂料配方、施工及性能

涂料种类	溶剂型		无溶剂型
	常温型	加热型	热熔型
涂料状态	液态	液态	粉末状
密度，g/cm³	1.3~1.6	1.4~1.7	1.8~2.3
含固量	60%以上	65%以上	99%以上
组成树脂代表举例	醇酸树脂、丙烯酸树脂、乙烯树脂、氯化橡胶	醇酸树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、环氧树脂	石油树脂、松香改性醇酸树脂、聚酯树脂、萜烯树脂
涂料组成，%			
颜料	15~20	15~20	4~10
体质颜料填料	20~40	30~50	42~66
成膜物	15~20	15~20	15~20
添加剂	2~5	2~5	2~5
溶剂	25~35	15~25	0
玻璃珠	15~20(面撒)	15~20(面撒)	25(其中15份面撒)
施工			
底漆	不需要	不需要	需要
温度	常温	50~80℃	150~200℃
方法	辊涂、刷涂、空气喷涂、无空气喷涂	空气喷涂、无空气喷涂	手推式和自行式施工机无空气喷涂、离心式喷涂
施工熟练性	无特殊要求	要求技术熟练	要求技术熟练
干燥方式	溶剂挥发	溶剂挥发	冷却固化
膜厚，mm	0.1~0.15	0.3~0.4	1~3
干燥时间 min	5~10	3~6	1~1.5
耐磨耗性	小	中	大
耐用时间月①(交通量)	4~8 (5000台/日)	8~15 (5000~10000台/日)	10~20 (10000~20000台/日)
施工时交通阻碍	不大	很小	非常小
施工费用	低	中等	高
适用场所	车道外侧线，机场跑道，停车场，工厂中的分区线，简易路面临时标志线	一般道路，高速公路的中央线，分区线，外侧线等和各种图示标志等	一般道路中央线，外侧线，分区线和各种图示标志等

① 指在柏油马路的中央标志线能保持辨认性的时间，月。

2.4.2. 发展趋势

目前研究的焦点是提高路面标志涂料的可辨性、耐久性和施工性。例如使用高折射率的黄色玻璃珠(提高黄色标志线的辨认性)；降低热熔涂料施工的温度；改进成膜物性能，引用新品种，如采用双组分液态反应型涂料；改进施工设备等[33]。

2.5. 红外辐射涂料

能吸收热物体的辐射能，并将其转变成为红外线的涂料称红外辐射涂料(coatings for infrared radiation bodies)。红外辐射涂料具有如下优点：(a)施工简便，与

普通油漆相类似；(b) 可涂覆于金属或陶瓷等非金属材料上，对被涂物的形状和尺寸无特殊要求；(c) 本涂料的商品牌号品种较多，可满足各种使用要求；(d) 价格低廉。

2.5.1. 配制原理

(1) 定义　红外线与可见光一样，也是一种电磁辐射（电磁波），故又称为红外辐射。凡波长在0.76～1000μm之间的辐射区间，都属红外区。在一般红外技术中，按地球上大气对红外辐射传递的影响，将红外区又划分为4个区段：即0.76～3μm为近红外区；3～6μm为中红外区；6～15μm为远红外区；>15μm称为极远红外区。在红外加热技术中，习惯上以4μm为划分近红外线与远红外线的界限（也有人主张以5.6μm为分界线）。

要利用红外线能量（例如加热），就必须借助于红外线发射装置。凡能把加入的能量转变成红外辐射能的装置都定名为红外辐射体，它们通常被分成3大类——热型、"发光"型和混合型。由热激发而产生红外线的辐射体属第一类。红外加热技术，主要采用这一类辐射体，也是应用红外辐射涂料时必要的配套装置。

(2) 组成　红外辐射涂料由填料和胶粘剂组成，涂膜辐射红外线的能力主要由填料决定。经过预处理磨细的碳化硅、氧化铬、碳化硼、氧化铁、镍铁尖晶石、锆质陶瓷等是常用的填料；中性水玻璃、硅溶胶、有机硅酸盐、磷酸盐等是常用的胶粘剂，在工作温度要求较低情况下，有机硅树脂和环氧树脂、氟树脂等，也可以用作胶粘剂。

例如由Diamal LR93（Ⅰ）（热塑性丙烯酸聚合物）100份Lublon L2（聚四氟乙烯）10份和硅酸锆（粒径0.3μm）60份配制成的红外辐射涂料，涂在铝板上，室温24h后固化，涂层厚度10μm，发射率为0.88[34]。

几种典型的红外辐射涂料配方见表9。

表9　几种典型的红外辐射涂料配方

组分名称	重量，g		
	HS型	HG型	HY型
填料	2	4	辐射原料100，659玻璃粉10
中性水玻璃	2～1		
硅溶胶		1～2	
有机硅酸盐			80～100
稀释剂	适量水	适量水	适量二甲苯

2.5.2. 应　用

红外辐射涂料用于提高加热效率，分为选择性辐射涂料（源）和通用性红外辐射涂料（源），前者考虑红外源的发射与被加热物的吸收间的"匹配"（一般被加热物质对辐射波的吸收有选择性），匹配愈好，效率愈高，后者则用在被加热物质受热会发生物理化学变化，其选择性不断变化，难以做到发射与吸收的全面匹配的情况。通用性红外辐射涂料（源），是采用全发射率高、在长波段单色发射率也高的填料配制的。红外辐射涂料已广泛在油漆烘烤、食品、制药、制革、机电、印刷、化工、纺织品和金属热处理等方面应用，一般可节电30%左右，个别可节电85%。

2.6. 太阳光选择吸收涂料

太阳能是地球上最主要的能量源泉，具有传统能源难以比拟的许多优点。太阳投向地面的总辐射能量高达6×10^9kW，相当于目前世界总发电量的5万倍以上，而且取之不尽用之不竭，它又是一种清洁能源，不污染环境。但是，太阳能一是能量分散，单位面积的能量密度低；二是太阳能受昼夜、季节和气候的影响很大，使太阳能的利用遇到种种困难。

太阳能利用的关键在于最大限度地采集太阳的辐射能。

2.6.1. 原　理

一个物体接受外界的能量后，将辐射出热量，其热量的大小与物体的发射率有关。由图2看出，不同温度下黑体的辐射光谱位于1.5～20μm的红外波段范围内，由此可见，太阳辐射光谱和热辐射光谱的波段是互不重叠的，因此有可能利用对各种波长具有选择性吸收的表面，尽可能有效地吸收太阳能，而较小地损耗辐射能，这种表面——理想的采光材料，应在太阳辐射光谱区（可见光波段）具有很大的吸收率（α_s），而在热辐射光谱区（红外波段）具有很小的发射率（ε）。因此，实际的研究工作是寻找具有最高的α_s/ε值的材料。

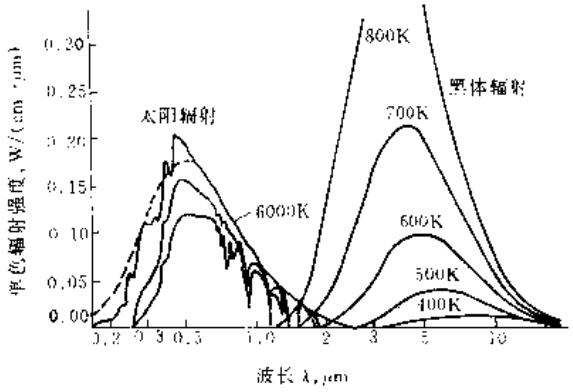


图2　太阳辐射光谱曲线和大气层吸收的影响，各种温度下黑体的辐射光谱特性

涂料型采光材料，具有工艺简单、成本低廉、维修方便、资源丰富等优点，是一种利用太阳能的较理想的基础材料，正在被研究开发。采光涂料由颜料和胶粘剂组成，

依靠颜料对太阳光的吸收作用和基料(胶粘剂)的红外辐射性，使涂层具有光谱选择性能。该涂料中的颜料，应该在可见光波段呈黑色，在红外波段透明的物质，同时还应考虑其热稳定性、耐候性、施工性能以及毒性等因素。

理想的胶粘剂应具备如下性能：对于0.3～30μm波长的辐射是透明的，在工作温度范围内稳定性很好，易施工、成膜性好、价廉、对底材和颜料的相容性好、附着力强、耐老化和毒性小。

已研究过的胶粘剂分为有机、无机两大类。有机胶粘剂如聚丙烯酸酯、聚氨酯、有机硅树脂及含氟树脂等；无机胶粘剂如硅酸盐、钛酸盐和锆酸盐等。

涂料的热辐射性明显地与颜料的种类、颗粒大小和晶体结构有关，同时亦受胶粘剂和底材的影响。

2.6.2. 应 用

近20年来许多国家对太阳能的应用进行了一系列研究，在利用太阳能发电、采暖、干燥、制取淡水、热水等方面取得了一定的进展，但有效而充分地收集太阳能的技术迄今还未取得重要突破。尽管如此，太阳能热水器的应用在各国仍取得相当大的进展(见太阳能)。在中国太阳能热水器有较快的发展，1984年使用面积已达$1\times10^5m^2$以上，每年可节煤40kt左右[35]，并且研制成功了一批太阳能吸收涂料[35,36]。

例如用0.1μm枝蔓晶状硫化铅作颜料，以$F_{23\text{-}11}$氟树脂或F_{26}氟橡胶为胶粘剂的涂层(涂布量0.006kg/m²)其太阳吸收率α_s为0.85～0.91，热发射率ε为0.23～0.40，耐温高达280℃。用0.03μm的硫化铅配制成的涂层，其热辐射明显提高，ε值达0.4～0.5。

又例如选择性吸收太阳光热(0.2～2.5μm)涂料[37]。该涂料含有无机物红外线吸收剂(漂浮型颜料)和金属粉末颜料(积聚于涂层与底材的界面处，对长波具有良好的反射能力)。价廉易于施工，对0.2～2.5μm波长具有高的吸收，而对于波长大于2.5μm红外线吸收率低。

3. 伪装涂料

由于现代电子技术的迅速发展，军事上已能做到凡是能发现和识别的目标都能被摧毁的准确程度，因此军事目标伪装技术(亦称稳身技术)受到各国的普遍重视。现代伪装不仅要求颜色、外形与背景协调，而且要求电磁波谱多波段反射光谱与背景相一致，也就是尽量减少目标的口视特征、光电特征、红外特征及雷达特征，才能达到隐真示假、迷惑敌人的目的。伪装涂料使用方便，在伪装技术中发展很快。

3.1. 分类与配制原理

伪装涂料主要包括迷彩伪装、防雷达、热红外隐身及吸收声纳波4大类。

(1) 迷彩涂料 迷彩伪装不仅要使目标色调、亮度与背景协调，还要求(近)红外区与背景一致。迷彩伪装又可分为保护迷彩、变形迷彩和仿造迷彩三种。保护迷彩也称单色迷彩，适用于背景色调比较单一的地区，如草地背景应用草绿色，雪地背景应用白色；变形迷彩适用于背景复杂的地区，是一种符合目标活动地域内基本颜色的由斑点组成的多色迷彩；仿造迷彩是根据实地背景，将目标表面绘上与背景相适应的图案的迷彩方法，应用于工事一类固定目标。变形迷彩和仿造迷彩都是在单色伪装迷彩的基础上，变换涂装方式，以求达到更好的伪装目的，所以主要研究各单色伪装涂料的配制，在单色涂料研制基础上，研究多色迷彩最佳配合和最有效的图案。迷彩伪装涂料的伪装能力主要是通过颜料的选择和科学组合来实现的，单一颜料往往难以满足现代伪装要求，一般由多种颜料组合而成，而且因天然背景的"光泽"很小，伪装涂料要配制成无光漆，尽量避免镜面反射。

(2) 防雷达涂料 防雷达涂料是一种能吸收电磁波的涂料，目前主要是采用掺合型导电涂料，即在胶粘剂中掺入经特种处理的金属氧化物(如铁氧体)为填料，调节涂料的相对介电常数、相对磁导率、涂层厚度及表面形状，通过干涉作用吸收雷达波或通过散射或多次反射作用将雷达波减弱。防雷达涂料正由掺合型向结构型发展，即由导电化合物及聚合物组成，具有组分均匀、结构多样化、相对密度小等优点，受到各国重视[38,39]。

(3) 热红外隐身涂料 热红外隐身涂料是一种使目标的中红外和远红外波段辐射(热辐射)与背景得以协调的伪装涂料。随着热成像仪广泛应用，目标迫切需要热红外隐身[40]。根据斯蒂芬-玻尔兹曼(Stefan-Boltzman)定律，物体热辐射强度M遵循下述规律：

$$M=\varepsilon\sigma T^4$$

式中 σ——斯蒂芳-玻尔兹曼常数；

T——被测物体表面绝对温度；

ε——材料的热发射率。

因此，红外隐身的关键在于控制目标表面温度和ε，目前采用无机颜料、填料及发泡剂制成掺合型隔热涂料(亦有配合装有塑料膜片的伪装网，化学泡沫剂等方法)即红外隐身涂料以控制目标表面温度和热发射率[41,42]。研究表明，地面各种自然背景的内在差异，使得它们在热红外波段呈现各自的热辐射特性[43]，因此采用具有不同热发射率ε的涂料进行热"迷彩"伪装，会起到更好效果[40]。

(4) 吸收声纳涂料 吸收声纳涂料，作为伪装涂料的一种，变得越来越为各国关注。美国、前苏联在共振橡胶吸收体，以及水泥尖劈、木质尖劈等作为吸收声纳波材料方面进行了研究。吸收声纳波涂料不仅要能在声纳波频带内具有极高的吸收率，还有许多特殊要求，例如海水

中反声纳系统不仅要具有对声纳波极高的吸收率，还要具有耐海水腐蚀、防海生物生长等性能[44]。

3.2. 应　用

1974 年美军开始采用标准四色迷彩伪装，1980 年全军完成四色迷彩涂饰，80 年代中期联邦德国国防军使用三色迷彩取代了美国的四色迷彩，成为美国和联邦德国部队的标准迷彩。在发展伪装涂料方面，瑞典具有较高水平，不但能供该国国防军使用，还接受国外定货，美国、瑞典和法国的一些伪装涂料品种和使用情况已有报道[42]。

新型的结构型伪装涂料已研制成功，例如美国报道的 SSS 反雷达涂料[45]。

中国有几个伪装涂料品种在军事装备上已使用多年，同时在不断开发新品种[46]。

3.3. 发展趋势

新一代侦察器正在不断出现，新型隐身材料是实现隐身技术的关键，开拓多谱段隐身材料，引入光致变色结构，使涂膜能随背景光度变化而变色，是开发适应多种背景的变色龙式伪装涂料的基础。

4. 热功能涂料

4.1. 耐热涂料

新技术，特别是高速飞行和宇宙航行技术的发展，对涂料耐热性提出了愈来愈高的要求，促进了耐热涂料的发展。

耐热涂料尚无严格的定义，一般认为能长期经受 200℃以上温度，涂膜不变色、不破坏、仍能保持适当的物理机械性能，起到保护作用的涂料便是耐热涂料。耐热涂料广泛用于设备的高温部位如烟囱、排烟管道、高温炉、石油裂解反应设备，以及飞机、导弹、宇航设备的保护。

4.1.1. 分类与配制原理

耐热涂料的耐热性与基料的耐热性密切相关，与颜料、填料等也有一定关系。耐热涂料的基料包括有机类和无机类：有机类如有机硅树脂、氟树脂、聚酰亚胺、聚芳砜等；无机类如碱性硅酸盐类、硅溶胶类、酸性金属磷酸盐类、磷酸盐类等。为使涂料耐热性进一步提高，同时具有较好的附着力等，基料必须与耐高温颜、填料配合，因此，耐热涂料研制工作重要内容是耐热基料和颜料填料的选择及配伍。现以有机硅铝粉漆、有机硅酸盐（玻璃陶瓷）涂料、重铬酸盐磷酸盐无机耐热涂料为例阐述耐热涂料配制原理。

（1）有机硅铝粉漆　纯有机硅树脂长期耐温 200～250℃，而加入铝粉的有机硅树脂耐温可提高至 500℃。铝粉被广泛用于耐热涂料是由于它反射热、本身耐热，并在高温下它能和基材（金属）形成合金起长期保护作用。60 年代，日本东物物产公司发明了高温铝粉漆（Fuji Gamma 涂料），为了提高耐温性同时添加了其他耐热颜料、填料。作为耐高温、抗氧化、耐腐蚀的耐热涂层，用于宇航和民用，今天仍具有一定的代表性，其成分、性质列于表 10。

表 10　日本耐高温铝粉漆

型号	耐温 (200h)，℃	基料-颜料	用　途
800	350～400	三聚氰胺-硅树脂-铝粉	炼油管
1000	500	硅树脂-酚醛-TiO_2	锅炉内外，船舶蒸汽管
1100	1500	改性有机硅-Al_2O_3-TiO_2	保护铸锭模具
1300	800～1300	碳化硅-炭黑-铬铁黑	锅炉加热管
1500	300～1300	有机硅-铝粉	热交换器，锅炉
1600	300～950	改性有机硅-滑石粉-TiO_2	高温管、烟筒
2800	<1000	硅树脂-Cr_2O_3-Al_2O_3-MgO	高频电炉、感应圈辐射加热器
300	1000～1800	三聚氰胺-有机硅-TiO_2-SiC-瓷土	绝缘，保护模具

（2）有机硅硅酸盐涂料（玻璃陶瓷涂料或有机-无机型耐热涂料）　有机硅耐热涂料在 500～600℃或更高温度下长期使用时，由于有机硅树脂分解，影响对颜料的粘附性，在这种涂料中加入低熔点玻璃粉(600～700℃)，可弥补上述缺陷，其原理是玻璃粉在高温下熔融，接替硅树脂起二次成膜作用。如再加入云母、滑石粉、瓷土等耐热填料可进一步提高使用温度，这种涂料称有机硅硅酸盐涂料，其使用温度可达 760℃或更高温度。由于玻璃粉与有机硅树脂共存，在受热过程中还要转化，故要求玻璃粉熔点与有机硅树脂受热分解的温度相衔接。采用适当比例的高、中、低熔点的玻璃粉，能获得高温附着力好、有光泽、耐腐蚀、耐热冲击的涂层。

（3）重铬酸盐磷酸盐耐热涂料　这是一种由重铬酸镁和磷酸铝粉的混合物组成的涂料。涂布在喷气发动机的压缩机或燃烧室的喷嘴上，耐热性达到 650℃，而且有一定延展性、挠曲性，在涂覆后仍可进行弯曲加工。

一般无机涂料由于涂膜的热膨胀系数比基材金属小，受到热冲击时涂膜易剥离，可加入铝粉以提高附着力（超过 650℃就无效果），其提高耐热性机理和效果与其在有机硅树脂中一样。另外，在这个体系中用二氧化硅、

矾土代替铝粉，耐热性可达到1000℃。

4.1.2. 应用实例

(1) 有机硅树脂或改性有机硅树脂 有机硅树脂或改性有机硅树脂30～50份，熔点300～500℃玻璃粉15～60份，其他颜料、填料15～60份和陶瓷、玻璃助熔剂5～10份，所得涂料在600℃使用100h，附着力保持100%，涂层光亮；能经受600℃至室温交变4次，可作为表面温度为600～700℃的石油裂解炉和各种热交换器保护涂料。

(2) 汽车排气管用耐热防锈涂料[47] 由有机硅树脂28份，改性树脂（环氧树脂30%，丙烯酸树脂20%，酚醛树脂30%和聚酯10%）12份为基料，加入乙酰醋酸乙酯二异丙氧基铝0.4份，无机填料（磷酸铝20%，钼酸锌15%，碳酸钙15%，锌粉40%，云母粉2%，滑石粉2%和二氧化硅5%）60份，球磨至分散相平均粒径为1.5μm的分散液。

(3) 对金属附着良好的无机耐热防腐蚀涂料[48] 由硅酸钠40%水溶液220份，硅酸钾50%水溶液80份，45%水分散胶体二氧化硅400份，硅酸铝4%水溶液110份，硼酸盐5%水溶液110份组成。

4.1.3. 发展趋势

开发新的耐热聚合物及耐热颜填料用于配制耐热涂料，例如将硅亚芳基聚合物、硅氮聚合物、有机硅改性杂环聚合物、聚苯硫醚、碳硼烷-硅氧烷等耐热聚合物引入耐热涂料的研究，已取得较好进展；有机硅酸盐型的有机-无机型耐热涂料也是一个很有开发前途的领域。

4.2. 隔热涂料

隔热涂料的涂层是能在一定时间内暂时隔离热能，不使它传导到底材的涂料。宇宙飞船重返大气层时，表面温度达2800℃，洲际导弹驻点温度（stagnation temperature，又称绝对恢复温度，运动流体经绝热过程趋于滞止时所达温度）达7000℃以上，金属会很快熔化、烧毁；汽车、石油贮罐、简易厂房屋顶在夏季阳光的强烈辐射下，内部温度上升很高；冷库、锅炉等需要进行保温，在这些情况下，都需要用隔热涂料将热源隔离。

4.2.1. 分类与配制原理

隔热涂料有3类，即烧蚀隔热涂料、热反射涂料和保温隔热涂料。

烧蚀隔热涂料是50年代末，适应宇航工业发展而出现的，是一种以有机烧蚀材料（见烧蚀材料）为基料的涂料，它利用其本身在高温下发生物理（熔融、蒸发、升华、辐射等）和化学（分解、解聚、离子化等）等复杂过程，本身烧蚀（消耗或消失）带走热量。聚合物主要通过分解气化吸热及分解后残留碳化层再辐射作用两种方式隔热，以前者为主的称升华型烧蚀材料，以后者为主的称成碳型烧蚀材料。在分子结构上有利于解聚的聚合物适于作升华型烧蚀材料，通常由1,1-双取代烯类单体（如甲基丙烯酸甲酯）及具有利成环结构单体（如己内酰胺）所得聚合物易解聚；成碳型烧蚀聚合物的首要条件是热解后能形成碳化层，而且碳化层牢固地附着在下层材料上，即具有抗化学腐蚀（氧化）和机械磨损性能，一般具备这种性能的聚合物，链中都含有环状结构（芳环或杂环）、梯形结构、高交联度结构或由其他元素（如硅）组成的结构，即含有热稳定性结构。热固性酚醛树脂是最早使用的成碳型聚合物，现在又发现了许多高成碳率的聚合物（合成树脂热解后形成碳化层量占原树脂重量的百分数，≥60%时，称高成碳率树脂），见表11。

表11 烧蚀树脂的焦炭产率

聚合物名称	焦炭产率,%
聚苯并咪唑	73.0
聚亚苯基（苯二甲醇固化）	77.0
对苯基苯酚-酚醛树脂	70.0
联酚醛树脂	65.1
聚酰胺-酰亚胺	65.0
亚萘基二羟基酚醛树脂	63.4
聚酰亚胺	63.0
酚醛树脂	60.0

为了增强涂层机械强度和抗弯曲性能，同时配入增强纤维如碳纤维、硅酸铝纤维、二氧化硅纤维等。

热反射涂料是指含有能够反射太阳热的白色颜料或者金属粉（银、铝等）的涂料，利用“镜面”反射作用而隔热；隔热保温涂料为传导隔热，涂层常含有密闭的多孔蜂窝结构。

4.2.2. 应 用

烧蚀隔热涂料国外60～70年代已有较大发展，以酚醛树脂为基料的烧蚀隔热涂料，用于最早的“北极星”导弹和“侦察兵”火箭，后来又把低密度硅橡胶等涂层用于“阿波罗”尾部隔热成功[49]，美国发往火星的“海盗”号飞船，其登陆舱舱身和外露部件均使用硅橡胶为基料的隔热涂料[50]。70年代后所发展的烧蚀隔热涂料多为有机硅树脂和硅橡胶为基料的各种改性产品，例如美国用于喷气发动机燃烧室的烧蚀隔热涂料由含乙烯基聚硅氧烷40%～45%（摩尔），SiC_2、SiC、碳纤维50%（摩尔），含氢甲基聚硅氧烷5%～9%（摩尔）和H_2PtCl_6 0.25%～0.75%（摩尔）组成，火焰穿透时间达192s[51]。

中国60年代初开始研究烧蚀隔热涂料，采用酚醛树脂和无机胶粘剂为基料，应用于气象火箭的防热保护，取

得了提高火箭射程的效果。70 年代末到 80 年代初进一步取得成果，向太平洋发射运载火箭和为其他国家发射卫星获得成功[49,52]。

热反射涂料和隔热保温涂料，80 年代中国已有较多研制和生产产品报道。例如采用丙烯酸丁酯-丙烯腈-苯乙烯共聚物（AAS）为基料，金红石钛白、玻璃粉为颜料、填料的热反射涂料用于屋面，由反射而减少 60%～70%太阳辐射热，起到良好的隔热效果[53]；三门峡节能产品厂生产的 BGT-800 型复合硅酸盐隔热保温涂料，可使锅炉表面温度由 100℃降至 40℃；四川省研制成功的海泡石型保温涂料，使用 1m³ 可节煤 100t 左右[54]。

4.3. 航天器温控涂料

离地 1100km 的高度，航天器向太阳一面的温度高达 400℃，而背光的一面却接近绝对零度（−273℃），为保证太空飞船内的仪器设备正常工作，航天器的温度控制已成为一门新的技术，得到了迅速发展。温控涂料是应用最多、效果最显著的一类温控材料，该涂料因用于航天器，其所用基料、颜料对于宇宙环境和日光必须很稳定[55]。

4.3.1. 配制原理

典型的航天器全工作过程，一般都要经历 3～4 个飞行热环境，即地面贮存和运输环境，上升环境（指离开地面进入运行轨道前的飞行环境）、轨道环境及再进入地面环境（非回收航天器无此阶段）。温控材料的任务是在轨道段环境中对航天器起温控作用，以保障航天器内部处于正常温度（4.2 所述烧蚀隔热涂料的任务则是在上升环境及再入环境中对航天器起保护作用）。

当轨道方位和航天器结构材料固定后，航天器在宇宙空间表面的温度下与该表面材料对太阳热的吸收率 α 成正比，与表面材料的热发射率 ε 成反比，即：

$$T \propto S\left(\frac{\alpha}{\varepsilon}\right)^{1/4}$$

因此正确选择温控材料的 α/ε 值，是保证航天器处于正常工作温度的重要途径，也是开发温控涂料的理论依据[56,57]。

温控涂料由颜料和胶粘剂组成，通过涂料中分散的细颗粒颜料对太阳光的漫反射作用（当弥散粒子的直径小于入射光波长的 1/10 时，光线将呈漫反射）和涂料（基料加颜料）对红外波段的反射特性，调节涂料的 α 和 ε 值，以达到温控目的。对于低吸收-发射比（α/ε）的温控涂料来说，选择颜料的前提是白色、高发射率、高纯度及空间环境中的稳定性，可选择的白颜料有氧化铝、氧化锌、硅酸锆、硫化锌等；可用于温控涂料胶粘剂的材料包括聚硅氧烷、环氧树脂、聚丙烯酸酯等有机胶粘剂和硅酸盐、磷酸盐、钛酸盐等无机化合物[55,58]。典型的 ZKS 温控涂料（以模数 3.3 的硅酸钾为胶粘剂的温控涂料）---TiO_2-K_2SiO_3 光谱反射曲线见图 3。

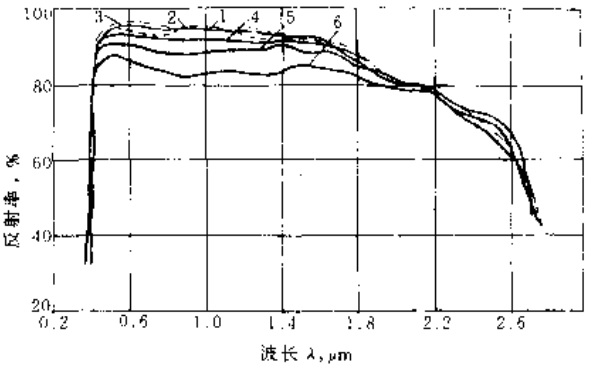


图 3　不同厚度的 ZKS 涂层的光谱反射率

试样编号	α	厚度，μm
1	0.154	150
2	0.155	125
3	0.163	100
4	0.171	75
5	0.195	63
6	0.231	38

4.3.2. 应　用

大量试验表明，以氧化锌为颜料的温控涂料最稳定。早期研制成功的氧化锌-聚二甲基硅氧烷涂料，已应用于美国“飞马星座”号、“联合十星”号、“探索者”号飞船及“英俊”号人造卫星上；氧化锌为颜料的 ZKS 涂料，性能优于前者，已广泛用于航天器上，氧化锌-硅酸钾涂料的制造工艺过程及参数曾有报道[59]。

4.3.3. 发展趋势

（1）加强颜料的研究，发展人工合成单晶和超纯多晶物质作为颜料，开发低 α 值、空间稳定性高的涂料；

（2）完善模拟宇宙空间环境的综合环境模拟装置及加强宇宙飞行实验，探讨温控涂层在宇宙环境中的衰降机理，寻找改进涂层稳定性的途径[56]。

4.4. 防火涂料

防火涂料的涂层能对底材进行隔热保护，延缓或阻止火焰扩散。

随着建筑物的高层化、集群化和可燃的有机合成材料的广泛应用，火焰已构成对人们生活的严重威胁。防火涂料作为防火的有效措施之一获得广泛应用，得到快速的发展。

中国 70 年代后期开始研制防火涂料，随后公安部制定了防火法规和评价防火涂料的标准，促进了防火涂料

发展[60]。目前，中国防火涂料的研究、生产正向多品种、系列化进展，其速度为其他功能涂料之首。

4.4.1. 分类与配制原理[61~66]

(1) 分类 根据组成、防火原理分类如下：

(木或钢结构)防火涂料
- 膨胀型（发泡型）（难燃性）
  - 溶剂型（有机型）
  - 乳胶型（有机型）
  - 有机-无机型
- 非膨胀型（非发泡型）
  - 难燃性（有机型）
  - 不燃性（无机型）

其中膨胀型防火涂料发展迅速，但非膨胀型涂料仍是不可缺少的品种，主要因其装饰性、耐久性好，价格便宜，因此，一般非易燃底材如金属等仍较多选用非膨胀型防火涂料，而对易燃底材或防火要求高的地方则宜用膨胀型防火涂料。

(2) 配制原理

a. 膨胀型防火涂料配制原理 膨胀型防火涂料主要由发泡剂、成碳剂、(成碳)催化剂三要素组成。发泡剂一般为含氮或卤素的化合物，如双氰胺、尿素、三聚氰胺、氯化石蜡等，这些物质在一定温度下分解产生 N_2、NH_3、HX（卤化氢）或 NO_x 等不燃气体，起发泡作用。成碳剂一般为多羟基富碳化合物，它们在酸催化下失水碳化，为发泡层提供炭质骨架，如糊精、糖类、多元醇等。催化剂为分解温度比成碳剂低且能放出磷酸促使成碳剂脱水的物质，如磷酸、磷酸铵、聚磷酸铵等；因磷酸、磷酸铵等低分子化合物的水溶性大，易吸湿而降低其催化性能，影响防火涂料的耐水性，故目前采用聚磷酸铵的居多。以上三要素在膨胀防火涂料中缺一不可，它们在膨胀发泡和阻火隔热过程中，起着“协同”效应。其作用过程如下：涂层遇火熔融，发泡剂分解放出气体，气体使熔融涂层发泡膨胀，与此同时催化剂发生分解放出酸，促使成碳剂脱水逐步转为碳化隔热层。因此熔融、分解、脱水成碳等物理化学反应的温度基本协调一致（同一温度范围内），才能形成比较均匀致密的泡沫状碳质层，从而达到阻燃的目的。

b. 非膨胀型防火涂料配制原理 非膨胀型防火涂料是通过下述作用防火的。其一是涂层自身的难燃性或不燃性；其二是在火焰或高温作用下能释出灭火性气体并形成不燃性的无机“釉膜”层隔绝空气。非膨胀型防火涂料按基料(成膜物质)可分为有机和无机两类。非膨胀型有机防火涂料由含卤素的有机树脂，防火添加剂及无机颜填料组成。含卤素树脂除本身具有难燃性外，受热时能分解放出卤化氢，抑制火焰燃烧；防火添加剂包括三氧化二锑和难燃助剂，前者起协同灭火作用，因为含卤素树脂及含卤素的难燃剂受热放出的卤化氢，除抑制燃烧外还可以与三氧化二锑反应生成具高效灭火作用的三卤化锑等化合物，后者受热分解产生低分子不燃气体，如卤化氢、二氧化碳等，起到冲淡、覆盖和捕获促进燃烧的自由基的作用。无机颜填料在非膨胀防火涂料中占有较大比重，是保证涂层防火性能的重要因素，首先它降低了涂层中有机聚合物的体积浓度，使单位面积上的热分解生成物减少，从而提高了涂层的耐热性和难燃性；同时填料在高温下发生脱水、分解、熔融、蒸发过程而吸收大量热量；且分解出的气体能冲淡可燃性气体和氧的浓度，能抑制有焰燃烧；填料熔融体形成无机覆盖层，隔绝空气，从而阻止了无焰燃烧的发生。

非膨胀型无机防火涂料的防火保护作用有赖于涂层自身的阻燃和高温下熔融后，形成的似釉膜对基材的封闭保护，使基材与空气隔绝而不燃烧，无机涂层不足之处是附着力及物理机械性能较差，多用于建筑防火或作暂时性的防火保护。

4.4.2. 应用实例

广州制漆厂研制的 $J_{60\text{-}71}$ 膨胀型氯化橡胶防火涂料的配方如下[67]。

组成	含量，份数
基料（氯化橡胶 NVM，40%）	20~35
催化剂（聚磷酸铵）	20~30
成碳剂（季戊四醇）	10~15
发泡剂（三聚氰胺和氯化石蜡）	10~20
颜料	5~10
助剂（增塑剂、抗老化剂、热稳定剂）	5~10
溶剂（二甲苯）	10~15

可用于钢材等表面的非膨胀型（乳胶型）防火涂料[68]配方举例如下。

组成	含量，份数
聚氯丁橡胶乳液（含固量 50%）	100
Sb_2O_3	5
$Al(OH)_3$	80
石棉纤维	10
TiO_2	10
抗氧剂	2

4.4.3. 发展趋势[52,69]

(1) 提高防火涂料耐久性 膨胀型防火涂料的涂膜耐久性差，是一个需要解决的问题，现在采用聚磷酸铵(APP)代替磷酸铵作为成碳催化剂，已较大地提高了涂膜耐久性，但由于 APP 在水中仍有一定溶解性（25℃时10%溶解度），同时成碳剂多元醇水溶性也较大，所以问

题并未完全解决。提高膨胀型防火涂料耐久性是目前发展的重要方向。

(2) 降低成本　膨胀型防火涂料单位面积造价为普通涂料10倍以上，提高防火涂料耐久性同时又要不提高价格，甚至最好能降低价格是研究的重要课题。

(3) 降低污染　发展水性防火涂料，开发低烟、低毒阻燃剂，也是今后科研的目标。

4.5.　示温涂料

示温涂料是以涂层颜色(或外表)变化来指示物体表面温度及温度分布的一类功能涂料。它的最大特点是测温迅速、简便，适用于温度计和毫伏计不宜使用的场合，如高速飞行器、转动轴承、发动机叶片、涡轮盘等。

示温涂料已有50～60年的发展史，随着中国炼油、航空工业的发展，在中国也有30年历史了。

4.5.1.　分类与配制原理

(1) 分类　示温涂料按其组成和示温原理可分类如图4所示。

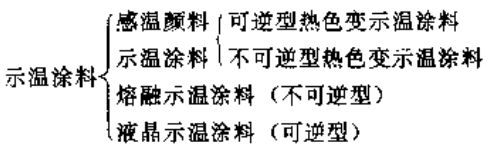


图4　示温涂料分类

(2) 示温原理

a. 感温颜料示温涂料　这类示温涂料是最早发明的，也是通常所指的示温涂料，由变色颜料(热色物质)、基料(树脂作胶粘剂)、溶剂和助剂组成，其关键成分是变色颜料，这种颜料受热发生物理或化学变化，颜色也随之改变，通过物理变化(如晶相互变、空间构型互变等)变色，降温后结构能复原，颜色亦复原，以该类颜料所配涂料为可逆型示温涂料可反复使用；相反，通过化学变化如分解、化合、氧化、还原反应而变色的颜料，降温以后颜色不能复原，配制的涂料为不可逆示温涂料，只能一次性使用。示温涂料的变色温度受加热时间、加热速度、压力、气流等因素影响，因此每一种成熟的示温涂料，一般都应有使用条件说明及标准变色色板。可逆示温颜料的变色情况示于表12，不可逆示温颜料的变色情况示于表13。

表12　可逆示温颜料(无机)

化　合　物	颜色变化	变色温度，℃
HgI_2	红(正方晶系)→绿(斜方晶系)	127.150①
Ag_2HgI_4	黄→橙	50.7
Cu_2HgI_4	红→暗红紫色	66.7,67
	红→暗褐色	69.5,70

续表

化　合　物	颜色变化	变色温度，℃
	红→黑	25～35
	红→黑褐色	71①
Ag_2HgI_4(34%)和 Cu_2HgI_4(60%)(在2-甲基丙烯酸中)	黄橙→红	70
Ag_2HgI_4 和 Cu_2HgI_4(43%)	橙→红	34.2
$CoCl_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4$② $\cdot 10H_2O$	桃红→蓝	35
$CoBr_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	桃红→蓝	40
$CoI_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	桃红→绿	50
$CoSO_4 \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 9H_2O$	桃红→紫	60
$NiBr_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	淡绿→淡蓝	60
$NiCl_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	淡绿→紫	60
$Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	桃红→红紫	75
$H_4(NH_3)_2[Fe(MoO_4)_6]^- \cdot 7H_2O$	黑→黄	220
	黄→白	80
NH_4VO_3	白→棕	150
	棕→黑	170
$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$	黄→棕	375
$(NH_4)_2U_2O_7$	灰→黄	200
ZnO	白→苍绿	>250

① 热色化合物与石蜡混合后变色情况。

② 六亚甲基四胺。

表13　"不可逆"示温颜料(无机)

化　合　物	颜色变化	变色温度，℃
$Co(NH_2)_5Cl_3$	紫红→蓝黑	190
$Co(NH_2)_5ClSiF_6$	紫红→灰色	200
$[Co(NH_3)_6]PO_4$	黄→紫	210
	紫→棕	250～270
	棕→黑	320～350
$[Co(NH_3)_6]HP_2O7$	黄→蓝灰	280
	蓝灰→紫	400
$CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$	蓝黑→灰	500
$CoCO_3$	紫→黑	330
CoC_2O_4	桃红→黑	400
$NiCO_3$	绿→棕绿	260
NiC_2O_4	淡蓝→黑	410
$Ni(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$	淡绿→灰	120
$Ni(CNS)_2 \cdot 4Py$	蓝→绿	135
	绿→黄	210
	黄→棕	340
$Ni(MoO_4)_6 \cdot 8H_2O$	灰→蓝	180～210
	蓝→黑	185
$CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2$	绿→棕	265
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	绿→黑	320
$CuC_4O_4O_6 \cdot 3H_2O$	蓝→黑红	295

续表

化 合 物	颜色变化	变色温度,℃
$CuC_2O_4 \cdot 5H_2O$	淡蓝→黑	355
$2Cu(CNS)_2 \cdot 2Py$	绿→黄	135
	黄→黑	220
$[Cr(NH_3)_6]_4(P_2O_7)_3$	黄→紫	140～150
	紫→黄蓝(绿)	220～230
	黄蓝→棕	280
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	橙→绿	225
$[Cr(NH_3)_5Cl]C_2O_4$	淡蓝→棕	260
$Cd(OH)_2$	白→棕	375
$CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$	白→棕	450
$MnCO_3$	淡棕→黑	345
$MnC_2O_4 \cdot 5H_2O$	白→黑	400
$MnC_4H_4O_6$	淡桃红→黑	410
$Mn(NH_4)_2P_2O_7$	紫→白	400
$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	黄→黑	140～160

上述两类示温涂料，随温度上升只出现一种新的颜色，称单变色示温涂料，多数用于测定物体局部达到的极限温度；如果随着温度上升连续出现两种以上新颜色（一般采用两种以上变色颜料复配），则称多变色示温涂料，多数用来测定物体表面的温度分布。

b. 熔融示温涂料[70] 熔融变色示温涂料是用结晶有机化合物作为温度指示剂配制的新型示温涂料，涂层受热后发生固态液态间互变的物理变化，其转变温度(熔点)不受加热条件影响，可以比较精确的指示温度(所用结晶化合物熔程要求小于2℃)。可以作为温度指示剂的结晶有机化合物，见表14。

表14 各类指示剂熔点及熔融现象

指示剂名称	熔点,℃	熔融现象
月桂酸	44	白→透明
肉豆蔻酸	58	白→透明
棕榈酸	63	白→透明
硬脂酸	71	白→透明
花生酸	75	白→透明
硬脂酸铅	105	白→透明
硬脂酸镉	105	白→透明
硬脂酸镁	132	白→透明
硬脂酸锌	120	白→透明
庚二酸	106	白→透明
壬二酸	106.5	白→透明
癸二酸	134.5	白→透明
己二酸	153	白→透明
磺胺	164.5	白→透明
二苯硫脲	166	白→透明

熔融示温涂料分为两种，一种是直接用熔融物质作示温剂，利用熔融前后涂层变化(如白色变为透明)作变色指标，有时变色不明显(如底材为浅色)，不易辨认；另一种是吸收型，将具有标准熔点的热敏物质和有色颜料混合，当达到熔融温度时，由于有色颜料的吸附，产生颜色变化。

c. 液晶示温涂料[71] 液晶热变色材料是一种新型示温材料(另见2.3.)，液晶热变色材料的分子呈螺旋状排列，当温度改变时，其螺距与选择性反射光谱发生变化，因而显示颜色变化，变化的温度范围在－10～200℃。液晶作示温涂料变色可逆，测温精确度和灵敏度高，但它也是一种化学性能敏感的物质，与其他物质接触，其示温效果则下降。

4.5.2. 应用实例

一般选用 Ag_2HgI_4、Cu_2HgI_4 等碘化汞络合盐及有机颜料配制低温示温涂料，选用无机物如铬酸盐、碳酸盐、硫化镉等为300℃以上变色颜料；基料一般采用色浅、粘结力强、耐温性好的树脂如丙烯酸酯树脂、环氧树脂等。颜料与基料要配合适当，某些颜料对基料的组成敏感，选择不当将影响涂层耐久性，例如 Ag_2HgI_4 或 Cu_2HgI_4 颜料与甲基丙烯酸甲酯-醋酸乙烯共聚树脂配制70℃以下可逆性示温涂料，其耐用性比用其他基料增加十倍至数十倍，也许由于这种树脂可抑制 HgI_2 升华。高温示温涂料常以有机硅树脂为基料，为增强附着力、发色力和耐温性等，除颜料外，再配入二氧化钛、二氧化硅、氧化锌、氧化镁、硫酸钡或碳酸钡作填料。

例如多变色可逆示温涂料，利用有机染料及其他有机热色化合物可组成低温多变色示温涂料。如用二丁基锡双(丁氧基乙基溴邻苯二甲酸酯)、苯胺盐、六甲氧基红等制成了低温多变可逆示温涂层。在加热时涂层发生逐步的颜色变化，见表15。

表15 可逆示温涂料不同温度时颜色

加热温度,℃	20	40	60	80	100	120
颜色变化	赤	橙	黄	黄绿	绿	青

又如熔融示温涂料，以金属粉为指示剂[72]，金属粉熔融时由片状变为球形，涂膜外观变化示温（不可逆）。

一些示温涂料的主要组成及指示温度见表16。

4.5.3. 发展趋势

示温涂料的发展趋势可归纳为三方面。

(1) 提高示温精确度 开发耐热具有敏锐多变色性示温颜料，发展熔融示温涂料、液晶示温涂料。

(2) 研制新型可逆变色材料 拓宽可逆变色范围

表 16　示温涂料配方实例

名　称	组　分	原　料　名　称	成分，%（重量）	变色温度，℃	颜色变化
单变色可逆	颜料	$Ag_2[HgI_4]$	21.1		
日本 K-50	填料	$BaSO_4$			黄色⟶
（晶型转变型）	基料	聚丙烯	37.1	50	橙色
	溶剂	烃类	40.1		
	添加剂		1.7		
单变色不可逆	颜料	$(NH_4)_2MnP_2O_7$	34.4		
日本 F-450	填料	滑石粉	适量	400	紫色⟶
（脱 NH_3 型）	基料	有机硅树脂	17.6		白色
	溶剂	烃类	48.0		
单变色不可逆	颜料	$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$	100		
日本 F-450	填料	TiO_2	30		绿色⟶
（脱水型）		$B(OH)_3$	10	220	棕色
	基料	脲甲醛丁醇缩合物	80		
	溶剂	乙醇	200		
多变色不可逆	颜料	镉红、锶黄（801）、氧化铝、偏硼酸钡、碳	未公开	室温	红棕
中国 SW-多-4		酸钡、三氧化二钴		550	红黄
（新-35）	基料	环氧改性有机硅树脂		600	青黄
	溶剂	二甲苯		700	浅棕
				800	浅绿
				900	蓝绿
熔融示温	指示剂	花生酸	50	70	
（以化合物为指	基料	乙基纤维素	2.5		
示剂）	溶剂	二甲苯	28.5		
		丁醇	19		
	指示剂	硬脂酸铅	39	102	
	基料	乙基纤维素	3		
	溶剂	二甲苯	40.2		
		丁醇	76.8		

（含温度和颜色），示温涂料已向低温延伸（－100～100℃），使示温涂料不仅满足工业上的需要（示温、报警），还用于美化人民生活，如供制造变色衣料、变色窗帘、变色茶杯等。

（3）广泛应用微胶囊技术　由于胶囊内、外组分可变换，以多种微胶囊配成的示温涂料，在宽广的温度范围内可呈现多种色彩，液晶微胶囊化后，可免受外界影响，如空气、湿气干扰，提高灵敏性和耐久性。

5.　机械-物理功能涂料

5.1.　防结露涂料

水蒸气在低温的物体表面凝聚成水珠的现象，称为结露。涂层能防止结露现象的涂料称为防结露涂料。防结露涂料可分为透明材料防结露涂料和非透明材料防结露涂料两大类。

5.1.1.　透明材料防结露涂料[73]

这类涂料又称防雾涂料或防模糊涂料。高湿度下，玻璃或透明塑料表面上凝聚微小而密集的露珠，使透明材料变得模糊（雾化）。防雾化与生产和生活密切关联，众多的防雾方法中，以使用防雾涂料最普遍。防雾涂料通常由三部分组成，即亲水高分子（如聚甲基丙烯酸羟乙酯）、交联剂（如六甲氧基甲基三聚氰胺）和表面活性剂（如烷基苯磺酸类），其中主体是亲水高分子，由它吸收湿气，为了增强树脂的耐水性和抗磨性而引入交联剂，表面活性剂是为了改善涂料润湿性，提高防雾效果。防雾涂膜主要性能包括：防雾性、耐擦伤性和耐水性，这些性能与组成间的关系见表 17。

表 17　防雾涂膜性能与组成的关系

组　成				性　能		
亲水性高分子含量	高分子的亲水性	交联剂量	表面活性剂量	防雾性	耐擦伤性	耐水性
多	大	少	多	好	差	差
少	小	多	少	差	好	好

表 17 显示了防雾涂料主要性能之间的平衡关系，它

是防雾涂料进展的关键，人们在这方面做了大量工作[73,74]。

例如透明防雾涂料，由聚乙烯吡咯烷酮2.5g，二丙酮醇/环己烷（75/25）100g，硫代丁二酸二辛酯1.0g，Ty cel 7351(异氰酸酯预聚物)5.0g混合组成，于21.1℃(70°F)下固化24h得透明、无色、坚硬的防雾涂层，该涂层对聚碳酸酯、聚酯、聚甲基丙烯酸甲酯和醋酸纤维素等透明材料附着力优良[75]。

5.1.2. 非透明材料防结露涂料

现代建筑物大都由钢筋混凝土、水泥、塑料、金属板等非透明材料构成，这些材料吸水性差，在湿度较大的梅雨季节、冬天取暖或人口密集而通风不好的地方如车厢、船舱中，墙壁或屋顶容易出现水珠(也容易产生霉菌)。防结露涂料就是阻止水珠出现的一种涂料，其组成和类型主要有以下3类。

(1) 乳胶型 由乳胶液（由一般树脂或亲水树脂组成，乳胶粒粒径0.1～0.5μm)、分散剂、防霉剂、硅藻土和蛭石等组成。

(2) 溶剂型 由合成树脂（如醇酸树脂)、溶液、防霉剂、硅藻土和蛭石组成。

(3) 双组分聚氨酯发泡涂料。

上述防结露涂料成膜后是多孔涂层，有良好的透气性，在高湿度下能吸水，而在湿度较低时又能将水分排出，调节湿度，达到防结露，并兼有防霉、防火、隔音等性能，另见6.2.。

例如非透明材料用防结露涂料，由水100g、分散剂5g、润滑剂5g、钛白粉50g、硅藻土300g、聚丙烯酸酯乳液（固体份50%）200g、甲基纤维素2g、消泡剂3g、成膜助剂5g组成[76]。

防结露涂料的开发和研制始于70年代后期，中国防结露涂料的研制已起步。防结露涂料性能检测，是这类涂料着重研究的一个方面，各国都进行研究并制定标准，中国在这方面也进行了工作[77]。

5.2. 防冰雪附着涂料

寒冷地区公路、室外电线和屋面，高空飞行的飞机，以及在冰海中航行的船舶等，为防止冰雪堆积而受损坏所涂覆的涂料称为防冰雪附着涂料，其功能可以抑制冰雪附着或堆积到一定厚度借重力而自动剥落。

防冰雪附着涂料作用原理，一类是利用能溶于水或亲水的有机、无机电解质使水的冰点下降，另一类是利用表面张力大的疏水性强的材料，如石蜡、聚四氟乙烯、有机硅树脂等，降低表面冰雪附着力，冰雪附着力大小决定于聚合物组成和结构[78]。

例如以聚乙二醇作为一种消耗性控制结冰的涂料，使用期较长、低毒、闪点高[79]。

又如由甲基丙烯酸（2.5份）-甲基丙烯酸甲酯（200份）-丙烯酸丁酯（80份）-甲基丙烯酸羟乙酯（30份）-乙烯基三乙氧基硅烷（35份）共聚合物溶液和Burnock 980（多异氰酸酯）20份组成的涂料，在镀锌钢板屋顶喷涂两次，于室温干燥后即形成优良的防冰雪涂料[80]。

防冰雪涂料至今还不完善，中国在这方面的工作尚少，有待进一步发展和深入研究。

5.3. 防玻璃破碎涂料

为防止玻璃破裂及破裂后玻璃碎片飞溅所使用的涂料，称为防玻璃破碎涂料（或称防玻璃飞溅涂料)。这种涂料除用于保护玻璃瓶外，也可用于窗玻璃等，防止因震动、爆炸或其他原因引起的碎玻璃飞溅事故。

(1) 性能要求 涂膜应具有适度弹性；耐擦伤性；耐碱性，用4%苛性钠水溶液（70℃）洗涤后不变色、不老化、不剥离；与玻璃的附着力好；耐热，可于100℃左右进行杀菌处理；耐候性好，涂膜色浅。

(2) 组成 由橡胶和硬树脂配合组成涂膜。例如，先在玻璃上涂橡胶乳液（丁苯乳胶)，干燥后形成200μm的厚膜，再在其上涂无溶剂环氧树脂清漆，干燥后膜厚约100μm，形成一种完善的防破碎涂膜。即第一层要具有弹性，断裂时的延伸率要求大于50%，而且同第二层的附着力很强，除采用橡胶乳液外，也常用顺丁烯二酸（或顺丁烯二酸酐）接枝改性乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA)、聚氨酯；第二层（表层）除采用环氧树脂外，还常用抗破碎性、抗挠曲性、耐化学品性好的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯、聚氨酯等。

例如EVA接枝顺丁烯二酸酐（接枝量控制在0.5%～2%（重量)，防破碎涂膜综合性能可达A级）粉末涂料为第一层，于200℃，7min固化后，连续喷涂丙烯酸乙酯-缩水甘油酯共聚物粉末，再于250℃，10min固化后，自然冷却至95℃，再放入30℃水中急冷（提高涂膜透明性）（控制第一层膜厚0.25mm，第二层膜厚0.07mm左右)。

又如日本油脂公司以聚氨基甲酸乙酯为基料制得一种防玻璃破碎涂料，具有成膜后可剥离性，一块涂有这种涂料的2mm厚的玻璃，从1.5m高处落地，玻璃不飞溅，室外暴露2年仍可保持以上性能[81]。

(3) 发展趋势 用于玻璃瓶，特别是耐压玻璃容器上的防玻璃飞溅涂料，必须具耐水性、耐碱性、耐长期的室外曝露和运输过程中的擦伤，以及作为商品价值重要因素的外观等性能要求，但迄今为止没有一种涂料能完全满足上述条件。目前含有二氧化碳气体的饮料容器已开始从玻璃向聚酯塑料（PET)和纸质容器发展，但是玻璃容器不会被完全取代，用防碎裂涂料增强玻璃仍然是重要的发展方向。例如范宝库（Vapocure)有限公司研制出一种特种结构玻璃瓶用涂料，不但能增强玻璃瓶强度

(从 1.83m 处掉到金属板上不破)，而且可选择性地隔离某些波长而保护食品（掺入了紫外光吸收剂），并在不增加成本下可制造出多种颜色和外观的玻璃瓶[82]。

5.4. 防粘涂料

(1) 防粘贴涂料　为了防止人们在街道旁、电线杆上、商店外墙等处乱贴广告、启事，开发了防粘贴涂料，用这种涂料涂刷过的墙壁等，粘贴的纸张多则三天，少则几小时便会脱落而不留痕迹。

防粘贴涂料一般由三层组成：底漆（为保证对基材的附着力和耐腐蚀性）、含玻璃珠的中间涂层和含有大量防粘剂（如蜡类）的表层。有时中间涂层不含漆基，仅用经偶联剂处理过的玻璃珠直接撒在底漆上来代替，玻璃珠中间层主要是使漆面不平，减少粘贴接触面积，同时赋予防招贴心理抑制效果，表层由于含有防粘剂，使招贴易于自动剥离。

这类涂料所用树脂有常温固化型和热固化型两类，前者主要是聚氨酯、不饱和聚酯和环氧树脂，后者有三聚氰胺树脂、热固型丙烯酸树脂等。所用玻璃微珠平均粒径为 0.1～5mm，最好是 0.9～3mm（也可以采用性能稳定的塑料微珠），微珠直径过小或过大都不能起到防粘贴效果。

为适应地道、地下街、室内等施工，正发展水性防粘贴涂料，今后它的用途将更多样化，需用量也会大量增加。这类涂料发展较快，中国尚无此产品。

(2) 防粘附涂料　由有机硅树脂和氟树脂组成，在食品机械和其他一些工业机械中应用（如用于制造防粘锅等）。

5.5. 可剥离涂料

可剥性涂料又称临时性保护涂料，一般用作临时性防划痕、防腐蚀和防污染的保护层（如卷钢、已涂刷汽车等的保护），不需要时易剥离。品种繁多，应用面广。

石蜡（加防腐剂）[83,84]、聚硅氧烷及聚氨酯类树脂配制可剥性涂料可获得良好效果；聚酰胺树脂（尼龙）可制得良好耐油性的可剥涂层，用于排气扇等[85]。可剥性涂料，应在涂膜干燥时收缩性小，便于剥离。

可剥性涂料最近亦延用于装饰刷涂墙壁，成本低，污染或用脏后可以全张剥下来，很方便，改变了传统的重刷墙面的工艺[86]。

5.6. 润滑涂料

润滑涂料是一种能提供润滑作用，使相对运动的物体表面间减少摩擦力的涂料。在不适宜采用润滑油和润滑脂的场合，例如在高、低温溶液中、有放射线或有腐蚀性介质中使用的滑动轴承、滚动轴承，为了降低摩擦力，提高它们的耐摩擦性及耐腐蚀性，则必须采用既有保护作用又有润滑作用的润滑涂料。

5.6.1. 组　成

润滑涂料由胶粘剂、固体润滑剂组成，所用胶粘剂类型见表 18，固体润滑剂类型见表 19。

表 18　胶粘剂类型

有机胶粘剂	
室温固化型	丙烯酸树脂、环氧树脂、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯、有机硅树脂、聚乙烯缩醛、聚氨酯、聚丙烯
加热固化型	酚醛树脂、环氧树脂、醇酸树脂、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺
无机胶粘剂	硅酸钠、磷酸铝

表 19　固体润滑剂类型

层状结构化合物	二硫化钼、二硫化钨、石墨、酞菁、六方氮化硼
软金属化合物	氧化铅、硫化铅等
软金属	铟、铅、银等
金属盐	钙、钠、镁、铝盐等
合成树脂	聚四氟乙烯

例如聚丙烯用氯苯溶解，线型聚酯树脂用甲乙酮溶解，二者以不同量混合后，加入平均粒径为 5μm 的聚四氟乙烯，经超声波分散，可制得耐用 1 至 100 天，具有不同摩擦系数的系列润滑涂料[87,88]。

又如四川省研制并生产的 SC-1 耐高温无油润滑涂料，以石墨粉作润滑剂，耐热树脂为胶粘剂，适用于供料机等润滑[89]。

5.6.2. 应　用

二硫化钼型润滑涂料广泛应用于一般机器、车辆、飞机、船舶等机械润滑；而聚四氟乙烯型润滑涂料则适用于高负荷低速度的地方，如桥梁、水闸等处杠杆及室内器具等；石墨型润滑涂料主要用于前两类不能适用的地方，如高温、有放射线等处；氮化硼、二硫化钨型润滑涂料则可作高温脱模剂、机器组装时惯性润滑剂。

5.6.3. 发展趋势

需要润滑的系统很广泛，但使用条件有时很苛刻，目前已有的润滑涂料尚不能满足需要，还需提高适应性和润滑性。机械润滑系统，完全不用润滑油和润滑脂现在还不可能，为了减少油和脂用量及扩大润滑涂料使用范围，可考虑油、脂和润滑涂料并用。

5.7. 阻尼涂料

使振动受到阻力，能量被消耗，振幅被减小，这种效

应称为阻尼。阻尼涂料是利用高分子材料具有粘弹态，在玻璃化温度（T_g）范围内，将振动能转化为热能而消耗掉（产生力学损耗）来取得防振效果的。用阻尼涂料防振是最佳、最简便的方法。

阻尼涂料应用于工业、交通和国防建设上取得明显减振降噪效果，日本1986年阻尼涂料产量已达14kt，并将阻尼涂料列为高技术领域。中国70年代末期开始研制和发展阻尼涂料[92]。

5.7.1. 分类与配制原理

(1) 分类 阻尼涂料尚无严格分类方法，根据分散介质可分为水型和溶剂型2种，按其施工结构可分为自由阻尼、约束阻尼和间隔阻尼涂料3种。

(2) 配制原理

a. 涂料组成与阻尼性能关系 阻尼涂料的阻尼性能主要根据涂料基料（聚合物）的玻璃化温度T_g的高低和范围的宽窄来决定的，只有当阻尼涂料的T_g与使用温度一致时（对一定振动频率）其损耗因子η（β或$\tan\delta$）最大，具有最大的阻尼效果。一般单一组成高分子材料（均聚物）的T_g转变峰较窄，只有20～30℃，采用多组分体系高分子材料能扩大T_g范围，即提高阻尼性能，在较广的温度范围内起较大的阻尼作用，适用于温度起伏较大的环境。但需注意，各组分间要有一定相容性，而且各相应的均聚物的T_g间隔要大，否则达不到目的。

扩大阻尼涂料的工作温度范围的另一种方法，是添加增塑剂和填料，增塑剂使聚合物的T_g向低温移动，填料使T_g向高温移动，填料的作用除扩大工作温度范围外，还可以提高涂料的强度。因此，阻尼涂料一般由树脂、填料、增塑剂、溶剂（或水）等组分配制而成。

b. 涂层结构与阻尼性能的关系 阻尼涂料的阻尼性能由损耗因子η衡量，η除与涂料组成有关外，还与涂层结构有关。涂层结构一般有2种，即自由阻尼涂层和约束阻尼涂层，其区别见图5。

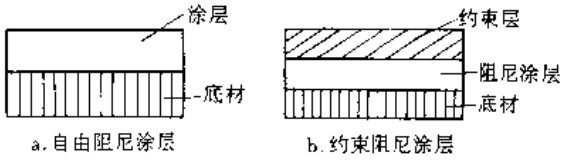


图5 两种阻尼涂层结构示意图

自由阻尼涂层的阻尼作用，主要是靠阻尼层的延伸和弯曲来完成。自由阻尼涂层阻尼理论是奥伯斯（Oberst）1956年提出的，该结构的损耗因子η遵从下式[90]：

$$\eta = \beta_2 \frac{E_2}{E_1}\left[\frac{H_2}{H_1}\left(H_2^2+12H_{12}^2\right)\right]$$

式中 β_2——涂层的损耗因子；

E_2，E_1——涂层和底材的杨氏模量；

H_2，H_1——涂层和底材的厚度；

H_{12}——涂层和底材的面心距。

约束阻尼涂层（constrained damping coatings）是在阻尼层的表面再复加一层高模量刚性材料，振动时阻尼层不仅会产生延伸和弯曲阻尼，而且会产生剪切阻尼，从而显著提高体系的阻尼性能。约束阻尼层理论是凯温（Kerwin）于1959年提出的，该结构的损耗因子η遵从下式[91]：

$$\eta = \frac{\beta_2 xy}{1+(2+y)x+(1+y)(1+\beta_2^2)x^2}$$

式中 β_2——阻尼层损耗因子；

x，y——涂层的剪切参数和刚度参数。

实验证明，自由阻尼涂层、约束阻尼涂层减振降噪效果与结构因素的关系，符合上述理论推导。

约束阻尼涂层结构进一步发展，出现间隔约束阻尼涂层（spaced constrained damping coatings），如图6所示，进一步提高η。

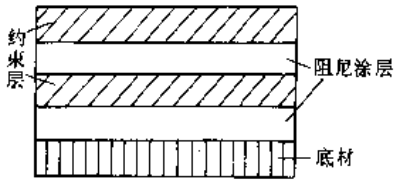


图6 约束阻尼涂层结构示意图

自由阻尼结构简单，施工方便，且有一定阻尼效果，中国现在主要采用这种结构的阻尼涂层，要求较高的减振降噪工程则采用约束阻尼结构。间隔约束阻尼结构，施工烦琐，其阻尼效果与约束阻尼结构相差不多，实用受到限制。

阻尼涂料除要求具备振动衰减性好、附着力强、施工性能好外，由于膜厚面积大，所以还要考虑单位面积重量、价格等问题。因此，基料可选用合成树脂，也可以用沥青与合成树脂配合，以降低价格，阻尼涂料中填料用量很大，一方面要考虑采用防振降噪效果好的物质，如鳞片状填料、硅砂等，同时还要考虑价格和增强涂膜力学性能，可配入有机纤维、无机纤维或体质颜料如碳酸钙、滑石粉等。

5.7.2. 应用实例

(1) 以沥青为主要成分的阻尼涂料 配方为：沥青与合成树脂总量中沥青占70%～90%；基料与填料总量中基料占20%～40%；硅砂在总量中占20%～45%。为了防止涂膜干燥龟裂、起泡，可加入鳞片状云母粉相配合。

(2) 较宽温度范围内有极好减振性能的涂料[93] 该

专利为约束阻尼结构的阻燃阻尼涂料，阻尼层由聚氨酯添加片状云母粉组成，约束层由高弹模量的环氧树脂、阻燃剂及助剂组成，阻尼层的损耗因子 $\eta \geqslant 0.65$，温域 −20～+60℃（频率=50Hz），当涂层/金属板=2时，其复合损耗因子为 0.1～0.14（−20～+60℃），氧指数≥35，该涂料常温固化，可厚涂（每道可涂 0.5～2mm），安全、无污染、附着力强，已用于多艘舰艇的减振降噪工程。

5.7.3. 发展趋势[93,94]

发展共混体系阻尼涂料，如沥青-橡胶、PVC-环氧、天然橡胶-丁腈橡胶、PVC-聚醋酸乙烯-丁腈橡胶等，并逐步由溶剂型向水性涂料发展。为提高共混物相容性，近10年发展了互穿聚合物网络（IPN）阻尼涂料。

中国主要采用热固性丙烯酸树脂、环氧-沥青等溶剂型阻尼涂料，最近进行了聚苯乙烯-聚丙烯酸酯水性涂料、聚氨酯-环氧树脂IPN阻尼涂料等研究。

5.8. 撞伤显示涂料

撞伤显示涂料又称“撞敏油漆”，这种涂料含有染料胶囊，把它涂在金属或复合材料外壳，当这些外壳受到撞击时，受撞部位的涂膜就会变色，从涂膜表面颜色变化深浅，可以衡量撞击的严重程度。便于无伤害评价结构损伤程度，此涂料用于飞机机翼和火箭助推器的外壳等。

6. 生物功能涂料

6.1. 船底防污涂料

船底防污涂料是一种专用于船底和海洋水下设施的功能性涂料。涂膜中含有毒料，能向海水中不断渗出，以防止海洋生物的附着孳生，借以保护船舶和海洋设施。

海洋中生长着许多动植物，对船舶和海洋水下设施能形成患害的，仅仅是其中的一部分，常见的有50多种，动物如藤壶、牡蛎、石灰虫、海鞘、苔藓虫、贻贝、海葵等；植物有海藻、海带、浒苔等。他们能牢固地附着在船底上，侵蚀船体，增加船只的重量，增加船壳的粗糙度，使航速显著下降，燃料消耗骤然增大，船只的使用寿命缩短，频繁进坞维修，在经济上和安全上造成严重的损失。

涂覆船底防污涂料是目前能采用的最方便有效防止海洋生物附生的方法。

6.1.1. 性能要求

船底防污涂料涂装于船底防锈涂膜之上，直接与海水接触，涂膜中的毒料，逐步向海水渗出，扩散到海水之中，使周围极薄的一层海水带有毒性，海洋生物无法接近船底，或即使接近了也很难存活很久。涂膜应有一定的渗水性、毒料应均匀、持续、持久地渗出。涂膜应很好地附着于船底防锈漆的涂膜之上，经海浪的冲溯，不起泡，不脱落。涂料的贮存稳定性，一般为一年，贮存期间其防污性能不应有所下降。

6.1.2. 分　类

防污涂料按其毒料渗出的机理，大致可分为溶解型、接触型、扩散型和自抛光型4类。

自抛光型船底防污涂料，是最近20年间推出的新品种，主要成膜物是由甲基丙烯酸三丁基锡和其他丙烯酸类单体聚合而成的有机锡高聚物，当这样的涂膜同海水接触时，高聚物中的锡离子，因水解而与海水中的钠离子进行了交换，使海水中带有锡离子而含毒，起到防污作用；同时，成膜物质在水解后因已转化成钠盐而成为水溶性树脂，当船舶在海水中行驶时，海水就把这部分水溶性树脂从涂膜上冲溯下来，露出了下面的新表面，起到了自我抛光的作用，故称为自抛光型。自抛光型防污涂料的涂膜与常规的防污涂料的涂膜相比，前者在海水冲溯下表面越来越光滑，而后者的涂膜在运行中，因涂膜中的毒料不断渗出，其表面的粗糙度，与日俱增。这一差别，使前者在提高航速，节省燃料等方面，显示了极大的优越性。而且因为有机锡高聚物，没有挥发性，较之使用氧化三丁基锡等毒料，减少了对人体的患害。对改善劳动保护有利。自抛光防污漆的寿命与涂膜的厚度成正比，干膜厚为200μm的涂膜，以平均每月消耗8μm计，其防污性可维持两年。

6.1.3. 组　成

船底防污漆是由成膜物质、颜料、溶剂和毒料组成。常用的毒料有氧化亚铜、氧化汞、铜粉、二氯苯三氯乙烷（DDT）和有机锡毒料。氧化亚铜具有凝固有机体内蛋白质的功效，对大部分海洋附着生物，有广谱的毒害性，是船底防污漆最常用的毒料。氧化汞常作辅助毒料与氧化亚铜合用，以增加毒效。但氧化汞能造成港口河水的汞污染，目前已较少用或不用。二氯苯三氯乙烷对防止藤壶幼虫的附着有特效，对其他海洋生物毒性不大，只用作氧化亚铜的辅助毒料。有机锡毒料，包括氟化三丁基锡（TBTF，简称 S_8），氧化双三丁基锡（TBTO，简称 S_{66}），氯化三苯基锡（TPTC，简称 S_3）等。这些有机锡毒料，对海洋生物毒害有广谱性，特别对防除藻类，效果显著。遇硫化物或硫酸盐不会结合而失效，其渗出率仅为氧化亚铜的1/10。涂装于轻金属结构表面，不会引起电化学腐蚀。可配各种色彩的防污漆。但有机锡的毒性很大，在生产或使用时，必需严格操作规程，加强劳动保护，防止中毒事故的发生。此外，环烷酸铜、油酸铜等铜皂，能起到增韧涂膜和增加防污性能的作用，也是经常使用的防污剂。

木船船底防污漆是专用于木质船只的涂料，木船停

泊于海航中会遭到船蛆的蛀蚀，木质船板被蛀蚀后，强度减弱，稍受风浪冲击，便有船毁人亡之虞。所以船蛆是木船最大的威胁。木船船底防污漆，以松香、煤焦沥青、铜皂作为漆基，氧化亚铜作为毒料，还加有氧化铁等颜料等组成。也有用氯化橡胶、氯乙烯/醋酸乙烯共聚体作为漆基的。

6.2. 防霉杀菌涂料

6.2.1. 防霉涂料

涂膜含有防霉剂，能抑制霉菌生长的涂料称防霉涂料。霉菌使许多材料、物品及环境装饰发生霉变、腐蚀和损坏，给人类的生活和生产造成很大的危害，因此防霉是人类向自然界进行斗争的重要内容之一。用防霉涂料防霉，方便、经济，效果显著，是一种较好的选择，因此发展迅速。中国已有防霉性能很好的产品出现，有些已形成系列化产品[95]。

(1) 分类与配制原理 按基料类型可分为有机型防霉涂料和无机型防霉涂料。

从霉菌生长的条件来看，防霉涂料必须具备良好的耐水性；由于霉菌会分泌酸、碱以及醛类等物质，防霉涂料还必须具备一定的耐化学品腐蚀性；为杜绝霉菌营养来源，防霉涂料所用树脂及添加剂应该不含营养物质，只有具备上述条件才能达到防霉的目的。在此基础上再加上防霉剂的杀菌作用，就从根本上达到防霉涂料的要求。

a. 树脂与助剂的选择 一般情况下，纤维素及油脂类等天然树脂较易生霉不宜选用，反之脲醛树脂、醋酸纤维素、聚丙烯酸酯、聚氯乙烯、氯化橡胶以及无机聚合物如钾水玻璃等不易生霉常被选用；颜料、填料也要注意其抗霉性（见表20）；增塑剂的抗霉性与其结构有关，如蓖麻油酸酯类、环二酸酯类、硬脂酸酯类容易生霉，而磷酸酯类、己二酸酯类、顺丁烯二酸酯类、邻苯二甲酸酯类、邻或对甲苯磺酰胺类等则不易生霉，己二酸酯类中，带有较多侧基的化合物还具有抑制霉菌生长的作用。

表20 颜填料的抗霉性

抗霉等级	颜料或填料名称
—	$K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 4ZnO \cdot 3H_2O$、$ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$、碳氮化铅
+	氧化锌
++	碳酸钙、耐晒黄、铝粉、铅白(碱式碳酸铅)
+++	甲苯胺红4R，酞青蓝
++++	炭黑、钛白、颜料红、铬黄G、钴青、氧化铁红、滑石粉、白土

注：—表示不生霉；++++表示全面生霉。

b. 防霉剂选择 防霉涂料在各种场所均有使用，应采用对人畜毒性较低的防霉剂。涂料中常使用的防霉剂的化学组成见表21。但在一般情况下，高效防霉剂对人畜都有一定毒性，而安全性好的防霉剂则防霉效果一般，同时各种防霉剂的特点和功效不同，为了使涂料防霉效果好（广谱、高效）、安全性好，最好采用多品种复配[96]。

表21 防霉剂的化学分类

类 别	防霉剂实例
卤代烯丙砜类	1-(二碘甲基硫酰)-4-甲苯
溴代炔丙基类	3-碘代-2-炔丙基丁基氨基甲酸酯
N-卤代烷硫基类	*N*,*N*-二甲基-*N'*-(氟代二甲硫基)-*N'*-苯基磺胺
苯甲噻唑类	2-(4-噻唑)苯甲噻唑
腈基类	2,3,5,6-四氯间苯二腈
吡啶类	四氯-4-甲基磺酰
8-羟基喹啉	8-羟基喹啉铜
苯并噻唑	2-(硫氰基甲硫基)噻唑
噻唑啉类	1,2-苯间噻唑啉-3-酮；2-正辛基-4-间噻唑啉-3-酮
有机锡类	三丁基锡氟化物
苯酚类	对氯间甲酚
三嗪和噻二嗪	环己烷1,3,5-三乙基-*S*-三嗪-3,5-二甲基-四羟基-1,3,5,2*H*噻二嗪
季铵盐类	四癸二甲苯胺氯化物
苯胺类	3,4,5-三溴水杨酰替苯胺
金刚烷类	1-(3-氯代烯丙基)-3,5,7-三叠氮-1-偶氮苯胺金刚烷氯化物
二硫代氨基甲酸酯类	四甲基氨荒酰亚磺酸
无机盐类	偏硼酸钡
溴代茚满酮类	2,2-二溴-1-茚满酮
其他化合物	苄基溴代乙酸酯

(2) 应用 防霉涂料主要用于电子、医药、食品等工业的无菌环境建筑装饰与保护。

采用多种防霉剂复配的水性防霉涂料[96]配方见表22。

表22 防霉涂料组成举例

原料名称	含量,%	说 明
氯乙烯-偏氯乙烯共聚乳液(含固量>40%)	40～50	基料
聚乙烯醇缩甲醛	3～10	增稠剂
钛白粉	8～16	颜料、填料
氧化锌	2～4	
偏硼酸钡	1～4	
立德粉	2～6	
轻质碳酸钙	2～8	
助剂	0.2～0.6	分散剂、消泡剂
复配防霉剂	0.78～1.25	5种防霉剂复配
水	17～26	

无机型防霉涂料[97]，以钾水玻璃为主要成膜物，具防霉和装饰双重效果。耐洗刷机洗刷大于 1000 次，防霉性（挂湿法）35 天为零级。

(3) 发展趋势　发展低毒和无毒防霉涂料是主要方向。其一是采用无毒防霉剂[98~100]；其二是将防霉结构以化学键与聚合物连接，合成具有杀菌作用的聚合物，发展结构型防霉涂料，但至今结构型防霉涂料未进入实用阶段。

6.2.2. 杀菌涂料

涂料中含有(对人畜)低毒性杀菌组分如含杀菌金属离子（Ag^+）等[101]，细菌接触即被杀灭。例如英国沃尔格拉兹（Wallglaze）公司经过 25 年努力研制出一种命名 Wallflax 杀菌涂料产品，既能防止细菌生长，又能杀灭已知的有害细菌，适于医院手术室、食品厂、制药厂等处应用[102]。

6.3. 杀虫涂料

杀虫涂料（另见 6.2.）是一种含有生物毒性药物的防护用涂料。按功能可分为两大类，一类是通过干膜表面渗析出杀虫药物毒杀与之接触的昆虫，将这种涂料涂装室内，可以防止蚊蝇、蟑螂等对人的干扰和危害；另一类是保护木材的杀虫涂料，这种涂料不仅在表面有杀虫效力，而且药物渗透到木材内部，能有效防止蛀虫对木质的蚀害，通常在这种涂料中还配用防腐剂，同时达到防止木材腐烂的效果。为了便于区别两种不同功能的杀虫涂料，前者称杀虫涂料，后者称木材保护涂料。中国 80 年代中期，这类功能涂料已受到重视，不断有研制、生产报道，有效期和杀虫效率均较高[103,104]。

6.3.1. 配制原理

(1) 杀虫涂料　一般是将杀虫剂溶解在溶剂中，再混入漆料中，当涂料涂布后，随着溶剂挥发，杀虫剂在涂膜表面析出，发挥杀虫效力，杀虫剂与树脂一般不完全混溶，存于涂膜中间的杀虫剂亦会逐渐迁移至干膜表面继续杀虫[105]。常用杀虫剂有：有机氯、有机锡、有机金属盐、有机磷、*N*-烷基氨基甲酸酯类，其中有机氯虽有很好的杀虫效果，但由于大多数产品在人体中的残留毒性较大，已被许多国家禁用，目前主要使用有机磷和除虫菊酯。

(2) 木材保护涂料　它与杀虫涂料不同，木材保护涂料必须具备以下 4 方面性能：(a) 装饰性；(b) 涂膜耐久性；(c) 兼具有防虫、防腐效力；(d) 对木材具有渗透性。

选用耐老化性好的树脂为基料，配制成低粘度、干燥速度慢、渗透力强的漆料，形成的涂膜薄，涂料既能渗透至木材内部又不影响木材的透气性（即一旦有水分浸入极易干燥）。例如采用自干型醇酸树脂或丙烯酸树脂为基料，配以蒸发速度慢的溶剂，同时加入杀虫剂和防腐剂。

6.3.2. 应用实例

长效杀虫涂料配方举例见表 23。

表 23　长效杀虫涂料

组　成	含量，%
硫代膦腈	5
D.P.V.P（有机磷化合物）	0.2
树脂	10.5
溶剂	84.3

含着色颜料的木材保护涂料见表 24。

表 24　含着色颜料的木材保护涂料

组　成		含量，%	
着色颜料（氧化铁）		5	5
醇酸树脂		50	50
添加剂（渗透剂、催干剂、防沉剂）		5.5	5.5
防虫剂（氯丹）		2	
防腐剂（五氯苯酚酯）		4	
矿油精		33.5	39.5
杀虫效力①	KT_{90}，h	24	∞
	LT_{90}，h	48	∞

① 杀虫涂料评价方法尚无统一规定。此处为自定方法，KT_{90}表示 90%供试害虫击倒时间；LT_{90}表示供试害虫 90%死亡时间。

杀虫涂料最大问题是杀虫效力与安全性的平衡。从毒性、气味全面考虑，杀虫剂目前选用除虫菊酯较多，寻找新的高效、低毒，有令人愉快气味的杀虫剂是研究方向之一，开发结构型杀虫涂料是方向之二。

6.4. 水产营养涂料

用以涂敷自然水产养殖场中的海底人工鱼礁和缆绳架的涂料称水产营养涂料，藉以给水产物提供营养物质。

水产营养涂料除含一般涂料的组成以外，还含有海藻、鱼类、贝壳类动植物幼体生长所必须的营养成分，而且这些营养物质能在海水中长时期适量析出，当海水中的细菌与之接触后便逐渐在涂层表面繁殖，从而使涂层附近海水营养度逐渐增加，吸引大批浮游生物，以此为饵料使鱼类、贝类集聚，海藻的种子和动物类的卵块在其表面附着生长，而海藻类和幼生动物的成长又为鱼类提供了良好的栖息环境，从而导出良性循环，获得稳定高产的水产品。

选用在水中微溶或溶胀的、对岩石、混凝土、钢材、合成纤维、橡胶等建造的人工鱼礁或缆绳有良好附着力的树脂作为涂料基料，同时配以适当颜料以吸引鱼群(鱼类不喜欢白色)，采用的颜料或填料不应含重金属，以免污染海产。另外，新制混凝土鱼礁会析出碱而影响周围环境，钢铁鱼礁生锈后影响海生物附着，在配制涂料时都须加以考虑。例如聚乙烯醇80份、聚丙烯酸20份混合配制成10%水溶液，每100份溶液中加蛋壳粉3份使之混合制成营养涂料(若将含锰、铜、钴、铁等矿物质与含硫酸铵、尿素、氨基酸等营养物质并用，营养效果更好)。

又如以氯化橡胶、松香、有机溶剂配制成清漆，加入适量蟹壳粉、木质素磺酸铵、尿素、鸡粪、鱼粉、油渣、磷肥等，配成水产营养涂料。

现有的水产营养涂料成本较高，效果还不理想，很多营养物质流失于海水中，不但浪费了营养物质，同时污染了海水。控制营养物质释放速度，降低成本，是水产营养涂料的研究方向。

7. 防辐射涂料

能吸收或消散辐射能(遮蔽X射线、γ射线)，对人或仪器起防护作用的涂料称防辐射涂料。防辐射涂料主要由聚合物和填料组成，其中填料的作用是主要的，它能吸收和消散辐射能量，聚合物主要起粘结作用。防辐射涂料的性能与所用颜料、胶粘剂品种有关，在选择填料时，由于金属原子吸收γ射线的能力随原子量的增加而增加，一般选用原子量大的金属如钛、锌、铅、铬等的化合物(主要是氧化物)作颜料，聚合物结构中含芳环有利于抗辐射性，如聚苯乙烯、环氧树脂、酚醛树脂、有机硅树脂、芳烃型聚氨酯等常被采用，水性环氧树脂的使用逐渐增多[106,107]。

为提高核反应堆装置所用涂料的耐久性、硬度等，现在多采用有机-无机复合涂层，如常用无机锌粉底漆加适当的有机或无机面漆，例如由硅酸钠锌粉底漆和环氧钛白面漆组成。

中国已有较多防辐射涂料品种应用于核工厂墙内壁、地板、反应堆外壳的内部支架等部位[108]。较先进的防辐射涂料对X、γ射线有良好的吸收作用[109]。

参考文献

[1] 郭秋平编译，涂料技术，(3)，46(1989)。
[2] 涂料简讯，(11)，11(1990)。
[3] 黄发荣、王雪秋、李世瑨，功能高分子学报，3(1)，1(1990)。
[4] 高恭、赵久宏，涂料工业，(5)，41(1990)。
[5] 寺内淑晃，色材協会誌，58(3)，158(1985)。
[6] 连宁等，涂料工业，(2)，9(1991)。
[7] 涂料工业，(1)，60(1990)。
[8] 涂料简讯，(4)，13(1990)。
[9] 涂料简讯，(2)，4(1991)；中国涂料信息，(2)，14(1991)。
[10] 涂料简讯，(2)，13(1991)。
[11] 涂料简讯，(11)，13(1990)。
[12] 涂料简讯，(1)，9(1991)。
[13] 公開特許公報 昭59—126453(1984)，佐伯周一等。
[14] 公開特許公報 昭59—152935(1984)，生川洋等。
[15] US 4517118(1985)，Stoetzer，S. R.
[16] 高南等，涂料工业，(6)，29(1984)。
[17] Santosusso，T. M.，*Radiat. curing*，11(3)，4(1984).
[18] DE—OS 3423908(1985)，Hanai，Kazuko et al..
[19] DE—OS 3423014(1985)，Mukai，Yasuo et al..
[20] J. A. 迪安主编，尚久方等译，《兰氏化学手册》，3-12～3-114页，科学出版社，北京，1991年。
[21] 陈玉玺，涂料工业，(5)，34(1990)。
[22] 涂料简讯，(10)，15(1990)。
[23] Martindill，M. G.，*J. Oil Colour Chem. Assoc.*，72(12)，485(1989).
[24] 石見雅之，塗装工学，24(10)，442(1989).
[25] DE—OS 3346915(1985)，Frick，Horst.
[26] JP—Kokai 90-185571(1990)，Nomura，Namasa.
[27] 涂料简讯，(19)，11(1988)；(24)，17(1989)。
[28] 匡金和，中国涂料，(2)，42(1988)。
[29] 武怀云，上海涂料，(4)，4(1988)；匡金和，中国涂料，(3)，46(1987)。
[30] 徐铭文，涂料工业，(6)，32(1991)。
[31] CN—GK 8510999(1986)，杨正民。
[32] 涂料简讯，(11)，9(1990)。
[33] 元田良孝等，塗装技術，(8)，77～118(1989).
[34] 公開特許公報 昭60—155267(1985)，牧正雄等。
[35] 赵金生等，涂料工业，(1)，10(1984)。
[36] 涂料工业，(6)，55(1985)。
[37] 公開特許公報 昭60—156771(1985)，近藤健也等。
[38] 万梅香等，宇航工艺材料，(4-5)，128(1989)。
[39] Zuo，F.，Angelopoulos，M. et al.，*Phys. Rev.*，(B36)，3475(1987).
[40] Raisbeck，G.，Aronson，J. R. et al.，*AD-AO*，99223(1981).
[41] 崔凤山，兵器知识，(3)，30(1987)。
[42] 高南，涂料工业，(4)，54(1986)。
[43] Krusinger，A. E.，*AD-A*，135843(1983).
[44] 战凤昌、李悦良等《专用涂料》，427页化学工业出版社，北京，1988年。
[45] 涂料简讯，(25)，9(1989)。
[46] 涂料简讯，(21)，20(1988)；(17)，16(1989)；涂料工业，(1)，59(1989)。
[47] EP—A 176251(1986)，Matsumoto，T. et al..
[48] 公開特許公報 昭60—260660(1985)，山崎肇等。
[49] 柴宗华，中国涂料，(2)，47(1989)。
[50] *Chemical Week*，(August 25)，55～59(1976).
[51] US 4581391(1986)，Baldwn，J. C. et al..
[52] 战凤昌，涂料技术，(4)，50(1989)。

[53] 沈镛元，涂料工业，(2)，25(1987)。
[54] 涂料简讯，(2)，9(1991)。
[55] Grover，S. S. et al.，*J. Colour Soc.*，**23**(1)，8(1984)。
[56] Hall，D. F.，*Prog. Astronaut. Aeronaut.*，(91)，215(1984)。
[57] 同[44]，429～431页。
[58] Zerlaut，G. A. et al.，*NASA-SP*-55，391(1965)。
[59] Diedrich，J. H. et al.，NASA—TN—D—3381(1966)。
[60] 《高层民用建筑设计防火规范》、《防火浸渍材料和建材用防火涂料标准》(ANSI/NFPA 703 1985)及《防火涂料防火性能分级标准》(ZBG 510001—4—85)。
[61] 覃文清、李风，涂料技术，(4)，7(1987)。
[62] 森井良一，平本光雄，色材協会誌，**52**(10)，580(1979)。
[63] 陈来申，涂料技术，(2)，45(1991)。
[64] Bailay，S.，*America Paint and Coatings J.*，**70**(26)，38(1985)。
[65] *Paint and Resin*，**54**(2)，24～25(1984)。
[66] Schüler，D.，*Farbe-Lack*，**91**(11)，1035(1985)。
[67] 邓裕朱，涂料技术，(3)，14(1991)。
[68] 同[44]，315页。
[69] 梁青，上海涂料，(3)，40(1987)。
[70] 刘秀芳，涂料工业，(4)，41(1984)。
[71] 王颖然，涂料工业，(6)，36(1991)。
[72] DE OS 3324241(1985)，Klinger，S.，
[73] 吉田元昭，船木正昭，太谷昇，表面，**19**(6)，330(1981)。
[74] 住宏夫，塗装と塗料，**11**(345)，43(1981)。
[75] US 4467073(1984)，Creasy，W. S.，
[76] 公開特許公報 昭57～151661(1982)，(菊水化学株式会社)。
[77] 魏宽文等，涂料工业，(5)，49(1991)。
[78] Murase，H. et al.，*FATIPEC-Kongr.* 1988，Ⅵ(19th)，203～225(1988)。
[79] Kazuhik，I.，*AD-A*，150466(1984)。
[80] 公開特許公報 昭64—294780(1989)，立石勝己等。
[81] 中国涂料信息，(7)，19(1987)。
[82] 中国涂料信息，(7)，14(1988)。
[83] Манцева，З. И.，Лакокрс. Матер. и их Примен.，(1)，38(1986)。
[84] RO 82564(1983)，Dopercu，M. et al.，
[85] JP—Kokai 69665(1980)，(Lion Corp. Shin-Etsu Chem. Industry Co.，Ltd.)。
[86] 涂料简讯，(1)，11(1990)。
[87] 矢敷雄一，塗装と塗料，(362)，53(1983)。
[88] JP—Kokai 82-200463(1982)，Canon，K. K.，
[89] 涂料工业，(6)，56(1986)。
[90] Oberst，H.，*Kunststoffe*，(46)，190(1956)。
[91] Kerwin，J.，*Acoustical Society of America*，**31**(7)，952(1959)。
[92] CN 1057849A，战凤昌、黄薇波、于杰。
[93] 尹玉玲等，涂料工业，(4)，33(1986)。
[94] 李玉玮等，涂料工业，(3)，6(1990)。
[95] 涂料简讯，(2)，6(1991)。
[96] 陈铨新等，涂料技术，(1)，3(1988)。
[97] 中国涂料信息，(9)，18(1987)。
[98] 岩尾実等，工業塗装，(72)，15(1985)。
[99] 公開特許公報 昭60—32863(1985)，井上鉄彦。
[100] 公開特許公報 昭60—23456(1985)，井上鉄彦。
[101] 公開特許公報 昭60—202162(1985)，野原三郎等。
[102] 涂料简讯，(21)，20(1988)。
[103] 张玲，涂料工业，(2)，24(1988)。
[104] 涂料工业，(1)，58(1986)；(4)，60(1986)；(6)，57(1988)；涂料简讯，(24)，8(1989)；中国涂料信息，(12)，16(1981)。
[105] Purohit，P. et al.，*Paintindia*，**35**(7)，30，(1985)。
[106] Guruviah，S. et al.，*Paintindia*，**33**(11)，15～18(1983)。
[107] 王彩霞，涂料工业，(3)，42(1989)。
[108] 涂料简讯，(23)，12(1989)。
[109] 涂料简讯，(12)，4(1990)。

基本参考文献

1. 桐生春雄、笠松宽著，胡宁先等编译，《特种涂料的制造与应用》，上海科技文献出版社，上海，1990年。
2. 高南等编著，《特种涂料》，上海科技出版社，上海，1984年。
3. 大薮榛昭等，塗装技術，**23**(10)(功能塗料专刊)，(1984)。
4. 清水俊明、狩野雅史，塗装工学，**24**(10)，410(1989)。
5. 水下啓吾等，色材協会誌，**58**(3)，135～198(1985)。
6. 安田一美，塗装と塗料，(452)，31(1989)。
7. 華園繁弥，工業塗装，(100)，31(1989)。
8. 姜英涛主编，《涂料工艺》第五分册，化学工业出版社，北京，1992年。

tuliao 4. jianzhu he jiayong tuliao

涂 料 4. 建筑和家用涂料 Coatings 4. Architectural and Household

洪啸吟 清华大学化学系
石玉梅 中国建筑科学研究院装修所

1. **概述** …… 543
2. **组成与主要原料** …… 544
2.1. 基料 …… 544
2.1.1. 有机基料 …… 544
2.1.2. 无机基料 …… 544
2.1.3. 复合基料 …… 544
2.2. 颜料 …… 545
2.2.1. 着色颜料 …… 545
2.2.2. 体质颜料 …… 545
2.3. 助剂 …… 545
3. **分类与主要品种** …… 546
3.1. 分类 …… 546
3.2. 主要品种 …… 546
3.2.1. 外墙涂料 …… 546
3.2.2. 内墙及顶棚饰面涂料 …… 547
3.2.3. 地面涂料 …… 549
3.2.4. 功能性建筑涂料 …… 549
3.3. 家用涂料的主要品种 …… 550
4. **建筑涂料标准** …… 551
5. **环境保护** …… 551
6. **经济概况** …… 551
参考文献 …… 551
基本参考文献 …… 552

1. 概 述

建筑涂料是指用于建筑物的保护与装饰的涂料。家用涂料则是供家庭装修房屋和家具用的涂料。家用涂料的主要品种也是建筑涂料的主要品种。只是为了便于使用，家用涂料包装较小，例如采用牙膏式或气溶胶罐包装。家用涂料要求价格便宜，涂刷方便，无难闻气味，易于清洗。建筑与家用涂料是相对于工业涂料而言的。它的一个重要特征是一般为自干涂料，烘干涂料一般不在建筑与家用涂料范围之内。建筑与家用涂料一般是由建筑承包商或家庭向涂料商店购买的，因此又可称为零卖涂料（retail coatings）或自用涂料（do-it-yourself）[1]。

建筑涂料的发展远早于工业涂料，原始人类洞窟中的岩画可以认为是用一种无机涂料描绘的。无机的建筑涂料比较简单，例如用消石灰或石灰与沙、土和水混合作为内外墙涂料，而消石灰吸收空气中的二氧化碳形成较牢固的碳酸钙结构。这种简单的涂料在中国已有悠久的历史，在水泥出现之前，它是最重要的无机涂料品种。就有机涂料而言，中国的生漆和桐油的使用可追溯到4000年以前。埃及也早已知道用阿拉伯胶、蛋白等来制备色漆。11世纪欧洲有关于用亚麻油制备油基漆的记录。17世纪含铅的油漆得到发展。20世纪20年代杜邦公司开始用硝基纤维素作为喷漆，它不仅是工业涂料的主要品种，同样也是建筑涂料和家用涂料的主要品种。30年代开始有了醇酸树脂漆，日后它便成了建筑涂料的主要品种。30年代后，由于高分子化学的发展，一些新的高品质的涂料相继在工业和建筑上得到应用，如丙烯酸涂料、不饱和聚酯以及聚氨酯、环氧树脂涂料等。对建筑涂料品种发展影响最大的应是乳胶漆的出现。在第二次世界大战中，合成乳胶受到重视，通过乳液聚合制备乳胶的技术得到了发展和应用，在此基础上发展起来的乳胶漆逐渐成为建筑涂料的主流。其原因是乳胶漆性能优良，它具有很好的透气性和耐久性，无味无毒，符合环境保护的要求。它逐渐取代醇酸漆成为建筑涂料的主体[2]。

建筑涂料的功能有装饰、保护、改进居住性及特种功能等[3]。装饰功能是通过对建筑物的美化使它的外观价

值得以提高。建筑涂料可以用不同的色彩、图案、质感、光泽来装饰建筑物，使各类建筑物更加显示出其雄伟、壮观。经建筑涂料涂装的建筑物与周围的环境协调配合，可起到美化环境的作用。保护功能是指保护建筑物不受环境影响和破坏，延长其使用寿命。不同种类的建筑物对保护功能的要求也各不相同。室内外涂装要求达到的指标差异也很大。居住性改进功能主要对室内涂装而言，如某些涂料可使室内的墙体具有吸音、隔音的效果；某些涂料可使室内墙体具有如丝如绸的质感，色彩清新淡雅，营造出温馨的家庭气氛；某些涂料易于擦洗，使墙面保持清洁，给使用者创造一个舒适的生活环境。特种功能是指某些特种涂料赋予建筑物以诸如防火、防水、防霉、杀虫等特殊功效。建筑涂料的各种功能所占的比重因使用日的不同而不尽相同，主要还是装饰和保护功能。

2. 组成与主要原料

和其他工业涂料一样，建筑与家用涂料有三个主要成分，即基料、颜填料、溶剂（或稀释剂）。基料通常称为成膜物或胶粘剂，它是涂料的主体，涂料依靠它在基材表面形成坚韧的涂膜。颜料具有遮盖、着色、增强、装饰和降低成本的作用，颜料又分为着色颜料和体质颜料两种，后者又称填料，在建筑涂料中除了一般颜填料外，还往往加入陶粒、沙粒等，这些粗粒子被称为骨料。溶剂或稀释剂是用来调节涂料的粘度，改善其使用性能，涂布后便逸入大气，不再留在涂膜内。除了上述三种成分外，涂料中还需加各种助剂，它们对涂料的品质具有重要作用[1,2]。

2.1. 基 料

如前所述成膜物是涂料的主体，没有成膜物参与或成膜物含量很少，便不可能制成真正意义上的涂料。例如用重钙（大白粉）加入少量聚乙烯醇或淀粉制成的白浆，不能认为是真正的涂料。成膜物对涂料和漆膜的性能起决定性作用，作为建筑和家用涂料的成膜物应能常温成膜，漆膜要具有耐水解性、耐候性，并且来源广、价格便宜。建筑涂料用基料可分为有机类和无机类及有机无机复合类几种类型。

2.1.1. 有机基料

（1）干性油、油基树脂基料和生漆 干性油如亚麻油、桐油、梓油、脱水蓖麻油等在催干剂作用下，可和空气中的氧气迅速发生反应，形成交联结构而成膜，因此干性油可以直接用于涂料。但为了增加固化速度，干性油一般要加以精制和熬炼，通过熬炼可使分子量增大，所得产品称聚合油或厚油。在厚油中加入催干剂后得到清油，清油是油基漆的基料，为了进一步改善涂膜性能和干燥速度，可在干性油中加入天然树脂如松香或其改性物，也可加入合成树脂如酚醛树脂、石油树脂等进行混合和加工，便得油基树脂漆的基料。生漆又称中国漆、大漆、土漆等，它是一种由漆树分泌的天然水乳胶，经精制后成为精制漆。生漆的主要成分为漆酚，在溶于其中的漆酶作用下，可和氧气作用而固化成膜。生漆作为基料可以直接用于涂料，也可和干性油等混合炼制或经化学改性后使用（见生漆）。

（2）溶剂型高分子聚合物 醇酸树脂是最重要的合成高分子聚合物，它是由植物油（或脂肪酸）、多元醇和苯酐为主要原料经缩聚而得到的一种聚酯。由于它含有不饱和脂肪酸，可以自干，也可以看做是一种大分子的“干性油”。醇酸树脂和油基树脂相比，干燥速度更快，漆膜性能更好，是一种价格适中的中档涂料的基料。丙烯酸树脂和聚氨酯树脂是性能更好的基料，用于高档涂料。作为建筑涂料用的丙烯酸酯基料通常是热塑性的，聚氨酯则是二罐装的或湿固化的。胺固化的环氧树脂具有特别好的附着力和防腐蚀能力，是作为底漆的最重要的基料，其他高分子聚合物基料还有硝基纤维素（用于硝基漆）、氯化橡胶、有机硅树脂等。

（3）水溶性树脂和水可稀释性树脂 水溶性树脂常用的有聚乙烯醇和聚乙烯醇缩甲醛。以它们作为基料的涂料对水敏感，不耐水冲刷和擦洗，是一种低档涂料。水可稀释性树脂是一种有机聚合物在水中的分散体。在醇酸树脂、丙烯酸树脂、聚酯或聚氨酯的高分子链上引入部分羧基，用胺中和后，可在水中“溶解”（实为分散），涂布后由于水分和胺的挥发后可得到不溶于水的漆膜，它也可通过交联剂（例如多价金属离子）形成坚韧的漆膜，水可稀释性树脂为基料的涂料是涂料发展的方向。

（4）聚合物乳胶 常用的有丙烯酸型乳胶，包括丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯共聚乳胶（纯丙乳胶）、丙烯酸酯和苯乙烯共聚乳胶（苯丙乳胶）、丙烯酸酯与醋酸乙烯共聚乳胶（乙丙乳胶）。醋酸乙烯型乳胶包括纯醋酸乙烯乳胶、醋酸乙烯与乙烯的共聚乳胶（EVA乳胶）、醋酸乙烯与叔碳酸乙烯酯共聚乳胶（醋叔乳胶）等。

2.1.2. 无机基料

主要以无机硅酸盐作为基料。

（1）水玻璃类 水玻璃学名硅酸钠，俗称泡花碱，是一种能溶于水的硅酸盐。建筑涂料中常用的为钾水玻璃及钠水玻璃，都为双组分反应固化型。

（2）硅溶胶 为无机高分子类，是硅酸的多分子聚合物的胶体溶液[3~8]。

2.1.3. 复合基料

硅溶胶和某些有机高分子聚合物混溶能固化成膜，这种涂膜兼具无机涂料和有机涂料的优点。既保持了无机涂料的硬度，又具有一定的柔性，且保持了有机涂料快

十、易施工的优点。常用的有硅溶胶-苯丙乳液、硅溶胶-乙丙乳液、硅溶胶-醋酸乙烯乳液、聚乙烯醇水玻璃等。

除以上混溶聚合物外，还有丙烯酸硅聚合树脂，该类成膜物具有优异的综合性能。

2.2. 颜　料

建筑涂料用颜料要求具有较好的着色力及遮盖力、较高的分散度、鲜明的色彩、较好的耐碱性及对光的稳定性(特别是用于外墙涂料的颜料)和一定程度的耐化学腐蚀性能等。

2.2.1. 着色颜料

(1) 白色　钛白（二氧化钛）、氧化锌、锌钡白（立德粉）。钛白又分为金红石型和锐钛型两种晶型，前者折射率高，耐光性强，稳定性好，主要用于外墙涂料。立德粉一般用于内墙。

(2) 黄色　氧化铁黄和耐晒黄（汉沙黄）。前者为无机颜料，具有优良的耐碱性及耐光性，遮盖力强，着色力好，是最常用的黄色颜料。后者为有机颜料，具有较好的耐光、耐热性。

(3) 红色　氧化铁红，简称铁红，有天然的及合成的两种。具有优良的遮盖力和着色力，耐碱耐光，是最常用的红色颜料。

(4) 蓝色　酞菁蓝和群青。前者为有机颜料，它耐光、耐碱，色彩鲜艳，性能全面，是常用的有机颜料。后者为无机颜料，由于着色力及遮盖力较弱，很少单独使用，常用来消除白涂料中的黄色，起“提蓝”的作用。

(5) 绿色　酞菁绿和铬绿。前者为有机颜料，性能与酞菁蓝相似，价格较贵，用量不大。后者为无机颜料，主要用于外墙涂料。

(6) 黑色　炭黑。建筑涂料用的炭黑是色素炭黑，又称着色炭黑，其着色力及遮盖力好，只作为调色用，一般用量较少。

2.2.2. 体质颜料

体质颜料又称填料，是低折射率的白色和无色颜料，其作用是使涂膜消光，改进涂料的流平性和降低成本。体质颜料的粒子比一般的着色颜料粒子大，而且吸油（水）性低，因而可大量配合使用。

(1) 碳酸钙　有天然的和人造的两种，前者称为重钙，后者称为轻钙。重钙又称大白粉、双飞粉和方解石粉，只是微观结构有所不同。重钙密度大，易沉淀，在涂料中不宜用量过大。轻钙密度小，颗粒细，有助于提高涂料的流平性及抗研磨性，是用量最大的填料品种。

(2) 滑石粉　可改善涂料的施工性、流平性，增强涂料强度及耐久性，是使用较多的填料品种。

(3) 硅灰石粉　能增加涂膜的封闭性能，有助于提高涂膜的耐磨性及耐久性，可替代部分钛白。

(4) 膨润土　主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3，分为钠基和钙基两种，建筑涂料大多使用前者。膨润土对颜料具有一定的分散作用，可改善水性涂料的悬浮性，增强稳定性。通常将其作为无机增稠剂使用。

(5) 云母粉　可减少涂膜的开裂倾向，提高涂膜的耐候性。

(6) 灰钙粉　氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙的混合体，是建筑涂料专用的填料，可提高涂膜的耐擦洗性及遮盖力。

(7) 凹凸棒土　简称棒土，它可提高涂料的耐擦洗性能，增加涂料的触变性能，通常作为水溶性内墙涂料的增稠剂。

2.3. 助　剂

助剂是建筑涂料中不可缺少的组成部分，其用量少，作用显著，可赋予涂料以特殊性能。助剂的品种很多，用途各异。

(1) 分散剂　它是有助于颜料二次粒子的解凝和分散的物质。常用的分散剂有六偏磷酸钠和三聚磷酸钾（钠）等聚磷酸盐、低分子量聚丙烯酸盐和苯乙烯顺丁烯二酸铵共聚物等有机高分子电解质。以有机和无机分散剂复合使用最为理想。

(2) 润湿剂　它能改进颜料粒子对水的可润湿性，有助于保持分散稳定的物质。通常选用非离子型表面活性剂。使用较多的有 OP-10、平平加等。

(3) 成膜剂　它主要用于乳胶涂料。由于乳胶涂料的主要成膜物质为各类乳胶，而每种乳胶都有相应的最低成膜温度，需用成膜助剂来调节其成膜状态，以保证涂膜的性能。常用的成膜剂有醇醚类、二元醇、Texanol 201 (2,2,4 三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯)。因其中的乙二醇醚剧毒，已逐步为丙二醇醚所取代。

(4) 消泡剂　它用来消除或抑制涂料在制造及使用过程中产生的泡沫。常用的品种有磷酸三丁酯、水性硅油、矿物油、辛醇等。选用消泡剂时应注意高效及持久两个特点。

(5) 增稠剂　它能明显提高涂料的表观粘度并赋予涂料以较好的流变性，防止涂料在贮存过程中产生沉淀和施工时出现流挂，以改进涂料施工性能，提高涂膜丰满度。增稠剂分为溶剂型涂料增稠剂和水性涂料增稠剂，后者主要有纤维素衍生物、聚丙烯酸盐及协合型增稠剂三类。

(6) 防霉剂　它能防止建筑涂料受微生物（霉菌和细菌）的侵袭而发霉变质。防霉剂的品种很多，选择时应注意高效、低毒或无毒，目前大多使用非汞型防霉剂，主要品种有取代芳烃类、杂环化合物、胺类化合物等类型。

3. 分类与主要品种

3.1. 分 类

建筑涂料的分类目前尚无统一规定，但是通常将其分为两大类，即室外用涂料和室内用涂料，或者将其分为室外用涂料、室内用涂料和高光泽磁漆三类。高光泽磁漆，主要以溶剂型磁漆为主，也将高光泽的乳胶漆包括在内，它主要用于门窗、木器家具、厨房和卫生间的装饰。

但是涂料种类很多，不同场合有不同的分类方法，见涂料 1. 综述。

3.2. 主要品种

家用涂料品种受到很多限制，如要求使用方便、施工简单易行、易清洗等等，品种比较少。这里仅介绍一些建筑涂料的重要品种。

3.2.1. 外墙涂料

(1) 外墙乳胶涂料 它是以合成树脂乳胶为基料，加入颜料浆及各种助剂配制而成的涂料。这种涂料有许多优点，它不污染环境，安全无毒，无火灾危险，施工方便，涂膜干燥快，并具有满意的透气性，可在新建的建筑物水泥砂浆墙面上涂刷。但乳胶漆需在高于4～5℃下施工。对已经粉化的墙面附着力很差，光泽低。外墙乳胶涂料通常仅指外墙薄型面层涂料。根据所用基料及与颜、填料的配比不同，可制成平光、半光及有光、高光等不同品种。因用于室外，应考虑耐水、耐碱、耐老化性以及抗粉化、抗污染等性能。外墙乳胶涂料的主要品种有苯丙乳胶涂料及纯丙乳胶涂料。前者所用基料为苯丙乳胶(苯乙烯丙烯酸酯共聚乳胶)，后者所用基料为纯丙乳胶(纯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的共聚乳胶)。除此之外，适用的树脂还有乙丙乳胶(醋酸乙烯丙烯酸酯共聚乳胶)、醋酸乙烯叔碳酸乙烯酯共聚乳胶和氯偏乳胶(氯乙烯偏氯乙烯共聚乳胶)。其中纯丙乳胶涂料和醋酸乙烯叔碳酸乙烯酯乳胶涂料是最为理想的外墙装饰涂料。它具有优异的耐候性、保光保色性及耐水、耐碱、抗污染性，使用寿命长。

(2) 溶剂型外墙涂料 溶剂型外墙涂料是以高分子合成树脂为主要成膜物质，以有机溶剂为稀释剂，加入颜料、填料及相关助剂，经研磨配制而成的薄型建筑涂料。与乳胶涂料相比，该类涂料突出的优点是光泽高、涂膜丰满度好、耐沾污性能好，具有较优异的综合性能。缺点是含大量有机溶剂，刺激味大，易污染环境，安全性差。涂膜的透气性也较差。因此该类涂料随着环保要求的提高，使用量渐趋下降。但是对于使用低毒性、低污染的有机溶剂为稀释剂的溶剂型外墙涂料，还是有较强的生命力。因为毕竟它能满足某些建筑物高光泽、高装饰性的要求，有时往往是水性涂料难以达到的。

a. 醇酸漆 它的涂刷性能好，可在低温下施工，对于墙面的清理要求不太严格。但醇酸漆的耐候性差，透气性和透湿性也较乳胶漆差。

b. 丙烯酸酯涂料 该种涂料是以丙烯酸酯的共聚物为基料制得的，具有优良的耐水、耐碱及耐老化性能，保光、保色性好，光泽高，装饰效果理想，且可在较低温度下施工，但价格较贵。如将丙烯酸树脂用其他树脂如丙烯酸聚氨酯、丙烯酸有机硅等进行改性，其性能会更加优异，适用范围更加广泛。

c. 聚氨酯类外墙涂料[5] 聚氨酯类外墙涂料是由聚氨酯树脂或聚氨酯与其他树脂(如丙烯酸聚氨酯)复合物为基料，制备得到的溶剂型外墙涂料。该类涂料由于涂膜坚硬、光泽、丰满、外观酷似瓷釉等特征，有“仿瓷涂料”、“瓷釉涂料”、“液体瓷”等美称。装饰效果出众，耐污染性好，特别适用于各种高层及高级建筑物的外装饰。该种涂料历久长新是一般普通外墙涂料难以达到的。其不足之处有三，一是双组分包装，现场施工，现场配料，较麻烦；二是对基材及施工的要求较严格，且在潮湿基材上不宜施工；三是涂料有刺激味，对人体健康不利，价格也较昂贵。

d. 氯化橡胶外墙涂料 氯化橡胶外墙涂料是以氯化橡胶为主要成膜物质，将其溶解于有机溶剂中，再拼入少量其他改性树脂，加入颜、填料及增塑剂等制备而成的。这是一种热塑性涂料，其特点是通过溶剂释放而干燥，干得快。可在－20～＋50℃的气温环境中施工。涂膜具有良好的耐久性、耐化学腐蚀性。由于含氯量高，涂膜具有防腐蚀气体、防霉、阻燃等特性，适用于沿海建筑物外墙装饰。氯化橡胶除用于配制外墙涂料外，还可用来配制路标涂料及地板涂料。

(3) 无机外墙涂料[7] 无机外墙涂料是以碱金属硅酸盐及硅溶胶为主要基料，加入颜料、填料及其他成膜材料及助剂等配制而成的一种水性涂料。无机建筑涂料与有机建筑涂料相比，最突出的优点是成膜温度低，粘结强度高，耐冻融，耐酸碱。该涂料在5℃以下便可成膜，有利于建筑外装饰工程的冬季施工。该涂料以水为分散介质，无毒、无味、不燃，对环境无污染。缺点是涂膜无光泽，丰满度和稳定性均较差。如能克服以上不足，并使涂膜外观进一步得到改善，它是较符合环保要求的水性涂料，主要适用于民用住宅及工业建筑的墙面装饰。无机外墙涂料所用胶粘剂(基料)通常可分为两类。

a. 碱金属硅酸盐类 以硅酸钾、硅酸钠或其混合物为胶粘剂，使用时加入相应的固化剂。

b. 硅溶胶类 以无机高分子硅溶胶为胶粘剂，加入适量其他辅助成膜材料。

(4) 砂壁状建筑涂料 砂壁状建筑涂料(真石漆)俗称彩砂涂料，是以丙烯酸酯共聚乳胶为胶粘剂，彩色

石英砂为骨料，外加多种助剂配制而成的水性厚质外墙涂料。彩砂涂料的特点是利用不同级配制成骨料及颜色多样等特点，可以使涂层形成不同层次，取得类似天然石材的丰富色彩及质感，而且该种涂料无毒、不燃、无溶剂污染，具有优良的耐光、保色性。由于耐污染性较差，使用受到一定限制。近几年出现的“真石漆”、“仿真石漆”的新型外墙装饰涂料，是砂壁状涂料的新品种。由于所用骨料级配更加合理，色彩更加丰富，造型更加逼真，施工方法更加细腻，应用范围更加广泛，从而受到建筑设计师及使用者的欢迎。真石漆不仅适用于外墙，还适用于室内装修、工艺美术、城市雕塑等。特别是用于改装室内方柱、圆柱、石膏罗马柱及天花板装饰上，其艺术效果几可乱真。

(5) 复层建筑涂料　复层建筑涂料也称浮雕涂料或喷塑涂料、凹凸花纹涂料。饰面由底涂层、主涂层、面涂层组成，主涂层通过喷涂，形成厚度为1～5mm的凹凸或平坦的花纹，具有立体质感。

复层建筑涂料是一种中高档建筑涂料，喷涂花纹可根据装饰要求任意选择，既可做成半圆面点状，也可压成扁平状；既可做成大型花纹，也可做成小碎花。该涂料无毒、无味、不污染环境、粘结力好，对墙体基层表面的轻微缺陷有较好的掩盖能力。面层涂料分为水乳型罩面和溶剂型罩面，前者常用丙烯酸乳胶涂料，后者常采用丙烯酸酯涂料或丙烯酸聚氨酯涂料。用溶剂型涂料罩面后不但有很好的光泽，还有良好的耐污染性能。

根据主涂层所用胶粘剂可将复层涂料分为以下几类：

a. 聚合物水泥系复层涂料　用混有聚合物分散剂的水泥作为粘结料。

b. 硅酸盐系复层涂料　用混有合成树脂乳胶、硅溶胶等作为粘结料。

c. 合成树脂乳胶系复层涂料　用合成树脂乳液作为粘结料。

d. 反应固化型合成树脂乳胶系复层涂料　用环氧树脂乳胶等为粘结料。

在以上四类中，以合成树脂乳胶复层涂料使用最为普遍。复层建筑涂料主要用于外墙装修，近几年也有将其用于内墙及顶棚的装修。装饰效果以小花型为主，显得典雅、华丽。

(6) 弹性外墙涂料　弹性外墙涂料是以弹性乳胶为主要基料（单独使用或复合使用），加入颜料、填料、功能性填料及各种助剂制成。弹性涂料的涂膜具有弹性，当基层出现宽度为2mm以下的微小裂纹时，涂膜不随之开裂，保证了对基层的保护功能和装饰功能。这是一种以装饰性和动防水性为主要功能的涂料。其优异的性能是其他刚性建筑涂料所不能达到的。弹性建筑涂料具有良好的粘结性和耐老化耐候性，并具有适应建筑物位移及龟裂的龟裂适应性，即可发挥动防水功能。该类涂料发展较快，其应用面逐年扩大。目前已有用特殊工艺制备的弹性丙烯酸乳胶、硅橡胶乳胶出售，为弹性涂料的发展提供了基础。

3.2.2. 内墙及顶棚饰面涂料

(1) 合成树脂乳胶内墙涂料　合成树脂乳胶内墙涂料是以合成树脂乳液为基料，以水为分散介质，加入颜料、填料及相关助剂制备而成的薄型内墙涂料。合成树脂乳胶内墙涂料由于以水为溶剂，无火灾危险，不污染环境，施工方便，干燥迅速，是一种理想的室内装饰涂料。该涂料以其涂膜高雅、色彩清新及无毒、无味的特点，在众多的装饰涂料品种中占有重要地位，是今后发展建筑内墙涂料的方向。由于对耐水性要求不高，合成树脂乳胶内墙涂料主要以聚醋酸乙烯类乳胶涂料为主。适用的基料有聚醋酸乙烯乳胶、EVA乳胶（乙烯与醋酸乙烯共聚物）、乙丙乳胶（醋酸乙烯与丙烯酸酯共聚物）。根据所用基料树脂的不同，可配制不同档次、不同光泽的产品。室内用涂料不宜光泽太强，一般为无光、哑光、半光。哑光型高级内墙用乳胶漆主要以醋丙乳液和纯丙乳液为基料，使用高档颜料及超细填料，再配以多种助剂，经过精心加工制成。这种涂料为哑光，其涂膜光滑细腻无刷痕，色调柔和呈丝质，手感好，使居室形成一种高雅温馨的氛围。

乙丙乳胶涂料，苯丙、纯丙及叔丙乳胶涂料都具有优良的耐水、耐碱、耐擦洗性，也可用于耐水性要求较高的厨房和卫生间墙面及顶棚。在这些场所使用时，一定要与耐水性好的腻子配套使用，才能获得满意的装饰效果。否则，即使涂料性能好，腻子不耐水，也易发生涂膜起泡、开裂、脱落等现象。

(2) 水溶性内墙涂料　水溶性内墙涂料是以水溶性树脂为基料，加入填料、颜料及相关助剂，经过混合研磨而制成的。水溶性内墙涂料的特点是成本低廉，具有一定的装饰效果，可用于一般民用建筑室内墙面装饰。该类涂料所用胶粘剂主要为聚乙烯醇、聚乙烯醇缩甲醛（107胶）、水玻璃及其在此基础上进行各种改性的水溶性树脂。颜料使用较少，填料使用较多，包括使用一些膨润土、灰钙粉等活性填料，因而涂膜只具有一定的遮盖力，耐湿擦洗性较差，属低档涂料。

所谓水性仿瓷涂料[15]，实际上仍以聚乙烯醇为主要胶粘剂或在此基础上进行改性，不使用颜料，使用较多填料，也属于水溶性内墙涂料的范畴。其外观为膏状，通过批刮的方法进行施工，最后再进行抛光，可得到坚硬、光滑、细腻、酷似瓷面的涂层。耐水、耐碱、耐擦洗性也都较水溶性内墙涂料有所提高。

(3) 多彩花纹内墙涂料　多彩花纹内墙涂料是一种用液状或胶体状的两种或多种颜色的粒子制成的悬浮

体。其构成原理是由不相混溶的两相组成。其中的一相为分散相，另一相为连续相（分散介质）。分散相即为着色粒子，以大小为肉眼可见的液滴分散在连续相中，在含有稳定剂的分散介质中均匀地悬浮着，并在其中呈稳定状态。在涂装时，通过一次喷涂即可形成如同在分散介质中悬浮的状态一样，形成每一个粒子都独立的多色花纹，干燥后互相凝结起来，成为结实的多彩涂膜。目前市场上的品种主要为O/W型和W/W型（水包油型和水包水型）两种。

多彩涂料的色彩繁多，造型新颖，立体感强，具有独特的装饰效果。其涂层一气呵成，无接缝，具有优异的耐水、耐碱及满意的透气性。其装饰效果兼具涂料和壁纸饰面的长处。

a. O/W型多彩花纹涂料　O/W型多彩花纹涂料是几种类型中最具贮存稳定性且应用广泛的产品。其分散相为有机溶剂型磁漆，分散介质为含有保护胶的水溶液。有机溶剂型磁漆所用树脂采用最多最普遍的是硝化纤维素，最有发展前途的是丙烯酸树脂。硝化纤维素俗称硝化棉，而单独使用硝化棉制得的基料光泽度及附着力差，不挥发物含量过低，不能满足技术要求，往往加入一些其他树脂进行改性。常用的改性树脂为松香树脂。以硝化棉为主体树脂的O/W型多彩涂料由于在溶解树脂时要使用多种有机溶剂，在生产操作及施工应用时对人体健康不利，并对环境造成污染。还存在涂膜修补困难、易燃、不安全等问题。

b. W/W型多彩花纹涂料　W/W型多彩涂料也是由分散介质和分散相两部分组成。与O/W型多彩涂料不同的是两部分均为水性体系，因而该种类型涂料的技术难度较大。要使分散相和分散介质互不相溶，或只有很少程度的互溶或混溶，必须解决好该类涂料的不溶体系。不溶体系有许多种，采用较广泛的为纤维素醚/无机盐体系。作为成膜物可使用各类合成树脂乳胶。分散介质是乳胶涂料或含有保护胶体的水溶液。W/W型多彩花纹涂料无毒、无味，克服了O/W型多彩涂料使用较多有机溶剂的缺点，属水性环保涂料。该种涂料略有光泽，属哑光类型，彩色粒子为无定型，有大理石、花岗岩的质感。但涂膜的性能与O/W型多彩涂料相比，有一定的差距。需要罩光才能达到耐水、耐碱及耐擦洗性的内墙涂料要求。

(4) 云彩（幻彩）花纹饰面涂料　云彩花纹饰面涂料又称幻彩、梦幻涂料。该种涂料是用特种方法制备的特种树脂与专门的有机、无机颜料复合而成的高档水性内墙装饰涂料。主要通过施工人员的想象进行创造性、艺术性的施工，获得梦幻般、写意式的装饰效果。该涂料所用合成树脂乳胶要具有优异的抗回粘性，一般聚合工艺合成的乳胶难以达到要求。除此之外，还要求树脂具有良好的触变性及适度光泽。云彩涂料要使用特殊的珠光颜料才能使涂膜具有梦幻般的感觉。由于其装饰效果主要是通过种种施工手段来获得的，因此必须加入相应的助剂来满足不同施工方式的要求，其中较为重要且用量最大的是保湿剂、增稠剂。

云彩涂料为水性内墙涂料，无毒、无味、不燃，且略有花香，对环境无污染，属三无绿色产品，贮存、运输、使用的安全性好。涂膜光滑、细腻，具有优良的耐水、耐碱、耐擦洗性。其装饰效果可通过不同施工手法来体现，装饰图案变幻多姿，造型丰富，色彩艳丽，意境朦胧，有如云雾、大理石。是继多彩涂料之后，又一种兼具壁纸和涂料长处的建筑涂料新品种。

(5) 绒面及植绒涂料

a. 绒面涂料　绒面涂料是指其涂膜能使人感受到如同织物、绒皮一样的柔和光泽，手感柔软如绒面，质感犹如麂皮、天鹅绒等，而实际上，涂膜中无纤维绒毛，是近几年出现的涂料新品种。绒面涂料主要是由着色树脂微球（或称彩色聚合物微球，俗称绒毛粉）、基料树脂、溶剂和助剂组成。其特点是用着色树脂微球着色。着色树脂微球种类很多，主要有聚氨酯微球、丙烯酸微球、氟树脂微球、聚氯乙烯微球、聚烯烃微球等。绒面涂料所用的基料树脂一般采用软质树脂，能赋予涂膜以柔软性，而且能提高涂膜表面的耐擦伤性。作为基料树脂有溶剂型的、水性的、紫外线固化型的，建筑涂料用的多是各种水性树脂。因聚氯乙烯微球价格便宜，着色和粒度调节容易，但其耐溶剂性差，故只能用在乳胶涂料中，用于建筑涂料的主要为该种类型。也适用于电子产品、光学仪器、汽车工业等。

b. 植绒涂料　植绒涂料是将纤维绒毛通过静电植绒技术形成的饰面涂料。植绒后的墙面色彩鲜艳，手感柔和，华贵古朴，具有吸音、保暖及防潮性。该种涂料适宜于室内局部装璜或用于有特殊要求的环境中。植绒涂料是由胶粘剂与纤维绒毛及相关助剂组成的。所用胶粘剂大多为乳胶，可用的有聚丙烯酸酯乳胶、聚醋酸乙烯酯乳胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶等。其中常采用的是含有自交联单体的聚丙烯酸酯乳胶，因其耐水性、耐洗涤性优良。除共聚物树脂外，还需加入相关助剂及其他添加剂。植绒涂料中的纤维可为粘胶丝、尼龙、涤纶、丙烯酸等多种纤维，利用高压静电感应原理进行静电植绒。其质量优劣取决于植绒设备、工艺及原料，其中原料特别是绒毛是决定性因素。

(6) 毛面顶棚涂料　毛面顶棚涂料的涂膜，花纹凹凸起伏较大，具有毛面质感。该涂料是以聚醋酸乙烯乳胶或EVA乳胶、改性聚乙烯醇缩甲醛等为基料，以云母粉、膨润土、珍珠岩、聚苯乙烯球等轻质材料作骨料，配以颜、填料及相关助剂制成。因用于顶棚，主要突出装饰性能，对相对物理性能要求较低。该类涂料对凹凸不平或麻面等缺陷及较粗糙的表面有一定的覆盖能力，还具有一定的吸音效果。

3.2.3. 地面涂料

地面涂料主要应用于有特殊要求的工矿企业的建筑物中。

(1) 聚合物水泥地面涂料　该类涂料是一种以高分子聚合物与水泥组成有机、无机复合的水性凝胶材料。其中高分子聚合物可采用聚乙烯醇缩甲醛乳胶、聚醋酸乙烯乳胶、聚苯乙烯丙烯酸酯乳胶、氯乙烯偏二氯乙烯共聚乳胶等。涂料中的其他组分为颜料、填料及相关助剂。由于加入了高分子聚合物，其抗拉强度、冲击强度、耐磨性等均较纯水泥地面涂层有所提高，而且可以解决普通水泥地面易于起砂、开裂等缺点。聚合物水泥地面涂料由于以水为溶剂，无毒、无味、不燃，加入各色颜料后，其色彩鲜艳，颇具装饰性。如在表面进行罩面处理或涂上地板蜡，外观更加美观光洁。该种涂料施工方便，价格便宜，经久耐用，易于保养，适用于民用建筑及一般工业厂房的地面。但这种涂料是以水泥为主，其光洁度、色彩、耐污染性、耐久性都有一定限度，属较低档的通用型地面涂料。

(2) 环氧树脂地面涂料　环氧地面涂料是以环氧树脂为主要成分的双组分常温固化涂料。涂层由腻子、底漆、中层漆、面漆及罩光漆组成。大都是由清漆甲料、乙料、填料及稀释剂以不同比例配制而成的。清漆甲料以环氧树脂为主要成膜物，乙料是以改性胺类为主体的固化剂。环氧树脂反应时无副产物，体积收缩很小，能和基层很好浸润，粘结力强。环氧地面涂料是一种多功能的地面涂料，质硬、耐磨，有优异的耐化学腐蚀性，耐水、耐热、耐久、抗冲击。家庭居室装修较少使用，广泛用于建筑工程中要求防尘、耐酸碱、耐有机溶剂、耐腐蚀的环境中。但该种涂料固化时间较长，低温固化性较差。

(3) 聚氨酯弹性地面涂料　聚氨酯弹性地面涂料是由双组分常温固化的聚氨酯组成的，即由聚氨酯预聚物(常称甲料)及固化剂、颜料、填料及助剂的混合物(常称乙料)两部分组成。施工时按一定的比例，将甲、乙两种材料充分混匀，涂刷于地面上，经化学反应自然固化，便成为具有弹性的色彩地面。聚氨基甲酸酯具有许多优异的性能，用其配制而成的地面涂料的特点是涂膜坚韧而富有弹性，不会因基层产生微小裂缝而随之开裂，粘结强度高，还具有较高的耐磨耗性及较好的耐油、耐水、耐酸碱等性能，而且装饰效果美观舒适，是一种理想的地面涂料。应用较广，既能作会议室等公共场所的弹性地面，又能作要求耐磨、耐油、耐腐蚀的工业厂房地面，还可作地下室、卫生间的防水装饰地面。

3.2.4. 功能性建筑涂料

凡能赋予建筑物以某些特殊功能，如防火、防水、防霉、杀虫、防结露等的涂料，称为功能性建筑涂料。

(1) 防霉涂料　防霉涂料是一种能防止或减少霉菌的生长使墙体不发生霉变的涂料，多用于有特殊要求的环境中。微生物的生长和繁殖需要适宜的温度、湿度及营养源。而在建筑涂料中，以水性建筑涂料为主体，成膜物大多为水溶性高分子或各类合成树脂乳胶，增稠剂大多使用纤维素类、聚丙烯酸盐类或乳胶类等水溶性或水乳化物质，这些都是细菌的营养源。在一定的条件下，极易滋生霉菌和细菌，导致涂料腐败，涂膜长霉，完全丧失涂料应有的装饰保护作用。防霉涂料的组成主要有成膜物质、颜料、填料、防霉剂及相关助剂。所用原料都要按是否易霉变的原则进行选择。要求防霉剂对霉菌、细菌等微生物具有广谱的持久的高效杀灭或抑制能力，对人体无毒或低毒，与涂料中的各种组分不发生化学反应并能很好地混溶，价格应相对低廉，货源充足。防霉涂料的涂膜除应具备优异的防霉效果外，还应具有很好的物化性能，以适应经常擦洗的需要。防霉涂料分有机防霉涂料和无机防霉涂料，以水性涂料为主。在有机防霉涂料中以氯偏乳胶为成膜物的防霉涂料较为理想。防霉涂料主要应用于急需解决防霉问题的轻工、食品厂及医院、制药室等场所。

(2) 杀虫涂料　杀虫涂料是能杀灭蚊虫、苍蝇等有害昆虫的涂料。该类涂料品种不多，一般是在溶剂型涂料中加入一种接触性或熏杀性杀虫剂构成。传统的杀虫涂料杀虫效果并不理想，杀虫药剂性能低，且寿命短，起不到应有的作用，而且对人体有害。新型的杀虫涂料是一种水乳胶涂料，其杀虫机理不是气味熏杀，而是通过接触杀虫。这种涂料涂刷以后，在涂膜干燥前，杀虫药剂便会结晶析出，均匀地分布在涂膜的表面，在涂膜干燥后，都在涂膜表面凸起。这些结晶体对脂肪敏感，当昆虫落在上面时，它们遇到害虫轻微脂肪质的脚就会溶解，从而刺激害虫的神经系统使其瘫痪，进而死亡。该种涂料为水性，无毒安全，对人体及家畜均无副作用，保护性能好，药效高且持久。而且可以作成无光、哑光、有光等多种品种，具有满意的装饰性能。适用于家庭住宅、公寓、医院或有特殊要求的环境中。

(3) 防火涂料　防火涂料是功能性建筑涂料中的重要品种。名为防火实为阻燃，其作用是涂覆于易燃物体表面，用以降低物体表面的燃烧性，阻滞火焰的迅速蔓延，从而增加物体的自身保护和耐火能力。防火涂料没有固定统一的分类方法，根据组成机理可分为有机型和无机型；根据使用目的可分为饰面型和厚浆型；根据防火机能可分为膨胀型和非膨胀型。使用最后一种分类方法较为普遍。另见涂料　3. 功能涂料。

(4) 防水涂料　防水涂料和防水材料、密封材料构成主要建筑防水材料，在建筑防水中占有一定的比重。为了区别于另外两种防水材料，防水涂料有时也称为涂膜防水材料。主要用于不规则形状的屋面和管道较多相互

交叉的地下室、卫生间，可涂于其他防水层上作为保护层，以有利于旧屋面及厕所、浴室的维修。防水涂料的品种很多，其中档次较高的有聚氨酯防水涂料、弹性丙烯酸橡胶防水涂料。属于较普遍的有乳胶改性（包括各种乳胶，如乙丙、丁苯、氯丁、丁基等均可为改性剂）的乳化沥青涂料。

a. 聚氨酯防水涂料 聚氨酯防水涂料是双组分型的，分为不含煤焦油和含煤焦油两种。前者是由含有端异氰酸酯基的聚氨酯预聚物（称甲组分）与含有多羟基的固化剂、增韧剂、填充剂及稀释剂等（称乙组分）配成。甲、乙组分按一定比例混合均匀，形成常温反应固化型粘稠状物质，涂布固化后形成柔软、耐水、抗裂及富有弹性的整体防水涂层。后者以带有异氰酸基的化合物作为主剂和煤焦油为填料的固化剂构成双组分高分子涂膜防水材料。聚氨酯防水涂料具有延伸性大，粘结力强，对一定程度范围内的基层裂缝有较强的适应性，耐候、耐腐、综合性能好等特点，并且是冷施工作业，施工方便，易维修。适用于一般工业与民用建筑的屋面、地下室、厕所浴室、游泳池、污水池等的防水。

b. 弹性丙烯酸防水涂料 弹性丙烯酸防水涂料是由弹性丙烯酸酯系合成乳胶加颜料、填料及各种助剂制成，其中所用的弹性乳胶为自交联型纯丙系乳胶。这种涂料的涂膜具有“即时复原”的弹性和优良的伸长率，使砂浆层免于破裂或起皱。这种涂料无毒、无味，可用在中高档建筑屋面及墙体特殊部位，既有防水性又有装饰性。在防水涂料中，还有一种以丙烯酸酯与有机硅单体共聚树脂溶液为主的新型涂料，既可做成透明的也可做成多种色彩的，兼具防水、装饰的功能，其粘结强度高，光泽好，耐老化性、耐污染性优异，是很有发展前途的多功能防水装饰涂料。

c. 氯丁橡胶系防水涂料 氯丁橡胶系防水涂料是以氯丁橡胶为主要原料，加入其他辅料及填充剂等材料加工合成的。其主要品种是以氯丁橡胶和沥青为基料的氯丁胶乳沥青防水涂料，它兼有橡胶和沥青的双重优点，它防水、抗渗、耐老化、无毒、不燃，且冷作业施工，操作方便。

d. 乳化沥青防水涂料 该类涂料大多是以乳化石油沥青为基料的水性沥青基防水涂料，可分为薄质和厚质防水涂料两大类。

(a) 乳化沥青薄质防水涂料 其组成除用化学乳化剂配制的乳化沥青为基料外，还掺有氯丁乳胶或再生胶等橡胶水分散体。根据采用的乳胶剂不同，又可分为氯丁胶乳沥青、水乳性再生胶沥青、乳化沥青等。水性沥青基薄质防水涂料常温时为液体，具有流平性。

(b) 乳化沥青厚质防水涂料 其组成除用矿物胶体乳化剂配制的乳化沥青为基料外，还掺有石棉纤维或其他无机矿物填料。按照矿物乳化剂的不同又可分为水性石棉沥青防水涂料、膨润土沥青乳胶防水涂料、石灰乳化沥青防水涂料等。水性沥青基厚质防水涂料常温时为膏状体或粘稠体，不具流平性。

3.3. 家用涂料的主要品种

家用涂料与建筑涂料的许多品种是互相交错的，很难明确界定。

目前，家用涂料包括油脂类、天然树脂类、酚醛树脂类、醇酸树脂类等大类中的清漆、各色调色漆和磁漆等品种，也包括丙烯酸酯、聚氨酯、硝基漆等个别品种。具有代表性的有酚醛树脂漆、醇酸树脂漆、单组分聚氨酯醇酸树脂漆和气溶胶涂料等。

酚醛树脂漆是以松香改性酚醛树脂、干性植物油等经熬炼制成基料，再加入颜料、填料、助剂、有机溶剂研磨而制成。这种漆刷涂、喷涂均可，干燥快，成膜以后，涂膜坚硬，附着力强，光泽好。根据其植物油含量的多寡，分为长油、中油、短油等品种。一般长油的可用于室外，短油的只适用于室内。由于性能好，价格低廉，颇受用户欢迎。

醇酸树脂漆是以多元酸（如苯二甲酸酐）、多元醇（如甘油、乙二醇、季戊四醇）和干性植物油经加工制成的合成树脂为基料，再加入有机溶剂、催干剂、颜料、填料等配制而成的涂料。中油度或长油度的醇酸树脂漆，其干性、光泽、硬度、附着力、柔韧、保光、耐久等性能均较优异，价格又都低于其他合成树脂所制成的涂料，故广泛进入家庭涂装领域。

聚氨酯醇酸树脂漆是一种比较新颖的家用涂料，属于聚氨酯单组分涂料，其基料是用干性植物油先与多元醇进行酯交换（醇解），再与二异氰酸酯和苯酐分别进行反应而制得的。用这种基料，可以配制成清漆或色漆。涂料是依靠油脂中的不饱和双键，借助于钴、铅、锰等催干剂的作用，经空气氧化而固化成膜。涂膜兼具醇酸漆与聚氨酯漆两者的优点，干性好，硬度高。因为是单罐装，使用又很方便，符合家庭应用的要求，其发展潜力很大。

气溶胶涂料又称罐喷涂料。这是将涂料和气体喷射剂（三氯氟甲烷或二氯氟甲烷，即氟利昂）一起装入小型金属罐中制成的气溶胶。常用的涂料有短油醇酸涂料、各种纤维素（醋酸、丁酸纤维素）、丙烯酸酯涂料等。罐内保持一定的气压，罐的顶部装有手按式小阀门作涂料喷出口，罐内还带有数粒小钢球。使用时，先将罐子使劲摇晃，靠小钢球在罐内振荡，将涂料与气体喷射剂充分混和，然后按下阀门，让涂料随气体喷射剂一起喷出，涂布于物体表面。罐内的涂料用完后，空罐即可扔掉，非常方便，适于家庭日用品和车辆的涂装修补等。但因氟利昂对大气臭氧层有破坏作用，气体喷射剂还有待于进一步开发换代。

4. 建筑涂料标准

中国的建筑涂料标准有：

（1）合成树脂乳胶内墙涂料　GB 9756—88。

（2）合成树脂乳胶外墙涂料　GB 9755—88。

（3）合成树脂乳胶砂壁状建筑涂料　GB 9153—88。

（4）复层建筑涂料　GB 9779—88。

（5）溶剂型外墙涂料　GB 9757　88。

（6）外墙无机建筑涂料　GB 10222—88。

（7）饰面型防火涂料通用技术条件　GB 12441—90。

（8）水溶性内墙涂料　JC/T 423—91。

（9）多彩内墙涂料　JG/T 3003—93。

（10）水泥地板用漆　HG/T 2004—91。

5. 环境保护

建筑涂料以它的色彩鲜艳、花色品种多、质轻施工方便、易于翻新、工效高、成本低等优势，在众多建筑装饰装修材料中占有重要地位。用涂料装修建筑物内外越来越被人们所重视。建筑涂料与环境的关系越来越密切。建筑涂料质量的好坏会对环境产生重大的影响，如使用低质量的建筑涂料，不久墙体涂层便会出现起泡、脱落、发花等问题，使整个建筑物显得破旧，不但起不到美化环境的作用，还破坏了环境的自然美。另外，在建筑涂料的制造及使用过程中，如果使用某些有毒、有害或易燃的物质，如含汞防霉剂、含苯类溶剂等，在涂料的施工及干燥过程中会散发出有刺激的气体，污染环境，损害人们的身体健康。使用高质量的水性建筑涂料及低毒、低污染的溶剂型涂料，是今后的发展方向，既保证了建筑涂料的装饰和保护功能，又减少了污染，美化了环境。建筑涂料在使用过程中，随着时间的推移会逐渐老化，没有经久不变的涂料。随着使用寿命的结束，及时进行维修，会使墙体涂层永远保持清洁的外观，同时也净化了环境。

为保护环境，防止破坏生态，提高人们的环保意识，世界各国先后制订了环境标志。中国于1993年10月也公布了环境标志。在第一批环境标志产品技术要求中包括了水性涂料，从而开始了建筑涂料实施环境标志的时代，具有重要意义。它向人们表明，在激烈的市场产品竞争中，除了重视产品的质量性能、外观设计、服务宣传等因素外，环境保护也是一个必不可少的重要因素。这极大地鼓舞了建筑涂料生产企业选择对环境有益的新技术、新工艺、新产品的积极性，主动淘汰那些耗能高、耗资源、污染严重的产品。

6. 经济概况

建筑涂料行业是涉及到建材、化工、建工等部门的新行业。建筑涂料作为涂料工业中的主要类别，越来越成为代表一个国家国民经济、生活水平的重要标志。在经济发达的国家，建筑涂料是涂料工业中产量最大的品种。如美国建筑涂料占涂料总消费量的50%以上[8]，1992年生产量达2131ML；日本建筑涂料占30%以上，1992年生产量达491.8kt；西欧建筑涂料占39%。近几年仍有不断上涨的趋势，亚太地区发展尤为迅速。在美国80%的建筑物外墙用涂料装饰，住宅小区的别墅基本上以涂料装饰为主。在法国、瑞士等国家，80%的外墙使用涂料装饰，意大利、西班牙等地中海沿岸国家66%的外墙用涂料装饰。在工业发达国家，建筑涂料的人均消费量在4kg/a以上。

在中国建筑涂料占涂料消费总量的24%，人均消费量0.42kg/a。中国建筑涂料生产厂家已发展到近2000家，大多为年产1～3kt的中小型企业。建筑涂料的产量已由1987年的250kt左右发展到现在的500kt/a[9]。建筑涂料产品结构仍以聚乙烯醇系列有机类建筑涂料为主，占建筑涂料总产量的50%以上。随着建筑技术和装修材料的更新，合成树脂乳胶内外墙涂料的比例逐年增加，花色品种不断更新。一些国家如英国、美国、日本、法国等乳胶涂料及其他高档品种纷纷打入中国，抢占中国市场，这在客观上也推动了中国建筑涂料的发展。

在建筑涂料发展中，由于水性涂料无毒、无味，不污染环境，节约资源，便于运输及施工，它必将成为涂料品种发展的主要方向。在水溶性涂料、水溶胶涂料、水乳胶涂料和粉末水性涂料四大类中，水乳胶涂料占有主导地位。

参考文献

[1] Wicks, Zn. W., Jones, F. N., Pappas, S. P., "Organic Coa-ting Sci. and Tech.", vol. 2, p. 314, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.

[2] 洪啸吟，《涂料化学》，科学出版社，北京，1987年。

[3] 室井宗一著，吴国和、纪永亮译，《高分子乳液在建筑涂料中的应用》，2～4页，化学工业出版社，北京，1988年。

[4] Mark, H. F., "Encyclopedia of Polymer Sci. & Engineering", 2nd ed., vol. 3, p. 615, John Wiley & Sons, Inc., 1965.

[5] "Kirk-Othmer", vol. Supplement, p. 53, 1984.

[6] Graystone, J. A., "Coatings of Buildings", in Lanbourne, R. (ed.), "Paint & Surface Coating", Ellis Horwood Ltd., England, 1987.

[7] Calbo, L. J., "Handbook of Coating Additives", Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.

[8] 于亚东、吴英军、郭银忠，新型建筑材料（8），6～7（1995）。

[9] 于亚东、吴英军、郭银忠，新型建筑材料，（9），21（1995）。

基本参考文献

1. 赵金生、曹国玉等编，《乳液聚合》，化学工业出版社，北京，1987年。
2. 严瑞暄，《水溶性聚合物》，化学工业出版社，北京，1988年。
3. 钱逢麟、竺玉书编，《涂料助剂》，化学工业出版社，北京，1990年。
4. 徐峰编著，《建筑涂料》，安徽科学技术出版社，合肥，1993年。
5. 刘国杰、耿耀宗编著，《涂料应用科学与工艺学》，中国轻工业出版社，北京，1994年。
6. 张贻鑫、陈振基编，《建筑涂料资料选编》，南京，1985年。
7. 陈士杰，《涂料工艺》，第一分册，化学工业出版社，北京，1981年。
8. 姜英涛，《涂料工艺》，第五分册，化学工业出版社，北京，1982年。

tuliao yinhua

涂料印花 Pigment Printing

见染料的应用和评价。

tuzhuang guocheng

涂装过程 Coating Processes

姜英涛 上海市涂料研究所

1. 表面预处理 …… 554
1.1. 金属表面 …… 554
1.1.1. 抛丸和喷丸（砂）处理 …… 554
1.1.2. 高压水枪处理 …… 554
1.1.3. 手工和动力工具处理 …… 554
1.1.4. 化学转化处理 …… 554
1.2. 塑料表面 …… 556
1.3. 木表面 …… 556
1.3.1. 漂白 …… 556
1.3.2. 打砂 …… 556
1.3.3. 着色和滨粉 …… 556
1.4. 混凝土表面 …… 556
2. 涂装方法 …… 556
2.1. 刷涂和滚刷涂 …… 556
2.2. 浸涂、离心浸涂和淋涂、幕式淋涂 …… 556
2.3. 辊涂和卷材涂装 …… 557
2.4. 喷涂 …… 558
2.4.1. 常规空气雾化和低压大容量（HVLP）雾化喷涂 …… 558
2.4.2. 无空气雾化喷涂和空气辅助无空气雾化喷涂 …… 558
2.4.3. 多组分涂料的喷涂 …… 559
2.4.4. 静电喷涂 …… 559
2.4.5. 喷漆室（橱） …… 559
2.5. 粉末涂装 …… 560
2.5.1. 流态床涂装 …… 560
2.5.2. 静电喷粉 …… 560
2.6. 电泳涂装（电沉积） …… 561
2.7. 自泳涂装 …… 562
3. 干燥和固化 …… 562
3.1. 加热固化 …… 562
3.2. 紫外线引发固化 …… 562
3.3. 电子束固化 …… 563
3.4. 微波固化 …… 563
基本参考文献 …… 563

将液态或粉末态的涂料转变为附着于底材上的固态薄膜的方法，称为涂装方法。这薄膜称为漆膜或涂膜。涂料的功效只有通过确当的涂装方法才能充分体现。涂装方法的选择决定于涂料的品种（性质）、涂装的速度和环境、工件的形状和涂装的成本等。表1列举了各种涂装方法的速度，表2列举了各种干燥方法的干燥时间。涂装方法的选择还随涂装的是单一工件还是经常变换工件而决定，对多种工件的，在选择上需要逐一研究，综合考虑，表3列出了常用涂装方法的适用涂料和工件。

涂装成本与涂装方法的关系甚为密切。影响涂装成本的主要是上漆率和能耗。上漆率就是使用的涂料转移到工件上的百分比，这还不仅关系到涂料的耗用量，还涉及到废漆、废水和溶剂的排放处理费用。表4是常用涂装方法的上漆率。

表1 各种涂装方法的速度

涂装方法	涂布速度，m^2/min
刷涂	2
滚刷涂	6
空气雾化喷涂	6
自动空气雾化喷涂	10
静电喷涂	10
辊涂	150～200
幕式淋涂	150～200
自动浸涂	150～200
电泳涂装	150～200
无空气喷涂	150～200
静电喷粉	150～200

表2 干燥方法和干燥时间

干燥方法	干燥时间
自然干燥	20～48h
强制干燥	1h
加热干燥	20～60min
饱和了有机胺的空气催化干燥	10min
光固化	60s
电子束固化	2s

表3 常用涂装方法的适用涂料和工件

涂装方法	适用的涂料和工件
刷涂	指触干时间较长的涂料，任何工件
滚刷涂	拉丝性小的涂料，平面工件
空气雾化喷涂	粘度低的涂料，任何工件
无空气喷涂	粘度较高的，或触变性涂料，任何工件
静电喷涂	粘度低的涂料，电阻在0.1～1.0MΩ，任何工件
辊涂	粘度①在80～120s的涂料，平面工件
幕式淋涂	粘度①在25～50s的涂料，平面或稍有曲度工件
流涂	粘度①在110～115s的涂料，任何工件
浸涂	粘度①在24～30s的涂料，任何工件
电泳	电泳涂料，任何工件
喷粉	粉末涂料，体积电阻率$>10^{13}\Omega\cdot m$，细度40μm粉末，任何工件

① 这里粘度用s（秒）计，系涂4杯的流出时间。流出时间（t）与运动粘度（ν）之间的关系是：$\nu=A(t-B)$，式中A与涂4杯底上的短管长度和管径有关，B与被测液体粘度有关。采用同一种流出杯测定，流出时间可间接表示液体的运动粘度，见GB 1723—79和ISO 2431。

表4 常用涂装方法的上漆率

涂装方法	上漆率，%	涂装方法	上漆率，%
刷涂，滚刷涂	>90	空气辅助无空气喷涂	50～60
空气雾化喷涂	20～40	空气辅助静电喷涂	70～75
无空气喷涂	50～60	浸涂，流涂	80～90
低压高流量空气雾化喷涂	50～60	电泳	90～95
		有回收装置的静电喷粉	80～95
空气雾化静电喷涂	50～75		
无空气静电喷涂	70～80		

1. 表面预处理

涂装的质量和漆膜的使用寿命，与底材表面的预处理情况关系密切。底材表面处理不良，即使使用优良的涂装工艺，也不能获得预期的涂装效果和漆膜的性质和性能。

1.1. 金属表面

1.1.1. 抛丸和喷丸（砂）处理

抛丸和喷丸（砂）是用于厚钢板（材）的表面处理方法。

抛丸是由抛丸机的叶轮在高速旋转下所产生的离心力将磨料（钢丸、钢丝段、棱角钢砂）以很高的速度冲出和磨削钢材表面，喷丸（砂）是以压缩空气将磨料快速地冲出，冲击和磨削钢材表面。二者都可除去表面上的氧化皮、锈蚀和杂物，效率很高。

处理后的表面，按洁净程度分为几个等级。这些等级的评定详见国家标准GB 8923。

抛丸处理是在抛丸室内进行的。喷丸（砂）可在无抛丸室时采用，一般有隔离设施或回吸装置，以降低环境污染。

1.1.2. 高压水枪处理

高压水枪喷射处理是为了改善因喷丸（砂）而引起的环境保护问题，虽有采用的，但不能像喷丸（砂）那样使处理后的表面有一定的粗糙度。

高压水枪目前有高压（120～220GPa）和超高压（450～600GPa）的商品。前者不能除去所有的旧漆和杂物，且速度很慢，后者能除去所有的旧漆和杂物，处理速度与喷丸（砂）近似。

1.1.3. 手工和动力工具处理

动力工具是以电动或风动高速旋转或往复地带动打磨工具，如砂轮、砂纸、钢丝刷和铲子来打击或磨削钢材表面，去除铁锈及其他杂物，洁净的程度和效率均不及抛丸和喷丸（砂），但比手工敲铲要胜过很多。

手工和动力工具处理的洁净程度的评定也包含在国家标准GB 8923中。

1.1.4. 化学转化处理

用化学药品与金属表面反应，使金属表面上形成一层与金属以化学结合的转化膜，并给漆膜以良好的附着，增进耐腐蚀性，称为化学转化处理。常用的化学转化处理有：磷化处理和专用于铝或铝合金的铬酸处理（另见金属表面处理）。

1.1.4.1. 磷化处理 磷化即磷酸盐化（phosphating），是指金属经可溶性的磷酸盐溶液处理，在其表面生成一层不溶性的磷酸盐转化膜。该转化膜亦称磷化膜，所用磷酸盐溶液也称为磷化液。为了使反应顺利地、均匀地进行，磷化前必先清洗去油，使钢铁表面清净。

清洗一般用水性洗净液，也有用溶剂的。在水性洗净液中，有溶剂的水乳化液和碱性的水性洗净液，而后者使

用最广。

碱性水洗净液中含有表面活性剂，用来润湿脏物，降低界面张力，使脏物与工件表面结合松弛。洗净液中的碱性物质使油污皂化，在机械力如鼓气、搅拌或喷射的帮助下，使脏物和皂化的油污落入液内或乳化在液中，而不再会粘附在工件表面上，并在随后冲洗清水时而被除净。

清净的程度常用无沾污的清水倾注在已清洗的表面上，观察水膜连续的程度来鉴别清净的程度。用白布揩擦来检查（干燥后）无机沾污物除净的程度。

清洗温度与采用的洗净液有关，有低至30℃左右的，有高至70℃左右的，清洗时间一般为60～120s，也有短至3～15s的。

有锈蚀的钢铁表面在磷化前必须先除锈。一般用无机酸除锈，常用的是硫酸。无机酸先与铁锈反应，转变为水可溶物而除去，继而与钢铁反应。为了除尽铁锈而不过多地侵蚀钢铁，故常加缓蚀剂，常用的是胺类或亚硝酸盐。碳钢在除锈中，因碳化铁不溶于硫酸，故表面会出现碳化铁污点，因而常在酸洗液中加入少量盐酸。

去油或除锈后用水清洗，除去残液。水的质量非常关键，只有纯质的水才能有洁净的表面，才能转化为优良的磷化膜。清洗后不立即送去磷化的应进行烘干以防"瞬锈"。

作为涂料的附着表面用的磷化处理主要有磷酸铁和磷酸锌二种。前者工艺和管理比较简易，但质量较低；后者又可分为：常规锌、低锌和锰改性低锌三种，质量均优于磷酸铁，三者中又以后二者较优。

磷酸锌转化液的主要组分是：锌的磷酸氢盐溶于磷酸溶液中，使之与钢铁接触时，磷酸与钢铁反应而发生的轻微溶解使磷化液/钢铁界面上的pH提高，即能使界面上的磷化液失去平衡，反应所生成的磷酸的复盐就沉积在钢铁的表面上了。为了提高磷化膜形成的速度，则需将反应中生成氢的极化去除，所以一般加有氧化剂，在磷化处理中称为"促进剂"。

磷化膜的性质主要决定于下列的一些因素：磷酸盐的类型（磷酸锌、磷酸锌铁和磷酸锌钙）；促进剂的类型（硝酸盐/亚硝酸盐、氯酸盐和硝酸盐）；组成的浓度（总酸、游离酸、金属化合物和促进剂）；工艺参数（温度和时间）；施工方式（浸入和喷射）等。

近年来，为了提高磷化膜的耐腐蚀性和对漆膜的附着力而发展了与常规磷化相对而言的低锌和低锌含锰的磷化液。低锌磷化液的反应速度较慢，所以形成的转化膜较致密。用锰改性的低锌磷化液能提高反应速度，能以较低的单位面积膜重而给出较好的耐蚀性和与漆膜的附着力。

磷化膜以结晶细小而均一的为上乘，为此，常在磷化处理之前，在末道清水冲洗中加入"活化剂"，以便在表面上形成大量的晶种。常用的活化剂有磷酸钛等。用钙改性的磷化液能形成结晶细小的磷化膜，所以可不必用活化剂，但此法需要较高的温度，且生成的渣较多。

在磷化膜形成后，在冲洗残留磷化液的最后一次清水中常加有少量的铬酸来"封闭"转化膜上的裸露点，防止瞬锈，提高耐腐蚀性。为了免除铬的污染，也有用无铬封闭的，如含有磷酸的封闭。

磷化处理一般采用5段工序。

（1）去油　使金属表面上不存在有机的和无机的沾污物。

（2）清洗　除去残留的沾污物和洗净液，以避免对下一段中pH的变动而影响磷化。

（3）磷化　已去油并清洗的工件在此均匀地酸蚀而形成磷酸盐转化膜。

（4）清洗　除去残留的磷化液和其他沾污物。

（5）封闭清洗　除去残留的磷化液和其他沾污物封闭裸露点，提高耐盐雾性。封闭清洗有3种方式：去离子水清洗、酸化水清洗和反应性清洗。去离子水清洗使工件表面上残留的沾污量减至最少，是最佳的漆膜附着表面，但会有瞬锈，属一般清洗。后二者又可分为有铬和无铬两种。

在磷化工艺中，可采用浸入或喷射，或二者结合。对形状复杂的工件以二者结合的更合适。

1.1.4.2.　铝和铝合金的表面预处理　铝和铝合金表面有自然形成的致密的氧化膜，但不均一，不宜作为漆膜附着的表面，所以在表面处理之前除去，以便在受控条件下形成更均一的化学转化膜。

去除自然氧化膜以及附着在表面上的油污和杂物常用侵蚀性的洗净剂，一般是硝酸或重铬酸盐硫酸溶液，并常加有氟化物以保持一定的侵蚀速度。洗净后立即用水清洗，不然残液中的杂物会再次附着在表面上。

铝和铝合金上的化学转化膜大致有：磷酸铬、铬酸盐/氧化物和无铬等多种。其中以铬酸盐/氧化物最宜用作漆膜的附着表面。阳极电化所形成的氧化膜质量更高、附着更好，且本身即具有良好的保护作用。然而生产效率较低，成本较高，作为漆膜的附着表面只有在要求很高的情况下使用，一般用得较少。

铬酸盐/氧化物转化液大致由铬酸，侵蚀剂和促进剂组成。当铝或铝合金与之接触，+6价铬部分还原成+3价铬，因而在界面上的pH提高，作为反应产物的铬酸盐和铬与铝的氧化物的复合物就沉积在表面上。这沉积物是软胶状的，在干燥后才成为致密的转化膜，所以要在软胶状时应立即清洗，除去残留液。

铬酸盐/氧化物转化液有用磷酸盐改性的，即称之为铬酸盐/磷酸盐转化液的，由它形成的转化膜质量不太高，因沿用很久，故仍在广泛使用。

磷化液也可用来作为铝和铝合金的化学转化液。当磷化液与铝反应，界面上的pH提高，磷化膜就形成了。

由于磷化液对铝离子的容忍度较低，所以槽液的使用期短，然而很适用于多种金属工件的转化处理。

铝和铝合金工件的转化处理工艺一般分为5段，即：清净、清洗、转化、清洗和烘干。其中清净是非常关键的，对自然氧化膜和沾污物必须除净，并及时清洗，以防止沾污物重新附在表面上。清洗必须用清水以防止段间的交叉污染、中和或稀释。

1.2. 塑料表面

塑料的表面张力很低，且附着脱模剂和其他沾污物，所以在涂装时常有回缩或缩孔等缺陷发生，因而塑料表面的预处理是去除脱模剂和其他沾污物和提高表面张力。

塑料制品按成型工艺的不同，有的是外加脱模剂，有的是内含脱模剂。用于外加的脱模剂一般是皂类或蜡类，用于内含的脱模剂是成型前已加入料内，一般是专利产品。

塑料制品表面上的脱模剂和其他沾污物一般用溶剂或以水性洗净剂喷射清洗。水性洗净剂一般是酸性的或再加有磷酸盐的，也有用碱性洗净剂的，按脱模剂而选择。水溶的皂基脱模剂容易清洗掉，蜡类和油类脱模剂需在较高温度下清洗。内含的脱模剂可按专利产品的供应商提供的清净剂品种进行清洗。

聚烯烃塑料制品虽经清洗而除去脱模剂和其他沾污物，然其本质具有很低的表面张力，还是不能顺利地涂装，一般再进行表面改性处理，如火焰、电火花和等离子处理，或使用附着增进底漆，如氯化聚丙烯底漆，或使用特种涂料。

1.3. 木表面

木表面的涂装需要先考虑木材的含水量。含水量过高则会阻碍涂料渗入而影响附着力，并会引起气泡。用水性腻子填嵌后，也要待过量的水挥发掉。

木表面的预处理步骤大致如下。

1.3.1. 漂 白

漂白是对木制品和户内木结构在需要时才进行的，户外木结构一般不需。这是为了使木表面色调均匀，以提高装饰性。

漂白一般用稀双氧水，或再加入少量的氨水来润湿木表面，使色素被氧化而达到漂白的目的。也有先用氢氧化钠稀溶液涂抹，然后用稀醋酸中和。对色泽较深的木材可用次氯酸钠溶液涂抹后，立即涂抹稀醋酸来漂白。

1.3.2. 打 砂

打砂也是对木制品和户内木结构而言，户外木结构一般不需。末次打砂需用0号砂纸。

1.3.3. 着色和润粉

着色是用漆刷涂刷着色剂，静置片刻，用布揩去。静置的时间按木材的孔隙大小程度和着色的深浅程度而决定。对开口木纹的木材需要润粉的，则在着色后再润粉。

润粉可使涂装后的木材表面有清澈的纹理。润粉就是用油性或水性腻子用溶剂或水稀释至可涂刷的稠度，用漆刷涂刷，静置片刻，用麻布或其他粗布以横木纹的方向用力揩擦，使其嵌入木材上的孔眼或空隙里。

1.4. 混凝土表面

新混凝土表面应尽量熟化后再涂装，使表面碳酸化而降低碱性，并有较干燥的表层，但混凝土总是吸收着潮气的，所以干燥的程度只是相对的，是按涂料对水的容忍性而异。对溶剂型涂料，表层的干燥程度大些；而对水性涂料却需要有一较潮湿的表层。

要求有光滑表面的，还要填嵌和磨平，一般用50目过筛的水泥黄沙薄浆，用硬毛刷或粗布刷擦而嵌入孔穴中，并保持潮湿至少3天以上，干燥后再涂装。

旧混凝土表面在涂装前应先用机械方法，如铲或刮除去风化物，并用水冲洗。

2. 涂装方法

2.1. 刷涂和滚刷涂

刷涂是以手工用漆刷将涂料均匀地涂布在物面上的施工方法。适用的涂料要初干较慢的。可用于各种几何形状的工件，不受施工环境的限制，上漆率高。然劳动强度大，效率低。涂装质量大部取决于操作技术。

刷涂时先向一个方向涂，然后在另一个方向(一般是垂直于前一个方向)轻轻刷平。如果底材是木材，那么刷平的方向要平行于木纹，以获得更平滑的漆膜。在刷涂中，搭接的间隔时间不可过久，不可使涂料在搭接时已不能随刷子移动，在搭接时应从另一方刷向搭接处开始。

滚刷涂是从手工用滚刷将涂料均匀地涂布在物面上的施工方法。滚刷是用合成纤维蒙包成的圆柱形滚筒，安装在带有手柄的轴上，使滚刷可作轴向转动而将沾着的涂料滚涂在物面上，这种涂装方法只能涂装平面，尤适宜于大面积，效率比刷涂高，上漆率同刷涂。

2.2. 浸涂、离心浸涂和淋涂、幕式淋涂

浸涂是将工件浸没于漆槽中，然后提起，滴尽多余的涂料。操作简单，效率和上漆率均高。但只适用于几何形状简单的工件，如刷子柄、桌子脚和汽车底盘等。

对小工件、低产量用一只简单的槽，以搅拌桨或泵使涂料循环而有足够的混和即可。大产量则需用泵循环混和，并配有一过滤/急放槽。过滤/急放槽是用来作浸涂槽

中的涂料的清洁处理、溢流承受和停工时或紧急情况下的贮存用。以搅拌或泵打循环混和，除了防止涂料中的颜料沉底外，还可使涂料进入空穴，但不应因而造成气泡。

在浸涂施工中，工件的提起速度对漆膜厚度影响甚大，一旦调试圆满，操作时必须保持。

浸涂在漆膜上出现的主要缺陷是工件末端的多余漆滴。消除或改善的方法有：提起后将工件颠倒，用流水线浸涂相同的工件时，可在提起后用静电除漆滴。

浸涂用涂料的粘度也影响着涂装质量。一般约为涂 4 杯 23～30s。为了保持恒定的粘度，所以经常要加溶剂调整。为了减少溶剂的挥发，所以在停工时要立即上盖，这还有利于防火和减少环境污染。

浸涂可用于底漆和面漆。使用的涂料已从溶剂型转向水性，以减少溶剂污染，易于清洗，有利于防火。

离心浸涂是将工件放在离心浸涂机的转鼓中，用泵将涂料注入，将工件全部浸没，静置片刻，将涂料放回贮槽，开动离心机除尽多余的涂料，此法适用于小工件，如纽扣、小弹簧等。

离心浸涂用的涂料粘度应较厚些，因粘度过低在离心力作用下会使工件上的漆膜过薄。

淋涂是浸涂的另一形式。浸涂需要满槽的涂料，而淋涂只需有足够循环量的涂料，并可避免浸涂中涂料难以进入工件空穴的缺点。

淋涂是将涂料喷注于工件上，流下的涂料集于槽底，通过筛网回入贮槽，再循环使用。淋涂后的工件通过密闭的隧道，调节隧道的进风量来调节湿膜的流动时间（溶剂的挥发速度），以改进漆膜外观质量。

淋涂用的涂料粘度约为涂 4 杯 110s。

幕式淋涂是淋涂的一种特殊形式。适用于平面的或稍呈弧形的片状工件，它是将涂料以一定的速度从漆斗底的狭长缝隙中流下而形成一幅“幕”，工件则以相配合的速度在幕下水平地通过，如图 1 所示。这样“幕”就平铺在片状工件的表面上。工件的传送带分为两段，一段送工件至“幕”下，另一段从幕下送出，二段间有空档，从二片工件间落下的涂料从此空档落入集漆槽内，循环回用，所以上漆率高，漆膜平滑均匀，并可控制膜厚。

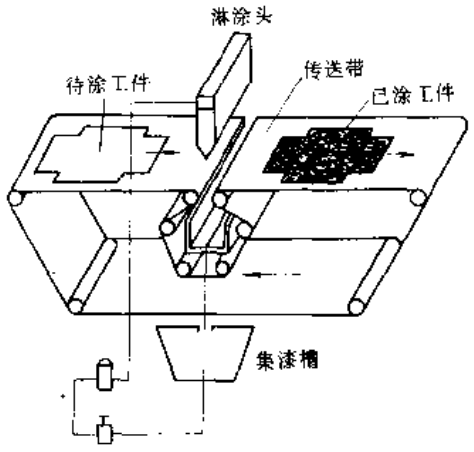


图 1　幕式淋涂示意

幕式淋涂所形成的漆膜厚度可用工件走速或漆斗下缝隙宽度来调节，但调节漆斗下缝隙主要用以保持幕的质量（幕的完整性）和稳定性。

幕式淋涂可用两个漆斗，分别配备集漆槽和循环回用体系来涂装两罐装的涂料。

幕式淋涂用的涂料粘度约在涂 4 杯 18～80s。

2.3.　辊涂和卷材涂装

辊涂是专用于片状或带状底材的高效高速涂装方法。这种方法可分为两种方式：一种是用顺向辊涂来涂装片材；另一种是用逆向辊涂来涂装卷材（又称为卷材涂装）。

在顺向辊涂中，从供漆辊上来的湿膜转移到转移辊上，再转移到片材的表面进行涂装。因片材的递送方向与转移辊的切向转动方向相同，故名。湿膜的厚度由两只供漆辊的间隙来调节，如图 2 所示，顺向辊涂机后连接烘道，工件传送链在进入烘道前可使水平的片材直立（稍向后倾），故缩短了烘道。

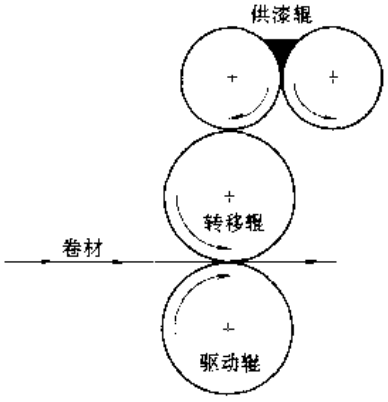


图 2　顺向辊涂示意

在逆向辊涂中，由供漆辊从漆槽中将漆舔起，转移给转移辊，再转移到卷材表面而进行涂装，因卷材行进的方向与转移辊切向转动方向相逆，故名。湿膜的厚度由调节辊与转移辊的间隙来调节，如图 3 所示。

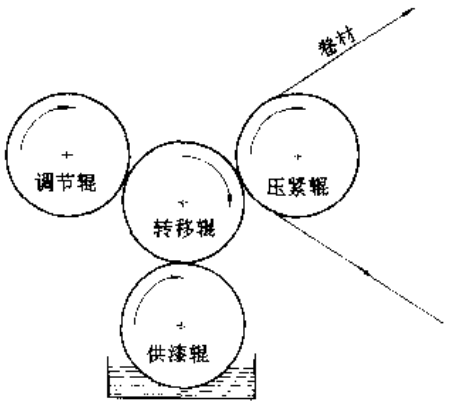


图 3　逆向辊涂示意

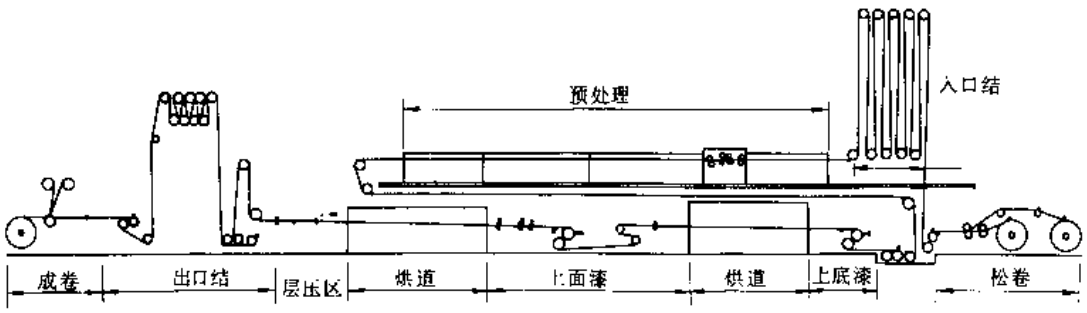


图4 卷材涂装线示意

图4是应用逆向辊涂机的卷材涂装线示意。卷材涂装是一个大型的快速的涂装线，包括底材的表面预处理，处理后的干燥、辊涂、烘烤固化和烘烤后冷却等多道工序。

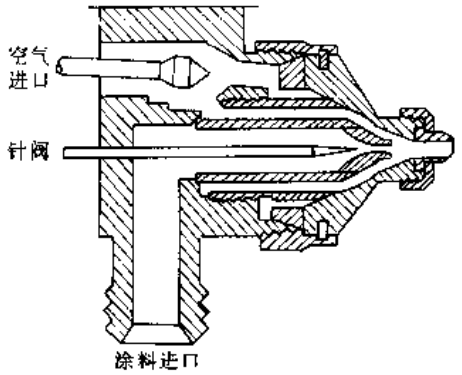
2.4. 喷 涂

喷涂是借压缩空气之助，或将涂料加压通过小孔（喷嘴）释放，或以离心力加静电斥力而使涂料雾化且喷射到物面上的涂装方法。雾化的漆滴必须均一，且不宜过大而有碍于漆膜的平整，也不宜过小而没有足够的动量来穿过喷嘴至工件间的空气而到达物面，或在穿过的过程中溶剂挥发过多的造成“干喷”（漆雾中溶剂过少而不能在物面上成连续膜）。

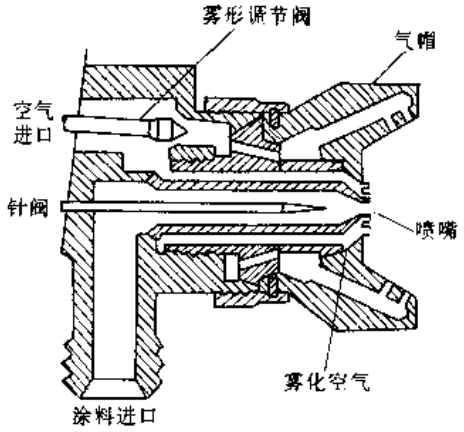
2.4.1. 常规空气雾化和低压大容量（HVLP）雾化喷涂

常规空气雾化喷枪是很古老的喷涂方法，然而在喷涂施工方法中仍然是可达到最佳漆膜质量的方法。在这种喷枪中，涂料以气流形成的吸力，或以压力喂入，在喷嘴口受压缩空气的冲击而雾化，而射向工件。

常规空气雾化喷枪大致可分为两种：一种是压缩空气和涂料在枪内混和后喷出而雾化；另一种是压缩空气在枪嘴口冲击而雾化，结构如图5所示。前者雾化的漆滴较粗。后者因涂料可受到二次的雾化，一次是受到顺着涂料液流四周的气流，另一次是横向的，来自气帽孔的气流，所以雾化的漆滴更细而均一，并且可以调节来自气帽的气流方向而改变喷射图形（扇形或圆形）。使用更能符合工件的形状。



a. 内混合喷枪



b. 外混合喷枪

图5 常规空气雾化喷枪结构

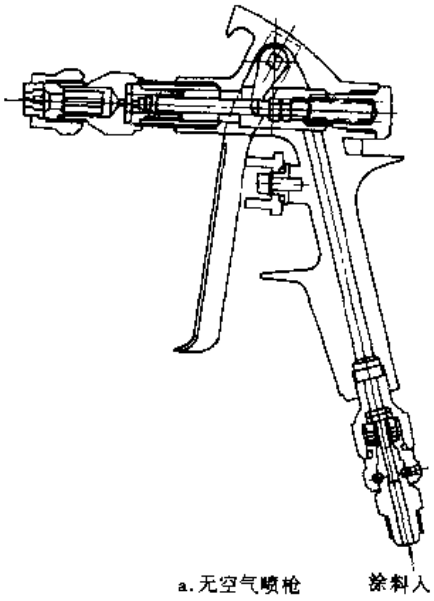
常规空气雾化喷枪的主要缺点是飞散的漆滴过多，即上漆率太低。这是由于用以雾化的空气流速较大，从工件撞回的气流使漆雾飞散，为了弥补这个缺点，近年来对低压（约0.7MPa）大气流容量（20～30L/min）空气雾化喷枪（HVLP）作了很多改进，并配备了高速涡轮压缩机，故已进入大生产线，但漆膜的质量比常规空气雾化喷枪尚有逊色，然而上漆率却高了许多。

2.4.2. 无空气雾化喷涂和空气辅助无空气雾化喷涂

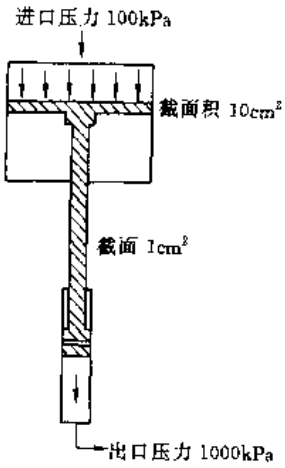
无空气雾化喷涂是将涂料通过高压泵加压（10～30MPa）后从小喷嘴冲出时，由于压力突然释放而雾化。图6是无空气喷枪和高压泵的示意。

无空气雾化喷涂的覆盖面积大，效率和上漆率高，但漆滴较粗，所以一般用于外观要求不高的维护用漆，如船舶和钢结构等。为此开发了空气辅助无空气喷涂。

空气辅助无空气喷涂是集无空气雾化和空气雾化二者的优势，它是将经无空气雾化的漆滴用低压空气从枪嘴上空气帽中吹出，再次给予雾化，故再次将漆滴变细，同时涂料的压力也可降低（约10MPa），故能用于工业涂



a. 无空气喷枪



b. 高压泵

图 6　无空气喷枪和高压泵示意

装，然与常规空气雾化的漆膜质量比较尚逊一筹。

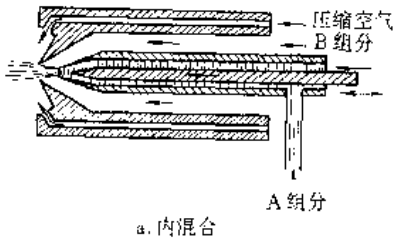
2.4.3.　多组分涂料的喷涂

多组分涂料混合后，可施工的期限很短，很不适宜于工业涂装，所以多组分涂料的喷涂是用计量泵按配比输入，在输向喷枪的管中经静态混合器中混合后从喷嘴中喷出，或在喷枪中和喷嘴口混合，如图 7 所示。

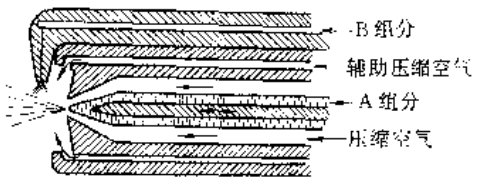
在手工喷涂中，为获得高质量的漆膜外观必须注意：① 枪与工件间的距离；② 枪的移动速度；③ 搭接的图像；④ 雾化图像和板机的位置（即使用最低的气压达到满意的涂装）。

2.4.4.　静电喷涂

当喷涂时，雾化的漆滴通过枪口的电晕放电电极而捕集了离子化的空气时，漆滴在原有的动能外，还可受电



a. 内混合



b. 外混合

图 7　双组分涂料喷枪示意

场的吸引而飞向带异电荷的工件上，而那些超越工件的还可吸回到工件的背部，而形成称之为“环抱现象”，因而提高了上漆率。以空气雾化或空气辅助无空气雾化的静电喷涂大多用于手提喷枪。

在流水线上常用的静电喷涂是以离心力加静电斥力而雾化的雾化器，它是带高压电（约 120kV）的，锐边的高速旋杯或转盘，以离心力将涂料从锐边上以薄片状甩出，且以从锐边上带上的电荷斥力将涂料分裂成均匀的漆滴，故成膜质量很高。

静电喷涂的雾化图像要适合工件的形状，当工件是细长的，用上下往复的转盘配以 Ω 形传送链，则薄而狭的雾化图像在工件上给出均匀的漆膜；当工件是短而阔的，用旋杯配以水平移动的传送链，则圆形的雾化图像使工件上的漆膜更均匀。

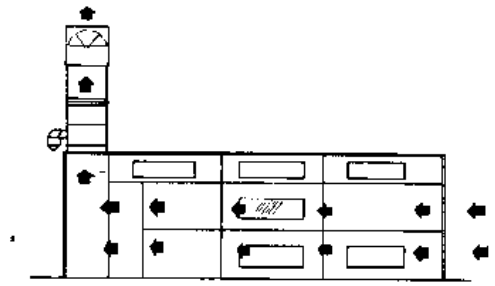
在静电喷涂中，一般将雾化器作为负极，以接地工件作为正极以策操作安全，由于工件带电，因而工件的空穴或深凹处就会形成法拉第罩效应，阻碍了带电漆滴的进入，这是静电喷涂的缺点，一般是对工件的空穴或深凹处先行补枪。

在旋转的静电雾化器（杯或盘）安上有导向的压缩空气辅助，可以使漆滴速度提高而在一定程度上消除法拉第罩效应，并控制漆滴飞向工件的方向。

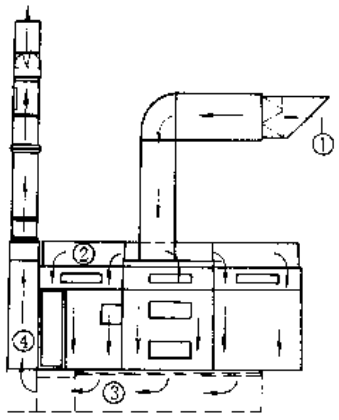
2.4.5.　喷漆室（橱）

除了建筑和大型结构外，喷漆操作都是在喷漆室或橱内进行的。喷漆室（橱）都有漆雾的捕集设施，将捕集的漆雾送出室（橱）外进行处理。按捕集的方式，可分为干式和水幕两类。按气流的流向可分为：穿过式、下流式和半下流式。穿过式的气流是水平向移动，从室（橱）前端移向后端排出，前端有敞开的，有过滤门的或封闭而强制通风的，如图 8a 所示。下流式的气流是从顶部向底部

移动，顶有敞开的，或封闭而强制通风的（过滤过），如图 8b 所示。半下流式是前两者的结合。部分气流顶部进入，部分气流自前端进入，都在后端排出。



a. 穿过式通风



b. 下流式通风

图 8 喷漆室气流示意

2.5. 粉末涂装

粉末涂装大致有流态床涂装和静电喷粉两种方式。

2.5.1. 流态床涂装

流态床是一个有多孔底板的槽，底板下有一空气室，将均化后的气流吹向多孔底板，将槽内的粉末吹松而悬浮在槽内如流态般，将预热工件“浸”入流态床中，粉末就在热的工件上熔融、流平、固化成膜，膜的厚度用工件预热的温度和床内停留的时间来控制。然而此法对漆膜的厚度不易控制，故引入了静电流态床，如图 9 所示。在这种方法中，工件不预热，粉末以静电荷相吸的原理吸附在工件上，然后再在烘烤中熔融、流平、固化成膜，这样漆膜的厚度就可以停留时间和静电荷量来获得较好的控制。

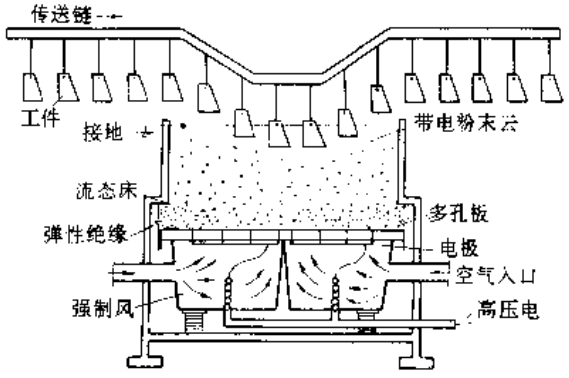


图 9 静电流态床涂装

2.5.2. 静电喷粉

这种涂装方法是用空气鼓吹粉末，使之成为流态状而输送进入喷枪，并随气流成雾状而喷出，在枪口上通过电极的电晕放电，或与枪管壁上的负电性强的物质摩擦而带上电荷，经异电荷（工件）的吸引和气流的推动而到达工件。

电晕喷粉枪的静电场强度与电极电压成正比，工件与枪的距离也直接地影响静电场强度，但在静电场中粉末颗粒上的荷电量影响最大，而静电场的强度决定吸附到工件上的粉末量。

摩擦喷粉枪对粉末荷电量决定于：① 粉末与枪管壁摩擦的时间；② 粉末的表面积；③ 输送空气的干燥程度；④ 粉末本身的介电性质。所以要使粉末合适地带电，必须合适地选用摩擦喷粉枪和粉末，并注意空气脱湿处理。

电晕放电枪有外电场存在，所以和液态涂料的静电喷涂一样，有法拉第罩效应的缺点，摩擦带电枪没有外电场，所以不存在这个缺点。

静电喷粉和静电流态床与液态漆滴在工件上的吸附在机理上是不同的。液态漆滴是捕集了电离空气而带电的，且有一定的导电性，所以在接触到接地工件后，即失却电荷，而粉末（干的）的体积电阻高，且电荷是附在其表面上的，所以接触到接地工件后，无通路可中和，因而仍保持了电荷，而仍吸附在工件上，直至熔融后才入地消失，所以静电喷粉和静电流态床工艺可以说成为：一个荷电的介电物质（粉末）吸附在一个导体（接地工件）上，而不易吸附在非导体上（如塑料）。因而含导体（金属粉末）的粉末涂料要进行静电喷粉或静电流态床涂装是困难的，因为在接地后电荷消失了，或者使枪与接地工件间造成短路，潮湿的粉末会增大导电性，所以也会造成涂装困难。

在静电喷粉涂装中，送粉是喷粉质量重要的一环。送粉大致有两种方式：重力和流态。重力供粉是将粉末从料斗中借重力落入粉末泵中；流态供粉是用类似于流态床涂装槽那样的设备使粉末流态化，再用粉末泵从槽内吸出。粉末泵是按文氏管原理设计的，如图 10 所示。

静电喷粉中，未吸附于工件的飞散粉末可做到高度回收，使粉末的利用率可高达 98% 以上。图 11 是常规的喷粉涂装体系，包括喷粉橱、旋风分离器、收集器（布袋或滤筒）和风道，这体系的最重要之点是：喷粉橱和风道要能保持不积粉，防止串色，所以要控制气流导向；旋风

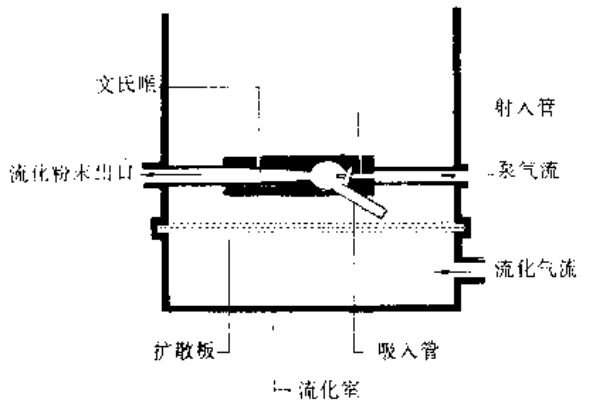


图 10　粉末泵

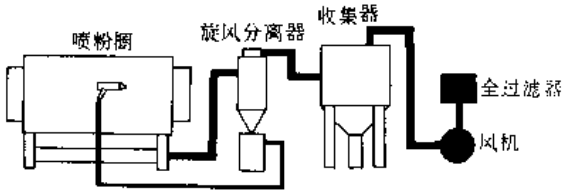


图 11　喷粉涂装体系示意

分离器可分离气流中的大部粉末，以减轻收集器的负荷，延长清除间隔，且不积粉、易清净，使换色方便；收集器可分离气流中残留的绝大部分粉末（高至 98%），但清净困难，换色不便（滤筒比布袋方便些）；风机一般安在收集器之后，通过全过滤器，除去非常微细（约 0.03μm）的粉末。那些从旋风分离器、收集器和全过滤器回收的粉末均可回入体系中重新使用。

为了使粉末有均匀的流态化，以提高输送质量，以提高粉末荷电量，粉末必须是干燥的，如粉末在运输和贮存中没有防潮措施，则粉末在使用前要除去潮气，所用的干燥器实际上是一只大的流态床通以干燥气流。

2.6.　电泳涂装（电沉积）

电泳涂装是在电泳槽内进行，如图 12 所示，槽内盛满电泳涂料，在槽内设有两种电极，一为接地工件，另一为阴极或阳极。电泳涂料是带有离子基团的聚合物的水分散体，当施加直流电流时，槽液内即进行类似于电镀那样的化学物理反应，使涂料中的固形物沉积在工件上。开始时沉积在最接近电极处，随着沉积膜的形成，电阻逐渐增大，而逐渐向较远处和较隐蔽处沉积，直至沉积膜到达足够大的电阻时，则沉积就很微少了。利用这种自行制约的机理使漆膜的厚度均一，对隐蔽处的沉积是电泳涂装的独特优点，其沉积深度的能力称之为“泳透力”，较高的电压给出较厚的沉积膜和较大的泳透力，但受沉积膜的击穿电阻、产生的热和气体的发生等的限制而有一个最佳操作电压。

在电泳涂装中，经清净或磷化的工件可不经烘干或

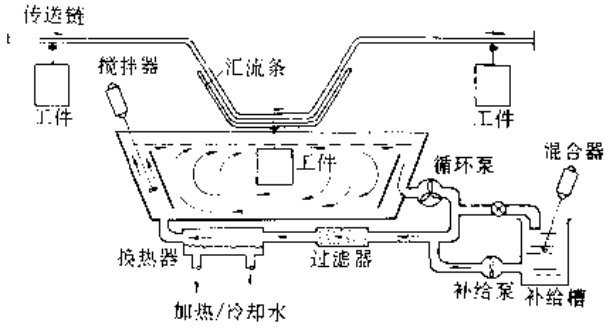


图 12　电泳槽示意

烘干后进入电泳槽。槽液的浓度在 10%左右，这样的浓度可使沉积膜有较高的质量，且可使槽液的更新周期短，随工件带出的固形物少而有利于管理。在涂装进行中，槽液的浓度逐渐减小，成盐离子（铵或酸）逐渐过剩，故需补充调整。通常采取加入与成盐离子过剩量相当的未成盐的电泳涂料的办法来达到的，也可以通过阴（阳）极罩（渗透膜）除去成盐离子同时又补给已成盐的电泳涂料的办法。由工件带出的和冲洗水冲下的电泳涂料则经超滤除去真正溶解于水的组分，如共溶剂和离子而回入槽中。

电泳涂料按应用可分为阴极电泳涂料和阳极电泳涂料两类，在阴极电泳中工件为阴极，在阳极电泳中工件为阳极，二者间的区别示于图 13。

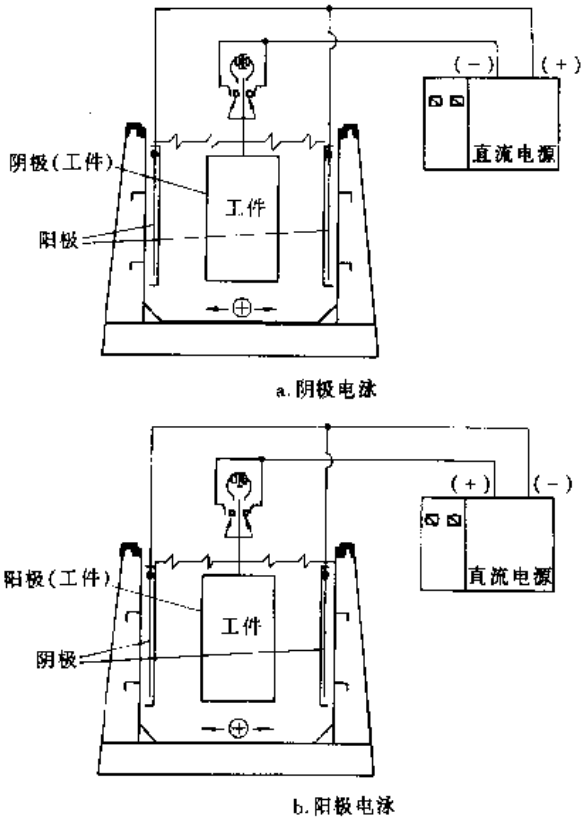


图 13　阴极电泳和阳极电泳

2.7. 自泳涂装

自泳涂装类似电泳涂装，只是自泳是仅借化学反应而将涂料沉积在金属工件上而不需要电能。在涂装中，经清洗的钢铁工件浸入自泳槽中后，工件表面与涂料中的无机组成（主要是无机酸和螯合的高铁离子）反应，在工件表面上产生亚铁离子，使工件与槽液界面上的槽液中所含的带离子基团的乳液失却稳定，形成铁盐析出而沉积在工件表面上，并随着沉积膜的增厚而减慢了槽液向钢铁表面渗透的速度而减慢了沉积的速度，这种自行制约机理使沉积膜均一，并且只要接触到槽液的工件表面都能形成沉积膜。这种不需电能和磷化处理的工艺是自泳涂装独特的优点。

典型的自泳工艺包括：① 碱性洗净液清净工件表面；② 清水清洗；③ 去离子水清洗；④ 自泳涂装；⑤ 清水清洗；⑥ 浸入封闭；⑦ 烘烤。

3. 干燥和固化

涂料从可施工的形态（液态或粉末状）转化成为附着在物面上的连续的固体膜的过程叫做干燥或固化。有的涂料借溶剂挥发而干燥成固体膜；有的在空气中借自动氧化机理而交联固化，或借潮气通过化学反应而交联固化成固体膜；有的将相互有化学反应的几个组分在施工前混合而交联固化成固体膜；也有在加温下通过化学反应交联固化成固体膜。此外，尚有借自由基或阳离子聚合反应而交联固化成固体膜的。

这些在大气下固化的，由于对环境无法控制，所以只能从涂料方面来适应，但较小的工件可在热气流（低于90℃）下进行“强制干燥”，可在一定程度来控制固化环境。

3.1. 加热固化

热固涂料是在晾干（溶剂挥发）后，在设定的温度经历一定的时间而达到最佳的固化（交联）程度的，因而固化是在间歇式烘箱或通过式烘道中按设定的程序升温至峰温，在此经历一定时间后降温而完成的。

（1）对流烘箱　烘箱是一个隔热的箱体，有门供工件进出。大多以直接燃气加热，设有循环风机，并在内壁开有许多大小可调的风缝，使循环气流可水平地从此壁到彼壁，再部分回至燃烧器而进行循环，使箱内温度上下左右分布均匀。设有排放口，将部分循环气流排放，以降低有机挥发物的浓度至一定程度以下，以保证漆膜的成膜质量，以保证可爆物质的浓度在爆炸下限以下，以策安全。

（2）对流烘道　烘道是一隔热的隧道形结构，一端为工件进口，另一端为工件出口。为了减少热空气在进出口的外溢，在进出口安有一引自烘道中的热空气的风帘，或将烘道设计成拱形，使进口位子低，则可自行封住热空气外溢。

烘道有直热燃气加热的，所用的空气经过滤器送入。那些对直接燃气敏感的涂料是将燃烧气通过热交换器来加热已过滤的空气再送入烘道。送入烘道的热空气（燃烧气）是通过气道进行分配，这气道安装在烘道的壁上或顶上，有许多可调的开口，调节到烘道内无冷点和所需的温度（风量），并保证无反向流动的气流，使烘道内的升温区、保温（峰温）区和降温区的温度得到控制，最后部分气流引回燃烧器再行加热，部分气流经排放系统适量排放，以降低烘道内有机挥发物的浓度和风帘气流的需要。

（3）红外线烘箱和烘道　红外线烘箱和烘道是以红外射线为热源，当红外线的波长相当于涂料的红外线吸收峰值区时，激发分子的振动而产生热量。大多数基料的红外线吸收峰处于2.5～4.0μm，比此短的波长会穿过漆膜而使底材升温，所以可按固化要求选用或混合使用。当红外线使底材升温，则漆膜的固化自底层开始，残留溶剂较易逸出。由于涂料中还含有颜料，因而红外线对涂料的固化行为还与所含的颜料品种和颜料体积浓度有关。

红外线只能在照射到的物质内有升温作用，所以在烘箱或烘道内都按有光亮的反射面，以提高效果，使用燃气红外线发生器的常结合空气的对流以弥补红外线辐射加热的不足之处。

（4）介电和诱导加热固化　将工件置于电容的两板之间，在高频电流（10^8～10^9Hz）下，漆膜中的极性物质就跟随频率振荡，由于振荡频率的滞后而产生热，使漆膜固化。

将金属工件置于诱导线圈内，则工件内就产生涡电流而发热，使漆膜固化。

3.2. 紫外线引发固化

紫外线具有较高的能量，作为涂料引发固化的，常用0.3～0.4μm波长来裂解光敏引发剂而产生自由基或阳离子，引发聚合反应使涂料固化，所以适用的涂料主要是不饱和聚酯和丙烯酸化的树脂类清漆，或含有紫外线可透过的颜填料的涂料。但大多数的颜料会吸收紫外线而阻碍了对光敏引发剂的裂解，所以不能用于大多数的色漆。

紫外线引发固化快速，以秒计。

紫外线脉冲辐射固化是使用与双键共振频率相同波长的紫外线（约197nm）来断裂双键而产生的连锁反应使漆膜固化的方法。

紫外线引发固化与红外线一样，只有辐照到射线的涂料才能固化，因而在片材或卷材上比较合适，并常与辊涂或幕式淋涂组合。

3.3. 电子束固化

电子束照射在涂料上，可使涂料产生自由基而以自由基聚合来固化漆膜。用于固化涂料的电子束为125～300kV的。这电子束是通过分解器而展成幕状，透过薄金属片而辐照于工件上。它和紫外线一样，宜用于片材或卷材的涂装，固化速度极快，远小于秒级。

3.4. 微波固化

微波[(6～600)×10^3M Hz，0.5～50cm]辐照于漆膜上，使膜内极性物质受交变电磁场的作用而发热。由于微波会自导电底材上反射，所以微波固化只适宜用于非导电底材上的漆膜。

基本参考文献

1. Michael, M., "Introduction to Paint Application Systems", in Joseph, R., Murphy, M. (eds), "Metal, Finishing Guidebook & Directory", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1989.
2. Harris, S. T., "The Technology of Powder Coatings", Portcuillis Press, 1976.
3. 王锡春、姜英涛主编，《涂装技术》，第一册(总论)，化学工业出版社，北京，1986年。
4. 石塚末豊等著，袁隐译，《现代涂装指南》，中国计量出版社，北京，1989年。
5. Tank, G. F., "Industrial Paint Finishing Techniques and Processes", Ellis Horwood, 1991.
6. 上海市化学化工学会、上海涂料公司统编，《涂装技术丛书》，机械工业出版社，北京，1991年。
7. Relekar, S. G., *Paintindia*, **40**(11), 21(1990).
8. 窦跃利，上海涂料，(4)，43(1989)。
9. Anon, *Industrial Finishing*, 66(3), E33(1990).
10. Anon, *Metal Finishing Plant and Processes*, **19**(3), 86(1983).
11. Schrautz, J., *Exciting Infrared and UV Development Industrial Finishing*, **66**(9), 14(1990).
12. 柚田豈夫，工業塗装，**105**，70(1990).
13. 窦跃利，上海涂料，(4)，(1991)。
14. Snowden-Swan, L., Worner, Industrial Finishing, **167**(10), 11(1991).
15. "塗装機器ソフトとメンラ読本"，塗装技術，**26**(11)，1987(臨時増刊).
16. "Finishing-Handbook and Directory 1994", MCB University Press, Ltd, 1994.
17. 汪国平、洪栋煌编，《船舶与钢结构的涂装及防蚀技术》，国防工业出版社，北京，1993年。

tushisuan

吐氏酸 Tobias Acid

见萘衍生物。

tu he tuhuahewu

钍和钍化合物 Thorium and Thorium Compounds

胡熙恩 清华大学核能技术设计研究院
汪家鼎 清华大学化学工程系

1. **概述** …… 565
2. **钍** …… 565
2.1. 资源分布 …… 565
2.2. 物理性质 …… 565
2.3. 化学性质 …… 566
2.3.1. 与氧、水、酸、卤素和碱金属的反应 … 566
2.3.2. 水溶液化学 …… 566
2.3.3. 萃取化学 …… 567
2.4. 核性质 …… 567
2.5. 制备方法 …… 568
2.5.1. 原理 …… 568
2.5.2. 从独居石中分离和纯化钍 …… 568
2.5.3. 金属钍的熔炼 …… 570
2.5.4. 乏核燃料后处理 Thorex 流程 …… 572
3. **钍化合物** …… 572
3.1. 氢化物 …… 572
3.2. 碳化物 …… 572
3.3. 氮化物 …… 572
3.4. 氧化物 …… 572
3.5. 硫化物 …… 572
3.6. 氟化物 …… 573
3.7. 氯化物 …… 573
3.8. 硝酸钍 …… 573
3.9. 草酸盐 …… 573
3.10. 硫酸盐 …… 573
3.11. 金属有机化合物 …… 573
4. **分析方法** …… 574
5. **毒性和安全防护** …… 574
6. **应用** …… 574
参考文献 …… 575
基本参考文献 …… 576

1. 概 述

钍[7440-29-1],Th,原子序数90,原子量232.0381,是元素周期表中第7周期ⅢB族锕系元素中的第2种元素。钍元素的命名源于斯堪的那维亚战神 Thor。

钍的气态中性原子基态电子构型为 $[Rn]$❶ $6d^27s^2$,稳定的价态是+4价,但也存在+3价气态离子 Th^{3+}。

1828年瑞典化学家 J. J. Berzelius 首先从矿石中提取并发现了钍元素,以K还原 $ThCl_4$ [10026-08-1] 制得了金属钍。1898年居里夫人和 G. C. Schmidt 分别发现了钍的放射性。

2. 钍

2.1. 资源分布

钍在地壳中的平均含量为9.6mg/kg,与铅、钼的相对丰度相近[1]。地壳中钍与铀的原子比约为2.67。

地壳中钍分布广泛且分散,土壤中约含15mg/kg,天然淡水中含钍约 $2\times10^{-9}\%$,海水中含钍约 $5\times10^{-9}\%$。已知钍矿物达百余种,最重要的为独居石(铈、稀土及钍的磷酸盐,钍含量约4%~6%)。其他如方钍石(氧化钍、

表1 世界钍资源分布[2]

国 家	储量,kt	国 家	储量,kt
澳大利亚	18.5	印 度	320
巴 西	61.2	伊 朗	30
加拿大	250	利比里亚	0.5
丹 麦	15	南 非	11
埃 及	294.7	土耳其	0.5
美 国	322		

❶ $[Rn]$ 为氡的电子构型。

氧化铀及少量稀土）和钍石（氧化钍、氧化硅）虽然含ThO_2高达60%以上但没有工业意义。独居石是生产钍的主要来源，最大的独居石矿多见于海滨地带的砂岩沉积中，全世界分布相当广泛，已公布的各国钍资源分布见表1。全世界可靠储量为1.07Mt，远景储量为2.75Mt。

2.2. 物理性质

纯钍为银白色金属，密度和熔点均很高但强度较钢差。1360℃±10℃钍发生相变，由面心立方晶格α体转变为体心立方晶格β体。纯钍（杂质总量小于50mg/kg）熔点为1750℃±10℃。钍很容易与多种元素形成合金，如Fe、Co、Ni、Cu、Au、Ag、B、Pt、Mo、W、Ta、Zn、Bi、Pb、Hg、Na、Be、Mg、Si、Se、Al等，与Cr、U可生成简单的共晶，金属钍固态和液态均可与Ce混溶。金属钍具反磁性。钍低于1.3～1.4K具有超导性，金属钍的电导与杂质含量密切相关，室温下碳含量为0.2%（重量）时电阻率为$3.7\times10^{-5}\Omega\cdot cm$，当碳含量为0.03%（重量）时为$1.8\times10^{-5}\Omega\cdot cm$。无碳金属钍外推值为$(1.3\sim1.5)\times10^{-5}\Omega\cdot cm$。电阻率的温度系数为$(3.6\sim4.0)\times10^{-3}/℃$。文献[3]对钍的物理性质作了详细的评述。表2为金属钍的物理性质。

表2 金属钍的物理性质

性质	数据
原子直径，nm	0.3596
熔点，℃	1750
沸点（常压），℃	4788
密度（X射线测量值，25℃），g/cm³	11.72
晶格结构	
面心立方晶格常数（<1400℃），nm	0.5089
体心立方晶格常数（1400℃～熔点），nm	0.411
相变热（固相γ至固相β），kJ/mol	3.60±0.13
熔化热，kJ/mol	13.92±1.25
汽化热，kJ/mol	约586
升华热（25℃），kJ/mol	597.5±4.6
摩尔热容（25℃），J/(mol·K)	27.32
固相α（298～1633K）	$C_P=25.48+7.82\times10^{-3}T-0.51\times10^5/T^2$
固相β（1633～2023K）	$C_P=15.69+11.97\times10^{-3}T$
液相（2023～5000K）	46.02
热导率，W/(cm·℃)	
100℃	0.377
200℃	0.389
300℃	0.402
400℃	0.419
500℃	0.427
600℃	0.444
650℃	0.452
热扩散系数（200℃），cm²/s	0.28
电阻率（室温），μΩ·cm	14
弹性常数	
杨氏模量，MPa	7.24×10^4
剪切模量，MPa	2.76×10^4
泊松比	0.27
电子逸出功，eV	3.51
发射率（1000～1700℃，0.667μm）	0.38
平均热膨胀系数，℃⁻¹	
20～200℃	11.2×10^{-6}
200～675℃	12.3×10^{-6}
675～1000℃	13.8×10^{-6}
磁化率（25℃）	95×10^{-5}

2.3. 化学性质

2.3.1. 与氧、水、酸、卤素和碱金属的反应

金属钍细粉在空气中自燃，钍金属带在空气中点燃后生成氧化物。常温下块状钍在空气中会逐渐失去光泽形成蓝色氧化物保护层，高于200℃时逐渐被腐蚀，300，400，500℃下氧化增重值分别为0.03，0.43，8.7 g/(cm²·h)。

金属钍被水缓慢地腐蚀，100℃以下氧化膜有一定保护作用，178℃以上氧化膜会剥落迅速氧化，315℃重量损失率约为56mg/(cm²·h)。金属钍与水蒸汽的作用是相当复杂的，主要反应为：

$$Th+2H_2O\longrightarrow ThO_2+2H_2$$

产生的氢扩散到金属中形成少量ThH_2。

金属钍与稀盐酸、稀氢氟酸、稀硫酸、硝酸、浓高氯酸、浓磷酸缓慢地反应产生氢。盐酸强烈腐蚀钍，与盐酸反应不溶解的残留物约为金属量的12%～25%（重量），组成为HTh(O)X，X为Cl^-和OH^-的混合物[4]。盐酸中含有0.01～0.05mol/L的F^-或$[SiF_6]^{2-}$时能使反应完全。浓硝酸可钝化钍，少量的F^-或$[SiF_6]^{2-}$同样可使钍完全溶解。

常温下金属钍不与氟作用，在温度升高时与其他元素反应生成ThX_4。

500℃以下金属钍不与钠反应，在以金属钠为载热剂的钠冷核反应堆中钍与钠是相容的。

2.3.2. 水溶液化学

钍在水溶液中只有单一价态Th^{+4}，标准电极电

位为：

$$Th \longrightarrow Th^{4+} + 4e \qquad E_0 = -1.899V$$

Th^{4+}的离子半径 r 较小，为 0.0984nm（0.984Å），电荷 $Z=4$，为 Z^2/r 值较大的阳离子，因而具有强烈的水解趋向，并与大量阴离子能形成络合物。当 pH>1 时 Th^{4+}开始水解，pH>3 则水解明显，水解过程为：

$$Th^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons Th(OH)^{3+} + H_3O^+$$

$$Th(OH)^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Th(OH)_2^{2+} + H_3O^+$$

$$2Th(OH)^{3+} \rightleftharpoons Th_2(OH)_2^{6+}$$

Th^{4+}水解产生多核聚合物，随 pH 值增高产生 $Th(OH)_4$ 沉淀。Th^{4+}与 NO_3^-、SO_4^{2-}、Cl^-可形成比较稳定的络合物，并能与乙酸、乙二酸、丙二酸、水杨酸、柠檬酸、酒石酸以及氨羧型络合剂 EDTA、DTPA、TTHA、NTA 形成稳定的水溶性螯合物。

2.3.3. 萃取化学

溶剂萃取是工业分离和纯化钍最为有效的方法，在各种萃取体系中以中性有机磷类萃取剂磷酸三丁酯（TBP）并以煤油为稀释剂在硝酸介质中对钍的萃取最为重要，长期以来进行了广泛深入的研究。其萃取反应为：

$$Th^{4+} + 4NO_3^- + 2TBP \longrightarrow Th(NO_3)_4 \cdot 2TBP$$

钍的平衡分配受 TBP 在煤油中的浓度、硝酸浓度和温度影响。除了硝酸作为盐析剂以外，$NaNO_3$ 等无机盐及其他常量金属离子的存在也对平衡分配有重要影响。另一个重要问题是 TBP（以饱和烃为稀释剂）萃取钍时，在一定条件下有机相会分为两相，给工业萃取操作带来困难。

比 TBP 更有效的萃取剂是三辛基氧膦（TOPO）[5]。当有机相为 5% TOPO-甲苯时甚至可从 1mol/L 硝酸溶液中定量萃取钍。

胺类萃取剂能从硫酸介质中有效地萃取钍，具有良好的分配比，萃取容量和分离系数。有工业意义的有伯胺类 N-1923 $\left(\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \quad CHNH_2 \\ \diagup \\ R' \end{matrix}\right.$，$\left. R+R'=C_{16}\sim C_{22} \right)$，7101（$R+R'=C_{16}\sim C_{18}$），季铵类的氯化三烷基甲铵 N263（aliquat 336，$R_3N^+Cl_3C^-$，$R=C_8\sim C_{11}$）[6]。胺类萃取 Th^{4+} 为离子缔合萃取，反应为：

$$Th^{4+} + 3SO_4^{2-} + 2H^+ + 2R_3N \rightleftharpoons (R_3NH)_2Th(SO_4)_3$$

Th^{4+}可与某些有机化合物生成金属螯合物，并以此形式溶解于有机相即螯合萃取（表 3）。螯合萃取过程形成不带电荷的中性螯合物，其萃取平衡为：

$$Th^{4+} + 4HA \rightleftharpoons ThA_4 + 4H^+$$

表 3　Th^{4+}的螯合萃取[7]

有机相	萃取剂浓度 mol/L	萃取平衡常数 pK	50%萃取率时 $pH_{1/2}$	分配比 lg α	定量萃取 pH
乙酰丙酮/苯	0.1	−12.16	4.10	2.5	5～9
苯甲酰丙酮/苯	0.1	−7.68	4.0		4～8
二苯甲酰甲烷/苯	0.1	−6.38	2.60		3.5～8
噻吩甲酰三氟丙酮/苯	0.2	0.8	0.40		
8-羟基喹啉/氯仿	0.1	−7.18	2.91	2.39	4～10
铜铁试剂/氯仿	0.005（铜铁试剂在水相浓度）	4.4	1.25	2.79	2.5～8.5

螯合萃取的特点为分配比高，选择性强且受 pH 值影响大。通过控制 pH 值或适当选择络合掩蔽剂可以方便有效地分离和浓集钍，在分析化学分离过程中经常采用。

2.4. 核性质

^{232}Th 具有 α 放射性，半衰期 1.41×10^{10}a，是天然钍放射系（4n 系）的原始核素。地壳中几乎全部钍均为 ^{232}Th，由于天然铀系和锕铀系成员中只有极微量的 ^{234}Th、^{230}Th、^{231}Th、^{227}Th 存在，一般认为地壳中 ^{232}Th 的同位素丰度为 100%。天然钍放射系中 ^{232}Th 经过 6 次 α 衰变和 4 次 β 衰变后，最终子体为稳定核素 ^{208}Pb。表 4 为 ^{232}Th 的主要放射性衰变产物。

表 4　^{232}Th 的主要放射性衰变产物

核素	半衰期	辐射		天然钍中原子比，10^{-9}
		类型	最大 γ 能量，MeV	
$^{232}_{90}Th$，钍	1.41×10^{10}a	α		10^9
$^{228}_{88}Ra$，新钍 1	6.7a	β		0.48
$^{228}_{89}Ac$，新钍 2	6.13h	β,γ	1.84	5.0×10^{-5}
$^{228}_{90}Th$，射钍	1.910a	α		0.135
$^{224}_{88}Ra$，钍 X	3.64d	α(γ)		7.1×10^{-4}
$^{220}_{86}Rn$，钍射气	55s	α		1.24×10^{-7}
$^{216}_{84}Po$，钍 A	0.15s	α		3.4×10^{-10}
$^{212}_{82}Pb$，钍 B	10.64h	β,γ	0.42	8.6×10^{-5}
$^{212}_{83}Bi$，钍 C①	60.6min	α,β,γ	1.81	8.2×10^{-5}
$^{212}_{84}Po$，钍 C′	304ns	α		4.4×10^{-16}
$^{208}_{81}Tl$，钍 C″	3.10min	β,γ	2.61	1.50×10^{-7}
$^{208}_{82}Pb$，钍 D	稳定			

① $^{212}_{83}Bi$ 64%衰变为 $^{212}_{84}Po$，36%衰变为 $^{208}_{81}Tl$。

化学纯化后的钍成品放置一段时间后放射性会显著增强。放射性主要来自衰变子体^{228}Th、^{230}Th（为^{238}U放射性子体，含量取决于矿石中铀钍比）、^{220}Rn（放射性气体）和具有高能γ放射性的^{212}Bi、^{208}Tl。

目前已发现钍的放射性同位素有25种（^{212}Th～^{236}Th），其放射性和核素来源见表5。

表5 钍的同位素

质量数	半衰期	衰变方式	来源
212	30ms	α	
213	0.14s	α	^{206}Pb(^{16}O,9n)
214	0.10s	α	
215	1.2s	α	
216	20ms	α	
217	252μs	α	^{206}Pb(^{16}O,5n)
218	0.1μs	α	^{209}Bi(^{14}N,5n)
219	1.05μs	α	
220	9.7μs	α	^{208}Pb(^{16}O,5n)
221	1.68ms	α	^{208}Pb(^{22}Ne,α,5n)
222	2.8ms	α	
223	0.66s	α	^{227}U衰变子体
224	1.04s	α	^{228}U衰变子体
225	8.0min	α(～95%)	^{232}Th(α,7n)
		β(～5%)	^{229}U衰变子体
226	31min	α	^{230}U衰变子体
227	18.72d	α	^{226}Ra(n,γ)^{227}Ra(β$^-$) 锕铀系成员
228	1.913a	α	(RdTh)，钍系成员
229	7340a	α	镎系成员
230	7.54×10^4a	α	(Io)，铀系成员
231	25.5h	β$^-$	^{230}Th(n,γ)^{232}Th(n,2n)， 锕铀系成员
232	1.41×10^{10}a	α	天然钍系始核
233	22.3min	β$^-$	^{232}Th(n,γ)
234	24.1d	β$^-$	(UX_1)，铀系成员
235	6.9min	β$^-$	^{234}Th(n,γ)，^{238}U(n,α)
236	37.1min	β$^-$	^{238}U(p,3p)

^{232}Th经中子辐照后发生重要核反应：

$$^{232}\mathrm{Th}(n,\gamma)^{233}\mathrm{Th}\xrightarrow[T_{1/2}=22.3\mathrm{min}]{\beta^-}{}^{233}\mathrm{Pa}\xrightarrow[T_{1/2}=27\mathrm{d}]{\beta^-}{}^{233}\mathrm{U}$$

^{232}Th俘获热中子发生(n,γ)反应截面为7.40b±0.08b（1b=10^{-24}cm^2），利用这一核反应可以用^{232}Th生产二次核燃料^{233}U，使钍和铀并列成为重要的核燃料。

在反应堆中辐照过的钍由于核反应会积累^{228}Th使放射性增强。

$$^{230}_{90}\mathrm{Th}\xrightarrow[23\mathrm{b}]{(n,\gamma)}{}^{231}_{90}\mathrm{Th}\xrightarrow[25.5\mathrm{h}]{\beta^-}{}^{231}_{91}\mathrm{Pa}\xrightarrow[210\mathrm{b}]{(n,\gamma)}$$

$$^{232}_{90}\mathrm{Th}\xrightarrow[\sim 0.01\mathrm{b}]{(n,2n)}$$

$$^{232}_{91}\mathrm{Pa}\xrightarrow[1.31\mathrm{d}]{\beta}{}^{232}_{92}\mathrm{U}\xrightarrow[72\mathrm{a}]{\alpha}{}^{228}_{90}\mathrm{Th}$$

2.5. 制备方法

2.5.1. 原理

钍的工业制备工艺的发展与核燃料的开发密切相关，工艺过程主要有两类：① 从矿石中分离提纯制备金属钍和钍的氧化物；② 钍基乏核燃料后处理回收钍和^{233}U。较早发展的是沉淀法，50年代以来发展较快的是萃取法，萃取法具有选择性强、容量高、便于连续操作等优点，成为主要的工艺过程。离子交换和沉淀法作为尾液补充净化的手段。

阳离子交换树脂在强酸介质中可强烈吸附Th^{4+}。0.5mol/L HNO_3介质中Th^{4+}在Dowex 50-X8树脂上的分配系数高达10^4。4mol/L浓度的盐酸中多数金属离子不被阳离子交换树脂吸附，只有Th^{4+}可吸附在树脂上使之得到分离。在8mol/L浓度的硝酸中钍形成$Th(NO_3)_6^{2-}$阴离子，在阴离子交换树脂上有较高的分配系数，也可用作分离的手段。

工业上常以草酸钍六水合物$Th(C_2O_4)_2\cdot 6H_2O$沉淀钍。在pH>0.5时用草酸沉淀钍，除稀土、+4价铀和钚能与钍共沉淀外，少量Fe(Ⅲ)、Al、Zr、Ti、Be、Sn、Bi等离子可被除去。草酸钍在1000℃下灼烧产生ThO_2。另外，用氢氟酸沉淀ThF_4可将Th^{4+}与Ti、Zr、Nb、Ta、Sn、W和PO_4^{3-}分离。

2.5.2. 从独居石中分离和纯化钍

独居石生产钍的过程分为3个步骤：① 用碱溶或酸溶法由矿砂生产钍粗品，得到钍，稀土，铀的氢氧化物并含有少量铁、钛、硅、磷等杂质；② 萃取法精制钍的氧化物或硝酸盐；③ 还原生产金属钍。以下主要介绍一些典型的流程。

（1）苛性钠碱溶法[8] 苛性钠碱溶法是发展最早并且已在巴西、印度大规模应用的生产钍粗品的工艺。其主要过程为将独居石矿砂在水中球磨分级至325目（96.5%通过），在碱溶反应器中，以73%NaOH溶液常压下140℃搅拌3h后，再保持105℃熟化1h以便于过滤。主要反应为：

$$(RE)PO_4+3NaOH\longrightarrow RE(OH)_3\downarrow+Na_3PO_4$$

$$Th_3(PO_4)_4+12NaOH\longrightarrow 3Th(OH)_4\downarrow+4Na_3PO_4$$

碱溶沉淀使钍、稀土与 Na_3PO_4 分离。由于盐酸介质中沉淀钍选择性强，滤饼再以 37%盐酸 80℃溶解后，以 NaOH 调节 pH＝5.8 选择性地沉淀得到 $Th(OH)_4$ 粗品。在 pH＝5.6～6 范围内可使 99.7%的钍呈氢氧化钍沉淀。铀和少量的稀土与钍一起沉淀。溶液中少量杂质 Fe、Ti、PO_4^{3-} 也随之转入沉淀。碱溶法的主要优点是可回收磷酸钠，同时氢氧化物沉淀中没有大量的 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 离子，有利于以后采取萃取法纯化。流程见图 1。

(2) 硫酸浸出法[9]　硫酸浸出法首先将小于 65 目的独居石矿砂以 93%硫酸在 210℃下溶解，浸出液中含有很多化学行为相似的元素和磷酸，从中分离钍是困难的。已经研究了多种回收钍的方法，主要有草酸沉淀法、有机胺溶剂萃取法和硫酸盐结晶法。草酸沉淀法可使铀以草酸盐络合物形式留于硫酸溶液中，使钍和稀土元素以草酸盐形成共沉淀而与 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 完全分离。

(3) Amex 流程　Crouse 和 Brown[10]发展了由独居石硫酸浸出液中以胺类萃取剂纯化钍、铀和稀土的 Amex 流程。这一过程已进行了中间规模的运行，随着钍需求量的增长，Amex 流程将是很有希望投入运行的工业过程。加拿大矿务局也发展了胺类萃取过程，将钍、铀与稀土分离代替沉淀法制备高纯度 UO_3 和 $Th(SO_4)_2$，并且大幅度降低成本[11]。

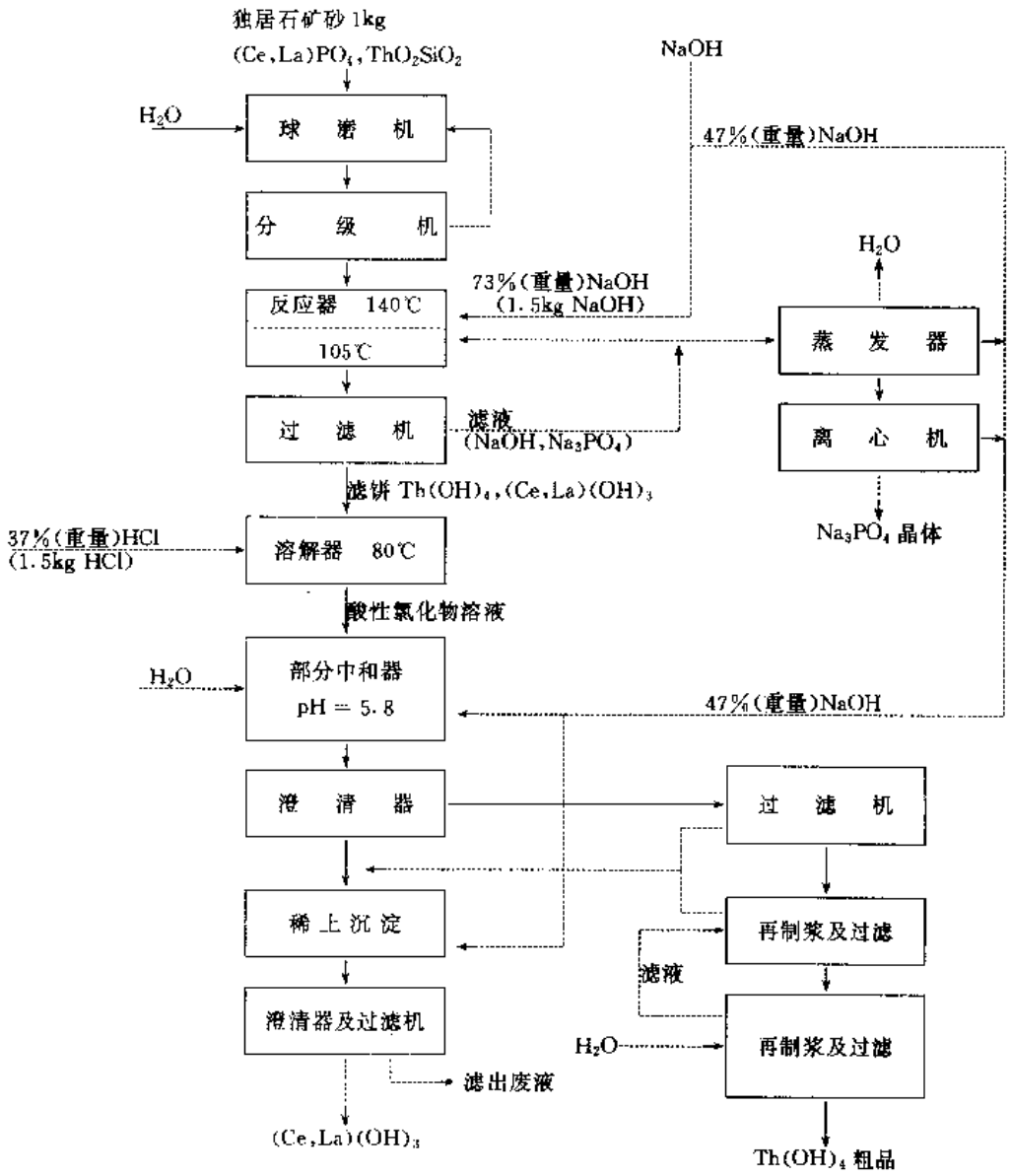


图 1　苛性钠碱溶法流程

Amex 流程以伯胺 Primene JM 首先萃取钍。Primene JM 对钍有很强的萃取能力和很高的选择性，Th/U 分离系数达 4000～6000，Th/Ce 分离系数达1000～2000。接着以三异辛胺萃取铀，留在萃余液中的稀土最后以 Primene JM 萃取净化。三个步骤萃取剂的稀释剂均为97%(体积)煤油和 3%(体积)十三烷醇。流程见图 2。

(4) 磷酸三丁酯萃取流程 磷酸三丁酯(TBP)在硝酸介质中对矿石中的钍、铀和稀土萃取可以使钍有效地纯化，使杂质含量降至 10^{-6}量级，满足核燃料的要求。磷酸三丁酯性能稳定，几十年来得到广泛的商业应用。典型的流程为含钍、铀和稀土的 4mol/L 硝酸溶液首先以 40% (体积) TBP-煤油将钍、铀共萃取，而稀土留在水相萃余液中。然后以 0.1mol/L 硝酸反萃取有机相中的钍，以 5% (重量) Na_2CO_3 溶液反萃取铀实现钍、铀和稀土的分离[12]。TBP 溶剂萃取纯化钍流程见图 3。

2.5.3. 金属钍的熔炼

钍熔点高达 1750℃，制备过程一般得到的是粉末或海绵状钍，经过净化去除杂质后熔炼或粉末冶金制取致密金属。钍金属细粉极易氧化，制备过程要严格去除水和氧，通常在惰性保护气氛下进行。生产钍的工艺主要有三种：① 熔盐电解法。以钍的卤化物或氧化物和助熔剂组成的熔盐电解质高温下电解。② 热还原法。以金属钙或镁还原。③ ThI_4 [7790-49-0] 热丝解离法。在真空容器中使 ThI_4 在电热钍丝上分解。制备金属钍的主要工艺见表 6[13]。

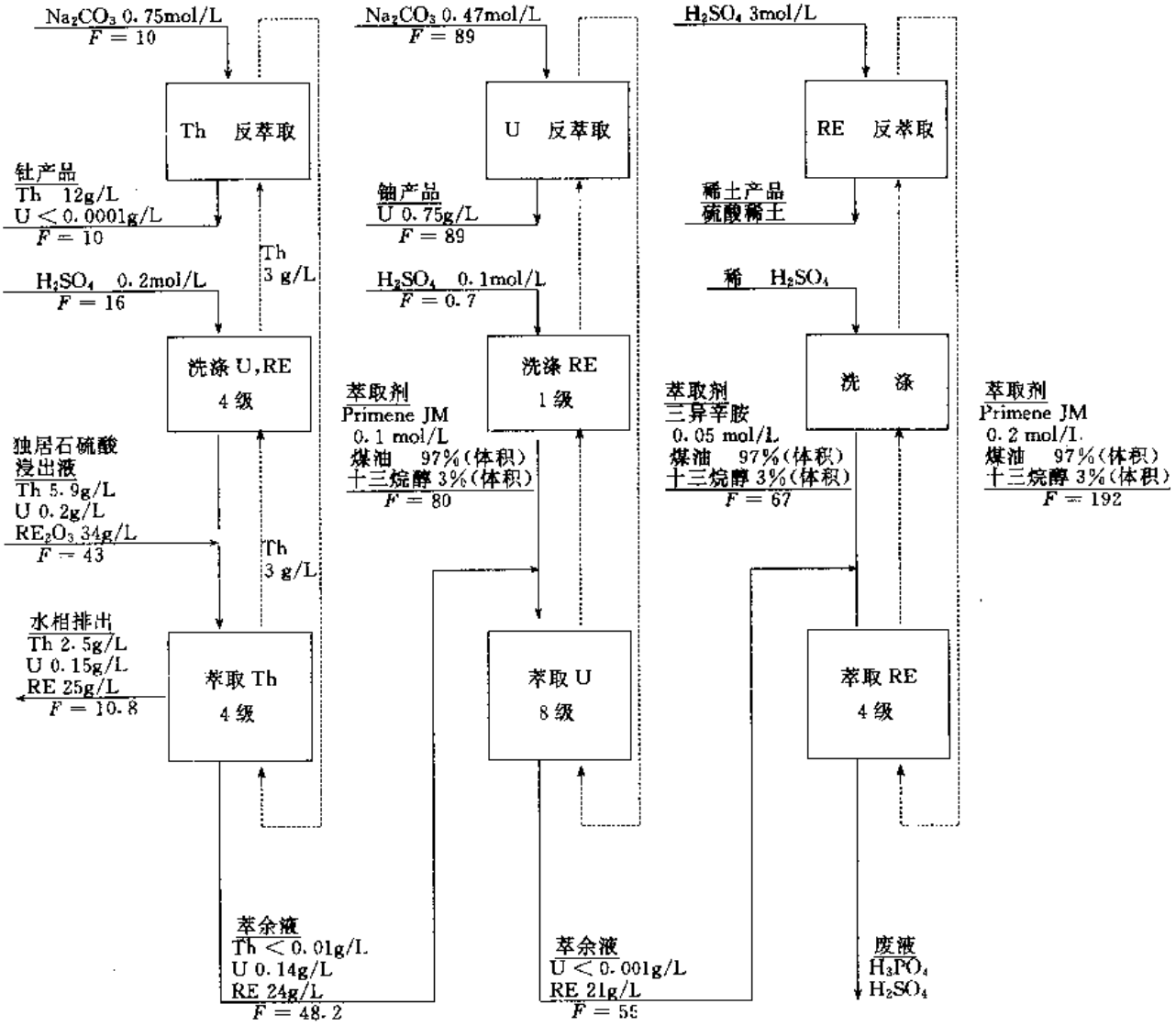


图 2 Amex 流程(F 为相对流量)

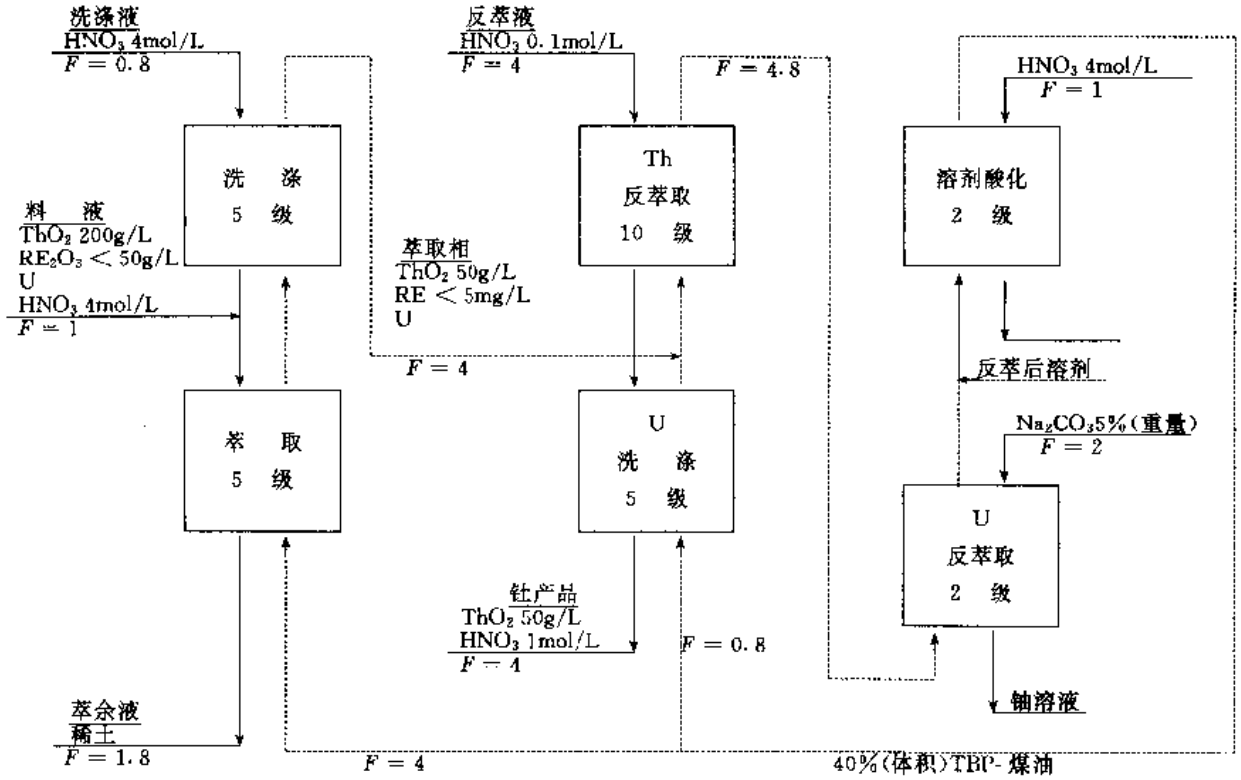


图 3　TBP 溶剂萃取纯化钍流程(F 为相对流量)

表 6　制备金属钍的主要工艺

生产工艺	原　　料	温　　度	保护气氛	备　　注
ThF_4 熔盐电解	含 15%～20% $KThF_5$ 的 NaCl	800～900℃	Ar	最早的方法。经磁选除铁后以 15%硝酸、水、乙醇洗涤，真空烘干
$ThCl_4$ 熔盐电解	$ThCl_4$，NaCl (KCl)	800℃	Ar	可连续操作，应严格去除水和氧，以水、稀硫酸及丙酮洗涤
Ca 还原 ThO_2	ThO_2 : $CaCl_2$: Ca = 1 : 0.4 : 0.45 (重量)	950℃开始反应，保温 2～5h	Ar	制备金属钍细粉，反应后以稀盐酸浸出钙化合物
Mg 还原 $ThCl_4$	$ThCl_4$，Mg 要 100%过量	900℃		Mg 成本低，可在空气中进行，不吸氧。925℃真空加热去除 Mg 和 $MgCl_2$
Ca 还原 ThF_4	ThF_2 : $ZnCl_2$: Ca = 1 : 0.218 : 2.778(摩尔)	475～1360℃		美国生产核纯级钍的主要方法 1150℃真空蒸馏去除 Zn
ThI_4 热丝解离	ThI_4	455～480℃蒸发，900～700℃发生反应	真空	制备海绵状钍，适用于实验室制备高纯钍

2.5.4. 乏核燃料后处理 Thorex 流程

美国较早在高温气冷堆(HTGR)、熔盐堆及轻水增殖堆进行了钍铀核燃料循环的试验和探索，联邦德国70年代开始研究钍-铀循环的高温气冷堆。中国也着手进行了这一方面的研究。钍基辐照核燃料后处理的目的是将二次核燃料^{233}U与钍和裂变产物分离。早期的Thorex流程加入硝酸铝盐析剂使高放废液含盐量大，造成处理困难。70年代发展了酸性Thorex流程[14]，美国汉福特厂用这一流程处理了低燃耗铝壳ThO_2，分离纯化^{233}U。流程分为以下几个部分：

(1) 乏核燃料元件溶解 先以$NaNO_3$-NaOH混合液溶解铝壳，后用沸腾的13mol/L的HNO_3-$Al(NO_3)_3$-KF溶解氧化物。

(2) 调料 溶解液蒸发浓缩至沸点135℃，钍浓度达3mol/L后经蒸汽提馏去除硝酸，将部分$Al(NO_3)_3$转化为水溶性的碱性硝酸盐，造成0.2mol/L"缺酸"，使易水解的裂变产物硝酸盐转化为难于萃取的碱性硝酸盐，可以有效地去除镤和钌，锆和铌等裂变产物。

(3)溶剂萃取 萃取剂为30% TBP-正烷烃(n-C_{10}～n-C_{14})，硝酸为盐析剂。铀经3萃取循环，钍经2萃取循环净化。

在共去污柱中，柱顶加入0.1mol/L硝酸的洗涤液，柱底加入13mol/L硝酸使供料点以下低浓$Th(NO_3)_4$区保持较高的分配系数，避免第二有机相形成并减少裂变产物的萃取。

联邦德国为了处理高温气冷堆石墨包复颗粒元件球发展了两段酸性Thorex流程，石墨燃料球经机械破碎后流化床燃烧去除基体石墨。中国针对小型石墨燃料元件球后处理发展了不经破碎直接燃烧的移动床法[15]，并且进行了酸式Thorex流程工艺条件的研究[16,17]。

3. 钍化合物

3.1. 氢化物

250～300℃金属钍与氢作用生成ThH_2[16689-88-6]，继续与氢反应最终产物为Th_4H_{15}[12055-07-1]。钍的氢化物易自燃，在潮湿空气中不稳定。Th_4H_{15}于250～350℃与水缓慢反应生成ThO_2。Th_4H_{15}是最早发现的具有超导性质的金属氢化物，临界温度为7.5～8K，直至室温具有金属的导电性。为了改进它的稳定性，在Th_4H_{15}中添加第三组分Zr($ThZr_2H_{7+x}$)，Ti($ThTi_2H_{6+x}$)后可以增加氢的体积密度，升高温度时保持较低的氢平衡分压，在空气中稳定[18,19]。

3.2. 碳化物

钍、氧化钍与碳或有机烃类在高温下反应生成ThC[12012 16 7]和ThC_2[12071-31-7]。例如，钍与石墨900～1200℃生成ThC，>1300℃生成ThC_2。在很高的温度压力下合成会产生Th_2C_3[12151-76-7]，但在常压下会分解。ThC和ThC_2的特点是熔点高，其熔点分别为2625℃±25℃和2655℃±25℃。ThC_2有三种晶体，α-ThC_2为单斜晶系，β-ThC_2为四方晶系，γ-ThC_2为面心立方晶系。相变温度为：

$$\alpha\text{-}ThC_2 \xrightleftharpoons{1430℃} \beta\text{-}ThC_2 \xrightleftharpoons{1480℃} \gamma\text{-}ThC_2$$

ThC_2有较强的化学反应性，在空气中燃烧生成ThO_2。ThC和ThC_2在潮湿空气中或遇水水解，可与硫、硒、氮反应，与卤素反应生成无水卤化物。

3.3. 氮化物

500～1000℃钍粉与氮反应生成α-Th_3N_4[12033-90-8]。Th_3N_4属六方晶系，为纯离子结构$Th_3^{4+}N_3^{3-}$，具抗磁性和电绝缘。真空中1400℃以上Th_3N_4分解为ThN[12033-65-7]，ThN属面心立方系，是良导体。

ThN粉末在500℃以上时燃烧。钍的氮化物在潮湿空气中会水解产生氨和水合氧化钍，在氧中加热生成氧化钍。

3.4. 氧化物

煅烧氢氧化钍、草酸钍或硝酸钍均能生成ThO_2[1314-02-1]。工业常用的方法是从较纯的硝酸钍溶液中沉淀出草酸钍，在800～1200℃煅烧制取ThO_2，温度越高生成的ThO_2化学稳定性越强。

ThO_2属简单立方晶系，为萤石晶体结构，熔点高达3390℃，是熔点最高的氧化物。密度(X射线法，25℃)为10.00g/cm³。线膨胀系数25～1000℃时为$9\times10^{-6}℃^{-1}$，2000℃以下为$2\times10^{-5}℃^{-1}$。ThO_2化学稳定性好，2000℃以上蒸发分解为气态的ThO和氧。ThO只在气态下稳定，真空冷却即分解为金属Th和ThO_2。ThO_2难溶于酸，低于550℃灼烧生成的ThO_2可溶于含有少量氟离子的浓硝酸(8～16mol/L)，高温灼烧生成的ThO_2要用较高的氟离子浓度和浓硝酸回流才能缓慢地溶解。热的HF水溶液或250～700℃HF气体可使ThO_2转化为ThF_4。ThO_2可与碱金属和碱土金属生成复合氧化物为$ThBaO_3$[12230-90-9]，也可与Ge、Ti、V、Nb、Ta、Mo生成类似的复合氧化物。

ThO_2是稳定的陶瓷体，以硝酸钍为原料用溶胶-凝胶过程制备的ThO_2微球是重要的核燃料[20]。ThO_2是性能最稳定的耐火材料之一，也可用于制备气相反应的催化剂。ThO_2中添加少量氧化镱可用于制备探测和控制高温过程的电池。

3.5. 硫化物

钍与硫化氢、硫或二硫化碳反应生成钍的硫化物。

ThS_2[12138-07-7]在真空中加热脱去部分硫生成 Th_7S_{12}[12286-36-1]，继续反应可生成 Th_2S_3[12286-35-0]直至 ThS[12039-06-4]。

ThS 密度为 9.56g/cm³，1950～2050℃烧结。良好烧结的 ThS 性能象金属可以机械加工。2200℃以上熔融时无显著的蒸气压。Th_2S_3 有金属光泽，可以铸造和机械加工，是良好抗磁的导电体。1900～2000℃熔融而无显著挥发，可以用作坩埚材料。所有钍的硫化物均不抗酸腐蚀，与碱熔融时分解。

3.6. 氟化物

钍的氟化物 ThF_4[13709-59-6]可用多种方法制备。工业上常用的方法为在 $Th(OH)_4$[12688-06-01]的水溶液中加入氢氟酸，生成 $ThF_4 \cdot 8H_2O$ 沉淀，加热脱水相继可制得 $ThF_4 \cdot 4H_2O$ 和 $ThF_4 \cdot 2H_2O$。加热和蒸发过程会水解生成 ThO_2 和 $ThOF_2$[13597-30-33]。水法制备核纯级 ThF_4，可用高纯 ThO_2 在一定温度下控制 HF 和钍溶液进料流速比，采用适宜的搅拌速度，控制其晶核生长净化杂质[21]。在 550～600℃时，使过量的氟化氢气体直接与 ThO_2 反应，可制备核工业中的无水 ThF_4。这一反应是放热的，未反应的氟化氢以水吸收。

ThF_4 属单斜晶系，熔点 1110℃，沸点（常压）1782℃。化学性质稳定，难溶于水、氢氟酸、冷的浓硫酸和浓硝酸，在中等浓度的盐酸、硫酸中可缓慢地溶解。浓硫酸煮沸 ThF_4 生成硫酸钍，碱液煮沸时生成氢氧化钍。900℃时 ThF_4 与水蒸汽作用生成 ThF_4 和 F_2。ThF_4 易溶于热的碳酸铵溶液，也可溶于 $Al(NO_3)_3$ 和硼酸。

ThF_4 是钍最重要的卤化物，是制备金属钍的中间体，在核燃料工业中有多种用途。

3.7. 氯化物

与无水氟化钍制备过程相似，无水 $ThCl_4$ 不能由水溶液沉淀法制备，最早的工业制备方法为 ThO_2 气相氯化法[22]。600℃以上发生下列反应：

$$ThO_2+2C+2Cl_2 \rightleftharpoons ThCl_4+2CO$$

缺点为 $ThCl_4$ 产品很难与未反应的固体分离，$ThCl_4$ 沸点很高，吸水性强，难于蒸馏提纯。后来发展的工艺为以 $Th(C_2O_4)_2$[2040-52-0]和 CCl_4 为原料。以少量 Cl_2 催化，600℃时一步反应生成 $ThCl_4$[23]。

$$Th(C_2O_4)_2+CCl_4 \rightleftharpoons ThCl_4+2CO+3CO_2$$

$ThCl_4$ 为白色晶体，属四方晶系，熔点 770℃，沸点（常压）942℃。$ThCl_2$ 有多种结晶水合物，$ThCl_2 \cdot xH_2O$（$x=2$，4，7，8，9，12），极易溶于水，与 F_2 或 HF 反应可生成 ThF_4。$ThCl_4$ 与碱金属的氯化物反应可生成复盐。

3.8. 硝酸钍

$Th(NO_3)_4$[13823-29-5]多以结晶水合物形式存在，即 $Th(NO_3)_4 \cdot xH_2O$（$x=2,3,4,5,6,12$），通常 $x=5$，6。以硝酸溶解氢氧化钍时，控制酸度可以生成 $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$[33088-16-3]或 $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$[33088-17-4]。硝酸钍易溶于水，是钍盐中溶解度最大的一种，20℃溶解度达 65.6%（重量）。$Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 属正交晶系，高于 160℃时分解为 ThO_2。硝酸钍易溶于某些含氧有机溶剂中，如醇、醚、酮、酯等，其中与水不相混溶的溶剂可作为萃取剂萃取硝酸钍。另外，硝酸钍也可以被苯、CCl_4 和脂肪烃萃取。硝酸钍是矿石以硝酸浸出萃取分离的最终产品形式。

3.9. 草酸盐

Th^{4+} 在酸性条件下与草酸作用生成 $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$，可将 Th^{4+} 定量分离出来。加热会逐渐失去结晶水。

$$Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{110℃} Th(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{150\sim220℃} Th(C_2O_4)_2 \cdot H_2O \xrightarrow{>260℃} Th(C_2O_4)_2$$

高温下灼烧可将草酸钍转化为氧化钍。

草酸钍不溶于水，难溶于 3～4mol/L 以下浓度的无机酸，可溶于草酸钾、草酸钠和草酸铵溶液，形成带结晶水的复盐。

3.10. 硫酸盐

硫酸钍有多种结晶水合物，$Th(SO_4)_2 \cdot xH_2O$（$x=4,6,8,9$）。350～400℃时可以完全脱去结晶水，继续升高温度开始分解生成 ThO_2 和 SO_3。无水硫酸钍易溶于水，但含有结晶水的硫酸钍水溶解度大为降低。$Th(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 水溶解度随温度升高而降低，可用于钍与稀土的结晶分离。硫酸钍水解生成碱式盐 $Th(OH)_2SO_4$，硫酸钍可与碱金属、NH_4^+、Tl 等的硫酸盐生成复盐。硫酸钾钍复盐可以定量地将钍从钇族稀土中分离。

3.11. 金属有机化合物

已报道的钍的金属有机化合物有数十种，而且合成研究在不断发展中[24]。钍在相当多的金属有机化合物中类似 4 价。钍可形成多种白色醇盐，在相应醇溶液中发生反应。

$$ThCl_4+4M'OR \longrightarrow Th(OR)_4+4M'Cl$$

其中，M'OR 为碱金属的醇盐，R 代表 CH_3-、C_2H_5-、$i\text{-}C_3H_7-$、$n\text{-}C_4H_9-$、$i\text{-}C_4H_9-$、$sec\text{-}C_4H_9-$、$n\text{-}C_5H_{11}$ 和 $(CH_3)_3CCH_2-$。在密封管中 180～280℃时 ThF_4 与二

环戊二烯合镁反应生成四环戊二烯合钍，$Th(C_5H_5)_4$ [1298-75-5]，为无色固体，在真空中升华，250～290℃分解，对空气敏感，遇水和酸分解。稍溶于苯、氯仿、溴仿、二氯甲烷、正戊烷的四氢呋喃[26]。$Th(C_5H_5)_4$ 中一个—C_5H_5 基团可被卤素取代生成 $Th(C_5H_5)_3X$ (X=F, Cl, Br, I)。$Th(C_5H_5)_3Cl$[1284-82-8]为无色固体，200℃真空中升华。$Th(C_5H_6)_3I$[80410-12-4]为浅黄色固体，190℃真空中升华。

钍可生成夹层金属有机化合物。如环辛四烯合钍，$Th(C_8H_8)_2$[12702-09-9]为亮黄色固体，160℃升华(1.33Pa)，沸点(3.99Pa)160℃，190℃以上分解，赤热时爆炸。溶于DMSO(二甲基亚砜)[26]。又如钍的酞菁络合物 $Th(Pc)_2$ [12581-78-1]，$Pc=C_{32}H_{18}N_8$ [574-93-6]，合成方法为将 ThI_4 与邻苯二甲腈在240℃反应，过量的腈以苯萃取，在350℃和1.33mPa时升华制得暗紫色络合物[27]，$Th(Pc)_2$ 在空气中加热稳定，溶于吡啶、喹啉、1-氯萘、1,2,4-三氯苯、六甲基磷酰胺，难溶于苯和四氢呋喃。

另一类为非夹层金属有机化合物，为四苄基钍[54008-63-8] $(C_6H_5)_3ThR$ (R为烷基或芳香基)。当R为 n-C_4H_9—时，化合物在溶液中重排沉淀为 $[(C_5H_5)_2Th(C_2H_4)]_2$，其中两个 Th(Ⅳ)原子由一对环桥接[28]。

4. 分析方法

钍的分析方法中最常用的是重量法、络合滴定法和分光光度法。由于天然钍α放射性强度很低，直接放射性分析不灵敏。灵敏度较高的中子活化分析基于^{232}Th转化为^{233}Th ($T_{1/2}=22.1min$)，测定其γ衰变释放的1.2MeV射线。以10^{12} ($cm^{-2}\cdot s^{-1}$)中子流活化分析^{232}Th的灵敏度可达0.01μg。

重量法一般将 Th^{4+} 在硝酸或盐酸介质中用 $NH_3\cdot H_2O$ 或 $H_2C_2O_4$ 完全沉淀后灼烧转化为 ThO_2 干燥称重测定。控制pH值可以克服Ti、Zr、Hf和稀土的共沉淀干扰。

络合滴定法常用的络合剂为EDTA，与Th形成高度稳定的1∶1络合物。常用的指示剂为茜素红S、邻苯二酚紫、二甲酚橙和偶氮胂Ⅲ等，这些也是分光光度法的显色剂。在pH=2.5～3.5硝酸介质40℃时以EDTA滴定钍，以邻苯二酚紫为指示剂终点由红色转变为黄色。Pb、Cu、Be、Ba、Al、Co、Ni、Mn、Zn、La、Ce、Pr、Ca、Mg、NH_4^+，U(Ⅵ)均不干扰。干扰元素有Bi、Zr、Hf、Fe(Ⅲ)。多于 Th^{4+} 10倍量的Fe(Ⅲ)可用抗坏血酸掩蔽。EDTA络合滴定法可以测定微量的钍[29]。

分光光度法工业分析应用很广，快速简便。常用的分光光度法测定钍的条件汇总于表7。

70年代以来发展的胶束增溶光度法测定钍具有简单，快速，灵敏度高的特点，其原理为通过加入表面活性剂在溶液中形成胶束，使显色络合物溶解度增大，吸收光谱红移从而提高灵敏度[31]。

表7 分光光度法测定钍[30]

显色剂	测定条件	最大吸收波长 nm	摩尔消光系数	干扰
二甲酚橙	pH=2.5～3.6 1-丁醇萃取	578	9.3×10^4	Ga^{3+}, Tl^{4+}, Cu^{2+}
钍试剂Ⅰ	水介质,pH=0.5～0.7	540	1.7×10^4	F^-, PO_4^{3-}, Zr^{4+}, U(Ⅵ)
偶氮胂Ⅰ	水介质,pH=2	580	2.2×10^4	Zr^{4+}, Tl^{4+}, Ce^{4+}, V^{5+}, Fe^{3+}
偶氮胂Ⅲ	水介质,2～9mol/L HCl	655	1.2×10^5	Zr^{4+}, Hf^{4+}, Nb^{5+}, Fe^{3+}, U^{4+}, Ti^{4+}, F^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}
偶氮氯膦Ⅲ	2～3mol/L HCl,异戊醇萃取	670	1.2×10^5	Zr^{4+}, Nb^{5+}, U^{4+}

5. 毒性和安全防护

金属钍细粉和钍的氢化物可与氧和卤素发生剧烈反应，金属钍(自燃的)危险品分类为GB7类[32]，研磨或粉碎制备钍粉应在氮气中进行，防止自燃及爆炸[33]。Th^{4+} 的化学毒性主要由于它是重金属，在人体pH范围容易与有机羧酸形成低溶解度的化合物。进入人体后滞留时间很长，主要积存于骨、肺、淋巴结、肾等部位，导致组织长期受α射线照射，影响造血系统、神经系统、网状内皮系统，损害器官和骨组织的功能和形态，导致肿瘤及降低免疫力。天然钍的放射性对照射毒害不大，由于^{232}Th半衰期很长，释放的γ射线不强，大部分为<85keV的X射线。钍的放射性毒害主要为体内照射。^{232}Th的衰变产物^{220}Rn(钍射气)具有α辐射危害，应控制钍粉尘，钍射气及其衰变产物在空气中的浓度。天然钍在放射性工作场所空气中最大容许浓度为7.4×10^{-5} Bq/L，天然水源最大容许浓度为3.7×10^{-1} Bq/L。

6. 应 用

钍的最原始的用途是以 ThO_2 [加入1%(重量) Ce_2O_3]制造燃气灯的纱罩提高亮度。在电子工业中添加0.8%～1.2%(重量)氧化钍可以控制钨的晶粒大小，提高钨丝再结晶温度延长寿命，适用于制造电子管和X射

线管。由于钍的电子逸出功小，发射性能好，金属钍在气体放电管中可用于制造电极，降低放电的起始电位。钍电极的电子管工作特性均匀，寿命长，某些类型的磁控管钍氧化物阴极可以在 1400～1630℃工作。钍还可用作吸气剂，去除电子管中残留的气体。另外还可用于制造计算机记忆元件、光电池、光敏薄膜、燃料电池元件及辐射探测器等。在耐火材料工业中 ThO_2 是非常有价值的原材料。ThO_2 熔点在所有耐火氧化物中熔点最高，具有化学稳定性，2000℃以上不发生晶型转变，蒸气压低，因而可以用来制造特殊用途的耐火坩埚，熔炼难熔金属。ThO_2 高温下导电性能好，可用于制造 2000℃电加热元件。在玻璃工业中，ThF_4 可用制造特种光学玻璃。含 ThO_2 的玻璃折射率高，低色散，可用于制造高档照相机和光学仪器的镜头。在冶金工业中钍可用作特种合金的添加组分。含 ThO_2 3%（重量）左右的钍镁合金（Th-Mg）高温具有抗蠕变力和高强度，用于航天和火箭技术。与此相似发展了 Th-Ni、Th-Ni-Cr。Th-Ni-Cr-Al 等耐高温合金。在化学工业中比较活跃的领域是用来制造催化剂，金属钍一般与 Co、Ni、Pt 等配合使用。在合成燃料、石油裂解，碳氢化合物氧化或脱氢反应，醇类的直接醚化，异丁醇合成，由乙醇制取丁二烯等有机化工过程以及硫酸生产，氨转化生产硝酸等无机化工过程及由废气中去除氨等均有良好的开发远景[34～36]。

需要指出的是，上述各项应用所需求钍的总量不大。自 80 年代以来，全世界钍的生产量约 200t/a 左右，大部分为提取铀、稀土矿石的副产物，一直处于供过于求的状态。1993 年一报道的金属钍（99.9%）的价格约为 4822.7 美元/kg[1]。钍的大规模开发和应用的主要途径是作为核能源。核反应堆中 ^{232}Th-^{233}U 核燃料循环可以实现高达 0.9 的转化比[37]。可利用钍的先进型核反应堆技术正在发展之中，高温气冷堆由于堆芯材料中子物理性能良好，可采用钍-铀燃料循环充分利用钍资源[38]。可以预料，由于地壳中钍的储藏量远大于铀，随着核反应堆技术的发展，钍在未来的能源开发上将具有重要地位。

参考文献

[1] Lide, D. R., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 73rd ed., p. 14-7, p. 4-29, CRC Press, Inc., Roca Raton, Florida, 1993.

[2] Organization for Economic Cooperation and Development and International Atomic Eneigy Agency, "Uranium Resources, Production and Demand", Paris, Dec. 1997.

[3] Smith, J. F., Carlson, O. N., Peterson, D. T., Scott, T. E., "Thorium: Preparation and Properties", pp. 187～230, The Iowa state University Press, AMES, Iowa, 1975.

[4] Katzin, L. I., Kaplan, L., Seitz, T., *Inorg. Chem.*, **1**, 963 (1962).

[5] 关根达也，长谷川佑子著，滕藤等译，《溶剂萃取化学》，322 页，原子能出版社，北京，1981 年。

[6] 李以圭著，《金属溶剂萃取热力学》，11～12 页，清华大学出版社，北京，1988 年。

[7] 徐辉远编译，《金属螯合物的溶剂萃取》，83～158 页，中国工业出版社，北京，1971 年。

[8] Bearse, A. E., *Chem. Eng. Progr.*, **50**, 235 (1954).

[9] Wylie, A. W., *Rev Pure Appl. Chem.*, **9**, 169 (1959).

[10] Crouse, D. J., Brown, K. B., "Report ORNL-2720", July, 16, 1959.

[11] CA 976363 (1975), Ritcey, G. M., Lucas, B. H. .

[12] Callow, R. J., "The Industrial Chemistry of the Lanthaous, Yttrium, Thorium and Uranium", pp. 115～119, Pergamon, New York, 1967.

[13] A. H. 泽里克曼著，木卯等译，《稀土金属钍铀冶金学》，184～210 页，中国工业出版社，北京，1965 年。

[14] Jackson, R. R., Walser, R. L., "Report ARH-2127," Mar, 1977.

[15] 胡熙恩等，"HTGR 石墨元件球移动床连续燃烧"，载于《中国核科技报告，CNIC-00741》，原子能出版社，北京，1993 年。

[16] 焦荣洲等，"高温气冷堆（HTGR）钍铀燃料元件后处理萃取流程实验研究"，载于"清华大学核能技术设计院科技报告"，QHN 003，1991 年。

[17] 包伯荣等，原子能科学技术，**18**(2),201(1984)。

[18] Satterthwaite, C. B., Peterson, D. T., *J. Less—Common Met.*, **26**, 361(1972).

[19] Dietrich, M., Gey, W., Rietschil, A., Satterthwaite, C. B., *Solid State Comm.*, **15**, 941(1974).

[20] 徐志昌、万春荣、姜长印，原子能科学技术，**13**(4)，414 (1979)。

[21] 程英芳，原子能科学技术，**20**(3),348(1986)。

[22] Bellamy, R. G., Hill, N. A., "Extraction and Metallurgy of Uranium, Thorium and Beryllium", p. 67, Macmillan, New York, 1963.

[23] Cuthbest, F. L., "Thorium Production Technology", pp. 160～165, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1958.

[24] Buckingham, J., "Dictionary of Organometallic Compounds", vol. 2, pp. 2236～2244, Chapman and Hall Ltd., London, 1984.

[25] Green, J. C. et al., *J. Organomet. Chem.*, **212**, 329 (1981).

[26] Streitweiser, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7528 (1969).

[27] Lux, F., Dempf, D., Graw, D., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **7**, 819 (1968).

[28] Baken, E. C., Raymond, K. N., Marks, T. J., Wachten, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7586 (1974).

[29] 陈永艳,《分析化学丛书·第一卷·第五册·络合滴定》,247～250页,科学出版社,北京,1986年。
[30] 杭州大学化学系分析化学教研组编,《分析化学手册·第3分册》,423页,化学工业出版社,北京,1983年。
[31] 彭昌海、曾小明,原子能科学技术,22(3),365(1988)。
[32] GB 6944—86《危险货物分类与品名编号》。
[33] 上海市化工轻工供应公司编,《化学危险品实用手册》,993页,化学工业出版社,北京,1992年。
[34] US 4731498(1988),Devries,L.,Ryason,P.R.(Chevron Research Co.).
[35] US 4675306(1987),Mazanec,T.J.,Frye,J.G.Jr.(Standard Oil Co.).
[36] US 4665042(1987),Budge,J.R.(Standard Oil Co.).
[37] C.克勒尔著,朱永麐等译,《放射化学基础》,第3版,222～223页,原子能出版社,北京,1993年。
[38] 王大中、吕应运,核科学与工程,13(4),2(1993)。

基本参考文献

1. M·本尼迪克特等著,汪德熙等译,《核化学与工程》,第2版,原子能出版社,北京,1988年。
2. Bailar,J.C.Jr.,"Comprehensive Inorganic Chemistry",vol.5,Pergamon Press.,Oxford,1973.

tuijinji

推进剂 Propellants

李俊贤 化学工业部黎明化工研究院（1.1.～1.3.，1.5.4.，1.5.5.）
李令成 化学工业部黎明化工研究院（1.4.，1.5.1.～1.5.3.，1.5.6.～1.5.9.）
王新华 北京理工大学（2.1.）
刘继华 北京理工大学（2.2.）
陈少镇 北京理工大学（2.3.）
许定宇 中国航天工业总公司第四研究院（2.4.，2.5.）

1. 液体推进剂 …… 578
1.1. 发展概况 …… 578
1.2. 性能要求 …… 578
1.3. 分类 …… 579
1.4. 氧化剂 …… 582
1.4.1. 红烟硝酸 …… 582
1.4.2. 四氧化二氮 …… 584
1.4.3. 液氧 …… 585
1.4.4. 过氧化氢 …… 585
1.5. 燃料 …… 587
1.5.1. 肼及其混合物 …… 587
1.5.2. 甲基肼和偏二甲肼 …… 590
1.5.3. 酒精 …… 591
1.5.4. 液氢 …… 591
1.5.5. 烃类燃料 …… 593
1.5.6. 混胺燃料 …… 597
1.5.7. 油肼燃料 …… 598
1.5.8. 胺肼燃料 …… 598
1.5.9. 混酯燃料 …… 599
2. 固体推进剂 …… 600
2.1. 固体火箭发动机 …… 600
2.2. 固体推进剂的性能要求 …… 601
2.2.1. 能量性能 …… 601
2.2.2. 燃烧性能 …… 601
2.2.3. 力学性能 …… 601
2.2.4. 安定性能 …… 603
2.2.5. 安全性能 …… 603
2.3. 硝化纤维素为基的推进剂 …… 603
2.3.1. 配方和性能 …… 603
2.3.2. 制造方法 …… 604
2.4. 复合固体推进剂 …… 605
2.4.1. 组成 …… 606
2.4.2. 制造技术 …… 607
2.4.3. 复合固体推进剂的发展 …… 607
2.5. 固体推进剂用氧化剂 …… 611
2.5.1. 高氯酸铵 …… 611
2.5.2. 硝酸铵 …… 611
2.5.3. 黑索今 …… 611
2.5.4. 奥克托今 …… 612
2.5.5. 六硝基六氮杂异伍兹烷 …… 612
2.5.6. 硝基胺硝酰铵 …… 613
参考文献 …… 613

化学推进剂是一种化合物或多种化合物组成的物质，它通过点火，给喷气发动机或火箭发动机提供能量。使其产生推力。它是导弹和航天事业发展的重要物质基础，是战术、战略导弹必不可少的能源。

化学推进剂按物理形态分为液体、固体、固液和液固推进剂。在进入发动机推力室前为液态的化学推进剂称为液体推进剂；以固态预置于火箭发动机推力室中的化学推进剂称为固体推进剂；用固体燃烧剂和液体氧化剂组成的推进剂称为固液推进剂；用液体燃烧剂和固体氧化剂组成的推进剂称为液固推进剂。

火箭和固体化学推进剂是中国古代的重要发明之一。682年，中国孙思邈在《丹经》中总结了用硝石、硫

黄炼制火药的方法。火药燃烧并产生大量燃气，利用排出气体推动物体前进这一原理发明了火箭。1044年，中国出现了火箭等火工武器，1412年前后已有多支火箭并联和两级火箭的雏型。

近代火箭技术和化学推进剂的应用是在俄国齐奥尔科夫斯基（K. Циолковский）、美国戈达德（R. H. Goddard）及德国布劳恩（W. Von Braun）等为代表的许多科学家的工作基础上发展起来的。1944年德国发射了V-2火箭。从50年代起，世界上开始研制发射卫星、飞船的运载火箭。1957年前苏联用联盟（CH-9）运载火箭成功地发射了第一颗人造地球卫星，所用推进剂是液氧/煤油。1969年7月20日美国用液氧/煤油及液氧/液氢做推进剂将载人飞船送上了月球。80年代美国、前苏联等国采用液体、固体推进剂开发了多种火箭和导弹，为军事目的和星际航行服务。中国于1970年发射了“东方红一号”卫星，从80年代至今中国用“长征”系列运载火箭多次发射回收卫星、通讯卫星及各种导弹等。所用推进剂是四氧化二氮/偏二甲肼、液氧/液氢及固体推进剂等。

目前，在宇航领域中，液体推进剂和固体推进剂并用，前者主要用于运载火箭，后者主要用于导弹。尽管出现了核推进、电推进等先进推进技术，但化学推进剂仍然是至今唯一实用的推进物质，而且随着火箭导弹技术和宇航事业的不断发展，化学推进剂也将得到进一步的发展。今后液体推进剂和固体推进剂并存的局面仍将继续相当长的一段时间[1~9]。

1. 液体推进剂

1.1. 发展概况

1926年美国发射了第一个液体推进剂火箭，1930年前苏联成功地用硝酸/煤油作火箭推进剂；1942年德国研制成功的V-2地-地近程导弹，以液氧/酒精作推进剂，以催化分解过氧化氢作为输送系统的动力源；1957年前苏联用液氧/煤油作推进剂，发射了人类有史以来的第一颗人造地球卫星；1969年7月美国用液氧/煤油及液氧/液氢作推进剂，发射了载人宇宙飞船登月。在这期间，美苏等国研究开发了四氧化二氮等10多种氧化剂和肼等10多种燃烧剂。实际应用的推进剂是硝酸、四氧化二氮、液氧、煤油、酒精、肼、偏二甲肼等[2~6]。70年代以后，液体推进剂的发展主要集中在原有推进剂性能的改进和少数高性能推进剂的研究，如高密度烃类燃料[7]、水下推进剂高氯酸羟胺/奥托-Ⅱ和金属锂/六氟化硫推进剂体系的研究。这些推进剂体系现已进入实用阶段[10~12]。未来的大型运载火箭所送入轨道的有效载荷将达几十吨至百吨，这就要求推进剂应具有高密度和高能量。因此，高密度金属液体推进剂（即在液体推进剂中添加金属粉末）已成为未来大型运载火箭选用推进剂的对象之一[7,13~15]。

预计到21世纪初，液体推进剂仍将继续用于星际飞行器、更先进的航天飞机、单级入轨飞行器和巡航导弹等。

1.2. 性能要求

火箭发动机是反作用力的推进机器。利用推进剂在推力室中发生化学反应所产生的高温、高压气体，通过尾喷管向外高速喷射，产生向前的反作用推力。图1是液体火箭发动机工作原理示意图。火箭发动机主要由推力室、推进剂贮箱、推进剂输送系统及控制系统所组成。首先将氧化剂喷入燃烧室，紧接着喷入燃烧剂，于是便开始燃烧，火箭发动机便迅速进入工作状态，当达到预定推力后，火箭就起飞。

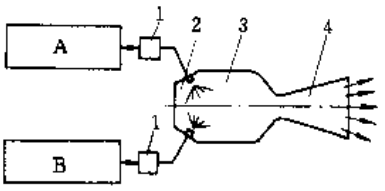


图1 液体火箭发动机工作原理

A—液体燃料贮槽；B—液体氧化剂贮槽；
1—输送泵；2—燃烧室头部；3—燃烧室；4—喷管

液体推进剂进入燃烧室后应立即燃烧，否则集聚易引起不稳定燃烧，甚至发生爆炸。因此推进剂的着火延迟期或点火延迟期应尽可能短，一般要求30～50ms。几种自燃燃料的着火延迟期列于表1[16]。对非自燃推进剂则要求在较低温度和较宽浓度范围下点火。

火箭发动机应在最小起飞重量（尽可能少携带推进剂）下，能达到最大航程或最大高度和最大末速度（推进剂用完后火箭获得的最大速度）。因此推进剂应具有最大的比冲（即单位质量推进剂产生的冲量）。推进剂的比冲既决定于推进剂自身的热力学特性，也决定于燃烧室及喷管的状况。液体推进剂的理论比冲 I_s 为：

$$I_s=\sqrt{\frac{2RT}{g}\cdot\frac{k}{k-1}\left[1-\frac{P_c}{P_k}\right]^{\frac{k-1}{k}}}$$

式中 R ——燃烧产物的气体常数，$R=\frac{848}{M}$（其中 M 为燃烧产物的平均分子量）；

T ——燃烧室中气体的温度，K；

g ——重力加速度；

k ——比热容比，$k=c_p/c_v$；

P_c ——喷管的压力；

P_k ——燃烧室的压力。

液体推进剂应具有良好的燃烧性能、输送性能及良

好的贮存和安全性能。作为冷却剂时，还应具有良好的冷却性能。通常根据发动机的使命选择适宜的推进剂。液体火箭发动机对液体推进剂的要求列于表 2。

表 1　某些自燃燃料同硝酸混合时的着火延迟期[16]

燃料	着火延迟期①（氧化剂/燃料质量比为 1.4～4.5），ms		
	红烟硝酸②	白烟硝酸③	浓硝酸④
偏二甲肼	≤6.4	≤9.8	≤11.4
苯胺	98	160	偶然自燃⑤
邻甲基苯胺	71	101	偶然自燃⑤
间甲基苯胺	80	自燃，不稳定	偶然自燃⑤
2,6-二甲基苯胺	25	42	偶然自燃⑤
2,4-二甲基苯胺	43	44	偶然自燃⑤
3,5-二甲基苯胺	131	不自燃⑥	不自燃⑥

① 在 25℃±3℃下测试。

② 含 HNO_3 为 76%～77%，N_2O_4 为 21%～22%，H_2O 为 2%～3%。

③ 含 HNO_3 为 95%～96%，N_2O_4 为 1%～2%，H_2O 为 2%～3%。

④ 含 HNO_3 为 92%～93%，N_2O_4 为 0～1%，H_2O 为 7%～8%。

⑤ 极猛烈反应。

⑥ 猛烈反应。

表 2　液体火箭发动机对液体推进剂的要求[3,6,17,18]

项　目	要　求
能量要求	比冲尽可能大
热值	最大
燃烧产物比容	最大
燃烧产物比热容比 c_p/c_v	最大
燃烧性能	
燃点或闪点	低，可燃浓度范围宽
蒸气压	高，易挥发
着火（或点火）延迟期	最小（≤0.03s）
输送性能	
粘度及随温度变化	最小
表面张力	最小
密度随温度变化	最小
冷却性能	
沸点	高
气化热	最大
比热容	最大
导热系数	最大
贮存、运输及安全性能	
着火爆炸性	小（要求闪点或燃点高，可燃温度极限窄，蒸气压低）
机械冲击、振动、摩擦、空气增压、枪击、雷管引爆	不敏感
受热	不分解
同金属或非金属材料相容性	好
毒性	最小
冰点	−50℃以下
沸点	+50℃以上
经济情况	
生产工艺	简便，不污染环境
价格	低

1.3.　分　类

液体推进剂按发动机使用方式分为单组元、双组元和三组元推进剂。单组元推进剂是通过分解或自身燃烧提供能量的均相液体推进剂。常用作单组元推进剂的有硝酸甲酯、硝酸正丙酯、硝酸异丙酯、硝基甲烷、四硝基甲烷、无水肼、过氧化氢和环氧乙烷等。

双组元推进剂是由分别贮存的液体氧化剂和液体燃料所组成的推进剂。常用的有液氧、红烟硝酸、四氧化二氮、硝基甲烷及四氧化二氮与氧化氮的混合物。常用的燃料有液氢、烃类燃料、肼、偏二甲肼、甲基肼、三乙胺、二甲代苯胺等。

三组元推进剂是由分别贮存的液体氧化剂、液体燃料和另一组元所组成的推进剂。如烃类燃料/氢/液氧组成的推进剂[19]；轻金属如铍、锂、铝/氢/液氧组成的推进剂。三组元推进剂比双组元推进剂的比冲有较大的提高[15,20~22]。如图 2 所示，添加铝后，多数液体燃料的比

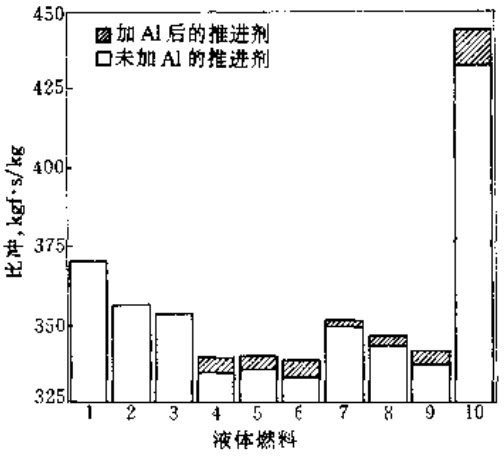


图 2　液体推进剂中添加铝粉对比冲的影响

（在最佳氧化剂：燃料配比和最佳铝量的条件下）

1—乙炔；2—环丁烷；3—1,5-已二炔；4—RJ-4；5　RJ-5；6—JP-10；7—甲烷；8—丙烷；9—RP-1；10—氢

1kgf＝9.80665N

冲都增加，其中液氢增加最大，达2.54%；其次是JP-10，添加5%的铝粉后，比冲由3207.76N·s/kg(327.1s)增至3264.63N·s/kg(332.9s)，增幅达1.77%，此外，液体烃类燃料中添加约5%的铝粉后，燃料的密度增大3%～4.5%[14]。

一些单组元推进剂及双组元推进剂的能量性能分别列于表3及表4。

表3　一些单组元推进剂的能量特性[4,20]

推进剂	密度 kg/m³	燃烧室温度,K	理论比冲 N·s/kg(s)
硝基甲烷	1130	2170	1784.81(182)
环氧乙烷	884	1277	1951.52(199)
肼	1010	904	1941.72(198)
过氧化氢	1450	1278	1618.10(165)

表4　一些双组元推进剂的能量特性[4,22]

燃　料	氧化剂/燃料混合比	燃烧室温度,K	喷管出口温度,K	燃烧产物分子量	密　度 kg/m³	理论比冲 ($P_t/P_c=70.1$) N·s/kg(s)
氧化剂:液氧						
液氢	4.00	2977	1355	10.68	284	3834.41(391)
煤油	2.70	3686	2457	25.79	1067	2941.40(300)
N_2H_4	0.92	3406	1974	20.54	1065	3069.48(313)
偏二甲肼	1.70	3608	2280	23.14	976	3040.06(310)
50%偏二甲肼+50%N_2H_4	1.37	3500				3059.67(312)
甲基肼[23]	1.50	3581	2312	22.96		3049.87(311)①
60%偏二甲肼+40%N_2H_4	1.80	3600				3000.83(306)
BeH_2	1.22	3352	2857	19.91	867	3246.00(331)
AlH_3	0.79	4301	3232	29.45	1312	3049.87(311)
B_5H_9	2.12	4160	2869	26.25	897	3138.13(320)
NH_3	1.41	3065	1710	19.50	890	2883.16(294)
C_2H_5OH	1.78	3411	2306	24.50	990	2824.32(288)
氧化剂:N_2O_4						
H_2	5.25	2640	1106	11.30	353	3344.07(341)
煤油	4.00	3438	2016	20.86	1295	2706.64(276)
N_2H_4	1.33	3247	1703	21.53	1217	2853.74(291)
偏二甲肼	2.57	3415	1966	24.72	1170	2794.90(285)
50%偏二甲肼+50%N_2H_4	2.25	3353	2098			2824.32(288)
甲基肼	2.50	3360				2814.51(287)
60%偏二甲肼+40%N_2H_4	2.20	3270				2765.48(282)
BeH_2	1.08	2831	2402	19.97	930	3098.90(316)
AlH_3	1.13	4179	3090	30.40	1467	2951.80(301)
B_5H_9	3.00	3913	2653	27.31	1084	2932.19(299)
氧化剂:HNO_3						
H_2	6.14	2474	1043	12.04	343	3138.13(320)
煤油	4.88	3147	1838	26.73	1353	2579.15(263)
N_2H_4	1.50	3021	1530	21.29	1254	2736.06(279)
偏二甲肼	3.00	3147	1746	24.38	1223	2667.41(272)
50%二甲代苯胺+50%三乙胺	4.60	3000		26.5	1320	2353.60(240)
BeH_2	2.22	3358	2816	21.82	1047	3157.74(322)
AlH_3	1.04	3993	2914	28.61	1496	2951.80(301)
B_5H_9	3.00	3588	2311	25.15	1107	2883.16(294)
氧化剂:H_2O_2						
氨	7.33	2419	1050	11.71	436	3157.74(322)
煤油	6.69	3006	1745	22.67	1341	2726.25(278)
N_2H_4	2.03	2927	1533	19.77	1261	2814.51(287)
偏二甲肼	3.00	3147	1746	24.38	1223	2667.41(272)
BeH_2	1.44	3205	2656	17.09	980	3461.75(353)
AlH_3	0.92	3834	2707	24.23	1466	3118.51(318)
B_5H_9	2.23	2969	2094	19.59	1027	3030.25(309)

续表

燃　料	氧化剂/燃料混合比	燃烧室温度,K	喷管出口温度,K	燃烧产物分子量	密　度 kg/m³	理论比冲 (P_k/P_c=70.1) N·s/kg(s)
氧化剂:F_2						
H_2	8.00	3988	1881	12.82	468	4040.34(412)
煤油	2.70	4430	2883	25.79	1282	3216.58(328)
N_2H_4	2.37	4727	2777	21.55	1314	3569.62(364)
偏二甲肼	2.45	4464	2866	23.18	1190	3412.71(348)
BeH_2	6.69	4517	3620	24.87	1298	3481.36(355)
AlH_3	3.00	5282	3617	23.38	1504	3412.71(348)
B_5H_9	4.56	5080	3357	24.90	1199	3540.20(361)
Li	2.57	5623	3505	24.46	999	3706.91(378)
Be	6.69	4601	3677	30.81	1547	3167.55(323)
氧化剂:OF_2						
H_2	5.67	3547	1622	11.09	375	4040.34(412)
煤油	3.85	4716	2670	22.62	1339	3451.94(352)
N_2H_4	1.50	4047	2435	20.50	1263	3393.10(346)
偏二甲肼	2.69	4493	2705	21.99	1214	3451.94(352)
BeH_2	1.86	3300	2682	18.82	1054	3363.68(343)
AlH_3	1.60	4340	3200	27.15	1511	3206.77(327)
B_5H_9	4.00	5009	3408	24.63	1179	3550.00(362)
Li	3.76	4868	3040	26.11	1097	3334.26(340)
Be	6.69	4449	3552	32.36	1561	3030.25(309)
氧化剂:N_2F_4						
H_2	11.50	3814	1665	15.10	517	3569.62(364)
煤油	3.55	4132	2334	26.17	1080	2981.22(304)
N_2H_4	3.25	4481	2289	22.61	1105	3285.23(335)
偏二甲肼	3.17	4226	2301	23.85	1028	3147.93(321)
BeH_2	9.00	4406	3431	20.76	1065	3295.03(336)
AlH_3	4.26	5031	3334	29.99	1193	3206.27(327)
B_5H_9	6.69	4840	3085	27.19	1027	3275.42(334)
Li	3.75	5294	3128	26.23	920	3422.52(349)
Be	8.09	4507	3515	32.29	1190	3049.87(311)
氧化剂:ClF_3						
H_2	11.50	3434	1390	16.78	616	3147.93(321)
煤油	3.35	3594	1951	30.03	1495	2549.73(260)
N_2H_4	2.70	3901	1832	24.35	1507	2674.62(295)
偏二甲肼	3.00	3799	1990	26.95	1381	2755.67(281)
50%偏二甲肼+50%N_2H_4	3.11	3820				2814.51(287)
60%偏二甲肼+40%煤油	3.80	3730				2706.64(276)
BeH_2	9.00	4158	3090	28.52	1573	2932.19(299)
AlH_3	4.00	4675	3019	35.64	1764	2824.32(288)
B_5H_9	7.33	4447	2907	33.43	1493	2843.93(290)
Li	3.17	5065	2829	29.19	1163	3138.13(320)
Be	6.69	4348	3468	39.12	1850	2716.44(277)

续表

燃　料	氧化剂/燃料混合比	燃烧室温度,K	喷管出口温度,K	燃烧产物分子量	密　度 kg/m³	理论比冲 (P_k/P_e=70.1) N·s/kg(s)
氧化剂:ClF_5						
H_2	11.50	3705	1605	16.44	605	3363.69(343)
煤油	3.00	3798	2120	28.46	1422	2706.64(276)
N_2H_4	2.71	4157	2069	23.74	1458	3059.67(312)
偏二甲肼	2.85	4003	2170	25.80	1325	2922.38(298)
BeH_2	7.89	4252	3238	29.04	1481	3089.09(315)
AlH_3	4.00	4877	3228	33.82	1691	2981.22(304)
B_5H_9	6.69	4656	3059	31.11	1413	3030.25(309)
Li	3.13	5219	3102	28.33	1128	3275.42(334)
Be	6.69	4449	3574	37.01	1762	2843.93(290)
氧化剂:ClO_3F						
H_2	6.14	3003	1288	12.85	403	3363.68(344)
煤油	4.26	3720	2221	28.47	1453	2755.67(281)
N_2H_4	1.50	3467	1921	23.09	1327	2892.96(295)
偏二甲肼	2.70	3657	2114	25.89	1288	2843.93(290)
BeH_2	1.94	3205	2669	22.42	1114	3040.06(310)
AlH_3	1.13	4061	2904	30.56	1589	2883.16(294)
B_5H_9	3.76	4242	2930	38.32	1239	2932.19(299)
Li	1.44	3867	2675	34.98	895	2579.15(263)
Be	6.69	3866	3132	45.30	1709	2383.02(243)

① P_k/P_e=68/1。

1.4. 氧化剂

1.4.1. 红烟硝酸

硝酸[7697-37-2]HNO_3,是火箭推进剂中常用的氧化剂,有两种类型:白烟硝酸和红烟硝酸。前者是工业品硝酸,其浓度不低于97.5%,并含有2.0%水和0.5% N_2O_4,为无色液体,故称白烟硝酸,简称WFNA;后者是硝酸和四氧化二氮的混合物,并含有适量的缓蚀剂,在空气中冒红棕色烟雾,故称红烟硝酸,简称RFNA,美国又称抑制红烟硝酸(IRFNA)[24]。目前广泛使用的是红烟硝酸。根据组成不同,有不同的品种:含N_2O_4为20%和适量磷酸的红烟硝酸称为硝酸-20L,含N_2O_4为20%、27%和40%,并含有适量磷酸及氢氟酸的红烟硝酸,分别称为硝酸-20S、硝酸-27S和硝酸-40S[25]。目前美国有4个型号:ⅠA型、ⅠB型、ⅠLS型和Ⅳ型[26]。

(1) 物理化学性质　红烟硝酸在常温下为橙红色至红棕色的液体,其颜色深度取决于溶解在硝酸中的NO_2含量。在空气中冒红棕色烟雾,即NO_2气体。有强烈刺激性臭味。与水互溶,并放出热和氧化氮气体。属强氧化剂,与许多有机物发生反应,与胺类和肼类燃料接触能自燃。由于红烟硝酸的组成是变化的,有关物理常数详见参考文献[24,26]。

红烟硝酸稳定性较好,在50℃温度下贮存不分解。在较高温度下,硝酸按式(1)发生分解[27]:

$$2HNO_3 \longrightarrow 2NO_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \qquad (1)$$

式(1)表明,向硝酸中加入适量的N_2O_4和水,可抑制硝酸的分解。参考文献[28]指出,当硝酸中含NO_2为12%～14%,水为2.0%～3.5%时,红烟硝酸是稳定的。红烟硝酸的冰点与N_2O_4和H_2O含量有关,见图3[29]。由

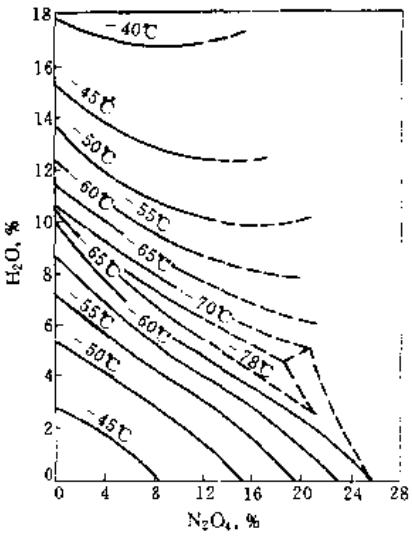


图3　HNO_3-N_2O_4-H_2O体系冰点曲线

图可见，冰点随 N_2O_4 含量增加而降低，随水含量增加而升高。因此向硝酸中加入 N_2O_4 不仅可降低其冰点，而且可增加其密度，因而可提高推进剂的能量。N_2O_4 在硝酸中的溶解度有一定限度，超过这一限度，则易分层。在18～20℃时的最大溶解度为55%[30]。

硝酸腐蚀性强，能腐蚀大多数金属。在无缓蚀剂的情况下，硝酸与金属发生如下氧化反应[31]：

$$M+2nHNO_3 \longrightarrow nNO_2+nH_2O+M(NO_3)_n \quad (2)$$

其中M代表金属，n 为金属氧化物价数。

腐蚀速度随温度升高而增加，为了降低腐蚀速度，需添加缓蚀剂。适用的缓蚀剂有氢氟酸、磷酸等。适量的缓蚀剂可在金属表面形成一种溶解度小的氧化膜，以保护金属免遭进一步被腐蚀。

(2) 生产方法　目前主要采用氨氧化法制造硝酸[32,33]，红烟硝酸是利用浓硝酸流程的中间产物冷发烟硝酸和热发烟硝酸，并加入适量缓蚀剂，经搅拌混合而成。

以铂网为催化剂，先将氨氧化为一氧化氮，进一步用空气和浓硝酸氧化为二氧化氮，然后将其冷却成液体四氧化二氮，再用98%冷硝酸吸收，即得冷发烟硝酸[34]：

$$4NH_3+5O_2 \xrightarrow[800\sim820℃]{\text{铂网催化剂}} 4NO+6H_2O \quad (3)$$

$$2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2 \quad (4)$$

$$NO+2HNO_3 \longrightarrow 3NO_2+H_2O \quad (5)$$

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \quad (6)$$

$$N_2O_4+HNO_3 \longrightarrow HNO_3 \cdot N_2O_4 \quad (7)$$

将从制冷发烟硝酸中分离出的液体四氧化二氮送入高压釜，与水或稀硝酸及纯氧发生反应，即得热发烟硝酸。

$$2N_2O_4+2H_2O+O_2 \xrightarrow[5MPa]{65\sim75℃} 4HNO_3 \quad (8)$$

早期的硝酸生产方法主要是常压法，当前几乎所有硝酸工厂都采用加压法。70年代硝酸的工艺发展动向是改造生产工艺，出现了许多稀浓硝酸联合生产的新流程[35]。80年代优化工艺设计，出现了氧化和吸收都优化的3种工艺流程，即中压-中压单压法、中压-高压双压法和高压-高压单压法[36]。当前总的趋势是向大型单系列的工厂发展，并对设备和工艺条件进行优化，以求得氧化率高、铂消耗低和尾气排放量少[37～44]。

(3) 产品规格和分析方法　中国、美国红烟硝酸的技术规格分别见表5和表6。分析方法参见GJB 754--89和MIL-P-7254F—72。

(4) 毒性与安全　红烟硝酸属中等毒性化合物，其毒性主要是 NO_2 的毒性。大白鼠经口白烟硝酸30min的 LC_{50} 为44mg/kg，红烟硝酸为138mg/kg，NO_2 为174mg/kg[45]。主要通过呼吸道吸入中毒，损伤呼吸道，引起肺水肿和化学性肺炎。短时间接触即可使皮肤组织遭受破坏。

红烟硝酸不自燃，但其蒸气可助燃，与木头、草绳、棉布之类物质接触可发生燃烧，与胺类、肼类燃料接触可形成爆炸性混合物，遇明火可引起爆炸。因此在贮存、运输和处理时要严禁接触有机物和可燃性物质。

(5) 用途　红烟硝酸价廉易得，并具有冰点低、密度高、液态贮存范围宽等优点，常与偏二甲肼、煤油、混胺、胺肼等燃料组成双组元推进剂，广泛用于各种运载火箭和导弹。

表5　中国红烟硝酸技术规格(GJB 754—89)

项　目		硝酸-20L	硝酸-20S		硝酸-27S	
			A型	B型	A型	B型
密度(15℃),g/cm³		1.586～1.614	1.586～1.614		1.614～1.625	
四氧化二氮,%(重量)		20.0～22.0	20.0～22.0		27.0～29.0	
磷酸,%(重量)		1.0～1.2	1.0～1.3		0.6～0.8	
水,%(重量)	≤	1.5	1.5		1.5	
机械杂质,%(重量)	≤	0.1				
氢氟酸,%(重量)			0.5～0.7		0.5～0.7	
灼烧残渣,%(重量)	≤		0.04	0.03	0.04	0.03

表6　美国红烟硝酸技术规格(MIL-P-7254F—72))

项　目		Ⅰ A型	Ⅰ B型	Ⅰ LS型	N型
密度(15.6℃),g/cm³		1.564～1.575	1.564～1.575	1.572～1.582	1.642～1.652
HNO_3,%		81.6～84.9	81.7～84.9	83.6～86.3	52.7～57.4
N_2O_4,%		14±1	14±1	14±1	44±2
HF,%		0.7±0.1	0.7±0.1	0.7±0.1	0.7±0.1
H_2O,%		1.5～2.5	1.5～2.5	≤0.5	≤0.5
Fe_2O_3,%	≤			0.002	0.002
固体,%	≤	0.1	0.04	0.04	0.04

1.4.2. 四氧化二氮

四氧化二氮[10544-72-6]实际上是四氧化二氮和二氧化氮[10102-44-0]的平衡混合物($N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$)，亦称过氧化氮或液体二氧化氮，简称为NTO(nitrogen tetroxide)。含有少量一氧化氮的四氧化二氮，称为混合氮氧化物，简称为MON(mixed oxides of nitrogen)。其中含一氧化氮为1%、3%、10%和25%的混合氮氧化物，分别简称为MON-1、MON-3、MON-10和MON-25，因呈绿色，又称绿色四氧化二氮。

(1) 物理化学性质 四氧化二氮为挥发性红棕色液体，常温下冒红棕色烟雾。具有刺激性臭味。沸点21.15℃，冰点−12.2℃，密度1.45g/cm³。纯四氧化二氮为无色液体。在一般情况下，四氧化二氮并非以单质形式存在，而是与二氧化氮处于平衡状态，故具有二氧化氮的颜色，并随温度升高而颜色变深。气相中二氧化氮含量与温度和压力有关，见图4[46]。从图中可以看出，四氧化二氮解离度随压力升高而降低，随温度升高而增加。在−11.2℃以下，N_2O_4转变成无色结晶，该晶体只含有四氧化二氮。当温度升高时，四氧化二氮逐渐解离成二氧化氮：25℃时解离20%，140℃解离100%。当温度高于

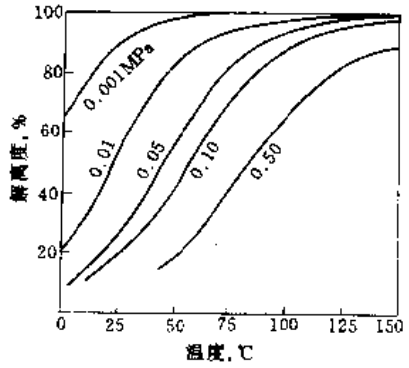


图4 N_2O_4解离度

140℃时，二氧化氮则按式(9)分解：

$$NO_2 \longrightarrow NO + \frac{1}{2}O_2 \qquad (9)$$

四氧化二氮属强氧化剂，与可燃物质接触易着火，与肼类、胺类燃料接触能自燃。其中，与肼的反应如式(10)所示：

$$N_2O_4 + 2N_2H_4 \longrightarrow 3N_2 + 4H_2 \qquad (10)$$

四氧化二氮能腐蚀大多数金属，但无水四氧化二氮对金属的腐蚀性并不大，只有在水的存在下，腐蚀性才会加强。四氧化二氮在液相和气相中与水的反应如式(11)和式(12)所示：

$$2N_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3 + N_2O_3(l) \qquad (11)$$

$$3NO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3 + NO(g) \qquad (12)$$

上式表明，水可导至硝酸的生成。向N_2O_4中加入少量NO，可使平衡向左移动，从而可降低腐蚀性硝酸的含量，达到降低腐蚀速度的目的。

此外，NO还可降低N_2O_4的沸点和冰点。当NO含量为1%时，其沸点和冰点分别为18.0℃和−12.6℃；当含量为25%时，其沸点和冰点分别降至2℃和−55℃。

(2) 生产方法 工业上四氧化二氮系用硝酸的工艺设备进行大规模生产。将氨氧化法制得的浓硝酸送入漂白塔，经加热后使四氧化二氮解析出来，冷凝后得到浓度为94%～96%的液体四氧化二氮，再经精馏便得纯度大于99.5%的液体四氧化二氮。

(3) 产品规格和分析方法 四氧化二氮和绿色四氧化二氮的技术规格分别见表7和表8，其分析方法见GJB 1673 93和MIL-P-26539D 89。

表7 四氧化二氮技术规格

项目		中国[47]	美国 MIL-P-26536D
密度(15℃)，g/cm³		1.458±0.03	
四氧化二氮，%(重量)	≥	99.5	99.5
相当水，%(重量)	≤	0.15	0.17
氯化物，%	≤		0.04①
颗粒物，mg/L	≤	10	10

① 若用氨氧化法生产，则毋需此项指标。

表8 绿色四氧化二氮技术规格

项目		中国[4]				美国MIL-P-26539D	
		MON-1		MON-3		MON-1	MON-3
		A级	B级	A级	B级		
四氧化二氮和一氧化氮，%(重量)	≥	99.5	99.6	99.5	99.6	99.5	
一氧化氮，%(重量)		0.6～1.0	0.6～1.0	2.5～3.0	2.5～3.0	0.6～1.0	1.5～3.0
水，%(重量)	≤	0.17	0.05	0.10	0.05	0.17	0.17
氯化物，%(重量)	≤	0.040	0.040	0.040	0.040	0.04	0.04
非挥发性残渣，mg/L	≤		10.0		10.10		
铁，mg/L	≤		0.3	0.7	0.7		
颗粒物，mg/L	≤	10	8	10	8	10	10

(4) 安全与贮运　四氧化二氮扩散于环境中的气体主要为红棕色的二氧化氮，属中等毒性。常温下稳定，对冲击、压缩、摩擦、振动均不敏感，可长期贮存在密封容器中[47]。当温度升高时，N_2O_4 分解为 NO_2，其分解速度随温度升高而加快，以致因压力升高而使容器遭受破坏。因其沸点低、蒸气压高，故极易发生泄漏，因此在贮存运输中要确保连接件和阀门处于密封状态，若发生泄漏应敛缝或用堵漏糊（石棉粉或石膏粉加水玻璃调成糊状）堵住。

(5) 用途　四氧化二氮含有效氧达 70%，在室温下具有良好的热稳定性、不敏感性和长期可贮性，并具有优良的使用性能，因此广泛用作双组元推进剂中的氧化剂，常与偏二甲肼、混肼-50 等燃料组成双组元液体推进剂，用于运载火箭、导弹和航天飞机等；与甲基肼组合，常用于卫星的远地点发动机和姿控发动机[48,49]。

1.4.3. 液　氧

液氧[7782-44-7]属低温不可贮存推进剂，简称 LOX 或 LO_2 (liquid oxygen)。液氧沸点低、在贮存和处理时相当复杂，但含氧量高、密度大，且无毒、无腐蚀性，因此在液体火箭发动机中是最广泛使用的氧化剂。

(1) 物理化学性质　氧气为无色、无味的气体。液氧为淡蓝色透明液体，在冰点时固化成六边形晶体，在环境温度下会猛烈沸腾。冰点　218.3℃，沸点－183℃。密度和饱和蒸气压与温度有关，见图 5[50]。沸点时的密度为

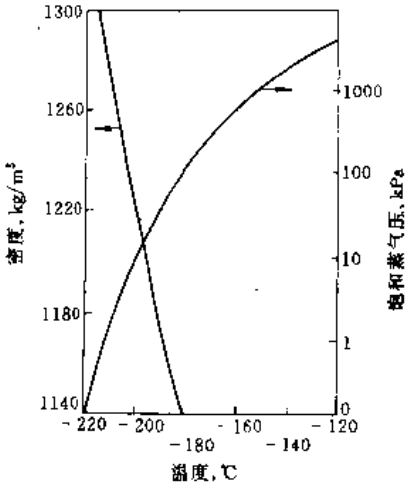


图 5　液氧密度、饱和蒸气压与温度关系

1.14g/cm³。1L 液氧产生 800L 氧气（标准状况）。在液态温度下，多数溶剂被固化，可与沸点低于液氧的液氮、液态甲烷互溶。属强氧化剂，除惰性气体外，几乎与所有化学元素反应生成氧化物。在常温下，氧与氢反应很慢，但在 550℃温度下，反应十分激烈，甚至发生爆炸，其反应如式 (13) 所示：

$$2H_2+O_2 \longrightarrow 2H_2O+343.02kJ/mol \qquad (13)$$

(2) 生产方法　工业上制造液氧的方法是空气液化分馏法，该法为林德教授于 1902 年所发明，历经 90 多年的不断发展，现已使每立方米氧的电耗降至 0.35kW·h，单台空分设备的产氧量 (98.5%O_2) 达 74000m³/h，在空分法中，至今仍占统治地位[51]。该法主要包括 3 个步骤：① 空气净化；② 空气压缩、冷却和液化；③ 分馏[52,53]。近年来变压吸附法制氧发展很快，可与空气液化分馏法相竞争[54,55]。另外，正在研究开发的方法有薄膜渗透法和化学吸附法[51]。

(3) 产品规格和分析方法　液氧的产品规格见表 9，其分析方法见参考文献 [56] 和 MIL-P-25508E—71。

表 9　液氧产品规格

项　目		中国[56]	美国 MIL-P-25508E	
			Ⅰ型	Ⅱ型
纯度，%(体积)	≥	99.5	99.6	99.6
碳氢化合物(以甲烷计)，mg/kg	≤	50	50	50
乙炔		0.5mg/L		0.25mg/kg
二氧化碳，mL/L	≤	6		
水分，mg/kg	≤	26.3	8	3
油脂，mg/L	≤	0.3		
机械杂质，mg/L	≤	1.0		
颗粒物，mg/L	≤			1

(4) 安全　液态和气态氧均无毒。当液态氧接触皮肤时，可引起冻伤。

液态氧在化学上是稳定的，对撞击并不敏感，也不发生分解。由于沸点低，易于气化，故在贮存中始终有蒸发损失。属不可贮存推进剂。与有机物接触发生激烈氧化反应，与燃料接触可使液体燃料冷却并凝固，形成的混合物对撞击敏感，并可引起强烈的爆轰反应。在转注过程中，当液氧进入温暖的系统时，由于液氧沸腾，可形成大量气体；当液氧积存在密封系统而又不能保持冷冻时，则可发生压力破坏；如果液氧积存在两个阀门之间而又不能及时排放，也可引起管路破坏。因此在处理液氧时，应严格遵守操作规程。

(5) 用途　在实际使用的氧化剂中，以同一重量为基础，液氧与燃料组合时产生的比冲最高，因此液氧是一种广泛使用的氧化剂，常与煤油、偏二甲肼、液氢等燃料组成双组元液体推进剂，用于运载火箭、导弹和航天飞机等。

1.4.4. 过氧化氢

过氧化氢 [7722-84-1] H_2O_2，又称双氧水，是最早

用作火箭推进剂的氧化剂之一。早在1930年，前苏联学者首先提出将过氧化氢用在火箭发动机中[57]，在第二次世界大战期间，德国将浓度为80%～85%过氧化氢应用在V-2导弹上。战后前苏联和美国使用了更高浓度的过氧化氢。

(1) 物理化学性质 过氧化氢是一种无色透明的液体，高浓度过氧化氢具有类似低浓度NO_2的气味。沸点随浓度增加而升高，冰点随浓度变化，见图6[58]。例如80%和100%过氧化氢的冰点分别为－24.8℃和－0.41℃；沸点为132.9℃和150.2℃；密度（25℃）为1.3339g/cm³和1.4425g/cm³[59]。与水互溶，与大多数有机溶剂如醇、羧酸、酮等互溶，但不溶于石油醚、煤油、四氯化碳、三氯甲烷等。当冷却时有过冷现象，随着溶液的结晶，有雪状物形成。氧化性强，可氧化所有的有机物和各种无机化合物。与许多燃烧物接触能自燃。

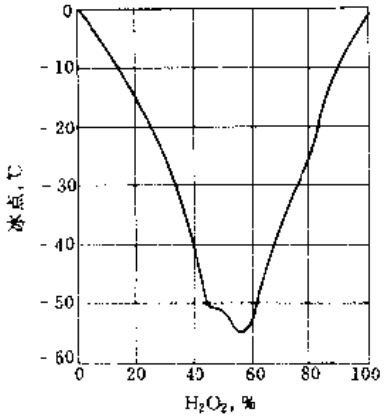


图6 H_2O_2-H_2O体系冰点组成

具有轻微的不稳定性，常温下可缓慢分解，在高温或其他一些外界因素影响下，往往会加速分解，其分解速度与温度、pH值和催化杂质等有关。温度每升高10℃，分解速度约增加1倍。例如浓度为90%的过氧化氢，30℃时年分解率为1%，66℃时周分解率为1%，100℃时日分解率为2%[58]。在酸性溶液中分解速度较慢，但在中性和碱性溶液中则分解速度较快。杂质、阳光、紫外线、热辐射均可使过氧化氢发生分解。大多数金属及其氧化物和盐都是分解催化剂，甚至尘土、烟灰、炭粉也能加速其分解。

为了抑制过氧化氢分解，增加其稳定度，往往针对不同情况添加各种稳定剂。磷酸、焦磷酸及其盐、氟化物、硼酸盐、锡酸盐、醋酸、草酸、8-羟基喹啉、乙酰胺等可用作稳定剂，其作用机理在于以盐的形式除去催化离子，或与催化离子生成不活泼的络合物。稳定剂只能对少数催化离子起抑制作用，其添加量为0.01～0.03kg/t。例如磷酸钠可抑制铬离子，锡酸钠可抑制铜离子的催化作用。当过氧化氢受到严重污染时，没有一种稳定剂能够阻止其快速分解。

(2) 催化分解和催化剂 在催化剂如高锰酸钾存在下，过氧化氢可迅速发生分解，并放出大量热，同时生成气态分解产物，其反应如式(14)所示：

$$H_2O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} H_2O+\frac{1}{2}O_2+100.4\text{kJ/mol} \qquad (14)$$

生成的氧和水蒸汽可形成1263～1273K的燃气，其燃气特性见图7[60]。利用这种分解特性，常将过氧化氢用作燃气发生器、涡轮机和卫星姿控的能源。适用的催化剂有五羰基铁[$Fe(CO)_5$]、软锰矿(MnO_2)、高锰酸钾($KMnO_4$)、高锰酸钠($NaMnO_4$)、高锰酸钙$Ca(MnO_4)_2$、重铬酸钠($Na_2Cr_2O_7$)等[61]。在火箭和鱼雷技术中，使用的催化剂有3类：液体催化剂（如$KMnO_4$水溶液）、固体催化剂和金属网状催化剂（如镀银金属网和不锈钢网）。当过氧化氢用于燃气发生器时，通常采用浸渍有高锰酸钾的五羰基铁粉固体催化剂；当用于姿控推进系统时，常用金属网状催化剂[62]。

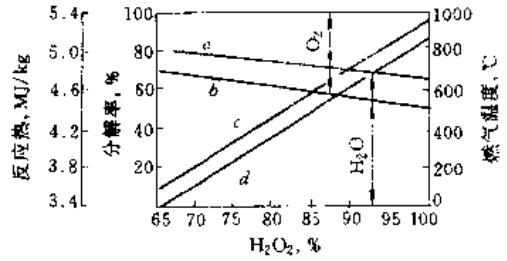
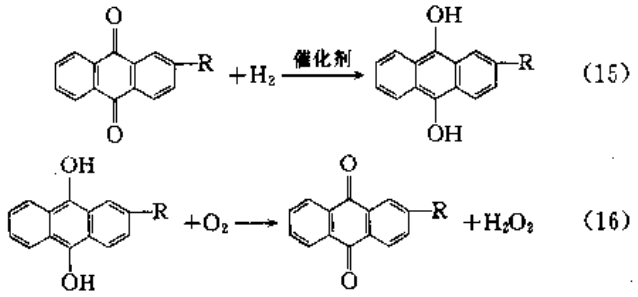


图7 燃气特性

a—体积组成；*b*—质量组成；*c*—燃气温度；*d*—反应热

(3) 生产方法 过氧化氢的生产方法很多[63～65]，工业上常用的有电解法、异丙醇法和蒽醌法，后者是当今世界应用最广泛的方法[66,67]。

电解法是20世纪前半叶常用的经典生产方法[58]，该法是以电解硫酸或其盐，再经水解制得过氧化氢，优点是产品质量好，不含有机杂质，缺点是电力消耗大，铂电极昂贵，目前已被蒽醌法所取代。异丙醇氧化法是用氧或空气氧化异丙醇，联产过氧化氢和丙酮，该法因异丙醇耗量大，市场竞争力差，实际应用较少[69～71]。蒽醌法是在第二次世界大战期间，由德国人Riedl和Pfleiderer发明的，又称Riedl-Pfleiderer法[72～74]。该法是在催化剂存在下，用氢气将溶于有机溶剂中的烷基蒽醌进行氢化，生成烷基氢蒽醌，然后用空气或氧气进行氧化，便生成过氧化氢，而烷基氢蒽醌又回复为烷基蒽醌。由于蒽醌的氢化和氧化都在溶剂中进行，故生成的过氧化氢需经水萃取，才能制得过氧化氢水溶液。该法的主要反应如式(15)、式(16)所示[72]：



其中 R 为烷基。

推进剂用的高浓度过氧化氢是在真空条件下，通过添加腐蚀抑制剂和分解抑制剂，经二级蒸馏或采用冷冻法制得[75~77]。

在合成工艺中，常用烷基蒽醌为 2-烷基蒽醌，如 2-乙基、2-丙基、2-叔丁基、2-戊基、2-新戊基蒽醌等。蒽醌应溶于一种混合溶剂中，这种溶剂包括能溶解蒽醌的溶剂和能溶解氢蒽醌的溶剂，前者常用 C_9～C_{11}的高沸点混合芳烃，后者常用高级脂肪醇如磷酸三辛酯、二异丁基甲醇、醋酸甲酯环己酯和氢化萜松醇等。氢化是关键步骤，而催化剂又是氢化的核心。催化剂有两类：一类是镍催化剂，另一类是钯催化剂，后者优越于前者。为了提高过程的选择性，有时向钯中添加 5%～25%铱、钌或其他金属。蒽醌法工艺技术已趋于成熟，但人们仍致力于技术方面的研究，这些研究包括溶剂和催化剂的改进，氢化、氧化工艺和设备的优化，以及产品精制和浓缩技术等[66,78~85]。此外，氢氧直接合成法和氧阴极还原法制过氧化氢的技术也取得显著进展，有的正在走向工业化[66]。

(4) 产品规格和分析方法　根据使用要求，可使用不同浓度的过氧化氢，常用过氧化氢的产品规格见表 10，其分析方法参见 MIL-P-16005E—68。

表 10　过氧化氢产品规格

项　目		美国 MIL-P-16005E－68	
		I 型	II 型
H_2O_2，%		90～91	98.0～99.0
铝，mg/L	≤	0.5	0.5
氯化物，mg/L	≤	1.0	1.0
铵（NH_4^+），mg/L	≤	3.0	3.0
硝酸盐（NO_3^-），mL/L		3.0～5.0	3.0～5.0
磷酸盐（PO_4^{3-}），mg/L	≤	0.2	0.2
硫酸盐（SO_4^{2-}），mg/L	≤	3.0	3.0
锡（Sn），mg/L		1.0～4.0	1.0～4.0
碳（C），mg/L	≤	200	200
蒸发残留物，mg/L	≤	20	20
稳定度①，mLO_2	≤	2.0	2.0
颗粒物，mg/L	≤	1.0	1.0

① 在（96±0.5）℃加热 50mL 样品，第二小时所分解放出的氧（0℃和 0.1MPa），mL。

(5) 安全　过氧化氢在空气中的最大允许浓度为 1mg/m³，其液体、雾化和蒸气对呼吸道、肺和眼睛有刺激作用，长期接触可使皮肤变白或烧伤。在空气中的爆炸极限为 26%～100%。浓度为 74%以上的过氧化氢，其上方蒸气浓度就达到低限值，遇电火花会发生爆炸。高浓度过氧化氢可与许多有机化合物反应，形成敏感性爆炸混合物。因此在生产、贮存、运输和使用过程中应采取安全防护措施[86,87]。

(6) 用途　高浓度过氧化氢水溶液既可用作双组元推进剂中的氧化剂，又可用作单组元液体推进剂，还可用作起动涡轮发动机的燃气工质。与萘烷、煤油、酒精等燃料组成双组元推进剂，用于鱼雷和导弹。与含有添加剂的煤油所组成的自燃双组元推进剂用于卫星的姿态控制。作为单组元推进剂，既可用作鱼雷燃料，又可用于火箭和卫星的姿态控制。

1.5.　燃　料

1.5.1.　肼及其混合物

肼 [302-01-2] 及其甲基衍生物甲基肼 (monomethgl hydrazine，MMH) [60-34-4] 和偏二甲肼 (uhsym-dimethyl hydrazine，UDMH)[57-14-7]统称为肼类燃料。肼具有能量高、密度大、燃气分子量低等特点，在液体推进剂中具有独特的地位，早在第二次世界大战期间，德国首先将其应用在 V-2 火箭和 Me-163 截击机上[88]。战后美国对肼作为火箭燃料很感兴趣，开展了肼及其混合物的应用研究，随后世界各国相继开展了研究[89]。自 60 年代初美国 Shell 发展公司研制成功 Shell-405 催化剂以来，肼及其混合物作为单组元液体推进剂得到了广泛的应用[90,91]。

(1) 物理化学性质　肼是一种无色透明的液体，具有刺激性鱼腥味。冰点 2℃，结冰时体积收缩，沸点 113.5℃，密度 (20℃) 1.01g/cm³。吸湿性强，在空气中冒白烟。可溶于水、低级醇、氨等极性溶剂，但不溶于非极性溶剂。系强还原剂，与许多氧化性物质发生反应，与强氧化剂接触能自燃。热稳定性尚好，在常温下不分解，160℃开始分解，252℃迅速分解。铁、钼、铜等金属及其氧化物可降低分解温度，因而起催化分解作用。

(2) 肼混合物　肼具有能量高、密度大、燃气分子量低、分解后无固体产物等优点，但冰点高、在低温下发生凝固，故不能满足低温下的使用要求。向肼中加入有机或无机添加剂，可使其冰点降低。添加剂的选择应考虑能量损失不能太多，不得增加对容器的腐蚀，还应考虑起动稳定性和催化剂中毒等因素。添加剂有水、氨、醇、硝酸肼 (HN)、叠氮化肼 (HA)、MMH、UDMH 等[92,93]。某些肼混合物的冰点组成图见图 8。某些肼混合物的代号、组成和冰点见表 11[94~96]。

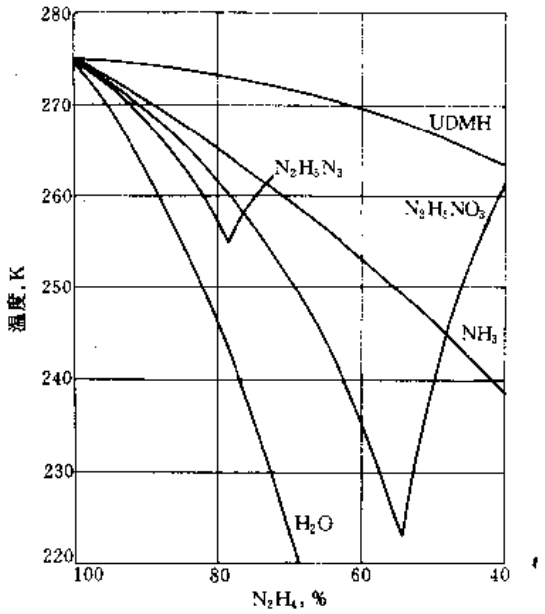


图 8　几种肼混合物的冰点组成

表 11　肼混合物的组成和冰点

代号	组　成	冰点,℃
H-70	70%N_2H_4+30%H_2O	-54
MGGP-3	69%N_2H_4+31%H_2O	-54
A-50	50%N_2H_4+50%UDMH	-6~-8
MHF-1	23.3%N_2H_4+45.3%MMH+31.4%HN	-54
MHF-3	14%N_2H_4+86%MMH	-54
MHF-5	26%N_2H_4+55%MMH+19%HN	-42
MHF-5A	13%N_2H_4+68%MMH+19%HN	-61
MHF-5B	23%N_2H_4+58%MMH+19%HN	-44
MHF-6	18%N_2H_4+72%MMH+10H_2O	-55
MHF-7	14%N_2H_4+81%MMH+5%H_2O	-54
TSF-1	60%N_2H_4+21%HN+19%H_2O	-54
TSF-2	58%N_2H_4+25%HN+17%H_2O	-54
BAF-1185	29.8%N_2H_4+50.5%MMH+19.7%H_2O	-54
鱼雷-D	8%N_2H_4+72%HN+20%H_2O	
Hydradyne V	75%N_2H_4+25%MMH	
MHF-8	72%N_2H_4+19%HA+9%NH_3	
ESRO-1	76%N_2H_4+24%HA	-11
ESRO-3	79.7%N_2H_4+16.4%HA+3.9%盐酸肼	-12
ESRO-2	76.5%N_2H_4+19%HA+4.5%H_2O	-12
乔治 1	69%N_2H_4+30%HN+1%	

另外，为改善肼的燃料性能，增加比冲，降低毒性和火灾危险，可向肼中加入燃烧热高的轻金属如铝、铍、硼及其氢化物，胶化剂或乳化剂，以制成胶体燃料或悬浮液燃料[97,98]。

(3) 催化分解和催化剂　肼在常温下是稳定的，但在催化剂存在下则发生分解反应，其反应如式(17)～式(19)所示[98~102]。

$$3N_2H_4=4NH_3+N_2 \tag{17}$$

$$N_2H_4=N_2+2H_2 \tag{18}$$

$$3N_2H_4=4(1-x)NH_3+(1+2x)N_2+6xH_2 \tag{19}$$

式(19)是描述肼分解的经验方程式。其中 x 为氨分解的分数，可由试验测定。

肼混合物在催化剂存在下所发生的分解反应与式(19)相似，只是不同混合物具有不同的分解系数，如 N_2H_4-HN-H_2O 和 N_2H_4-HA 的分解按式(20)、式(21)进行[103]：

$$N_2H_4+0.145N_2H_5NO_3+0.521H_2O\longrightarrow 1.285(1-x)NH_3+(0.575+0.642x)N_2+1.928xH_2+0.965H_2O \tag{20}$$

$$2N_2H_4+N_2H_5N_3\longrightarrow 5(1-x)NH_3+(5+2.5x)N_2+7.5xH_2 \tag{21}$$

式(19)～式(21)表明，燃气组成是 x 的函数，图9为H-70催化分解的燃气组成[100]，燃气性能如燃气温度(T)、燃气平均分子量(M)、比热容(c_p)、比热容比(γ)等亦随 x 而变化，肼的燃气特性见图10[104]。肼的分解为一级反应，其反应速度受催化剂、温度和压力所影响，因此 x 的变化范围很宽[99]。

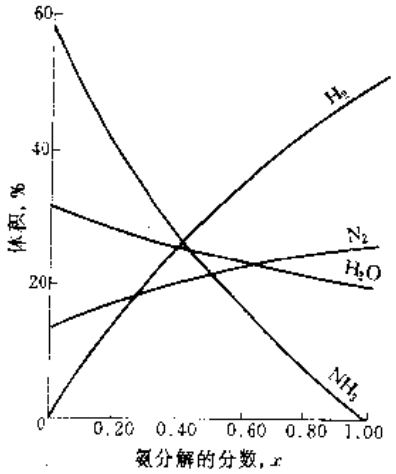


图 9　H-70 催化分解的燃气组成

美国 Shell 发展公司开发的 Shell-405 催化剂是迄今分解肼最理想的催化剂。

(4) 生产方法　肼的生产方法很多，工业上常用的

有氯胺法（Raschig 法）、尿素法和以氯或过氧化氢为氧化剂的酮连氮法[105~109]。

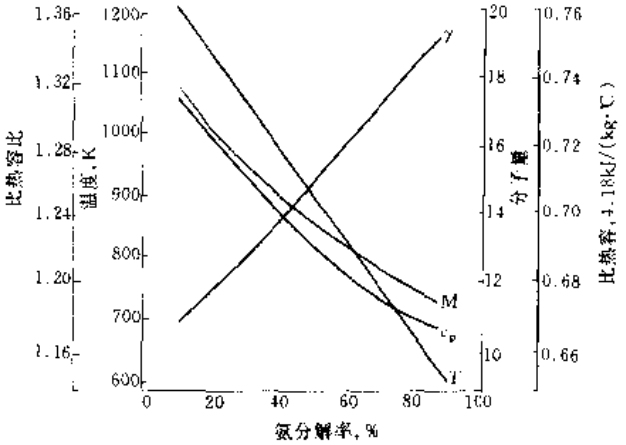


图 10　肼的燃气特性

氯胺法为 Raschig 于 1907 年所发明[110]，是经典的制肼方法。该法以氨为原料，用次氯酸钠作氧化剂，其反应如式（22）和式（23）所示：

$$NH_3+NaClO \longrightarrow NH_2Cl+NaOH \quad (22)$$

$$NH_2Cl+NH_3+NaOH \longrightarrow N_2H_4+NaCl+H_2O \quad (23)$$

该法的优点是原料费用低，适合于连续化大规模生产，但其缺点是制得的肼浓度低，蒸汽耗量大。最近日本中矢圭一等发明一种水合剂，可克服上述缺点[111]。

尿素法是以尿素为原料，在碱性条件下用次氯酸钠进行氧化，其反应如式（24）所示：

$$H_2NCONH_2+NaClO+2NaOH \longrightarrow N_2H_4+NaCl+Na_2CO_3+H_2O \quad (24)$$

该法的优点是设备简单，投资少，但缺点是原料费用高，仅适于小规模生产。中国吕高等人发明了一种降低碱耗，并使之循环利用的方法，其关键技术是向反应液中加 $Ca(OH)_2$。

酮连氮法为改进的氯胺法，又称 Bayer 法[107]。该法是在脂肪酮的存在下，用氯氧化氨，生成酮连氮，后经水解制得肼。以过氧化氢为氧化剂的酮连氮法，为法国人 Francis Weiss 所发明[112]，该法是在脂肪酮、催化剂磷酸氢二钠和助催化剂乙酰胺或乙腈存在下，使过氧化氢与氨反应，生成酮连氮，后经水解制得肼。该法具有收率高、能耗低等优点，因不使用氯气，从而避免了腐蚀、污染等一系列问题。1979 年法国 PCUK 公司建立了一套年产 5000t 的水合肼生产装置，后扩大为 8000t[108]。此后日本三菱瓦斯化学公司利用自己开发的类似工艺，在四日市建立了一套年产 10kt 的生产装置[112]。

上述方法制得的肼为肼的水溶液，通过除盐、蒸馏等工序，可得到不同浓度的水合肼。作为火箭推进剂用的肼是纯度大于 97.5%的无水肼。由于肼和水生成最高沸点的共沸物，其沸点为 120.1℃，含肼为 71.5%[107]。因此不能用普通精馏的方法将肼水溶液浓缩到超过恒沸点组成的浓肼溶液。

用水合肼制无水肼的方法很多，常用的有共沸蒸馏法和苛性碱脱水法（简称碱法）。共沸蒸馏法是选择一种与水能生成最低共沸的物质如苯胺，将其加入到肼水溶液中，进行精馏，以除去最低共沸物，再精馏剩余的富肼相溶液，便得到无水肼。碱法系将固体氢氧化钠加入到肼水溶液中，形成富肼相和富水相，经分离后进行精馏便得到无水肼。在生产中必须采取安全措施，以防肼被杂质（如铁锈）催化分解而引起爆炸事故[113]。

近年来陆续报道了一些高纯肼的制造方法[114]。这些方法分为两类：一类是对无水肼进行精制，采用的方法是分步结晶法和特殊真空蒸馏法[115,116]；另一类是在碱法的基础上，采用真空蒸馏技术，直接从水合肼制得高纯肼[117,118]。据报道，美国 Olin 化学公司于 1990 年在路易斯安那州建成了一套 45t/a 的高纯肼生产装置[119]。

（5）产品规格和分析方法　单组元推进剂和高纯级肼的产品规格见表 12，分析方法参见 GJB 98　86 和 MIL-P-26536D-　87。

表 12　肼的产品规格

项　　目		中　国 GJB 98—86	美国 MIL-P-26536D-87	
		单组元推进剂级	单组元推进剂级	高级纯
肼，%	≥	98.5	98.5	99.0
水，%	≤	1.0	1.0	1.0
苯胺，%	≤		0.5	0.005
颗粒物，mg/L	≤	1.0	1.0	1.0
非挥发性残渣，%	≤	0.003	0.005	0.001
铁，%	≤	0.0005	0.002	0.0004
氯化物，%	≤	0.0005	0.0005	0.0005
二氧化碳，%	≤	0.02	0.003	0.003
其他挥发性碳化物，%	≤		0.02	0.005
氨，%	≤			0.4

（6）毒性、安全与贮存　肼在空气中最大允许浓度为 0.1mg/m³，LD_{50}为 60mg/kg，属中等毒性[120]。嗅阈值 3～4mg/m³，当人们闻到肼的气味时，业已超过最大允许浓度。肼渗透力强，可通过呼吸道、消化道、皮肤或伤口进入体内而引起中毒，其毒性主要对人体神经系统和肝脏有损害作用，也可使红血球及血色素下降。

肼的闪点（开杯法）为 52℃，属可燃性液体，在空气中的爆炸极限为 4.7%～100%（体积）。常温下稳定，对冲击、压缩、摩擦、振动均不敏感，可长期贮存在由相容性材料制作的容器中。在贮存场所应有通风设备和水

源，处理肼时应戴防护手套和面罩。如发生泄漏或着火，可用大量水冲稀或灭火。

(7) 用途 肼可单独作为燃料使用，也可与偏二甲肼或甲基肼混合使用，如A-50与四氧化二氮组合，已用于大力神、德尔它等运载火箭[121,122]。Shell-405催化剂的研究成功，为肼作为单组元推进剂开辟了新的前景。N_2H_4/Shell-405推进系统具有优越的脉冲比冲、推力重复性好、响应特别灵敏、可靠性高、排气干净等优点，已取代过氧化氢而广泛用于飞行器的姿控系统、速度或轨道调整系统[123,124]。此外，N_2H_4/Shell-405系统还可用于飞机应急动力装置、探空气球、潜艇浮力装置和宇航员步行装置等[125,126]。

1.5.2. 甲基肼和偏二甲肼

甲基肼 [60-34-4] 和偏二甲肼 [57-14-7] 为肼的甲基衍生物，是肼类燃料的重要成员，其性能与肼相似，但其物理性质比肼更适合作推进剂。偏二甲肼被列为常规燃料，应用最为广泛。

(1) 物理化学性质 甲基肼和偏二甲肼均为易燃、有毒、具有类似氨味的均匀透明液体。吸湿性强，在空气中冒白烟。均溶于水、乙醇等有机溶剂。甲基肼溶于某些烃类燃料，偏二甲肼溶于二乙二胺、大多数石油产品等。冰点低，结冰时体积收缩。为还原剂，能与许多氧化性物质发生反应，遇强氧化剂能自燃。具有弱碱性，与酸作用生成盐。某些物理性质见表13。

表13 肼类燃料的物理性质[135]

项 目	肼	甲基肼	偏二甲肼
代号	N_2H_4	MMH	UDMH
CAS登录号	[302-01-2]	[60-34-4]	[57-14-7]
分子式	N_2H_4	CH_3NHNH_2	$(CH_3)_2NNH_2$
沸点，℃	113.5	87.5	63
冰点，℃	2.0	−52.5	−57.2
密度(20℃)，g/cm³	1.008	0.8788	0.791(25℃)
蒸气相对密度 $d_空^{蒸气}$	1.1	1.59	2.1
蒸气压力(26.7℃) kPa	2.14	6.9	21.4
临界压力，MPa	14.7	8.24	5.42
临界温度，℃	380	312	250
闪点(开杯)，℃	52	17.2	−15
粘度(20℃)，mPa·s	0.97	0.85	0.56
自燃温度，℃	270	194	250
爆炸极限，%(体积)	4.7～100	2.5～98	2～90

(2) 生产方法 工业上生产甲基肼和偏二甲肼的方法是液相氯胺法，即改进的氯胺法[105,127~134]。该法系以液碱、氯、氨和一甲胺或二甲胺为原料，首先按式(22)和式(23)合成氯胺(NH_2Cl)，然后按式(25)、式(26)分别合成甲基肼和偏二甲肼：

$$NH_2Cl+CH_3NH_2+NaOH \longrightarrow CH_3NHNH_2+NaCl+H_2O \quad (25)$$

$$NH_2Cl+(CH_3)_2NH+NaOH \longrightarrow (CH_3)_2NNH_2+NaCl+H_2O \quad (26)$$

该法技术成熟，原料便宜，适合于大规模连续化生产，但缺点是收率低、能耗大。

50年代，美国曾用经济的亚硝胺还原法生产偏二甲肼[136~140]。后来美国OSHA发现亚硝基二甲胺是一种致癌物质而被禁止使用，因此关闭了偏二甲肼生产装置[127,141]。70年代，美国Martin Marietta公司和IIT研究所曾分别用气相氯胺法和烷基尿法制甲基肼和偏二甲肼[142~144]，并进行了可行性论证和经济技术比较，认为气相氯胺法优于烷基尿法，但未见工业化报道。有人曾研究过在甲乙醚非水溶液中用磺酸羟胺与烷基胺反应合成甲基肼和偏二甲肼的方法[145]，用肼盐酸盐和甲醇为原料，以氯甲烷为催化剂制造甲基肼的方法[146~148]，但均未见工业化报道。

在生产甲基肼时，氯胺与一甲胺反应生成爆炸性副产物偶氮甲烷($CH_3N{=}NCH_3$)，参考文献[149～152]提出了消除偶氮甲烷的方法，并对合成工艺进行了改进。在生产偏二甲肼时，产生少量的副产物偏腙[亚甲基二甲基肼$CH_2NN(CH_3)_2$]，参考文献[141，153～157]叙述了消除偏腙的方法。

(3) 产品规格和分析方法 甲基肼和偏二甲肼的产品规格分别见表14和表15。分析方法参见GJB 1963—94、GJB 753 89、MIL-P-27404B 79及MIL-P-25604D—78。

表14 甲基肼产品规格

项 目		中国[158]	美国MIL-P-25604
纯度，%	≥	98.6	98.3
水分，%	≤	1.2	1.5
颗粒物，mg/L	≤	7	10

表15 偏二甲肼产品规格

项 目		中国 GJB 753—89	美国 MIL-P-27404B
纯度，%	≥	98.0	98
水分，%	≤	0.25	0.3
偏腙，%	≤	1.35	
N-亚硝基二甲胺，%	≤		0.01
二甲胺，%	≤	0.4	
胺类，%	≤		1.5
密度(15℃)，g/cm³		0.795～0.797	0.795～0.798
颗粒物，mg/L	≤	10	10

(4) 毒性与安全 甲基肼和偏二甲肼在空气中的最

大允许浓度分别为 0.35mg/m³ 和 1mg/m³。紧急暴露极限值分别为 10min·90×10^{-6}，30min·30×10^{-6}，60min·15×10^{-6}和 10min·100×10^{-6}、30min·50×10^{-6}、60min·30×10^{-6}[159]。甲基肼和偏二甲肼的 LD_{50} 分别为 33mg/kg 和 122mg/kg[160]，前者属高毒性，后者属中等毒性。前者为高铁蛋白形成剂，主要通过呼吸道和皮肤吸收引起中毒，后者为惊厥剂，主要通过呼吸道引起中毒。

甲基肼和偏二甲肼均属易燃液体，其液体上方的蒸气和空气易形成爆炸性混合物，遇明火或电火花易发生燃烧或爆炸。常温下稳定，可长期贮存在相容性材料制作的容器中。甲基肼热稳定性比肼好，但不及偏二甲肼。例如在 250℃时，肼每分钟分解 10%，甲基肼则为 0.2%，偏二甲肼基本不分解。某些金属如铁、钼、铜及其氧化物对甲基肼有分解作用，但对偏二甲肼的作用不明显。因此在甲基肼生产中应采取安全措施，并选择相容性材料，以防发生事故[161,162]。

(5) 用途　甲基肼和偏二甲肼具有能量高，液态贮存温度范围宽，高温性能稳定等优点，是目前常用的火箭燃料。偏二甲肼应用最广，既可单独使用，也可与肼、二乙三胺、煤油等组成混合燃料。常与四氧化二氮、红烟硝酸、液氧等氧化剂组成双组元液体推进剂，用于运载火箭和导弹，如美国德尔它、法国阿里安、日本 H-1、中国长征系列运载火箭，以及美国大力神Ⅰ、前苏联 SS9、SS17～19 弹道导弹等[122,123,163,164]。甲基肼既可单独使用，也可与肼、硝酸肼等组成混合燃料，常与氧化剂四氧化二氮组成双组元液体推进剂，用于飞行器的控制推进系统和辅助推进系统[165,166]。

1.5.3. 酒　精

在第二次世界大战期间，德国首次用酒精作为 V-2 火箭的燃料[89]。酒精易于制造，来源丰富，价格便宜，处理方便，曾广泛用作运载火箭燃料，由于密度低，不能与液体氧化剂组成自燃性燃料，现已被能量高的其他燃料所取代。

(1) 物理化学性质　酒精是无色透明液体，有刺激性气味。沸点 78.5℃，冰点 −114℃，密度(20℃)0.789 g/cm³。是一种重要的溶剂，与水、醇、醚、苯、煤油等大多数有机溶剂互溶。挥发性强，具有吸湿性。与强无机酸或有机酸发生猛烈反应，生成酯类。与非氟化物的氧化剂(如液氧、过氧化氢)接触不自燃，只是放出热量并冒白烟。热稳定性好，对冲击摩擦、压缩、振动不敏感。

(2) 生产方法　工业上生产酒精的主要方法是发酵法和乙烯水合法，后者又有间接水合法和直接水合法[167](见乙醇)。

(3) 产品规格和分析方法　酒精分为无水酒精和酒精水溶液两种，可按火箭性能要求，选用不同浓度的酒精。有关产品规格和分析方法参见 MIL-A-6091B。

(4) 毒性与安全　酒精在空气中的最大允许浓度和嗅阈值为 1900mg/m³[168]，LD_{50} 为 10.8g/kg[169]，属实际无毒类化合物。当空气中的浓度达到 9500mg/m³ 时，可刺激眼睛和呼吸器官。为麻醉剂，可引起神经系统麻痹。

酒精闪点(开杯法)为 21.1℃，属易燃液体。在空气中的爆炸极限为 3.3%～19%，其蒸气易与空气形成爆炸性混合物[170]。因此在贮存、运输或转注时不得与氧化剂接触，并应严禁明火。

(5) 用途　50 年代末和 60 年代初，酒精是常用的火箭燃料，常与液氧组成双组元推进剂，用于运载火箭和导弹。与过氧化氢组合，既可作为鱼雷的双组元推进剂用于 MK-46，也可作为单组元推进剂用于 MK-17[61,125]。目前已为能量更高的其他燃料所代替。

1.5.4. 液　氢

1776 年卡尔狄斯(Cavendish)发现了氢，1898 年杜瓦实现了氢的液化，1952 年美国原子能委员会首先建成了生产液氢的工厂[171]，1959 年美国第一次用液氢作火箭推进剂[172,173]。液氢/液氧或液氟组成的推进剂比冲最大(见表 4)。在宇宙中液氢液氧发动机的比冲比煤油/液氧高 1.5～4 倍[174]。

为了增加宇宙飞船、轨道飞船的航程和工作时间，人们正在开发氢浆(含 39%～59%固体的均匀混合物)、氢凝及固体氢，增大氢的密度，并减少氢的蒸发量[175～178]。

(1) 物理化学性质　液氢是无色透明的液体，其主要物理性质如表 16 所示[174,175,179～182]。

表 16　液氢的物理和热力学性能

项　　目	标准氢①	仲氢
密度(20K),mol/cm³	0.3540	0.03526
沸点,K	20.38	20.268
临界温度,K	33.24	32.97
临界压力,kPa	1315	1292.8
熔点(三相点),K	13.947	13.803
汽化热,J/mol	889.9	900.4
	(20.5K)	(20K)
熔化热,J/mol	117.2	117.2
c_p(沸点),J/mol	19.53	19.70
c_v(沸点),J/mol	11.60	11.57
粘度(三相点),mPa·s	0.0256	0.026
表面张力,mN/m(=dyn/cm)		
三相点	3.003	2.990
20K	2.008	1.973
热导率,J/(cm·s·K)		
20K	154.8	154.8
30K	228.9	228.9

① 正氢与仲氢之比为 3∶1。

液氢几乎全部是仲氢时，其物理性能随温度而变化，可用下列各式表示[174]。

饱和蒸气压 p，kPa：

$$\lg p=4.79177-44.7569/T+0.02053T$$

动力粘度 η，mPa·s：

$$\eta=85.558^{-5}\times\frac{T^{3/2}\ (T+650.39)}{(T+19.55)\ (T+1175.9)}$$

热导率 λ，W/（m·K）：

$$\lambda=1.16\ (1.70+0.05577T)\ \times10^{-4}$$

表面张力（$T<27$K）δ，MN/m

$$\delta=5.38-0.17T$$

蒸发热（$T=14\sim24$K）q，kJ/kg

$$q=922-0.27\ (T-16.6)^2$$

液氢的温度体积膨胀系数（α）如表17所示。

表17　液氢在不同温度下的体积膨胀系数（α）

温度,K	$\alpha(10^{-3})$	温度,K	$\alpha(10^{-3})$
14	9.72	18	13.30
15	10.62	19	14.20
16	11.51	20	15.09
17	12.41	20.38	15.43

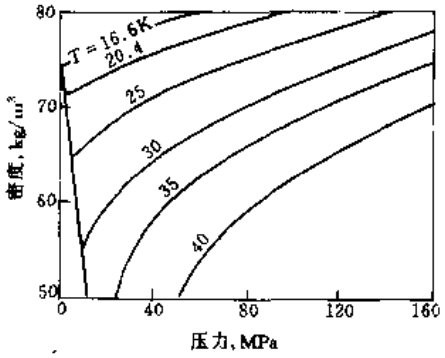


图11　在不同温度下，压力对液氢密度的影响

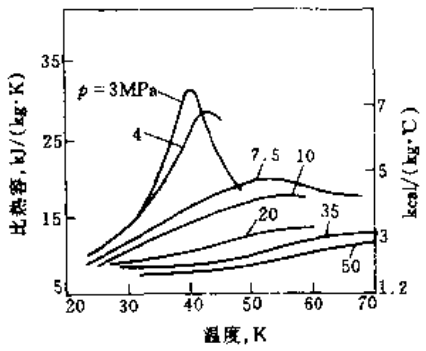


图12　在不同压力下，温度对液氢比热容的影响

在不同温度下，压力对液氢密度的影响如图11所示，在不同压力下，温度对液氢的比热容影响如图12所示。氢颇稳定，在2000K时仅分解0.122%，高于2500～3000K时才有明显的分解。液氢受紫外光或放射性物照射下，或在催化剂存在下加热，则生成原子氢，同时活性剧增。氢与氧化剂相互作用力极强，如与氟在－252℃的黑暗中，即发生爆炸性反应。

（2）生产方法　通常先将普通气体氢进行纯化，以去除杂质，然后经压缩、膨胀、冷却、液化成液氢[183,184]（见氢）。由于氢有两种异构体，即正氢（o-H_2）和仲氢（p-H_2），在273K以上温度时，一般正氢与仲氢的比例为3∶1，在液化时生成的液氢，其正、仲氢组成比不变。此种液氢在贮存过程中，正氢自催化转变为仲氢，同时释放出1054J/mol热[175]，足以使64%的原有液氢受热蒸发（标准氢的蒸发热889.9J/mol）成气态氢。各种温度下仲氢在平衡状态时的含量见表18。为了防止液氢贮存时自身蒸发，在气态氢液化过程中，应借助催化剂（如碳、氢氧化铁、稀土元素、铀化物等）将正氢转变为仲氢，使液氢中正氢含量<5%。

表18　不同温度下氢的平衡组成[179]

温度,K	p-H_2 %	温度,K	p-H_2 %	温度,K	p-H_2 %
0	100.00	50	76.89	120	32.87
20	99.82	55	70.96	140	29.62
25	99.01	60	65.39	170	27.09
30	96.98	70	60.33	210	25.72
35	93.45	80	48.39	250	25.72
40	88.61	90	42.75	273	25.13
		100	38.51	∞	25.00
45	82.91	110	35.30		

（3）产品规格及分析方法　液氢的产品规格见表19，分析方法参见GJB 71－85及MIL-P-27201B－71。

（4）安全与贮存[181,185]　液氢无毒，皮肤接触液氢或无包覆的液氢系统，可引起冻伤。20℃时在空气中的可燃体积下限为4%（3.2g/m³），上限为75.0%（60g/m³）[181]。贮存容器及管线使用奥氏体不锈钢、铝、铜、蒙乃尔合金、钛等材料制作[180]。

（5）用途　液氢自60年代初起广泛用作宇航运载火箭用推进剂，如美国土星SA-5号，月球勘测者1号、土星SA-203、阿波罗4号、先驱者10号、载人天空实验室、太阳神1号、载人阿波罗指挥舱、旅行者1号、航天飞机及中国的CZ-3系列运载火箭等均使用了液氢推进剂。今后的航天飞机、航空飞机仍将广泛使用液氢推进剂[19,174,177]。

表19　液氢产品规格

中国 GJB 71—85			美国 MIL-P-27201B		
项　目		指　标	项　目		Ⅰ类指标
氢含量,%	≥	99.999	氢含量,%(体积)	≥	99.995
仲氢含量,%	≥	95.0	仲氢含量,%(体积)	≥	95.0
可固化的气体杂质含量,mg/kg	≤	10	杂质		
氧(含氩)含量,mg/kg	≤	1.0	总气体杂质含量,mL/m³(体积)	≤	50
氮、水和总碳含量,mg/kg	≤	9.0	氮、水和易挥发性烃,mL/m³(体积)	≤	9.0
氮含量,mg/kg	≤	4.0	氧(含氩),mL/m³(体积)	≤	1.0
水含量,mg/kg	≤	4.0	氮,mL/m³(体积)	≤	39
总碳含量,mg/kg	≤	1.0	$CO+CO_2$,mL/m³(体积)	≤	1.0

1.5.5.　烃类燃料

烃类燃料是指由碳氢化合物组成的用于火箭发动机,喷气式发动机以及冲压发动机的燃料。一般是从石油直接蒸馏得到的煤油馏分及其加氢产物。煤油氢化后芳烃和烯烃含量下降,燃烧速度增加,燃烧完全,低温性能亦得到改善。以螺环碳氢化合物为原料合成的高密度烃燃料,具有密度大(≥900kg/m³)、能量高、体积燃烧热值大(≥38500kJ/L)的特性,受到了人们的极大注意。合成体积热值>44600kJ/L,在219K下粘度≤1Pa·s(1000cP)的燃料已成为研究重点之一[7,186,187]。

近年来添加金属的烃类燃料及低温碳氢燃料,如液化甲烷、液化丙烷被认为是潜在的航天飞机用推进剂[13~15,188,189]。

烃类燃料主要含烷烃、环烷烃和烯烃,其化学组成见表20。高密度烃常是纯化合物或几种纯化合物组成的混合物,美国一些高密度烃燃料见表21。从石油直接制备的烃类燃料含有0.5%~1.5%的有机硫化合物,大约0.12%的有机氮化物,0.1%~0.25%的有机含氧化合物和0.005%~0.025%的树脂。

(1) 物理化学性能　液烃燃料均为透明液体,外观为无色至微黄色。烃类燃料不溶于水,而溶于有机溶剂中。化学稳定性好,对冲击、压缩、振动等均不敏感。燃料性能与组成有关,几种烃类燃料的典型性能列于表22中。燃料的物理性能随温度而变化,温度升高,密度、粘度、表面张力、导热系数下降;饱和蒸气压、比热容增大。煤油型燃料的物理性能随温度变化的情况见图13。高密度烃的密度、比热容、粘度、饱和蒸气压等随温度的变化

表20　烃类燃料的化学组成[171]

组　成	在燃料中的含量,%			组　成	在燃料中的含量,%		
	直馏燃料	氢化燃料	裂解燃料		直馏燃料	氢化燃料	裂解燃料
烷烃	38~65	29~30	4~32	芳烃	10~17	6~8	25~92
环烷烃	25~45	62~65	4~15	单环	9~11	5~7	20~80
单环	18~36	50~55	3~12	双环	0~2	0.2~0.6	5~12
双环	0.1~4.5	2~5		烯烃	0.3~6.8	0.1~0.3	29~64

表21　美国一些高密度烃燃料[7,187]

项　目	燃　料					
	RJ-4	RJ-4I	RJ-5	RJ-5A	JP-9	JP-10
平均化学式	$C_{13}H_{20}$	$C_{12}H_{20}$	$C_{14}H_{18}$	$C_{12.52}H_{17.26}$	$C_{10.6}H_{15.2}$	$C_{10}H_{16}$
碳氢比值	0.60	0.60	0.78	0.73	0.65	0.62
平均分子量	164	164	186	168	143	136
化学名称及组成	四氢双甲基环戊二烯混合物	挂式四氢双甲基环戊二烯	桥式二氢双降冰片二烯	由63%桥式二氢双降冰片二烯和37%挂式四氢双环戊二烯组成	由65%挂式四氢双环戊二烯、20%桥式二氢双降冰片二烯及10%甲基环己烷组成	挂式四氢双环戊二烯

表 22　美国及前苏联的一些烃类燃料的性能[7,172,190]

性　能	燃　料							
	T-1	T-5	JP-4	JP-5	RJ-4	RJ-5	JP-9	JP-10
热值,kJ/L	35209	36069	33012	34994	39144	44946	39732	39732
粘度(233K),mm^2/s	1.5	<5.6	4.5	17	60	2000	<24	19
冰点,K	<227	213	215	227	233		219	194.3
闪点,K	303		244～266	333	>333～353		289～300	325
密度,kg/m^3	821	841	770	830	940	≥1080	940	940
自燃温度,K	473		515	518	518		523	519

情况分别见图 14 和图 15。

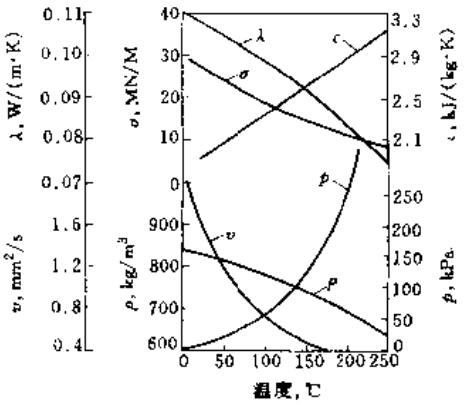


图 13　煤油型燃料的物理性能随温度变化的情况
ρ—密度；ν—运动粘度；p—饱和蒸气压；
σ—表面张力；c—比热容；λ—热导率

表 23　一些烃类燃料与 98%浓硝酸混合的自燃温度和着火延迟期[191]

燃　料	自燃温度，℃	在下列温度下的着火延迟期,s		
		550℃	500℃	400℃
直馏煤油(T-1)	506	0.080	0.120	
裂化煤油	425	0.050	0.065	0.120
热解轻油	430	0.050	0.060	0.097

表 24　一些烃类爆炸混合物的温度极限[192]

燃　料	爆炸混合物的温度极限，℃	
	下　限	上　限
JP-4	−28.9～−6.7	15.6～37.8
JP-5	60	98.9～104.4
煤油	37.8～43.3	79.4～85.0
T-1	25	65[172]
RJ-1	87.8	137.3
RP-1	43.3	79.4～85.6
JP-10	0.036%(体积)	0.265%(体积)[190]
JP-9	0.086%(体积)	0.266%(体积)[190]

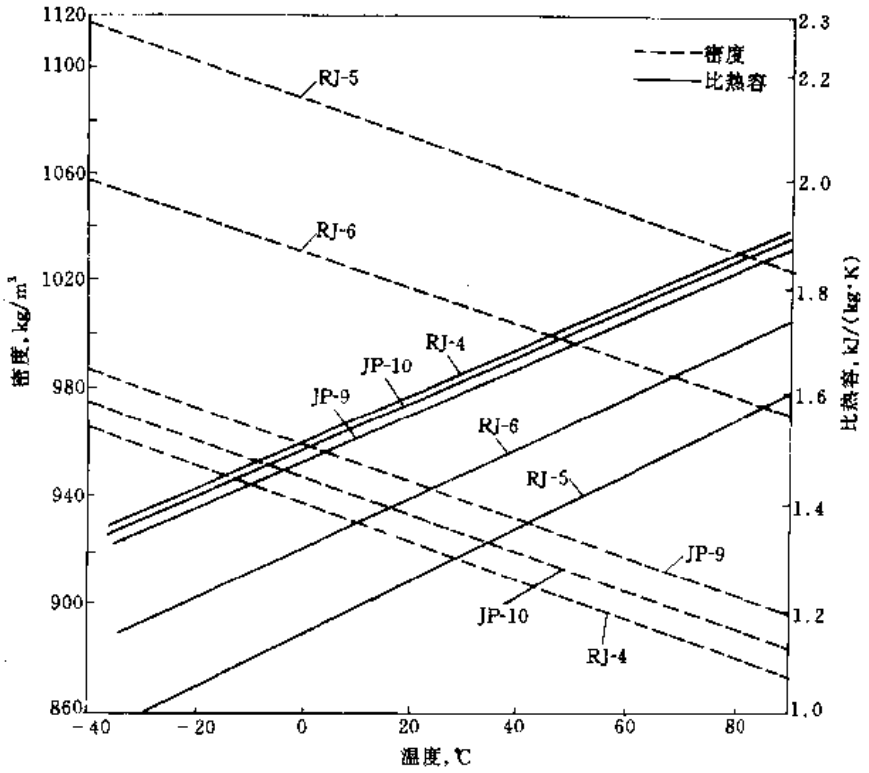


图 14　高密度烃燃料的密度和比热容随温度变化情况

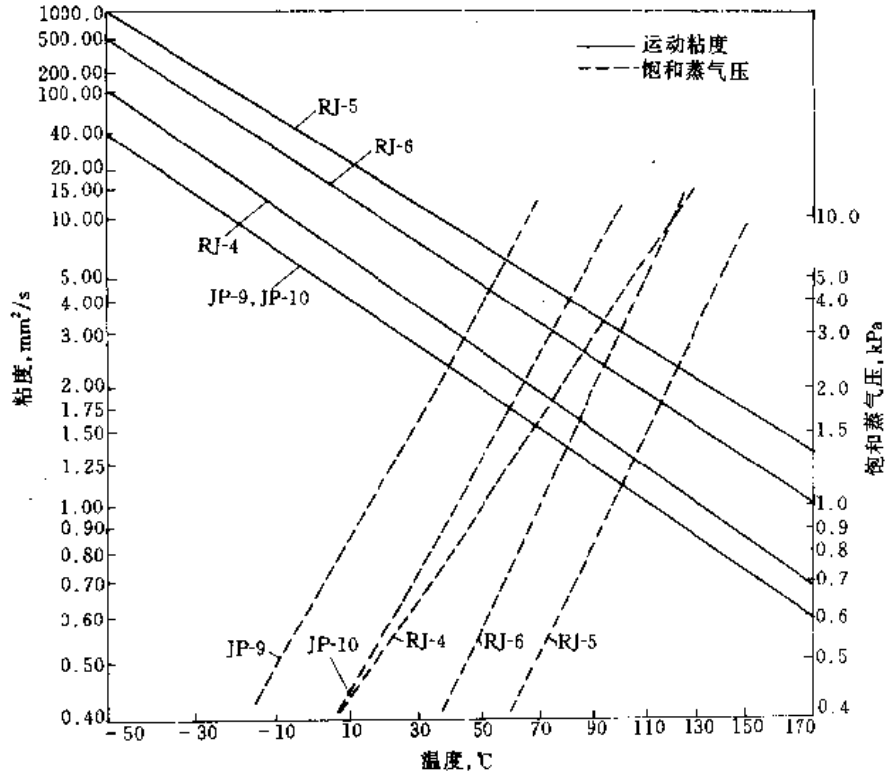


图 15　高密度烃燃料的运动粘度和饱和蒸气压随温度变化情况

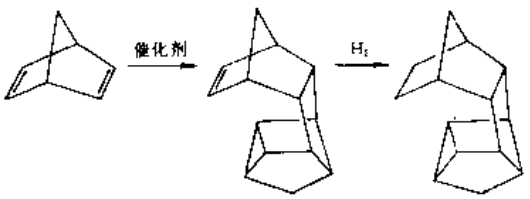
烃类燃料的热值大，用氧化剂组成双组元推进剂比冲较高（见表 4），它是非自燃推进剂，一般温度下与硝酸接触不能自燃，但在燃烧室所产生的高温下遇硝酸能自燃[191]，其自燃温度及着火延迟期列于表 23 中。烃类燃料的蒸气同空气可形成爆炸性混合物，遇明火或电火花发生着火和爆炸，一些烃类爆炸混合物的温度极限见表 24。

（2）生产方法　烃类燃料中的主要品种，如煤油燃料通常用石油直接蒸馏或取裂解石油的 140～280℃的馏分，并加入适量的添加剂（如抗氧剂）等制成[193]。高密度烃燃料一般用环烯烃化合物作原料，经氢化、异构化制备[194～209]，或再添加其他烃类组成的新的高密度烃燃料[7,209]，如在镍催化剂存在下，于 100～180℃将双环戊二烯加氢制得熔点约 69℃的桥式四氢双环戊二烯，其收率约 92%，经蒸馏除去杂质后，在三氯化铝存在下，于 100℃左右将桥式异构体异构化为挂式四氢双环戊二烯，其转化率约 98%，最后经精制得 JP-10 产品[194～196,208]，其反应见式（27）。



双环戊二烯　　JP-10　　(27)

四氢双甲基环戊二烯[197,201]及桥式二氢双降冰片二烯[190,197～200,202～207]采用类似的方法制备，式（28）是桥式双降冰片二烯（RJ-5 燃料）的制备反应式。



降冰片二烯　　RJ-5　　(28)

上述高密度烃可添加其他烃类而组成新的高密度烃燃料，如将 65%～70%的 JP-10 同 10%～12%的甲基环己烷、20%～25%的桥式二氢双降冰片二烯配成 JP-9 燃料[7]；将 41.7%JP-10 和 59.3%的 RJ-5 混合得 RJ-6 高密度燃料[209]。

（3）产品规格及分析方法　火箭用烃类推进剂的技术规格见表 25，高密度烃推进剂的技术规格见表 26，分析方法参见 MIL-P-25964、MIL-87107B--79、MIL-P-82522A -71 及 MIL-T-5624L -79。

（4）安全与贮运　吸入烃类燃料的蒸气或吞入液体烃燃料或皮肤吸收均可引起中毒，但毒性极低，属五级或六级毒性。工业生产及使用时，很少发生急性中毒，主要是误服中毒。居住区的最大允许浓度日本规定为

表 25　火箭用烃类推进剂的技术规格

项　目	推进剂			
	直馏煤油	氢化煤油	JP-4①	RP-1[174]
密度(20℃),kg/m³	≥810	833±3	751～802 (15℃)	0.80～0.82
蒸馏温度,℃				
初馏点　最大	150	195 (最低)	不限制	
10%(体积)　最大	175	210	不限制 145(20%体积)	210
50%(体积)　最大	225	235	190	
90%(体积)　最大	270	260	245	
98%(体积)　最大	280	270	270 (终点)	279
粘度,mm²/s				
210℃　最小	1.5	4.5		
−40℃　最大	16	60		16.5 (−34.4℃)
燃烧热值,kJ/kg　最低	43200	43000	42800	43000
酸值,mgKOH/100mL　最大	0.7	0.5	0.015	
开始结晶温度,℃　最小	−60	−60	−58	−40
闪点,℃　最小	30			43.3
碘值,g碘/100g　最大	2.0	1.0		
胶含量,mg　最大	6	无	7.0	7.0
机械杂质含量		无		
水溶解酸和碱量		无		
硫化氢含量		无		
芳烃含量,%(体积)　最大	20	5	25.0	5
烯烃含量,%(体积)　最大			5.0	1
总硫量,%(体积)　最大	0.1	0.01	0.40	0.05
硫醇硫,%		无	0.001	0.005
灰粉,%　最大	0.003	0.003	1.5 (残渣)	1.5 (残渣)
铜片试验(100℃,3h)	合格	合格	合格	
热稳定性试验 (150℃,4h) mg/100mL	18	2 (5h)		

① MIL-T-5624L。

1.50mg/kg[210]。

烃类燃料在空气中有着火和爆炸的危险,爆炸浓度极限一般为1%～8%(体积)。贮存运输时应避免溅漏,烃类燃料发生火灾的主要危险来自操作过程中产生的静电,故贮存设备应接地[211,212]。

表 26　火箭用高密度烃推进剂的技术规格

项　目	推进剂		
	RJ 4①	JP 9②	JP-10②
密度(20℃),kg/m³	920～940	933～955	935～943
化学组成,%(重量)			
甲基环己烷		10.0～12.0	
挂式四氢双环戊二烯		65.0～70.0	98.5～100.0
全氢双降冰片二烯		20.0～25.0	
其他烃		1.5	1.5
铁,mg/kg		10.0	
闪点,℃	60～79.4	16～27	≥52
冰点,℃　最高	−40	−54	79
粘度,mm²/s			
−50℃　最大		50	40
−18℃　最大	30.0	12	10
热值,kJ/kg　最低	41600	42000	42100
压降,mmHg③		≤10	≤10
加热管沉积目视评定			
胶质,mg/100mL	3(原存在) 6(潜在)	≤5.0	≤5.0
颗粒物,mg/l　最大	1.0	1.0	1.0
燃料系统防冻剂,%(体积)		0.10～0.15	0.10
初馏点,℃　最低	204.4		
5%(体积)℃　最高	212.8		
50%(体积),℃　最高	不限制		
90%(体积),℃　最高	不限制		
蒸馏终点,℃　最高	221.1		
残留物体积,%　最多	1.5		
蒸馏损失体积,%　最大	1.0		
总硫量,%　最大	0.005		
水分离指数　最小	85		
溴值　最小	1.0		

① MIL-F-82522A (OS)。

② MIL-P-87107B (USAF)。

③ 1mmHg=133.322Pa。

(5) 用途　烃类燃料来源丰富,价格相对较低,约为液氧价格的2～3倍,高密度烃的价格与原料的价格及生产规模有关,除桥式二氢双降冰片二烯因原料价格昂贵外[213,214],其他如四氢双甲基环戊二烯,JP-10的价格为液氧价格的8.5倍左右,而肼的价格为液氧的73倍,一甲肼的价格为液氧的220倍[215]。烃类燃料热值高,用液氧组成的双组元推进剂的比冲高(约2942N·s/kg),比可贮存推进剂四氧化二氮肼类燃料大,在火箭导弹中得到广泛应用。如阿波罗11号第一级及目前飞行重量最大的俄罗斯能源号运载火箭都使用液氧/煤油推进剂;美国的战斧、黄铜骑士、捻缝(SLCM)等巡航导弹均使用高密度烃燃料。烃类燃料毒性小,能量高。价格相对低廉,将是未来航天及各种战略、战术巡航导弹选用的主要推

进剂之一[7,188,189,215,216]。

1.5.6. 混胺燃料

由不同百分含量的脂肪胺或芳香胺组成的火箭燃料称为混胺燃料。脂肪胺包括一甲胺 [74-89-5] CH_3NH_2、二甲胺[124-40-3]$(CH_3)_2NH$、乙胺[75-04-7]$C_2H_5NH_2$、乙二胺 [107-15-3] $NH_2CH_2CH_2NH_2$、三乙胺 [121-44-8] $(C_2H_5)_3N$ 和二亚乙基三胺 [111-40-6] $NH_2C_2H_4NHC_2H_4NH_2$ 等。芳香胺包括苯胺 [62-53-3] $C_6H_5NH_2$、乙基苯胺 [103-69-5] $C_6H_5NHC_2H_5$、邻甲苯胺 ($CH_3C_6H_4NH_2$) 和二甲代苯胺[$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$]等。例如由各为 50%（重量）的三乙胺和二甲代苯胺组成的混胺燃料称为混胺-50，前苏联称为冬卡-250，代号为 TT-02。美国将由二亚乙基三胺和偏二甲肼及少量添加剂组成的胺肼燃料称为混胺燃料，其代号为 MAF，常用品种有 MAF-1、MAF-3、MAF-4，后者又称海登 (hydyne) 燃料。

(1) 物理化学性质　混胺燃料主要成分的物理性质见表 27[217]。

表 27　混胺燃料的物理性质

项　目	混胺-50	二甲代苯胺	三乙胺	二乙胺	苯胺	二亚乙基三胺
分子量		121.19	101.20	46.08	93.12	103.20
密度(20℃) kg/m³	0.835～0.855	978	728	650	102	956
沸点,℃	103	216	90.6	7.4	184.4	206.7
冰点,℃	−72	−54	−115	−96	−6.2	
比热容(20℃) kJ/(kg·K)	0.538×4.7				2.10	

混胺-50 为黄棕色均匀液体，具有氨味。冰点 −72℃，沸点 103℃，密度 (20℃) 0.835～0.855 kg/m³[218]。吸湿性强，易挥发，气相中主要成分为三乙胺。微溶于水，可溶于乙醇、丙酮、汽油等有机溶剂。呈弱碱性，与酸反应生成盐，与氧化剂接触能自燃。常温下可被空气缓慢氧化而变成深棕色。热稳定性好，对冲击、用空气突然增压、振动不敏感。

(2) 生产方法　混胺燃料系由其所含各组分直接配制而成，混胺-50 的生产实际上是三乙胺和二甲代苯胺的生产。

三乙胺的制备方法很多，如卤代烷法、乙醚法、乙腈法、乙醛法和乙醇法等，常用乙醛法和乙醇法[219～226]。乙醇法系以乙醇和氨为原料，首先在 170～180℃进行气化，然后在 190～200℃温度下，与氢气一起按一定流速通过催化剂（如镍铜-氧化铝），经胺化得 3 种乙胺混合物，根据醇胺配比不同，可提高三乙胺的选择性，综合反应如式 (29) 所示：

$$3C_2H_5OH+NH_3 \xrightarrow[H_2]{\text{催化剂}} (C_2H_5)_3N+3H_2O \quad (29)$$

混合物经萃取蒸馏得粗品，再经精馏即得成品。回收的乙醇可循环使用，而一乙胺和二乙胺在循环使用时，又可生成三乙胺。

二甲代苯胺的制备常用催化还原法，该法系以含间二甲苯大于 50%的混合二甲苯经混酸硝化得硝基二甲苯，然后在催化剂如铜镍-氧化铝催化剂存在下，于 160～250℃下用氢气还原制得二甲代苯胺，其反应如式 (30) 和式 (31) 所示[227～229]。

$$(CH_3)_2C_6H_4+HONO_2 \xrightarrow{\text{硝化}} (CH_3)_2C_6H_3NO_2+H_2O \quad (30)$$

$$(CH_3)_2C_6H_3NO_2+3H_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{} (CH_3)_2C_6H_3NH_2+2H_2O \quad (31)$$

(3) 产品规格和分析方法　混胺-50 的产品规格见表 28，分析方法参见 GJB 1672—93 和前苏联 BTY ХИЛ NoEy·66 -58。

表 28　混胺-50 的产品规格

项　目		中国[230]	前苏联
二、三乙胺总含量(以三乙胺计),%(重量)		50.5±1.5	50±2
二甲代苯胺含量,%(重量)		49.5±1.5	50±2
二乙胺含量,%(重量)	≤	1.60	1.60
水分含量,%	≤	0.25	0.5
密度(15℃),g/cm³		0.849±0.010	0.845±0.010
机械杂质含量,%	≤	0.010	0.01
点火延迟期,s	≤		0.03

(4) 毒性、安全与贮存　混胺-50 的毒性实际是二甲代苯胺和三乙胺的综合毒性，三乙胺 LD_{50} 为 460mg/kg，空气中允许浓度为 10mL/m³，属低毒物[230]。二甲代苯胺主要损伤中枢神经系统、血液、肝和肾。二乙胺主要刺激肺，损伤肝、肾，对皮肤可引起化学烧伤。当中毒者出现呼吸困难时，应及时供氧，当有大量变性血色素形成时，可静脉注射 1%美蓝液 5～10mL，并服用大剂量 500 mg/d维生素 C。

混胺-50 闪点为 −14℃，属易燃液体，在空气中爆炸极限为 1.5%～6.1% (体积)[218]，与空气组成的混合物遇火花或明火会发生着火或爆炸。与硝基氧化剂接触即能着火，若大量接触会发生猛烈爆炸。对金属无腐蚀作用，但铜及其合金可催化混胺分解。

在正常情况下，混胺燃料无爆炸危险性，可长期贮存在密封容器内。若发生渗漏，可用熟石膏或石棉粉与水玻璃调成糊状堵漏。若发生着火，可用泡沫灭火剂灭火。

(5) 用途　混胺-50 是目前已知最为优良的混胺燃料，具有产气高、点火延迟期短、燃烧热低、化学稳定性好等特点，其能量特性接近于煤油[217]，常与红烟硝酸、四

氧化二氮组成双组元液体推进剂，广泛用于各种战术导弹[218,231,232]。

1.5.7. 油肼燃料

油肼燃料是指由不同重量百分数的煤油，偏二甲肼及少量添加剂组成的液体火箭燃料的通称。例如由40%偏二甲肼和60%煤油组成的油肼燃料称为油肼-40，向其添加少量（3%～4%）2-乙基己醇制得的燃料称为油肼-40C（C为醇的汉语拼音字头）。2-乙基己醇为阻凝剂，可使燃料在－40℃不浑浊或不分层[233]。美国将由偏二甲肼和喷气燃料JP-4组成的燃料称为偏二甲肼-喷气燃料，代号为JP-X，该燃料有3种型号：

JP-X Ⅰ　40%偏二甲肼和60%JP-4

JP-X Ⅱ　17%偏二甲肼和83%JP-4

JP-X Ⅲ　50%偏二甲肼和50%JP-4

(1)性质　油肼燃料为无色透明、具有鱼腥臭味的油状液体。在空气中易吸湿，被空气氧化后逐渐由无色变为黄色，甚至橙红色。其物理性质介于偏二甲肼和煤油之间，其化学性质类似于偏二甲肼。

(2) 生产方法　由煤油、偏二甲肼和2-乙基己醇按所需比例混合而成。

(3) 产品规格和分析方法　美国JP-X燃料的技术规格见表29，分析方法参见MIL-P-26694B　70。

表29　JP-X燃料技术规格

项　目	指　标		
	JP-X Ⅰ	JP-X Ⅱ	JP-X Ⅲ
偏二甲肼，%	40.0±1.0	17.0±0.3	50.0±2.0
JP-4，%	≥59.0	83.0±0.3	≥48.0
密度(25℃)，g/cm³	≤0.788	≤0.792	0.746～0.786
颗粒物，mg/L　≤	10	10	10

(4) 毒性、安全和贮运　油肼的毒性主要来源于偏二甲肼，而煤油则起稀释作用，因此其毒性低于偏二甲肼。例如小白鼠吸入30℃饱和蒸气的平均死亡时间，偏二甲肼为3.7±0.98min，油肼为6.0±1.08min，而煤油则为209.3±129.5min。油肼在空气中的最大允许浓度为0.5mg/kg，嗅阈值为0.3～1mg/kg[233]。由于油肼中偏二甲肼的沸点低、易挥发，因此呼吸道吸入是中毒的主要途径。油肼有利尿作用，中毒后很快经尿排出，因此积累毒性小。

偏二甲肼闪点为1.1℃，煤油为73.3℃，油肼的闪点介于二者之间，但接近于偏二甲肼，属于易燃液体。热稳定性好，对冲击、摩擦、压缩、振动均不敏感。在环境温度下可长期贮存在密封容器内。在贮存、运输和转注中应严禁明火。若发现少量泄漏，可用水冲稀。若发现着火可用二氧化碳或其他泡沫灭火剂灭火。

(5) 用途　油肼燃料常与红烟硝酸组成双组元液体推进剂，用于各种战术导弹，如波马克A、奈基Ⅰ地空导弹等[123,234]。

1.5.8. 胺肼燃料

由不同百分数含量的二亚乙基三胺、偏二甲肼及少量添加剂所组成的火箭燃料称为胺肼燃料，例如由10%偏二甲肼、88.5%二亚乙基三胺、1.5%六甲基二硅胺烷[$(CH_3)_3Si—NH—Si(CH_3)_3$]组成的燃料称为胺肼-10；由19%偏二甲肼、80%二亚乙基三胺、1%六甲基二硅胺烷组成的燃料称为胺肼-20；由60%偏二甲肼、40%二亚乙基三胺组成的燃料称为胺肼-60。美国将此类燃料称为混胺燃料，代号为MAF。该燃料有3种型号：MAF-1、MAF-3和MAF-4。MAF-1以乙腈为添加剂。MAF-3与胺肼-20的组成相当。MAF-4又称V-DETA或海登(hydyne)燃料，其组成与胺肼-60相同。添加剂六甲基二硅胺烷用来降低燃料室壁的热流，以改善冷却性能和增加比推力[233]。

(1) 性质　胺肼燃料为无色或浅黄色液体，具有胺和鱼腥味。吸湿性强，暴露于空气中易被氧化而变成浅黄色。与水、丙酮、乙醇等溶剂完全互溶，但与煤油和汽油的可溶性较差。呈中等碱性，并具有脂肪胺的特性，与酸反应生成盐。具有还原性，能与氧化性物质发生反应，与强氧化剂接触能自燃。热稳定性好，对冲击、压缩、摩擦、振动均不敏感。

(2) 生产方法　胺肼燃料可直接由偏二甲肼、二亚乙基三胺和添加剂按所需比例配制而成。

(3) 产品规格和分析方法　胺肼燃料的产品规格见表30，分析方法参见文献[235]和MIL-P-23741A—64及MIL-P-23686A　65。

(4) 毒性、安全和贮运　胺肼的毒性主要来源于偏二甲肼。胺肼-60小白鼠口服LD_{50}为227mg/kg，大白鼠为284mg/kg，属中等毒性化合物，但其毒性低于偏二甲肼[235]。可通过呼吸道和皮肤进入体内，对中枢神经系统有损伤作用，并可引起皮肤局部化学烧伤。皮肤沾染可用大量的水冲洗，并用2.5%碘酒洗消。若溅入眼睛，应立即用水冲洗，然后再用2%硼酸水溶液冲洗，急性中毒可根据染毒情况尽快静脉注射维生素B_6[235]。

偏二甲肼闪点（开杯法）为－15℃，二亚乙基三胺闪点（开杯法）为99℃，胺肼闪点介于二者之间，如胺肼-60的闪点（开杯法）为7.8℃，属于易燃液体[233]，由于偏二甲肼沸点低、易挥发，所以胺肼的蒸气主要为偏二甲肼，当浓度大于2%（体积）时，电火花或明火即可点燃。因此在贮存、运输和转注时必须严禁明火。

(5) 用途　胺肼燃料常与红烟硝酸组成双组元液体推进剂，广泛用于各种技术导弹，如美国小斗犬空地导弹、TD-174空空导弹、红石导弹和试验用靶机等[123]。

表 30　胺肼燃料技术规格

项　目	中　国[235]	美　国		
	胺肼-10	胺肼-11	MAF-1　MIL-P-23741	MAF-3　MIL-P-23686
偏二甲肼,%	9.2～10.8	10.5～11.5	39.0±1.5	20.0±1.0
二亚乙基三胺,%	87.0～89.0	87.5～89.5	49.7±0.7	80.0±1.0
水分,%　≤	0.6	1.0	1.0	1.0
六甲基二硅胺烷,%	1.2～1.5			
乙腈,%			10.0±1.0	
密度(20℃),g/cm³	0.932～0.938	0.930～0.938	0.863～0.875	0.909～0.920
颗粒物,mg/L　≤	10	10	10	10

1.5.9.　混酯燃料

混酯燃料是由能源剂多元醇脂肪硝酸酯类与稀释剂和稳定剂组成燃料的通称。由能源剂 1，2-丙二醇二硝酸酯 [6423-43-4]、稀释剂癸二酸二丁酯 [109-43-3] 和稳定剂 2-硝基二苯胺 [119-75-5] 组成的燃料称为鱼推-3，美国称奥托-Ⅱ [OTTO-Ⅱ] 燃料。能源剂为混酯燃料的主要部分，当受热时则分解并放出大量热能。常用丙二醇二硝酸酯，也可用其他硝酸酯。稀释剂用来降低或消除硝酸酯的冲击、压缩敏感性，降低分解产物的温度和硝酸酯的负氧平衡。稳定剂又称中定剂，用来抑制硝酸酯的自催化分解，增加其安定性[236]。

OTTO-Ⅱ燃料是美国科学家 Reitlinger OTTO 于 60 年代研究成功的鱼雷推进剂[237～241]。在评选配方时，OTTO 还提出了如下几种配方：OTTO-Ⅰ、OTTO-Ⅱ、OTTO-Ⅲ、OTTO-Ⅳ和 OTTO-Ⅴ。结果表明，只有 OTTO-Ⅱ才是最佳配方，被公认为世界先进的鱼雷推进剂。文献[242～244]提出了用其他硝酸酯取代丙二醇二硝酸酯，以改进 OTTO-Ⅱ的性能，但尚未见实际应用的报道。据文献 [245～248] 报道，向 OTTO-Ⅱ燃料中添加浓度为 87%高氯酸羟胺，可提高 OTTO-Ⅱ的能量密度，并且隐蔽性好，目前已用在美国和英国的 MK-49 和“矛鱼”鱼雷上[249,250]。

(1) 性质　鱼推-3 鱼雷推进剂为橙红色油状液体。比水重。不易挥发，稳定性好。冰点－32℃(实测－28℃)，密度 (25℃) 1.2314g/cm³，蒸气压 11.7Pa，粘度 4.04mPa·s (4.04cP)[236]。不溶于水、乙二醇、丙二醇、微溶于柴油、煤油、石油醚、庚烷，可溶于乙醇、丙酮、苯、四氯化碳、氯仿、汽油等。无腐蚀性，与大多数金属相容。遇浓硫酸、浓硝酸会发生猛烈反应，遇强碱可被水解。

(2)生产方法　鱼推-3 组成为：1,2-丙二醇二硝酸酯 76%，癸二酸二丁酯 22.5%，2-硝基二苯胺 1.5%。

1,2-丙二醇二硝酸酯的生产系以 1,2-丙二醇为原料，采用连氧硝化 (O-nitration) 法，在 5～10℃温度下，用 1∶1 硝酸和硫酸的混酸，按一定硝化系数进行硝化反应，其反应如式 (32) 所示：

$$\begin{array}{l}CH_2(OH)-CH(OH)-CH_3 + 2HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \\ \qquad CH_2(ONO_2)-CH(ONO_2)-CH_3 + 2H_2O\end{array} \tag{32}$$

硝化反应伴随着可逆的水解过程，混酸中硫酸的存在能使硝化剂硝酰阳离子 NO_2^+ 的浓度增加，因而有利于酯的生成。反应后的生成物经分离、水洗、碱洗、温水洗和干燥等便得纯品。

(3) 产品规格和分析方法　1,2-丙二醇二硝酸酯和混酯燃料的技术规格分别见表 31 和表 32，分析方法参见 GJP 784—89、GJB 986—90、DOD-P-82671－79 和 MIL-P-82672—86。

表 31　1,2-丙二醇二硝酸酯规格

项　目	中　国 GJB 784—89	美　国 DOD-P-82671
纯度,%(重量)	99.7～100.3	16.82～16.92(N_2)
酸度(以 H_2SO_4 计) %(重量)　≤	0.001	0.001
碱度(以 Na_2CO_3 计) %(重量)　≤	0.001	0.001
水分,%(重量)　≤	0.30	0.50
热安定性(碘化钾试验) min　≥	18(72℃)	10(82℃)

表 32　混酯燃料技术规格

项　目	鱼推-3 GJB 986—90	OTTO-Ⅱ MIL-O-82672
1,2-丙二醇二硝酸酯,%	75.8～76.2	75.8～76.2
2-硝基二苯胺,%	1.4～1.6	1.4～1.6
癸二酸二丁酯,%	22.2～22.8	22.2～22.8
钠,mg/kg　≤	0.8	0.8
水分,%　≤	0.1	

(4) 毒性、安全和贮存　鱼推-3 的毒性主要是指 1,2-丙二醇二硝酸酯的毒性。因为癸二酸二丁酯和 2-硝基二苯胺的含量少，蒸气压低，故毒性较小。1,2-丙二醇

二硝酸酯的毒性类似于硝化甘油[253]，其大白鼠经口毒性LD_{50}为860mg/kg[254]，因此鱼推-3属低毒化学品，最大允许浓度为1.3mg/m³[236,239,255]。因蒸气压低，渗透力小，故不易通过呼吸道吸入和皮肤吸收引起中毒。长期接触可引起吸入中毒，造成血管扩张，血压下降，引起头痛、头晕、严重时产生高铁血红蛋白症。皮肤染毒可用热肥皂水擦洗，禁用酒精擦洗。吸入中毒可服用阿司匹林或供氧。轻者喝杯浓茶可使头痛缓解。严重中毒可针对血压下降及高铁血红蛋白症采取治疗措施[236]。

鱼推-3闪点（开杯法）129℃，属可燃液体，但常温下不能被明火点燃。因此常温下无爆炸危险性。热稳定性好，在50℃下贮存7a仍是稳定的。当温度超过129.4℃时，存在首自身加热和分解的危险。可长期贮存在密封容器中。据高温稳定性研究推断，在50℃下，OTTO-Ⅱ燃料的贮存寿命可达102a[239]。

(5) 用途 混酯燃料具有蒸气压低、挥发性小、毒性小、密度大、着火点高、燃烧稳定、无腐蚀性等优点，被认为是当代具有优良性能的鱼雷推进剂，美国已将OTTO-Ⅱ燃料用于新型鱼雷MK-46-1、MK-48和NT-37C上[236,256]。中国新型鱼雷中也已应用。

2. 固体推进剂

2.1. 固体火箭发动机[257,258]

固体火箭发动机是一种采用固体推进剂的化学火箭动力装置。它的特点是自身携带固体推进剂作为推进所需的全部能源和工质源，靠高速排出工质产生的反作用力进行工作。这种发动机主要由固体推进剂制成的药柱、燃烧室、喷管和点火器等组成，如图16所示。根据需要某些固体火箭发动机还有推力方向控制装置，以及推力中止、推力反向等装置。为了与弹体的连接，在燃烧室壳体的前后端有时还有连接裙。

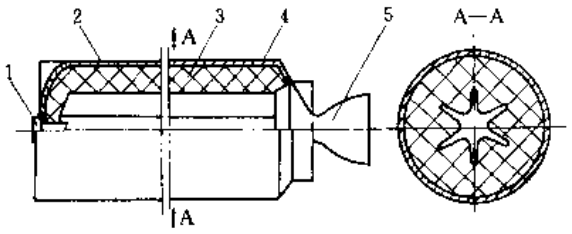


图16 铸装式发动机

1—点火器；2—燃烧室壳体；3—药柱；4—绝热层和包覆层；5—喷管

按固体推进剂药柱装填方式，固体火箭发动机可分为铸装式和自由装填式两种。铸装式固体火箭发动机是将推进剂药浆浇铸到预先装有一定几何形状的芯模并贴有绝热层、衬层，有时还贴有人工脱粘层的燃烧室壳体内，使其固化成形。此时药柱与燃烧室壳体粘结在一起，因而此类结构形式又称为壳体粘结式，如图16所示。它多用于推力大、工作时间长的固体火箭发动机。但此类药柱易出现裂纹以及壳体脱粘等现象。自由装填式固体火箭发动机，通常采用压伸成形或模具浇铸成形的药柱，然后将药柱自由地装入燃烧室壳体内，如图17所示。采用这种结构的发动机工作时药柱承压强度高，生产经济性好，贮存时安全性好，但通常需要挡药板和药柱支承等装置。

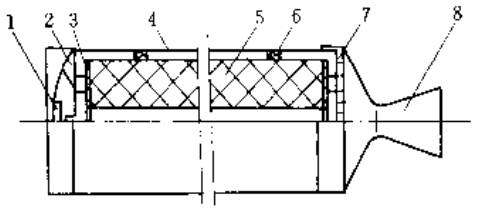


图17 自由装填式发动机

1—点火器；2—前支承；3—包覆层；4 燃烧室壳体；5—药柱；6—径向支承；7—挡药板；8—喷管

固体火箭发动机所携带的固体推进剂主要由氧化剂和燃料混合组成，制成具有一定几何形状的药柱，贮存于燃烧室内。当发动机工作时，通电点火后，点火器中的点火药被点燃，燃烧产物很快把药柱表面包围，药柱表面被点燃并逐层持续燃烧，生成高温(2000～3000K左右)、高压(4～20MPa左右)的燃烧产物，作为工质从燃烧室流入喷管得以膨胀、加速，最后以比声速高数倍的速度从喷管出口高速排出。从而产生发动机的推力，推动火箭运动。

固体火箭发动机是火箭飞行的动力装置，它具有结构简单，体积小、工作可靠、操作简便、机动、使用安全和能够长期贮存等优点，因此，在军事、宇航以及一些民用部门都有广泛的应用。

固体火箭发动机在军事领域中的应用越来越占有优势地位。各种火箭弹、火箭增程弹、反坦克导弹、空地导弹、空空导弹、中近程地地与地空导弹、舰地与舰空导弹等大部分采用固体火箭发动机。

固体火箭发动机在宇航领域内也得到广泛的应用。已用于各种航天飞行器和运载工具。

固体火箭发动机在国民经济建设中也正在发挥越来越大的作用。如气象探空火箭、降雨防雹火箭、消防灭火火箭、地震勘探火箭、飞机助推器、飞机飞行员救生用的座椅弹射器等，用的都是小型固体火箭发动机；各种推进驱动装置，如驱动涡轮、推进活塞、剪切螺栓和金属线；开采石油的射孔弹、穿缆架线、海岸救生、巨轮下水等也都可用固体火箭发动机作为动力。

固体火箭发动机技术在过去 30 多年中取得了巨大进展，特别是 80 年代以来，随着战略导弹固体化和在航天领域内的应用，固体火箭发动机技术得到了全面发展和进一步完善。目前，其发展趋势向着进一步提高性能、减轻质量、降低成本、延长工作寿命和提高可靠性的方向发展。因此，要求固体推进剂的能量要高、燃烧性能和力学性能要好、贮存时间要长、成本要低、药柱的体积装填百分数要高；要求燃烧室和喷管的结构质量要轻。

2.2. 固体推进剂的性能要求

固体推进剂主要用于火箭发动机工作时的动力源。除要求具有一定的化学组成、预先设定的几何形状和尺寸外，还应满足下列的主要性能要求。

2.2.1. 能量性能

能量性能是表示推进剂具有做功能力大小的一些参数。如比冲、密度及比冲效率。比冲的大小主要取决于推进剂的化学组成、燃烧室的燃烧条件和喷管结构。密度作为推进剂的能量指标主要是对定体积发动机具有重要的意义，密度愈大则表示单位体积推进剂具有作功的潜能就愈大，有时亦用密度比冲即密度与比冲的乘积来表示。比冲效率即表示推进剂在火箭发动机中能量的转化和利用的程度，其值为实测比冲与理论比冲之比。某些常用固体推进剂的能量性能见表 33。推进剂的比冲愈高，发动机的做功能力就愈大。但是，比冲高的推进剂因燃烧温度高而烧蚀性大，因而对于不同用途的发动机应选用能量相匹配的固体推进剂，以满足火箭飞行任务的要求。

2.2.2. 燃烧性能

燃烧性能是指表征推进剂燃烧速度的规律性和燃烧过程稳定性的一些参数，如推进剂的燃烧速度、燃速压力指数、燃速温度系数和侵蚀比。在火箭发动机工作的压力范围内燃速与压力的关系为：

$$u=u_1 p^n$$

式中　u ——固体推进剂的燃烧速度，mm/s；

u_1 ——燃速系数，mm/（s·MPa）^{n}；

p ——固体推进剂燃烧时的压力，MPa；

n ——燃速压力指数。

发动机工作时产生推力的大小取决于燃气的生成率，即：

$$F=\dot{m}I_{sp}$$

式中　F ——发动机推力，N；

$\dot{m}$ ——燃气的生成率，kg/s；

I_{sp} ——推进剂的比冲，N·s/kg。

而燃气生成率与燃速的关系为：

$$\dot{m}=\rho \cdot S \cdot u$$

式中　ρ ——固体推进剂的密度，g/cm^3；

S ——推进剂的燃烧面积，cm^2。

压力指数 n 的大小影响燃烧过程的稳定性，要保证发动机稳定工作，n 必须<1，而且愈小愈好，最好为零。初始温度对燃速的影响用温度系数来表示，即在一定的压力条件下，推进剂初温变化 1K 所引起的燃速相对变化量。平行于燃烧面的气流速度对燃速的影响，常以侵蚀比来表示，即有侵蚀效应的燃速与无侵蚀效应的燃速之比。为了满足武器的弹道性能要求和保证射击精度，要求推进剂具有尽可能宽的燃速范围，同时要求燃速受压力、初温和气流速度等环境条件的影响越小越好，因而，要求推进剂除燃速的可调范围大外，还应具有尽可能小的燃速压力指数、温度系数和侵蚀比。某些常用固体推进剂典型的燃烧速度和压力指数见表 34。

2.2.3. 力学性能

力学性能是指固体推进剂在生产、运输、贮存和使用过程中受到各种载荷作用时，发生形变和破坏的性质。表

表 33　某些常用固体推进剂的能量性能[259]

固体推进剂类型	比冲，N·s/kg	近似火焰温度，℃	近似密度，g/cm^3	金属含量，%	工艺方法
DB	2158.2～2256.3	2260.0	1.605	0	挤压
AP/DB/Al	2550.6～2599.6	3593.3	1.799	20～21	溶剂浇铸
AP HMX/DB/Al	2599.6～2648.2	3704.4	1.799	20	溶剂浇铸
AP/PVC	2256.3～2354.4	2537.8	1.688	0	浇铸或挤压
AP/PVC/Al	2550.6～2599.6	3093.3	1.772	20	浇铸或挤压
AP/PS	2256.3～2354.4	2593.3	1.716	0	浇铸
AP/PS/Al	2354.4～2452.5	2760.0	1.716	3	浇铸
AP/PU/Al	2550.6～2599.6	2982.2～3315.5	1.772	16～20	浇铸
AP/PBAN/Al	2550.6～2580.0	3204.4	1.772	16	浇铸
AP/CTPB/Al	2550.6～2599.6	3093.3～3204.4	1.772	15～17	浇铸
AP/HTPB/Al	2550.6～2599.6	3093.3～3204.4	1.772	4～17	浇铸
AP/FC/Al	2354.4～2403.4	3426.7	2.048	19.5	挤压

表 34 某些常用固体推进剂的燃速和压力指数[260]

固体推进剂类型	金属含量,%	燃烧速度(7.0MPa) mm/s	压力指数(5.6～7.0MPa)
AP/FC/Al	19.5	7.62	0.54
AP/NC-NG/Al	20.9	19.81	0.40
AP/NC-TEGDN/Al	18.0	20.96	0.50
	20.0	17.78	0.36
AP/PBAA/Al	14.0	8.13	0.349
	16.0	7.11	0.200
	5.0	11.94	0.362
AP/PBAN/Al	15.0	13.97	0.33
AP/CTPB/Al	17.0	11.30	0.40
	16.0	8.64	0.30
	10.0	7.62	0.26
AP/PS	0.0	8.89	0.434
AP/PS/Al	2.0	7.87	0.333
AP/PU/Al	15.0	6.98	0.15
	7.75	8.00	0.214
	20.0	7.87	0.32
	2.0	7.37	0.387
AP/PVC	0.0	11.18	0.38
AP-HMX/NC-TMETN-TEGDN	17.0	11.94	0.64
AP-HMX/NC-NG/Al	19.8	13.97	0.49
NC/NG	0.0	11.43	0.0

征固体推进剂力学性能形变的物理量有模量、柔量和泊桑比等，表征破坏过程的量有屈服应力(屈服应变)和断裂应力(断裂应变)等。不同形式的装药，对力学性能有不同的要求。对于自由装填式发动机装药，药柱所承受的载荷主要是发射时的加速度引起的过载和燃气的压力，因而要求固体推进剂具有较大的抗压强度和模量，低温时不呈脆性，玻璃化温度较高而脆折点较低。自由装填式发动机装药最常采用的是挤压双基推进剂，对于壳体粘接式发动机装药是将药浆浇铸于发动机中固化而成的，固体推进剂通过包覆层全部或部分外表面与壳体粘接为一体，成为火箭发动机完整结构的组成部分，因而在加工中要受到固化收缩和温度变化所产生的温度载荷，贮存中要受到重力载荷，点火时要受到冲击载荷，起飞时要受到加速度过载等。这些载荷作用引起药柱内产生应力、应变和变形，若推进剂力学性能较差，就可能使药柱结构受到破坏而引起发动机工作时性能严重恶化，如燃烧时压力急增、发动机被烧穿，甚至整个发动机被炸毁。因而，对壳体粘接式发动机装药的力学性能要求是，要有较大的延率(ε_m)，在最低使用温度下(如－50℃)，ε_m 值最好＞30%，保证在各种载荷叠加作用下不发生裂纹、脱粘、玻璃化温度尽可能低(＜－50℃)，抗拉强度(σ_m)应满足药柱与发动机壳体粘接面不发生脱粘，贮存期间不致因重力过大而下沉，其值与药柱尺寸和粘接面大小有关。某些常用的固体推进剂的典型单轴拉伸力学性能见表 35。

表 35 某些常用推进剂的典型单轴拉伸力学性能[261]

固体推进剂类型	σ_m,MPa/ε_m,%		
	低温(℃)	室温(℃)	高温(℃)
AP/FC/Al(挤压)		4.83/8(25)	
AP/NC-NG/Al	18.96/4.5(－51.1)	2.69/48(25)	0.96/44.9(48.9)
AP/NC-TEGDN/Al	6.21/6(－51.1)	0.68/16(21.1)	0.43/16(71.1)
	4.54/14.4(－51.1)	0.47/16.6(25)	0.34/17(71.1)
AP/PBAA/Al	3.45/13(－45.6)	0.53/33(25)	0.28/31(65.5)
AP/PBAN/Al		0.68/29(25)	
AP/CTPB/Al	2.23/26(－45.6)	0.89/57(25)	0.65/75(54.4)
	4.83/43(－56.7)	1.17/43(25)	0.83/41(76.7)
AP/PS	4.00/11(－45.6)	1.17/85(25)	0.83/70(65.6)
AP/PS/Al	2.07/14(－45.6)	0.83/33(25)	0.68/42(65.6)
AP/PU/Al	8.05/5.4(－51.1)	0.68/41(25)	0.48/33(82.2)
	3.22/30(－51.1)	0.66/67(25)	0.31/31(82.2)
AP/PVC		0.53/175(25)	
AP-HMX/NC-TMETN-TEGDN	6.27/2(－51.1)	0.54/9(21.1)	0.25/9(71.1)
AP-HMX/NC-NG/Al	16.38/2.7(－51.1)	1.17/50(25)	0.42/33(48.9)
NC/NG	31.72/1.5(－51.1)	13.03/40(25)	3.28/66(71.1)

注：表中数据是拉伸机十字头速度为 50.8mm/min 条件下测得。

2.2.4. 安定性能

安定性能又称贮存性能。是指固体推进剂在规定的贮存期内经受住环境条件的变化，保持其物理或化学性能不发生显著变化的能力。它包括粘结剂的老化分解、增塑剂的挥发与迁移、结晶氧化剂的吸湿和含硝酸酯基组分的热分解等。从战略和经济观点考虑，要求推进剂的安全使用寿命尽可能延长。对于双基推进剂，要求使用寿命在 20a 以上；对于大尺寸的复合推进剂，则要求使用寿命在 10a 以上。为了提高固体推进剂的贮存寿命，除严格控制贮存条件（如温度、湿度等）外，往往在推进剂中添加少量的化学安定剂或防老剂，以提高其化学稳定性。

2.2.5. 安全性能

安全性能又称危险性能。是指推进剂对外界激发能源（如撞击、摩擦、热、静电火花、冲击波等）作用下发生燃烧或爆炸的敏感程度，常以固体推进剂对这些激发能源的感度来表示（如撞击感度、爆轰感度、摩擦感度等）。固体推进剂在生产、运输、贮存和使用过程中要经受热、撞击、摩擦、静电、冲击波等的作用，对其各种作用的敏感程度是制订推进剂生产、运输、勤务处理和使用安全规范的依据。要求推进剂的感度愈小愈好。但点火必须可靠。推进剂组分及其燃烧产物的毒性也属于安全性能要考虑的问题。某些常用固体推进剂的典型危险性和危险等级见表 36。

表 36　某些常用固体推进剂的典型危险性和危险等级[262]

固体推进剂类型	50%发火撞击能①,J	0%或 50%爆轰的卡片数②	危险等级 DOT/Mil
AP/FC/Al	6.86～7.84	0%：0	B/2
AP/NC-NG/Al		50%：75	B/2
AP/NC-TEGDN/Al	1.96	0%：66	B/2
		50%：63	
	0.88	50%：64	A/2
AP/PBAA/Al		0%：0	B/2
		0%：0	B/2
		0%：0	A/7
AP/PBAN/Al	4.51	0%：0	B/2
AP/CTPB/Al	2.16	0%：0	B/2
	6.47	0%：0	B/2
	6.27	0%：0	B/2
AP/PS		0%：0	B/2
AP/PS/Al		0%：0	B/2
AP/PU/Al	4.51	0%：0	B/2
	4.90	0%：0	B/2
	3.92	0%：0	B/2
AP/PVC	4.70	0%：0	B/2
AP HMX/NC TMETN TEGDN	2.35		B/2
NC/NG		50%：35	B/2

① 落锤质量 2kg。

② 试验用卡片为 0.25mm 厚的醋酸纤维片。

2.3. 硝化纤维素为基的推进剂

2.3.1. 配方和性能

（1）双基推进剂　以硝化纤维素和硝化甘油为基本成分，增塑剂、安定剂、燃速调节剂等为辅助成分组成的推进剂，称为双基推进剂。双基推进剂可用压伸法或浇铸法生产。用压伸法生产的双基推进剂，称为压伸双基推进剂，用浇铸法生产的双基推进剂，称为浇铸双基推进剂。前者适用于生产小型及形状较简单的药柱，后者生产的药柱尺寸及形状，原则上不受限制。双基推进剂生产周期短，工艺比较成熟，有大工业生产的基础，药柱均匀性好，重现性好，在常温下具有好的安定性和力学性能，排气无烟。双基推进剂的主要缺点是能量较低，低温力学性能较差，与壳体粘接（推进剂药柱与火箭发动机燃烧室内壁紧密粘接在一起的装药工艺）困难，所以它不宜用于大型火箭发动机的装药，它适用于中小型火箭、导弹和火箭炮中的装药。双基推进剂的配方随国家和品号不同而有所不同[263,264]。表 37 为双基推进剂的典型配方范围[265]。

表 37　双基推进剂的典型配方范围

组分名称	含量,%(重量)
硝化纤维素	50～66
溶剂(硝化甘油、硝化二缩二乙二醇等)	25～47
增塑剂(二硝基甲苯、酞酸二丁酯等)	0～11
安定剂(中定剂、硝基二苯胺等)	1～9
燃速调节剂(炭黑、金属氧化物等)	0～3
其他附加物(蜡、凡士林等)	0～2

双基推进剂的实际比冲为 1912～2300N·s/kg，密度为 1.57～1.66g/cm³，燃速为 3～40mm/s，燃速压力指数为 0.1～0.6，常温下力学性能较好，低温力学性能较差。

（2）复合改性双基推进剂　由于双基推进剂的能量较低，无法满足洲际导弹和空间飞行器的要求。因此，在双基推进剂的基础上，吸取了复合推进剂的经验，从而发

展了复合改性双基推进剂。它是以硝化纤维素、硝化甘油、无机氧化剂(如高氯酸铵)、金属燃料(如铝粉)、安定剂、燃烧催化剂和其他成分组成的推进剂。可以把它看成为双基推进剂与复合推进剂之间的中间品种。表38为复合改性双基推进剂的典型配方范围[266]。

表38　复合改性双基推进剂的典型配方范围

组　分	含量,%(重量)	组　分	含量,%(重量)
硝化纤维素	15～21	安定剂	2
硝化甘油	16～30	高氯酸铵	20～35
甘油三醋酸酯	6～7	铝粉	16～20

复合改性双基推进剂的实际比冲为2402～2500N·s/kg,密度为1.75～1.80g/cm³,燃速为10～30mm/s,燃烧温度约为3650～3800K,燃速压力指数为0.35～0.6,燃速温度系数为0.55～0.80%K⁻¹,高低温力学性能较差,室温下延伸率常>25%,而在低温时(如-57℃)的延伸率常<15%,高温时有流动和塌陷现象。

复合改性双基推进剂具有较高的比冲,密度大,原料易得,可以借助于原有双基推进剂的生产基础,因此获得了比较迅速的发展和应用。其主要缺点是高低温力学性能较差,使用温度范围较窄,生产比较危险。复合改性双基推进剂广泛应用于战略导弹和大型助推发动机装药。

(3) 交联改性双基推进剂　为了改善推进剂的力学性能,将某些高分子预聚物、固化剂和交联剂加入改性双基推进剂中,使其中硝化纤维素大分子间形成交联结构,这种推进剂称为交联改性双基推进剂。它被应用于战略导弹和大型助推发动机装药。表39为某种交联改性双基推进剂的配方[267]。

表39　某种交联改性双基推进剂的配方

组　分	含量,%(重量)	组　分	含量,%(重量)
硝化纤维素、硝化甘油、交联剂、稳定剂、固化催化剂	23.0	高氯酸铵	4.0
		铝粉	19.0
		奥克托今	54.0

上述交联改性双基推进剂的理论比冲为2597～2646N·s/kg(265～270s),拉伸强度为0.59MPa,延伸率为190%,模量为3.43MPa。

2.3.2. 制造方法

双基推进剂的制造主要采用压伸法,少数国家也采用浇铸法。复合改性双基推进剂和交联改性双基推进剂的制造采用浇铸法。

(1) 压伸法　压伸法又称挤压法。是制造双基推进剂最常用的方法。压伸法又有溶剂法和无溶剂法之分。溶剂法由于工艺十分落后已基本不采用。

所谓无溶剂法,就是在制造推进剂过程中,不加入易挥发性溶剂的方法。这种方法生产周期短,连续化自动化程度高,生产能力大,劳动强度小,产品质量高,性能稳定。其主要缺点是不能生产形状复杂、成分复杂和更大尺寸(如直径大于500mm)的药柱。这种方法常用于制造双基推进剂,被各国广泛采用。图18为无溶剂压伸法制造双基推进剂的工艺过程[268～270]。

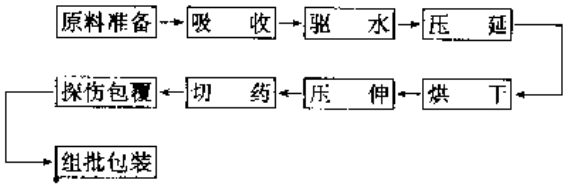


图18　无溶剂压伸法制造双基推进剂的工艺过程

制得的药料通过螺旋驱水机将药料中的水分驱除到一定的程度,再经压延将药料中的水分进一步降低,同时药料在此得到混合、塑化和密实,再经烘干,药料中的水分降到相当少的程度,然后通过螺杆压伸机将药料挤压成一定形状、一定尺寸和一定密度的药条。再用切药机将药条切成一定长度的药柱。

(2) 浇铸法　制造改性双基推进剂的浇铸工艺有两种:药粒浇铸法和药浆浇铸法[271～273]。

a. 药粒浇铸法　药粒浇铸法又称粒铸法。生产时先将模具或发动机准备好,然后将直径和高度皆为1mm的圆柱形"药粒",或球形"药粒"装满所需形状和尺寸的模具或发动机中,并进行抽空。随后将硝化甘油、增塑剂等成分组成的混合溶剂引入模具或发动机中,充满于"药粒"的全部间隙。浇铸完毕,将模具或发动机升温至40～60℃,固化。固化结束后,将模具降温、退模、整型和检验,合格后待用。图19为粒铸法制造改性双基推进剂的工艺过程。

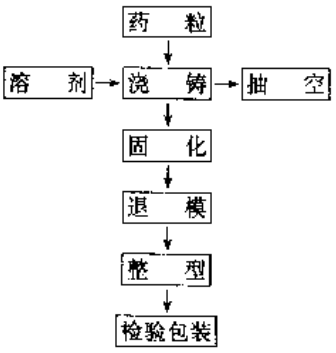


图19　粒铸法制造改性双基推进剂的工艺过程

粒铸法的优点是可制造构形复杂、成分复杂和大尺

寸(如直径在 500mm 以上)的药柱,可利用现有枪药厂的设备,能方便地调整配方,具有较强的适应性。缺点是生产周期长,生产能力小,劳动强度大,生产比较危险。

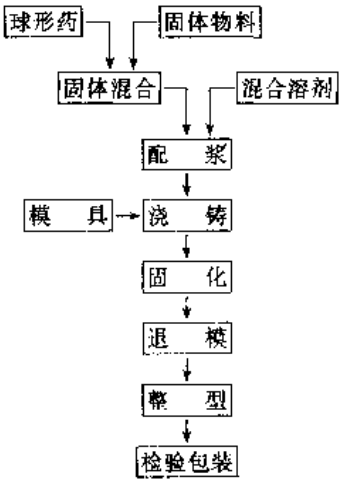


图 20　配浆法制造改性双基推进剂的工艺过程

b. 药浆浇铸法　药浆浇铸法又称配浆法。将微形硝化纤维素球粒或硝化纤维素和硝化甘油球粒、固体组分和浇铸溶剂(如硝化甘油等)加入混合容器中进行混合,并控制一定温度,经过一定时间抽空后,将混合好的药浆倾入模具或发动机中,浇铸完后,将模具或发动机升温至 40～60℃,然后固化、降温、退模、整型,检验合格后待用。图 20 为配浆法制造改性双基推进剂的工艺过程。

药浆浇铸法生产周期短,工艺过程简单,比较安全,制出的药柱质量较好,适应性强,可制造构形复杂、成分复杂、固体含量大和大尺寸的药柱。该法不足之处是间断生产、生产能力小、劳动强度大。

2.4.　复合固体推进剂

复合固体推进剂是液体预聚体含有大量氧化剂下通过固化成的含能粘弹体。它的成分有液体粘合剂、固体氧化剂、金属燃料、增塑性和固化剂。有的配方还含抗氧剂、工艺助剂、燃速调节剂和键合剂等。

早期的复合固体推进剂是聚硫橡胶固体推进剂,它于 1947 年由美国加利福尼亚工学院的喷气推进实验室首先研制成功,他们成功地解决了贴壁浇铸工艺,为发动机装药和大幅度提高发动机质量比提供了经验。

为了满足日益发展的洲际导弹和空间飞行器需要,50 年代中期发展了聚氨酯复合推进剂,随后又研制出羧基聚丁二烯推进剂,它使复合固体推进比冲进一步提高,60 年代各国的各种类型复合固体推进剂大多数为丁羧推进剂[274,275]。表 40 为国外主要固体助推器性能。70 年代起,新型的复合固体推进剂——丁羟推进剂(HTPB)被应用于武器型号,由于这种推进剂具有十分良好的综合性能,所以在70～80年代被大量应用于战略、战术导

表 40　国外主要固体助推器性能

名　称	直径 m	总长 m	总重 t	装药量 t	平均推力 kN	工作时间 s	总　冲 MN·s	比冲 N·s/kg	质量比	推进剂类型	壳体材料	推力向量控制方式	应　用
卡斯托-1 (TX-33-5)	0.787	6.25	4.02	3.32	240	43	8.1	2430	0.826	PBAA	4130 钢	无	海神-阿金纳系列 德尔它系列
卡斯托-2 (TX-354-5)	0.787	6.19	4.41	3.72	232	39	8.7	2336	0.845	CTPB	4130 钢	无	德尔它系列 日本 N-1, N-2,H-1 火箭
卡斯托-4 (TX-526-2)	1.02	11.3	10.73	9.39	407	58	21.2	2255	0.875	PBAA	4130 钢	无	德尔它 3000 系列
大力神助推器 5 段式(UA1205)	3.05	23.3	222.3	190.5	3974	115	441	2315	0.857	PBAN	D6AC 钢	液体二次喷射	大力神-3C, 3D,3E 火箭
大力神助推器 5 段式(UA1206)	3.05			210.0	4520	115	484	2321		PBAN	D6AC 钢	液体二次喷射	大力神-34D 火箭
大力神助推器 7 段式(UA1207)	3.05	34.4	316.3	268.9	6500 (真空)	110	714 (真空)	2353	0.85	PBAN	D6AC 钢	液体二次喷射	大力神-4 火箭
航天飞机固体助推器	3.71	38.4	569.9	503.6	11530	123	1318 (真空)	2622 (真空)	0.884	PBAN	D6AC 钢	柔性喷管	航天飞机

续表

名称	直径 m	总长 m	总重 t	装药量 t	平均推力 kN	工作时间 s	总冲 MN·S	比冲 N·s·/kg	质量比	推进剂类型	壳体材料	推力向量控制方式	应用
φ3.69m发动机	3.96	32.6	548.9	494.4	11300	147	1277（真空）	2583（真空）	0.901	PBAN	马氏体时效钢	二次喷射或柔性喷管	
φ6.60m发动机	6.60	41.3	1674.0	1542.0	24470	139	4040（真空）	2620（真空）	0.921	PBAN	马氏体时效钢	柔性喷管	
阿里安-3助推器	1.07	7.63	8.87	732	700	29	17.4	2370	0.825	CTPB	4130钢	无	阿里安-3火箭
阿里安-4助推器	1.07	11.23	11.69	9.53	700	40	22.0	2312	0.815	CTPB	4130钢	无	阿里安-4火箭
阿里安-5助推器	3.07	20.84	212.7	188.4	4490	108	515	2705（真空）	0.886	HTPB	40CDV 20钢	柔性喷管	阿里安-5火箭
H-2助推器	1.81	23.12（级长）	69.0	59.0	1570	95	155	2658（真空）	0.855	HTPB	NT-150低碳钢	柔性喷管	H-2火箭

弹和航天飞行器上[274,276~279]。使用HTPB推进剂的主要发动机见表41。

表41 使用HTPB推进剂的主要发动机

名称代号	推进剂	发动机质量比	用处
MX导弹	一级、二级HTPB		
Star-30	HTPB	0.935	Westar卫星
Star-48	HTPB	0.946	地球同步卫星
潘兴导弹	HTPB		
阿里安-5	HTPB	0.886	阿里安-5助推器
H-2	HTPB	0.855	H-2运载火箭

60~70年代，美国还进行了更高能量的原材料和配方探索研究，如硝酸肼、二高氯酸肼、硝酰铵等氧化剂，含氟、含氟氨基、硼烷基等粘合剂品种。但均因这些原材料感度大，或毒性大等原因均未能得到实际应用。但这时由交链改性双基高能技术和复合固体推进剂高力学性能技术相结合的新型高能推进剂NEPE在美国取得成功[280]，并应用于MX洲际导弹第三级发动机上，成为当今能量最高力学性能最好的实用配方的复合推进剂。

80年代以来，人们本着提高能量、减少烟雾、降低价格为主要目标进行研究，如叠氮基聚醚聚氨酯推进剂研究。美国90年代又提出一种笼型结构化合物的研究，其目标化合物称CL-20[280,281]，其性能与HMX相近，但密度和能量比HMX高。

2.4.1. 组成

（1）粘合剂 粘合剂在复合固体推进剂中含量为7%~20%，它是复合推进剂容纳氧化剂和金属燃料颗粒的弹性母体，从而使推进剂保持一定的几何形状和具有良好机械性能及贮存性能。粘合剂对复合推进剂的五大性能都起重要作用。几种粘合剂的性能见表42。

表42 几种粘合剂性能

项目	PBAA	PBAN	CTPB	HTPB	PEG
分子量	2500~4000	3000~3500	3800	3000~4500	6000
粘度（25℃）10^{-1}Pa·s	272~325	300~350	230	<100	固态
密度，g/cm³	0.9~0.92	0.93~0.94	0.91	0.905	0.95

（2）氧化剂 氧化剂在复合固体推进剂中含量最大，一般占总量的60%~85%，其作用是靠它的分解提供推进剂燃烧时所需的氧，控制氧化剂颗粒的大小和其间的级配用以调节推进剂燃烧速度；在粘合剂的基体中起固体填料的作用，从而提高推进剂的杨氏模量。

常用的氧化剂是高氯酸铵，此外为了少烟、廉价，硝酸铵氧化剂的研究也已被人们重视。

高能炸药，如HMX和RDX用以替代部分高氯酸铵以提高推进剂能量，降低烟雾和燃烧温度，已被各国应用。

（3）金属燃料 金属燃料均为轻金属或其氢化物。铍及其氢化物对推进剂的能量提高最显著，但它剧毒，限制了其使用，仅有铝粉应用最为广泛。

（4）增塑剂 它起到降低玻璃化温度，改善推进剂低温力学性能作用，此外可降低药浆粘度，改善推进剂工

艺性能，延长使用期。有的增塑剂含有—NO_2、$-\overset{|}{N}-NO_2$ 或—O—NO_2 基团，可提高推进剂能量。对增塑剂的要求是：高沸点（>180℃）、低冰点、与粘合剂母体化学溶解参数相近、成药后不发生渗析或迁移。

（5）固化剂　固化剂是复合固体推进剂配方不可缺的组分，但随着粘合剂主剂类型的不同而不同，如 CTPB 用的固化剂有 MAPO 和 E0510，HTPB 用 IPDI 或 TDI。固化剂作用是通过它的活性基团与主剂预聚物的活性官能团发生化学反应，从而形成大分子网状结构。对固化剂的要求是：必须具有 2 个以上活性基团，属于低熔点或高沸点化合物，与预聚物反应速度适中，与主剂反应时不应产生气体 或小分子化合物（如 H_2O、NH_3、醇类）。

（6）键合剂[282,283]　键合剂在推进剂中的作用是提高其机械力学性能。一种好的键合剂往往能使推进剂的力学性能成倍提高。不同品种的粘合剂或氧化剂，要求不同结构的键合剂。一种高效键合剂往往是多种混合物组成，以达到体系协调作用。

（7）燃速催化剂　固体发动机对推进剂燃速有很严格的要求，燃速的调节十分重要。燃速催化剂可分为正催化和负催化两大类，正催化剂有三氧化二铁、亚铬酸铜、金属丝、二茂铁类衍生物，其中二茂铁衍生物较好；负催化剂常用的有氟化锂、碳酸钙、季胺盐和草酸铵。要求催化剂对推进剂的工艺性能、比冲、力学性能、老化性能等无不良影响，不与推进剂组分产生化学反应。

2.4.2.　制造技术[284,285]

复合固体推进剂制造是一个很复杂又危险的过程，简要说可分为原料准备、预混、混合、浇铸、固化、整形及无损检测。图 21 为复合固体推进剂的生产工艺流程。

制造复合固体推进剂时，必须将液体组分与固体组分通过混合器作均匀混合，形成一种悬浮浆状流体（称药浆）。应在规定的时间内，按一定的流速，用规定的浇铸设备，均匀地将定量的药浆浇铸于发动机壳体内。

固体推进剂无论是成品、半成品以及许多原材料，均为易燃、易爆物质，有的原料还有一定的毒性，在生产过程中，应特别注重防护措施。尤其对防爆、防火更为重要，这是由推进剂本性所决定的，如高氯酸铵的粉碎、过筛、组批、烘干、输送、推进剂制造中混合、脱模、整型都可能遇到外力作用或静电作用，引起意外事故。

2.4.3.　复合固体推进剂的发展

（1）聚硫推进剂[286~289]　聚硫推进剂是由粘合剂含

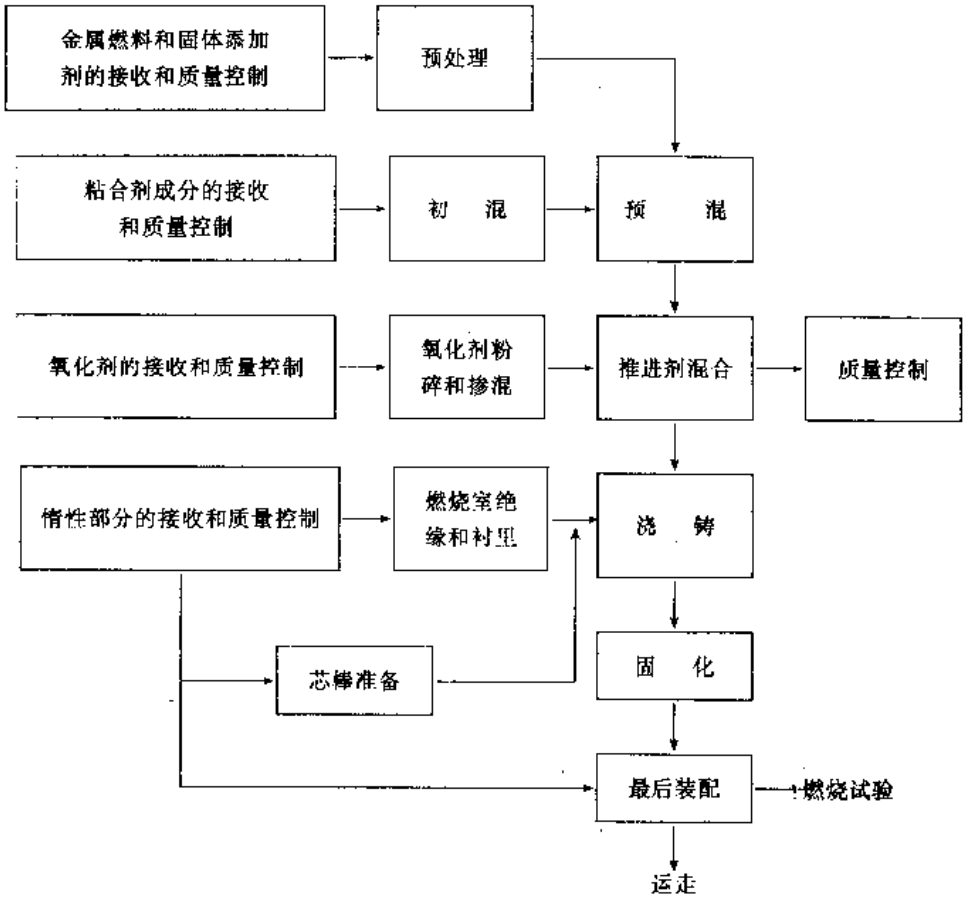


图 21　复合固体推进剂的生产工艺流程

有硫醇基团而得名。1943年美国锡奥科尔公司首先采用聚丁基缩甲醛、聚丁基醚或聚乙基缩甲醛硫醇为粘合剂，先后研制出多种牌号的聚硫粘合剂，如表43所示。

表43 几种聚硫粘合剂的结构和性能

牌号	化学结构	密度 g/cm³	粘度 10^{-1} Pa·s(P)	Tg ℃	燃烧性 Btu/lb
LP 33	乙基缩甲醛聚硫	1.27	15	−57	9610
LP-205	丁基缩甲醛聚硫	1.15	15	−76	12780
LP-270	丁基醚聚硫	1.12	15	−76	13500

注：1Btu/lb=2.98907kJ/kg。

在推进剂制造时，采用对苯醌二肟、二氧化铅或硝基化合物进行固化，固化时硫醇被氧化，在分子间生成—S—S—桥键，它是世界最早以化学交链为基础的现代复合固体推进剂。50年代，它在中小型火箭上得到广泛的应用，如美国空空导弹猫鹰就生产了3万台，还应用于地地导弹奈克-2的发动机等。

(2) 聚氯乙烯塑溶胶推进剂[293] 聚氯乙烯塑溶胶推进剂（PVC推进剂），它是在PVC塑溶胶中均匀分散有细粒径固体氧化剂和一些助剂。PVC推进剂在许多方面类似于聚硫等复合推进剂，它们都含有75%～80%的无机氧化剂，并被均匀地分布在一连续的有机弹性体粘合剂母体内，但PVC推进剂制造工艺具有独特性，在一般复合推进剂中，不挥发液体由单体或低分子量预聚物所组成，固体成分是通过聚合反应完成，而塑溶胶推进剂，所有的聚合反应在推进剂开始制备之前均已完成，固化是通过固体树脂粒子。

PVC推进剂制造过程最大特点是在熟化过程中不涉及化学反应，所以对原料存在不纯物关系不大，远不如用聚合反应固化的推进剂要求那么严格。其制造工艺可分为浇铸法和连续的螺旋挤压法。

PVC推进剂的优点是原料成本低廉，制造工艺较为简单，推进剂密度比冲较高。缺点是只能适用于自由装填的发动机，因此无法应用于大型固体火箭发动机上。60～70年代，用以控制火箭姿态的小型发动机上，在战术导弹上如用于小猎犬（Terrier）等。

(3) 丁羧推进剂[289] 50年代中期，锡奥科尔公司开始研制液体聚丁二烯推进剂，由于采用不同结构的羧基聚丁二烯粘合剂，故可分为聚丁二烯丙烯酸推进剂，简称PBAA推进剂；聚丁二烯丙烯腈丙烯酸推进剂，简称PBAN推进剂；端羧基聚丁二烯推进剂，简称CTPB推进剂。它们聚合方法，多为自由基乳液聚合，自由基溶液聚合和离子型聚合。大规模生产，美国多以溶液聚合的方法，而日本则用离子聚合。几种粘合剂性能如表44所示。

PBAA推进剂采用的粘合剂为聚丁二烯丙烯酸，它是丁羧推进剂中最早的品种，由于丙烯酸的位置在主链中是无规的，所以该推进剂力学性能差。

表44 几种粘合剂性能

品种	分子量	密度 g/cm³	官能度	粘度 10^{-1}Pa·s(P)	首次使用年份
PBAA	3000	0.9	2.0	300	1955
PBAN	3500	0.93	2.2	325	1957
CTPB	3000	0.91	2.3	250	1959

PBAN推进剂在聚合过程中，引入10%丙烯腈单体。该推进剂克服了PBAA推进剂抗撕裂强度差等问题。

CTPB推进剂粘合剂是由丁二烯与过氧化戊二羧自由基引发聚合成端羧基聚丁二烯，其分子量分布较窄，粘度小，由于羧基在主链两端，有利用力学性能得到更好发挥。这种推进剂具有良好的高、低、常温力学性能，为固体火箭发动机提高装填系数提供了重要条件，可以使发动机质量比提高到0.94。1966年这种推进剂用于Surreyor制动发动机在月球上作第一次软着陆，民兵Ⅱ导弹第三级发动机上。CTPB推进剂比HTPB推进剂的成本高，抗老化性能较差，主要是应用MAPO固化剂，固化后P N键易水解。

(4) 聚氨酯推进剂 聚氨酯推进剂是由带羟基液态预聚体与多异氰酸酯反应而成母体，它与其他复合推进剂一样，在母体中含有固体氧化剂、金属燃料和其他助剂，50年代中期初次应用于大型发动机装药。半个世纪以来，这种推进剂系列已发展了4代，第一代开发于50～60年代，为早期聚醚聚氨酯(PU)；第二代开发于70年代，为端羟基聚丁二烯推进剂（HTPB）；第三代开发于70年代中期，为硝酸酯增塑的聚醚聚氨酯推进剂(NEPE)；第四代为80年代发展起来的叠氮基聚醚聚氨酯推进剂（GAP）。

HTPB推进剂至今应用广泛，NEPE推进剂是当今应用于战略型号最高能量的推进剂，GAP推进剂正在向高能、少烟、洁净方向发展。

a. 聚醚聚氨酯推进剂[291] 50年代以来民用聚氨酯产品发展迅速，它为聚氨酯推进剂发展创造了十分有利的条件。所用的聚醚多元醇粘合剂有含伯羟基的聚(1，2丁醚)二醇等。此外还有性能更优的四氢呋喃与环氧化合物的共聚醚多元醇。该技术的进步是加入金属燃料，提高其能量，其次是发现了新的键合剂，克服了脆变，从而提高了聚氨酯推进剂性能。图22为NH_4ClO_4-Al-聚氨酯推进剂的比冲组成，图23为加入0.35%（重量）的键合剂对聚氨酯推进剂物理性能的影响。表45为键合剂对推进剂力学性能的影响。

键合剂的作用是增加粘合剂母体与Al和NH_4ClO_4

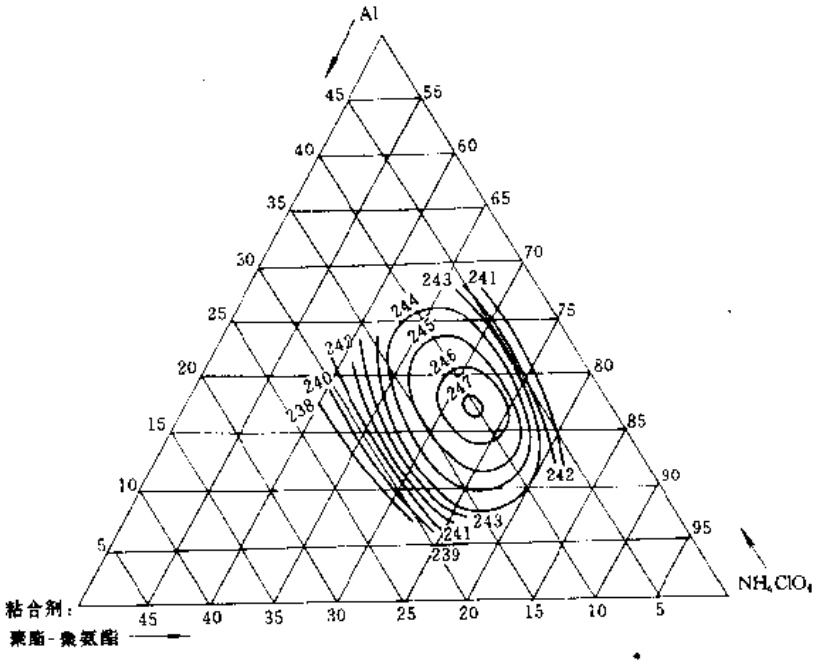


图 22　NH_4ClO_4 Al-聚氨酯推进剂（聚酯粘合剂）的比冲组成
（$Pc/Pc=70.30/1.03$，kg/cm^2；10KS 2500 发动机）

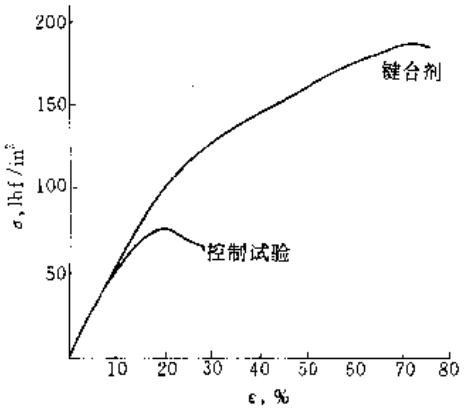


图 23　加入 0.35%（重量）的键合剂对聚氨酯推进剂物理性能的影响
$1lbf/in^2=6894.76Pa$

表 45　键合剂对推进剂力学性能的影响①

温度 °F	键合剂	σ_m $lbf/in^2$②	ε_m %	E_0 $lbf/in^2$②
180	有	86	26	440
	无	61	15	460
77	有	185	75	510
	无	75	19	520
0	有	285	89	720
	无	180	22	860
−40	有	420	72	2530
	无	276	21	1870
−75	有	820	35	8100
	无	610	14	6300

① σ_m ——名义上的最大应力；ε_m ——名义上最大应力下的形变值。

② $1\ lbf/in^2=6894.76Pa$。

的粘结能力，同时可防止水分的渗入，提高其抗老化性能。

b. 硝基聚醚聚氨酯推进剂（NPV）　这种推进剂发展于 80 年代，采用硝基固化剂和硝基增塑性。硝基聚氨酯推进剂，可提高推进剂比冲和密度，它的配方特点是采用大剂量含硝基增塑剂 BDNPA/F[292]，其量等于粘合剂的 1.5 倍。它应用于 LASRM 助推器和北极星 A_3 上。

c. 丁羟推进剂[293~296]　Seligman 于 1954 年采用自由基机理合成 HTPB 粘合剂，这种推进剂于 1961 年喷气公司曾在小火箭上验证，直到 1972 年 HTPB 推进剂才第一次被采用并进行了飞机试验。

美国大西洋富田公司（ARCO）生产出了符合军用的 HTPB 粘合剂，牌号为 R-45M。70 年代中期世界许多国家都大力投入这种粘合剂合成和配方应用研究，并有自己的牌号，如表 46 所示。

表 46　几种 HTPB 粘合剂性能比较

项　目	JSR-HTPB	R-45M	R-45HT	TF-HTPB
羟值 KOH 为 mg/g	36.7	41.8	50.4	37.2
平均官能度	1.84	2.16	2.41	2.74

续表

项　目	JSR-HTPB	R-45M	R-45HT	TF-HTPB
分子量	2810	2900	2680	4100
粘度(60℃) 10^{-1}Pa·s(P)	8.3	10.9	10.0	28.1
微观结构,%				
顺式	17	19	20	24
反式	28	58	58	54
乙烯基	55	23	22	22

由于HTPB推进剂采用了高效键合剂和高效工艺助剂,从而大大提高了其综合性能。美国几种丁羟推进剂的老化性能比较见表47。

表47　美国几种丁羟推进剂的老化性能比较

贮存时间	力学性能变化	配　方		
		1	2	3
7d	$\Delta\sigma_m$, kPa	117.68	61.78	117.68
	$\Delta\varepsilon_m$,%	−3.5	−2.5	1.0
6a	$\Delta\sigma_m$, kPa	294.1	154.45	294.2
	$\Delta\varepsilon_m$,%	8.75	−6.25	2.5
10a	$\Delta\sigma_m$, kPa	319.7	167.7	313.81
	$\Delta\varepsilon_m$,%	−9.51	−6.79	2.71

注:1. 配方中均加入键合剂HX-752。

2. 贮存温度23℃。

HTPB推进剂获得了广泛应用,表48为美国部分HTPB推进剂应用情况。地地潘兴导弹、地空爱国者导弹均用HTPB推进剂,当前用于大型助推器更受青睐。

表48　美国部分HTPB推进剂应用情况

项目	配方代号	配方特点	发动机	用途	研制时间
战略型号	TP-H1181	S=88%	MX导弹第一级	先进的洲际导弹	1976～1986年
	ANB-3600	S=88%	第二级	先进的洲际导弹	1976～1986年
航天	TP-H3363	S=89% Al=18% HMX=16%	Star-30A	运地发动机	1975年
	TP-H3384	Al=20% HMX=10%	Star-37Y	顶级发动机	1978年
	UTP-19360B	S=86% Al=18%	SRM-3	航天飞机顶级	

d. 硝酸酯增塑的聚醚聚氨酯推进剂(NEPE)[297～301]　NEPE推进剂是改性双基推进剂高能量技术和聚氨酯推进剂高力学性能技术相结合而制成的一种高性能新型推进剂,它属于大剂量增塑剂的推进剂。其配方组分为:粘合剂为PEG;增塑剂为硝化甘油和1,2,4-三硝酸酯;固化剂为N-100[311];固化催化剂为三苯基铋;氧化剂为AP/HMX;铝粉。总固体含量可在73%～80%之间变化,73%固体含量配方比一般推进剂能量提高5%,而80%固体含量配方的则提高8%～10%。实用配方实际地面标准比冲可达255s。NEPE推进剂的性能见表49。

表49　NEPE推进剂的性能

项　目	固体含量	
	73%	80%
起始粘度 η_{EOM},100Pa·s(kP)	10	12
σ(MPa)/ε(%)/E(MPa)		
常温	0.916/99/4.09	0.38/65/3.1
65℃,0.0074min^{-1}	0.56/79/3.27	
−40℃,74min^{-1}	6.95/20	
燃速(13.8MPa),mm/s	26.4	26.1
压力指数 n	0.58	0.66
临界冲击速度(CIV),m/s	190	140

NEPE推进剂含有大量硝酸酯增塑剂和高能炸药HMX,所以它在制造和使用时均较CHPB和HTPB危险性大,其各种感度数据见表50。它的危险等级属1.1级(A/7)。

表50　NEPE推进剂的各种感度数据①

名　称	数　据
危险等级(运输/国防)	A/7
冲击临界值,J/s	4×10^4(40cm)
摩擦临界值,N/m^2	4×10^8(24m/s)
电火花临界值,J	126
枪击试验临界,m/s	190
冲击速度,m/s	140(80%固体)
放热起始值,℃	180

① 指73%固体含量的NEPE推进剂。

e. 叠氮基推进剂[301～305]　由缩水甘油叠氮聚醚多元醇(GAP)为粘合剂的推进剂称叠氮基聚氨酯推进剂,由于每个—$C_3H_5ON_3$生成热的贡献是+1142J/g,与硝酸酯增塑剂、硝胺炸药、硝基化合物有良好互容性,制成推进剂具有能量高、热稳定性好、烟雾低的特点。若以硼粉为燃料添加剂,它可制成洁净推进剂,还可用作高能复合炸药的成分。

70年代美国空军实验研究室(ARPL)计划开发它用于弹道导弹的GAP/BTTN-NG配方,由洛克威尔赫克力斯公司70年初研究合成,80年代中期德、法、英等国

家都相继研究它以用于复合固体推进剂。法国在合成 BGAP(支链带叠氮基团)取得成功。并扩大到中试,合成采用环氧氯丙烷均聚物经叠氮化和降解得分子量为1000～6000;官能度为 2～3 的粘合剂,这种合成方法比用叠氮基环氧丙烷开环聚合安全、便宜、分子量高。GAP-RDX-BTTN-Al 配方系统经热力学计算结果表明,当总固体含量 74%时合理调整 Al 和 RDX,理论比冲可达 2623.46N·s/kg,密度达 1.78g/cm³,这是少烟推进剂能量取得较大突破的一项新技术。

2.5. 固体推进剂用氧化剂

复合固体推进剂中,氧化剂含量一般要占推进剂总重量的 60%～85%。同时要求氧化剂有效含氧量要高,密度大,生成热低,分解时产生气态产物,最好没有凝聚相产物,以及加工、贮存、运输时安定性好。

目前研究最多、应用最广的是高氯酸铵,此外,还有硝酸铵、黑索今、奥克托今和一些新型氧化剂。

2.5.1. 高氯酸铵

(1) 物理性质　见氯的含氧酸及其盐。

(2) 化学性质

a. 热分解　见氯的含氧酸及其盐。高氯酸铵的分解速度与温度的关系见图 24。

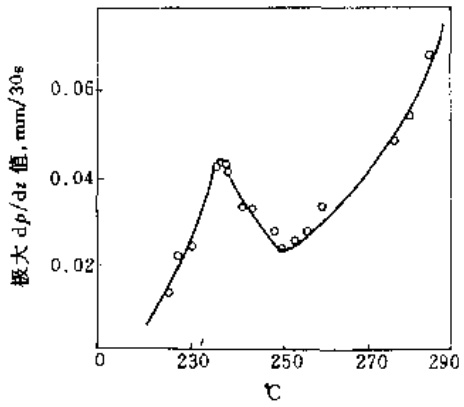


图 24　高氯酸铵的分解速度与温度的关系

b. 催化分解　不同催化剂对高氯酸铵的分解有很大的影响,所以在复合推进剂配方研究中,为了提高燃速,可采取添加一定量的正催化剂的方法,如 Fe_2O_3、二茂铁衍生物。

c. 爆炸性能　高氯酸铵的爆炸分解按如下反应进行:

$$2NH_4ClO_4 \longrightarrow N_2+3H_2O+2HCl+\frac{5}{2}O_2+$$

1113.7kJ/kg(266kcal/kg)

高氯酸铵冲击感度在 10kg 落锤,15cm 高度发生爆炸。密度为 1.17g/cm³ 的样品,在直径 35mm 的铁管中的爆速为 2500m/s,其铅铸净扩大值为 220cm³。

(3) 生产方法　高氯酸铵的生产方法见氯的含氧酸及其盐。其生产流程如图 25 所示。

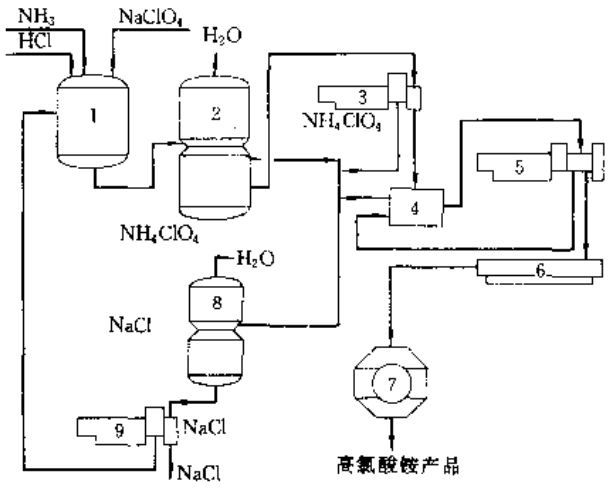


图 25　高氯酸铵生产示意流程图

1—反应器;2—高氯酸铵结晶器;3—离心分离高氯酸铵;4—浆液贮槽;5—离心和气流干燥器;6—振动盘干燥器;7—掺混器;8—氯化钠结晶器;9—离心分离氯化钠

(4) 毒性　高氯酸铵毒性等级属于低毒类,致死量大鼠经口毒性 LD_{50} 为 4000mg/kg。其粉末接触眼和上呼吸道粘膜,可引起角膜灼伤,上呼吸道粘膜刺激。症状为眼疼痛、红肿、流泪、咳嗽、咽痛、恶心和呕吐。沾在皮肤上会引起皮肤灼伤,个别敏感者则诱发过敏性皮疹。

(5) 运输与贮存　高氯酸铵在装运时严禁猛烈撞击和混进杂质,应置于阴凉干燥处,并与其他还原性物品隔离,特别是硫和含碳物质及可燃性金属粉末。

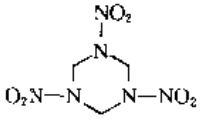
(6) 应用　见氯的含氧酸及其盐。

2.5.2. 硝酸铵

硝酸铵(ammonium nitrate,AN)见铵化合物。它是最易获得、最便宜的固体氧化剂。由于它制成推进剂,其燃气无 HCl,近年来又被许多国家所重视,列入用于大型助推器装药用的氧化剂发展计划。

2.5.3. 黑索今

黑索今(hexogen,cyclo trimethylene trinitramine)(1),学名环三亚甲基三硝胺,简称 RDX。



(1)

(1) 物理性质　黑索今为白色斜方晶体，熔点203℃，密度 1.82g/cm³，燃烧热 9567kJ/kg (2285kcal/kg)，生成热 −402kJ/kg (−96kcal/kg)。不溶于水[329]、乙醚，溶于浓硝酸和丙酮中。

(2) 化学性质　黑索今在60℃时与4%的氢氧化钠溶液作用5h后，全部分解。在70%硫酸中发生分解，生成氮和甲醛。它的热安定性较太安炸药高，爆发点229℃。

(3) 合成方法　最简便方法是在25～30℃下将乌洛托品加入过量的密度为1.5～1.52g/cm³且不含氮氧化物的浓硝酸中，然后将全部反应物倾入冷水中，即可沉析出黑索今。

$$(CH_2)_6N_4+4HNO_3\longrightarrow(CH_2\cdot N{-}NO_2)_3+3CH_2O+NH_4NO_3$$

另一反应为：

$$(CH_2)_6N_4+6HNO_3\longrightarrow$$
$$(CH_2\cdot N{-}NO_2)_2+N(CH_2ON_2)_3+3H_2O$$

人们对上述合成反应原理及副反应进行了大量的研究[306～308]。

美国采用连续法生产，从乌洛托品硝化而得黑索今。此外，还有很多方法：如用乌洛托品、硝酸和硝酸铵制造黑索今，称K法；用氨基磺酸或用甲醛和硝酸制造黑索今；用多聚甲醛、硝酸铵和醋酸酐制造黑索今，德国称其为E法。

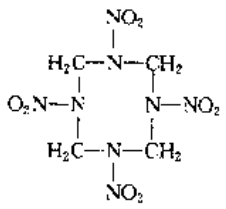
(4) 毒性　人呼吸黑索今粉尘，能引起声带痉挛，其症状在呼吸黑索今粉尘几天后发生，系间歇性发作，且当患者从含有黑索今粉尘的空气中离开时，此症状不会立即消失。它对老鼠的致死量为20mg/kg。

(5) 贮存　应放置阴凉、避光、通风处，远离其他易燃易爆物品。

(6) 应用[309～311]　为进一步提高丁羟推进剂的能量，降低燃气温度和降低燃气烟雾，人们采取加入较大量的RDX或HMX取代部分高氯酸铵。近10年来世界各国都在应用。新的高能复合推进剂，如NEPE、GAP都离不了它，作为高能少烟的复合固体推进剂更离不了它。所以它们成为复合固体推进剂重要的氧化剂。

2.5.4. 奥克托今

奥克托今 (octogen，cyclotetramethylenetetramine) (2)，学名环四亚甲基四硝胺，简称HMX，$C_4H_8N_8O_8$，分子量296.2。



(2)

(1) 性质　奥克托今为白色晶体，它有α、β、γ、δ 4种晶型[312]。α型不太稳定，只有在150～160℃之间较稳定。β型最安定，感度低。γ型不稳定，只有在155℃下稳定。δ型只有在高温156～279℃之间才稳定。可通过控制温度制得不同晶型的HMX，不易吸湿，在水中溶解度15～20℃时为0.003%，100℃时为0.02%，对光稳定。HMX的爆热为5677J/g (水为液态)，燃烧热为9441～9889kJ/g (2255～2362kcal/g)，生成热为75.07kJ/mol (17.93kcal/mol)，爆速在密度1.848g/cm³时为9124m/s，爆压梯恩梯为100时HMX为150。冲击及摩擦感度为100%，爆发点327℃/5s，威力486ml (铅铸扩张值)。

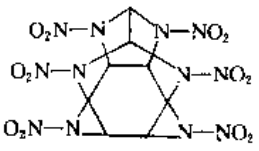
奥克托今的热稳定性和化学稳定性都超过黑索今。

(2) 制备方法　将154g冰醋酸加入反应器中，在搅拌下将乌洛托品 (71.7g)-醋酸 (162.5g) 溶液、硝酸 (64.6g)-硝酸铵 (65g) 溶液和醋酸酐 (200g)，在10～20min内均匀地连续地加到反应器时，加完后在 (45±5)℃保温15min。接着将硝酸 (99.5g)-硝酸铵 (100g) 溶液和醋酸酐 (320g)，在20min内均匀地连续地加到反应器中，在 (45±5)℃下保温60min，随后升温到100～108℃，加热30min，冷却、过滤、洗涤、干燥后得奥克托今粗品。

(3) 毒性　奥克托今属于低毒类，小鼠经口毒性LD_{50}为1500mg/kg，狗静脉注射MLD为40mg/kg。HMX的贮存与应用同RDX。

2.5.5. 六硝基六氮杂异伍兹烷

六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) (3)，$C_6H_6N_{12}O_{12}$[313]，分子量438。它是一种立体笼形骨架，链间具有高的张力。



(3)

(1) 性质　六硝基六氮杂异伍兹烷的密度＞2.0g/cm³，其热分解温度见表51。

表51　CL-20的热分解温度，℃

CL-20	开始分解温度	最终分解温度
α-CL-20	220	250
β-CL-20	220	240
ε-CL-20	240	253

它的生成热为+415.5kJ/mol，爆速为9380m/s，爆

轰试验，引发距离低于 HMX 为 2.5～32cm（HMX 为 4.5～7cm），晶体边角锋利、尖锐者，其感度大于边角不锋利的晶体，感度大小与结晶条件有关系。CL-20 热失量在 230℃以下为 0.9%。

它与复合推进剂组分化学互容性试验表明，它能与硝胺化合物（HMX、RDX）、硝酸铵、高氯酸铵、各种粘合剂（HTPB、PEG、GAP）有良好化学互容性，但不能与 CTPB 或 PBAN 互容。

(2) 合成方法[314,315]　美国学者尼尔森于 1987 年首先合成 CL-20，他采用苯甲胺和乙二醛为原料在甲腈溶液中（二甲酰胺为溶剂），用酸为催化剂，在 25℃下进行反应，获得中间体六苯基六氮杂异伍兹烷，而后把它在特殊条件下进行硝解而得黄色晶体。

(3) 应用前景　CL-20 为高能高密度材料的目标化合物，它的物理化学性能与 HMX、RDX 相近，说明其安定性尚属良好，但密度、能量均大于 HMX 和 RDX，所以它是进一步提高复合推进剂比冲或密度比冲的重要途径。也是无烟或少烟复合固体推进剂重要的氧化剂之一。

2.5.6. 硝基胍硝酰铵[316]

硝基胍硝酰铵分子式 $NH_4N(NO_2)_2$。

(1) 性质　硝基胍硝酰铵密度 1.74g/cm³，含自由基量 25%，易吸湿，其热分解反应如下：

$$NH_4N(NO_2)_2 \xrightarrow{\triangle} NH_4NO_3 + N_2O\uparrow$$

前苏联国家标准规定硝基胍硝酰铵分解产物氧化氮允许值为 10a 之中 20℃时不超过 0.02cm³/g，由于该产品的分解速度高于此限值，所以进行了包覆处理，即用乙二胺为包覆剂，包覆后不但提高了热稳定性，而且吸湿性也大大降低。

(2) 合成方法　硝基胍硝酰铵由前苏联学者于 1972 年首先合成。

a. 实验室合成法　用丙烯腈为原料与氨反应，得到氰乙基化反应物，生成 β，β′-亚氨基二丙腈，它再进行硝化、氨化反应，反应物中除去丙烯腈后再与四氟化硼硝酰反应制成硝基胍硝酰铵，反应如下：

$$2CH_2{=}CH{-}CN + NH_3 \longrightarrow NH(CH_2CH_2CN)_2$$

$$NH(CH_2CH_2CN)_2 + HNO_3 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} NO_2N(CH_2CH_2CN)_2 + H_2O$$

$$NO_2N(CH_2CH_2CN)_2 + NH_3 \xrightarrow{NaOH} NO_2N(CH_2CH_2CN) + CH_2{=}CHCN + NH_3 \cdot H_2O$$

$$NO_2NCH_2CH_2CN + NO_2BF_4 \rightleftharpoons BF_4^- + (NO_2)_2NCH_2CH_2CN$$

$$(NO_2)_2NCH_2CH_2CN + KOH + NH_3 \longrightarrow KN(NO_2)_2 + NH_3 \cdot H_2O + CH_2{=}CHCN$$

$$2KN(NO_2)_2 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2NH_4N(NO_2)_2 + K_2SO_4$$

b. 工业生产法　用氨基磺酸（$HOSO_2NH_2$）氨化为氨基磺酸铵 $NH_4SO_3NH_2$，它加入混酸（HNO_3-H_2SO_4）中进行 N-硝化反应而制成硝基胍硝酰铵，其反应如下：

$$HOSO_2NH_2 + NH_3 \longrightarrow NH_4SO_2NH_2$$

$$NH_4SO_2NH_4 + 2HNO_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{-20℃} HN(NO_2)_2 + NH_4HSO_4 + H_2O$$

$$HN(NO_2)_2 + NH_3 \longrightarrow NH_4N(NO_2)_2$$

(3) 应用前景　根据俄罗斯专家介绍，它是一种少烟高能复合推进剂的氧化剂，它与活性粘合剂和 AlH_3 可制成能量很高的复合推进剂，这种推进剂可能是少烟或无烟，由于燃气没有氯化氢，所以燃气对大气无污染。

参考文献

[1] 张均等编，《当代中国的航天事业》，1 页，中国社会科学出版社，北京，1986 年。

[2] J. D. 克拉克著，蔡铭汤等译，《液体火箭推进剂史话》，1 页，低温工程编辑部，北京，1986 年。

[3] 国防科工委后勤部编著，《火箭推进剂监测防护与污染治理》，33 页，国防科技大学出版社，北京，1993 年。

[4] Брамков А. А.，"Химмотология ракетных и реактивных топлив"，стр. 31～33，Москова-Химия，1987.

[5] 王倬中，《国外航天技术》，上集，102 页，航天技术情报所出版，北京，1990 年。

[6] 苏志林、张起源，《液体推进剂》，15 页，国防科委后勤部，北京，1979 年（内部资料）。

[7] Burdette, G. W. et al., AIAA-78-267(1978).

[8] 刘宝芬，同[5]，152 页。

[9] 李文庆，同[5]，160 页。

[10] *Sea power*, **28**(11), 10(1985).

[11] 刘琨，鱼雷，(6)，37(1986)。

[12] AIAA Paper 82-1280(1982).

[13] Palaszewski, B. A. et al., N-91-24304(1991).

[14] 钟宏伟，鱼雷，(2)，6～16(1995)。

[15] Rapp, D. C., AIAA-88-2821(1988).

[16] Durgapal, U. C. et al., *Propellant, Explosives & Pyroteches*, **12**(4), 149～153(1987).

[17] Holzman, R. T., "Chemical Rockets and Flam Explosives Technology", p. 117, Marcel Dekker Inc., New York, 1969.

[18] Sulton, G. P., "Rocket Propulsion Elements", 6th ed., p. 5, John Wiley & Sons Inc., New York, 1992.

[19] 刘日球，导弹与航天运载技术，(6)，15(1993)。

[20] 同[17]，p. 225.

[21] Zurawski, R. L., NASA-TP-2602(1986).

[22] Siegel. B. et al., "Energetics of Propellant Chemistry", pp. 141～142, John Wiley & Sons Inc., New York, 1964.

[23] 同[22]，p. 124.

[24] 杨贵宝译，《液体推进剂处理、贮存和运输》，194 页，国防工业出版社，北京，1976 年。

[25] 同[6]，100 页。

[26] CPIA, "Hazards of Chemical Rockets and Propellants", vol. Ⅱ, pp. 15-1～15-4, CPIA, 1984.
[27] A. B. 谢列金著, 光华译, 《液体火箭推进剂》, 41页, 国防工业出版社, 北京, 1965年。
[28] 同[4], стр. 60.
[29] Пашок К. К. и. др. "Моторные реактивные и Ракетные топлива" стр. 561, Гостоптехиздат, Москва, 1962.
[30] 同[6], 102页。
[31] 同[29], стр. 662.
[32] С. И. 卡尔金等著, 傅尧谟译, 《浓硝酸生产》, 化学工业出版社, 北京, 1958年。
[33] 江体乾主编, 《化工工艺手册》, 30～35页, 上海科学技术出版社, 上海, 1992年。
[34] 同[6], 100～101页。
[35] 化肥工业, (1), 62(1978)。
[36] 化肥工业, (3), 27(1989)。
[37] US 4557920(1983), Rissman, E. F..
[38] SU 1293106(1987), Шетохуб, А. В..
[39] *Chem. Eng.*, **95**(10), 25(1988).
[40] FR 2601938(1988), Schrag, H. J..
[41] SU 1133229(1985), Панов, В. П..
[42] EP 154470(1985), Moseley, F..
[43] US 4512964(1985), Vayenas, C. G..
[44] US 4557920(1985), Rissman, E. F..
[45] 同[3], 59页。
[46] 同[4], стр. 66.
[47] 李忠林, "四氧化二氮与液体推进剂材料的长期相容性研究", 北京理工大学研究生毕业论文(硕士), 1989年(内部资料)。
[48] 关汇川, 黎明化工, (5), 29(1994)。
[49] Kälsch, I. et al., AIAA-85-1297(1987).
[50] 同[4], стр. 47.
[51] 李永康, 第三届全国低温工程学术会议论文集, 186～191页, 1993年。
[52] 格利兹曼耶夫著, 杨学圃等译, 《氧的制造》, 329页, 化学工业出版社, 北京, 1959年。
[53] 杭州制氧机厂等编著, 《制氧机的原理与操作》, 16页, 冶金工业出版社, 北京, 1977年。
[54] 同[51], 199～201页。
[55] Shivaji, S., Gas *Separation & Purification*, **7**(2), 69(1993).
[56] 同[3], 239～248页。
[57] 同[4], стр. 57.
[58] Паушкин, Я. М., "Химия реактивных топлив", стр. 398, Изд. Академий наук СССР, Москва, 1962.
[59] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 13, pp. 12～13, 1981.
[60] 同[4], стр. 52.
[61] 周亨近, 化学推进剂, (2), 13～39(1975)。
[62] 同[6], 364页。
[63] 天津化工研究院等编, 《无机盐手册》, 下册, 472页, 化学工业出版社, 北京, 1981年。
[64] Walter, C. S. et al., "Hydrogen Peroxide", p. 33, Reinhold pub. Co., New York, 1955.
[65] Позина, М. Е., "Перекись Водорода и перекисные соединения", стр. 132 Госхимиздат, Москва, 1951.
[66] 胡长城, 黎明化工, (4), 1(1989)。
[67] 陶连印, 无机盐工业, (5), 21(1989)。
[68] 天津化工研究院情报室, 无机盐工业, (3), 24(1978)。
[69] Пнева, Е. Я., Хим. пром., (9), 659(1976).
[70] SU 929204(1982), Волков, Н. С. et al..
[71] *Chem. Eng.*, **95**(9), 32(1988).
[72] 同[59], p. 16.
[73] US 2158525(1939), Riedl, H. J., Pfleiderer, G..
[74] US 2369912(1945), Pfleiderer, G., Riedl, H. J..
[75] DE—OS 2233159(1974), Becker, A. et al..
[76] US 3952089(1976), Käbisch, G. et al..
[77] Колмакова, Е. и. идр., Жур. неорг. хим, **32**(11), 2849(1987).
[78] 姚冬龄, 黎明化工, (4), 19(1992)。
[79] Irandoust, Suld et al., *Ing. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1489(1989).
[80] Santacesaria, E. et al., *Ing. Eng. Chem. Res.*, **27**, 780(1988).
[81] US 5063043(1991), Erik, A. B. et al..
[82] US 4999179(1991), Yasuo Sugihara Kashiwa et al..
[83] US 4879043(1989), John, H. B. et al..
[84] US 4985228(1991), Kirby Kirksey et al..
[85] 公開特許公報 平3—45504(1991), 下野次男.
[86] *Chem. Eng.*, **917**(6), 84(1990).
[87] 姚冬龄, 黎明化工, (2), 51(1991)。
[88] 同[4], стр. 99.
[89] B. 克特, D. S. 埃佛雷德著, 张青译, 《火箭推进剂手册》, 118页, 国防工业出版社, 北京, 1964年。
[90] 沈民, 液体推进剂, (1), 48(1979)。
[91] 沈海琴, 化学推进剂, 总(41), 1(1989)。
[92] Ronald W. 詹姆士著, 李洪耀等译, 《推进剂和炸药》, 324页, 国防工业出版社, 北京, 1981年。
[93] Eckart, W. C., "Hydrazine and Its Derivatives", pp. 800～805, John Wiley & Sons. Inc. New York, 1984.
[94] Robert, F. G., "Propellants Manufacture, Hazards, and Testing", p. 315, Am. Chem. Soc. Pub., Washington, D. C., 1969.
[95] 同[6], 329～331页。
[96] 同[93], pp. 124～138.
[97] 同[93], pp. 798～799, pp. 810～811.
[98] 同[92], 328～337页。
[99] Коровин, Н. В. "Гидразин", стр. 40, Москва, 1980.
[100] Harry, J. S. et al., AD-A065595(1979).
[101] Schulz-Ekloff, G., *Chem. Eng. Technol.*, **12**(6), 426(1989).
[102] Francis, M. C. et al., AIAA-87-2122(1987).
[103] 同[93], pp. 803～804.

[104] AD-A013168(1975).
[105] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol.12,pp.734～771,1980.
[106] 同[93],pp.1～84.
[107] Powell,Dr. Robert,"Hydrazine Manufacturing Processes",pp.5～34,Noyes,Dev. Co.1968.
[108] 李令成、冯渐超、孙高年,四川化工,(2),32(1994)。
[109] 林弘,有机合成化学協会誌,**36**(2),107(1978).
[110] Audrieth,L. F.,Ogg,B. A.,"The Chemistry OF Hydrazine",p. 28,John Wiley & Sons Inc.,New York,1951.
[111] 公開特許公報 平3—53244(1991),中矢圭一.
[112] *Chem. Week*,**144**(6),28(1989).
[113] Troyan,J. E.,*Ind. Eng. Chem.*,**45**(12),2608(1953).
[114] 李令成、胡长城,黎明化工,(3),17(1990)。
[115] Kletzkine,P. et al.,AIAA-90-2320(1990).
[116] 公開特許公報 平3—109206(1991),绫部统夫.
[117] US 4804442(1989),James,G. R. et al..
[118] US 5035775(1991),Allen,B. Q. et al..
[119] *Chem. Eng. News*,**68**(2),14(1990).
[120] 张维凡、张海峰著,《常用化学危险物品安全手册》,第一卷,320页,中国医药科技出版社,北京,1992年。
[121] Kakuda Branch,IAF-89-286(1989).
[122] 周建钧,化学推进剂,(3～4),1(1977)。
[123] 同[6],35～55页。
[124] 李相荣,航天,(5),3(1989)。
[125] US 4324819(1982),Phlip,J. B..
[126] Allen,D. V. et al.,ASME-83-47995(1983).
[127] 同[122],89页。
[128] Knight,O. K.,*Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner*,**41**(2),179(1962).
[129] 丁晓君、马祥征、王春,精细化工,**10**(5),39(1993)。
[130] Sisler,H. H. et al.,AD-A108369.
[131] *Chem. Absir.*,**109**(12),109814(1988);ETN-87-90129(1987).
[132] Diamond,L. H.,*Chem. Eng. Prog.*,**57**,87(1961).
[133] Diamond,L. H. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,**77**,3131(1955).
[134] Sisler,H. H. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,**78**,3874(1956).
[135] 同[26],pp.4-1～4-4.
[136] Klager,Karl,et al.,*Ind. Eng. Chem.*,**52**(2),119(1960).
[137] US 3013076(1957),Horvitz,D..
[138] US 3317607(1967),Latourette,H. R. et al..
[139] US 3214474(1965),Klager,karl.
[140] Hayes,B. T. et al.,*J. Chem. Soc.*,**C1970**,1088(1970).
[141] US 4154658(1979),Nauflett,G. W..
[142] Lewis,Sherwin,et al.,AD-A063998(1987).
[143] Gray,Allan et al.,AD-A065046(1987).
[144] *CA*,**94**(19),156224(1981);*Indian J. chem. Sect. A*1980,**19A**(9),825(1980).
[145] Sisler,H. H. et al.,*Inorg. Chem.*,**19**(9),2846(1980).
[146] 贺承义、李令成、孙高年,黎明化工,(4),10(1990)。
[147] 公開特許公報 昭57—98247(1982),北条志郎等.
[148] 公開特許公報 昭58—157751(1983),北条志郎等.
[149] US 3394184(1968),Randal,E. B. et al..
[150] US 3423460(1969),Randal,E. B. et al..
[151] 关汇川、李令成、刘树清,化学推进剂,(总41),56(1989)。
[152] 公開特許公報 平3—109367(1991),セルジマルコリフ等.
[153] Sisler,H. H. et al.,AD-A079985(1979).
[154] Mcquistion,W. E. et al.,AD-067967(1965).
[155] FR 2396743(1979),Cohem-Adad et al..
[156] DE—OS 2884613(1979),Fouche,S. et al..
[157] US 4124454(1978),Henderson,L. D..
[158] 同[3],128,147页。
[159] 同[26],p.4-11.
[160] 同[120],321,444页。
[161] 冯藏允,一甲基肼与液体推进剂贮箱材料长期相容性研究,北京理工大学研究生毕业论文(硕士),1989年(内部资料)。
[162] 航天部一〇一所液体推进研究室编,《一甲基肼》,试验技术编辑部出版,北京,1984年(内部资料)。
[163] 翁伟梁,航天,(5),6(1991)。
[164] 简显光、孙文和,化学推进剂,(3～4),99(1977)。
[165] Smith,J. A. et al.,AIAA-81-1573(1981).
[166] Stechman,R. C.,AIAA-83-1257(1983).
[167] 朱平,载于《有机化工原料大全》(魏文德主编),第二卷,23～43页,化学工业出版社,北京,1989年。
[168] 同[24],13页。
[169] 董华模主编,《化学物的毒性及其环境保护参考手册》,280页,人民卫生出版社,1988年。
[170] 同[26],p.22-3.
[171] 刘振烈,化学推进剂,(3～4),1～22(1982)。
[172] 同[6],267～278页。
[173] John,L. S.,in Skoog,A. I. et al.,"History of Rocketry and Astronautic",pp. 177～189,AAS,Publication office,1990.
[174] 同4,стр.81～86.
[175] Малков М. П.,и. др.,"Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения",стр.24,Госатом Издат,1961.
[176] 李健波,导弹与航天运载技术,(4),10(1993)。
[177] 颜子初,导弹与航天运载技术,(1),22(1993)。
[178] Igenson,M. G.,AIAA-91-4098.
[179] Hackay,K. M. et al.,"Comprehensive Inorganic Chemistry",vol.1,pp.1～12,Pergamon Press,1973.
[180] Adkinas,A. W. et al.,AD-268201.
[181] 同[26],pp.8-1～8-11.
[182] 化工第四设计院编,《深冷手册》,上册,53页,燃料化学工业出版社,1973年。
[183] Caras,G. J.,AD-431830,(1963).

[184] US 4936869(1990). Minclerman, P. A, et al..
[185] AD-A016256(1975).
[186] Geo-Centess Inc. AD-A210195,(1989).
[187] Schnerder, A. et al., AFAPL-TR-74-44, vol. Ⅱ, November,1976.
[188] 马汉英,推进技术,(1),34(1987)。
[189] 袁在顺,推进技术,(1),30(1991)。
[190] 同[26],p. 2-32.
[191] Я. М. 帕乌什金著,常汝楫译,《喷气燃料的化学组成与性能》,224页,科学出版社,北京,1959年。
[192] 同[24],146页。
[193] Furlong, M. et al., AD-A218050(1989).
[194] US 4270014(1981), Norton, R. V. et al. (Ash Land Oil Inc.).
[195] US 4320238(1982), Norton, R. V. et al. (Ash Land Oil Inc.).
[196] US 4277636(1981), Norton, R. V. et al. (Ash Land Oil Inc.).
[197] EP 235720(1987), Yuasa Hitoshi et al. (Nippon Oil Co Ltd.).
[198] 公開特許公報 昭59—170192(1984),(日本石油化学株式会社).
[199] 公開特許公報 昭60—118868(1985),(日本石油化学株式会社).
[200] US 4207080(1980), Myers, H, K., Jr. et al. (Suntech Inc.).
[201] DE 2946802(1980), Janshi, E. J. et al. (Suntech Inc.).
[202] US 4190610(1980), Myers, H. K., Jr, et al. (Suntech Inc.).
[203] US 4208355(1980), Myers, H. K., Jr. et al. (Suntech Inc.).
[204] US 4201713(1980), Myers, H. K., Jr. et al. (Suntech Inc.).
[205] US 4203930(1980), Myers, H. K., Jr. et al. (Sunoil Co.).
[206] DE 2948368(1981), Myers, H. K., Jr. et al. (Suntech Inc.).
[207] DE 3001795(1980), Hall, L. W., Jr. et al. (Suntech Inc.).
[208] US 4286109(1981), Norton, R. V. et al. (Ashland Oil Inc.).
[209] US 4355194(1982), Norton, R. V. et al. (Dynamit Nobel, A. G).
[210] 俞天骥、张宝真著,《液体推进剂的毒性及卫生防护》,345～356页,国防科委后勤部,1979年。
[211] Serve, M. P., AD-A174750(1986).
[212] Grenich, A. F. et al., AD-A21308(1988).
[213] Вострикова В. Н., и. др., Хим. пром., (3),315(1985).
[214] Смолин, В. Н., и. др., Хим. пром., (6),241(1993).
[215] Notardanato, J. J. et al., NASA-T14-73503(1977).
[216] 李双庆,载于《国外航天技术》(航空航天部科技情报研究所编),160页,航天科技情报所,1990年。
[217] 同[4],стр. 96～97.
[218] 同[6],245～256页
[219] Groggins, P. S., "Unit Processes in Organic Synthesis", 5th ed., p. 405, 1958.
[220] Stevnson, A. C., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1848(1949).
[221] 青沼孝正,日本工業化学雑志,**65**,1819(1960).
[222] 斯波中夫,青沼孝正,触媒,**2**,127(1960).
[223] 内田熙市,日本工業化学雑志,**57**,781(1954).
[224] US 3022349(1962), Lemen, R. C..
[225] フアインケミカル,**21**(6),27(1992).
[226] *Hydrocarbon Processing*, **62**(11),86(1983).
[227] 化工部科学技术情报研究所编,《化工产品手册——有机化工原料》,上册,302页,化学工业出版社,北京,1985年。
[228] Koba, K. A. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **46**(4), 728(1954).
[229] フアインケミカル,**18**(7),20(1989).
[230] 同[3],62,130,207～215页。
[231] 魏永金等,黎明化工,(3),47(1991)。
[232] 魏永金等,黎明化工,(4),41(1991)。
[233] 同[6],217～244页。
[234] 同[210],34页。
[235] 同[3],64,130,215～225页。
[236] 同[6],378～405页。
[237] US 4026739(1977), OTTO, Reitlinger.
[238] OTTO. Reitlinger, "Engineering Manual and Safety Composition Ⅰ and Ⅱ", Bureau of Naval Weapons, 1963.
[239] "奥托Ⅰ型燃料",载于《中美技术合作AAA资料汇编》,第9卷,AAA资料编辑部,1986年(内部资料)。
[240] 张起源、苏志林,液体推进剂,(1),30(1979)(内部发行)。
[241] 潘佑桥、周亨近,化学推进剂,(3～4),121(1977)。
[242] Gulmont, J. M., AD-A088704(1980).
[243] US 3634158(1972), AlbertT, T. Camp.
[244] 孙振德,海军装备,(9),42～44(1986)。
[245] US 3700393(1972).
[246] AIAA-82-1280(1982).
[247] 同[92],384～386页。
[248] 李勤生,鱼雷,(3),36(1987)。
[249] 高须広一,世界の艦船,(6)(1985).
[250] 鱼雷,(5),38(1987)。
[251] Bonmer, T. G. et al., *J. Chem. Soc.*, 3902(1959).
[252] Pauling, L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 13(1937).
[253] Helmkamp, J. C. et al., AD-A148726(1984).
[254] 同[210],69页。
[255] 同[24],285页。
[256] 关汇川,化学推进剂,(2),20(1978)。

[257] 王元有等编著,《固体火箭发动机设计》,16 页,国防工业出版社,北京,1984 年。
[258] 陈汝训等编,《固体火箭发动机设计与研究》,上册,14～18 页,宇航出版社,北京,1991 年。
[259] "Solid Propellant Selection and Characterization", NASA SP-8064, p. 8, June 1971.
[260] 同[259], p. 10.
[261] 同[259], p. 12.
[262] 同[259], p. 14.
[263] 《世界弹药手册》编辑部编,《世界弹药手册》,1192～1240 页,兵器工业出版社,北京,1990 年。
[264] 陆方舫等编,《国外火药性能手册》,7～83 页,兵器工业出版社,北京,1991 年。
[265] 周起槐、任务正编著,《火药物理化学性能》,7 页,国防工业出版社,北京,1983 年。
[266] 同[265],15 页。
[267] 同[263],1211 页。
[268] 任玉立、陈少镇编著,《火药化学与工艺学》,135 页,国防工业出版社,北京,1981 年。
[269] 张景春编,《固体推进剂化学及工艺学》,230 页,中国人民解放军国防科学技术大学,北京,1987 年。
[270] T. 乌尔班斯基著,欧育湘、秦保实译,《火炸药的化学与工艺学(第Ⅱ卷)》,485 页,国防工业出版社,北京,1976 年。
[271] 任玉立、陈少镇编著,《火药化学与工艺学》,264～259 页,国防工业出版社,北京,1981 年。
[272] 张景春编,《固体推进剂化学及工艺学》,236～248 页,中国人民解放军国防科学技术大学,北京,1987 年。
[273] 同[270],504～506 页。
[274] 刘宝芬,"固体火箭发动机和固体推进剂",《国外航天技术发展历史现状与趋势(上集)》,135 页,航空航天工业部航天科技情报研究所,北京,1990 年。
[275] 《世界导弹大全》,中国军事科学出版社,北京,1987 年。
[276] Fleischman, T. T., AIAA-80-1183.
[277] Chase, C. A., AIAA-80-1267.
[278] Mosgee, R. H. et al., AIAA-84-1190.
[279] Lushis, D. V., AIAA-80-1270.
[280] Nielsen, A. T. et al., *J. Org. Chem.*, **55**, 1459(1990).
[281] Robert, B. Wardle. Jerald C., Hinshaw Gene Johnstone, Vance A. Lyon, "Development of the caged Nilramine Hexanitrohexaazaisowurtzitane" American Defense preparedness Association Presents an International Symposium Energetic Materials Teehnology, p. 259, mar. 1994.
[282] US 4000023(1976), Oberth, A. E., Bruenner, R. S..
[283] AIAA-83-1199.
[284] Winston, D. S., *Control Eng.*, **7**, 32, 36, 38(1960).
[285] US 3296043(1961), Fluke, G. A. et al..
[286] US 2997376(1961), Bartley, C. E..
[287] Jorczak, J. S., Fettes, E. M., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 324(1951).
[288] Kruse, R. B., AIAA-65-147.
[289] Sutton, E. S., AIAA 84-1236..
[290] US 2967098(1958), Weil, Lester L..
[291] US 3793099(1974), Cohen, J., Duerksek, J. L..
[292] *Chemical Engineering*, **20**(7), 1(1963).
[293] Klager, K., AIAA-84-1239.
[294] US 2877212(1959), Seligman, K. L..
[295] US 3427366(1969), Vardol, J. A., Ryan, F. W..
[296] Ely, O. P. et al., AIAA-65-185.
[297] Brawning, S. C. et al., AIAA-84-1184.
[298] Hartman, K. O., Silver, P. A., "High Performance Nonembrittling Double-Base Propellants", vol. 1, pp. 375～386, JANNAF Propulsion Meeting, 1981.
[299] Kenneth kolonko, "Development of an Advanced High Enogvly Propellant for Tactical Air-Launch Motor", vol. 2, pp. 49～52, JANNAF Propulsion Meeting, 1983.
[300] Chi M. S., Hartaman, K. O., AIAA 79-1244.
[301] Zimmerman, G. A., Kispersky, J. P., Nahlorsky, B. D., AIAA-82-1099.
[302] Aclicoff, A., AD-A129656(1983).
[303] AIAA-89-2307.
[304] BE 879858(1980).
[305] AIAA-87-1725.
[306] Chute, W. J. et al., *Cam. J. Research*, **27B**, 218(1949).
[307] Singh, K., *J. Sci. Ind. Research*, **A15**, 450(1956).
[308] Berman, L. et al., *Can. J. Research*, **29B**, 767(1951).
[309] Browruing, S. C. et al., AIAA-80-1184.
[310] AIAA-84-1188; AIAA-83-1185.
[311] AIAA-80-1170.
[312] Mccrone, W. C., *Anal. Chem.*, **22**, 1225(1950).
[313] Nielsen, A. T., Nissen, R. D. et al., *J. Org. Chem.*, **55**, 1954(1990).
[314] Nielsen, A. T. et al., *J. Org. Chem.*, **57**, 6757～6759(1992).
[315] Pasman, H. J. *The Futre of Energetic Material Explosion*, **2**(2), 94～109(1992).
[316] 赵克熙,固体火箭技术,(2),82～85(1991)。

tuofulinfei

脱氟磷肥　Defluorinted Phosphate

见磷酸、磷酸盐和磷肥。

tuomoji he runhuaji

脱模剂和润滑剂 Abherents and Lubricants

徐培林 山西省化工研究所
张淑琴 山西省化工研究所

1. **概述** …… 619
2. **润滑剂** …… 619
2.1. 作用机理 …… 619
2.2. 分类 …… 620
2.2.1. 脂肪酸类 …… 620
2.2.2. 脂肪醇类 …… 620
2.2.3. 脂肪酸酯类 …… 620
2.2.4. 脂肪酰胺 …… 621
2.2.5. 脂肪酸皂 …… 622
2.2.6. 烃蜡 …… 622
2.3. 应用 …… 623
2.3.1. 在聚氯乙烯加工中润滑剂的选择 …… 623
2.3.2. 聚烯烃用润滑剂 …… 624
2.3.3. 其他热塑性塑料用润滑剂 …… 624
3. **脱膜剂** …… 625
3.1. 脱模机理 …… 625
3.2. 外脱模剂 …… 625
3.3. 内脱模剂 …… 625
3.4. 脱模剂分类 …… 626
3.4.1. 无机脱膜剂和有机脱模剂 …… 626
3.4.2. 聚合物型脱模剂 …… 626
4. **塑料、橡胶加工用润滑剂、脱模剂举例** …… 626
参考文献 …… 628

1. 概 述[1~5]

脱模剂和润滑剂是塑料、橡胶等聚合物在加工过程中必不可少的加工助剂。两者的作用相似而又有区别。它们相似的作用是在塑料、橡胶加工过程中用以降低聚合物分子间及其与加工机械间摩擦，提高聚合物熔融流动性，降低聚合物对加工机械的粘附性，促进脱模性。脱模剂又往往定义为“外润滑作用的润滑剂”。脱模剂往往侧重于降低聚合物与加工机械相对静态下的粘附力，在加工机械金属表面和树脂之间形成一层隔膜，从而防止树脂粘着，所以脱模剂又称隔离剂。

润滑剂的作用目的有别于脱模剂，润滑剂往往侧重于提高聚合物分子间及其与加工机械之间在动态下的流动性能。润滑剂的加入除了降低树脂对加工设备金属表面的粘附性之外，同时还减少摩擦效应。在实际应用中，根据加工过程及功能选择不同，习惯上也称为润滑剂、滑剂、脱模剂、爽滑剂、防粘连剂。

具有脱模和润滑效果的化合物主要有脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酰胺、脂肪酸皂、石蜡烃以及有机硅和有机氟化合物等。

2. 润 滑 剂

2.1. 作用机理[2~7]

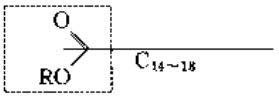
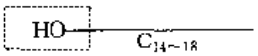
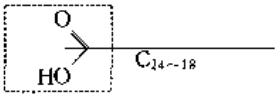
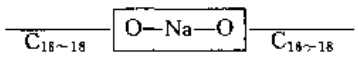
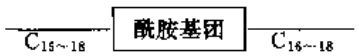
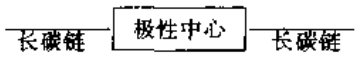
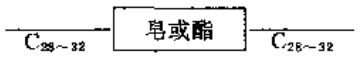
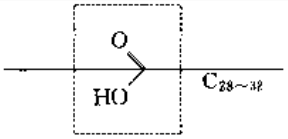
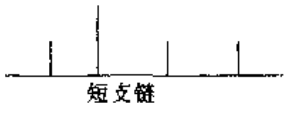
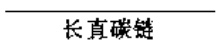
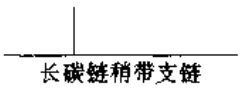
润滑剂按照作用机理可分为内润滑剂和外润滑剂。任何润滑剂其内、外润滑作用效果不是绝对不变的，往往随着加入量的不同而在内润滑↔居间型润滑↔外润滑作用功能之间呈现过渡性变化，见表1。

内润滑剂一般分子量较小，与树脂有良好的相容性。其在树脂熔融前能扩散到树脂粒子内部减少限制分子扩散的极性力，促进树脂粒子熔化；而在树脂粒子识别特征丧失之后，减少树脂分子间的摩擦，降低熔体粘度，由于摩擦生热的减少，更有利于树脂的热稳定性。

外润滑剂一般分子量较大，与树脂的相容性差，其作用功能主要是降低树脂与加工机械金属表面的摩擦，减少摩擦生热，以物理作用方式推迟粒子的聚结和熔化。通过外部滑动降低剪切效力，从而降低熔体温度，确保熔体强度和热稳定性，降低熔体对金属表面的粘附。

居间型润滑剂是一类随着添加量和配方情况使内外润滑作用效果得以互补型润滑剂。当用量较低时，与

表1 按作用机理分类润滑剂[5]

作用类型	润滑剂	结构类型
内润滑作用	单甘油酯	
	硬脂醇	
	硬脂酸	
	硬脂酸皂	
	双酰胺	
居间型润滑作用	Wax GL-3	
	Wax OP	
	Wax E	
外润滑作用	Wax S	
	石蜡油 石蜡	
	合成蜡 (FT—蜡)	
	Wax PA-520 (聚乙烯蜡)	

PVC的相容性非常好，显示内润滑作用效果；当用量增大时，转变为外润滑作用。如高级脂肪酸高碳醇酯蜡，往往表现为随着羟基链增长，由于酯基极性降低，造成外润滑作用增强趋向。

在塑料加工中，内、外润滑作用要达到适当的平衡，对于获得最佳的、受控制的熔化速率，拓宽加工范围，提高劳动生产率至关重要。

2.2. 分 类[7]

作为润滑剂使用的化合物，主要有烃类、高碳醇、羧酸、羧酸酯、羧酸金属盐、脂肪酰胺、卤代烃和聚硅氧烷等。

2.2.1. 脂肪酸类

碳原子数在12以上的饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸和羟基脂肪酸都具有润滑剂作用功能。广泛使用的主要是硬脂酸、褐煤酸（$C_{28\sim32}$）以及羟基硬脂酸。随着链长的增加，这类脂肪酸的作用功能由内润滑逐步向外润滑过渡，如褐煤酸其外润滑性比硬脂酸强。当链长相同时，饱和脂肪酸比不饱和脂肪酸外润滑作用强。硬脂酸通常归类于内润滑剂，随着添加量的增大，可在软质PVC配方中起外润滑作用。羟基硬脂酸由于羟基的存在使与金属界面具有更好的润湿性，偏重外润滑作用功能。

两分子脂肪酸通过高极性羧基形成氢键，这样使烃链加长，导致在极性塑料中发挥更好的内、外润滑作用效果，同时也是一般脂肪酸沸点较高的原因所在。

脂肪酸的沸点对于加工至关重要，在高温加工情况下，蒸气压高的润滑剂极易散失，致使润滑效力下降，而脂肪酸蒸气在制品表面凝结，导致制品外观缺欠，这在压延过程中尤其重要。脂肪链短，挥发性高，低碳酸较少使用。硬脂酸是最通用的润滑剂之一，有良好的润滑性和防压析性，但用量最好在0.5phr（重量份）以下，否则影响制品的透明性。

2.2.2. 脂肪醇类

$C_{14\sim18}$的高级饱和脂肪醇，具有良好的内部润滑作用，是许多复合润滑剂的基本组分之一，能与其他润滑剂充分混合，并改善其分散性，具有初期和中期润滑效果，与金属皂和硫醇锡热稳定剂有良好的配伍性。由于羟基的存在，脂肪醇还兼备共稳定作用效果，并赋予制品良好的透明性，可作为高透明PVC和聚苯乙烯的润滑剂。一般添加量为0.2～0.5phr。

2.2.3. 脂肪酸酯类

脂肪酸酯类润滑剂在极性、与树脂的相容性、熔点以及对熔体粘度的影响方面有较大的可变性。因此，可以作为内、外或居间型润滑剂，以适用不同的聚合物和加工设备的工艺要求。

脂肪酸酯类品种繁多，随着脂肪酸碳链长度增加和酯化度的增大，其产物的外润滑趋向增大。

作为脂肪酸酯的原料酸有长链饱和和不饱和单羧酸、二羧酸、羟基羧酸等。原料醇可为长、短碳链的一元醇或多元醇等。

2.2.3.1. 脂肪酸低碳醇酯 这是一类通用型内润滑剂，主要是通过脂肪酸或酯与低碳醇酯化或酯交换反应获得的，代表品种有硬脂酸乙酯、硬脂酸正丁酯、硬脂酸异丁酯、硬脂酸异辛酯等。这类润滑剂常温下为液体，极性较强，完全溶于聚氯乙烯，是有效的内润滑剂，适用

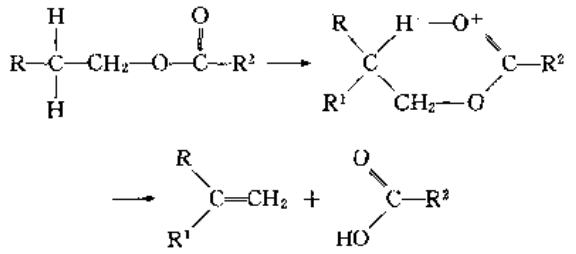
于注射模塑和挤出工艺。广泛适用于各类PVC制品加工、聚苯乙烯和改性聚苯乙烯加工方面。

2.2.3.2. 脂肪酸多元醇酯　这是一类主要的脂肪酸酯类润滑剂。作为原料的多元醇包括乙二醇、丙二醇、丙三醇、季戊四醇、山梨糖醇等。这些高级脂肪酸的多元醇酯类对聚氯乙烯分子有强的亲合力，相容性好，是主要的内润滑剂。主要品种有脂肪酸丙三醇酯和脂肪酸季戊四醇酯。一般来说，正构酯的粘度指数、闪点、凝固点以及界面润滑性能均优于异构酯。随着原料酸分子量的增大，多元醇酯的凝固点和粘度增高，而挥发性却随分子量的增加而降低。

(1) 甘油脂肪酸酯和聚甘油脂肪酸酯　甘油脂肪酸酯包括甘油的单、双或三脂肪酸酯，是通过油脂的醇解，脂肪酸与甘油的酯化反应，或者油脂的氢化而制得的。甘油单硬脂酸酯是典型的内润滑剂，广泛适用于PVC透明板、膜、片材以及饮料瓶配方中。

聚甘油脂肪酸酯其润滑性与分子结构有密切关系，甘油的聚合度增大和脂肪酸链长的增加，都会使产品的外润滑性增强。而脂肪酸链长相同，饱和脂肪酸比不饱和脂肪酸外润滑作用强。二聚甘油油酸酯是重要的内润滑剂，同时也是聚合物用抗静电剂、食品及化妆品用乳化剂。聚甘油脂肪酸同时又是性能优良的防雾滴剂。

(2) 季戊四醇脂肪酸酯　这是一类热稳定性十分优秀的酯类润滑剂。一般来说，普通酯的热分解是由于β-碳原子上的氢原子形成六角环共振结构的环断裂造成的。如下式：



而季戊四醇形成的酯，β-碳原子上没有氢存在，不会造成上式类型的分解，因此，具有更高的分解温度，热稳定性好。通常，作为润滑剂使用的季戊四醇酯一般为$C_{4\sim18}$的直链羧酸的季戊四醇单、双、三或四酯，羧酸碳链长小于或等于10的酯具有内润滑作用功能，而碳链长大于10的酯为外润滑剂。代表性品种有季戊四醇的硬脂酸酯和异硬脂酸酯。广泛用于聚氯乙烯挤出，压延，注射模塑加工工艺和热塑性工程塑料如丙烯酸酯、聚碳酸酯、热塑性聚酯等方面，赋予制品良好的透明性和热稳定性。

在聚氯乙烯加工中，脂肪酸多元醇的半酯由于残留羟基的存在，作为氯化氢接受体能起到共稳定作用功能，尤其是不饱和脂肪酸的多元醇酯，双键的存在同样也是氯化氢的载体。一般含有羟基和双键的酯类化合物润滑剂，在加工中同时兼有共稳定作用功能。与各种类型的热稳定剂并用，提高加工热稳定性。

2.2.3.3. 长链酯蜡和高级脂肪醇脂肪酸酯　长链酯蜡具有很强的外部润滑性和脱模性。天然酯蜡有褐煤蜡、蜂蜡、卡洛巴蜡，一般为C_{24}以上的脂肪酸和$C_{26\sim30}$的脂肪醇酯，由于醇碳链的增长，相对地降低了酯的极性，使外润滑性能增强，一般作居间型和外润滑剂。

由天然蜡水解再经分离精制获得的长链脂肪酸，再进行部分酯化或皂化（如Hoechst Wax E），广泛用在硬质或软质PVC吹塑、挤出、压延工艺中，具有良好的相容性和高温持续润滑性，是一类高效的润滑剂、脱模剂。

2.2.3.4. 高分子复合酯　长链饱和和(或)不饱和脂肪酸、二羧酸、多羧酸与一元醇或多元醇的分步酯化所形成的高分子量的酯(全酯或半酯)是一类外润滑性能优良的酯蜡，同时也是天然酯蜡的廉价替代品，广泛用于聚合物加工用外润滑剂和脱模剂。作为内脱模剂可用于丙烯酸酯、聚碳酸酯、热塑性聚酯，不影响制品的透明性，用量在0.2～2phr之间。这类复合酯由于其分子量的可调节性，表现出大范围的加工可变性，通过降低加工性的剪切应力，最终赋予制品良好的热稳定性、透明性以及外观性能。

2.2.4. 脂肪酰胺

脂肪酰胺是一类热稳定性较高的化合物，温度在175℃以上才会逐渐分解成腈、脂肪酸、氨、水。

$$R—CONH_2 \longrightarrow RCN+H_2O$$

$$R—CONH_2+H_2O \longrightarrow RCOOH+NH_3$$

在加热场合下200℃之内，脂肪酰胺缓慢分解，当温度升至300℃，脂肪酰胺急速分解，从图1加热减量曲线看出，随着脂肪烃链长的增长，其热稳定性也增强，与单酰胺比较，脂肪双酰胺的热稳定性更佳。

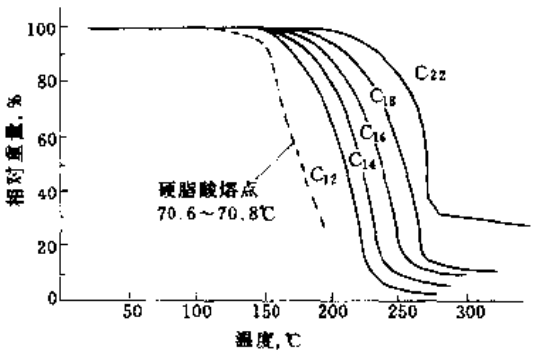


图1　饱和脂肪酰胺的加热减量曲线

脂肪酰胺同时又是脂肪族化合物中一类熔点较高的化合物。一般来说，脂肪酰胺熔点要比相应的原料酸熔点高，饱和脂肪酰胺要高出100～110℃，而不饱和脂肪酰胺高出50～60℃，见图2。因此，脂肪酰胺类润滑剂对于

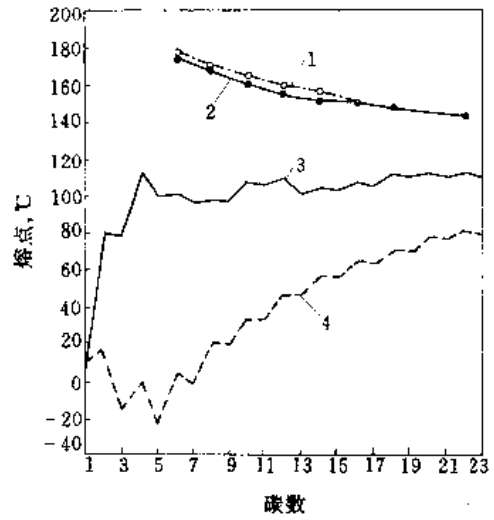


图2 脂肪酰胺、*N*-置换脂肪酰胺和脂肪酸的熔点

1—*N*，*N'*-亚乙基双硬脂酰胺；2—*N*，*N'*-亚甲基双硬脂酰胺；3—硬脂酰胺；4—硬脂酸

高温加工有更好的选择性。

脂肪酰胺类化合物是一类广泛应用的多效能润滑剂和脱模剂。常用的单酰胺产品有油酸酰胺、芥酸酰胺和硬脂酰胺，一般作为聚烯烃薄膜的爽滑剂和防粘剂。脂肪双酰胺具有强极性基团，高熔点，是一类重要的酰胺类产品，内、外润滑效果兼具，同时还具有高爽滑、防粘、脱模作用效果，作为润滑剂几乎适用于所有的热塑性塑料加工中。如*N*，*N'*-亚乙基双硬脂酰胺，广泛用作聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚烯烃、聚甲醛、聚氨酯、热塑性聚酯、聚酰胺等方面。但用量过多会影响硬质PVC透明材料的透明性，因此，在PVC透明材料中要慎用。

2.2.5. 脂肪酸皂[8,9]

脂肪酸的钙、镁、锌、镉、钡皂及其他有机酸的金属盐，是传统的辅助热稳定剂(见热稳定剂)，同时也是一类通用性润滑剂。铅、铝、铁、锂、钠、钾、镍皂或盐也是常用的润滑剂。由于这类化合物具有碱性或弱碱性，在加工中是酸性成分的载体，有效地提高加工稳定性，广泛用作润滑剂和脱模剂。金属皂的一般性能见表2。

脂肪酸皂随着金属种类、脂肪酸链长、不饱和度以及置换基的不同，造成与聚合物的相容性有较大差异，因而造成凝胶性能、表面性能、润滑性也大不相同。

使用脂肪酸皂的基础配方：

PVC	100
Cd-Ba皂	3
润滑剂皂	0.5

一般来说，随着脂肪酸链碳数的减少，金属皂与PVC树脂以及与增塑剂的相容性增加，表面应力白化和喷霜现象也有所减少。例如，肉豆蔻酸盐(C_{14})、月桂酸盐(C_{12})、辛酸盐(C_8)的相容性和凝胶化性逐渐增强，而润滑性能却依次降低。具有双键和置换基的脂肪酸皂更易溶于有机溶剂，适用于进一步作粘合或表面喷涂或印刷处理的制品配方中使用。在分子结构中同时含有双键和羟基的蓖麻醇酸盐与硬脂酸盐相比，初期着色性、压析性、喷出性和耐候性都更好一些。

镉皂有良好的防初期着色性、抗压析性、透明性和耐候性，但其毒性较强，使用受到限制。铅皂与镉皂一样虽有优良的润滑性，但是毒性大，有硫化污染，特别在含硫配方中一般不用。钙皂是最广泛应用的金属皂润滑剂，在硬质PVC配方中起内润滑剂作用，同时还能吸收HCl，起共稳定剂作用，并且依加工温度、添加量、树脂特性等因素兼有外润滑作用功能。还可以用在聚丙烯和苯乙烯共聚物中。锌皂一般用在聚苯乙烯、ABS树脂及酚醛树脂中。

这类硬脂酸盐又是热塑性聚酯、尼龙以及聚烯烃、ABS树脂加工用脱模剂。由于硬脂酸盐对聚碳酸酯性能产生不良影响，并且诱发黄变现象，一般不用作脱模剂。

2.2.6. 烃 蜡[10~12]

液体石蜡、固体石蜡、微晶蜡、聚烯烃蜡以及卤化石蜡等是塑料加工中廉价润滑剂，无论是天然蜡还是合成

表2 各种皂类的物性及润滑性

皂类型	结构式	外观	金属含量,%	密度,g/cm³	熔点,℃	润滑性质① g/(kg·m·min)
硬脂酸钡	$Ba(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色细粉末	19.5~20.5	1.29	225以上	27.4
硬脂酸钙	$Ca(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色细粉末	6.5~7.0	1.08	145~155	35.7
硬脂酸镉	$Cd(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色细粉末	16.5~17.5	1.28	103~110	54.7
硬脂酸铅	$Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色细粉末	27.0~28.0	1.48	105~112	59.3
硬脂酸锌	$Zn(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色细粉末	10.0~11.0	1.16	117~125	59.2
硬脂酸锡	$Sn(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色细粉末	17.0~18.0		103~108	
硬脂酸镁	$Mg(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色细粉末	4.0~4.5	1.07	108~115	39.3
硬脂酸铝	$Al(C_{17}H_{35}COO)_2(OH)$	白色细粉末	4.0~4.5	1.05		

① 润滑性质：单位时间内单位力矩的挤出量。

蜡用量都不宜过大，否则会因相容性问题造成制品外观性能下降。

(1) 石蜡[7]　蜡作为润滑剂能改良各种树脂的流变性和制品质量。在实际加工中使用的蜡类润滑剂主要分为烃蜡和酯蜡。烃蜡主要包括石蜡油、石蜡、微晶蜡、费-托 (Fischer-Tropsch) 合成蜡、聚乙烯蜡。石蜡和微晶蜡可从原油蒸馏提炼获得；费-托蜡可从 $CO+H_2$ 合成获得。石蜡的分子量一般300～600，微晶蜡分子量为400～1200，费-托蜡分子量一般300～1500，属于非极性蜡。

酯蜡及其衍生物通常是从动、植物油获得的，是极性蜡。

一般，石蜡是以分子量和支化度来表征的。具有高支化度的石蜡在常温下为液体，故称石蜡油。带有部分支链的高分子量石蜡由于丧失某些结晶特性，残留微小结晶又称微晶蜡。准直链长的合成蜡一般具有高滴点 (100～110℃)。由于各种石蜡所具有的链长和支化度不同，在聚合物加工中可作为润滑剂、防粘剂、脱模剂、分散剂。

通常，蜡和硅油的混合物及其分散体是良好的脱模剂，但硬蜡比软蜡能赋予更好的脱模性。有时这类蜡可直接加到树脂中作内脱模剂，在加工温度下与树脂有良好的相容性，而在成模冷却时能确保迅速地迁移到表面，防止脱模缺欠。但为了避免过多的蜡在模具表面和模制品表面积累，要谨慎选择使用浓度。

(2) 聚烯烃蜡　分子量200～400的聚乙烯蜡，熔点较低，作为润滑剂其效果与石蜡油相似。分子量在2000～10000的聚乙烯蜡，如 Wachs PA 520 (Hoechst) 熔点较高 (65～75℃)，润滑效果比低熔点聚乙烯蜡更好。低分子量聚丙烯蜡熔点可达150℃，具有良好的化学稳定性。这类饱和烃蜡随着碳链长度增加，润滑作用效果增强。一般来说，与聚烯烃树脂相比，这类烃蜡熔融粘度极低，与聚乙烯、聚丙烯、EVA 树脂、EPT 树脂、丁基橡胶有良好的相容性。但与甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、ABS 树脂、聚苯乙烯、聚氯乙烯以及热固性树脂的相容性稍差，甚至不相容。因此，聚烯烃蜡在聚氯乙烯加工中主要起外润滑作用，防止粘附，降低熔体粘度并推迟凝胶化。而在聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯以及热固性树脂中主要是改善脱模性。由于相容性问题，其添加量受到限制，如在聚烯烃中可加2phr，在 ABS 树脂和聚氯乙烯中加0.5phr，在聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸酯中加0.1～0.2phr。低分子量聚烯烃蜡与蜡类熔点、硬度比较见表3。

分子量大约2000左右带有支链的低密度聚乙烯蜡，在其分子链端、不饱和点、支化点位置进行不同程度的氧化，可以制得氧化聚乙烯蜡，氧化程度用酸值 (mgKOH/g) 或—COOH 含量来表示。酸值一般可控制在15～50范围内。由于极性基团的引入，改善了与树脂的相容性。

表3　低分子量聚烯烃蜡与蜡类熔点、硬度比较

物　质	熔点，℃	硬度①，1/10mm
低分子量聚乙烯蜡	107	4
低分子量聚丙烯蜡	150	<1
石蜡	60	15
微晶蜡	83	18
巴西棕榈蜡	86	1.5
褐煤蜡	87	1.5
蜜蜡	65	11

① 硬度用针入度表示 (100g，5s，25℃)，数字越小，蜡越硬。

代表性品种如中密度聚乙烯蜡 (分子量200～400)，经轻度氧化后酸值为12～20，这类低分子量、高酸值产品，与树脂有更好的相容性，但往往在高温加工阶段外润滑效果稍差，在配方中要予以注意。甚至某些高分子量长碳链产品，如分子量3000～9000的高密度聚乙烯蜡，由于长碳链与树脂链相互缠绕，一定程度的妨碍了润滑剂向树脂表面迁移，也往往丧失某些外润滑特性。

2.3. 应　用

在塑料加工中，润滑剂主要使用在硬质聚氯乙烯加工方面，其他热塑性工程塑料如 ABS 树脂、热塑性聚酯、聚甲醛、聚碳酸酯、聚酰胺等也使用部分润滑剂。聚烯烃如聚乙烯，由于本身的自润滑作用较少使用润滑剂，但在聚丙烯和聚乙烯薄膜加工中需要爽滑剂，防止膜间粘连，提高开口性。

在实际加工中，润滑剂应看作是一种加工助剂，但作用效果有别于加工助剂，普遍使用浓度应当尽可能的小，否则会导致加工性和热稳定性下降，造成制品缺陷。因此，在配方中润滑剂的选择应看作成一种技术理论和经验与技巧的结合。

在聚氯乙烯的某种加工工艺中，如在挤出工艺中理想的润滑体系搭配应当表现为：

(1) 防止并有效地控制物料在进料段过早熔融，避免由于树脂粘度变化和温度升高，造成热降解；

(2) 在压缩段和均化段促进凝胶化，防止物料熔融混炼不均匀，造成制品物性下降；

(3) 在均化段和模口有利于熔体脱离，提高制品的脱模性和表面光洁度。

2.3.1. 在聚氯乙烯加工中润滑剂的选择[2,4,13]

在所有的热塑性塑料加工中，聚氯乙烯对润滑剂的需求量最大，没有润滑剂，聚氯乙烯无法加工，尤其是硬质聚氯乙烯。近年来，随着 PVC 硬材比例逐年增大，各类润滑剂的消费量也逐年增加。由于 PVC 配方复杂，对特定的加工工艺如压延、挤出、吹塑、注射模塑等，在配

方设计中要充分考虑各种因素，如剪切速率、熔体流动性、塑化时间等，方能获得完美的加工性能并提高加工速率。通过正确的内外润滑作用搭配就能够做到这一点。

由于不含润滑剂的复合物熔体粘度高，给加工带来很大困难，不仅不能制成满意的制品，树脂还会因粘度高，摩擦热不能控制而分解变色。加工硬PVC制品时，选择适当的润滑剂以降低熔体的粘度是十分有益的。

正确地选择润滑剂首先要衡量润滑剂对加工物料的润滑作用行为。内润滑剂与PVC树脂有着良好的相容性，可以看作为加工温度下的假增塑剂，类似于增塑剂也是通过降低大分子链之间的范德华力来降低熔体粘度的，但这种假增塑作用与增塑剂的作用不同之处在于，前者只在熔融温度时方能显露出来。在软质PVC配方中，由于增塑剂已能降低熔体粘度，无需再配入内润滑剂。在压延和吹塑的PVC薄膜中，要选择具有外润滑性和脱模性的外润滑剂，通常添加量0.5phr或更低，即能满足加工要求。

在硬质PVC配方中，减少或缓解树脂粒子间、分子间以及熔体与金属界面之间的摩擦是同等重要的。因为硬质PVC加工是在极高的熔融粘度下进行的，提高加工温度固然能够降低熔体粘度，但PVC的热稳定性也会随之下降。提高剪切力能获得均匀的具有良好流动性的熔体，但是，在高熔体粘度下所加剪切力又会产生过多的摩擦生热，熔体温度不断上升，同样也导致热稳定性下降，引起热降解。因此，需要内润滑剂和外润滑剂减少摩擦生热并降低熔体粘度。由于外润滑剂与熔体的相容性差而与金属的亲合力大，在金属界面与物料之间形成一层单分子润滑膜，从而使物料有控制的脱离金属表面，既能保持一定的粘附性来产生加工所需要的剪切力，又能使熔体具有剥离性，实现良好的脱模。在硬质PVC加工中润滑剂的总量至少为1phr，在特殊情况下（如高填充）甚至要高达4phr。在PVC加工中，如压延、挤出、吹塑、注射模塑和压缩模塑中，广泛使用各类润滑剂，见表4。

表4 塑料加工用润滑剂

类别	典型润滑剂	应用	添加量，%
脂肪酸类	硬脂酸	PVC硬对挤出，软质PVC压延、吹塑，聚苯乙烯、丙烯酸酯、蜜胺树脂加工	0.5～2.0
脂肪醇类	十八碳醇	硬质PVC挤出管材、板材，注塑、吹塑成型	0.5～1.8
金属皂类	硬脂酸钙	PVC挤出、压延、吹塑工艺	0.5～1.5
	硬脂酸锌	聚苯乙烯，ABS，酚醛塑料	0.5～1.5
烃蜡类	微晶蜡	硬质PVC	0.5～2.0
	硬蜡	硬质PVC，高充填配方，挤出片型材，发泡板材	0.5～5
脂肪酸酯类	脂肪酸多元醇酯	硬质PVC压延、挤出片材	0.2～0.8
	脂肪酸高碳醇酯	硬质PVC压延、挤出、吹塑，电线电缆	0.2～1.2
	高分子复合酯	硬质PVC压延、挤出	0.5～1.2
脂肪酰胺类	脂肪酰胺	PVC压延，聚烯烃薄膜用爽滑剂	0.2～2
	脂肪双酰胺	硬质PVC，聚烯烃，聚甲醛，聚氨酯，ABS树脂	0.2～2

从表4中看到，不同类型的润滑剂随着加工条件的不同有不同的选择性和加入量。

分子量2000～10000的聚乙烯蜡一般熔融范围在65～75℃，适用于PVC挤出异型材，添加量可高至1phr。酸值在10～20mg KOH/g的氧化聚乙烯蜡也是挤出异型材的通用润滑剂。

脂肪酸在PVC加工中主要作外润滑剂，高分子量的脂肪酸与PVC相容性更好些。脂肪醇不同于脂肪酸，在PVC加工中作内润滑剂。

金属皂在PVC加工中作外润滑剂和脱模剂，在配方中又能赋予良好的热、光稳定性。

长链脂肪酸脂肪醇酯是属于居间型润滑剂，特别适用于压延硬质PVC膜、片、板材及电缆料配方。

多元醇脂肪酸酯作为内润滑剂，广泛适用于透明片材、板材、薄膜的压延和挤出以及吹塑和注塑加工中。

脂肪酰胺和脂肪双酰胺适用于PVC压延和挤出异型材配方中，具有良好的居间型润滑性。

2.3.2. 聚烯烃用润滑剂[14~17]

聚烯烃树脂本身具有某些自润滑作用，使其具有良好的加工特性，为了提高生产率和适应某些超高分子量极薄薄膜的加工要求，也需要润滑剂和爽滑剂。如分子量2000的聚乙烯蜡能改良聚乙烯和聚丙烯熔体的流动性并提高制品的外观质量。微晶蜡、合成硬蜡、脂肪酸、脂肪醇、脂肪酸酯以及脂肪酰胺也都适用于吹塑和注塑的聚烯烃加工中。同时，脂肪酰胺也是聚烯烃膜制品的爽滑剂，以及以聚烯烃为基料的色母料用颜料分散剂。如*N*,*N*'-亚乙基双硬脂酰胺，一般添加量0.5%以下。聚烯烃用润滑剂见表5。

2.3.3. 其他热塑性塑料用润滑剂

聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、热塑性聚氨酯、聚苯乙烯、AS树脂、ABS树脂等加工中早已广泛使用各类润滑剂。如蜡、脂肪酸、脂肪醇、脂肪酸酯、脂肪酰胺、脂肪酸皂类，尤其是脂肪酰胺和烃蜡又是注塑模制用脱模剂。其润滑剂用量视加工方式和树脂不同有较宽的选择性，

表5　聚烯烃用润滑剂

润滑剂	添加量，%	
	聚乙烯	聚丙烯
高级脂肪酸（C_{12}～C_{22}）	5.0	5.0
脂肪醇	3.0	3.0
脂肪酸酯	2.0	
脂肪酰胺		
C_{12}～C_{22}脂肪酰胺	0.5	0.4～2.0
C_8～C_{22}脂肪酰胺		1.0
N,*N*′-双硬脂酰胺	0.5	2.0
N,*N*′-双油酰胺	0.5	0.4
烃蜡	2.0	2.0

可在0.1%～5.0%之间调节。

3. 脱模剂

在吹塑、浇注、注射模塑和压缩模塑加工工艺中，高粘度的物料在常压或在加压情况下，浇注或注射到模具中，成型后，可能有部分或全部模腔表面粘附物料，造成脱模困难或不能脱模。在这种情况下需要使用脱模剂，在橡胶制品成型硫化后，为了脱模顺利，往往也要采用脱模剂。

脱模剂属于润滑剂范畴，主要功能是为了在聚合物和加工机械表面之间形成一层隔离膜，以便在加工过程中降低聚合物对加工机械的粘附性，提高物料在界面的流动性，避免形成流纹，从而改善制品表面光洁度，并使成型后的聚合物易于脱模。使用脱模剂可以改善加工性，改良制品表观质量，提高加工效率。

常用的脱模剂基本有无机脱模剂、有机脱模剂和高聚物类脱模剂三大类。按照脱模方式分类，脱模剂可分为外脱模剂和内脱模剂两种类型。

3.1. 脱模机理

脱模剂能在聚合物与加工机械表面形成一种高效隔离膜。根据加工工艺要求脱模剂应具备两方面功能，即应保证脱模剂能均匀的粘附在模腔表面，不易破坏和脱落。同时又要求脱模剂对聚合物物料具有良好的润滑、防粘连作用。因此，作为理想的脱模剂，其分子结构中应含有大量的极性基团，它们经取向排列较好地依附于金属模腔表面。同时分子结构中还应存在有利于熔体流动的非极性基团，背对金属表面，这样就能在金属表面和物料之间形成均匀的隔离膜，利于物料流动，减少制品流痕，提高制品表观质量，改善制品脱模性，降低脱模力或实现自动脱模，提高生产率。

理想的脱模剂应具备下列特性。

(1) 对金属表面有良好的亲合力，并有较好的分散性和浸润性，对模具无腐蚀作用。

(2) 对聚合物有优良的防粘连性，脱模性优良，并能赋予制品良好的外观性能。

(3) 有良好的热稳定性，不会在聚合物热加工过程中产生炭化或分解，或在模具表面残留分解物。

(4) 有优良的化学稳定性，不与成型的聚合物发生化学反应。

(5) 不影响聚合物制品二次加工性。

(6) 价廉、无毒、使用方便。

3.2. 外脱模剂

外脱模剂一般采用各种物理方式，如直接刷涂或喷涂在模具或模腔表面，形成一层光滑致密的隔离层。若膜层不均匀，容易产生物料与模具表面部分粘合，造成脱模困难并给模制品表面造成缺陷。随着工业现代化的步伐，业已发现使用外脱模剂存在着使用繁杂和有碍于模制品二次加工（如印刷或涂覆）的问题。在工业生产中，传统采用手工涂刷、人工喷涂等方式，劳动生产率低下，并造成环境污染，产品质量波动大。鉴于诸多问题不能适应现代化生产的快节奏。此外，在外脱模剂形成隔离层后，制品在脱模过程中，并非都是理想的“界面剥离”（即脱模剂聚合物制品表面间的剥离），常常表现为“凝聚破坏”（即脱模过程在隔离层中产生）。于是，在制品表面常常残存着大量脱模剂，这不仅增加脱模剂的消耗量，同时为了适应二次加工要求，特别是印刷、焊接、涂覆等加工，必须对制品表面残存的脱模剂进行预处理。再者，采用外脱模剂的模具在进行一次或数次成型后要重新进行表面成膜处理，这也会给加工工序带来许多麻烦。

为适应模制加工的需要，外脱模工艺也有较大发展，如采用气溶胶型、快速干燥型以及粉末喷涂型脱模剂，都不同程度地改善了模具处理的繁琐劳动。

3.3. 内脱模剂

为了提高加工速率、减轻劳动强度、实现快速连续脱模，采用内脱模剂或内外脱模剂互相搭配使用是模塑加工的发展方向。一般，具有外润滑作用功能的化合物都具有内脱模功能。这在RIM（反应注射成型）和RRIM（增强反应注射成型）工艺中尤其重要。这两类加工工艺需要使用内脱模剂或内、外脱模剂配合使用以实现连续自动脱模。如在聚氨酯RIM工艺中采用脂肪酸-多羧酯-多元醇聚酯作内脱模剂，在模具上不喷涂脱模剂的情况下，可连续模塑40次，聚合物均易脱模。

在聚甲醛的注射模塑中，脂肪双酰胺，如*N*,*N*′-亚乙基双硬脂酰胺（简称EBS）是良好的内脱模剂。据报道[10]，当用量为5000mg/kg时，聚甲醛模制品脱模力下降23.3%。当使用5000mg/kg*N*,*N*′-亚乙基双油酰胺时，脱模力下降25%，但对模制品色泽稍有影响。而EBS对聚甲醛模制品物性没有任何影响，其他酰胺类脱模剂如

硬脂酰硬脂酰胺、硬脂酰芥酸酰胺也能产生良好的内脱模效果。EBS又是热塑性聚酯的有效内脱模剂，如在PBT树脂中添加2500～5000mg/kg的EBS，其脱模力下降10%，且对模制品物理性能没有影响。

3.4. 脱模剂分类

3.4.1. 无机脱模剂和有机脱膜剂

无机脱模剂主要品种是滑石粉、陶土、云母粉、白粘土等为主要成分的复合物，在工业生产中主要大量用于橡胶加工业的胶片及半成品的防粘隔离材料。

有机脱模剂品种较多，主要有石蜡、甘油、凡士林、脂肪酸及其酯类、皂类。根据用途不同，它们可以单独使用，也可以复配使用。石蜡带有支链结构，结晶倾向性小，这种微结晶蜡以矿物油和水为基体组成悬浮液，其蜡微粒通常为1～5μm，喷涂于模具上能形成稳定的膜层。脂肪酸及其金属皂也可以制成类似的乳液，这类脱模剂其作用功能与润滑剂相似，是传统的广泛使用的脱模剂，这类脱模剂一般只作为外脱模剂使用。

3.4.2. 聚合物型脱模剂

聚合物型脱模剂主要有聚乙二醇、低分子量聚烯烃蜡、复合聚酯、硅油和硅酯以及氟碳聚合物等。这类聚合物作为外脱模剂和内脱模剂使用。特别是聚硅氧烷和氟碳聚合物是广泛使用的两大类外用脱模剂。

近年来，为适应聚合物模制品加工业的发展，对外用脱模剂的研究开发不仅局限于品种开发，同时在剂型上的研究也取得了较大进展。如为适应环保要求的水乳型；适应现代化生产的快速干燥型；适用于精密模制品生产的气溶胶型；以及能大幅度提高脱模效率的半永久型外用脱模剂。

硅油、硅酯及其水分散液是通用型外用脱模剂。硅油是二烷基（或二芳基）二羟基硅烷的低分子量聚合物，其优点是热稳定性好，低温流动性好，可在－5～200℃范围内使用。其表面张力适中（17～23N/m），对模具表面有较好的分散性和浸润性，脱模效果好。硅酯也具有类似的优点。为使用方便，通常是用适当的溶剂（如四氯化碳、甲苯、二甲苯等）调配成适当的粘度后使用。为了环境保护的要求，非离子型水分散液将逐步替代溶剂型脱模剂，特别是30%～60%的水乳液具有良好的冻融稳定性和稀释稳定性，且脱模性能好，因不用溶剂调配，减少了对环境的污染，无毒无腐蚀，无着火危险。可根据不同的脱模需求，调制成不同浓度、不同粘度的水乳液。适用于挤出、模制、层压以及各种浇注材料脱模，模制品表面光洁，无斑渍。

气溶胶型脱模剂是将脱模剂溶液或乳液装入喷罐中，利用低沸点液体作气化剂迅速气化产生的压力直接喷涂于模具表面，成膜速度快，使用方便，适用于高速连续模制成型和复杂形状精密结构的模制品生产。气溶胶的溶液挥发造成环境污染，对人体健康有害，操作者须配戴防毒用品并远离火源，通风良好。此类气溶胶型脱模剂有聚硅氧烷类、氟碳聚合物类或混合型。一般，气溶胶型脱模剂室温快干，成膜速度快，膜面坚韧，水缩率低，是一类新型通用型脱模剂。

以不燃性溶剂为基本介质的氟碳化合物微粉末分散体，直接喷涂在模具表面可制成致密的膜层，具有良好的脱模性和化学稳定性。或者在模具表面喷涂氟碳聚合物微粉末，再对模具进行热处理也能获得致密的隔离膜，成膜一次可以完成数次甚至数百次脱模，由于氟碳聚合物对模具表面吸附性强，而对物料没有亲合性，所以脱模后不会造成传统的脱模剂残留，因此，可免除模制品二次加工前的预处理工序。

此外，含有快干烃类溶剂的纤维素溶液喷涂在模具表面形成雾膜，有快速抛光作用，能提高模制品的光泽度。但同样造成环境污染，使用时没有水基分散体安全。

4. 塑料、橡胶加工用润滑剂、脱模剂举例

塑料、橡胶加工用润滑剂、脱模剂见表6[5,7～17]。

表6 塑料、橡胶加工用典型润滑剂和脱模剂

产品商标	生产厂家	外观	凝固点 ℃	熔点 ℃	酸值 mgKOH/g	碘值 mgI_2/g	闪点 ℃	应用
Loxiol G10	Henkel, Inc.	液体	<4		<1	70～80	>180	软、硬PVC内润滑剂，颜料分散剂，无毒
Loxiol G11	Henkel, Inc.	液体	<－10		<1	72～80	>220	硬质PVC内润滑剂，无毒
Loxiol G12	Henkel, Inc.	固体		57～60	<2	<1	>180	硬质PVC型材，瓶用内润滑剂，无毒
Loxiol G13	Henkel, Inc.	液体	<－10				>190	软质PVC电线电缆，注模或透明材，内润滑剂

续表

产品商标	生产厂家	外观	凝固点 ℃	熔点 ℃	酸值 mgKOH/g	碘值 mgI_2/g	闪点 ℃	应　用
Loxiol G15	Henkel, Inc.	固体		84～90	<5	<10	>280	用于硬质PVC注塑和中空成型，无毒
Loxiol G16	Henkel, Inc.	液体	<0				>240	用于硬质PVC透明片材，无毒
Loxiol G20	Henkel, Inc.	固体	54～55		207～210	<1	>180	软、硬PVC外润滑剂
Loxiol G21	Henkel, Inc.	固体	72～78		172～180	<10	>210	PVC外润滑剂
Loxiol G22	Henkel, Inc.	固体		92～96	<0.1	<1		硬质PVC高效外润滑剂
Loxiol G30	Henkel, Inc.	固体		45～50	<2	<1	>230	硬质PVC内外润滑剂
Loxiol G70	Henkel, Inc.	固体		45～55				硬质、半硬质PVC外润滑剂
Loxiol G71	Henkel, Inc.	液体	−10～0		6～12			PVC、PS、PU外润滑剂
Loxiol G72	Henkel, Inc.	固体		42～54	1～5		>240	硬质PVC、PU外润滑剂
Loxiol G73	Henkel, Inc.	液体	0～2		1～4		>220	硬质PVC外润滑剂，PU脱模剂，无毒
Loxiol G74	Henkel, Inc.	固体		48～53			>230	硬PVC高效外润滑剂，脱模剂
Hoechst Wax C	Hoechst	固体		140～142	<10			PVC、PE、PP、PS、ABS等热塑性和热固性塑料用润滑剂、脱模剂、颜料分散剂
Armo Was EBS	Armak	固体		130～145	<10			PVC、PE、PP、PS、ABS等热塑性和热固性塑料用润滑剂、脱模剂、颜料分散剂
Mark Amid W-40		固体		140	<10			PVC、PE、PP、PS、ABS等热塑性和热固性塑料用润滑剂、脱模剂、颜料分散剂
Adva Was 165	Carstab	固体		57～63				塑料、橡胶用润滑剂、脱模剂，无毒
A-C Polyethylene 6A 617A 629	Allied							PVC润滑剂，防粘剂，颜料、填料分散剂，无毒
Plastiflow POP	NL Industries	固体						PVC等塑料内、外润滑剂，颜料分散剂
Eastobond M-50-S	Eastman	固体						PVC、PE内、外润滑剂，颜料分散剂，无毒
Paricin 220	Baker	固体		104	1	4		PVC及其他塑料润滑剂、脱模剂，无毒
Paricin 210	Baker	固体		102	1	5		塑料用润滑剂、脱模剂
スリパック KN	日本化成	固体		135	<15	<1		热塑性塑料用润滑剂
EBS	兰州化学工业公司有机厂	固体		138～142	<10	<2	>285	塑料、橡胶用润滑剂、爽滑剂、防粘连剂、颜色分散剂，无毒
ZB-10	山东淄博塑料助剂厂	液体	<1		≤3.5		>200	PVC内润滑剂
-16		液体	<0		≤3.5		>227	
-74		固体		48～53	<35	<2	>245	PVC外润滑剂
201甲基硅油 255甲基苯基硅油	上海树脂厂							脱模剂

续表

产品商标	生产厂家	外观	凝固点 ℃	熔点 ℃	酸值 mgKOH/g	碘值 mgI_2/g	闪点 ℃	应用
JHG-872	吉林化学工业公司研究院	液体						PU浇注及反应注射成型用脱模剂
LM 402	化工部黎明化工研究院	液体						PU软泡、半硬泡、微孔弹性体脱模剂
HT-48	航天部四所							用于热塑性软泡
-39								用于自结皮半硬泡
-54								用于各种PU制品
L-45	UCC							塑料用脱模剂
F 110	ICI							塑料用脱模剂
111								
KF-96	日本信越化学							硅油、用作脱模剂
KS-702								溶液型外脱模剂
-703								
TSF-431	日本東芝シリコーン							润滑剂、脱模剂
-432								
-433								
SH-510	日本トーレシリコーン							润滑剂、脱模剂
-550								
-710								

参考文献

[1] 本吉正信等，"プラスチック配合剤の理論と実際"，pp. 225～236，プラスチックス·エージ"，東京，1971.

[2] L.I.纳斯主编，黄锐等译，《聚氯乙烯大全》，第2卷，638页，化学工业出版社，北京，1985年。

[3] White, E. L., "Encyclopedia of PVC", vol. 11, Deker, New York, 1977.

[4] R·盖希特等编，陈振兴等译，《塑料添加剂手册》，285页，中国石化出版社，北京，1992年。

[5] 本吉正信，"プラスチックの滑性と滑剤"，日刊工業新聞社，東京，1977.

[6] Breuer, T. E. "Modern Plastics Encyclopedia", pp. 85～86, p. 156,1986.

[7] McMurrer, M. C., *Plastics Compounding*, **5** (7～8), 74 (1982).

[8] Eckert, D. J., Meinstein, S., *Plastics Compounding*, **5** (7～8), 65 (1982).

[9] Lindner, R. A., *Plastics Compounding*, **4** (9～10), 35 (1981).

[10] Lercell, K. S. et al., *Plastics Engineering*, **43** (9), 33～36 (1987).

[11] 合成材料助剂手册编写组，《合成材料助剂手册》，第2版，485页，化学工业出版社，北京，1985年。

[12] Bower, J. D., *Plastics Engineering*, **40** (7), 33 (1984).

[13] Bower, J. D., *Plastics Compounding*, **2** (1～2), 64 (1979).

[14] 王义信，聚氨酯工业，(2)，10 (1988)。

[15] 山西省化工研究所编，《塑料橡胶加工助剂》，534～551页，化学工业出版社，北京，1983年。

[16] Logan, M. S. et al., *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1110～1116 (1979).

[17] 周彦豪，橡胶工业，(3)，306 (1989)。

tuoqing

脱氢 Dehydrogenating

见加氢和脱氢。

wanchun'an

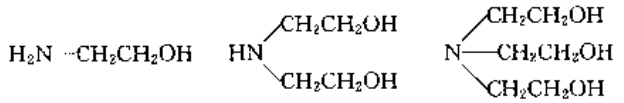
烷醇胺 Alkanolamines

陈大义 吉林化学工业公司研究院

1. 乙醇胺 …… 630
1.1. 物理性质 …… 630
1.2. 化学性质 …… 630
1.3. 生产工艺 …… 631
1.3.1. 美国SD公司的生产工艺 …… 632
1.3.2. 日本三井东压公司的生产工艺 …… 632
1.3.3. 德国Dider公司的生产工艺 …… 633
1.3.4. 瑞士苏尔寿公司的生产工艺 …… 633
1.3.5. 其他工艺 …… 633
1.4. 经济概况 …… 634
1.4.1. 技术经济 …… 634
1.4.2. 生产能力 …… 634
1.4.3. 消费分配 …… 634
1.5. 用途 …… 635
1.5.1. 气体净化 …… 635
1.5.2. 有机合成 …… 635
1.5.3. 表面活性剂 …… 635
1.5.4. 缓蚀剂 …… 635
1.5.5. 水泥添加剂 …… 635
1.5.6. 电镀 …… 635
1.5.7. 金属清洗剂和除锈剂 …… 635
1.5.8. 橡胶助剂 …… 635
2. 异丙醇胺 …… 636
2.1. 物理性质 …… 636
2.2. 化学性质 …… 636
2.3. 生产工艺 …… 637
2.4. 应用 …… 637
3. *N*-烷基取代的烷醇胺 …… 637
3.1. *N*-烷基化的乙醇胺 …… 637
3.1.1. 物理性质 …… 638
3.1.2. 化学性质 …… 638
3.1.3. 生产方法 …… 638
3.1.4. 用途 …… 638
3.2. *N*-烷基化的异丙醇胺 …… 638
3.2.1. 物理性质 …… 638
3.2.2. 化学性质 …… 638
3.2.3. 生产方法 …… 638
3.2.4. 用途 …… 640
4. 从硝基醇制得的烷醇胺 …… 640
4.1. 物理性质 …… 640
4.2. 化学性质 …… 640
4.3. 生产方法 …… 641
4.4. 用途 …… 641
4.4.1. 乳化剂 …… 641
4.4.2. 颜料分散剂 …… 641
4.4.3. 树脂增溶剂 …… 641
4.4.4. 催化剂 …… 641
4.4.5. 锅炉水处理 …… 641
4.4.6. 甲醛清除剂 …… 642
4.4.7. 有机合成 …… 642
5. 烷醇胺的质量规范(标准) …… 642
5.1. 乙醇胺的质量标准 …… 642
5.2. *N*-烷基化的乙醇胺的质量标准 …… 642
5.3. 异丙醇胺的质量规范 …… 642
5.4. *N*-烷基化的异丙醇胺的质量规范 …… 642
5.5. 硝基醇制取的烷醇胺质量指标 …… 642
6. 贮存和运输 …… 642
7. 环境保护 …… 643
8. 毒性 …… 643
基本参考文献 …… 644

1. 乙醇胺

乙醇胺（EA）可以看作氨的衍生物，即氨上三个氢原子被羟乙基所取代，故它有三种形式如下：



一乙醇胺（MEA）　二乙醇胺（DEA）　三乙醇胺（TEA）

乙醇胺是由 Wurtz 于 1860 年首先从氯乙醇和氨水制得，直到 19 世纪末期才通过分馏方法将乙醇胺的混合物分离成 MEA、DEA 和 TEA。1930 年工业上制备了乙醇胺，1945 年以后随着环氧乙烷的大量生产而大规模地进行工业生产。70 年代后期，已能够生产很纯的无色的 TEA，现在所有的各种乙醇胺纯品均可经济地获得。生产乙醇胺的老的氯醇路线已全被环氧乙烷路线所代替。

乙醇胺是一种重要的有机中间体，广泛地用于表面活性剂和气体净化，尤其是生产乳化剂、洗涤剂、纺织化学品等的原料；在水泥生产中可作为碾磨添加剂；单乙醇胺是生产乙二胺及亚乙基亚胺的重要原料。

乙醇胺是最重要的一种氨基醇，其产量占氨基醇的 90%～95%；它是环氧乙烷（EO）的重要衍生物，其消耗的环氧乙烷约占世界环氧乙烷总量的 7%。

1.1. 物理性质

一乙醇胺（亦称单乙醇胺）和三乙醇胺在室温下是无色的透明粘稠液体，吸湿性很强。二乙醇胺是结晶固体。MEA 具有等同氨水的碱性，DEA 和 TEA 的碱性则较弱。所有的乙醇胺都能从空气中吸收水分和二氧化碳，可与水和醇无限混溶，但不溶于非极性溶剂。其物理性质列于表 1。

表 1　乙醇胺的物理性质

项　目	数　据		
	MEA	DEA	TEA
分子量	61.08	105.1	149.2
熔点，℃	10.53	27.4	21.6
沸点(101.3kPa)，℃	170.3	268.5	336.1
密度(20℃)，g/cm³	1.0157	1.0912(30℃)	1.1248
水中溶解度(25℃) g/100g	∞	∞	∞
汽化热(101.3kPa) kJ/kg	848.1	638.4	517.8
比热容，kJ/(kg·K)	2.72	2.73	2.33
体积膨胀系数，K^{-1}	7.78×10^{-4}	5.86×10^{-4}	4.82×10^{-4}
粘度(20℃)，mPa·s	23.2	389(30℃)	930
折射率 n_D^{20}	1.4544	1.4747	1.4852
表面张力(20℃) N/m	0.049	0.0477	0.0484
闪点①，℃	94.5	176.0	192
点燃温度②，℃	410	365	325
温度等级③	T2	T2	T2

① 按照 DIN 51758。　② 按照 DIN 51794。　③ 按照 VDE 0165。

1.2. 化学性质

由于乙醇胺分子结构中有碱性氮原子及羟基，故其化学性质很类似于胺和醇。

（1）乙醇胺与酸作用时可形成盐，且其羟基可形成酯。当 MEA 与有机酸反应时，优先形成盐。当乙醇胺在水溶液中与弱无机酸如 H_2S 和 CO_2 作用时形成热不稳定的盐；加热时，又离解出 H_2S 和 CO_2。基于此性质，乙醇胺被广泛用于净化酸性气体，当与卤酸和强有机酸，如对硝基苯甲酸作用时形成晶体盐。在无水的情况下，MEA 和 DEA 可与 CO_2 作用而形成氨基甲酸盐。

$$2HO—CH_2CH_2—NHR+CO_2 \longrightarrow$$

$$HO—CH_2CH_2—NR—COOH\cdot RHN—CH_2CH_2—OH$$

（R＝H 或—CH_2CH_2—OH）

三乙醇胺则不能与 CO_2 作用形成氨基甲酸盐。

（2）乙醇胺和长链脂肪酸在室温下反应，生成中性乙醇胺皂，它为蜡状非晶体物质，可作乳化剂，在工业上有广泛的用途。

$$HOCH_2CH_2NH_2+C_{17}H_{35}COOH \longrightarrow HOCH_2CH_2NH_2\cdot HOOCC_{17}H_{35}$$

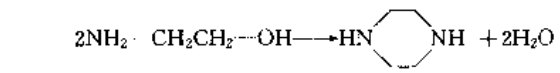
在 140～160℃ 下，当反应物配料比为 1∶1 时，则 *N*-烷醇酰胺为主导产品。由于副反应，形成了大量的胺和酰胺酯类。TEA 不能形成酰胺，但在足够高的温度下，可以脱水生成酯。

在通常温度下，酰氯与 MEA 和 DEA 反应，可以生成酰胺。升高温度并有碱存在时，三种乙醇胺都可与酰氯作用生成酯。

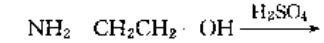
在低于室温下，酸酐可与乙醇胺反应生成酰胺，当加热至室温时，此酰胺可部分重排而成酯。

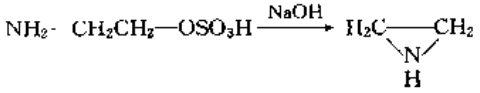
（3）在氢气存在下，MEA 与氨反应时，其中的羟基可被氨基取代而形成乙二胺和哌嗪。

$$NH_2—CH_2CH_2—OH+NH_3 \longrightarrow NH_2—CH_2CH_2—NH_2+H_2O$$

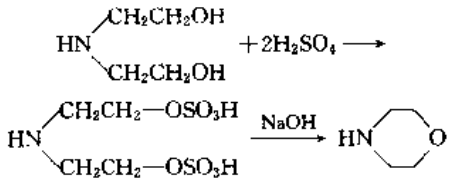


（4）在单乙醇胺中加入硫酸再用氢氧化钠进行环化时，可使它相当量地转化成亚乙基亚胺。





用类似的方法，可从 DEA 生成吗啉。



(5) 在碱存在下，甲醛可与伯和仲烷醇胺化合而成羟甲基衍生物。

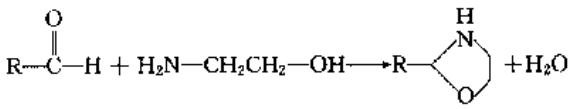
$$(HOCH_2CH_2)_2NH+HCHO \longrightarrow (HOCH_2CH_2)_2NCH_2OH$$

伯烷醇胺可与脂肪醛(甲醛除外)或酮和芳香醛或酮反应，生成希弗 (Schiff) 碱。

$$HOCH_2CH_2NH_2+RCHO \longrightarrow HOCH_2CH_2N{=}CHR+H_2O$$

这些希弗碱可以进行催化加氢而成相应饱和的衍生物。

在较苛刻的条件下，MEA 与芳香醛反应，可以环化生成噁唑烷。

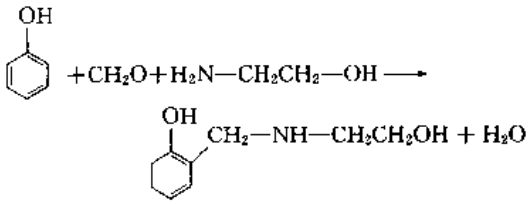


另一方面，脂肪酸的乙醇酰胺在较高温度下加热，并同时除去水，可以生成噁唑啉。

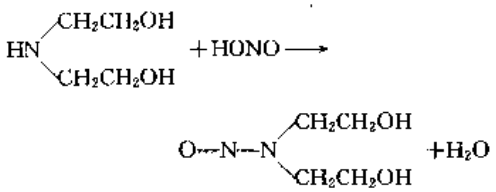
(6) 乙醇胺的羟基可以通过与亚硫酰氯或五氯化磷反应而被氯取代，得到的氯代乙胺是很危险的有毒物质，如三(2-氯乙基)胺曾用作战争毒气。

TEA 与环氧乙烷反应可以得到不稳定的四价化合物和相应的稳定的醚，例如三乙醇胺的单乙二醇醚。

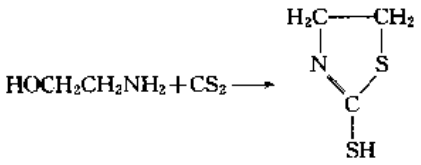
(7) MEA 和 DEA 也能作为胺组分进行氨基烷基化，即所谓的 Mannich 反应，它在许多生物碱的生物合成中非常重要。



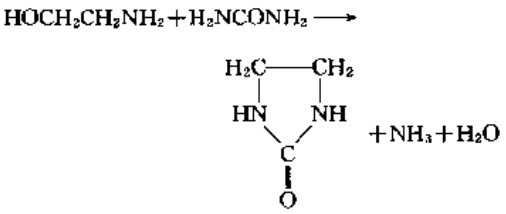
(8) DEA 或 TEA 与亚硝酸、腈或氧化氮反应，能够生成 *N*-亚硝胺，一般它们都是致癌物质。



(9) MEA 和 CS_2 作用，可以被转化成 2-巯基噻唑啉。

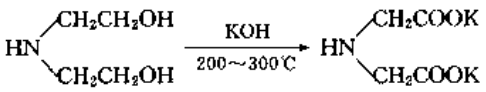


(10) MEA 和尿素一起加热数小时，可以制成亚乙基脲（咪唑啉酮）。



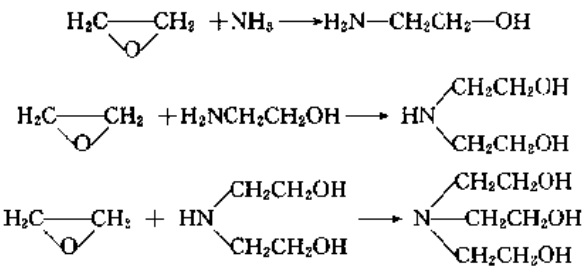
(11) MEA 能与许多重金属离子（如铜、镍和铁离子）形成络合物，其中有许多是水溶性的。

(12) 烷醇胺可用各种氧化剂进行氧化，当用酸性高锰酸钾或过量 KOH 进行反应时，可以得到相应的氨基酸钾盐。



1.3. 生产工艺

乙醇胺的生产现在都是采用环氧乙烷和过量氨反应的路线，反应以水或醇胺为催化剂，氨分子上三个活泼氢原子逐个地被羟乙基所取代，相继生成 MEA、DEA 和 TEA，故反应产物为三种乙醇胺的混合物。



有一种无水的生产方法，使用了一种由离子交换树脂组成的固定床催化剂。

在所有惯用的生产方法中，反应都是在液相中进行，反应压力必须很高，高到足以防止在该反应温度下氨的气化。

现行的生产方法是：水中氨的浓度为 50%～100%，反应压力最高达到 16MPa，反应温度最高达到 150℃，采用的氨过量为 1mol EO 高达 40mol 氨。反应是高度放热的。可能的进一步反应是生成四乙醇胺的氢氧化物或 TEA 的单乙二醇醚的反应，但它们在此合成中并不起任何作用。产品的组成只取决于氨的过量摩尔比，与水的含

量、反应温度或压力无关。未反应的氨和水通过反应器下游的蒸馏装置从最终产品中分离出来并循环使用，混合产物经过真空蒸馏即得纯品。

三种乙醇胺的产品分布可用调节氨/EO比进行控制。从安全考虑，EO必须要加入到氨液中，如果相反，将会有引起EO爆炸性聚合的危险。

乙醇胺的反应器一般采用绝热式或恒温的管式反应器。现将几家公司的生产工艺介绍如下。

1.3.1. 美国SD公司的生产工艺

将EO和20%～30%的氨水（包括新鲜的物料和循环的物料）和循环的MEA在固定床离子交换反应器中进行反应（用MEA调节反应产物的结构）（见图1）。NH_3：EO的摩尔比为10：1，反应温度100℃，压力0.5MPa，反应产物的重量分数：MEA为68%、DEA为22%、TEA为10%。

EO基本上完全反应，反应流出物经汽提除去残余的氨。汽提塔顶馏出氨和水，塔底的乙醇胺和水混合物经蒸发系统除去大部分水后，在干燥塔完全脱除水分。回收的水送吸收塔制造氨水，再把氨水送反应器。

干燥后的乙醇胺在蒸馏系统分离成MEA、DEA、TEA。

1.3.2. 日本三井东压公司的生产工艺

该公司采用多级串联的夹套式恒温反应管工艺（见图2），串联的管数由所需的反应停留时间而定。此类反应器可强化反应工艺条件，大大提高物料的传质推动力和传质界面，从而提高了产物的收率。

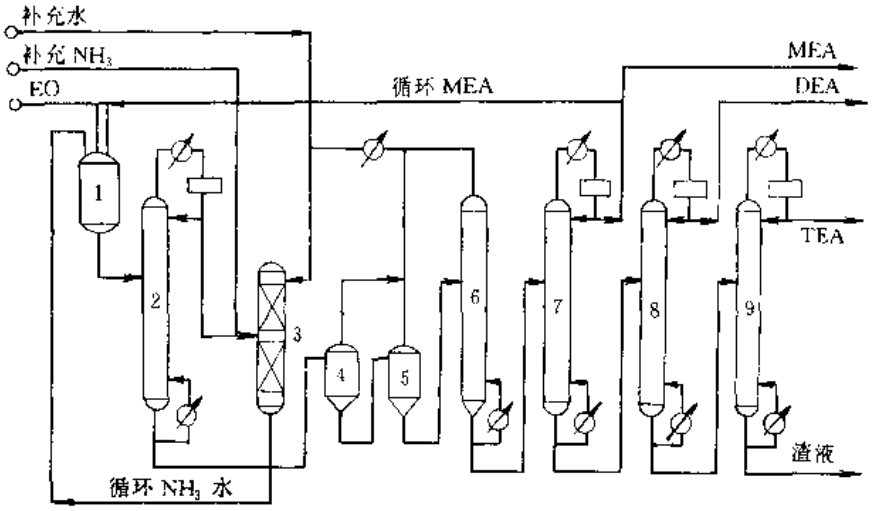


图1 美国SD公司乙醇胺生产的工艺流程

1—乙醇胺反应器；2—氨汽提塔；3—氨吸收塔；4—第一级蒸发器；5—第二级蒸发器；6—干燥塔；7—MEA塔；8—DEA塔；9—TEA塔

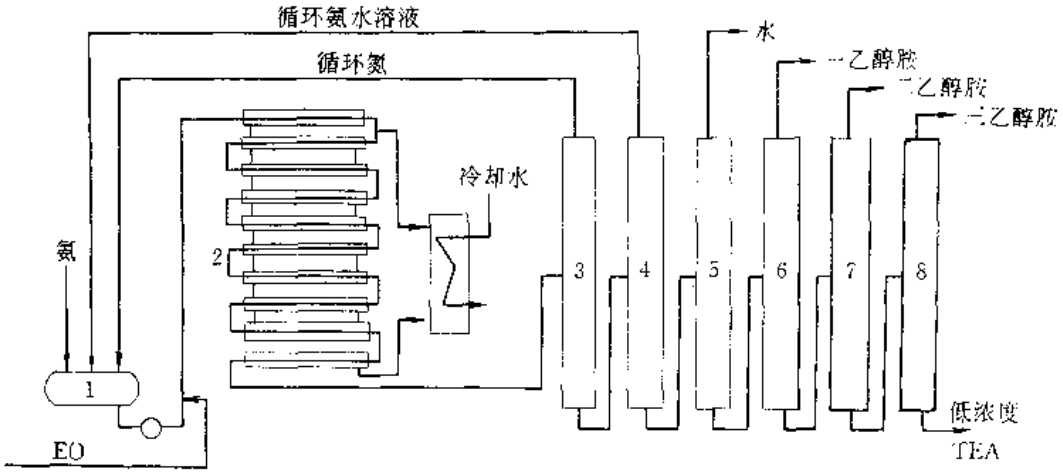


图2 日本三井东压化学公司氨基醇生产流程

1—液氨槽；2—管式反应器；3，4—脱氨塔；5—脱水塔；6—MEA分离塔；7—DEA分离塔；8—TEA分离塔

1.3.3. 德国 Dider 公司的生产工艺

Dider 公司是 Hüls 公司下属公司，它有一套 6000 t/a的乙醇胺装置(见图 3)。氨水浓度 99.55%，反应温度 120℃，压力 8.0MPa，NH_3：EO(摩尔比)为 5.6：1。

液氨(含水量 0.45%)和 EO 经二级 8.0MPa、150℃的套管式（ϕ168/ϕ219，外管为碳钢，内管为不锈钢）反应器，再经一级绝热反应管反应。以绝热反应的进出口温度判断反应进行程度。

反应后物料进入 1.2MPa 的氨闪蒸罐，氨脱除率达 98.2%。脱出的氨冷凝后进液氨贮罐；脱氨后的物料进入 125℃的常压闪蒸罐。再脱出的氨用水吸收后，经解吸脱氨，气相氨再经冷凝回氨贮槽；脱氨后的物料经脱水塔脱水后，减压分馏得 MEA、DEA 和 TEA。

1.3.4. 瑞士苏尔寿公司的生产工艺

该工艺采用管塞流反应器，串联式共 6 台，前几个由 EO 混合器注入上游的 EO，共同进入反应器进行反应，后几个作为全反应器使 EO 完全转化（见图 4)。

氨气经吸收塔吸收为氨水后，与循环的 MEA、DEA 混合，混合液再与 EO 一同进入反应器，串联操作。反应产物经过氨汽提塔、粗胺蒸发器、胺干燥塔等处理后进入蒸馏工段。经真空蒸馏分离出 MEA、DEA 和 TEA。

1.3.5. 其他工艺

德国（BASF）采用 10MPa 的 4 级绝热管式反应器。氨水浓度为 90%，NH_3：EO 摩尔比为（15～25）：1，停留时间 3～30min。反应后物料在闪蒸塔减压到 2MPa，蒸去大部分氨，氨冷凝成液氨返回。残留氨于 0.4MPa 下蒸出，用脱水塔的水吸收成稀氨水后，再与液氨配制成 90%浓氨水参与反应。

美国 Oxirane 公司、联碳公司、道公司都采用高压、高氨水浓度（90%以上）多级绝热反应器，然后高压闪蒸回收大部分氨的工艺。

日本触媒公司采用立式管壳式反应管，反应在 3.0MPa、110℃有挡板的壳体中进行。部分反应器液体流出物经热虹吸从贮罐进入 0.25MPa、90℃的管内，管内流体由反应热汽化，鼓泡通过贮罐的流体生成富氨气体，

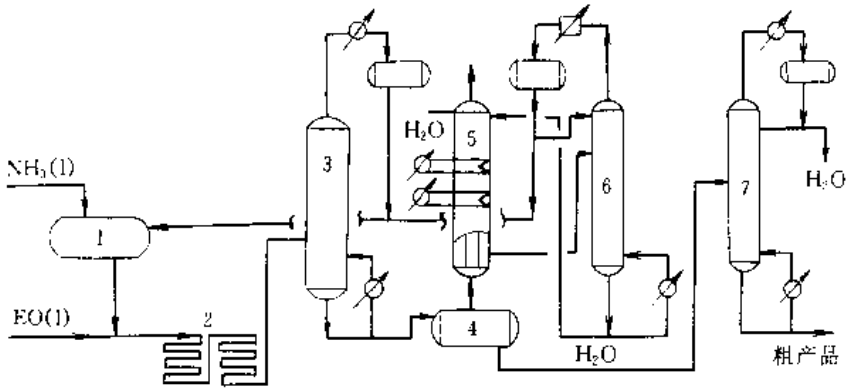


图 3　德国 Dider 公司 6000t/a 乙醇胺装置反应系统流程

1—液氨原料罐；2—反应器；3—闪蒸塔；4—闪蒸器；5—吸氨塔；6—氨解吸塔；7—脱水塔

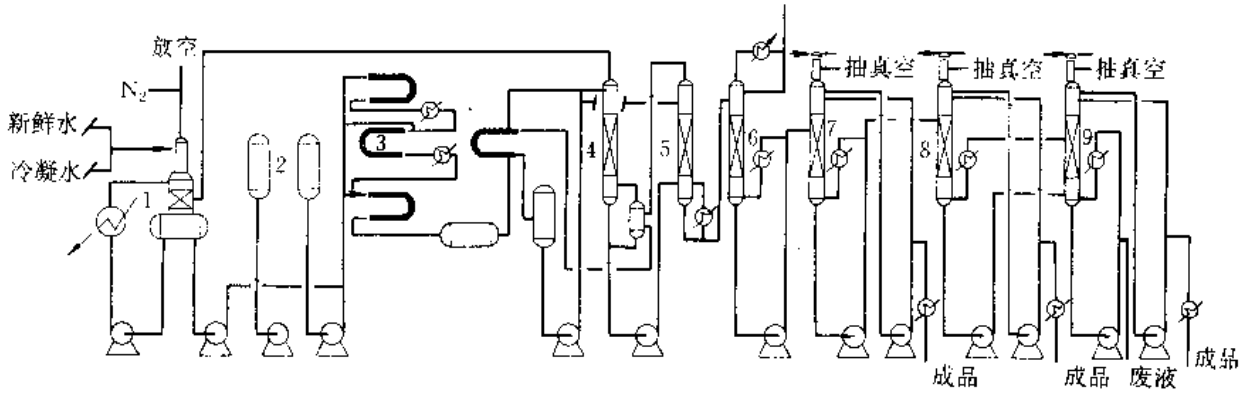


图 4　瑞士苏尔寿公司 5000t/a 乙醇胺装置工艺流程

1—氨吸收塔；2—EO 进料缸；3—反应器；4—氨汽提塔；5—胺蒸发塔；6—胺干燥塔；7—MEA 塔；8—DEA 塔；9—TEA 塔

表2 几家公司的乙醇胺生产的技术经济

项目	假想的工艺(斯坦福)		Oxirane	SD公司	Hüls公司
规模,10^4t/a	4.5	4.5	2.27	3	0.6
NH_3∶E(O)(摩尔)	5∶1	20∶1			
产品,%					
MEA	43.1	75.7	31.3(99.3%)	67.7(≥99%)	12.4(99.9%)
DEA	33.3	20.3	37.1(99.0%)	21.7(≥98.5%)	42.7(99.6%)
TEA	22.7	3.6	29.8(96.0%)	10.6(≥98%)	34(99.4%)
重组分	0.9	0.4	2.3	2.3	1.9(87% TEA)
原料消耗,t/t					
NH_3	0.203	0.253	0.192	0.243	0.185
EO	0.81	0.767	0.858	0.79	0.85
公用工程					
电,kW·h/t	42	80	220.5	180	184.2
冷却水,m^3/t	115	212	221.5	430	173.2
工艺水,t/t			1.585	5.3	0.113
高压蒸汽,t/t	4.37(4.2MPa)	4.73(4.2MPa)	0.97(4.3MPa)	6.2(2.5MPa)	1.54(2MPa)
低压蒸汽,t/t	1.261(1.0MPa)	3.311(1.0MPa)	8.2(1.4MPa)		0.59(0.3MPa)

从而减少了汽提脱氨时的能耗。然而,含氨量高的气体压力十分低,冷却水只能使其部分冷凝。因此,用氨吸收塔生产重量分数为38%的循环氨水。

1.4. 经济概况

1.4.1. 技术经济

表2是几家公司乙醇胺生产的简要技术经济比较。

1.4.2. 生产能力

1991年末世界乙醇胺的总生产能力为828kt,美国占54%,西欧占26%,日本占8%,其他占12%。表3、表4是美国和西欧的乙醇胺生产能力。

表3 美国的乙醇胺生产能力,kt/a

公司	厂址	生产能力
道公司	Midland	11
	Plaquemine	84
Occidenital石油公司	Bayrot	18
德士古公司	Port Neches	150
联碳公司	Seadrift	182
合计		445

美国合计的生产能力445kt,1990年开工率为73%。西欧的乙醇胺生产能力为219kt,1990年开工率为75%~80%。日本有2家公司制造乙醇胺。日本触煤公司于1990年将其30kt乙醇胺生产能力扩大到40kt,三井东压化学公司于1988年将其生产能力扩大到30kt/a,合计生产能力70kt。1990年的开工率为70%。

表4 西欧的乙醇胺生产能力,kt/a

公司	厂址	生产能力
法国B. P. Chemical SNC	Levera	28
德国BASF	Ludwigshafen	85
德国Hüls	Marl	27
意大利Enichem Anic Srl	Gela	4
瑞士Berol Nobel AB	Stenungsund	50
英国ICI	Wilton	25
合计		219

1990年中国乙醇胺的生产能力约为6.5kt,生产量约为4.3kt,主要为TEA和MEA。生产厂在1000t/a以上的有江苏靖江化工厂、上海高桥化工厂、常州化工厂、佳木斯石化厂等。

吉林化学工业公司正在兴建5000t/a乙醇胺装置,抚顺也正在建设万吨级装置。到1997年,中国乙醇胺的生产能力将超过20kt。

1.4.3. 消费分配

(1) 美国 1990年美国共消费乙醇胺197.5kt。其最大市场是表面活性剂,占28.7%;其次是制造乙二胺,占24.2%;气体净化,占17.9%;金属加工和纺织品市场,分别占11.9%和5.8%。消耗的MEA∶DEA∶TEA的比例为14∶5∶6。

(2) 西欧 1990年西欧的消费量约为205kt。其最大的市场是合成有机化合物,其次是消耗MEA的表面

活性剂和主要消耗 DEA、TEA 的气体净化。

德国 BASF 公司和瑞士的 Berol 公司用 MEA 生产乙二胺，英国用 DEA 生产吗啉和用 MEA 生产哌嗪。1990 年用于生产乙二胺的 MEA 为 45kt，用于生产吖丙啶的 MEA 为 18kt，用于生产吗啉的 DEA 5kt。消耗 MEA：DEA：TEA 比例为 22：11：17。

(3) 日本　1990 年日本共消耗乙醇胺 4700t。最大市场是表面活性剂，占 42.8%；其次是切削油和防冻液，占 19.1%；杀虫剂和药物制造占 6.4%；气体净化占 1.9%。消耗 MEA：DEA：TEA 比例为 5：9：11。

1990 年日本约有 4.7kt 用于生产吖丙啶及其衍生物。日本触媒公司用新的气相法制造吖丙啶，并建了 3000t的装置。约有 2200t DEA 用于生产吗啉，还用 DEA、TEA 作聚氨酯发泡剂和橡胶加工的原料。少量的 MEA 用于制哌嗪。

(4) 中国　1990 年中国乙醇胺的需求约为 16kt，其中制药，20%；气体净化，6.7%；金属防锈液，16.7%；试剂，5%；荧光增白剂，13.3%；涂料溶剂，10%；表面活性剂，8.3%；化妆品及其他，20%。

1.5. 用　途

1.5.1. 气体净化

由于乙醇胺能与弱的无机酸形成对热很不稳定的盐，根据此性质，它很早就在工业上被用来净化含有 H_2S、CO_2 的酸性天然气、合成气、炼厂气等，特别是 DEA，被大量地应用。

1.5.2. 有机合成

乙醇胺是很重要的有机合成及染料、医药的中间体，在西欧，大量的 MEA 用于制备乙二胺和亚乙基亚胺，后者又进一步做成聚乙烯亚胺，它是重要的造纸化学品。DEA 可用来生产吗啉、吗啉双胍等。

1.5.3. 表面活性剂

乙醇胺最广泛地用于生产表面活性剂的中间体，在工业上进一步作为洗涤剂、纺织化学品、皮革化学品和各种乳化剂，它们的应用范围可从钻井液、切削油直到药用皂和高质量的卫生用品。

通过选用适宜的醇胺、酸组分及两者的比例，可以广泛地改变乙醇胺系衍生物的性质。

以乙醇胺为基础的表面活性剂可以复配成弱碱性或中性产品，从而能被皮肤很好地承受。此外，由于这些产品为非腐蚀性的，故可用于所有各种织物而无损害。

脂肪酸烷醇酰胺及其进一步乙氧基化的产品具有稳定泡沫的能力，因此是洗涤剂的重要添加剂。工业上常用由椰子油脂肪酸和油酸得到的 DEA 酰胺。

从脂肪酸生产的乙醇胺皂是工业上最重要的乳化剂，可用于各种化妆品、擦亮剂、鞋油、汽车维护用品、切削油及医药软膏等。

由硬脂酸、月桂酸或辛酸制得的乙醇胺皂都是许多卫生用品或医药用品的组分。

由烷芳基磺酸(最好为烷基苯磺酸)或醇的硫酸盐制得的乙醇胺皂将统治整个家用清洗剂的市场，因为这些产品中的支链被线性烷基取代，导致生物降解性提高。

乙醇胺皂如和蜡及树脂相结合，可用作浸渍材料、涂料、保护织物及皮革制品的产品。

以乙醇胺为基础的化学品在皮革工业中可做软化剂和用于整饰、染色及精整过程；在纺织工业中可做整理剂、浸润剂、抗静电剂等；在油漆涂料行业中既可以应用于生产中，还可用作软化剂和除漆剂。

1.5.4. 缓蚀剂

DEA 和 TEA 都是重要的缓(减)蚀剂组分，特别适用于汽车引擎的冷却剂中以及钻井液和切削油。它们也可作为润滑剂的添加剂。

1.5.5. 水泥添加剂

从 60 年代以来，就已采用 TEA 和 TEA 醋酸盐的水溶液作为水泥生产中的碾磨添加剂。在球磨机中的碾磨熟料时，加入少量 TEA 可以防止研磨介质的团聚和减少震动。像其他研磨剂一样，它可降低能耗。目前所有高质量的波特兰水泥的研磨实际上都涉及到研磨剂。同时 TEA 也能改善水泥的流动性和凝固行为。

1.5.6. 电　镀

乙醇胺能与许多金属离子形成络合物，故可应用于电解和化学镀敷业中以提高镀层性能和避免使用氰化物。三乙醇胺用于无氰化物的镀铜，铜-TEA 络合物用于化学镀敷，以增加稳定性和涂层厚度。乙醇胺及其衍生物也可用于镀银、钴、钯、镉、镍和铬。

1.5.7. 金属清洗剂和除锈剂

TEA 是一种对碱性溶液中的铁极为优良的螯合剂，可广泛地应用于碱性除锈配方。它与葡糖酸钠结合起来，可用于钛锈和铝及其合金的苛性清洗。特别是 TEA，在酸洗中可以降低钢的腐蚀。

1.5.8. 橡胶助剂

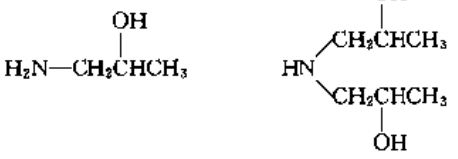
在橡胶工业中，乙醇胺类主要用作二次硫化促进剂，例如，提高秋兰姆和巯基苯并噻唑的硫化速率。DEA 可做促进剂 NDBS。TEA 能提高拉伸强度和延伸性，并加速硫化而无焦烧现象。烷醇胺也可用于填充橡胶的冷硫化(室温)和丁基橡胶的薄膜。MEA 可做炭黑补强活

性剂。

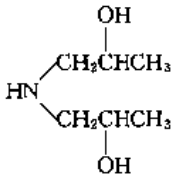
2. 异丙醇胺

丙醇胺是含有一个氨基的丙醇系化合物，可分为1-氨基-2-丙醇、2-氨基-1-丙醇和3-氨基-1-丙醇。前两种于1937年已由美国进行了工业生产，系从环氧丙烷和氨反应而得，所得产物为混合物。通常这种异构体混合物不进行分离。后一种不能由环氧丙烷制得，而是通过乙烯氰醇路线并经加氢来制备。工业上通常把前两种称做异丙醇胺。

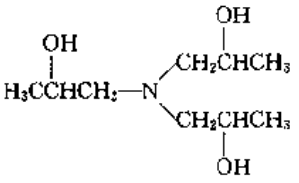
在此仅讨论最重要的一种异丙醇胺，即1-氨基-2-丙醇。它有三种衍生的化合物如下：



一异丙醇胺
MIPA



二异丙醇胺
DIPA



三异丙醇胺
TIPA

2.1. 物理性质

异丙醇胺吸湿性很强，无色物质，稍微具有类似胺的气味，MIPA为液体，DIPA和TIPA为固体。

异丙醇胺易溶于水、乙醇、乙二醇和丙酮，微溶于烃类和乙醚，在芳香烃中溶解度很高。MIPA比MEA要易溶于有机溶剂，它与庚烷和甲苯能形成一混溶性的区域。

DIPA和TIPA在170℃以上时会发生热分解，因此对它们只能进行减压蒸馏。加入少量的水可使它们的冰点大大降低。所有三种异丙醇胺都至少有一个非对称取代的碳原子，因而可以是光学活性的，其工业产品都是外消旋的混合物。表5列出了异丙醇胺的重要物理性质。

表5 异丙醇胺的物理性质

性质	数据		
	MIPA①	DIPA②	TIPA②
分子量	75.11	133.19	191.27
冰点，℃	+1.9	+38.9	约55
沸点(101.3kPa)，℃	159	244	291
密度，g/cm³	0.962 (20℃)	0.9842 (50℃)	0.9904 (60℃)

续表

性质	数据		
	MIPA①	DIPA②	TIPA②
水溶解度(25℃) g/100g	∞	∞	∞
体积膨胀系数(40～100℃)，K^{-1}	8.2×10^{-4}	8.2×10^{-4}	6.9×10^{-4}
汽化热，kJ/kg	604	375	309
比热容，kJ/(kg·K)	2.73	2.49	2.47
粘度，mPa·s	30 (20℃)	58 (60℃)	141 (60℃)
折射率 n_D	1.4463 (20℃)	1.4542 (45℃)	1.4555 (60℃)
闪点，℃	71	135	160
点火温度，℃	335	290	275
爆炸极限，%(体积)	1.9～10.4	1.6～8.0	0.8～5.8
蒸气压力，hPa	1.9(20℃)	2.06(100℃)	1(100℃)

① 工业品异构体混合物，约含94%1-氨基-2-丙醇和6% 2-氨基-1-丙醇。

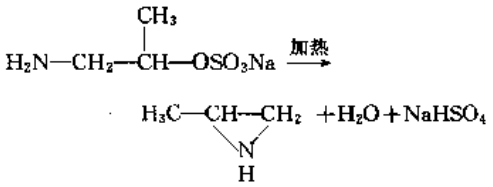
② 工业品异构体混合物。

2.2. 化学性质

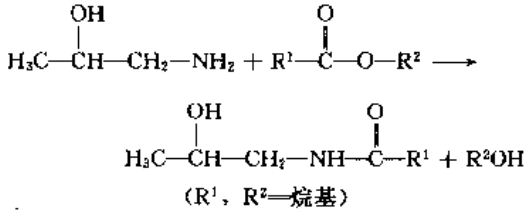
异丙醇胺的化学行为和乙醇胺很相似，仅某些地方稍有不同。它们也是既含有氨基又含有羟基，故能展示出这两个官能团的典型反应，从而具有胺和醇的综合性能。

异丙醇胺在水溶液中能与酸性气体（如H_2S，CO_2）反应形成不稳定的盐，它在加热时又分解出起始的气体，正是利用此反应来净化天然气和合成气。与强酸如HCl或H_2SO_4形成的盐都是晶体化合物。

DIPA的硫酸盐在提高温度下能够脱水生成2,6-二甲基吗啉硫酸盐。MIPA的硫酸半酯的钠盐在加热时能够环化而形成丙烯亚胺。



脂肪酸（如硬脂酸）在室温下可与MIPA反应形成中性蜡状皂；在高于140℃温度下，则脱水优先生成酰胺；三烷醇胺不能形成酰胺，但在提高温度下，可生成酯。与酰氯反应时可实现完全的酯化。在吡啶存在下，酯与MIPA在100℃以上进行反应时，可得酰胺。



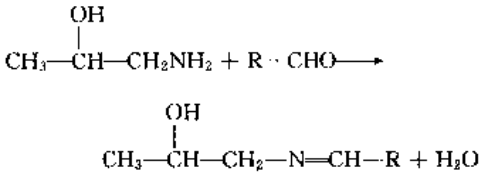
(R^1，R^2=烷基)

在加压下异丙醇胺通过催化胺化可以转化成 1,2-二氨基丙烷。

在氯仿溶剂中，以亚硫酰氯进行反应，羟基可与氯交换，异丙醇胺转化成 2-氯丙胺。

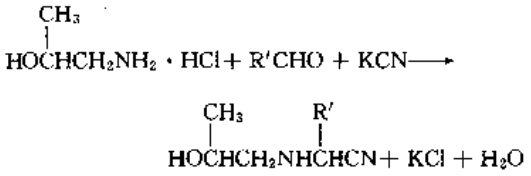
在适宜的催化剂（如 NaOH 或烷氧基钠）存在下环氧化合物优先与异丙醇胺中的羟基反应而形成聚醚。

醛和酮可与异丙醇胺的伯氮原子反应形成希弗碱。



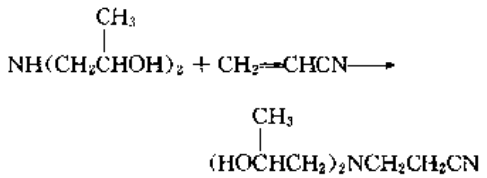
该希弗碱可进行催化加氢，生成相应的饱和衍生物。在 K_2CO_3 存在下，醛可与仲烷醇胺反应产生二叔胺，蒸馏时它裂解成 α,β-不饱和胺和仲胺。

MIPA 或 DIPA 与氰化钾和醛或酮反应时可得氨基乙腈类化合物。



这些腈可以进行皂化而成相应的酸。

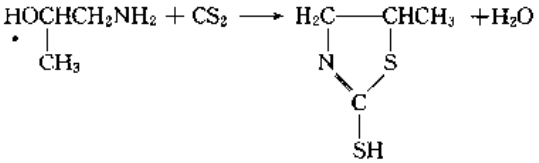
MIPA 和 DIPA 与丙烯腈反应，经过 Michael 反应可以得到 β-氨基腈。



甲醛与 MIPA 可得相应的羟甲基化合物，它通过催化加氢能转化成甲基衍生物。

异丙醇胺与烷基化物质如硫酸二甲酯反应，可得 *N*-烷基化物。

MIPA 和 CS_2 反应，可以转化成 2-巯基噻唑啉。

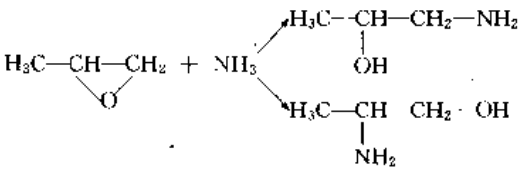


MIPA 和二元酸反应，可以生成聚酯聚酰胺。

DIPA 与亚硝酸或其盐反应能形成 *N*-亚硝胺。

2.3. 生产工艺

异丙醇胺的生产和乙醇胺类似，通常由环氧丙烷（PO）和氨在液相中进行反应，有连续法和间歇法两种。所得产物总是 1-氨基-2-丙醇和 2-氨基-1-丙醇的混合物，以 1-氨基-2-丙醇为主要组分。反应式如下：



在工业生产时，对于环氧丙烷的开环方式尚不能完全控制，因而也就不能控制异丙醇胺的异构体比例。

采用过量氨（1mol PO 约用 2～20mol 氨）有利于移除反应热（约 93kJ/mol）和降低多羟丙化的副产物。这个量也与 PO 与混合物中存在的任何胺的反应速率有关。

反应温度可从 50℃变到 150℃，最好为 100℃左右。所产生的压力可借加水（约 10%～60%）法降低。水和含有羟基的化合物（如醇、酚和烷醇胺）能加速该反应。

连续工艺用于大规模生产 MIPA 和 DIPA，间歇式方法可用于制备 *N*-烷基化的衍生物。

世界上最主要的异丙醇胺厂家有：美国的联碳和道化学公司和西欧的 BASF、Bayer、Hüls 及 ICI 公司。

2.4. 应　用

异丙醇胺用脂肪酸（如月桂酸、硬脂酸）中和所产生的相应皂类，可用于润滑剂添加剂、织物整理剂和木材、纸张的涂饰剂。异丙醇胺与脂肪酸所形成的盐可用于漆乳中作离子性乳化剂和颜料分散剂；与烷基芳磺酸所形成的盐可作为脱脂剂和清洁促进剂。异丙醇胺的脂肪酰胺及其与酯类的混合物常常用于化妆品工业作为香波增稠剂和泡沫调节剂。

异丙醇胺类都是有效的减蚀剂，常用于抗冻液和切削油中。它们还是聚氨酯泡沫的重要催化剂、环氧树脂体系中固化剂的添加剂。

含硫的异丙醇胺衍生物可用来从废水和盐溶液中提取汞、金和铂离子。

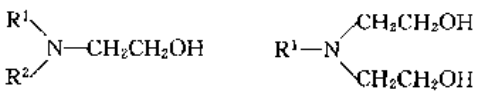
MIPA 广泛地用作生产 1,2-二氨基丙烷的中间体，而 DIPA 则用来合成 2,6-二甲基吗啉。

DIPA 水溶液的非常重要的应用是从天然气、合成气或焦炉气中洗涤出 CO_2 和 H_2S。在解吸后有时能够得到它们的纯品。

3. *N*-烷基取代的烷醇胺

3.1. *N*-烷基化的乙醇胺

这类化合物都含有一个仲氮或叔氮原子和一个或两个羟基，其结构式如下：



（R^1=烷基，R^2=烷基或 H）

随着烷基的改变，可以合成许多化合物，它们具有不同的性质和用途。

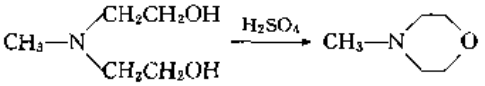
3.1.1. 物理性质

N-烷基化的乙醇胺通常都是液体，具有微弱类似胺的气味，在空气、光和较高温度下存放时易变色。它们易溶于醇、水、丙酮、乙二醇（及其醚）和甘油，难溶于非极性溶剂。2-二甲氨基乙醇和2-二乙氨基乙醇与水可形成共沸物。所有*N*-烷基化的乙醇胺都是收湿性的，并能吸收空气中的CO_2。其物理性质见表6。

3.1.2. 化学性质

N-烷基化的乙醇胺的化学性质和未取代的乙醇胺十分类似。它们与无机酸反应能形成不稳定性盐，与酸或酸衍生物反应可生成相应的酯类。重要的酯类是二甲基乙醇胺的丙烯酸酯和二乙基乙醇胺的丙烯酸酯，它们都是合成絮凝剂的中间体。

它们在提高的温度下都能与H_2SO_4作用而转化成相应的吗啉衍生物，例如甲基吗啉的合成。

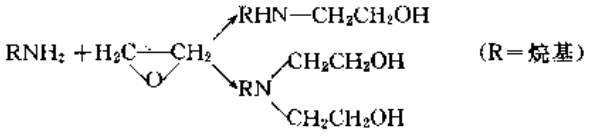


仲氮的*N*-烷基乙醇胺也可与酸反应形成酰胺。*N*-烷基乙醇胺可与环氧乙烷作用产生长链的烷氧基衍生物，但产率很低。

3.1.3. 生产方法

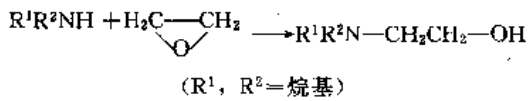
N-烷基化的乙醇胺的生产，在工业上都是由环氧乙烷与伯、仲或叔胺进行连续或间断的反应而实现的。从安全考虑EO必须加到胺中，决不可倒过来。根据产品情况，反应温度可为50～170℃，反应压力可从0.2～4MPa。水能加速该反应。

当用伯胺作原料时，总是得到*N*-烷基乙醇胺和*N*-烷基二乙醇胺的混合产品。胺过量愈多，*N*-烷基二乙醇胺占的比例就愈小。过量的胺可以从反应产物中蒸出并用于循环。



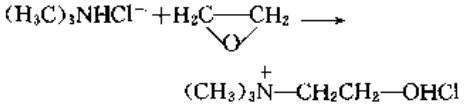
（R＝烷基）

当采用仲胺时，则只有一种产物：



（R^1，R^2＝烷基）

如用三烷基氯化铵与EO反应，可以产生氯化2-羟乙基三甲铵（氯化胆碱），是工业上最重要的一种盐。



此外，还有一种制备*N*-烷基化乙醇胺的普通方法，就是将乙醇胺进行*N*-烷基化。

3.1.4. 用 途

N-烷基乙醇胺一个主要用途是作为医药生产的中间体，例如局部麻醉药普鲁卡因就是二乙基乙醇胺的4-氨基苯甲酸酯，四卡因（tetracaine）为二甲基乙醇胺的4-丁氨基苯甲酸酯。它还可用做谷物保护剂及絮凝剂的中间体，例如二甲基乙醇胺和二乙基乙醇胺的丙烯酸酯都是絮凝剂。

在造纸和皮革工业中，*N*-烷基乙醇胺起着很重要的作用，它们是许多造纸及皮革化学品的中间体。近年来，它们在塑料生产中的应用也在大大上升。

N-烷基化乙醇胺的直接用途是净化气体，除去其中的CO_2、H_2S酸性气体。在饲料工业中它们可以用来生产氯化胆碱，1984年该产品的世界产量达到85kt/a。

N,*N*-二乙基乙醇胺可作树脂固化剂、聚氨酯泡沫的催化剂及发泡剂、纤维柔软剂和防锈剂。

3.2. *N*-烷基化的异丙醇胺

3.2.1. 物理性质

N-烷基化的异丙醇胺为无色、具有类似胺的气味的液体，长期暴露于空气、光、热（≥40℃）中易变色，能吸收CO_2和水，易溶于普通有机溶剂和极性溶剂，微溶于脂肪烃或芳香烃和乙醚。其物理性质列于表7中。

3.2.2. 化学性质

N-烷基化的异丙醇胺具有胺和醇的综合性质，它们能与无机酸和有机酸反应而形成盐，其硫酸酯类能环化并得到丙烯亚胺类。具有仲氨基的异丙醇胺可与脂肪酸形成烷醇酰胺，酰胺与EO反应可得水溶性或易分散的非离子表面活性剂。具有叔氨基的异丙醇胺可以通过苯甲酰氯而转化成氨基醇酯盐酸盐，与SO_2Cl作用而得2-氯丙基铵的氯化物。

3.2.3. 生产方法

在工业上，*N*-烷基化的异丙醇胺的制备主要是由环氧丙烷和胺反应而实现的。该过程所得产物占主导地位的是*N*-烷基化1-氨基-2-丙醇，异构体2-氨基丙醇类仅占0.2%～5%（根据胺组分本性而定）。反应温度为80～160℃，反应压力最高达到5MPa（50bar）。反应可以连续地或间歇地进行。反应产物则通过连续或间断蒸馏

表 6　*N*-烷基化的乙醇胺的物理性质

化合物	熔点，℃	沸点，℃	密度(20℃) g/cm³	体积膨胀系数 K^{-1}	气化热 kJ/kg	比热容 kJ/(kg·K)	电导率 S/cm	粘度(20℃) mPa·s	折射率 n_D^{20}	表面张力(20℃) mN/m	闪点，℃	点火温度，℃
单甲基乙醇胺	约−3	159	0.939～0.942	7.8×10^{-4}	564.4	2.55	3.33×10^{-6}(25℃)	13.0	1.4389	34.4(22℃)	约74	350
甲基二乙醇胺	约−21	247	1.038～1.041	7.5×10^{-4}	418.7	1.72	8.1×10^{-7}	101	1.4694	40.9(20.3℃)	137	265
二甲基乙醇胺	−70①	134	0.887	1.35×10^{-3}	454.3	2.30	3.8×10^{-7}	3.85	1.4296	27.1(24.5℃)	38	235
二乙基乙醇胺	−70①	162	0.883～0.889	1.07×10^{-3}	383.9	2.42	1.1×10^{-3}	5	1.4417	29.2	46	260
正丁基乙醇胺	−2.1	199	0.8917	7.6×10^{-4}	397.7	2.45	2.9×10^{-7}	19.7	1.4435	29.9(22℃)	85	265
正丁基二乙醇胺	−45①	约270	0.970	7.7×10^{-4}	329.5	2.26	6.3×10^{-7}	75.9	1.462	33.9(22℃)	130	260
二丁基乙醇胺	−75①	222～234	0.860	8.1×10^{-4}	277.6	2.32	9.5×10^{-7}	7.4	1.4444	26.3(22℃)	96	165
环己基乙醇胺	37.5	235	0.9797	7.6×10^{-4}	327.2	2.45	2.0×10^{-8}	317	1.4860	39.5(25.1℃)	122	270
环己基二乙醇胺		297	1.0339	6.6×10^{-4}	319.0	2.30	6.6×10^{-4}	815	1.4930	40.1	172	255
1-(2-羟乙基)哌嗪		112(1.33kPa)	1.0592	7.5×10^{-4}	411.1	2.00	6.1×10^{-7}	1040	1.110(40℃)	38.3	135	280

① 倾点(流动点)。

表 7　*N*-烷基化的异丙醇胺的物理性质

化合物	熔点，℃	沸点，℃	密度(20℃) g/cm³	体积膨胀系数 K^{-1}	汽化热 kJ/kg	比热容 kJ/(kg·K)	电导率 S/cm	粘度(20℃) mPa·s	折射率 n_D^{20}	表面张力 mN/m	闪点，℃	点火温度，℃
单甲基异丙醇胺	12.5	149	0.9062		455.6		4.8×10^{-7}		1.4340	28.7(22℃)	58.7	305
甲基二异丙醇胺	−3.2	226	0.954		329.3		1.4×10^{-7}	47.3	1.4472(25℃)	31.0(22℃)	110.5	300
二甲基异丙醇胺	−85①	125.8	0.849～0.852	7.0×10^{-4}	393.6	2.45(25℃)	2×10^{-6}	1.5	1.4189	24.5(25℃)	26	225
二乙基异丙醇胺		157.5	0.8570						1.4265			
		159										
二丁基异丙醇胺	−80①	229.1	0.8419	7.8×10^{-4}	246.6			3.5	1.4361		205	
环己基异丙醇胺	45.1	238	0.9365(40℃)		329.3	2.47(60℃)	9.0×10^{-4}	11.5(60℃)	1.4732		111	270
环己基二异丙醇胺	2.0											
环辛基异丙醇胺	−12.85①	275	0.953	7.6×10^{-4}	234.5	2.24(20℃)	5.1×10^{-4}	665	1.4902	37.0(20.3℃)	141	245
环辛基二异丙醇胺	29.6	318	0.977	7.4×10^{-4}	233.95	1.98(20℃)	5.7×10^{-4}	10870	1.4890	38.0(20.3℃)	176	245
氨基乙基异丙醇胺	−38①		0.9868					145	1.4750		123	345
1-(2-羟丙基)哌嗪			1.0108					423	1.4910		115	290
4-(2-羟丙基)吗啉	−47①	218	1.0163		314.3	1.92(20℃)		11.0	1.4642	34.5(20℃)	92	215

① 倾点(流动点)。

加以精制。

3.2.4. 用 途

N-烷基化的异丙醇胺主要是用作有机合成中间体，特别是用于谷物保护剂和医药品的制备中。它们及其衍生物常以皂的形式用做润滑油添加剂、脱模剂、织物整理剂和纸张及木材的涂料。烷基芳基磺酸的丙醇铵盐可作清洗助剂及脱脂剂。

在制备聚合物水溶液过程中，可用*N*-烷基化的丙醇胺类作缓蚀剂。有文献介绍二甲基异丙醇胺的五氯酚盐可作除草剂。

将纤维素与二甲基异丙醇胺和表氯醇反应可以制得阴离子交换剂。

4. 从硝基醇制得的烷醇胺

硝基醇可以由硝基链烷烃与甲醛借助缩合反应而制备，然后将此硝基醇进行还原，即可得到一系列链烷醇胺（β-氨基醇）。

$$RCH_2NO_2 + CH_2O \longrightarrow \underset{\displaystyle NO_2}{\overset{\displaystyle |}{RCHCH_2OH}} \xrightarrow{[H]} \underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle |}{RCH_2OH}}$$

这种缩合可以进行1～3次，从而可以得到带有1～3个羟基的氨基醇。

现仅讨论几种在工业上或经济上有重要性的化合物：3种伯氨基醇和2-甲氨基-2-甲基-1-丙醇等。

4.1. 物理性质

上述4种烷醇胺的物理性质列于表8。由于2-氨基-2-甲基-1-丙醇（AMP）和2-氨基-2-乙基1,3-丙二醇（AEPD）的熔点稍高于室温，且常含有一些水分，故它们也可以半固体状或膏状物出现。这4种醇胺都高度溶于水，通常易溶于醇，稍溶于芳烃，几乎不溶于脂肪烃，三（羟甲基）氨基甲烷（Tris-A）仅相当地溶于水和甲醇。

这些烷醇胺沸点高，低温下其蒸气压很低，因而在贮存和处置它们时不会有什么问题。只有2-甲氨基-2-甲基-1-丙醇（DMAMP）能与水形成共沸物，它的沸点为98.4℃，含DMAMP 25%（重量）。按照DOT规定，除Tris-A外，另外3种都属于可燃液体。DMAMP（p*Ka*=10.20，25℃）和AMP（p*Ka*=9.72）是属工业上采用的最强的胺类。所有这些醇胺在液态时都具有类似胺的气味，固态时几乎无气味。

4.2. 化学性质

这些烷醇胺能腐蚀铜、黄铜和铝，但不锈蚀钢或铁。它们能与无机酸作用形成铵盐，该盐在水存在下易水解，加热时则离解。它们的脂肪酸皂是高效的乳化剂，特别是来自AMP和DMAMP的皂在工业上有重要的用途。

加热时，该烷醇胺皂首先脱水成酰胺，在较高温度

表8 几种由硝基醇制得的烷醇胺的物理性质

化合物	结构式	分子量	沸点，℃	熔点，℃	密度，g/cm³	0.1mol/L水溶液的pH	水中溶解度（20℃）g/100mL
2-氨基-2-甲基-1-丙醇（AMP）	$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}}-CH_2OH$	89.14	165[①]	30～31	0.934[②]	11.3	完全混溶
2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇（AEPD）[③]	$HOCH_2-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}}-CH_2OH$	119.16	152～153[④]	37.5～38.5	1.099[⑤]	10.8	完全混溶
2-二甲氨基-2-甲基-1-丙醇（DMAMP）	$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle N(CH_3)_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}}-CH_2OH$	117.19	160[①]	19	0.90[⑤]	11.6	完全混溶
三（羟甲基）氨基甲烷（Tris-A）	$HOCH_2-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}}-CH_2OH$	121.14	219～220[④]	171～172		10.4	80

① 在101.3kPa（1atm）下。

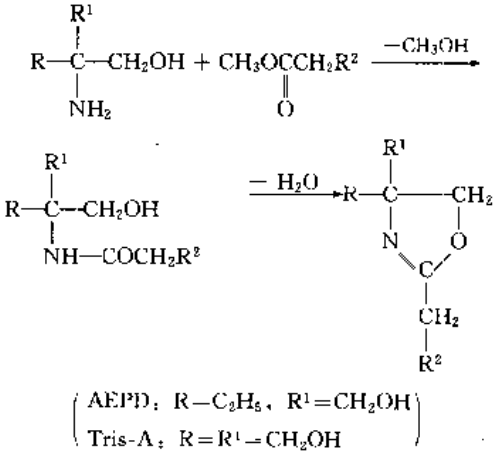
② 在20/20℃。

③ IMC化学集团公司的注册商标。

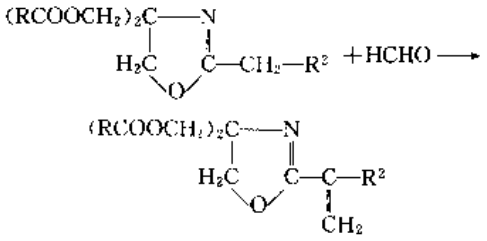
④ 在1.3kPa（10mmHg）下。

⑤ 在25/25℃。

下，酰胺脱水成噁唑烷。



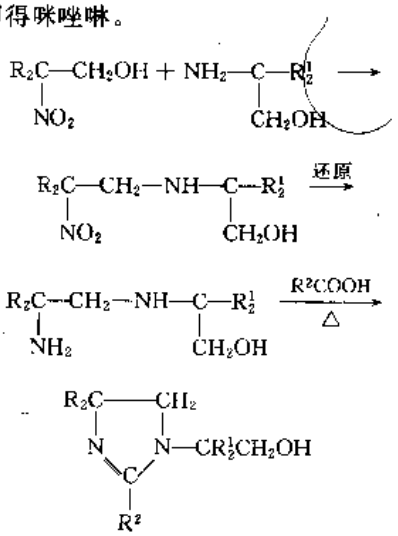
这些噁唑烷具有阳离子表面活性，都是乳化剂；它们含有的羟基易于用饱和（或不饱和）酸酯化，生成蜡或干性油；其脂肪酸中的 α-碳原子上的 H 与甲醛反应，产生一种乙烯基单体，从而可以进行聚合或用于合成。例如，由 Tris-A 形成的噁唑烷的酯经历下列反应。



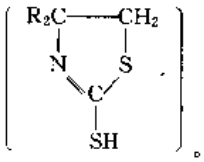
这些产物可用来进行醇酸树脂的改性、油漆调漆料（展色料）的制备和与其他单体的共聚。

这些烷醇胺的氨基上的取代易于进行，生成比母体胺更强的碱。

烷醇胺可与硝基醇反应形成硝基羟基胺类。这些化合物有些有抗细菌活性。它们经过还原、酰胺化、环化可得咪唑啉。例如，将上述硝基羟基胺还原成二胺，再与有机酸作用即得咪唑啉。



由相应的烷醇胺硫酸酯和 CS_2 作用可得巯基噻唑啉



醛与单羟的烷醇胺反应，可得单环噁唑烷；若与多羟的烷醇胺反应，则得双环噁唑烷。

将氨基通过苯甲酰化作用保护起来，然后使烷醇胺的羟基进行氧化，可得氨基酸，例如将 2-氨基-2-甲基-1-丙醇进行氧化，即可得到 $(CH_3)_2CNH_2—COOH$。

4.3. 生产方法

由硝基醇制造烷醇胺可用惯用的或催化还原方法来实现，即使在室温下，还原过程也能平稳顺利地进行。

AMP 和 AEPD 是通过蒸馏法提纯的，Tris-A 则用重结晶法净化。市场上也有以 40% 的水溶液形式出售的产品。

2-二甲氨基 2-甲基-1-丙醇是由 AMP 在甲醛存在下通过加氢而制备的，用蒸馏法提纯，以 DMAMP 或 DMAMP-80（加水）标志出售。

4.4. 用　途

4.4.1. 乳化剂

烷醇胺的脂肪酸皂长期以来一直用作乳化剂，用于地板擦光油、矿物油乳液、杀虫剂乳液等，尤其 AMP-95 和 DMAMP-80 的皂特别有效，其乳液有极好的透明度、优异的稳定性，不会变黄。

4.4.2. 颜料分散剂

AMP 广泛地用于水基涂料作为颜料分散剂。加入少量，就能有效地分散颜料，改善粘度、腐蚀性能、气味等，提高 pH 的稳定性。用 AMP 来分散 TiO_2 颜料浆到涂料中特别适宜，稳定有效，色泽好，成本费用低。

4.4.3. 树脂增溶剂

通常水溶性树脂都是酸性聚合物的铵盐，用 AMP-95 和 DMAMP-80 复配入水溶性涂料中，在低量胺和助溶剂存在下，表现出优异的稳定性和流变性。

4.4.4. 催化剂

烷醇胺的盐可用作织物树脂、涂料树脂、粘结剂等的催化剂，特别是 AMP·HCl 和 DMAMP·HCl 可用于耐烫织物的树脂的固化。对于脲醛和三聚氰胺-甲醛树脂的涂料体系，AEPD·HCl 可提供优异的综合稳定性和低温快速固化。

4.4.5. 锅炉水处理

通常，烷醇胺能提供良好的腐蚀防护，其中 AMP 适

用于工业蒸汽锅炉冷凝水返回管线的保护。AMP-95是钢和铜使用时优良的减蚀剂，它能有效地吸收CO_2，实现分配比，确保蒸汽管线，最大限度地减少脱气加热器中胺的损失。

4.4.6. 甲醛清除剂

因为烷醇胺和甲醛在室温就能快速形成噁唑烷，故在脲醛树脂、酚醛树脂等固化时放出的甲醛气味和刺激性可用此法来清除。AEPD和Tris-A特别适用于此目的，因为由它所形成的噁唑烷挥发性很小，且1mol胺可耗掉2mol甲醛。

4.4.7. 有机合成

从烷醇胺可以合成噁唑烷，它有许多不同的应用。当用于树脂配方时，AMP、AEPD和Tris-A可将此噁唑烷结构结合进聚合物结构中。由于AEPD和Tris-A是多元醇，可用来进行聚酯树脂改性。噁唑烷醇酸树脂膜的性能可以提高，特别是其耐盐-喷涂性和光泽大大改善。

另一些噁唑烷可用作表面活性剂和缓蚀剂。合成的噁唑烷蜡能促进涂料的润滑性和耐擦伤性。

由烷醇胺和醛反应形成的噁唑烷都是蛋白质、酚醛树脂等有效的固化剂。它们的IMC公司商标为Zoldine。

Tris-A还有一些特殊用途，例如，它的纯品是酸度计可靠的初始标准，其试剂级用作缓冲溶液。纯品Tris-A相对来说是无毒的，药品级可作医疗用途。

5. 烷醇胺的质量规范（标准）

5.1. 乙醇胺的质量标准

所有乙醇胺工业品的纯度要求>99%，水、另两种乙醇胺和三乙醇胺乙二醇醚的含量很少，其他杂质含量都为mg/kg级。纯度的测定用气相色谱法，残留水分含量是用卡尔-费休法测定。经过预处理后，*N*-亚硝胺含量也可利用热分析器以气相色谱测定。工业品的质量规范见表9。

表9 工业乙醇胺的规格

化合物	纯度%（重量）≥	密度[①] g/cm³	沸程[①]（5～95mL）℃	颜色[②] APHA
MEA	99(25℃)	1.01(25℃)	170～172	≤10
DEA	98	1.09(30℃)		≤20
TEA	98	1.12～1.13		
纯TEA	99	1.12～1.13(25℃)		≤30

① DIN 51757。

② DIN 53409。

5.2. *N*-烷基化的乙醇胺的质量标准

N-烷基化的乙醇胺工业品质量标准见表10。

表10 工业品*N*-烷基化的乙醇胺的规格

化合物	沸程[①]（5～95mL），℃	纯度[③] %≥	水含量[④] %	颜色[⑤] APHA
二甲基乙醇胺	133.5～135.5	99.0	0.5	15
二乙基乙醇胺	161.5～163	99.0	0.5	15
甲基二乙醇胺	115.5～118	98.0	0.5	50
甲基乙醇胺	158.5～160.0	99.0	0.5	10
4-(2-羟乙基)吗啉	223～225	99.0	0.2	40
1-(2-羟乙基)哌嗪	121～123[②]	98.5～99.0	0.2	40
1-(2-羟乙基)哌啶	92～96[②]	99.0	0.1	2
羟基乙基苯胺	282～287	99.0	0.3	100～150
乙基乙醇胺		99.6	0.1	5
二丁基乙醇胺	226～228	99.6	0.1	10
二异丙基乙醇胺	190～192	99.6	0.2	5
丁基乙醇胺	196～198	99.1	0.1	5

① DIN 51751。

② DIN 53406。

③ 气相色谱法测定。

④ 卡尔-费休法测定。

⑤ DIN 53409。

5.3. 异丙醇胺的质量规范

因异丙醇胺在世界范围内生产、销售和使用，故它的工业品与交货的质量标准仅稍有差异。

产品纯度通常是用气相色谱法测定。视分析条件而定，异构体的和对映异构体的形式展示出不同的峰值，它能用试验分析法进行鉴别。与三氟乙酸酐反应所得的衍生物可以比较容易地进行分析，分析时间可以减少。

典型的质量规格列于表11。

5.4. *N*-烷基化的异丙醇胺的质量规范

N-烷基化的异丙醇胺工业品质量指标见表12。

5.5. 硝基醇制取的烷醇胺质量指标

由硝基醇制取的烷醇胺部分品种的工业品质量指标见表13。

6. 贮存和运输

通常可用低碳钢来贮存和运输烷醇胺，但长期接触时可能会引起产品的污染和变色。最好是采用不锈钢（或铝）的容器，并在干氮的保护下，要排除空气（O_2，CO_2）和水分。要避免与铜或其合金接触。低凝固点的烷

表 11　工业品异丙醇胺的最低质量要求（1985 年）

质量指标	方　法	MIPA	DIPA	DIPA（含 10%水）	TIPA	TIPA（含 15%水）
水含量，%（重量）	DIN 51777	0.5	0.5	10±1	0.5	15±1
纯度①，%（重量）　≥	GC	98	98	88	97	83
低沸物①（没有水），%（重量）　≤	GC	0.3	0.3	0.3	1.5	1.5
高沸物①，%（重量）　≤	GC	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0
颜色 APHA　≤	DIN 53409	20	100	100	100	100
酸耗量（1mol/L HCl），mL/g		13.15～13.45	7.35～7.65	6.60～6.90	5.10～5.40	4.30～4.60
冰点，℃	BS 523：1964	约 2	约 39	约－10	约 58	＜－10

① 以气相色谱峰下的面积来测量。

表 12　工业品 *N*-烷基化的异丙醇胺的质量要求

化　合　物	纯度，%	密度（20℃）① g/cm³	沸　程② （5～95mL），℃	颜色③ APHA
单甲基异丙醇胺	98	0.906	146～152	≤50
甲基二异丙醇胺	98	0.954	226～230	≤50
二甲基异丙醇胺	≥99	0.849～0.852	125～127	≤50
氨基乙基异丙醇胺	≥98	0.9868	232.5～235.5	≤20
N,*N*,*N*′,*N*′-四（2-羟丙基）乙二胺	≥99	1.009～1.013		20
3-二甲氨基-1-丙醇	99	0.882～0.885	162～163	

① DIN 51757。

② DIN 51751，DIN 53406。

③ DIN 53409。

表 13　四种烷醇胺的质量指标

产　品	颜　色 ≤	水分，% （重量）≤	馏程，℃	熔点，℃ ≥	胺检定①，%	不挥发分 %≤
AMP	20，APHA	0.8	156～177			0.005
AMP-95	20，APHA	5.8				0.005
AEPD	2，Gardner	3.8				
Tris-A 结晶体	40，APHA②	0.5		160		
Tris-A 40%水溶液	5，Gardner				40±2	
DMAMP	100，APHA	2.0			≥95	
DMAMP-80	100，APHA	20±2			80±2	

① 用滴定法由胺的分子式重量计算出来。

② 20%水溶液的颜色。

醇胺（15% H_2O）不应存放在铝容器中以免产生腐蚀和可能形成氢气。含有适量水的胺如果颜色要求高时应贮存在不锈钢容器中。

贮存温度应不超过 40～50℃。过高温度会使产品颜色变深。对于大多数的烷醇胺，其槽罐、管线和泵必须进行加热和保温。

根据产品的质量要求和敏感度，可用钢、不锈钢或聚乙烯容器进行运输。容器须有气密的封盖以防止吸收水分和 CO_2。烷醇胺能腐蚀锌和其他有色金属。一般要用离心泵来输送烷醇胺，因为它对产品粘度最适合。建议要用石棉填密垫或带 Teflon（含氟）树脂的机械密封。关于其安全方面数据，参见前面的物理性质部分。

7.　环境保护

烷醇胺生产过程中产生的氨气或含胺的废气，应燃烧掉或用酸洗涤进行净化处理。

来自装置清洗和酸涤气过程的废水应在污水处理装置中进行处理。当将此废水送入生物处理池中时，烷醇胺易被适用细菌所降解。

溅洒出来的产品应用吸附性材料，如脲醛树脂泡沫体或泥煤土进行移除，再将此材料加以焚烧。

8.　毒　性

乙醇胺的明显的毒性效应是刺激皮肤和粘膜，该效

应按从伯到叔烷醇胺的次序降低，且烷醇胺的盐的毒性效应也比较弱。

MEA 的老鼠经口 LD_{50}为 1500mg/kg，兔经皮 LD_{50}为 1000mg/kg。老鼠吸入 20℃饱和蒸气 8h 后，仍然存活而无任何的症状。兔子皮肤接触 1～5min 导致烧蚀。

DEA 的老鼠经口 LD_{50}约为 1600mg/kg，兔经皮 LD_{50}据报告为 12200mg/kg。兔子皮肤短期接触 15min 不受刺激，长期接触引起皮肤出现红疹及浮肿。接触 DEA 严重刺激眼睛。

TEA 的老鼠经口 LD_{50}约为 7.2g/kg。兔子皮肤接触 4h 不受刺激，接触 20h 则有刺激。该物质不刺激眼睛。老鼠吸入 20℃的饱和蒸气 8h 仍然存活而无任何症状。

二乙基乙醇胺对老鼠的经口 LD_{50}约为 1330mg/kg，对兔的经皮 LD_{50}报告为 1260mg/kg。兔子接触 1h 能引起烧伤，对眼睛也有同样效应。老鼠露置于 20℃的饱和蒸气中超过 1h 就致死。

二丁基乙醇胺对鼠的经口 LD_{50}约为 600mg/kg，对兔的经皮 LD_{50}为 1680mg/kg。兔子皮肤接触 5min 不受刺激，长期接触可引起刺激。严重刺激眼睛。老鼠吸入 20℃饱和蒸气 8h 仍存活而无任何症状。

丙醇胺类像乙醇胺一样能刺激皮肤并引起烧伤，对皮肤的刺激随着所含羟基数目的增加而减少。虽然对丙醇胺的皮肤毒性研究很少，但推测它们可能通过皮肤被吸收。因为这些化合物在室温时蒸气压低，故吸入危险性小。

对老鼠的经口 LD_{50}（g/kg）如下：MIPA 4.26（2.7），DIPA 6.72（6），TIPA 6.5（4），单甲基异丙醇胺 1，环己基异丙醇胺 0.8，二甲基异丙醇胺 1.36（1.89），丁基异丙醇胺 3.5mL/kg，环己基二异丙醇胺 6.4。

对兔的经皮 LD_{50}：MIPA 1.64mL/kg，TIPA＞10g/kg，3-氨基-1-丙醇 1.25g/kg，3-（2-乙基己氧基）丙胺 0.36g/kg。

基本参考文献

1. 唐鸿鑫编著，《合成洗涤剂生产工艺》，中国财政经济出版社，北京，1962年。
2. 俞福良主审，《日用化工原料手册》，218页，中国轻工业出版社，北京，1991年。
3. DE 3609317 (1987).
4. JP 61—286253 (1986).
5. EP 311166 (1989).
6. EP 382051 (1990).
7. SU 1615182 (1990).
8. JP 63—297350 (1988).
9. SU 1432054 (1988).
10. JP 59—228074 (1984).
11. JP 60—158242 (1985).
12. DE 3122106 (1983).
13. JP 58—32672 (1983).

wanjifen

烷基酚 Alkylphenols

吕俊民 大连理工大学

1. 概述 …… 645
2. 性质 …… 646
2.1. 物理性质 …… 646
2.2. 化学性质 …… 646
2.2.1. 酸性 …… 646
2.2.2. 成醚 …… 647
2.2.3. 酯化 …… 647
2.2.4. 苯环的桥连 …… 647
2.2.5. 氧化 …… 648
2.2.6. 与丙烯酸酯反应 …… 648
3. 一般制法 …… 649
3.1. 烷基化剂 …… 649
3.1.1. 烯烃及其低聚物 …… 649
3.1.2. 卤烃 …… 650
3.1.3. 醇和醚 …… 650
3.2. 催化剂 …… 650
3.2.1. 质子酸 …… 650
3.2.2. 路易斯酸 …… 651
3.2.3. 多元醇无机酸酯 …… 651
3.2.4. 强酸性离子交换树脂 …… 651
3.2.5. 金属氧化物 …… 651
3.2.6. 苯酚铝 …… 651
4. 分析方法 …… 652
5. 经济概况 …… 652
6. 各论 …… 652
6.1. 异丙基酚 …… 652
6.2. 对叔丁基酚 …… 653
6.3. 2,4-二叔丁基酚 …… 653
6.4. 2,6-二叔丁基酚 …… 653
6.5. 3-甲基-6-叔丁基酚 …… 654
6.6. 4-甲基-2-叔丁基酚 …… 654
6.7. 4-甲基-2,6-二叔丁基酚 …… 655
6.8. 辛基酚 …… 655
6.9. 壬基酚 …… 656
6.10. 十二烷基酚 …… 657
6.11. 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷 …… 658
参考文献 …… 658
基本参考文献 …… 660

1. 概 述

烷基酚包括苯酚环上一个或多个氢原子被烷基取代而成的化合物。

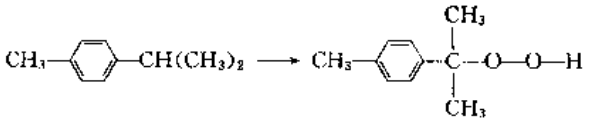
烷基酚是精细化工的重要原料。它们广泛用作表面活性剂、抗氧化剂、树脂稳定剂、润滑油添加剂等。有些烷基酚又是生产医药、农药、香料等的中间体。

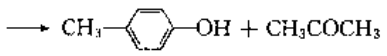
用烷基酚生产的最大量的产品是烷基酚和环氧乙烷的加成物，这是一类典型的非离子型表面活性剂，具有耐酸碱、抗氧化等稳定的化学性质，因此广泛用作金属清洗剂等工业洗涤剂配方中的主要成分，如车辆清洗剂、油轮清洗剂、农业机械用特种清洗剂、银器和铝器清洗剂、纺织用清洗剂等。

以烷基酚为原料生产塑料抗氧剂和橡胶防老剂是烷基酚的重要用途之一。这类产品中的主要类型是在羟基的邻位有多个支链烷基的受阻酚和烷基酚的亚磷酸酯，其中许多是现在广泛应用的无毒或低毒的抗氧剂，可用于食品和油脂的包装材料中。

烷基酚与甲醛缩合制成油溶性树脂是它们另一重要用途。由二甲酚制备的聚苯醚是一种高级工程塑料。

甲酚、二甲酚等烷基酚传统上是从煤焦油中提取的。但近年来这种小烷基的烷基酚也愈来愈多地由合成方法生产。例如，对甲酚和间甲酚由对异丙基甲苯和间异丙基甲苯经自动氧化和裂解与丙酮一同生成。





中国燕山石化公司已建成大规模的生产装置，采用这方法生产对甲酚和间甲酚。

烷基较大的烷基酚一般均由苯酚、甲酚等的烷基化反应合成。

2. 性 质

2.1. 物理性质

烷基酚的物理性质随环上取代烷基的不同而改变，部分烷基酚的物理性质见表1。随着烷基数目和体积的增加，它们的相对密度和在水中的溶解度减小，而在烃类溶剂中的溶解度增大。烷基取代的最显著影响是烷基酚在氢氧化钠水溶液中的溶解度。对位取代的烷基酚溶于冷的稀碱溶液中，但溶解度随烷基体积的增大而大幅度降低。羟基邻位有一个大烷基的烷基酚在各种浓度的碱溶液中均不溶解，只能溶于所谓Claisen溶液(350g氢氧化钾溶于250mL水，再用甲醇稀释至1L)。在羟基的两个邻位均有大的烷基而且对位也有取代基的烷基酚（常称为“受阻酚”[2]）不溶于Claisen溶液。

烷基酚的沸点随烷基增大而升高，而同样的烷基因所在位置的不同对沸点有不同的影响。一般说来，同样的烷基处于羟基邻位时，化合物的沸点要比对位取代的低[3]。

烷基酚对皮肤有刺激和腐蚀作用，取用时应小心。

2.2. 化学性质

烷基酚的化学性质与苯酚相似，主要是羟基和苯环两个部位的化学反应。羟基的反应有成盐、成醚、成酯等。苯环因羟基的影响而变得活泼，容易发生羟基邻对位上的亲电取代反应，如卤代、硝化、磺化、烷基化等。环上大烷基的存在也使酚的这些典型性质发生一些改变。

下面着重介绍有实际工业意义的一些反应。

2.2.1. 酸 性

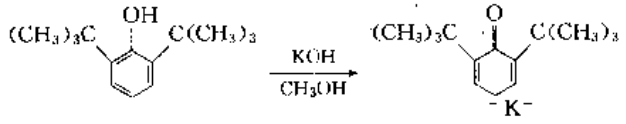
酚类的酸性表现为与氢氧化钠等强碱生成可溶性的盐(酚钠)。环上有烷基时酚的酸性较苯酚弱。烷基愈大影响愈显著。例如，辛基酚[对(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]在冷的稀碱溶液中难溶，但与浓度大于10%的热氢氧化钠溶液作用，生成不溶的钠盐。如果羟基的邻位有一个大体积的烷基如叔丁基，这样的烷基酚甚至在热的浓碱溶液中也不溶，但可溶于Claisen溶液。“受阻酚”不溶于Claisen溶液(见2.1.)，只有与固体氢氧化钠作用并用恒沸脱水的方法除去生成的水，才能形成酚盐[4]。

表1 某些烷基酚的物理性质[1]

名 称	CAS登录号	分子量	密度①,g/cm³	熔 点 ℃	沸 点② ℃	折射率 n_D③
邻甲酚	[95-48-7]	108.15	1.02734^{20}	30.9	191.0;74.9[10]	1.5361^{20}
间甲酚	[108-39-4]	108.15	1.0336^{20}	11.5	202.2;86[10]	1.5438^{20}
对甲酚	[106-44-5]	108.15	1.0178^{20}	34.8	201.9;85.7[10]	1.5312^{20}
邻异丙基酚	[88-69-7]	136.20	1.012^{20}	15～16	213～214	1.5315^{23}
间异丙基酚	[618-45-1]	136.20		26	228	1.5261^{29}
对异丙基酚	[99-89-8]	136.20	0.990^{20}	62～63	228～30[745]	1.5228^{23}
邻叔丁基酚	[88-18-6]	150.22	0.9783^{20}		221;99[10]	1.5160^{23}
对叔丁基酚	[98-54-4]	150.22	0.908^{80}	101	239.5;114[10]	1.4787^{114}
对辛基酚④	[140-66-9]					
壬基酚⑤	[25154-52-3]					
十二烷基酚⑤	[27193-86-8]					
2,4-二叔丁基酚	[96-76-4]	206.33		56.5	263.5;146[20]	1.5080^{20}
2,6-二叔丁基酚	[128-39-2]	206.33		39	133[20]	1.5001^{25}
2,4,6-三叔丁基酚	[732-26-3]	262.44	0.864^{27}	131	278;130[15]	
4-甲基-2-叔丁基酚	[2409-55-4]	164.25	0.9247^{75}	55	237;111[10]	1.4969^{75}
3-甲基-6-叔丁基酚	[88-60-8]	164.25	0.922^{80}	23.4	244;127[11]	1.5250^{20}
4-甲基-2,6-二叔丁基酚	[128-37-0]	220.36	0.8937^{75}	71	265;136[10]	1.4859^{75}
2,4-二甲基-6-叔丁基酚	[1879-09-0]	178.28	0.917^{80}	22.3	249;115[10]	1.5183^{20}

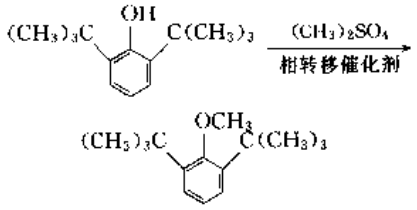
① 密度数据右上角的数字表示温度，℃。
② 沸点数据右上角的数字表示压力，mmHg；未标明压力的数据指常压(760mmHg)下的沸点。
③ 折射率数据右上角的数字表示温度，℃。
④ 即对(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚。
⑤ 为带支链烷基的烷基酚混合物。

在 2，6-二叔丁基酚的分子中，羟基对位是空着的，它溶于 Claisen 溶液可能是形成醌酮型的互变异构。



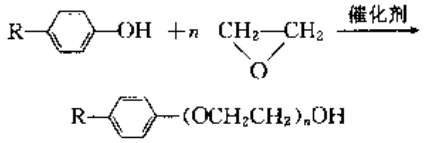
2.2.2. 成　醚

只要不是"受阻酚"，烷基酚的酚羟基容易与卤烷、硫酸酯等烷基化剂在碱存在下作用生成酚醚。应用相转移催化技术，还可将 2，6-二叔丁基酚转变成产率很高的酚甲醚[5]。



烷基酚与伯碳烯烃或仲碳烯烃在酸催化剂存在下也可生成酚醚，所以用这些烯烃与酚进行烷基化反应时，酚醚可作为副产物生成。叔碳烯烃更易进入苯环，只有在十分缓和的条件下才能生成酚醚。例如，在 10℃，以乙醚为溶剂，在稀硫酸催化下，异丁烯与苯酚的主要反应产物为苯基叔丁基醚[6]。

烷基酚最重要的醚化反应是与环氧乙烷作用生成聚氧乙基醚。

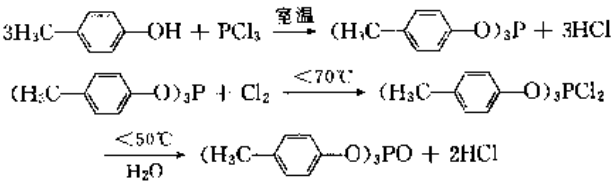


产物实际上是不同链长的分子的混合物，上式中 n 表示氧乙基链节数的平均值。当 R 是一个大烷基如辛基、壬基或十二烷基时，烷基苯基是疏水基团，而聚氧乙基链则是亲水基团，因此烷基酚聚氧乙基醚是十分活泼的表面活性剂。它们是非离子型的，不能与金属离子生成盐，所以在硬水中同在软水中一样有效。这类物质的溶解度特性与烷基的大小和缩合的环氧乙烷数目(n)都有关系。当烷基在对位时，n 大于烷基碳原子数的产物通常可溶于水，它们广泛用来做清洗剂、湿润剂和配制农用杀虫剂和除草剂用的芳烃溶剂的乳化剂。

制备烷基酚聚氧乙基醚通常以氢氧化钠或氢氧化钾为催化剂，但产品的色泽差，分子量分布宽。大连理工大学开发了一种新型复合 LD 系列催化剂，使产品的色泽改善，分子量分布窄，提高了产品质量[7]。

2.2.3. 酯　化

烷基酚的酯化反应中具有实际意义的是与磷的氯化物生成亚磷酸酯。只要不是受阻酚，反应很易进行，在常温下一般就能定量完成反应。亚磷酸酯进一步反应可得磷酸酯[8,9]。

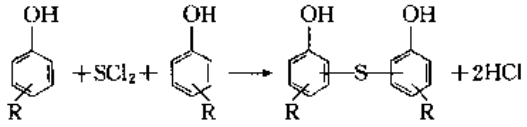


烷基酚亚磷酸酯是橡胶和塑料的抗氧剂，通常作为辅助抗氧剂与主抗氧剂并用，有良好的协同效应。烷基酚磷酸酯是发展较早的一类高分子材料增塑剂，并且具有阻燃性和耐菌性等特点。

2.2.4. 苯环的桥连

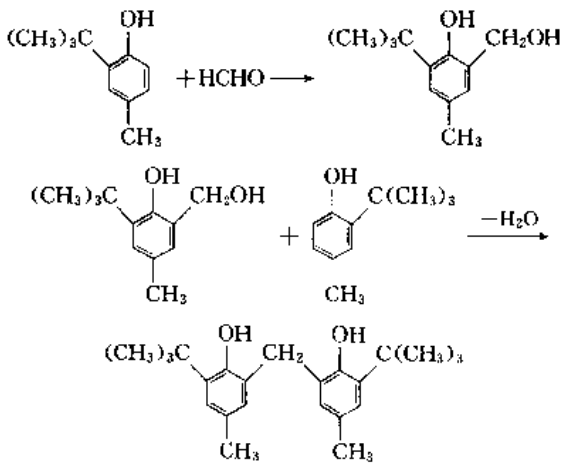
与苯酚的情况相同，羟基使苯环的邻对位变得活泼。烷基酚苯环上如有空着的羟基邻位和对位，一氯化硫、二氯化硫、甲醛等亲电试剂容易在这些位置发生反应，使两个烷基酚分子在空着的邻对位发生桥连。

(1) 硫化　在羟基邻对位有空位的烷基酚容易与 SCl_2、S_2Cl_2 作用，在控制的条件下分别生成双酚硫化物或二硫化物，硫桥连接苯环上空着的邻对位。

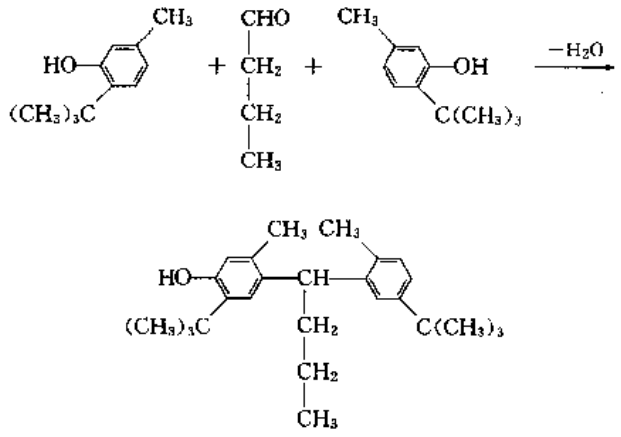


许多双酚硫化物是常用的抗氧剂。

(2) 与醛反应　小分子的醛很易与烷基酚在空着的羟基邻位或对位发生缩合反应，反应在酸性或碱性条件下都能进行。首先生成羟甲基衍生物。但羟甲基衍生物不稳定，接着发生进一步的缩合反应，视烷基酚的结构和反应条件，形成双分子或多分子的缩合产物。例如：

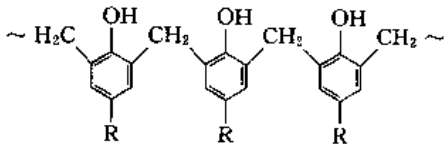


抗氧剂 2246



抗氧剂 Irganox 414

苯环上有两个空着的羟基邻对位的烷基酚，与甲醛作用可形成线性的高分子缩聚物。



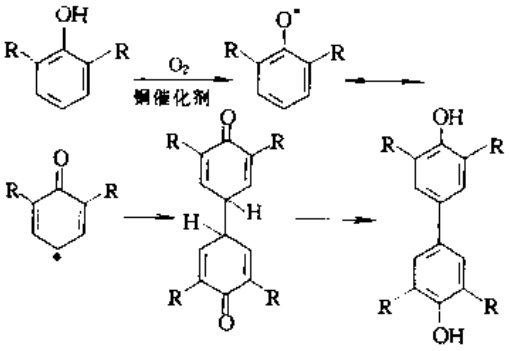
如果在缩聚时再添加一定比例的苯酚或间甲酚，则可形成具有一定程度交联结构的缩聚物。这些产品广泛用于制造电器用绝缘压层板。

在羟基对位有较大的烷基（叔丁基、叔戊基、1，1，3，3-四甲基丁基）的烷基酚与甲醛形成的线性缩聚物是油溶性的，广泛用于制造涂料（与干性油一起配合使用）。

2.2.5. 氧 化

在羟基邻位或对位有空位的烷基酚在催化氧化的条件下能发生苯环的偶联（苯环直接相连），形成具有两个或多个苯环的大分子化合物[10,11]，见式（1）、式（2）。

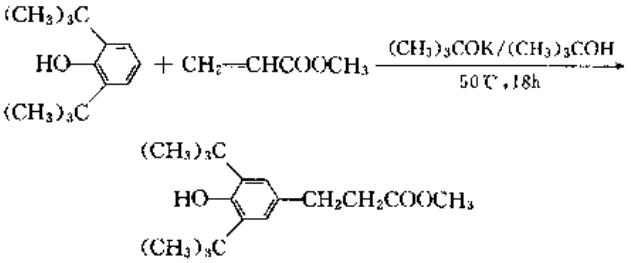
这些氧化偶联的产物仍保留了受阻酚的特征结构，分子量大，低挥发，耐高温，是高分子材料和石油产品的优良抗氧剂。



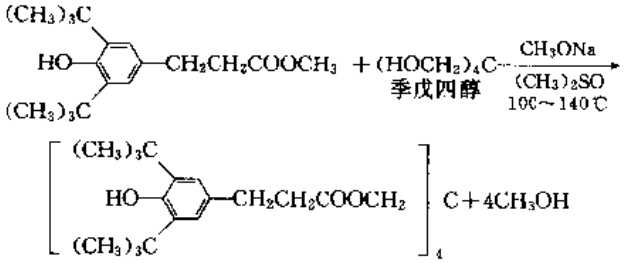
(1)

2.2.6. 与丙烯酸酯反应

2，6-二叔丁基酚在温和的碱性条件下与丙烯酸甲酯生成 β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯[12]。

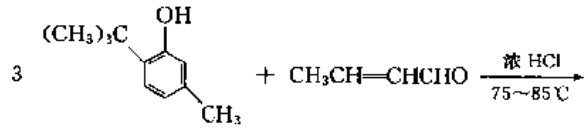


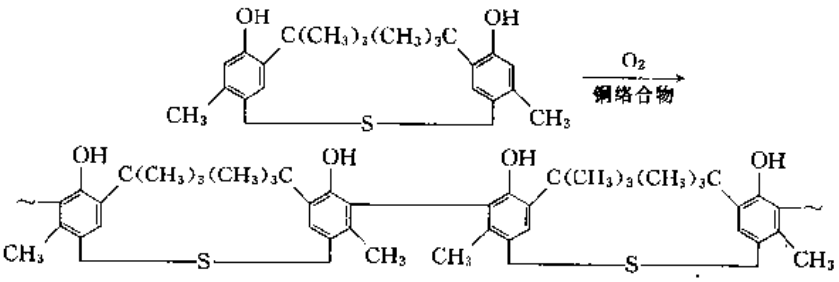
β-(3，5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯（熔点 66～66.5℃）是一个有用的中间体，用它为原料经酯交换反应可制成许多性能优良的大分子量抗氧剂。例如[13a,13b]：



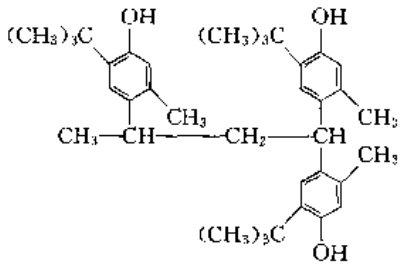
抗氧剂 1010

羟基邻对位有空位的烷基酚与丙烯酸酯的反应实质上是酚与烯烃的烷基化反应（丙烯酸酯碳链上 α，β 位的双键活泼）。3-甲基-6-叔丁基酚与 2-丁烯醛的反应包含了活泼双键和醛基对苯环的双重反应[14a,14b]。





(2)



抗氧剂 CA

通过这些反应，可以从烷基酚合成多种不同结构的受阻酚类型的抗氧剂，有重要的实用价值。

3. 一般制法

具有大烷基的烷基酚一般均由苯酚、甲酚等用烷基化反应合成，通过烷基化反应在苯环上引入所需要的烷基。

苯酚进行烷基化时烷基主要进入到羟基的邻位或对位。催化剂和反应温度对产物的结构和组成有很大的影响。例如，制对叔丁基酚可由苯酚和异丁烯用投料量的5%的浓硫酸催化在70℃反应；如果将硫酸浓度降低到0.1%并在较低的反应温度（40～55℃）反应，则邻叔丁基酚成为主要产物[15]。

用甲酚或二甲酚进行烷基化时，烷基进入的位置受限于环上原有的甲基。例如，用异丁烯为烷基化剂时，叔丁基不能进入处于间位的甲基和羟基或两个甲基的中间的位置。所以间甲酚与异丁烯作用时，叔丁基不能进入到2-位，产物主要是3-甲基-6-叔丁基酚。而3,5-二甲基苯酚的环上不能再引入叔丁基。更大的烷基，如由二聚异丁烯提供的1,1,3,3-四甲基丁基，甚至不能进到一个甲基的邻位，这样，在2,5-二甲基苯酚的环上不能再引入1,1,3,3-四甲基丁基。

烷基化反应是一个可逆反应。一般说来，在羟基邻对位的烷基化产物在热力学上并不是最稳定的，在一定的条件下羟基邻对位的烷基，特别是较大的烷基如叔丁基、叔戊基，容易脱落或转位成间位烷基化产物。间位的烷基化产物难以生成，但较稳定，生成后烷基不再容易脱落。利用这些性质，有时可以制备一些间位烷基酚。例如，用酸化活性白土为催化剂，苯酚和异丁烯在190℃高温下经15h长时间反应，产物中间叔丁基酚占74%，对叔丁基酚占26%。将邻或对叔丁基酚在同样催化剂存在下与苯酚一同在140～160℃加热24h，其中有77%异构化成间叔丁基酚[16]。

3-甲基-5-异丙基苯酚是氨基甲酸酯类杀虫剂猛杀威（promecarb）的中间体。由于异丙基处在羟基的间位，它的合成方法也是在间甲酚烷基化以后用酸化活性白土在250℃高温下异构化而成，或者用一种分子筛在225℃作为催化剂[17]。但是异构化生成的3-甲基-5-异丙基苯酚与未异构化的烷基化产物（3-甲基-4-异丙基苯酚、3-甲基-6-异丙基苯酚）由于沸点接近难于用分馏方法分开。有一种精制方法是将上述异丙基间甲酚的混合物在硫酸或对甲苯磺酸催化下与异丁烯作用。目的产物3-甲基-5-异丙基苯酚不反应，而其他的异丙基间甲酚均引入叔丁基变成高沸点或不溶于碱的衍生物，可用碱萃取和蒸馏法获得纯度为99%以上的目的产物[18]。

烷基酚分子中较大的仲烷基和叔烷基容易在高温和催化剂存在下脱去。常常可以利用脱烷基的方法来回收酚（见6.4.）。

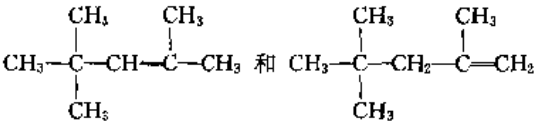
3.1. 烷基化剂

在烷基化反应中提供烷基的反应物称为烷基化剂。烷基化反应是苯环上的亲电取代反应。烷基化剂在催化剂作用下形成亲电的烷基正离子。

3.1.1. 烯烃及其低聚物

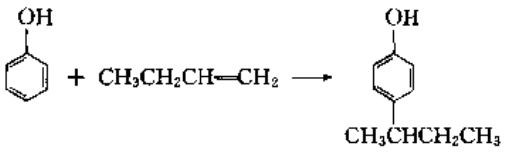
烯烃是工业上制烷基酚最常用的烷基化剂，其中重要的有丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、异戊烯、苯乙烯、二聚异丁烯、壬烯和十二碳烯。丙烯、丁烯、异丁烯和异戊烯是炼油厂液化气的主要成分，约占液化气总量的60%左右。

高碳烯烃可由石蜡裂化得到。现在更多用的是由低碳烯烃（乙烯、丙烯、异丁烯）齐聚得到。如生产辛基酚用的C_8烯烃是异丁烯的二聚体二聚异丁烯。

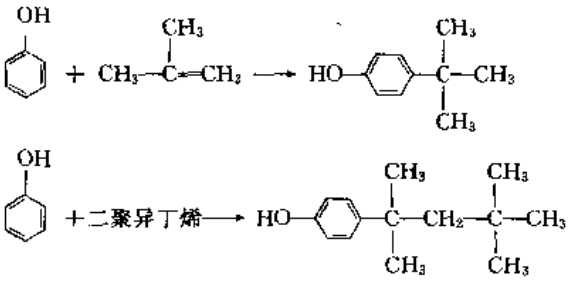


生产壬基酚用的壬烯是由丙烯三聚得到的带支链的C_9烯烃的混合物。十二碳烯则是丙烯的四聚体，也是多种异构体的混合物。

烯烃在酸催化剂作用下形成仲碳或叔碳正离子。由直链烯烃引入的烷基为仲烷基，如：



如果烯烃双键的一端有两个烷基，如异丁烯和二聚异丁烯，则引入的是叔烷基。



对(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚

以烯烃为烷基化剂，反应的结果是酚与烯烃的加成反应，不生成第二产物（如卤化氢、水等），催化剂用量少，反应温度不高，这些都是适合工业生产的有利条件。使用高碳烯烃时，反应在常压下进行。使用丙烯、丁烯等低沸点烯烃时，可在接近常压下进行气液反应，也可在压力下使烯烃成为液态与酚反应。

3.1.2. 卤 烃

卤烃是很活泼的烷基化剂，与酚类反应时，只需用很少量的催化剂。但在工业生产中，与使用烯烃相比，使用卤烃作烷基化剂有以下缺点：(1) 卤烃的价格较高，而且分子量大，因而原料的消耗定额高，原料成本高。(2) 反应时放出等摩尔的卤化氢，需要专门的吸收装置，而且对设备的腐蚀性大。因此在实际工业生产中，用卤烃作为烷基化剂主要局限于苄基氯类型的卤烃如 $ArCH_2Cl$，因为与它相对应的烯烃不存在。

3.1.3. 醇和醚

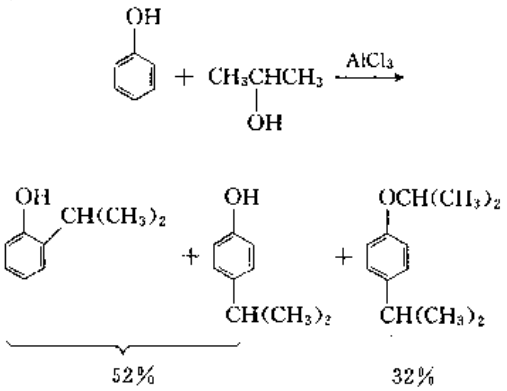
用醇作为烷基化剂时，催化剂的用量相当于化学计量，因为催化剂先要与醇作用或形成络合物[19]。

$$C_2H_5OH + AlCl_3 \longrightarrow C_2H_5OH \cdot AlCl_3$$

$$C_2H_5OH \cdot AlCl_3 \longrightarrow C_2H_5OAlCl_2 + HCl$$

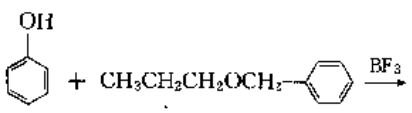
$$C_2H_5OAlCl_2 \xrightarrow{\text{加热}} C_2H_5Cl + AlOCl$$

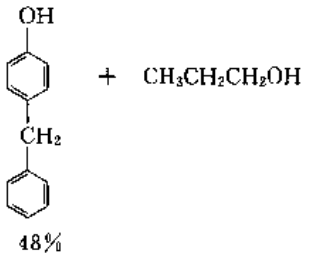
使用醇进行烷基化时，也较易发生酚羟基的醚化反应。例如[20]：



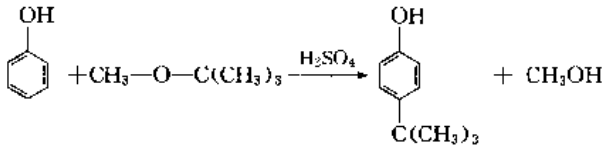
因此在实际工业生产中，只有当与醇相对应的烯烃不存在（如甲醇）或该醇更易获得和便于使用（如环己醇）时，才使用醇代替烯烃作为烷基化剂。

醚作为烷基化剂很少使用。如[21]：





又如，甲基叔丁基醚在硫酸催化下与苯酚作用，在苯环上引入1～3个叔丁基[22]。



以氟化氢为溶剂时，可避免醇与酚生成酚醚的副反应[23]。

醚的价格一般较贵，只有在特殊情况下才使用。例如甲基叔丁基醚是石油炼厂分离 C_4 烯烃的副产物，通常将它裂解重新放出异丁烯供烷基化反应用。直接用醚作烷基化剂可减少裂化制异丁烯的步骤。

3.2. 催化剂

可用于酚类烷基化反应的催化剂种类很多，反应通常在质子酸或路易斯酸催化下进行。因为酚类的苯环有足够的活泼性，通常不需要用太强或太浓的酸做催化剂。

3.2.1. 质子酸

常用的质子酸有磷酸、硫酸、氢氟酸、磺酸等，近年来在工业生产中也应用杂多酸(HPA)为烷基化反应催化剂，见6.6.。

磷酸通常以1%～2%的量负载在硅藻土上用于催化烯烃与苯酚的烷基化反应，反应温度80～100℃。由于酸性不强，设备的腐蚀问题比较容易解决。催化剂是固相的，反应完成后可先滤去催化剂再进行后处理，这样在工艺上是很有利的。

硫酸用于醇与酚的烷基化反应时，既作为催化剂，也作为溶剂。硫酸的用量通常大大超过醇和酚的摩尔数。

无水氟化氢[24,25]或 $HF\text{-}CO_2$ 络合物[26]均可用来做烷基化反应的催化剂。反应温度低，转化率高，但氟化氢对金属材料的腐蚀很严重，特别是有水存在时，故应尽量做到高浓度(87%～92%)和低水含量(<1.5%)，并要注意在检修设备时不破坏金属材料表面形成的一层具有保护作用的氟化物膜[27]。

磺酸对烷基化反应的催化效果非常好。例如单水合对甲苯磺酸催化丙烯三聚体与苯酚的反应，可得92%的壬基酚[28,29]。磺酸可溶于反应混合物中，在精制产品之前要先将磺酸洗去。

3.2.2. 路易斯酸

很多路易斯酸可用作酚类烷基化反应的催化剂，如 $AlCl_3$，$FeCl_3$，$ZnCl_2$，BF_3 等等。以醇为烷基化剂时可用 $ZnCl_2$。$FeCl_3$ 多用于氯代烷为烷基化剂的场合。

$AlCl_3$ 和 BF_3 是生产上最多使用的路易斯酸。如果用 $AlCl_3$ 为催化剂，可将生成的烷基酚不经分离就直接转变为后续产物。例如，将苯酚-$AlCl_3$ 混合物与适当量的丙烯或异丁烯作用，得到一、二、三烷基取代的苯酚和未反应苯酚的混合物。此混合物在催化剂存在下直接与 $POCl_3$ 作用，生成苯酚和一、二、三烷基取代苯酚的混合磷酸酯，只要再经水洗即可得到无色的产品[30]。

三氟化硼在工业生产上对于烷基化反应也是有效的催化剂。如用二聚异丁烯制辛基酚，先将三氟化硼加到苯酚中，再迅速加入烯烃，反应温度不超过 70℃，催化剂浓度不大于 0.5%，在短时间即发生烷基化反应[31]。三氟化硼苯酚络合物在较高的温度(120～140℃)解离[32]。反应完毕后在反应混合物中加入庚烷作为驱赶剂，回流加热并用氮气吹扫，可将三氟化硼全部驱出，用苯酚吸收后重复使用[33]。

3.2.3. 多元醇无机酸酯

苯酚与烯烃在甘油硫酸酯或磷酸酯的催化下能得到高达 96.2%的烷基酚[34]。苯酚在甘油硫酸酯催化下在 70～120℃用高碳烯烃烷基化，得到邻、对位烷基酚的混合物，没有多烷基酚生成[35]。还有报道说使用这种催化剂时不生成酚醚[36]。

3.2.4. 强酸性离子交换树脂

德国专利报道了用强酸性离子交换树脂催化苯酚与 C_6～C_{12} 烯烃的烷基化反应，采用两段法，用交换容量不同的树脂和不同的反应温度(第一段 80～120℃，第二段 110～130℃)，可得纯度为 99%的壬基酚[37]。

前苏联文献报道了用 KY-2 型 H 型离子交换树脂催化苯酚与 C_9～C_{12} 烯烃的烷基化反应，用 1∶1 摩尔比的反应物，在 120℃反应 90min，产率可达 92%[38]。以 KY-23 型大孔隙阳离子交换树脂催化苯酚与丙烯三聚体或四聚体反应，对位与邻位烷基化产物之比为 95∶5，无酚醚产生[39]。

用离子交换树脂为催化剂，反应完成后过滤即可分离出催化剂并重新使用。这类催化剂即适用于间歇法生产，也适用于更为先进的连续法工艺流程。

3.2.5. 金属氧化物

在文献中介绍了一些金属氧化物用作制烷基酚的催化剂。例如，以 Al_2O_3-SiO_2 为催化剂，在 220℃反应 1h，苯酚用低聚物烷基化，产率 65%，生成的烷基酚中含对位取代物 65%～70%，邻位取代物 20%～25%[40]。再如，用苯酚和 C_{8-10} 烯烃混合物通过 Silical 催化剂固定床在 140℃反应，烷基酚收率为 94.6%，含 84%～88%对位取代物[41]。以 ZnO-Fe_2O_3 为催化剂，苯酚与醇在气相反应，得到邻位取代的烷基酚[42]。还有报道用正壬醇在活性白土的催化下制壬基酚[43]。五六十年代活性白土催化剂在国外工业中用得较多。中国现在也在逐渐采用以白土为催化剂由三聚丙烯和二聚异丁烯制壬基酚和辛基酚的工艺路线。

3.2.6. 苯酚铝

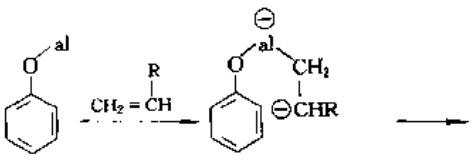
酚类与烯烃的烷基化反应可用金属(Zn，Al，Mg，Ca 等)的酚盐催化，其中在工业上最有实用价值的是苯酚铝。这类催化剂的特点是使烷基化反应主要发生在羟基的邻位，因而是制备 2-烷基取代和 2,6-二烷基取代产物的选择性催化剂。例如，用苯酚铝为催化剂，使苯酚与异丁烯在 105～115℃反应，得到的产物成分如下[44]。

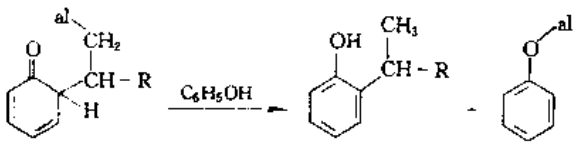
苯酚	5%	2,6-二叔丁基酚	36%
2-叔丁基酚	46%	2,4-二叔丁基酚	5%
4-叔丁基酚	1%	2,4,6-三叔丁基酚	6%

2-叔丁基酚的铝盐催化活性更大，用它作催化剂，在 10℃反应，由 2-叔丁基酚得到 2,6-二叔丁基酚产率超过 93%[45]。Bayer[46,47]和 Ethyl Corporation[48,49]两家公司的研究人员同时发明了这个方法。在使用这种催化剂之前，制备邻位烷基化产物所采用的方法都不具备生产价值。

制备苯酚铝催化剂的方法是将 1%～2%(重量)铝屑溶于无水苯酚中，或是将适当量的异丙醇铝或三乙基铝加到苯酚中。反应的温度和压力取决于烯烃。与乙烯的反应最难，需在 280～320℃和 20.3MPa 压力下进行。与异丁烯的反应只需 90～100℃和 2MPa 压力。根据烯烃与苯酚的摩尔比，可使主要产物为 2-烷基取代或 2,6-二烷基取代的烷基酚。使用过量的烯烃时，则可得到高产率的 2,4,6-三烷基酚。总结性的报告见参考文献[50]。

据报道，在这个反应中真正的催化剂形式是苯酚铝和苯酚的加成物 $H[Al(OC_6H_5)_4]$[44]。邻位烷基的高选择性可用苯酚铝与烯烃形成一个六元环的过渡状态来解释[44,51]。





$$al=\frac{1}{3}Al$$

苯酚铝作为一个成功的邻位烷基化催化剂，既由于它的高选择性，还由于它较温和的催化能力。后者使热力学较不稳定的邻位烷基化产物能积累起来。在较高的温度，脱烷基化和异构化变得显著。例如，用苯酚铝为催化剂，在300℃反应，或在150～190℃反应较长时间，得到的产物中主要含对位烷基化产物而很少邻位产物[44]。

4. 分析方法

烷基酚产品的一般物理性质指标如密度[52]、折射率[53]、粘度[54]、色度[55]、熔点（或凝固点）[56]、馏程[57]、闪点[58]均按通用的标准方法测定。其中一些指标的测定也可用于生产过程的中间控制。

羟值和游离苯酚是烷基酚产品的两个重要的定量分析项目。

羟值是1g烷基酚酯化时所需的酸换算成等当量的氢氧化钾量（mg）。按烷基酚分子式计算的羟值如下：

$$羟值=\frac{1000\times56.11}{烷基酚的分子量}$$

测定时以过量的乙酐作酰化剂与烷基酚样品作用，再用酸碱滴定法测定消耗于酯化的醋酸，计算成等当量氢氧化钾的重量[59]。

纯苯酚的羟值是596。烷基酚的羟值要低于此数。烷基愈大，烷基数愈多，羟值就愈低。对于一个含有杂质的烷基酚（含未反应的苯酚、多烷基化副产物等等），由测得的羟值可初步判断其纯度；未反应的苯酚的存在使羟值偏高，而含有多烷基化副产物则使羟值偏低，烃类杂质的存在也使羟值降低。但是如果羟基的邻位有大烷基存在，酚羟基的酯化十分困难，这样测出来的羟值往往与按分子式计算的数值不符。

烷基酚中游离苯酚含量的测定方法，是从样品中用热水萃取出苯酚，水层中的苯酚与过量的溴作用，再用碘量法测定消耗的溴量，计算成苯酚的量[60]。

比色法曾广泛地用来测定在羟基邻位或对位有空位的烷基酚，显色剂可用对氨基苯磺酸的重氮盐等。如果邻对位均被取代，则可借助于氧化法进行间接测定。因比色测定法是非特征性的，它已逐渐让位给光谱分析法。

紫外光谱法[61,62]和红外光谱法[63]对鉴定单个烷基酚十分有用，也可用以作定量分析。利用各个烷基酚的特征吸收峰可对混合物中各烷基酚组分作定量分析。

气相色谱法可用于各种烷基酚的产品分析和生产控制，具体的分析条件见综述性文献[64]。

在商品检验中日益重要的是对石油产品、食用油脂、饲料和高分子包装材料中的烷基酚特别是酚类抗氧剂的鉴别和含量测定。烷基酚在这些产品中的含量通常是mg/kg级的极低浓度，分析测定之前要将烷基酚分离出来。常用的分离技术是薄层色谱[65,66]、凝胶色谱[67]、液相色谱[68,69]，有时也可用气相色谱[70]。

5. 经济概况[71]

烷基酚是精细化工的重要有机原料。从全世界的生产来看，产量最高的是壬基酚，其次是十二烷基酚和辛基酚，以及对叔丁基酚和2，6-二叔丁基对甲酚。烷基酚的主要生产国家是美国、日本和西欧，美国是最大生产国。

美国1983年烷基酚的生产能力为232kt/a，其中壬基酚生产能力为160kt/a。1983年美国生产的壬基酚为67kt，十二烷基酚为27kt，辛基酚为11.4kt。美国1982年烷基酚的消费量约为104kt，主要用于表面活性剂（占70%）和抗氧剂（占13%）。

日本在1979～1985年烷基酚的生产量在32～40kt/a之间波动，其中壬基酚的生产能力为25kt/a。1987年日本生产壬基酚15.3kt，主要用于表面活性剂（约占70%）。

西欧壬基酚的生产能力1982年共76kt，其中意大利31kt，联邦德国23kt，英国15kt，瑞典6kt，法国1kt。联邦德国1978年对叔丁基酚的生产能力为18kt。

中国目前烷基酚的生产能力和产量与国外差距甚大。壬基酚的生产能力不足10kt/a。对辛基酚的生产能力约1kt/a，以仲辛基酚为主。对叔丁基酚的生产能力约3kt/a。北京燕山石化公司的甲酚装置投产后，2，6-二叔丁基对甲酚的生产能力可达12.3kt/a（世界1980年产量为44kt）。

6. 各 论

6.1. 异丙基酚

异丙基酚由丙烯与苯酚在酸性白土和对甲苯磺酸催化下生成，产率98.4%，产物中有邻、间、对三种异构体和少量二异丙基酚[72]。也可用聚合型固态酸性催化剂，如大孔树脂（Amberlyst）（干态）使苯酚与气态丙烯在125℃烷基化，苯酚转化率96%，无酚醚生成[73]。用异丙醇与苯酚在硅藻土催化下作用，苯酚转化率37.3%，对异丙基酚的选择性63.11%[74]。由对二异丙苯氧化制对苯二酚时，从副产物中经过分离和精制也可回收高纯度的对异丙基酚[75]。以邻位和对位异构体为主的异丙基酚混合物与三氟甲基磺酸CF_3SO_3H一同在185～190℃回流18h，间异丙基酚的含量大大增加[76,77]。

对异丙基酚是合成杀虫剂、抗氧剂和药物的中间体。

由异丙基酚可制单异丙基磷酸三苯酯 $(CH_3)_2CHC_6H_4OPO(C_6H_5O)_2$ 和磷酸三异丙苯酯 $[(CH_3)_2CHC_6H_4O]_3PO$，它们都是塑料和橡胶的优良阻燃增塑剂。在这些产品中，异丙基在邻、间、对三种位置的结构都存在。

6.2. 对叔丁基酚

对叔丁基酚是大量生产的一种烷基酚，世界年产数万吨，产量最大的是美国，其次是日本、德国和原苏联等。中国生产对叔丁基酚的历史近30年，全国年生产能力3000t左右，生产能力最大的厂家为600t/a[78]。

中国现在采用的比较先进的生产方法是树脂催化-精馏分离间歇法，工艺流程如图1所示。

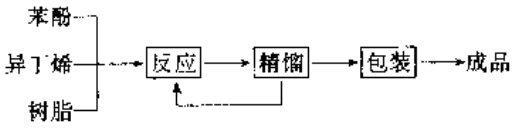


图1　树脂催化-精馏分离间歇法工艺流程

该工艺采用强酸性阳离子交换树脂作催化剂。将熔化的苯酚输送到反应塔底部，然后从塔底部通入异丁烯，在常压下升温至100℃进行烷基化反应，并控制适当的反应时间使出料中对叔丁基酚的含量大于60%。经转位后烷基酚几乎全部成为对叔丁基酚，再用真空泵抽至精馏塔进行减压精馏即得成品。该工艺的优点是设备不受酸腐蚀，产品不含水，纯度高，色泽好，无酚水和废气污染。但由于间歇操作过程繁琐，生产周期长，又因反应器内流化状态不良，烷基化深度不易控制，产物中多烷基酚含量高，影响精馏收率[78]。

美国、日本等国都已采用连续化生产方法，生产能力一般都在万吨级以上。该工艺以无水大孔径珠态的强酸性阳离子交换树脂如磺化的苯乙烯-二苯乙烯基树脂为催化剂。反应器分为烷基化区和异构化区，前者反应温度通过冷却维持在90～100℃，后者不经冷却，温度为120℃左右。苯酚和液态异丁烯（99%）按摩尔比1.4∶1在约810.6kPa（8atm）压力下进料。烷基化产物中对叔丁基酚含量为33.92%，经异构化后为75.30%，再减压蒸馏分出纯度大于98%的对叔丁基酚。未反应的苯酚进入反应器的烷基化区再循环，其他的叔丁基化产物进入异构化区再循环。对叔丁基酚的总产率可达95%[79]。

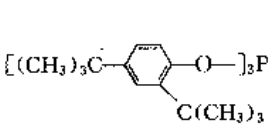
对叔丁基酚主要用于生产多种油溶性酚醛树脂（与甲醛缩合）。这种树脂色浅，对酸、碱、水和光的抵抗力都好，可用来制造耐久的表面涂料、绝缘清漆，用于印刷油墨和粘结剂配方中，和作为氯丁橡胶的增粘树脂。对叔丁基酚本身具有某些抗氧性质，可作为橡胶、肥皂、氯烃和硝化纤维的稳定剂。对叔丁基酚的水杨酸酯是一种价廉的紫外吸收剂，商品名紫外吸收剂TBS，性能尚好。对叔丁基酚的加氢产物4-叔丁基环己醇（顺式和反式的混合物）的醋酸酯可作为香料香茅草油的代用物，特别用作肥皂香料。4-叔丁基环己醇的氧化产物4-叔丁基环己酮具有强烈的樟脑气味，可用于肥皂和洗涤剂的调香。

对叔丁基酚相对地无毒和对皮肤无腐蚀，但已发现它会使很个别的易过敏的人皮肤脱色（职业性白癜疯），所以在操作时应穿戴防尘工作服、手套和防尘面罩。

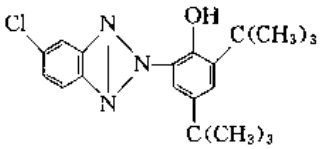
6.3. 2，4-二叔丁基酚

2，4-二叔丁基酚通常由苯酚与异丁烯在催化剂存在下作用生成。以苯酚铝为催化剂，在200～260℃的高压釜中反应，产率57%～63%[80]。或以苯酚铝为催化剂，先在较低温度烷基化生成以2，6-二叔丁基酚为主的烷基化产物，除去苯酚铝后再加活性白土催化，使产物异构化为2，4-二叔丁基酚，总收率可达69%[81]。以活性白土为催化剂，苯酚与异丁烯在85～90℃的高压釜中反应，产率81%[82]。

2，4-二叔丁基酚主要用于生产塑料加工用的优良辅助抗氧剂168［三(2，4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯］(1)和性能良好的紫外吸收剂UV-327［2-(2′-羟基-3′，5′-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑］(2)。



(1)



(2)

6.4. 2，6-二叔丁基酚

2，6-二叔丁基酚由苯酚与异丁烯在苯酚铝催化下作用生成，反应在50～120℃和506.6～1722.5kPa（5～17atm）下进行，得到的反应混合物中含2，6-二叔丁基酚87.0%。用晶析法在15℃分出纯度为99%的2，6-二叔丁基酚产品，回收率为63%。晶析后的母液在催化剂存在下热分解脱去叔丁基回收苯酚（含少量单取代和多取代的叔丁基酚）。热分解的残渣仍可作为催化剂重新使用[83]。还可在50.7～30.4MPa（500～3000atm）的高压下将2，6-二叔丁基酚结晶出来，得到高产率和高纯度的产品[84]。因为在催化剂存在下蒸馏和加热时会发生烷基的转移[81]，所以用蒸馏的方法从反应混合物中分离2，6-二叔丁基酚产品时必须先除去催化剂，例如用酸性物质分解。

许多研究者对苯酚铝催化剂又做了各种改性的研究，如添加Na[85]、$Al(C_2H_5)_3$[45]、$AlCl_3$或控制量的水[86]，据称能使2，6-二叔丁酚的产率有不同程度的提高。

用负载型邻叔丁基酚铝-酚醛树脂为催化剂，苯酚与

异丁烯反应可得高选择性的2，6-二叔丁基酚。催化剂用倾倒或过滤法很容易从反应混合物中分离出去，可重复循环使用多次[87]。

含有20%2，4，6-三叔丁基酚和邻叔丁基酚的工业品等级2，6-二叔丁基酚可作为汽油的抗氧剂[88]。

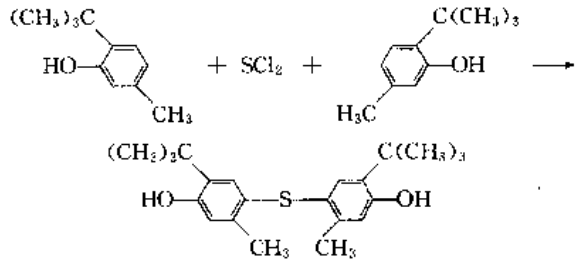
2，6-二叔丁基酚大量用来合成除草剂，还可以合成许多性能优越的抗氧剂。

6.5. 3-甲基-6-叔丁基酚

3-甲基-6-叔丁基酚通常由间甲酚在硫酸催化下用异丁烯烷基化生成。中国广州合成材料老化研究所开发了以新型催化剂制备3-甲基-6-叔丁基酚的方法，生成率达90%～95%，选择性接近100%，产品纯度大于99%，而且在生产中无废水，无腐蚀，后处理简单[89]。

3-甲基-6-叔丁基酚可溶于多种有机溶剂，但几乎不溶于水和冷的稀碱溶液。与许多烷基酚不同的是它能与水形成结晶的水合物$C_{11}H_{16}O \cdot \frac{1}{4}H_2O$，熔点37℃。3-甲基-6-叔丁基酚本身是有效的抗氧剂和稳定剂，用于香豆酮-茚类树脂、聚乙烯基醚类和三氯乙烯、过氯乙烯等卤烃类。

3-甲基-6-叔丁基酚能发生低级烷基酚的许多典型反应，通过这些反应可以合成多种橡胶和其他高聚物用的抗氧剂，如：



抗氧剂300

将抗氧剂300经氧化偶联（见2.2.5.）制成高分子量酚类抗氧剂[31,90]。或将抗氧剂300与甲醛缩合，通过亚甲基桥连成为高分子量酚类抗氧剂（3）[90,91]。

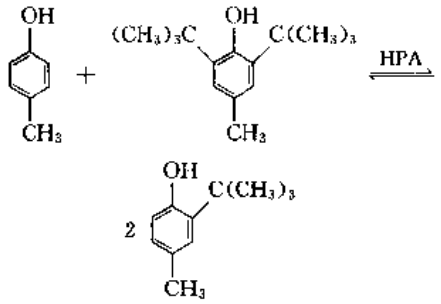
这些高分子量抗氧剂制作工艺简单，分子量大小可以选择，而且整个分子中受阻酚单元所占比重基本上不改变，所以抗氧效率高。由于分子量大，其挥发性和抽出性均低，故具有持久和耐高温的特点，适用于电气工业和航天工业使用的塑料制品中。

3-甲基-6-叔丁基酚经甲醚化和硝化可制成合成麝香2，4-二硝基-3-甲基-6-叔丁基苯甲醚，用以配制香水和皂用香精[92]。3-甲基-6-叔丁基酚还曾用于消毒剂和防腐剂的配方中，作为杀菌剂，其效率相当于麝香草酚（3-甲基-6-异丙基酚）[93]。

6.6. 4-甲基-2-叔丁基酚

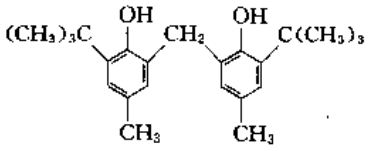
4-甲基-2-叔丁基酚是在以对甲酚叔丁基化制2，6-二叔丁基-4-甲基苯酚（抗氧剂264或BHT，见6.7.）时得到的单叔丁基化副产品。过去还从2，6-二叔丁基-4-甲基苯酚脱去一个叔丁基来生产4-甲基-2-叔丁基酚。中国广州合成材料老化研究所开发了新型催化剂体系由对甲酚叔丁基化直接生产4-甲基-2-叔丁基酚[89]。对甲酚与仲丁醇在硫酸催化下可得95.9%的4-甲基-2-叔丁基酚[94]。

在俄罗斯开发的以杂多酸为催化剂由对甲酚和异丁烯制4-甲基-2-叔丁基酚的方法已于1986年用于生产上。对甲酚的叔丁基化包括两个途径：直接与异丁烯进行烷基化以及与4-甲基-2，6-二叔丁基酚进行烷基交换。

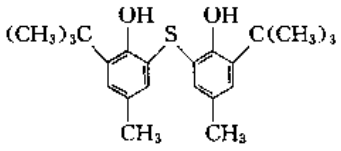


据称使用杂多酸为催化剂可提高选择性7%～10%，而且几乎完全消除水的污染[95]。

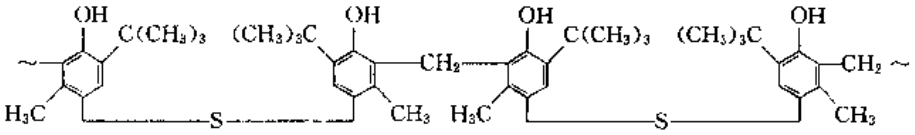
4-甲基-2-叔丁基酚的主要用途是制双酚类抗氧剂如抗氧剂2246（4），抗氧剂2246-S（5）和紫外线稳定剂UV-326（6）。



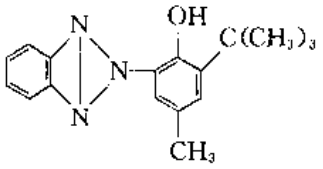
（4）



（5）



（3）



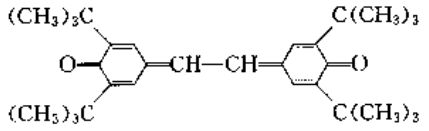
(6)

6.7. 4-甲基-2,6-二叔丁基酚

4-甲基-2,6-二叔丁基酚即 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚，商品名“抗氧剂 264”或“BHT”，是当今世界上生产和消费量最大的一种抗氧剂，其消费量占酚类抗氧剂总消费量的一半。

4-甲基-2,6-二叔丁基酚一贯的生产方法是用对甲酚与异丁烯在硫酸催化下作用而成[96,97]。采用硫酸-水-对甲苯磺酸三元体系催化剂，以混合甲酚（含对甲酚 80%）和低浓度异丁烯（含异丁烯 15%～25%）的混合 C_4 烃为原料，精品的收率可达 82%[98]。

4-甲基-2,6-二叔丁基酚为受阻酚，不能发生酚羟基的许多典型反应，也不能与常用的三氯化铁醇溶液起颜色反应。在空气中此化合物能在很轻微的程度上氧化产生亮黄色的四叔丁基二苯乙烯醌型化合物（7）。



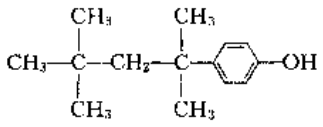
(7)

反应在暗中也能发生，这使非精制品的陈旧样品带上黄色。

4-甲基-2,6-二叔丁基酚广泛用于高分子材料、各种石油产品和食品加工工业中。在聚乙烯、聚氯乙烯和聚乙烯基醚中是有效的稳定剂，在聚苯乙烯及其共聚物中有防止变色和防止机械强度损失的作用，也是聚丙烯纤维的热稳定剂。它可用于各种石油产品如汽油、润滑油、透平油、绝缘油中作为抗氧剂。它的油溶性好，加入后不影响油品色泽。它是橡胶的常用酚类抗氧剂，对热、氧老化有一定的防护作用。它的挥发性较大，在橡胶中易分散，广泛用于天然橡胶和各种合成橡胶如丁苯、丁二烯、丁腈、异戊和乙丙橡胶中。高纯度的精制品还可用在食品工业中，以防止食用油脂和含油脂食品的酸败。

6.8. 辛基酚

通常商业上所说辛基酚（对辛基酚）是指对（1,1,3,3-四甲基丁基）苯酚（8），即由二聚异丁烯为烷基化剂与苯酚作用生成的烷基化产物。



(8)

生产辛基酚可采用白土或强酸性阳离子交换树脂为催化剂，由苯酚与二聚异丁烯在常压液相进行反应。先进的生产方法是树脂催化连续化生产工艺。将苯酚、水和二聚异丁烯分别从各自的贮槽中输送到装有涡轮搅拌机的混合器中。制得的混合物通过热交换器送入装有树脂催化剂的反应器中，用装有循环冷却剂的蛇管调节催化剂层的温度。反应产物经 4 个串联的精馏塔进行精馏。从第一个塔常压蒸出未反应的烯烃和水。把水蒸气和烯烃的混合物冷凝，分离后返回相应的贮槽中。第二个塔在真空下回收未反应的苯酚。第三个塔从烷基化产物中分离出含邻辛基酚和对叔丁基酚的中间馏分。第四个塔为提纯塔，从塔顶蒸出对辛基酚，经冷却和刨片后包装。塔底残渣含有多烷基酚。

以强酸性离子交换树脂为催化剂，二聚异丁烯与苯酚反应随反应条件不同可生成辛基酚也可生成对叔丁基酚（二聚异丁烯解聚后与苯酚进行烷基化）。制对辛基酚时，反应温度 100～105℃，树脂中含水量 10%～20%。如要制对叔丁基酚，反应温度应维持在 125～130℃，树脂含水量要<10%。制对辛基酚时，烯烃转化率为 90%～95%，选择性>95%[99,100]。

商品对辛基酚是白色片状固体，窄馏程产品的典型规格如下：

产品含量，%	98
凝固点，℃	81～83
沸程（5%～95%），℃	286～288
密度（20℃），g/cm³	0.922
闪点（闭杯法），℃	137.8
羟值	270
色度 APHA（40%甲醇溶液）	10～20

宽馏程产品规格如下：

沸程（5%～95%），℃	280～290
凝固点，℃	75～78

对辛基酚基本上不溶于水，也不溶于稀碱溶液，但可完全溶解于 Claisen 溶液（见 2.1.），也易溶于许多有机溶剂，但在脂肪烃中溶解度很小。

对辛基酚的最主要用途是与甲醛缩聚制造油溶性酚醛树脂，商品名称为 202 树脂。这种树脂用于配制性能良好的涂料，作刹车和离合器摩擦片衬片，以及生产特殊印刷油墨。

对辛基酚与环氧乙烷在碱性催化剂作用下生成聚氧乙基醚。这种非离子型表面活性剂可配制成合成纤维、玻璃、陶瓷、搪瓷及锌、铜等金属制品的清洗剂。它还是优良的增湿剂和分散剂。

对辛基酚本身可用做聚合物和润滑油的抗氧化剂，可防止这些材料受热氧化分解。它还可改善乙基纤维素的热稳定性和紫外线稳定性。对辛基酚的硫化物和亚磷

酸酯均可作为复合稳定剂的组分。

对辛基酚还可用于生产染料、杀虫剂、杀菌剂和药物。

辛基酚的另一个品种是仲辛基酚，是由仲辛醇和苯酚在白土催化下作用生成的。这种产物也用于制造非离子型表面活性剂。

6.9. 壬基酚

壬基酚是工业生产的烷基酚中主要品种之一。它通常由丙烯三聚得到的 C_9 烯烃与苯酚在酸性催化剂存在下进行烷基化反应生成。使用的催化剂有离子交换树脂、三氟化硼、活性白土、对甲苯磺酸等。

(1) 离子交换树脂催化法　该法工艺流程如图2所示。

原料壬烯(丙烯三聚体)经装有硅胶吸附剂的干燥塔干燥后，同无水苯酚和含有大量壬烯和苯酚的循环物料一并进入预热器。进料中苯酚与壬烯的摩尔比为1.73：1。物料在预热器中预热至70℃后，进入反应器Ⅰ。反应器Ⅰ中装有部分减活的离子交换树脂催化剂 (Lewatit SC102H)。物料在反应器Ⅰ中由70℃绝热加热至120℃。出口气流冷却至100℃后进入反应器Ⅱ。反应器Ⅱ中装活性的离子交换树脂催化剂 (Lewatit SC 104 H)。反应器Ⅱ外部冷却，保证出口温度为125℃。两个反应器都在常压下操作，物料在其中停留时间为4min。反应器Ⅱ的流出物大部分为壬基酚和苯酚，还有一些壬烯和二壬基酚，送至苯酚回收塔。此塔的塔顶操作压力为13.3kPa (10mmHg)，因此必须使用特制的低压降塔板。苯酚回收塔塔顶流出物为苯酚，返回反应器Ⅰ循环使用；塔底物料为粗壬基酚(含有少量二壬基酚)，送入成品塔。从成品塔顶得产品壬基酚，而二壬基酚从塔底以上数块塔板处侧线引出并返回反应器Ⅱ。由于反应中存在壬基酚和二壬基酚的平衡，此法能使循环的二壬基酚再转化为壬基酚。从成品塔底部出来的重尾馏分收集后烧掉。

该法所得产品壬基酚纯度不小于99%，转化率分别

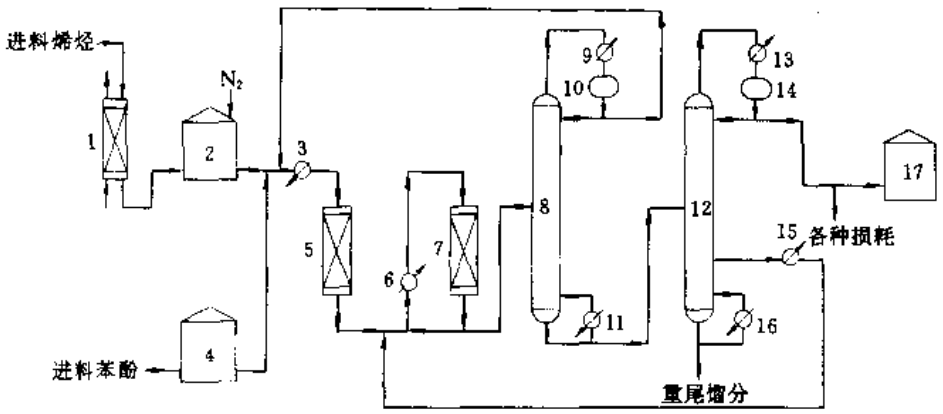


图2　离子交换树脂催化法制壬基酚工艺流程

1—烯烃干燥塔；2—烯烃贮槽；3—预热器；4—苯酚贮槽；5—反应器Ⅰ；6—反应器冷却器；7—反应器Ⅱ；8—苯酚回收塔；9，13，15—冷凝器；10，14—回流罐；11，16—再沸器；12—成品塔；17—产品贮槽

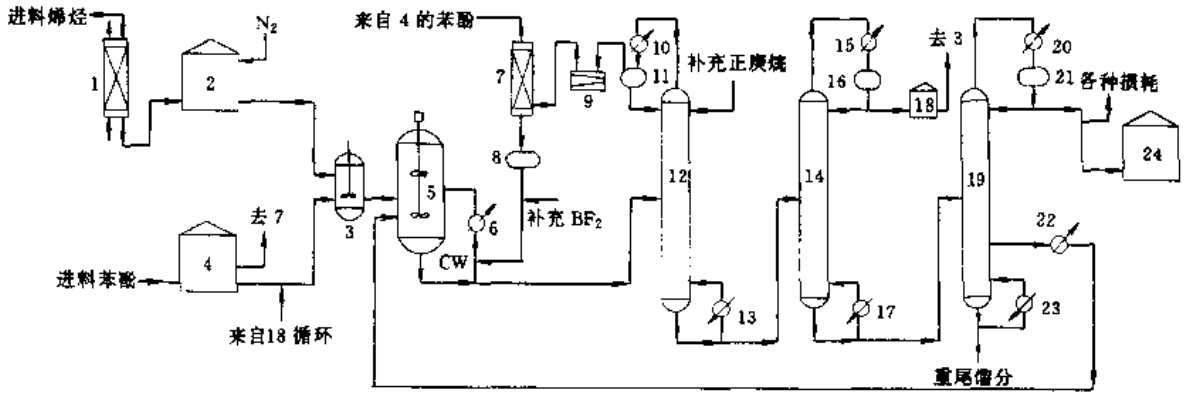


图3　三氟化硼催化法制壬基酚工艺流程

1—烯烃干燥塔；2—烯烃贮槽；3—进料混合器；4—苯酚贮槽；5—反应器；6—反应器冷却器；7—BF_3 吸收器；8—再循环缓冲罐；9—BF_3 压缩机；10，15，20，22—冷凝器；11，16，21—回流罐；12—萃取塔；13，17，23—再沸器；14—苯酚回收塔；18—再循环贮罐；19—成品塔；24—产品贮槽

为91.3%(壬烯)和51.2%(苯酚),选择性分别为96.3%(壬基酚),2.7%(二壬基酚)和1%(重组分)[37,101]。

(2) 三氟化硼催化法　该法工艺流程如图3所示。

干燥后的壬烯和无水苯酚按摩尔比1.10∶1经进料混合器混合后进入反应器。该反应器为带有搅拌器的液相反应器,反应热被外加反应器冷却器移走。溶解在苯酚中的BF_3催化剂按苯酚4%(重量)的量加到反应器中。反应在常压下进行,反应温度70℃,物料在反应器中停留45min。反应产物自反应器底部流出,送往萃取塔。作为回收三氟化硼夹带物的正庚烷由萃取塔上部加入,三氟化硼被正庚烷蒸气夹带向上,由塔顶部通至冷凝器,在冷凝器中正庚烷全部被冷凝,再控制一定的正庚烷回流比。三氟化硼离开冷凝器经压缩机送入三氟化硼吸收器中,被苯酚的补给进料所吸收。溶有三氟化硼的苯酚经再循环缓冲罐返回反应器。

萃取塔的塔底物料送至精制工序,经苯酚回收塔分离出苯酚返回反应器循环使用。塔底料进入成品塔,精制得产品壬基酚。侧线出来的二壬基酚返回反应器,与离子交换树脂法的精制工序相同。从成品塔底部出来的重尾馏分收集后烧掉。

该法壬烯和苯酚的转化率分别为84%和90%,选择性分别为90%(壬基酚),9%(二壬基酚)和1.0%(重组分)。BF_3的损失为进料量的5%[102,105]。

三氟化硼催化法的反应器为间歇操作。系统中不含水是很重要的,这样设备可采用316不锈钢材质。此法催化剂的价格较高,催化剂回收部分使工艺比离子交换树脂催化法稍复杂些。

以活性白土或对甲苯磺酸为催化剂适合间歇法操作的小规模生产。

由丙烯三聚得到的壬烯是多支链的烯烃,以这种壬烯为原料制得的壬基酚以对位为主,对位含量约82%;而以直链烯烃为原料制得的壬基酚则以邻位为主,邻位含量约62%[103]。

商品壬基酚的典型产品规格如下:

外观	无色至亮黄色粘稠液体
沸程,℃	
初沸点	287
5%	292
95%	301
干点,℃	306
闪点(开杯法),℃	141
密度(20℃),g/cm³	0.945
折射率 n_D^{20}	1.512
羟值	253
运动粘度(37.8℃),m²/s	3×10^{-4}

壬基酚几乎不溶于水,在碱的水溶液中只生成略溶的肥皂样的酚盐。它溶于Claisen溶液和普通的有机溶剂如丙酮、苯、四氯化碳、乙醇、乙醚等中,但在低级脂肪烃中微溶。

大约有2/3的壬基酚用于制造壬基酚聚氧乙基醚,用作工业洗涤剂。含有4～5个氧乙基链节的壬基酚聚氧乙基醚是油溶性的洗涤剂和乳化剂,并可进一步变成酸式硫酸酯或磷酸酯,作为阴离子表面活性剂、润滑剂和抗静电剂。含8～9个氧乙基链节的壬基酚聚氧乙基醚用以生产高性能洗涤剂。在纺织工业中,因其优良的润湿性能和洗涤性能,广泛用于棉纺业和羊毛的洗涤。由于其抗静电性、乳化性、润滑性好,也用于合成纤维的加工。在金属、木制品和玻璃的洗刷,金属的切削加工中,也广泛应用。但因其生物降解作用缓慢,在家庭日用品中的应用受到严格限制。含有更长聚氧乙基链的壬基酚聚氧乙基醚(含13～15个氧乙基链节)与油溶性阴离子表面活性剂一同使用,是多种溶剂和农用杀虫剂及除草剂的优良乳化剂。

壬基酚聚氧乙基醚还可用作石油工业中的钻井液、原油破乳剂、降凝剂、防蜡剂、消泡剂和润滑剂。

壬基酚与醛类作用生成酚醛型树脂。在酚醛树脂的生产时加入少量的壬基酚可用于树脂的改性,提高树脂的抗水性,增加油溶性,改进电性能。这种树脂可用于生产集成电路板、高级压层板等。

三壬基酚亚磷酸酯(TNP)是用量较大的一种不污染性橡胶抗氧剂。

有关壬基酚的生产情况和前景可见参考文献[104～108]。

6.10.　十二烷基酚

十二烷基酚通常由苯酚和丙烯四聚体合成,它主要是在对位有多种带支链的C_{12}烷基的烷基酚混合物。

十二烷基酚的工业生产方法与壬基酚相仿。

十二烷基酚不溶于水,在碱的水溶液中只生成略溶的酚盐。它溶于Claisen溶液和除了脂肪烃以外的普通有机溶剂。其典型的分析数据如下:

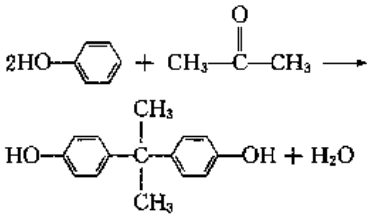
外观	无色或浅黄色液体
沸程(5%～95%),℃	322～335
闪点(Pensky-Martens 闭杯法),℃	141
密度(15.5℃),g/cm³	0.940
羟值	214
运动粘度(20℃),m²/s	4.66×10^{-3}

十二烷基酚的典型化学反应和用途与壬基酚相似。长链的聚氧乙基醚用作非离子型工业洗涤剂、湿润剂和乳化剂。含4～7个氧乙基链节的聚氧乙基醚的酸式硫酸酯可用作液体洗涤剂。

十二烷基酚的重要用途之一是生产润滑油的添加剂。

6.11. 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷

2,2-双(4-羟基苯基)丙烷商品名双酚A,它是由苯酚与丙酮在酸性条件下缩合而成的[109]:



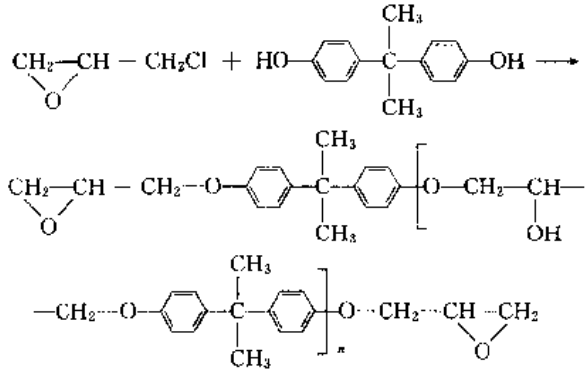
使用其他的醛或酮与苯酚或烷基酚可合成结构相类似的双酚类化合物。双酚A是这类化合物中最重要和产量最大的一种,另见双酚A。

在工业生产上常用的催化剂有浓度为75%左右的硫酸、盐酸或氯化氢以及阳离子交换树脂。为了缩短反应时间,常常还加入含硫化合物作为助催化剂。例如以硫酸为催化剂时,用硫化氢作助催化剂。也可用硫代硫酸钠与一氯醋酸的作用产物作助催化剂,使用起来比较方便[110]。以盐酸为催化剂时可用甲硫醇或巯基丙酸为助催化剂。阳离子交换树脂可先进行巯基化,使之具有催化剂和助催化剂的综合性能[111~114]。

双酚A为白色结晶粉末,可燃,微具苯酚气味。熔点155~158℃;沸点224.2℃(0.533kPa);密度(160℃)1.2g/cm^3。溶于乙醇、丙酮和稀碱溶液,微溶于水(83℃时为0.344%)。双酚A的毒性比一般酚类小,属低毒物质,LD_{50} 4g/kg(对大鼠)。双酚A对上呼吸道、皮肤、眼角膜有刺激性。

双酚A为重要的工业原料,最主要的用途是用来生产环氧树脂、聚碳酸酯、聚砜和酚醛不饱和聚酯。它也用于制造聚氯乙烯热稳定剂、橡胶防老剂、农用杀菌剂、油漆油墨的抗氧剂和增塑剂等。

最常见的环氧树脂是由双酚A与环氧氯丙烷作用生成:



环氧树脂可用来制造涂料,对潮湿、洗涤剂、碱类以及其他许多化学药剂有很大的抵抗力。

参考文献

[1] Weast, R. C., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 58th ed., CRC Press, Inc., Cleveland, Ohio, 1977~1978.

[2] Stillson, G. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 303 (1945); **68**, 722 (1946).

[3] Bowman, B., Stevens, D., *J. Org. Chem.*, **15**, 1172 (1950).

[4] US 2745882 (1956), Hale, C. E. (Esso Research and Engineering Co.); *CA*, **51**, 1265c (1957).

[5] Mckillop A., Fiaud, J. C., Hug, R., *Tetrahedron*, **30**, 1379 (1974).

[6] Stevens, D. R., *J. Org. Chem.*, **20**, 1232 (1955).

[7] 金子林等,"NP-10合成新技术中试研究",科学技术研究成果公报,(4),50 (1992)。

[8] Kosolapoff, G. M., "Organophosphorus Compounds", p. 183, 220, 1950.

[9] 《合成材料助剂手册》,第2版,287页,化学工业出版社,北京,1985年。

[10] Trahanovsky, W. S., "Oxidation in Organic Chemistry", Part B, p. 101, Academic Press, Inc., New York, 1973.

[11] US 4079534 (1978); US 4170702 (1979), Hirsch, R. H. (Monsanto Company).

[12] FR 1343301 (1963), Meier, E. A., Dexter, M. (J. R. Geigy, A G); *CA*, **60**, 9205g (1964).

[13a] "Lrganox 1010, technical bulletin,", Ciba-Geigy Ltd.

[13b] 同[9],433页.

[14a] GB 951935 (1964), Ranson, D. (Imperial Chemical Industries Ltd.); *CA*, **61**, 5567c (1964).

[14b] 同[9],425页.

[15] Bowman, R. S., Stevens, D. R., Baldwin, W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 87 (1957).

[16] US 3014079 (1961), Olin, J. F. (Pennsalt Chemicals Corp.); *CA*, **57**, 12385g (1962).

[17] DE-OS 2437322 (1975); US 3992455 (1976), Leston, G. (Koppers Co., Inc.); *CA*, **83**, 78844m (1975).

[18] DE-OS 2340218 (1974), Suda, H. T., Kotera, N. A., Hasegawa, S. S. (Sumitomo Chemical Co., Ltd.); *CA*, **80**, 145752h (1974).

[19] Adams, R., "Organic Reactions", vol. Ⅰ, p. 5.

[20] Tsukervanik, I. P., Nazarova, Z, N., *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, **7**, 623 (1937); *CA*, **31**, 5778 (1937).

[21] Monacelli, W. J., Hennion, G. F., *J. Am. Chem Soc.*, **63**, 1722 (1941).

[22] DD 267250(1987), Schulz, M., Seiffarth, K., Nüchter, M..

[23] Calcott, W. S., Tinker, J. M., Weinmayr, V., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1010 (1939).

[24] US 2698867 (1955), Bos, L. B. (Texas Co.); *CA*, **50**, 403b (1956).

[25] CS 160524 (1975), Matas, M., Skalak, P.; *CA*, **85**, 94052y (1976).

[26] US 3929912(1975), Hervert, G. L. (Universal Oil Products Co.); *CA*, **84**, 73895q (1976).

[27] 刘闻冬，石油炼制，(1)，16 (1991)。

[28] US 2865966 (1958), Abadir, B. Y. (Monsanto Chemical Co.); *CA*, **53**, 10128c (1959).

[29] 程佩双、洪庆尧、曾奕昌，精细石油化工，(5)，30 (1990)。

[30] GB 1146173 (1969), Randell, D. R., Pickles, W. (J. R. Geigy, A G); *CA*, **70**, 47085s (1969).

[31] GB 591283 (1947), (Standard Oil Development Co.); *CA*, **42**, 927e (1948).

[32] Sowa, F. J., Hinton, H. D., Nieuwland, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3402 (1933).

[33] US 4017548 (1977), Petrille, D. G. (Standard Oil Co., Indiana); *CA*, **87**, 25836m (1977).

[34] Федотов, А. С., Дрыкин, А. Е., Ж. Прикл, Хим. (Ленинград), **46** (5), 1168 (1973).

[35] Дрыкин, А. Е., Федотов, А. С., Ж. Прикл. Хим. (Ленинград), **45** (6), 1387 (1972).

[36] Федотов, А. С., Дрыкин, А. Е., Ж. Прикл, Хим. (Ленинград), **45** (11), 2596 (1972).

[37] DE 2346273 (1975), Alfs, H., Steiner, H., Gruenheit, K. H., Boehm, G. (Chemische Werke Huels A G); *CA*, **83**, 113947w (1975).

[38] Melikova, E. M., Spivak, R. E., Bakhshi-Zade, A. A., *Azerb, Neft. Khoz.*, **54** (10), 41 (1974); *CA*, **83**, 82384d (1975).

[39] Костюченко, В. М., Ткачева, Л. А., Зайцева, Н. Ф., Зенкина, Г. У., Нефтепереработка и нефтехимия, (5), 43～44 (1981).

[40] Gasanov, D. G., Rzaev, R. G., Mamedova, S. D., *Azerb. Neft. Khoz.*, (5), 58～60 (1976); *CA*, **85**, 176990s (1976).

[41] Soldatova, V. A., Kaliyan, L. Yu., Sadykhov, Sh. G., *Doklad. Akad. Nauk, Az. S. S. R.*, **38** (11), 40～43 (1982); *CA*, **98**, 145416y (1983).

[42] Kotanigawa, T., Shimokawa, K., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **47** (6), 1535 (1974); *CA*, **81**, 77610d (1974).

[43] 王福海、周合云、刘岳峰、王家俊、张志军，精细化工，**3** (1)，46 (1986)。

[44] Kolka, A. J., Napolitano, J. P., Filbey, A. H., Ecke, G. G., *J. Org. Chem.*, **22**, 642 (1957).

[45] BE 655274 (1965), Coffield, T. H., Knapp, G. G., Napolitano, J. P. (Ethyl Corp.); *CA*, **64**, 17483h (1966).

[46] DE 944014 (1956), Stroh, R., Seydel, R. (Bayer); *CA*, **53**, 321 (1959).

[47] Stroh, R., Seydel, R., Hahn, W., *Angew. Chem.*, **69**, 699 (1957).

[48] Kolka, A. J., Napolitano, J. P., Ecke, G. G., *J. Org. Chem.*, **21**, 712 (1956).

[49] US 2831817; US 2831898 (1958), Ecke, G. G., Kolka, A. J. (Ethyl Corporation); *CA*, **52**, 15044f; 16293a (1958).

[50] Knapp, G. G., Coffield, T. H., Napolitano, J. P., Orloff, H. D., Worrel, C. J., "*Seventh World Petrdeum Congress Proceedings*", vol. 5, p. 403, Elseveir Scientific Publishing Co., Ltd., London, 1967.

[51] Gompper, R., *Angew. Chem.*, **76**, 412 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)*, **3**, 560 (1964).

[52] GB 2281—80 "酚类产品密度测定方法"。

[53] GB 614—88 "化学试剂折光率测定通用方法"。

[54] GB 265—88 "石油产品运动粘度测定法"。

[55] GB 605—88 "化学试剂色度测定通用方法"。

[56] GB 7533—93 "有机化工产品结晶点的测定方法"。

[57] GB 2282—80 "酚类产品蒸馏试验方法"。

[58] GB 267—88"石油产品闪点与燃点测定法(开口杯法)"。

[59] 席吉雅著，北京师范大学化学系有机化学教研组译，《功能团有机定量分析》，9页，化学工业出版社，北京，1960年。

[60] 参照 GB 7491—87 "水质挥发酚的测定蒸馏后溴化容量法"，6.4.2 "溴化滴定"。

[61] Pearson, R. M., *Analyst*, **80**, 656 (1955).

[62] Harvey, D., Penketh, G. E., *Analyst*, **82**, 498 (1957).

[63] Shrewsbury, D. D., *Spectrochim. Acta*, **60**, 1294 (1960).

[64] Buryan, P., Macak, J., *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze Technol. Paliv.*, D **34**, 39～84 (1977).

[65] Miles, D. T., *Analyst (London)*, **99**, 724 (1974).

[66] Thielmann, H., *Z. Anal. Chem.*, **48**, 267 (1973).

[67] Protivova, J., Pospisil, J., Zikmund, L., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, (40), 233 (1973); *CA*, **80**, 15575s (1974).

[68] Kirkland, J. J., *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 206 (1971).

[69] Majors, R. E., *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 338 (1970).

[70] Denning, J. A., Marshall, J. A., *Analyst (London)*, **97**, 710 (1972).

[71] "烷基酚、烷基酚系表面活性剂的生产及应用"，全国精细化工信息交流会调研报告，深圳，1988年3月(内部资料)。

[72] US 4469644(1584), DiBella, E. P. (Borg. Warner Chemicals, Inc.).

[73] Widdecke, H., Klein, J., *Chem. Ing. Tech.*, **53** (12), 954 (1981).

[74] US 4391998 (1983), Wu, M. M. (Mobil Oil Corp.).

[75] US 4247721 (1981), Rugen, D. F. (Sun Oil Company of Pennsylvania.).
[76] US 4103096 (1978), Giolito, S. L., Mirviss, S. B. (Stauffer Chemical Company).
[77] ZA 7805774 (1979), Giolito, S. L., Mirviss, S. B. (Stauffer Chemical Co.); *CA*, **92**, 198100y (1980).
[78] 张鸣九，精细石油化工，(1)，20 (1990)。
[79] DE 1443346 (1961); GB 953929 (1964), Kaufman, S., Nicolson, R. E. (Union Carbide); *CA*, **61**, 9435g (1964).
[80] 公開特許公報 昭63-159333(1988)，猪木哲，安原充樹，松永藤尚（三井石油化学工業株式会社）.
[81] 公開特許公報 昭60-255742(1985)，猪木哲，加藤徹夫，安原充樹，三木久也（三井石油化学工業株式会社）.
[82] 公開特許公報 昭63-159334(1988)，猪木哲，安原充樹，松永藤尚（三井石油化学工業株式会社）.
[83] 公開特許公報 昭61-36 (1986)，高橋英二，尾崎和男，伊台務，高橋晨生（丸善石油化学株式会社）.
[84] 公開特許公報 昭62-209034 (1987)，高橋英二，尾崎和男，伊台務，高橋晨生，守時正人，西口信彦（丸善石油化学株式会社，株式会社神户制鋼所）.
[85] FR 1331450(1963), Bolle, J., Tomaszewski, G. (Societe Anon. des Produits Chimiques Shell-Saint-Gobain); *CA*, **60**, 456f (1964).
[86] BE 617913 (1962), Buls, V. W., Hall, A. B. (Shell Int. Research); *CA*, **58**, 13846h (1963).
[87] EP A 206085 (1986), Goins, D. E., Holmes, S. W., Burt, E. A. (Ethyl Corporation).
[88] "Ethyl 733. Technical Bulletin", Ethyl Corporation, Baton, Rouge, LA 70801.
[89] 卢为学，北京燕山石油化工公司调研资料，1987年（内部资料）。
[90] 吕俊民，杨鸣钢，精细化工，**7** (2)，11 (1990)。
[91] DE 2424201 (1975), Feichtinger, H., Lutze, S., Birnkraut, H-W., Kiuy, W. (Ruhrchemie AG).
[92] Chichibabin, A. E., *Bull. Soc. Chim. France*, **2** (5), 497 (1935).
[93] Enzie, F. D., *Proc. Helminthol. Soc. Wash. D. C.*, **12** (2), 19 (1945).
[94] Saha, M., Ghosh, S. K., *Dhaka Univ. Stud. Part B*, **38** (2), 197 (1990); *CA*, **115**, 28784a (1991).
[95] *Kozhevnikov, I. V.*, Catal. Rev. Sci. Eng., **37** (2), 327 (1995).
[96] 公開特許公報，昭51 113833 (1976)，特許公報，昭53-043942 (1978)，(日本吉富制薬株式会社)；*CA*, **86**, 120970 (1977).
[97] US 3534111 (1970), Hess, M. (Koppers Co., Inc.); *CA*, **74**, 3408c (1971).
[98] 郭栋，化学世界，(7)，245 (1984)。
[99] FR 2228749 (1974); *CA*, **83**, 9487k (1975).
[100] 张鸣九，精细石油化工，(1)，19 (1991)。
[101] Huels 专利65600 (SRI Nonionic Surfactant 1984年专题资料文献号)。
[102] Esso Research 专利 506127 (SRI Nonionic Surfactant 1984年专题资料文献号)。
[103] 常致成，辽宁化工，(1)，2 (1990)。
[104] 刘陆平、龚玉山，石油学报（石油加工），**6** (2)，107 (1990)。
[105] 黄福贤，石油化工，**16** (5)，384 (1987)。
[106] 张威，金陵石油化工，(1)，33 (1991)。
[107] 张威，石油化工技术经济，**7** (3)，67 (1991).
[108] 成跃祖，精细石油化工，(4)，7 (1993)。
[109] 梁恕湘，"双酚A"，载于魏文德主编，《有机化工原料大全》，第3卷，633页，化学工业出版社，北京，1990年。
[110] 周科衍、吕俊民主编，《有机化学实验》，第2版，300页，高等教育出版社，北京，1984年。
[111] US 4346247 (1982), Loucks, G. R., (General Electric Co.); *CA*, **97**, 183028k (1982).
[112] US 4369293(1983), Heydenreich, F., Wulff, C., Klein, L., Meissner, H. J., Bachem, N. (Bayer); *CA*, **98**, 108275f (1983).
[113] US 4396728 (1983), Faler, G. R. (General Electric Co.); *CA*, **99**, 140575k (1983).
[114] US 4424283 (1984), Faler, G. R., Loucks, G. R. (General Electric Co.); *CA*, **100**, 121762s (1984).

基本参考文献

1. 郑诚怡，"烷基苯酚"，载于魏文德主编，《有机化工原料大全》，第3卷，579～591页，化学工业出版社，北京，1990年。
2. 吴棱、吕俊民，"烷基酚的合成及其应用"，精细石油化工，(5)，31～37 (1988)。

wanjihua
烷基化 Alkylation

黄凤兴 化学工业部北京化工研究院
刘秀霞 化学工业部北京化工研究院

1. **概述** …… 661
2. **脂肪烃的烷基化** …… 661
2.1. 工艺过程 …… 662
2.1.1. 热烷基化 …… 662
2.1.2. 催化烷基化 …… 662
2.2. 常用的烷基化原料 …… 662
2.3. 主要过程 …… 663
2.3.1. 硫酸催化烷基化 …… 664
2.3.2. 氟化氢催化烷基化 …… 664
2.4. 发展趋势 …… 664
3. **芳烃烷基化** …… 665
3.1. 烷基化剂 …… 665
3.2. 催化剂 …… 665
3.3. 影响反应的因素 …… 666
3.4. 反应机理 …… 666
3.4.1. 酸催化剂反应机理 …… 666
3.4.2. 碱催化剂反应机理 …… 667
3.4.3. 自由基反应机理 …… 667
3.5. 工业应用 …… 667
3.5.1. 乙苯 …… 667
3.5.2. 异丙苯 …… 668
3.5.3. 洗涤剂烷基苯 …… 668
3.5.4. 多烷基苯 …… 669
3.5.5. 稠环芳烃的烷基化 …… 670
3.6. 发展趋势 …… 670
4. **其他芳香族化合物的烷基化** …… 670
4.1. 酚的烷基化 …… 670
4.2. 芳胺和吡啶的烷基化 …… 671
5. ***N*-烷基化** …… 671
6. ***O*-烷基化** …… 672
参考文献 …… 673

1. 概 述

烷基化是指在有机化合物中的C、N、O等原子上引入烃基的反应，也简称为烷化。所引入的烃基可以是烷基、烯基、炔基、芳基等，其中最重要的是引入烷基，尤其是引入甲基、乙基、异丙基在实际生产中应用更为普遍。广泛的烷基化还包括在有机化合物中的C、N、O原子上引入羧甲基、羟甲基、氯甲基、氰乙基等基团的反应。本条目主要讨论脂肪烃、芳烃上的氢被烷基取代的烷基化反应。

烷基化在有机合成中是非常重要的一类反应，应用比较广泛，合成的产品较多。如在芳环上引入烃基的Friedel-Crafts反应所得到的苯乙烯、乙苯、异丙苯、十二烷基苯等烃基苯是塑料、医药、溶剂、合成洗涤剂等的重要原料。分子内部烷基化可使直链烷烃环化成为环烷烃，或使烷基芳烃成为多环芳烃。烷基化广泛用于在某一分子的特定位置增加烷基。得到的烷基化产物有的本身被直接用作药物、染料、香料、表面活性剂、催化剂等功能性产品，有的则作为进一步加工用的中间体。

烷基化反应是多种多样的，每一种或每一类化合物的生产都受许多因素的影响，包括化学、工程、经济诸多方面。每一个烷基化反应都受许多反应条件的影响，包括自由能的变化、平衡、反应热、反应速度、设备、催化剂等。

本条目有选择地讨论一些重要的烷基化物的生产方法、化学过程、工程及工艺过程，以及工艺技术发展趋势。

2. 脂肪烃的烷基化[1,2]

在此主要讨论异构脂肪烃和烯烃的烷基化反应。目的产物是比两种原料分子量更大的脂肪烃，得到的产物

含有更多的支链。

脂肪烃烷基化的主要工业应用是生产高质量的发动机燃料。为了满足飞机发动机对高级燃料的需要，从40年代开始发展这一技术。80年代至90年代，烷基化主要是用于提供高辛烷值混合组成的汽车燃料，和使柴油达到清洁燃烧和减少废气排放量，也用于进一步改进柴油特性。

2.1. 工艺过程

脂肪烃的烷基化可以通过热过程或催化过程进行。

2.1.1. 热烷基化

脂肪烃与烯烃的热烷基化或非催化烷基化是在高温（约500℃）、高压（21～41MPa，即3000～6000 lbf/in²）、接触时间约5min的条件下进行的。在该条件下，正构或异构烷烃都可以进行反应。

$$CH_3CH_2CH_3+CH_2=CH_2\longrightarrow CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3+CH_3(CH_2)_3CH_3$$

$$CH_3CH(CH_3)_2+CH_2=CH_2\longrightarrow CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_3$$

这一过程是按自由基机理进行的[7]。自由基反应由链引发剂引发。从脂肪烃得到的自由基加成到烯烃上，通过脂肪烃的链传递而循环进行。卤代物通过这种机理反应能增加烷基化产物的收率。在400℃，卤代乙烯加成到异丁烷上的反应可以使新己烷（2,2-二甲基丁烷）的收率增加到70%[4]。

热烷基化在工业上基本没有什么意义。

2.1.2. 催化烷基化

工业上的烷基化基本上都采用催化烷基化。在催化剂作用下，含有叔氢的异构脂肪烃加成到烯烃中。在石油工业中用这一过程制造多支链的脂肪烃，主要是C_7～C_9的脂肪烃，这是高质量的发动机燃料。该过程是一个复杂的反应过程，需要严格控制操作条件，选择适宜的催化剂以保证达到预期的结果。其反应条件和所得产物的组成取决于所使用的烃。

反应过程的步骤是由一个较轻叔碳阳离子加成到烯烃上，生成一个较重的阳离子，然后再从一个较轻的脂肪烃转移氢原子，得到较重的脂肪烃。最后这一步就又形成了一个较轻的叔碳阳离子，使这个反应链继续进行。

实际上，得到的烷基化物一般是多种含支链脂肪烃的复杂混合物，并不能完全用链机理来解释，60年代以来，借助于更先进的试验和分析手段进行的研究表明，这一过程是许多平行和连串的离子反应的组合[5～8]。

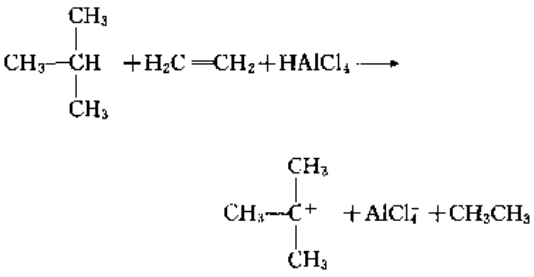
工业烷基化过程所用的催化剂有两类，一类是质子酸，如硫酸或氢氟酸。试验中也有用其他一些强酸作为催化剂的，但在工业上还没有被使用。另一类是Friedel-Crafts型催化剂，如氯化铝、溴化铝、氯化锌、三氟化硼。对于异丁烷和乙烯的烷基化，氯化铝是合适的催化剂；超强酸也可以被使用。也研究了Y型分子筛、BF_3、改进的酸性阳离子交换树脂等固体强酸催化剂[9]。

2.2. 常用的烷基化原料

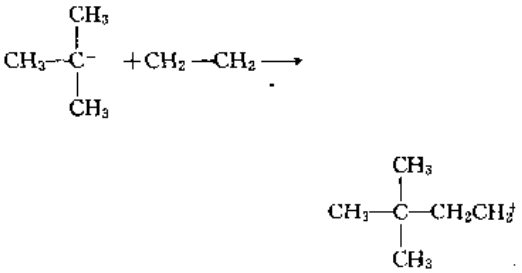
工业中脂肪烃烷基化主要用来生产烷基化汽油。以催化裂化、催化重整装置副产的轻质异构烷烃和轻质烯烃为原料，在催化剂的作用下进行烷基化反应，生产高辛烷值汽油。所用的烯烃是丙烯、丁烯及戊烯等，以丙烯为原料时，产品辛烷值（研究法）是90～92，烷基化汽油产品收率约是原料烯烃体积的175%。所用的烷烃一般是异丁烷。

（1）乙烯　在用乙烯进行烷基化时，三氯化铝（用氯化氢或氯乙烷改性）是适宜的催化剂，该工艺也有利于工厂操作。催化剂是用卤化物、不饱和烃、氯化铝配成混合好的流动性淤浆，最佳组成是13%～17%（重量）的铝和42%～45%的氯[10]。乙烯-异丁烷混合物（摩尔比1∶4）在60℃与催化剂和氯乙烷的淤浆接触进行反应，得到产物含80.7%（体积）已烷（约92%的2,3-二甲基丁烷和7%2-甲基戊烷），12%（体积）辛烷（主要是2,2,4-三甲基戊烷）和少量的其他化合物。这一反应的理论解释是按正碳离子或阳离子机理进行。按此理论，这一过程有三个步骤。

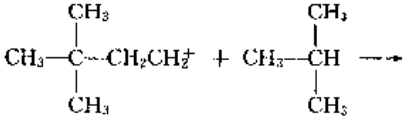
a. 生成叔丁基正碳离子

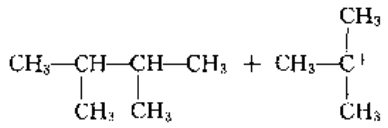


b. 正碳离子加到乙烯上

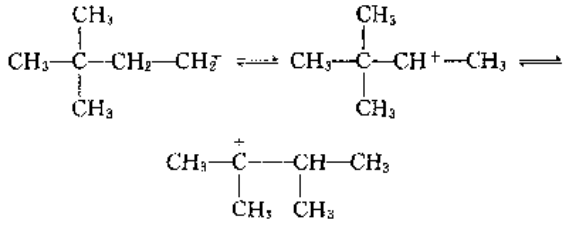


c. 通过异丁烷的氢离子（H^+）转移、重排





第一步是产生正碳离子引发反应。第三步反应是由于正碳离子的稳定性而引起的，由伯正碳离子转化为仲正碳离子，再重排转化为叔正碳离子，引起甲基的转移。



这种重排是在与正碳离子相邻的碳原子之间发生的，如由 $CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_2CH_2CH_3$ 生成2-甲基戊烷的1,3-重排需经过两个1,2-重排或经环戊烷中间物的过程。生成2,4,4-三甲基戊烷是由氢转移而引起的：

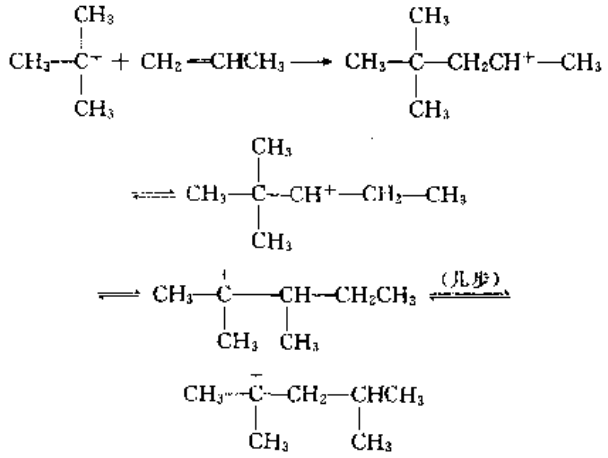
$$C_4H_{10}+C_2H_5\cdot AlCl_4 \longrightarrow C_4H_8+HAlCl_4+C_2H_6$$

然后经过丁烯与异丁烷烷基化而得到2,2,4-三甲基戊烷。

高级烯烃烷基化也是按这一机理进行，但其异构化或其他副反应更为明显。

由于乙烯是具有重要价值的化工原料，所以在工业中乙烯与异丁烷的烷基化没有进行大规模生产。

(2) 丙烯　在浓硫酸或氟化氢作用下，丙烯可以与异构烷烃进行烷基化反应。而用氯化铝，若不改进其活性，会发生较多的副反应。丙烯与异丁烷反应生成的庚烷主要是2,3-和2,4-二甲基戊烷，其辛烷值高达90以上。按以下机理进行反应。



(3) 丁烯　丁烯是由烷基化法生产高辛烷值三甲基戊烷的主要原料，约有70%的丁烯用于这个方面或类似的场合。烷基化产物的辛烷值(研究法)在94~98之间，用作汽油添加剂以提高其辛烷值。辛烷值的高低与原料丁烯异构体分布、催化剂、操作条件等有关。硫酸和氢氟酸都是1-丁烯和2-丁烯烷基化适宜的催化剂。从理论上讲，这两种丁烯应给出不同的辛烷，但实际上，在酸催化剂存在下，两种丁烯相互转化，在产物中都含有二甲基己烷和三甲基戊烷。只有在低温(-10℃)，使用氟化氢催化剂时，1-丁烯和2-丁烯烷基化产物差别较大。但由于经济原因尚没有实际应用意义。用氢氟酸为催化剂，丁烯异构体分布对烷基化产物组成的影响见表1[11]。2-丁烯为原料的烷基化产物的辛烷值最高，1-丁烯的最低。由1-丁烯得到的产物主要是三甲基戊烷，而不是二甲基己烷，这一事实说明1-丁烯在发生烷基化之前就已经进行了异构化。

表1　不同丁烯异构体氟化氢催化烷基化的产物组成

烷基化产物	1-丁烯	反-2-丁烯	顺-2-丁烯	异丁烯
碳数分布，%(重量)				
C_5	3.3	1.9	1.8	5.5
C_6	1.7	1.5	1.5	3.1
C_7	2.4	2.3	2.1	3.7
C_8	85.0	91.4	91.8	80.1
C_9以上	7.6	2.9	2.8	7.6
总计	100.0	100.0	100.0	100.0
C_8H_{18}结构分布，%(重量)				
三甲基戊烷	77.5	92.1	91.4	89.0
二甲基己烷	22.1	7.9	7.8	11.0
甲基庚烷	0.4		0.8	
大约辛烷值				
研究法	94.4	97.8	97.6	95.4
马达法	91.6	94.6	94.4	93.4

用硫酸为催化剂，2-丁烯和1-丁烯得到高含量C_8烷烃，而且其C_8H_{18}组成相近，说明用硫酸作为催化剂比用氟化氢进行的异构化更加完全。

(4) 戊烯　戊烯(C_5单烯烃)的烷基化物的辛烷值(研究法)范围是90~93。过去，戊烯没有被广泛用作工业烷基化原料。预计将来戊烯烷基化将变得更加重要。因为戊烷的烷基化物可以降低汽油的蒸气压和减少轻烯烃含量。

(5) 异丁烷　尽管其他异构脂肪烃也能被烷基化，但是只有异丁烷在工业烷基化中被大量使用。由石油烃裂解生产烯烃的过程得到的异丁烷不能满足烷基化的需要，额外的异丁烷需从原油或天然气液化等其他过程中得到。由正丁烷异构化制异丁烷的数量也在不断增加。

2.3.　主要过程

脂肪烃烷基化主要采用硫酸法和氟化氢法。下面

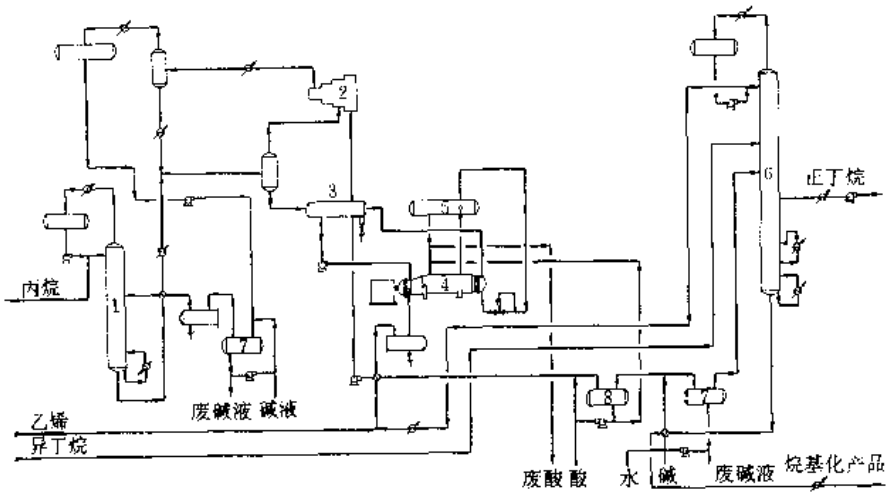


图1 H_2SO_4法烷基化工艺流程（Stratco contactor反应器）

1—脱丙烷塔；2 压缩机；3—闪蒸器；4—反应器；5—酸沉降器；6—精馏塔；7—碱洗设备；8—酸洗设备

分别加以讨论。

2.3.1. 硫酸催化烷基化

从30年代以后，硫酸催化烷基化得到发展。到了80年代，硫酸催化烷基化产品约占全世界烷基化发动机燃料的50%。当今硫酸催化烷基化工艺与早期工艺的最大区别是使用的反应器不同。烷基化反应器必须保证烃和硫酸两相充分混合，通过冷却可以有效地移出反应热以保持温度在5～10℃，并能提供足够停留时间以使反应进行完全。工业上使用的主要有两种典型反应器，Stratco contactor[12]和Kellogg cascade反应器[13]。

异丁烷和乙烯的硫酸催化烷基化工艺流程简图见图1。

使用过量的异丁烷进入反应器进行反应以抑制聚合和其他不希望的副反应。进入反应器的异丁烷分别来自经精馏的新鲜原料和反应器出料后闪蒸回收的循环料。由脱丙烷塔排出丙烷和轻组分。反应后的物料在进脱丁烷塔前先经酸洗和碱洗以排除残余的酯。脱丁烷塔为了提供循环回反应器的高纯度异丁烷原料，从该塔侧线取出正构丁烷，由塔底得到低蒸汽压的烷基化产品。

硫酸浓度控制在约90%，以保证最佳的活性和选择性。通过回收系统中的酸与补充新鲜的浓酸(98%)相结合，保证所需的酸浓度。

2.3.2. 氟化氢催化烷基化

从30年代起就开始开发氟化氢催化烷基化法，到40年代就已在工业中得到应用。早期，氟化氢法生产能力的增长速度低于硫酸法，但到了80年代，这两种方法基本持平。

现代的氟化氢催化烷基化工艺与过去相比，在所使用的反应器方面有很大不同。菲利浦工艺使用重力循环酸法[14]。UOP法使用泵循环酸法和换热器式反应器[15]。UOP法的工艺流程简图见图2。

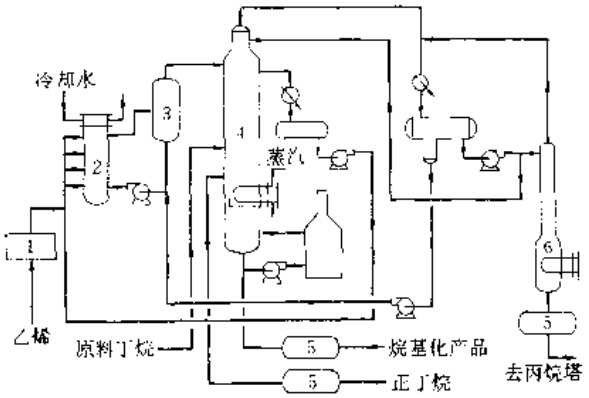


图2 UOP氟化氢法烷基化工艺流程

1—干燥器；2—反应器；3—沉降器；4—分离塔；5—KOH处理设备；6—HF分离塔

乙烯与经提纯循环的异丁烷混合后进入酸催化反应器，反应器通入冷却水保持反应温度为20～40℃。从反应器流出的物料在分离器中使酸沉降分离并循环回到反应器。烃相进入分离塔经精馏分出异丁烷，作为循环料回到反应器。正丁烷由侧线分出，由塔底得到烷基化物。塔顶物料经氟化氢分离塔进一步分离，由氟化氢分离塔顶排除丙烷。氟化氢返回反应系统。如果原料中含有较多的丙烷，可以增加一台丙烷塔以得到高纯的丙烷产品。烷基化产物需用氢氧化钾处理以排除残余的微量酸。另外，如果产品是作为液化石油气使用，需在一定温度下用铝处理以排除残余的有机氟。反应中应保持氟化氢浓度为85%～95%。

2.4. 发展趋势

脂肪烃烷基化技术的发展在很大程度上受环境保护

问题的影响，由于烷基化产物是当今低废气排放汽油组成的最理想化合物之一，所以需求量将继续增加。未来人们关心的焦点在改进过程的安全性、减少三废处理、过程排放物符合环保要求等。

长期以来人们就认为氟化氢是一种有害物质，必须小心使用和处理。在近年来这类工厂仍在增加，但人们对氟化氢的危害已引起高度注意。1986 年进行的排泄试验结果表明，排放的氟化氢大部分形成了气体云[16]。炼油工业的有关工厂都已经开始更加严格原来的操作管理，并严格按照氟化氢工厂的设计标准来设计和管理。

在硫酸催化法中，已使用酸性助催化剂以减少硫酸的消耗。引入酸性助催化剂可以降低催化剂成本，这有利于使用这类酸性助催化剂技术的发展。另外，一些新工艺也正在开发，如两步烷基化法，可以减少催化剂消耗和增加产品辛烷值[17]。

改进原料预处理对于降低催化剂用量和减少废催化剂处理设备是重要的。经选择加氢的二烯烃可以被用于氟化氢和硫酸法烷基化过程中，有助于降低催化剂消耗[18]。用高效吸附处理系统排除上游工序带入的含氧杂质的技术也已经被使用。

由于固体酸催化剂具有使用方便和无腐蚀性的优点，正在引起极大的兴趣，通过开发以使其在工业生产中代替液体酸。但是这种催化剂的酸中心受重组分的中间物和副产物污染而易失活。

3. 芳烃烷基化[1,2,19,20]

由苯与单烯烃烷基化制造工业上重要的烷基芳烃，被广泛用作石油化工的中间体。用于生产乙苯、异丙苯和洗涤剂用烷基苯的最重要的单烯烃分别是乙烯、丙烯和 C_{10}～C_{18}烯烃。

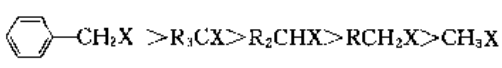
3.1. 烷基化剂

芳烃烷基化常用的烷基化剂有卤代烷和烯烃，有时也用醇、醛、酮、环烷烃等。

(1) 卤代烷　卤代烷的结构对烷基化反应的影响很大。当卤代烷中的烷基相同，而卤素原子不同时，反应活性顺序为：

$$RI > RBr > RCl$$

当卤代烷中的卤素原子相同，而烷基不同时，反应活性顺序为：



$$-CH_2X > R_3CX > R_2CHX > RCH_2X > CH_3X$$

氯苄的活性最大，只需用少量不活泼的催化剂，如氯化锌，甚至只用铝、锌即可与芳环发生烷基化反应。氯甲烷活性最低，必须用大量的氯化铝并加热才能与芳环进行烷基化反应。

(2) 烯烃　由于烯烃在各类烷基化剂中最便宜，也是石油工业中可以大量提供的原料，所以是工业中最常用的烷基化剂，广泛应用于工业上的芳烃、芳胺和酚类的烷基化。常用的烯烃有乙烯、丙烯、异丁烯和长链 α-烯烃。一般都可以用三氯化铝作催化剂，也有用三氟化硼、氟化氢作催化剂的，效果也较好。

(3) 醇、醛、酮等　醇、醛和酮都是反应能力较弱的烷基化剂，它们只适用于活泼芳香族衍生物的烷基化。醛和酮常用于合成二芳基或三芳基甲烷衍生物。以醇类作烷基化剂时，多选用硫酸、氯化锌作催化剂。对醛和酮类多选用硫酸、盐酸等强质子酸作催化剂。这类反应在合成农药、表面活性剂和橡胶助剂方面应用较多。醚类虽然也可以参与烷基化反应，但应用较少。

3.2. 催化剂

芳烃烷基化反应需在催化剂作用下进行。能作为此类反应的催化剂种类很多。工业上使用的主要有三类，一类是路易斯酸，第二类是质子酸，第三类是酸性氧化物。各类催化剂的催化活性排列如下：

路易斯酸：$AlCl_3 > FeCl_3 > SbCl_5 > SnCl_4 > BF_3 > TiCl_4 > ZnCl_2$

质子酸：$HF > H_2SO_4 > P_2O_5 > H_3PO_4$、阳离子交换树脂。

酸性氧化物：SiO_2-Al_2O_3、分子筛等。

另外，烷基铝也可用作芳烃烷基化催化剂。

(1) 路易斯酸　烷基化用的路易斯酸最重要的是 $AlCl_3$、$ZnCl_2$ 和 BF_3。无水 $AlCl_3$ 是多种 Friedel-Crafts 反应中使用得最广泛的催化剂。新鲜制备的升华无水三氯化铝几乎不溶于烃类，而且对用烯烃的烷基化反应没有催化活性，必须有少量水分或氯化氢存在才能显示出催化活性。工业生产烷基苯时，通常使用三氯化铝-盐酸络合物催化剂溶液，它由三氯化铝、多烷基苯和少量水配制而成，其色较深，俗称红油，它不溶于烷基化产物，反应后静置分离，能循环使用。烷基化时使用这种络合物催化剂比直接使用三氯化铝要好，副反应少，适合于大规模的连续化工业烷基化过程，只要不断补加少量三氯化铝，就能保持稳定的催化活性。含硫化合物对三氯化铝的催化活性有影响，应严格控制有机原料中的硫含量。该催化剂的优点是价廉易得，催化活性好。缺点是有铝盐废液生成，有时由于副反应而不适用于活泼芳香族化合物（如酚、芳胺等）的烷基化反应。

三氟化硼是一种活泼的催化剂，可以同醇、醚和酚等形成具有催化活性的络合物。副反应少，可用于酚类的烷基化。但由于三氟化硼价格较贵，应用范围受到限制。

三氯化铁、四氯化钛、二氯化锌、氯化铜等都是比三氯化铝较为温和的催化剂，当反应物较为活泼，用无水三氯化铝会引起副反应时，可选用这些温和的催化剂。尤其

是二氯化锌被广泛用于氯甲基化反应。

(2) 质子酸 强质子酸，如硫酸、氯磺酸、氟磺酸、磷酸、氟化氢、氯化氢、烷基硫酸、芳磺酸、氯乙酸和阳离子交换树脂等都是烯烃的烷基化催化剂。其中最重要的是硫酸、氢氟酸、磷酸、或多磷酸。这些强质子酸的作用是使烯烃、醛或酮质子化，成为活泼的亲电正碳离子。无水氟化氢的催化活性很高。常温就可以使烯烃与苯反应。采用氟化氢催化剂，副反应少，且易回收循环使用，但其价格较贵，限制了它的使用。在工业上它主要用于十二烷基苯的制备。

以烯烃、醇、醛和酮作为烷基化剂时，可选用硫酸催化剂。注意选择适宜的硫酸浓度，以避免发生芳烃的磺化、烷基化剂的聚合、酯化、脱水和氧化等副反应。

磷酸是较缓合的催化剂。工业上使用的磷酸催化剂多是将磷酸沉积在硅藻土、硅胶或沸石等载体上的固体磷酸催化剂，常用于烯烃的气相催化烷基化。

(3) 酸性氧化物 这类催化剂常用于气相催化烷基化反应。SiO_2 单独使用时活性较低，Al_2O_3 虽然比 SiO_2 好一些，但不是良好的催化剂，而以适当比例配成的 SiO_2-Al_2O_3 则有较好的催化活性。80～90年代开发较多的是分子筛催化剂。

(4) 烷基铝 用烯烃进行烷基化时，以烷基铝作催化剂，可使烷基有选择地进入芳环上氨基或羟基的邻位。这类催化剂主要有脂肪族烷基铝 AlR_3，烷基氯化铝 AlR_2Cl、酚铝 $Al(OC_6H_5)_3$、苯胺铝 $Al(NHC_6H_5)_3$ 等。

3.3. 影响反应的因素

在催化剂作用下，用烯烃、卤代烷、醇等烷基化剂向芳烃及其衍生物的芳环上引入烷基的反应是亲电取代反应。对于这样一个反应，影响因素很多，比较重要的有催化剂的性质和用量、原料的结构、反应温度、溶液性质、加料顺序等。催化剂的性质和用量对于每一具体反应都有所不同。

(1) 催化剂三氯化铝 三氯化铝的质量对反应能否顺利进行起决定性作用，对产品质量也有很大影响。硫化物、铅、锡等杂质都是非常不利的，含铁量过高也会影响产品质量，一般要求纯度在98.5%以上。无水三氯化铝是一种强吸水剂，因此，贮存和使用时要保持干燥。在工业生产中，一般不采用粉末状的无水三氯化铝，而常用颗粒状的三氯化铝，因为颗粒状的易于贮存、运输，不易吸水变质、加料方便，而且在反应开始阶段易于控制温度。在实际操作中，其用量比理论量要过量5%～10%，这样考虑到了吸水性和机械损失，以保证反应能顺利进行。

(2) 芳环上的取代基 原料芳环上有烷基等给电子基团时，烷基化反应容易进行。但当环上有—NH_2、—OR、—OH 等给电子基团时，因其可以与催化剂络合而降低了芳环上的电子云密度，不利于反应进行。当芳环上有卤原子、羰基、羧基等吸电子基团时，则不容易进行反应。若芳环上有—NO_2 时，则不能进行反应。

(3) 温度 反应温度需控制在一个适宜的范围内，以减少副反应。当反应温度过高时，会生成焦油状物和树脂状物，使产率和产品质量下降。对于间歇反应，在开始阶段尤其要注意。而在反应接近结束时则可以适当地提高反应温度。大多数用 $AlCl_3$ 的芳烃烷基化反应都是放热的，反应器应具有良好的搅拌和换热能力。

反应温度对化学平衡的影响也是很大的。高温时平衡常数比较小，低温时平衡常数很大。每当温度降低一半时，平衡常数可成百成千倍地增大，但反应温度太低时，反应速度又太慢，应选择适宜的反应温度范围，保证既有理想的平衡常数，又有较快的反应速度。

(4) 溶剂 加入溶剂的目的主要是为了改善反应混合物的流动特性以利于传热和传质。加入的惰性溶剂可以是 CS_2、CCl_4、$C_2H_4Cl_2$、$C_6H_5NO_2$ 等。有时可根据反应温度选择适宜的溶剂，通过溶剂蒸发和回流带出部分反应热以控制反应温度。

在实际工业生产中，一般采用加入过量的稳定组分(如苯、甲苯、氯苯等)，它既是反应原料，又起溶剂作用。

(5) 压力 大多数芳烃烷基化反应都是在常压下进行的，但为了移出生成的氯化氢，生产上常使反应器保持微负压操作。对于气固相的反应，压力的影响是十分显著的。例如以磷酸-硅藻土为催化剂，苯和丙烯进行烷基化时，如压力从0.1MPa增加到2MPa时，异丙苯产率能提高三倍以上。对于液相催化反应，压力影响并不明显。

(6) 加料顺序 在间歇操作时，加料顺序应当考虑。若先加入两种有机原料，再缓慢加入 $AlCl_3$ 催化剂时，应尽量避免由于反应初期温度较低，以及 $AlCl_3$ 还来不及溶解而积累，一旦达到适当温度和大量 $AlCl_3$ 溶解时，会发生猛烈反应，使温度迅速上升而难以控制，甚至发生事故。在实际工业生产中，多采用先将 $AlCl_3$ 溶解在一种液体有机原料中，然后再逐渐加入另一种有机原料(多为活泼组分)。

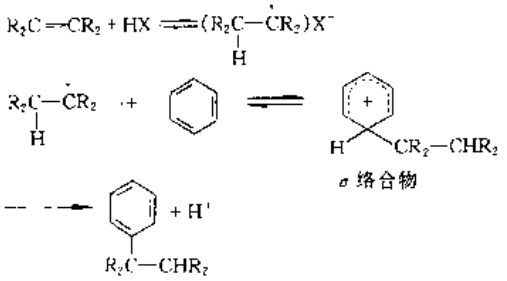
3.4. 反应机理

3.4.1. 酸催化剂反应机理

酸性催化剂有助于芳环的烷基化。可以使用的烷基化剂有烯烃、醇、卤代烃及其他烯烃衍生物。传统的质子酸催化剂(H_2SO_4、HF、磷酸)和 Friedel-Crafts 催化剂($AlCl_3$、氟化硼)，以及具有类似酸强度的任何固体酸对芳烃烷基化都是有效的。尤其是固体酸催化剂的开发80年代以来得到了明显的发展。典型的固体酸催化剂包括非晶态或晶态的硅酸铝、白土、离子交换树脂、混合氧化物、负载酸等。在固体酸催化剂中，ZSM-5和Y型分子筛对于芳烃烷基化已具有新的工业应用意义。使用分子

筛催化剂，具有择形选择性功能，如用 ZSM-5 使甲苯与甲醇烷基化可以选择生成对二甲苯[21]。

烯烃与芳烃在适宜的酸催化剂作用下进行的烷基化反应是一种直接和方便的生产烷基芳烃的方法。这一过程是一亲电取代反应。由质子酸的质子或由 Friedel-Crafts 催化剂对烯烃的加成生成正碳离子，缺电子的正碳离子加成到芳环上，首先形成 σ 络合物，质子分裂出去生成苯的烷基化物和再生的质子。



X 代表阴离子，如 SO_4H^-、$AlCl_4^-$。

在所有的这类烷基化反应中，都包括这两个反应步骤：① 由烯烃生成正碳离子。这个过程受所用的具体烯烃原料和催化剂性质所制约。在低级烯烃中，乙烯进行这一步骤是最困难的。要使用改性的三氯化铝催化剂或强烈的反应条件（较高温度）。而硫酸和氟化氢则不行。含有叔碳原子的低级烯烃，如异丁烯，更容易进行烷基化反应。但是辛烯以上的高级烯烃则不易进行，而且副反应增多；② 正碳离子优先攻击苯环，进行亲电取代反应。具有取代基的芳烃的亲电取代反应活性受取代基的诱导作用和谐振作用的影响。对于供电子基团如羟基和甲基，使烷基化活性增强；而吸电子基团，如氯原子，使反应活性降低。

3.4.2. 碱催化剂反应机理

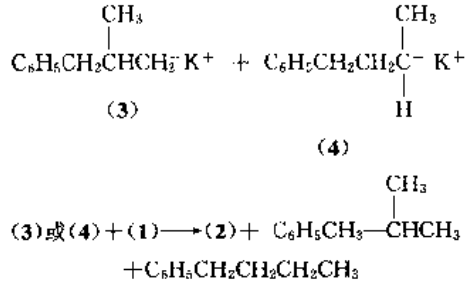
碱金属及其衍生物也能催化芳香族化合物与烯烃的烷基化反应。与酸催化剂相比，酸催化烷基化发生在芳环上，而碱催化剂是通过负碳离子中间体进行的，烷基化发生在芳烃的原取代烷基上。负碳离子中间物是由芳香族化合物生成的，由芳香族化合物的苄基上的氢通过碱作用以质子形式移走而形成。负碳离子与烯烃反应使芳香族化合物的侧链增长[22]。例如甲苯与丙烯在钾催化剂作用下，在 149℃，得到侧链烷基化产物是异丁基苯和正丁基苯的混合物。两种异构体产物的比例是 10∶1。反应机理为：

$$C_6H_5CH_3 + K \longrightarrow C_6H_5CH_2^-K^+ + \frac{1}{2}H_2$$

(1)　　(2)

$$C_6H_5CH_2^-K^+ + CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow$$

(2)



(3)　　(4)

(3)或(4)＋(1)⟶(2)＋ $C_6H_5CH_3$—$CHCH_3$

＋$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_3$

甲苯与甲醇的侧链烷基化生成苯乙烯和乙苯的反应所用的催化剂可以是用碱金属阳离子交换的 X 型和 Y 型分子筛[23]、氧化镁、氧化钛、氧化镁和氧化钛及氧化钙的混合物[24]。甲苯在碱性中心上被活化，与甲醛也可以发生烷基化反应。与碱中心共存的弱酸中心有助于该反应[25]。由相对便宜的甲苯转化成更有价值的苯乙烯和乙苯应该是有吸引力的，可是到目前为止，在工业上尚未应用该法。

3.4.3. 自由基反应机理

芳烃对自由基的进攻是敏感的，使之生成取代产物。当在乙酸中加热四乙酸铅时，乙酸铅分解出甲基自由基，可以攻击苯生成甲苯。这种取代反应不遵循酸催化的亲电取代反应法则，如定位和活化。自由基烷基化过程在工业上还没有应用。

3.5. 工业应用

3.5.1. 乙　苯

90％以上的乙苯是由苯和乙烯在酸催化剂作用下经烷基化制造的。从 40 年代以来，Dow、BASF、孟山都化学公司都各自开发了自己的由苯和乙烯制乙苯并进一步生产苯乙烯的技术，可以分为液相法和气相法两种主要工艺。

（1）液相法[1,26]　采用比较广泛的是 UCC/Badger 工艺和孟山都公司与 Lummus 公司合作在传统液相法基础上开发并工业化的高温液相烷基化工艺（见苯乙烯及其衍生物）。后者的特点是反应温度较高（140～200℃），加压反应，有利于提高反应收率，减少催化剂用量，取消了分离重催化剂络合物相的步骤，提高了选择性和总收率。乙苯收率超过 98％[27,28]。

1980 年以后，由于废 $AlCl_3$ 处理对环境保护的影响，导致开发了两种以分子筛为催化剂的新液相法工艺。这种催化剂对环境基本是无害的。第一种工艺采用固定床催化系统，由 Unocal 和 Lummus、UOP 公司合作开发成功。其流程见图 3。采用缓和的操作温度和压力，全过程都可以用碳钢材质的设备。该工艺没有腐蚀性物质。乙苯收率高于 98％[29]。第一套装置于 1990 年在日本成功实现工业化。第二种以分子筛为催化剂的液相法新工艺由

CR & L 公司(Chemical Research & Licensing Company)开发。该工艺采用催化精馏技术，但尚未实现工业化。

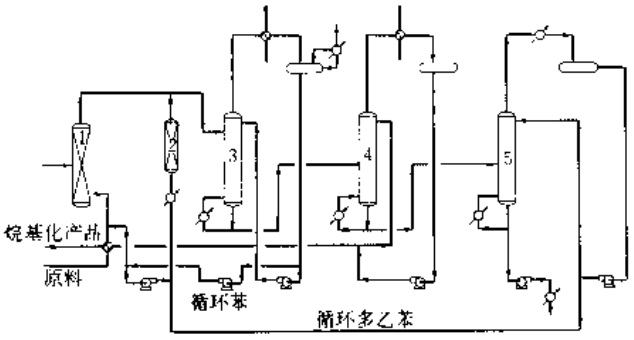


图3 Unocal-Lummus-UOP 乙苯生产工艺流程
1—烷基化反应器；2—转移烷基化反应器；3—苯回收塔；4—乙苯塔；5—多乙苯塔

(2) 气相法 40年代就已工业化，但长期以来一直无法与液相法相竞争，直到70年代，Mobil 公司与 Badger 工程公司联合开发了用 ZSM-5 分子筛为催化剂，使乙烯和苯在气相进行烷基化的新工艺，这种局面才得以改变（见苯乙烯及其衍生物）[30,31]。

3.5.2. 异丙苯[26]

几乎工业上所有生产异丙苯的工厂都采用以下两种工艺。① 以硅藻土负载磷为催化剂，固定床工艺；② 以 $AlCl_3$ 和氯化氢为催化剂的均相工艺。

另外，两种使用分子筛催化剂的新工艺在80年代以后也被开发。一种是 Unocal 的固定床技术，另一种是 CR & L 的催化精馏技术[32~35]。

(1) 固体磷酸催化法 自从30年代以来，固体磷酸催化法一直是生产异丙苯的主要方法，占异丙苯生产能力的90%以上（见异丙苯）[36]。

(2) 三氯化铝催化法 异丙苯的生产中使用三氯化铝催化烷基化法不如在乙苯生产中使用的那样广泛。1976年，Monsanto 公司开发了使用三氯化铝催化剂的改进合成异丙苯工艺，在80年代中期成功地实现了工业化（见异丙苯）。该工艺异丙苯总收率按苯计为99%（重量），按丙烯计为98%（重量）[37]。

(3) 分子筛催化法 Unocal 公司采用 Y-型分子筛催化剂，使用固定床液相反应器进行烷基化制异丙苯[38]。异丙苯选择性一般在70%～90%（重量），其余组分主要是多异丙苯。在一个单独的反应单元进行转移烷基化使多异丙苯转化成异丙苯，如此总收率可以达到99%（重量）。精馏部分应包括分离丙烷、分离苯以使其循环回反应系统，分离多异丙苯使其转向烷基化，转化成异丙苯，提纯产物得到高纯度的异丙苯产品。

另外，采用 ZSM 系列分子筛作为催化剂，也已进行了多年的开发。1973年，美国 Mobil 公司开发了用 HZSM-12 型分子筛作为催化剂进行丙烯与苯烷基化合成异丙苯[39]。

另一种分子筛催化工艺是由 CR & L 公司开发的[32~35]。采用催化精馏法，在一台设备中把反应和精馏结合起来。其优点是把反应热直接用于精馏，降低能耗。但目前还没有在异丙苯实际生产中应用。

(4) 硫酸催化法[36] 以硫酸为催化剂，丙烯与苯烷基化制异丙苯，其工艺与 $AlCl_3$ 法相似，但硫酸催化剂不会使二异丙苯和三异丙苯进行转移烷基化反应，需附设处理多烷基苯设备。该法在工业上应用不多。

(5) 其他方法 美国的 Kapura 等研究了磺酸型离子交换树脂催化剂用于丙烯与苯烷基化合成异丙苯[40]。但这类催化剂易结炭，且不能方便有效地除去。另外易发生脱磺酸基团而失活，所以限制了它的使用。

3.5.3. 洗涤剂烷基苯

洗涤剂烷基苯主要指十二烷基苯。在40年代，由丙烯四聚物与苯进行烷基化，再用发烟硫酸或三氧化硫磺化，然后再经中和制得了十二烷基苯磺酸钠，它具有比普通肥皂更好的洗涤作用，很快用作民用和工业用洗涤剂。但从50年代，大量采用丙烯四聚苯磺酸钠后，由于支链烷基苯在污水处理厂和河流湖泊中抗生物降解，造成水源污染。许多国家先后都停止使用这种洗涤剂，改用生物降解能力达80%～95%的直链烷基苯。直链烷基苯由乙烯齐聚或由线性烷烃脱氢制得直链 α-烯烃，再经烷基化得到。

工业上生产洗涤剂的烷基苯主要采用直链氯代烷烷基化和直链烯烃烷基化两种工艺，所用的催化剂为三氯化铝和氯化氢。丙烯四聚体用三氯化铝催化烷基化的产品由于环境保护问题在工业上的意义已经不大。另外，早期也有少数采用硫酸法生产的工厂，现在都已淘汰。

实际上，烯烃在各种酸性催化剂作用下都会发生双键位移，所以不论使用的原料烯烃的双键在什么位置，所得到的直链烷基苯仍是各种苯基异构体的混合物，但不存在1-苯基十二烷。用1-十二烯为原料与苯进行烷基化，不同催化剂得到的各种异构体分布见表2[1]。不论使用什么催化剂，都很少发生副反应，如二烷基苯等副产物很少。

表2 十二烷基苯异构体分布，%（重量）

苯在十二烷基上的位置	HF	$AlCl_3$	H_2SO_4
1	0	0	0
2	20	32	41
3	17	22	20
4	16	16	13
5	23	15	13
6	24	15	13

(1) 氯代烷的三氯化铝催化法[26]　长链正构烷烃经氯化成一氯代烷，在三氯化铝催化剂作用下与苯缩合生成烷基苯。在氯化时有二氯代烷生成，由于氯根在烷基上的取代位置不同，与苯缩合后生成二苯烷、茚满、萘满等杂质。这些杂质的沸点与烷基苯的相近，不能用精馏方法除去，它们使产物颜色变深，生物降解性能降低。因此，在氯化过程中应尽量降低二氯代烷的生成，控制的方法是保持氯化反应在较低的转化率水平。

Oronite 化学公司等厂家在 50 年代用含蜡量较高的平均 C_{12} 煤油作原料采用此法生产烷基苯。典型的流程见图 4。

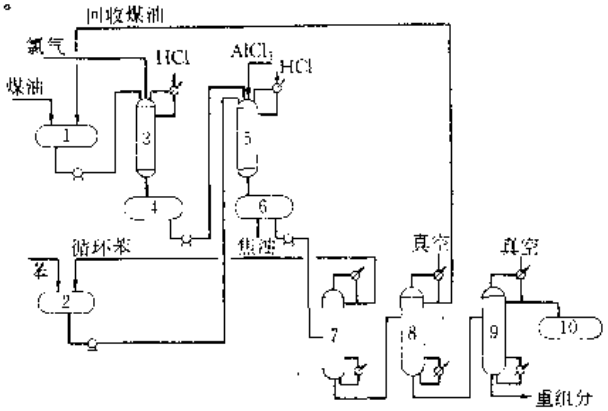


图 4　氯代烷法合成烷基苯流程示意图

1—煤油贮槽；2—苯贮槽；3—氯化器；4—氯化煤油接受槽；5—烷基化反应器；6—烷基苯接受槽；7—脱苯塔；8—脱煤油塔；9—烷基苯精馏塔；10—精制烷基苯贮槽

烷基化反应温度 60～80℃，压力略高于 0.1MPa，苯与氯代烃摩尔比为 6∶1。反应后的烷基苯收率为 80%～85%。经精馏回收苯、煤油，并得到精制的烷基苯。

(2) 烯烃的氟化氢催化法[1,19,26]　在氟化氢催化剂作用下，长链正构烯烃与苯进行烷基化是当今生产烷基苯使用最广泛的工艺技术之一。自 1970 年以来，世界上大多数国家都采用该方法建立烷基苯工厂。正构烯烃的主要来源有烷烃脱氢、乙烯低聚、石蜡裂解、氯代烷脱氯化氢、二烯烃选择加氢等。典型的工艺流程见图 5，烷基化收率为 95%。

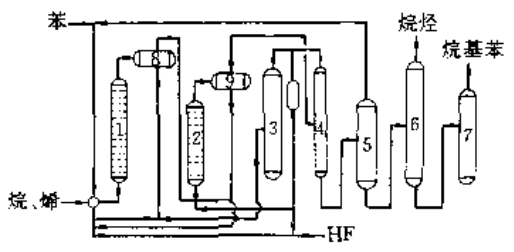


图 5　氟化氢法生产烷基苯工艺流程

1，2—反应器；3—HF 蒸馏塔；4—脱 HF 塔；5—脱苯塔；6—脱烷烃塔；7—成品塔；8，9—静置分离器

由烷基化法生产洗涤剂烷基苯的最新技术是固体催化剂工艺的发展。UOP、CEPSA (Compania Espanola de Petroleos S A) 等公司已开始把芳烃烷基化固定床多相催化剂体系的开发与生产直链烷基苯结合起来。Petresa 公司 (CEPSA 的子公司) 已经在加拿大的魁北克建成 75kt/a 直链烷基苯的工业装置。该装置使用了 UOP 的正构脂肪烃脱氢技术和新的固定床烷基化工艺[41,42]。与传统的氟化氢催化剂的液相法相比，生产的烷基苯质量相同或更好。但可节省投资约 15%，有关氟化氢的安全设备和中和设备几乎都不需要了。

3.5.4.　多烷基苯

取代芳烃的烷基化容易与否与原有取代基的活化作用有关。像甲苯这种烷基苯，它们的烷基使进一步烷基化更快、更容易。一般来说，在苯烷基化过程中，引入第一个烷基后，有助于第二个烷基的引入，生成二烷基或三烷基苯。在单烷基苯的工业生产中，采用大的苯与烯的摩尔比 (4∶1 到 10∶1) 来减少多取代物的生成。催化剂的性质对限制多取代物的量也是重要的。进入的第二个取代基，可以进入邻位、对位或间位。对于烷基苯，定位在很大程度上取决于进攻的正碳离子的活性和空间因素。表 3 给出了甲苯进一步单烷基化生成异构体的分布百分数。可见活泼的正碳离子，如乙基，对定位的选择性不高。而活性较低的正碳离子，如叔丁基则是有选择地主要进入对位。

表 3　甲苯进一步单烷基化生成异构体的分布，% (重量)

进入的基团	邻　位	间　位	对　位
甲基	53.8	17.3	29.8
乙基	45	30	25
异丙基	37.5	29.8	32.7
叔丁基	0	7	93

邻位和对位取代的程度受原有基团和进入基团的空间位阻的影响。

(1) 甲基异丙基苯　甲基异丙基苯是生产间甲酚的原料。以丙烯、甲苯为原料，在催化剂作用下进行烷基化而制得，生产方法与烷基化法制异丙苯相似。通常选用三氯化铝与多异丙基甲苯混合物为催化剂。反应得到的是邻、间、对位异构体的混合物。1987 年，中国燕山石化公司开始工业化生产，采用的是 UOP 的以固体磷酸为催化剂的异丙苯生产技术。

(2) 二甲苯　二甲苯的主要来源是石脑油催化重整，石脑油和汽油裂解。在这些过程中生产邻、对、间三种甲苯的异构体，同时生成大量的甲苯和 C_9 芳烃。但甲苯和 C_9 芳烃在石油化学中应用价值较低。可通过一个包

括转移烷基化的工艺把它们转化成为更有价值的二甲苯。如Tatoray的甲苯歧化和C_9转移烷基化法[43,44]。Mobil的甲苯歧化法[45,46]、ARCO公司的二甲苯增产法[47,48]、UOP公司开发的Isomar法（乙苯转化成二甲苯，并使二甲苯发生异构）[49~51]、Mobil的高温异构化法、低压异构化法[52]和气相异构化法等[53,54]（见二甲苯和乙苯）。

用择形催化剂，甲苯与甲醇选择烷基化可以生产对二甲苯为主的产物[55~57]。用改性的ZSM-5分子筛催化剂，在烷基化产物的二甲苯异构体中，对二甲苯占99%以上。使用较廉价的甲苯选择合成对二甲苯在经济上是有意义的。但至今尚未实现工业化。

3.5.5. 稠环芳烃的烷基化

稠环芳烃与烯烃类在酸催化剂作用下也能发生烷基化反应。由于稠环芳烃有复杂的取代位置，其产物比苯烷基化产物要复杂得多。如萘与甲醇在改性的Y型分子筛存在下，在400～450℃发生烷基化，生成2-甲基萘和1-甲基萘，两种异构体的比例是1∶1.8，若使用ZSM-5分子筛催化剂，2-甲基萘的选择性提高，二者的比例达到1∶8[58]。

由萘或2-甲基萘在250～450℃，在分子筛作用下进行烷基化反应能生成2,6-二甲基萘[58,59]。但由于催化剂选择性不高，在工业上尚未使用这一技术。

萘与丙烯在固体磷酸或BF_3-H_3PO_4催化剂存在下发生烷基化反应，生成异丙基萘[20]。萘与戊烯在三氯化铝催化剂作用下，在180℃反应生成戊基萘[60]。

3.6. 发展趋势

多年来，芳烃烷基化的技术发展主要是催化剂和工艺过程的改进提高。预计这种趋势将继续发展。

（1）催化剂 早期几乎所有重要工业芳烃烷基化过程都是用非负载催化剂以液相进行的。例如，$AlCl_3$、HF在工业上已经用于苯的烷基化以生产乙苯、异丙苯和洗涤剂烷基苯。但在乙苯生产中也使用了负载型的BF_3，在异丙苯生产中还使用了固体磷酸催化剂。

自1976年以来，由于环境保护的日益强化，液体酸催化剂受到了较大的影响，因此固体酸催化剂得到了发展，如分子筛、硅-铝、白土等[61,62]。已经有两种催化剂在工业上显示了较好的应用价值。一种是Mobil-Badger的乙苯生产中使用的分子筛催化剂，从1980年以来就已经在工业中使用。另一种是Lummus和UOP的Y型分子筛液相烷基化生产乙苯，该工艺在1990年实现工业化。相同的Y型分子筛用于合成异丙苯也是可以的，但还没有工业化。

由于固体酸催化剂在工业上开始应用的成功和工业对环保问题的重视，固体酸催化剂最终将取代液体酸催化剂。一些文献已经叙述了固体酸催化剂在生产异丙苯和洗涤剂烷基苯中的应用前景[38,41,42,63]。

（2）工艺过程 固体酸催化剂需要用与之相配套的固定床反应器，使整个工艺更简单，便于操作和控制。CR & L公司还提出了把催化精馏技术用于烷基化过程。在催化精馏中，反应和精馏在一台设备中完成。该技术在甲基叔丁基醚（MTBE）生产中已实现了工业化，人们提出把该技术用于乙苯和异丙苯的生产过程中。

1990年，UOP公司提出了一种称为Alkymax新型烷基化方法。由于苯的怀疑致癌性，许多国家已制定法规限制汽油中苯含量。Alkymax工艺是使用来自于催化裂化的炼厂丙烯与重整产品中的苯进行烷基化[64]。这种烷基化物含苯低，辛烷值高，可以明显提高汽油的辛烷值，是很有发展前景的工艺技术。

4. 其他芳香族化合物的烷基化

4.1. 酚的烷基化[1,28]

在工业上具有重要意义的烷基酚大部分是由苯酚、甲酚或二甲酚与烯烃反应制得。烷基一般进入羟基的邻、对位。由于所用催化剂和原料不同，使烷基的定位比较复杂。用非质子酸催化剂，烷基主要进入对位，若对位被占据，则进入邻位（另见烷基酚）。

由于苯上的羟基是强的给电子基团，使酚与烯烃的烷基化可以在比苯烷基化更温和的条件下进行。

工业生产主要有酸催化法、苯酚铝催化法、酸性白土催化法等工艺。

（1）酸催化法 主要用于生产对位烷基酚。所用的催化剂有硫酸、三氟化硼、磷酸、酸性白土、阳离子交换树脂等。如辛基酚、壬基酚和十二烷基酚使用酸性阳离子交换树脂作催化剂，由苯酚分别与二异丁烯、三聚丙烯和四聚丙烯经烷基化制得。

（2）苯酚铝催化法 该法是邻位选择性较高的烷基化法。在苯酚中加入重量为1%～2%的铝粉制得苯酚铝，一般都在反应釜中就地制造。

苯酚与乙烯反应比较困难，需在280～320℃的高温和4.0～5.5MPa的压力下进行；与丙烯进行烷基化的温度为230～240℃。压力为1.5～3.5MPa；与异丁烯反应的温度为105～115℃、反应为0.2～0.7MPa。

2-异丙基酚、2-仲丁基酚等邻位烷基酚大部分都可以由这种方法得到。

（3）酸性白土催化法 采用酸化的活性白土为催化剂，苯酚和异丁烯在190℃反应15h，得到的产品中含间位叔丁基酚74%，对位26%。若以邻、对位叔丁基酚加入苯酚，用同样催化剂在140～160℃加热24h，有77%异构化成间位化合物[65]。

甲酚和二甲酚是化学工业的重要原料和中间体，用

于生产树脂、除草剂、杀虫剂、香料、染料、抗氧剂和其他化学品。2,6-二甲酚是生产PPO树脂的原料。由苯酚与甲醇在酸性催化剂作用下经烷基化可制得甲酚和二甲酚。

苯酚在酸性催化剂作用下的甲基化第一步生成甲氧基苯，然后经过分子重排，甲基转移生成邻甲酚。邻位的甲基可以进一步异构化成间位和对位异构体。在高温和使用强酸催化剂时，间位和对位异构体增多。甲酚继续甲基化生成二甲酚。

用碱性催化剂苯酚甲基化更容易选择邻位。如氧化镁对邻位的选择性特别高，但反应温度高达500℃，在此条件下几乎不生成间位和对位异构体。

氧化铈、氧化铈-氧化锰等都对邻甲酚具有较高的选择性。这些催化剂可以在固定床反应器中进行。

用二氧化硅负载的铁-钒混合氧化物催化剂并加入其他助催化剂，使用流化床反应器，在300～350℃反应，以高选择性生成邻甲酚和2,6-二甲酚。由于流化床传热性能好，可以使反应器内温度均匀，避免局部温度过高，减少了由于高温引起的副反应。

4.2. 芳胺和吡啶的烷基化

由于芳胺的氨基与液体酸催化剂化合使活性降低，所以不能采用正常的方法用液体酸催化剂使芳胺在芳环上进行烷基化反应。

在工业上重要的芳胺有苯胺、甲苯胺、苯二胺、二氨基甲苯，用固体酸催化剂可以使这些芳胺与烯烃、醇和二烯烃在邻位上进行烷基化制得更有价值的衍生物。例如2,4-二氨基甲苯与异丁烯在Y型分子筛催化剂作用下，在180～200℃进行烷基化反应，以85%的选择性生成5-叔丁基-2,4-二氨基甲苯，2,4-二氨基甲苯的转化率是84%[165]。

吡啶的芳核是π-电子欠缺，它不能发生Friedel-Crafts烷基化类的亲电取代反应，但它可以进行亲核取代或均裂取代。在碱金属或碱性化合物存在下，可以发生亲核取代。通过吡啶环的均裂取代的催化烷基化法在工业上是重要的。有效的催化剂有氧化铝、硅-铝、雷尼镍、磷酸硼盐等。

5. *N*-烷基化[2,19,20]

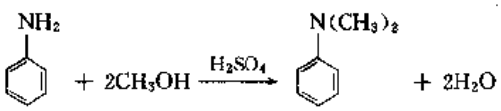
氨、脂肪族或芳香族类氨基中的氢原子被烷基取代，或直接加成在氮原子上引入烷基的反应都称为*N*-烷基化反应。

$$NH_3+R-Z\longrightarrow RNH_2+HZ$$
$$R'NH_2+R-Z\longrightarrow R'NHR+HZ$$
$$R'NHR+R-Z\longrightarrow R'NR_2+HZ$$

式中R—Z表示烷基化剂，可以是醇、卤代烷、酯等。R代表烷基。Z表示—OH、Cl、$—SO_3H$等基团。此外还有烯烃、羰基化合物、环氧化合物等。

(1) 用醇或醚类的*N*-烷基化　醇类烷基化能力较弱，反应时用强酸作催化剂，采用加压液相或高温气相催化才能进行。硫酸、氟化氢、磷酸等都有催化能力。工业上常用硫酸作催化剂。

N,*N*-二甲基苯胺可由苯胺和甲醇在硫酸作用下经*N*-烷基化制得（另见苯胺及其衍生物）。它是制备染料、橡胶硫化促进剂、炸药和医药的中间体。



对于易于气化的醇和胺(或氨)，一般采用气相法，如由甲醇、乙醇与氨分别合成甲胺、乙胺等。工业上大规模生产的甲胺是以Al_2O_3或分子筛为催化剂，由甲醇和氨在320～450℃、1～3MPa条件下进行的（见胺）。

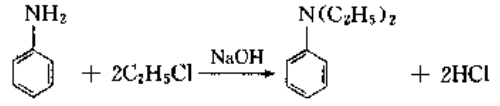
$$NH_3+CH_3OH\xrightarrow[320\sim450℃]{催化剂}CH_3NH_2+H_2O$$

(2) 用卤代烷的*N*-烷基化　卤代烷是*N*-烷基化常用的烷基化剂，反应活性比醇强。当引入长链烷基或对于较难烷基化的芳胺或脂肪胺时，反应通式为：

$$Ar—NH_2+RX\longrightarrow Ar—NHR+HX$$
$$Ar—NHR+RX\longrightarrow Ar—NR_2+HX$$
$$Ar—NR_2+RX\longrightarrow Ar—\overset{+}{N}R_3X^-$$

卤代烷烷基化可以在水介质中进行，温度一般不超过100℃，在采用低沸点卤代烷时（如氯甲烷、氯乙烷）才需要加压操作。

工业上生产*N*,*N*-二乙基苯胺是以氯乙烷为烷基化剂，将苯胺和氯乙烷加入装有氢氧化物溶液的反应釜中，在210～230℃，4.5～5.5MPa条件下反应3h得到（另见氯代烃）。

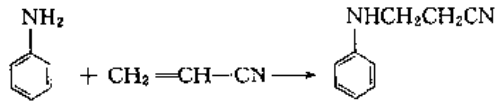


(3) 用烯烃的*N*-烷基化　脂肪族或芳香族胺类都能与烯烃发生*N*-烷基化反应，这是通过烯烃的双键与氨基中的氢加成而完成的。常用的烯烃为丙烯腈和丙烯酸酯。

烯烃衍生物类的烷基化能力较弱，需用酸或碱催化剂。常用的酸性催化剂有醋酸、硫酸、盐酸、对甲苯磺酸等。碱性催化剂有三甲胺、三乙胺等有机碱。

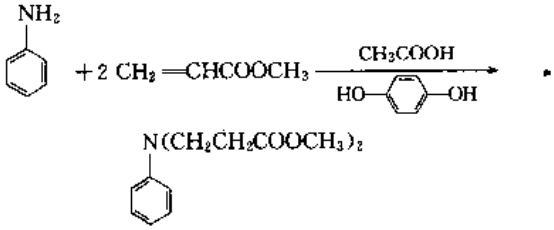
丙烯腈与芳胺加成时可得到仲胺和叔胺，反应时需加入少量酸性催化剂。为防止丙烯腈聚合，还应加入少量的对苯二酚阻聚剂。如苯胺与丙烯腈反应制备β-氰乙基苯胺，苯胺：丙烯腈为1：1.6（摩尔比），加入少量盐酸

和对苯二酚，在水介质中回流温度下进行反应，得到单氰乙基产品。

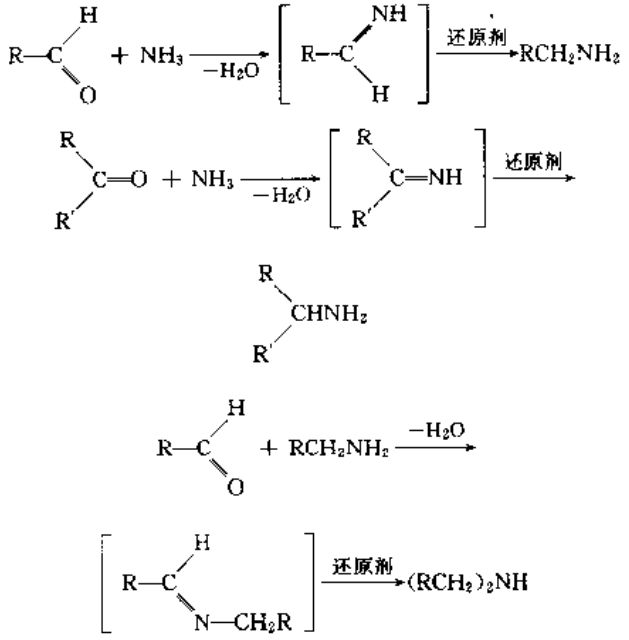


若苯胺与丙烯腈摩尔比1∶2.4，反应温度为130～150℃，得到引入两个氰乙基产品。

用丙烯酸或丙烯酸酯可以向胺类的氮基上引入一个或两个羧酸酯基。如将苯胺与丙烯酸甲酯按1∶3～4的摩尔比混合，并加入乙酸和对苯二酚，在120～150℃进行反应，得到*N*,*N*-二取代苯胺。

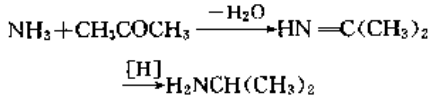


(4) 用醛和酮的*N*-烷基化　由芳胺与醛或酮作用，再经还原可以制得烷基芳胺。

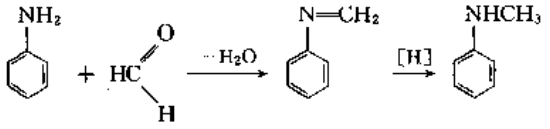


生成的仲胺还能与醛和酮进一步反应得到叔胺。

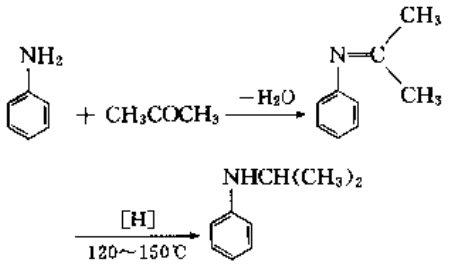
氨与丙酮和氢气在催化剂作用下，在120～150℃、0.1～1.0MPa条件下反应生成异丙胺。异丙胺是生产除草剂阿特拉津、草甘膦的主要中间体。



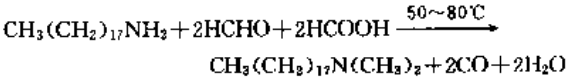
苯胺与甲醛反应生成缩醛胺，再经加氢还原得到*N*-甲基苯胺。



苯胺和丙酮在铜/硅胶催化剂作用下，在120～150℃，加压条件下反应，并加氢还原得到*N*-烷基化产物。



用脂肪族长碳伯胺与甲醛反应可以制取仲胺或叔胺。如用十八胺和甲醛、甲酸反应，再经还原制得*N*,*N*-二甲基十八烷胺。这类脂肪胺是表面活性剂或纺织印染助剂的重要中间体。

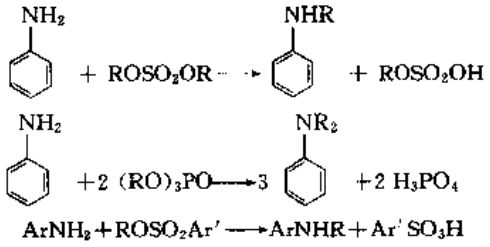


(5) 用环氧乙烷的*N*-烷基化　环氧乙烷是一种活泼的烷基化剂。与芳胺发生加成反应，生成*N*-β-羟乙基芳胺，并可进一步反应得到叔胺。

如苯胺与环氧乙烷烷基化，先生成*N*-羟乙基苯胺，如再与另一分子环氧乙烷作用，生成*N*,*N*-二羟乙基苯胺。

氨与环氧乙烷发生加成烷基化反应，首先生成乙醇胺，乙醇胺继续与环氧乙烷作用，生成二乙醇胺和三乙醇胺。

(6) 用酯类的*N*-烷基化　硫酸酯、磷酸酯和芳磺酸酯都是很强的烷基化剂。它们沸点较高，可在常压下进行反应，但价格比醇类和卤代烷高，其应用不如醇或卤代烷广泛。反应式为：

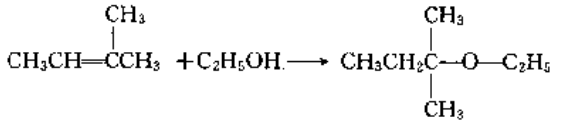


6. *O*-烷基化[2,19]

(1) 用卤代烷的*O*-烷基化　醇或酚的金属盐与卤代烷反应生成醚。反应机理是双分子亲核取代过程。伯卤代烷，如氯化苄，容易进行这个反应。仲卤代烷也能发生单分子亲核取代反应。伯卤代烷和仲卤代烷所需的反应

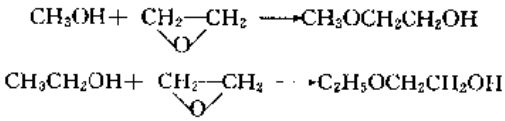
条件是不同的。叔卤代烷在碱性阴离子存在下易发生消除反应，不易得到叔烷基醚。氯代烷的反应活性比溴代烷和碘代烷低，但氯代烷价格低，所以应用较多（另见氯代烃）。

（2）用烯烃的 *O*-烷基化　醇或酚加成到烯烃上用于生产仲烷基或叔烷基醚。如乙醇和 2-甲基-2-丁烯在 60℃、在硫酸存在下反应得到叔戊基乙基醚。

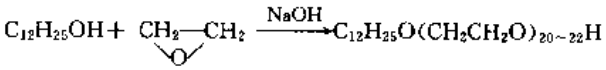


为了得到酚的叔烷基醚，应用少量的酸催化剂以避免芳环发生烷基化[67]。用 0.5%（重量）的硫酸，在 −10～25℃，以约 60% 的收率得到各种酚的丁基醚。

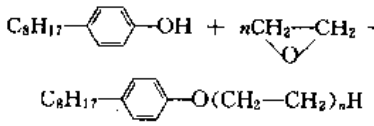
（3）用环氧乙烷的 *O*-烷基化　低级脂肪醇，如甲醇、乙醇和丁醇，都可以与环氧乙烷发生烷基化反应生成相应的乙二醇单甲醚、单乙醚和单丁醚。这些产品都是重要的溶剂。



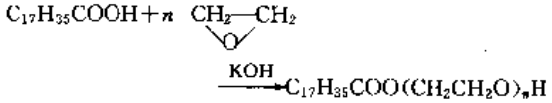
高级脂肪醇和烷基酚与环氧乙烷加成生成的聚醚是非离子型表面活性剂的主要品种。反应一般用碱催化。如用十二醇为原料，通过控制环氧乙烷以控制聚合度为 20～22 的聚醚，是一种优良的非离子型表面活性剂，商品名为乳化剂 O 或匀染剂 O。



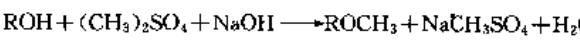
将辛基苯酚与环氧乙烷在氢氧化钠存在下反应得到聚醚，商品名为 OP 型乳化剂。



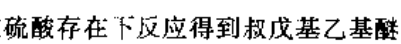
高级脂肪酸也能与环氧乙烷作用生成酯类聚氧乙烯非离子型表面活性剂。如硬脂酸在氢氧化钾作用下制备脂肪酸聚醚。



（4）用硫酸酯的 *O*-烷基化　硫酸二甲酯和硫酸二乙酯是从醇和酚制备醚的普通烷基化剂。这种反应是在以金属氢氧化物等碱性催化剂存在下进行。反应可以用水等极性溶剂或二甲苯作为溶剂。



（5）醇或酚脱水反应　醇分子间或醇与酚分子间脱水成醚。这一反应在高温、酸性催化剂或金属氧化物催化剂作用下进行。在乙醇脱水生成乙烯的反应中，有副产物乙醚生成。在这一平衡反应中，硫酸是有效的催化剂。



甲醇和乙醇在氧化铝催化剂存在下，在 200～300℃ 反应，得到高收率的醚。同样，苯酚和甲醇在氧化铝催化剂作用下，在 200℃ 反应得到甲基苯基醚。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 4th ed., vol. 2, pp. 85～112, 1992.

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 2, pp. 50～72, 1978.

[3] O'Kelly, A. A., Sachanen, A. N., *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 462 (1946).

[4] Ridgway, J. A., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1531 (1958).

[5] Hoffman, J. E., Schriescheim, A. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 953～961 (1962).

[6] Albright, L. F., Spalding, M. A., Faunce, J., Ecker, R. E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27** (3), 391～397 (1988).

[7] Albright, L. F., *Oil Gas J.*, **88** (46), 79～92 (1990).

[8] Hulson, T., Hays, G. E., in Albright, L. F., Goldsby, (eds), "Industrial and Laboratory Alkylation (ACS Symposium Series), pp. 27～56, American Chemical Society", Washington, D. C., 1977.

[9] Kirsh, F. W., Potts, J. D., Barmby, D. S., *J. Catal.*, **27**, 142～150 (1972).

[10] Thompson, R. B., Chenicek, J. A., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1265 (1948).

[11] Hutson, T., Logan, R. S., *Hydrocarbon Process.*, **54** (9), 107 (1975).

[12] Chapin, L. E., Liolios, G. C., Robertson, T. M., *Hydrocarbon Process.*, **64** (9), 67 (1985).

[13] *Hydrocarbon Process.*, **67** (9), 84 (1988).

[14] 同 [8], p. 85.

[15] Hammershaimb, H. U., Shah, B. R., *Hydrocarbon Process.*, **64** (6), 73 (1985).

[16] Blewitt, D. N. et al., "Internation Conference on Vapor Cloud Modeling", pp. 1～38, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1987.

[17] Albright, L. F., *Oil Gas J.*, **88** (48), 70～77 (1990).

[18] Vora, B. V., Luebke, C. P., *Oil Gas J.*, **86** (49), 40 (1988).

[19] 广东工学院精细化工教研室编，《精细化工基本生产技术及其应用》，116～133 页，广东科技出版社，广州，1995 年。

[20] 章思规、辛忠主编，《精细有机化工制备手册》，257～277页，科学技术文献出版社，北京，1994年。
[21] Kaeding, W. W., et al., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26** (3～4), 597～612 (1984).
[22] Pines, H., et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 554 (1955).
[23] King, S. T. and Garces, J. M., *J. Catal.*, **104**, 59 (1987).
[24] Tanabe, K. et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **7**, 347 (1977).
[25] Itoh, H., et al., *J. Catal.*, **79**, 21 (1983).
[26] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第3卷，423～427页，449～460页，471～481页，584～586页，化学工业出版社，北京，1990年。
[27] Wett, T., *Oil Gas J.*, **79** (29), 76 (1981).
[28] MacFarlane, A. C., *Oil Gas J.*, **74** (6), 99 (1976).
[29] *Chem. Week*, **143** (22), 9 (1988).
[30] US 4673767 (1987), Nimry, T. S., Desimone, R. E. (Amoco Corporation).
[31] US 4812536 (1989), DeSimone, R. E., Lane, L. B (Amoco Corporation).
[32] Shoemaker, J. D. et al., "Cumene by Catalytic Distillation", 1987 NPRA Annual Meeting, Mar, 29～31, 1987.
[33] Jones, E. M., Jr., Mawer, J., "Cumene by Catalytic Distillation", AICHE Meeting, New Orleans, La., Apr. 6～10, 1986.
[34] Stading, W. P., *Chem. Process.*, **50** (2), 27 (1987).
[35] Shoemaker, J. D., Jones, E. M. Jr., *Hydrocarbon Process.*, **66** (6), 57 (1987).
[36] Schulz, R. C. et al., "Cumene Technology Impro-vements", AICHE Summer National Meeting, Denver, Colo., Aug. 21～24, 1988.
[37] Canfield, R. C., Unruh, T. L., *Chem. Eng.*, **90** (6), 32 (1983).
[38] US 4459426 (1984), Inwood, T. V. et al., (Union Oil).
[39] US 3755483 (1973), Burress, G. T.
[40] Kapura, J. M., *I. E. C. Product Research and Development*, **12** (1), 62 (1973).
[41] *Eur. Chem. News*, **54** (1428), 26 (1990).
[42] Vora, B. V. et al., "Recent Advances in the Production of Detergent Olefins and Linear Alkylbenzenes", Society of Chemical Industry, University of Cambridge, England, Mar. 26～28, 1990.
[43] *Hydrocarbon Process.*, **48** (11), 155 (1969).
[44] 佐藤真佐樹，石油学会誌，**14** (8), 567 (1971).
[45] US 4011276 (1977).
[46] *Hydrocarbon Process.*, **62** (11), 159 (1983).
[47] *Hydrocarbon Process.*, **60** (11), 242 (1981).
[48] *Hydrocarbon Process.*, **56** (11), 239 (1977).
[49] Berger, C. V., *Hydrocarbon Process.*, **52** (9), 173 (1973).
[50] US 4101596 (1978), (Mobil).
[51] US 3856873 (1974), (Mobil).
[52] US 3856872 (1974), (Mobil).
[53] Han, S. et al., *Oil Gas J.*, **87** (34), 83 (1989).
[54] Grandio, P. et al., *Hydrocarbon Process.*, **51** (8), 85 (1972).
[55] Young, L. B. et al., *J. Catal.*, **76**, 418 (1982).
[56] US 4283306 (1981), Herkers, F. E. (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).
[57] US 4444989 (1984), Herkers, F. E. (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).
[58] Fraenket, D. et al., *J. Catal.*, **101**, 273 (1986).
[59] US 4795847 (1989), Weikamp, J. et al., (Rutgerswerke Aktiengesellschaft).
[60] Kenyon, R. L. et al., *Ind. Eng. Chem.* **42**, 2388 (1950).
[61] Lewis, P. J., Dwyer, F. G., *Oil Gas J.*, **75** (40), 55 (1977).
[62] US 4185040 (1980), Ward, J. W., Inwood, T. V. (Union Oil).
[63] Kaeding, W. W., Holland, R. E., *J. Catal.*, **109**, 212～216 (1988).
[64] Wood, B. M. et al., "Alkylate Aromatics in Gasoline via the UOP Alkylmax Process", UOP Technology Conference, Apr. 1990.
[65] US 3014079 (1961).
[66] Burgoyne, W. F. et al., *Chemtech.*, **19**, 690 (1989).
[67] Stevens, D., *J. Org. Chem.* **20**, 1232 (1955).

wanji jinshu

烷基金属 Metal Alkyls

见有机金属化合物。

weijing boli

微晶玻璃 Glass Ceramics

丁子上 浙江大学材料系
葛曼珍 浙江大学材料系

1. 分类 …… 675
2. 制造工艺 …… 676
2.1. 工艺过程 …… 676
2.2. 玻璃的核化 …… 676
2.3. 玻璃的晶化 …… 677
2.4. 玻璃的热处理过程 …… 677
3. 特性 …… 677
3.1. 热性能 …… 678
3.2. 光学性能 …… 678
3.3. 化学性能 …… 678
3.4. 机械性能 …… 679
3.5. 电性能 …… 679
3.6. 磁性能 …… 679
4. 应用 …… 679
5. 常用的微晶玻璃系统 …… 680
参考文献 …… 686

微晶玻璃亦称为玻璃陶瓷，它是一种无空隙、致密、均匀的微晶体与残余玻璃相所组成的材料。它由含有晶核剂的玻璃经过严格的热处理、控制其晶化过程而制得。微晶体的大小从10nm至几微米，含量可达50%～98%，其余为玻璃相。微晶玻璃不同于陶瓷材料，也不同于玻璃材料。陶瓷是配合料经烧结而成为致密的多晶体与玻璃相，晶体大而较完整。玻璃则是一种非晶态。

早在18世纪30年代，法国化学家鲁米汝尔（M. deReaumer）[1]作了从钠钙硅酸盐玻璃制备多晶材料的尝试。他将玻璃瓶置于砂子、石膏的混合物中，经长时间的加热而成为一种不透明的类似于瓷的物体。由于对晶化过程没有控制，得到的多晶陶瓷只是粗晶，其机械强度很低。直到20世纪，泰曼（G. Tammann）[2]开始详细研究晶体生长的成核及晶化过程，建立了理论基础。50年代，美国康宁玻璃公司（Corning Glass Works）首先研制成功光敏微晶玻璃。稍后，该公司斯图基（S. D. Stookey）[3,4]又发现了热敏微晶玻璃，他成功地将感光金属和二氧化钛用作控制玻璃晶化的晶核剂。同时，英国麦克米仑（P. W. McMillan）[5]和他的同事利用金属磷酸盐作晶核剂也能控制玻璃的晶化。基于控制玻璃晶化使微晶玻璃具有多种优异特性，从而引起世界各国玻璃科学家的重视。几十年来，中国科学院上海硅酸盐研究所、浙江大学、华东理工大学等单位和其他国家研究人员发展了不同系统的微晶玻璃及各种晶核剂，使微晶玻璃成为玻璃科学技术的一个重要分支。目前这种材料已在光学、化学、机械、电磁学等领域得到了广泛的应用和发展。

1. 分 类

按微晶玻璃的核化和晶化机理，可分为光敏微晶玻璃和热敏微晶玻璃两大类。

光敏微晶玻璃以金、银、铜等贵金属作晶核剂，以其氧化物形态引入到玻璃配合料中，经熔融而存在于基质玻璃内，然后用紫外线照射发生光敏过程，使氧化物还原为金属元素。当这种玻璃进行热处理时，金属元素聚集成胶体，它将起核化作用而产生大量微晶体。由于大量晶核的存在且均匀分布，使微晶体能均匀生长而形成骨架。而玻璃中不经光照的那部分经热处理后则不能微晶化。利用这两者在氢氟酸中溶解度的极大差异，可以使微晶玻璃成像或酸蚀打孔。

热敏微晶玻璃的晶核剂在熔制基质玻璃时加入（也有不加晶核剂的，如高锌含量的$ZnO-Al_2O_3-SiO_2$系），经过严格的热处理而成为微晶玻璃。可以选择不同成分的基质玻璃、不同种类和数量的晶核剂，并调节热处理制

度，可得到性能各异的微晶玻璃。

2. 制造工艺

2.1. 工艺过程

制备微晶玻璃时，首先要熔制均匀的基质玻璃。由于性能上的不同要求，其基质玻璃（包含晶核剂）可以有广泛的组成范围，加上可变化的热处理条件，使各种类型的微晶体可以按控制比例形成。将选定的组成经配料、高温熔融，用压制、吹制、拉制等方法成型，再经过退火而成为合乎要求的玻璃制品。在完成必要的冷加工后，对它进行严格的热处理，促使微晶相的核化与晶化，最终成为微晶玻璃制品。传统的制备方法见图1。

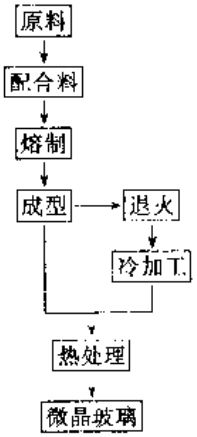


图1 传统制备方法

近年来也发展了用溶胶凝胶法制备微晶玻璃见图2，该法能使高温下才能形成的微晶玻璃系统在较低温度下付之实现，并且还可以扩大微晶玻璃组成的范围，又因这一方法中溶液的混合达到分子级的水平，故晶核剂的分布十分均匀，有利于形成均匀的显微结构。由于制备过程中收缩相当大，目前只限于薄膜、纤维、微珠及小件的微晶玻璃的制备。

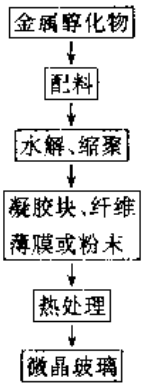


图2 溶胶凝胶（sol-gel）法

2.2. 玻璃的核化

玻璃的核化是指玻璃形成微小晶核的过程。从微晶玻璃的制造工艺中已知基质玻璃的成分中往往引入晶核剂，目的是促进玻璃的核化过程。就晶核剂的作用而言，一类是促进基质玻璃的亚稳分相[6]，导致相界面的发展、降低了晶核形成的势垒，李家治等对此作了较系统的研究[7]。Phillips 和 McMillan 曾用电镜和电导测试的方法研究 Li_2O-SiO_2-P_2O_5 玻璃的晶化过程[8]，认为玻璃中先出现分相，将大大增强细晶显微结构的发展。由于分相的存在使质点的扩散活化能增加，阻止了晶体生长过程，从而保持晶核的作用，使晶体生长是在大量的生长点上进行。二氧化钛、五氧化二磷、五氧化二砷的作用就是如此。另一类晶核剂是借助于均匀成核。晶核剂在玻璃熔体中分散度高，能诱导主晶相的异相成核。这类晶核剂在玻璃中成核活化能低，会导致高的均匀成核速度。它要求在玻璃中具有高的过饱和度，晶核与玻璃两相间的低界面能及晶核的原子或离子的低扩散活化能以满足晶核能形成稳定的大小。晶核剂的成核效果还要求其与被核化的晶相的结构相似。如金、银、铜及氟化物、硫化物均可作为异相核化的晶核剂。具有高电荷、高配位的阳离子氧化物如氧化锆、氧化钛、三氧化二钽等在玻璃中易析出成为晶核也属于这一类。还有一类晶核剂，在玻璃中具有两种价态的氧化物，成为价电子的接受者，使玻璃中局部能量产生变化而引起自发核化，如五氧化二钒、三氧化二铁、三氧化二铬等过渡元素的氧化物[9]。

对于给定的玻璃成分选择合适的晶核剂是至关重要的，可采用温差 ΔT 实验方法。该法是把晶核剂加入玻璃成分中，用差热分析测定这种玻璃的粗颗粒和细颗粒放热峰的温度差 ΔT。测得的 ΔT 越小，则这种晶核剂最有效（图3）。由于玻璃析晶总是从表面开始的，故在表面结晶时可以使晶核形成界面能减少。用不含晶核剂的粗粒与细粒玻璃粉作差热分析，则粗粒的比表面积小，其放热峰对应的温度必定比细粒高。若加入的晶核剂是有效

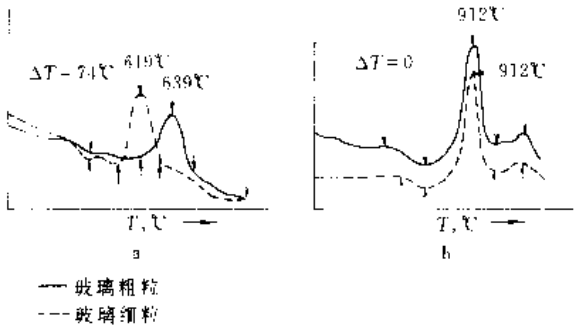


图3 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃粗粒和细粒的差热分析曲线[10]

a. 无晶核剂；b. 有晶核剂

的，则粗粒玻璃的结晶活化能降低程度比细粒玻璃大得多，这时两者放热峰温差 ΔT 必定大大减小。

2.3. 玻璃的晶化

玻璃的晶化是指玻璃中晶核长大成微晶体的过程。玻璃经过热处理的第一阶段，得到了高密度、均匀分散的晶核，接着必须合理控制晶体生长的条件，使之得到微晶结构。即晶体生长必须使玻璃整体微晶化而不是表面微晶化，而且在适宜的速度下进行。因为晶体生长过快会阻碍附近晶体的生长，以致使小晶体融熔、大晶体更大，显微结构变粗而不均匀，故必须选择合理的热处理温度和时间。保温时间与热处理的温度有关。温度低，显微结构细，但热处理时间过长，这里有技术上合理与经济上合算的问题。

2.4. 玻璃的热处理过程

组成不同的玻璃其成核速率与晶体生长速率各不相同（图 4）。析晶能力越大的玻璃其两者重叠的温度范围 T_2-T_3 越大，若热处理条件选择不当就得不到微晶而是粗晶，反之，析晶能力小的玻璃也得不到微晶而是玻璃相。合理的热处理过程即要选择合适的核化速度、晶体生长速度及相应的保温时间。图 5 为微晶玻璃的理想的热处理程序。

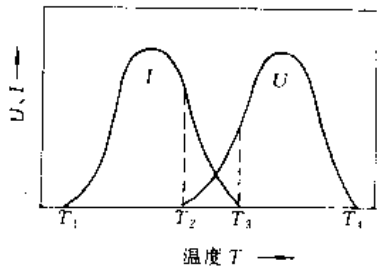


图 4　核化速率 I、晶体生长速率 U 与温度的关系

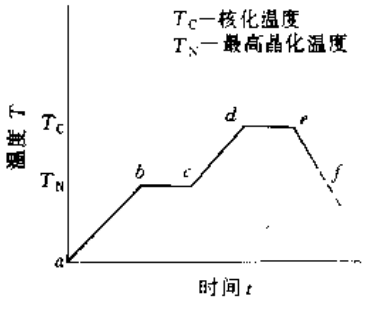


图 5　微晶玻璃的理想热处理程序

图 5 中 ab 阶段为从室温或窑温加热至成核温度。只要制品在加热过快的过程中，不产生破裂，加热速度可适当地快。薄壁制品可达 10℃/min，一般为 2～5℃/min。

bc 为在成核温度 T_N 的保温阶段。T_N 相应于图 4 中介于 T_1、T_2 之间的温度。最佳成核温度一般介于粘度为 10^{10}～10^{11}Pa·s（10^{11}～10^{12}P）时相应的温度。根据经验常取玻璃化温度 T_g 与比 T_g 高 50℃之间的温度，此时玻璃处于结构允许微调及晶核形成的前奏，相当于差热分析曲线中最初晶体放热峰前的吸热谷的温度。成核温度不宜太低，否则将大大增加成核的时间。如 HgO-Al_2O_3-SiO_2 系在 T_g 成核，约需要 100h 才能完成二氧化钛作晶核剂的成核过程[5]。一般，在 T_N 保温时间为 0.5～2h。

cd 为紧接成核阶段后，以较缓慢的升温速度将制品提高到晶化温度 T_c。升温速度是受有利于晶体生长而又不致使玻璃制品变形的限制，一般小于 5℃/min。

de 为晶化温度 T_c 的保温阶段。T_c 相应于图 4 中 T_3、T_4 之间的温度，常取差热分析放热峰的温度。亦可用梯温炉测定玻璃的析晶上限温度，取 $T_c \leqslant$ 析晶上限温度。保温时间至少 1h，也可由经验公式估算[11]。

$$\tau = Ae^{-B(T-T_g)^K}$$

式中　τ——保温时间，h；

T——保温温度，℃；

T_g——基质玻璃的玻璃化温度，℃；

A，B，K——与基质玻璃有关的常数。

ef 为微晶化过程完成后冷却至室温的阶段。由于微晶玻璃具有较高的机械强度，制品能承受相当大的温度梯度，故冷却可以很快地进行。

还必须指出，成分相同的基质玻璃，若热处理条件不同，则得到的微晶相种类、数量不同，因而微晶玻璃的性质也各不相同。锂铝硅玻璃在加热时的相变（见图 6）。

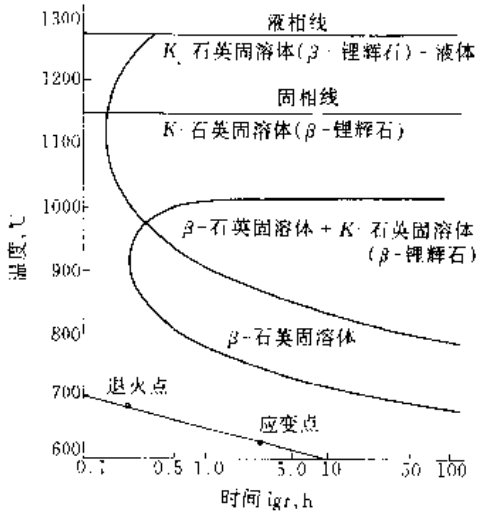


图 6　锂铝硅玻璃在加热时的相变[12]

3. 特　性

微晶玻璃的性质决定于显微结构。包括微晶体的种类、大小、数量、分布情况及残余玻璃相的多少。微晶玻璃的某些性质，如热膨胀系数具有加和性；另一些性质、如强度、电性能等不具有加和性，而与微晶的种类、玻璃

相的组成及相互关系有关。

基于性质对微观结构的依赖性，微晶玻璃的各种特性可以通过工艺条件的控制而实现。诸如基质玻璃成分的选择、晶核剂的选择和加入量、热处理制度的调节都可以改变最终微晶玻璃的性质。例如，基质玻璃的成分决定了微晶相的种类，决定了基质玻璃的熔化、成型性能及微晶化后残余玻璃相的特性。而同样的基质玻璃成分，改变晶核剂种类、数量和热处理条件，会使形成的微晶体的种类、数量、形状、方向及残余玻璃相的量各不相同，从而改变了微晶玻璃的性质。表1列举了3种商用微晶玻璃材料的性质[13]。

表1 3种商用微晶玻璃的性质

项 目	商品名称		
	Corning 9608	Corning 9606	Corning 9658
成分			
SiO_2	69.5	56	47.2
Al_2O_3	17.8	20	16.7
Li_2O	2.5		8.5
MgO	2.8	15	14.5
ZnO	1.0		
Na_2O	0.4		K_2O9.5
TiO_2	4.75	9	
ZrO_2	0.25		
F			6.3
主晶相	β-锂辉石固溶体	堇青石	氟金云母
热膨胀系数(25～300℃) $10^{-7}\cdot℃^{-1}$	13	57	94
比热容(25～400℃) J/(kg·℃)	985	975	
热导率(25℃),W/(m·K)	2.008	3.398	1.675
最高工作温度,℃	700	700	1000
杨氏模量(20℃),GPa	8.6	12.0	6.41
剪切模量(20℃),GPa		4.76	2.55
密度(20℃),g/cm³	2.50	2.60	2.52
软化温度,℃	1250	1350	
弯曲强度,MPa	83	241	103
腐蚀速率,mg/cm²			
5%HCl,95℃,24h	0.12	10～30	87
5%NaOH,95℃,6h			8.5
5%Na_2CO_3	0.02～0.1	0.1～1	0.12
5%NaCl	0～0.03	0.01～0.10	
体积电阻率,Ω·cm			
$\lg\rho_V$(25℃)	13.4	16.7	12
$\lg\rho_V$(250℃)	8.1	10	10.8
介电常数			
25℃,10^5Hz			5.92
20℃,10^6Hz	6.9	5.6	

续表

项 目	商品名称		
	Corning 9608	Corning 9606	Corning 9658
介质损耗 tanδ			
25℃,10^4Hz			0.003
20℃,10^6Hz	0.023	0.017	
功率因数			
20℃,10^4Hz			0.003
20℃,10^6Hz	0.30	0.34	

3.1. 热性能

微晶玻璃的热膨胀系数可从 $-60\sim200\times10^{-7}℃^{-1}$ 变化。膨胀系数具有加和性，可以通过调节微晶体的种类、数量和残余玻璃相的数量得以实现。如 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 系中低膨胀及零膨胀系数的微晶玻璃就是利用锂霞石($Li_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$)的负膨胀系数与残余玻璃相的正膨胀系数的匹配而得到的。一般说，低膨胀系数的微晶玻璃是以β-锂霞石、β-锂辉石($Li_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2$)、堇青石($2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$)为主晶相，高膨胀系数的微晶玻璃则以二硅酸锂($Li_2O\cdot 2SiO_2$)、石英、方石英为主晶相，又可以通过形成一系列固溶体以调整微晶玻璃的膨胀系数。不同膨胀系数的微晶玻璃可用于与不同金属、合金及其他材料的封接。

由于微晶玻璃含有大量微晶体，故它的耐热温度比未晶化的玻璃高。微晶玻璃的最高使用温度往往决定于残余玻璃相，一般高于普通玻璃而次于普通氧化物陶瓷。MacDowell 和 Beall[14]报道以莫来石为主晶相的 Al_2O_3-SiO_2 系微晶玻璃是高耐热温度的材料，这些材料中残余玻璃相的高耐热性有助于制品的耐高温性，其中有的在1500℃热处理10h，制品无明显变形。

微晶玻璃的导热系数一般比玻璃高，但比纯氧化物陶瓷低。作烧锅用微晶玻璃就是把它作为热导体使用。

3.2. 光学性能

微晶玻璃可以是透明的、半透明的或不透明的，也可以是透红外的。透明程度取决于微晶的大小和与残余玻璃相的折射率差。当晶粒小于可见光波长一个数量级时，微晶相与残余玻璃相的折射率越小，则它在可见光中的透明度就越好。透明微晶玻璃常用于特殊用途的观察窗、气体激光器的灯管、反射式大型天文望远镜用的大尺寸零膨胀系数透明微晶玻璃镜坯。后者在美国、联邦德国、中国等都已能制造。此外，某些微晶玻璃尚可用作电光效应器件[15]。

3.3. 化学性能

除了 Li_2O-SiO_2 微晶玻璃中的微晶偏硅酸锂特别易

溶于氢氟酸外，总体的说，微晶玻璃的化学稳定性优于普通玻璃和陶瓷。微晶玻璃的化学稳定性的优劣主要取决于残余玻璃相的性质和数量。若残余玻璃相的量少且碱金属氧化物的含量低，即易迁移的离子少，则化学稳定性就好。Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 系微晶玻璃的化学稳定性接近于硼硅酸盐玻璃。曾有报道，一种 MgO-Al_2O_3-SiO_2 系微晶玻璃在浓盐酸中浸两天，没有发现明显的侵蚀；暴露在氢氟酸中 5～10min，无蚀点可见[16]。

3.4. 机械性能

在相同的试验条件下，微晶玻璃的机械强度优于普通玻璃见表 2[10]。

表 2　微晶玻璃与其他材料的弯曲强度

材　　料	弯曲强度，MPa
玻璃	55～70
微晶玻璃	70～350
经表面处理的微晶玻璃	～1400
电瓷（未上釉的）	70～80
电瓷（上釉的）	80～140
高铝氧陶瓷（95%Al_2O_3）	212～353

微晶玻璃无气孔是促成它高强度的原因之一。从显微结构看，微晶玻璃的强度取决于微晶的种类、大小、数量及残余玻璃相的分布。晶粒越细，微晶的强度越高，则材料受外力而产生的微裂纹不易穿过晶体而扩展，而是沿着晶界延伸，使能量得到释放，因而提高了材料抵抗外力的能力。此外，微晶相与残余玻璃相的膨胀系数相差越小，则在微晶玻璃的冷却过程中产生的张应力就小，抵抗外力的能力也就增强。例如同 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 系的微晶玻璃，当氧化铝含量低、主晶相为二硅酸锂及石英时，弯曲强度为 2860GPa（28.6Mbar）[17]；而主晶相是 β-锂辉石的微晶玻璃，其弯曲强度为 1290～1430GPa（12.9～14.3Mbar）[18]；主晶相含 β-锂霞石的微晶玻璃，其弯曲强度只有 700～790GPa（7.0～7.9Mbar）[16]。这是 β-锂霞石的负膨胀系数与残余玻璃相的正膨胀系数相差大而产生较大内部张应力所致。此外，为了获得高强度的微晶玻璃还采用化学方法进行表面离子交换或涂上一层膨胀系数小的材料，使之在表层形成预压应力，当材料受弯曲时可提高其抗折强度[12]。

微晶玻璃的硬度比玻璃高，矿渣微晶玻璃是一种优良的抗磨损材料，其耐磨性优于铸石和花岗石。

近年来，微晶玻璃在结构材料的制备中也显示其优点。已报道用溶胶-凝胶法制备氧化锆增韧玻璃陶瓷。这一方法制备温度低，且制备的凝胶经热处理得到的氧化锆微晶几乎都是四方相，有利于相变增韧。据报道，这种材料的断裂韧性可达 5.0MPa/$m^{\frac{1}{2}}$[19]。此外，70 年代又试制成功可切削的微晶玻璃，主晶相为锂云母或金云母。这类微晶相具有解理特性，故云母类微晶玻璃可进行机械加工，这是微晶玻璃力学性能的又一特点[20]。

3.5. 电性能

通常微晶玻璃是绝缘体，离子导电是它的主要导电机制。玻璃微晶化后，离子的迁移率将减小，而晶界的出现又会阻碍离子移动的作用。因而，一般地说，微晶玻璃的电阻率比玻璃大。实验证明若玻璃中的碱金属离子主要存在于微晶相中，则这类微晶玻璃的体积电阻率可比基质玻璃大几个数量级。但少数在残余玻璃相中富集碱金属离子的微晶玻璃，其电阻率反而比基质玻璃有所降低。微晶玻璃的良好绝缘性能已得到不少应用，如印刷线路基板、绝缘子等。

由于微晶玻璃完全没有封闭的气孔，又有均匀的微晶结构，它的介电强度必然高于普通陶瓷。已得到主晶相为铁电相的微晶玻璃，它具有高介电常数、低功率因子、高击穿强度及高绝缘电阻。据报道，对钛酸铅微晶相的透明微晶玻璃施加电场，则呈现电光效应。近年的研究表明，这类铁电微晶玻璃材料在高频、高温用滤波器及热释电型红外探测器等方面将会取得实际应用[21]。

3.6. 磁性能

近年来对磁性微晶玻璃开始了研究。这类微晶玻璃具有磁性的微晶相，这些磁性微晶体有尖晶石铁氧体、六方铁氧体和石榴石结构。基质玻璃为硅酸盐或硼酸盐玻璃。主晶相为 $BaFe_{12}O_{19}$ 的 BaO-B_2O_3-Fe_2O_3 系微晶玻璃的矫顽力为 29×10^{-2}T（2900Gs），主晶相为 $SrFe_{12}O_{19}$ 的 SrO-B_2O_3-Fe_2O_3 系微晶玻璃的矫顽力为 43×10^{-2}T（4300Gs），主晶相为六方铅铁氧体的 PbO-B_2O_3-Fe_2O_3 系的微晶玻璃的矫顽力为 30×10^{-2}T（3000Gs）[22]。

4. 应　用

微晶玻璃的高机械强度、好的耐磨性、热稳定性及尺寸稳定性，多用作机械工程中的部件，如特殊用途的轴承、泵、阀门、管道、热交换器、建筑砌块、大型金属器皿的内衬等；它的优良的电绝缘性能加上高的机械强度，常用于作绝缘子、绝缘套管及它们与金属件的焊接；微晶玻璃的光刻特性常用于微电子技术的基片；微晶玻璃的膨胀系数在大范围内的可调性加上优良的电性能可用作各种材料的焊接；低膨胀的微晶玻璃具有好的热稳定性及一定的机械强度，可用作餐具及烧锅等。如果控制热处理条件，得到透明或半透明的微晶玻璃，并利用它的高机械强度和热稳定性，可用于高强光源的灯泡和气体激光器的灯管以及大尺寸望远镜镜坯；透明掺铬的微晶玻璃还用

于激光太阳能聚能器；主晶相为钛酸铅的透明微晶玻璃还具有电光效应，可用作电光材料；铁电微晶玻璃具有压电、热电性，与相应的陶瓷或单晶材料相比拟，而从工艺上说它比单晶易得到，故可用来研究这类功能材料的微观机理。此外，它还可用于声表面滤波器、接收型换能器及延迟线装置中；微晶玻璃以其重量轻、形状尺寸精确、优良的热稳定性、抗雨蚀及高的机械强度、低的介电损耗而用作雷达天线罩；在高温、高压及高辐射通量的核工程中微晶玻璃又得到了特殊的应用，如原子反应堆控制棒的材料、反应堆用的密封剂等。此外，微晶玻璃的化学惰性及生物相溶性和足够的机械强度，使它在医学生物材料方面也得到应用，如人造骨、人造牙等，这方面，磷酸盐系的微晶玻璃特别优越[23]；高硼的微晶玻璃还可作为半导体部件和集成电路的硼扩散源[24]。近年来，微晶玻璃的制备方法也有新的发展；溶胶-凝胶法已用于制备ZrO_2增韧微晶玻璃[19]及SiO_2-TiO_2微孔微晶玻璃[25]。

5. 常用的微晶玻璃系统

(1) Li_2O-SiO_2系　该系统为光敏微晶玻璃，以金、银、铜、铂作晶核剂，经紫外线光照，低温热处理后(约540℃)形成偏硅酸锂($Li_2O \cdot SiO_2$)微晶相，再进行高温热处理(850～900℃)转变为二硅酸锂($Li_2O \cdot 2SiO_2$)。由于偏硅酸锂与基质玻璃相比极易溶于氢氟酸，可利用此特性对材料进行光刻。即在紫外线下曝光的部分经低温热处理形成偏硅酸锂微晶相，将此试样置于氢氟酸中，这部分很快溶解而留下蚀孔，余下的部分再次在紫外线下曝光，经低温热处理、高温热处理而成为主晶相为二硅酸锂的微晶玻璃。这一光刻原理广泛地用于射流元件、印刷线路模及微孔屏的制造。蚀孔形状可以精确、复杂且机械强度好。

(2) Li_2O-Al_2O_3-SiO_2系　这是最常用的系统之一，它可以作为光敏微晶玻璃，也可作为热敏微晶玻璃。作为光敏微晶玻璃时，也用贵金属作晶核剂，需经紫外线曝光。低温热处理的主晶相是偏硅酸锂，高温热处理的主晶相是二硅酸锂和β-锂辉石。该材料同样具有光刻特性，广泛用于成像、蚀孔等技术上。由于光刻的位置、形状十分准确，此类材料用作精度很高的墨水喷射印刷机的注液板，40孔/cm[26]。

该系统的热敏微晶玻璃是研制较早、应用较广的一类。其特点是基质玻璃易熔制、成型，微晶玻璃的膨胀系数可以小，热稳定好，机械强度较好，化学稳定性好。常用的晶核剂有二氧化钛和二氧化钛、二氧化锆混合晶核剂。根据热处理温度的不同，主晶相为锂霞石固溶体或锂辉石固溶体或两者都有。因为锂霞石有大的负膨胀系数，锂辉石有小的正膨胀系数，玻璃相的膨胀系数也不大，故可以控制晶核剂的加入量和热处理制度得到低膨胀或零膨胀的微晶玻璃。此外，控制微晶体的大小，可以得到透明的或半透明的微晶玻璃。大尺寸的天文望远镜镜坯就是这一系统的产品。该系统的微晶玻璃还广泛用作餐具，康宁9608即为最早用作烧锅的微晶玻璃，它的膨胀系数为$2\times10^{-7}℃^{-1}$。近年来又报道了该系统的微晶玻璃增强碳化硅纤维，测得1025℃时高温强度达3470GPa(34.7Mbar)[27]。

(3) MgO-Al_2O_3-SiO_2系　这也是常用的微晶玻璃系统之一。其特点是热稳定性好，机械强度高，高频介电性能和绝缘性能好。常用的晶核剂是二氧化钛，微晶相是堇青石($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)。雷达天线罩就是这一系统的产品，美国康宁9606是该系统最早的商用产品。这类材料也可采用化学处理的方法在其表层覆盖保护层，得到强度为240MPa、膨胀系数为$57\times10^{-7}℃^{-1}$的耐冲击材料，用于高速飞行的超音速导航导弹罩[26]。据报道该系统以五氧化二磷作晶核剂，可得到α-堇青石微晶相的高电阻、低介电常数的微晶玻璃，可在低于1000℃使用制浆布线制得多层布线封装材料[28]。该系统微晶玻璃还可吹成珠用作石油裂化载体。它也可拉成纤维[29]。此外，工艺上由于基质玻璃熔化温度较高，一般用浇注法成型。

(4) Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2系　该系统保留了上述系统微晶玻璃的一些基本特性，改善了基质玻璃的熔化性能，因此在应用上更为普遍。常用的晶核剂是二氧化钛或二氧化锆。微晶相往往是固溶型β-石英固溶体。这类微晶玻璃的膨胀系数比较小，化学稳定性好，耐磨，机械强度也好，常用作耐酸泵的衬里[30]。有些组成，如康宁9632具有低的膨胀系数$6\times10^{-7}℃^{-1}$，高的透红外能力，用作微波炉灶的炉板[26]。

(5) ZnO-Al_2O_3-SiO_2系　该系统的主晶相有锌铝尖晶石、β-石英固溶体、锌透锂长石等。根据不同微晶相及玻璃相的含量，该系统的材料具有很广的膨胀系数范围。因为成分中无碱金属氧化物，故材料具有高的电阻、好的化学稳定性，若膨胀系数小，则耐冲击性也好。该系统最广泛的用途是作为不同膨胀系数的封接材料。

(6) K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F系　该系统的微晶相是片状云母类，具有解理。晶核剂除氟外，需加二氧化钛。这类微晶玻璃可以进行机械加工，如车、刨、铣等，称为可切削微晶玻璃。它的显微结构已有不少的研究[21]。由于它可以被加工成准确的形状，微晶体内的微裂纹的产生可使其机械强度增加，热稳定性也好，故特别适用于作精密仪器的配件及高真空或超低温中的联接件、垫片、窗等。金云母微晶玻璃比锂云母微晶玻璃有较好的介电性能，它在电绝缘、微波技术上有广阔的前景。据报道，在日本，可切削微晶玻璃用作埋入地下800m的地震记录仪中的部件，性能比尼龙、铝都优越。可切削微晶玻璃还用作宇宙飞船的门孔，确保它能承受从轨道返回大气层时所受剧烈的热冲击[26]。

(7) R_2O-CaO-MgO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 系 (R_2O 代表碱金属氧化物) 也称矿渣微晶玻璃，是高炉废渣的综合利用。常用的晶核剂有氟化物、硫化物、磷酸盐及过渡元素氧化物。控制熔制气氛可使微晶玻璃呈白色或灰黑色。这种微晶玻璃 50 年代末首先在前苏联试制成功，后在各国都有很大发展。由于它的成本低、抗磨损性能特别好，常用作建筑材料、耐磨材料，如地板、内外墙饰面材料、输送固态和液态物料的管道、料斗等。前苏联在 1971 年一年内使用了 $2\times10^6m^2$ 的大块矿渣微晶玻璃饰面砖[26]。此外，矿渣微晶玻璃的品种也有发展，加入着色剂制成彩色矿渣微晶玻璃；在熔融态玻璃中鼓入空气或减少外部压力则制成了泡沫矿渣微晶玻璃。

表 3～表 11 为各国常用的商业微晶玻璃的牌号、性质与主要用途[10,13,26]。

表 3　美国生产的 Pyroceram 微晶玻璃材料

项　目	牌　号			
	9608	9615	9623	9455
系统	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	Li_2O-Al_2O_3 SiO_2	Li_2O-Al_2O_3 SiO_2
主晶相	β-锂辉石固溶体	β-锂辉石固溶体，锐钛矿	β-石英固溶体	β-锂辉石固溶体、莫来石
特性	膨胀系数低，机械强度高，化学稳定性好	膨胀系数很低	膨胀系数低或零膨胀系数	膨胀系数低，蜂窝状结构，使用温度高
用途	餐具、厨房炊具、阀、密封环、球轴承	厨房加热炉上的加热板	大型天文反射镜镜坯	燃气轮机中的热交换圆盘
项　目	牌　号			
	0333	光敏玻璃陶瓷	9606	0303
系统	Li_2O Al_2O_3-SiO_2	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	MgO-Al_2O_3 SiO_2	Na_2O-BaO-Al_2O_3-SiO_2
主晶相	β-锂辉石固溶体	偏硅酸锂，二硅酸锂	堇青石	霞石，钡长石
特性	优良的抗表面刻划，易清洁	可腐蚀打孔，介电性能好，机械强度高，化学稳定性好	优良的微波、高温介电性能，抗磨损好，透雷达波	膨胀系数低，机械强度高
用途	餐具盖	精确而尺寸小的磁记录头构件，真空喷涂罩，射流元件孔板，孔可达 50000 孔/in^2	雷达天线罩，微波天线屏蔽器，大的绝缘器，微型真空管管壳	高机械强度的餐具

注：$1in^2=6.452cm^2$。

表 4　美国生产的 Cer-Vit 微晶玻璃

项　目	牌　号					
	C-101	C-106	C-117	C-118	C-120	C-200
系统	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	Li_2O-Al_2O_3 SiO_2	Li_2O-Al_2O_3 SiO_2	Li_2O-Al_2O_3 SiO_2
主晶相	β-石英固溶体	β-锂辉石固溶体				
性质						
密度，kg/m^3	2500	2500	2700	2480	2870	2500～3100
弯曲强度，MPa	55	76	83	124	263	688
热膨胀系数 (250～300℃) $10^{-7}℃^{-1}$	0	−2	36	−1	112	100
耐热冲击温度 ℃	800	927	300	1100	150	205
体积电阻率 (20℃)Ω·m	10^{12}	6×10^{10}	7×10^{12}	10^{11}	4×10^{11}	1.6×10^{8}
介电常数(25℃，10^6Hz)	9.1	6.9	7.2	8.2	7.2	7.1
用途	光学显微镜及其他光学元件，激光	热源罩	光学元件，厨房用电炉板，耐热餐具，微电子线路基板，绝缘材料，封接材料			

表 5 前联邦德国生产的 Schott 微晶玻璃材料

项目	牌号								
	8562	8559	Jena 2000	Zerodur	Cerm 8558	Cerm 85583	Cerax 95688	Robax 85713	Ceradur
系统	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2								
主晶相	β-石英固溶体	β-石英固溶体		β-石英固溶体	β-石英固溶体	β-石英固溶体			β-锂辉石固溶体
性质									
外观	透明	乳浊	透明	透明	半透明	半透明	乳浊	透明	
密度，kg/m^3	2610	2640	2228	2530	2570	2570	2510	2550	
弯曲强度，MPa	58.8	147	65.9	88.3	68.6	110	140	75～100	
热膨胀系数 $10^{-7}℃^{-1}$	0	15	0 (20～300℃)	0.5±1 (20～300℃)	0±1 (20～650℃)	−1.5 (0～300℃)	10±10	1 (20～700℃)	
最高工作温度，℃	650	1000		150	700	700	850	700	
体积电阻率(20℃) Ω·m	3.2×10^{12}	2.2×10^{12}		2×10^{11}	3.2×10^{11} (25℃)	7.9×10^{4} (250℃)			
介电常数 (25℃，10^6Hz)	7.2	5.9		7.4	7.7	7.6	6.15		
化学稳定性，mg/cm^2									
抗酸	$(2\sim3)\times10^{-2}$	$(1\sim2)\times10^{-2}$		0.2～0.3	0.03				
抗碱	$(6\sim7)\times10^{-1}$	$(7\sim8)\times10^{-1}$		0.7～1.1	0.77				
用途			用于电工技术，化学工业构件，炊具	光学性质特优，用作反射望远镜	透远红外，用作光洁的烹调面台，电炉加热台板		微波炉构件，感应炉加热板	高温炉观察窗	微波炉或其他加热炉的薄壁炊具

表 6 前苏联生产的 Sitalls 微晶玻璃

项目	牌号				
	STL1-9	STL-10	STM-2	STM-3	STB-1
系统	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	MgO Al_2O_3-SiO_2	MgO-Al_2O_3-SiO_2	B_2O_3 PbO Al_2O_3-SiO_2
主晶相	β-锂辉石固溶体或β-锂霞石固溶体，二硅酸锂	β-锂辉石固溶体或β-锂霞石固溶体，二硅酸锂	透辉石，金红石	堇青石、方石英，镁铝钛酸盐，金红石	硅线石或莫来石
性质					
密度，kg/m^3	2455～2560	2455	2709	2527	2493
弯曲强度，MPa	102～136	221	136		105
热膨胀系数 $10^{-7}℃^{-1}$					
−60～20℃	−12.5～10	80			
120～200℃	−5.4～38.1	106.2	51.2	52.1	32.5

续表

项　目	牌　号				
	STL1-9	STL-10	STM-2	STM-3	STB-1
热冲击温度,℃	290～900	350	210		750
体积电阻率,Ω·m	2×10^{10}～7×10^{11}	4×10^{10}	7×10^{10}	3×10^{10}	10^{10}
介电常数 (25℃,10^6Hz)	6.3～10.5	5.7	8.3	5.6	5.1
化学稳定性,%					
抗酸(HCl mol/L)	0.087～5.61	0.29	0.15	4.83	13.5
抗碱(NaOH mol/L)	1.05～2.28	2.82	0.17	1.32	3.94
用途	抗磨损和化学稳定性好的用于活塞、化学泵部件、化学仪器、球磨球、作长度或角度计量用具;零膨胀系数的可用作天文反射镜、热交换器、炊具、消毒用器皿、无线电技术及工作在温度、湿度变化和高压下的各类电子仪器				

表7　美国和前民主德国生产的 machinable 微晶玻璃材料

项　目	牌　号				
	9650	9652	9656	9658	VKB-MgO
系统	K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F				Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F
主晶相	氟金云母固溶体				
性质					
密度,kg/m³		2630		2520	2500
抗张强度(25℃),MPa	86.4	92.2	59.8	103	100±20(弯曲强度)
热膨胀系数(25～400℃) 10^{-7}℃$^{-1}$	97	71	63	94	68
最高工作温度,℃	800	800	800	1000	700
体积电阻(500℃),lgΩ·m	4.7	9.3	8.8	5	11.5(25℃)
介电常数(25℃,10^4Hz)	6.06	5.56	5.69	5.92	7.1
化学稳定性,mg/cm²					
抗酸(5%HCl,95℃,24h)	128	92	56	87	
抗碱(5%NaOH,95℃,6h)	4.2	7.0	3.6	8.5	
用途	可被切削成各种形状,用于电工技术、空间研究技术中,在超高真空下工作的密封连接件,离子显微镜微波管窗,核工程中作为幅射结果研究的基准材料,因为它不受辐照影响				仪表工程、电子工程、化学工业中代替金属材料部件,作标准构件

表8　日本生产的 Heatron 和 Neoceram 微晶玻璃材料

项　目	牌　号					
	Heatron T	Heatron O	Heatron W	Neo-0	Neo-15	Neo-11
系统	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2					
主晶相	β-石英固溶体或β-锂辉石固溶体			β-石英固溶体和β-锂辉石或β-锂霞石固溶体		
性质						
外观	透明	透明	乳浊	透明	半透明	白色
密度,kg/m³	2550		2540	2500	2500	2500
弯曲强度,MPa	115.3		143.2	98	177	177
热膨胀系数 (100～300℃) 10^{-7}℃$^{-1}$	6		7	−1～0 (30～300℃)	12.7 (30～300℃)	11 (30～300℃)

续表

项　目	牌　号					
	Heatron T	Heatron O	Heatron W	Neo-0	Neo-15	Neo 11
最高使用温度,℃	800		1200	800	1000	1200
体积电阻(100℃) Ω·m	4×10^{8}		1.6×10^{9}	4×10^{9}(50℃)	2.5×10^{10}(50℃)	3.8×10^{10}(50℃)
介电常数	6.2		5.5	13.8 (20℃,10^{2}Hz)	9.0 (20℃,10^{2}Hz)	9.8 (20℃,10^{2}Hz)
化学稳定性,mg/cm²						
抗酸(95℃,24h,5%HCl)	0.13(90℃)		0.01(90℃)	0.5	0.8	2.0
抗碱(95℃,24h,5%NaOH)	0.04 (5%Na_2CO_3)		0.02 (5%Na_2CO_3)	3.0	3.5	6.0
用途	餐具,实验室器皿各种灯罩及热源的罩	高温炉观察窗,加热用试管,热交换管	隔热挡板,超小型器件盘,化工用管道	油燃烧器盖,加热装置的管子,气体激光器中部件	电熨斗的底平面	炊具、微波炉搁板

表9　日本生产的miraclon、Neoparies和英国生产的Slagsitall微晶玻璃

项　目	牌　号				
	PP-1(日本)	PH-1(日本)	PH-3(日本)	neoparies(日本)	Slagsitall(英国)
系统	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2			CaO-ZnO-Al_2O_3-SiO_2	CaO-Al_2O_3-SiO_2
主晶相	二硅酸锂 β-锂辉石	β-锂辉石	β-锂霞石、β-石英固溶体	硅灰石	硅灰石,钙长石,透辉石
性质					
外观	半乳浊	乳浊	透明	彩色,不透明	彩色,不透明
密度,kg/m³	2430	2530	2550	2700	2900～3000
弯曲强度,MPa	343	147	118	50	137
热膨胀系数(100～300℃) 10^{-7}℃$^{-1}$	75	7	6	62(30～380℃)	50(20℃)
耐热冲击温度,℃	300	800	800	强度类似大理石,抗气体腐蚀胜过花岗岩	强度高、硬,抗磨损,抗碱,抗强酸
体积电阻(25℃),Ω·m	6×10^{12}	6×10^{11}	3×10^{11}		
介电常数(25℃,10^{6}Hz)	6.0	6.7	7.5		
化学稳定性,mg/cm²					
抗酸	0.08	0.14	0.12	0.08	试样掉色
抗碱	0.51	0.41	0.37	0.05	少
用途	避雷针分离器,绝缘子,绝缘套管,印刷线路基板,电容器壳体,远红外灯罩,实验室用具,鱼雷导杆的导向环,天平刀口支承,手表轴承			内外墙结构砖,作天花板、地板、墙体的覆盖层,可比大理石薄1/3	高磨损地板

表 10　原捷克斯洛伐克生产的 Kryston、nukryst 微晶玻璃材料

项　目	牌　号				
	KT	K(T)	K600	L17	Z/O
系统	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	MgO Al_2O_3-SiO_2	Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	ZnO-Al_2O_3-SiO_2
主晶相	β-石英固溶体	β-锂辉石固溶体	β-石英固溶体	β-锂辉石固溶体	β-石英固溶体
性质					
外观	透明	乳浊		乳浊	
密度,kg/m³	2550	2530	2830	2515	2873
弯曲强度,MPa	106	135		108	100
热膨胀系数(20～500℃) $10^{-7}℃^{-1}$	1.0	12	63	17～19	−6～+6
最高使用温度,℃	800	950		510(热冲击)	750(热冲击)
体积电阻率(250℃),Ω·m	2.3×10^4	7.8×10^4	1.6×10^5		
介电常数(10^6Hz)	7.4	7.3	7.7		
化学稳定性,mg/100mL					
抗酸	0.56	0.66	15.5	0.039(mg/cm²)	
抗碱	99.96	91.35		0.975(mg/cm²)	
用途	光的传输,抗热冲击部件	高介电强度,抗热冲击特好		厨房用炊具	厨房电炉加热板

表 11　前苏联生产的 Slagsitall 和美国生产的 Hercuvit 微晶玻璃材料

项　目	牌　号				
	Slagsitall 灰	Slagsitall 白	Slagsitall 泡沫	H-101(美国)	H-106(美国)
系统	CaO-Al_2O_3-SiO_2			Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	
主晶相	硅灰石,钙长石,透辉石			β-石英固溶体	β-锂辉石固溶体
性质					
外观	不透明	不透明	不透明	透明	乳浊
密度,kg/m³	2600～2750	2600～2700	200～500	2500	2495
弯曲强度,MPa	78.5～117.5	63.8～98.1	1.96～9.81	89.2	130
热膨胀系数(20～500℃) $10^{-7}℃^{-1}$	72～76	90.5～95	88	0 (20～300℃)	−3 (20～300℃)
最高使用温度,℃			750	704	704
体积电阻率,Ω·m	3.2×10^{10}(20℃)			10^{12}(25℃)	6×10^{10}(100℃)
介电常数(50Hz)	7.0～7.7	7～7.2		9.1(25℃,10^6Hz)	6.9(25℃,10^6Hz)
化学稳定性,%					
抗酸	99.15～99.88	99.1～99.9		1.17×10^{-3}(mm) (ASTM)	0.94×10^{-3}(mm) (ASTM)
抗碱	73～82	80～85		1.42×10^{-2}(mm) (ASTM)	2.06×10^{-2}(mm) (ASTM)
用途	光滑及粗糙表面的大面积饰墙砖	化工及石油化工设备的内衬,电解槽内衬,绝缘子	建筑上的绝热材料,轻质墙及天花板	炊具盖,远红外光源外壳,强光源外壳	炉门自动清洗室,实验台工作面,超音速航空用挡风板

参考文献

[1] deReaumur, M., *Mem. Acad. Sci.*, 370(1739).

[2] Tammann, G., "The States of Aggregation", D. Van Nostrund Co., New York, 1925.

[3] Stookey, S. D. *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 848(1933).

[4] Stookey, S. D., Mauer, R. D., "Catalyzed Crystallization of Glass Theory and Practice", in "Progress in Ceramic Science", vol. 2, pp. 77～101, Pergamon Press, New York, 1962.

[5] P. W. 麦克米伦著，王仍千译，《微晶玻璃》，中国建工出版社，北京，1988年。

[6] Du Piyi, Ding Zishang, Jiang Zhonghua, "Kinetics of Phase of Soda-Lime-Silica Glass with Mino: P_2O_5 Addition", *J. NonCrystalline Solid*, **112**, 251～257, 1989.

[7] 李家治，硅酸盐学报，**6**(4)，279～289(1978)。

[8] Phillips, S. V., McMillan, P. W., *Glass Technol.*, **7**, 121(1965).

[9] 武汉建筑材料工业学院、华东化工学院、浙江大学编，《玻璃工艺原理》，66页，中国建材工业出版社，北京，1981年。

[10] Zdeněk Strnad, "Glass-Ceramic Materials, Glass Science and Technology 8", Czechoslorakia, 1986.

[11] Тикачинский, И. Л., "Проектирование и синтез стекол и Ситаллов с задакними свойетьами" 1977.

[12] 西北轻工业学院主编，《玻璃工艺学》，578页，轻工业出版社，北京，1982年。

[13] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 11, p. 888, 1980.

[14] Reisfeld, Renata, *Mater. Sci. Eng.*, **71**(1～2), 378～382(1985).

[15] Porrelli, *J. Non-Cryet. Solid*, **6**, 197～212(1971).

[16] GB 903706(1962).

[17] GB 944571(1963), McMillan, P. W., Hodgson, B. P.

[18] AU 46230(1959), Stookey, S. D.

[19] NOGAMI, M., TOMOZAWA, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(2), 99～102(1986).

[20] 黄文昌、诸培南，硅酸盐学报，**11**(4)，430～434(1983)。

[21] 诸培南，吴勉学，玻璃与搪瓷，**13**(2)，1～5(1985)。

[22] Ram, S., Bahadur, D., Chakronorty, D., "Denelopment of Glass-Ceramics with Heraferrites as Magnetic Phase", *Int. Congr. Glass Collect Pap.*, **14**, 336～343(1986).

[23] Kokubo, T., Yamamuro, T., *J. Mater. Sci.*, **2**(2), 536～540(1986).

[24] 陈国培，硅酸盐学报，**11**(2)，6(1981)。

[25] Emili, M., Incocaia, L., Mobibio, S. et al., *J. Non-Cryst. Solid*, **74**(1), 129～146(1985).

[26] Uhlman, D. R., Beall, G. H., "Nucleation and Crystallization in Glass", in "American Ceramic Society, Inc. Columbus", pp. 249～260, Ohio, 1982.

[27] Mah, T., Mendi Ratta, M. G. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(9), 248～251(1988).

[28] Bridge, D. R., Holland, D., McMillan, P. W., *Glass Technology*, **26**(6), 286(1985).

[29] 余智初、朱永花、陈全庆，硅酸盐学报，**4**，501～509(1988)。

[30] 陈庭乐、汤荣昌等，玻璃与搪瓷，**10**(2)，1～6(1982)。

weiliang yingyang yuansu feiliao

微量营养元素肥料 Micronutrients Fertilizers

见肥料。

weishengwu duotang

微生物多糖 Microbial Polysaccharides

江伯英 山东大学微生物研究所

1. **概述** …… 687
2. **细菌多糖** …… 688
2.1. 黄原胶 …… 688
2.1.1. 分子结构 …… 688
2.1.2. 理化特性 …… 688
2.1.3. 生产 …… 689
2.1.4. 应用 …… 690
2.2. 右旋糖酐 …… 690
2.2.1. 分子结构 …… 691
2.2.2. 生产 …… 691
2.2.3. 应用 …… 691
2.3. 山富乐多糖 …… 692
2.4. PS-7多糖 …… 692
2.5. 细菌海藻酸盐 …… 692
2.6. 热凝多糖 …… 692
2.7. 类琼脂多糖 …… 693
2.8. 节杆菌多糖 …… 693
2.9. 产粘短杆菌多糖 …… 693
3. **真菌多糖** …… 693
3.1. 小核菌多糖 …… 693
3.2. 短梗霉多糖 …… 693
参考文献 …… 694

1. 概 述

多糖类物质多数有良好的水溶性、流变性和增稠性，在工业上有广泛用途。传统的多糖来源于植物或藻类，这类多糖的生产，受地区和气候的影响，难以满足日益扩大的工业需求。许多微生物能产生胞外多糖，它的某些性状，优于传统的多糖，而且可以大规模工业化生产。

本世纪40年代，美国农业部的北方地区研究实验所(NRRL)，着手从细菌、酵母和霉菌中筛选能产生大量多糖的菌株，用以补充美国工业上对水溶性多糖的需要。在50年代，他们找到一株发酵周期短，能产生大量多糖的甘兰黑腐病黄单胞菌(*Xanthomonas campestris* NRRL B-1459)[1]。1960年，由美国Merck公司的Kelco分部进行小规模的生产性试验，1961年进入半商业性生产，到1964年开始大量生产[2]。这种多糖名为黄原胶(xanthan gum)，它是微生物多糖中用途最广，最先进行大规模商业性生产的多糖。

中国黄原胶生产菌的研究，起始于70年代，到80年代中期，南开大学、中科院微生物所、山东大学等单位先后完成中试研制，生产黄原胶的工厂也随之出现。此后，其他微生物多糖也相继问世。

微生物多糖按其存在的位置来区分，可以分为胞内的、结构的和胞外的三种类型。胞内多糖有糖原(glycogen)和淀粉(starch)，它是微生物细胞内的贮存物质，含量甚微。结构多糖和微生物细胞壁或其他细胞器紧密结合，要分离它很困难，而且含量也不大。所以，上述两种多糖在工业上没有生产的价值。只有胞外多糖，含量大，分离容易，具有商业性生产的价值。

从多糖的酸碱性来区分，微生物多糖可分为酸性的、中性的和碱性的多糖，其中以酸性多糖为常见。这种多糖多半含有糖醛酸、乙酸或丙酮酸基团。由于这些基团的存在，所以酸性多糖的化学性能十分多样化。

按照组成多糖的糖基来区分，微生物多糖可分为同型多糖(homopolysaccharide)和异型多糖(heteropolysaccharide)。同型多糖是指组成多糖分子的单糖残基是同一种单糖，如葡聚糖是由葡萄核分子聚合而成，聚果糖则由果糖聚合而成。异型多糖又称杂多糖，它的多糖分子是由二种以上的单糖组成，如黄原胶是一种异型多糖，它是由葡萄糖、甘露糖和葡萄糖醛酸三种单糖组成。

在多糖分子中，除了单糖之外，还有一些非糖的成分。例如，黄原胶分子中有乙酰基和丙酮酸基[3,4]，多种多糖中含有丙酮酸，丙酮酸分子大都以缩酮形式连接在单糖残基上，它对多糖的水溶液性质往往有较大的影响。

产气克雷伯氏菌（*Klebsiella aerogenes*）胞多糖的组成中有甲酰基[5,6]，这种基团可能连接在糖的游离羟基上。此外，有些多糖还含有无机成分，如磷、硫、钙、钾、钠等，这些无机成分，多数不是简单的吸附，而是多糖基团上的一个组成部分。

按照微生物多糖的某些理化特性来分，又可分为：

（1）增稠多糖，如黄原胶、小核菌多糖（sclero-glucan）。

（2）形成凝胶的多糖，如热凝多糖（curdlan）、海藻酸（alginic acid）。

（3）特殊用途的多糖，如右旋糖酐（dextran）、短梗霉多糖（pullulan）。

微生物胞外多糖，对微生物本身来说，它具有保护功能，可用以抵抗外界不良环境。被多糖包裹着的菌体，能使细胞保持一定的温度和湿度，并有抵抗噬菌体入侵的作用。许多微生物多糖有增进人体免疫功能的作用，能提高人体的抗病能力，在治疗癌症中有一定作用。此处不叙述微生物多糖在医药上的用途，这里只讨论在工业上有应用价值的微生物多糖。

2. 细菌多糖

2.1. 黄原胶

黄原胶（又名汉生胶、黄胞胶、黄单胞菌多糖）是黄单胞菌产生的一种胞外多糖。据伯杰氏手册第八版记载[7]，黄单胞菌属（*Xanthomonas*）中的细菌有100多种，然而能产生大量胞外多糖的只有少数几个菌种，除现在生产上应用的野油菜黄单胞菌（*X. campestris*）外，还有锦葵黄单胞菌（*X. malvacearum*）、胡萝卜黄单胞菌（*X. carotae*）、木薯萎蔫病黄单胞菌（*X. manihotis*）、白纹黄单胞菌（*X. albilineans*）、地毯黄单胞菌（*X. axonopodis*）、草莓黄单胞菌（*X. fragaria*）、胡桃黄单胞菌（*X. juglandis*）[8~11]。

首先在生产上应用的菌株是野油菜黄单胞菌B-1459，它是美国农业部北方地区研究实验所分离的，其发酵的主要碳源是葡萄糖。目前中国生产上应用的野油菜黄单胞菌，是国内各单位自己分离的，它发酵的主要碳源是玉米淀粉，其他方面的性能，大体上与国外菌株相当。

2.1.1. 分子结构

黄原胶分子主链是由β-1,4-吡喃葡萄糖苷键连接而成，与纤维素分子的主链相似。在黄原胶分子的主链上，平均每隔一个葡萄糖残基连接一个侧链。侧链是由三个糖基组成，其中两个甘露糖，一个葡萄糖醛酸。与主链连接的甘露糖是以α-1,4键相连，在这个甘露糖的6位碳原子上连接有一个乙酰基。与这个甘露糖连接的是葡萄糖醛酸，它以β-1,2键与甘露糖相连。末端的单糖残基是甘露糖，它以β-1,4键与前面的葡萄糖醛酸相连。丙酮酸分子以缩醛形式连接在末端甘露糖的C—4和C—6位置上。每2—3个末端甘露糖分子上连接着一个丙酮酸。黄原胶的分子量在不同发酵条件下及不同测定方法时有些差异，一般为（2～50）$\times 10^6$d[12,13]（1dalton=1u≈1.6605402×10^{-27}kg）。商业上提纯的黄原胶，平均分子量为15×10^6d[10]。黄原胶的分子结构见图1。

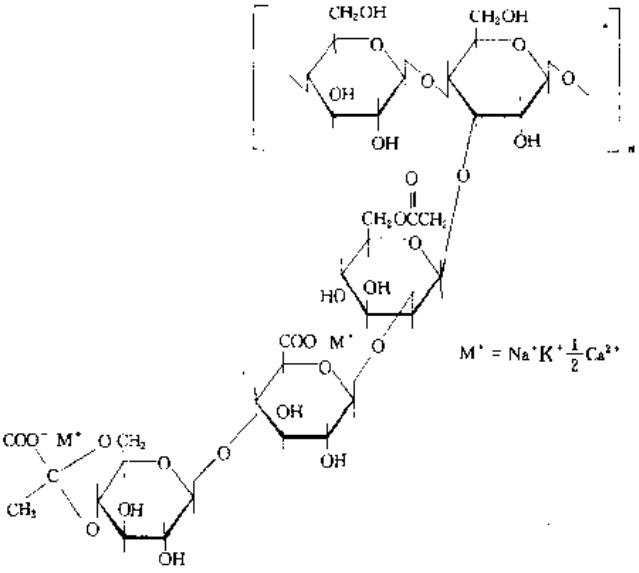


图1 黄原胶分子结构图

Holzwarth[14]用电镜观测到，黄原胶大分子是双股螺旋，长2～10μm，厚度为4nm，光滑不分枝，右向螺旋。加热至95℃使之变性，则为单股纤维，长度为0.3～1.8μm，宽度为2nm，也不分枝。复性后的产物中有2股或3股排列的短链区。这种热变性和复性的特点和DNA有点相似。至于黄原胶分子上侧链的构型，还有待于进一步研究。

2.1.2. 理化特性

黄原胶的水溶液是假塑性流体，有很好的流变性[2,15]。当剪切速度增大时，粘度很快下降，若外加的剪切力一旦停止，粘度能迅速恢复。这种变化是瞬时的、可逆的。

X射线的研究表明，黄原胶纤维主链呈螺旋结构，螺距为4.7nm，为5折螺旋[16]。有的研究者认为[17]，双螺旋分子以非共价键排列成带状，形成螺旋结构的平行聚合体，螺旋聚合体又以非共价键形式结合成网状结构，这种黄原胶具有一定的屈服值。不少研究者都认为，黄原胶溶液的剪切稀释和瞬间粘度的恢复，是由于大分子网状结构的解聚以及迅速恢复所致[18]。

黄原胶水溶液在低浓度下有较高的粘度，质量分数为1000mg/kg的水溶液，其粘度为40～50mPa·s。这种

特性与它的分子结构有关，在水溶液中，黄原胶大分子呈多级结构存在。Morris 根据核磁共振、旋光和圆二色散的研究[18]，认为黄原胶在水溶液中是单股螺旋，三个糖的侧链折叠在主链上。Holzwarth 等人用旋光等方法研究[14]，认为水溶液中的黄原胶是双股螺旋，也可能有三股螺旋。这些螺旋结构以不同形式相互交联，导致溶液粘度增大[19,20]。

一般认为，黄原胶分子中的丙酮酸含量，影响溶液的粘度。丙酮酸含量高的粘度大，反之则粘度低[21]。但也有人认为，丙酮酸的含量与溶液的粘度没有什么关系[22]。用三氟乙酸除去黄原胶分子中的丙酮酸，它的粘度要比突变型菌株所产生的没有丙酮酸的黄原胶粘度大，可见后者的粘度降低，可能是黄原胶分子链上有某些变化，而不是丙酮酸的影响。

黄原胶是聚电解质，但与一般聚电解质不同，通常的聚电解质粘度，都会因盐的存在而降低，唯独黄原胶的水溶液则不然。在低浓度黄原胶溶液中（如 0.1%以下），加入 NaCl 会使粘度稍微降低。当黄原胶浓度较大时，加入 NaCl 会使粘度增加。黄原胶的浓度越大，使粘度增加的盐浓度也越大。随着盐浓度的增大，黄原胶溶液的粘度也相应呈上升趋势，即使在饱和的盐水中，仍能保持上升的粘度和良好的流变性。

黄原胶水溶液，其分子间有某种程度的结合，这种作用，在盐存在时表现得更明显，当盐浓度大于 0.5%时，通过滤膜的阻力增大，这可能是由于盐离子的静电排斥，导致黄原胶分子交联。天然黄原胶，当增加盐浓度时，通过 3μm 滤器的阻力增大，而突变型菌株所产生的没有丙酮酸的黄原胶则比较容易通过[23]，这表明丙酮酸对于黄原胶分子的交联起着重要的作用。

黄原胶对 pH 的敏感性很差，在一定盐浓度（如 0.1% NaCl）下，黄原胶水溶液在 pH1.5～13 的范围，粘度稳定。

黄原胶溶液能与许多化学物质长期共存，如黄原胶与 5%的硫酸、10%的醋酸、25%的磷酸、10%的柠檬酸，在室温条件下保存三个月，粘度基本稳定[2]。

黄原胶的水溶液具有液晶的特性，王德润等人[24,25]用小角激光散射法试验，注意到当黄原胶浓度为 3.5%时，明显呈胆甾型液晶。形成液晶的临界浓度为 3%，液晶的形成与温度有关，在 60℃时液晶性最强，当温度到 95℃时，出现最小值。在液晶状态的黄原胶分子的长轴彼此平行排列，形成层状结构，而相邻两层之间，依次规则地扭转成一定角度，层层累加而形成螺旋面结构。

黄原胶分子的另一奇特性质，是它与槐豆胶（locust bean gum）和瓜胶（quar）的作用[26,27]。这两种多糖都是半乳甘露聚糖（galactomannan），分子主链是 β-1,4 糖苷键连接的甘露聚糖，侧链是半乳糖。槐豆胶分子侧链的分布是不均匀的，某些区域比较集中，称为毛发区。而另一些区域则没有侧链，称为光滑区。当黄原胶水溶液与槐豆胶水溶液混合时，黄原胶分子的螺旋区域和槐豆胶分子的光滑区互相嵌合，从而形成三维空间的网状结构，水分子在网状结构中间被固定，形成凝胶。这种凝胶是热可逆性的，在 60℃以上的温度，会融解为液体状态，当温度再降至室温时，又形成凝胶。商业上常用此法鉴别是否为黄原胶。

黄原胶不仅与半乳甘露聚糖之间有相互作用，黄原胶与纤维素分子之间也有强烈的相互作用[28]。黄单胞菌之所以能在宿主植物上生存，可能是由于这种植物细胞的细胞壁纤维素具有特定的结构，它能与黄原胶相互结合，这种结合相当牢固，有的实验表明，即使多糖浓度在 0.05%时，这种结合的能力仍很强[29]。

2.1.3. 生　产

目前用于工业化生产的菌种是野油菜黄单胞菌（*Xanthomonas campeatris*）。这是一种好气性的细菌，发酵时的每分钟通气量为发酵液体积的 1～2 倍。培养的 pH6.0～7.5，温度为 28～31℃，发酵周期为 50～96h。发酵时所用的碳源，国外文献报道，主要是葡萄糖，浓度一般为 1%～5%。其他碳源也有报道，如奶制品厂的副产品——乳清，经水解后，可用作碳源[30]。还有蔗糖[31]、糖蜜[32]等。国内的生产菌种，主要以淀粉为碳源[33,34]，浓度为 4%左右，江伯英等人报道的菌种[34]，淀粉水解能力很强，在 4%的淀粉培养基中，经 15h 淀粉即全部水解。以蔗糖为碳源的菌种，国内也有报道[35]。

许多氮源都可以用于黄原胶发酵，常用的是有机氮源，如干蒸馏物[36]、酵母溶解物、蛋白胨等。无机氮也可以用作氮源，如磷酸氢二铵、硝酸钠、硝酸铵等[31,37]。

在培养基中加入某些有机酸，能刺激多糖的形成[31,38]。在不控制 pH 的发酵中，加入适量的柠檬酸（4.7～9.4m mol/L），能刺激黄原胶的形成，若控制 pH，则此种作用消失。其他有机酸，如丙酮酸、琥珀酸、α-酮戊二酸，也有刺激黄原胶形成的作用[39]。刁虎欣等人报道[40]，在培养基中加 0.2%的有机酸，对黄原胶的形成没有什么影响。因此，他们认为，柠檬酸、琥珀酸、延胡索酸和 α-酮戊二酸对野油菜黄单胞菌 N·K-01 菌株没有什么促进作用。

黄原胶发酵过程中会产生有机酸，使 pH 下降，若降到 pH5 以下，则影响多糖的形成。一般以维持 pH7.0 左右为宜。若发酵过程中适当加入碱，维持稳定的 pH，则对发酵有利。黄单菌是好气微生物，当发酵液中的溶解氧降到一定值，对黄原胶的产量和质量都有影响[41]。随着多糖的产生，发酵液的粘度增大，中国目前的搅拌发酵罐很不适用，有待于进一步研究改进。最近中国公布的一项专利，"一种高粘度生物反应器"[42]，用泵循环进行发酵，可适用于黄原胶生产。

野油菜黄单胞菌的连续发酵已有报道[43,44]，当稀释速率 $D=0.15h^{-1}$ 时，黄原胶产量为 0.84g/(kg·h)，若稀释速率提高至 $D=0.196h^{-1}$，则产量下降为 0.69g/(kg·h)。在培养期间，菌种不断发生变异，产量逐渐下降。在胡桃黄单胞菌（*X. juglandis*）的连续发酵试验中[11]，$D=0.03h^{-1}$，多糖产率为 22g/L±2g/L，能维持5d，到 400h，产量下降至 1g/L。菌种变异，产量不稳，是影响连续发酵的主要障碍。

关于野油菜黄单胞菌半连续发酵的情况较好，培养基用 2.2%的葡萄糖和无机盐，发酵 24h 后，取 10%接种到新鲜培养基中，如此连续 14d，没有发现有菌种退化现象，总的结果比分批发酵好[45]。

黄原胶的分离、提取，在实验室中较为容易，将发酵液稀释，离心除去细胞，残留的无机盐及糖类可以用透析法除去，最后用有机溶剂将黄原胶沉淀。在工业化生产中，要做到十分精细有些困难，通常的方法，将发酵液加热到 70℃，经 15min，杀死细菌，然后加适量蛋白酶使细胞降解，再用酒精或异丙醇将多糖沉淀，经干燥、粉碎而得到成品。

除有机溶剂沉淀法提取黄原胶外，工业上还有其他一些方法，如钙盐法[46]、季铵盐法[47]、聚乙二醇法[48]。其中以钙盐法为常见，将发酵液调至碱性，加入氯化钙，使黄原胶沉淀，然后用酸性酒精溶解，除去钙离子，再加氢氧化铵使之沉淀。但目前工业上常用的方法还是有机溶剂沉淀法。

黄单胞菌发酵时产生黄色色素，生产的黄原胶粉剂呈微黄色，在化妆品及医药上应用时不希望有色素的存在。提取时用适量的次氯酸处理，可以除去色素，使产品洁白[49,50]。常用的次氯酸盐有次氯酸钠、次氯酸钾、次氯酸锂。这次次氯酸盐中，以次氯酸钠为最佳，用量为 0.5%～1.0%，反应温度为 20～30℃。漂白处理的黄原胶，其粘度和假塑性均未有变化。

2.1.4. 应 用

黄原胶的用途十分广泛，它可用于食品、石油、轻工等部门的 20 多个行业。其主要原因是黄原胶的水溶液具有独特的优越性：(1) 低浓度时有较高的粘度；(2) 有良好的剪切稀释作用；(3) 与其他化学物质有很好的共存性；(4) 在通常使用的 pH、盐分、温度等条件下稳定；(5) 有良好的乳胶稳定性与颗粒悬浮性；(6) 对人、畜均无毒害，可以食用。这些优良特性，在水溶性的多糖胶中是少见的。正由于这个原因，所以黄原胶的用途十分广泛。

黄原胶在食品应用上的安全性，已有大量的实验证明，它没有急性或慢性中毒现象，也没有引发肿瘤，对皮肤、眼睛都没有什么影响，对第三代老鼠也没有什么影响[51]，所以食用是安全的。

黄原胶在奶制品方面的应用十分广泛，黄原胶与槐豆胶、瓜胶等联合使用，能使奶油乳胶液稳定。这种混合剂对冰淇淋、冰牛奶也是很好的稳定剂，而且口感光滑，特别耐热的冲击[52,53]。作为沙拉调料，加入 0.25%的黄原胶，能使这种混合的乳胶液保存一年不变，而且便于包装和运输[54]。在调味品中加入黄原胶，能使粘度稳定，在嘴里嚼动时，由于高剪切作用，香味慢慢释放出来，使食物别有风味。蛋糕等软性食品添加黄原胶后，增强保水性，而且口感良好。方便食品中添加黄原胶后，韧性增强，不易断裂[55～57]。在果汁饮料中加黄原胶，能使果肉微粒保持悬浮状态，增强饮料的稳定性和口感效果[58]。黄原胶与槐豆胶合用，在生产淀粉凝胶果糖时，可以缩短生产时间[59]。用蛋白质制造人造肉类时，加入黄原胶可作为粘合剂[60]。黄原胶也可用于人造黄油的生产，增加其稳定性[61]。

在石油钻井中，黄原胶是很好的钻井泥浆添加剂[62]，由于黄原胶水溶液有很好的流变性，泥浆在钻头水眼高速喷出时，它的粘度很低，能很好地冲刷钻屑和润滑钻头，在返回环形空间时，由于流速变慢，粘度很快变大，对于携带钻屑十分有利。黄原胶还可用于调剖剂、完井液和压裂液[63]。迄今为止，注水采油，只能采出油藏贮量中 35%的原油，把目前仍在地下的 65%原油设法采出来的技术，称之为三次采油。石油界人士推测，黄原胶是三次采油的理想材料，在这方面的应用前景，将是十分诱人的。

轻工行业中应用黄原胶是多方面的，陶瓷和搪瓷上釉；纺织物上浆；清洁剂的增稠；制造化妆品；制造胶状和浆状炸药；消防灭火剂；印刷颜料的添加剂；农药喷雾的添加剂；禽畜饲料的悬浮剂；牙膏的添加剂；液体药剂的悬浮剂等方面，使用黄原胶后，都可以改善性能，提高质量。随着工业的发展，人们对产品质量的要求逐步上升，黄原胶的使用范围，将会更加广泛。

2.2. 右旋糖酐

右旋糖酐（dextran）又名葡聚糖，它是由葡萄糖分子主要以 α-1,6 糖苷键连接而成的大分子聚合物，是最先发现而且进行工业化生产的微生物多糖。在甘蔗贮存时，往往产生一些粘稠状物质，在 1861 年，巴斯德认为甘蔗中这种粘稠物质是细菌产生的[64]。1869 年 Scheiler 注意到，这种粘性物质经酸水解后只有葡萄糖，它与糊精（dextrin）很相似，把它命名为 dextran[12]。后来，从这种粘液中分离到三种菌：肠膜明串珠菌（*Leuconostoc mesenteroides*）、葡聚糖明串珠菌（*L. dextranicum*）、噬柠檬酸明串珠菌（*L. citrovorum*），它们的最适碳源是蔗糖。现在工业生产上常用的菌株是肠膜明串珠菌 B-512(F)[65]。

除了明串珠菌属外，链球菌属（*Streptococcus*）和乳杆菌属（*Lectobacillus*）的一些细菌也能产生右旋糖酐。由

于这些细菌妨碍了蔗糖的生产，所以许多人都重视这个问题。被细菌感染后的甘蔗，由于右旋糖酐的存在，在制糖时影响蔗糖的结晶。这种菌存在于土壤中，常常感染甘蔗，至今仍是甘蔗生产中的一个问题。

2.2.1. 分子结构

右旋糖酐分子是以 α-D-葡萄糖聚合而成的多糖，以 1→6 糖苷键连结为主，还有非 1→6 键的侧链，如 1→2 键，1→3 键和 1→4 键。侧链的长短不一，也有单个葡萄糖残基的侧链。有些不正常的右旋糖酐，有 1→6 键和 1→3键交替连接的主链。分子结构见图 2。

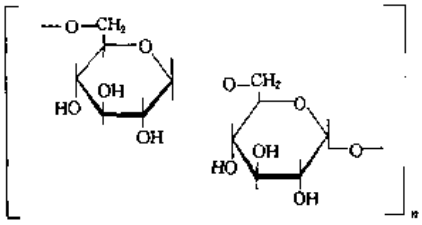


图 2　右旋糖酐分子结构图

右旋糖酐的分子量较大，一般都是几百万，它的溶解性与流变性则因分子量的大小和侧链的类型不同而有差异。右旋糖酐是中性多糖，没有带电基团，与淀粉和纤维素有些相似。但它的基团容易被取代，形成各种衍生物。关于右旋糖酐结构的一些细节问题，可以参考Sidebotham等人的文章[66,67]。

2.2.2. 生　产

工业生产右旋糖酐的方法有发酵法和酶法两种。美国农业部北方地区研究实验所对生产右旋糖酐的菌种做了大量的工作[68]，肠膜明串珠菌 B-512（F）菌株是目前生产中常用的菌株。这个菌株的特点，是能产生大量水溶性的右旋糖酐，其中非 1，6 键只占 5%，而且都在分枝点上。与 B-512（F）菌株相反，B-523 菌株产生的右旋糖酐不溶于水，悬浮在培养基中，但它能溶于稀碱溶液中[65]。

发酵法生产右旋糖酐的培养基为：蔗糖 10%、K_2HPO_4 0.5%、酵母汁 0.25%、$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.02%。发酵在 25℃进行，发酵完毕后，用酒精沉淀，然后根据需用情况进行提纯。若有廉价的糖蜜，可以代替蔗糖作为碳源[2]。

发酵的培养物中，通常不止一种结构的右旋糖酐，可以用酒精分级提取。同时，在培养液中也会找到水溶性和水不溶性的两种右旋糖酐。它们是由不同细胞产生的，不溶性的右旋糖酐是由肠膜明串珠菌中少数有荚膜的变种产生的，这种有荚膜的变种是由无荚膜的菌株突变而来的。在肠膜明串珠菌的发酵液中，有荚膜和无荚膜细胞的比例不是固定的，它随着培养基的组成而变化，通常有荚膜的细胞约占 5%～20%[69]。

B-512（F）菌株产生右旋糖酐的限制因子是发酵液的 pH，发酵的初始 pH7.0，若 pH 降到 4.8，则培养液的粘度迅速降低，产物的分子量变小。所以，小心控制 pH，对 B-152（F）菌株产生右旋糖酐是十分重要的。

除 B-152（F）菌株外，生产右旋糖酐还有其他一些菌株。葡聚糖明串珠菌（*L. dextranicum* B-1146）不产生胞外右旋糖酐酶，这种菌在微好气条件下生长，培养温度为 25℃，蔗糖浓度为 10%，产生水溶性的右旋糖酐。若在培养基中添加硫胺素、烟酸和葡萄糖，则能提高右旋糖酐的产量。绿色链球菌 B-1351 菌株（*Streptococcus viridans* B-1351）也不产生胞外右旋糖酐酶，这种菌只要求有简单的培养基，如蔗糖、酵母汁和 K_2HPO_4，发酵时不用搅拌，不用通气，培养温度为 37℃，接种量很低，只要求 0.02%，发酵时间为 48h[70]。

工业生产右旋糖酐的另一方法是酶法，用细菌产生的葡聚糖蔗糖酶（dextransucrase）合成右旋糖酐。葡聚糖蔗糖酶在发酵液很容易产生，发酵后除去细胞，把无细胞的酶液加到蔗糖溶液中进行聚合作用。这种方法能有效地利用底物，而且产物也容易提纯。其副产物是果糖，在发酵法中，该果糖易被微生物细胞利用变为乳酸[71]，无法回收。

肠膜明串珠菌 B-512（F）菌株产酶的最适 pH 是 6.7，但在此 pH 下，酶不稳定，酶最稳定的 pH 是 5.0～5.2[71,72]。这种菌虽然是微好气菌，但通气培养的产酶量要比静止培养时大。产酶的培养基组成为：蔗糖 2%、K_2HPO_4 0.5%、酵母汁 0.5%、蛋白胨 0.25%，蔗糖浓度以 2%为最合适，若浓度过大，易产生右旋糖酐，对酶的分离不利。培养结束后，调节 pH，除去细胞，加入蔗糖，即可进行聚合作用。若加入部分低分子量的右旋糖酐作为受体，则效果会更好一些。

2.2.3. 应　用

右旋糖酐在医药上有重要用途，因为它不管从肠道或非肠道给药时，与人类组织有很好的共存性，而且能被代谢。分子量在 5 万～10 万的可用于非肠道注入，若分子量过大，会使血液凝结。分子量 4 万左右的可用于降低血糖粘度，防止血管堵塞，避免形成血栓[68,72,73]。

发酵时产生的右旋糖酐分子量大，必须经水解后才能用于临床[74]。一般是先将发酵液用酒精沉淀，得粗制品。然后用 0.1%的盐酸水解，以氢氧化钠中和后，再用乙醇沉淀。当乙醇浓度至 40%时，除去沉淀的大分子右旋糖酐，收集上清液，再加乙醇，当浓度达到 45%时，收集沉淀，其分子量为 5 万～9 万，是中分子量的右旋糖酐。在此上清液中再加乙醇，使浓度达到 48%，收集沉淀，其组分为分子量 2.5 万～5 万的低分子量右旋糖酐。

将此清液再加乙醇，使其浓度达到56%，沉淀为1万～2.5万小分子的右旋糖酐。将此所得的各种规格的右旋糖酐，分别配制成6%的水溶液，可供静脉注射用。

中国用于医药上的右旋糖酐，按分子量分为三个档次。中分子右旋糖酐为5千～9万，主要用于增加血浆容量，维持血压，以抗休克为主。适用于大量失血时补充血量，维持血压。如烧伤、外伤、创伤等，因失血过多所引起的休克急救。低分子量的右旋糖酐为2.5万～5万，主要用于改善微循环，预防或消除血管内细胞浆聚集和血栓形成。小分子量的右旋糖酐为1万～2.5万，它的用途与低分子量的右旋糖酐相似[74]。

将右旋糖酐与3价的铁离子结合，制成供肌肉注射用的右旋糖酐铁，可以治疗缺铁性贫血。右旋糖酐的硫酸盐，可以抗溃疡。右旋糖酐的钙盐，可以治疗低血钙患者。

瑞典发展了凝胶过滤，将右旋糖酐的应用开辟了另一条途径[75]。用3-氯-1,2-环氧丙烷作交联剂将右旋糖酐进行交联，交联后的产物可作为分子筛用。若再用离子性或亲脂性物质修饰，制成小球状，可用于蛋白质脱盐，蛋白质分离，以及其他生物大分子物质的分离。此种凝胶，在生物化学中已广泛应用。

50年代，右旋糖酐曾用于石油钻井，由于粘度低，钻井时的用量大，后来停止使用。在食品工业中，可用作饮料的稳定剂、增稠剂。其他方面，如照相感光乳剂方面虽有报道，但未达到实用阶段。

2.3. 山富乐多糖

山富乐多糖（zanflo）是一种杂多糖的商品名，它是一种土壤细菌产生的胞外多糖。原始的土壤样品来自南太平洋的塔希提岛（Tahiti），当时把从中分离出来的菌鉴定为欧文菌（*Erwinia*），后来重新鉴定，它是肺炎克伯雷氏菌的一个菌株（*Klebsiella pneumeniae*）[76]，是一株无芽孢的杆菌。现在生产中用的是它的一个突变型，生长时需要有铁离子存在，缺铁时不生长。它是一种好气性细菌，生长温度30～31℃，发酵的碳源，用乳糖比水解淀粉和葡萄糖都好。酶降解的大豆粉和硝酸铵都可以作为氮源。培养到64h粘度最大。菌体细胞生长迅速，10h达10^{10}个/mL。多糖的提取方法与黄原胶相似，用有机溶剂沉淀[77]。

这种多糖的组成为：葡萄糖、半乳糖、葡萄糖醛酸、岩藻糖，其分子比例为3∶2∶1.5∶1，并含有4.5%的乙酰基。此多糖含有97%的碳水化合物和3%的蛋白质。值得注意的是，一般细菌胞外多糖中，并不含有岩藻糖。

山富乐多糖的粘度比黄原胶大，1.5%浓度的山富乐多糖的粘度比相同浓度的黄原胶大一倍。此多糖在温度0～60℃、pH5～10时稳定，当温度升高，或酸碱度在pH 5～10以外的范围，粘度迅速下降。它与盐类有很好的共存性，在无机盐溶液中，粘度稳定。现在已在涂料中找到用途。

2.4. PS-7多糖

PS-7多糖[78]是由印度拜叶林克菌（*Beijerinkiaindica*）产生的，此菌是从土壤中分离得来的，是一种自生固氮菌。它是一种好气菌，在发酵培养时的通气量为1∶0.25，培养温度为30℃，发酵周期为37～48h。发酵培养基的组成为：葡萄糖3%、K_2HPO_4 0.5%、$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.01%、NH_4NO_3 0.09%。

此多糖的组成为：葡萄糖、鼠李糖、葡萄糖醛酸，其分子比例为6.6∶1.5∶1，多糖中乙酰基含量为8%～10%。这种多糖的粘度很高，在相同粘度下，它的浓度只有黄原胶的二分之一。它的另一个特点是悬浮性能好，有很好的悬砂作用，在悬浮力的试验中，它比目前的几种多糖都有效。它和盐的共存性也很好，在海水中和25%的盐溶液中都有很好的溶解性。它的剪切性能也很好，可以用于石油钻井[79]，也可用于印刷、涂料等方面。

2.5. 细菌海藻酸盐

棕色固氮菌（*Azotobacter vinelandii*）的某些菌株，能产生类似海藻酸的胞外多糖，称之为细菌海藻酸盐（bacterial alginate）[80～82]。其组成为D-吡喃甘露糖醛酸和L-吡喃古洛糖醛酸以不同比例组成。这些糖的比例，与发酵时培养基中钙离子含量有关。细菌开始合成的聚合物是均一的β-D-吡喃甘露糖醛酸，有一种胞外酶，能将原始的聚合物异构化，把部分D-甘露糖醛酸异构化为古洛糖醛酸。发酵时限制含磷量，能使聚合物合成增加。这种多糖可用作乳胶稳定剂、泡沫稳定剂和增稠剂，在食品、纺织、印染等方面有多种用途。

2.6. 热凝多糖

热凝多糖（curdlan）是粪产碱菌的变种10C3K（*Alcaligenes faecalis* var *myxogenes* 10C3K）产生的胞外多糖。它是由D-葡萄糖以β-1,3糖苷键连结而成的水不溶性多糖，它不溶于水和有机溶剂，但溶于碱溶液[83,84]。在10%的葡萄糖培养基中，转化率为50%。聚合物呈带状结构，长链平行聚集在一起，呈卷曲的螺旋构型。X-衍射表明，这种凝胶的纤维状结构有三股螺旋的构型。把悬浮的聚合物加热到60℃，会形成软的凝胶，再加热到90℃，会形成强度更大的凝胶，这种凝胶是不可逆的。

由于它在水中不溶解，所以发酵后的提取比较方便，在发酵液中加入氢氧化钠使之溶解，除去细胞，然后加盐酸中和，使多糖沉淀，干燥后即为成品。

这种多糖在工业上有许多用途，如制成水不溶性的膜，可作为食品保鲜用。在食品生产中，可用以生产胶状甜食、罐头食品、鱼食的胶凝剂。也可以用作酶的固定化剂。

与这种多糖有关的是琥珀酰聚糖（succinoglucan），它是由粪产碱菌10C3变种（*A. faecalis* var. *myxogenes* 10C3）产生的[83]。此多糖的组成为：D-葡萄糖78%、D-半乳糖10%、琥珀酸6.3%、丙酮酸5.4%。它的钙盐形式的比钠盐形式的粘度高。此多糖在广泛的pH范围内稳定，能否有商业上的用途，还有待于进一步研究。

2.7. 类琼脂多糖

类琼脂多糖（agarilik polysaccharide）是假单胞菌（*pseudomonas*）的一个新种产生的胞外多糖[85]。在3%的葡萄糖为碳源的培养基中，所产生的多糖组成为：葡萄糖30%、鼠李糖46%、糖醛酸21%、*O*-乙酰基衍生物3%。用温度的碱溶液去乙酰后，这种多糖能形成热可逆性的、脆性的、光学透明的凝胶。凝胶的形成，还与阳离子浓度有关。0.5%～0.125%浓度的多糖可作为微生物固体培养基，在高压灭菌的条件下可以多次循环使用。

2.8. 节杆菌多糖

多种节杆菌（*Arthrobacter*）能产生胞外多糖。粘稠节杆菌（*A. viscosus* NRRL B-1973）多糖的组成为：D-葡萄糖、D-半乳糖、D-甘露糖醛酸，其分子比例是1∶1∶1[86]，*O*-乙酰基占25%。另一种粘稠节杆菌B-1797菌株，其多糖组成与前者相同，但分子比例不同，后者是3∶3∶1，乙酰基含量为7.8%，丙酮酸基5.5%。这些多糖的乙酰基含量高，干扰水合作用。若去乙酰基后，溶液的粘度明显提高，溶液的假塑性和剪切性能都比原来的好。节杆菌多糖对盐类较敏感，但它的粘度高，可作增稠剂和悬浮剂。

2.9. 产粘短杆菌多糖

王修垣等人以液体石蜡为碳，研制成一种新多糖[87]。产生多糖的菌种是产粘短杆菌74-230菌株（*Brevbacterium viscogenes* 74-230）。发酵培养基组成为：重液体石蜡4%、$NaNO_3$ 0.2%、酵母膏0.2%、Na_2HPO_4 0.2%、KH_2PO_4 0.06%、$MgSO_4$ 0.05%，培养温度为30～31℃，通气发酵4～5d。这个多糖的组成为：D-葡萄糖、D-甘露糖、D-半乳糖、L-鼠李糖、D-阿拉伯糖，其分子比例为4∶3∶2∶1∶0.25，分子量为3.488×10^6。该多糖已进行到中试生产规模，并进行了应用试验，据室内模拟试验和性能评价的结果表明，它可以用作三次采油和钻井泥浆的添加剂。

3. 真菌多糖

3.1. 小核菌多糖

小核菌多糖（scleroglucan）是小核菌属（*Sclerotium*）真菌产生的胞外多糖[88]。常见的产多糖菌如葡聚糖小核菌（*Sclerotium glucanicum*）、整齐小核菌（*S. rolfsii*）。其他属的真菌，如核盘菌属（*Sclertinia*）、伏革菌属（*Corticium*）、座盘菌属（*Stromatinia*）的真菌也能产生类似的多糖。

小核菌多糖是由β-D-（1→3）吡喃葡萄糖连接而成的直链聚合物，每第三个糖基上有β-D-（1→6）连接的侧链。在不同培养条件下，侧链的长短和多少有些不同。多糖的聚合度可达500～1600，商品多糖的规格一般为800。

发酵培养基用葡萄糖作碳源，玉米浆和硝酸盐可作为氮源。发酵完毕后，加热杀死菌体细胞，将溶液匀浆化，过滤，用酒精使多糖沉淀，干燥后粉碎，即为成品。也可以用喷雾干燥法制得粉剂成品。

此多糖开始由美国Pillshury公司生产，商品名为Polytran。1976年，法国一家公司（CECA S.A.）获得此产品的世界专卖权，商品名为Biopolymer CS，不同牌号的商品，其质量有所不同，如Biopolymer CS-6的多糖含量为60%～75%，而Biopolymer CS-11的多糖含量则为85%～90%[89]。

精制的小核菌多糖易溶于水，有假塑性，与许多盐类有良好的共存性。此多糖在广泛的pH下稳定，而且耐温性能很好，在中性pH条件下，加热到121℃，经24h，其粘度不变。

小核菌多糖的产热量与淀粉相似，用荷兰猪、普通猪、狗、兔子作喂养试验，均无不良反应。这种多糖有抗肿瘤活性[90]，经Smith降解后，失去侧链的多糖，则没有这种活性。

小核菌多糖在工业上有多方面的用途，如造纸、陶瓷、搪瓷、涂料、印染、墨水、农业喷雾、种子涂膜等方面。预计最有潜力的用途是三次采油。

3.2. 短梗霉多糖

短梗霉多糖（pullulan）又名出芽短梗霉多糖，它是由出芽短梗霉（*Aureobasidium pullulans*）产生的胞外多糖。这种真菌具有酵母型和菌丝形态的二态性真菌。它的分布广泛，能利用多种碳水化合物合成胞外多糖。如淀粉糖浆、葡萄糖、蔗糖、果糖、甘露糖、木糖等。以蔗糖为碳源时，转化率可达70%～75%。

短梗霉多糖是由麦芽三糖以α-1→6键聚合而成，但也有少量的麦芽四糖，其含量大约为6%～7%。此多糖的大分子与淀粉有些相似，在每3个α-1→4键之间有一个α-1→6键。也就是这种1→6键，使短梗霉多糖的许多性能与淀粉不同。它的分子柔软而有弹性，能形成纤维状和膜状结构。由于1→6键形成的空间结构，它能阻挡吐液淀粉酶和肠道淀粉酶的分解。但是，某些微生物所产生的异淀粉酶（isoamylase）能分解1→6键，也能分解短梗霉多糖[93]。

在发酵过程中，控制pH能影响多糖分子链的大小，用淀粉糖浆或蔗糖作碳源，起始pH5～6，发酵7d，产生多糖分子量为150～400万，若起始pH7～8，则产物分子量为5万～10万[94]。

多糖发酵前期分子量大，若延长发酵时间，则分子量会渐渐降低。一般发酵在3～5d粘度高，分子量约为200万，随后，粘度逐渐降低，分子量也降低。分析其原因，是由于培养液中产生一种内淀粉酶(endoamylase)，它分解短梗霉多粉分子中麦芽四糖部位的糖苷键。但被此酶作用后的多糖，对α-淀粉酶(α-amylase)仍然无活性[95]。

短梗霉多糖发酵液的粘度大，是假塑性流体。邱宏伟等人注意到，当发酵液受剪切作用时，随着剪切速率的增大，表观粘度迅速下降，表现出显著的假塑性特征。但随着剪切速率继续增大，表观粘度下降趋于平稳，当剪切速率增大到一定值时，发酵液将表现为牛顿型流体的特征[94]。

此多糖发酵液的粘度大，如何除去菌体细胞，将多糖提纯，在生产中的一个重要问题。实验室制备时，可以将发酵液稀释，除去菌体。工业生产中可用盐类沉淀法，用铅盐凝集细胞，再用超滤法除去，可得纯度为94%的多糖[97,98]。其他盐类，如钙盐、铁盐也可用作凝集剂。

该多糖的水溶性很好，在工业上有广泛用途。把它制成透明的薄膜，有很好的隔氧性能。这种膜无毒性，光泽透亮，其强度很高，可以用作食品包装。在饮料中，此多糖可用作悬浮剂、增稠剂。在医药中可用作胶囊、粘合剂。在印刷、造纸、涂料等许多方面均有用途。用此多糖制成细丝，其强度与尼龙丝相似，可用于缝合线。它是可以被生物降解，无污染的产品，在工业中的应用，将进一步扩大。

微生物多糖是一项新型的工业产品，它的许多性能比来自植物或藻类的多糖优越。自70年代至今，传统的多糖其增长速率每年仅1.3%，而微生物多糖以每年8%的速度增长，在水溶性胶类中占有重要的位置。预计此类多糖的品种将不断增加，其应用范围也不断扩大。

参考文献

[1] Jeanes, A., Pittsley, J. E., Sentii, F. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 519～526 (1961).

[2] Keng, K. S., Cottrell, I. W., in Peppler, H. J., Perlman, D. (eds), "Microbial Technology", vol. 1, pp. 417～481, Academic Press, New York, 1979.

[3] Sloneker, J. H., Orentas, D. G., *Nature (London)*, **194**, 478～479 (1962).

[4] Sloneker, J. H., Orentas, D. G., *Can. J. Chem.*, **40**, 2188～2189 (1962).

[5] Sutherland, I. W., *J. Chromatoger.*, **59**, 476～478 (1971).

[6] Sutherland, I. W., *Biochem. J.*, **110**, 749～754 (1968).

[7] Buchanan, R. E., Gibbons, N. E. (eds), "Bergey's Manual of Determination Bacteriology", 8th, pp. 243～249 The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1974.

[8] Lilly, V. G., Leach, J. G., Wilson, H. A., *Appl. Microbiol.*, **6**, 105～108 (1958).

[9] Chen, W. P., Tsuo, C. H., *Taiwan Surghi*, **23**, 14～16 (1976).

[10] Kennedy, J. F., Bradshaw, I. J., in Bushell, M. E. (ed.), "Progress in Industrial Microbiology", vol. 19, pp. 319～371, Elsevier, Amsterdam · Oxford · New York · Tokyo, 1984.

[11] Evans, C. G. T., Yeo, R. C., Ellwood, D. C., in Berkeley, R. C. W., Gooday, G. W., Ellwood, D. C. (eds), "Microbial Polysaceharides and Polysaccharases", pp. 51～68, Academic Press, London, 1979.

[12] Dintzis, F. Q., Babcock, G. E., Tobin, R., *Carbohydr. Res.*, **13**, 257～267 (1970).

[13] Holtzwarth, G., *Carbohydr. Res.*, **66**, 173～186 (1978).

[14] Holtzwarth, G., Prestridge, E. B., *Sience*, **197** (4305), 757～759 (1977).

[15] Jeanes, A., in Frisch, C., Klempner, D., Patsis, A. V. (eds), "Polyelectrolytes", pp. 207～225, Technomic Pub. Co., Inc., 1976.

[16] Moorbouse, R., Walkinshaw, M. D., Arnott, S., in Sandford, P. A. (ed.), "Extracellular Microbial Polysaccharides ACS Symp. Ser., No. 45", pp. 90～102, American Chemical Society, Washington, D. C. 1977.

[17] Rees, D. A., *Biochem. J.*, **126**, 257～273 (1972).

[18] Morris, E. R., 同 [16] pp. 81～89.

[19] Holtzwarth, G., Ogletree, J., *Carbohydr. Res.*, **16**, 277～280 (1979).

[20] Holtzwarth, G., *Biochemistry*, **15**, 4333～4339 (1976).

[21] Sandford, P. A., Pittsley, T. E., Knutson, L. A., Cadmus, M. C., Jeanes, A., 同 [16], pp. 192～210.

[22] Bradshaw, I. J., Nisbet, B. A., Kerr, M. H., Sutherland, I. W., *Carbohydr. Polymers*, **3**, 23～38 (1983).

[23] GB 2008600A (1979), Wernar, W. C..

[24] 王德润、左渠、张敏、杨映松，赵大健、黄新辉、杨建华，南开大学学报（自然科学版），**2**，7～11 (1988)。

[25] 王德润、左渠、赵大健、黄新辉，高分子学报，**1**，23～28 (1988)。

[26] Rocks, J. K., *Food Technol. (Chicago)*, **25**, 22～31 (1971).

[27] US 3557016 (1971), Schuppner, H. R..

[28] Rees, D. A., *Carbohydr. Chem. Biochem.*, **24**, 267～332 (1969).

[29] Dea, I. C. M., Morris, E. R., 同 [16], pp. 174～132.
[30] Sauffer, K. R., Leeder, J. G., *J. Food Science*, **43**, 756～758 (1978).
[31] Souw, P., Demain, A. L., *Appl. Envirom. Microbial.*, **37**, 1186～1192 (1979).
[32] Matyshevskaya, M. S., Gvozdyak, R. I., Maiko, I. I., Litvinchuk, O. A., Pasichnik, L. A., Lipkes, M. I., Dedusenko. G. Y., Kolodkova, N. M., *Mikobiol. Zh. (Kiev)*, **44**, 3～40 (1982).
[33] 赵大健、刁虎欣、刘如林、梁凤来、张燕珠，工业微生物，**16** (3) 11～20 (1986)。
[34] 江伯英、王绮文、吴珊根、周峰云、赵启瑞、许平，山东大学学报（自然科学版），**23** (3)，113～119 (1988)。
[35] 刘秀英、王修垣、崔文华、何文华，微生物学报，**31** (1)，75～81 (1991)。
[36] Maraine, R. A., Rogovin, P., *Biotechnol. Bioeng.*, **13**, 381～391 (1971).
[37] Cadmus, M. C., Knutson, C. A., Lagoda, A. A., Pittaley, J. E., Burton, K. A., *Biobechnol. Bioeng.*, **20**, 1003～1014 (1978).
[38] Souw, P., Demain, A. L., *J. Ferment. Technol.*, **58**, 411～415 (1980).
[39] Souw, P., in Vezina, C., Singh, K. (eds), "Adv. Biotechnol. (Proc. 6th. Int. Ferment. Symp.)", vol. 3., pp. 447～453, Pergamon, Toronto, 1981.
[40] 刁虎欣、刘如林、梁凤来、衡彬、杨建华、赵大健，南开大学学报（自然科学版），**2**，34～43 (1988)。
[41] 江伯英、王绮文、吴珊根、周峰云、赵启瑞，生物工程学报，**4** (3)，241～243 (1988)。
[42] CN—ZL，90213864.2 (1990)，许平，江伯英。
[43] Silman, R. W., Rogovin, P., *Biotechnol. Bioeng.*, **12**, 75～83 (1970).
[44] Silman, R. W., Rogovin, P., *Biotechnol Bioeng.*, **14**, 23～31 (1972).
[45] EP—A 44659 (1982), Weisrock, W. P.
[46] Mehltretter, C. L., *Biotechnol. Bioeng.*, **7**, 171～175 (1965).
[47] Albrecht, W. J., Sohns, V. E., Rogovin, P., *Biotechnol. Bioeng.*, **5**, 91～99 (1963).
[48] EP 0266163 (1988), Cannon, J. J..
[49] US 3516983 (1970), Colegrove, G. T..
[50] 梁凤来、胡玲，微生物学报，**18** (4) 217～220 (1991)。
[51] Woodward, G., Woodward, M. W., MeNeely, W. H., Kovacs, P., Eronin, T. I., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **24**, 30～36 (1993).
[52] Kovacs, P., Igoe, R. S., *Food Prod. Dev.*, **10**, 32～38 (1976).
[53] US 4046925 (1977), Igoe, R. S..
[54] US 3067038 (1961). O'Connell, J. J..
[55] 许时婴、李佩爽，食品与发酵工业，**4**，31～36 (1989)。
[56] 梁凤来，中国食品，**9**，34～39 (1990)。
[57] 刘清泉、童静萍、张恒义、苏济新、王正秋、吉武科、苏理，山东食品发酵，**4**，1～12 (1990)。
[58] US 3413125 (1958), Schuppner, H. R..
[59] US 42195582 (1980), Cheng, H..
[60] DD 123157 (1975), Muschiolik, G., Schmandke, H. S. K..
[61] EP 11344A (1980), Moran, D. P. J., Hepburn, J. J..
[62] Carico, R. D., *Soc. Pet. Eng.* SPE5870 (1976).
[63] Lipton, N. D., Burnett, D. B., *Soc. Pet. Eng.*, SPE 5872 (1976).
[64] Lipton, L., *Bull. Soc. Chim., Paris*, 30 ～ 31 (1961).
[65] Jeanes, A., *Methods Carbohydr. Chem*, **5**, 118～127 (1965).
[66] Sidebotham, R. L., *Adv. Carbohydr. Chem. Bioehem.*, **30**, 371～444 (1974).
[67] Seymour, F. R., Slodki, M. E., Plattner, R. D., Jeanes, A., *Carbohydr. Res.*, **53**, 153～166 (1977).
[68] Jeans, A., "Dextran", in Bikales, N. M. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 4, pp. 693～711, Interscience Pullisheis, New York, 1968.
[69] Jeanes, A., Haynes, W. C., Wilhman, C. A., Rankin, J. C., Melvin, E. H., Austin, M. J., Cluskey, J. E., Fisher, B. E., Tschiya, H. M., Rist, C. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5041～5052 (1954).
[70] Rogovin, S. P., Senti, F. R., Benedict, R. C., Tsuchiya, G. M., Watson, P. R, Tobin, R. T., Sohns, V. E., Slodki, M. E., *J. Biochem. Microbiol. Technol. Eng.*, **2**, 318～399 (1960).
[71] Tsuchuya, H. M., Koepsell, It. J., Corman, J., Brgant, G., Bogazd, M. O., Feger, V. H. Jackson, R. W., *J. Bact.*, **64**, 521～526 (1952).
[72] Tsuchiya, H. M., Hellman, N. N., Koepsell, H. J., Corman, J., Stringer, C. S., Rogovin, S. P., Bogard, M. O., Biyant, G., Feger, V. H., Hoffman, C. A., Senti, F. R., Jackson, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2412～2419 (1955).
[73] Foster, F. H. *Process Biochem.*, **3** (2), 15 ～ 19 (1968); **3** (3) 55～57 (1968).
[74] 上海医药工业研究院技术情报站编，《国内生物化学药品工艺汇编资料·第六集·碳水化合物》，28～37页，上海，1973。
[75] Tiselius, A., Porath, J., Albertson, P. A., *Science*, **141**, 13～20 (1963).
[76] US 3933788 (1976), Kang, K. S. et al..
[77] Kang, K. S., Veeder, G. T., Richey, D. D., 同 [16], pp. 211～219.
[78] Kang, K. S., NeNeely, W. H., 同 [16], pp. 220～230.
[79] US 3894976 (1975), Kang, K. S..

[80] Cohn, G. H., Johnstono, D. B., *J. Bact.*, **88**, 329～338 (1964).

[81] Covin, P. A. J., Spencer, J. F. T., *Can. J. Chem.*, **44**, 993～998 (1966).

[82] Deavin, L., Jarman, T. R., Lauson, C. T., Righelato, R. C., Slocomlbe, S., 同 [16], pp. 14～16.

[83] Habada, T., 同 [16] pp. 265～283.

[84] Habada, T., Yoshimura, T., *Biochim. Biophys. Acta*, **83**, 374～376 (1964).

[85] Kang, K. S., Veeder, G. T., Cottrell, I. W., "Abstr. Annu. Meet. Am. Soc. Microbiol.", pp. 200 Americam Society for Microbidogy, Washington, D. C. 1979.

[86] Gadsdorf, H. J., Benedict, R. G., Cadmus, M. L. Anderson, R. F., Jackson, R. W., *J. Bact.*, **90**, 147～150 1965.

[87] 王修垣、崔文化、俞南雄，中国科学 (B辑)，**9**，799～804 (1984)。

[88] Roger, N. E., in Whistler, R. L., BcMiller, J. N. (eds), "Industrial Gums—Polysaccharides and Their Derivatives", pp. 499～511, Academic Press, New York, 1973.

[89] Sandford, P. A., in Tikson, R. S., Hocton, D. (eds), "Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.", vol. 36, pp. 265～313, Academic Press, New York, San-Francisco, London, 1979.

[90] Singh, P. P., Whistler, R. L., Tokuzen, R., Makahara, W., *Carbohydr. Res.*, **37**, 245～247 (1974).

[91] Bernier, B., *Can. J. Microbiol.*, **4**, 195 ～ 204 (1958).

[92] Bender, H., Lehman, J., Wallenfels, K., *Biochim. Biophys. Acta*, **36**, 309～316 (1959).

[93] Jeans, A., 同 [16], pp. 284～297.

[94] US 3912591 (1975), Kato, K., Shiosaka, M..

[95] Catley, B. J., Whelan, W. J., *Arch. Biochem. Biophys.*, **143**, 138～142 (1971).

[96] 邱宏伟、杨守志，生物工程学报，**6** (4)，332～337 (1990)。

[97] 徐冠珠，工业生化杂志，1，43～44 (1990)。

[98] 孙万儒、刘晓丽、谢浩旭、赵彦修、江宁，工业生化杂志，**2**，23～25 (1990)。

weishengwu zhuanhua

微生物转化 Microbial Transformations

张丽青 中国科学院上海生物工程研究中心
陆仁荣 中国科学院上海有机化学研究所

1. 概述 …… 697
1.1. 历史背景 …… 697
1.2. 特点 …… 698
1.2.1. 发酵与微生物转化的比较 …… 698
1.2.2. 微生物转化与化学合成的比较 …… 698
1.2.3. 微生物整体细胞与酶转化的比较 …… 698
2. 应用范围 …… 698
2.1. 对映体拆分 …… 698
2.2. 选择性转化 …… 698
2.3. 引入手性中心 …… 698
2.4. 在不活泼碳上引入官能团 …… 699
3. 反应 …… 699
3.1. 氧化反应 …… 699
3.2. 羟基化、去氢及β-氧化 …… 699
3.2.1. 生物碱羟基化 …… 700
3.2.2. 脱氢 …… 700
3.2.3. β-氧化 …… 700
3.3. 还原 …… 700
3.4. 水解 …… 701
3.5. 缩合 …… 701
3.5.1. 醇醛缩合 …… 701
3.6. 胺化及水合反应 …… 701
3.6.1. 丙烯腈水合 …… 702
3.7. 去氨基反应 …… 702
3.8. 脱水反应 …… 703
3.9. 脱羧 …… 703
3.10. N-及O-脱甲基反应 …… 703
3.11. N-乙酰化，O-磷酸化及O-腺苷酰化作用 …… 703
3.12. 葡（葡糖）基移转作用 …… 703
3.13. 异构化 …… 704
3.14. 环氧化 …… 704
4. 方法 …… 704
4.1. 菌种 …… 704
4.2. 转化方法 …… 704
4.2.1. 间歇培养法 …… 704
4.2.2. 静止细胞法 …… 704
4.2.3. 孢子转化法 …… 704
4.3. 新技术的应用 …… 704
参考文献 …… 705

1. 概 述

1.1. 历史背景

由酶或产生该酶的细胞来催化使某物质(底物)转变成另一物质（产物）的化学反应，称为生物转化。目前很多是用微生物细胞来转化底物，这就是微生物转化。其实它是一古老技术，早在人类有历史记载时就已采用这一技术。例如酿醋，就是人类最早利用的微生物转化技术。春秋战国时期（公元前400年）中国民间已会酿醋，那时所用菌种都是天然的混合菌种。1862年巴斯德对这一现象给以科学的解释并作了基础研究；开始用纯菌种木醋杆菌（*Acetobacter xylinum*）将乙醇氧化成醋酸。现在知道是由木醋杆菌将乙醇进行两步脱氢而成。它依赖于细胞色素系统将电子转移给空气中的氧，以氧作为氢的受体。

$$C_2H_5OH+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO+H_2O$$

$$CH_3CHO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3COOH$$

另一些例子是葡萄糖由醋化醋杆菌(*Acetobacter aceti*)氧化成葡萄糖酸以及山梨醇由弱氧化醋杆菌（*A. suboxy-*

dans）氧化成山梨糖，这些维生素C生物合成的中间体都可由微生物转化而成。1921年Neuberg等[1]用酵母细胞将葡萄糖转化成甲醛，再将苯甲醛与甲醛缩合形成具有光学活性的L-1-羟基-1-苯基-2-丙酮，将这一产物再用化学方法合成D-（－）麻黄素。这是化学方法与微生物转化成功结合的第一个例子。这以后一直到50年代初，由于Peterson及Murray[2]成功地将微生物转化甾体，将11α-羟化反应应用于醋酸可的松的合成，促使微生物转化在工业上的应用研究得到迅速的、有意义的发展。微生物转化反应至今已涉及到直链烷烃类、环状烷烃类、碳水化合物类、萜类、甾醇类、非甾醇环状类和杂环类等化合物的合成，并已广泛地应用到制药、农药、食品、日用品和石油化工等工业领域。近几年来，一些有机化学家[3]认为生物转化为有机化学家们提供了一个可供选择的有效方法，构成了一个特殊的化学合成新领域——立体控制合成。A. R. Katritzky等人几年来编著了《最好合成方法》系列丛书，1989年还专门出版了一本书是有关生物转化在有机化合物制备中的应用[4]。可见生物转化技术已越来越受到有机化学家的重视。

1.2. 特 点

1.2.1. 发酵与微生物转化的比较

发酵是属于生物的方法，它是微生物生命过程；是微生物复杂代谢过程，如酒精发酵，有机酸发酵、溶剂（丙酮、丁醇等）、抗生素、氨基酸发酵及核酸有关产物发酵等。发酵需要廉价的碳源及氮源等，需要活的或生长的细胞，其产物为天然产物。微生物转化需要底物。是把微生物细胞看作酶或催化剂的容器，用它来作化学反应的催化剂。相对来说，细胞是不是生长或活的就不那么重要，只要酶的活力存在。例如甾体化合物A环的1，2位脱氢，所用的简单节杆菌可在60℃干燥后，仍有很高的转化率[5]。此外亦可用静止细胞来转化底物。转化的底物不一定要天然的，非天然的底物亦可被微生物或酶催化；例如导入氟的甾体化合物之$C_{1,2}$脱氢[6]。

1.2.2. 微生物转化与化学合成的比较[3]

由微生物或酶催化的化学反应与无机或有机化学的化学反应是一样的，所不同的是生物转化反应具有高度的专一性。有时底物与产物的区别几乎仅在于立体或区域异构上的不同。并有时能在有机分子的非活性中心发生反应，这对一般化学方法来说是很难实现的。高催化效力是生物转化的另一特征（指共价键反应）。在最适条件下，酶能在1s内使10^2～10^6个底物分子转变成产物，并在常温、常压和pH近中性等条件进行反应，这往往是普通化学催化剂所不能进行的。

1.2.3. 微生物整体细胞与酶转化的比较

微生物转化有两种不同的生物转化途径，一种是用整个细胞，一般是在微生物细胞生长后加底物使其转化；另一种是用分离的酶。这两种系统各有其优缺点。前者优点是价格比较便宜，有时一步转化可完成几步化学反应[7]。有机化学家常用新鲜的面包酵母来转化[8]，这是非常经济、易得可利用的微生物。它不需要添加培养基、不需灭菌操作。酵母细胞内有上千种酶，用于生物转化的主要是它的氧化还原酶系。而利用其他整个微生物细胞的缺点是需用灭菌操作。相对来说，费时较多，且常有副产物产生。产物的分离纯化亦较烦琐。利用酶转化，优点是反应单一性好，酶用量少，体积小，操作简单。但是酶比较贵且有时还需添加辅酶或者在酶的循环利用时，需加辅酶。国际生化学会开列了有2千多种酶，根据它们的反应不同而分类[9]。而且有800多种酶已商品化，可以很容易找到合适的酶来转化。中国生产酶制剂品种最多的是中国科学院上海生物化学所附属东风生化试剂厂（现名为上海丽珠东风生化试剂公司），生产的品种有70多种[10]。

2. 应用范围

2.1. 对映体拆分

例1. 2芳基丙酸（2APA）类药物如布洛芬（ibaprofen） 属非甾体抗炎药，是解热镇痛，消炎抗风湿的基本药物；其*S*（＋）构型具有高的生理活性或药理作用。布洛芬*S*（＋）构型物的活性为*R*（－）型的160倍。化学法拆分需要昂贵的手性试剂，且多数情况下，较难得到满意的收率。生物法拆分立体选择性强，反应条件温和，程序简便，成本低。徐诗伟等[11]筛选出酵母菌T_{158}（皮状丝孢酵母）它可水解（±）布洛芬乙酯得到S（＋）布洛芬收率31.5%。

用化学法合成的氨基酸及它们的乙酰衍生物都是D与L型混合的消旋体，可以用从米曲霉（*Aspergillus oryzae*）分离到的氨基酰化酶专一的水解L-型的乙酰化氨基酸，这样就可得到L-型氨基酸，达到拆分的目的。日本就是用酶水解拆分生产甲硫氨酸、苯丙氨酸、色氨酸、缬氨酸，而且还应用固定化细胞技术，使生产这些氨基酸的成本下降了40%[12]。

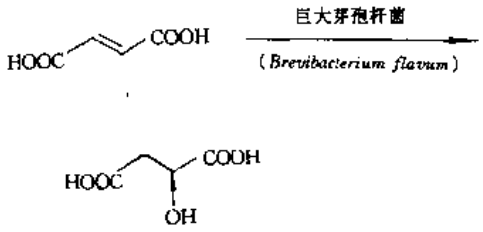
2.2. 选择性转化

于众多性质类似的官能团中选择性地转化其中之一。

例1. 山梨醇$\xrightarrow{\text{木醋杆菌}}$山梨糖

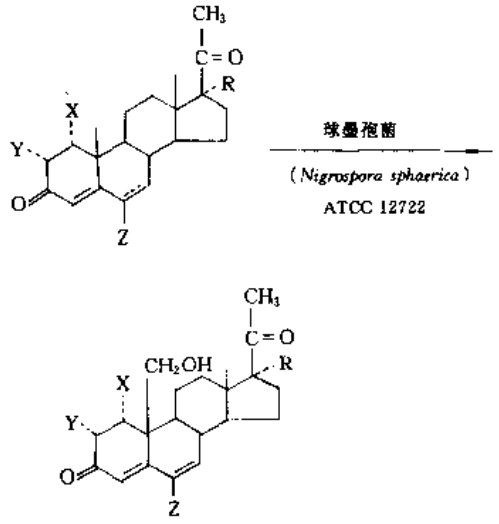
2.3. 引入手性中心

例1.[13]



2.4. 在不活泼碳上引入官能团

例 1. $C_{19}\alpha$ 羟基　19 位上甲基受 A、C 环立体阻碍，呈化学不活泼，用化学方法导入官能团非常困难[14]。



X 及 Y 表示 H 或 CH_2；Z 表示 H, F, Cl 或 CH_3；R = OH

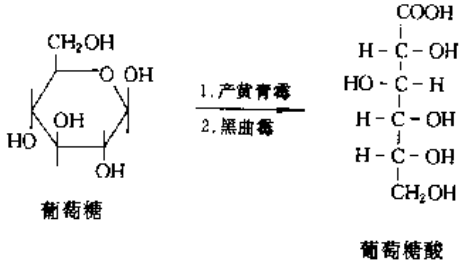
3. 反　应[14,15]

生物转化以其产生的反应来讲达二百余种，今择以下几类主要的微生物转化反应作简介并举例说明，以便了解微生物转化的概况。

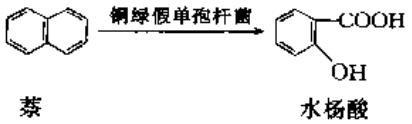
3.1. 氧化反应

微生物转化中这是最常见的反应。

例 1.

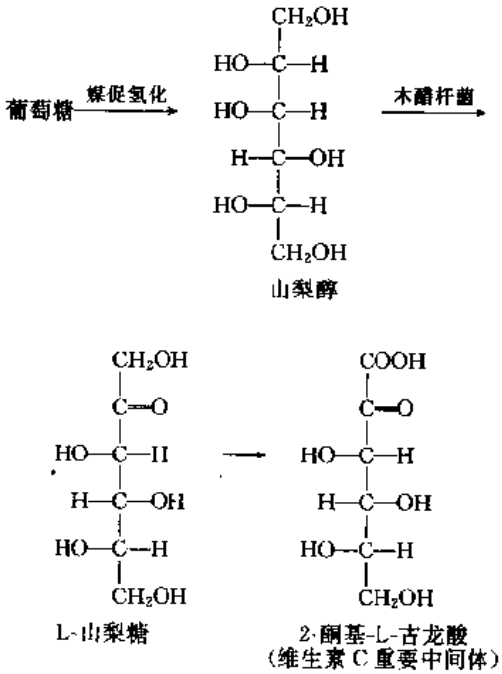


例 2.



萘经铜绿假单胞杆菌 (*Pseudo monas aeruginosa*) 转化成水杨酸，产率很高，可达 98%[16]。法幼华等亦曾进行过这方面的工作[17]。

例 3.



1933 年德国化学家 Reichstein 等人发明了由葡萄糖媒促氢化制备 D-山梨醇，再由木醋杆菌属的某些菌株或生黑葡萄糖酸杆菌发酵生产 L-山梨糖，经过酮化，化学氧化和水解等几步反应过程可得维生素 C 的重要前体——2-酮基-L-古龙酸，再经化学转化生成维生素 C。中国科学院微生物研究所和北京制药厂共同协作，于 1970 年筛选到氧化葡糖杆菌 (*Glucose oxydans subsp.*) 及芽孢杆菌属菌株 (*Bacillus* sp.) 两种菌混合培养可将 L-山梨糖直接转化成 2-酮基-L-古龙酸，简称“二步发酵法”。从 70 年代后期，这一方法已在中国正式生产[18,19]。最近，尹光林等又研究成功用欧文氏菌及棒状杆菌 SCB 3058 串联发酵直接从 D-葡萄糖产生维生素 C 的前体——2-酮基-L-古龙酸[20]。

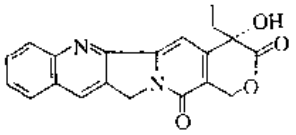
3.2. 羟基化、去氢及 β-氧化

例见 2.4. 例 1。

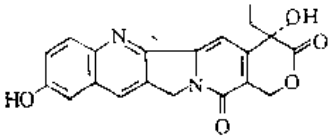
1949 年发现可的松一类皮质激素有卓越的抗炎效果，而化学方法合成可的松的最大困难是在 C_{11} 位上引入氧原子。1952 年 Peterson 及 Murray[21] 应用黑根霉在孕酮 11 位上引入羟基，且产率很高。这样专一性的羟化反应研究成功，引起了微生物学家及有机化学家们的极大兴趣，开展了大量的甾体微生物转化的研究，今已阐明微生物对甾体母核和角甲基位置几乎均可进行羟化反应。但在甾体激素药物生产上广泛应用的仅只 11α-，11β-及 16α-羟化反应[21~23]。

3.2.1. 生物碱羟基化

例1. 喜树碱(1)的羟基化 喜树碱(1)是从喜树(*Camptotheca acuminata Decue*)的果实中提取的抗肿瘤药，适用于肠胃道癌、膀胱癌、肝癌等，但其毒副作用较大，限制了它的应用。10-羟基喜树碱(2)比喜树碱(1)具有较好的疗效且毒副反应较低。但10-羟基喜树碱在喜树的果实中提取得率仅只十万分之一。朱关平等[24]用曲霉T-36菌株转化喜树碱可得与天然相同的10-羟基喜树碱，转化率为10%。



喜树碱
(1)



10-羟基喜树碱
(2)

3.2.2. 脱 氢

微生物的脱氢反应已应用在工业上的要算甾体化合物的脱氢。甾体的母核$C_{1,2}$位导入双键后能成倍的增加抗炎作用，如醋酸可的松及氢化可的松，在其$C_{1,2}$位上引进双键成醋酸强的松及去氢氢化可的松，可增强抗炎作用3～4倍，且副作用亦小。化学法一般用二氧化硒脱氢，产品中常带有微量硒，难以除尽。而微生物法脱氢不但产率高，可达90%左右[25]，且不含硒。此外，为了充分利用甾体激素的天然资源如薯、剑麻皂素。它们的A环是饱和的，要改造合成高效皮质激素需要在$C_{1,4}$位引进双键，用微生物转化是比较理想的方法[26～29]。

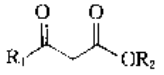
3.2.3. β-氧化

(1) 脂肪酸β-氧化 现已知道有多种微生物能将脂肪酸β-氧化产生羟基脂肪酸例如毛霉(*Mucor* sp.)[30]能将碳链长6～12的反2-链烯酸(trans-2-alkenoic acid)β-氧化生成3-羟基脂肪酸。油酸(9-十八碳烯酸)能被产碱杆菌(*Alcaligenes* sp.)β-氧化[31]，主要产物为3-羟基油酸以及副产物为3-羟基-十六碳烯酸、十八碳二烯酸、十六碳二烯酸等，转化率低仅0.5～5%。用微生物转化法产生羟基脂肪酸及脂肪酸的烯醇衍生物，是利用微生物作为在脂肪酸中引进功能团的有用工具。

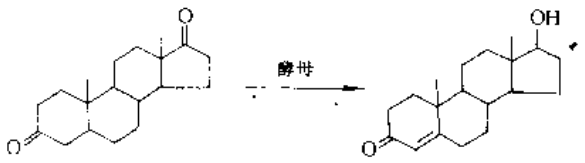
(2) 甾体β-氧化 当前用来制取甾体药物的天然原料大多是薯蓣皂素(约占60%)，其次是豆甾醇、谷甾醇、胆甾醇，这些是来自油脂工业和毛纺工业的下脚料和废水，成本低廉，并可通过添加抑制剂[32]或将甾体母核进行修饰[33]，或用物理、化学方法[34,35]诱变菌种，控制微生物选择性降解侧链而不降解母核——环戊烷多氢菲而获得4-烯-雄甾-3，17-双酮(4-androsten-3，17-dione，4AD) 1，4-二烯-雄甾-3，17-双酮(1，4-androstadiene-3，17-dione)，或9α-羟基-4-烯-雄甾-3，17-双酮等甾体药物的重要中间体。甾醇侧链的降解过程与脂肪酸的β-氧化相似。

3.3. 还 原

微生物还原的特点是不对称还原，可引进手性中心。在有机化学的不对称合成中，有广泛的应用前景，其中面包酵母由于其材料容易得到，在不对称还原中应用最广。例如diltiazem hydrochloride (2*S*，3*S*) -3-acetoxy-5- [2-(dimethylamino) ethyl] -2，3-dihydro-2- (4-methoxyphenyl) -1，5-benzo-pin-4 (5*H*) -one hydrochloride是一代表性的钙通道阻滞剂，是世界性广泛应用的抗高血压剂[36]。由于盐酸硫氮䓬酮(diltiazem hydrochloride)有两个手性中心在2-及3-位置。化学合成中可产生四个光学异构体，但其中只有2*S*，3*S*这一异构体具有扩张冠状动脉血管的活力。用面包酵母还原可得到光学活性纯度为99.9%的2*S*，3*S*异构体，且总产率为85%。Rene CSuk及Brigitte I Glänze对面包酵母的转化在有机化学领域中的应用有较详尽的综述[8]。各种醛类不论是脂肪族或芳香族，包括饱和或不饱和的，羟基取代或卤素取代的，都能被微生物还原成相应的醇。酮基化合物不论是单酮、双酮、三酮，不论含羟基或卤素取代的都能被微生物选择性还原。Zhou[37]等人用酵母对β-羰基羧酸酯(3)的还原做了大量的实验。总结了连接羰基两边基团的空间位阻同立体选择性之关系。从实验结果来看，不同的R_1和R_2基团对产率和光学纯度的影响较大。他们的结果表明酵母中的酶能很敏感地识别R_1和R_2的大小。在酮基的两侧基团如果是一大一小则所生成的醇是*S*构型。在大多数情况下，其结果与普雷洛格(Prelog)规则相符[38]。利用微生物进行β-二酮的选择性还原是很重要的一步反应。例如：4-AD (4) 经酵母还原成睾丸素(testosterone) (5)是最早应用于甾体转化的例子之一。在甾体激素的全合成中亦常应用微生物不对称还原[39,40]。



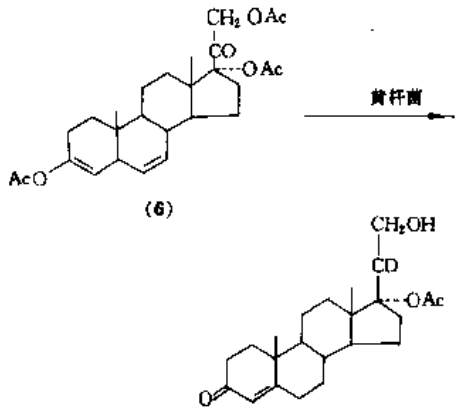
(3)



雄甾酮(4-AD)　　睾丸素
(4)　　(5)

3.4. 水　解

微生物及酶的水解应用范围很广。它可用于酯、糖苷、环氧化物、内酯、β-内酰胺以及酰胺键的水解。乙酰化的甾体化合物可被微生物选择性的水解，例如化合物(6)可被黄杆菌(*Flavobacterium dehydrogenans* ATCC 13930)水解(专一性)成化合物(7)[41]，这是生产氢化可的松的最佳底物，由于17位的α-羟基被乙酰化，其立体阻碍可以阻止新月弯孢霉转化时产生14α-羟基的副产物。



(6)　　(7)

青霉素酰化酶(或称青霉素酰氨胺酶)能催化青霉素水解产生青霉素的母核——6-氨基青霉烷酸(6-APA)和相应的侧链酸。6-APA是半合成青霉素的关键中间体。在美国、日本和西欧各国生产的青霉素(G和V)约有3/4用于制备6-APA。生产6-APA的方法有酶法和化学法两种，由于化学法有许多缺点，目前工业生产上绝大多数采用酶法。发现许多种微生物有青霉素酰化酶的活力，不同菌种产生的青霉素酰化酶的特性不完全相同，可根据酶对底物的专一性分成二种类型。见表1[42]。

此外头孢菌素酰化酶亦可水解头孢菌素的侧链产生母核为7-氨基头孢烷酸(7-aminocephalospranic acid，7-ACA)或7-氨基去乙酰氧基头孢烷酸(7-aminodeacetoxycephalosporanic acid，7-ADCA)制成抗菌力强的各种半合成头孢菌素。头孢菌素酰化酶的来源主要亦是细菌，如巨大芽孢杆菌、粘分节杆菌(*Arthrobacter vicous*)，

表1　青霉素酰化酶类型

类　型	主要生产菌
青霉素G酰化酶	大肠杆菌、雷氏变形杆菌、巨大芽孢杆菌
青霉素V酰化酶	产黄青霉、海芋欧文氏菌、球形芽孢杆菌、铅色灰球菌、淡紫灰链霉菌、食酸假单胞菌
氨苄青霉素酰化酶	产黑假单胞菌、北京棒杆菌

枯草杆菌、欧文氏菌等。诺卡菌素(Nocardicin)也可被酶水解侧链产生母核6-氨基诺卡菌酸(6-aminonocardicinic acid)，制成半合成诺卡霉素，但尚未制得抗菌活力较强的化合物。

3.5. 缩　合

1921年发现微生物能进行不对称的缩合反应。1934年将这一反应应用于麻黄素的合成(见图1)。

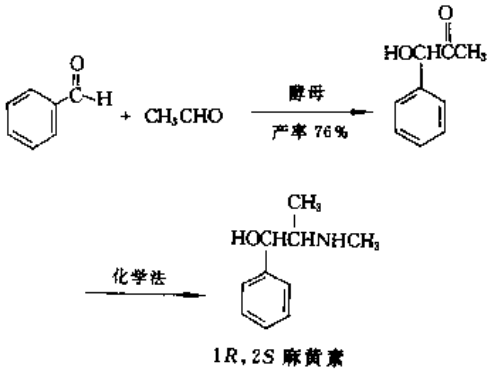
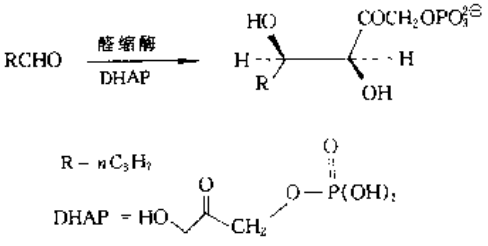


图1　苯甲醛与乙醛经酵母缩合

3.5.1. 醇醛缩合

由醛缩酶(aldolase)进行缩合反应[43]。



3.6. 胺化及水合反应

有些细菌具有天门冬氨酸酶(aspartase)能在反丁烯二酸分子上不对称的加上氨基生成天门冬氨酸，而另一些菌具有很强的延胡索酸酶(famarase)的活力能使反丁烯二酸加水生成苹果酸，产率可达70%(见图2)。

有许多氨基酸可由微生物胺化及水合反应转化生成(见表2)。

表2 微生物转化（胺化及水合反应）产生氨基酸

氨基酸	反应式	微生物及酶	参考文献
L-天门冬氨酸	反丁烯二酸+NH_3 ⟶天门冬氨酸	大肠杆菌（*E. coli*）（天门冬氨酸酶）	[44]，[45]
L-丙氨酸	苹果酸+NH_3 ⟶天门冬氨酸 反丁烯二酸+NH_3 ⟶丙氨酸	E. coli+假单胞杆菌（*Pseudomonas ducunhae*） 粪产碱杆菌（*A. faecalis*）(maleate isomerase and aspartase)	[46]
L-瓜氨酸	L-精氨酸+H_2O ⟶L-精氨酸+NH_3	假单胞杆菌（*P putida*）(Arg deiminarse)	[47]
L-半胱氨酸（cysteine）	DL-ATC+$2H_2O$ ⟶L-cys+NH_3+CO_2	假单胞杆菌（*P. thiazolinophilam*）	[48]
L-赖氨酸	DL-ACl+H_2O ⟶L-赖氨酸	奥巴无色杆菌（*Achromobacter obae*）*cryptococcus laurentii* 大型罗伦隐球酵母	[49]，[50]
L-苯丙胺酸	DL-5-苄基乙内酰脲⟶苯丙氨酸+NH_3+CO_2 (DL-5-benzylhydantoin)	黄杆菌（*Flavobacterium*）sp. AJ3940	[51]
	反-肉桂酸+NH_3 ⟶L-苯丙氨酸（trans-cinamic acid）	粘红酵母（*Rhodotorula glutinis*）	[52]
L-色氨酸	吲哚+丙酮酸+NH_3 ⟶L-色氨酸+H_2O	雷极氏变形杆菌（*Proteus rettgeri*）	[53]
	DL IMH+$2H_2O$ ⟶L-色氨酸+NH_3+CO_2	土壤菌 T-523	[54]
L-酪氨酸	苯酚+丙酮酸+NH_3 ⟶L-酪氨酸+H_2O	欧文氏菌（*Erwinia herbicola*）	[53]，[55]

注：ACl=L-α-amino-S-caprolactaun；
DL-ATC=DL-2-amino-Δ^2-thiazoline-4-carboxylic acid；
DL-ACl=DL-α-amino-ε-caprolactam；
DL-IMH=DL-5-indolylmethylhydantoin。

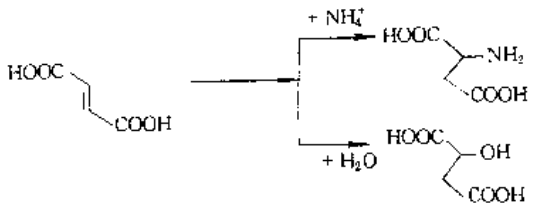


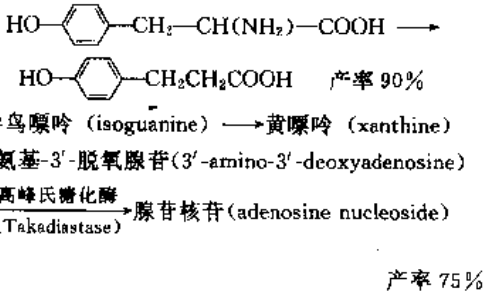
图2 反丁烯二酸的胺化及水合反应

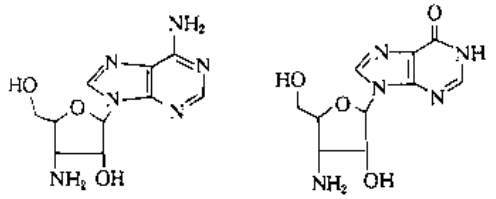
3.6.1. 丙烯腈水合

丙烯酰胺是一种重要精细化工产品。丙烯酰胺的聚合物可用于石油开采，建材、造纸以及制糖工业中作凝絮剂，化学工业中应用于固定化酶的交联剂以及凝胶电泳等。丙烯酰胺用化学合成法需要高温高压。1982年日本京都大学山田秀明发明用绿针假单胞菌 B_{23} 可将99%的丙烯腈水合为丙烯酰胺[56]。1985年日本日东化学工业公司采用了山田研究室的成果建成了世界上第一个用微生物法生产丙烯酰胺装置，年产4kt的中试规模（目前已提高至20kt/a）。反应在常温常压条件下进行，不但减低了能耗，且提高了生产过程的安全性。丙烯腈的转化率可达99.9%，产品纯度很高。据估计新建一个用微生物生产丙烯酰胺的装置。设备费用仅为化学合成法的1/3[57]。微生物方法的核心技术是生产高效率的微生物催化剂，比化学合成法催化效率提高近10倍。中国在1986年亦开始了这方面的研究并取得了可喜的进展[58~61]。最近沈寅初等[62]发表了他们多年来菌种选育和培养条件的研究，经700～1000L发酵罐试验，产酶活力可达2857IU，与日本1991年用于工业生产的玫瑰色红球菌J（*Rhodococcus rhodochrous*）[63]的产酶水平处于同一水平上。

3.7. 去氨基反应

去氨基反应举例如下。





3.8. 脱水反应[65]

用微生物或酶进行羟基脂肪酸的脱水是很普通的反应，另外还有许多别的化合物可被微生物或酶作用起脱水反应，例如野麦角碱（elymoclavine）——→出麦角碱（agroclavine）；组氨酸——→尿刊酸（urocanic acid）；苯丙氨酸——→苯丙酮酸。

3.9. 脱　羧

直链或芳香族氨基酸的脱羧反应亦是很普通而且有实用价值的，例如赖氨酸可从 meso 内消旋 α，α'-二氨基庚二酸（α，α'-diaminopimelic acid）经球形芽胞杆菌（*Bacillus sphaericus*）脱羧可定量的得到赖氨酸[13]。不过目前中国以及日本等国都是直接从葡萄糖发酵生产赖氨酸，它比上述转化法更经济[65]。

3.10. *N*-及 *O*-脱甲基反应

天然产物如欲用化学方法在 *N*-或 *O*-位上去甲基，条件常较剧烈而且反应不专一，而用微生物或酶进行脱甲基反应则具有高选择性的优点，但有的收率不太高。举几个比较突出的例子：灰黄霉素（griseofulvin）（8），可用不同菌种在三个不同位置上进行脱甲基反应，见图 3[66]。

10,11-二甲氧基阿朴啡（10,11-dimethoxyaporphine）可被美丽小克银汉霉（*Cunninghamella elegaus* ATCC 9245）选择性地在 10 位去甲基，产率为 59%。如用化学方法去一个甲基，则得到的不是 10 位而是 11 位去甲基的产物[67]。

3.11. *N*-乙酰化，*O*-磷酸化及 *O*-腺苷酰化作用

卡那霉素、庆大霉素、紫苏霉素、链霉素、新霉素以及放线壮观素（spectinomycin），这类氨基糖苷类抗生素都能被微生物进行 *N*-乙酰化，*O*-磷酸化及 *O*-腺苷酰化，但是这些反应之后，抗生素都部分丧失或全部丧失了抗菌活力。例如卡那霉素在几处被上述任何一种反应后都无活力了。微生物所进行的乙酰化及羧基的酯化反应都有些例子，但与化学方法相比都无优点。相比之下，磷酸化在改变嘌呤及嘧啶的单核苷酸的结构来说，还有些用处，例如制备 6-硫代鸟嘌呤核苷。

3.12. 葡（萄糖）基移转作用[68]

$$R{-}O{-}R' + R''OH \rightleftharpoons R{-}O{-}R'' + R'OH$$

供体　　受体　　产物　　副产物

这是用酶来制备各种不同的寡糖（到目前为止，它不可能用化学方法来制备）。葡基移转反应首先在 1944 年从蔗糖由嗜糖假单胞菌（*pseudomonas saccharophila*）的蔗糖磷酸化酶（sucrose phosphorylase）制成磷酸葡萄糖及果糖。假如此双糖中的果糖被木糖、阿剌伯糖或山梨糖所取代，亦可产生葡基移转反应。因为这些反应的进行需要建立高能磷酸键，而糖苷键亦同样是高能键。三糖及四糖亦能被多种细菌、酵母及真菌的酶分解生成蔗糖、麦芽

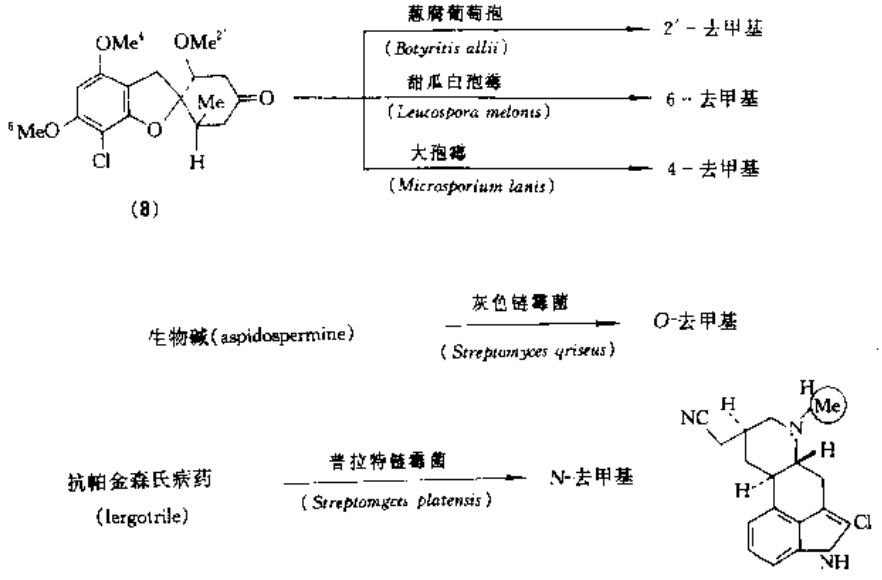


图 3　微生物去甲基反应

糖、乳糖及纤维二糖。

3.13. 异构化

微生物对甾体化合物的异构化反应无论是对5-雄甾化合物或5-孕甾化合物都有很多具体例子，但无实用价值，因而此处不详述。用作甜味剂的高果糖糖浆是由酶的异构化反应而成，却有重要的意义。可从廉价的碳水化合物水解成葡萄糖，再用链霉菌转化成为50%异构化的糖溶液。再进一步纯化及浓缩可得到含75%（重量）固体的糖浆。其成分55%（重量）果糖，45%（重量）葡萄糖。现在美国、日本等已经采用固定化异构酶大量的连续生产高果糖糖浆[68]。中国近几年来亦有不少报道，但尚未见投产报道[69~71]。

3.14. 环氧化

微生物可对甾体化合物进行环氧化反应早有报道[72]，是在甾体母核的9，11位进行α-环氧化，无实用价值。而微生物转化烯烃生成环氧化物是很有用的产物。例如3-苯氧基-1-丙烯可由食油假单胞菌（*Pseudomonas oleovorans*）转化而得*S*-3-苯氧基-1，2环氧丙烷，产率很高，且光学纯度为100%[73]。1，2-环氧烷烃是生产铁电液晶（ferroelectric liquid crystal）的重要中间体。

4. 方法

4.1. 菌种

选择合适的菌种进行所期望的转化反应是非常重要的一步。关于微生物对有机化合物的转化作用来说，所有的研究还不是很系统，有规范。从已有的文献报道中，大致可归纳出如下的一些常见微生物能进行的反应。

(1)	氧化反应	
	羟基化反应	霉菌，放线菌
	脱氢反应	细菌
(2)	还原	酵母，霉菌
(3)	C—C切断反应	细菌
(4)	水解	霉菌，酵母，细菌

但这仅仅是经验总结的规律，在菌种筛选工作中对缩小选择范围，减少盲目性，可起一些指导作用。通常选择合适菌种都还是盲目的随意的从各种天然来源中去筛选，例如土壤或被分解的有机物或自然发酵物中去筛选菌种。亦可用富集法，将底物作为唯一碳源或氮源来发酵，然后分离菌种。亦可用诱变的方法，选择合适的菌种。例如甾醇的侧链可被分枝杆菌等微生物降解成Δ^4-雄甾烯-3，17-双酮（生产甾体激素的重要中间体），但微生物细胞内还有其他的酶可以进一步降解甾核而生成二氧化碳及水，Marsheck等人[74]用紫外线诱变等方法使分枝杆菌只降解甾醇侧链而不降解甾核。

4.2. 转化方法

4.2.1. 间歇培养法

这是较常用的方法，一般在通气的情况下先培养微生物，使微生物生长至旺盛期的后期，加入底物，继续在生长的同样条件下转化，极少数例子是在微生物生长早期加入。这种转化方法需在灭菌操作下进行。底物可溶解于水中，或者溶于对微生物毒性较小的溶剂如乙醇、丙酮、二甲基甲酰胺（DMF），或二甲基亚砜（DMSO），丙二醇，或者以微小颗粒悬浮在水中。对于水不溶的底物，如甾体化合物，除了用上述任何一种溶剂溶解后加入培养好的菌液转化外，最好另外再加极少量表面活性剂如吐温—80等，使底物能均匀地分散在培养液中，使于转化。在转化过程中，隔一定时间取样分析。常用方法为薄层层析，气相色谱，高压液相色谱或生物方法。待绝大部分底物都转化时，终止反应。进行产物的分离及鉴定。

4.2.2. 静止细胞法

先培养好微生物，然后过滤或离心收集菌体，再将它悬浮在缓冲液或水中，加入底物，在适宜的温度下振荡使之转化。如用鲜酵母则更方便，只要向市场购买鲜酵母或干的活性酵母，称取一定量悬浮于缓冲液或水中，加入底物就可转化。转化一般都是在适宜的温度振荡下进行的。转化不必在无菌条件下进行。如用干的活性酵母需加少量蔗糖，约1%含量，使其恢复活性再进行转化。

4.2.3. 孢子转化法

真菌的分生孢子和子囊孢子往往含有酶活力高，转化好，对菌丝体来说具有杂质相对较少的优点。孢子收集方法是用含极少量表面活性剂如吐温—80的水将孢子自斜面上洗下。用玻璃珠将菌丝体与孢子分开，过滤除去菌丝，再离心收集孢子。通常以孢子浓度（1~10）$\times10^8$孢子/mL悬浮在缓冲液或含有葡萄糖一类能源物质水中，加入底物即可转化。此法亦不需无菌操作。

4.3. 新技术的应用

新技术不断引入微生物转化反应。随着60年代初固定化酶技术的兴起，由于转化反应很多是属于多酶系统且需要辅酶，于是发展了固定化微生物细胞转化技术[74,75]。例如固定化细胞用于甾体激素的转化[76]半合成抗生素中6-氨基青霉烷酸（6-APA），头孢菌素和头孢氨苄（cefalexin）等。此外为了改善非极性化合物在水中的转化如甾体化合物等，亦研究应用双相系统转化[77]，其优点是提高底物浓度及便于分离产物。近几年来遗传工程的蓬勃发展，亦使有关科学家对其在生物转化方面的应用进行了尝试[78]，例如有关维生素C基因工程菌的研

究[79,80]，以及甾体微生物转化基因工程菌的构建[81]。相信这些新技术的实际应用，在不久的将来对工业生产会有很大的促进。

参考文献

[1] Neuberg,C. ,Hirsch,J. ,*Biochem. Z.* ,**115**,282(1921).

[2] Peterson,D. H. ,Murray,H. C. ,*J. Amer. Chem. Soc.* , **74**,1871(1952).

[3] Hideaki Yamada,Sakayu,*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **27**,622(1988).

[4] Davies,H. G. et al. ,"Biotransformation in Preparative Organic Chemistry",pp. 1～23,Academic Press,London, 1989.

[5] Wolf,Holly J. ,*Ann. N. Y. Acad. Sci.* ,**434**,106(1984).

[6] 陈玫等,药学学报,**24**(1),22(1989)。

[7] 张丽青等,药学学报,**16**(5),356(1981)。

[8] Rene CSUK,*Chem. Rev.* ,**91**,49(1991).

[9] International Union of Biochemistry,"Enzyme Nomenclature",Academic Press,New York,1984.

[10] 中国科学院上海生化研究所附属东风试剂厂产品目录。

[11] 徐诗伟等,微生物学通报,**22**(2),95(1995)。

[12] Chibata,I. et al. ,"Fermentation Technology Today", in Terui,G. (ed.),"Proceedings of the International Fermentation Symposium , 4 th , Kyoto " , Society of Fermentation Technology,Japan,1972.

[13] Takata,I. et al. ,*Enzyme Microb. Technol.* ,**30**,2(1980).

[14] "Kirk-Othmer",3rd ed. ,vol. 15,pp. 459,460～462, 1981.

[15] 褚志义主编,《生物合成药物学》,92 页,上海医科大学出版社,上海,1991 年。

[16] Kitai,A. Ozaki,A. ,*J. Ferment. Technol.* ,**47**,527(1969).

[17] 法幼华等,微生物学报,**14**(1),103(1974)。

[18] 尹光琳,微生物学报,**20**(3),246(1980)。

[19] 尹光琳,生物工程学报,**2**(4),17(1986)。

[20] 萨维琪等,工业微生物 **24**(3),7(1994)。

[21] Charney,W. Herzog,H. L. ,"Microbial Transformations of Steroids", pp. 18～36, Academic Press, Inc. , New York,1967.

[22] Megges,R. et al. ,in Ruckpaul K. ,Rein. H. (eds), "Frontier in Biotransformation",vol. 3,pp. 204～243, Academic Press,London,1990.

[23] 同[15],310～328 页。

[24] 朱关平等,科学通报,**23**(12),761(1978)。

[25] Kondo,E. ,Masuo,E. ,*J. Gen. Appl. Microbiol.* ,**7**,113 (1961).

[26] 法幼华等,微生物学报,**20**(2),185(1980)。

[27] 张丽青等,有机化学,**3**,171(1981)。

[28] 殷芝华等,药学学报,**15**(12),730(1980)。

[29] 徐诗伟等,微生物学报,**25**(2),181(1985)。

[30] Tabara , S. , Mizutani , J. , *Agr. Biol. Chem.* , **42**, 879 (1978).

[31] NoBuyoShi ESaki , Shigeki , ITO , *J. of Ferm. and Bioengeering*,**77**(2),148(1994).

[32] Arima,K. ,*Agr. Biol. Chem.* ,**33**,1636(1969).

[33] Sih,C. J. et al. ,*Biochem.* ,**7**,808(1968).

[34] Marsheck W. J. ,*Progr. Ind. Microbiol.* ,**10**,49(1971).

[35] 张丽青等,药学学报,**27**(12),903(1992)。

[36] Hiroaki Matsumae et al. ,同[31],**79**(1),28(1995).

[37] Zhou,B. et al. ,*J. A. Chem. Soc.* ,**105**,5925(1983).

[38] 邢其毅等编著,《基础有机化学》上册,270 页,高等教育出版社,北京,1980 年。

[39] 中国科学院上海有机所甾族激素组,化学学报,**37**(1), 1～8(1979)。

[40] 周维善等化学学报,**40**,666(1982)。

[41] NL 6605515(26 Oct. 1967),Fabriek,N. V. (Koninklizke Nederlandsche Gisten Speritus) ; *CA* , 69,27630 s (1968).

[42] 焦瑞身等编著,《今日的微生物学(2)》,34 页,复旦大学出版社,上海,1990 年。

[43] 同[4],p. 225.

[44] 北原觉雄等,日本农芸化学会誌,**34**,44(1960)。

[45] Takamatsu,S. et al. ,*Eur. J. Appl. Microbiol. Biotech.* , **15**,147(1982).

[46] Takamura,Y. et al. *Arg. Biol. Chem.* **30**,345(1966).

[47] Kakimoto,T. et al. ,*Appl. Microbiol.* ,**22**,992(1971).

[48] Sano,K. et al. ,*Agr. Biol. Chem.* ,**42**,2315(1978).

[49] Fukumura,T. *Agr. Biol. Chem.* ,40,1687(1976).

[50] Fukumura,T. *Agr. Biol. Chem.* ,**41**,1327(1977).

[51] Yokozeki,K. et al. ,*Appl. Envirom. Microbiol.* ,**42**, 773(1981).

[52] Yokozeki,K. et al. ,*Agr. Biol. Chem.* ,**51**,729,(1987).

[53] Yamada. H. ,*Pure Appl. Chem.* ,**50**,1117,(1978).

[54] Sano,K. et al. ,*Agr. Biol. Chem.* ,**41**,819(1977).

[55] Yamada,H. ,*Adv. Appl. Microbiol.* ,**9**,249(1975).

[56] 山田秀明等,発酵と工業,**38**,937(1980).

[57] 中井公忠等,日本農芸化学会誌,**62**(10),1443(1988).

[58] 孙韦强等,工业微生物,**19**(3),15(1989)。

[59] 罗九浦等,工业微生物,**19**(4),13(1989)。

[60] 李文忠等,微生物学报,**30**(1),29(1990)。

[61] 李文忠等,微生物学报,**31**(2),115(1991)。

[62] 沈寅初等,工业微生物,**21**(2),24(1994)。

[63] 宋桂经,微生物学通报,**21**(6),376(1994)。

[64] 同[4],p. 238。

[65] 徐所维等,工业微生物,**11**,6(1981)。

[66] 同[4],p. 250。

[67] Smith,R. V. ,Davis,P. O. ,*J. Appl. Envirom. Microbiol.* , **35**,738(1978).

[68] 同[14],p. 467.

[69] 胡学智,工业微生物,**2**,37(1988)。

[70] 贺家明等,微生物学学报,**32**(5),380(1992)。

[71] 刘建忠等,工业微生物,**24**(1),21(1994)。

[72] Coronelli C. ,et al. ,*Experintia*,**20**,208(1964).
[73] Santos,R. A. et al. ,*Biotech. Lett.* ,**1315**,349(1991).
[74] Ghamen,Khaled M. ,*J. Chem. Technol. Biotchnol.* ,**54**(2),115(1992).
[75] Schlosser,D. et al. ,*J. Basic Microbiol.* ,**31**(5),385(1991).
[76] Atrat,P. ,*J. Basic Microbiol.* ,31(6),413(1991).
[77] Nikolova,P. et al. ,*Biotech. and Bioeng.* ,**39**,870(1992).
[78] Ikami Masahisa,*Bioprocess Technol.* ,**19**,797(1994).
[79] Anderson,S. et al. ,*Science*,**230**,144(1985).
[80] 尹光琳,工业微生物,**21**(1),29(1991)。
[81] DD 285,995,(10Jan. 1991)Atrat,P. et al. (Akademie der wissenschaften der DDR, Patentabfeilung); *CA*, **114**(25),245952n(1991).

weilun

维 纶 Polyvinyl Alcohol Fibers

见聚乙烯醇纤维。

weishengsu

维生素 Vitamins

郭丰文 国家医药管理局科学技术信息研究所(1.,5.,11.,15.2.～15.4.;统稿)
张绍雄 东北制药总厂(2.,3.,8.,12.)
耿 愚 东北制药总厂(2.)
杨世安 国家医药管理局上海医药工业研究院(4.)
康井利 东北制药总厂(5.)
谭永南 东北制药总厂(6.)
宋 新 东北制药总厂(6.)
王凤英 东北制药总厂(6.)
刘凤环 东北制药总厂(7.)
张 莉 东北制药总厂(7.)
鲍福刚 东北制药总厂(7.)
杨 珍 北京第二制药厂(9.)
刘宝兰 北京市医药信息研究所(9.)
李嘉樑 上海新亚药业公司(10.)
周后元 国家医药管理局上海医药工业研究院(10.)
原晓红 东北制药总厂(11.,12.)
蒋伯诚 常州制药厂(13.)
徐亲民 华北制药集团抗生素研究所(14.)
姜卫国 东北制药总厂(15.1.)

1. 总论 …… 712
1.1. 定义 …… 712
1.2. 发现史 …… 712
1.3. 命名 …… 713
1.4. 分类 …… 714
1.5. 维生素活性体和生化功能 …… 714
1.6. 维生素原和同效维生素 …… 714
1.7. 维生素需要量的规定 …… 715
1.8. 抗维生素或维生素拮抗剂 …… 716
1.9. 维生素的应用 …… 716
1.9.1. 医药 …… 716
1.9.2. 食品强化剂 …… 716
1.9.3. 饲料添加剂 …… 717
1.9.4. 其他用途 …… 717
1.9.5. 各种用途的比例 …… 717
1.10. 维生素的生产 …… 717
1.11. 类维生素和假维生素 …… 718
2. 维生素A …… 719
2.1. 概况 …… 719
2.2. 化学结构与理化性质 …… 719
2.3. 生物合成 …… 720
2.4. 化学合成 …… 720
2.4.1. β-紫罗兰酮的制备 …… 720
2.4.2. 维生素A的制备 …… 721
2.5. 分析方法和生物测定 …… 723
2.5.1. 比色分析法 …… 723
2.5.2. 分光光度分析法 …… 723
2.5.3. 红外光谱鉴定法 …… 723
2.5.4. 生物测定法 …… 723
2.6. 药典质量标准 …… 723

2.7. 体内代谢过程 …… 724
2.8. 生化功能和药理作用 …… 724
2.9. 衍生物及类似物 …… 725
2.9.1. 维A酸 …… 725
2.9.2. 异维A酸 …… 725
2.9.3. 维生素A棕榈酸酯 …… 726
2.9.4. 视黄醛 …… 726
2.9.5. 阿维A酯 …… 726
2.10. 应用 …… 726
2.10.1. 治疗维生素A缺乏症 …… 726
2.10.2. 作为饲料添加剂 …… 726
2.11. 安全性 …… 727
2.12. 经济情况 …… 727
2.13. 维生素A原和类胡萝卜素 …… 727
2.13.1. 概述 …… 727
2.13.2. β-胡萝卜素 …… 728
2.13.3. 合成类胡萝卜素 …… 729
3. 维生素D …… 729
3.1. 概况 …… 729
3.1.1. 发现史 …… 729
3.1.2. 品种、命名与结构 …… 730
3.1.3. 天然存在 …… 731
3.1.4. 维生素D的食物来源 …… 732
3.2. 理化性质 …… 732
3.3. 合成方法与工业生产 …… 733
3.3.1. 维生素D原 …… 733
3.3.2. 维生素D …… 734
3.4. 分析方法和生物测定 …… 735
3.4.1. 维生素D原 …… 735
3.4.2. 维生素D …… 735
3.4.3. 维生素D制剂 …… 737
3.5. 药典质量标准 …… 737
3.6. 生化功能和药理作用 …… 738
3.7. 安全性 …… 739
3.8. 衍生物 …… 739
3.8.1. 阿法骨化醇 …… 739
3.8.2. 骨化二醇 …… 739
3.8.3. 骨化三醇 …… 739
3.8.4. 其他 …… 740
3.9. 应用 …… 740
3.9.1. 维生素D的商品剂型 …… 740
3.9.2. 营养需要量 …… 741
3.9.3. 维生素D缺乏症 …… 741
3.10. 经济情况 …… 741
4. 维生素E …… 742
4.1. 概况 …… 742
4.2. 理化性质 …… 743
4.3. 生产方法 …… 744
4.3.1. 天然品 …… 744
4.3.2. 合成品 …… 745
4.4. 分析测试方法和质量标准 …… 746
4.5. 维生素E的吸收、运输、贮存、代谢和排泄 …… 747
4.6. 生化功能和药理作用 …… 748
4.7. 维生素E的医疗应用 …… 748
4.8. 维生素E的非医疗用途 …… 749
4.9. 安全性 …… 750
4.10. 衍生物 …… 750
4.10.1. 维生素E琥珀酸钙 …… 750
4.10.2. 维生素E烟酸酯 …… 750
4.11. 经济情况 …… 750
5. 维生素K …… 750
5.1. 概况 …… 750
5.1.1. 发现史 …… 751
5.1.2. 化学结构与命名 …… 751
5.1.3. 主要商品形式 …… 751
5.2. 天然存在 …… 752
5.3. 理化性质 …… 752
5.3.1. 物理性质 …… 752
5.3.2. 化学性质 …… 753
5.4. 合成方法 …… 754
5.5. 分析方法和生物测定 …… 754
5.5.1. 分析方法 …… 754
5.5.2. 生物测定 …… 755
5.6. 药典质量标准 …… 755
5.7. 体内代谢 …… 755
5.7.1. 吸收 …… 755
5.7.2. 运输 …… 757
5.7.3. 组织中沉积与贮存 …… 757
5.7.4. 代谢过程 …… 757
5.8. 生物化学功能 …… 758
5.8.1. 依赖于维生素K的凝血因子 …… 758
5.8.2. 依赖于维生素K的羧基酶 …… 759
5.8.3. 其他依赖于维生素K的蛋白质 …… 760
5.9. 营养需要量和安全性 …… 760
5.9.1. 动物需要量 …… 760
5.9.2. 人类需要量 …… 760
5.9.3. 安全性 …… 761
5.10. 维生素K拮抗剂 …… 761
5.11. 经济情况 …… 761
6. 维生素C …… 762
6.1. 概况 …… 762
6.2. 理化性质 …… 763
6.2.1. 物理性质 …… 763

6.2.2. 化学性质 …… 763
6.3. 生物合成 …… 764
6.3.1. 在自然界的分布 …… 764
6.3.2. 在动物体内的生物合成 …… 764
6.3.3. 在植物体内的生物合成 …… 764
6.4. 化学合成与工业生产 …… 765
6.4.1. L-木糖路线 …… 765
6.4.2. 莱氏法 …… 765
6.4.3. 两步发酵法 …… 766
6.4.4. 其他合成方法 …… 767
6.5. 分析方法 …… 768
6.5.1. 鉴别试验 …… 768
6.5.2. 含量测定 …… 769
6.6. 药典质量标准 …… 769
6.7. 生化功能和药理作用 …… 769
6.8. 衍生物 …… 770
6.8.1. 维C钠与异维C钠 …… 770
6.8.2. 维C钙 …… 770
6.8.3. 维C磷酸酯镁 …… 770
6.8.4. 维C棕榈酸酯 …… 771
6.8.5. 维C葡萄糖 …… 771
6.8.6. 维C硬脂酸酯 …… 771
6.9. 应用 …… 771
6.9.1. 临床医疗 …… 771
6.9.2. 食品、饮料加工工业 …… 771
6.9.3. 饲料添加剂 …… 772
6.9.4. 日用化工 …… 772
6.10. 安全性 …… 772
6.11. 经济情况 …… 772
7. 维生素 B_1 …… 773
7.1. 概况 …… 773
7.2. 理化性质 …… 774
7.2.1. 物理性质 …… 774
7.2.2. 化学性质 …… 774
7.3. 生物合成 …… 775
7.4. 化学合成 …… 775
7.4.1. Williams 合成路线 …… 775
7.4.2. 丙二腈路线 …… 776
7.4.3. 丙烯腈路线 …… 777
7.5. 分析方法 …… 778
7.5.1. 鉴别试验 …… 778
7.5.2. 含量测定 …… 779
7.6. 药典质量标准 …… 779
7.7. 代谢过程 …… 780
7.7.1. 吸收 …… 780
7.7.2. 运输 …… 780
7.7.3. 组织沉积与贮存 …… 780
7.7.4. 代谢 …… 780
7.7.5. 排泄 …… 781
7.8. 生化功能 …… 781
7.9. 维生素 B_1 在食物中的稳定性 …… 782
7.10. 维生素 B_1 缺乏症 …… 782
7.11. 应用 …… 783
7.11.1. 在临床医疗上的应用 …… 783
7.11.2. 用作饲料添加剂和食品营养强化剂 …… 783
7.11.3. 在日用化工方面的应用 …… 783
7.12. 安全性 …… 784
7.13. 衍生物及类似物 …… 784
7.13.1. 单硝酸硫胺 …… 784
7.13.2. 硫胺焦磷酸酯 …… 784
7.13.3. 硫胺三磷酸酯 …… 784
7.13.4. 呋喃硫胺 …… 784
7.13.5. 丙舒硫胺 …… 785
7.13.6. 二硫胺 …… 785
7.13.7. 乙酰硫胺 …… 785
7.13.8. 硝酸二甲硫胺 …… 785
7.14. 经济情况 …… 786
8. 维生素 B_2 …… 786
8.1. 概况 …… 786
8.2. 理化性质 …… 787
8.3. 生产方法 …… 788
8.3.1. 化学合成法 …… 788
8.3.2. 微生物合成法 …… 790
8.4. 分析方法 …… 791
8.5. 药典质量标准 …… 792
8.6. 代谢过程 …… 792
8.6.1. 吸收 …… 792
8.6.2. 运输 …… 793
8.6.3. 组织中的分布和贮存 …… 793
8.6.4. 代谢 …… 793
8.6.5. 排泄 …… 793
8.7. 生化功能和药理作用 …… 793
8.8. 核黄素缺乏症 …… 794
8.9. 应用 …… 794
8.10. 衍生物 …… 795
8.10.1. 核黄素-5′-磷酸钠 …… 795
8.10.2. 核黄素-5′-磷酸酯 …… 795
8.10.3. 核黄素-5′-腺嘌呤-二磷酸酯 …… 795
8.10.4. 共价键黄素 …… 796
8.10.5. 核黄素四丁酸酯 …… 796
8.10.6. 长效核黄素 …… 797
8.10.7. 核黄素-2′,3′-二烟酸酯-4′(5′)-磷酸酯 … 797
8.10.8. 核黄素四烟酸酯 …… 797
8.10.9. 其他 …… 797

8.11. 经济情况 …… 798
8.11.1. 生产厂家 …… 798
8.11.2. 价格 …… 798
8.11.3. 科研、生产动态 …… 798
9. 烟酸和烟酰胺 …… 799
9.1. 概况 …… 799
9.1.1. 发现史 …… 799
9.1.2. 在生物体中的存在形式 …… 800
9.1.3. 生物合成与天然分布 …… 800
9.1.4. 缺乏维生素 B_3 的危害 …… 801
9.2. 理化性质 …… 802
9.2.1. 烟酸 …… 802
9.2.2. 烟酰胺 …… 802
9.3. 化学合成和工业生产方法 …… 803
9.3.1. 合成路线 …… 803
9.3.2. 工业生产方法 …… 803
9.3.3. 中国的生产方法 …… 805
9.4. 分析方法 …… 805
9.4.1. 烟酸定性分析 …… 805
9.4.2. 烟酸定量分析 …… 806
9.4.3. 烟酰胺定性分析 …… 806
9.4.4. 烟酰胺定量分析 …… 806
9.5. 生化功能和药理作用 …… 806
9.5.1. 生化功能及生物合成 …… 806
9.5.2. 吸收、转化及代谢 …… 807
9.5.3. 药理作用 …… 810
9.6. 衍生物及类似物 …… 811
9.6.1. 烟酰胺及烟酸酯类衍生物 …… 811
9.6.2. 拮抗剂 …… 814
9.7. 应用 …… 814
9.7.1. 营养状况的评价 …… 815
9.7.2. 维生素 B_3 的需要量 …… 815
9.7.3. 制剂规格 …… 816
9.8. 安全性 …… 816
9.9. 经济情况 …… 816
9.9.1. 国外生产情况 …… 816
9.9.2. 中国生产情况 …… 817
9.9.3. 世界市场需求情况 …… 817
9.9.4. 药典质量标准 …… 817
10. 维生素 B_6 …… 819
10.1. 概况 …… 819
10.1.1. 发现过程及成员命名 …… 819
10.1.2. 天然存在 …… 819
10.2. 理化性质 …… 820
10.2.1. 物理性质 …… 820
10.2.2. 化学特性 …… 820
10.3. 生物合成 …… 820
10.4. 化学合成 …… 821
10.4.1. 吡啶酮合成法 …… 821
10.4.2. 噁唑合成法 …… 822
10.4.3. 其他化学合成方法 …… 823
10.5. 分析方法 …… 824
10.5.1. 定性分析 …… 824
10.5.2. 定量分析 …… 824
10.6. 生物化学功能 …… 824
10.6.1. 吸收、相互转化和代谢 …… 824
10.6.2. 脱羧作用 …… 825
10.6.3. 氨基转移作用 …… 826
10.6.4. 消旋作用 …… 826
10.6.5. 色氨酸代谢 …… 826
10.6.6. 其他 …… 826
10.7. 应用 …… 827
10.7.1. 正常生理需求及其缺乏症 …… 827
10.7.2. 临床应用 …… 827
10.7.3. 非医疗用途 …… 828
10.8. 安全性 …… 828
10.8.1. 急性毒性 …… 828
10.8.2. 亚急性毒性 …… 828
10.8.3. 慢性毒性 …… 828
10.9. 经济情况 …… 828
10.9.1. 国际生产情况 …… 828
10.9.2. 中国生产情况 …… 828
10.9.3. 市场消费简况 …… 829
10.9.4. 产品质量标准 …… 829
10.10. 吡多辛衍生的药物 …… 829
11. 泛酸 …… 831
11.1. 概况 …… 831
11.1.1. 发现史 …… 831
11.1.2. 生物合成 …… 831
11.1.3. 天然存在 …… 831
11.2. 理化性质 …… 833
11.3. 化学合成与工业生产 …… 833
11.4. 分析方法 …… 833
11.4.1. 化学分析法 …… 833
11.4.2. 生物测定法 …… 834
11.4.3. 微生物分析法 …… 834
11.4.4. 放射免疫测定法 …… 834
11.5. 生化功能和药理作用 …… 834
11.6. 缺乏征 …… 834
11.6.1. 动物 …… 834
11.6.2. 人类 …… 835
11.7. 衍生物及类似物 …… 836
11.8. 安全性 …… 836
11.9. 应用 …… 836

11.9.1. 医药 …… 836
11.9.2. 营养强化剂 …… 836
11.9.3. 饲料添加剂 …… 837
11.9.4. 其他 …… 837
11.10. 经济情况 …… 837
12. 生物素 …… 837
12.1. 概况 …… 837
12.1.1. 发现史 …… 838
12.1.2. 天然分布 …… 838
12.1.3. 结构与命名 …… 839
12.1.4. 生物素的衍生物及类似物 …… 840
12.2. 理化性质 …… 840
12.3. 合成方法 …… 841
12.3.1. 外消旋生物素的合成 …… 841
12.3.2. D-生物素的合成 …… 842
12.3.3. D-生物素合成路线的改进 …… 843
12.4. 分析方法和生物测定 …… 844
12.4.1. 分析方法 …… 844
12.4.2. 生物测定 …… 844
12.5. 药典质量标准 …… 844
12.6. 生化功能和药理作用 …… 845
12.7. 应用 …… 845
12.7.1. 医药 …… 845
12.7.2. 食品和饲料工业 …… 846
12.7.3. 生物技术 …… 846
12.7.4. 其他 …… 846
12.8. 安全性 …… 846
12.9. 经济情况 …… 846
13. 叶酸 …… 847
13.1. 概况 …… 847
13.2. 理化性质 …… 847
13.3. 生物合成 …… 848
13.4. 化学合成 …… 848
13.4.1. 各种合成路线 …… 848
13.4.2. 中国的工业生产方法 …… 851
13.5. 质量标准 …… 851
13.6. 分析方法 …… 852
13.6.1. 鉴别试验 …… 852
13.6.2. 定量分析 …… 852
13.7. 体内代谢 …… 852
13.8. 生化功能 …… 853
13.9. 药理作用和缺乏症 …… 854
13.10. 应用 …… 854
13.10.1. 医疗 …… 854
13.10.2. 保健 …… 854
13.10.3. 饲料添加剂 …… 855
13.11. 安全性 …… 855
13.12. 衍生物和拮抗剂 …… 855
13.12.1. 亚叶酸钙 …… 855
13.12.2. 甲氨蝶呤 …… 855
13.12.3. 甲氧苄啶 …… 856
13.13. 经济情况 …… 856
14. 维生素 B_{12} …… 856
14.1. 概况 …… 856
14.1.1. 定义 …… 856
14.1.2. 发现和历史 …… 856
14.1.3. 在自然界中的存在 …… 857
14.1.4. 人和动物的需要 …… 857
14.2. 结构和命名 …… 858
14.2.1. 化学结构 …… 858
14.2.2. 命名规则 …… 859
14.3. 理化性质 …… 860
14.3.1. 物理性质 …… 860
14.3.2. 化学性质 …… 861
14.4. 化学合成 …… 862
14.4.1. 钴啉胺酸的合成 …… 862
14.4.2. 由钴啉胺酸合成氰钴胺 …… 862
14.4.3. 腺苷钴胺、甲钴胺及其他有机钴胺的合成 …… 862
14.5. 生物合成和工业化生产 …… 862
14.5.1. 生物合成 …… 862
14.5.2. 工业化生产 …… 863
14.6. 检验方法 …… 866
14.6.1. 微生物学方法 …… 866
14.6.2. 放射性指示剂法 …… 867
14.6.3. 分光光度法 …… 867
14.7. 质量标准 …… 867
14.8. 生化功能 …… 868
14.8.1. 依赖维生素 B_{12} 辅酶的反应 …… 868
14.8.2. 在人和动物体内的生化功能 …… 868
14.9. 吸收、分布、代谢和排泄 …… 869
14.9.1. 吸收 …… 869
14.9.2. 分布与贮存 …… 870
14.9.3. 代谢与排泄 …… 870
14.10. 应用 …… 870
14.10.1. 维生素 B_{12} 缺乏症的治疗 …… 870
14.10.2. 饲料添加剂 …… 872
14.11. 安全性 …… 873
14.12. 经济情况 …… 873
15. 类维生素和假维生素 …… 874
15.1. 肌醇 …… 874
15.1.1. 概况 …… 874
15.1.2. 理化性质 …… 875
15.1.3. 生产方法 …… 875

15.1.4. 分析方法和产品质量标准 …… 876
15.1.5. 生化功能和药理作用 …… 876
15.1.6. 应用 …… 877
15.1.7. 安全性 …… 877
15.1.8. 经济情况 …… 877
15.2. 生物类黄酮 …… 878
15.2.1. 历史 …… 878
15.2.2. 化学 …… 878
15.2.3. 食物中含量 …… 878
15.2.4. 代谢 …… 878
15.2.5. 生化功能 …… 879
15.2.6. 毒性 …… 879
15.3. 其他类维生素 …… 879
15.3.1. 人体必需的脂肪酸 …… 879
15.3.2. 肉毒碱 …… 879
15.3.3. 胆碱 …… 879
15.3.4. α-硫辛酸 …… 879
15.3.5. 泛醌 …… 880
15.3.6. 牛磺酸 …… 880
15.3.7. 腺苷酸 …… 880
15.3.8. 对氨基苯甲酸 …… 880
15.4. 假维生素 …… 880
15.4.1. 所谓维生素 B_{13} …… 880
15.4.2. 所谓维生素 B_{15} …… 880
15.4.3. 所谓维生素 B_{17} …… 880
15.4.4. 所谓维生素 H_3 …… 881
15.4.5. 所谓维生素 L …… 881
15.4.6. 所谓维生素 U …… 881
参考文献 …… 881
基本参考文献 …… 899

1. 总 论[1.1~1.3]

1.1. 定 义[1.4,1.5]

维生素是维持人体正常生命活动和正常发育成长所必需的一类化学结构各异的有机化合物。它们的化学结构有的很简单(如烟酸),有的相当复杂(如维生素 B_{12})。它们不是人体结构的组成成分,也不是热和能的来源物质,但在机体内却担负着特殊的代谢功能。它们大多数是生化代谢过程中的重要辅酶,作为酶的重要部分参与、调节、控制许多合成与分解代谢。人体内不能合成维生素或合成的量极少,不能满足本身需要而必须从外界与食物一起摄入。如果饮食中缺乏任何一种维生素,人体内某些(如脂肪、蛋白质或糖类)代谢过程或生长发育过程便会发生障碍而引起一系列特征性症状——维生素缺乏症,严重时可导致死亡。

维生素与激素一样,都是人体维持生命正常活动必不可少的因素,而且都只需要很少量便足以维持这种活动。但是两者的来源却有根本性区别。健康的人所需激素全部可靠体内合成自给自足,而维生素则必须取给于外界食物。

维生素是与生命联系在一起的。微生物和植物一般都能生物合成其所需要的维生素,并且也为动物和人类提供维生素来源。唯一的例外是微生物不需要也不合成维生素 C,而植物界和许多动物能够合成维生素 C 以满足自身需要。可以认为动物和人类是在进化过程中,逐渐把合成维生素的本领抛弃的。

反刍动物的瘤胃和其他动物与人的肠道中都有微生物生存,它们所合成的维生素常常可以满足宿主大部分(如维生素 K)或一部分(如维生素 B 族)的需要。有些小动物如兔子和大鼠有吃粪的习性(coprophagy),就是通过选吃维生素含量较丰富的粪便以满足其对维生素的需要。

1.2. 发现史[1.4]

各种维生素的发现都是人类研究防治某些营养性疾病的结果。

人类自有文字记载的历史以来,坏血病、脚气病、夜盲病和干眼病、佝偻病和糙皮病等曾像瘟疫一样肆虐人类。人类在与这些疾病斗争中也逐渐积累了不少经验。古埃及于公元前 1500 年就有用煮熟的肝榨汁敷眼治疗夜盲症的文字记载;后来希腊人采用吃熟肝和外敷并举治疗夜盲症;中国 1400 多年前梁朝的陶弘景在他所著的《名医别录》中就记载牛肝有补肝明目的功能和可用兔肝、牛肝治疗目暗(即夜盲症)。1300 年前唐朝初年,中国名医孙思邈在他所著的《千金方》中详细记述了脚气病的种类和病状,说明它是食米区的一种疾病,并且知道可以用防风、车前子、杏仁、大豆等物治疗。应用新鲜蔬菜、桔子和柠檬汁等防治水手们在远程航海生活中所常常发生的坏血病,在欧洲已有 300 多年的历史。佝偻病在数百年前人们就已开始用日光浴防治,并且在 19 世纪初便开始应用鱼肝油作为治疗药物。当然,古人对上述的几种疾病的发生原因和治疗机理没有也不会有正确的解释。只是到了 19 世纪末和 20 世纪初,随着营养科学的诞生与发展,人们才逐渐认识到要维持人类身体健康和正常成长,仅仅有足量的糖类(碳水化合物)、脂肪、蛋白质、矿物质和水分等作为供应能量的原(燃)料和人体组织的建筑材料仍然是不够的,尚必须同时从外界食物中摄入少

表 1.1 13种维生素的发现、分离、结构阐明和化学合成年份[1-6]

维生素品种	通用化学名称	CAS登录号	发现存在	首次分离出纯品（来源）	结构阐明	化学合成
维生素 A	视黄醇	[68-26-8]	1909	1931（鱼肝油）	1931	1947
维生素 D	骨化醇	[67-97-0]	1918	1932（鱼肝油）	1936	1960
维生素 E	生育酚	[59-02-9]	1922	1936（麦胚油）	1938	1938
维生素 K	叶绿醌	[84-80-0]	1929	1935（苜蓿）	1939	1940
维生素 C	抗坏血酸	[50-81-7]	1912	1928（柠檬）	1933	1933
维生素 B_1	盐酸硫胺	[67-03-8]	1896	1926（米糠）	1936	1936
维生素 B_2	核黄素	[83-88-5]	1920	1932（蛋白）	1934	1934
维生素 B_6	吡多辛	[58-56-0]	1934	1938（米糠）	1939	1939
维生素 B_{12}	钴胺素	[68-19-9]	1926	1948（牛肝）	1956	1979
烟酸类	烟酸，烟酰胺	[59-67-6]	1938	1935（牛肝）	1937	1938
叶酸	蝶酰谷氨酸	[59-30-3]	1941	1941（牛肝）	1946	1946
泛酸（钙）	*d*-或 *dl*-泛酸钙	[79-83-4]	1931	1938（牛肝）	1940	1940
生物素		[58-85-5]	1931	1940（牛肝）	1943	1945

量的天然有机物质，才能保证体内各种代谢过程和发育成长过程正常运转，否则就要发生这样或那样的营养性疾病。

人类对每一种维生素的认识大致可以分为三个阶段[1-6]。第一阶段是通过营养学研究，即通过某一种营养性疾病——维生素缺乏症的防治研究而逐一地确认每一种维生素的确实存在。第二阶段是从天然物质中分离得到每一维生素的纯品，然后阐明其化学结构，并且最后通过化学合成予以证实。第三个阶段是利用放射性标记化合物来研究阐明各种维生素的生理作用机制。经过大约半个世纪的努力，人们已确定13种化合物具有维生素身分。从1948年以后迄未发现新的维生素，故一般认为维生素名单已经齐全，不象再会有新的成员出现了。对于各种维生系来说，第一、二阶段工作都已满意地完成了，但是在第三阶段，虽已进行了大量工作，并取得极大进展，但还不能说都已经搞得一清二楚了。

表1.1分别列出13种确认的维生素的发现存在、分离出纯品、阐明结构和化学合成的年份。

1.3. 命 名

20世纪初，人们常称那些“生命必需的小量未知物质”(small quantities of unknown substances essential to life）为补助食物（accessary food substances)。1911年，Funk[1,7]从米糠提取得到抗脚气病因子（antiberiberi factor)，因为它是一个胺化合物，遂给它起名为beriberi vitamine，vita来源于希腊文生命，意思是生命必需的抗脚气病胺化合物。后来人们发现生命必需的小量补助食物并不都是胺类，为了避免误会，1920年Drummond[1,8]建议去掉最后的“e”而成为vitamin，他还建议将beriberi vitamin命名为vitamin B，把脂溶性抗干眼病因子命名为vitamin A，将抗坏血病因子命名为vitamin C。他的建议受到了广泛的支持和采用。后来发现的维生素习惯地以英文字母（D，E，…）顺序命名。个别维生素是根据其生理作用命名的，如维生素K就是采用德文koagulation（凝结）第一个字母命名的。维生素B后来证明含有多种维生素，现在人们把它们统称为B族维生素，并且根据发现的先后而取名B_1，B_2，B_3，B_5，B_6，B_{12}等，有的则很快就改用了化学名如烟酸、叶酸、泛酸等。现在各国对各种维生素都已有一些法定名称，一般都是根据它们的化学结构或主要生理作用命名的。例如维生素A命名retinol（视黄醇），维生素B_1命名thiamine HCl（盐酸硫胺），维生素B_2命名riboflavin（核黄素），维生素B_6命名pyridoxine（吡多辛），维生素B_{12}命名cobalamine（钴胺素），维生素C命名ascorbic acid（抗坏血酸），维生素D命名calciferol（骨化醇），维生素E命名tocopherol（生育酚），维生素K_1命名phylloquinone（叶绿醌）以及烟酸、叶酸、泛酸等。

中国早期把vitamin音译为维他命，后来才改称维生素。中国过去也曾把维生素A（B，C，D，E等）译为维生素甲（乙、丙、丁、戊等），把B族维生素（B_1，B_2，B_6，B_{12}）译成维生素$乙_1$、$乙_2$、$乙_6$、$乙_{12}$等。现在《中华人民共和国药典》除烟酸、叶酸、泛酸等名称外，全都采用大写英文字母命名，即维生素A，维生素B_1，维生素B_2，维生素B_6，维生素B_{12}，维生素C，维生素D，维生素E，维生素K_1等。在有些文章中，为求简练常常用大写英文字母“V”代替维生素三字作为简略语使用，例如

VA，VC，VB_1，VB_2 等，特别在一些专业性文章中频繁出现这类名词时采用较多。

1.4. 分　类[1,3]

13种维生素根据它们的脂溶性和水溶性分为两大类。

(1) 脂溶性维生素　VA，VD，VE，VK。

(2) 水溶性维生素　VB_1，VB_2，VB_6，VB_{12}，泛酸，烟酸，叶酸，生物素，VC。

脂溶性维生素中，有三个（VA，VE，VK）是部分环合的异戊二烯聚合体的衍生物，一个是甾醇衍生物，它们的活性似乎是它们在各种细胞膜中脂溶性的函数，影响着细胞膜的渗透性或运输，或者是来源于它们作为氧化-还原剂的化学基团（VA，VE，VK），辅酶或酶活化剂（VA，VD，VK）或酶抑制剂（VE）的功能。

水溶性维生素则是碳水化合物的衍生物（VC）或吡啶、嘌呤和喹啶等的衍生物（VB_1，VB_2，VB_6，叶酸）或复合物如卟啉-核苷酸的衍生物（VB_{12}），或者是氨基酸-羧酸的衍生物（生物素，泛酸）。它们的功能是作为酶活化剂和辅酶（VB_1，VB_6，B_{12}，烟酸，泛酸，生物素，叶酸），在酶反应中作为氧化还原剂（VB_2，VB_{12}，烟酸，叶酸，VC），或在核酸合成中起作用（VB_{12}，生物素，叶酸，VC），并可能作为线粒体因子（VB_2，烟酸，VC）。

脂溶性维生素和水溶性维生素在化学结构上的专一性有很大区别。天然水溶性维生素结构是单一的，可能的例外是 VB_6 和烟酸类，但它们在体内代谢后生成同一活性体。脂溶性维生素则不然，天然的维生素 A，D，E，K 都不是单一的，例如具有 VA 活性的天然化合物有 A_1 和 A_2，后者在主环上多一个双键；VD 因 17-位上侧链之不同而有 D_2，D_3，D_4，D_5，D_6，D_7；VE 由于主环上甲基化程度之不同（1个到3个甲基）和侧链上饱和程度之不同而有8个具有程度不同 VE 活性的化合物；VK 则因 3-位上侧链之不同而有 VK_1 和 VK_2，而 VK_2 又因侧链长度之不同（20到65个碳原子）以及饱和程度之不同而有多达19个具 VK 活性的同系物。

脂溶性和水溶性维生素在体内的吸收、贮存和排泄方面也有所不同。脂溶性维生素的吸收需要胆汁的存在，水溶性维生素则无此限制。脂溶性维生素在一定程度内能贮存在机体肝脏中，需要时从肝脏中释放出来。脂溶性维生素及其代谢产物一般随胆汁进入肠内从粪便中排出体外，水溶性维生素一般在体内贮存量很少，一旦浓度超过肾阈即自尿中排出。水溶性维生素代谢产物也是从尿中排出。

1.5. 维生素活性体和生化功能

各种维生素一般都要在体内转化成为活性体之后才能发挥其作用。表1.2列出各种维生素的活性体和生化功能[1,9]。

表1.2　各种维生素的活性体与生化功能

维生素品种	活　性　体	生化功能
VA	(11-*Z*)-视黄醛	视觉必需物质，参与体内许多氧化过程，尤其是不饱和脂肪酸氧化过程
VD	1,25-$(OH)_2$VD	调节体内钙与磷的代谢
VE		细胞内抗氧剂，生物膜稳定剂
VK		凝血酶原的生物合成
VB_1	硫胺焦磷酸酯(TPP) 硫胺三磷酸酯(TTP)	催化 α-酮基酸脱羧反应，酮基转移，磷酸供体，体内总体代谢所必需
VB_2	黄素单核苷酸(FMN) 黄素腺嘌呤二核苷酸(FAD) 黄素蛋白辅酶	释放能量代谢过程中氢原子或电子的运输，体内总体代谢所必需
VB_6	吡多醛磷酸酯 (pyridoxal-5-phosphate)	氨基转移，体内总体代谢所必需
VB_{12}	辅酶 B_{12}	1，2-氢转移，红血球成熟和神经系统功能所必需
烟酸	辅酶 I (NAD) 辅酶 II (NADP)	氢原子或电子运输，体内总体代谢所必需
叶酸	四氢叶酸	甲酰基转移，红血球成熟所必需
泛酸	辅酶 A(CoA)	乙酰基转移，体内总体代谢所必需
生物素	生物胞素(biocytin) (ε *N*-生物素酰-L 赖氨酸)	羧基转移，体内总体代谢所必需
VC		参与羟基化反应，细胞内抗氧剂，支承组织的形成所必需

1.6. 维生素原和同效维生素[1,10]

维生素原（provitamin）是自然界植物或微生物所产生的，能在动物体内转化成为维生素的物质。典型的维生素原是 β-胡萝卜素，它在人和动物体内可裂解成两个分子的维生素 A。其他含非羟基化的 β-紫罗酮环的类胡萝卜素在体内也都能转化生成至少一分子维生素 A，故也

表 1.3　各种维生素的同效维生素

维生素品种	别　名	天然同效维生素及 CAS 登录号	合成同效维生素及 CAS 登录号
VA	VA_1，视黄醇	α-胡萝卜素[7488-99-5] β-胡萝卜素[7235-40-7] γ-胡萝卜素[472-93-5]	维 A 酸[302-79-4]
VD	骨化醇	VD_2(麦角骨化醇)[50-14 6] VD_3(胆骨化醇)[67 97-0]	VD_4[511-28-4]
VE	α-生育酚	β-生育酚[148-03 8] γ-生育酚[7616-22-0]	消旋 α-生育酚[10191-41-0]及其酯类
VK	VK_1，叶绿醌	VK_2[11032-49-8]	甲萘醌[58-27-5] 甲萘二酚[481-85-6]
VC	抗坏血酸	去氢抗坏血酸[490-83-5]	6-去氧抗坏血酸[528-81-4] 异抗坏血酸[89-65-6]
VB_1	硫胺	辅羧酶(TPP)[154-87-0]	二硫胺[67-16-3] 乙酰硫胺[299-89-8]
VB_2	核黄素，VG	黄素单核苷酸(FMN)[146-17 8] 黄素嘌呤二核苷酸(FAD)[146-14-5]	7,8,和(或)10-甲基或乙基化合物
VB_6	吡多辛	吡多醛[66-72-8] 吡多胺[524-36-7] 吡多醛磷酸酯[54-47 7]	
VB_{12}	钴胺素(氰钴胺)	羟钴胺[13422-51-0] 水钴胺[13422 52-1]	亚硝钴胺[20623 13-6]
生物素 叶酸	VH 蝶酰谷氨酸	去硫生物素[533 48-2] 四氢叶酸[135-16-0] 蝶酰三谷氨酸[89-38-3] 亚叶酸(甲酰四氢叶酸)[58-05-9]	生物素亚砜[3376-83-8] 蝶酸[119-24-4] 黄蝶呤[119-44-8]
烟酸	抗 PP 因子，维生素 PP，维生素 B_3	烟酰胺[98-92-0] NAD(辅酶 I)[53-84-9] NADP(辅酶 I)[53-59-8]	
泛酸			泛酸酯

都是维生素 A 原。另一例子是两种维生素 D 原，麦角甾醇（ergosterol）在人体皮肤中经日光照射可转化成为维生素 D_2，故是维生素 D_2 原；7-去氢胆固醇同样经日光照射可转化成为 VD_3，故是维生素 D_3 原。

同效维生素（vitamers）是具有与某一维生素同样活性的天然或人工合成的化合物。例如，对烟酸而言，烟酰胺是其同效维生素；对维生素 K（K_1）而言，维生素 K_2 是其天然同效维生素，而甲萘醌和甲萘二酚酯则是其合成的同效维生素，因为它们被动物摄食吸收后，能在体内被转化成各种维生素 K_2 而起到维生素 K 的作用；二硫胺（thiamine disulfide）则是硫胺的合成同效维生素，因为它很容易在体内被半胱氨酸或其他还原剂还原成为硫胺，而发挥维生素 B_1 的作用。另一个例子是维生素 E（α-生育酚），它的天然同效维生素有 β-和 γ-生育酚，而化学合成制得的消旋 α-生育酚则是其合成的同效维生素。各种维生素的同效维生素见表 1.3。

1.7.　维生素需要量的规定

维生素摄入不足会导致维生素不足症（hypovitaminosis）或维生素缺乏症（avitaminosis）。

治疗维生素缺乏症所需要的最低剂量并不能作为衡量维生素需要量的准绳，因为它因人而异，而且与患者的身体状况有很大关系。在患有疾病、怀孕、身体劳累等情况下，需要量大大增加。即使在挑选出来的人群中，由于难以在试验开始时候对每人都造成同样的维生素缺乏状况，以及在评价这种常常很复杂的缺乏症状时存在的困难，所得到结果往往差别很大。

为此，富有意义的是规定每种维生素的合乎需要的供应量（推荐的规定食物摄入量 RDI 或推荐的规定食物限量 RDA）。实验证明，这样的供给水平可以保持身体完

表 1.4 推荐的维生素每日摄入量

人群	维生素A mgRE①		维生素D μg	维生素E mgTE②	维生素K mg		维生素B_1 mg		维生素B_2 mg		烟酸 mgNE③		维生素B_6 mg		叶酸 μg		维生素B_{12} μg	维生素C mg
	男	女			男	女	男	女	男	女	男	女	男	女	④	⑤		
婴儿																		
0～4个月	0.5		10	3	5		0.3		0.3		5		0.3			40	0.5	40
4～12个月	0.6		10	4	10		0.4		0.5		6		0.6		80	40	0.8	50
儿童																		
1～4岁	0.6		5	6	15		0.7		0.8		9		0.9		120	60	1.0	55
4～7岁	0.7		5	8	20		1.0		1.1		12		1.2		160	80	1.5	60
7～10岁	0.8		5	9	30		1.1		1.2		13		1.4		200	100	1.8	65
10～13岁	0.9	0.9	5	10	40	40	1.2	1.2	1.4	1.3	15	14	1.6	1.5	240	120	2.0	70
13～15岁	1.1	1.0	5	12	50	50	1.4	1.2	1.5	1.4	17	15	1.8	1.6	300	150	3.0	75
青年与成年人																		
15～19岁	1.1	0.9	5	12	70	60	1.6	1.3	1.8	1.7	20	16	2.1	1.8	300	150	3.0	75
19～25岁	1.0	0.8	5	12	70	60	1.4	1.2	1.7	1.5	18	15	1.8	1.6	300	150	3.0	75
25～51岁	1.0	0.8	5	12	70	60	1.6	1.3	1.8	1.7	18	15	1.8	1.6	300	150	3.0	75
51～65岁	1.0	0.8	5	12	80	65	1.3	1.1	1.7	1.5	18	15	1.8	1.6	300	150	3.0	75
65岁以上	1.0	0.8	5	12	80	65	1.3	1.1	1.7	1.5	18	15	1.8	1.6	300	150	3.0	75
孕妇		1.1	10	14		65		1.5		1.8		17		2.6	600	300	3.5	100
哺乳母亲		1.8	10	17		65		1.7		1.7		20		2.2	450	225	4.0	125

① 1mg 视黄醇当量(RE)＝6mg 全反式 β-胡萝卜素＝12mg 其他类胡萝卜素维生素 A 原＝1.15mg 全反式视黄醇醋酸酯＝1.83mg 全反式视黄醇棕榈酸酯。

② 1mg(*RRR*)-α-生育酚当量(TE)＝1.1mg(*RRR*)-α-生育酚乙酸酯＝2mg(*RRR*)-β-生育酚＝4mg(*RRR*)-γ-生育酚＝100mg(*RRR*)-δ-生育酚＝3.3mg(*RRR*)-α-生育三烯酚＝1.49mg 全消旋 α-生育酚乙酸酯。

③ 1mg 烟酸当量(NE)＝60mg 色氨酸。

④ 按全部叶酸(食物中有叶酸活性化合物总和)计算。

⑤ 按游离叶酸(蝶酰谷氨酸)计算。

全健康和生育能力。美国食品与营养委员会、美国的健康与社会安全部（相当于卫生部）、世界卫生组织（WHO）和德国营养学会（DGE）都定期公布 RDA 值。表 1.4 中所列数字是根据 1991 年发表的数字汇编的[1.11,1.12]。

1.8. 抗维生素或维生素拮抗剂[1.13]

抗维生素（antivitamins）或维生素拮抗剂（vitamin antagonists）是一些能专属性地降低或逆转某种维生素作用的化合物。这类化合物可分为两类：一类能破坏或俘获某一维生素，例如硫胺酶（thiaminase）可裂解维生素 B_1 分子使其丧失活性，又如抗生物素蛋白（avidin）能与生物素结合成一复合物，使得它不能被人体利用；另一类能在受体的接合点与维生素进行竞争（竞争性抑制），例如异烟肼（抗结核药）对维生素 B_6 就有竞争性拮抗作用。

抗维生素可用来造成相应的维生素的缺乏症，用于研究该维生素活性的生物化学背景。

有些抗维生素已在临床上得到应用，例如叶酸拮抗剂用于治疗某些形式白血病，维生素 K 拮抗剂用作抗凝血剂等。

1.9. 维生素的应用

1.9.1. 医 药[1.6]

维生素以单方或复方制剂形式广泛应用于治疗和预防维生素不足症和维生素缺乏症。

近年来人们还常用大剂量的某一种维生素于某些特殊医疗用途。大致有下列三种情况。

(1) 与营养缺乏症作斗争，例如应用大剂量的 VK 于发展中国家的婴儿和儿童。

(2) 防治可能引起维生素缺乏症的疾病，例如大剂量 VC 用于伤风感冒，大剂量脂溶性维生素用于慢性脂肪吸收失调，大剂量 VB_1 用于嗜酒者。

(3) 减轻或缓和维生素代谢疾病，如大剂量 VD 用于慢性肾机能不全病例，大剂量生物素用于多种羧化酶缺乏症。

1.9.2. 食品强化剂[1.14]

对于人类，动植物食品是最重要的维生素来源。在经

济发达国家里，一般饮食按理应可足量地提供人们所需要的各种维生素。但是事实上，大部分人口仍然存在维生素供应不足的情况。据德国营养学会的一份报告（1992年），在德国饮食中维生素 B_1，B_2 和 B_6 的供给处于临界状态。究其原因，一则是人们对某些食物的偏爱（偏食）和一个稳步地从新鲜的家庭烹饪的膳食向食用罐头食品和群体就餐伙食的转变；二则是食品工业生产常要求较长的货架寿命，结果使维生素因加热、空气氧化和阳光照射等因素而遭受相当大的损失。为了弥补这种损失，许多发达国家对一些基本食物都要求予以强化。例如面粉、面包、糕饼等要求用维生素B族强化，人造奶油和奶制品用维生素A和D强化，婴儿食品要用全部维生素强化，果汁饮料要用维生素C强化等等。

1.9.3. 饲料添加剂

随着世界人口的不断增加和各国国民经济的发展、人民生活水平的提高，人们对肉、禽、蛋、奶及水产品的需要量不断增加，对这些产品的质量要求也不断提高，因而促进了饲养业和养殖业之蓬勃发展。与之相适应的饲料（及饵料）工业以及饲料添加剂工业便应运而生，并得到迅速发展。作为饲料添加剂的维生素除13种公认的维生素以外，还大量应用氯化胆碱（一种类维生素）。

适量的各种维生素作为饲料添加剂可产生显著的经济效益，一是促进禽畜生长、提高饲料转化率并缩短饲养时间；二是增强体质、提高抗病能力，提高繁殖能力；三是提高肉、蛋、皮、毛等的质量，并增加肉、蛋、奶中维生素含量。各种维生素对禽畜各方面的影响见表1.5，"√"表示有利影响。维生素添加剂用量一般只占全价配合饲料总量的0.03%～3%，费用（美国）仅占饲料费用的0.6%～1.0%，而所获得的经济效益却达10%以上。

表1.5　各种维生素对禽畜各方面的影响[1.15]

维生素品种	增重	饲料转化	产肉	肉的品质	皮毛	生殖能力	运动系统	免疫反应
A	√	√			√	√	√	√
D	√					√	√	
E				√	√	√	√	√
K					√	√		
B_1	√	√	√	√	√		√	
B_2	√	√	√	√	√	√	√	
B_6	√	√	√	√	√	√	√	√
烟酸	√	√	√	√	√	√	√	
泛酸	√	√	√	√	√	√	√	√
叶酸	√		√	√	√		√	
生物素	√	√	√	√	√	√	√	√
B_{12}	√	√	√	√	√	√	√	
胆碱				√		√	√	√
C				√		√	√	

1.9.4. 其他用途

维生素也大量应用于化妆品工业。随着人民生活水平的提高，人们愈来愈注意美容、美发和皮肤的健美或是延缓皮肤过早的衰老现象。于是有许多维生素作为有效成分应用于营养性或治疗性的化妆品中。常用的维生素有A，B_1，B_2，B_6，C，D，E，烟酰胺，泛酸及泛醇（俗称维生素 B_5 原，它在体内能转化成为泛酸），不饱和脂肪酸和生物类黄酮等。美国FDA不久前批准VA酸润肤膏用于减少皮肤皱纹、斑状色素沉着过度和皮肤粗糙等。

1.9.5. 各种用途的比例

据世界最大的维生素生产厂商瑞士的罗氏公司介绍，全世界的维生素总产量用于医药方面只占25%～30%，用于食品工业的约占20%～25%，而用于饲料工业作为饲料添加剂的占50%。美国维生素在医药、食品和饲料添加剂中应用的重量比为29∶9∶62，而金额比例则为40∶24∶36。日本维生素在医药、食品和饲料各方面应用的重量比例见表1.6。

表1.6　日本各种维生素用于各个方面的重量比例，%[1.16]

维生素品种	药　品	食品强化剂	饲料添加剂
A	8～15	5～9	80～83
B_1	80	10	10
B_2	20	10	70
B_6	80	10	10
B_{12}	70～80		20～30
生物素	25	20	55
泛酸钙	25	5	70
烟酸类	35	15	50
叶酸	10	少量	约90
C	25	70	5
D	20～30	5～10	60～70
E	44	24	32
氯化胆碱	少量	1～2	98

1.10. 维生素的生产[1.13]

维生素的工业生产方法有化学合成或半合成，微生物合成（发酵法）和从天然物质分离提纯，而以化学合成占主导地位。各种维生素的工业生产方法见表1.7。

1995年全世界维生素总产量超过130kt，其中VC约70kt（占总量之53.8%），烟酸和烟酰胺共23kt（占17.7%），VE 19kt（占14.6%），VB_2 和泛酸钙各约6kt（各4.6%），VA 和 VB_6 各约3kt（各约2.3%）。按金额总计约为36亿美元，其中饲料用约占50%，医药用约30%，食品用约20%。

表 1.7 各种维生素的工业生产方法

维生素品种	化学合成	微生物合成（发酵法）	分离提取
A	✓		✓
B_1	✓		
B_2	✓	✓	
B_6	✓		
B_{12}		✓	
C	✓		
D	✓		✓
E	✓		✓
K	✓		✓
生物素	✓		
叶酸	✓		
烟酸类	✓		
泛酸钙	✓		

世界最大的维生素生产厂商是瑞士的罗氏公司，不仅品种相当齐全，而且产量大。其次是德国的BASF公司和法国的Rhône Poulenc公司。就国家而言，美国维生素产量和消费量最大，其次是日本和德国。

中国维生素生产起步较晚，但近年发展很快，品种已基本齐全。1995年维生素总产量达到25kt，其中VC 23kt（占92%），VB_6 600t（2.4%），VB_1 440t（1.8%），VA，VE，VB_2，烟酸类等都是200t以上的水平。中国VC生产技术有一定的优势，因此同水平重复建设严重，近年产量增长过快，促销工作跟不上，不利于该产品的健康发展。其他品种，无论是生产技术（特别是现代化生产方式），还是生产规模、原料配套，与国际先进水平比较都尚有一定的差距。

1.11. 类维生素和假维生素[1,17]

在维生素的发现过程中，先后有30多种物质被命名为维生素，但现在只有13种被公认为维生素。其余的20多种大致可分为三类。

（1）第一类是属于同物异名 例如在40年代中期，在叶酸没有完成化学合成和VB_{12}没有分离出纯品以前，科学家在不同的动物身上研究发现从肝脏、酵母、蔬菜和昆虫分离得到的一些物质的生物活性，于是分别给它们命名为维生素M，B_c，B_{10}，B_{11}和T等。这些名称现已废弃不用，具体情况如下。

a. 维生素M[1.18,1.19] Day等把一种能防止猴子营养性巨幼红细胞贫血症的半精制的酵母提取物命名为维生素M。后来别人进一步研究证明它是蝶酰谷氨酸（叶酸）、蝶酰三谷氨酸和蝶酰七谷氨酸的混合物。

b. 维生素B_c[1.18,1.19] Hogan和Parrott报道小鸡用半纯化的食料饲养可造成一种巨幼红细胞贫血症。这一发现得到Pfiffner等的证实。Pfiffner等还证明这一症状可被他们从肝脏提取得到的定名为维生素B_c的物质所缓解。后来的研究证明从肝脏提取的VB_c纯品与化学合成得到的叶酸（蝶酰谷氨酸）完全一样。

c. 维生素B_{10}和B_{11}[1.19] Briggs等把从肝脏提取的所谓小鸡"羽毛因子"和结核分枝杆菌在对氨基苯甲酸（PABA）存在下生成，然后分离得到的小鸡"生长因子"分别定名为VB_{10}和VB_{11}。后来的研究证明所报道的VB_{10}缺乏症（羽毛减少和羽毛脱色素现象）是VB_{12}缺乏的症状，并可用VB_{12}缓解。VB_{11}缺乏症（生长受到抑制）则可用叶酸予以克服。

d. 维生素T[1.20~1.22] VT是从酵母、芝麻籽或昆虫提取得到的一种物质，它有许多名称：termitin，penicin，torutilin，insectine，hypomycin，mycoine和芝麻籽因子。早期的研究声称它对虹鳟、金色仓鼠、乳猪、小鸡、小鼠、昆虫和人有增重和加速生长的作用，能促进小白鼠伤口愈合，加快昆虫发育，并对人的皮肤失调有良好的影响等。但是把它加到含有适量营养的饮食中，对幼年大鼠的生长率和对饲料的利用率都无影响。后来通过分离纯化发现所谓维生素T乃是叶酸、VB_{12}、去氧核苷和氨基酸的混合物。

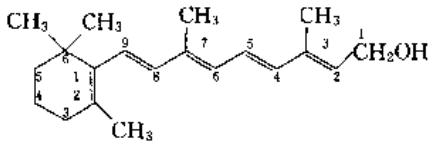
（2）第二类是类维生素物质（vitamin-like substances） 它是食物中含有的生物活性物质，但够不上维生素定义的标准。有的也可能是细菌或某一种动物的维生素，但按照严格的定义标准，必须是人体所必需的，才能算是维生素。例如人们常把肌醇和生物类黄酮（bioflavonoids）列为维生素，但按照严格的标准，它们不能算是维生素。肌醇并不是人体正常运行所必需的具有辅酶功能的物质，而且不是正常人正常饮食中所必需的物质。生物类黄酮常被称为维生素P。虽然这类化合物表现生物活性，包括降低微血管的脆性，并且它们的抗氧化活性可保护一些重要的生化物质，但迄今为止未能证明它们是人类生命所必需。把它们从食物中除去时也未能造成缺乏症征候。其他的类维生素物质尚有人体必需的脂肪酸（被称为维生素F）、肉毒碱（carnitine）、胆碱（choline）、α-硫辛酸（α-lipoic acid，thioctic acid）、辅酶Q（泛醌，ubiquinone，被称为维生素Q）、牛磺酸（taurine）、维生素B_4（腺嘌呤）、维生素B_8（腺苷酸，AMP）、维生素B_x（对氨基苯甲酸，PABA）等。

（3）第三类乃是假维生素（pseudo-vitamins） 它们的发现者把它们的某些药理作用过分夸大成为维生素功能。这类化合物包括维生素B_{13}（乳清酸，orotic acid）、维生素B_{15}（泮加酸盐，pangamate）、维生素B_{17}（laetrile，扁桃腈-β-葡糖醛苷酸）、维生素H_3（gerovital）、维生素L（泌乳维生素L_1和L_2，以lactation第一字母命名）、维生素U（抗溃疡维生素，蛋氨酸的甲基锍盐）。它们当然都未被承认为维生素。

2. 维生素 A

2.1. 概　况

维生素 A（视黄醇，retinol）[68-26-8]（2.1），$C_{20}H_{30}O$，分子量 286.44。全反式 3,7-二甲基-9-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-2,4,6,8-壬四烯-1-醇[(all-*E*)-3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2,4,6,8-nonatetraen-1-ol]。又名：维生素 A_1，抗干眼醇，antixerophthalmic vitamin，axerophthol。



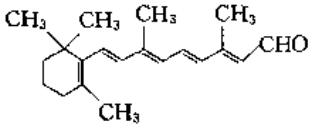
(2.1)

公元前 1800 年，古埃及便有关于夜盲症是一种营养缺乏症及用煮熟肝的汁敷眼治疗的记载。公元 652 年，中国唐朝孙思邈在他所著的《千金要方》中也有用羊肝、猪肝治疗夜盲症的记载。现在知道，夜盲症是由于食物中缺乏维生素 A 所引起的，而动物肝脏中就含有维生素 A。但是维生素 A 的发现却经历了漫长的过程。

现代营养科学是从上世纪末叶开始发展起来的。许多科学家发现用精制饲料喂养的实验动物逐渐失重，直至死亡。于是引起人们在本世纪初开始研究寻找和鉴定这种生长和维持生命所必需的特殊要素。1906～1912 年间，英国 F. G. Hopkins 用精制的碳水化合物、蛋白质、无机矿物质和水所组成的饲料喂养大鼠，大鼠不能很好生长。在饲料中加入极少量牛乳，便可生长良好。并且发现这一促生长成分可溶于酒精中。1909 年德国 Stepp 也发现一种得自蛋黄的油溶性成分为生命所必需。不久，美国 E. V. McCollum 和 M. Davis 证明黄油（但不是猪油）或蛋黄含有一种大鼠生长所必需的脂溶性成分，并于 1915 年为它起名为“脂溶性 A”[2.1,2.2]，第一次把这种促生长作用归因于一个单一的化合物。此时，美国 Osborne 和 Mendel 也发现鱼肝油和黄油都含有这种促进大鼠生长的成分。因此，1915 年便成为维生素研究新时代的开始。数十年来先后有许多重大的发现，这里只能提及一些最突出的事例。

由于无色的肝提取物和有颜色的植物脂质都具有相似的生物活性，美国 Steenbock 于 1919 年提出这一维生素两个形式互变的假说。11 年后（1930 年）英国 Moore 证明植物色素 β-胡萝卜素确实可在动物肝组织中转化成无色的维生素 A。

1930 年，Karrer 等人终于确定了 β-胡萝卜素和维生素 A 的化学结构，并合成了维生素 A 的几个衍生物。其中维生素 A 醛（retinaldehyde）[116-31-4]（2.2）于 1935 年被 G. Wald 证明与从视色素中分离出来的视黄醛（retinene）完全一样。



(2.2)

1947 年，O. Isler 等人经过多年的努力，以 β-紫罗兰酮（β-Ionone）为起始原料，完成了全反式维生素 A 的全合成，不仅证实了维生素 A 的化学结构，也为维生素 A 的工业化生产奠定了基础。

本世纪 50 年代以后，由于放射性同位素可容易购得，于是开展了许多关于维生素 A 的代谢研究。人们对于维生素 A 的大量知识，就是从这些研究中得到的。

2.2. 化学结构与理化性质

维生素 A 的侧链上有 4 个共轭双键，理论上应有 16 个几何异构体。由于立体位阻效应关系，存在于自然界的几何异构体只有无位阻的全反式体、9-顺式体、13-顺式体、9,13-双顺式体以及一种有位阻的 11-顺式体。现在，16 个可能存在的视黄醛几何异构体中有 13 个，而 16 个视黄醇几何异构体中则有 8 个已被证明存在或全合成了。各种天然维生素 A 几何异构体的物理性质和活性（以全反式视黄醇为 100%）见表 2.1。

此外，各种鱼肝油中还存在 3,4-去氢视黄醇（亦称维生素 A_2 醇）[79-80-1]（2.3），它的生物活性为维生素

表 2.1　天然维生素 A 几何异构体的物理性质和活性

立体结构	醇式				醛式			
	熔点，℃	λ_{max}，nm	E_{max}①	维生素 A 活性	熔点，℃	λ_{max}，nm	E_{max}①	维生素 A 活性
全反式	62～64	325	1832	100%	57/65	381	1530	91%
13-顺式	58～60	328	1686	75%	77	375	1250	93%
11-顺式	油状物	319	1220	23%	63.5～64.7	376.5	878	48%
9-顺式	81.5～82.5	323	1477	22%	64	373	1270	19%
9,13-顺式	58～59	324	1379	24%	49/85	368	1140	17%

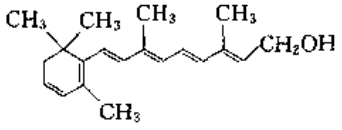
① 1%乙醇溶液，1cm。

表 2.2　维生素 A 及其常用酯类的物理常数

化合物	分子式	分子量	熔点 ℃	含量① 10^4IU/g	紫外吸收系数（在乙醇中）			荧光性	
					λ_{max} nm	$E^{1\%}_{1cm}$	ε	激发 λ_{max}	发光 λ_{max}
维生素 A	$C_{20}H_{30}O$	286.46	63～64	330	325	1820	52140	325	470
维生素 A 醋酸酯	$C_{22}H_{32}O_2$	328.50	57～59	290.7	328	1530	50260	325	470
维生素 A 棕榈酸酯	$C_{36}H_{60}O_2$	524.90	28～30	181.8					

① 折算纯度为 100%（全反式的）时所含的国际单位数。

A 的 40%左右，但它只对鱼类和低级动物有意义。



(2.3)

维生素 A 是一种黄色片状晶体或结晶性粉末，不溶于水和甘油，能溶于大多数有机溶剂如无水乙醇、甲醇、氯仿、乙醚、环己烷、脂肪和油等。在石油醚和 83%乙醇中的分配系数是 0.82。遇三氯化锑的氯仿溶液呈蓝色反应。遇酸、空气、氧化性物质、紫外线、高温等易被破坏。故应在低温、避光、充氮、加抗氧化剂条件下密封保存。

维生素 A 醋酸酯的油溶液（用精制的中性植物油如豆油、花生油配制）呈透明状，显亮黄到淡红色，室温放置时析出结晶，遇酸、空气、光易氧化。

维生素 A 及其常用酯类的物理常数见表 2.2。

2.3. 生物合成

实际上自然界中存在的所有维生素 A，都是由类胡萝卜素衍生而来的。类胡萝卜素系由高等植物、藻类和光合细菌生物合成，并以浓缩形式存在于叶绿体中。类胡萝卜素的生物合成属于萜烯酸合成的一般类型，是由 3 分子乙酰辅酶 A 生成 3,5-二羟-3-甲基戊酸，脱羧形成异戊二烯化合物，再转化为焦磷酸异戊烯酯。然后二聚生成牻牛儿基焦磷酸酯，三聚则为法呢烯基焦磷酸酯，四聚则成为二聚牻牛儿基焦磷酸酯。这种 20 碳化合物再头对头聚合生成一种无色的八氢番茄红素，然后脱氢环化而形成各种类胡萝卜素。在高等生物体内，类胡萝卜素分子中间的 15　15′双键断开形成两个分子视黄醛。在有些生物体内，氧化作用发生在类胡萝卜素的双键的一端，使之经过

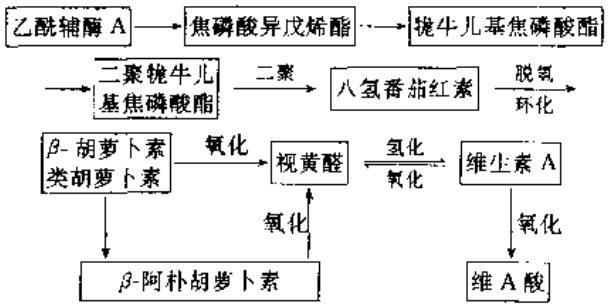


图 2.1　维生素 A 的生物合成路线

β-阿朴胡萝卜素再生成视黄醛。而维生素 A、维 A 酸及它的各种酯以及 11-顺式视黄醛都是由视黄醛衍生而来的[2,3]。见图 2.1。

2.4. 化学合成

虽然维生素 A 可以从自然资源中提取分离，但工序复杂，成本高。现在市场上所有的维生素 A 都是化学合成的产品。工业合成维生素 A 的方法大多是经过中间体 β-紫罗兰酮（2.4），因而要合成维生素 A 首先要制备 β-紫罗兰酮。

2.4.1. β-紫罗兰酮的制备

早期制备 β-紫罗兰酮以柠檬醛为原料，而柠檬醛由天然资源如柠檬草或松节油中得到。由于天然柠檬醛的产量要受到气候环境的影响，供应不很稳定，因此现在工业上大多从丙酮和乙炔开始进行合成。其合成路线见图 2.2。

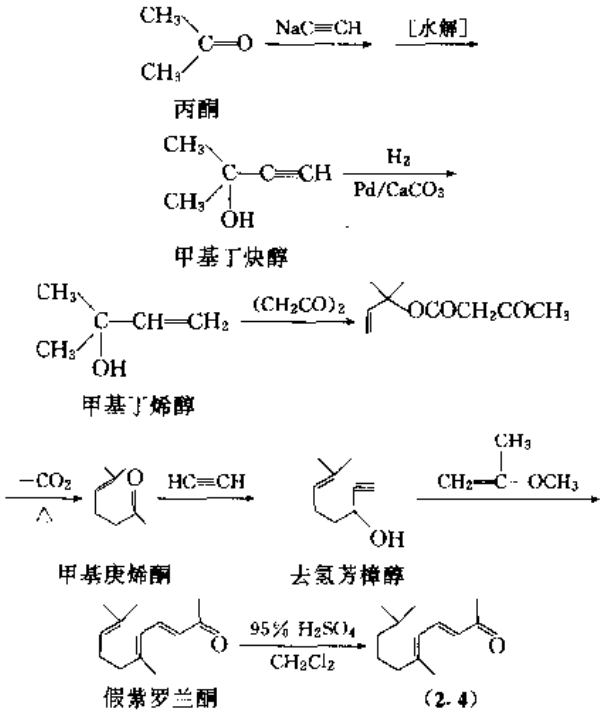
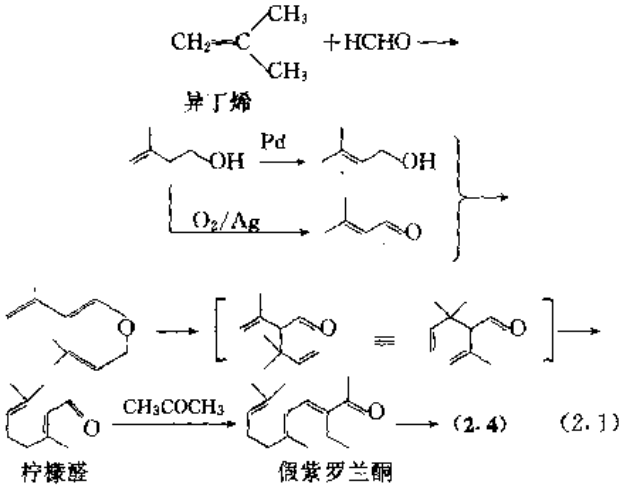


图 2.2　由丙酮制备 β-紫罗兰酮的合成路线

1989 年，德国 BASF 公司开始采用异丁烯和甲醛合成柠檬醛的新路线，其反应见式（2.1）。



2.4.2.　维生素 A 的制备

1947 年，瑞士的 O. Isler 等人首先完成了维生素 A 醋酸酯的化学合成，Roche 公司于 1948 年实现工业化生产。目前世界三家主要的维生素 A 生产厂商所用的三种不同技术路线如下。

(1) Roche 公司的 $C_{14}+C_6$ 技术路线　以格利雅(Grignard)反应为其特征。

这条路线的主线由 β-紫罗兰酮开始，经 Darzens 反应、Grignard 反应、氢化、乙酰化、羟基溴化、脱溴化氢六步操作完成[2.4]，见图 2.3。其辅线则包括甲基乙烯酮、六碳醇的合成以及格利雅试剂的制备，见式 (2.2)。

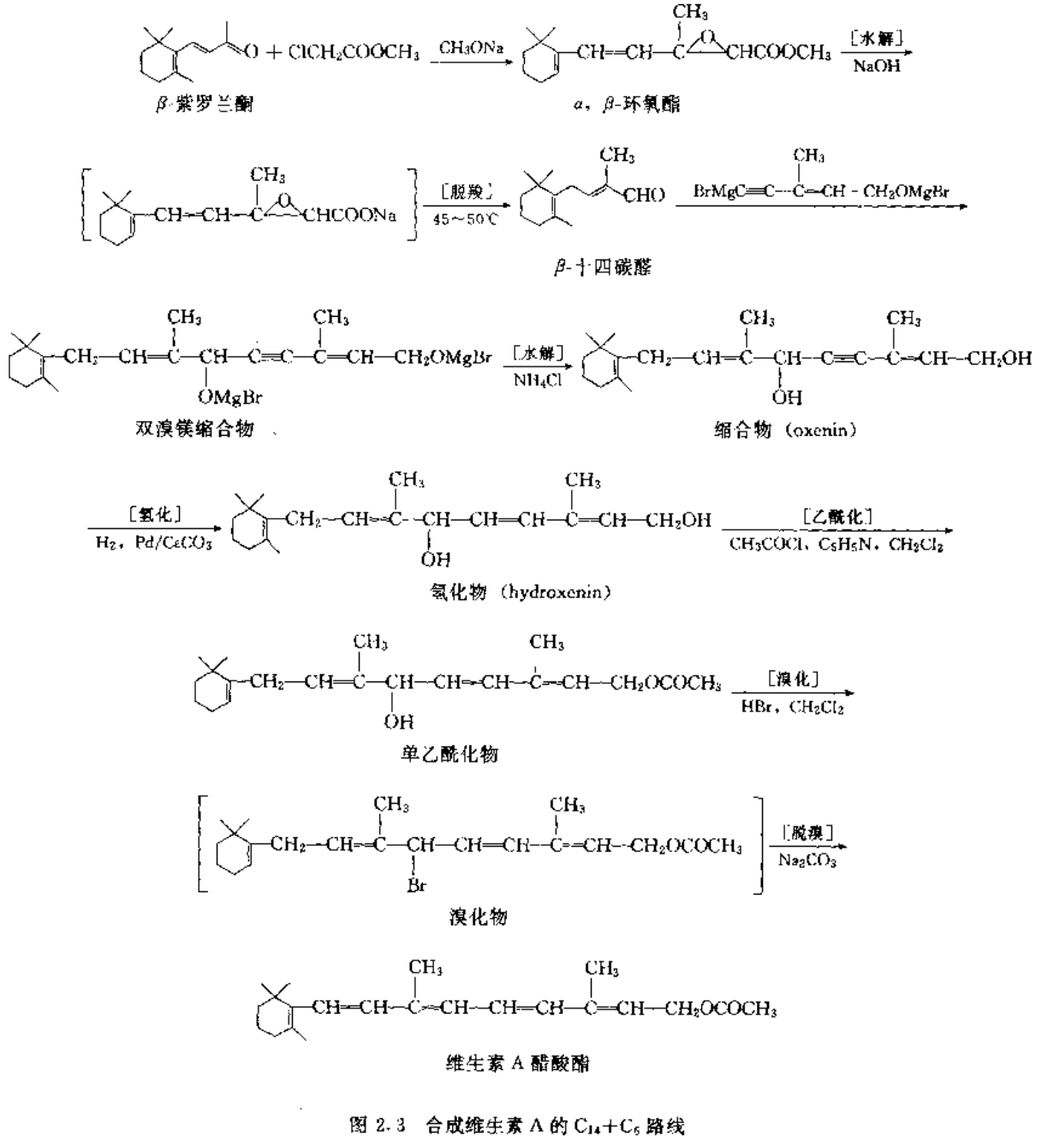
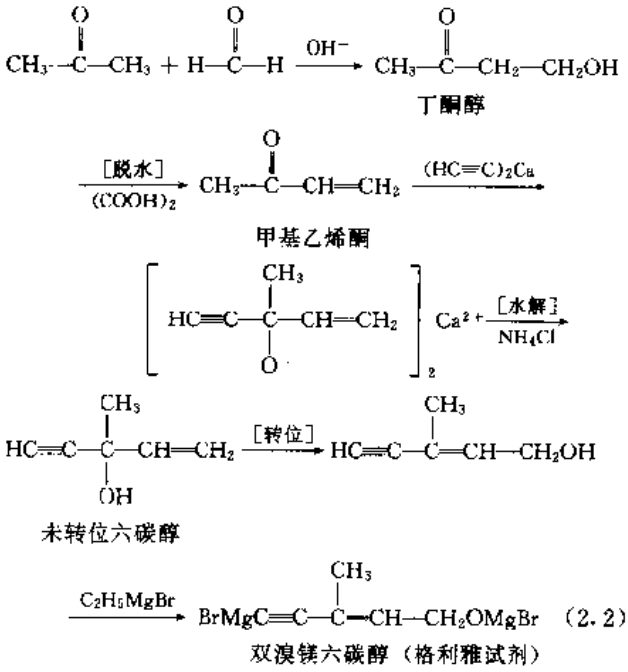


图 2.3　合成维生素 A 的 $C_{14}+C_6$ 路线



(2.2)

本法工艺条件成熟，收率较稳定，是世界各国生产维生素A的主要方法，反应中各中间体的立体异构比较清楚，易于精制成结晶或纯品。但本法所需原料达50种之多，数量较大，另外六碳醇的安全生产上尚存在问题，是其缺点。

(2) BASF公司的$C_{15}+C_5$技术路线[2.5]　以Wittig反应为其特征。

这条路线系BASF公司Pommer等人于50年代开发的，后经不断改进完善，于1971年投入生产。见图2.4。

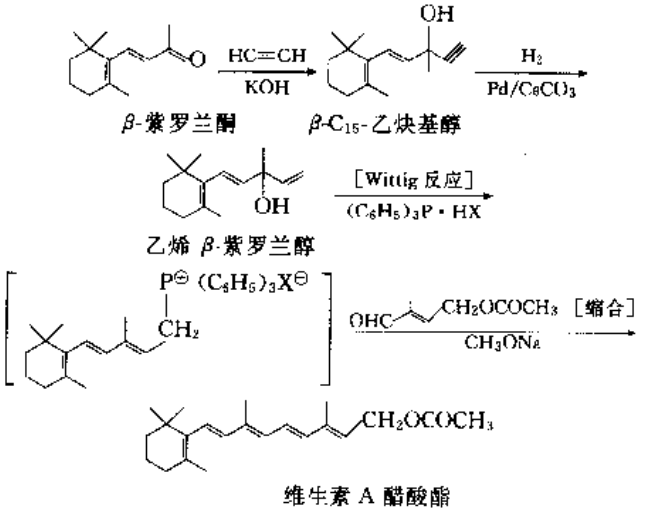
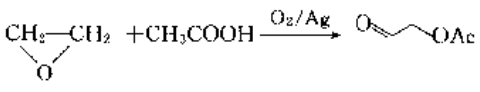


图2.4　BASF公司的$C_{15}+C_5$路线

这条路线的第二关键中间体是C_5-醇醋酸酯，即γ-乙酰氧基烯各醛(γ-乙酰氧-α-甲基巴豆醛)。在BASF，C_5-酯以前系从1-丁烯-3,4-二醇醋酸酯羰基化制得。现在从环氧乙烷、醋酸和丙醛制得。其反应过程见式(2.3)。

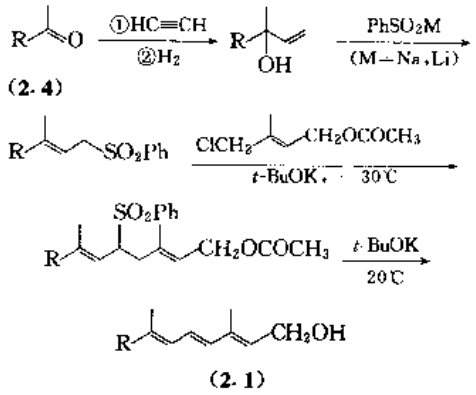


(2.3)

本路线反应步骤少，工艺简单，收率也不低，但操作中的乙炔化、低温及无水等较高技术要求仍不能避免。而且有的原料如三苯基膦价格较昂贵，需解决回收再用的问题。

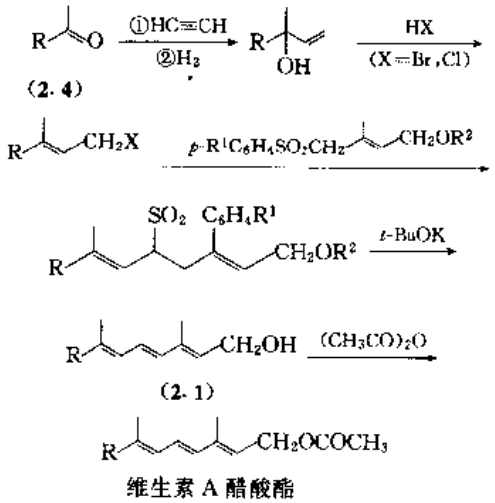
(3) Rhône-Poulenc公司的$C_{15}+C_5$技术路线　此路线以砜类化合物为中间体。

砜类化合物为中间体的技术路线最早见于1973年。Chabardes等[2.6]将C_{15}-砜在叔丁醇钾作用下和C_5-醇醋酸酯的卤化物反应，再脱去苯磺酰基得到维生素A、β-胡萝卜素等化合物。见反应式(2.4)。



(2.4)

采用C_{15}-卤化烃和C_5-砜也同样可得到维生素A及其醋酸酯[2.7]。见反应式(2.5)。



(2.5)

式中　R^1=H,CH_3,CF_3,OCH_3,$N(CH_3)_2$

R^2=H,$COCH_3$

除了上述三条路线以外，Otera等人于1984年提出了一条新的路线[2.8]，由香叶烯和芳樟醇分别制成一带环的C_{10}-砜与开环的C_{10}-醛，然后缩合得到立体选择性的维生素A，其立体化学纯度可达90%～95%。

此外，$C_9+C_6+C_5$的合成策略也值得一提。这一路线虽然现在未能显示任何经济意义，但由于C_9+C_6在胡萝卜素类合成中很有用，故有可能发展成为一可用的技术路线。

2.5. 分析方法和生物测定

2.5.1. 比色分析法

比色分色法测定维生素 A 是建立在 Carr-Price 反应基础之上的。将待测维生素 A 与三氯化锑混合溶于氯仿中即形成蓝色溶液，测量其强度，与维生素 A 的标准溶液相比较即可得到结果。少量水分或不饱和物会干扰蓝色的形成或产生干扰颜色。这种分析方法适用范围广，对维生素 A 有专一性。

2.5.2. 分光光度分析法

维生素 A 的紫外特征吸收光谱为维生素 A 的测定提供了最精确而且可再现的方法。把待测的样品在 325nm 处的吸收峰与标准品相比较就可得到维生素 A 的含量。

2.5.3. 红外光谱鉴定法

取维生素 A 样品适量，用溴化钾压片法测绘其红外光谱图，并与标准光谱图相对照，二者应一致[2,9]。

2.5.4. 生物测定法

目前广泛使用的生物测定法是用老鼠作试验。首先给老鼠喂食不含维生素 A 的食物，直至它们的生长完全停止。然后将一部分老鼠分成 2～3 组给它们喂食有不同含量标准样品维生素 A 的食物，将其余的老鼠分成两组或几组给它们喂食有不同含量待测样品的食物。4 个星期后，把喂食待测样品的老鼠体重增加数与喂食标准样品的老鼠相比较，从这些数据中就可计算出待测样品中维生素 A 的含量。但是如果待测样品中含有维生素 A 原，则所测结果是维生素 A 和维生素 A 原二者的总和，所以这种方法缺乏专一性。

另一种生物测定方法的依据是维生素 A 在肝中的含量与食物数量有关。连续 6 天给试验用鼠喂食不含维生素 A 的食物，然后将这些老鼠分成几组连续两天分别喂食含有标准样品维生素 A 和待测样品的食物。48 小时后取出老鼠的肝，用 Carr-Price 反应测定其含量，二者相对比即可得到待测样品中维生素 A 的含量。这种方法相对于上一种方法既省工、省时，又省钱。而且两种方法测量结果完全相同。Carr-Price 反应测定方法的缺陷也是这一方法最主要的缺点。

2.6. 药典质量标准

目前阅到的所有药典均收载了维生素 A 的质量标准。现将《中华人民共和国药典》(1995 年版)、《英国药典》(1993 年版)、《美国药典》(第 XXIII 版)、《日本药局方》(第 XII 版)所收载的维生素 A 的产品质量标准列于表 2.3。

表 2.3　各国药典的维生素 A 标准

序号	质量标准项目名称	《中国药典》1995 年版 (813 页)	《英国药典》1993 年版 (703 页)(合成油状物)	《美国药典》1995 年版 (1630 页)	《日本药局方》XII 版 (1021 页)
1	性状	淡黄色油溶液或结晶与油的混合物	黄色至棕黄色油状液体	淡黄色至红色液体油	黄色至黄棕色澄明或浑浊油状液体
2	酸值；酸度(JP)	≤2.0	≤2.0		1.2g，耗 0.1mol/L NaOH≤0.60mL(酚酞)
3	溶解度	与氯仿、乙醚、环己烷或石油醚能任意混合，微溶于乙醇，不溶于水	几乎不溶于水，溶解或部分溶解于无水乙醇，与有机溶剂能任意混合	不溶于水或甘油，极易溶解于氯仿或乙醚，溶解于无水乙醇	
4	过氧化值；过氧化物(BP)	1.0g，加冰醋酸氯仿混合液使溶，加 KI 饱和液、水及淀粉液，耗 0.01mol/L $Na_2S_2O_3$ ≤1.5mL	0.3g 溶于 25.0mL 甲醇与甲苯的混合液中，在试管中依次加入碳氨酸铵液、甲醇、碳酸亚铁液、甲苯及上述溶液 1.0mL，依法检查，不得比对照液更深		
5	吸收度比；有关物质(JP)			校正吸收度(A_{325})与测得吸收度(A_{325})的比值不得小于 0.85	应符合维生素 A 含量测定 1 法中吸收波长及吸收度要求，含量测定 2 法中的 f 值不得小于 0.85

续表

序号	质量标准项目名称	《中国药典》1995年版（813页）	《英国药典》1993年版（703页）（合成油状物）	《美国药典》1995年版（1630页）	《日本药局方》Ⅲ版（1021页）
6	酸败				本品加热不得有不快或酸败油臭
7	含量	含量应为标示量的97.0%～103.0%	≥500000单位/g，含量应为标示量的95.0%～110.0%	含量不得低于标示量的95.0%	≥30000单位/g，应为标示量的90%～120%

《英国药典》收载的维生素A品种有如下几种：

（1）维生素A酯浓缩物（天然）[vitamin A ester concentrate(natural)]；

（2）合成维生素A浓缩物（油状物）[synthetic vitamin A concentrate(oily form)]；

（3）合成维生素A浓缩物（粉末状）[synthetic vitamin A concentrate(powder form)]；

（4）合成维生素A浓缩物（水分散型）[synthetic vitamin A concentrate(water-dispersible form)]。

2.7. 体内代谢过程

当食物进入十二指肠腔时，其所含的维生素A酯（vitamin A ester）为胰液中的酯酶水解成为维生素A，而β-胡萝卜素则是在胆汁作用下于十二指肠和上空肠被断裂成维生素A醛，再转化成维生素A。维生素A在小肠壁上主要被酯化成棕榈酸酯，然后由淋巴液输送到肝脏。一般人对食物中维生素A的吸收可达80%～90%，而对β-胡萝卜素的吸收仅为50%～60%。脂肪有促进后者被吸收的作用。当它们含量较高时吸收率有所降低。据报道，美国人的维生素A摄入大约一半来自日常食物中的胡萝卜素类。

给服维生素A 4小时后，血中浓度达到高峰。人血清中正常的维生素A水平为324μg/L，90%为醇，其余为酯。

人体内90%维生素A存储在肝脏中，90%～95%以棕榈酸酯形式存在，其余为醛和醇形式。这种维生素A储备（高达300μg/g肝）足以满足人体一年以上的需要，但在感染、发烧、中毒等情况下，很快就被耗尽。

当任何一个器官需要维生素A时，肝内的维生素A酯被水解为游离维生素A并与肝内合成的一种特殊蛋白（视黄醇结合蛋白，retinol binding protein，RBP）结合后进入血液系统，输送到需要的地方。维生素A醇和醛在组织中很快就被氧化成维生素A酸，它不能储存，很快又被降解成无活性的代谢产物而排出体外。

人体内维生素A的整个代谢过程归纳于图2.5。

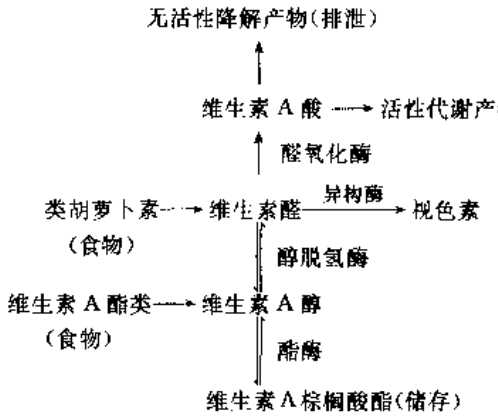


图2.5 维生素A的代谢

2.8. 生化功能和药理作用

维生素A是人体正常新陈代谢所不可少的一种物质。儿童每天需要维生素A 0.45～1.5mg，成人则为1.5～3mg。

首先，维生素A影响视觉的形成。维生素A在肠内经长链脂肪酸酯化生成酯，然后经由淋巴液或血液运送到肝并贮存起来。肝缓慢地释放游离的视黄醇到血液中，并保持其浓度基本恒定[2.10～2.12]。视黄醇随着血液到达视网膜，并在视网膜内经酶催化脱氢生成全反式视黄醛。然后再经酶催化异构化成11-顺式视黄醛。就只有这种顺式结构才能和视蛋白（opsin）结合生成一种紫色素：视紫红质（rhodopsin）。它是视网膜上棒状细胞的光感受器，对低强度的光线敏感。视网膜上锥形细胞的光感受器系由11-顺式视黄醛与各种不同的蛋白质所组成，其色素称为视青紫质，对高强度的光和各种不同颜色敏感。视紫红质和视青紫质见光后都会脱色，分解成为全反式视黄醛和原来的蛋白质。这一化学分解过程中释放出的能量被传至视神经而产生视觉。全反式视黄醛又可在眼中再异构化成11-顺式结构，使循环重复进行[2.13～2.16]，见图2.6。

第二，维生素A对生长有显著的影响。最早关于维生素A的测定就是建立在给老鼠喂食纯净食物所得到

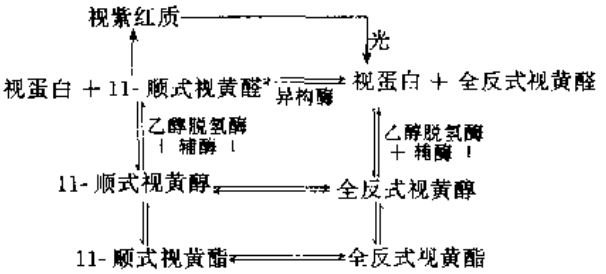


图 2.6　视紫红质循环圈

的生长反应值基础之上的。维护正常视力和促进生长是维生素 A 两个独立的性质，这可从维生素 A 酸能够刺激生长但却不能保护视力的观察得到证实[2.19]。在营养学研究中，维生素 A 缺乏症的开始往往可由所谓的生长停滞检测出来，从此时起几天后体重就迅速下降，最后导致死亡。如果给老鼠喂食含维生素 A 酸的食物 18 天后，再喂食不含维生素 A 酸的食物 10 天，则老鼠就会变得对食物中有无维生素 A 酸异常敏感[2.20]。这些动物停止服用维生素 A 酸后一两天内即发生食欲丧失现象，紧接着就发生生长停滞现象[2.21]。因此，食欲丧失是所有患维生素 A 缺乏症的动物首先见到的，即便不是最基本的症状之一。食物摄取的减少既不是由于味觉功能受损害，也不是由于缺乏维生素 A 的食物不可口。由于有许多因素影响食欲，因此目前还不能明确肯定维生素 A 在这一过程中的作用。由于组织中及血浆中氮代谢和氨基酸的平衡失常往往相伴发生，维生素 A 缺乏对食欲的影响可能与后面这些反常有关。

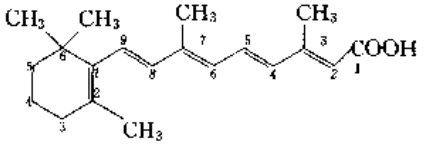
第三，维生素 A 还能够缓和组织的角化。1925 年，Wolbach 和 Howe[2.22]研究了老鼠食用缺乏维生素 A 的食物后所发生的组织变化。许多粘液分泌组织开始角化，身体的大多数上皮组织也发生了一系列其他变化。对维生素 A 缺乏特别敏感的组织有气管、皮肤、唾液腺、角膜和睾丸。其中角膜特别重要，儿童中因缺乏维生素 A 而角膜溃烂并最终毁坏是造成幼年失明的主要原因。在维生素 A 缺乏症中，眼周围的腺中杯状细胞的分化和粘液的分泌都受到抑制，结果眼泪中粘液的浓度较低，使角膜上形成干点。同时角膜上的柱状上皮细胞薄层也开始角化，这破坏了它们正常有序的结构，角膜溃烂发生后不久，角膜中的胶原酶和其他蛋白酶活性也大大增强了[2.23]。此外，α_1-巨球蛋白（血浆中的一种正常成分，一种胶原酶抑制剂）在维生素 A 严重缺乏时明显减少[2.24]。最后，受破坏的角膜细胞表面可能受到感染。因此，由于维生素 A 缺乏而导致的角膜损坏可能是几种因素协同作用的结果。

另一受维生素 A 缺乏影响的细胞分化过程是动物的免疫反应性。免疫反应的许多方面，包括非专一性系统如粘液的产生和噬菌作用，以及专一性系统如体液细胞中介的免疫力，在维生素 A 缺乏时都受到抑制。相反地大剂量的维生素 A 可以用作一种有效的辅药，可以加强吞噬作用，缩短同种异体的皮肤移植的存活时间，改变细胞的表面结构[2.25]。由于人们对维生素 A 可能用作抗癌药品有强烈兴趣，在今后若干年中人们将深入探讨维生素 A 对细胞间的表面相互作用的影响[2.26]。

2.9.　衍生物及类似物

2.9.1.　维 A 酸

维 A 酸（维生素 A 酸，tretinoin）[302-79-4]（2.5），$C_{20}H_{28}O_2$，分子量 300.44。全反式-3,7-二甲基-9-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-2,4,6,8-壬四烯酸[(all-*E*)-3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2,4,6,8-nonatetraenoic acid]。又名：视黄酸、视网膜酸、retinoic acid、all-trans-vitamin A acid。



(2.5)

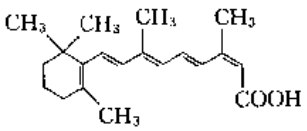
维 A 酸为黄色针状结晶，有维生素 A 醋酸酯类似的气味。易溶于甲醇、乙醇、丙酮、氯仿、二氯甲烷，也能溶于植物油及脂肪。遇光、热不稳定，在空气中吸潮，遇水聚合而变质，熔点 179～180℃。

维 A 酸是体内维生素 A 代谢中间产物，主要影响骨的生长和上皮代谢，具有促进表皮细胞增生分化、角质溶解等作用。可用于治疗痤疮、扁平苔癣（包括口腔扁平苔癣）、粘膜白斑、毛发红糠疹、鱼鳞病、皮裂、毛囊角化病、掌跖角化病，对银屑病有一定疗效。

维 A 酸可由维生素 A 醋酸酯在碱性条件下水解后经氧化银氧化而得[2.27]。

2.9.2.　异维 A 酸

异维 A 酸（异维甲酸，isotretinoin，13-顺式维 A 酸，13-*cis*-retinoic acid）[4759-48-2]（2.6），$C_{20}H_{28}O_2$，分子量 300.44。(2*Z*,4*E*,6*E*,8*E*)-3,7-二甲基-9-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-2,4,6,8-壬四烯酸[(2*Z*,4*E*,6*E*,8*E*)-3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2,4,6,8-nonatetraenoic acid]。又名：保肤灵、Ro-4-3780，Roaccutan。



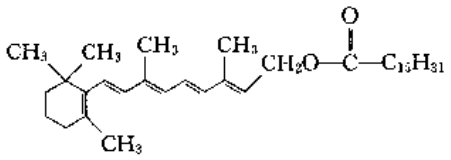
(2.6)

异维 A 酸为鲜红色或桔色片状结晶，溶于乙醇、异丙醇等有机溶剂。熔点 174～175℃。

异维A酸可暂时抑制皮脂腺功能，使皮脂的分泌减少80%～90%，并伴有皮肤上痤疮丙酸菌明显减少。在停止治疗后，皮脂分泌增多，痤疮一般不会复发。异维A酸的毒性比维A酸小，且对严重结节状囊性痤疮有高效。

2.9.3. 维生素A棕榈酸酯

维生素A棕榈酸酯（维生素A软脂酸酯，vitamin A palmitate），[79-81-2]（2.7），$C_{36}H_{60}O_2$，分子量524.9。反式-3,7-二甲基-9-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-2,4,6,8-壬四烯棕榈酸酯[*trans*-3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2,4,6,8-nonatetraene-1-palmitate]。又名：retinol palmitate，retinyl palmitate，axerophthylium palmiticum。



(2.7)

维生素A棕榈酸酯为黄色结晶或有微弱特殊气味的黄色油状物。熔点：28～30℃。不溶于水，溶于氯仿、乙醚和植物油。

维生素A棕榈酸酯也是维生素A最主要的商品之一，它的熔点较低，在植物油中于室温下不易析出结晶，使用方便。其适应症、用法及副作用与维生素A醋酸酯相同。它适用于制备多维制剂，比全反式维生素A制备的制剂稳定，活性降低较少，在儿科中可作为预防药和治疗药，其中毒症状罕见。

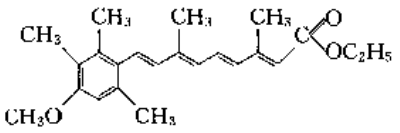
2.9.4. 视黄醛

视黄醛（维A醛，retinal，vitamin A aldehyde），[116-31-4]（2.2），$C_{20}H_{28}O$，分子量284.44。全反式-3,7-二甲基-9-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-2,4,6,8-壬四烯醛[(all-*E*)-3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2,4,6,8-nonatetraenal]。又名：视网膜醛、retinene、retinalaldehyde。

视黄醛为橙色结晶。溶于乙醇、甲醇、三氯甲烷、乙醚、环己烷，不溶于水。熔点61～62℃。在乙醇中λ_{max}为381nm，ε为43400。

2.9.5. 阿维A酯

阿维A酯（芳香维生素A酸乙酯，etretinate）[54350-48-0]（2.8），$C_{23}H_{30}O_3$，分子量：354.49。9-(4-甲氧基-2,3,6-三甲基苯基)-3,7-二甲基-2,4,6,8-壬四烯酸乙酯[9-(4-methoxy-2,3,6-trimethyl phenyl)-3,7-dimethyl-2,4,6,8-nonatetraenoic acid ethyl ester]。



(2.8)

阿维A酯是维A酸的芳香基衍生物，为结晶体，熔点：104～105℃。

罗氏公司生产的胶囊商品名Tigason，其规格为10mg和25mg，仅供医院使用。

本品对上皮角化的牛皮癣有抑制作用，但其毒副作用较大。不可逆性的副作用包括粘膜干燥、有时唇鼻结膜糜烂、脱皮、红斑、甲沟炎。恶心、头痛、昏昏欲睡、多汗、厌食反应也有报道。

另外，本品可引起畸胎反应。对生育期妇女，用药期间必须长期有效地避孕。用药一个月后检查肝功能，此后每三个月检查一次，同时也检查血脂（可能甘油三酯升高）。如发生肝中毒应停止用药。高剂量应避免使用。

2.10. 应 用

2.10.1. 治疗维生素A缺乏症

维生素A是维持人体生长、发育、生殖和细胞膜的稳定性所必需的。它是视紫红质的组分，存在于视网膜棒状细胞内，对弱光敏感，与暗视觉有关，缺乏时可导致夜盲症。它可维持上皮组织结构的完整与健全，缺乏时导致上皮干燥、增生及角化，易致感染。对眼、呼吸道、消化道、泌尿道及生殖系统上皮的影响较显著。长期缺乏维生素A，眼泪腺上皮不健全，眼泪减少，可发展成干眼病及角膜软化伴角膜穿孔，最后失明。维生素A还可促进正常生长，缺乏时骨骼生长不良，生长发育受阻，生殖功能衰退。

用法及用量：一般口服治疗剂量（1～2.5）$\times10^4$IU/d。成人正常需要量为0.5×10^4IU/d。

2.10.2. 作为饲料添加剂

维生素A也是畜、禽、水产动物维持正常生理功能所不可缺少的营养物质，能防治维生素A缺乏症如生长缓慢、皮肤和粘膜病变以及繁殖率降低，有助于促进皮肤和粘膜的发育和再生，调节碳水化合物、蛋白质和脂肪的代谢，增强抗病力，提高繁殖率。

当饲料中缺乏维生素A及β-胡萝卜素时，畜禽就会发生多种疾病。缺乏维生素A的肉牛饲料消耗量和增重减少，严重时会引发夜盲、肌肉运动失调、步行摇晃、痉挛等病症。缺乏维生素A的肥育牛会引发全身水肿、肺炎综合征。缺乏维生素A的种母牛可导致受精率下降。缺乏维生素A的幼畜可引发干眼症、新陈代谢破坏、停止生长、消化混乱、步态僵硬等病症。缺乏维生素A的

成禽生长迟滞、瘦弱、抗病力低。维生素 A 也是鱼类饲料中的重要添加剂，一般的添加量为 2000IU/kg 干饲料。

目前，国外维生素 A 在动物饲料添加剂中的应用数量，已占总产量的 65%～80%。而且，随着畜牧业、家禽饲养业的高速度发展，维生素 A 在饲料添加剂方面的需求量，将进一步增大。

2.11. 安全性

大剂量长期服用维生素 A，可引起骨痛、颅内压增高、皮疹、瘙痒、毛发干枯、脱发、厌食、口唇皲裂等中毒症状。6 个月至 3 岁的婴幼儿发病率最高。如果发生中毒现象，应立即停止服用维生素 A 及含有维生素 A 的食物，一般不须要其他治疗。

成人一次服 100×10^4IU 维生素 A，婴儿一次服 $(7.5\sim30)\times10^4$IU 维生素 A，可于数小时内发生急性中毒。婴幼儿平均每日摄入 $(5\sim10)\times10^4$IU 维生素 A，超过 6 个月可导致慢性中毒。

维生素 A 如果与口服避孕药同服，血清维生素 A 浓度显著增高，但无症状；与液体石蜡同服可减少维生素 A 的吸收，维生素 A 血浆水平可下降 50%；与消胆胺或新霉素同服也可减少维生素 A 的吸收。

孕妇的维生素 A 应用剂量不得超过每日 0.6×10^4IU。

2.12. 经济情况

目前占据世界维生素 A 市场的生产厂家主要是 Hoffmann-La Roche 公司（简称 Roche 公司）、BASF 公司以及 Rhône-poulenc 公司。其他如 Distillation Products Industries，Eastman-Kodak/Glaxo，Alimentation Eguilibre，Philips-Duphar，Sumitomo 等公司也都生产过维生素 A，但均已因市场竞争激烈而停产或对世界市场影响甚微。

中国于 1958 年开始试制维生素 A，60 年代初投入工业化生产，采用 O. Isler 路线。生产厂家有沈阳东北制药总厂和上海第六制药厂，其 90 年代产量见表 2.4。生产的品种有维生素 A 醋酸酯油溶液、维生素 A 酸和维生素 A 醋酸酯微囊（饲料级）。1995 年 6 月东北制药总厂与 BASF 公司合资成立了东-巴沈阳维生素有限公司，专门加工 BASF 公司来的维生素 A 油，其原有的合成车间停产。

表 2.4　中国维生素 A 生产量表，t

生产单位	1990 年	1991 年	1992 年	1993 年	1994 年
全国	53.05	82.607	82.953	83.248	175.299
上海第六制药厂	31.731	47.877	45.162	49.778	128.578
沈阳东北制药总厂	21.319	34.73	37.791	33.47	46.721

据 J. Paust（BASF）1991 年介绍，世界每年生产维生素 A3000t 以上，部分制成油剂，而大部分制成 15%可分散粉剂销售，全球维生素 A 销售额约 3.6 亿美元。

维生素 A 的价格在 80 年代一直比较稳定，其纽约市场牌价见表 2.5。

表 2.5　维生素 A 的纽约市场牌价，美元/kg

品　名	1979年 9月	1981年 9月	1986年 9月	1991年 9月
合成，干粉，药用（50×10^4IU/g）	27.00	33.00	33.00	33.00
油溶液，药用（100×10^4IU/g）		41.00	41.00	36.00
饲料级（65×10^4IU/g）	15.40	15.40	18.70	

近年来随着畜牧业、食品添加剂、化妆品工业的迅速发展，维生素 A 的需求量及价格也在显著增高。据《化学市场报》(CMR)1996 年 6 月 24 日报道，合成、干粉、药用（50×10^4IU/g）50.00 美元/kg；油溶液、药用（100×10^4IU/g）47.00 美元/kg；饲料级（65×10^4IU/g），20.05 美元/kg。

当前，维生素 A 及其衍生物、β-胡萝卜素等在医药、饲料、食品和化妆品工业上的应用不断拓宽。其作用机制、代谢过程、安全性等知识不断普及。这些都为维生素 A 及其衍生物的发展提供了更加广阔的前景。

2.13. 维生素 A 原和类胡萝卜素

2.13.1. 概　述

维生素 A 原没有一个公认的定义。广义地讲，凡是能在动物体内转化成维生素 A 的化合物都叫做维生素 A 原。在习惯上维生素 A 原被认为是那些能够在动物体内转化成维生素 A 的天然存在的类胡萝卜素，例如 α，β，γ-胡萝卜素和玉米黄素等。类胡萝卜素是指存在于植物的绿色组织（叶绿体）以及在真菌、细菌和海藻中从黄色到红色的多烯型色素。动物体内也有类胡萝卜素，这是由于它们摄食植物食品而获得的，因为动物体本身不能合成类胡萝卜素。目前已知天然存在的类胡萝卜素有 400～500种，但只有 40 种类胡萝卜素是维生素 A 原（即具有维生素 A 活性）[2.28]。一些常见的具有生物活性的天然类胡萝卜素和它们的来源列于表 2.6。

表 2.6　有维生素 A 活性的天然类胡萝卜素

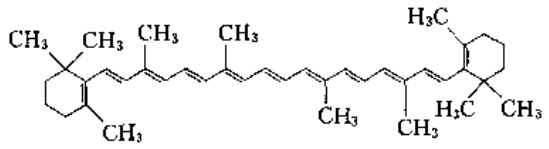
化　合　物	分子式	来　源	维生素 A 活性 %（摩尔）
α-胡萝卜素	$C_{40}H_{56}$	大多数植物	54
β-胡萝卜素	$C_{40}H_{56}$	大多数植物	100
γ-胡萝卜素	$C_{40}H_{56}$	胡萝卜（稀少）	42
玉米黄素	$C_{40}H_{56}O$	黄玉米、黄油	57
束生藻色素甲	$C_{40}H_{54}O$	蓝海藻	50
海胆酮	$C_{40}H_{54}O$	海胆	有活性
圆红酵母素	$C_{37}H_{48}O_2$	红酵母	有活性

具有维生素A活性的类胡萝卜素在结构上都具有一个不可替代的β-紫罗兰酮环和一条长度不短于维生素A的不饱和侧链，这条规律的唯一例外是类胡萝卜素环氧化物。

2.13.2. β-胡萝卜素

β-胡萝卜素是最重要的维生素A原，也是自然界分布最广的类胡萝卜素，存在于几乎所有的绿色植物中，它对叶绿体的光合作用起辅助作用。

(1) 理化性质 β-胡萝卜素(β-carotene)，[7235-40-7] (2.9)，$C_{40}H_{56}$，分子量536.88。又名：phenoro，betacaratene，carotaben，solatene。

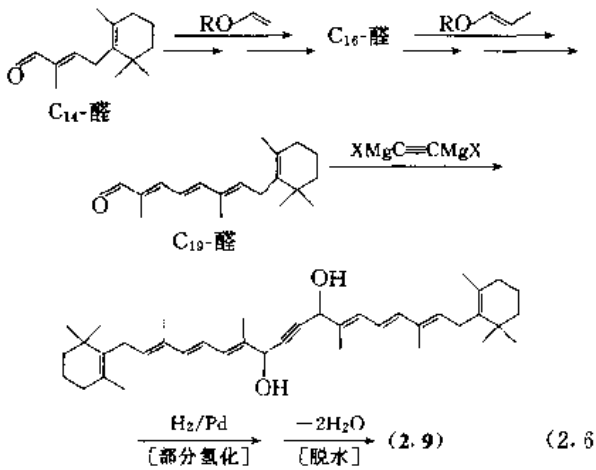


(2.9)

从苯-甲醇中结晶得到的β-胡萝卜素为深紫红色六方棱柱结晶，从石油醚中得到的是红色正方形叶片晶体。熔点181～182℃。溶于二硫化碳、苯、氯仿，略溶于乙醚、石油醚，微溶于甲醇、乙醇，不溶于水、酸、碱，稀溶液显黄色。在空气中易氧化变为无色、无活性的氧化产物。

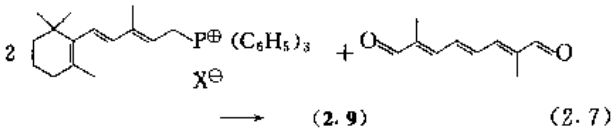
(2) 化学合成

a. Roche法 以β-紫罗兰酮为起始原料，经C_{14}-醛、C_{15}-醛生成C_{19}-醛，2分子C_{19}-醛与1分子乙炔缩合生成中间体15，15′-去氢-双羟基-β-胡萝卜素，再通过Lindlar催化剂部分氢化和酸催化除去2分子水，生成15，15′-顺式-β-胡萝卜素，最后异构化生成β-胡萝卜素，总收率28%。见反应式(2.6)。



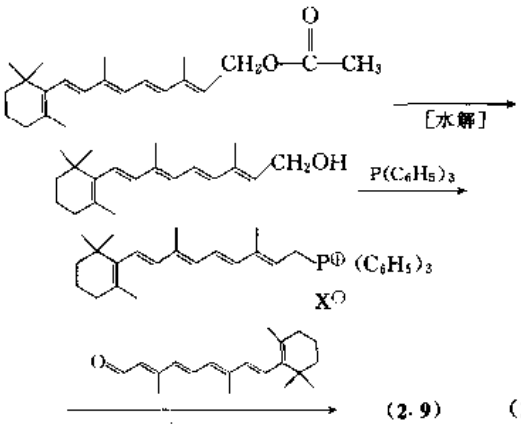
(2.9) (2.6)

b. BASF法 利用Wittig试剂将2分子C_{15}季鏻盐与1分子2，7-二甲基辛三烯二醛缩合，然后异构化，即得β-胡萝卜素，收率超过80%。见反应式(2.7)。



(2.9) (2.7)

c. 双维生素A缩合法 从维生素A醋酸酯开始，水解得到维生素A醇，然后分别制成维生素A三苯基鏻盐化合物和维生素A醛，再以甲醇钠为缩合剂，经过Wittig反应缩合成β-胡萝卜素。见反应式(2.8)。



(2.9) (2.8)

d. 合成维生素A醋酸酯的母液氧化法[2.30] 以维生素A醋酸酯的一次、二次结晶母液为原料，先与三苯基膦缩合，反应产物用非极性溶剂洗涤除去杂质，再经H_2O_2氧化、异构化等步骤，可得到β-胡萝卜素，收率约80%。

(3) 生物提取 可以从含胡萝卜素较多的植物如胡萝卜、沙棘、苜蓿等中提取。将上述富含β-胡萝卜素的植物榨汁，加热，收集沉淀物，沉淀物用乙醇、乙醚等溶剂提取，提取液蒸去溶剂即得到β-胡萝卜素。

从蚕粪、菌类和藻类中提取β-胡萝卜素的方法可参阅文献[2.29]。

(4) 应用

a. 作为食品添加剂 β-胡萝卜素有良好的着色性能。着色范围从黄色到橙红，着色力强，色泽稳定均匀，能与钾、锌、钙等元素共存不变色，尤其适合与儿童食品配伍。它还能用于医用糖衣片着色，色泽、稳定性优于柠檬黄、胭脂红复色糖衣片。

b. 作为口服保健品 由于β-胡萝卜素能在人体内转化成维生素A，因此它对视觉系统、皮肤组织和生殖系统维持正常功能都具有保健作用。此外，β-胡萝卜素还具有促进人体生长发育、延缓衰老和抵抗不良环境等作用。

c. 作为禽畜饲料添加剂 β-胡萝卜素能提高鸡的产蛋率，且所产鸡蛋蛋黄颜色深。另外，β-胡萝卜素对于牛的生殖系统和繁殖后代都有显著影响。

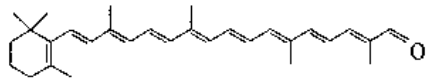
d. 其他 最新研究成果表明，β-胡萝卜素可以减少肺癌、胃癌、食道癌、膀胱癌、宫颈癌、口腔癌等癌症的发病率，尤其对肺癌效果最明显。β-胡萝卜素对癌症的治疗

还能起很好的辅助作用。对心脑血管疾病也具有良好的预防效果，可降低这方面疾病的发生率。此外，β-胡萝卜素还用于治疗红细胞生成性原卟啉病、蛔虫病、老年性白内障、多年未能根治的牛皮癣、手术后伤口长期不愈合等。

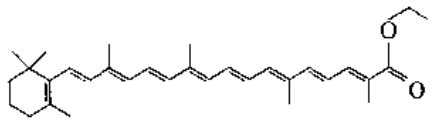
(5) 发展前景　由于β-胡萝卜素用途广泛，发展前景看好，大有超过维生素 A 的趋势。全世界现已建成或拟建的生产装置，总规模已超过 500t/a。估计到 20 世纪末，年销售额可达到 5 亿美元。

2.13.3.　合成类胡萝卜素[2-30]

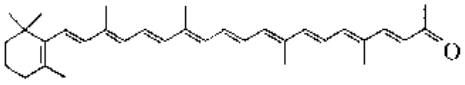
到目前为止，有实用意义（已商品化）的合成类胡萝卜素，除β-胡萝卜素外还有 5 个。它们是：



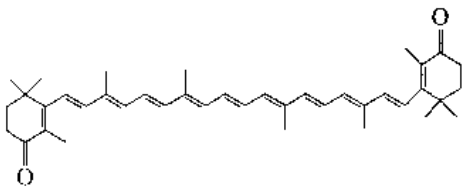
β-apo-8′-carotenal(C_{30})



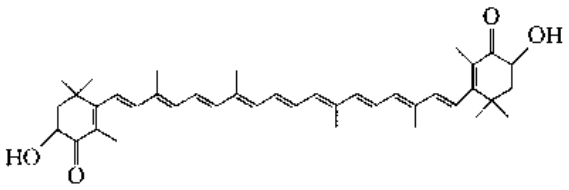
β-apo-8′-carotenoic acid-EE(C_{30})



citranaxanthin(C_{33})



canthaxanthin(C_{40})



astaxanthin(C_{40})(虾青素)

特别是后两个，罗氏公司已进行工业化生产。canthaxanthin 加于鸡饲料中，可使蛋黄以及鸡冠、嘴、腿呈消费者喜爱的橙红色。现在还知道它可以增强鸡的抗病能力，延长蛋的存放期和提高孵化率。虾青素用于水产养殖业（特别是大麻哈鱼）以增深鱼肉的颜色。

这两种化合物可从β-胡萝卜素经氧化制得：

$$\beta\text{-胡萝卜素} \xrightarrow[\text{或 } NaClO_3(NaI),CH_2Cl_2/H_2O,pH\ 5]{①NBS/AcOH;②水解;③氧化}$$

$$\text{Canthaxanthin} \xrightarrow{LDA,(CH_3)_3SiCl} \xrightarrow{HOAc} \text{虾青素}$$

它们也可通过相应的 C_{15}-季鏻盐（2 分子）与 C_{16}-双醛（1 分子）进行 Wittig 反应制得。

3.　维生素 D

3.1.　概　况

“维生素 D”(vitamin D)是一类具有抗佝偻活性的维生素类物质的名称。D 族维生素属于脂溶性维生素。

3.1.1.　发 现 史

在维生素 D 发现以前，人们对佝偻病（软骨病，一种新骨质不矿化的疾病）的起因有许多理论，其中最重要的有二，一是缺乏阳光，另一是缺乏一种营养因素。1919 年 Huldschinsky 证明紫外线能有效地治愈佝偻病。1921 年 Mellanby 成功地采用限养在室内和喂以高谷类食物的办法使小狗产生佝偻病，并证明加入鱼肝油或乳脂可防止佝偻病的发生。1922 年 McCollum 等证明鱼肝油通氧气和加热以破坏其中的抗干眼病因子（即维生素 A）后，仍然保留其抗佝偻活性，从而证明了 VD 的存在。同年 Zucker 等证明 VD 存在于鱼肝油的不皂化部分，并且在化学结构上与胆固醇有密切关系。

1924 年，Steenbock 和 Black 发现食物经紫外线照射后用以喂养患佝偻病的大鼠有治疗作用，而未经照射的食物则无此作用。1925 年，Hess 和 Weinstock 等证明皮肤经过照射可以产生能够预防佝偻病的因子。这些工作提示有一种维生素 D 原的存在，它经过紫外线照射可转化成维生素 D。

食物经紫外线照射可产生 VD 的现象，为 VD 的分离和化学鉴定提供线索，从而导致了从酵母分离得到麦角甾醇（麦角固醇）作为一种维生素 D 原，并经紫外线照射将它转化成有活性的 VD_2。

1932 年，VD_2 的结构同时为德国的 Windaus 等和英国的 Askew 所确定，前者名之为 VD_2，而后者名之为麦角骨化醇。Waddel（1934 年）和 Windaus（1935 年）发现 7-去氢胆固醇是动物身上胆固醇的少量成分，经照射后可转化成有活性的 VD_3（胆骨化醇）。1936 年 Windaus 等确定了 VD_3 的化学结构。后来又证明它就是鱼肝油中的抗佝偻病成分，于是说明了天然维生素 D 就是 VD_3。同时也搞清楚了维生素 D 是一种甾体化合物，更确切地说，是一种断甾醇。

多年来人们把 VD 看成是防治佝偻病的有效物质，认为它是作为一个辅酶在维持体内钙与磷平衡的反应中起作用。1952 年，Linquist 应用放射性 $^{45}Ca^{2+}$ 进行研究，发现服用 VD 和生理反应的开始之间有一时间滞后（时滞），肠道钙吸收的刺激滞后 36～48h 才达峰。这种时间滞后的一种解释可能是 VD 在体内需要进一步代谢成为生物活性体。20 世纪 50 年代初，Kodicek 成功地合成 ^{14}C 标记麦角骨化醇，给大鼠服用后测定各个组织的放射性，并检测其代谢产物，得出的结论是麦角骨化醇的代谢仅

包含其降解。1963年Norman等成功地合成氚化的胆骨化醇，并应用它检测到二个具有抗佝偻病活性的代谢产物，其中一个于1958年被分离得到纯品并鉴定为D_3的25-羟基衍生物[25-(OH)D_3]。1969年，Suda等分离得到25-(OH)D_2。

由于25-(OH)D在治疗大鼠佝偻病时，其活性比D_2或D_3大1.5倍[13-15]，因此开始时认为它就是VD的活性体。但是不久又发现25-(OH)D_3很快就被代谢成为极性更大的化合物。1968年，Haussler等从服用氚化胆骨化醇的细胞核部分分离得到这一极性更大的代谢物。与VD比较，其刺激肠道钙吸收的有效性要大13～15倍，而提高血钙水平的有效性要大5～6倍。实验证明每天服用这一新代谢物在提高生长率和骨灰分方面至少与VD一样有效。很明显，这一新代谢产物才是VD的生物活性体。1971年它被鉴定为1,25-$(OH)_2$D。

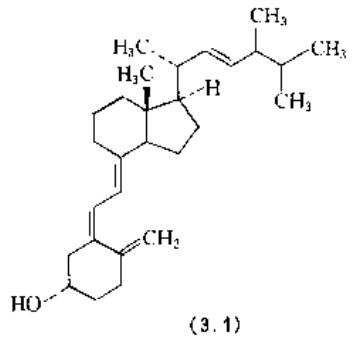
1970年，Fraser和Kodicek观察到肾切除的大鼠不能生物合成1,25-$(OH)_2$D，说明肾脏是产生1,25-$(OH)_2$D的主要部位。进一步的研究证明肾切除和VD缺乏的大鼠对VD和25-(OH)D_3无响应，而给服1,25-$(OH)_2$D时响应正常。此外，肾切除易导致VD缺乏症，只有服用1,25-$(OH)_2$D才能防治。

从VD生物活性体只产生于肾脏和存在于肠细胞核中可引出一个概念，即从其化学结构和作用方式看，VD与甾体激素很相似。后来还有许多报告支持这一概念。

3.1.2. 品种、命名与结构

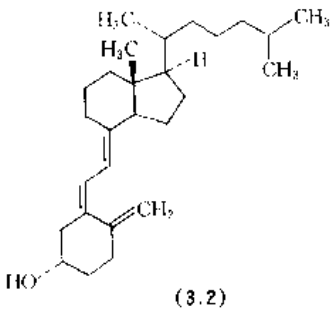
维生素D族目前最常用的主要有两种，即维生素D_2和维生素D_3。

维生素D_2（麦角骨化醇，ergocalciferol）[50-14-6]（**3.1**），$C_{28}H_{44}O$，分子量396.63。9,10-开环-5,7,10,(19),22-麦角四烯-3-醇（9,10-secoergosta-5,7,10,(19),22-tetraen-3-ol）。又名活性麦角甾醇（activated ergosterol），骨化醇（calciferol），oleovitamin D_2，viosterol，Drisdol和D-Tracetten。维生素D_2对人及其他哺乳类动物如牛、猪、狗等有活性，但对于禽类没有活性。它是从麦角甾醇（一种植物甾醇），用紫外线照射制备的。



(3.1)

维生素D_3（胆骨化醇，cholecalciferol）[67-97-0]（**3.2**），$C_{27}H_{44}O$，分子量384.62。9,10-开环-5,7,10(19)-胆甾三烯-3-醇（9,10-secocholesta-5,7,10(19)-trien-3-ol）。又名活性7-去氢胆甾醇（activated 7-dehydrocholesterol），oleovitamin D_3，colecalciferol，delsterol和Vigorsan。维生素D_3对所有动物有活性，并且天然存在于所有动物中。它是由7-去氢胆甾醇经紫外线照射产生的。

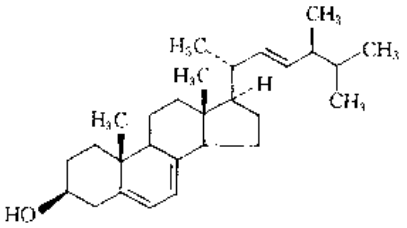


(3.2)

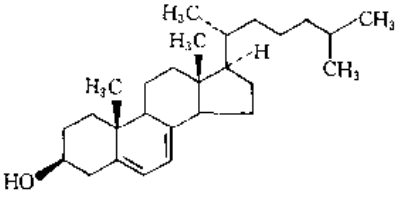
维生素D_4，[520-91-2]，是VD_2和光甾醇（lumisterol）的混合物，此外还有若干维生素D化合物。各种维生素D族化合物综合列于表3.1。

表3.1 维生素D族化合物

通用名	CAS登录号	前体化合物	俗名	IUPAC-IUB化学名
维生素D_1	[520-91-2]			
维生素D_2	[50-14-6]	麦角甾醇(3.3)	麦角骨化醇	9,10 开环 麦角甾-5,7,10(19),22-四烯-3β-醇
维生素D_3	[67-97-0]	7-去氢胆甾醇(3.4)	胆骨化醇	9,10-开环 胆甾-5,7,10(19)-三烯-3β 醇
维生素D_4	[511-28-4]	22,23-双氢麦角甾醇		24-甲基 9,10-开环-胆甾-5,7,10(19) 三烯-3β-醇
维生素D_5	[71761-06-3]	7-去氢谷甾醇	谷骨化醇	24-乙基-9,10 开环-胆甾-5,7,10(19) 三烯-3β-醇
维生素D_6	[481-19-6]	7-去氢豆甾醇		24 乙基-9,10-开环-麦角甾 5,7,10(19),22-四烯 3β 醇
维生素D_7	[20304-51-2]	7-去氢菜油甾醇		24-甲基-9,10-开环-胆甾-5,7,10(19)-三烯-3β-醇

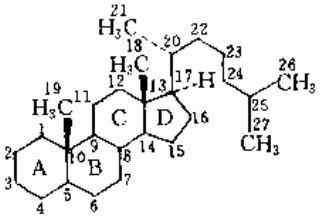


(3.3)

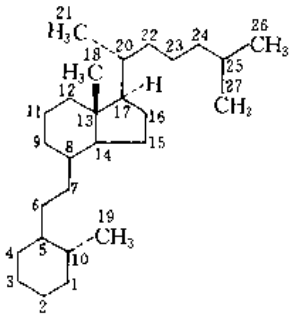


(3.4)

维生素 D 及其异构物的特点是 9，10-开环甾醇，那就是甾醇分子中 B 环的 9，10 键断开。维生素 D 原胆甾醇的烷型结构 (perhydro-1，2-cyclopentanophenanthrene ring system) 和 9，10-开环胆甾烷结构的对比见 (3.5) 和 (3.6)。



(3.5) 胆甾烷



(3.6) 9,10-开环胆甾烷

1981 年，IUPAC-IUB 在生物化学名命中，对一些重要的维生素 D 族俗名，又提出如下命名：

俗　名	CAS 登录号	通用(化学)名
骨化醇 (calciol)	[67-97-0]	维生素 D
骨化二醇 (calcidiol)	[19356-17-3]	25-羟基维生素 D_3
骨化三醇 (calcitriol)	[32222-06-3]	1α，25-二羟基维生素 D_3

3.1.3.　天然存在

各种动物类和植物类物质中所含维生素 D_2 原和 D_3 原的数量，列于表 3.2。

表 3.2　一些动物类和植物类物质所含总甾醇中维生素 D 原占据的份额，‰

样品来源	份额	样品来源	份额
棉籽油	28	人胆石	0.25
黑麦草	15	海贻贝	100
小麦胚芽油	10	罗纹贻贝	370
胡萝卜	1.7	美国牡蛎	80
甘蓝（卷心菜）	0.5	食用牡蛎	34
猪皮	46	海星	3.8
鸡脚皮	25	海绵	20
大鼠皮	19	珊瑚	10
小鼠皮	9	黑曲霉	1000
小牛皮	7	麦角菌	900
婴幼儿皮肤	1.5	香菇	1000
成人皮肤	4.2	酿酒酵母	800
日本金枪鱼肝	11	软毛青霉	280
大西洋鳕鱼肝	4.4	墨角藻	0.8
鲨鱼肝	1.0	水颤蚓	210
大比目鱼肝	0.6	蚯蚓	170
金枪鱼肝	1.0	黄粉虫	120
中国鸭蛋	60	山羊	61
鳕鱼卵	5.5	螃蟹	15
鸡蛋	1.6	水蚤	7.5
羊毛脂	3.9	虾	3.8
牛奶	2.3	龙虾	2.5
牛胰腺	1.8	食用蜗牛	97
牛脊髓	1.2	蛞蝓	220
牛血浆	1.5	滨螺	170
鲱鱼油	0.5	乌贼（墨鱼）	12
小牛心脏	0.32		

鱼肝油、肝、奶和鸡蛋是维生素 D 的优良来源。在许多国家市场上销售的牛奶大部分已用维生素 D 进行强化。

只有鱼油是商业上天然维生素 D 的来源，然而由于各种特殊的物种以及地理上的分布而含量不同。大西洋

鳕鱼含100IU/g。东方金枪鱼油含45000IU/g。

维生素 D_3 很少存在于植物界中。

1952年Glover等证明用胆甾醇喂动物，胆甾醇在肠道被转化成7-去氢胆甾醇（维生素 D_3 原）。有些动物如豚鼠，VD_3 原高达肠甾醇类的25%，但其他动物如大鼠、猪、牛和羊的肠道仅有微量 VD_3 原[3.2]。1952年Idler和Baumann发现大鼠皮肤存在相当数量的 VD_3 原，但不知道它是在这里合成的还是从肠道运输来的[3.3]。1958年Cook发现鳕鱼肝中存在丰富的 VD_3 原[3.4]。1962年Dempsey从大鼠的肝脏匀浆中分离提纯得到水溶性的、依赖于NADP的7-去氢胆甾醇还原酶[3.5]。

3.1.4. 维生素D的食物来源

在大多数情况下，未经强化的食物维生素D含量极微，而且彼此相差很大（见表3.3）。

表3.3 未强化的食物中维生素D的含量，IU/100g

食物名称	维生素D含量
牛排	13
鲜甜菜	0.2
黄油	35
甘蓝(卷心菜)	0.2
乳酪	12
鳕	85
(鳕)鱼肝油	10 000
玉米油	9
乳脂(鲜奶油)	50
蛋黄	25
鲱鱼(罐装)	330
鲱鱼肝油	140000
生牛肝	8～40
生小牛肝	0～15
生猪肝	40
生鸡肝	50～65
生羔羊肝	20
鲐鱼(鲭鱼)	120
牛奶(100mL)	0.3～4
人奶(100mL)	0～10
大麻哈鱼(鲑)(罐装)	220～440
沙丁鱼(罐装)	1500
河虾	150
菠菜	0.2

天然存在于未强化食物中的维生素D一般来自于一些动物产品。咸水鱼，例如鲱鱼(herring)、大麻哈鱼(鲑)(salmon)、沙丁鱼(sardines)含有大量的维生素D，而鱼肝油则是维生素D的丰富资源。

但是，蛋类、(食用的)小牛肉、菜牛肉、未经强化的牛奶和黄油仅能提供少量的维生素D，植物的含量极少，果实和坚果仁类不含维生素D，谷物类和植物油仅仅含有微不足道的维生素D原。因此，发达国家食物中每天所需的VD要靠人工强化适当的食物来进行补充。

3.2. 理化性质

维生素 D_2、维生素 D_3 和它们的前体的物理性质列于表3.4，所列数据都是纯品的性质，虽然在正常生产中并没有达到这样的纯度。

表3.4 维生素 D_2、D_3 及其前体的物理性质

项 目	7-去氢胆甾醇	麦角甾醇	维生素 D_2	维生素 D_3
熔点，℃	150～151	165	115～118	84～85
颜色与形状	从乙醚-甲醇中得到溶剂化片状物	从乙醇中得水合片状物；从丙酮中得到针状物	从丙酮中得到无色棱柱体	从稀丙酮中得到无色细针状体
比旋度$[\alpha]_D^{20}$(°)				
丙酮			+82.6	−83.3
乙醇			+103	
氯仿	−113.6	−135	+52	+51.9
乙醚			+91.2	
石油醚			+33.3	
苯	−127.1			
在乙醇中旋光的温度系数，$℃^{-1}$			0.515	
紫外最大吸收峰，nm	282	281.5	264.5	264.5
吸收系数 $E_{max}^{1\%}$	308		458.9 ±7.5	473.2 ±7.8
效价①，IU/g			40×10^6	40×10^6
生物学活性			哺乳类	哺乳类和鸟类
对鸡的功效%			8～10②	100
溶解度 g/100mL				
丙酮(7℃)			7	
丙酮(26℃)			25	
无水乙醇(26℃)	微溶	0.15	28	
乙酸乙酯(26℃)			31	
水	不溶	不溶	不溶	不溶

① 维生素D的1IU相当于0.025μg纯的胆骨化醇。

② 据最近研究表明其效价要高于10%。

3β-羟基甾体类化合物，含有5，7-双烯系统，可在紫外线的照射下产生有活性的维生素D族化合物，所以被称为维生素D原。最重要的维生素D原是麦角甾醇(ergosterol)　(3.3)和7-去氢胆甾醇(7-dehydrocholesterol)(3.4)，它们分别由植物和动物生成。现在，7-去氢胆甾醇已工业化规模进行化学合成。在制备VD代谢产物的努力中，已合成了少量的某些羟基化衍生物，但这些产物在天然界并不存在。维生素D原只有经紫外线照射转化成维生素D，才能有生理活性。

与别的3β-羟基甾醇相似，维生素D原经毛地黄皂苷(digitonin)处理便沉淀下来。然而维生素D类化合物并不呈现这种性质。

3.3.　合成方法与工业生产

1959年，以3-甲基-2-(2-羧乙基)-2-环己烯酮为起始物，并多次采用Wittig反应，实现了维生素D_3的全合成。

25-羟基-D_3的化学合成已由几个研究组完成，以25-氧化-27-去甲基胆甾醇为前体。

VD_3甲苯磺酸酯(tosylates)可转化成3,4-环-VD_3衍生物，用SeO_2进行烯丙位氧化，然后酸催化溶剂分解(solvolysis)便生成1α-羟基衍生物。用这一制备过程，可得到10%～15%收率的1,25-二羟基-D_3或1α-羟基-VD_3。

24,25-二羟基-VD_3，1,24(*R*),25-和1,24(*S*)25-三羟基-VD_3的合成也都已有报道。

维生素D的全合成步骤多，经济上不合算，仅用于示踪化合物和一些研究工作用VD衍生物的制备。工业上都是用生物来源的麦角甾醇生产维生素D_2，用胆甾醇生产维生素D_3。

有关维生素D生成反应的机理，可见参考文献[3.7～3.9]。

3.3.1.　维生素D原

(1) 维生素D_2原　作为VD_2原，麦角甾醇全部是从生物中分离得到的，商业产品纯度约90%～100%，同时含有5%(重量)5,7-双氢麦角甾醇。通常情况下，从天然资源中分离维生素D_2原包含总甾醇的分离和维生素D_2原与其他甾醇的分离。总甾醇的分离包含全部油脂的提取，然后用乙醚反复提取不能皂化的部分，甾醇类就在不能皂化的部分中。另一种方法是将全部物质进行皂化，然后进行不能皂化部分物质的分离提取。从不能皂化部分分离甾醇是采用适当的溶剂，如丙酮或乙醇的结晶法。二氯乙烷单独或者与甲醇的混合物已被用于工业化规模中的重结晶。应用酵母为原料，用简单的提取方法很难提纯麦角甾醇，只能得到约含25%的麦角甾醇。在工业上，首先要用热碱或胺类化合物进行消化(降解)，已开发了多种分离工艺。例如，皂化后将脂肪酸沉淀成为钙盐，它有吸附甾醇类的倾向，最后从干沉淀中用溶剂提取，回收甾醇。

(2) 维生素D_3原　维生素D_3原是从胆甾醇制备的，其生产过程从天然资源中胆甾醇的分离开始，胆甾醇存在于许多动物中，工业上多从羊毛脂中提取。羊毛脂是从绵羊剪下的羊毛，经洗涤得到的。这种羊毛脂含有约15%(重量)的胆甾醇脂肪酸酯类混合物，经皂化后得到醇型部分，通常用氯化锌来分离。胆甾醇也可以从牛的脊髓和脑髓以及鱼油类中提取得到。

胆甾醇(3.7)可经烯丙位溴化-脱溴化氢反应转化成7-去氢胆甾醇(3.4)(即维生素D_3原)。如图3.1所示。

胆甾醇必须先行酯化，以防止溴化剂的氧化作用。烯丙位溴化反应可以使用不同的溴化剂，例如*N*-溴代琥珀

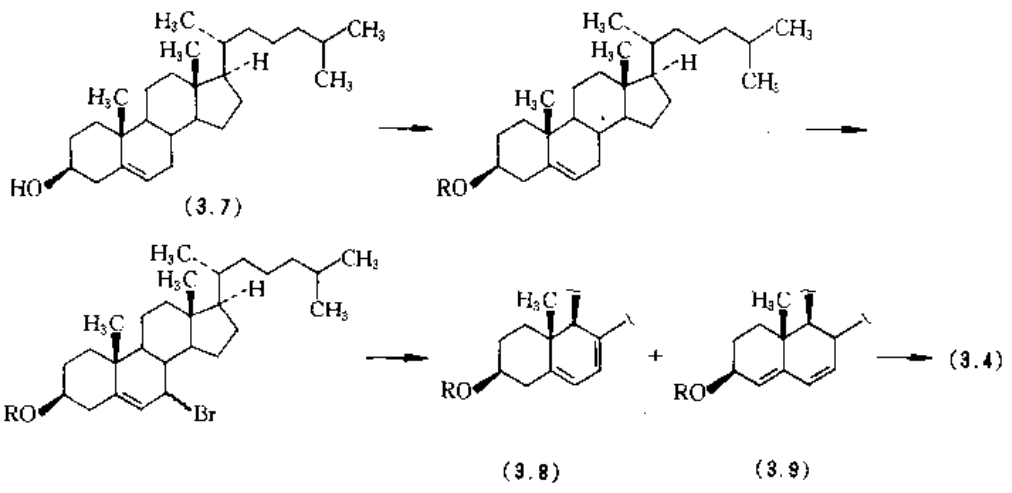


图3.1　烯丙位溴化-脱溴化氢制造7-去氢胆甾醇

酰亚胺（*N*-bromosuccinimide）、*N*-溴代邻苯二酰亚胺（*N*-bromophthalimide）或5，5-二甲基-1，3-二溴代乙内酰脲（5，5-dimethyl-1，3-dibromohydantoin）。溴溶于二硫化碳可以用于光催化的自由基溴化反应。所得到的7*α*和7*β*溴代胆甾醇酯类混合物，可用适当的碱处理脱去溴化氢，便得到7-去氢胆甾醇酯（**3.8**）。该反应必须在适当的条件下进行，才能得到高收率的7-去氢胆甾醇，而限制生成副产品——4，6-二烯-3*β*-胆甾醇的酯（**3.9**）。多种试剂可以用于脱溴化氢反应，亚磷酸三甲酯或吡啶碱、特别是三甲基吡啶已经被应用，*γ*-三甲基吡啶（sym，collidine）是最佳的选择。最近，氟化-叔丁基铵已被用于提高优质5，7-双烯物的收率。

7*α*-溴代甾醇也可用硒酚钠处理，生成的7*β*苯基硒化合物，经氧化得相应的苯基硒氧化物，然后经消除反应，便可得到7-去氢胆甾醇酯（**3.8**）。

7-去氢胆甾醇也可以采用A. Windaus法来制备。其改进方法是先制备3，7-二苯甲酸酯（**3.10**），然后加热脱去苯甲酸[3.6]（见图3.2）。然而，其收率比溴化-脱溴化氢法要低得多。

也可以在7-位引入其他基团，如甲基磺酰基脲或苯基亚砜，然后采用相应的消除反应来制备5，7-二烯物。

最佳的合成方法还是采用烯丙位溴化和脱溴化氢的工艺。它从胆甾醇转变成7-去氢胆甾醇的工业生产的收率为35%～50%。

3.3.2. 维生素D

早期的维生素D工业产品是D_2，得自麦角甾醇的紫外线照射。现在的工业产品主要是D_3，得自于7-去氢胆甾醇。原因是D_2对禽类无效，不能用作禽类饲料添加剂，而且麦角甾醇也没有价格优势。

维生素D_2的工业生产方法，是以酵母中提取的麦角甾醇为原料，在加温的特定条件下，于乙醇溶液中用特定波长的紫外线照射，再经减压浓缩、层析、酯化、水解等反应和处理制得。具体工艺过程见图3.3[3.10]。

维生素D_3的生产和VD_2类似，先将7-去氢胆甾醇溶于适当的溶剂（如无过氧化物的乙醚、甲醇、环己烷、二噁烷等）中。该溶液用泵在一石英反应器中循环接受高压汞灯的照射，直到所要求的照射程度。结果生成前维生素D_3、维生素D_3、未反应的7-去氢胆甾醇和一些照射副产物的混合物。蒸去溶剂后，未反应的7-去氢胆甾醇可用适当的溶剂如乙醇沉淀，渣浆物冷却、过滤回收7-去氢胆甾醇。滤液蒸发去掉溶剂，得到树脂状的维生素D_3，它被加热时成为一浅黄色到玛瑙色油状物，可自由流动，冷却后变成易碎的玻璃状体，其活性为20～30MIU/g。应用烃溶剂与脂族腈的混合液（如苯和乙腈）或甲酸甲酯重结晶可制得符合标准的顺式-VD_3。但在大多数用途中，这种树脂状D_3不经精制便直接应用。像图3.3中VD_2那样的化学精制法亦有应用。

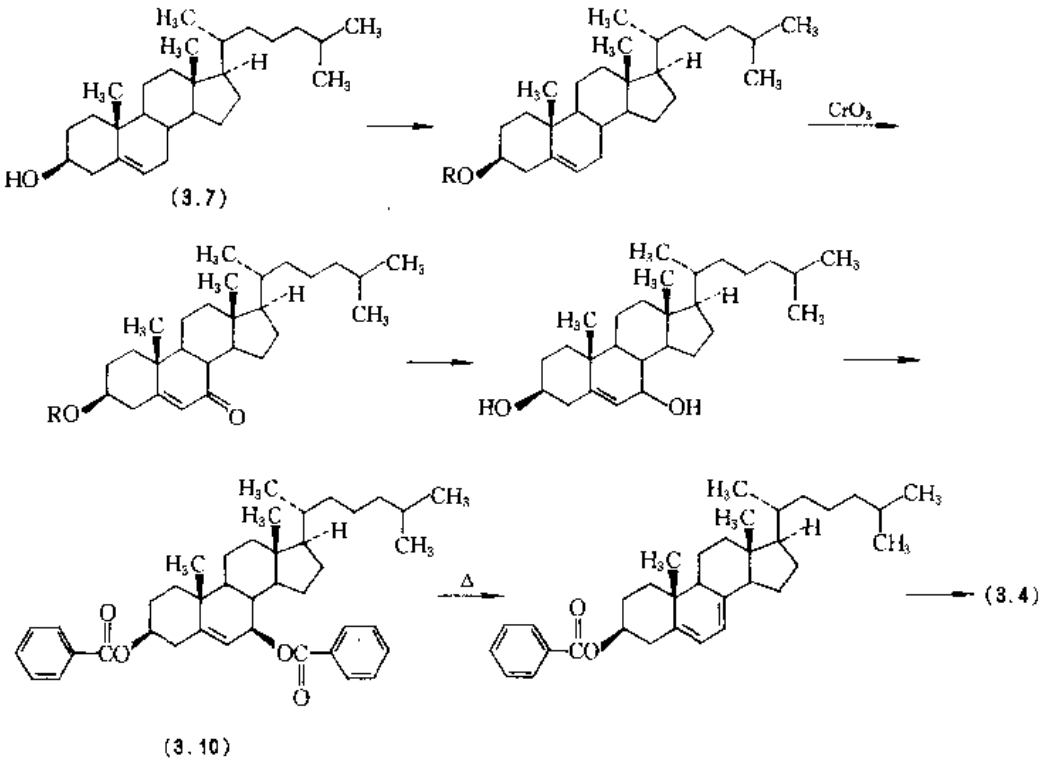


图3.2 A. Windaus法制造7-去氢胆甾醇

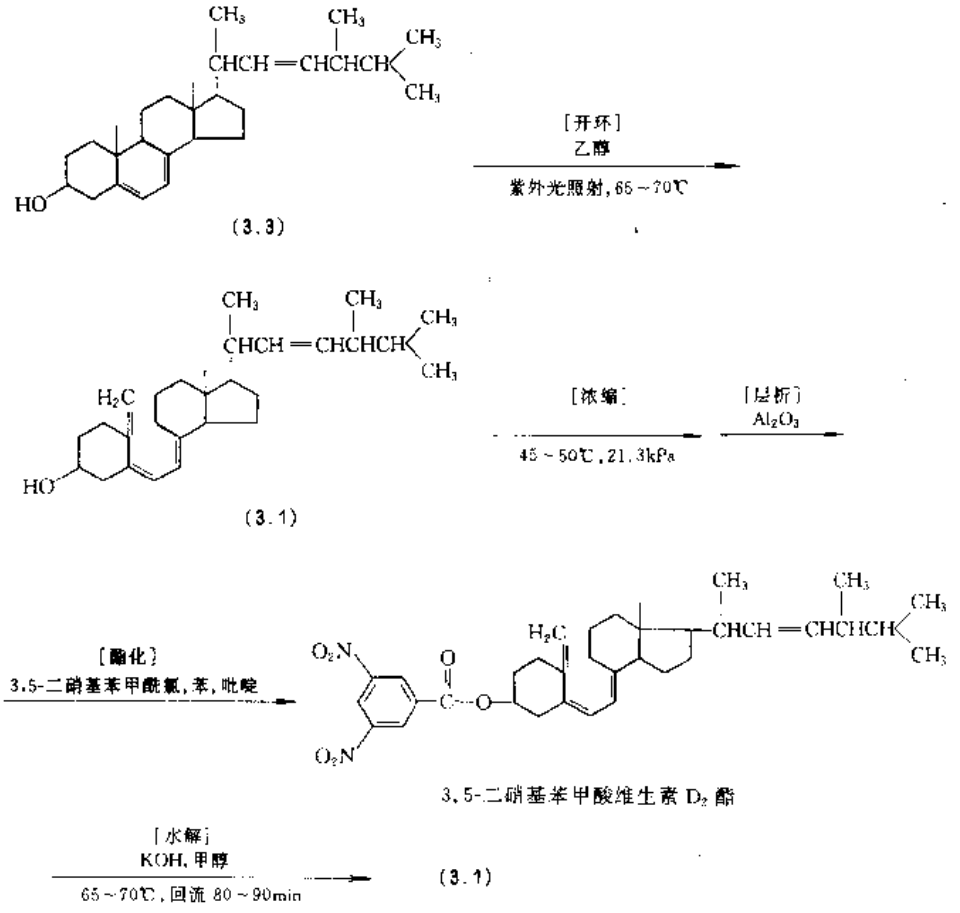


图 3.3　维生素 D_2 的生产工艺过程

1938 年曾经估算，转化麦角甾醇成为 D_2，每 1 个美国药典单位的 D_2 需要 7.5×10^{13} 量子的光线。后来测定的数值是 9.3×10^{13} 量子。在光源方面，可用碳弧、金属捆缚的碳棒、镁弧和汞（汽）灯（水银灯），用得最广的是高压汞灯。

维生素 D 生产过程中的紫外线照射装置是在一种特殊的石英反应器内，装有能放射出紫外线的汞灯（见图 3.4），在特定的浓度、温度、时间、波长下进行照射，使其得到理想的收率。

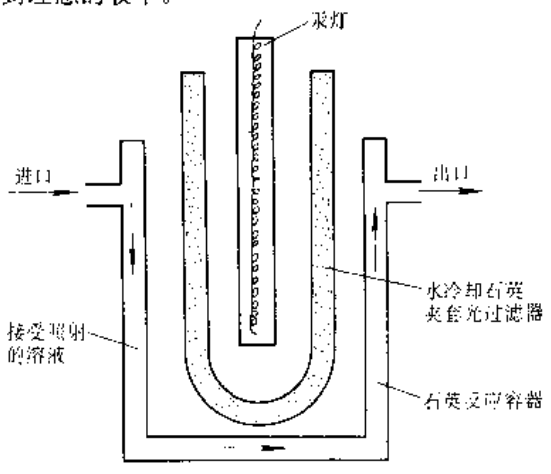


图 3.4　生产维生素 D 的紫外线照射反应器示意图

这一装置的一个重要特点是水冷却夹套，用以控制汞灯的高温（约 800℃）。冷却用的水溶液含有可筛选光线频率的盐类，低于 275nm 的光线可被芳香化合物或 5%（重量）乙酸铅或其他无机盐溶液过滤除去。玻璃过滤器也可用来作为屏障除去这一光化学反应范围以外的光线。光敏剂如曙红、赤藓红、二溴 二硝基荧光素等已被用来限制光线频率和改善异构物的分布。

3.4.　分析方法和生物测定

3.4.1.　维生素 D 原

7-去氢胆甾醇在波长 282nm 处的分子消光系数是 11300，它可以被利用来测定维生素原中 7-去氢异构体的含量。高效液相色谱法也能够用来分析维生素 D 原。

维生素 D 原的一些特性颜色反应列于表 3.5。

3.4.2.　维生素 D

纯维生素 D_3 在 1949 年被确定为维生素 D 活性的标准。《美国药典》也采用胆骨化醇作为标准。一个维生素 D 活性国际单位，相当于纯维生素 D_3 0.025μg，1g $VD_3=40\times10^6$ 国际单位或者美国药典单位。一个国际雏鸡单位（internationalchickunit，ICU）与国际单位

表 3.5 维生素 D 原的化学检测方法[3.11]

反应名称	组分	结果	说明
改进的 Salkowski 反应	氯仿+浓硫酸	深红色酸层	与缺少共轭双烯甾醇类有区别(在氯仿层中呈红色);酸化后产生绿色荧光
Lieberman-Burchard 反应(胆甾醇定量法的基础反应)	氯仿;乙酸-硫酸;滴加	呈红色随后变成蓝-紫色到绿色	能被作为定量方法;胆甾醇呈现相似的反应,但是红色较持久
Tortelli-Jaffé 反应	乙酸+2%(含量)溴在氯仿中	绿色	含有两个带侧链双键的甾醇类;维生素 D 及经异构化或反应后得到类似键的化合物
Rosemheim 反应	氯仿+三氯乙酸水溶液	呈红色随后变成亮蓝色	
Rosenheim 反应	氯仿+四乙酸铅的乙酸溶液,然后加三氯乙酸	绿色荧光	维生素 D 原的酯类不起反应。可用它来区别维生素原与维生素原酯。灵敏度 0.1μg 并可以定量
水合氯醛反应	结晶的维生素 D 原与水合氯醛的混合物缓慢加热,在 50℃时熔化	展现色泽,由红色到绿色到深蓝色	其他甾醇类如胆甾醇,不能起反应产生颜色
三氯化锑反应	氯仿+三氯化锑	红色	
Chugaev 反应	冰醋酸加乙酰氯和氯化锌,加热至沸腾	似曙红的绿黄荧光	灵敏度为 1∶80000

完全相同。

(1) 高效液相色谱法 (HPLC) 载于《中华人民共和国药典》1995 年二部附录 WK (附录 49 页) 的高效液相色谱法用于测定维生素 D (包括 D_2 和 D_3) 及其制剂、维生素 AD 制剂或鱼肝油中所含维生素 D 及前维生素 D,经折算成维生素 D 的总量。测定应在半暗室及避免氧化的条件下进行。

高效液相色谱法可以用来把顺式 D_3 和前维生素 D_3 从 VD_3 其他异构体中分离开来。因而可与标准 D_3 样品进行对比分析。这一方法相当灵敏而且可以提供样品中异构体分布以及顺式 VD_3 和前维生素 D_3 含量的数据。它可以在各种维生素 D 剂型中应用,包括多种维生素稀释制剂 (含量最少到 1IU/g)。

维生素 D 遇光、热、氧及某些化学试剂可生成多种化学性质雷同的异构体。其中仅顺式 VD (*cis*-VD) 及前维生素 D (pre-VD) 具有疗效,其他多数并无效价,因而给定量分析带来很大困难。前 VD 的效价为顺式 VD 的 35%[3.12]。

(2) 物理方法 维生素 D_2 和 D_3 可以用紫外吸收光谱法来测定其含量,它的最大吸收峰在 264nm,吸收系数 $E^{1\%}_{1cm}=450\sim490$。维生素 D 的各种异构体都显示出各自不同的紫外吸收曲线。异构体的混合物是难以区别的,但用高效液相色谱法可以分离,它是依据紫外吸收扫描峰停留技术来鉴别的。利用洗提时间和紫外吸收曲线相结合,就能够用来鉴别维生素 D 样品中存在的异构体。

红外光谱和核磁共振谱可用来帮助区别维生素 D_2 和 D_3。X 射线结晶等技术可用来测定维生素 D 的结构。

此外,还可用荧光光谱法测定血清中维生素 D_3 含量[3.13]。

(3) 生物学方法 维生素 D 的生物学含量测定方法的适用范围和灵敏度对照情况见表 3.6。

表 3.6 维生素 D 生物学含量测定方法的适用范围和灵敏度对照表

方法名称	测定需用时间	测定量的最小水平		适用的测定范围
		ng	nmol	
鼠列试验 (rat line test)	7d	12	0.03	25～300ng
美国农业化学联合会(AOAC)小鸡法	21d	50	0.13	50～1250ng
肠内 Ca^{2+} 吸收法				
在体内				
$^{45}Ca^{2+}$	1d	125	0.33	0.125～25g
$^{47}Ca^{2+}$	1d	125	0.33	0.125～25g

续表

方法名称	测定需用时间	测定量的最小水平		适用的测定范围
		ng	nmol	
在体外肠外翻	1d	250	0.65	250～1000ng
$^{45}Ca^{2+}$的十二指肠吸收	1d	250	0.65	250～1000ng
骨 Ca^{2+} 代谢法（在体内）	24h	125	0.32	0.125～25g
活体生长速率法	21～28d	50	0.13	50～1250ng
钙结合蛋白免疫测定法(ELISA)	1d	1	0.0025	1～20ng

3.4.3. 维生素D制剂

高效液相色谱法可用于测定维生素 AD_3 微粒中的维生素 D_3 含量[3.14]，但整个分析过程中应避光，以免 VD_3 受光转化。

维生素D制剂的HPLC测定法可见参考文献[3.15]。

维丁胶性钙注射液中维生素 D_2 的HPLC测定见参考文献[3.16]。用HPLC测定维丁胶性钙注射液中 VD_2 和前体 VD_2 时，样品只需简单处理。在1.8～6.2μg/mL浓度范围内，平均回收率为（98.5±1.41)%。

HPLC可测定维生素强化的牛奶中的 VD_2、VD_3[3.17]。样品经皂化后，用有机溶剂提取，洗涤过的提取液浓缩定容后，可用于HPLC分析。该方法步骤简单，样品用量少，重现性好。VD_2 回收率为（90.2±6.3)%；VD_3 回收率为（94.5±7.9)%。

HPLC也可同时测定强化食品中的维生素A、D、E[3.18]。

3.5. 药典质量标准

维生素 D_2 的质量标准见表3.7。

维生素 D_3 的质量标准见表3.8。

表3.7 维生素 D_2 的质量标准[3.35]

序号	项　目	《中国药典》1990版二部(645页)①	《英国药典》1993年版 vol. I(p. 248)	《美国药典》第XXIII版(1995, p. 599)	《日本药局方》第十二版(262页)
1	性状	无色针状结晶或白色结晶性粉末	白色或几乎白色结晶，或白色微黄色结晶性粉末	白色结晶	白色结晶
2	溶解度	极易溶于氯仿，易溶于乙醇、丙酮或乙醚，不溶于水	几乎不溶于水，易溶于乙醇(96%)、氯仿或乙醚	不溶于水，溶解于乙醇、氯仿或乙醚	易溶于乙醇、乙醚或氯仿，略溶于异辛烷，几乎不溶于水
3	比旋度 $[\alpha]_D^{20}$,(°)	+102.5～+107.5(40mg/mL无水乙醇液，容器开启后30分钟内取样，溶液配制后30分钟内测定)	+103～+107(迅速不加热地溶解0.2g于无醛乙醇使成25mL，配制后30分钟内测定)	+103～106(150mg/10mL乙醇液，容器开启后30分钟内取样，溶液配制后30分钟内测定)	+102～+107(0.3g/20mL乙醇液，容器开启后30分钟内取样，溶液配制后30分钟内测定)
4	吸收系数；吸收度(BP)	460～490(10μg/mL无水乙醇液，265nm)	迅速配制10μg/mL无醛乙醇液，265nm吸收度为0.45～0.50，VD_2 对照品同时同法测的吸收度差异不得过3%(均配制后30分钟内测定)		445～485(10μg/mL乙醇液，265nm)
5	麦角甾醇	10mg，加90%乙醇2mL后，加洋地黄皂甙溶液2mL放18小时，不得发生浑浊或沉淀	薄层色谱法：(1)5.0%供试品液，(2)5.0%VD_2 对照品液，(3)0.010%麦角甾醇对照品液，各10μL展开后，(1)液紫色对应斑点应≤(3)液斑点(≤0.2%)，(1)液不得显(2)、(3)液以外的其他斑点		10mg，溶于2.0mL 90%乙醇后，加洋地黄皂甙溶液2mL放18小时，不得发生沉淀
6	还原性物质		10mL 1.0%的无醛乙醇液依法检查，525nm吸收度不得大于0.2μg氢醌/mL无醛乙醇液的对照	10mL 1.0%的无水乙醇液依法检查，525nm吸收度不得大于0.2μg氢醌/mL无水乙醇液的对照	

续表

序号	项　目	《中国药典》1990版二部(645页)①	《英国药典》1993年版 vol. I(p. 248)	《美国药典》第XXIII版(1995,p. 599)	《日本药局方》第十二版(262页)
7	熔点,℃		112～117(不进行干燥和粉碎)	115～119	115～118(减压干燥3小时立即熔封,离初熔约10℃放入,3℃/min升温)
8	有机挥发性杂质			应符合规定,附录(467)V法	
9	含量,%	97.0～103.0(高效液相色谱法)	97.0～103.0(高效液相色谱法)	97.0～103.0(高效液相色谱法)	97.0～103.0(液相色谱法)

① 1995年版内容无变动。

表3.8 维生素D_3的质量标准

序号	项　目	《中国药典》1995年版二部(829页)	《英国药典》1993年版 vol. I(p. 151)	《美国药典》第XXIII版(p. 365)	《日本药局方》第十二版(435页)
1	含量,%	97.0～103.0	97.0～103.0	97.0～103.0	97.0～103.0
2	比旋度$[\alpha]_D^{20}$,(°)	+105～+112	+105～+112	+105～+112	+103～+112
3	吸收系数$E_{1cm}^{1\%}$(265nm)	465～495	依法检查		450～490
4	熔点,℃		82～87		84～88
5	7-去氢胆甾醇		依法检查符合规定		符合规定
6	性状	无色针状结晶或白色结晶性粉末	白色或几乎白色结晶,对光、空气、热敏感		白色结晶
7	溶解度	极易溶于乙醇、丙酮、氯仿或乙醚,不溶于水	实际不溶于水,任意溶于氯仿、96%乙醇、乙醚		易溶于乙醇、乙醚、氯仿,几乎不溶于水

3.6. 生化功能和药理作用

无论是来自动物皮肤从7-去氢胆甾醇紫外线照射合成的还是经胃肠道吸收的维生素D(维生素D_2、D_3)均可进入血流。其中60%～80%的维生素D被肝脏所摄取,并在那里进行25-C羟基化反应。羟基化反应需要在NADPH、Mg^{2+}和O_2参加下,在内质网中进行。在鸡类的体内也同样能发生25-羟基化反应。但是,在哺乳动物体内除肝脏外,未见到别的部位有25-羟基化反应发生。

25-羟基胆骨化醇是VD_3主要的代谢形式,它的正常浓度水平是15～35mg/mL。它在特殊的α-球蛋白上被运输到肾脏,在这里受低血钙水平的影响,在1-C或24-C发生进一步的羟基化。低血磷水平也刺激1,25-二羟基胆骨化醇的产生,后者反过来又刺激肠道钙的吸收。要使骨和肠产生生物反应,必须在C-1位上羟基化以生成1,25-二羟基胆骨化醇。这一反应全部在肾脏的线粒体中进行,并为一种双功能单氧化酶与一种细胞色素P-450所催化。1,25-$(OH)_2VD_3$最主要的作用是促进肠中钙和磷的吸收,增加血钙和血磷,故有促进成骨的作用。

磷的运输可能须要侧链上进一步氧化。肾线粒体也生产24,25-二羟基胆骨化醇,但其他部位也能生产此物。1α,24,25-三羟基胆骨化醇刺激肠钙移动的程度达到1,25-二羟基化合物活性的60%,而其刺激骨再吸收的活性仅为1,25-二羟基化合物的10%。

维生素D_3的代谢似乎受控于血钙浓度、血磷浓度和甲状旁腺激素的分泌。正常的血钙水平是9.6mg/mL,当血钙水平降到9.5mg/mL以下,便生成1,25-二羟基VD_3,而在9.6mg/mL或高于此水平时,则生成24,25-

二羟基胆骨化醇，并使1α-羟基化酶的活性中断。

体内钙平衡的机制包含一种低血钙的刺激，诱导甲状旁腺激素的分泌，引起肾脏磷酸盐多尿，进而刺激1α-羟基化酶的活性，使25-羟基VD_3羟基化成为1α,25-二羟基胆骨化醇。甲状旁腺激素与1α、25-二羟基胆骨化醇协同作用刺激骨中钙的移动。

肝细胞严重损害时，维生素D_3转变成25-羟基VD_3的能力降低；肾实质大量破坏（如尿毒症）时可使1,25-$(OH)_2VD_3$的产生显著减少。这种应用维生素D不能纠正的佝偻病，临床上称为抗维生素D佝偻病。另一方面，肾脏在1,25-$(OH)_2VD_3$合成中的地位以及1,25-$(OH)_2VD_3$对成骨的促进作用，也为祖国医学中“肾主骨”的理论提供了科学根据[3.19]。

维生素D_2(麦角骨化醇)与维生素D_3的代谢基本相似，也可以在肝中进行25-羟基化成25-(OH)VD_2。体外也证明肾线粒体可将25-(OH)VD_2转变成1,25-$(OH)_2VD_2$及24,25-$(OH)_2VD_2$，但1,25-$(OH)_2VD_2$对小鸡的活性仅为1,25-$(OH)_2VD_3$的1/10到1/5。

3.7. 安全性

长期服用剂量超过1000～3000IU/kg体重时，VD是有毒的。维生素D能调动肾中结合的钙，在这种毒性水平下，可引起血钙水平很大升高以及钙和磷从尿中排泄量大为增加，而流失的钙为软组织如肾脏和管介质所吸收，典型的临床症状有食欲减退、胃肠道障碍、头痛、关节痛、肌无力等，这些症状一般于停止服用VD之后可以逆转。因维生素D过多症而致死亡，一般是因肾脏衰竭造成的。

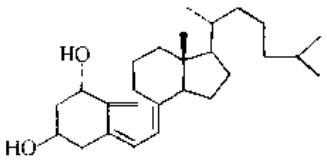
VD代谢产物的毒性高于VD，因为调节VD浓度的反馈机制被绕过了。对小鸡，25-羟基VD_3的毒性就比VD_2大100倍。

现在应用的VD制剂有活性型和非活性型两类。活性型制剂服用后不再须要经体内活化就能发挥作用，因此过量摄入往往产生急性中毒，但由于半衰期短，停留一周后高钙血症便得到缓解。非活性型(D_2、D_3)贮存在脂肪组织中，缓慢释放入血，半衰期长达30天左右。因此高钙血症可长期存在，进而引起心血管、肺、肾、皮肤、骨骼、脑等器官的钙盐沉积，出现钙化症状。也有由于尿钙持续增高进而使肾功能受损害乃至发生肾功能衰竭的病例。

3.8. 衍生物

3.8.1. 阿法骨化醇[3.21]

阿法骨化醇(alfacalcidol)[41294-56-8](**3.11**)，$C_{27}H_{44}O_2$，分子量400.6。(5*Z*,7*E*)-9,10开环胆甾-5,7,10(19)-三烯-1α,3β-二醇[(5*Z*,7*E*)-9,10-secocholesta-5,7,10(19)-triene-1α,3β-diol]。又名：1α-羟基维生素D_3，1α-羟基胆骨化醇(1α-hydroxy cholecalciferol)。

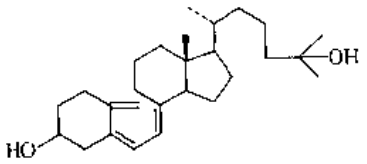


(3.11)

本品为结晶状物，熔点132～133℃，是维生素D_3的一种较重要的活性代谢物，并有调节骨中无机盐的作用，其稳定性与VD_3相同，其疗效是1α,25(OH)VD_3的一半。本品有促进肠道吸收钙，升高血清钙水平的作用，并有促进骨形成作用。肾功能不全服VD_3无效的，使用本品有效，因此主要用于肾功能不全，肾衰竭等多种肾脏疾病引起的肾原性佝偻病和肾性骨质病变，甲状旁腺机能减退、骨质疏松症等。国外有丹麦、日本、以色列等国生产。

3.8.2. 骨化二醇[3.22]

骨化二醇(calcifediol)[19356-17-3](**3.12**)，$C_{27}H_{44}O_2$，分子量400.6；一水合物[63283-36-3]，$C_{27}H_{44}O_2 \cdot H_2O$，分子量418.7。(5*Z*,7*E*)-9,10-开环胆甾-5,7,10(19)-三烯-3β,25-二醇[(5*Z*,7*E*)-9,10-secocholesta-5,7,10(19)-triene-3β,25-diol]。又名：25-羟基维生素D_3，25-羟基胆骨化醇(25-hydroxy cholecalciferol)，远羟维生素D_3。



(3.12)

本品为白色粉末，熔点约105℃，不溶于水，溶于有机溶剂。

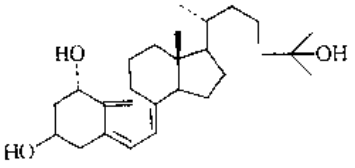
本品也是一种具有活性的VD_3代谢产物，在胃肠道中吸收迅速，血中半衰期长达二周左右。本品在肾脏中被羟化成1α,25-$(OH)_2VD_3$，进入肠道增加钙和磷的吸收从而促进骨质化，可用于预防及治疗佝偻病、骨软化症、骨质疏松症及甲状旁腺功能降低等疾病。

3.8.3. 骨化三醇[3.22]

骨化三醇(calcitriol)[32222-06-3](**3.13**)，$C_{27}H_{44}O_3$，分子量416.6。(5*Z*,7*E*)-9,10-开环胆甾-5,7,10(19)-三烯-1α,3β,25-三醇[(5*Z*,7*E*)-9,10-secocholesta-5,7,10(19)-triene-1α,3β,25-triol]。又名：1α,25-二羟基胆骨化醇(1α,25-dihydroxy cholecalciferol)，1α,25-二羟基维生素D_3，三羟维生素D_3，钙三醇。罗氏公司商品名：罗钙全(Rocaltrol)。

表 3.9　维生素 D 的其他衍生物

序　号	名　　称	CAS 登录号	分子式，分子量	参考文献
1	6-氟维生素 D_3 （油状物）	[91625 75-1]	$C_{27}H_{43}FO$，402.635	[3.25]
2	1α,25 二羟基-24-氟代维生素 D_3		$C_{27}H_{43}FO_3$，434.59	[3.26]
3	22(*R*),24,25-三羟基维生素 D_3		$C_{27}H_{44}O_4$，432.65	[3.27,3.28]
4	维生素 D_3 硫酸酯钠盐（美国 Sigma 公司试剂）	[78392-27-5]	$C_{27}H_{43}O_4SNa$，486.7	[3.29]
5	胆维丁（VD_3 与胆甾醇复合物结晶）·（cholecalciferolum-cholesterolum）		$C_{54}H_{90}O_2$，771.23	[3.30]



(3.13)

本品为白色结晶性粉末。熔点 111～115℃。相对地不溶于水，微溶于甲醇、乙醇等有机溶剂。E_{max}（无水乙醇）：264nm（ε 19000）；$[\alpha]_D^{25}$ +48°（甲醇）[3.23]。本品对空气和光线敏感。

本品是迄今所知的 VD_3 生物活性最强的代谢产物。本品比 1α-（OH）VD_3 起效快，毒性反应消失的时间较短（2.1 天）。本品用于儿童抗 VD 性佝偻病，新生儿低血钙症引起的惊厥和手足搐搦、骨营养不良；用于改善慢性肾功能不全、甲状旁腺功能低下等疾病引起的维生素 D 代谢异常而出现的低血钙、麻木、手足搐搦、知觉异常、肌力下降、骨病变；用于因骨中钙含量减少而引起的腰痛、骨痛及骨折等老人骨质疏松症。1978 年先后在美国、瑞士、英国、德国、日本等国上市。

3.8.4. 其　他

维生素 D 的其他衍生物见表 3.9。

3.9. 应　用

3.9.1. 维生素 D 的商品剂型

在市场上销售的维生素 D 大多数是合成品。维生素 D_2 可制成浓缩物或微结晶型应用于许多药物制剂中，但许多情况下，人们宁愿应用维生素 D_3。

《英国药典》1993 年版收载的 VD_3 品种（剂型）有：

(1) 胆骨化醇（VD_3）(cholecalciferol)。

(2) 胆骨化醇浓缩油　本品为胆骨化醇溶在适当的植物油中的溶液，含量不得少于标示量 90.0%，也不得大于 110.0%。含胆骨化醇的抗佝偻活性（VD）不得少于 500000IU/g，可以含适当的稳定剂，例如抗氧剂。

(3) 胆骨化醇浓缩粉　本品为胆骨化醇的油溶液细滴用明胶和碳水化合物等包裹而成的粉状物，含量同样在标示量的 90.0%～110.0%。含胆骨化醇的抗佝偻活性（VD）不得少于 100000IU/g。也可以含有适当的稳定剂，例如抗氧剂。

(4) 胆骨化醇浓缩液（水分散型）　本品是含有适当助剂的胆骨化醇的植物油溶液。含量不得少于标示量 90.0%，也不得大于 115.0%。含胆骨化醇的抗佝偻活性（VD）不得少于 100000IU/g。也可以含有适当的稳定剂，例如抗氧剂。

维生素 D_2 以被照射过的酵母形式曾用作为牛、猪和狗的饲料添加剂，但近年来已呈下降趋势。猪和家禽饲养业，是维生素 D_3 的大市场，猪和家禽的用量分别占畜牧业维生素 D 消耗量的 25.6%和 43.3%。畜牧业消费量的 30.3%用于肉牛和乳制品工业，其中 22%是用于小乳牛，其余的 0.7%动物消费量，大部分作为制备宠物饲料的添加剂。

结晶维生素 D 被用于制药工业中的制剂生产，也用于强化新鲜牛奶、炼乳和脱脂奶粉。用树脂维生素 D_3 作为原料的制品比用结晶维生素 D_3 便宜得多，用途也更为广泛。在某些国家几乎全部牛奶都用维生素 D 进行强化，谷类食物、人造黄油和动物饲料类也都用维生素 D 进行强化。

树脂 VD 必须先行稀释，然后制成各种剂型，如滋补剂、滴丸、胶丸、片剂以及可供注射的油针剂。

维生素 D 更广泛地应用于生产复方制剂，特别是 A·D制剂供人类药用，A·D·E 复合制剂供动物用。预先乳化的产品可增加生物利用度。水溶性的制剂也正在开发之中[3.20]。

VD 的油溶液或将此油溶液喷在谷物或面粉上被用作为动物饲料。由于这种食物有高含量的矿物质，如果 VD 中不添加稳定剂，则不宜长期存放。

3.9.2. 营养需要量

维生素 D 对于动物的生长发育和维持良好的健康状况具有非常重要的意义。

关于人类对维生素 D 的营养需要，在专业文献中已有论述[3,24]。

动物长时间曝露在阳光下，一般并不需要补充 VD。当前的畜牧业强调高生产率。因此大多数的饲料生产者，推荐和提供补充 VD 的饲料。美国国家研究委员会农业分会动物营养委员会对各种动物饲料中所推荐的 VD 水平见表 3.10[3,24]。

表 3.10　动物类对维生素 D 的需要量，IU/d

动物名称	需要量
生长期的鸡	90①
奶牛	
牛犊	660②
怀孕、授乳期	5000～6000②
狗类	
生长期的幼犬	22④
成年保养期	11④
鸭类	100①
生长期罗猴	25④
生长期鼠	167④
羊	
羊羔	300⑤
成年期	250⑤
猪	
生育母猪	550③
授乳猪	1210③
幼公猪	690③
成年公猪	550③
火鸡类	400①

① 90IU/lb 饲料，相于 200IU/kg 饲料。② IU/100kg 体重。③ IU/动物。④ IU/kg 体重。⑤ IU/45kg 体重。

3.9.3. 维生素 D 缺乏征

(1) 人类　维生素 D 缺乏能引起内部吸收功能不足和影响肾对钙与磷的重吸收。因此，引起血清中钙和磷水平的降低和碱性磷酸酯酶活性的增加。甲状旁腺激素随着 1,25-$(OH)_2VD_3$ 的缺乏而减少，骨头逐渐失去矿物质。这就最终导致儿童的佝偻病和成人的骨软化症。

与佝偻病有关的典型的骨骼症状是：弓形腿(bowlegs)、膝外翻、脊柱弯曲、骨盆和胸廓变形。由于骨失去矿物质就呈现出通常的机械压迫，骨骼增大，尤其是膝部特别明显，腕和踝关节、肋骨交界处也都发生变形。儿童骨骼发育阶段当得了佝偻病之后，就能产生与成人骨软化症不相同的骺的异常现象。佝偻病也能引起牙釉质和牙本质矿化作用不足。如果这种病发生在出生后的六个月以内，则能导致惊厥和手足搐搦。

骨软化症发生在骨骼发育完全之后，佝偻病的发生是骨矿化作用停止、胶原形成的继续，这就引起非钙化骨基质的形成。骨软化症的主要症状是肌肉乏力和骨痛。这种病的进程，能引起骨折。有些成年人由于软骨症能引起手足搐搦。

低血清钙水平（指含钙在 5～7mg/100mL 之间）以及高血清磷酸酯酶活性，可以被用来诊断佝偻病和骨软化症。同时，人体中 1,25-$(OH)_2VD$ 循环水平的减少，作为软骨症的标示已有报道。放射照相的明显变化也可被用来作为诊断的手段。

研究提示[3,31]，人体内唯一的光合成维生素(VD)在增强对结核病的抵抗力方面可能有重要作用。

(2) 动物类　动物类也有与人类近似的维生素 D 缺乏的现象。血浆中钙和磷浓度的下降，作为维生素 D 缺乏症的第一症状。这种情况使骨的生长变慢并且特别表现为骨变形 (alteration of bones)，包括骨基质钙化作用的不完善。这种病的进程，是前肢向一侧弯曲并且关节肿胀。在禽类，则表现为蛋壳变薄，产蛋下降，同时孵化率明显降低。佝偻病典型的症状进一步发展，就表现为手足抽搐和死亡。

VD 代谢物与蛋壳品质有关[3,32]，在实际生产中蛋鸡饲粮中添加 VD 代谢物可改善蛋壳质量。

3.10. 经济情况

维生素 D 世界消费量约 1000t/a，其中用于饲料添加剂占 70%～80%[3,33]。人工合成的 VD_3 多为干燥稳定的粉末状，通常含量为 50×10^4IU/g。有些国家仍在生产 VD_2，但 VD_3 更广泛用于禽畜饲料，因其生物效价为 VD_2 的 30～100 倍[3,34]。据 1994 年 6 月 6 日美国《化学市场报告》，维生素 D_3 的纽约市场价格为 24～25 美元/g。

世界上的主要生产厂家有 BASF 公司、罗氏公司、日清化学公司、Danochem A/S 和 Duphar B. V.（后两家生产饲料添加剂）。

中国的生产厂家有：上海第六制药厂、江西赣南制药厂、四川茂市糖厂和广州天心制药厂等。

在中国，生产维生素 D_3 的起始原料胆甾醇通常是从猪脑中提取。由于猪脑的胆甾醇含量较低，仅约 3%，而且来源有限，因而限制了维生素 D_3 的大规模工业化生产。这与当前养殖业（如禽类的生产）的需要很不适应。上海第六制药厂研究成功一种新工艺，即将毛纺工业的副产品二道油（粗品羊毛脂）进行加压皂化，再以甲醇萃取制得胆甾醇。其质量与从猪脑提取者相同，符合维生素 D_3 的生产要求。二道油中所含胆甾醇约 4%～6%，且来源广，数量多。所得副产品羊毛酸和羊毛醇还可进一步综合利用，具有现实的经济意义。

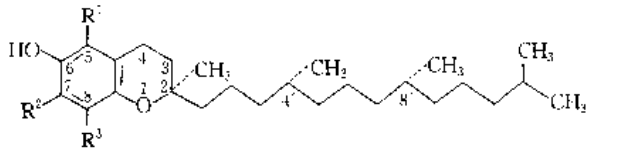
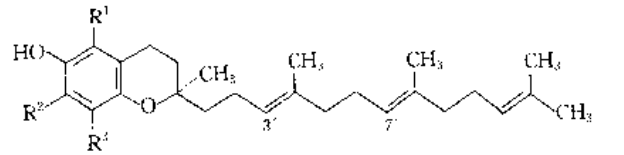
4. 维生素 E

4.1. 概 况

1922年 Evans 和 Bishop 等发现从小麦胚油和莴苣中提取得到的一种与实验动物的生殖有关的脂溶性物质，是一种抗不育因子，3年后将它列入维生素类，按顺序名之为维生素 E。1936年 Evans 等从麦胚油中分离得到单一纯粹的物质，具有最强的活性，定名为 α-生育酚（α-tocopherol），并测得其分子式为 $C_{29}H_{50}O_2$。随后又从不同的植物油中分离出多种活性较低的纯粹物质，分别定名为 β-生育酚（β-tocopherol）和 γ-生育酚（γ-tocopherol）等。1938年 Fernholz 阐明了 α-生育酚的化学结构，同年 Karrer 等化学合成了 α-生育酚。维生素 E 实际上是一批生理活性类似，具有生育酚基本结构的化合物，包括有生育酚和生育三烯酚两类。

维生素 E 的基本结构是 6-色满酚在其 2 位连接一个 16 碳的侧链，根据其侧链的饱和与否，分为侧链饱和的生育酚类和侧链上具有三个双键的生育三烯酚类。由于 6-色满酚环上的甲基数量和位置的不同，生育酚和生育三烯酚各具有四个异构体。其各自的化学结构见表 4.1。

表 4.1 天然存在的维生素 E

通用名称	化学名称	R^1	R^2	R^3	结构式编号
					
α-生育酚	5,7,8-三甲基生育酚	CH_3	CH_3	CH_3	(4.1)
β-生育酚	5,8-二甲基生育酚	CH_3	H	CH_3	(4.2)
γ-生育酚	7,8-二甲基生育酚	H	CH_3	CH_3	(4.3)
δ-生育酚	8-甲基生育酚	H	H	CH_3	(4.4)
					
α-生育三烯酚	5,7,8-三甲基生育三烯酚	CH_3	CH_3	CH_3	(4.5)
β-生育三烯酚	5,8-二甲基生育三烯酚	CH_3	H	CH_3	(4.6)
γ-生育三烯酚	7,8-二甲基生育三烯酚	H	CH_3	CH_3	(4.7)
δ-生育三烯酚	8-甲基生育三烯酚	H	H	CH_3	(4.8)

虽然生育酚和生育三烯酚的化学结构非常类似，但它们的生理活性却有很大差异，以芳香环全部甲基化和侧链完全饱和的 α-生育酚具有最大的生理活性。以合成的 *dl*-α-生育酚醋酸酯 1mg 的生理活性为 1 国际单位（IU）或美国药典单位（USPU），各种天然维生素 E 的相对生理活性见表 4.2。由于 α-生育酚的高活性，而且它在动物体内是主要的存在形式，故常以 α-生育酚的名称取代维生素 E。但是，最好应把维生素 E 保留作为具有生育酚活性的一类生育酚和生育三烯酚衍生物的通用名词。

表 4.2 各种天然维生素 E 的生理活性

维生素 E 品种	生理活性
α-生育酚	1.49
β-生育酚	0.54
γ-生育酚	0.11
δ-生育酚	0.01
α-生育三烯酚	0.29
β-生育三烯酚	0.05

生育酚的色满酚环的 2 位碳原子和侧链 4′位、8′位两个碳原子都是手性的，因此有 3 个不对称原子，其光学异构体应有 8 个，并有 4 个消旋体。天然的 α-生育酚为（2*R*,4′*R*,8′*R*）-α-生育酚，可简称为（*RRR*）-α-生育酚或 *d*-α-生育酚。3,4-二氢-2,5,7,8,-四甲基-2-(4,8,12-三甲基十三烷基)-2*H*-1-苯并吡喃-6-醇［3,4-dihgdro-2,5,7,8-tetramethyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)-2*H*-1-benzopyran-6-ol］[59-02-9]（4.1）。它在有机溶剂中仅有微弱的旋光，如 $[\alpha]_{546.3}^{25}$ + 0.32°（乙醇）；$[\alpha]_{546}^{25}$ − 3.0°（苯）。维生素 E 虽有 3 个不对称原子，但只有 2 位碳原子影响旋光，4′位、8′位不影响旋光。从天然产物提取得到的光学活性植醇和 2,3,5-三甲基氢醌缩合制得的生育酚为 2-*ambo*-α-生育酚，是（*RRR*）-α-生育酚和（*SRR*）-α-生育酚各半的消旋体。从合成的消旋植醇或异植醇和 2,3,5-三甲基氢醌缩合制得的生育酚称之为全消旋-α-生育酚，简称为 *dl*-α-生育酚[2074-53-5]，是 8 个光学异构体亦即是 4 种外消旋体的混合物。在这 8 个光学异构体中，早期只有天然的（2*R*,4′*R*,8′*R*）-α-生育酚和它的差向异构体（2*S*,4′*R*,8′*R*）-α-生育酚以化学纯和光学纯的形式被合成和分离出来。直到 1981 年，Cohen 等[4-1]才首次合成了全部的 8 个光学异构体并提供了高光学纯度的样品，为测定每个光学异构体相应的生理活性创造了条件，从而解决了长时期以来未解决的光学异构与生理活性间的关系问题。由于 α-生育酚稳定性较差，而其酚羟基用脂肪酸酯化后的产物生理活性并无显著降低，因此常以 α-生育酚的醋酸酯作为药品、饲料添加剂和食品强化剂等使用。一般合成品的生理活性均低于相应的天然品。维生素 E 及其酯的相对生理活性如表 4.3 所示。

表 4.3　维生素 E 及其酯的生理活性

维生素 E 品种	生理活性
dl-α 生育酚醋酸酯	1.0
dl-α 生育酚酸式琥珀酸酯	0.89
dl-α-生育酚	1.1
d-α-生育酚醋酸酯	1.36
d-α-生育酚酸式琥珀酸酯	1.21
d-α-生育酚	1.49

在自然界，维生素 E 以未酯化的形式广泛存在于食物中，特别是植物油中含量尤为丰富。其中以大豆油、麦胚油和玉米油含量最高，米糠油、棉籽油、菜籽油、红花油和向日葵油次之，花生油、棕榈油和山茶油较低，椰子油最低。各种植物油所含生育酚的品种和组成也不同。红花油和向日葵油的 α-生育酚最多，它占全部生育酚的 90%。麦胚油含 β-生育酚占 65%。大豆油和玉米油的 γ-生育酚占主要成分。

人类于食物足够时不易发生维生素 E 缺乏症。人的维生素 E 需要量尚无定论，通常的需要量可能在 3～20mg/d，且因所摄取食物成分之不同而异，例如多摄取不饱和脂肪酸时，维生素 E 的需要量也相应增加。虽然用缺乏维生素 E 的食料喂养试验动物可导致维生素 E 缺乏症，但在人类维生素 E 缺乏症并不多见。

由于维生素 E 易于氧化而不稳定，因此食品中含量常受贮存条件、贮存时间和加工过程的影响。食品在烹调和烘烤过程也会造成维生素 E 的损失。精制色拉油维生素 E 的损失，与加工条件有关。谷类加工过程中维生素 E 的损失和胚层的保留量有关。精白面粉中的维生素 E 含量很低。蔬菜的合理烹调不会导致维生素 E 的流失，但蔬菜中含量最高的部分却常因不可食而弃去。新鲜与冷藏过的蔬菜维生素 E 的含量基本相同，但制成罐头食品时损失很大。肉类在脱水、光照和装罐时维生素 E 的损失可达 50%。

由于维生素 E 的生产技术不断完善，售价逐年下降，特别是合成品价格下跌更快。1953 年合成品价格下降至与天然品价格相等，随后合成品价格继续下降，与天然品的差距增大。自 80 年代以来，天然品和合成品的价格保持相对稳定。由于天然品来源较少，用不对称合成 *d*-α-生育酚也困难，以及人们普遍趋向服用天然品，因此天然品的价格高于合成品一倍以上。90 年代以来，由于国际市场化工原料价格上涨和需求迅速增加，维生素 E 的价格相应上涨。现将美国维生素 E 历年来的价格[4.2]变化列于表 4.4。

表 4.4　药用级 α-生育酚醋酸酯价格，美元/kg

维生素 E 品　种	1948	1951	1953	1954	1960	1970	1980	1985	1993	1995
d-α-生育酚醋酸酯	250	250	225	185	122	68	60	70.9	67.3	72.6
dl-α-生育酚醋酸酯	750	350	225	136	90	50	36	26.5	33	34.5

4.2　理化性质

d-α-生育酚为粘稠液体；几乎无臭；其熔点为 2.5～3.5℃；脂溶性；它和它的醋酸酯非常易溶于乙醇、氯仿、丙酮和植物油，但不溶水。容易氧化，遇光色渐变深，须低温避光密闭贮存。其醋酸酯相对比较稳定，因此常以此形式广泛使用，且亦称之为维生素 E。

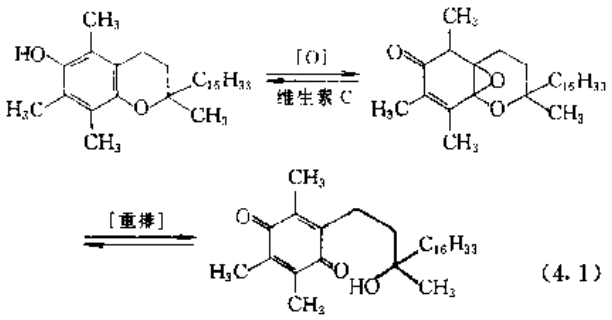
d-α-生育酚的比旋度很小，并随所用溶剂而不同。在 2,2,4-三甲基戊烷中的比旋度仅为+0.16°，但用碱性铁氰化钾溶液氧化后测定，其比旋度可增至 $[\alpha]_D^{25}=+31.5°$。由于全消旋品 *dl*-α-生育酚氧化后的产物没有比旋度，因此利用这一方法可以区分 *d*-α-生育酚和 *dl*-α-生育酚。

α-生育酚在乙醇溶液中的紫外吸收值分别在 λ_{max} 292nm ($E_{1cm}^{1\%}=75.8$) 和 λ_{min}256nm。其酚羟基经乙酰化后的最大吸收值位移至 284nm ($E_{1cm}^{1\%}=43.6$)，最小吸收值移至 255nm。在红外区生育酚苯并二氢吡喃结构的特征带在约 8.6μm 处。α-生育酚的磁化率测定为 $\kappa=-9.714\times10^{-6}$ ($\kappa_s=-0.773\times10^{-6}$)。借核磁共振测定甲基或芳香环上氢的特征谱带的存在与否，可以区别单、二、和三甲基取代的生育酚。质谱数据表明，α-生育酚失去侧链类异戊二烯后杂环发生开裂。市售维生素 E 的物理常数见表 4.5。

表 4.5　维生素 E 的物理性质

维生素 E 品种	CAS 登录号	分子式	分子量	熔点,℃	相对密度 d_{25}^{25}	n_D^{20}	$E_{1cm}^{1\%}$（乙醇）
d-α-生育酚醋酸酯	[58-95-7]	$C_{31}H_{52}O_3$	472.73	25	0.950～0.964	1.4940～1.4985	40～44，284nm
d-α-生育酚酸式琥珀酸酯	[4345-03-3]	$C_{33}H_{54}O_5$	530.76	73～78			35～40，284nm
dl-α-生育酚	[2074-53-5]	$C_{29}H_{50}O_2$	430.96	液体	0.947～0.958	1.5030～1.5070	71～76，292nm
dl-α 生育酚醋酸酯	[7695-91-2]	$C_{31}H_{52}O_3$	472.73	液体	0.950～0.964	1.4940～1.4985	40～44，284nm

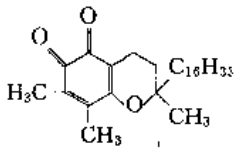
生育酚在没有空气条件下，对热和碱都很稳定。温度在100℃以下与酸无作用，但可慢慢地为大气中氧气所氧化，光可催化这一氧化反应，不饱和脂肪酸、金属盐和碱等也能加速其氧化反应。其中一个典型的氧化过程可能如式（4.1）所示。第一步环氧化反应在还原剂作用下是可逆的，可以认为生育酚的作用相当于某些天然的氧化还原体系的组成部分，故可用作抗氧剂。生育酚氧化时生成的氧化产物很复杂，根据不同的试剂和反应条件，生成不同的产物，有的产物不稳定，难以分离。生育醌（4.9）为分别使用多种氧化剂时均能生成的较为稳定的产物，所用氧化剂有三氯化铁、硝酸银、四醋酸铅、二氧化氮、硫酸铈等。用三氯化铁乙醇溶液氧化时生成环氧化物和亚铁离子，当有2,2′-联吡啶存在下，亚铁离子与其配合生成深红色配离子[4.3,4.4]。



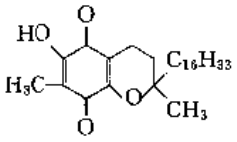
（4.1）

生育醌（4.9）

生育酚和硝酸共热会生成生育红（4.10）、生育紫（4.11）和其他醌类化合物[4.5,4.6]。

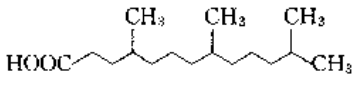


（4.10）

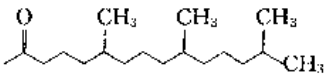


（4.11）

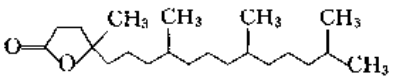
生育酚与铬酸反应生成二甲基马来酸酐、2,3-丁二酮、丙酮、C_{16}酸（4.12）、C_{18}酮（4.13）和C_{21}内酯（4.14）[4.7,4.8]；与铁氰化钾作用生成生育酚的二聚物（4.15）（4.16）和三聚物[4.9~4.11]；与四氯-邻苯醌或溴代丁二酰亚胺反应生成生育醌半缩醛（4.17）[4.12]。



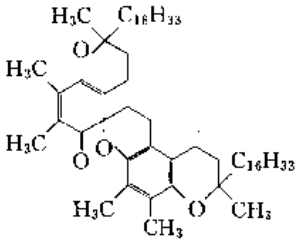
（4.12）



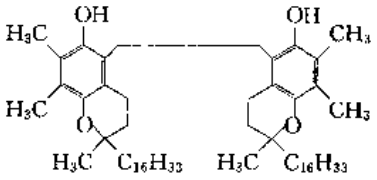
（4.13）



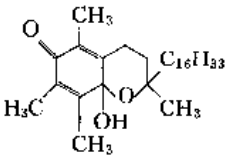
（4.14）



（4.15）

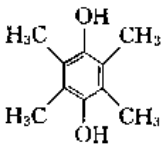


（4.16）

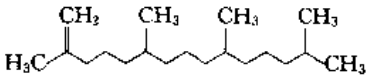


（4.17）

d-α-生育酚热解生成四甲基氢醌（4.18）和一不饱和C_{19}烃（4.19），曾用于结构的测定[4.7,4.13,4.14]。



（4.18）



（4.19）

生育酚的酚羟基可以酰化[4.15]、醚化[4.16]和磷酰化[4.17]。酰化后其生理活性无显著下降，但醚化后则失去活性。此外，生育酚的芳香环可进行亚硝化[4.18]、氯甲基化[4.19]和羟甲基化[4.20]。

4.3. 生产方法

4.3.1. 天然品

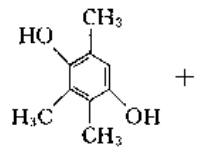
天然维生素E得自植物油，目前采用植物油精炼过

程中，特别是脱臭一步的馏出物作为起始原料进行工业化生产。技术上的关键是以分子蒸馏作为非常有效的浓缩和精制手段。以碱精炼豆油为例，含量为0.19%的α-，γ-和δ-生育酚混合物经分子蒸馏，在绝对压力0.53Pa（0.004mmHg）下，收集低于240℃的馏出液（这一条件可最有效地减少热敏物质的损失）。然后溶解于丙酮，冷却至－10℃，冷析结晶除去甾醇。借皂化除去甘油酯。未皂化物中的生育酚再经第二次分子蒸馏浓缩，收集混合生育酚含量不少于60%的馏分。也可将精炼过程的副产物在二甲苯中用甘油进行酯化，使其中的游离酸变成高沸点的酯，除去溶剂，经分子蒸馏或水蒸汽蒸馏，得混合生育酚粗品。再用非极性溶剂（己烷）溶解，加入硅胶吸附，再以极性溶剂（己醇）提取，得到混合生育酚的浓缩品。豆油中的α-生育酚仅占10%，其余为γ-和δ-生育酚，故必须将非α-生育酚转化成α-生育酚。先用多聚甲醛和氯化氢进行氯甲基化，然后用锌粉和盐酸将氯甲基还原成甲基。得到的*d*-α-生育酚加醋酸进行酰化反应，成为"天然的"*d*-α-生育酚醋酸酯。

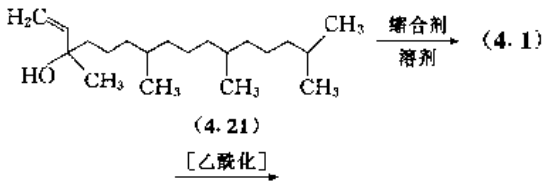
近年来采用不对称合成制备*d*-α-生育酚的报道颇多，但还处于实验室研究阶段，距离工业化尚有很大的距离。

4.3.2. 合成品

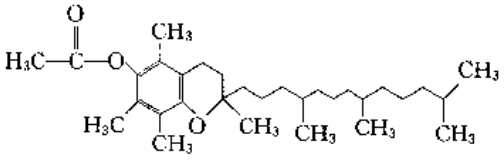
（1）合成路线　合成的*dl*-α-生育酚醋酸酯通常用2,3,5-三甲基氢醌（**4.20**）和异植醇（**4.21**）在缩合剂存在下于有机溶剂中进行缩合，然后经乙酰化制得，见式（4.2）。早期采用过天然的光学活性的植醇，现在都用化学合成的消旋异植醇或其卤化物、乙酸酯、甲基磺酸酯、对甲苯磺酸酯等。常用的缩合剂有盐酸、硫酸、对甲苯磺酸等质子酸，或三氟化硼、氯化锌、氯化锡等路易斯酸，也可二者并用。溶剂多采用石油醚等低级烷烃或甲苯等芳烃。反应温度以溶剂的回流温度较为普遍。为防止缩合反应伴生的自动氧化，采用增加反应活性[4.21]以降低缩合温度，或加入金属粉末[4.22~4.26]使缩合反应在还原条件下进行。为防止缩合反应时生成高沸点副产物，采用胺类[4.27~4.29]预处理异植醇。



（**4.20**）



（**4.21**）　（4.1）

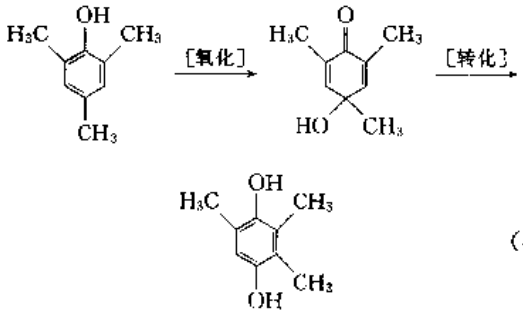


（4.2）

例如利用2,3,5-三甲基氢醌和BF_3或$AlCl_3$形成1∶1的复合物，它是一个极强的Brönsted酸，极易去质子化，使它的活性大增，同样异植醇的活性也有所增强，且离子对缔合的发生，使两分子紧密接触而易于失水，有利于反应的进行，能在－20～60℃的低温下顺利地生成纯度很高的*dl*-α-生育酚。在氯化锡或氯化锌等缩合剂存在下，加入铝粉、锌粉或铁粉等，可在60～70℃的较低温度反应，*dl*-α-生育酚的产率和质量均佳。采用伯胺或仲胺，特别是长链的伯胺预处理或在缩合反应中加入，均有利于产率和质量的提高。此外选用合适的溶剂或混合溶剂[4.30,4.31]也颇为有效。

（2）2,3,5-三甲基氢醌的制备　2,3,5-三甲基氢醌的合成路线很多，包括有1,2,4-三甲基苯、2,4,6-三甲基苯酚、2,3,5（6）-三甲基苯酚、二乙基酮-丁烯酮、氢醌甲基化等方法，其中以多甲基苯酚开始的合成路线最受注意。

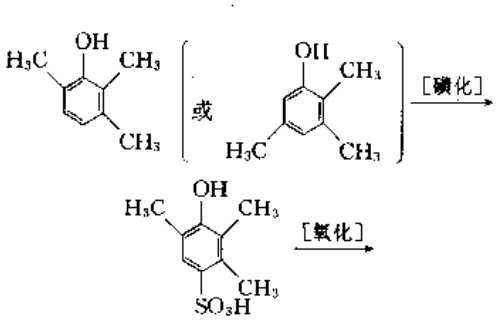
a. 2,4,6-三甲基苯酚路线　见式（4.3）。

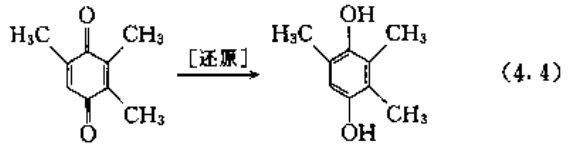


（4.3）

起始原料2,4,6-三甲基苯酚可用苯酚直接甲基化制得，或由塑料工业副产得到。该路线的二步反应都需高压，设备要求较高，工艺技术也较复杂，且氧化反应须用昂贵的催化剂，否则产率低下。中国虽已试制成功，但未投入生产。

b. 2,3,5（6）-三甲基苯酚路线　见式（4.4）。

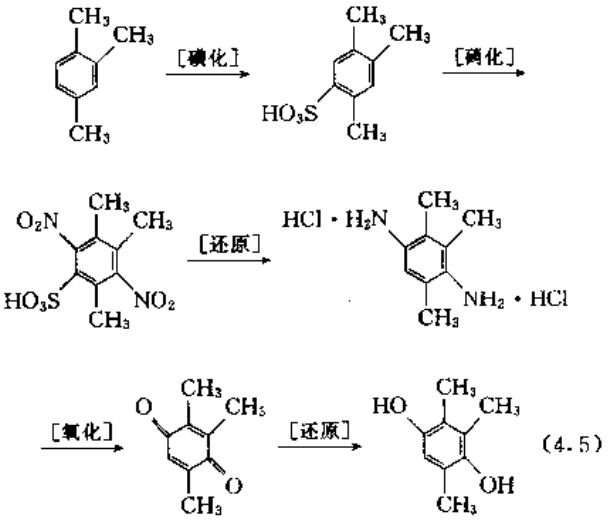




(4.4)

起始原料可从焦化工业副产的间甲酚甲基化制得，经磺化、二氧化锰氧化和保险粉还原三步反应，中间体磺化产物不必分离。三步收率均较高，总收率可达80%以上。但该路线存在锰化合物的三废问题。改进法采用催化氧化一步制得三甲基苯醌，然后还原成2,3,5-三甲基氢醌。国内外现多采用此路线生产。

c. 1,2,4-三甲基苯路线　见式(4.5)。



(4.5)

这是早期采用过的路线。经磺化、硝化、还原、氧化成三甲基苯醌，最后用保险粉还原的五步反应制得。它存在反应步骤多、收率低、成本高、三废严重、产品质量低劣等缺点。改进法将磺化和硝化合并为一步，同时以催化氢化替代二硝基物和三甲基苯醌的化学还原反应，总产率由47%提高至59%，而且产品的质量也有所提高。此外还有采用催化氧化，直接一步制得三甲基苯醌的很多报道。

(3)异植醇的制备　异植醇合成的路线众多，从起始原料大致可以划分为五大路线。也可再归纳为从山苍子油或松节油开始的半合成法，和从乙炔-丙酮、异丁烯、异戊二烯等开始的全合成法两类。

a. 乙炔和丙酮经加成、氢化和Carroll反应合成甲基庚烯酮，再经去氢芳樟醇、芳樟醇或假紫罗兰酮，用Carroll反应、Grignard反应等步骤合成异植醇。

b. 异丁烯、丙酮和甲醛高温、高压合成甲基庚烯酮，再按上述步骤合成异植醇。

c. 异戊二烯经甲基庚烯酮合成异植醇，或异戊二烯三分子低聚为15C中间体，再经五步反应合成异植醇。

d. 从山苍子油有效成分柠檬醛出发，经假紫罗兰酮，进而合成异植醇。

e. 松节油内含α-蒎烯和β-蒎烯。α-蒎烯经氢化、氧化、热裂开环成芳樟醇，进而合成异植醇。β-蒎烯经热裂、氧化、缩合成香叶基丙酮，进而合成异植醇。

上述路线虽反应步骤多，但原料易得，反应重复、简单易行，且易连续化。碳链的增长采用$C_2+C_3+C_2+C_3$……交替延伸。C_2用的是炔化和选择性氢化或氯化乙烯镁的Grignard反应法。C_3用的是乙酰乙酸乙酯(EAA)酯化和热解的Carroll反应，或用双乙烯酮代替EAA的Kimell法以及用异丙烯甲醚为三碳试剂的Sancy法。

异植醇的五条合成路线综合列于图4.1。

4.4. 分析测试方法和质量标准

纯的或高浓度的游离α-生育酚制品的分析方法颇为简单。它和Emmerie-Engel试剂(2,2′-联吡啶和氯化铁组成)反应生成红色物，这是由于生育酚能将铁离子定量地还原成亚铁离子，后者再和2,2′-联吡啶结合的结果，其色泽与生育酚的含量成正比，用比色计测定520nm处的值，可作定量测定。改进法用4,7-二苯-1,10-菲咯啉代替2,2′-联吡啶，具有更高的灵敏度。纯的α-生育酚在硫酸的0.5mol/L乙醇溶液中，以二苯胺作指示剂，可用0.01mol/L硫酸铈液滴定至呈蓝色的终点。有时也可用光谱法测定与生育酚含量相关的吸收度。

测定饲料、食品和粗植物油中的α-生育酚颇为困难，不但其中的α-生育酚含量低，而且还含有其他的生育酚，因此不能用Emmerie-Engel显色反应。因为该反应不是α-生育酚所特有，其他生育酚、生育三烯酚以及还原性物质均能不同程度与之显色，测定时必须将有干扰的其他生育酚和生育三烯酚除去，根据不同的需要，选择适当的分析方法。生育酚和生育三烯酚可借柱色谱法分离。小量测定可采用纸色谱或薄层色谱。气液色谱目前已作为法定的测定方法，它对分离所有的组分极有价值，可用于全消旋-α-生育酚的四对非对映异构体的分离。近年来快速发展的高效液相色谱(HPLC)亦已用于生育酚的分离，经分离后的纯品可用比色法、紫外光谱法或荧光分光法测定。

维生素制剂和浓缩过的食品和饲料中的α-生育酚酯类测定时必须在分析前水解。水解过程是非常关键的，因为生育酚在碱性条件下对氧非常敏感，因此在水解过程中必须排去氧或加入抗氧剂，以避免水解时生育酚的损失。

维生素E及其酯的药用、食品用和饲料级规格各国均有规定。中国药典1995年版收载的维生素E仅有*dl*-α-生育酚醋酸酯。美国药典(XXII版)收载的有*d*-、*dl*-α-生育酚及其醋酸酯和琥珀酸酯。中国药典规定含量应在96.0%～102.0%，采用气相色谱法测定，以硅酮(OV-17)为固定相，涂布浓度为2%，柱温为265℃。理论板数按维生素E峰计算应不低于500，维生素E峰与内标物

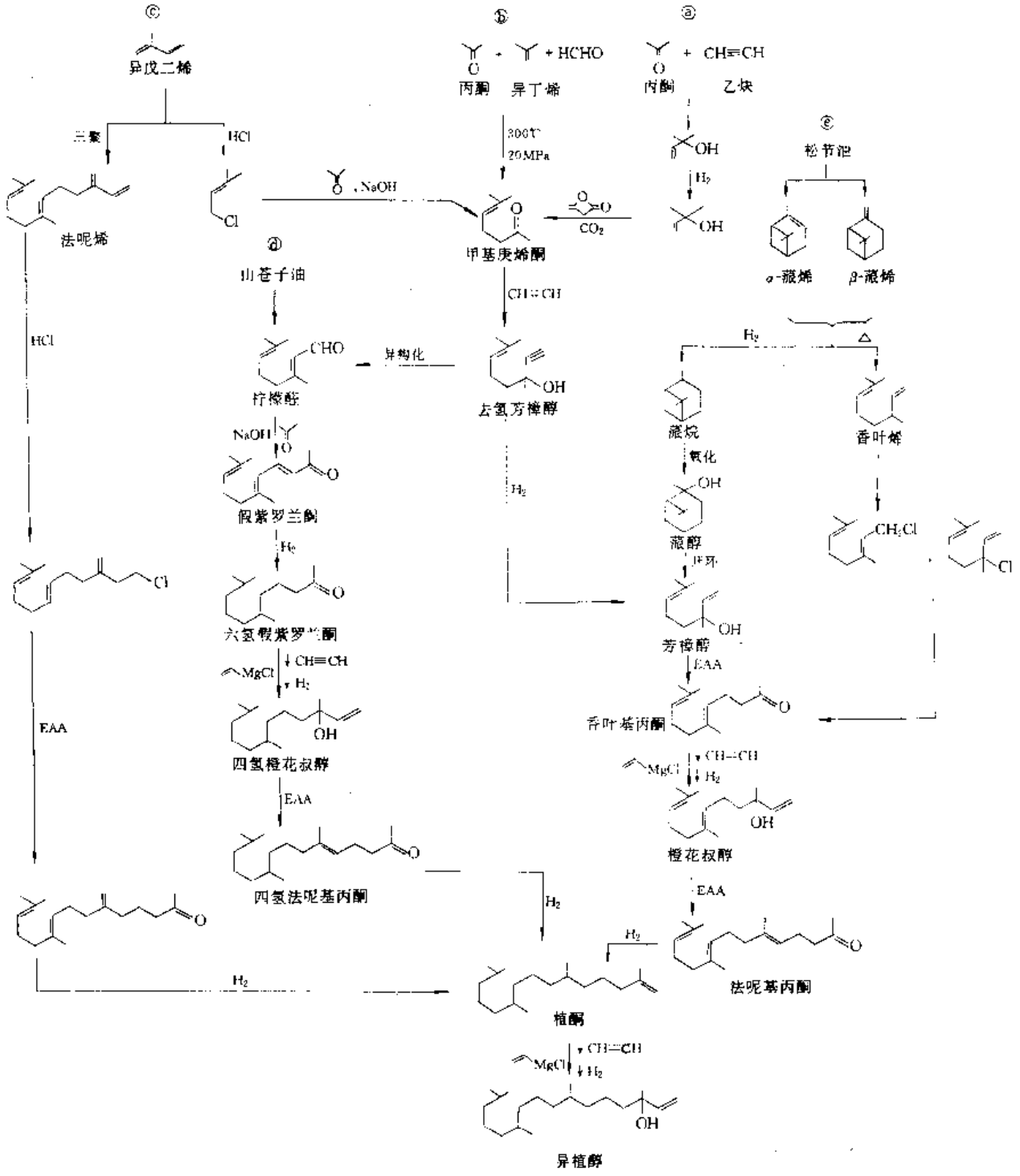


图 4.1　异植醇合成路线图解

质峰的分离度应大于 2。以正三十二烷加正己烷稀释作为内标溶液，注入气相色谱仪，计算校正因子。可调节载体粒度与柱的长度来改变色谱参数。不锈钢柱无法分离，呈现拖尾峰。

英国药典气相色谱测定也采用三十二烷为内标，分离度应大于 1.4。美国药典气相色谱法采用十六酸十六醇酯为内标，分离度大于 1.0。

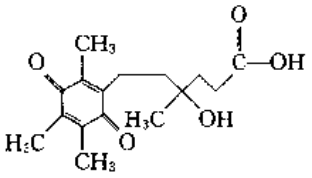
4.5.　维生素 E 的吸收、运输、贮存、代谢和排泄

当维生素 E 口服时，在肠内仅吸收 20%～40%，随着摄入量增大，吸收率逐渐下降。脂肪的吸收和消化会增进它的吸收率，且需要胰汁和胆汁的参与。α-生育酚醋酸酯在吸收前几乎完全先被水解。当服用较大剂量时 α-生育酚比它的酯在血中更能达到较高的浓度。口服后主要

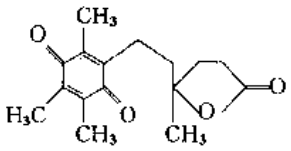
在小肠中部吸收，而在大肠几无吸收。胆汁和胰液对于维生素E最完全的吸收是必不可少的。

游离α-生育酚通过非饱和被动过程以乳糜微粒形式吸收后经淋巴进入血液循环，由脂蛋白特别是β-脂蛋白携带运行，并分布到所有组织。各组织的含量有所不同，以肾上腺、脑垂体、睾丸和血小板的含量最高，细胞内则以线粒体和微粒体含量最多。

体内代谢经证实在鼠的肝、肌肉等处有生育醌生成，且在肝内有生育醌还原成相应的氢醌存在，后者和葡糖醛酸结合，随胆汁入肠，经粪便排出，是排泄的主要途径。除生成生育醌外，侧链可进一步氧化生成生育酸(tocopheronic acid)(4.22)及其内酯(4.23)，均能和葡糖醛酸结合，从尿排出，并已在人和兔尿中分离得到。



(4.22)



(4.23)

4.6. 生化功能和药理作用

维生素E的生化功能，至今仍未尽悉。现被广泛接受的是其抗氧化特性，是体内组织、器官的生理抗氧化剂。它能防止多价不饱和脂肪酸的过氧化，特别是保护生物膜免受不饱和脂肪酸过氧化反应产生的自由基所损害。它和自由基反应而中止另一自由基的生成，因此是体内自由基的清除剂。

它的药理作用广泛，主要有如下几种。

(1) 增强细胞的抗氧化作用。在体内可保护其他易被氧化的物质，特别是生物膜的磷脂中含有较多的多价不饱和脂肪酸，如果细胞内产生的过氧化氢(H_2O_2)不能在过氧化氢酶的催化下分解，则过氧化氢可能在其他物质如血红蛋白的催化下，使不饱和脂肪酸过氧化而形成过氧化脂质，能损伤生物膜，使细胞膜、线粒体膜、溶酶体膜等通透性改变甚至破裂。过氧化脂质还能抑制核蛋白体的蛋白质合成、线粒体的氧化磷酸化或直接破坏一些酶的活性，因而给机体造成损害，抑制细胞间的信息传递，阻碍主动的转运机理和破坏通过神经递质的信息流，引起多种疾病，如老年性痴呆、免疫调节障碍、肿瘤、心血管疾病等均与此有关。

(2) 参与多种酶活动，能增强某些酶的活力而又抑制另一些酶的活力。保护含硫基的酶，使其免受氧化而维持酶的活性。可增强δ-氨基-γ-酮戊酸合成酶及δ-氨基-γ-酮戊酸脱氢酶的活性，促进血红素的合成。抑制某些分解代谢酶系统，如脱氧核糖核酸酶、肌酸磷酸激酶等。

(3) 维持和促进生殖机能。通过垂体前叶分泌促性腺激素调节性腺机能，促进精子生成和活动，促进卵泡生长发育，并促使排卵和黄体生成，分泌孕酮增加并抑制孕酮在体内的氧化，使孕酮的作用增强。

(4) 维持骨骼肌、心肌和平滑肌的正常结构和功能，减少组织中氧的消耗，提高氧的利用率。

(5) 维持毛细血管正常通透性，增加血流量，从而改善微循环。

4.7. 维生素E的医疗应用

缺乏维生素E的动物，最普遍的组织学损害是生物膜通透性增加或完全破坏。如缺乏维生素E的动物或人的红细胞膜通透性增加，对过氧化氢的溶血作用敏感性增强，成为产生贫血的原因之一。维生素E可以抑制心肌膜花生四烯酸氧化酶的活性，而花生四烯酸的代谢可形成前列环素等调节血管舒缩因子的前体物，补充维生素E可使花生四烯酸含量增多，保护了心肌功能。目前认为维生素E能参加整体和某些细胞的多方面代谢过程、保护膜磷脂成分中的不饱和脂肪酸，有稳定生物膜的结构、保持膜结合酶的活力和受体等作用，可使生物膜的正常功能得以发挥。并且维生素E和膜脂中的花生四烯酸结构的镶嵌排列对生物膜也起了稳定的作用。

动物缺乏维生素E会引起多方面的病变，可以给予维生素E进行预防和治疗。人体有些疾病的症状和动物相似，但人类缺乏维生素E却是比较少见的。因此维生素E对某些临床治疗的作用，仍有很多争论。

人体一般不易发生维生素E缺乏症，因为食物中维生素E含量尚称充分，较易吸收，体内也可贮存，更新、排泄又较慢。但儿童患有某些先天性疾病如囊性纤维变性或胆道闭锁所致脂肪吸收障碍会使维生素E摄入不足；同样，儿童脂转移异常如遗传性血β-脂蛋白缺乏症，亦会导致维生素E的缺乏。婴儿，特别是早产儿和低重的乳婴由于胎盘限制了α-生育酚自母亲进入胎儿，造成维生素E供应的不足。这样的婴儿易患颅内出血、贫血和视网膜病，维生素E对此有显著的预防和治疗效果，因此在出生后的短期内须补充相对较大剂量的α-生育酚。虽然初乳和母乳α-生育酚含量很高，但牛奶及牛乳制品的α-生育酚含量颇低，因此在婴儿食品中需补充维生素E。成年人患有慢性胰腺炎、肠源性脂肪代谢异常等吸收障碍或长期摄入缺乏维生素E的食物，持续多年才会发生血中维生素E的含量下降。在缺铁性盆血的成年人的血清中，发现维生素E含量轻度下降，用铁制剂和

维生素E合并治疗，效果优于单用铁制剂。

维生素E与生殖功能关系密切。动物缺乏维生素E时会发生睾丸萎缩、精子运动异常；或卵巢机能下降、易致流产等。给予维生素E后，垂体前叶促性腺激素分泌细胞机能亢进，分泌增加，促进精子的生成和活动，增强卵巢机能，使卵泡增加，黄体细胞增大并增强孕酮的作用。临床上用于先兆流产、习惯性流产、男性或女性不育症、更年期障碍等。

动物缺乏维生素E还可引起心血管病变，如心肌损害、大动脉膜坏死和钙化、以及胆固醇含量增加而导致的动脉粥样硬化。维生素E既能防止不饱和脂肪酸的过氧化，又能降低血浆胆固醇浓度，故有抑制动脉硬化的作用。它还能改善冠脉循环，减少血栓的形成，同时能保护毛细血管，降低其脆性和通透性，改善微循环。临床证实对间歇性跛行有效，可使步行距离增加，动脉血流改善。对治疗冠心病、高血脂病和动脉粥样硬化症等仍有争论。用于冻疮、紫癜症、脑血管意外后遗症以及糖尿病的一些并发症，也有一定的效果。

动物缺乏维生素E最常出现的病变之一是肌营养不良症。维生素E缺乏，则脂质过氧化，细胞内溶酶体膜破坏，释放各种水解酶，分解蛋白质，以致肌肉组织变性，动物会出现骨骼肌萎缩、心肌坏死和平滑肌的纤维变性等。临床已试用于进行性肌营养不良症。

近年来，临床发现用于治疗化疗引起的粘膜炎，解除粘膜炎引起的口腔疼痛及饮食困难颇为有效。长期服用维生素E可显著祛除心脏病。通过数万人群历时8年的调查研究，发现服用维生素E的人群中心脏病的发病率比只从食物中摄取维生素E的人群要低40%。

维生素E可减低铅和含氯有机溶剂等有毒物质的伤害，预防阿霉素等药物的毒副作用（如阿霉素的脱发、洋地黄的中毒），减少低蛋白氮饮食和恶劣环境（高氧、臭氧和二氧化氮）等的危害。在试验动物的饮食中，添加维生素E可增进体液的免疫和噬菌作用。维生素E和硒在过氧化脂质代谢上有协同作用，含硒的谷胱甘肽过氧化酶能催化过氧化氢或过氧化脂质的还原，从而减少过氧化脂质的生成并降低其破坏作用。

人体衰老过程中，自由基能产生氧化脂质，导致细胞膜和细胞内超微细结构（溶酶体、线粒体、微粒体）的破坏，造成细胞代谢和功能形态的改变，引起一系列的衰老症状；并可使脑组织中过氧化脂质沉积增多，影响脑的功能，加速衰老的发展。过氧化脂质还可与蛋白质结合，最后形成脂褐素。动物缺乏维生素E时，细胞内会出现脂褐素的沉积。给予维生素E后，可消除细胞内的这种褐色素。老年人长期服用维生素E，可改善其一般状况，包括淋巴系统、骨骼肌和心血管系统的功能状态。但也有人认为维生素E的抗衰老作用，证据尚嫌不足。

动物试验证实，维生素E不仅对放射治疗有保护作用，且有抑制致癌物质活性的作用，其中包括巴豆油引起的皮肤癌、苯并芘引起的肉瘤和二甲基联苯胺引起的肠癌。此外，由食物中摄入的亚硝酸盐和硝酸盐，在胃中可代谢成具有潜在致癌作用的烷基亚硝基脲化合物。维生素E能够抑制胃内生成亚硝基脲的亚硝化反应，降低胃癌的发病率。

4.8. 维生素E的非医疗用途

维生素E除用于医疗和保健外，还在饲料、食品和化妆品工业等方面有广泛的用途。

天然饲料中虽含有维生素E，但由于在贮藏、加工和混配过程中易被破坏或其他原因导致维生素E的不足，致使禽畜繁殖力和受精率下降，或引起多种疾病，如鸡的脑软化症、皮下水肿病；仔猪的肝坏死；牛的营养性肌肉萎缩症，严重时还会引起死亡。因此在动物饲料中添加维生素E，有利于促进禽畜健康发育、成长和繁殖，对禽畜的体重、产肉率、肉的品质、生殖能力和免疫功能等均会产生有利的影响。珍贵毛皮动物如水貂、水獭、香獐和长毛兔等在发育、怀孕和产后哺乳期适时补充维生素E，能使皮毛长得丰满、色泽鲜艳、保暖性强。添加维生素E强化的鱼饵料对淡水鱼的养殖亦可起很好的作用。

维生素E在一般的食品中并不需要添加，但由于谷类在加工过程中损失较大，故需要补充。儿童食品和营养食品需要强化，因此在乳制品、糖果、面包、蛋糕、饮料等需要添加维生素E。除强化食品营养外，维生素E还起抗氧化剂作用。油脂食品和肉类添加维生素E，可防止其在冷冻贮藏时败坏，腌制肉食添加维生素E可防止致癌物亚硝胺类的生成。

过去人们对皮肤的代谢不甚了解，且认为维生素不能渗入皮肤，因此未将它应用于化妆品。随着对皮肤和头发认识的加深，维生素作为敷用的生物活性原料已引起很大的注意。它有助于克服各种皮肤失调，对预防、延缓和抑止皮肤的干枯、鳞状化和皱纹的形成均有效。现市售的化妆品包括有乳剂、软膏、洗剂、头发喷雾剂和唇膏等很多品种已添加维生素，它们均能渗入皮肤而发挥作用。维生素E在化妆品中的主要作用为抗氧化性和膜稳定作用[4,32]。它能够防护紫外线的照射，并能修复由此引起的细胞损伤，是防晒化妆品不可缺少的有效成分。它能减缓类脂的过氧化过程，可预防、延缓或抑制皮肤的衰老。化妆品所用胺类或酰胺类化合物配料会导致形成有致癌作用的亚硝胺，添加维生素E可有效地抑制亚硝化过程。此外还有湿润皮肤和抗炎作用。添加维生素E烟酸酯能改善周围血液循环，对手足发绀有效。维生素E亚油酸酯能渗透入皮肤的表皮层和角质层，对皮肤有较好的长期湿润作用。维生素E在化妆品上的应用正在不断

扩展和普及中。

4.9. 安全性

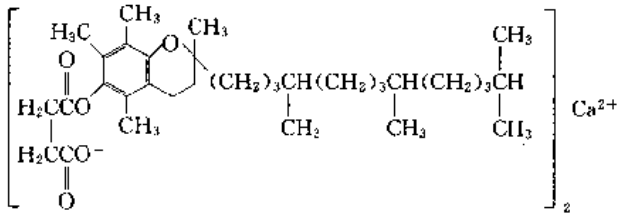
近年来由于多方面宣传维生素E有延缓衰老的作用，老年人大剂量服用(200～600mg/d)日渐增多。关于大剂量维生素E的安全问题，仍说法不一。有人经过人群调查，未发现任何中毒症状。但也有报道认为，长时期服用大剂量维生素E可引起某些毒副反应，如血栓性静脉炎、肺栓塞、下肢水肿、血清胆固醇升高等，并可能影响免疫功能使其下降，因此大剂量长期服用应加以限制。长期服用最好不超过200mg/d。如果必须长时期应用较大剂量时，应定期进行有关检查。

4.10. 衍生物

为了便于制成各种制剂和扩大医疗用途，人们开发了许多维生素E衍生物。除了常用的维生素E醋酸酯外，尚有维生素E酸式琥珀酸酯、烟酸酯、亚油酸酯和硫酸酯等。前二者已成为维生素E的主要衍生物。维生素E酸式琥珀酸酯已载入美国药典XIII版，常制成钙盐即维生素E琥珀酸钙，它们均为固体，适用于制备多种剂型。维生素E烟酸酯具有比单独使用维生素E和烟酸更好的扩张末梢血管和降低血中胆固醇的作用。

4.10.1. 维生素E琥珀酸钙

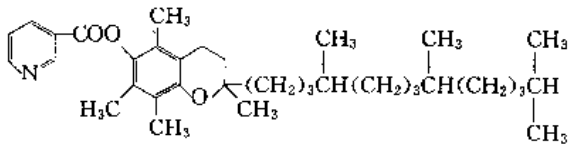
维生素E琥珀酸钙(tocopheryl calcium succinate)(**4.24**)，为白色固体，熔点210～212℃，具有维生素E的生理活性。它比油状的α-生育酚及其醋酸酯更容易加工制成各种制剂，因而更能满足医药保健、饲料工业和食品工业对维生素E的广泛需要。



(**4.24**)

4.10.2. 维生素E烟酸酯

维生素E烟酸酯(tocopheryl nicotinate)(**4.25**)，为白色或类白色的粉末或颗粒，具有油脂感。易溶于丙酮、乙醚、氯仿、苯或醇中，几不溶于水。



(**4.25**)

本品能直接作用于血管壁，舒张周围血管，促进脑、皮肤、肌肉的血液循环，持久稳定地增加血流量。其增加脑和末梢血管血液循环的作用比维生素E为优。对激肽酶引起的毛细血管通透性亢进有特异性抑制作用，促使激肽释放，血压降低，血流量增加。还能抑制胆固醇的生物合成，并促进其排泄，防止胆固醇沉积于血管壁，从而适用于高血压及循环障碍引起的各种综合征。

本品适用于治疗脑动脉硬化、脑中风、脑外伤后遗症、高血压、冠心病及循环障碍引起的各种疾病。其疗效显著，毒性很低，副作用小，偶有胃肠道不适、面部潮红、皮肤瘙痒等。

4.11. 经济情况

合成和天然维生素E的生产工艺国内外已趋成熟，主要体现在两个方面，一是维生素E的价格相对比较稳定，长期以来波动不大；二是近年来文献发表的制取路线和生产工艺都没有新的突破。虽有很多不对称合成*d*-α-生育酚的报道，亦有不少开发新资源(如从藻类提取)制取天然品的报道，但迄今仍停留在实验室研究阶段。

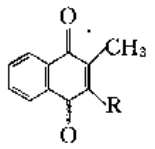
随着对维生素E药理研究的不断深入，对它有了许多新的认识，使它的应用有了很大的扩展，同时还推广应用于非医疗领域的饲料、食品和化妆品等工业部门，因此其需求量逐年增加。全世界的年产量估计已达10kt以上，以合成品为主。以美国为例，药用约占三分之一，天然品和合成品各占一半，用于其他方面的三分之二均是合成品。国外生产合成品的主要企业有瑞士罗氏(Hoffmann-La Roche)、德国巴斯夫(BASF)、法国罗纳·普朗克(AEC，Rhône-Poulenc S. A.)和日本卫材(Eisai)等。生产天然品的企业有德国亨克尔(Henkel)和美国伊斯曼-柯达(Eastman-Kodak)等。中国自70年代末开始生产合成品，现有原料生产厂为东北制药总厂、上海二药、无锡二药、新昌制药股份有限公司、广东药厂、海南药厂和西南合成药厂。

近年来国内外市场对维生素E的需求仍十分旺盛，价格也有所上升，但今后的增长势头取决于新用途的开拓和现用途(包括有益于健康和防衰老等方面)的进一步研究证实。目前在很多场合，虽亦已使用维生素E，但由于对疗效有争论，看法有分歧，理论和临床有距离，以致使用还不普遍，如能进一步研究得到肯定的结论，那么维生素E的国内外市场，将更为广阔。

5. 维生素K

5.1. 概况

维生素K是具有1,4-萘醌结构的一类物质，其中大多数为3-取代-2-甲基-1,4萘醌类化合物(**5.1**)，R为植基或聚异戊(间)二烯基团。



(5.1)

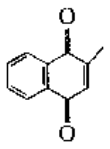
5.1.1. 发现史

1929年Dam[5.1]发现小鸡喂食用非极性溶剂提取过的食物时，出现硬膜下和肌肉出血，而且血液凝固的时间延长。McFarlane等[5.2]（1931年）和Holst与Halbrook[5.3]（1933年）也先后报道小鸡喂以用乙醚提取过的鱼和肉也出现这种出血症状和血凝时间延长。许多实验室的研究说明这种出血症状不能用已知的脂溶性维生素（A，D，E）来治愈，故1935年Dam[5.4,5.5]提议给这一有止血功能的新维生素命名为维生素K（K来源于德文凝结koagulation的第一个字母）。

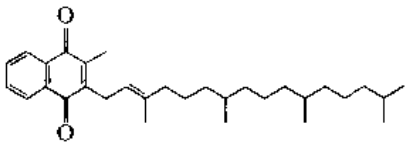
1935年Almquist和Stokstad[5.6,5.7]报道用苜蓿的乙醚提取物可治愈这种出血症。同年Dam与Karrer合作，成功地从苜蓿分离得到一种黄色油状物，经鉴定为2-甲基-3-植基-1,4-萘醌，于是命名为维生素K_1。其化学结构通过几个研究组（Doisy[5.8]，Karrer[5.9]，Almquist[5.10]和Fieser[5.11]等）的全合成得到证实。Doisy等还从腐败的鱼肉中分离得到另一种能止血的结晶性物质，后来证明它与维生素K_1的不同之处在于3-位上是一不饱和基团。现在知道，来源于动物的维生素K_2系列3-位上的不饱和侧链是由不同长度的聚异戊(间)二烯基团所组成。

5.1.2. 化学结构与命名

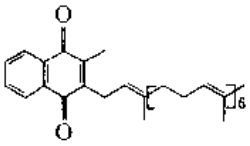
维生素K类化合物的命名，目前多采用IUPAC-IUB委员会的关于醌的命名法[5.12]。该法规定：维生素K系指含有2-甲基-1,4-萘醌结构的、具有抗出血活性的一类物质及其衍生物。其母体为2-甲基-1,4-萘醌，命名为甲萘醌（menadione）[58-27-5]（5.2）或维生素K_3。结构式为2-甲基-3-植基-1,4-萘醌者命名为叶绿醌（phylloquinone）[84-80-0]（5.3），一般称维生素K_1。维生素K_2是2-甲基-3-聚异戊(间)二烯基-1,4-萘醌系列中侧链为7个异戊(间)二烯单位（35个碳）所组成的基团，曾一度称为维生素K_2(35)[523-38-6]（5.4），现命名为甲萘醌-7（MK-7）。国际营养科学联合会（international union of nutritional sciences，IUNS）曾企图改变IUPAC命名法，建议改menadione为menaquinone，改phylloquinone为phytylmenaquinone(PMQ)，维生素K_2系列中3-位具有20碳侧链的menaquinone-4（MK-4）改名为prenylmenaquinone-4（MQ-4）。两个命名法的比较见表5.1[5.13]。但到现在为止，人们仍习惯于IUPAC命名法。



(5.2)



(5.3)



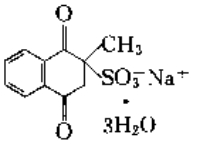
(5.4)

5.1.3. 主要商品形式

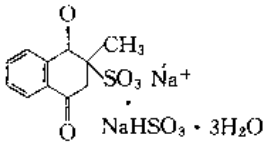
维生素K主要用于禽类饲养业作为一种添加剂。小鸡对维生素K的缺乏非常敏感，并且由于应用抗生素作为饲料添加剂更减少了肠道细菌合成的维生素K，所以必须加以补充才能保证满足机体对维生素K的需要。VK_2作为饲料添加剂实在太贵了。甲萘醌本身对鸡就具有很高的活性，但是它必须靠脂类帮助吸收，而且在饲料制品中也不其稳定，因此要求应用一种水溶性产品。甲萘醌亚硫酸氢钠（menadione sodium bisulfite，MSB）（5.5）曾大量用作禽类饲料添加剂，但是它在混合饲料中也不甚稳定。它与另一分子亚硫酸氢钠结合的复合物（MSBC）（5.6）稳定性有所提高，故现已广泛应用于禽类饲养业。另一个水溶性维生素K_3是MSB与二甲嘧啶酚的加成物（MPB）（5.7）。实验证明，[5.14~5.16]作为鸡饲料的成分，MPB比MSBC更为有效。此外，它作为猪饲料的成分也很有效[5.17]。甲萘醌及其加成物通称为维生素K_3。

表5.1　维生素K命名法比较

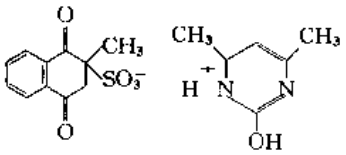
化学名	IUPAC名	IUNS名	旧名
2-甲基-1,4-萘醌	Menadione	Menaquinone	VK_3
2-甲基-3-植基-1,4-萘醌	Phylloquinone(VK_1)	Phytylmenaquinone	VK_1
2-甲基-3-多异戊二烯-1,4-萘醌	Menaquinone-*n*(MK-*n*)	Prenylmenaquinone-*n*(MQ-*n*)	VK_2(*n*)
2-甲基-3-法呢基香叶基香叶基-1,4-萘醌	Menaquinone-7(MK-7)	Prenylmenaquinone-7(MQ-7)	VK_2(35)



(5.5)

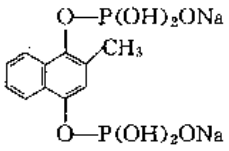


(5.6)

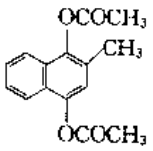


(5.7)

维生素K在临床上应用的产品主要有二类。一类是可溶性的甲萘醌，如甲萘醌亚硫酸氢钠(5.5)，甲萘二酚双磷酸钠(5.8)和双乙酰甲萘二酚(K_4)(5.9)。这一类维生素K的优点是口服容易吸收，其吸收不依赖于胆汁，也可肌注。但甲萘醌的应用有导致发生高胆红素血症的危险。第二类是天然维生素K_1，口服时其吸收有赖于胆汁的正常分泌，现制成灭菌水混悬注射液，供肌肉和静脉注射，注射后作用较K_3，K_4迅速。



(5.8)



(5.9)

5.2. 天然存在

绿色植物在阳光照射下，能生物合成维生素K_1，并将其积聚在叶绿体中。反刍动物胃中和一些动物肠内的细菌均能生物合成并为其宿生提供所需的维生素K_2。

蔬菜，特别是绿色和叶状蔬菜都含有丰富的维生素K_1，是人类与动物所需维生素K的主要来源。各种蔬菜和食物中维生素K含量见表5.2和表5.3。

表5.2 新鲜蔬菜中维生素K含量，μg/100g

蔬菜名称	生化测定含量		化学测定含量	
	①	②	③	④
青豆	14	22	46	
花茎甘蓝	200	65	147	
卷心菜	95	37	110	61
花椰菜	136	<10	27	
胡萝卜	20		5	
豌豆	19		39	
土豆	4		<1	
菠菜	177	130	415	231
西红柿	11		6	

① Doisy[5.18]用维生素K_1为标准测定。

② Richardson等[5.19]用甲萘醌为标准测定冷冻的蔬菜。

③ Shearer等[5.20]用HLPC测定维生素K_1。

④ Seifert[5.21]用气相色谱法测定维生素K_1。

表5.3 食物中维生素K的含量[5.18~5.26]

食物名称	维生素K含量，μg/100g			
	<10	10~50	50~100	>100
奶和蛋白食物				
液奶	*			
乳酪		*		
黄油		*		
骨架肉	*			
牛肝			*	
其他肝		*		
蛋		*		
谷物及其制品				
全玉米	*			
玉米油		*		
燕麦		*		
全小麦	*			
面包	*			
蔬菜				
土豆	*			
胡萝卜	*			
西红柿	*			
绿豆		*		
豌豆		*		
卷心菜			*	
花椰菜			*	
花茎甘蓝				*
菠菜				*
莴苣				*
布鲁塞尔汤菜				*
水果				
柑桔	*			
桃	*			
苹果酱	*			
香蕉	*			
饮料				
咖啡		*		
绿茶				*

5.3. 理化性质[5.27~5.29]

5.3.1. 物理性质

所有的维生素K都是亲脂性化合物，易溶于乙醚、石油醚、苯、正己烷和丙酮，难溶于甲醇、乙醇，不溶于水。由于具有萘醌生色团，它们都具有特征紫外吸收。表5.4列出维生素K_1和MK-7在石油醚中的紫外最大吸收的波长和消光值$E_{1cm}^{1\%}$。

表 5.4　石油醚溶液中维生素 K_1 和 MK-7 的紫外最大吸收波长和消光值

维生素 K_1		MK-7	
波长,nm	消光值 $E_{1cm}^{1\%}$	波长,nm	消光值 $E_{1cm}^{1\%}$
243	395	243	278
249	420	248	295
261	390	261	266
270	392	270	267
325	68	325～328	48

维生素 K_1 和维生素 K_2 在 1600，1618，1300 和 700cm^{-1}处具有萘醌环特有的红外吸收谱带。

(1) 维生素 K_1　在室温下，维生素 K_1 (5.3)，$C_{31}H_{46}O_2$，分子量 450.71。为黄色油状液体，在－20℃下于丙酮-乙醇中结晶成黄色鳞状晶体。双键 2′-，3′-位是反式构象，两个手性中心在 7′-和 11′-位碳原子上。$[\alpha]_D^{25}$ = －0.4°（苯）。在常压下 100～120℃其结构受到破坏，但高真空蒸馏对其并无明显破坏。维生素 K_1 的氧化还原电位为 0.005V（25℃，80%乙醇，0.02mol/L 乙酸钠，0.02mol/L 乙酸中）和 0.363V（20℃，95%乙醇，0.2mol/L 盐酸，0.02mol/L 氯化锂中）。

(2) 维生素 K_2　大多数维生素 K_2 是浅黄色结晶物，其熔点随其异戊（间）二烯基侧链的增加而提高，而消光值随其异戊（间）二烯基侧链的增加而降低。

(3) 甲萘醌　常温下甲萘醌是结晶物，熔点 105～106℃，氧化还原电位为 0.422V（50%乙醇，0.1mol/L 盐酸，0.2mol/L 氯化锂中）。甲萘醌对光和热特别敏感，光照下生成二聚物。

5.3.2.　化学性质

维生素 K 在 100～120℃对热相对稳定，在空气中也稳定，但它们对碱和光较敏感，因此须避光保存。

颜色反应　维生素 K 同乙醇钠反应产生紫蓝色，继而变成红色，然后变成棕色。同二乙基二硫代氨基甲酸钠反应产生深蓝色。同 5-亚氨基-3-硫代二噻唑啉反应产生稳定橙色。

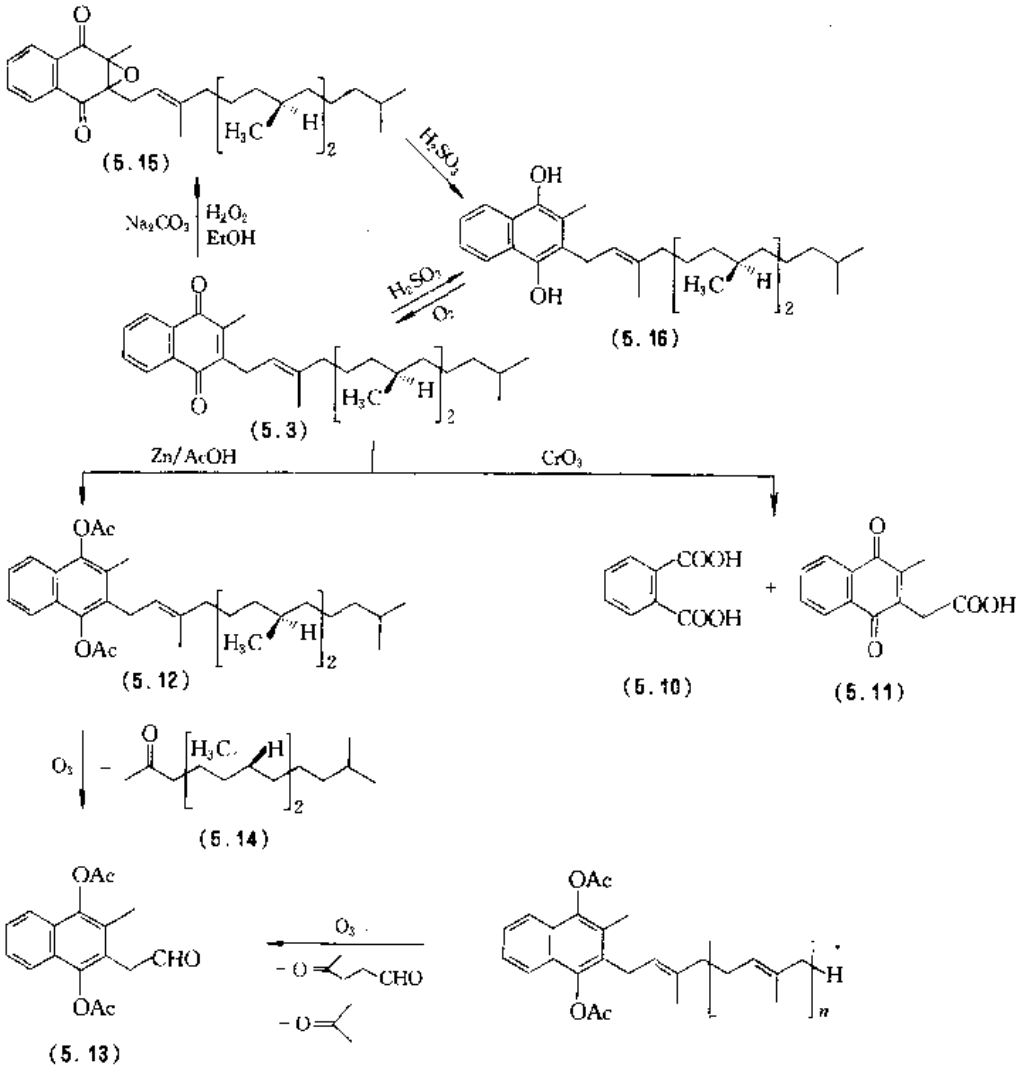
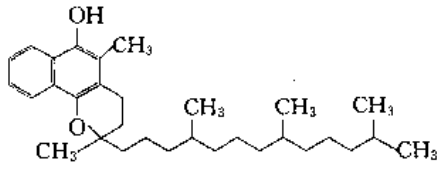


图 5.1　维生素 K 的氧化还原反应

氧化还原反应　维生素 K_1 具有氧化性，也具有还原性，如图 5.1 所示。

用铬酸与维生素 K_1 (**5.3**) 反应产生苯二甲酸 (**5.10**) 和 2-甲基-1,4-萘醌-3-乙酸 (**5.11**) 的混合物。还原酯化维生素 K_1 产生二氢维生素 K_1 二乙酸酯 (dihydrovitamin K_1 diacetate) [604-87-5] (**5.12**)。这一化合物通过臭氧氧化作用生成双乙羧基醛 (diacetoxyaldehyde) (**5.13**) 和 6,10,14-三甲基十五烷酮 (trimethyl-2-pentadecanone) (**5.14**) 的混合物。臭氧分解二氢维生素 K_2 二乙酸酯也生成一样的双乙羧基醛，还生成数目不等的乙酰丙醛 (根据其侧链的长度)。在 $NaCO_3$ 存在下，于乙醇中 H_2O_2 与维生素 K_1 反应生成维生素 K_1 的 2,3-环氧化物 [25486-55-9] (**5.15**)。这一化合物能被亚硫酸还原生成二氢维生素 K [1572-96-3] (**5.16**)。也可用亚硫酸或 H_2 林德催化剂直接还原维生素 K_1 生成二氢维生素 K_1，这一反应是可逆的。

用氯化亚钛和浓盐酸或锌和硫酸作还原剂，通过回流维生素 K_1 的乙酸溶液生成苯并生育酚 (naphthotocopherol) (**5.17**)。



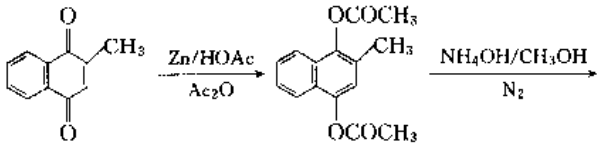
(**5.17**)

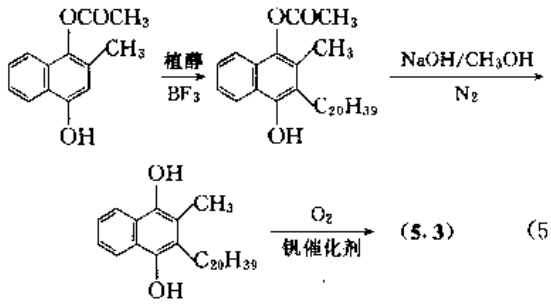
甲萘醌也具有氧化还原性。在碱性溶液中，甲萘醌被空气氧化生成 3-羟基-2-甲基-1,4-萘醌。用稀硝酸氧化生成苯二甲酸。甲萘醌在不同的还原条件作用下，可相应生成 2-甲基-1,4-萘氢醌，二氢醌，2-甲基-1,4-萘氢醌二乙酸酯，2-甲基-5,6,7,8-四氢-1,4 萘氢醌。此外，甲萘醌还与 HX 型试剂发生 1,4 加成反应，生成氢硫基、叠氮化物；与格利雅试剂发生 1,4 加成或 1,2 加成反应。

5.4. 合成方法

维生素 K_1 的合成方法系 Doisy 小组，Almquist 和 Klose，Karrer 小组和 Fieser 于 1939 年先后报道的。这些合成方法包括应用植醇或溴代植烷与甲萘二酚 (menadiol，2-甲基-1,4-萘二酚) [5543-58-8] 或其盐类缩合生成的还原加成物，然后氧化成醌，再用非极性溶剂重结晶制取纯品。

现在工业生产中常采用甲萘二酚的单乙酸酯与植醇在酸性催化剂 (BF_3) 作用下进行缩合，然后经水解和催化氧化制得成品。其整个反应过成见式 (5.1)[5.30,5.31]。

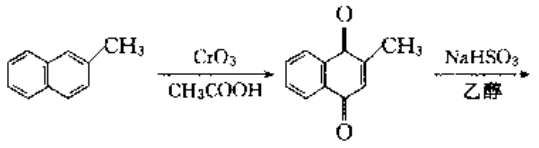




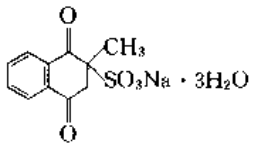
(**5.3**)　(5.1)

1979 年，Naruta 和 Maruyama[5.32] 报道通过聚异戊 (间) 二烯基三甲基锡与甲萘醌缩合可以生成维生素 K 系列化合物的新方法，这是一个立体定向合成，同时可获得较高的收率。这对于合成标记维生素 K 化合物以供代谢研究特别有用，因其最后成品的精制比现用的合成方法较简便些。

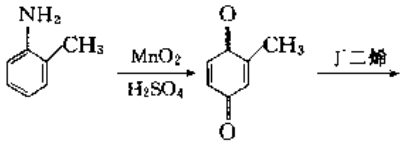
除了维生素 K_1 外，常用的维生素 K_3 有式 (5.2)[5.33] 和式 (5.3)[5.34,5.35] 两条生产路线，维生素 K_4 生产路线见式 (5.4)[5.33]。

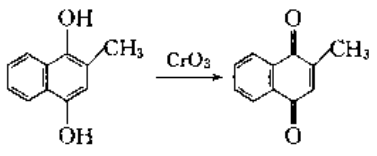


(**5.2**)

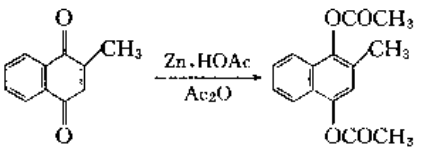


(**5.5**)　(5.2)





(**5.2**)　(5.3)



(**5.2**)　(**5.9**)　(5.4)

5.5. 分析方法和生物测定

5.5.1. 分析方法

(1) 通过颜色反应或直接使用分光镜进行分

析[5.28,5.29] 正如许多醌类化合物一样，可进行多种颜色鉴定，如 Irreverre-Sullivan 颜色反应[5.36]。

(2) 容量分析 维生素 K 及其相关的醌通过阮内镍氢解，用酚藏花红 (phenosafranine) 作为指示剂，用标准的 2,6-二氯酚-吲哚苯酚进行滴定，可以定量测定[5.37]。甲萘醌则可以用氯化亚钛还原滴定，以靛蓝磺酸钾 (potassium indigosulfonate) 为指示剂进行容量分析[5.38]。也可将甲萘醌在标准条件下，用碘化钾还原，然后对所产生的碘进行容量分析[5.39]。

(3) 紫外吸收光谱法 许多醌包括维生素 K 类化合物，由于具有特殊的紫外吸收光谱，可将合成品或从天然资源中分离得到产物的样品进行纯化，然后利用其特殊光谱进行分析[5.40]。

(4) 色谱法 对于植物及动物中含有的维生素 K_1 系列混合物，可以采用硝酸银或链烷烃浸渍的薄层硅胶板进行分离[5.41]。大量的其他薄层色谱和纸色谱系统也可应用[5.28,5.29,5.42]。采用逆流分配法和气相色谱法分离维生素 K 化合物也已取得一些进展，其中气相色谱法已经广泛地进行探索，目前已有报道用此法测定绿色蔬菜中维生素 K 的含量[5.21]。所有这些分离工作都必须在柔和光线下进行，以最大限度地减少紫外线对维生素 K 的破坏作用。

(5) HPLC 法 人们对于维生素 K 在动物组织中代谢，特别是维生素 K 与它的 2,3-环氧化物互相转化的兴趣导致越来越多地把重点放在应用高压液相色谱作为观察维生素 K 代谢的分析工具。Williams 等[5.43]首先证明这一方法可以用于维生素 K 的分离，后来又应用此法来分析维生素 K 2,3-环氧化物在体外和体内转化为维生素 K[5.44~5.48]。这一方法能够解析维生素 K 的氧化型和还原型，因此对研究维生素 K 的分子作用特别有用。该法已用于研究维生素 K 注射入人体后的分布和流动。Shearer 等[5.20]证明 HPLC 能很容易将维生素 K_1 的顺式体与反式体分离，而 MK-4 到 MK-10 的同系物则可用一反相 HPLC 柱予以解析。Shearer 等[5.20]还研究发展了用脂类抽提和 HPLC 分析的方法来测定食物中维生素 K 的含量。这些方法看来比以前的通过将提取得到的脂质进行吸附和薄层色谱分析以测定食物中维生素 K 含量的做法具有更大的潜力。

(6) 其他方法 Hershberg 等[5.49]曾报道使用极谱和核磁共振对维生素 K 类化合物进行分析。还有报道用荧光法进行分析测定的[5.50]。

5.5.2. 生物测定

来源不明的维生素 K 样品的典型测定方法是测定小鸡全血的凝固时间[5.51]。幼小的雏鸡用缺乏维生素 K 的饲料喂养直到其全血的凝固时间 (从 Ca^{2+} 和小鸡脑髓凝血激素加入到含柠檬酸盐的血液中算起) 达到正常的 4～7 倍，将化验的物质与研细的糖混和制成片状经食管送入其嗉囊，20h 后再测定血凝时间并与已知剂量的维生素 K 对比它们的响应。或者，如果被测的物质量很多，可将其加入缺乏维生素 K 的食料中喂养两个星期，然后测定其血凝时间并与已知维生素 K 含量的食料对比。虽然血凝时间测定法不很灵敏，重复性也较差，但不失为很有效的生物测定方法。这一方法的灵敏度有赖于测定时的情况和凝血激素的来源和制备方法。这一生物测定方法已被改进为喂食香豆素抗凝血剂而不是用缺乏维生素的食料来造成小鸡血内凝血酶过少症[5.52]。这一改进方法大大降低了甲萘醌及其加成物对正常动物的生物活性。这种标准生物测定方法的另一改进做法是在饲料中加入磺胺药以抑制肠内细菌合成维生素 K，从而增加该方法的灵敏度和准确性[5.16,5.51,5.53a]。

小鸡是最容易造成维生素 K 缺乏症的动物，故最常用于生物测定。小鸡有较高的维生素 K 需要量，并与大多数小哺乳动物不一样，没有通过吃粪摄取维生素 K 的问题。所有口服的生物测定操作的准确性易受到被测食物中各种成分的吸收速度和程度所影响，故遇到较纯的制品，可以采用血管内给药。Matschiner 和 Taggart[5.53b] 已有成效地利用维生素 K 缺乏的大鼠来测定一系列维生素 K 同系物的生物活性。大鼠喂食缺乏维生素 K 的食物 2 个星期使其凝血酶原水平降到正常的 40%左右；各种维生素 K 样品经门内给药，18h 测定各自的反应。在这一测定中 10μmol 维生素 K_1 能产生一最高的反应，维生素 K_2 系列中很少量的生物活性较高的高级同系物可以很容易被测出来。这一测定方法当然只适用于能得到较纯维生素 K 样品的场合。

5.6. 药典质量标准

目前维生素 K_1 的产品质量标准已收载于许多国家药典中，其中要求检测项目和检测方法大体相同，中、英、美、日药典内容见表 5.5。

5.7. 体内代谢

5.7.1. 吸 收

维生素 K 系从肠内吸收然后进入淋巴系统[5.54]，它的吸收有赖于胆汁和胰液的同时存在。Shearer 等[5.55]研究过正常人和脂肪吸收被削弱(由于阻塞性黄疸、胰机能不全或成年人肠吸收不良等疾病) 的病人对标记维生素 K_1 的吸收情况，发现正常人从粪便中排泄少于 20%的 1mg 剂量的维生素 K_1，而上述病人从粪便中排泄 70%～80%的口服放射性维生素 K_1。正常人从粪便中排泄其食入的放射性的 50%，但大部分的放射性是以极性胆汁排泄产物形式排出。

各种不同形式的维生素 K 的吸收有很大差异。维生

表 5.5 各国维生素 K_1 质量标准

序号	项目名称	中国药典 1995 版 二部 833 页	英国药典 1993 版 1516 页	美国药典 XXII 版 1224 页	日本药典 X 版 501 页
1	性状	黄色至橙色透明的粘稠液体	深黄色澄明油	黄色至琥珀色澄明的油状液体	黄色至橙黄色澄明粘稠液体
2	溶解度	易溶于氯仿或乙醚，略溶于乙醇，不溶于水	几乎不溶于水，溶解于96%的乙醇，易溶于氯仿或乙醚	不溶于水，溶解于无水乙醇、苯、氯仿或乙醚，微溶于乙醇	易溶于乙醚或氯仿，溶解于乙醇，几乎不溶于水
3	折射率	1.526～1.528	1.526～1.528	1.523～1.526	1.525～1.529
4	甲萘醌	≤2%		20mg 加入 6mol/L NH_4OH 于乙醇混合液(1∶1)0.5mL 加1滴氰基乙酸乙酯振摇，不得产生紫色或蓝色	20mg 加入 6mol/L NH_4OH 于乙醇混合液(1∶1)0.5mL 加1滴氰基乙酸乙酯振摇，不得产生紫色或蓝色
5	有关物质		薄层层析：0.50%供试品液与 0.0050% 2-甲基-1,4-萘醌对照液各 10μL 展开后，任何杂质斑点不得超过对照液斑点(<0.1%)		
6	灼残渣		<0.1%		
7	酸碱度			5%无水乙醇液对石蕊呈中性	
8	顺式异构体	≤21.0%		≤21.0%	
9	溶液的澄清度与颜色				溶解 1.0g 于 10mL 异辛烷中，溶液呈黄色并澄清
10	吸收度比值				读取供试品(1→100000)异辛烷溶液于 248.5nm，253.5nm 及 269.5nm 的吸收度分别为 A_1，A_2，A_3；A_2/A_1 应为 0.69～0.73，A_2/A_3 应为 0.74～0.78；读取供试品(1→10000)异辛烷溶液于 284.5nm 与 326.0nm 的吸收度为 A_4 与 A_5；A_4/A_5 应为 0.28～0.34
11	重金属				≤20μg/g
12	含量	97.0%～102.0%(HPLC)	97.0%～102.0%	97.0%～103.0%(HPLC)	97.0%～102.0%(紫外法，248.5nm，E 为 422)

素 K_1 口服后在小肠近侧为一依赖于能量的过程所吸收[5.56～5.58]，而 MK-9 则在小肠中由一种被动的无载体中介过程所吸收[5.59～5.61]。结肠对 MK-9 吸收的研究说明其吸收是一种被动的非饱和的吸收过程，因而认为哺乳动物能在大肠处吸收由肠内细菌合成的维生素 K 足以防止维生素 K 缺乏症状。但也有人[5.53]认为大肠中胆盐的浓度不足以达到对肠内细菌所合成的维生素 K_2 有生理意义的吸收。

动物能够利用甲萘醌作为维生素 K 的一个来源。Hollander 与 Truscott[5.62,5.63]发现甲萘醌在结肠和小肠中为一种被动过程所吸收，这一过程是非饱和的，也不依赖于能量。结论是甲萘醌的肠内吸收以一种双方向的、被动的渗透过程进行着，吸收最快的地方是小肠的远侧。由于维生素 K_2 在小肠下部的吸收较差，服用甲萘醌所得益处主要是通过甲萘醌在组织中的烷基化，而不是由肠内细菌将甲萘醌转化成维生素 K_2 然后吸收。

5.7.2. 运　输

已经证明淋巴系统是运输从肠内吸收的维生素 K_1 的主要途径。在淋巴中，维生素 K_1 未发现结构被修改，并证明它与乳糜微滴（chylomicrons）相结合[5.54]，Shearer 等[5.64]已证明维生素 K_1 与血清脂蛋白结合，但对特殊载体蛋白质的存在知之甚少。研究说明[5.48,5.65,5.66]，人注射维生素 K_1 后，其放射性从血液中的清除方式表现为二阶段的指数衰减。第一阶段的半衰期为 20～30min，第二阶段的半衰期为 120～165min。虽然不能够从这些数据计算人体内维生素 K 的库容，但可计算出人体库存大约每 2.5h 更换一次。

5.7.3. 组织中沉积与贮存[5.66,5.67]

应用生理剂量的维生素 K 进行代谢研究的结果[5.68,5.69]说明维生素 K_1 与水溶性甲萘醌在人体内组织中的分布有很大差异。剂量为 10μg 的维生素 K_1，给药 3 小时后，50%存在于肝脏。但剂量为 2μg 的甲萘二酚双磷酸钠，只有 2%集中在肝脏中。

虽然维生素 K_1 很快被集中于肝脏，但在此器官中的保留时间并不长。在注射给药后最初几小时内在一段急速下降之后，放射性维生素 K_1 以大约 17h 的半衰期从大鼠肝脏消失[5.70]。因此，不会在大多数动物中产生维生素 K 缺乏症是由于很难阻止吸收食物中含有的或肠中细菌合成的维生素 K，而不是由于体内有大量的贮存。

Konishi 等[5.71]在给动物服用放射性的甲萘醌、维生素 K_1、K_2 后，采用全身放射显影技术研究维生素 K 的分布情况。他们发现静脉注射后 24h，维生素 K_1 与 K_2 的分布基本相同，只是早期在肠溶物中 MK-4 比维生素 K_1 有较高的沉积。这与服用 MK-4 时比维生素 K_1 有更多的胆汁分泌是一致的。放射性甲萘醌给药后，它比维生素 K_1 和 MK-4 更快地分布于全身。全身放射显影法还证明维生素 K 也被集中于肝脏之外的其他器官，最大的放射性可见诸肾上腺、肺、骨髓、肾脏和淋巴结。这一分布是否与维生素 K 在这些组织中的生理功能或者与降解代谢池有关还没有得到答案。

已经测定在肝脏中的分布情况。Bell 和 Matschiner[5.72a]给缺乏维生素 K 的大鼠注射 0.02 或 3μg 的维生素 K，发现 50%以上的放射性存在于微粒体部分，在线粒体和细胞碎片部分也有相当量的放射性。Thierry 和 Suttie[5.63]研究注射放射性维生素 K_1 的比放射性活度（pmol K_1/mg 蛋白质），发现只有线粒体和微粒体两部分具有高于整个匀浆的放射性，而且最高的比放射性活度存在于线粒体部分。后来应用活性较小的维生素 K_1 顺式异构体的研究[5.72b]说明肝脏中大部分的放射性是在微粒体部分，但线粒体部分有最高的比放射性活度。Nyquist 等[5.73]发现最高的比放射性活度存在于高尔基体和平滑微粒体膜部分。虽然各个研究的结果有些不同，但已经清楚维生素 K 集中于各种细胞膜中，并且相当多的维生素 K 可发现于非靶的膜质部分。

Martius 等[5.74]利用放射性甲萘醌进行研究，发现它可被转化成为一亲脂性更大的化合物，基于不完整的鉴定，似乎是 MK-4。他们的数据还暗示，肠内菌落或动物组织能使亲脂性的维生素 K 脱烷基，并利用释放出的甲萘醌。从这些有限的数据，假定 MK-4 是维生素 K 在动物组织中的主要形式。Matschiner[5.75,5.76]所总结的数据说明在吞食植物的动物种属的肝脏中发现有维生素 K_1，此外侧链中含有 6～13 个异戊（间）二烯单元维生素 K_2 在大多数动物的肝中也有发现。有趣味的是，MK-4 是口服甲萘醌时的主要代谢物，却不是维生素 K 在肝脏中的正常形式。表 5.6 说明大多数种属动物肝脏中含有几种维生素 K_2，它们可能来源于细菌。

表 5.6　动物和人肝脏中维生素 K 的含量和形式[5.70,5.77]

项　目	菜牛	兔	鸡	猪	狗	马	人
维生素 K 总当量，μg	1.2			0.4	0.6	0.1	0.06
发现的形式数目	4	2	2	13	19	1	10
已鉴定的形式							
VK_1	*	*	*	*		*	*
MK-4(H_4)①		*	*	*			
MK-6					*②		
MK-7				*②	*②		*
MK-8				*②	*②		*②
MK-9				*②	*②		*②
MK-10	*			*②	*②		*②
MK-11	*				*		*
MK-12	*				*		
MK-13					*		

① 2-甲基-3-Δ^6-六氢植基-1,4-萘醌。

② 还鉴定出维生素 K_2 的部分饱和形式。

5.7.4. 代谢过程

（1）烷基化　动物不能合成萘醌环，故这部分必须由食物中供给。细菌和植物能从莽草酸合成萘醌环。看来细菌合成维生素 K_2 不是以甲萘醌为中间体，而是通过 1,4-二羟基-2-萘甲酸的多聚异戊（间）二烯基化，脱羧，然后甲基化而生成维生素 K_2。Martius 和 Esser[5.78]首次观察到在动物组织中甲萘醌能转化为 MK-4，而且 Martius 后来又获得服维生素 K_1 或其他烷基化形式的维生素 K 也能转化为 MK-4 的证据。因此，人们初时认为猪牛儿基猪牛儿基侧链的脱烷基和再烷基化过程发生在动物的肝脏。但后来发现[5.79]维生素 K_1 除非是口服给药，

否则不能转化为MK-4，这表明脱烷基一步需要有肠内细菌的作用。但也有可能某些脱烷基反应发生在动物组织内，或者维生素K_1和维生素K_2的互相转化不需要细菌的作用。海洋无脊椎动物的维生素K代谢研究证明，甲萘醌可被转化为MK-4。而且Martius[5.80]证明，通过与大鼠或鸡的肝匀浆、牻牛儿基牻牛儿基焦磷酸酯一起培养，可把甲萘醌转化成为MK-4，鸡肝的活性比大鼠肝大得多，鸡肝中活性最高的是线粒体部。实验还证明，用焦磷酸法尼酯为烷基化剂，鸡肝微粒体组成的系统的活性比鼠肝微粒体的系统强6～7倍。这些研究都表明动物组织能够将摄入的甲萘醌转化成为活性形式。到目前为止，还没有证据说明甲萘醌不通过烷基化能发挥作用，尽管有少量的其他维生素K_2形式生成，但一致认为MK-4是甲萘醌烷基化的主要产物。

(2) 降解和排泄　甲萘醌从尿液排泄的降解产物有三种不同轭合物[5.81,5.82]，即甲萘二酚的磷酸酯、硫酸酯和葡糖苷酸。通过离体灌注的大鼠肝脏[5.83]的研究发现，在5小时内有93%被代谢主要产物是葡糖苷酸，该物经胆汁排泄。而在血浆中的主要代谢产物是甲萘二酚的硫酸酯轭合物，但70%的放射性存在于尚未鉴定的代谢产物中。后来的研究说明，70%生理剂量的甲萘醌于24小时内经尿液排出，正常的和切除肝脏的大鼠都一样。Wiss和Gloor[5.67]观察到维生素K_1和MK-4的侧链在大鼠身上被缩短为7个碳原子的侧链并在其末端产生羧基，然后环合成一γ-内酯经尿排出。后来Shearer小组[5.64,5.65,5.84]研究放射性维生素K_1在人体上的代谢，发现大约20%的注射剂量（1mg或45μg）于三天内从尿中排泄，而40%～50%是在胆汁中通过粪便排泄。较近期的维生素K代谢研究是在发现维生素K 2,3-环氧化物(**5.15**)的重要性以后进行的[5.85]。实验证明，在正常大鼠的肝脏中维生素K的环氧化物占到10%，而且在给服香豆素抗凝血剂之后成为占优势的形式。

根据现有的数据，甲萘醌很快就代谢并排泄出体外，仅有较小的部分被转化成为生物活性的MK-4。维生素K_1和K_2的降解性代谢缓慢得多，虽然主要的代谢产物已经鉴定，但尚有一些经尿液和经胆汁的代谢产物尚未鉴定出来。各种代谢产物的比例能被抗凝血剂所严重改变。迄今为止，尚无证据说明聚异戊(间)二烯基形式的维生素K在成为依赖于维生素K的羧化酶的辅酶以前必须经过任何代谢性转变。

5.8. 生物化学功能

5.8.1. 依赖于维生素K的凝血因子

清楚地理解与血液凝固相牵连的一群因子的作用的基础是认识到许多有牵连的蛋白质可以被看成是酶原，它们可被一种专一性的蛋白酶所激活，而这种改变了的蛋白质能依次再激活别的酶原。这种分层级联的血液凝固理论可表示如图5.2。图中所示的凝血酶原被活化成为凝血酶是由一系列事物所引发，有存在于血液中的因子，也可能由于创伤释放出一种组织因子(tissue factor，TF)。在每一层，有一个蛋白酶连同一些附属成分把一个无活性的前体(椭圆形内底物)转化成为一高活性的蛋白水解酶，成为下一层的蛋白酶[5.86～5.88]。关键的一步是通过激活的因子X（因子X_a）的作用，使凝血酶原（因子Ⅱ）产生凝血酶。这两个蛋白质以及参与激活因子X的因子Ⅶ和因子Ⅸ的合成终于被证明都依赖于维生素K的存在。

一种与凝血酶原的生成有关的前体蛋白质的存在是Hemker等[5.89]提出来的，他们注意到接受抗凝血药治疗的病人的一种不正常血液凝固时间，并假设这是由于在这些病人的身上存在一种无活性的血浆凝血酶原。当血

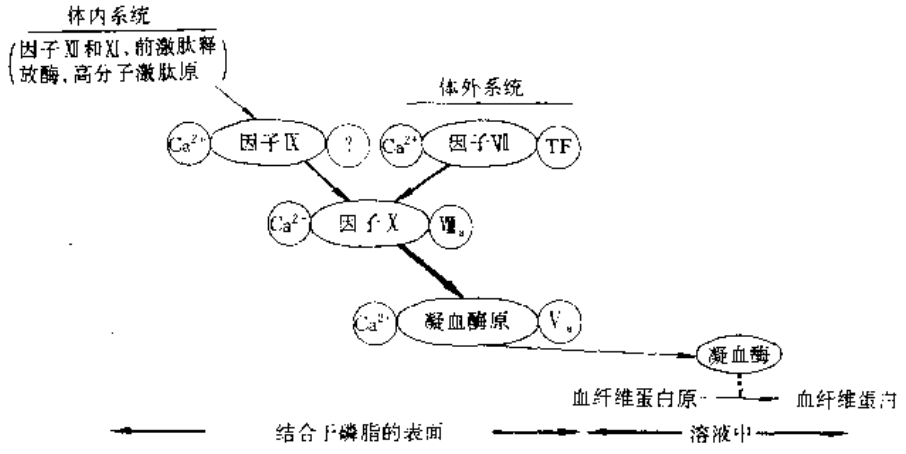


图5.2　凝血机制的分层级联（staged cascade）模型

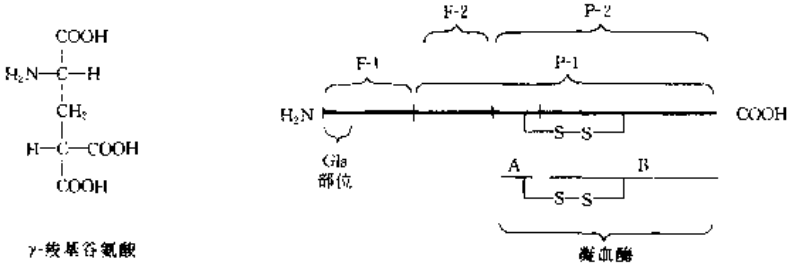


图 5.3　Gla 的结构和凝血酶原分子的示意图

内凝血酶原严重缺乏大鼠给服维生素 K 时，凝血酶原出现的速度也暗示存在着一个相当大的前体蛋白质储库，在维生素 K 作用下能转化成为凝血酶原。这一前体蛋白质对蛋白合成抑制剂放线菌酮(cycloheximide)缺乏响应敏感性，有力地说明这一依赖于维生素 K 的凝血酶原的形成不包含蛋白合成[5.90~5.92]。此外，在接受香豆素抗凝血剂治疗的病人血浆中观察到一种蛋白质，其抗原性与凝血酶原相似，但缺乏生物活性，也使上述设想得到大力的支持。这一依赖于维生素 K 的修饰的性质由于 Stenflo 等[5.93]成功地分离到一种酸性四肽（凝血酶原的 6～9 残基）并证明这一四肽的谷氨酸基被修饰成为 γ-羧基谷氨酸（Gla，3-氨基-1,1,3-丙烷三羧酸）残基而得到阐明（见图 5.3）。凝血酶原被因子 X。所专一性蛋白分解时，把它分裂为特殊的大型多肽如图所示的碎片 1(F-1)、碎片 2 (F-2)、前凝血酶 1 (P-1)、前凝血酶 2 (P-2) 和凝血酶。凝血酶原活化成为凝血酶的详细过程可见参考文献 [5.86]。Nelsestuen 等[5.94]也独立地从一双肽（凝血酶原的 33，34 残基）检定出 Gla。后来 Magnusson 等[5.95]证明凝血酶原前 33 个残基上的 10 个谷氨酸 (Glu) 都全部被这样修饰了。

5.8.2.　依赖于维生素 K 的羧基酶

凝血酶原的形成依赖于维生素 K 的一步骤已被证明是在 Gla 基的生成以后。Esmon 等[5.96]证明将维生素 K 和 $H^{14}CO_3^-$ 加入到缺乏维生素 K 的大鼠的肝微粒体制备物中可使 CO_2 固定于微粒体蛋白中，并可以从这一培养物分离得到放射性凝血酶原，而且全部结合的放射性基本上都在凝血酶原 F-1 部分的 Gla 基上。这些观察可为维生素 K 作为微粒体谷氨酰羧基酶的辅酶所起的生物化学作用提供结论性证据。其过程如图 5.4 所示。

这一羧基酶作用机制的研究由于发现一个五肽 (Phe—Leu—Glu—Glu —Val) 适用于作为这一酶的底物而更加方便[5.97]。后来对这一酶系统的研究大都采用这一五肽作为底物。这一酶系统的性质可归纳如表 5.7 所示。

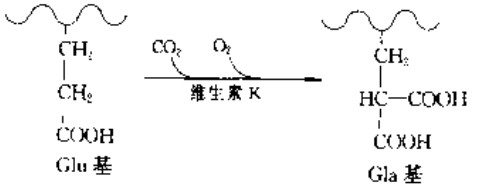


图 5.4　依赖于维生素 K 的羧基化反应

表 5.7　微粒体依赖于维生素 K 的羧基酶系统的性质

必要条件	维生素 KH_2 或[VK+NADH]，O_2，CO_2
促进条件	二硫苏糖醇(DTT)，高的盐浓度，磷酸吡多醛，Mn^{2+} 盐
抑制剂(已报告的)	氯代 VK，四氯吡啶醇，巯基毒，自由基阱，华法林，KCN，螯合剂，t BuOOH，GSH-px，超氧物歧化酶

由于同一微粒体制备物也能催化还原型维生素 K 向 2,3-环氧化维生素 K 转化（图 5.5），因此 Willingham 和 Matschiner[5.98]设想环氧化物的生成是维生素 K 促进凝血酶原生物合成所必须进行的一步骤（所谓环氧化酶活性）。

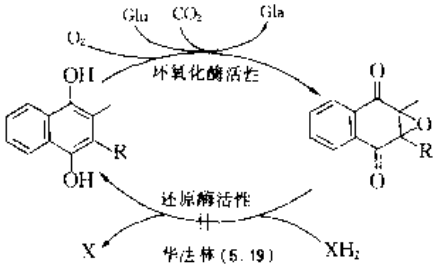


图 5.5　维生素 K 环氧化酶和维生素 K 环氧化还原酶活性

Larson 和 Suttie[5.99]证明谷胱甘肽过氧物酶能同时抑制羧基酶和环氧化酶的活性，并且观察到一个氢过氧化物似乎具有微弱的维生素K活性，因此提出维生素K的氢过氧化物可能是这一反应过程的中间体。分析维生素K在这一反应中作用的关键性发现是 Friedman 等[5.100]观察到从谷氨酰残基的γ-位上移去一个氢原子乃是依赖于维生素K和O_2而不是CO_2。虽然许多假设接受氢过氧化物中间体的说法，但该化合物还未曾明确地得到鉴定，而且这一中间体在脱氢过程中的作用也不清楚。

5.8.3. 其他依赖于维生素K的蛋白质

除了上述的血浆凝固因子（Ⅱ，Ⅶ，Ⅸ，Ⅹ）以外，Stenflo[5.101]在猪血浆中发现第5个依赖于维生素K的蛋白（蛋白C），其后许多实验室报告发现蛋白S[5.102]、蛋白Z[5.103]和蛋白M[5.104]等。这些蛋白含有Gla基的部位与血浆凝固因子的相似。

从鸡和牛骨可分离得到一种含Gla的蛋白[5.105,5.106]，因而提出一个可能性，即依赖于维生素K的蛋白质可能在一些组织中发挥重要的生物功能。这一蛋白质与血浆凝固因子没有明显的结构上同系现象，它能牢固地结合于羟（基）磷灰石，但对无定形的磷酸钙仅有微弱的亲和力。这一骨骼性蛋白称为osteocalcin，它的功能尚不清楚[5.107]，但是它的位置和在骨骼组织中合成暗示它在骨钙化或脱矿质方面起着一些作用[5.108a,5.108b]。此外尚有许多依赖于维生素K的或含有Gla基的蛋白质的报告，这里不一一叙述，可见参考文献［5.109］。

5.9. 营养需要量和安全性

5.9.1. 动物需要量

要确定各种动物对维生素K的营养需要量非常困难，原因是许多动物能够利用其肠道细菌大量合成的维生素K，有些动物还有吃粪的习性。鸡和其他禽类最容易出现维生素K缺乏症，可能是其肠道细菌合成维生素K的位置太接近肠道末端，故很少吸收的机会。此外，鸡的肠道较短，食物通过肠道的速度很快，可能也是一个原因。

反刍动物瘤胃中的微生物能大量合成维生素K，故反刍动物不需要另外再食用含维生素K的食物。大多数单胃的动物可产生维生素K缺乏症，故可先喂养缺乏维生素K的饲料以造成血内凝血酶原过少症，然后进行治疗剂量的研究。也可应用低维生素K含量的饲料进行预防试验。

维生素K_1常用于实验性营养研究，而其他形式的维生素K则常在动物饲料中应用。一般认为甲萘醌在分子基础上，其有效性仅为维生素K_1的20%～40%。营养学家更喜欢用水溶性甲萘醌亚硫酸氢钠复合物（MSBC），在分子基础上其效果与维生素K_1基本相同。对于鸡来说，甲萘醌、MSBC和维生素K_1按重量计，它们的活性大致相同。

根据 Scott[5.110]，Doisy 和 Matschiner[5.66]和 Griminger[5.52]等的数据，大多数动物的维生素K的日需要量在2～200μg/kg体重之间。表5.8取自Griminger的数据，但必须注意，维生素K日需要量根据年龄、性别、品系（strain）以及影响脂吸收情况和肠内菌落的变化而会有差别。

表5.8 各种动物的维生素K日需要量

动物种类	日摄入量 μg/kg体重	食物中维生素K含量 μg/kg饲料
狗	1.25	60
猪	5	50
罗猴	2	60
雄性大鼠	11～16	100～150
鸡	80～120	530
火鸡幼禽	180～270	1200

美国国家研究委员会（national research council）[5.111]对大多数实验动物的规定食物推荐了高得多的维生素K水平，一般为3000μg/kg食物，但却把大鼠和小鼠的需要量定为50μg/kg。后来的研究工作[5.112,5.113]证明这并不合适，不能保证大鼠和小鼠的需要，因此便把维生素K_3的推荐水平提高到500μg/kg食物。

5.9.2. 人类需要量

成年人对维生素K的需要量极低。这样低的需要量和日常食物中相对较高含量的维生素K阻碍了准确的化验分析工作。1967年，Frick 等[5.114]研究饥饿的、静脉注射给食、并且给服抗生素以抑制肠道维生素K合成的衰弱病人的维生素K日需要量，发现每日0.1μg/kg体重的剂量不足以维持正常的凝血酶原水平，而每日1.5μg/kg体重便足够了，他们因此认为维生素K的日需要量为1μg/kg左右。Doisy[5.18]使两个正常人食用化学成分规定的食物，每天提供的维生素K少于10μg大约20周，可使凝血酶原水平降低到50%以下。在此期间，有时还给服矿物油和抗生素以减少肠内维生素K的合成与吸收。然后每天给服0.5μg/kg体重的维生素K，凝血活性很快恢复到正常。从此研究可得出结论，每天大约1μg/kg足以维持正常成人凝血酶原的水平。O'Reilly[5.115]给4位健康志愿者每日食用大约含维生素K 25μg的食物，并服用抗生素以减少肠内维生素K合

成，在5周时间内凝血酶原可保持在正常范围的70%～100%，试验结束时观察值较低些。这些数据提示，含维生素K 0.5μg/kg体重的食物可使凝血酶原浓度维持正常范围的低限。以上这些极有限的数据说明人对维生素K的日需要量在0.5～1.0μg/kg体重之间。

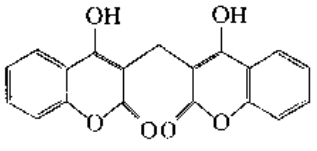
5.9.3. 安全性

长期食用天然维生素K较高的食物未发现有什么危险性[5.116]。维生素K_1可以口服，对胆汁分泌机能受损的病人需要同时服用胆盐。纯品维生素K_1可制成水胶体液，供静脉和肌内注射。静脉注射有不良反应的报道，故除非是严重出血情况一般采用肌内注射。

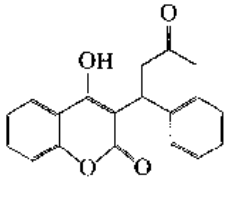
维生素K_1或者K_2的相对安全性也适用于甲萘醌及其水溶性加成物，可以安全地应用低剂量水平以预防出血症的发生。它们曾被应用于治疗新生儿的出血症。但由于这些化合物能与多种组织的游离巯基结合，而引发溶血性贫血、高胆红素血症和核性黄疸(小儿重症黄疸)。共轭性胆红素的显著增加对小儿的大脑毒性极大，有时还可导致死亡[5.116]。

5.10. 维生素K拮抗剂

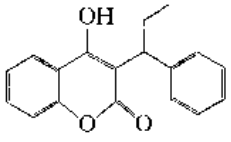
20世纪20年代，人们发现牛吃了加工不当的苜蓿干草后发生出血症，如果未发展到严重的出血，则可用健康的牛进行输血治疗。30年代初期确定了这一延长凝血时间的现象是由于血中的凝血酶原水平下降了。在1933～1941年间，许多科学家研究这种存在于腐败苜蓿干草中的物质，最后由Link小组[5.117,5.118]分离出来并鉴定为3,3′-亚甲基-双(4-羟基香豆素)(**5.18**)，命名为双香豆素(dicoumarol)。后来在此基础上发展了多种抗凝血药，如华法林(warfarin)(**5.19**)，苯丙香豆素(phenprocoumon) (**5.20**)，双香豆乙酯(**5.21**)等。Renk和Stoll[5.119]对这类化合物的构效关系进行了总结。



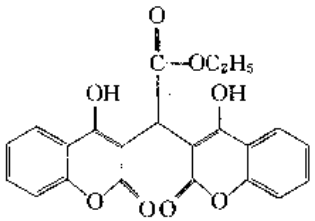
(**5.18**)



(**5.19**)



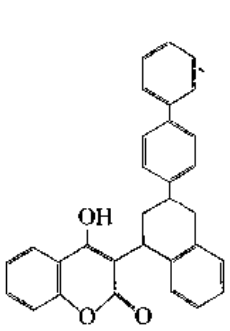
(**5.20**)



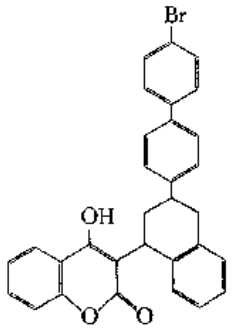
(**5.21**)

这类化合物的抗凝血作用的机制是竞争性拮抗维生素K的作用[5.120]。维生素K环氧化合物在体内必须转变为氢醌形式，方能参与凝血因子Ⅱ，Ⅶ，Ⅸ，Ⅹ的蛋白质末端谷氨酸残基的γ-羧化作用，使这些因子具有活性。这些化合物可阻断维生素K环氧化物转变为氢醌形式，致使这些凝血因子的γ-羧化作用发生障碍，导致产生无凝血活性的Ⅱ，Ⅶ，Ⅸ，Ⅹ因子的前体，从而抑制血液凝固。

华法林已广泛用作杀鼠药。近年来因发现10%的老鼠对它有耐药性，Hadler和Shadbolt[5.121]合成了一系列化合物，如difenacoum (**5.22**)和bromodifenacoum (**5.23**)。这些化合物不仅对耐华法林的老鼠有作用，而且比以往的一些合成抗凝血药在其他动物身上也有更高的抗凝作用。

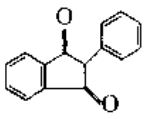


(**5.22**)

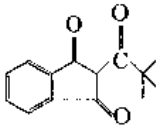


(**5.23**)

另一种具有抗凝血作用的化合物是2-取代-2,3-二氢-1,3-茚二酮，较常用的为2-苯基和2-新戊酰化合物(**5.24**)、(**5.25**)。它们也可用作杀鼠药，但由于对肝脏有潜在的毒性，故不能用于人的临床。



(**5.24**)



(**5.25**)

此外，肝素钠(heparin sodium)在体内外均有抗凝血作用，可延长凝血时间。肝素钠是通过激活抗凝血酶Ⅲ(ATⅢ)而发挥其抗凝血作用。ATⅢ是一种血浆α_2球蛋白，它作为肝素钠的辅助因子，可与许多凝血因子结合，并抑制这些因子的活性[5.122]。

表5.9列举了一些常用的香豆素抗凝血药制剂及其作用。

5.11. 经济情况

目前世界上维生素K_1的产量估计在3000～3500kg/a，主要生产厂家是Roche，Merck，Eisai和Nisshin Chemical。用于家禽和其他动物饲料添加剂的水溶性甲萘醌年生产量500t，主要生产厂家是Vanetta和Hetero Chemical。

在中国，生产维生素K的厂家有：江苏无锡制药厂，无锡第二制药厂，上海大众制药厂，浙江新昌制药厂等。

近几年来，世界上维生素K的产量和需求量基本没有变化，估计近期也不会有大的变化。但在中国，由于饲

表 5.9 一些香豆素类抗凝血药[5.123]

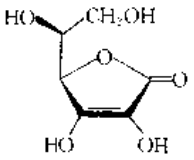
药品名称	制剂	特性及应用	用法	注意事项
华法林 [81-81-2]	片剂 2.5mg,5mg	本品口服吸收快,生物利用度达 100%,$t_{1/2}$ 约 40～50h,主要用于防治血栓栓塞性疾病,也可作为心肌梗塞辅助用药	成人开始时 10～15mg/d,三日后维持量 2～10mg/d	主要不良反应是出血(鼻出血、齿龈出血、皮肤淤斑、血尿、子宫出血、便血、伤口及溃疡处出血等)
双香豆素 [66-76-2]	片剂 50mg	口服吸收缓慢且不完全,$t_{1/2}$约为 10～30h	每次 0.1g,第一天服2～3次;第二天 1～2 次,维持量 0.05～0.1g/d,本品奏效慢,难应急需	除出血外,经常引起胃肠道反应,如恶心、腹气胀、痉挛性腹痛和腹泻
双香豆乙酯 [548-00-5]	片剂 50mg	口服吸收快、完全,$t_{1/2}$ 约 3h,停药后作用持续 2d	开始 24 小时内 0.6～0.9g,分 2～3 次服;以后 0.3～0.6g/d,2～3 次分服	同双香豆素
新抗凝(醋硝香豆素,acenocoumarol) [152-72-7]	片剂 4mg	原型药 $t_{1/2}$ 约 8h,还原型代谢产物亦具抗凝作用,$t_{1/2}$ 可达 20h,作用持续 1.5～2d	第一日 16～28mg,以后 2～10mg	除与双香豆素相同的副作用外,还有胃肠刺激、皮炎、荨麻疹和脱发等副作用

料工业才开始起步,估计会对维生素 K 产品的发展起一定的推动作用。

6. 维生素 C

6.1. 概 况[6.1]

维生素 C (vitamin C) [50-81-7] (6.1),$C_6H_8O_6$,分子量 176.3。L-木糖型抗坏血酸(L-xyloascorbic acid),L-3-酮基苏型己糖醛酸内脂 (L-3-ketothrehexuronic acid lactone),3-氧代-L-古洛呋喃糖酸内脂(烯醇型)[3-oxo-L-gulofuranolactone (enol form)],又名抗坏血酸(ascorbic acid),L-抗坏血酸 (L-ascorbic acid)。



(6.1)

抗坏血酸广泛分布于植物界和动物界。所有高等植物和几乎所有种属的动物都能自己合成抗坏血酸以满足自身的需要。唯有人类、其他灵长类、豚鼠、吃水果的蝙蝠以及某些鸟类(如红肛门夜莺和相关的麻雀属)、鱼类(如大马哈鱼、虹鳟和鲤科鱼类)等,由于其肝脏缺乏 L-古洛糖酸-γ-内脂氧化酶而不能合成抗坏血酸。因此对于人类和上述的一些动物,抗坏血酸便是一种维生素,必须从食物中摄取以满足其需要。否则将产生高度致命的坏血病。如摄入的抗坏血酸不足时,即使未出现明显的坏血病症状,也可以使机体抵抗感染的能力明显降低和使伤口愈合迟缓。

坏血病是人类最早发现的严重疾病之一,曾侵害古埃及、古希腊和古罗马人民的健康,也可能就是因为它而停止了许多战争和远海航行。中世纪时,欧洲北部在冬季缺乏蔬菜和水果,常发展成为一种地方性流行病。当时把它误诊为性病来治疗,造成悲惨的结果。

坏血病治疗的第一个线索发生于 1535～1536 年,Jacques Cartier 接受了纽芬兰印第安人的意见,用一种云杉针叶提取液治愈水手中流行的坏血病。1570 年船长 Lancaster 为防止坏血病,曾给水手每天饮用 2 杯(42.5mL 的量杯)柠檬汁。1753～1757 年 Gams Lind 通过临床试验,证明坏血病是由于缺乏新鲜蔬菜的一种营养缺乏症。根据 Lind 的报道,于 1772～1775 年,船长 Cook 用新鲜蔬菜和柠檬汁维持水手的健康而胜利地完成了环球航行。

坏血病的科学研究始于 1907 年,Holet 与 Frolich 观察到豚鼠同人一样易得坏血病,并可用它造成实验性坏血病模型。这些发现还导致 Chick 与 Hume (1916～1919) 发展一种检测食物中抗坏血酸活性的生物测定方法。

1910～1921 年间,Zilva 及其同事从柠檬中分离出粗制的抗坏血酸,并测定出一些物理和化学性质。他们发现该物质很容易被氧化而破坏,但却可用还原剂予以保护。他们还发现其溶液能还原 2,6-二氯靛酚(2,6-dichloroindophenol)。他们猜想这一还原因子与抗坏血病

物质有关，但是未能把其还原作用与生物测定的结果联系起来。1927 年，Tillmans 对 Zilva 等观察的结果解释如下：由于维生素被可逆地氧化后，生成仍具有抗坏血酸作用的脱氢抗坏血酸。因此用二氯靛酚测定的还原作用，不能与生物测定的结果一致。

纯的抗坏血酸的分离是 Szent-Gyorgyi 首先完成的。1928 年，他报道了从肾上腺皮质分离得到一具有强还原性的己糖酮酸，实验分子式为 $C_6H_8O_6$。后来他又从洋白菜和桔子汁分离得到同一物质。1932 年，Svirbely 和 Szent-Gyorgyi 将此物质与 Zilva 的“还原因子”联系起来，并证实其抗坏血病活性。与此同时 King 和 Waugh 也从柠檬汁中分离得到与 Szent-Gyorgyi 相同的结晶物质。1933 年，Hirst 与 Haworth 等确定其化学结构。Reichstein 等也于同年完成其化学合成。

6.2. 理化性质

6.2.1. 物理性质

维生素 C 为白色结晶或结晶性粉末，通常以正方形或长方形的无色结晶体从水中结晶出来，属单斜晶系。本品无臭，味酸。

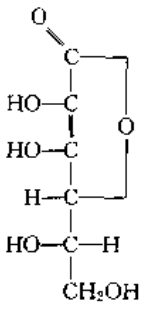
维生素 C 易溶于水，微溶于丙酮，难溶于乙醇，在氯仿、乙醚、苯、石油醚、油类、脂肪中不溶。1g 维生素 C 能溶于约 3mL 水中，50mL 乙醇中，100mL 甘油中。水溶液浓度 5mg/mL 时，pH＝3；浓度 50mg/mL 时 pH＝2。

密度为 1.65g/cm³。熔点 190～192℃，熔融时同时分解。

维生素 C 的电离常数 $pK_{a_1}=4.17$，$pK_{a_2}=11.57$。

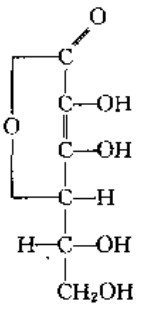
维生素 C 的紫外吸收光谱最大值随溶液的浓度、溶解度和 pH 值而变化，在酸性溶液中为 245nm（ε 11000），在中性溶液为 265nm（ε 17000）。其比旋度 10%（重量/体积）水溶液的 $[\alpha]_D^{25}=+20.5°\sim+21.5°$。

维生素 C 具有旋光性，其结构式中 4 位与 5 位是两个不对称碳原子，故形成四个旋光异构体（6.2）～（6.5）。



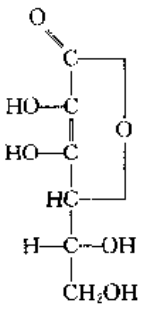
(6.2)

L(+)-VC



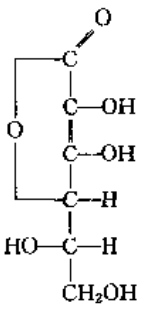
(6.3)

D(−)-VC



(6.4)

D(+)-异 VC



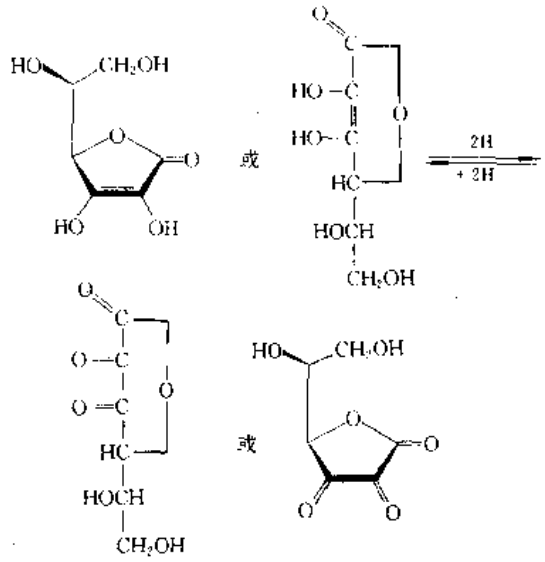
(6.5)

L(−)-异 VC

其中只有 L(+)-VC 与 D(+)-异 VC 具有抗坏血酸生理活性，而且 D(+)-异 VC 的活性只有 L(+)-VC 的 1/20。其余两种均无生理活性。

6.2.2. 化学性质

维生素 C 是 3-氧代-L-古洛呋喃糖酸内酯的烯醇式，在二位和三位的碳原子上的烯二醇基易被氧化，能转变成为二酮基，生成去氢-L-抗坏血酸（6.6，6.7）。在人体体液中，这个转换是个可逆过程，两种物质同时存在，它们在组织中均有抗坏血酸生理活性，见图 6.1。



(6.6)　　(6.7)

图 6.1　抗坏血酸在人体内的氧化还原

烯二醇基的存在，使 VC 具有酸性，可与金属生成盐，如维生素 C 钠盐和钙盐。

维生素 C 的还原性表现在能使斐林溶液、硝酸银、高锰酸钾还原；在酸性溶液中能使碘褪色。维生素 C 在干燥的空气中较稳定，而氧（或氧化剂）、水分、光、热、金属离子会加速其氧化。故暴露在光线和潮湿空气中则易氧化，久置色渐变微黄，应置于防潮、密闭、阴凉、避光处贮藏。

6.3. 生物合成

6.3.1. 在自然界的分布

维生素C广泛分布于动、植物体内，其含量随动、植物的种类和部位不同而有明显差别。常见食物中维生素C含量见表6.1。

表6.1 维生素C在食物中的含量

食物名称	维生素C含量，mg/100g
肉类、鱼类和奶类	
牛肉、猪肉、鱼肉	≤2
肝脏、肾脏	10～40
牛奶	1～2
蔬菜类	
甘蓝	30～60
胡萝卜	9
洋葱	10～30
豌豆、黄豆	10～30
胡椒	125～200
土豆	10～30
菠菜	50～90
西红柿	20～33
水果类	
苹果	10～30
香蕉	10
葡萄	40
番石榴	300
山楂	160～800
桔子、柠檬	50
桃子	7～14
菠萝	17
草莓	40～90

6.3.2. 在动物体内的生物合成

多数动物可以利用D-葡萄糖、D-半乳糖等己糖，在体内相关酶的催化作用下，通过葡萄糖醛酸途径在肝脏或肾脏中合成维生素C（见图6.2）。采用同位素跟踪技术对己糖碳链完整性和排列顺序的研究表明：在以D-葡萄糖为维生素C前体的生物合成中，整个碳链仍保持完整；但用^{14}C标记的D-葡萄糖1位碳原子却转变成维生素C 6位碳原子。同样，用^{14}C标记的D-葡萄糖6位碳原子却转变成维生素C 1位碳原子，即碳链排列顺序倒转。

维生素C在动物体内的生物合成可因缺乏某些维生素（如VA，VE等）而受到抑制；而某些药物（如氯代丁醇、氨基比林等）却能促进维生素C在体内的合成，可能是因为这些药物有利于诱导葡萄糖醛酸途径所需酶类的生物合成。

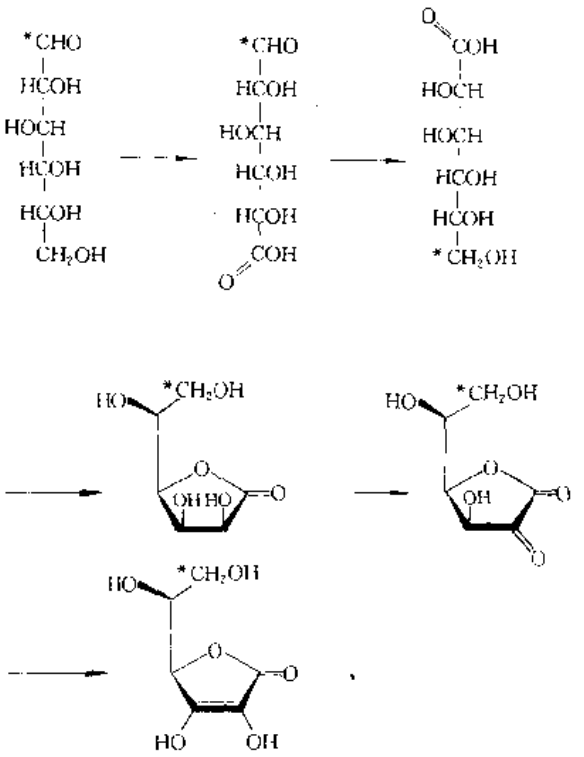


图6.2 动物体内L-抗坏血酸的生物合成
*同位素^{14}C的位置

6.3.3. 在植物体内的生物合成

植物也可以利用D-葡萄糖、D-半乳糖等己糖，在体内相关酶的催化作用下合成维生素C，但其过程比动物

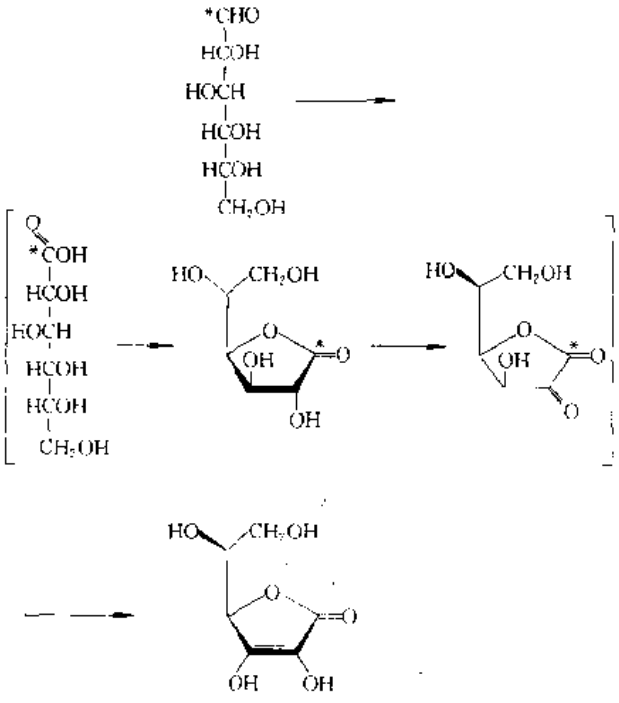


图6.3 植物体内L-抗坏血酸生物合成构型保持
*同位素^{14}C的位置

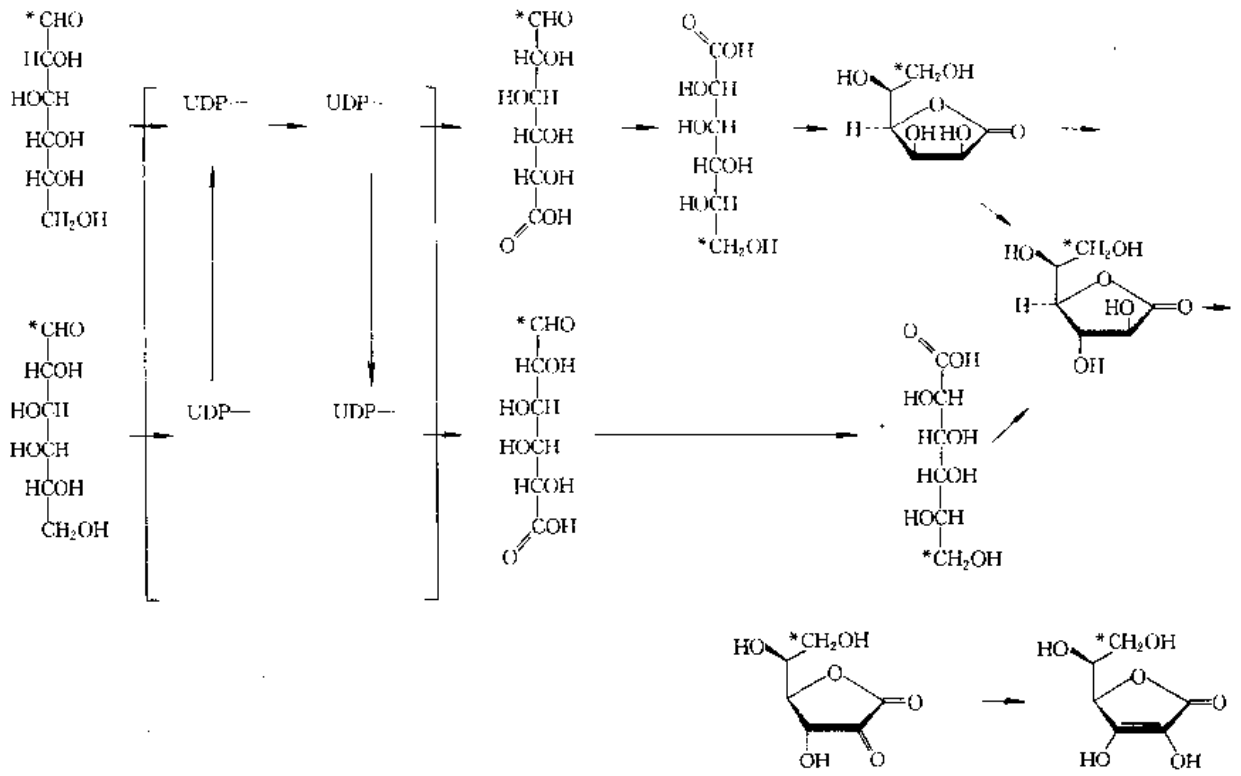


图 6.4　植物体内 L-抗坏血酸生物合成的构型倒转

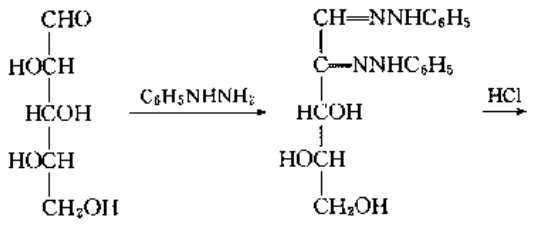
* 同位素^{14}C的位置

更为复杂。采用同位素跟踪技术对己糖碳链完整性和排列顺序的研究表明：在以 D-葡萄糖为维生素前体的生物合成中，整个碳链仍保持完整，这与动物体内合成完全相同。在用^{14}C标记的 D-葡萄糖 1 位碳原子中，有 70%～80%成为维生素 C 1 位碳原子，另外 30%～20%则转变成维生素 C 6 位碳原子。同样，用^{14}C标记的 D-葡萄糖 6 位碳原子中，有 70%～80%成为维生素 C 6 位碳原子，另外 30%～20%转变成维生素 C 1 位碳原子。这意味着植物体内利用己糖生物合成维生素 C 存在构型保持（图 6.3）和构型倒转（图 6.4）两个途径，但两个途径中的局部过程尚未清楚，这又与动物体内合成有所不同。

6.4.　化学合成与工业生产

6.4.1.　L-木糖路线

L-木糖路线是最早的维生素 C 化学合成方法，它是 Reichstein 和 Haworth 等分别于 1933 年报道的。L-木糖路线的反应步骤如图 6.5 所示。



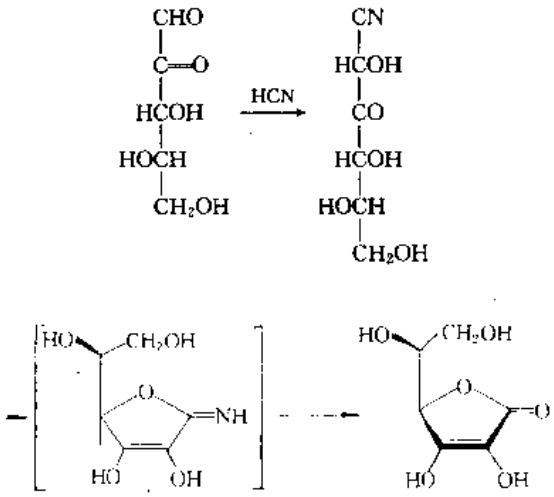
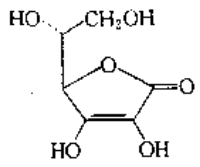


图 6.5　最早的抗坏血酸合成路线

这一合成路线对于阐明抗坏血酸的化学结构起了决定性作用。但由于木糖资源少，价格昂贵，而且合成路线较长，收率甚低，故无工业化价值。

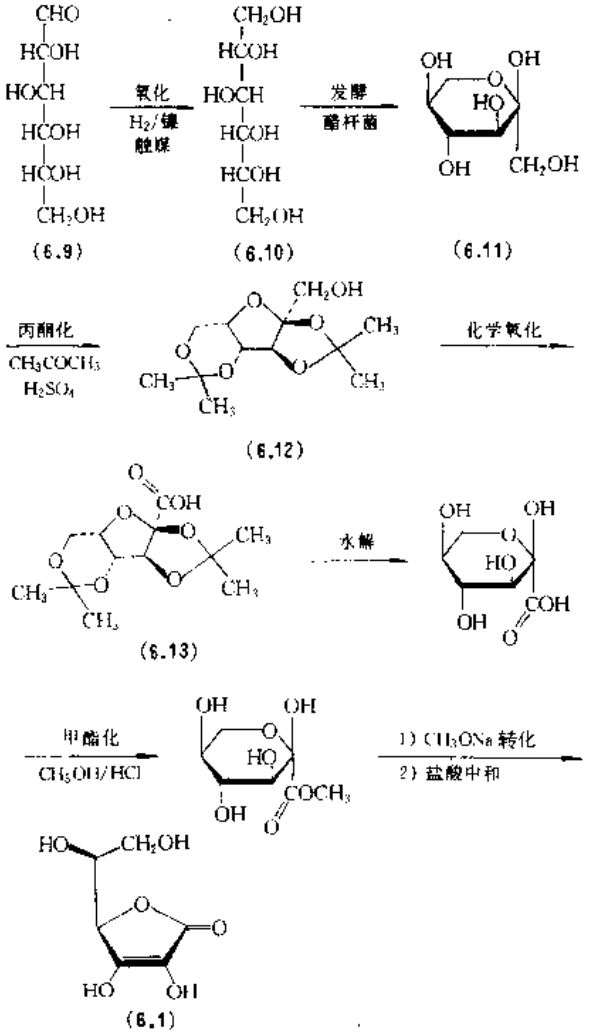
6.4.2.　莱氏法

2-酮基-D-葡萄糖酸甲酯经甲醇钠处理可转化为 D-赤型抗坏血酸（D-erythorbic acid）（**6.8**）。



(6.8)

Reichstein 和 Grussner 据此设计并研究开发成功以葡萄糖为起始原料的合成路线，通称莱氏法或第二合成法。此法是将 D-葡萄糖 (6.9) 定量地经催化加氢制成 D-山梨醇 (6.10)。D-山梨醇再经醋酸杆菌深层发酵氧化制得收率很高的 L-山梨糖 (6.11)。L-山梨糖经丙酮和硫酸处理（生产上俗称丙酮化）生成双丙酮-L-山梨糖，（简称双酮糖）(6.12)，再用苯或甲苯提取。提取液经水洗除去单丙酮山梨糖后，蒸去溶剂而分离出来。把它用高锰酸钾在碱性溶液中氧化，便得双丙酮-2-酮-古洛酸 (6.13)。后者经水解、甲酯化、甲醇钠转化和盐酸中和便得 L-抗坏血酸 (6.1)，其化学反应过程如图 6.6 所示。



(6.9) (6.10) (6.11) (6.12) (6.13) (6.1)

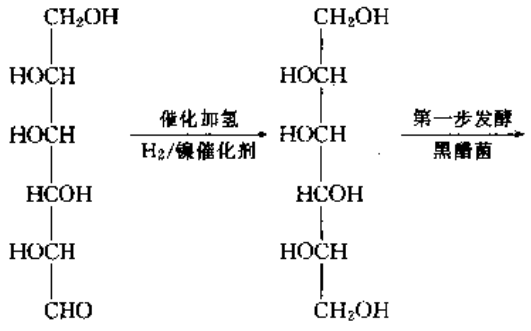
图 6.6 L-抗坏血酸莱式合成方法

这一合成方法有二个特点：一是应用便宜易得的葡萄糖作为起始原料；二是在化学氧化之前将不参加反应的四个羟基完全予以保护，防止过度氧化或产生其他副反应。因而成为维生素 C 工业化生产最简单而经济的方法。瑞士罗氏公司首先采用此法大规模生产维生素 C，后来日本武田公司、德国 BASF 公司和 E. Merck 公司、美国 Pfizer 公司以及前苏联等也都采用该法生产，但是在具体操作上各有自己的特色。例如葡萄糖催化加氢有的用高压 (10MPa 以上)；有的用低压 (3～4MPa)；有连续加氢，有间歇式单批生产；催化剂亦不相同。山梨糖发酵有的用木醋杆菌，有的用黑醋菌。双丙酮山梨糖的萃取有的用苯，有的用甲苯。双丙酮山梨糖氧化有的用高锰酸钾，有的用次氯酸钠，也有的用氧气在钯催化剂作用下催化氧化。双丙酮-2-酮-古洛酸经水解和烯醇化有的采用在氯仿-无水乙醇-盐酸混合液中于 60℃ 加热 55h，获得高收率的粗维生素 C，再经重结晶得精制品；也有用别的惰性溶剂（如：氯乙烷、或四氯化碳）代替氯仿的；有的则采用碱性转化，先把双丙酮-2-酮-古洛酸甲酯化，生成 2-酮-L-古洛酸甲酯，然后采用甲醇钠处理、盐酸中和，制得粗维生素 C；也有的用 $NaHCO_3$ 处理，使成为维生素钠盐后，用离子交换树脂脱盐，得粗维生素 C。

40 年代初期，中国曾应用进口的 L-山梨糖试制和小量生产维生素 C 的。50 年代初曾利用 L-山梨糖试制维生素 C。在解决了催化加氢和细菌氧化两个步骤的技术问题后，1957 年第一个莱氏法维生素 C 生产车间在东北制药总厂建成投产，后来又在南京、上海、北京、西安等地建厂。60 年代初期，经过各厂的不懈努力，产品质量和各步收率不断提高，成本不断降低，使整个生产技术达到较高的水平。60 年代中期与 1958 年相比，收率提高了 3.7 倍，制造成本下降 74.5%，产量不仅可以充分满足中国国内需要，而且有小量出口[6.2]。

6.4.3. 两步发酵法

这一方法是在莱氏法基础上进行了重大革新。即 L-山梨糖经第二步细菌氧化，直接制成 2-酮-古洛酸，革除丙酮化和化学氧化两个步骤，整个反应过程如图 6.7 所示。



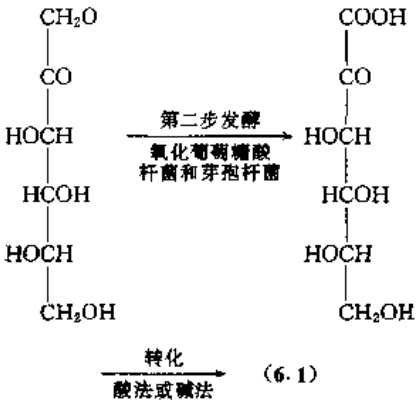


图 6.7　两步发酵法合成过程

美、日、法、瑞士等国自 60 年代开始研究发酵法生产维生素 C。中国从 1965 年开始研究从山梨糖发酵制取 2-酮-古洛酸，逐步取得成果，1975 年两步发酵法首先在上海制药厂投入生产。至 80 年代中国其他制药厂先后采用两步发酵法代替莱氏法生产维生素 C[6.3~6.5]。两步发酵法于 1982 年获国家科技进步二等奖，1985 年成为中国医药工业第一个对外技术转让项目。

根据 1983 年两步发酵法与莱氏法同等生产规模经济指标的比较，两步发酵法的优缺点为：

(1) 原料消耗　两步发酵法原料总单耗可比莱氏法减少 31.2%。

(2) 成本　两步发酵法原料成本比莱氏法降低 23.3%，工厂成本降低 3.6%。

(3) 质量　差别不大，在外观、含量、烘烤消光值、分解点、细度等主要控制项目上，两步发酵法略优；但在加速破坏试验测定方面，莱氏法产品稳定性较好。

(4) 能耗　两步发酵法比莱氏法高出 15%。

(5) 总收率（对山梨醇）　莱氏法比两步发酵法高出 10%左右，主要原因是第二步微生物氧化收率仍较低。

(6) 安全　两步发酵法由于革除了丙酮、苯（或甲苯）、氯气等大量易燃易爆或有毒的化工原料，有利安全生产。

6.4.4.　其他合成方法

比较重要的其他合成方法概述如下。

(1) 葡萄糖三步法[6.6]　葡萄糖三步法合成过程如图 6.8所示。

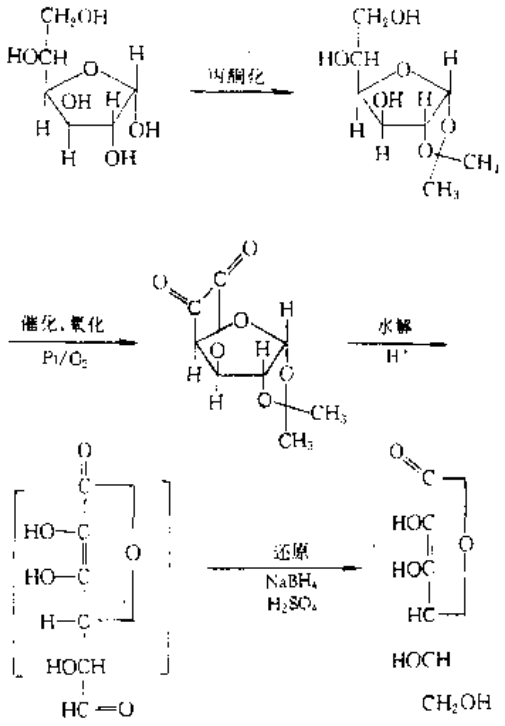


图 6.8　葡萄糖三步法合成过程

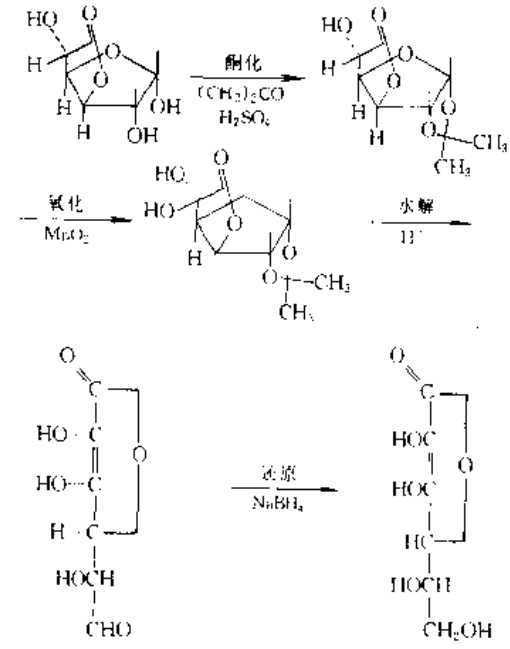


图 6.9　葡萄糖醛酸内酯法合成过程

据报道，此法收率为 25%～28%，从葡萄糖起仅二步反应，大大简化工艺，缩短生产周期，但丙酮用量大，并需耗用价值昂贵的硼氢化钠和氧化铂。

(2) 葡萄糖醛酸内酯法[6.7]　葡萄糖醛酸内酯法合成过程如图 6.9 所示。

据报道，此法酮化收率 71%，MnO_2 氧化收率 81% $NaBH_4$ 还原收率56%，收率比上法有提高，且不用氧化铂。

(3) 5-酮-葡萄糖酸钙法[6.8]　5-酮-葡萄糖酸钙法合成过程如图 6.10 所示。

此法以葡萄糖 (**6.14**) 为起始原料，第一步发酵得 5-酮-葡萄糖酸钙 (**6.16**)，氢化后得 L-艾杜酸钙 (**6.17**) 和 D-葡萄糖酸钙 (**6.18**)，二者各占一半，不经分离，继续

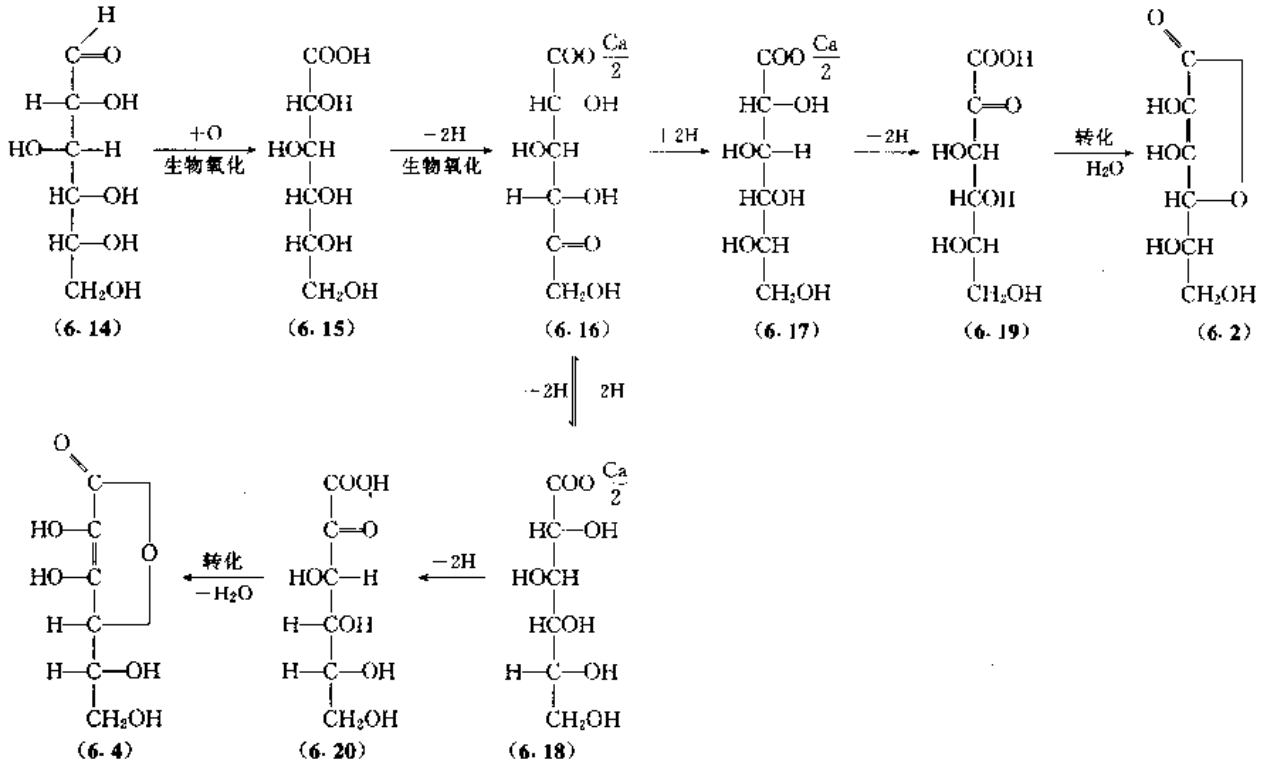


图 6.10 5-酮-葡萄糖酸钙法合成过程

进行第二步发酵，生成 2-酮-L-古洛酸（**6.19**）和 2-酮-D-葡萄糖酸（**6.20**），再经烯醇化和内酯化反应可得产品。

（4）2,5-二酮基-D-葡萄糖酸法　2,5-二酮基-D-葡萄糖酸法合成过程如图 6.11 所示。

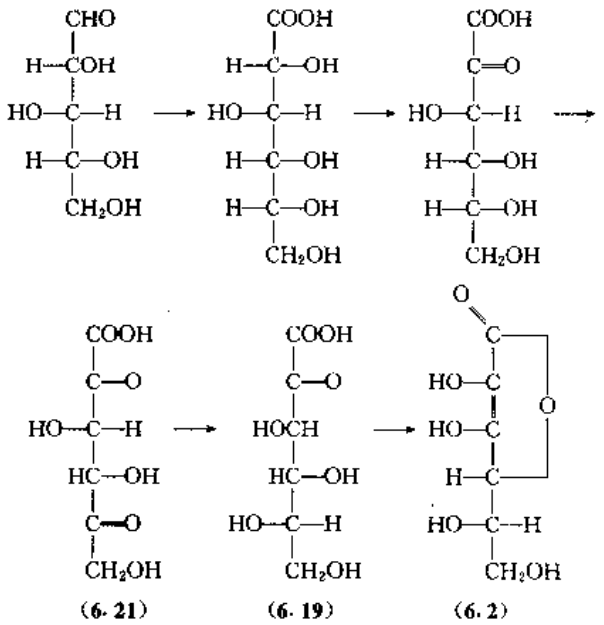


图 6.11 2,5-二酮基-D-葡萄糖酸法合成过程

70 年代中期以后，日本园田高安等人用一株欧文氏菌（*Erwinia* sp.）的突变株将葡萄糖转化为 2,5-二酮-D-葡萄糖酸（**6.21**），发酵 26h，收率 94.5%，不经分离直接进行第二步发酵，用十二烷基硫酸钠除去菌细胞后，接着用一株棒状杆菌（*Coryhceoacterium* sp.）立体选择性还原为 2-酮-L-古洛酸（**6.19**），收率为 92.5%，对葡萄糖总收率为 86%[6.9,6.10]。

为了实现对上述两个菌株两步发酵的进一步简化和更有效地生产 2-酮基-L-古洛酸，美国 Genentech 公司 Anderson 等人采用基因重组 DNA 技术，把棒状杆菌的还原酶的基因转接到草生欧文氏菌中表达，构成工程菌实现 2-酮基-L-古洛酸的一步发酵，收率为 20%，简化了工艺，降低了生产成本[6.11,6.12]。1985 年美国 Pfizer 公司、Lubrizol Enterprises 和 Cerentech 公司签订协议，共同开发这项新技术[6.13]。

中国科学院上海生物工程研究中心已开展 D-葡萄糖两步发酵生产 2-酮基-L-古洛酸的工艺研究，在 10L 罐中试验，对糖转化率为 56.3%。

6.5. 分析方法

6.5.1. 鉴别试验

取本品 0.2g，加水 10mL 溶解后，按下述方法试验。

（1）取溶液 5mL，加硝酸银试液 0.5mL，即生成银的黑色沉淀。

（2）取溶液 5mL，加二氯靛酚钠试剂 1～2 滴，试液的颜色即消失。

6.5.2. 含量测定

精密称取本品约 0.2g，置 250mL 锥形瓶中，加新煮沸过的冷水（水温以 25～35℃为宜）100mL 与稀醋酸 10mL，使溶解。加淀粉指示剂 1mL，用碘液（0.1mol/L）滴定至溶液显蓝色，在 30s 内不退，每 1mL 的碘液（0.1mol/L）相当于 0.008806g 的 $C_6H_8O_6$。

$$试品含量=\frac{V\times 0.008806}{m}\times 100\%$$

式中 V——消耗碘液的体积，mL；

m——试品的重量，g。

6.6. 药典质量标准

几个国家的药典规定的质量标准如表 6.2 所示。

6.7. 生化功能和药理作用

维生素 C 是人体必需的营养物质，它对人体的作用机制主要是调节体内能量的转变和组织中物质的代谢。因其具有强烈的还原性，在体液内能发生氧化还原的可逆反应，借此能促使人体组织内的氧化、催化和调节能量变化以及新陈代谢。当人体内缺乏它时，体内器官和细胞的正常代谢的生物反应便会遭到不同程度的破坏，从而削弱了内在的抗病能力，严重时会使整个细胞失去功能而死亡。

维生素 C 参与体内多种代谢，促进肝细胞再生和肝糖原合成，增强心肌对葡萄糖的利用。它能调节血脂代谢，促使动脉壁内胆固醇转变为胆汁酸，以防止动脉硬化。

表 6.2 几个国家药典的质量标准

序号	质量标准项目名称	中国药典 1995 版二部[6,14]	英国药典 1993 版[6,15]	美国药典 XXIII 版[6,16]	日本药局方 XII[6,17]
1	性状	白色结晶或结晶性粉末	无色结晶或白色或几乎白色结晶粉末	白色或微黄色结晶或粉末	白色结晶或结晶性粉末
2	溶解度	易溶于水，略溶于乙醇，不溶于氯仿或乙醚	溶于 35 份水或 25 份乙醇(96%)，几乎不溶于氯仿、乙醚或石油醚	易溶于水，略溶于乙醇，不溶于氯仿、乙醚或苯	易溶于水，略溶于乙醇，几乎不溶于乙醚
3	熔点，℃	190～192，同时分解	190，同时分解	约 190	约 190，同时分解
4	比旋度	+20.5°～+21.5°（0.10g/mL 溶液）	+20.5°～+21.5°[10%(重量/体积)溶液]	+20.5°～+21.5°（10%无 CO_2 水溶液，配制后立即测定）	+20.5°～+21.5°（10%水溶液）
5	溶液澄明度与颜色	3g 加水 15mL，溶液应澄清，滤过后滤液 420nm 吸收度应≤0.03	5%无 CO_2 水溶液，应澄清并≤对照 BY_7		1g 加水 20mL，溶液应澄清无色
6	炽灼残液，%≤	0.1	0.1	0.1	0.1
7	重金属 mg/kg≤	10	10	20	20
8	铜盐 mg/kg≤		5，原子吸收分光光度法		
9	铁盐 mg/kg≤		2，原子吸收分光光度法		
10	草酸，%≤		0.2		
11	pH		2.2～2.5（1.0g 加水 20mL）		2.2～2.5（1.0g 加水 20mL）
12	干燥失重，%≤				0.2（硅胶 24h）
13	含量，%≥	99（碘量法）	99.0（碘量法）	99.0（碘量法）	99.0（碘量法）
14	有机挥发杂质 mg/kg≤			苯 100 氯仿 50 二氧六环 100 二氯甲烷 500 二氯乙烯 100	

日本学者村田认为维生素C能增强白细胞、巨噬细胞的吞噬机能及淋巴细胞的活性，提高免疫功能；Thurman等实验证明：维生素C可增加抗体，激活免疫系统，对抗感染。

维生素C能使组织产生胶原质，保持细胞间质的完整，影响毛细血管的脆性和通透性，促进结缔组织的形成，更新和骨胶原的生物合成，促进创伤愈合[6,18]。

维生素C在血浆蛋白中的铁运到器官转变成铁蛋白的过程中起着重要的作用。铁蛋白能帮助铁在骨髓以及脾和肝中积累，维生素C能促进肠内铁质吸收，增加网状组织细胞，使叶酸转变为四氢叶酸，保持人体造血功能。

维生素C能干预细胞色素 *P*-450 的代谢而加强对药物和环境污染物的解毒作用，并抑制体内亚硝酸胺(致癌物）的生成[6,19]。

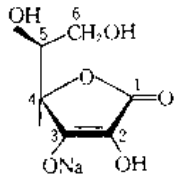
维生素C是维持神经细胞正常发育生长的要素，它能提高智商，增强人的思维、记忆能力，促进大脑皮层的兴奋过程。

维生素C很容易从肠道中吸收，存在于所有体液和组织中，而在肝脏和肾上腺内贮存量较高，分别为30～100mg/100g和100mg/100g。它在尿、汗和粪中排出，在汗和粪中的丢失是少量的，即使在大量摄取时，在粪中排出也只有6～10mg/d。它主要是随尿排出[6,20]。

6.8. 衍生物

6.8.1. 维C钠与异维C钠

(1) 维C钠 维C钠 (sodium ascorbate) [134-03-2] (**6.22**)，$C_6H_7NaO_6$，分子量198.12，元素含量C 36.38%，H 3.56%，Na 11.60%，O 48.46%。L-2,3,5,6-四羟基-2-己烯酸γ-内酯钠。又称抗坏血酸钠。

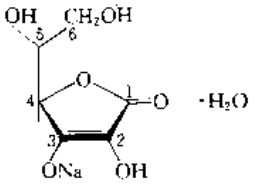


(6.22)

本品为白色结晶性颗粒或粉末，无臭，味微咸。分解点218℃。具有旋光性，$[\alpha]_D^{25}$ 为+104.48°。易溶于水，在25℃时，100mL水可溶解62g；在75℃时，100mL水可溶解78g。水溶液pH值5.6～7或更高。工业品10%水溶液pH值7.4～7.7。水溶液不稳定，在pH>6时，受热或有微量金属离子存在会迅速氧化分解。在干燥空气中能稳定存在。易吸潮，吸潮后会缓慢氧化分解。

本品生理作用与维生素C相同，由于它无酸味，又易溶于水，被广泛用于火腿，香肠，鱼糕的保鲜、固色和月饼、蛋糕的防霉。

(2) 异维C钠 异维C钠 (sodium erythorbate，sodium isoascorbate) [6381-77-7] (**6.23**)，$C_6H_7NaO_6 \cdot H_2O$，分子量216.12，元素含量（不包括结晶水）C 36.38%，H 3.56%，Na 11.6%，O 48.46%。D-2,3,5,6-四羟基-2-己烯酸-γ-内酯钠。又名D-异抗坏血酸钠。

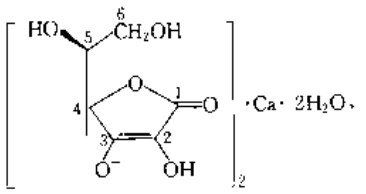


(6.23)

本品为白色或微黄色结晶颗粒或粉末，无臭，稍有咸味。易溶于水，水溶液pH值为5～6；10%的水溶液pH值为7.2～7.9；2%水溶液pH值为6.5～8.0。干燥时于空气中相当稳定，水溶液遇空气、微量金属、热和光易变质。具有旋光性，$[\alpha]_D^{25}$ = +95.5°～+98°[6,23]。它是一种有广泛用途的新型食品添加剂和防腐助色剂。

6.8.2. 维C钙

维C钙 (calcium ascorbate，vitamin C calcium salt) [5743-27-1] (**6.24**)，$C_{12}H_{14}CaO_{12} \cdot 2H_2O$，分子量426.35。元素含量（不带结晶水）：C 36.43%，H 3.61%，Ca 10.27%，O 49.19%。L-2,3,5,6-四羟基-2-己烯酸-γ内酯钙。又名抗坏血酸钙。



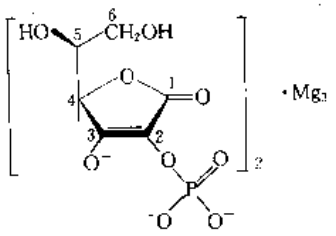
(6.24)

本品为白色结晶性粉末，无臭，无味。具有旋光性，$[\alpha]_D^{20}$ = +95.6° (c = 2.4)。易溶于水，微溶于乙醇，不溶于乙醚。水溶液不稳定，遇光、热或微量金属离子易氧化分解。在干燥时稳定，易吸潮，吸潮后缓慢氧化分解。长时间贮藏可沉降出草酸钙，贮存时要加稳定剂，例如半胱氨酸或硫基丙氨酸等。

本品生理作用与维生素C相同，同时还能补钙。本品可作复方制剂、食品添加剂或作抗氧剂。

6.8.3. 维C磷酸酯镁

维C磷酸酯镁 (ascorbic acid-2-dehydrogen phosphate maghesium salt) [23313-12-14] (**6.25**)，$C_{12}H_{22}P_2Mg_3O_{18}$，分子量579.08，元素含量C 24.89%、H 2.09%，P 10.7%，Mg 12.59%，O 49.73%。L-2,3,5,6-四羟基-2-己烯酸-γ-内酯-2-磷酸镁。又名抗坏血酸磷酸酯镁。

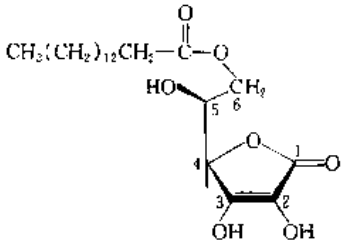


(6.25)

本品为白色粉末，无臭，无味。熔点>218℃，不易氧化，不怕碱，不受铁离子等影响。耐贮存，在218℃高温下烘烤 25min 不会被破坏[6.21]。

6.8.4. 维 C 棕榈酸酯

维 C 棕榈酸酯(ascorbyl palmitate，vitamin C palmitate) [137-66-6] (**6.26**)，$C_{22}H_{38}O_7$，分子量 414.15，元素含量 C 63.74%，H 9.24%，O 27.02%。化学名 L-2,3,5-三羟基-2-己烯酸-γ-内酯-6-棕榈酸酯。又名抗坏血酸棕榈酸酯。



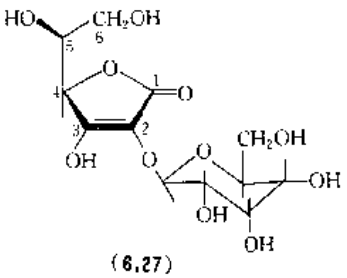
(6.26)

本品为白色或微黄色粉末，略有柑桔气味，极易溶于水和植物油，易溶于乙醇(1g/45mL)。熔点 107～117℃，具有旋光性，$[\alpha]_D^{25}=+21°\sim+24°$，能稳定存在于干燥空气中[6.22]。

生理作用与维生素 C 同，可做抗氧剂。

6.8.5. 维 C 葡萄糖

维 C 葡萄糖 [129499-78-1] (**6.27**)，$C_{12}H_{18}O_{11}$，分子量 338.27，元素含量 C 42.6%，H 5.36%，C 52.04%。L-3,5,6-三羟基-2-己烯酸-γ-内酯-2-2-D-吡喃葡萄糖，又名抗坏血酸葡萄糖。

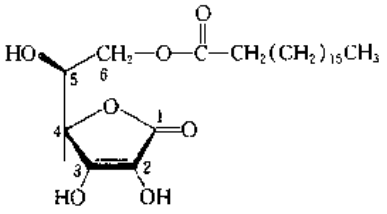


(6.27)

本品为白色结晶性粉末，易溶于水，在 25℃时，100mL 水可溶 125g。熔点 158.5～159.5℃。具有旋光性，当水溶液 pH 为 2 时，$[\alpha]_D^{20}=+190°$($c=5$)；当 pH 为 7.1 时，$[\alpha]_D^{20}=+240°$。本品被称为稳定维生素 C 新产品，不降低活性，在氧和加热状态下很稳定，具有维生素 C 生理活性，同时又不易生成草酸而引起结石副作用[6.24～6.26]。

6.8.6. 维 C 硬脂酸酯

维 C 硬脂酸酯 (L-ascorbyl stearate) [10605-09-1] (**6.28**)，$C_{24}H_{44}O_7$，分子量 442.6，元素含量：C 65.13%，H 9.57%，O 25.3%。L-2,3,5,-三羟基-2-己烯酸-γ-内酯-6-硬脂酸酯。又名抗坏血酸硬脂酸酯。



(6.28)

本品为稍带光泽的白色结晶性粉末。熔点 112～114℃。干燥状态下基本稳定，吸湿时极易氧化。不溶于水，溶于花生油、棉籽油。在碱性条件下比维生素 C 稳定。具有维生素 C 相同的生理活性，是营养增补剂，抗氧剂，具有维生素 C 效力的亲油物质。在食品中用于油脂及含脂食品，如奶油，干酪，奶粉，炼乳等，还可用于化妆品，用于乳化剂，与生育酚合用对皮肤增白效果更佳[6.22]。

6.9. 应　用

6.9.1. 临床医疗

随着医学科研的发展，维生素 C 在临床医疗上的应用日趋广泛。除用于防治坏血病外，还广泛应用于各种急慢性感染疾病、过敏性疾病、胶原性疾病的辅助治疗；用于促进创伤愈合、重金属与药物中毒和克山病的治疗。近 10 年来维生素 C 对防治感冒、肿瘤、精神病、高血脂症、早期肝硬化、麻风、麻疹、腮腺炎、带状疱疹、动脉粥样硬化、冠心病、胆道病、贫血、风湿性关节炎、角膜炎、老年性白内障、糖尿病等均有一定疗效。

抽烟、饮酒和服用避孕药的人，增服维生素 C 可以解毒。

维生素 C 与一些药物同用有协同作用。如服用解热止痛药、乙酰水杨酸时，同服维生素 C 可加速药物吸收、增加药效。维生素 C 还能保护 VA、VB_1、VB_2、VE 等维生素，防止氧化，提高疗效[6.27,6.28]。

6.9.2. 食品、饮料加工工业

在饮料、水果、蔬菜罐头、鱼类、脂类、肉类、啤酒

和葡萄酒加工中，加入维生素C 50～500mg/kg，可防止氧化，引起失色、失芳香味、失营养成分。VC对新鲜鱼肉有保鲜作用。在腌肉时，VC可减少加工过程所生成的亚硝酸盐，从而减少生成亚硝胺的可能性。在香肠、火腿和其他腌肉食品中，VC钠有助于肉色稳定。在啤酒中加入VC可防止浑浊、变黑、芳香味恶化。

在新鲜面粉中加VC，能促进面粉成熟，改善面粉烘烤特性。揉面团时，加入VC 20～50mg/kg，能强化面团的面筋结构，有利于耐受机械加工和增加面团多孔性和体积[6.29]。

6.9.3. 饲料添加剂

VC作为动物饲料添加剂，可改善畜禽抗病能力和生产性能（包括生育能力、产品率与肉的品质），如VC能增加小猪的生长和血红蛋白的合成，而且减轻了腹泻反应。在对虾养殖时，VC作为药饵的添加剂，可预防对虾的细菌性疾病、实现稳产高产[6.30,6.31]。

6.9.4. 日用化工

在乳剂、油膏中加入VC能防止皮肤粗糙老化、色素沉着及紫外线照射引起的红斑，增加皮肤光泽，增白皮肤。

在牙膏中添加维生素C能控制口腔异味，防止牙龈炎。在洗眼剂中添加维生素C能防治角膜炎。

由于VC抗氧化且无毒，完全符合食品包装用塑料薄膜添加剂要求，可制成食品包装的优良材料。VC作为油墨和纸张加工中的添加剂，可防止变色的作用[6.32,6.33]。

6.10. 安全性

维生素C是最安全药物之一。日服数克未见毒性反应和异常现象，对一些疾病如精神病、感冒、癌症等可用大剂量治疗。

一般正常人每日需要的维生素C如下。中等劳动者50mg，重体力劳动者70～100mg，乳妇100mg，孕妇70mg，7岁以下儿童30～35mg，7岁以上儿童50mg。在治疗上，一般一次口服100mg，每日3次，亦可静脉注射或肌肉注射100～500mg，每日1次；小儿50mg至300mg，分2～3次使用。

近年来，维生素C应用剂量越来越大。如防治感冒，服用1g/d有预防作用，4～6g/d有治疗作用；动脉粥样硬化、每日3次，每次口服500～1000mg或每日静注500～1000mg；肝胆疾病可每次2g口服，每日3次或静注2～5g；麻风病每次口服500mg，每日3次；精神病者每日3g，分3次服用；妇女闭经，无排卵症用400mg，分2次服，连服2～4周；若每日3次，每次3g，则有抗癌肿作用[6.27]。

关于VC的服用量、专家们的意见目前仍有争议。诺贝尔奖得主莱纳斯·波林博士认为，人们想永远不得任何疾病，每天应该吃18g维生素C；另一些医学专家则认为大剂量使用不仅浪费而且有害。1996年美国国立卫生研究院在“全国科学院学报”上发表的报告认为，人们每天最合适的维生素C的服用量为200mg；超过约400mg的剂量，身体吸收VC的能力就急剧下降，多余的VC被排泄出来[6.34]；服用1000mg以上可能是有害的。

研究表明，如长期过量的使用VC，也会带来一系列的不良反应。大剂量服用维生素C后，尿中草酸盐大量增加，容易形成泌尿系统结石，还易引起流产、死产及初生儿死亡；由于VC使小肠蠕动增加，故易出现腹泻、腹痛；可引起消化系统的不良反应和过敏反应，如恶心、呕吐、药疹、荨麻疹等。个别高敏者可引起高尿酸症、痛风性关节炎发作，亦可导致高血钙和低钠血症；甚至引起过敏性休克，大剂量静脉注射可能会引起血栓形成突然死亡[6.27,6.35]。

VC在临床上应用十分广泛，且多属联合用药，在与别的药物配伍使用应引起注意。VC与维生素K_3、维生素B_2或复合维生素B、叶酸、青霉素类、细胞色素C等合并使用，会发生氧化还原反应而失效。VC针剂中会有强还原剂焦亚硫酸钠，它与胰岛素和氨苄青霉素等也能发生反应而失效。VC易被弱碱性药物氨茶碱、乳酸钠、硫酸氢钠、谷氨酸钠注射液破坏而失去活性。VC与四环素类抗生素、乳糖酸红霉素、二性霉素B、万古霉素注射液混合可产生浑浊或沉淀。红霉素片与VC同服易失效，也不宜大剂量与庆大霉素配伍使用。VC是尿液酸化剂，大量使用能使尿液呈酸性，从而促进苯丙胺、丙苯嗪、阿密替林、杜冷丁、氨替比林、氯丙嗪、苯海拉明等弱碱性药物肾排出迅速加快、降低疗效。

VC与磺胺类药物对肾小管的刺激性增强，有引起结晶尿的可能，造成肾损害。VC还能降低庆大霉素的抗菌疗效，并使B_{12}的生物利用度降低，与水解蛋白、雷米封属配伍禁忌[6.36,6.37]。

6.11. 经济情况

自30年代发明维生素C合成方法以来，已有60多年的历史。至今国外在工艺方面未取得突破性进展，大多数国家仍采用莱氏法生产，只是在生产连续化、自动化、大型化等方面取得较大进步。中国于70年代初，开发出两步发酵法新工艺，并成功地投入工业化生产。

世界VC产量发展较快，1934年产量仅为50kg，60年代中期已达5kt，1977年产量21kt，1983年达35kt，1993年全球VC生产能力90kt/a，至今已超过100kt/a。目前国际上主要生产厂家有瑞士的罗氏公司(Hoffmann-La Roche)、日本的武田公司、中国的东北制药总厂、德国的巴斯夫(BASF)公司和E. Merck公司。除

美国外，日本也是 VC 生产大国，且产品大部分出口。日本 1961 年产量仅 775t，到 1973 年增至 6230t，1982 年又增至 8000t，近年生产能力已逾 10kt。

中国十多年来 VC 生产发展较快，已跻身世界生产大国行列。目前生产能力已达到 44kt/a，1995 年产量 23kt，占全世界总产量的 33%，其中出口 18kt，占全球 VC 贸易量的 40%，居世界首位。已成为中国第三大原料药类别和医药工业的战略品种之一，也是中国医药产品出口创汇的主要产品。

目前世界 VC 的消费量约 80～85kt，以美国最多，1955 年 977t，1965 年为 2762t，1973 年为 6564t，1980 年为 12700t，1993 年为 16kt，目前约 20kt。现该国每年需进口 5500t 至 9000t。美国消费的 VC，55%用于医药，35%用于食品和饮料，10%用于饲料[6.38,6.39]。

日本年消费 VC 约 6000t。

中国年消费 VC 约 5kt，生产量的大部分供出口。中国维生素年产量及出口量见表 6.3。

表 6.3　中国 VC 产量及出口量，t

年份	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987
产量	2151.2	2963.6	3517.8	4192.3	3899.6	3253.2	3793.5	4178.3
出口量	841.7	1094.5	1509.9	2452.2	2016.5	1841	1899.5	1815.2
年份	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
产量	4578.9	5194.1	6061.5	7356	9981	12154	17326	23000
出口量	1986.3	3041.5	4460.3	4800	7388	9198	13315	18000

国际市场 VC 的价格多有变化，以美国为例，可参看表 6.4[6.40,6.41]。

表 6.4　历年美国 VC 价格，美元/kg

年份	1934	1937	1940	1945	1955	1960	1965	1970
价格	7200	127	100	25	15.37	7.28	4.34	3.35
年份	1975	1980	1985	1990	1992	1993	1994	1995	1996
价格	7.76	10～11	9	12.75	15.5	16.85	15	12～14	11～12.5

有下列原因引起 VC 的价格变化。

(1) 在主要依靠天然植物提取时，数量少，价格惊人，如 1934 年价格为 7200 美元/kg。

(2) 合成法取得成功后，1937 年价格下降到 127 美元/kg。

(3) 随着合成工艺的不断完善和生产规模的不断扩大，价格逐年下降，到 1970 年价格降到 3.35 美元/kg。

(4) 1970 年以后，由于人们对 VC 的药理及保健作用有了新的认识，出现了供不应求的局面，再加上由于能源危机而引起的部分化工原料涨价的影响，VC 的价格开始上涨。到 1981 年已涨至 11～12 美元/kg。

(5) 90 年代初，日本武田公司因台风袭击停产，在美国的分厂也停产整修；因战乱原南斯拉夫 VC 厂也停产；VC 在食品饮料和饲料上的应用有显著增长。以上因素导致了全球性的 VC 供应紧张，从 1992 年罗氏和武田等公司纷纷提价，1993 年价格上扬到 16.85 美元/kg。

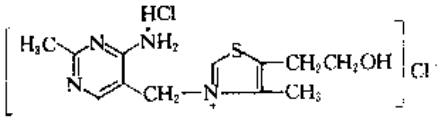
(6) 由于市场需求的刺激，VC 生产企业不断扩大其生产能力。中国自开发两步发酵法的新工艺后，更加快了扩大生产能力的步伐。美国的 A. D. M. (Archer Daniels Midland) 公司年产 15kt 的装置也于 1996 年试车投产。因而 1995～1996 年维生素 C 价格下跌。

中国 VC 生产已有 30 多年历史，虽生产工艺技术有较大提高，产量和出口量逐年增加。但仍面临国内市场开发力度不足、生产品种及制剂品种数量较小，且大多数生产厂规模小、控制手段落后。有待进一步努力提高。

7. 维生素 B_1

7.1. 概　况

维生素 B_1（硫胺，thiamine）[67-03-8]（7.1），$C_{12}H_{18}Cl_2N_4OS$，分子量 337.28。氯化-3-[(4-氨基-2-甲基嘧啶-5-)-甲基]-5-(2-羟乙基)-4-甲基噻唑鎓盐酸盐。{3-[(4-amino-2-methyl-5-pyrimidinyl)methyl]-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl thiazolium chloride hydrochloride}，学名为盐酸硫胺(thiamine hydrochloride)，英国药典还曾用 aneurine hydrochloride 学名。



(7.1)

商业上维生素 B_1 既指盐酸盐也指单硝酸盐（thiamine mononitrate）。

维生素 B_1 广泛分布于动、植物和微生物的组织中，存在于绿色植物的叶、茎、根、种子中，以谷物的糠皮中含量最高，在酵母、牛奶、肝脏、鸡蛋中也含有，中草药防风、车前子、槟榔中也有[7.1]。维生素 B_1 在动物组织中主要存在形式是焦磷酸酯，在植物组织中主要存在形式是游离维生素 B_1[7.2,7.3]。

中国早在唐朝初年，名医孙思邈在他所著的《千金方》中就详细记述了脚气病的种类和症状，说明它是食米地区的一种疾病，并知道可以用防风、车前子、杏仁、大豆等治疗。

19 世纪脚气病在世界广为流行，尤其在以精米为主食的亚洲国家更为普遍。在 1885 年，日本 K. Takaki 建议采用减少食物中碳与氮的比例来缓解脚气病，可惜他的意见未能被广泛接受。因为这与当时已被广泛承认的

Pasteur 理论即疾病必有细菌或毒素的病因论相抵触。人们发现米糠或米糠提取物及糙米可以消除病症，便认为这些东西中含有一种抗毒素。后来荷兰的 C. Eijkman 首次发现喂养精米的小鸡可以产生一种类似脚气病的多发性神经炎，并且于 1900 年和他的后继者 Grijins 进一步发现这种小鸡的多发性神经炎可以用喂食米糠来防治，从而首次确定了多发性神经炎是由于缺乏某种营养因子，并证明这种"多发性神经炎防护因子"在加热到 120～130℃时能被破坏，还证明这种因子是水溶性的，可从米糠中用水提取。他们曾取得一些有活性的浓缩物，但未能纯化。1911 年 C. Funk 从米糠提取物中得到一种结晶物质，并相信他自己终于分离得到了抗脚气病因子，并且命名它为"Vitamine"(生命中不可缺少的胺化合物)。后来这一名词去掉"e"尾(变成 Vitamin)被用来命名人们公认的维持人体正常生理机能所必需的一类化合物[7.4]。

1910 年，E. B. Vedder 也坚信脚气病确实是由于缺乏某种营养因子而引起的，并求助于 R. R. Williams。Williams 对这一问题发生极大兴趣，并为之耗费了 20 余年的努力。1926 年荷兰化学家 B. C. P. Jansen 和 W. F. Donath 成功地从大量米糠提取物中分离得到维生素 B_1 结晶[7.5]。他们还发明一种更好的食米鸟 (rice bird) 试验动物模型，能更快地产生多发性神经炎。

1932 年 Windaus 及其同事提出了正确的盐酸维生素 B_1 分子式 $C_{12}H_{18}Cl_2N_4OS$。1933 年 Williams 等改进了提取方法，从 100kg 米糠中分离得到 450mg 结晶性物质，并发现经亚硫酸钠处理可定量地生成一种 6-氨基嘧啶磺酸和一种碱性物，后者很快被证明是一噻唑化合物，前者经 Na/NH_3 还原得到 2,5-二甲基-6-氨基嘧啶。1936 年 Williams 等提出了维生素 B_1 的正确结构式，并于同年通过全合成予以证实[7.6,7.7]。同年英国的 Todd 与 Bergel 和德国的 Andersag 与 Westphal 都分别用不同的合成路线完成了维生素 B_1 的全合成[7.5]。

7.2. 理化性质

7.2.1. 物理性质

维生素 B_1 为白色结晶或结晶性粉末，味苦，略有米糠气味，易吸潮变型，熔点为 245～250℃ (分解)。本品易溶于水 (1∶1)；溶于甲醇、甘油 (1∶18) 及丙二醇；微溶于乙醇 (95%乙醇 1∶100，无水乙醇 1∶315)；几乎不溶于乙醚、苯、己烷、氯仿及丙酮。1g/100mL 水溶液的 pH 为 3.13，0.1g/100mL 水溶液 pH 为 3.64。

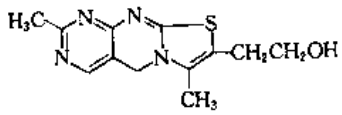
维生素 B_1 的干燥品性质稳定，如在密封容器中长期放置或于 100℃下放置 24h 均无明显变化。但干燥品置于空气中则可吸潮导致晶型改变，使结晶失去光泽或结块。因此维生素 B_1 必须密封置于干燥、避光、阴凉处保存。

维生素 B_1 在紫外区具有特征吸收峰。它的乙醇溶液在 233nm ($E^{1\%}_{1cm}$ 380) 和 267nm ($E^{1\%}_{1cm}$ 240) 处有最大吸收；将其制成 12.5μg/mL 的盐酸溶液，在 246nm 波长处的吸收系数 ($E^{1\%}_{1cm}$) 为 406～436。利用此性质可对维生素 B_1 进行分析和鉴定。

7.2.2. 化学性质

维生素 B_1 的酸性水溶液在低温下稳定。如在 pH 4 以下，100℃维持 1h 或 37℃放置 6 个月均无明显变化。pH 升高时稳定性降低，pH 为 7 时在 100℃维持 1h 分解 68%；在碱性溶液中则迅速分解。

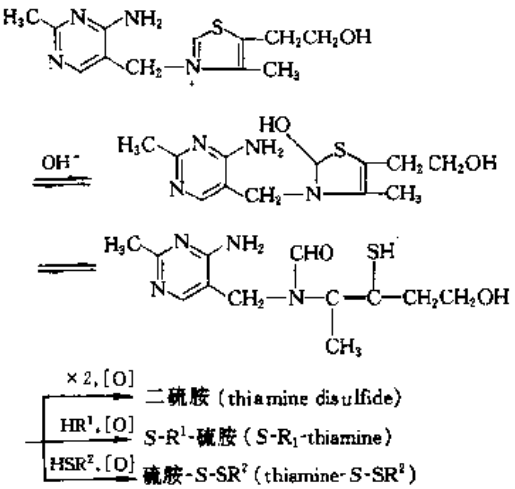
维生素 B_1 分子中的噻唑环在碱性条件下可被铁氰化钾或氯化汞、氧化汞等氧化剂氧化，然后与嘧啶环上的氨基缩合生成具有荧光的硫色素 [92-35-3] (7.2) 硫色素是一种黄色晶状化合物，在溶液中呈强烈的蓝色荧光，所以可以利用此性质对维生素 B_1 进行分析和鉴定。



(7.2)

维生素 B_1 噻唑环在还原剂氢化锂铝、硼氢化钠或三甲基硼氢化钠作用下发生还原反应，经由中间体二氢硫胺素 [959-18-2] 产生四氢硫胺素 [15233-41-7][7.8,7.9]。

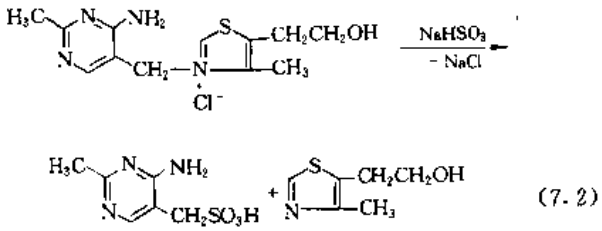
维生素 B_1 噻唑环在碱性条件下极易开环形成硫醇式维生素 B_1，然后与适合的烷基化合物或烷基硫醇发生反应，见式 (7.1)。



(7.1)

维生素 B_1 分子中的杂环很容易与某些沉淀试剂作用生成组成恒定的沉淀，显现其颜色反应，这些反应也常用于维生素 B_1 的鉴别。维生素 B_1 可与重氮化的对氨基苯磺酸和甲醛反应生成粉色沉淀；与对氨基苯乙酮生成紫色沉淀；与碘化铋钾生成橙红色沉淀；与碘、苦味酸、氯化汞等也能生成有色沉淀，还能与某些生物碱试剂生成沉淀。

在维生素 B_1 的分子中，连接两个杂环的亚甲基因受两杂环吸电子影响，很容易受亲核试剂的攻击而裂解，如式(7.2)所示。这一发现为确定维生素 B_1 的结构提供了有力证据[7.10,7.11]。



(7.2)

维生素 B_1 的羟乙基侧链可以与酸反应生成酯，如单磷酸酯、焦磷酸酯、二缩三磷酸酯。

7.3. 生物合成

人和动物一般不能合成维生素 B_1。反刍动物牛、羊等胃里有些共生的微生物能为宿主合成维生素 B 族化合物(包括 VB_1)；许多微生物能自己合成 VB_1；有些微生物于获得完整的噻唑和嘧啶分子时也可合成 VB_1(见图 7.1)。高等植物可自行从头合成 VB_1 来满足自身需要。

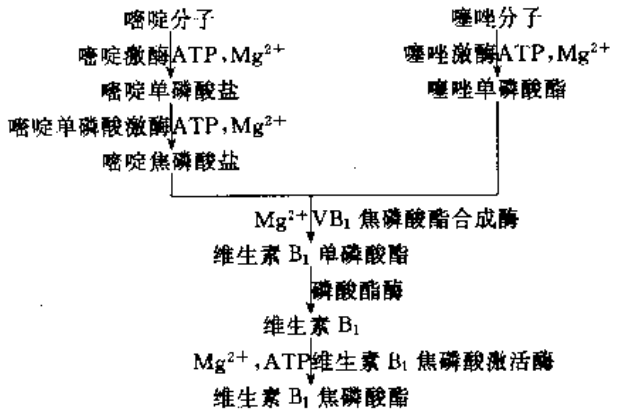


图 7.1　维生素 B_1 的生物合成途径

7.4. 化学合成

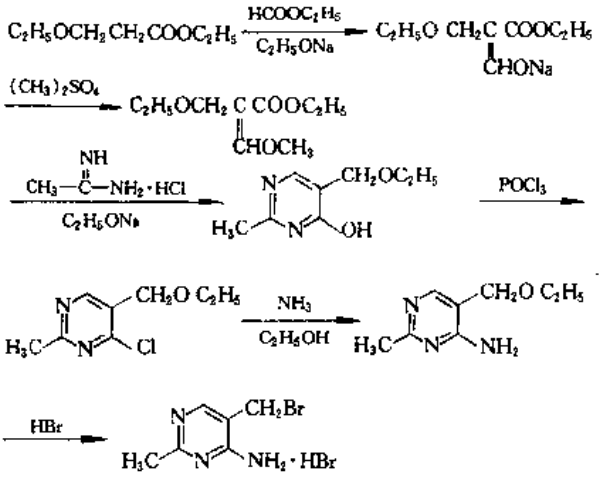
维生素 B_1 虽然广泛存在于自然界中，但含量极低。米糠中含量是比较高的，也只有百万分之 22。1933 年 Williams 从 100kg 米糠中提取纯化，才得到 450mg VB_1 结晶，提取工艺复杂，成本极高。故很早人们就把希望寄托于化学方法合成。现在世界上应用的 VB_1 均是采用化学合成方法生产的。

1936 年，Williams 等首先发表了 VB_1 化学合成方法，同年英国 Todd 与 Bergel 和德国的 Andersag 与 Westphal 也分别发表了他们自己设计的全合成方法。此后又相继出现许多新的合成方法或旧方法技术改进的报道和专利。总体上，VB_1 的化学生产方法可归纳为两条技术路线，即分别以丙烯腈或丙二腈为起始原料的合成路线。在合成策略上，可先合成嘧啶环和噻唑环然后连接合成 VB_1；也可先合成嘧啶环，然后在 5 位上延伸并环合成噻唑环；也可先合成噻唑环再延伸合成嘧啶环，但此方法应用极少[7.10~7.12]。

因为 Williams 合成方法具有历史意义，同时也是分别合成嘧啶环和噻唑环的例子，故先予叙述，然后再分别介绍丙二腈和丙烯腈合成路线。

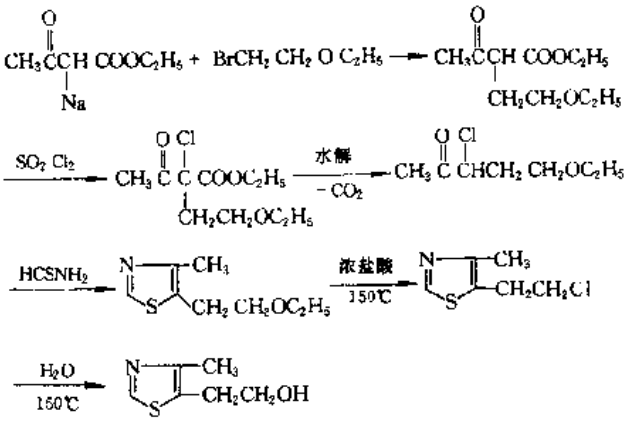
7.4.1. Williams 合成路线

Williams 和他的同事采用 β-乙氧丙酸乙酯为起始原料，经甲酰化和甲基化制成 α-甲氧次甲基-β-乙氧基丙酸乙酯，在醇钠作用下与盐酸乙脒缩合生成 4-羟基-5-乙氧甲基-2-甲基嘧啶，经氯化和氨化制成 4-氨基-5-乙氧甲基-2-甲基嘧啶，然后用氢溴酸处理生成 4-氨基-5-溴甲基-2-甲基嘧啶氢溴酸盐(7.3)，如式(7.3)所示。



(7.3)　　(7.3)

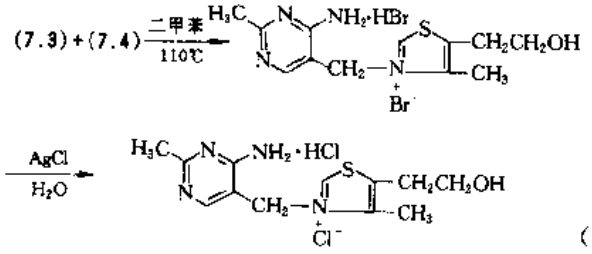
5-(2-羟乙基)-4-甲基噻唑(7.4)的合成首见于 Clarke 和 Gurin 的报道。其反应如式(7.4)所示。



(7.4)　　(7.4)

(7.3)与(7.4)缩合，生成 VB_1 的氢溴酸盐，经氯化

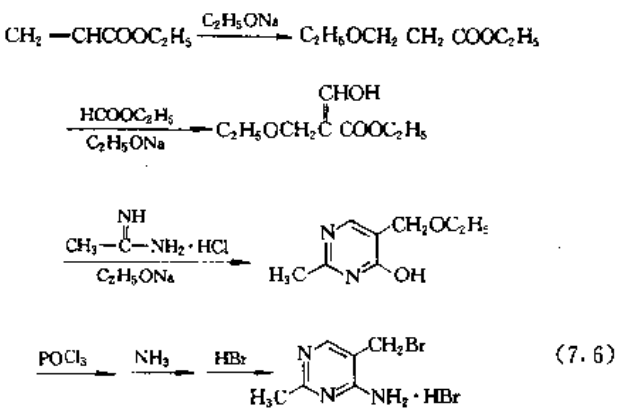
银处理就得到盐酸盐，如式(7.5)所示。



(7.5)

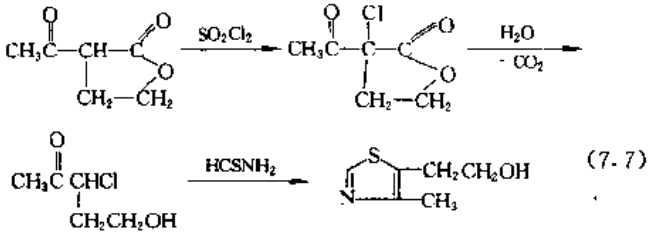
40年代初，德国的 E. Merck 采用这一路线进行生产，所不同者有二：

(1) 采用丙烯酸乙酯作为嘧啶环的起始原料，其反应如式(7.6)所示。



(7.6)

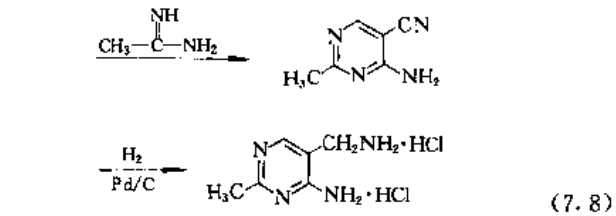
(2) 采用乙酰基丁内酯作为噻唑环的起始原料，其反应如式(7.7)所示。



(7.7)

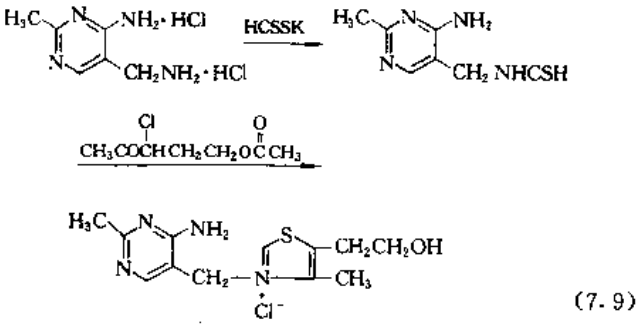
7.4.2. 丙二腈路线

1936年Grewe发表了从丙二腈制取2-甲基-4-氨基-5-氨甲基嘧啶的简便方法，见式(7.8)。



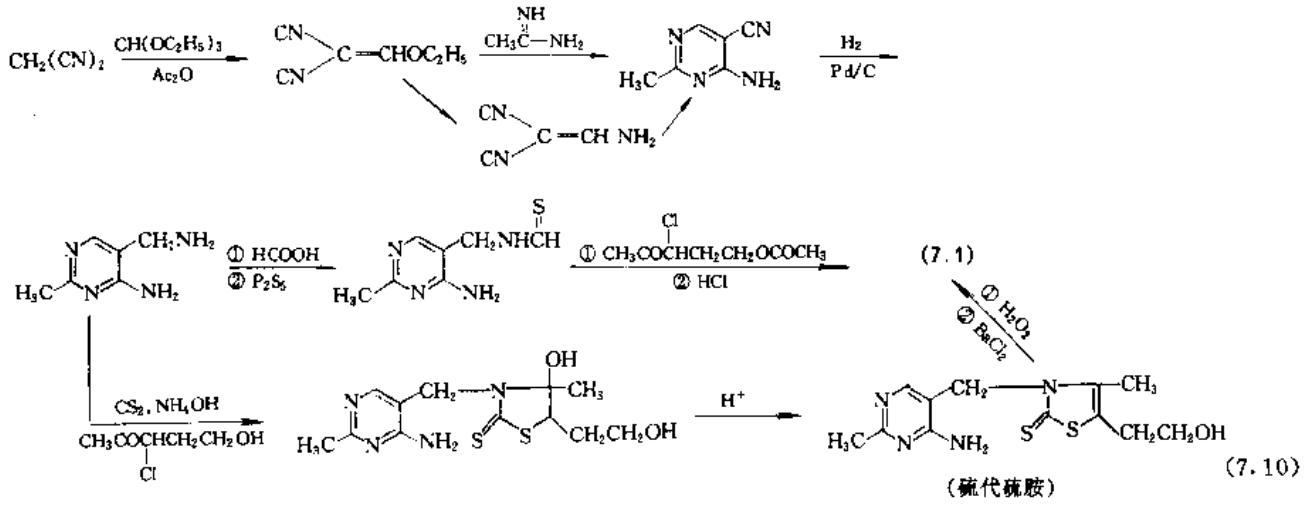
(7.8)

次年 Todd 等发表由上述双氨基嘧啶(Todd 等是由氰基乙酸乙酯制成此物的)经由硫代甲酰氨甲基化合物合成 VB_1 的方法，见式(7.9)。



(7.9)

这两个过程结合起来就是一个简便经济的 VB_1 合成路线。这一路线不仅反应步骤少而且可以直接得到盐酸盐，因此一开始就引起各国科学家的注意。对它进行研究改进后，美国的 Merck 公司和瑞士的 Roche 公司均于 1937 年完成投产工作。后来日本又发现双氨基嘧啶与 CS_2 和 3-氯-5-羟基戊-2-酮一起缩合可以高收率得到硫代硫胺(SB_1)，再经氧化就可得到 VB_1。这样，丙二腈路线可归纳如式(7.10)。



(7.10)

经硫代硫胺的环合方法具有反应条件温和、操作简单、收率较高等优点。

丙二腈初期是从氯乙酸制取氰乙酸酯，然后进行酰胺化和脱水制得的。见式(7.11)。

$$ClCH_2COOH \xrightarrow[NaOH]{NaCN} NCCH_2COONa \xrightarrow[H_2SO_4]{C_2H_5OH}$$

$$NCCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[ROH]{NH_3} NCCH_2CONH_2$$

$$\xrightarrow[\Delta]{-H_2O} CH_2(CN)_2 \qquad (7.11)$$

后来，瑞士 Lonza 化学厂专门为 Roche 和 Rhône-Poulenc 公司用氯化氰和乙腈生产丙二腈，如式(7.12)所示，1989 年达到每年消耗 400t 乙腈的水平。

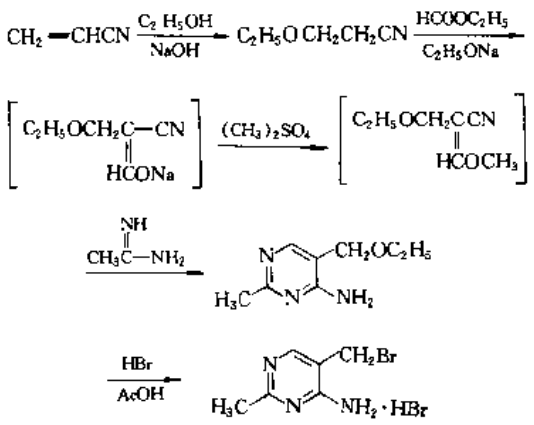
$$CH_3CN + ClCN \longrightarrow CH_2(CN)_2 + HCl \qquad (7.12)$$

丙二腈路线具有化学反应步骤少、总收率高(74%～75%)等优点。缺点是氢化还原反应须中压(3.5MPa)，需要特殊设备和相应安全措施；而且此反应是无水反应，对操作环境要求苛刻。

7.4.3. 丙烯腈路线

随着石油化学工业的发展，利用丙烯经氨氧化制备丙烯腈的工业化生产获得成功使丙烯腈成为一个产量大、价格便宜的化工产品，利用丙烯腈作为 VB_1 生产原料的研究就成为有经济意义的课题。

先是前苏联的 Преображенский 等用丙烯腈代替丙烯酸酯合成嘧啶环，见式(7.13)。其优点是可直接得到 4-氨基嘧啶化合物。然后与噻唑环接合成 VB_1，这是前苏联与东欧国家生产 VB_1 的方法。



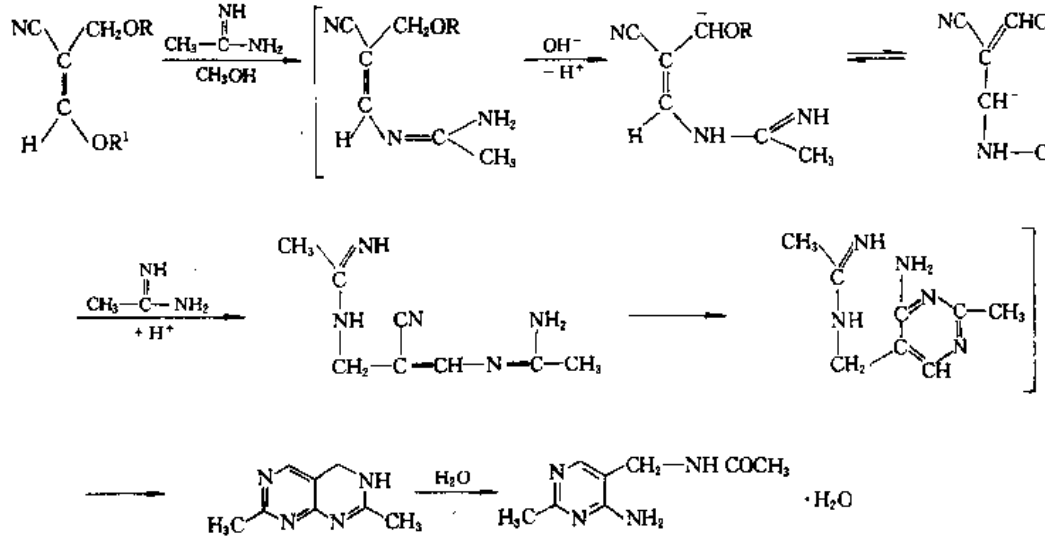
(7.13)

日本科学家在试验上述方法时发现如果用甲醇作为环合反应溶剂，则主要产物是 5-乙酰氨基嘧啶化合物而不是所期望的 5-乙氧甲基嘧啶化合物。他们研究阐明了该反应机理，见式(7.14)[7.13～7.15]。

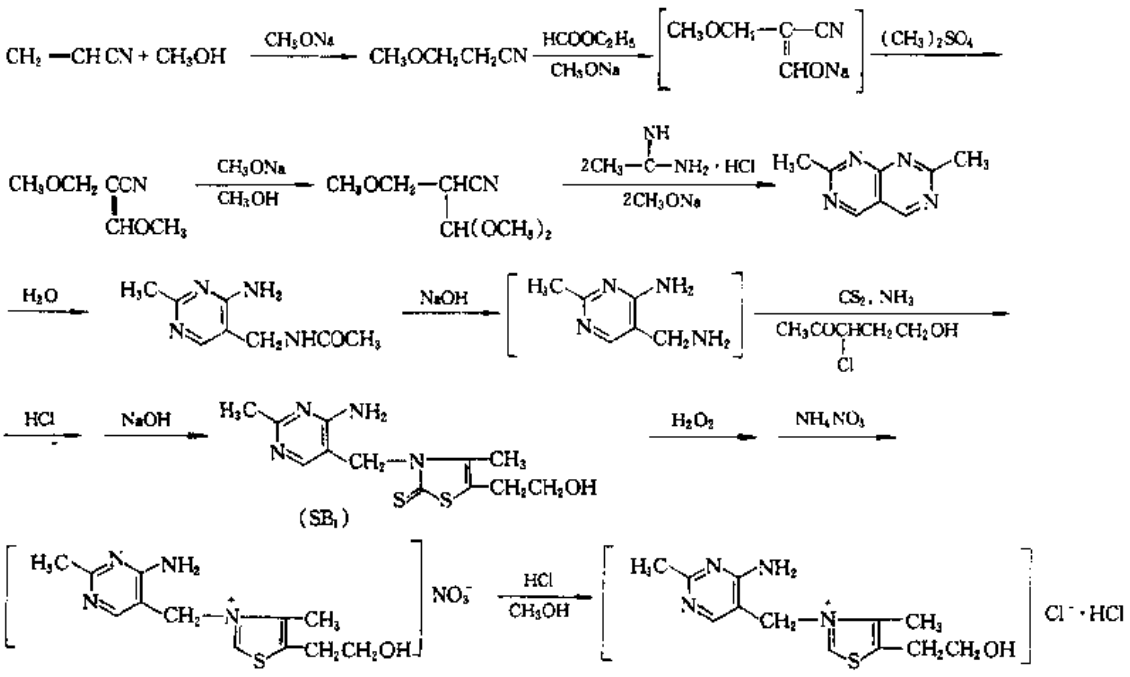
中国科学家在此反应机理的基础上研究后形成自己的丙烯腈-硫代硫胺生产工艺，见式(7.15)。

这一路线优点是起始原料便宜易得，工艺条件温和，操作简单，对设备无特殊要求。缺点是反应步骤多，收率低(总收率 48%)，特别是合成一个嘧啶分子需要两个分子的盐酸乙脒，故成本较高。

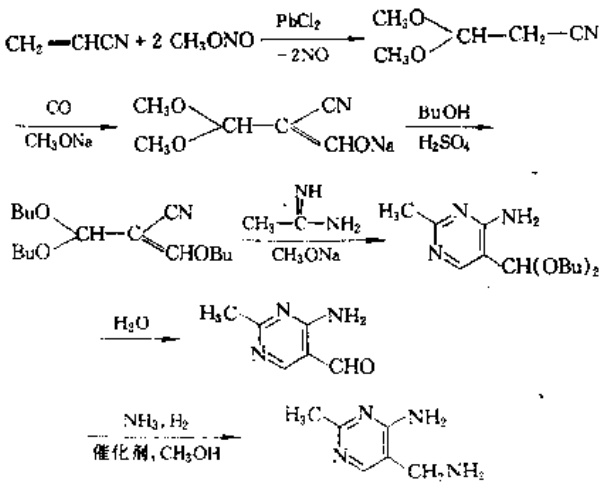
近年，日本西平圭吾、中井等报道一条以丙烯腈为起始原料，能连续化合成 2-甲基-4-氨基-5-氨甲基嘧啶的工艺路线，见式(7.16)[7.16]。此工艺获得 1990 年日本化学工学奖，其优点为：(1)利用便宜易得的丙烯腈为原料；(2)嘧啶合成只需一分子乙脒；(3)甲酰化物催化还原氨



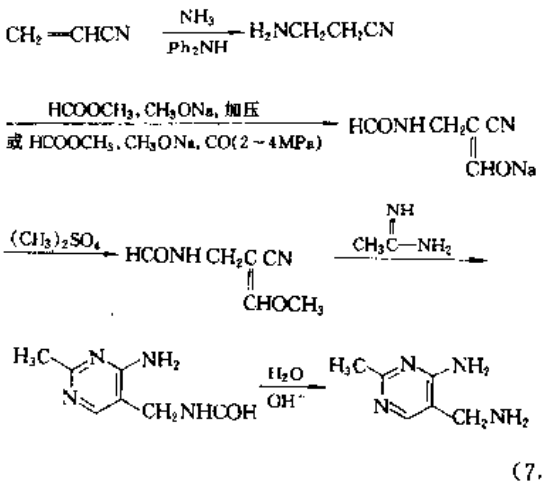
(7.14)



(7.15)



(7.16)



(7.17)

化反应顺利，收率高，毋须严格要求无水操作；(4)生产过程可实现连续化，提高了生产率。

另一条有工业化前景的工艺路线见式(7.17)[7.17]。此工艺路线的优点是采用价廉易得的丙烯腈为原料，环合反应只用一分子或稍过量的乙脒，价格较高的二苯胺可回收再用。如果各步收率能达到较高水平，有可能取代目前应用的丙烯腈-硫代硫胺路线。

此外还有下列实验室水平 VB_1 合成路线的报道。

(1) Grewe 二胺法　1990 年罗氏专利，总收率 72.5%，省去 CS_2、H_2O_2 试剂，详见文献[7.18]。

(2) 丙烯腈-缩邻氯苯胺法　BASF 公司专利，总收率 62%～67%，采用邻氯苯胺的次甲基化合物取代甲氧基次甲基物可使丙烯腈-硫代硫胺路线的乙脒用量减少一半，详见文献[7.19]。

7.5. 分析方法

7.5.1. 鉴别试验

(1) 硫色素 (thiochrome) 反应　VB_1 在碱性溶液中可被铁氰化钾氧化生成硫色素(7.2)。硫色素可溶于正丁醇（或异丁醇、异戊醇），并呈现蓝色荧光。这一反应是 VB_1 的特有的，药典常以此作为鉴别和含量测定的依据[7.20]。

(2) 沉淀反应　VB_1 可与碘化汞钾试液产生黄白色的 $[VB_1]\cdot K_2[HgI_4]$ 沉淀；与碘试液产生红色的 $[VB_1]\cdot HI\cdot I_2$ 沉淀；与苦味酸盐产生黄色的 $[VB_1]\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ 沉淀，熔点为 207℃ (分解)；与硅钨酸

产生白色的沉淀。

(3) 加碱分解后与醋酸铅反应　VB_1 水溶液加醋酸铅试液和 NaOH 试液并加热，溶液由黄经棕色最后生成黑色沉淀。此反应实质是 NaOH 分解 VB_1 产生硫化钠，进而与醋酸铅反应生成黑色硫化铅沉淀。

(4) VB_1 的水溶液显氯化物的特有反应　此方法也被收入各国药典，用于 VB_1 的常用鉴别。

(5) 吸收系数鉴别法　VB_1 在紫外区具有特征的吸收峰，利用此性质可对 VB_1 进行鉴别。

7.5.2. 含量测定

VB_1 含量测定的方法很多，有动物学方法、微生物学方法及比色法、分光光度法、硅钨酸重量法、硫色素荧光法。目前应用最广泛的是硫色素荧光法。

(1) 硫色素荧光法　VB_1 在碱性溶液中被铁氰化钾氧化生成的硫色素用异丁醇提取，在紫外光照射下呈蓝色荧光，与浓度已知的标准液所显荧光进行比较，或测定荧光强度就可求出 VB_1 的含量。

(2) 硅钨酸重量法　VB_1 在酸性溶液中与硅钨酸反应生成沉淀，由沉淀重量即可计算出 VB_1 的含量。此方法操作条件极为严格[7.21]。

(3) 紫外分光光度法　利用 VB_1 在紫外区的特征吸收峰进行 VB_1 的含量测定。

(4) 比色法　VB_1 可与多种重氮盐偶合，呈现各种不同颜色，在一定条件下均可用于比色测定。

7.6. 药典质量标准

各国药典均收载了维生素 B_1 的质量标准，现将中国、英国、美国、日本药典中维生素 B_1 质量标准列于表 7.1。

表 7.1　各国维生素 B_1（盐酸硫胺）质量标准对比

序号	项目名称	中国药典 1995 版 (816 页)	英国药典 1993 版 (664 页)	美国药典 XXIII 版(1990) (1530 页)	日本药局方 XII (317 页)
1	性状	白色结晶或结晶性粉末	无色结晶或白色或几乎白色结晶性粉末	白色结晶或结晶性粉末	白色结晶或结晶性粉末
2	溶解度	易溶于水，微溶于乙醇，不溶于乙醚	溶解于 1 份水、100 份乙醇 (96%) 或 20 份甘油，几乎不溶于氯仿或乙醚	易溶于水，溶解于甘油，微溶于乙醇，不溶于乙醚或苯	易溶于水，略溶于甲醇，微溶于乙醇，几乎不溶于乙醚
3	吸收系数	406～436[12.5μg/mL 盐酸溶液 (9→1000)，246nm]			
4	酸度	0.50g 加水 20mL，pH 应为 2.8～3.3	2.5%(重量/体积)溶液 pH 2.7～3.3	1%溶液 pH 2.7～3.4	1.0%溶液 pH 2.7～3.4
5	溶液的澄清度与颜色	1.0g 加水 10mL，溶液应澄清并≤对照液(比色用重铬酸钾液 0.1mL 加水使成 10mL)	5.0%(重量/体积)溶液应澄清并≤对照液 Y_7 或 GY_7		1.0g 加水10mL，溶液应澄清。呈色不得深于 1.5mL0.1N $K_2Cr_2O_7$ 液加水至1000mL
6	硫酸盐	≤0.010%	≤300mg/kg		≤0.011%
7	硝酸盐	≤0.25%(依法加稀淀胭脂试液)	10.0%溶液 0.4mL 依法检查，两层液间不得产生棕色环	2%溶液 2mL 依法检查，两层液间不得产生棕色环	2.0%溶液 2mL 依法检查，两层液间不得产生棕色环
8	干燥失重	≤5.0%(105℃，恒重)	水分：≤5.0%(费休氏法)	水分：≤5.0%(费休氏法)	水分：≤5.0%(费休氏法)
9	炽灼残渣	≤0.1%	≤0.1%	≤0.2%	≤0.20%
10	铁盐	≤0.002%			
11	重金属	≤10mg/kg	≤20mg/kg		≤20mg/kg
12	总氯量	按干品计，20.6%～21.2%			
13	溶液的吸收度			10%溶液垂熔漏斗过滤，1cm Ⅲ，400nm，吸收度应≤0.025	
14	熔点				约 245℃(同时分解)
15	含量(按干品或无水物计)	≥99.0%(重量法)	98.5%～101.5%(高氯酸液滴定，电位法)	98.0%～102.0%(高效液相色谱法)	≥98.5%(液相色谱法)

7.7. 代谢过程

维生素 B_1 在人体内的代谢过程包括吸收、运输、组织沉积与贮存、代谢和排泄等。

7.7.1. 吸 收

VB_1 口服后在人或动物小肠内，主要是在空肠和回肠部位吸收。大鼠吸收 VB. 仅限于小肠近侧部 22cm 以内，远侧部及胃、大肠基本不吸收。因此大鼠对肠内微生物（主要在盲肠）合成的维生素无法吸收，故有选吃自己粪便的习性，以获取其所需的 B 族维生素。

Rindi 等大量的试验工作说明人与大鼠的空肠粘膜能通过一个可饱和的(saturable)活性载体所中介的、逆着浓度梯度积累 VB_1 的过程于低浓度下吸收 VB_1。该过程遵循 Michaelis-Menten 动力学，其 K_m 为 0.16～0.38μmol/L，与 VB_1 焦磷酸化的硫胺焦磷酸激酶的 K_m 同在一个数量级，故而认为 VB_1 的运输与磷酸化有着密切关系。Schenker 等和 Komai 等的研究表明，在肠粘膜中 VB_1 的运输有两个系统：一是 VB_1 的浓度大于 2μmol/L 时的被动扩散过程；二是 VB_1 浓度小于 2μmol/L 时的可饱和活性载体中介过程。吡啶硫胺(2μmol/L)、二硝基苯酚(200μmol/L)、去甲基乙基马来酰亚胺(100μmol/L)、乌木苷(100μmol/L)都能抑制 VB_1 浓度低于 2μmol/L 时的吸收，但对 VB_1 浓度为 20μmol/L 的吸收不影响。缺氧症、Na^+ 缺乏症和低温也能减少低浓度 VB_1 的肠道吸收，而对高浓度 VB_1 无影响。上述科学家还得出结论：通过粘膜细胞主动吸收 VB_1 并不联系或依赖于磷酸化。这暗指有一特殊载体的存在，并从大肠杆菌分离得到一种与运输 VB_1 进出细胞有联系的与 VB_1 相结合的蛋白而得到证实。

有一种 VB_1 缺乏症与过量饮酒有关。Schenker 等已经证实，无论是口服或静脉注射乙醇都会抑制肠吸收 VB_1。

VB_1 及其类似物的 4 位氨基和噻唑上季铵 N 是大鼠小肠吸收 VB_1 所必需的。2 位甲基和 5 位羟乙基是 VB_1 与载体结合所必需的辅酶功能的活性部位。噻唑环的 2 位碳在 VB_1 的运输中不起重要作用。

硫胺焦磷酸激酶（或硫胺激酶）在 VB_1 的吸收与运输中的作用还不太清楚。上皮细胞中的 VB_1 大部分是磷酸化的，到达粘膜浆性膜一边的大部分是游离 VB_1，因此 VB_1 进入粘膜细胞与一个依赖于 VB_1 磷酸化-脱磷酸的偶联有联系，或者与经 Na^+ 活化的某种代谢性高能机制的载体中介系统有联系。VB_1 运出粘膜细胞的浆性膜依赖于 Na^+ 和在细胞浆膜端的 ATP 酶的正常作用。

脂溶性的硫胺制品（如硫胺烷基硫化物）比 VB_1 盐酸盐更易于吸收，因此能在血液和组织中形成较高浓度，它们的吸收可能主要是通过一个扩散过程。

7.7.2. 运 输

上述有关 VB_1 吸收的理论也适用于其他大多数细胞如脑、肝细胞等。另一方面，VB_1 运输进入红血球则是通过一个被促进的扩散过程。

7.7.3. 组织沉积与贮存

VB_1 经口服或胃肠外给药进入人体后，迅速沉积于组织、器官和肌肉中，并在硫胺焦磷酸激活酶和 ATP 作用下转化成焦磷酸酯[7.22～7.24]。

$$VB_1 + ATP \xrightarrow[Mg^{2+}]{\text{硫胺焦磷酸激活酶}} VB_1\text{焦磷酸酯(TPP)} + AMP$$

少量转为单磷酸酯，它可能是由于 VB_1 焦磷酸酯的末端磷酸基被硫胺焦磷酸酶所水解而形成的。此外，有一种硫胺焦磷酸酯-ATP 磷酸转移酶能将 VB_1 焦磷酸酯继续磷酸化成 VB_1 三磷酸酯，这也是某些组织中的 VB_1 有 10% 以三磷酸酯形式存在的原因。

VB_1 以不同的含量分布于人和动物的各个器官和组织中，不同物种同一器官的 VB_1 含量也有很大差异。如同是肝脏，小鼠为 1.33mg/100g；人为 0.22mg/100g；鳕鱼为 0.03mg/100g。人体各器官 VB_1 的含量低于其他哺乳动物的相应器官。各种动物心脏中含量最高(0.28～0.79mg/100g)，依次是肾脏(0.24～0.58mg/100g)、肝脏(0.20～0.76mg/100g)、脑(0.14～0.44mg/100g)。通常脊髓和脑中 VB_1 含量比周围神经高出一倍。血液中 VB_1 含量为 5～12μg/100g，其中 90% 集中于白血球和红血球中，白血球中 VB_1 浓度又比红血球高 10 倍。肌肉中 VB_1 含量虽低于许多器官，但因肌肉量大，其 VB_1 总含量占全身的 40%。人体贮存 VB_1 的主要器官是肝脏。

VB_1 在体内有较高的周转率，在任何时候、任何组织中都不能大量贮存 VB_1，因此人体必须不断得到 VB_1 的供应。当 VB_1 摄入不足弥补消耗时，人体会产生缺乏症的生物化学和临床征状。当 VB_1 流失时，大脑最后一个丧失其储存的 VB_1。

7.7.4. 代 谢

VB_1 被人体吸收后迅速以焦磷酸酯和少量三磷酸酯的形式存于组织中。当 VB_1 摄入量超过各组织的需要及它们的结合或储存能力时，就会迅速从尿中排出体外，因此可以通过给予一个试验量的 VB_1 并观察从尿中排泄的 VB_1 量作为受试者体内 VB_1 储存量是否充足的一个度量。

据报道，大鼠非肠道每天给予 10μg/100g 体重的 VB_1 可以维持其发育，但其组织中 VB_1 含量低于正常水平。

三种 VB_1 磷酸酯均可被相应的磷酸酶水解而生成游离的 VB_1 并很快被排泄或代谢，但调节这一与焦磷酸化并列的过程的因素目前还不清楚。已有报道，神经受刺激或服用神经阻滞剂都能引起 VB_1 或 VB_1 单磷酸酯的释放，并伴随着焦磷酸酯和三磷酸酯的减少。给服 VB_1 拮抗剂(如吡啶硫胺)也可引起 VB_1 总量和磷酸化的硫胺水平下降和增加硫胺的排泄，这很可能是由于阻断了 VB_1 的焦磷酸化故而在快速周转中造成磷酸化物的减少。

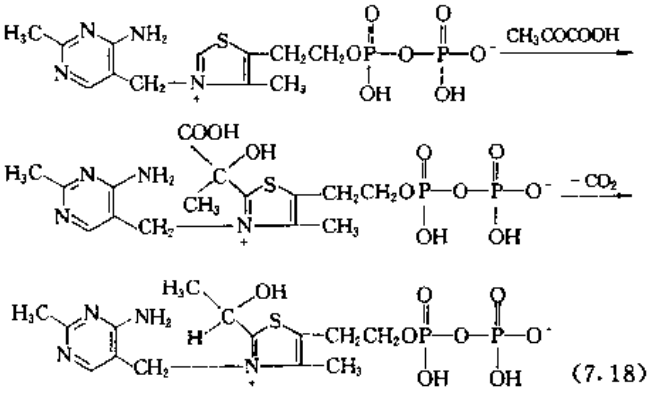
7.7.5. 排　泄

据报道，在人和小鼠的尿中，除游离的 VB_1 及少量的 VB_1 焦磷酸酯、硫色素、二硫胺外，大约有 20 多种 VB_1 代谢物。其中已经确定的有 2-甲基-4-氨基嘧啶-5-羧酸、4-甲基噻唑-5-乙酸、2-甲基-4-氨基-5-羟甲基嘧啶、5-(2-羟乙基)-4-甲基噻唑、3-(2′-甲基-4′-氨基嘧啶-5′-甲基)-4-甲基噻唑-5-乙酸、2-甲基-4-氨基-5-甲酰氨甲基嘧啶。用 ^{14}C-嘧啶或 ^{14}C-噻唑标记的 VB_1 做大鼠代谢试验时，也得到相应标记的代谢产物。在 20 余种代谢产物中只有 6 种有定量意义。代谢物对 VB_1 的相对比例随着 VB_1 摄入的减少而提高。

7.8. 生化功能

维生素 B_1 的生物活性形式是它的焦磷酸酯(TPP)，也称焦磷酸硫胺、维生素 B_1 焦磷酸盐、维生素 B_1 二磷酸酯、辅羧酶。VB_1 的单磷酸酯无活性，三磷酸酯经三磷酸酯酶水解去掉末端磷酸基转为焦磷酸酯后而具有活性。

(1) 参与 α-酮酸的直接脱羧作用　此反应只在酵母和其他微生物中发生，主要是丙酮酸的脱羧作用。通过在噻唑环 2 位碳上加一个丙酮酸而形成“活性丙酮酸”，然后脱羧形成活性醛，见式 (7.18)[7.25,7.26]。



(7.18)

在发酵过程中释放出乙醛，并被还原成为乙醇。在某些微生物和体外动物组织中，在乙醛或其他醛类存在下，这种初生态的乙醛可与之反应生成乙偶姻或其他偶姻；在过量丙酮酸存在时可生成乙酰基乳酸。

(2) α-酮酸的氧化脱羧　人和动物组织中糖代谢生成丙酮酸，在无氧状况下，丙酮酸酵解生成乳酸放出少量能量；在有氧状况下，丙酮酸经丙酮酸脱氢酶复合体催化生成乙酰辅酶 A 进入三羧酸 (TCA) 循环，最终被氧化生成二氧化碳和水，放出大量能量。这个反应是由结合在线粒体上的丙酮酸脱氢酶复合体系所催化，这种多酶复合体包括三种酶 (丙酮酸脱羧酶、二氢硫辛酸转乙酰酶、二氢硫辛酸脱氢酶) 及五种辅助因子[TPP, FAD, NAD, 辅酶 A (CoA-SH)，硫辛酸]。丙酮酸氧化脱羧生成乙酰辅酶 A 的反应可概括如图 7.2[7.27,7.28]。

在 TCA 循环中另一反应，α-酮基戊二酸氧化脱羧生成琥珀酰辅酶 A，是由 α-酮基戊二酸脱氢酶系所催化的一系列类似反应的结果。

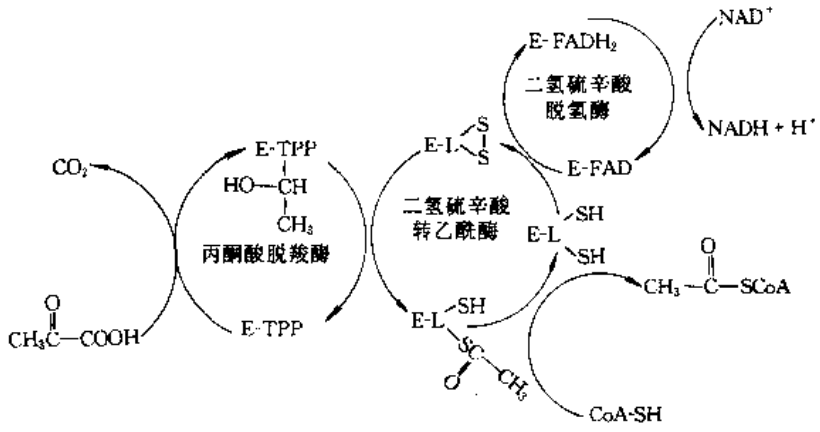


图 7.2　丙酮酸氧化脱羧简图

TPP=硫胺焦磷酸酯；L=硫辛酸；FAD=黄素腺嘌呤二核苷酸；NAD=烟酰胺腺嘌呤二核苷酸；CoA=辅酶 A

在TCA循环（Krebs循环）中丙酮酸脱氢酶系有一个共价修饰调节控制，当丙酮酸脱羧酶分子上特定的丝氨酸残基被ATP磷酸化时，丙酮酸氧化脱羧作用即行停止，直到磷酸化基团被特异的磷酸酶移去为止。

有报道说异亮氨酸、亮氨酸、缬氨酸脱氨生成的三种支链α-酮酸也可由类似于丙酮酸、α-酮基戊二酸的多酶复合体系所氧化脱羧，但还不能确定是否一种酶能分别作用于三种支链酸还是每一支链酸各有一种特定的酶。

(3) 转酮醇酶反应　在此类反应中，转酮醇酶-焦磷酸硫胺和适当酮糖反应，打开2,3位间的C　C键，形成焦磷酸硫胺-乙醇醛中间体（活性乙醇醛）然后转移给一个适当的受体醛，从而在磷酸戊糖通路（或称磷酸己糖支路）中氧化[7-29]。见图7.3。

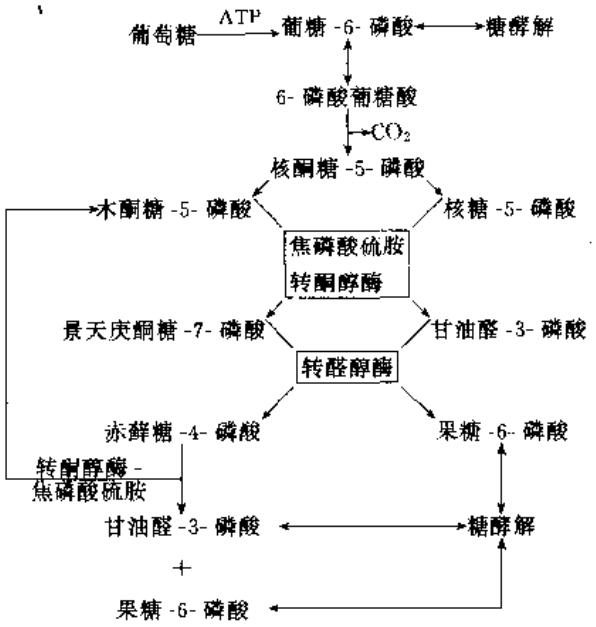


图7.3　磷酸己糖支路示意图

磷酸己糖支路是糖酵解和有氧氧化-TCA循环的支路，它虽不是直接提供能量的主要途径，但它是一条重要的多功能途径，为DNA和RNA的合成提供五碳糖，并为脂肪酸、类固醇等的生物合成提供NADPH（还原辅酶）。NADPH是维持红细胞膜正常功能的必需物质，缺乏时可使人的红细胞容易被破坏而发生溶血性贫血。此支路还为糖酵解提供中间糖。

(4) 在神经传导中的作用　维生素B_1以三磷酸酯形式在神经传导中起重要作用，这一传导作用包含一个依赖于ATP酶的Na^+和K^+运输的闸门机制。神经受刺激或服用某些对神经有活性的药物时，体内TTP的水平下降，同时释放出硫胺单磷酸酯和游离硫胺。

7.9. 维生素B_1在食物中的稳定性

虽然VB_1广泛存在于动植物来源的食物中，但在食物处理加工过程中常受到不同程度的破坏。影响VB_1稳定性的因素有pH、温度、溶解度、氧化作用、辐射、破坏VB_1的物质和硫胺酶等。

VB_1在酸性溶液中很稳定，pH5～6时相当稳定，在pH7时便不稳定，pH8以上时很快遭到破坏。因此烹调豆类时加入小苏打可造成VB_1的大量损失。

食物中VB_1之加热分解遵循Arrhenius方程式，即$K=I-\frac{E}{RT}$（K＝速率常数，I＝常数，E＝活化能，R＝气体常数，T＝热力学温度）。据Farrer报道，肉类烧煮或制成罐头VB_1损失25%～85%，微波炉烧煮损失较少；面包烘烤VB_1损失5%～35%；蔬菜烧煮VB_1损失0～60%，与温度、时间、pH与翻动（增加氧化作用）有关，一般是短时间的较高温度损失较少；牛乳加工时VB_1的损失为：低热灭菌9%～20%，消毒30%～50%，喷雾干燥10%，滚筒干燥15%，制炼乳40%；食物冷藏VB_1无多大损失，但在化冻时损失很大，主要从解冻液中流失。

脱水食品和药品制剂如能保持干燥，VB_1损失极少。VB_1的高水溶性是谷物和蔬菜在烹饪过程中，VB_1损失的重要因素。谷类过分洗涤和用过多的水蒸煮都会造成VB_1大量损失。蔬菜用过多的水和过长时间烧煮也是如此。

食物在氧气或其他氧化剂存在下加工会造成VB_1的损失。辐射如X射线、γ射线、紫外线都能破坏VB_1。超声波能部分破坏VB_1。亚硫酸钠能使VB_1分子断裂，因此水果脱水时用SO_2处理会破坏绝大部分的VB_1。

特别要指出的是，自然界存在不少能破坏VB_1或使VB_1失活的物质——硫胺酶和抗硫胺物质。已知有两种硫胺酶：硫胺酶Ⅰ存在于新鲜的鱼和水生贝壳动物、蕨类植物以及某些细菌中，它能催化VB_1的噻唑环与别的碱进行交换，使VB_1失去活性；硫胺酶Ⅱ是一种水解酶，能水解亚甲基与噻唑环上N原子的键，从而破坏VB_1分子。此外，蕨类、茶、荞麦等大量的植物、蔬菜以及一些动物组织都含有抗硫胺物质。单宁酸是茶叶中能与VB_1结合而使VB_1失去活性的最常见物质。咖啡酸和许多种多酚（特别是邻二酚）都是很强的VB_1抑制剂。某些类黄酮，如槲皮素和芦丁，也有抗硫胺活性。硫胺酶和抗硫胺物质一般在食物加工过程中或于摄食后导致VB_1的破坏。

7.10. 维生素B_1缺乏症

人和动物在VB_1缺乏时，最突出的症状可分为三大组别：(1) 食欲减退（厌食）和与之相联系的体重减轻；(2) 牵连心脏的疾病；(3) 神经病学症状。虽然表现程度因物种而异，因个体而异，因食物种类而异，但三者都同时有一定程度的表现。

家禽（如鸽子与小鸡）比哺乳动物对VB_1缺乏引起

的神经与肌肉效应要敏感得多，并表现成为一种特殊的头部回缩——“前弓反张”。小牛、猪、大鼠、小鼠、兔、猴等对 VB_1 缺乏的神经病学效应普遍地表现为运动失调和共济不能，并发展到痉挛和死亡。VB_1 缺乏在动物身上导致的主要效应如下：

系统	效　应
胃肠道	食欲减退，粘膜发炎，溃疡，出血
全身	体重减轻，不健康样子，全身虚弱，死亡
心脏	纤维的脂肪变性和坏死，心率过速，扩大，心电图变化，心衰
肝脏	脂肪变性和出血
中枢神经系统	共济不能，运动失调，进展性瘫痪导致死亡；鸟类中典型的头部回缩（“前弓反张”）
皮肤	浮肿，发绀
肌肉	纤维弥漫性变性，伴随着肿胀和液泡；肌肉软弱

当人体缺乏 VB_1 时，糖代谢中间产物丙酮酸的氧化受阻，体内丙酮酸聚积，使机体特别是神经组织的能量来源发生障碍，出现脚气病。症状是全身疲乏无力，肌肉萎缩，体重减轻，肌肉酸痛，下肢水肿发沉，严重时可出现周围神经炎及下肢行走无力，也可出现心血管受累症状如心悸、肝肿大、心前区闷胀及心电图明显改变，最严重时可出现左心衰竭。偶尔也引起脚趾溃疡。

VB_1 能抑制胆碱酯酶的活性。当 VB_1 缺乏时，胆碱酯酶活性增高，乙酰胆碱分解迅速而影响神经传导功能，引起胃肠蠕动减慢，消化液分泌减少，出现食欲不振，消化不良等症状。

另据报道，VB_1 还与老年精神病有关系，当 VB_1 摄入不足时会引起身体和行动上的变化，记忆功能减退。

7.11. 应　用

7.11.1. 在临床医疗上的应用

（1）预防和治疗维生素 B_1 缺乏症　对于 VB_1 缺乏所致的脚气病、浮肿、下肢无力、感觉失常及周围神经炎、神经衰弱、食欲减退、消化不良等可起到治疗、预防和辅助治疗的作用。

（2）对某些病症的辅助治疗　VB_1 对某些病症可起到辅助治疗作用，如甲亢、烧伤、慢性溶血、长期慢性感染、发热、吸收不良综合症伴肝胆系统疾病（肝功能损坏、酒精中毒伴肝硬化）及肠道疾病（腹腔疾病、热口炎性腹泻、局限性肠炎、持续腹泻）等。对重体力劳动和胃切除后可起恢复体力作用。

VB_1 和有些药物合用可增强其药效，如 VB_1 和难溶的补钙剂合用可促进体内吸收并增进药效的发挥。另外，在给病人用祛痰药、退热止痛药、化疗药、镇静剂、激素时，最好也同时服用维生素 B_1。

（3）改善某些遗传性酶缺陷症状　大剂量服用 VB_1 对某些遗传性酶缺陷病可起到改善症状作用，如亚急性坏死性脑脊髓病、乳酸性酸中毒和间歇性小脑共济失调等。

（4）在癌症防治方面的研究　目前，VB_1 在癌症的治疗和预防方面的应用尚处于研究阶段，但已报道了一些令人感兴趣的结果。

某些强力抗癌药如 KTS[3-ethoxy-2-oxo-butyraldehyde bis (thiosemicarbazone)]，在动物毒性试验时发现若同时投以 VB_1 则抗癌作用增强，并可阻止因服用 KTS 产生体重下降的现象。

癌症患者营养消耗较正常人要大，体内蛋白质、糖、核酸等的生物合成与分解加快，在合成与代谢过程中起重要作用的 VB_1 及锌、锰等微量元素消耗增加，及时补充 VB_1 及锌、锰等物质可增强患者体质，提高抗癌药的治疗效果。

有人对 38 名接受放疗的癌症患者进行白血球酮糖转化酶活性测定，显示体内 VB_1 有不足倾向。癌症初期患者排泄物内 VB_1 及其代谢物的量都比较高，这说明患者吸收不良，同时消耗增加。

7.11.2. 用作饲料添加剂和食品营养强化剂

VB_1 在动物体内是一种辅酶的组成部分，起着促进和调节代谢等作用，它通过维持和提高畜禽的健康水平而使饲料的营养（脂肪、糖、蛋白质和矿物质）利用率得到提高，并使畜禽的生产性能（包括生育能力、产品率及肉的品质）得到改善[7.30]。据报道，产蛋鸡每天喂食 VB_1 0.4mg/只，产蛋率提高 16%，雏鸡孵出率提高 8.5%；用于牛、羊、猪可增加体重；肉食鸡日喂 VB_1 0.2mg/只，体重增加，生长迅速[7.31]。一般维生素在饲料中的添加量很少，费用仅占饲料全费用的 0.6%～1%，而获得的经济价值却达 10%。

VB_1 衍生物一般均以长效、活性高而优于母体，它们具有水中难溶、性质稳定的特点，常用于白米、小麦粉、面包、面条、豆酱、豆腐、乳制品、人造奶油、果品类、饮料等食品中。在《日本食品卫生法则》中共载有 33 个维生素及其衍生物用作食品的抗氧化剂、着色剂、营养剂。例如 VB_1 单硝酸盐用于：（1）强化面包、饼干等面制品 5～6mg/kg；（2）压缩干粮 6.64mg/kg；（3）酱类调味食品 17mg/kg。

以维生素 B_1 强化啤酒的营养时，呋喃硫胺用量 0.2～0.5mg/L，盐酸硫胺用量 5mg/L，以不影响啤酒的芳香度为限。

7.11.3. 在日用化工方面的应用

维生素 B_1 可应用在化妆品工业上，但目前还缺乏更

深入的报道。

据报道，VB_1 在花卉业也有应用。

7.12. 安全性

维生素 B_1 作为食品添加剂和药品具有较高的安全性。1982年12月，美国FDA确认 VB_1 盐酸盐和单硝酸盐是食品添加剂的“公认安全物质”(GRAS)，并列入《食品、药品、化妆品法令》。

VB_1 对肾功能正常的人几乎不产生毒性。在发现皮疹、瘙痒、哮喘时须注意过敏反应。VB_1 常采用口服或肌肉注射，不作静脉注射，以防止过敏性休克。

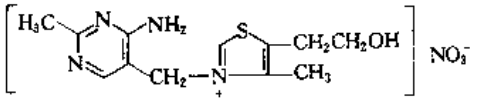
VB_1 在碱性条件下易分解，与碱性药物碳酸氢钠、枸橼酸钠等配伍易引起变质。

VB_1 的毒性较低，用小鼠做试验，盐酸盐的半数致死量 LD_{50} 为 9000mg/kg。

7.13. 衍生物及类似物

7.13.1. 单硝酸硫胺

单硝酸硫胺(thiamine mononitrate)[532-43-4](7.5)，$C_{12}H_{17}N_5O_4S$，分子量 327.36。3-(4-氨基-2-甲基嘧啶基-5-甲基)-4-甲基-5-(β-羟乙基)噻唑鎓硝酸盐[3-(4-amino-2-methylpyrimidyl-5-methyl)-4-methyl-5-(β-hydroxyethyl)thiazolium nitrate]。



(7.5)

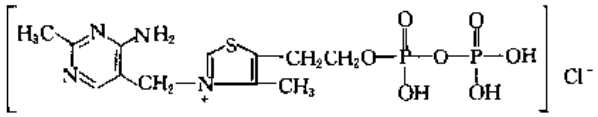
单硝酸硫胺为白色晶体或结晶性粉末，无臭或稍有特殊气味，吸湿性小，在空气中稳定，熔点为196～200℃(分解)，pK_a 为4.8，25℃水中溶解度 2.7g/100mL，100℃水中溶解度 30g/100mL，微溶于乙醇和氯仿。2%水溶液pH为6.5～7.1。在pH为4.0的溶液中其稳定性远强于中性溶液。

因为硝酸硫胺比盐酸硫胺更为稳定，所以它更适合于制备复合维生素胶囊和片剂以及用作食品添加剂，而盐酸硫胺常用于制作针剂[7.32]。

硝酸硫胺是由硫代硫胺(SB_1)在酸性条件下用双氧水氧化制成硫酸硫胺，然后加硝酸铵转化为硝酸盐的。

7.13.2. 硫胺焦磷酸酯

硫胺焦磷酸酯(thiamine pyrophosphoric acid ester)[154-87-0](7.6)，$C_{12}H_{19}N_4O_7P_2S$，分子量 425.29。氯化-3-[(4-氨基-2-甲基嘧啶基-5-)甲基]-4-甲基-5-(4,6,6-三羟基-3,5-二氧杂-4,6-二磷杂己-1-基)噻唑鎓{3-[(4-amino-2-methyl pyrimidinyl-5-)methyl]-4-methyl-5-(4,6,6-trihydroxy-3,5-dioxa-4,6-diphosphahex-1-yl)thiazolium chloride}。



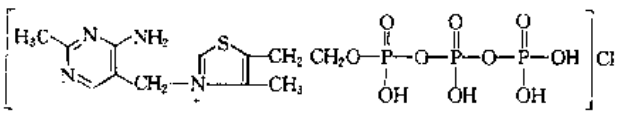
(7.6)

本品的盐酸盐单水合物熔点 240～244℃(分解)，能溶于水，不溶于有机溶剂。

硫胺焦磷酸酯在人和动物体内作为 α-酮酸氧化脱羧酶系的辅酶，参与 α-酮酸的氧化脱羧作用。当其缺乏时，机体糖代谢中间产物丙酮酸的氧化受阻而聚积，出现脚气病症状。

7.13.3. 硫胺三磷酸酯

硫胺三磷酸酯(thiamine triphosphoric acid ester，即硫胺二缩三磷酸酯)[3475-65-8](7.7)，$C_{12}H_{20}N_4O_{10}P_3S$，分子量 505.27。氯化-3-[(4-氨基-2-甲基嘧啶基-5-)甲基]-4-甲基-5-(4,6,8,8-四羟基-3,5,7-三氧杂-4,6,8-三磷杂辛-1-基)噻唑鎓{3-[(4-amino-2-methyl pyrimidinyl-5-)methyl]-4-methyl-5-(4,6,8,8-tetrahydroxy-3,5,7-trioxa-4,6,8-triphosphaoct-1-yl)thiazolium chloride}。



(7.7)

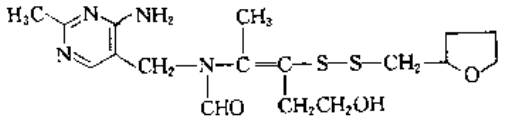
本品的盐酸盐半水合物晶体熔点 228～232℃(分解)，盐酸盐二水合物熔点 203～213℃(分解)。两者均能溶于水，不溶于普通的有机溶剂。

硫胺三磷酸酯是 VB_1 存在于自然界的另一种形式。有人提出它可能与神经系统的功能有关[7.33]，人们正进一步探索它在生物学上的作用。

7.13.4. 呋喃硫胺

呋喃硫胺(长效 VB_1，fursultiamine)[804-30-8](7.8)，$C_{17}H_{26}N_4O_3S_2$，分子量 398.56。*N*-[(4-氨基-2-甲基嘧啶基-5-)甲基]-*N*-[4-羟基-1-甲基-2-[[(四氢-2-呋喃基)甲基]二硫]-1-丁烯基]甲酰胺{*N*-[(4-amino-2-methyl pyrimidinyl-5-) methyl]-*N*-[4-hydroxy-1-methyl-2-[[(tetrahydro-2-furanyl) methyl] dithio]-1-butenyl]formamide}。

呋喃硫胺为白色或微黄色结晶性粉末，无臭或略有蒜臭味。熔点 132℃(分解)。易溶于甲醇、乙醇及氯仿；



(7.8)

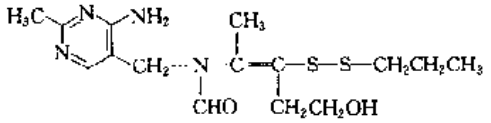
微溶于水和丙酮；几乎不溶于苯和乙醚。要求避光密封保存。

呋喃硫胺是 VB_1 活性型衍生物，药效较 VB_1 迅速且持久，不受体内硫胺酶的破坏。用于 VB_1 缺乏引起的各种神经系统疾病及各种神经痛、偏头痛、多发性神经炎、小儿麻痹后遗症及夜尿等。

它是由盐酸硫胺经氢氧化钠作用开环，与四氢呋喃甲基硫代硫酸钠缩合而制得。

7.13.5. 丙舒硫胺

丙舒硫胺(优硫胺，prosultiamine)[59 58 5](**7.9**)，$C_{15}H_{24}N_4O_2S_2$，分子量 356.51。*N*-[(4-氨基-2-甲基嘧啶基-5-)甲基]-*N*-[4-羟基-1-甲基-2-(丙基二硫代)-1-丁烯基]甲酰胺{*N*-[(4-amino-2-methyl pyrimidinyl-5-)methyl]-*N*-[4-hydroxy-1-methyl-2-(propyldithio)-1-butenyl]formamide}。



(7.9)

丙舒硫胺为白色结晶性粉末，有大蒜特异臭，味苦。易溶于醇、稀矿酸，溶于水。熔点为 128～129℃（分解）。要求干燥避光保存。

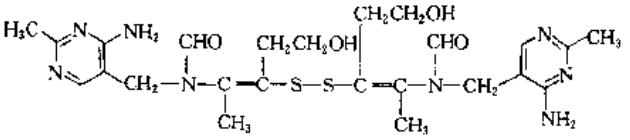
丙舒硫胺为维生素类药物，用于治疗脚气病、缺乏 VB_1 的营养障碍病等，其作用与 VB_1 相同，但丙舒硫胺为脂溶性衍生物，在人体中吸收快，排泄慢，且不受体内硫胺酶的影响，药效持久，比 VB_1 更易被人体吸收。

丙舒硫胺由 VB_1 在碱性条件下开环，然后与丙基硫代硫酸钠缩合制得。

7.13.6. 二硫胺

二硫胺(thiamine disulfide [67-16-3])(**7.10**)，$C_{24}H_{34}N_8O_4S_2$，分子量 562.72。*N*,*N*′-[二硫双[2-(2-羟乙基)-1-甲基-2,1-乙烯二基]]双[*N*-[(4-氨基-2-甲基嘧啶基-5-)甲基]甲酰胺]{*N*,*N*′-[dithiobis[2-(2-hydroxyethyl)-1-methyl-2,1-ethene-diyl]]bis[*N*-[(4-amino-2-methyl pyrimidinyl-5-)methyl]formamide}。

二硫胺熔点为 177℃，熔融时呈深黄色。本品难溶于水、苯、乙醚、丙酮、乙醇。

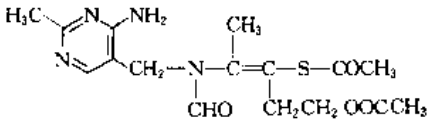


(7.10)

二硫胺是通过用碘氧化硫醇式硫胺而制得的[7.34]。它很容易被半胱氨酸或其他还原剂还原成为硫胺，故在生物体内的作用与 VB_1 相同。它还可用作止痛剂[7.35]。

7.13.7. 乙酰硫胺

乙酰硫胺(硫胺 *O*,*S*-双乙酸酯，acetiamine)[299-89-8](**7.11**)，$C_{16}H_{22}N_4O_4S$，分子量 366.45。硫代乙酸 *S*-[1-[2-(乙酰氧基)乙基]-2-[[(4-氨基-2-甲基嘧啶基-5-)甲基]甲酰氨基]-1-丙烯基]酯{ethanethioic acid *S*-[1-[2-(acetoxy)ethyl]-2-[[(4-amino-2-methyl pyrimidinyl-5-)methyl] formylamino]-1-propenyl]ester}。



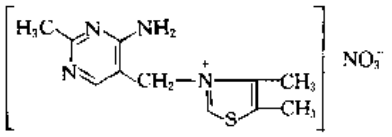
(7.11)

乙酰硫胺是 VB_1 的一种脂溶性衍生物。从苯-石油醚中析出的产品为无色棱柱状晶体，熔点为 122～123℃（分解）；从水中析出的产品熔点为 123～124℃。本品可溶于水及甲醇、乙醇中。

乙酰硫胺比 VB_1 更易被吸收，血液中浓度大于 VB_1，其毒性小于盐酸 VB_1[7.36]。本品还可用作镇痛药。

7.13.8. 硝酸二甲硫胺

硝酸二甲硫胺(二甲硫胺单硝酸盐，dimethialium mononitrate)[24726-70-3](**7.12**)，$C_{11}H_{15}N_5SO_3$，分子量 297.14。3-[(4-氨基-2-甲基嘧啶-5-)甲基]-4,5-二甲基噻唑鎓单硝酸盐{3-[(4-amino-2-methyl pyrimidinyl-5-)methyl]-4,5-dimethyl thiazolium mononitrate}。



(7.12)

本品为白色或微黄色结晶性粉末，有微臭，略溶于水，不溶于乙醇、氯仿。

本品是治疗家禽家畜球虫病的特效药。特点是毒性小，安全范围大，性能稳定，添加在饲料中不分解，溶在水中具有诱食气味，对厌食的病禽畜尤为适用。

7.14. 经济情况

维生素 B_1 自1937年投产以来，产量逐年增长，现全球已达到年产三、四千吨的规模。随着生产规模的扩大和技术水平不断提高，市场竞争激烈，其价格不断下降，于60年代后期达到最低点。其后随着美元贬值，物价上涨，VB_1 价格又有所回升，近年 VB_1 盐酸盐牌价约为41～43美元/kg。VB_1 的世界产量和价格变化见表7.2。

表7.2 VB_1 的世界产量、价格和产值

年 份	产量，t/a	价 格 美元/kg	总 值 百万美元
1937	0.1		
1939	1.6	1000	1.6
1940	3.7	600	2.2
1951～1955	100～120	145	15.0
1956	120	70	8.4
1960	150	36	5.4
1967	200	15	3.0
1978		35～40	
1986	2600～2900	27～31	约80
1994	>3500	41～43	约150

美国的Merck公司和瑞士的Roche公司是最早生产 VB_1 的企业，其他厂家还有日本的几家药厂，德国的E. Merck和BASF，法国的Rhône-Poulenc等，前苏联、匈牙利、中国、印度等国家也先后组织生产。

美国：主要生产厂家为Roche和Merck。80年代初期产量约为300～500t/a。美国是 VB_1 的主要消费国，1990年市场容量为600t，其中进口300t。

欧洲：80年代初，西欧国家及前苏联产量合计约700t/a。

日本：主要生产厂家为武田药厂、田边药厂、杏林药厂等。日本的 VB_1 生产始于1949年，近年产量如下（单位t）：

1978年	1980年	1984年	1988年	1990年	1992年
625	857	531	585	692	678

日本 VB_1 消费量约为700t/a，其中89%药用，10%用于饲料添加剂，1%用作食品添加剂[7.37]。

中国的 VB_1 生产起步较晚，1958年天津制药厂开始投产，次年东北制药总厂和上海第一制药厂也相继投产，70年代以后又有若干厂家组织生产。目前国内生产 VB_1 产量较大的厂家有：沈阳东北制药总厂、湖北华中制药厂、天津中津制药厂和新新制药厂、上海三维制药公司、杭州民生药厂、南通制药总厂等。近年由于国际市场 VB_1 需求增加，促使中国的出口量猛增，大大促进了中国 VB_1 生产的发展。历年产量与出口量见表7.3。

表7.3 中国 VB_1 的产量与出口量

年 份	产量，t	出口量，t	出口量/产量，%
1958	0.03		
1960	1.89		
1965	59		
1970	123		
1975	179		
1980	348	74	21.3
1985	513	377	73.5
1990	856	674	78.7
1994	1646	1340	81.4

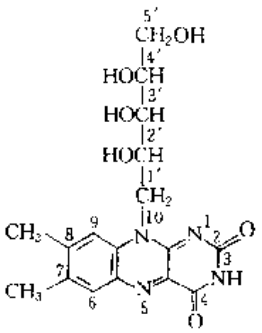
当前 VB_1 国际市场趋于饱和，售价平稳，一直保持在40美元左右。如果在应用上和生产技术上没有突破性进展，其总产量和售价在近年不会有太大变化。

中国是 VB_1 生产大国，产品绝大多数出口，因此其生产情况受国际市场影响较大。VB_1 售价一直保持平稳，但其成本受国内原材料涨价因素影响，生产厂只能保持微利或不亏损状况。随着中国经济发展，国民生活水平提高，国内市场需求将逐步增加，中国 VB_1 生产可望在今后若干年内保持平稳状态。

8. 维生素 B_2

8.1. 概 况

维生素 B_2（核黄素，vitamin B_2 riboflavin）[83-88-5]（**8.1**），$C_{17}H_{20}N_4O_6$，分子量376.36。7,8-二甲基-10-(1′-D-核糖基)异咯嗪，[7,8-dimethyl-10-(1′-D-ribitylisoalloxazine]。曾用名：vitamin G；lactoflavin（乳黄素）；ovoflavin（卵黄素）；hepaloflavin（肝黄素）；uroflavin（尿黄素）等。

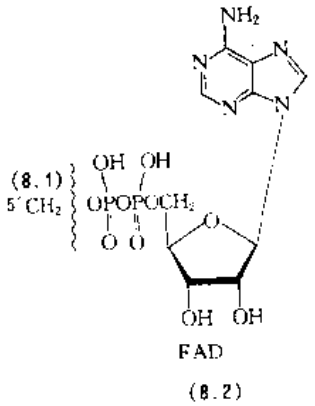


(8.1)

1916 年 McCollum 和 Kennedy[8.1]把对大鼠生长所必需的因子定名为“水溶性 B”。1920 年 Emmett 和 Luros[8.2]证明“水溶性 B”不是单纯物质。1926 年 Smith 和 Hendrich[8.3]证明“水溶性 B”含有不耐热的抗脚气病因子和一种热稳定的抗糙皮病物质。1927 年英国补助食物因子委员会 (British Accessory Food Factors Committee)[8.4]把“水溶性 B”定名为维生素 B，把抗脚气病因子定名为维生素 B_1，并把热稳定部分定名为维生素 B_2。1929 年美国生物化学家学会的“维生素 B”的命名委员会则提议把该热稳定部分命名为维生素 G。1937 年，美国维生素命名委员会 (Commttee on Vitamin Nomenclature) 在美国生物化学家学会年会上推荐把维生素 G (维生素 B_2) 命名为核黄素，得到大会的采纳[8.5]。

1933 年，R. Kuhn 和他的同事首先从蛋白中分离出纯结晶状态的 ovoflavin (卵黄素)，并且测定其作为维生素的功能。在此同时，有人从乳清中分离得到不纯的结晶体，定名为 lyochrone 后改称 lactoflavin (乳黄素)。此后不久，Karrer 及其同事从各种动物组织中分离出不纯的结晶，称为肝黄素 (hepatoflavin)。从蛋类中分离出来的卵黄素，从牛奶中分离出来的乳黄素和从肝中分离出肝黄素经鉴定都是同一物质。在此以前，1932 年 Waburg 和 Christian 等人发现了黄酶 (yellow enzyme)，同时还发现核黄素经光分解产生的光黄素 (lumiflavin)，其化学结构对于后来 (1933 年) Kuhn 及其同事阐明核黄素的化学结构起了重要作用。1934 年 R. Kuhn 和 F. Weygand 通过化学合成证实了这一结构。同年 P. Karrer 及其同事也合成了核黄素。

游离的核黄素存在于眼睛的视网膜、乳清和尿中。然而，核黄素主要以一种复合形式来完成其代谢功能的。通常的情况下，核黄素被转化成黄素单核苷酸 (FMN，核黄素-5′-磷酸酯) 和黄素腺嘌呤二核苷酸 (FAD) (8.2) 作为辅基，它们与特殊的蛋白 (apoeneymes 酶蛋白) 结合成黄素酶类，成为一系列的氧化-还原催化剂，广泛地分布于自然界中。



FAD

(8.2)

在几种核黄素复合酶中，酶蛋白是通过共价键的形式使 C-8。与组织胺的咪唑环上的氮原子或者与胱氨酸基的硫原子结合。核黄素不是一种核苷酸，因为它是来自 D-核糖醇而不是 D-核糖，因此，FMN 和 FAD 并不是真正的核苷酸。然而它们的这些名称已经广泛被接受，并且继续在使用。

作为组织中氧化-还原和呼吸的复合酶一个组成部分，核黄素实质上存在于自然界各种食物中。肝、心、肾、奶、蛋、瘦肉和新鲜蔬菜等都是核黄素很好的来源，见表 8.1。在食物中，它似乎不能长期稳定。

表 8.1　各种食物中的核黄素 (维生素 B_2) 的含量，mg/100g[8.6]

食物的名称	核黄素含量	食物的名称	核黄素含量
杏仁类	0.5～0.8	萝卜类	0.05～0.10
苹果	0.02～0.05	小麦(全粉)	0.10～0.22
豆类(snap,string)	0.10～0.15	小麦的胚芽	0.6～0.8
牛肉	0.15～0.3	猪油	0.01
花椰菜	0.15～0.3	植物油	0.04
卷心菜	0.05～0.3	大酱	0.19
乳酪(cheddar 型)	0.5～1.0	甜面酱	0.17
蛋类	0.3～0.5	豆瓣酱	0.24
羽衣甘蓝(kale)	0.25～0.4	芝麻酱	0.20
肝	2.0～4.0	醋	0.05
牛奶	0.17～0.25	芥末	0.31
豌豆类(新鲜绿色)	0.10～0.3	五香粉	0.14
猪肉	0.2～0.4	红糖	0.09
土豆	0.03～0.05	麦芽糖	0.17
糖(精制的)	0	蜂蜜	0.04
甘薯	0.05～0.1	茶叶(一般)	1.22
番茄	0.03～0.05		

8.2.　理化性质

核黄素是黄色到橙黄色细针状结晶，微臭，微苦。有 3 种在水中溶解度不同的晶型[8.7]。它在 278～282℃熔融并且分解 (约 240℃时变色)。当温度在 25～27.5℃时，核黄素在水中的溶解度为 10～13mg/100mL；当温度在 27.5℃时，在无水乙醇中为 4.5mg/100mL。也有报道本品 1g 溶于 3000～15000mL 水中，几乎不溶于乙醇 (1∶20000)。微溶于戊醇、环己醇、苯甲醇 (苄醇)、乙酸戊酯和酚中，但不溶于乙醚、氯仿、丙酮、苯中。它很容易溶于稀碱液中，但这种溶液是不稳定的。

核黄素有多种不同的晶型，并且表现出不同物理性质。在烟酰胺的水溶液中，pH=5时，随着烟酰胺的浓度从5%增大至50%，核黄素的溶解度相应地从0.1%增加至2.5%。

本品对石蕊呈中性，$pK_a=10.2$，$pK_b=1.7$，饱和水溶液pH约为6，水溶液呈黄色并有绿色荧光。当pH为6～7时，在波长565nm处荧光最强。在pH=2.6时，其量子产率$\Phi_f=0.25$。当加入酸或碱时，则荧光消失。这种荧光现象可作为定量分析的依据。

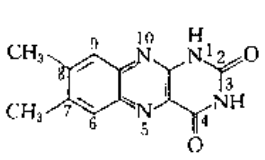
本品对热稳定，但在碱性或酸性溶液中则分解，光能加速其分解。

在水溶液中，核黄素在约220～225nm，266nm，371nm，444nm和475nm处有最大吸收峰。

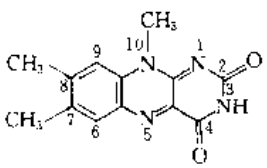
核黄素的旋光活性，在中性和酸性溶液中$[\alpha]_D^{20}$ +(56.5～59.5)°(0.5%，稀盐酸中)；在碱性溶液中则和浓度有关，例如，50mg溶于2mL 0.1mol/L氢氧化钠醇液，用水稀释至10mL，其$[\alpha]_D^{25}=-(112\sim122)°$。

在含有硼酸盐的溶液中，因为核黄素的核糖基(ribityl)侧链与硼酸盐形成复合物，它呈现出强烈的右旋性，$[\alpha]_D^{20}=+340°$(pH=12)。

核黄素在中性或酸性溶液中，经光化学分解成光色素(lumichrome)(**8.3**)，即7，8-二甲基异咯嗪(7，8-dimethylalloxazine)。此物在1934年为Karrer等人所合成和鉴定。本品在碱性溶液中，经光照则产生光黄素(lumiflavin)(**8.4**)，即7，8，10-三甲基异咯嗪(7，8，10-trimethylisoalloxazine)。它的紫外-可见光谱与核黄素相类似。它是1933年被制备和鉴定的。另一核黄素光分解产物是7，8-二甲基-10-甲酰(基)甲基异咯嗪。



(8.3)



(8.4)

核黄素对酸类、空气和普通氧化剂例如溴素和硝酸(铬酸、$KMnO_4$和过硫酸钾等除外)是稳定的。它可以为常规的还原剂例如连二亚硫酸钠($Na_2S_2O_4$)、锌在酸类溶液中、或催化剂活化的氢气等所还原。核黄素很容易取得两个氢原子而形成几乎无色的1，5-双氢核黄素(**8.5**)(见图8.1)。1，5-双氢核黄素与空气振摇，可重新被氧化成核黄素。这种氧化-还原系统是相当稳固的，其正常电位为-0.208V(参比电极通常是氢电极)，可能就是它承担着核黄素的生理学功能。在酸性溶液中(pH=1)，黄素(flavins)能通过半醌型基还原成双氢黄素。这个基团已经用顺磁共振直接观察到。

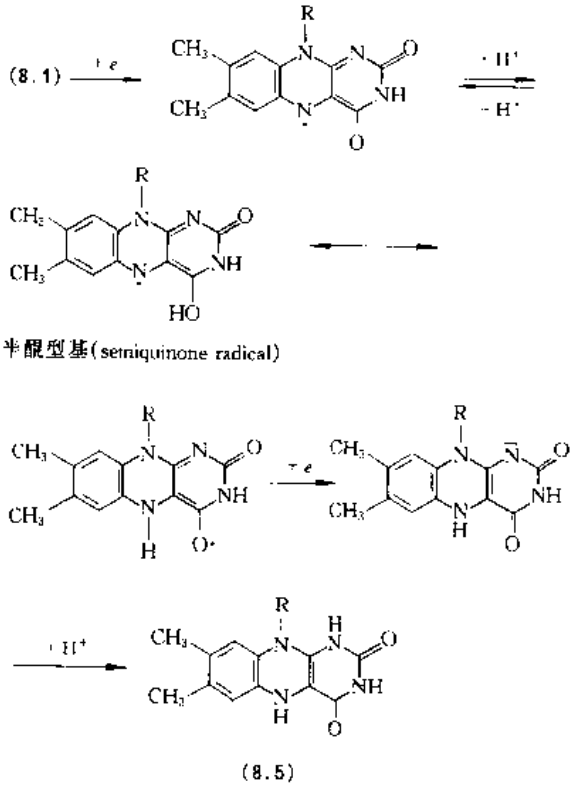


图8.1 双氢核黄素形成的过程
R=D-核糖基(D-ribityl)

核黄素银盐是深红色的。铜(Ⅰ)盐和汞(Ⅱ)盐的复合物也能产生相类似的一种光谱向红转移现象。这些复合物是黄素与金属配位阴离子按1∶1结合的。它们的颜色可能是由于黄素与金属之间电荷的转移而产生。与Fe(Ⅰ/Ⅱ)、Mo(Ⅴ/Ⅵ)、Cu(Ⅰ/Ⅱ)和Ag(Ⅰ/Ⅱ)的螯合物都属于这一类，后两者在水存在下是稳定的。另一类金属复合物，基团螯合物系与Mn(Ⅱ)、Fe(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)等形成的，在这种情况下，配位体的基团特性仍保持着。

8.3. 生产方法

目前维生素B_2的工业化生产方法有两种，即化学合成法和微生物合成法。医疗用途的核黄素采用化学合成法生产，而大量用于饲料添加剂的核黄素则是用微生物合成(发酵)法生产的。

8.3.1. 化学合成法

维生素B_2是一个结构较庞大复杂的异咯嗪分子。从化学合成角度剖析，其结构可分为核糖、二甲苯胺和巴比土酸三部分。一般以葡萄糖为起始原料，经过氧化、转化、内酯化、还原成核糖，与二甲苯胺缩合经氢化成核糖胺，再经偶合后与巴比土酸缩合成维生素B_2。其详细步骤[8.8]如图8.2所示。

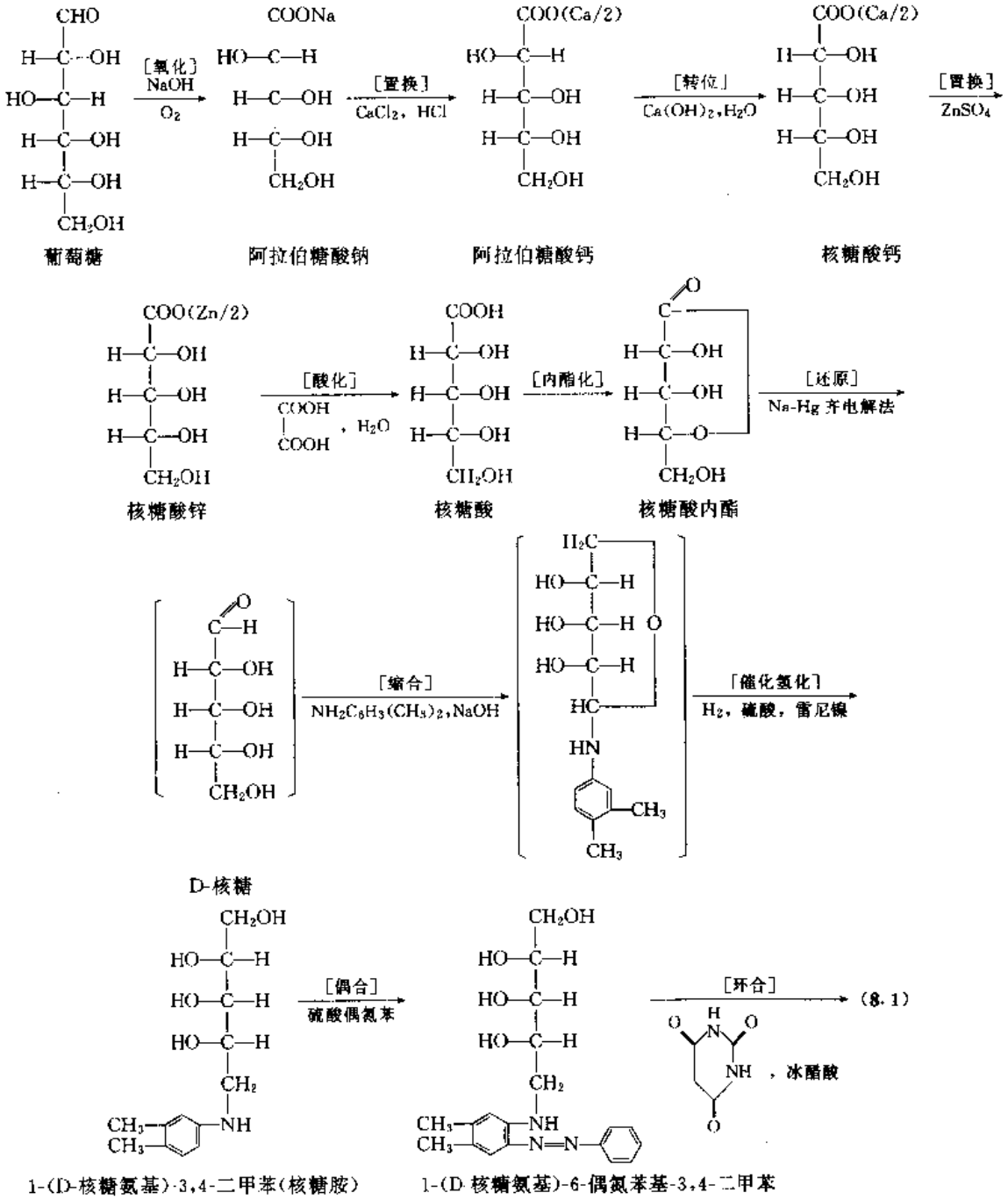


图 8.2　维生素 B_2 的化学合成路线

维生素 B_2 的工业生产路线，大致可归纳如下。

(1) 瑞士罗氏法　1935 年 Karrer 首创，从邻二甲苯开始、溴化、氨化、核糖缩合、偶氮化、巴比土酸缩合。

BASF 公司在环合一步，采取酸催化剂及有机溶媒，总收率 28%（对葡萄糖计算）。

(2) 日本田边法　以 1,2-二甲基-4,5-二硝基苯为起始原料，经部分还原、核糖缩合、还原、四氧嘧啶环合等合成步骤。

核糖的合成都采用下列路线：

葡萄糖氧化——→阿拉伯糖酸钙——→转化——→中和——→内酯化——→电解还原。

这一生产路线最关键的是核糖的制备。各国科学家为此都做了大量的工作，最先采用的钠汞齐电解还原法，瑞士的 Roche 药厂至今仍用此法。日本的武田药厂采用了生物合成法制备核糖，形成了东京田边药厂的半合成路线制备维生素 B_2 的方法。中国采用钾硼氢还原法制备核糖。

二甲苯胺目前大多数国家仍采用邻二甲苯经过溴化、氨解来制备，也有用对硝基甲苯经氯甲基化和还原反应来制备者。现将其反应过程归纳如图 8.3。

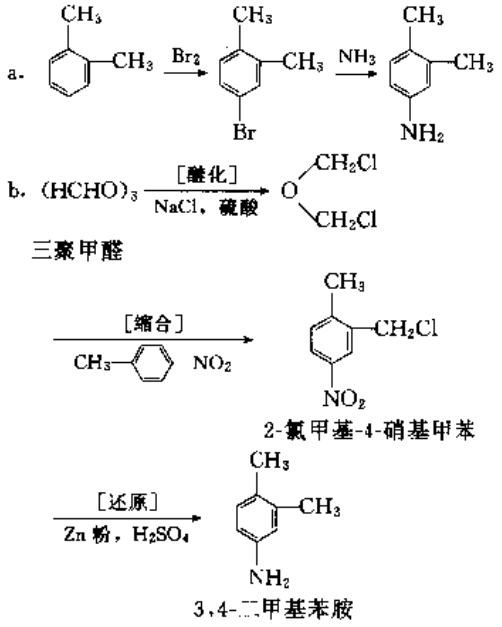


图 8.3 3,4-二甲基苯胺的合成路线

日本采用二甲基二硝基苯经还原再与核糖生成核糖胺然后与巴比土酸直接缩合生成维生素 B_2 的路线，这也是美、英等国家近年来研究的更为先进的路线。

（3）Yoneda 改进法 不经过偶合而直接用核糖胺与 6-氯脲嘧缩合生成核糖氨基脲嘧啶再经硝化或亚硝化制备 5-氧-B_2，还原得维生素 B_2[8.9]。

前苏联对合成工艺作了改进[8.10]，降低了成本，简化了工艺。主要在缩合反应中对共沸脱水的工艺进行了研究，实验室收率可提高 2%～4%，反应时间可从 7h 缩短到 4h。同时还可以用含水量为 5%的原料，只要反应时间仍保持 7h，收率也可达到 74.2%。

最近德国和日本报道的专利是从葡萄糖酸钠开始，转化率和收率都很高。这一方法可使传统工艺路线缩减了三步，成本大幅度下降，也简化了操作，为维生素 B_2 合成路线的研究开创了一个更为先进的途径[8.9]。

8.3.2. 微生物合成法

许多微生物都能产生核黄素，例如：

阿舒囊棉霉（*Ashbya gossypii*）

曲霉属（*Asperigillus* sp.）

阿舒假囊酵母（*Eremothecium ashbyii*）

假丝酵母属（*Candida* yeasts）或称念珠菌属

德巴利酵母属（*Debaryomyces* yeasts）

汉逊酵母属（*Hansenula* yeasts）

毕赤酵母属（*Pichia* yeasts）

固氮菌属（*Azotobacter* sp.）

芽胞杆菌属（*Bacillus* sp.）

核黄素的微生物合成机理已基本得到阐明。首先是一种嘌呤化合物，如鸟苷三磷酸酯（GTP）经过几个步骤被转化成为 6,7-二甲基-8-D-核糖-2,4-二氧四氢喋啶，然后再转化成为核黄素。如图 8.4 所示。

通过多年的努力，发酵法生产核黄素的收率已提高到商品化可行性水平。大量的发酵法生产的核黄素以粗品浓缩物形式用作动物饲料添加剂。第一批发酵法生产的核黄素是 1940 年从丁醇-丙酮发酵的残液中得到的。

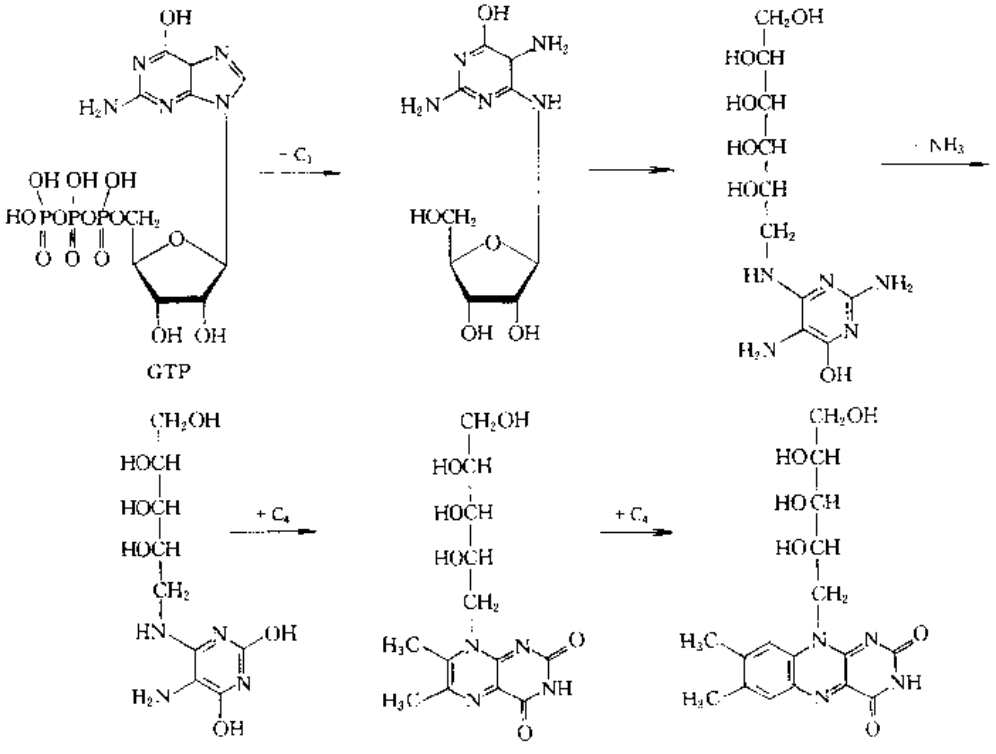


图 8.4 核黄素微生物合成的途径

有几种方法已被开发成为大规模的生产线[8.11]。首先制备一种适当的含碳水化合物的浆料，灭菌，并将 pH 调节至 6～7，加入碳酸钙作为 pH 缓冲剂，接种上丙酮丁醇梭（杆）菌（*Clostridium acetobutylicum*），然后在 37～40℃培育 2～3 天，核黄素收率约为 70mg/L。

当以葡萄糖作碳源时，大多数假丝酵母（*Candida* yeast）变种可以产生大量的核黄素。实际上用季也蒙假丝酵母（*Candida guilliermondii*）和黄色假丝酵母（*Candida flaveri*）作菌种可在一种低成本的简易合成的培养基中得到高产率的核黄素。一些应用假丝酵母变种的改良工艺已形成专利，例如：间型假丝酵母（*C. intermedia* var. A）是一种新分离出来的微生物，它能消化乳糖和乙醇，在生物素（维生素 H）存在下，由乙醇产生的核黄素收率可达 49.2mg/L[8.12]。假丝酵母 T3（*Candida* T3）能消化甲醇生产出核黄素[8.13]。假丝酵母菌的弱点是仅能容忍极低的铁离子浓度，可用螯合剂（例如邻联吡啶）控制铁离子的影响。

当前，大多数通气发酵的核黄素商业化生产是从阿舒假囊酵母进行生物合成制得的，其许多变异方法已被注册专利。据说应用阿舒假囊酵母的工业化规模生产已经达到在干粉中含核黄素 11.6g/kg。

用含有粗胶原、玉米浆、未精制的植物油、葡萄糖、KH_2PO_4、微量元素和水的培养基，于 pH＝7～8，32℃进行培养 7～8 天，核黄素收率可达到 1.5～5.0g/L[8.14]。

另一操作方法，将阿舒假囊酵母接种在培养基（含有可消化的氮源、必需的矿物质和生长因子以及可消化的碳水化合物、不饱和脂肪酸、双糖、氨基酸或其盐类）上，在 29℃、充氮、振摇下培育 6 天，核黄素平均收率为 3.8g/L[8.15]。具体的发酵方法例子还有很多。

对维生素 B_2 生物合成路线的阐述始于 20 世纪 50 年代，经数十年来各国学者多方研究，已经有许多进展。日本学者对于“核黄素发酵中四种必须的碳源”作了深入的研究[8.16]。中国学者为了提高阿舒假囊酵母的核黄素发酵产率，进行了“阿舒假囊酵母的诱变育种[8.17]及其“生产罐发酵[8.18]的专题研究，都取得了成果。

中国用发酵法生产维生素 B_2 的生产流程如图 8.5 所示。

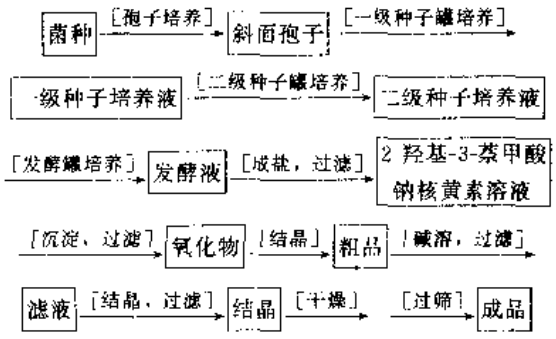


图 8.5　发酵法生产 VB_2 流程

8.4.　分析方法

核黄素可以用化学法、酶法、微生物方法、高效液相色谱法（HPLC）、极谱法等来测定其含量。

通常使用的化学法是荧光法，它主要是利用中性水溶液中，在最大吸收峰 565nm 有强烈的绿色的荧光。

极谱法用于与其他维生素共存时的测定，不须分离便可测定多种（复合）维生素片剂成分。其方法可见参考文献［8.19］。

差示导数反向扫描示波极谱法直接测定尿中核黄素[8.20]，空白电流小，无须除氧，经济、简便、快速，精密度优于±5%，回收率为 94%～101%。

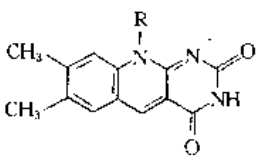
微生物测定法是以干酪乳酸杆菌（*Lactobacilus casei*）的生长情况为基础进行测定。对生成的乳酸进行滴定，或者更好是用光量法测定其混浊度。

虽然核黄素的测定，用化学法或微生物法比用动物方法更为方便，但在营养物中或作为其他技术的基础时，首先选用动物法。这种测定依赖于动物长长响应，大鼠或鸡是优先选择的实验动物。这种方法对于核黄素衍生物的测定特别有用，因为其取代基能降低或消除其生物活性。

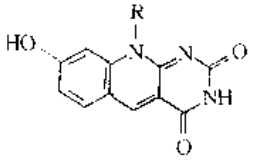
现已发展了一种酶法测定人类核黄素缺乏状况[8.21]。它是以红血球中依赖于 NADPH 的谷胱甘肽还原酶反映着核黄素盈缺的事实为依据的。

最近，已广泛地通过高效液相色谱法（HPLC）来测定核黄素的含量。这种方法比微生物法更快捷、更灵敏，而且可自动化。它已经与荧光法检测相结合用于测定食物（肉类和肉制品、浓缩的和强化的食品）中的核黄素含量[8.22]。同样，也可用此法测定动物组织中核黄素的含量。

文献还叙述了一种快捷和高效的反相高压液相色谱法，可定量地分离各种黄素辅酶和它们的结构类似物，例如：5-去氮核黄素（5-deazaflavin）[19342-73-5]（**8.6**）和 8-羟基-7-去甲基-5-去氮核黄素（F_{420} chromophore）[37333-48-5]（**8.7**）。



（8.6）



（8.7）

离子对高效液相色谱法测定复合维生素 B 片中烟酰胺和维生素 B_2 的含量[8.24]，方法简便、可靠。本法的色谱条件以 YWG-C_{18}（粒度 10μm）为固定相，在 270nm 检测，流动相为甲醇-0.005mol/L 庚烷磺酸钠［含有 1%（体积）冰醋酸］，其配比为 25∶75，内标为对羟基苯甲酸。

离子对反相高效液相色谱法（ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatography）可测定维生素 B_1、B_2、B_6、B_{12}、C、烟酰胺和叶酸的胶囊剂[8.25]。

反相高效液相色谱法[8.26]可直接测定发酵液中维生素 B_2 的含量，对选择最佳发酵条件提供了快速测定方法。此法还适用于对其他物质中维生素 B_2 的测定，只要在酸性溶液中将维生素 B_2 提取出来，浓缩后即可直接测定。由于使用荧光检测仪，故最低检出浓度可达 0.01mg/kg。

关于核黄素的分析方法，内容广泛的综述可见参考文献 [8.27] 和 [8.28]。

紫外光谱：本品的水溶液在下列波长有最大吸收峰，其消光系数分别为：

波长，nm	消光系数（$E_{1cm}^{1\%}$）
222	942
267	873
371.5	77
445	324

红外光谱：溴化钾压片法，主要吸收峰为 1544cm^{-1}（苯环）、1575cm^{-1}（NH）和 641cm^{-1}（取代苯环）。

8.5. 药典质量标准

中、英、美、日等国药典对维生素 B_2 的质量标准、检验方法、制剂等均作了详细的规定[8.29～8.32]其中有维生素 B_2（核黄素）的质量标准摘录于表 8.2。

8.6. 代谢过程[8.33]

核黄素主要是以黄素单核苷酸（FMN）和黄素腺嘌呤二核苷酸（FAD）的型式存在于哺乳类动物组织中，游离的核黄素则存在于眼睛和尿中。这样，在代谢过程中就涉及到三种型式及其相互转变。

8.6.1. 吸 收

核黄素以 FAD、FMN 和游离的核黄素存在于食物中。这三种型式都能满足这种维生素的需求。

研究人类和鼠类对于游离的核黄素和 FMN 的吸收时大多使用超过生理剂量，在这种条件下，FMN 在上消化道系统中水解成游离的核黄素，然后进入小肠粘膜细胞。在粘膜细胞中，核黄素经磷酸基化变成 FMN，其机理如下：



FMN 进入门静脉系统，并与血浆白蛋白结合，从而转移至肝中，再转变成 FAD。推测起来，饮食中的核黄素是通过这条途径吸收的。如果大部分是以 FAD 型式存在的，它也必须在吸收前水解成游离的核黄素[8.34]。

当核黄素或 FMN 与食物一起口服时，吸收作用就会增加，因为它滞留于被吸收的位置时间较长。胆汁盐能

表 8.2 维生素 B_2（核黄素）的质量标准

序号	项 目	中国药典 1995 年版	英国药典 1993 年版	美国药典 1995 年版	日本药局方 1991 年版
1	含量，%	98.0～102.0	98.0～101.0	98.0～102.0	>98.0
2	比旋度 $[\alpha]_D^{20}$	−120°～−140°	−115°～−135°	+56.5°～+59.5°	−128°～−142°
3	pH	4.5～7.0	依法检查	依法检查	
4	干燥失重，%≤	1.0	1.5	1.5	1.5
5	炽灼残渣，%≤	0.2	0.1	0.3	0.2
6	熔点，℃				约 290（分解）
7	感光黄素	在 440nm 处吸收度 <0.016	依法检查	依法检查	
8	性状	橙黄色结晶性粉末	黄色至橙黄色结晶性粉末	黄色至橙黄色结晶性粉末	黄色至橙黄色结晶
9	溶解度	在水、乙醇、氯仿或乙醇几乎不溶；在稀氢氧化钠中溶解	极微溶于水，与水比较较多地溶于 0.9%氯化钠溶液中，实际上不溶于氯仿、96%乙醇、乙醚中		同中国药典
10	吸收度	依法检查，最大吸收为 267，375，444nm；375nm/267nm 比值为 0.31～0.33，444nm/267nm 比值为 0.36～0.39	依法检查，最大吸收峰 223，267，373，444nm；373nm/267nm 比值为 0.31～0.33，444nm/267nm 比值为 0.36～0.39		

增加核黄素的吸收，但机理还不明了。

8.6.2. 运　输

在人类，约有一半的游离核黄素和 80% FMN 是在血浆中与蛋白结合在一起，主要是白蛋白。这种结合程度与（动物）种别有关，对于狗和鼠的血浆，这种结合较少。这种与蛋白结合的意义还没有被充分理解，但它的作用是将核黄素从血浆中转运到中枢神经系统[8.35]。

核黄素和 FMN 与白蛋白结合，含有氢键，但它们不如组织中黄素与黄素蛋白结合得那么强。

一种核黄素结合免疫球蛋白已经从多发性骨髓瘤病人身上分离出来[8.36]。

8.6.3. 组织中的分布和贮存

核黄素和 FMN 在组织中转变为 FAD，在那里它与特殊的黄素蛋白结合。肝是主要的贮存位置，它含有体内黄素总量的三分之一。肝、肾和心脏富含这种维生素，并且 70%～90%是以 FAD 型式存在的（见表 8.3）。游离的核黄素在贮存黄素的组成中少于 5%[8.37]。

表 8.3　鼠组织中黄素的组成（湿重），μg/g

组织名称	黄素腺嘌呤二核苷酸（FAD）	黄素单核苷酸（FMN）	核黄素
肝	59.0	8.4	0.8
肾	46.2	13.5	1.6
心脏	35.5	2.0	0.1
脾	9.9	0.2	1.1
脑	6.0	0.9	0.2

视网膜组织中存在着有效量的游离的核黄素，但它的功能还不明了。

8.6.4. 代　谢

在组织中，FAD 能够被磷酸酶类和核苷酸酶类水解成 FMN 和游离的核黄素。

$$\text{黄素腺嘌呤二核苷酸（FAD）} \xrightarrow{\text{FAD 焦磷酸酶}} \text{黄素单核苷酸（FMN）} \xrightarrow{\text{FMN 磷酸酶}} \text{核黄素}$$

8.6.5. 排　泄

核黄素主要从尿中排泄，而胆汁和汗则是较少的排泄途径。

从肾排泄核黄素和 FMN，但 FMN 在膀胱中脱去磷酸基[8.34]。

正常的成年人每 24h 从尿中排泄核黄素大约 200μg。当核黄素缺乏时，则每 24h 排泄量减至 40～70μg。

正常成年人大剂量口服核黄素时，几乎全部从尿中排泄，排泄的峰值在 2h 出现。

8.7. 生化功能和药理作用

生物系统中，核黄素的功能几乎无例外地以 FMN 或 FAD 型式作黄素蛋白的辅基，或作为特殊蛋白质的辅酶。这些酶催化多种氧化-还原反应（见表 8.4）。

表 8.4　通过黄素蛋白催化的一些反应

酶的名称	电子供体	产　品	辅酶和其他组分	电子受体
D-氨基酸氧化酶	D-氨基酸类	α-酮酸类 $+NH_3$	2FAD	$O_2 \longrightarrow H_2O_2$
L-氨基酸氧化酶（肝）	L-氨基酸类	α-酮酸类 $+NH_3$	2FAD	$O_2 \longrightarrow H_2O_2$
L-氨基酸氧化酶（肾）	L-氨基酸类	α-酮酸类 $+NH_3$	2FMN	$O_2 \longrightarrow H_2O_2$
L(+)-乳酸酯脱氢酶（酵母）	乳酸酯	丙酮酸酯（或盐）	1FMN；1 血红素（cyt b_5）	呼吸链
乙醇酸氧化酶	乙醇酸酯	乙醛酸	FMN	$O_2 \longrightarrow H_2O_2$
NAD⁺-细胞色素 c 还原酶	NADH	NAD^+	2FAD，2Mo，NHI	细胞色素 c_{ox}；呼吸链
NAD⁺-细胞色素 b_5 还原酶	NADH	NAD^+	FAD；Fe	细胞色素 b_5
醛氧化酶（肝）	醛类	羧酸类	FAD；Fe，Mo	呼吸链
α-甘油磷酸酯脱氢酶	甘油-3-磷酸酯	双羟丙酮磷酸酯	FAD；Fe	呼吸链
琥珀酸脱氢酶	琥珀酸酯	富马酸酯	FAD；Fe NIH	呼吸链
酰基-辅酶 A（C_6～C_{12}）脱氢酶	酰基-辅酶 A	烯酰基-辅酶 A	FAD	电子转移黄素蛋白
硝酸酯还原酶	NADPH	$NADP^+$	FAD；Mo，Fe	硝酸酯（或盐）
黄嘌呤氧化酶	黄嘌呤	尿酸	FAD；Mo，Fe	O_2
硫辛酸脱氢酶	已还原的硫辛酸	已氧化的硫辛酸	2FAD	NAD^+
二氢乳清酸脱氢酶	二氢乳清酸	乳清酸	2FMN；2FAD，4Fe	

被氧化的辅酶的黄素基团通过化学作用或酶作用还

原成1,5-二氢黄素辅酶，可能是经过两个单电子反应步骤，每步包含增加一个电子。稳定的半醌型基团成为一种中间体，因为未配对的电子为共轭的异咯嗪结构所高度非区域化。

与烟酰胺核苷酸脱氢酶形成对照的是，FMN和FAD很牢固地结合在蛋白质上。黄素基团通常只有在水中用酸处理才能把它们从酶蛋白中分离出来。无论如何，在几种以共价结合的黄素蛋白中，酶和黄素辅酶是以共价键粘住的。在这种情况下，黄素基团是从黄素蛋白经蛋白水解后分离出来的。许多黄素蛋白能直接与分子态氧气反应产生过氧化氢。但某些黄素蛋白，例如，含黄素的单氧化酶，则产生水，而不是过氧化氢。在这种情况下，一个氧原子被引入底物进行羟基化反应，而另一个氧原子则以形成水释放出来。某些黄素蛋白含有金属配合物结构，在此部位可进行相关的反应。下面，就对一些比较重要的反应予以说明。

瓦勃氏（Warbug）酶是大家所熟悉的氧化酶，它是一种含有FMN的黄素蛋白，可参与葡萄糖转化成葡萄糖酸的氧化反应过程。在此过程中，烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸（NADP）是初始的氢受体，然后NADP把氢传递给黄素蛋白，黄素蛋白与氧反应生成过氧化氢。

另一种葡萄糖氧化酶是从青霉菌（*Penicillium-notatum*）中分离出来的、含有FAD的黄素蛋白，它可以与葡萄糖反应生成葡萄糖酸和过氧化氢，NADP不参与该反应过程。因为这种稳定的酶对葡萄糖具有极高的专一性，所以可用来对葡萄糖进行检测。

D-氨基酸氧化酶和L-氨基酸氧化酶是另外两种黄素蛋白，它们可直接与基质进行反应，将α-氨基酸氧化成酮酸。D-氨基酸氧化酶对D-氨基酸具有专一性，其中含有FAD作为补基；L-氨基酸氧化酶对L-氨基酸具有专一性，它是一种FMN黄素蛋白。

黄嘌呤氧化酶与其他的黄素氧化酶不同，因为它含有金属钼和铁。人们从牛奶及肝中发现了这种酶，它可利用不同的嘌呤作基质，将次黄嘌呤转化成黄嘌呤，接着形成尿酸；它还可以与醛反应生成酸，其中一个比较典型的例子是视黄醛（维生素A醛）转化成视黄酸的反应过程。

进行厌氧反应的黄素蛋白，是连接基质氧化反应和磷酸化反应链以及合成三磷酸腺苷（ATP）的重要部分。此途径通常还包括烟酰胺腺嘌呤二核苷酸（NAD）、细胞质等，而且，由于基质的氧化反应，氢将转化成水。

细胞色素还原酶是一种含有FAD的黄素蛋白，它可将还原型烟酰胺腺嘌二核苷酸（NADH）氧化，而氢可穿过细胞色素体系，与氧结合生成水。NADH是碳水化合物在新陈代谢过程中，中间体氧化所生成的。

琥珀酸脱氢酶，是一种FAD黄素蛋白，它可以与琥珀酸反应，是克雷伯氏循环（Krebs cycle）的一个中间体。然后，氢被转移到细胞色素体系，当基质中的一个氢直接与黄素蛋白结合并穿过细胞色素时，可形成两个ATP分子；与此相比的是，可形成三个ATP分子。

FAD黄素蛋白与脂肪酸的氧化有着重要的联系，例如，在脂肪酸以Knoop机制逐步降解的过程中，必须有酰基-辅酶A脱氢酶的参与，在此过程中两个碳原子一次转移。在此途径中，FAD获得的氢也可通过细胞色素体系以便与氧结合形成水，并可形成ATP。

在乙酸酯合成脂肪酸的过程中要求有FMN黄素蛋白参与。所以，黄素蛋白对脂肪酸的降解与合成都是必须的。

线粒体α-甘油磷酸脱氢酶是一种FAD黄素蛋白；乳酸脱氢酶是一种FMN黄素蛋白。它们是穿梭机制的一个组成部分。在此过程中，从细胞质向线粒体转移过程中，发生了定量还原反应。该机制是携带氢通过线粒体膜所必须的，而线粒体膜对NAD和NADH是不可透过的。

红细胞谷胱甘肽还原酶是一种含有FAD的酶，它可以反映出大鼠和人的维生素B_2营养状况，并已用作维生素B_2缺乏症的生化指示剂。

关于此类酶的制备、性质和作用机理详见参考文献[8.39]。

8.8. 核黄素缺乏症

核黄素对于哺乳类动物的细胞是必须的。制剂有核黄素、磷酸核黄素钠、黄素腺嘌呤二核苷酸。其中核黄素在肠道吸收较好。无需像维生素B_1那样合成易吸收性衍生物。

核黄素进入体内后经磷酸化，而转为磷酸核黄素及黄嘌呤二核苷酸；与蛋白质结合成为一种调节氧化还原过程的酶。它参与糖、蛋白质及脂肪的代谢过程，在维持眼的正常视觉中起重要作用。

当食物中VB_2含量降低或缺乏时，人将发生核黄素不足症，进而发展为核黄素缺乏症。当核黄素不足时，可观察到下述症状：食欲不振，体重减轻，无力，头痛，皮肤灼痛感，眼痛，黄昏时视力障碍，口角和下唇疼痛。当病变发展下去可出现口角溃疡（口角炎），观察到口腔及舌粘膜潮红，以及面部和耳部有皮脂溢出性湿疹，同时可见到面部皮脂腺排出管角化、眼睑炎。核黄素缺乏可引起结膜炎、角膜周围充血、角膜和晶状体混浊[8.40]。

8.9. 应 用

核黄素在医药、食品营养强化剂和饲料添加剂工业中广泛应用。《美国药典》规格的核黄素可制成供口服的片剂，供注射的水溶液，后者可以含有烟酰胺或其增溶剂。作为动物饲料的一种添加剂，核黄素通常加入2～8mg/kg，具体的用量取决于动物的种类和年龄。

医疗上，用于治疗VB_2缺乏症的各种病变，如口角

炎、唇炎、舌炎、眼结膜炎和阴囊炎等。

(1) 使用本品的注意事项[8.41]。

a. 在空腹服用本品，吸收反不如进食时服用，故宜在食时或食后立即服。

b. 不宜与胃复安合用。

c. 服后尿呈黄绿色。

制剂：片剂：5mg/片

针剂：每支 1mg (2mL)，5mg (2mL)，10mg (2mL)。

(2) VB_2 有利尿消肿作用[8.42]　据报道，在为慢性肾炎病型病人进行治疗中发现，VB_2 有良好的利尿消肿作用。

(3) 核黄素也是动物不可缺少的物质　缺乏核黄素，小鸡生长缓慢、消瘦衰弱、举步困难、不愿走动，常采取坐卧姿势。

母鸡饲料缺乏核黄素时发生产蛋率下降，蛋孵化率下降[8.43]。

饲料中核黄素含量应为 5mg/kg 饲料。因缺乏核黄素而产蛋下降的母鸡，增补核黄素后，可在一周内恢复产蛋量。

(4) 维生素 B_2 对畜体能产生的影响　主要是对畜禽的体重、产肉率、饲料转化率、肉的品质、皮毛、生殖能力、运动系统等产生有利的影响。因此，采用维生素强化饲料是当代畜禽养殖业"增效减耗"的有效方法。见表 8.5。

表 8.5　1989 年美国畜禽消耗 VB_2 的量，lb

奶牛	狗与猪类	禽类	其他	总量	
				lb	kg
5300	492 000	759 000	45 000	1 302 000	591 000

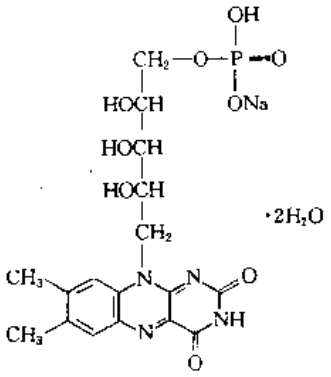
注：1lb=0.45359kg。

(5) 维生素净化污水[8.44]　维生素可能会成为治理水污染的最新武器。美国科学家在实验中发现，核黄素 (VB_2) 有助于净化受到农药和工业废物污染的水，因为它能溶解酚和苯胺化合物的光敏剂，而酚和苯胺经常污染水源。

8.10. 衍生物

8.10.1. 核黄素-5′-磷酸钠

核黄素-5′-磷酸钠 (riboflavine sodium phosphate) [130-40-5]，$C_{17}H_{20}N_4NaO_9P$，分子量 478.34；双水合物 (8.8)，$C_{17}H_{20}N_4NaO_9P \cdot 2H_2O$，分子量 514.4。3,10-二氢-7,8-二甲基-10-[(2*S*,3*S*,4*R*)-2,3,4-三羟戊(烷)基]-苯蝶啶-2,4-二酮-5′-磷酸酯单钠盐双水合物[dihydrate of the monosodium salt of 3,10-dihydro-7,8-dimethyl-10-[(2*S*,3*S*,4*R*)-2,3,4-trihydroxypentyl]-benzopteridine-2,4-dione-5′-phosphate]，曾用名：黄素单核苷酸 (flavine mononucleolide，FMN)；维生素 B_2 磷酸酯(钠盐)[vitamin B_2 phosphate(sodium salt)]；coflavinase 等。



(8.8)

本品为黄色到橙黄色，无臭或几乎无臭的结晶性粉末，具有吸湿性。带有轻微的奶油味。在水中的溶解度：pH = 6.9 时，112mg/mL；pH = 5.6 时，68mg/mL；pH=3.8时，43mg/mL。

工业品由于含有少量的二钠盐，所以它的 pH=5.0～6.0。极少量溶于乙醇，实际上不溶于氯仿和乙醚。本品 2% (重量/体积) 水溶液，pH=4.0～6.3。比旋度：本品 0.3g 溶于 7mol/L 盐酸 15mL 中，用水稀释至 25mL，测其比旋度为+38.0°～+42.0°。核黄素-5′-磷酸酯钠 1g 相当于 0.730g 核黄素，或者是：核黄素-5′-磷酸酯钠 1.37g 近似相当于 1g 核黄素。

本品作用与核黄素相似。常用作注射剂原料。在英国也作为食物的着色剂。

8.10.2. 核黄素-5′-磷酸酯

核黄素-5′-磷酸酯 (riboflavin-5′-phosphate) [146-17-8](8.2)，$C_{17}H_{21}N_4O_9P$，分子量 456.5。核黄素-5′-(双氢磷酸酯)[riboflavin-5′-(dihydrogen phosphate)]，曾用名：核黄素单核苷酸(riboflavin mononucleotide，FMN)；维生素 B_2-磷酸酯(vitamin B_2 phosphate)；Cytoflav 等。

本品为微晶状黄色固体。熔点：195℃，比旋度：$[\alpha]_D^{28}$ = +44.5° (2%浓盐酸溶液)。它具生物学和酶的活性。溶于水，直至 25℃时，可溶解 3g/100mL，它的钠盐趋向于凝胶。因 FMN 对紫外光具有高度的敏感，所以必须在暗处密闭容器中保存。

8.10.3. 核黄素-5′-腺嘌呤-二磷酸酯

核黄素-5′-腺嘌呤-二磷酸酯 (riboflavin-5′-adenosine diphospate) [146-14-5](8.2)，$C_{27}H_{33}N_9O_{15}P_2$，分子量 785.56。核黄素-5′-(三氢二磷酸酯)5′→5′-酯腺嘌呤

表 8.6　共价键黄素类

弥补基(一种共轭肽的非肽基)	CAS登录号	结构式编号	分子式	酶
8α-[N^1-组氨酰(基)黄素] [8α-(N^1-histidyl)flavin]	[58525-92-1]	(8.9)	$C_{23}H_{27}N_7O_8$	硫胺素脱氢酶 L-半乳糖酸内酯氧化酶 胆甾醇氧化酶
8α-[N^3-组氨酰(基)黄素] [8α-(N^3-histidyl)flavin]	[37854-44-7]	(8.10)	$C_{23}H_{27}N_7O_8$	琥珀酸酯脱氢酶 salcosine脱氢酶 D-羟基尼古丁氧化酶 胆碱氧化酶
8α-*S*-半胱氨酰黄素 (8α-*S*-cysteinylflavin)	[35836-22-7]	(8.11)	$C_{20}H_{25}N_5O_8S$	单胺氧化酶(MAO)
6-*S*-半胱氨酰黄素 (6-*S*-cysteinylflavin)	[73647-60-6]	(8.12)	$C_{20}H_{25}N_5O_8S$	二甲(基)胺脱氢酶

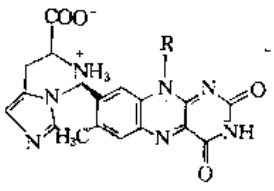
[riboflavin-5′-(trihydrogendiphosphate) 5′→5′-ester with adenosine]，曾用名：黄素-腺嘌呤-二核苷酸(flavin adenine dinucleotide，FAD)。

本品为黄色粉末，易溶于水，实际上不溶于乙醇。

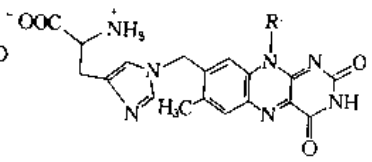
黄素-腺嘌呤-二核苷酸是核黄素的一种活性型式。它可以供口服、皮下注射、肌肉注射和静脉注射。

8.10.4.　共价键黄素

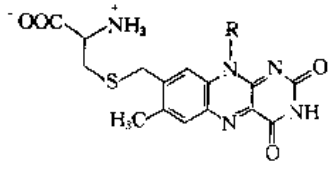
共价键黄素列于表 8.6。



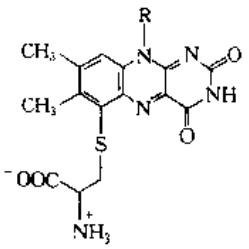
(8.9)



(8.10)



(8.11)

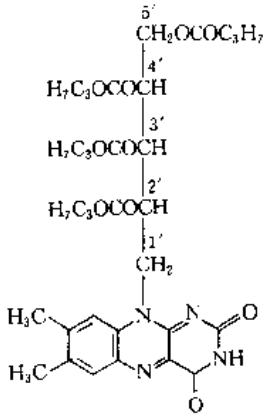


(8.12)

R = D-核糖基(D-ribityl)

8.10.5.　核黄素四丁酸酯

核黄素四丁酸酯(riboflavin tetrabutyrate)[752-56-7](8.13)，$C_{33}H_{44}N_4O_{10}$，分子量 656.722[8.45]。核黄素-2′，3′，4′，5′-四丁酸酯[riboflavin-2′，3′，4′，5′-tetrabutyrate 或 riboflavin-2′，3′，4′，5′-tetrabutanoate]，曾用名：核黄素丁酸酯(riboflavin butyrate)；酪酸维生素B_2等。



(8.13)

本品为橙黄色结晶或结晶性粉末，几乎无味。熔点142～146℃。易溶于天然油脂，极易溶于氯仿、丙酮、乙醇，几乎不溶于水。系核黄素的衍生物，由日本开发上市，用于心血管疾病治疗，具有疗效确切，能长期安全应用等特点。

国外药理研究认为，本品作为一种抗氧化剂直接与体内过氧化脂质作用，从而可抑制和清除生物细胞内过氧化脂质的积累，并且有长效维生素B_2的作用。

副作用　给药后个别患者的SGPT (serum glutamic-pyruvic transaminase，血清谷氨酸丙酮酸转氨酶)有轻度升高现象。国外临床报道尚有倦睡、便秘、倦怠感、头痛、胃胀、食欲不振、轻度腹泻等不良反应。

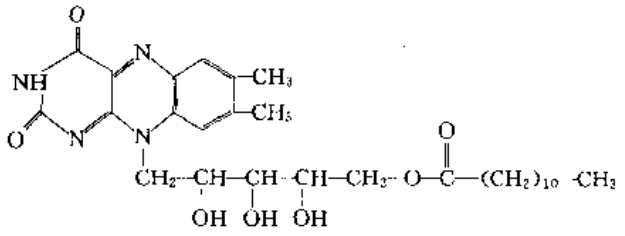
适应证　适用于高血脂症、动脉粥样硬化、冠心病、血栓栓塞性疾病以及维生素B_2缺乏症的治疗。

胶囊剂。

密闭，于避光处保存。

8.10.6. 长效核黄素

长效核黄素（核黄素月桂酸酯，riboflavin laurate）(8.14)，$C_{29}H_{42}N_4O_7$，分子量 558.67[8.46]。



(8.14)

药理作用　本品为核黄素月桂酸酯，在体内缓慢释出游离型核黄素，从而发挥长效作用，注射一次在体内可维持有效浓度 60～90 日。

适应症　治疗口腔粘膜溃疡，病后恢复期及因缺乏核黄素而引起的各种疾病。

制剂　150mg/1mL。

8.10.7. 核黄素-2′,3′-二烟酸酯-4′(5′)-磷酸酯

核黄素-2′,3′-二烟酸酯-4′(5′)-磷酸酯[riboflavine-2′,3′-dinicotinate-4′(5′)-phosphate] [36119-03-6]，$C_{29}H_{27}N_6O_{11}P$，分子量 666.54。曾用名：黄素单核苷酸-二烟酸酯(FMN-dinicotinate)

用于治疗糖尿病性神经病[8.47]。

8.10.8. 核黄素四烟酸酯

核黄素四烟酸酯[14984-66-8]，$C_{41}H_{32}N_8O_{10}$，分子量 796.751。熔点 154～155℃。核黄素-2′,3′,4′,5′-四烟酸酯[riboflavin-2′,3′,4′,5′-tetranicotinate]，曾用名：核黄素烟酸酯(riboflavin nicotinate)。

用作抗血脂剂(antilipidaemic agent)[8.47]。

8.10.9. 其　他

核黄素的一些其他衍生物的大致概况见表 8.7。

表 8.7　核黄素的一些其他衍生物

序号	名　称	CAS 登录号	分子式	参考文献	备　注
1	核黄素单乙酸酯(盐) riboflavin, monoacetate (salt)	[63087-84-3]	$C_{17}H_{20}N_4O \cdot C_2H_4O_2$ 或写成 $C_{17}H_{20}N_4O \cdot CH_3COOH$	[8.48]	
2	6-羟基-核黄素 6-hydroxy-riboflavin	[86120-61-8]		[8.49]	
3	8-去甲-8-羟基核黄素 8-nor-8-hydroxy-riboflavin	[52134-62-0]		[8.44]	
4	玫红黄素 rosesflavin	[51093-55-1]	$C_{18}H_{23}N_5O_6$	[8.50]	本品对革兰氏阳性菌显出抗菌活性。熔点 274～297℃
5	5-去氮核黄素 5-deazariboflavin	[19342-73-5]		[8.50]	在1970 年首次被合成。核黄素的 *N*-5 被 CH 取代
6	1-去氮-核黄素 riboflavin, 1-deaze	[64183-66-0]	$C_{18}H_{21}N_3O_5$		
7	共轭单酸-核黄素 riboflavin, conjugate monoacid	[66610-20-6]	$C_{17}H_{20}N_4O_6H$	*CA*107：207880k *CA*110：94360g [8.51]	
8	核黄素盐酸盐 riboflavin hydrochloride	[38453-23-5]		[8.52]	
9	核黄素-苯并咪唑二核苷酸	[21284-26-4]	$C_{29}H_{34}N_6O_{15}P_2$		
10	核黄素腺嘌呤二核苷酸焦磷酸化酶 riboflavin adenine dinucleotide pyrophosphorylase	[9026-37-3]			

续表

序号	名 称	CAS登录号	分子式	参考文献	备 注
11	核黄素一次黄嘌呤二核苷酸 riboflavin-hypoxanthine dinucleotide	[2466-56-0]			
12	核黄素半醌型 riboflavin semiquinone	[35919-91-6]	$C_{17}H_{20}N_4O_6$		
13	核黄素-2′,3′,4′,5′-四乙酸酯	[752-13-6]	$C_{25}H_{28}N_4O_{10}$		
14	3-甲基-2′,3′,4′,5′-四乙酸酯核黄素，riboflavin,3-methyl-2′,3′,4′,5′-tetracetate	[21066-33-1]	$C_{26}H_{30}N_4O_{10}$		
15	riboflavin,comd,with 10-[(1-methyl-3-piperidinyl) methyl]phenothiazine (1∶1)	[14887-34-4]	$C_{19}H_{22}N_2S \cdot C_{17}H_{20}N_4O_6$		

8.11. 经济情况

8.11.1. 生产厂家

(1) 国外生产厂家或公司 德国BASF公司；日本协和发酵，东京田边制药，武田制药公司，罗氏公司(发酵法生产VB_2)；美国辉瑞公司，Merck公司；瑞士罗氏公司（VB_2、核黄素-5′-磷酸钠)；Desmo Chemical Corp。

世界上VB_2最大的生产厂家是瑞士Roche公司，其产量约占全世界总耗量的65%。

(2) 中国生产厂家或公司 天津河北制药厂，沈阳第二制药厂，山东潍坊第三制药厂，安徽淮南第二制药厂，杭州粮油化工厂，浙江温州第二制药厂，江苏太仓制药厂，湖北广济制药厂（最近扩建年产200t饲料VB_2)，广东台山生物化学制药厂，四川重庆第五制药厂，西安制药厂，苏州生物制药厂，江西洪城制药厂，上海葡萄糖厂，安徽省阜阳市第二制药厂，广州天心制药厂(生产：核黄素-5′-磷酸酯)，广州光华制药厂（生产：核黄素四丁酸酯)。

核黄素国内年产量1992年130t，出口量58.4t，目前产量近200t，货源供求大致平衡。

世界VB_2产量目前约为6000t[8.53]。美国需求量估计为4000t，近期国际市场似有看好之势。

8.11.2. 价 格

核黄素和核黄素-5′-磷酸钠的美国市场价格分别见表8.8和表8.9。

表8.8 核黄素的美国市场历年价格[8.54]，美元/kg

规 格	数量	1988年	1989年	1990年	1991年
饲料级	批发量25kg	34.5	34.5	34.5	52.0
《美国药典》规格	批发量25kg	50.0～51.0	50.0～51.0	51.0～54.0	56.0

表8.9 核黄素-5′-磷酸钠的美国市场历年价格[8.54]，美元/kg

数 量	1988年	1989年	1990年	1991年
批发量25kg	138.0	138.0	138.0～152.0	161.25

香港市场VB_2价格425港元/kg[8.55]。

BASF公司从1992年1月1日每公斤售价由62美元提高到66美元。罗氏和武田则从1992年7月1日由66美元提高到69美元[8.56]。

美国Aldrich公司1996～1997年试剂规格核黄素价格如下：

包装	价格，美元
25g	7.65
100g	25.35
500g	98.15

8.11.3. 科研、生产动态

德国BASF公司的VB_2发酵法生产，其成本为合成法的60%[8.57]。

德国BASF公司出品：Lutavit®B_2 SG80，本品系由

发酵法生产，作为饲料添加剂[8.58]。

VB_2 主要加入各种复合维生素制剂中。例如：以 VB_2、VB_6 为主药的制剂 Lolan BB 在日本上市[8.59]，是以在体内贮留性高的，能发挥持续效果的脂溶性 VB_2 四丁酸酯为主要成份，添加了 VB_5、VH（生物素）和美容效果好的 VC 以及与皮肤关系密切的各种维生素的复方制剂。对现代女性中皮肤粗糙、粉刺、湿疹、口腔炎、眼充血等有较好疗效；同时还具有分解促进皮肤老化的过氧脂质的作用。

国外含 VB_2 的复方维生素制剂配方很多，现举例如下：

（1）商品名：Vitaforsn[8.60]

（2）厂商：Beiersdorf

（3）剂型：糖衣片

（4）组成：

VA-乙酸酯	3000IE
VD_3	400IE
α-VE 乙酸酯	10mg
硝酸 VB_1	10mg
VB_2	5.0mg
VB_6	15.0mg
叶酸	0.1mg
烟酰胺	20.0mg
泛酸钙	8.7mg
VC	200mg
富马酸铁	16.0mg
Eisempulver	5mg
CuO	0.6mg
CuI_2	0.2mg
$MgSO_4 \cdot H_2O$	1.6mg
氧化锌	1.8mg

（5）用途：营养剂

瑞士 Roche 公司，出品了所谓：直接压片的 B 族维生素（direct compression B-vitamins），其中就有核黄素，98%直接压片（riboflavin 98% DC）。

虹鳟鱼饵料中 VB_2 的添加量[8.61]：虹鳟鱼的 VB_2 缺乏症状，游泳和摄行不正常、白内障、烂鳍且死亡率高。虹鳟鱼饵料中必须添加适量的 VB_2。

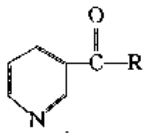
总之，维生素 B_2（核黄素）是人类及动物不可缺少的物质，充分发掘、深入了解其作用机理，广泛的应用，将对人类的健康、长寿带来重要的作用。

期望着维生素 B_2 的生产、供应、使用有一个较大的进展，来造福于人类。

9. 烟酸和烟酰胺

9.1. 概 况

烟酸（nicotinic acid）[59-67-6]（**9.1**），$C_6H_5NO_2$，分子量 123.11；烟酰胺（nicotinamid）[98-92-0]（**9.2**），$C_6H_6N_2O$，分子量 122.12。它们作为维生素 B 族中的一员，通称为维生素 B_3[●]。它们都是简单的吡啶衍生物，具有类似结构。



（**9.1**）R═OH

（**9.2**）R—NH_2

人类对这两种化合物的认识已在百年以上，但是认识它们对生物体的重要作用，是从 20 世纪 30 年代解开了糙皮病病因之谜才逐步深化的，因此它们又被称作维生素 PP（pellagra preventing vitamin）。在北美曾用 niacin 表示烟酸，niacinamide 表示烟酰胺[9.1]。1975 年美国营养学会（American Institute of Nutrition）提出，为便于资料文件使用及计算机检索，将各种维生素中具有同样生物活性的一类物以一个通用名称代表[9.2,9.3]，其中烟酸及烟酰胺以 niacin 代表。这种命名经国际营养科学委员会推荐已在国际上通用，本文就以维生素 B_3 表示这种意义的 niacin[●]。但是，在维生素领域之外，烟酸、烟酰胺还有它们各自不同的医疗用途和生理活性，就不能使用通用名称，niacin 只表示烟酸。

烟酰胺是辅酶Ⅰ（NAD）及辅酶Ⅱ（NADP）的重要组成成分。辅酶Ⅰ及辅酶Ⅱ是生物体细胞呼吸链及能量的供给、贮存及脱氧核糖核酸（DNA）的修复等十分繁杂和广泛的生化代谢过程中必不可少的因素。因此，有的文献指出[9.4]对这两种化合物的研究涉及营养学、生物化学、分子生物学、药理及毒理学等一系列领域。应该认识到它们既是营养品又具有各自的药理活性和一定的毒、副作用，其有益的及有害的作用可随着使用的量、使用者的状态及周围环境等因素而有许多变化，对这一特点应予以注意。

烟酸、烟酰胺自被发现其维生素作用以来已成为营养和医药领域不可或缺的重要产品之一，特别是大量（50%以上）用于饲料添加剂。目前全世界产量约为 30kt/a，国际市场的增长率约为每年 6%～7%。中国年产量仅数百吨，远不能满足需要。因此，生产成本低、质量好、能与国际市场抗衡的烟酸、烟酰胺仍是中国的发展方向。

9.1.1. 发 现 史

人类对烟酸、烟酰胺的生理作用是从研究糙皮病而逐步了解的，因而不得不追溯糙皮病的历史，自从哥伦布从美洲引种玉米到欧洲以后，1735 年西班牙 Gaspar

● 维生素 B_3 曾表示泛酸，后泛酸改称维生素 B_5。

Casal 首次报道了糙皮病。1771 年 Francesco Frapolli 根据意大利语 pelle agra 命名这种病为 pellagra，就是糙皮肤的意思[9.4,9.5]。1810 年意大利 Margari 认为糙皮病与食用玉米有关[9.4]。

另一方面，1867 年 C. Huber 首次从尼古丁(nicotine)氧化而得到烟酸，命名为 nicotinic acid；1894 年 Engler 首次制得并报道了烟酰胺。但因糙皮病的病因尚不清楚，不可能把这两种事物联系起来。此后科学家们陆续从稻米麸皮中，从酵母中分离到了烟酸。30 年代，成功地从辅酶Ⅱ及动物肝脏、心脏肌肉中提取得到烟酰胺。1936 年 Warburg 及 Euler 同时发现烟酰胺是氢转移酶的辅酶Ⅰ的重要组分[9.2,9.4]。

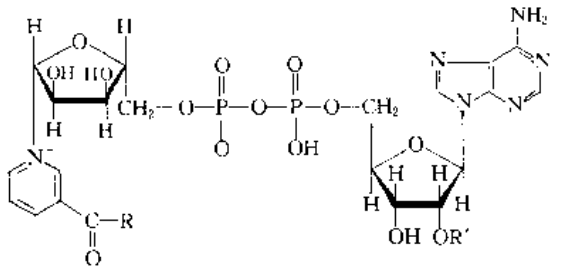
据美国的统计，到 1910 年已有来自超过 20 个州的有关糙皮病病例的报告。1929 年和 1930 年死于糙皮病的人数分别为 7358 人和 7146 人，达到了高峰。此后由于解决了病因，死亡人数逐步下降[9.2,9.5]。1920 年美国 Goldberger 经多年研究并经人体试验证实，糙皮病不是传染病而是与进食及营养不良密切相关。1937 年美国 Elvekjem 等终于成功地完成了著名的狗的黑舌病治愈试验。狗的黑舌病是相应于人类糙皮病的同类病，Elvekjem 用从动物肝脏提取的烟酰胺给予治愈。同年美国 Spies 发现用烟酰胺可治愈糙皮病，烟酸也有同样效果[9.2,9.5]。

9.1.2. 在生物体中的存在形式

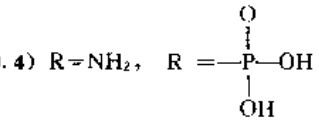
在生物体中烟酸和烟酰胺主要是以结合成辅酶的形式存在，在植物中以烟酸形式为主，在动物中以烟酰胺形式为主。辅酶Ⅰ是烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(nicotinamide adenine dinucleotide，NAD)(9.3)；辅酶Ⅱ是烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸酯(nicotinamide adenine dinucleotide phosphate，NADP)(9.4)。在生理生化过程中辅酶Ⅰ和辅酶Ⅱ不断地进行着生物合成及分解代谢，其代谢产物见 9.5.，因此存在一定量的中间体及游离的烟酸、烟酰胺，但游离体的量是很有限的。其中间体有烟酸单核苷酸(nicotinic acid mononucleotide，NAMN)(9.5)、烟酸腺嘌呤二核苷酸(nicotinic acid adenine dinucleotide，NAAD)(9.6)和烟酰胺单核苷酸(nicotinamide mononucleotide，NMN)(9.7)。

在生化过程中辅酶Ⅰ及辅酶Ⅱ成为氧化型，以 NAD^+(P)表示，当接受一个质子时成为还原型，以 NADH(P)表示，这样不断地转移氢离子，完成其氧化还原任务。

在玉米、小米的成熟物及谷类糠麸中所含烟酸结合成聚糖、多肽或糖肽类的酯，成为分子量约在 1500～17000 的大分子，通称为 niacertin。这类结合物不能被动物消化道酶所水解而被吸收利用。此外，有的植物含有烟酸的甲基衍生物，*N*-甲基烟酸内盐，叫作胡芦巴碱

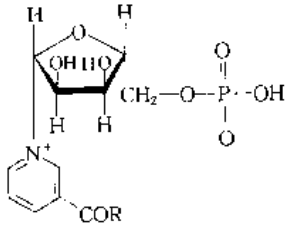


(9.3) $R=NH_2$，$R'=H$



(9.4) $R=NH_2$，$R=-P(=O)(OH)-OH$

(9.6) $R=OH$，$R'=H$



(9.5) $R=OH$

(9.7) $R=NH_2$

(trigonelline)。它是一种植物激素，也不能被动物所吸收利用，但经过加热可以转化为烟酸[9.2,9.4,9.5]。

9.1.3. 生物合成与天然分布

1945 年，Krehl 等用动物试验证实了 Goldberger 早期的假想，即认为糙皮病可能是由于缺乏丝氨酸或色氨酸所致。动物试验表明在大鼠体内 L-色氨酸可以转化为烟酸前体物，1949 年 Heidel-berger 用 ^{14}C 色氨酸证实了这一生物转化[9.6]，随后又在人体中得到证实。

现已有大量研究工作证明动物、真菌类和少数细菌类能够在 VB_1，VB_2，VB_6 及酶的作用下在体内从 L-色氨酸(人体必需氨基酸之一)合成烟酸，其主要过程如下[9.7,9.8]：

色氨酸⟶*N*-甲酰犬尿氨酸⟶犬尿氨酸⟶
3-羟基犬尿氨酸⟶3-羟基-2-氨基苯甲酸⟶
1-氨基-4-甲酰基-丁二烯-1,2-二羧酸⟶
喹啉酸⟶烟酸(结合于 NAMN 中)

有些细菌能利用更简单的分子如吲哚或氨茴酸来生物合成烟酸。在植物界则是来自 3-碳和 4-碳单位的缩合。

烟酰胺不像是直接来自烟酸而是从 NAD 水解而来。NAD 是在动物的红血球和肝脏中或酵母菌经下列步骤形成的。

$$NAMN \xrightarrow{ATP} NAAD \xrightarrow{NH_3} NAD$$

天然的维生素 B_3 的资源是很丰富的。动、植物食品中谷类、豆荚类、油类种子以及肉类等均是主要来源，啤酒酵母及肉类中最为丰富。表 9.1 中列出各种食物中维生素 B_3 的总当量，即表示每 100g 食物所含维生素 B_3 加上所含色氨酸转化的当量。对人类来说 60mg 色氨酸相当 1mg 维生素 B_3，1 当量即为 1mg。

表 9.1 各种食物维生素 B_3 的含量，mg/100g[9.5,9.9]

食物名称	VB_3	色氨酸	VB_3 总当量
肉类			
烤牛肉	4.6	342	10.3
烤牛排(无骨)	6.4	361	12.4
煎鸡胸肉(带皮)	10.4	283	15.1
煎鸡肉(带皮)	5.7	250	9.9
烤羊腿(无骨)	5.5	333	11.0
烤猪肉(无骨)	6.5	401	13.2
烤火鸡胸肉(带皮)	6.9	321	12.3
烤火鸡肉(带皮)	3.3	304	8.4
小牛心脏	7.5		
烤小牛肉	7.4	385	22.5
烧雪鱼片	3.2	197	6.5
烧大比目鱼片	8.3	252	12.5
烧牛肝	16.5	358	22.5
法式炸虾	2.5	150	5.0
烤鲑鱼	9.8	270	14.3
罐头金枪鱼	11.9	288	16.7
蛋奶类			
牛奶(纯)	0.1	46	0.9
煎鸡蛋	微量	187	3.1
酸奶酪	0.1	30	0.6
软干酪	0.1	320	5.3
谷类			
富化大米(熟)	1.0	23	1.4
磨光大米	1.6		
未磨光大米	4.7		
小麦粒	3.4～6.5		
小麦麸	8.6～33.4		
富化小麦粉	5.3	129	7.4
大麦	3.1		
荞麦	4.4		
玉米粒(熟)	0.4	7	0.5
燕麦片(熟)	0.1	32	0.6
甜玉米(罐头)	1.0	16	1.3
烤甘薯	0.7	36	1.3
蔬菜类			
生芦笋	1.5		
罐头青豆(法式)	0.3		
豌豆(熟)	2.3	42	3.0
嫩白扁豆(熟)	1.2	54	2.1
大豆	1.4		
花茎甘蓝(熟)	0.8	130	3.0
绿卷心菜(熟)	0.3	10	0.5
胡萝卜(熟)	0.5	6	0.6
绿萝卜(熟,鲜)	0.6	35	1.2
土豆片	4.6	54	5.5
南瓜(熟,鲜)	0.8	7	0.9
番茄(鲜)	0.7	9	0.8
干鲜果类			
草莓	0.5	12	0.7
鳄梨	1.6	7	1.7
香蕉	0.7	13	0.9
桃	1.0	3	1.0
烤花生米	17.2	364	23.3
葵花子	5.4		
大部分坚果	0.6～1.8		
鲜桔汁	0.4		
菌类			
蘑菇	4.2		
酵母	50.1		

咖啡豆中含有较多的胡芦巴碱。在炒制过程中转化为烟酸。因此，适合于食用的咖啡其烟酸含量可达到 23.7mg/100g[9.10]。

如前所述，成熟的玉米、小米等因所含烟酸结合成不能被消化吸收的大分子，成为致糙皮病的因素。这种大分子酯类可被碱水解而改善其生物利用度。人们认为这是中美洲免受糙皮病之害的重要原因，因为墨西哥人那时习惯于用石灰水浸泡玉米后食用。研究发现，嫩的甜玉米所含烟酸是正常形式的[9.11,9.12]；用增加赖氨酸及色氨酸含量的变种玉米试验可使幼儿生长正常[9.13,9.14]。玉米、小米致病的另一因素是含较高量的亮氨酸，它干扰色氨酸向 NAD 的转化。在食品中的维生素 B_3 是较稳定的，可耐受贮存、加热及辐射灭菌等。如牛肉经 γ 射线 3～4 兆拉德其维生素 B_3 不被破坏[9.10]。

9.1.4. 缺乏维生素 B_3 的危害

(1) 人类糙皮病及其类似症 糙皮病早期症状包括疲乏、食欲减退、消化不良，继而出现粘膜发炎、舌痛、胃肠道炎症、尿道炎、腹泻。皮肤初期表现为对日光敏感、变红、发痒、灼痛，继而肿胀、出现小泡、破裂、角化变厚成鳞片状、成棕色。皮肤的病变是从暴露于日光的部分逐渐向潮湿、接触频繁的部位发展，如腋窝、腹股沟及胸等。口腔等粘膜变红，舌成为猩红色、肿胀、破损粗糙、舌蕾萎缩。

精神状态表现为失眠、易怒、焦虑，进而发展成震颤、痉挛性运动以及身体僵硬、肢端麻木、瘫痪、精神失

常[9.5]。

除饮食中维生素 B_3 不足外还有一些原因可导致类似症的发生。例如影响其消化吸收或干扰色氨酸转化NAD的因素，某些先天性的基因病，缺乏某些色氨酸赖以转化NAD的因素，某些对维生素 B_3 干扰和拮抗的药物的存在，以及某些大量消耗NAD（P）的情况或疾病等[9.1,9.10]。

（2）动物的类似症[9.5,9.9,9.10]

狗 狗的黑舌病表现为丧失食欲，面颊及唇的内表面、牙床等变红，口臭，流涎，腹泻带血，最后死亡。狐狸的症状与狗类似。

猪 生长停滞，衰弱，无食欲，胃炎，腹泻，贫血，皮毛粗糙，口腔溃疡，大肠等坏死性溃疡。

家禽 鸡食欲丧失，生长停滞，消化能力减退，食道、口腔发炎成深红色，腿及围绕躯干可见有典型的皮炎，羽毛发展迟缓，骨短粗症等。火鸡症状类似。小鹅、小鸭则生长停滞，腹泻，全身衰弱，后腿关节畸形。

猫及猫科动物 猫在缺乏维生素 B_3 时没有其他动物的皮肤反应，而是明显的腹泻，体重减轻，衰弱而死亡。猫因某种酶的原因不能进行色氨酸至NAD的转化，推测猫科动物有类似情况。豚鼠也如此。

猴 食欲丧失，腹泻，呕吐，体重减轻等。但没有皮肤方面的伤害，这与人类不同。

其他 啮齿动物表现为脱毛及神经细胞组织病变。大鼠有较强的转化色氨酸为NAD的能力，但刚断奶的幼畜需直接补给，否则生长受抑制，皮毛粗糙，爪、鼻及下颏会积蓄红色类卟啉物[9.5]。

反刍动物如牛和羊对缺乏维生素 B_3 不敏感，这是因为它们的反刍胃中寄生的菌落可以合成烟酸。但是幼畜必需补给，否则影响生长发育。消耗大的品种也必需补给，例如催肥的肉牛、高产的奶牛等。

马也需补给，否则也要出现缺乏症。

9.2. 理化性质

9.2.1. 烟 酸[9.2,9.15]

烟酸为白色结晶性粉末，无臭或有微臭，有轻微的酸味。可溶于水和乙醇，速溶于丙三醇、碱性溶液和稀酸中，但不溶于乙醚。其物理性质见表9.2。

烟酸在空气中很稳定，一般不潮解。可以在120℃下高压容器中处理20min不分解。在各种食品中若pH保持在4.5～5.0时，烟酸含量保持不变。如在28～30℃下在蜂蜜中保持一年，烟酸仅损失8%。可是在碱性介质中，在高温下烟酸将脱去羧基形成吡啶。在常用的氧化剂存在下，甚至在较高的温度烟酸也很稳定。但是如用235.7nm的紫外光谱照射，烟酸将发生显著的变化，而失去其生物活性作用。由于烟酸带有一个羧基，故可与一些金属离子如钠、钙、铜、铝等形成盐，如铝盐可作为药物使用。

表9.2 烟酸的物理性质

性 质	数 值
熔点，℃	236～237
升华温度范围，℃ ≥	150
结晶密度，g/cm³	1.473
水中平衡电离常数（25℃）	
K_a	1.50×10^{-5}
K_b	1.04×10^{-12}
水中等电荷点pH	3.42
饱和溶液pH值	2.7
溶解度，g/L	
水中，0℃	8.6
38℃	24.7
100℃	97.6
96%乙醇中，0℃	5.7
78℃	76.0
甲醇中，0℃	63.0
62℃	345.0
半水乙酸钠水中，0℃	95.0
100℃	497.8

9.2.2. 烟酰胺[9.2]

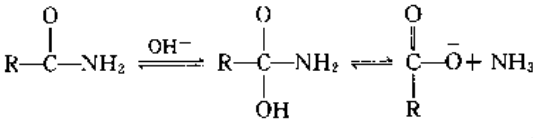
烟酰胺为白色结晶性粉末，味苦。在室温下，1g烟酰胺可溶解在1mL水、1.5mL 95%乙醇或10mL甘油中，亦可溶解在丁醇、戊醇、乙二醇、丙酮和氯仿中，但在乙醚和苯中仅微溶。其物理性质见表9.3。

表9.3 烟酰胺的物理性质

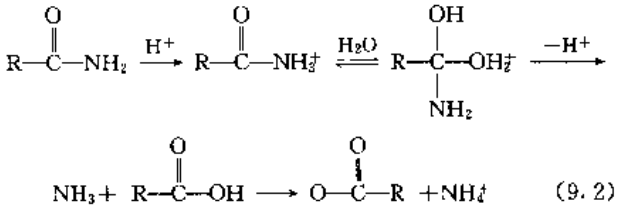
性 质	数 值
熔点，℃	
稳定状态	129～132
不稳定状态	105～116
沸点范围（0.067Pa），℃	150～160
升华温度范围，℃	80～100
结晶密度，g/cm³	1.401
水中平衡电离常数（20℃）	
K_{b1}	2.24×10^{-11}
K_{b2}	3.16×10^{-14}
比热容，kJ/（kg·K）	
固体，55℃	1.30
65℃	1.34
75℃	1.39
液体，135℃	2.18
水中溶解热，kJ/kg	−148
熔化热，kJ/kg	381
150℃熔体密度，g/cm³	1.19

烟酰胺对石蕊呈中性反应。由于在酰胺分子中碳氧双键里的 π 电子和氮原子里的一对未共用的电子产生共轭效应，使氮原子上的电子云密度有所降低，氮原子丧失了吸引质子的能力，因此酰胺的水溶液呈中性，同样的原因，羰基碳原子并不显正性，所以烟酰胺没有醛、酮的特征。

烟酰胺可发生水解反应，其在不同介质中的反应机理分别见式（9.1）和式（9.2）。



(9.1)



(9.2)

烟酰胺和强脱水剂（如 P_2O_5）反应生成腈。

9.3. 化学合成和工业生产方法

9.3.1. 合成路线[9.2]

生产烟酸、烟酰胺的原料主要有 3-甲基吡啶和 2-甲基-5-乙基吡啶。早期 3-甲基吡啶主要从煤焦油中提取，不仅方法繁琐，且数量受到限制，随着烟酸产品需要量的增加，对 3-甲基吡啶和 2-甲基-5-乙基吡啶的合成方法进行了研制。据文献报道乙烯和氨（收率为 80%）或乙醛和氨（收率为 70%）在液相反应中生成 2-甲基-5-乙基吡啶，再进行氧化制烟酸。乙醛、甲醛和氨[9.16]或丙烯醛和氨在催化剂作用下气相合成生成 3-甲基吡啶，再进行氨氧化得到中间产物烟腈，经水解可得烟酰胺和烟酸。丁二烯加二分子氰化氢大规模生产己二腈时副产的 2-甲基戊二腈经脱氢环合可得 3-甲基哌啶（收率 90%），进一步催化脱氢可得 3-甲基吡啶（收率 83.5%），再经氨氧化生成烟腈，经水解得烟酸及烟酰胺。如图 9.1 所示。

9.3.2. 工业生产方法

烟酸的工业生产方法有液相氧化法和气相氧化法。

液相氧化法包括高锰酸钾氧化法和硝酸氧化法、硝酸-硫酸氧化法等。高锰酸钾氧化法是以 3-甲基吡啶为起始原料，生产 1t 烟酸需消耗 4.0t 高锰酸钾，生产成本高，经济效益低，目前很少采用。硝酸-硫酸氧化法，也是以 3-甲基吡啶为原料，虽原料成本低，但腐蚀性大，三废污染严重，不适宜大规模工业生产。硝酸氧化法系瑞士 Lonza 公司所采用，早年以喹啉为起始原料，后改用 2-甲基-5-乙基吡啶经硝酸氧化制得烟酸。此法生产方便，价格便宜。

气相氧化法包括氨氧化法和空气氧化法，均以 3-甲基吡啶为原料，经气相固定床或流动床氨氧化制成烟腈，再经氨解或碱解制成烟酰胺、烟酸。采用该法生产烟酸、烟酰胺的有美国 Nepera 公司、比利时 Degussa 公司和日本 Yuki Gosei Koggo 公司等，单台生产装置能力为 2～4kt。空气氧化法国外研究报道较多，均采用以钒为主的催化剂，用空气为氧化剂，水蒸汽为促进脱附剂，在固定床反应器中进行。该法烟酸收率偏低，尚未见工业化生产

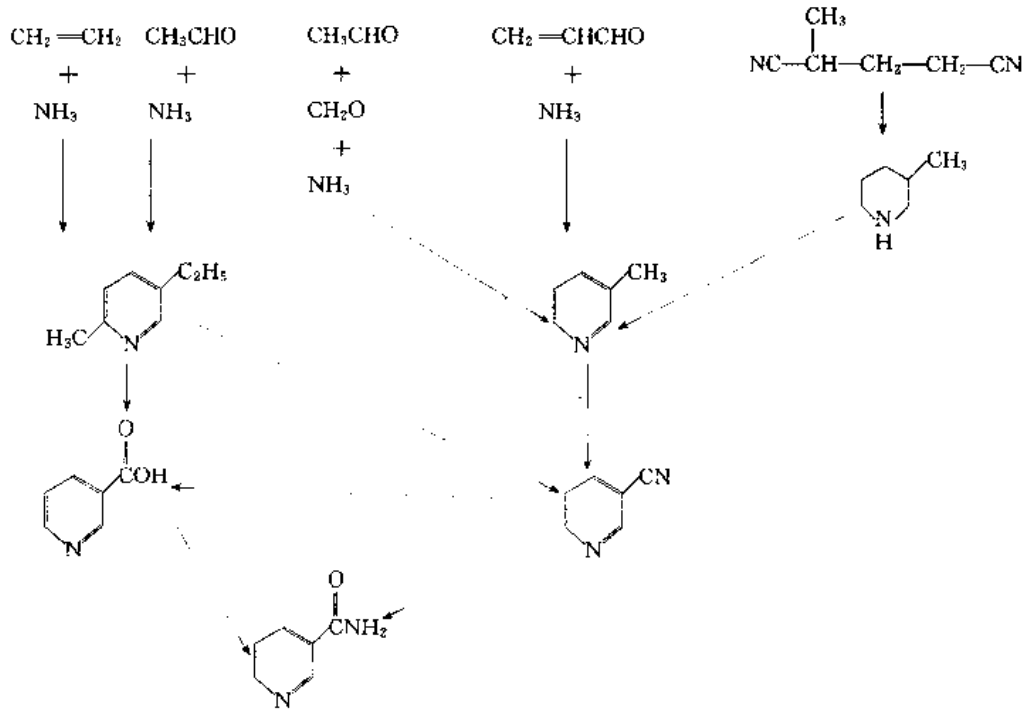
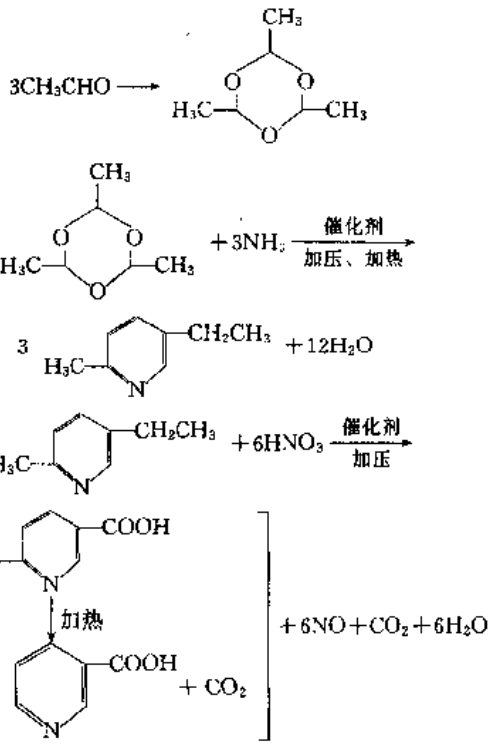


图 9.1　烟酸、烟酰胺的合成路线

的报道。

(1) 硝酸氧化法　瑞士 Lonza 公司以乙醛、氨、硝酸为原料，经以下三步反应制烟酸。



烟酸生产的工艺流程如图 9.2 所示。

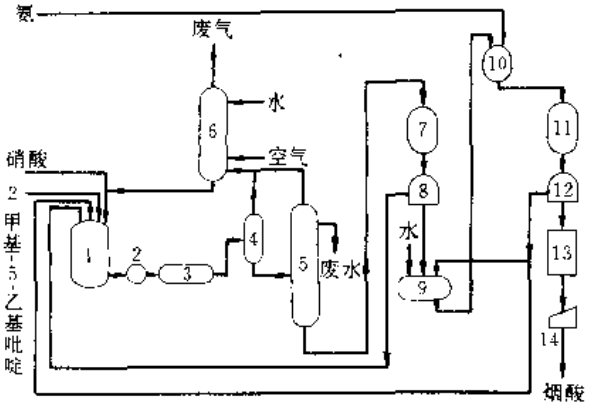


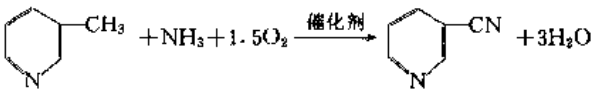
图 9.2　烟酸生产工艺流程示意图

1—混合容器；2—压力泵；3—反应器；4—膨胀器；5—脱水脱气 (CO_2) 塔；6—吸收器；7—结晶器；8—离心机；9—溶解器；10—中和器；11—结晶器；12—离心机；13—干燥器；14—筛子

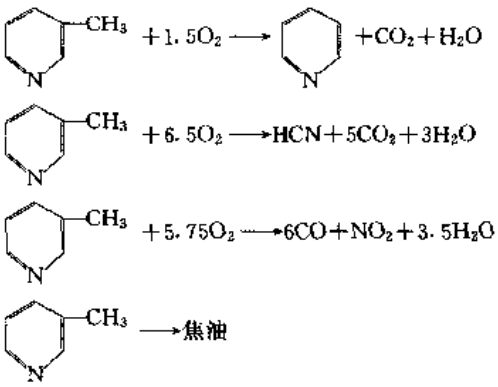
2-甲基-5-乙基吡啶和硝酸混合物经压力送入反应器，反应后产物经膨胀分成两相，液相经脱水后进入结晶器。分出的二氧化氮气体进入吸收器与水反应制成硝酸，回收再利用。从结晶器出来的粗烟酸硝酸盐经离心机与水分离，分离的固体经溶解、中和后制得烟酸，经结晶、离心分出，干燥、过筛得烟酸产品。该法的特点是生产规模大，技术成熟，产品纯度高，原料价廉易得，生产成本较低，但必须在高压、高温的条件下进行。生产，设备材质要求能耐高温、高压及耐腐蚀，因此投资大，必须达到 5000t/a 以上的规模才能有较好的经济效益。

(2) 氨氧化法[9.17~9.19]　美国 Lumus 公司以 3-甲基吡啶为原料，在以钒为主的催化剂作用下，流动床气相氨氧化制烟腈。

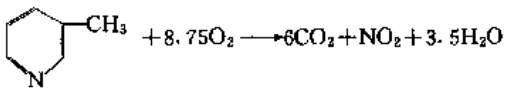
其主反应为：



可能产生的副反应为：



完全燃烧反应



以上反应均为放热反应。

氨氧化反应工艺流程如图 9.3 所示。

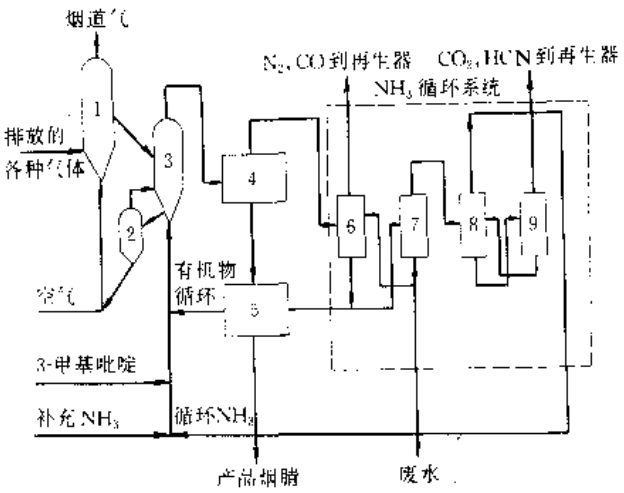


图 9.3　3-甲基吡啶氨氧化制烟腈工艺流程示意图

1—催化剂再生器；2—汽提塔；3—反应器；4—骤冷器；5—产物回收和纯化；6—氨吸收塔；7—溶液汽提塔；8—CO_2 吸收塔；9—酸式碳酸盐分解器

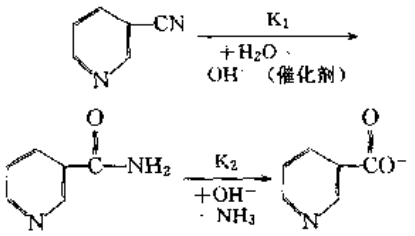
3-甲基吡啶、氨、有机循环物进入反应器，并吸附在

催化剂上与金属氧化物反应生成烟腈，同时金属氧化物被还原，产物烟腈解吸到气相中，流动的催化剂移至汽提塔，用蒸汽或惰性气体进行汽提解吸，除去解吸下来的产物，汽提塔中的催化剂用空气送去再生，将金属氧化物再生并燃烧掉吸附的有机物。再生处理全厂易燃性废气，并作为催化剂氧化器使用。

从反应器流出的产物烟腈，中间产物，未转化的 3-甲基吡啶、氨、水、氮气、碳的氧化物以及微量的氰化物，在骤冷器中与冷的循环冷凝物接触使产物烟腈冷凝，烟腈经精馏得产品。

该技术的特点是：催化剂氧化还原过程在两个反应器内进行，可提高烟腈选择性降低动力消耗。催化剂再氧化的同时可处理废气，减少操作费用。但与空气氧化法相比，反应副产微量的氢氰酸，需要认真处理。

烟腈水解制烟酰胺、烟酸[9.19]，如式（9.3）所示。



(9.3)

以烟腈水解制烟酰胺的生产方法颇多，一般用氢氧化钠或活性二氧化锰或铬铁矿或氧化铁-氧化镍为催化剂水解烟腈，但都存在制备催化剂过程繁琐，成本较高，易失活，或与产品分离困难等的不利因素。

烟腈水解制烟酸经典的方法是用氢氧化钠水溶液与烟腈在常压下回流水解，得到烟酸钠水溶液后，再用盐酸中和得烟酸，但产品分离过程比较复杂，消耗盐酸，副产含氯化钠溶液的废水，影响产品纯度和收率。

较为先进的方法是采用氨解的方法来生产烟酰胺、烟酸[9.19]。美国 Lumus 公司在这方面进行了大量的工作。烟腈在氨存在下进行加压水解，先生成烟酰胺，再进一步水解转化为烟酸铵，经热分解放出氨后得到烟酸。通过采用控制不同的反应温度、压力和浓度的两段水解反应分别得到以烟酰胺或烟酸铵为主的产物。该法优点是反应过程中氨为水解催化剂，反应不消耗，可回收反复使用。一套装置可生产烟腈、烟酰胺、烟酸三种产品，而且产品收率高，生产具有灵活性。

9.3.3. 中国的生产方法

中国在 70 年代中期，烟酸生产是以 3-甲基吡啶为原料，高锰酸钾氧化制烟酸，北京第二制药厂，河北制药厂等 4 家工厂采用该法生产烟酸，总生产能力约 300t，因生产成本较高，经济效益低。80 年代末北京第二制药厂、厦门第二制药厂等改用进口烟腈碱解制烟酸，同时生产少量的烟酰胺，总生产能力约 1000t/a，实际产量每年仅几百吨，产品供不应求，饲料添加剂用的烟酸基本依靠进口。

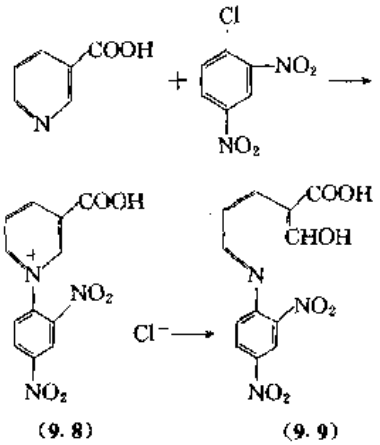
为研究开发烟酸生产新工艺，化学工业部北京化工研究院于 1986 年完成了 3-甲基吡啶空气氧化制烟酸、催化剂及固定床工艺的开发研究，提出了年产 200t 烟酸的基础设计，该技术为国内首创，达到 80 年代国际先进水平[9.20]。山东省化学研究所也进行 3-甲基吡啶空气氧化制烟酸的研究工作[9.21]。1990 年化学工业部北京化工研究院与北京第二制药厂合作完成了国家科委下达的“3-甲基吡啶氨氧化制烟腈，再经氨水解制烟酸、烟酰胺”的“七五”攻关任务。由商业部主持通过了技术鉴定和验收。为进一步发展该技术，北京化工研究院又研制成功了可用于 3-甲基吡啶氨氧化制烟腈及也可用于 4-甲基吡啶氨氧化制异烟腈的两用催化剂（已申请专利）使工艺适应多品种产品的生产。

中国烟酸、烟酰胺的生产工艺路线尚不完整，实际是进口中间体烟腈进行加工，不但需要外汇，价格易受国际市场行情的控制，因而烟酸成本仍偏高，不具备在国际市场竞争的能力。因此，需要解决 3-甲基吡啶自制和采用 3-甲基吡啶氨氧化新工艺制备烟腈，再经水解制烟酸、烟酰胺。这样，烟酸和烟酰胺的价格才会降低，才可满足饲料工业发展的需要。

9.4. 分析方法

9.4.1. 烟酸定性分析[9.22~9.25]

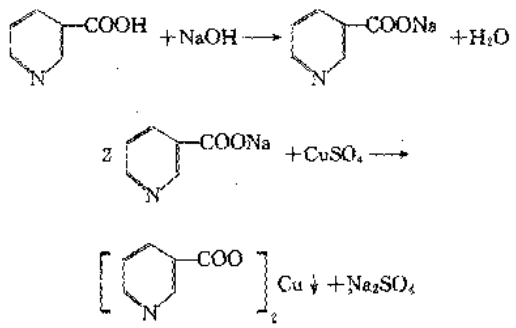
（1）Vongerichten 反应[9.25]　吡啶类化合物的开环显色反应。烟酸与 2,4-二硝基氯苯熔化生成吡啶环的季铵盐（9.8）。在这种季铵盐中加入氢氧化钾的醇溶液后吡啶环断开生成戊烯二酸衍生物（9.9），显示紫红色。



(9.8)　　(9.9)

这一反应是吡啶及其衍生物的专属反应，反应颜色可以从紫红色至暗红色。而烟酰胺可显暗红色。所以，用这一反应尚难以区别烟酸和烟酰胺。

（2）生成蓝色烟酸铜　烟酸含有羧基，用氢氧化钠中和后，遇硫酸铜生成蓝色烟酸铜沉淀。



(3) 分光光度法 烟酸加水制成每1mL中含20μg的溶液，按分光光度法测定，在262nm的波长处有最大吸收，在237nm的波长处有最小吸收；吸收度237nm与吸收度262nm的比值应为0.35～0.39。

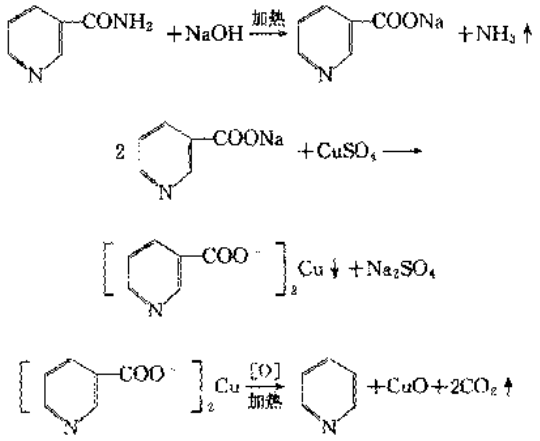
9.4.2. 烟酸定量分析

(1) 中和法 烟酸为有机酸，在水溶液中呈酸性($pK_a=4.95$)故可采用中和法测定含量，以酚酞为指示剂。

(2) 紫外分光光度法 美国药典XXIII版[9.24]采用紫外分光光度法测其含量。在波长约262nm 1cm比色池中，与同一浓度的对照品进行吸收度的测定。计算即得。

9.4.3. 烟酰胺定性分析

(1) 热法 烟酰胺与碱共热，有氨臭放出（与烟酸区别）。除尽氨臭，用稀硫酸中和，加硫酸铜试液，生成蓝色烟酸铜沉淀，滤过，取沉淀炽灼，即发生吡啶的臭气。



(2) 分光光度法 烟酰胺水溶液对光、热较稳定，按照紫外分光光度法测定，在262nm的波长处有最大吸收，在245nm的波长处有最小吸收，吸收度比值(A_{245nm}/A_{262nm})应为0.63～0.67。

9.4.4. 烟酰胺定量分析

(1) 非水滴定法 烟酰胺在冰醋酸中呈碱性，故可用高氯酸非水溶液滴定法测定。以结晶紫为指示剂，溶液显蓝绿色为终点。

(2) 液相色谱法 美国药典XXIII版采用高效液相色谱法，流动相为1-庚烷磺酸钠和甲醇(70∶30)，检测波长为254nm，3.9mm×30cm。L_1填充柱，流速2mL/s，测定溶液与对照品溶液均配成0.04mg/mL，进样体积均为20μL，相对标准偏差不大于2%。

(3) 分光光度法 日本药局方XII改正版，采用吸收度比法，以水为对照，波长在435nm和544nm测定其吸收度，求其比值，计算即得。

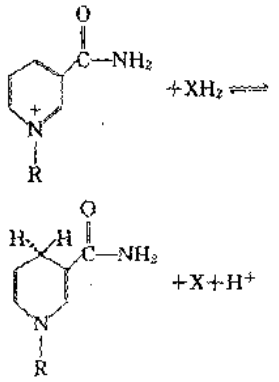
9.5. 生化功能和药理作用

烟酸、烟酰胺的生化功能在维生素范畴主要应是辅酶Ⅰ及Ⅱ[以下均以NAD(P)表示]的生化功能。用作其他治疗药物则有其各自的药理。下面分别介绍。

9.5.1. 生化功能及生物合成

(1) 生化功能 人及高级动物摄入了糖类、脂肪、蛋白质等食物后在代谢过程中经过一系列的氧化分解最终成为二氧化碳及水，同时释放能量以供生命消耗及新陈代谢。这种生物氧化过程是在细胞水平进行的。代谢底物脱二原子氢(2H)通过由多种酶和辅酶所组成的连锁反应逐步传递，最终与氧结合，这一氢离子的转移和氢氧化合的连锁反应称为细胞的呼吸链。NAD(P)是转移氢离子的重要媒介[9.26]。

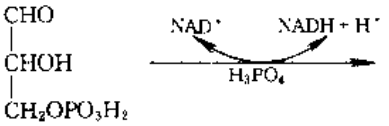
NAD(P)是多种氢化酶及脱氢酶的辅酶(coenzeme)。NAD^+(P)的吡啶环的C_4位接受底物的一个质子（氢离子），成为还原型的NADH(P)，NADH-(P)又可给出氢离子于底物，完成氢的传递。示意如式(9.4)所示[9.4]：

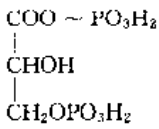


(9.4)

R=核糖-磷酸-磷酸-腺嘌呤

在食物代谢中，这类反应有200种以上[9.9]。例如糖酵解是生物界普遍存在的供能通路。在糖酵解中葡萄糖经裂解生成3-磷酸甘油醛，经过脱氢生成1,3-二磷酸甘油酸就是通过NAD^+接受氢变成NADH而完成的。在丙酮酸还原成乳酸过程中NADH接受氢离子成为NAD^+，过程如式(9.5)所示。





(9.5)

$$CH_3COCOOH+NADH+H^+ \rightleftharpoons NAD^+ + CH_3CH(OH)COOH$$

NAD (H) 及 NADP (H) 在代谢中各自承担不同的功能。大多数脱氢酶以 NAD^+ 为辅酶。在主要产生和储备能量的三羧酸循环 (Krebs cycle) 中 NAD 是重要角色之一，而在磷酸戊糖通路 (生成核苷酸原料) 中 NADP 是必不可少的。概括地说 NAD (H) 主要参与的是分解代谢过程 (catabolic process)，例如糖、脂肪等的生物氧化。NADP (H) 主要参与需氢的合成代谢过程 (anabolic process)，例如脂肪酸，激素的还原性生物合成(reductive biosynthesis)。在葡萄糖 6-磷酸酯的氧化通路中 NADP 为其脱氢酶的辅酶[9.4,9.5,9.9]。

NAD 的另一个重要作用是成为提供二磷酸腺苷核糖基 (adenine dinucleotide ribose，ADPR) 的来源。其作用有两个方面；一是蛋白质的 ADPR 化。经酶作用把 ADPR 转移到蛋白质的氨基酸残基上形成 *N*-糖苷。它的主要作用是对蛋白质的合成进行调节，在需要时又可被特定的酶所水解，(如式 9.6)。二是 ADPR 的聚合物，

$$NAD^+ + X \rightleftharpoons ADPR-X+N+H^+ \quad (N=烟酰胺) \qquad (9.6)$$

经细胞核的 ADPR 聚合酶作用生成。其作用涉及细胞核的染色质。这种聚合体是 DNA 所绝对需要的，因为它们参与 DNA 的修复机制[9.1,9.4]。蛋白质的 ADPR 聚合体也可被特定的酶所裂解并随之解聚。烟酰胺对这种多聚化有较大的抑制作用[9.1]。

(2) 生物合成　NAD (P) 的生物合成是颇为复杂的。摄入的维生素 B_6 是一重要来源，L-色氨酸是另一重要来源。维生素 B_3 转化成 NAD 可在多种器官组织内进行而色氨酸的转化只在肝脏中进行。从色氨酸到 NAD 的转化过程可用图 9.4 和图 9.5 来说明。这一过程在哺乳动物及某些微生物 (如链霉菌属) 中是类似的。图示中右面一行是过程中的副反应。如何使转化按正反应进行有赖于各种正效应酶的活性强和不存在各种干扰，例如在猫的肝脏中由于吡啶酸羧化酶活性太强使朝副反应方向发展使猫不能利用色氨酸合成 NAD[9.9]。

由于从色氨酸至 NAD 转化的过程长，其转化率是很低的。以人为例约 60mg 色氨酸相当 1mg 烟酸。在转化过程中可能受到干扰的主要因素有以下几种。

(1) 维生素 B_2 及 B_6 不足　如图 9.4 所示，犬尿氨酸羟化酶的活性依赖 FAD，犬尿氨酸酶依赖维生素 B_6，而且正反应的依赖性高于副反应。当处于维生素 B_3 不足的临界时缺乏这些维生素可导致发生糙皮病。

(2) 药物影响　如抗结核药异烟肼可在人体内与维生素 B_6 结合而致该维生素不足。更为复杂的是它可成为 NAD 糖水解酶的转糖苷酶活性的底物而生成一种物质，它既没有辅酶的活性还抑制烟酰胺核苷酸所依赖的酶[9.1]。其他可与维生素 B_6 生成腙类物的肼类药还有抗巴金森氏病的羟苄丝肼(benserazide)和甲基多巴肼(carbidopa)。已经证实它们抑制色氨酸的氧化代谢[9.1]。

(3) 亮氨酸　玉米、小米中含较高量的亮氨酸是导致糙皮病的另一因素。每 100g 大米、小麦、玉米、小米中所含 VB_3、色氨酸、亮氨酸量分别以 mg 计：1.2，1.2，8.0；5.5，1.1，6.5；1.4，0.8，14.9；1.8，1.2，12.9[9.4]。80 年代初证实了人及动物在 VB_3 缺乏边缘时过多摄入亮氨酸可使肝及血中的烟酰胺核苷酸类明显减少[9.1]。Bender 等[9.27,9.28]用 ^{14}C 色氨酸在维生素 B_3 不足的动物及从该种动物分离的肝细胞进行试验证实了过多的亮氨酸对犬尿氨酸酶及犬尿氨酸羟化酶的抑制，从而干扰向 NAD 的转化。

(4) 激素　雌激素的代谢可干扰犬尿氨酸酶及犬尿氨酸羟化酶的活性，这可解释在糙皮病发病区女性患者多于男性一倍的原因[9.1,9.9]。

(5) 疾病　如先天性的羟基犬尿氨酸尿、色氨酸尿，是因相关酶的缺陷。由于基因错误造成的精神分裂症是因为色氨酸至 NAD 的转化受酶性阻断，使色氨酸向吲哚的转化增加[9.10]。家族性的 Hartnup disease 发生类似糙皮病的皮肤曝光部位红色鳞状疹，时而粗糙时而发生水疱。这是因为患者先天性肠道缺乏对色氨酸及其他较大的中性氨基酸进行吸收转移的功能[9.1,9.10]。类癌症 (carcinoide) 有超常的色氨酸代谢。糖尿病患者因胰岛素减少而致吡啶羧酸羧化酶(PAC)活性升高而降低了喹啉酸的生成，因为胰岛素有抑制 PAC 的作用[9.1,9.5]。

9.5.2.　吸收、转化及代谢

烟酸、烟酰胺进入消化道后在小肠吸收。Henderson 等[9.10,9.29]用 ^{14}C 烟酸及烟酰胺注入大鼠肠腔 15min 后存留在肠内的放射活性物在烟酸为 34.8%，烟酰胺只有 18%。表明烟酰胺更快地被渗透吸收，只有小部分在肠内经菌丛转化为烟酸而吸收，也有一部分已进入肠组织中进入 NAD 的合成。

如果食物中是以 NAD 的形式存在，就要首先经过消化道酶的分解。Henderson 等[9.30]用 ^{14}C 酰氨基和 ^{14}C 嘌呤环的 NAD 对大鼠进行的试验表明 NAD 先经焦磷酸酶 (pyrophosphatase) 水解为 NMN 及 5′-AMP，NMN 又经 NAD 糖水解酶 (NAD glycohydrolase) 水解为烟酰胺核苷 (NR)，再水解为烟酰胺及核糖一磷酸后才被吸收。

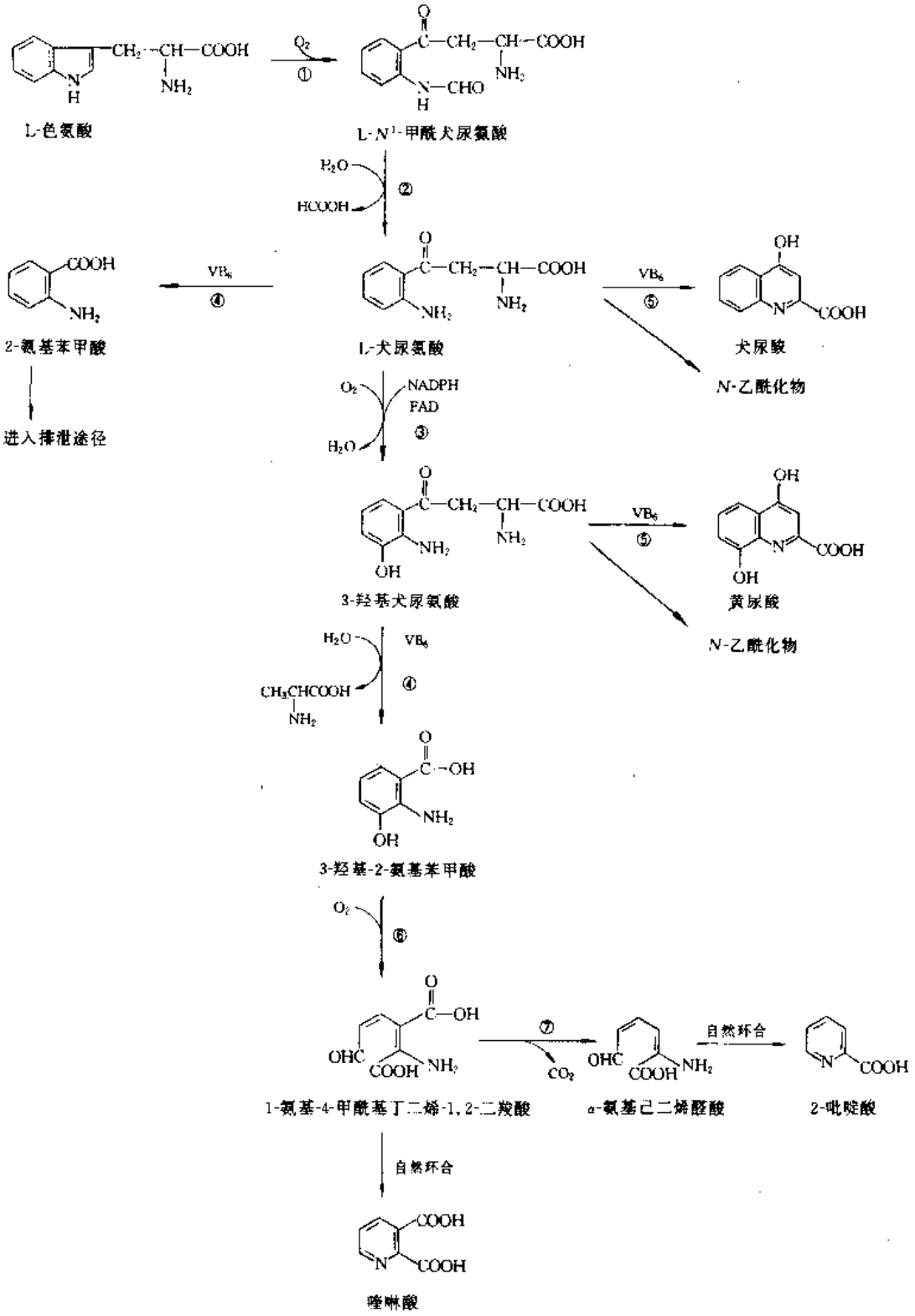


图 9.4 色氨酸至喹啉酸的转化过程[9.1,9.4]

① 色氨酸氧化酶；② 犬尿氨酸甲酰氨酶；③ 犬尿氨酸羟化酶；④ 犬尿氨酸酶；
⑤ 犬尿氨酸转氨酶；⑥ 3-羟基-2-氨基苯甲酸加氧酶；⑦ 吡啶羧酸羧化酶
FAD=flavin adenine dinucleotide，黄素腺嘌呤二核苷酸

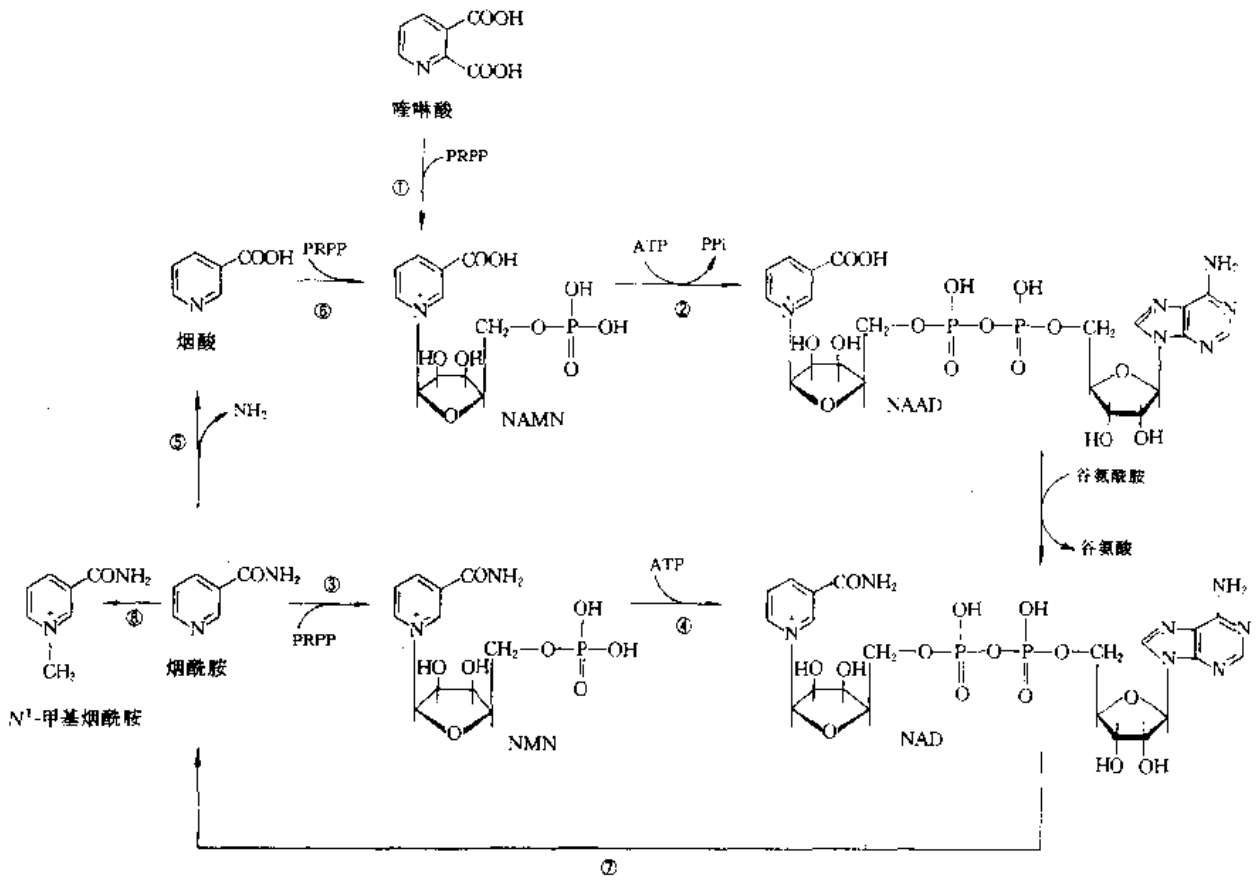


图 9.5　喹啉酸、烟酸、烟酰胺至 NAD 的转化过程

① 喹啉酸磷酸核糖基转移酶（缩合同时脱羧）；② 烟酸单核苷酸焦磷酸酶；③ 烟酰胺磷酸核糖基转移酶；④ 烟酰胺单核苷酸焦磷酸酶；⑤ 烟酰胺脱酰胺酶；⑥ 烟酸磷酸核糖基转移酶；⑦ NAD 糖水解酶；ADP-核糖基转移酶或聚（ADP-核糖）聚合酶；⑧ 烟酰胺 *N*-甲基转移酶

PRPP—phosphoribosyl pyrophosphate，磷酸核糖焦磷酸酯；ATP—adenosine triphosphate，三磷酸腺苷

PPi—inorganic pyrophosphate，无机焦磷酸盐；AMP—adenosine monophosphate，一磷酸腺苷

动物各个器官组织细胞均可合成 NAD (P)。其中肌肉，脑等可利用烟酰胺直接合成；其他组织包括肝脏则先合成烟酸核苷酸再转化成烟酰胺核苷酸。在肝脏中还不受数量上限制地进行从色氨酸至 NAD 的转化。烟酸、烟酰胺在体内转移的情况示意见图 9.6[9,10]。

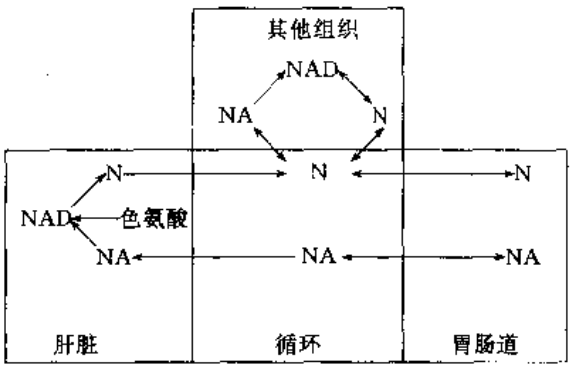


图 9.6　烟酸、烟酰胺体内转移示意

NA＝烟酸；N＝烟酰胺

NAD^+ (P) 可被 NAD 糖水解酶、NAD 焦磷酸酶、ADPR 转移酶及聚 ADPR 聚合酶所代谢分解，这已有前述。代谢分解的结果总是游离烟酰胺。在正常状态下，烟酸及烟酰胺并不或极少从尿中排出，因为它们可从肾小球滤液中被再吸收。只有在量很大，吸收功能已饱和时，才会有明显的游离烟酸、烟酰胺被排泄[9,11]。

在大多数组织中存在着烟酰胺 *N* 甲基转移酶 (nicotinamide *N*-methyltransferase)，它使烟酰胺 N^1-甲基化。N^1-甲基烟酰胺是烟酸、烟酰胺从尿中排出的重要代谢物之一。摄入很高量的烟酰胺时可消耗组织贮存的一碳节片 (fragment)，这是烟酰胺治疗精神病的基本原理。N^1-甲基烟酰胺可进一步代谢成 *N*-甲基吡啶酮-2-甲酰胺及 *N*-甲基吡啶酮-4-甲酰胺。简称 2-吡啶酮物及 4-吡啶酮物。这是醛氧化酶及黄嘌呤氧化酶的作用。在正常情况下还会有少量的烟酰胺的 *N*-氧化代谢物，在摄入高剂量烟酰胺时还会有一些 6-羟烟酰胺代谢。

烟酸可与甘氨酸结合生成烟尿酸 (nicotinuric acid)

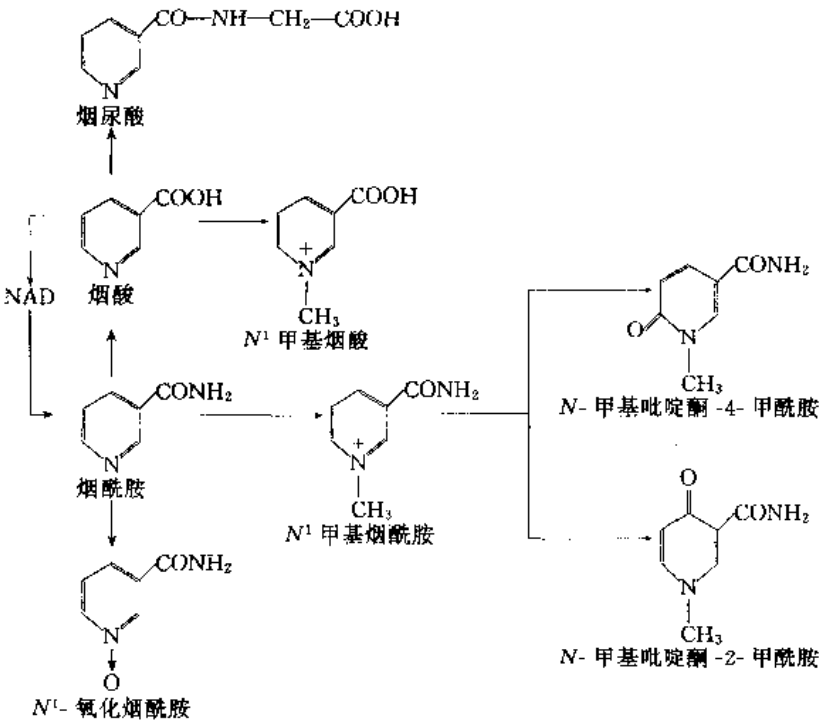


图 9.7 维生素 B_3 的代谢产物

而排泄，也有小量的 6-羟烟酸排泄物。图 9.7 为烟酸、烟酰胺代谢物的结构。

大鼠试验表明，摄入高量烟酸时只增加烟尿酸的排泄而不是烟酰胺代谢物，摄入高量烟酰胺时只增加 N^1-甲基烟酰胺及其吡啶酮代谢物而不是烟尿酸。这是因为在肝脏中烟酸磷酸核糖基转移酶及烟酰胺脱酰胺酶均基本处于对其底物饱和的浓度，多摄入烟酸或烟酰胺也不大可能再进入 NAD (P) 的合成。但色氨酸的转化却持续进行。从而水解得维生素 B_3 供其他组织需要[9.21]。人的情况有所不同，当摄入大剂量烟酸时可使 N^1-甲基烟酰胺及甲基吡啶酮羧酰胺的排泄增加，表明人利用增加的维生素 B_3 于核苷酸的合成方面强于大鼠。见表 9.4[5.1]。

表 9.4 人类给高量维生素 B_3 后的排泄

代谢物，mmol/24h	对照	烟酰胺		烟酸	
		1g	3g	1g	3g
烟酰胺	0	0.39	1.0	0.2	
烟酸	0				3.85
N^1-甲基烟酰胺	0.08	1.25	4.17	1.15	4.66
N-甲基吡啶酮-2-甲酰胺	0.08	2.59	3.27	1.70	4.92
N-甲基吡啶酮-4-甲酰胺	0.03	0.41	0.56	0.35	0.91
烟酰胺 N^1-氧化物		0.51	1.35	0.31	0.71
烟尿酸				0.72	4.64

9.5.3. 药理作用

用于维生素以外的治疗目的，烟酸、烟酰胺各有其各自的药理作用。

(1) 烟酸的药理 烟酸的扩张血管及降血脂作用早已被发现并已有多种衍生物用于临床。烟酸可干扰胆固醇的合成，可降低胆固醇及甘油三酯。以每日三次每次 1g 给药。一个月可使血浆胆固醇降低 15%，甘油三酯降低 27%[9.4]。因此临床主要用于降低甘油三酯，但也可与其他降胆固醇药并用，例如消胆胺 (cholesty ramine)，以产生增效作用。

烟酸还可使低密度脂蛋白(LDL)及极低密度脂蛋白(VLDL) 含量降低。其对 VLDL 的作用可能涉及一些包括减弱脂肪组织的脂解作用 (Lipolysis)，增加从循环中对 VLDL 的清除以及减少氨基酸到脱辅基 VLDL 的结合等机制[9.5]。烟酸还可增加高密度脂蛋白的含量，这可预防动脉粥样硬化及血栓。

烟酸的血管扩张作用是明显的，在较低剂量就可使皮肤潮红。用阿斯匹林或消炎痛可明显地抑制潮红反应，这说明其作用涉及前列腺素。有报道用烟酸与阿斯匹林合剂降血脂效果好[5.31]。使用剂量需 1～3g/d，毒副作用也加大了。

烟酸溶解血栓的作用是独特的。因为只对人类有此作用，所以找不到适当的动物模型进行研究。此外由于作用时间仅在数分钟至几十分钟，立即产生急性耐药，在数日内再给药不起作用，加上必须静脉给药等都限制了这方面的实用价值[9.4]。有报道用烟酸与肝素复方用于血栓比单方优越[9.32]。

(2) 烟酰胺的药理 烟酰胺没有烟酸那样降低血脂及扩张血管的作用。但是烟酰胺对细胞的生长、分化、以及减缓药物或其他对细胞的毒害作用(如放射线)等方面

的作用是深远的[9.4]。七、八十年代以来对烟酰胺的药用研究有较广泛的开展。已有临床实用价值的如对胰岛素依赖型糖尿病（IDDM）的预防效果[9.4]，用于减缓抗癌药的毒副作用，用于增加放疗的效果等。

有的抗癌药如链脲霉素（streptozotocin）、白介素-1（interleukin-1）等可损伤胰岛的β-细胞从而引致IDDM的发生，有的则是遗传基因所致。在胰岛的β-细胞自动免疫遭破坏时可在发病的若干年之前就伴生β-细胞特有的抗体，叫作ICA（islet cell antibody）及谷氨酰胺脱羧酶的抗体，在5年之内会有各自为20%及17%发病的风险[9.33]。90年代以来也有一些这方面的文献综述[9.34]。新西兰的报道[9.33]对检查有ICA的儿童其中给予烟酰胺1.2g/（m^2·d）的预防治疗者在4.2年后其发病者比拒绝试验者发病情况在5年内可减低了50%的IDDM发病率。更大规模的试验在欧洲及加拿大范围内进行。其作用机制尚有不同的论点，但与烟酰胺抑制聚ADPR合成酶的作用有关。

动物试验表明烟酰胺可用于缓解烷化剂及亚硝脲类等抗癌药的致癌作用。链脲霉素是一种天然亚硝尿类可用于抑制胰岛细胞瘤及胃肠道癌，但可引致糖尿病、胰及肾肿瘤的发生。烟酰胺可使这种副作用减缓，对乌拉坦引致的肺肿瘤及小鼠移植的乳腺瘤也有抑制作用[9.35]。有报道认为这是由于烟酰胺抵制了组织中NAD^+含量降低的效应[9.4]。

烟酰胺的增强放射治疗的效果已有较多的研究报道。健康志愿者的试验证实了放射响应的加强[9.36]。使用先给烟酰胺然后进行放射治疗，同时给以卡波金（Carbogen-一种含5%二氧化碳的氧的疗法），结果使肿瘤对对放疗更为敏感而使疗效提高[9.37]，因此把烟酰胺叫作放射敏感剂。烟酰胺的其他方面用途的研究也在开展中。

烟酸用作药物时口服1g后在30～60min达到血中最高浓度约25μg/mL，半衰期约45min。静脉给药后烟酸更快地进入脂肪组织[9.5]。标记化合物追踪，小鼠注射后5min集中在脂肪及肾，15min后集中在肝脏，1h后脂肪中已检测不到放射性，可见烟酸可以自由穿过脂肪结构[9.4]。烟酰胺半衰期要比烟酸长，代谢情况如前述。

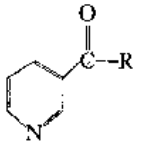
9.6. 衍生物及类似物

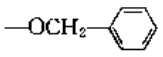
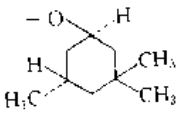
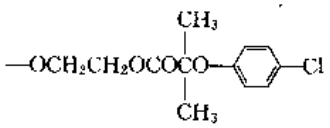
烟酸、烟酰胺之外，还有一些同类物对生物可以有一定的类似生物活性，特别对微生物来说有更广泛的利用资源。烟酸甲酯经微生物检定具有与烟酸相当的活性，乙酯则差些。对链霉菌类及变形杆菌的检定，*N*-甲基烟酰胺的生物活性仅略低于烟酰胺。又如早就发现β-吡啶酸治疗狗的黑舌病有一些效果，3-吡啶甲醇及3-吡啶甲醛在小鸭生长中有与维生素B_3同样的效果。用于人类临床的医疗药品就更多了。由于烟酸的副作用，许多产品以其各种酯类衍生物形式提供药用，也有一些被做成分子结合物或其基本结构衍生的类似物。但有些类似物是拮抗剂。

9.6.1. 烟酰胺及烟酸酯类衍生物

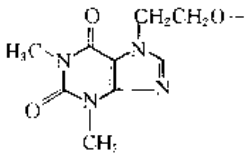
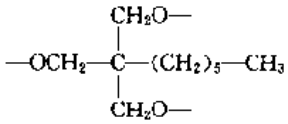
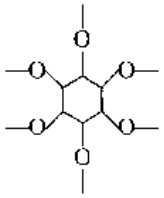
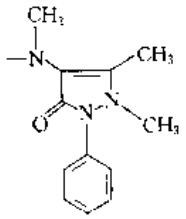
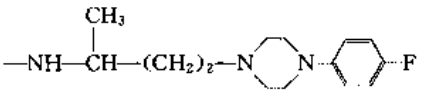
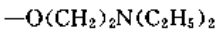
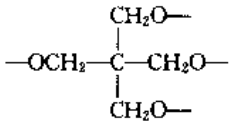
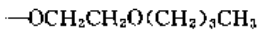
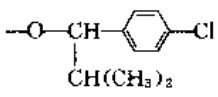
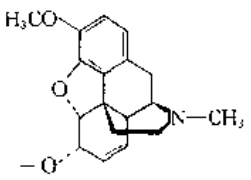
常见的，已用于临床的以3-甲酰基吡啶为基本结构的医药品见表9.5[9.2,9.38～9.40]。

表9.5 烟酸、烟酰胺的药品衍生物

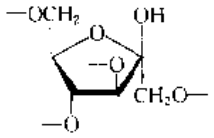
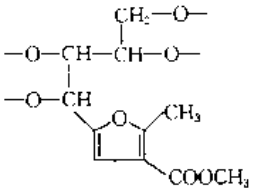
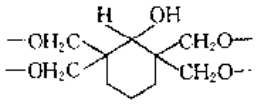
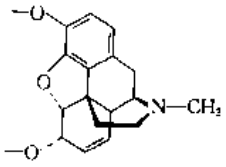
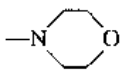
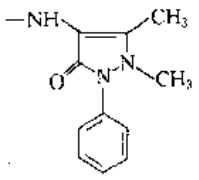
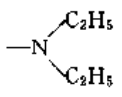


名称 [CAS登录号]	R	用途
烟酸苄酯 benzyl nicotinate [94-44-0]		外用发赤剂
环烟酯（烟酸三甲环己酯） ciclonicate[INN] [53449-58-4]		脑及外周血管扩张剂
依托贝特（祛脂羟乙烟酯） etofibrate[INN] [91637-97-5]		降脂

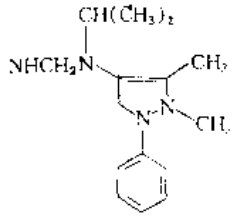
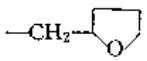
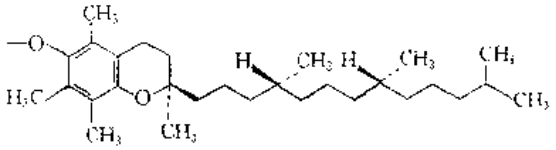
续表

名　称 [CAS登录号]	R	用　途
羟乙茶碱烟酸酯 etofylline nicotinate [13425-39-3]		血管扩张
癸烟酯(灭脂灵) hepronicate[INN] [7237-81-2]		外周血管扩张
烟酸肌醇 inositol nicotinate[INN] [6556-11-2]		降脂,外周血管扩张
甲基尼芬那宗(甲烟氨基比林) methyl nifenazone [34760-49-1]		解热,消炎
尼普拉嗪(氟苯烟胺哌嗪) niaprazine[INN] [27367-90-4]		α-阻断剂,镇静,抗组胺
烟卡酯(烟胺乙酯) nicametate[INN] [3099-52-3]		外周血管扩张
戊四烟酯(烟酸季戊四醇酯) niceritrol[INN] [5868-05-3]		降脂
烟波克昔(烟酸丁氧乙酯) nicoboxil[INN] [13912-80-6]		外用发赤剂
尼可氯酯(烟氯苯丁酯) nicoclonate[INN] [10571-59-2]		降脂
尼可待因(烟酰可待因) nicocodine[INN] [3688-66-2]		麻醉止痛,止咳

续表

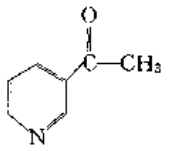
名　称 [CAS登录号]	R	用　途
烟呋糖酯 nifuranose[INN] [15351-13-0]		外周血管扩张
尼可呋酯(烟呋酯) nicofurate[INN] [4397-91-5]		血管扩张,降脂
尼可莫尔(烟酸环己醇酯) nicomol[INN] [27959-26-8]		降脂
尼可吗啡(二烟酰吗啡) nicomorphine[INN] [639-48-5]		麻醉止痛
尼可复林(烟酰吗啉) nicopholine[INN] [492-85-3]		降压
尼可地尔(烟浪丁) nicorandil[INN] [65141-46-0]	$-NH(CH_2)_2ONO_2$	血管扩张
羟甲烟胺 nicotinyl methylamide [3569-99-1]	$-NHCH_2OH$	利胆
尼芬那宗(烟胺比林) nifenazone[INN] [2139-47-1]		解热镇痛
尼可刹米 nikethamide[INN] [59-26-7]		中枢兴奋

续表

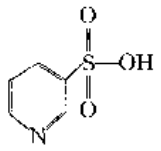
名　称 [CAS登录号]	R	用　途
烟丙呱宗(甲烟胺异丙比林) niprofazone[INN] [15387-10-7]		止痛消炎解热
烟酸呋酯(烟氧糠酯) thurfyl nicotinate[BAN] [70-19-9]		局部血管扩张剂
烟酸维生素E tocopherol nicotinate [16676-75-8]		降压降脂,脑血管扩张

9.6.2. 拮抗剂[9.4]

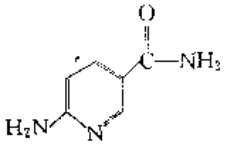
烟酸、烟酰胺的衍生物及同类物是繁多的。用大量这种化合物作用于微生物的试验,结果发现有一些吡啶、咪唑、噻唑或噻二唑类物可结合成NAD的同类物,其中有的具有拮抗维生素B_3的作用。但在微生物及动物的作用也各有不同。研究较多的例如:



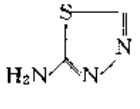
3-乙酰基吡啶



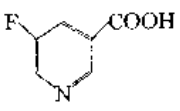
3-磺酸基吡啶



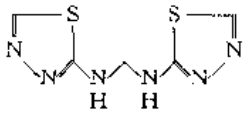
6-氨基烟酰胺



2-氨基-1,3,4-噻二唑



5-氟烟酸



2,2′-甲基二亚氨基-双-(1,3,4-噻二唑)

3-乙酰基吡啶在微生物中并无拮抗烟酸的作用,但在动物试验中显示强拮抗作用。预先给以维生素B_3可防止这种拮抗,但不能防止其毒性作用。毒性作用主要在中枢神经,动物试验发现海马组织的变化。6-氨基烟酰胺对动物也是维生素B_3的拮抗剂。它具有与3-乙酰基吡啶类似的毒性,试验表明它损伤下丘脑。在载有Walher-256肿瘤的大鼠及小鼠活体内在肿瘤组织中有其NAD同类物存在,而在正常组织中没有。这两种化合物曾被期望用作抗癌药但均因毒性太大而无临床价值。用6-取代基的烟酰胺衍生物进行抗癌筛选仍在继续研究。

异烟肼对结核杆菌是一个拮抗维生素B_3营养的有效剂,前已有述。

2-氨基-1,3,4-噻二唑是一个对动物具有明显抗肿瘤作用的化合物。其乙酰氨基物及2,2′-甲基二亚氨基-双-[1,3,4-噻二唑]也有特定的活性,但这类物的抗肿瘤及免疫抑制活性均可被维生素B_3所逆转,噻二唑类的抗白血病作用也可被6-氨基烟酰胺、5-氟烟酰胺及3-乙酰基吡啶所抑制。这类化合物的作用还在研究中。

动物试验表明,吡啶类烟酰胺拮抗剂有强力的致畸作用。3-乙酰基吡啶及6-氨基烟酰胺均有很强的致畸活性,2-氨基-1,3,4-噻二唑也如此。总之,研究维生素B_3拮抗剂的目标之一是希望筛选有效的临床抗癌药,但尚未成功。

9.7. 应　用

维生素B_3既然是维持生命消化吸收、供给营养及能源等必不可少的因素之一,就需保证一定的供给。除此之外还要在那些因内源性或外源性疾病影响维生素B_3代谢吸收以致可引起缺乏的情况下,要给以必要的补给治疗,例如在服用异烟肼之类拮抗剂之同时要给予补充维生素B_3。高能消耗者及妊娠期,哺乳期都要增加日常需

要量。

在日常的食品中用作强化食品添加剂。富化面粉、玉米粉、大米、以及各种面食。肉食品加工中，加入维生素 B_3 还有对加工时的着色起稳定作用的功效[9.3]。维生素 B_3 已大量用作动物的饲料添加剂之一。

烟酰胺可促进植物生长。小麦、玉米等种子用 0.1% 及 0.01% 烟酰胺溶液喷雾可使麦芽在萌芽中增高生长素(auxins)的含量，大米尤为明显[9.2]。

在化学工业上烟酸及烟酰胺均可用作锌、镉、钯等电镀工艺的增光剂。

9.7.1. 营养状况的评价

是否缺乏维生素 B_3，较为普遍的作法是测定尿中的 N^1-甲基烟酰胺及 N-甲基-2-吡啶酮-5-甲酰胺(简称 2-吡啶酮物)的量。人在正常情况下 24h 排出的尿中 N^1-甲基烟酰胺应在 17～47μmol，如在 5.8～17μmol 之间就表示已临近缺乏边缘，小于 5.8μmol 就是处于缺乏状态了。2-吡啶酮物的意义更重要，因为在维生素 B_3 缺乏的临床症状出现前数周尿中的 2-吡啶酮物就会明显减少甚至绝迹。如测定甲基吡啶酮甲酰胺的总量，正常情况应大于 18.9μmol/24h。小于此值便已处于缺乏临界状态，小于 6.4μmol/24h 表明已缺乏[9.1]。

De Lange 和 Joubert(1964)提出的更为准确的方法是测定尿中 2-吡啶酮物与 N^1-甲基烟酰胺的比值。正常情况下应在 1.3～4.0 范围；低于 1.0 表示体内储备的维生素 B_3 已耗尽。这种方法可用高压液相色谱来检测。采取尿样可随时而不必收集 24h 尿液。而且这种比值不受年龄或排泄肌酸酐的影响，简便易行。但也要注意影响维生素 B_3 代谢排泄的因素如妊娠、糖尿病等[9.6]。

此外，还可测量肝及其他组织的 NAD(P)含量。对试验动物来说这是非常准确的指标。检测血液也可达到同样目的。Fu 等(1989)报道检测红血球中 NAD 与 NADP 的比也是一个对维生素 B_3 营养状况判断有用的指标。如果比值小于 1 表明缺乏[9.7]。

9.7.2. 维生素 B_3 的需要量

由于 NAD(P)在生物体的能量供应方面的重要作用，传统的计算维生素 B_3 的需要量是按消耗能所需的维生素 B_3 来表达的，又由于计算中必需涉及色氨酸的量，要以维生素 B_3 的量加上色氨酸按 60∶1 的当量(naicin equivalant，NE)来表示。1 当量也就是 1mg·$x$mg NE/1000kcal表示 1000kcal(4187kJ，下同)的能所需维生素 B_3 x mg。

Goldsmith 等(1956)的研究提出，维生素 B_3 缺乏者每日给以 11.3～13.3NE 时可在排泄的尿中出现明显的维生素 B_3 的代谢物。认为这个量可以防止人体内储存的维生素 B_3 的消耗。后来美、英等国确定按每 1000kcal 能需 6.6mgNE，大多数国家均以此为依据，这一确定已应用 20 年以上。美国国家科学院食物营养全国委员会 1989 年修订的推荐供给量(recommended dietary allowances，RDA)其中维生素 B_3 每日的需要量见表 9.6[41]。

表 9.6　摘自 RDA(1989 年)的 VB_3 需要量，mg·NE

类别	年龄 岁	体重 kg	VB_3	类别	年龄 岁	体重 kg	VB_3
新生儿	0～0.5	6	5		25～50	79	19
	0.5～1.0	9	6		51+	77	15
				成人(女)	11～14	46	15
儿童	1～3	13	9		15～18	55	15
	4～6	20	12		19～24	58	15
	7～10	28	13		25～50	63	15
成人	11～14	45	17		51+	65	13
(男)				妊娠			17
	15～18	66	20	哺乳	首半年		20
	19～24	72	19		次半年		20

规定在摄入能很低的时候也不能少于每日 2000kcal，也就是每日供给不能少于 13mg NE。妊娠妇女由于雌激素的原因及所需能的加大，推荐每日增加 2NE；哺乳期妇女每日需增加 5NE。新生儿是按所需母乳计算的(按每 L 母乳提供 1.5mg VB_3 及 210mg 左旋色氨酸计)，约为 7NE/1000kcal[9.39]。

动物的需要量则因种类不同生理不同而有较大差别。脊椎动物基本都能转化色氨酸为喹啉酸。但其中两种酶的活性比，3-羟基邻氨苯甲酸氧化酶 (3-HAAC) 与吡啶酸羧化酶 (PAC)。与其对维生素 B_3 的需要量成反比。如比值为 48 的品种的鸡，每 kg 食料需 $VB_3$5mg，而比值为 27 的品种每 kg 供食需 $VB_3$15mg[9.9]。表 9.7 是综合文献的数据供参考[9.2,9.10]。

表 9.7　动物对 VB_3 的需要量

动物	状　态	VB_3 需要量，mg	
		日需量	每 kg 食料含量
鸭	生长		25～55
火鸡	生长		20～50
猪	成熟		45～60
小狗	生长(2.3～9.1kg)	1.8～4.9	
	22.7kg	11.3	
狗	成年(2.3～22.7kg)	0.9～5.6	12～25
公猪	青年(110～180kg)	55	
	成熟(180～250kg)	44	

续表

动物	状态	VB_3 需要量，mg	
		日需量	每kg食料含量
母猪	妊娠(160～250kg)	44	
	哺乳(200～250kg)	96	
仔猪	1～10kg		22
	10～20kg		18
小猪	20～35kg		14
	35～100kg		12～10
大鼠			20～30
豚鼠	生长，0.1kg	0.4	
兔	成年，1.0kg	10	(或)180
鸡	雏，生长		27～35
	产蛋		10～26
牛	小，生长	2.6	

据"ullmann 5th ed."认为为了保持饲养动物良好的健康状况应高于国家有关部门推荐的维生素 B_3 的给予量如表9.8所示。

表9.8　国家有关部门推荐的维生素给予量

动物	食料含量 mg/kg	动物	食料含量 mg/kg
鸡雏	50	奶牛	3000～6000mg/(只·d)
童子鸡	60		
产蛋母鸡	40	绵羊及山羊	1000mg/(只·d)
繁殖母鸡	50		
火鸡雏	90	马驹，一龄仔	40
火鸡(生长)	80	工作马	90
火鸡(繁殖)	80	赛马	90
鸭及鹅雏	50	狗	25
猪仔	35～40	猫	70
猪(生长)	35	鲤科鱼	100
繁殖母猪	35	鲑鱼类	200
小牛(0～3个月)	60	河虾类	200
		兔	50
牛(增肥)	1000mg/(只·d)	水貂	50
		狐狸	50

9.7.3. 制剂规格[9.38,9.42,9.43]

(1) 烟酸

片剂　50mg，100mg；缓释片 250mg，500mg

针剂　1%，2%，5%，10%

软膏及霜膏

通常口服剂量为1日25～200mg。皮下，肌肉或静脉注射为10～100mg/d。以饭后服用较好，对本药过敏，重症低血压，动脉出血者禁用。有消化道溃疡及既往史，肝胆疾患及既往史者慎用。

(2) 烟酰胺

片剂　50mg，100mg，200mg

针剂　10%

软膏及霜膏

烟酸及烟酰胺均有大量复方制剂。

9.8. 安全性

烟酸及烟酰胺的毒性是低的。非反刍动物口服可耐受其正常需要量的10～20倍[9.3]。但在高剂量服时显示副作用。烟酸摄入1g/d以上即可显示对肝脏指标的影响，副反应包括皮肤潮红、灼热、骚痒、胃肠道干扰如恶心、呕吐及腹泻。大范围的临床观察报道潮红反应发生率可达90%～100%[9.38]。这些副反应是前列腺素所介导的，给予阿斯匹林可以缓解。对肝脏的影响是干扰肝上部细胞的内网质及核蛋白体，其机制尚不清楚。缓释剂型也曾引起肝的损伤[9.1]，血糖、血尿酸值明显升高。这些指标的变化及副反应在停药后均可恢复，但有消化道溃疡、痛风、糖尿病等患者使用大剂量时要慎重。曾发生烟酸与HMG辅酶A还原酶抑制剂类药(降脂剂)相互作用增加横纹肌溶解的危险[9.3]。

烟酰胺基本没有上述皮肤及胃肠道反应。有报道患者服用烟酰胺3g/d，3～36个月，曾出现心脏灼烧、恶心、头痛、荨麻疹、疲劳、喉部溃疡、面部绷紧以及影响眼的聚焦等[9.10]。但是，按照传统的方法测试 LD_{50}，烟酰胺的毒性约为烟酸的2倍。引自日本药品集(1992)[9.42]的 LD_{50} mg/kg 数据如下：

烟酸	小鼠经口	约5000，经皮	约4000
	大鼠经口	约7000，经皮	约5000
烟酰胺	小鼠经口	约2500～3500	
	大鼠经口	约2500～3500	经皮1680

9.9. 经济情况

9.9.1. 国外生产情况

国外烟酸(NA)、烟酰胺(N)1995年各生产厂的生产能力如表9.9所示。

1995年的市场统计，世界范围约有22kt/a的烟酸及烟酰胺的产量，西欧、美国和日本是主要生产地区，这三个地区的生产能力占世界总生产能力的90%，其中西欧占71%。

1988～1989年国际市场药用的标价为8.0美元/kg，饲料烟酸为6.1美元/kg，药用烟酰胺价格为8美元/kg，90年代价格仍为8.0美元/kg，波动较小。

表 9.9　1995 年 VB_3 各生产厂的生产能力

生产厂	生产能力 kt/a	产品	工艺路线
Lonza(瑞士)	14.5	NA,N	2-甲基-5-乙基吡啶硝酸氧化
Vitachem①			3-甲基吡啶氨氧化
(比利时)	4.5	NA,N	
(美国)	3.5	N	
Nepera(美国)	3.0	N	3-甲基吡啶氨氧化
Yuki Gosei(日)	1.2	NA,N	
BASF(德)	1.5	NA	甲基戊二腈起始
其他	1.5		

① 由瑞士 Degussa 与美国 Reilley Tar 合资。

9.9.2.　中国生产情况

1980～1994 年间，中国烟酸、烟酰胺年产量从几十吨增长到几百吨。虽然增长较快，但是完全依靠进口中间体烟腈进行加工，耗费了大量外汇。中国生产情况列于表 9.10。

表 9.10　中国 VB_3 年生产能力现状

生产厂	生产能力 t/a	产品	工艺路线
北京第二制药厂	500	NA	烟腈水解
	100	N	
天津河北制药厂	100	N	烟腈水解
厦门第二制药厂	200	NA	烟腈水解
	100	N	
湖北制药厂	50	NA	

9.9.3.　世界市场需求情况

烟酸、烟酰胺作为医药及营养型食品和饲料添加剂应用广泛。美国是烟酸和烟酰胺的最大消费国，1980～1985 年间年消费量从 5.3kt 增加到 6.7kt，1987 年美国批准了 Armour 公司的烟酸产品 Nicobid® 为非处方药物以后，美国市场烟酸销售额到 1989 年增加到 9kt 以上。平均 1980～1989 年间年增长率达 6.1%以上，因而美国成为烟酸、烟酰胺的最主要的市场。1995 年的统计，美国这方面占据世界市场的份额为 35%～40%；其次是欧洲，占 30%；日本和东南亚为 20%。在总消费量中约 75%用于动物营养（饲料添加剂），其余用作医药及食品添加剂。据统计国际市场烟酸、烟酰胺销售量年增长率是 6%～7%，预计到 2000 年国际市场需求量近 60kt/a。

中国在 80 年代初期烟酸及烟酰胺的年产量仅 300 余吨，至 90 年代初随着中国人民生活水平的提高，食品结构的变化，烟酸、烟酰胺的应用已从医药扩大到饲料及食品添加剂工业。这样的产量自然产品供不应求，饲料用烟酸主要依靠进口。按市场预测，中国 1995 年饲料产量近 50Mt，需用 750t 烟酸，到 2000 年饲料年产量将达 100Mt，烟酸需求量将近 1500t，此外由于烟酸、烟酰胺对提高人民的身体素质和健康水平具有重要作用，特别是防治心血管病和皮肤病，故医药用烟酸、烟酰胺亦会逐年增加，预计到 2000 年烟酸、烟酰胺的总需求量可达 2000t，因此该产品具有良好的发展前景。

9.9.4.　药典质量标准

烟酸、烟酰胺的质量标准世界大多国家药典均有收载。中、英、美、日四国药典质量标准对比见表 9.11，表 9.12[9.44]。

表 9.11　烟酸质量标准四国药典对比

质量标准 项目名称	中国药典 1990 版 (594 页)	英国药典 1988 版 (388 页)	美国药典 XXII 版(1990) (943 页)	日本药局方 XII (593 页)
性状	白色结晶或结晶性粉末	白色结晶性粉末	白色结晶或结晶性粉末	白色结晶或结晶性粉末
溶解度	溶解于沸水或沸乙醇，略溶于水，微溶于乙醇，几乎不溶于乙醚	溶解于沸水或沸乙醇(96%)，略溶于水，极微溶于氯仿，几乎不溶于乙醚	略溶于水，易溶于沸水或沸乙醇，几乎不溶于乙醚	略溶于水，微溶于乙醇，极微溶解于乙醚
熔点	234～238℃	234～240℃	约 235℃	234～238℃
溶液的颜色(溶液的澄清度与颜色，JP)	0.1g/mL 氢氧化钠试液 10ml，与对照液比较，不得更深			1.0%的溶液，应澄清无色
氯化物	≤0.020%	≤200μg/g	≤200μg/g	≤210μg/g
硫酸盐	≤0.020%		≤200μg/g	≤190μg/g
干燥失重	≤0.5%(105℃，1h)	≤1.0%(100～105℃，1h)	≤1.0%(105℃，1h)	≤0.5%(105℃，1h)
炽灼残渣	≤0.1%	≤0.1%	≤0.1%	≤0.10%

续表

质量标准 项目名称	中国药典1990版 (594页)	英国药典1988版 (388页)	美国药典XXII版(1990) (943页)	日本药局方XI (593页)
重金属	≤20μg/g	≤20μg/g	≤20μg/g	≤20μg/g
有关物质		薄层色谱法：(1)2%(重量/体积)(2)0.01%(重量/体积)供试品液各5μL，展开后，(1)液所显杂质斑点不得深于(2)液主斑点(≤0.5%)		
pH值				1.0%的溶液，pH为3.0～4.0
硝基化合物				1.0g加NaOH试液8mL及水溶成20mL，溶液呈色应≤比较液A
含量(按干品计)	99.5%～100.5%(中和法)	99.5%～100.5%(中和法)	99.0%～101.0%(分光光度法，与对照品比较)	≥99.5%(中和法)

表9.12　烟酰胺质量标准四国药典对比

质量标准 项目名称	中国药典1990版 (592页)	英国药典1988版 (388页)	美国药典XXII版(1990) (944页)增补⑥	日本药局方XII (595页)
性状	白色结晶性粉末	无色结晶或白色结晶性粉末	白色结晶性粉末	白色结晶或结晶性粉末
溶解度	易溶于水或乙醇，溶解于甘油	溶解于1份水或1.5份乙醇(96%)，微溶于氯仿或乙醚	易溶于水或乙醇，溶解于甘油	易溶于水或乙醇，微溶于乙醚
熔点	128～131℃	128～131℃	128～131℃	128～131℃
酸碱度	10.0%水溶液，pH应为5.5～7.5	5%(重量/体积)的水溶液，pH应为6.0～7.5	溶液对石蕊呈中性	5%(重量/体积)的溶液，pH为6.0～7.5
干燥失重	≤0.5%(105℃，2h)	≤0.5%(P_2O_5，≤2.7kPa，18h)	≤0.5%(硅胶，4h)	≤0.5%(减压，硅胶，4h)
炽灼残渣	≤0.1%	≤0.1%	≤0.1%	≤0.10%
重金属	≤20μg/g	≤30μg/g	≤30μg/g	≤30μg/g
溶液的澄清度与颜色		5.0%(重量/体积)的水溶液应澄清并不深于BY_7号比色液		5%(重量/体积)的水溶液应澄清无色
有关物质		薄层色谱法：(1)8%(重量/体积)，(2)0.020%(重量/体积)的供试品液各5μL，展开后，(1)液所显杂质斑点不得深于(2)液的主斑点(≤0.25%)		
有机挥发性杂质			应符合规定，附录(467)I法	
易炭化物			200mg依法检查，溶液呈色应≤比色液A	0.20g依法检查，溶液呈色应≤比较液A
氯化物				≤0.021%
硫酸盐				≤0.019%
含量(按干品计)	≥98.5%(高氯酸液，结晶紫)	99.0%～101.0%(高氯酸液，结晶紫)	98.5%～101.5%(高效液相色谱法)	≥98.5%(分光光度法)

10. 维生素 B_6

10.1. 概　况

维生素 B_6(vitamin B_6)[8059-24-3]不是单一化学物质,而是一组有相似生化作用具吡啶环结构的化合物,其主要品种列于表 10.1。市售商品大都是它们的盐酸盐,即盐酸吡多辛(pyridoxine hydrochloride)[58-56-0]、盐酸吡多醛(pyridoxal hydrochloride)[65-22-5]、二盐酸吡多胺(pyridoxamine dihydrochloride)[524-36-7]等。由于从自然界最先分离出来的和当前化学合成生产规模较大的皆是吡多辛,因此本文侧重讨论吡多辛。

10.1.1. 发现过程及成员命名

1934 年 P. György 在重复 J. Goldberger 与 R. D. Lillie 在 1926 年做的实验时,证实在不含维生素 B 族成分的人工饲料中添加纯净的抗神经炎维生素——维生素 B_1 结晶用于喂养大鼠数周后,大鼠不仅生长迟缓,而且在脚爪、耳朵、鼻子等体表部位普遍发生对称性的皮炎,类似人患的糙皮病。即使补充被称为"抗皮炎因子"的维生素 B_2 也不能缓解其症状。而用酵母浸出物经活性炭吸附后洗脱下来的尚未认识的物质却能治愈这种皮炎。György 将这种"预防大鼠糙皮病因子"命名为维生素 B_6[10.1]。

1931 年日本学者 Otake 从米糠中分离出一实验分子式为 $C_8H_{10}NO_3 \cdot HCl$(应为 $C_8H_{11}NO_3 \cdot HCl$)的结晶,并测出其熔点,但没有认识它的维生素作用[10.2]。

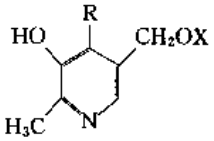
在初步认识这个特殊物质 4 年之后,S. Lepkovsky 于 1938 年首次分离出纯净的维生素 B_6 结晶。不久,又有 4 个科研单位先后分离出维生素 B_6 结晶[10.3],测定其结构为 2-甲基-3-羟基-4,5-双(羟甲基)吡啶[10.4]。经S. A. Harris 与 K. Folkers 合成成功,最终确定它的化学结构[10.5]。György 与 R. E. Eckhardt 将它命名为"吡多辛"[10.6],当时吡多辛与维生素 B_6 成为同义词[10.7]。随着微生物学的发展,E. E. Snell 等发现了吡多醛 (**10.2**)、吡多胺 (**10.3**)[10.8] 以及它们的磷酸酯 (**10.5**, **10.6**)[10.9,10.10],并且找到天然存在的吡多辛-5′-磷酸酯 (**10.4**)[10.11]。这些化合物均具有维生素 B_6 活性,而且强于吡多辛。

曾一度企图用吡多醇的名字来命名化合物 (**10.1**),而用吡多辛来称呼具有维生素 B_6 作用的一组化合物[10.12]。由于吡多辛已是化合物 (**10.1**) 在市场销售的通用名,容易造成概念上的混乱。由此,1973 年国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 的生物化学命名委员会 (CBN) 和国际生物化学联合会 (IUB) 共同讨论了维生素 B_6 成员的命名问题,统一了命名规则,明确规定吡多辛专指化合物 (**10.1**),不得作为维生素 B_6 的同义词,将"吡多醇"作为吡多辛的同义词[10.12]。由此,pyridoxine (吡多辛) 一词多为各国药典采用,其相应的盐则附录于后。但中国药典对化合物 (**10.1**) 仍沿用维生素 B_6 一词,且专指其盐酸盐。美国化学文摘使用的化学名则为 5-hydroxy-6-methyl-3,4-pyridinedimethanol (5-羟基-6-甲基-3,4-吡啶二甲醇)。

10.1.2. 天然存在

自从发现维生素 B_6 并认识到它在营养上的重要作用后,许多学者研究了维生素 B_6 在食品中分布的状况,其中以 M. L. Orr 在 1969 年的报道较为完整。参与蛋白质代谢是维生素 B_6 的功能之一,在含蛋白质的食品中亦含有较丰富的维生素 B_6,例如牛肉、肝脏、禽肉、鱼肉、脱脂奶粉、奶制品等,在植物性食品中含量较高的有香蕉、花生、胡桃、豆类等[10.13]。H. A. Schroeder 将 Orr 报道的 552 种食品中维生素 B_6 含量作了分析,其中含量在 2.5mg/kg 的约占 14%,2mg/kg 左右的占 31%。并指出在水果、蔬菜、豆类、谷类以及干果中存在的形式大部分是吡多辛,而在有些蔬菜、玉米以及动物性食品中主要

表 10.1　维生素 B_6 的主要品种及其结构



中文名	英文名	缩写名	CAS 登录号	结构式编号	R	X	分子式	分子量
吡多辛(吡多醇)	pyridoxine(pyidoxol)	PN	[65-23-6]	(**10.1**)	CH_2OH	H	$C_8H_{11}NO_3$	169.17
吡多醛	pyridoxal	PL	[66-72-8]	(**10.2**)	CHO	H	$C_8H_9NO_3$	167.16
吡多胺	pyridoxamine	PM	[85-87-0]	(**10.3**)	CH_2NH_2	H	$C_8H_{12}N_2O_2$	168.18
吡多辛-5′-磷酸酯	pyridoxine-5′-phosphate	PNP	[447-05-2]	(**10.4**)	CH_2OH	PO_3H_2	$C_8H_{12}NO_6P$	249.15
吡多醛-5′-磷酸酯(辅脱羧酶)	pyridoxal-5′-phosphate (codecarboxylase)	PLP	[54-47-7]	(**10.5**)	CHO	PO_3H_2	$C_8H_{10}NO_6P$	247.15
吡多胺-5′-磷酸酯	pyridoxamine-5′-phosphate	PMP	[529-96-4]	(**10.6**)	CH_2NH_2	PO_3H_2	$C_8H_{13}N_2O_5P$	248.17

表 10.2　维生素 B_6 主要成员的物理性质[10.15]

中文通用名	吡多辛	吡多辛盐酸盐	吡多醛盐酸盐	吡多胺盐酸盐	吡多胺磷酸酯	吡多醛磷酸酯
英文缩写名	PN	PN·HCl	PL·HCl	PM·2HCl	PMP	PLP
外观形态	无色结晶性粉末	白色棱晶	白色菱形结晶	易潮解白色小片	白色棱晶或结晶性粉末	白色结晶
分子量	169	205.7	203.6	241.1	248.2（二水合物 284.2）	247.1（水合物 265.1）
熔点，℃	160	204～206(分解)	165(分解)	226～227(分解)		肟 229～230(分解)
pH 值(水溶液)		3.2	2.7	2.4		
溶解度，g/100mL						
水中	易溶	22.2	50	50	溶解	溶解
95%乙醇中	易溶	1.1	1.7	0.65		微溶
丙酮中	易溶	微溶				几乎不溶
乙醚中	微溶	几乎不溶				几乎不溶
最大吸收峰，nm						
0.1mol/L HCl		291	288	293		293,334
pH 7.0		254,324	318	253,325	254,327	330,388
0.1mol/L NaOH		244,309	240,300,390	245,308	244,312	305,388

存在的形式是吡多醛，在食品烹调过程中吡多辛较吡多醛、吡多胺稳定[10.14]。

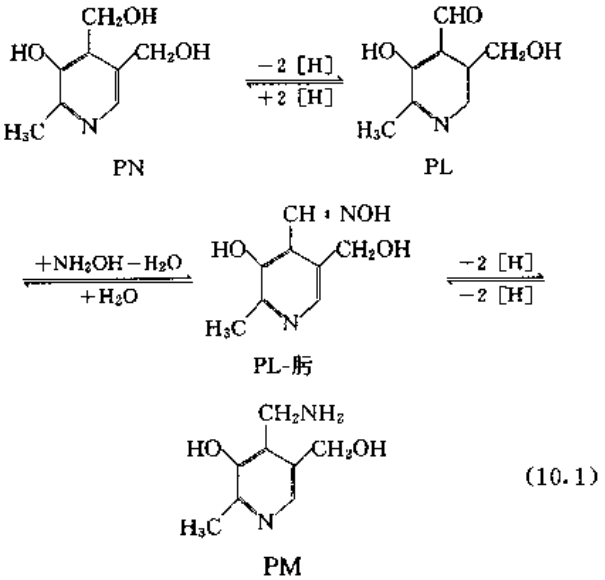
10.2. 理化性质

10.2.1. 物理性质

维生素 B_6 主要成员的某些物理性质见表 10.2。

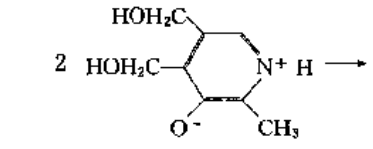
10.2.2. 化学特性

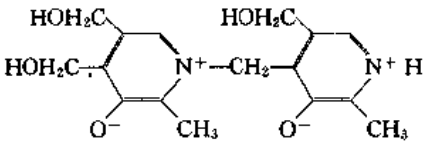
吡多辛分子中吡啶环上 4-位的羟甲基是它具有维生素作用的关键部位。用缓和的氧化剂如二氧化锰，即可将 4-羟甲基氧化成醛，再与羟胺生成醛肟，经还原为氨甲基变成吡多胺。而吡多胺经氧化，水解脱氨和还原等逆向反应，又可转化成吡多醛或吡多辛[10.16]。见式(10.1)。



(10.1)

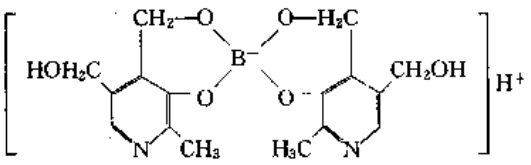
吡多辛在中性水溶液中，不存在其他亲核试剂时，加热至 120℃能聚合。一个吡多辛 4-位羟甲基上的羟基与另一个分子上两性离子型季氮上的氢离子脱去一分子水而形成二聚物[如式(10.2)]，继续加热生成不溶性的多聚凝胶状沉淀[10.17]。





(10.2)

硼酸能与吡多辛形成配位化合物(10.7)，从而阻止吡多辛的聚合反应，也使 3-位上的酚性羟基失去特性反应[10.18]。



(10.7)

10.3. 生物合成

1959 年 J. G. Morris[10.19]观察到 *Escherichia coli* B 变异菌在单独用 D-葡萄糖作培养基总碳源时不能生长发育，补充吡多辛后，则生长繁殖；如果以甘氨酸或丝氨酸替代吡多辛，*E. coli* B 变异菌亦生长发育。

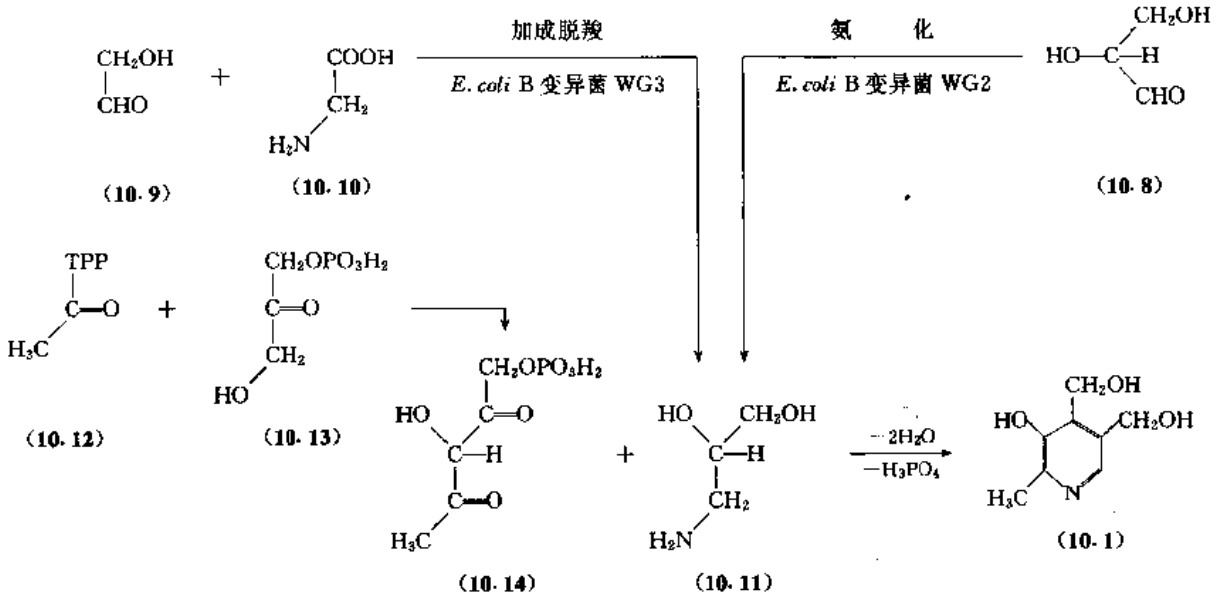


图 10.1　生物合成吡多辛的假设途径

受 Morris 研究工作启发，W. B. Dempsey[10.20]对 *E. coli*变异菌作了系列研究，在变异菌 WG2，WG3 的生长过程中运用示踪技术观察了一些吡多辛前体物质与吡多辛吡啶核骨架结构之间的关联。

R. E. Hill 等综合分析了前人研究的成果，并经实验验证后提出一个生物合成吡多辛的新假设[10.21,10.22]。他们推测有 1 个组成吡啶核 C-5′,-5,-6-N 假想的关键前体——1-氨基丙烷-2，3-二醇（10.11），它既可在变异菌 WG2 内由 D-甘油醛（10.8）氧化生成；也可在变异菌 WG3 内由乙醇醛（10.9）与甘氨酸（10.10）反应生成。另外，由丙酮酸盐与存在于丙酮酸脱氢酶复合体内的焦磷酸硫胺（TPP）结合成的 CH_3—CO—TPP（10.12）与二羟基丙酮磷酸酯（10.13）生成的磷酸戊糖（10.14）作为吡啶核 C-4′,-4,-3,-2,-2′骨架的另 1 个前体。此 2 个吡啶核前体经缩合、脱磷酸根环合而成为吡多辛吡啶核骨架。如图 10.1 所示。

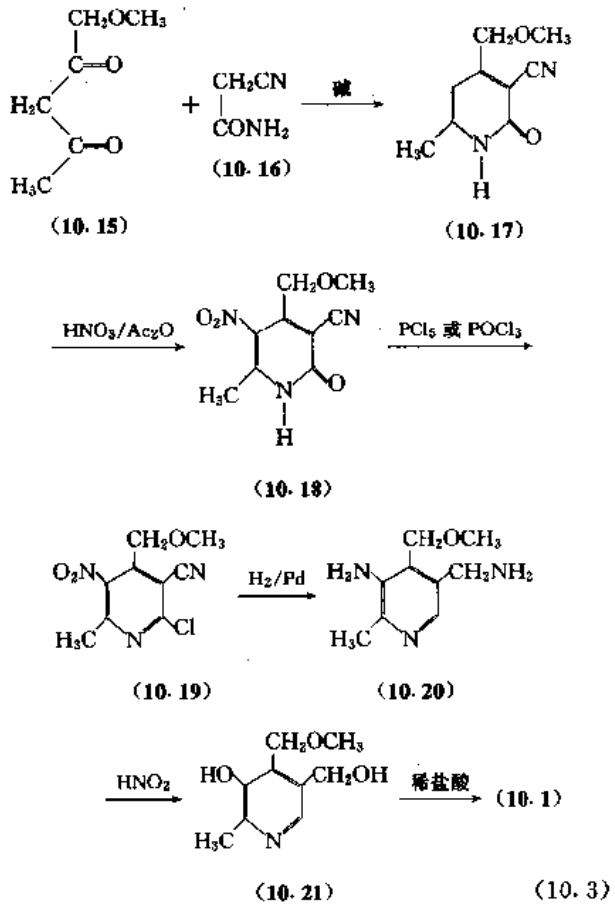
他们认为此一假设既符合变异菌种的基因要求，也满足示踪检测的结果，虽然也包含一些还不清楚的问题有待进一步阐明，预期随着生物合成研究方法的发展，在不久的将来会在揭示吡多辛生物合成途径上取得更多的收获。

10.4.　化学合成

吡多辛的化学合成生产方法历经两个阶段，60 年代前各国均采用以吡啶酮为关键中间体的合成方法；其后则多采用 4-甲基噁唑为关键中间体的所谓噁唑合成法。

10.4.1.　吡啶酮合成法

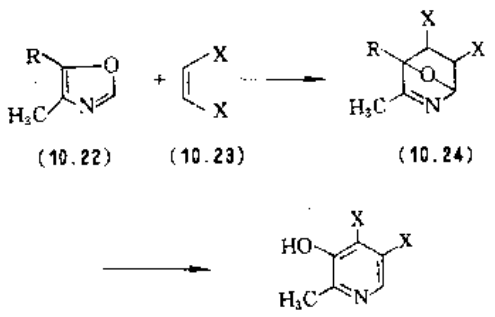
吡多辛的化学结构确定后，1939 年 S. A. Harris 和 K. Folkers 以吡啶酮（10.17）为关键中间体首次合成吡多辛[10.5]，如式（10.3）。其后经过许多改进形成大规模生产方法[10.23]。（10.17）的甲基和甲氧甲基位置异构体的存在及其低硝化收率是限制进一步提高的决定因素；工序长、原料消耗多，也是其不足之处。但它毕竟是应用多年的生产方法，功不可没。



(10.3)

10.4.2. 噁唑合成法

噁唑环性质与呋喃相近，其环内氮杂共轭二烯同脂环共轭二烯结构一样，能与各种亲二烯化合物实现Diels-Alder加成反应[10.24]。早在1957年Кондратьева用多取代烷基噁唑与丁烯二酸酐历经Diels-Alder加成、芳构化，制得多取代的3,4-吡啶二羧酸，由于未能合成2-位无取代的4-甲基噁唑，没有获得吡多辛[10.25,10.26]。1962年美国Merck公司[10.27]和英国Roche公司[10.28]成功地合成了2-位无取代的4-甲基噁唑，为此法的工业化生产奠定了化学基础。此类方法的基本反应见式(10.4)。

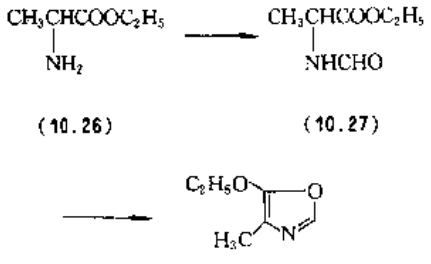


(10.22)　(10.23)　(10.24)　(10.25)　(10.4)

一个工业上可行的方法，对(10.22)及(10.23)的取代基均有严格的要求：甲基噁唑的5-位R基在加成物(10.24)氧桥开裂形成芳构时能以阴离子(如烷氧基、氰基等)形式离去，形成吡多辛结构(10.25)所必需的羟基；而亲二烯化合物(10.23)的X基是构成吡多辛3,4-位上两个羟甲基的来源，它的氧化态最好与之一致，以避免使用还原剂，简化操作，减少物料消耗。

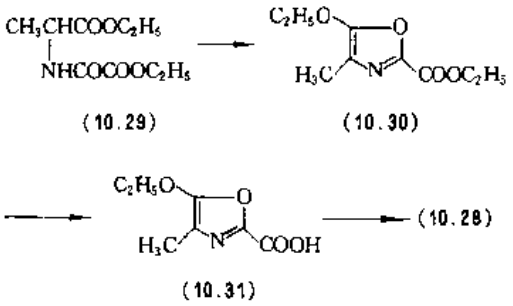
(1) 噁唑环的制备　4-甲基噁唑的5-位取代基为烷氧基时加成活性最强，也难于合成。E. Harris以2-氨基丙酸乙酯(10.26)作原料，经甲酰化成*N*-甲酰基丙氨酸乙酯(10.27)，在五氧化二磷-氯仿中闭环成5-乙氧基-4-甲基噁唑(10.28)[10.27]，见式(10.5)。五氧化二磷吸水成硬块，需加入各种惰性分散物，使成为疏松颗粒，改善操作[10.29]。

其后I. Maeda将(10.27)中的*N*-甲酰基改为*N*-乙氧草酰基(10.29)，在光气-三乙胺-氯仿中失水环合成



(10.26)　(10.27)　(10.28)　(10.5)

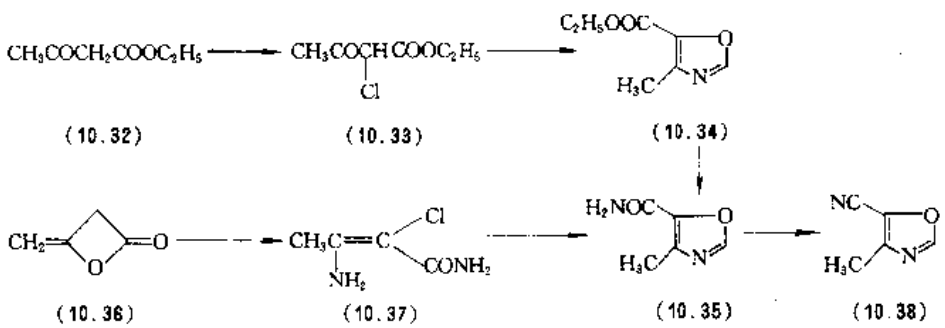
5-乙氧基-4-甲基-2-噁唑羧酸乙酯(10.30)，经碱解、酸化，分离出相应的羧酸(10.31)，热脱羧，即成(10.28)[10.30]，见式(10.6)。周后元等对此法又进行了改进，用α-丙氨酸、草酸同时酯化制得丙氨酸乙酯盐酸盐与草酸二乙酯，在碳酸碱存在下制成(10.29)，经三氯氧磷-三乙胺-甲苯作用，高收率产生(10.30)，最后利用(10.31)的热不稳定性，将(10.30)在同一反应器中连续经碱解、酸化、脱羧三步合成(10.28)[10.31]。



(10.29)　(10.30)　(10.31)　(10.28)　(10.6)

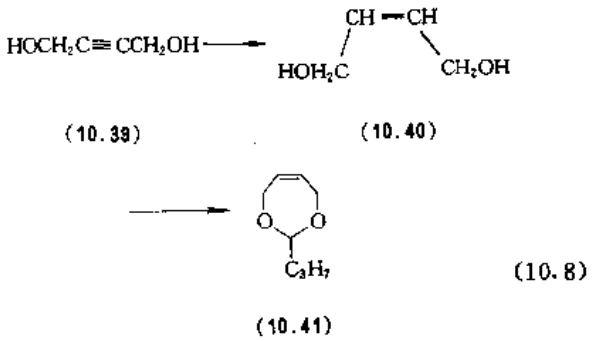
5-位氯基取代的4-甲基噁唑(10.38)是另一生产方法的一个重要中间体。Roche公司以乙酰乙酸乙酯(10.32)为起始原料，经2-位氯取代成(10.33)，甲酰胺环合成4-甲基-5-噁唑羧酸乙酯(10.34)，氨解成酰胺(10.35)[10.28]；或由廉价的双乙烯酮(10.36)与次氯酸钠，氨反应生成2-氯-3-氨基巴豆酰胺(10.37)，甲酰胺环合亦可制得(10.35)[10.32]，再经五氧化二磷[10.32]、乙酐[10.33]或气相催化脱水高收率制得(10.38)[10.34]，见式(10.7)。

(2) 第二中间体的制备和吡多辛的合成　作为亲二烯化合物(10.23)，取代基X最好是羟甲基，但它与双烯化合物的Diels-Alder反应能力弱。而相应的内醚如



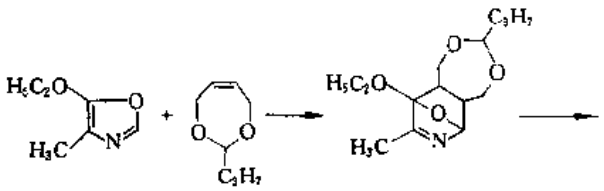
(10.32)　(10.33)　(10.34)　(10.36)　(10.37)　(10.35)　(10.38)　(10.7)

2,5-二氢呋喃，特别是环式缩醛加成反应活性较强，不但易于制备，且其后的芳构化产物易于水解除去，常用者为正丁醛及异丁醛。顺式丁烯二醇(10.40)由 1,4-丁炔二醇(10.39)在锌盐处理过的钯-碳酸钙催化下部分氢化而成。前者与异丁醛或正丁醛在酸催化下脱水成 2-丙基-4,7-二氢-1,3-二氧庚英(10.41)[10.31,10.35]。见式(10.8)。

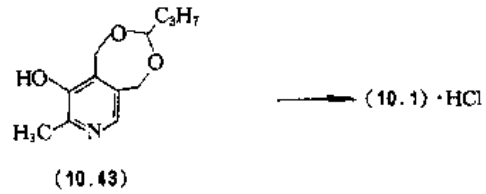


(10.39)　(10.40)　(10.41)　(10.8)

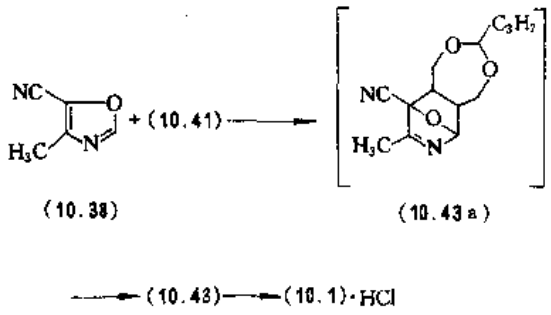
与具有吸电子基团的亲二烯化合物相比，(10.41)的反应活性仍然较弱。作为强化措施，除过量使用(10.41)外，尚须较高的温度（≥160℃）和相应的反应时间（≥40h）与之配合。但总有部分二烯化合物未参与反应，存于回收的(10.41)中，必须调整配比重复使用。5-乙氧基-4-甲基噁唑与(10.41)的加成物(10.42)较稳定，在酸性介质中氧桥断裂，失去一分子乙醇芳构化成(10.43)，而后水解除去丁醛即成为吡多辛盐酸盐[10.27,10.31,10.36~10.39]。见式(10.9)。为促进 Diels-Alder 反应，也有加入顺丁烯二酸酐作催化剂的报道[10.40]



(10.28)　(10.41)　(10.42)



(10.43)　(10.9)



(10.38)　(10.43a)

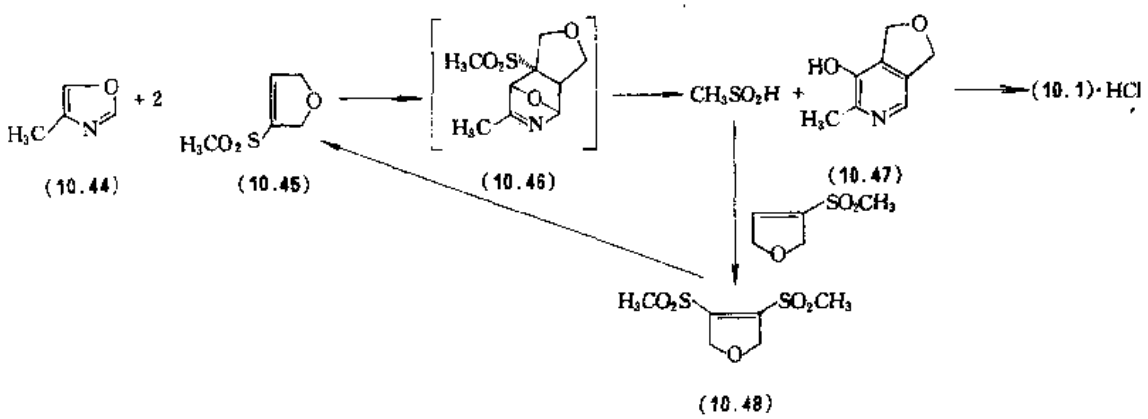
(10.43)　(10.1)·HCl　(10.10)

5-氰基取代的 4-甲基噁唑(10.38)与 5-乙氧基-4-甲基噁唑(10.28)不同，加成反应的同时失去一分子氰化氢，自行芳构化成(10.43)[10.39,10.41]，如式(10.10)。

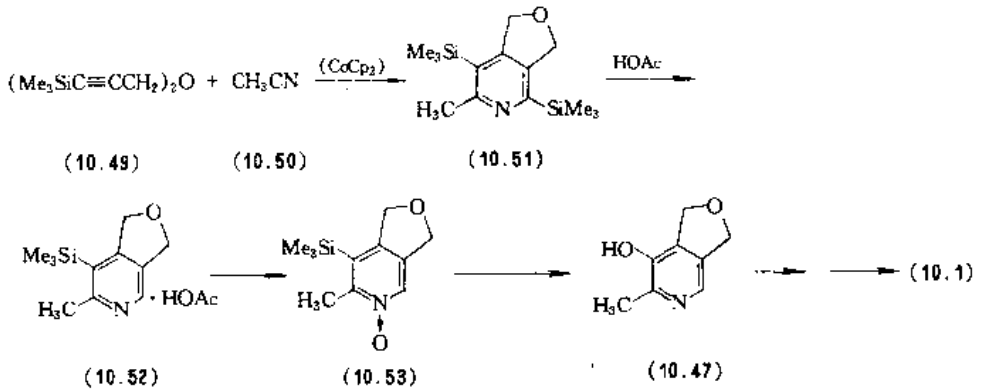
亲二烯化合物 2,5-二氢呋喃中烯碳的一个氢原子为吸电子的甲砜基取代成 3-甲砜基-2,5-二氢呋喃(10.45)时可增加其亲电子能力，而在芳构化时仍能保留吡啶环上之羟基，与 4-甲基噁唑(10.44)加成后合成吡多辛，构成BASF公司的生产方法。加成物在生成的同时，自行失去一分子甲基亚磺酸芳构化成(10.47)；而甲基亚磺酸与另一分子(10.45)反应成为(10.48)，后者经碱处理后恢复为(10.45)。(10.47)的呋喃环按常法水解开环即成吡多辛[10.42~10.44]。见式(10.11)。此法反应步骤较多，其竞争能力似难与前两法抗衡。

10.4.3. 其他化学合成方法

吡多辛的合成历经 60 年代噁唑法重大变革后，80 年代又出现了更为简化的 [2+2+2] 环加成方法。二(三甲基硅丙炔)醚(10.49)与乙腈(10.50)在二环戊二烯钴($CoCp_2$)催化下，形成吡啶环(10.51)，它在相



(10.44)　(10.45)　(10.46)　(10.47)　(10.48)　(10.11)



(10.12)

应的位置上具有吡多辛所必需的取代基。在乙酸中选择性除去 α-位三甲基硅，生成的 (**10.52**) 在间氯过苯甲酸氧化下成为吡啶 *N*-氧化物 (**10.53**)，重排、水解即得到化合物 (**10.47**)，按常法处理即成吡多辛[10.45]。见式 (10.12)。

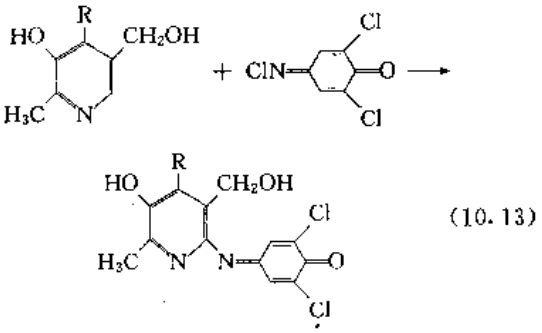
10.5. 分析方法

10.5.1. 定性分析

(1) 5-位酚羟基反应

a. $FeCl_3$ 试验　维生素 B_6 族成员的 5-位酚羟基与 $FeCl_3$ 试液相遇均呈橙色，再加盐酸 1 滴，转变成黄色[10.46]。

b. 靛酚试验　氯亚氨基-2，6-二氯醌能在维生素 B_6 族成员 5-位酚羟基的对位加成而显蓝色[10.47]，如式 (10.13)。



(10.13)

吡多辛与硼酸形成配位化合物 (**10.7**)，失去酚羟基特性，不与氯亚氨基-2，6-二氯醌反应，不显蓝色；吡多胺或吡多醛不与硼酸形成配位化合物，不会失去酚羟基的特性，在硼酸存在下仍显蓝色[10.46]。利用此反应可区分吡多辛与吡多胺、吡多醛。

(2) 紫外吸收　维生素 B_6 族各成员稀溶液的紫外吸收值与 pH 值有关 (见表 10.2)。

10.5.2. 定量分析

(1) 非水滴定　各国药典测定盐酸吡多辛含量，一般采用高氯酸非水滴定。最近 Schulz 报道可用0.1mol/L三氟甲磺酸替代高氯酸作非水滴定[10.48]。

(2) 液相层析法　美国药典 XXII 版采用液相层析法测定盐酸吡多辛含量，以 1-己烷磺酸钠、冰醋酸、水配成流动相，pH3.0，用十八烷基硅烷涂布的多孔二氧化硅或直径 5～10μm 的陶瓷微粒为载体，在波长 280nm 处检测其峰值[10.49]。

(3) 紫外吸收法　盐酸吡多辛溶于 0.01mol/L HCl 中，准确配制成1%溶液，在最大吸收波长291nm处测定吸收值，按其百分吸收系数 $E_{1cm}^{1\%}=430$，计算含量[10.46]。

(4) 靛酚反应比色法　利用氯亚氨基-2,6-二氯醌在酚羟基对位加成显蓝色反应，用波长 650nm 测定盐酸吡多辛含量[10.47]。

(5) 氧化荧光法　吡多辛氧化成 4-吡多酸，加热生成内酯，测定其荧光强度[10.50]。

(6) 微生物定量法　利用培养微生物 *Saccharomyces uvarum* ATCC 9080 的方法来测定维生素 B_6 的含量[10.51]。

10.6. 生物化学功能

10.6.1. 吸收、相互转化和代谢

吡多辛、吡多醛和吡多胺经过简单的被动扩散，在胃肠道迅速地被吸收[10.52]。对肠道的研究指出，当吡多辛进入肠腔后，在绒膜液中就出现相当多的吡多醛，这可能是于吡多辛被吸收时，集聚在肠细胞中的磷酸吡多醛转化成绒膜液中的吡多醛。这条途径的准确意义还有待阐明。

Merrill 等对维生素 B_6 在人肝脏内的代谢过程作了大量研究。他们将肝脏内参与维生素 B_6 代谢的酶类，如 PL 激活酶 (磷酸根转移酶)、PMP 或 PNP 氧化酶、PLP 磷酸酯酶以及 PL 醛氧化酶的作用及互变过程，列如图 10.2[10.53]。

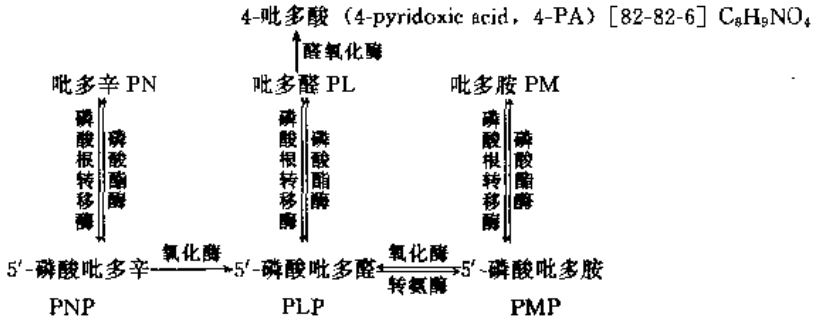


图 10.2　人肝脏中 B_6 同效维生素的互变

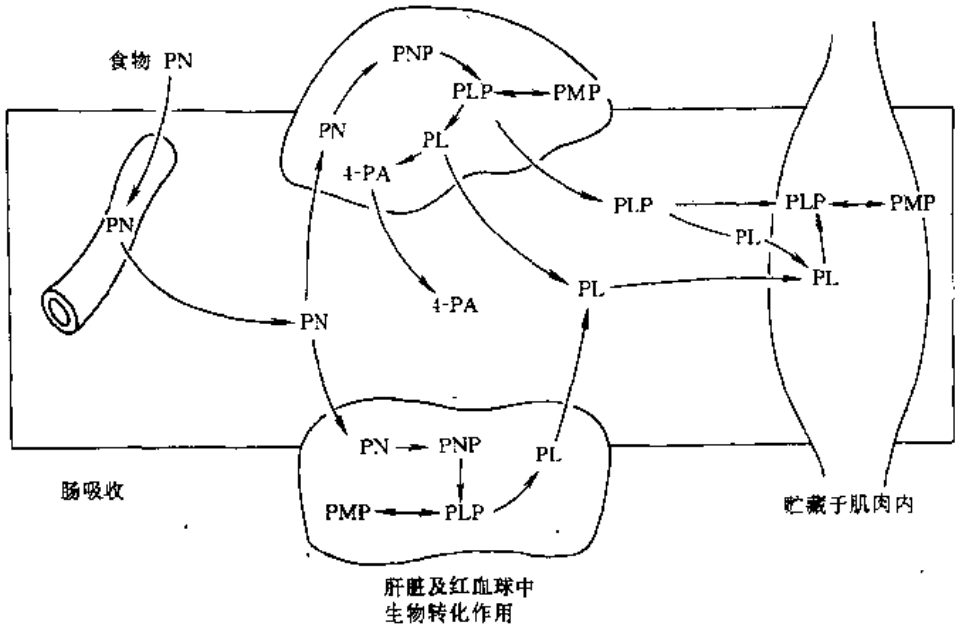


图 10.3　维生素 B_6 在器官间代谢作用途径示意图

除肝脏外，人的红细胞亦能将吡多辛转换成吡多醛并释放至循环系统内。磷酸吡多醛和吡多醛是血浆中重要的维生素 B_6 代谢物，它们供应给某些磷酸吡多胺（吡多辛）氧化酶活性低的组织，例如骨骼肌等，储存及维持依赖 B_6 的生理作用，此过程如图 10.3 所示[10.54]。

Johansson 等[10.55]在 3 名志愿者身上用含放射性标记 ^3H 的吡多辛研究代谢作用，第一天在尿中排泄服用剂量的 15%～20%，维生素 B_6 体内储存的消除率为每日 2.3%，体内半衰期为 18～38d。人体摄取的吡多辛大多以 4-吡多酸的形式排出体外。

10.6.2.　脱羧作用

高等动物体内的 α-氨基酸脱羧酶在磷酸吡多醛辅助下将氨基酸脱羧后生成对神经原的功能具有生理活性的生物胺[10.56]。因此，缺乏维生素 B_6 会引起中枢或周边神经功能紊乱。部分芳香型氨基酸经脱羧作用生成相应

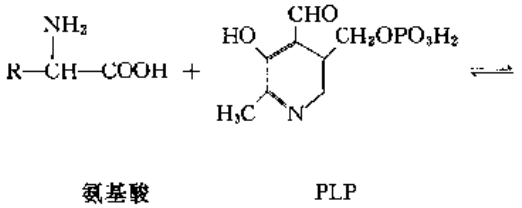
表 10.3　氨基酸与相应的生物胺

氨基酸			生物胺		
品　名	CAS 登录号	分子式	品　名	CAS 登录号	分子式
酪氨酸	[60-18-4]	$C_9H_{11}NO_3$	酪　胺	[51-67-2]	$C_8H_{11}NO$
左旋多巴	[59-92-7]	$C_9H_{11}NO_4$	多巴胺	[51-61-6]	$C_8H_{11}NO_2$
组氨酸	[7006-35-1]	$C_6H_9N_3O_2$	组　胺	[51-45-6]	$C_5H_9N_3$
L-色氨酸	[73-22-3]	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	色　胺	[61-54-1]	$C_{10}H_{12}N_2$

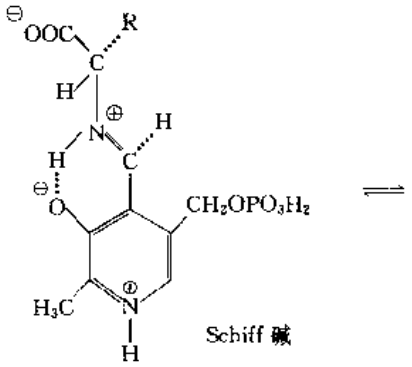
的生物胺如表10.3。

10.6.3. 氨基转移作用

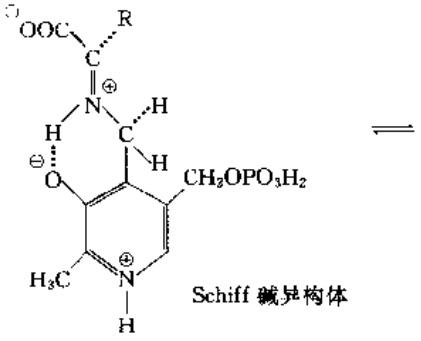
相对应的氨基酸与α-酮酸经转氨酶（氨基转移酶）在磷酸吡多醛或磷酸吡多胺的辅助下起催化作用而相互转化。其反应过程可分为两个步骤。首先，连结转氨酶的磷酸吡多醛与氨基酸结合，后者的碳邻位氢键裂开，然后在吡啶环的C-4′位上经分子重排、水解后生成相应的α-酮酸，同时释放出酶型的磷酸吡多胺。其后，酶型的磷酸吡多胺与另一α-酮酸经与前述的逆向反应生成相应的氨基酸及酶型的磷酸吡多醛。见式(10.14)。经过这种转氨作用合成了体内非必需氨基酸。磷酸吡多醛与磷酸吡多胺参与转氨过程传递氨基，起辅酶作用[10.57]。



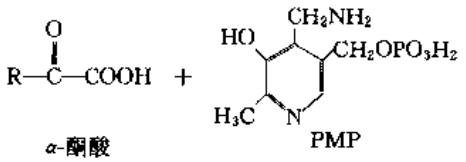
氨基酸 PLP



Schiff 碱



Schiff 碱异构体

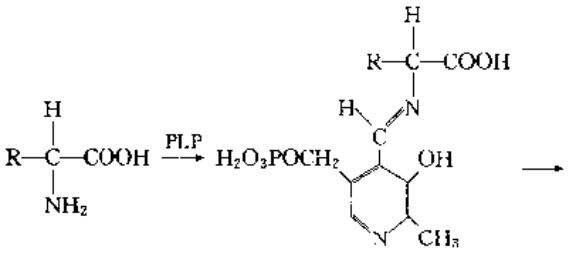


α-酮酸 PMP

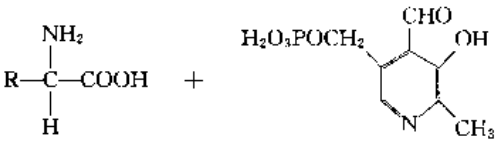
(10.14)

10.6.4. 消旋作用

氨基酸消旋化酶调节细胞壁蛋白中D-氨基酸的合成并存在于某些细菌和微生物中，L-氨基酸通过磷酸吡多醛作为辅因子的消旋化酶转化成相应的D-氨基酸。见式(10.15)。



L-氨基酸



D-氨基酸

(10.15)

磷酸吡多醛与消旋酶或差向异构酶结合的机理还不十分清楚。Henderson与Johnstone曾对磷酸吡多醛-底物复合物的枢轴旋转作用，根据与抑制剂D-及L-β-氯代丙氨酸相互作用的不对称性，为枯草杆菌丙氨酸消旋酶提出“摆动闸门”机理[10.58]。

由于细菌氨基酸消旋酶能将L-型氨基酸转换成D-型氨基酸，对细菌细胞壁的生成具有重要作用，因此对消旋作用机理的深入研究可能产生特效的新抗菌剂。

10.6.5. 色氨酸代谢

色氨酸代谢要依赖于磷酸吡多醛的辅酶作用。它的代谢有两个途径：其一是分解成吲哚、丙酮酸盐以及氨[10.59]；另一途径是生成烟酸代谢物从尿中排泄。在此过程中如短缺维生素B_6，则犬尿氨酸酶只能将犬尿氨酸代谢成黄尿烯酸，而黄尿烯酸在正常尿中不出现。犬尿氨酸酶在磷酸吡多醛的辅助作用下将犬尿氨酸先代谢成3-羟基邻氨基苯甲酸，再代谢成烟酸代谢物*N*-甲基烟酰胺及*N*-甲基-2-吡啶酮-5-酰胺，从尿中排泄[10.60]。见图10.4。利用此代谢过程，在服用试验剂量的色氨酸后，测试尿中黄尿烯酸以及烟酸代谢物的排泄量可诊断维生素B_6缺乏症[10.61]。

10.6.6. 其 他

磷酸吡多醛还是含硫的高半胱氨酸及半胱氨酸的脱巯基酶的辅酶，促使硫醚键开裂进行脱巯或转硫反

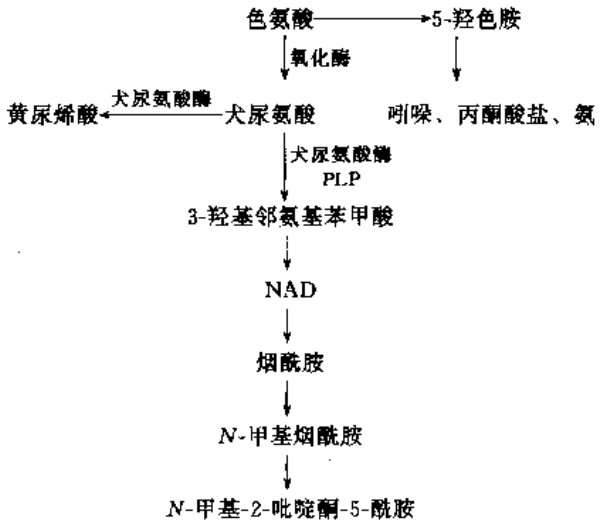


图 10.4　色氨酸代谢过程

应[10.62]。

Baranowski 等还发现磷酸吡多醛是兔子肌肉组织内磷酸化酶的组分[10.63]。

磷酸吡多醛还是糖原磷酸化酶的辅酶[10.64]。

10.7.　应　用

10.7.1.　正常生理需求及其缺乏症

维生素 B_6 参与机体氨基酸及蛋白质的代谢作用。婴儿喂以不含维生素 B_6 的饮食则发育迟缓，并产生惊厥、小红细胞血红蛋白过少性贫血等症，这些症状在服用维生素 B_6 后可得到缓解[10.65]。

美国国家研究委员会 (NAS-NRC) 的食品与营养管理局 (FNB) 1980 年发表的建议[10.66]，对于维生素 B_6，每人日需要量如下：

婴儿，一岁以内 0.4mg；

儿童，一至四岁 0.7mg；

四岁以上儿童及成人 2.0mg；

孕妇及哺乳女性 2.5mg。

由于蛋白质的代谢需要维生素 B_6 参与，因此摄入过量蛋白质时亦需增加维生素 B_6 的补给量。平均为每摄入 1g 蛋白质需增加补给维生素 B_6 0.02mg[10.67]。

人们缺乏维生素 B_6 的原因是多种多样的。虽然许多食品中都含有维生素 B_6，如果偏食含量低的食品就会缺乏维生素 B_6。豆类和谷类含有适量的维生素 B_6，而肉类和蛋类就含量不多，而且蛋白质摄入多了还增加维生素 B_6 的需要量。肠吸收不良或腹泻、慢性病或急性病导致较长时期妨碍维生素 B_6 的吸收。长期使用某些含氨基能与吡多辛生成席夫碱的药物亦会导致维生素 B_6 的缺乏[10.68]。

维生素 B_6 缺乏者出现的临床症状有：湿疹及耳、鼻、嘴部脂溢性皮炎；唇干裂、舌炎以及口角炎；血红蛋白过少性小红细胞贫血及生长期发育迟缓；中枢神经系统病变，例如应激性亢进、惊厥发作、听觉过敏以及反常脑电图[10.69]。单纯营养性个别 B 族维生素缺乏症很少见，由于食物摄入量不足所致的往往是综合性维生素缺乏症。

10.7.2.　临床应用

(1) 治疗先天性代谢功能低下　有一类先天性酶功能不全，虽然不是因维生素 B_6 缺乏所致，而用维生素 B_6 治疗能见效，称为维生素 B_6 依赖性遗传疾患，列为表 10.4。

表 10.4　维生素 B_6 依赖性遗传疾患

病　症	功能不全的酶	症　状	参考文献
同型胱氨酸尿	胱硫醚 β-合成酶	眼部晶状体异位、骨质疏松、精神阻滞、动静脉血栓栓塞	[10.70，10.71]
脉络膜及视网膜环形萎缩	鸟氨酸-2-氧基酸转氨酶	早期为近视及夜盲，以后视力逐渐萎缩直至失明	[10.72，10.73]
先天性铁粒幼红细胞贫血	δ-氨基-γ-酮戊酸合成酶	血红蛋白过少及小红细胞贫血，发病年龄由婴儿至 16 岁	[10.74，10.75]
原发性胱硫醚尿	γ-胱硫醚酶	临床症状多种多样，关键依据是测定尿及血浆中氨基酸的含量	[10.71，10.76]
婴儿惊厥	谷氨酸脱羧酶	惊厥发作	[10.77，10.78]
原发性高草酸尿	细胞质 α-酮戊二酸乙醛酸聚醛酶或 D-甘油酸酯脱氢酶	复发的草酸钙肾结石、慢性肾衰竭、尿毒症、偶有肾钙质沉着或肾外草酸钙沉着（草酸钙过多症）	[10.79，10.80]

维生素 B_6 依赖性遗传疾患功能失常的酶类并不需要维生素 B_6 作辅酶，这些病人组织中维生素 B_6 水平是正常的，但与需要维生素 B_6 为辅酶的酶类的结合却受到了损害，服用吡多辛能使这些维生素 B_6 依赖性遗传疾患的治疗得到好处。

(2) 预防和治疗维生素 B_6 缺乏症　可用于防治异烟肼中毒，也可用于妊娠、放射病及抗癌药所致的呕吐、脂溢性皮炎等[10.81]。

(3) 补给增耗维生素 B_6 的患者 甲状腺功能亢进、烫伤、长期慢性感染、发热、充血性心力衰竭、长期血液透析、伴有肝胆疾病的吸收不良综合症(如酒精中毒伴肝硬化)、肠道疾病(腹部疾病、热带口炎性肠炎、局限性肠炎、持续腹泻)、胃切除术后等患者均需增加维生素 B_6 的摄入量。

需增加维生素 B_6 摄入量的还有:严格控制、选择饮食以及接受肠道外营养的病人;因饮食不足、营养不良而致体重骤降者;孕妇以及哺乳女性[10.81]。

此外还有一些药物能增加体内维生素 B_6 的损失,如氯霉素、环丝氨酸、乙硫异烟胺、盐酸肼酞嗪、免疫抑制剂(肾上腺皮质激素、硫唑嘌呤、苯丁酸氮芥、促肾上腺皮质激素、环磷酰胺、环孢素)、异烟肼、青霉胺等,服用这些药物时均需酌量增加盐酸吡多辛用量。服用口服避孕药(雌激素)时也应提高盐酸吡多辛摄入量[10.81]。

(4) 腕管综合征的治疗 腕管综合征是由于腕管的正中神经受到刺激或压迫所致,主要表现为手部有麻木或麻刺感,轻症靠手指少动或夜晚用夹板固定来治疗,重症则需外科手术减压[10.82]。Ellis 于 1966 年认为是维生素 B_6 缺乏所致,除用传统方法外,加用甾体药物局部注射及盐酸吡多辛治疗,取得一定效果[10.83]。对患者血象检查发现红细胞天门冬酸氨基转移酶不足与维生素 B_6 缺乏有关,但关于生物化学缺陷与腕管综合征之间的关系仍不清楚。

10.7.3. 非医疗用途

由于维生素 B_6 可促进幼小动物生长发育,使动物健康成长,因此它是配合饲料中不可缺少的成分之一[10.84~10.86]。维生素 B_6 也添加在谷类等主食品以及饮料中强化营养[10.87~10.90]。在化妆品中护发用品可使发根增粗,促进头发生长;在护肤用品中可保护皮肤[10.91~10.94]。

此外尚用在植物培养基中,促进植物生长[10.95];以及在工业中处理聚己内酰胺(尼龙-6)制品表面以增强其热稳定性[10.113]。

10.8. 安全性

10.8.1. 急性毒性

盐酸吡多辛对大鼠的 LD_{50} 口服剂量为 6000mg/kg;皮下注射剂量为 3700mg/kg[10.97];静脉注射剂量为 (657±18.3) mg/kg[10.98]。

10.8.2. 亚急性毒性

选同胎幼犬 3 只,每天饲以盐酸吡多辛 20mg/kg,饲喂 80 天。在喂养期间,每周测定生长发育状况,并进行血象化验(血红蛋白,红细胞,白细胞,血球分类计数等)及组织学检查,结果与对照组无差异[10.99]。

10.8.3. 慢性毒性

每天以盐酸吡多辛 20mg/kg 喂狗;25mg/kg 喂大鼠,饲喂 80 天,未观察到毒性反应。曾经给大鼠每日饲喂 2.5mg 盐酸吡多辛,连续喂养三代,未出现任何可见的毒性反应[10.100]。给妊娠 6 至 15 日的大鼠每日经口 80mg/kg,未观察到畸胎病变[10.101]。每天以 1000mg/kg 的剂量饲喂狗或大鼠,数日后发现神经系统有损伤,表现为后腿瘫痪;周围神经病灶性损伤;脊髓背束、脊神经后根和背部神经节发生选择性衰退[10.102]。

虽然盐酸吡多辛的 LD_{50} 剂量较大,显示相对小的毒性,在美国 RDA 推荐每日摄入的必需量及药理学规定的剂量范围内是相当安全的。但 H. Schaumberg 等报道大剂量、长时期滥用盐酸吡多辛可产生神经毒性,导致四肢麻木[10.103]。Molimard 等认为经常每日服用盐酸吡多辛 100mg 以上可能导致记忆功能衰退,因此建议在用盐酸吡多辛剂量超过每日 100mg 治疗缺乏维生素 B_6 所致的严重遗传疾患时应注意其对神经系统的毒副反应[10.104]。

10.9. 经济情况

10.9.1. 国际生产情况

盐酸吡多辛的吡啶酮合成法研究成功后,40 年代初即投入工业生产[10.5,10.23]。随着合成工艺的研究改进,收率提高,成本下降,盐酸吡多辛的价格从 1944 年的每 kg1000 美元,下降至 1955 年的 460 美元。10 余年间降幅超过了 50%。60 年代噁唑合成法替代了吡啶酮合成法后,盐酸吡多辛的销售价在又一个 10 年间下降了 90%,1967 年每 kg 仅售 30 美元。此后由于原材料价格上涨,能源及劳务费用增加等影响,其价格徘徊在每 kg40~50 美元之间[10.105]。

国外主要生产厂有:Hoffmann-La Roche (瑞士)、Merck (美)、BASF (德) 和日本的武田、第一制药等。此外前南斯拉夫、印度等国也有少量生产[10.105]。

10.9.2. 中国生产情况

上海新亚药业公司的前身上海新亚制药厂于 1960 年即着手吡啶酮方法合成盐酸吡多辛的试制工作,次年投入小批量生产,不久即形成规模生产,至 70 年代年产量在 10~20t 之间。70 年代初期又进行了噁唑合成工艺的研究工作[10.106],1984 年采用草酰化噁唑合成工艺生产,此后 10 年产量直线上升,1993 年产量达 500t 以上,仅次于 Hoffmann-La Roche 居世界第二位[10.107]。

目前中国主要生产厂还有南京制药厂、北京第二制药厂、湖北咸宁第二制药厂等[10.108]。

表 10.5　维生素 B_6（pyridoxine hydrochloride）各国药典质量标准

序号	质量标准项目名称	中国药典 1990 版（639 页）	英国药典 1988 版（480 页）	美国药典 XXII 版（1990）（1194 页）增补⑧	日本药局方 III（341 页）
1	性状	白色或类白色结晶或结晶性粉末	白色或几乎白色结晶性粉末	白色至几乎白色结晶或结晶性粉末	白色至淡黄色结晶性粉末
2	溶解度	易溶于水，微溶于乙醇，不溶于氯仿或乙醚	溶解于 5 份水或 100 份乙醇（96%）；几乎不溶于氯仿或乙醚	易溶于水，微溶于乙醇，不溶于乙醚	易溶于水，微溶于乙醇，几乎不溶于乙醚
3	熔点	205～209℃（同时分解）	约 205℃（同时分解）		约 206℃（同时分解）
4	溶液的澄清度与颜色	1.0g 加水 10mL，溶液应≤1 号浊度标准液	5.0%（重量/体积）溶液应澄清，并应≤对照液 Y，		1.0g 加水 20mL，溶液应澄清、无色
5	酸度	1.0g 加水 10mL，pH 应为 2.4～3.0	5%（重量/体积）溶液，pH2.4～3.0	本品的溶液 pH 约 3	(1→50) 溶液，pH2.5～3.5
6	干燥失重	≤0.5%（105℃，恒重）	≤0.5%（100～105℃，恒重）	≤0.5%（真空，硅胶，4 小时）	≤0.30%（减压，硅胶，4 小时）
7	炽灼残渣	≤0.1%	≤0.1%	≤0.1%	≤0.10%
8	重金属	≤0.001%	≤0.002%	≤0.003%	≤0.003%
9	有关物质		薄层色谱法：依法层析，10%供试品液的任何杂质斑点应≤0.025%供试品对照液的斑点（≤0.25%）		
10	氯元素含量			按干品计，16.9%～17.6%	
11	有机挥发性杂质			应符合规定，附录（467）I 法	
12	含量（按干品计）	≥99.0%（高氯酸液滴定，结晶紫）	99.0%～101.0%（高氯酸液滴定，结晶紫）	98.0%～102.0%（高效液相色谱法）	≥98.0%（高氯酸液滴定，电位法）

10.9.3.　市场消费简况

据 Chem. Mark. Rep. 1993 年报道维生素 B_6 市场需求量约为 1500t/a，美国约为 500t。中国产品进入美国市场 1990 年仅为 6t。由于中国产品质优价廉，比欧洲产品便宜两成以上（欧洲出口每 kg50 美元，中国产品 37～38 美元），1992 年中国向美国的供应量超过 100t，占美国需求量的 20%左右[10.109]。

盐酸吡多辛除供医药用外，大量用于配制全价饲料，饲养禽畜鱼虾；还用于强化食品，增加婴儿、孕妇及哺乳女性的营养；以及化妆品用[10.84,85,87,88,91～94,110]。

目前中国盐酸吡多辛主要用于制备注射液、片剂以及复方制剂、多种维生素制剂等，年耗用量在 200t 左右。而在饲料添加剂、食品强化剂、化妆护肤用品方面的应用还须大力开发、推广。

10.9.4.　产品质量标准

收载盐酸吡多辛质量标准的有中、英、美、日以及欧洲等 26 种版本药典和英国兽药典[10.111]。现将中、英、美、日四国药典质量标准列于表 10.5[10.112]。

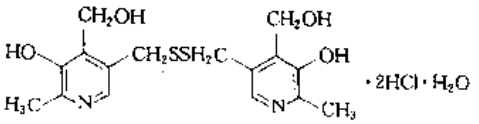
美国药典 1990 年 22 版第 5 增补本又增加了一条检验有机挥发性杂质项目，检验残余的苯、氯仿、二噁烷、氯甲烷以及三氯乙烷等杂质。本项目在生产厂保证生产过程、操作处理、产品贮存不与上述有害性溶剂接触，产品并经检验证实符合要求，可予免去[10.113]。

10.10.　吡多辛衍生的药物

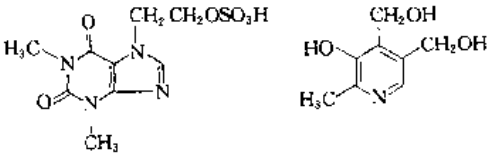
部分由吡多辛衍生的药物列在表 10.6 中。

表 10.6 吡多辛衍生的药物

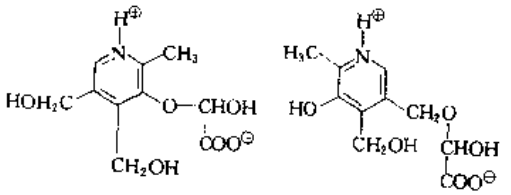
名　称	CAS登录号	结构式编号	分　子　式	用　途	商品名	生产厂	参考文献
吡硫醇 (pyritinol hydrochloride)	[10049-83-9]	(10.54)	$C_{16}H_{22}Cl_2N_2O_4S_2 \cdot H_2O$	中枢神经兴奋剂，能促进脑内葡萄糖及氨基酸的代谢，增加颈动脉血流量，调整脑血流量，改善全身同化作用	脑复新 Encephabol	上海新亚药业公司 江苏常州第三制药厂 E. Merck（德国、瑞士）	[10.114, 10.115]
吡多茶碱 (pyridofylline)	[53403-97-7]	(10.55)	$C_{17}H_{23}N_5O_9S$	具有与氨茶碱相似的作用	Athérophylline	Merrell（法国）	[10.116, 10.117]
吡多昔酯 (piridoxilate)	[24340-35-0]	(10.56)	$C_{10}H_{13}NO_6 \cdot C_{10}H_{13}NO_6$	促进组织氧合作用，治疗外周循环、大脑及冠状血管障碍	Glyo-6	Houdé（法国）	[10.118, 10.119]
吡舒达诺 (pirisudanol maleate)	[53659-00-0]	(10.57)	$C_{24}H_{32}N_2O_{14}$	抗抑郁症药。其马来酸盐用于治疗脑血管障碍	Mentis Mentium Nadex Stivane	Menarini（意大利） Guidotti（意大利） Zyma（瑞士） Beaufour（法国）	[10.119, 10.120]
吡多辛-氯贝丁酯 (pyridoxine-clofibrate)	[29952-87-2]	(10.58)	$C_8H_{11}NO_3 \cdot C_{10}H_{11}ClO_3$	治疗血液胆甾醇及甘油三酸酯过多症	Claresan	Latema（比利时） Sarbach（法国）	[10.121, 10.122]
美他多辛 (metadoxine)	[74536-44-0]	(10.59)	$C_5H_7NO_3 \cdot C_8H_{11}NO_3$	用于急性或慢性酒精中毒，酒精性肝病	Metadoxil	Baldacci（意大利）	[10.123, 10.124]



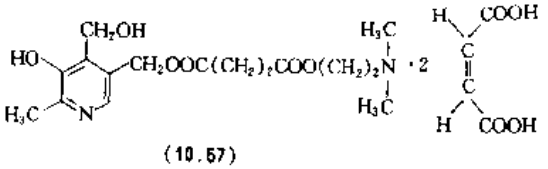
(10.54)



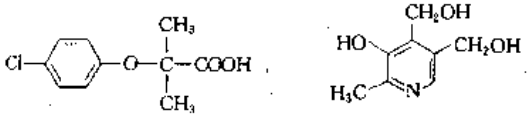
(10.55)



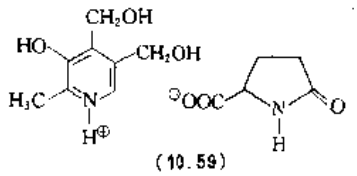
(10.56)



(10.57)



(10.58)

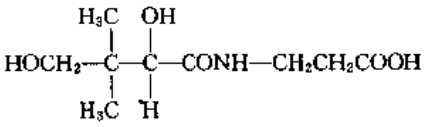


(10.59)

11. 泛　酸

11.1. 概　况

泛酸（pantothenic acid）[79-83-4]（11.1），$C_9H_{17}NO_5$，分子量219.23。D(+)-*N*(α,γ-二羟基-β,β-二甲基丁酰)-β-丙氨酸[D(+)-*N*(α,γ-dihydroxy-β,β-dimethylbutyryl)-β-alanine][11.1]。在发现过程中曾先后被称为肝因子Ⅰ[11.2]、肝滤清因子[11.3,11.4]，乳酸杆菌附属因子[11.5]、小鸡抗皮炎因子[11.6,11.7]、小鸡抗糙皮病因子[11.8]、维生素B_x[11.9~11.11]等等。

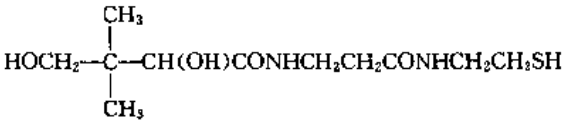


(11.1)

11.1.1. 发现史

泛酸是水溶性维生素B族的一种，系R. J. Williams等在1933年所发现[11.12]，存在于各种生物组织的萃取物，具有促进酵母生长的作用。该生长因子之所以被命名为泛酸，是来自希腊语pantos，意思是"到处存在"。在此后的5年中，尽管R. J. Williams和他的同事[11.13]没能分离出纯的物质，但是他们测定了它的许多化学性质，并于1940年完成了泛酸的全合成[11.14]，从而确定了它的结构：由β-丙氨酸和一个二羟基-二甲基丁酸（泛解酸，pantoic acid）所组成[11.15]。由于泛酸对热、酸和碱均不稳定，因此通常使用的是它的白色结晶体钙盐——泛酸钙。

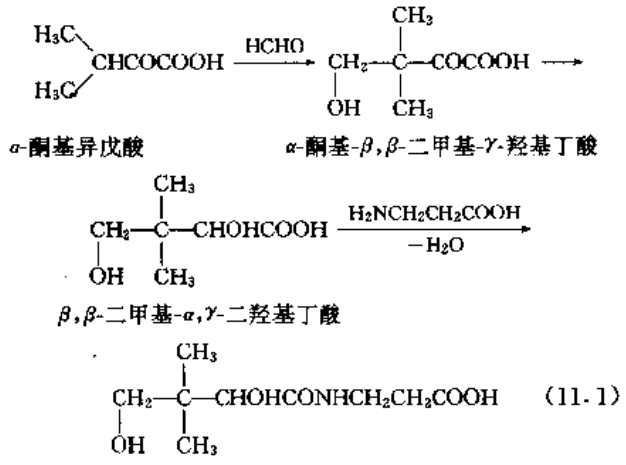
1945年Lipmann观察到得自鸽肝脏的无细胞提取物中有一辅酶（辅酶A）参与磺胺药物的乙酰化反应，1947年Lipmann等发现辅酶A中含有结合的泛酸。1951年Lymen等发现辅酶A具有一硫醇基。1952年Gregory等制得纯辅酶A并确定它含有一分子腺嘌呤（adenine）三分子磷酸（其中一分子为磷酸单酯）和一硫原子。1953年Novelli和Kaplan通过酶降解和酶合成最终确定辅酶A的结构式(11.2)。切除核苷酸后留下的部分称为泛酰巯基乙胺（pantetheine）(11.3)。



(11.3)

11.1.2. 生物合成

1950年Maas和Davis利用细菌（大肠杆菌和链胞霉等的变异菌株）研究泛酸的生物合成，经过多年努力，终于确定α-酮基异戊酸为其初级的前体，生成泛酸的反应过程如式(11.1)所示。



α-酮基异戊酸　　α-酮基-β,β-二甲基-γ-羟基丁酸

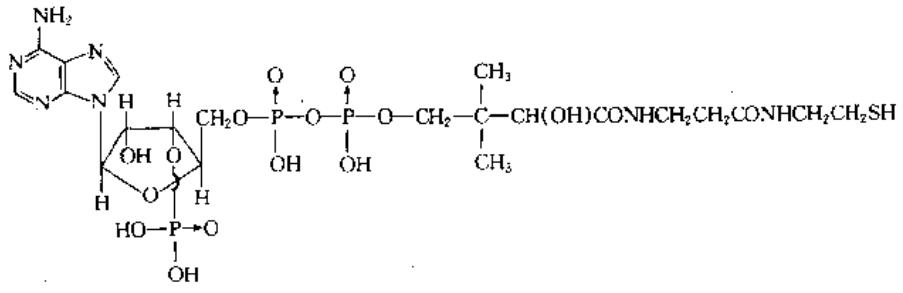
β,β-二甲基-α,γ-二羟基丁酸

泛酸(11.1)　　(11.1)

应用标记的^{14}C丙酮酸进行研究，Strassman等(1958)阐明了α-酮基异戊酸的生物合成路线见图11.1。

11.1.3. 天然存在

泛酸存在于所有有生命的组织里，并广泛分布于自然界中，肝、肾、心脏、脑、肉、米糠、糖蜜、豌豆及花生米等等都是泛酸的丰富来源。泛酸的存在形式有两种：游离形式和结合形式，以后者为主。在用微生物分析之前必须先用酶将其水解，释放出泛酸。食物中泛酸含量的大多数数据就是用较为简单的酶制剂如mylase-P、木瓜酶、澄解酶和高淀粉酶[11.16]处理后，分析得到。E. G. Zook[11.17]等人采用双酶制剂，即肠磷酸酶和鸽肝萃取物，经处理使泛酸从结合形态中释放出来。M. L.



(11.2)

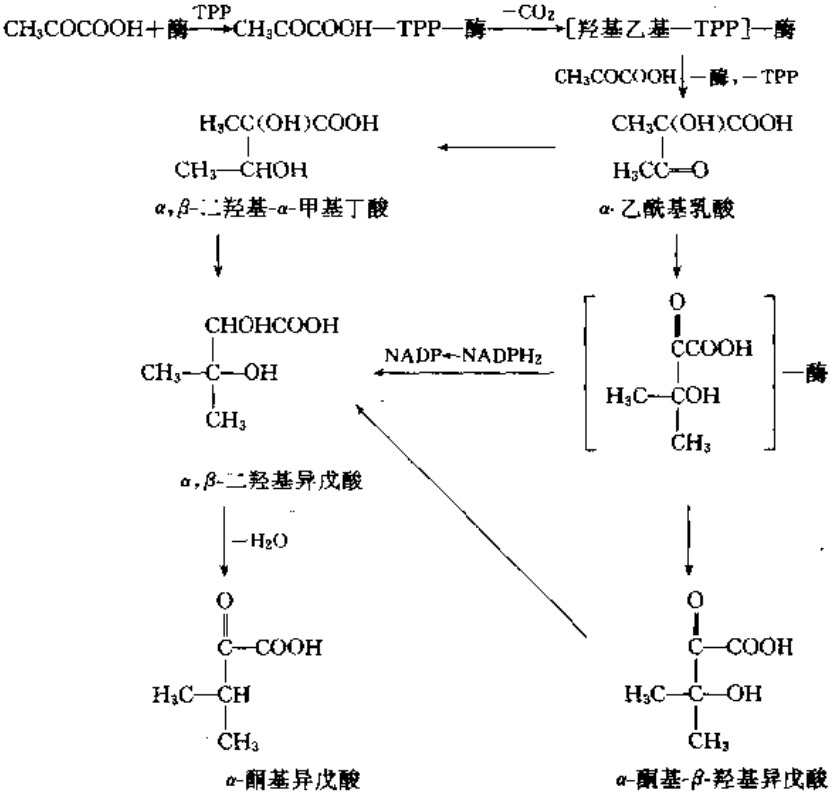


图 11.1　α-酮基己戊酸的生物合成路线

Orr[11.16]报道了利用双酶处理法分析一系列食物中的泛酸含量(见表 11.1)[11.15]。采用其他类型的酶处理,例如采用木瓜酶和糖化淀粉酶水解,也可较为满意地释放出泛酸[11.18]。

表 11.1　食物中泛酸含量,mg/100g 可食用部分

食　物　群	泛酸含量
生鳄梨	1.070
生牛肉	0.620
脑　髓	2.600
生花茎甘蓝	1.170
腰　果	1.300
全鸡蛋	0.600
蛋　黄	4.400
未加工的心	2.500
生的肾脏	3.850
小扁豆(干的)	1.360
生肝脏	7.700
牛奶(无水)	3.600
生花生	2.800
糙　米	1.100
大豆(未加工)	1.700
生舌头	2.000
糠 100%	2.900
酵母(面包用)	11.000

泛酸广泛分布于各种食物中,但人们对泛酸摄入量的估计差别很大。据报道,一种典型的美国饮食每10470kJ(2500kcal)中约含有 4.9mg 的泛酸[11.19]。Chung 等分析一系列典型美国膳食的泛酸,得出的结论是美国膳食每天提供 10～20mg 泛酸。而 Fox 和 Linkswiler 计算了 8 名自选食物的妇女的泛酸摄入量,得出平均摄入量为每天 6.7mg(范围为 3.4mg 到 10.3mg)。Kathman 从 4 天的饮食记录中计算成人和青少年的泛酸摄入量,得出如下结果:成人每天摄入量 1.31～16.91mg,平均为 5.4mg;青少年每天摄入量 4.03～7.93mg,平均为 5.55mg。同样,Lin 计算出自选饮食者的泛酸摄入量为 2.6～7.0mg,平均为 4.7mg。近来,美国人膳食按 USDA 食物消费数据计算,平均每天摄入 5.8mg 泛酸。

泛酸在一般烹调和贮存过程中相当稳定。当 pH 值在 5～7 时,即使温度较高,泛酸也是稳定的[11.20]。若 pH 值超过 7 或低于 5,则在高温下泛酸就不稳定了。

E. W. Hellendoorm 等人报道,罐头食品在灭菌和贮存过程中,泛酸损失最高可达 50%[11.21]。因此,有人建议应适当增加食物中泛酸的含量,以补充其在加工过程中的损失。但在采用巴氏灭菌法对牛奶消毒过程中,牛奶中泛酸的含量并未受到影响,这可能是由于牛奶的 pH 值是中性的缘故[11.22]。

泛酸的分离是一个相当困难的工作,它在酸性及碱性条件下均不稳定,而且泛酸及其简单衍生物都溶于水

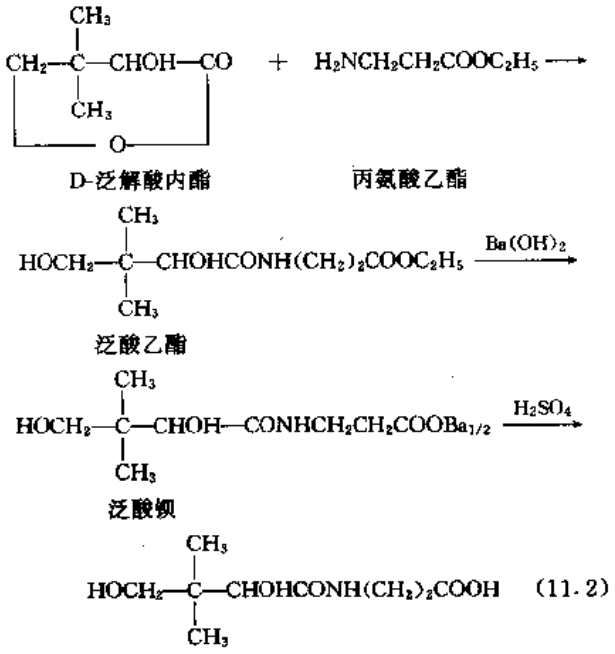
中。但采用参考文献［11.23］中介绍的方法可以得到90%的泛酸和纯度为 40%的泛酸钙。

11.2. 理化性质

纯的泛酸是淡黄色的，带有强旋光性的粘性油状物。$[\alpha]_D^{25}=+37.5°$，易溶于水、乙酸乙酯、二噁烷和冰醋酸，微溶于乙醚和戊醇，不溶于苯和氯仿。它对热及碱都不稳定。通常使用的是它的白色钙盐晶体，$[\alpha]_D^{25}=+24.3°$。

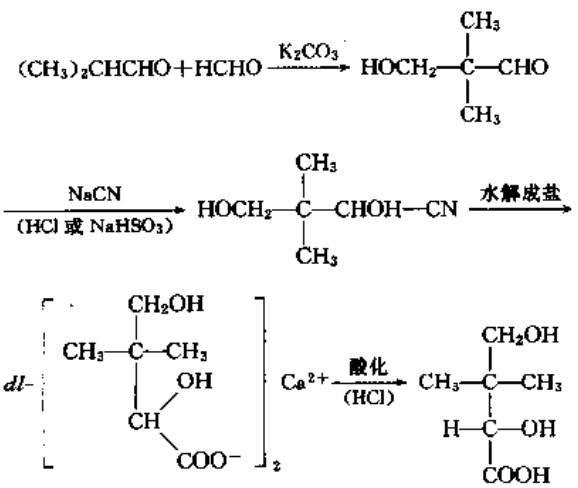
11.3. 化学合成与工业生产

最早的泛酸合成系 Williams 等采用丙氨酸的酯和 D-泛解酸内酯（α-羟基-β，β-二甲基-γ-丁内酯）缩合，然后经水解、纯化等步骤制得。见式（11.2）。



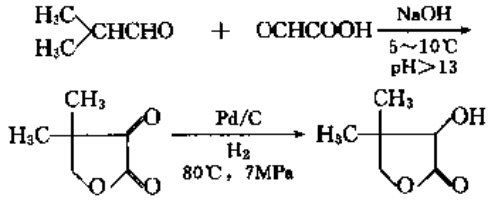
(11.1)　(11.2)

D-泛解酸内酯最初是从天然泛酸浓缩物的水解产物中分离出来的 D-（－）体[11.24,11.25]，现在一般都用异丁醛与甲醛合成[11.26]。见式（11.3）。



(11.3)

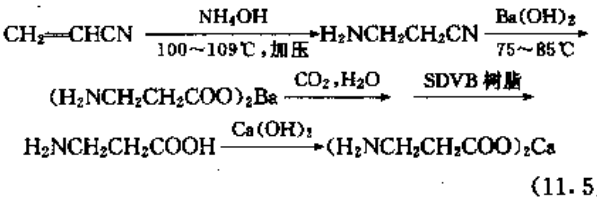
泛解酸内酯的另一制备方法是 1980 年日本宇部（UBE）报道的[11.26,11.27]，由异丁醛与乙醛酸（glyoxalic acid）在碱催化下缩合与环合，然后用 7MPa 压力的氢气在 Pd 催化剂作用下还原制得，见式（11.4）。这一方法的收率可达 80.8%，其优点是割除了剧毒的 NaCN，但它的工业化需要有来源可靠、价格合理的乙醛酸。



(11.4)

以上方法制备（或生产）出来的泛解酸内酯系消旋体（*dl*），可以直接用来生产 *dl*-泛酸钙，此物可作为饲料级维生素用作饲料添加剂。也可经拆分方法得到 D-泛解酸内酯，即将消旋体于适当溶剂中与适当的拆分剂（在这里是光学活性氨基化合物）成盐，分离出的 D-盐经水解、酸化、溶剂提取、蒸发和蒸馏（内酯化），便得到 D-泛解酸内酯。然后用于生产药用的 D-（＋）-泛酸钙。回收的 L-盐则可经水解、消旋化、酸化、溶剂提取、蒸馏（内酯化），回收 *dl*-泛解酸再用。

现在泛酸生产采用更为简便而收率更高的方法，即将 β-丙氨酸钙与泛解酸内酯直接缩合，这样既可避免使用放置时易聚合的 β-丙氨酸酯，又可直接制成钙盐，而不必经皂化反应和除去钡盐等步骤。使用不同旋光性的泛解酸内酯，可得相应级别的产品。工业上 β-丙氨酸钙系从丙烯腈按式（11.5）制得。



(11.5)

中国泛酸（钙）药用量较少，生产不被重视，不仅产量小，而且生产技术与国际有相当差距，但在消旋体拆分方面却有两项独到之处。

（1）利用氯霉素生产中副产的右旋氨基物拆分泛解酸内酯。

（2）采用诱导结晶法拆分 *dl*-泛酸钙。

11.4. 分析方法

11.4.1. 化学分析法

人们很早就尝试着用化学方法测定泛酸，如利用它

衍生的内酯被四醋酸铅氧化的反应，但没找到适当的方法[11.28]。后来人们尝试着用一种新的方法，它包括泛酸的水解和用1，2-萘醌-4-硫酸采用比色法测定游离的β-丙氨酸[11.29]。但这种方法也有不利的因素，就是水解物中不能有干扰的氨基酸。随后也陆续采用了一些仪器分析法，如气液色谱法、比色测定法及荧光分析法等[11.29]。近年来曾报道[11.14]一种自动荧光法化验技术成功地用于泛酸钙水解生成的丙氨酸的测定。但化验样品必须先除去游离的丙氨酸，使该化验对泛酸钙有专一性。用这一方法可测定0.1～20.0mg/100mL的泛酸钙浓度。

11.4.2. 生物测定法

生物测定法一直是令人满意的分析方法，过去一直采用小鸡来测定食物中泛酸的含量[11.30]，现在仍在使用，这主要是因为小鸡便宜而且容易得到。

11.4.3. 微生物分析法

微生物分析法由于既简单又快捷，因此被广泛应用。最早的微生物测定是采用酵母（*Saccharomyces cerevisiae*），但这种方法缺乏特异性。后来，D. Pennington和R. J. Williams[11.31]采用干酪乳杆菌（*Lactobacillus casei*）作为检测生物体来分析泛酸。F. M. Strong等人[11.32]报道："尽管*L. casei*菌取得了成功，但它比用植物乳杆菌困难。"后来又相继有人采用了保加利亚乳杆菌和摩氏变形菌[11.33]也取得了成功。近期乳酸片球菌也已被推荐为此维生素微生物测试的有效检测生物体[11.34]。

11.4.4. 放射免疫测定法

该法最初是由S. A. Berson和R. S. Yalow[11.35]提出的，是检测少量存在于生物体液中的物质的一种灵敏方法。放射免疫测定具有定量测定激素、药物和维生素所必须的专一性[11.36]。血液中的泛酸水平已通过放射免疫测定法分析出来[11.37]。经碱性磷酸酶和肝萃取物处理后，用放射免疫测定法分析全血中的泛酸含量，其结果与用植物乳杆菌微生物测定法检测的相当吻合。

11.5. 生化功能和药理作用

人们很早（1936年）就已认识到泛酸对碳水化合物的代谢具有十分重大的作用[11.38]，但它的作用机理却是过了十年才被认识[11.39～41]。泛酸是辅酶A的组成成分，辅酶A分子中的巯基则是活性基团，它可以与许多羧酸起反应，生成硫醇酯（RCO—SCoA），统称为酰基辅酶A，如式（11.6）所示。催化这些反应的酶称为硫激酶，有脂肪酸激酶和胆酸硫激酶等。酰基辅酶A是一类含高能键的硫醇酯，化学性质比氧酯活泼，可以参加许多催化反应。例如乙酰辅酶A作为乙酰基载体参与胆固醇、脂肪酸、乙酰胆碱的合成，脂肪酸、丙酮酸和α-酮戊酸的氧化和柠檬酸循环以及其他生物乙酰化等重要代谢过程，是体内乙酰基转移反应的辅酶（见图11.2）[11.42]。

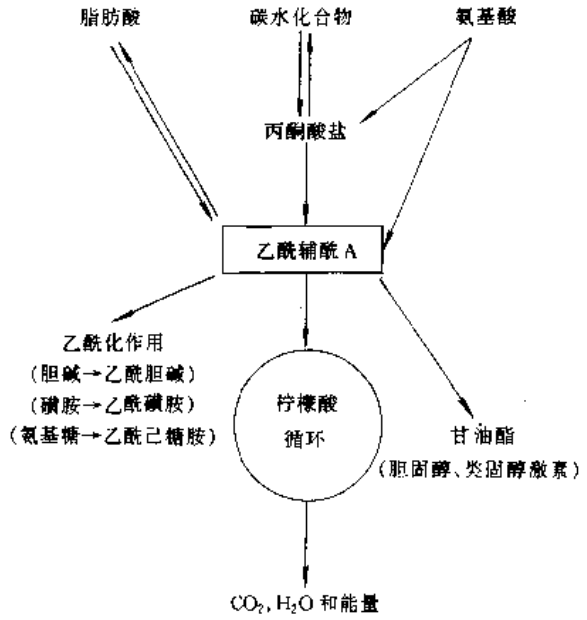


图11.2 生物体内乙酰基转移反应

$$RCOOH+CoASH+ATP \xrightarrow[Mg^{2+}]{\text{硫激酶}} RCO—SCoA+AMP+PPi \qquad (11.6)$$

泛酸在体内如何转化为辅酶A，现在为人们认可的途径是经4′-磷酸泛酸、4′-磷酸泛酰半胱氨酸、4′-磷酸泛酰巯基乙胺、脱磷酸辅酶A、最后成为辅酶A（见图11.3）[11.43]。

对大鼠器官的检测表明，肝脏的泛酸浓度最高，肾上腺的辅酶A浓度仅次于肝脏。这说明，泛酸的水平与肾上腺皮质功能之间有密切关系[11.44]。从一种试验微生物*Pediococcus cerevisiae*的生长刺激因子中分离得到一种新的泛酸结合体，经色谱分析确定为4′-*O*-（β-D-glucopyranosyl）-D-泛酸。虽然其功能尚不清楚，但很可能与泛酸的运输和贮存有关。

11.6. 缺乏征

11.6.1. 动 物

泛酸缺乏症在许多动物身上都有清晰明确的表示，虽然其症状因动物种类之不同而异。泛酸缺乏在大鼠身上表现为无色素毛发，鳞状皮炎，掉毛和附着卟啉的触须[11.45]。E. Kazuko等人报道卟啉Ⅸ是一种堆积在缺乏泛酸大鼠触须上的化合物[11.46]。在泛酸缺乏的大鼠后代中也可表现为生长迟缓，肾上腺坏死，以及先天畸形[11.47]。

给小鸡喂食缺乏泛酸的饲料，在口角处产生损伤，眼

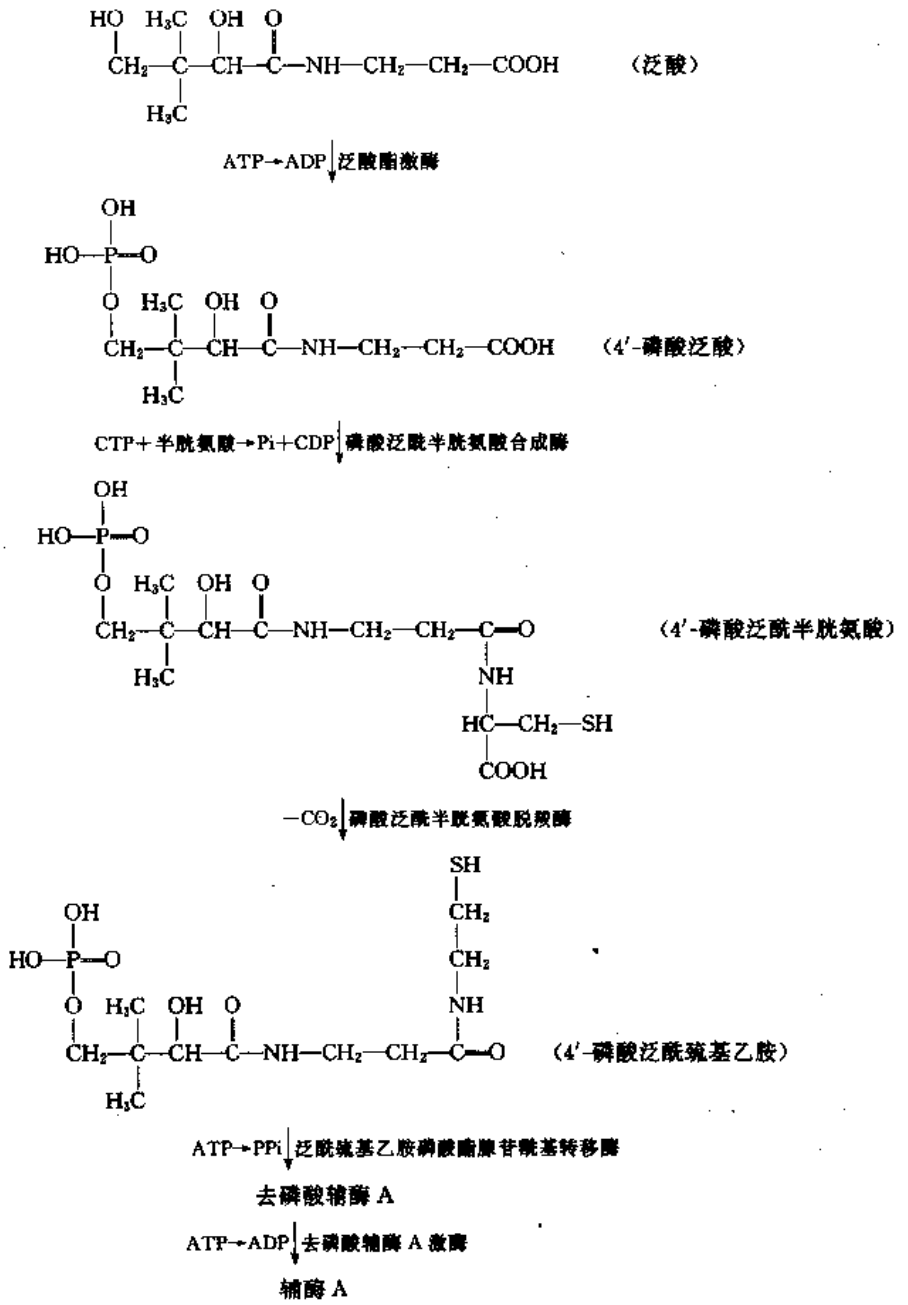


图 11.3　泛酸转化为辅酶 A 的途径

睑肿胀，脚部出血性龟裂，神情倦怠[11.48]。其他症状包括生长迟缓，羽毛减少，孵化能力降低，麻痹，肝部脂肪变性以及胸腺淋巴细胞坏死[11.49]。

狗则产生脂肪肝，胸腺有色斑点，痉挛，神经性症状及胃肠道疾病[11.50]。给猪喂食泛酸缺乏的饲料则生长缓慢并发展成一种"鹅步方式"[11.51]。给母猪喂食低泛酸食物则产生脂肪肝，肾上腺肿大，肌内出血，心脏扩张，卵巢缩小，并且子宫发育不全[11.52]。

11.6.2. 人　类

人类还没有观察到泛酸缺乏症状，严重营养不良的情况除外[11.53]。在第二次世界大战期间，日本和菲律宾的一些囚犯中曾因维生素缺乏引起了一种"脚部灼热综合症"[11.54]，其症状包括脚和小腿的皮肤感觉不良，暖热时症状增强而寒冷可使症状减轻。服用大剂量的泛酸钙可增强患者抵抗疾病的能力[11.55]。

人吃了缺乏泛酸的食物和拮抗剂 ω-甲基泛酸则可观察到一种人缺乏泛酸的症状[11.56~11.57]。患者在脚部产生灼烧感觉，呕吐、抑郁、疲劳、失眠、脚后跟变软且肌肉软弱。此外，还报道有葡萄糖耐受量的变化，嗜曙红细胞对促肾上腺皮质激素反应减少，对胰岛素敏感性增强和抗体产生的丧失[11.53]。服用大剂量泛酸后可使这些症状逆转。较近的一份研究报道了研究对象在 9 周的观察期间内吃一种未加补充泛酸的饮食，出现倦怠和申诉疲

表 11.2 泛酸的衍生物及类似物

序 号	中英文名称	分 子 式	CAS登录号
1	D-(+)-泛酸半钙盐 D-(+)-hemicalcium pantothenate	$C_9H_{16}NO_5Ca_{1/2}$	[137-08-6]
2	D-(+)-泛酸钠 D-(+)-sodium pantothenate	$C_9H_{16}NNaO_5$	[867-81-2]
3	D-(+)-泛酸甲酯 D-(+)-methyl pantothenate	$C_{10}H_{19}NO_5$	[50692-78-9]
4	(*dl*)-泛酸钙一水合物 (*dl*)-pantothenic acid calcium salt monohydrate	$(C_9H_{16}NO_5)_2Ca\cdot H_2O$	[63409-48-3]
5	(*R*-)泛酸钙 (*R*)pantothenic acid calcium salt	$C_9H_{16}NO_5Ca_{1/2}$	[15773-29-2]
6	(*R*-)泛酸钾 (*R*-)potassium pantothenate	$C_9H_{16}NO_5K$	[3941-07-9]
7	泛酸单钠盐 pantothenic acid monosodium salt	$C_9H_{16}NO_5Na$	[75033-16-8]
8	D-泛酸铜盐 D-pantothenic acid copper salt	$C_9H_{16}NO_5Cu_{1/2}$	[32161 08-3]
9	泛硫乙胺[11.62] pantethine	$C_{22}H_{42}N_4O_8S_2$	[16816 67-4]
10	(*R*-)泛磺酸 (*R*-)pantoyltaurine	$C_8H_{17}NO_6S$	[2545-84-8]

劳，然而未观察到泛酸缺乏的临床症状[11.58]。

11.7. 衍生物及类似物

与泛酸有关的几个化合物象其乙酯和甲酯，乙基单乙酰D-泛酸盐和泛醇都可取代泛酸，这在动物体内已取得了不同程度的成功，但在许多微生物体内却没有效果。

泛醇［α，γ-二羟基-*N*-（3-羟丙基）-β，β-二甲基丁酰胺，D-泛醇］[81-13-0]，$HOCH_2C(CH_3)_2CH(OH)CONH—(CH_2)_2CH_2OH$。由于它与泛酸的盐相比，在pH3～5之间具有更大的稳定性，因此在多维生素溶液中常用它来代替泛酸。它可通过3-氨基丙醇与泛解酸内酯反应来制取[11.59]。

ω-甲基泛酸 $CH_3CH(OH)C(CH_3)_2CH(OH)CO—NHCH_2CH_2COOH$，现已制备出来了，并研究了它的抗菌活性[11.60,11.61]。它的钠盐可抑制23种依赖于泛酸生长的乳酸杆菌的生长。对小鸡、大鼠和小鼠的实验表明它是低毒的。

泛酸的一些其他衍生物和类似物也较多，见表11.2。

11.8. 安 全 性

泛酸的毒性在人体上尚无报道，但K. Unna和J. C. Greslin[11.63]测定出泛酸钙对小鼠和大鼠的急性毒性。半数致死剂量 LD_{50}以mg/kg体重计，对小鼠是10.0，2.7，0.92和0.91；大鼠为10.0，3.4，0.82和0.83。

11.9. 应 用

泛酸在表皮组织的形成中扮演重要的角色。因此，作为活性成分用于促进创口愈合和用于化妆品。

11.9.1. 医 药

人类的一些没有明显特征的疾病都可归咎于泛酸缺乏所引起。例如在脚气病、核黄素缺乏症和糙皮病的患者血液中常可观察到泛酸的水平很低。另据报道，周围神经炎、麻痹肠梗阻、Korsakoff氏综合征及震颤性谵妄这些疾病用其他B族维生素治疗无效时，用泛酸治疗却能起到一定效果[11.28]。因此，目前泛酸在临床医疗上已有单纯片剂、复方维生素B和多种维生素制剂等多种剂型。

11.9.2. 营养强化剂

泛酸虽然广泛存在于食品中，但随着加工食品用量的增加，工业化社会饮食中的泛酸含量比过去降低，这主要是由于食品在加工过程中要损失20%～40%，甚至高达50%的泛酸[11.20]。因此H. A. Schroeder[11.64]建议应使精制面粉、糖和脂肪中泛酸的含量更丰富些。当然不仅这些，其他诸如肉类和鱼类制成品中也需添加泛酸；一般建议维持组织正常的摄入量应为7～8mg/d，孕妇特别是年轻孕妇所需则更多。婴儿的食品中一般均添加泛酸，其

用量为 32mg/kg 以下。除此以外，尚可用于特别需要营养的食品中。

11.9.3. 饲料添加剂

泛酸作为辅酶 A 的组分参与调节蛋白、糖和脂肪代谢，对脂肪的合成和分解代谢尤为重要。对于皮肤和粘膜功能的正常化，对毛发的着色和抗感染能力都是不可缺少的。商品泛酸大部分用作禽畜饲料添加剂，如日本国内消费 D-泛酸钙中，饲料用 70%，医药用 25%，食品添加剂用 5%[11.65]。美国消费的泛酸钙中 75%是用作猪和家禽的饲料添加剂，其余 25%用于食品强化剂和多种维生素制剂。在饲料添加剂中，泛酸钙的消费量仅次于烟酸，居于 13 种维生素的第 2 位。

11.9.4. 其　他

维生素是皮肤保健和美容所不可缺少的营养剂，国外很多化妆品中均含维生素。泛酸的衍生物也可作为化妆品的添加剂。

化妆品专家研究发现，VA、VE、泛醇（维生素 B_5 原）和它们的衍生物能通过化妆品渗入皮肤而生效（VE 和泛醇还能渗透入头发和指甲）。维生素在化妆品方面可用于乳剂、洗剂、头发喷雾剂、软膏和唇膏等。

11.10. 经济情况

现在全世界 D-和 *dl*-泛酸钙的生产能力估计已超过 10kt/a，每年产量约为 6kt，最大的生产厂为瑞士罗氏药厂。主要的生产企业见表 11.3。此外，还有日本的阿尔卑斯公司和宇部公司，德国的耶那公司等。

表 11.3　世界上泛酸钙的主要生产企业及年产量，t/a

生产企业	年产量	工厂所在地
罗氏公司	3000	工厂设在瑞士和美国
日本第一制药公司	1500	由其子公司富士公司生产
	1000	在美国的合资企业生产
BASF	1500～1700	德　国

日本 1979 年生产泛酸钙 1488t（出口 1088t），1982 年生产 1592t。1985～1992 年间日本 D-和 *dl*-泛酸钙及其衍生物的出口量见表 11.4。

表 11.4　日本泛酸钙及其衍生物出口量，t

年　份	1985	1990	1991	1992
出口量	1916.1	2869.9	2880.5	2973.4

据 CMR（化学品市场报告）报道，近年世界市场上，D-泛酸钙（USP）为 21 美元/kg；*dl*-泛酸钙（饲料级）为 16 美元/kg；*dl*-泛酸钙＋$CaCl_2$（饲料级）为 6.06 美元/kg。

在泛酸钙的两条生产路线中，罗氏、日本第一制药厂等采用 Stiller 法（异丁醛-甲醛法），日本宇部公司采用乙醛酸-异丁醛法，总收率均可达到 40%～50%。

中国泛酸钙生产采用异丁醛、甲醛、氰化钠方法，从 1986 年到 1994 年，生产能力从 6t/a 发展到 38t/a，产量则从 6.7t 发展到近 20t。主要生产单位有上海第四制药厂和上海三维制药厂（原上海第二制药厂）。为了满足饲料添加剂生产发展的需要，中国正在筹划泛酸钙的扩建和新建工作，计划完成以后生产能力将达到 300～500 t/a。

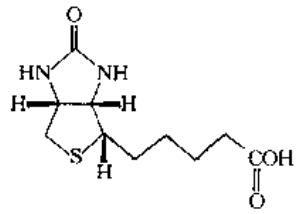
世界泛酸钙的年消费量，1985 年为 3995t，目前大约为 6kt，主要消费地区是北美洲（美国和加拿大）和欧洲的德国、比利时、瑞士和荷兰等。美国的消费量，1989 年仅饲料用就达 1042t，1992 年美国泛酸衍生物进口量为 2590t（出口量为 110t），1993 年进口量为 2272t。世界泛酸钙的消费量将随着各国禽畜饲养业和饲料添加剂工业的发展而不断增长。

中国泛酸钙的生产远未能满足近年饲料添加剂工业生产发展的需要。1993 年中国进口 D-和 *dl*-泛酸钙及其衍生物 65.743t，价值 148 万美元，同年出口 4.512t，价值 4.1 万美元。根据中国禽畜饲养业和饲料添加剂蓬勃发展的情况，估计到 21 世纪初，年需要量将达 1000t 以上。

12. 生物素

12.1. 概　况

生物素（维生素 H，biotin）［58-85-5］（12.1），$C_{10}H_{16}N_2O_3S$，分子量 244.31。六氢-2-氧代-1*H*-噻吩并［3，4-*d*］咪唑-4-戊酸（hexahydro-2-oxo-1*H*-thieno［3，4-*d*］imidazole-4-pentanoic acid）。在发现过程中曾先后被称为：辅酶 R（coenzyme R）、生物活素 I B（bios I B）、抗蛋白伤害（anti-egg-white-injury）的保护因子、因子 X（factor X）、因子 W（factor W）、维生素 B_W（vitamin B_W）等[12.1～12.4]。



（12.1）

12.1.1. 发现史

20世纪初，人们就开始对生物素有初步的认识。1901年，E. Wildiers首先发现在酵母及麦芽汁中存在一种酵母生长所需的因子，他称之为生物活素(bios)[12.5]。后来的实验说明生物活素实际是由几种成分(bios Ⅰ，bios ⅡA，bios ⅡB)所组成，其中bios Ⅰ经证明为肌醇，bios ⅡA是β-丙氨酸和泛酸的混合物，bios ⅡB则与后来Kogl和Tonnis于1936年从蛋黄中提取得到的生物素完全相同。1916年Bateman观察到实验动物饲养以高剂量的生蛋清时发生皮炎和脱毛。M. A. Boas也于1927年在大鼠身上予以证实。同时，她发现在肝脏中有一种物质可治疗生蛋清引起的伤害，并称之为"保护因子X"。P. Gyorgy于1931年也独立地发现肝中存在该因子，并称之为维生素H[12.2~12.4]。直到1936年，F. Kogl和B. Tonnis第一次从蛋黄中将其分离出来，并将它命名为"生物素"(biotin)[12.6]。以后又陆续从牛肝、奶的浓缩物中分离出来。1941年确立了其分子式，1942年建立了其全结构，这个结构为Merck实验室的第一次全合成所证实。它的绝对构象是在大约20年以后通过X射线的晶体学分析而建立的[12.7]。F. Kogl假定从蛋黄中提取的生物素含有一条异戊酸的侧链，称之为α-生物素；而从肝脏中分离出来的生物素，带有正戊酸侧链，称之为β-生物素[12.4]。并且Kogl还发现两种化合物在熔点及旋光性上是不同的，与其说这是由于纯净度不同，倒不如说是由于结构的差异。特别是α-生物素和β-生物素的生物活性对不同的微生物是可以比较的，而且β-生物素的结构已通过合成确定了，但已被证明存在的α-生物素却尚未见到这方面的报道。

12.1.2. 天然分布

生物素在自然界中分布很广，可以说凡是有生命的细胞中均含有生物素。但是在各种天然组织中的生物素多与组织细胞结合成为不可透析的大分子结合物，只有通过酶解或水解后才能游离与分离出来。生物素在各类物质中的含量极低，即使在含量最高的物质中也只能以μg/g(或ppm)来计量。天然物中生物素的含量情况可参见由M. G. Hardinge和H. Crooks[12.8]编制的食物中生物素含量一览表，见表12.1。

已经从不同的自然资源如蛋黄、牛肝、乳中以生物素的甲酯形式分离出生物素。1936年化学家F. Kogl从250kg的蛋黄粉中分离到1.1mg的生物素甲酯，就这样干了5年才得到70mg的生物素晶体[12.2~12.4,12.9]。

关于生物素在组织内结合成不可渗析型的大分子已经清楚，至少有两种不同肝蛋白中含有生物素[12.10]，而且已开始采用"生物素蛋白"(biotinproteins)这一称谓。而吃生蛋清之所以有害或无益，正是因为鸡蛋清是一种抗生物素蛋白(avidin)，它能与生物素结合成为不可释放的结合体。

结合生物素的一种最简单的形式是生物胞素(biocytin)(ε-*N*-biotinyl-L-lysine)，即生物素与L-赖氨酸结合的形式，它可以通过控制自溶作用而从酵母中分离出

表12.1 食物中生物素含量(食用部分)，pmol/100g

含量	肉类、鱼类	谷类	水果、蔬菜	其他	含量	肉类、鱼类	谷类	水果、蔬菜	其他
1680				王浆	74	罐装太平洋鲭鱼		杏仁	
820				啤酒酵母					
520	羊肝				70			鲜花椰菜	
410	猪肝			食物酵母、串状酵母菌	66		熟全小麦	鲜蘑菇	
					62	罐装鲑鱼			
393	牛肝				54			熟扁豆	
287		熟豆粉			49		熟糙米		
250		熟黄豆			46	白鸡肉			
238		大米胚芽			41	黑鸡肉	过熟的米		
213				蛋黄	40			熟的利马豆	
160				花生酱	39			熟的绿豌豆	
152			胡桃仁		37		全麦面粉		糖浆
139			炒花生		36	罐装牡蛎			
131				巧克力	33	罐装星鳗	熟大米制品		
127		熟的全大麦			31	熏猪肉		熟绿豆	
111			山核桃仁		30			带汁罐装蘑菇	
98	罐装太平洋沙丁鱼	熟燕麦			28				鸡蛋清
					27		白玉米	鲜菠菜	
92				鸡蛋	25			菜玉米	
86		熟黄玉米	生或熟豇豆		24	羊腿			
75			熟豌豆粒		23			鲜鸭梨	

续表

含量	肉类、鱼类	谷　类	水果、蔬菜	其　他	含量	肉类、鱼类	谷　类	水果、蔬菜	其　他
21	猪排骨、火腿	熟精白大米			7.8		全麦面包	鲜甜菜、小桔子	
19				奶酪	7.4			带汁罐装西红柿	
18			无籽葡萄干	炼乳	7.0			带汁罐装芦笋、	
17			香蕉、鲜甘薯					鲜甜桃	
16			鲜西红柿、甜草莓		6.6			葡萄	
15			西瓜	赛达奶酪	6.1			带汁罐装胡萝卜	
14	牛排、瘦牛肉		洋葱	脱脂牛奶	5.3		大米	带汁罐装菜豆	
13			莴苣、罗马甜瓜		4.5		白面包		
12	罐装鲔鱼		小葡萄柚		4.1		白面粉		
11	牛肉卷		鲜绿甜菜		3.7			鲜苹果、罐装葡萄	
10			鲜胡萝卜					柚汁、罐装桔子汁	
9.8			鲜卷心菜		2.9		熟玉米粥	鲜葡萄柚汁	
9.4			带汁罐装菠菜		1.6			鲜苹果汁	
9.0			带汁罐装菜玉米		1.2			鲜葡萄汁、鲜桔汁	
8.6			带汁罐装绿豌豆		0.8			罐装桃	
8.2	碎小牛肉								

来[12.11,12.12]。这种化合物以及另一种通过猪肝在消化作用下得到的称为“可溶性的结合生物素”的物质，两者都是水溶性的渗析型化合物，并且在一种叫“生物素艾杜酶”的胃酶作用下可以降解出游离的生物素[12.13]。生物胞素的化学结构是通过合成的方法来加以证实的，即以生物素的酰氯与 α-*N*-甲酰-L-赖氨酸（α-*N*-formyl-L-lysine）作用，继而除去甲酰基，便得到生物胞素[12.14,12.15]。从酵母中分离生物胞素的方法可以参看 L. D. Wright 等的文章[12.16]。

12.1.3. 结构与命名

F. Kogl 等在 1937 年确定了生物素甲酯的简式 $C_{11}H_{18}O_3N_2S$，该简式于 1941 年经 V. du Vigneaud 等所证实。这两组人还阐明了生物素的结构，乃是由咪唑环和一个四氢噻吩环及一个戊酸侧链所组成[12.2~12.4,12.9]。F. Kogl曾假定从蛋黄中提取的生物素含有一条异戊酸的侧链，而从肝脏中分离出的生物素则带有正戊酸侧链，故分别命名为 α-和 β-生物素[12.4]。化学全合成的生物素带有正戊酸侧链，不再有 α-和 β-生物素之别。

1943～1945 年间由 S. A. Harris 等人首次完成了生物素的全合成[12.17~12.19]，他们证实了其化学结构与 V. du Vigneaud 及其同事从天然物中提得的生物素结构完全相符。从生物素的化学结构来看，因其分子中具有 3 个不对称的碳原子，从理论上讲就应该有 8 个不同的立体异构体，而以两两构成对映体的关系。这四对立体异构体，现都已被合成了。它们是消旋的生物素（DL-biotin），以及消旋的表生物素（DL-*epi*- biotin）[12.20]、别生物素（DL-*allo* biotin）[12.18,12.19]表，别生物素（DL-*epi*-*allo*-biotin）[12.18,12.19]。关于生物素的化学结构，瑞士巴塞尔大学的学者们在 1952 年的工作中，指出人工合成生物素的四对立体异构体可示意如图 12.1 所示。N 是内酰脲的氮原子，R 是生物素的碳侧链，DL-Biotin 及 DL-*epi*-biotin 成顺式，而 DL-*allo*-Biotin 及 DL-*epi*-*allo*-biotin 是成反式的。

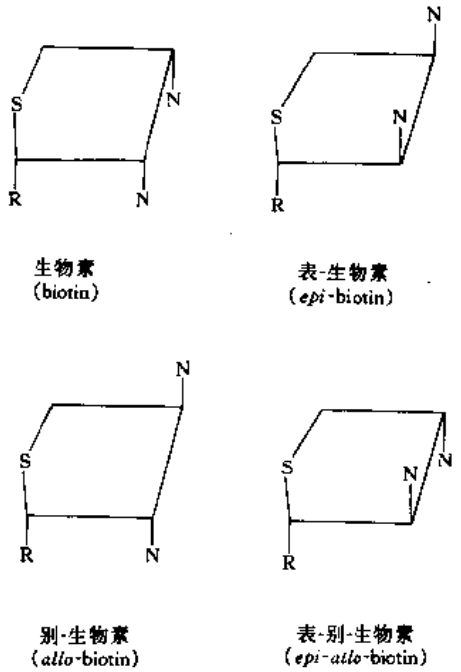


图 12.1　生物素的四对立体异构体

目前已十分清楚，在四对立体异构体中只有 D-生物素是有生物活性的，DL-生物素（即消旋的生物素）的活性只有天然 D-生物素的一半。因此在人工合成生物素时，就必须注意这种立体异构体的多样性，以及如何将有效的 D-生物素从其消旋体中拆分出来。

人工合成的 DL-生物素的旋光体拆分，由于它与一般的生物碱不容易形成结晶状的盐，故一般不用旋光性

的生物碱作拆分剂，而采用旋光性的扁桃酸作拆分剂则是可行的。但通常认为用L（+）-精氨酸要比扁桃酸为好。人工合成的DL-生物素和L（+）-精氨酸可以一起溶于水性的异丙醇中，从而生成盐，然后通过分级结晶的方法来分离所得的复盐，再用盐酸中和就得到游离的生物素D异构体。

12.1.4. 生物素的衍生物及类似物

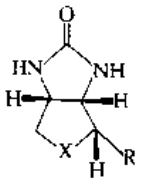
已知生物素的衍生物及类似物很多，主要品种列于表12.2。

生物素人工合成的同系物、衍生物及类似物十分众多，它们之中有些可能具有抑制生物素的作用，且往往在体内是以拮抗或竞争的形式存在的。生物素抑制剂相对活性的研究，R. J. Williams 等人已有专著可供参考[12.25]。生物素的化学结构改造，以单一化学手段用人工方法来合成有很多的内容已被前人所提示，在这个领域里有许多工作是引人入胜的。同样，新结构的各种生物素的同系物、衍生物与类似物，它们在生物体内涉及的各种作用对象，以及它们的化学构型等与各种生物体内生化之间的关系，也是一个非常广阔而又无限渊深的领域，有待实践探索。

12.2. 理化性质

天然产的生物素，从水中结晶出的产品为无色的细

表12.2 生物素衍生物及类似物



名称及分子式	结构式			CAS登录号	说明
	编号	X	R		
生物素甲酯 (biotin methyl ester) $C_{11}H_{18}N_2O_3S$	(12.2)	—S	$(CH_2)_4COOCH_3$	[60562-11-0]	具有生物素同样的作用
氧代生物素 (oxybiotin) $C_{10}H_{16}N_2O_4$	(12.3)	=O	$(CH_2)_4COOH$	[14474-91-0]	在大鼠、鸡体内具有生物素活性；在微生物研究中它可代替生物素，但体内并不转成生物素的含硫结构[12.21~12.23]
去硫生物素 (desthiobiotin) $C_{10}H_{18}N_2O_3$	(12.4)	—H —H	$(CH_2)_4COOH$	[533-48-2]	是生物素的正式前体
生物素亚砜 (biotin S-oxide) $C_{10}H_{16}N_2O_4S$	(12.5)	=SO	$(CH_2)_4COOH$	[3376-83-8]	天然存在的生物素氧化产物；对大鼠无生物活性，对某些酵母和微生物显示有生物活性
D-生物素醇 (D-biotinol) $C_{10}H_{18}N_2O_2S$	(12.6)	—S	$(CH_2)_4CH_2OH$	[53906-36-8]	D-生物素的醇类似物；在鼠体内能够转化成生物素[12.24]
高生物素 (homobiotin) $C_{11}H_{18}N_2O_3S$	(12.7)	=S	$(CH_2)_5COOH$	[1784-22-1]	
降生物素 (norbiotin) $C_9H_{14}N_2O_3S$	(12.8)	—S	$(CH_2)_3COOH$	[669-72-7]	
去氢生物素 (α-dehydrobiotin) $C_{10}H_{14}N_2O_3S$	(12.9)	=S	$(CH_2)_2(CH)_2COOH$	[10118-85-1]	

长针状晶体，熔点 232～233℃，密度为 1.41g/cm³，它是一元弱酸（$K_a=6.3\times10^{-5}$），在热水中或弱碱中溶解，难溶于冷水（25℃）中（0.022g/100mL），在弱酸及乙醇中的溶解度（25℃）为 0.080g/100mL，几乎不溶于有机溶剂。其钠盐极易溶于水。天然的生物素（D-生物素）具有旋光活性，$[\alpha]_D^{22}=+92°$（0.1mol/L NaOH 水溶液）。

干的 D-生物素结晶对空气、日光和热相当稳定。若受紫外线照射会逐渐被破坏。弱酸或弱碱水溶液相对稳定。在强酸及强碱溶液中加热会使生物素的生物活性被破坏。

12.3. 合成方法

在 S. A. Harris 等人工作的基础上，1949 年 M. W. Goldberg 和 L. H. Sternbach 对生物素的合成方法进行了发展和改进，首次合成了具有光学活性的生物素，并实现了工业化生产[12.26,12.27]（即 Sternbach 合成法或 Hoffmann-La Roche 合成法）。后来的科学工作者对此方法又做了一些改善，但该法至今仍是世界上生产生物素的主要方法。

12.3.1. 外消旋生物素的合成

1945 年 S. A. Harris 和他的同事们首先完成了生物素的全化学合成[12.17,12.19]。以 L-半胱氨酸（12.10）为原料，首先在其巯基上用氯乙酸加长碳链，然后保护氨基与羧基，制成中间体（12.11），继而脱羧，环合，形成四氢噻吩环（12.12），以戊醛酸甲酯为原料引入侧链部分，再环合脲环就可形成生物素。这是 Merck 公司研究所最早采用的一条路线（见图12.2）。本路线在（12.11）到

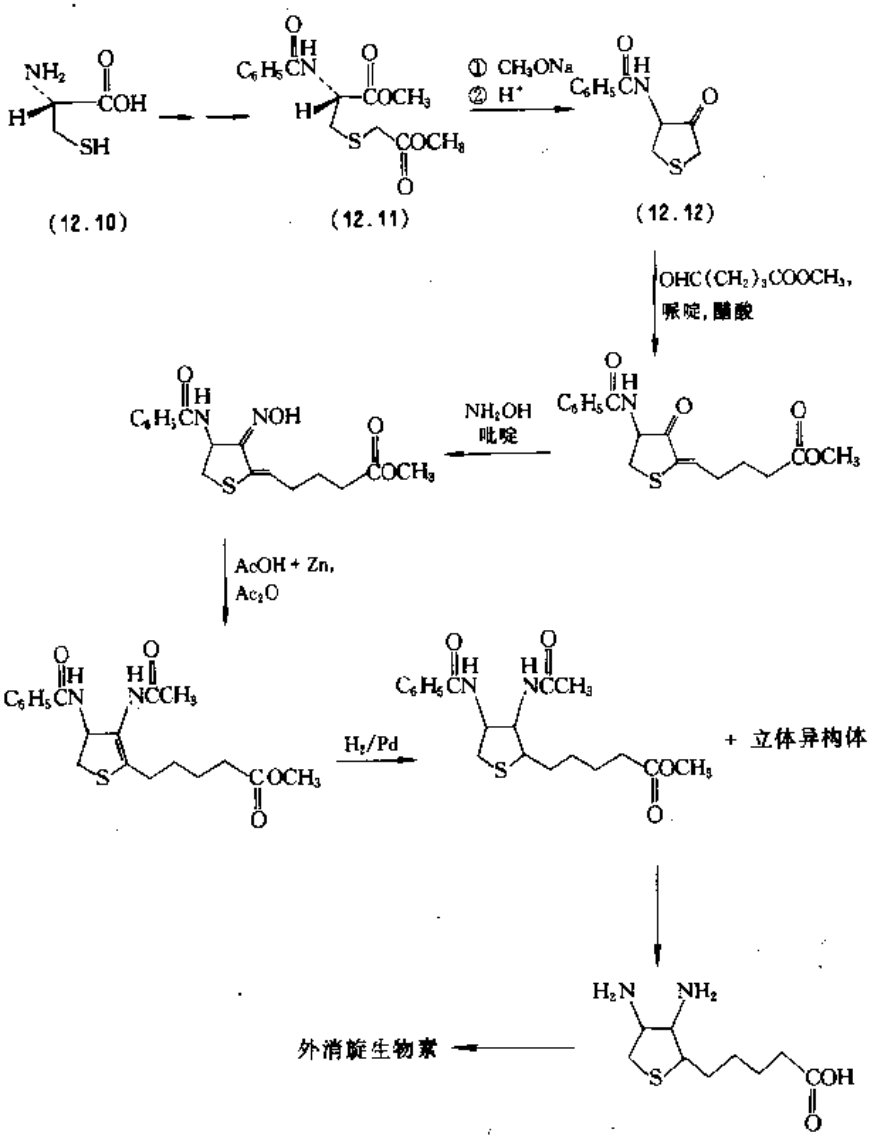


图 12.2　外消旋生物素的合成路线

(12.12) 转化过程中因差向立体异构化而生成了外消旋的生物素。

12.3.2. D-生物素的合成

为了解决上述方法中的缺陷，A. Grussner 和 B. R. Baker 等人又对全合成生物素的路线进行了改进，即在四氢噻吩环形成的同时，部分地（Grussner）或全部地(Baker)引入侧链。但关于生物素全合成的所有这些方法都存在着不利的条件：生物素的空间构形一般仅在合成的最后一步完成或引入特定的中间体以达到立体定向性，这样既浪费了原料，又浪费时间。为了解决这个问题，各国化学家进行了不懈的探索。1949 年在罗氏公司实验室由 M. W. Goldberg 和 L. H. Sternbach 第一次完成了具有光学活性的生物素全合成方法。该方法经进一步改进和完善后实现了工业化生产，图 12.3 所示就是已有所改进的 Sternbach 合成法(Hoffmann-La Roche 法)。从反丁烯二酸（富马酸）(12.13) 开始，加溴生成内消旋的二溴丁二酸后，再用苄胺将二个溴取代下来生成内消旋

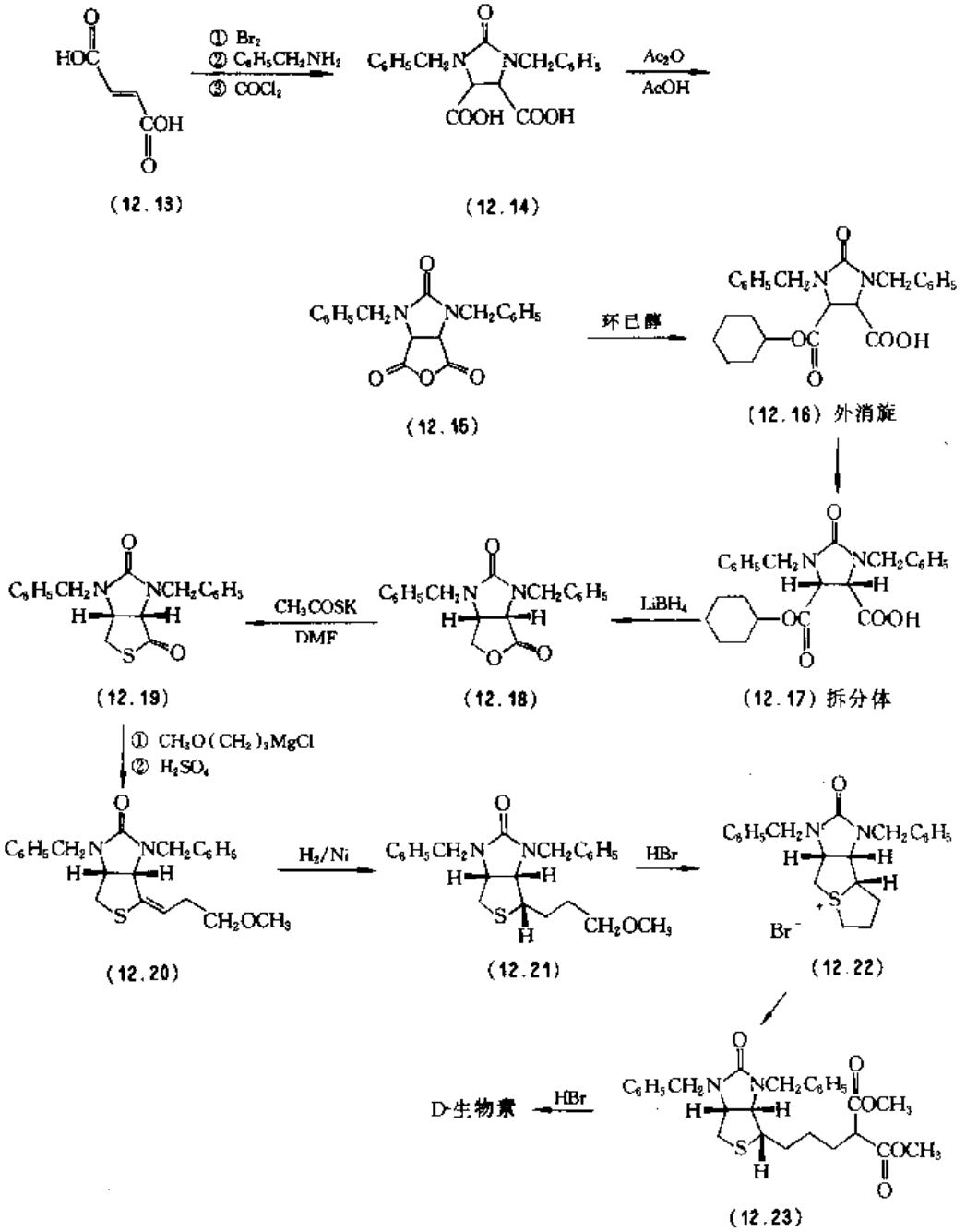


图 12.3 D-生物素的合成路线（Sternbach 合成法）

的二氨基丁二酸的衍生物，然后使与光气反应得到咪唑啉酮-顺二羧酸（12.14）。其相应的酸酐（12.15）与环己醇反应生成外消旋的单酯（12.16），用（+）麻黄碱进行拆分，得拆分体（12.17），此步反应收率高，其对映体可重新环合为（12.15），进行再利用。用锂硼氢还原单酯基得到具有所需的绝对构型的内酯（12.18），再用硫代乙酸钾中的硫取代氧得到硫内酯（12.19）。侧链分两步引入。第一步通过格利雅反应引入三个碳，经脱水和在阮内镍（Raney nickel）催化下的加氢反应得到如（12.21）所示具有第三个手性中心的立体定向式。在丙二酸二甲酯钠作用下，通过锍盐（12.22）开环反应将最后两个碳引入。（12.23）再经热的 HBr 酸水解脱羧，再脱去两个苄基后，即得到纯的具有光学活性的生物素。D-生物素总收率在 25%左右。

12.3.3.　D-生物素合成路线的改进

Sterbach 合成路线问世以后，对其中的拆分一步陆续发表了一些改进的方法，如采用不对称合成的方法，使反应中仅生成所需的光学异构体。1975 年，住友公司的化学工作者们[12.28]就是利用前手性顺式酸（12.14）直接高效非对称的转化为具有光学活性的内酯（12.18）（见图 12.4），来代替 Sternbach 法中的光学拆分-还原过程。用该酸与具有光学活性的二羟基胺（12.24）反应生成全量的手性酰亚胺（12.25），在硼氢钠的立体定向性的还原下得到前-R 烃基，然后再重结晶（收率 65%），得到纯的光学活性的羟基酰胺（12.26），再水解得到内酯（12.18），以后的步骤可仍按 Sternbach 法进行。也有将（12.14）制成双酯，再用能产生酯酶的杆菌与其共同培养，部分水解得到光学纯的（12.17）单酯类似物[12.29]，以后用硼氢锂或硼氢钠按 Sternbach 方法进行。也有用（+）去氢枞胺代替（+）麻黄碱进行拆分[12.30]，之前可用乙醇代替环己醇进行单酯化后，再与（+）去氢枞胺生成两个非对映异构体而进行拆分，效率较高。

由于 Sternbach 方法是利用内消旋二氨基丁二酸的衍生物直接生成顺式结构，而且旋光体的拆分是在中间步骤进行的，最后仅得到 D-生物素，因此具有高效立体定向性。虽然对其拆分一步陆续有学者们加以改进，但它仍不失为一条优秀的工业化制备方法，目前国外大多数厂家仍在采用已有所改进的该合成路线。

目前，以天然产物氨基酸为手性源或以糖化合物为手性模板完成了许多复杂的有机合成。有关 D-生物素的合成以糖类为起始原料，主要是利用这些糖的三个手性碳，具有与 D-生物素结构中三个相邻的手性碳相同的绝对构型，而进行对映定向合成。如 D-葡萄糖[12.31]，D-甘露糖[12.32]及 D-阿拉伯糖[12.33,12.34]。但这些方法虽有学术上的意义，但无实用价值。

用氨基酸为手性源进行生物素的合成，主要是以胱

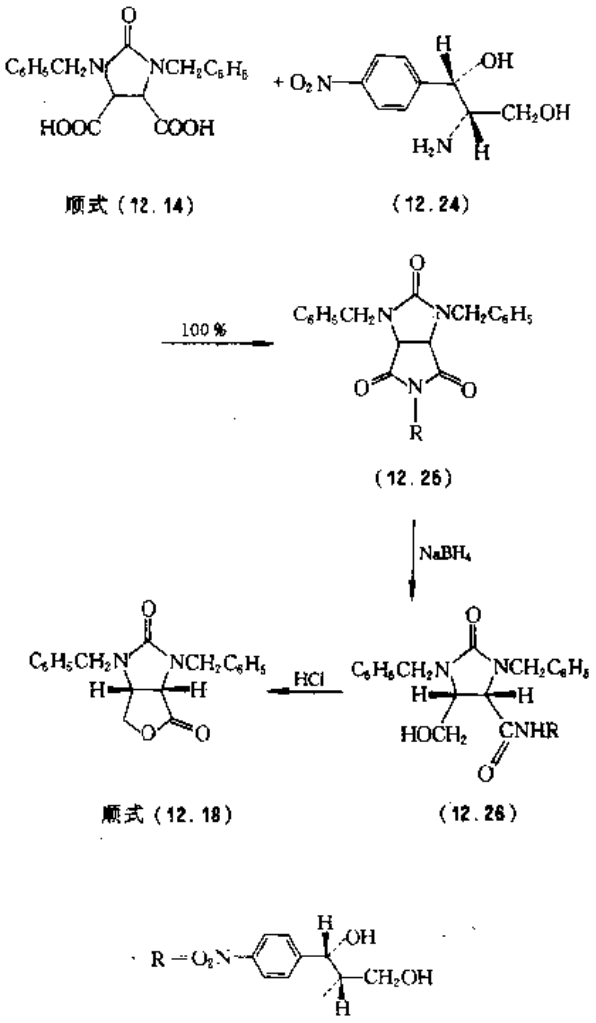


图 12.4　D-生物素的合成路线（Sumitomo 合成法）

氨酸和 L-（+）-半胱氨酸为原料，利用它们的分子构型与 D-生物素中 C-4 的构型相关这一特点[12.35]。有关这方面的报道很多，如 P. N. Confalone[12.36]的以半胱氨酸为原料立体专一合成 D-生物素，E. J. Corey 等人[12.37]的以 L-半胱氨酸二甲酯为原料经 12 步反应完成 D-生物素的全合成，这些方法在合成中虽有创新，但由于步骤较多或收率较低而无实际意义。而 E. Poetsch 等人[12.38]报道的以半胱氨酸为起始原料的专利却值得注意，它在整个合成过程中消除了光学异构体的产生，收率至少在 20%以上，而且整个合成中没有很特殊的原料和反应条件，此方法若进一步完善有可能应用于 D-生物素的生产。最近，F. D. Deroose 和 P. J. Declercq[12.39]也报道了一种用半胱氨酸对映选择合成 D-生物素的方法。除此以外，J. McGarrity 等[12.40]报道的以季酮酸（tetronic acid）为起始原料的方法，其合成路线也很具有特色，只是在引入侧链时收率仅为 28%，若能解决这一问题，该方法也是有特色和潜力的。

最近几年的报道则更趋于半有机半生物方法的合

成，而更多的是利用生物方法合成D-生物素的主要中间体，如日本的 Yamano，Toru 等人[12.41]报道的用生物方法合成D-生物素的手性中间体。类似的报道现已越来越多[12.42,12.43]。以后的工业化生产极有可能要以生物合成法来代替今天的化学合成法。

12.4. 分析方法和生物测定

12.4.1. 分析方法

(1) 红外光谱鉴定法　取生物素样品适量，用溴化钾压片法测绘其红外光谱图，并与标准参考样的谱图相对照，二者应一致。该方法已收载于《美国药典 XXII》中。

(2) 滴定分析法　《美国药典 XXII》采用滴定法进行分析时，以酚酞为指示剂。每 mL0.1mol/L 的氢氧化钠等价于 24.43mg 的生物素。

(3) 同位素稀释分析法　利用抗生物素蛋白对生物素脲基的强亲和力，发展出了对生物素的同位素稀释分析法[12.44]。它的灵敏度在 4～41pmol 范围，对食物[12.45]和动物肝脏[12.46]的样品分析结果可同由植物乳杆菌分析所得结果相比。随着放射性同位素的发展，它也被用来测定生物素蛋白质中生物素含量及判断生物素同类物[12.47]。这些方法都足以敏感地测量人体血浆及培养的成纤维细胞中的生物素[12.48]。

(4) 酶活性分析法　当动物体内缺乏生物素时，依赖生物素酶的活性就会降低[12.3]。从而可依据测定酶的活性来评估生物素的状况。现已发现，小鸡血液中固定二氧化碳的乙酰辅酶 A 羧基酶就是一种依赖生物素酶[12.49,12.50]。在体外通过乙酰辅酶 A 羧基酶生物素刺激，测定小鸡肝脏的活性，则可评估生物素的状况。而且在小鸡血液中关于乙酰辅酶 A 羧基酶活性间断测试结果也已得到了[12.51]。据报道，在家禽的血液中还含有另一种生物素的酶，即丙酮酸酯羧基酶，它对生物素的指导性比乙酰辅酶 A 羧基酶更敏感[12.52]。

(5) 其他　比色法、气相色谱法和极谱分析法也被应用于生物素分析[12.3]。

12.4.2. 生物测定

(1) 生物测定法　由于动物体内的大肠杆菌都能合成生物素，因此须采用特殊的饮食造成生物素缺乏。实验对象为体重和性别一样的刚断乳的大鼠，给它们喂食一种合成的实验性食物，在这种食物中加入了生蛋白(鲜的或干的)或抗生物素蛋白。由于抗生物素蛋白可与生物素结合生成一种不被吸收的化合物，从而阻止生物素利用，经 6～7 周的耗尽期后，大鼠就会表现出生长停止和生物素缺乏的特殊症状。在此后的 4 周，对这组大鼠喂食一定量的检测样品或者纯的实验合成的生物素，并以此为标准稀释为 2 倍或更稀。由于饮食中的抗生物素蛋白仍然存在，为了确保大鼠对摄入生物素的利用，通过注射给药要比口服更好。又由于动物体重的增加量与生物素的常用剂量成正比，因此测定试样中的生物素含量可以从生长反应曲线中计算出来。与大鼠同样的技术也可以用小鸡来作生物素的生物分析。

(2) 微生物测定法　由于天然物产中的生物素含量极低，用生物测定法测定含量只能得到一个近似的数据，因此现今采用更敏感、更精确、更方便的微生物测定方法。由于许多微生物的生长都需依赖生物素，因此它们可以用于生物素的测定[12.9,12.16,12.53]。表 12.3 中列出了最常用的微生物，同时也列出了几种生物素类似物与 D-生物素的促生长活性的对比。所有其他生物素异构体，同生物素的蛋白质结合体一样，并不能支持微生物的生长。结合的生物素可以通过酸的水解作用从检测物质中释放出来，如硫酸或木瓜酶煮解均可达到。对于妨碍分析的不饱和脂肪酸可以通过过滤或者醚萃取的方法移出。当接种并培育后用浊度法或滴定法来测定微生物的生长反应，通过与已知的标准生物素浓度的对照测定相比较，便得出检测物质中的生物素含量。

表 12.3　用于生物素分析的微生物和生物素类似物的活性

(生物素类似物的活性占 D-生物素的百分数)

微生物名称	甲酯	D-亚砜	砜	降生物素	氧代生物素	D-去硫生物素	生物胞素
干酪乳杆菌	0	0	抑制生物素的利用	抑制生物素的利用	40	0①	100
ATCC-7469					50	0	0
植物乳杆菌		100				100	100
ATCC-8014						0	100
粗糙脉孢菌							
danica 棕糖藁							
啤酒酵母	100	100			10～25	100	100
ATCC-7754							

① 对该微生物完全抑制生物素的利用。

12.5. 药典质量标准

生物素的产品质量标准已收载于《瑞士药典》和《美国药典 XXII》中。表 12.4 列出《美国药典 XXII》所载的产品质量。

表 12.4　生物素的美国产品质量标准

序号	项　目	标　准
1	含量	97.5%～100.5%(滴定法)
2	比旋度	+89°～+93°(500mg/25mL 的 NaOH 溶液)
3	红外光谱鉴别	样品的红外光谱图应与标准样谱图完全一致

12.6. 生化功能和药理作用

生物素是作为某些羧化酶的辅基而发挥其生化作用，如乙酰辅酶A羧基酶、丙酮酸羧基酶、丙酰辅酶A羧基酶和β-甲基丁烯酰辅酶A羧基酶等。而这些酶又是将CO_2固定到各种生化物质上所需催化剂[12.52]。关于在微生物和动物的组织内二氧化碳固定中对生物素依赖的机理现已清楚[12.54]。另外，由于与抗生物素蛋白结合而使生物素失去活性，通过降解而恢复其活性，重新恢复其催化作用的现象也已有所证明。

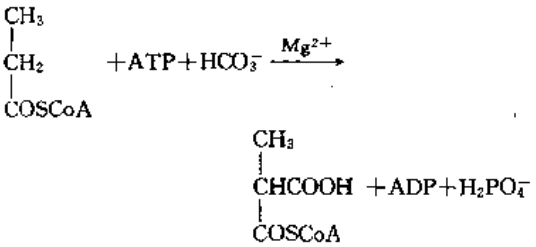
已发现的第一种生物素酶是乙酰辅酶A羧基酶，它存在于鸡肝中[12.55]，它作用于依赖三磷酸腺苷(ATP)的乙酰辅酶A转化成丙二酸单酰辅酶A的羧基化反应。

$$\text{乙酰辅酶 A}+HCO_3^-+\text{ATP}\longrightarrow$$
$$\text{丙二酸单酰辅酶 A}+\text{ADP}+H_2PO_4^-$$

该反应是脂肪酸生物合成过程的第一步。脂肪酸合成酶包含由丙二酸单酰辅酶A到形成棕榈酸整个过程的一个胞液多酶系统(cytosolic multienzyme)。

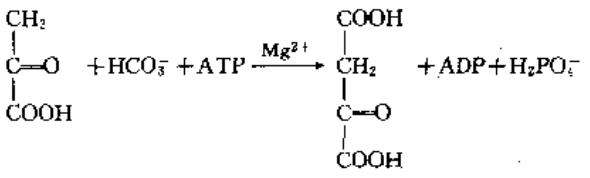
少数的动物和微生物生理过程也牵涉另一种对生物素依赖的羧基酶[12.56]。丝杆菌的细胞外提取出的β-甲基丁烯酰辅酶A羧基酶在ATP及镁离子存在下，可催化β-甲基丁烯酰辅酶A生成β-甲基戊烯二酰辅酶A的羧化反应。这是亮氨酸的一个代谢过程。

丙酰辅酶A羧基酶催化丙酰辅酶A转化成甲基丙二酸单酰辅酶A(methylmalonyl-CoA)的依赖于ATP的羧化反应。



在生物条件下，丙酸盐是由奇数的脂肪酸的氧化或支链氨基酸的降解而生成的。甲基丙二酸单酰辅酶A的形成是丙酸盐转化成丁二酰辅酶A和草酰酸的代谢过程中的第一步。后者包含在葡萄糖的生物合成中。

丙酮酸羧基酶催化从丙酮酸盐形成草酰醋酸盐的反应。



这种酶存在于人和动物的肝、肾、脂肪组织、肠粘膜、乳腺、脑、肾上腺和其他组织中并且集中于线粒体内，在肝脏和肾脏中它是葡糖异生的一个组成部分。在脂肪组织中它能提供线粒体中的草酰醋酸盐以与乙酰辅酶A缩合形成柠檬酸盐。柠檬酸盐依次是细胞溶质中乙酰辅酶A的前体，用于脂肪酸的合成。

有关酶-生物素的反应机理可参阅文献[12.57～12.64]。

天门冬酸在许多微生物中是生物素的备用品，在许多乳酸菌中它还是合成天冬酸酯的主要物质。CO_2固定到肝匀浆中游离的氨基酸上主要是在天冬酸酯存在的情况下进行的。研究还发现，如果生物素缺乏，那么固定上去的CO_2将减少，草酰乙酸酯脱羧酶的活性、苹果酸酶的活性、也包括CO_2固定到天冬酸酯上的能力都将减少[12.64]。

当酵母和其他微生物中的生物素缺乏时，嘌呤的合成过程将受到限制，并且中间产品堆积。当生物素存在时，5-氨基咪唑核苷酸可通过羧基化作用转化成5-氨基-4-咪唑羧酸核苷酸。该过程也可间接完成，即通过天门冬酸的合并作用从中间体转化成5-氨基-4-咪唑羰基氨化物核苷酸[12.65～12.67]。

现已发现，当某些微生物中缺乏生物素时，ATP及烟酰胺-腺嘌呤双核苷酸的含量水平就会降低[12.48,12.69]。而且A.H. Rose[12.70]还观察到在以酵母为培养基的培养液中，如果缺乏生物素，游离的烟酸及烟酰胺-腺嘌呤双核苷酸就会堆积在一起。因此，在这些化合物的进一步代谢过程中应给予生物素。

12.7. 应　用

生物素广泛应用于医疗、多维制剂及饲料添加剂等方面，在临床方面适用于急慢性湿疹(包括小儿湿疹、脂溢性皮炎)、接触性皮炎、寻常痤疮、干癣、脱毛症、秃顶、蜀黍红斑、神经障碍、鳞屑状皮炎及抑郁症等。

12.7.1. 医　药

(1) 用于治疗各种生物素缺乏症　由于肠道内细菌群落能生物合成生物素，因此生物素缺乏症很少在人身上发生。但由于一些人为的原因，如大量的食用生鸡蛋清，就会造成生物素缺乏症，还有一些其他原因也会有少数人患生物素缺乏症。这些缺乏症主要为皮炎、食欲不振、恶心、呕吐、色素减弱、脱发、体重降低、贫血症、血中胆固醇升高、精神抑郁等症。对于这些症状只要给他们按150～300μg/d服用生物素就可得到改善。目前，在少数的幼儿身上，还发现在生物素的代谢中，有一种罕见的危及生命的遗传性的生理缺陷，即依赖生物素型羧基酶的缺乏症。对这种症状也可以通过给予生物素进行医治。

(2) 非生物素缺乏病症的治疗　据近年研究发现，即使体内生物素正常，给予一定的生物素也能治疗多种疾病，特别是皮肤病。例如特异性皮炎口服5mg/d；银屑

病大量口服(9mg/d)效果不明显，但肌肉注射 1～2mg，每周 2～3 次，却可收到意外效果。而且还发现，对于伴有皮肤症状的内脏疾病也可给予生物素治疗。

生物素用于辅助治疗糖尿病，在 80 年代初 J. C. Coggeshall 就曾发表过这方面的专利[12.71]。另有报道[12.72]，日本东北大学医学部前桥医生等在治疗手足脓疱性关节炎时意外地发现，服用生物素(9mg/d)一个月后，其中 18 名糖尿病患者的血糖平均值均有显著降低，显示了生物素治疗糖尿病的疗效。

(3) 作为多维制剂组分　人体需要补充生物素，还有多方面的原因。首先，生物素和叶酸、VB_{12}、VC、VB_1、泛酸钙有密切关系，缺乏生物素可明显影响叶酸在体内的作用，导致体内 VB_{12}、VC 和 VB_1 含量的变化。其次，卵蛋白和脂肪的摄取量越多，生物素的需求量就越大，乳汁若缺乏生物素则乳儿易患湿疹。再次，人血中生物素含量随年龄增长而降低，高血压和粥样动脉硬化的老年患者血中生物素的含量比健康青年人低许多，需要生物素的补充。这就促使某些多维制剂加入生物素组分。

12.7.2. 食品和饲料工业

生物素是羧化酶的辅酶，也是糖、蛋白质和脂肪中间代谢中的一个重要辅酶。因此，生物素是维持动物正常生长、发育、繁殖及保持皮肤、羽毛和骨骼的健康所必不可少的维生素，对幼龄动物尤为重要。动物试验证明，当给大鼠以不含生物素的饲料时，发现皮下脂肪比正常的减少三分之一，并且显示亲脂滤泡阻塞、充血，表皮增生和角化[12.73]。D-生物素参与雏鸡体内不饱和脂肪酸链的延长[12.74]。亦有报道，哺乳动物、禽类及鱼类缺乏生物素将影响其新生期发育[12.75]，特别是在形成骨骼方面，同时也会发生足部损害，鳞屑状皮症及皮肤脓泡[12.76]。因此，有人建议在鸡及猪的每 kg 饲料中加入 D-生物素 50～100μg[12.76]。

另外，生物素还可用作食品营养强化剂，例如在运动员的饮料中加入 D-生物素等[12.77]。

12.7.3. 生物技术

利用 4 摩尔 D-生物素能和 1 摩尔抗生朊结合的特性，D-生物素已被广泛应用于生物技术中。如用 D-生物素结合的探针代替同位素标记的探针，用于基因图谱的检索[12.78]，病毒感染的检测[12.79]，抗原及抗体的鉴别分离[12.80]，亲和层析等[12.81]，应用面及有关文章已越来越多。

12.7.4. 其　他

生物素酯在化妆品中的应用已有报道[12.82]。

12.8. 安全性

生物素具有良好的耐受性。通过人和各种实验动物的实验发现，即便大量用药也不会产生副作用，因而被普遍接受。在表 12.5 及表 12.6 中给出了急性的、亚慢性的、慢性的毒性给药情况[12.83]。

表 12.5　生物素的急性毒性 LD_{50}，mmol/kg(体重)

动物种类	给药方式		
	经　口	静脉注射	腹腔注射
小鼠		4.1	
大鼠	1.45		0.12
猫			0.001

表 12.6　生物素的亚慢性和慢性毒性 LD_{50}，μmol/kg(体重)

动物种类	给药方式			延续天数
	经　口	皮下注射	静脉注射	
大鼠	1450			10
兔子	0.82	0.82		102
兔子		0.41		180
兔子			0.41	30
狗			6.15	10
仔猪	0.41			122

对患生物素缺乏症的实验动物施以大剂量的静脉注射生物素，实验结果发现它对心率、血压、血循环、呼吸及胃分泌均没有影响。对动物实验，一次口服给药对代谢的分泌或肾功能都没有影响；若重复口服给药则会降低代谢速率[12.4,12.83]。以 1.6μmol/d 给兔子长期服用生物素，尽管血浆中的胆固醇水平并不受影响，但可以预防由胆固醇引起的位于主动脉的动脉硬化斑的形成。用实验的方法使大鼠患上糖尿病，然后服用生物素，发现可以提高肝葡萄糖酶的活性[12.83]。

P. K. Paul 和他的同事[12.84]将生物素与 0.1mol/L 的氢氧化钠混合，给雌大鼠按体重每 100g 皮下注射20.5 或 41μmol 的剂量，发现对雌大鼠的繁殖有异常影响。而这一剂量对于一个体重 200g 的大鼠来说，是每日所需量(日需 2～4nmol)的 5000 或 10000 倍。但即使用如此之高的剂量，E. Mittelholzer 在研究雌鼠的繁殖过程中也没有发现有影响[12.85]。对于人来说，从已有的各种报道来看，以每天 41μmol 持续 6 个月，通过口服或肌肉内注射方式，用于治疗幼儿脂溢性皮炎、蛋白损伤、先天性代谢异常或治疗脱发都没发现逆向作用[12.86,12.87]。而且，以静脉注射方式，每周三次，每次 20.5μmol，持续 6 周，仍没有发现有副作用[12.88]。

12.9. 经济情况

D-生物素的用途越来越广，并且又大量用于家畜和家禽饲养业，目前世界生物素产量的 80%以上都用做饲料添加剂。因此，有关它的合成和生产也逐渐受到重视。

近十多年来，从生物合成和有机合成两个方面进行了大量的研究工作，发表了数以百计的论文和专利。

在生物合成方面，由于D-生物素存在于所有的生物细胞中，也包括微生物在内，过去几十年来人们一直试验用生物方法生产D-生物素，但由于单位产量较低，一直无法与Sternbach合成法相竞争。直到近十多年来，生物技术取得了飞跃发展，基因重组技术开始被应用于D-生物素的微生物生产，出现了一些新的苗头，得到了一些经基因重组的高产菌种，D-生物素的单位产量很快提高，已达52mg/L或更高[12.89,12.90]，展现了可以用微生物方法进行D-生物素生产的前景。美国的A. D. M.（Archer-Dariels-Midland）公司已在1991年初建立用生物方法生产D-生物素的工厂[12.91]。

近十多年来，有关D-生物素的化学合成发表了不少的立体和对映定向合成等新的合成路线，其中一些合成方法设计构思新颖，在有机化学合成方法的发展和应用方面很有启发，但绝大部分的工作仅具有学术意义，与实际应用尚有很大的距离。因此，生物素的合成和专利虽多，但罗氏至今仍沿用早期采用并略加改进的大规模合成工艺（Sternbach法），共13步，总收率25%。其他合成法与罗氏法相比，尚无工业生产上的优越性。

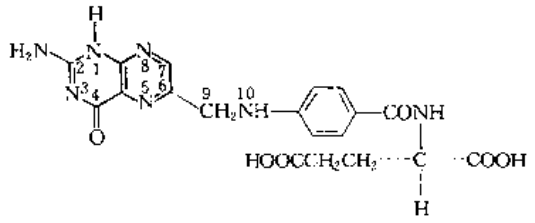
目前，国外生产厂家有Roche，Bayer，Lafare Medea等，世界总产量不过数十吨（仅10%左右供人用）。根据1990年的报告[12.92]，世界范围内对D-生物素的需求，在前几年以每年两位百分数的速率递增，在1990年有所放慢，但年需求增长率仍达6%～8%。在1990年下半年国际市场上D-生物素的价格，已从5.5美元/g提高到6美元/g，含量1%的D-生物素的研磨剂，亦为66美元/kg[12.93]。到了1994年，美国纽约市场上生物素价格已达7美元/g。

中国目前尚无D-生物素的生产。

13. 叶 酸

13.1. 概 况

叶酸（folic acid）[59-30-3]（**13.1**），$C_{19}H_{19}N_7O_6$，分子量441.40。*N*-[4-[[(2-氨基-1,4-二氢-4-氧代-6-蝶啶基)甲基]氨基]苯甲酰]-L-谷氨酸{*N*-[4-[[(2-amino-1,4-dihydro-4-oxo-b-pteridinyl) methyl] amino] benzoyl]-L-glutamic acid}。



(13.1)

Day等(1935)发现，经口投予干燥酵母或肝脏浸膏，能治疗猴子的贫血症。遂将其中含有的未知有效因子命名为“维生素M”。Snell等（1940）发现，将酵母浸膏用Norit（一种活性炭名称）吸附后，溶离出的因子是微生物干酪乳杆菌（*Lactobacillus casei*）生长和雏鸡发育所不能缺少的物质，因此将它称为“Norit洗脱因子（Norit eluate factor）”或“干酪乳杆菌因子（*L. casei* factor）”。Mitchell等(1941)[13.1]将其从菠菜中分离出，命名为“叶酸（folic acid）”。Lederle研究所（1946）阐明了这种干酪乳杆菌因子的化学构造，并通过化学合成确证蝶酰谷氨酸（pteroylglutamic acid）和叶酸是同一物质[13.2,13.3]。这类维生素含在酵母、丝状菌、肉、肝脏、绿色蔬菜等中。叶酸类维生素很易氧化成无效体，在烹调时易被破坏。

叶酸是B族维生素中的一种。虽然自然界中存在有种种能呈现出叶酸作用的天然物质，但各国药典都只将蝶酰单谷氨酸（pteroylmonoglutamic acid，PteGlu）称为叶酸予以收载。在动植物界中能看到叶酸的谷氨酸基和若干个谷氨酸以γ-羧基和另一个谷氨酸的α-氨基结合成肽键形成的蝶酰寡-γ-L-谷氨酸（$PteGlu_n$）。后者能被组织中的酶分解成为蝶酰单谷氨酸。在自然界中存在的还有还原型的7,8-二氢叶酸和5,6,7,8-四氢叶酸，以及带有一碳单元的5-甲基、5-甲酰、5-亚胺甲基、5,10-次甲基、5,10-亚甲基和10-甲酰等的四氢叶酸衍生物。

叶酸类维生素是维持人体正常代谢所必需的物质，需量虽不大，但不可缺少。人体内不能合成叶酸，必须从食物中摄取。

13.2. 理化性质

本品是黄色至橙黄色结晶性粉末，无臭。从热水中析出者呈很薄的片状（在两端伸长）结晶。本品显示不出明确的熔点，在约250℃时炭化。

本品溶于0.1mol/L氢氧化钠溶液中配成的0.5%溶液的比旋度 $[\alpha]_D^{25}$ 为+23°。

本品的紫外吸收随pH不同而变化，于0.1mol/L氢氧化钠溶液中，在256，283和365nm波长处有最大吸收，吸收系数（$E_{1cm}^{1\%}$）分别为587，576和205（按无水物计算）。256和365nm处的吸收来自蝶啶部分，而283nm处的吸收来自对氨基苯甲酸部分。

本品几乎不溶于冷水（25℃时溶解度为0.0016mg/mL），稍溶于热水（约1→100）。微溶于甲醇，难溶于乙醇和丁醇，不溶于丙酮、氯仿、乙醚和苯，稍溶于醋酸、酚和吡啶。

本品是两性化合物，在氢氧化碱、碳酸碱或矿酸中比较易溶。本品溶于盐酸、硫酸、稀氢氧化钠溶液或碳酸钠溶液（1→100），溶液呈黄色。

本品在遮光密闭容器内贮存，在室温中长期稳定。

本品在室内光等的弱光下徐徐地发生变化，在直射

日光或紫外线照射下—CH_2—/—NH—键容易被切断而分解[13.4]。

本品 1g 在 10mL 水中的悬浮液 pH 为 4.0～4.8。本品用碳酸氢钠配成的水溶液 pH 在 6.5～6.8 之间。

本品的水溶液在遮光下，pH6.8，如果不与氧化性或还原性物质共存，是稳定的。这种水溶液在紫外光或直射阳光下，分解成发生荧光的无生理活性物质[13.5]。

13.3. 生物合成

微生物、较高等植物和某些动物组织能合成叶酸，高等动物一般自身在体内不能合成叶酸。有些动物能依靠肠中微生物合成叶酸来供给需要，可以不必从食物中摄取。人、猴、鸡、鸭、火鸡、豚鼠、鹅、水貂和狐必须从食物中摄取叶酸；小鼠能部分依靠肠中细菌合成，可以维持缺乏叶酸的食物数周，补充叶酸时能改善生长；大鼠、猪、犬、兔等动物能依靠肠中细菌合成的叶酸，这些动物当饲以无叶酸的饲料时，在尿和粪中也能测出叶酸，但在饲料中加入琥珀磺胺噻唑等不溶性磺胺类药物时，抑制了肠中微生物合成叶酸，也会出现叶酸缺乏症状[13.6]。

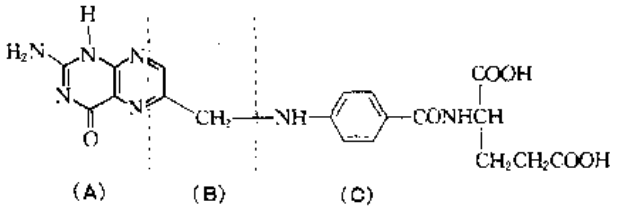
叶酸的生物合成，其蝶啶部分一般认为是来源于腺苷和鸟苷（13.2）等的嘌呤结构。Vieira 等证明 2-^{14}C-腺嘌呤的^{14}C 能被一种棒状杆菌（*Corynebacterium*）组入到叶酸衍生物中，但 8-^{14}C-腺嘌呤的^{14}C 则不能被组入到叶酸衍生物中[13.7]。Reynolds 等也证明大肠杆菌（*Escherichia coli*）的无菌提取物将 8-^{14}C-鸟苷转化成蝶呤化合物时失去其 8-^{14}C[13.8]。因此，叶酸的生物合成可能经历图 13.1 所示步骤。

磺胺药物由于立体构型、电荷分布与 PABA 非常相似，故能竞争性取代 PABA 而干扰细菌利用 PABA 合成二氢蝶酸的生物合成过程，使细菌的生长受到阻碍而起到抑菌作用。后文所述的叶酸拮抗剂如甲氨蝶呤（methotrexate）和甲氧苄啶（TMP）等也由于都能抑制二氢叶酸还原酶，从而阻止四氢叶酸的形成。

13.4. 化学合成

13.4.1. 各种合成路线

从叶酸（蝶酰谷氨酸）（13.1）的化学构造来设计其合成路线，可以将叶酸分子分成三个组分来考虑，即 2,4,5-三氨基-6-羟基嘧啶或其他嘧啶组分（A）、含有二个能与氨基反应的官能团的三碳组分（B）和对氨基苯甲酰-L-谷氨酸（C）。合成方法大致分为路线一（A+B+C）、路线二（A+BC）和路线三（AB+C）。此外，还有以 2-氨基-3-氰基-5-氯甲基吡嗪为关键中间体的路线四。



（1）路线一（A+B+C）　最初在确证叶酸分子构造时，在 Lederle 研究所采用的方法，就是用等摩尔的 2,4,5-三氨基-6-羟基嘧啶（13.3）和对氨基苯甲酰-L-谷氨酸（13.4）在以醋酸钠为缓冲剂的水溶液中，在保持 pH4 的条件下，滴加等摩尔的 2,3-二溴丙醛（13.5）使缩合，得粗品，见式（13.1）。将粗品在 pH9 以上溶解，调节到 pH7 除去不纯物，调节到 pH3 精制得叶酸

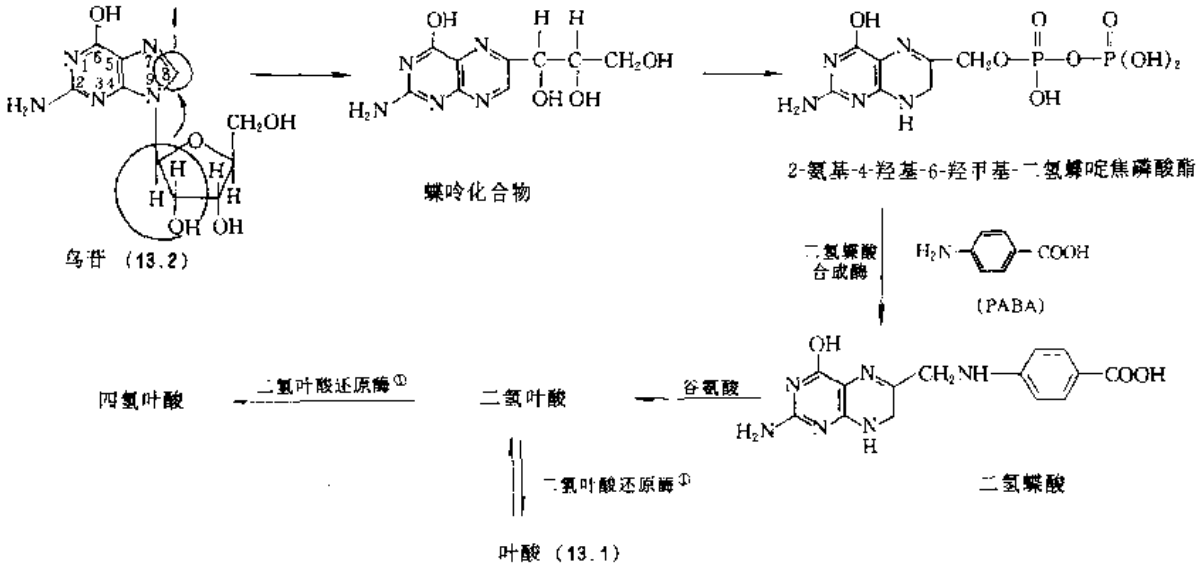
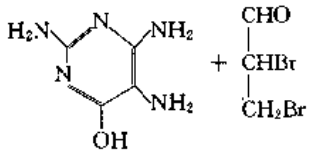


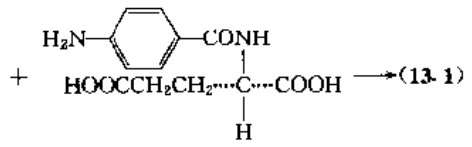
图 13.1　叶酸的生物合成

① 二氢叶酸还原酶又名四氢叶酸脱氢酶

(13.1)。收率 15%[13.9]，这种方法至今仍有其实际意义。



(13.3)　　(13.5)



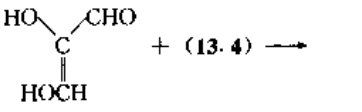
(13.4)　　(13.1)

上述反应用^{14}C标记的(13.5)进行试验，结果表明(13.1)分子中的9位亚甲基桥是来源于(13.5)的$-CH_2Br$基而不是来源于醛基。反应可能是(13.5)在pH4的缓冲液中先转变成2-溴丙烯醛($CH_2=CBr\cdots CHO$)，后者与(13.4)的伯氨基结合生成$RC_6H_4NHCH_2CHBrCHO$(BC)，(BC)再与(13.3)缩合成二氢叶酸，然后氧化成(13.1)[13.10]。

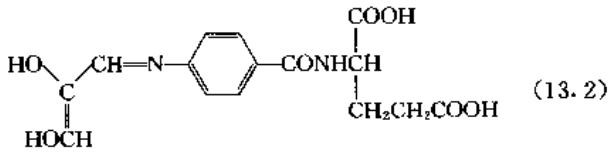
在上述反应中可以用(13.5)的亚硫酸氢盐衍生物、缩醛、3-乙氧基-2-溴(或氯)丙醛、2：3-氧代-1,1-二氯丙烷或甘油醛的对甲苯磺酸酯等代替(13.5)。也可以用2,2,3-三卤代丙醛或1,1,3-三卤代丙酮来代替(13.5)与(13.3)缩合直接形成蝶啶环[13.11,13.12]。当用1,1,3-三氯丙酮($CHCl_2COCH_2Cl$)(13.6)与(13.3)和(13.4)在pH4的水溶液中反应缩合生成(13.1)时，收率很低，仅1.4%。加入亚硫酸氢钠以防止三氯丙酮氧化，可使收率增高到37%。所以认为亚硫酸氢钠不仅有抗氧化作用，而且有催化作用[13.13]。还有专利[13.14]报道在这个反应系统中加入氯化镍($NiCl_2\cdot 6H_2O$)能使反应产物叶酸的纯度从原来的69.6%提高到90.3%。此外，用1,1-二氯-3-溴丙酮、1,1,3-三溴丙酮、2,2,3-三溴丙醛、1,1,3-三卤-3-酰氧基丙酮或1,1-二卤-2,3-环氧丙烷等都可以代替(13.6)，但收率都较低。

由于粗品叶酸中含有近似构造的蝶呤类杂质，精制较麻烦。最初合成时，精制方法的基本原理是：在pH12以上使蝶呤化合物与碱生成盐类，pH10.2以上杂质优先沉淀，在pH3～4时含量多的叶酸(13.1)沉淀，用很稀的溶液(1：1000～10000)反复重结晶精制多次后，用活性炭进行处理，并在pH3的水中重结晶[13.9]。此后，有很多关于精制方法的专利发表，包括采用镁盐[13.15,13.16]、钙盐[13.17,13.18]、锌盐[13.18,13.19]、钡盐[13.19～13.21]等盐类精制方法，在强酸(12mol/L盐酸)中溶解后在稀酸中(1mol/L盐酸)析出的方法[13.22]和甲酰衍生物精制方法[13.23～13.26]等。

(2) 路线二(A＋BC)　先将B组分与C组分缩合，例如将(13.4)与2,3-二羟基丙烯醛(13.7)缩合成*N*-[对(2,3-二羟基-亚烯丙基氨基)-苯甲酰]-L-谷氨酸(13.8)。(13.8)再与(13.3)缩合，经(13.9)得(13.1)。收率10%～15%[13.27]。如式(13.2)和(13.3)所示。

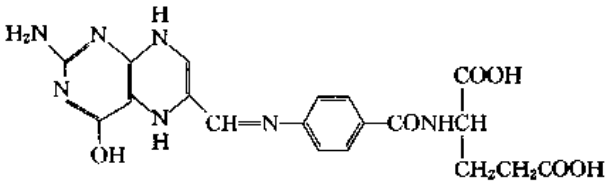


(13.7)



(13.8)　　(13.2)

(13.8) ＋ (13.3) ⟶

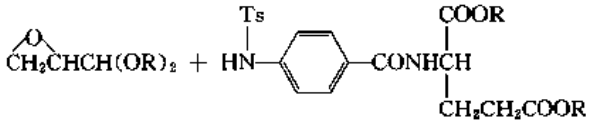


(13.9)

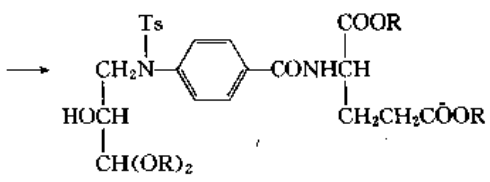
⟶ (13.1)　　(13.3)

按上述同样的合成路线，用对(2,3-二羟-亚烯丙基氨基)-苯甲酸代替(13.8)，可制得蝶酸。将蝶酸转变成酰氯，和谷氨酸酯缩合，再经水解，也可制得(13.1)[13.28]。

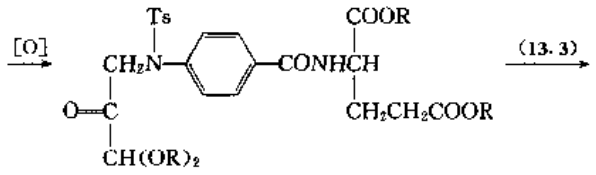
在上述反应过程中，在苯环对位的氨基易氧化，所以收率低，可采用对甲苯磺酰基保护氨基。方法是将环氧丙醛的缩醛(13.10)与*N*-对甲苯磺酰-对氨基苯甲酰-L-谷氨酸二乙酯(13.11)经烷基化反应生成(13.12)，后者经氧化生成(13.13)，再与(13.3)缩合生成*N*-10-对甲苯磺酰叶酸酯(13.14)。在醋酸中，在苯酚存在下用30%溴化氢脱对甲苯磺酰基，再经水解得(13.1)。收率对(13.11)为40%～50%[13.29,13.30]。见式(13.4)。



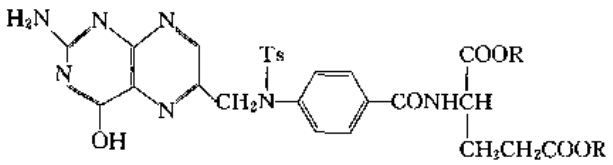
(13.10)　　(13.11)



(13.12)



(13.13)

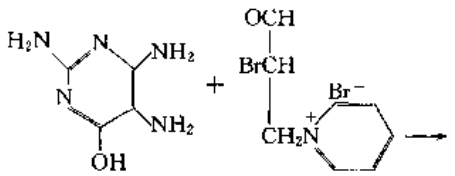


(13.14)

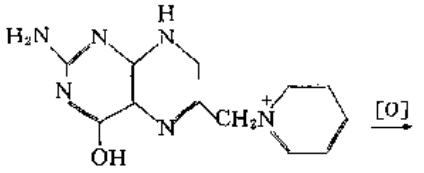
$$\xrightarrow[\text{②NaOH,H}_2\text{O}]{\text{①30\%HBr,CH}_3\text{COOH}}\text{(13.1)} \qquad (13.4)$$

(Ts=p-$CH_3C_6H_4SO_2$—,R=CH_3CH_2—)

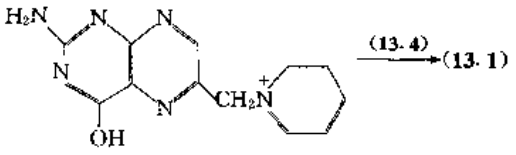
(3) 路线三 (**AB**+**C**)　先合成在6-位上有能与**C**组分的氨基缩合的一碳单元(卤甲基、羟甲基、醛基等)的蝶呤衍生物(**AB**),然后和**C**组分缩合生成叶酸。例如先将二溴丙醛与吡啶制成季铵盐 (**13.15**),后者与(**13.3**)缩合成(**13.16**),再氧化成6-甲基蝶呤的季铵盐(**13.17**),(**13.17**)与(**13.4**)在甲醇钠的乙二醇溶液中缩合生成叶酸 (**13.1**)[13.31,13.32]。见式 (13.5)。



(13.3)　(13.15)



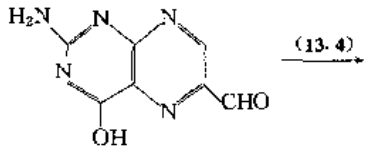
(13.16)



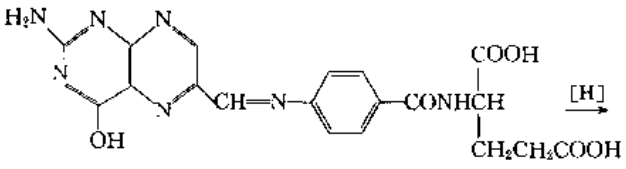
(13.17)　(13.5)

6-卤甲基蝶呤与(**13.4**)或(**13.4**)的酯缩合,也可以生成叶酸[13.33]。

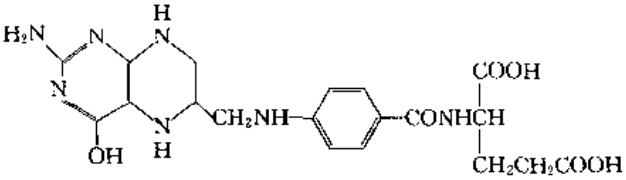
6-蝶呤醛 (**13.18**) 与 (**13.4**) 缩合生成席夫碱(**13.19**),经氢化生成四氢叶酸 (**13.20**),再经氧化生成叶酸 (**13.1**),如式 (13.6)。预先将 (**13.18**) 的2-氨基



(13.18)



(13.19)

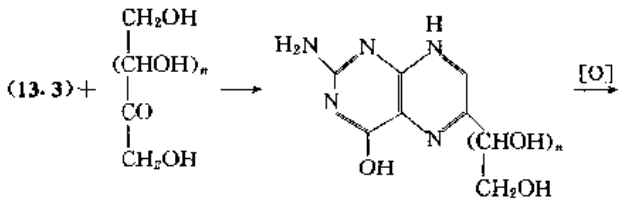


(13.20)

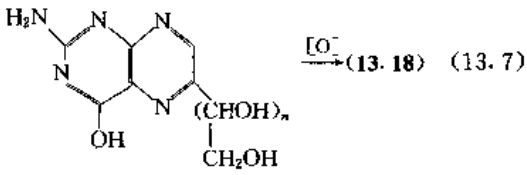
$$\xrightarrow{[O]}\text{(13.1)} \qquad (13.6)$$

用乙酰基保护后进行反应,则所得(**13.1**)的纯度和收率都可提高[13.34]。

6-蝶呤醛 (**13.18**) 也可从果糖等酮糖 (**13.21**) 与(**13.3**) 缩合成为 (**13.22**) 后,氧化成6-蝶呤衍生物(**13.23**),再进一步氧化制得[13.35~13.37],见式 (13.7)。这种方法可以避免使用三废多的三氯丙酮等卤代三碳组分。



(13.21)　(13.22)

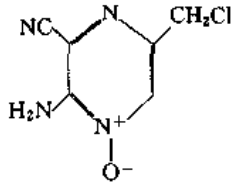


(13.23)

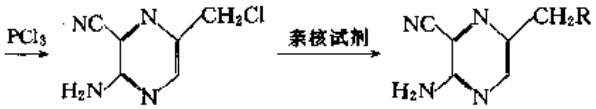
(4) 路线四　Taylor 等报告[13.38],将氨基丙二腈的对甲苯磺酸盐 (**13.24**) 和 β-氯丙酮醛肟 (**13.25**) 缩合生成2-氨基-3-氰基-5-氯甲基吡嗪-1-氧化物(**13.26**),然后用三氯化磷脱氧,生成关键中间体2-氨基-3-氰基-5-氯甲基吡嗪 (**13.27**),后者和亲核试剂反应得 (**13.28**),再与胍环合生成2,4-二氨基蝶啶衍生物 (**13.29**),最后经酸水解制得6-取代蝶呤衍生物 (**13.30**),如式(13.8)。这条反应路线也能将(**13.24**)、(**13.25**)和亲核试剂三者同釜反应,一步制得2-氨基-3氰基-5-取代甲基吡嗪-1-氧化物 (**13.31**),然后用三氯化磷脱氧得(**13.28**),如式 (13.9) 所示。采用这条合成路线,产品纯度好,收率中等。

$$H_2NCH(CN)_2\cdot TsOH+ClCH_2COCH{=}NOH \longrightarrow$$

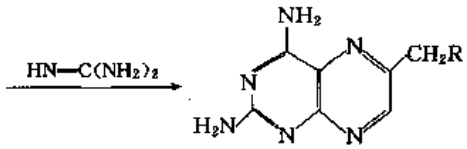
(13.24)　(13.25)



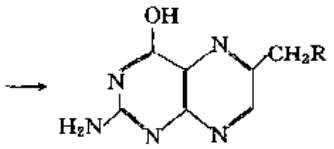
(13.26)



(13.27)　(13.28)



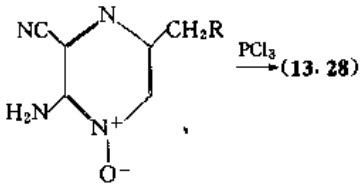
(13.29)



(13.8)

(13.30)

(13.24)＋(13.25)＋亲核试剂⟶



(13.9)

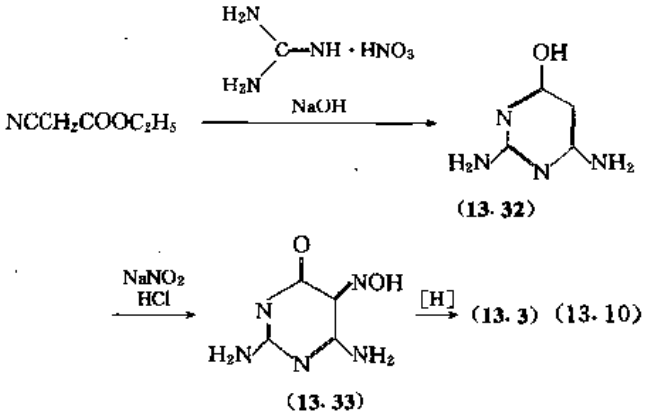
(13.31)

在上述合成途径中，用对氨基苯甲酰-L-谷氨酸（13.4）为亲核试剂时，则有可能制得叶酸。但 Mautner 和 Kim[13.39]指出，这条合成路线在（13.28）和胍环合时，在碱性条件下反应会导致侧链对氨基苯甲酸-L-谷氨酸发生消旋化。为了避免这种消旋化，他们认为应在蝶酸水平上环合，然后再和光学活性的部分以酰胺键结合。

13.4.2. 中国的工业生产方法

目前中国工业生产主要是用路线一，B 组分采用成本较低的 1,1,3-三氯丙酮（13.6），在精制工艺中采用镁盐精制法。方法是将（13.4）、（13.3）、（13.6）和焦亚硫酸钠以摩尔比约 1∶1.5∶3∶2 的比例在 pH3.5 的醋酸钠溶液中反应得粗品，将粗品溶于盐酸中再加水析出，予以初步精制，再和氧化镁成盐、溶解、脱色，然后加酸至 pH3 析出得成品。

中间体（13.3）的制备，是将硝酸胍溶于氢氧化钠溶液中与氰乙酸乙酯反应生成 2,4-二氨基-6-羟基嘧啶（13.32），再经亚硝化成 2,4-二氨基-5-异亚硝基-6-氧代嘧啶（13.33），然后还原制成（13.3）。见式（13.10）。



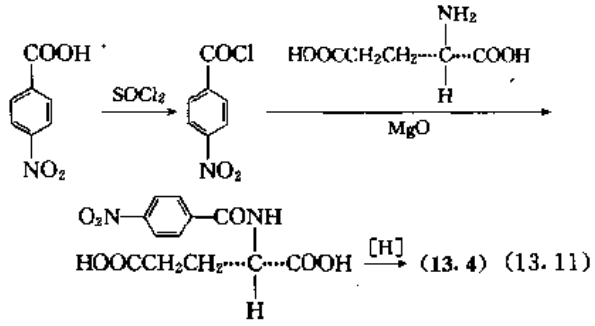
(13.32)

(13.33)

(13.3)　(13.10)

中间体（13.6）的制备，是将丙酮通氯反应制得。

中间体(13.4)的制备，是将对硝基苯甲酸用氯化磷、氯化亚砜或光气进行酰氯化生成对硝基苯甲酰氯，然后和谷氨酸在氧化镁存在下酰胺化成对硝基苯甲酰谷氨酸，再经还原制得（13.4）。见式（13.11）。



(13.4)　(13.11)

13.5. 质量标准

中华人民共和国药典［1995 年版］(ChP1995) 规定如下：

性状：黄色或橙黄色结晶性粉末；无臭，无味。本品在水、乙醇、丙酮、氯仿或乙醚中不溶，在氢氧化钠或碳酸钠的稀溶液中易溶。

含量：含叶酸（$C_{19}H_{19}N_7O_6$）95.0%～102.0%（按无水物计，HPLC 法，检测波长 254nm）。

鉴别：(1) 呈色反应。(2) 紫外吸收。

检查：水分＜8.5%。炽灼残渣＜0.1%。

国外药典大致和中国药典同。不同点如下：美国药典［22 版，1990］(USP22) 规定炽灼残渣为＜0.3%。英国药典［1993 年版］（BP1993）规定含量为 96.0%～102.0%（重氮化分光光度法，检测波长 550nm）；鉴别试验项中有薄层色谱（用叶酸标准品对照）和旋光度测定；干燥失重为 5.0%～8.5%；炽灼残渣为＜0.2%。日本药典［12 版，1991］(JP12) 规定含量为 98.0%～102%（重氮化分光光度法，检测波长 550nm）；检查项下有溶状（1→100 稀氢氧化钠溶液，呈黄色澄明）；游离

胺<1.0%（重氮化法，检测波长 550nm）；炽灼残渣<0.5%。

13.6. 分析方法

13.6.1. 鉴别试验

中国药典规定如下。

（1）呈色反应　在碱性溶液中经高锰酸钾氧化，生成 2-氨基-4-羟基蝶啶-6-羧酸，在紫外线（365nm）下呈蓝绿色荧光。

（2）紫外吸收　在 256 与 365nm 波长处的吸收度比值应为 2.8～3.0。

其他方法还有：

（3）薄层层析（BP1993）　标准品；硅胶 G 薄板；展开剂：96%乙醇，13.5mol/L 氨水，正丙醇（60∶20∶20，体积）；365nm 下观察。

（4）旋光度（BP1993）　$[\alpha]_D^{20}$＝约＋20°（c＝1，0.1mol/L NaOH）。

（5）红外（波数 cm^{-1} 归属）[13.40]　3600～2500 胺、酰胺和羧酸 $\nu_{N-H,O-H}$；1692 羧酸 $\nu_{C=O}$；1606、1485 芳环 $\nu_{C=C,C=N}$；842 对位取代苯 ν_{C-H}。

13.6.2. 定量分析

中国药典采用高效液相色谱法（HPLC），和 USP22 相同。JP12 和 BP1993 采用分光光度法，测定叶酸经还原分解后产生的芳伯胺。此外还有生物检定法等。

（1）HPLC 法（ChP1995）　按照高效液相色谱法（中国药典附录 V D）测定。

色谱条件与系统适用性试验：用十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂；以磷酸二氢钾 6.8g 与 0.1mol/L 氢氧化钾溶液 70mL 加水稀释成约 850mL 并调节 pH 至 6.3±0.1，加甲醇 80mL，用水稀释成 1000mL 的溶液为流动相；检测波长为 254nm。叶酸峰和内标物质峰的分离度应符合要求。

内标溶液的制备：取烟酰胺适量，加水溶解并稀释成每 mL 中含 1.0mg 的溶液，摇匀即得。

测定法：取叶酸对照品约 5mg，精密称定，置 25mL 量瓶中，加 0.5%氨溶液约 15mL 溶解，准确加入内标溶液 5mL，用同一溶剂稀释至刻度，摇匀，取 10μL 注入液相色谱仪，记录色谱图；另取本品，同法测定，按内标法以峰面积计算即得。

（2）重氮化分光光度法（JP12）　分别精密称量本品和叶酸标准品各约 0.05g，分别加稀氢氧化钠试液 50mL，充分振摇使溶，再加稀氢氧化钠试液准确成 100mL，作为检品溶液和标准溶液。分别准确量取检品溶液和标准溶液各 30mL，各加稀盐酸 20mL 和水准确成 100mL。分别在这些溶液 60mL 中加锌粉 0.5g，充分振摇，放置 20min。然后用干燥的滤纸过滤，弃去被滤液 10mL，准确量取继续滤出的滤液 10mL，加水准确成 100mL。再分别准确量取这些溶液各 4mL，分别加水 1mL、稀盐酸 1mL 和亚硝酸钠溶液（1→1000）1mL，混合后放置 2min。然后分别加氨基磺酸铵（$NH_4OSO_2NH_2$）溶液（1→200）1mL，充分振摇混合后，放置 2min。分别在这些溶液中加草酸 *N*-(1-萘基)-*N'*-二乙基乙二胺溶液（1→1000）1mL，振摇混合后，放置 10min，加水准确成 20mL。另外准确量取检品溶液 30mL，加稀盐酸 20mL 和水准确成 100mL。准确量取此液 10mL，加稀盐酸 18mL 和水准确成 100mL。然后准确量取此液 4mL，和检品溶液同样操作所得的液作为空白试验液。这些液，用水 4mL 按同样操作所得之液作对照，用吸光度法进行试验。测定从检品溶液和标准溶液分别所得之液和空白试验液在波长 550nm 处的吸光度 A_T，A_S 和 A_C。

叶酸（$C_{19}H_{19}N_7O_6$）的量(mg)＝换算成脱水物的叶酸标准品的量(mg)×(A_T－A_C)/A_S

（3）叶酸片剂的含量测定法　与原料相同（ChP1995）。另有报告[13.41]，以异烟肼为内标物质，用高效液相色谱法测定含量。平均回收率为 99.4%，变异系数 CV＝0.6%（n＝7）。

（4）微生物定量法　采用 *Streptococcus faecalis* R（ATCC 8043）或 *Lactobacillus casei*（ATCC 7469）等菌株。

13.7. 体内代谢

叶酸（蝶酰谷氨酸，PteGlu）口服后几乎完全吸收，主要在小肠上部吸收，少量的场合是通过主动输送，大量的场合是通过被动输送，以原形较迅速地被吸收[13.42～13.44]。天然食物中含有的叶酸类维生素都是以蝶酰多谷氨酸（$PteGlu_n$）型存在，必须先在消化道中水解成单谷氨酸型的 PteGlu 后才能通过小肠粘膜吸收。在胃肠粘膜中广泛分布有催化这种水解反应的 γ-谷氨酰水解酶（结合酶），在上部小肠中活性很高。叶酸吸收通过小肠粘膜时，就有部分被代谢成 5-甲基-四氢叶酸（5-甲基-$H_4PteGlu$），但这种代谢变化并不是吸收的先决条件。

经小肠吸收的叶酸，由门脉入肝脏，主要在肝脏中被二氢叶酸还原酶还原成二氢叶酸（$H_2PteGlu$），并再进一步还原成四氢叶酸（$H_4PteGlu$）。二氢还原酶对 PteGlu 底物的活性低于对 $H_2PteGlu$ 底物，但在肝脏中的二氢还原酶活性水平，已足够将药用量的 PteGlu 还原成 $H_2PteGlu$，当然也完全能进一步还原成 $H_4PteGlu$。后者在组织内可以和若干个谷氨酸分子结合形成 $H_4PteGlu_n$，作为贮存状态存在于细胞中。$H_4PteGlu$ 是叶酸类维生素的活性体，在 $H_4PteGlu$ 的 5-和 10-位 N 原子上能承载一碳单元，在体内代谢生成 5-甲酰-$H_4PteGlu$、

10-甲酰-H_4PteGlu、5-甲基-H_4PteGlu、5,10-亚甲基-H_4PteGlu、5,10-次甲基-H_4PteGlu等，这些物质的互变代谢，在维持机体正常生理机能中起重要作用。正常生理状态，在外周血浆中的叶酸类维生素主要以5-甲基-H_4PteGlu存在，后者在体内能优先输送，也能通过血脑屏障。

叶酸主要以多谷氨酸型在体内各种组织中广泛分布，正常人体中贮存约5～10mg叶酸，其中约一半在肝脏中。在肝脏中叶酸转变成五和六谷氨酸叶酸。在人成纤维细胞中主要以六、七和八谷氨酸叶酸存在[13.45]。多谷氨酸叶酸不仅是贮存型，而且对一碳代谢有调节作用。

健康成人（3例）皮下注射叶酸15mg后，血中浓度在约30min后最高，为22μg/L，以后渐减，1h后为17.4μg/L，2h后11.7μg/L，3h后9.5μg/L[13.46]。静脉注射叶酸后，短时间内大部分从血浆中消失，对组织的亲合性很强，经过一次体循环有60%摄入组织中[13.47]。

人口服或静脉注射药用量的叶酸后，先在尿中以PteGlu（未变化体）、5-甲基-H_4PteGlu和10-甲酰-H_4PteGlu状态排泄，然后缓缓变成以降解物对氨基苯甲酰谷氨酸衍生物和蝶啶衍生物状态排泄。

人每天从食物中摄入的叶酸约在90～2300μg范围，最低需量约50μg/d，从尿中排泄量在1～12μg/d，只占摄入的一小部分。从粪中排泄的叶酸量则相当高，有时比估计摄入的叶酸量高得多，这反映了下部肠道中微生物群的叶酸生物合成。胆汁中叶酸的含量水平较高，主要在小肠中又被再吸收。健康成人每日胆汁中叶酸因再吸收不完全而损失的量约0.1mg。人体内总叶酸贮存的更迭率缓慢，估计每天低于1%[13.48]。

13.8. 生化功能

在哺乳类动物组织中叶酸类辅酶的生化功能主要是在氨基酸和核苷酸新陈代谢中起重要作用，特别是作为一碳单元的接受者和供给者。这些一碳代谢反应归纳示于图13.2[13.48]。

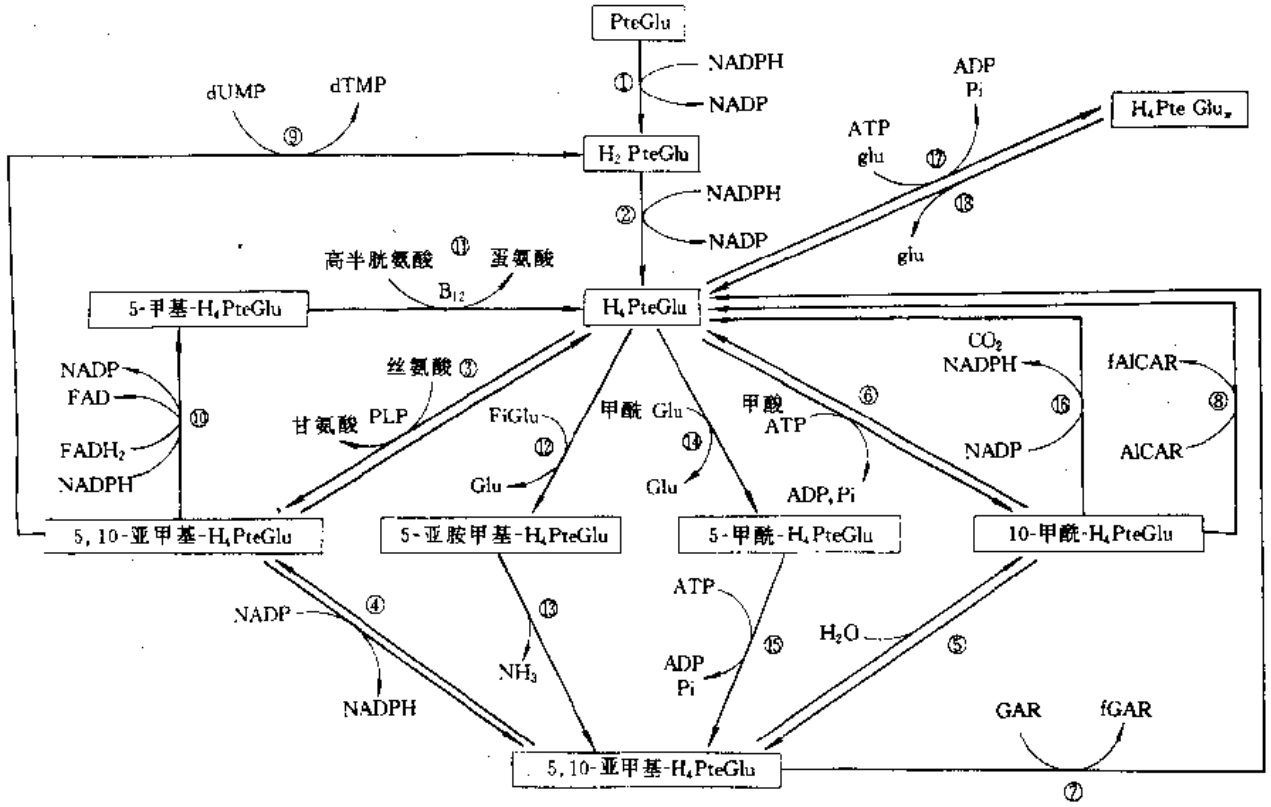


图13.2　在一碳代谢中叶酸中介的反应

注：数字表示反应编号。催化每种反应的酶分别是：①二氢叶酸还原酶，②二氢叶酸还原酶，③丝氨酸羟甲基转移酶，④5,10-亚甲基-四氢叶酸脱氢酶，⑤5,10-次甲基-四氢叶酸环化水解酶，⑥10-甲酰-四氢叶酸合成酶，⑦甘氨酰胺核苷酸甲酰化酶，⑧氨基咪唑羧酰胺核苷酸甲酰化酶，⑨胸苷酸合成酶，⑩5,10-亚甲基-四氢叶酸还原酶，⑪蛋氨酸合成酶，⑫四氢叶酸亚胺甲基转移酶，⑬亚胺甲基四氢叶酸环化水解酶，⑭谷氨酸甲酰基转移酶，⑮甲酰四氢叶酸异构酶，⑯10-甲酰-四氢叶酸脱氢酶，⑰多谷氨酸叶酸合成酶，⑱γ-谷氨酰基水解酶。在哺乳动物，反应⑫和⑬是被一个单一的双功能酶催化；反应④，⑤和⑧是被一个三功能酶催化

缩写词：dUMP＝一磷酸脱氧尿苷；dTMP＝一磷酸脱氧胸苷（一磷酸胸苷）；PLP＝磷酸吡多醛；FiGlu＝亚胺甲基谷氨酸；fAICAR＝甲酰-氨基咪唑羧酰胺核苷酸；AICAR＝氨基咪唑羧酰胺核苷酸；GAR＝甘氨酰胺核苷酸；fGAR＝甲酰-甘氨酰胺核苷酸；B_{12}＝维生素B_{12}

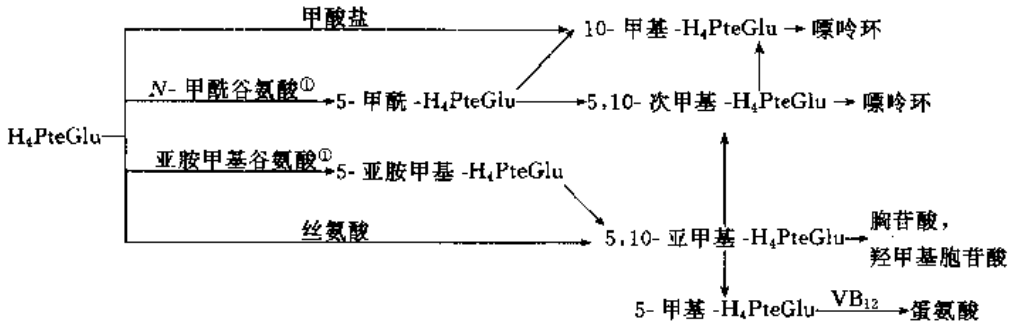


图 13.3 四氢叶酸的主要代谢物产生过程

①组氨酸——→亚胺甲基谷氨酸——→*N*-甲酰谷氨酸

简单地说，四氢叶酸（H_4PteGlu）扮演重要的一碳单元载体角色。这些一碳单元主要来自丝氨酸、组氨酸以及甲酸盐，它们分别与四氢叶酸经适当的酶催化生成5-甲酰四氢叶酸、5,10-次甲基四氢叶酸、5,10-亚甲基四氢叶酸和5-甲基叶酸等重要中间体，然后分别用于合成嘌呤环、胸苷酸、羟甲基胞苷酸、蛋氨酸等，如图13.3所示。

13.9. 药理作用和缺乏症

叶酸在体内起着辅酶功能，作为一碳单元的载体在氨基酸和核苷酸的生物合成中起着重要的作用。因此，叶酸缺乏时一碳代谢发生障碍，特别是脱氧胸（腺嘧啶核）苷酸合成发生困难，DNA合成受影响，细胞分裂增殖速度减慢，往往停留在G_1期，S期及G_2期相对延长，严重影响造血细胞，引起巨幼红细胞性贫血，也可累及体细胞，特别是消化道粘膜细胞[13.49]。

叶酸是机体组织细胞的发育和机能保持正常所必需，特别是与红血球的正常形成有关。在巨幼红细胞性贫血时，叶酸能使网织红血球和红血球成熟；在白血球减少时，能刺激骨髓，使白血球增加。由于叶酸缺乏时细胞分裂中止在中期（metaphase），所以在肿瘤治疗中使用叶酸拮抗剂。

已知叶酸和维生素B_{12}的缺乏会导致骨髓成分的成熟停止。在肝脏内叶酸能促进维生素B_{12}的合成，而维生素B_{12}则又能助长叶酸的生成。此外，叶酸对胃肠粘膜的机能给予特殊的影响，对贫血时常伴发的舌炎和腹泻有治疗效果。叶酸和维生素C之间具有密切的关系，叶酸能使维生素C缺乏时的酪氨酸等氨基酸代谢异常得到恢复。而维生素C的投予则对叶酸缺乏所致的贫血和白血球减少有某种程度的预防[13.4]。

人体内贮存的叶酸量，在健康成人是5～10mg，但也有远高于此值的。每日从饮食中摄入的叶酸量，平均约150～200μg。食物中完全缺乏叶酸类时，3周后血清叶酸浓度下降到正常水平以下；7周后多形核白血球的核叶平均数增加（嗜中性细胞的过度分裂）；红血球中叶酸水平逐步下降，在4个月后降到正常水平以下；在4.5个月后，骨髓变成巨幼红细胞性，并出现贫血症状[13.50]。有些药能影响叶酸代谢，诸如抗惊厥药（抗癫痫药）、口服避孕药、抗结核药、酒精、叶酸拮抗剂包括氨蝶呤、甲氨蝶呤、乙胺嘧啶、甲氧苄啶和磺胺类等都有报告能导致叶酸缺乏[13.51]。在应用叶酸拮抗剂甲氨蝶呤化疗过程中，由于严重的叶酸代谢障碍，可发生广范围的肠道损伤[13.52]。

13.10. 应 用

13.10.1. 医 疗[13.49]

（1）适应症 主要用于因叶酸缺乏所致的巨幼红细胞性贫血。对婴幼儿、妊娠期和哺乳期妇女，或长期服用口服避孕药、止痛药、抗惊厥药、肾上腺皮质激素等，以及慢性溶血的反复发作等场合，可以适当补充叶酸，以防叶酸缺乏症。

口服叶酸可以迅速改善巨幼红细胞性贫血，但不能阻止由于维生素B_{12}缺乏所致的神经损害的进展，例如脊髓亚急性联合病变。如果大剂量服用叶酸，会导致进一步降低血清维生素B_{12}浓度，反而可使神经损害向不可逆转方向发展，必须注意。

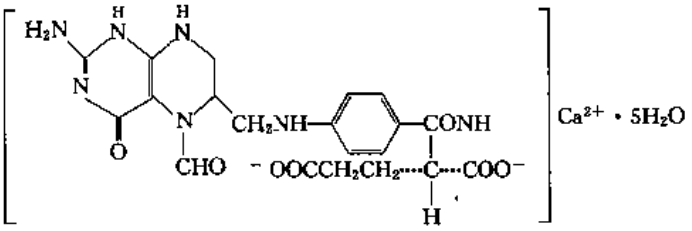
（2）剂量 成人每次口服5～10mg，每日3次。

（3）不良反应 在肾功能正常者，本品很少发生中毒反应，偶见过敏反应。有些患者长期服用叶酸后偶有出现厌食、恶心、腹胀等胃肠道症状。大量服用叶酸时，可引起黄色尿。

（4）制剂 片剂，每片5mg；注射剂，每支15mg（1mL）。此外，在一些多种维生素复方制剂中都含有一定量的叶酸。

13.10.2. 保 健

（1）人体需要量 关于人每天需要摄食的叶酸量有很多推荐方案。例如1972年WHO推荐的方案是：6个月内的婴儿40～50μg；7～12个月的小儿120μg；1～12岁的儿童200μg；13岁和以上的人400μg；孕妇800μg；



(13.34)

授乳妇 600μg；认为所有孕妇必须除膳食外每日补充约 500μg 叶酸[13.53]。1979 年英国的推荐方案是：1 岁以内婴儿 50μg；1～4 岁儿童 100μg；5～11 岁男孩 200μg；5～8 岁女孩 200μg；老人 300μg；孕妇 500μg；授乳妇 400μg[13.53]。1980 年美国的推荐方案是：成人和青少年 400μg；婴儿 5μg/kg；儿童 8～10μg/kg；孕妇 800μg；授乳妇 500μg[13.53]。近年，1991 年英国推荐的量是成年男女 200μg，婴儿和儿童随年岁而不同，估计平均需要量(EAR)是每日 150μg[13.54]。1989 年美国推荐的方案是成年男子 200μg，成年女子 180μg[13.54]。

(2) 妊娠和预防畸胎　1981 年开始有报告指出，在围妊娠期服用叶酸和其他维生素能减少发生神经管缺损畸胎的危险[13.55～13.57]。在 1991 年发表的英国 MRC 研究，对 1817 例妇女(其中 1195 例有文件证明完成妊娠)，从怀孕前到妊娠第 12 周分别每日补充叶酸 4mg、每日补充多种维生素（维生素 A、D、B_1、B_2、B_6、C 和烟酰胺)、每日补充叶酸＋多种维生素、或不补充。结果表明是叶酸而不是多种维生素能减少胎儿发生神经管缺损的危险。从而建议对计划将妊娠的妇女补充叶酸作为常规。关于叶酸的最适剂量和在妊娠前多长时间开始投予最适宜，则尚有待进一步研究[13.58,13.59]。但已知在妊娠后投予叶酸，也有一定的保护作用[13.60]。

13.10.3.　饲料添加剂

Gonzaga 和 Parker 报告[13.61]，小鸡饲料中添加含有 3%叶酸的饲料添加剂使饲料中含有叶酸浓度为 22mg/kg (1g/100lb)，能促进体重增长，加速羽毛生长，加快成熟，无发育不全的小鸡，内脏重量也普遍增大。Kobozev 和 Zakrevski 报告[13.62]，育种母鸡饲以含有叶酸浓度为 30mg/kg 的饲料，能提高产蛋能力和后代的生存率，蛋黄中的叶酸、维生素 A 和胡萝卜素含量增高。Andersons 和 Volkov 报告[13.63]，小鸡饲以含有叶酸浓度为 0.5mg/kg 的饲料，总生长增加 30.6%。此外，Samokhval 等报告[13.64]，对生长迟缓的小猪（开始体重 30kg)，在每 kg 饲料中添加 1mg 叶酸，养肥至 100～120kg，与对照组比较，平均体重增加 10.3%，每增 1kg 体重消耗的饲料减少 11%，长到体重达 100kg 所须时间减少 13.5 天，并能改善鲜肉质量。目前叶酸大量作为家禽的饲料添加剂，并正在推广用于畜产、渔业等。

13.11.　安全性

动物毒性试验中，静注急性毒性 LD_{50} (mg/kg) 为：小鼠 600；大鼠 500；家兔 410；豚鼠 120[13.46]。慢性毒性试验剂量在每日 10～75mg/kg 腹腔内注射时，观察到对动物的肾有损害[13.46]。

叶酸对人的急性和慢性毒性都很低。成人每日投予 500mg，持续 5 个月；和每日投予 5mg，持续 5 年，未见有不良反应[13.46]。

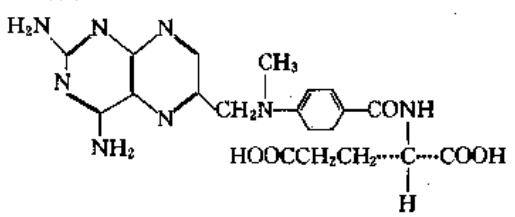
13.12.　衍生物和拮抗剂

13.12.1.　亚叶酸钙

亚叶酸钙 (calcium folinate，leucovorin calcium) [6035-45-6](13.34)，$C_{20}H_{21}CaN_7O_7 \cdot 5H_2O$，分子量 601.61。本品是四氢叶酸的蝶啶环上 5-位甲酰化衍生物 (5-甲酰-H_4PteGlu) 的钙盐，属叶酸的活性体，除用作抗贫血药外，临床上常用作叶酸代谢拮抗剂的解毒剂。因本品在体内不必经二氢叶酸还原酶还原就可直接进入叶酸池，参与一碳代谢，故能减轻二氢叶酸还原酶阻断剂类叶酸代谢拮抗剂甲氨蝶呤等的毒性。例如，高剂量甲氨蝶呤化疗加亚叶酸钙作为解毒剂，可提高化疗对骨肉瘤的疗效。

13.12.2.　甲氨蝶呤

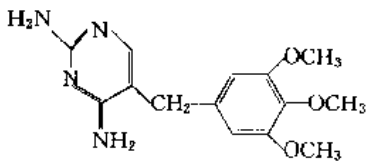
甲氨蝶呤 (methotrexate) [59-05-2] (13.35)，$C_{20}H_{22}N_8O_5$，分子量 454.45。本品为叶酸同系物，是叶酸代谢拮抗剂抗癌药。其化学构造和叶酸很相似，能与二氢叶酸酶化学计算量地结合，用 X 射线结构分析能测出这种酶和抑制剂结合成的复合物[13.65]。本品能竞争性地抑制酶活性，使嘌呤和嘧啶生化合成受阻，从而阻碍了 DNA 和 RNA 的合成，对细胞增殖周期的 S 期 (DNA 合成期) 细胞活性最强，并对 G_1～S 转换期细胞也有作用，所以能选择性地抑制癌细胞。



(13.35)

13.12.3. 甲氧苄啶

甲氧苄啶（trimethoprim，TMP） [738-70-5] (13.36)，$C_{14}H_{18}N_4O_3$，分子量290.32。本品是二氢叶酸还原酶抑制剂抗菌药，能阻断微生物将二氢叶酸还原生成四氢叶酸，从而发挥抗菌作用。本品与能阻断微生物利用对氨基苯甲酸合成叶酸的磺胺类药物并用时，由于同时阻断了微生物叶酸合成中的两个环节，所以能增强抗菌效力，故通常作为磺胺类药物的增效剂应用。



(13.36)

13.13. 经济情况

叶酸主要用于叶酸缺乏症的防治，近年又被推荐作为妊娠和将可能妊娠妇女的常规保健药物。此外，叶酸广泛被用作为饲料添加剂，特别是用于禽类。

90年代初，叶酸的世界年总需求量在300吨以上。世界主要生产企业的年生产能力，Hoffmann-La Roche公司约150t/a，武田公司约80t/a，中国常州制药厂等50～100t/a。从80年代后期至90年代初期，由于饲料用叶酸的需求增长很快，在5年中增长了约1倍，所以在90年代初世界叶酸总产量的90%用于饲料添加剂。近年有研究报告指出孕妇和将可能怀孕的妇女每日口服叶酸，可以减少发生神经管缺损畸胎的危险，故建议妊娠期妇女应每日服用叶酸。这种建议一旦在世界范围内推广，则药用叶酸需求量会有上升。中国生产的叶酸大部分外销，国内消费不多，但随着饲养业的发展和孕妇保健知识的普及，潜在的市场相当大。

14. 维生素 B_{12}

14.1. 概 况

14.1.1. 定 义[14.1]

维生素B_{12}又称钴胺素（cobalamins），它是含有以钴原子为中心的咕啉（corrin）核和以5，6-二甲苯并咪唑为碱基的核苷酸并对人和动物具有生物活性的一类类咕啉（corrinoids）同功维生素的总称。所谓生物活性，是指能够防治人的巨幼红细胞性贫血（恶性贫血）、人和动物的神经病变、幼儿和幼小动物的生长发育障碍，以及刺激某些微生物如乳酸乳杆菌（*Lactobacillus lactis* Dorner）的生长。因此，它又被称为抗恶性贫血因子、动物蛋白因子和LLD因子。

14.1.2. 发现和历史[14.2]

1822年，苏格兰医生Combe报告了在血和骨髓细胞中出现巨型细胞（巨细胞和巨幼红细胞），而血细胞数量进行性减少的贫血第一个病例。1849年，另一位英国医生Addison更详细地描述了这一疾病的症状，后人因此将它称为Addison氏贫血。1872年，瑞士医生Biermer报告了这一疾病的普遍性，并因其能致人死亡，而称为恶性贫血（pernicious anemia），这一名称一直沿用至今。

1920年，美国血液学家Whipple用抽血法造成了狗的恶性贫血，并考虑到肝脏是血红蛋白的专一性来源而喂给动物肝，结果发现相当有效地加速了贫血狗血液的再生。到了1926年，美国的两位医生Minot和Murphy用半煮熟的肝按每人每天120～240g的量对45名恶性贫血病人进行了治疗试验，使这些病人血液中的红细胞数量迅速增加，2个月后由治疗前的1.47（每μL血液中血球的百万个数）上升到4.5。由于在攻克当时被称为不治之症的恶性贫血中所做的贡献，以上三人同获1934年的诺贝尔奖。

由此推测，动物肝中可能存在一种抗恶性贫血因子。1947年，Shorb发现这一因子还是乳酸乳杆菌（*Lactobacillus lactis* Dorner）生长的必需因子（简称为LLD因子），并开发了一种抗恶性贫血因子的简单方便的微生物检测方法，大大推进了这一因子的研究。同年，美国Merck公司的Folkers从肝中制取了第一批抗恶性贫血因子的红色结晶，活性为11×10^6LLD u/mg。不久，英国Glaxo公司的Smith等也获得了类似的结晶。由于是水溶性，故将它归入B族维生素，并按当时的排序称为维生素B_{12}。在那时，生产15mg结晶维生素B_{12}大约需要1000kg新鲜动物肝。

在进行抗恶性贫血因子的研究过程中，还发现肝提取物有促进幼小动物生长发育的活性。与此同时，从动物的粪便中（特别是夏天细菌繁殖快的时候）也发现具有同样活性的物质，称为动物蛋白因子。当时推测这种物质可能是由细菌产生的，因而导致从鸡粪中分离出一种微生物，它的产物具有动物蛋白因子活性。将这种因子用于恶性贫血病人，获得了肯定的疗效。反过来，由肝中提取的维生素B_{12}，也能促进幼小动物的生长。由此证实，动物蛋白因子和维生素B_{12}是同一种物质。这一发现具有特别重要的意义，因为它开创了利用微生物经济地工业化生产维生素B_{12}的进程。

Folkers首次分离得到的维生素B_{12}是分子中含有氰基的氰钴胺（cyanocobalamin）(14.1)。1958年，Barker的研究小组报告从细菌中分离得到橙色的维生素B_{12}辅酶，后来证明是在钴原子上连有脱氧腺苷基配位体的腺苷钴胺（adenosylcobalamin）(14.3)。1962年，Bernhauer，Smith和Johnson三个小组都成功地由氰钴胺半合成得

到腺苷钴胺，并同时合成了另一个维生素 B_{12} 辅酶——甲钴胺（methylcobalamin）（**14.4**）。1964 年，Lindstrand 从肝、人血浆和细菌中也分离得到甲钴胺。现在已知，腺苷钴胺和甲钴胺才是天然存在的维生素 B_{12}，而氰钴胺是在提取过程中由于所用活性炭中存在的或作为蛋白酶活化剂加入的氰化物与天然物作用的产物。

1955 年，英国牛津大学的 Hodgkin 等在前人化学降解研究的基础上，用 X 射线分析法确定了维生素 B_{12} 的化学结构，因此获得 1964 年的诺贝尔奖。

1960～1972 年，由美国的 Woodward 小组和瑞士的 Eschenmoser 小组共同努力，集合了来自世界 19 个国家的 99 名学者，历时 11 年多，完成了维生素 B_{12} 的化学合成工作[14.3]。

14.1.3. 在自然界中的存在[14.2,14.4,14.5]

自然界中的维生素 B_{12} 差不多毫无例外地由细菌合成，故一般只存在于被细菌污染过的食物、水和土壤中，特别是活性污泥、动物粪便和江河入海口的淤泥中[14.5]。

某些动物组织（特别是肝脏）是这一维生素的丰富食物来源，这是由于寄生在这些动物瘤胃（反刍动物）和肠道（长肠动物）的细菌产生的维生素 B_{12} 被动物组织吸收。这些细菌产生的维生素 B_{12} 量取决于饲料中钴的含量。羊的瘤胃细菌在钴供给充分的情况下每天产生的维生素 B_{12} 量高达 1mg[14.2]。表 14.1 列出了一些动物性食品中维生素 B_{12} 的含量[14.4]。

表 14.1　食物中的维生素 B_{12} 含量，μg/100g

食物种类	含量	食物种类	含量
肉类		水产品	
牛肉	1.94～3.54	鲱鱼	4.3
牛脑	7.83	鲑鱼	3.2
牛肾	38.3	鳟鱼	7.8
牛肝	69～122	金枪鱼	2.8
鸡肉	0.32	蛤	19.1
鸡肝	24.1	牡蛎	21.2
火腿	0.8	龙虾	1.28
猪肉	0.55	虾	1.9
乳品		蛋品	
牛奶	0.36	全鸡蛋	1.26
乳酪	0.36～1.71	蛋白	0.09
酸奶	0.06～0.62	蛋黄	9.26

湖水中的维生素 B_{12} 含量可达 100ng/L，而海水中为 0.2～26ng/L[14.2]。海藻中也含有较丰富的维生素 B_{12}，对 14 种绿、棕、红藻中维生素 B_{12} 的含量进行测定的结果为 0.042～15.815μg/100g 干物质[14.2]。

高等植物一般不能吸收土壤中的维生素 B_{12}，本身又不能合成，故实际上不含这种维生素。在某些植物如豌豆、菜豆中检出微量维生素 B_{12}，可能是污染的细菌所产生的，或者是分析误差[14.6]。但 Mozafar 和 Oertli[14.7] 用水栽法进行的实验表明，大豆可自根部吸收少量维生素 B_{12}。

昆虫除白蚁外都不含或很少含维生素 B_{12}。白蚁体内的维生素 B_{12} 来源于其肠道细菌[14.2]。

14.1.4. 人和动物的需要

人和动物都不能合成维生素 B_{12}，而在代谢体系中有三种重要的酶必须以这种维生素作为辅酶。人肠道中的细菌虽然也能产生维生素 B_{12}，但由于这些细菌大都寄生在结肠，维生素 B_{12} 在这里很难被吸收，而大部分从粪便排出。因此，人必须从食物特别是动物性食物中摄取维生素 B_{12}。反刍动物以外的动物包括鸟类的肠道细菌产生的维生素 B_{12} 同样不易被吸收，它们靠摄食其他动物的肉、粪便或被细菌污染过的其他食物和水来获得这种维生素。

Herbert[14.8] 估计，正常人每天的维生素 B_{12} 需要量约为 0.7～1.8nmol/d（1～2.5μg/d），而 Bender[14.1] 的估计为 0.1～1μg/d。大多数国家非素食者由食物中摄取的维生素 B_{12} 平均约为 5μg/d，足以满足人体的需要[14.1,14.2]。人缺乏维生素 B_{12} 可导致巨幼红细胞性贫血，神经、精神障碍，痴呆，脂类代谢异常等等，这些疾病多发于老年人。先天性缺乏维生素 B_{12} 可致少年恶性贫血，Imerslund-Grāsbeck 综合征（先天性内因子缺乏引起的维生素 B_{12} 吸收不良综合征），生长发育迟缓，甲基丙二酸尿和高半胱氨酸尿。动物缺乏维生素 B_{12} 通常造成生长速率下降，摄食量减少，饲料效率降低；有些动物如猪也可发生中度贫血（但不同于人的恶性贫血）；家禽可致飞节病及胚胎死亡。因此，许多国家和国际组织都规定了人及饲养动物的日常维生素 B_{12} 需要量（表 14.2 和表 14.3）[14.8～14.18]。

表 14.2　一些国家和国际组织推荐的人类日常维生素 B_{12} 需要量，μg/d

人群类别（岁）	加拿大 RNI①[14.9]	美国 RDA②[14.10]	FAO/WHO③[14.11]，④
0～0.5	0.3	0.3	0.1
0.5～1	0.3	0.5	0.1
1～3	0.4	0.7	0.04④
4～6	0.5	1.0	0.04④
7～9	0.8	1.4	0.04④
10～12	1.0	2.0	0.04④
13～15	1.5	2.0	0.04④
16～18	1.9	2.0	0.04④
＞19	2.0	2.0	1.0
孕妇	3.0	2.2	1.4
哺乳妇女	4.0	2.6	1.3

① RNI＝推荐的营养摄取量。② RDA＝推荐的食物需要量。③ FAO＝联合国粮农组织，WHO＝世界卫生组织。④ 每 kg 体重每天需要量。

表 14.3 饲养动物的维生素 B_{12}需要量，μg/d

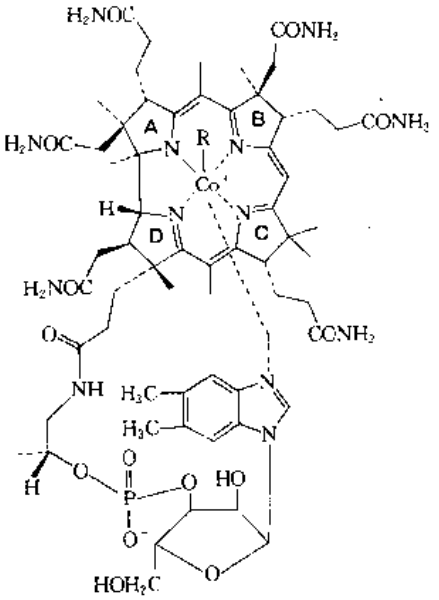
动物品种	需要量	动物品种	需要量
家禽[14.12]		经济动物	
雏鸡	3～9	貂[14.16]	32.5
下蛋母鸡	4	水产养殖	
鹌鹑	3	鲶鱼[14.17]	20
火鸡	3	实验动物[14.18]	
家畜		小鼠	10
仔猪[14.13]	22	大鼠	50
肉猪[14.13]	15	豚鼠	10
狗[14.14]	22	仓鼠	20
猫[14.15]	20		

老年人由于机体的老化容易出现胃萎缩，而普遍对食物中的维生素 B_{12}吸收效率下降，故 Russell 和 Suter[14.19]建议在表 14.2 规定的基础上适当增加老年人的维生素 B_{12}摄取量。

14.2. 结构和命名

14.2.1. 化学结构[14.2,14.20]

维生素 B_{12}是一个八面体形钴络合物（见图 14.1）。它由一个以钴原子为中心的类似于叶绿素和血红素分子中卟啉大环的咕啉环、一个与大环侧链及中心钴原子相连接的 5，6-二甲基苯并咪唑核苷酸和另一个与钴结合的配位体基团所组成。和卟啉环一样，咕啉环也含有四个彼此相连的吡咯环，但其中有两个吡咯环之间不通过亚甲基桥而直接相连，同时它的侧链羧基都被酰胺化。咕啉环内缘的 15 个原子中的 12 个由 6 个共轭双键相互连接。中心钴原子可以形成 6 个配位键，其中 4 个与吡咯环上的 N 原子连接，一个 α 位与核苷酸碱的一个 N 原子相连，另一个 β 位可被各种基团如氰基、5′-去氧腺苷基、甲基、羟基或水占据（由此形成的钴胺素分别称为氰钴胺(14.1)、腺苷钴胺（14.3）、甲钴胺（14.4）、羟钴胺(14.2)和水钴胺，后两者在自然环境中呈如下动态平衡：羟钴胺$+H^+ \rightleftharpoons$水钴胺，故有时通称为水钴胺）。核苷酸中 5，6-二甲基苯并咪唑碱以 α-*N*-配糖键与核糖连接，而不是自然界多数核苷酸的 β-键。这一核苷酸除了以碱基上的一个 N 原子与钴形成配位键外，还在其 3′-磷酸基和咕啉环的一个侧链之间以酯键相连。在立体结构上，咕啉环近似于平面，作为 α-配位体的核苷酸苯并咪唑环和另一个方向的 β-配位体都差不多垂直于这一平面，故又称为轴向配位体，同时根据它们的方位而分别称为下配位体和上配位体（图 14.2）[14.21]。



R = −CN; −OH; ; −CH3

氰钴胺 (14.1) 羟钴胺 (14.2) 腺苷钴胺 (14.3) 甲钴胺 (14.4)

图 14.1 维生素 B_{12}的化学结构

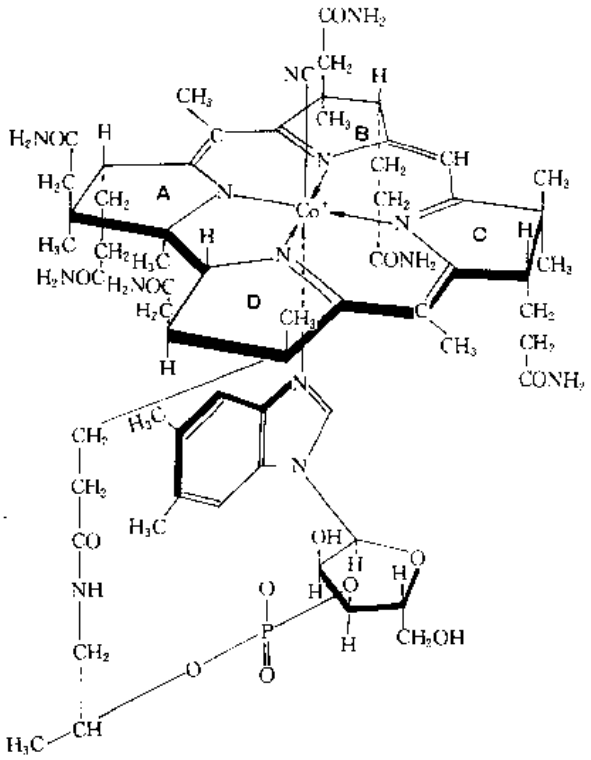


图 14.2 维生素 B_{12}（氰钴胺）分子的立体结构[14.5]

维生素 B_{12}分子是反磁性的，这说明钴原子处于＋3

价氧化状态。β-配位体和钴啉环上的一个 N 原子各带有一个负电荷，中和了钴原子上的两个正电荷，另一个正电荷则被核苷酸磷酸基上的负电荷中和[14.2]。

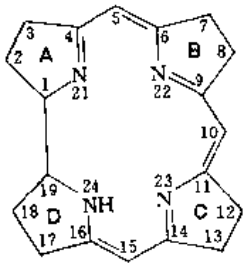
14.2.2. 命名规则[14.21]

国际纯粹和应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry，简称 IUPAC)以及国际生物化学联合会(International Union of Biochemistry，简称 IUB)的联合生物化学命名委员会，于 1975 年公布了对类咕啉化合物的命名规则，并对各种类钴啉化合物的缩写方法作出了规定，缩写规则见表 14.4，命名规则见表 14.5。

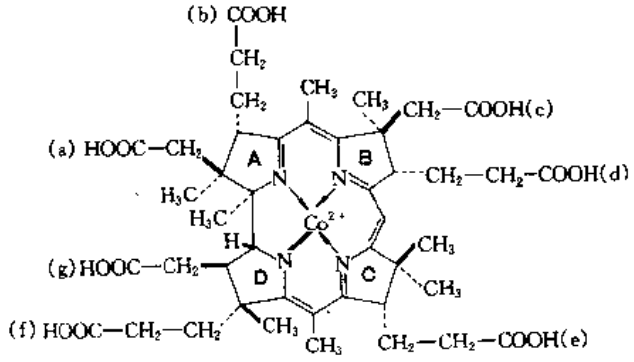
过去沿用的维生素 B_{12}及其类似物的俗名与按上述命名规则产生的正规名称对照列于表 14.6。

表 14.4　一些重要类咕啉化合物的缩写规划[14.21]

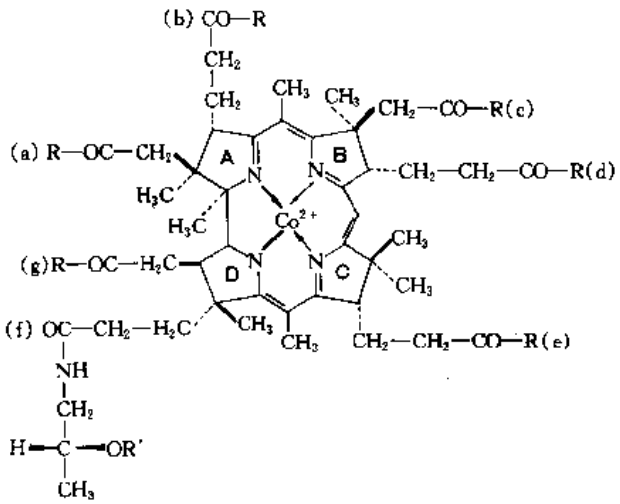
中文名称	英文名称	缩写
咕啉	corrin	Crn
钴啉胺酸	cobyric acid	Cby
钴啉醇酰胺	cobinamide	Cbi
钴胺酰胺	cobamide	Cba
钴胺素	cobalamin	Cbl
氰钴胺	cyanocobalamin	CNCbl
水钴胺	aquacobalamin	AqCbl
羟钴胺	hydroxocobalamin	OHCbl
腺苷钴胺	adenosylcobalamin	AdoCbl
甲钴胺	methylcobalamin	MeCbl

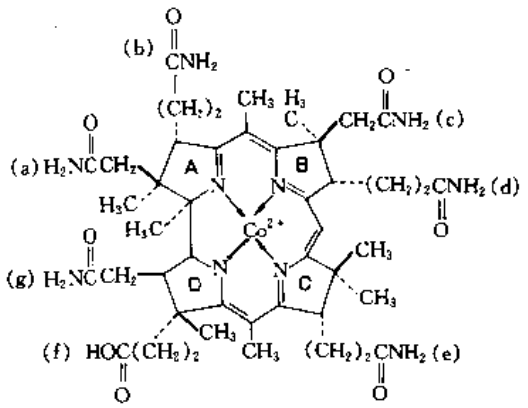


(14.5)



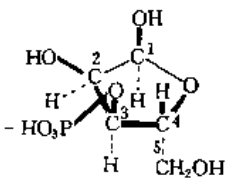
(14.6)





(14.7)

	R	R′
(14.8)	-OH	-H
(14.9)	$-NH_2$	-H



(14.10)　-OH

(14.11)　$-NH_2$　　同 (14.10)

表 14.5 类咕啉化合物的 IUPAC-IUB 命名规则[14.21]

序号	结构描述	专门名称	中译名	结构式
1	卟啉核去掉 C-20 位	corrin	咕啉	(14.5)
2	咕啉加中心钴原子和 7 个侧链羧酸	cobyrinic acid	钴啉酸	(14.6)
3	钴啉酸的 a，b，c，d，e，g-六酰胺	cobyric acid	钴啉胺酸	(14.7)
4	钴啉酸的 f-位是 D-1-氨基-2-丙醇	cobinic acid	钴啉醇酸	(14.8)
5	钴啉醇酸的 a，b，c，d，e，g-六酰胺	cobinamide	钴啉醇酰胺	(14.9)
6	钴啉醇酸的氨基丙醇 2-位上有 D-呋喃核糖-3-磷酸基	cobamic acid	钴胺酸	(14.10)
7	钴胺酸的 a，b，c，d，e，g-六酰胺	cobamide	钴胺酰胺	(14.11)
8	5，6-二甲苯并咪唑碱的 N-1 位与钴胺酰胺的核糖 C-1 位连接并以 N-3 位与钴的 α-位连接成为 α-配位体	cobalamin	钴胺素	见图 14.2
9	钴胺素上有 X-基作为钴的 β-配位体	X-cobalamin	X 钴胺	见图 14.2

表 14.6 维生素 B_{12}及其类似物名称对照表

俗名	英文正规名称	中译名
维生素 B_{12}	cyanocobalamin	氰钴胺
维生素 B_{12a}	aquacobalamin	水钴胺
维生素 B_{12b}	hydroxocobalamin	羟钴胺
维生素 B_{12c}	nitritocobalamin	亚硝钴胺
维生素 B_{12r}	cob(Ⅰ)alamin	钴(Ⅰ)胺素
维生素 B_{12s}	cob(Ⅰ)alamin	钴(Ⅰ)胺素
B_{12}辅酶	organocobalamin	有机钴胺素(β-配体为有机基团，如去氧腺苷基和甲基)
假维生素 B_{12}	*Coα*-[α-(aden-9-yl)]-*Coβ*-cyanocobamide	钴 α-[α-(腺嘌呤-9-基)]-钴 β-氰基钴胺酰胺
因子 B	cyanoaqua-[cobinamide]	氰水钴啉醇酰胺
因子 V_{1a}	cyanoaqua-[cobyric acid]	氰水钴啉胺酸

14.3. 理化性质

14.3.1. 物理性质[14.22,14.23]

氰钴胺 (cyanocobalamin) [68-19-9] (**14.1**)，$C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P$，分子量 1355.38。钴 α-[α-(5,6-二甲苯并咪唑基)]-钴 β-氰基钴胺酰胺{*Coα*-[α-(5,6-dimethylbenzimidazolyl)]-*Coβ*-cyanocobamide}。为暗红色结晶或结晶形粉末，无臭、无味。无水物极易吸水，暴露于空气中可吸收大约 12%的水分。水合晶体在空气中稳定。210～220℃变黑，300℃不熔而部分分解。可溶于水(1∶80)，稍溶于乙醇，几乎不溶于丙酮、氯仿和乙醚。水溶液中性，但在 pH4.5～5 时最稳定，于 120℃加热 20min 不破坏。在稀水溶液中，$[\alpha]_{656}^{23}$为 −59°±9°。紫外-可见光吸收光谱见表 14.7，红外光谱见图 14.3。

羟钴胺 (hydroxocobalamin)[13422-51-0](**14.2**)，$C_{62}H_{89}CoN_{13}O_{15}P$，分子量 1346.41。钴 α-[α-(5,6-二甲苯并咪唑基)]-钴 β-羟基钴胺酰胺{*Coα*-[α-(5,6-dimethylbenzimidazolyl)]-*Coβ*-hydroxocobamide}。为暗红色正交针形或片状结晶或结晶形粉末，无臭。200℃时变黑，300℃不熔化而部分降解。无水物极易吸潮。溶于水(1∶50)、乙醇(1∶100)，难溶于甲醇，不溶于丙酮、乙醚、石油醚、卤代烃、苯。2%水溶液 pH 8～10。吸收光谱见表 14.7。

腺苷钴胺 (adenosylcobalamin，cobamamide) [13870-90-1](**14.3**)$C_{72}H_{100}CoN_{18}O_{17}P$，分子量 1579.57。

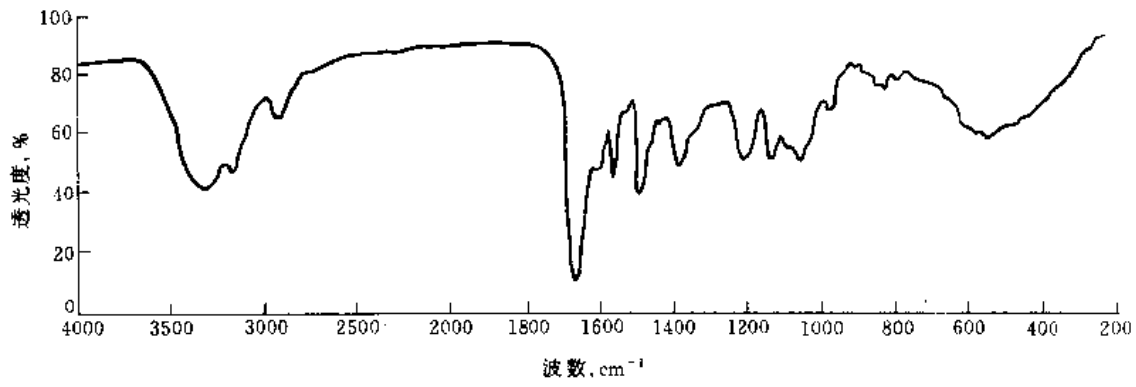


图 14.3 氰钴胺的红外光谱[14.24]

钴 α-[α-(5,6-二甲苯并咪唑基)]-钴 β-(5′-去氧-5′-腺苷基)钴胺酰胺{*Coα*-[α-(5,6-dimethylbe-nzimidazolyl)]-*Coβ*-(5′-deoxy-5′-adenosyl)-cobamide}。为黄橙色六方晶体,暴露于空气中变成深红色。溶于水、乙醇和苯酚,不溶于丙酮、乙醚、二氯乙烷、二噁烷。在水中的溶解度为 16.4mmol/L(24℃),pK_a=3.5,pH<3.5 的水溶液为黄色,pH>3.5 为红色。吸收光谱见表 14.7。

甲钴胺　(methylcobalamin,mecobalamin)[13422-55-4](**14.4**),$C_{63}H_{91}CoN_{13}O_{14}P$,分子量 1344.41。钴 α-[α-(5,6-二甲苯并咪唑基)]-钴 β-甲基钴胺酰胺{*Coα*-[α-(5,6-dimethylbenzimidazolyl)]-*Coβ*-methyl cobamide}。为亮红色针状结晶或结晶形粉末。稍溶于水(pK_a=3.3～3.5)和醇类,难溶于丙酮和乙醚。在室温避光下稳定。吸收光谱见表 14.7。

表 14.7　一些钴胺素水溶液在室温下的摩尔吸收光谱[14.2]

钴胺素品种	摩尔量	波长，nm	$10^{-1}\times\varepsilon$，$mol^{-1}cm^{-1}$	pH
氰钴胺	1355	278	15.5	2～11
		361	28.06	
		551	8.74	
水钴胺	1347	274	20.6	0～6.8
		317	6.1	
		351	26.5,	
		499	8.1	
		527	8.5	
羟钴胺		279	19.0	8～11
		325	11.4	
		359	20.6	
		516	8.9	
		537	9.5	
腺苷钴胺	1580	260	34.7	7
		288	18.1	
		315	13.2	
		340	12.3	
		375	10.9	
		522	8.0	
甲钴胺	1345	266	19.1	7
		280	18.3	
		289	17.1	
		315	12.5	
		340	13.3	
		373	10.7	
		519	8.7	

14.3.2.　化学性质[14.2,14.16]

(1) 与无机酸的反应　稀无机酸在常温下缓慢脱去维生素 B_{12} 侧链酰胺中的氨,生成各种单羧酸、二羧酸或三羧酸。羧基在 b 侧链上的单羧酸抑制大肠杆菌 113-3 的生长。

用 20%的盐酸在 100℃下可使维生素 B_{12} 释放出 5.74%的 NH_3(相当于 1mol 维生素 B_{12} 释放出 6mol NH_3)。用 6mol/L 的盐酸在 150℃下水解维生素 B_{12} 20h,可得 1mol 5,6-二甲苯并咪唑;如果在 100℃下水解,则得到的是 α-核唑(α-ribazole,即 α-D-呋喃核糖-1-基-5,6-二甲苯并唑咪);在 1mol/L 盐酸和 100℃下,得到 α-核唑-2′(3′)-磷酸。

在强无机酸的作用下,可将咕啉环上 C-3、C-8 和 C-13 三个不对称中心的构型翻转。用浓高氯酸处理氰钴胺,可得两种 C-13 差向对映体的平衡混合物。维生素 B_{12} 的差向异构体没有生物活性。

(2) 钴轴向配位体的交换　各种钴胺素在酸性水溶液中发生杂环碱的质子化,然后被水分子交换(水分子在 α-位与钴结合),这一反应生成无碱钴胺素,从而导致吸收光谱的改变。反应平衡的 pK_a 值取决于 β-配位体的性质(表 14.8)。

表 14.8　一些钴胺素杂环碱质子化的 pK_a 值

钴胺素品种	β-配位体	pK_a
水钴胺	H_2O	−2.4
羟钴胺	OH^-	0.1
甲钴胺	CH_3^-	2.7
腺苷钴胺	Ado^-	3.5

钴胺素的核苷酸碱上也可发生某些基团的交换反应,利用这一反应可以进行钴胺素的放射性标记。

在等摩尔量的 CN^- 存在下,水钴胺和腺苷钴胺都被转化为氰钴胺。过量的 CN^- 导致双氰钴胺的生成;两个 CN^- 分别成为 α-和 β-配位体。甲钴胺对氰化物则相当稳定。

两分子之间也发生这种轴向配位体的交换反应,如无核苷酸的 Co-Me-Crn 上的甲基转移到 AqCbl 上,生成 MeCbl(甲钴胺)。

(3) 使金属甲基化　甲钴胺和其他甲基类咕啉可作为甲基化剂使金属甲基化。水中的许多金属离子在通气条件下都可以和甲钴胺反应生成甲基化金属和水钴胺。环境中的许多金属和准金属如 As,Se,Pd,Sn,Te,Pt,Au,Hg 等的甲基化后都使毒性增加,如三甲砷、甲基汞、二甲汞等。

(4) c-内酰胺和 c-内酯的生成　用 30%的 NaOH 在 150℃下进行氰钴胺的碱性水解,主要生成无核苷酸的 8-氨基钴啉胺酸 c-内酰胺。在更温和的条件下(0.1mol/L NaOH,100℃,10min),则生成俗称“去氢维生素 B_{12}”的氰基[8-氨基-α-(5,6-二甲苯并咪唑基)钴胺酸-a,b,d,e,g-五酰胺 c-内酰胺]。去氢维生素 B_{12} 的物理性质与氰钴胺相似,但没有生物活性。在氯或氯胺 T 的

存在下，则在B环上形成c-内酯。

(5) 与抗坏血酸反应　在水溶液中，抗坏血酸使水钴胺迅速还原并大部分降解，释放出游离的钴离子。β-配位键较牢固的氰钴胺、甲钴胺和腺苷钴胺对抗坏血酸较稳定。

(6) 氧化还原反应　氰钴胺、水钴胺、甲钴胺和腺苷钴胺中的钴都处于三价氧化状态。在温和条件下(如在硫醇和一氧化碳存在下)，水钴胺被还原成钴(Ⅱ)胺素，俗称维生素B_{12r}。B_{12r}在空气中又被缓慢氧化成水钴胺。B_{12r}是顺磁化合物，它只有一个轴向配位体。

用强还原剂如$NaBH_4$或($Zn+NH_4Cl$)可将维生素B_{12}还原成钴(Ⅰ)胺素，又称维生素B_{12s}。它能与氧迅速发生反应，甚至可以将质子还原成氢，因此在水中极不稳定。B_{12s}是四配位化合物，没有轴向配位体，因而有很强的亲核性，可作为以甲苯磺酰腺苷为原料生产腺苷钴胺的优良试剂。

(7) 光化学反应　有机钴胺素如腺苷钴胺和甲钴胺的水溶液对光极敏感，光照可导致Co—C键的断裂，生成B_{12r}和有机自由基。腺苷钴胺的无氧光解生成B_{12r}和腺苷自由基，后者立刻转化为5′，8-环化腺苷。如果导入空气，则腺苷自由基和氧迅速反应生成腺苷5′-醛或腺苷5′-羧酸。甲钴胺的无氧光解是可逆的，生成的自由基和B_{12r}可重新结合。但当有一氧化碳存在时，甲钴胺的无氧光化学反应生成乙酰钴胺(acetylcobalamin)；这一反应和细菌自一氧化碳合成乙酸有关。氰钴胺在水溶液中被光照射后生成水钴胺，但在黑暗中又恢复为氰钴胺。水钴胺则对光相当稳定。

14.4. 化学合成[14.2,14.3]

14.4.1. 钴啉胺酸的合成

钴啉胺酸的合成有两种不同的路线。较老的路线是先分别合成手性纯的咕啉大环左边一半的双吡咯环A-D和右边一半的双吡咯环B-C，然后依次在C、D之间和A、B之间连接。含有6个手性中心的左半部分的前体——β-corrnorsterone，是早先经过37步合成得到的，在这一合成过程中创立了Woodward-Hoffmann规则。较新的合成路线是先合成B-C双吡咯环，然后依次接上D环和A环，最后在A环和D环之间连接。这最后一步由断咕啉至咕啉的反应，是光诱导的环化异构，它确立了正确的A-D连接方式。反应服从Woodward-Hoffmann规则，其中D环亚甲基上的氢原子光导转移到A环次甲基上是一个限速阶段。

由于反应步骤多(共57步)和手性中心多(共9个)，且涉及到构型的稳定性，以上两种合成路线的得率都非常低。

14.4.2. 由钴啉胺酸合成氰钴胺

首先，由α-核唑-2′(3′)-磷酸与(R)-1-氨基-2-丙醇进行酯化反应，生成α-核唑-2′(3′)-磷酸(R)-1-氨基-2-丙醇酯，再连接到钴啉胺酸的羧基上，生成钴胺素。钴啉胺酸的羧基经活化成钴啉胺酸碳酸混合酸酐后，很容易和α-核唑-2′(3′)-磷酸(R)-1-氨基-2-丙醇酯的氨基连接。用其他氨基丙醇的类似物也能进行以上反应，生成钴胺素的烷醇氨基类似物，这种类似物一般是维生素B_{12}的拮抗剂。以简单的核糖(作为α-核唑的前体)、L-苏氨酸(作为1-氨基-2-丙醇的前体)和钴啉胺酸为起始物，也合成得到了氰钴胺。

14.4.3. 腺苷钴胺、甲钴胺及其他有机钴胺的合成

Smith等人和Berhauer等人利用了钴(Ⅰ)胺素(维生素B_{12s})的强亲核性，使它与5′-对甲苯磺酰腺苷、卤代烃或活化的不饱和化合物反应，生成各种有机钴胺：

$$Cb(Ⅰ)l+RX\longrightarrow R\cdots Cb(Ⅲ)l+X^-$$

(RX=卤代烷或甲苯磺酰化合物)

$$Cb(Ⅰ)l+H^++CH_2{=}CH{-}COR\longrightarrow RCO{-}CH_2CH_2{-}Cb(Ⅲ)l\ (R=烷基)$$

当第一个反应中的RX为碘甲烷或其他卤代甲烷时，便得到甲钴胺；用甲苯磺酰腺苷，则得到腺苷钴胺。

制备有机钴胺的另一种方法是以钴(Ⅰ)胺素(维生素B_{12r})为起始物质。在还原剂V(Ⅲ)的存在下，氧自由基(或羟基自由基$OH^·$)与氨基酸反应，使后者脱去氢生成氨基酸自由基，然后再与钴(Ⅱ)胺素反应生成相应的有机钴胺。

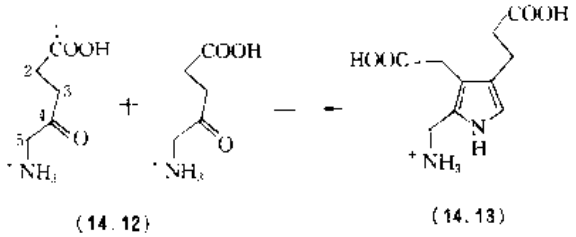
还有一个有机钴胺的合成路线从水钴胺开始，利用它的三价钴作为亲电子剂，与负碳离子如CH_3^-反应，可生成甲钴胺。

14.5. 生物合成和工业化生产

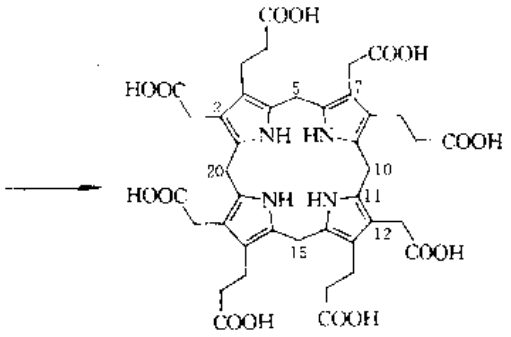
14.5.1. 生物合成

(1) 分支中间体尿卟啉原Ⅲ的生成[14.2,14.25]　已经证明，尿卟啉原Ⅲ是一些具有鲜明颜色、在生命体系中发挥重要作用而被称为生命色素的类咕啉和类卟啉金属络合物生物合成的共同中间体。前者以含钴的维生素B_{12}为代表，后者有含铁的血红素和含镁的叶绿素。这一中间体的起始物质是由甘氨酸和琥珀酰辅酶A反应生成的5-氨基乙酰丙酸(5-aminolevulinic acid)(14.12)。两个氨基乙酰丙酸缩合环化得到含一个吡咯环的胆色素原(porphobilinogen)(14.13)。在脱氨酶-辅合成酶的作用下，四个胆色素原相继脱氨并以A、B、C、D环的顺序首尾相连，形成胆色烷。然后D环在分子内经过重排，与

A 环连接成尿卟啉原Ⅲ (uroporphrinogen) (14.14)。类咕啉和类卟啉的生物合成从这里开始分支。以上过程如图 14.4 所示。



(14.12)　　(14.13)



(14.14)

图 14.4　尿卟啉原Ⅲ的生物合成

(2) 由尿卟啉原Ⅲ到钴啉胺酸[14.2,14.26]　图 14.5 是脱氮假单胞菌 (*Pseudomonas denitrificans*) 由尿卟啉原Ⅲ生物合成钴啉胺酸的途径。尿卟啉原Ⅲ (14.14) 先后通过 C-2、C-7 和 C-20 位的甲基化，顺序生成前咕啉-1 (precorrin-1) (14.15)、前咕啉-2 (14.16) 和前咕啉-3A (14.17)，后者被氧化为前咕啉-3B(14.18)，经缩环和 C-17 位甲基化，生成前咕啉-4 (14.19)，再先后在 C-11 和 C-1 位甲基化及 C-1 位脱酰基 (脱去一分子醋酸)，顺序转化为前咕啉-5 (14.20) 和前咕啉-6A (14.21)，后者还原为前咕啉-6B(14.22)，接着在 C-5 和 C-15 位甲基化及 12-醋酸侧链脱羧，产生前咕啉-8X (14.23)，然后重排生成氢化去钴钴啉酸，再 a,c-酰胺化为氢化去钴钴啉酸-a,c-二酰胺，最后插入钴并在其他侧链上酰胺化，得到钴啉胺酸 (14.7)。咕啉大环上的 8 个甲基，除 12-甲基由醋酸脱羧生成外，其余都来源于 *S*-腺苷蛋氨酸。

(3) 由钴啉胺酸到钴啉醇酰胺和钴胺素[14.2,14.27]　钴啉醇酰胺由 1-氨基-2-丙醇和钴啉胺酸的 f-羧基缩合而成 (1-氨基-2-丙醇的前体是苏氨酸)。然后，钴啉醇酰胺在羟基上磷酸化，并由 GTP 活化后与 α-核唑-5′-磷酸缩合，生成钴胺素-5′-磷酸，最后水解得到钴胺素。α-核唑-5′-磷酸是由烟酸单核苷酸与 5,6-二甲苯并咪唑反应生成的。其他许多类似的咪唑碱也可以通过这一反应生成不同的 α-核苷-5′-磷酸，并被进一步生物合成为各种钴胺素类似物。5,6-二甲苯并咪唑有两个不同的来源：在一些嗜氧菌如巨大芽孢杆菌、链霉菌和兼性厌氧菌丙酸杆菌中，是由核黄素经 FMN 合成得到的；在粘液真杆菌、巴氏梭菌、耐热醋酸梭菌等厌氧菌中，则部分来源于甘氨酸的两个 C 原子和一个 N 原子以及蛋氨酸的甲基。在后一种情况下，钴啉环的前体不是甘氨酸，而是由谷氨酸生成的 5-氨基乙酰丙酸。

(4) 钴 β-位的腺苷化和甲基化[14.2]　微生物通过以下三个阶段将水钴胺转化为腺苷钴胺：

$$Co(\text{Ⅲ})Cbl+e \xrightarrow{Co(\text{Ⅱ})Cbl\ 还原酶} Co(\text{Ⅱ})Cbl$$

$$Co(\text{Ⅱ})Cbl+e \xrightarrow{Co(\text{Ⅰ})Cbl\ 还原酶} Co(\text{Ⅰ})Cbl$$

$$Co(\text{Ⅰ})Cbl+ATP \xrightarrow{腺苷转移酶} AdoCbl+TPP$$

水钴胺转化为甲钴胺由蛋氨酸合成酶催化完成。

以上所述的维生素 B_{12} 生物合成全过程，简要地归纳于图 14.6[14.28]中。

14.5.2.　工业化生产[14.28]

(1) 产生菌　多年以来，维生素 B_{12} 都是从生产链霉素、金霉素、新霉素、庆大霉素等的链霉菌发酵废液中提取。但由于产率低，难于满足社会的需要，而逐渐被专属性维生素 B_{12} 发酵所取代。细菌和放线菌普遍产生维生素 B_{12}，而酵母和霉菌很少产生。表 14.9 列出了一些可用于生产维生素 B_{12} 的微生物及其所用的碳源和当年的产率。丙酸杆菌和假单胞菌由于它们的生长速率快、产率高，而优于链霉菌和其他菌种。对它们进行自然选育和诱变筛选，获得能耐受钴、锰等金属离子及抗生素一类抑制剂的突变株，可以提高维生素 B_{12} 产率。诱变处理可用紫外光、X 射线照射或者使用 *N*-甲基-*N*′-硝基-*N*′-亚硝基胍、亚硝基乙基脲、氮杂环丙烷、硫酸二乙酯等化学诱变剂。

(2) 发酵工艺　维生素 B_{12} 的发酵培养基中含有碳源、氮源、无机盐、pH 缓冲剂等。碳源可用表 14.9 所列者，氮源可以是玉米浆、豆饼粉、酵母提取物或水解物、麦芽提取物、酪蛋白水解物、酒精废醪、青霉素发酵废菌丝、酱油渣或铵盐，无机盐为微量铁、镁、锰盐。钴对于发酵过程是必需的。5,6-二甲苯并咪唑、甘氨酸、苏氨酸、δ-氨基乙酰丙酸、氨基丙酸等前体的加入也有利于维生素 B_{12} 的生物合成。发酵过程有通气的和不通气的，也有前期不通气后期通气的。一些兼性厌氧的丙酸杆菌在不通气条件下培养，当生长期过后必须加入 5,6-二甲苯并咪唑才能正常合成维生素 B_{12}；而另一些丙酸杆菌如费氏丙酸杆菌 ATCC6207、谢氏丙酸杆菌 ATCC13673 以及某些突变株自身能合成 5,6-二甲苯并咪唑，故不需在发酵中加入。已知通气有利于 5,6-二甲苯并咪唑的生物合成，因此在使用后一类菌株的时候，采用两阶段发酵法：第一阶段不通气培养以促使细菌的生长和钴啉醇酰胺的合成，这一阶段碳源基本上耗尽；第二阶段通气培养

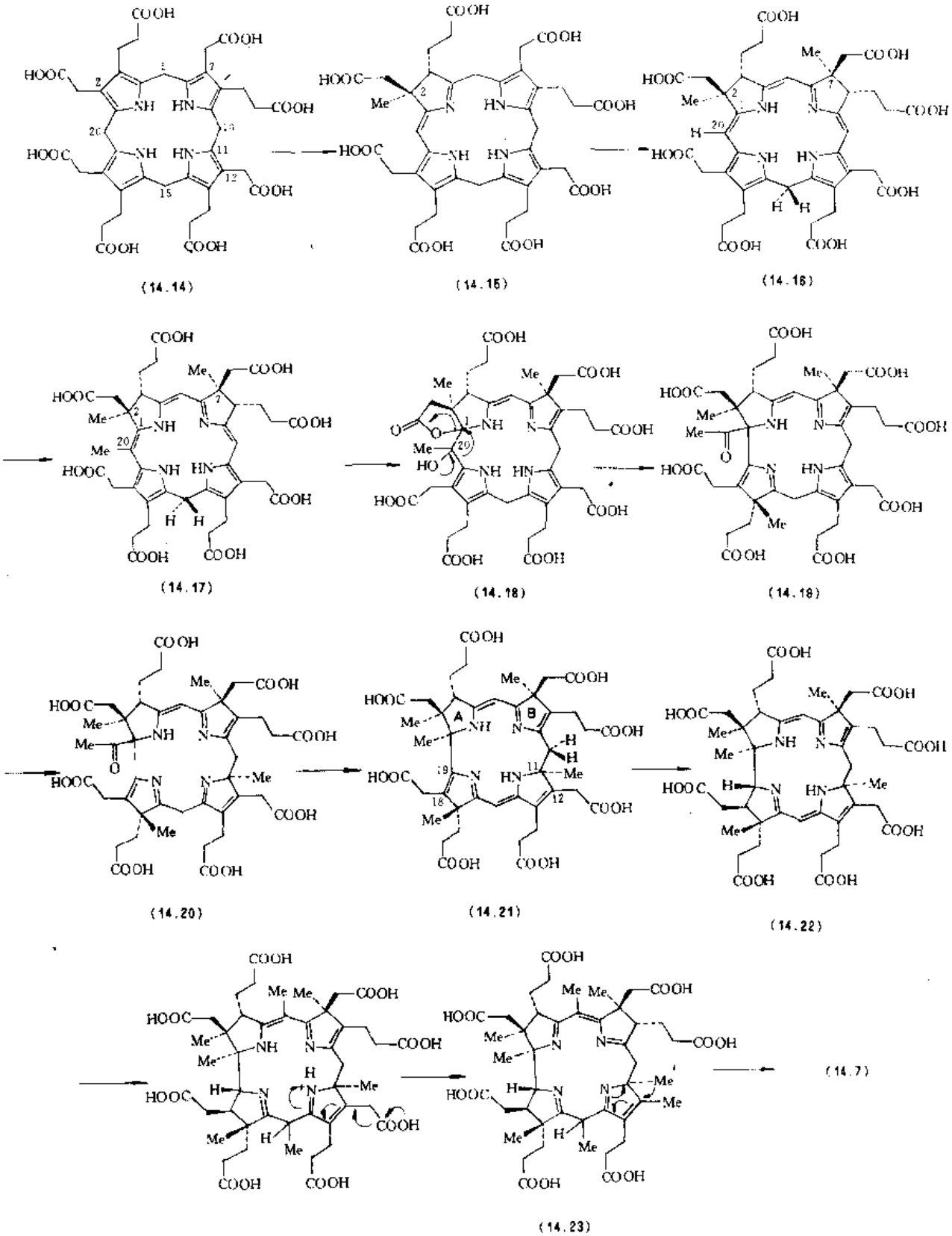


图 14.5 *Pseudomonas denitrificans* 由尿卟啉原Ⅲ生成钴啉胺酸的生物合成途径

使 5,6-二甲苯并咪唑得以迅速合成并将钴啉醇酰胺转化为腺苷钴胺。这种发酵过程的维生素 B_{12} 最终产率为 25～40mg/L，最高可达 216mg/L[14.29]。由于丙酸杆菌产酸，故在发酵过程中必须不断加入碱(如氨水)以维持 pH 在 6.5～7.0。图 14.7 说明了这一两阶段发酵的基本过程。图 14.8 显示的是用脱氮假单胞菌在实验室规模嗜氧

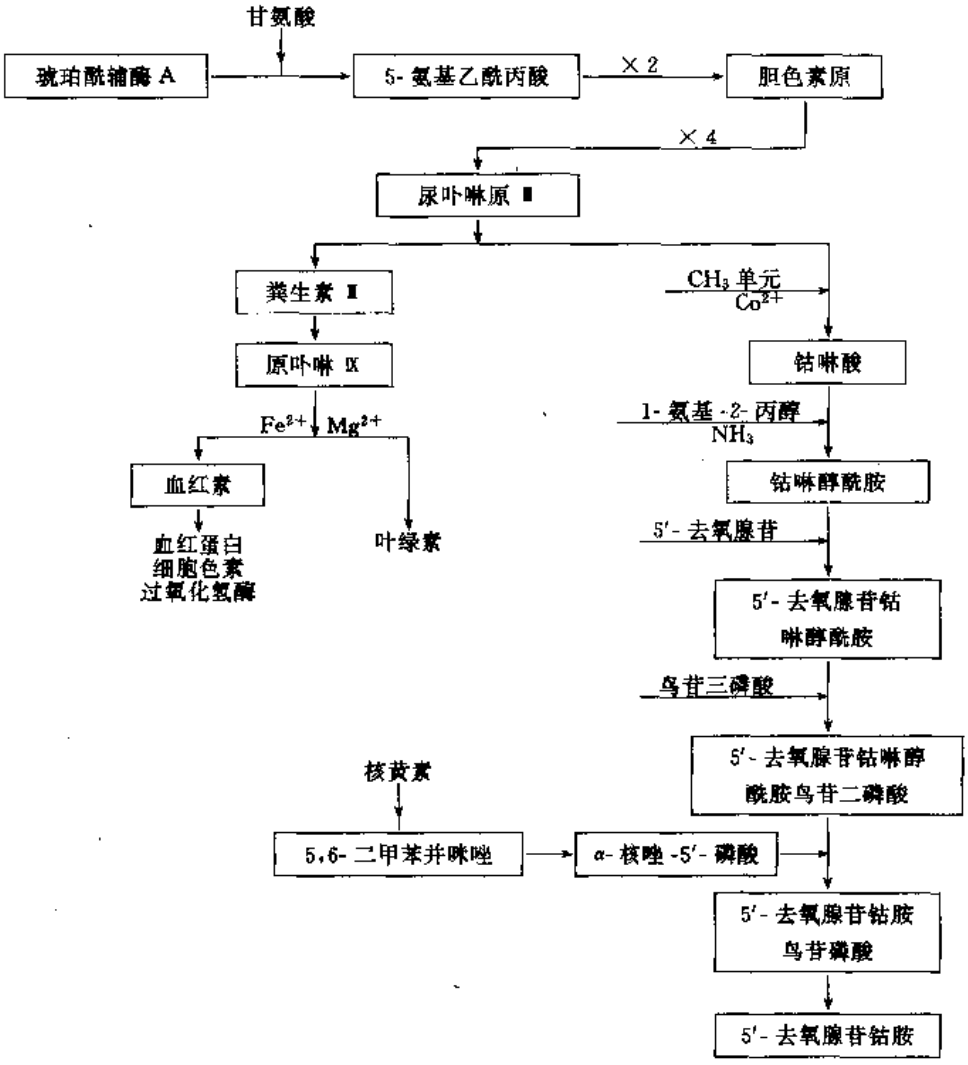


图 14.6　维生素 B_{12}及相关卟啉的生物合成途径

表 14.9　生产维生素 B_{12}的各种细菌菌株及其产率[14.28]

菌　株	碳　源	维生素 B_{12} 产率,mg/L	菌　株	碳　源	维生素 B_{12} 产率,mg/L
细菌 FM-02T	甲醇	2.6	费氏丙酸杆菌(*Propionibacterium freudenreichii*)	葡萄糖	25
棒杆菌(*Corynebacterium* sp.)	正链烷	2.3	谢氏丙酸杆菌(*P. shermanii*)	葡萄糖	23～39
十红假单胞菌(*Rhodopseudomonas* sp.)			范氏丙酸杆菌(*P. vannielli*)	葡萄糖	25
奥氏甲烷杆菌(*Methanobacillus omelianskii*)	甲醇	8.8	红色精朊杆菌(*Protaminobacter ruber*)	甲醇	2.5
混合产甲烷细菌	甲醇	35	脱氮假单胞菌(*Pseudomonas denitrificans*)	甜菜糖蜜	59
小单孢菌(*Micromonospora* sp.)	葡萄糖	11.5	橄榄色链霉菌(*Streptomyces olivaceus*)	葡萄糖,乳糖	8.5
加德那诺卡氏菌(*Nocardia gadneri*)	十六烷	4.5			
粗糙诺卡氏菌(*N. rugosa*)	葡萄糖,蔗糖蜜	14			

发酵生产维生素 B_{12}的过程。

选育自身能专一地合成 5,6-二甲苯并咪唑的菌株十分重要,因为一些维生素 B_{12}产生菌在发酵过程中合成相当多的腺嘌呤,能与 5,6-二甲苯并咪唑竞争,以致产生许多假维生素 B_{12},影响发酵得率和以后的提取过程。

(3) 产品提取　发酵产生的各种钴胺素差不多都存在于细胞内,经过滤或高速离心分离得到菌体后可直接用作家畜和家禽的饲料添加剂。医用产品的提取过程较

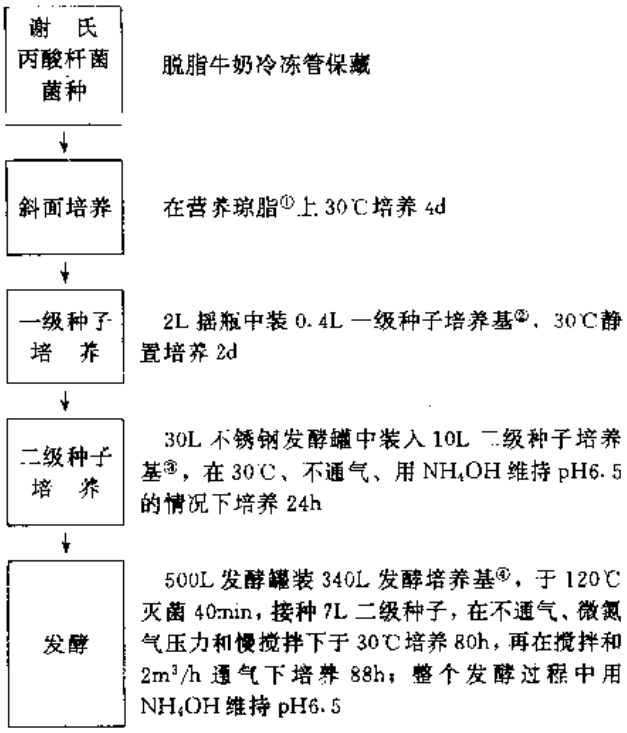


图 14.7 中试规模谢氏丙酸杆菌发酵过程[14.28]

①胰蛋白胨10g，酵母提取物10g，过滤西红柿汁200mL，琼脂15g，加自来水至1L，调节pH7.2。② 无琼脂，其余同①。③ 玉米浆20g，葡萄糖90g，加自来水至1L，调节pH6.5。④ 玉米浆40g，葡萄糖100g（分开灭菌），氯化钴20mg，加自来水至1L，调节pH7.0

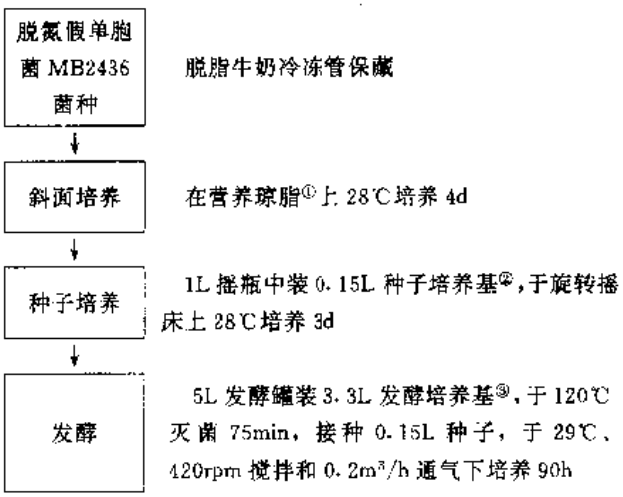


图 14.8 实验室规模脱氮假单胞菌发酵过程[14.28]

① 甜菜糖蜜60g，酵母粉1g，酪蛋白水解液1g，磷酸氢二铵2g，硫酸镁1g，硫酸锰200mg，硫酸锌20mg，钼酸钠5mg，琼脂25g，加自来水至1L，调pH至7.4。② 无琼脂，其余同①。③ 甜菜糖蜜100g，酵母粉2g，磷酸氢二铵5g，硫酸镁3g，硫酸锰200mg，硫酸锌20mg，钼酸钠5mg，硝酸钴188mg，5,6-二甲苯并咪唑25mg，加自来水至1L，调pH至7.4

为复杂。以图14.8收获的发酵液为例，这一过程大体如图14.9所示。图中给出的是溶剂萃取分离过程，而现代工业普遍采用的是高分子树脂吸附分离方法。使用的树脂可以是Amberlite IRC-50或Amberlite XAD-2，洗脱剂为水-酒精混合液或水-苯酚混合液。最后可用活性氧化铝或羧甲基纤维素或其他层析介质进行层析精制。

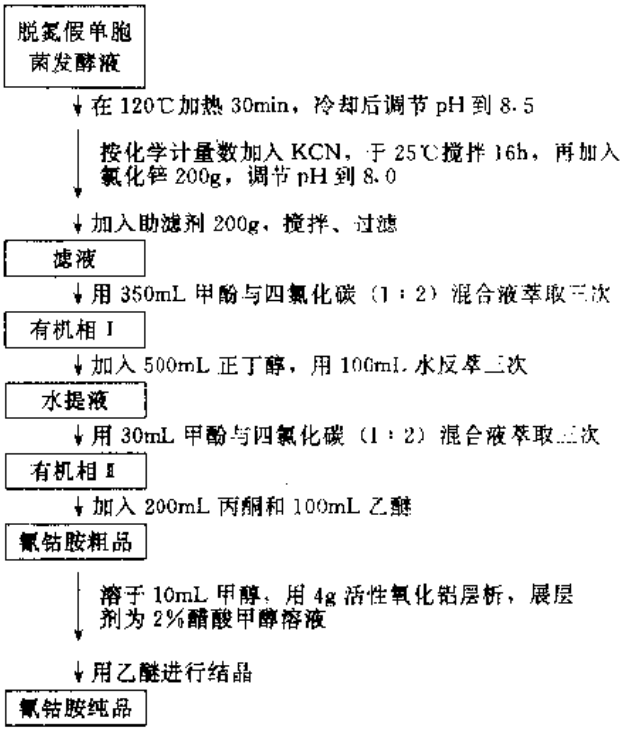


图 14.9 维生素 B_{12} 的分离结晶过程[14.28]

14.6. 检验方法

14.6.1. 微生物学方法[14.2,14.30]

微生物学检验的基础是一些微生物的生长对维生素 B_{12} 的依赖性。操作可采用试管稀释法或平板法。平板法是将含一定浓度维生素 B_{12} 的待测水溶液样品通过牛津杯或滤纸片置于接种有某种依赖维生素 B_{12} 的检菌的琼脂培养基平板上，在适宜温度下培养后产生生长圈，生长圈直径与维生素 B_{12} 浓度的对数成正比。试管稀释法则根据检菌在液体培养基中的生长情况比浊测定。平板法也常用于纸上层析或纸上电泳后的生物显影。这种微生物学检验方法相当灵敏，检出限一般可达 10^{-11}g/mL。但在测定血清维生素 B_{12} 浓度时，可能因抗生素或其他抑制剂的存在而失真。

微生物学检验法早先使用乳酸乳杆菌（*Lactobacillus lactis* Dorner）为检菌，它对分离和检定维生素 B_{12} 曾起过重要的作用。但由于它的变异性，后来被莱氏乳杆菌（*Lactobacillus lechmannii*）所取代。目前，莱氏乳杆菌仍被许多国家的药典规定为维生素 B_{12} 生物学活性测

定的法定检菌。这一方法的检出限为 14×10^{-9}g/mL。含有嘌呤碱(假维生素 B_{12})或去氧核苷酸的钴胺素类似物也对这一检菌呈阳性反应。

大肠杆菌(*Escherichia coli*)的维生素 B_{12}缺陷突变株 113-3 在生长中需要维生素 B_{12}或蛋氨酸,虽然敏感度比较低,但由于培养基简单,也常被用作测定维生素 B_{12}的检菌。假维生素 B_{12}及其他一些钴胺素类似物也能刺激它的生长。

另一种常用的检菌是纤细裸藻(*Euglena gracilis*),它在生长中需要维生素 B_{12}或硫胺素,很早就用于测定血清中的维生素 B_{12}浓度,检出限可达 10^{-15}g/mL。和乳杆菌一样,纤细裸藻也反应于含腺嘌呤碱的钴胺素类似物,但这不干扰血清维生素 B_{12}的测定,因为血清中不含这种钴胺素类似物。

14.6.2. 放射性指示剂法[14.30]

将非放射活性的待测样品或标准品和已知含量的放射活性维生素 B_{12}(如 [^{57}Co]-CNCbl)混合,经氰化、甲酚-四氯化碳萃取、水反萃、氧化铝-离子交换树脂混合柱层析、再萃取和再反萃,然后测定放射活性和 361nm 吸光值,样品与标准品所得测定值比较,计算出未知样品中的维生素 B_{12}含量。这种同位素测定法准确、快速,不受样品中存在的抗生素和钴胺素类似物的干扰,检出限可达 10^{-12}g/mL,但测定操作较为复杂。

14.6.3. 分光光度法[14.31]

此法用于纯品的检测。将氰钴胺样品和标准品分别用蒸馏水溶解并稀释到合适的浓度(如 30μg/mL),在相同条件下测定 361nm 光吸收值,然后由下式计算样品中的氰钴胺浓度:

样品中氰钴胺浓度=标准品浓度×(样品吸光值÷标准品吸光值)

如果是其他钴胺素样品,则先用氰化物氰化后再进行测定。

14.7. 质量标准

许多国家和国家集团的药典都收载有氰钴胺。一些国家药典规定的氰钴胺质量标准如表 14.10 所示。

羟钴胺也为世界各国的药典广为收载。美、英、日三国药典中规定的羟钴胺质量标准如表 14.11 所示。

表 14.10 中、美、英、日四国药典氰钴胺质量标准对照

项目		中国药典(1995 年版)	美国药典(1995 年版)	英国药典(1993 年版)	日本药典(1992 年版)
含量(按干物质计)①	≥	96%	96%	96%	95%
吸光值比,A_{361}/A_{278}		1.70～1.88	1.70～1.90	1.70～1.90	1.69～1.89
A_{361}/A_{550}		3.15～3.45	3.15～3.40	3.15～3.45	3.13～3.45
总杂质(361nm 吸收)含量②	≤	2.0%		3.0%	
假氰钴胺含量③		不含或微量	不含或微量		
干燥失重④	≤	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%

① 采用 361nm 吸光值测定法;② 用 HPLC 法检测;③ 萃取后比色测定;④ 在 P_2O_5 存在下于 100～105℃和<0.7kPa 压力下干燥 2h。

表 14.11 羟钴胺的质量标准

项目	美国药典(1995 年版)	英国药典(1993 年版)	日本药典(1992 年版)
含量(按干物质计),≥	95%①	96%②	95%③
光吸收	(426±2),(516±2),(550±2) nm	A_{274}/A_{351}约 0.8 A_{525}/A_{351}约 0.3	$A_{274}/A_{351}=0.75\sim0.85$ $A_{525}/A_{351}=0.32\sim0.38$
水溶液(1∶50) pH	8.0～10.0		
杂质含量		<5.0%④	
酸性杂质含量		<3.0%⑤	
其他钴胺素含量⑦	≤5.0%	<3.0%	
干燥失重⑧	14.0%～18.0%	8.0%～12.0%⑥,8.0%～16.0%⑧	≤15.0%

① 按同位素稀释法测定;② 为盐酸水钴胺或硫酸水钴胺,均由 351nm 吸光值测定;③ 为醋酸羟钴胺,由 361nm 吸光值测定;④ 纸层析分离后由 361nm 吸光值测定;⑤ 柱层析分离后由 361nm 吸光值测定;⑥ 在 P_2O_5 存在下于 100℃和<0.7kPa 下干燥至恒重;⑦ 盐酸水钴胺;⑧ 硫酸水钴胺。

14.8. 生化功能

14.8.1. 依赖维生素 B_{12} 辅酶的反应[14.2,14.27]

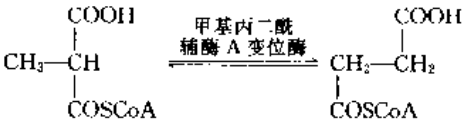
生物界大约有12种酶催化的反应需要维生素 B_{12} 辅酶，包括1种合成反应、10种转移反应和1种还原反应。其中1种依赖甲钴胺，11种依赖腺苷钴胺。这些反应如表14.12所列。

表14.12中的第1个反应是许多细菌、高等植物和动物体内蛋氨酸合成的最后一步反应。甲钴胺作为一种甲基运载体，起着将四氢叶酸上的甲基传递到高半胱氨酸的巯基上的作用。第2～8个反应都涉及到分子内重排，即相邻两个C原子上的一个H原子和一个含C基团或氨基相互转移，这种转移反应是可逆的。在第9～11个反应中，连位的二醇或氨基醇不可逆地失去一分子水或氨，生成相应的醛。腺苷钴胺在这些反应中以它的C-5′作为H的运载体而起作用。最后一个反应是将嘌呤或嘧啶核糖核苷酸还原为相应的去氧核糖核苷酸，用于合成DNA，但这一反应只在某些微生物如莱氏乳杆菌（*Lactobacillus leichmannii*）中依赖维生素 B_{12} 辅酶。除此以外，一些甲烷细菌在由H和 CO_2 以及由甲醇、甲胺或其他底物生成甲烷的反应中需要甲钴胺；一些梭菌和醋杆菌由CO、CO_2 等合成醋酸也需要甲钴胺作为甲基供体。

在人和高等动物体内只发现三种依赖维生素 B_{12} 辅酶的酶，它们是甲基丙二酰辅酶A变位酶、亮氨酸变位酶（以上需要腺苷钴胺）和蛋氨酸合成酶（需要甲钴胺），催化的反应同表14.12所列。

14.8.2. 在人和动物体内的生化功能[14.1,14.2,14.4]

（1）甲基丙二酰辅酶A变位酶　甲基丙二酰辅酶A是缬氨酸分解代谢的中间产物，也可由在异亮氨酸、胆固醇和奇数碳脂肪酸分解代谢中生成的丙酰辅酶A羧化得到。正常情况下，它经依赖于腺苷钴胺的甲基丙二酰辅酶A变位酶催化重排，生成琥珀酰辅酶A：



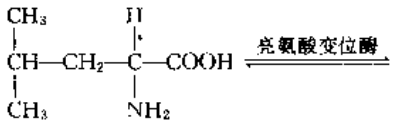
和其他变位酶催化的重排反应一样，腺苷钴胺在这一反应中提供5′-去氧腺苷自由基，作为氢的运载体。反应过程如下：a. 腺苷钴胺的Co—C键裂解生成5′-去氧腺苷自由基，并将 Co^+ 氧化为 Co^{2+}；b. 5′-去氧腺苷自由基从底物上夺取氢，生成底物自由基；c. 底物自由基重排，生成产物自由基；d. 产物自由基从去氧腺苷上夺取氢，生成产物和5′-去氧腺苷自由基；e. 5′-去氧腺苷自由基和Co结合，恢复Co—C键，并将 Co^{2+} 还原为 Co^+。

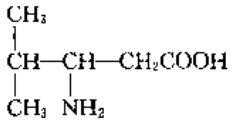
当维生素 B_{12} 辅酶缺乏时，甲基丙二酰辅酶A变位酶的活性显著下降，从而导致体内积蓄甲基丙二酰辅酶A。其中一些可水解成甲基丙二酸从尿中排泄，称为甲基丙二酸尿。甲基丙二酰辅酶A的积蓄消耗过多的辅酶A，有可能使一些有机酸游离而导致某种代谢酸中毒。同样，因维生素 B_{12} 辅酶缺乏而积蓄的丙酰辅酶A，能竞争性地抑制由乙酰辅酶A合成*N*-乙酰谷氨酸，生成的*N*-丙酰谷氨酸不能像*N*-乙酰谷氨酸那样活化氨基甲酰磷酸合成酶，从而导致蛋白质不耐症和高氨血症。甲基丙二酰辅酶A在人体内的积蓄，还可出现嗜睡、肌肉痉挛、呕吐、精神迟钝等症状。

（2）亮氨酸氨基变位酶　此酶催化α-亮氨酸与3-氨基异己酸（β-亮氨酸）之间的可逆异构反应：

表14.12　依赖维生素 B_{12} 辅酶的酶催化反应[14.2]

序　号	酶	反　应	需要的辅酶
1	蛋氨酸合成酶	甲基四氢叶酸＋高半胱氨酸⟶蛋氨酸＋叶酸	甲钴胺
2	谷氨酸变位酶	L-谷氨酸⟷L-threo-β-甲基天冬氨酸	腺苷钴胺
3	甲基丙二酰辅酶A变位酶	L-甲基丙二酰辅酶A⟷琥珀酰辅酶A	腺苷钴胺
4	2-亚甲基戊二酸变位酶	2-亚甲基戊二酸⟷甲基衣康酸	腺苷钴胺
5	L-β-赖氨酸变位酶	L-β-赖氨酸⟷3,5-二氨基己酸	腺苷钴胺
6	D-α-赖氨酸变位酶	D-α-赖氨酸⟷2,5-二氨基己酸	腺苷钴胺
7	D-α-鸟氨酸变位酶	D-α-鸟氨酸⟷2,4-二氨基戊酸	腺苷钴胺
8	L-α-亮氨酸变位酶	L-α-亮氨酸⟷3-氨基异己酸	腺苷钴胺
9	1,2-二醇脱水酶	乙二醇⟶乙醛＋H_2O 1,2-丙二醇⟶丙醛＋H_2O	腺苷钴胺
10	甘油脱水酶	甘油⟶3-羟基丙醛＋H_2O 1,2-丙二醇⟶丙醛＋H_2O 乙二醇⟶乙醛＋H_2O	腺苷钴胺
11	乙醇胺脱氨酶	乙醇胺⟶乙醛＋NH_4^+	腺苷钴胺
12	核苷酸还原酶	D-核苷酸⟶D-2-去氧核糖核苷酸＋H_2O	腺苷钴胺





这一反应也涉及到腺苷钴胺 Co—C 键的裂解，生成的 5′-去氧腺苷自由基使 α-亮氨酸的 β-C 或反过来从 3-氨基异己酸的 α-C 脱去氢，然后发生氨基移位反应。在缺乏维生素 B_{12} 的病人中，血浆 3-氨基异己酸浓度上升，说明人体内的亮氨酸氨基变位酶主要起着将 3-氨基异己酸（可能由肠道细菌产生）转化为 α-亮氨酸的作用。除了腺苷钴胺外，这一反应还依赖吡多醛磷酸。

（3）蛋氨酸合成酶　在蛋氨酸合成中，与酶结合的甲钴胺作为甲基由甲基四氢叶酸转移到高半胱氨酸的中间体。反应由以下两步组成：

$$CH_3\text{-四氢叶酸}+\text{酶-}B_{12}\longrightarrow\text{四氢叶酸}+\text{酶-}CH_3\text{-}B_{12}$$

$$\text{酶-}CH_3\text{-}B_{12}+\text{高半胱氨酸}\longrightarrow\text{酶-}B_{12}+\text{蛋氨酸}$$

蛋氨酸合成酶的一个重要功能是使四氢叶酸再生，以满足生成其他叶酸辅因子的需要。四氢叶酸的供应不足将导致亚甲基四氢叶酸的缺乏，从而使以亚甲基四氢叶酸作为甲基供体的胸苷酸合成酶活性受阻，减少甚至中断胸苷酸以致 DNA 的合成和细胞分裂，形成不正常的巨细胞。受这一影响最明显的是造血系统，由于骨髓中的细胞不能正常分裂，使巨大的幼稚红细胞释放到血液中，而细胞的数量减少；这就是所谓“巨幼红细胞性贫血”，或称“恶性贫血”。由于以上原因，维生素 B_{12} 和叶酸缺乏都将引起恶性贫血。

14.9.　吸收、分布、代谢和排泄

14.9.1.　吸　收[14.1,14.2,14.4,14.23]

（1）内因子　食物中与蛋白质结合的维生素 B_{12} 通过胃酸的酸化和胃酶的消化作用而游离释放，然后与胃壁细胞（同时分泌胃酸）分泌的专一性结合蛋白——内因子（intrinsic factor，缩写为 IF）结合。内因子是相对于作为外因子的维生素 B_{12} 而言的，当时发现，这两种因子对人体都是必不可少的。IF 是一种糖蛋白，含有一个维生素 B_{12} 结合中心，能以差不多相等的亲和性结合甲钴胺、腺苷钴胺、氰钴胺和水钴胺四种钴胺素，而不与假维生素 B_{12} 及其他结构类似物结合。生成的 IF-维生素 B_{12} 复合物十分稳定，它既能避免维生素 B_{12} 被肠道细菌分解代谢，又可使 IF 免遭胃蛋白酶和糜蛋白酶的水解破坏。组胺、胃泌素、五肽胃泌素、胰岛素和食物都能刺激胃分泌 IF。因胃萎缩而使 IF 分泌功能低下的病人，可发生由于吸收不良引起的维生素 B_{12} 缺乏，给予正常人的胃液将获得改善。

人和猪的 IF 制剂已经商品化，主要用于血清维生素 B_{12} 浓度的分析和维生素 B_{12} 吸收率的测定。

（2）回肠 IF 受体　回肠 IF 受体是一种固定在回肠粘膜细胞刷状缘膜上，专一地结合 IF-维生素 B_{12} 复合物的糖蛋白，而不结合或很少结合游离 IF 和游离维生素 B_{12}。这种结合在中性 pH 下进行，并依赖于 Ca^{2+} 的存在，形成稳定的 IF-维生素 B_{12}-受体复合物。然后，通过细胞吞噬作用而进入肠细胞。维生素 B_{12} 的这种吸收机制受回肠粘膜上 IF-维生素 B_{12} 受体的数量限制，使一次口服剂量的吸收不超过 0.7～1.1nmol（1～1.5μg）。吸收速度也很慢，口服后 6～8h 尚不能达到血浓度高峰。

（3）R-蛋白　R-蛋白是一种由唾液腺分泌的含唾液酸和岩藻糖的糖蛋白，因其在电泳中移动较快（rapid）而得名，又称咕啉结合蛋白（haptocorrin，HC）或亲钴啉蛋白（cobalophilin）。它存在于人胃液和肠内容物中，也在血浆、唾液、泪水、胆汁、脑脊髓液、尿、羊水、白细胞、红细胞和乳汁中发现，在人乳中还相当丰富。已知 R-蛋白有一个类咕啉结合中心，能非专一性地与各种类咕啉结合，但它的生理作用尚不清楚。肠内的 R-蛋白可被胰蛋白酶正常消化，而不与 IF 在结合维生素 B_{12} 方面发生竞争。当胰功能不全时可在肠内发现有大量 R-蛋白与维生素 B_{12} 结合，而致维生素 B_{12} 吸收不良。用胰酶治疗可使这种情况得以校正。血浆和乳汁中的 R-蛋白对甲钴胺有较高的亲和性，故大部分甲钴胺以与 R-蛋白结合的形式存在。

（4）钴胺运载蛋白　维生素 B_{12} 由肠道吸收或非胃肠道给药后，首先与钴胺运载蛋白（transcobalamins，缩写为 TCs）结合。TCs 在肠粘膜、精囊、肝、成纤维细胞、骨髓、巨噬细胞等组织中合成，是在血浆和其他体液中对维生素 B_{12} 进行专一性转运的结合蛋白。

（5）TCs 受体　TCs 受体是一种膜结合蛋白，存在于所有组织细胞表面。它与 TCs-维生素 B_{12} 复合物结合具有高度的亲和性并需要 Ca^{2+}。然后，细胞通过这种受体中介的胞饮作用将 TCs-维生素 B_{12} 复合物摄入，再由溶酶体蛋白酶水解释放出羟钴胺。

（6）胞内蛋白结合　由溶酶体释放的游离维生素 B_{12}，一部分在胞液中被甲基化生成甲钴胺，另一部分进入线粒体被转化成腺苷钴胺。然后主要与两种依赖维生素 B_{12} 的酶（胞液中的蛋氨酸合成酶和线粒体中的甲基丙二酰辅酶 A 变位酶）结合。

（7）被动吸收　上述以结合蛋白为中介的主动吸收机制对摄取低剂量维生素 B_{12}（1～2μg）高度有效。除此以外，还有一种通过小肠自然扩散的被动吸收机制。它的效率不高，只能吸收可利用的维生素 B_{12} 的 1%，但进入

血流的速度比主动吸收快，故大剂量(500～1000μg/d，甚至更高) 口服给药在治疗由于内因子缺失而造成的某些维生素 B_{12}缺乏症时具有重要意义。

14.9.2. 分布与贮存[14.2,14.4]

维生素 B_{12}在体内的贮存量相当多，主要在肝脏（占总贮存的60%）和肌肉（占30%）。人体平均维生素 B_{12}总贮存量为2～5mg，其中肝脏约1.5mg，每g肝组织约含2μg，这些数值随摄入维生素 B_{12}的多少而异。老年人肝贮存的比例呈增加的趋势。这种高贮存和长半衰期(对人来说为350～400d)，使体内的维生素 B_{12}不易被耗尽。表14.13为人组织中各种钴胺素的分布数据。

表14.13 各种钴胺素在人体组织中的分布[14.2]

组织或体液	总钴胺素 ng/g	甲钴胺 %	腺苷钴胺 %	水钴胺 %	氰钴胺 %
血浆	0.4	65	23	10	2
红细胞	0.2	15	53	26	6
白细胞	4	20	48	28	4
乳	0.6	58	30	10	2
脑脊髓液	0.2	8	74	8	10
胆汁	18	4	50	39	7
骨髓	16	13	55	30	2
肝	1050	1	61	38	0
肾	134	25	53	22	0
脾	63	37	43	20	0
脑	80	11	61	28	0

由于有选择性地结合甲钴胺的R-蛋白的存在，使这一类型的维生素 B_{12}在人血浆中占优势，约占总维生素 B_{12}的60%～70%(表14.14)。而在其他动物的血浆中，占优势的是腺苷钴胺。吸烟者由于吸入烟草中的氰化物，可使血浆中氰钴胺浓度升高。

表14.14 正常人血浆中各种钴胺素的浓度[14.2]

钴胺素品种	浓度，pmol/L	所占比例，%
总钴胺素	173～545	100
甲钴胺	135～427	64
腺苷钴胺	2～77	22
水钴胺	5～67	10
氰钴胺	2～48	4

人乳中的维生素 B_{12}浓度变化范围很大，为330～3200pg/mL，平均970pg/mL。初乳中的维生素 B_{12}浓度特别高，为后乳的10倍。类型主要是甲钴胺，并大部分与R-蛋白结合。而牛乳中不含R-蛋白，其维生素 B_{12}浓度也较低，主要以腺苷钴胺的形式存在。

14.9.3. 代谢与排泄[14.4,14.28]

(1) 活化为辅酶型 维生素 B_{12}在代谢中转化为腺苷钴胺或甲钴胺而被活化。向腺苷钴胺的转化涉及存在于许多组织中的维生素 B_{12}辅酶合成酶系，它包括黄素蛋白还原酶和腺苷转移酶。前者在硫醇和还原型黄素的存在下催化两步还原反应生成中间产物钴(Ⅰ)胺素(维生素 B_{12a})；后者以ATP为去氧腺苷基供体，将这一中间产物转化为腺苷钴胺。向甲钴胺的转化系由5-甲基四氢叶酸-高半胱氨酸甲基转移酶催化，它将一碳单元转移到Co上，作为由高半胱氨酸生物合成蛋氨酸的一个中间步骤。

(2) 排泄 动物体内很少有类咕啉环系的分解代谢，而以完整的钴胺素进行排泄。显然，排泄的只是血浆中游离的钴胺素。这些由胆汁排出的游离钴胺素与R-蛋白结合，进入粪便而排泄。在尿中也有少量排出(每24h的排出量<0.25μg)，但由肾小球过滤的很少，主要来源于管状上皮细胞和淋巴细胞。每天排泄的维生素 B_{12}总量约占全身贮存量的0.1%～0.2%，对人来说，大约为2～5μg/d。这一排泄量也就是每天的需要量。

口服维生素 B_{12}后，8～12h血药浓度达到高峰；肌注40min后，约50%被吸收进入血液。氰钴胺注射后，相当大的一部分在24h内自尿中排出：注射100μg体内保留55%，1000μg保留15%。注射羟钴胺在体内保留的比例高于氰钴胺：100μg剂量为90%，1000μg为30%。

(3) 肠肝循环 由胆汁排入肠道的与R-蛋白结合的维生素 B_{12}在十二指肠被水解，释放出游离的维生素 B_{12}与IF结合，进入回肠后再吸收。人每天由胆汁排入肠道的维生素 B_{12}量为0.5～5μg，其中大多数(65%～75%)经这一肠肝循环机制重新吸收，只有很少一部分自粪便排出(粪便中排出的维生素 B_{12}大部分由肠道细菌产生)。这一肠肝循环机制具有十分重要的意义，它使维生素 B_{12}得以高效利用。但是，恶性贫血和胃切除病人因IF缺失而打断了这种肠肝循环，他们需要比正常人补充更多的维生素 B_{12}。

14.10. 应 用

14.10.1. 维生素 B_{12}缺乏症的治疗

(1) 缺乏的原因[14.2,14.4] 维生素 B_{12}缺乏可由摄入不足、吸收障碍和抗维生素 B_{12}抗体引起。摄入不足可见于严格素食者，但由于从被细菌污染的水和食物中可以获得一定量的维生素 B_{12}，加上其利用效率高，缺乏症状在多年素食者中并不常见，而由素食者母亲喂养的婴儿较易出现。

维生素 B_{12}的吸收障碍可由以下原因引起：a. 胃壁细胞萎缩，自身免疫产生抗 IF 抗体或抗胃壁细胞抗体，胃全切除手术以及先天性 IF 缺失；b. 胃酸缺乏和胰脏功能不全（蛋白酶活性低下）；c. 消化道寄生虫如鱼绦虫、猫绦虫以及在肠道内爆发性生长的细菌菌群（因与宿主竞争吸收维生素 B_{12}而造成宿主维生素 B_{12}的缺乏，称为"盲襻综合征"）；d. 长期使用双胍类、氨基糖苷类、氨基水杨酸、氯霉素、消胆胺、甲腈咪胺、秋水仙碱、钾盐、甲基多巴、抗痉挛药物和口服避孕药，经常接触用于齿科和外科的麻醉气体——笑气（N_2O）以及酗酒和吸烟；e. 口炎性腹泻、回肠炎、回肠手术切除以及其他与回肠中内因子受体缺失有关的肠缺陷。另外，组胺 H_2-受体拮抗也可能导致维生素 B_{12}缺乏[14.32]。

纯维生素 B_{12}无免疫原性。作为一种半抗原，在与牛血清白蛋白或聚 L-赖氨酸结合后也只有很弱的免疫原性。因此，可能导致维生素 B_{12}缺乏的抗维生素 B_{12}抗体在临床上不被重视。但是，氰钴胺通过乙基碳化二亚胺（ethylcarbodiimide）与人血清白蛋白结合后对兔有很强的抗原性。

（2）症状[14.2,14.33]　人缺乏维生素 B_{12}可发生以下症状：a. 延迟甚至停止循环系统骨髓细胞和粘膜细胞的正常分化，导致血细胞数量减少而细胞体积增大，出现巨幼红细胞性贫血；b. 造成弥漫性和进行性神经脱髓鞘作用，破坏神经细胞的正常形态和功能，引发各种神经、精神症状，如感觉异常或麻木、步态不协调、嗅觉和味觉失灵、大小便失禁、阳萎、记忆减退、痴呆等等；c. 促使脂类代谢不正常和线粒体酶抑制，出现肝、心、肾脂肪变性；d. 在体内积蓄甲基丙二酸和高半胱氨酸，发生甲基丙二酸尿和高半胱氨酸尿；e. 钝化氨基甲酰磷酸合成酶，造成蛋白质不耐症和高血氨症；f. 导致胎儿出血、肌病和死亡，儿童生长发育迟缓。

（3）诊断[14.2,14.33,14.34]　表 14.15 列出了测定维生素 B_{12}口服吸收的五种方法。这些方法均使用标准剂量（建议为 1μg 即 0.74nmol）的放射性标记[^{57}Co]-氰钴胺，给药后分别测定粪便、尿、血浆、肝脏和全身的放射性活性。如果测定结果维生素 B_{12}的吸收显著低于对照，则应当加入 IF 做第二次吸收试验。

表 14.15　维生素 B_{12}吸收不良的诊断[14.2]

项　目	粪排泄	尿排泄	血浓度	肝脏活性	全身保留
测定形式	体外	体外	体外	体内	体内
测定材料	粪便	尿	血	肝脏	全身
所需时间，d	7～10	2～3	0.5	5～7	7～10
定量方法	直接	间接	间接	间接	直接
误差来源	粪便损失	尿损失			无
干扰事项		肾病		肝病	

广泛应用的尿排泄试验（又称 Schilling 试验）通常由以下步骤组成：a. 收集对照个体 12h 的尿，以检测基础放射活性；b. 在口服放射活性氰钴胺前 1～2h，皮下或肌肉注射 1mg（0.74μmol）无放射活性的氰钴胺；c. 收集给药后 12h 的尿样；d. 检测尿样中的放射活性；e. 如果测定值很低，则在口服放射活性氰钴胺的同时给予 IF，重复以上试验步骤，但必须和第一次试验间隔至少 24h。

试验中由胃肠外给予无放射性氰钴胺，可以加速放射性氰钴胺排泄，但即使吸收了 60%～80%的放射性氰钴胺，在尿中最多也只能回收 30%的放射活性。给予 IF 后进行的重复试验，可以确定吸收不良是否由于 IF 缺乏引起。但应当注意的是，使用的 IF 必须是纯的，特别是不含 R-蛋白，试验结果才是可信的。另外，那些仅仅因为自食物中摄取不足或因胃酸分泌不足而造成维生素 B_{12}缺乏的病人，Schilling 试验结果却是正常的。

为了免除重复试验的麻烦，可以采用双同位素标记的 Schilling 试验。为此，给应试者口服商品[^{58}Co]-氰钴胺和[^{57}Co]-氰钴胺-IF 组合试剂盒中规定剂量的试药，2h 后肌注 1mg 无放射活性的氰钴胺，取 24h 的尿样进行放射活性的测定。如果在尿样中^{58}Co 少于 7%，而^{57}Co/^{58}Co 之比大于 1.7，可诊断为 IF 缺乏引起的恶性贫血；倘若^{57}Co/^{58}Co 比值小于 1.7，则只是吸收不良的问题。

血清维生素 B_{12}浓度的测定，有助于了解维生素 B_{12}缺乏的状况。但近年来发现，在一些血清维生素 B_{12}浓度正常的人群（特别老年人群）中也出现维生素 B_{12}缺乏的精神、神经症状，从而对血清维生素 B_{12}浓度的测定在临床上诊断维生素 B_{12}缺乏综合征方面的专一性和敏感性产生疑问[14.35,14.36]。由于临床上用维生素 B_{12}治疗有效的病人在治疗前的血清甲基丙二酸和总高半胱氨酸浓度普遍升高，因此一些学者认为，测定血清甲基丙二酸和总高半胱氨酸浓度，是确定维生素 B_{12}是否缺乏的更加灵敏和有效的方法[14.33,14.36,14.37]。另外，对由维生素 B_{12}缺乏或叶酸缺乏引起的相似症状（如巨幼红细胞性贫血），也可通过检测血清或尿中甲基丙二酸浓度予以区分，因为血清甲基丙二酸浓度升高和甲基丙二酸尿只在缺乏维生素 B_{12}时出现[14.4,14.37]。

最近，Green 和 Kinsella[14.33]提出了一种诊断维生素 B_{12}缺乏的程序，如图 14.10 所示。

（4）治疗[14.2,14.23]　维生素 B_{12}制剂包括氰钴胺和羟钴胺，用于治疗和预防维生素 B_{12}缺乏症。氰钴胺可以口服或肌肉注射，而羟钴胺一般只用于肌注。对没有神经症状的病人，氰、羟钴胺都可以每隔一天肌注 250～1000μg，持续两周，然后每周 250μg，直到血球（特别是网织红细胞）计数恢复正常。维持剂量为氰钴胺每月或羟钴胺每 2～3 个月 1000μg。如果有神经症状，可隔日注射

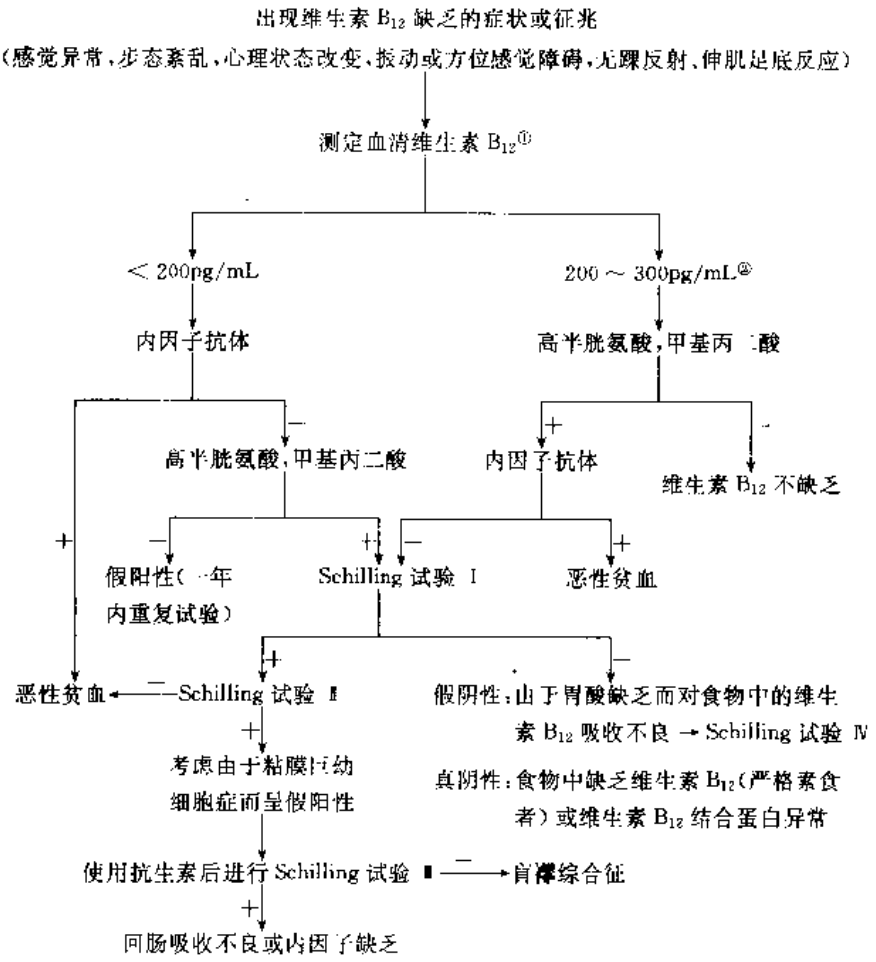


图 14.10 维生素 B_{12} 缺乏症的诊断程序

① 用同位素稀释法测定，正常值范围 170～900pg/mL。② 如具有维生素 B_{12} 缺乏的临床症状，则血清维生素 B_{12} 浓度 >300pg/mL 时也应做类似的检查

氰钴胺或羟钴胺 1000μg，直至症状好转。对胃切除或吸收不良综合征患者预防维生素 B_{12} 缺乏造成的贫血，可每月肌注氰钴胺 250～1000μg，或每 2～3 个月肌注羟钴胺 1000μg。对有维生素 B_{12} 缺乏症状的素食者，建议每天口服 10～25μg 氰钴胺。

以上治疗通常可以迅速获得血液学改善和显著的临床效果，但神经症状的改善较慢，有时改善不完全。

羟钴胺也可用于治疗烟草毒弱视和 Leber 氏视神经萎缩，起始剂量为肌注 1000μg/d，持续两周，然后每周两次，每次 1000μg。

大剂量（如 5g）静脉注射羟钴胺可用于治疗急性氰化物中毒，对注射后血浆氰钴胺浓度的检测可判断中毒的严重性和治疗剂量是否足够[14.38]。用体外培养的人成纤维细胞进行的实验证实了羟钴胺的这种解毒作用[14.39]。接受硝普盐（nitroprusside）治疗后的高血压患者也要使用羟钴胺[14.40]。

维生素 B_{12} 还用于治疗以下一些与维生素 B_{12} 缺乏有关的疾病[14.41]：a. 用于补充因消耗性疾病、甲状腺机能亢进、妊娠、哺乳等造成的维生素 B_{12} 需求增加；b. 营养和妊娠性贫血；c. 广节裂头绦虫病贫血；d. 胃切除后贫血；e. 肝障碍贫血；f. 放射线引起的白细胞减少；g. 神经痛，肌肉痛，关节痛；h. 末稍神经炎，末稍神经麻痹；i. 脊髓炎，脊髓变性。

在许多情况下，维生素 B_{12} 与其他维生素组成复合制剂，用作婴幼儿和老年人的滋补强壮药。

14.10.2. 饲料添加剂

巨幼红细胞性贫血是人类特有的疾病，尽管动物因缺乏维生素 B_{12} 可能诱发神经症状，但迄今尚未发现类似于人类的贫血。因此，维生素 B_{12} 一般不用作兽药。然而，作为动物蛋白因子，维生素 B_{12} 在促进家禽、家畜特别是幼禽、幼畜生长发育以及提高饲料蛋白质的利用率方面的作用已众所周知，故很早就被人们用作饲料添加剂。和人类一样，维生素 B_{12} 对所有动物都是必需的，除反刍动物能从瘤胃细菌获得其所需以外，其他动物都必须从外界摄取。对于土壤中缺钴的地区的反刍动物，也必须从饲

料中补充维生素 B_{12}或钴，否则会日渐消瘦甚至死亡。因此，目前世界上生产的维生素 B_{12}有相当一部分用于饲料工业。在仔猪的代乳饲料中，一般每 kg 加入维生素 B_{12} 22～24μg[14.42]，也有加量多达 0.8～1.2mg 的[14.43]，而育肥饲料的添加量为 10μg/kg[14.44]。小鸡和下蛋母鸡的饲料中也添加 10μg/kg[14.45,14.46]。

14.11. 安全性

维生素 B_{12}没有明显的毒性，1000 倍于推荐的摄取量对人是安全的，属于基本上无毒的一类维生素[14.47]。

动物试验每 kg 体重可耐受 g 级的剂量，而未出现任何毒副反应[14.48]。但用大鼠进行的研究结果表明，非胃肠道给药可致不规则发情、胎儿重新吸收和胎儿体重减轻[14.47]。

在接受维生素 B_{12}治疗的人群中，观察到极少的过敏反应。美国波士顿联合药物监测计划对 1975～1982 年住院的 15438 位病人进行的分析发现，在 168 位接受氰钴胺治疗的病人中，有 3 位出现变态性皮肤反应，但只限于皮疹、荨麻疹或瘙痒[14.23]。

维生素 B_{12}应当尽可能不用于未确诊的病人和孕妇。在叶酸缺乏的病人中，每天用药剂量超过 10μg，可能引起血液学反应；不加选择地使用维生素 B_{12}可能妨碍疾病的正确诊断[14.23]。

14.12. 经济情况

维生素 B_{12}主要由英国的 Glaxo、法国的 Roussel-Uclaf 和 Rhône-Poulenc、美国的 Merck S&D、中国的华北制药集团、匈牙利的 Medimpex 等公司生产[14.49]，确切的产量不详。据 1983 年的估计，全世界的维生素 B_{12}年消耗量约为 5000kg[14.50]。但随着畜牧业的发展和应用范围的扩大，消耗量将稳定增加。

1995 年，全世界配合饲料的产量约为 560Mt，其中养猪和养鸡分别占 31%和 32%[14.51]。若以维生素 B_{12}的添加量为 10μg/kg 计，则年消耗量可超过 3500kg。这还不包括水产养殖和其他经济动物饲养的消耗。由此看来，维生素 B_{12}还有广阔的应用市场。

另外，近年来在扩展维生素 B_{12}的应用范围方面，还取得了以下一些可喜的进展。

(1) 羟钴胺、甲钴胺和腺苷钴胺能抑制人免疫缺陷病毒 1 (HIV-1) 对正常人血单球和淋巴球的感染，可以考虑作为受该病毒感染的艾滋病人的有效治疗剂[14.52]。

(2) 维生素 B_{12}的某些衍生物[14.53]、维生素 B_{12}的二聚物和维生素 B_{12}与生物素等的复合物[14.54]是维生素 B_{12}受体修饰剂，能选择性抑制某些赘生细胞吸收维生素 B_{12}而停止其生长，可望用于治疗各种癌症、何杰金氏病、风湿性关节炎、变态反应、抗生素耐药菌感染、器官移植排异及作为化疗期间的骨髓保护剂。

(3) 羟钴胺可自循环中除去过量的作为脓毒症心血管萎陷最终中介物的一氧化氮，因此用于治疗脓毒症及过量一氧化氮引起的其他疾病，如 GI 炎症，自身免疫病，类风湿性关节炎、百日咳、癌和周期性偏头痛[14.55]。

(4) 维生素 B_{12}有放射保护作用，避免免疫及造血系统功能的破坏，可作为癌症放疗的辅助用药[14.56]；同时，外用可治疗急性放射线皮肤灼伤，缩短愈合时间，并有一定的镇痛作用[14.57]。

(5) 大剂量维生素 B_{12} (5～100mg/d) 有止痛和抗炎作用[14.58]；与抗风湿药合用可强化止痛活性[14.59]；与镇痛药合用可增加镇痛效果，减少镇痛药用量，降低其副作用[14.60]。

(6) 羟钴胺用于治疗胎儿[14.61]及新生儿[14.62]因维生素 B_{12}缺乏或代谢紊乱引起的血中高半胱氨酸、甲基丙二酸和蛋氨酸浓度升高。

(7) 酒精的摄入干扰以维生素 B_{12}、叶酸和维生素 B_1为辅酶的一碳代谢，使血清高半胱氨酸浓度显著升高[14.63]。因此维生素 B_{12}、叶酸和维生素 B_1的复合制剂可治疗慢性酒精中毒，减少醉酒的危害[14.64]。

(8) 维生素 B_{12}可治疗糖皮质激素依赖性疾病[14.65]。

(9) 穴位注射维生素 B_{12}可治疗癫痫病[14.66]。

(10) 甲钴胺口服用于治疗精子缺乏症[14.67]。

(11) 维生素 B_{12}可以调整被严重扰乱的觉醒-睡眠节律，改善睡眠状况，延长睡眠时间[14.68]。

(12) 维生素 B_{12}用于齿科牙齿蚀斑着染剂，可清楚地显示蚀斑位置，便于治疗[14.69]。

(13) 用维生素 B_{12}制成外用软膏，可局部应用治疗牛皮癣、神经性皮炎、毛发生长障碍及其他皮肤病[14.70]。

(14) 由于维生素 B_{12}口服是通过与内因子结合而吸收的，且这种结合能显著提高蛋白质对胃蛋白酶的抵抗力，故将粒细胞集落刺激因子 (G-CSF)、促红细胞生成素 (EPO) 等蛋白质类药物与维生素 B_{12}在其核糖的伯羟基位上共价结合，可使这类生物制剂口服给药[14.71,14.72]。同时给予内因子可进一步强化这种药物的口服吸收[14.72]。

(15) 氰钴胺点眼可改善调节性眼睛疲劳时的微动调节[14.41]。

(16) 维生素 B_{12}可用于土壤和地表水常见污染物——有机卤化物的脱卤[14.73]。

(17) 用维生素 B_{12}水溶液处理鱼卵或鱼苗，可提高鱼对水中有毒物质如苯和重金属的耐受力，死亡率分别降低 100%和 60%[14.74]。

(18) 维生素 B_{12}可作为火腿、香肠、冰淇淋、鱼肉酱等食品的着色剂[14.75]。

(19) 将维生素 B_{12}溶液吸附在活性炭、沸石、无纺纤维或纸上，或制成化妆品、肥皂、牙膏等，可用于厕所、

冰箱、口腔等的防臭，消除硫化物和醛的气味[14.76]。

在医疗应用中，除了传统的口服片剂、胶囊剂和注射剂外，近年来还开发了鼻腔给药的喷雾剂[14.77]、凝胶剂[14.78,14.79]和舌下给药的微粒剂[14.80]。其中2%的羟钴胺溶液鼻腔给药，可使血清浓度在60min后最高达802pmol/L[14.77]。另外，在各种制剂中使用α-环糊精或者它的葡糖基或麦芽糖基衍生物作为辅料，可以改善氰钴胺和甲钴胺的光稳定性[14.81]。

在维生素B_{12}的生产方面，近年来开发了一些新技术，主要如下。a. 用中空纤维微过滤器过滤发酵液，除去抑制微生物生长的代谢产物（如丙酸杆菌产生的丙酸），而让微生物细胞返回发酵罐中，达到高密度细胞发酵，使维生素B_{12}的产量由52mg/L提高到92.5mg/L[14.82]；b. 用藻酸、角叉菜胶等多孔微粒载体固定微生物活细胞，实现维生素B_{12}的连续化生产[14.83,14.84]；c. 以废糖蜜或蔗糖为原料，由丙酸杆菌二级连续发酵法生产丙酸和维生素B_{12}，两级中的丙酸和维生素B_{12}产量分别达到17.7g/L和49mg/L[14.85]；d. 用新发现的产钴胺素根瘤菌（*Rhizobium cobalaminogenum*）发酵生产维生素B_{12}不需要特殊的培养条件，不受碳源限制，而且发酵周期短，产率高，成本低[14.86]；e. 用冷冻-解冻及阴离子型十二烷基硫酸钠洗涤剂处理法破碎产生菌细胞，释放胞内的维生素B_{12}，然后用苯酚-氯仿混合溶剂萃取，可以简化提取过程，提高收率10%～58%[14.87]。

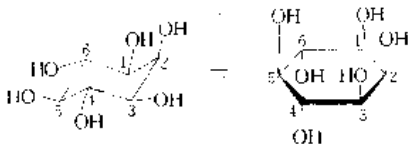
生产菌种的选育近年来也取得了一些重要进展，最突出的要属用遗传修饰法获得阻断甜菜碱代谢的第一或第二阶段的脱氮假单胞菌突变株。该突变株在加有甜菜碱的培养基中发酵，产量10倍于它的母株[14.88]。其他如由海底污泥中分离得到的专一性厌氧菌醋杆菌（*Acetobacterium* sp.），经甲磺酸乙酯诱变后，在含四氯化碳的分离培养基上分离得到耐四氯化碳突变株，可以利用廉价的甲醇为碳源，生产能力达20mg以上维生素B_{12}/g干菌体[14.89,14.90]；由能代谢甲醇的精朊杆菌（*Protaminobacter* sp.）和产叶绿素的红假单胞菌（*Rhodopseudomonas* sp.）细胞融合得到的杂种精朊红单胞菌（*Rhodopseudomonas protamicus*），产出的维生素B_{12}达136mg/L或更高[14.91]。还值得一提的是最近在生产维生素B_{12}的基因工程菌的构建方面已经取得一些可喜的进展[14.92～14.95]。

15. 类维生素和假维生素

15.1. 肌　醇

15.1.1. 概　况

肌醇（inositol）[87-89-8]（**15.1**），$C_6H_{12}O_6$，分子量180.16。1α，2α，3α，4β，5α，6β-环己六醇（1α，2α，3α，4β，5α，6β-cyclohexanehexol）。又名*myo*-肌醇（*myo*-inositol）、内消旋肌醇（*i*-inositol）、1,2,3,5-顺式4,6-反式六羟基环己烷（1,2,3,5-*cis*-4,6-*trans*-hexahydroxycyclohexane）、肌糖（muscle sugar）、环己六醇（cyclohexanehexol）。



(15.1)

1850年，J. Scherer最先从肌肉组织中分离出了肌醇[15.1]。1938年，E. Bartow和W. W. Walker发明了从玉米浸出液制备肌醇的方法，实现了肌醇的工业化生产[15.2]。后来，各国化学家对这种方法进行了多方面的改进和完善，可供制备肌醇的原料也更加多样化。目前，这种方法仍是世界上生产肌醇的主要方法[15.3～15.5]。1914年，H. Wieland和R. S. Wishart通过化学方法合成了肌醇[15.6]；1948年，R. C. Anderson和E. S. Wallis也实现了这一反应[15.7]。1940年，D. W. Wooley等人描述了小鼠身上所出现的肌醇缺乏症症状，如发育不充分、脱毛直至死亡，从而引起了人们的普遍关注，各方面的研究工作也逐步开展起来[15.8,15.9]。

肌醇共有9种异构体，它们的命名和CAS登录号见表15.1。但其中只有*myo*-肌醇具有类似维生素的性质，也就是说具有一定的生物活性。对*myo*-肌醇进行构型分析表明，最稳定的构型为张力最低的椅式构型，该构型的C-2位有一个单轴羟基［见（**15.1**）］[15.10]。为方便起见，文中所提到的“肌醇”，如无特别说明均是指“*myo*-肌醇”而言的。

据报道，所有的植物和动物中都含有数量可观的肌醇。食物中肌醇浓度最高的是那些种子类食物，如豆类、坚果、谷物等；某些水果，如柑桔类水果也是较好的来源[15.11]。植物资源中的肌醇绝大部分与磷酸结合形成肌醇六磷酸酯。比较好的动物来源是动物的组织器官，其中所含的肌醇为游离态肌醇，或者是作为磷脂的一个组分。据报道，产妇的初乳中肌醇的含量为200～500mg/L，通常哺乳期的乳汁中含量为100～200mg/L。与此相比，牛奶中肌醇的含量为30～80mg/L[15.12,15.13]。R. S. Clements, Jr. 和B. Darnell对487种食物中的肌醇含量进行了测定并列表予以显示。方法是：将待测物质放在小瓶中，加入6mol/L盐酸，密闭，在120℃条件下水解40h，然后将其制成六重醚（三甲基硅醚），进而通过气液色谱法即可确定其含量[15.14]。

食品加工和制备过程会导致一部分肌醇损失，但这些损失与食物中肌醇含量波动的正常值相比并不是

很大。

表 15.1　肌醇的 9 种异构体

名　称	IUPAC 命名	CAS 登录号
myo-肌醇	1,2,3,5-顺式 4,6-反式六羟基环己烷	[87-89-8]
全 *cis*-肌醇	1,2,3,4,5,6-顺式六羟基环己烷	[576-63-6]
epi-肌醇	1,2,3,4,5-顺式 6-反式六羟基环己烷	[488-58-4]
allo-肌醇	1,2,3,4-顺式 5,6-反式六羟基环己烷	[643-10-7]
muco-肌醇	1,2,4,5-顺式 3,6-反式六羟基环己烷	[488-55-1]
neo-肌醇	1,2,3-顺式 4,5,6-反式六羟基环己烷	[488-54-0]
D-*chiro*-肌醇	1,2,4-顺式 3,5,6-反式六羟基环己烷	[643-12-9]
L-*chiro*-肌醇	1,2,4-顺式 3,5,6-反式六羟基环己烷	[551-72-4]
scyllo-肌醇	1,3,5-顺式 2,4,6-反式六羟基环己烷	[488-59-5]

15.1.2.　理化性质

不含结晶水的肌醇为高稳定性的、白色结晶性粉末，无吸湿性。本品无臭，味甜，水溶液无旋光性。本品在水中易溶，在乙醇中微溶，不溶于氯仿、乙醚及其他一般有机溶剂。其水溶液呈中性。含二分子结晶水的肌醇为风化性结晶，100℃失水。其他理化性质见表 15.2。

表 15.2　肌醇的理化性质

性　质	无水肌醇	二水肌醇
熔点范围，℃	225～227	218
密度，g/cm³	1.752	1.524
溶解度，g/100mL		
在 25℃水中	14	
在 60℃水中	28	

15.1.3.　生产方法

工业化生产肌醇的主要原料是植物中的非丁（phytin）（肌醇六磷酸钙镁）[3615-82-5]，分子式约为 $Ca_5Mg(C_6H_{12}O_{24}P_6 \cdot 3H_2O)_2$。种子和谷类中的非丁浓度较高，如玉米、小麦、黑麦、燕麦、豌豆、蚕豆、大麦、棉籽、亚麻籽、黄豆以及花生等。目前，工业生产肌醇时，主要是从谷物加工的副产物，如制淀粉产生的玉米浆、糖米加工成白米产生的麸糠等中间提取非丁，然后再将非丁水解制备肌醇。

1987 年中国产水稻达 174.42Mt，加工副产米糠 10Mt 以上，生产肌醇具有得天独厚的原料条件。

（1）非丁的提取　通常，先将选择好的植物原料浸泡在二氧化硫水溶液中，以便将其外壳、纤维、胚芽、麸质以及淀粉分开。过滤后，可溶性蛋白质、糖类、胶质以及可溶性有机化合物（包括肌醇六磷酸的酸式盐）就留在浸泡液中。然后向萃取液中加入石灰乳直到 pH 值变为 5～7，这样就有固体沉淀下来，其中约 2%为肌醇六磷酸盐。用水彻底冲洗滤饼，所得产物即为非丁[15.14]。

（2）由非丁水解制备肌醇　由非丁水解制备肌醇的方法较多。如，在高压釜中，在碱性条件下［25%（重量）的氢氧化钙浆］或酸性条件下［60%（重量）的硫酸］，较温和的温度和压力条件即可完成该反应[15.2,15.15]。在水中，通过对非丁加压和加热也可得到肌醇[15.2,15.16,15.17]。该反应的收率取决于粗品非丁的质量，如果非丁原料精制较好，那么水解收率就较高。但如果从未精制的浸泡液直接水解，其收率就很低。水解产物除 *myo*-肌醇外，还包括痕量的 *scyllo*-肌醇、*chiro*-肌醇、*neo*-肌醇等异构体。调节 pH>7，接着过滤，这样就可以将肌醇六磷酸钙等不溶物除去。滤液和冲洗液可以用活性炭脱色，并加入氢氧化钡除去硫酸根，加入草酸铵除去钙离子。通过浓缩母液，或者向浓缩的萃取液中加入乙醇，就可以得到肌醇结晶。在低于 50℃条件下进行重结晶，可以得到肌醇二水合物的白色粉末状结晶。

近年来，由于肌醇的市场前景持续看好，产量及需求量日益增加，所以各国化学家又相继投入力量，对肌醇的生产工艺进行了多方面的改进，使其收率进一步提高，成本进一步降低。在这方面，中国华南理工大学化工研究所进行了有益的探索，他们于 1992 年研制成功了一种新工艺。该工艺采用了离子交换精制技术，免除了化学药品除杂的繁琐步骤；设计了配有超声波刺激起晶装置的特制结晶罐，一次结晶即得成品；研制了复合中和剂中和水解液，在工艺上具有独创性。该工艺收率高，质量稳定，成本低，并使生产工序得以简化，已在北京、天津、江苏等省市的十多家企业推广应用，均获得较好的经济效益[15.18]。

除了上述工业化生产肌醇的方法外，各国化学家还对肌醇的化学合成方法进行了广泛而深入的探索。如将糖类及其衍生物进行环合[15.19～15.23]；将自然界中存在的环多醇异构体转化为肌醇等[15.24]。1914 年，H. Wieland 和 R. S. Wishart 采用氢化六羟基苯的方法，成功地制备出了肌醇[15.6]；1948 年，R. C. Anderson 和 E. S. Wallis 在他们工作的基础上，又对该方法作了进一步的完善[15.7]。该方法采用阮内镍作催化剂，在 100～125℃和 13.2MPa（134.3kgf/cm²）压力下氢化六羟基苯来制备肌

醇。而六羟基苯则可由对苯二酚[15.25]、乙二醛[15.26]、环己六酮等原料来制备。但这些方法由于原料较贵、工艺条件要求较高等原因，一直处于实验室研究阶段，未能工业化。

15.1.4. 分析方法和产品质量标准

(1) 分析方法

a. 化学鉴别法 常用硝酸-氯化钡鉴别法或碱式醋酸铅试液鉴别法。两法均收载于《中华人民共和国药典(一九七七年版)二部》[15.27]及《日本药局方(1971版)》中。

b. 红外光谱鉴定法 用溴化钾压片法测绘其红外光谱图，与标准图对照，两者应一致[15.28]。

c. 肌醇含量测定 早期曾经使用生物测定法，其步骤繁琐，且精确度不高，现已被肌醇醋酸酯重量法所替代。此法亦收载于《中华人民共和国药典(一九七七年版)二部》[15.27]及《日本药局方(1971版)》中。

此外，气相色谱法[15.29]、纸色谱法[15.30~15.32]和薄层色谱法[15.33~15.37]亦可分析肌醇，但尚未得到普遍应用。

(2) 产品质量标准 肌醇的产品质量标准在《中华人民共和国药典(一九七七年版)二部》以及《日本药局方(1971版)》、《澳大利亚药典》、《比利时药典》、《美国药品集XII》、《法国药品集(1963年版)》中均有收载。表15.3是《中华人民共和国药典(一九七七年版)二部》所收载的产品质量标准[15.27]。

表15.3 中国产肌醇的质量标准

序号	项目		标准
1	性状		白色结晶或结晶性粉末
2	熔点，℃		224～227
3	氯化物，%	≤	0.005
4	硫酸盐或钡盐，%	≤	0.006
5	草酸盐或钙盐		(1→10)水溶液对$CaCl_2$及草酸铵试液均不得显浑浊
6	重金属，μg/g	≤	10
7	干燥失重，%(105℃恒重)	≤	0.5
8	灼烧残渣，%	≤	0.1
9	含量，%(重量)	≥	98.0

15.1.5. 生化功能和药理作用

1940年D. W. Wooley等人通过实验的方法使小鼠患上肌醇缺乏症，并描述了由此产生的一系列症状，如发育不充分、掉毛直至死亡等[15.8,15.9]。该实验引起了人们对肌醇的普遍关注，有关肌醇的生化功能和药理方面的研究也得以深入开展。

据报道，一般成年人血浆中肌醇的水平为0.8～1.2mg/100mL[15.38]。在人体以及动物组织内，磷脂酰肌醇是主要的存在形式[15.39,15.40]。此外还包括单取代形式(磷脂酰肌醇4-磷酸酯)、双取代形式(磷脂酰肌醇4,5-二磷酸酯)以及二糖形式(6-*O*-β-D-吡喃半乳糖基*myo*-肌醇)。但在人的脑组织、睾丸、精液、分泌组织、产妇的乳汁以及胎儿的血液中，游离肌醇的含量较高[15.41a]。

至今，尚未有人体肌醇缺乏症方面的报道[15.41b]。这可能是由于饮食来源、内源合成以及细胞合成都可以提供肌醇的原因。这也为研究肌醇对人体的生化作用增加了很大难度。所以，有关肌醇生化作用方面的研究大部分是针对微生物和哺乳动物进行的。而有关肌醇对人体的生化作用，大部分是由这些实验研究推测出来的。但是，这并不是说明肌醇对人体不重要。相反，肌醇对人体具有重要的生化作用。

首先，肌醇是细胞膜和脂蛋白的一种磷脂组分。人们推测，肌醇的生化功能可能与此有关。许多由饮食或生理性紧张引起的脂肪营养障碍，如脂蛋白分泌减少、血浆中脂蛋白水平降低以及脂肪肝等，均可通过服用肌醇得以减轻[15.42~15.46]。在动物身上所做的实验有力地说明了这一点。有人在大鼠的食物中添加了0.8%(重量)的邻苯二甲酰基磺胺噻唑，该物质可以阻止肠内的微生物合成肌醇，哺乳期的大鼠吃了这种食物即得了严重的脂肪肝。如果在食物中添加0.05%的肌醇或者让它们的幼崽断奶，就可避免上述情况[15.47]。在另一个实验中，人们发现：食物中的肌醇可以防止雌性小沙鼠患上肠内脂肪营养不良[15.48]。另一项研究表明，只有提供足够数量的肌醇，才能使肝内磷脂酰肌醇的水平保持正常，肝脏才能正常分泌脂蛋白；否则，将会造成肝内磷脂酰肌醇的水平降低，导致脂蛋白[特别是极低密度脂蛋白(VLDL)、高密度脂蛋白(HDL)以及中密度脂蛋白(IDL)]的释放减少[15.44]。在脂类和阿朴高密度脂蛋白(*apo*HDL)的结合过程中，磷脂也发挥着相当重要的作用。同时，它对于维持血浆中卵磷脂的活性，即胆固醇酰基转移酶的活性也有相当重要的作用[15.49]。所以，如果肌醇缺乏，将会引发脂肪营养障碍的种种症状。

第二，磷脂酰肌醇可刺激多种酶的活性，从而保障相关的新陈代谢过程的顺利进行。例如，人们从兔子肾中分离提取出一种微粒体，已证明磷脂酰肌醇是微粒体中$(Na^+ + K^+)$-三磷酸腺苷的外源活化剂[15.50]。在生物合成多巴胺和去甲肾上腺素过程中，酪氨酸羟化酶对反应过程中的限速步骤具有催化作用，而磷脂酰肌醇可以显著影响这种酶的活性[15.51]。它可以迅速地可逆性活化这种酶，但是如果缺乏磷脂酰肌醇，则可缓慢导致酶的不可逆性失活。从大鼠肝脏中提取出的乙酰辅酶A羧基酶对脂肪酸的合成具有调节作用，它需要由柠檬酸来活化，而

此过程也需要有磷脂酰肌醇的参与[15.52]。各种膜结合酶，如碱性磷酸酶、5′-核苷酸酶等，它们要想与原生质膜结合，也需要磷脂酰肌醇参与[15.53]。

第三，肌醇作为细胞膜的组分，还有许多与之相关的生化作用。在这方面，肌醇的一般功用是保持血浆细胞膜的选择渗透性。少量的磷酸肌醇、磷脂酰肌醇4-磷酸酯、磷脂酰肌醇4,5-二磷酸酯对膜的功能具有重要作用，这些磷脂可与Ca^{2+}离子结合[15.54]。除此之外，人们还猜测，磷脂酰肌醇以及它的高电荷磷酸化形式还具有调节细胞表面现象的作用，如与激素结合以及传递神经冲动等。当刺激神经组织时，细胞中的Ca^{2+}离子水平瞬间上升，导致肌醇环4位、5位的磷酸根迅速翻转，这是对动作电位通过的一种应答[15.55]。这些磷脂还参与调节Ca^{2+}离子与红细胞膜的结合过程，并可调节细胞内Ca^{2+}离子水平[15.56]。

第四，在所有的人体细胞培养实验中，肌醇都是必不可少的营养物质[15.57a]。而且，实验结果表明，细胞培养过程中所需要的肌醇的量要远远超过正常人体细胞的需要量。人们推测，细胞培养实验中的细胞株可能丧失了合成肌醇的能力，而细胞在成长过程中却需要肌醇作为细胞膜的一个组分，因此造成了需要量的增加。这也从另一个侧面证明了肌醇对于人体的重要性。

15.1.6. 应　用

(1) 医药方面

a. 促进脂肪代谢，辅助治疗各类脂肪营养障碍引起的疾病　肌醇属类维生素物质，是一种营养药剂，亦用作抗脂肪肝药物，用于辅助治疗肝硬化、肝炎、胆固醇过高[15.57b]、脂肪过多等症。此外，本品还有降低血脂的功效，可用于高血脂症、动脉硬化等疾病的辅助治疗。

b. 用于糖尿病性神经病的辅助治疗　人们通过研究发现，患有糖尿病会使神经组织中肌醇含量降低。如，患有糖尿病的大鼠，进入坐骨神经的肌醇与对照组相比减少了三分之一[15.58]。而且，人们还发现，糖尿病患者口服肌醇可改善周围神经的功能。在一项初步实验中，每天给予糖尿病患者500mg肌醇，一日口服两次，持续两周，结果使某些神经组织的行动能力得以增加：正中神经增加76%；小腿腹神经增加160%，胭神经增加40%；但神经传导速率并未受到影响[15.59]。

c. 制造其他药物　肌醇作为制造其他药物的中间体，可用来合成许多药物，如烟酸肌醇酯、脉通等。

d. 作为口嚼片剂赋形剂　因为肌醇具有稳定性好，不吸湿，不活泼，无毒且口味甜的优点，所以它是理想的口嚼片剂赋形剂[15.60]。

(2) 食品、饲料工业方面

a. 作为食品添加剂添加于婴儿食品或某些特殊食品中　研究表明，肌醇在人乳中的含量为100～200mg/L，而牛奶中肌醇的含量为30～80mg/L[15.12,15.13]。因此，牛奶喂养婴儿的饮食配方中通常需要添加0.01%的肌醇[15.57b]。另外，肌醇还可作为营养补剂添加在某些特殊食品中。

b. 作为饲料添加剂促进动物的生长　因为肌醇能促进细胞生长，所以它可用作动物生长促进剂，在配合饲料中少量加入，从而有效地提高饲料的产出率。另外，在水产养殖业中，也可应用肌醇提高水产品的产量。中国有关研究人员参照瑞士罗氏公司最新的科学研究结果，并结合实际饲养资料，设计出了鱼虾维生素浓缩制剂配方[15.61]。

(3) 日用化工方面　肌醇是制造综合维生素制品的原料，具有促进细胞生长和防止老化的生理作用。因此，近年来在开发高级化妆品等方面成为国际上的抢手货。

(4) 其他方面　肌醇的用途很广，可作生化试剂，也可用于有机合成等。

15.1.7. 安 全 性

肌醇作为药品和食品添加剂具有较高的安全性。美国“GRAS（公认安全物质）选择委员会”已对肌醇的安全性作出了评价，并且认定肌醇是一种“公认安全物质”：“从目前所获得的有关肌醇的信息来看，如果按照现在通用的剂量使用肌醇，没有证据表明它会对公众造成危害。即使将来适当增加剂量，也不会构成危害”[15.57b]。

有人曾做过下面有关肌醇安全性的试验：受试者每天口服1～2g肌醇，持续两个月，结果除了有几天出现轻微腹泻以及肌酸酐分泌增加外，并没有出现明显的副作用[15.57b,15.41b]。受试者静脉注射4g肌醇（约合67mg/kg体重），除基础代谢率降低15%～25%以外，也没有出现明显的副作用[15.57b,15.41b]。目前尚没有长期安全性实验的报道，但大剂量服用肌醇一般由尿中排出。

在大鼠交配前60天，开始在其饮食中加入1%的肌醇（约合2g/kg体重），结果并未对其繁殖过程、幼崽大小以及幼崽的成活率产生影响[15.57b]。对刚断奶的幼大鼠每天喂食肌醇50mg，结果导致轻微的发育迟缓[15.41b]。给大鼠大剂量服用肌醇，使其肝中内质网磷脂酰肌醇含量升高，结果也未发现明显副作用[15.62]。

15.1.8. 经济情况

日本和歌山市津野米化学株式会社（Tsuno Rice Chemicals, Ltd.）是目前世界上最大的肌醇生产厂家，产量约占世界市场的75%～80%。其次是中国和意大利。美国伊利诺斯州迪凯特市的A. E. Staley制造公司以前是肌醇的最大生产厂，但于1981年停产。1978年秋季肌醇在世界市场上的售价为31美元/kg，1981年则跌到15美元/kg。90年代前期，中国市场的售价在120～160元/kg，国际市场售价在19美元/kg左右。

中国在60年代时就有肌醇生产，目前主要生产厂家有常州制药厂、广东石岐制药厂、北京双桥制药厂、江苏吴江县制药厂、成都第十一制药厂、合肥油厂、淮南米厂等20余家。截止至1989年的统计资料，全国年总产量为400～500t，其中90%外销。但是，中国的肌醇生产厂家与世界上其他厂家相比，规模小、产量少，在国际竞争中不占优势，有待于进行产业结构调整。

当前，心脑血管疾病已成为困扰人类的一大难题，因心脑血管疾病致死者已上升为死亡人数的第一位。肌醇作为类维生素和降血脂药，可以有效地降低血脂水平，预防心脑血管疾病的发生，而且还具有无毒、副作用小、耐药性好、宜于长期服用等优点。所以它目前仍受到人们的普遍青睐，其市场前景广阔。

15.2. 生物类黄酮

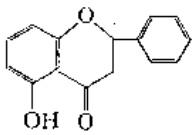
15.2.1. 历 史

1936年Szent-Gyorgyi[15.63]等报道用柠檬汁和辣椒的VC粗提取物治疗患坏血病的豚鼠比精制的VC更为有效。随后他们从柠檬汁提取物中分离得到一种物质，定名为柠檬素（citrin）。后来有人称之为维生素P（来源于英文渗透性permeability的第一个字母）和维生素C_2（VC增效剂）[15.64,15.65]。虽然它们具有生物活性，但迄今未能证明它们是人体必需的维生素[15.66]，因此美国生物化学家协会和美国营养研究所的生物化学命名联合委员会于1950年建议用生物类黄酮（bioflavonoids）代替维生素P名称[15.67]。1980年美国食物与营养委员会的饮食定量委员会把生物类黄酮列为药物而不是营养物质。

15.2.2. 化 学

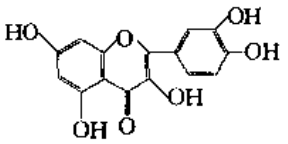
类黄酮广泛存在于所有高级植物中，是一类带颜色的酚化合物。从植物中分离得到的类黄酮已有800多种，是植物王国中红、蓝、黄等色素的主要源泉（类胡萝卜素除外），它们的着色结晶微溶于热水和能与水混溶的溶剂中[15.68]。

大多数类黄酮都以2-苯基取代的γ-苯（酚）并吡喃酮（15.2）为其基本结构。

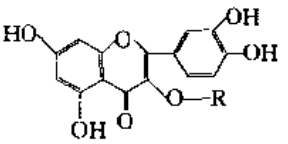


(15.2)

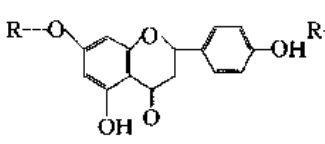
类黄酮主要根据吡喃酮氧化程度之不同再分为12类：黄酮类（flavones）、黄烷酮类（flavanones）、黄酮醇类（flavonols）、黄烷酮醇类（flavanonols）、异黄酮类（isoflavones）、花色素苷类（anthocyanins）、花色素类（anthocyanidins）、无色花色素苷类（leucoanthocyanins）、查耳酮类（chalcones）、二氢查耳酮类（dihydrochalcones），噢哨类（aurones）和儿茶素类（catechins）。各小类的成员其差别在于芳基环上取代基数量和位置之不同。分子中的羟基使得类黄酮能与糖类结合生成糖苷，故自然界的类黄酮都是以糖苷形式存在[15.68]。一些常见的类黄酮有五羟黄酮（槲皮素，quercetin）[117-39-5]（15.3）、芦丁（rutin）[153-18-4]（15.4）、柚（皮）苷（naringin）[10236-47-2]（15.5）和橙皮苷（hesperidin）[520-26-3]（15.6）等。



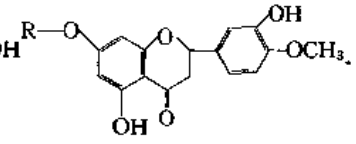
(15.3)



(15.4)



(15.5)



(15.6)

R＝鼠李葡糖

许多类黄酮能与金属离子，特别是铜和铁螯合生成金属复合物。这一特性可能与它们在亲水性和亲脂性系统中的抗氧化剂活性相联系[15.66]。

15.2.3. 食物中含量

类黄酮普遍存在于植物界中。在有颜色的外部组织（如果皮和外皮）比内部组织有较高的浓度[15.69,15.70]。现尚无类黄酮在人们常食用的植物中准确含量数据，但Kuhnau估算美国人从食物中摄入的类黄酮人均消耗量约为1g/d[15.69]。类黄酮的最大来源是果汁，如桔子汁、葡萄柚汁等。

食物中的类黄酮在贮存和烹调过程中经受氧化性破坏和酶降解。此外，水溶性类黄酮还常常沥入汤液中而损失掉。

15.2.4. 代 谢[15.66,15.68]

类黄酮葡糖苷必须先行水解才能被小肠所吸收。水解这些葡糖苷的酶不是存在于人体消化道分泌物中或肠壁上，而是由肠内菌落所提供。类黄酮被吸收后，在肝脏中被结合成为葡糖苷酸然后再被降解或排泄。大部分类黄酮被降解为酚化合物（其具体的化合物则根据类黄酮和动物种属而异），并于24小时内随尿排出。小部分类黄酮随胆汁排入肠内，再被吸收或随粪便排出体外。

15.2.5. 生化功能

曾有许多关于类黄酮生物作用的报告，但大多数的报道很不一致，可能是由于类黄酮成分不同、研究方案不同和类黄酮的生物活性相对比较弱的缘故。但有一点是相同的，即有一些类黄酮能降低微血管的脆性和（或）降低微血管的渗透性，可能是由于节省了直接与维持血管完整性有牵连的抗氧化剂维生素C[15.66]。其他有关类黄酮生物活性的重要报道包括五羟黄酮及其相关的类黄酮在体外能抑制在正常情况下能使肾上腺素和去甲肾上腺素失活的*O*-甲基转移酶[15.71]，和与糖尿病和单奶糖血症患者形成白内障有直接联系的醛糖还原酶[15.72]。但这些作用在活体内未能得到确证。目前类黄酮尚无公认的治疗作用。

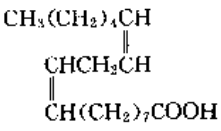
15.2.6. 毒 性

类黄酮一般被认为无毒性。对于大鼠，许多类黄酮的LD_{50}剂量（腹腔或静脉）为50～4000mg/kg[15.68]。对人类，每天服用几克的橙皮苷，连服几个月，未发现毒性。但是，芦丁的配体五羟黄酮对微生物系统有诱变作用[15.68]，而且大鼠喂食含0.1%五羟黄酮的饲料可导致肠癌和膀胱癌[15.73]。

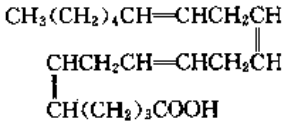
15.3. 其他类维生素

15.3.1. 人体必需的脂肪酸[15.74～15.76]

脂肪酸化学结构式为R—COOH，其中R代表饱和或不饱和的、直链或支链的脂（族）基。具有一个以上双键的不饱和脂肪酸在动物营养方面扮演着重要的角色。其中最重要的是顺，顺式亚油酸［60-33-3］（15.7）和全顺式花生四烯酸［506-32-1］（15.8）。



（15.7）



（15.8）

有人曾把这类不饱和脂肪酸称为维生素F。它们实际上是人体必需的脂肪酸，也是生物膜的组成成分，而不是维生素。

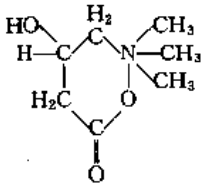
亚油酸和花生四烯酸广泛存在于植物油和动物脂肪中。动物体内也能从亚油酸合成花生四烯酸。

不饱和脂肪酸与细胞膜的形成和脂肪酸之体内运输有关，也是磷脂和前列腺前体的必需组成成分。在线粒体的代谢方面它们起着重要的作用，许多多烯脂肪酸有降低血清胆固醇的作用。

人对必需脂肪酸的日需要量至少应为摄入热量的1%～2%，即每摄入4184kJ（1000k cal）热量的食物需要1.2～2.4g的亚油酸。婴儿最佳的需要量应为摄入热量的4%。

15.3.2. 肉毒碱[15.78～15.79]

肉毒碱[carnitine，β-羟基-γ-三甲胺丁内（季胺）盐][461-06-3]（15.9），曾被命名为维生素B_T。它存在于所有的动物组织中，骨骼的肌肉含1mg/g干物质，而心脏为0.6，肾脏为0.4，肝脏为0.3。血液、乳汁、植物、微生物含有少量。



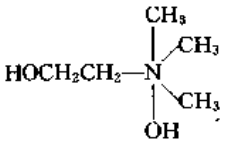
（15.9）

肉毒碱以其酰化合物形式参与细胞内脂肪代谢：(1)通过把乙酰辅酶A和乙酰基乙酰辅酶A从线粒体运输到线粒体外合成长链脂肪酸的地方；(2)把活化的长链酰基团从细胞质运输到线粒体，在那里进行氧化。

肉毒碱是某些昆虫和细菌的生长因子，脊椎动物体内能合成肉毒碱。

15.3.3. 胆 碱[15.74,15.76,15.80]

胆碱（choline，氢氧化β-羟乙基-三甲基铵）［62-49-7］（15.10），广泛存在于植物界和动物界，是卵磷脂、缩醛磷脂（plasmalogens）、（神经）鞘磷脂（sphingomyelin）和酰基胆碱（acylcholines）等的组成成分。蛋黄含17mg/g；肉类6mg/g；谷类1mg/g（另见胆碱）。



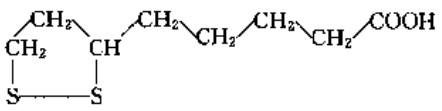
（15.10）

胆碱在生化功能方面是甲基供体。它也参与把脂肪酸从肝脏运输到周边的脂肪贮存地点。

胆碱是多种细菌以及大鼠、鸡、火鸡等的生长因子，胆碱缺乏可导致动物肝、肾损伤。每天摄入量以0.5～0.9g，相当于每100g食物0.1～0.15g胆碱为宜。胆碱对人营养的重要性不明。

15.3.4. α-硫辛酸[15.74,15.76,15.81]

硫辛酸（α-lipoic acid，thioctic acid）［62-46-4］（15.11），少量存在于植物和动物组织，特别是酵母和肝脏中。



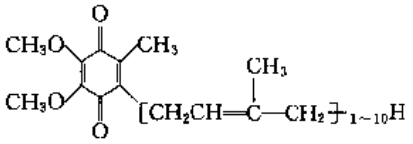
(15.11)

它的生化功能是参与丙酮酸和α-酮基戊二酸的氧化脱羧反应。

硫辛酸是某些细菌和原生动物的生长因子。对于高级动物的营养可能没有重要意义。

15.3.5. 泛 醌[15.76]

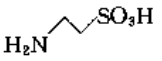
泛醌(ubiquinone)(15.12),即辅酶Q(coenzyme Q),曾被称为维生素Q,广泛存在于植物和动物细胞中,是呼吸链氧化还原系统中因子。



(15.12)

15.3.6. 牛磺酸[15.76,15.82]

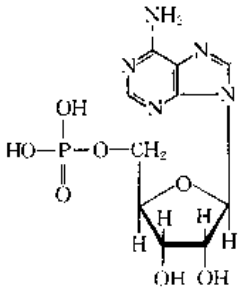
牛磺酸(牛胆碱,taurine)[107-35-7](15.13),存在于脊椎动物肌肉组织中,在哺乳动物肝脏中由半胱氨酸降解产生。它与牛磺胆酸(胆汁酸)形成钠合物,作用于脂肪再吸收。



(15.13)

15.3.7. 腺苷酸[15.76]

腺苷酸(AMP)[61-19-8](15.14),曾被称为维生素B_8。它是多种辅酶(CoA,NAD,FAD等)的组成成分,也是核糖核酸的结构成分,故不是维生素。



(15.14)

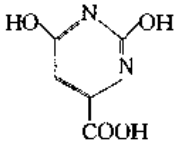
15.3.8. 对氨基苯甲酸[15.83]

对氨基苯甲酸(PABA)[150-13-0]是叶酸的组成部分。它对某些细菌是一种维生素前体,因为它可被用来合成叶酸,故有人称之为维生素B_x。但它对人类没有维生素前体作用,因为人类缺乏利用它来合成叶酸的能力。

15.4. 假维生素

15.4.1. 所谓维生素B_{13}[15.84]

1948年Novak和Hauge[15.85]从酒厂的干燥可溶性物质中分离得到一化合物,命名为维生素B_{13},经鉴定为乳清酸(orotic acid)[65-86-1](15.15)。据声称它是一种肝保护剂,能促进肝的新陈代谢,对肝组织坏死有促进再生的作用。它存在于酵母、肝脏和乳汁中,实际是体内嘧啶合成的中间产物。所有氨基酸都可用于这种嘧啶合成[15.86],也未有乳清酸缺乏症的报道,故未被承认为维生素[15.87]。



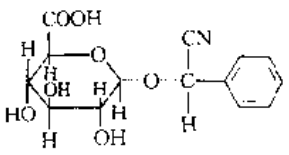
(15.15)

15.4.2. 所谓维生素B_{15}[15.84]

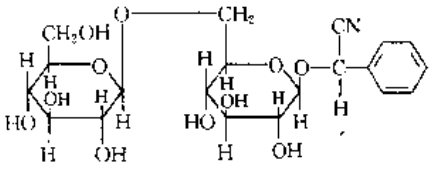
在美国市场上又称为泮加酸盐(pangamate)的所谓维生素B_{15}并不是单纯的化合物,美国食品药物管理局经过化学分析发现它含有葡萄糖酸钙、甘氨酸、*N*,*N*-二甲基甘氨酸和*N*,*N*-二异丙基胺二氯乙酸盐$\left[\left(CH_3\right)_2CH-\right]_2^{+}NH_2\cdot CHCl_2COO^-$[15.88]。后者是其中唯一有药理活性的化合物,能降低大鼠血压和体温,急性毒性能导致呼吸衰竭而死亡。而且二氯乙酸还是一弱诱变物质[15.89]。没有科学根据足以说明泮加酸盐制剂具有维生素活性或可提供任何治疗用途。

15.4.3. 所谓维生素B_{17}[15.90]

据说杏仁产区因人群常吃杏仁,癌症发生率极低,遂认为杏仁有防癌作用,因而给杏仁中的一种化学成分laetrile(扁桃腈-β-葡糖醛苷酸)(15.16)起名为维生素B_{17},以表示它对生命的重要性。但在维生素B_{17}文献中又常把laetrile与amygdalin(扁桃苷)混淆起来,后者乃是扁桃腈-β-葡糖苷(15.17)。它们共同之处在于都是扁桃腈的衍生物。扁桃苷在自然界存在于大多数水果的果仁和种子中。



(15.16)



(15.17)

尽管有许多未能证实的声明，说 VB_{17} 对癌症有良好的疗效，并且提出了两个不同的理论：一是说它的氰基能专属性地破坏癌细胞，二是说癌症是一种缺乏维生素 B_{17} 的营养性疾病。但是广泛的动物试验和临床试验都未能证实这些说法，所以它未能被承认为维生素[15.91~15.93]。

15.4.4. 所谓维生素 H_3[15.84]

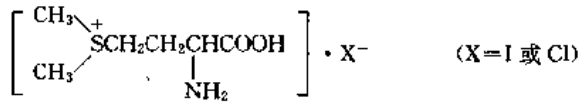
gerovital，又名维生素 H_3 或维生素 GH_3，是一种主要成分为盐酸普鲁卡因(牙科常用的局部麻醉药)的缓冲溶液。顾名思义，gero 意思是老年，vital 意思是生命的，所以它是作为一种减轻老年病症状的营养性物质而推出的。但是科学研究并未能证实这种观点，另外还有一些其他原因，所以未被承认为维生素[15.87]。

15.4.5. 所谓维生素 L[15.94]

20 世纪 30 年代 Nakahara 等报道有两个因子同是大鼠乳汁分泌所必需的[15.95]。维生素 L_1 系从牛肝提取得到的，后来被鉴定为氨茴酸（邻氨基苯甲酸）[15.96]。维生素 L_2 系从酵母提取得到的，后来被鉴定为腺嘌呤-硫甲基五元糖[15.96]。这些关于大鼠泌乳因子的报道未能在别的实验室得到证实[15.97]。上述两种纯化合物也都不是人类必需的营养物质。

15.4.6. 所谓维生素 U[15.98]

蛋氨酸的甲基锍盐(15.18)，天然存在于卷心菜和其他绿色蔬菜中。据报道，口服给药后，它可减少实验室诱发的豚鼠胃溃疡的发病率或减轻溃疡的严重程度，故命名为“抗胃溃疡因子”和维生素 U (U 来源于溃疡，ulcer 的字头)[15.99~15.101]。但是这些声明都未为后来的临床试验所证实[15.102]，因此也未能被承认为维生素[15.87]。



(15.18)

参考文献

[1.1] “Kirk-Othmer”, 3rd ed., vol. 24, pp. 1~7, 1984.

[1.2] Machlin, L. J., “Handbook of Vitamins”, pp. iii~iv, Marcel Dekker, New York, Basel, 1984.

[1.3] “Ullmann”, 5th ed., vol 27, pp. 446~452, 1996.

[1.4] Rosenberg, H. R., “Chemistry and Physiology of Vitamins”, Chapter 1, Interscience Pub., New York, 1949.

[1.5] Folkers, K., *Int. J. Vitam. Nutr. Res.*, **39**, 334 (1969).

[1.6] 同[1.3], p. 449.

[1.7] Funk, C., *J. Physiol. (London)*, **43**, 395(1911/12).

[1.8] Drummond, C., *Biochem. J.*, **14**, 660, (1920).

[1.9] 同[1.3], p. 447.

[1.10] 同[1.1], pp. 3~4.

[1.11] 同[1.3], p. 450.

[1.12] Deutsche Gesellschaft für Ernährung, “Empfehlungen für die Nährstoffzufuhr”, 5th ed., Umschau Verlag, Frankfurt, 1991.

[1.13] 同[1.3], p. 452

[1.14] 同[1.3], p. 451.

[1.15] 张国诚，《畜禽鱼配合饲料》，77~78 页，1985 年。

[1.16] ビタミン, **64**(2), 135(1990).

[1.17] 同[1.2], pp, 571~583.

[1.18] Darby, W. J., “Advances in Research and Applications”, in Harris, R. S., Thimann, K. V. (eds), “Vitamins and Hormones”, Academic Press, New York, 1947.

[1.19] Robinson, F. A., “The Vitamin B complex”, John Wiley & Sons, New York, 1951.

[1.20] Briggs, G. M. Jr., Luckey, T. D., Elvehjem, C. A., Hart, E. B., *J. Biol. Chem.*, **148**, 163(1943).

[1.21] Goetsch, W., *Experientia*, **3**, 326(1947).

[1.22] Bender, A., Tunnah, E., *J. Sci. Food Agric.*, **4**, 331 (1953).

[2.1] Machlin, L. J., “Handbook of Vitamins”, p. 2, Marcel Dekker Inc., New York, 1984.

[2.2] “Kirk-Othmer”, 2nd ed., vol. 21, pp. 491~492, 1970.

[2.3] “Kirk-Othmer”, 3rd ed., vol. 24, pp. 140~141, 1984.

[2.4] Isler, O. et al., *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1911(1947).

[2.5] Paust, J., *Pure Appl. Chem.*, **63**(1), 45~58(1991).

[2.6] DE—OS 2305267(1973), Chabardes, P. et al..

[2.7] Olson, G. L. et al., *J. Chem. Soc.*, **41** (20), 3287 (1976).

[2.8] Otera, J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3670(1984).

[2.9] 中华人民共和国药典委员会，《药品红外光谱集》，446 页，化学工业出版社，北京，1990 年。

[2.10] De Luca, L. M. (ed.), “Fat-Soluble Vitamins, Handbook of Lipid Research”, vol, 2, p. 43, Plenum Press, New York, 1978.

[2.11] Chytil, F., Ong, D. E., *Vitam. Horm. (N. Y.)*, **36**, 1 (1978).

[2.12] Venkalasmy, G., Glover, J., Colby, M., *Am. J. Clin. Nutr.*, **30**, 1968(1977).

[2.13] Wald, G., *Angew. Chem.*, **80**, 857(1968).

[2.14] Morton, R. A., "Photochemistry of Vision", Springer, New York, 1972.
[2.15] Menger, E. L., *Acc. Chem. Res.*, **8**. 81(1975).
[2.16] Langer, H., "Biochemistry and Physiology of Visual Pigments", Springer, New York, 1973.
[2.17] Shevea, M., Nakanishi, K., Honig, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7086(1979).
[2.18] Balogh-Nair, V., "New Comprehensive Biochemistry, vol. 3, Stereochemistry", Elsevier Biomedical Press, Amsterdar., 1982.
[2.19] Dowling, J. E., Wald, G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **46**, 587(1960).
[2.20] Lamb, A. J., Apiwatanaporn, P., Olson, J. A., *J. Nutr.*, **104**, 1140(1974).
[2.21] Anzano, M. A., Lamb. A. J., Olson, J. A., *J. Nutr.*, **109**, 1419(1979).
[2.22] Wolbach, S. B., Howe, P. R., *J. Exp. Med.*, **42**, 753 (1925).
[2.23] Pirie, A., Werb, Z., Burleigh, M. C., *Br. J. Nutr.*, **34**, 297(1975).
[2.24] Wolf, G., Kiorpes, T. C., Masushige, S., Schreiber, J. B., Smith, M. J., Anderson, R. S., *Fed. Proc.*, **38**, 2540(1979).
[2.25] De Luca, L. M., Glover, J., Heller, J., Olson, J. A., Underwood, B., "Recent Advances in the Metabolism and Function of Vitamin A and Their Relationship to Applied Nutrition", International Vitamin A Consultative Group, The Nutrition Foundation, New York, 1979.
[2.26] De Luca, L. M., Bhat, P. V., Sasak, W., Adano, S., *Fed. Proc.*, **38**, 2535(1979).
[2.27] DE—OS 2061507(1971), Marbet Roman (Hoffmann-La Roche).
[2.28] Bauernfeind, J. C. "Carotenoids as Colorants and Vitamin A Precursors", Academic Press, New York, 1981.
[2.29] 刘海桑，食品、饲料添加剂信息，(6)，4(1992)。
[2.30] Paust, J. *Pure Appl. Chem.*, **63**(1), 45～58(1991).
[3.1] Machlin, L. J., "Handbook of Vitamins", pp. 48～50, Marcel Dekker, Inc., New York, 1984.
[3.2] Glover, M., Glover J., Morton, R. A., *Biochem. J.*, **51**, 1(1952).
[3.3] Idler, D. R., Baumann, C. A., *J. Biol. Chem.*, **195**, 623 (1952).
[3.4] Cook, R. P. (ed.), "Cholesterol", Academic Press, New York, 1958.
[3.5] Dempsey, M. E., *Fed. Proc.*, **21**, 299(1962).
[3.6] Fieser L. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4394(1953).
[3.7] Windaus, A. et al., *Ann.*, **499**, 188(1932).
[3.8] Velluz, L. et al., *Bull. Soc. Chim. France*, **22**, 1341 (1955).
[3.9] Hanewald, K. H. et al., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **80**, 1003(1961).
[3.10] 沈家祥等编著，《全国原料药工艺汇编》，704～709页，国家医药管理总局，北京，1980年。
[3.11] "Kirk-Othmer", 3rd ed., p. 204, 1984.
[3.12] Hanewald, K. H. et al., *J. Chromatogr.*, **80**, 1003 (1961).
[3.13] 李好枝等，沈阳药学院学报，**8**(4)，248～252(1991)。
[3.14] 边玉胜等，化学世界，(6)，269～271(1990)。
[3.15] 张 怡等，中国医药工业杂志(上海)，**21**(6)，269～271 (1990)。
[3.16] 胡家炽等，中国医药工业杂志(上海)，**22**(8)，362～364 (1991)。
[3.17] 李立平等，食品科学(北京)，第二期(总第146期)，50～53(1992)。
[3.18] 饶泽青，营养学报(天津)，**16**(1)，83～88(1994)。
[3.19] 上海第一医学院主编，《医院生物化学》，上册，429～434页，人民卫生出版社，北京，1979年。
[3.20] U S 2417299(Mar. 11, 1947), Freedman, L., Green, E. (U. S. Vitamin Corp.).
[3.21] James, E. F. et al., "Martindale, The Extra Pharmacopoeia", 28th ed., pp. 1659～1660, The Pharmaceutical Press, London, 1982.
[3.22] 同[3.21], p. 1660.
[3.23] "The Merck Index", 11th ed., pp. 249～250, Merck & Co. Inc., U. S. A., 1989.
[3.24] 同[3.1], p. 78.
[3.25] *Chem. Abstr.*, **101**, 109397q; **103**, 6612t; **105**, 191485f.
[3.26] *Chem. Abstr.*, **106**, 214201x; **105**, 172829e.
[3.27] EP—A387808(19, Sep. 1990).
[3.28] JP 89-60554, (13, Mar. 1989), Moroi et al..
[3.29] "Sigma 1993", p. 243, Sigma Chemical Company, 1993.
[3.30] 同[3.10], 709～710页。
[3.31] 张玉勤，国外医学情报(北京)，**9**(11)，197(1988)。
[3.32] 程 伟，饲料工业(沈阳)，(11)，38(1990)。
[3.33] 李祥君，精细化工信息(北京)，(8)，1～11(1990)。
[3.34] 唐业勇等，饲料工业(沈阳)，(1)，30～33(1988)。
[3.35] 陈铭兆，王 平编译，《四国药典原料药品质量标准对比》，下册，283页，国家医药管理局科学技术情报研究所，北京，1992年。
[4.1] Cohen, N. et al., *Helv. Chim. Acta*, **64**, 1158(1981).
[4.2] *Chem. Market Rep.*, **247**(23), 33(1995).
[4.3] Boyer, P. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 733(1951).
[4.4] Martius, C., Eilingsfeld, H., *Ann. Chim.*, **607**, 159 (1957).
[4.5] Smith, L. I. etal., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2424(1939).
[4.6] Framptom, V. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4632 (1960).
[4.7] Fernholz, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 700(1938).
[4.8] Mayer, H. et al., *Helv. Chim. Acta*, **46**, 963(1967).

[4.9] Skinner, W. A., Alaupovic, P., *J. Org. Chem.*, **28**, 2854(1963).
[4.10] Skinner W. A., Parkhurst, R. M., *J. Org. Chem.*, **29**, 3601(1964).
[4.11] Skinner, W. A., Parkhurst, R. M., *J. Org. Chem.*, **31**, 1248(1966).
[4.12] Dürckheimer, W., Cohen, L. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4388(1964).
[4.13] Fernholz, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1154(1937).
[4.14] Mayer, H. et al., *Helv. Chim. Acta*, **46**, 963(1963).
[4.15] Baxter, J. G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 918(1943).
[4.16] Olcott, H. S., Mattill, H. A., *J. Biol. Chem.*, **104**, 423 (1934).
[4.17] Karrer, D., Bussmann, G., *Helv. Chim. Acta*, **23**, 1137 (1940).
[4.18] Green, J., Marcinkiewicz, S., *Analyst (London)*, **84**, 297;304(1959).
[4.19] US 2486542(1949), Weisler, L., Chechak.
[4.20] US 2640058(1983), Weisler L..
[4.21] Pius, W. et al., *J. Org. Chem.*, **36**, 2910(1971).
[4.22] JP—Kokai 48472(1973), Himoto Shizuo et al..
[4.23] JP—Kokai 14772(1977), Himoto Shizuo et al..
[4.24] JP—Kokai 15381(1978), Seki Chiaki et al..
[4.25] JP—Kokai 103475(1978), Sueta Kazuyoshi et al..
[4.26] JP—Kokai 98768(1979), Shiono Mango et al..
[4.27] DE 2606830(1977), Grafen, F. et al..
[4.28] DE 3203487(1983), Schulz, B., Renauer, E..
[4.29] EP 100471(1984), Finnan, J. L..
[4.30] JP—Kokai 144574(1978), Seki Chiaki et al..
[4.31] JP—Kokai 91865(1977), Kijima Shizumasa et al..
[4.32] *Drug & Cos. Ind.*, **147**, 20(1990).
[5.1] Dam, H., *Biochem. Z.*, **215**, 475(1929).
[5.2] McFarlane, W. D., Graham, W. R., Richardson, F., *Biochem. J.*, **25**, 358(1931).
[5.3] Holst, W. F., Halbrook, E. R., *Science*, **77**, 354 (1933).
[5.4] Dam, H., *Biochem. J.*, **29**, 1273(1935).
[5.5] Dam, H., *Nature (London)*, **135**, 652(1935).
[5.6] Almquist, H. J., Stokstad, E. L. R., *Nature (London)*, **136**, 31(1935).
[5.7] Almquist, H. J., Stokstad, E. L. R., *J. Biol. Chem.*, **111**, 105(1935).
[5.8] MacCorquodale, D. W., Cheney, L. C., Binkley, S. B., Holcomb, W. F., Mckee, R. W., Thayer, S. H., Doisy, E. A., *J. Biol. Chem.*, **131**, 357(1939).
[5.9] Karrer, P., Geiger, A., Legler, R., Ruegger, A., Salomon H., *Helv. Chim. Acta*, **22**, 1464(1939).
[5.10] Almquist, H. J., Klose, A. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2557(1939).
[5.11] Fieser, L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2559(1939).
[5.12] IUPAC-IUB, *Eur. J. Biochem.*, **53**, 15(1975).
[5.13] Suttie, J. W. in Machlin, L. J. (ed.), "Handbook of Vitamins", p. 151, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1984.
[5.14] Griminger, P., *Poultry Sci.*, **44**, 211(1965).
[5.15] Dua, P. N., Day, E. J., *Poultry Sci.*, **45**, 94(1966).
[5.16] Charles, O. W., Dilworth, B. C., Day, E. J., *Poultry Sci.*, **47**, 754(1968).
[5.17] Seerley R. W., Charles, O. W., McCampbell, H. C., Bertsch, S. P., *J. Anim. Sci.*, **42**, 599(1976).
[5.18] Doisy, E. A., in "Symposium Proceedings on the Biochemistry, Assay, and Nutritional Value of Vitamin K and Related Compounds", p. 79, Assn. of Vitamin Chem., Chicago, 1971.
[5.19] Richardson, L. R., Wilkes, S., Ritchey, S. J., *J. Nutr.*, **73**, 369(1961).
[5.20] Shearer, M. J., Allan, V., Barkham, P., in Suttie, J. W. (ed.), "Vitamin K Metabolism and Vitamin K-Dependent Proteins", p. 317, University Park Press, Baltimore, 1980.
[5.21] Seifert, R. M., *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 1301 (1979).
[5.22] Schneider, D. L., Fluckiger, H. B., Manes, J. D., *Pediatrics*, **53**, 273(1974).
[5.23] Matschiner, J. T., Doisy, E. A. Jr., *J. Nutr.*, **90**, 97 (1966).
[5.24] Olson, R. E., in Goodhart, R. S., Shils, M. E., (eds), "Modern Nutrition in Health and Disease", p. 170, Lea and Febiger, Philadelphia, 1980.
[5.25] Mameesh, M. S., Metta, V. C., Rama Rao, P. B., Johnson. B. C., *J. Nutr.*, **90**, 165(1962).
[5.26] Matschiner, J. T., Doisy, E. A. Jr., *J. Nutr.*, **90**, 331 (1966).
[5.27] Patai, S., "The Chemistry of the Quinonoid Compounds", p. 1274, John Wiley and Sons, New York, 1974.
[5.28] Sommer, P., Kofler, M., *Vitam. Horm.*, **24**, 349 (1966).
[5.29] Dunphy, P. J., Brodie, A. F., in McCormick, D. B., Wright, L. D. (eds), "Methods in Enzymology", vol. XVIII—C, p. 407, Academic Press, New York, 1971.
[5.30] Mayer, H., Isler, O., in Sebrell. W. H., Harris, R. S. (eds), "The Vitamins", vol. Ⅱ, p. 444, Academic Press, New York, 1971.
[5.31] Hirschmann, R., Miller, R., Wendler, N. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4592(1954).
[5.32] Nuruta, Y., Maruyama, K., *Chem. Lett.*, 881(1979).
[5.33] 中国药科大学等合编，彭司勋主编，《药物化学》，378～381 页，化学工业出版社，北京，1988 年。
[5.34] Sah et al., *Ber.*, **73**, 762(1940).
[5.35] Horii et al. *Pharm. Bull. (Tokyo)*, **5**, 82(1957).

[5.36] Irreverre, F., Sullivan, M. X., *Science*, **94**, 497 (1941).

[5.37] Trenner, N. R., Bacher, F. A., *J. Biol. Chem.*, **137**, 745(1941).

[5.38] Pinder, J. E., Singer, J. H., *Analyst (London)*, **65**, 7 (1940).

[5.39] Zakharova, M. P., Devyatnin, V. A., *Biokhimiya*, **9**, 256(1944).

[5.40] Mayer, H., Isler, O., in McCormick, D. B., Wright, L. D. (eds), "Methods in Enzymology", vol. XVIII—C, p. 496, Academic Press, New York, 1971.

[5.41] Matschiner, J. T., Amelotti, J. M., *J. Lipid Res.*, **9**, 176(1968).

[5.42] Mayer, H., Isler, O., in Sebrell. W. H., Harris, R. S. (eds), "The Vitamins", vol. Ⅱ, p. 418, Academic Press, New York, 1971.

[5.43] Williams, R. C., Schmit, J. A., Henry, R. A., *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 494(1972).

[5.44] Elliott, G. R., Odam, E. M., Townsend, M. G., *Biochem. Soc. Trans.*, **4**, 615(1976).

[5.45] Bjornsson, T. D., Swezey, S. E., Meffin, P. J., Blaschke, T. F., *Thromb. Haemostas. (Stuttg.)*, **39**, 466(1978).

[5.46] Fasco, M. J., Kaminsky, L. S., in Suttie, J. W. (ed.), "Vitamin K Metabolism and Vitamin K-Dependent Proteins", p. 366, University Park Press, Baltimore, 1980.

[5.47] Canfield, L. M., Ma, J., Sander, E. G., in Suttie, J. W. (ed.), "Vitamin K Metabolism and Vitamin K-Dependent Proteins", p. 505, Univesity Park Press, Baltimore, 1980.

[5.48] Bjornsson, T. D., Meffin, P. J., Swezey, S. E., Blaschke, T. F., in Suttie J. W. (ed.), "Vitamin K Metabolism and Vitamin K-Dependent Proteins", p. 328, University Park Press, Baltimore, 1980.

[5.49] Hershberg, E. B., Wolfe, J. K., Fieser, L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3515(1940).

[5.50] Kofler, M., *Helv. Chim. Acta*, **28**, 702(1945).

[5.51] Dam, H., Sondergaard, E., in Gyorgy, P., Pearson, W. N. (eds), "The Vitamins", vol. Ⅵ, p. 245, Academic Press, New York, 1967.

[5.52] Griminger, P. in "Symposium Proceedings on the Biochemistry, Assay, and Nutritional Value of Vitamin K and Related Compounds", p. 39, Assn. of Vitamin Chem., Chicago, 1971.

[5.53a] Griminger, P., Donis, O., *J. Nutr.*, **70**, 361(1960).

[5.53b] Matschiner, J. T., Taggart, W. V., *J. Nutr.*, **94**, 57 (1968).

[5.54] Blomstrand, R., Forsgren, L., *Int. Z. Vitam. Forsch.*, **38**, 46(1968).

[5.55] Shearer, M. J., McBurney, A., Barkhan, P. *Vitam. Horm.*, **32**, 513(1974).

[5.56] Hollander, D., *Am. J. Physiol.*, **225**, 360(1973).

[5.57] Hollander, D., Rim, E., Muralidhara, K. S., *Am. J. Physiol.*, **232**, E69(1977).

[5.58] Hollander, D., Rim, E. *Am. J. Physiol.*, **234**, E54 (1978).

[5.59] Hollander, D., Rim, E., *Am. J. Physiol.*, **231**, 415 (1976).

[5.60] Hollander, D., Muralidhara, K. S., Rim. E., *Am. J. Physiol.*, **230**, 251(1976).

[5.61] Hollander, D., Rim, E., Ruble, P. E. Jr., *Am. J. Physiol.*, **233**, E124(1977).

[5.62] Hollander, D., Truscott, T. C., *J. Lab. Clin. Med.*, **83**, 648(1974).

[5.63] Hollander, D., Truscott, T. C., *Am. J. Physiol.*, **226**, 1516(1974).

[5.64] Shearer, M. J., Barkhan, P., Webster, G. R., *Brit. J. Haematol.*, **18**, 297(1970).

[5.65] Shearer, M. J., Mallinson, C. N., Webster, G. R., Barkhan, P., *Brit. J. Haematol.*, **22**, 579(1972).

[5.66] Doisy, E. A., Matschiner, J. T., in Morton, R. A. (ed.), "Fat-Soluble Vitamins", p. 293, Pergamon Press, Oxford, 1970.

[5.67] Wiss, O., Gloor, H., *Vitam. Horm.* **24**, 575(1966).

[5.68] Thierry, M. J., Suttie, J. W., *J. Nutr.*, **97**, 512 (1969).

[5.69] Thierry, M. J., Suttie, J. W., *Arch. Biochem. Biophys.*, **147**, 430(1971).

[5.70] Taggart, W. V., Matschiner, J. T., *Biochemistry*, **8**, 1141(1969).

[5.71] Konishi, T., Baba, S., Sone, H., *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 220(1973).

[5.72a] Bell, R. G., Matschiner, J. T., *Biochim. Biophys. Acta*, **184**, 597(1969).

[5.72b] Matschiner, J. T., Bell, R. G., *J. Nutr.*, **102**, 625 (1972).

[5.73] Nyquist, S. E., Matschiner, J. T., Morre, D. J. J., *Biochim. Biophys. Acta*, **244**, 645(1971).

[5.74] Martius, C., in Seegers, W. H. (ed.), "Blood Clotting Enzymology", p. 551, Academic Press, New York, 1976.

[5.75] Matschiner, J. T., in DeLuca, H. F., Suttie, J. W. (eds), "The Fat-Soluble Vitamins", p. 377, 1970.

[5.76] Matschiner, J. T., in "Symposium Proceedings on the Biochemistry, Assay, and Nutritional Value of Vitamin K and Related Compounds", p. 21, Assn. of Vitamin Chem., Chicago, 1971.

[5.77] Suttie, J. W., in DeLuca, H. F. (ed.), "Handbook of Lipid Research", vol. 2, "The Fat-Soluble Vitamins", p. 211, Plenum Press, New York 1978.

[5.78] Martius, C., Esser, H., *Biochem. Z.*, **331**, 1(1958).
[5.79] Billeter, M., Bollinger, W., Martius, C., *Biochem. Z.*, **340**, 290(1964).
[5.80] Martius, C., *Am. J. Clin. Nutr.*, **9**, 97(1961).
[5.81] Hoskin F. C. G., Spinks, J. W. T., Jaques, L. B., *Can. J. Biochem. Physiol.*, **32**, 240(1954).
[5.82] Hart, K. T., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **97**, 848 (1958).
[5.83] Losito, R., Owen, C. A. Jr., Flock, E. V., *Biochemistry*, **6**, 62(1967).
[5.84] Shearer, M. J., Barkhan, P., *Biochim. Biophys. Acta*, **297**, 300(1973).
[5.85] Matschiner, J. T., Bell, R. G., Amelotti, J. M., Knauer, T. E., *Biochim. Biophys. Acta*, **201**, 309 (1970).
[5.86] Suttie, J. W., Jackson, C. M., *Physiol. Rev.*, **57**, 1 (1977).
[5.87] Davie, E. W., Fujikawa, K., *Annu. Rev. Biochem.*, **44**, 799(1975).
[5.88] Esnouf, M. P., in Jamieson, G. A., Greenwalt. T. J. (eds), "Progress in Clinical and Biological Research", vol. 5, p. 69, Alan R. Liss, New York, 1976.
[5.89] Hemker, H. C., Veltkamp, J. J., Hensen, A., Loeliger, E. A., *Nature (London)*, **200**, 589(1963).
[5.90] Bell, R. G., Matschiner, J. T., *Arch. Biochem. Biophys.*, **135**, 152(1969).
[5.91] Hill, R. B., Gaetani, S., Paolucci, A. M., Rama Rao, P. B., Alden, R., Ranhotra, G. S., Shah, D. V, Shah, V. K., Johnson, B. C., *J. Biol. Chem.*, **243**, 3930 (1968).
[5.92] Suttie, J. W. *Arch. Biochem. Biophys.*, **141**, 571 (1970).
[5.93] Stenflo, J., Fernlund, P., Egan, W., Roepstorff, P., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **71**, 2730(1974).
[5.94] Nelsestuen, G. L., Zytkovicz, T. H., Howard, J. B., *J. Biol. Chem.*, **249**, 6347(1974).
[5.95] Magnusson, S., Sottrup-Jensen, L., Petersen, T. E., Morris. H. R., Dell, A., *FEBS Lett.*, **44**, 189(1974).
[5.96] Esmon, C. T., Sadowski, J. A., Suttie, J. W., *J. Biol. Chem.*, **250**, 4744(1975).
[5.97] Suttie, J. W., Hageman, J. M., Lehrman, S. R., Rich, D. H., *J. Biol. Chem.*, **251**, 5827(1976).
[5.98] Willingham, A. K., Matschiner, J. T., *Biochem. J.*, **140**, 435(1974).
[5.99] Larson, A. E., Suttie, J. W., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **75**, 5413(1978).
[5.100] Friedman, P. A., Shia, M. A., Gallop, P. M., Griep, A. E., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76**, 3126 (1979).
[5.101] Stenflo, J., *J. Biol. Chem.*, **251**, 355(1976).
[5.102] Discipio, R. G., Hermodson, M. A., Yates, S. G., Davie, E. W., *Biochemistry*, **16**, 698(1977).
[5.103] Prowse, C. V., Esnouf, M. P., *Biochem. Soc. Trans.*, **5**, 255(1977).
[5.104] Seegers, W. H., Ghosh, A., Wu, V-Y., in Suttie, J. W. (ed.), "Vitamin K Metabolism and Vitamin K-Dependent Proteins", p. 96, University Park Press, Baltimore, 1980.
[5.105] Hauschka, P. V., Lian, J. B., Gallop, P. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **72**, 3925(1975).
[5.106] Price, P. A., Otsuka, A. S., Poser, J. W., Kristaponis, J., Raman, N., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **73**, 3374(1976).
[5.107] Suttie, J. W. (ed.), "Vitamin K Metabolism and Vitamin K-Dependent Proteins", University Park Press, Baltimore, 1980.
[5.108a] Lian, J. B., Friedman, P. A., *J. Biol. Chem.*, **253**, 6623(1978).
[5.108b] Nishimoto, S. K., Price, P. A., *J. Biol. Chem.*, **254**, 437(1979).
[5.109] Suttie, J. W., in Machlin L. J. (ed.), "Handbook of Vitamins", p. 179, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1984.
[5.110] Scott, M. L., *Vitam. Horm.*, **24**, 633(1966).
[5.111] National Academy of Sciences, "Nutrient Requirements of Laboratory Animals", 3rd ed., Washington, D. C., 1978.
[5.112] Roebuck, B. D., Wilpone, S. A., Fifield, D. S., Yager, J. D., *J. Nutr.*, **109**, 924(1979).
[5.113] Beiri, J. G., *J. Nutr.*, **109**, 925(1979).
[5.114] Frick, P. G., Riedler, G., Brogli, H., *J. Appl. Physiol.*, **23**, 387(1967).
[5.115] O'Reilly, R. A., *Am. J. Physiol.*, **221**, 1327(1971).
[5.116] Owen, C. A., in Sebrell, W. H., Harris, R. S. (eds), "The Vitamins", vol. Ⅱ, p. 492, Academic Press, New York, 1971.
[5.117] Campbell, H. A., Link, K. P., *J. Biol. Chem.*, **138**, 21(1941).
[5.118] Stahmann, M. A., Huebner, C. F., Link, K. P., *J. Biol. Chem.*, **138**, 513(1941).
[5.119] Renk, E., Stoll, W. G., *Prog. Drug. Res.*, **11**, 226 (1968).
[5.120] 陈新谦、金有豫，《新编药物学》，341 页，人民卫生出版社，北京，1994 年。
[5.121] Hadler, M. R., Shadbolt, R. S., *Nature*, **253**, 275 (1975).
[5.122] 同[5.120]，340 页。
[5.123] 同[5.120]，243 页。
[6.1] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 2, pp. 749～752, 1970; 3rd ed., vol. 24, pp. 8～35, 1984.

[6.2] 金 晔,《原料药发展概况》,15页;108～111页,东北制药总厂厂志办公室,1994年(内部资料)。
[6.3] 严自正等,"L-山梨糖发酵产生维生素C前体——2-酮-L-古洛酸的研究",微生物学报,**21**(2),185～191(1981)。
[6.4] 吴淑华等,《2-酮基-L-古洛酸发酵大小菌的研究》,2页,东北制药总厂,1972年(内部资料)。
[6.5] 宋志远等,《2-酮基-L-古洛酸碱性转化试验总结》,13页,东北制药总厂,1979年(内部资料)。
[6.6] *J. Chem. Soc.*, (3), 175(1971).
[6.7] *Agric. Biol. Chem.*, **38**(11), 2189(1974).
[6.8] *Advance in Applied Microbiology*, **12**, 11～33(1970).
[6.9] 特許公報昭54—19468(1979),圆田高安等.
[6.10] US 4316960(1982), Kita, D. A. et al..
[6.11] Anderson, S. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **80**, 6838(1983).
[6.12] Anderson, S. et al., *Science*, **230**, 144(1985).
[6.13] *Chem. Eng. News*, **63**(46), 6(1985).
[6.14] 《中华人民共和国药典》,95版,二部,824页,化学工业出版社,北京,1995年。
[6.15] "B. P. 1993", p. 53, 1993.
[6.16] "U. S. P.", 23 th ed., p. 130, 1995.
[6.17] "日本藥局方XII", p. 187, 1991.
[6.18] 成秀莲、张师艺,国外科技,(10),42(1987)。
[6.19] 张甲维、秦振兰,中国药学杂志,**5**(4),20(1985)。
[6.20] J·玛克斯著,郑昌学等译,《维生素手册》,135页,科学普及出版社,北京,1983年。
[6.21] 王泽民等,《现代结构药物全集》,下册,2272页,北京科学技术出版社,北京,1993年。
[6.22] 凌关庭等著,《食品添加剂手册》,上册,304页,化学工业出版社,北京,1989年。
[6.23] "The Merck Index", 10th ed., p. 738, Merck & Co., Inc., U. S. A., 1983.
[6.24] *Chem. Abstr.*, **114**, 171124v.
[6.25] *Chem. Abstr.*, **117**, 187163e.
[6.26] *Chem. Abstr.*, **113**, 147860r.
[6.27] 黄木坤,《补身必读》,67页,广东科技出版社,广州,1983年。
[6.28] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 2, p. 759, 1970.
[6.29] 于春梅、林 巍,医药经济信息,(21),21(1994)。
[6.30] 同[6.20],130页。
[6.31] 林 垚、严海鸥,饲料研究,**6**,29(1993)。
[6.32] *Drug & Cos. Ind.*, **147**(2), 20(1990).
[6.33] 医药动态,(2),34(1991)。
[6.34] 新华社,参考消息(1996,4,6)。
[6.35] 同[6.18],44。
[6.36] 杨继章、蒋伯良,中国药学杂志,**24**(7),428(1989)。
[6.37] 尹 兵,实用医学杂志,(1),35(1988)。
[6.38] 张 骁、束梅英,中国医药情报,**2**(5),308(1996)。
[6.39] *Chem. Mark. Rep.*, (Jan. 1, 1996).
[6.40] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol 24, p. 270, 1984.
[6.41] 于春梅、林 巍,医药经济信息,(22),31(1994)。
[7.1] Jansen, B. C. P., Donath, W. F., *Chem. Weekbland*, **23**, 201, (1926).
[7.2] Rindi, G, De Giuseppe, L., *Intern. Z. Vitaminforsch*, **31**, 321(1961).
[7.3] Rindi, G., De Giuseppe, L., *Biochem. J.*, **78**, 602 (1961).
[7.4] Funk, C., *J. Physiol. London*, **43**, 395(1911).
[7.5] "Kirk-Othmer", 2nd ed., Vol. **20**, p. 173, 1970.
[7.6] Williams, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1063(1936).
[7.7] Grewe, R., *Z. Physiol. Chem.*, **242**, 89(1936).
[7.8] Karrer, P., Krishna, H., *Helv. Chim. Acta*, **33**, 555 (1950).
[7.9] Bonovicino, G. E., Hennessy, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6325(1957).
[7.10] Williams, R. R., Waterman, R. E., Keresztesky, J. C., Buchman, E. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 536(1935).
[7.11] Williams, R. R., Cline, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1063(1936).
[7.12] Andersag, H., Westphal, V., *Ber.*, **70**, 2035(1937).
[7.13] 松川泰三,岩津岳夫,薬学雑誌,**71**,667(1951).
[7.14] 松川泰三,岩津岳夫,薬学雑誌,**71**,720(1951).
[7.15] 松川泰三,岩津岳夫,薬学雑誌,**71**,1215(1951).
[7.16] 西平圭吾,中井,化学工学,**55**(6),433～436(1991).
[7.17] 田少雷等,中国医药工业杂志,**27**,142(1996)。
[7.18] Contant, P. et al., *Helv. Chim. Acta*, **73** (5), 1300 (1990).
[7.19] DE 3431270(1980), Ernst, H., Littmann, W., Paust, J. (BASF).
[7.20] 中华人民共和国卫生部药典委员会,《中华人民共和国药典》,一九九五年版,二部,816～817页,化学工业出版社,北京,1995年。
[7.21] Vannatta, E. E. et al., *J. Am. Pharm. Assoc.*, **48**, 30 (1959).
[7.22] Peterson, J. W., Gubler, G. J., *Biochim. Biophys. Acta*, **397**, 377～394(1975).
[7.23] Gubler, C. J., Heming, G., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **378**, 459～461(1982).
[7.24] Voskoboger, A. I., Ostrovsky, Y. M., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **378**, 161～173(1982).
[7.25] Wittorf, J. H., Gubler, C. J., *Eur. J. Biochem.*, **22**, 544～550(1971).
[7.26] Ullrich, J., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **378**, 287～305 (1982).
[7.27] Wolstenholme, G. E. W., O'Connor, M. (eds), "Biochem. Lesions and Their Clinical Significance", Ciba Study, GP. #28, J. & A. Churchill Ltd., London, 1967.
[7.28] Gubler, C. J., Fujiwara, M., Dreyfus, A. M. (eds), "Thiamin", Wiley and Sons, New York, 1976.
[7.29] Kochetov, G. A., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **378** 306～

311(1982).
[7.30] 国家经济贸易委员会科技司,国家医药管理局科技教育司主编,《国家级化学医药新产品开发指南·第二辑》,359页,北京,1993年。
[7.31] 金羽丰、张 涛,"维生素 B_1",载于《八十年代初期医药工业水平调研报告集·第二辑》,276页,国家医药管理局医药工业情报中心站,上海,1984年。
[7.32] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol.24,p.135,1984.
[7.33] Itokawa,Y.,Cooper,J.R.,*Biochem. Biophys. Acta*,**196**,274(1970).
[7.34] Zima,O.,Williams,R.R.,*Ber.*,**73**,941(1940).
[7.35] Spigliati,P.,*Sez. Prat.*,**67**,1301~1312(1960).
[7.36] Aramaki,Y.,*Vitamins*,**7**,118~120(1954).
[7.37] 段士道、王建华,医药工业国外动态,(2),1(1982)。
[8.1] Mc Collum,E.V.,Kennedy,*J. Biol. Chem.*,**24**,491~502(1916).
[8.2] Emmett,A.D.,Luros,G.O.,*J. Biol. Chem.*,**43**,265~286,(1920).
[8.3] Shmith,M.I.,Hendrich,E.G.,*Pub. Health Rep.*,**41**,201~207(1926).
[8.4] Dutcher,R.A.,*Science*,**69**,671(1929).
[8.5] *JAMA*,**108**,1340~1341(1937).
[8.6] "Kirk-Othmer",2nd ed.,vol.17,p.448.
[8.7] Budavari,S. et al.,"The Merck Index",11th ed.,p.1304,Merck & Co.,Inc.,U.S.A.,1989.
[8.8] 朱光谱,"维生素 B_2(化学合成法)",载于《八十年代初期医药工业水平调研报告集·第二辑》,290页,国家医药管理局医药工业情报中心站,上海,1984年。
[8.9] 《2000年医药工业发展规划基础资料》专辑,311~316页,国家医药管理局科学技术情报研究所,北京,1988年。
[8.10] 陕西医药管理局情报站,医药动态(西安),**3**(1),7(1987)。
[8.11] US 2202161(May 28,1940),Miner,C.S.(Commercial Solvents Corp.).
[8.12] JP 73-19958(June 18,1973),Sugawara,S.,Sato,K.(Nippon Beet Sugar Manufacturing Co.).
[8.13] JP 76-19187(Feb.16,1976),Ichihara,Y. et al.(Kuraray Co.).
[8.14] DE 2028355(Jan.14,1971),Nitelea,I. et al.(Romania,Antibiotic Plant).
[8.15] DE 1767260(Aug.19,1976),Miescher,G.M.(Commercial Solvents Corp.).
[8.16] 中島謙二,ビタミン,**62**(3),129~137(1988).
[8.17] 焦瑞身,医药工业(上海),(9),1~6(1980)。
[8.18] 焦瑞身,医药工业(上海),(10),14~17(1980)。
[8.19] Knobloch,E.,"Methods in Enzymology",vol.43,p.305,Academic Press Inc.,New York,1971.
[8.20] 余忆云,分析化学(长春),**17**(4),321~323(1989)。
[8.21] Tillotson,J.A. et al.,*Am. J. Clin. Nutr.*,**25**,425(1972).
[8.22] Richardson,P.J. et al.,*Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*,**15**,53(1978).
[8.23] Light,D.R. et al.,*Anal. Biochem.*,**109**,87(1980).
[8.24] 方璐锡,中国药学杂志,**25**(8),472~473(1990)。
[8.25] Monir Amint et al.,*Analyst*,**112**,989~991(1987).
[8.26] 杨志勇,微生物学杂志,**9**(4),41(1989)。
[8.27] Pearson,W.N. et al.,"The Vitamins",vol.Ⅵ,p.99,Academic Press,Inc.,New York,1967.
[8.28] Baker,H. et al.,"Riboflavin",p.49,Plenum Press,New York,1975.
[8.29] 中华人民共和国药典委员会编,《中华人民共和国药典》,1995年版,二部,818页,化学工业出版社,北京,1995年。
[8.30] "British Pharmacopoeia",1993,vol.1,p.578~579,London.
[8.31] United States Pharmacopoeial Convention Inc.,"The United States Pharmacopoeia",p.1379,1995.
[8.32] 厚生省,"日本薬局方",第十二改正,p.771,1991.(The Pharmacopoeia of Japan,Twelfth edition).
[8.33] Machlin,L.J.,"Handbook of Vitamins,Nutritional,Biochemical,and Clinical Aspects",pp.307~309,Marcel Dekker,Inc.,New York,1984.
[8.34] Campbell,J.A.,Morrison,A.B.,*Am. J. Clin. Nutr.*,**12**,162(1963).
[8.35] Spector,R.,*J. Neuro. Chem.*,**35**,209(1980).
[8.36] Chang,M.Y. et al.,*Biochemistry*,**20**,2916(1981).
[8.37] Cerletti,P.,Ipata,P.,*Biochem. J.*,**75**,119(1960).
[8.38] Jusko,W.J.,Levy,G.,in Rivlin,R.S.(ed.),"Riboflavin",p.99,Plenum Press,New York,1975.
[8.39] Horowitt,K.M. et al.,"The Vitamins",vol.Ⅴ.,p.53,Academic Press,Inc.,New York,1972.
[8.40] 上海第一医学院药理教研组译,《医师药物手册》,310页,人民卫生出版社,北京,1964年。
[8.41] 陈新谦、金有豫主编,《新编药物学》,第12版,561页,人民卫生出版社,北京,1985年。
[8.42] 毛 良,大众医学(上海),(7),27(1987)。
[8.43] 于方林,辽宁科技报,(1226),2(1994年5月5日)。
[8.44] 健康报(北京),4(1989年2月26日)。
[8.45] 中国药学杂志(北京),**25**(10),628(1991)。
[8.46] 王泽民等,《当代结构药物全集》,下册,2292~2293页,北京科学技术出版社,北京,1993年。
[8.47] Elks,J.,Ganellin,C.R.,"Dictionary of Drugs——Chemical Data,Structures and Bibliographies",pp.1071~1072,1990.
[8.48] *Chem. Abstr.*,**102**,182905d.
[8.49] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol.24,p.120,1984.
[8.50] 同[8.49],p.121.
[8.51] *Chem. Abstr.*,**107**,207880k;**110**,94360g.
[8.52] *Chem. Abstr.*,**112**,164992g;12118g;12119k.
[8.53] 《国内医药信息总览》,第6期,87页,国家医药管理局科学技术情报研究所,北京,1993年。

[8.54] 精细化工信息,(6~7),(1988~1991)。
[8.55] 中国医药报(北京),(1994年5月21日)。
[8.56] 医药经济报(广州),(154),14~16(1993年3月15日)。
[8.57] 医药情报(北京),(5)(总第117期),15(1989)。
[8.58] *Feed International*,**13**(3),15(1992).
[8.59] 国外药讯(北京),(9)(总第106期),16(1992)。
[8.60] 沈阳医药信息,**1**(1),15~16(1985)。
[8.61] 饲料研究(北京),(1),16(1990)。
[9.1] Berder,D. A.,"Nutritional Biochemistry of the Vitamins", pp. 187 ~ 216, Cambridge Univ. Press, London,1992.
[9.2] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol.24,pp 59~93,1984.
[9.3] Intern. Union of Nutr. Sciences Committee, *J. Nutr.*,**105**,134(1975).
[9.4] Weiner,M. et al.,"Nicotinic Acid",Marcel Dekker Inc.,New York,1983.
[9.5] Dolphin, D. et al., "Pyridine Nucleotide Coenzymes", in "Coenzyme and Cofactors", Part B, pp. 619~635,Wiley,New York,1987.
[9.6] Charles,H. et al.,*J. Biol. Chem.*,**179**,151(1949).
[9.7] Ciba-Geigy Ltd.,"Scientific Tables",7th ed.,pp. 475~477,Basel,Switzerland,1972.
[9.8] Goodwin,T. W.,"The Biosynthesis of Vitamins and Related Compounds",pp. 69~94,Academic Press, New York,1963.
[9.9] Combs,G. F.,"The Vitamins",pp. 291~307,Academic Press,Inc.,San Diego;,CA.,1992.
[9.10] Hankes,L. V.,"Nicotinic Acid and Nicotinamide",in Machlin,L. J. (ed.)"Handbook of Vitamins",pp. 329~377,Marcel Dekker,New York,1984.
[9.11] Wall,J. S. et al.,*J. Agric. Food Chem.*,**35**(5), 752~758(1987);*CA*,**107**,132938g(1987).
[9.12] Carpenter,K. J. et al.,*J. Nutr.*,**118**(2),165~169 (1988);*CA*,**108**,149263u(1988).
[9.13] Graham,G. G. et al.,*J. Nutr.*,**110**,1061(1980).
[9.14] Graham,G. G. et al.,*J. Nutr.*,**110**,1070(1980).
[9.15] Slobodin,Y. M. et al.,*Zh,Prikl. Khim.*,**21**,859~861(1984);*CA*,**43**,6207f(1949).
[9.16] DE 2539435(1976),Ishioka,Ryoji et al.;*CA*,**85**, 21134s(1976).
[9.17] Beschke,H. et al.,*Chemiker Zeitung*,**101**,384~388 (1977).
[9.18] Schaefer, H., *Chemie-Technik*, **7**(6), 231 ~ 237 (1978).
[9.19] Paustian,J. E. et al.,*Chem. Tech.*,**11**(3),174~178 (1981).
[9.20] 林启欣等,精细化工,**3**(6),1~9(1986)。
[9.21] 李玉润,精细化工,**3**(6),10~15(1986)。
[9.22] 中华人民共和国卫生部药典委员会,《中华人民共和国药典》,1995版,二部,769~772页,化学工业出版社,北京,1995年。
[9.23] 中华人民共和国卫生部药典委员会,《中华人民共和国药典注释》,657~663页,化学工业出版社,北京,1993年。
[9.24] U. S. Pharmacopocial Convention,"U. S. Pharmacopoeia/National Formulary",23/18,1,pp. 1080~1082,U. S. Pharm. Conv. Inc.,Md.,1995.
[9.25] 下村 孟等,"日本薬局方解説書",第十一改正版,第一部,pp. C 1204~C-1205,広川書店,東京,1986.
[9.26] 上海第一医学院,《医用生物化学》,1066~1075页,人民卫生出版社,北京,1979年。
[9.27] Bender,D. A.,*Brit. J. Nutr.*,**50**,25~32(1983).
[9.28] Bender,D. A.,*Brit. J. Nutr.*,**61**,629~640(1989).
[9.29] Henderson,L. M. et al.,*J. Nutr.*,**109**,654 ~ 662 (1979).
[9.30] Henderson,L. M. et al.,*J. Nutr.*,**113**,412 ~ 420 (1983).
[9.31] Hou,Jinling et al.,*Shandong Yike Daxue Xuebao*,**31**(1),30~33(1993);*CA*,**119**,62726a(1993).
[9.32] Kudryashov,B. A. et al.,*Dokl. Akad. Nauk SSSR* [*Biochem*],**291**(1),242 ~ 245;*CA*,**106**,27613 (1987).
[9.33] Behm, M. T., *Nutr. Reviews*, **53**(5), 137 ~ 139 (1995).
[9.34] Thomas,M. P. et al.,*Diabetes/Metab. Rev.*,**9**(4), 295~309(1993);*CA*,**121**,219707u(1994).
[9.35] Gotoh,Hiroko,*Bitamin*,**61**(9),469 ~ 479(1993); *CA*,**120**,182535c(1994).
[9.36] Horoman,M. R. et al.,*Radio Ther. Oncol.*,**27**(2), 131~139(1993);*CA*,**119**,220661g(1993).
[9.37] Rojas,A. M. et al.,*Int. J. Radiot. Oncol.,Biol., Phys.*,**27**(5),1101~1105(1993);*CA*,**120**,72529y (1994).
[9.38] James,E. F. et al.,"Martindale,The Extra Pharmacopoeia",30th ed.,p. 1045 and related programmes, Royal Pharmaceutical Soc. of GB,London,1993.
[9.39] Budavari,S. et al.,"The Merck Index",11th ed., Merck & Co. Inc.,Rahway,N. J.,1989.
[9.40] Elks,J. et al.,"Dictionary of Drugs",Chapman and Hall Ltd.,London,1990.
[9.41] Commission on Life Sciences National Research Council,"Recommended Dietary Allowances",10th ed., pp. 137 ~ 140, Appendix, National Academy Press.,Washington,D.C.,1989.
[9.42] Japan Pharmaceutical Information Center,"Drugs in Japan", p. 813, Yakugyo Jiho Co. Ltd., Tokyo, 1992.
[9.43] Garlot, C. et al., "Dictionnaire Européen Des Médicament", 2nd ed.,Francais-Anglais Semp Edition,Paris,1992.
[9.44] 陈铭兆等,《四国药典原料药品质量标准对比(1992)》,下册,261~262页,国家医药管理局科学技术情报研究所,1992年。

[10.1] György, P., *Nature*, **133**, 498(1934).
[10.2] Otake, S., *J. Agric. Chem. Soc. Jap.*, **7**, 775(1931); *CA*, **26**, 1323(1932).
[10.3] Lepkovsky, S., *Science*, **87**, 169(1938); *J. Biol. Chem.*, **124**, 125(1938); Keresztesy, J. C., Stevens J. R., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **38**, 64(1938); György, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 983(1938); Kuhn, R., Wendt, G., *Chem. Ber.*, **71**, 780(1938); Ichiba, A., Michi, K., *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Jpn.*, **34**, 623(1938); *CA*, **32**, 7534(1938).
[10.4] Stiller, E. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1237(1939); Kuhn, R. et al., *Ber.*, **72**, B305～309(1939).
[10.5] Harris, S. A., Folkers, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1245～1247; 3307～3310(1939).
[10.6] György, P., Eckhardt, R. E., *Nature*, **144**, 512(1939).
[10.7] International Union of Pure and Applied Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5575(1960).
[10.8] Snell, E. E., *J. Biol. Chem.*, **154**, 313(1944); Harris, S. A. et al., *J. Biol. Chem.*, **154**, 315(1944).
[10.9] Gunsalus, I. C. et al., *J. Biol. Chem.*, **161**, 743(1945).
[10.10] Rabinowitz, J. C., Snell, E. E., *J. Biol. Chem.*, **169**, 643(1947).
[10.11] Wada, H. et al., *Proc. Jap. Acad.*, **35**, 299(1959); Dempsey, W. B., *J. Bacteriol.*, **92**, 333(1966).
[10.12] IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, *Biochem.*, **13**, 1056～1058(1974).
[10.13] Orr, M. L., "Pantothenic Acid, Vitamin B_6 and Vitamin B_{12} in Foods", in "USDA Home Economic Research Report No. 36", Agricultural Research Service, USDA, Washington D. C., U. S. A., 1969.
[10.14] Schroeder, H. A., *Am. J. Clin. Nutr.*, **24**, 562～573(1971).
[10.15] Polansky, M. M. et al., "Vitamin B_6", in Augustin, J., Klein, B. P., Becker, D., Venugopal, P. B. (eds), "Methods of Vitamin Assay", 4th ed., pp. 417～443, John Wiley & Sons Inc., New York, 1985.
[10.16] B. M. 别列卓夫斯基著，尤 琨等译，《维生素化学》，342页，中国工业出版社，北京，1965年。
[10.17] Harris, S. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3363(1941).
[10.18] Scudi, J. V. et al., *J. Biol. Chem.*, **136**, 399(1940).
[10.19] Morris, J. G., *J. Gen. Microbiol.*, **20**, 597～604(1959).
[10.20] Dempsey, W. B., *J. Bacteriol.*, **108**, 1001～1007(1971); Tani, Y., Dempsey, W. B., *J. Bacteriol.*, **116**, 341～346(1973).
[10.21] Hill, R. E., Spenser, I. D., "Biosynthesis of Vitamin B_6", in Dolphin, D., Poulson, R., Avramovic, O. (eds)., "Coenzymes and Cofactors, vol. 1: Vitamin B_6 Pyridoxal Phosphate", pt A, pp. 417～476, John Wiley & Sons Inc., New York, 1986.
[10.22] Hill, R. E., Iwanow, A., Sayer, B. G., Wysocka, W., Spenser, I. D., *J. Biol. Chem.*, **262**, 7463～7471(1987).
[10.23] Osband, L. M., "Synthesis and Labeling of the Vitamin B_6 Group", in Harris, R. S., Wool, I. G., Lorraine, J. W. (eds), "Vitamins and Hormones.", vol. 22, pp. 367～397, Academic Press, New York, 1964.
[10.24] Lakhan, R., Ternai, B., "Advances in Oxazole Chemistry", in Katritzky, A. R., Boulton, A. J. (eds), "Advances in Heterocyclic Chemistry", vol. 17, pp. 100～211, Academic Press, New York, 1974.
[10.25] Кондратьева, Г. Я., Хим. наука и промышленность, **2**, 666(1957).
[10.26] Карпейский, М. Я., Флрентьев, В. Л., У спехи химии, **38**, 1244～1256(1969).
[10.27] Harris, E. E. et al., *J. Org. Chem.*, **27**, 2705(1962); Firestone, R. A. et al., *Tetrahedron*, **23**, 943(1967).
[10.28] FR 1343270(1963), (F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G.); *CA*, **60**, 11991g(1964).
[10.29] JP 68—18773(1968), Soichiro, A. et al. (Ajinomoto Co, Inc.); *CA*, **70**, 68346t(1969).
[10.30] Maeda, I. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1435(1969); US 3560516(1971), (Ajinomoto Co. Inc.).
[10.31] 周后元等，中国医药工业杂志，**25**，385(1994)；CN 86101512.6(1986)，周后元(上海医药工业研究院)。
[10.32] US 4093654(1978), Llewellyn, C. D. (Hoffmann-La Roche Inc.); *CA*, **89**, 179983k(1978).
[10.33] EP—A 10697(1980), Hoffmann-Paquotte H., (Hoffmann-La Roche Inc.); *CA*, **93**, 220726b(1980).
[10.34] EP 492233; US 5214162(1992), Noesberger, P. (Hoffmann-La Roche F. und Co. A. G.); *CA*, **117**, 150979z(1992).
[10.35] NL—A 64/05225(1964), (SNAP S. p. A.); *CA*, **62**, 9005g(1965).
[10.36] NL—A 65/06703(1965); GB 1034050, (F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G.); *CA*, **64**, 15851d(1966).
[10.37] JP 70-39259(1970), Naito, T. et al. (Daiichi Seiyaku Co. Ltd.); *CA*, **74**, 125462m(1971).
[10.38] DE—OS 1948103(1970), Harris, E. E. et al. (Merck & Co. Inc.); *CA*, **72**, 121512p(1970).
[10.39] FR 1384099(1965), Kimel, W. et al. (F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G.); *CA*, **63**, 4263b(1965).
[10.40] JP—Kokai 56(81)-99461(1981), (Takeda Chemical Industries, Ltd.); *CA*, **96**, 20120z(1982).
[10.41] NL—A 64/04750(1964), (F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G.); *CA*, **62**, 11818h(1965).
[10.42] Konig, H., Boll, W., *Chem. Ztg.*, **100**, 105(1976).
[10.43] Boll, W. u. a., *Liebigs Ann. Chem.*, **11**, 1657(1979).
[10.44] 同[10.43], 1665.

[10.45] Geiger, Rudorf E., *Helv. Chim. Acta*, **67**, 1274 (1984).

[10.46] "第十一改正版日本薬局方解説書", p. C-483～487, 1986.

[10.47] Gibbs, H. D., *J. Biol. Chem.*, **72**, 649(1927).

[10.48] Schulz, Juergen., *P. Z. Wiss.*, 3(2), 71～73(1990); *CA*, **114**, 12299q(1991).

[10.49] "US Pharmacopoeia", XXII, p. 1194, 1990.

[10.50] Fujita, A. et al., *J. Vitaminol.* **1**, 275; 279(1955).

[10.51] Toepfer, E. W., Polansky, M. M., *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, **53** (3), 546～550 (1970); *CA*, **73**, 23935e(1970).

[10.52] Yamada, R. Y., Tsuji, T., in Tryfiates, G. P. (ed.), "Vitamin B_6 Metabolism and Role in Growth", pp. 335～355, Food and Nutrition Press, Westport, CT, 1980.

[10.53] Merrill, A. H. Jr. et al., *J. Nutr.*, **114**(9), 1664～1674(1984).

[10.54] Anderson, B. B. et al., *J. Clin. Invest.*, **50**, 1901～1909(1971).

[10.55] Johansson, S. et al., *Am. J. Clin. Nutr.*, **18**, 185～196(1966).

[10.56] Belleau, B., Burba, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5751～5752(1960).

[10.57] Besmer, P., Arigoni, D., *Chimia*, **23**, 190(1969).

[10.58] Henderson, L. L., Johnstone, R. B., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **68**, 793～798(1976).

[10.59] Umbreit, W. W. et al., *J. Biol. Chem.*, **165**, 731 (1946).

[10.60] Leklem, J. E., *Am. J. Clin. Nutr.*, **24**, 659～672 (1971).

[10.61] Brown, R. R., in Leklem, J. E., Reynolds, R. D. (eds), "Methods in Vitamin B_6 Nutrition", pp. 321～340, Plenum Press, New York, 1981.

[10.62] Kallio, R. E., *J. Biol. Chem.*, **192**, 371～377(1951).

[10.63] Baranowski, T. et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **25**, 16～21(1957).

[10.64] Helmreich, E. J. M., Klein, H. W., *Angew Chemie*, **92**, 429～444(1980).

[10.65] Snyderman, S. E. et al., *Am. J. Clin. Nutr.*, **1**, 200～207(1953).

[10.66] "Recommended Dietary Allowances", 9th ed., National Academy of Sciences, Washington, D. C., 1980.

[10.67] Sauberlich, H. E., "Human Requirement of Vitamin B_6", in Harris, R. S., Wool, I. G., Lorraine, J. W. (eds), "Vitamins and Hormones". vol. XIII, pp. 807～823, Academic Press, New York, 1964.

[10.68] Shane, B., Contractor, S. E., *Am. J. Clin. Nutr.*, **30**, 739～747(1975).

[10.69] Sauberlich, H. E., in Leklem, J. E., Reynolds, R. D. (eds), "Methods in Vitamin B_6 Nutrition, Analysis and Status Assessment", pp. 203～239, Plenum Press, New York, London, 1981.

[10.70] Barber, G. W., Spaeth, G. L., *Lancet*, (1), 337 (1967).

[10.71] Mudd, S. H., Levy, H. L., in Stanbury, J. B., Wyngaarden, J. B., Fredrickson, D. S., Goldstein, J. L., Brown, M. S. (eds), "The Metabolic Basis of Inherited Disease,", 5th ed., pp. 522～559, McGraw-Hill, New York, 1983.

[10.72] Weleber, R. G., Kennaway, N. G., Buist, N. R. M., *Lancet*, (2), 1213(1978).

[10.73] Takki, K., Milton, R. C., *Ophthalmology*, **88**, 292～301(1981).

[10.74] Harris, J. W., Whittington, R. M., Weisman, R. Jr., Horrigan, D. L., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **91**, 427～432(1956).

[10.75] Valentine, W. N., in Williams, W. J., Beutler, E., Erslev, A. J., Lichtman, M. A. (eds), "Hematology", pp. 537～546, McGraw-Hill, New York, 1983.

[10.76] Frimpter, G. W., Haymovitz, A., Horwith, M., *New Engl. J. Med.*, **268**, 333～339(1963).

[10.77] Hunt, A. D. Jr., Stokes, J. Jr., McCrory, W. W., Stroud, H. H., *Pediatrics*, **13**, 140～145(1954).

[10.78] Bankier, A., Turner, M., Hopkins, I. J., *Arch. Dis. Child*, **58**, 415～418(1983).

[10.79] Smith, L. H. Jr., Williams, H. E., *Mod. Treatm.*, **4**, 522～530(1967).

[10.80] Williams, H. E., Smith, L. H. Jr., "Primary Hyperoxaluria", in Stanbury, J. B., Wyngaarden, J. B., Fredrickson, D. S., Goldstein, J. L., Brown, M. S. (eds), "The Metabolic Basis of Inherited Disease", 5th ed., pp. 204～228, McGraw-Hill, New York, 1983.

[10.81] 《中华人民共和国药典二部临床用药须知》, 339～340页, 中国医药科技出版社, 北京, 1989年。

[10.82] Phalen, G. S., *J. Am. Med. Assoc.*, **145**, 1128～1133 (1951).

[10.83] Ellis, J. M., "The Doctor Who Looked at Hands", Vantage Press, New York, 1966.

[10.84] *Chem. Week*, Nov. 1., 21 (1978); *CIN*, **8**, 132j (1979).

[10.85] JP—Kokai 03 (91)-119970 (1991), Yazawa, Kazuyoshi. et al. (Sagami Chemical Research Center); *CA*, **115**, 113305q(1991).

[10.86] US 4053593, Frumoff, L.; *CA*, **88**, 11940z(1978).

[10.87] *Chem. Bus.*, **8**(9), 7(1986 Sept.); *CIN*, **15**, 34879t (1986).

[10.88] US 4322407, Kosai, Y.; *CA*, **96**, 223300f(1982).

[10.89] Gregory, J. F. Ⅱ., Sartain, D. B., *J. Agric. Food Chem.*, **39**(5), 899～905(1991); *CA*, **114**, 227545c (1991).

[10.90] Joseph, E. W. et al., *J. Food Sci.*, **55**(4), 1102～1104; 1107; *CA*, **114**, 246163t(1991).

[10.91] JP—Kokai 58(83)-55431(1983), Shiozu, Shizuya; *CA*, **98**, 221618h(1983).

[10.92] US 3826834, Reiches, A. J.; *CA*, **82**, 38779s (1975).

[10.93] JP—Kokai 60 (85)-188306 (1985), Kurakaka, Junko. et al. (Shiseido Co. Ltd.); *CA*, **104**, 95267v (1986).

[10.94] US 4201235, Ciavatta, V. G.; *CA*, **93**, 120265g (1980).

[10.95] JP—Kokai 02(90)-245180(1990), Azuma, Yoko., Yokoyama, Mineyuki. (Shiseido Co. Ltd.); *CA*, **114**, 205578p(1991).

[10.96] SU 775111, Kviklys, A. et al.; *CA*, **94**, 85166x (1981).

[10.97] Unna, K., Antopol, W., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **43**(1), 116～118(1940).

[10.98] Weigand, C. G. et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **44**(1), 147～151(1940)

[10.99] Unna, K., *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, **70**(4), 400～407(1940).

[10.100] Brin, M., "Human Vitamin B_6 Requirements", pp. 1～20, Committee on Dietary Allowance, Food and Nutrition Board, National Reseach Council, National Academy of Sciences, Washington, D. C., 1978.

[10.101] Khera, K. S., *Experientia*, **31**, 469～470(1975).

[10.102] Krinke, G. et al., *Neurotoxicology*, **2**, 13～24 (1980).

[10.103] Schaumberg, H. S. et al., *New Engl. J. Med.*, **309**, 445～448(1983).

[10.104] Molimard, R. et al., *Biomedicine*, **32**, 88～92 (1980).

[10.105] *Chem. Mark. Rep.*, **Oct. 9**, 21 (1978); *CIN*, **7**, 46155b(1978); *Chem. Mark. Rep.*, **Dec. 14**(pt 1), 23～24 (1981); *CIN*, **11**, 169p (1982); *Chem. Mark. Rep.*, **Jun. 3**(pt 1), 19 (1983); *CIN*, **12**, 10647c(1983); *Chem. Mark. Rep.*, **228**, (24), 21 (Dec. 9. 1985); *CIN*, **14**, 46932x (1985); *Chem. Mark. Rep.*, **229**(21), 16 (May. 26. 1986); *CIN*, **15**, 19458m (1986); *Chem. Mark. Rep.*, **228**(26), 17 (Dec. 23. 1985); *CIN*, **15**, 131c (1986); *Chem. Wkly.*, **31** (1), 60b (Sept. 17. 1985); *CIN*, **14**, 38528e(1985).

[10.106] 上海第八制药厂(原上海新亚制药厂), 医药工业, (5), 5～6(1974)。

[10.107] 医药经济信息, (11), 16(1994)。

[10.108] 李福生, 医药工业, (6), 46(1980); 林云钊等, 医药工业, (10), 6～8(1981); 医药工业, (12), 27～29 (1977)。

[10.109] *Chem. Mark. Rep.*, **243**(26), 20 (Jun. 28. 1993); *CIN*, **22**, 28569v(1993); 医药经济信息, (19), 11 (1994)。

[10.110] *J. Commer.*, **Nov. 23.**, 10A (1981); *CIN*, **10**, 47394c(1981).

[10.111] "Martindale, The Extra Pharmacopoeia", 30th ed., p. 1054, The Pharmaceutical Press, London, 1993.

[10.112] 国家医药管理局科学技术情报研究所编译,《四国药典原料药品质量标准对比(1992)》, 下册, 280 页, 1992 年。

[10.113] "U. S. Pharmacopoeia", Ⅲ, Supplement 5, p. 2679; p. 2706, 1991.

[10.114] US 3010966 (1961), Zima, O., Schorre, G. (E. Merck); *CA*, **56**, 13022f(1962).

[10.115] 同[10.111], p. 1408.

[10.116] FR M828 (1961), Debarge, A.; *CA*, **58**, 9098g (1963).

[10.117] 同[10.111], p. 1318.

[10.118] Efimovsky, O. et al. (Serv. Sci., Lab. Houde, Paris), *Chim. Ther.*, **4**(2), 89～94(1969); *CA*, **71**, 70470t(1969).

[10.119] 同[10.111], p. 1403.

[10.120] DE—OS 2102831 (1971), Esanu, A. (Soc. d'Etudes de Prods. Chim.); *CA*, **75**, 110194x (1971).

[10.121] DE 1915497(1970), Sarbach, R. et al. (Inst. Rech. Sci.); *CA*, **74**, 13011g(1971).

[10.122] "Martindale, The Extra Pharmacopoeia", 29th ed., p. 1203, The Pharmaceutical Press, London, 1989.

[10.123] 国家医药管理局医药情报中心站编,《世界药物指南》, 116 页. 上海医科大学出版社, 上海, 1990 年。

[10.124] 同[10.111], p. 1693.

[11.1] Association of Vitamin Chemists, "Method of Vitamin Assay", 2nd ed., p. 209, Interscience, N. Y., 1951.

[11.2] Lepkovsky, S., Jukes, T. H., Krause, N. E., *J. Biol. Chem.*, **115**, 557(1936).

[11.3] Jukes, T. H., Lepkovsky, S., *J. Biol. Chem.*, **111**, 119(1935).

[11.4] Jukes, T. H., Lepkovsky, S., *J. Biol. Chem.*, **114**, 109(1936).

[11.5] Snell, E. E., Strong, F. M., Peterson, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2825(1938).

[11.6] Michelson, O., Waisman, H. A., Elvehjem, C. A., *J. Biol. Chem.*, **124**, 313(1938).

[11.7] Woolley, D. W., Waisman, H. A., Michelson, O., Elvehjem, C. A., *J. Biol. Chem.*, **125**, 715(1938).

[11.8] Koehn, C. J., Elvehjem, C. A., *J. Biol. Chem.*, **118**, 693(1937).

[11.9] Bakke, A., Aschehoug, V., Zbinden, C., *Compt. rend.*, **191**, 1157(1930).

[11.10] Morgan, A. F., Cook, B. B., Davidson, H. G., *J. Nutrition*, **15**, 27(1938).

[11.11] Lunde, G., Kringstad, H., Jansen, E., *Naturwissenschaften.*, **29**, 62(1941).

[11.12] Williams, R. J., Lyman, C. M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2912(1933).

[11.13] Williams, R. J., Weinstock, H. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 454(1939).

[11.14] Stiller, E. F., Harris, S. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1785(1940).

[11.15] Williams, R. J. Major, R. T., *Science*, **91**, 246 (1940).

[11.16] Orr, M. L., "Home Ecolon. Res. Div., Agric. Res. Serv.", USDA, Washington, D. C., 1969.

[11.17] Zook, E. G., MacArthur, M. J., Toepfer, E. W., "USDA Handbook", no. 97, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1956.

[11.18] Sanchez Peinado, M. E. et al., *Vol. Centro Nacional Alim. Nutr.*, **3/4**, 5(1981).

[11.19] Cheldelin, V. H., Williams, R. R., *J. Nutr.*, **26**, 417(1943).

[11.20] Pike, R. L., Brown, M. L., "Nutrition; An Integrated Approach", 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1975.

[11.21] Hellendoorm, E. W. et al., *J. Am. Diel. Assoc.*, **58**, 434(1971).

[11.22] Causret, J., *Am. Nutr. Alim.*, **25**, 313(1971).

[11.23] Williams, R. J., Truesdail, J. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2719(1938).

[11.24] Grussner, A., Gatzi-Fichter, M., Reichstein, T., *Helv. Chim. Acta*, **23**, 1276(1940).

[11.25] Williams, R. J., Mitchell, H. K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1784(1940).

[11.26] JP—Kokai 80—62080; *CA*, **93**, 239197b(1980).

[11.27] JP—Kokai 80—62081; *CA*, **93**, 220570w(1980).

[11.28] Williams, R. J., "The Chemistry and Biochemistry of Pantothenic Acid", in Nord, "Advances in Enzymology", vol. Ⅱ, p. 265, Interscience, N. Y., 1943.

[11.29] Crokaert, R., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **31**, 903 (1949).

[11.30] Jukes, T. H., *J. Nutr.*, **21**, 193(1941).

[11.31] Pennington, D., Williams, R. J., *J. Biol. Chem.*, **135**, 213(1940).

[11.32] Strong, F. M., Truney, R. E., Earle, A., *Ind. Eng. Chem. Anal.*, **13**, 566(1941).

[11.33] Goodhart, R. S., Shils, M. E., "Modern Nutrition in Health and Disease Dietotherapy", 5th ed., pp. 302～309, Len and Febiger, Philadelphia, 1973.

[11.34] Solberg, O., Hegna, I. K., Clausen, O. G., *J. Appl. Bacteriol.*, **39**, 119(1975).

[11.35] Yalow, R. S., Berson, S. A., in Odell, Daughaday (ed.), "Principals of Competitive Protein Binding Assays", p. 1, J. P. Lippincort, Philadelphia, 1971.

[11.36] Travis, J. C., in "Fundamentals of RIA and Other Ligand Assays, A Programmed Text", Radioassay Publishers, Division of Scientific Newsletters Inc., 1979.

[11.37] Wyse, B. W., Hansen, R. G., *Fed. Proc.*, **36**, 1169 (1977).

[11.38] Williams, R. J., Mosher, W. A., Rohrmann, E., *Biochem. J.*, **30**, 2036(1936).

[11.39] Lipmann, F., Kaplan, N. O., *J. Biol. Chem.*, **162**, 748(1946).

[11.40] Lipmann, F., Kaplan, N. O. et al., *J. Biol. Chem.*, **167**, 869(1947).

[11.41] Novelli, G. D., Kaplan, N. O., Lipmann, F., *J. Biol. Chem.*, **177**, 97(1949).

[11.42] Klein, H. P., Lipmann, F., *J. Biol. Chem.*, **203**, 95 (1953).

[11.43] Lehninger, A. L., "Biochemistry", 2nd ed., Worth Publishers, New York, 1975.

[11.44] Novelli, D. G., *Physiol. Rev.*, **33**, 523(1953).

[11.45] Henderson, L. M., Melntire, J. M. et al., *J. Nutr.*, **72**, 47(1942).

[11.46] Kazuko, E., Kubato, N. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **23**, 1(1975).

[11.47] Nelson, M. M., Van Nouheys, F. et al., *J. Nutr.*, **34**, 189(1947).

[11.48] Hegsted, D. M., Oleson, J. J. et al., *J. Nutr.*, **70**, 599(1940).

[11.49] Gries, C. L., Scott, M. L., *J. Nutr.*, **102**, 1269 (1972).

[11.50] Schaefer, A. E., McKubbin, J. M. et al., *J. Biol. Chem.*, **143**, 321(1942).

[11.51] Hughs, E. H., *J. Agric. Res.*, **64**, 185(1942).

[11.52] Ulrey, D. E. Becker, D. E. et al., *J. Nutr.*, **91**, 573 (1961).

[11.53] Hodges, R. E., Ohlson, M. A. et al., *J. Clin. Invest.*, **37**, 1642(1958).

[11.54] Glusman, M., *Am. J. Med.*, **3**, 211(1947).

[11.55] Ralli, E. P., in "Nutrition under Climatic Stress, Symposium Advisory Board on Quartermaster Research and Development", Committee on Foods, NAS-NRC, Washington, D. C., 1954.

[11.56] Bean, W. B., Hodges, R. E., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **86**, 693(1956).
[11.57] Lubin, R., Daum, K. A., Bean, W. B., *J. Clin. Nutr.*, **4**, 420(1956).
[11.58] Fry, P. C., Fox, H. M., Tao, H. G., *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **22**, 339(1976).
[11.59] US 2413077 (Dec. 24, 1946), Schnider, O. (Hoffman-La Roche Inc.).
[11.60] Drell, W., Durm, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2057 (1948).
[11.61] Schinazi, L. A., Drell, W. et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **75**, 229(1950).
[11.62] 《国家级化学医药新产品开发指南》，第二辑，国家经济贸易委员会科技司，1993年。
[11.63] Unna, K., Greslin, J. C., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **73**, 85(1941).
[11.64] Schroeder, H. A., *Am. J. Clin. Nutr.*, **24**, 562 (1971).
[11.65] 《世界精细化工手册续编》，502～503页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1985年。
[12.1] Budavari, S. et al, "The Merck Index", 11th ed., p. 1244, Merck & Co., Inc., U. S. A., 1989.
[12.2] Gyorgy, P., Zilliken, F. W., "Fermente, Hormone, Vitamin", 3rd ed., vol. 31, p. 766, Georg Thieme Verlag, Stuttgat, 1974.
[12.3] Achuta Murthy, P. N., Mistry, S. P., *Prog. Food Nutr. Sci.*, **2**, 405(1977).
[12.4] Robinson, F. A., "The Vitamin Co-Factors of Enzyme Systems", p. 497, Pergamon Press, Oxford, 1966.
[12.5] Wildiers, E., *Cellule*, **18**, 313(1901).
[12.6] Kogl, F., Tonnis, B., *Z. Physiol. Chem.*, **242**, , 43 (1936).
[12.7] Trotter, J., Hamilton, Y. A., *Biochemisty*, **5**, 713 (1966).
[12.8] Hardinge, M. G., Crook, H., *J. Am. Diet. Assoc.*, **38**, 240(1961).
[12.9] Gyorgy, P., Langer, B. W. Jr., "The Vitamins", 2nd ed., vol. 2, p. 261, Academic Press, New York, 1968.
[12.10] Hofmann, K. et al., *J. Biol. Chem.*, **183**, 481(1950).
[12.11] West, P. M., Wilson, P. W., *Science*, **89**, 607(1939).
[12.12] Nilsson, R., Bjalfoe, G., Burstrom, D., *Naturwissenschaften*, **27**, 389(1939).
[12.13] Thoma, R. W., Peterson, W. H., *J. Biol. Chem.*, **210**, 569(1954).
[12.14] Wolf, D. E., Valiant, J., Folkers, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4142(1951).
[12.15] Wolf, D. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2002 (1952).
[12.16] Wright, L. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1996 (1952).
[12.17] Harris, S. A. et al., *Science*, **97**, 447(1943).
[12.18] Harris, S. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1756 (1944).
[12.19] Harris, S. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2096 (1945).
[12.20] Baker, B. R., McEwen, W. L., Kinley, W. N., *J. Org. Chem.*, **12**, 322(1947).
[12.21] Axelrod, A. E., Pilgrim, F. J., Hofmann, K., *J. Biol. Chem.*, **163**, 191(1946).
[12.22] McCoy, R. H., Felton, J. R., Hofmann, K., *Arch. Biochem.*, **9**, 141(1946).
[12.23] Axelrod, A. E., Flinn, B. C., Hofmann, K., *J. Biol. Chem.*, **169**, 195(1947).
[12.24] Drekter, L. et al., *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **78**, 381(1951).
[12.25] Williams, R. J., "The Biochemistry of B Vitamins", p. 1, Reinhold Publishing Corp., New York, 1950.
[12.26] US 2489232(1949), Goldberg, M. W., Sternbach, L. H. (Hoffmann-La Roche Inc.).
[12.27] US 2489238(1949), Goldberg, M. W., Sternbach, L. H. (Hoffmann-La Roche Inc.).
[12.28] US 3876656 (1975), Hisao, A., Yasuhiko, A., Shigeru, O., Hiroyuki, S. (Sumitomo Chemical Co., Ltd.).
[12.29] JP 62 239998 (1987), Fukita, Y., Kumagai, K., Taya, K., Yasukui, H. (Sumitomo Chemical Co., Ltd.).
[12.30] DE 3431294 (1984), Reiff, F., Mueller, H. R., Hedinger, A., (Merck Patent GmbH).
[12.31] Ogawa, T., Kawano, T., Matsui, M., *Carbohydrate Research*, **57**, C31(1977).
[12.32] Ohrui, H., Emoto, S., *Tetrahedron Lett.*, (32), 2765 (1975).
[12.33] Vogel, F. G. M., Paust, J., Nuerrenbach, A., *Liebigs Ann. Chem.*, (12), 1972(1980).
[12.34] DE 3320140(1984), Herz, C. (Merck Patent GmbH).
[12.35] Lezius, A. et al., *Biochem. Z.*, **336**, 510(1963).
[12.36] Confalone, P. N., Pizzolfo, G., Baggiolini, E. G., Lollar, D., Uskokovic, M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7020(1977).
[12.37] Corey, E. J. et al., *Tetrahedron Lett.* **29** (1), 57 (1988).
[12.38] US 4877882(1989), Poetsch, E., Casutt, M. (Merck Patent GmbH).
[12.39] Deroose, F. D., De Clercq, P. J., *Tetrahedron Lett.*, **35**(16), 2615(1994).
[12.40] EP 273270(1988), McGarrity, J., Tenud, L. (Lonza A. G.).
[12.41] *Chem. Abstr.*, **119**, 203214w(1993).
[12.42] *Chem. Abstr.*, **119**, 179335p(1993).
[12.43] *Chem. Abstr.*, **118**, 230107z(1993).

[12.44] Dakshinamurti, K., Landman, A. D. et al., *Anal. Biochem.*, **61**, 225(1974).
[12.45] Hood, R. L., *J. Sci. Food Agric.*, **26**, 1847(1975).
[12.46] Rettenmaier, R., *Anal. Chim. Acta*, **113**, 107(1980).
[12.47] Landman, A. D., *Int. J. Vitam. Nutr. Res.*, **46**, 310 (1976).
[12.48] Horsburgh, T., Gompertz, D., *Clin. Chim. Acta*, **82**, 215, (1978).
[12.49] Glatzle, D., Frigg, M., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **66**, 368(1975).
[12.50] Glatzle, D., Frigg, M., Weber, F., *Acta Vitaminol. Enzymol.*, **1**, 11(1979).
[12.51] Bannister, D. W., Whitehead, C. C., *Int. J. Biochem.*, **7**, 619(1976).
[12.52] Achuta Murthy, P. N., Mistry, S. P., *Prog. Food Nutr. Sci.*, **2**, 420(1977).
[12.53] Baker, H., Sobotka, H., *Adv. Clin. Chem.*, **5**, 173 (1962).
[12.54] Gyorgy, P., "The Vitamins: Chemistry, Physiology and Pathology", vol. 1, p. 572, Academic Press Inc., New York, 1954.
[12.55] Wakil, S. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6465(1958).
[12.56] Ferguson, R. et al., *Arch. Biochem.*, **89**, 37(1958).
[12.57] Lynen, F. et al., *Angew. Chem.*, **71**, 481(1959).
[12.58] Mazumder, R., Sasakawa, T., Kaziro, Y., Ochoa, S., *J. Biol. Chem.*, **237**, 3065(1962).
[12.59] Halenz, D. R., Lane, M. D., *J. Biol. Chem.*, **235**, 878 (1960).
[12.60] Kluger, R., Davis, P. P., Adawadkar, P. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5995(1979).
[12.61] Moss, J., Lane, M. D., *Adv. Enzymol.*, **35**, 321 (1971).
[12.62] Borden, R. E., Fung, C. H., Utter, M. F., Scrutton, M. C., *J. Biol. Chem.*, **247**, 1323(1972).
[12.63] Kohn, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3690(1976).
[12.64] Bettex-Galland, M., *Helv. Physiol. Pharmacol. Acta*, **17**, 175(1959).
[12.65] Woodward, J. D., Rainbow, C., *J. Gen. Microbiol.*, **25**, 141(1961).
[12.66] Friedman, H., Moat, A. G., *Arch. Biochem. Biophys.*, **78**, 146(1959).
[12.67] Moat, A. G., Nasuti, F., *Fed. Proc.*, **19**, 313(1960).
[12.68] Katsuki, H., *J. Biochem.* (*Tokyo*), **46**, 621(1959).
[12.69] Katsuki, H., *J. Biochem.* (*Tokyo*), **46**, 979(1959).
[12.70] Rose, A. H., *Nature*, **186**, 139(1960).
[12.71] BE 890888(1982), Coggeshall, J. C..
[12.72] 薬物製剤信息, (1), 44(1990).
[12.73] Proud, V., Rizzo, W. B., Patterson, J. W., Heard, G. S., Wolf, B., *Am. J. Clin. Nutr.*, **51**, 853(1990).
[12.74] Watkins, B. A., *Nutr. Res.*, **10**, 325(1990).
[12.75] Kimura, S., Furukawa, Y., Maebashi, M., *Taisha*, **27**, (2), 119(1990).
[12.76] Kopinski, J. S., Leibholz, J., Bryden, W. L., Fogarty, A. C., *Brit. J. Nutr.*, **62**, 751～773(1989).
[12.77] EP 259167(1988), Millman, P. L..
[12.78] Viegas-Pequignot, E., Dutrillaux, B., Magdelenat, H., Coppey-Moisan, M., *Proc. Natl. Acad. Sci. US.*, **86**(6), 582(1989).
[12.79] *Chem. Abstr.*, **111**, 129977p(1989).
[12.80] *Chem. Abstr.*, **112**, 214780j(1990).
[12.81] Bayer, E. A., Wilchek, M., *J. Chromatogr.*, **510**, 3 (1990).
[12.82] *Chem. Abstr.*, **113**, 103201x(1990).
[12.83] Korner, W. F., Vollm, J., "Klinische Pharmakologie und Pharmakotherapie", p. 381, Urban & Schwarzenberg, Munchen, 1976.
[12.84] Paul, P, K., "Handbook Series in Nutrition and Food, Section E", vol. 1, p. 47, CRC Press, West Palm Beach, Florida, 1978.
[12.85] Mittelholzer, E., *Int. J. Vitam. Nutr. Res.*, **46**, 33 (1976).
[12.86] Bonjour, J. P., *Int. J. Vitam. Nutr. Res.*, **47**, 107 (1977).
[12.87] Bonnet, J., Florens, A., *Gaz. Med. France*, **76**, 1201 (1969).
[12.88] Dupre, A. et al., *Rev. Med. Toulouse*, **13**, 675(1977).
[12.89] EP 316229(1989), Haze, S., Ifuku, O., Kishimoto, J. (Shiseido Co., Ltd.).
[12.90] EP 375525(1990), Gloeckler, R., Speck, D., Sabatie, J., Brown, S., Lemoine, Y. (Transgene S. A.).
[12.91] *CIN*, **19**, 32607m(1990).
[12.92] *CIN*, **19**, 30345a(1990).
[12.93] *CIN*, **19**(47), 47217h(1990).
[13.1] Mitchell, H. K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2284 (1941).
[13.2] Angier, R. B. et al., *Science*, **103**, 667(1946).
[13.3] Mowat, J. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 14 (1948).
[13.4] "日本薬局方 第一部解説書", 第十一改正版, p. C-1611, 日本公定書協会広川書店, 東京, 1986.
[13.5] Lowry, O. H. et al., *J. Biol. Chem.*, **180**, 389(1949).
[13.6] Mickelsen, O., in Harris, R. S. et al. (eds). "Vitamins and Hormones", vol. 14, pp. 58～65, Academic Press Inc. Publishers, New York, 1956.
[13.7] Vieira, E., Shaw, E., *J. Biol. Chem.*, **236**, 2507 (1961).
[13.8] Reynolds, J. J., Brown, G. M., *J. Biol. Chem.*, **237**, PC2713(1962).
[13.9] Waller, C. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 19 (1948).
[13.10] Weygand, F., Schaefer, G., *Ber.*, **85**, 307(1952).

[13.11] US2443165(1948), Hultquist, M. E., Dreisbach, P. F. (American Cyanamid Co.); *CA*, **42**, 7944(1948).
[13.12] Weygand, F., Schmied-Kowarzik, V., *Ber.*, **82**, 333 (1949).
[13.13] Uyes, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5339(1950).
[13.14] JP—Kokai 74 05995(1974), Ito, K. et al. (Nisshin Flour Milling); *CA*, **80**, 120988(1974).
[13.15] US 2474184(1949), Kuh, E., Smith, J. M. (American Cyanamid); *CA*, **43**, 7052(1949).
[13.16] GB 639854(1950), (American Cyanamid); *CA*, **45**, 674(1951).
[13.17] US 2662081(1949), Hanze, A. R. (Upjohn); *CA*, **48**, 4185(1954).
[13.18] GB 638480(1950), (American Cyanamid); *CA*, **44**, 9488(1950).
[13.19] CH 253838; 256346(1948), (Hoffmann-La Roche); *CA*, **44**, 3040(1950).
[13.20] US 2457375 (1948), Hutchings, B. (American Cyanamid); *CA*, **43**, 4430(1949).
[13.21] GB 680662(1952), (Bayer); *CA*, **48**, 747(1953).
[13.22] US 2474022 (1949), Waller, C. N. (American Cyanamid); *CA*, **43**, 7974(1949).
[13.23] CH 263281(1950), (Hoffmann-La Roche); *CA*, **44**, 4047(1950).
[13.24] CH 268328(1950), (Hoffmann-La Roche); *CA*, **45**, 5193(1951).
[13.25] US 2634271 (1953), Lindlar, H. (Hoffmann-La Roche); *CA*, **48**, 5888(1954).
[13.26] FR 987800(1951), (Hoffmann-La Roche); *CA*, **50**, 10802(1956).
[13.27] Angier, R. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 25 (1948).
[13.28] GB 653068(1951), (Merck and Co); *CA*, **46**, 3092 (1952).
[13.29] Weisblatt, D. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5693 (1953).
[13.30] US 2631149(1953), Weisblatt, D., Magerlein, B. J. (Upjohn); *CA*, **48**, 1446(1954).
[13.31] Hultquist, M. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 23 (1948).
[13.32] US 2466897 (1949), Hultguist, M. E. (American Cyanamid); *CA*, **43**, 6245(1949).
[13.33] Boothe, J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 27(1948).
[13.34] Sletzinger, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6365 (1955).
[13.35] Forrest, H. S., Walker, J., *Nature*, **161**, 308(1948).
[13.36] Forrest, H. S., Walker, J., *J. Chem. Soc.*, , **1949**, 19.
[13.37] Karrer, P., Schwyzer, R., *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1041 (1949).
[13.38] Taylor, E. C. et. al., *J. Org. Chem.*, **40**, 2347(1975).
[13.39] Mautner, H. G., Kim, Y. H., *J. Org. Chem.*, **40**, 2447 (1975).
[13.40] 中华人民共和国卫生部药典委员会编,《药品红外光谱集》,光谱号 93,化学工业出版社,北京,1990。
[13.41] 林　琳等,药物分析杂志,**9**(2),95(1989)。
[13.42] Yoshino, T., *J. Vitaminol.*, **14**, 35(1968).
[13.43] Burgen, A. S. V. et al., *Br. J. Pharmacol.*, **19**, 313 (1962).
[13.44] Whitehead, V. M. et al., *Br. J. Haematol.*, **13**, 679 (1967).
[13.45] Foo, S. K. et al., *J. Nutr.*, **112**, 1600(1982).
[13.46] 日本医薬情報センター,"日本医薬品集",1994 年 8 月版,第 1358 頁,薬業時報社,東京,1994.
[13.47] John, D. G. et al., *J. Clin. Invest.*, **40**, 1684(1961).
[13.48] Share. T., in Machlin, L. J. (ed.), "Handbook of Vitamins", p. 459, Marcel Dekker Inc., New York, 1984.
[13.49] 中华人民共和国卫生部药典委员会,《中华人民共和国药典 1995 年版二部·临床用药须知》,第 290 页,化学工业出版社,北京,1995。
[13.50] Herbert, V., *Trans. Assoc. Am. Physicians*, **75**, 307 (1962).
[13.51] Lambie, D. G., Jonhson, R. H., *Drugs*, **30**, 145 (1985).
[13.52] Nirenberg, A., *Am. J. Nursing*, **76**, 1776(1976).
[13.53] Reynolds, J. E. F. et al., "Martindale, The Extra Pharmacopoeia", 29th ed., p. 1262, The Pharmaceutical Press, London, 1989.
[13.54] Reynolds, J. E. F. et al., "Martindale, The Extra Pharmacopoeia", 30th ed., p. 1039, The Pharmaceutical Press, London, 1993.
[13.55] Smithells, R. W. et al., *Arch. Dis. Child*, **56**, 911 (1981).
[13.56] Laurence, K. M. et al., *Br. Med. J.*, **282**, 1509 (1981).
[13.57] Smithells, R. W. et al., *Lancet*, **1**, 1027(1983).
[13.58] MRC Vitamin Study Research Group, *Lancet*, **338**, 131(1991).
[13.59] Anonymous, *Lancet*, **338**, 153(1991).
[13.60] Martinez-Frias, M-L., Rodriguez-Pinilla, E., *Lancet*, **340**, 620(1992).
[13.61] Gonzaga, A. C., Parker, S. H. *Nat.*, *Appl. Sci. Bull.*, **15**, 119(1955); *CA*, **53**, 22310e(1959).
[13.62] Kobozev, V. I., Zakrevski, S. A., *Sb. Rab. Leningr. Vet Inst.*, **36**, 50(1974); *CA*, **82**, 71879x(1975).
[13.63] Andersons, P., Volkov, Yu. M., *Khim. Sel. Khoz.*, **12**, 69(1974); *CA*, **80**, 94488s(1974).
[13.64] Samokhval, I. A. et al. *Visn. Sil's'kogospod. Nauki*, (11), 68～71(1986); *CA*, **106**, 195142k(1987).
[13.65] Matthews, D. A. et al., *J. Biol. Chem.*, **253**, 6946 (1978).

[14.1] Bender, D. A., "Nutritional Biochemistry of the Vitamins", pp. 294～315, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
[14.2] Friedrich, W., "Vitamins", pp. 839～928, Walter de Gruyter, New York, 1988.
[14.3] Maugh, T. H., *Science*, **179**, 266～267(1973).
[14.4] Combs, G. F. Jr., "The Vitamins, Fundamental Aspects in Nutrition and Health", pp. 377～392, Academic Press, San Diego, 1992.
[14.5] Budavari, S., "The Merck Index", 11th ed., p. 1577, Merck and Co., Rahway, 1989.
[14.6] Herbert, V., *Am. J. Clin. Nutr.*, **48**, 852～858 (1988).
[14.7] Mozafar, A., Oertli, J. J., *Plant Soil*, **139**(1), 23～30 (1992).
[14.8] Herbert, V., *Am. J. Clin. Nutr.*, **45**, 671～678 (1987).
[14.9] Commitee for the Revisions of the Dietary Standard for Canada, Bureau of Nutritional Sciences, Food Directorate, "Recommended Nutrient Intakes for Canadians", p. 180, Dept. Nat. Health and Welfare, Ottawa, 1983.
[14.10] Subcommittee on the Tenth Edition of the RDAs, Food and Nutrition Board, Commission on Life Sciences, National Research Council, "Recommended Dietary Allowances", 10th ed., p. 284, National Academy Press, Washington, DC, 1989.
[14.11] Joint FAO/WHO Expert Consultation, "Requirements of Vitamin A, Iron, Folate and Vitamin B_{12}", FAO Food and Nutrient Series No. 23, FAO, Rome, 1988.
[14.12] National Research Council, "Nutrient Requirements of Poultry", 8th rev. ed., p. 71, National Academy Press, Washington, DC, 1984.
[14.13] National Research Council, "Nutrient Requirements of Swine", 8th rev. ed., p. 52, National Academy Press, Washington, DC, 1979.
[14.14] National Research Council, "Nutrient Requirements of Dogs", rev. ed., p. 56, National Academy Press, Washington, DC, 1985.
[14.15] National Research Council, "Nutrient Requirements of Cats", rev. ed., p. 56, National Academy Press, Washington, DC, 1978.
[14.16] National Research Council, "Nutrient Requirements of Mink and Foxes", 4th rev. ed., p. 33, National Academy Press, Washington, DC, 1982.
[14.17] National Research Council, "Nutrient Requirements of Warmwater Fishes and Shellfishes", rev. ed., p. 63, National Academy Press, Washington, DC, 1983.
[14.18] National Research Council, "Nutrient Requirements of Laboratory Animals", 3rd rev. ed., p. 96, National Academy Press, Washington, DC, 1978.
[14.19] Russell, R. M., Suter, P. M., *Am. J. Clin. Nutr.*, **58**, 4～14(1993).
[14.20] Glusker, J. P., *Vitam. Horm.*, **50**, 1～76(1995).
[14.21] IUPAC and IUB Commission on Biochemical Nomenclature, *Pure Appl. Chem.*, **48**, 495～502(1976).
[14.22] Budavari, S., "The Merck Index", 11th ed., pp. 382～383; 763; 1577～1578, Merck and Co., Rahway, 1989.
[14.23] Reynolds, J. E. F., "Martindale, The Extra Pharmacopoeia", 30th ed., pp. 1055～1057, The Pharmaceutical Press, London, 1993.
[14.24] 凌关庭等编,《食品添加剂手册》,下册,25页,化学工业出版社,北京,1989年。
[14.25] Battersby, A. R., Frobel, K., *Chemie in Unserer Zeit*, **16**(4), 124～134(1982).
[14.26] Battersby, A. R., *Science*, **264**, 1551～1557(1994).
[14.27] Chen, H. C., "Studies on The Biosynthesis of Vitamin B_2 and Vitamin B_{12}", pp. 35～107, UMI, Michigan, 1992.
[14.28] Atkinson, B., Mavituna, F., "Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook", pp. 457; 1091～1096, The Nature Press, New York, 1983.
[14.29] FR 2209842(1974), Aries, R. (Aries, R.).
[14.30] "The United States Pharmacopoeia", 23th ed., p. 1736, United States Pharmacopoeial Convention, Inc., Rockville, 1995.
[14.31] 中华人民共和国卫生部药典委员会编,《中华人民共和国药典》,一九九五年版,二部,附录35页,化学工业出版社,北京,1995年。
[14.32] Force, R. W., Nahats, M. C., *Ann. Pharmacother.*, **26**(10), 1283～1286(1992).
[14.33] Green, R., Kinsella, L. J., *Neurology*, **45**, 1435～1440(1995).
[14.34] Allen, L. H., Casterline, J., *Am. J. Clin. Nutr.*, **60**, 12～14(1994).
[14.35] Lindenbaum, J. et al., *Am. J. Clin. Nutr.*, **60**, 2～11 (1994).
[14.36] Stabler, S. P. et al., *J. Nutr.*, **126**(4s), 1266s～1272s (1996).
[14.37] Savage, D. G. et al. *Am. J. Med.*, **96**(3), 239～246 (1994).
[14.38] Hoeto, P. et al., *Lancet*, **346** (8975), 605～608 (1995).
[14.39] Astier, A., Baud, F. J., *Hum. Exp. Toxicol.* 15(1). 19～25(1996).
[14.40] Cottrell, J. E. et al., *N. Engl. J. Med.*, **298**, 809 (1978).
[14.41] 吉成昌郎,"薬品商品学",第二刷,pp. 200～222,薬業時報社,東京,1992.
[14.42] 大成清,フイーディング,**33**(6),52～56(1993);**33**(7),45～48(1993).

[14.43] SU 1658972(1992), Arkhipov, A. V. et al. (Mosc. Veterinary Acad.).
[14.44] Tokach, M. et al., *Feeding*, **33**(9), 53～55(1993).
[14.45] 大成清, フイ—デイング, **32**(3), 38～40(1992); **32**(8), 59～64(1992).
[14.46] Watdroup, P. W., *Feedstuffs*, **6**(19), 69～76(1995).
[14.47] Combs, G. F. Jr., "The Vitamins, Fundamental Aspects in Nutrtion and Health", pp. 497 ～ 501, Academic Press, San Diego, 1992.
[14.48] Miller, D. R., Hayes, K. C., in Hathoc, J. N. (ed.), "Nutritional Toxicology," vol. 1, p. 81, Academic Press, New York, 1982.
[14.49] 精细化学品辞典编辑委员会编, 禹茂章等译校, 《精细化学品辞典》, 959～960 页, 化学工业出版社, 北京, 1989 年。
[14.50] Marwaha, S. S. et al., *Enzyme Microbiol. Technol.*, **5**, 361～364(1983).
[14.51] 永光俊一, フイ—デイング, **35**(11), 28～33(1995).
[14.52] Weinberg, J. B. et al., *Blood*, **86**(4), 1281 ～ 1287 (1995).
[14.53] "Pharmaprojects", vol. 16, Therapeutic Update, Nov. 1995, au238.
[14.54] "Pharmaprojects", vol. 16, Therapeutic Categories Main Volume, May. 1995, a219.
[14.55] WO 95 27723(1995), Morgan, A. C. et al. (Morgan, A. C. et al.).
[14.56] SU 1780699(1994), Ivanisenko, V. A. et al. (Kiev Doctor Training Inst., Kiev Rosinka Prodn. Assoc.).
[14.57] 张维民编, 《国内新药文献指南》, 第一分册(西药部分), 236 页, 中国古籍出版社, 北京, 1996 年。
[14.58] AU 9169487(1991), Arlington, M. (Arlington, M.).
[14.59] BE 898082(1984), Gerot Pharmazeutika(Gerot Pharmazeutika).
[14.60] EP 108017(1984), Delevallee, F., Deraedt, R. (Roussel Uclaf).
[14.61] Soda, H. et al., *J. Inherited Metab. Dis.*, **18**(3), 295～298(1995).
[14.62] EP 595006(1994), Serfontein, W. J. (Vesta Med Pty Ltd).
[14.63] Cravo, M. L. et al., *Am. J. Clin. Nutr.*, **63**(2), 220～224(1996).
[14.64] DE 4206422(1993), Haller, C. et al. (Woerwag Pharma GmbH).
[14.65] RU 2003350(1994), Fedenko, E. S. et al. (Gushchin I. S., Immunolog Inst.).
[14.66] SU 1395324(1988), Barskii, V. D., Kolesov, V. G. (Angar Work Hygiene).
[14.67] 月刊薬事, **34**(7), 1578(1992).
[14.68] Imamura, N. et al., *Life Sci.*, **57**(13), 1317～1323 (1995).
[14.69] US 5098691(1992); US 5190743(1993), Simone, A. J., Polefka, T. G. (Colgate Palmolive Co.).
[14.70] DE 4319629 (1994), Klingelhoeller, K. (Klingelhoeller, K.).
[14.71] WO 94 27613(1994), Russell-Jones, G. J., Westwood, S. W. (Biotech Australia Pty Ltd).
[14.72] WO 96 04016(1996), Habberfield, A. D. et al. (Amgen Inc., USA).
[14.73] WO 95 00208(1995), Odom, J. M. (E. I. du Pont de Nemours and Co.).
[14.74] SU 1243667 (1987), Glubokov, A. I. (Sea Fish Oceanograp).
[14.75] JP 61 028365(1986); JP 04 053470(1992), (San EI Chem. Ind. Kk.).
[14.76] JP 61 164556(1986), (Nikko Kagaku Yakuhin).
[14.77] WO 95 17164(1995), Merkus, F. W. H. M. (Merkus, F. W. H. M.).
[14.78] Swarbrick, J., Boylan, J. C., "Encyclopedia of Pharmaceutical Technology," vol. 6, p. 424, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
[14.79] "Pharmaprojects", vol. 16, Therapeutic Update, July 1995, au49.
[14.80] US 4432975(1984), Libby, A. F. (ICN Pharmaceuticals Inc.).
[14.81] JP 04 049239(1992), 堀岡正義, (エ—ザイ).
[14.82] Hatanaka, H. et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **27**(5/6), 470～473(1988).
[14.83] JP 63 091095(1988), Nagai, S. (Nagai, S.).
[14.84] Czaczyk, K. et al., *Folia Microbiol.*, **40**(3), 337～340 (1995).
[14.85] Ruesada-Chanto, A. etal., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **41**(4), 378～383(1994).
[14.86] EP 647717(1995), Asahi, S. et al. (Takeda Chem. Ind. Ltd).
[14.87] SU 1717634(1992), Datsyuk, N. M. et al. (University of Lvov).
[14.88] FR 2698879 (1994), Cameron, B., Crouzet, J. (Rhone-Poulenc Biochimie).
[14.89] Inoue, K. et al., *J. Ferment. Bioeng.*, **73**(1), 76～78 (1992).
[14.90] JP 06 090777(1994), Inoue, K. et al. (Agency Ind. Sci. Technol.; Daicel Chem. Ind. Ltd.).
[14.91] EP 131456(1985), Takeuchi, D., Hamada, M. (Kureha Kagaku Kogyo).
[14.92] EP 462892(1992), Rambach, A. (Rambach, A.).
[14.93] JP 06 113860(1994), Murooka, Y. (Casmo Sogo Kenkyusho Kk.; Casmo Oil Co., Ltd).
[14.94] JP 06 113861(1994), Murooka, Y. (Casmo Sogo Kenkyusho Kk.; Casmo Oil Co., Ltd).
[14.95] JP 07 031480(1995), Murooka, Y. et al. (Casmo Sogo Kenkyusho Kk.).

[15.1] Scherer, J., *Ann.*, **73**, 322(1850).
[15.2] Bartow, E., Walker, W. W., *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 300(1938).
[15.3] Hoglan, F. A., Bartow, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2397(1940).
[15.4] US 2414365 (1947), Elkin, M., Meadows, C. M. (American Cyanamid Co.).
[15.5] US 2456470 (1948), Thomas, M. J. (A. E. Staley Manufg. Co.).
[15.6] Wieland, H., Wishart, R. S., *Ber.*, **47**, 2082(1914).
[15.7] Anderson, R. C., Wallis, E. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2931(1948).
[15.8] Wooley, D. W., *J. Biol. Chem.*, **136**, 113(1940).
[15.9] Wooley, D. W., *J. Biol. Chem.*, **139**, 29(1941).
[15.10] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 24, p. 50, 1984.
[15.11] Clements R. S, Jr., Darnell, B., *Am. J. Clin. Nutr.*, **33**, 1954(1980).
[15.12] Ogasa, K., Kuboyama, M., Kiyosawa, I., Suguki, T., Itoh, M., *J. Nutr, Sci. Vitaminol.*, **21**, 129 (1975).
[15.13] Matsuyama, J., Ezawa, M., Kimura, M., Seimiya, J., Nagasawa, T., *Tamagawa Daigaku Nogakubu Kenkju Hokoku*, **1979**, 13(1979).
[15.14] 同[15.10], p. 53.
[15.15] Hoglan, F. A., Bartow, E., *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 749 (1939).
[15.16] 沈家祥等编著,《全国原料药工艺汇编》,1200页,国家医药管理总局,北京,1980年。
[15.17] US 2112553(1938), Bartow, E., Walker, W. W..
[15.18] "肌醇生产新工艺",医药动态,**8**(5), 22(1992)。
[15.19] Needham, J., *Biochem. J.*, **18**, 891～904(1924).
[15.20] Micheel, F., Rukopf, H., *Ber.*, **68**, 1523(1935).
[15.21] Micheel, F., Rukopf, H., *Ber.*, **70B**, 850(1937).
[15.22] Micheel, F., *Ann.*, **496**, 77(1932).
[15.23] Fischer, H. O. L., *Harvey Lectures Ser.*, **40**, 156 (1944～1945).
[15.24] Posternak, T., *Helv. Chim. Acta*, **29**, 1991(1946).
[15.25] Backer, H. J. et al., *Rec. Trav. Chim.*, **56**, 1161 (1937).
[15.26] Homolka, B., *Ber.*, **54**, 1393(1921).
[15.27] 中华人民共和国卫生部药典委员会,《中华人民共和国药典》,一九七七年版,二部,160页,人民卫生出版社,北京,1977年。
[15.28] 中华人民共和国卫生部药典委员会,《药品红外光谱集》,一九九〇年,154页,化学工业出版社,北京,1990年。
[15.29] Supina, W. R., Kruppa, R. F., Henly, R. S., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 74(1967).
[15.30] Block, R. J., Durrum, E. L., Zweig, G., "Paper Chromatography and Paper Electrophoresis", p. 205, Academic Press, N. Y., 1958.
[15.31] Lambou, M. G., *Anal. Chem.*, **28**, 1216(1956).
[15.32] Menzies, I. S., Seakins, J. W. T., Smith, I., "Chromatographic and Electrophoretic Techniques", vol. I, p. 313, Interscience Publishers, Division of John Wiley & Sons, Inc., 1969.
[15.33] Barker, S. A., Bourne, E. J., O'Maut, D. M., Stacey, M., *J. Chem. Soc.*, (6), 2448(1957).
[15.34] Haer, F. C., "An Introduction to Chromatography on Impregnated Glass Fiber", pp. 138～139, Ann Arbor Science Publisher Inc., Ann Arbor, Mich., 1969.
[15.35] Waldi, D., "Thin-Layer Chromatography", p. 466, Springer-Verlag, Germany, 1965.
[15.36] Katsui, G., Ishikawa, S., Shimizu, M., Nishimoto, Y., *Bitamin*, **28**, 41(1963).
[15.37] Ishikawa, S., Katsui, G., *Bitamin*, **29**, 203(1964).
[15.38] Hammarman, M. R., Sacktor, B., Daughaday, W. H., *Am. J. Physiol.*, **239**, F113(1980).
[15.39] Wells, W. W., Pittman, T. A., Wells, H. J., *Anal. Biochem.*, **10**, 450(1965).
[15.40] Benjamins, J. A., Agranoff, B. W., *J. Neurochem.*, **16**, 513(1969).
[15.41a] Burton, L. E., Wells, W. W., *Dev. Biol.*, **37**, 35 (1974).
[15.41b] Informatics Inc., "Scientific Literature Reviews on Generally Recognized as Safe (GRAS) Food Ingredients —— Inositol", NTIS PB223861, 1973.
[15.42] Chu, S. H., Hegsted, D. M., *J. Nutr.*, **110**, 1209 (1980).
[15.43] 同[15.42], 1217.
[15.44] Burton, L. E., Wells, W. W., *J. Nutr.*, **107**, 1871 (1977).
[15.45] Hoover, G. A., Nicolosi, R. J., Corey, J. E., Lozy, M. E., Hayes, K. C., *J. Nutr.*, **108**, 1588(1978).
[15.46] Burton, L. E., Wells, W. W., *J. Nutr.*, **109**, 1483 (1979).
[15.47] Burton, L. E., Wells, W. W., *J. Nutr.*, **106**, 1617 (1976).
[15.48] Hegsted, D. M., Hayes, K. C., Gallagher, A., Hanford, H., *J. Nutr.*, **103**, 302(1973).
[15.49] Sautar, A. K., Carner, C. W., Baker, H. N., Sparrow, J. T., Jackson, R. L., Gotto, A. M., Smith, L. C., *Biochemistry*, **14**, 3057(1975).
[15.50] Madersloot, J. G., Roelofsen, B., De Grier, J., *Biochim. Biophys. Acta*, **508**, 478(1978).
[15.51] Lloyd, T., *J. Biol. Chem.*, **254**, 7247(1979).
[15.52] Heger, H. W., Peter, H. W., *Int. J. Biochem.*, **8**, 841 (1977).
[15.53] Low, M. G., Finean, B. J., *Biochim. Biophys. Acta*, **508**, 565(1978).

[15.54] Hendrickson, H. S., Fullington, J. G., *Biochemistry*, **4**, 1599(1965).
[15.55] Griffin, H. D., Hawthorne, J. N., *Biochem. J.*, **176**, 541(1978).
[15.56] Buckley, J. T., Hawthorne, J. N., *J. Biol. Chem.*, **247**, 7218(1972).
[15.57a] Kukis, A., Mookerjea, S., *Nutr. Rev.*, **36**, 233 (1978).
[15.57b] Select Committee on GRAS Substance, "Evaluation of the Health Aspects of Inositol as a Food Ingredient", NTIS PB262660, 1975.
[15.58] Hothersall, J. S., McLean, P., *Biochim. Biophys. Acta*, **88**, 477(1979).
[15.59] Hammarman, M. R., Sacktor, B., Daughaday, W. H., *Am. J. Physiol.*, **239**, F113(1980).
[15.60] Nasir, S. S, Wilken, L. O., *J. Pharm. Sci.*, **55**, 794 (1966).
[15.61] 朱仕铭,"鱼、虾用饲料维生素配方",饲料工业,**11** (4),17(1990)。
[15.62] Yagi, K., Kataki, A., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **165**, 710(1969).
[15.63] Szent-Györgyi, A., Rusznyak, S., *Nature(London)*, **138**, 27(1936).
[15.64] Bentsath, A., Rusznyak, S., Szent-Györgyi, A., *Nature(London)*, **138**, 198(1936).
[15.65] Gabe, M., Parrot, J. L., *J. Physiol. (London)*, **40**, 53 (1948).
[15.66] Select Committee on GRAS Substances, "Tentative Evaluation of the Health Aspects of Hesperidin, Naringin and Citrus Bioflavono id Extracts as Food Ingredients", (Hearing Draft), 1980.
[15.67] Joint Committee on Biochemical Nomenclature, *Science*, **112**, 628(1950).
[15.68] Informatics, Inc., "Monograph on Bioflavonoids", NTIS PB 289600, 1978.
[15.69] Kuhnau J., *World Rev. Nutr. Diet.*, **24**, 117 (1976).
[15.70] Herrmann, K., *J. Food Technol.*, **11**, 433(1976).
[15.71] Axelrod, J., Tomchick, R., *Nature*, **184**, 2027 (1979).
[15.72] Varma, S. D., Kinoshita, J. H., *Biochem. Pharmacol.*, **25**, 2506(1976).
[15.73] Pamukcu, A. M., Yalciner, S., Hatcher, J. F., Bryan, G. T., *Cancer Res.*, **40**, 3468(1980).
[15.74] "Scientific Tables", 7th ed., p. 492, Ciba-Geigy Ltd., Basel, 1972.
[15.75] Aaes-Jorgansen, E., *Physiol. Rev.*, **41**, 1(1961).
[15.76] "Ullmann", 5th ed., vol. A27, p. 448, 1996.
[15.77] 同[15,74], p. 491.
[15.78] Frenkel, Friedman, *Vitam. and Horm.*, **15**, 74 (1957).
[15.79] Goodhart, R. S., in Wohl, Goodhart (eds), "Modern Nutrition in Health and Diseases", 3rd ed., p. 460, Lea & Febiger, Philadelphia, 1964.
[15.80] 同[15,79], p. 453.
[15.81] Reed, L. J., *Vitam. and Horm.*, **20**, 1(1962).
[15.82] 同[15,74], p. 335.
[15.83] Machlin, L. J., "Handbook of Vitamins," p. 573, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1984.
[15.84] 同[15,83], p. 582.
[15.85] Novak, A. F., Hauge, S. M., *J. Biol. Chem.*, **174**, 235(1948).
[15.86] Hatchwell, L. C., Milner, J. A, *J. Nutr.*, **108**, 578 (1978).
[15.87] National Academy of Sciences, "Recommended Dietary Allowances", National Research Council, Washington, D. C., 1980.
[15.88] Turczan, J. W., "US FDA Lab. Information Bulletin", #2005A, 1978.
[15.89] Herbert, V., *Am. J. Clin. Nutr.*, **32**, 1534(1979).
[15.90] 同[15,83], p. 581.
[15.91] "Laetrile: The Commissioner's Decision", HEW Publication #77-3056, Washington, D. C., 1977.
[15.92] Herbert, V., *Am. J. Clin. Nutr.*, **32**, 1121(1979).
[15.93] Moertel, C. G., Fleming, T. R. et al., *N. Engl. J. Med.*, **306**, 201(1982).
[15.94] 同[15,83], p. 573.
[15.95] Nakahara, W. et al., *Proc. Jpn. Acad.* **22**, 139(1946).
[15.96] Ugami, S., *J. Jpn. Chem.*, **1**, 50(1947).
[15.97] Folley, S. J. et al., *Biochem. J.*, **32**, 1988(1938).
[15.98] 同[15,83], p. 583.
[15.99] Cheney, G., *J. Am. Diet. Assoc.*, **26**, 668(1950).
[15.100] Seri, K., et al., *Arzneimittelforsch.*, **28**, 1711 (1978).
[15.101] Adami, E., *Atti. Soc. Lombarda. Sci. Med. Biol.*, **10**, 60(1955).
[15.102] Colombo, B., *Minerva Med.*, 2944(1959).

基本参考文献

1. Rosenberg, H. R., "Chemistry and Physiology of the Vitamins", Interscience Pub., New York, 1949.
2. Robinson, F. A., "The Vitamin B Complex", John Wiley, New York, 1951.
3. Eddy, W. H., "Vitaminology: The Chemistry and Function of the Vitamins", Williams and Wilkins, Baltimore, 1949.
4. Barker, B. M., Bender, D. A. (eds), "Vitamins in Medicine", 4th ed. William Heinemann Medical Books, London, 1980.
5. De Luca, H. F., Suttie, J. W. (eds), "The Fat Soluble Vitamins", University of Wisconsin Press, Madison, 1970.

6. Sebrell, W. H. Jr., Harris, R. S. (eds), "The Vitamins: Chemistry, Physiology, Pathology, Methods", vols. Ⅰ～Ⅴ, Academic, New York, 1967～1972.
7. Gyorgy, P., Pearson, W. N. (eds), "The Vitamins: Chemistry, Physiology, Pathology, Methods", vols. Ⅵ～Ⅷ, Academic, New York, 1973～1974.
8. Machlin, L. J. (ed.), "Handbook of Vitamins", Marcel Dekker, New York, 1st & 2nd eds., 1984 & 1991.
9. Diem, K., Lentner, C. (eds), "Scientific Tables", 7th ed., pp. 457～494, Ciba-Geigy Ltd., Basle, 1972.
10. Goodwin, T. W., "Biosynthesis of Vitamins and Related Compounds", Academic Press, London, 1963.
11. 谢惠民等编,《维生素知识》,人民卫生出版社,北京,1985年。

weijing
味 精 Monosodium Glutamate

见氨基酸;调味料。

weichangdao yaowu

胃肠道药物 Gastro-Intestinal Agents

汪敏澍　上海市医药局科技情报所
查舜行　上海市医药局科技情报所

1.　概述 …… 902
1.1.　胃肠道药物的分类 …… 902
2.　主要类别药物的演变与进展 …… 902
2.1.　H_2-受体拮抗剂 …… 902
2.2.　抗胆碱能药物 …… 904
2.3.　质子泵抑制剂 …… 904
2.4.　前列腺素类药物 …… 905
2.5.　其他粘膜保护剂 …… 906
2.6.　胃动力药 …… 906
2.7.　止吐药 …… 907
3.　各类主要胃肠道药物 …… 913
3.1.　抗酸药 …… 913
3.1.1.　氢氧化铝 …… 914
3.1.2.　氧化镁 …… 914
3.1.3.　镁加铝 …… 914
3.1.4.　铝碳酸镁 …… 914
3.2.　抗消化性溃疡药 …… 915
3.2.1.　抗毒蕈碱受体药物 …… 915
3.2.1.1.　硫酸阿托品 …… 915
3.2.1.2.　溴甲阿托品 …… 915
3.2.1.3.　溴化丙胺太林 …… 916
3.2.1.4.　盐酸哌仑西平 …… 916
3.2.1.5.　格隆溴胺 …… 917
3.2.2.　组胺 H_2-受体拮抗剂 …… 917
3.2.2.1.　西米替丁 …… 917
3.2.2.2.　盐酸雷尼替丁 …… 918
3.2.2.3.　法莫替丁 …… 918
3.2.2.4.　盐酸罗沙替丁 …… 919
3.2.3.　胃泌素拮抗剂 …… 919
3.2.3.1.　丙谷胺 …… 919
3.2.4.　质子泵抑制剂 …… 920
3.2.4.1.　奥美拉唑 …… 920
3.2.4.2.　兰索拉唑 …… 921
3.2.4.3.　泮托拉唑 …… 921
3.2.5.　胃粘膜保护药 …… 922
3.2.5.1.　枸橼酸铋钾 …… 922
3.2.5.2.　硫糖铝 …… 922
3.2.5.3.　甘珀酸钠 …… 922
3.2.5.4.　替普瑞酮 …… 923
3.2.5.5.　米索前列醇 …… 924
3.2.5.6.　醋己氨酸锌 …… 924
3.3.　胃动力促进药 …… 925
3.3.1.　多潘立酮 …… 925
3.3.2.　西沙必利 …… 925
3.4.　泻药 …… 926
3.4.1.　硫酸镁 …… 926
3.4.2.　酚酞 …… 926
3.4.3.　比沙可啶 …… 927
3.4.4.　多库酯钠 …… 927
3.5.　止泻药 …… 927
3.5.1.　盐酸地芬诺酯 …… 927
3.5.2.　盐酸洛哌丁胺 …… 928
3.5.3.　奥沙拉嗪 …… 929
3.5.4.　柳氮磺胺吡啶 …… 929
3.6.　止吐药 …… 930
3.6.1.　盐酸苯海拉明 …… 930
3.6.2.　硫乙拉嗪 …… 930
3.6.3.　甲氧氯普胺 …… 931
3.6.4.　昂丹司琼 …… 931
3.6.5.　格拉司琼 …… 932
参考文献 …… 932
基本参考文献 …… 934

1. 概 述

消化系统按人体解剖学分类包括口腔、唾液腺、食管、胃、小肠、肝、胆、胰腺、腹膜、大网膜和肠系膜等。然而传统上将口腔、唾液腺疾病药物列为口腔科药物。随着消化系统基础学科的不断发展，又分出肝脏药物、胆道药物、抗胰腺药物以及肛门直肠病等药物。因此一般习惯上就将胃肠道药物等同于消化系统药物。

1.1. 胃肠道药物的分类

胃肠道药物主要按照作用机理进行分类，具体分类如下。

(1) 抗酸药

a. 吸收性抗酸药

b. 非吸收性抗酸药

(2) 抗消化性溃疡药

a. 抑制攻击因子药物

(a) 抗粘膜侵蚀药物

(b) 抑制和减少壁细胞分泌胃酸的药物 包括抗毒蕈碱 (muscarine) 受体 (简称抗 M 受体) 药物、组胺 H_2-受体拮抗剂、抗胃泌素 (gastrine) 受体药物及质子泵抑制剂 (proton-pump inhibitors)。

b. 促进防御因子药物

(a) 粘膜保护剂

(b) 粘膜血液改善药物

(c) 具有双重作用的粘膜细胞保护药物

c. 多肽激素类药物

d. 精神神经类药物

(3) 胃动力药物

(4) 泻药

a. 容积性泻药 包括盐类泻药或机械刺激性泻药。

b. 刺激性泻药

c. 润滑性泻药

d. 湿润性泻药

(5) 止泻药

(6) 止吐药

a. 吩噻嗪类药物

b. 抗组胺类药物

c. 5-羟色胺类药物 ($5HT_3$ 受体拮抗剂)

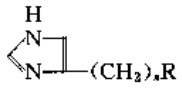
d. 中草药及其他类药物

2. 主要类别药物的演变与进展

2.1. H_2-受体拮抗剂[1]

随着溃疡病因学研究的不断深入，抗溃疡药物也从过去传统的抗敏解痉药物发展到胃酸分泌的受体拮抗剂和增强壁细胞防御功能药物的研究。1966 年 Ash 和 Schild 提出把组胺受体分为两种类型[2]，一类是组胺 H_1-受体，其阻滞剂是抗组胺药如苯海拉明等，能对抗组胺对肠、支气管和子宫平滑肌的收缩作用；另一类是组胺 H_2-受体，其阻滞剂是西咪替丁等，能对抗组胺引起的胃酸分泌作用。1972 年 Black 等人进一步证实了两种组胺受体的存在[3]。H_2-受体拮抗剂的作用为竞争性地拮抗，分布在胃壁和主细胞上的组胺 H_2-受体抑制胃酸的分泌，从而达到治疗消化道溃疡的目的。Black 等通过对 4-甲基组胺的研究，成功地筛选并研制出第一个 H_2-受体拮抗剂丁咪胺 (burimamide) (a)，成为 H_2-受体拮抗剂发展史上的一个重要转折点[1]。早期组胺类似物的结构与 H_2-受体拮抗活性的关系如表 1 所示。

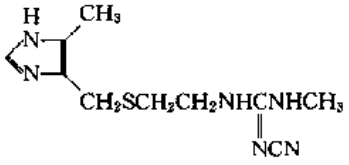
表 1 早期组胺类似物结构与 H_2-受体拮抗活性[1]



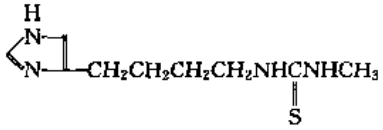
化 合 物	n	R	H_2-受体拮抗活性① K_B, 10^{-6}mol/L	备 注
组胺	2	NH_2		
N^{α}-脒基组胺	2	$NHCNH_2$ ‖ NH	130	
SKF-91486	3	$NHCNH_2$ ‖ NH	22	比 N^{α}-脒基组胺大 6～8 倍
SKF-91581	3	$NHCNHCH_3$ ‖ S	115	
丁咪胺	4	$NHCNHCH_3$ ‖ S	7.8	结构 (a)

① K^+：介离常数，在豚鼠摘出右心房上对组胺刺激的阻断。

由此可见，咪唑环上的侧链延长一个 CH_2 即大大增强 H_2-受体拮抗活性。但因丁咪胺口服吸收差，限制了它的应用。而后美国史克公司又研究开发了西米替丁 (cimetidine) (1)，商品名为 Tagamet，1974 年获得专利，1976 年被 FDA 批准上市。该化合物是以 S 取代丁咪胺 (a) 上一个 CH_2，同时为减少硫脲的毒性，在胍基 N 上引入氰基为氰胍基，使 (1) 成为特异性竞争的 H_2-受体拮抗剂。对 H_1-受体和胆碱能受体作用极小或没有，能有效地抑制人和动物的胃酸分泌[4]，并能防止应激状态下的胃粘膜出血和胃粘多糖减少，对佐-埃氏 (Zollinger-Ellison)综合症 (分泌大量胃酸与胃泌素)、消化性溃疡、急性应激性溃疡及出血性胃炎引起的上消化道出血亦有效[5]，为临床提供了一个优良的消化性溃疡治疗药物。从此，抗溃疡药物进入了一个新时代，并出现了一系列的 H_2-受体拮抗剂的研究与开发。

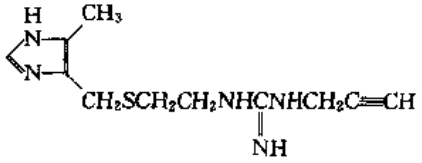


(1)

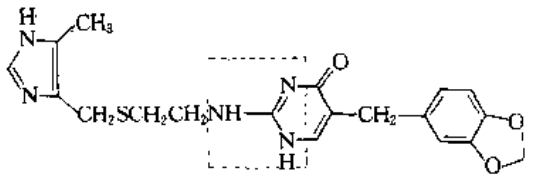


(a)

长期观察发现西米替丁有抗雄性化副作用，在机体内能与雄性激素受体结合，引起极轻微性功能障碍与乳房发育，妇女出现溢乳现象，并与脑非特异部位作用，易引起精神紊乱等[5]。为了寻找选择性更高、副作用小的 H_2-受体拮抗剂，对甲氰咪胍结构作了进一步的修饰。1979 年美国 Bristo-Myers 公司把乙炔基引入 (1) 侧链末端，得到一个高特异性的竞争性 H_2-受体拮抗剂 etintidine (b)，动物实验表明抗胃酸分泌活性较 (1) 强。1980 年英国 SKF 公司用亲脂性的胞嘧啶取代 (1) 中的氰胍基得到 oxmetidine (c) (SKF-92994)，虽用杂环取代了氰胍基，但保留胍基基本结构，并增加了脂溶性，使活性得到提高[6]。其对夜间食物刺激所致胃酸分泌抑制效果与 (1) 相当，静注效果为 (1) 的 8 倍，十二指肠内滴点效果为 (1) 的 2 倍。同时还研究了其他一系列 (1) 的衍生



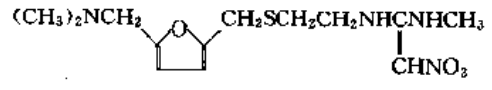
(b)



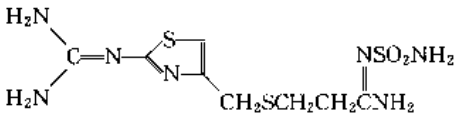
(c)

物，但均在临床试用中。

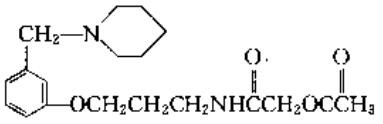
在寻找新的 H_2-受体拮抗剂过程中，逐步发现咪唑环并非是拮抗作用的必需基团。1976 年英国 Glaxo 公司首先合成了呋喃类化合物雷尼替丁 (ranitidine) (2)。该药抑制胃酸分泌作用为 (1) 的 14.5 倍，对 H_1-受体和胆碱受体均无拮抗作用，选择性高，且对人体和动物无抗雄激素作用，治疗佐-埃氏综合症疗效较 (1) 好。但停药后出现复发，故需维持治疗[7]。于 1981 年批准上市，商品名为 Zantac，由于其具有选择性更高、抑酸作用更强、副作用更低的优点，销售额迅速增长，1986 年起就超过西米替丁，连续几年来一直居世界畅销药品之首位[8]。1981 年日本山之内研制开发了氨基磺酰咪噻唑类化合物法莫替丁 (famotidine)[1] (3)。为高选择性、高竞争性的 H_2-受体阻断作用，对组胺刺激胃酸分泌抑制作用比西米替丁约强 40 倍，且持续时间长 1.3～1.5 倍[7]，对大鼠的胃酸分泌、胃蛋白酶分泌、各种急性溃疡和出血以及给予组胺时所见的胃出血均呈显著的抑制作用，对促进慢性溃疡、上消化道出血以及反流性食管炎和佐-埃氏综合症均有效[9]。该药 1985 年首次上市，商品名为 Gaster，后转让给 Merck 公司，商品名为 Pipcid。因其抑制酸作用强、剂量小 (为西米替丁的 1/20，雷尼替丁的 1/7) 且作用持久而发展迅速，故已成为世界畅销药品之一。1987 年上市的新药尼扎替丁 (nizatidine) (d)，商品名为 Axid，是一个与胍基噻唑类结构有所不同、2 位胍基被二甲氨甲基取代的化合物[1]。动物实验表明，抑制胃酸分泌，抑制组胺、胃泌素、食物等引起的胃酸分泌及胃蛋白酶的分泌，作用比 (1) 强 4.8～17.8 倍，口服一次时间长达 8h，抗实验性溃疡比 (1) 强 3～4 倍，与雷尼替丁相似且无抗雄激素作用[10]。单就进食后胃酸分泌来说，尼扎替丁的效果与雷尼替丁相似，是 (1) 的 6 倍[11]。1986 年日本帝国脏器公司还上市了罗沙替丁 (roxatidine) (4)，商品名为 Altat。其结构特点为用苯环取代了原来结构上的五元杂环，而侧链中含有人体常见的肽键[1]。本品对胃酸分泌的抑制作用约为 (1) 的 6 倍，且无抗雄激素作用，对药物代谢酶亦无影响。



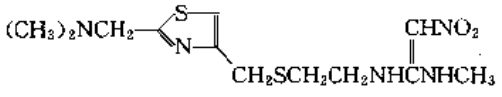
(2)



(3)



(4)



(d)

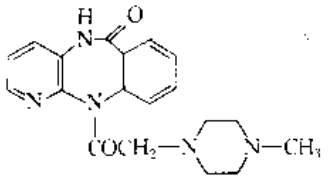
除上述药物的结构类型外，还有吡啶、二氢吡啶化合物[1,12]，噻吩类化合物及唑类化合物[1,13]等，尚均在研究中。

在研究与开发 H_2-受体拮抗剂的同时，更多的是进行有关晶型的研究。如 SKF 公司对西米替丁研究了 A 型晶型，使该药专利期延长至 1977 年[14]，现均已用 A 型结晶以保证临床疗效。又如 Glaxo 公司已拥有雷尼替丁的 I 型与 II 型晶型，两种晶型有不同的生物利用度，已申请专利[15]。

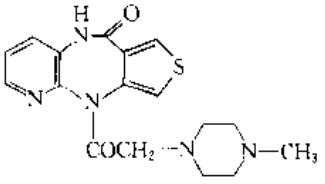
近年来还开发了 H_2-受体拮抗剂加抗酸剂组成的复方制剂如 "Stomet"，为 200mg 西米替丁＋1.56g 柠檬酸盐、碳酸氢钠，此药可长期缓解胃肠道因高酸度引起的疼痛。又如史克公司研制了 "Algitec" 咀嚼片和混悬液两种剂型。咀嚼片含西米替丁（甲氰咪胍）200mg 和藻酸 500mg，能解除和减轻食物返流引起的胃灼热。此制剂已于 1989 年在英国上市。混悬液制剂每 100mL 中含西米替丁 200mg 和藻酸钠 500mg，再加上果汁与矫味剂。作用与咀嚼片相同[16]。另外还有雷尼替丁与藻酸、三硅酸镁、氢氧化铝制成的复方片剂与胶囊[17]。

2.2. 抗胆碱能药物

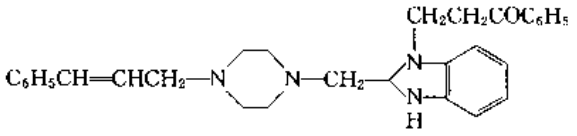
该类药物过去一直是消化性溃疡传统治疗中占主要地位的。临床使用最多的为硫酸阿托品（5）（见 3.2.1.1.）、溴甲阿托品（6）（见 3.2.1.2.）、溴化丙胺太林（7）（见 3.2.1.3.）等[18]。但由于选择性不高，现已被新药哌仑西平（pirenzepin）（8）所取代。该药 1977 年首先在联邦德国上市，为一有选择作用的 M 胆碱受体拮抗剂[19]。其化学结构为稠杂环化合物，具有两个酰胺键，易溶于水，难通过血脑屏障，无中枢作用，能选择性地抑制壁细胞，很少有扩瞳及对其他脏器作用。弥补了原有抗胆碱药至临床应用时的缺点。1992 年又研究开发了 telenzepine（e），结构特点是以一个噻吩环取代了（8）的稠杂环上的苯环。其临床作用强度为（8）的 4～10 倍。副作用较前者小[19]。目前正在 III 期临床[20]，为一个很有前途的抗胆碱药。cinprazole（f）与 nilprazole（g）均为苯并咪唑类化合物，在大大低于 LD_{50} 的剂量下就有抗溃疡与抑制胃酸分泌作用[1]。喹磺苷丁（quisultdine）（h）为吩噻嗪化合物，具有选择性的周围抗胆碱作用，而无中枢抗胆碱作用。能抑制胃泌素和进食引起的胃酸分泌，抑制胃泌素合并氨甲酰胆碱的作用尤为显著[21]。以上这些均在临床试验之中。



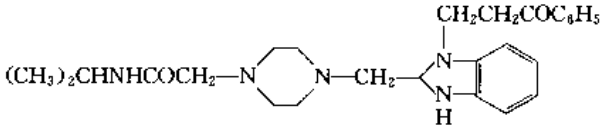
(8)



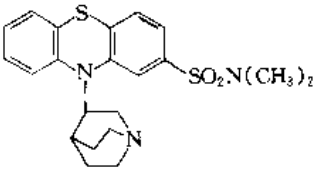
(e)



(f)



(g)



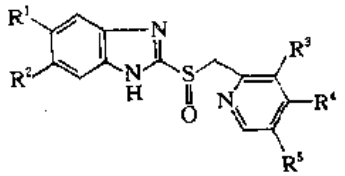
(h)

2.3. 质子泵抑制剂

质子泵抑制剂（H^+/K^+-ATP 酶抑制剂）是通过抑制壁细胞内 H^+/K^+-ATP 酶阻断 H^+ 与 K^+ 交换的催化作用从而达到抑制各种刺激（包括 H_2-受体、M 胆碱受体、胃泌素受体）所引起的胃酸分泌，显示了强大的抑制作用。同时无 H_2-受体拮抗剂可与脑细胞 H_2-受体结合而阻断神经冲动，诱发神经症状如精神错乱甚至昏睡昏迷等副作用。被称为有高度选择性的酸分泌抑制剂[1]。

研究认为苯并咪唑是这类"质子泵"抑制剂的基本结构。timoprazole（i）在大鼠与狗试验中显示强大而持久

的抗胃酸分泌作用。picoprazole（j）在动物胃粘膜试验中证实其作用于壁细胞表面的 H^+/K^+-ATP 酶，在动物和人体内外抑制胃酸分泌强而持久。1988 年 3 月在瑞典 Astra 上市的奥美拉唑(omeprazole)(见 3.2.4.1.)即为中国常州第四制药厂的奥克。本品起效迅速，每日服用一次即能可逆地控制胃酸分泌，减少胃酸作用显著，持续时间约 24h，适用于十二指肠溃疡、胃溃疡、反流性食管炎、佐-埃氏综合症。对胃溃疡和返流性食管炎患者能迅速缓解症状，多数病例在 4 周内愈合[22]。奥美拉唑与 H_2-受体拮抗剂比较，有治愈溃疡疗效高、速度快之特点。1.2 万临床资料分析结果认为奥美拉唑对十二指肠与胃溃疡，4 周治愈率达 100%。对难治的十二指肠、胃吻合口和食道溃疡，愈合率可达 91%～95%[23]。



(i) $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=H$

(j) $R^1=COOCH_3$，$R^2=R^3=CH_3$，$R^4=R^5=H$

继后日本武田及美国 Tap 药厂又开发于 1992 年在法国上市的兰索拉唑(lansoprazole)(见 3.2.4.2.)。由于其含有 3 个氟原子而增加了脂溶性，具有剂量小、疗效显著、抗幽门弯曲杆菌(HP)能力强的优点。有资料认为兰索拉唑比奥美拉唑能更快地缓介溃疡和返流症状，体外表明在清除 HP 方面是奥美拉唑的 4 倍，且价格低于奥美拉唑[24]。

1994 年 Byk Gulden 公司开发在德国首次上市的泮托拉唑 (pantoprazole)(见 3.2.4.3.)，商品名 Pantozol，是一种二烷氧基吡啶化合物，而奥美拉唑是单烷氧基吡啶化合物，因此在中性和中度酸性的条件下比奥美拉唑更稳定一些，对壁细胞的选择作用也比奥美拉唑更专一。同时潘托拉唑比奥美拉唑具有更高的生物利用度，因此该药被认为是一个很有前途的 H^+/K^+-ATP 酶抑制剂[25]。

以上 3 种质子泵抑制剂均为同一母体结构化合物。由于该类药物具有独特的作用机理，抑酸作用强，疗效高，对佐-埃氏综合症疗效也极高，是当今发展较快、较新、很有前途的一类药物。然而，质子泵抑制剂由于全部抑制胃酸分泌，因此会使自然的胃酸屏障减少，导致肠道致病菌生长。所以 1988 年首次上市时就批准用于十二指肠溃疡短期治疗与佐-埃氏综合症。

美国国立卫生研究院(NIH)的一个专题研究组确认幽门螺杆菌（*H. pylori*）在消化性溃疡的发病起着重要作用后，胃肠道专家们认为采用抗生素加入质子泵抑制剂，可能是消除病菌并治愈消化性溃疡的最好方法。如奥美拉唑加甲基红霉素治疗 2 周，可使幽门螺杆菌清除率稳定在 70%，而单用奥美拉唑溃疡治愈率减低，并仍有螺杆菌出现[33]。德国 Essen 市 Elisabeth 医院采用2～3种抗生素治疗 1 周，并同时服用奥美拉唑，可使 95%的患者溃疡愈合，90%的患者的幽门螺杆菌被清除。

2.4. 前列腺素类药物

前列腺素（PG）类似物兼有组胺 H_2-受体阻断和硫糖铝等保护粘膜作用，同时还具有独特的细胞保护作用[26]。国外从 70 年代就开始研究 PGE 的衍生物。研制的化合物均为 E 型，包括 E_1、E_2。

前列腺素通过刺激粘膜基底细胞向表面移动，从而可促进粘膜的修复[19]。关于前列腺素抑制胃酸分泌的机理可能是抑制壁细胞内的腺苷酸环化酶或某种方式干扰组胺的作用。

对细胞保护作用的机理如下：

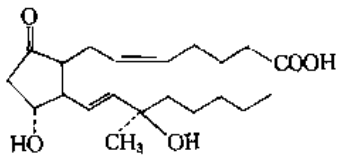
(1) 通过减少 H^+ 的“反相扩散”增强胃粘膜屏障作用。

(2) 增加胃和十二指肠的粘液分泌。

(3) 增加胃和十二指肠的碳酸氢盐及胃粘膜的血流量。

目前已投入临床使用、开发上市的前列腺素类药物有：

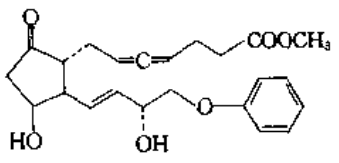
阿巴前列素[21] (arbaprostil)(k)，在美国及日本上市。其抑制组胺引起的胃酸分泌作用较天然 PGE_2 强 40～100倍。



(k)

米索前列醇[27] (misoprostol)(见 3.2.5.5.)，1985 年在墨西哥上市。对十二指肠溃疡治愈率为 60%～85%。

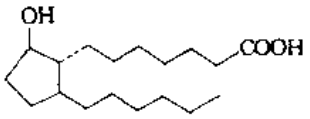
恩前列素[28] (enprostil)(l)，1985 年在墨西哥上市。可减少胃酸分泌。



(l)

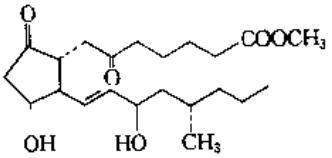
罗沙前列醇[29] (rosaprostol)(m)，1985 年在意大利

上市。可减少胃酸分泌。



(m)

奥诺前列素[30] (ornoprostil) (m)，1987年在日本上市。可促进胃粘膜血流量增加并能保护粘膜细胞。



(n)

正在研究中的还有诺氯前列素(nocloprost)、尼沙前列醇(enisoprost)、尼而前列素(nileprost)、地莫前列素(dimoxiprost)[31]等化合物。该类药物(或化合物)均能抑制胃酸分泌，促进胃粘膜血流量增加和胃粘膜内粘液的生成与分泌，对粘膜细胞有保护作用，是一类较理想的治疗消化性溃疡药物。但由于工艺路线长，总收率低，价格昂贵，尤其是体内半衰期短，与H_2-受体拮抗剂相比缺乏竞争优势。研制热潮有所下降。

2.5. 其他粘膜保护剂

1960年生胃酮(cabenoxlene)就已用于治疗消化性溃疡，该药能参与刺激胃粘液的合成而使溃疡面得以修复，治愈率为37%～70%。但由于其副作用较多，近年来临床上已少用[13]。硫糖铝(sucralfate)与胶性枸橼酸铋(CBS，De-Nol)均为老药，但至今仍为抗消化性溃疡药中的主要药物。

硫糖铝为蔗糖硫酸酯的碱式铝盐，口服后不易吸收，且不影响胃内pH，能与胃蛋白酶络合，抑制该酶分解蛋白质。并能与胃粘膜的粘蛋白络合，形成保护膜，覆盖溃疡面，利于粘膜再生和溃疡愈合。同时还刺激内源性PG的合成与释放，提高粘膜保护作用[19,32]。

胶性枸橼酸铋的作用机理与硫糖铝相同。近年来对消化性溃疡病的病因进行研究，认为胃与十二指肠溃疡与幽门螺旋杆菌(HP)有关[33]，并发现胶性枸橼酸铋对清除幽门螺旋杆菌有效因此使该老药又风靡世界。单用CBS 4～8周，该菌(HP)的清除率为71%，如加羟氨苄青霉素，清除率则可达100%[34]。CBS与甲硝唑、四环素联用，HP根除率为94%；如同时接受奥美拉唑治疗，根除率为98%。另如雷尼替丁、柠檬酸铋与抗菌药合用；CBS、甲硝唑与抗菌药联用，均能提高CBS单用对HP的清除率[35]。致于对CBS服用后使铋在人体内的残留毒性问题尚在研究中。

锌化合物能保护胃粘膜，提高粘膜抗溃疡能力与清除自由基作用。锌离子还可阻止细胞脱颗粒而防止溃疡形成[36,37]。该类药物有醋己氨酸锌(zinc acexamate)，1988年上市，除有上述的作用外，还可预防或治疗由非甾体消炎镇痛药诱导的胃、十二指肠溃疡病。作用与H_2-受体拮抗剂相同，但复发率低于20%。此外还有雷尼替丁锌盐和西米替丁锌盐等药物[38]。

此外，具有增强胃粘膜粘液量等防御因子的药物有1979年由西班牙Almirall研究与开发的甲酰类的新化合物多巴胺受体阻断剂克溃宝(clebopride)。由于此药对多巴胺受体有高度的选择性，尤其对化学感受区，因此主要作用于胃和小肠。在促进胃、小肠运动的同时，可增加胃粘膜血流量，促进胃肠运动排空，有较强的促进溃疡愈合的作用，并有用量小(每片仅为0.5μg)、1.5h后即达最高给药浓度之特点。

另外还有日本1986年上市的哌啶苯甲酰胺衍生物曲昔匹特(troxipid)[39]，商品名Aplace；1984年上市的替普瑞酮[6] (teprenone，selbex)(见3.2.5.4.)，索法酮(sofalcone，solen)；1986年上市的长链多烯醇类化合物plaunoto；1987年上市的氯代苯甲酰氨基喹啉酮丙酸衍生物螺佐夫酮(spizofurone)；1989、1990年又分别上市了伊索格拉定(irsogladine，gaslon N)[40]和rebamipide(mucosta)等。上述药物尤其是mucosta为一较有前途的粘膜保护剂。该药为日本大塚公司合成、开发的新抗胃溃疡药。它对慢性胃溃疡模型有效，能促进大鼠醋酸溃疡愈合，抑制其复发，为一促进表皮生长因子(EGF)类药物。并能通过激活上皮细胞增生而增加粘膜厚度，促使溃疡愈合，可对抗各种原因引起的对胃粘膜的侵蚀。

2.6. 胃动力药

胃动力药(gastroprakinetic)，又称胃运动促进剂。功能性消化不良是一种常见的临床综合症，且发病率高，其特征性症状包括腹胀、早饱、上腹疼痛、反酸及烧心，但病人没有器质性病变或代谢性及精神性疾病。1994年第10届世界胃肠病学会议讨论功能性消化不良的主要原因认为是上消化道运动功能紊乱及胃排空迟缓所致。因而推测胃动力药应对此症患者有效[41]。在50～60年代用得较多的药物是甲氧氯普胺(胃复安，metoclopramide)(见3.6.3.)。然而由于该药会产生锥外系反应而不理想。1978年比利时Johnson & Johnson公司上市的多潘立酮(吗丁啉，domperidone)(见3.3.1.)为多巴胺受体拮抗剂。由于其血脑屏障渗透力差，因此对精神神经没有副作用，疗效较好。1988年又开发上市了西沙必利(cisapride)(见3.3.2.)，商品名普瑞博思，它是通过多巴胺非血清能通路选择性地作用于肠肌神经丛，能促进乙酰胆碱的释放，从而刺激胃窦和十二指肠的蠕动，

加速胃排空。它尤吗丁啉、胃复安等多巴胺能作用，因而无运动障碍的副作用，并能恢复胃肠道正常蠕动的功能。该药对顽固的病例也有效，并对以便秘为主的应激性综合症疗效显著。其副作用为腹痛、腹泻，但病人可耐受。为 80 年代新的安全而又有效的促胃肠动力药[41]。此外 Almirall 公司在 90 年代开发上市了新药 cinitapride，商品名 Cidine。可治疗胃肠道紊乱。

2.7. 止吐药

恶心呕吐的传统治疗药有晕海宁、吐来抗、舒必利等，均为抑制催吐化学敏感区和呕吐中枢而产生镇吐作用。1982 年首次上市阿立必利 (alizapride)，为苯并噻唑类衍生物，系一强止吐药，能拮抗阿扑吗啡和二氢麦角生物碱等致吐作用。其特点是具有微弱的中枢性精神抑制作用，而没有胆碱能效应。能防治肿瘤化疗所引起的恶心呕吐。1982 年美国 Lilly 公司上市了大麻隆 (nabilone)，商品名 Cesamet[42]，为人工合成的大麻酚类似物，具有四氢大麻酚 (THC) 的某些药理活性，特别是对中枢神经系统的效应。但并无天然大麻酚样的心动过速和心血管副作用。大麻隆的防止呕吐作用强于丙氯拉嗪，适用于癌症病人化疗时引起的严重恶心和呕吐。但会产生明显的耐受性，且与 THC 有交叉耐受性，但与吗啡无交叉耐受性，病人服用会产生欣快感，但比 THC 为轻。后又有胃复安、多潘立酮、西沙必利等，既能促进胃蠕动又为止吐药 (见 2.6. 胃动力药)。

然而上述药物对大剂量化疗和放疗的肿瘤病人出现严重的恶心、呕吐却难以控制，故近年来对 5-HT_3 受体拮抗剂研究较多。并在此类药物研究上有重大发展。昂丹司琼 (ondansetron) (见 3.6.4.) 商品名为 Zofran (枢复宁)，1990 年首先在英国上市[43]。为作用强与高度选择性的 5-HT_3 拮抗剂。对癌肿病人在化疗和放疗中的严重恶心、呕吐疗效显著且无胃复安类的锥体外系综合症，为肿瘤病人能进一步接受大剂量化疗和放疗带来福音。该药还能用于精神分裂症、焦虑病等。1991 年美国史克皮钦姆公司开发并在丹麦、法国、南非上市格拉司琼 (granisetron) (见 3.6.5.)，商品名 Kytril。本品能竞争地拮抗 5-HT_3 受体。能有效地抑制药物或 X 射线放射引起的呕吐。在对全身放疗和顺铂化疗的动物试验中，其止吐疗效比奥丹西隆强 5 倍多；在等剂量时本品作用时间为昂丹司琼的 2 倍，临床试验对中等致吐的抗肿瘤化疗，止吐疗效与昂丹司琼相同，但对抑制顺铂引起的呕吐，格拉司琼就比昂丹司琼更有效。

表 2 为国外历年来上市的常用胃肠道药物。

表 3 为中国生产销售的常用胃肠道药物。

表 2　国外历年来上市的常用胃肠道药物

药　名	商 品 名	上 市 厂 商	首次上市时间
抗消化性溃疡药			
(1) 抗酸药			
碳酸氢钠 sodium bicarbonate	Soda		
碳酸钙 calcium carbonate	Titralac	Riker	*1973
碳酸镁 magnesium carbonate	Actonorm	Merck & Co.	*1965
氢氧化镁 magnesium hydroxide	Megnesia	Sterling	*1964
三硅酸镁 magnesium trisillicate	Alka-Donna	Merck & Co.	*1966
氧化镁 magnesium oxide	Magnesia	North West	*1967
氢氧化铝 aluminum hydroxide	Aludrox	Wyeth	*1949
硅酸铝镁 alnminum magnesium silicate	Veegum	Vanderbilt	*1960
铝碳酸镁 hydrotalcite	Altacite	Kyowa	*1970

续表

药名	商品名	上市厂商	首次上市时间
镁加铝 aluminum magnesium hydroxide sulfate (magaldrate)	Riopan	Ayerst	1960
甘氨酸铝 aluminum glycinate	Prodexin	Bencard	*1944
(2) 抗胆碱药			
硫酸阿托品 atropine sulfate	Atropisol	Hoffmann-La Roche	*1912
格隆溴胺 glycopyrrolate	Robinul		*1960
羟苯环嘧 oxyphencyclimine	Daricol	Pfizer	*1958
溴化丙胺太林 propantheline bromide	Pro-Banthine	Searle	*1953
溴化噻喹嗡 tiquizium bromide	Thiaton	Hokuriku Seiyaku	1984
泊尔定甲硫酸盐 poldine methyl sulfate	Nactate	Denmark	*1955
溴化环甲托品（西托溴铵） cimetropium bromide	Alginor	Istituto De Angeli S. P. A.	1985
哌仑西平 pirenzepin	Gastrozepin	Thomae	1977
(3) H_2-受体拮抗剂			
西米替丁 cimetidine	Tagamet	SKF	1977
雷尼替丁 ranitidine	Zantac	Glaxo	1981
法莫替丁 famotidine	Gaster Pipcid	日本山之内 Merck & Co	1985
罗沙替丁 roxatidine	Altat	Takeda	1986
尼扎替丁 nizatidine	Axid	Lilly	1987
(4) 抗胃泌素受体药			
丙谷胺 proglumide	Gastridene	Rotta	*1966
(5) 质子泵抑制剂			
奥美拉唑 omeprazole	Losec	Astra	1988
兰索拉唑 lansoprazole	Ogast	Takeda	1992
泮托拉唑 pantoprazole	Pantozol	Byk Gulden	1994
(6) 粘膜保护药			
甘珀酸钠 carbenoxolone sodium	Biogastrone	Winthrop	1963
替普瑞酮 taprenone	Selbex	Eisai	1984
螺佐夫酮 spizofurone	Maln	Takeda	1987

续表

药　名	商　品　名	上　市　厂　商	首次上市时间
索法酮	Solon	Taisho	1984
sofalcone			
普劳诺托	Kelnac	Sankyo	1986
plaunotol			
曲昔匹特	Aplace	Kyorin	1986
troxipide			
伊索格拉定马来酸盐	Gaslon N	N Shinyaku	1989
irsogladine maleate			
rebamipide	Mucosta	日本大塚	1990
醋己氨酸锌	Copinal	Vinas	1988
zinc acexamate			
硫糖铝	Antepsin	Ayest	*1969
sucralfate			
枸橼酸铋钾	De-Nol	Gist-Brocades	*1975
tripotasium dicitrate bismuthate			
米索前列醇	Cytotec	Searle	1985
misoprostol			
恩前列醇	Gardrin	Syntex	1985
enprostel			
罗沙前列醇	Rosal	IBI/Madaus	1985
rosaprostol			
奥诺前列素	Ailoca/Ronok	Upjohn/Ono	1987
ornoprostil			
胃动力药			
甲氧氯普胺	Maxolon	Beecham	*1965
metoclopramide			
溴必利	Praiden	Italchemi	1977
bromopride			
氯波必利	Amicos	Almirall	1979
clebopride			
多潘立酮	Motilium	Jansen	1979
domperidone			
西沙必利	Prepulsid	Jansen	1988
cisapride			
西尼必利	Cidine	Almirall	1990
cinitapride			
泻药			
蓖麻油	Laxopol	Pohl, Ger	
castor oil			
酚酞	Alophen	Bayer	*1880
phenolphthal			
硫酸镁			*1939
magnesium sulfate			
羧甲基纤维素钠	Blanose	Aqualon UK	*1946
carboxymethylcellulose sodium			
乳果糖	Acilac	Technilab	
lactulose			
多库酯钠	Aerosolot		*1936
docusate sodium			

续表

药　　名	商 品 名	上市厂商	首次上市时间
比沙可啶 bisacodyl	Dulcolax	Baehr Ingel	1958
止泻药			
柳氮磺胺吡啶 sulfasalazine	Azulfioline	Pharmacia	1952
5-氨基水杨酸 mesalazine（5-ASA）	Asacol	Geigy	*1956
奥柳氮 olsalazine	Dipentum	Pharmacia ABT	1987
苯乙哌啶盐酸盐 diphenoxylate hydrochloride	Lomotil	Searle	1960
洛哌丁胺盐酸盐 loperamide hydrochloride	Imoduim	Janssen	1975
甲苯咪脒（利达咪） lidamidine	Lidarral	Rorer	1984
止吐药			
甲氧氯普胺 metoclopramide	Maxolon	Beecham	*1965
溴必利 bromopride	Praiden	Italchemi	1977
氯波必利 clebopride	Amicos	Almirall	1979
西尼必利 cinitapride	Cidine	Almirall	1990
舒必利 sulpiride	Dolmatel	Delagrange	1969
阿立必利盐酸盐 alizapride hydrochloride	Plitican	Delagrange	1981
昂丹司琼 ondansetrone	Zofran	Glaxo	1990
格拉司琼 granisetrone	Kytril	Smith Kline Beecham	1991

注：*号为估计上市的年份。

表3　中国生产销售的常用胃肠道药物

药　　名	商 品 名	CAS登录号	通常剂型剂量	备　　注
抗消化性溃疡药				
氢氧化铝 alumium hydroxide		[21645-51-2]	一次剂量1g凝胶，每次10～15mL，3～4次/d	
碳酸氢钠 sodium bicarbonate	小苏打 苏打明(复方)	[144 55-8]	0.5～1.0g，3次/d	
碳酸钙 calcuim carbonate		[471-34-1]	一次剂量1g	
碳酸镁 magnesium carbonate		[546-93-0]	一次剂量1g	轻泻剂一次剂量5g
氢氧化镁 magnesium hydroxide		[309-42-8]	一次剂量800mg	轻泻剂一次剂量2～4g

续表

药　名	商　品　名	CAS 登录号	通常剂型剂量	备　注
氧化镁 magnesium oxide	煅制镁	[1309-48-4]	一次剂量 500mg	轻泻剂一次剂量 5g
氢氧化镁铝 magaldrate	镁加铝	[74978-16-8]	一次剂量 1g，4 次/d	饭后或临睡前服
三硅酸镁 magnesium trisilicate		[14987-04-3]	一次剂量 2g	
铝碳酸镁 hydrotalcite		[12304-65-3]	一次剂量 1g，4 次/d	
硫酸阿托品 atropine sulfate		[5908-99-6]	口服 0.3～0.6mg/次， 0.6～1.8mg/d 极量 1mg/次，3mg/d	
溴甲烷阿托品 atropine metho-bromide	胃痛平 胃乐平	[2870-71-5]	口服1～2片/次，1～2mg/片， 3～4 次/d	
山莨菪碱 anisodaminum			5～10mg/片，口服 10mg/次， 3 次/d	
溴氢酸东莨菪碱 scopolamine hydro-bromide		[114-49-8]	0.3mg/片，2～3 次/d， 1～2 片/次	
溴丙胺太林 propantheline bromide	普鲁本辛	[50-34-0]	15mg/片，1 片/次，3 次/d	
格隆溴胺 glycopyrrolate	胃长宁	[596-51-0]	1～4mg/次，2～3 次/d	
盐酸哌仑西平 pirenzepin hydrochloride		[29868-97-1]	50mg/次，2～3 次/d	餐前 1.5h 服用
西米替丁 cimetidine	泰胃美	[51481-61-9]	0.2g/片，3 次/d	睡前服 2 片
盐酸雷尼替丁 ranitidine hydrochloride	zantac 善胃得	[66357-59-3]	0.15g/片，2 次/d，每次 1 片	清晨与临睡前服用
法莫替丁 famotidine	信法丁	[76824-35-6]	1 片/次，20mg/片，2 次/d	
丙谷胺 proglumide		[6620-60-6]	0.2g/片，3 片/次，3 次/d	复方丙谷胺 0.1g/片
奥美拉唑 omeprazole	洛赛克 奥克	[73590-58-6]	口服 20mg/丸，2 次/d， 每次 1 丸或 40mg/d 注射液 40mg/次	
次硝酸铋 bismuth subnitrate	碱式硝酸铋	[1304-85-4]	0.3～1.2g/次，3 次/d	
次碳酸铋 bismuth subcarbonate		[5892-10-4]	0.3～2g/次，3 次/d	
枸橼酸铋钾 tripotassium dicitrate bismuthate	得乐	[57644-54-9]	300mg/包，3 次/d	
硫糖铝 sucrafate	胃溃宁	[54182-58-0]	250mg/片，4 片/次，3 次/d	
甘珀酸钠 carbenoxolone sodium	生胃酮	[5697-56-3]	50 mg/次，3 次/d 凝胶，每次 10～15mL，3～4 次/d	

续表

药名	商品名	CAS登录号	通常剂型剂量	备注
尿囊素 allantoin		[97-59-6]	复方尿囊素片每片含尿囊素55mg，氢氧化铝45mg 口服2～3片/次，3次/d	饭后2～3小时服
常用胃动力药				
甲氧氯普胺 metoclopramide	胃复安 灭吐灵	[364-62-5]	每次5～10mg，3次/d 肌注10～20mg/次 每日不超过0.5mg/kg	
多潘立酮 domperidone	吗丁啉	[57808-66-9]	肌注10～20mg/次，3次/d 直肠给药60mg/次，2～3次/d	
溴必利 bromopride		[4093-35-0]	肌注或静注20～60mg/次，2次/d	
西沙必利 cisapride	普瑞思酮	[81098-60-4]	4～10mg/次，3次/d	
常用泻药				
蓖麻油 castol oil		[8001-79-4]	1匙/次	
液体石蜡 liquid paraffin	石蜡油	[8012-95-1]	45mL/d	
硫酸镁 magnesium sulfate	泻盐	[10034-99-8]	5～20g/次	早晨口服
酚酞 phenolphthalein	果导	[77-9-8]	50mg/片，1～2片/次	睡前服
羧甲基纤维素钠 carboxymethylcellulose sodium		[9004-32-4]	每日总量可达25mg/kg体重	
比沙可啶 bisacodyl	便塞停	[603-50-9]	10mg/次	
甘油 glycerin	开塞露		栓剂1粒/次，肛门用	
山梨醇 sorbitol		[50-70-4]	20～50g/次 15～30mL/次	
乳果糖 lactulose		[4618-18-2]	口服10～20g/次，1～2次/d	
多库酯钠 docusate sodium		[577-11-7]	口服50～240mg/d	
常用止泻药				
次碳酸铋 bismuth subcarbonate	碱式碳酸铋	[5892-10-4]	0.3～2g/次，3次/d	
次硝酸铋 bismuth subnitrate	碱式硝酸铋	[1304-85-4]	0.3～1.2g/次，3次/d	
地芬诺酯盐酸盐 diphenoxylate hydrochloride	苯乙哌啶	[3810-80-8]	2.5～5mg/次，2～4次/d	
药用炭 carbo medicinalis	矽炭银		片剂，0.15g、0.3g、0.5g，每次1.5～4g，2～3次/d	饭前服
洛哌丁胺盐酸盐 loperamide hydrochloride	易蒙停 腹泻停	[34552-83-5]	片剂，1～2粒/次，2～3次/d	

续表

药　名	商 品 名	CAS 登录号	通常剂型剂量	备　注
柳氮磺胺吡啶 sulfasalazine		[599-79-1]	成人，2～3g，分 3～4 次服 好转减量为 1.5g/d 灌肠剂，成人，500mg/次，3 次/d	
奥柳氮 olsalazine		[15722-48-2]	口服成人 500～1000mg/次，3 次/d，儿童20～40mg/(kg·d) 维持剂量，成人，1g/d，分 2 次服；儿童，15～30mg/(kg·d)，分 2 次服	饭后服
常用止吐药				
盐酸苯海拉明 diphenhydramine hydrochloride		[147-24-0]	口服 25mg/次，3～4 次/d 肌注 20mg/次，1～2 次/d	
茶苯海明 dimenhydrinate	晕海宁	[523-87-5]	口服 50～100mg/次，2～3 次/d，或 4～6h 服 1 次，24h 最多服 400mg	
硫乙哌丙嗪二顺丁烯二酸盐 thiethylperazine	吐来抗	[1179-69-7]	口服 10mg/次，3 次/d，10mg/片	
甲氧氯普胺 metoclopramide	胃复安 灭吐灵	[364-62-5]	口服 5～10mg/次，3 次/d 肌注 10～20mg/次	
地芬尼多 diphenidol	眩晕停	[972-02-1]		
舒必利 sulpiride	止吐灵	[15676-16-1]		
多潘立酮 domperidone	吗丁啉	[57808-66-9]	口服 10～20mg/次，3 次/d 直肠给药 30～60mg/次，3 次/d 儿童口服 200～400μg/kg，直肠给药 4mg/(kg·d)	
盐酸昂丹司琼 ondansetron hydrochloride	枢复宁 舒丹	[103639-04-9]	4mg/片，成人 8～32mg/d 静注 8mg/次	详见医嘱

3. 各类主要胃肠道药物

3.1. 抗酸药

抗酸药主要是一些弱碱性物质，口服后中和胃酸，从而达到预防和解除由于胃酸分泌过多而导致胃部、十二指肠溃疡和返流性食管炎而引起的疼痛症状。该类药物不能减少和增加酸的分泌，而是可以减少胃分泌的胃蛋白酶活性和提高胃内的 pH 值，因此能减弱或减除胃酸对胃及十二指肠溃疡面的腐蚀和刺激作用，有利于溃疡的愈合。

中国常用的抗酸药种类很多，但作用性质基本相同。各种抗酸药的主要区别在于药物是否被吸收、药效快慢、作用久暂及不良反应的多少。临床已采用不同抗酸药物合并用药的方法以增加疗效克服不良反应，例如有腹泻作用的三硅酸镁与有便秘作用的氢氧化铝合用，可互相纠正腹泻与便秘的缺点。

抗酸药可分为吸收性抗酸药与非吸收性抗酸药两大类。

(1) 吸收性抗酸药　如碳酸氢钠除在胃内中和胃酸外尚有止痛效能，但由于其能引起反跳性胃酸增高同时又易被肠道吸收而引起碱血症，也可引起钠潴留，影响胃功能，故应采用小剂量 (0.33～0.6g) 为宜。

(2) 非吸收性抗酸药　它含有难吸收的阳离子，口

表4 几种抗酸药的作用比较

药 物	抗酸作用	显效时间	保护粘膜溃疡面	收敛作用	碱血症	高钙血症	产生 CO_2	维持时间	排 便
碳酸氢钠	弱	迅速	−	−	+	−	+	短	无影响
氧化镁	强	慢	−	−	−	−	−	长	轻 泻
氢氧化铝	中	慢	+	+	−	−	−	长	便 秘
碳酸钙	强	快	−	+	−	+	+	长	便 秘
三硅酸镁	弱	慢	+	−	−	−	−	长	轻 泻

服后只能中和胃酸而不被肠道吸收。如氢氧化铝凝胶、三硅酸镁凝胶制剂还能在溃疡表面形成一层保护性薄膜，以减少胃酸和胃蛋白酶对溃疡面的腐蚀作用与消化作用。抗酸药因价廉、起效快，现仍为治疗消化性溃疡的常用药。

几种抗酸药的作用比较如表4所示。

3.1.1. 氢氧化铝

氢氧化铝（aluminium hydroxide）[21645-51-2]，AlH_3O_3，分子量77.99。为白色无晶形粉末，无臭，无味；不溶于水或乙醇，可溶于稀矿酸及氢氧化钠溶液。

本品制备方法有两种。

第一种由明矾与碳酸钠两种溶液相互作用，生成氢氧化铝沉淀后低温干燥制得，如式（1）所示。

$$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \xrightarrow{Na_2CO_3} Al(OH)_3 \qquad (1)$$

第二种以矾土为原料制得，如式（2）所示。

$$\text{矾土(主成分为 } Al_2O_3) \xrightarrow{H_2SO_4} Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow{Na_2CO_3} Al(OH)_3 \qquad (2)$$

本品有抗酸、局部止血、保护溃疡面等作用，为非吸收性抗酸药，口服后中和胃酸的作用缓慢而持久，可使胃内容物的pH不低于4[44]。

服法及用量。本品多用氢氧化铝凝胶，片剂已少用。治疗胃酸过多和溃疡病时，3～4次/d，每次10～15mL，饭前1h和睡前服，病情严重时剂量可加倍。长期服用可引起便秘，为了防止便秘可与三硅酸镁交替使用。肾功能不全者慎用。本品与四环素能形成络合物而影响本品吸收，故不宜与四环素同用。此外本品在肠中与磷酸根结合成为不溶性的磷酸铝由粪中排出，而可增加钙吸收，因此可缓解尿毒症病人的低钙症状。

3.1.2. 氧化镁

氧化镁（magnesium oxide）[1309-48-4]，MgO，分子量40.3。为白色无晶形粉末，无臭，无味；几乎不溶于水，不溶于乙醇，可溶于稀酸。长久放置于空气中可吸收水分及二氧化碳，使一部分生成碱式碳酸镁。

本品由Black于1755年制得。制备方法可由氢氧化镁、碱式碳酸镁或菱镁矿（$MgO \cdot MgCO_3 \cdot H_2O$）炽灼制得，如式（3）所示。

$$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O \xrightarrow{\triangle} MgO \qquad (3)$$

本品为中和胃酸药，抗酸作用较碳酸氢钠强，缓慢而持久，不产生二氧化碳。与胃酸作用生成氯化镁，在肠道中不易吸收，过量也不引起碱血症。本品可生成氯化镁，放出镁离子，刺激肠道蠕动，有缓泻作用，因此适用于伴有便秘的胃酸过多症和胃及十二指肠溃疡症。对于不伴有便秘者，其缓泻作用可同时服用碳酸钙纠正。

服法。用于抗酸每次服0.2～1g，3次/d。肾功能不全者服用后可能产生滞留性中毒。此外本品可干扰四环素类的吸收，应避免与其同时服用[44]。

3.1.3. 镁加铝

镁加铝（magaldrate，antacin，bemolan）[74978-16-8]，$Al_5Mg_{10}(OH)_{31}(SO_4)_2 \cdot xH_2O$，分子量1097.3（无水）。aluminim magnesium hydroxide sulfate。为无臭结晶粉末，不溶于水及乙醇，可溶于稀矿酸。

制备方法如式（4）所示。

$$AlCl_3 \xrightarrow{NaOH} NaAlO_2 \xrightarrow{MgSO_4} Al_5Mg_{10}(OH)_{31}(SO_4)_2 \cdot xH_2O \qquad (4)$$

服法。口服，每次0.4～1.6g[45]。

3.1.4. 铝碳酸镁

铝碳酸镁（hydrotalcite）[12304-65-3]，$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$，分子量604.0。aluminium magnesium carbonate hydroxide hydrate。为白色粒状粉末。含Al_2O_3在15.3%～18.7%之间，含MgO在36%～44%之间，Al_2O_3与MgO之比不低于0.4%，不高于0.45%。不溶于水，可溶于稀酸。其4%的悬浮水溶液的pH值为8～10[46]。

本品原是天然矿物，国外幸保文治等[47]发现它有优良的抗酸作用之后，以合成法制得。中国于1993年生产[48]。其制备方法如式（5）所示。

$$2Al(OH)_3+6Mg(OH)_2 \xrightarrow{NaHCO_3} Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3\cdot 4H_2O \quad (5)$$

本品与传统抗酸药相比，作用快，中和能力强，可以使胃酸在较长时间内维持在 pH 3～5。由于本品同时含有铝镁成分，故可克服单一铝、镁药物所致的便秘与腹泻等副作用。此外本品晶格结构稳定，不受光、热、潮湿等影响，长期贮存制酸力也不下降。本品适用于治疗与胃酸分泌有关的胃、十二指肠疾患，包括胃、十二指肠溃疡、胃炎、胆汁反流性食管炎、消化不良、食管裂孔疝等。

服法。成人口服，每次 1g，4 次/d，饭后 1～2h 及临睡前服用。

3.2. 抗消化性溃疡药

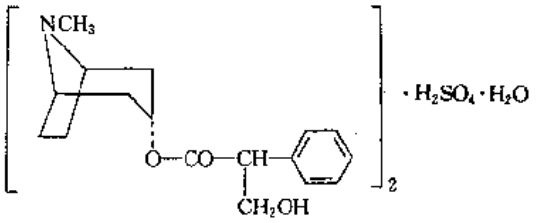
消化性溃疡是一种常见的多发病。其发病基因还不十分清楚，但目前首先认为是胃酸使消化道粘膜抵抗减弱的部位细胞变性，继而被胃蛋白酶消化以致诱发溃疡病变。此外由于长期精神过度紧张、焦虑不安等不良刺激，可使大脑皮层的兴奋和抑制过程失调，从而引起植物神经系统功能的紊乱，使胃肠壁血管痉挛、屏障功能降低和胃酸分泌增多，亦能促进溃疡病的形成。临床症状主要是反酸、嗳气及周期性上腹部疼痛。因此治疗溃疡病的药物主要是减少胃液中的胃酸。

根据 Shay 的攻击因子和防御因子平衡学说认为这两种力量之间的不平衡是造成消化性溃疡的主要原因。所以随着病因学研究的深入，可把消化性溃疡药分为抑制攻击因子药物与促进防御因子药物两大类为主。现将主要抗消化性溃疡药按类分述如下。

3.2.1. 抗毒蕈碱受体药物

抗毒蕈碱 (muscarine) 受体药物（简称抗 M 受体药物）又称节后抗胆碱药或平滑肌解痉药。能阻断节后胆碱能神经所支配的效应器细胞上的 M 胆碱受体，具有抗 M 样作用，主要表现与毛果芸香碱 (pilocarpine) 相反的作用。这类药物主要有抑制迷走神经而使胃酸分泌减少、解除平滑肌和血管痉挛、改善局部营养和延缓胃排空时间等作用。

3.2.1.1. 硫酸阿托品　硫酸阿托品(atropine sulfate)[5908-99-6](5)，$C_{34}H_{48}N_2O_{10}S$，分子量 694.82。α-(羟甲基)苯乙酸 8-甲基-8-氮杂双环[3.2.1]-3-辛酯，内(±)-硫酸盐(2∶1)-水合物{benzene-acetic，α-(hydroxymethyl)-，8-methyl-8-aza-bicyclo-[3.2.1] oct-3-yl ester，endo(±)，sulfate(2∶1)(salt)monohydrate}。



(5)

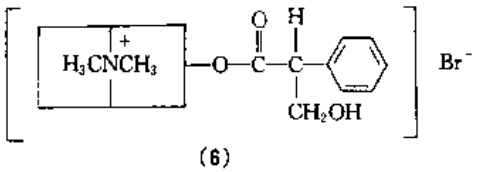
其一水合物为无色结晶或白色结晶性粉末，熔点 190～194℃，无臭，味苦。极易溶于水，易溶于乙醇、不溶于氯仿和乙醚。

其合成方法如式 (6) 所示。

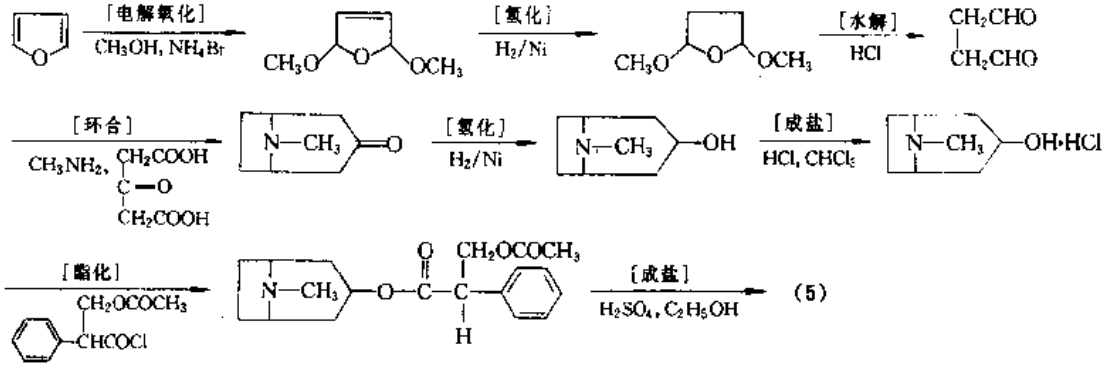
本品能解除平滑肌的痉挛，能使胃肠道的绞痛迅速缓解，对胃酸的分泌影响较小。适用于胃与十二指肠溃疡、眼科诊疗、麻醉前给药等，也可用于严重感染所引起的中毒性休克、锑剂中毒引起的阿-斯综合征、有机磷农药中毒、内脏绞痛[49]。但对幽门梗阻疗效较差。

服法。口服，一次 0.3～0.6mg，0.6～1.8mg/d；极量。口服一次 1mg，3mg/d。

3.2.1.2. 溴甲阿托品　溴甲阿托品(atropine methyl bromide)[2870-71-5](6)，$C_{18}H_{26}BrNO_3$，分子量 384.3。溴甲 *dl*-托品酰基托品醇(*dl*-tropyl tropate methylbromide)，又名胃疡平、胃乐平、Methylatropine bromide。



(6)

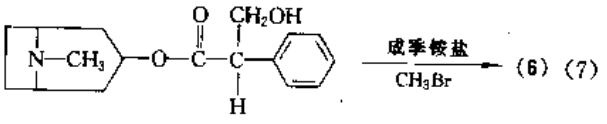


(6)

(5)

本品为无色或白色结晶粉末，熔点217～220℃（分解）。无臭，味苦；易溶于水，微溶于乙醇，在醚与氯仿中几乎不溶。

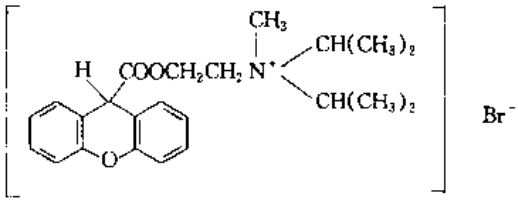
本品合成方法如式（7）[50]所示。



本品具有阿托品相似作用，抑制胃酸分泌及抑制胃肠道运动作用相当阿托品的10～15倍，散瞳作用仅为后者的1/10。本品可解除胃肠痉挛及抑制胃酸分泌的作用，主要用于胃及十二指肠溃疡、胃酸过多、胃炎、慢性下痢、痉挛性大肠炎等。

服法。口服，4次/d，每次1～2mg，饭后半小时及睡前半小时服用[51]。

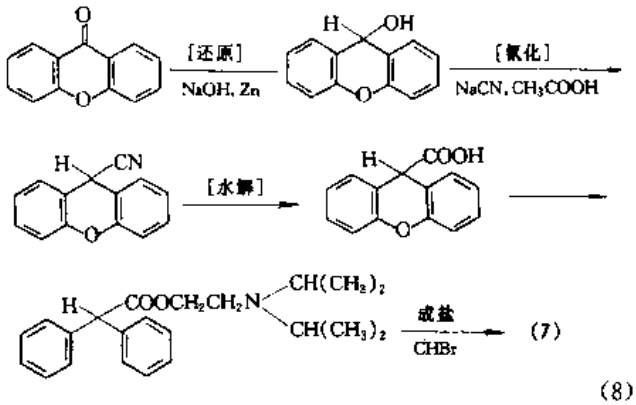
3.2.1.3. 溴化丙胺太林 溴化丙胺太林（普鲁本辛，propantheline bromide）[50-34-0]（7），$C_{23}H_{30}BrNO_3$，分子量448.42。溴化*N*-甲基-*N*-(1-甲基乙基-*N*-[2-(9*H*-呫吨-9-甲酰氧基)乙基]-2-丙铵{*N*-methyl-*N*-(1-methylethyl)-*N*-[2-[(9*H*-xanthen-9-yl carbonyl)oxy]ethyl]-2-propanaminium bromide}。



(7)

本品为白色或淡黄色粉末，熔点159～161℃。无臭，味极苦。易溶于水、乙醇或氯仿，不溶于乙醚、苯。水溶液呈酸性反应。

本品以呫吨酮为原料，经还原、氧化、水解、中和、酯化、成盐而制得。如式（8）所示。

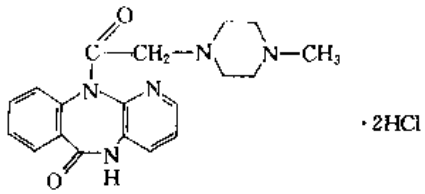


(8)

本品具有与阿托品相似的抗胆碱作用，对胃肠道M受体选择性高，故解痉作用较强。用于消化道溃疡的辅助治疗，也用于胃炎、胰腺炎、胆汁排泄障碍、多汗症、妊娠呕吐及遗尿等。

服法。每日3～4次，每次15mg，饭前服。其副作用有口干、视力模糊、尿潴留、便秘、头痛、心悸等。手术前忌用，青光眼和心脏病人慎用。

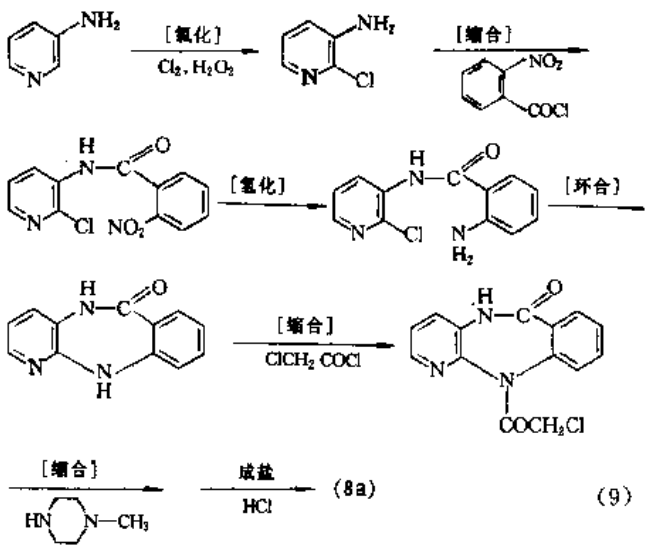
3.2.1.4. 盐酸哌仑西平 盐酸哌仑西平（哌吡草酮，pirenzepine dihydrochloride，gastrozepine）[29868-97-1]（8a），$C_{19}H_{23}Cl_2N_5O_2$，分子量430.29。5,11-二氢-11-(4-甲基-1-哌嗪基)乙酰基]-6*H*-吡啶并[2,3-b][1,4]苯并二氮杂-6-酮二盐酸盐{5,11-dihydro-11-(4-methyl-1-piperazinyl) acetyl]-6*H*-pyrido [2, 3-b] [1, 4] benzodiazepin-6-one dihydrochloride}。



(8a)

本品为白色结晶性粉末，熔点约243℃（分解）。无臭，味苦。易溶于水、甲酸，难溶于甲醇。

本品由联邦德国勃林格、英格海姆的子公司Fhomae药厂开发，1977年上市。中国已试制成功[53]，1991年上市。其合成路线是以氨基吡啶为原料，经氯化、缩合、氢化、环合、缩合成盐而制得。如式（9）所示。



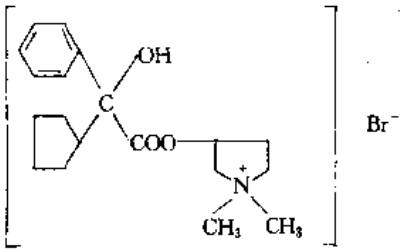
(9)

本品是一种具有选择性的抗胆碱能新药，对胃粘膜（特别是壁细胞）的M受体有高度亲和力，而对平滑肌、心肌和唾液腺等的M受体的亲和力低，故应用一般治疗量时，仅能抑制胃酸分泌，而很少有其他抗胆碱药物对瞳孔、胃肠平滑肌、心脏、唾液腺和膀胱等的副作用。本品能抑制胃酸分泌，显著减少五肽胃泌素或胰岛素刺激所致的胃酸分泌，且有减少胃蛋白酶原和胃蛋白酶分泌的

作用。它不能透过血脑屏障，故不影响中枢神经系统。

服法。口服常用剂量为 50mg，2 次/d，早晚饭前 1.5h 服用。症状严重者，一日剂量可加大到 150mg，分 3 次服用。需长期治疗的患者可连续服用 3 个月。本品不良反应较少，有轻微口干、眼睛干燥等副作用，停药后即消失。

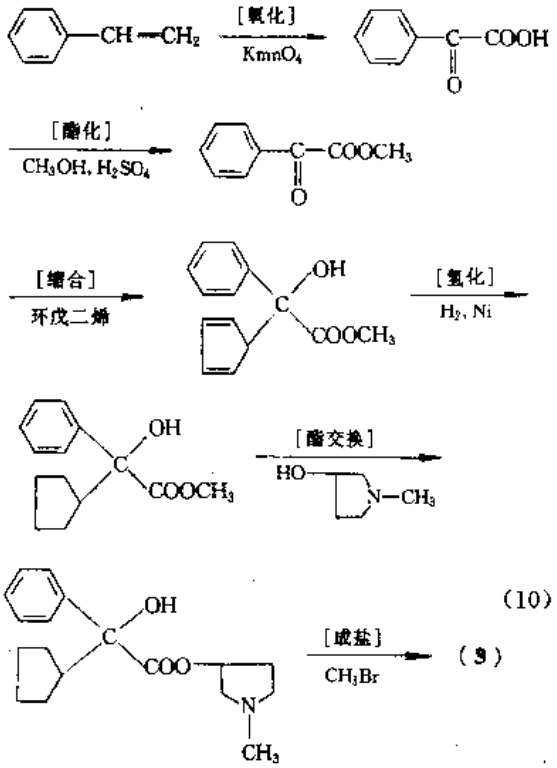
3.2.1.5. 格隆溴胺　格隆溴胺（胃长宁，glycopyrronium bromide，glycopyrrolate）[596-51-0]（9），$C_{19}H_{28}BrNO_3$，分子量 398.3。3-环戊基羟基苯基乙酰氧基-1，1-二甲基溴化吡咯烷季铵盐溴化物{3-[(cyclopentyl-hydroxyphenyl acetyl) oxy]-1，1-dimethyl-pyrrolidinium bromide}。



(9)

本品为白色结晶性粉末，熔点 193.2～194.5℃。易溶于水，略溶于氯仿，不溶于乙醚。

合成方法[52]是由苯乙烯经氧化、酯化、缩合、氢化、酯交换及成盐制得。如式（10）所示。



(10)

本品为抗胆碱能药物，治疗消化道溃疡，药物作用与硫酸阿托品类似，具有抑制胃液和酸度、适度调节胃肠的蠕动作用。是用于治疗胃溃疡及十二指肠溃疡的辅助剂。服法。口服剂量为 3～6mg/d，分 2 次服用；肌肉注射或静脉注射的剂量为 100～200μg。

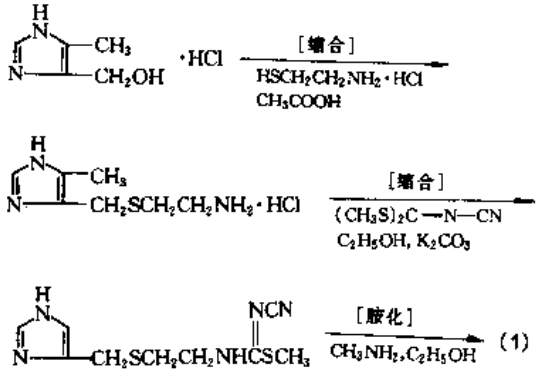
3.2.2. 组胺 H_2-受体拮抗剂

组胺通过与壁细胞膜上的 H_2-受体结合而使壁细胞分泌胃酸，而组胺 H_2-受体拮抗剂能与组胺竞争与 H_2-受体结合，阻止胃酸分泌，从而对治疗消化性溃疡有效。与传统的抗酸药及抗胆碱剂相比，H_2-受体拮抗剂具有疗效高、作用时间长、副作用小等优点。此类药物对组胺 H_2-受体有选择性阻断作用，是竞争性对抗药。对十二指肠溃疡患者的胃酸分泌有强大的抑制作用，不仅能抑制基础胃酸分泌，也显著抑制组胺、五肽胃泌素、茶碱、胰岛素和食物引起的胃酸分泌，可使所分泌的胃酸量和氢离子浓度都降低，同时还能抑制胃蛋白酶的分泌。H_2-受体阻断剂抑制胃酸分泌是剂量依赖性的，抑制程度在一定范围内同血药浓度平行。H_2-受体拮抗剂的主要缺点是治愈溃疡病的复发率较高，原因是通过促胃泌素通道使胃酸分泌过多而发生的反跳现象造成的，因此该类药物治愈溃疡病后必须有一个维持疗程。H_2-受体拮抗剂通常不诱发严重的副作用，但有发生头痛、嗜睡、抑郁和妄想，偶有肝炎及血液中毒。

3.2.2.1. 西米替丁　西米替丁（cimetidine）[51481-61-7]（1），$C_{10}H_{16}N_6S$，分子量 252.34。*N*-氰基-*N'*-甲基-*N''*-[2-[[(5-甲基-1*H*-咪唑基-4-基)甲基]硫代]乙基]胍{*N*-cyano-*N'*-methyl-*N''*-[2-[[(5-methyl-1*H*-imidazod-4-yl)methyl]thio]ethyl]guanidine}。又名甲氰咪胍、泰胃美。

本品为白色或类白色结晶性粉末，熔点 141～142℃。稍有异臭。易溶于甲醇、热水及稀酸，溶于乙醇，几乎不溶于水、氯仿及乙醚。

本品由 Durant 等于 1974 年合成。中国于 1979[54]开始生产。以咪唑醇为原料，经两步缩合、胺化制备而得，如式（11）所示。



(11)

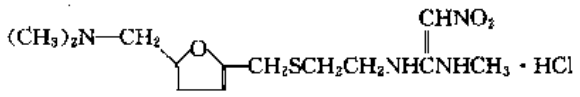
本品能抑制组胺或五肽胃泌素刺激引起的胃酸分泌，使胃液 pH 升高。口服后迅速由小肠吸收，30min 即达有效浓度（0.5μg/mL），1.5h 达血药峰值浓度（平均

1.44μg/mL)。其蛋白结合率为15%～20%，血浆半衰期约为2～3h。主要经肾脏排泄。本品用于防治胃、十二指肠溃疡，返流性食管炎，佐-埃氏综合症及上消化道出血。并可预防应激性溃疡和药物性溃疡。

服法。口服，每次200mg，3次/d，饭后服，睡前再服400mg。6～8周为一疗程。溃疡愈合或症状消失后于每晚睡前服400mg，作为维持量预防复发。

本品不良反应有腹泻、腹胀、口干、口苦、头晕、头痛、血清转氨酶轻度升高。另外还具有抗雄性激素作用及催乳素分泌，可引起阳痿及乳房发育，停药后即可消失。

3.2.2.2. 盐酸雷尼替丁 盐酸雷尼替丁(ranitidine hydrochloride)[66357-59-3](**2a**)，$C_{13}H_{22}N_4O_3S \cdot HCl$，分子量350.87。*N*-[2-[[[-5-[(二甲氨基)甲基]-2-呋喃甲基]硫代]乙基]-*N'*-甲基-2-硝基-1,1-乙烯二胺盐酸盐{*N*-[2-[[[-5-[(Dimethylamino)methyl]-2-furanyl]methyl]thio]ethyl]-*N'*-methyl-2-nitro-1,1-ethenediamine hydrochloride}。本品又名呋喃硝胺、甲硝呋胍。



(**2a**)

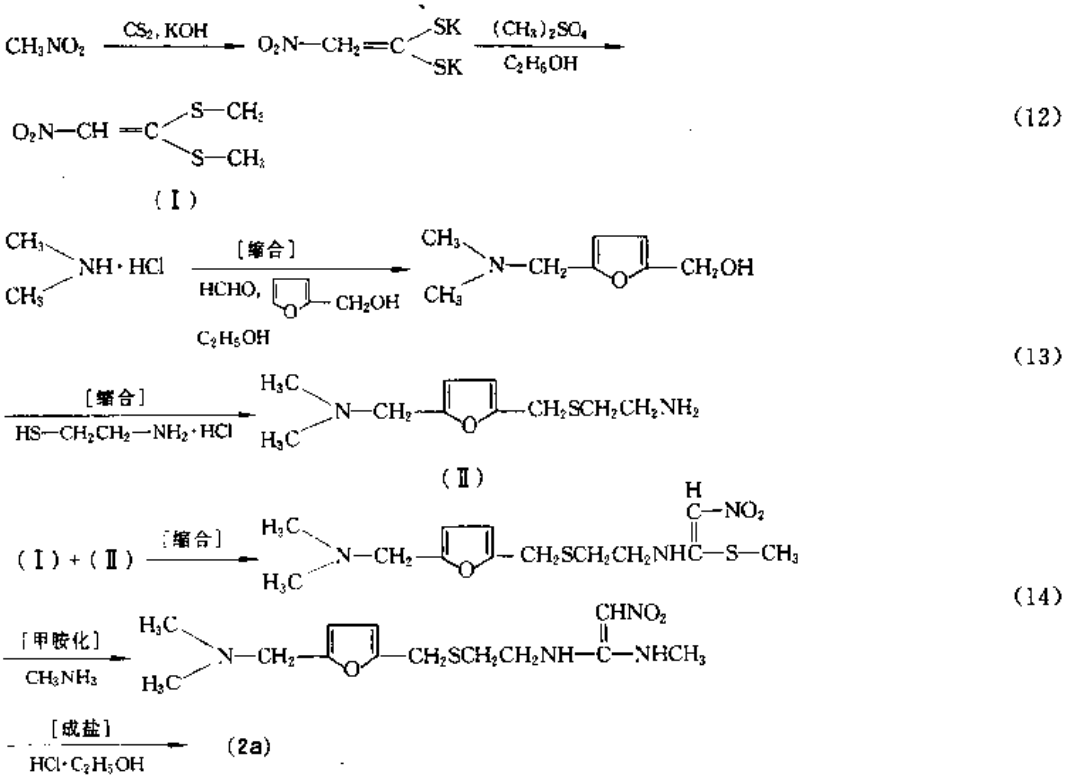
本品为淡黄色或淡黄棕色结晶性粉末，其反式体熔点137～143℃(熔融时同时分解)；顺式体熔点约130～134℃。有异臭，味稍苦并带涩，极易潮解，吸潮后颜色变深。易溶于水、乙醇和甲醇，不溶于氯仿。

本品由B. J. Price等人于1978年合成制得[55]，由葛兰素公司1981年上市。中国于1985年生产。其合成方法：先合成中间体(Ⅰ)，见式(12)；然后合成中间体(Ⅱ)，见式(13)，再将(Ⅰ)与(Ⅱ)经缩合、甲胺化、成盐而制成(**2a**)，如式(14)所示。

本品用于抑制胃酸的分泌和治疗胃与十二指肠溃疡及溃疡性出血[56]。具有速效和长效的特点，其作用比西米替丁强5～8倍，它不抑制细胞色素P_{450}，因而不干扰华法令、安定及茶碱在肝中的灭活和代谢过程。生物利用度平均为50%～52%，血药浓度达峰值时间T_{max}为1～4h，最大峰浓度C_{max}为470ng/mL，有效血药浓度为100ng/mL，维持6～10h。本品为碱性药物，经肾小管分泌消除，少量由乳汁排出。

服法。口服，成人溃疡治疗量为睡前口服300mg一次，或于清晨、睡前日服2次，每次150mg，疗程为4～8周，维持量睡前口服一次为150mg；用于反流性食道炎的治疗，每日2次，每次150mg；对佐-埃氏综合症的治疗，开始每日3次，每次150mg，必要时增加剂量至900mg；预防复发性出血，一般每日2次，每次150mg。多数病例可于4周内收到良效，4周溃疡愈合率为46%，8周可达97%，长期在晚上服用150mg，可避免溃疡(愈合)复发。本品副作用较小，不良反应有头痛、皮疹和腹泻，但较少见。

3.2.2.3. 法莫替丁 法莫替丁(famotidine)[76824-35-6](**3**)，$C_8H_{15}N_7O_2S_3$，分子量337.5。3-[[[2-(二氨基亚甲基)氨基]-4-噻唑基]甲基硫基]-*N*-氨磺酰丙脒{3-[[[2-(aminoiminomethyl)amino]-4-thiazolyl]



(12)

(Ⅰ)

(13)

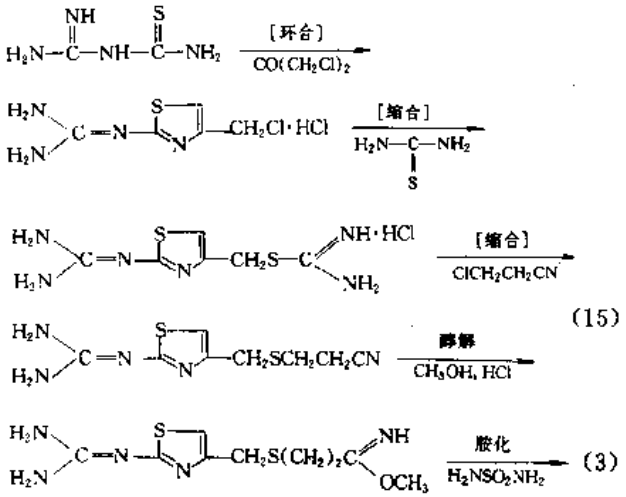
(Ⅱ)

(14)

(**2a**)

methylthio]-*N*-(aminosulfonyl)propanimidamide}。又名信法丁、Gaster pepcid 等。熔点 163～164℃。

本品 1979 年由日本山之内株式会社试制成功[57]。1985 年在日本以 Gaster 商品名上市；1986 年美国默克公司获制售权，以 Pepcid 商品名上市。1986 年中国试制成功[58]，1990 年上市。其合成方法采用脒基硫脲经环合、缩合、缩合、醇解、胺化的路线合成，如式（15）所示。



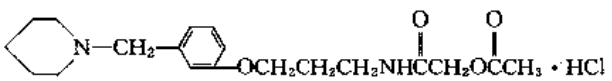
(15)

(3)

本品是继西米替丁和雷尼替丁后出现的又一种 H_2-受体拮抗剂，其抑制胃酸分泌作用比西米替丁强 20 倍，比雷尼替丁强 7.5 倍。本品作用时间较西米替丁和雷尼替丁长约 30%，口服 20mg 对胃酸分泌量的抑制作用能维持 12h 以上。适用于胃及十二指肠溃疡、吻合口溃疡、反流性食管炎、上消化道出血及佐-埃氏综合症。

用法。口服每日 1 次，每次 40mg 或 20mg/d，维持治疗 20mg/d，睡前服；缓慢静注或静滴，每次 20mg，一日 2 次。本品与雷尼替丁有相似之处，即长期治疗时不并发雄激素拮抗的副作用如男性乳房发育、阳痿、性欲缺乏及女性乳房胀痛、溢乳等。副作用较少，个别有头痛、头晕、腹泻、恶心、呕吐、便秘等。

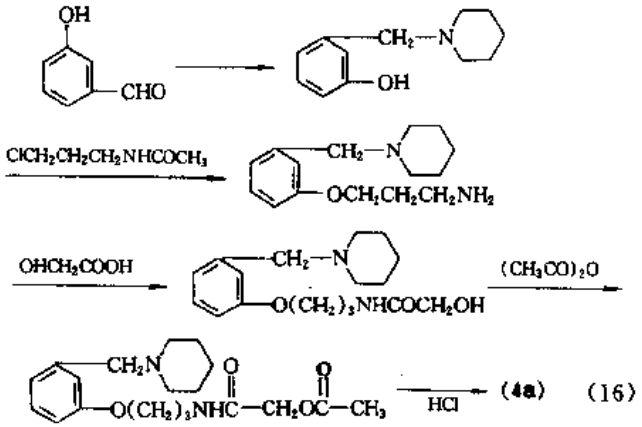
3.2.2.4. 盐酸罗沙替丁　盐酸罗沙替丁（roxatidine acetate hydrochloride）　[93793-83-0]　(**4a**)，$C_{17}H_{26}N_2O_3 \cdot C_2H_2O \cdot HCl$，分子量 384.9。*N*-[3-[3-(1-哌啶甲基)苯氧基]丙基]乙酰氧基乙酰胺盐酸盐{*N*-[3-[3-(1-piperidinylmethyl)phenoxy)propyl]acetoxyacetamide hydrochloride}。又名 Altat，Roxit。



(**4a**)

本品为白色结晶性粉末，熔点 147～151℃，无臭，味苦。极易溶于水，易溶于冰醋酸及氯仿，稍溶于二氯甲烷，难溶于无水乙醇，极难溶于丙醇，几乎不溶于已烷。

本品由日本帝国脏器制药公司开发，1986 年上市，商品名为 Allert。其合成方法[59]如式（16）所示。



(**4a**)　(16)

本品拮抗 H_2-受体的活性是西米替丁的 6 倍[60]。无西米替丁与雷尼替丁在治疗期间的抗雄性激素作用，也不影响肝脏的药物代谢。适用于治疗胃溃疡、十二指肠溃疡、吻合口溃疡、佐-埃氏综合症、反流性食管炎，也用于麻醉前给药防止吸入性肺炎。

服法。口服，成人每次服 75mg，1 日 2 次或临睡前服一次 150mg，共服 4～8 周；预防复发，每日睡前服一次 75mg，共服 6 个月，有效率为 70%。

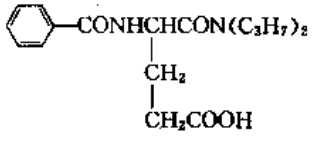
经 FDA 批准用于治疗消化性溃疡的以上这 4 个 H_2-受体拮抗剂疗效大致相同，治疗十二指肠溃疡服药 4 周治愈率为 75%，服药 8 周为 85%～95%；治疗胃溃疡服药 4 周治愈率为 55%～65%，服药 8 周为 80%～95%。

表 5 为 H_2-受体拮抗剂的主要药物动力学参数。

3.2.3. 胃泌素拮抗剂

胃泌素拮抗剂具有抗胃泌素作用，胃泌素（gastrine）受体存在于胃粘膜细胞膜上，兴奋时可直接促使胃酸分泌，并激活 H_2-受体及 M_1 受体而间接促进胃酸分泌。胃泌素拮抗剂的代表药物为丙谷胺，其通过竞争性地与壁细胞膜的胃泌素受体结合，从而降低其泌酸功能。其他胃泌素拮抗剂均未进入实用阶段。

3.2.3.1. 丙谷胺　丙谷胺（proglumide）[6620-60-6]（**10**），$C_{18}H_{26}N_2O_4$，分子量 334.42。4-苯甲酰氨基-5-二丙氨基-5-氧代戊酸[4-(benzoylamino)-5-(dipropylamino)-5-oxopentanoic acid]。又名 Milid，Midelid。



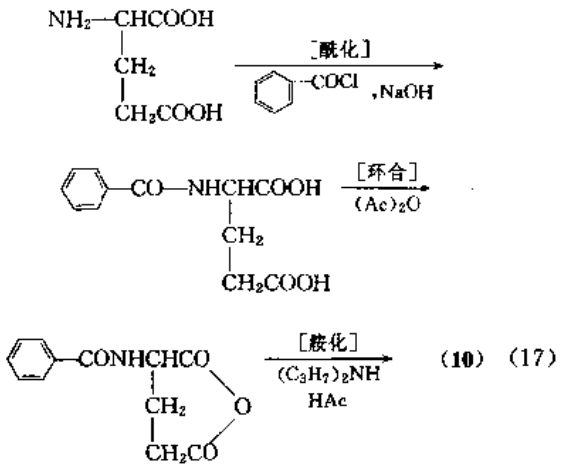
(**10**)

表5 H_2-受体拮抗剂的主要药物动力学参数

药物动力学参数	西米替丁	雷尼替丁	法莫替丁	罗沙替丁	尼扎替丁
生物利用度,%	60～80	50～60	40～50	90～100	90～95
血浆半衰期,h	2～2.5	2.5～3	3～3.5	1.5～2.5	1.5～2.5
抗酸50%时的血药浓度,ng/mL	500～600	100～200	20～30	50～100	100～200
24h抑酸率,%	60	70	70	70	70
口服尿排泄率,%	60～70	60～70	65～75	70	60～65

本品为白色结晶性粉末,熔点142～145℃。无臭,味略苦。在水中几乎不溶,易溶于乙醇及氯仿。

本品由意大利Rotta药厂开发,中国于1981年生产[61,62]。合成方法如式(17)所示。



(10) (17)

本品结构与胃泌素末端结构相似,能竞争性地阻断胃泌素受体而抑制胃酸的过量分泌,它仅作用于胃泌素受体,而不影响胃泌素的合成,对正常胃液酸度无影响,并对溃疡粘膜有保护和促进修复作用。胃泌素受体仅存在于胃的壁细胞上,因而丙谷胺的作用具有高度的特异性,被认为是目前治疗消化性溃疡病较理想的药物。适用于胃及十二指肠溃疡,对慢性胃炎也有一定效果。本品对酸性胃液分泌的控制是恒定地进行,对溃疡面的修复与病情缓解也是逐步见效,故一般要坚持服药30～60d。开始服药一至二周可能不易觉察效果。

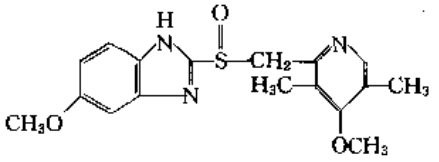
服法。口服,每日3～4次,每次0.4g,饭前15min服药,连服1～2月。本品无明显副作用,偶有口干、失眠、腹胀、下肢酸胀等副反应。

3.2.4. 质子泵抑制剂

质子泵抑制剂(proton-pump inhibitors)即H^+/K^+-ATP酶抑制剂。近年来研究显示了H^+/K^+-ATP酶为胃酸分泌的最后一环[63]。通过在壁细胞的微粒体中K^+与H^+交换,然而H^+到胃腔内形成盐酸。因此通过药物抑制该酶活性达到完全阻止酸分泌,就不能将基础胃酸或其他因子如组胺、乙酰胆碱、胃泌素等激发分泌的胃酸运转到胃。故此类药物被称为有高度选择性的酸分泌抑制剂,而且较H_2-受体拮抗剂或抑制其他激发胃酸分泌药物更具有明显的优越性。

在80年代初,发现了2-[(2-吡啶甲基)亚磺基]-1*H*-苯并咪唑类化合物,随即展开了大量的研究工作[64,65]。Astra药厂于1988年开发了奥美拉唑[66～69],为此类化合物中第一个正式开发上市的药。以后又相继开发了兰索拉唑[70]、潘托拉唑等药物。

3.2.4.1. 奥美拉唑 奥美拉唑(omeprazole)[73590-58-6](**11**),$C_{17}H_{19}N_3O_3S$,分子量345.42。5-甲氧基-2-[[(4-甲氧基-3,5-二甲基-2-吡啶基)甲基]亚磺基]-1*H*-苯并咪唑{5-methoxy-2-[[(4-methoxy-3,5-dimethyl-2-pyridinyl)methyl]sulfinyl]-1*H*-benzimidazole}。又名洛赛克、Omepal等。熔点156℃。

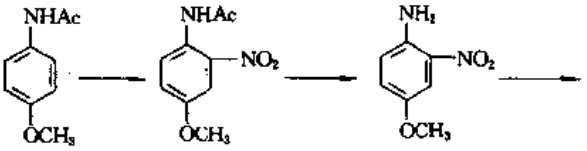


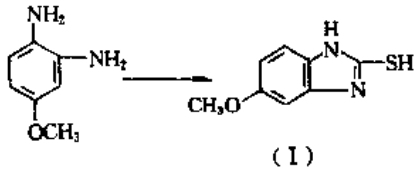
(11)

本品由瑞典Astra公司开发,1988年在瑞典上市,中国已生产。其合成方法[71～73]:先合成中间体(Ⅰ)与中间体(Ⅱ),见式(18)和式(19),然后再制成(**11**),如式(20)所示。

本品是近年来开发的作用机制不同于H_2-受体拮抗剂的新抗消化性溃疡药。本品与H^+/K^+-ATP酶半胱氨酸基结合成二硫加合物使胃壁细胞中的H^+/K^+-ATP酶失去活性,从而抑制基础胃酸和刺激引起的胃酸分泌。由于H^+/K^+-ATP酶又称为"质子泵",故此类药又称为"质子泵抑制剂"。

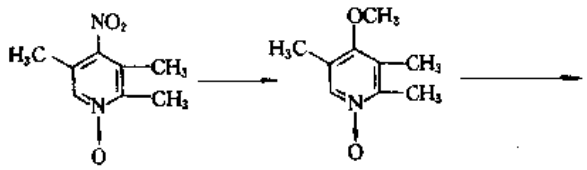
本品对组胺、五肽胃泌素及刺激迷走神经引起的胃酸分泌有明显的抑制作用,对H_2-受体拮抗剂不能抑制





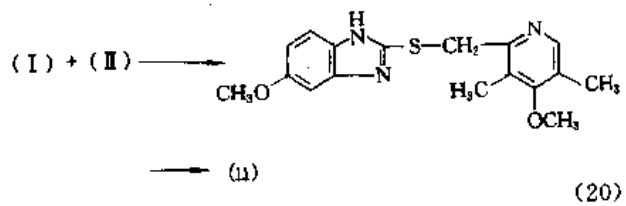
(18)

(Ⅰ)



(19)

(Ⅱ)

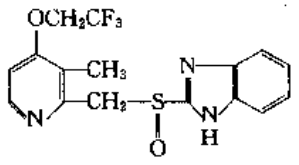


(20)

的由二丁基环腺苷酸引起的胃酸分泌也有强而持久的作用。本品抑制酸作用强而持久，是西米替丁的 8～20 倍，其临床疗效明显优于 H_2-受体拮抗剂。本品还可提高粘膜组织的前列腺素 E 的浓度，因而对损伤的胃粘膜可提供细胞保护作用。H^+/K^+-ATP 酶仅在胃细胞中存在，故作用专一，副作用小。本品适用于治疗十二指肠溃疡、佐-埃氏综合症、胃溃疡及反流性食管炎。

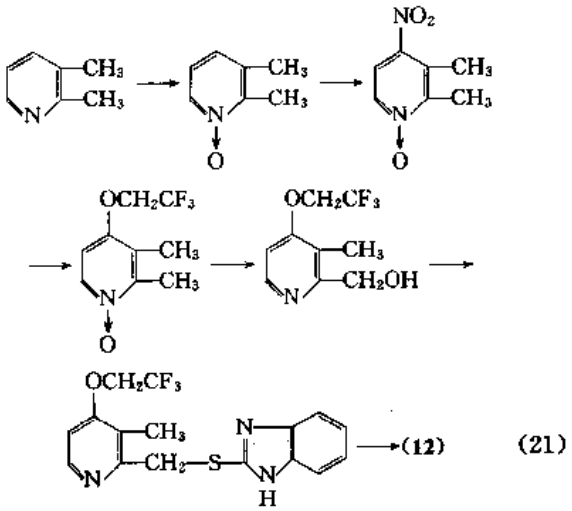
服法。治疗十二指肠溃疡，每日口服一次每次 20mg，疗程为 2～4 周；治疗佐-埃氏综合症，开始口服剂量为每日一次，每次 60mg。90%以上的患者用 20～120mg/d 即可控制症状，如剂量大于 80mg/d，则应分二次给药；治疗反流性食管炎剂量为 20～60mg/d。本品 40mg/d 能消除阿司匹林（2.6g/d）所致的十二指肠损伤，显著减轻胃粘膜损伤[74]。

3.2.4.2.　兰索拉唑　兰索拉唑（lansoprazole）[103577-45-3]（**12**），$C_{16}H_{14}F_3N_3O_2S$，分子量 369.37。2-[3-甲基-4-(2,2,2-三氟乙氧基)-2-吡啶基]亚磺酰基-1*H*-苯并咪唑[75]｛2-[[[3-methyl-4-(2, 2, 2-trifluoroethoxy)-2-pyridyl] methyl] sulfinyl]-1*H*-benzimidazole｝。又名 Takepron，Ogast，Lanzor 等。熔点 178～182℃（分解）。



(12)

本品是由日本武田公司开发的质子泵抑制剂，1991 年由武田公司和法国 Houde 公司共同在法国上市。本品用 2,3-二甲基吡啶为原料经 6 步反应合成制得[76,77]，如式(21)所示。



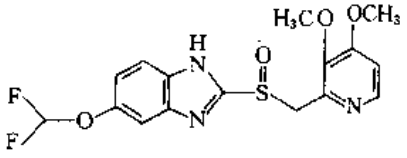
(21)

兰索拉唑是取代的苯并咪唑衍生物，在吡啶环的 4-位上引入三氟乙氧基，它在胃壁细胞的酸性环境中转变成有活性的 AG-1812 和 AG-2000[78]，该两活性体与 H^+/K^+-ATP 酶的巯基相互作用，从而使 H^+/K^+-ATP 酶失活，抑制胃酸分泌[79]。

本品适用于短期治疗胃及十二指肠溃疡、胃溃疡及反流性食管炎。具有起效迅速、用药方便、痛感消失快、愈合率高及副作用小等优点。比奥美拉唑的作用稍强[79]。

服法。口服，30mg/d，治疗十二指肠溃疡用药 4 周后治愈率可达 95%；对于胃溃疡的治疗，用药 8 周后治愈率可达 99%。对 H_2-受体拮抗剂难以治愈的溃疡病本品都有较好的疗效[80]。其副反应有便秘、恶心、头痛、暂时的轻度腹泻、皮疹及血小板减少。

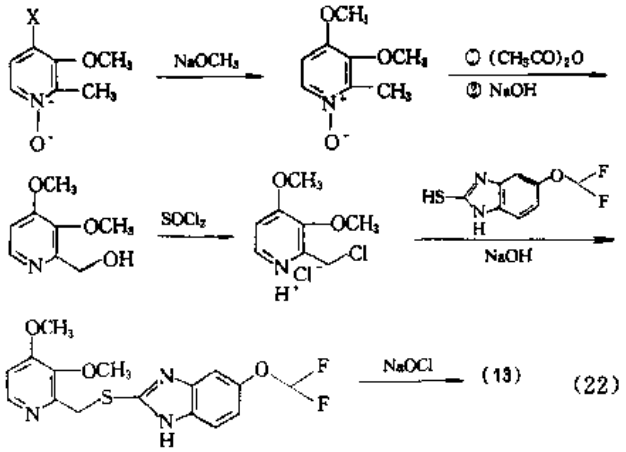
3.2.4.3.　泮托拉唑　泮托拉唑（pantoprazole）[102625-70-7]（**13**），$C_{16}H_{15}F_2N_3O_4S$，分子量 383.38。5-二氟甲氧基-2-[[3,4-二甲氧基-2-吡啶基)甲基]亚硫基]-1*H*-苯并咪唑｛5-(difluoromethoxy)-2-[[3,4-dimethoxy-2-pyridinyl)methyl]sulfinyl]-1*H*-benzimidazole｝。又名



(13)

SKF-96022，Pantozol，Pantoloc。熔点 132～140℃(分解)。

本品由德国百克顿(Byk Gulden)制药公司开发，1994年在德国上市。其合成方法如式(22)所示[81]。



(22)

泮托拉唑的作用和作用机制[82]与奥美拉唑相同，但作用更强，副作用更少。本品为二甲氧基吡啶化合物，奥美拉唑为单甲氧基吡啶化合物，因此本品在中性和中度酸性的条件下比奥美拉唑更稳定些。大量不同动物实验证明，本品在抑制胃酸分泌方面和奥美拉唑相似；在抗溃疡方面，用药量比奥美拉唑低，治愈率比奥美拉唑高，有较高的生物利用度。本品适用于治疗胃溃疡、十二指肠溃疡(急、慢性)及返流性食管炎[83]。与奥美拉唑、兰索拉唑相比，其主要优点是与细胞色素 P_{450} 系统无作用，并且不影响内分泌及肾功能。

服法。口服，每日口服一次，每次 40mg，临床试验表明，本品与两种适当的抗生素合并使用，对幽门螺旋杆菌的清除率大于 90%。本品副作用极少，不良反应有头痛、腹泻及皮肤反应。

3.2.5. 胃粘膜保护药

胃粘膜保护药能与胃粘液形成保护膜，从而起保护作用。

3.2.5.1. 枸橼酸铋钾 枸橼酸铋钾[tripotassium dicitrabismuthate，bismuth subcitrate sol (dried)][57644-54-9]，$K_3(NH_4)_2[Bi_6O_3(OH)_5(C_6H_5O_7)_4]$。为3价铋的复合物，无固定结构。本品为白色无定形粉末，极易溶于水，微溶于乙醇。其水溶液呈微碱性。

本品由荷兰 Gist-Brocades 公司 1975 年开发生产，中国于 1990 年上市。其制备方法如下[84]：

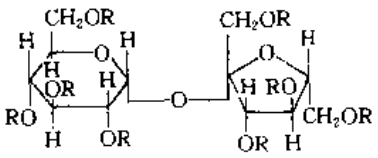
枸橼酸铋 180.36kg、氨水(25%)180.36kg、柠檬酸 37.17kg 及氢氧化钾 52.12kg 混合后加水稀释，配制成 33%(重量/体积)的溶液，然后经喷雾干燥后制得。

本品作用独特，不中和胃酸也不抑制胃酸分泌，而是在胃液 pH 条件下，在溃疡表面或溃疡基底肉芽组织形成一氧化铋胶体沉淀，成为保护性薄膜，因而隔绝胃酸、酶及食物对溃疡粘膜的侵蚀作用，达到促进溃疡组织的愈合。本品在胃中形成不溶性胶沉淀，很难被消化道吸收，痕剂的铋吸收后主要分布在肝、肾及其他组织中，以肾脏分布最多，主要通过肾脏排泄。严重肾功能不全者禁用。

本品适用于胃及十二指肠溃疡的治疗，其疗效与西米替丁相仿或稍高，对西米替丁产生耐药性的患者使用本品治疗仍有 80%以上愈合率，治愈溃疡后的复发率低于 H_2-受体拮抗剂。此外还有抗幽门螺杆菌(*Heli cobacter pyloro*)的作用。

服法。口服，每日 2 次，每次 240mg，或每日服 4 次，每次 120mg(饭前服)，服 4～8 周。如与其他抗菌剂合用，治疗时间可缩短至 2 周或更少些。

3.2.5.2. 硫糖铝 硫糖铝(胃溃宁，sucralfate，ulcerlmin)[54182-58-0](**14**)，$C_{12}H_{54}Al_{16}O_{75}S_8$，分子量 2086.74。蔗糖硫酸酯碱式铝盐(sucrose hydrogen sulphate basic aluminum salt)。



14

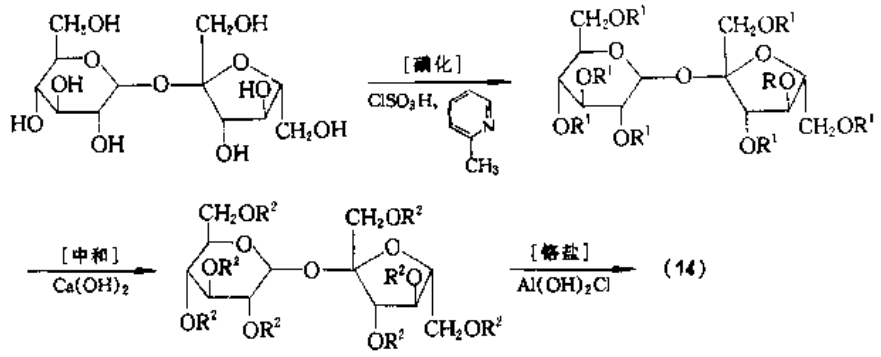
本品为白色粉末，无臭，几乎无味，有吸湿性。在稀盐酸或稀硫酸中易溶，不溶于水、乙醇或氯仿中。

本品 1967 年由 M. Namekata 等首先研制成功，1974 年中国试制成功并生产[85]。合成方法[86]，以蔗糖为原料，经磺化、中和等反应而制得，如式(23)所示。

本品为蔗糖硫酸酯的碱式铝盐，是抗消化酶的药物，在胃酸作用下能解离为氢氧化铝和具有高度极性的硫酸蔗糖阴离子，后者可与消化性溃疡创面上带正电荷的白蛋白、纤维蛋白以及坏死组织相结合形成保护膜，从而保护溃疡创面免受胃酸的侵袭。硫糖铝还能与胃蛋白酶络合，抑制此酶对胃壁的消化破坏作用。本品用于防治胃及十二指肠溃疡，促进溃疡愈合，与抗胆碱药合用止痛效果更佳且安全。

服法。口服，每次 1g，每日 3 次，饭后 2～3h 服用。不良反应较轻，个别患者可出现口干、恶心、便秘及胃痛。

3.2.5.3. 甘珀酸钠 甘珀酸钠(生胃酮，carbenoxolone sodium，biogastrone)[7421-40-1](**15**)，$C_{34}H_{48}Na_2O_7$，分子量 614.73。3-(3-羧基-1-氧代丙氧基)-11-氧代齐墩果烷-12-烯-29-甲酸二钠盐[3-(3-carboxy-1-oxopropoxy)-11-oxoolean-12-en-29-oic acid，disodium salt]。

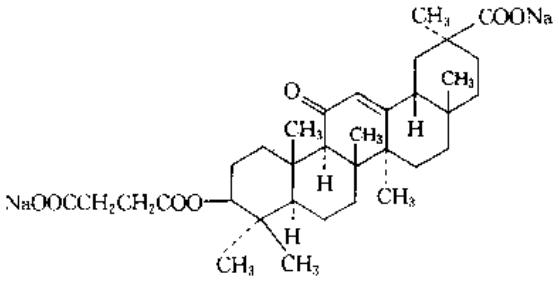


(23)

R—H 或 $SO_3Al(OH)_2$

R^1—H 或 SO_3H

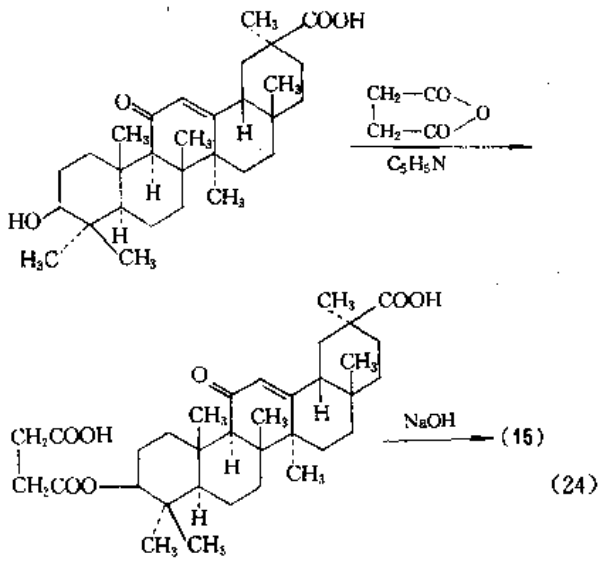
R^2—H 或 $SO_3Ca\frac{1}{2}$



(15)

本品为白色结晶性粉末，味微甜，略有皂味，有吸潮性，粉末对鼻粘膜有刺激。易溶于水、乙酸，几乎不溶于氯仿及乙醚。

本品中国于1974年开始生产。由甘草浸膏为原料，先制成甘草次酸，然后再制成(15)，如式(24)所示。

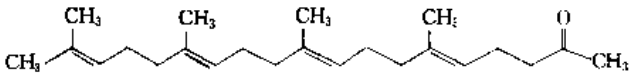


(24)

本品为甘草次酸衍生物，具有类似肾上腺皮质激素样的抗炎作用。能增加胃粘膜分泌粘液，特别是附着于粘膜表面的粘液，可保护溃疡面，减少上皮细胞的脱落，延长上皮细胞寿命，对溃疡面有保护作用。用于胃溃疡，口服后主要吸收部位是胃。吸收后99%以上与血浆蛋白结合。空腹口服1h后血药浓度达到第一个高峰，3～4h后出现第二个高峰。如口服200mg，高峰期血药浓度可达20～30μg/mL。

用法。口服，治疗胃溃疡每次100mg，每日3次，饭后服，一周后减至每次50mg，一日3次，至少服6周。治疗十二指肠溃疡，饭前15～30min服，每日3次，每次50mg，至少服6周。

3.2.5.4. 替普瑞酮　替普瑞酮(teprenone)[6809-52-5](**16**)，$C_{23}H_{38}O$，分子量330.55。6,10,14,18-四甲基-5,9,13,17-十九碳四烯-2-酮，5*E*,9*E*,13*E*，及5*Z*,9*E*,13*E* 几何异构体的混合物[6,10,14,18-tetramethyl-5,9,13,17-nonadecatetraen-2-one, mixture of (5*E*, 9*E*, 13*E*)and(5*Z*,9*E*,13*E*)isomers]。



(16)

本品为黄色油状物，沸点155～160℃(0.01mmHg，1mmHg=133.322Pa)，密度(20.5℃)0.9081g/cm³，折射率 n_D^{20} 1.4947。

本品为树汁中含有的萜类物质，具有组织修复作用。1984年由日本卫材株式会社上市。本品能促进胃粘膜及胃粘液层中主要的粘膜修复因子(即高分子糖蛋白)的合成，提高粘液中的磷脂质浓度，提高粘膜的防御能力，还能防止胃粘膜病变时粘膜增殖区细胞增殖能力的下降。因此本品已证明对难治的溃疡也有良好的效果。本品不影响胃液分泌和运动等的生理功能，但对各种实验性溃疡有较强的抗溃疡作用，而 H_2-受体拮抗剂和抗胆碱能药则无此作用。本品能改善通常诱发溃疡的氢化可的松引起的胃粘膜增殖区细胞繁殖能力低下，保持胃粘膜细胞增殖区的稳定性，促使胃粘膜损伤的愈合。

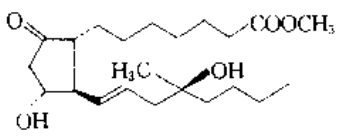
服法。口服，一日3次，每次50mg，饭后30min内服用。

3.2.5.5. 米索前列醇 米索前列醇(misoprostol)[59122-46-2](**17**)，$C_{22}H_{38}O_5$，分子量382.54。(11α,13*E*)-(±)-11,16-二羟基-16-甲基-9-氧代前列-13-烯-1-酸甲酯[(11α,13*E*)-(±)-11,16-dihydroxy-16-methyl-9-oxoprost-13-en-1-oic acid methylester]。又名密索普托、Cytotex。为淡黄色油状物。

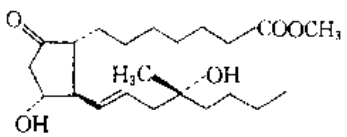
本品是美国赛尔(searle)开发的第一个化学合成的前列腺E_1类抗溃疡药。目前中国已小批量生产。其合成路线[87]如式(25)所示。

(此工艺路线复杂，纯化须经柱层析，上下侧链须分别制备，总收率不到1%。)

本品为一新的合成的前列腺素E_1的衍生物，能抑制基础胃酸、组胺、胃泌素及食物刺激引起的胃酸分泌。大量的动物试验证明，本品有防止溃疡形成的作用。本品主要适用于治疗胃及十二指肠溃疡。其疗效略低于西米替丁，但在胃膜不受损伤方面比西米替丁更为有效。此外长期服用此药可防止非甾体消炎药引起的胃溃疡。



(±)-*R*-型

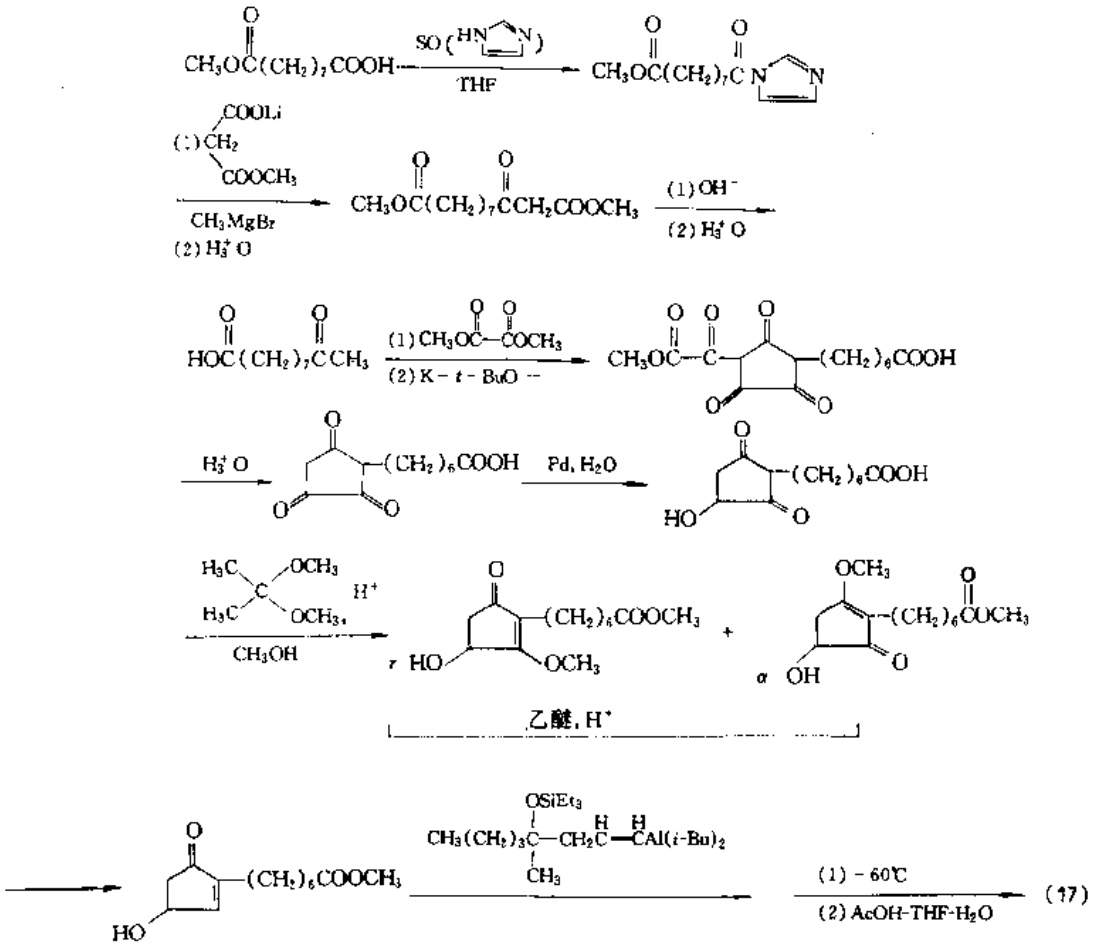


(±)-*S*-型

(17)

服法。口服，每日4次，每次200μg，于饭前或睡前服。其不良反应偶有稀便或腹泻；并有使子宫收缩的作用。

3.2.5.6. 醋己氨酸锌 醋己氨酸锌(zinc acexamate)[70020-71-2](**18**)，$C_{16}H_{28}O_6N_2Zn$，分子量409.8。6-乙酰氨基己酸锌盐(2∶1)[hexanoic acid, 6-(acetyamino)-zinc salt(2∶1)]。又名A-84，Copinal。



(25)

$[CH_3CONH(CH_2)_5COO]_2Zn$

(18)

本品由西班牙维娜斯制药公司开发[88]，1985 年在西班牙首次上市。1995 年又在葡萄牙上市。其合成方法如式(26)所示。

$$CH_3CONH(CH_2)_5COOH+NaOH+ZnSO_4 \longrightarrow (18) \quad (26)$$

本品对醋酸、利血平、幽门结扎、寒冷应激等溃疡有保护与修复作用，可预防或治疗由非甾体消炎镇痛药诱发的胃及十二指肠溃疡。对服用非甾体消炎镇痛药的患者[89]，发现每日服 300mg 可避免服用非甾体消炎镇痛药诱发引起的消化道溃疡。

服法。口服，300mg/d。

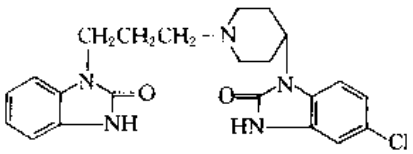
3.3. 胃动力促进药

胃动力促进药有加速胃排空而使胃酸、胃泌素分泌减少，并可减少胆汁返流而认为对治疗溃疡有利。

3.3.1. 多潘立酮

多潘立酮(吗丁啉，domperidone)[57808-66-9](19)，$C_{22}H_{24}ClN_5O_2$，分子量 425.92。5-氯-1-[1-[3-(2,3-二氢-2-氧代-1*H*-苯并咪唑-1-基)丙基]-4-哌啶基]-1,3-二氢-2*H*-苯并咪唑-2-酮(5-chloro-1-[1-[3-(2,3-dihydro-2-oxo-1*H*-benzimidazol-1-yl)-propyl]-4-piperidyl]-1,3-dihydro-2*H*-benzimidazol-2-one)。熔点 242.5℃。

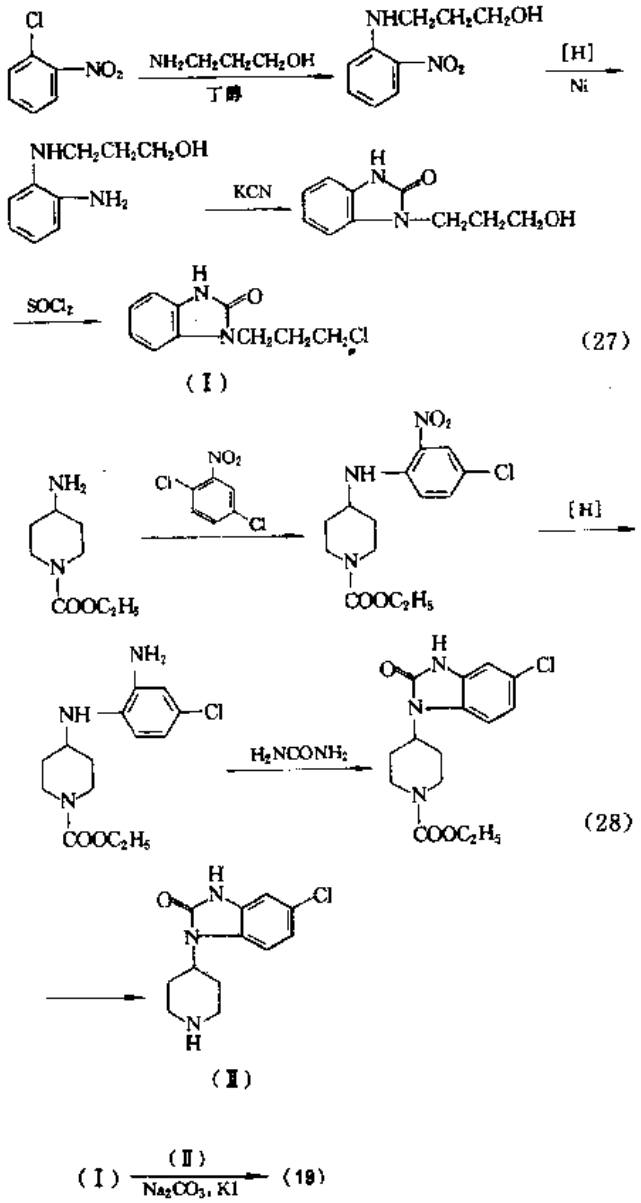
本品由比利时杨森公司开发，1979 年在瑞士上市，中国由西安杨森药厂于 1991 年生产。本品合成方法，先合成中间体(Ⅰ)与中间体(Ⅱ)，如式(27)及(28)所示，然后经(Ⅰ)与(Ⅱ)合成制得(19)[90]。如式(29)所示。



(19)

本品为一较强的多巴胺受体拮抗剂，具有外周阻滞作用，不透过血脑屏障。静注本品 5mg 后，胃排空速度加快，胃镜检查表明，本品可使幽门舒张期直径增大，而不影响胃运动和分泌功能。半衰期约 7～8h。作用与甲氧氯普胺相似。本品为治疗消化不良和由于功能性、器质性、感染性、饮食性、放射治疗或药物所引起的恶心、呕吐的有效药物。服用多巴胺受体激动剂(如左旋多巴、溴隐停等)治疗帕金森氏病所引起的恶心和呕吐，为本品的特效适应症。对老年因各种器质性或功能性胃肠道障碍引起的恶心、呕吐亦有效。但对于手术后或由于麻醉或化疗引起的呕吐无效。

服法。口服，每次 10～20mg，4～8h 服用一次。儿童



(Ⅰ)

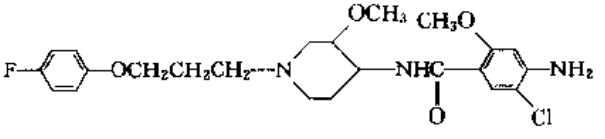
(Ⅱ)

(29)

口服，200～400μg/kg，4～8h 服一次。直肠给药，约 4mg/(kg·d)。

3.3.2. 西沙必利

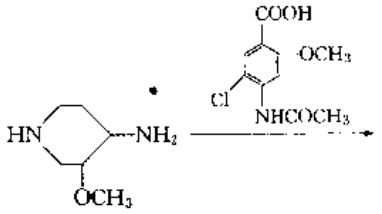
西沙必利(cisapride)[81098-60-4](20)，$C_{23}H_{29}ClFN_3O_4$，分子量 465.95。顺式-4-氨基-5-氯-*N*-[1-[3-(4-氟苯氧基)丙基]-3-甲氧基-4-哌啶基]-2-甲氧基苯酰胺(*cis*-4-amino-5-chloro-*N*-[1-[3-(4-fluorophenoxy) propyl]-3-methoxy-4-piperidinyl]-2-methoxybenzamide)。

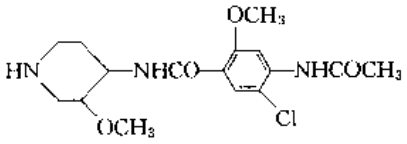


(20)

西沙必利一水合物(cisapride monohydrate),$C_{23}H_{29}ClFN_3O_4 \cdot H_2O$,分子量484。熔点109.8℃。

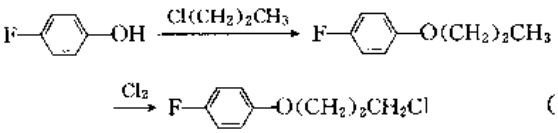
本品由比利时杨森制药公司开发生产,1988年首先在瑞典、法国、瑞士等国上市。中国由西安杨森制药厂于1994年上市。本品合成方法[91],先合成中间体(Ⅰ),再合成中间体(Ⅱ),如式(30)及(31)所示;经(Ⅰ)与(Ⅱ)合成制得,如式(32)所示。





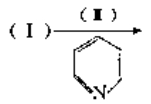
(30)

(Ⅰ)



(31)

(Ⅱ)



(20) (32)

本品是一种全胃肠动力药,它作用于胃肠道自主调节动力的肠间神经丛,促进乙酰胆碱的释放,从而加强并协调胃肠道运动,阻止食物的滞留与反流,对促进胃排空运动及小肠运动功能均有明显效果。本品不同于以往的胃肠道动力促进剂,它无多巴胺受体的阻断及直接刺激胆碱能受体的作用,因而无中枢神经系统或神经内分泌系统的副作用。其特点是吸收快,服药后1～2h达血浆峰值,半衰期为10h,一般在饭前15～30min服用,以保证进食后立即达到最大血浆浓度。本品主要在肠、肝中代谢。临床上主要适用于治疗胃-食管返流性疾病、慢性功能性和非溃疡性消化不良症、胃轻瘫、假性肠梗阻及便秘等胃肠道障碍性疾病。

服法。口服,在治疗上消化道症状时,每日3次,每次4～10mg,饭前15～30min服用,疗程为3～6周,有效率为63%～86%。在治疗便秘时,每日一次,每次20mg,疗程8周,有效率为50%。对胃-食道返流患者,服用5～10mg。

本品的副作用为腹部痉挛、腹鸣与腹泻,发生率仅13.7%,是暂时性的。中枢神经系统的副作用为瞌睡和疲劳,发生率仅为1.6%[92,93]。

3.4. 泻 药

泻药是促进排便反射或使排便顺利的药物。按其作用原理可分4类。

(1) 容积性泻药 该类药物也称盐类泻药或机械刺激性泻药。它能在肠内形成高渗盐溶液,吸收大量水分并阻止肠道吸收水分,使肠内容积增大,对肠粘膜产生刺激,引起肠管蠕动增强而排便,如硫酸镁、硫酸钠等。

(2) 刺激性泻药 该类药物本身或其在体内代谢物直接刺激肠壁,使肠道蠕动增加,从而促进排便,如酚酞、蓖麻油等。

(3) 滑润性泻药 该类药物为大便软化剂,能滑润肠壁,软化大便,使大便易于排出,如液状石蜡、甘油醇(开塞露)等。

(4) 润湿性泻药 该类药物为一些具有软便作用的表面活性剂,可降低粪便的表面张力,使水分浸入粪便,使之膨胀、软化、便于排出,如多库酯钠等。

3.4.1. 硫酸镁

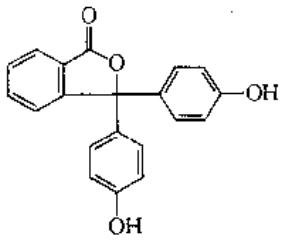
硫酸镁(magnesium sulfate)[10034-99-8],$MgSO_4 \cdot 7H_2O$,分子量246.48。又名硫苦、泻盐。为无色结晶,无臭,味苦咸,在常温中不起风化及潮解作用。易溶于水,难溶于乙醇。

本品为无机盐类泻药,口服后不被吸收,使肠内渗透压升高,阻止肠道内水分的吸收,使肠内保有大量水分,并能保持自肠粘膜分泌出来的大量液体,使肠内容积增加,因而刺激肠壁引起蠕动,增加排便。

服法。口服,每次5～20g,一般早晨空腹服,同时饮100～400mL水(也可先用水溶后服用)。或服5%的硫酸镁溶液400mL,约2～4h后即可排便。

3.4.2. 酚酞

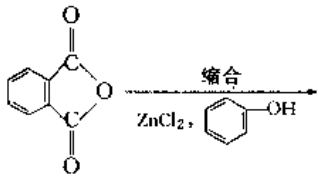
酚酞(果导,phenolphthalein,laxin)[77-09-8](21),$C_{20}H_{14}O_4$,分子量318.31。3,3-双(4-羟基苯基)-1-(3*H*)-异苯并呋喃酮[3,3-bis(4-hydroxyphenyl)-1-(3*H*)-isobenzofuranone]。



(21)

本品为白色或略带黄色的结晶性粉末,熔点258～262℃。无臭,无味,溶于乙醇,略溶于乙醚,不溶于水。

合成方法如式(33)所示。



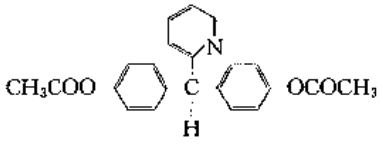
(23)　(33)

本品为刺激性泻药，口服后在肠内遇胆汁及碱性液形成可溶性钠盐，刺激结肠粘膜，促进其蠕动，并阻止肠液被肠壁吸收而起缓泻作用。适用于慢性便秘及习惯性顽固便秘。

服法。睡前口服 0.05～0.2g，约 8～10h 排便。

3.4.3. 比沙可啶

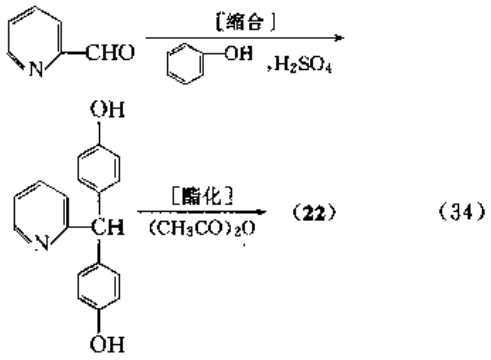
比沙可啶(bisacodyl)[603-50-9](**22**)，$C_{22}H_{19}NO_4$，分子量 361.38。4,4′-(2-吡啶基亚甲基)双苯酚二醋酸酯[4,4′-(2-pyridylmethylene)bisphenol diacetate]。又名双醋苯啶、Bicol、Bulcolax。



(**22**)

本品为结晶，熔点 138℃。无味，不溶于水及碱，溶于酸、乙醇、丙酮。

本品国外于 1958 年上市，中国于 1988 年上市。其合成方法如式(34)所示。



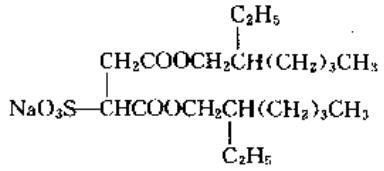
(**22**)　(34)

本品为刺激性泻药。外科手术或诊断检查前，可用本品排泄大便。

服法。口服，100mg/d，每晚睡前服。直肠给药为栓剂，早晨由直肠用药，最高剂量为 30mg。

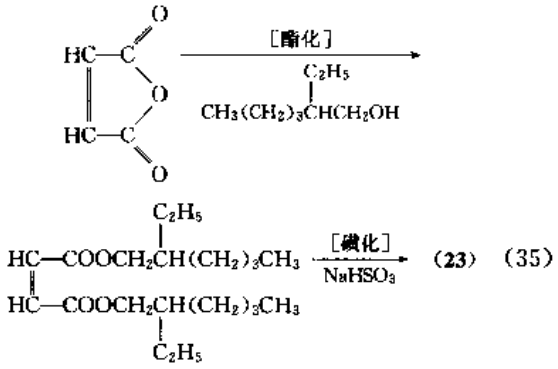
3.4.4. 多库酯钠

多库酯钠(辛丁酯磺酸钠，docusate sodium)[577-11-7](**23**)，$C_{20}H_{37}NaO_7S$，分子量 444.56。磺酸丁二酸 1,4-双(2-乙己基)酯钠盐[sulfobutanedioic 1,4-bis(2-ethylhexyl)ester sodium salt]。



(**23**)

本品为白色蜡状有吸潮性的鳞片状物，有八碳醇的特殊臭味。其制备方法，由顺丁烯二酸酐经酯化、磺化制得。如式(35)所示。



(**23**)　(35)

本品为润湿性泻药，口服后在肠内可使水和脂肪类物质浸入粪便，促使软化，适用于排便无力如肛门直肠病患者或手术后的患者。

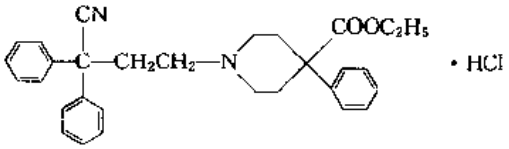
服法。口服，50～240mg/d。

3.5. 止泻药

腹泻通常是由肠道感染、中毒、消化或吸收不良而引起。止泻药是作为腹泻疾病的必需辅助药。此类药可通过减少肠道蠕动或保护肠道免受刺激而达到止泻之效。适用于剧烈腹泻或长期慢性腹泻，以防止肌体过度脱水、水盐代谢失调、消化及营养障碍。这类药有吸着药如药用炭、白陶土等；收敛保护药如鞣酸蛋白、次碳酸铋等；有收敛及减少肠道蠕动药如地芬诺酯(苯乙哌啶)等。

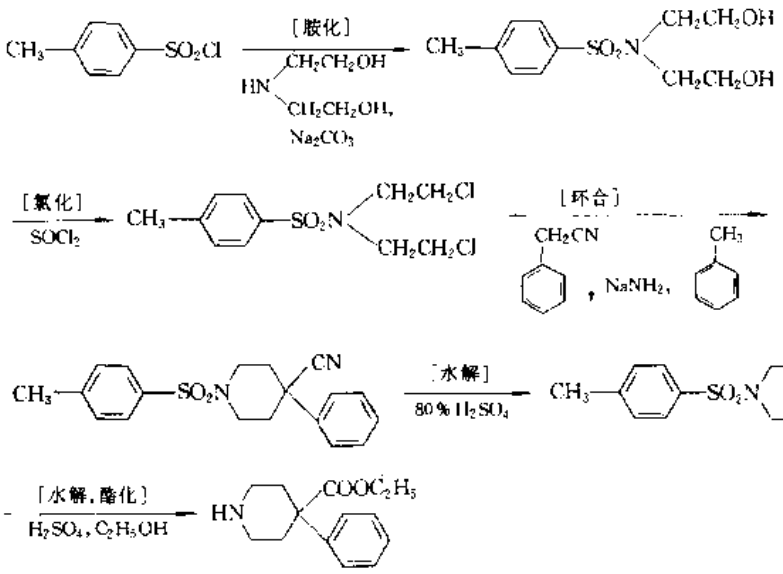
3.5.1. 盐酸地芬诺酯

盐酸地芬诺酯(苯乙哌啶，diphenoxylate hydrochloride)[3810-80-8](**24**)，$C_{30}H_{32}N_2O_2 \cdot HCl$，分子量 489.1。1-3-氰基-3,3-二苯基丙基-4-羧酸乙酯哌啶盐酸盐[1-(3-cyano-3,3-diphenylpropyl)-4-phenyl-4-piperidinecarboxylic acid ethyl ester,hydrochloride]。

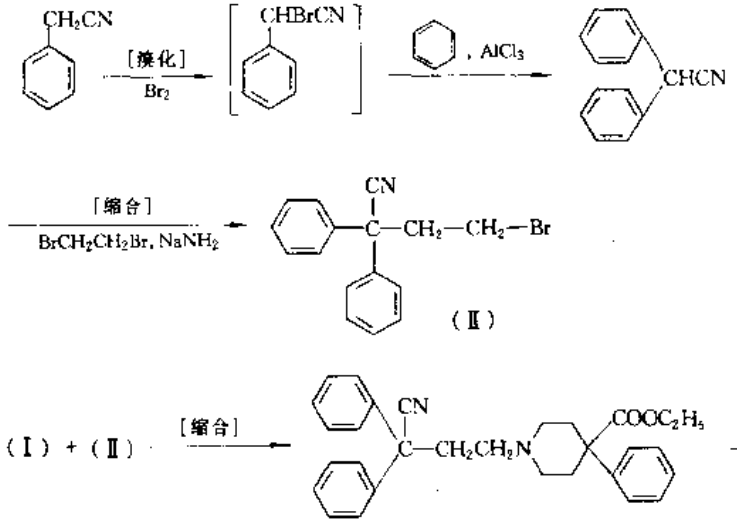


(**24**)

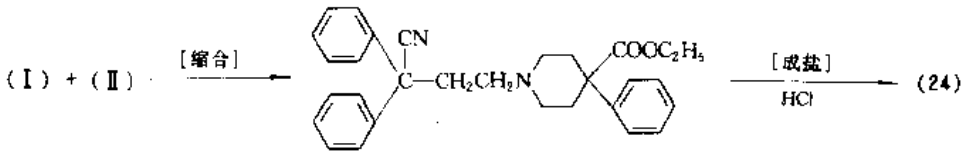
本品为白色结晶性粉末，熔点 220.5～222℃。无臭，微溶于水和异丙醇，略溶于乙醇和丙酮，溶于甲醇，易溶于氯仿，不溶于乙醚和己烷。



(36)



(37)



(38)

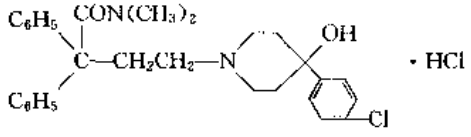
本品于1959年由Janssen公司首先合成、开发，中国于1974年生产[94]。本品由苯基羧酸乙酯哌啶(Ⅰ)与溴乙基二苯乙腈(Ⅱ)缩合、成盐制得，如式(36)～(38)所示。

本品对肠道作用类似吗啡，可直接作用于肠平滑肌，通过抑制肠粘膜感受器、消除局部粘膜的蠕动反射而减弱肠蠕动，使肠内容物通过延迟，有利于肠内水分的吸收。适用于急慢性功能性腹泻及慢性肠炎等。

服法。口服，每次2.5～5mg，一日服2～4次。腹泻被控制时，应即减少剂量。

3.5.2. 盐酸洛哌丁胺

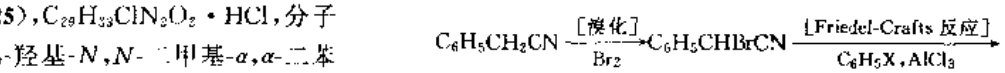
盐酸洛哌丁胺(氯苯哌酰胺，loperamide hydrochloride，arret)[34552-83-5](25)，$C_{29}H_{33}ClN_2O_2 \cdot HCl$，分子量513.5。4-(4-氯苯基)-4-羟基-*N*,*N*-二甲基-α,α-二苯基-1-哌啶丁酰胺[4-(4-chlorophenyl)-4-hydroxy-*N*,*N*-dimethyl-α,α-diphenyl-1-piperidinebutanamide]。

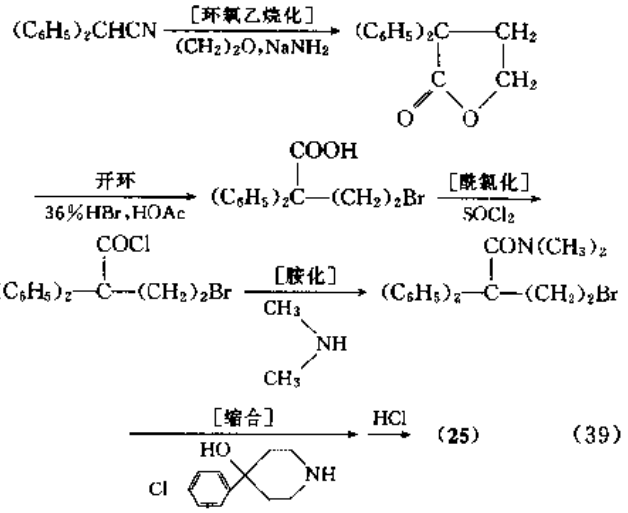


(25)

本品为白色或类白色结晶粉末，熔点222～223℃。几乎无臭，味苦，微溶于水及稀酸，溶于氯仿、异丙醇及甲醇。

本品由Janssen开发，于1975年上市，中国于1990年上市。合成方法，以苯乙腈为原料，经溴化等反应，最后使成盐而制得。如式(39)所示。





(39)

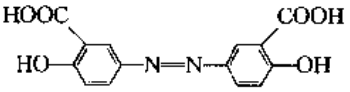
本品对肠道平滑肌的作用与阿片类及地芬诺酯相似。可抑制肠道平滑肌的收缩，减少肠蠕动，还可以减少肠壁神经末梢释放乙酰胆碱，从而抑制肠蠕动。本品可延长食物在小肠的停留时间，促进水、电解质及葡萄糖的吸收。本品口服吸收约 40%，达峰时间为 4～6h；大部分自肠道排泄，尿中排泄约占 5%～10%。

本品适用于各种病因引起的急慢性腹泻，对胃、肠部分切除术后和甲亢引起的腹泻也有较好的效果。

服法。成人首次口服 4mg，以后每腹泻一次再服 2mg，直至腹泻停止或用量达 16～20mg/d，连续 5 日。儿童首次服 2mg，以后每腹泻一次服 2mg，直至腹泻停止，最大用量为 8～12mg/d。空服或饭前 0.5h 服药可提高效果。

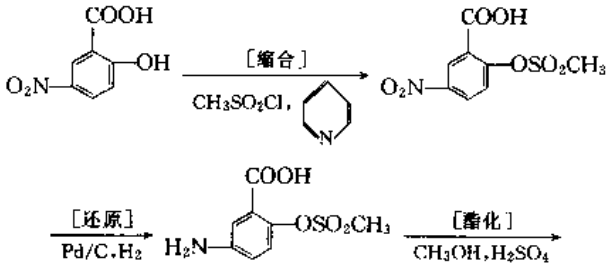
3.5.3. 奥沙拉嗪

奥沙拉嗪（奥柳氮，olsalazine）[15722-48-2]（**26**），$C_{14}H_{10}N_2O_6$，分子量 302.24。3,3′-偶氮双（6-羟基苯甲酸）[3,3′-azobis(6-hydroxybenzoic acid)]。其二钠盐（azodisal sodium），$C_{14}H_8N_2Na_2O_6$，为黄色粉末，可溶于水及乙醇。



(**26**)

本品由 Pharmacia AB 药厂开发生产，1987 年首先在丹麦上市。其合成方法[95]如式(40)所示。



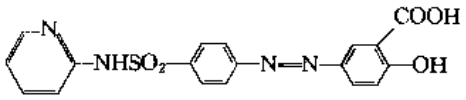
(40)

本品是以 2 分子 5-氨基水杨酸(5-ASA)与偶氮键相连的化合物，口服此药后到达结肠前不会分解，到了结肠中被细菌裂解而在回肠末端释放 5-ASA，故认为 5-ASA 是治疗溃疡性结肠炎的活性部分。本品毒性很低，是一个安全的药物。适用于急、慢性溃疡性结肠炎与节段性回肠炎以及缓解期的长期治疗。

服法。临床上用的是其钠盐。成人口服，开始治疗时，1500mg/d，分 3 次饭后服，必要时日服量可增至 3000mg，维持治疗时 1000mg/d，分 2 次服。其主要副作用为软便或腹泻[96]。

3.5.4. 柳氮磺胺吡啶

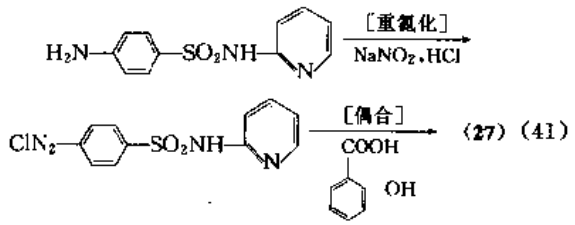
柳氮磺胺吡啶（sulfasalazine）[599-79-1]（**27**），$C_{18}H_{14}N_4O_5S$，分子量 398.39。2-羟基-5-[[4-(2-吡啶氨基)磺酰基]苯基偶氮]苯甲酸{2-hydroxy-5-[[4-[(2-pyridinylamino)sulfonyl]phenyl]azo]benzoic acid}。又名水杨酸偶氮磺胺吡啶。



(**27**)

本品为微黄色至棕色粉末，熔点 240～245℃(分解)。

合成方法是以磺胺吡啶为原料，经重氮化、偶合制得。如式(41)所示。



(**27**) (41)

本品为溃疡性结肠炎治疗药物。它能在肠道中发生偶氮键断裂而分解成一分子 5-氨基水杨酸与磺胺吡啶。5-氨基水杨酸为治疗溃疡性结肠炎的活性部分，有抗菌、消炎及免疫抑制作用，能抑制溃疡性结肠炎的急性发作，并延长其缓解期。

服法。口服，2～3g/d，分 3～4 次服，逐渐增至 4～6g/d，好转后可减量至 1.5g/d，直至症状消失。也可用于灌肠，2g/d 混悬于生理盐水 20～50mL 中作保留灌肠。

3.6. 止吐药

止吐药为通过不同环节抑制呕吐反应的药物。适用于胃肠道疾病、内耳眩晕症、妊娠、放射治疗与某些药物治疗引起的恶心和呕吐。根据该类药物的作用特点可分为4类：

(1) 噻嗪类药物　主要抑制呕吐中枢和抑制催吐化学感受区，对各种呕吐(除晕动病呕吐外)均有效。如硫乙拉嗪(吐来抗，thiethylperazine)、氯丙嗪(chlorpromazine)、异丙嗪(promethazine)等。

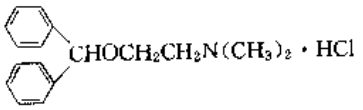
(2) 抗组织胺类药物　常用于晕动病引起的恶心呕吐，此外对内耳迷路引起的眩晕症状亦有效。该类药物适用于长期用药，用药较安全，但止吐效力不如噻嗪类，且作用时间较短。如美克洛嗪(敏克静，meclizine)、苯海拉明(diphenhydrinate)、晕海宁(茶苯海明，dimenhydrinate)、异丙嗪(promethazime)等。

(3) 5-羟色胺类药物　5-羟色胺类药物即5-HT_3受体拮抗剂，为近年来发展迅速的强效止吐药，能有效地用于癌肿病人放射性治疗与化学药物治疗而引起的严重恶心呕吐。如昂丹司琼(ondansetron)、格拉司琼(gransetron)等。

(4) 中草药及其他类药物　如东莨菪碱(scopolamine)、甲氧氯普胺、多潘立酮及维生素B_6等。

3.6.1. 盐酸苯海拉明

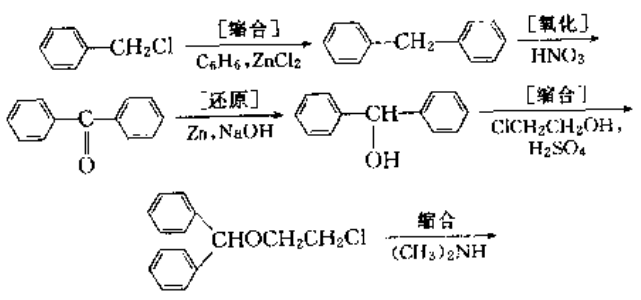
盐酸苯海拉明(苯那君，diphenhydramine hydrochloride，benadryl)[147-24-0](**28**)，$C_{17}H_{21}NO \cdot HCl$，分子量291.82。

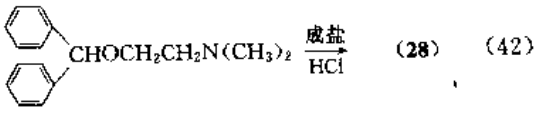


(**28**)

本品为白色结晶性粉末，熔点166～170℃。无臭，味苦，在水中极易溶解，易溶于乙醇及氯仿，略溶于丙酮，难溶于乙醚及苯。

本品于1944年首次由Rieveschl首次合成，1957年中国已生产。其合成方法，以氯苄为原料，经缩合、氧化、还原、缩合、成盐而制得。如式(42)所示。





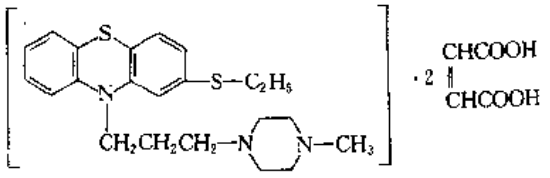
(**28**)　(42)

本品为组胺H_1受体拮抗剂，能对抗或减弱组胺对血管、胃肠和支气管管平滑肌的作用，适用于乘车引起的呕吐。

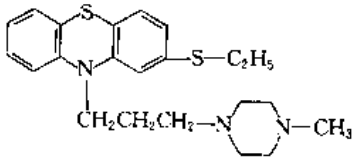
服法。口服，3～4次/d，每次25mg；肌注，1～2次/d，每次20mg。

3.6.2. 硫乙拉嗪

硫乙拉嗪(吐来抗，thiethylperazine)[1420-55-9](**29**)，$C_{22}H_{29}N_3S_2$，分子量399.62。其二顺丁烯二酸盐(thiethylperazine dimaleate)(**29a**)，$C_{22}H_{29}N_3S_2 \cdot 2C_4H_4O_4$，分子量631.78。2-(乙硫基)-10-[3-(4-甲基-1-哌嗪)丙基]吩噻嗪{2-(ethylthio)-10-[3-(4-methyl-1-piperazinyl)propyl]phenothiazine}。



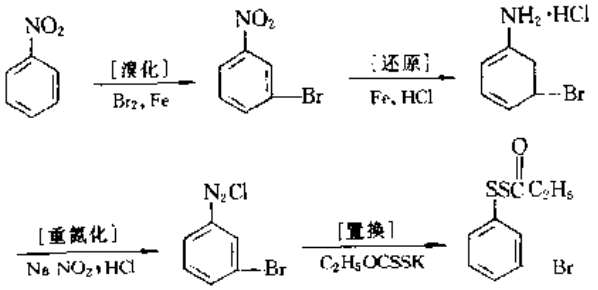
(**29a**)

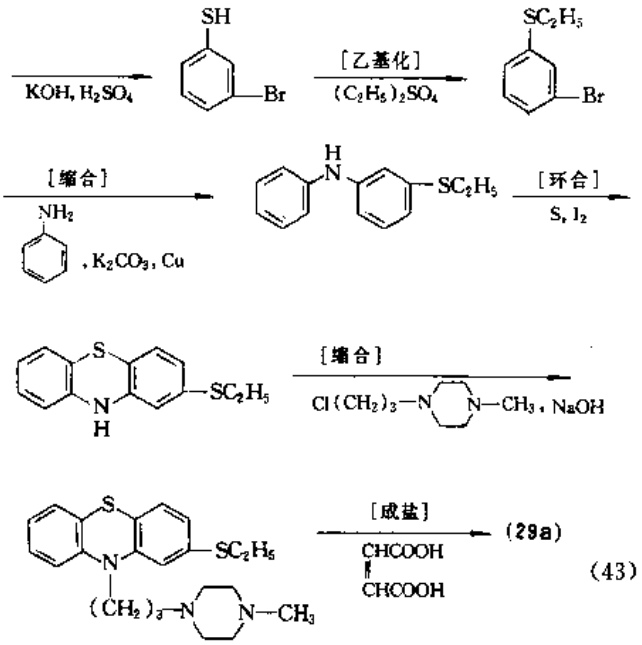


(**29**)

本品为淡黄色结晶性粉末，熔点62～64℃，沸点227℃(0.01mmHg，1mmHg＝133.322Pa)。无臭，味苦，微溶于水。其二顺丁烯二酸盐，熔点188～190℃(分解)。

本品由贝林格尔-英格曼(Boehr-Ingel Co.)公司开发，1961年在美国上市。中国于70年代初期生产。其合成方法如式(43)所示。





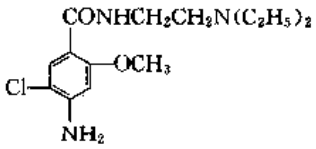
(28)

本品能抑制催吐化学敏感区和呕吐中枢而产生镇吐作用。适用于治疗全身麻醉和眩晕所致的恶心和呕吐，对吗啡和哌替定所产生的呕吐较有效，并对因放疗或用氮芥等细胞毒性药物所致呕吐亦有效。

服法。成人每次 10mg，通常为 10～30mg/d。

3.6.3. 甲氧氯普胺

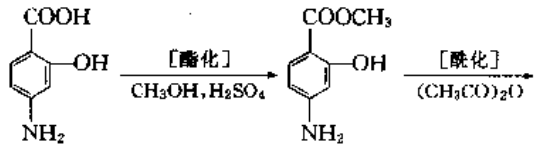
甲氧氯普胺(胃复安，灭吐灵，metoclopramide)[364-62-5](**30**)，$C_{14}H_{22}ClN_3O_2$，分子量 299.80。其盐酸盐[2576-84-3]，$C_{14}H_{22}ClN_3O_2 \cdot 2HCl$，分子量 372.8。4-氨基-5-氯-*N*-[(2-二乙氨基)乙基]-2-甲氧基苯甲酰胺{4-amino-5-chloro-*N*-[(2-diethylamino)ethyl]-2-methoxybenzamide}。

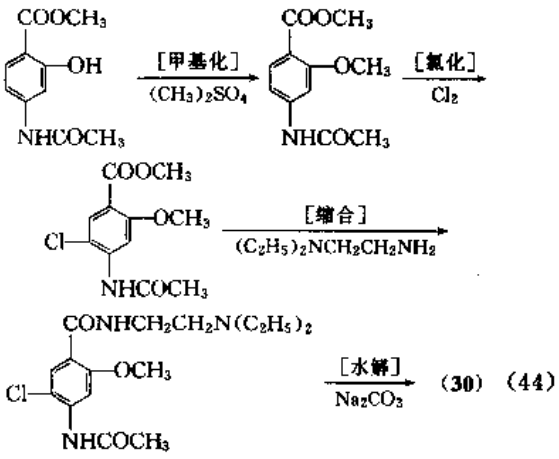


(30)

本品为白色结晶性粉末，无臭，味初有炽灼感后苦，易溶于水、甲醇及醋酸等，在乙醚中极少溶解。

本品由 Belagrange 厂开发，1964 年在法国上市，中国于 1970 年生产。其合成方法[97]如式(44)所示。



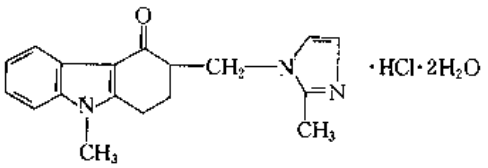


本品可通过阻滞多巴胺受体而作用于延脑催吐化学感应区。具有强大的中枢性镇吐作用。另外能促进胃的蠕动和排空，松弛幽门窦和十二指肠冠，提高食物通过率，增强镇吐效应。其止吐作用比氯丙嗪强，对药物、尿毒症和放射治疗引起的呕吐有效，也用于胃及小肠 X 射线检查时减轻恶心、呕吐反应，促进钡剂通过。并对胃胀气消化不良有一定疗效。

服法。口服，一日 3 次，每次 5～10mg，饭前 0.5h 服用。肌注，一次 10～20mg，每日剂量一般不超过 0.5mg/(kg·d)，否则会引起锥体外系反应。

3.6.4. 昂丹司琼

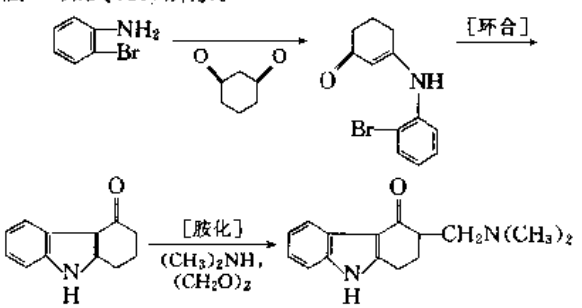
昂丹司琼(ondansetron hydrochloride)[99614-01-4](**31**)，$C_{18}H_{19}N_3O \cdot HCl \cdot 2H_2O$，分子量 365.9。1,2,3,9-四氢-9-甲基-3-[(2-甲基-(1*H*-咪唑-1-基)甲基]-4*H*-咔唑-4-酮盐酸盐二水合物{1,2,3,9-tetrahydro-9-methyl-3-[(2-methyl-(1*H*-hmidazol-1-yl)methyl]-4*H*-carbazol-4-one hydrochoride dihydrate}。商品名枢复宁(Zofran)。

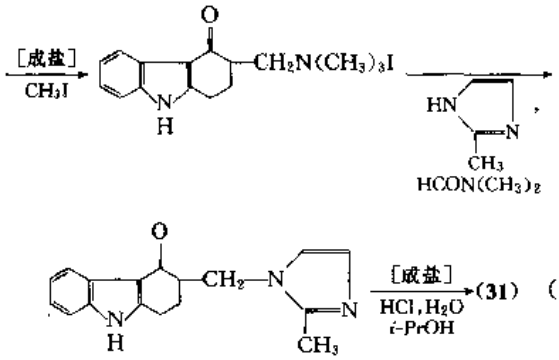


(31)

本品为白色结晶，熔点 178.5～179.5℃。

本品为英国葛兰素制药公司开发，1990 年在法国、英国及一些欧洲国家上市，中国于 1991 年使用。其合成方法[98]如式(45)所示。



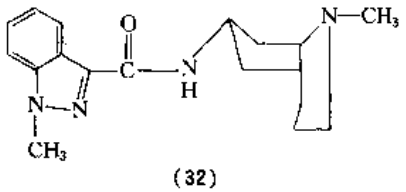


本品是 5-HT_3 受体的强力竞争性拮抗剂。而对其他 5-HT 受体(5-HT_2 及 5-HT 样受体)或其他神经介质(多巴胺、去甲肾上腺素、乙酰胆碱等)的受体均无作用。当化疗或放疗引起小肠的 5-HT 释放,通过 5-HT_3 受体引起迷走传入神经兴奋而致呕吐反射。本品可阻断这个反射的发生。迷走传入神经的兴奋也可引起位于第四脑室底的后支区释放 5-HT。这也引起呕吐。本品拮抗外周和中枢神经 5-HT_3 受体。其主要作用为阻断迷走神经传入通路上的 5-HT_3 受体而有强效止呕作用。本品对顺铂引起的恶心、呕吐有效率为 75%,对放疗引起的呕吐有效率达 100%(24h 内),而用大剂量甲氧氯普胺有效率为 70%。故本品适用于处理由细胞毒性药物化疗或放射治疗引起的恶心与呕吐,止吐效果好,耐受性也好,无外锥体效应。

用法。注射剂,每安瓿含 4mg 及 8mg 本品的两种注射剂。一般剂量为 8~32mg/d。对放射治疗或化疗的癌症病人所引起呕吐,应按症状、年龄等酌情调整治疗用量。另外本品也可口服,一般每次服 8mg[99~104]。常见的副作用有头痛或头晕(7%~16%),上腹部有发热感或温暖感,偶有暂时性的无症状的转氨酶升高、便秘及过敏反应。

3.6.5. 格拉司琼

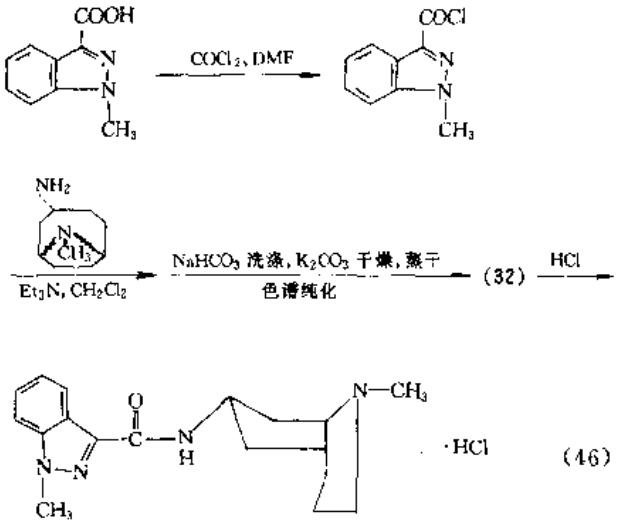
格拉司琼(granisetron)[109889-09-0](**32**),$C_{18}H_{24}N_4O$,分子量 312.41。其盐酸盐[107007-99-8](**32a**),$C_{18}H_{25}ClN_4O$。内-1-甲基-*N*-(9-甲基-9-氮杂二环[3.3.1]壬-3-基)-1*H*-吲唑-3-羧酰胺[endo-1-methyl-*N*-(9-methyl-9-azabicycio[3.3.1]non-3-yl)-1*H*-indazole-3-carboxamide]。商品名 Kytril。



(**32**)

盐酸盐(**32a**)的熔点 290~292℃。

本品为具有高度选择性的 5-HT_3 受体拮抗剂,由美国史克皮欧公司开发,在丹麦、法国、南非(1991 年)、英国(1992 年)及日本(1992 年)上市。其合成方法[105]如式(46)所示。



(**32a**)

本品的作用机理经研究发现分布在小肠的嗜铬细胞受到抗癌药的刺激,而使 5-HT 血清素游离出来,此血清素激活迷走神经和内脏向心神经元与神经末梢的 5-HT_3 受体结合,刺激延髓的呕吐中枢,引起恶心呕吐。格拉司琼能选择性地结合 5-HT_3 受体,阻止血清素作用,从而控制恶心、呕吐。其疗效较昂丹司琼强。

用法。将本品 3mg 稀释于 20~50mL 输液中,用 5min 静注完毕,必要时至少间隔 10min 后再静注一次,最大剂量在 24h 使用 9mg[106]。

参考文献

[1] 冯淑华、沈建民,天津药学,**2**(5),1~19(1990)。

[2] Ganellin, C. R., *J. Appl. Chem. & Biotechnol.*, **28**, 183 (1978).

[3] Black, J. W. et al., *Nature*, **236**, 385(1972).

[4] Brittain, R. T. et al., *Pham. J.*, **229**(6193), 308(1982).

[5] 李环,国外药学·合成药、生化药、制剂分册,**5**(61),321 (1984)。

[6] Robin, G., *J. Med. Chem.*, **24**(8), 913(1981).

[7] 《世界新药》,107 页,中国医药科技出版社,北京,1987 年。

[8] *Scrip*, Yearbook, (1985)~(1990).

[9] 国外药学·合成药、生化药、制剂分册,**7**(2),114(1986)。

[10] 国外药学·合成药、生化药、制剂分册,**9**(5),304(1988)。

[11] *Clin. Pharmaco. Ther.*, **47**, 499~503(1990).

[12] Agrawal, V. et al., *Eur. J. Med.*, **22**(4), 319(1987).

[13] Isao, Yanagisawa et al., *J. Med. Chem.*, **27**, 849(1984).

[14] *Scrip*,(No. 1397),8(1989).
[15] 同[14],(No. 1449),6(1989).
[16] 杨广生,天津药学,3(2),24～25(1991)。
[17] *Pharma. Ind.*,**52**(8),1025(1990).
[18] 江文德主编,《药理学》,48～53 页,上海医科大学出版社,上海,1987 年。
[19] 杨玉凤,国外医学・消化系疾病分册,8(4),223(1988)。
[20] *Pharmaprojects*,a21,(May,1994).
[21] 陆美贞,国外药学・合成药、生化药、制剂分册,6(5),265(1985)。
[22] 《世界药物指南》,101 页,上海医科大学出版社,上海,1989 年。
[23] 中国医学论坛报,21(25),第 1 版,(北京)(1995. 6. 29)。
[24] *Scrip*,(No. 1759),24(1992).
[25] *Drugs Fut.*,**15**(8),801(1990).
[26] 岳天立,国外药学・药学分册,6,326(1987)。
[27] *Drugs*,**33**(1),1～30(1987).
[28] 同[27],**34**(5),539(1987).
[29] 国外药学・合成药、生化药、制剂分册,8(6),370(1987)。
[30] 国外药讯,3,21;4,23(1988)。
[31] *Pharmaprojects*,**13**,a9～11(May,1992).
[32] 刘厚钰,国外医学・药学分册,5,321(1985)。
[33] *Scrip*,(No. 1351),20(1988).
[34] 陈冠容等,中国医院药学杂志,**13**(9),420(1993)。
[35] 姜俊勇等,中国医药情报,1(3),161(1995)。
[36] *Drug Dev. Res.*,**17**(3),185～197(1989).
[37] 国外医学・消化系统疾病分册,10(2),76～78(1990)。
[38] DE 3916803 (1989), Santho Sanfelin, Amparo et al. (Laboratorios Vinas, S. A. Barcelonna, ES).
[39] 国外药学・合成药、生化药、制剂分册,9(5),276(1988)。
[40] 同[39],13(3),178(1992)。
[41] 梁晓梅执笔,中国医学论坛报,第 7 版(1995. 5. 4)。
[42] Marshall Sittig, "Pharma. Manuf. Encyclopedia", 2nd ed., p. 1045, Noyes Publications, 1988.
[43] 国外药学・合成药、生化药、制剂分册,13(4)239(1992)。
[44] 陈新谦等编著,《新编药物学》,第十三版,289 页,人民卫生出版社,北京,1992 年。
[45] Reynolds, J. E. F, (ed.), "Martindale the Extra pharmacopoeia", 30th ed., p. 889, The Pharmaceutical Press, London, 1993.
[46] 同[45],p. 886.
[47] 幸保文治等,藥剤学,29,215(1969).
[48] 孙儒品等,中国医药工业杂誌,26(2),52(1995)。
[49] 沈芸荪等主编,《上海药用实用手册》,689 页,文汇出版社,上海,1992 年。
[50] 上海医药工业研究院技术情报站编,《有机药物合成手册》,814 页,上海医药工业研究院出版,上海,1976 年。
[51] 同[49],695 页。
[52] 杭州第一制药厂,医药工业,5(3),8(1974)。
[53] 医药工业,15(2),12(1984)。
[54] 李润荪等,医药工业,12(4),3(1981)。
[55] US 4128658 (1978), Price, B. T. et al. (Allen & Hanburys).
[56] 上海雷尼替丁临床协作组,中华消化杂志,6(1),25(1986)。
[57] 公開特許公報　81—55383(1981);US 4283408(1981),平田康文,柳沢勲,石井吉雄等(山之内制薬株式会社).
[58] 沈阳药学院学报,3(2),133～138(1986)。
[59] 公開特許公報　昭 56—7760(申请日 1979. 7. 3);公開特許公報　昭 61—48821;公開特許公報　昭 56—115750(申请日 1980. 2. 20,公告日 1986. 10. 25).
[60] Tarutani, M., *Arzneimittle-Forsh*,**35**,703(1985).
[61] NL—A. 6510006;*CA***65**,37936.
[62] 陈彬序,医药工业,13(12),7～8(1982)。
[63] *J. Cell Biol.*,**85**,392(1980).
[64] *Nature*,**290**,159(1981).
[65] *Lancet*,**2**,124(1983).
[66] *Drug of the Future*,**8**,129(1983).
[67] 同[66],**12**,180(1987).
[68] *Drugs*,**32**,15(1986).
[69] 同[66],**14**,188(1989).
[70] *Scrip*,(No. 1633),16(1991).
[71] *Scrip*,(No. 1962),27(1994).
[72] EP—A 5129(1979), Junggren, U. K. et al. (AB Hässle).
[73] US 4255431(1981), Junggren, U. K. et al. (AB Hässle).
[74] 同[44],295 页。
[75] *Scrip*,(No. 1982),25～26(1994).
[76] EP 0302720 A1(Takeda Chemical Industries Ltd.).
[77] 王瑞彬等,中国药物化学杂志,5(2),146(1995).
[78] Hideaki Nagaya et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **248**(2),799(1989).
[79] *Drugs of the Future*,**16**(7),665～668(1991).
[80] *Drugs*,44,225～250(1992).
[81] *Pharmaprojects* **17**,m415(May,1996).
[82] *Drug of the Future*,**15**,801(1990).
[83] 同[82],**20**,840(1995).
[84] US 4801608(1989), Mcloughin, C. J. et al..
[85] 医药工业,4(6),52(1973)。
[86] 中华人民共和国卫生部药典委员会编,《中华人民共和国药典 1990 版二部药典注释》,808 页,化学工业出版社,北京,1993 年。
[87] BE 827124 (1975), Collins, P. W. et al. (Searle); US 3965143(1976), (Searle).
[88] ES 466455(1978);US 3796751(1974).
[89] Jime'enez, E., Bosch, F., Galme's, J. L., *Digestion*, **51**, 18(1992).
[90] DE 2632870(1977), Vandenberk, J. et al. (Janssen); US 4066772(1978), (Janssen).
[91] EP—A 76530(1983), Daele, G. V. (Janssen); *CA*, **99**, 194812d(1983).
[92] MeCallum, R. W. et al., *Drugs*, **36**, 652～81(1988).

[93] Reyntjens, A. et al., *Drug Dev. Res.*, **8**, 251 ~ 255 (1986).
[94] 医药工业,**6**(4),32(1975)。
[95] EP—A 36636(1981);EP—A 36637(1981), Agback, K. H;US 4528367;US 4559330(1985), (all to Pharmacia AB).
[96] Selby, W. S. et al., *Br. Med. J.*, **291**, 1373(1985).
[97] 河南开封药厂,医药工业,**4**(7),5(1973)。
[98] EP—A 191562(1986), Coates, I. H. et al. (Glaxo); US 4695579(1987), (Glaxo).
[99] Stables, R. et al., *Cancer Treat. Rev.*, **14**, 333(1987).
[100] Cunningham, D. et al., *Lancet*, **1**, 1461(1987).
[101] Kris, M. G. et al., *J. Clin. Oncol.*, **6**, 659(1988).
[102] Miline, R. J. et al., *Drugs*, **41**(4), 574~595(1991).
[103] Chaffee, B. J. et al., *Clin. Pharm.*, **10**, 430 ~ 436 (1991).
[104] Kenny, G. N. C. et al., *Brit. J. Anaesth.*, **68**, 466~470 (1992).
[105] EP—A 297512(1988).
[106] Plosker, G. L. et al., *Drugs*, **42**(5), 805(1991).

基本参考文献

1. Reynolds, J. E. F. (ed.), "Martindale the Extra Pharmacopocia", 30th ed., The Pharmaceutical Press, London, 1993.
2. Budavari, S. et al. (eds), "The Merck Index", 11th ed., Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., U. S. A., 1989.
3. Sittig, M. (ed.), "Pharmaceutical Manufacturing Encyclopedia", 2nd ed., Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U. S. A., 1988.
4. 江文德主编,《药理学》,上海医科大学出版社,上海,1987年。
5. 陈新谦等编著,《新编药物学》,第十三版,人民卫生出版社,北京,1992年。
6. United States Pharmacopeial Convention, Inc., "The United States Pharmacopeia", 22th ed., Rochville, MD., U. S. A., 1990.
7. 沈芸荪等主编,《上海药物实用手册》,文汇出版社,上海,1992年。
8. 上海医药工业研究院技术情报站编,《有机药物合成手册》,上海医药工业研究院出版,上海,1976年。

wendu jiance

温度检测 Temperature Measurement

乐嘉华 浙江大学化工系

1. **温标** …… 935
1.1. 早期温标 …… 935
1.2. 热力学温标 …… 936
1.3. 气体温标 …… 936
1.4. 国际实用温标 …… 936
1.5. 1990年国际温标 …… 936
2. **温度的定点** …… 936
3. **常用温度计** …… 938
3.1. 玻璃温度计 …… 939
3.2. 温包温度计 …… 941
3.3. 双金属片温度计 …… 942
4. **热电偶** …… 943
4.1. 工作原理 …… 943
4.2. 补偿导线 …… 943
4.3. 参考端温度的补偿 …… 944
4.4. 种类 …… 944
5. **热电阻温度计** …… 945
5.1. 热电阻 …… 945
5.2. 连接导线 …… 946
5.3. 显示仪表 …… 946
6. **热敏元件** …… 947
6.1. 金属热敏元件 …… 947
6.2. 合金热敏元件 …… 948
6.3. 半导体热敏元件 …… 948
6.4. 陶瓷热敏元件 …… 948
7. **高温计** …… 949
7.1. 光学式 …… 949
7.2. 辐射式 …… 950
8. **石英晶体测温元件** …… 951
9. **特殊温度检测** …… 952
9.1. 超高温温度检测 …… 952
9.2. 超低温温度检测 …… 952
9.3. 特殊介质的温度测量 …… 953
10. **温度变送器** …… 953
10.1. 气动温度变送器 …… 953
10.2. 电动Ⅰ型温度变送器 …… 954
10.3. 电动Ⅲ型温度变送器 …… 956
基本参考文献 …… 956

温度是表征物体冷热程度的物理量，是工业生产过程中的重要参数之一，一般约占生产流程中全部测量参数的50%。任何产品的生产都与温度紧密相关。温度过高或过低都会影响产品的质量和产量，甚至造成产品报废、设备损坏和人员伤亡等事故。因此，工业生产过程中温度的测量和控制占有很重要的地位。

1. 温 标

测量温度的仪表称温度计，各种温度计的示值都是由温标决定的，所以温标就是温度的标度方法。

温标有早期温标、热力学温标、气体温标、国际实用温标和现在正在实施的1990年国际温标。

1.1. 早期温标

1714年，华伦海脱以水银在玻璃容器内的相对膨胀来指示温度，从而建立了所谓华氏温标。在他的温标上把冰融点定为32度、水沸点定为212度，二点之间等分180格，每格称华氏1度。用°F表示。

1742年摄氏也用同样的温度计和同样的二个原始分度点建立了所谓摄氏温标。在他的温标上，将冰融点定为零度、水沸点定为100度，二点之间等分100格，每格称1摄氏度。用℃表示。

另外尚有列氏温标，它把冰融点定为零度，水沸点定为80度，二点之间等分80格，每格为列氏1度。用°R

表示。

华氏、摄氏、列氏温标三者之间的关系，可以写成下式：

$$℃=\frac{5}{9}(°F-32)=\frac{5}{4}°R$$

1.2. 热力学温标

华氏温标与摄氏温标都是用水银作为工作介质，而列氏温标则用酒精和水的混合物作为工作介质。因此，早期温标和工作介质的性质有关，不能满足日益发展的科学技术和工农业生产的需要。1948年开尔文研究了热机的卡诺循环后建立起来了热力学温标。现在热力学温标已在国际上被公认为是最科学和基本的温标。一切温度的测量最终应以热力学温标为准。

由于热力学温标为开尔文所提出，故又称开尔文温标，或开氏温标。它规定水沸点为100℃，冰点为0℃，在1927年国际权度大会上命名为"百分度热力学温标"，用符号 t 表示，单位为℃。

如果把－273.15℃当作零度，则热力学温标又叫绝对热力学温标，用符号 T 表示，单位为K。

1.3. 气体温标

虽然热力学温标是一种最科学的温标，但是它是一种纯理论性的温标，存在着实践的困难。因为世界上不存在无摩擦的理想热机。因而还必须找出切实可行的方法来实现这个热力学温标。也就是说，必须在自然界中寻找出一种合适的物质来建立一种可供实际应用的温标。这种温标虽然不能与热力学温标完全相符，但可通过某种途径使之尽可能与热力学温标一致。人们经过长期的实践，发现气体温度计可以用来复现热力学温标。

德国人乔莱于1874年正式提出了作为实用的定容空气温度计，用这种方法建立的温标叫气体温标。

1.4. 国际实用温标

气体温度计虽能复现热力学温标，但气体温度计的装置十分复杂，还必须进行几项修正计算才能得到热力学温度。因而国际上趋向于设法找到一种使用方便、能够用计算公式来表达的温标，以统一国际的温度量值。在1927年第七次国际权度大会上经各国协商，通过了一个以几个固定点为基础的实用的温标，命名为1927年国际温标（ITS-27）。

由于近代科学技术的不断发展，人们对热力学温标的认识更加精确，为了使国际温标与热力学温标符合得更好，历史上曾几次修改国际温标。第一次在1948年10月，第九届国际权度大会决定采用1948年国际温标（ITS-48）代替1927年国际温标。第二次在1960年第十一届国际权度大会上又批准了对ITS-48的修正，更名为1948年国际实用温标（IPTS-48）。第三次就是在1968年国际权度委员会根据1967年10月第13届国际权度大会的决定，采用了1968年国际实用温标（IPTS-68）。

1.5. 1990年国际温标

国际温标是保证国际范围温度量值准确、统一的法定性温标，是所有测温工作的依据，是统一温度量值的准绳。长期以来，国际上采用IPTS-68温标作为温度量值的统一标准。随着现代科学技术的发展和进步，该温标已不能适应当今时代的需要。为此，国际温度咨询委员会（CCT）于1989年9月14日召开的第17届委员会上重新制定了1990年国际温标（ITS-90），同年10月召开的第77届国际计量委员会（CIPM）批准了此温标，并规定于1990年1月1日起生效，以替代前期执行的温标。

中国根据第18届国际计量大会（CGPM）及第77届国际计量委员会（CIPM）的决议，由国家技术监督局发出通知，规定从1991年7月1日起施行1990年国际温标。同时还规定了实施的方法及其他一些具体问题。

ITS-90温标包括温度的单位、通则、定义、补充资料和前期温标的差值四大部分。

ITS-90定义国际开尔文温度（符号为 T_{90}）和国际摄氏温度（t_{90}）。T_{90}和 t_{90}之间的关系与 T 和 t 一样，即：

$$t_{90}=T_{90}-273.15$$

式中 t_{90}——摄氏温度，℃；

T_{90}——开尔文温度，K。

2. 温度的定点

ITS-90温标严格地规定了温度的定点、温区范围划分及其使用的内插仪器、内插方法等。

（1）第一温区为0.65～5.00K 内插仪器是用^{3}He、^{4}He蒸气压温度计，T_{90}由^{3}He和^{4}He的蒸气压与温度的关系式来定义的。即：

$$T_{90}=A_0+\sum_{i=1}^{9}A_i\{[\ln P-B]/C\}^i$$

式中 P——^{3}He或^{4}He的蒸气压，Pa；

A_0，A_i，B、C——常数，其值列在表1。

（2）第二温区为3.0～24.5561K（氖三相点） 内插仪器是氦气体温度计。在此温区内，T_{90}由下式定义：

$$T_{90}=a+bP+cP^2$$

式中 P——气体温度计中的压力，Pa；

a，b，c——系数，由氖三相点、氢三相点以及3.00～5.00K之间按第一温区使用的氦蒸气温度确定。

考虑到气体温度计使用的是非理想气体，在此温区

表 1　^{3}He 和 ^{4}He 蒸气压与温度关系中的常数

常数	^{3}He	^{4}He	
	0.65～3.2K	1.25～2.1768K	2.1768～5.0K
A_0	1.053447	1.392408	3.146631
A_1	0.980106	0.527153	1.357655
A_2	0.676380	0.166756	0.413923
A_3	0.372692	0.050988	0.091159
A_4	0.151656	0.026514	0.016349
A_5	−0.002263	0.001975	0.001826
A_6	0.006596	−0.017976	−0.004325
A_7	0.088966	0.005409	−0.004973
A_8	−0.004770	0.013259	0
A_9	−0.054943	0	0
B	7.3	5.6	10.3
C	4.3	2.9	1.9

的 T_{90} 由下式定义：

$$T_{90}=\frac{a+bP+cP^2}{1+B_x\ (T_{90})\ N/V}$$

式中　N ——气体质量，g；

V ——温泡容积，m^3；

a,b,c ——有关系数；

B_x ——第二维里系数，x 可根据不同的同位数取 3 或 4，并由下式确定：

对于 ^{3}He

$$B_3(T_{90})=\{6.69-336.98(T_{90})^{-1}+91.04(T_{90})^{-2}-13.82(T_{90})^{-3}\}10^{-6},m^3/mol$$

对于 ^{4}He

$$B_4(T_{90})=\{16.69-374.05(T_{90})^{-1}+1799.2(T_{90})^{-2}-4033.2(T_{90})^{-4}+3252.8(T_{90})^{-5}\}10^{-6},m^3/mol$$

(3) 第三温区为 13.8033K～961.78℃　即平衡氢三相点到银凝固点。

此区域用铂电阻温度计为内插仪器，T_{90} 由温度计的电阻比 $W(T_{90})$ 计算：

$$W(T_{90})=R(T_{90})/R(273.16K)$$

$W(T_{90})$ 应满足下式两个关系之一：

$$W(29.7646℃)\geqslant 1.11807$$
$$W(-38.8344℃)\leqslant 0.844235$$

适用于银凝固点的铂电阻温度计，必须同时满足如下要求：

$$W(961.78℃)\geqslant 4.2844$$

各温区的 T_{90} 由参考函数 $Wr(T_{90})$ 及偏差函数 $[W(T_{90})-Wr(T_{90})]$ 得到。在各定义固定点，此偏差由温度计分度后直接得到。中间温度的 $Wr(T_{90})$ 和偏差分别由以下几个温区定义：

a. 由平衡氢三相点（13.8033K）到水三相点（273.16K）　温度计分度的温度点为平衡氢三相点（13.8033K）、氖三相点（24.5561K）、氧三相点（54.3584K）、氩三相点（83.8058K）、汞三相点（234.3156K）、水三相点（273.16K），以及接近于 17.0K 和 20.3K 的两个附加温度点。这两个附加点如由气体温度计测定时，温度必须分别为 16.9K、17.1K 和 20.2K～20.4K；如由氢的蒸气压温度计决定时，此温度必须分别为 17.025～17.045K 和 20.26～20.28K，并由下式给出：

$$T_{90}-17.035=(P-33.3213)/13.32$$
$$T_{90}-20.27=(P-101.292)/30$$

其参考函数定义为：

$$\ln[Wr(T_{90})]=A_0+\sum_{i=1}^{12}A_i\{[\ln(T_{90}/273.16K)+1.5]/1.5\}^i$$

式中　T_{90} ——热力学温度，K；

P ——氢蒸气压，kPa；

A_0，A_i ——常数，分别列于 ITS-90 宣传贯彻手册的表 4 中。

其偏差函数定义为：

$$W(T_{90})-Wr(T_{90})=a[W(T_{90})-1]+b[W(T_{90})-1]^2+\sum_{i=1}^{5}c_i[\ln W(T_{90})]^{i+n}$$

式中的 $n=2$；系数 a，b，c_i 由定义固定点上测量而得。

当温度计使用在较小的温度范围时，其偏差函数可分以下 3 个温区而得。

(a) 24.5561～273.16K 温区　使用的定义固定点为氢、氖、氧、氩、汞和水三相点，系数 a，b，c_1，c_2，c_3 由上述定义固定点测量而得。其中 $c_4=c_5=n=0$。

(b) 54.3584～273.16K 温区　使用的定义固定点为氧、氩、汞和水三相点，系数 a，b，c_1，c_2 和 c_3 由上述定义固定点上测量而得，其中 $c_4=c_5=n=0$。

(c) 83.8958～273.16K 温区　使用的定义固定点为氩、汞和水三相点，其偏差函数为：

$$W(T_{90})-Wr(T_{90})=a[W(T_{90})-1]+b[W(T_{90})-1]\ln W(T_{90})$$

式中的系数 a，b 由上述定义固定点测量而得。

b. 由 0℃到银凝固点（961.78℃）　此温区使用的内插仪器为铂电阻温度计，选用的定义固定点为水三相

表2 ITS-90温标定义固定点

序号	温度		物质	状态	$Wr(T_{90})$	ΔT, K
	T_{90}, K	t_{90}, ℃				
1	3～5	−270.15～−268.15	He	V		
2	13.8033	−259.3467	e He	T	0.00119007	−0.0067
3	～17	～−256.15	e-H_2 或 He	V或G		
4	～20.3	～−252.85	e-H_2 或 He	V或G		
5	24.5561	−248.5939	Ne	T	0.00844974	
6	54.3584	−218.7916	O_2	T	0.09171804	−0.0026
7	83.8058	−189.3442	Ar	T	0.21585975	+0.0078
8	273.16	0.01	H_2O	T	1.00000000	
9	302.9146	29.7646	Ga	M	1.11813889	
10	429.7485	156.5985	In	F	1.60980185	
11	505.078	231.928	Sn	F	1.89279768	−0.04
12	692.677	419.527	Zn	F	2.56891730	−0.053
13	933.473	660.323	Al	F	3.37600860	−0.15
14	1234.93	961.78	Ag	F	4.28642053	
15	1337.33	1064.18	Au			−0.25
16	1357.77	1084.62	Cu	F		

注：1. $\Delta T=T_{90}-T_{68}$；

2. 除^{3}He外，其他物质均为自然同位素，e-He为正、仲分子态在平衡浓度时的氢；

3. V为蒸气压点；

4. T为三相点；

5. G为气体温度计点；

6. M，F为物质熔点和凝固点。

点（0.01℃），锡凝固点（231.928℃），锌凝固点（419.527℃），铝凝固点（660.323℃），和银凝固点（961.78℃）。参考函数定义为：

$$Wr(T_{90})=c_0+\sum_{i=1}^{9}c_i\frac{(T_{90})-734.15)^i}{481}$$

式中的常数c_0、c_i各值由ITS-90宣传贯彻手册的表4中列出。

此温区的偏差函数定义为：

$$W(T_{90})-Wr(T_{90})=a[W(T_{90})-1]+b[W(T_{90})-1)]^2+c[W(T_{90})-1]^3+d[W(T_{90})-W(660.323℃)]^2$$

式中的系数a,b,c由锡、锌和铝凝固点上的值与$Wr(T_{90})$的偏差求得。低于铝凝固点时$d=0$。铝凝固点到银凝固点的d值由a，b，c和银凝固点的$Wr(T_{90})$的偏差得到。

c. 由汞三相点（−38.8344℃）到镓熔点（29.7646℃）

此温区为前2个温区的衔接区，使用的定义固定点为汞三相点、水三相点。偏差函数由b温区同式得出。式中a和b由上述定义固定点测量得到，其中$c=d=0$。

（4）第四温区为银凝固点（961.78℃）以上温区 该温区用光学高温计作为内插仪器，T_{90}由下式定义：

$$\frac{L_\lambda(T_{90})}{L_\lambda[(T_{90}(x)]}=\frac{\exp[C_2\lambda(T_{90})^{-1}]-1}{\exp[C_2\lambda[T_{90}(x)]^{-1}]-1}$$

式中 $T_{90}(x)$——在银凝固点、金凝固点或铜凝固点中任选一个开尔文温度，K。

$L_\lambda[T_{90}(x)]$——是在波长（真空中）λ、温度分别为T_{90}和$T_{90}(x)$时黑体辐射的光谱辐射亮度。

C_2——等于0.014388 m·K。

表2列出ITS-90温标定义固定点。

有关ITS-90温度的定点详细数据以及这些不同状态的复现可参见ITS-90补充资料。

3. 常用温度计

常用温度计包括玻璃温度计、温包温度计及双金属片温度计等。在玻璃温度计中有棒式玻璃温度计、内标式玻璃温度计、外标式玻璃温度计等；温包式温度计按功能

分有指示式、记录式、报警式和调节式等；双金属温度计中有双金属片温度计、直螺旋形双金属温度计、盘旋形（盒形）双金属温度计等。

3.1. 玻璃温度计

玻璃温度计是利用玻璃感温包内的感温物质(水银、酒精、甲苯、煤油等)热胀冷缩的原理来进行温度测量的。

感温物质（又称工作介质）的热膨胀可用下式表示：

$$V_{t2}-V_{t1}=V_{t0}(\alpha-\alpha')(t_2-t_1)$$

式中　V_{t1}，V_{t2}，V_{t0}——感温物质在温度分别为 t_1，t_2，t_0 时的体积；

α——感温物质的体积膨胀系数；

α'——玻璃温包的体积膨胀系数。

由上式可知，膨胀系数 α 愈大，感温物质的体积随温度的升高而增加的数值也愈大，因此选用 α 大的感温物质可提高温度计的测量精度。但是由于受玻璃的机械强度、软化变形以及工作液的沸点的限制，一般不能测量太高的温度；又由于受感温物质凝固点的限制，也不能测量太低的温度，一般用于测量－80～600℃的温度。

工业上常用的感温物质为水银和酒精。也可用有机液体（如戊烷），可测到－200℃。

玻璃液体温度计按其结构可分为棒式温度计、内标尺温度计和外标尺温度计。

棒状温度计如图1所示，它由玻璃温包和与它相连接的一个厚壁玻璃毛细管所构成，标尺直接刻在毛细管的外表面上。



图1　棒状温度计

1—温包；2—厚壁毛细管；3—刻度标尺

内标尺温度计如图2所示，长方形的乳白色玻璃片标尺置于连有玻璃温包的毛细管的后面，且与后者一起装在玻璃管外壳内。毛细管和玻璃标尺用金属丝来固定，外壳的一端密封，另一端熔接于玻璃温包上。内标尺式温度计热惰性较大，但观测比较方便，而棒状温度计则精度较高。

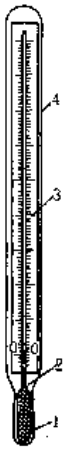


图2　内标尺式温度计

1—温包；2—毛细管；3—标尺；4—玻璃外壳

外标尺式温度计的特点是将连有玻璃温包的毛细管直接固定在外标尺上，这种温度计多用来测量室温。

上述各温度计在测量低温时，其毛细管的顶端往往带有安全泡，见图3。它的作用是避免在温度过高时液体顶破温度计，这对测量负温度尤为重要。

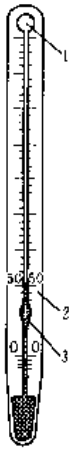


图3　缩短标尺温度计

1—安全泡；2—起始刻度线；3—膨胀容器

为了提高读数的精度和使用方便，也有制成缩短标尺的温度计，如图3所示。其标尺的下限可以从温度标尺的任一点开始，这是因为在玻璃温包和标尺起始刻度线之间的一段毛细管上有一中间膨胀容器，它能容纳由0℃加热到标尺起始点温度（如50℃）所膨胀出来的水银。这样既提高了测温精度，又缩短了标尺长度。

工业上常用的玻璃温度计按用途又可分工业用、实验室用和标准水银温度计三种。工业用温度计一般做成

内标尺式，其下部有直的、90°角的和135°角的，为了避免温度计在使用时被碰伤，在其外面常罩有金属保护管，如图4所示。实验室用温度计一般是棒状的，但也有内标尺式的，均不作固定安装，其外形如图5所示。这种温度计适于科研单位使用，具有较高的精度和灵敏度。

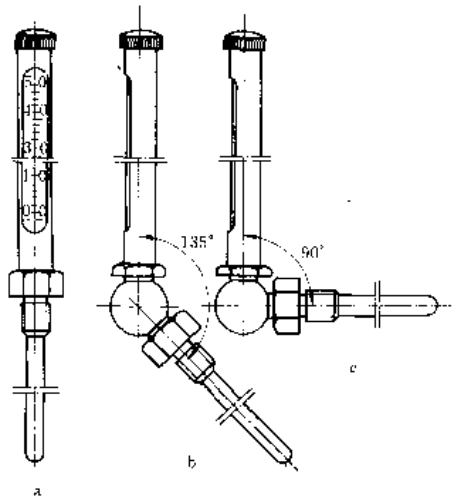


图4 带有金属保护管的玻璃温度计
a. 直形；b. 135°角形；c. 90°角形

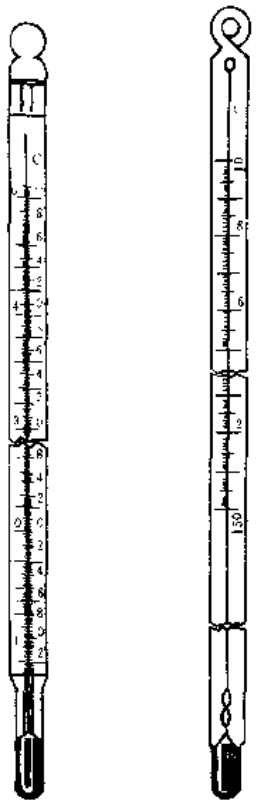


图5 实验室用水银温度计

标准水银温度计有一等和二等之分，其分度值为0.05～0.1℃，一般用于校验其他温度计。标准水银温度计的外形如图6所示。

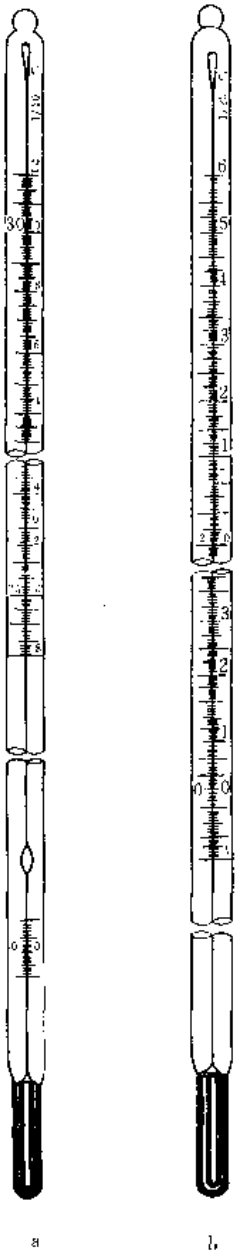


图6 标准水银温度计
a. 一等标准；b. 二等标准

工业用电接点式温度计如图7所示，结构为内标尺式，尾部有直形或角形的。它除能指示外，还可以用来控制温度，因此这种温度计被广泛用于工业中的恒温控制、信号和报警等自动装置中。

在电接点式温度计中有两条金属丝，一条是铂丝，其一头焊在玻璃温包内，另一头烧结在玻璃外壳上作引出线用。另一条是钨丝，外面套有螺旋状的铂丝，铂丝的一头烧结在玻璃外壳上，做钨丝的引出线，钨丝的另一头固定在指示铁上，操作人员可利用温度计顶端的磁钢旋动螺杆，使指示铁处在对应于给定温度的分度线上。烧结在

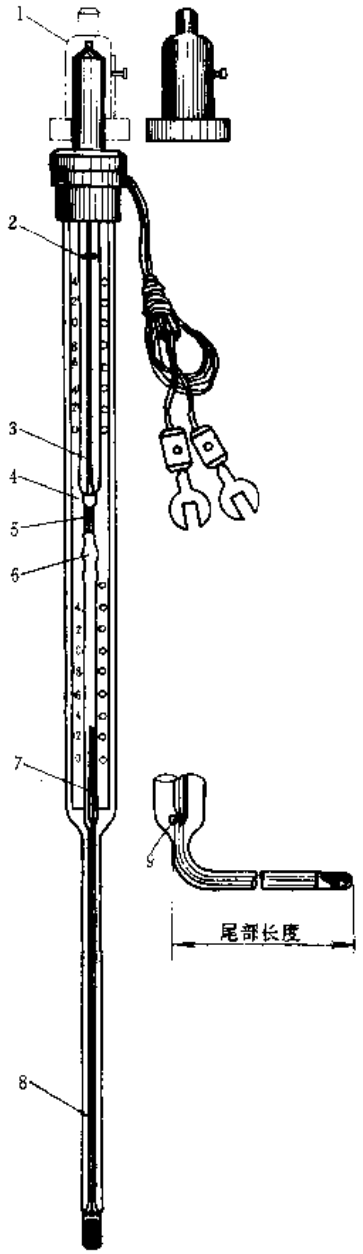


图 7　电接点式温度计

1—磁钢；2—指示铁；3—螺旋杆；4—钨丝引出端；5—螺旋形铂丝；6—钨丝；7—水银；8—铂丝；9—铂丝引出端

玻璃外壳上的两根铂丝头再通过铜丝引出，并连接到信号器或中间继电器上。当温度上升到规定值时，两铂丝便通过水银柱形成闭合回路，使信号器或中间继电器动作起来。

还有一些是用于特殊测量的玻璃温度计。如图 8 所示的贝克曼温度计，其测量精度很高，标尺的整个测量范围只有 5～6℃或者更小，分度值达 0.002℃或更小。常用于测量微小的温度变化。

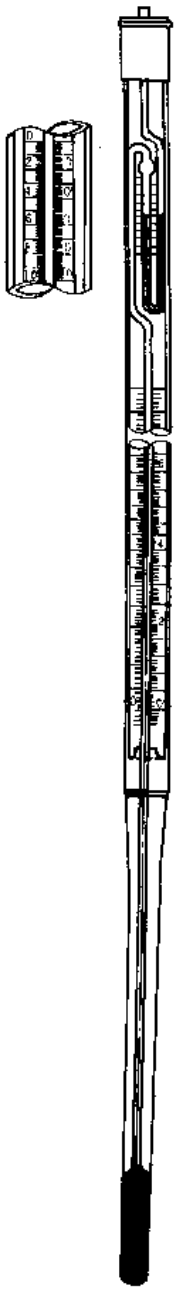


图 8　贝克曼温度计

3.2.　温包温度计

温包温度计（filla thermal elements）又称压力式温度计。其测温原理是基于封闭容器中的液体、气体或某种液体的饱和蒸汽受热后体积或压力变化的性质。

温包温度计的结构如图 9 所示。它由感温元件（温包和接头管）、毛细管和盘簧管（或弹簧管）等构成一个封闭系统。系统内充填的工作物质可以是气体、液体或低沸点液体的饱和蒸汽。测量时温包被置于被测介质中，温包内的工作物质因温度升高而压力增大，该压力变化经毛细管传给盘簧管并使其产生一定的变形。然后借助于指

示机构指示出被测的温度。

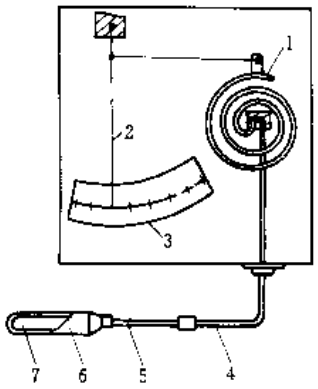


图9 温包温度计

1—盘簧管；2—指针；3—标尺；4—毛细管；5—接头管；6—温包；7—工作介质

温包温度计分液体压力温度计和气体压力温度计。在液体压力温度计中，工作液体是非压缩性的液体或水银。液体压力温度计对工作液体的要求是：体膨胀系数要大；对温包、毛细管及盘簧管无腐蚀；粘性小；比热容小及热导率高等。它的结构示意图如图10所示。

气体压力温度计的结构如图11所示。它的工作原理

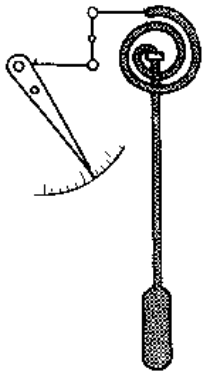


图10 液体压力温度计

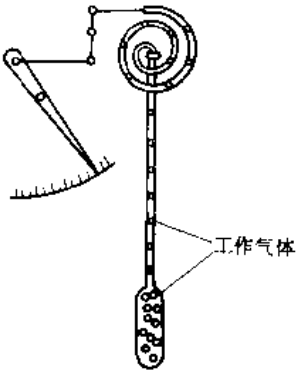


图11 气体压力温度计

是基于查理气体定律：

$$\frac{P_1}{T_1}=\frac{P_2}{T_2}$$

它表示当气体容积保持恒定时，气体的绝对压力与气体的绝对温度成正比。因此，当含有一定容积气体的温包受热时，增大的压力使盘簧管动作。

蒸气压力温度计的工作物质是低沸点液体，其饱和蒸气压与温度有关，并且仅与气液分界面的温度有关。如果在温包的一部分容积内（约占2/3）盛放易挥发的液体，而在其他空间以及毛细管、盘簧管内是这种液体的饱和蒸气。由于分界面处于温包内，因而这种温度计的读数仅和温包温度，即被测介质温度有关。该温度计有两种工作情况：一种是被测温度经常低于周围环境的温度，此时则毛细管和盘管温度高于温包内的分界面温度，故其内全是蒸气，从而静液柱的压差对测量的影响可不考虑；另一种是被测温度经常高于周围环境的温度，则蒸气将在毛细管和盘簧管内冷凝，直到充满冷凝液为止，因而要考虑液柱对测量精度的影响，通常的办法采用双金属片进行补偿。

3.3. 双金属片温度计

双金属片温度计是一类固体膨胀式温度计。它采用膨胀系数不同的两种金属片牢固粘合在一起作为感温元件。当温度变化时，一端固定的双金属片，由于两种金属膨胀系数不同而产生弯曲，自由端的位移通过传动机构带动指针指示出相应的温度。如图12所示。

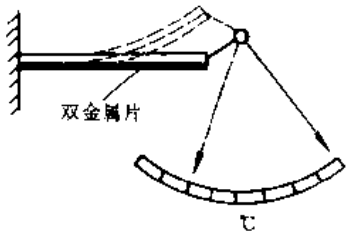


图12 双金属温度计工作原理示意图

为了提高双金属片温度计的灵敏度，则要使双金属片具有更大的弯曲程度，因此常把双金属片做成直螺旋形和盘旋形。

图13所示为直螺旋形双金属片温度计，直螺旋形双金属片置于保护管内，它的一端焊接在保护管的尾部（称固定端），另一端（自由端）与顶部装有指针的中心轴金属杆焊接，当被测温度发生变化时，双金属片自由端发生位移，通过中心轴带动指针偏转，从而在度盘上指示出温度的变化值。

直螺旋形双金属温度计按仪表外壳与保护管连接方式不同分轴向式、径向式，钝角式和可调角式。

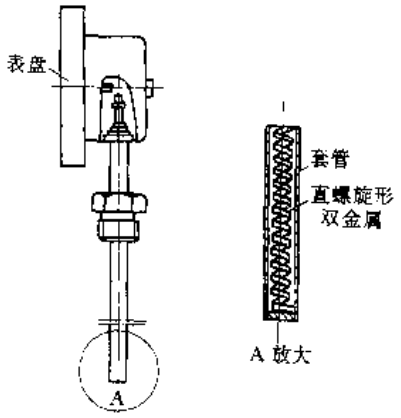


图 13　直螺旋形双金属温度计

图 14 所示为盘旋形（盒形）双金属温度计。盘旋形双金属片做成盘簧形状，一端固定在盘盒上，另一端连接指针轴，当被测温度变化时，双金属片的曲率产生变化，通过指针轴带动指针，指示出温度的变化值。

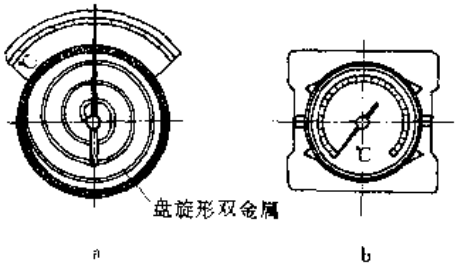


图 14　盘旋形双金属温度计
a. 工作原理；b. 外形

4. 热电偶

热电偶（thermocouples）是工业上广泛用来测量温度的感温元件，它有结构简单、性能稳定、使用方便、准确可靠、动态响应速度快等优点。与二次仪表配套使用，可以远传、显示、记录和控制生产过程，用于测量 −271～1800℃的液体、气体、蒸气及固体表面的温度。

4.1. 工作原理

热电偶是由两种不同的金属导体（或半导体）焊接而成的闭合回路，如图 15 所示，导体 A 和 B 称为热电极，两焊接点中，感受被测温度 t 的一端称为测量端（热端）；而温度为 t_0 的另一端称为参考端（自由端、冷端）。当热电偶的热端和冷端的温度不同时，回路中就会产生一定的电动势 $E_{AB}(t, t_0)$，这种物理现象称为热电效应。产生的电动势称为热电势。它的值与组成热电偶的金属导体（或半导体）材料的性质及两端的温度差有关，而与热电极的长度、直径无关。

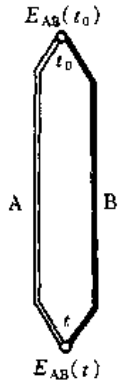


图 15　热电偶回路

实验证明，热电偶回路产生的总热电势 $E_{AB}(t, t_0)$ 等于热电偶两端的热电势 $e_{AB}(t)$ 和 $e_{AB}(t_0)$ 的代数和，即：

$$E_{AB}(t,t_0)=e_{AB}(t)+e_{BA}(t_0)$$

$$\because\quad e_{BA}(t_0)=-e_{AB}(t_0)$$

$$\therefore\quad E_{AB}(t,t_0)=e_{AB}(t)-e_{AB}(t_0)$$

式中　t_0 ——热电偶参考端的温度，℃；

t ——热电偶测量端的温度，℃；

$E_{AB}(t,t_0)$——热电偶总热电势，mV。

由上式可知，如果使参考端温度保持恒定，将测量端置于被测介质之中，则 $E_{AB}(t, t_0)$ 的值将随介质的温度而变化，即：

$$E_{AB}(t,t_0)=e_{AB}(t)-c$$

式中 c 为某一固定常数。

然而，在实际使用时，欲测得热电偶的总电势 $E_{AB}(t, t_0)$，就需要通过连接导线将测量电势值的仪表接入热电偶回路中。这样，第三种金属导线的接入会不会影响上面得出的结论呢？可以证明，只要第三导线和热电极接点的温度相同，原结论不变，即：$E_{AB}(t,t_0)=e_{AB}(t)-e_{AB}(t_0)$仍成立。这就是第三导线定律，正是利用这个定律，热电偶才能作感温元件使用。

4.2. 补偿导线

由热电偶测温原理知道，热电偶热电势的大小，不仅与测量端的温度有关，而且还与参考端的温度有关。为使热电偶的热电势与测量端的温度成单一的函数关系，就应使参考端的温度为 0℃或某一恒定值。然而，利用热电偶测温时，热电偶安装在现场管道或设备上，受热源及环境温度的影响，其参考端的温度很难保持恒定。为使测量准确，应将热电偶的参考端延伸到具有参考端补偿功能的二次仪表（或装置）所处的同一室温下。最简单的办

法是将热电极直接延长，但这对贵金属制成的热电偶是不合算的，也是不现实的，同时直接延长对安装也带来一定的困难。因此就采用一种称为“补偿导线”的导线将热电偶的参考端延伸出来，如图16所示。这种导线在0～100℃内具有和所连接的热电偶相同的热电性质，其材料又是廉价金属。

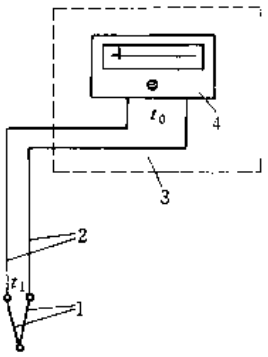


图16 补偿导线延伸参考端温度

1—热电偶；2—补偿导线；3—控制室；4—显示仪表

在使用热电偶补偿导线时，要注意：型号相配（即热电性能相同）；极性不能接错；热电偶与补偿导线连接端所处的温度不应超过100℃。

4.3. 参考端温度的补偿

热电偶的热电势和温度的关系用表格形式表示，这种表格称热电偶的分度表。在编制分度表时，是以热电偶参考端温度为0℃进行的。同时，与热电偶配套使用的温度仪表是按照分度表进行刻度的，故在使用中热电偶的参考端温度要求处于0℃，否则会使测量带来很大的误差。

由前可知，补偿导线只能将热电偶的参考端延至离热源较远及环境温度较恒定的地方，它并不能消除参考温度不为零的影响。因此在使用中还需要进一步采取措施，将参考端的温度修正到0℃。这一工作称参考端温度补偿，通常有以下几种方法：

（1）冰点法 因水和冰共存的混合物的温度为0℃，根据这一性质可以制成一只冰槽。内放冰块和水，再把热电偶的参考端插入冰槽中，如图17所示。此法多用于实验室中。

（2）计算法 用水银温度计测出热电偶的参考端的温度，然后按下式计算：

$$E_{(t,0)}=E_{(t,t_0)}+E_{(t_0,0)}$$

式中 $E_{(t,0)}$——热电偶的测量端温度为 t，参考端温度为0℃时的热电势；

$E_{(t,t_0)}$——热电偶测量端的温度为 t，参考端温度为 t_0 的热电势，为仪表实测值；

$E_{(t_0,0)}$——热电偶参考端温度为 t_0 时所对应的应加校正热电势值。这个值可以从分度表中查得。

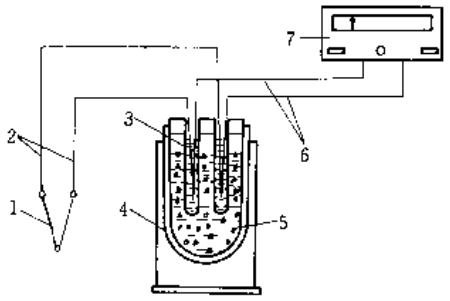


图17 冰点法

1—热电偶；2—补偿导线；3—小试管（内盛变压器油）；4—恒温瓶；5—冰块和水；6—铜导线；7—显示仪表

（3）校正仪表机械零点法 当热电偶与动圈式仪表配套使用时，若参考端温度比较恒定，对测量精度要求又不太高时，可将动圈仪表的机械零点调至热电偶参考端所处的温度 t_0，这相当于在输入热电偶的热电势之前就给仪表输入一个热电势 $E_{(t_0,0)}$，这样，仪表在使用时所指示值为 $E_{(t_0,0)}+E_{(t,t_0)}=E_{(t,0)}$。

（4）补偿电桥法 补偿电桥法是利用不平衡电桥产生的不平衡电压来补偿热电偶因参考端温度变化而引起的热电势变化值，从而达到等效地使参考端温度恒定的一种自动补偿法。补偿电桥法线路如图18所示。这里特别指出，它只起到自动恒定热电偶参考端温度的作用，中国目前生产的补偿器多数都恒定在20℃，那么20～0℃这一对应热电势 $E(20,0)$ 还必须用机械调零法加以解决，以使仪表的示值是被测介质真实的温度。

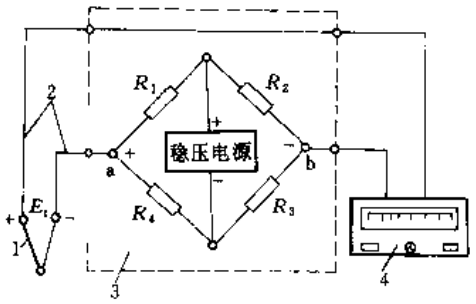


图18 补偿电桥法线路

1—热电偶；2—补偿导线；3—补偿电桥；4—测温仪表

4.4. 种 类

根据热电效应的基本原理，任意两种不同性质的导体或半导体都可作为热电极组成热电偶。但实际情况并非如此，作为热电极材料应满足以下要求：

(1) 物理稳定性要高，即在测温范围内，其热电性质不随时间而变化，以保证与其配套使用的温度计测量的准确性。

(2) 化学稳定性要高，即在高温下不被氧化和腐蚀。

(3) 电阻温度系数要小，导电率要高，组成热电偶后产生的热电势要大。且热电势与温度的关系呈线性关系，或呈简单的函数关系。

(4) 复现性好，便于大批生产，而且在应用上也可保证良好的互换性。

(5) 材料组织要均匀，要有韧性，便于加工成丝。

根据以上条件对热电极材料进行精选，已标准化生产以下几种。

(1) 铂铑-铂热电偶（WRP）　铂铑-铂热电偶正极是铂铑丝（90%Pt+10%Rh），负极是纯铂丝。在 1300℃以下可长时间使用。

(2) 镍铬-镍硅热电偶（WRM）　该热电偶正极是镍铬丝，负极是镍硅丝。可在 0～900℃内长期使用。

(3) 镍铬-考铜热电偶（WRK）　该热电偶正极为镍铬丝，负极为考铜丝。可在 0～600℃内长期使用。

(4) 铂铑$_{30}$-铂铑$_6$ 热电偶（WRR）　该热电偶以铂铑$_{30}$丝（70%Pt+30%Rh）为正极，铂铑$_6$ 丝（94%Pt+6%Rh）为负极，测温范围为 300～1600℃，短期可测 1800℃高温。

5. 热电阻温度计

在工业上广泛应用热电阻温度计（resisteres thermometers）测量－200～＋500℃的温度。在特殊情况下，低温端可测到平衡氢的三相点（13.81K），甚至可更低（如铟电阻温度计可测到 3.4K，碳电阻温度计可测到 1K 左右）。高温端可测到 1000℃。热电阻温度计的特点是精度高、适用于测低温。

电阻温度计的作用原理是根据导体(或半导体)的电阻随温度变化的性质，将电阻值的变化用显示仪表(二次仪表）反映出来，从而达到测温的目的。

热电阻温度计是由热电阻、显示仪表以及连接导线所组成。

5.1. 热 电 阻

热电阻是由电阻体，绝缘套管和接线盒等主要部件所组成。其中，电阻体是热电阻最主要部分，要求也最高。因此，对热电阻丝的材料与绕热电阻丝的支架（也称骨架）均有一定的要求。

工业上最常用的热电阻有：

(1) 铂电阻　铂电阻的特点是精度高、稳定性好、性能可靠。这是因为铂在氧化性介质中，甚至高温下的物理、化学性质都非常稳定。所以早在 1927 年铂电阻温度计就被采用作为复现温标的基准器；IPTS-68 温标中更进一步规定，在－259.34～630.74℃温域内以铂电阻温度计作为基准器。从最新颁布的 ITS-90 温标更明确规定在第三温区（13.8033K～961.78℃）内用铂电阻温度计为内插仪器。

在－190～0℃的范围内，铂的电阻值与温度的关系可用下式来表示：

$$R_t=R_0[1+At^2+Bt^2+C(t-100)t^3]$$

式中　R_t——温度在 t℃时的电阻值，Ω；

R_0——温度在 0℃时的电阻值，Ω；

A——常数，$A=\alpha(+\delta/100℃)=3.96847\times10^{3}$，$℃^{-1}$；

B——常数，$B=-10^{4}\alpha\delta\cdot C^{-2}=-5.847\times10^{-7}$，$℃^{-1}$；

C——常数，$C=-4.22\times10^{-12}$，$℃^{-1}$；

α，δ——可查阅的物理参数。

在 0～630.74℃范围内，铂的电阻值与温度的关系为：

$$R_t=R_0(1+At+Bt^2)$$

中国目前常用的工业铂电阻有 Pt_{100}及 Pt_{10}二种规格分度号。Pt_{100}分度号取 $R_0=100\Omega$，Pt_{10}分度号取 $R_0=10\Omega$，工业上常用 Pt_{100}，Pt_{10}为实验室及作标准器之用。

(2) 铜电阻　铜电阻与温度呈线性关系，铜的电阻温度系数大，容易加工和提纯，价格便宜。它一般用来制造－50～200℃工程用的电阻温度计。其电阻与温度的关系如下：

$$R_t=R_0(1+\alpha t)$$

式中　R_t——铜电阻在温度 t℃时的电阻值，Ω；

R_0——铜电阻在温度 0℃时的电阻值，Ω；

α——铜电阻的电阻温度系数，$℃^{-1}$。

铜电阻目前常用的分度号有 Cu_{50}及 Cu_{100}两种。Cu_{50}表示铜电阻置于 0℃时，它的电阻值为 50Ω；Cu_{100}表示铜电阻置于 0℃时，它的电阻值为 100Ω。

(3) 其他热电阻　随着科学技术的日益发展，除了上述大量使用的铂、铜热电阻之外，近年来，在低温和超低温测量中，开始采用一些较为新颖的热电阻，如铟电阻、锰电阻和碳电阻等。

a. 铟电阻　它是近年来发展起来的一种高精度低温热电阻。铟的熔点约为 156℃，在 4.2～15K 温域内其灵敏度比铂高 10 倍，故可用于铂电阻不能使用的低温范围。用 99.999%高纯度铟丝制成的铟电阻测 4.2K～室温，复现性可达到±0.001K。

b. 锰电阻　锰电阻的特点是在 63～2K 的范围内，电阻随温度变化很大，灵敏度高，在 16～2K 内电阻率随温度的平方变化，如掺杂的是 α-锰，这个平方关系可以

扩展到21K。

c. 碳电阻 碳电阻很适合做液氦温域的温度计，这是因为碳电阻具有优良的特性：低温下灵敏度高，热容量小，对磁场不敏感，价格便宜，操作方便。

5.2. 连接导线

连接导线选择正确与否，对热电阻温度计的精度影响很大。

对电阻体引出线有一定要求，一般要求引出线与热电阻及连接导线（铜导线）不会产生很大的热电势，且化学稳定性好。标准或实验室用铂电阻用金或铂作引出线。工业用热电阻的引出线，高温下用银，低温下用铜。同时为了减少引出线电阻变化的影响，引出线的直径应比热电阻丝直径大得多，工业用的热电阻一般用直径大于1mm的银丝做引出线。

使用电桥作显示仪表（二次仪表）时，工业用的热电阻的引出线不是两根，而是三根，以减小热电阻与显示仪表之间的连接导线电阻因环境温度变化所引起的测量误差。标准或实验室用铂电阻的引出线采用四线制，即热电阻丝两端各焊上两根引出线，如图19所示。这样不仅可以消除连接导线电阻随环境温度变化的影响，而且可以消除测量线路中寄生电势引起的测量误差。

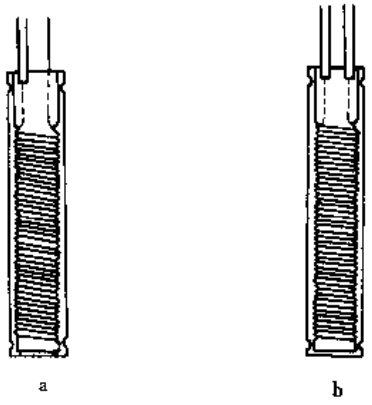


图19 热电阻体的三线制和四线制

a. 三线制；b. 四线制

5.3. 显示仪表

由上述可知，热电偶和热电阻仅仅是将被测温度的变化分别转换成热电势和电阻值变化的感温元件。为了直观地将被测温度显示出来，就必须采用显示仪表与它们配套使用，以组成一个测温系统。工业上广泛应用的显示仪表有动圈式和自动平衡式。

动圈式显示仪表结构简单，使用方便，精度较高（1.0级）和价格便宜，因而在工业生产中，尤其是在中小企业中得到广泛应用。

与热电阻配套的XCZ-102动圈式温度指示仪的工作原理如图20所示。它由二部分组成，即：将电阻变化值转换成毫伏信号的测量桥路和动圈测量机构。

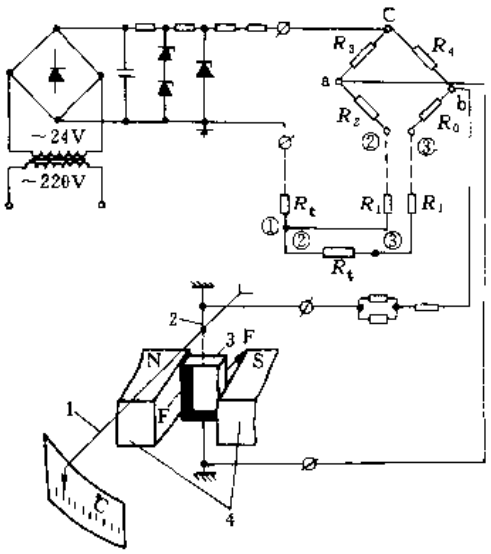


图20 XCZ-102动圈式温度指示仪工作原理

1—指标指针；2—吊丝；3—动圈；4—磁钢

测量桥路是一不平衡电桥，由电阻R_0，R_2，R_3，R_4和热电阻R_t组成。采用两级硅稳压管的稳压电源为其供电。通常取$R_3=R_4$，$R_1+R_2=R_{t0}+R_1+R_0$，其中R_{t0}是对应于仪表刻度始点时的热电阻值。R_1为热电阻与仪表之间每根连接线的电阻值。当被测温度为仪表刻度始点温度时（即$R_t=R_{t0}$）电桥平衡，U_{ab}等于零，没有电流流过动圈，指针指在始点位置上。当热电阻R_t随温度变化时，电桥失去平衡，U_{ab}不等于零，此时电流流过动圈，在磁场的作用下，动圈转动。与此同时，张丝产生反抗力矩，当两力矩平衡时，指针就指在相应的温度位置。

这里需要指出的是统一规定了外接连接导线的阻值。对三线制连接法规定每根外接导线电阻为5Ω，使用时，若每根连接导线电阻不足5Ω时，用调整电阻补足。

图21所示为XCT-102动圈式温度指示调节仪控制电炉温度示意图。XCT-102动圈式指示调节仪由指示和

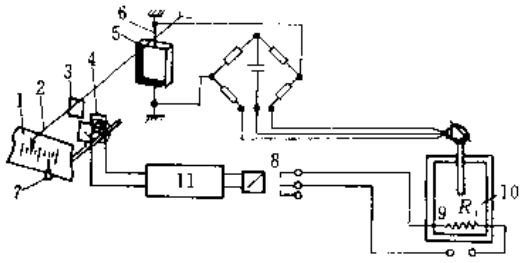


图21 XCT-102动圈式温度指示调节仪控制电炉温度

1—刻度面板；2—指示指针；3—小铝旗；4—振荡线圈；5—动圈；6—吊丝；7—给定指针；8—继电器；9—电热丝；10—电炉；11—振荡放大器

调节两部分线路组成。指示部分如前述。调节部分由偏差检测机构、振荡放大器和控制继电器组成。

偏差检测机构由置于指示指针上的小铝旗和置于给定指针机构上的检测线圈所组成。给定指针可以用仪表面板上的螺丝进行调节。调节温度时，将其调到需要报警或控制的温度刻度处。作为振荡放大器输入信号的检测线圈由二块 12mm×12mm 的方形印刷线圈串联而成，其间距为 3mm，以便让小铝旗在线圈中插入或退出。若电炉温度低于给定值，亦即铝旗在检测线圈之外时，经振荡放大器使继电器常开触头闭合，接通电炉加热丝的电源，使电炉加热升温。当温度上升到给定值，小铝旗进入检测线圈的间隙中，振荡放大器输入信号变化，使继电器触头断开，切断电炉加热丝的电源。此时温度开始下降。当小铝旗随指示指针退出线圈时，继电器又将动作，如此循环不断，电炉温度被控制在某一温度值。

图 22 为与热电阻配套使用的电子自动平衡电桥测量桥路原理图。

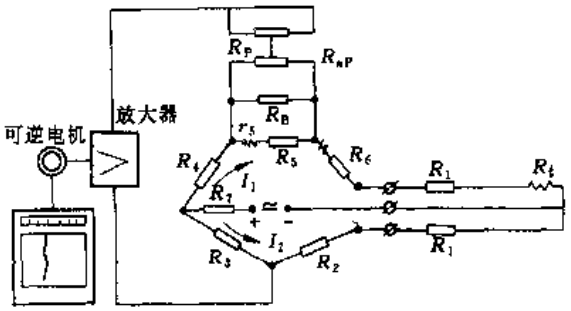


图 22　电子自动平衡电桥测量桥路

测量桥路由上支路和下支路组成。上支路由热电阻 R_t、起始点刻度电阻 R_6、滑线电阻 R_P、工艺电阻 R_B（R_P 和 R_B 并联后的电阻 R_{nP}规定为 90Ω）、量程电阻 R_5、固定电阻 R_4 和导线电阻 R_1 组成；下支路由固定电阻 R_2、R_3 和导线电阻 R_1 组成。为了减小由于环境温度变化带来的误差，热电阻与仪表采用三线制连接方式，而且规定连接热电阻的铜导线电阻每根为 2.5Ω。

测量桥路的电源有直流和交流两种，采用直流供电的称直流电桥；采用交流供电的称交流电桥。当直流供电时电源为 1V，交流供电时电源为 6.3V，但要加限流电阻 R_7。交、直流两种桥路的上、下支路电流 I_1、I_2 均为 3mA。

它的工作原理是：当被测温度变化时，若 R_t 阻值增加，桥路失去平衡，这一不平衡电压由电桥的对角线引至电子放大器进行放大，然后推动可逆电机，可逆电机带动滑线电阻上的滑动触点移动，使电桥重新平衡。可逆电机同时带动指针和记录笔，指示和记录温度变化的数值。

图 23 为自动平衡式显示仪表组成方框图。从图中可以看到，它的组成除上述测量桥路外，还有电子放大器、可逆电机、同步电机、指示和记录机构、调节机构等部件。由于该仪表是利用补偿原理进行测量的，故精度高（一般为 0.5 级）、动作迅速，既能指示又能连续记录被测参数。若加上一些附加装置还可以实现多点指示、记录、报警、调节等功能，且有适应性强等优点，因而自动平衡式显示仪表在工业和科学研究部门得到广泛的应用。

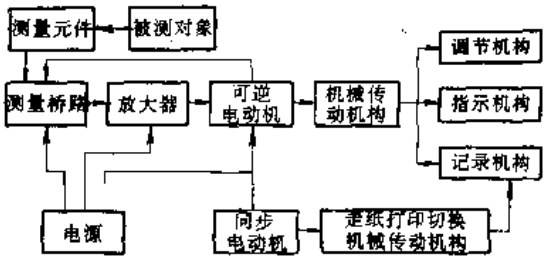


图 23　自动平衡式显示仪表组成方框图

图 24 为数字式显示仪表组成方框图。它主要由模-数转换器、电子计数器和数字显示器所组成。模-数转换器是数字式显示仪表能够实现数字化测量的关键部件，它将连续变化的模拟量电压信号转换成脉冲信号，送往电子计数器进行电子计数（如果转换成二进制代码信息，则可直接送往数字显示；如果输入为脉冲信号，则可直接送往电子计数器）。电子计数器对其输入脉冲按照一定的时间间隔进行脉冲记数，即得反映模拟量输入电压大小的脉冲个数的数字量信息。同时考虑到被测变量工程计量单位，引入计量单位标度换算。然后，对所得到的数字量信息进行寄存、译码和显示。测量结果在数字显示器中以十进制数字示出。

由于它具有显示直观、速度快和精度高等优点，现在被广泛应用。

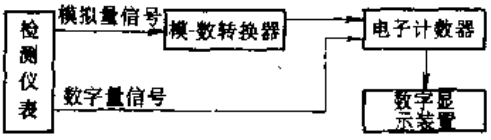


图 24　数字式显示仪表组成方框图

6.　热敏元件

热敏元件（thermistors）按其制作材料区分，可分成金属热敏元件、合金热敏元件、半导体热敏元件和陶瓷热敏元件等 4 大类，它们各有优点及缺点。根据不同的工况选择不同的热敏元件，对提高测量精度，增加可靠性及稳定性都甚为重要。

6.1.　金属热敏元件

铂热敏元件的性能稳定，虽可以作为标准，但铂价格

昂贵。作为新型的镍热敏元件，不但价格可以大大下降，而且镍材料的电阻温度系数($6170\times10^{-6}℃^{-1}$)比铂材料($2850\times10^{-6}℃^{-1}$)高，因而它的灵敏度高。这种元件的结构很简单，在介质基片上镀覆一层镍薄膜，然后光刻出所需的电阻图形，其电阻随温度变化，通过电阻的测量来检测温度。对这种元件的要求是：灵敏度高、稳定、互换性好。

镍热敏元件的质量好坏主要取决于镍膜的质量，镍的电阻温度系数为：

$$\alpha=\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}$$

式中 ρ 为镍的电阻率。

在一定的温度范围内，镍的 ρ-t 为线性关系，$\alpha\rho=k$，k 为常数，可见要提高 α 必须降低 ρ。材料的 ρ 来源于点阵热振动和缺陷、杂质对自由电子的散射。这种薄膜的缺陷固然可以通过退火解决，但更重要的是在镀膜过程中的条件控制。在不同的工艺条件下，膜的微观结构会有很大的区别，从而影响了这种热敏元件的质量，特别是互换性大大降低。

6.2. 合金热敏元件

合金热敏元件具有较高的电阻率，其电阻随温度的变化较为敏感；体积小、能紧密与被测物体表面嵌接；输出信号大。这些优点使合金热敏元件已日益广泛地用于温度监测和控制。

目前，合金热敏元件可分为铁基热敏元件、镍基热敏元件和铜基热敏元件。

(1) 铜基热敏元件 它是一种具有高电阻温度系数和较高电阻率的 Cu-Mn-Al 系热敏电阻合金。如 CMA-119 (22.5%Cu，25%Mn，52.5%Al) 和 CMA-3 (25% Cu，25%Mn，50%Al)。其 CMA-119 的 ρ 和 α 分别为 $0.26\mu\Omega\cdot m$，和 $4100\times10^{-6}℃^{-1}$，二者的乘积 $\rho\times\alpha=1086p\Omega\cdot m/℃$ 为一般金属热敏电阻的 2.7 倍，该合金在 125℃以下的电阻与温度的线性关系很好，并在长期使用过程中电学性能几乎不发生变化。

(2) Ni-Fe 热敏元件 Fe 中含 Ni<10%时，其电阻率增加缓慢，但电阻温度系数急剧下降。当 Ni=30%时，合金电阻率达到最大值，但电阻温度系数也下降到最小值。此后，随着含 Ni 量的增加，合金电阻率迅速下降，电阻温度系数急剧上升。Ni 达 70%时，电阻温度系数达最大值。

6.3. 半导体热敏元件

半导体热敏元件是根据技术性能要求，从各种氧化物（如氧化铝、氧化铜、氧化镍、氧化锰、氧化钴、氧化钛等）中选择几种，按不同的比例混合、研磨。并掺入一定的粘合剂成型，以铂丝作为引线埋入后干燥，再经过高温烧结而成。但作为感温元件，还要进行二次热处理，挑选电阻值等工艺过程。

半导体热敏元件与金属热敏元件比较，具有如下特点。

(1) 有很大的负温度系数 即温度升高，其阻值降低。温度和电阻的关系为：

$$R_T=R_{T0}e^{B\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)}$$

式中 R_T ——在温度 T 时的电阻值，Ω；

R_{T0} ——在温度 T_0 时的电阻值，Ω；

e ——自然对数的底；

B ——常数，其值与半导体材料的成分和制作方法有关。

(2) 体积小 如珠形尺寸一般只有 $\phi0.2\sim0.5$mm。因此能快速反应温度变化，一般做成点温计。

(3) 具有很大的电阻值 其 R_0 值通常为 $10^2\sim10^5\Omega$，因此在构成测量电路时，可以忽略连接导线的电阻和接触电阻。

(4) 制造工艺比较简单，价格便宜。

但是半导体热敏元件温度测量范围较窄，温度和电阻变化呈非线性，特别是在制造时，对电阻与温度关系特性的一致性很难控制，而且差异很大，同时稳定性也较差，因而作为温度测量仪表的感温元件就很难做到互换，给使用和维修以及制作带来很大的困难。

半导体热敏元件常见的结构形状有珠形、杆形和片形。

6.4. 陶瓷热敏元件

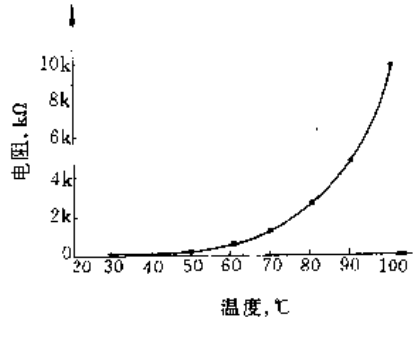
陶瓷热敏元件实质上是利用半导体电阻的正温特性，用半导体陶瓷材料制作而成的热敏元件，常称 PTC、NTC 热敏元件。

在 $BaTiO_3$ 中掺入一定量的 Sr，部分地替换 $BaTiO_3$ 中的 Ba 的位置，可以使材料的居里点向低温方向移动，改变电阻与温度的特性曲线，以达到需要的技术指标。

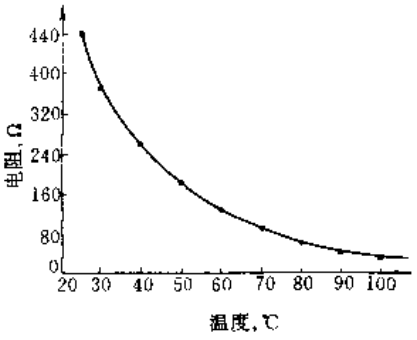
PTC 热敏电阻 R-t 特性曲线和 NTC 热敏电阻 R-t 特性曲线见图 25。

从图 25 中看到，PTC 热敏元件具有正向特性，即随着温度的升高，它的电阻值逐渐变大。而 NTC 热敏元件具有反向特性，即它的电阻值随着温度升高而逐渐减少。

图 26 所示为突变型 PTC 材料，这种材料的电阻值在居里点附近随温度的增加而急剧增加。而另一种缓变型PTC 材料，是以 (Ba，Sr) TiO_3 为基质材料，并以 Sb、Nb 为施主掺杂，采用陶瓷工艺而制成。施主掺杂 Sb 对材料的电阻温度特性有重要的影响，在一定的 Sb 的含量及工艺条件下，材料的电阻率随 Sb 含量的增加而减小。适当的含量还可以使电阻温度曲线的线性区加宽，线性度变好，这种材料的 ρ-t 曲线如图 27 所示。



a



b

图 25　热敏电阻 R-t 特性曲线

a. PTC 热敏电阻 R-t 特性曲线；

b. NTC 热敏电阻 R-t 特性曲线

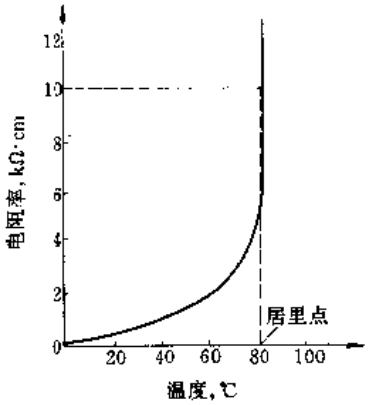


图 26　突变型 PTC 材料特性

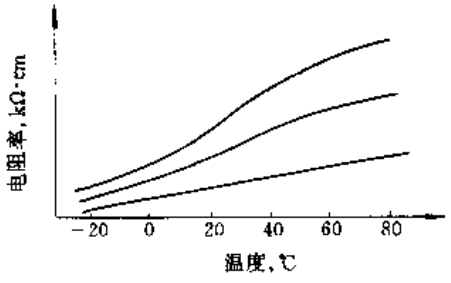


图 27　缓变型 PTC 材料特性

7. 高温计

高温计（pyrometers）品种很多，目前最常用的非接触式高温计为热辐射式高温计，它是利用受热物体的热辐射作用来测量该物体本身的温度。任何受热物体都有一部分热能转变成辐射能。在热辐射时，热能是以电磁波的形式传递的，不同的物体是由不同的原子组成的，因此能发出不同波长的波。各种波长的波的性质不同，有的光波能够被物体吸收，并且重新转变为热能。具备该性质最显著的波长是从 0.77～40μm 的红外线，其次是 0.4～0.77μm 的可见光，这种射线叫做热射线，它的传播过程就是热辐射。

物体受到热辐射后，能将它吸收、透过或反射。而受热物体放出的辐射能的多少，与它的温度有一定的关系。热辐射式高温计就是根据这种热辐射原理制成的。

热辐射高温计通常分为两种：一种是单色辐射高温计，一般称光学式高温度计；另一种是全辐射高温计。

7.1. 光学式

光学式高温计（optical pyrometer）是利用受热物体的单色辐射强度随温度升高而增长的原理来进行高温测量的仪表。

物体在高温状态下会发光，也就是具有一定的亮度，物体的亮度 B_λ 和它的辐射强度 E_λ 是成正比的，即：

$$B_\lambda = cE_\lambda$$

式中　c ——比例常数。

所以受热物体的亮度大小反映了物体的温度数值。但是直接测量物体的亮度是较困难的，一般都采用比较法。光学高温计是采用一已知温度的亮度（高温计灯炮灯丝的亮度）与被测物体的亮度进行比较来测量物体的温度。

光学式高温计采用的结构形式是灯丝隐灭式，或称隐丝式。它的特点是结构简单，使用方便，量程比较宽，可以做到较高的精度，广泛用来测量 700～3200℃，用于金属熔炼、浇铸、热处理、锻轧、玻璃熔融、水泥、陶瓷和耐火材料等生产过程。但这种温度计是非线性刻度。由于需要用人的眼睛来进行比较和判断，容易产生主观误差，且仪表显示方式只有指示，不能自动记录。

隐丝式光学高温计又分精密光学高温计和工业用光学高温计两种。前者属高温测量精密仪器，作标准器具之用；后者用于工业生产过程中测量 700～3200℃的温度。工业上最常用的为 WGG-2 型光学高温计，它的外形结构如图 28 所示，内部结构如图 29 所示。它主要由光学系统与电测系统组成。

WGG-2 型光学高温计的光学系统由物镜和目镜组成望远镜，灯炮的灯丝置于系统中物镜成像部分。调节目

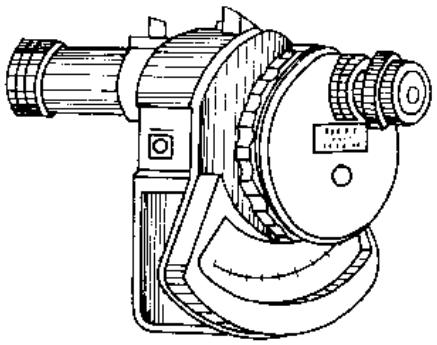


图 28 WGG-2 型光学高温计外形

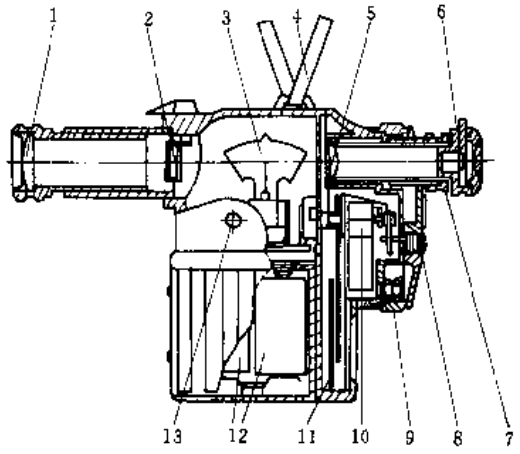


图 29 WGG-2 型光学高温计结构

1—物镜；2—吸收玻璃；3—高温计灯炮；4—皮带；5—目镜；6—红色滤光片；7—目镜定位螺母；8—零位调节器；9—滑线电阻盘；10—测量电表；11—刻度盘；12—干电池；13—按钮开关

镜的位置，可清晰地看到灯丝；调节物镜的位置，能使被测物体清晰地成像在灯丝平面上，以便比较二者的亮度。在目镜与观察孔之间有红色滤光片，测量时移入视场，使所利用的光谱有效波长约为 0.65μm，以保证满足单色辐射的测温条件，从观察孔可同时看到被测物体与灯丝的像，从而能清晰地观察到灯丝的隐灭过程。在物镜与灯泡之间置有吸收玻璃，当使用仪器第二量程时，转动吸收玻璃手钮，使吸收玻璃移入视场中，用以减弱被测物体的亮度。目镜定位螺母用于锁紧已经调节好的目镜位置。

电测系统如图 30 所示。它由高温计灯泡、滑线电阻、按钮开关、电阻等与两节干电池连接而成。调节滑线电阻使灯丝亮度与被测物体的亮度相均衡。测量电表是磁电式直流电压表，用来测量灯丝在不同亮度时线路端的电压降，但指示值则以温度刻度表示，从而能由高温计的刻度盘上直接读取被测物体的亮度温度。

图 30a 的电测系统为电压式，这种线路电压表直接跨接在高温计灯泡的两端。其缺点是刻度范围仅为刻度盘的 70%左右。图 30b 的电测系统为电桥式，这种线路的电压表跨接在电桥的顶端。其特点是刻度范围较宽，仪表的灵敏度与精度都比较高。

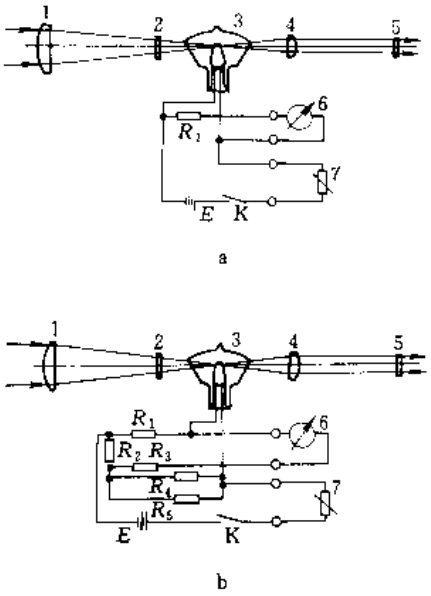


图 30 WGG-2 型光学高温计原理

a. 电压式；b. 电桥式

1—物镜；2—吸收玻璃；3—温度灯；4—目镜；5—红色滤光片；6—毫伏计；7—滑线电阻

7.2. 辐射式

辐射高温度（radiation pyrometer）是根据物体的热辐射效应测量物体表面温度的仪器。

前面已经提到，物体受热后就会发射出各种波长的辐射能来，其中有些波长的辐射能是能够被我们眼睛所看到的。但是，物体受热后所发出的辐射能中还有许多则是我们所看不到的，换句话说它并不发出一定的亮度，譬如铁块在未烧红前它并不发出“亮”光来，这就无法使用光学高温计来测量它的温度。

虽然物体辐射出来的能量看不见，但可以把它辐射出来的所有能量集中于一个感温元件（如热电偶）上。热电偶的工作端感受到这些热能后，就有热电势输出，可以选用毫伏计或电子电位差计进行指示记录和自动调节，这就是辐射高温计的工作原理。

绝对黑体的热辐射能量与温度之间的关系遵照全辐射定律，即：

$$E_0=\sigma T^4$$

式中 E_0——热辐射能量，kcal/（m^2 · h），1cal = 4.1868J；

σ——波尔兹曼常数，其值为 4.96×10^{-8}kcal/($m^2\cdot h\cdot K^4$)；

T——物体的温度，K。

辐射温度计具有结构简单、使用方便、性能稳定，可以自动记录与远距离传送信号等优点，通常用来测量100～2000℃的温度。

中国产的 WFT-202 型辐射高温计由辐射感温器、辅助装置和显示仪表三部分组成。辐射感温器是将被测物体的辐射能转变为热电势。为防止感温器的工作温度过高及保持观察通道清晰，必要时可装置辅助装置。显示仪表可用毫伏计或电子电位差计。

图 31 为 WFT-202 型辐射感温器的结构图。外壳用铝合金制造。前部是对物透镜，它可以将辐射热能聚集在热电堆上。热电堆结构如图 32 所示。按照辐射高温计的起点不同，热电堆分别由 16 对或 8 对直径为 0.05～0.07mm 的镍铬-考铜热电偶串联而成。每一对热电偶的热端焊在瓣形镍箔上，其参考端由考铜箔串联起来，最后一端由考铜箔带作引出线，整个热电堆固定在环形云母架上。在热电堆前安装补偿光阑，可用螺丝刀通过标记着“校正器”位置的孔中调节照射到热电堆上的辐射能量，从而使仪表在一定温度范围内具有统一的分度值。另外，用双金属片来补偿热电偶参考端因温度变化而引起的误差，如图 33 所示。当仪表周围环境温度超过设计温度（一般取 20℃）时，双金属片就向上弯曲带动遮光片，增加了射入的辐射能量，从而补偿了由于周围温度升高使指示值偏低的误差。

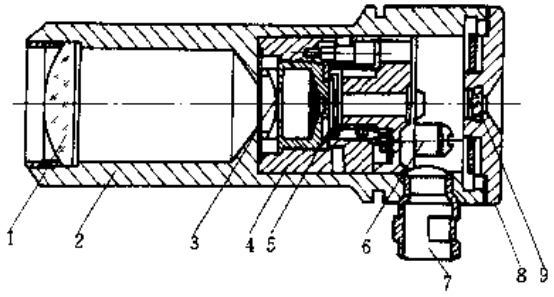


图 31　WFT-202 型辐射感温器的结构

1—对物透镜；2—外壳；3—补偿光阑；4—座架；5—热电堆；6—接线柱；7—穿线套；8—盖；9—目镜

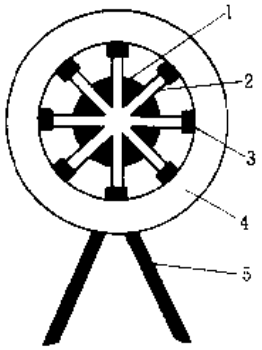


图 32　热电堆结构

1—靶心；2—热电偶；3—考铜箔；4—云母环；5—引出线

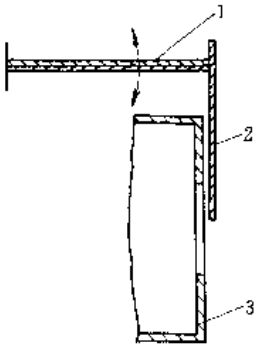


图 33　双金属片温度补偿

1—双金属片；2—遮光片；3—补偿光阑

8. 石英晶体测温元件

石英晶体测温（quartz crystal thermometr）就是利用石英晶片构成的振子谐振频率随温度而变化的特性来测温的。

石英是立方晶系结晶体，有 x、y、z 三个晶轴。作为测温元件的晶片是从对晶轴不同的角度切取下来的，如图 34 所示。由于石英晶体是各向异性的，所以按照不同的角度 ϕ 和 θ 切取的晶片，可以得到不同的温度系数。

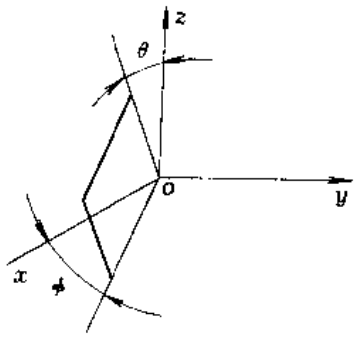


图 34　晶片的切取角度示意图

石英晶片的谐振频率与温度的关系可用下式表示：

$$f_t=f_0[1+\alpha(t-t_0)+\beta(t-t_0)^2+\gamma(t-t_0)^3]$$

式中　f_0、f_t——温度 $t_0=0$℃和 t℃时的频率；

α、β、γ——由晶片切取角度 ϕ 和 θ 值所决定的一次、二次和三次频率温度系数。

试验表明，采用 AC 切割（$\theta=35.33°$、$\phi=0°$）晶片做的石英振子，其一次温度系数 $\alpha=0$，因而在相当宽的

温度范围内具有很高的频率稳定性，可以将它作为频率基准。采用 LC 切割（$\theta=9.303°$、$\phi=11.116°$）晶片的石英振子，在 $-80\sim250℃$ 内 $\beta=0$、$\gamma=0$ 而 $\alpha=35\times10^{-6}℃^{-1}$，其频率-温度特性有很好的线性。如要得到 $S=1kHz/℃$ 的灵敏度，晶体振子的基本谐振频率应为 $f_0=S/\alpha=28MHz$。此外，采用 $+5°y$ 切割（$\theta=+5°$、$\phi=0°$）晶片的振子，也可获得 β、γ 值近似为零，而 α 值较大的特性，所以同样适于作温度测量元件之用，并且这种切割方式简单，适于大批量生产。

石英晶体不同的切割方法（AC、LC 和 Y），它的频率与温度的关系见图 35 所示。

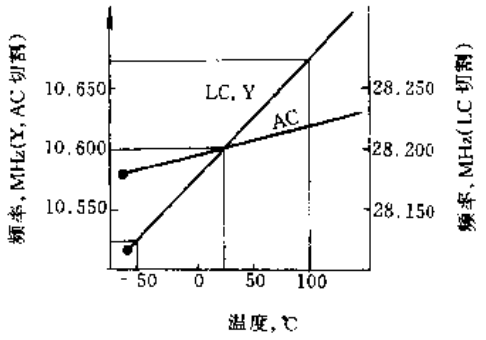


图 35 温度与频率的关系

用于测量石英振子随温度改变而频率变化的电路，如果要检测出 $\pm0.1℃$ 的温度变化，则必须要鉴别出 $0.1\times1000/28\times10^6=1/280000$ 数量级的频率变化，因而采用了如图 36 所示的差拍测量电路方框图。电路中有热敏振荡器和基准振荡器。热敏振荡器的基本谐振频率为 28MHz；基准振荡器的振荡频率为 28MHz，它通过十倍频后得到一个 28MHz 的频率输出，两者混频后产生的差频信号，通过门电路进入计数器。门电路的选通脉冲是来自基准振荡器经分频器输出的脉冲，它控制了门的导通时间。显然，在门导通时间内计数器累计的数字量反映了温度的变化，即被测温度与基准温度（基准振荡器的环境温度）之差，而数字量等于温差与 1kHz/℃的乘积。时间选择开关通过分频器控制产生不同的导通时间，以获得不同的分辨率。

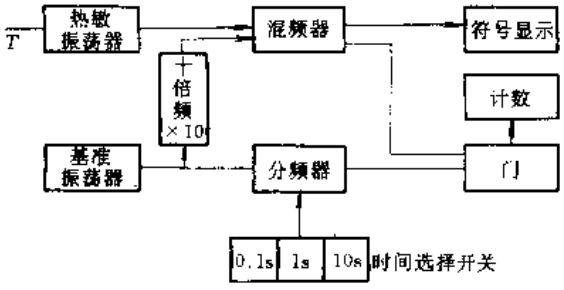


图 36 石英振子热敏传感器电路方框图

现用石英晶体测温元件制作的温度计有：基准温度计（它的测量精度为 0.001℃）、深井温度计、温度遥测仪和回波式温度计。

9. 特殊温度检测

特殊温度检测（temperature measurement undery special）包括二方面内容，第一方面是温度特殊，即超高温和超低温，用一般测温元件无法检测；第二方面是被测介质特殊，如被测物体为快速移动体等，为此需要用非常规的测量元件（或用常规的测量元件进行改正）来解决这种特殊温度检测。

9.1. 超高温温度检测

所谓超高温一般指被测物体温度在 2000℃以上，现在工业上常用的有以下几种。

用于钢水连续测温、反应堆测温等特殊场合的钨-铼热电偶，它在真空、惰性气氛和弱还原性气氛中，带氧化铝保护套管下可测 2000℃左右的温度，如进一步解决保护套管材料，则可测 2800～3000℃的超高温。

其他非金属热电偶均可测量 2000℃以上高温。如碳-钨热电偶可长期测量 2000℃左右的高温，并有较大的热电势；碳-碳化硅热电偶，一般可测 2700℃左右的高温，并且灵敏度最高，在 1800℃时，它的热电势值可达 600mV；还有碳-石墨、石墨-碳化铌、石墨-碳化锆等热电偶，一般都可测 2000℃以上的高温，其热电势都比金属热电偶大，熔点都很高。

9.2. 超低温温度检测

所谓超低温是指被测物体温度在 $-200℃$ 以下，这种测量方法也很多。有以下几种。

（1）光纤温度传感器 光纤温度传感器是目前光纤传感器中发展较多的领域，已开发了开关式温度传感器、辐射式温度传感器等多种实用化的品种。利用双折射光纤的传输光信号滞后量随温度而变化的原理制成的双折射光纤温度传感器，通过改变两条光纤长度差，即可获得不同的灵敏度，且适于广范围温度变化的测量。测温范围可达 $-273\sim2000℃$。

（2）核磁共振温度传感器 所谓核磁共振现象是指具有磁自旋的物质置于静磁场中时，当在垂直静磁场方向加以电磁波，会发生对某频率电磁波的吸收现象。利用共振吸收频率随温度上升而减小的原理制成的温度传感器，称为核磁共振温度传感器。

核磁共振温度传感器的测量范围在 90～398K，误差在 1.3mK 以内，工作性能非常稳定，被确认为是一种常温条件下理想的标准温度计。

（3）热噪声温度传感器 热噪声测温法是一种新的测温方法，可用在 1～2500K 范围内，这种方法不要求运

用特殊材料，从实用性而言具有很大的灵敏性，可以测量多种情况下的温度参数。

热噪声测温原理是利用电阻元件产生的噪声电压与温度的相关性。热噪声温度计是一种可以直接读出绝对温度值而不受材料和环境条件影响的温度计，与热电偶一样可获得广泛应用，且能用在超低温测量，精度和长期使用的稳定性都比较高。

9.3. 特殊介质的温度测量

在工业生产中，对许多场合的温度检测有特殊要求。如防硫、防爆、耐磨；又如移动物体和高速旋转物体的测温、钢水的连续测温、火焰温度的测量等。最常用的为非接触式温度传感器。

(1) 超声波测温法　超声波测温的最大特点是反应快，在 10ms 左右；方向强，可在瞬间测一个大范围的面均温度。

(2) 激光测温法　激光测温特别适用于作远程测量和特殊环境下的温度测量。利用氦氖激光源的激光作反射计可测很高的温度，精度达 1%；用激光干涉和散射计可测 10^5～10^{11}K 的高温。

(3) 微波测温法　采用微波技术测温可以达到快速测量高温的目的，特别适用于辐射环境。由 Ni (22%)、Cr (3%)、Fe (25%) 空腔和铜波导管组成的微波传感器，利用在不同温度下与控制电压的线性关系的原理，准确度可达 0.05℃。

(4) 比色法测温　用比色方法制成的温度仪表称为比色高温计。它是根据两种不同波长下的物体辐射能强度的比值来测量温度的。按结构可分为单通道与双通道两种比色高温计。单通道比色高温计的工作原理如图 37 所示。被测物体的辐射能通过光学系统，入射到由马达带动的调制盘上。在调制盘周边开孔的部位，交替镶嵌着光谱透过率不同的两种滤光片。马达以一定的速度旋转，使两个波长的光交替地落在检测元件上，将光信号转换成电信号，再由放大器放大后输出，由显示仪表显示出被测物体的温度值。

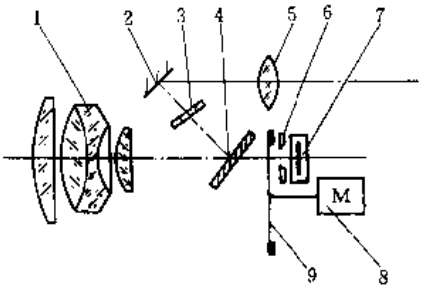


图 37　单通道比色高温计原理图

1—物镜（四片三组）；2—全反射镜；3—分划板；4—反光镜；5—目镜；6—光阑；7—检测元件；8—马达；9—调制盘

双通道比色高温计如图 38 所示，它是采用干涉滤光片，将入射的辐射能分成两束，反射的光与透过的光对应于两个不同波长，分别照射到两个硅光电池上，将光信号转换成电信号，再通过显示仪表显示出被测物体的温度值。

一般来说，单通道比色高温计精度较高，但结构复杂。双通道比色高温计结构简单，但精度较低。与其他非接触式测温仪表相比，它具有反应速度快，测量温度接近真实温度的优点。且在存在粉尘、水汽、烟雾等环境中，对仪表示值影响小。常用于测量 800～2000℃内的连轧钢板表面温度、水泥窑焙烧温度、石英玻璃融熔炉坩锅壁的温度等。

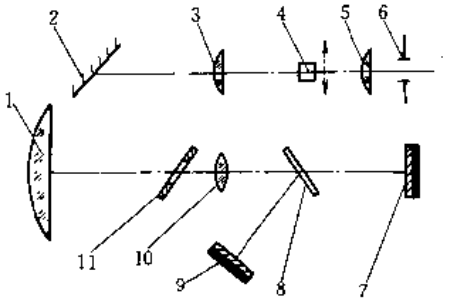


图 38　双通道比色高温计原理图

1—物镜；2—反射镜；3—倒像镜；4—回零信号接受元件；5—目镜；6—出射光阑；7—带红色滤光片的硅光电池；8—分光镜；9—带可见滤光片的硅光电池；10—场镜；11—视场光阑

10. 温度变送器

温度变送器（temperature transmeters）是将测温元件得到的与被测温度成一定关系的热电势、电阻变化值等参数转换成统一标准信号，即转换成 0.02～0.1MPa（气动温度变送器）、0～10mA（电动Ⅰ型温度变送器）和 4～20mA（电动Ⅱ型温度变送器），以便远送与其相配套的其他单元组合仪表，组成自动检测系统和自动控制系统。

10.1. 气动温度变送器

气动温度变送器包括热电偶式温度变送器、热电阻式温度变送器和热电阻式温差变送器等。它们与相应的测温元件（热电偶、热电阻）配套，用来测量工业生产过程中各种介质的温度，并将温度成比例地转换为 0.02～0.1MPa 的标准气压信号，输送到有关单元中，进行显示或调节。

气动温度变送器是由测量补偿桥路、晶体管调制型直流放大器和电-气转换器三部分组成，如图 39 所示。

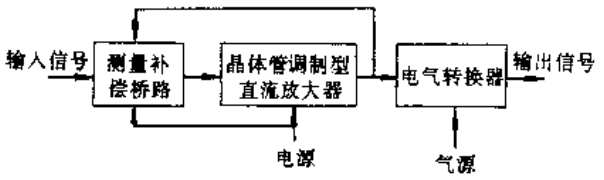


图39 气动温度变送器的组成

各种温度变送器所用的晶体管调制型放大器及电-气转换器都是相同的，仅测量补偿桥路不同。

气动温度变送器是采用了电流补偿(电流负反馈)原理进行工作的。它的作用原理可用方块图40表示。被测温度 t 经过测温元件(热电偶或热电阻)和测量桥路转换为直流毫伏输出信号 E，与反馈信号 $U_{反}$ 比较后得差值 $U_{入}$，输入到放大器进行放大，并转换为0～10mA的输出电流 $I_{出}$，此输出电流通过反馈电阻转换成负反馈电压 $U_{反}$。

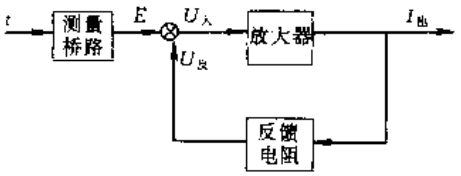


图40 气动温度变送器的方块图

放大器的输入信号 $U_{入}$，为测量桥路输出毫伏信号 E 和反馈信号 $U_{反}$ 之差($U_{入}=E-U_{反}$)。这里带负反馈的放大器是一个有差的比例环节。由于反馈信号 $U_{反}$ 与输入毫伏信号 E 不可能达到完全的补偿，若要使输入放大器的偏差信号 $U_{入}=E-U_{反}=0$，则放大器的放大倍数要达到无穷大，这是不可能的。显然提高放大器的放大倍数可缩小偏差值 $U_{入}$，以提高精度，但有一定的限度，必须既考虑实际需要，又要避免放大倍数过高而引起的振荡。

气动温度变送器的输入回路是一直流桥式电路（测量桥路），它根据所用的测温元件不同而略有不同，测温元件和测量桥路将被测温度成比例地转换为毫伏值，再经晶体管调制型直流放大器转换成0～10mA直流电流，此电流通入电-气转换器的动圈内，最终得到与被测温度 t 相对应的0.02～0.1MPa的气压输出信号。

晶体管调制型直流放大器主要由场效应管调制器(斩波器)、四级直流耦合放大器和末级功率放大器所组成。由输入回路输出的直流毫伏 E 与反馈毫伏 $U_{反}$ 之偏差 $U_{入}$，经场效应管调制器调制成交流信号，然后由四级直耦式交流放大器将此微弱信号进行电压放大，再经末级功率放大，最后得到0～10mA直流电流，作为输出信号 $I_{出}$。$I_{出}$ 同时反馈到测量桥路，以实现电流自动补偿，从而得到与输入信号成正比的直流电流输出信号。

电-气转换器主要作用是将0～10mA的直流电流信号转换成0.02～0.1MPa气压信号。

图41所示为DQ-100型电气转换器原理图。这是按力矩平衡原理工作的。从晶体管调制型直流放大器来的 $I_{出}$ 信号通入可动线圈，该线圈在永久磁钢的空隙中能自由地上下移动。当输入信号增加时，线圈中出电流和永久磁钢形成的磁场的相互作用产生向下的电磁力，使杠杆向下移动，并带动杠杆上的挡板靠近喷嘴，使喷嘴背压增加，通过放大器放大后使输出压力增加。输出压力作用到反馈波纹管上，使它对杠杆产生一个向上的反馈力矩。这个力矩与电磁力产生的电磁力矩进行比较，直到平衡为止。同时此输出压力也作为转换器的输出压力信号，且正比于输入的直流电流信号。弹簧6是零位调整弹簧，用来调整所需要的初始压力值。

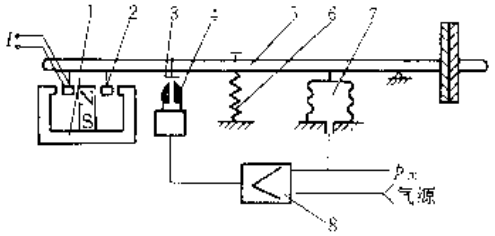


图41 DQ-100型电气转换器原理图

1—永久磁钢；2—可动线圈；3—挡板；4—喷嘴；5—杠杆；6—弹簧；7—反馈波纹管；8—放大器

气动温度变送器中的电气转换器作用原理与DQ-100型电气转换器完全相同，仅在结构上略有差异。

10.2. 电动Ⅱ型温度变送器

电动Ⅱ型温度变送器能与常用的各种热电偶和热电阻配合使用，将某点的温度或某二点间的温度差转换成相应的0～10mA直流电流输出。

在这类变送器中，有些(输出电流与温度成线性关系者除外)还可以改为直流毫伏转换器使用，将来自其它类型的直流毫伏信号也转换成相应的0～10mA直流电流输出。

电动Ⅱ型温度变送器主要由测量桥路以及电压-电流转换器两部分构成，如图42所示。前者电路根据测温元件(热电偶或热电阻等)和测量参数(温度或温差)的不同而异，但总输出一个相应于温度(或温差)的毫伏电压。后者电路仅将该毫伏电压转换成相应的0～10mA直流电流，故其电路不随测温元件和测量参数的不同而不同。

(1) 热电偶温度测量桥路 图43示一般热电偶测量桥路。其中 R_1 和 R_3，R_2 和 R_4，R_5 以及 R_{CM} 为电桥的四个桥臂。R_6 的阻值比桥路内所有电阻的阻值要高得

多，故平时可把它当作断路，仅在断偶的情况下才起作用。

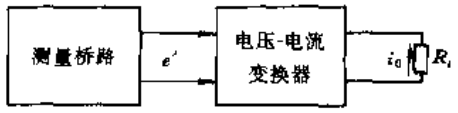


图 42　温度（温差）变送器方块图

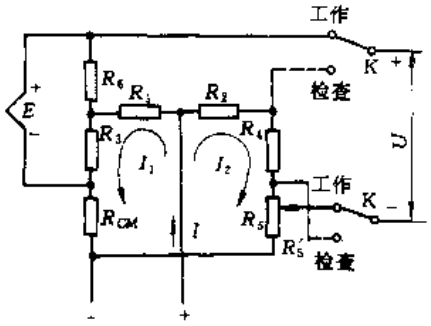


图 43　热电偶温度测量桥路

电源由 6V 直流供电，取 $I_1=I_2=0.5$mA；其中桥臂电阻 R_{CM}实际为一热电偶参考端温度补偿电阻，它的阻值随温度而变。

从图 43 中可见，桥路输出电压 U 是下列三项的代数和：(a) 热电偶所产生的热电势 E；(b) 桥臂电阻 R_{CM} 上的压降 V_{CM}；(c) 另一桥臂电阻、即电位器 R_5 的下部阻值 R_5' 上的压降 V_5。因为前两项的极性相同，所以相加；而后一项的极性相反，所以相减。即：

$$U=E+V_{CM}-V_5=E+I_1R_{CM}-I_2R_5'$$

式中　I_1R_{CM}——热电偶参考端温度补偿项；

I_2R_5'——变送器的零点迁移，或称零点压缩项，由电位器 R_5 来实现。以使刻度放大，提高测量灵敏度。

(2) 热电阻温度测量桥路　图 44 所示为热电阻温度测量桥路。它与上述的热电偶温度测量桥路大致相仿。原来热电偶补偿电阻R_{CM}的一个桥臂现用热电阻R_T来代替。桥路电流 I_1、I_2 仍为 0.5mA，R_5 的阻值随热电阻所用材料而异，改变电位器 R_4 下部 R_4' 的大小，可实现零点迁移。

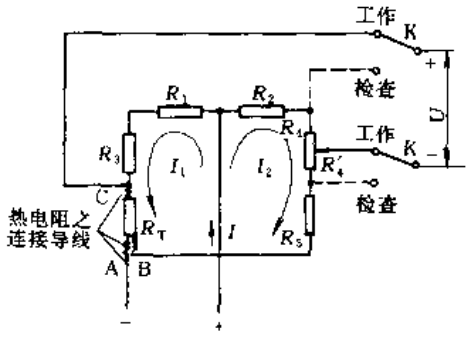


图 44　热电阻温度测量桥路

热电阻 R_T应采取三导线连接法，以免连接导线随周围温度变化而使阻值变化，影响测量精度。

(3) 热电偶温差测量桥路　图 45 为利用两串联热电偶 T_{CH}、T_{CL}来形成温差测量桥路。T_{CH}为用来测量温度较高一点的热电偶，T_{CL}为用来测量温度较低一点的热电偶。其他元件作用同图 44。值得注意的是测量高低温的热电偶不能接错，否则使桥路输出电压为负，使整个变送器无法工作。

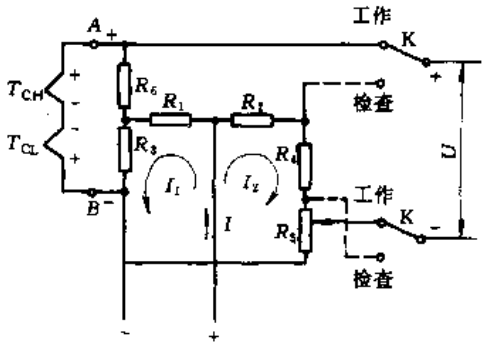


图 45　热电偶温差测量桥路

(4) 热电阻温差测量桥路　图 46 为利用两个热电阻R_{TH}、R_{TL}来作温差测量的桥路。R_{TH}为用来测量温度较高一点的热电阻，R_{TL}为用来测量温度较低一点的热电阻。它们分别接入两个桥臂。需注意两热电阻在桥路中的位置不能互换，否则变送器输出为零。

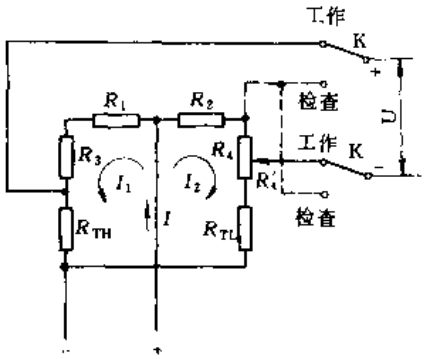


图 46　热电阻温差测量桥路

(5) 电压-电流转换器　测量桥路的输出电压应借助电压-电流转换器，转换成相应于 0～10mA 的直流电流输出。所谓电压-电流转换器，实质上是一个具有电流负反馈的放大器。它是由电压放大级和功率放大级组成。

电压放大级一般采用外设振荡调制式放大电路、自激振荡调制式放大电路和倍频磁调制式放大电路。不管

采用何种电路，其目的都是把测量桥路输出的微弱电压信号进行放大，同时克服桥路输出电压与温度的非线性关系（即具有线性补偿电路和量程可调的装置）。功率放大是将放大了的信号电压转换成相应的0～10mA直流电流输出。

10.3. 电动Ⅲ型温度变送器

电动Ⅲ型温度变送器可分为四线制温度变送器和二线制温度变送器。它们的作用是将测温元件输出信号转换成统一的标准信号，即4～20mA或1～5V。

由于测温元件品种很多，仅以热电偶温度变送器作一简介。

四线制热电偶温度变送器主要由热电偶参考端温度补偿电路、线性化电路及直流毫伏转换部分组成。线性化电路的作用是使得反馈回路的特性曲线与热电偶的特性曲线大致相同，从而保证热电偶温度变送器的输出信号与被测温度之间为线性关系。直流毫伏转换部分的主要作用是将测量桥路的输出电压进行放大并转换成相应的4～20mADC电流信号或1～5VDC电压信号。

两线制热电偶温度变送器较四线制热电偶温度变送器线路简单、可靠，因此实用性更强。它由输入回路、反馈回路和放大器三部分组成。输入回路包括高精度稳压电路和不平衡电桥，其作用是将不同测温元件的输出信号统一转换成不平衡电桥输出电压信号。放大部分包括滤波电路和放大电路。它的作用是将输入回路输出的不平衡电压信号进行放大。

反馈回路是多个电阻组成的线性电阻网络。它的作用是使变送器的输出信号与被测温度成线性关系。

基本参考文献

1. 杜维、乐嘉华，《化工检测技术及显示仪表》，浙江大学出版社，杭州，1991年。
2. 李良贸、张以民，《常用测量仪表实用指南》，中国计量出版社，北京，1988年。
3. 黄关祥，《工业自动化仪表》，机械工业出版社，北京，1982年。
4. 徐熙宏，《传感器原理及其设计基础》，机械工业出版社，北京，1988年。
5. 张福学，《传感器应用及其电路精选》，电子工业出版社，北京，1992年。
6. 袁希光，《传感器技术手册》，国防工业出版社，1989年。
7. 乐嘉华，"1990年国际温标系列讲座"，炼油化工自动化，(4，5)(1991)。
8. 石井 保，"計装制御システム" 电気書院，昭和55年.
9. Jones，B. E.，"Instrumentation，Measurement and Feedback"，Mc Graw-Hill Book Company(UK)，Limited，1977.
10. 国家技术监督局计量司，《1990国际温标宣贯手册》，中国计量出版社，北京，1991年。
11. 小泉袈裟勝，計量計測機器の動向計測技術，20周年紀念增刊号，21 (4)，51 (1993).

wendingxing tongweisu

稳定性同位素 Stable Isotope 见同位素。

wutousuan

乌头酸 Aconitic Acid 见柠檬酸。

wuran fangzhi

污染防治 Pollution Controll

贺世群 北京市环境保护科学研究院

1. **综述** …… 957
1.1. 环境污染 …… 957
1.1.1. 环境问题 …… 957
1.1.2. 污染原因与危害 …… 958
1.2. 污染防治 …… 958
2. **大气污染与防治** …… 959
3. **水污染与防治** …… 959
4. **固体废物污染与防治** …… 959
4.1. 固体废物的分类 …… 959
4.2. 工业固体废物 …… 959
4.2.1. 采选工业废物 …… 959
4.2.2. 燃煤工业废物 …… 961
4.2.3. 石油和天然气采掘工业废物 …… 961
4.2.4. 制造工业废物 …… 962
4.3. 危险废物 …… 962
4.3.1. 应加控制的危险废物 …… 962
4.3.2. 鉴别 …… 962
4.4. 废物资源能源回收 …… 964
4.4.1. 资源回收系统 …… 964
4.4.2. 生物和化学衍生产品的回收 …… 964
4.4.3. 从衍生产品中回收能源 …… 965
4.5. 废物处理技术 …… 966
4.5.1. 一般固体废物的处理技术 …… 966
4.5.2. 危险废物的处理技术 …… 966
4.5.3. 固化技术 …… 967
4.6. 废物处置方法 …… 969
4.6.1. 卫生填埋 …… 969
4.6.2. 安全填埋 …… 974
4.6.3. 土地处理 …… 976
4.6.4. 其他土地处置方法 …… 977
4.6.5. 焚烧 …… 978
4.6.6. 海洋处置 …… 979
5. **物理污染与防治** …… 980
5.1. 噪声控制 …… 980
5.2. 电磁波防护 …… 980
5.2.1. 高频电磁场与微波辐射污染及危害 …… 980
5.2.2. 容许标准 …… 981
5.2.3. 防护措施 …… 981
5.3. 放射线防护 …… 983
5.3.1. 放射线污染与危害 …… 983
5.3.2. 防护措施 …… 984
5.4. 热污染控制 …… 986
5.4.1. 热污染及危害 …… 986
5.4.2. 控制措施 …… 987
参考文献 …… 988
基本参考文献 …… 989

1. 综 述

1.1. 环境污染

1.1.1. 环境问题[1]

随着人类社会的发展，产生了一系列环境问题。从引起环境问题的根源考虑，可将环境问题分为两类。由自然力（如地震、洪涝、干旱、滑坡等自然灾害）引起的生态平衡破坏为原生环境问题，又称为第一环境问题。人类对于这类环境问题，目前的抵御能力还很薄弱，由人力或人类活动引起的环境污染和生态平衡破坏为次生环境问题，也称为第二环境问题。所谓环境污染是指由人类活动所排出的物质引起的大气污染、水体污染、土壤污染、生物污染和由人类活动所排出的能量引起的噪声污染、热污染、放射性污染、电磁辐射污染（另见环境污染）。而生态平衡破坏则是人类活动直接作用于自然界引起的。如乱砍滥伐引起的森林植被的破坏，过度放牧引起的草

原退化，大面积开垦草原引起的沙漠化，滥采滥捕使珍稀物种灭绝，植被破坏引起的水土流失等等。

应当注意的是，原生和次生环境问题，往往难以截然分开，它们常常相互影响，相互作用。

自工业革命以后，特别是进入20世纪以来，科学技术的飞速进步，人类干扰自然界、改造自然界的力量空前强大，经济迅猛发展，与此同时，环境也付出了巨大代价。当代世界环境质量正在进一步恶化。出现了人口问题、城市化问题、淡水资源短缺问题、生物多样性问题、海洋污染问题、危险废物越境转移问题，以及全球气候变暖、臭氧层破坏、酸沉降等全球性大气环境问题。

发达国家当前的主要环境问题是：① 工业废物、生活垃圾急剧增加；② 噪声污染严重；③ 氮氧化物仍未得到有效控制；④ 大气中重金属（镍、铍、镉、铅、铜、硒、砷、铬、钴、汞、锌等）、致癌物质［石棉、氯乙烯、芳香烃和苯并（*a*）芘等］、有机卤素、苯、硫酸盐、硝酸盐的控制尚未引起足够重视或未取得明显的成效；⑤ 水体污染仍很严重。

发展中国家的主要环境问题是：① 生态环境继续被破坏。如森林锐减，土地沙漠化，土壤侵蚀、积水和盐渍化；② 环境污染严重。世界上空气污染最严重的大城市几乎全部在发展中国家，水污染严重和卫生条件差，农药污染严重。

1.1.2. 污染原因与危害

任何一个正常的生态系统中，能量流动和物质循环总是不断地进行着，但在一定时期内，生产者、消费者和还原者之间都保持着一种动态平衡，这种平衡状态就叫生态平衡。生态系统之所以能保持动态平衡，主要是由于内部具有自动调节的能力，例如对污染物质来说，就是环境的自净能力。而自净能力是有一定的限度的，超出了这个限度，自净能力不再起作用，生态平衡就会遭到破坏。如果现代人类的活动使自然环境剧烈变化，或进入自然生态系统中的有害物质数量过大，超过自然系统的调节功能或生物与人类可以忍受的程度，那就造成了环境污染，使人类和生物受到损害。

造成环境污染的主要原因如下。

（1）人口的激增　地球是人类栖息的场所，根据生态学家对地球生态系统的人口容量最乐观的估计是地球可养活1000亿人，而多数认为只能养活100亿人左右[2]。全世界人口在1980～1990年期间，年平均增长率为1.7%，1990～1994年期间为1.5%。人口增长对土地资源、森林资源、能源、城市环境、工业发展、气候都会产生压力和影响。人口激增必然导致土地利用过度，使粮食产量下降；自然资源发生严重枯竭，工业产品下降和环境严重污染。

（2）化肥与农药的不合理使用　开垦荒地和施用化肥与农药是当代提高粮食产量的主要途径。最近20年内全世界矿物肥料的消耗量增加了3倍[3]。由于施用量不当及施肥方法不合理，化肥利用率不高，使很多化肥随水土流失进入水体，造成严重的水体污染和富营养化。

由于长期大量使用农药，使空气、水源、土壤和食物受到污染，毒物累积在牲畜和人体内引起中毒，造成农药公害。

（3）能源消耗的加速　能源是近代工业社会必要的基本条件。能源在开发、加工、运输和利用过程中对环境都会产生巨大影响。例如，化石燃料在开采过程中排出的瓦斯会造成空气污染。在运输、加工和利用过程中会产生大量的三废（废水、废气、废渣）和噪声等，还会导致臭氧层破坏、大气气温上升及酸沉降等全球性大气环境问题。核能会产生慢性辐射及放射性污染。水力发电会产生自然生态和社会生态问题。

（4）自然资源消耗的增加　自然资源包括土地资源、森林资源和矿产资源等。随着社会经济的发展，对自然资源的消耗与破坏不断增加，排出的废弃物增多，造成全球环境资源库的破坏与萎缩。

（5）城市的急剧发展　城市化进程虽然可以促进经济的高速发展，获取更高的经济效益，但由于发展中国家经济落后，资金不足，一方面在城市中住房紧张，卫生条件恶劣，污染严重；另一方面汽车数量增加交通更加拥挤，空气污染空前严重。

总之，环境污染与人类的欲望、经济的发展、科技的进步同时产生，同时发展，它具有不可根除和不断发展的属性，说到底，它实质上是一个经济问题和社会问题。

1.2. 污染防治

顾名思义，污染防治是污染的防止和治理。防止包含有预防之意，而治理意为采取措施，减轻或消除已产生的污染。

防治污染的基本途径有两大类。一类为宏观控制，一类为微观控制。宏观控制主要是从社会经济发展的整体观念出发，制定出社会经济持续发展的总体规划和环境保护规划，调整国家和地区不合理的产业政策、产业结构、产品结构和原材料结构，调整不合理的工农业布局、城乡布局、生产与生活布局，制定和完善环境保护的各项法律和规定，强化法制管理等。微观控制主要有4种途径。

（1）源削减　在生产过程中大力推行清洁生产或废物减量化计划，减少污染物的产生。所谓清洁生产是指将综合预防的环境策略持续应用于生产过程和产品中，以便减少对人类和环境的风险性。尽量采用先进的科学技术，降低能源和物料消耗，在生产过程中消除或减少污染。

（2）综合利用废物　对生产过程中产生的各类污染

物质进行回收和利用，把废物变为资源和财富。

(3) 净化处理 把一时无法回收利用的废气、废水、废渣等污染物进行净化处理，以减轻或消除可能对环境的污染。排放标准包括各种污染物质的浓度标准和总量控制标准。

(4) 贮存 就是把一时难以利用和处理的废物，采取一切可行的必要措施贮存起来，切实防止它们二次污染环境。

2. 大气污染与防治

大气污染(另见大气污染与防治)是由于人类活动或自然力引起某种物质进入大气，其浓度和持续时间，超过大气环境的自净能力，以致对人体健康、人类社会经济活动及生态平衡体系产生不利影响。

产生大气污染的污染源，若按存在形式划分可分为固定污染源和移动污染源；若按污染物排放方式划分，可分为点源、面源和线源；若按污染物排放的时间划分，可分为连续源、间断源和瞬间源；若按污染物产生的类型划分，可分为工业污染源、家庭及服务行业炉灶排气、汽车排气。

大气中的污染物质可分为一次污染物和二次污染物。一次污染物是指从各类污染源排出的物质，如碳氢化合物 (HC)、一氧化碳 (CO)、氮氧化物 (NO_x)、硫氧化物 (SO_x) 和微粒物质等。

二次污染物为各种化学反应所产生的一系列新的污染物。最常见的有臭氧、过氧乙酰硝酸酯 (PAN)、硫酸及硫酸盐气溶胶、硝酸及硝酸盐气溶胶等。

大气污染的主要防治措施有：① 调整能源战略，包括改变能源结构和提高能源利用率。能源结构从使用含碳量高的燃料(如煤)转向含碳量低的燃料(如天然气)，或不含碳的能源(如太阳能、风能、核能、地热能、水力、海洋能等)。提高能源利用率可采用高效能转化设备、低耗能工艺、改进建筑保温、利用废热和余热等；② 合理工业布局；③ 区域集中供暖供热；④ 减少交通废气污染；⑤ 绿化造林，发展植物净化；⑥ 加强大气污染物的治理。

3. 水污染与防治

水污染是指排入水体的污染物使该物质在水体中的含量超过了水体的本底含量和水体的自净能力，从而破坏了水体原有的用途。

水体被污染的主要指标有悬浮物 (SS)、生物化学需氧量 (BOD)、化学需氧量 (COD)、总有机碳 (TOC)、pH 值、毫升水中细菌总数和大肠菌数。另外，还有水中的重金属含量、放射性物质的浓度、水的温度、颜色等也是反映水体污染情况的指标。

造成水体污染的主要污染源有两种形式，点源和面源。点源主要指工业污染源和生活污染源。工业污染源量大、面广、含污染物多，成分复杂，在水中不易净化，处理也比较困难。生活污染源与工业污染源截然不同。含氮磷硫高，在厌气细菌的作用下，易产生恶臭物质，且含有大量合成洗涤剂和多种微生物。面源主要指农村污水和灌溉水。常含有农药和化肥，以及经地质溶解和大气淋洗作用带入的污染物。

水污染防治的基本途径就是积极推行清洁生产，节约用水，合理利用环境的自净能力，妥善处理城市污水和工业废水，加强法制管理和监测，加强国际合作。关于水污染防治的各类措施和处理技术见水污染及防治。

4. 固体废物污染与防治

4.1. 固体废物的分类

固体废物是人类在生产、加工、流通、消费、生活及社会活动的过程中产生的固态、半固态或泥浆状物质。

固体废物的分类方法很多，目前最通用的分类方法将固体废物分为四类：一般性工业固体废物、危险废物、城市生活垃圾和农业废物。工业废物主要来自采选、冶金、煤炭、电力、交通、食品、轻工、石油等工业的生产和加工过程(见表1)。其主要种类有金属、塑料、橡胶、皮革、各种建筑材料、纸、木材、织物、玻璃、化学药剂、污垢、烟尘、谷物、果品、烟草、蔬菜、肉类等。城市生活垃圾主要是来自城市居民日常生活中产生的厨房废物、庭院废物、街道清扫物及商业废物和办公室废物。其种类主要有食物、金属、纸制品、塑料、木材、树枝、玻璃、煤灰等。危险废物见4.3.。农业废物主要来自农、林、牧及水产业。各种农作物的茎、叶、水果和蔬菜残留物、人畜粪便、禽粪、农药、腐烂的水产品及加工废物等。图1为固体废物的主要污染途径。

4.2. 工业固体废物

随着经济的不断发展，工业生产规模不断扩大，尽管废物的回收和利用率不断提高，但需要妥善管理的废物量却日益增加。美国1992年约产生各类工业固体废物11～12Gt，危险废物0.7Gt[4]。中国1993年产生各类工业固体废物0.62Gt，累积存量已达5.97Gt[5]。

工业固体废物与废水、废气相比，具有明显的特征。它是各种污染物的最终形态，聚集了许多复杂成分，不能稀释和流动。在自然条件的影响下，废物中的有害成分可能转入大气、水体和土壤中，参与生态系统的物质循环，因而具有长期的潜在的危害性。

4.2.1. 采选工业废物

采选工业主要包括铜、金、铁、铅、银和锌矿等的开

表1 工业废物的来源

类 型	产废工艺	废 物	类 型	产废工艺	废 物
军工及附属品	生产、装配	金属、塑料、橡胶、纸、木材、织物、化学残渣	石头、粘土及玻璃制品	平玻璃的生产、加工制作，混凝土、石膏及塑料的生产，石头和石头产品、研磨料、石棉及各种矿物质的生产及加工	玻璃、水泥、粘土、陶瓷、石膏、石棉、石头、纸、研磨料
食品类产品	加工、包装、运送	肉、油脂、骨头、下水、蔬菜、水果、果壳、谷类			
纺织产品	编织、加工、染色、运送	织物及过滤残渣			
服装	裁剪、缝制、熨烫	织物、纤维、金属、塑料、橡胶	金属冶炼铸造工业	冶炼、铸造、锻造、冲压、滚轧、成形、挤压	黑色及有色金属碎料、炉渣、尾矿、铁芯、模子、粘合剂
木材及木制品	锯床、木制容器、各种木制品生产	碎木头、刨花、锯屑、金属、塑料、纤维、胶、封蜡、涂料、溶剂	金属加工产品	金属容器、手工工具、非电加热器、管件附件加工产品、农用机器设备、金属丝、金属的涂层与电镀	金属、陶瓷制品、尾矿、炉渣、铁屑、涂料、溶剂、润滑剂、酸洗液
家具类	家庭及办公家具的生产、锁、弹簧、框架、隔板	金属、塑料、树脂、玻璃、木头、橡胶、胶粘剂、织物、纸、涂料			
纸类产品	纸和纸板制品的生产	纸和纸维残余物、化学试剂、包装纸及填料、墨、胶、扣钉	机械(不包括电的)	建筑、采矿设备、电梯、移动楼梯、输送机、工业卡车、托车、升降机、机床等的生产	炉渣、尾矿、铁芯、金属碎料、木材、塑料、树脂、橡胶、涂料、溶剂、石油产物、织物
印刷及出版	报纸印刷、平板印刷、雕版印刷、装订	纸、白报纸、卡片、金属化学试剂、织物、墨、胶	电动机械	电动设备、装置及交换器的生产、机床加工、冲压、成形、焊接、印模冲压、弯曲、涂漆、电镀、烘焙工艺	金属碎料、碳、玻璃、橡胶、塑料、树脂、纤维、织物残余物
化学试剂及其产品	化学制品的生产	有机和无机化学物品、金属、塑料、橡胶、玻璃、油、涂料、溶剂、颜料			
石油精炼工业	生产铺路和盖屋顶的材料	沥青和焦油、毡、石棉、纸、织物、纤维	运输设备	摩托车、卡车、汽车、飞机、船舶的生产、制造以及修理	金属碎料、玻璃、纤维、木料、橡胶、塑料、织物、涂料、溶剂、石油产物
橡胶及各种塑料制品	橡胶和塑料制品加工业	橡胶和塑料碎料、被加工的化合物染料	其他生产	珠宝、银器、电镀制品、玩具、娱乐、运动物品、服饰、钮扣、刷子、标志、广告陈列	金属、玻璃、塑料、树脂、皮革、橡胶、混合物、骨状物、织物、胶粘剂、涂料、溶剂
皮革及皮革制品	鞣制和抛光、皮革和衬垫材料加工业	皮革碎料、线、染料、油处理及加工的化合物			

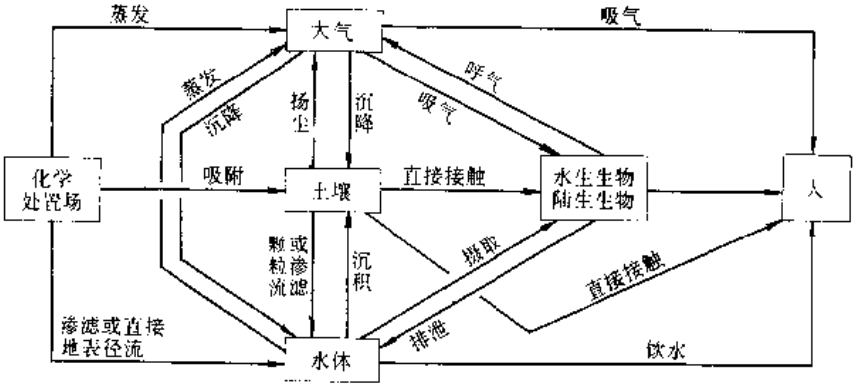


图1 固体废物的主要污染途径

采与加工，铀矿上层矿石的开采及非燃料矿石（如石棉和磷矿）的开采与加工。这类工业主要产生四类废物：① 废石；② 尾矿；③ 在开采过程中排出的地下水和渗透出来的地面径流水（此类不属于固体废物）；④ 加工废物（冶炼和电解精炼过程产生的废物）。

废石与尾矿类废物产生量占 90%，加工类废物占 10%。目前对废石和尾矿类废物主要采取下列 4 种办法进行管理。第一种是就地贮存，占管理废物的 56%～61%；第二种是回填开采区，占 5%～9%；第三种是作建筑材料，占 2%～4%；第四种是就地回用，占 31%～32%。对尾矿类废物主要采用尾矿坝贮存起来。尾矿坝必须内加衬里，外加覆盖。衬里一般采用单层或双层结构。

4.2.2. 燃煤工业废物

燃煤工业最主要的工厂是燃煤发电厂和燃煤热电厂。这类工业产生两类废物。第一类为产生量大的废物：① 由除尘器收集的小颗粒飞灰；② 由锅炉炉底产生的大颗粒底灰；③ 熔化成团的炉渣；④ 烟气脱硫污泥。第二类为产生量小的废物：锅炉和冷却塔产生的废物（即除灰水或污泥）、煤堆径流、脱盐再生液和冲洗液、锅炉清洗水、硫铁类废水和贮液槽废水。这类废物一般都是间断性产生。

第一类中的①、②、③类废物的 95%以上是由火力发电站产生的。废物的主要成分为硅、铝、铁和钙的氧化物，以及多种微量元素（砷、钡、镉、铬、钴、铜、铅、汞和硒等）。它们的数量和形式取决于灰粒大小、煤的种类和其他因素。④类污泥的成分取决于吸收二氧化硫的吸收剂（如石灰或石灰石、氢氧化钠或硫酸钠等）。另外，还可能含有微量元素及其氧化物。污泥也可能含有高浓度的硫和其他污染物。

第二类废物含有不同浓度的多种微量元素和清洗剂。

对于第一类废物的管理，目前最常用的办法是贮存或处置。其形式为：土地填埋；尾矿坝（坝内装满后覆盖或送至填埋场）；堆放在采矿场、矿井或废物堆放场里。图 2 为贮存废物的尾矿坝示意图[6]。

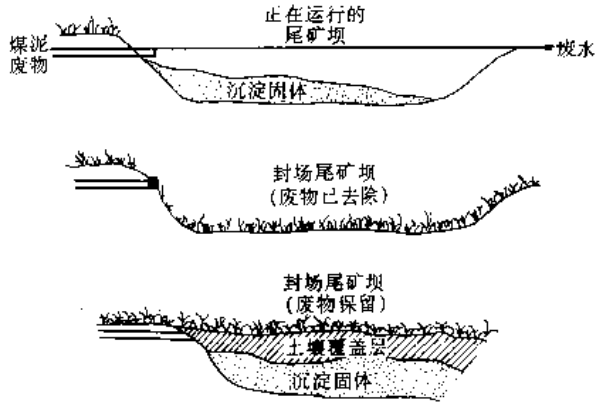


图 2　贮存废物的尾矿坝示意图

对于第二类废物，一般经过预沉淀、中和等简单处理后，与第一类废物一起，送至贮灰场或土地填埋场。

目前世界各国对于燃煤工业产生的废物，都制定了废物减量化计划。一方面通过改变能源结构，用清洁能源替代煤，提高热效率等措施，从源头减少废物的产生量；另一方面大力开展废物综合利用，如飞灰用于生产水泥，底渣用于筑路或各种建筑材料。80 年代初，这类废物的利用率在英国已达到 50%以上，丹麦达到 90%。1992 年中国达到 50%以上。

4.2.3. 石油和天然气采掘工业废物[7]

在开采石油和天然气的过程中，会产生三种废物：① 生产废液，占采掘工业废物的 96%～98%。它包括自然环境冒出的水（内含有苯、放射性物质等）和用于处理的化学试剂（如防腐剂等）；② 钻井废物，占采掘废物的 2%～4%。它包括钻井下脚料（如碎石）和钻井泥浆；③ 其他废物，仅占 0.1%。它包括钻井启动、运行和维修过程中产生的废液和残渣、含油碎石、被污染的土壤和生产用砂子，另外还含有天然放射性物质（如镭附着在原油表面）。

对于①类废物，勿需处理，主要采用地下喷灌（占 91%）、蒸发、筑路或排入地表水体。地下喷灌可就地实施，也可易地实施，或者集中实施。62%的废物喷灌是为了提高油回收率，29%的废物喷灌是用于处置，大约有 6%的废物经环保部门许可排入地表水体，剩余 3%的废物被蒸发和渗漏。

对于②类废物可采用就地和易地处置的方式。就地处置的方式有：送至专用贮存场（填埋）；喷洒钻井周围；土地处理；或排入尾矿坝。就地处置需综合考虑地质条件、费用、废液成分、井的类型、法规要求和周围环境状况。易地处置的方式有：集中专用贮存；商业性土地耕作和土地应用（利用土壤吸附和降解有机质）；集中处理处置设施。总之，对于②类废物，被蒸发的占 29%，易地处置的占 28%，喷灌地下的占 13%，就地填埋的占 12%，排入地表水的占 10%，土地抛洒的占 7%，还有不到 1%的废物采用固化方式处理。②类废物中约有 2/3 为泥浆。

③类废物的管理方式与①、②类相似。大约有 48%的废物送至集中处理或处置场（即易地处置），27%就地处置（贮存、填埋、路面抛洒或土地抛洒），4%循环利用，1%喷灌地下，20%采用其他方法处置。

对于石油和天然气采掘废物，世界各国根据本国的实际情况也制定了废物减量化计划。特别是对②类废物，目前的密封循环系统可使 90%以上的废物循环使用，可少排放 60%的废物。

4.2.4. 制造工业废物[8]

制造工业废物是由各种加工行业产生的废物，它包含各种污泥、含油废物、油漆废物、灰渣、无机化学残渣、食品加工废物、溶剂、塑料及各种不合格的产品。纸和纸浆工业产生的废物占此类废物的35%，通用钢铁工业占20%，无机化学工业占14%，其余为其他行业废物。制造工业产生的废物中有一部分废物属于危险废物，如石油炼制、有机化学、合成橡胶、合成纤维、医药等行业产生的废物。

目前，采用就地处置和易地处置两种方式管理这类废物。就地处置中有97%以上的废物被存放在贮存场或尾矿坝中。1%的废物被采用土地填埋方式处置。还有1%的废物被采用土地应用方式处置，余下的1%被置于废物堆。采用易地处置的有：电力机械和元部件、食品、皮革和鞣革、非电力机械、制药、脂肪酸盐、洗涤剂、抛光、清洗或卫生产品等行业。

对于本类废物，大力提倡就地循环使用或易地再利用。回用率主要取决于废物的经济价值、回用技术的难易程度和废物处置的法律义务等。

4.3. 危险废物

危险废物是指列入国家危险废物名录、地方危险废物补充名录，或根据国家规定的鉴别标准和鉴别方法认定的具有各种毒性（急性、慢性、生态等）、易燃性、爆炸性、腐蚀性、反应性、传染性等危险特性之一的，且对人体健康和环境可能造成即时或潜在危害的固态、液态、半固态废物[9]。放射性废物也是危险废物，但由于许多国家对放射性废物成立了专门机构进行管理，所以这里所说的危险废物不包括放射性废物。

城市生活垃圾中也含有少量危险废物，如废旧干电池中的汞、油漆渣中的溶剂等。医院和疗养院中的诊断和治疗废物亦属于危险废物。

不同国家，产生废物的构成也不同。如美国，71%的危险废物产生于化学工业，8%产生于炼油业和金属工业，其余的来自机械、电子机械、煤气和卫生设施等其他行业。在匈牙利，66%的危险废物产生于采矿工业，17%来自化工，其余的产生于其他工业。

4.3.1. 应加控制的危险废物

在联合国《控制危险废物越境转移及其处置的巴塞尔公约》中列出的危险废物类别如表2所示。

4.3.2. 鉴 别

对于危险废物必须建立一个鉴别和分类系统，以便对危险废物进行准确评价和严格管理。目前世界上最常用的鉴别危险废物的方法有两种。一种是以列表的方式，

表2 应加控制的废物类别(巴塞尔公约)

废物类别编码	
Y1	从医院、医疗中心和诊所的医疗服务中产生的临床废物
Y2	从药品的生产或制作中产生的废物
Y3	废药物和废药品
Y4	从生物杀伤剂和植物药物的生产、配制和使用中产生的废物
Y5	从木材防腐化学品的制作、配制和使用中产生的废物
Y6	从有机溶剂的生产、配制和使用中产生的废物
Y7	从含有氰化物的热处理和退火作业中产生的废物
Y8	不适合原来用途的废矿物油
Y9	废油/水、烃/水混合物乳化液
Y10	含有或沾染多氯联苯(PCBs)和(或)多氯三联苯(PCTs)和(或)多溴联苯(PBBs)的废物
Y11	从精炼、蒸馏和任何热解处理中产生的废物
Y12	从油墨、染料、颜料、油漆、真漆、罩光漆的生产、配制和使用中产生的废物
Y13	从树脂、乳胶、增塑剂、胶水/胶合剂的生产、配制和使用中产生的废物
Y14	从研究和发展或教学活动中产生的尚未鉴定的和(或)新的并且对人类(或)环境的影响未明的化学废物
Y15	其他立法未加管制的爆炸性废物
Y16	从摄影化学品和加工材料的生产、配制和使用中产生的废物
Y17	从金属和塑料表面处理产生的废物
Y18	从工业废物处置作业产生的残余物
含有下列成分的废物	
Y19	金属羰基化合物
Y20	铍，铍化合物
Y21	六价铬化合物
Y22	铜化合物
Y23	锌化合物
Y24	砷，砷化合物
Y25	硒，硒化合物
Y26	镉，镉化合物
Y27	锑，锑化合物
Y28	碲，碲化合物
Y29	汞，汞化合物
Y30	铊，铊化合物

续表

含有下列成分的废物	
Y31	铅，铅化合物
Y32	无机氟化合物(不包括氟化钙)
Y33	无机氰化合物
Y34	酸溶液或固态酸
Y35	碱溶液或固态碱
Y36	石棉(尘和纤维)
Y37	有机磷化合物
Y38	有机氰化合物
Y39	酚，酚化合物，包括氯酚类
Y40	醚类
Y41	卤化有机溶剂
Y42	有机溶剂(不包括卤化溶剂)
Y43	任何多氯苯并呋喃同系物
Y44	任何多氯苯并二噁唑同系物
Y45	有机卤化合物(不包括其他在本表中提到的物质，如 Y39、Y41、Y42、Y43、Y44)

用法律或规定的形式确定。如巴塞尔公约规定的应加控制的废物类别清单。在列表时，一般需考虑废物的特殊类型、工业生产中的特定工艺及对人类健康和环境的潜在危害。另一种是制定有关标准进行鉴别，以确定是否为危险废物。表3～表6分别为美国关于危险特性的鉴别、巴塞尔公约中的危险特性清单、美国危险废物浸出毒性鉴别标准和中国危险废物浸出毒性鉴别标准[10~12]。

表3　美国关于危险特性的鉴别

危险特性	阈　　值	试验方法
易燃性	闪点<60℃	ASTM 法
腐蚀性	pH>12.5 或<2.0	pH 计测量
	腐蚀钢的速度>6.35mm/a	防腐工程师协会法或 EPA 法
反应性		EPA 和运输局提出的方法
浸出毒性	饮用水标准 100 倍	EPA/EP 法
口服毒性	LD_{50}≤50mg/kg 体重	国家安全卫生所研究法
吸入毒性	LD_{50}≤2mg/L	
皮肤吸收毒性	LD_{50}≤200mg/kg 体重	
生物蓄积性	阳性	
刺激性	使皮肤发炎≥B 级	
遗传变异	阳性	
水生生物毒性	半数耐受限度 TL_{m50}<1000mg/kg(96h)	
植物毒性	半抑制浓度 TL_{m50}<1000mg/L	

表4　巴塞尔公约中的危险特性清单

联合国等级	编码	特　　性
1	H1	爆炸物
		爆炸物或爆炸性废物是固态或液态物质，其本身能以化学反应产生足以对周围造成损害的温度、压力和高速气体
3	H3	易燃液体
		易燃液体是在不超过 60.5℃温度的闭杯试验或不超过 65.6℃的开杯试验中产生易燃蒸气的液体，或混合液体，或含有溶解或悬浮固体的液体(例如油漆、罩光漆、真漆等，但不包括由于其危险特性归于别类的物质或废物)①
4.1	H4.1	易燃固体
		在未列入爆炸物的某些固体或固体废物，在运输中遇到的某些情况下容易起火，或由于摩擦可能引起或助成起火
4.2	H4.2	易于自燃的物质或废物
		在运输中的正常情况下，易于自发生热或在接触空气后易于生热，而后易起火的物质或废物
4.3	H4.3	同水接触后产生易燃气体的物质或废物
		与水相互作用后易于变为自发易燃或产生危险量级的易燃气体的物质或废物
5.1	H5.1	氧化
		此类物质本身不一定可燃，但通常可因产生氧气而引起或助长其他物质的燃烧
5.2	H5.2	有机过氧化物
		含有—O—O—结构的有机物质或废物，是热不稳定物质，可能进行放热自加速分解
6.1	H6.1	急性毒性
		如果摄入或吸入体内或由于皮肤接触可使人致命，或严重伤害或损害人类健康的物质或废物
6.2	H6.2	传染性物质
		含有已知或怀疑能引起动物或人类疾病的活微生物或毒性物质或废物
8	H8	腐蚀
		同生物组织接触后，可因化学作用引起严重伤害，或因渗漏能严重损坏其他物质或运输工具的物质或废物，它们还可能造成其他危害
9	H10	同空气或水接触后释放有毒气体
		同空气或水相互作用后可能释放危险量级的有毒气体的物质或废物

续表

联合国等级	编码	特性
9	H11	延迟或慢性毒性 如果吸入或摄入体内或如果渗入体内能造成延迟或慢性伤害或损害人类健康的物质或废物
9	H12	生态毒性 如果释放能或可能因为生物累积和(或)因为对生物系统的毒性效应,对环境产生即时或延迟不利影响的物质或废物
9	H13	经处置后能以任何方式产生具有上列任何特性的另一种物质,例如渗出液

① 由于开杯或闭杯试验的结果不能作精确比较,甚至同类试验的个别结果有差异,要斟酌这种差异,作出与以上数字不同的规定,仍然符合本定义的精神。

表5 美国危险废物浸出毒性鉴别标准

污染物	mg/L	污染物	mg/L
砷	5.0	银	5.0
钡	100.0	艾特灵	0.02
镉	1.0	六氯化苯	0.4
铬(总)	5.0	甲氧氯	10.0
铅	5.0	毒杀芬	0.5
汞	0.2	2,4-D	10.0
硒	1.0	2,4,5-TP 合金	1.0

4.4. 废物资源能源回收

将固体废物中的有用物质和能源回收回用,有利于环境保护和促进人类社会持续发展。例如,一部旧汽车就可回收63%的钢铁,9%的有色金属,4%的橡胶,13%的塑料,3%的玻璃,真正成为废物的仅占8%。图3为固体废物回收资源、能源的流程[13]。

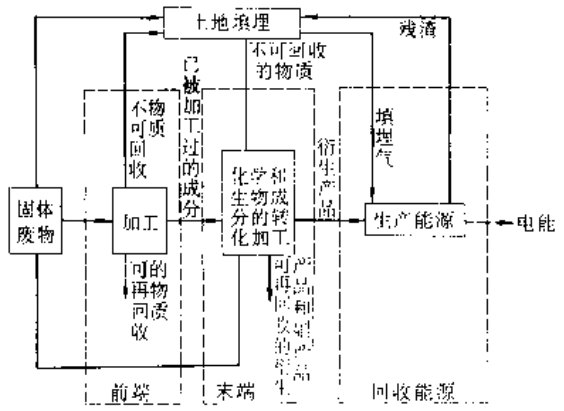


图3 固体废物回收资源、能源流程

表6 中国危险废物浸出毒性鉴别标准

(GB 5085.3—1996)

项目	浸出液最高允许浓度,mg/L
有机汞	不得检出
汞及其化合物(以总汞计)	0.05
铅(以总铅计)	3
镉(以总镉计)	0.3
总铬	10
六价铬	1.5
铜及其化合物(以总铜计)	50
锌及其化合物(以总锌计)	50
铍及其化合物(以总铍计)	0.1
钡及其化合物(以总钡计)	100
镍及其化合物(以总镍计)	10
砷及其化合物(以总砷计)	1.5
无机氟化物(不包括氟化钙)	50
氰化物(以 CN^- 计)	1.0

4.4.1. 资源回收系统

工业固体废物中的纸、橡胶、塑料、织物、玻璃、黑色金属等物质基本上都是可回收的物质。图4为从固体废物中回收物质和生产垃圾燃料的流程。

4.4.2. 生物和化学衍生产品的回收

固体废物衍生的生物产品有堆肥、沼气(甲烷)、各种蛋白质和酒精及其他有机物。固体废物衍生的物质有热、气、各种油和有机化合物。表7为回收固体废物衍生产品的生物和化学方法[14]。

表7 回收固体废物衍生产品的生物和化学方法

方法	衍生产品	所需的预处理
生物法		
堆肥	腐殖质	破碎,空气分离
厌氧消化	甲烷气	破碎,空气分离
生物衍生蛋白质	蛋白质,乙醇	破碎,空气分离
生物发酵	葡萄糖,糠醛	破碎,空气分离
化学法		
回收热能的焚烧	蒸汽能源	不需预处理
锅炉的补充燃料	蒸汽能源	破碎,空气分离,磁力分离
气化	低热值气态能源	破碎,空气分离,磁力分离
高温分解	气态能源或油	破碎,磁力分离
水解	葡萄糖,糠醛	破碎,空气分离
化学转换	油、气、醋酸纤维素	破碎,空气分离

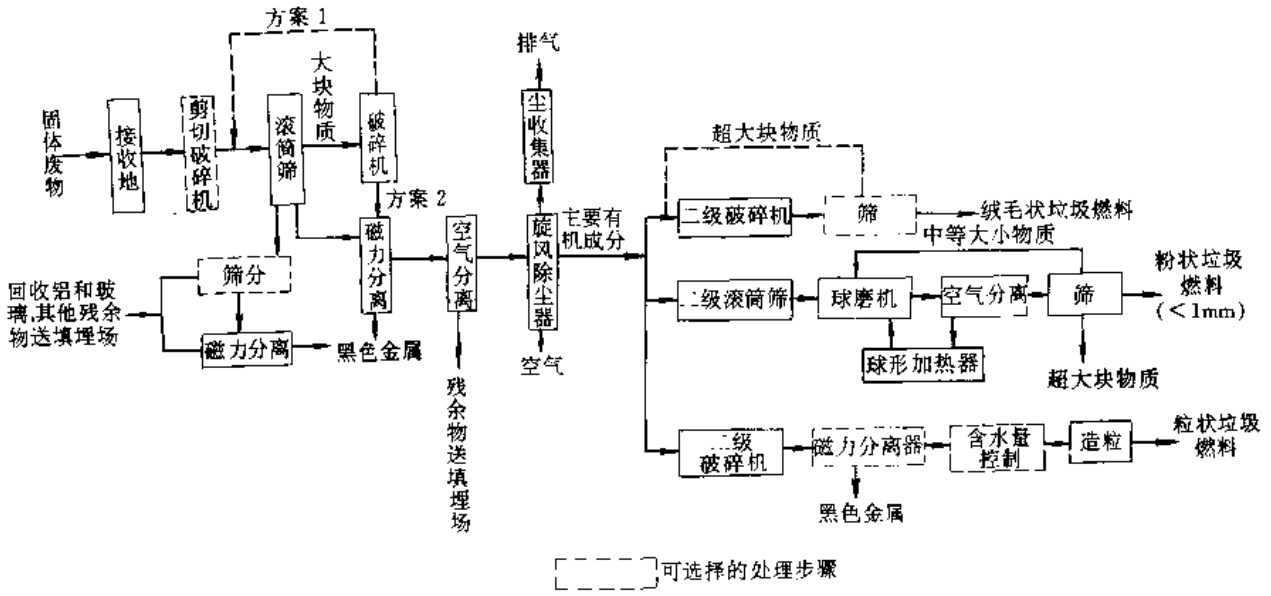


图 4　从固体废物中回收物质和生产垃圾燃料的流程

表 8　从固体废物中回收能源的典型热效率①

部　件	热效率，%②		备　注
	范围	典型	
焚烧锅炉	40～68	63	整块燃烧
锅炉			
固体燃料	60～75	72	处理过的固体废物
低热量气	60～80	75	需要改造锅炉
油	65～85	80	从固体废物中产生的油，可能需要添加剂以减少腐蚀
气化器	60～70	70	
高温分解反应器			
传统的	65～75	70	
Purox	70～80	75	
涡轮机			
燃烧气			
简单循环	8～12	10	包括必要的附属设备
回热式	20～26	24	
膨胀气体	30～50	40	
蒸汽涡轮发电机系统			
<12.5MW	24～40	29③	包括冷凝器、加热器和其他所有必要的装置，但不包括锅炉
>25MW	28～32	31.6③	
发电机			
<10MW	88～92	90	
>10MW	94～98	96	

① 热效率＝11.395kJ/(kW·h)＝[3600kJ/(kW·h)]/0.316。

② 机械能等于热能的理论值为 360kJ/(kW·h)。

③ 效率随排气压力变化，给予的典型值是以排气压6.7～13.3kPa(50～100mmHg)为基础的。

4.4.3.　从衍生产品中回收能源

表 8 为从固体废物中回收能源的典型热效率。图 5 为能源回收系统方案的典型流程[15]。表 9 为某能源回收系统的能源产生量和系统效率[16]。

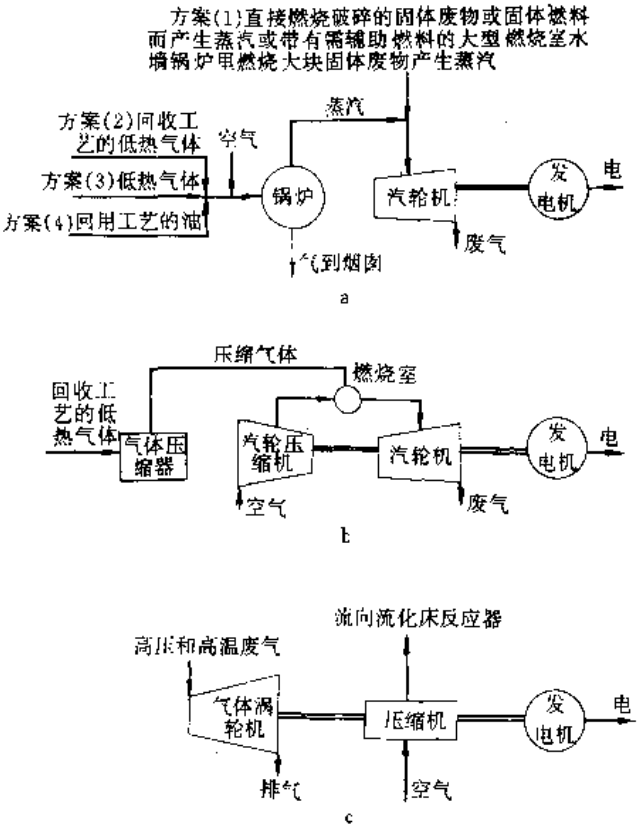


图 5　典型的能源生产系统

a. 蒸气-汽轮发电机联合方案；b. 气体压缩器-气体汽轮发电机联合方案；c. 气体涡轮机-气体压缩机发电机方案

表 9 利用工业固体废物的发电效率

项 目	数 值
固体废物中可回收的能量,GJ/h	500
可用的蒸汽能量,GJ/h	350
产生的电能,kW	30715
自用能量,kW	−1843
未计算的热损失,kW	−1536
输出净电量,kW	27336
总效率,%	19.7

注:日处理工业固体废物1000t,其工业固体废物的能量为12000kJ/kg。

4.5. 废物处理技术

4.5.1. 一般固体废物的处理技术

对固体废物进行处理的目的是:最大限度地回收可用资源和能源;有利于固体废物的运输、贮存和最终处置;防止污染环境和危害人类健康。

最常用的处理技术有如下8种。

(1) 手工分类 常用于废物产生地,用以分离可回收的物质。

(2) 机械分类 常用来分离可回收的物质。机械分类又分为筛分、风选、振动分离、气动分离、沉浮分离、惯性分离、斜面分离、浮选分离和光电分离等。

(3) 磁力和电力机械分类 磁力分离含铁物质,磁场分离不含铁的物质,涡流旋转分离铝,静电从铁和铝碎片中分离玻璃。

(4) 贮存和转运 各种敞口贮存池、废物箱及地下仓库;各种金属或橡胶制的皮革输送机。用以暂时贮存和转运废物。

(5) 减少废物体积 用机械装置,通过压力改变废物的形状和体积。

(6) 用机械方式改变废物组分的大小和形状 各种碾磨机、破碎机、削片机和压浆机等。

(7) 减少化学物质的体积 通过燃烧(或焚烧)方式减少废物的体积,各种焚烧炉或装置。

(8) 干燥和脱水 目的是使固体废物去掉水分。通过对流、传导、辐射原理,使废物干燥,通过离心和过滤使污泥脱水。

4.5.2. 危险废物的处理技术

处理危险废物的目的是:回收有用物质;减少必需进行土地填埋的废物量;处理废物以备最终处置。处理废物可在现场进行,也可易地进行,这取决于废物的性质、数量、技术、经济和环境等诸多因素。表10为危险废物的处理技术[17],危险废物的处理技术综合起来可分成四大类:① 相分离技术,主要用于减容或资源回收;② 成分分离技术,可从多成分的单相废物流中分离离子或分子;③ 化学转化技术,通过化学反应除毒,回收或减少废物流中特殊成分的体积;④ 生物处理方法,通过微生物的作用实现化学转化。

表 10 危险废物的处理技术

处理工艺	功能	废物种类	废物形态	处理工艺	功能	废物种类	废物形态
物理处理				密封	贮存	含和不含重金属的有机和无机化合物,生物性废物	液态 固态
吸附	分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态				
曝气	分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态	蒸发	减少体积,分离	含和不含重金属的无机化合物	液态
氨气涤	减少体积,分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态	过滤	减少体积,分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态 气态
炭吸附	减少体积,分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态 气态	絮凝或沉淀	减少体积,分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态
离心分离	减少体积,分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态	浮选	分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态
渗析	减少体积,分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态	反渗透	减少体积,分离	含和不含重金属的无机化合物,含重金属的有机化合物,生物性废物	液态
蒸馏	减少体积,分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态				
电渗析	减少体积,分离	含和不含重金属的有机和无机化合物,生物性废物	液态	筛分	分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态
				沉降	减少体积,分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态

续表

处理工艺	功能	废物种类	废物形态	处理工艺	功能	废物种类	废物形态
暴晒蒸发	减少体积，分离	含和不含重金属的无机化合物	液态	水解	除毒	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态
溶剂萃取	分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态	微波放电	除毒	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态
浓缩	分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态	沉淀	减少体积，分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态
超滤	分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态	还原	除毒	含和不含重金属的无机化合物	液态
蒸气洗涤	减少体积，分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态	吸附	除毒	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态
冷冻结晶、干燥	减少体积，分离	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态	稳定化或固化	除毒	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态
化学处理				热处理			
煅烧	减少体积	含和不含重金属的无机化合物	液态	焚烧	减少体积，除毒	不含重金属的有机化合物，生物性废物，易燃性废物，爆炸性废物	液、气、固态
化学脱氯	除毒	不含重金属的无机和有机化合物	液态				
离子交换	减少体积，分离除毒	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态	高温分解	减少体积，除毒	含和不含重金属的有机化合物生物性废物	液、气、固态
				生物处理			
				活性污泥法	除毒	不含重金属的有机化合物	液态
中和	除毒	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态	氧化塘	除毒	不含重金属的有机化合物	液态
氧化	除毒	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态	厌氧消化	除毒	不含重金属的有机化合物	液态
				厌氧过滤	除毒	不含重金属的有机化合物	液态
光解	除毒	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态	酸处理	除毒	不含重金属的有机化合物	液态
				沥滤池	除毒	不含重金属的有机化合物	液态
电解	除毒	含和不含重金属的有机和无机化合物	液态	废物稳定塘	除毒	不含重金属的有机化合物	液态

4.5.3. 固化技术

固化或稳定化（化学稳定化、物理稳定化）是处理危险废物的无害化技术之一。它通过固化物质将废物包容和固定在固体结构中。尽管“固化”和“稳定化”常常交替使用，但对于废物控制来说，它们具有不同的概念和含义。

固化的结果是产生一种实心的块状固体，便于运输，不需二次容器。而化学稳定化是通过化学反应使有害物质变成具有稳定晶格的不溶性化合物。物理稳定化是用类似粉煤灰的松散材料与污泥和半液态废物混合，产生一种粗颗粒和与土壤密度相似的固体，以便迅速送至处置场。总之，固化和稳定化的目的是使危险废物流变成惰性、物理性质稳定、低渗出率和具有足够机械强度（符合土地回用和填埋要求）的物体。

稳定化或固化及固化系统可分为7类处理技术：

（1）水泥固化　水泥固化技术通常是把普通水泥和水按一定比例掺入到危险废物中，拌成泥状混合物，制成一种固态物体，以便改变原废物的物理性质，并降低渗出率。其固化机制是通过硅酸盐与水形成一种水合产品——硅酸钙水合胶。这种胶凝固后形成一种含有硅酸纤维和氢氧化物的水泥联合体。

在水泥固化过程中，锰、锡、铜、铅等的可溶性盐类会干扰固化过程，延长凝固时间，极大地降低物理强度。有些杂质如有机成分、泥沙、粘土和其他一些不溶的细小颗粒（小于200目）附着在废物与水泥颗粒之间，而减弱胶合力。过量的水也不利于固化。

（2）石灰固化　石灰和火山灰物质以其粘结性质固化危险废物，它是在废物颗粒表面形成一个微囊而固定废物。

（3）热塑性固化　热塑性物质是一种热软冷硬的有机塑料，如沥青、聚乙烯、聚丙烯和聚酰胺纤维。废物在处理之前，需干燥或脱水，升温至100℃时与聚合物混合，冷却后废物即被固化。

表 11 无机废物固化技术的优缺点

优 点	缺 点
1. 设备的基建投资和运行费用低	1. 需要大量的原材料
2. 所需材料比较便宜和丰富	2. 原材料(特别是水泥)是高能耗材料
3. 处理技术比较成熟	3. 含有有机成分的废物可能增加处理难度
4. 材料本身的碱性有利于中和废液中的酸性	4. 处理后的产品重量和体积增大很多
5. 不需要深度脱水,因为材料中要添加水,且适用于各种含水率	5. 处理后的废物(尤其是那些弱酸)抗浸出作用的能力较差,因此必须添加密封剂
6. 通过选择各种比例的试剂,可使处理后的废物的物理性质从软性粘土变成坚实的石块	6. 稳定化机制不太成熟
7. 石灰处理技术可用一种简易技术处置两种废物	
8. 粘土处理技术可用来处理某些有机废物	

(4) 热固微囊法 此法利用的热固性物质是在加热过程中能变成固体且凝硬。一旦凝固后,当反复加热和冷却时仍能保持固态不变。在现场聚合时,废物颗粒表面形成一层不能渗透的外壳。聚合之前将有机单体与废物及催化剂混合,从而引发聚合反应。影响固化的因素有 pH 值、含水量和离子成分。目前最常用的聚合物有脲甲醛、聚酯和聚丁二烯等,酚醛树脂和环氧树脂用得较少。

(5) 大型包封技术 此法是利用不渗透的惰性材料将废物密封起来。废物可以是经过预处理的,也可以不经过预处理。这种方法包括一些最简单的技术,如将已包装

表 12 有机废物包容技术的优缺点

优 点	缺 点
1. 污染迁移率一般比无机技术低	1. 利用的材料价格高
2. 与无机固化技术比较,所需固定剂少	2. 对于热塑性和热固性包容技术,干燥、熔化和聚合时,能源消耗很大
3. 处理后的材料属于低密度物质,因而减少了运输费用	3. 某些有机聚合物易燃
4. 有机物质在废物和渗出液之间形成了一层不能渗透的界面	4. 除了大型包封技术外,需要技术熟练的劳力和昂贵的设备
5. 本技术可包容各种废物	5. 材料可被生物降解,易被有机溶剂溶解
6. 对于大型包封技术,可直接使用现代化的设备喷洒树脂,不需要昂贵的能源	6. 某些材料不能完全聚合,自身产生污染

表 13 各种固化或稳定化技术适用的废物类型

废物种类	水泥固化	石灰固化	热固定		宏观包容
			热塑包容	微观包容	
有机物					
有机溶剂和油	有碍固定有蒸气逸散	有碍固定有蒸气逸散	加热时,有机物蒸发	有碍聚合物固定	首先必须吸附在固体基质上
固态有机物(如塑料、树脂)	可增加耐久性	可增加耐久性	可能用作粘合剂	有碍聚合物固定	塑料与许多包容材料相适
无机物					
酸性废物	水泥将中和酸性	相适应	加入之前先中和	相适应	加入之前先中和
氧化剂	相适应	相适应	可使基质遇火断裂	使基质断裂	可引起包容材料损坏
硫酸盐	有碍固定和引起断裂,除非使用特殊水泥	相适应	可脱水和吸水,引起裂缝	相适应	相适应
卤化物	易于从水泥中渗出,有碍固定	有碍固定,大多数易于渗出	可脱水	相适应	相适应
重金属	相适应	相适应	相适应	pH 为酸性时,会增加金属氢氧化物的溶解度	相适应
放射性物质	相适应	相适应	相适应	相适应	相适应

的废物置于不锈钢桶里，再用水泥砂浆灌注；用水泥固化过的化学试剂也可置于桶中，然后将这些桶送至安全土地填埋场。

(6) 自胶结固化技术　自胶结方法可用于处理含有大量硫化钙或亚硫酸钙废物（如烟道气净化污泥或脱硫污泥）。将经过焙烧后的8%～10%的废物，再与已加入添加剂的废物混合，形成一种易于管理的稳定的固态物体。

(7) 玻璃固化技术　将废物与二氧化硅混合，加热至极高的温度后，再冷却形成类似玻璃样的固体。这种技术费用较高。

一般来说，自胶结固化技术更适用于无机废物，尤其适用于含有阳离子的废物。有机废物和无机阴离子废物更适宜采用无机包容技术。表11～表13，分别为各种固化技术的优缺点及适用的废物类型[23]。

4.6. 废物处置方法

4.6.1. 卫生填埋

卫生填埋是当前处置城市固体废物最经济实用的方法之一。卫生填埋是将被处置的固体废物压实，然后再用土壤覆盖严实。当场地被全部填满后，再覆盖80～100cm的覆盖层。填埋场封场后可作别用。卫生填埋与堆放场有着本质区别。表14列出了卫生填埋方法的优缺点[18]。

表14　卫生填埋法优缺点

优　点	缺　点
1. 是处置城市固体废物最经济的方法（如果有土地可用）	1. 在人口稠密地区，在运输距离经济合理的范围内，可能找不到可供填埋的土地
2. 与其他处置方法相比，初始投资最低	2. 必须符合卫生填埋标准
3. 是一种最终处置方法，与焚烧和堆肥相比，它不需要处理或处置附加的残留物，不需要冷却水等	3. 位于居民区的填埋场可能招致公众的强烈反对
4. 可接受各类固体废物，而不必分类收集	4. 封场后需管理和定期维护
5. 具有灵活性，当需处置的固体废物量增加时，也能正常运行	5. 需专门设计和施工
6. 封场后可作别用。如停车场、运动场、高尔夫球场、机场等	6. 会产生如甲烷及其他易爆气体

当规划、分析和设计现代化的卫生土地填埋系统时，应进行综合考虑，具体内容包括有：场址选择；填埋方式和运作；填埋场封场后填埋气和渗出液的产生；填埋气和渗出液的迁移和控制；填埋场设计等。

(1) 选址　填埋场选址应考虑下列因素：

a. 可得到的土地面积　在选择土地处置场时，最关注的是要有足够的土地面积，使用期至少够用一年。图6中的曲线可供计算所需的土地面积[19]。所需的面积是固体废物产生率、压实密度和填埋废物厚度的函数。

b. 运输距离　废物运输距离的远近是选择填埋场位置必须考虑的因素之一。因为运输距离会影响整体设计及废物管理系统。当然，除了考虑距离因素外，还应考虑废物收集路线、交通状况等因素。

c. 土壤状况和地形条件　由于必须提供每天填埋的覆盖材料和填埋场封场后的最终覆盖层，所以必须获取土壤数量和特性资料。填埋场所在地的地形条件也必须了解，因为它将会影响填埋作业方式和设备配置。

d. 气候条件　评价可选场地时，当地的气候条件也应考虑。冬天冻冰时，如何保证供应覆盖材料。风力与风向也应考虑。

e. 地表水文　场区地表水文条件将决定着填埋场排水沟和防洪沟的设计和建设。

f. 地质和水文地质条件　拟建地的地质和水文地质条件是评价填埋场对周围环境影响的重要因素，以确保填埋场产生的填埋气和渗出液不会污染地下水、地表水及周围空气。

g. 当地环境条件　填埋场附近的居民和企业对填埋作业是极其敏感的，运作中必须严格控制噪声、臭味、尘、飞纸和塑料薄膜及病菌等。

h. 最终利用　由于最终利用影响填埋场的设计和运行，所以在填埋场开始布局和设计前就必须考虑好这个问题。

(2) 填埋方式　为了提高土地填埋场可用面积的填埋效率，必须制定一份填埋布局计划。干燥地区和潮湿地区的填埋方式完全不同。

a. 适用于干燥地区的常规填埋方式　适用于干燥地区的填埋方式有：平面填埋法（图7）；沟渠填埋法（图8）；洼地式填埋法（图9）。被填埋的废物经压实后，每层厚度2～3m，每天覆盖层厚度为150～300mm，最终覆盖层厚度不得小于0.6m，详见图10。

b. 适用于潮湿地区的常规填埋方式　沼泽地、湿地、滩地、塘、坑和采石场都是典型的潮湿地区。在这类地区建造废物填埋场必须特别注意是否会污染地下水、臭味和结构稳定性问题。

(3) 填埋场封场后填埋气和渗出液的产生　当固体废物埋入卫生填埋场后，会发生一系列物理、化学和生物学反应。主要有：① 厌氧和好氧降解有机物，同时产生气体和液体；② 化学氧化反应；③ 气体从填埋场中逸

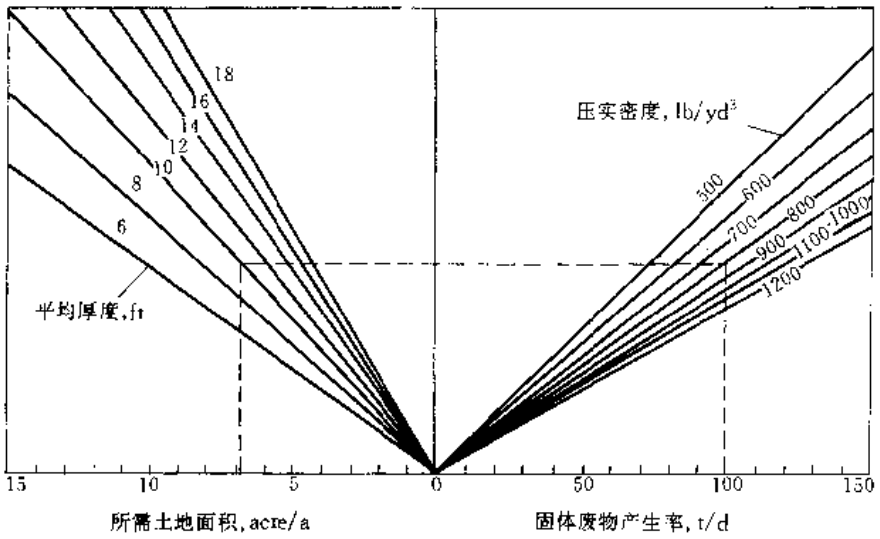


图 6 计算土地填埋所需面积函数图

1acre（英亩）=4.046856×10³m²；1ft=0.3048m；1lb=0.453592kg；1yd³（码³）=0.9144m³

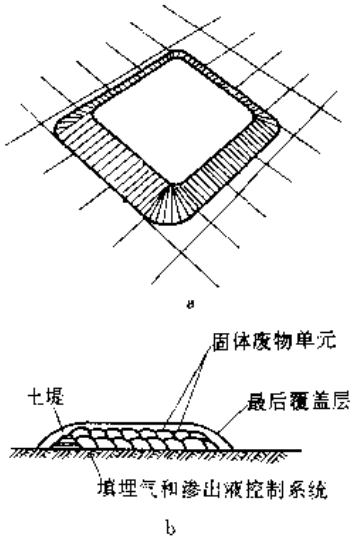


图 7 平面填埋法

a. 封场的填埋场；b. 填埋场剖面

出；④ 因位差产生的液体流动；⑤ 因水和渗出液流经废物而引起废物中有机与无机物的溶解和浸出；⑥ 因浓度差和渗透作用引起溶解物质的迁移；⑦ 物质向空隙地区的移动而产生参差不齐的沉降。

a. 填埋气的产生 产生的填埋气一般含有空气、氨气、二氧化碳、一氧化碳、氢气、硫化氢、甲烷、氮和氧。其中二氧化碳和甲烷主要是废物中有机物厌氧分解而产生的。填埋气产生量可通过理论计算求出。根据经验，在最佳条件下，两年可达到计算值的30%～60%，5年可达到计算值的70%。

b. 渗出液的产生 渗出液由两部分液体组成。一部分是废物分解时产生的液体，另一部分是由填埋场外部浸入的，如地表排水、雨水、地下水和泵水通过孔隙流入填埋场。这些液体流经固体废物时，使某些物质溶解或萃取出来，形成渗出液。渗出液的化学特性见表15[20～24]。

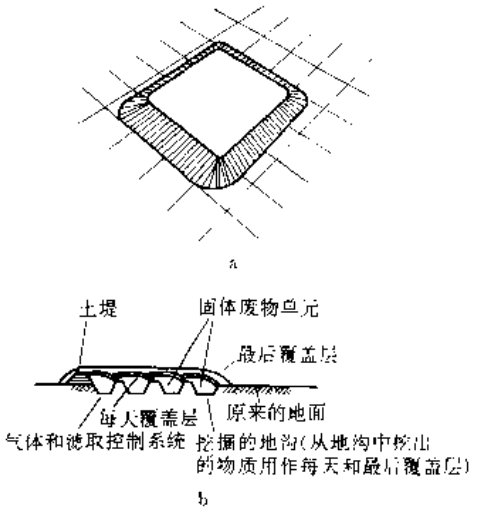


图 8 沟渠填埋法

a. 封场的填埋场；b. 填埋场剖面

一般来说，渗出液的产生量是进入填埋场的外部水量的函数。如果填埋场建得较好，密封程度高，将可抑制渗出液的产生。如果水处理污泥与固体废物混合填埋，将增加甲烷气的产生量，此时必须安装渗出液控制设备，必要时，需建立渗出液处理设备。

(4) 填埋气和渗出液的迁移和控制 在理想的条件下，填埋场产生的填埋气，或是通过排气系统排入大气，或是被收集起来生产能量。产生的渗出液不是被收集起来，就是被送去处理。但事实上还是有许许多多的填埋场没有达到这种水平，因此，必须重视填埋气和渗出液的迁

表 15　填埋场渗出液的成分

成　分	含量,mg/L		成　分	含量,mg/L	
	范　围	典型值		范　围	典型值
BOD_5(5 天生化需氧量)	2000～30000	10000	pH	5.3～8.5	6
TOC(总有机碳)	1500～20000	6000	$CaCO_3$ 总硬度	300～10000	3500
COD(化学需氧量)	3000～45000	18000	钙	200～3000	1000
总悬浮物	200～1000	500	镁	50～1500	250
有机氮	10～600	200	钾	200～2000	300
氨氮	10～800	200	钠	200～2000	500
硝酸盐	5～40	25	铝	100～3000	500
总磷	1～70	30	硫	100～1500	300
原磷	1～50	20	总铁	50～600	60
$CaCO_3$ 碱度	1000～10000	3000			

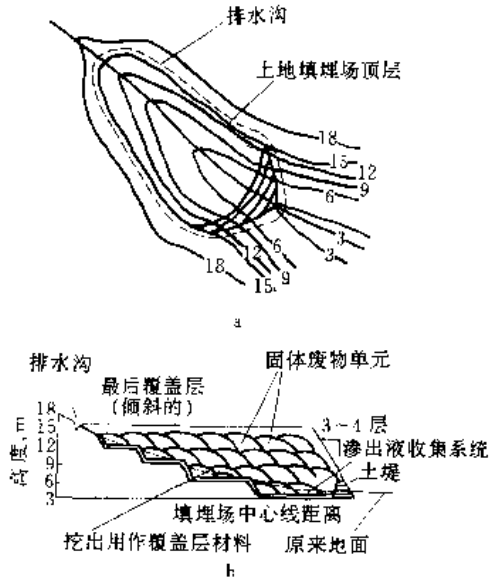


图 9　洼地式填埋法

a. 峡谷式填埋场；b. 填埋场剖面

移与控制。

a. 填埋气的迁移与控制　填埋气中 90%以上的成分是甲烷和二氧化碳。当空气中甲烷的浓度达到 5%～15%时，就会产生爆炸。但由于填埋场里无氧，即使甲烷浓度达到临界值，也不会产生爆炸。大多数的填埋场将甲烷排入大气。据监测，在距填埋场 1200m 的地方，甲烷和二氧化碳的浓度可达 40%。对于没有排气系统的填埋场，填埋气的侧向迁移距离随覆盖材料和周围土壤的性质而变化。由于甲烷的密度比空气轻，若不加控制，甲烷就会在低矮建筑物或靠近填埋场的其他封闭场所处积累。此外，由于二氧化碳的密度是空气的 1.5 倍，是甲烷的 2.8 倍，因此，它主要在填埋场的底部迁移，浓度逐年增加，甚至迁移到地下水体，使地下水的 pH 值下降，增高水的硬度和矿物质浓度。为了控制填埋气的侧向迁移，可采用透气方法，如图 11 所示[25]。当采用通风井时，可选用井式废气燃烧方法，如图 12 所示[26]。当气体向下迁移时，可在底部砂砾层安装多孔管。当气体不能侧向运动时，需强制排气。也可采用不透气方法控制填埋气的迁移，如用比土壤透气率小得多的材料密封填埋气。最常用的就是压实过的粘土层(厚度为 15～120cm)。图 13 显示了采用不渗透衬里控制填埋气和渗出液的迁移[27]。

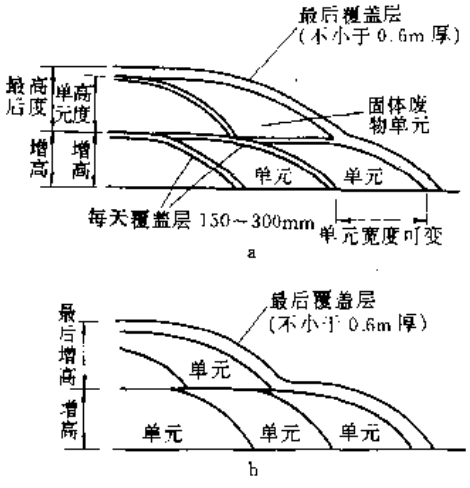


图 10　填埋场的典型剖面图

a. 每天进行覆盖或中间进行覆盖；

b. 每天或中间都不进行覆盖

b. 浸出液的迁移与控制　在正常情况下，渗出液一般都聚集在填埋场底部，通过底层向下迁移。有时也会发生侧向迁移，主要取决于四周物质的性质。由于垂直渗透

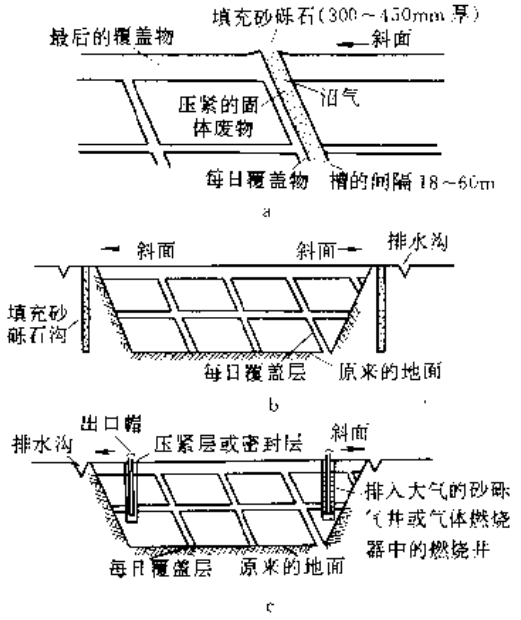


图 11 用于控制填埋气侧向运动的出口

a. 槽；b. 屏障；c. 井

可能污染地下水，因而要特别重视这一问题。渗出液从填埋场底部渗透的速率遵循 Darcy 定律[28]：

$$Q=-KA\frac{dh}{dL}$$

式中 Q——单位时间内的渗透量，m^3/d；

K——渗透系数，$m^3/(d\cdot m^2)$；

A——渗出液通过的横断面积，m^2；

dh/dL——水力梯度。

由于水头损失是负值，所以等式中有一负号。渗透系数 K 可用下式表示：

$$K=Cd^2\frac{r}{\mu}$$

其中 C 为量纲1常数，d、r、μ 分别为孔径、水的密度和粘度。Cd^2 称为固有渗透率，仅代表介质的特性。

表16列出了不同土壤的渗透系数 K 值[29,30]。为了防止渗出液污染地下水，填埋场的底层必须处理好，即需用防渗材料作衬里，如表17所示[31]。

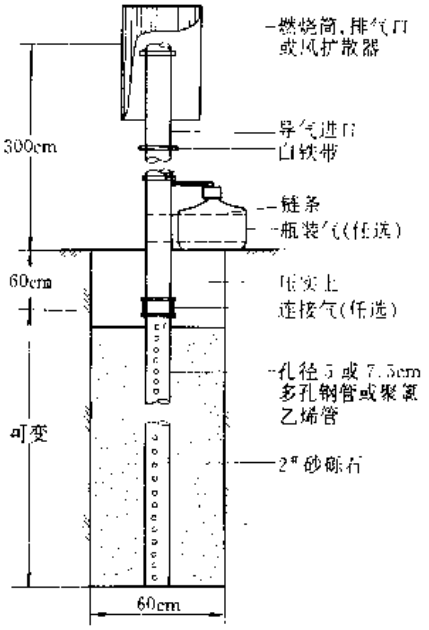


图 12 用于卫生填埋场的井式废气燃烧示意图

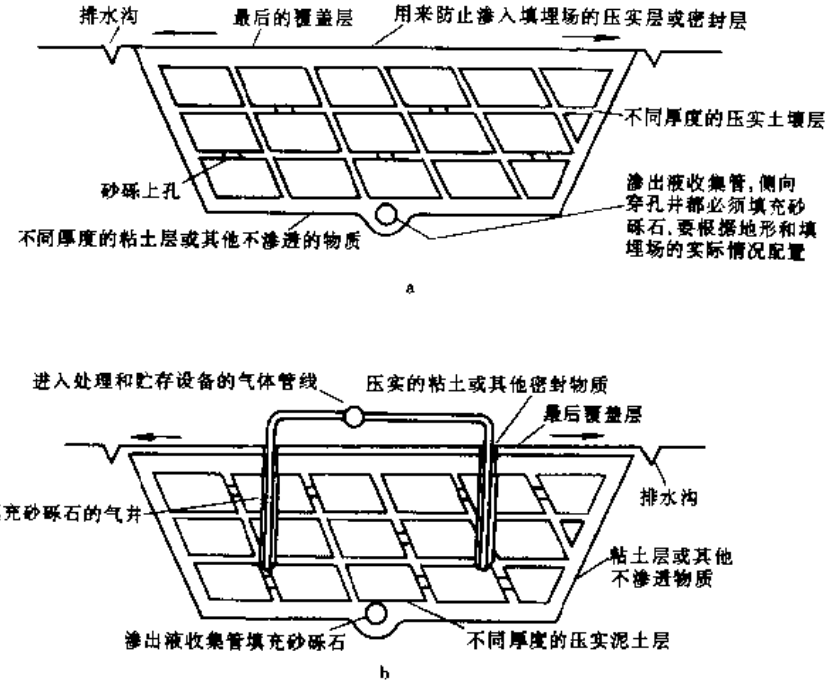


图 13 用不渗透的衬里控制填埋场的气体和渗出液

a. 没有气体回收；b. 有气体回收

表 16　不同土壤的渗透系数(层流)

土　壤	渗透系数 K	
	m/d	$m^3/(d \cdot m^2)$
均匀粗砂	406.2984	406.776
均匀中砂	101.4984	101.592
均匀优质砂和砂砾	101.4984	101.592
均匀细砂	4.05384	4.08
优质粉砂和砂砾	0.39624	3.9576
粉砂	0.09144	0.08976
均匀泥砂	0.048768	0.04896
砂质粘土	0.0048768	0.004896
粉质粘土	0.0009144	0.0008976
粘土(30%～50%粘土)	0.00009144	0.00008976
胶质粘土	0.0000009144	0.0000008976

表 17　控制填埋气和渗出液迁移的密封材料

密封材料		说　明
类　别	材　料	
压实土壤		必须含有一些粘土或细泥
压实的粘土	膨润土，伊利石，高岭石	最常用作填埋场密封材料，层厚 15.2～121.9cm(6～48in)不等，不允许干燥开裂
无机物	碳酸钠，硅酸盐或焦磷酸盐	依据当地土壤的特性灵活应用
聚合物	橡胶浆等聚合物	实验中，技术还不成熟
合成膜衬里	聚氯乙烯，丁基橡胶，氯磺化聚乙烯，聚乙烯，尼龙	很贵，可以用在有气体回收的填埋场
沥青	轻沥青，沥青聚乙烯纤维，沥青混凝土	必须有足够厚度来适应各种处置条件
其他	喷浆混凝土，泥土水泥，塑料泥土水泥	

除了需要衬里外，还必须防止地表水侵入填埋场。需要设置排水沟和排洪沟，覆盖面应有 1%～2%的坡度，以便迅速排水，应选用适宜的表层覆盖土。表 18 列出了各种土壤的主要功能[20]。

(5) 填埋场设计与运行　根据所能收集到的资料选择几个可能的场址后，就应该为每一个场址编制一份工程设计报告书，以便评估填埋场从运行直到封场后的有关费用。在工程设计报告书中主要应包含下列内容：① 土地需求量；② 填埋废物的种类；③ 渗漏可能性评价；④ 排水和渗漏控制设备的设计；⑤ 编制总体运行计划；⑥ 编制固体废物填埋计划；⑦ 确定所需的设备仪器。表 19 列出了土地卫生填埋设计中应该考虑的主要内容[31]。在编制工程设计报告书的整个过程中必须考虑填埋场封场后的再利用问题。

表 18　用于填埋场覆盖层的各类土壤

功　能	土　壤　类　型					
	均匀砂砾	粘性粉质砂砾	均匀砂	粘性粉质砂	粉砂	粘土
可防止啮齿动物钻洞	好	较好	好	不好	不好	不好
不生苍蝇	不好	一般	不好	好	好	优
进入场内的水最少	不好	较好	不好	较优	较优	优
通过覆盖层漏气最少	不好	较好	不好	较优	较优	优
适宜植被	不好	好	一般	优	较优	较好
排放分解气体	优	不好	好	不好	不好	不好

表 19　固体废物填埋场设计与运行必须考虑的内容

内　容	说　明
设计	
通路	铺设适应各种气候的通往填埋场的道路，通往卸货区的临时性道路
单元设计和建设	随地形、填埋方法和是否回收气体而不同
覆盖材料	最大限度地就地取材，4～6m^3 的固体废物大约需用 1m^3 覆盖材料；与密封材料一起控制表面渗透，在某些设计中没有中间覆盖材料
排水	安装排水沟来转移地表水径流；已封场填埋场维持 1%～2%的坡度，防止积水
设备	随填埋场的规模而异
防火	当地水如果不能饮用，出口处必须标注清楚；单元分隔适当，以防止着火时连续燃烧
地下水保护	转移一切地下泉水，如果需要，安装密封材料，以控制渗出液；打井进行气体和地下水的监测
土地面积	面积应足够填埋 1～10a 的废物
填埋方法	方法的选择随地形和可以得到的覆盖材料而不同
丢弃物控制	在卸货区域要采用活动式围栏，工作人员至少一个月拣一次或在需要时收拾丢弃物
运行计划	是否带有联合处理污泥的处置场和气体回收设备
铺撒和压实	在 0.6m 层中铺撒和压实废物
卸货区	要小，一般边长应<30m

续表

内 容	说 明
运行	
通讯	急用电话
运行时间	一般每星期5～6d,每天8～10h
职工设施	必须设有休息室和饮用水
设备维修	有维修间
运行记录	登记吨位,是否缴款
废物利用	不设废物利用;若利用废物时应远离卸货区;场内不设利用废物贮存场所
规模	基本与记录保持一致

4.6.2. 安全填埋

安全填埋是当前处置危险废物最常采用的方法之一,它与卫生填埋方法最大的区别就是它的安全性。它必须保证被填埋的危险废物不再危害人类健康和周围环境(土壤、水体、大气和动植物等)。一般来说,危险废物填埋场必须与城市固体废物的填埋场分开,如果不可能分开时,必须极为慎重地操作,确保运作分开。

(1) 选址 选址过程至少分3个阶段:① 综合评价一初选;② 详细的评价分析;③ 场址最后确定与设计。选择安全填埋场的主要准则如下[33]:

a. 工程准则

① 场地 有足够大的面积满足填埋场的使用期需要。

② 距离 尽量靠近废物产生地,以便减少运输费用和便于管理;远离供水厂(至少150m左右)和建筑地界线(至少60m)。

③ 交通道路 全天候服务,具有足够的宽度和过载能力,交通不拥挤。

④ 地形 地形平坦,自然条件优越,尽可能避开可能引起水污染的天然沉降区和凹地。

⑤ 地质 避开地震区、滑坡带、断层、矿区、渗坑和溶洞区域。

⑥ 土壤 具有天然粘土衬里或可获取粘土衬里和最终覆盖材料。

b. 环境准则

① 地表水 场地应选在100年泛洪区以外,不应直接与通航水体连接,避开湿地。

② 地下水 不与地下水连接,填埋场地基必须高于地下水位,避开基岩含水层,避开地下水补给区。

③ 大气 应使废气排放和臭味影响最小。

④ 陆地和水生生态 避开自然保护区和湿地。

⑤ 噪声 使运输车辆和设备运行噪声最小。

⑥ 土地利用 避开居住区、公园和风景区。

⑦ 文化资源 避开珍贵的具有考古、历史和古生物学意义的地区。

⑧ 法规 符合国家、地区和本地法规要求。

另外,应得到地方官员和公众组织的允许。

c. 经济准则

① 征地资金 实际土地费用加上相关费用。

② 场地建设 挖掘、土方工程、衬里、筑路和其他建设。

③ 年度费用 燃料费、人工费、维修费和土地整备费,公共事业设备和管理费。

在综合评价阶段,对各种方案进行筛选。根据废物和场地特性确定所需的土地面积及费用,并要进行污染物迁移评价及公众和环境风险评价。

在详细评价阶段里,主要对几个可能的方案进行分析评价。评价内容有:①评价每一方案的场地特征;②确定对每一候选场地进行调查的土地处置方法;③对每一种土地处置方法和候选场地确定详细的设计条件;④对每一方案进行费用效益分析;⑤在整个计划阶段鼓励公众参与;⑥确定处置场地是否可行;⑦确定需深入调查的一个或几个场地。

在第三阶段里,根据前两个阶段的分析评价,确定最终选定的场址,并开始进行设计。

(2) 衬里 危险废物填埋场的衬里必须精心设计、施工和安装。

衬里和覆盖都是为了在填埋场的整个服务期间防止渗出液、废物及其副产品污染周围的土壤和水体。衬里还可以减少地下水和地表水侵入填埋场。经过衬垫处理的填埋场可以填埋多种废物。并不是所有的填埋场都可以作衬里处理,只有满足下列条件的填埋场方可进行衬里处理。

a. 边坡 必须小于1∶3。

b. 基岩的稳定性 衬里材料不承受突然的或不均衡的沉降。

c. 底层土壤的渗透性 有些填埋场可先铺一层土壤,以形成天然不渗透材料。

d. 地下水流入 发生地下水冒出是很自然的。

e. 基础低于地下水位 此时在衬里之前可用惰性材料垫高,不能用泵排水。

f. 路基稳定性 如果没有护坡,铺衬里材料时就会产生问题。

g. 处理或处置 当渗出流量超过填埋场的承受能力时,要考虑安装处理或处置渗出液设备。

衬里材料必须具有稳定的化学性质和足够的强度和厚度,能承受压力变化、气候变化、安装和运作时的冲击,能承受废物和渗出液的腐蚀。衬里材料一般具有两种作用,一是防止污染物进入环境;二是吸附悬浮或溶解成分。选用的衬里材料的渗透性按规定必须$\leqslant 1.0\times10^{-7}$ cm/s。这意味着渗出液每年只能移动0.03m。常用的衬

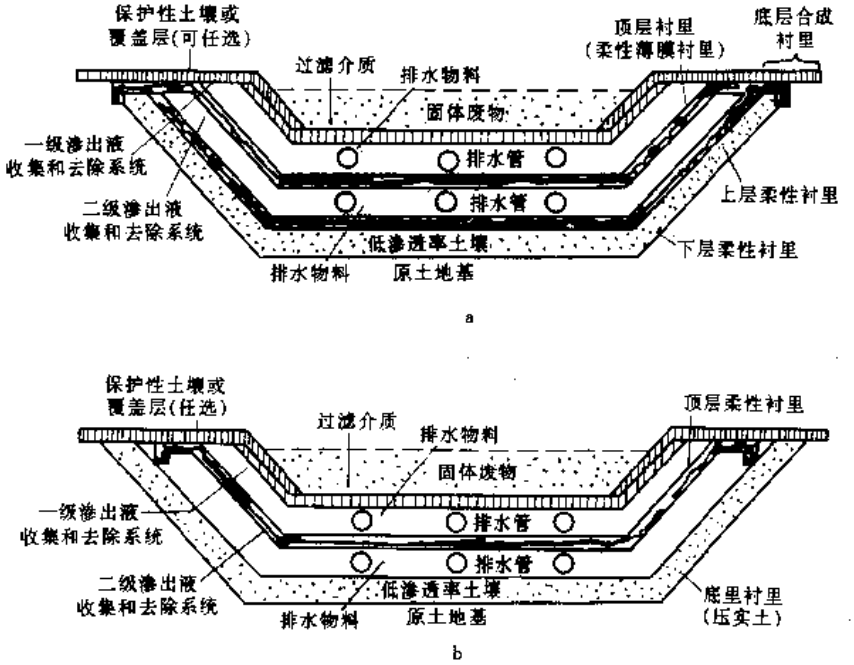


图 14　双层衬里示意图

a. 合成材料双层衬里；b. 合成材料/粘土双层衬里

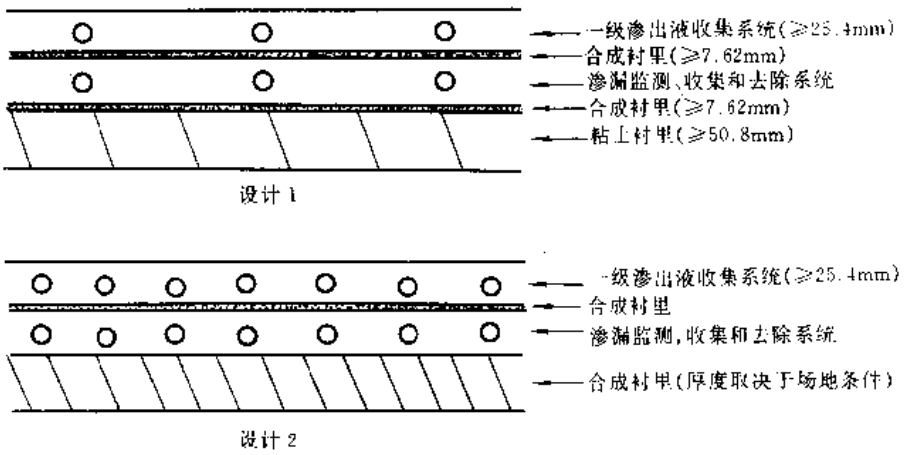


图 15　双层衬里设计图

里材料有天然的和人造的两大类。衬里材料在填埋场内将会发生物理、化学和生物损伤，而影响它的使用寿命。因此，在运行全过程中，要特别注意保护衬里材料。图 14 和图 15 显示了保护地下水的衬里方式[34]。

(3) 设计　设计危险废物填埋场的主要步骤如下：

a. 确定废物数量和特性，包括现有的和未来的废物量。

b. 收集现有场地和未来场地的有关资料：

① 进行场地及周边地区地形调查。

② 绘制场地及周边地区现状图，包括有：地界，地形和坡度，地表水，公共设施，建筑物，土地利用情况。

③ 收集水文地质资料和绘制布局图，包括有：土壤(深度、特性、构造、容积密度、孔隙率、渗透率、湿度、挖掘难度、稳定性、pH 和阳离子交换能力)，基岩(深度、类型、断裂情况、地表露岩分布)，地下水(平均深度、季节性变化、水力梯度、流向、流速、流量和利用)。

④ 收集气候资料，包括有：降雨量，蒸发量，温度，结冰期，风向。

⑤ 制定法规（国家、地区、当地）和设计标准，包括有：填埋率，覆盖频率，距居民、道路和地表水的距离，监测，道路，建筑标准，许可证登记内容。

c. 设计填埋内容：

① 根据下列条件选择填埋方式：场地地形和坡度，

场地土壤，场地基岩，场地地下水。

② 计算设计尺寸，包括有：导沟宽度、深度、长度，填埋单元尺寸，单元排列，导沟距离，填埋深度，中间覆盖土层厚度，最终覆盖土层厚度。

③ 设计运行参数，包括有：覆盖土的利用，覆盖方法，对外运土方的需求，设施需求，人员素质需求。

d. 设备和装置设计有：渗出液控制，填埋气控制，地表水控制，通道，专用工作区，建筑物，公共设施，围墙，照明，冲洗台，监测井，景观。

e. 编制设计文件：

① 编制场区初步填埋计划。

② 编制填埋总体规划，包括有：开挖计划（包括分计划），后续填埋计划，最终填埋计划，火、废物、昆虫、气味和噪声控制。

③ 计算固体废物贮存量、覆盖土壤需求量和填埋场服务期。

④ 编制正式场地计划，包括有：填埋面积，具体工作面积，渗出液控制，填埋气控制，地表水控制，通道，建筑物，公共设施，围墙，照明，冲洗台，监测井，景观。

⑤ 绘制剖面标高图，包括有：挖方填埋，完成填埋，中间点分阶段填埋。

⑥ 编制建筑说明书，包括有：渗出液控制，填埋气控制，地表水控制，通道，建筑物，监测井。

⑦ 编制最终土地利用规划。

⑧ 编制费用估算。

⑨ 编制设计报告。

⑩ 上报登记和获取许可证。

⑪ 编制操作手册。

4.6.3. 土地处理

土地处理是处置固体废物的又一种最终处置方法。其目的是通过生物和化学作用降解固体废物中的有机成分，固定无机成分，使其不再危害人类和环境。这种方法与土地填埋方法不同，见表20。土地处理方法的主要优点是：在安全期限内可反复利用；所需的能量最小；起动费用和运行费用低。

土地处理适用于可生物降解的废物或化学稳定性好的废物。如有机化学、石油精炼、纺织、医药和木材防腐等工业废物都适宜采用土地处理方法。

(1) 处理场选择 适宜进行废物土地处理的场地列入表21中[36]。

(2) 操作规则 进行土地处理的操作规则是：① 处理应分区进行；② 处理区域内的地面径流应收集起来，并进行严格处理；③ 处理的废物应进行周期性的分析；④ 应记录处理时间、处理率、处理量和地点；⑤ 处理场的农作物不能作为食品；⑥ 必须实施未饱和带的监测计划；⑦ 应制定封场和封场后计划，并在适当时机执行。

在运行过程中，还必须注意：进入场地的水不能过量；不能形成厌氧或堵水成池现象；不能加重腐蚀；不能增加需处理的被污染的地面径流。

(3) 系统设计与管理

a. 处理场详细调查 对处理场进行详细调查的目的是：确定场内不适宜进行土地处理的区域和面积；鉴

表20 土地处理与土地填埋的区别[35]

项 目	土地处理	土地填埋
进行废物处理	进行	不进行
一般概念	处理(降解、转移、固化)	控制
废物限制条件	只限于可降解、变化或固定的废物	不适合液体废物
废物量	受土壤吸附能力限制，需调节负荷率和频率	不受土壤吸附能力的限制
废物应用方法	与土壤混合	与土壤不混合
可否接收液体	可以	不可以
监测	土壤，土壤孔隙水，地下水	渗漏监测
衬里	不需要	需要
渗出液收集和处理	无	需要
雨水和地表径流控制	需要	需要
废物降解	重点考虑	某些需考虑
废物固化	是	只是衬里
后处理	最小	长期

表21 适宜进行土地处理的各种土壤

土壤结构	优 点	缺 点
砂土	渗透快，易氧化和干燥，径流小	阳离子交换能力极差，过水能力大，蓄水性差，土壤结构差
壤土砂	渗透性好，径流中等	阳离子交换能力差，过水能力中等，蓄水能力中等
沃土	中等渗透性，氧化能力好，径流中等，阳离子交换能力好	土壤结构好
泥沙壤土	中等渗透性，氧化能力好，径流中等，阳离子交换能力好	有些板结
泥沙	低渗透性，阳离子交换能力好，蓄水能力好	板结，土壤结构差径流大
砂质粘土	土壤结构好，阳离子交换能力好	渗透性一般，有些结皮
泥质粘土	蓄水性好	中等径流，经常潮湿，氧化能力好
粘土壤	土壤结构好，通气一般，阳离子交换能力好，蓄水性好	渗透性一般，径流较大经常湿润

别土壤和水文地质特性，以便进行限制成分分析和设计与运作决策。土地处理系统的主要组成部分为[37]：当前进行土地处理的区域；未来进行土地处理的区域；隔离区；废物贮存区；废物贮存区和土地处理区附近应留有足够面积以应付事故；场内径流分流；场外径流蓄水塘，用于事故分流；道路；设备。

b. 水控制　由于处理场是封闭性质的，所以水控制是土地处理场的重要环节。场内必须设置场内径流分流和场外径流蓄水塘。流经处理场的径流可能含有有害成分及污染物质，它们将会污染环境，因而必须将它们收集起来，送至污水处理厂处理。径流蓄水塘的大小，一般应满足 25a 内最大一次降雨连续 24h 形成的径流量。

c. 运作方法　废物特性决定着运作方法。液态废物可采用灌溉技术表面抛洒。半固态废物可采用带有喷射装置的卡车在场地上喷洒。废物太稠和含水量低时，可直接抛洒在土地上。抛洒之后应立即耕作，使废物和土壤混合，使地表径流的污染最小。当然，表面抛洒不适宜处理挥发性废物，因这样会造成环境问题。

在运作中必须注意：① 控制土壤中的废物含量；② 对操作者的健康、安全和环境的危害风险最小；③ 操作者与废物的直接接触最小；④ 具有较长的使用期；⑤ 不被废物腐蚀；⑥ 有足够的投资和运行费用。

此外，还必须注意控制侵蚀和灰尘。

d. 封场及封场后　当处理场不再利用时，必须封场并进行严格管理，控制废物成分向外迁移。为此，必须进行下列工作：① 在处理区域内，必须继续进行各项运作，加快有害成分在处理场内降解、转化和固定；② 使含有污染物质的径流量最小；③ 维护场内径流控制系统和场外径流管理系统；④ 控制废物扬散；⑤ 遵守各项有关食物链农作物的禁令；⑥ 继续监测未饱和带；⑦ 进行处理场植被，严格管理封场后的再利用。

土地处理技术在美国、加拿大、法国、丹麦、挪威及其他国家已被广泛应用。图 16 为石油精炼厂废物的土地处理平面布置情况[38]。

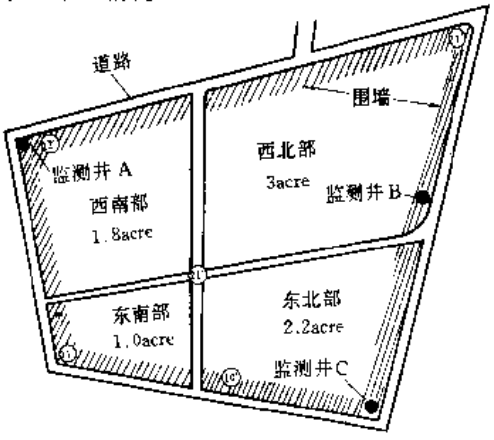


图 16　石油精炼厂废物的土地处理平面布置图

1acre（英亩）$=4.046856\times10^{3}m^{2}$

4.6.4.　其他土地处置方法

（1）尾矿坝　尾矿坝（或地面塘）是废物进行最终处置之前临时贮存液体废物和固液混合废物的一种处置方法。在贮存过程中，水和挥发分被蒸发掉，渗出液对人类健康和环境质量构成严重威胁，排入大气中的挥发分亦会污染地表水体。因此，在设计和运行尾矿坝时，要采取适当措施，使其对环境和人体健康的危害最小。

a. 设计和运行要求　保护地下水的措施是：建好衬里基础层，防止渗出液外流；进行适当的衬里检查和试验工作；严格遵守衬里操作规程；在衬里基础层下面需安装渗出液探测、收集和去除系统（图 17）[39]。

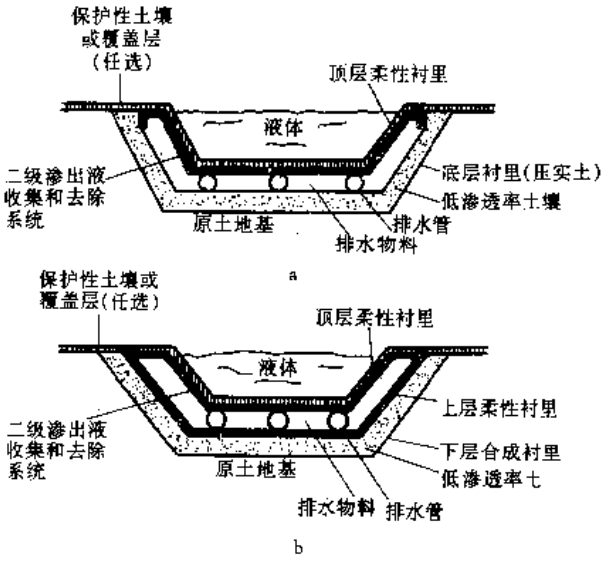


图 17　尾矿坝双层衬里和渗出液收集系统

a. 双层压实土衬里（衬里厚度≥92cm）；

b. 合成材料和粘土衬里

保护地面水的措施是：要保持坝高超出水面适当高度；坚固的堤坝；保护坝体不被腐蚀和动物打洞；防止地面径流流入坝内；当坝内废液太高时，应有闸门堵截进液。此外，还应安装浮动覆盖层以防止空气腐蚀和防止挥发分逸出。当坝最后封场时，取消浮动覆盖层。

尾矿坝在使用期间及封场之后，都不能有任何废物转移到周围土壤、地下水和地表水体，因此，必须设计、建筑和安装衬里。衬里材料应具有适合的化学性质和足够的强度和厚度，以防止渗漏。

b. 运行和封场　体现尾矿坝管理水平的标志如下：① 场地选择；② 在规划、设计和建筑的全过程中有土工技术的全力支持；③ 建筑监理确保符合设计；④ 粘土衬里层的压实程度；⑤ 坝内废物与衬里材料的相容性；⑥ 严格的质量控制和质量保证；⑦ 坝内衬里保护覆盖层的维护。上述 7 个方面都达到质量要求时，这座尾矿坝就达到优质管理水平。

当尾矿坝封场时，要把坝内所有废物和被污染的建筑、设备、仪器全部拆除，再用干净的土壤回填，恢复原有地貌，加以植被，继续进行地下水监测。

(2) 深井灌注 采用深井灌注处置液体废物已有几十年历史了。由于它只是处置废物，而不是处理废物，所以它的应用越来越受到严格限制。灌注地区距离地面的深度一般为1200m左右，灌注率为4～60L/s，运行压力为27.6MPa。图18为深井灌注的剖面图[40]。

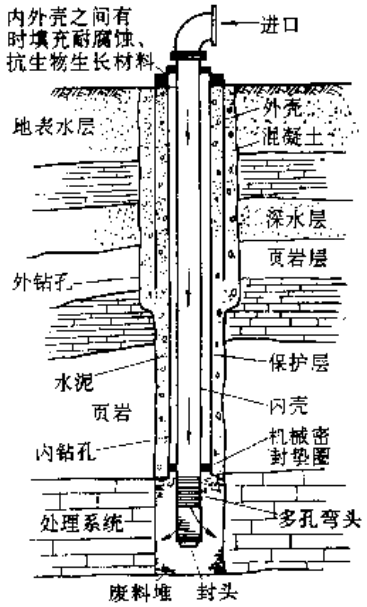


图18 某危险废物喷灌井剖面

a. 水文地质条件 液体废物灌注的地质构造应是密封的，它替换了灌注区域内的液体。替换过程需要有超过本区域内原有压力的高压力。所需压力的大小取决于地质构造的性质、被灌注废物的性质和灌注时间的长短。砂石岩、石灰岩和砂石页岩等地质结构是最常见的灌注区。页岩、石灰石岩和砂石页岩、粘土和粉土是最常见的封闭层。

灌注井及其周围地区的地表下层的地层和水文特征，对于深井灌注决策是相当重要的。它影响着灌注区的稳定性和灌注井的设计、施工、运行和监测。

b. 井址评价 适于作深井灌注的场地应具备下列条件：① 灌注区域足够大，足够厚，具有适当的孔隙率和渗透率，以满足拟定的灌注速度；② 灌注区内不会形成定向运动；③ 灌注区的上下层应有足够厚的不渗透层，可隔离灌注废物；④ 井址地质结构单一，无复杂的褶皱和断层；⑤ 井址应是非地震区；⑥ 灌注区原有水的流速可忽略不计或极低；⑦ 灌注废物与灌注区的液体和固体相容；⑧ 灌注区不影响未来的采矿和利用；⑨ 灌注区的液体不再用于未来的工农业或作饮用水源；⑩ 拟建灌注井附近不能有被废弃的或封闭不当的井。

c. 废物特征 适合应用深井灌注方法处置的废物是量大低毒的液体废物。还有一些在环境中稳定的废物，如废含盐溶液、废酸等适宜采用深井灌注方法处置。

废物与灌注区域的相容性将影响是否采用深井灌注方法。例如，灌注废物与粘土接触将会降低灌注区域的渗透率；酸性废物溶解灌注区域物质等。为了避免产生不相容问题，在灌注之前，需进行试验，对深井灌注的可行性作出评价，评价的主要参数为：① 可能灌注的废物体积；② 废物的物理和化学特性（密度、粘度、温度、悬浮固体、含气量、毒性、可溶成分、pH值、化学稳定性、与灌注区成分的反应性）和井的材质；③ 生物特性（细菌和病毒数、有机物含量）。

通过试验，如果发现不相容，可在灌注之前进行预处理或去除不相容的成分。

d. 监测 深井灌注要安装连续监测设备。主要监测内容有：① 灌注压力；② 灌注废物的体积，流速和特性；③ 灌注区域上下层饮用水和其他水的特性。

e. 封闭 出于技术、经济和法规的原因，灌注了废物的深井永远不能再用，必须严格封闭，与所有水源隔离。

(3) 监测 监测是任何类型的土地处置方案的基本环节之一。危险废物土地处置监测系统的目标是[41]：验证初始设计的假设和准则；建立系统实施计划；核实长期利用性；鉴别土壤和水体性质的变化；符合法规要求；提供公众健康保护；建立公众、企业和法规部门对系统的信任；鉴别危险废物的除毒或控制；提示可采用的封场方法和必需的后续监测。

制定详细监测计划时应考虑废物性质、处置系统的类型（土地填埋、土地处理、尾矿坝或深井灌注）、土壤特性和气候条件等。收集和分析废物样品、径流水样、地下水样、场地植被样、土样、未饱和带孔隙水样等。

图19为土地填埋场地下水监测系统[42]。

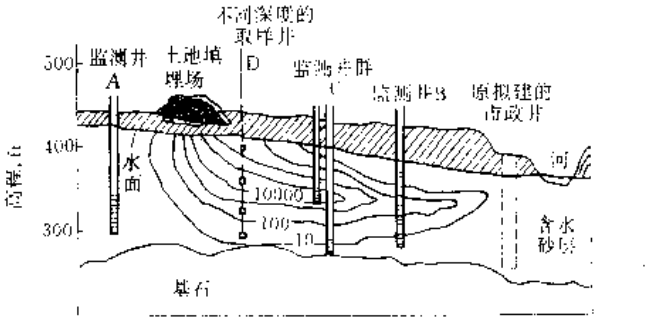


图19 土地填埋场地下水监测系统

1ft=0.3048m

4.6.5. 焚 烧

焚烧是一种最终处置方法。它能改变废物的物理和

表 22　各种焚烧炉系统的适用范围

废物类型	采用现有设备		垃圾/污泥焚烧炉	大型设备					
	水泥窑	锅炉		冲天炉	回转窑	多级燃烧室	多级炉膛	流化床	液体喷射
固体									
颗粒均匀			×		×	×	×	×	
不规则颗粒			×	×	×	×			
低熔点废物	×		×		×	×	×	×	
含有易熔灰的有机物			×	×	×	×			
气体									
有机蒸气			×		×	×			×
液体									
含有有机物的水溶液	×	×	×		×	×			×
含有卤化物的有机液体	×	×	×	△	×	×		×	×
固液混合									
含有卤化有机物的废物	×	×	×		×	×		×	×
水溶液/有机污泥	×	×	×		×	×	×	×	×

注：×表示适用；△表示只有当废物中氯、硫和氮的含量低时，才适用。

化学性质，极大地减少废物的体积、重量和毒性，使废物灭菌消毒；它能处置那些不能回用或不能安全土地填埋的废物。当然，焚烧过程中排出的颗粒物和废气会污染大气环境，残余炉渣处置不当亦会再次污染环境(另见废物焚烧)。

(1) 焚烧炉的设计原则　主要设计原则有：① 燃烧室的容积必须适宜废物的大小，并提供足够的气体停留时间；② 必须保持高温；③ 必须满足燃烧室所需的空气量，并要大于理论计算值；④ 选用适当的鼓风机和燃烧器，使燃烧室内的湍流和混合最大。

表 22 介绍了各种焚烧炉系统的适用范围[43]。

(2) 燃烧的最佳条件　燃烧的最佳条件是：高温，足够的停留时间，好的湍流和过量氧。

根据实验室和工业实践，总结出下列经验数据：① 对碳氢废物适宜的温度是 900～1100℃，对于某些难处理的废物如多氯联苯类废物，适宜温度为 1200～1400℃；② 气体最短停留时间为 2s，废物在炉膛的停留时间是数小时而不是数秒；③ 燃烧室空气必须超过理论计算值。

(3) 海洋焚烧　此方案可以远离海岸，确保公众不受焚烧废气的影响。海洋焚烧的废物主要是那些难以处理、焚烧后会产生有毒副产品的液体废物，如 PCBs 废物(多氯联苯类废物)。

海洋焚烧的优点是：远离人类居住区；不需要净化气体，因此，对焚烧高氯化物较为经济，陆地焚烧单位废物的费用比海洋焚烧高 2.5 倍；海水对于氯化氢是最好的稀释剂。

海洋焚烧的缺点是：不能准确预测气态生成物的扩散及进入海水的情况；废物运输过程中增加了污染环境的机会；海难会引发废物污染环境；如果重金属污染物多，将会有违反海洋处置公约的风险。

4.6.6.　海洋处置

海洋处置是“稀释和扩散”处置方法的一个典型实例。当废物弃之海洋，立即被稀释到不至于引起危害的浓度。被弃之海洋的废物必须是能够被自然界微生物和化学过程分解、中和或转化的物质。投入的速度必须小于废物的化学、生物和毒理特性的自然分解率。对于某些金属或具有永久性毒性的有机物，因自然界不能改变它们而积累起来，所以不宜采用海洋处置方法。

海洋处置一般说来只是一种短期或中期处置废物的方案。只是出于经济或技术上的原因在陆地难于处理，才选用此方案。但是必须进行广泛的环境影响评价，以确定对环境危害最小的方案。

(1) 限制废物　海洋是一种国际资源，是人类食品的重要来源，是地球气圈、水圈、生物圈的重要组成部分。如果不适当地把它作为废物消纳场，将会引起严重的生态破坏。因此，为保护海洋，许多国家、地区都制定了相应的海洋法规，国际上也先后签订了多项国际公约，限制海洋处置废物。表 23 列出了不允许海洋处置的废物[44]。表 24 列出了需获取许可证方能海洋处置的物质[45]。表 25 列出了发放许可证应考虑的因素[46]。

(2) 浅滩处置与深海处置　海洋处置可分为浅滩处置与深海处置两种。浅滩处置的优点是：运输费用低；能限制可能的有害影响范围。缺点是：物质可能在水底生物和残渣上富集；有可能使大陆架资源，如渔业、矿藏和海岸线利用等受到破坏。

深海处置的优点是：废物扩散和稀释范围大；可减少与其他海洋资源利用的矛盾。缺点是：废物在这种环境中的结局和影响不清楚；由于意外事故或处置不当会产生

大范围的影响；对浮游生物和水层生物的危害比对水底生物的大。

表 23 不允许海洋处置的废物（伦敦条约附件Ⅰ）

1. 有机氯化合物
2. 汞及其化合物
3. 镉及其化合物
4. 持久性塑料和其他持久性合成材料
5. 原油及其废物，石油炼制产品，石油蒸馏残渣及其混合物
6. 高放射性废物或其他高放射性材料
7. 在生物和化学战争中产生的固态、液态、半液态、气态物质
8. 上述不适用于在海洋中通过物理、化学或生物过程能迅速解毒的物质。但前提是它们不会：
   (i)使可食用的海生生物变味的物质
   (ii)危害人体健康或家禽动物的物质
9. 本表中不适用于含有上述1～5条中的微量污染物的废物或其他物质。附件Ⅰ和Ⅱ中将提到这些物质
10. 1～5中未提到的可采用海洋焚烧的物质，但需获取许可证方能采用海洋焚烧方法

表 24 需获取许可证方能海洋处置的废物（伦敦条约附件Ⅰ）

A 含有大量下述物质的废物
   砷
   铅
   铜及其化合物
   锌及其化合物
   有机硅化合物
   氰化物
   氟化物
   农药及其副产品(附件Ⅰ中未包含的)
B 含有A中的物质及下述物质的废酸碱，经许可采用海洋处置
   铍及其化合物
   铬及其化合物
   镍及其化合物
   钒及其化合物
C 容器、金属碎片和其他散装废物沉入海底
D 放射性废物或附件Ⅰ未包括的其他放射性材料
E 本表中所列废物的焚烧产物
F 无毒量大的物质，可能严重影响娱乐的那些物质
   农药及其副产品(附件Ⅰ中未包含的)，铅及其化合物含量为0.05%以上；附件Ⅱ中所列的所有其他物质，A类物质含量为0.1%以上被称为"量大"的物质

表 25 发放许可证应考虑的因素（伦敦条约附件Ⅱ）

A 物质的性质和成分
   1. 处置物质的总量和平均成分
   2. 形态：固态、污泥、液态或气态
   3. 性质：物理(溶解度、密度等)、化学、生化(需氧量、养分等)和生物(病毒、细菌、酵母、寄生虫等)
   4. 毒性
   5. 持久性：物理、化学和生物
   6. 在生物体或沉积物中的富积和生化转化作用
   7. 对物理、化学和生物化学变化及与水中溶解的有机和无机物质相互作用的敏感性
   8. 产生污染和其他变化而减少海生资源商业价值的可能性
B 倾倒地点的性质和处置方法
   1. 选址
   2. 每个周期的处置率
   3. 包装和控制方法
   4. 初始稀释程度
   5. 分散特性
   6. 水质状况
   7. 海底特征
   8. 处置区域现状
   9. 确定处置后的影响
C 综合因素和条件
   1. 对娱乐和浴场的可能影响
   2. 对海生生物的可能影响
   3. 对海洋其他用途的可能影响
   4. 处置方案的可行性

目前，大部分废物采用浅滩处置，只有集装箱包装的废物才采用深海处置。

5. 物理污染与防治[47]

5.1. 噪声控制

噪声是一种物理污染，属于感觉公害。凡是干扰人们休息、学习和工作的声音，即不需要的声音，即称为噪声。有关噪声评价标准及控制技术见噪声。

5.2. 电磁波防护

5.2.1. 高频电磁场与微波辐射污染及危害

高频电磁场与微波统称射频，是指振荡频率100 kHz～300MHz的电磁辐射。在应用高频电磁场及微波技术过程中，如果缺乏必要的防护措施，设备的辐射场源可向周围空间泄漏电磁波，造成环境的电磁辐射污染。常见高频电磁场、微波技术应用及设备辐射场源如表26所示[48]。

由辐射场源泄漏的射频辐射可对人产生不良影响。如果人体长期受到较强的电磁辐射影响，可造成中枢神经系统及植物神经系统机能障碍与失调，如常见的以头

表 26　不同波段射频技术应用及主要辐射场源

波段	技术应用	常见辐射场源
中、短波	冶金工业：高频熔炼、高频焊接 机械工业：高频淬火、高频焊接、切割 电子工业：半导体区熔、外延、封接、排气、射频溅射 轻工业：塑料热合、木材、纸张、粮食、茶叶干燥 无线电广播、通讯、医用热疗	高频振荡管、高频变压器、馈线、感应圈、工作电极、偶合电容器等
超短波	无线电广播、通讯、电视 医用热疗	振荡回路、工作电路、馈线、天线、工作电极等
微波	无线电定位、导航、微波测距 无线电天文学、气象学 通讯、电视、医用热疗 木材、建材、食品干燥	磁控管、速调管、波导管、天线、辐射器等

晕、头痛、乏力、睡眠障碍、记忆力减退等为主要症状的神经衰弱症候群及食欲不振、脱发、多汗、心悸、女性月经紊乱等症状，心血管系统可见心律不齐、心动过缓等心电图改变。微波对人的影响除了上述症状外，还会造成眼睛损伤、晶体混浊、白内障等，严重的还会影响男性睾丸功能。泄漏于空间的电磁波还会对其他电子仪器、通讯设备、电视等造成干扰或影响，较强的电磁辐射甚至会引起某些易燃性油类或气体的燃烧、爆炸及某些武器控制系统失灵。

5.2.2.　容许标准

射频辐射的场源周围空间，常被划分为近区场和远区场两种作用场，有时也称为感应场和辐射场。以场源为零点，在距零点 1/6 波长以内的区域称为感应场，以外的区域称为辐射场。感应场的电磁强度远远大于辐射场。在感应场中，电场与磁场之间无恒定比例关系，需分别测量电场强度（V/m）和磁场强度（A/m）。在辐射场中，电场与磁场间具有恒定的比例关系（比值近似为 1∶337）。工作 8h 其辐射剂量不应超过 38μW/cm²，短时间间隔或一天超过 8h 时，一日总剂量不超过 300μW/cm²。一般不允许在超过 5mW/cm² 辐射环境下工作。微波设备出厂前，必须进行漏能鉴定。距离设备 5cm 处，漏能值不得超过 1mW/cm²。中国对于电磁辐射的基本限值为：职业照射每天 8h 工作期间内，任意连续 6min 按全身平均的比吸收率应<0.1W/kg；公众照射一天 24h 内，任意连续 6min 按全身平均的比吸收率应<0.02W/kg。

5.2.3.　防护措施

（1）防护治理的一般原则

a. 设备应处于最佳状态，尽量减少泄漏　调整好设备匹配，使之处于最佳工作状态，避免因负载过小而高频功率以驻波形式向周围辐射。进行大功率高频及微波设备调试时，应在系统终端接以功率吸收器或等效天线，防止向周围空间泄漏能量。各类设备的机箱挡板不应随意拆除或敞开。

b. 设备合理布局，避免不必要的干扰及污染　高频及微波设备应尽量避开居民区，尽量减少不必要的金属体，避免天线杂乱摆放，防止相互影响。

c. 辐射源防护　对各种不同类型的辐射源可分别采取屏蔽、隔离、吸收等治理措施，以最大限度地减少设备泄漏。

d. 加强个人防护　应加强工作人员的劳动保护。

（2）防护技术措施　防护措施主要有三大类，即电磁屏蔽与接地、线路滤波、电磁吸收。

a. 电磁屏蔽与接地　电磁屏蔽系采用低电阻金属，利用电磁场在金属体内部产生涡流而起屏蔽作用的原理，制成不同形式的屏蔽体，将辐射源隔绝或遮挡而达到消除或减少电磁辐射的目的。利用低电阻金属材料将高频屏蔽体与大地相连，使屏蔽体上感生电流迅速引流，造成等电势分布。

电阻率低的铜、铝是较为理想的屏蔽材料。微波屏蔽还可选用铁。由于钢的导电率低，还会使辐射源能量产生过大消耗而影响设备工作状态，故高频设备屏蔽体一般不用钢材。

屏蔽形式见图 20～图 25[49]。

设计屏蔽体时，要注意屏蔽体与辐射源的间距。若间距过小，辐射源的部分能量引起屏蔽体电磁感应而致使

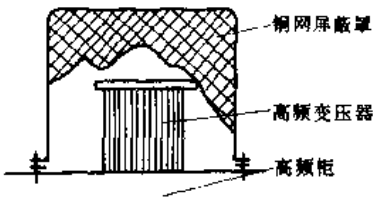


图 20　铜网制的高频变压器屏蔽罩

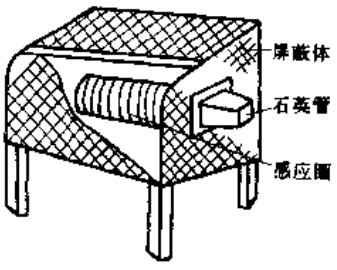


图 21　外延炉感应圈局部屏蔽体

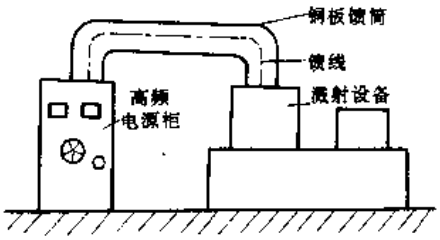


图 22 射频溅射设备馈线的馈筒屏蔽

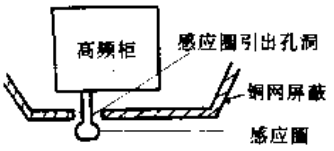


图 23 屏风式屏蔽体示意图

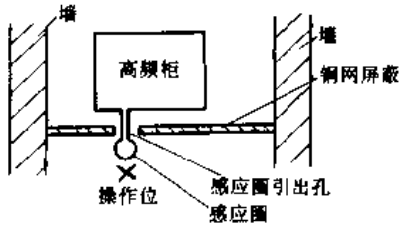


图 24 隔断墙式屏蔽体

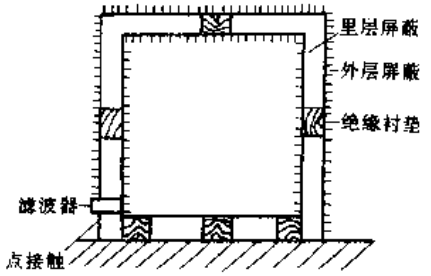


图 25 双层屏蔽室

设备主要元件工作参数改变，并可使屏蔽体产生强大的电流，甚至造成屏蔽体发热、燃烧。一般高频变压器屏蔽体的垂直间距应有 50～60cm，水平间距 20～30cm，振荡回路的屏蔽间距可在 10～20cm。用于馈线防护的馈筒与馈线间距也应尽量大一些。

高频设备屏蔽体进行接地处理时，鉴于高频电流的集肤效应，接地线表面积要大，一般选用宽 100mm、厚 1.5mm 的扁铜带，但其长度应尽量缩短，最好小于波长的 1/20，应避开 1/4 波长的奇数倍。接地可选用埋铜板、埋接地棒、埋格网等形式。埋铜板的方法是将一定厚度的、面积为 $1m^2$ 大小的铜板埋于地面下 1.5～2m 深，接地线一端与铜板焊牢，另一端固定于屏蔽体上。埋接地棒方法是将 3～5 根长度 2m、直径 5～10cm 的金属棒以每根间距 3～5m 砸入地面下 2m 深，用金属带将金属棒顶端连接，接地线一端焊接于金属带、另一端与屏蔽体连接。接地极电阻值越低，接地效果越好，一般应＜4Ω。为了降低接地电阻，可在接地极周围加入食盐、金属屑等，但应注意维护。

b. 线路滤波 高频设备电源线可引起传导耦合，以致造成泄漏和干扰，仅有源屏蔽室如果不对设备电源线采取措施，可因为导线干扰而影响屏蔽室的屏蔽效果。解决导线干扰的有效办法是在电源线进入屏蔽室处装设电源滤波器。装设滤波器时，应注意下列问题：① 包括零线在内的、馈入到屏蔽室的每根电源线都应分别装设电源滤波器，故为了减少滤波器数量，应尽量减少电源线根数。② 有源屏蔽情况下，电源滤波器应装在屏蔽室内壁上，并保持低阻连接，但应注意置于弱场区；无源屏蔽时，电源滤波器应装在屏蔽室外壁上。③ 为了阻断滤波器输入、输出端的杂散耦合，应将滤波器两端分别置于屏蔽室内、外，穿越屏蔽的一端，应通过导管穿越。④ 滤波器也应逐个进行屏蔽，并尽可能再进行总屏蔽，在滤波器屏蔽下进行接地。⑤ 电源线必须垂直引入滤波器输入端，以减少电源线上的干扰电压与屏蔽壳体耦合。

c. 电磁吸收 根据匹配、谐振原理，采用吸收材料，将微波漏能吸收，转化为热能，是最常见的电磁吸收形式。石墨、铁氧体、活性炭等是较好的吸收材料。目前吸收材料的形状有尖壁形和平板型两种。表 27 和表 28 分别为尖壁型和平板型吸收材料的性能[50]。

表 27 尖壁吸收材料的性能

型 号	适用频段 GHz	吸收衰减 dB	反射系数 %	尖壁单元尺寸,cm			单元个数 个/m^2
				总高	尖部高	底部尺寸	
WXP-5	4.6～40	＞40	＜0.01	9	7	2.5×2.5	1600
WXP-10	2～40	＞35	＜0.05	18	15	7.5×7.5	170
WXP-22	1～40	＞30	＜0.01	32	27	10×10	100
WXP-100	0.3～40	＞30	＜0.1	110	90	25×25	16
WXP-150	0.2～40	＞30	＜0.1	150	100	25×25	16

表 28 平板型吸收材料的性能

型 号	适用频率 GHz	吸收衰减 dB	反射系数 %	厚度 cm	重量 kg/m^2	使用温度 ℃
WXR-5	4.6～40	＞25	＜0.5	2	2	－40～60
WXR-10	2.3～40	＞25	＜0.5	4	3	－40～60

微波吸收材料成本较高，在采用电磁吸收方案时，应视具体情况采用不同方案。对要求不高的设备和现场，可

建立活动式微波吸收防护体，如屏风式、隔板式吸收防护体；对要求高的设备和现场，则采用固定型微波暗室。暗室应按要求制成内衬吸收材料的六面体暗室。

除上述介绍的几种防护措施外，对某些箱式微波加热器可采用悬挂金属垂链、加装金属隔板、金属弹性片或设置抑制器等措施，以阻挡和减少箱式加热器和波导型加热器的微波泄漏。

(3) 不同类型设备的防护

a. 高频热处理（淬火）、熔炼、焊接设备　这类设备功率较大，一般多为 60～100kW，造成辐射污染的场源主要是裸露的高频变压器、高频馈线及感应圈，故防护重点是加强辐射源屏蔽防护与接地，尽可能采取远距离操作。

b. 半导体外延设备　此类设备的功率多为 20kW，辐射源主要为外延炉上环绕石英管的感应圈，其防护治理措施可选用局部屏蔽体，也可进行类似屏蔽室的全屏蔽。

c. 电子器件封接、排气设备　此类设备功率多为 10～20kW，馈线布局不合理、低垂、裸露及感应圈无防护，是造成污染的主要原因，也是防护的重点。采用屏蔽体防护，并将仪器控制、操作点移至屏蔽体外，防护效果很好。

d. 射频溅射设备　此类设备频率较高 (13.56MHz)，功率 3kW，辐射源主要是馈线及溅射设备线圈，其电磁波污染除影响人体外，还会干扰附近的其他仪器，如高压电源短路、仪器不稳定等。防护措施采用六面体屏蔽室。

e. 微波设备　微波设备应用广泛，防护要求不一，应视具体情况而定。主要措施有屏蔽体防护，操作与辐射源分开。

5.3. 放射线防护

5.3.1. 放射线污染与危害

放射线污染是由于使用放射性物质或产生放射线的各种装置时，放射线直接或间接地使物质电离，对人体健康带来危害的现象。这种危害分为随机效应与非随机效应。随机效应指损伤的发生率与放射剂量大小有关，但损伤程度与剂量无关的效应。这种效应无阈值。如白血病、遗传性疾病、癌症。非随机效应指损伤的严重程度与照射剂量大小有关的效应。这种效应有阈值。如眼睛每年受到 1.5Sv（150rem）照射发生眼晶体混浊；受到 2.5Gy (250rad) 照射可发生一时性精子数减少。

国际放射防护委员会提出了放射防护的三项基本原则，即辐射实践的正当化，防护水平的最优化，个人剂量限值。表 29 和表 30 分别为国际放射防护委员会建议的个人剂量限值和各种组织和器官的放射效应的危险度和权重因子[51]。

表 29　个人剂量限值（1988 年）

类别	基本极限	
职业性个人	非随机效应	
	眼晶体	150mSv/a
	其他组织	500mSv/a
	随机效应	
	全身均匀照射	50mSv/a
	不均匀照射	$\sum_T W_T H_T \leqslant 50$mSv/a
公众	非随机效应	
	任何组织	50mSv/a
	随机效应	
	全身均匀照射	1mSv/a
	不均匀照射	$\sum_T W_T H_T \leqslant 1$mSv/a
群体	不做规定	

注：W_T 为器官或组织相对危险度的权重因子，权重因子见表 30；H_T 为组织 T 在一年中接受的剂量当量。

表 30　各种组织和器官的放射效应的危险度和权重因子

组织 T	效应	权重因子	危险度因数，Sv^{-1}
性腺	遗传效应（最初二代）	0.25	0.4×10^{-2}
乳腺	乳腺癌	0.15	0.25×10^{-2}
红骨髓	白血病	0.12	0.2×10^{-2}
肺	肺癌	0.12	0.2×10^{-2}
甲状腺	甲状腺癌	0.03	0.05×10^{-2}
骨表面	骨肉瘤	0.03	0.05×10^{-2}
其余	其他癌	0.30	0.5×10^{-2}

中国为了适应原子能事业的发展，也制定了放射防护规定。1984 年修订为《放射卫生防护基本标准》(GB 4792—84)。其有关规定见表 31～表 34[52]。

表 31　放射性物质日最大操作量

放射性元素毒性分组	日最大操作量	
	开放性放射源 Bq(μCi)	封闭性放射源 Bq(μCi)
极毒组（Ⅰ）	4×10^{3}(0.1)	4×10^{4}(1.0)
高毒组（Ⅰ）	4×10^{4}(1.0)	4×10^{5}(10)
中毒组（Ⅲ）	4×10^{5}(10)	4×10^{6}(100)
低毒组（Ⅳ）	4×10^{6}(100)	4×10^{7}(1000)

表 32　开放型放射工作单位分类

单位类别	等效年用量，Bq
第一类	$>1.85\times10^{12}$
第二类	1.85×10^{11}～1.85×10^{12}
第三类	$<1.85\times10^{11}$

表 33 各级放射工作场所的最大等效日操作量

工作场所级别	等效日操作量,Bq
甲级	$>1.85\times10^{10}$
乙级	$1.85\times10^{7}\sim1.85\times10^{10}$
丙级	$3.7\times10^{4}\sim1.85\times10^{7}$

表 34 各类放射工作单位的防护监测区

单位类别	防护监测区的范围,m
第一类	>150
第二类	30～150
第三类	<30

5.3.2. 防护措施

(1) 封闭型放射源的防护 封闭型放射源（简称封闭源）是将放射性物质密封在一个金属容器中，只有放射线穿透出来的放射源。一般不应有放射性物质泄漏及表面沾染。它对人体只会造成外照射伤害。X 射线管、加速器等设备虽不是封闭源，它的作用与封闭源相同，故被列入此类。

对外照射的防护应尽量加大人员与放射之间的距离；尽量缩短照射时间；进行适当屏蔽。对于不同种类和强度的射线，要采用不同材料和厚度的屏蔽层。例如，对于β射线或高能电子束，应采用低原子序数的轻物质屏蔽。屏蔽厚度可采用β射线或电子的最大射程。

对 X 射线进行屏蔽多采用铅、钡、钨等高原子序数的重物质，或含有这些元素的橡胶、塑料、玻璃等制品。屏蔽γ射线通常使用铅和各种建筑材料。对快中子的屏蔽，往往先用石蜡、水等含氢物质将快中子慢化，然后用硼、锂、镉等吸收。

a. X、γ射线探伤防护 探伤作业分为探伤室探伤和现场探伤两种。探伤室探伤只要探伤室的墙壁、门窗有足够的厚度，门缝、电缆沟有一定的重叠和弯曲即可。墙壁及门窗厚度可根据每周实际曝光量、X 射线的照射方向及工作人员到放射源的距离查表获得。

现场探伤情况比较复杂，不仅要考虑工作人员的防护，而且要考虑邻近的工作人员及居民的防护。应划出有明显标志的控制区。控制区的大小应根据 X 射线机周围辐射水平的测量结果来定，控制区外每周累积剂量当量不得大于 0.1mSv（10mrem）。

b. 医用诊断 X 射线防护 对医生及技术员的防护原则是：① 要防止身体进入有用线束的照射野内。② 尽量加大与病人受照射部位之间的距离，缩短曝光时间。③ 应经常检查机器性能，保证其达到防护标准。④ 应佩带厚 0.25mm 铅当量以上的铅围裙、铅手套。⑤ 接受个人剂量监测。

对受检者的防护原则是：① 尽量减少重复检查。② 选择最佳曝光和显影条件。③ 采用增感屏，像增强器等办法提高感光系统的灵敏度。④ 尽可能缩小照射野。⑤ 选择合适体位。⑥ 性腺部位尽可能加以屏蔽。⑦ 减少透视时间。⑧ 设置铅屏风。

c. 辐射加工的辐射防护 辐射加工主要指辐射化工、辐射食品保鲜、辐射消毒、辐射育种等工作。这些工作用的放射源都是强源。正常情况下，工作人员受照剂量很小。主要是防止意外事故的发生，严格遵守操作规程。

(2) 开放型放射源的防护

a. 防护原则 开放源是指在工作中使用的那些有可能向工作场所及周围环境散布的放射性物质。如：气体源、液体源、粉末源及待粉碎的块状放射性物质等。从事开放源工作的主要辐射危害因素有：β、γ外照射、空气污染、表面污染及放射性废水、废物。它们可能通过呼吸道、消化道、皮肤或伤口进入人体内部，产生内照射危害。表 35 列入了放射工作人员和公众食入（食物和饮水）和吸入（空气）的放射性物质，按年食入和吸入总量（ALI）控制限值、空气浓度限值（DAC）。表中食入放射性物质的比放射性限量（DIC）只适用于公众，可以用作露天水源中放射性的限制浓度。表中的控制量是一个上限控制量[53]。

表 35 放射性核素摄入量限值及导出浓度

放射性核素	吸入分类	放射工作人员			公众		属于该吸入分类的化合物
		食入	吸入		食入	吸入	
		ALI Bq	ALI Bq	DAC Bq/m³	DIC Bq/kg	DAC Bq/m³	
^{3}H	（氚水）	2.9×10^{9}	2.9×10^{9}	8.1×10^{5}	3.7×10^{5}	1.9×10^{4}	
^{3}H	（元素氚）			2.1×10^{10}		4.8×10^{8}	
^{11}C	（有机标记物）	1.5×10^{10}	1.5×10^{10}	6.3×10^{6}	1.9×10^{6}	1.4×10^{5}	
^{14}C	（有机标记物）	8.8×10^{7}	8.8×10^{7}	3.7×10^{4}	1.1×10^{4}	0.4×10^{2}	
^{32}P	D	2.4×10^{7}	3.4×10^{7}	1.4×10^{4}	3.0×10^{3}	3.2×10^{2}	除 W 类外，所有的磷化合物

续表

放射性核素	吸入分类	放射工作人员			公　众		属于该吸入分类的化合物
		食入	吸入		食入	吸入	
		ALI Bq	ALI Bq	DAC Bq/m³	DIC Bq/kg	DAC Bq/m³	
^{32}P	W		1.4×10^{7}	5.8×10^{3}		1.3×10^{2}	Zn^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、Bi^{3+}和镧系元素的磷化合物
^{35}S	D	4.3×10^{8}①	6.5×10^{8}	2.7×10^{5}	5.4×10^{4}	6.2×10^{3}	除 W 类外的硫化物和硫酸盐
^{35}S	W	2.3×10^{8}②	8.2×10^{7}	3.4×10^{4}	3.6×10^{4}	7.8×10^{2}	元素硫，Sr、Ba、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Mo、W 的硫化物，Ca、Sr、Ba、Ra、As、Sb、Bi 的硫酸盐
^{51}Cr	D	1.4×10^{9}	1.7×10^{9}	7.2×10^{5}	1.7×10^{5}	1.6×10^{4}	除 W、Y 类外，所有的铬化合物
^{51}Cr	W	1.4×10^{9}	8.7×10^{8}	3.6×10^{5}	1.8×10^{5}	8.3×10^{3}	卤素化合物和硝酸盐
^{51}Cr	Y		7.0×10^{8}	2.9×10^{5}		6.7×10^{3}	氧化物和氢氧化物
^{59}Fe	D	2.8×10^{7}	1.2×10^{7}	5.2×10^{3}	3.5×10^{3}	1.2×10^{2}	除 W 类外，所有常见的铁的化合物
^{59}Fe	W		1.9×10^{7}	7.7×10^{3}		1.8×10^{2}	氧化物、氢氧化物和卤素化合物
^{60}Co	W	1.9×10^{7}	6.3×10^{6}	2.6×10^{3}	2.3×10^{3}	6.0×10^{1}	除 Y 类外，所有钴的化合物
^{60}Co	Y	7.2×10^{6}	1.2×10^{6}	5.1×10^{2}	8.9×10^{2}	1.2×10^{1}	氧化物、氢氧化物、卤素化合物和硝酸盐
^{63}Ni	D	3.4×10^{8}	6.0×10^{7}	2.5×10^{4}	4.3×10^{4}	5.7×10^{2}	除 W 类外，所有常见的镍的无机化合物
^{63}Ni	W		8.9×10^{7}	4.1×10^{4}		9.3×10^{2}	氧化物、氢氧化物和碳化物
^{67}Ga	D	2.6×10^{8}	5.3×10^{8}	2.2×10^{5}	3.2×10^{4}	5.0×10^{3}	除 W 类外，所有镓的化合物
^{67}Ga	W		3.9×10^{8}	1.6×10^{5}		3.7×10^{3}	氧化物、氢氧化物、卤素化合物和硝酸盐
^{90}Sr	D	1.2×10^{6}	6.8×10^{5}	2.9×10^{2}	1.5×10^{2}	6.5×10^{0}	除 Y 类外，所有可溶性锶的化合物
^{90}Sr	Y	1.6×10^{7}	1.5×10^{5}	6.1×10^{1}	2.0×10^{3}	1.4×10^{0}	$SrTiO_3$ 和所有难溶性锶的化合物
^{90}Y	W	1.9×10^{7}	2.5×10^{7}	1.0×10^{4}	2.3×10^{3}	2.4×10^{2}	除 Y 类外，所有钇的化合物
^{90}Y	Y		2.3×10^{7}	9.6×10^{3}		2.2×10^{2}	氧化物和氢氧化物
^{99}Mo	D	6.1×10^{7}	9.7×10^{7}	4.0×10^{4}	7.6×10^{3}	9.2×10^{2}	除 Y 类外，所有钼的化合物
^{99}Mo	Y	4.3×10^{7}	5.1×10^{7}	2.1×10^{4}	5.4×10^{3}	4.8×10^{2}	氧化物、氢氧化物和 MoS_2
^{99m}Tc	D	3.1×10^{9}	5.7×10^{9}	2.4×10^{6}	3.9×10^{5}	5.5×10^{4}	除 W 类外，所有锝的化合物
^{99m}Tc	W		8.8×10^{9}	3.7×10^{6}		8.4×10^{4}	氧化物、氢氧化物、卤化物和硝酸盐
^{113m}In	D	1.9×10^{9}	5.4×10^{9}	2.3×10^{6}	2.3×10^{5}	5.2×10^{4}	除 W 类外，所有铟的化合物
^{113m}In	W		7.1×10^{9}	3.0×10^{6}		6.8×10^{4}	氧化物、氢氧化物、卤素化合物和硝酸盐
^{113}Sn	D	6.3×10^{7}	4.7×10^{7}	1.9×10^{4}	7.9×10^{3}	4.4×10^{2}	除 W 类外，所有锡的化合物
^{113}Sn	W		2.0×10^{7}	8.5×10^{3}		1.9×10^{2}	硫化物、氧化物、氢氧化物、卤素化合物、硝酸盐、磷酸盐
^{123}I	D	1.1×10^{8}	2.3×10^{8}	9.5×10^{4}	1.4×10^{4}	2.2×10^{3}	碘的所有化合物
^{125}I	D	1.5×10^{6}	2.3×10^{6}	9.5×10^{2}	1.8×10^{2}	2.2×10^{1}	
^{131}I	D	1.0×10^{6}	1.7×10^{6}	7.2×10^{2}	1.3×10^{2}	1.6×10^{1}	
^{137}Cs	D	3.7×10^{6}	5.7×10^{6}	2.4×10^{3}	4.6×10^{2}	5.5×10^{1}	所有铯的化合物
^{144}Ce	W	7.6×10^{6}	9.4×10^{5}	3.9×10^{2}	9.4×10^{2}	8.9×10^{0}	除 Y 类外，所有铈的化合物
^{144}Ce	Y		5.3×10^{5}	2.2×10^{2}		5.0×10^{0}	氧化物、氢氧化物和氟化物
^{147}Pm	W	1.6×10^{8}	5.0×10^{6}	2.1×10^{3}	1.9×10^{4}	4.8×10^{1}	除 Y 类外，所有钷的化合物
^{147}Pm	Y		5.4×10^{6}	2.2×10^{3}		5.1×10^{1}	氧化物、氢氧化物、碳化物和氟化物
^{152}Eu	W	3.1×10^{7}	8.5×10^{5}	3.5×10^{2}	3.8×10^{3}	8.1×10^{0}	所有常见的铕的化合物
^{169}Yb	W	6.6×10^{7}	3.1×10^{7}	1.3×10^{4}	8.2×10^{3}	2.9×10^{2}	除 Y 类外，所有常见的镱的化合物
^{169}Yb	Y		2.6×10^{7}	1.1×10^{4}		2.5×10^{2}	氧化物、氢氧化物和氟化物
^{192}Ir	D	3.5×10^{7}	1.0×10^{7}	4.2×10^{3}	4.4×10^{3}	9.7×10^{1}	除 W、Y 类外，所有铱的化合物
^{192}Ir	W		1.4×10^{7}	6.0×10^{3}		1.4×10^{2}	卤素化合物、硝酸盐和金属铱
^{192}Ir	Y		7.9×10^{6}	3.3×10^{3}		7.5×10^{1}	氧化物和氢氧化物
^{198}Au	D	4.7×10^{7}	1.4×10^{8}	5.7×10^{4}	5.8×10^{3}	1.3×10^{3}	除 W、Y 类外，所有金的化合物
^{198}Au	W		7.0×10^{7}	2.9×10^{4}		6.6×10^{2}	卤素化合物和硝酸盐

续表

放射性核素	吸入分类	放射工作人员			公众		属于该吸入分类的化合物
		食入	吸入		食入	吸入	
		ALI Bq	ALI Bq	DAC Bq/m³	DIC Bq/kg	DAC Bq/m³	
^{198}Au	Y		6.3×10^{7}	2.6×10^{4}		6.0×10^{2}	氧化物和氢氧化物
^{203}Hg	(有机)D	1.9×10^{7}③	2.9×10^{7}	1.2×10^{4}	2.3×10^{3}	2.7×10^{2}	所有汞的有机化合物
^{203}Hg	(有机)	3.3×10^{7}④			4.1×10^{3}		
^{203}Hg	(无机)D	8.8×10^{7}	4.7×10^{7}	1.9×10^{4}	1.1×10^{4}	4.4×10^{2}	
^{203}Hg	(无机)W		4.0×10^{7}	1.7×10^{4}		3.8×10^{2}	氧化物、氢氧化物、卤素化合物、硝酸盐和硫化物
^{204}Tl	D	5.8×10^{7}	8.0×10^{7}	3.3×10^{4}	7.2×10^{3}	7.6×10^{2}	所有铊的化合物
^{210}Po	D	1.1×10^{5}	2.3×10^{4}	9.6×10^{0}	1.4×10^{1}	2.2×10^{-1}	除W类外，所有钋的化合物
^{210}Po	W		2.3×10^{4}	9.8×10^{0}		2.2×10^{-1}	氧化物、氢氧化物和硝酸盐
^{226}Ra	W	7.4×10^{4}	2.3×10^{4}	9.8×10^{0}	9.2×10^{0}	2.2×10^{-1}	所有常见的镭的化合物
^{232}Th	W	2.6×10^{4}	4.5×10^{1}	1.9×10^{-2}	3.3×10^{0}	4.3×10^{-4}	除Y类外，所有钍的化合物
^{232}Th	Y		1.0×10^{2}	4.2×10^{-2}		9.5×10^{-4}	氧化物和氢氧化物
^{238}U	W	8.2×10^{6}	2.9×10^{4}	1.2×10^{1}	1.0×10^{3}	2.8×10^{-1}	UO_3、UF_4、UCl_4
^{238}U	Y		1.6×10^{3}	6.5×10^{-1}		1.5×10^{-2}	UO_2、U_3O_8
^{239}Pu	W	2.4×10^{5}	2.0×10^{2}	8.3×10^{-2}	3.0×10^{1}	1.9×10^{-3}	除Y类外，所有钚的常见的化合物
^{239}Pu	Y	2.4×10^{6}	5.3×10^{2}	2.2×10^{-1}	3.0×10^{2}	5.0×10^{-3}	PuO_2
^{241}Am	W	4.5×10^{4}	2.0×10^{2}	8.3×10^{-2}	5.7×10^{0}	1.9×10^{-3}	所有镅的化合物
^{252}Cf	W	2.4×10^{5}	1.0×10^{3}	4.3×10^{-1}	3.0×10^{1}	9.7×10^{-3}	除Y类外，所有锎的化合物
^{252}Cf	Y		1.4×10^{3}	5.8×10^{-1}		1.3×10^{-2}	氧化物和氢氧化物

注：D、W、Y为肺吸入类别（吸进肺中的物质按照它从肺的实质部位廓清的速率进行的分类），这与它们在肺实质区域中的滞留有关，3种类别采用的半排期范围为：D类<10d；W类10～100d；Y类>100d。

① 硫的所有无机化合物。

② 元素硫。

③ 甲基汞。

④ 除甲基汞外其他所有的有机化合物。

表36列出了操作放射性物质的工作人员的体表、衣物及工作场所的设备、墙壁、地面等表面污染水平的控制值[54]。

表36 放射性表面污染的控制值

污染表面	α放射性物质 Bq/cm²	β放射性物质 Bq/cm²
手、皮肤、内衣、工作袜	3.7×10^{-2}	3.7×10^{-1}
工作服、手套、工作鞋	3.7×10^{-1}	3.7×10^{0}
设备、地面、墙壁	3.7×10^{0}	3.7×10^{1}

b. 措施 减少开放源内照射危害的基本措施有：密闭（半密闭）操作、换气、采取个人防护措施、严格划分活性区和清洁区。

5.4. 热污染控制

5.4.1. 热污染及危害

在能源生产、消耗和转换过程中能引起环境不良增温效应的污染，称之为热污染。热污染就其产生的方式可分为两类：一类是直接热污染，如火电厂、化工厂、炼油厂、钢铁厂等工业企业及所有空调设备，向环境直接排放废热，引起环境增温的热污染；另一类是间接热污染，即指向环境排放的污染物质如CO_2、颗粒物、氯、氮氧化物、氢氧基、CFCs等，通过物理、化学、光学等反应，改变了大气层的组成和各种性能，改变了地表与大气之间的换热过程而引起地球表面温度升高的热污染。

人类社会的发展和各种活动，包括战争是产生热污染的重要原因之一。

(1) 影响地球表面温度变化的因素

a. 直接向环境排放废热　许多工厂企业均把大气环境当作冷却设备，把天然水体当作冷却水，不间断地向环境排放废热，必然引起局部地区的气温或水温升高。如热力火电厂将废热排入附近的地表水体，可使水体温度高出 7～8℃，水生生物必然受其影响。

b. 改变地表状态　由于城市数量的迅速增加，城市建设的高度发展，使得地表状态发生了很大变化，地表反射率的改变，地表大气运动规律的变化，使得地表与大气之间的换热过程发生变化而导致气温增高。同样，农牧业的发展也改变了地表状态而形成热污染。表 37 和表 38 分别为城市建设和农牧业引起的变化[55]。

c. 大气中的污染物质增加　由于燃烧矿物燃料，从 1880～1975 年，大气中 CO_2 含量增加了 10%以上[56]。如果矿物燃料消耗量按每年增长 3%～4%，从 1975～2000 年，CO_2 的含量（标准状态）可增加到 365～385mg/m³，温度相应增加 0.3～0.6℃。

表 37　城市建设引起的变化

项　目	同农村比较
年平均温度	高 0.5～1.0℃
冬季平均最低温度	高 1.0～2.0℃
地面总辐射	少 15%～20%
紫外辐射	少 5%～30%
平均风速	低 20%～30%
夏季相对湿度	低 8%
冬季相对湿度	低 2%
云量	多 5%～10%
降水	多 5%～10%

表 38　农牧业引起的变化

森林变为农田、草原	占陆地面积的 18%～20%，反射率从 0.12～0.18 增至 0.20
农田、草原变为沙漠	占陆地面积的 5%，反射率从 0.20 增至 0.28
灌溉面积	占陆地面积的 1.5%
由于灌溉减少径流	5%
由于灌溉增加陆地蒸发	2%
灌溉面积蒸发	100%～1000%
人工水库面积	占陆地面积的 0.2%

大气中微粒含量明显增加。60 年代末期，大气中微粒含量约为 958～2615Mt 之间，其中人类排放为 185～415Mt。微粒对环境有冷、热效应，其影响程度取决于微粒的粒度、成分、停留高度、下部云层的反射率和地表的反射率。

喷气式飞机向空中排放的水蒸气可在对流层上部形成卷云。当低空无云时，高空卷云与地面辐射交换的结果是，白天可使环境变冷，夜间可使环境变暖。

人类活动排放的氯、氮氧化物或氢氧基、CFCs 等，可导致臭氧总量减少。这些物质由于其化学稳定性，可长久保留在大气中。臭氧减少不仅影响到达地面的直接辐射，而且使大气竖向温度分布和竖向循环速率均要随之而改变。

(2) 热污染带来的主要危害

a. 对局部气候的影响　太阳辐射到地表的能量可减少 40%以上，必然影响局部地区的气候。如对降水量的影响、城市热岛效应等。

b. 对局部水体的影响[57]

① 热污染首先使水体各类无机氮含量都增加。原因是水温升高使藻类的繁殖加快、固氮藻的固氮速度增大。水温升高加速了含氮有机化合物的矿化或无机化，同样使无机氮含量增加。同时，水温升高还加速了生物的代谢进程，而藻类的代谢物和鱼、贝类的排泄物又多为 NH_3。NH_3 浓度的增加，会使鱼类的血红蛋白下降而缺氧，以至死亡。鱼类可忍受的 $[NH_3 \cdot H_2O]$ 最大值为 0.025 mg/L。美国环保局规定，渔业水体中的 $[NH_3 \cdot H_2O]$ 要＜0.02mg/L。

② 藻类种群结构发生改变。淡水浮游藻类，在 10～15℃时硅藻占优势，27～32℃时绿藻与少量蓝藻占优势，大于 35℃则蓝藻占绝对优势。藻类种群的改变，直接影响饵料的质量。硅藻和绿藻是鱼类的良好饵料，而蓝藻则因表面有一层膜，而使鱼类难于消化、不便吸收。

③ 水温升高也影响浮游动物（如原生动物、轮虫、枝角类和桡足类生物）的生存。当水温升至 27～28℃时，浮游动物数量减少，升温至 30℃以上，在强增温水域（ΔT＞3℃）时，大多数浮游动物停止繁殖，甚至死亡。但在弱增温水域（ΔT＜3℃）中，浮游动物的数量显著增加，如桡足类增加 7.5 倍。

④ 在强增温区内，底栖生物的增加也十分突出。如腹足类（螺）增加达 70 倍，双壳类（蚌）增加 10 倍。

⑤ 由于水体周围气温升高，栖息在该地区的昆虫将提前苏醒，而远离该地区本该先行苏醒的昆虫，却仍处于冬眠状态。昆虫苏醒次序的这种变更，会造成有关生态系统中食物链的中断，破坏生态平衡，使提前苏醒的昆虫大批死亡，甚至灭绝。

环境热污染对人类的危害，大多是间接的、滞后性的。

5.4.2.　控制措施

控制热污染的措施有：① 植树绿化，增加森林覆盖面积；② 发展太阳能、风能、水电等清洁能源；③ 提高能源利用效率，减少废热排放；④ 改进冷却系统，减少温排放；⑤ 提高电站温热水的综合利用率，如水产养殖，农业冬季灌溉，冬季供暖等，提高热回收利用。

参考文献

[1] 何强、井文涌等编著,《环境学导论》,第2版,11页,清华大学出版社,北京,1994年。

[2] 同[1],79页。

[3] 同[1],91页。

[4] Congress of The United States Office of Technology Assessment, "Managing Industrial Solid Wastes", p. 3, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1992.

[5] 中国国家环境保护局1994年环境状况公报。

[6] 同[4],p. 57.

[7] 同[4],p. 67.

[8] 同[4],p. 91.

[9] World Bank Technical Paper Number 93, "The Safe Disposal of Hazardous Wastes", vol. Ⅰ, p. 18, A Joint Study by The World Bank, World Health Organization and United Nations Environment Programme, Washington, D. C., 1989.

[10] 吴天宝、王韧编著,《固体废物的环境管理》,8页,中国文书院出版,北京,1987年。

[11] 同[9],p. 17.

[12] 中国国家环境保护局科技标准司编,《环境质量与污染物排放国家标准汇编》,110页,中国标准出版社,北京,1992年。

[13] Hilary Theisen and Rolf Eliassen, "Solid Wastes", p. 256, International Student Edition, McGraw-Hill, Inc., 1977.

[14] 同[13],p. 266.

[15] 同[13],p. 296.

[16] 同[13],p. 298.

[17] Report to Congress: Disposal of Hazardous Waste, U. S. Environmental Protection Agency, Publication SW-115, Washington, D. C., 1974.

[18] 同[13],p. 316.

[19] 同[13],p. 318.

[20] Brunner, D. R., Keller, D. J., "Sanitary Landfill Design and Operation", p. 89, U. S. Environmental Protection Agency, Publication SW-65ts, Washington, D. C., 1972.

[21] County of Los Angeles, Departmen of County Engineer, Los Angeles, and Engineering-Science, Inc., "Development of Construction and Use Criteria for Sanitary Landfills, An Interim Report", p. 233, U. S. Department of Health Education and Welfare Public Health Service, Bureau of Solid Waste Management, Cincinnati, 1969.

[22] Cummins, R. L., "Effects of Land Disposal of Solid Wastes on Water Quality", p. 303 U. S. Department of Health Education and Welfare Public Health Service Publication SW-2ts, Cincinnati, 1968.

[23] Foree, E. G., Cook, E. N., "Aerobic Biological Stabilization of Sanitary Landfill Leachate", p. 201, Department of Civil Engineering, University of Kentucky, Publication UKY TR 58-72-CE21, Lexington, 1972.

[24] Report on the Investigation of Leaching of a Sanitary Landfill, California State Water Pollution Control Board, Publication 10, Sacramento, Calif, 1954.

[25] 同[13],p. 337.

[26] 同[13],p. 338.

[27] 同[13],p. 340.

[28] 同[13],p. 339.

[29] Davis, S. N., Dewiest, R. J. M., "Hydrogeology", p. 123, Wiley. New York, 1966.

[30] Salvato, J. A., Wilkie, W. G., Mead, B. E., "Sanitary Landfill-Leaching Prevention and Control", *Journal Water Pollution Control Federation*, **43**(10), 64(1971).

[31] 同[13],p. 339.

[32] 同[13],p. 346.

[33] World Bank Technical Paper Number 93, "The Safe Disposal of Hazardous Wastes", vol. Ⅱ, p. 339, A Joint Study by The World Bank, World Health Organization and United Nations Environment Programme, Washington, D. C., 1989.

[34] 同[33],p. 492.

[35] World Bank Technical Paper Number 93, "The Safe Disposal of Hazardous Wastes", vol. Ⅱ, p. 607, A Joint Study by The World Bank, World Health Organization and United Nations Environment Programme, Washington, D. C., 1989.

[36] 同[35],p. 609.

[37] 同[35],p. 624.

[38] 同[35],p. 629.

[39] 同[35],p. 636.

[40] 同[35],p. 638.

[41] 同[35],p. 647.

[42] 同[35],p. 650.

[43] 同[35],p. 659.

[44] 同[35],p. 758.

[45] 同[35],p. 760.

[46] 同[35],p. 766.

[47] 同[1],239页。

[48] 北京环境科学学会编,《工业企业环境保护手册》,290页。中国环境科学出版社,北京,1990年。

[49] 同[48],293页。

[50] GB 8703—88。

[51] 同[48],303页。

[52] 同[48],306页。

[53] 同[48],321页。

[54] 同[48],325页。

[55] 柴振洪等编著,《环境污染控制》,347页,中国环境科学出版社,北京,1993年。

[56] 同[55],346页。

[57] 同[1],106页。

基本参考文献

1. 何强,井文涌等编著,《环境学导论》,第2版,清华大学出版社,北京,1994年。
2. Congress of The United States Office of Technology Assessment, "Managing Industrial Solid Wastes", U. S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1992.
3. World Bank Technical Paper Number 93, "The Safe Disposal of Hazardous Wastes", vol. Ⅰ, Ⅰ, Ⅱ, A Joint Study by The World Bank, World Health Organization and United Nations Environment Programme, Washington, D. C., 1989.
4. Hilary Theisen and Rolf Eliassen, "Solid Wastes", International Student Edition, McGraw-Hill, Inc., 1977.

wuranwu paifang biaozhun

污染物排放标准 Emission Level of Contaminant

见环境管理。

wu

钨 Tungsten，Wolfram

薛 鉴 株洲硬质合金厂
林伯颖 株洲硬质合金厂

1. **概述** …… 991
2. **资源** …… 992
2.1. 矿床分布 …… 992
2.2. 储量 …… 992
2.2.1. 世界储量 …… 992
2.2.2. 中国储量 …… 992
2.3. 矿石 …… 994
2.3.1. 矿石 …… 994
2.3.2. 矿山 …… 994
2.4. 选矿 …… 994
2.4.1. 黑钨矿选矿 …… 995
2.4.2. 白钨矿选矿 …… 995
2.5. 钨精矿 …… 995
3. **性质** …… 996
3.1. 物理性质 …… 996
3.2. 化学性质 …… 996
4. **生产** …… 996
4.1. 仲钨酸铵 …… 996
4.1.1. 从白钨精矿制取 …… 996
4.1.2. 从低品位白钨矿中制取 …… 997
4.1.3. 从黑钨精矿中制取 …… 998
4.1.4. 从低品位黑钨矿或黑白钨混合矿制取 …… 999
4.2. 氧化钨 …… 999
4.3. 钨粉 …… 999
4.4. 致密钨 …… 1000
4.5. 高纯钨 …… 1000
4.6. 超细钨粉 …… 1001
5. **规格与分析方法** …… 1001
5.1. 产品规格 …… 1001
5.2. 分析方法 …… 1002
6. **经济状况** …… 1002
7. **安全** …… 1003
8. **用途** …… 1003
参考文献 …… 1004
基本参考文献 …… 1005

1. 概 述

钨 [7440-33-7]，元素符号 W，银灰色金属，原子序数 74，电子组态：2，8，18，32，12，2，价层电子构型为 $5d^46s^2$。钨位于周期表中ⅥB族中铬、钼下面。原子量 183.85，是五种稳定同位素在自然界分布的相对含量之和，其相对含量见表 1[1]。

早在 1781 年瑞典化学家 C. W. Scheele 分离出重的白色脉石矿物的成分是钙与某未知酸，他把这种未知酸称为“钨酸”。1821 年为纪念发现该矿的这位瑞典化学家，把这种重的白色脉石矿定名为“Scheele”（白钨矿），是从瑞典文“重的”(Tung)“石头”(sten)组合成“Tungsten”作为钨的英文名称。

表 1 钨在自然界中稳定同位素

同位素	CAS 登录号	丰度，%
^{180}W	[14265-79-3]	0.14
^{182}W	[14265-80-6]	26.41
^{183}W	[14265-81-7]	14.40
^{184}W	[14265-82-8]	30.64
^{186}W	[14265-83-9]	28.41

与此同时，1783 年德国 J. J. de Elhujar 和 F. de Elhujar 兄弟俩在冶炼锡时发现当锡石中含有黑色的重石时锡的产量就减少，好像狼的唾液把羊吞掉，黑色重石把锡吞入泡沫（冶炼渣）中以使产量减少。在德文中“狼”与“泡沫”分别是“Wolf”和“rahm”，于是

"Wolfram"又成为钨的另一名词。在德国和欧洲大陆许多国家喜欢用"Wolfram",而在英、美等国则采用"Tungsten"。1957年在IUPAC会议上确认:钨的英文名为"Tungsten",法文名"Tungstene",德文名为"Wolfram"均可选择使用,而元素符号"W"即通用。

自1783年Elhujar兄弟俩和T. Bergmann用碳还原钨的氧化物在世界上首次得到金属钨粒以来,整整一百多年,钨仍属试验室产品,未能在工业上获得应用。19世纪初,钨在高速工具钢上得到了工业应用,1908年钨丝被用于白炽灯泡中作为发热发光的灯丝,开辟了钨的重要应用领域。1923年德国首先研究出以碳化钨为基的硬质合金,并制造出硬质合金拉丝模,1926年德国克虏伯·维迪阿公司工业生产出碳化钨基硬质合金。从此钨的消耗量逐年增加,全世界钨年消耗量从1910年的2.5kt增加到51.72kt(1988年),随着现代科学技术的发展,钨在微电子工业、核能工业、航天工业等又有新的用途,成为重要的战略金属。

2. 资 源

2.1. 矿床分布

钨在地壳中的含量为1~1.3g/t岩石,丰度排序第18位,与钼、锡大致相同,为铀储量的一半。自然界中没有发现天然状态的钨,除辉钨矿外,大部分为钨酸盐。

从成矿地质史来看,燕山造山运动最为重要,绝大多数钨的矿床都为这时期的产物,如高温黑钨矿-石英矿系、白钨矿-石英矿系。除燕山造山运动外,阿尔卑斯和华力西造山运动对钨成矿也很重要,而前寒武纪和加里东造山运动对成矿的影响却显得不很重要。

钨分布在世界上40多个国家,就地域分布大致为二个主要蕴矿带。其中最主要的是沿太平洋东西两岸地区或岛屿组成的一个断续相接不对称的半圆弧形,其中包括澳大利亚、马来西亚、泰国、越南、中国的华南、华北、俄罗斯的远东地区、朝鲜、韩国、日本、阿拉斯加、加拿大、美国西部、墨西哥、秘鲁、玻利维亚、阿根廷。另一条次要蕴矿带,即欧亚东西蕴矿带,其中包括葡萄牙、西班牙、奥地利、俄罗斯南部、哈萨克斯坦、中国的新疆、甘肃和内蒙。除上述二条成矿带外在南非等地也有钨的矿藏,见图1。

2.2. 储 量

2.2.1. 世界储量

世界已探明的钨矿储量已超过2500kt金属钨,此外还有数百万吨钨的储量基础。以全世界年消耗40kt金属钨且年消耗增长率2%~3%计算,现有钨的储量至少可使用50年以上,考虑钨的再生资源重复利用和部分钨的替代品与新资源的发现,钨的实际使用年限在100年以上。世界钨储量分布见表2。

表2 世界钨储量及远景储量①,kt

国 家	储 量	储量基础
中 国	1020	1370
加拿大	260	493
俄罗斯	250	355
美 国	150	210
韩 国	58	77
玻利维亚	53	105
泰 国	30	30
葡萄牙	26	26
巴 西	20	20
法 国	20	20
缅 甸	15	34
奥地利	10	15
澳大利亚	5	129
其他国家	347	440
世界总计	2300	3300

① 美国矿务局1994年报告,转载于廖经桢,"钨矿业面临来自储量变化的新形势",中国钨业,(6),11~14(1995)。

2.2.2. 中国储量[3~6]

中国地处世界上两个钨矿蕴矿带区,东部处于环太平洋蕴矿带西部的中段,南岭东西构造带是中国钨矿最密集的成矿区,江西、湖南、福建、广东、云南五大产钨省份均在该矿内;西部位于欧亚东西蕴矿带的东端,燕山、内蒙、天山、祁连山成矿带位于该区域。表3标出中国主要产钨储量。

表3 中国主要钨矿储量[3]

地 区	储量,10^4t	百分率,%
湖 南	52.06	40.19
江 西	39.81	30.74
福 建	19.75	15.25
云 南	8.84	6.83
广 东	5.04	3.90
广 西	4.03	3.11
合 计	129.53	100.0

除资源丰富外,钨的矿床齐全和伴生有价金属组分多是中国钨矿的又一特点。就矿床而言,除美国的查尔斯盐湖卤水型钨矿外,其他类型的钨矿床在中国都有,中国还发现了世界上罕有的硫钨矿和首次发现的铀钨矿。伴生有价金属以独立矿物存在的有锡、钼、铋、铜、铅、锌、铍、稀土,而钼、铌、钽、镓、铟、铊、硒、碲、铼、镉、金、银等则以类质同像形式分散在钨矿中。据1988年统计伴生金属储量相当于钨的工业储量见表4。

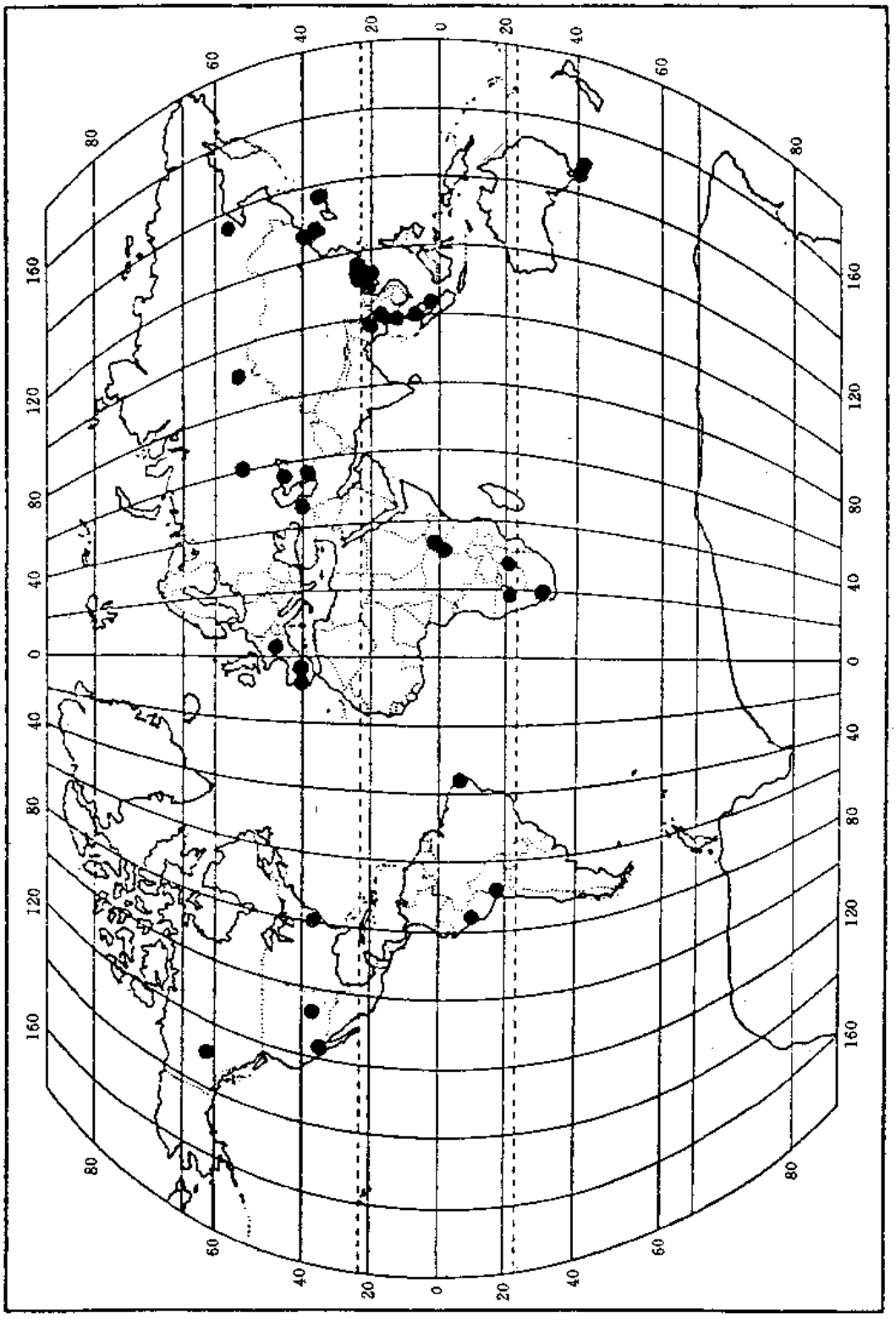


图1 世界钨资源分布[2]

表4 伴生金属储量相当于钨工业储量[1]

伴生金属	锡	铜	铅	锌	钼	铋	铍
占钨工业储量,%	22	25	38.5	44.6	35.5	44	6.0

2.3. 矿 石

自然界没有天然钨存在,除钨硫矿外多呈钨酸盐矿。含钨的矿石约有17种之多,如钨铁矿($FeWO_4$)、钨锰矿($MnWO_4$)、黑钨矿($(Fe,Mn)WO_4$)、白钨矿($CaWO_4$)、水钨铝矿[$Al(WO_4)(OH)\cdot H_2O$]、钨铜华[$Cu_2(WO_4)(OH)_2$]、钨铁华[$Ca_2Fe_2^{+2}Fe_2^{+3}(WO_4)_7\cdot 9H_2O$]、钨铅矿($PbWO_4$)、斜钨铅矿($PbWO_4$)、钨铋矿($Bi_2WO_6$)、钨锌矿($ZnWO_4$)、钨钼钙矿[$Ca(W,Mo)O_4$]、钨钼铅矿($3PbWO_4\cdot PbMoO_4$)、钨铜钙矿[$(Ca,Cu)WO_4$]、钨华($WO_3\cdot H_2O$)、钨硫矿($WS_2$)及最近在中国发现的世界罕见的钨铀矿。但真正具有工业开采价值的仅黑钨矿、白钨矿及其混合矿。

2.3.1. 矿 石

具有工业开采价值的矿物称矿石,矿石中三氧含量0.03%到2%~3%不等。矿石中含主要钨矿物种类的差别及储量比见表5,矿床类型见表6,生产能力比见表7,开采矿床类型比见表8。

表5 国内外不同系列钨矿床储量比[3],%

项 目	中 国(已探明)	外 国(证实和估计)
黑钨矿矿床	49.5	27.0
白钨矿矿床	30.0	73.0
黑钨矿、白钨矿矿床	20.5	0

表6 国内外不同系列矿床类型[3]

项 目	中 国	外 国
黑钨矿矿床	石英大脉型	石英脉型
	石英细脉带型	石英脉带型
		岩体细脉浸染型
白钨矿矿床	接触带矽卡岩型	接触带矽卡岩型
	层状似矽卡岩型	层状矽卡岩型
	层状石英脉型	层状硅质脉型
黑钨矿,白钨矿矿床	层状细脉浸染型	
	岩体细脉浸染型	

表7 国内外各系列钨矿山生产能力比[3],%

项 目	中 国	外 国
黑钨矿矿床	94.4	75.0
白钨矿矿床	3.9	25.0
黑钨矿、白钨矿矿床	1.7	0

表8 国内外开采矿山类型比[3],%

项 目	中 国	外 国
独立钨矿	84	52.6
共生钨矿	16	27.9
伴生钨矿	0	19.7

2.3.2. 矿 山

国外年产1000t以上金属钨的矿山见表9。

表9 年产1000t以上金属钨的国外矿山[6]

国 别	矿 名	能力,t/a	矿型
加拿大	坎通 (Cantung)	3200	白钨
俄罗斯	提尔内阿乌兹 (Tyrny-Auz)	为俄罗斯总产量40%	钨钼钙
美国	帕齿·克里克 (Pine Creck)	1800	白钨
韩国	桑通 (Sangdong)	2200	白钨
澳大利亚	金岛 (King Island)	1900	白钨
葡萄牙	帕纳斯堪拉 (Panasqueira)	1700	白钨
奥地利	米特西尔 (Mitter sill)	1500	白钨
澳大利亚	卡宾山 (Mt·Carbine)	1500	黑钨
美国	埃里森 (Emerson)	1200	白钨
英国	赫默顿 (Hemerdon)	1500	

中国有22个国营钨矿山,按其生产规模可分成:日处理原矿3000t以上有江西大吉山和西华山;日处理1000t以上有江西的盘古山、浒坑、画眉坳、铁山垅、漂塘;湖南的瑶岗仙、汝城;日处理1000t以下有江西的岩美山、荡坪、下垄、小垄;湖南的川口、柿竹园、湘东、香花岭;广东的石人嶂、瑶岭、棉土窝、徐山;广西珊瑚等锡矿。

从共生、伴生矿中回收钨,美国克莱麦克斯(Climax)公司,从钼的尾矿中(含$WO_3$0.025%)回收的钨精矿WO_3含量为72%,回收率30%,年产黑钨精矿1000t以上;日本八茎铜矿从选铜尾矿($WO_3$0.03%)中回收的白钨精矿,回收率达34%;秘鲁莫罗柯恰(Morococha)铜矿从锌的尾矿(含$WO_3$0.09%)中回收钨精矿,回收率达35%;德国阿尔顿贝格(Altenborg)锡矿、美国黑松(Black Pine)银矿中回收钨。中国广西渠木锡矿、湖北大冶铜矿、河南栾川钼矿、云南锡业公司、湖南湘西金矿等也从共生、伴生矿中回收钨精矿。

2.4. 选 矿

钨矿经采掘、剥离、破碎等工序要与伴生的围岩、矿泥、伴生矿分离出,原矿经富集成供冶炼用的精矿。由于矿石类型和工艺特性不同,选矿流程各异,分为黑钨矿和白钨矿不同的选矿流程。

2.4.1. 黑钨矿选矿

矿石特点是黑钨矿嵌布粗大，单体解离早，破碎至8～10mm时，大部分单体解离，磨至1.5mm左右单体已基本解离。伴生矿种类多，矿石钨品位低，围岩与脉石颜色差别显著。其流程：预先富集-重选。特点为预先富集，早丢废石，三级跳汰，多级摇床，阶段磨矿，贫富分选，泥细归队，集中处理，综合精选，有用矿物回收。其流程见图2。选矿技术指标见表10和表11。

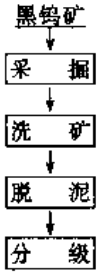


图2　黑钨矿的选矿流程

表10　国内外同类型钨矿选矿技术指标[6]

选矿厂	WO_3,%		回收率%	矿石类型
	原矿品位	精矿品位		
中国盘吉山	0.316	67.7	87.0	石英脉黑钨矿石
葡萄牙帕拉斯葵拉	0.35	72.0	86.5	石英脉黑钨矿石
中国荡坪宝山	0.489	66.3	80.25	矽卡岩型多金属白钨矿
瑞典伊克斯约贝格	0.401	69.0	79.8	岩型白钨矿

表11　国内外钨选矿厂技术指标[6]

类型	水平	选矿厂	品位(WO_3)%(重量)			回收率%	富集比
			原矿	精矿	尾矿		
黑钨	一般	中国盘吉山	0.28	>65	0.0387	87	232
	一般	中国大古山	0.287	68.13	0.047	83.79	237
	一般	澳大利亚阿贝弗伊尔	0.22	71.71	0.03	84.71	326
	一般	美国依马	0.52	66.5	0.098	81.2	128
	先进	中国大平	0.27	>65	0.024	91.4	241
	先进	南非拉巴布皮卡	1.0	>68	0.1	90	68
白钨	一般	中国荡坪宝山	0.379	69.21	0.084	79.1	183
	一般	加拿大	1.80	75	0.298	83.9	42
	先进	中国西安	1.247	69.73	0.108	91.36	61
	先进	韩国桑东	0.7	71.5	0.105	85.09	102

2.4.2. 白钨矿选矿

矽卡岩型白钨矿以江西荡坪宝山为代表，白钨矿与方铅矿、闪锌矿、黄铜矿等密切共生，嵌布粒度细。选矿流程，原矿破碎至60%～65%——200目，优先浮选出铜铅、锌硫混合矿，尾矿用氧化石蜡皂常温浮选出白钨矿。

另一类型是石英脉白钨矿以湖南湘西金矿为代表。白钨矿与辉锑矿、自然金、黄铁矿等共生，白钨呈粗细不均嵌布，采用重选-浮选分选。矿石破碎至0.45mm，先用摇床分出金精矿，金锑钨混合精矿，再用浮选分出金锑混合精矿，再用摇床从尾矿中分出白钨精矿，摇床尾矿再经破碎至80%——200目，用浮选分出锑和金，用水玻璃加温分出白钨精矿。白钨矿浮选生产指标见表12[6]。

表12　白钨矿浮选生产指标

选矿厂	矿床	品位(WO_3)%(重量)			浮选回收率%	主要条件
		入选品位	精矿	尾矿		
湘西沃溪	白钨-石英岩型多金属矿	0.179	71.6	0.048	74.13	pH9.2～9.6 油酸，80～140g/t
湘西西安	白钨-石英岩矿单金属矿	0.77	50.71	0.103	86.82	pH9～9.5 皂化油酸，300～400g/t
荡坪宝山	矽卡岩白钨多金属矿	0.517	65.23	0.076	85.38	pH9.5～10.5 氧化蜡皂，400～500g/t

2.5. 钨精矿

具有工业应用价值的钨精矿有黑钨矿和白钨矿，其性质见表13[1]。

表13　钨的主要矿物

性质	黑钨矿	钨铁矿	钨锰矿	白钨矿
化学式(纯)	$(Fe,Mn)WO_4$	$FeWO_4$	$MnWO_4$	$CaWO_4$
WO_3 含量,%	76.5	76.3	76.6	80.6
Mn 含量,%	3.6～14.5	0～3.6	14.5～18.1	
Fe 含量,%	3.7～14.7	14.7～18.4	0～3.7	
晶体结构	单斜晶系	单斜晶系	单斜晶系	正方晶系
a,Å	4.79	4.71	4.85	5.257
b,Å	5.74	5.70	5.77	
c,Å	4.99	5.94	4.98	11.373
β	90°26′	90°	90°53′	a/c:2.165
解理	在一个方向完全解理			在四个方向良好
密度,g/cm³	7.1～7.5	7.5	7.2～7.3	5.4～6.1
颜色	暗灰棕到黑	黑	红褐到黑	白至淡黄，褐色
韧性	极脆	极脆	极脆	极脆
光泽	半金属光泽到金属光泽			玻璃光泽到树脂光泽
硬度(莫氏)	5.0～5.5	5.0	5.0	4.5～5.0
磁性	轻微磁性	有时弱磁		非磁性
条痕	暗褐色	暗褐色	棕红色到绿黄色	白色
透明度	不透明	解理面不透明至透明	棕红色到绿黄色	透明至半透明

注：1Å＝10nm。

3. 性 质

3.1. 物理性质

钨为致密钨钢灰色，粉末随其粒度粗细由灰到黑。其他主要物理性能见表 14[5]。

表 14 钨的主要物理性质

性 质	数 值
密度(298K),g/cm³	19.254
晶体结构	bcc
晶格常数(298K),nm	0.316522
原子间最短距离(298K) nm	0.2741
原子半径,nm	0.146
熔点,K	3695±15
线膨胀系数 (20～3000℃),℃⁻¹	5.7×10^{-6}
摩尔熵,J/(mol·K)	
298K	32.64
298K 气态	173.85±0.03
摩尔焓,kJ/mol	
(bcc,298K)	0
(g,298K)	851±5
熔化焓,kJ/mol	
3695K	50.34±0.38
蒸发焓,kJ/mol	772
摩尔热容,J/(mol·K)	
W(bcc)	
298～1000K	$23.69+4.05\times10^{-3}T-0.47\times10^{5}T^{-2}-0.33\times10^{-6}T^{2}$
1000～2000K	$29.42-2.95\times10^{-3}T-12.40\times10^{5}T^{-2}+2.13\times10^{-6}T^{2}$
2000～3693K	$126.41-58.68\times10^{-3}T-879.21\times10^{5}T^{-2}+11.16\times10^{-6}T^{2}$
W(l)	
(3693～4000K)	53.763
W(g)	
298～900K	$-16.15+95.81\times10^{-3}T+11.04\times10^{5}T^{-2}-38.58\times10^{-6}T^{2}$
900～1600K	$110.75-59.63\times10^{-3}T-213.22\times10^{5}T^{-2}+11.46\times10^{-6}T^{2}$
1600～2400K	$71.33-31.32\times10^{-3}T+5.93\times10^{-6}T^{2}$
2400～4000K	$11.98+637.64\times10^{5}T^{-2}+1.27\times10^{-6}T^{2}$

由表 14 可见，钨的熔点、沸点之高为一切金属之冠，在高温下具有最小的蒸气压和最低的电子逸出功，具有很高电子发射能力。钨具有优良的导电和传热性能而膨胀系数小，钨对 γ-和 X-射线的吸收性能比铅为小，这些优异性能为其应用特别在高温下应用奠定了基础。

3.2. 化学性质

钨原子最外层电子排布 $5d^{4}6s^{2}$，化合价＋2～＋6，其中以＋6 为最稳定。室温下致密态的钨对空气和水都很稳定，而粉末态的钨会被潮湿空气部分氧化，超细钨粉甚至会着火燃烧。高于 420℃钨易氧化，高于 800℃钨氧化挥发。在 600℃以上钨能与水反应生成氧化物。钨与氧可生成一系列氧化物如 WO_3、WO_2、$W_{18}O_{49}$、$W_{24}O_{68}$、W_nO_{3n-2}、W_nO_{3n-1}[6]。在高达 2300℃氮气流中钨与氮不起反应，而在 700℃氨气流中反应生成氮化钨，在 900℃ CO 与 H_2 的混合气体中钨碳化生成碳化钨，在 1200℃下，CO_2 能氧化钨。在室温特别在镍容器内氟气与钨反应生成六氟化钨，而氯气要在 250℃以上才与钨反应，溴和碘则要在更高温度下才与钨反应。除氢氟酸-硝酸混合酸外，盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸、王水在冷的情况下均不与钨反应，但在加热情况下，硫酸、硝酸、磷酸能缓慢地与钨反应。氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵在冷的情况下不侵蚀钨，但在氧化剂如过氧化氢或铁氰化钾存在下能在冷的情况下缓慢地侵蚀钨。

熔融态的碱或碱金属碳酸盐在空气存在下与钨反应生成钨酸盐。在低于下列温度下，钨不与这些金属和氧化物（真空下）反应。

金属	Mg	Hg	Al	Zn	Na	Bi	Li
温度,℃	600	600	680	750	900	980	1620
氧化物	Al_2O_3		BeO	MgO	ThO_2		ZnO
温度,℃	1900		1500	2000	2200		1600

在浓的过氧化氢存在下钨能溶于饱和的草酸溶液而生成络合物，在过氧化氢或过硫酸铵存在下钨溶于氨水生成钨酸铵。

4. 生 产

4.1. 仲钨酸铵[9～13]

4.1.1. 从白钨精矿制取

采用经典工艺从白钨精矿生产仲钨酸铵，其化学反应如下：

$$CaWO_4+2HCl=\!=\!=H_2WO_4\downarrow+CaCl_2 \quad (1)$$

$$H_2WO_4+2NH_4OH=\!=\!=(NH_4)WO_4+2H_2O \quad (2)$$

$$12(NH_4)_2WO_4=\!=\!=5(NH_4)_2O\cdot12WO_3\cdot4H_2O+14NH_3\uparrow+3H_2O \quad (3)$$

式(1)反应浓度常数 $K=[CaCl_2]/[HCl]^2$，20℃为 9500，80℃为 1200，反应进行完全。式 (1) 是液固多相反应，生成的钨酸水化物固体薄膜会包裹在未分解钨酸

钙表面，阻碍盐酸继续扩散。为消除此现象要求细磨精矿粉和在酸分解过程中加入氧化剂，使生成的水合钨酸疏松多孔，利于式(1)反应继续进行。具体工艺流程见图3。

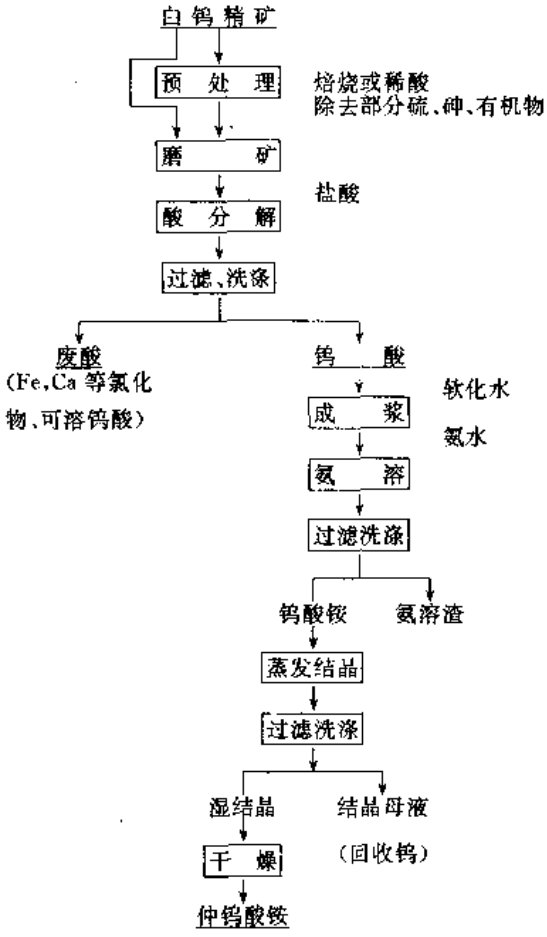


图3　白钨精矿制取仲钨酸铵工艺流程（经典工艺）

参数如下。

(1) 白钨精矿矿粉粒度　98%——325目

(2) 盐酸用量　理论量的250%～300%

(3) 盐酸浓度　工业浓盐酸

(4) 分解温度　盐酸加热至60～70℃时加入矿浆，加完料后煮沸15min

(5) 氧化剂　硝石，加量按矿量1%

(6) 洗涤后钨酸的pH　5～6

(7) 式(3)结晶温度　高温蒸发结晶以得到四水化合物

工艺特点是工艺流程简单，生产成本低，但要求高质量白钨精矿(WO_3含量高大于70%，杂质含量低)，劳动条件差，设备腐蚀严重。

4.1.2. 从低品位白钨矿中制取

低品位白钨矿含杂质(硫、磷、砷)和有机物(浮选剂)高，需采用稀酸或焙烧预处理。用5%盐酸室温预处理低品位白钨精矿，磷<0.02%，砷<0.01%，或在600～700℃空气中焙烧2～4h，则硫以二氧化硫，砷以三氧化二砷挥发，有机物则以二氧化碳和水汽挥发，当高硫化物和碳酸钙存在时，可使碳酸钙转变为硫酸钙。

从低品位白钨矿中制取仲钨酸铵采用苏打压煮分解溶剂萃取工艺，工艺流程见图4，化学反应及工艺条件为：

$$CaWO_4+Na_2CO_3 \rightleftharpoons CaCO_3\downarrow+Na_2WO_4 \qquad (4)$$

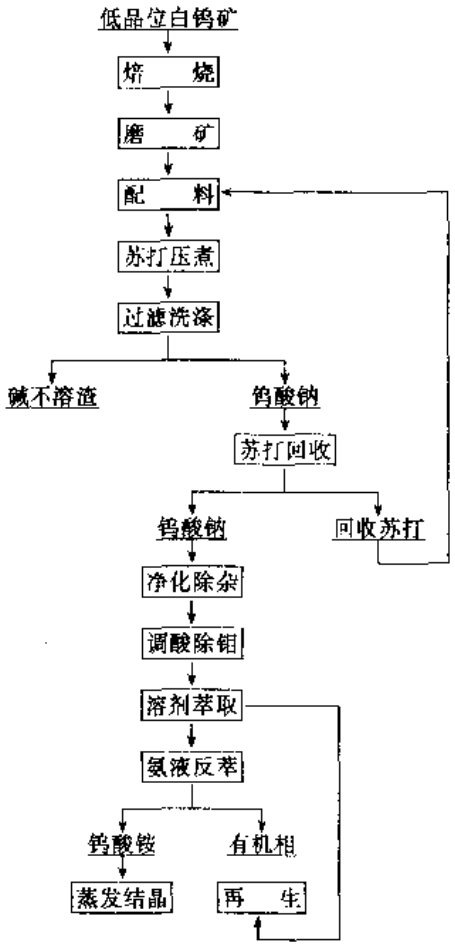


图4　低品位白钨矿生产仲钨酸铵工艺流程

由式(4)反应浓度常数$K=[Na_2WO_4]/[Na_2CO_3]$可知当减少苏打浓度和提高反应温度，K值增加(175，200，225，250℃，K分别为1.21、1.45、1.56和1.85)，式(4)反应具体工艺参数如下。

(1) 白钨矿矿粉粒度　<44～<90μm

(2) 压煮温度　190～225℃

(3) 压煮时间　1.5～4h

(4) 压煮压力　1.2～2.6MPa

(5) 苏打浓度　10%～18%

(6) 苏打用量(Na_2CO_3：WO_3)　2.5～5.0

工艺特点是苏打压煮过程中矿石中杂质进入溶液少，产品质量好，生产成本低，但苏打过剩量较大，要采取回收苏打的技术措施。

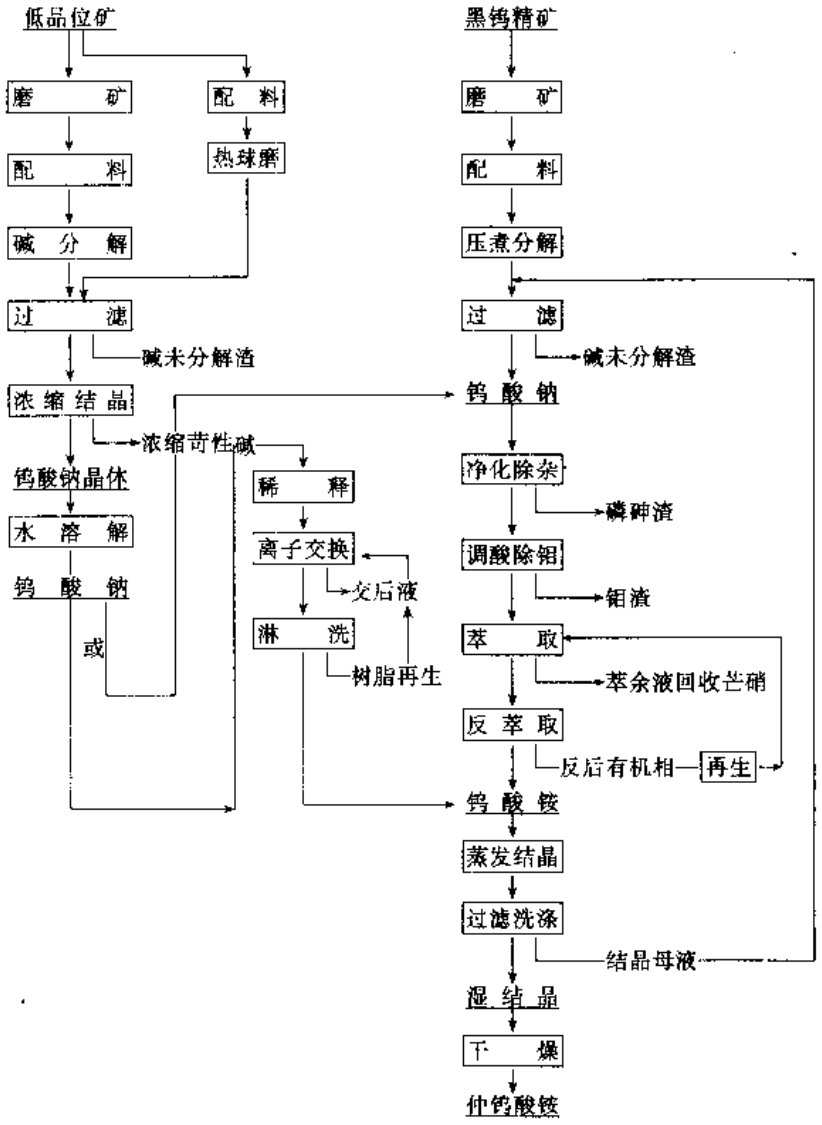


图5 黑钨矿提取仲钨酸铵工艺流程图

4.1.3. 从黑钨精矿中制取[9~11,14,15]

采用苛性碱分解黑钨矿，溶剂萃取或离子交换净化提纯，蒸发结晶制取仲钨酸铵。苛性碱分解黑钨矿可在常压或带压下进行，化学净化除杂-溶剂萃取或强碱阴离子交换树脂除杂与转型其工艺流程见图5，化学反应和工艺参数如下。

(1) 碱分解

$$(Fe,Mn)WO_4+2NaOH \longrightarrow Na_2WO_4+(Fe,Mn)(OH)_2\downarrow$$

(2) 净化除杂

$$Na_2SiO_3+MgSO_4 \cdots\cdots MgSiO_3+Na_2SO_4$$

$$2Na_3AsO_3+3MgSO_4 \longrightarrow Mg(AsO_3)_2\downarrow+3Na_2SO_4$$

$$2Na_3PO_4+3MgSO_4 \longrightarrow Mg_3(PO_4)_2\downarrow+3Na_2SO_4$$

(3) 钨酸盐转型

$$12Na_2WO_4+9H_2SO_4 \longrightarrow Na_6[H_2W_{12}O_{40}]+9Na_2SO_4+8H_2O$$

$$12Na_2WO_4+9.5H_2SO_4 \longrightarrow Na_5[HW_{12}O_{39}]+9.5Na_2SO_4+9H_2O$$

(4) 有机相磺化

$$2R_3N+H_2SO_4 \longrightarrow (R_3NH)_2SO_4$$

$$R_3N+H_2SO_4 \longrightarrow (R_3NH)HSO_4$$

$$(R_3NH)HSO_4+R_3N \longrightarrow (R_3NH)_2SO_4$$

(R_3N 中，R 为烷基基团 C_nH_{2n+1}，R_3N 为叔胺。)

(5) 萃取

$$2.5(R_3NH)_2SO_4+Na_5[HW_{12}O_{39}] \cdots\cdots$$

$$(R_3NH)_5(HW_{12}O_{39})+2.5Na_2SO_4$$

$$3(R_3NH)_2SO_4+Na_6[H_2W_{12}O_{40}]_6 \longrightarrow$$

$$(R_3NH)_5(H_2W_{12}O_{40})+3Na_2SO_4$$

(6) 反萃取

$$(R_3NH)_6[H_2W_{12}O_{40}]+24NH_4OH \longrightarrow$$

$$12(NH_4)_2WO_4+6R_3N+16H_2O$$

$$(R_3NH)_5[HW_{12}O_{39}]+24NH_4OH \longrightarrow 12(NH_4)_2WO_4+5R_3N+15H_2O$$

(7) 离子交换

$$2RCl+Na_2WO_4 \longrightarrow R_2WO_4+2NaCl$$

$$R_2WO_4+2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2WO_4+2RCl$$

(RCl 代表强碱性阴离子交换树脂，R 代表苯乙烯型树脂。)

碱分解工艺参数：

(1) 精矿矿粉粒度　98%——325 目；

(2) 苛性钠用量　化学计量的 1.10～1.50 倍；

(3) 原始矿浆碱度　200～300g/L (4～6mol/L)

(4) 碱分解温度　180℃ (相应压力 8～9MPa)

(5) 碱分解时间　保温 1.0h

(6) 添加剂　视矿源类型及杂质含量加入

净化除杂工艺：稀硫酸 (1.5mol/L H_2SO_4) 调溶液 pH 为 9.0～9.5，煮沸，加入化学计量的硫酸镁溶液，再沸后澄清冷却过滤；

钨酸根转型工艺参数：净后钨酸钠加温至 80℃，用稀酸 (1.5mol/L H_2SO_4) 调酸，至溶液 pH2.5～3.0，澄清过滤。

萃取、反萃取工艺参数：

有机相：6%～8% (体积) 叔胺 (中国商品名称：N-235、国外商品名称 Alamine 336)
8%～10% (体积) 仲辛醇 (相调节剂)
余量煤油 (稀释剂)

萃取级数 2～3，水洗 3～4 级，有机相流量视 $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$ 液中 WO_3 浓度而定，纯水 (无离子水) 作洗涤剂，洗水 O/A (有机相/水相) =3～4，萃取温度不低于 25℃，一般 30～35℃。

反萃剂工艺参数：4～5mol/L NH_4OH，二级并流柱式反萃取液中 $WO_3$250～350g/L，游离氨为 1mol/L。

离子交换[16～19]：采用强碱性阴离子交换树脂使钨酸根离子 $(WO_4)^{2-}$ 选择吸附在树脂上，因离子的交换势不同实现钨与杂质硅、磷、砷酸根阴离子分离 (交换势大小次序：$Cl^- > WO_4^{2-} > PO_4^{3-}$、$AsO_3^{3-} > SiO_3^{2-}$)，钨酸根吸附在阴离子树脂上，杂质阴离子即保留在交换后溶液中而与钨酸根分离，吸附在阴离子树脂上的钨酸根离子被氯化铵-氢氧化铵淋洗到水相中，钨酸钠转变为钨酸铵，且实现了钨与杂质阴离子硅、磷、砷的分离。

强碱阴离子交换树脂　型号 717# 或 201×7

树脂交换容量　250mgWO_3/g 干树脂

进液钨酸钠 WO_3 浓度　15～25g/L

淋洗剂　5mol/L NH_4Cl～5mol/L NH_4OH

4.1.4. 从低品位黑钨矿或黑白钨混合矿制取[20,21]

采用浓而过量的苛性钠分解低品位黑钨矿，分解液经过滤后再浓缩使钨酸钠晶体析出，结晶母液 (余碱) 返回到浸出工序。粗钨酸钠晶体水溶解后转入净化和制取仲钨酸铵工序。也可采用热球磨技术分解低品位矿，所谓热球磨，则在球磨破碎低品位矿的同时加入苛性钠，在加热情况下矿粒破碎过程也为分解过程，机械破碎与化学浸出融为一体，强化提高效率，已在中国钨冶炼生产中得到应用[9]。

在国外黑白钨混合矿采用苛化苏打分解，加入苛性钠的目的是中和[19]反应生成的 $NaHCO_3$。

$$FeCO_3+Na_2CO_3+2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2+2NaHCO_3$$

$$NaHCO_3+NaOH \longrightarrow Na_2CO_3+H_2O$$

工艺参数：

(1) Na_2CO_3 浓度　120～180g/L

(2) Na_2CO_3/WO_3 重量　1.0～1.4

(3) 温度　200～250℃

(4) 压力　1.55～3.96MPa

(5) NaOH 加量　视精矿中 Fe 与 Mn 比而定

4.2. 氧化钨

仲钨酸铵在空气或非氧化气氛中煅烧可以得到黄色三氧化钨或蓝色氧化钨。在中性气氛中或在煅烧过程中补充一定量的氨气或通入少量的氢气都可以造成非氧化气氛或轻微还原气氛，根据还原气氛强弱与温度高低，仲钨酸铵热分解产物可以是钨铵青铜 (ATB)、钨铵氢青铜 (AHTB)、单斜的 $WO_{2.90}$、四方 $W_{20}O_{58}$、单斜 WO_3、或 W_4O_{11}、WO_2 等相组成，通常蓝色氧化钨含有上述几种相组成的混合钨的氧化物，用 WO_{3-x} (x=0.04～0.16) 来表示。蓝色氧化钨比三氧化钨比表面积大，化学反应活性高，是一种优良的制粉原料[22～24,30,35]。

用于硬质合金生产的蓝色氧化钨多采用回转管式电炉，而用于钨丝生产用的蓝色氧化钨采用静态低温还原工艺。

用于硬质合金的蓝钨炉　ϕ350～400mm×3500～5000mm，材料为 1CrNi18Ti9 不锈钢，炉温 580～650℃。

用于掺杂用蓝钨　静态推舟还原炉，氢，450～480℃，$NH_3 \leqslant 0.4\%$。

4.3. 钨粉[23～36]

氢还原氧化钨 (三氧化钨或蓝色氧化钨) 就可制得钨粉。还原温度、装舟量 (料层厚度)、推舟速度、氢气露点 (含水量)、压力和流量大小以及氧化钨原料特性均会对钨粉的粒度产生影响。改变还原工艺参数可以制得不同粒度的钨粉。工业生产上常采用多管静态还原炉和回转管炉制取钨粉，如德国艾埃诺 (EliNo) 工业炉窑公司的 14 管还原炉 (14×ϕ102mm×9140mm)，装料舟皿尺寸 470mm×61mm×43mm，和回转管还原炉 (ϕ254mm×4880mm)，氢气露点为－60℃，C-3 至 C-40 型钨粉还

原工艺参数见表15。粗钨粉（平均粒径大于8.5μm）通过高温(1200℃)还原或在原料氧化钨中掺入碱金属钠或锂活化还原工艺制取。

表15 C-3～C-40还原工艺[2]

钨粉		十四管炉 (14×φ102mm×9140),mm			回转炉 (φ254mm×4880mm).
类型	平均粒径 μm	温度,℃ (三带)	装舟量 g/舟	产量 kg/(炉·d)	产量 kg/(炉·d)
C-3	0.8	600～700～800	350	360	450
C-5	1.25	600～750～850	450	450	900
C-6	1.80	650～800～880	550	590	1600
C-8	3.50	740～830～920	750	820	
C-10	4.50	800～900～920	1050	1140	
C-20	6.50	900～950～990	1300	1360	
C-40	8.50	900～900～990	1600	1680	

4.4. 致密钨

钨粉（不同粒径钨粉配比）经混合，加入成型剂（通常为甘油）后在500t油压机压制成条（或用水等静压软模成型），在钼丝炉烧结，垂熔炉垂熔，再后续加工成杆、棒、丝、板、片等型材（见钨合金）。

4.5. 高纯钨

采用仲钨酸铵热离解、氨溶、结晶工艺可制取5N APT（仲钨酸铵）、WO_3或W粉，工艺流程如图6。

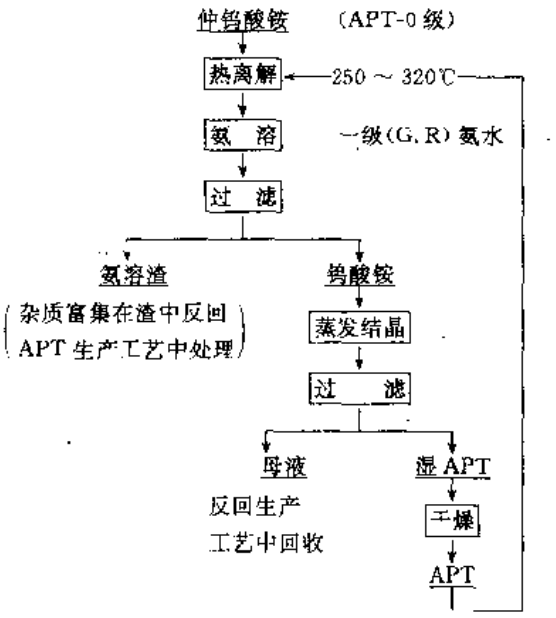


图6 5N APT生产工艺流程图

在图6工艺流程基础上再组合溶剂萃取、过氧化氢溶解提纯或垂熔或电子轰击可制取6N APT或WO_3、W。德国斯达克公司采用CVR工艺已工业生产。超高纯钨粉和钨基溅射靶材，其纯度见表16[37]：

表16 超高纯钨粉和溅射靶中杂质含量[37]，mg/kg①

名称	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
钨粉 <	0.2	0.2	0.25	0.02	0.25	0.05	0.005	0.05
溅射靶 <	0.2	0.2	0.25	0.02	0.25	0.02	0.005	0.05

名称	Na	Ni	Ti	Th	Cl	C	O
钨粉 <	0.05	0.2	0.03	0.0001	0.0001	10	500
溅射靶 <	0.02	0.2	0.03	0.0001	0.0001	10	10

① GDMS和TMS数据。

采用CVD和P/M工艺制取5N～6N高纯钨纯度见表17[38]。

表17 CVD和P/M工艺制取5N～6N超高纯钨

元素	CVD① μg/kg	P/M① μg/kg	5N粉② mg/kg
气体杂质			
C	130	430	10
N	25	20	8
O	65	1000	220
F	310	ND (<8)	
Cl	34	9	
金属杂质			
Li	ND (<1)	ND (<2)	
Na	11	240	0.1
Mg	ND (<1)	4	<0.1
Al	ND (<1)	2600	0.1
Si	ND (<1)	1000	<1
K	ND (<5)	ND (<7)	<0.5
Ca	ND (<40)	1800	0.1
Ti	ND (<1)	120	
Cr	ND (<1)	520	0.1
Mn	ND (<1)	110	0.1
Fe	47	4600	0.4
Ni	ND (<1)	440	<0.1
Cu	ND (<1)	54	<0.1
Mo	ND (<4)	160	<1
Sn	ND (<10)	190	<1
Th	ND (<0.01)	ND (<1)	<0.5μg/kg
U	ND (<0.01)	ND (<1)	<1μg/kg
纯度	99.99998	99.9988	>99.999

① 所有元素采用燃烧放电质谱仪（glow discharge mass spectro metry）。

② 氧用红外吸收法测定，Na，K，Si，Sn火焰原子吸收光谱测定，其他元素采用感应耦合等离子原子发射光谱仪测定(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry)。

4.6. 超细钨粉

株洲硬质合金厂在管式炉中采取少装料低温顺氢或逆氢还原可以工业生产亚微细、超细钨粉氮吸附平均粒径（dBET0.10～0.15μm）。

赣州有色金属冶炼厂采取同样的方法也可得到费氏平均粒径在 0.67～0.72μm、dBET 在 0.12～0.17μm、氧含量为 0.41%～0.29%的亚微细钨粉和 dBET 在 0.03～0.06μm，氧含量为 0.66%～0.89%的超细钨粉。

中南工业大学研究出在氧化钨中掺入某种活化剂使其在还原过程中分解，分解产出为很多气体，即产生所谓“急聚内爆破”使氧化钨（或氧化钨的中间化合物）显微多孔，而制成超细钨粉。

中国科学院化学冶金所李晋林等人用氢等离子体还原仲钨酸铵或蓝色氧化钨制取超细钨粉。试验在 30kW 高频等离子炉中进行，无论是采用 APT 还是蓝色氧化钨作原料均能得到平均粒度为 0.05～0.093μm 的球形超细钨粉。

钨酸胺也是制取超细钨粉的原料，钨酸胺其中胺可以是甲基胺、二甲基胺、乙二胺、二乙胺、三乙胺、六亚甲基四胺等，除脂肪族胺外还可有芳香胺如打蓝宗等。钨酸胺的分子式如钨酸乙二胺[$(C_2H_5)_2NH \cdot H_2W_3O_{10}$]，钨酸二乙胺[$5(C_2H_4N_2H_5)_2O \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$]，钨酸打蓝宗胺[$(C_6H_5N_2)HW_2O_{10}$、$(C_6H_5N_2)_5H_2W_{12}O_{40}$]。利用钨酸胺热的不稳定性，加热分解放出如 NH_3、N_2、H_2、H、CH_n 和可能的 CO，这不仅增强还原剂的浓度而且使钨酸盐分解时气体逸出留下很多“空隙”“空洞”增大了气-固反应的比表面积和可能存在的初生态氢和钨原子增大反应活性，不仅可以降低还原温度还可以得到很细的粉末。但胺分解气味难闻，有的还可能有毒性，在环保上要采取新的措施才能生产。

5. 规格与分析方法

5.1. 产品规格

（1）钨精矿　GB 2825—82 是钨精矿的国标，具体指标如表 18。

表 18　钨精矿标准[39]

WO_3,%		杂质,%≤									
级类别	≥	SiO_2	Sn	P	As	S	Mo	Cu	Mn①	Ca①	H_2O
一级一类	65	7.0	0.2	0.05	0.15	0.7		0.13	1.0	5.0	0.5
一级二类	65	5.0	0.2	0.1	0.10	0.7	0.05	0.25	1.0	3.0	0.5
二级	65		0.4		0.2	0.8					0.5

① 为黑钨精矿，限钙不限锰；白钨精矿限锰不限钙，精矿粒度不得大于 9mm。

（2）仲钨酸铵　GB 10116—88 是仲钨酸铵国标，见表 19。白色结晶，无肉眼可见夹杂物和团块，60 目筛。

表 19　仲钨酸铵国家标准[40]

型　号	APT-0	APT-1	APT-2
WO_3 含量,%≥	88.5	88.5	88.5
杂质含量,%≤			
Al	0.0005	0.001	0.001
Bi	0.0001	0.0001	0.0002
As	0.001	0.001	0.002
Ca	0.001	0.001	0.002
Co	0.001	0.001	0.001
Cr	0.001	0.001	0.001
Cu	0.0003	0.0005	0.001
Fe	0.001	0.001	0.002
K	0.001	0.0015	0.002
V	0.001	0.001	0.001
Ti	0.001	0.001	0.001
Mn	0.001	0.001	0.001
Mg	0.0007	0.001	0.002
Mo	0.002	0.005	0.01
Na	0.001	0.0015	0.002
S	0.0007	0.001	0.001
Ni	0.0007	0.001	0.001
P	0.0007	0.001	0.002
Pb	0.0001	0.0001	0.0002
Sb	0.0008	0.001	0.002
Si	0.001	0.001	0.003
Sn	0.0001	0.0003	0.0005

（3）三氧化钨　三氧化钨国家标准 GB 3457—82 见表 20。淡黄色粉末，无肉眼可见的夹杂物，过 40 目筛。

表 20　三氧化钨标准[41]

型　号	FWO_3-1	FWO_3-2	FWO_3-3
WO_3 含量,%≥	99.95	99.9	99.5
杂质含量,%≤			
Pb	0.0005	0.001	
Bi	0.0005	0.001	
Sn	0.0007	0.001	
Sb	0.001	0.001	
As	0.002	0.002	0.010
Fe	0.001	0.005	0.010
Al	0.001	0.001	0.002
Si	0.002	0.003	0.008
Ni	0.0007	0.002	
Ca	0.002	0.003	(Ca+Mg)0.015
Mg	0.001	0.004	(Ca+Mg)0.015
K	0.002	0.002	(Na+K)0.015
Na	0.002	0.004	(Na+K)0.015
Cu	0.0007	0.001	
Mn	0.001	0.002	
Mo	0.005	0.03	0.10
P	0.0007	0.004	0.015
S	0.001	0.001	0.007
氯化残渣			0.07
煅烧损失	0.5	0.5	0.5

(4) 钨粉 钨粉的国家标准 (GB 3458—82) 见表21。钨粉呈深灰色粉末，无肉眼可见夹杂物。

表21 钨粉标准[42]

项 目	FW-1	FW-2	FWP-1
杂质含量，%≤			
金属			
Pb		0.001	0.001
Bi		0.001	0.001
Sn		0.001	0.001
Sb		0.001	0.001
As		0.002	0.002
Fe	0.005	0.030	0.030
Ni	0.003	0.005	0.005
Cu	0.001		
Al	0.002	0.005	0.005
Si	0.003	0.010	0.010
Ca	0.003	0.005	0.005
Mg	0.002	0.005	0.005
Mo	0.010	0.20	0.20
非金属			
P	0.001	0.005	0.005
C	0.005	0.010	0.010
O	0.20	0.25	0.20

注：用途：FW-1 大型板坯，W-Re 电偶原料。FW-2 触头合金，高密度原料。FWP-1 等离子喷镀。

除上述化学纯度外，粉末的粒度大小很重要，株洲硬质合金厂按钨粉粒度大小分级如表22所示。

表22 株洲硬质合金厂钨粉分级

型 号	平均粒度 Fsss μm	氧含量 %≤	相当于美国泰勒达因·华昌公司
FW-07	0.6～0.8	0.5	C-3
FW-09	0.81～1.0	0.4	
FW-10	1.01～1.5	0.3	C-5
FW-15	1.51～2.0	0.3	
FW-20	2.01～3.0	0.25	C-8
FW-30	3.01～4.0	0.25	
FW-40	4.01～5.5	0.25	C-10
FW-55	5.51～7.0	0.20	C-20
FW-70	7.01～15	0.20	C-40
FW-150	15.1～25	0.10	
FW-250	25.1～40	0.10	

5.2. 分析方法[43,44]

高含量采用辛可宁沉淀重量法，低含量采用硫氰酸盐比色法测定。

当试样中三氧化钨 WO_3 含量超过0.5%，即可采用重量法测定。试样经酸分解成粗钨酸和酸分解液，直接往酸分解液加辛可宁盐酸溶液以沉淀酸分解液中钨，粗钨酸加氨水溶解、过滤后滤液加入盐酸辛可宁沉淀剂沉淀钨酸铵中钨，氨不溶渣经过氧化钠融熔、水浸、过滤，往滤液中加入盐酸辛可宁沉淀剂沉淀滤液中钨。把上述三部分辛可宁沉淀物放入恒重坩埚中(300℃)至低温灰化，高温(750℃)煅烧成三氧化钨，以氧化钨形式称重，即可计算出试样中钨的含量。

钨的沉淀剂用得最多、效果最好的为辛可宁。

低品位钨采用硫氰酸盐比色法测定，试样分解(过氧化钠融熔、水浸出)后，在6～9mol/L盐酸介质中，钨被三氯化钛还原成五价并与硫氰酸根生成黄色络合物与标准色阶在420nm波长下进行比色测定。

高含量钨除采用重量法测定外，还可用络合滴定(借助于钨酸铅沉淀，EDTA反滴，用间苯二酚(PAR)作指示剂。近年发展了同位素X射线多元素分析仪(FT-625型)，能测定水相中高含量钨，水相中三氧化钨含量在100～300g/L以上，分析相对误差≤0.3%，已在株洲硬质合金厂等单位投入使用。该仪器由X能谱探头、放大器、单道分析器、定标器、定时电路、高低压电源和计算机接口电路组成，配上微电脑可实现自动分析或工艺过程的在线分析。

低含量钨测定除比色法外，也可在配有石墨炉或氧化亚氮发生器的原子吸收光度仪上测定。

6. 经济状况[45～49]

(1) 需求 全世界钨的年需求量(消耗量)在3～5kt不等，受世界经济状况所制约，表23列出了1982～1993年世界钨的消耗量。

表23 1982～1993年世界钨的经济增长率与消耗量[46]

项 目	1982	1983	1984	1985	1986	1987
经济增长率，%	0.4	2.1	4.2	3.5	3.0	3.5
钨消耗量，10^4t	3.99	3.99	4.74	4.50	4.35	4.34
项 目	1988	1989	1990	1991	1992	1993
经济增长率，%	4.3	3.7	2.4	−0.3	1.4	1.1
钨消耗量，10^4t	5.17	5.19	4.50	3.69	3.06	2.78

(2) 贸易 中国钨的资源、钨精矿产量、出口量均居世界首位，到80年代，由于中国仲钨酸铵生产工艺技术有重大突破，产品质量进入世界先进行列，因此中国的仲钨酸铵、氧化钨(含蓝色氧化钨、钨酸)大量出口，在国际市场占有率在90%以上。继仲钨酸铵后，中国的钨粉、碳化钨粉也开始出口，不过市场占有率远不如仲钨酸铵高。

中国每年也进口一定量钨制品，特别是技术含量高

的高附加值钨制品，如抗震钨丝、彩色显像管用的钨铼丝，高精硬质合金和其他钨制品。大量出口初级产品、初级加工产品(含一部分粉末)进口少量附加值高的精品这种格局在若干年内不会有多大改变。表24～26分别列出了近10年来钨精矿、APT、WO_3、W粉出口量[46]。

表24 1989～1994年中国钨矿生产和出口，kt

项 目	1989	1990	1991	1992	1993	1994
产量	38.66	32.255	31.850	25.385	16.283	17.399
出口量	15.208	7.906	2.735	1.197	0.360	1.1335

表25 1984～1994年中国APT、WO_3出口量，t

项 目	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
APT	2641	2843	2879	4594	6920	6938	5596	11411	4909	5974	12946
WO_3	700	1124	1205	908	2536	1994	1620	873	1432	1920	1743

表26 1984～1994年中国W粉出口量，t

项 目	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
W粉	79	155	364	337	408	791	335	420	516	55	743.4

(3) 价格 受世界经济萧条等影响，从1983年以来连续10年钨价一跌再跌，以至钨精矿价格跌破成本价，导致西方除秘鲁个别钨矿外全部关闭，中国钨矿全面亏损。1994年随着世界经济的好转，对钨需求的增加和库存的减少，钨价终于走出谷底开始回升。表27～28列出了钨精矿和仲钨酸铵价格的变化。

表27 黑钨精矿1983～1993年的价格，美元/t WO_3[46]

项 目	1982	1983	1984	1985	1986	1987
低值		78.68	79.39	64.78	42.77	44.37
高值		83.04	82.95	70.71	52.34	53.62
平均值	106.12	80.86	81.17	67.75	47.56	49.00
项 目	1988	1989	1990	1991	1992	1993
低值	51.92	50.99	38.43	53.01	52.02	28.36
高值	59.94	62.86	54.23	60.62	61.55	39.93
平均值	55.93	56.93	46.33	56.82	56.79	34.15

表28 1994年各月钨精矿的价格，美元/t WO_3[50]

项 目	元月	二月	三月	四月	五月	六月
黑钨矿	27.00	27.00	29.33	33.00	33.00	35.88
APT	35.12	35.12	39.39	44.71	50.62	63.16

续表

项 目	七月	八月	九月	十月	十一月	十二月
黑钨矿	37.00	37.00	41.33	45.00	47.5	49.25
APT	69.00	82.50	94.50	96.83	92.00	90.25

7. 安 全

早期资料报道硬质合金职业病和吸入含钨粉尘危害的报道，近期研究表明由于硬质合金或粉尘中的钴，特别是钴和碳化钨同时存在情况尤为危险。钨酸钠对小老鼠和大老鼠的LD_{50}值分别为240mg/kg和1190mg/kg，WO_3对老鼠的LD_{50} 0.5%剂量经口70天，仲钨酸铵2%剂量经口70天80%死亡，0.5%剂量经口70天无死亡[51]。Erik Lassner[52]在第六次国际钨讨论会上报道了钨对人类健康的良性影响，用2%钨酸钠25mm水溶液以口服、含漱剂、眼药水、皮肤染料、吸入或皮下注射等方式对多种疾病产生良性影响，但目前接受试验人数还不多，有待进一步研究。

8. 用 途

钨的用途见表29。

表29 钨的主要用途

项 目	硬质合金，%	超级合金，%	高速工具钢，%	轧制品，%	化学品，%
1985～1989年美国	62	7		25	6
1989～1990年西欧	61.8		24.1	6.8	4

被誉为"工业牙齿"的硬质合金是钨的最大用途，它被广泛地应用于国民经济各个部门（见硬质合金）。

钨及其合金也应用于电光源和真空电子器件。自1908年日产2500只钨丝灯泡以来，钨丝已用于白炽灯，荧光灯、消毒灯、运输车辆用照明、显示灯、高效节能卤钨灯、钠灯、汞灯的灯丝和特种新光源。在真空电子器材中如收讯管、发射管、微波管、离子管、电子束管、彩色和黑白显像管、真空开关管、光电器件和平板显示等12个门类85个小类中钨均作为电子器材中的心脏——加热灯丝。除灯丝外还做结构材料、触头材料等。

高密度合金（93%～97%W，余量为Ni、Fe，Mo或Cu）是钨的又一重要用途。在国防上用高密度合金制造的反坦克动能穿甲弹性能优于铀弹，高密度合金还用于制造重型导弹的弹筒，飞机，航天器，导弹的导向系统转子的动态和静态的平衡块，飞机机翼和雷达天线的飞轮、调速器的平衡物，自动仪表的起动重块的配重，精密钻孔用的减震钻孔杆等。

钨作为合金元素添加剂是钨的传统应用领域。钨加到特钢、镍基、钴基、铁基超级合金中能形成且分散碳化

物相，细化晶粒，提高特钢和超合金的高温性能，改善钢的韧性、耐蚀性和耐磨性。含 W、Cr、Co 等铸造合金（Hayes Stellite 公司研制）和高速工具钢可作为切削工具。

钨在高新技术和微电子工业中也得到广泛的应用。随着集成化程度的提高、微电子装置微小化、DRAM 不断小型化，要求具有低接触电阻、亚微米线宽对电、热稳定性好的材料，超高纯钨和硅化钨由于电子迁移阻力小、电阻低和高熔点是铝的理想替代品，在 16.32m DRAM 上的应用日益扩大。

发汗材料（W-Ag，W-Cu）由于 Ag、Cu 的熔点低，在气化过程中要吸收蒸发热，可利用其特点用于宇航工业中航天器外壳材料；钨对 γ-射线吸收能力比铅好，中国秦山与大亚湾核电站中以钨高密度合金制成的容器在核工业中可代替传统的铅罐。

钨在化工领域中的应用尽管目前使用量仅占 6%～8%，但其重要性与日俱增。钨在化工中最主要是用于催化剂。用 W（还有 Ni 等）活性金属组成催化剂在石油精炼中加氢脱硫、脱氮、有机化工中的复分解、环氧化、氧化-还原、聚合、裂解，以及环保中废气（NO_x）净化等领域中得到广泛的应用，在润滑材料特别是高温润滑、水质缓蚀等也用到钨的化合物（见钨化合物）。

参考文献

[1] 邹安华等，《有色金属进展》，1995 年版，第五卷《稀有金属和贵金属》，第七册，《钨钼冶炼及硬质合金》，245～270 页，中国工业大学出版社，长沙，1995 年。

[2] Stephn, W. H. et al., "Tungsten-Sources, Metallurgy, Properties & Applications", Plenum Press, New York, London, 1979.

[3] 廖经桢，"国内外钨矿资源及工业开发利用特点的比较"，中国钨业，(3)，15～20(1987)。

[4] 盛继福，"我国钨矿资源形势"，中国钨业，(9)，5～9(1992)。

[5] 花友仁，"正确分析钨矿资源形势持久地发挥我国钨矿资源的经济优势"，中国钨业，(2)，4～9(1990)。

[6] 《新中国有色金属丛书·选矿工业分册》，90～133 页，当代中国有色金属工业编辑部出版，北京，1987 年。

[7] Зеликан, А. Н., и Никимина, Э. С. "ВольфраМ", Москва, Металлургия, 1978.

[8] Nagender Naidu, S. V., "Monograph Series on Alloy 7. Phase diagrams of Binary Tungsten Alloys", Institute of Metals Calcutta, 1991.

[9] 周菊秋、薛鉴，"中国钨冶炼技术概述及特点"，中国钨业，(2)，8～14(1991)。

[10] Lassner, E. "From Tungsten Concentrates and Scrap to Highly Pure Ammonium Paratangstate", *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*, (13), 15～31 (1994).

[11] 薛鉴，"试论黑钨精矿碱压煮 萃取-结晶制取氧化钨新工艺的物化基础"，硬质合金，(4)，15～31(1981)。

[12] 赵瑞和，"中国钨业技术与生产的发展"，中国钨业，(1)，16～24(1988)。

[13] 林青、肖裕民，"我国钨冶炼生产技术现状及其发展的建议"，中国钨业，(9)，4～8(1988)。

[14] 彭少方、杨靖霞、张元限，"N235-癸醇-煤油溶液萃钨平衡的数学模拟"，中国钨业，(7)17～23(1988)。

[15] 庄海兴、黄伦光，"钨的常温溶剂萃取研究与实践"，中国钨业，(3)，24～33(1992)。

[16] 胡兆瑞，"离子交换法在钨冶炼中应用的评述及其发展意见"，中国钨业，(4)，4～5(1992)。

[17] 胡兆瑞，"离子交换法在钨冶炼中的应用"，中国钨业，(5)，1～4(1994)。

[18] 胡庆新，"离子交换工艺在钨冶炼中的应用现状及展望"，中国钨业，(12)，9～14(1988)。

[19] Hung Weizhuang, Zhang Qixiu, Gong Bofang, Hung Shaoying, Luo Aiping, "Production of Pure Ammonium Paratungstate by One-Step Removal of P, As, Si, Mo Through Ion-Exchauge", *Int J. of Refractory Metals & Hard Materials*, (13), 217～220(1995).

[20] 刘茂福，"碱液热球磨新工艺已成功用于我国钨工业生产"，中国钨业，(10)，1～4(1988)。

[21] 蔡春辉，"W_A-Wc 组合离子交换法制仲钨酸铵新工艺试验研究"，中国钨业，(6)，20～24(1991)。

[22] 张景林，"蓝钨生产技术进展"，中国钨业，(5)，17～20(1993)。

[23] Van put, J. W., Zegers, T. W., "H_2-Reduction of Tungsten Blue Oxide from Ammonium Paratungstate", *J. Ref. M. & HM.*, **10**(3), 111～122(1991).

[24] "H_2-Reduction of Tungsten Blue Oxide from Ammonium Paratungstate", *J. Ref. M. & HM.*, **10**(3), 123～131(1991).

[25] 李裕芳、赖道玉，"用仲钨酸铵制取钨粉过程中各工序的粒度变化"，中国钨业，(2)，14～18(1990)。

[26] Schubert, W. D., Lassner E., "Production & Characterization of Hydrogen-Reduction Submicron Tungsteopowder", *J. Ref. M & HM.*, **10**(3), 133～141 (1991).

[27] Haubner, R., Schubert, W. D., Hellmer, H. Lassner, E., Lux B., "The Reduction to Tungsten", 11th International Plansee Seminar'85, vol. 2, pp. 161～180, 1985.

[28] 宋安国，"蓝钨氧化钨工业生产亚微钨粉和超细钨粉"，硬质合金，(2)，74～78(1993)。

[29] 陶正己，"近十年来钨粉和碳化钨粉的研究和开发"，硬质合金，(2)，65～75(1992)。

[30] 邹志强等，"钨的蓝色氧化钨的生产及其相组成"，硬质合金，(2)，7～14(1984)。

[31] 王祖南，"钨还原现代理论综述"，硬质合金，(1)，14～21(1991)。

[32] Zhao Qinsheng, "The Stahitity of Tungsten Blue Oxides & the Infulence of Their Oxygen Index on the Parti the Lije of Tungsten Powder", 11*th Int. Plansee Seminar*, (2), 151～160(1985).

[33] Haubner, R. Schubert W. D., Hellmer, H., Lassner, E., "Die Wolframeduktion", 11*th Int. Plansee Seminar*, (2), 161～180(1985).

[34] Hanbner, R. Schubert. W. D. Lux, B., Lassner, E., "Der Einfluss Von Alkalidotierungen Auf Die Reduktion Von WO_3 Zn Wolfram Mit Wasserstoff", 11*th Int. Plansee Seminar*, (2), 69～98(1985).

[35] Zhiqiang, Z., Enxi Wu, Aichun Tan, Chungliang Qin, "Formation of Tungsten Vlur Oxide and Its hydrogen Reduction", 11*th Int. Plansee Seminar*, (1), 337～348 (1985).

[36] Wu Enxi, Zou Zhiqiang, Zhang Yuhua, "A Study on the H_2-Reduction of Granulated Woxides", 12*th Int.*, *Plansee Seminar*, (1), 447～456(1989).

[37] Winter, G., "Tungsten & Special Tungsten Compounds, their Application in Mordern Technology", in H. C. Starck Gosla(ed.)"Germany I. T. I. A. 7th. Annual General Meeting 2nd-4th Nov. 1994". Huntsville USA.

[38] Yoshihiko Doi, "Characteristics & Applications of High Purity Tungsten & Chemical Vapour Deposited Tungsten", in Tokyo Tungsten Co. Ltd., "I. T. I. A. 7th Annual General Meeting 2nd-4th Nov., 1994", Huntsville USA.

[39] GB 2825—82。

[40] GB 10116—88。

[41] GB 3457—82。

[42] GB 3458—82。

[43] GB/T 14352.1～14352.18—1。

[44] Kolthoff, I. M. J., philip, Elving, "Treatise on Analytical Chemistry Part Ⅰ Anal. Chem. of the Elements", vol. 6, W Mo Interscience Pub. Inc, New York, 1961.

[45] 颜兴国，"国际钨市场分析"，硬质合金，(1)，1～6 (1995)。

[46] 周菊秋，"中国钨业的展望"，世界有色金属，(12)，17～20(1994)。

[47] Michael Maby，"国际钨市场的供应和需求"，中国钨业，(6)，4～7(1993)。

[48] 瑞林，"近十年(1983～1992)来国际钨市场浅析"，中国钨业，(5)，1～3(1993)。

[49] 聂广涵，"钨市场近年的发展及展望"，中国钨业，(3)，1～9(1993)。

[50] レアタルニュス，№1757，(1995).

[51] Marrtin, B., Macinnis, "Tungsten Chemistry 41～51 Tungsten", 1982 Mining. J. Book Ltd. England, 1982.

[52] Erik Lassner，"钨对人类健康的良性影响"，中国钨业，(5)，10～12(1994)。

[53] Jerry, P., Wittenauer，"钨和钨合金"，中国钨业，(1)，22～25(1993)。

[54] 潘起家、胡汉泉，"钨钼材料在真空电子行业中的应用"，中国钨业，(4)，16～19(1993)。

[55] Schubert, W. D.，"钨及其合金的研究与开发现状"，中国钨业，(9)，20～22(1993)。

基本参考文献

1. 莫似浩，《钨冶炼的原理和工艺》，轻工业出版社，北京，1984年。
2. 彭少方，《钨冶金学》，冶金工业出版社，北京，1981年。
3. Smithells, C. J., "Tungsten", Chemical Publishing Co., New York, 1953.

wuhejin

钨合金 Tungsten Alloys

杨宇锋 中国轻工总会电光源材料研究所
杨 驰 中国轻工总会电光源材料研究所

1. 概述 …… 1008
2. 合金分类和元素作用 …… 1008
2.1. 合金分类 …… 1008
2.1.1. 人工弥散粒子强化 …… 1008
2.1.2. 微量合金化 …… 1008
2.1.3. 基体软化 …… 1008
2.1.4. 弥散第二相 …… 1009
2.1.5. 固溶强化 …… 1009
2.2. 合金元素的作用 …… 1009
2.2.1. W-ThO_2 合金 …… 1009
2.2.2. Si-Al-K 掺杂钨 …… 1009
2.2.3. W-Re 合金 …… 1010
2.2.4. W-Ni-Fe 和 W-Ni-Cu 合金 …… 1011
2.2.5. W-REO 合金 …… 1012
2.2.6. W-Cu 和 W-Ag 合金 …… 1012
2.2.7. WC-Co、WC-TiC-Co 合金 …… 1013
3. 钨合金的成分和性能 …… 1013
3.1. 钨合金成分 …… 1013
3.2. 典型钨合金的性能 …… 1013
3.2.1. 钨铼合金 …… 1013
3.2.2. 高密度合金 …… 1017
3.2.3. 掺杂钨合金 …… 1021
3.2.4. 触头材料 …… 1023
3.2.5. 钨钍合金 …… 1024
4. 制取方法 …… 1024
4.1. 粉末 …… 1024
4.1.1. 掺杂钨 …… 1024
4.1.2. W-ThO_2 …… 1025
4.1.3. W-REO …… 1025
4.1.4. W-Re …… 1025
4.1.5. W-Ni-Fe 和 W-Ni-Cu …… 1025
4.2. 坯锭 …… 1027
4.2.1. 粉末冶金 …… 1027
4.2.2. 电弧熔炼 …… 1027
4.3. 塑性加工 …… 1027
4.3.1. 锻造 …… 1027
4.3.2. 挤压 …… 1028
4.3.3. 轧制 …… 1028
4.3.4. 旋锻 …… 1028
4.3.5. 拉伸 …… 1028
4.3.6. 旋压 …… 1028
4.3.7. 冲压 …… 1028
4.3.8. 径向剪切变形 …… 1028
4.4. 切削加工 …… 1028
4.4.1. 车削 …… 1028
4.4.2. 阳极机械切割 …… 1029
4.4.3. 磨削 …… 1029
4.5. 焊接 …… 1029
4.5.1. 熔化焊接 …… 1029
4.5.2. 加压焊接 …… 1029
4.5.3. 扩散焊接 …… 1029
4.5.4. 钎焊 …… 1029
4.6. 热处理 …… 1029
4.6.1. 消除应力退火 …… 1029
4.6.2. 再结晶退火 …… 1029
4.6.3. 形变热处理 …… 1030
4.6.4. 热处理时表面污染 …… 1030
5. 用途 …… 1030
5.1. 真空电子行业 …… 1030
5.2. 电光源 …… 1030
5.3. 机电工业 …… 1030
5.4. 航空航天 …… 1030
5.5. 常规武器 …… 1030
5.6. 屏蔽材料 …… 1030
5.7. 其他 …… 1030
基本参考文献 …… 1031

1. 概 述

以钨为基体加入其他元素所组成的合金称作钨合金。在金属元素中钨的熔点最高，其高温强度、抗蠕变性能以及导热、导电和电子发射性能都很好，它的密度大、既耐磨又耐腐蚀。但纯钨仍不能满足不同应用领域的不同要求，为此，必须配制不同成分的钨合金，使它比纯钨更具优异的独特性能。钨合金除广泛用于电子、电光源和电力工业外，在航空航天、武器、铸造、石油钻探、仪器仪表、机械刀具等部门的应用也日趋广泛。

1747年人们发现钨矿，1857年取得铁钨合金制造方法的专利权；1868年发明了高碳锰钨合金工具钢；1893年研究成功用钨精矿生产钨铁合金的方法。1913年开始用掺杂方法生产钨丝，I. Langmuir 和 W. Rogers 发现钨钍合金丝电子发射性能优于纯钨后，开始应用钨钍合金。在1922年研制出具有优良抗下垂性能的钨丝，即称掺杂钨丝或不下垂钨丝。1915～1928年是碳化钨硬质合金的研究阶段和生产阶段，促进了钨冶金的发展。1931年戈德克(Geodecke)首次将两种成分不同的钨铼合金丝匹配成热电偶。1935年高密度钨合金研究成功，大致可分 W-Ni-Fe 和 W-Ni-Cu 两大类。到20世纪50～60年代，由于空间技术和高温技术的迅速发展，对新的钨合金进行了广泛的探索研究，其中以钨铼合金系的研究较多；50年代末到70年代初，美国、前苏联和中国研究了钨铼热电偶的生产工艺、分度方法及其应用。随着大型真空熔炼、粉末冶金（冷、热等静压机和间接加热高温炉）和压力加工设备的相继出现，可生产大规格的钨合金棒、板、异型件等产品。当今，除真空自耗电弧炉、电子束炉、化学气相沉积和等离子喷涂生产少量钨合金外，粉末冶金生产钨合金制品仍是主要手段。

在中国，1953年9月由上海灯泡厂从制粉开始生产出第一盘国产钨丝。1954年研究钨合金触头材料。1958年4月株洲硬质合金厂建成，它不仅大量生产碳化钨硬质合金，而且成为中国钨加工的重要原料基地和加工产品生产厂。1964年前后已试制出大批新产品。80年代，许多钨合金在民用领域得到推广应用，如双螺旋和三螺旋掺杂钨灯丝、医用X射线管钨铝复合靶和钨铼钼合金复合靶、高密度钨合金屏蔽材料和自动手表摆锤、35×10^4V、渗银和渗铜触头、钨合金模具材料等。进入90年代后，钨合金的深加工越来越引起人们的重视。

2. 合金分类和元素作用

2.1. 合金分类

钨合金种类繁多，其合金化目的是进一步提高高温强度、耐磨耐腐蚀性能，改善低温塑性、焊接性能和抗氧化性能。钨合金分类方法有几种：按生产方法不同可分为熔炼合金和粉末冶金合金；按用途不同可分为高密度合金、硬质合金、电触头材料、电极材料、发汗材料、电子管材料和电光源材料等；按合金化方式不同可分为人工弥散粒子强化、微量合金化、基体软化、弥散第二相、固溶强化等。以下介绍按合金化方式分类。

2.2.1. 人工弥散粒子强化

人工弥散粒子强化钨的方法之一是用粉末冶金法加入一些细小的非共格弥散粒子，这些粒子有推迟合金的再结晶和晶粒生长的作用，从而提高钨合金的高温强度和蠕变性能，细化晶粒，改善钨的低温延性，降低塑-脆性转变温度。人工弥散粒子应具备如下性质：弥散粒子尽可能细；具有高的熔点和机械性能；具有高的热力学、化学和尺寸稳定性；在基体中溶解度很小，平均自由基体路程也甚小。对于难熔化合物粒子，一般是碳化物熔点和硬度最高，硼化物熔点最低，氧化物稳定性最差。

在低含量人工弥散粒子强化的钨合金中，W-ThO_2 合金在2200℃以上具有较高强度和一定塑性；而 W-TaC 和 W-B_4C 合金在1480℃以下时，既改善高温强度，又改善低温延性，可见 ThO_2、TaC、B_4C、HfC 和 ZrC 都可作为人工弥散粒子。

2.1.2. 微量合金化

钨的微量合金化就是在冶炼时加入0.01%～1%的活性元素来净化和细化晶粒，从而改善钨的可加工性和塑性。微量合金化元素分为两类：第一类元素能同钨中氧形成低熔、易挥发的氧化物，如C、B、S、Al等；第二类元素是稀土金属元素，如La、Ce、Y等，它与钨中氧形成高熔点、低密度氧化物。

2.1.3. 基体软化

钨的脆性与其原子的电子结构有关，固溶体中电子浓度等于6时为最稳定状态；若固溶体中电子浓度出现小于6的区域，将会发生间隙原子游离化，并形成高度凝聚的杂质气团；钨的电子浓度刚好等于6，则在有晶体缺陷存在的区域其电子浓度小于6，当把电子浓度大于6的置换元素加入钨中时，将会促使钨固溶体的所有区域的平均电子浓度大于6，这就消除了杂质气团，改善了钨的塑性。但是，若加入元素周期表中ⅦB族和ⅧB族元素，其加入量又低于溶解度极限，则合金化作用有以下表现：由于原子尺寸差异引起固溶强化；因消除杂质气团或降低间隙原子溶解度引起软化效应。元素在钨中溶解度越大，原子尺寸差异就越小，则软化效应也越大，当软化效应大于硬化效应时，则合金化达到软化基体、提高合金塑性的目的。

钨铼合金是一种优良的高延性合金，它不仅具有良好的延性，而且有高的抗拉强度和蠕变强度及再结晶温

度，因此它是钨合金中综合性能最好的合金之一。

2.1.4. 弥散第二相

加入一些能与钨中的间隙元素形成稳定而弥散分布的难熔化合物，这样不但可消除间隙杂质在钨中的有害作用，而且能细化晶粒、改善晶界和晶层的组成状态，因此对提高钨的强度和改善延性是有利的。这些元素应具有：能与间隙元素氧、碳、氮等形成一种稳定而弥散分布的化合物；所形成的化合物具有高熔点、高机械性能和良好的化学稳定性；所形成的化合物能取代晶界的脆性第二相；室温下在钨中的溶解度小。能满足上述条件的是ⅣB族元素，如 Ti、Zr、Hf、Th 等。由于间隙杂质在钨中溶解度很小（约 10mg/kg），所以适当加入某些细小的间隙元素可增加弥散相的数量，以充分发挥弥散强化效果。最适合的间隙元素是 C 和 B，因为碳化物和硼化物均比同类元素所形成的氧化和氮化物具有更高的熔点和强度，且化学稳定性很好。如 W-0.07Zr-0.004B、W-0.48Zr-0.048C 和 W-1.18Hf-0.086C 属于这种合金，它们的低温延性与纯钨差不多，但高温强度比纯钨高得多。

2.1.5. 固溶强化

钨合金的固溶强化主要是应用添加置换元素的固溶强化，其元素应具备如下性质：在所有温度下能与钨形成连续固溶体，以保证最大限度地固溶强化；元素具有高熔点，相应合金系的固相线温度高，以保证在高成分下仍可在极高温度下使用；添加元素与钨具有大的原子尺寸差异和弹性差异。满足上述条件的合金元素有 Ta、Nb、Mo、Cr、V 等。

W-V 和 W-Cr 系合金在低温下存在两相区，所以加工性能很差。而 W-Mo 系合金，只有当 Mo 加入量大于 2.5%时才开始显著强化，但在高于 1650℃时，固溶强化效果显著降低。其中 W-15Mo 合金具有很好的高温强化和抗蚀性能，它的强度直至 2200℃仍比纯钨好。在 W-Nb 系合金中加入微量 Nb 便显著强化。对于 W-Ta 系合金，强化效果最佳的 Ta 含量为 25%～50%。

固溶元素的原子尺寸差异和弹性差异愈大，则合金的强度就愈大，如 W-Ta 和 W-Nb 的强度高于 W-Mo；固溶元素熔点愈高，合金的强度也愈大。W-Nb 和 W-Ta 合金不但强度比纯钨高，而且比纯钨具有高的抗氧化性能和低的塑-脆性转变温度，在此基础上发展的三元系合金具有更好的综合性能。

2.2. 合金元素的作用

2.2.1. W-ThO_2 合金

纯钨阴极的主要缺点是发射电子效率太低，每瓦的加热功率在其正常运用温度下只能供给几毫安的发射电流，而 W-ThO_2合金阴极经过激活化处理后，在正常工作温度下的发射效率为纯钨的 10 倍以上，常用的合金有 W-1ThO_2、W-1.5ThO_2、W-2ThO_2 等。

在 W-ThO_2系合金中，由于添加适当的热稳定性好的弥散的 ThO_2质点，不仅可以降低电子逸出功（纯钨为 4.52eV，而 W-ThO_2为 2.63eV），还可抑制钨晶粒长大，使钨钍合金材料具有很高的再结晶温度和优异的高温强度及抗蠕变性能。在 1650℃以下时 W-ThO_2强度低于 W-TaC，而当在 1650℃以上时 W-ThO_2 强度大于 W-TaC 合金。

2.2.2. Si-Al-K 掺杂钨

在氢还原氧化钨生成金属钨粉之前，同时将 Al、Si、K 组成的掺杂剂化合物加进氧化钨，以便保证所制得的白炽灯丝在高温下形状稳定和在再结晶后的室温塑性适宜（即在灯泡中使用后不脆断），该性能为抗下垂效应。

Mayen 及其合作者在 1981 年认为，杂质元素对 W 还原过程有显著影响，它不但取决于元素本身，而且取决于还原参数以及元素化合的情况，W 晶粒的生长能被加强或阻滞。团聚和团聚强度导致 W 粉松装密度和成型性改变，还原期间杂质或多或少地挥发，挥发程度取决于元素化合状态和温度及时间。

(1) 钾的影响　K 如同 Li 及 Na 对还原过程有催化作用，在还原第一阶段，直到 WO_2，掺杂 K 的钨粉与不掺杂的没有什么区别，也没有出现 K 的蒸发。按照 Spier 的观点，WO_2中的 K 是以 K_2WO_4 的形式存在，钨青铜的形成不大可能是由于钨酸盐和氧化钨的分解所产生。从热力学观点分析，K 效应的第一热力学可能性较大，K 是从 K_2WO_4到 KOH 进行循环。因为既不是 K 经历了氧化态的改变，也不是 W 在从 K_2WO_4转变到 $WO_2(OH)_2$期间经历了氧化态的改变，残留在 WO_2表面的 K^+离子只是交换阴离子，只有 W 从 WO_2表面以 $WO_2(OH)_4$ 蒸发出来。在还原过程中，最后阶段是从 WO_2 到 W 的还原，反应速率受 H_2O 形成速率所控制，由 K 的不均匀催化增强，形核可能性减少，导致了较大 W 晶体生长。K 像其他碱金属一样，使 W 结晶晶粒长大，温度愈高作用愈显著，尤其是掺杂 K 的钨在 900～1000℃具有不规则的、反复交织和在晶面，出现晶体生长台阶的特征，在还原最终 $[H_2O]/[H_2]$ 比下降，温度高于 800℃时，K_2WO_4 完全残留在 W 粉中，少量 K 被结合进入晶格中。Si 和 Al 的存在减少了 K 的蒸发速率，但对晶粒生长的增强效应是相同的。

(2) 铝的影响　Mayen 等人在 1981 年首先提到，在还原 W 的过程中，Al 具有抑制晶粒生长的效应，结晶面呈不规则形状，W 粉团聚程度低，松装密度高，直到 1000℃没有出现挥发。有关 Haubner 及其合作者更详细

的研究提出：第一阶段从$WO_{2.92}$到WO_2的还原过程中，不掺杂和含有Al的氧化物之间没有晶形的区别。WO_2到W的还原过程中，立方形的结晶首先在具有很粗糙表面的WO_2基体上生长。假设Al也能进入W晶格，于是就干扰和阻碍了正常的晶粒生长。在还原时，Al以Al_2O或AlO的形式存在，因而Al很可能与O_2结合在一起，由于阻碍了还原速率，每次所形成的H_2O少，使$[H_2O]/[H_2]$比下降，这就增加了形核可能性，结果导致掺杂W粉的颗粒比不掺杂W粉的要小。可以假定Al在钨中的溶解度为70和97mg/kg之间，在掺杂50mg/kg的Al时，形核后只要Al在气相中浓度高的话，粗糙面的立方晶体就会生长，这是第一种生长模式。如果在气相中处于立方体边缘的Al浓度降低的话，就形成12面体晶面，该晶面进一步生长不受干扰，同时长过原始粗糙立方体范围，继续发展下去，在12面体晶面边缘出现24面体晶面，这些晶面的生长在某些情况下通过Al的结合而受到干扰，这个愈合阶段，即12面体晶面，随24面体晶面的生长期是第二种生长模式。如果全部Al被消耗完，就会出现正常的不受干扰的晶体生长，从而最终晶体具有完全规则的形状。当掺入220mg/kg Al时，三个不同生长模式就不能分别区分开来，在整个WO_2到W粉的还原时间内，结晶的生长均受干扰，产生的W结晶体是圆形的，没有确定的晶面，在W颗粒表面存在极细的残余Al_2O_3粒子，碱金属在其浓度与Al浓度相匹配时，Al增强了W粉内部的密实过程。

(3) 硅的影响　Mayen和Haubner发现，Si对W还原和W粉的性能没有特殊的影响，Si在还原期间或多或少要挥发，这取决于温度，但即使在1000℃时，仍有50%左右的掺杂Si残留在钨粉中，只有百分之几的残留Si与W晶体相结合，主要部分以SiO_2形式存在；在粗W颗粒之间，有一种细的网格状的残留SiO_2，Si的存在减少了碱金属在还原期间的挥发。

(4) Si-Al-K掺杂的影响　蓝钨中典型的掺杂浓度以WO_3计，大致为0.3% K_2O、0.3% SiO_2、0.1% Al_2O_3。随条件而定，一定量的掺杂元素在还原期间将会挥发，尽管K的挥发是随Si的存在而减少。虽然所加的K_2O、SiO_2含量不变，但W粉中的K含量随蓝钨中所加Al_2O_3的增加而按比例增加。然而在Al_2O_3添加量大于0.03%后，继续增加，几乎没有多大的变化。研究表明，通过K和Si的化合物作为添加剂，当其溶液渗透到一个APT晶体骨架时，在500～600℃还原过程中，α-W和β-W就会较早地局部形成；在650～700℃，WO_2与β-W的同时存在导致了加速还原生成β-W，并产生长大的W颗粒，掺杂剂及其衍生物很容易进入显著长大的颗粒内部。当Si、Al、K的化合物同时添加时，在还原的早期阶段β-W的形成变得较为容易，而掺杂剂及其衍生物就更容易包覆进入粉末颗粒；同时在下一阶段向α-W的还原会大大加速，其趋势随Al_2O_3的增加而变得突出。

一般情况下，经酸洗的三种掺杂剂浓度降低到大约10%或更少。在烧结过程中，在1500～1800℃时Si迅速挥发，减少到30mg/kg以下；Al和K在1500～2150℃时仅挥发10%，当超过2150℃时Al迅速挥发降至10mg/kg以下，而K含量仅微量减少；在3000℃烧结W条中，K含量可保留酸洗W粉中K含量的55%～70%。烧结W条中除了有直径大于1μm的开放性孔洞外，还有直径为0.4～0.1μm的高密度微细孔，由掺杂剂挥发形成的掺杂孔数量直接影响钨丝的性能。

烧结W条经压力加工，其掺杂孔沿加工方向被拉长；随总加工率增加，被拉长或是分离的管状掺杂孔又被压合，形成薄膜残留下来，而微细掺杂孔存在于亚晶界上。在有高K含量掺杂孔的掺杂W丝中，其纤维区的发展更超前，导致狭窄的纤维结构。当长宽比大于10的针形孔隙经退火处理，在1000℃孔隙发生肿胀；而在1600℃以上每一针形鼓泡胀大而破裂，形成单一气泡串，即分离成整齐排列的掺杂孔，丝径愈小，掺杂孔就既细又密。掺杂钨丝形成二次再结晶组织具有楔形搭接的晶界。关于掺杂剂的行为被认为是：在加热时掺杂剂从纤维边界析出，形成掺杂管道，它抑制晶粒轴向长大，形成拉长的再结晶组织，从而提高再结晶温度；由于K泡的适当分布带来具有联锁的、拉长了的晶粒结构，晶界滑移受到阻止，从而提高了钨丝的高温强度。

2.2.3. W-Re合金

W-Re合金可分为两大系列，一类是以纯钨为基的W-Re合金，另一类是以掺杂钨为基的W-Re合金，它们之间的性能差别较大。

W-Re合金是一种固溶合金，比较典型的合金相图见图1，Re在W中生成α-固溶体，在3000℃时Re的最大溶解度为37%（原子），在1600℃时Re的最小溶解度为28%（原子）。W-35Re铸造合金是单相α-固溶体，在2000℃淬火和1100℃回火后形成两个相，在α-固溶体晶界上出现σ相。当Re含量为43.5%～71%（原子），在3000℃时按$L+\alpha \rightleftharpoons \sigma$包晶反应生成$\sigma$相。当Re含量达到73%（原子），在2125℃时，它就按$\sigma+\beta \rightleftharpoons X$包晶反应生成$X$相。

W在Re中生成β-固溶体，其固溶范围很窄，在2825℃时，W在Re中的最大溶解度为15%～20%（原子）；在1600℃时，W在Re中的最小溶解度为11%（原子）。

从钨铼合金相图可知，Re在W中的固溶范围为28%～37%（原子），但在实际合金中Re含量一般不超过26%（重量）。当Re含量超过26%时，W-Re合金将析出第二相，即σ相W_2Re_3，它是一种高强度和高硬度的组织结构，会给W-Re合金的压力加工和机械加工及

热处理带来困难，同时对 W-Re 合金材料的性能有显著的不良影响，特别是对材料的均匀性有明显影响。

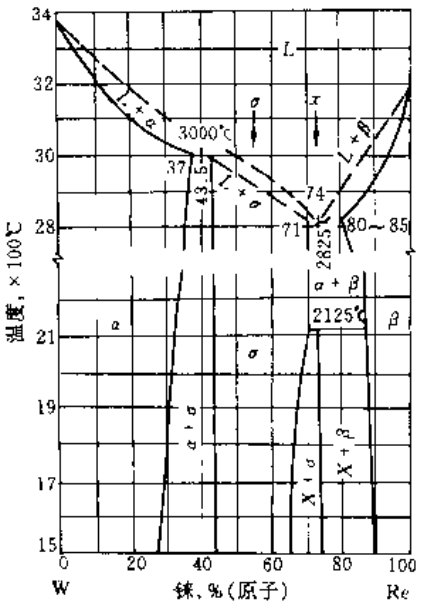


图 1　钨铼合金相图

W-Re 合金与纯钨比较，不仅强度高，而且延性好，这就是“铼效应”作用的结果。西姆普森（R. P. Simpson）对此作了评述，对 W 而言，常在晶界面的纯净区域中孕育出裂纹，这是由于晶间解理而扩散形成的。因此他认为：Re 添加到 W 中，生成具有大的表面张力的络合氧化物的理论来解释“铼效应”不是主要的。而对 W 中添加 Re，主要降低氧在合金晶间溶解度的理论来解释“铼效应”，常常与实际情况相反。他认为，W 中添加 Re，在变形过程中有利于孪晶形成，减少了堆垛层位错能量。该理论解释“铼效应”已被多数人所承认。Re 降低位错移动的晶界阻抗，即降低佩尔斯-纳巴罗应力，从而导致位错迁移率增加，促使 W 固溶软化。在 W-Re 合金系中，Re 浓度低时，合金软化现象明显；Re 浓度高时，软化现象消失。这可能是由于溶质原子产生的内应力（σ_2）的增量超过热应力（σ_1）的减量的缘故。因此，由于“铼效应”的作用，使 W-Re 合金具有一系列的优良性能，如高硬度、高强度、高塑性、高电阻率、高热电势值、高再结晶温度、低蒸气压、低的电子逸出功和塑-脆性转变温度。

2.2.4.　W-Ni-Fe 和 W-Ni-Cu 合金

高密度钨合金是以 W 为基（90%～98%），并添加少量 Ni、Fe、Cu、Co、Mo 及其他元素组成的合金，它主要是 W-Ni-Fe 和 W-Ni-Cu 两个系列。

W-Ni-Fe 高密度合金是一种含 W 80%～98%和少量 Ni、Fe 等元素的两相复合材料。典型组成是：对 90%～96% W，当 Ni/Fe 比值为 7∶3 时，一相是 Ni-Fe-W 固溶体，大致成分为 50% Ni-20% Fe-30% W，称作粘结相，熔点是 1465℃；另一相是 W 颗粒，溶解少量 Ni 与 Fe（分别为 0.3%和 0.8%）的硬质相，合金中的 W 含量主要影响烧结制品的密度。W-Ni-Fe 合金中 W 颗粒基体界面有析出相 W（NiFe），其结构是正交晶系，组成是 78.66% W、14.68% Ni、6.65% Fe，形貌多为粒状或呈不规则条形。添加少量 Co 或 Co、Cu 可抑制 W(NiFe)界面相析出。在 1000℃以上较长时间加热 W-Ni-Fe 合金，不管随后的冷却速度如何，都有利于 W(NiFe)相的析出和长大，即 W(NiFe)相在 1000℃以上是稳定的，它一旦形成就难以消除。文献介绍，W 含量为 95%，Ni∶Fe＝1∶1时，合金的强度、塑性都较好，并且烧结后的冷却速度对其影响较大，快速冷却（60℃/min）与慢冷（5℃/min）相比，合金的抗拉强度与伸长率都高。

W-Ni-Cu 高密度合金是一种典型的液相烧结合金，它由 W 相和 Ni-Cu-W 固溶相组成，Ni-Cu-W 相包围着 W 颗粒。Ni 在 W 中的溶解度很小，而 W 在 Ni 中的溶解度在 600℃时为 30%，1491℃为 39%，在 1495℃高达 45%，但溶解度为 43%时存在一个 β 脆相。当 Ni∶Cu＝2∶1，温度为 1420℃时，其溶解度为 17%，远在 30%以下。所以加入 Cu 可以降低烧结温度，限制了 W 在 Ni 中的溶解，防止 β 脆相的形成，故冶金因素对合金的断裂性能有直接影响，如 W-4.66Ni-3.34Cu 合金烧结温度在 1300～1400℃之间，合金的断裂韧性随着烧结温度的升高而增加、随着保温时间的延长而增高，这是由于 W-Ni-Cu 随温度升高和保温时间延长，促进了液相流动和 W 颗粒的重新排列，有利于孔隙的消除和致密化，因而提高了合金的强度、韧性和断裂性能。在 1420℃以上，烧结温度继续升高，则在合金中会产生粗大晶粒，在 Cu-Ni 固溶体中溶入过量的 W，虽然合金强度继续有所提高，但塑性下降，合金的断裂韧性值也随之下降。在烧结过程中，合金的硬度也随合金断裂韧性值的提高而增加。

W-Mo 高密度合金也是粉末烧结态，其主要技术指标是密度为（15.73±0.08）g/cm³，力学性能以满足制品机械加工要求为准。使用初期的成分为 W-17Mo-2.5Ni-2.5Fe，使用中为提高合金强度和塑性就添 0.3%～0.6% La。该合金密度限制在 15.7g/cm³，故在工业应用中称作 GW-157 合金，合金中的 Mo 用以调整密度值；低 Ni、Fe 含量（5%左右）有利于减少异型制品的烧结收缩畸变。合金中 Mo 含量高，则塑性差；而 Ni、Fe 含量高，可提高塑性。但该合金由于密度的限定，不允许成分变动太大，只能通过微调成分和真空热处理来提高合金的强度和塑性。加入少量 La 对改善合金的抗拉强度和伸长率很显著，因为 La 在粘结相中形成钨酸镧聚团，吸附粘结相与硬质相界面上的有害元素，以增强界面的结合力，

从而提高合金的强度和伸长率。当然在W-Mo-Ni-Fe合金中，Ni/Fe比也是影响力学性能的重要因素，如Ni：Fe=3.5：1.5的合金，其烧结态的抗拉强度由Ni：Fe=2.5：2.5合金的234MPa提高到630MPa，伸长率由零提高到1.16%。在Ni：Fe=2.5：2.5的合金中加入0.6% La以后，其抗拉强度由234MPa提高到896MPa，伸长率由零提高到4.9%。通过1200℃、保温1.5h的真空热处理可提高Ni：Fe=3.5：1.5合金的伸长率，由1.16%提高到2.3%，但对Ni：Fe=2.5：2.5合金的效果不明显。

2.2.5. W-REO合金

为了保持焊接电极在工作中不发生熔融变形和维持良好的电子发射能力，在W中掺杂某些逸出功低的稀土氧化物作为弥散强化第二相，当前主要使用的二元系是W-(1%～3%)CeO_2、W-(1%～3%)Y_2O_3、W-(1%～3%)La_2O_3；三元系有W-CeO-Y_2O_3(各0.5%～1.5%)、W-CeO_2-La_2O_3(各0.5%～1.5%)、W-Y_2O_3-La_2O_3(各0.5%～1.5%)等。

在相同还原制度下，W-REO合金粉粒径差异较大，从表1可知各种REO（稀土元素氧化物）对合金粉的细化作用有强有弱；图2表明，Y_2O_3细化合金粉的作用最明显，以下顺序为La_2O_3、CeO_2，从图2中也显示了以W_4O_{11}为基，加入同一种REO，各自均比以WO_3为基所制得的合金粉要细。从图3可知，各种REO对烧结合金的晶粒细化作用与细化合金粉作用的强弱顺序完全相同；同时以W_4O_{11}和WO_3为基的细化晶粒差异也与细化合金粉末的情况相同。从合金组织分析，WY_{15}和WCe_{15}加工态组织较细，W-La_{15}比较粗、纤维比较宽。La_2O_3和CeO_2为针状，Y_2O_3为球状。综上所述，以W_4O_{11}为基所制得的W-REO合金的加工性能比WO_3为基的优良，它与W_4O_{11}晶体表面多台阶、多孔穴、氧化物在基体中弥散分布的均匀性有关。

表1 各合金（ϕ9.5mm）退火前后的性能变化

（合金原料均为W_4O_{11}）

合金牌号	退火前		退火制度 W/g ×3min	退火后	
	晶粒数 个/mm²	硬度 (Rc①) kgf/mm²		晶粒数 个/mm²	硬度 (Rc①) kgf/mm²
WLa_{15}	18000	38	46	500	27.3
WY_{15}	>20000	42	49	700	34.2
WCe_{15}	10000	36	42	400	27.6

① Rc为洛氏硬度C。

在纯W中掺杂Y_2O_3、La_2O_3、YB_6可提高开始再结晶温度，一般在1400～1600℃之间。W-La_2O_3合金在

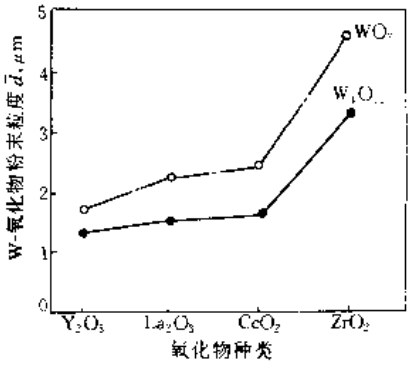


图2 各种氧化物对W-氧化物粉末粒径的影响

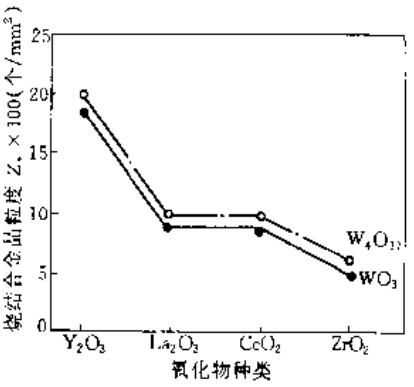


图3 各种氧化物对烧结合金晶粒度的影响

2000℃左右开始出现尺寸为50μm左右的再结晶晶粒，在2400℃时发生聚集再结晶，形成120～140μm的大晶粒。而W-Y_2O_3合金在2200℃开始聚集再结晶，硬度在2600℃降到最低值。W-YB_6合金的硬度下降发生在较低温度。从热力学稳定性分析，最稳定者为Y_2O_3，次之为La_2O_3，最次为YB_6。在2000～2600℃间三种合金硬度都下降，一是与发生再结晶有关，二是与REO溶于W中，并形成过饱和固溶体有关。

从室温到2000℃，三种合金的电阻率随温度升高而直线增加，W-Y_2O_3合金的电阻率最低。对于热导率，在1600℃以下W-Y_2O_3合金大于W-La_2O_3，在1600℃以上W-Y_2O_3合金大于W-YB_6。经2300℃、5min激活处理后，电子逸出功的测定结果是，当高于1700℃时，W-Y_2O_3的逸出功最小，W-YB_6逸出功最大，而W-La_2O_3介于两者之间。

2.2.6. W-Cu和W-Ag合金

W-Cu和W-Ag触点材料和发汗材料是一种假合金，一般均采用熔渗方法生产，其熔渗机理是两种组分能润湿，但互不溶解。实质是借助毛细管现象，在多孔钨骨架内渗以易熔金属，材料几乎可以达到理论密度，W在

熔渗的导电金属 Cu 或 Ag 中的溶解度实际上是非常少的。

在触点材料中，W-Cu 和 W-Ag 系合金的 Cu 或 Ag 含量一般为 20%～50%。W 与 Cu（或 Ag）两种元素既不形成化合物，也不形成固溶体，只是机械地结合在一起，所以 W-Cu 或 W-Ag 合金的强度很大程度上取决于它们之间的结合强度，其抗拉强度主要与钨粉粒度、含 Cu（或 Ag）量或 W 骨架密度、渗 Cu（或 Ag）良好与否及多孔体结构有关。一般说来，其抗拉强度是随 Cu（或 Ag）含量的增加（即 W 骨架密度相应减少）而降低的。从室温至 1200℃，其强度由 W 和 Cu 或 W 和 Ag 两者的结合强度决定；高于 1200℃，尤其是高于 1400℃时，其强度主要由 W 骨架强度所决定。在室温时，多孔钨的抗拉强度仅为 50～120MPa，而 Cu 的抗拉强度为 240MPa，而当 W 骨架的孔隙被 Cu 填充后，其室温抗拉强度达 600～800MPa，这说明 Cu 对多孔钨骨架有很大的强化和韧化作用。随着温度升高，W-Cu 合金的强度逐渐降低，当超过 Cu 的熔点时，强度便迅速降低，因此，提高 W 骨架的强度是提高 W-Cu（或 W-Ag）合金高温强度的主要途径。

2.2.7. WC-Co、WC-TiC-Co 合金

国际标准化组织（ISO）规定将切削用硬质合金按用途分为 3 类：P 类主要用于加工钢件，包括铸钢；K 类主要用于加工铸铁、有色金属和非金属材料；M 类用于加工钢（包括奥氏体钢、锰钢等）及铸铁、有色金属等。ISO 标准中没有明确规定硬质合金的成分和性能。

中国的常用硬质合金以成分来分有四类：一是钨钴类（YG），它以 WC 为硬质相，以 Co 为粘结相；二是钨钛钴类（YT），它是以 WC 和 TiC 为硬质相，以 Co 为粘结相；三是在上述两类合金中添加 TaC 或 NbC 等成分；四是碳化钛基硬质合金，它是以 TiC 为主要硬质相，以 Ni、Mo 作为粘结相。若以碳化物粒度分类，硬质合金可分为粗晶粒、细晶粒和超细晶粒 3 类。

3. 钨合金的成分和性能

3.1. 钨合金成分

钨合金系很多，用途甚广，常用的主要钨合金及其成分如表 2 所示。

3.2. 典型钨合金的性能

钨合金化目的是进一步提高力学性能、焊接性能、抗氧化性能和其他物理性能。

3.2.1. 钨铼合金

以掺杂 W 为基的 W-3Re 及以纯 W 为基的 W-3Re、W-25Re、W-26Re 合金丝的物理机械性能见表 3。

表 2　钨合金的成分

牌　号	主要成分，%										
	W	Al_2O_3	SiO_2	ThO_2	CeO_2	Re	Ag	Cu	Ni	Fe	K_2O
WAl_1	>99.92	0.003	0.025								0.04
WAl_2	>99.92	0.005	0.025								0.04
WTh_7	余量			0.70～0.99							
WTh_{10}	余量			1.00～1.49							
WTh_{15}	余量			1.50～2.00							
WCe_1	余量				0.70～0.99						
WCe_{10}	余量				1.00～1.49						
WCe_{15}	余量				1.50～2.00						
W-25Re	余量					24～26					
W-7Re	余量					7					
WAlRe	余量	0.005	0.05			0.9～1.05					0.05
WThRe	余量			1.5～2.0		0.9～1.1					
W-50Cu	余量							50			
W-30Cu	余量							30			
W-20Cu	余量							20			
W-50Ag	余量						50				
W-35Ag	余量						35				
W-20Ag	余量						20				
W-7Ni-3Fe	余量								7	3	
W-10Ni-4Cu	余量							4	10		

表3 钨铼合金丝的物理机械性能（丝径 0.5mm）

内 容	钨铼合金类型			
	掺杂 W-3Re	W-3Re	W-25Re	W-26Re
熔点，℃	3360	3360	3100	2950
密度，g/cm³	19.4	19.4	19.65	19.66
电阻率，μΩ·cm				
20℃	9.7	9.7	27.9	29.6
1000℃	37.8	37.8	54.7	55.5
1500℃	53.5	53.5	68.5	70.5
2000℃	69.0	69.0	82.0	85.0
显微硬度，MPa				
加工态	3923～4413	3923～4315	5394～7845	5394～7845
退火态	2942～3138	2844～3040	3579～3678	3678～3776
抗拉强度，MPa				
消除应力	1236～1373	1236～1353	1373～1471	1442～1579
再结晶态	1177～1275	1128～1226	1177～1373	1373～1471
延伸率，%				
加工态	1～2	1～2	2～3	2～3
1400℃退火	12～13	2～3	15～20	15～20
1600℃退火	10～12	5～10	18～22	18～22
1800℃退火	25～30	10～15	17～19	17～19
再结晶温度，℃	2500	1500	1800	1780

（1）电阻率 W-Re 合金室温电阻与 Re 含量的关系见图 4，当 Re 含量小于 40%时，其室温电阻率随 Re 含量增加而急剧增加；当 Re 含量高于 40%时，其电阻率随 Re 含量增加而缓慢降低。

W-Re 合金的电阻率与温度的关系见图 5，Re 含量小于 26%的各种 W-Re 合金的电阻率不仅随 Re 含量增加而增加，而且还随温度升高成直线增加。

（2）硬度 不同强化方式的合金其硬度各不相同。

a. 固溶强化合金的硬度 用电子束熔炼的 W-Re 锭，经挤压并旋锻到 φ8mm 的棒材，其硬度与成分和温度的关系见图 6，Re 含量为 3%～16%的合金表现出明显软化，而且随温度升高软化更明显；在较低温度下，Re 含量 8%～12%的软化效果最好；而较高温度下，软化效果最好的 Re 含量为 1%～3%。Re 含量高于 16%的合金，其硬度随 Re 含量的增加而慢速增加。当低于 0℃时，合金硬度相当高，并且随低温温度的降低，其硬度逐渐增加。用粉末冶金法固溶强化的 φ0.5mm W-Re 合金丝的硬度与温度的关系见图 7，其硬度随温度升高而逐渐降低，而 Re 含量最高的合金其硬度降低较快；它们的低温硬度相差较大，而高温硬度相差较小，并且随温度升高，这种差别越来越小。

b. 弥散强化合金的硬度 各种垂熔烧结的弥散强化 W-Re 合金板坯，轧制到 0.8mm 厚时的硬度见表 4，可知加工态的硬度随变形量的增加而迅速增加，当变形量达 85%时，它们的硬度几乎相等。而退火态的硬度随退火温度的升高而降低。

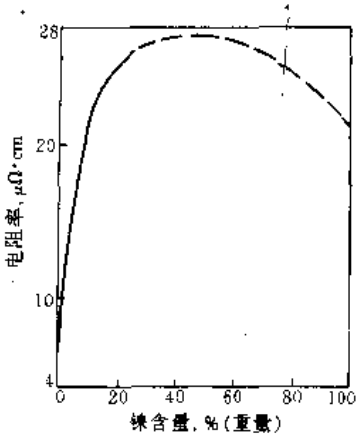


图 4 钨铼合金的电阻率与成分的关系

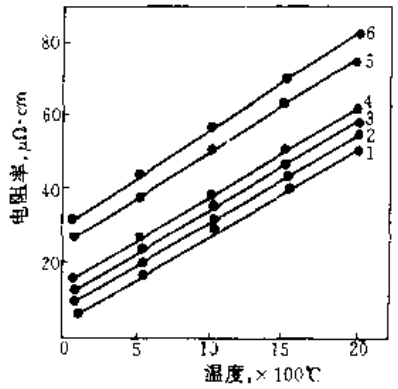


图 5 钨铼合金的电阻率与温度的关系
1—纯钨；2—W-2.75Re；3—W-4.75Re；
4—W-8.8Re；5—W-2Re；6—W-25Re

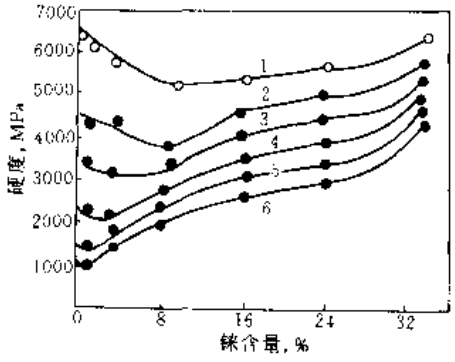


图 6 熔炼钨铼合金棒材的硬度与成分的关系
1—77K，0.021Tm；2—185K，0.05Tm；3—300K，0.081Tm；
4—435K，0.118Tm；5—590K，0.16Tm；6—730K，0.198Tm

表4　弥散强化钨铼合金板材的硬度

合金成分 %	轧制后的硬度(HV),MPa				退火后的硬度(HV),MPa					
	1800℃	1600℃	1400℃	1200℃	1200℃	1400℃	1600℃	1800℃	2000℃	2300℃
纯钨	4138	4619	4786	4913	4825	3923	3668	3668	3658	3678
掺杂钨	4168	4766	4815	4933	4854	3648	3707	3629	3766	3727
W-5Re	4403	4521	4648	5120	4903	4570	3629	3207	3217	3040
掺杂 W-5Re	4805	4894	5021	5090	4933	4550	4344	3315	3275	3177
W-5Re-2ThO_2	4472	4570	4678	4835	4580	4295	3991	2883	2893	2775
掺杂 W-5Re-2ThO_2	4197	4766	4962	5394	5168	4825	4364	3805	3374	3138
W-5Re-2ZrO_2	4344	4541	4756	5266	5041	4746	4325	3079	3079	3050
W-3Re-2ThO_2	4129	4560	4609	5158	4933	4658	4246	3256	3246	3217
掺杂 W-3Re-2ThO_2	4295	4717	4913	5335	5207	4894	4452	4060	3511	3256
板材厚度,mm	3.18	2.23	1.70	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80

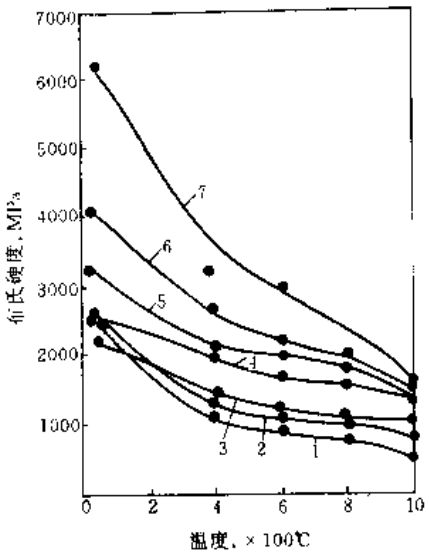


图7　粉末冶金固溶强化钨铼合金丝的硬度与温度的关系
1—纯钨；2—掺杂 W-2Re；3—掺杂 W-5Re；
4—纯铼；5—W-10Re；6—W-25Re；7—W-75Re

c. 沉淀强化合金的硬度　通过电弧熔炼、挤压、旋锻直径为 7.4mm 的 W-23.4Re-0.27Hf-C 合金，于 1316～2538℃退火 1h 后，其硬度和退火温度的关系见图 8，可知其硬度随退火温度升高而降低，1400～1800℃内硬度降低速度最快，由图 8 可确定这种合金的再结晶温度为 1600℃左右。

(3) 抗拉强度和伸长率

a. 固溶强化合金　电弧熔炼 W-Re 合金经挤压、轧制、旋锻的棒材，其抗拉强度和伸长率与试验温度的关系分别见图 9 和图 10。可知抗拉强度均随温度升高而迅速降低，Re 含量最高的合金，下降速度最快，到 2100℃时它们的抗拉强度几乎相等。而伸长率随试验温度升高而迅速增加，与纯 W 恰好相反。

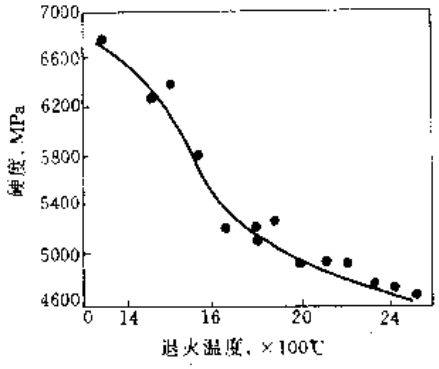


图8　W-23.4Re-0.27Hf-C 合金的硬度与退火温度的关系

以纯 W 为基的 W-Re 合金丝材由粉末冶金法生产，经 1600℃退火 20min，其抗拉强度与 Re 含量的关系见图 11，可知纯 W 和 Re 含量最低的合金丝的拉断温度为 2700℃，Re 含量最高的 W-Re 丝被拉断温度为 3000℃。不同丝径的 W-Re 合金室温伸长率见表 5，其伸长率随 Re 含量增加而提高，丝径愈细，伸长率愈低，这可能是由于丝材表面缺陷引起缺口敏感所致。

以掺杂 W 为基的 W-Re 合金丝材，在 ϕ0.5mm 经不同温度退火，其室温的抗拉强度和伸长率与退火温度的关系分别见图 12 和图 13，它们的抗拉强度随退火温度升高而迅速下降，当退火温度达 2200℃时，它们的抗拉强度趋于一致。而 Re 含量低的合金丝在较高温度有很高的伸长率，Re 含量高的合金丝在较低温度退火就有较高伸长率，继续提高退火温度，伸长率反而下降。

b. 弥散强化合金　以 ThO_2 弥散强化的 W-Re 合金棒的抗拉强度和伸长率与温度的关系分别如图 14 和图 15 所示，其抗拉强度随试验温度升高而逐渐降低。W 中添加 Re 和 ThO_2 以后，其强度有所提高，合金的断面收缩率和延伸率也明显增加。

c. 沉淀强化合金　W-23.4Re-0.27Hf-C合金的高

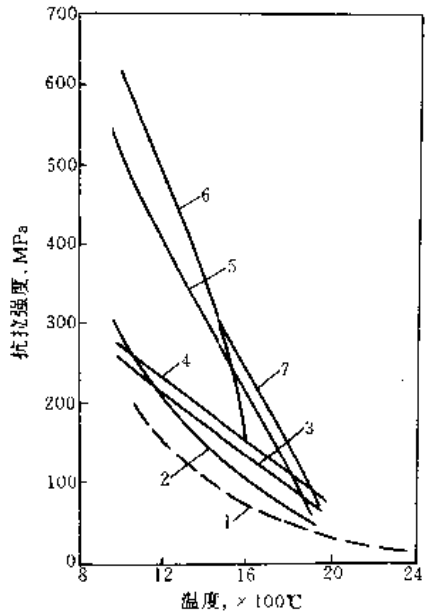


图 9 熔炼固溶强化钨铼合金棒材的极限抗拉强度与温度的关系

退火制度：(1) 在 2298℃退火 1h；

(2) 在测定强度的温度下退火 1h

1—粉末冶金钨(2)；2—W-3.3Re(1)；3—W-5Re(1)；4—W-7.7Re(1)；5—W-23.2Re(1)；6—W-25Re-30Mo(2)；7—W-33.3Re(1)，铼含量均为%(原子)

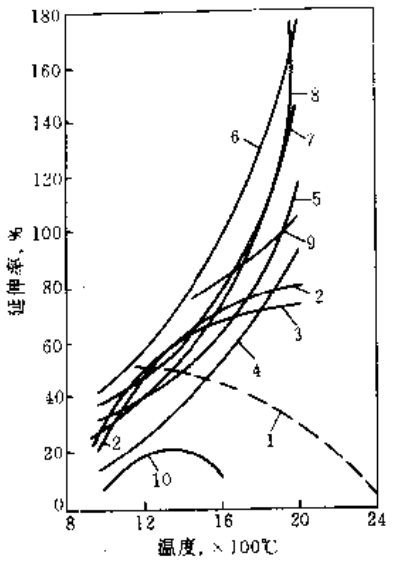


图 10 电弧熔炼固溶强化钨铼合金棒材的伸长率与温度的关系

退火制度：(1) 在 2298℃退火 1h；

(2) 在测定强度时的温度下退火 1h

1—粉末冶金钨(2)；2—W-3.3Re(1)；3—W-5Re(1)；4—W-7.7Re(1)；5—W-15.4Re(1)；6—W-20.2Re(1)；7—W-23.2Re(1)；8—W-28.7Re(1)；9—W-33.3Re(1)；10—W-25Re-30Mo(2)，铼含量均为%(原子)

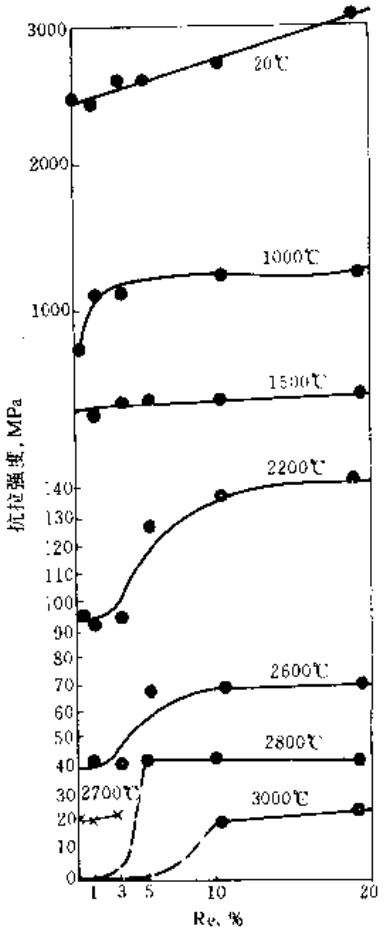


图 11 直径为 0.28mm 钨铼合金丝的抗拉强度与铼含量的关系

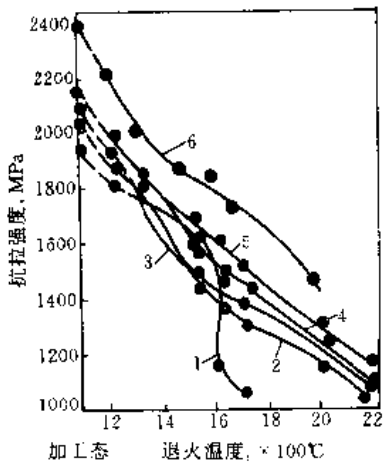


图 12 固溶强化掺杂钨铼合金丝的抗拉强度与退火温度的关系

1—掺杂钨丝；2—掺杂 W-3Re 丝；3—掺杂 W-10Re 丝；4—掺杂 W-15Re 丝；5—掺杂 W-20Re 丝；6—掺杂 W-25Re 丝

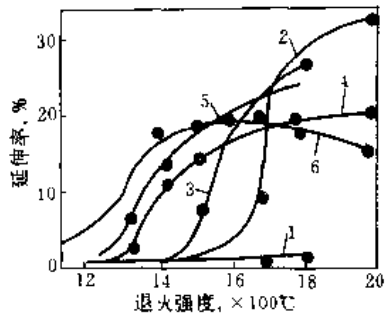


图 13　固溶强化钨铼合金丝的延伸率与退火温度的关系
1—掺杂钨丝；2—掺杂 W-3Re 丝；3—掺杂 W-10Re 丝；
4—掺杂 W-15Re 丝；5—掺杂 W-20Re 丝；6—掺杂 W-25Re 丝

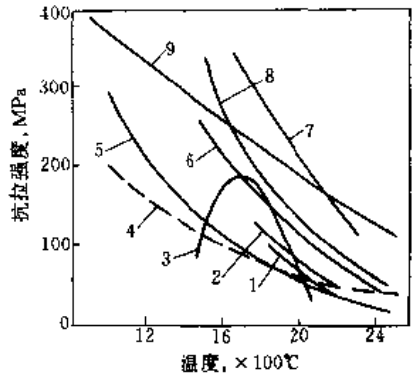


图 14　弥散强化钨铼合金棒材的抗拉强度与温度的关系
退火制度：(1) 在 1871℃退火 1h；
(2) 在 2400℃退火 0.5h；(3) 在 1700℃热加工
1—W-25Re-1HfN(2)；2—W-25Re-1ThO_2(2)；
3—W-0.5HfO_2(3)；4—粉末冶金钨；
5—W-1ThO_2(2)；6—W-5Re-3.8ThO_2(2)；
7—W-0.07Zr-0.04B(1)；8—W-24Re-3.8ThO_2(2)；
9—W-2ThO_2(2)

温性能见表 6，它的室温抗拉强度很高，在 1093～1371℃的强度降低很慢，比 W-4Re-0.41Hf-C 合金强度高得多，但在高温下强度降低速度较快，比纯 W 的高温强度还要低。在 2704℃固溶退火、1371℃时效热处理后，其强度又大大提高。

(4) 塑-脆性转变温度　传统粉末冶金 W-Re 合金的塑-脆转变温度见表 7 所示，沉淀强化 W-Re 合金的塑-脆转变温度见表 8。

(5) 再结晶温度　固溶强化 W-Re 合金的再结晶温度见表 9；弥散强化 W-Re 合金的再结晶温度见表 10，可知添加 ThO_2 并不提高 W-Re 合金的再结晶温度。沉淀强化 W-Re 合金 W-23.4Re-0.27Hf-C 的再结晶温度为 1700℃，用金相显微镜观察退火样品的组织也确定二次再结晶温度为 1700℃。

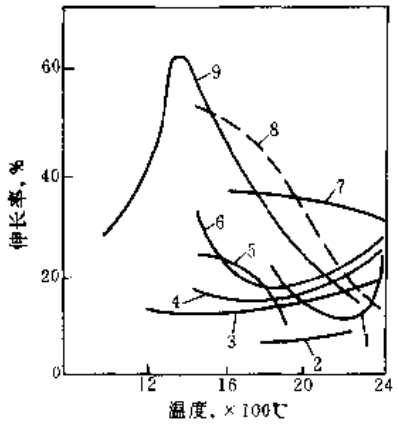


图 15　弥散强化钨铼合金棒材的伸长率与温度的关系
退火制度：(1) 在 1871℃退火 0.5h；
(2) 在 2400℃退火 0.5h；(3) 在 1700℃热加工
1—W-25Re-1HfN(2)；2—W-25Re-1ThO_2(2)；
3—W-2ThO_2(2)；4—W-24Re-3.8ThO_2(2)；
5—W-0.5HfO_2(3)；6—W-5Re-3.8ThO_2(2)；
7—W-0.07Zr-0.004B(1)；8—粉末冶金钨；9—W-1ThO_2(2)

3.2.2.　高密度合金

高密度合金有两大系列：W-Ni-Fe 和 W-Ni-Cu，其差别是前者强度较高，有微磁，铁粉较便宜，适于大批量生产。

(1) W-Ni-Fe 合金　W-2.5Ni-2.5Fe 合金的主要性能是密度 17.5～18.0g/cm³，硬度 HRC 23～27，热膨胀系数见表 11；磁性由闭合回路冲击法测定，磁场为 23873.25A/m(300Oe)，剩磁 Br 273×10^{-4}T (273G)，矫顽力 Hc=636.62A/m(8Oe)；γ 射线吸收系数(用于 ^{60}Co 源) 见表 12；弹性模量用声频横振法测量，见图 16；抗拉强度见表 13；冲击韧性，带缺口试样 5mm×10mm×55mm，室温冲击值为 4.9033J/cm²(0.5kgf·m/cm²)；车削用 B_K-6 或同类硬质合金，钻孔用高速钢钻头，研磨用碳化硅砂轮。

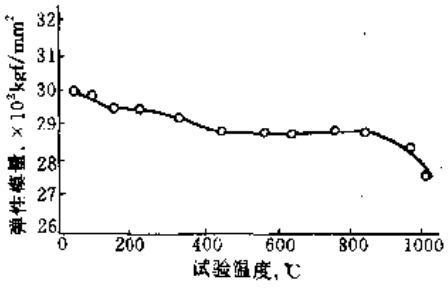


图 16　高密度钨合金在不同温度下的弹性模量
1kgf/mm²=9.80665MPa

表5 钨铼合金丝的伸长率与退火温度的关系

钨铼合金铼含量 %	丝径 μm	延伸率，%						
		1200℃	1400℃	1500℃	1600℃	1750℃	1850℃	1950℃
纯W	100	1.5	1.5	1.5	1.5	0	0	0
0.50	100	1.5～2.0	1.5	1.5	1.5			
2.75	350	8～11	10～12	12～15	8～10	0.1	0	0～1
	100	1.5	1.5～2.0	13～15	6～8	1.5	0	0～1
	50	1.5	1.5～2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	0～1
4.75	350	7～8	16～18	18～20	20～22	14～16	0～1	0～1
	100	1.5	1.5	20～23	20～22	10～12	2～4	0～1
	50	1.5	1.5	1.5	5～10	8～10	2～4	0～1
8.80	350	8～9	14～16	14～17	17～20	21～24	2～4	0～1
	100	1.5	16～18	16～18	18～20	11～13	3～5	1～2
	50	1.5	8～10	16～20	9～11	5～9	1	1～2
21.00	350	7～9	18～20	17～19	27～29	16～18	6～7	5～6
	100	1.5	18～20	17～19	18～23	16～18	6～10	3～4
	50	1.5	21～24	22～24	9～10	8～10	7～9	6～8

注：1. 所有合金加工态的延伸率不大于1.5%。

2. 拉伸试验时的试样长度标距为200mm。

表6 W-23.4Re-0.27Hf-C合金的高温性能

材料状态	试验温度 ℃	抗拉强度 MPa	屈服强度 MPa	延伸率 %	断面收缩率 %	试验后碳含量 %
旋锻状态	24	2971	1850	8	14	1.12
	1093	1190	1030	16	57	1.04
	1371	1000	951	23	65	1.00
	1649	432	392	39	84	0.78
	1927	115	107	92	87	0.81
1982℃退火1h	1371	468	409	60	91	0.99
	1649	239	228	73	>95	0.56
	1927	123	119	105	>95	0.64
2704℃退火10min 1371℃时效1h	1927	331	320	9	13	0.34

表7 传统粉末冶金钨铼合金板材的塑-脆性转变温度

合金成分，%	退火1h的温度 ℃	断面组织	47°弯曲转变温度 ℃
纯钨	1200	消除应力状态	225
	1800	完全再结晶状态	>350
掺杂钨	1200	消除应力状态	225
	1800	完全再结晶状态	>350
W-5Re	1200	消除应力状态	175
	1800	完全再结晶状态	>350
掺杂W-5Re	1200	消除应力状态	135
	1800	完全再结晶状态	250
掺杂W-5Re-2ThO_2	1200	消除应力状态	110
	1800	完全再结晶状态	275
W-5Re-2ThO_2	1200	消除应力状态	140
	1800	完全再结晶状态	330
W-5Re-2ZrO_2	1200	消除应力状态	260
	1800	完全再结晶状态	330
W-3Re-2ThO_2	1200	消除应力状态	210
	1800	完全再结晶状态	>350
掺杂W-3Re-2ThO_2	1200	消除应力状态	135
	1800	完全再结晶状态	230

烧结W-Ni-Fe合金的性能见表14，烧结温度对W-7Ni-3Fe合金密度的影响见表15，晶粒度对抗拉强度的影响见表16，典型高密度合金的性能见表17所示。

(2) W-Ni-Cu合金 W-Ni-Cu合金具有一系列优异的物理、机械性能，如高的抗拉强度、大的密度、良好的导电、导热性和低的膨胀系数，良好的耐腐蚀性和抗氧化性及可焊接性等。烧结温度和时间对W-5Ni-2Cu合金密度的影响见表18和表19。

表 8　W-23.4Re-0.27Hf-C 合金的塑-脆性转变温度

合金成分，%	转变温度，℃	
	加工态	1982℃×1h 退　火
W-23.4Re-0.27Hf-C 合金	−31	−1
W-4Re-0.4Hf-C 合金	93	191
W-26Re 合金	−101	177

表 9　固溶强化钨铼合金的再结晶温度

钨铼合金名称	再结晶温度，℃
掺杂钨丝	1700
纯钨丝	1200
掺杂 W-3Re 丝	1800
W-3Re 丝	1500
掺杂 W-10Re 丝	1700
掺杂 W-15Re 丝	1600
掺杂 W-20Re 丝	1500
W-20Re 丝	1500
掺杂 W-25Re 丝	1500
掺杂 W-26Re 丝	1500

表 10　弥散强化钨铼合金的再结晶温度

钨铼合金名称	再结晶温度，℃
纯钨板	1400
掺杂钨板	1700
W-5Re 板	1600
掺杂 W-5Re 板	2000
掺杂 W-5Re-2ThO_2 板	1900
掺杂 W-5Re-4ThO_2 板	1850
掺杂 W-5Re-6ThO_2 板	1700

表 11　钨合金的热膨胀系数

测试温度，℃	热膨胀系数，$\times10^{-6}℃^{-1}$	
0～−60	−4.48	用 DP49 膨胀仪测
0～+60	5.16	用千分表膨胀仪测
300	5.1	
400	5.2	
500	5.3	

表 12　γ 射线吸收系数

吸　收　板	密　度 g/cm³	直线吸收系数 1/cm	半阶层厚度 cm
高密度钨合金	17.45	1.017	0.68
铅	11.35	0.58	1.2

表 13　φ20mm 高密度合金棒的抗拉强度

试验温度，℃	抗拉强度，kgf/mm²
室　温	
300	50.5
500	20.0
1000	16.0

注：1kgf/mm²=9.80665MPa。

表 14　烧结 W-Ni-Fe 合金的性能①

成　分，%			密　度 g/cm³	维氏硬度
W	Ni	Fe		
75	17.5	7.5	14.65	285
80	14.0	6.0	15.28	298
85	10.5	4.5	16.20	321
90	7.0	3.0	17.00	328
95	3.5	1.5	18.00	337
97	2.1	0.9	18.30	340

① 1440℃烧结 1h。

表 15　烧结温度对 90W-7Ni-3Fe 合金密度的影响①

烧结温度，℃	密　度，g/cm³
1000	9.67
1200	11.72
1300	13.19
1400	16.33
1440	16.86
1460	16.86
1500	16.90

① 烧结时间 30min。

表 16　高密度合金的晶粒度对其抗拉强度的影响

晶粒度，μm	20	25	30	35	40
极限抗拉强度，kgf/mm²	100	92	85	78	72

注：1kgf/mm²=9.80665MPa。

有关高密度合金的成分和性能、Ni/Cu 比对抗拉强度的影响见表 20 和图 17。

(3) W-Mo 合金　含有 0.5%～50% Mo 的钨合金用于不同的目的，当 Mo 含量超过 2.5%时，大大增加 W 在 1650℃时的强度。用电弧熔炼制得的 W-15% Mo 合金具有最高的强度。在 2200℃挤压后，合金在 1100℃

锻造，经1100～1200℃退火后，与纯 W 的强度比较见表 21。

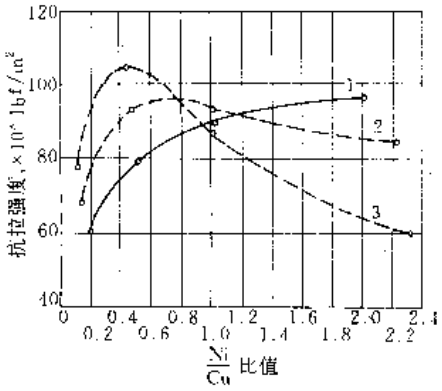


图 17 钨含量一定时，Ni/Cu 比值对高密度合金抗拉强度的影响

1—76% W；2—84% W；3—90% W

1lbf/in²=6894.76Pa

表 17 钨基合金的典型性能

性能	温度 ℃	数据 W 90% Ni 7% Fe 3%	W 95% Ni 3.5% Fe 1.5%	W 90% Ni 4% Fe 2% Mo 4%
零件在 5000g 以下时的密度①，g/cm³	室温	17.00	18.00	17.25
电导率，%(IACS 制)②	室温	10	13	13.6
热导率(CGS 制)	室温	0.181	0.264	0.306
热膨胀系数，×10⁻⁶℃⁻¹	20～400	4.61	4.60	4.53
	20～800	5.36	5.80	5.25
在静止空气中的抗氧化性，以试样在各温度下保温 100h 的增重表示。试样经过机加工，mg/cm²	400	无	无	无
	500	0.65	0.30	0.80
	600	7.60	7.10	21.00
典型室温硬度(HRC)	室温	25	28	36
温度升高时的典型硬度(HRA)	20	63	63	69
	300	54	56	65
	600	32	40	59
冲击强度，lbf·ft③				
夏氏无缺口试样	室温	150.0	40.0	10.0
夏氏 V 型缺口试样		7.0	3.5	2.0

① 零件重量超过 5000g 时，其密度降低 0.2g/cm³。

② IACS 制是取标准退火铜线的电导率为 100。

③ 1lbf·ft=1.355817948J。

表 18 烧结温度对 W5Ni2Cu 合金密度的影响①

烧结温度，℃	线收缩系数，%	密度，g/cm³
950	0	10.5
1050	0.3	10.7
1150	1.3	11.1
1250	3.0	12.0
1300	6.6	12.8
1350	12.7	16.1
1400	16.1	17.2

① 压制压力为 38.61MPa，氢中烧结 1h。

表 19 烧结时间对 W5Ni2Cu 合金密度的影响①

烧结时间	线收缩系数，%	密度，g/cm³
5s	9.7	13.9
1min	10.0	14.1
5min	11.9	15.0
15min	14.1	16.3
30min	15.3	16.7
1h	16.2	17.2
6h	17.2	17.8

① 压制压力为 2.5t/in²，氢中 1400℃烧结。

经锻造和退火后的 W-15% Mo 合金由塑性向脆性的转变温度为 175℃，比纯钨低 80～90℃。合金具有比纯 W 更高的塑性，并且在较高温度下的强度接近纯 W。W-Mo 合金的电阻率和温度系数见图 18 所示。W-Mo 合金的有关性能见表 22。

日本 JIS 标准照明及电子器件用钨钼合金丝的抗拉强度和伸长率见表 23。

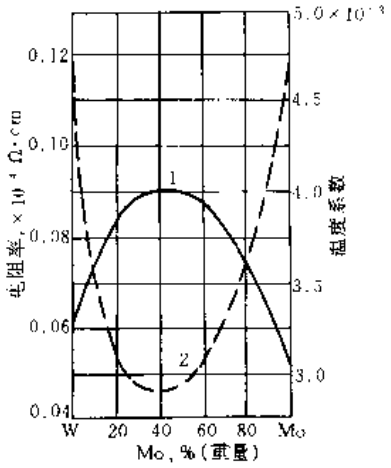


图 18 W-Mo 合金的电阻率与温度系数

1—电阻率；2—温度系数

表 20　各种高密度合金的成分和性能

合金编号		A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
成分,%	W	90	90	90	90	84	84	84	84	76	76	76	76
	Ni	7	5	3	1	11	8	5	2	16	12	8	4
	Cu	3	5	7	9	5	8	11	14	8	12	16	20
W/Ni 比		12.9	18	30	90	7.6	10.5	17	42	4.8	6.3	9.5	19
Ni/Cu 比		2.33	1	0.43	0.11	2.2	1	0.45	0.14	2	1	0.5	0.2
烧结温度,°F		2510	2425	2375	2265	2510	2425	2375	2265	2510	2425	2375	2265
理论密度,g/cm³		17.6	17.6	17.6	17.6	16.9	16.9	16.9	16.9	16.2	16.2	16.2	16.2
烧结坯密度,g/cm³		13.6	13.3	14.3	13.6	13.1	12.8	14.2	13.2	12.4	11.8	13.9	13.2
加工和退火后的密度,g/cm³		16.6	16.5	16.7	16.6	15.5	15.4	15.6	15.6	15.0	14.4	14.6	14.5
电导率(IACS 制),%		16.5	17	17.5	19	13	14.2	15.5	17	9.8	11.5	13.3	15.4
布氏硬度		213	218	238	248	208	214	214	208	170	220	185	176

注:$x\text{F}=\frac{5}{9}(x-32)℃$。

表 21　W-15% Mo 的高温抗拉强度

材料名称	高温抗拉强度,kgf/mm²①			
	1370℃	1650℃	1927℃	2200℃
纯钨	35.1	14.1	7.0	4.5
W-15% Mo	27.1	17.6	9.0	4.9

① 1kgf/mm²=9.80665MPa。

表 22　W-Mo 合金的性能

成分,%(重量)		熔点 ℃	密度 g/cm³	电阻率(20℃) $10^{-4}\Omega\cdot$cm	热膨胀系数(20～100℃) $10^{-6}℃^{-1}$	布氏硬度(HB)
Mo	W					
100	0	2600	10.2	0.048	4.75	200
90	10	2620	11.2	0.067	4.02	210
80	20	2640	12.1	0.076	3.50	230
72.5	27.5	2675	12.8	0.083	3.25	250
51	49	2850	14.8	0.090	2.90	300
20	80	3075	17.5	0.080	3.20	330
0	100	3370	19.3	0.055	4.82	350

表 23　W-50% Mo 合金丝性能

尺寸		加工态	退火态	
直径 μm	200mm 长线段重量 mg	抗拉强度 MPa	抗拉强度 MPa	伸长率 %
<50	<5.31	>1900	>1100	>8
>50	>5.31	>1900	>1100	>12

3.2.3.　掺杂钨合金

掺杂 K、Si、Al 的钨丝的绕丝性能见表 24,推拉试验见表 25,"W"类型的抗拉强度见表 26,钨丝曲环直径和高温蠕变性能分别见表 27 和表 28。退火温度对抗拉强度的影响见图 19,退火温度对硬度的影响见图 20,密度和膨胀系数见表 29,电阻系数见表 30,热传导系数见表 31,发光效率见表 32,蒸发率见表 33。

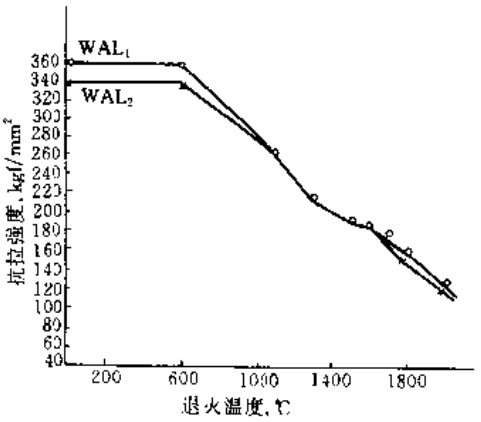


图 19　退火温度对 WAl 抗拉强度的影响(保温 0.5h)
1kgf/mm²=9.80665MPa

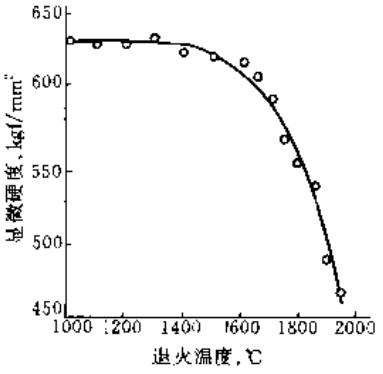


图 20　退火温度对 WAl 丝显微硬度的影响(保温 0.5h)
1kgf/mm²=9.80665MPa

表 24 钨丝的绕丝性能

牌号	类型	直径 d μm	200mm 丝段重量 mg	绕丝条件			
				芯线倍数	绕丝机转速 r/min	绕丝长度 m	绕丝反拉力 gf/mg
WAl1 WAl2 WAl3	L	$12\leqslant d\leqslant 14$	0.44～0.59	5	5000	30	抗拉力的 10%～15%
		$14<d\leqslant 18$	>0.59～0.98	4	5000	30	
WAl1 WAl2 WAl3	L	$18<d\leqslant 25$	>0.98～1.89	3	5000	30	抗拉力的 10%～15%
		$25<d\leqslant 50$	>1.89～7.57	2.5	5000	30	
		$50<d\leqslant 80$	>7.57～19.39	2	3000	30	
		$80<d\leqslant 200$	>19.39～121.2	2	3000	20	
		$200<d\leqslant 320$	>121.2～310.28	3	1000	20	
		$320<d\leqslant 800$		3	加热 500～600℃手工绕 150mm 螺旋		
WAl1 WAl2	T	$20\leqslant d\leqslant 60$	1.21～10.91	1.8	5000	30	抗拉力的 10%～15%

注：1. 绕丝时螺距为钨丝直径的 1.5 倍，且均匀。

2. 绕丝合格后，对直径 80～800μm 的螺旋丝，清洗掉石墨乳后在 25 倍显微镜下观察。

3. 1gf=9.80665mN。

表 25 钨丝的推拉试验

芯线直径	钨丝直径的 3.5 倍
芯线材料	可以自由转动的直弹簧丝
推拉丝长度，m	每次推拉约 0.8
推拉速度，m/s	约 0.2
推拉器内两模子间距离	芯线的 1～2 倍
进出丝的夹角	约 180°

表 26 "W"类型钨丝的抗拉强度

直径 d，μm	200mm 丝段极限抗拉强度下限，gf/mg
$5\leqslant d\leqslant 10$	95
$10<d\leqslant 26$	90
$26<d\leqslant 36$	87
$36<d\leqslant 40$	81
$40<d\leqslant 45$	78
$45<d\leqslant 55$	72
$55<d<112$	68
$112<d\leqslant 140$	66
$140<d\leqslant 200$	60

注：1. 特殊用途的电子管栅极用钨丝要求同一轴丝抗拉度波动值不大于 5gf/mg。

2. 1gf=9.80665mN。

表 27 钨丝的曲环直径

直径 d，μm	曲环直径，mm
$5\leqslant d\leqslant 10$	≥5
$10<d\leqslant 18$	≥3
$18<d\leqslant 30$	≥5
$30<d\leqslant 60$	≥10
$d>60$	≥15

表 28 钨丝的高温蠕变性能

牌号	WAL_1	WAL_2	WAL_3
蠕变残余伸长，mm ≤	2	4	7

表 29 WAl 丝密度和膨胀系数

密度，g/cm^3		膨胀系数 α 1/℃
烧结坯	细丝	
17.2～17.4	19.19～19.21	41.3×10^{-7}

表 30 WAl 丝(φ0.35mm)的电阻率 ρ

温度，℃	20	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
ρ，μΩ·cm	5.5	23.2	26.1	29.3	32.5	35.8	38.7	42.2	45.3	48.4	51.9	55.1	58.3	61.4	64.8

表 31　WAl 丝热传导系数 λ

温度,℃	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700
λ,W/(cm·℃)	1.110	1.080	1.050	1.020	0.990	0.965	0.945	0.920	0.905

表 32　WAl_3 丝发光效率

电　流,A	0.17	0.18	0.19	0.20	0.21	0.22	0.23	0.24	0.25	0.26
色温,K	1990	2080	2180	2270	2360	2450	2540	2630	2720	2800
光视效能,lm/W	1.07	1.70	2.52	3.5	4.6	5.8	7.2	8.6	10.0	12.1

表 33　WAl 丝蒸发率①

牌　号	色　温 K	蒸发率 $g/(cm^2 \cdot s)$	光视效能 lm/W
WAl_3	2400	1.07×10^{-9}	8.0

① 蒸发率以真空灯泡灯丝点燃 1000h 后失重来计量,称重用 15mg 扭力天平。

3.2.4.　触头材料

钨触头材料有以纯钨为基和以碳化钨为基两大类,碳化钨比纯钨在化学上更稳定,而耐电蚀能力也好,其硬度、电导率大致相等。W-Cu 和 WC-Cu 合金的物理性能见表 34 和表 35。

表 34　不同制造方法的钨-铜合金触头物理性能

触头材料 W-Cu	制造方法	密　度 g/cm^3	硬　度 (HV_{10})	破坏系数 MPa	相对电导率 %
90-10	P,S	13.80			28.8
	P,S,RP,RS	15.30	180		36.9
	P,S,I	16.38	312	1103	36.1
80-20	P,S	13.90			34.8
	P,S,I	15.80	288		39
	P,S,I,A	16.05	284	965	43
70-30	P,S	13.59			38.6
	P,S,I	15.04	260		44.0
	P,S,I,A	15.10	260	896	46.0
60-40	P,S	12.80			40.8
	P,S,I	14.49	157	836	45.1
40-60	P,S	11.68	90		41.8
	P,S,RP,RS	12.04	105	475	53.6
	P,S,I	12.93	121	691	54.6

注:P—压制;S—烧结;RP—重复压制;RS—重复烧结;I—熔渗;A—退火。

表 35　不同制造方法的 WC-Cu 触头材料物理性能

WC-Cu 触头材料	制造方法	密　度 g/cm^3	硬　度 (HV_{10})	相对电导率,%
80-20	P,S,I,A	13.91	286	38.0
75-25	P,S,I,A	13.49	239	41.0
70-30	P,S,I,A	13.21	217	45.6
60-40	P,S,I,A	12.61	178	46.8
50-50	P,S,I,A	12.20	118	49.0

W-Cu 合金液相烧结的致密化系数见表 36,可知在

表 36　W-Cu 试样液相烧结的致密化系数

合金成分 %(体积)	原始孔隙度 %	致密化系数	
		1150℃	1350℃
W-20Cu	50	3.5	4.5
W-30Cu		5.1	9.8
W-40Cu		12.5	16.5
W-50Cu		17.8	37.4
W-20Cu	40	0.8	1.0
W-30Cu		1.8	4.1
W-40Cu		6.2	8.3
W-50Cu		14.7	27.0

表 37　W-Cu 合金的热膨胀系数

骨架密度① g/cm^3	骨架孔隙度 %	条件	热膨胀系数,$\times10^{-6}\cdot℃^{-1}$					
			20～100℃	20～200℃	20～400℃	20～800℃	20～1200℃	20～1500℃
19.3	0		4.40	4.45	4.60	4.86	5.15	5.35
16.2	16	加热	5.4	5.6	5.8	5.5	5.4	5.6
		冷却	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6
15.1	21.5	加热	5.8	6.0	6.2	5.8	5.7	5.8
		冷却	5.3	5.5	5.9	5.7	5.7	5.8
14.0	27.5	加热	6.2	6.4	6.6	6.0	5.8	5.8
12.5	35.0	加热	7.9	8.2	8.5	8.2		
10.9	43.5	加热	8.6	8.7	8.9	8.5		

① 骨架以铜填充。

相同温度下，随含Cu量的增加而增加。W-Cu合金的热膨胀系数见表37。

用粉末冶金法制造的WC-Ag合金触头，其组分变化一般为35%～70% WC，WC-Ag与W-Ag触头相比具有较低的接触电阻和较高的抗电蚀能力，其用途大致相同，它们的物理性能见表38和表39。

表38 不同制造方法的钨-银合金触头材料物理性能

W-Ag触头材料	制造方法	密度 g/cm³	硬度 (HV_{10})	破坏系数 MPa	相对电导率 %
90-10	P,S	13.83	108		41
	P,S,RP,RS	15.08	178		47
	P,S,I	16.90	263	969	48
80-20	P,S	13.86	112		44
	P,S,I	15.70	236	835	49
70-30	P,S	13.86	109		46
	P,S,RP,RS	15.01	168		62
	P,S,I	15.30	210	758	58
60-40	P,S	14.2	110		49
	P,S,I	14.8	188	641	59
50-50	P,S	13.6	107		53
	P,S,I	13.8	137	553	62

表39 不同制造方法的碳化钨-银合金触头材料物理性能

WC-Ag触头材料	制造方法	密度 g/cm³	硬度 (HV_{10})	破坏系数 MPa	相对电导率 %
65-35	P,S	12.2	89		38
	P,S,RP,RS	12.8	112		43
	P,S,I	13.4	193	758	48
60-40	P,S	12.2	105		41
	P,S,I	13.2	186	608	54
50-50	P,S	11.9	107		43
	P,S,I	12.8	136	537	50
35-65	P,S	11.05	87		45
	P,S,RP,RS	11.98	98		50
	P,S,I	12.16	112	413	53

3.2.5. 钨钍合金

钨钍合金采用粉末冶金方法生产，常用ThO_2含量为0.7%～2.0%，对于W-2ThO_2合金其密度为18.9g/cm³，电子逸出功为2.63eV，热膨胀系数、拉伸性能、硬度变化分别见表40、表41和表42。

表40 W-2ThO_2的热膨胀系数

温度，℃	室温	537	1093	1650	2204
热膨胀系数，$10^{-6}℃^{-1}$	2.6	2.6	3.1	3.6	11.0

表41 W-ThO_2合金拉伸性能

试验温度 ℃	σ_b kgf/mm²	σ_s kgf/mm²	δ,% 均匀	δ,% 总的
室温	56		0	0
816	37.59	23.31	15.1	15.1
1093	28.21	18.13	8.2	8.2
1371	22.12	14.00	19.1	29.2
1650	14.91	8.47	17.8	70.5
1927	9.87	6.02	2.6	43.1
2204	6.65	4.97	8.5	49.1
2482	4.41	3.78	4.3	31.2
2760	2.66	2.52	1.1	9.1

注：1kgf/mm²=9.80665MPa。

表42 W-2ThO_2的硬度变化

真空退火 ℃×h	退火组织	晶粒平均直径，μm	维氏硬度(10kg负载) MPa	
2400×0.5	回复	37	4756	4393
2800×0.5	再结晶	150	4756	3529

4. 制取方法

工业生产中钨合金的制取有粉末冶金法和熔炼法两大类，按形状可分为板、带、箔、管、棒、线、型材等，它们以粉末冶金法为主。

4.1. 粉末

4.1.1. 掺杂钨

掺杂钨粉的工艺流程是：

钨精矿→熔烧、球磨→分解(Na_2WO_4)→净化→$CaWO_4 \cdot H_2WO_4 \cdot (NH_4)_2WO_4$溶液→仲钨酸铵(APT)结晶→分解(蓝钨)→掺杂Si、Al、K→还原(W粉)→酸洗→水洗→烘干→混料。

材料制取一般从APT开始，在氢气或空气中热分解成蓝钨(W_4O_{11})或黄钨WO_3，通常情况是WO_3在350～750℃空气中分解产出，蓝钨是在450～550℃氢气中快速分解或在350～450℃氧气中慢速分解。掺杂是将特定的杂质加到蓝钨或黄钨中，常以K_2SiO_3、$AlCl_3$或$Al(NO_3)_3$的水溶液作为掺杂剂加入，在国外大致加入0.3% K_2O，0.3% SiO_2和0.1%～1% Al_2O_3(均以WO_3计)；若以W计，K为3000mg/kg，Si为3000mg/kg，Al

为 600～6000mg/kg。中国 Si、Al、K 的掺入总量小于 1%，通常是 0.4% SiO_2，K_2O 为 0.4%～0.5%，Al_2O_3 为 0.05%，也有用高铝含量(0.3% Al_2O_3)。经抽滤、干燥的掺杂蓝钨(或黄钨)在通氢的多管炉内 400～900℃一次或二次还原成掺杂钨粉，在两次还原中，一次还原温度为 400～700℃，二次还原温度为 600～900℃，还原炉有 4～6 个温区，还原时间为 3～6h。还原后的掺杂钨粉用 HCl 和 HF 酸洗和水溶液洗涤，去除粉末表面的掺杂剂和其他杂质，此时钨粉中有 Al 为 40～80mg/kg，Si 为 300～500mg/kg，K 为 90～160mg/kg。压型后烧结有两个作用，即提纯和致密。此时，Al、Si 的残留量小于 20mg/kg，K 为 60～100mg/kg，它就构成抗下垂性能的优化条件。进一步加压也有两个作用：一是将其加工成所需的规格，二是造成产生抗下垂组织的冶金条件。

4.1.2. W-ThO_2

在 W-ThO_2 合金中，常用的 ThO_2 含量为 0.7%～2.0%，其主要工艺流程是先把硝酸钍溶液按需要量(使最终混合料中的 ThO_2 含量符合要求)加入 WO_3(或 W_4O_{11})中，蒸发后，在空气中于 180～200℃烘干，然后焙解，再在 600～900℃的多温带通氢多管炉中经两次还原，即可制得 W-ThO_2 粉末。

目前在大功率发射管中常用 W-2ThO_2-1Re 合金，首先制取掺杂 W 粉，使其最终混合料中 SiO_2 为 0.083%～0.10%，KCl 为 0.05%～0.08%，Al_2O_3 为 0.005%～0.007%。其次按 W-ThO_2 的工艺制备 W-2ThO_2 细粉。第三是制备 W-2ThO_2-1Re 合金粉：先把掺杂 W 粉与钍钨粉的混合料加入铼酸铵的水溶液中，经搅拌、蒸发干，使 W 粉颗粒表面包覆一层铼酸铵薄膜，然后在三段还原炉中通氢还原，还原温度分别为 270～300℃、500～550℃、780～800℃。在干氢中，钨粉表面的铼盐被还原成金属铼的同时，还部分地发生 Re 与 W 的合金化。加 Re 是用铼盐与 W 粉混合，而不用铼盐与氧化钨混合，这是由于铼化物的还原速度比氧化钨要快。若在还原过程中，当氧化钨还是氧化物颗粒时，铼化物已变成金属颗粒了，将对粉末特性产生不良影响。还原后的合金粉，可按 W-ThO_2 生产工艺经压坯、预烧结、垂熔制取坯条。

4.1.3. W-REO

W-REO 粉末的制取流程是：

APT→分解为 WO_3 或 W_4O_{11}→添加 REO→蒸发、烘干→还原成 W-REO 合金粉。

在生产中，将 APT 经 440℃分解成平均粒径为 8～9μm 的 W_4O_{11}，或将 APT 在 850℃焙烧制得平均粒径为 8～9μm的 WO_3。所用添加剂以稀土盐形式存在：La_2O_3→$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$，Y_2O_3→$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$，CeO_2→$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$，上述盐类经不同温度分解，即可得到 La_2O_3、Y_2O_3、CeO_2。

在配料时，首先将盐类溶于去离子水，加热搅拌，使之混浊、无沉淀、无分层，然后将 W_4O_{11}(或 WO_3)徐徐撒入搅拌着的上述溶液里，80～90℃水浴加热、蒸发浓缩直至干结；然后在 100～200℃烘干，再碾碎，过 120 目筛。热分解是将液-固混料法制得的 W_4O_{11}(或 WO_3)＋$La(NO_3)_3$，W_4O_{11}(或 WO_3)＋$Y(NO_3)_3$，W_4O_{11}(或 WO_3)＋$Ce(NO_3)_3$ 三种包覆粉末分别在 750℃、500℃、450℃进行分解。粉末还原均是在多管炉中通氢进行，常用二次还原，温区最高温度为 950℃，还原后过 120 目筛，即制得所需的 W-REO 粉末。

4.1.4. W-Re

W-Re 合金生产主要包括 4 部分：钨化合物和钨粉的生产；铼化合物和铼粉的生产；W-Re 合金粉和坯件生产；W-Re 合金的压力加工。其工艺流程如图 21 所示，可知以粉末冶金法为主导地位。

铼的化合物主要有高铼酸铵和高铼酸钾，高铼酸铵主要用于 Re 和 Re 合金的生产；高铼酸钾主要用于制取高铼酸铵和石油化工催化剂。高铼酸铵的制取方法有离子交换法、萃取法、升华法和电渗析法等。各种方法制取的高铼酸铵经氢还原可制得 Re 粉，能保证质量要求，总的还原反应为：

$$2NH_4ReO_4 + 7H_2 = 2Re + 8H_2O\uparrow + 2NH_3\uparrow$$

它是在多温带多管通氢还原炉中进行的，常用两次还原。制取 W-Re 合金是用纯钨粉、掺杂钨粉、酸洗的掺杂钨粉和铼粉，它有两项要求，一是化学纯度，要求高于 99.95%，每种杂质元素含量一般不超过 10mg/kg，K 和 Na 总量不超过 40mg/kg，W 粉中氧小于 0.1%，掺杂 W 粉中氧小于 0.2%。二是粉末粒度，包括粒径大小、粒度组成和颗粒形状。预合金化方法对 W-Re 合金成分均匀程度起着关键作用，大致有以下 5 种方法，固-固混料法，即 W 粉与 Re 粉混合；固-液混料法，即 W 粉与高铼酸铵溶液混合；液-液混料法，即钨酸铵溶液与高铼酸铵溶液混合；高能球磨，即将 W 粉与 Re 粉、W 粉与高铼酸铵粉、WO_3 粉和高铼酸铵粉，任意一组的两种粉末进行球磨混合；共沉淀法制取预合金粉末。上述 5 种方法各有各的特点，前 4 种方法的特性见表 43 所示。

4.1.5 W-Ni-Fe 和 W-Ni-Cu

高密度 W-Ni-Fe 合金的生产采用粉末冶金的液相烧结工艺，原料是细颗粒的 W、Ni、Fe 粉末，粒度为 3～5μm。文献报道，干混料加成型剂石蜡后，采用油压机成型；或是用 Ni 及 Fe 的硝酸盐与 W 粉固-液法制备混合料，然后加石蜡进行油压机成型，烧结温度为1450～

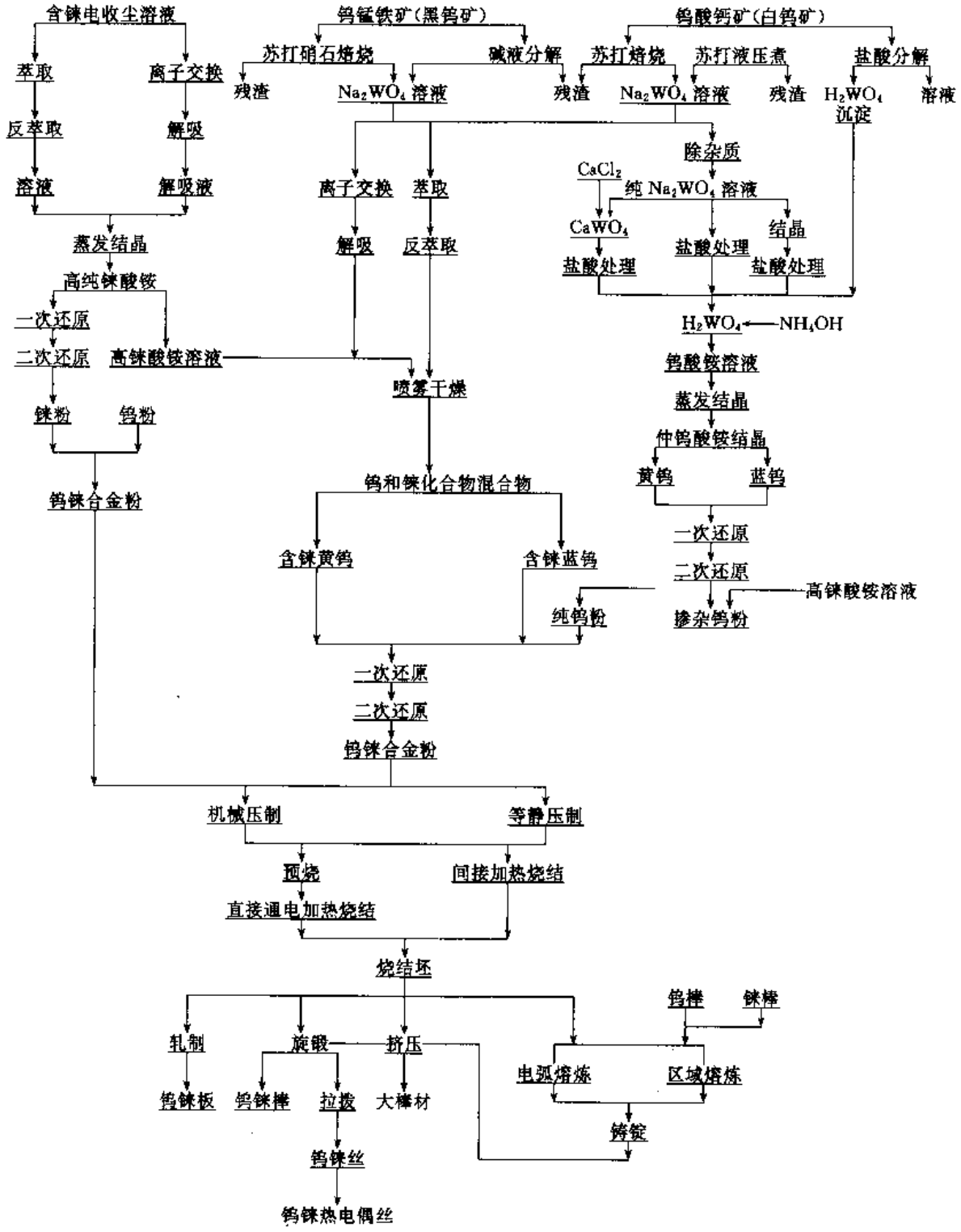


图21 钨铼合金生产流程图

1480℃。目前常用的制备工艺是将一定配比的W、Ni、Fe粉进行干混，经等静压成型，再通氢预烧结和高温烧结。为了提高制品的力学性能，可进一步进行真空热处理或二次形变时效处理。

W-Ni-Cu合金的主要工艺流程是混料、成型和烧结。其混料方法有3种，机械混合法，按重量比配制的W、Ni、Cu粉进行机械混合；热解还原法制取W-Ni-Fe粉，它是将Ni、Cu的盐溶液与W粉固-液混合，沉淀干燥后在氢气中还原而成；湿法制取包覆粉末，它是在Ni和Cu的氯盐溶液中加入柠檬酸钠形成镍的络合物，再使Ni络合物还原成Ni，并包覆于W颗粒上；然后加入酒石酸钾钠形成铜的络合物，再加入甲醛

表 43　各种预合金化方法的不同特性比较

混料方法	主　要　特　性	应用范围
固-固混料法	工艺最简单，成分最准确，便于制造，成本低；但成分均匀性最差，容易产生成分偏析；加工性能较差	用于制取对成分均匀性要求不严格的钨铼合金，或者不进行压力加工的合金
固-液混料法	以钨粉或三氧化钨为核心，外围包覆高铼酸铵结晶，成分均匀性较好；经过研磨使粉末形状变为片状，其压制性较差	制取钨铼热电偶丝和电子管与显像管热丝，特别适用于制取低铼合金
液-液混料法	颗粒核心成分不定，有时为钨，有时为铼，是最理想的包覆粉，成分分布和均匀性最佳；成分准确性不易控制，粉细活性大，易氧化，压力加工性较差。最适用于等静压成型和间接加热高温炉烧结	最适宜制取钨铼热电偶丝，特别是正热电极
高能球磨混料法	工艺简单，成分易控制，粉末活性大，易氧化，球磨机制造困难，物料易混入杂质，使加工性能变坏	适用于制造各种用途和各种成分钨铼合金

还原剂来还原 Cu 的络合物，便制得 W-Ni-Cu 包覆粉末。这3种不同的混料方法，其粉末粒度及分布有明显差异，机械混料法的 Cu、W、Ni 分布不均，存在偏析现象；热解还原法可进一步净化，Cu 和 Ni 粉以极细的颗粒或薄膜状包覆在 W 颗粒表面，使之具有较好的成型性；湿法置换包覆法可避免高温下产生的颗粒聚集和长大，制成细而分散的合金粉末，有利于获得成分均匀的制品。

4.2.　坯　锭

通常采用高温烧结和真空自耗电弧熔炼法来生产致密钨合金坯锭，亦有用化学气相沉积法来制取管坯。

4.2.1.　粉末冶金

粉末冶金方法生产致密钨合金主要通过粉末压制成型和烧结两道工序，烧结过程又分低温烧结和高温烧结两个步骤。粉末冶金方法的工艺流程是：

粉末配料、混料、成型、预烧结、高温烧结。

(1) 压制成型　它是借助外力和模具使松散的粉末压制成具有一定几何形状、尺寸、密度和强度和坯条或异型坯。成型有钢模和等静压两种方法。钢模成型是传统的方法，一般用于生产方型断面的钨合金坯条，以进一步加工成杆和丝材。压坯强度与合金粉末的粒度和形状密切相关，一般是粒度为 4～5μm 的粉末最好，成型压力视合金牌号而定，常用成型压力为 98.067～358.399MPa (1～6t/cm²)。等静压成型用于制取大规格或异型件钨合金坯，在压制成型过程中处于三向压应力状态，可保证压坯密度的均匀性，不会出现钢模压制中，因密度不均而造成的缺陷。

(2) 烧结　钨合金的烧结可在真空或氢气保护下进行，烧结方法又分直接高温烧结（垂熔）和间接高温烧结两种。对于生产杆料和丝材常用垂熔烧结，它是以电流通过坯条直接加热的烧结方法，烧结温度达 3000℃，使坯条致密化、提纯和得到合适的内部结构。对于大规格或异型件坯，只能采用间接烧结法，常用中频感应炉、钨棒炉或钨网炉，烧结温度 2000～2500℃，保温时间长达几个小时。

(3) 注射成型-活化烧结　其目的是不用压力加工而用注射成型技术直接制取形状复杂的零件。该工艺是可行的，它表现出适当的成型、脱粘和烧结性能，并能控制工艺变量：通过采用甲烷基纤维素含量为 18%（体积）和水溶剂含量为 8%（重量）的粘结剂，可得到较好的成型和烧结性能，最佳成型条件是在 115℃预热模具，保温 4min。在 750℃脱粘处理 1h 能充分地去除粘结剂；使用粒度为 1μm 的钨合金细粉末可得到较高的烧结密度，其密度为 0.96g/cm³。

4.2.2.　电弧熔炼

真空自耗电弧炉可熔铸大型钨合金锭，重量达 200～3000kg，该法生产的锭坯纯度高，其杂质含量、特别是间隙元素比粉末冶金法要低。

电弧熔炼的自耗电极是粉末烧结的钨合金坯条，其成分的配比应考虑熔炼过程中的元素挥发量。目前生产中常用的水冷铜坩埚直径为 150～305mm，熔炼时自耗电极底端与熔池表面的间距可自动控制，能根据电压变化的信号来调节电极与熔池之间的空间距离。熔炼时通常采用直流电流，电压为 25～40V，电流 5000～40000A，在少数情况下，用交流电熔炼钨合金丝，能量平均分配于电极和熔池，也能保持电弧的稳定。

4.3.　塑性加工

4.3.1.　锻　造

钨合金的熔点高、变形抗力大，一般均是高温锻造，加工温度在 1400℃以上。对于粉末烧结的钨合金坯料，可直接进行锻造开坯，棒材可用热模锻，板坯可用自由

锻。对于熔炼的钨合金，均是采用热挤压坯料，使其在改善合金塑性后再进行模锻或自由锻。

4.3.2. 挤 压

熔炼钨合金锭具有粗大的柱状晶组织，有害杂质大都集中在晶界，削弱了晶间强度，在压力加工中容易开裂，为此必须采用热挤压开坯。挤压前锭坯进行车削，以去除皮下缺陷和缩孔。有些合金锭可先进行均匀化退火处理，温度为1600～2000℃，以降低结晶应力；有些合金采用过时效热处理以降低挤压力，改善材料的工艺性能。熔炼钨合金锭的挤压温度往往高于1500℃，根据需要还可进行二次或三次加工。

粉末冶金的钨合金坯可以通过热挤压开坯，以获得所需规格的管坯和棒材，挤压温度为1400～1600℃。

4.3.3. 轧 制

粉末烧结的板坯或棒坯可以直接热轧成板材或棒材，也可以在锻造开坯后进行轧制。对于熔炼的钨合金应在挤压开坯后进行热轧。为了生产钨合金带，一般在四辊可逆式轧机温轧，钨合金箔带往往在20辊轧机带前后张力进行冷轧。板坯轧制用平辊，棒坯轧制用孔型辊，开轧温度在1500℃左右，以后随轧制总变形量的增加而逐渐降低温度，当板厚为1mm时轧制温度降到750℃左右。中间退火采用消除应力退火。过渡到室温冷轧前，宜用低温轧制，一般在0.2mm厚时，在20辊轧机进行冷轧，可以生产厚为0.03mm的箔带。

在轧制变形开始时，可以采用大压下量，以使变形渗透到内部，组织均匀，道次压下量可在20%以上，随后的压下量为15%左右。目前，电弧熔炼钨合金已生产15mm×900mm×2400mm的板材，粉末冶金已生产15mm×470mm×1240mm的板材和ϕ18mm×2000mm的钨合金棒材。

4.3.4. 旋 锻

在生产钨合金丝的过程中，传统的开坯方法是旋锻，粉末烧结或挤压开坯的熔炼钨合金，开锻温度为1500℃，终锻温度1300℃，在ϕ9mm左右进行再结晶退火，一般在2200℃以上保温3min。随后的旋锻温度逐渐降低，至ϕ3mm为1200℃左右。道次变形量一般在10%～15%之间。旋锻模可用高速钢、硬质合金嵌套或司太立合金堆焊等材质。

4.3.5. 拉 伸

小规格的钨合金棒材和丝材的生产均用拉伸方法。当棒材旋锻到ϕ2.8mm时，开始进行链拉或大转盘拉伸，经小转盘或2500B、1500B拉伸后，再用多模或单模拉丝机生产出粗丝或细丝。拉丝温度由1250℃一直过渡到400℃左右。粗拉用硬质合金模，细粒用人造聚晶模和天然金刚石模，拉伸时用胶体石墨乳作润滑剂，钨丝和拉伸模均应严格控制。

在拉丝中应控制好退火点，其中间退火一般在还原性气氛（氢气或煤气）中进行，细丝可以进行氧化退火。成品钨合金丝可分为拉伸丝、化学清洗丝、电解腐蚀丝和退火丝4种状态。为了清除丝材表面的石墨润滑剂，可以在湿氢中退火，也可在熔融碱中化学腐蚀或在碱溶液中电解腐蚀或电解抛光。细丝可以拉伸到ϕ0.015mm，直径更细的超细钨合金丝一般用电解腐蚀的方法生产。

4.3.6. 旋 压

旋压是将钨合金板坯加工成零件的先进方法，它本身包含筒状坯料成型、旋压和扩径等步骤。旋压时采用氧气（或煤气）-乙炔燃烧器将旋压工具和坯料加热到260～1370℃，心轴转速为250r/min，成型辊移动速度152mm/min。由厚度为2.54～25.4mm的钨合金板坯旋压成的制品尺寸范围很大，其直径可达1000mm，已生产ϕ127mm～280mm喷管、长度230mm燃烧室、ϕ64mm×127mm的排气管，制品可以是外形复杂（如有两个收敛的圆锥）和壁厚变化的部件。

4.3.7. 冲 压

钨合金的冲压成型均是热加工，其加热温度根据合金牌号和厚度来决定，一般为950～1200℃，冲压的基本工序是分离和成型两大部分。目前的冲压制品有舟、皿、靶、筒、圆片等。

4.3.8. 径向剪切变形

径向剪切变形方法是以螺旋轧制原理为基础，典型设备是Y型三辊轧机。在钨和钨合金丝的生产过程中，多机架的Y型三辊串联式轧机比旋锻机更优越，Y型轧机可以生产较大规格的坯料，材料变形量大，内部组织均匀。钨合金坯料加热到1450℃左右，一个加工道次可以把ϕ16mm的坯条轧至ϕ7mm的棒材，加热时间为1min（感应加热），轧制时间20s。

4.4. 切削加工

4.4.1. 车 削

钨合金硬而脆，车削深度和进给量不宜太大，切屑呈粉末状，刀具磨损快，并且加工时易掉块，影响表面质量。刀具材质可选用硬质合金、金属陶瓷或金刚石。刀具几何参数：$r_0=0°\sim5°$，$\alpha_0=6°\sim8°$，$K_r=45°$，$r_\varepsilon=1\sim1.5$mm，$b_{\gamma1}=0.1\sim0.3$mm，$r_{01}=-5°\sim-10°$。切削用量：$v=5\sim15$m/min，$f=0.1\sim0.3$mm/r，$a_p=0.2\sim1.5$mm。

对于高密度钨合金，它的硬度达HRC 40～45，强度

大，导热系数低，切屑呈粒状，刀削力集中刃口，易产生积屑瘤。所用刀具几何参数是：r_0=10°～12°，a_0=8°～10°，K_r=45°～75°。切削用量：v=40～60m/min，f=0.1～0.3mm/r，a_p=0.5～1.5mm。

4.4.2. 阳极机械切割

直径较小的钨合金棒可用砂轮片切割，异型件的加工可用电火花线切割。而直径较大的合金棒可用阳极机械切割，常用的刀具电极（阳极）有盘状和带状两种，金属刀具厚度为 1～2mm，所用电解液为水玻璃溶液，切割时的电参数取决于被切割金属的性质和工件的断面积，如直径 60mm 的钨合金，选用工作电压 22～27V，工作电流 150～400A，进给速度 5～6mm/min，切断时间约 10min。

4.4.3. 磨　削

稀有金属磨削选用碳化硅或氧化铝砂轮，使用碳化硅砂轮磨削的表面较好；使用氧化铝砂轮磨削的速度要低，因而工件表面层的残余应力也小。磨料粒度的选择对加工表面光洁度和生产效率影响很大，粗磨和磨削较软的金属材料一般选用粗一些磨料，而精磨和磨削硬质金属材料则用较细磨料。对于磨削钨合金材，则选用中软、中硬等级的磨料，或特定型号的砂轮进行轻磨，同时需要冷却，以防龟裂。

4.5. 焊　接

4.5.1. 熔化焊接

它是利用局部加热的方法，把焊件接合处加热到熔化状态，待冷却后成为牢固结合的整体。由于在焊接处合金被加热到熔化状态，故焊口部分的组织结构显然与基体存在差异，这种差异影响到以后的加工，因此一般在 2300℃左右进行退火，使其组织趋于均匀。熔化焊接的主要方法有电弧焊接、等离子弧焊和电子束焊。

4.5.2. 加压焊接

主要方法有接触焊接和超声波焊接。为了增加线材的长度，掺杂钨杆在 ϕ7mm 时进行接触焊接，退火后进一步旋锻加工。

4.5.3. 扩散焊接

无熔化的扩散焊接方法可使焊接区免受污染。如采用真空扩散焊接，使钨合金通过中间层和铜焊接，对于较大面积的被接合零件，真空扩散焊接很有前途。

采用热等静压可实现钨铜合金之间或钨铜合金与铜之间的扩散焊接，其结合强度与相应基体或铜的强度一致，实现热等静压扩散焊接工艺是 950～1050℃、90～100MPa 保压 2h。

4.5.4. 钎　焊

钎焊是使钨合金在低于再结晶温度下进行接合的方法。它是钨合金在钎焊温度下保温，使之产生互扩散，从而导致高温重熔接合。试验认为 50Cr-50Ni 合金作为焊料较好。钎焊在真空中于 1400℃进行，保温 20～30min。用该法成功地制备了火箭发动机的弓形颈口插入物，在 3300℃喷气发动机的气流中，在 20s 内是稳定的。

4.6. 热 处 理

钨合金强度大、硬度高，加工硬化速度快，内应力较大，为了进一步塑性变形，必须进行热处理。如 0.3mm×200mm 的 W-Mo 合金板材，温加工后应立即消除应力，否则可能自行开裂；如果两次退火间的总加工率过大（80%以上），开裂更严重。再结晶退火能减少或消除组织的不均匀性。对于有相变的钨合金，可通过热处理提高性能。

4.6.1. 消除应力退火

钨合金在生产过程中常采用消除应力退火，以便消除压力加工引起的内应力，改善塑性。钨合金消除应力退火温度一般在开始再结晶温度以下 200℃。图 22 为粉末冶金钨板加工硬化和退火软化曲线。

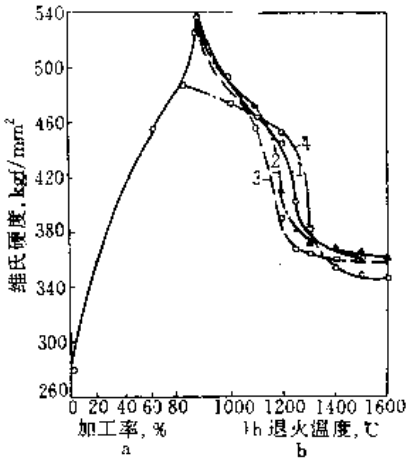


图 22　粉末冶金钨板加工硬化和退火软化曲线

a. 加工硬化；b. 退火软化

1—板厚 0.5mm，加工率 98%；2—板厚 1.0mm，加工率 95%；3—板厚 1.0mm，加工率 95%；4—板厚 3.0mm，加工率 82%

1kgf/mm²=9.80665MPa

4.6.2. 再结晶退火

钨合金开坯阶段常采用再结晶退火，以减少或消除内部组织的不均匀性。如对 ϕ9mm 掺杂钨棒在旋锻后于

2000～2300℃的感应加热炉或自阻电热管式炉中进行，也可用垂熔炉进行再结晶退火。接近成品或成品退火不采用再结晶退火，否则会导致脆性增加，室温塑性变差。

4.6.3. 形变热处理

沉淀强化 W-Hf-C 和 W-Re-Hf-C 合金中的碳化物，在基体中的溶解度随温度升高而增大。因此，可用形变热处理方法使碳化物在早期加工处理时溶解，然后在实际可行的低温下完成最终加工，以便诱导溶解的碳化物尽可能地沉淀为微细粒子，并通过冷加工形成微细的亚晶组织。应注意在采用形变热处理时，要避免中间退火和时效处理，否则会增大碳化铪微粒，从而降低合金的高温强度。

4.6.4. 热处理时表面污染

钨合金在高温下容易被氧、氮、碳污染，因此必须在保护性气氛或真空中热处理，一般都采用氢气保护。如已形成污染，可用碱洗或酸洗方法清除干净。

5. 用 途

钨合金比纯钨具有更多的优良性，在电子技术、热力控制、核子技术、宇航技术、仪器仪表、常规武器、电光测、测温及其他领域都得到广泛应用。

5.1. 真空电子行业

真空电子行业对钨合金材料提出了特殊要求，所以品种繁多，规格不同。

(1) 微波真空电子器件　钨合金是微波电子管内通用结构材料之一。如微波管的热阴极（灯丝）常用掺杂钨和钨铼合金，可制成单螺旋、双螺旋、三螺旋、折叠形、盘香形等结构。根据加热方式不同，直热式阴极采用掺杂钨、钨钍；间热式阴极采用钡钨或金属陶瓷钨钍阴极。根据管型不同，钨合金可以在大功率发射管中制成鼠笼式、平板状和片状等栅网，在无截获行波管中加工成多孔网形状。螺旋线慢波结构可用掺杂钨、钨铼和钨铝合金等材料。

(2) 电子束管和显示器件　显像管、摄像管和特种示波管常用灯丝是钨铼合金丝和掺杂钨丝。真空开关管中执行机构的关键元件是触点，常用材料是钨银、钨铜、钨铼等合金。

5.2. 电 光 源

热辐射光源的灯丝是灯泡的心脏，大都采用掺杂钨丝，在特种灯泡中常用钨铼、钨稀土、掺杂钨铼稀土等合金。另外在气体放电灯中可作电极和气密封接的引线。

5.3. 机电工业

在电路中承担“接通”和“断开”任务的关键元件是电触头，钨合金在高、低压开关中的用量较大。钨铜和碳化钨渗铜合金常用于高压多油断路器、少油断路器和 SF_6 气体断路器的耐弧触头。而钨银和碳化钨渗银合金主要用于高压空气断路器和低压重负荷自动开关耐弧触头。在压力铸造中，高密度钨合金可承受高温、高压、金属流冲刷、耐腐蚀、抗氧化，是理想的压铸模材料。碳化钨基硬质合金材料广泛作为刀具和工模具（见硬质合金）。

5.4. 航空航天

陀螺仪是卫星、飞机、导弹和飞船的导航和控制系统的心脏，高密度钨合金是陀螺仪部件的理想材料。作为火箭发动机喷管的喉衬材料主要应用钨铜和钨银发汗材料及掺杂钨、纯钨。高密度钨合金用于飞机升降控制和舵的平衡重及副翼与方向舵的控制装置、飞机的减震装置。在直升飞机上用作转子叶片静、动平衡重，在导弹中作导向装置平衡重。

5.5. 常规武器

高密度钨合金是大口径动能穿甲弹弹芯材料，是破甲弹用药型罩材料，在枪弹和航炮弹头材料应用中也明显提高穿透能力。

5.6. 屏蔽材料

钨和钨合金对 X 射线和 γ 射线吸收能力比铅好，如高密度钨合金在核电站大量用作核屏蔽材料，在核辐射和同位素应用中作为放射源的贮存器，在石油探测中用于双源距密度测定仪的屏蔽部件，在利用放射性同位素的聚变能发电设备中，也使用高密度钨合金容器。

5.7. 其 他

钨合金用作高温炉的加热元件可达 2500℃以上，在炉中可作发热体、隔热屏、螺钉、螺母、支撑杆和连接杆等。还可制作螺旋弹簧，对于高温下使用的仪表吊架、阀门等有良好效果。

高密度钨合金用于高性能比赛汽车曲轴的精密平衡、赛艇底部平衡重、链球和玩具标枪等。钨纤维复合材料可制作高尔夫球拍和网球拍。

钨铼热电偶可以部分替代价格昂贵的铂铑电偶，还可以用于测定钢水温度，在真空或保护性气氛中的测量温度可达 2800℃以上。

作为耐腐材料，钨铼合金还可用于打印机的打印针，寿命达 1 亿次。此外可作笔尖、重心锤和其他耐磨零件。

钨合金可作液态金属的蒸发皿，以及熔炼稀土金属

和提炼铀的坩埚材料或电极。

基本参考文献

1. 莫似浩，《钨冶炼的原理和工艺》，296～362页，轻工业出版社，北京，1984年。
2. 印协世，《钨铼合金和钨铼热电偶》，1～8页，30～50页，92～127页，冶金工业出版社，北京，1992年。
3. H. H. 豪斯纳，北京市粉末冶金研究所译，《粉末冶金手册》，372～391页，冶金工业出版社，北京，1982年。
4. 《中国大百科全书·矿冶》，665～667页，中国大百科全书出版社，北京，1984年。
5. 《稀有金属材料加工手册》，210～217页，冶金工业出版社，北京，1984年。
6. 李企芳，《难加工材料的加工技术》，26～36页，北京科学技术出版社，北京，1992年。
7. 肖诗纲，《刀具材料及其合理选择》，106～111页，机械工业出版社，北京，1994年。
8. 盛善权，《机械制造基础》，上册，122～130页，机械工业出版社，北京，1989年。
9. 朱祖芳，《腐蚀与防护全书·有色金属的耐腐蚀性及其应用》，235～239页，261～262页，化学工业出版社，北京，1995年。
10. 白淑文、张胜华，《钨钼丝加工原理》，轻工业出版社，北京，1983年。
11. 唐元春，《电光源材料手册》，21～34页，轻工业出版社，北京，1989年。
12. 《难熔金属文集》，第一届第三分册，23～26页，上海科技情报研究所，上海，1976年。
13. 《难熔金属文集》，1～8页，248～283页，稀有金属合金加工编辑部，宝鸡，1978年。
14. 《难熔金属文集》，52～64页，宝鸡有色金属研究所，宝鸡，1983年。
15. 《难熔金属文集》，20～26页，47～48页，宝鸡稀有金属加工研究所，宝鸡，1986年。
16. 《难熔金属文集》，36～61页，冶金工业部钢铁研究总院，北京，1990年。
17. 《难熔金属科学与工程》，78～102页，陕西科学技术出版社，西安，1991年。
18. 《难熔金属科学与工程》，63～89页，123～144页，陕西科学技术出版社，西安，1994年。
19. 《第七届全国钨钼学术交流会论文集》，137～185页，205～210页，中国钨业编辑部，北京，1995年。
20. 张宝生，中国钨业，(12)，4～8 (1990)。
21. 贾佐诚，中国钨业，(9)，5～10 (1991)。
22. 潘起家、胡汉泉，中国钨业，(4)，16～19 (1993)。
23. 杨宇锋、高胜玉，中国钨业，(10)，1～7 (1993)。
24. 邹志强、殷为宏，中国钨业，(4)，11～15 (1994)。
25. 蒋竹筠，中国钨业，(4)，15～17 (1995)。
26. 张文禄，中国钨业，(5)，7～8 (1995)。
27. 易明，中国钨业，(6)，23～27 (1995)。
28. 耿宏安，上海有色金属，**17** (2)，72～74 (1996)。
29. Ермолаеи, Б. И., Порошковая металлургия, (3), 43～50 (1971)。
30. Anbua Luo, Dean L. Jaubson, "Proceedings of the 13th. International Plansee Seminar", vol. 1, pp. 263～277, 1993.
31. Anbua Lua, Dean L. Jacobon, Kwang S. Shin, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **11** (1), 1～8 (1992)。
32. 《钨钼文萃》（译文选编第三集），1～7页、37～47页、76～79页，株洲钨钼材料厂、株洲钨钼材料研究所，株洲，1992年。

wuhuahewu

钨化合物 Tungsten Compounds

谢高阳 复旦大学化学系
岳 斌 复旦大学化学系

1. 概述 …… 1033
2. 钨与非金属元素形成的填隙化合物 …… 1033
2.1. 硼化钨 …… 1034
2.2. 碳化钨 …… 1034
2.3. 硅化钨 …… 1034
2.4. 氮化钨 …… 1034
3. 钨（Ⅱ）化合物 …… 1034
4. 钨（Ⅲ）化合物 …… 1034
5. 钨（Ⅳ）化合物 …… 1034
5.1. 卤化物 …… 1034
5.2. 氧化物和硫化物 …… 1034
6. 钨（Ⅴ）化合物 …… 1035
7. 钨（Ⅵ）化合物 …… 1035
7.1. 卤化物 …… 1035
7.2. 硫化物 …… 1035
7.3. 氧化物 …… 1035
7.4. 正钨酸盐 …… 1035
7.5. 钨蓝 …… 1036
7.6. 钨青铜 …… 1036
8. 过氧化合物 …… 1036
9. 钨多酸化合物 …… 1036
9.1. 同多酸及其盐 …… 1036
9.1.1. 偏钨酸盐 …… 1037
9.1.2. 仲钨酸盐 …… 1037
9.2. 杂多酸 …… 1037
9.3. 一般制备方法 …… 1037
9.4. 钨多酸阴离子的结构 …… 1038
9.5. 钨多酸化学的进展 …… 1039
10. 一些特殊化合物 …… 1039
10.1. 分子氮络合物 …… 1039
10.2. 杂环化合物 …… 1039
10.3. 金属有机化合物 …… 1039
11. 钨化合物的生物活性与毒性 …… 1039
基本参考文献 …… 1040

1. 概 述

钨的原子序数为74，是周期表中ⅥB族过渡元素之一，具有$5d^46s^2$的最外层电子排布，在化合物中呈现+2、+3、+4、+5、+6的氧化价态，由于价态多，可形成多种化合物。当钨处于最低氧化态时，通过π配位体形成金属有机化合物如六羰基钨和许多取代羰基化合物。+2价时通过金属-金属键形成原子簇合物。+4价时大多以络合物的形式存在。+6价的钨在水溶液中发生聚合形成同多酸和杂多酸。钨还能与卤素、氧、硫等形成多种价态的化合物，与碳、氮、硼、硅等形成填隙化合物。

钨矿主要以钨酸盐形式存在。一类是黑钨矿（钨锰铁矿），它是由$FeWO_4$和$MnWO_4$组成的混合物。将其放入强苛性钠溶液中煮解，形成易溶于水的钨酸钠，然后可进一步制备其他含钨化合物。另一类是白钨矿，几乎由纯的$CaWO_4$组成。在热的浓盐酸中煮解粉碎的钨精矿，再经过过滤分离和洗涤得到钨酸，钨酸溶于氨水中获得纯的仲钨酸铵晶体$(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]\cdot nH_2O$，可用于制备其他钨化合物。

钨化合物在生产中的用途主要是在精细化工方面，主要有催化剂、阻燃剂、润滑剂、涂料、颜料、缓蚀剂、添加剂、防腐材料、信息记录材料、精密冶金制品、精密陶瓷制品、助熔剂、日化、医药、高纯化学品等。

2. 钨与非金属元素形成的填隙化合物

所谓填隙化合物是指由较大半径的过渡金属原子与小半径的非金属或类金属原子组成的化合物。它通常可被认为是由小的非金属原子占据了金属晶格中的空隙

(如立方面心和六方晶格中的四面体与八面体空隙)而构成。钨与碳、氮、硼、硅形成质地坚硬、能耐高温和化学上稳定的二元填隙化合物,可用作炉窑结构材料、燃气涡轮机的燃料喷嘴和切割工具等。

2.1. 硼化钨

硼化二钨 W_2B [12007-09-9] 和硼化钨 WB [12007-09-9] 可由钨和硼按化学配比热压而成。将 WO_3、石墨和碳化硼混合在一起于真空中加热,还可制得五硼化二钨 W_2B_5 [12007-98-6]。它们是具有金属导电性的难熔固体。

2.2. 碳化钨

钨与碳在氢气氛中加热,可制得碳化钨 WC [12070-12-1] 和碳化二钨 W_2C [12070-13-2]。WC 不溶于水,但能被 $HF-HNO_3$ 侵蚀,在2800℃左右熔融,具有高硬度,用以制作钻头与金属切割工具,碳化钨有脆性;但加入钴可降低脆性。大量的钨用于制作碳化钨。

2.3. 硅化钨

硅与钨在高温下反应可制得 W_5Si_3 [12039-95-1]、W_3Si_2 [12509-47-6]、W_2Si_3 [12138-30-6]、W_2Si [56730-24-6] 和 WSi_2 [12039-88-2] 等诸多品种,它们具有耐高温和抗氧化性能。WSi_2 与 $MoSi_2$ 一起制作的高温热电偶可在氧化气氛下使用。

2.4. 氮化钨

虽然氮不能直接与钨反应,但可用钨与氨在高温下作用而制得。氮化二钨 W_2N [12033-72-6] 和氮化钨 WN [12058-38-7] 具有高硬度。

3. 钨(Ⅱ)化合物

卤化物是 W(Ⅱ)的主要化合物。

二氯化钨 WCl_2 [13470-12-7] 是一种粉末状物质,可由 WCl_6 在四氯铝酸钠熔融体系中还原而得。它是含有金属-金属键的簇合物 $[W_6Cl_8]^{4+}$,其中 W-W 键距为 264pm,而在金属钨中钨原子间的距离为 274pm。

二溴化钨 WBr_2 [13470-10-5] 是黑色粉末,400℃时分解。可用氢还原五溴化钨而制得。

二氯或二溴化钨也可由相应的四卤化物在 450~500℃温度下发生歧化反应而制得:

$$3WX_4(s) \longrightarrow WX_2(s) + 2WX_5(g) \quad (X=Cl,Br)$$

二碘化钨 WI_2 [13470-17-2] 为褐色粉末,用 HI 与 WCl_6 在 400~500℃温度下反应制得,但也有报道说 WI_2 的存在尚待证实。

W(Ⅱ)与氰这样的拟卤素能形成络合物六氰合钨(Ⅱ)酸钾,在 330~390℃温度下用氢还原 $K_4[W(CN)_8]$,放出 HCN 即生成 $K_4[W(CN)_6]$。

4. 钨(Ⅲ)化合物

三价卤化物中最为常见的是三溴化钨 WBr_3 [15163-24-3]。将 WBr_2 与 Br_2 在50℃下长时间作用,生成黑色的 WBr_3,超过 80℃则分解成 WBr_2。

W(Ⅲ)络离子 $[W_2Cl_9]^{3-}$ 可与许多阳离子如 NH_4^+、K^+、Rb^+、Cs^+、$[Co(NH_3)_6]^{3+}$、$[Ag(NH_3)_2]^+$、$C_6H_5NH_3^+$、PyH^+ 等形成络盐,它们大多是抗磁性的,或具弱顺磁性。

在 330~390℃温度下用氢还原 $K_4[W(CN)_8]$ 得到 $K_4[W(CN)_6]$,在空气中用甲醇提取,会氧化成 $K_3[W(CN)_6]$。

5. 钨(Ⅳ)化合物

5.1. 卤化物

氟、氯、溴、碘都能生成 W(Ⅳ)的卤化物,它们都是抗磁性的黑色固体。WF_4 可由 WF_6 与 PF_5 在液态 HF 中于室温下反应制得,也可将 WF_6 与苯在高压釜内 110℃下反应制得;WCl_4 可用 Al 还原 WCl_6 制得;WBr_4 可用 Al 或 W 还原 WBr_5 而制得;WI_4 则可用浓氢碘酸与 WCl_6 在 110℃下反应制得。

二氟氧化钨 WOF_2 [14118-73-1] 是唯一已知的卤氧化合物,是一种惰性黑色非挥发性粉末,可用 WO_2 与 HF 在 500℃时反应制得。WOF_2 在空气中灼烧至 700℃则转变为 WO_3。

八氰钨(Ⅳ)酸钾也是 W(Ⅳ)化合物中一个常见的物种。将 $K_2[W_2Cl_8]$ 与 KCN 混合溶液以空气氧化之,可得橙红色 $K_4[W(CN)_8]\cdot 2H_2O$ 四面体晶体,其水溶液是中性的,对酸和碱相当稳定。

5.2. 氧化物和硫化物

二氧化钨 WO_2 [12036-22-5] 是一种棕色结晶状粉末,晶格为变形的金红石结构,熔点为 1500~1600℃(在 N_2 中),高于 1050℃时易挥发。WO_2 可用含有水的氢气在 800~900℃还原 WO_3 制得,也可以化学配比为 2∶1 的 WO_3 与 W 的混合物在真空封管中加热到 950℃制得。该化合物在惰性气氛中受热则发生歧化反应:

$$3WO_2 \longrightarrow W + 2WO_3$$

在氮气氛中将钨粉与硫的混合物于 900℃下灼烧可制得二硫化钨 WS_2 [12138-09-9]。它是一种质软的泛灰黑色粉末,熔点 1480℃,不溶于水、盐酸、碱和有机溶剂,但在热的王水、浓硫酸、硝酸等强氧化剂作用下可发生反应,在空气或氧气中加热可转化为 WO_3。WS_2 可在

物体表面上形成附着力很强和质地柔软的薄膜，有较好的润滑性，多作为润滑剂应用于阀门、齿轮和物体运送装置中；同时，它还有半导体性质。WS_2 在自然界中亦有存在。

6. 钨(Ⅴ)化合物

五价钨的卤化物有氟化物、氯化物和溴化物。WF_5 可通过在灼热的钨丝上还原 WF_6 而制得。WCl_5 [13470-13-8]是黑色易潮解的固体，熔点 243℃，稍溶于 CS_2，在水中分解为蓝色氧化物 $W_{20}O_{58}$ [12037-58-0]，$W_{20}O_{58}$ 在化学工业的加氢、脱氢、羟基化和环氧化等过程中是一种重要的催化剂。磁性研究表明在 WCl_5 固体中可能存在三核簇合物，但尚待进一步证实。五氯化钨可用红磷还原 WCl_6 来制备，亦可由 WCl_6 与四氯乙烯在强光照射下加热到 100℃制得：

$$2WCl_6 + Cl_2C{=}CCl_2 \longrightarrow 2WCl_5 + C_2Cl_6$$

该法产率高达 90%以上。

五溴化钨 WBr_5[13470-11-6]是一种紫棕色晶体，熔点 276℃，对水蒸气敏感。可在 450～500℃温度下使钨与溴蒸气作用而制得。

$K_3W(CN)_8 \cdot H_2O$ 为黄色晶体，可用高锰酸钾氧化八氰合钨(Ⅳ)酸盐制得。该化合物不见光时稳定，见光则还原为 W(Ⅳ)络合物。

7. 钨(Ⅵ)化合物

7.1. 卤化物

六氟化钨 WF_6[7783-82-6]在室温时是气体，17.5℃时冷凝为淡黄色液体，2.5℃时凝固为白色固体。它可由 HF 与 WCl_6 作用来制备：

$$WCl_6 + 6HF \longrightarrow WF_6 + 6HCl$$

也可用氟与钨直接作用而得：

$$W + 3F_2 \longrightarrow WF_6$$

WF_6 对水很敏感，易水解成钨酸：

$$WF_6 + 4H_2O \longrightarrow H_2WO_4 + 6HF$$

六氯化钨 WCl_6 是蓝黑色晶体，熔点 275℃，可在 600℃时以氯气流通过钨粉进行氯化而制得。由于在 WCl_6 冷却过程中发生相变，为了避免爆炸性膨胀，故应保持 WCl_6 体积小于容器的 1/2，使之顺利冷却而无危险。如果在制备中有氧或水蒸气存在则会生成 $WOCl_4$。WCl_6 很易溶解于 CS_2，在水中则分解为钨酸；它易被 H_2 还原为低价卤化物，直至金属钨。六氯化钨能与碳形成双键或三键，是一种复分解型催化剂。

WBr_6 为蓝黑色晶体，熔点 232℃，可由 BBr_3 与 WCl_6 复分解反应制得：

$$2BBr_3 + WCl_6 \longrightarrow WBr_6 + 2BCl_3$$

WBr_6 也可由 Br_2 与 W 或 $W(CO)_6$[14040-11-0]反应生成。

7.2. 硫化物

三硫化钨 WS_3 [12125-19-8]是一种褐色粉末，可由碱金属的硫代钨酸盐与盐酸反应而制得。它微溶于冷水，在热水中形成胶体溶液，可溶解在 NaOH 或 Na_2CO_3 的溶液中。在碱金属或碱土金属的钨酸盐溶液中通入硫化氢可制得部分或全部氧被硫取代的硫代钨酸盐，酸化硫代钨酸盐的溶液可得到 WS_3。

7.3. 氧化物

金属钨或钨的化合物在氧气或空气中加热，其最终产物是三氧化钨 WO_3。为了生产纯钨而制备的三氧化钨，则需将钨酸($WO_3 \cdot H_2O$)[7783-03-1]溶于氨水先生成仲钨酸铵晶体$(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42})$，然后灼烧成 WO_3。三氧化钨熔点 1200℃，不溶于水和酸，但溶于碱性溶液生成正钨酸盐结晶。WO_3 是制备金属钨和碳化钨粉末的主要原料，由于它的亮黄色，也被用作颜料。

通常温度下 WO_3 以 WO_6 八面体为基础，通过共用氧形成三维无限结构。如图 1 所示，每个钨原子位于氧原子的八面体中心。与 CrO_3、ReO_3 的结构一样，近似于钙钛矿结构。

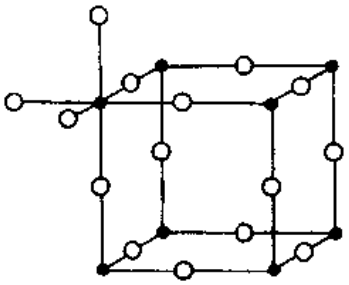


图 1　WO_3 原子结构示意图
●—钨原子；○—氧原子

WO_3 可用 C 在 1050℃温度下还原成 W，若用 H_2 还原则温度为 650℃，在较低温度下则生成中间氧化物如 $WO_{2.95\sim3.0}$，$WO_{2.88\sim2.92}$ [12165-57-0] 等，它们的氧化态是非整数的，其中并不存在低氧化态的钨，而氧原子的缺位使晶格中具有非定域电子。

7.4. 正钨酸盐

正钨酸可形成多种稳定的盐 M(Ⅰ)$_2WO_4$、M(Ⅰ)WO_4 和 M(Ⅱ)$_2(WO_4)_3$，其中含有一定的结晶水。除了碱金属和镁盐外，其他钨酸盐都不溶于水。难溶的钨酸盐可由相应的盐液加入钨酸钠溶液中经复分解反应而生

成。钨酸铵$(NH_4)_2WO_4$[11140-77-5]不能自水溶液中获得，但可将钨酸加于液氨中制备。用WO_3与金属氧化物或碳酸盐熔融可制得无水钨酸盐，如无水钨酸钠的制备反应为：

$$WO_3+Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2WO_4+CO_2\uparrow$$

许多正钨酸盐在工业上有着重要的用途，例如，钨酸钠可制备杂多酸色淀染料，用于油墨、油漆和织物等方面，也可用作燃料电池的电极物质、织物的阻燃剂等；钨酸钙在紫外光照射下显荧光，用以制作激光发生器、荧光灯、示波器的磷光体材料；钨酸铵和四硫代钨酸盐，由于它们的油溶性，可作为润滑油的添加剂。

7.5. 钨 蓝

钨蓝(tungsten blue)是含有不同W(Ⅵ)/W(Ⅴ)比例的混合价化合物。可用温和的还原方法得到，例如以Sn(Ⅱ)、N_2H_4等还原酸性的钨酸盐溶液，或还原WO_3在水中的悬浮体得到。当用Zn在盐酸中还原钨酸盐的溶液时，则有H_2产生，这时形成的蓝色沉淀($H_{1-x}WO_3$)对空气很稳定，其结构与钨青铜相似。钨蓝有形成胶体的强烈倾向。

7.6. 钨青铜

钨青铜(tungsten bronzes)是具有$M_{1-x}WO_3$($0<x<1$)的非整比化合物，M是碱金属，有时也可以是其他金属，如稀土金属等。它是外貌像铜的一种惰性物质，随组成的不同，颜色可从金黄色($x=0.1$)变化为蓝紫色($x=0.7$)。$x>0.7$时钨青铜具有类似于金属的性质，有金属光泽和良好的导电性；$x<0.7$的化合物则是半导体。它们不溶于水，能抗御酸的侵蚀，可溶于碱性试剂，在碱的存在下能被氧氧化成钨酸盐。

钨青铜可由金属氧化物与WO_2和WO_3反应制得，用水热法可合成锂、铵和锡混合钨青铜。

钨青铜通常是立方晶体，随x变化而发生相变，形成四方系或六方系等结构。六方系的混合钨青铜$M_xM'_yWO_3$(M,M'为碱金属)，x可低至0.13，而$x+y$则可高达0.51。通常Na和Li钨青铜是立方系，而K和Li钨青铜则属于六方系。

钨青铜钠是最常见的一种，可作为CO催化氧化的促进剂。

8. 过氧化合物

在中性或微碱性溶液中，过量的H_2O_2与钨酸盐反应得到组成为$M[W(O_2)_4]$的盐(M可为碱金属和碱土金属)。酸性溶液中碱金属钨酸盐与高浓度H_2O_2反应可制得2∶1的过氧钨酸盐，如$K_2[(O_2)_2OWO(O_2)_2]\cdot 4H_2O$，它在100℃可脱水而不失去过氧根。用$H_2O_2$处理$WO_3$可以生成过氧钨酸$H_2WO_2(O_2)_2$[41486-83-3]；将$H_2O_2$与钨酸盐或多钨酸盐反应，可得到$(O_2):W$介于0～1之间的过氧钨酸盐。过氧钨酸盐不稳定，过氧根与钨原子比越高，越不稳定。

过氧钨酸与有机胺反应形成钨的金属有机化合物，它们可用作不饱和化合物环氧化的催化剂。

由于钨过氧化物一般不稳定，常使用适当的配位体使之形成过氧配合物而达到稳定的目的，如$K_2[WO(O_2)_2L]$，L可以是柠檬酸根、酒石酸根、苹果酸根、乙醇酸根等。寻求过氧化物稳定的条件是值得深入研究的课题。

9. 钨多酸化合物

9.1. 同多酸及其盐

钨酸根阴离子的一个重要性质是在酸性溶液中能聚合成一系列的同多酸阴离子，如图2所示：

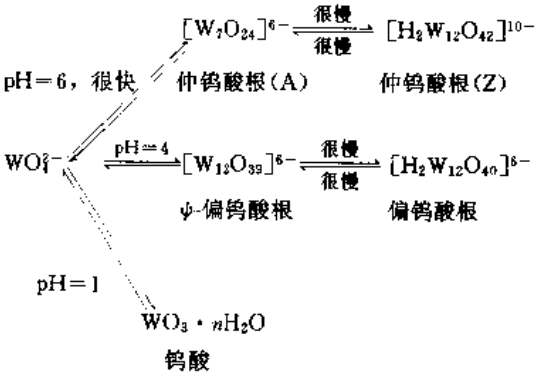


图2 钨酸盐水溶液聚合示意图

往WO_4^{2-}溶液中加强酸，当H^+与WO_4^{2-}的摩尔比低于7/6时，首先生成仲钨酸根(A)离子$W_7O_{24}^{6-}$：

$$7WO_4^{2-}+8H^+ \rightleftharpoons W_7O_{24}^{6-}+4H_2O$$

此反应进行很快，在反应过程中每加入一点酸，就有乳白色沉淀生成，摇动后沉淀消失。若在生成仲钨酸根(A)离子的溶液中立即加入强碱，则逆反应很快进行，全部变回WO_4^{2-}。但是若将仲钨酸根(A)溶液放置几天或煮沸后，在加入强碱溶液时，则只有一部分变成WO_4^{2-}，这是因为放置或煮沸时，一部分仲钨酸根(A)离子变成了仲钨酸根(Z)离子：

$$12W_7O_{24}^{6-}+2H^++6H_2O \rightleftharpoons 7H_2W_{12}O_{42}^{10-}$$

仲钨酸(A)的固态盐尚未制得，而仲钨酸(Z)盐已得到，其晶体大小、形状与溶液放置时间、浓度、pH值以及温度有关。

若在仲钨酸根(A)溶液中继续加酸使H^+/WO_4^{2-}值在7/6到9/6之间，则逐渐生成ψ-偏钨酸根离子：

$$30H^+ + 12W_7O_{24}^{6-} \rightleftharpoons 7W_{12}O_{39}^{6-} + 15H_2O$$

仲-偏钨酸根离子是一种介稳定态，将溶液放置陈化几个星期或煮沸，则生成偏钨酸根离子：

$$W_{12}O_{39}^{6-} + H_2O \rightleftharpoons H_2W_{12}O_{40}^{6-}$$

将溶液进一步酸化至 pH＝1，则生成水合钨酸沉淀。

从溶液中分离出的、已知结构的同多钨酸盐见表 1。

表 1　从溶液中分离的同多钨酸盐阴离子

酸度 $Z=[H^+]/[WO_4^{2-}]$	离　子　式
0	WO_4^{2-}
0	$[W_4O_{16}]^{8-}$
1.14	$[W_7O_{21}]^{6-}$
1.17	$[W_{12}O_{42}H_2]^{10-}$
1.48	α-$[(H)W_{12}O_{40}]^{7-}$
1.50	α-$[(H_2)W_{12}O_{40}]^{6-}$
1.50	β-$[(H_2)W_{12}O_{40}]^{6-}$
1.60	$[W_{10}O_{32}]^{4-}$
1.67	$[W_6O_9]^{2-}$

9.1.1.　偏钨酸盐

常见有碱金属（含铵）、碱土金属、稀土元素和过渡元素的偏钨酸盐。

用碱金属、碱土金属的碳酸盐或硫酸盐与偏钨酸反应可制得相应的偏钨酸盐。稀土碳酸盐与偏钨酸 $H_6(H_2W_{12}O_{40})$[12299-86-4]反应可制得稀土偏钨酸盐 $Ln_2(H_2W_{12}O_{40})\cdot xH_2O$，由于它们对热不稳定，故制备须采用冰冻干燥（Freeze-drying）的方法。偏钨酸盐在水中的溶解度比较高。最重要的偏钨酸盐是偏钨酸铵 $(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40})$[12028-48-7]，常称 AMT。AMT 具有酸性，常用作催化剂，在石油炼制、塑料工业、合成纤维和洗涤剂方面都有应用；此外它还可应用于核保护层、阻燃剂和制备其他的钨化合物。

9.1.2.　仲钨酸盐

在微碱性溶液中可以结晶得到仲钨酸盐。最重要的是仲钨酸铵 $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 5H_2O$[1311-93-9]，常称 APT，它是从沸腾的溶液中结晶生成。如果在室温下慢慢结晶，则生成 $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 11H_2O$[12383-34-5]。在商业上前者叫做重质仲钨酸铵，后者叫做轻质仲钨酸铵，二者在水中皆不溶解，但在酸和碱中都会分解。仲钨酸铵能与 H_2O_2 反应生成可溶性的过氧钨酸化合物，广泛应用于有机合成反应中。APT 是制备高纯度氧化钨、金属钨和碳化钨粉末的重要原料。

9.2.　杂多酸

杂多酸与同多酸是密切相关的，约有七十种元素可以作为杂原子与钨形成杂多酸。杂多酸阴离子一般比较大（600～2500pm），具有高离子量（约 1000～10000 左右），在水和空气中能稳定存在，在水溶液中易被羟基离子分解，具有 Brönsted 酸（即质子酸）性。许多杂多酸阴离子是强氧化剂，并可经历多步可逆的一或二电子还原反应，生成深色的混合价态物种，通常称为杂多蓝。杂多酸及其盐大都含有较大数目的水分子（高度水合），其中大部分为沸石水。

杂多酸是一类很有用途的化合物，广泛用作分析试剂和生化试剂，原子能工业中的沉淀剂和无机离子交换剂，照相业中的固定剂和氧化剂，电镀工业中作添加剂；不仅能在塑料中作固化剂和干燥剂，而且能增强塑料、水泥以及粘合剂的抗水性；此外还广泛用于毛皮的表面处理。

按中心杂原子与钨原子的比例，杂多酸阴离子可有多个种类，并构成多种类型（见表 2）。

表 2　杂多酸阴离子类型

化学式类型	中心原子团	M＝W
$X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$	XO_4	B^{III}, Si^{IV}, Ge^{IV}, P^{V}, As^{V}, Al^{III}, Fe^{III}, Co^{II}, Co^{II}, Cu^{I}, Cu^{II}, Zn^{II}, Cr^{III}, Mn^{IV}, Te^{IV}, Ga^{III}
$X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$	XO_4	P^{V}, As^{V}
$X_2^{n+}Z_4^{m+}M_{18}O_{70}H_4^{(28-2n-4m)-}$	XO_4	$X=P^{V}$, As^{V} $Z=Mn^{II}$, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}
$X^{n+}M_9O_{32}^{(10-n)-}$	XO_6	
$X^{n+}M_6O_{24}^{(12-n)-}$	XO_6	Ni^{IV}, Te^{VI}, I^{VII}
$X^{n+}M_6O_{24}H_6^{(6-n)-}$	XO_6	Ni^{II}
$X_2^{n+}M_{10}O_{38}H_4^{(12-2n)-}$	XO_6	
$X^{n+}M_{12}O_{42}^{(12-n)-}$	XO_{12}	

9.3.　一般制备方法

多酸及其盐一般是在水溶液中生成的，由于形成的 pH 范围比较狭窄，pH 值的大小对生成某一物种的多酸化合物十分重要，因此控制酸度是制备多酸化合物的关键。常用的方法有以下几种。

（1）经典法　将简单钨酸盐预先酸化至一定的 pH 值，加入含有杂原子的盐溶液，加热搅拌一定时间后冷却，即析出相应的多酸盐，例如：

$$WO_4^{2-} \xrightarrow[Co^{2+},\ 100℃]{pH6} Co_2W_{11}O_{40}H_2^{8-}$$

$$WO_4^{2-} \xrightarrow[Pr^{3+},\ 加热]{pH7.2} PrW_{10}O_{35}^{6-}$$

(2) 回流法 将反应物(钨酸盐与杂原子化合物)放入圆底烧瓶中,装上冷凝管和自动加酸装置,加热至沸腾,逐渐加酸,回流可起充分搅拌的作用,例如:

$$HAsO_4^{2-}(过量)+WO_4^{2-}\xrightarrow[100℃]{H^+}As_2W_{18}O_{62}^{6-}$$

(3) 电解法 以素烧陶瓷筒或离子交换膜作半透膜,筒内为阳极区;注入含氧酸盐,筒外为阴极区;注入碱溶液,以铂片作阳极,镍片作阴极。电极反应为:

$$阳极\quad H_2O\longrightarrow 2H^+ +\frac{1}{2}O_2+2e$$

$$阴极\quad 2H_2O+2e\longrightarrow H_2+2OH^-$$

电解过程中阳极 H^+ 浓度不断增加,原料在缓慢酸化过程中不断发生聚合反应,逐渐生成相应的化合物。此方法的特点是可以不外加无机酸,产品不受外加无机离子的干扰,特别适合于需要长时间反应的一些杂多酸及其盐的制备,例如,用电解法已制得偏钨酸的晶体。

(4) 乙醚萃取法 在酸性条件下,多酸能和乙醚生成油状加合物,分离油状加合物;取走乙醚后即可得到所要制备的多酸,例如,12-钨硅酸的制备是往 Na_2WO_4、Na_2SiO_3 的沸腾溶液中缓慢滴入浓盐酸,反应液冷却后用乙醚萃取,静置形成三相,分出底层油状乙醚加合物,再往加合物中加入一定比例的浓盐酸、水和乙醚,经摇振、静置分出澄清的第三相于蒸发皿中,加入少量蒸馏水,60℃下蒸发即可得到 12-$H_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$ 晶体。

(5) 降解法 向已制得的多阴离子中加入控制量的碱可得到一类重要的杂多阴离子(缺位或缺陷型多阴离子),如:

$$\alpha\text{-}[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}\quad \alpha\text{-}[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}\quad \alpha\text{-}[P_2W_{16}O_{59}]^{12-}$$

这些缺位型阴离子可继续用于合成其他杂多络合物,如:

$$\alpha\text{-}[P_2W_{16}O_{59}]^{12-}+2VO^{2+}\xrightarrow{pH=4\sim5}\alpha\text{-}[P_2W_{16}V_2O_{61}]^{8-}$$

9.4. 钨多酸阴离子的结构

X 射线分析证实了多酸的结构。在钨的多酸化合物中,WO_6 八面体通过共角、共边甚至共面的方式来形成多核结构;在杂多阴离子中,中心杂原子位于 XO_4 四面体或 XO_6 八面体的中心,这个多面体以共角或共棱的方式与其他 WO_6 八面体连接成多核结构。但是,在所有情况下,金属离子并不处在氧化物离子多面体的中心位置上,它强烈地偏向多阴离子结构外部,即偏向多面体的一个顶点或一条边。多酸阴离子的结构有两个普遍现象:一是同多或杂多阴离子结构中的配位八面体不能含两个以上的未共用氧原子;二是多阴离子中的 MO_6 八面体与单核含氧络合物 MOL_5、MO_2L_4 有相似性。下面列举几个典型的多酸结构实例。

(1) 仲钨酸 $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ 的结构 它的结构是两组由三个八面体共用两条棱边形成的单元和两组由 3 个八面体相互间两两共用棱边所形成的单元通过共用角顶连接起来的(如图 3 所示)。它的 42 个氧原子中,6 个氧原子分别与 3 个钨原子相连,W-O 键长为 220pm;18 个氧原子分别与 2 个钨原子相连,W-O 键长为 197pm;剩下的 18 个氧原子则只与 1 个钨原子相连,W-O 键长为 176pm。



图 3 仲钨酸 $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ 的结构

(2) 偏钨酸 $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ 的结构 它是通过四个由 3 个八面体共用 3 条棱边的单元共用角顶而连接起来的。每一组有 1 个氧原子为所有 3 个八面体共用,整个结构中这些组是以组间氧原子的共享而定位的,因此 4 个被共享的氧原子位于中心四面体的角顶上,如图 4 所示。

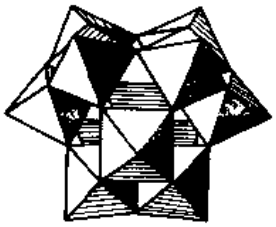


图 4 偏钨酸 $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ 的结构

(3) Keggin 型 $[X^{+n}W_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ 结构 此结构的对称性是 Td,12 个 MO_6 八面体围绕着中心 XO_4 四面体,3 个共边的八面体 M_3O_{13} 为一组,共有四组。这些组(三金属簇)相互之间以及与中心四面体之间都是共角相连的(如图 5 所示)。偏钨酸 $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ 也是 Keggin 型结构,只是 (H_2) 代替了 X^{+n}。

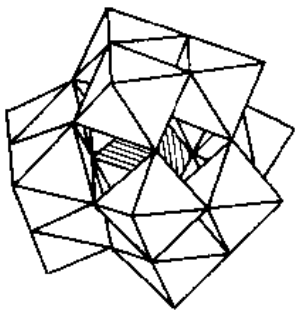


图 5 Keggin 型 $[X^{+n}W_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ 结构

根据 O 的配位数的不同,Keggin 结构中的氧可分为

三类，即一配位 O_a、二配位 O_b 和四配位 O_c。特别是在二配位 O_b 中由于 W-O-W 键角的不同又可细分为两类：一类为键角大于 90°的 O_{b1}，一类为键角等于 90°的 O_{b2}。按照生成键的强弱和键的有效性，该四类 O 的 W-O 键距依大小顺序排列为：W-O_a<W-O_{b1}<W-O_{b2}<W-O_c。其值分别为 184pm、193pm、197pm 和 229pm。

(4) 通式为 $(X^{n+})_2M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$ (M=W，Mo) 的 Dawson结构　所谓钨、钼的 Dawson 结构是由两个 Keggin 结构单元分别除去三个紧邻的共用角顶的 MO_6 后结合成的具有 D_{3h} 对称性的簇（其中钼簇的对称性为 D_3），其结构如图 6 所示。

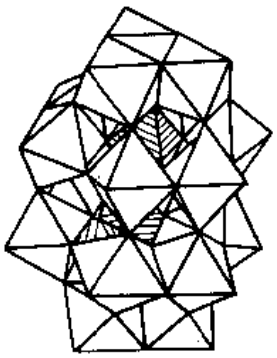


图 6　Dawson 型 $(X^{n+})_2M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$ 的结构

9.5.　钨多酸化学的进展

(1) 钨多酸的光化学　在还原性有机底物存在时，多酸阴离子在紫外或近紫外光辐射下，经历一电子或多电子还原产生杂多蓝。从 70 年代开始，关于多酸在均相体系中的光致变色性质及光致催化研究大量增加，所研究的内容和体系非常广泛，如醇氧化脱氢、环烯烃聚合、炔烃水合、有机胺的氧化、烷基苯氧化成苯甲酸、水的光致水解等等。例如，$[PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ 在醇类存在的水溶液中经光照可使 CO_2 转化为 CH_4。

(2) 杂多阴离子相转移化学　表面含有配位水分子的杂多阴离子如 α-$[SiW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{6-}$ 可以在相转移试剂作用下进入到非极性溶剂苯或甲苯中，同时脱去表面配位水，形成配位不饱和点，从而活化无机小分子如 O_2、NO、NO_2、SO_2 等。

(3) 缺位取代型杂多酸化学　缺位的杂多阴离子可作为配体与过渡金属和稀土金属离子形成络合物，通过金属离子的选择和组成的调变，从而改变多酸化合物的性质，能做到有目的地合成具有特殊性能的多酸化合物。例如 Ru 取代的钨杂多酸阴离子 $[SiRu(H_2O)W_{11}O_{39}]^{5-}$ 是许多氧化反应如烯丙基的氧化、环氧化的催化剂；含有镧系元素的杂多酸阴离子 $[Ln(XW_{11}O_{39})_2]^{n-}$ (X=P,Si) 在烯烃环氧化、醇氧化等反应中都有良好的选择性和高的产率。

(4) 多酸药物化学　自 70 年代以来，人们发现 $(NH_4)_{17}Na[NaSb_9W_{21}O_{86}]$(HPA-23) 具有抗病毒作用，1985 年又发现 HPA-23 具有抑制 HIV 病毒逆转录酶的作用并曾应用于临床。最近发现的 $[PTi_2W_{10}O_{40}]^{n-}$ (PM-19) 具有较强的抑制 HIV 病毒能力且毒性较低，$[Eu(H_2O)_3(SbW_9O_{33})(W_6O_{18})_3]^{18-}$ 具有抗某些肿瘤的功能。另外 $[(CH_3)_2CHNH_3]_6[Mo_7O_{24}]\cdot 3H_2O$ (PM-8)、1∶6 Anderson 结构和 1∶10、1∶13 结构的化合物也具有抗肿瘤作用，并且毒性较低。

10.　一些特殊化合物

10.1.　分子氮络合物

近二十年来，钨的分子氮化合物像钼一样，在过渡元素分子氮络合物的研究中一直占有首要地位，这是因为某些钨和钼的分子氮络合物如 $[M(N_2)_2L_4]$ (M=W，Mo；L=$PMePh_2$，PMe_2Ph) 在质子介质中可以分解得到高产率的 NH_3，与烷基卤化物作用可以生成有机氮配体。这些成果为氮的人工固定开辟了可能的新途径，因而倍受人们重视。

10.2.　杂环化合物

自从聚硅苯乙烯合成成功并对其性质有所了解之后，人们对无机高聚物的兴趣日益增长。80 年代后期合成了第一个环氧氮烯 $[Cl_3MN_3(PPh_2)_2]$，当 N、P 环上的一个 P 被 W (Ⅵ) 或 Mo (Ⅵ) 取代时即生成含钼或钨的杂环化合物，这种含金属 M 的杂环化合物其金属中心呈现不寻常的性质，使人们注意到它们作为催化剂的可能性。

10.3.　金属有机化合物

一般而言，过渡金属有机化合物已成为近代无机化学的一个重要研究领域，不断出现各种新型的化合物。在ⅥB 族元素中，W 的有机化合物类型较少，这是由于钨原子半径大，配位数易变，动力学稳定性较差之故。但钨形成双核及多核的倾向大，同核及异核原子簇有机化合物种类繁多，发展较快，例如，将 $Na[CpM(CO)_3]$(M=W，Mo) 与 $[Os_3(CO)_{12}ClSnCl_3]$ 反应，可以得到杂五核金属链状簇合物 $[Os_3(CO)_{12}Cl(SnCl_2)\{CpM(CO)_3\}]$。此化合物中不含成桥配体，三个 Os 原子骨架是直线型的，一个 Cl 占据一个末端 Os 原子的赤道向位置，而 $SnCl_2$ $[CpW(CO)_3]$ 基团则占据另一个末端 Os 原子的轴向位置，形成一个线型的 Os_3Sn 链，W 原子键合于 Sn 上，得到一个不含成桥配位体的杂五金属核链 Os_3SnW，这类链状簇合物可能具有特殊的性质。

11.　钨化合物的生物活性与毒性

至今尚未发现钨化合物具有生物的作用，然而在生

物体内却存在着钨钼的对抗作用；钨的存在可阻止老鼠体内黄嘌呤氧化酶形成过程中钼的利用；一些实验表明鸡吃了缺钼的饲料不会缺钼，但吃了加入钨的饲料却会使鸡缺钼。

一般来说，钨化合物不具有毒性，但在大剂量时可能产生毒性。豚鼠口服 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 后，食欲不振，腹痛、发抖；将 Na_2WO_4 溶液注入老鼠体内会导致其死亡。钨的可溶性化合物与难溶性化合物的毒性是有差别的，对可溶性化合物来说，空气中允许限量为 $1mg/m^3$；对难溶性化合物来说，空气中允许限量为 $5mg/m^3$。

基本参考文献

1. Cotton, F. A., Wilkinson, G. "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., pp. 814～818, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.
2. Greenwood, N. N., Earnshaw, A., "Chemistry of the Elements", 1st ed., pp. 1167～1210, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1984.
3. Mohamed, K. A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **112**, 1603 (1990).
4. Yamase, T. et al., *Inorg. Chim. Acta*, **169**, 147 (1990); *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **169**, 1687 (1989).
5. Wieghardt, K., *Inorg. Chem.*, **23**, 94 (1984).
6. Mose, J. R. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 377 (1990).

wudiandu

无电镀 Electroless Plating

见化学镀。

wuji guoyanghuawu he guoyanghuahewu

无机过氧化物和过氧化合物 Inorganic Peroxides and Peroxy Compounds

吕希伦 江苏新苑集团公司

1. **概述** …… 1043
1.1. 分类 …… 1043
1.2. 现状与应用 …… 1044
2. **碱金属元素的过氧化合物** …… 1044
2.1. 过氧化锂 …… 1044
2.1.1. 性质 …… 1044
2.1.2. 制备 …… 1045
2.1.3. 分析 …… 1046
2.1.4. 应用 …… 1046
2.2. 过氧化锂的加合物 …… 1046
2.3. 超氧化锂和臭氧化锂 …… 1047
2.3.1. 超氧化锂 …… 1047
2.3.2. 臭氧化锂 …… 1047
2.4. 过氧化钠 …… 1047
2.4.1. 性质 …… 1047
2.4.2. 制备 …… 1050
2.4.3. 分析 …… 1051
2.4.4. 安全事项 …… 1051
2.4.5. 应用 …… 1052
2.5. 过氧化钠的加合物 …… 1053
2.5.1. 水合物 …… 1053
2.5.2. 过氧水合物（过氧化氢加合物） …… 1054
2.6. 超氧化钠 …… 1054
2.6.1. 性质 …… 1054
2.6.2. 制备 …… 1056
2.6.3. 分析 …… 1056
2.6.4. 应用 …… 1057
2.7. 臭氧化钠 …… 1057
2.8. 过氧化钾 …… 1057
2.8.1. 性质 …… 1057
2.8.2. 制备 …… 1058
2.9. 过氧化钾的加合物 …… 1058
2.10. 超氧化钾 …… 1058
2.10.1. 性质 …… 1058
2.10.2. 制备 …… 1060
2.10.3. 分析 …… 1061
2.10.4. 安全事项 …… 1061
2.10.5. 应用 …… 1061
2.11. 臭氧化钾 …… 1062
2.12. 过氧化铷 …… 1062
2.13. 超氧化铷 …… 1062
2.14. 臭氧化铷 …… 1063
2.15. 过氧化铯 …… 1063
2.16. 超氧化铯 …… 1063
2.17. 臭氧化铯 …… 1064
2.18. 铵的过氧化合物 …… 1064
2.18.1. 氢过氧化铵 …… 1064
2.18.2. 烷基铵的超氧化物 …… 1064
2.18.3. 臭氧化铵和臭氧化四甲铵 …… 1065
3. **铜族元素的过氧化合物** …… 1065
4. **碱土金属元素的过氧化合物** …… 1065
4.1. 过氧化镁 …… 1066
4.2. 超氧化镁 …… 1066
4.3. 过氧化钙 …… 1067
4.3.1. 性质 …… 1067
4.3.2. 制备 …… 1067
4.3.3. 安全事项 …… 1067
4.3.4. 应用 …… 1067
4.4. 过氧化钙的加合物 …… 1068
4.5. 超氧化钙和臭氧化钙 …… 1069
4.5.1. 超氧化钙 …… 1069
4.5.2. 臭氧化钙 …… 1069
4.6. 过氧化锶 …… 1069
4.7. 过氧化锶的加合物 …… 1069
4.8. 超氧化锶和臭氧化锶 …… 1070
4.9. 过氧化钡 …… 1070
4.9.1. 性质 …… 1070
4.9.2. 制备 …… 1071
4.9.3. 安全事项 …… 1071
4.9.4. 应用 …… 1071

4.10. 过氧化钡的加合物 …… 1071
4.11. 超氧化钡和臭氧化钡 …… 1072
5. 锌族元素的过氧化合物 …… 1072
5.1. 过氧化锌 …… 1072
5.2. 过氧化镉 …… 1073
5.3. 过氧化汞 …… 1073
6. 硼族元素的过氧化合物 …… 1073
6.1. 四水合过硼酸钠 …… 1073
6.1.1. 性质 …… 1073
6.1.2. 制备 …… 1074
6.1.3. 安全事项 …… 1074
6.1.4. 应用 …… 1074
6.2. 三水合过硼酸钠 …… 1074
6.3. 一水合过硼酸钠 …… 1075
6.4. 高级过硼酸钠 …… 1075
6.5. 其他过硼酸盐 …… 1075
6.5.1. 过硼酸锂 …… 1075
6.5.2. 过硼酸钾 …… 1076
6.5.3. 过硼酸铷 …… 1076
6.5.4. 过硼酸铯 …… 1076
6.5.5. 过硼酸钙 …… 1076
6.5.6. 过硼酸钡 …… 1076
6.6. 镓、铟、铊的过氧化合物 …… 1076
6.6.1. 镓和铟的过氧化合物 …… 1076
6.6.2. 铊的过氧化合物 …… 1076
7. 碳族元素的过氧化合物 …… 1077
7.1. 过一碳酸氢盐 …… 1077
7.1.1. 过一碳酸氢钠 …… 1077
7.1.2. 过一碳酸氢钾 …… 1077
7.1.3. 过一碳酸氢铷 …… 1078
7.2. 过一碳酸盐 …… 1078
7.3. 过二碳酸盐 …… 1078
7.3.1. 过二碳酸钠 …… 1078
7.3.2. 过二碳酸钾 …… 1078
7.3.3. 过二碳酸铷和过二碳酸铯 …… 1079
7.4. 碳酸盐的过氧水合物 …… 1079
7.4.1. 过氧水合碳酸钠 …… 1079
7.4.2. 钾、铷和铯的过氧水合碳酸盐 …… 1079
7.4.3. 过氧水合尿素 …… 1080
8. 氮族元素的过氧化合物 …… 1080
8.1. 氮的过氧化物 …… 1080
8.2. 过亚硝酸 …… 1080
8.3. 过亚硝酸钠 …… 1080
8.4. 过一硝酸 …… 1080
8.5. 过一硝酸铵 …… 1081
8.6. 过一磷酸 …… 1081
8.7. 过二磷酸 …… 1081
8.8. 过二磷酸盐 …… 1081
8.8.1. 过二磷酸四钾 …… 1081
8.8.2. 其他过二磷酸盐 …… 1081
8.9. 过亚磷酸盐 …… 1082
8.10. 磷酸盐的过氧水合物 …… 1082
8.10.1. 正磷酸钠的过氧水合物 …… 1082
8.10.2. 磷酸氢二钠的过氧水合物 …… 1082
8.10.3. 焦磷酸钠的过氧水合物 …… 1082
8.10.4. 三聚磷酸钠的过氧水合物 …… 1082
8.11. 过锑酸 …… 1082
8.12. 过锑酸盐 …… 1082
9. 硫族元素的过氧化合物 …… 1083
9.1. 多硫过氧化物 …… 1083
9.2. 过一硫酸 …… 1083
9.3. 过一硫酸氢钾 …… 1083
9.4. 过二硫酸 …… 1084
9.5. 过二硫酸铵 …… 1084
9.5.1. 性质 …… 1084
9.5.2. 制备 …… 1084
9.5.3. 安全事项 …… 1085
9.5.4. 应用 …… 1085
9.6. 过二硫酸钾 …… 1085
9.6.1. 性质 …… 1085
9.6.2. 制备 …… 1085
9.6.3. 安全事项 …… 1086
9.6.4. 应用 …… 1086
9.7. 过二硫酸钠 …… 1086
9.8. 硒的过氧酸 …… 1086
9.9. 碲的过氧酸 …… 1087
10. 过渡元素的过氧化合物 …… 1087
10.1. 钛族元素的过氧化合物 …… 1087
10.1.1. 钛的过氧化合物 …… 1088
10.1.2. 锆、铪的过氧化合物 …… 1089
10.2. 钒族元素的过氧化合物 …… 1089
10.2.1. 钒的过氧化合物 …… 1090
10.2.2. 铌、钽的过氧化合物 …… 1091
10.3. 铬族元素的过氧化合物 …… 1093
10.3.1. 铬的过氧化合物 …… 1093
10.3.2. 钼、钨的过氧化合物 …… 1094
10.4. 锰族元素的过氧化合物 …… 1096
10.4.1. 锰的过氧化合物 …… 1096
10.4.2. 铼的过氧化合物 …… 1096
10.5. Ⅷ族元素的过氧化合物 …… 1096
10.5.1. 铁系元素（铁、钴、镍）的过氧化合物 …… 1096
10.5.2. 铂系元素（铑、钯、铱、铂）的双氧配位化合物 …… 1098

11.　稀土元素的过氧化合物 …… 1100
11.1.　铈、钇的过氧化合物 …… 1100
11.2.　镧系元素的过氧化合物 …… 1100
11.2.1.　镧系元素的过氧化物和超氧化物 …… 1100
11.2.2.　镧系元素的过氧化合物 …… 1100
12.　锕系元素的过氧化合物 …… 1101
12.1.　钍、镤的过氧化合物 …… 1101
12.2.　铀的过氧化合物 …… 1101
12.2.1.　铀酰基过氧化合物 …… 1101
12.2.2.　铀酰基过氧配位化合物 …… 1101
12.3.　镎、钚、镅的过氧化合物 …… 1102
12.3.1.　镎的过氧化合物 …… 1102
12.3.2.　钚的过氧化合物 …… 1102
12.3.3.　镅的过氧化合物 …… 1102
参考文献 …… 1103

1.　概　述[1~10]

无机过氧化合物，原指含有“过氧桥”(—O—O，亦称“过氧链”)的无机化合物，现在，广义的“过氧桥”指的是氧的单质分子获得电子或共用电子而形成分子离子(O_2^-，O_2^{2-}，O_3^-)和共价基团(过氧基团、超氧基团)。所以，无机过氧化合物主要是以上述的分子离子或基团通过离子键、共价键、配位键与无机元素原子结合而成的化合物。显然，过氧化合物在氧的结合形式上不同于正常氧化态的氧化物。因此，这类化合物有时被称为非族氧化态化合物 (unfamiliar oxydation state compounds)。

1.1.　分　类

从与元素形成的各种无机过氧化合物中粗略地分析[2]，元素周期表中ⅠA和ⅡA族元素形成离子型过氧化合物(过氧化物、超氧化物、臭氧化物)，而ⅠB和ⅡB族元素形成共价型过氧化合物；ⅢA～ⅥA族元素形成过氧酸，而ⅢB～ⅦB、Ⅷ族元素不但形成过氧酸，而且形成过氧配合物。然而，不同族之间的界线是不明显的，例如锌和镉的过氧化合物在离子型和共价型过氧化合物之间形成过渡。稀土元素既能形成离子型过氧化合物(过氧化物、超氧化物)，又能形成过氧配合物。同样，过氧配合物和过氧酸之间的界线也是比较含糊的。

除上述的无机过氧化合物的主要种类之外，还包括以过氧化氢分子、水分子的加合形式形成分子加合型的过氧化合物、过氧化物，以及模拟参与生物化学过程的氧载体——电子构型 d^8、d^{10}元素 (铱、铑、铂、钯、镍) 配合物的充氧生成物——过渡元素双氧配合物。

根据结构上的差别，把无机过氧化合物分成简单的无机过氧化合物和复杂的无机过氧化合物两大类。

(1) 简单的无机过氧化合物　以碱金属(M^+)为例，氢过氧化物 MOOH，过氧化物 M_2O_2，超氧化物 MO_2，臭氧化物 MO_3 等。

(2) 复杂的无机过氧化合物

a. 过氧酸及其盐，其中氢过氧基团、过氧基团作为酸根组成部分。

(a) 结合 HO_2 基团的酸根，例如，过一硫酸根 $[SO_3OOH]^-$；

(b) 以过氧基团作为单元结合单个元素原子(+4，+5，+6价)形成单核型过氧酸根，例如，$[M^{+4}(O_2)_4]^{4-}$、$M^{+6}(O_2)_4]^{2-}$；

(c) 两个元素原子之间由氧基 (—O—)、过氧基(—O—O—) 桥连成双核型过氧酸根，例如，$[O_2M^{+4}—O—O—M^{+4}O_2]^{2-}$，$[(O_2)_2OM^{+6}—O—M^{+6}O(O_2)_4]^{2-}$。周期表Ⅲ～Ⅵ族元素 B、C、N、P、Sb、S、Se、Te 及 Ti、V、Cr、Mn 等过渡元素都能形成上述的过氧酸及其盐。

b. 过氧配合物，分为单核和双核两种。单核过氧配合物内界含有过氧基，氢过氧基或过氧化氢分子，例如，$[M(O_2)_xL_y]^n$，$[M(HO_2)_xL_y]^n$，$[M(H_2O_2)_xL_y]^n$ [L=配位基，$n=0，\pm1，2，3\cdots$]。双核过氧配合物由过氧基桥连两个同类或异类元素原子而组成，例如，$[L_yM—O—O—ML_y]^n$，$[L_yM—O—O—M'L_y]^n$。

氧分子结合 d^8、d^{10}电子构型的元素(铱、铑、铂、钯、镍等)形成双氧配合物，与过氧配合物之间关系可用下列方程式表示：

$$M^{n+}+O_2 \overset{(\text{I})}{\rightleftharpoons} M^{n+}(O_2) \xrightarrow{(\text{I})} M^{n+2}(O_2^{2-})$$

分子氧配位到金属元素上，按(Ⅰ)形式形成双氧配合物。按(Ⅰ)式形成不可逆的过氧配合物，其中金属元素转变成高价态，而在双核配合物情况下形成 μ-过氧配合物。

c. 分子加合型过氧化合物

(a) 水合过氧化物——含结晶水的过氧化物，例如，$Na_2O_2\cdot8H_2O$，$CaO_2\cdot8H_2O$；

(b) 过氧水合物(即过氧化氢的加合物)——含结晶过氧化氢的化合物，例如，$CaO_2\cdot2H_2O_2$，$K_2CO_3\cdot3H_2O_2$；

(c) 水合过氧水合物，含结晶水和结晶过氧化氢的三元化合物，例如，$BaO_2\cdot H_2O_2\cdot H_2O$。

无论是简单的、还是复杂的过氧化合物都具有这样的特性——与各种稀酸溶液作用时具有形成过氧化氢的能力，而在热分解或与水或与其他试剂作用时容易析出活性氧。应该指出的是，有一些无机化合物的分子存在多

余的氧，可以作为氧源，例如，硝酸盐、氯酸盐、高锰酸盐等，在水作用下不能析出氧，而只有在高温加热或存在催化剂下加热才能析出氧。二氧化铅和二氧化锰，过氧化银 Ag_2O_2 只有在与浓硫酸作用下才能析出氧。所以，与稀酸反应是否放出 H_2O_2 是辨别过氧化合物和 MO_2 类型氧化物的基本标志，前者析出过氧化氢，后者，如用盐酸溶液，则析出氯。另外，上述无机化合物中，在命名和译名时，有时也曾冠以“过”(per-) 字命名，例如高氯酸盐(过氯酸盐，perchlorate)、高锰酸盐(过锰酸盐，permanganate)、二氧化铅 (PbO_2，过氧化铅，lead peroxide)、二氧化锰 (MnO_2，过氧化锰，manganese peroxide)、过氧化银 (Ag_2O_2，silver peroxide)。因此，上述的含氧酸(类似的含氧酸)和氧化物都不属过氧化合物之列。简单的无机过氧化合物的命名和译名见参考文献[4]。过氧酸及盐的英文命名用前缀 peroxy-或 peroxo-，而不用 per-。

1.2. 现状与应用

无机过氧化合物的发展和现状见参考文献 [2，3，10]。

无机过氧化合物主要以氧化剂和氧源形式获得实际应用。

碱金属过氧化合物用于密闭环境(宇宙舱、潜艇、矿井、地下工事等)内再生氧气，消除二氧化碳及其他有害气体；亦可以生氧剂形式装入隔绝式呼吸器内，供矿山救援、公安消防、高空飞行、高山作业及防化学战等人员使用，亦可用于消除环境污染，除去臭气、污物及各种有毒物质。

在冶金工业上，无机过氧化合物用于矿石处理和金属提取、金属表面处理、制备和净化半导体材料、制取高温发生器的半导体材料等，亦可作为制作超导材料的组分。

在化学工业上，无机过氧化合物用于无机、有机化合物的制备；用于生产环氧树脂、泡沫塑料、丁基橡胶等化工产品；用作制备高分子材料聚合过程的引发剂；在分析化学上作为分析试剂；另外，可作焰火制造材料，发光灯的阴极材料。

在轻工、纺织等部门，无机过氧化合物用于制造洗涤剂和去污剂，用于食品防腐和烤制面包，制造化妆品；用于漂白、印染天然和人造纤维、漂白木质纸浆、化学纸浆、肥皂、油脂、毛皮等轻纺产品；在建筑工业中，无机过氧化合物作为发孔剂生产素烧水泥(多细孔混凝土)；在农业上，无机过氧化合物可以增速种子和果实的成熟和消灭病虫害；在医药上用作消毒剂。

2. 碱金属元素的过氧化合物

碱金属(ⅠA族)元素中，除锂之外，在大气压力下直接用氧氧化，分别形成过氧化物和超氧化物。碱金属元素对氧分子离子 (O_2^{2-}，O_2^-) 结合能力是不同的，原子半径值越大，电离能越低，越易形成过氧化合物；反之，则越难。合成过氧化锂只能在氢氧化锂和过氧化氢相互作用时才能实现。过氧化锂、过氧化钠、超氧化钠、超氧化钾是能够进行工业规模生产和具有实际应用的碱金属过氧化合物。钾、铷和铯的过氧化物仅在实验室制备，很不稳定，极易氧化成超氧化物。另外，离子型碱金属过氧化物具有与水、过氧化氢分子形成加合物的能力。碱金属元素和铵具有形成臭氧化物的能力，锂只能形成臭氧化物的氨合物。

碱金属过氧化合物是强氧化剂和强碱，与有机物质例如，木材、油类、纸等接触时，极易点燃着火。有水蒸气存在时，与还原剂(例如金属粉末)接触会引起爆炸。因此，应避免与许多易氧化的无机或有机物混合或混放在一起。它们极易吸湿，易与含水蒸气的二氧化碳反应，必须保存在干燥的密封容器内，贮存在凉爽、通风的地方。在分装或取用过程中，应使用不锈钢撮铲分取过氧化合物，放入干燥的盛器内，避免散落在外。若发生散落情况，用撮铲收集或用大量水冲溶，严禁用湿抹布、拖把或扫帚(木、竹制)等织物擦扫过氧化合物散落物，以免引起火灾。一旦发生火警，若火警发生在过氧化合物贮存的地方，应立即清除(或搬迁)存放过氧化合物周围的可燃性物质，同时用干砂和干燥的碳酸钠覆盖，亦可用二氧化碳或干粉灭火器扑灭火焰，当火警发生在过氧化合物贮存的邻近的地方，应立即组织人员抢运，迅速搬至远离火区的地方。操作人员在接触碱金属过氧化合物时必须戴上防尘口罩、橡皮手套、防护眼镜，以及塑料或橡胶制品围裙，以免造成对皮肤、眼睛和呼吸道粘膜的强烈刺激。各国对此类危险品管理均有规定，应严格遵守。

2.1. 过氧化锂[2,9,11]

2.1.1. 性 质

(1) 物理性质 无水过氧化锂 Li_2O_2 [12031-80-0] 是轻质白色粉末，活性氧含量为 34.87%(重量)，密度为 2.363g/cm³，晶体属六方晶系，晶格能 2951.6kJ/mol。过氧化锂晶体具有同质多晶现象：α-Li_2O_2、β-Li_2O_2 两种变体，其中 α-Li_2O_2 属六方晶系，而 β-Li_2O_2 属低级晶系，相变温度 225℃[12]。激光拉曼光谱测定过氧化锂 (O—O) 键伸缩振动频率 ν 为 790cm^{-1}[13]。反应

$$2Li+O_2 \longrightarrow Li_2O_2, \Delta H_{f,298}=(-636.0\pm16.7)kJ/mol$$
$$\Delta G_{f,298}=(-571.1+18.8)kJ/mol$$
$$\Delta S_{f,298}=-108.8J/(mol\cdot K)$$

摩尔热容 $C_{p,298}^{\ominus}$ 为 70.7J/(mol·K)[14]，而在 301～566K 时，热容

$C_p = 59.665 + 52.123 \times 10^{-3}T + 5.0848 \times 10^5 T^{-2}$ J/（mol·K）[15]。有关过氧化锂的热力学数值可见参考文献［16，17］。

过氧化锂易吸收湿的二氧化碳，应贮存在干燥而密封的容器内。它的吸水能力虽然不及其他碱金属过氧化物，但与水反应也比较快。表 1 列出过氧化锂在水中的溶解度，在水溶液中随着氢氧化锂增加而溶解度下降[18]。过氧化锂在 20℃水中的溶解热为 30.08kJ/mol。过氧化锂几乎不溶于乙醇，而在甲醇中的溶解度为 3.5g/L[19]。

表 1　过氧化锂在水中的溶解度

温度，℃	20	30	40	50	60
溶解度，g/L	100	94	90	80	75

纯的过氧化锂是稳定的，在环境温度低于 50℃时不会有明显的分解。关于过氧化锂精确的分解温度尚有争议。差热分析曲线表明[20]，温度在 225～235℃区间内，有个不可逆的放热效应，表征过氧化锂的不可逆相变，从 315℃开始有一个较大的吸热效应，伴随着氧的强烈释放，直至 342℃为止。影响分解温度精确测定的因素主要是分解产物氧化锂与过氧化锂形成固溶体；其次，含有的氢氧化物、碳酸盐等杂质也与它形成固溶体。

（2）化学反应　过氧化锂与水蒸气反应，在 23℃形成一水合过氧化锂 $Li_2O_2 \cdot H_2O$ ［12169-04-9］，200℃以上反应则分解生成氢氧化锂和释放出氧气，300℃以上，除了水蒸气分解过氧化锂之外，还发生过氧化锂的热分解。在氢气内，过氧化锂受热解离并伴随氧化锂的水合作用。而与干燥的二氧化碳在温度 200℃以上发生碳酸化过程[21]；200～250℃，CO_2 分压为 0.93～2kPa 时，反应能够生成过一碳酸锂 Li_2CO_4，270～300℃，CO_2 分压为 0.93～2kPa 时反应生成碳酸锂并析出氧，反应速率随 CO_2 压力升高而增大，随温度降低而减小。有关过氧化锂与 CO_2、水蒸气反应的研究结果见参考文献［22］。

过氧化锂与二氧化氮反应生成硝酸锂。在 250～300℃时，过氧化锂和乙烷反应形成碳酸锂、氢氧化锂和氧化锂，过氧化锂与其他碱金属过氧化物一样具有较强的氧化性质。

2.1.2.　制　备

1900 年 Forcrand[23] 首先用过氧化氢溶液与氢氧化锂的乙醇溶液相互作用制取过氧化锂。

（1）醇析法　工业上制备过氧化锂以下述两种方法为基础。

a. 用一水合氢氧化锂（$LiOH \cdot H_2O$）溶解在 65%～67%过氧化氢溶液中（摩尔比 1∶3.8～3.9），不断搅拌混合物，并用冰冷却反应溶液，适量加入 0℃的乙醇，析出白色晶体。在醇-水溶液内过氧化氢浓度应保持 31%～32%。反应按下式进行：

$$2LiOH + 2H_2O_2 \xrightarrow[\text{乙醇}]{0℃} Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$$

$$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow[\text{真空}]{100\sim200℃} Li_2O_2 + 3H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

过滤出晶体，用无水乙醇洗涤。产物在 100～120℃，压力为 4kPa 下，经过 6h 真空干燥，获纯度 92%～94%的过氧化锂。

b. 用一水合氢氧化锂的乙醇悬浮液，在搅拌器的不断搅拌下，添加 27.5%过氧化氢溶液，一直到溶液沸腾（78℃）为止，并在沸腾时继续搅拌溶液 1～2h，同时乙醇蒸气在冷凝器内进行回流，整个反应按下式进行：

$$2LiOH + H_2O_2 \xrightarrow[\text{乙醇回流}]{78℃} Li_2O_2 \cdot H_2O + H_2O$$

$$Li_2O_2 \cdot H_2O \xrightarrow[\text{真空}]{80\sim120℃} Li_2O_2 + H_2O$$

反应溶液中 $LiOH : H_2O_2$ 摩尔比为 1∶0.75～1。最终形成淡黄奶油色沉淀，过滤，用少量无水乙醇分数次洗涤。在温度 80～120℃下真空干燥，制得含 90%以上过氧化锂的产物。

金属锂与无水乙醇（或甲醇）反应制成乙醇锂（甲醇锂）悬浮液，然后加入 30%过氧化氢溶液，强烈搅拌悬浮液，形成淤浆，经过滤，用无水乙醇（或温热的甲醇）洗涤，经真空干燥处理，获 96%以上的过氧化锂。金属锂在甲醇内具有较大的溶解度（90g/L），若用无水甲醇作溶剂比其水溶液效果好。

在氢氧化锂和过氧化氢反应制备过程中，用甲醇代替乙醇，可以制取高纯度的过氧化锂。除了用甲醇、乙醇之外，还可采用丙醇、异丙醇、丙烯醇等作盐析剂。

制备应在干燥的惰性气氛内或在真空条件下进行，避免反应介质或反应产物与含有二氧化碳的湿空气反应。尤其应注意的是，醇和浓的过氧化氢溶液混合具有潜在的爆炸危险。因此，尽量避免使用浓度为 35%以上的过氧化氢溶液，而滤液应保存在低温下，并立即用水稀释。

（2）氧化有机溶剂的金属锂法　在有机溶剂（例如，1，2-二甲氧基乙烷、丁酮和二乙酮）内，以氧蒽酮作催化剂，氧化金属锂能够制取过氧化锂[24,25]。

为了减少制备过程中活性氧损失，必须正确选择有机溶剂，不能与反应物、生成物反应，不溶解过氧化锂并能溶于水。为了降低过氧化锂在水中的溶解度，有机溶剂对水的体积比应是 1∶2 或 2∶1，反应物中水对过氧化锂的重量比控制在 2∶1～3∶1 范围内。

（3）直接法　用 27%～35%的过氧化氢溶液与一水合氢氧化锂作用，过氧化氢溶液用量一般不超过反应式量的 20%。反应如下：

$$2LiOH \cdot H_2O + 2H_2O_2 \longrightarrow 2LiOOH \cdot H_2O + 2H_2O$$

$$2LiOOH \cdot H_2O \longrightarrow Li_2O_2 + H_2O_2 + 2H_2O$$

在加压下过滤所形成的沉淀，或用离心分离法析出，经真空干燥处理，一般获得含96%的过氧化锂。也可直接将反应溶液喷雾干燥法制取。

用70%过氧化氢溶液与一水氢氧化锂作用，提高反应温度至70℃，并在该温度下过滤沉淀。经110℃和66.66～133.32Pa条件下真空干燥，获得含98%以上的过氧化锂产物。在美国由Lithium Corporation of America生产过氧化锂。

2.1.3. 分 析

过氧化锂中的活性氧含量分析采用高锰酸盐法测定，被测试液预先用饱和硼酸溶液稳定，然后用冷的蒸馏水稀释到所需体积，用标定好的高锰酸盐测定。借助于酚酞或甲基橙指示剂，用酸量滴定法测定试液中的氢氧化锂含量，经换算求出锂的含量。

为了避免上述分析中因酸化步骤及分析前煮沸试液而损失过氧化物，采用新的容量法测定无机过氧化物[26]：在碱性试液内，连续加入过量的联氨和氯酸盐，联氨与过氧化物反应，剩下的联氨与氯酸盐反应，然后酸化溶液，用Br^-还原多余的氯酸盐，随之用碘量法测定。

2.1.4. 应 用

在无机合成中用于制备高纯氧化锂[27,28]：在氩气氛内含90%Li_2O_2，在温度425℃下加热2h，然后将获得Li_2O于950℃、0.1kPa下置于Al_2O_3中加热2h，可获得含99.97%的氧化锂。与γ-Al_2O_3作用制取γ相的$LiAlO_2$，用于热核反应的氚循环中[29]。在无机合成中用于制备镎（Ⅵ）的衍生物（例，Li_5NpO_6）、过渡金属（Ⅳ）及稀土元素的衍生物（例，Li_6MO_6，M=Ir，Pt，Ce，Pr，Tb等）等[30～33]。

利用过氧化锂与锰、镍、钴、锌、铜及一些过渡金属元素的氧化物进行高温（900℃）烧结，形成具有半导体性质的二元、三元固溶体，用作制造温差发电机。例如：

$$\frac{x}{2}Li_2O_2 + (1-x)MnO \longrightarrow Li_xMn_{1-x}O$$

$$\frac{x}{2}Li_2O_2 + (1-x)Co_yNi_{1-y}O \longrightarrow Li_x(Co_yNi_{1-y})_{1-x}O(x,y<1)$$

形成固溶体实际上是锂取代型的氧化物。均匀混合0.92mol CuO，0.07mol ZnO和0.01mol Li_2O_2，在900℃时烧结形成单晶，是制造热电偶的良好材料。过氧化锂可以作为制造含氧化碲的光学玻璃的原料和制造泡状结构制件的原料，例如作磷酸盐和氧化锆的发泡剂。用于合成锂的有机过氧化合物n-C_4H_9OOLi。

在以高氯酸钾为主要成分的氧烛（用作焊接，矿井救援和潜艇的氧源）内，过氧化锂作为一种成分，起着生氧和除氯的双重作用。它也可作为潜艇、宇宙飞船、航天飞机中保证人员代谢的空气再生物质，具体应用见参考文献[9,15,34]。

2.2. 过氧化锂的加合物

过氧化锂含有结晶过氧化氢和水的加合物的组成如表2所示。加合物的结构和性质方面研究比较少。

表2 过氧化锂的加合物组成

加合物	组成，%（重量）				
	活性氧	Li_2O	Li_2O_2	H_2O_2	H_2O
Li_2O_2	34.87	65.13	100		
$Li_2O_2 \cdot H_2O$	25.04	46.73	71.80		28.20
$Li_2O_2 \cdot H_2O_2$	40.40	37.81	58.04	42.88	
$Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$	42.14	26.23	40.28	59.72	
$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$	27.60	25.77	39.58	29.34	31.08

(1) $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$、$LiOOH \cdot H_2O$ 制备过氧化锂过程中能获得$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$、$LiOOH \cdot H_2O$，虽然用X射线结构分析[18,35]认为$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$就是$LiOOH \cdot H_2O$，但在文献中没有列出更多的证据证明，$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$是$LiOOH \cdot H_2O$的二聚物，或是同一化合物，或是同分异构体。

$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$在温度78～80℃时真空分解，1h之后加合物完全失去过氧化氢和水，最终产物是含有少量水的过氧化锂。在热分解过程中，85～150℃之间出现因析出过氧化氢和水的热效应，310～320℃之间出现Li_2O_2分解的吸热效应。

$LiOOH \cdot H_2O$是白色结晶，属于斜方晶系，在分子内存在氧键，X射线测量密度为1.60g/cm³。它能与空气中的二氧化碳反应生成碳酸锂，并释放氧气。在室温下它逐渐分解为一水合氢氧化锂。

(2) $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$、$Li_2O_2 \cdot H_2O_2$、$Li_2O_2 \cdot H_2O$ 在$LiOH$-H_2O_2-H_2O三元体系内，液相中过氧化氢平衡浓度达到55%时，形成固相化合物$Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$，或在－15～－20℃时，用浓度90%～95%的过氧化氢处理$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$，随后在0℃下经真空干燥制得。从$Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$热分解曲线得知[2]，大约100℃时，出现过氧化氢分解的放热效应。110℃和310℃处存在两个吸热效应，前者与析水相关，后者表征过氧化锂的热分解。

在50～75℃时真空分解$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$制得$Li_2O_2 \cdot H_2O_2$，在室温20～22℃条件下，经过两星期后完全失去结晶的过氧化氢。

制备过氧化锂时能获得$Li_2O_2 \cdot H_2O$。这个化合物于

100℃开始脱水，325℃时过氧化锂分解。

上述三个化合物的稳定性很小，加热到大约 100℃时都分解。

2.3. 超氧化锂和臭氧化锂[9]

2.3.1. 超氧化锂

用 200℃和 709.27MPa 的氧作用于过氧化锂，或以氢氧化锂和氧为原料在放电管内合成超氧化锂都没有成功。对于稳定的超氧化物结构来说，阳离子半径应在 0.066～0.155nm(0.66～1.55Å)范围之内。由于锂离子半径 0.06nm(0.6Å)太小而造成制备超氧化锂的困难。

在温度 100～120℃和压力 1.33kPa 下，$Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ 经真空分解而形成含 LiO_2 7%～9%的过氧化锂产物[36]。

溶解在氟里昂-12 中的臭氧，与用同一介质制成的过氧化锂悬浮液相互作用，适宜的反应温度为－65℃，获得含超氧化锂(46.92%)，过氧化锂(42.24%)、碳酸锂(7.53%)和氢氧化锂(2.31%)的黄色混合物[24,37,38]。

用控制电位法还原钴螯合物$[(Py)_2CoL]^+$的吡啶溶液[Py＝吡啶，L＝*N*，*N*′-亚乙基双(亚水杨基胺)]，并在 $LiClO_4$ 参与时由氧的电化学催化生成 LiO_2[39]。

用图解内插法和 Born-HaBer 循环法估算超氧化锂(由简单元素组成)生成焓，分别为(－259.4±41.8) kJ/mol 和(－271.9±20.9) kJ/mol。晶格能(878.6±25.1)kJ/mol。LiO_2 是不稳定的化合物，从－73℃起开始分解而释放出氧，－58℃时分解达到最大程度，－35℃时分解完全。在适当条件下，LiO_2 是一种稳定的气态基团，应是锂原子在气相氧化中的第一个中间产物。X 射线结构分析表明[2]，超氧化锂晶体属于斜方晶系。它与超氧化钠低温变体(Ⅳ)是同一结构。

2.3.2. 臭氧化锂

在温度－112℃时，含 3.5%臭氧的氧与用液氨润湿的无水氢氧化锂(LiOH：NH_3＝5：0.2)作用，然后用液氨萃取产物，并用氟仿从液氨中盐析出臭氧化锂的氨合物，在－126 和－78℃时分别蒸发掉氟仿和液氨，最终获得红色固体 $LiO_3 \cdot 4NH_3$ 或$[Li(NH_3)_4]O_3$[40]。臭氧化四氨合锂$[Li(NH_3)_4]O_3$ 在液氨中的溶解度比其他碱金属臭氧化物大。含 89%的$[Li(NH_3)_4]O_3$ 密度(－74℃)为 0.997g/cm³。

由简单元素组成的臭氧化四氨合锂 $\Delta H^{\ominus}_{298}$＝(－564.8±20.9)kJ/mol，而臭氧化锂 $\Delta H^{\ominus}_{298}$＝(－763.6±62.8)kJ/mol，晶格能为(899.5±41.8)kJ/mol。

配位阳离子$[Li(NH_3)_4]^+$半径比 Li^+离子大，能够与稳定的臭氧离子 O_3^- 形成臭氧化四氨合锂，它是一个配位型结构的化合物。

在温度－263～－251℃时，锂原子和臭氧分子在惰性气体基体内进行凝聚反应，获得黄色的臭氧化锂分子[41]。

2.4. 过氧化钠[2,6,9,42]

2.4.1. 性　质

2.4.1.1. 物理性质　过氧化钠 Na_2O_2[1313-60-6]是白色粉末，工业上制备的过氧化钠因含有超氧化钠杂质而呈淡黄色。它是强氧化剂，活性氧含量为 20.6%(重量)，Na_2O_2(Ⅰ)密度为 2.60g/cm³。过氧化钠存在三种变体：Q-Na_2O_2(稳定在液态空气温度以下)；Na_2O_2(Ⅰ)(稳定在液态空气温度到(512±1)℃之间)；Na_2O_2(Ⅱ)(稳定在(512±1)℃到 596℃之间)。过氧化钠熔点被认为 596℃，在 P_{O_2}＝1.013kPa，636℃时完全释放出活性氧。512℃是 Na_2O_2(Ⅰ)与 Na_2O_2(Ⅱ)相变温度。有关过氧化钠的解离压力可见参考文献[2,42,43]。过氧化钠单元晶胞属立方晶系，实际上晶体结构是扭曲的六方晶体，晶格能 2308.73kJ/mol。它是反磁性物质，磁化率 χ_m＝－28.1×10⁻⁶。在温度 15～460℃范围内，Na_2O_2 的热膨胀系数等于(2.84±0.4)×10⁻⁵℃⁻¹。解离热为 157.9kJ/mol。摩尔热容 $C_{p,298}$＝89.33kJ/(mol·K)。反应

$$2Na+O_2 \longrightarrow Na_2O_2, \Delta H_{f,298}=(-510.9\pm2.1)kJ/mol,$$
$$\Delta G_{f,298}=-468.6kJ/mol, \Delta S_{f,298}=-106.3J/(mol \cdot K).$$

过氧化钠在水中的溶解度列入表 3。从 H_2O-Na_2O_2 的二元体系相图得知，在温度－4.8℃和含 Na_2O_2 为 6.8%(重量)时有个低共熔点[44,45]。

2.4.1.2. 化学反应

(1) 与水、二氧化碳反应　过氧化钠与水反应，放出热量：

$$Na_2O_2+2H_2O \longrightarrow 2NaOH+H_2O_2+(142.3\pm1.26)kJ$$

在温度 10℃以下，过氧化钠与氧化氘反应生成过氧化氘，而在温度高于80℃时，过氧化氘分解成氧化氘

表 3　过氧化钠在水中溶解度

温度，℃	－4.3	－2.4	－1.6	0	10	20	30	40
Na_2O_2，%(重量)	5.9	4.1	2.1	8.039	9.938	12.098	14.596	17.377

和氧：

$$Na_2O_2+2D_2O\longrightarrow 2NaOD+D_2O_2$$

在温度125～200℃和压力0.98～6.87kPa，水蒸气与过氧化钠反应：

$$2Na_2O_2(s)+2H_2O(g)\longrightarrow 4NaOH(s)+O_2(g)$$

在水蒸气压力0.98～2.94kPa下，体系最终压力等于蒸气初压的一半，而在4.90～6.87kPa和125℃时，体系最终压力大于水蒸气初压的一半，认为上述反应经过生成中间物氢过氧化钠的阶段。

干燥的过氧化钠与不含水分的CO_2不起反应，与含水分和CO_2的空气反应形成氢氧化钠、碳酸钠并释出氧。反应

$$Na_2O_2+CO_2=Na_2CO_3+\frac{1}{2}O_2$$

$\Delta H=$ 420.07kJ。过氧化钠与二氧化碳的反应速度取决于$H_2O:Na_2O_2$的摩尔比。在催化剂MnO_2参与下，$H_2O:Na_2O_2=2:1$时与CO_2反应达到最大速度。过氧化钠在室温到(140±10)℃之间，一直吸收水分和CO_2，(140±10)℃～850℃之间，它与反应产物的混合物继续与CO_2相互作用并失去水分，850℃以上，形成的碳酸钠开始分解。而过氧化钠与绝对干燥的碳酸钠一起加热，不起任何反应。它与碳酸氢钠不起反应，而在100℃时与其分解产物(H_2O,CO_2)起反应。

过氧化钠在100～150℃时与一氧化碳反应形成碳酸钠并放出515.9kJ/mol的热量。在普通条件下与分子氢不反应，而与原子氢反应形成氢氧化钠。在温度不低于200℃和压力不低于10.64MPa下与分子氧反应形成超氧化钠。在普通条件下臭氧不与过氧化钠反应。过氧化钠与DOH反应制取氘氧化钠。

(2) 与金属、金属氧化物反应 过氧化钠与金属钠反应形成氧化钠，而与液钠混合会引起着火。在高温下对铜、银作用形成金属氧化物，及复合物$M'_4[M_4O_6]$(M'=碱金属，M=Cu或Ag)[46]。熔融过氧化钠与金反应生成$NaAuO_2$。在400℃时金属镉与Na_2O_2作用完全被氧化，而在同样温度下，空气中的镉却很难氧化。在150～350℃时铝会被它腐蚀。在室温时铅和锡与Na_2O_2相接触被腐蚀，在无氧情况下，Na_2O_2与Fe反应生成Na_2FeO_4[47]，而在提高温度时锡却形成锡酸盐。金属锰在熔融过氧化钠中，450℃时形成蓝色的Na_2MnO_4。过氧化钠对烧红灼热的铂族金属作用：钌定量转化成钌酸钠Na_2RuO_4；铑部分转化成RhO_2，另一部分转化成Rh_2O_3；钯形成钯酸盐$PdO\text{-}Na_2PdO_2$；锇形成锇酸钠Na_2OsO_4；铱转变成碱性铱酸盐$4Na_2O_2\cdot IrO_2$，而铂生成不溶于水的铂酸盐，对合金NaIn，NaAu反应，则分别形成$K_2Na_3InO_4$[48]，KNa_2AuO_2[49]。

Ⅰ～Ⅶ族金属氧化物与过氧化钠反应具有4种形式。

(a) 反应时形成盐，同时释出氧，参与反应的金属不改变价态，这类反应最普遍，基本反应式如下：

$$xNa_2O_2+MO_n\longrightarrow Na_{2x}MO_{n+x}+\frac{x}{2}O_2$$

反应举例见表4。

表4 Na_2O_2与MO_n(M不改变价态)反应举例

金属氧化物	$Na_2O_2:MO_n$摩尔比(温度)	生成物
BeO	1:1	铍酸钠
HgO	1:1(140℃) (240～270℃)	Na_2HgO_2(聚色)白色汞化物 (冷后成灰褐色)
Fe_2O_3	2:1(N_2,425℃)	Na_2FeO_4
SiO_2	6:1(260℃)	Na_2SiO_3
GeO_2	1:1(269℃)	Na_2GeO_3
TiO_2	2:1(250℃) 6:1(286℃)	Na_4TiO_4 Na_4TiO_4
RuO_2	1:1(450℃)	Na_2RuO_3
WO_3	1:1(70～330℃) (330～510℃)	$Na_2O_2\cdot WO_3$ Na_2WO_4
Al_2O_3	1:1(326～600℃)	$Na_n(AlO_2)_n$ (n=2或3)
Ga_2O_3	3:1(350℃以上)	Na_3GaO_3
V_2O_5	2:1(160～400℃) 3:1(600℃)	$2Na_2O_2\cdot V_2O_5$-Na_3VO_4混合物 Na_3VO_4
Nb_2O_5	3:1(470℃)	Na_3NbO_4
Ta_2O_5	3:1(310～400℃)	Na_3TaO_4
CrO_3	6:1(100～600℃)	$Cr_2(Cr_2O_4)_3$-Na_2CrO_4混合物
MoO_3	1:1(80～320℃) (320～505℃) (505～750℃)	$Na_2O_2\text{-}MoO_3$ Na_2MoO_4 Na_2MoO_7
UO_3	1:1(70～330℃) (400～500℃)	$Na_2O_2\cdot UO_3$ Na_2UO_4

(b) 反应时，氧转移到金属氧化物内，金属被氧化成更高价态，反应不释放出氧，而过氧化钠被还原成氧化钠：

$$xNa_2O_2+MO_n\longrightarrow MO_{n+x}+xNa_2O$$

举例：

$$Bi_2O_3+2Na_2O_2 \xrightarrow{305\sim430℃} Bi_2O_5+2Na_2O$$

$$2Fe(CrO_2)_2+7Na_2O_2 \xrightarrow{熔融} Fe_2O_3+4Na_2CrO_4+3Na_2O$$

铬铁矿

$$2FeS_2+15Na_2O_2 \xrightarrow{熔融} Fe_2O_3+4Na_2SO_4+11Na_2O$$

黄铁矿

(c) 反应时不释放出氧，而金属被氧化成更高价态，并与过氧化钠形成化合物：

$$xNa_2O_2+MO_n \longrightarrow Na_{2x}MO_{n+2x}$$

举例，与 Cr_2O_3 在 200℃时反应形成铬酸钠，与 RuO_2 反应形成钌酸盐 Na_2RuO_4，同样与氧化镍在 400～500℃反应形成镍酸盐 $NaNi^{+3}O_2$ 和 $NaNi^{+5}O_3$，在 400℃以下形成四价镍的不稳定化合物。与 MnO 反应：

$$Na_2O_2+2MnO \longrightarrow 2NaMnO_2$$

(d) 反应时，有氧的参与，金属被氧化成更高价态：

$$xNa_2O_2+MO_n+yO_2 \longrightarrow Na_{2x}MO_{n+2x+2y}$$

或 $xNa_2O_2+MO_n+yO_2 \longrightarrow Na_{2n+x+2y}+xNa_2O$

例如，与 Sb_2O_3 反应，在 300℃通过形成 $NaSbO_2$ 中间化合物而生成 $NaSbO_3$。如果 Sb_2O_3 摩尔比过量，则发生上述两个类型反应而生成 Sb_2O_4。与 Co_3O_4 反应生成 $Na_xCoO_2(0.64\leqslant x\leqslant 1)$[50]。在氧气内过氧化钠与各种铀后元素氧化物生成六价元素的化合物：

$$PuO_2+2Na_2O_2 \xrightarrow[400\sim800℃]{O_2} Na_4PuO_5+\frac{1}{2}O_2$$

$$AmO_2+3Na_2O_2 \xrightarrow[350\sim600℃]{O_2} Na_5AmO_6+O_2$$

(3) 与非金属及其化合物反应　过氧化钠与氧化亚氮(N_2O)、氧化氮(NO)反应形成亚硝酸盐，前者还释放出氮。与二氧化氮、四氧化二氮在 140℃以下反应形成硝酸盐，而高于 140℃时形成亚硝酸盐。亚硝酸钠与过氧化钠在 300℃反应形成硝酸钠。依据上述反应，可以使用它消除含氮氧化物的有害气体。在一定条件下，它与硝酸钠反应形成原硝酸盐或焦硝酸盐。在液氨内过氧化钠与硝酸铵反应形成过氧化氢和硝酸钠。过氧化钠与氨反应能够形成亚硝酸盐、硝酸盐、氢氧化钠和氮气。

过氧化钠与硫酐(SO_3)在普通条件下以明显速度反应形成硫酸钠。而与液态硫酐甚至在 100℃时反应进行极缓慢，在不同条件下，反应产物分别为过一硫酸钠 Na_2SO_5、过二硫酸钠 $Na_2S_2O_8$ 和焦硫酸钠 $Na_2S_2O_7$。若与溶解在 SO_2 中的 SO_3 反应，即使温度低于 −10℃时也会引起爆炸，而在 −15℃时反应生成 $Na_4S_4O_{14}$。它与焦硫酸钾 $K_2S_2O_7$ 反应生成 SO_4^{2-} 并释出氧[51]。过氧化钠与亚硫酰氯反应形成硫酰二氯：

$$2Na_2O_2+2SOCl_2 \longrightarrow 2NaCl+Na_2SO_4+SO_2Cl_2$$

过氧化钠与不溶于水的硫酸盐经熔融交换反应形成可溶性化合物。在硫代硫酸盐、连三硫酸盐和连四硫酸盐的水溶液内添加过氧化钠，它们都被氧化成硫酸盐。它与润湿的过硫酸铵反应也形成硫酸盐，及析出氮气和氧气。与润湿的硫酸氢盐和硫代硫酸盐反应会引起爆炸。过氧化钠与硫化氢作用会着火，与砷、锑和锡的硫化物反应分别形成砷酸盐、锑酸盐、锡酸盐及硫酸钠。过氧化钠能从含 NiS 的砷矿中除去硫。

过氧化钠与磷在加热时反应形成磷酸盐和亚磷酸盐。它与二氧化氯反应形成亚氯酸盐。与碳酰氯(光气)反应生成过碳酸盐、氯化物和氧：

$$4Na_2O_2+2COCl_2 \longrightarrow 4NaCl+2Na_2CO_4+O_2$$

高氯酸盐与过氧化钠的混合物在 214～233℃时熔化，在 280～310℃时完全析出全部活性氧：

$$4Na_2O_2+MClO_4 \longrightarrow MCl+4Na_2O+4O_2(M=碱金属)$$

利用这个反应可以制取氧，也可作为高氯酸盐的分析方法。

过氧化钠与碳(细微木炭)在 300～400℃时会剧烈燃烧，析出金属钠和形成碳酸钠。与碳化钙反应，若有水分存在会引起爆炸，并形成氧化钙、碳酸钠和金属钠。碳化铀用热解碳覆盖在 Na_2O_2-NaOH 混合物内，550℃时转化成过铀酸盐，以它为原料可制取 U_3O_8。

过氧化钠与润湿的还原剂(例如片状硫，细粉硫，Sb_2O_5，As_2O_3，NH_4CNS，$Al(CNS)_3$，$SbCl_3$，PCl_3，铁屑，铝粉，乙醚，甘油，冷醋酸，乳酸，糖，氯化铝等)混合会引起爆炸。

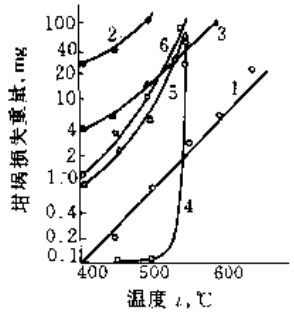
(4) 腐蚀性　过氧化钠对金属有极强的腐蚀性。在制备过氧化钠过程中，使用涂上石墨的镍合金反应器和由锆制作的搅拌器，亦有利用镀镍或衬镍的碳钢反应容器。

镍在灼烧状态时对过氧化钠是足够稳定的，而铁却形成铁酸钠 Na_2FeO_4。在室温下，CO_2 气流中，Na_2O_2 对铁作用也会形成铁酸钠。

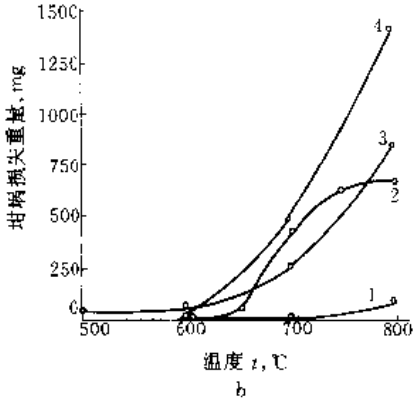
添加过氧化钠到氢氧化钠中去，会增加氢氧化钠的腐蚀能力，而且氢氧化钠在氧气中的腐蚀力比在氮气中的大。氮气中 Na_2O_2-NaOH 混合物不仅腐蚀金属，而且在 560～700℃能腐蚀金刚石。在 500～550℃时 Na_2O_2-NaOH 对铸铁作用生成铁酸盐，在 750℃下对镍作用形成化合物 $Na_2Ni_5O_{13}$。

熔融的过氧化钠会破坏铁、镍、铂、银和陶瓷制的坩埚。在铂器皿中用过氧化钠分解矿石只能在低于 500℃时进行，否则要受到腐蚀。在化学分析工作中，温度高于

500℃时用过氧化钠分解矿石，建议使用锆坩埚。图1说明由各种材料制成的标准坩埚与5g熔融过氧化钠相互作用，经过10min损失的相对重量。



a



b

图1 过氧化钠对不同材料坩埚的腐蚀

a. 1—锆；2—陶瓷；3—银；4—铂；5—镍；6—铁

b. 1—锆；2—铁；3—陶瓷；4—镍

2.4.2. 制 备

2.4.2.1. 直接氧化法 在1891年首先由Castner用除去CO_2和水蒸气的空气或富氧空气流，在反应区域温度为300～400℃时氧化熔融金属钠，制备成过氧化钠。

工业上用金属钠直接氧化生产过氧化钠主要有喷雾氧化法和转炉法。

(1) 喷雾氧化法 将熔融金属钠借压缩空气使其雾化喷入氧化炉内，连续氧化生产过氧化钠。喷雾氧化法的生产流程如图2所示。将金属钠放入熔钠炉内，加热至120～160℃熔融，除去杂质输入高位槽，保持液钠温度在110～130℃。熔钠炉和高位槽均用机械油油封，以隔绝空气。液钠由预热到150～180℃，压力为420～470kPa的压缩空气带动下，经喷嘴喷入氧化炉内，液钠呈雾状与氧气在温度为300～350℃时进行氧化燃烧。生成粉状的过氧化钠逐渐冷却至100℃以下，装入盛器。尾气经回收器除尘、排空，尾气物料可以回收，产品的表观密度为0.5～0.9g/cm³。

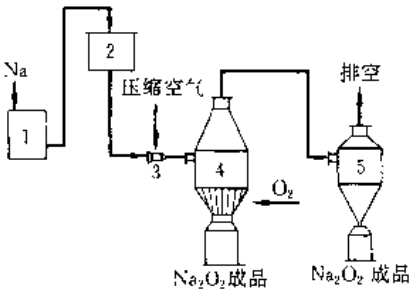


图2 喷雾氧化法生产Na_2O_2流程图

1—熔钠炉；2—高位槽；3—喷嘴；4—氧化炉；5—尾气回收器

喷雾氧化法的主要技术经济指示：金属钠(≥98.5%)0.7t/t，空气(含水不大于0.03%)4800m³/t，耗电量3000kW·h/t。

喷雾氧化法具有连续化生产、产品质量高、生产操作简便等优点，在工业生产上应用比较广泛。另外，按流态化方法，将熔钠喷入由无CO_2的空气流建立的氧化钠流态区域内，制取过氧化钠[52]。

(2) 转炉法 将金属钠(或氧化钠)加入转炉内，通入干燥而无CO_2的空气，经熔融和逐步氧化，制取过氧化钠。

(a) 转鼓表面氧化法(一步法) 在转炉内的钢制鼓筒(又称转鼓)不断转动，其表面积聚约1mm厚的液态钠膜，用多个喷嘴往钠膜上喷纯氧或富氧空气，而转鼓维持温度为450～550℃，接触时间为15min，即每隔15min用刮刀从转鼓表面刮下形成的过氧化钠，经破碎、筛分获得不规则的颗粒状产品，其表观密度大于1.0g/cm³。

(b) 间歇两步法 在水平转动的氧化炉内，加入定量的细分的氧化钠，其加入量相当液钠(或固钠)的30%，氧化炉的温度维持在180～220℃内，在炉的一端通入压缩空气，尾气从炉的另一端进入粉尘收集器，除去产物尘粉放空。事先加入的氧化钠起缓冲液钠与氧反应剧烈的作用。部分氧化钠由排料孔进入第二个氧化炉(每小时加一次钠)内，留下的氧化钠作为下一次加入第一氧化炉与钠混合的原料。在第二个氧化转炉内通入纯氧或富氧空气，在温度360～380℃时被氧化成过氧化钠。成品为均匀球状颗粒，表观密度1.0～1.3g/cm³。美国杜邦公司、德国迪高涉公司、日本曹达公司均采用此法生产。

(c) 连续三步法 生产简单流程如图3所示，第一步是将少量的钠连续地与过量的过氧化钠(小于0.177mm，80目)在混合器内混合，钠量占1%～10%比例，最佳比例为3%～5%，混合时隔绝空气或用氮气作

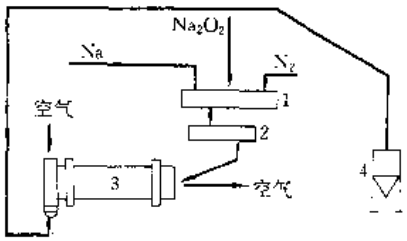


图 3　转炉三步法生产 Na_2O_2 工艺流程简图
1—混合器；2—还原转炉；3—氧化转炉；4—过氧化钠收集器

为反应介质。第二步是将混合好的物料连续加入到还原转炉内，在温度 130～200℃时进行还原反应，获得氧化钠。第三步是将还原获得的氧化钠加入氧化转炉内，通入净化后并经预热的压缩空气，在 360～380℃时氧化成过氧化钠。产品为均匀球状颗粒，表观密度 1.0～1.3 g/cm³。应用转炉法在生产占地和劳动工时费用都是有相当的经济性。

2.4.2.2.　间接氧化法(有机衍生物氧化法)　金属烷基化合物在氧作用下形成过氧化物：

$$2R\ M^{+}(\text{或 } R^{2-}M_2^{+})+O_2 \longrightarrow M_2O_2+2R^{-}(\text{或 } R^{2-})$$

除了酚类和二芳基化物之外，金属芳基化物氧化不会形成过氧化物。酚类衍生物，如蒽酚酮，蒽夹二酚，芴酚，二苯-9,9-二氢化蒽酚等化合物中的氢被钠取代，再经氧化制得过氧化钠。另外，许多含钠有机物，例如苯酮钠，苯酮二钠，乙醇钠，叔丁醇钠等，在配位物或特殊溶剂参与下经氧化作用能够制备过氧化钠。国际上已有生产规模的氧化均二苯肼和醇钠溶液制备过氧化钠，其简单流程如图 4 所示。

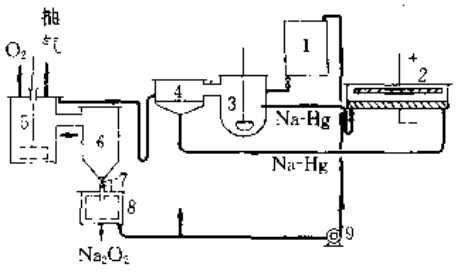


图 4　均二苯肼和醇钠溶液氧化法制备 Na_2O_2 流程简图
1—偶氮苯醇溶液罐；2—制钠汞齐电解槽；3—还原反应器；
4—钠汞齐沉淀池；5—氧化反应器；6—接受器；
7—阀门；8—离心机；9—泵

在乙醇介质中，偶氮苯用钠汞齐还原成均二苯肼和乙醇钠：

$$C_6H_5N{=}NH_5C_6+2NaHg+2C_2H_5OH \longrightarrow$$
$$C_6H_5NH{-}HNH_5C_6+2NaOC_2H_5+2Hg$$

再氧化均二苯肼和乙醇钠的混合物，过滤所生成沉淀，即得过氧化钠。再生的偶氮苯和醇重新循环使用。

$$C_6H_5NH{-}NHC_6H_5+2NaOC_2H_5+O_2 \longrightarrow$$
$$C_6H_5N{=}NH_5C_6+2C_2H_5OH+Na_2O_2$$

除了有机衍生物氧化法之外，还有其他方法，如钠汞齐氧化，NaOH 熔盐电解氧化等，一般仅适合于在实验室制备。过氧化钠在中国天津大沽化工厂生产，国际上有美国的 RMI 公司生产。

2.4.3.　分　析

过氧化钠所含的活性氧，通常用高锰酸盐、碘化物和硫代硫酸盐等分析方法测定，例如，把 0.15～0.20g 过氧化钠试样溶解在 50mL 水中，再加 1g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$(预先溶解)，并用 1mol/L 硫酸酸化，用冰冷却试液，用 0.02mol/L 高锰酸钾溶液滴定。钠能按通用的分析方法测定，也可用酸量法测定其氧化物，求算出它的含量。

过氧化钠的主要杂质是氢氧化钠和碳酸盐。碳酸钠用重量法测定。用酸量法测定总碱度(为避免过氧化氢破坏指示剂，应事先煮沸溶液使过氧化氢完全分解)，然后通过计算确定与活性氧和碳酸根离子相联系的氧化钠部分，由总碱度求算试样中含有氢氧化钠的量。

过氧化钠中还含有金属钠和超氧化钠杂质。见 2.6.3.，Seyb-Kleinberg 法测定超氧化钠。除此之外，还有其他方法，可见参考文献[53,54]。金属钠测定可参见 Олейник 的方法[55]。分析过氧化钠方法很多，除了通用的高锰酸盐法、碘量法之外，还有微量比色法、电位滴定法、极谱法、气体色谱法、红外光谱法等。

2.4.4.　安全事项[56]

过氧化钠有腐蚀性和氧化性，在国际上把它划入氧化剂类，在中国它被列为一级无机氧化剂。其危险特性：与有机物，易燃物如硫、磷等接触能引起燃烧，甚至爆炸；与水分起剧烈反应，产生高热，量大时能发生爆炸。当发生火警时，一般使用干砂、干土、干石粉扑灭火焰。

过氧化钠对皮肤、眼睛和粘膜会引起刺激。若眼睛被溅上过氧化钠，要用大量水重复冲洗。溅上皮肤，立即用肥皂和水冲洗。

过氧化钠被装入聚乙烯袋，再盛放在铁筒中，筒体外面应贴上“氧化剂”、“腐蚀性物品”的标志。整个包装必须完整密封，贮存在通风、干燥和温度适宜的地方。与有机物，还原剂，易燃物如硫、磷等物品应严格分开堆放，切勿混贮混运。雨天不宜搬运，防止受潮。搬运时应轻装轻卸，保持包装完整。

2.4.5. 应 用

(1) 作为密闭环境内空气再生药剂的成分和氧源 1kg 过氧化钠与湿空气、二氧化碳反应释放出 143.6L 氧同时吸收 287L 二氧化碳，利用这一特点，过氧化钠与超氧化物配合常作为空气再生药剂，净化密闭空间的空气和隔绝式呼吸器中的代谢气体，被广泛用于宇航、海底勘探、高原作业、矿井救援、消防救火、潜艇航行和医疗卫生等方面。英国从 1906 年起应用它(称为生氧粉 S)作为隔绝式呼吸器具内的空气再生药剂，以后用 $KO_2 \cdot Na_2O_2$ (PS)和 $2KO_2 \cdot Na_2O_2$(PPS)代替生氧粉 S。直到超氧化钠和超氧化钾制备成功，才逐渐代替它。但在某些情况下作为氧发生剂，尤其从经济角度来说，它比超氧化物更有利。

用过氧化钠制备空气再生药剂，采用转炉直接形成或压制粉碎间接形成，使其成为孔隙度大的颗粒，一般直径为 6～12mm。在制备过程中添加少量活化剂(又称催化剂，镍、钒、铬、钴、锰、铜和稀有金属，以及它们的氧化物)和水(以结晶水合物形式)，例如，二氧化锰(相当过氧化钠重量的 3%)混合，在 300～400℃时经过 1.5h 灼烧，经成型获得再生药剂颗粒。又如矿山用的供氧药剂，其中 $Al(OH)_3$(15%～20%)、MnO_2(5%～7%)、铝粉(2.5%～3.5%作为活化剂，而主要成分是 Na_2O_2(10%～20%)和 KO_2(49.5%～69.5%)。当过氧化钠与水作用或与其他生氧剂(氯酸盐、高氯酸盐等)混合加热时可作氧源。例如，使用过氧化钠与超氧化钾的混合物在水作用下制取氧：20%Na_2O_2 和 80%(重量)KO_2 配比制成直径 12mm，每片重 2.5g，表观密度为 1.2g/cm³ 的圆片。加热即可得氧的氧源实例：Na_2O50%，$BaO_2$25%，$BaFeO_2$5%，$BaMnO_4$10%，石棉 10%(重量)。用氯酸盐和高氯酸盐为主要成分的混合物制成所谓"氧烛"，其中，过氧化钠以 0.5%～20%(重量)作为添加剂吸收析出的游离氯。有关过氧化钠作为氧源可见参考文献[57～59]。另外，它与氯酸盐组成的混合物是具有相当爆炸力量的引爆物。

(2) 用于漂白天然与人造纤维和纸浆 过氧化钠大量应用在漂白棉、麻、毛等织品和原料，藤器、竹器以及人造纤维等方面。对漂白剂配方要求漂白溶液的 pH 值必须保持在一定的范围内，从而使由过氧化钠水解而形成的过氧化氢具有相当的稳定性。在大多数情况，过氧化钠以计算量加到硫酸溶液或碳酸氢钠水溶液中，并加入稳定剂硅酸钠或磷酸钠，配制成漂白剂。用于漂白线或织物的过氧化钠可与其他漂白介质，例如次氯酸钠和氯酸钠掺和使用[60]。用过氧化钠代替次氯酸钠漂白的黄麻更易着色，不会减弱纤维的强度，而且比次氯酸钠更经济。

过氧化钠广泛用于漂白木浆——机械纸浆，硫酸盐和亚硫酸盐的纤维素，旧纸浆和半化学纸浆，人造丝浆，稻草，麦秆浆，甘蔗浆和海绵，精制胶等等，用过氧化钠漂白机械纸浆比用其他漂白剂能取得更好的效果。在漂白硫酸盐和亚硫酸盐的纤维过程中，应用过氧化钠与苛性钠混合物进行漂白，不会减弱材料的牢固度。利用过氧化钠漂白旧纸浆，有利于消除纸上的印刷颜料，而对半化学纸浆来说，有利于减少纸浆的重量损失。经用过氧化钠特殊处理的纸浆可制造特殊的防腐包装纸[61]。在漂白木浆过程中，1kg 过氧化钠相当于 1.19kg35%过氧化氢溶液。为了保持漂白溶液的碱性(pH＝10～10.5)，用过氧化氢溶液时需要添加氢氧化钠，而用过氧化钠制备漂白溶液时，若碱性过大，只须用硫酸中和。在漂白溶液内添加 5%起缓冲作用的偏硅酸钠和作为稳定剂的硫酸镁。若用 NaOOH (或 $Na_2O_2 \cdot H_2O_2$) 进行多次重复漂白，可获得高级纸浆[62] (见漂白)。

(3) 冶金工业和分析化学 过氧化钠被称为矿石烧结的万能分解剂。它能分解许多合成材料、岩石、矿石、粗料混合物以及废料。用于硅酸盐工业、矿石处理和环境废物处理等部门。为制取钽盐和铌盐，用 Na_2O_2 与 NaOH (4：1) 混合物分解铌铁矿，亦可分解钛磁铁矿石和钛精矿石。把过氧化钠，或过氧化钠与过氧化氢，或过氧化钠与氟化锂混合物加到磨细的磷酸矿的水悬浮液中，有利于用阴离子泡沫浮选法富集矿石，使悬浮液保持 pH＝8～9，消除还原性杂质。

它与难溶的氧化物，硫酸盐，硅酸盐和一些合金熔融时，具有形成溶于水的化合物的能力，这个特点被应用于从矿石中提取金属以及分析化学上。例如过氧化钠熔化铬铁矿和其他铬矿石，以提取铬的化合物。亦可熔化滑石粉、蔷薇辉石 (Mn、Fe、Ca、Mg) SiO_3、绿柱石 $Be_3Al_2(SiO_3)_6 \cdot 1/2H_2O$、黑钨矿 (FeMn) WO_4、金红石 (TiO_2)、独居石、锡石、硅镁镍矿、铂矿及以 BeO 和 UO_2 为基底的陶土、耐火材料、砂，提取和分析金属元素。如测定矿石、硅酸盐、岩石、矿渣(炉渣)、合金中的钒；测定铬铁矿和合金、铁硅合金中的铁，铁和钢中的氧化膜。把多价元素 (如 Ti、Zr) 氧化成最高价，以过氧配合物形式存在于溶液中。还可用于测定微量磷，聚合物中的氯，过氯酸盐和钴、铜的比色测定，消除盐溶液中铁的杂质等。在冶金工业上所使用的 Grosback 试剂是由 4gMnO_2 和 4gNa_2O_2 溶在 100mL 水中制得。

过氧化钠用于金属零件表面处理，例如，含 50～100g/L Na_2O_2 和 300～400g/L NaOH 的碱溶液处理钢和铁表面，能使其发蓝。过氧化钠可作金属制品研磨膏的主要成分。含 0.5%～3%过氧化钠的氢氧化钠溶液很易除去不锈钢的表面氧化层。有 2μm 厚的 Ni-P 合金涂层的铁基质，在含 $Na_2O_2$100g/L，NaOH100g/L 和氨水 300mL/L 的溶液中，于 50℃时浸渍 3h，能除去涂层而不引起铁基质的腐蚀[63]。另外，使用过氧化钠能使生铁脱硫；在 1320℃时，1t 生铁内添加 10kg 过氧化钠可实现脱硫。过氧化钠作为熔剂能切割不锈钢零件，它还用于钢筋

水泥快干剂，精炼硅铝合金和面板印刷模亲水涂层。它可以作为电解质加工处理废金属中的钼[64]。它用于制造超导材料，如用 Na_2O_2、La_2O_3 和 Cu 于 850～900℃下加热 12～24h，处理后可制得超导体 $La_xNa_zCuO_2$（$x=0.1$～0.3，$z=2$～4.2），其 T_c 为 12～30K[65]。

(4) 化学合成及其他　过氧化钠是合成无机、有机过氧化合物的原料。例如合成超氧化钠、过硼酸钠、过氧水合碳酸钠等；有机过氧化合物如苯酰过氧化物，月桂基过氧化合物等，它们在生产塑料时用作聚合引发剂。

在银催化剂参与下，用过氧化钠使甲醇脱氢制取甲醛。它氧化硫醇而形成二硫化物。在制取醇酸树脂，2-氯乙烯均聚和共聚过程中，过氧化钠作为催化剂。还应用于烯烃（己二烯，丁二烯）聚合作用，引发 1-氰基、1-甲基乙基氯甲酸酯的聚合[66]。

过氧化钠与硝酸铵，2，4-二硝基苯酚，三硝基甲苯，火棉胶和丙烯胶的混合物可作信号弹与火箭固体燃料。过氧化钠与迭氮化钠（1∶1.55）混合物亦可作为火箭推进剂。在核爆炸时，为了消除地质层（煤或石油矿床）受到核污染，在爆炸物周围撒一层过氧化钠，使核爆炸产生的氚不会扩散到大气中，而直接转化成含氚水。用压制成片剂的过氧化钠装入特殊胶囊中，以保证核反应堆装置中阀的气密性。

过氧化钠可以作为饮水软化与废水处理的材料，能够在水中起去矿质作用及防止藻类及水草形成，在催化剂 Ag^+，Cu^{2+} 和 Co^{2+} 参与下能起消毒作用，也用于含氰化物的污水消毒。用每升水含 5g Na_2O_2，10g 硝基萘，在 50℃以下混合，然后用 5～10 倍量 Na_2CO_3，在 50～80℃时制备成脱臭剂，可以除去人体废物或废水中的臭味[67]。用 4.5%的二氯苯、0.5%Na_2O_2 同 $Na_2CO_3\cdot 3H_2O$ 作成溶液也能使蛋白、脂肪、淀粉等脱臭[68]。使用 Na_2O_2 处理含柠檬酸和铁锈防腐剂的污水是有效的[69,70]。大于 2%的 Na_2O_2 溶液可吸收废气中的 NO_x 达 90%以上，且经处理后 Na_2O_2 尚可重复使用[71,72]。

在制革工业中，过氧化钠适用于大型皮革的除去处理，使蛋白氧化而溶解在碱内，在制作面包和糖果点心时，应用它成功地消除由于使用黄豆而产生的特殊味道和气味。过氧化钠可以使光学玻璃褪色，使有机物脱色[73]，页岩油脱砷[74]，在金属切削液中加入过氧化钠，可增加切削工具的寿命[75]。在碱性电池内加入它，能改善电池效率。

用 CaO_2 和 Na_2O_2（1∶1）的混合物熔融含硫矿渣时，能使 S^{2-} 形成 SO_4^{2-}，避免 SO_3 和 H_2S 的逸散。其中，矿渣内的 S^{2-} 有 96%转化成 SO_4^{2-}。

2.5.　过氧化钠的加合物

2.5.1.　水合物

(1) 八水合过氧化钠　八水合过氧化钠 $Na_2O_2\cdot 8H_2O$ [12136-94-6] 是白色晶状粉末。密度 1.61g/cm³。晶体呈现六方薄片形式，属单斜晶系。在激光拉曼光谱中，八水合物内的 O－O 键振动特征频率为 842cm⁻¹。

冰和八水合物的低共熔点为－4.8℃，含 $Na_2O_2\cdot 8H_2O$ 19.2%（重量）。在温度低于 31.2℃，八水合物能以同元相形式保持在水中。31.6℃时在水中开始脱去结晶水，并进行水解而放出氧。$Na_2O_2\cdot 8H_2O$ 在水中的溶解度见参考文献[6]，它在 42℃熔化，在 110℃时完全脱去结晶水，并失去本身的活性氧。易与二氧化碳反应，贮存时应与大气隔绝。在 0～30℃时与定量的 CO_2 反应，同时除水而形成过二碳酸钠 $Na_2C_2O_6$，高于这个温度则形成碳酸盐和氧。

八水过氧化钠会缓慢分解，为了增加其稳定性，从母液中滤析沉淀，然后干燥，再用乙醚、二噁烷、四氢呋喃、乙腈、异丙醚、氯仿等任一溶剂洗涤，或者与 0.05%～5%（重量）硫酸盐、硝酸盐、焦磷酸盐、氧化镁、锡酸钠等任一溶液洗涤。例如，八水过氧化钠晶体用 0.1%硫酸镁喷洒，保存一个月之后损失活性氧 2.98%，而未经处理过晶体却损失 26.9%活性氧，也可用羟基丙基纤维和虫胶混合物覆盖晶体。

八水过氧化钠一般可用下列方法制备：a. 缓慢蒸发过氧化钠的冰水溶液；b. 使水蒸气缓慢作用于固体过氧化钠；c. 在－10～0℃时氧阴极电解还原氢氧化钠水溶液；d. 用氧氧化 3%氢氧化钠的醇溶液与氨溶液的混合物；e. 用过氧化钠与惰性溶剂（煤油、四氯化碳等）内的定量水混合，在温和条件下进行水合作用制 $Na_2O_2\cdot 8H_2O$。同样也制备出 $Na_2O_2\cdot 8D_2O$ [77883-46-6][76,77]；f. 用不含碳酸盐的氢氧化钠溶液，冷却到 15℃以下，缓慢地加入 30%H_2O_2 溶液（摩尔比为 2.83∶1）再加入 95%乙醇，密封振荡，过滤，用冷乙醇反复洗涤，产物置于硫酸干燥器内，维持 15℃温度贮存 10h 可获得[78]；g. 工业上制备方法类似于制取无水过氧化钠，即用氧氧化均二联肼和醇钠混合物，在定量水参与下反应。

$$C_6H_5NH—HNC_6H_5+2NaOC_2H_5+8H_2O+O_2\longrightarrow$$
$$C_6H_5N=NC_6H_5+Na_2O_2\cdot 8H_2O+2C_2H_5OH$$

醇与偶氮苯可循环使用。

在 $NaOH$-H_2O_2-H_2O 三元体系内，$Na_2O_2\cdot 8H_2O$ 存在的温度范围从－67～40℃，过氧化氢含量在 0℃和 10℃时高至 15%（重量），在 40℃时它存在的上限是 H_2O_2 含量为 6.7%。

(2) 二水合过氧化钠　将八水合过氧化钠置于硫酸或五氧化二磷的真空干燥器内，长期保存或 0℃下干燥，或在 20℃和 40～200Pa 真空压力下脱水，或在 40℃与无水过氧化钠混合，然后经机械压制都能获得二水合过氧化钠 $Na_2O_2\cdot 2H_2O$。

在苯内用低温测定密度，经加合性计算纯物质

$Na_2O_2 \cdot 2H_2O$ 密度（20℃）（1.98±0.09）g/cm³。65℃时水合物分解而析出结晶水，70～85℃时完全析出活性氧并能形成氢氧化钠溶液，它在空气中吸收含水分的二氧化碳而生成过二碳酸盐 $Na_2C_2O_6$。

2.5.2. 过氧水合物（过氧化氢加合物）

离子型过氧化物的一个明显特征是具有与过氧化氢形成加合物的能力。过氧化氢分子用强的氢键键合过氧离子，形成无限大的离子网。

用氧氧化溶解在苯或石油醚内的伯醇钠或仲醇钠（如异丙醇钠、苏醇钠、二苯甲醇钠等），例如二苯甲醇钠，形成氢过氧化钠：

$$C_6H_5CHONaC_6H_5+O_2 \longrightarrow C_6H_5COC_6H_5+NaOOH$$

另外，乙醇钠与浓的过氧化氢相互作用形成的化合物，一种认为是氢过氧化钠 NaOOH 或 Na（HO_2）[25277-93-4]，而另一种认为是过氧水合物 $Na_2O_2 \cdot H_2O_2$。目前还没有充分结构数据证实这两种形式是同一化合物或同分异构体。以前曾由电化学测量和综合散射光谱证实，在 $NaOH : H_2O_2=1$ 的溶液内存在 OOH^- 离子，认为溶液内稳定形式是氢过氧化离子，而在固体内是过氧水合物[9]。氢过氧化钠是白色晶体，它与二氧化碳作用时形成过一碳酸的酸式盐 $NaHCO_4$。65℃时过氧水合物的结晶过氧化氢分解而形成 $Na_2O_2 \cdot H_2O$，在285℃时熔化。而氢过氧化钠在温度70℃以上时立即分解而释放氧和生成氢氧化钠。

过氧化钠在0℃以上与浓度30%（重量）以上的过氧化氢溶液反应形成 $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$，脱水得二过氧水合过氧化钠 $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ [55396-24-2]；金属钠与过氧化氢溶液相互作用制取 $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2$；或均二苯肼、甲醇钠和氧的比例为3∶2∶3的混合物反应生成 $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2$。

$$3C_6H_5NHNHC_6H_5+2CH_3ONa+3O_2 \longrightarrow$$
$$3C_6H_5N=NC_6H_5+2CH_3OH+Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2$$

在 $NaOH\text{-}H_2O_2\text{-}H_2O$ 三元体系内，在温度－60～0℃和 H_2O_2 高浓度范围内，存在含 H_2O_2 63.5%的 $Na_2O_2 \cdot 4H_2O_2$，它具有较高的活性氧（37.37%），但在0℃以上将会损失结晶的过氧化氢形成 $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2$。$Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ 是相当不稳定的化合物，晶体属单斜晶系。在过氧化钠的加合物中，随着键合的结晶水或过氧化氢分子数目增长，其密度随之减少，例，$Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ 为 2.18 g/cm³，$Na_2O_2 \cdot 4H_2O_2$ 为 1.40g/cm³。$Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ 易吸收水分，与水反应生成四水二过氧水合过氧化钠 $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$。在低于室温时脱水形成氢过氧化钠。在157℃时加热，结晶过氧化氢被分解。在70～120℃，1.33kPa 真空条件下加热它，将形成过氧化钠、超氧化钠和氢氧化钠的混合物。

过氧化钠除与水、过氧化氢形成加合物，还能与一些无机和有机酸形成加合物，例如，$Na_2O_2 \cdot 2HCl$，$Na_2O_2 \cdot 2HCOOH$，$Na_2O_2 \cdot 2C_6H_5COOH$ 等。

2.6. 超氧化钠[3,6,9,79,80]

1931年 Pauling 引进三电子键概念，说明超氧离子 O_2^- 含有一个未配对电子。随后由实验证明，超氧化物是顺磁性物质，颜色变化由黄到橙。电子自旋共振光谱与预测的 O_2^- 电子基态$^2\Pi$相一致。

1936年 Казарновский 在实验室内按反应 $Na_2O_2+O_2 \longrightarrow 2NaO_2$ 制取超氧化钠 NaO_2 [12034-12-7]。1949年由 Schechter 在高温和高压条件下氧化过氧化钠而制得超氧化钠。在所有超氧化物中，超氧化钾和超氧化钠具有实际应用价值并能以工业规模生产。中国从1962年开始用高温高压法生产超氧化钠。

2.6.1. 性 质

2.6.1.1. 物理性质 在固体过氧化合物中，除臭氧化钠和臭氧化钾之外，超氧化钠的活性氧含量最大（43.6%（重量））。超氧化钠是黄色粉末，颜色随温度变化而变化：约－100℃时为白色，常温时淡黄色，而在高温时由深黄色变到橙黄色。超氧化钠晶体存在同质异构现象，具有4种温度变体：(a) NaO_2（Ⅰ）相（$T>223K$），晶体属立方晶系，成无序黄铁矿型结构，密度等于 2.21g/cm³；(b) NaO_2（Ⅱ）相（$196K<T<223K$），晶体属立方晶系，成有序黄铁矿结构（或立方 FeS_2 型结构），密度等于 2.24g/cm³；(c) NaO_2（Ⅲ）相（$43K<T<196K$），晶体属正交晶系，成白铁矿型结构，密度等于 2.25g/cm³；(d) NaO_2（Ⅳ）相（$T<43K$），平均相结构是白铁矿型结构。

NaO_2 的晶格能为 798.7kJ/mol。超氧化钠电子结构式 $Na^+ [:\ddot{O}=\ddot{O}:]^-$，表明存在一个未成对电子，而呈现颜色，并具有顺磁性。有效磁距 1.92×10^{-23}J/T（$2.07\mu_B$ 波尔磁子）。顺磁磁化率随其含量增加而线性增加。NaO_2 293K 时克磁化率 χ_B 为 33.0×10^{-6}。超氧化钠晶体在室温是光性均质体，只有一个主折射率 $n_D=1.470$[81]。由简单物质组成的超氧化钠 $\Delta H_{f,298}=$（－259.8±2.9）kJ/mol，$\Delta G_{f,298}=-216.7$kJ/mol，$\Delta S_{f,298}=-70.3$J/(mol·K)，在参考文献[16]内列出 298～1000K 范围内 ΔH 和 ΔG 值。NaO_2 升华热 96.2kJ/mol，接近金属钠的升华热。

超氧化钠在液氨中的溶解度随着温度降低而减少，温度低于－32.5℃时，溶液析出氨合物晶体 $NaO_2 \cdot 2NH_3$，因而降低溶解度[2,9,82,83]。

暴露在湿空气中的超氧化钠会逐步放出氧和失去黄色，若长期暴露，最终会变成含过氧化钠、氢氧化钠及碳

酸钠的混合物。因此，应将它保存在干燥的密闭容器内，在温度 65℃以下可以长期稳定，但在 100℃时开始缓慢分解而析出氧。

在干燥氧气内，约 120℃时它开始热分解而形成连续系列固溶体，临界固溶体组成 $Na_2O_{3.6}$，在 250℃时分解成过氧化钠，随着温度上升过氧化钠被熔化，在 540℃强烈地分解成氧化钠。金属氧化物对超氧化钠热分解有着不同的影响，六种金属氧化物 Cu_2O、NiO、Ag_2O、Fe_2O_3、Fe_3O_4 和 CdO 对热分解没有催化效应，但 PdO 和 TiO_2 能降低热分解温度，而 V_2O_3、V_2O_5、MnO_2、酞菁铜 (CuPh) 和 Al_2O_3 却能加快热分解，在 160℃时催化活性顺序依上述次序递减，到 250℃时这些金属氧化物作为共反应物 (co-reactants) 与它反应，形成像 $NaO_2 \cdot M_xO_y$ 类型的复合物，例如，与 MnO_2 形成绿色锰酸盐，这样，就使热分解过程变得复杂化。不同纯度的超氧化钠有着不同的热稳定性，这个现象归于制备超氧化钠时产生非平衡缺陷结构所致[84]。低于 360℃时固体 NaO_2 分解成 Na_2O_2 和 O_2 的平均反应活化能为 170kJ/mol，平均反应级数 2.48[85,86]。

2.6.1.2.　化学反应

(1) 与无机物反应　在室温时，超氧化钠与水反应迅速地析出全部活性氧，其反应热为 (66.5±2.9) kJ/mol。利用这个反应可以在实验室和医疗上制取氧气。

在温度 20～25℃时，超氧化钠与水蒸气反应，析出全部活性氧和形成氢氧化钠 (或其水合物)：

$$2NaO_2+H_2O\ (g) \longrightarrow 2NaOH+\frac{3}{2}O_2+93.3kJ$$

而在 0℃以下反应时，仅析出超氧化物中的氧，并以相当速率吸收大量水蒸气，形成结晶水合物及其溶液：

$$2NaO_2+8H_2O \longrightarrow Na_2O_2 \cdot 8H_2O+O_2+483.2kJ$$

超氧化钠只有在水蒸气参与下才和二氧化碳反应，室温时形成碳酸钠和析出全部活性氧：

$$2NaO_2+CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3+\frac{3}{2}O_2+214.5kJ$$

温度低于 10℃时，只析出超氧化物中的氧，形成过二碳酸钠 $Na_2C_2O_6$：

$$2NaO_2+2CO_2 \longrightarrow Na_2C_2O_6+O_2$$

超氧化钠与干燥的一氧化碳反应，温度必须高于 100℃，而在水蒸气参与下，95℃就能形成碳酸钠。加热时它既不与干燥碳酸钠，也不与无水氢氧化钠、无水碳酸氢钠反应。若有微量的水参与下，分别形成氢氧化物或其他的水合物 (与碳酸钠反应)，析出相应数量的氧 (与氢氧化钠反应) 和 CO_2，H_2O (100℃时碳酸氢钠反应)。

超氧化钠与溶解在液氨内的锂、钙、锶、镁、锌和镉的硝酸盐在－30℃时反应，形成这些元素的过氧化物，与硝酸钡以 2∶1 比例反应生成过氧化钡。与氯化铝的氨合物按 6∶1 比例进行反应。

$$12NaO_2+2(AlCl_3 \cdot NH_3) \longrightarrow$$
$$Al_2(O_2)_3 \cdot 6NaO_2+6NaCl+3O_2+2NH_3$$
$$Al_2(O_2)_3 \cdot 6NaO_2 \longrightarrow 2Na_3AlO_3+6O_2$$

它与四氨合硝酸铜 $Cu(NO_3)_2 \cdot 4NH_3$ 在液氨内反应，形成大量的氧化铜和氢氧化铜。在 20～70℃和 0.67～3.07kPa 下，NaO_2 与 NO_2 反应生成 $NaNO_3$，固体摩尔体积增加 1.5 倍，反应活化能为－13.4kJ/mol。在 500℃时熔融钠还原超氧化钠形成氧化钠并释放大量热。

(2) 与有机物反应　超氧化钠一般不溶于有机溶剂，但能以悬浮胶体形式溶于苯和四氢呋喃中，在无水和室温下，超氧化钠与各种有机化合物进行反应。

在无水苯介质内，超氧化钠与一元醇以等摩尔比进行的反应是相当缓慢的，若醇过量，则加快反应：

$$ROH+NaO_2 \longrightarrow RONa+\frac{1}{2}H_2O_2+\frac{1}{2}O_2$$

在伯醇系列中，反应速度随链的增长而降低。与仲醇反应非常缓慢，其中，由反应形成稳定的氢过氧化钠和游离基化合物，而后者不是自身脱氢产生酮，就是自身氧化成酮。

$$R_2CHOH+NaO_2 \longrightarrow R_2\dot{C}-OH+NaOOH$$
$$R_2\dot{C}-OH+NaO_2 \longrightarrow R_2C=O+NaOOH$$
$$R_2\dot{C}-OH+O_2 \longrightarrow R_2C(OO^{\cdot})OH \longrightarrow R_2C=O+HO_2$$

与叔醇反应就更慢，完成全部反应的时间要比伯醇多 10 倍以上，过量醇要多 15～30mol。

超氧化物对烷基、芳基卤化物能起反应，其中对烷基卤化物反应很缓慢，例如，与乙基碘化物、乙基氯化物和三苯甲基氯化物、异丙基溴化物的反应中，只有三苯甲基氯化物在四氢呋喃中与超氧化钠反应能迅速进行，并形成三苯甲醇。同样，它与烷基磺磺酸盐 (甲基、乙基、正丁基) 反应缓慢，而与甲基磺酸氯化物和对甲基苯磺酸氯化物在苯中却非常容易反应：

$$2NaO_2+RSO_2Cl \longrightarrow NaCl+RSO_3Na+\frac{3}{2}O_2$$

乙酰基过氧化物和苯酰基过氧化物在四氢呋喃 (THF) 介质中，经超氧化钠处理后分别还原成乙酸钠和苯酸钠：

$$(RCO_2)_2O_2+2NaO_2 \xrightarrow{THF}$$
$$2RCO_2Na+3O_2\ (R-乙酰基，苯酰基)$$

超氧化钠与羰基化合物的反应比烷基卤化物和烷基磺酸盐的反应更快，形成的产物更纯。例如，与醛 (苯醛、肉桂醛或糠醛) 在四氢呋喃或苯内，在氮气氛内进行反应：

$$2NaO_2+RCHO \longrightarrow RCOONa+NaOH+O_2$$

生成相应的盐和释放出氧。与菲醌在四氢呋喃中反应生成联苯酸和氧，而与二苯乙二酮在无水苯中反应生成二苯乙二酮酸。

2.6.2. 制 备

2.6.2.1. Schechter 高温高压合成法[79,80] 在高温高压条件下用氧氧化过氧化钠制取超氧化钠，装置见图5。这种制备方法主要取决于过氧化钠原料质量、分散度(细度)、湿度、杂质和反应器材料等因素。经过一系列对压力和温度条件改进性研究，获得温度250～280℃，压力10.13～12.16MPa的条件制取超氧化钠。在400℃和12.36MPa下能制取纯度近乎100%的NaO_2[87]，若使用金属钠喷雾氧化法，并以能获得最大的细度的过氧化钠作原料，在制备超氧化钠过程中能够达到最好转化率。

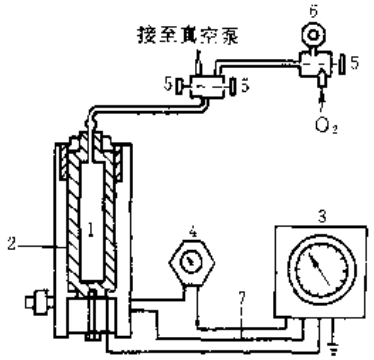


图5 高温高压制备超氧化钠装置

1—高压釜；2—加热筒；3—温度调节器；4—调压变压器；5—单向阀；6—压力表；7—热电偶

2.6.2.2. 有机溶剂法[85～90] 通过有机溶剂作反应介质，在常温和常压(或减压)条件下氧化金属钠制备超氧化钠是最有前途的合成方法。在四氢呋喃、吡啶、醇碱、苯和偶氮苯内氧化金属钠制取超氧化钠，除此之外，还因条件不同分别形成过氧化钠和氢过氧化钠。相比之下，用四氢呋喃溶液制备最为理想。在四氢呋喃溶液中苯酮和金属钠相互作用，制取纯度为95%～98%的超氧化钠。

$$(C_6H_5)_2C{=}O + Na \longrightarrow (C_6H_5)_2C(Na)(O^{\cdot}) \xrightarrow{O_2}$$

$$(C_6H_5)_2C(ONa)(OO^{\cdot}) \longrightarrow (C_6H_5)_2C{=}O + NaO_2$$

在上述反应中，添加非极性溶剂，例如粗石油(介于汽油和煤油之间的石油馏分)，溶解在四氢呋喃中的NaO_2会沉淀出来，干燥之后的NaO_2不再溶于四氢呋喃。

在对质子惰性的极性有机溶剂(例如吡啶、1，2-二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、四氢化苯酚)中，加入氧蒽酮，氧化金属钠能够制取超氧化钠产物，尤其在二甘醇二甲醚和1，2-二甲氧基乙烷中反应能获得含95%～99%的超氧化钠产物。芳香酮参与金属钠氧化过程按下列方程式进行：

$$Ar_2CO + Na \longrightarrow [Ar_2CO]^{-}Na^{+} \xrightarrow{O_2}$$

$$Ar_2C(OO^{\cdot})(ONa) \longrightarrow Ar_2CO + NaO_2$$

其中，酮被再生可以重新循环参与反应。在上述溶剂内除了氧蒽酮之外，还有呫吨酮、芴酮、苯酰酮、联二苯、萘、菲、蒽等，都能氧化金属钠制取超氧化钠。

2.6.3. 分 析

超氧化钠和其他碱金属超氧化物一样，水解形成中间基团HO_2，由此析出活性氧

$$MO_2 + H_2O \longrightarrow MOH + HO_2$$

$$2HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$2MO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2MOH + H_2O_2 + O_2$$

式中析出的氧占总活性氧的2/3，被称为超氧化物的氧，而余下的1/3活性氧，被称为过氧化物的氧，以H_2O_2形式析出。若测定碱金属超氧化物总活性氧含量，用2 mol/l. HCl-1mol/L $FeCl_3$溶液或0.5%硫酸铜溶液处理试样。

(1) 二次试样测定[91] 在第一份试样中，用2mol/L HCl-1mol/L $FeCl_3$溶液或0.5%硫酸铜溶液处理试样，用量气法测定活性氧含量，而在第二份试样中，用冷的硼酸酸化，用0.02mol/L高锰酸钾溶液滴定，测出过氧化物的活性氧含量，根据两者测量的差值算出超氧化物的活性氧含量。

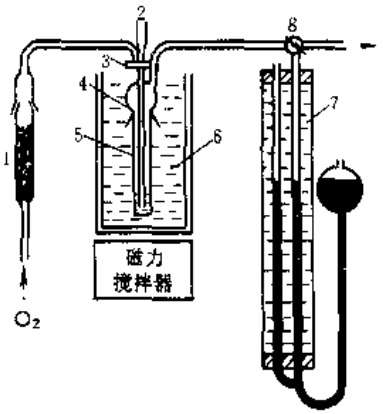


图6 Seyb-Kleinberg 法测定活性氧装置

1—高氯酸镁干燥管；2—加液漏斗；3—三通阀；4—磨口接头；5—反应器；6—冰水恒温浴；7—气体量管；8—阀

(2) Seyb-Kleinberg法（一次试样分步测定法）[92]：在0.2g超氧化物试样内添加5mL缓冲液（邻苯二甲酸二乙酯），然后加入10mL冰醋酸-邻苯二甲酸二乙酯(8∶2)的混合液，此时仅析出超氧化物的氧：

$$2MO_2+2HAc \longrightarrow 2MAc+H_2O_2+O_2$$

若加入15mL 1mol/L HCl-3mol/L $FeCl_3$ 混合液，用量气管测出氧气的体积（或用高锰酸盐法测定），可以测出过氧化物的氧。图6示意Seyb-Kleinberg方法测定超氧化物活性氧含量的装置。

有关重量法与量气法测定活性氧含量、二氧化碳含量的装置和操作细节也可见中华人民共和国化学工业部标准HG-794　75。

2.6.4.　应　用

超氧化钠的主要用途是作生氧剂和密闭系统内空气再生药剂的成分，例如用于化工、石油、煤矿、消防、军事等部门的隔绝式生氧面具内。在实际应用领域内有广阔的前途，有待进一步开发和研究。具体应用亦可参见超氧化钾的应用(2.10.5.)。

有关超氧化钠的安全注意事项的规定同过氧化钠，见2.4.4.。

2.7.　臭氧化钠[2,3,6,9,93~99]

1951年Казарновский等首先制取了臭氧化钠 NaO_3 [12058-54-7]。NaO_3 的密度在1.56～1.60g/cm³之间，活性氧含量为56.3%。它是明亮的深红色晶体，属四方晶系。晶体是正光性单轴晶，在偏振光中呈现出两色性：N_p 方向上呈现淡黄色，在 N_g 方向上呈现红褐色，折射率分别为 $N_p=1.405$，$N_g=1.49$。臭氧化钠生成焓为−188.28kJ/mol，晶格能544.34kJ/mol。

臭氧化钠在室温下是不稳定的，分解温度为(−10±2)℃。在温度高于0℃时 NaO_3 会自动热分解，形成超氧化钠、氧和带结晶水的氢氧化物。臭氧化钠与水反应形成氢氧化钠和氧。它也能吸收二氧化碳。

Казарновский用纯度98.2%以上的无水氢氧化钠粉末与含O_3 8%～9%的氧气作用，在−50～−60℃时有深黄色物质生成，然后用液氨萃取获得深红色溶液，蒸发液氨之后，从中析出深红色的结晶，产物含90% NaO_3，2%～3% NaOH，4%～6% H_2O。其中，水以水合物形式结合在氢氧化物内。与此同时，Whaley和Kleinberg观察到反应不仅能在0℃以下进行，而且也能在0℃以上进行。0℃以上制取的黄色臭氧化钠能稳定存在，不溶于液氨，不能从产物中分离出来，因为与氢氧化钠混杂在一起，而且产量极低。反应除了生成臭氧化钠之外，还形成超氧化钠。用液氨萃取在0℃以上合成的臭氧化钠比在0℃以下合成的困难，因为在0℃以上合成的臭氧化钠在反应过程中一旦中止臭氧流就瞬时分解，而残留的黄色产物是超氧化钠[100]。

在−80℃时用O_3与无水NaOH（或Na_2O）反应制取 NaO_3，用液氨萃取，−50℃蒸发液氨，制得含 NaO_3 88%～90%的红色晶体。在臭氧化钠的液氨溶液内加入氟仿，沉淀出红色臭氧化钠固体，缓慢蒸发液氨，获得臭氧化钠的氨合物 $NaO_3\cdot 5NH_3$。这个化合物具有相当的热稳定性和化学稳定性，在水中形成氧化氨和硝酸盐。

臭氧化物一经形成，立即用液氨萃取，因为碱金属溶于液氨、甲胺和*N*-甲酰二甲胺，而氧氧化物难溶于这些溶剂。因此，用液氨萃取是制备高纯度臭氧化物的一般方法。用臭氧氧化悬浮在氟里昂-12中的碱金属超氧化物亦能制取臭氧化物，这个方法能够避免产物因使用液氨而被臭氧作用所形成的硝酸铵和亚硝酸铵所沾污。制备碱金属臭氧化物一般在0℃以下进行。

臭氧化物在常温下是不稳定的，另外还具有吸收水分和二氧化碳的特性，在化学性质方面与超氧化物很相似，所以分析臭氧化物含量有一定的困难。应用低温加热失重的方法分析臭氧化物含量。在低温下，样品在氮气流下迅速置入系统中的分解室内，接着停止氮气流入，系统抽到0.133Pa真空，然后通入氮气流维持压力为1.33kPa，启动系统加热器，根据臭氧化物的分解温度，加热到一定温度，保温1h，从分解室取出样品，反复称重直至恒重，求出臭氧化物含量。

无机臭氧化物作为强氧化剂和氧源有待进一步探索和研究。

2.8.　过氧化钾[2,6,9]

2.8.1.　性　质

过氧化钾 K_2O_2 [17014-71-0] 是相当不稳定的白色化合物，极易被氧化成黄色的超氧化钾。它的活性氧含量为14.5%（重量），密度为2.40g/cm³。过氧化钾是反磁性物质，其晶体属斜方晶系，晶格能为2114kJ/mol。反应 $2K+O_2 \longrightarrow K_2O_2$ 的 $\Delta H_{f,298}=(-495.8\pm4.2)$ kJ/mol，$\Delta G_{f,298}=(-428\pm46)$ kJ/mol。参考文献[16]内记载着温度范围在298～1500K内的 ΔG 和 ΔH 值。

纯度97% K_2O_2 在(545±10)℃时熔化，而含KOH 9%的过氧化钾在(335±10)℃时熔化。在加热时必然会发生歧化反应 $3K_2O_2 \longrightarrow 2KO_2+2K_2O$，$\Delta H_{f,298}=153.6$kJ/mol。

过氧化钾具有碱金属过氧化物的化学通性。过氧化钾与I_2O_5反应分别形成O_2、KIO_3和K_5IO_6，而与KIO_3反应形成K_5IO_6和O_2。与Re_2O_7反应形成偏铼酸盐$KReO_4$，与TeO_2反应形成碲酸盐K_2TeO_4。在600℃时，过氧化钾与固体碱土金属氯化物反应形成氯化钾和碱土金属氧化物。与氧化锌反应生成K_2ZnO_2，在560℃时与PbO进行长期反应可获取$K_2Pb_2O_4$单晶[101]。过氧化钾

在熔融碱金属中不与 $LiNO_3$、$NaNO_3$ 进行均相反应，与 $RbNO_3$、$CsNO_3$ 进行均相氧化反应，在 KNO_3 熔盐中 K_2O_2 有一定的溶解度，具有氧化作用。在反应中，200～300℃时硝酸盐还原成亚硝酸盐，O_2^{2-} 离子被氧化成 O_2^- 离子。在熔融硝酸盐中，比较稳定的氧阴离子是超氧离子。过氧化钾不与溶解在四氯化碳中的卤素反应，在硫酸二甲酯中它与溴、碘反应，分别产生溴化钾和碘化钾，但不与氯反应，因氯与硫酸二甲酯形成稳定的化合物，阻止与过氧化钾发生反应。同样，在二甲亚砜内与溴、碘反应生成溴化钾、碘化钾及氧。过氧化钾在二甲亚砜、*N*、*N*-二甲基甲酰胺、六甲基磷酰胺等溶剂内的溶解度为（0.12～0.4）g/100g溶剂。过氧化钾与氧、二氧化硫、三氧化硫和三甲基氯化硅进行氧化反应，反应的表观活化能为（66.9±4.2）kJ/mol。利用核反应堆产生的水蒸气与过氧化钾反应代替反应堆内载热剂，按下列形式进行[102]。

$$K_2O_2+H_2O\ (g) \longrightarrow 2KOH+1/2O_2$$
$$2KOH+2K \longrightarrow 2K_2O+H_2$$
$$2K_2O \longrightarrow K_2O_2+2K$$

2.8.2. 制 备

用氧氧化金属钾制取纯的过氧化钾是不可能的，许多文献资料上误把超氧化钾视为过氧化钾，而用氧氧化金属钾可以制取纯的超氧化钾。

用氧化钾的歧化反应制取过氧化钾：在真空（1mPa）和450℃以上的条件下，蒸发 K_2O 而形成 K_2O_2（歧化反应的 $\Delta G_{f,298}$ 约为+214.6kJ/mol。

超氧化钾与溶解在四氯化碳中的二氧化氯相互反应，或在真空中加热分解超氧化钾都能制取过氧化钾，例如在真空压力 0.1Pa 和温度 340～350℃下，在刚玉坩埚内加热超氧化钾能制取纯度达 99.8%的过氧化钾。用这个方法可制取 X 射线结构研究的 K_2O_2 单晶。另外，用氧化氮与过量的金属钾一起加热也能制取过氧化钾。

2.9. 过氧化钾的加合物

在低温时用规定量的水加到过氧化钾液氨悬浮液中制取过氧化钾的水合物 $K_2O_2 \cdot nH_2O$（$n=1$ 或 2）。这不同于过氧化钠水合物的制备，但也会导致放热反应 K_2O_2 (s) $+H_2O$ (l) $\longrightarrow 2KOH+1/2O_2+182.8kJ$，比过氧化钠在水中的溶解热还大。过氧化钾的水合物不如二水合过氧化钠稳定，极易歧化成超氧化钾和氢氧化钾。

在真空条件下，氢氧化钾溶液通入过氧化氢溶液内，或过氧化氢的醇溶液作用醇钾溶液制取 $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$。悬浮在氟利昂 $CFCl_3$ 或四氯化碳 CCl_4 介质内的氢氧化钾，在氮气流下于-10～10℃时用浓的过氧化氢作用也可以制取 $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$。$K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ 是个相当不稳定的化合物，极易歧化分解成超氧化钾，最大转化率为90%。其晶体属单斜晶系，密度为 2.30g/cm³。

由金属钾对过氧化氢醚溶液作用形成 $K_2O_2 \cdot 4H_2O_2$，或约 5℃时在溶液内含 3mol K^+ 和 2～6mol 过氧化氢溶液内却能形成 $K_2O_2 \cdot 4H_2O_2$。它含有活性氧 32.49%，密度为 1.45g/cm³。$K_2O_2 \cdot 4H_2O_2$ 在 50℃时熔化，60℃放热分解形成氢氧化钾水合物 $KOH \cdot 1.3H_2O$。在 0℃时经 10 昼夜真空干燥转化成 $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$，温度提高到 64～100℃形成含 KO_2 90%～94%的化合物。

2.10. 超氧化钾

在 1811 年 Gay-Lussac 和 Thénard 报道，金属钾在氧气内燃烧形成黄色的氧化物，其氧含量比氧化钾大。在 50 年之后由 Harcoart 证实黄色氧化物的组成为 K_2O_4。直到 20 世纪 40 年代确定其化学式为 KO_2 [12030-88-5]，其结晶晶格由阳离子 K^+ 和超氧阴离子 O_2^- 组成。

2.10.1. 性 质

2.10.1.1. 物理性质 超氧化钾的颜色是金黄色，是热色性物质，即在室温时为金黄色粉末，而冷却至液氮温度时变成白色。活性氧含量为 33.8%。温度高于－23℃时，超氧化钾具有活化能为 2.08×10^{-19}J（1.3eV）的磁性半导体性质[103]。它是顺磁性物质，磁矩等于 1.9×10^{-23}J/T（2.04μ_B）。293K 的克磁化率 $\chi_g=20.4\times10^{-6}$。室温时，超氧化钾晶体具有碳化钙结构，并存在同质异构现象，具有 6 个温度变体；（a）KO_2（Ⅰ）相（或 β-KO_2）（$T>395$K），晶体属立方晶系，成氯化钠型结构，与 NaO_2（Ⅰ）类质同晶。该相是不稳定的，会缓慢地放氧分解成过氧化物和氧化物；（b）KO_2（Ⅱ）相（或 α-KO_2）（231K$<T<$395K），晶体属四方晶系，成碳化钙型结构。密度等于（2.158±0.001）g/cm³；（c）KO_2（Ⅲ）相（或 γ-KO_2）（196K$<T<$231K），相的平均结构与（Ⅰ）相的平均结构不易区别，通过 O_2^- 离子旋转和位移而形成正交晶系；（d）KO_2（Ⅳ）相（或 δ-KO_2）（12K$<T<$196K），在 196K 进行相变，形成单斜晶系；（e）KO_2（Ⅴ）相（7K$<T<$12K）和 KO_2（Ⅵ）相（$T<$7K），（Ⅴ）相晶体属三斜晶系；（Ⅵ）相 KO_2 是反铁磁性物质。KO_2 晶体是正单轴晶体，具有二个主折射率 n_o 和 n_e，产生双折射现象，$n_o=1.412$，$n_e=1.583$。KO_2 的晶格能 741kJ/mol。由简单物质组成的超氧化钾 $\Delta H_{f,298}=$（－282.8±3.3）kJ/mol，$\Delta G_{f,298}=-241.8$kJ/mol，$\Delta S_{f,298}=-76.1$J/（mol·K）。

超氧化钾热稳定性比超氧化钠大。由于 KO_2 中的杂质（氢氧化物，碳酸盐及其热化学过程的分解产物等）的影响，甚至纯的 KO_2 在测量熔点过程中分解产物的影响，难以精确测定其熔点，以前在文献中报道的熔点 380℃和 440℃是不正确的，借助于热谱图解间接法[104,105]和 Шредер 公式[9,106,107]估算出 KO_2 熔点约为

546℃。由热重法和差热分析研究，小于 360℃时 KO_2 热解成 K_2O_2 和 O_2 的平均活化能分别为 175 和 239kJ/mol，平均反应级数分别为 2.3 和 1.84[108,109]。有关 KO_2 热稳定性讨论详见参考文献 [6，9]。

超氧化钾能够溶解在液氨、乙腈、二噁烷、乙醚和二甲亚砜中，但溶解度很小，如加入冠醚却能增加其溶解度，例如，浓度为 0.3mol/L 的双环已基-18-冠-6-醚能使二甲亚砜溶解 0.15mol/L KO_2[110]。冠醚也能使 KO_2 溶解在不同的对质子惰性的溶剂（苯、四氢呋喃、*N*、*N*-二甲基甲酰胺）内[111]。测出二甲亚砜与 18-冠-6-醚内 KO_2 的吸收光谱，计算出吸收系数（$\lambda_{max}=250nm$）为（2686±29）$mol^{-1}\cdot cm^{-1}$，这值在相当范围内是浓度的线性函数，可作为分析 KO_2 的方法[112]。

2.10.1.2.　化学反应

(1) 与水、水蒸气和二氧化碳反应

超氧化钾与水反应：

$$2KO_2+2H_2O\longrightarrow 2KOH+H_2O_2+O_2$$

在室温时仅 100s 内完成，反应热为（55.2±3.3）kJ/mol，反应速度 $K_0=(0.351\pm0.006)\ h^{-1}$，随着 KOH 浓度增加而减小，若添加催化剂，例 $FeCl_3$、$Co(NO_3)_2$ 等会加快析氧速度。

超氧化钾与水蒸气反应，因温度、蒸汽量的不同，反应产物亦不同。反应温度在 19℃以上时，析出全部活性氧和形成氢氧化物（或水合物），在－10℃以下，仅析出超氧化物中的氧，保留过氧化物中的氧，形成过氧化钾水合物。在低温时，超氧化钾与过量水蒸气反应形成溶液，而在溶液中存在下列平衡：

$$2KO_2+nH_2O\rightleftharpoons 2(KOH\cdot 2H_2O)+3H_2O_2+(n-8)H_2O$$

随着温度升高平衡向右移动，由于过氧化氢的分解，反应变成不可逆。

超氧化钾在温度 10℃以下，有水蒸气参与时，与二氧化碳反应只析出超氧化物中的氧，而形成过二碳酸钾：

$$2KO_2+2CO_2\longrightarrow K_2C_2O_6+O_2$$

在低温反应中，超氧化钾完全转化成 $K_2C_2O_6$ 是困难的，因为在低温反应中存在扩散阻力并存在区域过热现象，因此，最终反应产物是过二碳酸钾、水合过氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、氢氧化物等。超氧化钾与干燥的 CO_2 反应，仅在 100～120℃下进行：

$$2KO_2+CO_2\longrightarrow K_2CO_3+\frac{3}{2}O_2+180.3kJ$$

只有在水蒸气存在时，超氧化钾在室温条件下与 CO_2 按两步进行反应：第一步形成氢氧化钾（或水合物）和析出氧，第二步再吸收二氧化碳形成碳酸盐。在温度 20～100℃之间，一般为 60℃左右，反应可形成碳酸氢钾。在超氧化物与 CO_2 和水蒸气混合物（体积比 2∶1）反应，则吸收 CO_2 和析出 O_2 之比为 0.82（接近人的呼吸商）。这类反应是应用超氧化钾作为空气再生药剂的基础，有关这方面研究已有不少文献报道[113～116]。

(2) 与氮的化合物的反应　在温度－72～60℃时，压力为 1.33～37.33kPa 的一氧化氮反应形成亚硝酸钾和析出氧，并形成少量硝酸盐：

$$KO_2+NO\longrightarrow KNO_2+\frac{1}{2}O_2\quad \Delta H=-556.5kJ/mol$$

$$2NO+O_2\rightleftharpoons 2NO_2$$

$$KO_2+NO_2\longrightarrow KNO_3+\frac{1}{2}O_2$$

反应活化能 43.1kJ/mol，速度常数 k 取决于压力 p，$k=k_1p^{0.6}$。反应在 20℃时很慢，而在 90℃时瞬时完成。与二氧化氮反应分别形成硝酸钾或亚硝酸钾。在 20～120℃和 NO_2 压力为 0.67～4.80kPa 条件下，反应活化能为 －13.8kJ/mol，反应产物体积膨胀 1.46 倍。

超氧化钾与干燥氨反应：

$$4KO_2+NH_3\longrightarrow KNO_3+3KOH+O_2$$

$$3KO_2+NH_3\longrightarrow \frac{1}{2}N_2+3KOH+\frac{3}{2}O_2$$

与溶解在液氨内的钙、锶、镁和锌的硝酸盐在－30℃时以 4∶1 和 2∶1 摩尔比反应形成相应的过氧化物，而硝酸锡和硝酸锂在上述条件下不起反应。超氧化钾与硝酸钡以 4∶1 比例反应形成在室温稳定的 $K_2Ba(O_2)_2O_2$。

超氧化钾在亚硝酸盐熔盐内不稳定，大部分转化成氧化钾。它能够溶解在钾、铷和铯的硝酸盐熔盐内，而在硝酸钠熔盐内有明显分解。Zambonin 用电化学方法研究反应 $2O_2^-\longrightarrow O_2^{2-}+O_2$ 的动力学和热力学[9]，证实在硝酸盐熔盐内起氧化作用的不是亚硝酸阴离子 NO_2^-，而是所形成的超氧离子 O_2^- 和过氧离子 O_2^{2-}。

(3) 与硫的化合物反应　元素硫与 KO_2 接触时发生燃烧现象，反应产物是硫酸盐。在－30～150℃温度范围内，有水分参与下，超氧化钾与硫化氢强烈地反应：

$$2KO_2+4H_2S\longrightarrow K_2S+3S+4H_2O$$

$$2KO_2+H_2O\longrightarrow 2KOH+\frac{3}{2}O_2$$

反应产生大量热，常常会引起爆炸，除硫化钾和元素硫之外，反应产物还有多硫化物和氢氧化物。它与高浓度硫化氢反应伴随着燃烧现象。在 H_2S 低浓度情况下，反应会形成硫酸钾。利用这个反应可以清除密闭环境中的硫化氢和提纯含硫化氢的石油。例如，含 $110cm^3/m^3$ 硫化氢和润湿的二氧化硫的气体以速度 120L/min 通过装满超氧化钾管，55min 时完全除去硫化氢。

超氧化钾与气态二氧化硫只有在温度 100℃以上才以明显速度进行反应：

$$2KO_2+SO_2\longrightarrow K_2SO_4+O_2+571.1kJ$$

反应速度正比于气体压力，过程的活化能为 251.0 kJ/mol。与硫酐反应形成亚硫酸钾 K_2SO_3 和亚硫酸氢钾 $KHSO_3$。在温度－20～－15℃时，超氧化钾与溶解在

亚硫酐内的液态硫酐反应形成缩四硫酸二钾盐：

$$2KO_2+4SO_3 \longrightarrow K_2S_4O_{14}+O_2$$

浓硫酸对 KO_2 作用时形成硫酸钾和析出臭氧。

(4) 与卤素及其化合物反应 超氧化钾与气态卤素(氯、溴、氟)反应形成相应的卤化物。与溶于无水四氯化碳的溴、碘反应亦形成卤化物；与碘反应比较缓慢，溴的反应速度比碘快好几倍，而氯却不易起反应。溴、碘在邻苯二甲酸二乙酯和二甲亚砜等溶剂内与超氧化钾反应亦形成卤化钾，但反应缓慢。利用卤素与超氧化钾反应可以测定 KO_2 的含量，例如用苯乙醇的碘溶液滴定溶于二甲亚砜的18-冠-6-醚内 KO_2，有一个满意的电位滴定终点[112]。超氧化钾与氟反应，在催化剂(AgO 或 Ag_2O)参与下形成 F_2O。

KO_2 和 BF_3 在液氮温度下反应形成很不稳定的化合物 $3KO_2 \cdot BF_3$，在160℃以上反应形成 KBF_4 和释放出氧。超氧化钾与盐酸仅在 -40℃以上有水分参与下进行反应，生成氯化钾、过氧化氢和氧。在200～260℃时，超氧化钾与氯化锂反应生成过氧化锂、氯酸锂和释放出氧，反应活化能＞9.5kJ/mol，除了 LiCl 反应之外，还与 NaCl，$CaCl_2$，Li_2CO_3 和 $CaCO_3$ 反应分别形成过氧化物和氧。它与碘酐反应分别形成高碘酸钾和中高碘酸钾：

$$2KO_2+I_2O_5 \longrightarrow 2KIO_4+\frac{1}{2}O_2$$

$$6KO_2+I_2O_5 \longrightarrow 2K_3IO_5+\frac{7}{2}O_2$$

与碘酸钾和高碘酸钾相互作用形成同一个盐：

$$2KO_2+KIO_3 \longrightarrow K_3IO_5+O_2$$

$$2KO_2+KIO_4 \longrightarrow K_3IO_5+\frac{3}{2}O_2$$

KO_2 与碱金属氯酸盐反应时定量地还原成氯化物。

(5) 与其他无机物反应 超氧化钾在水蒸气参与下与一氧化碳反应形成碳酸盐。氢对冷的超氧化钾不起反应，在加热时形成水和氢氧化钾。与臭氧-氧混合物反应形成臭氧化钾。

Klemm 和 Duquenoy 系统地研究了超氧化钾与过渡金属的反应[9]。它与氧化铜在氧气氛内，于400～450℃反应产生铜酸钾 $KCuO_2$，该产物在500℃以下稳定，溶解在稀酸内释放出氧和形成相应酸的铜盐和钾盐。与银反应形成氧化银。在加热情况下，超氧化钾会腐蚀金，但在500℃时铝却对它很稳定。氧化铁与超氧化钾在温度450℃和氧气氛内按不同比例分别形成 $KFeO_2$、K_2FeO_4 和 K_3FeO_4。在氧气内 KO_2 与 Co_3O_4 相互作用生成 $KCoO_3$。超氧化钾与氧化镍在300～350℃和氧气中反应形成 $KNiO_{2.5}$，而在400℃时生成 $KNiO_3$。KO_2 与 $ReO_2 \cdot ReO_3$ 和偏铼酸盐 $KReO_4$ 反应生成中铼酸盐 K_3ReO_5。在420℃时 KO_2 与 MnO_2 反应制取顺磁性的、属斜方晶系的锰酸盐 K_2MnO_4。

它与元素磷在低温时不起反应，而在磷的熔化温度时反应形成磷酸盐；与砷、锑反应分别生成砷酸盐和锑酸盐。KO_2 与 Sb_2O_3 在390℃反应形成 $KSbO_2$ 和 K_3SbO_4，与 $SeCl_2$ 反应生成硒、氯化钾、亚硒酸钾和硒酸钾，而与 SeO_2 反应只形成硒酸钾 K_2SeO_4。KO_2 与 TeO_2 进行高温固态反应，产生稳定的纯盐碲酸钾 K_2TeO_4。KO_2 与 NpO_2 反应形成七价镎盐：

$$NpO_2+3KO_2 \longrightarrow K_3NpO_5+\frac{3}{2}O_2$$

超氧化钾与石墨的混合物会引起爆炸。液态钾与超氧化钾在390～450K之间能控制地进行反应，高于450K时反应引起爆炸。若在低温时两者混合，以100 K/min 的升温速率加热亦会发生爆炸，而以 3K/min 的升温速率加热时，钾会稳定地氧化成超氧化钾。钠钾合金与纯超氧化钾混合不会爆炸，而自身会燃烧或着火；在上述混合物内，若存在湿气和碳氢化合物就会引起爆炸。等摩尔的 NaO_2 和 KO_2 组成低共熔化合物，熔点约321℃。KO_2 和 KOH 会形成熔点450℃的复合物 $KO_2 \cdot KOH$，在增高温度时会出现连续系列的固体溶液 $K[(OH)_x(O_2)_{1-x}]$。

超氧化钾属典型的超氧化物，具有氧化性质，其氧化性质以水解反应所形成的 HO_2 基为强氧化剂所表征，该基团既能引爆又能氧化。HO_2 基不仅在水溶液、水蒸气环境中，而且在许多含氢物质存在下形成。许多化合物与超氧化物反应，其氧化作用表现为 HO_2 基团参与下的连锁反应。与有机物相作用时可观察到反应爆炸特征。反应中 HO_2 基形成和作用过程，表现在少量水参与下的超氧化物强氧化能力。对典型的无机还原剂(无水情况下)却是惰性的，也没有释出氧的倾向。这现象被认为是由 O_2^- 离子相当大的键能所造成的。在与强氧化剂作用时，超氧化物表现出还原剂性质。

(6) 与有机物反应 超氧化钾与超氧化钠一样，一般不溶于有机溶剂中，但能以悬浮胶体形式溶解在苯、四氢呋喃等有机溶剂内。在无水条件下，与各种有机物在室温时就能进行反应。它与伯、叔醇反应生成醇化物，而与仲醇反应会转化成酮。它与二元酮、醛反应生成乙酰过氧化物 RCOOK。超氧化钾可作为苯乙酰和丙烯酸乙酯的聚合反应的引发剂，而且起抑制聚合作用。

超氧化钾和其他碱金属超氧化物一样，具有亲核试剂性能，尤其是与烷基卤化物，羰基和羧基化合物反应都证实这一性能。它能使酸酐和羧酸氯化物迅速转化成酰基过氧化物和芳酰基过氧化物。

在有机化合物与超氧化物反应或接触时，应该提高警惕防止偶然爆炸和火灾事故，尤其是特别注意温度和湿度的影响，因为高温和水分都会引起反应或加剧反应的程度。

2.10.2. 制 备

(1) 间接法 在-50℃时用氧氧化溶解在液氨中的

金属钾制取高纯度超氧化钾，氧化过程中液氨内不能存在水分。若在室温下进行氧化过程需 6 星期。

氧化钾在 350℃时与氧进行剧烈反应生成超氧化钾，氧化 KNH_2 亦能制取 KO_2。利用 $K_2O_2 \cdot nH_2O_2$ 真空干燥能够生成 KO_2。

用浓的过氧化氢溶液以不同摩尔比处理氢氧化钾，或在真空内干燥，或用喷雾干燥方法制取超氧化钾。在 0℃和氮气流中，向溶在氟利昂-11（或四氯化碳）的氢氧化钾溶液添加浓的过氧化氢，经过 2h 混合，然后真空下除去氟利昂（四氯化碳用倾滤法除去），水溶液在氮气流下蒸发，如在氟利昂介质中进行合成，则在 150～155℃下干燥沉淀，而在四氯化碳中进行，则干燥温度 180℃，最后获得含超氧化钾产物。与制备超氧化钠一样，在有机溶剂内氧化金属钾能够制取超氧化钾，例如，氧化溶解在苯和四氢呋喃中的醇钾[117,118]，或在二甘醇二甲醚等溶剂内，芳香酮参与下，氧化金属钾[24,119,120]等，用射频放电使氢氧化钾转化成高纯度超氧化钾[121,122]。

另外，钠钾合金升华时析出的金属钾蒸气经氧化能够制取超氧化钾。例如，氧化含钾 60%（重量）的钠钾合金，制得过氧化钠和超氧化钾的混合物，在美国称为“MOX”，其组成接近英国 PPS 药剂（$2KO_2 \cdot Na_2O_2$）。

（2）喷雾氧化法　工业上制备超氧化钾采用喷雾氧化法。它利用细粒传热和传质速度快的特点，通过喷枪将液态金属钾喷成雾状，与空气中的氧直接进行氧化反应。熔融金属钾雾粒随着空气流动和超氧化物颗粒沉降过程完成氧化过程。超氧化钾工业生产工艺流程与生产 Na_2O_2 的流程相同。喷雾氧化法制备超氧化钾比气相氧化法和转筒氧化法具有很大的优点：颗粒细度大，氧化彻底，工艺流程简单。生产超氧化钾都采用喷雾氧化法。

预热空气，经过除油、水和二氧化碳的净化步骤，从喷枪前部的空气环隙高速流出，产生一定的真空度，真空吸力通过熔钾吸管将熔钾槽内的液钾吸出喷嘴，被高速气流雾化喷入氧化室，空气和熔钾的混合速度由针形阀调节。而净制预热空气源源不断地通过导管高速进入氧化室，钾与空气中的氧进行氧化燃烧，在喷枪前呈橙红色火焰。形成的黄色超氧化钾聚集在氧化室底部。进入反应的空气温度控制在 100～200℃，熔钾罐温度 90～110℃，氧化室温度 210～250℃。空气量应该大于按化学计量的 5～15 倍。经喷枪的空气压力 0.29～0.44MPa，而经导管进入氧化室空气压力为 0.05～0.15MPa，制得活性氧含量≥31%以上，表观密度 0.6g/cm³ 以下的超氧化钾。

2.10.3.　分　析

超氧化钾的活性氧、二氧化碳含量分析，除了可以采用分析超氧化钠方法之外，还有下列方法。

（1）活性氧分析　在催化剂硝酸钴 1%的作用下，由水分解超氧化钾释放出氧，根据重量递减计算氧的含量。

$$2KO_2+H_2O \xrightarrow{1\%Co(NO_3)_2} 2KOH+\frac{3}{2}O_2\uparrow$$

容量约 100mL 的反应瓶，磨口盖上带有两个直管，分析前确保反应瓶的磨口密封，然后在一个直管内注入 1%硝酸钴水溶液，另一直管装入干燥的硅胶。加入约 2～3g 样品，在分析天平上准确称重。对准两直管的进出气孔，向反应瓶缓慢地逐滴加入 1%$Co(NO_3)_2$ 水溶液分解样品，不要使反应太剧烈，并同时稍为摇动，待反应完毕后，冷却至室温，然后再称重，二次重量之差为活性氧含量。

（2）二氧化碳含量分析　在超氧化钾中 CO_2 以 CO_3^{2-} 形式存在。根据下列反应方程式作为分析基础：

$$K_2CO_3+BaCl_2 = BaCO_3\downarrow+2KCl$$
$$BaCO_3+2HCl = BaCl_2+CO_2\uparrow+H_2O$$
$$KOH+HCl = KCl+H_2O$$

准确称量 2～3g 样品，用无二氧化碳的蒸馏水溶解于 250mL 容量瓶中，并稀释至刻度，混合均匀。吸取 10mL 试液于锥形瓶中，加入 10mL10%$BaCl_2$ 溶液，加 3～4 滴酚酞，用 0.1mol/L HCl 溶液滴定碱，直至溶液的红色消失。再加入 1～2 滴甲基橙指示剂，继续用 0.1mol/L HCl 溶液滴定，直到由黄色变为橙红色为止。由两次消耗 0.1mol/L HCl 溶液体积计算出样品中 CO_2 含量。

2.10.4.　安全事项[56]

超氧化钾具有腐蚀性和氧化性，在国际上被列入氧化剂类，在中国被列为一级无机氧化剂。其危险特性是遇水及水蒸气产生高热，量大时可能引起爆炸，接触酸或酸蒸气能放出有毒气体。遇易燃物如硫、磷等也能引起燃烧爆炸。

本品的包装、贮存、运输等要求，遇到火灾和处理人体伤害的情况可以参照过氧化钠处理的方法。

2.10.5.　应　用

超氧化钾的主要用途是作生氧剂和密闭系统内的空气再生药剂的成分。

它可以被制成特殊氧发生器用于水下切割金属。用超氧化钾和过氧化钠混合物制成生氧剂，提供野战医院需要，例美国制造从 23L 到 680L 不同规格的生氧剂，最大的可供 20 个病人使用。

利用超氧化钾制成隔绝式呼吸器可以装备消防队员、矿山救生队员及登山队员使用。呼吸器主要组件是生氧罐，罐内装有不同直径的生氧剂颗粒（一般有 0.5～0.95mm，0.95～2.1mm），颗粒层横向装填，与空气流方向垂直，也有颗粒层装在金属网上，每层含有氧氯铜 1%。美国制造 C-K 生氧罐装置及 1978 年生产的层叠式 A-1 型（呼吸器主要制造厂商为 Mine Safety Appliance

Company MSAC)，法国制造的隔绝型呼吸器（采用冷却系统）都采用超氧化钾作生氧剂，中国制造的Sy-1型生氧罐，前苏联制造的РП-46型生氧罐却采用超氧化钠作生氧剂。

超氧化钾和超氧化钠被用于载人密闭系统内再生空气，例如潜艇、水陆两用坦克、宇宙飞船、地下掩蔽所等。有关美国宇宙飞船内使用超氧化物情况见参考文献[123～128]，前苏联宇宙飞船"东方号"和"联盟号"生命保证系统应用超氧化物情况参见文献[129～132]。超氧化钾用于宇航员的宇宙服的背囊内，重11kg背囊能保证宇航吸热调节和供应宇航2h的氧气。

在氧化镁惰性基质中使用钾和钠的过氧化合物作为工业吸滤防毒面具吸收毒气，例如，对工业毒物硫酐、氮氧化物、一氧化碳和氨蒸气获得可靠防御。超氧化钾不仅能清除空气中的二氧化碳，而且也能清除大量有害气体，例如吲哚、类臭素（3-甲基吲哚）、硫化氢、甲酚蒸气和盖烷醇[$C_{10}H_{19}OH$]，还有杀菌作用[133]。有关超氧化物净化空气的内容可见参考文献[9,134,135]。除此之外，超氧化钾可除去石油中的H_2S以净化石油，亦可作为芴、二苯甲烷等经氧化生产酮类的引发剂[136]。近期用于制备超导材料[137]。

$$KO_2+BaCO_3+Bi_2O_3 \longrightarrow Ba_{1-x}K_xBiO_{3-y}$$

2.11. 臭氧化钾

1949年由Казарновский等首次制取出了臭氧化钾KO_3[12030-89-6]晶体。

臭氧化钾是红色结晶物质，仅在密封容器内0℃以下时稳定。KO_3的密度等于1.99g/cm³，活性氧含量为46%。臭氧化钾具有二氟化钾类型的体心四方晶胞。其晶体具有两色性：在N_p方向上呈现淡黄色，而在N_m方向上呈现红褐色。臭氧化钾晶体是负光性单轴晶，具有大的双折射，折射率$N_p=1.396$，$N_m=1.694$。晶格能为697.5～748.9kJ/mol。臭氧化钾是顺磁性，磁矩为1.6×10^{-23}J/T（$1.73\mu_B$）。

由简单物质组成KO_3的生成焓$\Delta H_{f,298}=-$（259.8±3.8）kJ/mol，臭氧化钾与氧化钾、过氧化钾、超氧化钾之间热力学关系如下。

$$2KO_3 \longrightarrow K_2O+\frac{5}{2}O_2,\ \Delta H_{f,298}=159kJ/mol$$

$$2KO_3 \longrightarrow K_2O_2+2O_2,\ \Delta H_{f,298}=25.1kJ/mol$$

$$2KO_3 \longrightarrow 2KO_2+O_2,\ \Delta H_{f,298}=-50.2kJ/mol$$

有关臭氧化钾反应的热力学函数（298.16K）见参考文献[96]。

在325～373K温度范围内测出臭氧化钾的分解热为13.39kJ/mol，而298.16K时为24.3kJ/mol。（60±2)℃为臭氧化钾的分解温度。

臭氧化钾能溶解在液氨内，在－35℃时溶解度达到最大值14.82g/100g。KO_3与液氨长期接触是不合适的，因为开始反应会形成臭氧化铵，而液氨内的臭氧化钾经光解反应使深红色溶液逐渐化成淡黄色，最后形成白色的氢氧化钾沉淀。

臭氧化钾是强氧化剂，具有游离基特征。无论在室温或在零度时，与水能瞬时起反应，经过形成中间基团OH阶段而析出氧。它与酸反应析出氧和形成游离的羟基，例如，在室温时臭氧化钾与甲酸水溶液反应而形成氧、二氧化碳、一氧化碳和氢。在50℃时与乙酸蒸气反应瞬时进行，以淡青光的形式消逝，基本产物是CO_2、CO、H_2、H_2O和少量甲烷。对氢卤酸反应：

$$2KO_3+HX \longrightarrow KX+KOH-\frac{5}{2}O_2\ (X\text{为卤素})$$

在0～－20℃温度范围内，臭氧化钾与水蒸气饱和的空气作用，1h内失去活性氧分别为100%（0℃）和79%（－20℃）。在温度0～20℃时臭氧化钾强烈地与水蒸气相互作用，完全析出活性氧和形成二水合氢氧化钾$KOH\cdot2H_2O$。当水蒸气存在时，臭氧化钾与二氧化碳相互作用，生成碳酸钾和它的结晶水合物。在极端干燥情况下它与CO_2不起反应。

由氢氧化钾臭氧化获得98%纯度的臭氧化钾，反应活化能为12.97kJ/mol[136～138]。通过臭氧处理超氧化钾亦能够制取臭氧化钾[99,139]

$$KO_2+O_3 \longrightarrow KO_3+O_2+119.2kJ$$

2.12. 过氧化铷

过氧化铷Rb_2O_2[23611-30-5]含活性氧7.88%，密度3.65g/cm³，熔点为570℃。过氧化铷呈现双晶现象：斜方晶体和立方晶体。温度120～125℃时，斜方晶体转变成立方晶体，这种转变是不可逆的，而斜方晶体在任何温度下都属于亚稳定性。用二甲苯比重瓶法测量密度$d_{20}=3.97g/cm^3$。晶格能为2025kJ/mol。反应$2Rb+O_2 \longrightarrow Rb_2O_2$，$\Delta H_{f,298}=(-424.7\pm41.8)$kJ/mol，$\Delta G_{f,298}=(-361.9\pm48.1)$kJ/mol。在参考文献[16]内列出298～1500K的ΔH和ΔG值和在参考文献[140]内表述了300～360℃范围内过氧化铷热分解过程并计算热力学函数。

氧化液氨内金属铷制取过氧化铷，产物纯度不仅取决于氧的严格定量，而且取决于氧化速度和溶液内金属浓度。若缓慢氧化，过氧化物转化成$RbNH_2$。在1.33×10^{-3}Pa的真空内，630℃时蒸发氧化铷形成过氧化铷。

过氧化铷能结合过氧化氢形成过氧水合物$Rb_2O_2\cdot nH_2O$，亦能转化成超氧化铷RbO_2。在$RbOH-H_2O_2-H_2O$体系内存在$Rb_2O_2\cdot4H_2O_2$，含有活性氧23.60%，密度为1.62g/cm³，它在30～40℃时分解。

2.13. 超氧化铷

在1896年首次由金属铷直接氧化合成超氧化铷

RbO_2 [12137-25-6]。在－50℃时用氧氧化溶解在液氨中的金属铷，或用喷雾法将熔融金属铷喷入氧气内制得含 98%以上 RbO_2 的产物。在温度 150℃和压力 0.4Pa 下，用氧氧化金属铷，然后在 300℃下充分氧化制得含 99.1%RbO_2 产物。

超氧化铷是黄色顺磁性物质，磁矩为 1.76×10^{-23} J/K (1.89μ_B)。在 293K 时克磁化率 $\chi_g=12.9\times10^{-6}$。室温时超氧化铷晶体具有碳化钙结构，并存在同质异构现象，有 4 个温度变体：(a) RbO_2 (Ⅰ) 相 (ε-RbO_2) ($T>420K$)，晶体属立方晶系，成氯化钠型结构；(b) RbO_2 (Ⅱ) 相 (α-RbO_2) ($194K<T<420K$)，晶体属四方晶系，形成碳化钙结构，密度 3.06g/cm³；(c) RbO_2 (Ⅲ) 相 (β-RbO_2) ($15K<T<194K$)，晶体属正交晶系，它能分解成 3 个亚变体 (submodification)，第一亚变体 ($135K<T<194K$)，属似四方晶系，第二亚变体 ($70K<T<135K$)，属正交晶系，第三亚变体 ($15K<T<70K$)，属单斜晶系。RbO_2 (Ⅲ) 相是孪生的，单元晶胞是由四方晶系的碳化钙型晶胞增大三倍而构成的；(d) RbO_2 (Ⅳ) 相 (δ-RbO_2) ($T<15K$)，晶体属单斜晶系。RbO_2 晶体是正单轴晶体，具有二个主折射率 $n_o=1.428$，$n_e=1.575$，产生双折射现象。晶格能 705.8kJ/mol。RbO_2 熔点是 540℃。由简单物质组成超氧化铷的 $\Delta H_{f,298}=(-284.5\pm2.5)$ kJ/mol，$\Delta G_{f,298}=-261.9$kJ/mol。

超氧化铷与无机、有机物质相互作用类似于超氧化钾。超氧化铷与臭氧反应形成臭氧化物。它与过渡金属氧化物反应，例如，在氧气氛下与氧化镍在 450℃和 310℃反应分别获得组成为 Rb_2NiO_3 和 $Rb_2NiO_{2.5}$ 的镍酸盐。它与 ReO_2、TeO_2、SeO_2、MnO_2、Sb_2O_3 反应分别获得相应酸式盐 Rb_2ReO_5、Rb_2TeO_4、Rb_2SeO_4、Rb_2MnO_4、$RbSbO_3$ 和 Rb_3SbO_4。它与 NpO_2 反应生成正七价镎的化合物：$NpO_2+3RbO_2\longrightarrow Rb_3NpO_5+\frac{3}{2}O_2$。超氧化铷与碘酐和 $RbIO_4$ 反应形成中高碘酸铷 Rb_3IO_5。

2.14. 臭氧化铷

1951 年首次制得臭氧化铷 RbO_3 [12060-04-7]：在－30℃时氢氧化铷和臭氧反应，随后用液氨萃取产物，蒸发液氨析出含臭氧化铷的橙黄色细晶[141]。1966 年曾制取含 96.6%的臭氧化铷产物[142]，由金属铷喷雾在氧-氩混合气体中制取含 93.3%RbO_2 产物，以流态化形式将产物在 0℃时进行臭氧化作用，获得 76.5%RbO_3 的产物，然后用液氨萃取获得高纯度的臭氧化铷。

在 20℃时臭氧化铷密度为 2.75g/cm³。RbO_3 活性氧含量为 30%。臭氧化铷是双轴晶体，具有多色性：在 N_p 方向上呈现淡黄色，而在 N_g 方向上呈现深褐色。它有三个折射率 $N_p=1.456$，$N_m=1.576$ 和 $N_g=1.750$。臭氧化铷晶体属单斜晶系，并是共生的孪晶。晶格能 598.3 kJ/mol。它是顺磁性，磁矩为 1.5×10^{-23}J/T (1.62μ_B)。298K 的克磁化率 $\chi_g=-8.1\times10^{-6}$。RbO_3 生成焓 －259.4kJ/mol。反应 $RbO_2+O_3\longrightarrow RbO_3+O_2$ 的反应热为 117.2 kJ/mol。

液氨中臭氧化铷的溶解度，－48℃，10.5g/100g；－83℃，4.3g/100g。

在温度 18～50℃范围内臭氧化铷比臭氧化钾和臭氧化铯稳定性大，分解不会自动催化。在室温臭氧化铷缓慢分解。若有少量水存在，在 40～60℃时发生热分解。

2.15. 过氧化铯

过氧化铯 Cs_2O_2 [12053-70-2] 是白色粉末。它是反磁性物质。密度为 4.47g/cm³，熔点为 597℃，活性氧含量为 5.37%。过氧化铯晶体属斜方晶系，晶格能 1947.7 kJ/mol。反应 $2Cs+O_2\longrightarrow Cs_2O_2$，$\Delta H_{f,298}=(-401.7\pm62.8)$ kJ/mol，$\Delta G_{f,298}=(-332.6\pm71.1)$ kJ/mol。在参考文献 [16] 内列出 298～1500K 的 ΔH 和 ΔG 值。有关 300～340℃范围内的过氧化铯的热分解及过程热力学函数详见参考文献 [143]。对于反应 $2Cs_2O_2$ (s) $\longrightarrow$ $2Cs_2O$ (s) $+O_2$ (g)，在 410℃时，$\Delta G=(-41.8\pm3.5)$ kJ，$\Delta H=(-76.3\pm1.5)$ kJ，$K_p=(6.47\pm0.02)\times10^{-2}$kPa。

在－70～－50℃时，用定量氧快速氧化液氨内金属铯，或用规定量的氧氧化放置在铅的舟形皿内的金属铯，能制取符合组成 Cs_2O_2 的化合物。氧化铯在真空度 1.33×10^{-3}Pa 和 500℃的条件下进行歧化反应亦能制取过氧化铯。此外，在氧气流中，分解 5-硝基巴比土酸的铯盐能形成过氧化铯[144]。

过氧化铯能够同时作为铯源和氧源，在热电子变换能中用于增强起始电功率[145]。

过氧化铯能形成过氧化氢的加合物 $Cs_2O_2\cdot4H_2O_2$。它存在于 $CsOH$-H_2O_2-H_2O 体系内。密度 2.71g/cm³，活性氧含量 18.44%。它在 45℃时熔化，50℃时分解。在温度 56～100℃范围内，真空加热而形成含 CsO_2 94%的化合物。

2.16. 超氧化铯

超氧化铯 CsO_2 [12018-61-0] 是金黄色的粉末，活性氧含量为 14.5%，密度为 3.80g/cm³，熔点为 450℃。室温时，超氧化铯晶体具有碳化钙结构，并存在同质异构现象，具有 4 个温度变体：(a) CsO_2 (Ⅰ) 相 (γ-CsO_2) ($T<403K$)，晶体属立方晶系，氯化钠型结构；(b) CsO_2 (Ⅰ) 相 (α-CsO_2) ($190K<T<403K$)，晶体属四方晶系，具有碳化钙型结构，在室温时 CsO_2 (Ⅱ) 相属正交晶系，是孪生的；(c) CsO_2 (Ⅲ) 相 (β-CsO_2) ($9.5K<T<190K$)，晶体属正交晶系，是孪生的。它具有 3 个亚变体；(d) CsO_2 (Ⅳ) 相 (δ-CsO_2) ($T<9.5K$)，属

正交晶系。CsO_2 晶体是正单轴晶体，具有两个主折射率，$n_o=1.493$，$n_e=1.570$，产生双折射现象。超氧化铯的晶格能 678.6kJ/mol。它是顺磁性物质，磁矩为 1.75×10^{-23}J/T（$1.89\mu_B$）。293K 的克磁化率 $\chi_g=9.3\times10^{-6}$。超氧化铯 $\Delta H_{f,298}=(-289.5\pm0.8)$ kJ/mol，$\Delta G_{f,298}^{\ominus}$ −266.9kJ/mol。在 380℃时反应 $2CsO_2$（s）$\rightarrow Cs_2O_2$（s）$+O_2$（g），$\Delta H=(-83.3\pm2.0)$ kJ/mol，$\Delta G^{\ominus}=(-33.5\pm3.7)$ kJ/mol，$K_p=(0.21+0.03)$ kPa。

1906 年首次用金属铯氧化的方法制取超氧化铯，制备超氧化铯有六种方法：① 用氧氧化溶解在液氨内的金属铯；② 用氧氧化金属铯，例如，在实验室条件下，用喷雾氧化法制得含 97%超氧化铯产物，用纯度 99%金属铯喷雾在氧和氩气内燃烧，制取纯度 99%的超氧化铯；③ 用氧氧化氢氧化铯，例如在 500℃时进行氧化，可以获得超氧化铯；④ 过氧化铯的过氧水合物的热分解；⑤ 用氧氧化铯汞齐；⑥ 用氧氧化氧化铯。有关合成超氧化铯的实验室方法见参考文献 [2]。

超氧化铯与无水醇不起反应，而与水起反应：

$$2CsO_2+2H_2O\longrightarrow2CsOH-H_2O_2+O_2$$

与干燥的二氧化碳仅在加热时反应：

$$2CsO_2+CO_2\longrightarrow Cs_2CO_3+\frac{3}{2}O_2$$

在 300℃时，氢将它还原成氢氧化铯、水和析出氧。它与臭氧-氧混合物反应形成臭氧化铯。在 300℃时加热超氧化铯和氧化镍（Cs∶Ni=2∶1）混合物时形成镍酸盐 $Cs_2NiO_{4.55}$，在 340℃时，Cs∶Ni=3∶1 时反应制取 $Cs_3NiO_{4.63}$。在 304℃与 ReO_2 反应生成中铼酸盐 Cs_3ReO_5；在 420℃时与定量的 MnO_2 反应形成顺磁性锰酸盐 Cs_2MnO_4；与 SeO_2 反应形成硒酸盐 Cs_2SeO_4；与 Sb_2O_5 反应形成锑酸盐 Cs_3SbO_4；与 TeO_2 反应形成碲酸盐 $CsTeO_4$；与 I_2O_5 反应形成中碘酸盐 Cs_3IO_5；与 $CsIO_4$ 反应也形成中碘酸盐；而与 NpO_2 反应形成 Cs_3NpO_5。

2.17. 臭氧化铯

用臭氧作用液氨内的氢氧化铯制取臭氧化铯 CsO_3 [12053-67-7]；以流态化形式使超氧化铯与臭氧分别在 0℃以下[146~148]和以上[149]进行反应，用液氨萃取之后分别制得含 92.5%和 94.3%CsO_3 的产物。

臭氧化铯的密度为 3.19g/cm³，活性氧含量为 22.1%。它是顺磁性物质，克磁化率 $\chi_g=6.3\times10^{-6}$。臭氧化铯的热稳定性界限为+82℃。臭氧化铯晶体光学上是正光性单轴晶，各向异性，具有多色性：在 N_m 方向上呈现淡黄色，折射率 $n_m=1.523$，在 N_g 方向上呈现深樱桃色，折射率 $n_g=1.69$。其晶体具有二氟化钾类型的体心四方晶胞。晶格能为 573.2kJ/mol。

臭氧化铯对水蒸气和二氧化碳相当不稳定。它易被水分解而析出氧：$2CsO_3+H_2O\longrightarrow2CsOH+5/2O_2$。含有水的臭氧化铯在 40～60℃时热分解，最终分解成超氧化铯。

2.18. 铵的过氧化合物

2.18.1. 氢过氧化铵

1898 年 Меликов 和 Писаржевский 将氨和过氧化氢的乙醚溶液混合，并冷却溶液到−40℃，获得过氧水合氨组成为 $2NH_3\cdot H_2O_2$，经结晶然后再脱水形成被认为是过氧化铵 $(NH_4)_2O_2$ 的化合物[3,9]。但在 NH_3-H_2O_2-H_2O 三元体系内，化合物 $NH_3\cdot H_2O_2$ 在体系内起主导作用，$NH_3\cdot H_2O_2$ 的区域约占相图面积 53%[2]。在溶液内氨同过氧化氢形成两个分子加合物，其中，一个分子加合物 $NH_3\cdot H_2O_2$ 转变成固体时形成氢过氧化铵 NH_4OOH。它们之间存在固、液相之间平衡：

$$\underset{\text{（液相）}}{H_2O_2+NH_3}\rightleftharpoons\underset{\text{（固相）}}{NH_4^+ +HO_2^-}$$

平衡强烈地向左移动，反应平衡常数仅是 10^{-3}。由此说明，在液相存在分子加合物 $NH_3\cdot H_2O_2$，而在固相中转化成 NH_4OOH。

除氨溶液与过氧化氢的醚溶液反应之外，还可用氨蒸气和过氧化氢的水溶液反应制取 NH_4OOH。但由醚溶液制得晶体比由水溶液制得的稳定性好。另外，从水溶液中析出晶体，不应在真空内干燥，而用滤纸吸干。

氢过氧化铵是白色晶体，反磁性的。晶体属单斜晶系。在 NH_4OOH 晶胞内，OOH^- 离子以短的氢键 0.272～0.285nm（2.72～2.85Å）相结合。

除了 NH_4OOH 之外，还有四甲铵、四乙铵过氧化物的过氧化氢加合物 $[(CH_3)_4N]_2O_2\cdot xH_2O_2$ 和 $[(C_2H_5)_4N]_2O_2\cdot xH_2O_2$，这些化合物中的结晶过氧化氢分子数尚未精确测定出来。在真空内干燥，$[(CH_3)_4N]_2O_2\cdot xH_2O_2$ 会转化成超氧化物 $[(CH_3)_4N]O_2$。

2.18.2. 烷基铵的超氧化物[2]

烷基铵 $[(Alk)_4N]^+$ 离子类同碱金属离子，可以形成超氧化四烷基铵 $[(Alk)_4N]O_2$。

在镁阳极和氧-铂阴极之间电解氯化四甲铵的液氨溶液，电解反应如下：

$$Mg+2Cl^-\longrightarrow MgCl_2+2e$$
$$(CH_3)_4N^+ +e+O_2\longrightarrow[(CH_3)_4N]O_2$$

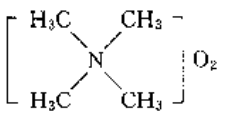
分别生成氯化镁和超氧化四甲铵，而氨溶液变成黄色，蒸发液氨获得超氧化四甲铵。氢氧化四甲铵 $[(CH_3)_4N]OH$ 溶液与过氧化氢反应生成 $[(CH_3)_4N]_2O_2\cdot xH_2O_2$，经真空干燥转化成超氧化四甲铵 $[(CH_3)_4N]O_2$。超氧化钾

与溶解在液氨内的氟化四甲铵 $[(CH_3)_4N]F$ 反应，生成不溶于液氨的氟化钾和溶于液氨内的超氧化四甲铵，蒸发液氨后获取超氧化四甲铵。利用四烷铵卤化物的水溶液与 Ag_2O 的水悬浮液反应形成氢氧化四烷铵的水合物，再与超氧化钾进行固-固反应形成氢氧化钾、氧和超氧化四烷铵[150,151]：

$$[(Alk)_4N]OH \cdot xH_2O + yKO_2 \longrightarrow [(Alk)_4N]O_2 + yKOH + zO_2$$

式中，$x=2$ 或 5，$y=5$ 或 11，$z=3$ 或 7。烷基为甲基、乙基和丁基。反应物质在预先充满干燥氮气的容器内搅拌 2h，然后移入真空干燥器内（压力为 13.3Pa），经过 3～4 昼夜不断搅拌，经液氨萃取，制得超氧化四甲铵纯度达 97%，超氧化四乙铵达 98%，超氧化四丁铵达 90%。

超氧化四甲铵是淡黄色的晶体，密度为 1.11g/cm³。晶体属体心四方晶系。超氧化四甲铵的结构形式如下：



它是顺磁性分子，磁矩 1.7×10^{-23}J/T (1.89μ_B)。20℃时克磁化率 $\chi_g=(14.27\pm0.16)\times10^{-6}$。

超氧化四甲铵非常容易吸湿，溶解在水内释放出氧气。它在液氨内溶解度在－35℃为 6.91g/100g，在－74℃为 0.96g/100g，而在－80℃时 NH_3-$[(CH_3)_4N]O_2$ 体系完全凝固。

超氧化四甲铵在 97℃熔化，在 100℃以上开始分解，127～130℃超氧化物进行爆炸性分解。热分解的气体产物是氧、水蒸气和三甲胺，固体产物是四甲铵的碳酸盐和一些有机物。热分解的活化能约 133.9kJ/mol。

超氧化四乙铵是顺磁性物质，其晶体属四方晶系。它在液氨中的溶解度为 43.7g/100g（－50℃），50℃时熔化，在 55～69℃范围内化合物分解而释出氧。

2.18.3. 臭氧化铵和臭氧化四甲铵[2]

（1）臭氧化铵　1907 年 Manchat 等就发现在稀臭氧通入到液氨中，溶液变成深橙黄色。溶液颜色在－70℃最深，到－60℃时消失。1962 年 Solomon 等首先在温度－100～－105℃范围内，液氨经臭氧化作用析出红色固体——臭氧化铵 NH_4O_3 [12161-20-5]。液氨在－77℃凝固。为了在低温时保持液态而稳定臭氧化铵，应用氟仿作溶剂。

臭氧化铵是顺磁性物质。臭氧化铵在－126℃以下稳定，－126℃时开始分解。臭氧化铵分解反应：

$$2NH_4O_3 \longrightarrow NH_4NO_3 + \frac{1}{2}O_2 - 2H_2O$$

认为在 0℃以上时分解产物是硝酸铵，而在 0℃以下分解产物却是过硝酸铵 NH_4OONO_2[9]。臭氧化铵可作为固定式照明弹燃料[152]。

（2）臭氧化四甲铵　1929 年 Traube 等用臭氧处理氢氧化四甲铵制取红色的物质 $[(CH_3)_4N]O_3$ [78657-29-1]。1960 年 Solomon 等[153] 在 25℃时将氢氧化四甲铵臭氧化，然后用液氨萃取，制得臭氧化四甲铵，1964 年 Marshall 等[154] 亦提出了合成 R_4NO_3 的方法。

臭氧化四甲铵在 25℃以下稳定，在 25℃时完全分解，分解产物是氧、三甲胺、水、四甲胺甲酸酯和四甲胺碳酸酯和过氧化氢。它在－63℃的液氨中溶解度为 (1.3±0.1) g/100g。$[(CH_3)_4N]O_3$ 的生成焓为 (207.1±18.8) kJ/mol。

3. 铜族元素的过氧化合物

铜族（ⅠB 族）元素——铜、银、金不会形成过氧化物（或稳定的过氧化物）。即使有时存在所谓稳定的过氧化物，亦是金属处于高价态。它们既不能用氧直接氧化，也不能用过氧化氢溶液作用制取。前者与金属元素的热力学性质有关，后者与过氧化氢同时具有氧化、还原性质，而铜、银、金又具有可变价态有关。

在 0℃以下，$Cu(OH)_2$-H_2O_2-H_2O 体系中产生组成为 $CuO_2\cdot H_2O$ 和 $CuO_2\cdot H_2O_2\cdot H_2O$ 的化合物，但只能存在于过氧化氢溶液中。在 0℃时，$Cu(OH)_2$ 与过氧化氢溶液相互作用也能制取化合物 $CuO_2\cdot H_2O$ 和 $CuO_2\cdot 0.5H_2O$。低温时，铜盐与 H_2O_2 作用获得 $Cu(O_2)(O_2H)\cdot nH_2O$，不同作者报道这个化合物具有不同的颜色：黄棕色，橄榄色和黑色。在室温下化合物缓慢失去氧，加热迅速失氧，而干燥固体失氧很慢。稀酸、稀碱分解化合物成 H_2O_2，并释放出氧，这种化合物被认为是 O_2^{2-} 离子取代 OH^- 离子的产物[155]。用 CuO 与过氧化氢溶液相互作用制取组成 $CuO\cdot xH_2O_2$ 的化合物，认为化合物是氧化铜上吸着 H_2O_2[156]。H_2O_2 溶液加入含柠檬酸的硫酸铜溶液时，产生一个不稳定的棕色溶液，认为是含过氧基的配合物 $[Cit\text{-}Cu(O_2)]$（Cit 表示柠檬酸基）[157]。Cu^{2+} 能与许多配合物形成过氧配合物 $[LCuOOH]^+$，L = bipy（吡啶基）、Im（咪唑基）、CN（氰基）等[158～160]，及超氧配合物 $[CuAO_2]^+$[161]（A = 外消旋-5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环四癸烷）。

4. 碱土金属元素的过氧化合物

除了镭之外，碱土金属（ⅡA 族）元素都能形成过氧化物。除了钡之外，它们与锂一样不能直接用氧氧化金属合成过氧化物，一般用碱土金属氢氧化物与过氧化氢溶液相互作用制取，而超氧化物通过过氧化物的加合物歧化反应而获得。钙、锶、钡的过氧化合物属于 $M^{2+}O_2^{2-}$ 型，而镁的过氧化物属于 HO-MOOH 型。过氧化铵的分子结

构还未弄清楚。在－65℃时，用溶解在氟利昂-12中的臭氧与溶解在同一介质中氢氧化铍相互反应制取过氧化铍 BeO_2[97330-34-2][162]，但对它的性质没有作过详细研究。据报道[163]，铝热法熔接时在镁或铝丝上涂一层过氧化铍，能防止金属进一步生锈。

纯的镁、钙、锶和钡的过氧化物是无色和反磁性物质。工业纯产品显淡黄色或奶油色，这是因含超氧化物杂质所造成的。

碱土金属过氧化物既不溶于水，也不溶于有机溶剂，也不被水分解。对湿空气和二氧化碳的作用以及热分解比碱金属过氧化物具有更大的稳定性。与稀酸溶液反应形成相应的盐和过氧化氢。它们与水、过氧化氢分别形成水合物、过氧水合物。

用制取碱金属超氧化物的方法制备碱土金属超氧化物没有取得成功，金属钙、锶、钡在氧气中燃烧形成氧化物，但与高温、高压的氧相互作用不会形成超氧化物，而只能通过过氧化物的加合物歧化反应制取。

有关碱土金属臭氧化物的合成研究在60年代才真正开始，1966年首次合成臭氧化钙、臭氧化锶和臭氧化钡[164]。碱土金属超氧化物和臭氧化物仅处在实验室研究阶段，没有实现工业生产。

高锰酸盐法测定碱土金属过氧化物的活性氧含量，通常不用硫酸，而是在磷酸参与下进行，这样就避免了在硫酸内形成吸留过氧化物的不溶性硫酸盐。

4.1. 过氧化镁[2,6,42,56]

(1) 性质　从水溶液制取的过氧化镁 MgO_2[14452-57-4]沉淀是白色微晶细粒，而且有很多的吸附水。无臭，几乎无味，其外观及物理性质与氧化镁相似，不溶于水和丙酮，但它能逐渐被水分解而析出氧。过氧化镁晶体具有二硫化铁型(黄铁矿型)结构，属立方晶系。密度为3.3 g/cm³(据Arne等[165]报道，密度为3.18g/cm³)，活性氧含量为28.4%。它易被稀酸水溶液溶解而生成过氧化氢。它在常温下稳定，加热时分解为氧及氧化镁：$MgO_2 \longrightarrow MgO+1/2O_2+21.3kJ/mol$。在100～140℃时，过氧化镁蒸发吸附水，并且受水蒸气作用被水解，在200～250℃时 MgO_2 发生缓慢分解，完全脱析吸附水而形成 $Mg(OH)_2$，同时析出部分氧。在340～375℃时 MgO_2 完全分解形成氧化镁和析出氧。反应 $1/2Mg+1/2O_2 \longrightarrow 1/2MgO_2$，$\Delta H_{f,298} = (-311.3 \pm 2.1)$ kJ，$\Delta G_{f,298} = 284.5$kJ[166]。

(2) 制备　制取过氧化镁的工业方法是氧化镁与过氧化氢溶液相互反应。

a. 轻质氧化镁法　将轻质氧化镁与浓的过氧化氢溶液反应，经干燥而获得含50%过氧化镁的产物；

b. 可溶性镁盐法　将可溶性镁盐制成含7%氧化镁的镁乳液，与浓的过氧化氢按等体积混合，在150℃下反应一昼夜，经真空过滤、水洗，再在70℃和压力10.7kPa真空条件下干燥一昼夜，制取含60%MgO_2的产物。过氧化镁晶体非常微小，在晶体表面可以吸留许多水分子，要完全除去这些水分子几乎是不可能的。因此，制备的最纯过氧化镁组成为 $(MgO_2)_2 \cdot H_2O$。将含水或无水氧化镁直接与化学计量的70%的过氧化氢溶液剧烈搅拌，并随时冷却，将获得混合物快速喷雾干燥，制取 MgO_2 产物[167]。

在实验条件下，用过量的浓度为80%过氧化氢溶液与氢氧化镁作用，制得含80%过氧化镁的产物；硝酸镁与液氨内的 KO_2(或 NaO_2)在－30℃时反应，制得含 MgO_2 25%的产物。在 H_2O_2 和 $Mg(NO_3)_2$ 的混合溶液中，缓慢添加 NH_3(或 NH_4NO_3)溶液，调节pH为6.5并控制沉淀速率，使沉淀与母液陈化大约3星期，可以改善结晶度。沉淀用过氧化氢、醇和醚洗涤，在110～120℃用空气干燥大约2天，几乎除去所有吸附水。这个方法亦适用于制备过氧化锌和过氧化镉[167]。

工业纯的过氧化镁一般是过氧化镁、氧化镁的混合物，无固定结晶水。一般工业纯分为25%MgO_2和50%MgO_2两种。本品属二级无机氧化剂，与还原剂，有机物，易燃物(如硫、磷等)混合后，经摩擦、撞击，有引起燃烧爆炸的危险。灭火时采用干砂、石粉。它们的包装应密封并被贮存于阴凉通风干燥仓间内。与还原剂、易燃物等危险品严格分仓存放。搬运时要轻装轻卸，切勿猛摔、撞击。严防吸潮分解，雨天不可运输，切勿露天堆放。

过氧化镁的水合物，组成用 $MO_2 \cdot xH_2O$ 表示，推测有 $MgO_2 \cdot 0.5H_2O$[77883-47-7]和 $MgO_2 \cdot H_2O$[12502-56-6]。其属于HO—M—OOH·xH_2O 类型，实质上属于水合过氧化物和过氧酸之间的过氧化物中间类型[6]。

(3) 应用　过氧化镁在医药上用作解酸剂及防酵剂，适用于治疗消化不良、胃酸过多、便秘、腹胀、肠内异常发酵等症。也用于制造一系列化工产品，例如防腐软膏、牙膏和化妆品。也可用于饮水消毒、漂白、废水处理。例如，用它处理含甲醛废水，消除效果达75%～80%[168]。工业上用 MgO_2 制作防污油漆[169]，与 H_3BO_3 合用以除去冷却系统中各种绿藻[170]。也能有效地除去空气中的臭氧[171]。用于水果保鲜[172]以及去除溶解在水中的Fe、Mn离子及微生物[173]。MgO_2 与CuO用作氧化催化剂除去居住室内的烟雾等[174]。

4.2. 超氧化镁

借助于电子顺磁共振光谱(ESR)证实有 $Mg(O_2)_2$[12325-85-8]的存在。用过氧化氢溶液与氢氧化镁作用制取的过氧化镁产物(含 MgO_2 39.46%)，再经受臭氧作用，可得到超氧化镁。由臭氧发生器制备的含 O_3 9%的气体以20L/h速度饱和氟利昂-12溶液，使之呈现鲜蓝色。将过氧化镁加入到溶液内，用液氮冷却至－100℃，搅拌

1h，然后提高溶液温度到－85～－65℃之间，悬浮液经真空过滤析出黄橙色沉淀，制取含 60%$Mg(O_2)_2$ 的产物[24,162,175]。在温度－36～－29℃之间，产物伴有急剧析氧的现象，表示超氧化镁的分解。含 $Mg(O_2)_2$60%产物的结构分析表明，超氧化镁在 $a_{六方}=1.144nm$(11.44Å)和 $c/a=1.1$ 的六方轴内具有菱面晶胞($a_{菱面}=0.788nm$ (7.88Å)，$\alpha=93°$)[24,176]。

4.3. 过氧化钙[2,6,42,55,78]

4.3.1. 性　质

过氧化钙 CaO_2[1305-79-9]是白色结晶粉末或黄色结晶粉末(因含超氧化物杂质所引起)，密度为 2.92 g/cm^3，活性氧含量 22.2%。难溶于水，不溶于乙醇、乙醚、丙酮。过氧化钙晶体具有碳化钙结构，属四方晶系。晶格能为 2956kJ/mol。在 100℃时，CaO_2 的解离压为 5.06MPa，过氧化钙是反磁性物质，磁化率 $\chi=-23.8\times10^{-6}$。反应 $Ca+O_2\longrightarrow CaO_2$，$\Delta H_{f,298}=(-654.4\pm4.2)$ kJ，$\Delta G_{f,298}=-602.5$kJ。$CaO_2\longrightarrow CaO+1/2O_2$，$\Delta H=$ 22.7kJ/mol。折射率为 1.895。

过氧化钙在温度 300℃以下加热没有释放出大量氧，在 375℃开始分解和 400～425℃时完全分解成氧和氧化钙。在 300～350℃和氧压 1.33～101.3kPa 下，过氧化钙解离过程的表观活化能为 18.8kJ/mol。

过氧化钙低于分解温度时，在催化剂(MnO_2 等)参与下与干燥的二氧化碳反应。在含水分的二氧化碳气流中，在 145℃时开始分解。添加 MnO_2，NaOH 或 CuO 能够提高反应分解速率。用氢还原过氧化钙时，300℃以下形成 $Ca(OH)_2$，而 300℃以上被还原成 CaO。过氧化钙与金属铝反应按下式进行：

$$3CaO_2+2Al\longrightarrow Al_2O_3\cdot3CaO+1610.8kJ$$
$$2CaO_2+2Al\longrightarrow Ca+CaO\cdot Al_2O_3+1142.2kJ$$

利用这个反应，把它们作为预热添加剂应用在冶金上。过氧化钙在湿空气中能够分解，而与稀酸反应生成过氧化氢。含 $CaO_2$1%的水性泥浆的 pH 值为 12～12.5。过氧化钙对紫外线辐射作用具有稳定性，不会被分解。

4.3.2. 制　备

一般通过八水过氧化钙脱水制取过氧化钙。

(1) 钙盐法[6,42]　用氯化钙(或硝酸钙)与过氧化氢溶液与氨水反应。例如，将 10 份氯化钙($CaCl_2\cdot6H_2O$)溶于 5 份水，在搅拌下加入 50 份 30%过氧化氢溶液，再加入 7 份 25%氨水与 30 份水的混合溶液，并冷却至－3～2℃，沉淀经离心分离而获得八水过氧化钙结晶，再经干燥脱水制得过氧化钙。或由 20%氯化钙溶液，氨和过氧化氢的水溶液加入到 0～4℃冷水中，过氧化氢和氨(含 2.5%H_2O_2 和 2%NH_3)的混合物内，其 $CaCl_2:H_2O_2=1:4$，由此可制得纯度较高的过氧化钙。

(2) 氢氧化钙法[2,6,177～179]　用氢氧化钙(或氧化钙)与过氧化氢溶液反应，采用逐渐脱水的方法，先将八水过氧化钙溶液加热到 50～60℃，除去 6 个水分子转化成二水过氧化钙，在 110～150℃时经真空干燥转化成无水过氧化钙。例如，将 10 份氢氧化钙，15 份氯化铵及 30 份水混合并冷却至 0～5℃，在搅拌下加入 15 份 30%过氧化氢溶液，温度保持 0～5℃，沉淀经离心分离获八水过氧化钙，再经干燥脱水制得过氧化钙。或水与粉状 $Ca(OH)_2$，按比例混合制取 50%$Ca(OH)_2$ 悬浮液，再与 70%H_2O_2 溶液反应。其中，用 300mg/LPO_4^{3-} 作稳定剂，制得过氧化钙淤浆，再经喷雾干燥，制得纯度为 76.4%的过氧化钙，颗粒平均大小为 5μm。在氢氧化钙(或钙盐)与 H_2O_2 的碱性介质反应时，滴加沸点低于 300℃的有机物，如醇、酮或二噁烷，可以提高过氧化钙的产量。

(3) 硝酸钙法[2]　硝酸钙与溶于液氨内的 KO_2(或 NaO_2)在－30℃时相互作用，生成含量不大于 60%的过氧化钙。用高纯度的硝酸钙、氨水和过氧化氢溶液相互混合由喷嘴喷入反应器内进行反应，可获得纯度为 94%的过氧化钙。

另外，氢氧化钙与在辉光放电时所产生的原子氧反应，可制取含 47.8%CaO_2 的产物[180]。

过氧化钙在美国由 FMC 公司生产，每年销售量约几百吨。

4.3.3. 安全事项[56]

过氧化钙在国际上被列入氧化剂类，中国将它列入一级无机氧化剂类。通常可装入由聚乙烯作衬里的硬纤维纸桶内。在市场上供应的过氧化钙含量大于 60%。本品的粉尘能刺激眼睛、皮肤和粘膜，在处理过氧化钙时应佩戴防尘面罩、风镜和手套。本品严禁与有机物，还原剂，易燃物如硫、磷等物相混，否则有引起燃烧和爆炸的危险。遇潮气也能逐渐分解。因此，贮运时必须注意贮存在阴凉通风干燥的仓间内，不得存放在露天。包装必须密封，严防吸潮分解。搬运时要轻装轻卸，严禁猛摔、撞击，包装损坏应及时处理，保持包装完整。应与盛装有机物、还原剂、易燃物的物品严格分仓贮存。雨天运输时必须遮盖。

遇物品火警时，应用干砂、干土、干石粉扑灭火焰。

4.3.4. 应　用

在国际上过氧化钙应用于面包加工工业，例如它与尿素酵母混合作为发酵生长剂[181]，增加面包的可塑性和引发酵母生长。还用于口香糖及其他食品、牙膏和牙粉、化妆品等制造时的添加剂，例如，CaO_2 以 20%量掺入烟

丝内制得香烟，不影响香味而且不会有CO放出[182]，在牙膏生产中，以0.5%～5.0%过氧化钙与磷酸二钙，山梨醇及其他物质混合可防牙齿损坏[183]。

在铜的冶炼过程中，加入CaO_2可去除铜中杂质锑、砷、铋[184]。处理含硫化物的矿石时，可用CaO_2：Na_2O_2=1：1混合处理，避免SO_3、H_2S逸出，使S转化为SO_4^{2-}[185]。它与过氧化锶一起用于丁基橡胶(如GR-1)硫化过程，以改善橡胶质量，而BaO_2，MgO_2和$K_2S_2O_8$对这一硫化过程却无效[186]。过氧化钙亦可作为氧化物阴极材料[187,188]。

表5 过氧化钙作为生氧剂的示例

组成(或配方)	用途(生氧能力)	文献
CaO_2(含活性氧11.3%)200g，20%$H_2SO_4$800ml	氧源(5.8L/min)	[193]
$CaO_2$15，柠檬酸15，活性炭15，石膏50，pH调节剂5份，加入30%氯乙烯，醋酸乙烯、氨基甲酸乙酯(溶在有机溶剂中)，40℃下干燥。溶于300mL水(以浸没颗粒为准)中即可产生O_2	生氧剂(800mL/h)	[194,195]
$CaO_2$10～20，$Ca_3(PO_4)_2$ 20～40，$MnO_2$3～8，石膏10～50，活性炭1～5份，制成ϕ3cm×1cm圆块，与水作用	生氧剂(70mL/h)	[196]
CaO_2(含活性氧11%)500，$CaCO_3$350，原丙烯酸钠50，$Na_2SiO_3$50，聚磷酸钠50	生氧剂	[197]
CaO_2(1～5mm)：$CaCO_3$(小于3mm)=1:5	用于养鱼池塘作氧气发生剂	[198]
$CaO_2$60，有机酸40，活性炭8，pH控制剂2g	用于养鱼池塘作氧气发生剂	[199,200]
$CaO_2$200，硬脂酸200，活性炭600	用于保鲜蔬菜、水果、鲜花的生氧剂	[201,202]

它应用于农业上改良土壤，用作种子及谷物的无毒消毒剂。例如，含CaO_2的土壤，遇湿气可长期缓慢析氧，有利于植物对营养的吸收和肥料利用，用80份过氧化钙和10份藻酸钠制成颗粒放在植物根部并覆盖好即可[189]。用过氧化钙100份，无水石膏80份，硫酸钾8份的混合物用于稻谷消毒，使其发芽速度快和苗壮[150,191]。

用不溶于水的聚合物(聚乙烯，聚苯乙烯，丙烯酸甲酯-乙烯共聚物)涂于过氧化钙颗粒表面制成活性大、寿命长的氧化剂，含量为0.05～1g/L时可降低水介质发酵和从水中除去Cl 和ClO [192]。利用它与酸的反应作为各种用途的生氧剂[2]，如表5所示。

过氧化钙可作杀菌剂、防腐剂、解酸剂、油类漂白剂及封闭胶泥的速干剂的成分。在环境保护领域内清除各种有害物质方面，它显示出明显的效力。以过氧化钙与聚氯乙烯按1：9比例配制成杀菌剂用于水果防腐[203]。在水处理方面，如将50%CaO_2与35%H_2O_2溶液等量混合，可除去水中铁、锰、微生物和臭味，降低废水中的COD[204]，被染料所污染的水(如含20mg/kg甲基紫)，加入CaO_2后，用盐酸调节污水的pH为5，即能基本消除污水颜色[205]。含Cu、Cr、Mn、As等离子的废水经CaO_2处理，取得明显的效果，如Cu^{2+} 100mg/kg，经处理降低为0.34mg/kg，Cr^{6+} 100mg/kg，在pH=1，2，3时分别降为0.002，0.48和0.98mg/kg，As^{3+} 100mg/kg降至0.275mg/kg，对Mn也有效[206]。用CaO_2可除去有害气体NO_x、SO_2[207～209]。生产胶合板过程中所产生的乙醛气体，可用CaO_2除去[210,211]。在日常生活中，例如，冰箱内有氨、脂肪酸盐、硫化氢、乙醛类等味道，在低温高湿条件下CaO_2可有效的除去，比活性炭更有效[212]。过氧化钙对紫外线辐射作用具有稳定性，不会被分解。

4.4. 过氧化钙的加合物

过氧化钙的水合物只有八水过氧化钙$CaO_2\cdot 8H_2O$，文献报道的二水过氧化钙$CaO_2\cdot 2H_2O$是不存在的，实际上是过氧化钙和八水过氧化钙的混合物。制备方法见4.3.2。$CaO_2\cdot 8H_2O$是无色晶体，密度为1.672g/cm³。它的晶体属四方晶系。它在0℃时相当稳定，但在室温时经过几天之后就分解了。八水过氧化钙比过氧化钙易与二氧化碳反应。它和过氧化钡、过氧化锶的八水合物一样能有效地除去大气中的污染物NO和HCNO[213]。热分析表明，八水过氧化钙有三个吸热效应，异元熔化，脱水和过氧化物分解，分别表征在差热曲线上的40℃，100℃和380℃处。八水过氧化钙脱水过程的表观活化能为96.2kJ/mol。

八水过氧化钙与过氧化氢的蒸气在26℃时相互反应，形成比较稳定的一过氧水合过氧化钙$CaO_2\cdot H_2O_2$。用30%过氧化氢溶液处理八水过氧化钙制取二过氧水合过氧化钙$CaO_2\cdot 2H_2O_2$，或用浓的过氧化氢溶液和氨

的混合物从冷的钙盐溶液中沉淀 $CaO_2\cdot 2H_2O_2$。经X射线结构分析证实，$CaO_2\cdot 2H_2O_2$有α和β两种变体。α变体密度为2.553g/cm³，晶体属单斜晶系，β变体结构参数尚未测出。$CaO_2\cdot 2H_2O_2$热稳定性很小，在50℃时会失去结晶过氧化氢。它的分解反应比较复杂，总的反应为 $CaO_2\cdot 2H_2O_2=Ca(O_2)_2+2H_2O$，反应过程的活性能为83.68kJ/mol。一般反应产物为CaO_2，$Ca(O_2)_2$和$Ca(OH)_2$的混合物，其中大部分$Ca(OH)_2$在过程后期形成。$CaO_2\cdot 2H_2O_2$的热分解主要取决于温度和压力[214,215]。它和CO_2反应转化成碳酸钙和释放出氧气。

4.5. 超氧化钙和臭氧化钙[2,6]

4.5.1. 超氧化钙

超氧化钙$Ca(O_2)_2$[12133-35-6]是顺磁性物质，有效磁矩等于2.62×10^{-23}J/T(2.83μ_B)。它被保存在密闭容器内是稳定的。它与水迅速反应析出超氧化物中的氧，与各种酸反应析出氧和形成过氧化氢。超氧化钙对润湿的二氧化碳反应比纯的过氧化钙更活泼。由$CaO_2\cdot 2H_2O_2$真空歧化分解制取的$Ca(O_2)_2$，在温度250℃以上进行明显的热分解，在290℃时析出超氧化物的氧。分解反应的活化能184～188kJ/mol。通过Born-Haber热化学循环，推算出超氧化钙的晶格能－2226.7kJ/mol，生成焓$\Delta H_{f,298}=-395$kJ/mol，生成自由能$\Delta G_{f,298}=-322$kJ/mol。

利用溶解在液氨内的$Ca(NO_3)_2$与$[(CH_3)_4N]O_2$的交换反应可制取超氧化钙(含量达44%)。固体碱金属超氧化物(钾，钠，四甲铵)与氯化钙(或溴化钙)反应可获得含超氧化钙的混合物，用于钢铁零件的钝化。用过氧化氢蒸气作用固体氢氧化钙获得含23%$Ca(O_2)_2$和60%CaO_2的混合物。

制备超氧化钙的主要方法是二过氧水合过氧化钙的歧化反应，形成超氧化物和氢氧化物：

$$2(CaO_2\cdot 2H_2O_2)\longrightarrow Ca(O_2)_2+Ca(OH)_2+3H_2O+\frac{3}{2}O_2$$

在歧化反应中，真空条件、温度因素、干燥时间和单位重量产物铺散面积是重要因素。1966年由Вольнов等[216]在40℃和0.8Pa的条件下$CaO_2\cdot 2H_2O_2$歧化反应获得含55.4%$Ca(O_2)_2$产物。1976年Ballou等[217]在温度30℃，真空压力0.1～1Pa，反应物铺散面积152～154cm³/g的条件下，$CaO_2\cdot 2H_2O_2$干燥1～1.5h可制取含63%的超氧化钙产物，含量有时高达70%～73%。

4.5.2. 臭氧化钙

试图通过低温，用氧或臭氧氧化溶解在液氨内的金属钙合成臭氧化钙，没有取得成功。

1966年首次合成臭氧化钙$Ca(O_3)_2$，用90%～96%氢氧化钙和含9%O_3的氧气在温度－100℃时反应2h，形成含1.1%臭氧化钙的黄色化合物[164]。臭氧化钙生成焓$\Delta H_{f,298}=-707$kJ/mol。反应$Ca(OH)_2+2O_3\longrightarrow Ca(O_3)_2+1/2O_2+H_2O$，$\Delta H_{f,298}=-288.7$kJ/mol，$\Delta G_{f,298}=-347.3$kJ/mol。

4.6. 过氧化锶[2,6,56]

过氧化锶SrO_2[1314-18-7]是白色晶体。密度为4.56g/cm³，活性氧含量13.4%。过氧化锶微溶于水，在沸水中水解，它能溶于醇及氯化铵水溶液，不溶于丙酮。在温度410～450℃时加热过氧化锶被解离成锶和氧。反应$Sr+O_2\longrightarrow SrO_2$，$\Delta H_{f,298}=(-641\pm16.7)$kJ/mol，$\Delta G_{f,298}=-590.8$kJ/mol。过氧化锶晶体具有碳化钙结构，属四方晶系。晶格能为2780.7kJ/mol。在100℃时SrO_2的解离压为10.1kPa。过氧化锶是反磁性物质，磁化率$\chi=-32.8\times10^{-6}$。

用高纯度硝酸锶、氨水和过氧化氢溶液相互作用可以制取纯度为99%的过氧化锶。用$Sr(OH)_2$与不同浓度的H_2O_2溶液相互作用形成八水过氧化锶$SrO_2\cdot 8H_2O$，在0.1MPa和110～120℃时干燥$SrO_2\cdot 8H_2O$可转化成SrO_2，且转化过程中没有活性氧损失。用脱水方法能够制取含95%SrO_2产物。在400～500℃和氧压15MPa下，氧化锶与氧反应制取过氧化锶。在－30℃时$Sr(NO_3)_2$与KO_2(或NaO_2)在液氨内反应，也是制取过氧化锶的一种方法。在美国由Barium and Chemicals Inc.生产过氧化锶。

过氧化锶在国际上被列入氧化剂类，中国将它列入一级无机氧化剂类，有关安全事项的规定与过氧化钙相同，见4.3.3.。

过氧化锶与过氧化钡一起作为曳光弹、炮弹和焰火的引火成分，如含$SrO_2$78%、$BaO_2$4%、$PbO_2$4%、硅化钙7%、松脂酸钙7%的混合物。它可作氧化物阴极材料及用于漂白、制药等。过氧化锶又能作为内燃机中沉积阻化剂，测定血浆与尿中的血红朊，作为制备金属锶的原料，用煤气合成低碳的不饱和碳氢化合物时，SrO_2可作催化剂用[218]。用$CaCl_2\cdot 6H_2O$、SrO_2(或$SrO_2\cdot 8H_2O$)混合物作为储热工质，可重复有效利用其熔融潜热并防止过冷[219]。用SrO_2制备超导材料：$Ln_{2-x}Sr_xCuO_4$、$Pr_{2-x}Sr_xCuO_4$($x\leqslant0.1$)[220]。过氧化锶对紫外线辐射作用具有稳定性，不会被分解。

4.7. 过氧化锶的加合物

除了八水过氧化锶之外，还有$SrO_2\cdot 8D_2O$的化合物[6]。$SrO_2\cdot 8H_2O$密度为1.95g/cm³。八水过氧化锶比过氧化锶易与二氧化碳反应。热分析表明它有三个吸热

效应：70℃异元熔化，95℃脱水和480℃过氧化物分解。八水过氧化锶脱水过程的表观活化能为163kJ/mol。它的晶体属四方晶系。

氢氧化锶与一般浓度的过氧化氢蒸气在温度低于40℃以下时相互作用生成 $SrO_2 \cdot H_2O_2$[221]或用 $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ 在浓硫酸上用空气干燥制取[3]。化合物是白色或略带黄色的晶体，极易分解成过氧化锶、水和氧。加热到65℃时失去结晶的过氧化氢，105～110℃时，脱水和分解成氧化锶和氧。

用氢氧化锶与85%过氧化氢蒸气，在温度低于30℃下相互作用可以获得 $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$[221]。由过氧化氢的碱性溶液与溶于过氧化氢中的硝酸锶溶液相互反应能制取纯度较高的 $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$[3]。$SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ 存在 α 和 β 变体。α-$SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ 从较稀溶液中获得，而 β-$SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ 从较浓溶液中获得。α-$SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ 的密度 3.164g/cm³，β-$SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ 的密度为 3.074g/cm³，它们的晶体属单斜晶系。$SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ 在室温下一天之内全部分解，其中，β-化合物比 α-化合物稳定。在50℃（低于结晶过氧化氢的分解温度）和压力为1.33kPa下，$SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ 分解而形成 SrO_2，$Sr(O_2)_2$ 和 $Sr(OH)_2$ 的混合物。$SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ 在83℃时失去结晶过氧化氢中的氧，92℃时脱水，404～491℃分解成 $SrO+1/2O_2$。$SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ 分解过程的表观活化能为96kJ/mol。

4.8. 超氧化锶和臭氧化锶[2,6]

在50℃和1.3kPa的真空条件下，由 $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ 以铺散面积为 800cm²/g 时干燥，制取含30%$Sr(O_2)_2$ [12169-21-0]的产物[222]。若在40℃和0.8Pa的条件下歧化 $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$，制得含36%$Sr(O_2)_2$ 的产物[223]。臭氧与过氧化锶在氟利昂-12中相互作用，在－20℃以下能形成超氧化锶 $Sr(O_2)_2$[24,223]。

1966年首次用90%～96%氢氧化锶和含9%O_3的氧气在温度－100℃反应2h，形成含1.65%臭氧化锶 $Sr(O_3)_2$ 的黄色化合物[164]。将过氧化锶（含96%）悬浮在氟利昂-12内与臭氧在－100～－110℃反应，可制取含30%臭氧化锶的鲜橙色沉淀[24,99,224,225]。若将悬浮液加热到－70℃时，产物的颜色由橙色转变为淡黄色，其中臭氧化锶分解成超氧化锶，使 $Sr(O_2)_2$ 含量达40%。臭氧化锶的生成焓 $\Delta H_{f,298}=-673.6$kJ/mol。反应 $Sr(OH)_2 + 2O_3 \rightarrow (Sr(O_3)_2 + H_2O + 1/2O_2 \Delta H_{f,298} = -284.5$ kJ/mol，$\Delta G_{f,298}=-338.9$kJ/mol。

4.9. 过氧化钡[2,6,42,56]

过氧化钡 BaO_2 [1304-29-6]是碱土金属系列中第一个被了解的过氧化物。早在1799年由德国化学家 A. Von Humboldt 首次用空气氧化氧化钡制取。过去，过氧化钡是制取过氧化氢的原料。按活性氧含量，它已被ⅠA族和ⅠA族的金属过氧化物所取代，但因制备容易，使它在许多应用方面显示出与其他过氧化物竞争的潜在能力。

4.9.1. 性 质

过氧化钡为白色结晶粉末，工业品因含铁、氧化钡和氢氧化钡等杂质而呈灰色或淡黄色。密度 5.43g/cm³，活性氧含量为9.45%。它是反磁性物质，磁化率 $\chi=-40.6\times10^{-6}$。介电常数10.7。过氧化钡晶体具有碳化钙结构，属四方晶系。晶格能 2657.3kJ/mol。在100℃时，BaO_2 解离压为 1.01×10^{-8}Pa。

在所有过氧化物中过氧化钡的热稳定性最好。在101.3kPa下加热，只有在高于500℃时才明显地析氧，在790℃处有过氧化钡分解成氧化钡的热效应，在900℃时完全失去活性氧。过氧化钡熔点为835～840℃。过氧化钡在氧气内分解，降低分解温度并吸收氧气，这个现象是过氧化钡所特有的，表明这是个可逆反应。过氧化钡解离过程的表观活化能为19.2kJ/mol。反应 $Ba+O_2 \rightarrow BaO_2$，$\Delta H_{f,298}=(-635.5\pm1.0)$kJ，$\Delta G_{f,298}=-585.8$kJ，反应 $BaO+1/2O_2 \rightarrow BaO_2$，$\Delta H_{f,298}=(-74.2\pm1.0)$kJ。

过氧化钡难溶于冷水，室温下在水中逐渐变成八水物，在热水中分解。它溶于酸，不溶于乙醇、乙醚、丙酮。它与稀酸反应则生成过氧化氢水溶液。

过氧化钡与氧在210℃和334MPa下进行反应，形成含 $Ba(O_2)_2$ 的混合物。在温度达300℃时用氢还原过氧化钡形成氢氧化钡，而在较高温度时还原成氧化钡。只有水蒸气存在时，它才与二氧化碳相互作用形成碳酸钡。过氧化钡与 NO_2 在0～400℃反应形成硝酸钡。过氧化钡与硫反应，有下列产物生成：

$$S+BaO_2 \longrightarrow BaS+O_2\uparrow$$
$$2S+2BaO_2 \longrightarrow BaSO_4+BaS$$
$$S+3BaO_2 \longrightarrow BaSO_4+2BaO$$

这些混合物的燃点是250℃，过氧化钡与硒进行反应：

$$Se+3BaO_2 \longrightarrow BaSeO_4+2BaO+398.7kJ$$
$$2Se+2BaO_2 \longrightarrow BaSeO_4-BaSe+506.3kJ$$

硒和过氧化钡的混合物在温度约265℃时着火。当硒在混合物中含量达15%时，会自动加热到600℃以上。过氧化钡与二氧化硅反应生成一系列产物 $BaSiO_3$、Ba_2SiO_4、Ba_3SiO_5、$BaSi_2O_5$、$BaSiO_4$ 等。与铝反应生成氧化铝，与金属镁在548℃时着火。在湿空气内过氧化钡与铝、镁、锌燃烧时形成气悬体产物，室温时会产生几秒钟非平衡态的高电导现象[226]。

过氧化钡与钼反应形成钼酸钡 $BaMoO_4$。过氧化钡与铁反应形成氧化铁，氧化铁会加快过氧化钡放氧过程，当温度达到500℃时氧化铁象催化剂一样加快反应。而

高于 600℃时氧化铁与它反应形成 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$。它与硫酸亚铁反应生成 $BaFeO_3$[227]。BaO_2 与 CuO 不起反应，而与 Cu_2O 在 260℃时反应形成 CuO 和 BaO。它与二氧化锰反应形成 $BaMnO_4$ 和 BaO。过氧化钡可与任何形式锰的氧化物混合加热，在干燥氧气流中生成 $Ba_3(MnO_4)_2$，而在润湿的氧气流中则生成 $Ba_5(MnO_4)_3OH$。过氧化钡与 Cr_2O_3 反应生成 $BaCrO_4$。它与钨的反应取决于反应物组成比例、反应容器类型和反应条件[228]。

过氧化钡与氢卤酸反应生成卤化钡和过氧化氢。它与无水氟化氢反应，释放出氧：

$$2BaO_2+4HF \longrightarrow 2BaF_2+2H_2O+O_2\uparrow$$

与无水氯化氢反应时释放出氧和氯：

$$3BaO_2+8HCl \longrightarrow 3BaCl_2+4H_2O+Cl_2\uparrow+O_2\uparrow$$

过氧化钡对紫外线辐射作用具有稳定性，不会被分解。

用比色法可以测量氧化钡中过氧化钡含量[229]，2g 样品中加入 20mL H_2O 和 0.2mL 10%KI 溶液，然后用 4mL 盐酸溶液处理，温热 15min，用 3mL CCl_4 萃取 3 次，在波长为 453nm 处比色，以 CCl_4 作参比液。

4.9.2. 制　备

(1) 氧化法　用空气或氧气在温度 500℃以上将氧化钡氧化制得。

a. 空气氧化法　将硝酸钡或碳酸钡在马弗炉内于 1000～1050℃煅烧数小时，制得含氧化钡 96%的多孔性物质，在滚筒或带有搅拌器的反应筒内加热，并通入预热至 500～600℃不含有二氧化碳而仅含有少量水蒸气的空气，使氧化钡吸收空气中的氧而制取含 88%～90%过氧化钡的产物。或将碳酸钡、焦炭及氢氧化镁混合成块放入焖炉上室，煅烧至 1200℃以上，从该炉下室连续通入预热至 400～450℃的热空气，因高温分解而生成的氧化钡由上室向下室移动，当冷却至 550℃时开始吸收氧气，一直持续到 450℃，即能获得过氧化钡。若制取高纯度过氧化钡，必须应用很细的氧化钡微粒并防止烧结成块。为了这个目的，碳酸钡（或毒重石，或新沉淀的碳酸钡）和炭粉混合，在流态化区域内于 700～1000℃煅烧成氧化钡，过量的氧化钡可以防止微粒的烧结成块和由 BaO 和 $BaCO_3$ 形成的共熔体。

b. 氧气氧化法　将不锈钢制的电加热反应器预热至 200℃，迅速装入新制的氧化钡（含 BaO 不少于 96%），加盖密闭，经排出空气后，通入已除去二氧化碳及水分的氧气，压力为 0.2～0.3MPa。然后每隔 1.5～2h 把吸氧过程中累积的惰性气体（氧中杂质）经排气阀排除一次。当加热至约 700℃时，停止加热，借反应热维持该温度约 4h。在不断供氧的情况下将物料冷却至 350～380℃，然后停止供氧，即获得过氧化钡（≥91%）产物。该法的主要技术经济指标：硝酸钡（99%）2.2t/t，氧气 6.45m^3/t，标准燃料 7.05t/t，电 1500kW·h/t。

用干燥氧在 500～600℃时氧化氢氧化钡也能够制得过氧化钡。

(2) 过氧化氢-钡盐合成法　将氢氧化钡用水加热溶解配成 50%的溶液，保温沉淀 4h，清液注入反应器，再加 6～7 倍水稀释，搅拌下加入浓度为 30%过氧化氢溶液，温度不得超过 45℃，反应生成八水过氧化钡。将反应液加热蒸发、过滤，再经真空干燥或于 110℃干燥 2～3h，制得含 85%～90%的过氧化钡产物。

用过氧化氢与可溶性钡盐（氯化钡或硝酸钡）在氨水介质中反应，生成 $BaO_2 \cdot 8H_2O$ 或 $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$，再经干燥制得过氧化钡。例如，由硝酸钡、氨和过氧化氢溶液反应可制取纯度达 98%的过氧化钡[187]。美国由 Barium and Chenimcals Inc. 生产过氧化钡。

4.9.3. 安全事项

过氧化钡在国际上被列入氧化剂类和 B 级毒品。在老鼠体内皮下注射的最低毒性剂量为 100mg/kg[230]。空气内允许浓度约为 0.5mg/m^3。过氧化钡的粉尘会刺激眼睛和粘膜。中国将它列入一级无机氧化剂类，有关安全事项的规定与过氧化钙相同，见 4.3.3.。

4.9.4. 应　用

过氧化钡可作为制备少量过氧化氢、氧气或其他过氧化物的原料。过氧化钡以助催化剂成分参与催化反应[231]。例如，烯烃氧化成环氧化物、苯乙烯、卤乙烯聚合等，以及作为碳氢化合物热裂催化剂。将过氧化钡引入聚三氟氯乙烯组分内，可以改良聚合物的热性能。

过氧化钡是制造曳光弹、燃烧弹和普通炮弹的成分之一，燃烧时它能起缓冲作用。它也可作雷管传爆器和耐水性引燃剂导线的混合物组分[232]。它与镁粉混合可作铝焊引火剂。它还能作为切割铬钢的焊药成分。

过氧化钡可作为铅制和含硒玻璃褪色剂；作为热离子阴极涂层成分；用于制造泡沫塑料；作为制备金属钡的原料，用作锌钡白的加成剂；与三氯乙烯的混合物作为消毒的气状介质。分析化学上作为添加剂，掺入硫酸中能加快有机物燃烧过程。

过氧化钡用于防污油漆[169]、地下污水处理[233]、铁和非铁金属的保护剂[234]，它亦用于鲜花、蔬菜保鲜，过氧化钡与氧化钡形成循环体系起化学储能作用[235]。过氧化钡作为组分被制成片状或线状的超导材料[236～239]。

4.10. 过氧化钡的加合物

(1) 八水过氧化钡 $BaO_2 \cdot 8H_2O$　八水过氧化钡是无色的晶体，属四方晶系。$BaO_2 \cdot 8H_2O$ 在 60℃以上分解。它比纯过氧化物易与二氧化碳反应。它几乎不水解，其脱水过程的表观活化能为 62.8kJ/mol。它能有效地除

去大气中的污染物 NO 和 HCNO。

(2) 二过氧水合过氧化钡 $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ 由硝酸钡溶液加入含过氧化氢 3.5%～4%的氨溶液内，在室温和 $Ba(NO_3)_2 : H_2O_2 = 1 : 2.5$ 条件下制取 $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$。用氢氧化钡与 85%过氧化氢蒸气相互作用，在 30℃时制取 $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$。从浓碱溶液中沉淀出 α-$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$，而从稀碱溶液中沉淀出 β-$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$，γ-$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ 是从介于上述两种碱性溶液之间沉淀出来。

α、β、γ-$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ 的密度分别为 3.57、3.38 和 3.56g/cm³，晶系属单斜 (α、β) 和正交 (γ) 晶系。这三种化合物很不稳定：在室温时，β 化合物仅稳定 2h，α 和 γ 化合物稳定 6h 之后有明显分解。$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ 在温度 60～75℃时失去结晶过氧化氢中的氧，在 100℃时脱水。$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ 在 50℃和 1.3kPa 的条件下分解而形成 BaO_2，$Ba(O_2)_2$ 和 $Ba(OH)_2$ 的混合物。$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ 在 50℃时热分解以自动加速形式进行，70min 结束分解反应。分解过程的表观活化能是 125.5kJ/mol。它与湿的 CO_2 反应几乎全部形成 $Ba(HCO_3)_2$。

(3) 一过氧水合过氧化钡 $BaO_2 \cdot H_2O_2$ 氢氧化钡与过氧化氢蒸气在 40℃时相互作用生成一过氧水合过氧化钡。同样，用钡盐与过氧化氢溶液作用制备 $BaO_2 \cdot H_2O_2$。$BaO_2 \cdot 2H_2O_2$ 在压力 1.3～2.6kPa 下用干燥空气流处理而转化成 $BaO_2 \cdot H_2O_2$，转化过程在 20℃下经 20h 完成。

$BaO_2 \cdot H_2O_2$ 是无色、短棒状的晶体，属单斜晶系，密度为 4.04g/cm³。热稳定性较小，在 60～75℃时失去结晶过氧化氢和 100℃时脱水。

4.11. 超氧化钡和臭氧化钡[2,3,6,24]

(1) 超氧化钡 制备超氧化钡与其他碱土金属超氧化物一样，只能由碱土金属八水过氧化物和浓过氧化氢相互作用，产物经真空干燥而获得。或由二过氧水合过氧化物经歧化反应制取超氧化物，歧化条件为温度约 50℃时，真空压力为 1.3kPa 下作用 100min，获得含 11% $Ba(O_2)_2$[55837-89-3]的产物。

溶解在氟利昂-12 中的臭氧和悬浮在同一介质的过氧化钡在－70℃时相互作用，制得含 64.5%超氧化钡产物[24,240]。获得产物在－55℃时伴随着氧的剧烈释放。经 X 射线结构分析表明，晶体属四方晶系。晶格能估算为 2158kJ/mol。估算超氧化钡的生成焓 $\Delta H_{f,298} = 695$ kJ/mol。对于反应 $BaO_2 + O_2 \rightarrow Ba(O_2)_2$，$\Delta H_{f,298} = -59.4$kJ，反应 $BaO_2 + O_3 \rightarrow Ba(O_2)_2 + 1/2O_2$，$\Delta H_{f,298} = -305.4$kJ/mol，$\Delta G_{f,298} = -225$kJ/mol。碱土金属的超氧化物结构还不很清楚，因为还未成功地从过氧化物共存的混合物中分离出超氧化物。大都是超氧化物和过氧化物仅以固溶体形式存在，而形成的固溶体类似于钨青铜。

(2) 臭氧化钡 1966 年首次合成臭氧化钡 $Ba(O_3)_2$。用 90%～96%氢氧化钡和含 9% O_3 的氧气在温度－100℃时反应 2h，形成含 1.1%臭氧化钡黄色化合物。臭氧化钡的生成焓 $\Delta H_{f,298} = -656.9$kJ/mol。反应 $Ba(OH)_2 + 2O_3 \rightarrow Ba(O_3)_2 + H_2O + 1/2O_2$ $\Delta H_{f,298} = -280.3$kJ/mol，$\Delta G_{f,298} = -334.7$kJ/mol。

溶解在氟利昂-12 中的臭氧与溶于同一介质内过氧化钡（纯度为 94%以上）的悬浮液在－100～－110℃反应，形成含 82%臭氧化钡的红褐色产物[99,224,240]。过氧化钡与臭氧反应：

$$BaO_2 + 2O_3 \longrightarrow Ba(O_3)_2 + O_2 \quad (1)$$

$$BaO_2 + O_3 \longrightarrow Ba(O_2)_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad (2)$$

反应结果形成臭氧化钡和超氧化钡的混合物。反应(1)的 $\Delta H_{f,298} = -150.6$kJ/mol，$\Delta G_{f,298} = -110.5$kJ/mol，反应(2)的 $\Delta H_{f,298} = -305.4$kJ/mol，$\Delta G_{f,298} = -225.1$ kJ/mol。过氧化钡的臭氧化产物在温度－70℃以上时，臭氧化物不可逆地分解成超氧化物，－55℃时分解而剧烈释放氧的过程达到最大程度，－50℃以上时超氧化物开始分解。但是在差热曲线上却难以分辨出臭氧化物和超氧化物的热效应。

5. 锌族元素的过氧化合物

5.1. 过氧化锌[2,6,56]

过氧化锌 ZnO_2 [1314-22-3] 是白色至淡黄色粉末。活性氧含量为 16.43%，密度为 5.6g/cm³。晶体结构是二硫化铁型，属立方晶系。在表观上和化学行为上相似于过氧化镁。在室温下比较稳定，与水、酸、乙醇和丙酮作用逐渐分解，放出氧气，同时产生热量。它不溶于氨水。在潮湿空气中很快会起水合作用。水合过氧化锌在 115℃时有脱水的吸热效应。它在 150℃分解成氧和氧化锌，而在 190～212℃时发生爆炸性分解。反应 $Zn + O_2 \rightarrow ZnO_2$，$\Delta H_{f,298} = (-347 \pm 62.76)$ kJ/mol。

过氧化锌被认为是离子型和共价型过氧化物之间的一种过渡化合物。从它的电子结构分析，应该是反磁性化合物，而由电子顺磁共振分析，由 ZnO 与浓的 H_2O_2 溶液相互作用制备的 ZnO_2 是顺磁的，这个现象可能归因于产生的 O_2^- 和 HO_2 基团[241]。

通过氢氧化锌悬浮液与过氧化氢溶液，或锌盐、氨和过氧化氢溶液相互作用可制取含 70%以上的 ZnO_2 产物。用锌粉与过量的 30%过氧化氢溶液在－20℃下反应或以锌为阴极进行电解均可制得过氧化锌[242]。

工业上制备过氧化锌的方法是：在 30～70℃时氧化锌与 15%过氧化氢溶液（过氧化氢溶液内含 2～2.5 mL/L无机酸）相互作用，或者氢氧化锌悬浮液与 5%过氧化氢溶液在室温时相互作用，反应产物在 100℃和常压下经过 4～5h 干燥或在 70～80℃经过 3h 真空干燥，

使水合物脱水获得稳定的过氧化锌。

上述诸法制取的过氧化锌或多或少地含有水、过氧化氢或氢氧化物，这是由于过氧化锌形成微细的晶粒，在晶体表面上借助于氢键吸留大量的分子和离子所致。

在 30℃时用 20%过氧化氢溶液处理 $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ 的恒温溶液而形成暗金黄色细粉状过氧化锌，含量可达 96.36%[243]。

工业上使用的过氧化锌的含量不低于 55%和活性氧含量不低于 9%。美国由 FMC 公司生产过氧化锌。

过氧化锌在国际上列入氧化剂类，中国将它列入二级无机氧化剂。它与还原性物质，如镁粉、铝粉、锌粉、硫、磷及有机物混合后，经摩擦或撞击，能引起燃烧或爆炸。灭火时用干砂土或石粉，禁用泡沫灭火器与水。它的粉尘会刺激皮肤、眼睛和粘膜，处理时应佩戴防护用具。贮存于阴凉通风干燥的地方，与有机物、还原剂及易燃物应严格分仓存放。在搬运时要轻装轻卸，切勿猛摔、撞击，保持包装完整。严防吸潮分解，雨天不可运输，切勿露天堆放。

过氧化锌用作分散剂、脱臭剂、消毒软膏、化妆品配料、橡胶制品耐磨剂、橡胶硫化阻止剂和硅氧烷弹性体的填料。它亦可作聚合物（聚丙二醇酯，ABS 聚合物，聚碳酸脂和对苯二甲酸-乙二酸缩聚物）的起泡剂[244]。过氧化锌是牙科用填补剂成分之一[245]。

5.2. 过氧化镉[2,6]

用镉粉与过量的 30%H_2O_2 溶液在－20℃时反应可制取过氧化镉 CdO_2 [12139-22-9][242]。镉盐（例如，醋酸镉，硝酸镉或硫酸镉）与 30%过氧化氢溶液和氨水在 80℃时反应，然后将产物在 120℃下干燥形成过氧化镉晶体。晶体具有二硫化铁型立方结构，密度为 5.93 g/cm^3。氢氧化镉与过氧化氢溶液相互作用生成 $CdO_2 \cdot xH_2O$（$x=2\sim0.5$），而碱与镉盐的过氧化氢溶液相互作用制取组成为 $2CdO_2 \cdot CdO$ 的产物。过氧化镉在 110℃下脱水，在 195～200℃时分解。CdO_2 的生成焓为（－251±63）kJ/mol。

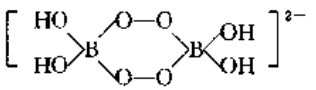
5.3. 过氧化汞[2,6]

由汞盐的碱性溶液和过氧化氢溶液相互反应，不能直接沉淀出正二价汞的过氧化物。黄色的氧化汞与浓的过氧化氢溶液在低温时相互反应，制取纯的过氧化汞 HgO_2 [12298-67-8]。过氧化汞有两种变体：α-HgO_2 和 β-HgO_2。目前只知道 β-HgO_2 的结构，属于斜方晶系。用 20%过氧化氢溶液在－15℃时处理黄色氧化汞时，生成不稳定的黄色 α-HgO_2。在温度低于－15℃时，用 30%过氧化氢溶液与氧化汞反应，制取较稳定的红黄色的 β-HgO_2。

6. 硼族元素的过氧化合物

硼族（ⅢA 族）包括硼、铝、镓、铟和铊 5 种元素。硼族元素除了硼有能力形成过氧酸之外，还没发现其他元素的过氧酸。纯铝在汞存在时，处于氧气流环境中，与氢离子源在 150℃下相互作用制取含过氧汞基团的铝配合物[246,247]。镓、铟和铊的过氧化合物仅是它们的氢氧化物的过氧化氢加合物。

有人推测存在游离状态的过硼酸，但至今还不清楚。一般认为过硼酸盐含有阴离子 $[HOOB(OH)_3]^-$，例如四水合过硼酸钠 $NaBO_3 \cdot 4H_2O$，即 $Na[HOOB(OH)_3] \cdot 2H_2O$，但实际上业已证明六水合四羟基-二-$\mu$-过二硼酸二钠 $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$ 是四水合过硼酸钠的二聚物，用 X 射线研究钠盐单晶表明，它含有过氧阴离子 $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$，是个环状双核四面体结构[248]：



此阴离子结构被认为是过硼酸盐的共有阴离子结构。四水合过硼酸钠习惯上通称为过硼酸钠。过硼酸盐的名称一直被沿用，过硼酸盐具有二聚作用，例如 MBO_3-$M_2B_2O_6$，MBO_4-$M_2B_4O_8$（M 代表碱金属）。除钠之外，锂、钾、铵、铷、铯、钙、锶、钡、镁和锌都能形成过硼酸盐，但工业上主要生产过硼酸钠。

过硼酸钠主要有三种形式：$NaBO_3 \cdot 4H_2O$、$NaBO_3 \cdot 3H_2O$、$NaBO_3 \cdot H_2O$。

6.1. 四水合过硼酸钠[2,249]

6.1.1. 性　质

四水合过硼酸钠 $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ [10486-00-7]，即 $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$ 或 $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$，是白色结晶状颗粒或白色粉末。活性氧含量为 10.4%，密度为 1.731g/cm^3[250]。熔点为（63.5±0.5）℃，熔点的高低与加热速度有关[251]。在冷而干燥的空气中，纯度较高的过硼酸钠比较稳定，在 20℃下放置一年，活性氧仅损失百分之几。它能逐渐脱水而不失去过氧基团，变成 $NaBO_3 \cdot 3H_2O$ 和 $NaBO_3 \cdot H_2O$。在 40℃或潮湿的空气中分解，并放出氧气。在 63℃时溶于本身的结晶水而分解，并结成粘性固块[252]。高于 70℃时失去三个结晶水，而形成一水合过硼酸钠。在温度较高有游离碱存在时，容易分解成无水偏硼酸钠 $NaBO_2$。四水合过硼酸钠可溶于酸、碱及甘油中，而微溶于水，其溶解度为 3g/100g（25℃）、30g/100g（60℃）。所形成的水溶液不稳定，极易放出活性氧，溶液呈碱性（pH 值为 10～11）。四水合过硼酸钠与氯、溴、碘反应则析出氧气，与稀酸作用能产

生过氧化氢，与浓盐酸反应产生氯气和氧气，与浓硫酸反应时则放出氧及臭氧。它亦易被氧化铅、二氧化锰、高锰酸钾、硝酸银、氧化铜、氧化钴、铂黑等催化分解。

$NaBO_3 \cdot 4H_2O$ 的二聚体 $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$ 的晶体属三斜晶系。它的结构内含钠离子、水分子、中心对称的环状 $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$ 阴离子。在阴离子中由两个过氧基团桥接硼原子、端接两个OH基团完成四面体配位。B—OH和B—O平均距离分别为144.2pm和149.5pm，O—O距离148pm。过氧基团构成的二面锐角(60°)，是由水分子六员环和围绕 Na^+ 离子的 OH^- 基团组成八面体配位，采用椅形结构的一种结果。

四水合过硼酸钠在120～180℃时热分解，最终产物为 $NaBO_{2.8}$，失去过氧化合物性质，而在196℃时继续加热没有发现氧的析出。热分解时析氧的表观活化能为142.3 kJ/mol。四水合过硼酸钠的生成焓为 −4489 kJ/mol[253]。

6.1.2. 制 备

四水合过硼酸钠的工业生产主要有电解法和化学法两种。

6.1.2.1. 电解法[254～256] 用硼砂加入碳酸钠（或烧碱）及少量铬酸钠与土耳其红油（又名太古油，主要成分是硫酸化蓖麻油），以铂为阳极，锡管为阴极，在一定条件下进行电解，逐渐生成四水合过硼酸钠，待饱和后从电解液中析出。其反应为：

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 2Na_2CO_3 + 11H_2O \longrightarrow 4(NaBO_3 \cdot 4H_2O) + 2NaHCO_3 + 4H_2\uparrow$$

其生产流程见*硼化合物 1. 无机硼化合物*。

6.1.2.2. 化学法[257～264] 化学法可分为硼酸法和硼砂法两种。目前工业上生产主要是以化学法中的硼砂法为主。

（1）硼酸法 见*硼化合物 1. 无机硼化合物*。

（2）硼砂法 以硼砂（或硼酸）、氢氧化钠和过氧化氢相互作用而得，其反应式为：

$$Na_2B_4O_7 + 2NaOH + 4H_2O_2 + 11H_2O \longrightarrow 4(NaBO_3 \cdot 4H_2O)$$

或 $$H_3BO_3 + NaOH + H_2O_2 + H_2O \longrightarrow NaBO_3 \cdot 4H_2O$$

将固体氢氧化钠溶解后，与硼砂或硼酸溶液混合，使其溶液相对密度为1.2185，充分搅拌后经过滤，送入反应器内，加入硅酸镁稳定剂，然后加入30%浓度的过氧化氢溶液，并控制其流量，使温度控制在35℃以下进行反应，待反应完成后，冷却结晶，离心分离，干燥，即得合格成品。生产流程见*硼化合物 1. 无机硼化合物*。美国采用真空结晶进行连续结晶工艺，而欧洲各国采用分步结晶工艺，然后在约15℃时进行过滤、离心和干燥制取。硼砂法生产 $NaBO_3 \cdot 4H_2O$（≥96%）的主要技术经济指标(t/t)：硼砂（100%）0.63～0.67、烧碱（100%）0.13～0.15、双氧水（100%）0.23。

6.1.3. 安全事项[56]

四水合过硼酸钠 $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ 在潮湿空气中或温度40℃以上时能自行缓慢分解，放出氧气，属弱氧化剂，在中国被列为二级无机氧化剂。国际上被NFPA（国际防火协会）认定为一级氧化剂。它具有微小毒性[265]。

本品贮藏运输时应与酸、有机物、可燃物分开，切勿混贮混运。包装要完整，防止本品吸潮，贮仓要干燥低温，不宜久贮，有潮解现象时要及时处理。搬运时要轻装轻卸，防止包装破碎。并应避免高温，以防止分解。当起火时可用雾状水、砂土扑灭。

在处理本品时会刺激眼睛、粘膜，应避免过长时间或连续接触，若对皮肤及眼睛等引起刺激，可用水迅速地冲洗。

6.1.4. 应 用

四水合过硼酸钠用途较广，在许多洗涤剂、漂白剂中是重要的氧化剂成分。例如作为漂白棉花、亚麻、羊毛和人造纤维等织品和纺织品清洁剂中的辅助漂白成分，常作士林染料显色的氧化剂，用作除渍剂（茶斑和污渍[266]和铁锈渍[267]）的成分，用于媒染剂，增强织物光泽[268,269]，医药上作为消毒剂和杀菌剂、脱臭剂、牙齿清洁剂[270]、染发剂[271]，工业上作为清洁剂[272]、去污剂[273]、起泡剂[274]、防蚀剂[275,276]、铸造砂模[277]、防止水凝水泥收缩[278]和半导体工业的镓-砷表面处理[279]。用于废水中 S^{2-} 离子处理[280]，电镀溶液的添加剂，分析试剂[281]。有机合成中能氧化芳香胺成偶氮苯[282]。用于聚合反应作引发剂和稳定剂，例如用于苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、乙烯、丙烯腈的聚合反应。它与尿素反应可制取 $NaBO_3 \cdot CO(NH_2)_2$[283]。它亦用于制牙膏、化妆品等。

6.2. 三水合过硼酸钠

三水合过硼酸钠 $NaBO_3 \cdot 3H_2O$ [28962-65-4]，即 $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$ 或 $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$，是白色细晶固体。活性氧含量为11.8%，密度为1.860 g/cm^3[251]，熔点在81.7±0.2℃。在100g水中的溶解度：3.15g（30℃），10.1g（60℃），在15℃时溶解度与四水合过硼酸钠相同。在15℃以上它比较稳定，至82℃时脱水变成一水合过硼酸钠。

将四水合过硼酸钠置于密闭干燥器内，在温度25℃时放置几个月，或在40℃下几个星期，或在50℃下放置几天，或在50℃与等重量水相混合静置4h，沉淀经过滤后于40℃下真空干燥，均能获得三水合过硼酸钠。用偏硼酸钠和氢氧化钠，七水合硫酸镁，硅酸钠溶于水，加入 $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ 晶种，与26%浓度的 H_2O_2 溶液作用，冷却到5℃，沉淀过滤，用干燥空气干燥，亦能制取三水合过硼酸钠。

6.3. 一水合过硼酸钠

一水合过硼酸钠 $NaBO_3 \cdot H_2O$ [10332-33-9]，即 $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4]$ 或 $NaBO_2 \cdot H_2O_2$，是无色细晶固体。活性氧含量为 16.0%，密度为 2.10g/cm³。在 100g 水中溶解度：2g (25℃)，20g (60℃)。含 1%的 $NaBO_3 \cdot H_2O$ 溶液的 pH 值约为 10.2，$NaBO_3 \cdot H_2O$ 非常稳定，在约 100℃时开始分解。该化合物有两种变体（Ⅰ）、（Ⅱ），但其结构尚不清楚。由阴离子结构证实，一水合物是真正无水产物。

用三水合过硼酸钠脱水制取一水合过硼酸钠是变体（Ⅰ），而四水合过硼酸钠脱水制取的是变体（Ⅱ）。用硼砂与浓 H_2O_2 溶液在碱液中反应并迅速干燥产物或用偏硼酸钠与 H_2O_2 溶液作用并经干燥空气脱水，均能获得一水合过硼酸钠。有关制备一水合过硼酸钠的方法可见参考文献 [284～287]。

四水合过硼酸钠加热会逐渐脱水，形成一水合过硼酸钠。若反应继续迅速进行或在高温下进行，一水合物强烈放热分解成偏硼酸钠。曾发现一水合过硼酸钠在 100～130℃时缓慢加热，经过几小时之后形成的不是偏硼酸钠，而是一种过硼酸钠的变体。它放入水中发生起泡现象，并且具有顺磁性 ($NaBO_3 \cdot H_2O$ 没有顺磁性)。这种过硼酸钠变体在水中的起泡行为和具有顺磁性相似于碱金属超氧化物。因此，把这种过硼酸钠变体称为起泡磁性过硼酸盐 (effervescent magnetic peroxy borates，EMPB)。它与碱金属超氧化物之间有某些相似性，亦称它为假超氧化物(pseudo-superoxide)[288,289]。EMPB 是无定形灰白色粉末。一水合过硼酸钠转化成 EMPB 反应是缓慢的固相反应。EMPB 比 $NaBO_3 \cdot H_2O$ 稳定。与水迅速反应并发生起泡现象，但形成的 H_2O_2 和 O_2 不是 1∶1 比例。形成的水溶液 pH 值约为 10。浓的 EMPB 水溶液（在发泡之后）沉积出 $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ 晶体。EMPB 不溶于许多有机溶剂，如苯、四氯化碳、二甲基亚砜、乙醇、二乙酯、*N*，*N*-二甲基甲酰胺和氯苯等。在与有机溶剂接触时，小心有爆炸的危险。EMPB 组成还不清楚，推测可能是一水合过硼酸钠、偏硼酸钠、分子氧、过硼酸阴离子基团和 O_2、O_3^- 离子的混合物。过硼酸阴离子分解活化能为 192.5kJ/mol[290]。

一水合过硼酸钠属氧化剂类，在安全、处理、运输、贮存等方面相似于四水合过硼酸钠。

一水合过硼酸钠主要用途是牙齿清洁剂、金属制品表面洗洁剂和化妆品等。

6.4. 高级过硼酸钠

过硼酸盐中的活性氧原子数目超过结晶水分子数目时称为高级过硼酸盐，例如 $NaBO_3 \cdot 2H_2O$，$Na_2BO_4 \cdot 1.5H_2O$。反之，称为低级过硼酸盐，例如 $NaBO_3 \cdot 4H_2O$，$Na_2B_4O_8 \cdot 10H_2O$ 等。用硼酸钠或过硼酸钠与 30%以上浓度的过氧化氢溶液作用，直接从溶液中析出沉淀物，通过真空干燥或用醇盐析出而制取高级过硼酸盐。

例如：

$$Na_2B_4O_7 + 6H_2O_2 \longrightarrow 2[NaBO_4 \cdot 1.5H_2O] + 2H_3BO_4$$

通过在 P_2O_5 或浓硫酸上干燥脱水，获得含少量水的高级过硼酸钠。在 105℃时干燥可以获得无水高级过硼酸钠。

高级过硼酸钠如 $NaBO_4 \cdot 1.5H_2O$，即 $Na_2[B_2(O_2)_2(OOH)_2(OH)_2] \cdot H_2O$，而 $NaBO_4 \cdot H_2O$，即 $Na_2[B_2(O_2)_2(OOH)_2(OH)_2]$，都是白色粉末。用 33% $NaBO_2$ 水溶液与 30%H_2O_2 相互作用，在 0℃下过滤，用 P_2O_5 干燥可获得活性氧含量为 27.6%的 $NaBO_4 \cdot H_2O$ 的产物。高级过硼酸盐在一定温度时加热分解随之发生爆炸。它们的热分解温度随活性氧原子数与结晶水分子数之间差值增大而提高，直到差值达到 1.7 时，它重新开始降低。含有少量结晶水的高级过硼酸盐在水中的溶解度不超过 0.01～0.1g/L。高级过硼酸盐内活性氧含量越大和结晶水含量越小，在水中的溶解度越小，而在过氧化氢中的溶解度却比水中大。

6.5. 其他过硼酸盐

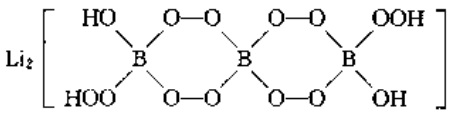
用制备过硼酸钠的方法可以制备其他碱金属过硼酸盐，在无水醇（甲醇除外）内，用碱金属氢氧化物与过氧化氢溶液及三烷基硼酸酯 $B(OR)_3$ (R=甲基，丙基，特丁基或 η-C_6H_{13})反应生成碱金属过硼酸盐。除此之外，还制取了 $NH_4BO_3 \cdot 0.5H_2O$ [77883-48-8]，和碱土金属过硼酸盐。在此介绍锂、钾、铷、铯、钙、钡的过硼酸盐。

6.5.1. 过硼酸锂

(1) 二水合过硼酸锂和一水合过硼酸锂　过硼酸锂 $LiBO_3 \cdot 2H_2O$ [77924-92-6]，即 $Li_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot 2H_2O$。在六水合偏硼酸锂 $LiBO_2 \cdot 6H_2O_2$ 溶液中加入 30%H_2O_2 溶液（两者比为 1∶1.5）进行反应，冷却到 0℃，用两倍的乙醇进行盐析，放置数日可获得固体，进一步用空气干燥制取二水合过硼酸锂，如用 P_2O_5 或 50℃空气干燥，获得一水合过硼酸锂 $LiBO_3 \cdot H_2O$。一水合过硼酸锂的密度为 1.997g/cm³。$LiBO_3 \cdot H_2O$ 热分解相似于过硼酸钠，在 140℃以前锂盐分解速度比钠盐慢，而在 140℃以上却比钠盐快。将它加热到温度 115℃以上有氧气析出，200℃以上转化 $LiBO_{2.56}$，与水反应析出氧气并生成过氧化氢[290]。

(2) 二水合过偏硼酸锂　二水合过偏硼酸锂 $LiBO_2 \cdot 2H_2O$ 分子含有羟基、氢过氧基团和结晶水，即 $Li_2[B_2(OOH)_2(OH)_2] \cdot 2H_2O$。由它们配位硼原子形成一个四面体。在 28～36℃时逐渐失去水，在 100℃时形成中间化合物 ($Li_2B_2O_4$-$Li_2B_2O_3$)，在 140～425℃时逐渐转化成 $LiBO_2$。在 830℃时 $LiBO_2$ 熔化。

(3) 高级过硼酸锂 用八水合偏硼酸锂 $LiBO_2 \cdot 8H_2O$ 溶于 H_2O_2 溶液中 ($LiBO_2 : H_2O_2 = 1 : 3$)，在室温下经 P_2O_5 或真空 (0.7kPa) 干燥，产物经乙醇洗涤后再经 P_2O_5 或真空干燥，获得含活性氧 32.1%的高级过硼酸锂 $Li_2[B_3(O_2)_4(OOH)_2(OH)_2]$，推测其结构式为：



6.5.2. 过硼酸钾

过硼酸钾 $2KBO_3 \cdot H_2O$ (或 $KBO_3 \cdot 0.5H_2O$) [28876-88-2] 是白色结晶。在100℃以下失去1mol氧，150℃分解。它微溶于水。

用溶于叔丁醇内的叔丁醇钾溶液加热到30～40℃，通入三甲基硼酸酯 $B(OCH_3)_3$ (水蒸气、二氧化碳严禁参与反应)，将 42.5%H_2O_2 溶液加入后，再用丙酮进行盐析，可获得无水过硼酸钾[291]。若将75%的偏硼酸钾 KBO_2 的溶液与 3%H_2O_2 溶液在7～10℃下长期放置后获得沉淀，过滤后，加入乙醇盐析，经12h后沉淀用冰水洗涤，然后干燥产物，亦可获得 $KBO_3 \cdot 0.5H_2O$。电解硼砂与碳酸钾，也能制取 $KBO_3 \cdot 0.5H_2O$。除了形成 $KBO_3 \cdot 0.5H_2O$ 之外，还有 $KBO_3 \cdot H_2O$、$KBO_3 \cdot H_2O_2$、$KBO_4 \cdot H_2O$ 和 $KBO_4 \cdot 0.5H_2O$ 等。例如，用乙醇盐析 3%KBO_2 和 3%H_2O_2 的混合溶液，可获得含活性氧 13.8%的 $KBO_3 \cdot H_2O$。

6.5.3. 过硼酸铷

过硼酸铷 $RbBO_3 \cdot H_2O$，即 $Rb_2[B_2(O_2)_2(OH)_4]$。将 RbOH 与 H_3BO_3 溶液加热后，加入到 6%H_2O_2 溶液中，用等体积乙醇盐析，获得油状物，重复用乙醇盐析可获得过硼酸铷 $RbBO_3 \cdot H_2O$。

6.5.4. 过硼酸铯

过硼酸铯 $CsBO_3 \cdot H_2O$，即 $Cs_2[B_2(O_2)_2(OH)_4]$，用 CsOH 与 H_3BO_3 溶液反应，加入 30%H_2O_2 溶液，用乙醇盐析，产物经乙醇洗涤，在空气中干燥可获得 $CsBO_3 \cdot H_2O$[292]。

6.5.5. 过硼酸钙

过硼酸钙 $Ca(BO_3)_2 \cdot 4.5H_2O$，活性氧含量为 9.5%[293]。将颗粒大小为 70μm 的硼酸钙于30～50℃下溶于 50%～70%H_2O_2 溶液中并在不断搅拌下进行反应，然后在40℃下干燥可获得过硼酸钙。亦可用过硼酸钠 $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ 与氯化钙反应，在50～60℃下获得块状物，经粉碎、冷却，加入冷水，再经过滤和干燥，获得含活性氧 12.3%的产物 [按 $Ca(BO_3)_2$ 折算，活性氧含量应为 20%]。

6.5.6. 过硼酸钡

将硼砂与过氧化钠溶于水中，然后加入 35%H_2O_2 溶液，逐步加入 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$，并同时搅拌溶液，反应完成之后经过滤，用 40～50℃热风干燥 1～2 天，获得组成为 $Ba(BO_2)_2 \cdot 1.5H_2O_2 \cdot H_2O$ 的产物，在30℃以下稳定存在，可作聚合催化剂和漂白剂中的组分。

6.6. 镓、铟、铊的过氧化合物

6.6.1. 镓和铟的过氧化合物

关于镓的过氧化物在文献中没有报道过。若在 −20℃时，用 10mL 10%NaOH 加到含 $InCl_3$ 2.5g 的 80%～90%H_2O_2 溶液 (10mL) 内，能够沉淀出不稳定的 $In_2O_7 \cdot mH_2O$ 和 $In_2O_9 \cdot mH_2O$。在0℃以上将化合物脱水，或用 30%H_2O_2 溶液处理，获得含氧较少的化合物。认为已知铟过氧化物组成为 $In_2O_x \cdot nH_2O$ ($x = 4 \sim 9$)[294]。

在温度 −25～−20℃时，由镓和铟的氯化物，碱和浓度 30%～90%的过氧化氢溶液相互作用制取组成为 $M(OH)_3 \cdot 2H_2O_2 \cdot nH_2O$，$M(OH)_3 \cdot 1.5H_2O_2 \cdot nH_2O$ 的过氧化合物。化合物稳定性随过氧化氢的量减少而提高[295]。其中含有较多的活性氧的产物在脱水时不仅损失水，而且也失去部分过氧化氢，转变成相当稳定的化合物 $M(OH)_3 \cdot H_2O_2$，以及 $M(OH)_3 \cdot 0.5H_2O_2$。

镓和铟的过氧化合物的一些性质(热稳定性，分解热效应，分解动力学特征)取决于合成时应用的过氧化氢浓度。例如，用 80%～90%过氧化氢制取的产物(Ⅰ)型与用 30%H_2O_2 制取类似组成的化合物(Ⅱ)型相比，前者稳定性大，过氧化合物中氧保持较久，容易脱水。这个现象是由过氧化合物分子内部存在氢键所引起的，在高浓度的过氧化氢内形成的氢键比较牢固。

组成相同的镓和铟的过氧化合物分解热效应彼此接近，但(Ⅰ)型化合物比(Ⅱ)型的分解热效应大，例如，$Ga(OH)_3 \cdot H_2O_2$ (Ⅰ) 75.3kJ/mol，$In(OH)_3 \cdot H_2O_2$ (Ⅰ) 74.5kJ/mol，而 $Ga(OH)_3 \cdot H_2O_2$ (Ⅱ) 23.8kJ/mol，$In(OH)_3 \cdot H_2O_2$ (Ⅱ) 21.3kJ/mol[295]。同样组分的镓和铟的过氧化合物，按外观和性质完全相似，但镓的过氧化合物更稳定些。分解热效应正比于氧含量。镓和铟的过氧化合物分别于 63℃和 58℃开始热分解，并伴随着吸热效应。稳定的镓和铟的过氧化合物是等结构的，晶体属立方晶系[296,297]。

6.6.2. 铊的过氧化合物

在20℃时电解硫酸铊 (Ⅰ) 和草酸的水溶液，在阳极上沉淀出棕紫色 TlO_2，用水和醇洗涤，并在130℃的真空内干燥。它缓慢吸湿，微溶于水。不溶于碱和大部分

稀酸，但用稀盐酸和浓硫酸处理能释放出氧。若加热到573℃以上能释放出氧，残渣为 Tl_2O_3。

用 H_2O_2，$TlNO_3$，NaOH 和 H_2O 的混合物在低温下反应，制备出组成为 $Tl_2O_{10}\cdot xH_2O$，实际组成为 $Tl(OH)_3\cdot 3H_2O_2\cdot 7H_2O$[298]。化合物是灰褐色的。在－30℃以下稳定，室温时分解很快，一直到分解结束。在水和酸溶液内激烈地分解而析出氧。分解热效应平均值等于 352.9kJ/mol[295]。

由红外、电子光谱指出[299]，在惰性气氛下，铊、铟和镓原子和臭氧反应形成臭氧化物。

7. 碳族元素的过氧化合物

碳族元素（IVA 族）中只有碳元素能形成过氧酸盐，而硅、锗、锡以有机金属和有机非金属的过氧化合物形式出现[300~302]。与碳酸一样，不存在游离状态的过碳酸，把过碳酸盐视作为过碳酸 $H_2C_2O_6$、H_2CO_4 的衍生物。过碳酸盐与过氧水合碳酸盐（即碳酸盐的过氧化氢加合物，一般亦称过碳酸盐）不同，而与过硫酸盐有许多相似之处。借助于核磁共振、红外、拉曼光谱、X 射线分析和热化学等方法能够鉴别出这两类化合物。碱金属元素（包括铵在内）、碱土金属中的钙、锶、钡都能形成过碳酸盐。过碳酸盐的组成在很大程度上取决于元素在周期表中的位置，而制备方法对其组成的影响却很小。所以，除了锂元素之外，碱金属元素中所有元素都形成两种过碳酸盐：过一碳酸氢盐 $MHCO_4$ 和过二碳酸盐 $M_2C_2O_6$，而锂、铵和碱土金属只能形成过一碳酸盐 M_2CO_4（M＝Li，NH_4）及 MCO_4（M＝Ca，Sr，Ba）。过氧水合碳酸盐仅限于钠、钾、铷和铯等元素，一般认为过氧水合物是 H_2O_2 的简单结合或依靠氢键取代结晶水分子而成。

制备过碳酸盐的方法主要有电化学法和化学法。在水中有很好溶解度的碱金属碳酸盐用电化学法可以制备过二碳酸盐，例如，过二碳酸钾、过二碳酸铷和过二碳酸铯。但电化学法不能制取过一碳酸盐。化学法制备过碳酸盐可归纳为 6 种。

（1）二氧化碳或碳酰氯（光气，$COCl_2$）与金属的过氧化物、氢过氧化物和超氧化物相互作用——Wolffenstein-Peltner 法[303]。

（2）二氧化碳与过氧水合碳酸盐在低温和干燥条件下相互反应——Partington-Fathallah 法[304]。

（3）二氧化碳与碱金属的烷基碳酸盐相互作用——Celis-Masaguer 法[305]。

（4）浓度为 40%～65%的过氧化氢溶液在低温下与碳酸氢盐相互作用。

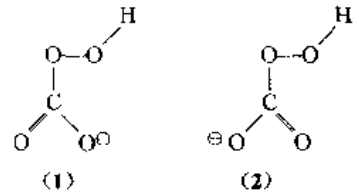
（5）二氧化碳与过氧化氢的碱溶液在低温下相互作用。

（6）在 H_2O_2 参与下，二氧化碳与固体氢氧化物相互作用，这方法用于制备碱土金属过一碳酸盐。

过碳酸盐是通过形成碳酸氢根离子 HCO_3^- 和过一碳酸氢根阴离子 HCO_4^- 的中间阶段而生成的。溶液内有氢过氧阴离子 HO_2^- 就能产生过碳酸盐。Na、K、Rb、Cs 有稳定的碳酸氢盐，因而它们能生成过一碳酸氢盐的稳定晶体。而钙、锶、钡和锂不会形成稳定的碳酸氢盐，仅能生成过一碳酸盐 MCO_4（M＝Ca，Sr 和 Ba）及 Li_2CO_4，因为过氧阴离子 HCO_4^- 相似于阴离子 HCO_3^-，不与这些阳离子结合在晶胞点阵内，而只存在溶液中，在结晶时，过碳酸氢盐进行分解，析出溶解度较小的过一碳酸盐，所以这些阳离子不会形成过二碳酸盐和过一碳酸氢盐。但铵离子却偏离这个原则，尽管存在稳定的碳酸氢铵，也仅形成过一碳酸铵 $(NH_4)_2CO_4\cdot H_2O$。

7.1. 过一碳酸氢盐

过一碳酸氢盐分子内含有氢过氧基团，阴离子 HCO_4^- 构成一个平面结构（1）和（2）。



（1）　　（2）

该阴离子形成很强的分子间氢键，但比 HCO_3^- 弱一些。

7.1.1. 过一碳酸氢钠

实际制备的过一碳酸氢钠是一水合过一碳酸氢钠 $NaHCO_4\cdot H_2O$ [20745-24-8]，它是无色针形晶体，光学上是双轴晶体，属单斜晶系，密度为 1.995g/cm³。$NaHCO_4\cdot H_2O$ 的活性氧含量为 13.6%。它在 0℃时每 100g 水中溶解度大约 22g。极易吸湿，在低于 60℃时会逐步分解。在热分解曲线上，65℃处有吸热特征，表征 $NaHCO_4\cdot H_2O$ 转化成 $Na_2CO_3\cdot H_2O_2\cdot H_2O$，进而在 80℃时由吸热效应转化成放热效应，即过氧化氢分解，在 100℃时又出现除水的吸热效应。

在－20～10℃时，以过氧化氢与氢氧化钠的比例为 1∶1～1.5 制取反应溶液，通入二氧化碳，则能获得一水合过一碳酸氢钠 $NaHCO_4\cdot H_2O$。曾有报道制取过一碳酸钠 Na_2CO_4 [4452-58-8][303]。

7.1.2. 过一碳酸氢钾

过一碳酸氢钾 $KHCO_4$ [19024-61-4] 是无色晶体，光学上是双轴晶体，属正交晶系，密度为 2.080g/cm³，其活性氧含量为 13.8%。钾盐分解温度高于钠盐，约 70℃。用氢氧化钾与过氧化氢按 1∶1 的比例配制溶液在－20～0℃时通入二氧化碳制取沉淀，从母液中分离出沉淀后用醇或醚洗涤，经空气干燥即获得过一碳酸氢钾，或在 0℃时用 60%～65%过氧化氢溶液作用 $KHCO_3$ 的饱

和溶液，过滤后沉淀，在0℃时干燥，然后用醇和醚洗涤之后能获得较纯的 $KHCO_4$。

7.1.3. 过一碳酸氢铷

过一碳酸氢铷 $RbHCO_4$ 是白色结晶粉末，密度为 2.56g/cm³，其活性氧含量为 9.8%。它的性质相似于钠、钾盐，但热稳定性比钠、钾盐大，热分解温度为 80℃。用 64%RbOH 溶液与 80%H_2O_2 溶液在低温下反应，然后通入 CO_2，可制取 $RbHCO_4$[306]。

7.2. 过一碳酸盐

目前对碱土金属、锂和铵的过一碳酸盐的了解仅局限于制备和热行为方面。已知的过一碳酸盐有：$(NH_4)_2CO_4 \cdot H_2O$、$Li_2CO_4 \cdot H_2O$、$CaCO_4 \cdot 2H_2O$、$SrCO_4 \cdot 2H_2O$ 和 $BaCO_4 \cdot H_2O$[307,308]。这些化合物对热是不稳定的，除铵盐在温度 45℃时随吸热效应完全分解，没有形成固体沉淀之外，其他的化合物在温度 45～80℃范围内进行分解并伴随放热效应，而残存固体为碳酸盐。

二水合过一碳酸钙 $CaCO_4 \cdot 2H_2O$ 是白色结晶粉末，密度为 2.11g/cm³，活性氧含量为 11.27%。$CaCO_4 \cdot 2H_2O$ 热分解按下列方程式进行：

$$CaCO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow CaCO_3 + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O$$

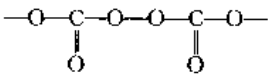
在 50～55℃处具有一个符合化合物分解的最大热效应，而在 88～110℃时有个析水的吸热效应。$CaCO_4 \cdot 2H_2O$ 分解活化能为 89.33kJ/mol。

在0℃时，把 25%氨溶液添加到 71%过氧化氢溶液中，然后再加入氯化钙饱和溶液，在反应介质内通 30min 的二氧化碳，过氧化氢与氯化钙的摩尔比为 1.5∶1，形成的白色沉淀经过滤后，用醇和醚洗涤，并于 0℃下干燥，制取 $CaCO_4 \cdot 2H_2O$ 产物。

用上述同样方法制取含活性氧 14.83%的一水合过一碳酸锂 $Li_2CO_4 \cdot H_2O$。

7.3. 过二碳酸盐

过二碳酸盐所含的阴离子 $C_2O_6^{2-}$，经红外光谱和 X 射线衍射分析，具有中心对称平面结构：



碱金属元素能形成过二碳酸盐，目前了解到有：$Na_2C_2O_6$、$K_2C_2O_6$、$Rb_2C_2O_6$ 和 $Cs_2C_2O_6$。它们在干燥状态下比较稳定，但易被湿空气所分解。过二碳酸盐溶解于水，并易水解，水解时释出一些二氧化碳。它们的水溶液具有与过氧化氢和碳酸氢盐的混合水溶液同样性质。水解过程用下式描述：

$$M_2C_2O_6 + H_2O \rightleftharpoons MHCO_3 + MHCO_4$$
$$MHCO_4 + H_2O \rightleftharpoons MOH + H_2CO_4$$
$$H_2CO_4 \rightleftharpoons H_2O_2 + CO_2$$

在酸性介质中，过二碳酸盐将吲哚衍生物氧化成苯胺。在碱性介质中，将二价锰和碘化物分别氧化成四价锰和碘。它能使含有硫酸铁的酒石酸溶液（在碱性介质内）染成紫色，三氯化钛（在酸性介质内）染成橙黄色。用饱和甘汞电极作对比电极，测出过二碳酸盐的铂电极电位比过氧化氢的电位高约 300～400mV[309]。这可以作为鉴别它与没有专门电位的过氧水合碳酸盐的根据。

7.3.1. 过二碳酸钠

过二碳酸钠 $Na_2C_2O_6$ [3313-92-6] 呈淡黄色或白色。其活性氧含量为 9.64%，密度为 2.06g/cm³（X 射线法）、2.075g/cm³（密度瓶法）。在温度 96℃开始吸热分解，释放出活性氧和二氧化碳，最终生成碳酸钠。热分解活化能为 89.37kJ/mol。用 Wolffenstein-Peltner 法制取过二碳酸钠：将粉状超氧化钠在低温（－10～10℃）下与定量的冰混合，然后在 0℃时与二氧化碳气体反应，生成产物用冷醇或醚洗涤，并在低温下真空干燥，制取含量高达 95%的过二碳酸钠。它可用于排水管道的去油污[310]，瓷土的漂白[311]。

7.3.2. 过二碳酸钾

过二碳酸钾 $K_2C_2O_6$ [589-97-9] 的活性氧含量为 8.07%，密度为 2.00g/cm³（X 射线法），2.02g/cm³（密度瓶法）。电解法制备的 $K_2C_2O_6$ 是有颜色的，这是由杂质存在所引起的。固体 $K_2C_2O_6$ 在干燥状态下能长期保存，吸湿时能迅速分解。在温度 150℃时开始吸热分解，热分解活化能为 97.49kJ/mol。它在冰水中不易分解，而在室温下与水反应析出氧并生成 $KHCO_3$，但有许多盐对水解反应有阻化作用，例如 KF，KNO_3，$KHPO_4$，KH_2PO_4，K_3PO_4，KCl，K_2SiO_3 等，其中 K_2SiO_3 的作用最为显著。$K_2C_2O_6$ 能与 PbS、PbO_2、MnO_2、Ag_2O 反应分别生成 $PbSO_4$、$PbCO_3$、$MnCO_3$、Ag_2CO_3 和 K_2CO_3，并有 O_2（或 CO_2）析出。

1896 年首先用电化学法制取过二碳酸钾（同时也制备了过二碳酸铷）。在温度－10～－15℃时，碳酸钾溶液（100gK_2CO_3/100gH_2O）阳极氧化，阳极电流密度为 400～600A/dm²，电流效率为 80%，制取过二碳酸钾经过滤后，用醇和醚洗涤，然后干燥，获得含 95%的淡蓝色 $K_2C_2O_6$ 产物。用 Wolffenstein-Peltner 化学法，如制备过二碳酸钠一样，用超氧化钾代替超氧化钠，即可获得过二碳酸钾。或在温度－20～10℃时，以 H_2O_2∶KOH＝1∶2比例制成溶液，通入 CO_2 气体也能制取 $K_2C_2O_6$。或

在温度－13～－16℃时，氟氧化碳酸钾溶液并加入氢氧化钾亦可得到 $K_2C_2O_6$。

7.3.3. 过二碳酸铷和过二碳酸铯

过二碳酸铷 $Rb_2C_2O_6$ [26041-08-7] 是白色的，密度为 2.58g/cm³，活性氧含量为 5.50%。它的性质相似于钠、钾盐。它于 160℃开始吸热分解，热分解活化能为 108.78kJ/mol。

将饱和氢氧化铷的溶液冷却到－10℃，小心地添加 85%过氧化氢溶液，按 $RbOH:H_2O_2$ 为 2∶1 比例计算，过量 10%，然后通入二氧化碳形成沉淀。在反应过程中需要控制温度和不断搅拌溶液，用醇和醚洗涤析出的沉淀物，然后在－8℃下干燥 28 天，制得白色的过二碳酸铷 $Rb_2C_2O_6$[312,313]。如制备 $K_2C_2O_6$ 一样，用电化学法也能制取 $Rb_2C_2O_6$。

用制备 $Rb_2C_2O_6$ 方法同样可制取 $Cs_2C_2O_6$。

7.4. 碳酸盐的过氧水合物

碱金属碳酸盐和过氧化氢相互作用能够形成碳酸盐的过氧水合物（有时也通称为过碳酸盐）。形成这类化合物能力按 Li-Na-K-Rb-Cs 顺序递增。其中，对 Li_2CO_3 是否能形成过氧水合物的问题直到目前仍有争议。Na_2CO_3 与 H_2O_2 反应能够生成 $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$（或 $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$）的化合物，而钾、铷和铯的碳酸盐形成具有 3 个 H_2O_2 的过氧水合物，对碳酸铷还能形成含 6 个过氧化氢分子的化合物。

7.4.1. 过氧水合碳酸钠

（1）性质　过氧水合碳酸钠（过碳酸钠）$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$[15630-89-4]（它的学名为三过氧水合二碳酸钠），一般习惯上通称为过碳酸钠（$Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$），是白色结晶粉末。活性氧含量 15.28%。由比重瓶法测量密度为 2.129g/cm³，X 射线测定密度为 2.15g/cm³。在 100g 水中的溶解度分别为 12g（5℃），12.3g（10℃），14g（20℃），16.2g（30℃），18.5g（40℃）。在水溶液解离为过氧化氢与碳酸钠。其 1%溶液的 pH 值为 10.5 左右，稳定性次于过硼酸钠水溶液。在 110～140℃时化合物分解出结晶的过氧化氢，这是个放热过程，接着发生脱水的吸热过程，分解成水、氧和一水合碳酸钠。它与潮湿的 CO_2 反应形成碳酸氢盐和释出氧。水蒸气作用于它引起分解[314,315]。过氧水合碳酸钠 $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 晶体属单斜晶系。

在 40℃贮存时每月活性氧损失约 0.4%。湿度和温度和产品纯度对其保存时稳定性影响较大，使用稳定过氧化氢溶液的稳定剂能改善其稳定性。

（2）制备　过氧水合碳酸钠的制备有干法和湿法两种。干法是将过氧化氢水溶液直接喷洒在无水碳酸钠固体上，喷洒与热空气干燥交替进行，直到达到所需的组成。干法得到产品一般产量低，并含有由原料及设备污染带来的杂质。湿法是用过氧化氢水溶液与碳酸钠在较低温度下反应，经冷却结晶、分离、干燥等过程，所得产品稳定性好，纯度较高。1980 年美国 Intexox 公司用流化床法制备 $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$ 获得成功，现大力推广此法生产，产品被称为 FB 过碳酸盐（fluidized bed percarbonate）[316]。

用 20%过氧化氢水溶液中加入少量硅酸钠及硅酸镁作为稳定剂，冷至 18℃，按 2∶1 加入无水碳酸钠，冷至 5℃，再加入反应液总量的 1/6 的氯化钠（氯化钠会降低过氧水合碳酸钠在水中的溶解度），继续冷至－4℃，即析出过氧水合碳酸钠结晶，离心分离，在 40～60℃下气流干燥，即得活性氧含量为 13.0%以上，收率为 85.5%的成品（以 H_2O_2 计）。近期，介绍用十水碳酸钠转化为一水碳酸钠，加入稳定剂，然后与 40%过氧化氢溶液反应制备过氧水合碳酸钠，方法简单，产品的活性氧含量为 14.0%以上，收率为 90.0%以上（以 H_2O_2 计），并且稳定性好[317]。为防止设备对产品的污染，应尽量使用搪玻璃、陶瓷、塑料、不锈钢的生产设备。有关过氧水合碳酸钠制备方法介绍也可参阅参考文献 [318。319]。

（3）安全事项[58]　过氧水合碳酸钠 $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 属弱氧化剂，所有装货容器必须贴上氧化剂的标签。用聚乙烯内衬纸袋装盛或用散装货车装运。贮存在阴凉和干燥的地方，切勿与水、强氧化剂、酸或过渡金属材料混淆，以免引起分解。

过氧水合碳酸钠的尘埃可以刺激粘膜，应避免长期吸入。若接触到皮肤上，则用水冲洗，处理大量产品时，人员必须佩戴风镜、防尘面具。

（4）应用　过氧水合碳酸钠是氧系漂白剂，与传统的氯系漂白剂相比，它无臭，可与洗涤剂配合使用，适用于洗涤有色物，并能代替过硼酸钠，相比之下，过碳酸钠有低温下溶解度高，并能充分发挥其漂白效果等优点。除作为洗涤的成分之外，还可用于纺织品的印染和去浆、去污。也用于作为医药、化妆品、消毒剂、除臭剂的成分。

7.4.2. 钾、铷和铯的过氧水合碳酸盐

（1）过氧水合碳酸钾　过氧水合碳酸钾 $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 是白色结晶粉末，晶体属单斜晶系。密度为 2.61g/cm³（比重瓶法），X 射线测量密度为 2.59g/cm³。在 0～10℃下，碳酸氢钾与浓度低于 17%的过氧化氢溶液作用，或碳酸氢钾在低温下与高浓度过氧化氢溶液反应生成 $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$。同样，它与潮湿的 CO_2 反应形成碳酸氢钾和析出氧。它的热稳定性比较小，在 50℃时开始析出结晶的过氧化氢中的氧，然后在 150℃时完全分解。

（2）过氧水合碳酸铷　过氧水合碳酸铷有三过氧水

合碳酸铷 $Rb_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 和六过氧水合碳酸铷 $Rb_2CO_3 \cdot 6H_2O_2$ 两种。它们是白色结晶粉末。$Rb_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 晶体属单斜晶系，密度为 2.61g/cm³（比重瓶法），X 射线测量密度为 2.59g/cm³。在 Rb_2CO_3-H_2O_2-H_2O 体系内，温度在 −10℃以下，过氧化氢在高浓度范围内分别形成 $Rb_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 和 $Rb_2CO_3 \cdot 6H_2O_2$，其中，在 −21℃和 −40℃时，H_2O_2 浓度为 48.04%的液相内形成 $Rb_2CO_3 \cdot 6H_2O_2$。$Rb_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 比 $Rb_2CO_3 \cdot 6H_2O_2$ 稳定，前者在 65～70℃开始分解，而后者的分解温度为 −10℃。它们的热分解以自动加速作用进行，最终分解产物是碳酸铷、水和氧。$Rb_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 在 130℃时完全分解。

（3）过氧水合碳酸铯　在 −10℃时，Cs_2CO_3-H_2O_2-H_2O 体系内生成三过氧水合碳酸铯 $Cs_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$，而在低温和高浓度过氧化氢的液相内没有发现六过氧水合碳酸盐 $Cs_2CO_3 \cdot 6H_2O_2$，$Cs_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 在 65～70℃开始分解，最终分解产物是碳酸铯、水和氧。它的热稳定性却比 $Rb_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 小。

7.4.3. 过氧水合尿素

过氧水合尿素 $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$，又称为过氧化尿素或脲过氧化氢。尿素 $CO(NH_2)_2$ 视作 NH_2 取代碳酸中的—OH 而成。将尿素与过氧化氢反应生成白色结晶粉末的过氧水合尿素 $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$。在潮湿时 40℃以上能分解出水和氧，在 75～80℃熔融并放出活性氧，且溶于水、低级醇、乙二醇和甘油中。

过氧水合尿素属一级无机酸性腐蚀物品[55]。该物品易燃，并有腐蚀性和氧化性的危险特性。该物品应贮存于阴凉通风库内，远离火种、热源。应与可燃物、易燃物、还原性物质分开存放。搬运时轻装轻卸，防止包装破损。如有散漏要及时清除。遇火警时，可用水、砂土、二氧化碳灭火机灭火。

过氧水合尿素用于制取无水过氧化氢、消毒剂、改性淀粉、医药等。

8. 氮族元素的过氧化合物[2]

氮族（ⅤA）元素中的氮、磷、锑能形成过氧酸，而只有磷的过氧酸及其盐曾被分离出来，工业上生产的有过二磷酸四钾和过氧水合焦磷酸钠。

8.1. 氮的过氧化物[320]

据光谱分析认为包括有 NO_3，甚至 N_2O_7 等氮的过氧化物存在：

$$N_2O_5 \rightleftharpoons NO_3 + NO_2 \quad NO_2 + O_2 \longrightarrow NO_4$$
$$NO_4 + NO_3 \longrightarrow N_2O_7$$

8.2. 过亚硝酸

1929 年首先由 K. Gleu 和 E. Roell[321] 将臭氧通入叠氮化物水溶液中，证实形成了过亚硝酸 HOONO [14691-52-3]。而亚硝酸水溶液与过氧化氢反应也能形成过亚硝酸。但试图分离出游离酸及其盐尚未成功。在低压下，氧化氮和氧反应时亦检测到非对称的过亚硝酸离子的同分异构形式[322]。硝酸钠溶液光解时也能生成过亚硝酸离子 $OONO^-$[323]。过亚硝酸（HOONO）在水中极不稳定，而且容易重排成硝酸盐。它是过氧化氢氧化亚硝酸成硝酸过程中所形成的中间物。但是，在浓碱溶液内过亚硝酸离子被稳定并形成黄色溶液。过亚硝酸离子在 25℃，0.5mol 离子强度的过量碱内分解速率反比于 $[OH^-]$ 浓度，而正比于 $[H^+]$ 浓度。分解反应是一级反应。在过量无机酸内，温度 2℃时过亚硝酸的半衰期是 1.6s。过亚硝酸电离常数 $6 > pK \geqslant 8.3$。在 302nm（λ 最大）时线性消光系数为（1670±50）m^{-1}[324]。

8.3. 过亚硝酸钠

氧与羟胺、氯胺或次氯酸盐等在碱性介质中反应生成过亚硝酸盐[325]。反应过程包括：(a) 氧与氯胺；(b) 氧与羟胺；(c) 氧与氯胺和羟胺混合物；(d) 氧与次氯酸盐和氯胺混合物；(e) 氧与次氯酸盐和羟胺混合物的反应。反应的中间产物是硝酰基 NO^-：

（a）氯胺与氧之间的反应，首先由氯胺水解成羟胺，然后按（b）反应；

(b) $O_2 + NH_2OH + 2OH^- \longrightarrow HO_2^- + NO^- + 2H_2O$

(c) $NH_2Cl + NH_2OH + 2OH^- \longrightarrow NO^- + Cl^- + NH_3 + 2H_2O$

(d) $NH_2Cl + OCl^- + 2OH^- \longrightarrow NO^- + 2Cl^- + 2H_2O$

(e) $NH_2OH + OCl^- + OH^- \longrightarrow NO^- + Cl^- + 2H_2O$

然后由 NO^- 与 O_2 反应：

$$NO^- + O_2 \longrightarrow ONO_2^-$$

形成过亚硝酸盐。

制备稳定的过亚硝酸钠 NaOONO 过程是极其严格的。一般用冰水冷却反应溶液，开始搅拌亚硝酸盐溶液，然后倒入过氧化氢溶液，接着立即加入碱。在制备过程中不可避免地会产生硝酸盐和未起反应的亚硝酸盐，需要进一步采用离子交换、薄层色谱和分步结晶等方法提纯。1968 年首次分离出黄色的过亚硝酸钠固体，这个固体在 3～4 个月内缓慢地异构化成硝酸盐[324]。固体过亚硝酸钠极易吸湿。

8.4. 过一硝酸

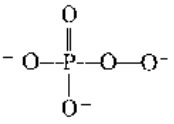
无水过氧化氢与五氧化二氮在低温下反应制备成过一硝酸 $HOONO_2$ [26404-66-0]。这种化合物是一种爆炸性结晶化合物，气味有点象次氯酸。另外，NO_2 在过量氧存在下经荧光紫外线作用能获得过一硝酸，其半衰期约为 10min[326]。还有其他报道的制备方法详见参考文献[327，328]。

8.5. 过一硝酸铵

在-20℃时，氢过氧化铵 NH_4OOH 与溶解在四氯化碳内的五氧化二氮反应形成过一硝酸铵 NH_4OONO_2[329]。

8.6. 过一磷酸

过一磷酸 H_3PO_5 [13598-52-2] 是粘稠无色的液体，活性氧含量为14.0%。主要含有 H_3PO_4 杂质。其阴离子结构：



电离常数分别为 $k_1 \approx 8\times10^{-2}$，$k_2=3\times10^{-6}$，$k_3 \leqslant 2\times10^{-13}$（25℃）。高氯酸存在时，过一磷酸水解成过氧化氢和磷酸，水解速率随高氯酸浓度增大而提高。在碱性溶液中水解速度较小，水解反应是一级反应。过一磷酸在酸性溶液内是强氧化剂，能使KI溶液立即析出碘，但在同样条件下，比过二磷酸析碘速度慢。过一磷酸的氧化-还原电位是过氧酸、H_2O_2 浓度和pH值的函数。若无 H_2O_2 存在时，电位可以用公式表示：

$$E=E^{\ominus}+\frac{RT}{F}\ln\left([H_3PO_5]^{0.95}\,[H^+]^{1.5}\right)$$

$E^{\ominus}=(1.19\pm0.01)$ V。若 H_2O_2 存在时，

$$E=E^{\ominus}+\frac{RT}{F}\ln\left([H_3PO_5]^{1.78}\,[H^+]^{0.96}/\,[H_2O_2]^{1.73}\right)$$

$E^{\ominus}=(0.88\pm0.001)$ V[330]。近期对 H_3PO_5 反应机理和对有机物（醇、脂肪醛、芳香族偶氮化合物等）的氧化反应机理作了报道[331~336]。

过一磷酸可以由过二磷酸水解制取：

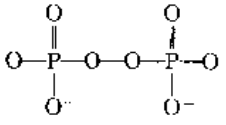
$$H_4P_2O_8+H_2O\longrightarrow H_3PO_5+H_3PO_4$$

电解磷酸盐使其在阳极氧化也能制取。另外，H_2O_2 水溶液与 P_2O_5 反应；加热85%H_3PO_4 和 P_2O_5 与95.3%H_2O_2 反应；低温下在乙腈溶液内 H_2O_2 与 P_2O_5 反应都能制取过一磷酸。

过氧一氟磷酸 H_2FPO_4 [35340-92-2] 已被制备，但没分离出来[336]。

8.7. 过二磷酸

由过氧化氢作用焦磷酸 $H_4P_2O_7$ 制取过二磷酸 $H_4P_2O_8$ [13825-81-5]，其阴离子结构如下：



但没有分离出游离酸。过二磷酸的活性氧含量为8.25%。在水溶液中的电离常数 $k_1\approx2$、$k_2\approx3\times10^{-1}$、$k_3=6.6\times10^{-6}$、$k_4=2.1\times10^{-8}$[337,338]。在室温时，过二磷酸阴离子在中性或碱性溶液内非常稳定。在酸性溶液内，迅速水解而形成过一磷酸，水解速度比过一磷酸快50倍：

$$H_2P_2O_8^{2-}+H_2O\xrightarrow{H^+}H_3PO_5+H_3PO_4$$

水解速率随着氢离子浓度增加而增加。过二磷酸阴离子相似于焦磷酸阴离子，能与碱金属阳离子形成配位化合物。但是，与碱土金属阳离子（例如 Mg^{2+}）的配合能力比相应的焦磷酸阴离子弱。有碘化物参与时，正二价铜与过二磷酸阴离子形成2∶1的配位化合物 $[CuHP_2O_8Cu]^{-}$（或 $CuHP_2O_8^{-}$）。该配位化合物是淡蓝色沉淀，能够溶解在高氯酸内。

用锆作阴极，铂作阳极进行磷酸阳极氧化可制取过二磷酸[339,340]。用氟处理冷磷酸溶液可制取过一磷酸和过二磷酸的混合物[341]。

过氧二（1，2-二氟）磷酸 $H_2F_4P_2O_5$ [7783-08-6] 已制备出来，但是还没有被正确地表征过[342]。

8.8. 过二磷酸盐

8.8.1. 过二磷酸四钾

过氧二磷酸四钾 $K_4P_2O_8$ [15593-49-4] 是无色细晶固体，活性氧含量为4.62%，密度为2.388mg/cm³。在水中溶解度分别为42.2%（0℃）、45.0%（25℃）、51.2%（40℃）[343]。2%水溶液的pH值为9.6。加热不熔化，125℃时失水，387℃放热分解形成焦磷酸钾：

$$K_4P_2O_8\longrightarrow K_4P_2O_7+\frac{1}{2}O_2$$

$\Delta H_{f,298}=-29.6$kJ/mol。$K_4P_2O_8$ 在碱性溶液内非常稳定，在强酸溶液中它被水解成过一磷酸盐。$K_4P_2O_8$ 具有氧化电位2.07V的强氧化剂。由于动力学的原因，它不易氧化许多有机物。但它的溶液可氧化苯胺成亚硝基苯和硝基苯。聚合不饱和烯烃化合物，例如，乙酸乙烯酯，苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸和氯乙烯，过二磷酸四钾参与聚合反应中，能够增加聚合物的热稳定性和色稳定性[344,345]。含有亚磷酸的过二磷酸四钾分解速度比含磷酸的高，其分解活化能分别为69.0和115.1kJ/mol。由此说明具有还原性质的亚磷酸与强氧化剂的过二磷酸钾形成氧化-还原系统[346]。

以铂为阳极，不锈钢为阴极，电解 K_2HPO_4 溶液可制取 $K_4P_2O_8$[347,348]。有KF和 K_2CrO_4 存在时，由磷酸钾阳极氧化制取过二磷酸四钾[339,349]。

在印刷油墨的制备过程中，若加入 $K_4P_2O_8$，可改进油墨性质，达到快干且无溶剂的特点。$K_4P_2O_8$ 与氟化物混合用于制造牙膏[350]。它可用于锅炉清洗剂中[351]。

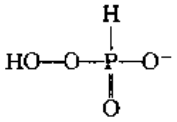
8.8.2. 其他过二磷酸盐

锂、钠、铷、铯、钡、锌、铅等过二磷酸盐都已制

得[352,353]。由 $BaCl_2$、$ZnSO_4$ 和 $Pb(NO_3)_2$ 与 $K_4P_2O_8$ 进行置换反应分别制取 $Ba_2P_2O_8$、$Zn_2P_2O_8$、$Pb_2P_2O_8$。由锂盐获得四水合过二磷酸锂 $Li_4P_2O_8 \cdot 4H_2O$，与氯化四甲铵反应，制取过二磷酸四甲铵 $[(CH_3)_4N]_4P_2O_8$。

8.9. 过亚磷酸盐[354,355]

用氧或臭氧氧化次磷酸盐水溶液时形成过亚磷酸盐。用核磁共振光谱证明其阴离子具有下列结构：



过亚磷酸盐具有足够的稳定性，保持在3～5℃下经过几天之后，才开始分解，一旦分解反应开始就迅速进行。若在酸性介质中，则析出大量氧，而在中性和强碱性介质中，过亚磷酸盐分解形成磷酸盐。

8.10. 磷酸盐的过氧水合物[2]

过氧化氢与碱性或中性的正、焦、三聚、三偏磷酸盐形成许多过氧水合物。这些化合物类似于用 H_2O_2 代替水合磷酸盐中的全部或部分结晶水的化合物。一般合成方法就是把相应的无水磷酸盐溶解在一定浓度的 H_2O_2 的水溶液中。

8.10.1. 正磷酸钠的过氧水合物

在0℃时，Na_3PO_4-H_2O_2－H_2O 体系内，H_2O_2 浓度达26.7%～28.0%，Na_3PO_4 浓度达到15.4%～16.7%时，体系内存在两个固相：$Na_3PO_4 \cdot H_2O_2$ 和 $Na_3PO_4 \cdot 4.5H_2O_2$，当 H_2O_2 浓度超过45.2%时，固相发生分解。当体系温度降低到－20℃时，固相内仅存在 $Na_3PO_4 \cdot 5H_2O_2$，当 H_2O_2 浓度超过56.0%时，它就分解。一过氧水合磷酸钠 $Na_3PO_4 \cdot H_2O_2$ 分解温度为7℃，而 $Na_3PO_4 \cdot 4.5H_2O_2$ 熔点为65℃，分解温度大约120℃[356]。用一定浓度的 H_2O_2 与悬浮在有机溶剂（如 $CHCl_3$）内的正磷酸钠在15～20℃时反应，形成混合型的三组分的过氧水合正磷酸盐，例如 $Na_3PO_4 \cdot 2H_2O_2 \cdot 8H_2O$ 和 $Na_3PO_4 \cdot 4H_2O_2 \cdot 2H_2O$。其中，$Na_3PO_4 \cdot 4H_2O_2 \cdot 2H_2O$（固）标准生成焓为（－3410.3±2.2）kJ/mol。

8.10.2. 磷酸氢二钠的过氧水合物

在0℃的 Na_2HPO_4-H_2O_2-H_2O 体系内，当 H_2O_2 浓度为27.0%和 Na_2HPO_4 浓度为42.2%，存在两个固相：$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O_2$ 和 $Na_2HPO_4 \cdot 1.5H_2O_2$。其中，$Na_2HPO_4 \cdot 1.5H_2O_2$ 分解温度是110℃。而 H_2O_2 浓度超过53.6%时，获得固体 $Na_2HPO_4 \cdot 2.5H_2O_2$[356]。

8.10.3. 焦磷酸钠的过氧水合物

（1）二过氧水合焦磷酸钠　二过氧水合焦磷酸钠 $Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$ [15039-07-3] 是无色晶体，含活性氧9.58%。溶解于水[357]：每100g水中分别溶解7.6g（15℃），12.8g（30℃）。其1%溶液的pH值约9.4（20℃）。溶在水中则得焦磷酸钠和过氧化氢。无水粉状 $Na_4P_2O_7$ 和30%～48% H_2O_2 混合搅拌，在蒸气浴上加热，100℃下干燥可制得 $Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$[358,359]。

（2）三过氧水合焦磷酸钠　无水粉状 $Na_4P_2O_7$ 与适量的45%～75% H_2O_2 在60℃以下混合制成糊状的 $Na_4P_2O_7 \cdot 3H_2O_2$，在100℃时干燥糊状物成固体，然后压制成细粉[360,361]。$Na_4P_2O_7 \cdot 3H_2O_2$（固）标准生成焓为（－3823.9±0.3）kJ/mol[362]。它用作金属洁净剂，洗涤剂和漂白剂。

（3）六过氧水合焦磷酸钠　在0℃的 $Na_4P_2O_7$-H_2O_2-H_2O 体系内，二元相 $Na_4P_2O_7 \cdot 6H_2O_2$ 存在于 H_2O_2 浓度为32.7%～52.1%，$Na_4P_2O_7$ 浓度为33.3%～37.0%范围内。化合物 $Na_4P_2O_7 \cdot 6H_2O_2$ 于59℃熔化，75℃分解[356]。

除此之外，焦磷酸钾和焦磷酸二氢铵分别制得细晶形式的过氧水合物 $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O_2$ 和 $(NH_4)_2H_2P_2O_7 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$。

8.10.4. 三聚磷酸钠的过氧水合物

在温度40℃的惰性有机溶剂（苯）内，三聚磷酸钠与一定浓度的 H_2O_2 水溶液（H_2O_2 和 H_2O 摩尔比1∶1.5）反应，形成 $Na_5P_3O_{10} \cdot H_2O_2 \cdot 5H_2O$ 细晶。该化合物可作添加剂制作去污剂。

8.11. 过锑酸[363]

过锑酸 $HSbO_4$ 水溶液是稳定的，是中等强度的一元酸。其水溶液在干燥器内用五氧化二磷干燥而获取沉淀，经分析确定，仍是过氧化合物，$Sb : O_{过}$ 比例为1∶1，过锑酸在温度大约为120℃时放热分解，释出氧气。继续加热到300℃则失去剩余的水分而形成五氧化二锑。过锑酸晶体具有三金红石结构，属四方晶系。

8.12. 过锑酸盐[24]

用碱金属氯化物与过锑酸进行置换反应，由于形成盐酸而伴随母液的pH值下降，同时形成难溶的碱金属过锑酸盐：

$$HSbO_4 + MCl \longrightarrow MSbO_4\downarrow + HCl$$

由此制取锂、钠、钾和铯的过锑酸盐 $MSbO_4 \cdot nH_2O$（$n=1.7\sim2.1$）。碱金属过锑酸盐是白色粉末。以二水合过锑酸钠 $NaSbO_4 \cdot 2H_2O$ 为例，它的热分解过程呈现在差热曲线上，在温度210℃处有个分解的放热效应，伴随着重量的损失和释出大量氧气。在600℃时的放热效应是脱水化合物结晶作用的特征。其他碱金属过锑酸盐热

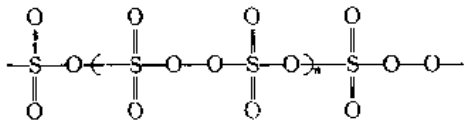
分解情况类似于过锑酸钠。

9. 硫族元素的过氧化合物[2]

硫族(ⅥA 族)元素中的硫能形成多硫过氧化合物和过氧酸，硒、碲也能够形成过氧酸。硫的过氧酸有两个：过一硫酸（或称 Caro 酸）H_2SO_5 和过二硫酸 $H_2S_2O_8$。它们被看作是过氧化氢的衍生物，因为在 HOOH 内一个氢原子被取代，则得过一硫酸 $HSO_3—O—O—H$；两个氢原子被取代，则得过二硫酸 $HSO_3—O—O—O_3SH$。过二硫酸分子中氧-氧键中心点是对称中心。过硫酸分子内有氢键存在，氢键能值约 16.7kJ/mol。碱金属和 NH_4^+ 可形成过硫酸盐。

9.1. 多硫过氧化物[364~366]

固体多硫过氧化物 $SO_{3\sim4}$ 是由 β-SO_3（β-SO_3 是带螺旋形链结构的聚合分子）中过氧桥取代氧桥而衍生出来的：



除了端分子 $(SO_3)_n$ 和 $(SO_4)_n$ 之外，多硫过氧化物单元是非对称性的，而且—O—O—和—O—O—基团统计地分布在分子内。SO_2 和 SO_3 与氧的混合物在放电管反应，制得无色固态凝聚物——多硫过氧化物。多硫过氧化物可以水解成过一硫酸和过二硫酸，还有副产物 H_2O_2 和氧。

9.2. 过一硫酸

过一硫酸 H_2SO_5 [7722-86-3] 为无色结晶固体，熔点 45℃。它的活性氧含量为 14.0%，但易失去活性氧。纯的过一硫酸在空气中是稳定的。过一硫酸在水中易电离出第一个质子（H^+），显示出强酸性质，而结合在过氧键上第二个质子却难以电离，其 pKa=9.4。它极易吸水，可以使植物纤维和糖碳化。它被水缓慢地水解成硫酸和过氧化氢，水解反应是可逆的。水解极易在稀酸（pH<2）内进行。它是比过氧化氢和过二硫酸强的氧化剂：

$$H_2SO_5+2H^++2e\longrightarrow H_2SO_4+H_2O\quad E^\ominus=1.44V$$

它能氧化亚硫酸成连二亚硫酸，能迅速氧化碘化氢，而过二硫酸不能进行这个反应。过一硫酸极迅速地从碘化钾中析出碘，并与过氧化氢反应产生氧。它能氧化氰化物成氰酸盐、氯化物成氯、硫化物成硫酸盐[367~369]。它能溶解在许多脂肪族化合物（如醇、醚和乙酸）中，但溶液易发生爆炸。若与芳香族化合物（例如苯胺、苯、酚等）混合立即爆炸。它易氧化羧酸、醇、链烯、酮、芳香醛、酚和对苯二酚[367]。

由冷的氯磺酸作用于无水过氧化氢，或过二硫酸钾（或过二硫酸铵）作用于冰冷的浓硫酸而制得无色过一硫酸晶体[370,371]。一般制备高纯度过一硫酸是困难的，而且目前出售和使用的是其水溶液。用硫酸进行辉光放电电解，或用过氧化氢与三氧化硫反应也能制备过一硫酸[372,373]。生产和处理的设备采用玻璃、特氟隆、304L 或 316L 不锈钢材料。

过一硫酸含量测定：若无 H_2O_2 存在时可用碘量法滴定测量。通常溶液内含有 H_2O_2 和 $H_2S_2O_8$ 而使分析变得复杂。因此采用硫酸铈 $Ce(SO_4)_2$ 除去 H_2O_2，然后用过量的亚砷酸与 H_2SO_5 进行反应，再用硫酸铈溶液反滴过量的亚砷酸进行测定。溶液中过二硫酸不易被亚砷酸或碘化钾所还原。

过一硫酸属强酸和强氧化剂。在贮存与使用时避免与碱性物质、金属盐、易氧化物质和卤化物、丙酮、一元和二元醇等有机物接触和混淆，以免引起爆炸。人体的皮肤或眼睛若与该酸接触时，立即用水冲洗 15min，若遇到损伤时立即请医生及时处理。

过一硫酸的主要用途是处理废水。主要除去氰化物、硫氰酸盐、硫化物、硝酸盐和甲醛[368,369,374]。过一硫酸还用于金属回收[375,376]。

在文献 [377~380] 中报道制备锂、钠、钾、铷、铯、铵的过一硫酸盐，其中，$(NH_4)_2SO_5$ 用于消除放射性污染[380]。

9.3. 过一硫酸氢钾

过一硫酸氢钾 $K_2SO_4\cdot KHSO_4\cdot 2KHSO_5$ [37222-66-5] 是三分子的复合盐。商品名为 Oxone（或 Oxone peroxymonosulfate）。它是白色颗粒粉末，活性氧含量为 5.21%。20℃时每 100g 水中可溶解 25.6g。该商品纯度为 86%时，其表观密度为 1.12~1.20g/cm³。有关溶解度、分解热、热导率、标准电极电位等物理化学数据见参考文献 [381]。贮存时每月损失活性氧小于 1%。过一硫酸氢钾的稳定性受温度和溶液的 pH 值影响。在 pH 值小于 6 或等于 12 时，过一硫酸氢钾溶液比较稳定，而在 pH 值等于 9 时，溶液中 HSO_5^- 和 SO_5^{2-} 浓度相等，此时溶液稳定性达到最小，其 1%溶液 pH 值为 2.3。过一硫酸离子在强酸溶液中水解成过氧化氢。它能氧化卤化物成卤素、亚铁离子成铁（Ⅲ）、亚锰离子成锰（Ⅳ）。它能与许多有机物进行氧化反应[382]。过一硫酸氢钾能引发醋酸乙烯酯，丙烯酸乙酯和丙烯腈的游离基聚合。

用硫酸钾、硫酸氢钾和过一硫酸钾按比例混合其溶液，然后蒸发结晶可制取 $K_2SO_4\cdot KHSO_4\cdot 2KHSO_5$，或用 H_2O_2 和 H_2SO_4 反应，再用 KOH 或 K_2CO_3，$KHCO_3$ 中和亦可制取[383]。用碘量法可测定其活性氧含量。

过一硫酸氢钾是中等强度的氧化剂。应该贮存在干燥和凉爽的地方，避免与可燃物质混存与接触。该产品有低度毒性，对于鼠的致死剂量 LD 为 2250mg/kg。它能刺

激皮肤和眼睛，处理时应避免与皮肤、眼睛及衣服接触。

过一硫酸氢钾用作牙齿清洁剂内的漂白剂，抽水马桶的清洁剂和洗衣干粉。也用于除去游泳池内氯胺和作为去污剂。

9.4. 过二硫酸

过二硫酸 $H_2S_2O_8$ [13445-49-3] 俗称过硫酸或 Marshall 酸。纯的过二硫酸是无色晶体，熔点为 65℃。熔化时同时分解。过二硫酸比过一硫酸稳定。和硫酸一样，吸水性很强，可以使纤维和糖，甚至石蜡碳化。极易溶于水。它的水溶液是强氧化剂，但很不稳定。冷的过二硫酸溶液比较稳定，而在强酸溶液内加热迅速通过形成过一硫酸的中间阶段，水解成过氧化氢和硫酸：

$$H_2S_2O_8+H_2O\longrightarrow H_2SO_5+H_2SO_4$$
$$H_2SO_5+H_2O\longrightarrow H_2O_2+H_2SO_4$$

总反应：

$$H_2S_2O_8+2H_2O\longrightarrow H_2O_2+2H_2SO_4$$

而在稀酸、中性或碱性溶液中水解形式如下：

$$S_2O_8^{2-}+H_2O\longrightarrow 2HSO_4^-+\frac{1}{2}O_2$$

$H_2S_2O_8$ 是强氧化剂，对于反应 $2SO_4^{2-}$（水溶液）$\rightarrow S_2O_8^{2-}$（水溶液）$+2e$ 的标准氧化-还原电位是 2.05V[384,385]。

过二硫酸不会迅速地与碘化物，正四价铈或亚砷离子反应，但能迅速地氧化亚铁离子成铁离子。所以，利用过氧化氢、过一硫酸和过二硫酸离子与正四价铈，亚砷和亚铁离子的不同反应作为测定这些过氧化物混合物中各自含量的分析方法基础。它与有机化合物反应，尤其是与醇和醚反应会引起爆炸。$H_2S_2O_8$ 对各种化合物的氧化作用可见参考文献 [386～390]。

$H_2S_2O_8$ 通常用电解法制取[5,391,392]。例如在硫酸中以铂作阳极，铝、铅或石墨作阴极，在选择相应的电流密度、温度、溶液浓度等条件下进行阳极氧化制取过二硫酸。用化学法亦可制备，如用干燥氮气流在温度低于 70℃ 时将 SO_3 气体以鼓泡形式通入到 H_2SO_5 溶液中，即可制取 $H_2S_2O_8$[393]。

过二硫酸离子经加热、过渡金属离子的电子转移或还原剂分解成自由基，作为许多链反应的引发剂，用于乳液聚合反应制备丙烯酸、聚氯乙烯、聚苯乙烯、氯丁橡胶和苯乙烯-丁二烯橡胶。

$H_2S_2O_8$ 的用途除作聚合反应的引发剂之外，多半基于其强氧化性，用于矿石中提取（或除去）金属，例如从无灰页岩油中除去砷(Ⅳ)[394]。在含二氧化硅和硅酸盐的淤泥中用泡沫浮选法提取 Ti、Zr、Ce、Th、V、Nb、Ta、Cr、W、U 时，用 $H_2S_2O_8$ 使矿石表面活化[395]。

9.5. 过二硫酸铵

9.5.1. 性 质

过二硫酸铵 $(NH_4)_2S_2O_8$ [7727-54-0] 又称过硫酸铵（别名高硫酸铵）。它是白色细晶固体，有时略带绿色。活性氧含量为 7.02%，密度 1.982g/cm³。干燥的过二硫酸铵具有良好的稳定性，在潮湿空气中易受潮结块。易溶于水，在水溶液中能水解成过氧化氢：

$$(NH_4)_2S_2O_8+2H_2O\longrightarrow 2NH_4HSO_4+H_2O_2$$

表 6、表 7 分别列出过二硫酸铵在水中的溶解度[396]及水

表 6 $(NH_4)_2S_2O_8$ 在水中的溶解度

温度，℃	0	10	20	30	40	50	60
溶解度 g/100gH_2O	55.2	67.5	79.4	92.5	104.3	116.3	127.3

表 7 $(NH_4)_2S_2O_8$ 水溶液的密度

温度，%（重量）	1.031	4.062	7.867	30.89
密度，g/cm³	1.00584	1.01983	1.0445	1.1897

溶液的密度[92]。它的 1%水溶液的 pH 值约为 5。加热到 120℃，未等熔化就分解，当缓慢热分解时生成氧和焦硫酸铵 $(NH_4)_2S_2O_7$，在热分解过程中同时发生氧化分解，并能放出大量热能，反应如下：

$$(NH_4)_2S_2O_8\longrightarrow N_2+4H_2O\uparrow+2SO_2\qquad \Delta H=-92kJ$$

银盐能催化 $(NH_4)_2S_2O_8$ 氧化氨：

$$3(NH_4)_2S_2O_8+8NH_3\longrightarrow 6(NH_4)_2SO_4+N_2$$

及过二硫酸铵的自身分解：

$$8(NH_4)_2S_2O_8+6H_2O\longrightarrow 7(NH_4)_2SO_4+9H_2SO_4+2HNO_3$$

它与某些还原性较强的有机物混合可引起着火或爆炸。

9.5.2. 制 备[42,397,398]

工业上生产主要采用电解法。电解硫酸氢铵水溶液，生成过二硫酸铵，再经冷冻、结晶、分离、洗涤和干燥而得。电解法的生产流程如图 7 所示。经除铁及杂质后的电解液由高位槽连续进入由陶瓷或塑料制成的电解槽。电解液先进入电解槽的阴极室（阴极液：硫酸 280～340 g/L，硫酸铵 180～210g/L），然后流入阳极室（阳极液：硫酸 110～140g/L，硫酸铵 300～340 g/L），经电解生成 $(NH_4)_2S_2O_8$ 及氢。

在阴极上：$2H^++2e\longrightarrow H_2$

在阳极上：$2SO_4^{2-}-2e\longrightarrow S_2O_8^{2-}$

总 反 应：$2NH_4HSO_4\longrightarrow (NH_4)_2S_2O_8+H_2\uparrow$

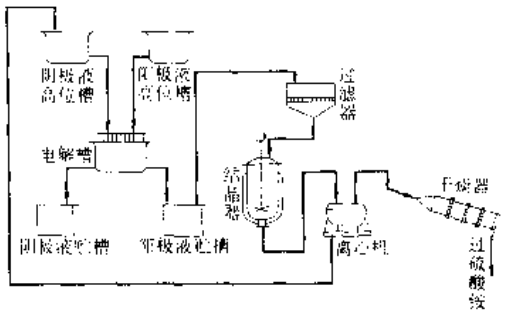


图 7　电解法生产 $(NH_4)_2S_2O_8$ 的流程图

通常，阳极（铂或钽）的电流密度为 0.8～1.2A/cm²，阴极（铅）的电流密度为 0.05A/cm²，槽电压为 5～6V。电解的温度一般控制在 25～30℃。电解后阳极液中过二硫酸铵含量达到 220～260g/L 时，收集于阳极液贮槽，经过滤放入结晶器内，在搅拌下，通入冷冻剂进行冷冻结晶，待温度降至－8～－12℃时，停止通冷冻剂，然后离心分离、干燥，即得成品。母液可循环使用。生产设备采用材料为不锈钢 304 或 316，玻璃，特氟隆，聚乙烯和聚氯乙烯，而不能采用 Monel（莫涅尔）合金，软钢，黄铜和铁等材料，因为易被腐蚀和引起 $(NH_4)_2S_2O_8$ 分解。主要技术经济指标：电流效率达 84%～85%，消耗定额：硫酸铵 0.8t/t，硫酸 1.2t/t。产品 $(NH_4)_2S_2O_8$ 含量大于 95%。美国生产的成品 $(NH_4)_2S_2O_8$ 含量最低为 98%，活性氧含量为 6.8%。用过量的标准硫酸亚铁铵溶液滴定，然后再用标准的高锰酸钾或硫酸高铈铵溶液滴定过量亚铁离子，以此测定成品的活性氧含量。

9.5.3.　安全事项[56]

过二硫酸铵具有强氧化性和腐蚀性，在国际上该产品被列入氧化剂类，在中国它被列为二级无机氧化剂。本品与易燃物如硫、磷、有机物等还原剂混合，有成为爆炸性混合物的危险。因此，该品应贮存在阴凉通风仓库内，而且远离火种及热源，一旦起火，用雾状水、砂土扑灭。它应与易燃物、有机物、还原剂、金属和强碱分仓存放。搬运时应轻装轻卸，保持包装完整。

过二硫酸铵对鼠的半数致死剂量 LD_{50} 是 820 mg/kg[399]。应避免与皮肤、眼睛接触以及粉尘吸入，一旦出现皮疹，立即避免接触，皮疹可以消失。建议在操作和处理时，工作人员应穿戴橡皮面具，若皮肤和眼睛接触到粉尘，用清水冲洗。

9.5.4.　应　用[400,401]

过二硫酸铵用于制备苯胺染料、漂白剂、过氧化氢、小麦催熟剂。用作高分子聚合的助聚剂，氯乙烯化合物的聚合引发剂，特别是用于乳化聚合和氧化还原聚合。它还用作分析上除去有机物的氧化剂。照相术上的还原剂，以及用于钢的分析，金属的分析和电镀工业。也用于制造电路板、金属清洗剂和刻蚀剂。

9.6.　过二硫酸钾

9.6.1.　性　质

过二硫酸钾 $K_2S_2O_8$[7727-21-1] 又称为过硫酸钾，别名又称为高硫酸钾或过硫酸钾。它是无色或白色三斜晶系板状或柱状结晶。活性氧含量为 5.92%，密度为 2.48g/cm³。加热到 100℃分解析出氧而形成焦硫酸钾，进一步再分解成 SO_3 和 O_2。它在空气中稳定，遇潮湿易分解放出氧。溶于水，它在水中的溶解度比过二硫酸铵小得多[396]。不溶于醇。水溶液在室温下缓慢水解生成 K_2SO_5 和 H_2O_2，具有与 $H_2S_2O_8$ 同样的化学性质。在 pH 值为3～13的介质内，过二硫酸钾热分解时，分子内的 O—O键均裂而形成二个硫酸根离子基团[402,403]。

$$S_2O_8^{2-}=2SO_4^{-}$$

这个基团作为聚合过程中的引发剂会大大加速聚合作用。它能与 Ag^+、Mn^{2+} 和 PbS 起氧化反应。在碱性溶液中，$K_2S_2O_8$ 能氧化锰、镍和铝盐成二氧化物。金属银和锌能溶解在过二硫酸钾水溶液内。它与许多金属离子起氧化作用[404]和配位作用[405～409]。它具有强氧化性，与有机物接触易引起燃烧爆炸。

9.6.2.　制　备[42,410]

过二硫酸钾生产有两种方法。

（1）电解硫酸氢铵法　电解 NH_4HSO_4 生成过硫酸铵，再与硫酸钾进行复分解反应而得。

（2）电解硫酸氢钾法　电解 $KHSO_4$ 生成过硫酸钾，经分离、干燥而得。

(1)法电流效率较高，但操作步骤复杂，(2)法设备简单，但电流效率较低、操作复杂。此处简述电解硫酸氢铵法。

电解硫酸氢铵法的生产流程如图 8 所示。

将硫酸（100～120g/L）及硫酸氢铵（280～300 g/L）组成的电解液通入电解槽，以铂做阳极，石墨做阴极进行电解，生成 150～170g/L 过二硫酸铵溶液。为提高电流效率，在电解液中加入 0.3g/L 的硫氰酸铵。电解槽温度控制在 35～40℃，槽电压为 6～7V。将过硫酸铵 $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液送入复分解器中，在搅拌下加入硫酸及硫酸钾粉末，反应进行 0.5h，使物料冷却到 14℃，进行分离，得到粗品过硫酸钾。在结晶器中配制氢氧化钾或碳酸钾水溶液，在搅拌下加入粗品过二硫酸钾，缓慢加热到 70℃，待结晶完全溶解后，冷却到 14℃，分离，再在

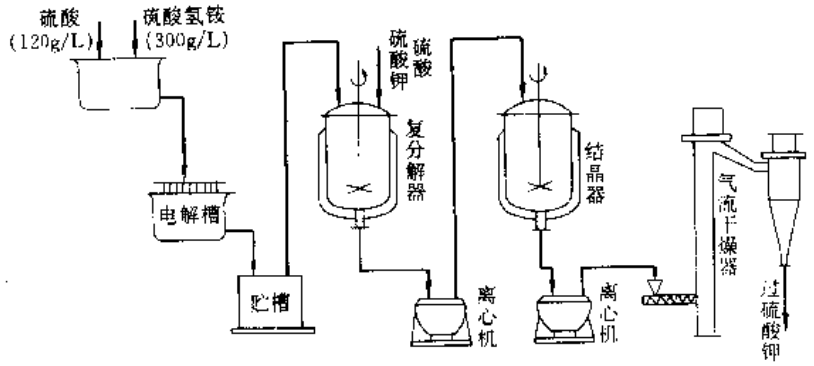


图 8 电解 NH_4HSO_4 生产 $K_2S_2O_8$ 流程简图

90～95℃下气流干燥，即得成品。母液中物料经减压浓缩回收。循环使用的电解液，部分的定期加入氨水，调节 pH 值至 8～9，弃去生成的氢氧化铁沉淀。不锈钢 304 或 316，玻璃，特氟隆，聚乙烯，聚氯乙烯可以作为设备材料，但不能用莫涅尔合金，铜，软钢，黄铜和铁等材料。该方法的主要技术经济指标为：电解效率 80%，重结晶效率 70%～80%。消耗定额为硫酸钾 0.8t/t，硫酸铵 0.093t/t，硫酸 0.555t/t。产品含 $K_2S_2O_8$ 为 98%以上（各国同一标准）。化学法可用 $(NH_4)_2S_2O_8$ 与 K_2SO_4（或 KOH）或 F_2 与 $KHSO_4$ 反应制取 $K_2S_2O_8$[397,398]。测定活性氧含量方法同 $(NH_4)_2S_2O_8$ 所述方法一样。

9.6.3. 安全事项[56]

本品具有氧化性和腐蚀性。在国际上列入氧化剂类，在中国它被列为二级无机氧化剂。其危险特性，采用灭火剂种类，贮运注意事项均同过二硫酸铵。

过二硫酸钾对鼠的半数致死剂量 LD_{50} 是 1130 mg/kg[411]。接触过二硫酸钾粉末会引起人过敏，应避免皮肤和眼睛与其接触，如接触可用水冲洗。它的粉末对鼻粘膜有刺激作用，因此，在工作时要穿戴劳动防护用品，包装车间要求通风良好，防止粉尘飞扬。

9.6.4. 应 用[42,401]

过二硫酸钾除了用作漂白剂，消毒剂和氧化剂之外，在合成树脂、合成橡胶工业中作为乳液聚合引发剂，特别用于丁二烯-苯乙烯合成橡胶工业。在冲洗胶片时用作硫代硫酸钠脱除剂。也用于肥皂和油脂的漂白及染料氧化等。可用于毛发清洁剂。

9.7. 过二硫酸钠

过二硫酸钠 $Na_2S_2O_8$[7775-27-1] 又称过硫酸钠（别名为高硫酸钠）。它是白色结晶粉末，活性氧含量为 6.72%。具有良好的贮存稳定性，但暴露在空气中能逐渐分解，受潮或受热会加速分解，遇乙醇及银离子也要分解。在水中的溶解度见表 8。$Na_2S_2O_8$ 的性质类似于过二硫酸钾。

表 8 $Na_2S_2O_8$ 在水中的溶解度[396]

温度，℃	0	10	20	30	40	50	60
溶解度 g/100gH_2O	60.1	65.2	70.4	76.1	80.9	86.3	91.5

氢氧化钠或碳酸钠与过二硫酸铵反应可制取过二硫酸钠[397,410]。亦可用电解 Na_2SO_4-$(NH_4)_2SO_4$-H_2SO_4 电解液体系制得 $Na_2S_2O_8$[412,413]。

钠盐和铵盐、钾盐一样，具有强氧化性和腐蚀性，属于二级无机氧化剂类。其危险特性与贮运注意事项、灭火所用灭火剂都与钾盐相同。它对鼠的半数致死剂量 LD_{50} 是 895mg/kg[414]。它的蒸气对皮肤有刺激作用，长期接触会引起皮肤过敏，在处理时工作人员必须佩戴面具及防护用品，当皮肤与眼睛触及时可用水冲洗。

钠盐的用途相似于钾盐，主要用作氧化剂，漂白剂，乳液聚合促进剂，金属清洗剂和浸蚀剂，淀粉改性和化妆品添加剂。

除已经了解上述三种过二硫酸盐之外，还制得过二硫酸锂 $Li_2S_2O_8$ [18697-38-6] 和过二硫酸钙 CaS_2O_8 [13235-16-0][415,416]。其中，过二硫酸钙与 CaF_2 和抗坏血酸一起可作为补齿材料。用过氧化氢氧化亚硫酸成硫酸时，作为中间物出现的是过氧亚硫酸 HOSO(OOH) [13445-49-3][417,418]，是硫酸同分异构体，它能很快重排成硫酸。

9.8. 硒的过氧酸

二氧化硒或亚硒酸与 100%过氧化氢在 0℃时反应制取过亚硒酸 [78657-28-0][418]。它也是过氧化氢氧化亚硒酸成硒酸的中间物。过亚硒酸 HOSeO (OOH) 是硒酸

的同分异构体。它不稳定会失去氧，因此不能获得纯净的化合物。它是比过氧化氢、硒酸还强的氧化剂[406]。在40℃时，用100%过氧化氢使氯硒酸水解制备过一硒酸 H_2SeO_5；在－78℃时过氧化氢作用三氧化硒-吡啶配位化合物（$SeO_3 \cdot Py$）制取 H_2SeO_5[419]。化合物仅在－10℃稳定，而在室温时分解放出氧。

9.9. 碲的过氧酸

由过量的过氧化氢在10℃时与碲酸钾 $K_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ 反应制取过碲酸钾 $K_2TeO_5 \cdot 2H_2O$。在室温时它在水溶液中迅速失去氧。其游离酸能存在水溶液中，当加热或浓缩时立即失氧分解。它的水溶液是钾盐通过阴离子交换树脂而获取的[420]。过一碲酸 H_2TeO_5 是比过氧化氢、碲酸还强的氧化剂。

10. 过渡元素的过氧化合物

元素周期表中的第4、5、6周期，从ⅢB族（钪族）开始到第Ⅷ族（铁系和铂系）为止，共有25个元素（不包括镧以外的镧系元素和锕以外的锕系元素），统称过渡元素。过渡元素具有小的离子半径，较高的核电荷，所以 $\frac{Z^2}{r}$ 较大。过渡元素原子作为中心离子，使配位体变形能力及本身的变形性相对比主族元素的金属离子强，因此它们既有接受由其他基团或配位基提供的孤对电子的空轨道，又有吸引配位基的能力。过渡元素表现出很强的形成配合物的倾向。一般，过渡元素除能形成过氧酸之外，还能与过氧基、超氧基形成过氧、超氧配合物。另外，还有一些过渡元素配合物能可逆或不可逆地与分子氧配位形成双氧配位化合物。

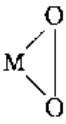
过渡元素过氧化合物大都属于过氧配合物类型[8,24]。在这类化合物中，根据不同质子化程度，可分成3种形成：过氧化氢分子、氢过氧基和过氧基，能够推测在过氧化氢溶液内进行去质子的反应：

$$[M^{m+}(H_2O_2)_n]^{m+}$$
$$\xrightarrow[-H^+]{}[M^{m+}(H_2O_2)_{n-1}(OOH)]^{(m-1)+}$$
$$\xrightarrow[-H^+]{}[M^{m+}(H_2O_2)_{n-2}(OOH)_2]^{(m-2)+}$$
$$\xrightarrow[-H_2O_2]{}[M^{m+}(H_2O_2)_{n-2}(OO)]^{(m-2)-}$$
$$\xrightarrow[-H^+]{}\cdots\xrightarrow[-H_2O_2]{}[M^{m+}(OO)_{2n}]^{(m-2n)+}$$

而ⅣB～ⅦB族过渡元素在碱性介质内单纯由水的去质子作用而形成氧合离子 $(M^{m+}O_x)^{m-2x}$，若在溶液内 H_2O_2 与 H_2O 分子同时存在，能够形成混合型配合物，而配合物分子的去质子作用程度决定混合型配合物的组成（一般说来，H_2O_2 分子是比 H_2O 分子活泼的加合基和较强的酸）。在强碱性介质中，向完全去质子的方向移动而形成 $[M^{m+}(OO)_nO_x]^{(m-2n-2x)+}$。在溶液氧化时，氧合基团应该比过氧基团占优势，在平衡条件下极大部分将以（Ⅱ）和（Ⅳ）的形式存在：

$$[M^{m+}(OO)O]^{(m-4)+}\longrightarrow$$
$$\rightarrow[M^{m+}(OOH)O]^{(m-3)+}\rightleftharpoons[M^{m+}(OO)(OH)]^{(m-3)+}$$
（Ⅰ）　　（Ⅲ）
$$\rightarrow[M^{m+}(OOH_2)O]^{(m-2)+}\rightleftharpoons[M^{m+}(OO)(H_2O)]^{(m-2)+}$$
（Ⅱ）　　（Ⅳ）

同时有形成过氧基团与中心原子形成闭合的三元环



的可能性。借助于螯合效应，使配合物具有更大的稳定性。可见，过渡元素离子与过氧化氢相互作用的最终产物是含过氧基团的配合物。

对于ⅣB（钛族）～ⅦB（铬族）元素来说，配合物的配位数为4。若在过量的过氧化氢中及没有其他配合剂参与反应时，在强碱性介质内配合物保持最大的过氧基团的配位数[421]。在溶液酸化和过氧化氢浓度降低时，形成的混合型配位化合物中部分配位位置被水分子或它的去质子作用的产物所占据。一般，当占据一个配位位置的加合基，例如水基、羧基取代过氧基时，配合物配位数会增加。另外，形成闭合环的过氧基团却占据两个普通的配位位置。以电荷值+5的元素为例，中心原子与过氧基形成 $(1:4)^{3-}$ 类型的过氧配合物。除水基、羟基、氧合基之外，其他如草酸、联吡啶等强配位基取代过氧基而形成各种混合型过氧配合物。过氧基和超氧基还可以作为桥基连接中心原子形成双核单桥过氧和超氧配合物。它们还能与中继基 NH_2^-、OH^- 等形成双核双桥过氧和超氧配合物。这类化合物主要代表是铬。

过渡金属双氧配合物与生物体内的各种氧载体、氧化酶、加氧酶、过氧化物酶和超氧化物歧化酶等密切有关，而这些酶对调节生命活动又有极重要的功能。过渡金属双氧配合物的研究大都是围绕模似天然氧载体（血红蛋白 Hb 和肌红蛋白 Mb）进行。目前已发现的可逆载氧化合物大部分是以钴或铁为中心金属，而以卟啉，酞菁或席夫（Schiff）碱为配体的配合物。另一类合成的氧载体是 Vaska 型配合物，含有对称键合的双氧配体。双氧配合物只有Ⅷ族元素能够形成。

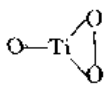
因ⅢB族 ---钪族（钪、钇、镧）与镧系元素，在性质上非常相似，有关它们的过氧化合物见11.2.。

10.1. 钛族元素的过氧化合物

第ⅣB族元素有钛、锆和铪3个元素，亦称钛族元素。钛族元素的稳定氧化态都是+4。过氧基在形式上取代其氧化物中的氧，形成过氧化物的水合物 $M^{+4}O(O_2)\cdot nH_2O$。同样，在形式上亦可取代酸根离子的

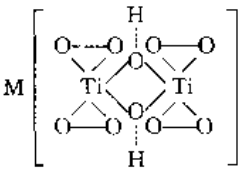
氧形成过氧酸类，例 $M^{4+}(O_2)_4^{4-}$、$M^{4+}(O_2)_3^{2-}$ 等。不同配位数的配体能够取代过氧酸中的过氧基，形成各种混合型过氧配合物。除了过氧基之外，HO_2^- 基和 O_2^- 基也能与钛族元素形成配合物[422~425]。其中，O_2^- 基与金属元素配位时只占据一个配位位置[426,427]。

10.1.1. 钛的过氧化合物

(1) 单核过氧配合物(过氧酸盐) 用乙醇于 pH 值 8.6 处理含过氧化氢的硫酸钛氧基（或称硫酸钛酰 $TiOSO_4 \cdot H_2O$），可分离出黄色固体水合过氧化钛 $TiO_3 \cdot 2H_2O$[428,429]。推测其钛原子含有一个过氧基，可能结构为  。该化合物的水溶液作为去垢剂和洗涤剂是有效的。

用冰冷却的碱金属氢氧化物(或氨水)和过氧化氢的溶液加到 $TiO_3 \cdot 2H_2O$，制得 $M_4^{+1}Ti(O_2)_4 \cdot 6H_2O$ 型碱金属（或铵）的固体过钛酸盐。它可以作为去垢剂成分[430]和氧源[431]。

用过钛酸铵与碱土金属（钙、锶、钡）硝酸盐相互作用析出碱土金属的过钛酸盐沉淀 $M^{2+}[TiO(O_2)_2] \cdot xH_2O$[24]。钙、锶和钡的过钛酸盐性质很相似。以过钛酸钙为例说明碱土金属过钛酸盐的组成和热分解情况。用空气干燥的氢氧化钛在温度 20～25℃时溶解在氨和过氧化氢的混合溶液内，过氧化氢与钛的摩尔比为 5∶1，氨浓度保持在 0.5mol/L，然后添加 $Ca(NO_3)_2$ 溶液，析出化学组成比例为 $Ti : Ca : O_{过} : H_2O = 1 : 1 : 3 : 3$ 的黄色沉淀。在空气中，产物的组成会起变化，经过一昼夜后组成变为 $O_{过} : Ti = 2 : 1$。以这样组成可以长时间保持，这种形式的过钛酸盐是很稳定的。$Ca[TiO(O_2)_2] \cdot xH_2O$ 在温度 98～170℃内，除由过氧基团分解成氧之外，还进行除水的吸热过程，在 600℃时放热而形成钛酸钙 $CaTiO_3$ 结晶。锶和钡的过钛酸盐内的过氧基团分解温度比钙盐高，其热稳定性按 Ca-Sr-Ba 顺序增加，分解的最终产物是钛酸盐。推测其分子结构式表示如下：



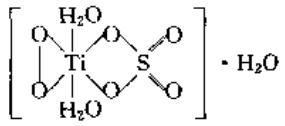
(2) 含杂配位基单核过氧配合物 钛(Ⅳ)离子在酸性溶液中与过氧化氢溶液反应生成橙黄色配合物：

$$TiO^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow [TiO(H_2O_2)]^{2+}$$

或 $Ti^{4+}(aq) + nH_2O_2 \longrightarrow [Ti(O_2)(OH)_{n-2}]^{(4-n)+}$

该化合物比较稳定。利用这个反应可以进行钛的比色分析。颜色变化取决于溶液的 pH，在强酸内是桔黄色，在 pH 值小于 8 时溶液显黄色，在强碱溶液内变成无色。

若过量的过氧化氢加入到硫酸钛氧基 $TiOSO_4$ 的硫酸溶液中，煮干溶液后获得深红色无定形固体 $Ti(O_2)SO_4 \cdot 3H_2O$。它能溶于水和醇内，在稀酸内被水解。在稀硫酸内电解时只有微弱的离子迁移，表明它是一个非电解质。三水合硫酸钛过氧基 $Ti(O_2)SO_4 \cdot 3H_2O$ 具有下列结构：



过氧化氢作用磷酸和乙酸内的 Ti(Ⅳ)盐亦能获得钛的过氧配合物。

在 20℃时，用过氧化氢与 $(NH_4)_2TiF_6$ 浓溶液反应，然后用冷氨处理制取过氧氟合钛酸铵 $(NH_4)_3[Ti(O_2)F_5]$[432]。该盐很稳定，溶于水而不分解，但在高锰酸根离子存在时能释放出氧气。$(NH_4)_3[Ti(O_2)F_5]$ 与铌盐 $(NH_4)_3NbOF_5$ 和锆盐 $(NH_4)_3ZrF_7$ 是类质同晶体。同样，可用氢氧化钾代替氨制取黄色晶体 $K_3[Ti(O_2)F_5]$[433]。

由 Ti(Ⅳ)盐、H_2O_2 和一些二元有机酸，例如草酸、丙二酸和马来酸的溶液作用获得与 $Ti(O_2)SO_4 \cdot 3H_2O$ 相同结构的化合物。其中，草酸衍生物比丙二酸、马来酸的衍生物稳定[434]。若将酸性氯化钛和过氧化氢溶液混合形成深红色溶液，并稳定在-10℃以下，加入 EDTA 之后，会改变溶液的颜色，而 EDTA 与 Ti 和 H_2O_2 以 1∶1∶1 比例形成单核过氧配合物 $[Ti(O_2)(EDTA)]^{2-}$[435]。其中，制得的 $K[Ti(O_2)(EDTA)] \cdot H_2O$ 是橙黄色单斜棱晶[436]。在相对湿度小于 5%时，它缓慢地失去水。在干燥氮气中加热，在 90～110℃时失去一个水分子，一直加热到 190℃也不放出氧气。在同样情况下，由氮三乙酸获得单核过氧配位化合物：

$$Ti(O_2)OH^- + HNTA^{2-} \longrightarrow [Ti(O_2)(NTA)(OH)]^{2-} + H^+$$

式中，$K_2[Ti(O_2)(NTA)(OH)] \cdot 3H_2O$ 是柠檬黄色三斜棱晶。在干燥时失去全部水分子，在加热到 180℃时不会释放出氧气。吡啶二羧酸（皮考啉酸 dipic）与酸性钛盐和过氧化氢溶液反应获得相应的单核配位化合物 $[Ti(O_2)(dipic)] \cdot 4H_2O$。它是橙黄色三斜晶体。能溶于水，水溶液是橙黄色的强酸性溶液。相对湿度小于 10%时，它会失去两个水分子，在干燥氮气中加热到 75℃失去一个水分子，余下的水与氧在 150℃时一起析出。

过氧化氢与氧合卟啉(P 为卟啉)配位化合物在适当条件下反应，可制取相应的过氧合卟啉钛配位化合物[437]。例如这类单核配位化合物中还有八乙基卟啉(OEP)过氧合钛 $[Ti^{4+}(O_2)OEP]$，四苯基卟啉(TPP)过氧合钛 $[Ti(O_2)TPP]$，甲苯八乙基卟啉(MPOEP)过氧合钛 $[Ti(O_2)MPOEP]$ 等。研究这类配合物对加氧酶在生

命活动中的作用了解具有一定的意义。

（3）双核过氧配合物　在强酸性溶液中，钛的过氧配合物大都含单核配位离子$[Ti(O_2)(OH)]^+$，溶液一般呈橙色。pH 值在 1～3 之间，单核配位离子$[Ti(O_2)(OH)]^+$凝聚成双核去质子化产物$Ti_2O_5(OH)^+$，pH 值继续升高时，配位水的简单去质子化产生$Ti_2O_5(OH)_2$：

$$Ti(O_2)(OH)^+ \underset{-H^+}{\rightleftharpoons} Ti_2O_5(OH)^- \underset{+OH^-}{\rightleftharpoons} Ti_2O_5(OH)_2$$

其中，Ti_2O_5 单元似乎是稳定的。在碱化时形成去质子化产物$Ti_2O_5(OH)_x^{2-x}$（$x=1\sim6$ 之间），并慢慢地凝聚成化合物$TiO_2\cdot(H_2O)_x$（$x=1\sim2$ 之间）。因此，单核$Ti(O_2)^{2+}$、双核$Ti_2O_5^{2+}$的配合物形成，取决于混合物的酸度和配体的配位数。例如，与三配位的配位基能形成双核过氧配位化合物，但与四配位的氮三乙酸和六配位的 EDTA 形成单核过氧配位化合物[435]。在 Ti(Ⅳ)-H_2O_2 体系内，认为形成配位化合物的组成为$Ti_xO_y(OH)_z^{(4x-2y-z)+}$，它是 Ti(Ⅳ)水解度的函数[438]。

用吡啶二羧酸（dipic）与在酸性溶液内的钛（Ⅳ）盐和过氧化氢反应，然后用 KOH 中和至 pH 值为 4.5，可制取橙黄色晶体$K_2[Ti_2O_5(dipic)_2]\cdot5H_2O$：

$$Ti_2O_5(OH)_2+2H_2dipic \longrightarrow [Ti_2O_5(dipic)_2]^{2-}+2H^++2H_2O$$

该化合物的晶体属单斜晶系。这个双核过氧配位化合物具有 C_2 对称。钛原子被配位成五角双锥体而均分一个顶端的 μ-氧原子。每个双锥体上，过氧基团和二吡啶羧酸配位基占据任意赤道位置，留下顶端被水分子占据。配合物由氢键联结成层排列，一层中所有过氧基团指向一边，另一层中吡啶环指向一边，相互面向地交替排列，钾离子包含在二层之间[426]。若提高酸度或加入氮三乙酸、EDTA 等配体，容易使该结构分解成单核过氧配位化合物。用 NaOH 代替 KOH，制取橙黄色三斜晶体$Na_2[Ti_2O_5(dipic)_2]\cdot8H_2O$，在相对湿度小于 20%时失水，在干燥氮气中加热至 75℃时失去四个水分子。在温度 125℃时失去剩下的四个水分子，150℃时失去氧。在真空下 50～60℃失去 25%的氧，100℃以上释放剩下的氧，同时获得单核过氧配位化合物$[Ti(O_2)(dipic)]\cdot4H_2O$[436]。

10.1.2.　锆、铪的过氧化合物

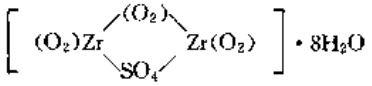
（1）锆的过氧化合物　在酸性溶液内，二水合氧化锆$ZrO_2\cdot2H_2O$或 Zr(Ⅳ)盐与H_2O_2反应产生白色沉淀$ZrO_3\cdot2H_2O$：

$$ZrO_2\cdot2H_2O+H_2O_2 \longrightarrow ZrO_3\cdot2H_2O+H_2O$$

若过氧化氢过量会引起其水解。在 -20～0℃时，H_2O_2和氢氧化锆之间反应，主要形成二水合过氧化锆$ZrO_3\cdot2H_2O$，经加热脱水成ZrO_3。由二水合氧化锆$ZrO_2\cdot2H_2O$与 NaOCl 反应也生成二水合过氧化锆。由氨从含过氧化氢的锆溶液内沉淀出水合过氧化锆。化合物中每摩尔锆原子大约具有 5.7 摩尔氧原子的氧化能力。该化合物溶解在酸中能再生出过氧化氢。它很不稳定，静置时缓慢地失去氧化能力。水合过氧化锆应用于化学分析和生产高纯度氧化锆。其水溶液作为去垢剂和洗涤剂的成分。

在过量的H_2O_2内，二水合过氧化锆与冰冷的碱金属氢氧化物反应生成白色固体，其中含四过氧合锆酸配位离子$[Zr(O_2)_4]^{4-}$，例如钾盐$K_4[Zr(O_2)_4]\cdot8H_2O$。Zr（Ⅳ）盐和碱性的H_2O_2溶液之间反应，生成产物的组成取决于反应的条件，当溶液 pH 值为 12～14 时，存在过量的H_2O_2时形成$[ZrO(O_2)_2]^{2-}$阴离子。当溶液的 pH 值下降时，分别形成 Zr(Ⅳ)对过氧基团的比为 1∶1 和 2∶1 的配合阴离子，以及由单核凝聚成双核配位化合物，例如$K_4[Zr_2O_{11}]\cdot9H_2O$。

H_2O_2与冰冷的硫酸锆（Ⅳ）水溶液反应形成一种白色固体，不同的 pH 值制取不同的产物：$Zr_2(O_2)_3SO_4\cdot(H_2O)_{8\sim10}$（pH 值为 0.1～0.7），$Zr_3(O)_3(O_2)_2SO_4\cdot(H_2O)_{9\sim12}$（pH 值为 2.0）和$Zr_2(O)_2(O_2)SO_4\cdot(H_2O)_{3\sim6}$（pH 值为 2.2）。过氧硫酸根合锆盐类具有一个基本结构(3)。



(3)

由O_2^{2-}和SO_4^{2-}基团桥合两个或三个锆原子组成环状结构[439]。以$Zr_2(O_2)_3\cdot8H_2O$形式能够从铪中分离出锆。除此之外，还制取过氧氟合锆类化合物，例如，$Rb_3Zr_2(O_2)_2F_7\cdot H_2O$，$Cs_3Zr_2(O_2)_2F_7\cdot2H_2O$，$Rb_2Zr_2(O_2)_2F_6\cdot2H_2O$，$Cs_2Zr(O_2)_2F_6\cdot2H_2O$[440]。

锆盐的盐酸溶液（pH 值 0.3）和草酸反应，沉淀出过氧草酸根合锆盐$[Zr_2(O_2)(C_2O_4)]\cdot6H_2O$[441]。$Zr(O_2)Cl_2$与尿素、$H_2O_2$反应获得$H_3Zr(O_2)_2$，可用于色谱中作固定相。锆(Ⅳ)-过氧化氢-铈(Ⅳ)体系在硫酸盐介质中形成含$Zr^{4+}(O_2)^{3+}$的配合物：

$$Zr^{4+}(O_2)^{2+}+Ce^{4+} \longrightarrow Zr^{4+}(O_2)^{3+}+Ce^{3+}$$

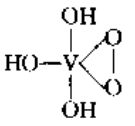
反应的平衡常数 $K=710mol^{-1}$，速度常数$K_0=160s^{-1}$[442]。

（2）铪的过氧化合物　用冰冷的H_2O_2加入到硫酸铪溶液中形成白色沉淀二水合过氧化铪$HfO_3\cdot2H_2O$。与$ZrO_3\cdot2H_2O$相反，它不溶于冷的碱性H_2O_2溶液中，这就阻止形成过铪酸阴离子$[Hf(O_2)_4]^{4-}$。以类似于制备钛和锆配合物的方法能够制取过氧硫酸根合铪酸盐$M_2[Hf(O_2)(SO_4)_2]$。

10.2.　钒族元素的过氧化合物

周期系第ⅤB族元素包括钒、铌、钽 3 个元素，亦称

钒分族。该族元素的比较稳定的氧化态为+5。钒分族元素能够形成过氧配合物。钒元素在水溶液中以钒氧基(VO_2^+、VO^{3+})或含氧酸根(VO_3^-、VO_4^{3+})等形式存在。在正钒酸盐中含有四面体结构的正钒酸根离子 VO_4^{3-} 的基本单元结构，其中钒-氧之间结合得并不十分牢固，O^{2-} 可以被过氧基团取代而形成过钒酸，推测其结构为 (4)。



(4)

10.2.1. 钒的过氧化合物

(1) 单核过氧配合物 (过氧酸盐) 0℃时，浓的碱金属氢氧化物与浓的 V_2O_5 溶液在 H_2O_2 溶液内反应，获得含 VO_8^{3-} 离子的蓝色溶液，加入乙醇可以沉淀出正过钒酸盐 $M_3VO_8(M_3V(O_2)_4)$。用 30%H_2O_2 溶液加入到正钒酸盐溶液中，然后将反应液倒入冷的乙醇溶液中，也能制取 M_3VO_8。例如，制得钾盐 K_3VO_8 含活性氧 21.6%，其晶体稳定在 0℃以下，而在同样温度下溶于水会迅速分解。铵盐 $(NH_4)_3VO_8$ 含活性氧 27.5%。在低温时能够稳定 7～10 天，但在水溶液内比钾盐分解还快。同样也能制备出钠盐[443]及其他碱金属盐(包括铵盐)，碱土金属的过钒酸盐的制备、物理化学性质、稳定性等情况可详见参考文献 [444]。

在 0℃以下，用过量的浓 H_2O_2 溶液处理浓的焦钒酸盐溶液形成含 $[HVO(O_2)_3]^{2-}$ 离子的黄色溶液，该离子仅稳定在过量的 H_2O_2 溶液内。H_2O_2 加入到偏钒酸盐的稀溶液内产生含阴离子 $[HVO_2(O_2)_2]^{2-}$ 的黄色溶液。碱金属氢氧化物溶液加入到五氧化二钒的 H_2O_2 溶液，形成组成 $MH_2VO(O_2)_2$ 的黄色晶体。若 H_2O_2 加入到 V_2O_5 或偏钒酸盐的酸性溶液中，或钒酸的弱酸性溶液中，或十钒酸盐溶液中都能形成含阳离子 $VO(O_2)^+$ 的红色溶液，它仅在适度的酸中稳定。图 9 表示在水溶液内钒 (V) 的含氧化合物和过氧化合物之间关系。从图中可以观察到有下列的关系：(a) 每个钒原子配位的过氧基团数目随溶液碱度增加而增加；(b) 随溶液酸度增加而增大其聚合作用，降低过氧基团的配位数目；(c) 增大 H_2O_2 浓度会减少其聚合作用。而且，过氧类化合物比简单的钒酸盐具有较大的酸性和较少的聚合作用。

由核磁共振检出 $[H_2VO_4]^-$ 的 H_2O_2 水溶液中存在下列过氧配位离子：$[VO(O_2)]^+$、$[H_2VO_2(O_2)_2]^-$、$[HVO_2(O_2)_2]^{2-}$、$[HVO(O_2)_3]^{2-}$、$[VO(O_2)_3]^{3-}$、$[V(O_2)_4]^{3-}$ 等，并表明 O_2^{2-} 配位结合 V 比 O^{2-} 配位牢固[445]。

(2) 含杂配位基单核过氧配位化合物 用 V_2O_5 与吡啶-2,6-二羧酸溶解在 70℃的水中，然后把 30%H_2O_2 加入到上述冷却溶液 (15℃) 中，形成深红色溶液，并继续冷却到 −5℃，再加入用冰冷却的高氯酸溶液，控制溶液温度不超过 0℃，以防止红色配位化合物分解。将溶液静置在 −5℃的冰箱内 24h，获得红橙色晶体 $H[VO(O_2)(dipic)(H_2O)]\cdot H_2O$。过滤之后，迅速用少量冷的丙酮和乙醚洗涤。该盐易溶于水和适量的丙酮、乙醇中[446]。若

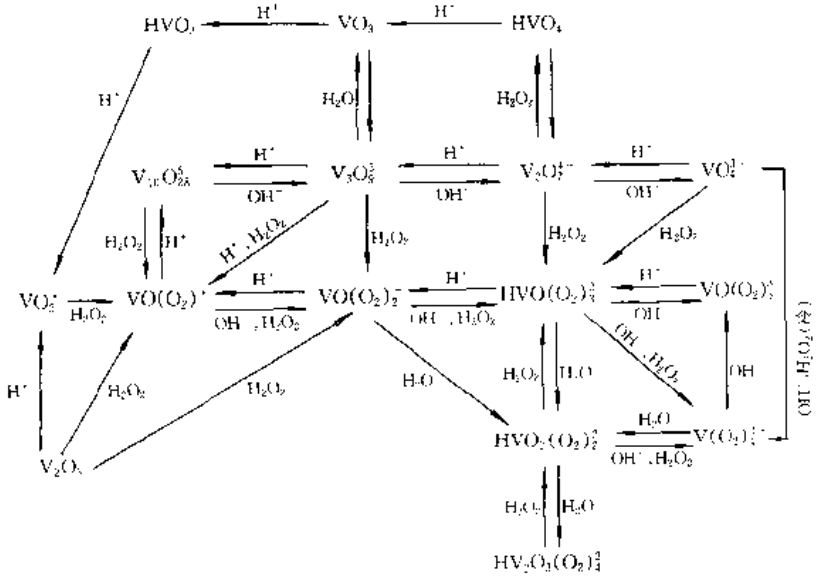
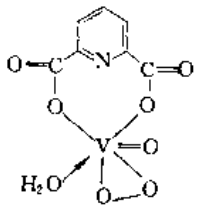


图 9 水溶液中钒 (V) 的含氧化合物和过氧化合物之间关系

用氯化钾、氯化铵溶液代替高氯酸溶液，分别制得 $K[VO(O_2)(dipic)(H_2O)]\cdot 2H_2O$，$NH_4[VO(O_2)(dipic)(H_2O)]\cdot H_2O$[433,447,448]。配位阴离子具有结构(5)。这些配位盐晶体在室温时分解而释放出氧，仅稳定在－5℃以下。



(5)

除制取 $[VO(O_2)L]^{(n-2)-}$ 之外，还制取了 $[VO(O_2)_2L]^{n-}$ 的各种相应的配合物[L＝草酸、2,2′-二吡啶(bipy)、1,10-菲绕啉(phen)、3,4,7,8-四甲基-1,10-菲绕啉(Me_4phen)、吡啶羧酸(pic)、异喹啉羧酸(isoquin)]，例如，$K_3[VO(O_2)_2(C_2O_4)]\cdot 2H_2O$、$K[VO(O_2)_2(bipy)]\cdot 5H_2O$、$K[VO(O_2)_2(phen)]\cdot 3H_2O$、$K[VO(O_2)_2(Me_4phen)]\cdot 5H_2O$、$K_2[VO(O_2)_2(pic)]\cdot H_2O$ 和 $(NH_4)_2[VO(O_2)_2(isoquin)]\cdot 5H_2O$[449]。在酸性溶液内，二过氧合钒酸盐转化成一过氧合钒酸盐：

$$[VO(O_2)_2L]^{n-}+H^+\longrightarrow[VO(O_2)L]^{(n-2)-}+HO_2^-$$
$$[VO(O_2)L]^{(n-2)-}+H_2O\longrightarrow[VO(O_2)L(H_2O)]^{(n-2)-}$$

10.2.2. 铌、钽的过氧化合物

(1) 单核过氧配位化合物（过氧酸盐）

a. 正过铌（钽）酸盐　在可溶性的铌（钽）酸盐中，加入过氧化氢溶液能沉淀出白色的正过铌（钽）酸盐 $M_3^{1+}M^{5+}O_8[M_3^{1+}M^{5+}(O_2)_4]$（$M^{1+}$＝碱金属和 NH_4^+、胍基 $CN_3H_6^+$；M^{5+}＝Nb,Ta）[450]。或五氧化铌（钽）与苛性碱的熔融物溶解在 H_2O_2 溶液内，然后用醇析出正过铌（钽）酸盐，经干燥之后制取白色细晶粉末。例如，制取铌的钠盐和钾盐 Na_3NbO_8 和 K_3NbO_8，溶解在热水中没有发生分解，但煮沸时析出活性氧。保存在密封容器内是稳定的，在潮湿空气中也相当稳定。钾盐比钠盐容易吸收水分。加热到 130～140℃发生放热分解。热分解时析出活性氧，其中有些盐分解时剧烈地析出气体及发生喷溅现象。分解最终产物是碱金属正铌酸盐 M_3NbO_4。碱金属正过铌酸盐的热稳定性和溶解度随阳离子半径增大而增加。稀硫酸对正过铌酸盐作用，析出活性氧并形成偏过铌酸 $HNbO_4$，例：

$$2Na_3NbO_8+3H_2SO_4\longrightarrow 2HNbO_4+3Na_2SO_4+3O_2+2H_2O$$

在不断搅拌 0℃的过氧化氢溶液中，加入五氧化铌（钽），然后逐渐添加 36%氨水，直至沉淀析出，过滤之后用醇和氨液洗涤沉淀，并在空气中干燥，制得正过铌（钽）酸铵：

$$Nb(Ta)Cl_5+4H_2O_2+8NH_3\rightleftharpoons (NH_4)_3Nb(Ta)O_8+5NH_4Cl$$

预先添加适量等体积乙醇和丙醇或异丙醇的混合物到反应液内，可增加铵盐的产量，而没用醇、氨洗涤的产物的化学稳定性比洗涤的产物小[451]。$(NH_4)_3NbO_8$ 和 $(NH_4)_3TaO_8$ 是白色细晶粉末。密度分别为 2.18g/cm³（铌盐）和 2.88g/cm³（钽盐）。$(NH_4)_3NbO_8$ 在酸性溶液中分解行为类似于钠盐和钾盐，而 $(NH_4)_3TaO_8$ 却不同于正过铌酸的钠盐、钾盐和铵盐，在酸性介质中未经加热就析出几乎全部活性氧。在空气中铵盐逐步析出活性氧，如保存在密闭容器内，放入 3～5℃恒温环境中，经过 3 个月只损失 1%～1.5%活性氧。$(NH_4)_3NbO_8$ 的热稳定性很小，在 40℃开始缓慢分解析出活性氧。85～90℃引起激烈分解，强烈气化和产物的分解，具有爆炸特征。在温度 80～150℃内有个很大放热效应，同时析出全部的活性氧和部分氨，温度达 600℃时析出全部氨得五氧化铌。利用铵盐热分解可制取高纯度五氧化二铌[452]。

若正过铌（钽）酸铵在 45～50℃的等温条件下加热，逐步分解而形成更稳定的 $(NH_4)_3NbO_5$[453]。它的分子中仅含一个过氧基。在水和稀硫酸内，室温时既不溶解也不分解。加热其被酸化的水溶液时发生析氧分解。$(NH_4)_3NbO_5$ 和 $(NH_4)_3TaO_5$ 是淡黄色粉末。在加热到 230℃时析出全部活性氧。在表 9 内列出碱金属正过铌酸盐的性质[24]。除制取正过铌酸盐之外，还制取混合阳离子的正过铌酸盐，例如 $Cs_2(NH_4)[Nb(O_2)_4]$，$Cs(NH_4)_2[Nb(O_2)_4]$，$Li(NH_4)_2[Nb(O_2)_4]$[454]。

表 9　碱金属正过铌酸盐的性质

化合物	平均密度 g/cm³	溶解度，g/mL		水溶液 pH 值	分解温度，℃
		0℃	22℃		
$Li_3[Nb(O_2)_4]\cdot 6H_2O$		0.10	0.12	10.10	70～225
$Na_3[Nb(O_2)_4]$		0.01	0.04	9.75	130～140
$K_3[Nb(O_2)_4]$	3.13	0.03	0.04	9.85	130～140
$Rb_3[Nb(O_2)_4]$	3.89	0.07	0.20	9.96	190～250
$Cs_3[Nb(O_2)_4]$	4.69	0.80	1.00	9.40	200～270
$(NH_4)_3[Nb(O_2)_4]$	2.18		0.03	8.50	80～150

b. 过偏铌（钽）酸 在正过铌（钽）酸盐的浓硫酸水溶液中用醇析法析出过偏铌（钽）酸，或用稀酸作用过偏铌（钽）酸盐也会形成过偏铌（钽）酸。过偏铌酸 $HNbO_4 \cdot nH_2O$($n=0.8\sim1.6$)是柠檬黄或黄色粉末。过偏钽酸 $HTaO_4 \cdot nH_2O$($n=7$)是白色物质。这两个过氧酸难溶于水，在稀酸内仅在加热时发生分解。浓硫酸与过氧酸反应析出臭氧-氧的混合物。它们的热分解大约在100℃开始，具有脱水特征的吸热效应，随之出现析氧的放热效应。在300℃时 $HNbO_4 \cdot nH_2O$ 析出全部活性氧，而 $HTaO_4 \cdot nH_2O$ 在500℃时才完全分解[447]。

c. 过偏铌酸盐 偏铌酸盐与低浓度 H_2O_2 溶液在0～20℃反应形成过偏铌酸盐 $MNbO_4 \cdot nH_2O$ ($M=Na$ 或 K，$n=1.5\sim3$)，或在0℃以下浓的 H_2O_2 作用偏铌酸盐形成不稳定的过偏铌酸盐的复合物 $MNbO_4 \cdot nH_2O_2 \cdot mH_2O$ ($M=Na$ 或 K，$n=1.3\sim1.5$，$m=1.5\sim3.5$)，可用乙醇从柠檬黄溶液中析出它们。它在空气里迅速分解而转化成更稳定的化合物 $MNbO_4 \cdot xH_2O$。过偏铌酸盐是白色微晶粉末，难溶于水。在 H_2O_2 中的溶解度却取决于温度和 H_2O_2 浓度。与稀酸作用形成过偏铌酸。在300℃时析出所有活性氧。五氯化铌和氢氧化锂在过氧化氢水溶液相互作用生成过偏铌酸锂 $LiNbO_4 \cdot 3H_2O$，在100～170℃时析出活性氧[455]。

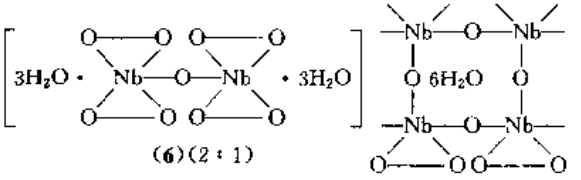
(2) 含杂配位基单核配位化合物

a. 含氟配位化合物 在五氯化铌（钽）的过氧化氢水溶液内，添加氢氟酸并用液氨调节溶液pH值为5，生成二过氧四氟合铌（钽）酸铵白色晶体（略带青色）$(NH_4)_3[Nb(O_2)_2F_4]$，$(NH_4)_3[Ta(O_2)_2F_4]$[24]。化合物溶于水，热分解时，215～220℃时过氧基团完全被破坏，500℃时化合物分解形成最终产物 $Nb_2O_3F_4$ 和 $TaOF_3$。用 H_2O_2 和氨混合物处理 $(NH_4)_3[Nb(O_2)_2F_4]$，转化成正过铌酸铵。这个反应在分析上具有重要的意义，因为在氟与铌一起存在时测定氟相当困难，利用这个反应可以测定氟含量。钽盐不同于铌盐，不会从中析出氟离子。正过铌酸铵溶解在 0.1mol/L HCl 溶液内(Nb：HCl＝1：1)，然后缓慢倒入氟化铵溶液(Nb：F＝1：4)，从溶液中析出白色沉淀，经过滤及用丙酮洗涤获取 $(NH_4)_3[Nb(O_2)_3F_2] \cdot H_2O$[24]。过氧化氢溶液作用氧氟合铌酸盐能够制取过氧氟合铌酸盐，例如 $K_2MO_2F_5 \cdot H_2O$，$Rb_2MO_2F_5 \cdot H_2O$ ($M=Nb$，Ta) 和 $Na_3Nb_2O_2F_6 \cdot H_2O$[433]。

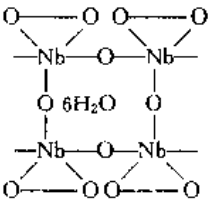
b. 含草酸基配位化合物 草酸基可以取代正过铌酸盐中的过氧基团，形成不同比例配位基的过氧草酸合铌酸盐[24]。例如，草酸加入到铌酸钾或钽酸钾的过氧化氢溶液内，沉淀出二过氧草酸配位化合物 $K_3M[(O_2)_2(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ ($M=Nb$、Ta)[456]。若用30%过氧化氢溶液加入到 $(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$ 中制取二过氧草酸合铌酸铵 $(NH_4)_3 \cdot [Nb(O_2)_2(C_2O_4)] \cdot H_2O$[457]。它们能溶于水和过氧化氢，但不溶于有机溶剂内。它们的物理化学性质见参考文献[24]。二过氧草酸合铌酸盐的热稳定性和溶解度随阳离子半径增加而增大。相反，二过氧草酸合铌酸盐的热稳定性和溶解度却随阳离子半径增加而稍有降低。

除了上述含杂配位基过氧配位化合物之外，还有 $K[M(O_2)_3(dipy)]$和 $K[M(O_2)_3(phen)]$[456]，$M'[M(O_2)Cl]$($M'=K$，Rb，Cs 和 NH_4，$M=Nb$，Ta)等。

(3) 双核过氧配位化合物 在氢氧化铌-过氧化氢-硝酸-水的体系内，具有3种反应过程：① 可溶性铌的过氧配位化合物形成；② 过氧配位化合物的聚合作用；③ 铌化合物存在时过氧化氢的催化分解[24]。其中，可溶性过氧配位化合物既可以单核，也可以聚合成双核或多核形式存在。从酸化的铌的过氧化合物中析出两种固体铌的过氧化合物 $Nb_2O_9 \cdot 6H_2O$ 和 $Nb_2O_7 \cdot 6H_2O$。它们以铌的化合物 $(2:1)^0$ (**6**) 和 $(1:1)^0$ (**7**) [$O_{酸}$：Nb] 的聚合形式存在。



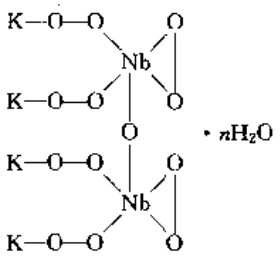
(**6**)(2：1)



(**7**)(1：1)

$(2:1)^0$ 的化合物是二聚形式，而 $(1:1)^0$ 的化合物具有在链内环节数大于2的聚合形式。若在酸化的溶液内，用碱中和使溶液的pH值＞8，逐渐转化成单核过氧配位化合物单体 M_3NbO_8[$M=Na$，K，NH_4]。

用过氧化氢作用强碱介质内的六铌酸钾，生成组成为 $K_4Nb_2O_{13} \cdot nH_2O$($n=1\sim4$)的化合物，其分子结构为(**8**)。



(**8**)

该化合物的热分解方程式用下式表示：

$$K_4Nb_2O_{13} \longrightarrow K_3NbO_4 + KNbO_3 + 3O_2$$

用KOH溶液中和氢氟酸内的五氯化铌的过氧化氢水溶液，在pH值为1时形成美丽光泽的薄片晶体 $K_5[Nb_2(O_2)_2(OH)_3F_4(H_2O)] \cdot 2H_2O$。用1mol氢氟酸溶液处理干燥的正过铌酸钾也能形成上述的化合物。同样，用KOH溶液和 H_2O_2 溶液处理氢氟酸内的五氧化二钽

(K：Ta=3～5.5：1)，在 pH 值 4～6.5 时生成晶体 $K_6Ta_3(O_2)_3OF_{13}\cdot H_2O$[458]。化合物密度 3.78g/cm³。它包括不同氧氧键距的阴离子 $[Ta(O_2)F_5]^{2-}$ 和 $[Ta_2O(O_2)_2F_8]^{4-}$。

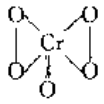
10.3. 铬族元素的过氧化合物

周期系第ⅥB族元素包括铬、钼和钨3个元素，亦称铬分族。该族元素的最高氧化态是+6，但显示出多种氧化态的特性。最高氧化态按 Cr、Mo、W 的顺序稳定性增强，而低氧化态则相反。正六价铬、钼、钨都能形成过氧基团对金属不同比例的过氧化合物。

10.3.1. 铬的过氧化合物

(1) 过氧化铬

a. 过氧化铬　将过氧化氢溶液加入到酸化的重铬酸钾溶液内获得 $CrO(O_2)_2$[35252-77-2]的蓝色溶液[459]。过氧化铬 $CrO(O_2)_2$ 没有制备出纯物质，在形式上视为三氧化铬 CrO_3 中两个氧原子被两个过氧基团取代而成 CrO_5(9)。



(9)

在水溶液内它是不稳定的，几分钟之内立即分解。但它能溶解在乙醚内，而且蓝色能保持相当长一段时间。若97%过氧化氢溶液加入到溶解在甲醚内的三氧化铬内，在－80℃时获得深蓝色溶液。于－30℃时蒸发溶剂，形成易爆炸的深蓝色晶体 $(CH_3)_2O\cdot CrO(O_2)_2$。过氧化铬在水溶液内与酸反应形成铬盐：

$$3H_2SO_4+2CrO_5=Cr_2(SO_4)_3+\frac{7}{2}O_2+3H_2O$$

与碱反应而形成铬酸盐：

$$2KOH+CrO_5=K_2CrO_4+O_2+H_2O$$

与硝酸银反应也能生成铬酸盐。存在微量的钼酸盐时，它能定量地还原高锰酸盐溶液：

$$4KMnO_4+5CrO_5+6H_2SO_4\xrightarrow{\text{钼酸盐}}2K_2SO_4+4MnSO_4+10O_2+5H_2CrO_4+H_2O$$

同样，用过氧化氢处理铬酸时，溶液变成含 CrO_5 的深蓝色溶液，但蓝色保持时间很短立即消失。

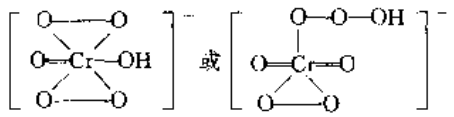
b. 过氧化铬的配位化合物　在醚溶液内过氧化铬与吡啶结合成配位化合物 $CrO(O_2)_2\cdot Py$[33361-75-0][460]。它不溶于吡啶和水，但溶解在许多有机溶剂（如苯、硝基苯和溴仿）中。它易爆炸。该化合物是分子供给体-接受体的配合物。在 *N*,*N*-二甲基甲酰胺内它的电导值是很小的。2,2′-二吡啶碱溶液加入过氧化铬的醚溶液中获得配位化合物 $CrO_5\cdot bipy$。它与酸化的碘化钾能迅速地起反应，但不易与高锰酸盐反应。它只溶于 *N*,*N*-二甲基甲酰胺和吡啶溶液。在120～140℃时平稳地分解。过氧化铬还能与醚，喹啉，1,10-菲绕啉和苯胺等电子对供给体形成配位化合物。例如，用类似制备二吡啶配位化合物方法，制备1,10-菲绕啉配位化合物 $CrO_5\cdot phen$，它的许多性质类似于二吡啶配位化合物，但在120℃时会发生爆炸。

(2) 过铬酸盐

a. 红色过铬酸盐[461,462]　在强碱溶液内，0℃时过氧化氢与重铬酸钾之间反应生成红色过铬酸钾 K_3CrO_8[12017-87-7]。铬的配位数为8，氧化数+5。每个铬原子结合4个过氧基团，与 K_3VO_8 是等结构的。钾盐是红色过铬酸盐中最稳定的。它可以获得干燥固体，但钠盐和铵盐却不能。红色过铬酸盐发生爆炸的温度是钾盐178℃，钠盐115℃，铵盐50℃。铵盐在低温下稳定7～10天，在溶液内比钾盐分解得快。CrO_8^{3-} 离子热分解速度随 pH 值升高而降低。而在中性和碱性介质中分解：

$$4CrO_8^{3-}+2H_2O\longrightarrow 4CrO_4^{2-}+7O_2+4OH^-$$

b. 紫色过铬酸盐[463]　由过氧化氢作用中性或微酸性的重铬酸盐，或氟化钾和氢氧化钾作用于蓝色过氧化铬 $CrO(O_2)_2$ 溶液，可制取紫色的过铬酸盐 M_2CrO_6 或 $MHCrO_6$[M=K,NH_4,Tl(Ⅰ)]。其中，铵盐含一份结晶水。在紫色过铬酸盐分子内，每个铬原子结合二个过氧基团，推测其结构形式如 (10)，(11) 所示。

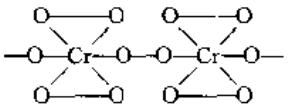


(10)　　(11)

所有紫色过铬酸盐是易爆炸的。铵盐比钾盐稍微稳定一些，亚铊盐特别不稳定。它们不应保存在密闭容器内，应放置在远离热源和振动的地方。紫色过铬酸盐溶于水，其中铊盐却能溶于乙醇，但不溶于其他的有机溶剂。紫色过铬酸盐和过氧化铬在不同的 pH 溶液中可以相互交换。在乙酸乙酯内 CrO_5 和甲酸铵反应获得 $(NH_4)_2CrO_6$，认为这是紫色的 $NH_4[Cr(OH)(O_2)_2O]$ 和 $(NH_4)_3CrO_8$ 的混合物，并具有紫色过铬酸铵的性质。

c. 蓝色过铬酸盐（双核过氧配合物）　用过氧化氢和氢氧化钾的乙醇溶液处理 CrO_5 乙醚溶液，或将30% H_2O_2 加入硫酸钾和重铬酸铵的冰冷却的溶液中，制得蓝色过铬酸钾 $K_2Cr_2O_{12}$[464]。若将氯化铵、重铬酸铵和乙酸混合溶液冷却到－10℃，在不断搅拌下滴加30%过氧化氢溶液，反应液温度控制在－6℃以下，则可以制取 $(NH_4)_2Cr_2O_{12}\cdot H_2O$。在室温条件下，铵盐在几天之内完全分解。在制备蓝色过铬酸铯 $Cs_2C_2O_{12}$ 时，加入醇沉淀出

化合物，但从滤液中析出它时发生爆炸。钾、钠和铵的蓝色过铬酸盐的晶体中含两个结晶水分子，而易爆的铯盐是无水的。蓝色过铬酸阴离子结构如（12）所示。



(12)

混合 $K_2Cr_2O_7$，HSO_3Cl 和 H_2O_2 冰冷却的溶液生成蓝色过铬酸盐，然后用冰冷的乙醚萃取，获得醚的蓝色过铬酸盐 $Cr_2^{+3}[Cr_2^{+5}O_4(O_2)_3]$[465,466]。配位化合物内界的 Cr 氧化数为+6，外界的 Cr 氧化数为+3。同样，可制取 $Fe_2[Cr_2O_4(O_2)_3]$[467]。

（3）二过氧铬(Ⅳ)配位化合物　通过10%氨水于40℃对 K_3CrO_8 作用，或过氧化氢对铬酸铵、重铬酸铵或者三氧化铬(Ⅳ)的氨溶液作用制取三氨合二过氧铬(Ⅳ) $[Cr(O_2)_2(NH_3)_3]$[17168-85-3]。它是制备多种铬(Ⅳ)配位化合物的材料[468,469]。三氨合二过氧铬（Ⅳ）分子含有两个配位的过氧基和3个配位的氨分子。$[Cr(O_2)_2(NH_3)_3]$晶体是深棕红色的针晶。密度（15℃）1.96g/cm³。它不溶于大多数溶剂中，但可以从氨水中重结晶。它溶于水而且发生分解。加热化合物时会引起爆炸并生成氧化铬（Ⅳ）。与强酸反应放出氧并生成铬（Ⅳ）盐，放出的氧量决定于酸的浓度。用酸性碘化钾处理$[Cr(O_2)_2(NH_3)_3]$，析出碘：

$$[Cr(O_2)_2(NH_3)_3]+8H^++5I^-$$
$$=[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]^{3+}+\frac{5}{2}I_2+H_2O$$

在60℃时与氰化钾反应形成 $K_3[Cr(O_2)_2(CN)_3]$[65521-60-0]。该化合物在室温时相当稳定，加热到115℃引起爆炸。它溶于水而形成棕色溶液，缓慢分解并释放出氧。当用硫酸处理其水溶液时，棕色溶液转化成深紫色溶液，可以被乙醚萃取。紫色物质推测为游离酸 $H_3[Cr(O_2)_2(CN)_5]$。用30%H_2O_2 溶液处理氰化钾和铬酸混合物时，形成深红色固体 $K_5[Cr(O_2)_2(CN)_5]\cdot 5H_2O$，它易吸收水分。除了氰化钾之外，乙二胺和六亚甲基四胺可以取代$[Cr(O_2)_2(NH_3)_3]$中配位的氨，分别生成 $[Cr(O_2)_2C_2H_4(NH_2)_2]\cdot 2H_2O$ 和 $[Cr(O_2)_2\cdot C_6H_{12}N_4]$，前者不溶于水和有机溶剂，而微溶于氨中。四氨合二过氧铬(Ⅳ)$[Cr(O_2)_2(NH_3)_4]$是相当稳定的化合物。在室温、干燥条件下保存一个月而不分解。但在研磨或加热时它会发生爆炸。它不溶于醇和醚，却溶于水而形成紫红色溶液。用稀酸处理放出氧，而浓硫酸处理时化合物发生爆炸。用碱经稍微加热，化合物分解获得铬酸盐。

除了上述各种铬的过氧化合物之外，还制取含 H_2O、乙二胺(en)、二亚乙基三胺(dien)、丙二胺(pn)、异丁二胺(ibn)等配位基的铬的配位化合物[470]。例如，$[Cr(O_2)_2(en)(H_2O)]\cdot H_2O$，$[Cr(O_2)_2(dien)]\cdot H_2O$，$[Cr(O_2)_2(en)(NH_3)]\cdot H_2O$，$[Cr(O_2)_2(pn)(H_2O)]\cdot 2H_2O$ 和 $[Cr(O_2)_2(ibn)(H_2O)]\cdot H_2O$ 等。铬的过氧化合物之间相互关系如图10所示。

10.3.2. 钼、钨的过氧化合物

（1）过钼（钨）酸盐　Mo（Ⅵ）和W（Ⅵ）可以形成过氧基与金属比例为4∶1，3∶1，2∶1和1∶1的化合物以及不定比例的过氧化合物。

a. 4∶1的过钼（钨）酸盐　过量的 H_2O_2 作用中性或微碱性的钼(钨)酸盐 MoO_4^{2-}(或WO_4^{2-})溶液，获得红色 $M_2^{1+}[Mo(O_2)_4]$($M_2^{1+}[W(O_2)_4]$)类型的盐[$M=Na^+$，K^+，Ca^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}，Co^{2+}，$Zn(NH_3)_4^{2+}$]。其中，一些盐可以由复分解反应制取。$Na_2MoO_8\cdot 2H_2O$ 不能脱水，因而不会失去过氧基团中的氧。然而在同样的制备条件下却能获得无水钾盐 K_2MoO_8。在过钼（钨）酸盐中仅有过钼酸四氨锌 $Zn(NH_3)_4MoO_8$ 是最稳定的；而其他盐极不稳定，受到振动和加热时易发生爆炸，它们分解的最终产物是钼（钨）酸盐 M_2MoO_4（M_2WO_4）。

b. 3∶1的过钼（钨）酸盐　由4∶1的过钼（钨）酸盐热分解生成3∶1的过钼（钨）酸盐 $M'[MO(O_2)_3]$（M'=Ca，Sr；M=Mo、W）。这类盐不一定是真正的化学物种，而认为$[MO(O_2)_3]^{2-}$离子是$[M(O_2)_4]^{2-}$和二聚离子$[(O_2)_2OMOMO(O_2)_2]^{2-}$-$M_2O_{11}^{2-}$的混合物，它在水溶液内与$[M(O_2)_4]^{2-}$处于平衡。

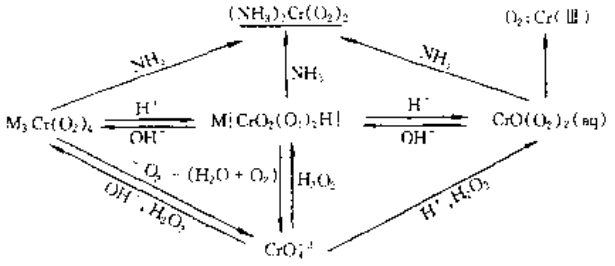


图10　铬的过氧化合物之间相互关系

c. 2∶1 的过钼(钨)酸盐　在酸性溶液内，高浓度 H_2O_2 与碱金属钼(钨)酸盐反应获得 2∶1 过钼(钨)酸盐。2∶1 的过钼(钨)酸根离子 $[MO_2(O_2)_2]^{2-}$ 常以二聚合离子 $[(O_2)_2OMOMO(O_2)_2]^{2-}$ 形式存在。它们不会水解，2∶1 的过钼(钨)酸盐热稳定性比 4∶1 的盐大，在室温时钨盐比钼盐稳定，最终分解产物是钼(钨)酸盐。例如，在强酸中该盐会形成 $[Mo_2O_{11}]^{2-}$。

d. 1∶1 的过钼(钨)酸盐　由 H_2O_2 与钼(钨)酸盐反应，或用碱中和 H_2O_2-钼(钨)酸盐的酸性溶液，或分解较高比例氧的过钼(钨)酸盐能够制取 1∶1 的过钼(钨)酸盐。这类盐的表示式为 $M'_2[MO_3(O_2)](aq)$ 或 $M''[MO_3(O_2)](aq)$ ($M'=Na^+, K^+$; $M''=Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Co^{2+}$; $M=Mo^{6+}、W^{6+}$)。由低浓度 H_2O_2 与钼(钨)酸盐、多钼(钨)酸盐反应获得 (O_2)∶M 为 0～1 之间比例的过钼(钨)酸盐，有时以过多钼(钨)酸盐形式出现，例如，$Ba_5Mo_{12}O_{38}\cdot(O_2)_3\cdot 18H_2O$。

过钼(钨)酸盐在水溶液内有下列关系。

(a) 在高浓度的 H_2O_2 溶液内，存在2∶1和 4∶1 类过钼(钨)酸盐之间关系：

$$[(O_2)_2OMOMO(O_2)_2]^{2-}+2OH^-+4H_2O_2 \rightleftharpoons 2[M(O_2)_4]^{2-}+5H_2O \quad (a)$$

仅在弱碱溶液内存在相当浓度的 4∶1 类化合物，而在强碱内分解成钼(钨)酸盐。在低的 pH 值时解离成2∶1 类。

(b) 在低浓度 H_2O_2 溶液中，当 pH＜7 时，似乎有 2∶1类二聚物和 1∶1 之间的平衡：

$$H_2[M_4O_9(O_2)_4]+4H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2[(O_2)_2OMOMO(O_2)_2]+3H_2O \quad (b)$$

pH 值很高时，2∶1 类水解得到 4∶1 类和钼(钨)酸盐：

$$[(O_2)_2OMOMO(O_2)_2]^{2-}+2OH^-+4H_2O \rightleftharpoons [M(O_2)_4]^{2-}+MO_4^{2-}+5H_2O \quad (c)$$

(c) 当 O_2∶M 的比大于 1∶1 时，H_2O_2 加入多钼(钨)酸溶液内，pH 下降，表示解聚，遵循方程式 (b)，对于钼来说，O_2∶M 的比在 0 和 1 之间时，pH 值稍微升高，表示 1∶1 过钼酸和钼酸一样的聚合度，认为是一个四聚体。对于钨来说，在整个 H_2O_2 浓度范围内有解聚作用。

(d) H_2O_2 加入碱金属的钼(钨)酸盐引起 pH 值升高，由于 2∶1 类的二聚阴离子形成：

$$2MO_4^{2-}+4H_2O_2 \rightleftharpoons [(O_2)_2OMOMO(O_2)_2]^{2-}+3H_2O+2OH^- \quad (d)$$

在高浓度 H_2O_2 时，pH 又重新下降(见方程式(a))。

(2) 含杂配位基过氧配位化合物　这类过氧配位化合物中主要是含氮的配位基的钼(钨)过氧配位化合物，其中配位基包括吡啶 $[C_5H_5N]$、吡啶鎓 $[C_5H_5NH^+]$、吡啶羧酸 $[C_5H_4NCOOH$、$C_5H_4N(COOH)_2]$ 及衍生物 $[C_5H_4NCOOCH_3]$、六甲基磷酰胺 (HMPA)、二亚乙基三胺 $[NH_2C_2H_4NHC_2H_4NH_2]$ 等类[471-478]。通过用 H_2O_2 氧化含氮配位基的钼 (钨) 配位化合物制取相应的过氧配位化合物，或由三氧化钼 (或钨酸)、30%过氧化氢溶液和相应的配位基溶液反应而成。例如 $MoO(O_2)_2$(HMPA)(H_2O) [39735-29-0]。这类过氧配位化合物作为催化剂用于 H_2O_2 氧化各种脂环酮成内酯、羟酸、酮酸、羟酯，二元醇氧化成酮等反应中。

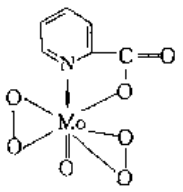
这类过氧配合物见表 10。

表 10　钼、钨含杂配位基的过氧配位化合物

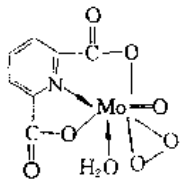
编号	分　子　式	颜色
a	$(C_5H_5NH)_2(Mo_2O_{11})^2$	
b	$MoO(O_2)$(HMPA)(H_2O)	
c	$MoO(O_2)_2$(HMPA)(C_5H_5N)	
d	$H^+[MoO(O_2)_2(C_5H_4NCO_2)]^-\cdot 2C_5H_4NCO_2H\cdot H_2O$	淡黄色
e	$H^+[WO(O_2)_2(C_5H_4NCO_2)]^-\cdot 2C_5H_4NCO_2H$	橙色
f	$H^+[MoO(O_2)_2(C_5H_4NCO_2)]^-\cdot C_5H_4NCO_2H\cdot H_2O$	黄色
g	$H^+[MoO(O_2)_2(C_5H_4NCO_2)]\cdot C_5H_4NCO_2CH_3$	黄色
h	$H^+[MoO(O_2)_2(C_5H_4NCO_2)]^-\cdot H_2O$	淡黄色
i	$H^+[WO(O_2)_2(C_5H_4NCO_2)]^-\cdot H_2O$	白色
j	$MoO(O_2)[(C_5H_3N(CO_2)_2](H_2O)$	橙色
k	$WO(O_2)[C_5H_3N(CO_2)_2](H_2O)\cdot H_2O$	黄色
l	$MoO(O_2)[C_5H_3N(CO_2)_2]$(HMPA)	橙色
m	$WO(O_2)[C_5H_3N(CO_2)_2]$(HMPA)$\cdot H_2O$	白色

其中配位化合物 a、b、c 的单晶结构已测出[478]。配位化合物 a 含有未被配位的配位基和双核过氧阴离子，而吡啶鎓可被不同的阳离子所取代。配合物 b 和 c 对烯烃环的氧化作用是按化学计量进行，而对丙烯醇氧化成环氧丙醇及其衍生物是催化剂。以吡啶羧酸为基础的多配位钼(钨)过氧配位化合物具有催化剂性质。其中，配位化合物 d(**13**)和 j(**14**)结构具有代表性。两个配位化合物晶体结构是稍微扭曲的五角双锥体。配位化合物 d 是稳定的淡黄色棱柱晶体，密度为 1.743g/cm³。其结构是过氧基团的四个氧和吡啶-2-羧酸基的氧位于近似五角平面内，配位基的氮和单氧位于锥体尖顶上。配位化合物 d 溶解在甲醇内，经搅拌 12h 之后形成配位化合物 f 沉淀。配位化合物 j 是稳定的橙色棱柱晶体，密度为 2.23g/cm³。其结构是配位基和过氧基团形成五角形平面，单氧和水分子位于锥体尖顶上。在真空条件下 100℃时经 36h 干燥没有除去水分子，但用其他亲核试剂如六甲基磷酰胺

(配位化合物 m)，丙酮，甲醇或四氢呋喃能够取代它。



(13)



(14)

钼(钨)的过氧配位化合物中，除了含氮配位基(主要以吡啶羧酸为代表)之外，还能形成含氟、草酸、硫酸、酒石酸、磷等配位离子的过氧配位化合物。过氧氟含钼(钨)酸钾有 $K_2[MoO(O_2)_2F_2]\cdot H_2O$，$K_2[MoO(O_2)F_4]\cdot H_2O$，$K_2[WO(O_2)F_4]\cdot H_2O$[435]。其中，$[MoO(O_2)_2F_2]^{2-}$ 离子结构是由两个过氧基团和一个氟原子组成的五元环，另一个氟原子位于垂直五元环平面的轴上。钼的配位数为7[456]。由过氧化氢和草酸混合溶液作用钼(钨)酸制取配位化合物 $[MoO(O_2)_2(C_2O_4)]^{2}$，$[WO(O_2)_2(C_2O_4)]^{2-}$，$[MoO(O_2)(C_2O_4)(H_2O)]^{2-}$，$[WO(O_2)(C_2O_4)(H_2O)]^{2-}$。这些盐不仅与上述氟盐在形式上相似，而且在化学性质上也很相似。还有过氧酒石酸根合钼(钨)酸盐等。

有机磷酸盐与钼酸和过氧化氢反应生成相应的钼过氧配位化合物。在三氯甲烷内氧与 MoO(tpp)X(H_2tpp 为四苯基卟吩，X 为 NCS 或 Br)反应生成钼的超氧配位化合物 MoO(tpp)(O_2)[474]。

10.4. 锰族元素的过氧化合物

周期系第ⅦB族元素包括锰、锝、铼3个元素，亦称锰分族。锰分族元素的过氧化合物至今了解不多，仅简述锰和铼的过氧化合物。

10.4.1. 锰的过氧化合物

在温度0℃以下，用 H_2O_2 处理30%高锰酸钾的氢氧化钾溶液，溶液变为深红棕色，冷却到－18℃时结晶出红棕色固体。用－12℃的碱性 H_2O_2 溶液浸提，然后用3%氢氧化钾溶液洗涤，获得组成为 $K_2H_2[MnO(O_2)_3]$ 的化合物。用酸分解，其中部分 Mn(Ⅳ)被还原成 Mn(Ⅱ)：

$$[MnO(O_2)_3]^{4-}+4H^++H_2O\longrightarrow MnO_2+3H_2O_2$$

$$MnO_2+H_2O_2\longrightarrow MnO+H_2O+O_2$$

这个化合物在水中转变成红棕色溶液，并缓慢地放出氧气和沉淀出 MnO_2，在温度约－60℃以下保存在丙酮内，至少可稳定二天。在0℃以上干燥的化合物易发生爆炸。

另外，还存在两种过锰酸钾 $K_3H[MnO(O_2)_3]$ 和 $K_2H_2[Mn(O_2)_4]$，但没有分离出来，前者与甲醇起反应转化成 $K_2H_2[MnO(O_2)_3]$：

$$K_3H[MnO(O_2)_3]+CH_3OH\longrightarrow K_2H_2[MnO(O_2)_3]+CH_3OK$$

存在柠檬酸时，锰能形成一种可溶性的、有色过氧配合物[475]。

10.4.2. 铼的过氧化合物

用氧化剂，例如铈(Ⅳ)、碘酸盐、溴酸盐、重铬酸盐、硝酸盐、铁(Ⅲ)、H_2O_2 或分子氧氧化铼的 μ-氧代衍生物 $[Cl_5ReOReCl_5]^{4-}$，形成含过氧阴离子 $[Cl_5Re(O_2)ReCl_5]^{4-}$ 的红色盐。大多数氧化剂以1∶2(μ-氧代氯合铼酸盐∶氧原子)比例形成配位化合物，但 H_2O_2 以1∶3比例处理，生成红色的组成为 $M_2H_2[Cl_5Re(O_2)ReCl_5]$ 的固体(M＝铷、铯和喹啉)。这些盐在室温时缓慢分解成 μ-氧代化合物。其中，铷盐最不稳定。它们溶于酸，pH 值在2以下的溶液是红色的，但极稀的酸溶液是黄色的。

10.5. Ⅷ族元素的过氧化合物

Ⅷ族元素包括铁系元素(铁、钴、镍)和铂系元素(钌、铑、钯、锇、铱、铂)。它们是很好的配位化合物形成体，其中钴尤为典型。这里主要介绍这些元素的双氧配位化合物。

10.5.1. 铁系元素(铁、钴、镍)的过氧化合物

10.5.1.1. 铁的过氧化合物

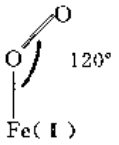
(1) 过氧化合物　在温度－20～－60℃，用30%过氧化氢溶液作用氢氧化铁的乙醇悬浮液，或用等量的氢氧化钾的乙醇溶液加入到氯化亚铁(或三氯化铁)的乙醇与30%过氧化氢溶液的混合液中，形成 Fe(Ⅱ)的过氧化物 $Fe(O_2)\cdot xH_2O$ 的深红色沉淀[476,477]。它在室温下很不稳定，会放出氧。用水或酸处理时会形成过氧化氢。在－80℃时，用过量的30%过氧化氢溶液和氢氧化钾的乙醇溶液作用氯化亚铁 $FeCl_2$ 的醚溶液，获得仅在低温下稳定的红色粉末，推测其组成为：

(HOO)(OH)Fe—O—O—Fe(OH)(OOH)[478,479]

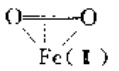
(2) 双氧配位化合物[480,481]　天然氧载体血红蛋白 Hb 和肌红蛋白 Mb 及过氧化酶等都含有最普通的亚铁卟啉配位化合物 Fe—原卟啉Ⅸ。肌红蛋白充氧作用而形成氧合肌红蛋白：

$$Mb+O_2\longrightarrow MbO_2$$

双氧配位形式主要有两种，端基角向配位——Pauling 模型[482]和侧基配位——Griffith 模型[483]。在 Pauling 模型内，O_2—Fe 结合被认为是相当于一个 σ 键合的金属-乙烯基化合物，其中 O_2 一半处于单态和从 Fe(Ⅱ)反馈到现有的空 π^* 轨道获得相当于 Fe—O 键的双键特征：



在 Griffith 模型内，O_2—Fe 键相似于烯烃与过渡金属结合的 π 键：氧分子处于单线态（$^1\Delta g$）和 Fe（Ⅱ）处于低自旋态：



在 Weiss 模型[484]（相似于 Pauling 模型）中，假设电子从 Fe(Ⅱ)转移到 O_2，配位成 Fe(Ⅲ)—O_2^-。近期合成一类叫“栅栏形卟啉”的 Fe(Ⅱ)配位化合物，例如 Fe(Tpivpp)[Tpivpp 是中位-4(α,α,α,α-邻-叔戊酰胺苯基)]苯溶液与过量的 *N*-烷基咪唑(*N*-RIm)反应生成六配位配位化合物 Fe(Tpivpp)(*N*-RIm)$_2$。通过 O_2 生成 Fe(Tpivpp)(*N*-RIm)O_2，通氮气析出 O_2 而还原。室温下可逆充氧作用可反复进行多次。双氧配位化合物能长期稳定（半衰期 2～3 个月），可用庚烷结晶出来。栅栏形卟啉配位化合物是至今获得肌红蛋白的最好模拟物，许多性质都接近肌红蛋白。

10.5.1.2.　钴的过氧化合物

(1) 单核双氧配位化合物　钴与席夫（Schiff）碱形成比较著名的配位化合物有 Co(Salen)、Co(acacen)、Co(bzacen)和 Co(his)$_2$(Salen 双(水杨醛)乙二亚胺；acacen 双(乙酰丙酮)乙二亚胺；bzacen 双(苯基-乙酰丙酮)乙二亚胺；his 组氨酸)。除 Co(his)$_2$ 在水中经充氧作用形成双核双氧配位化合物外，其他配位化合物在 *N*,*N*-二甲基甲酰胺、二甲亚砜或吡啶中均能可逆地进行充氧作用生成单核或双核双氧配位化合物：

$$LCo(Ⅱ)+O_2 \rightleftharpoons LCoO_2$$

$$LCoO_2+LCo(Ⅱ) \rightleftharpoons LCoO_2CoL(L\text{ 配位基})$$

钴(Ⅱ)原卟啉Ⅸ二甲酯在－31℃以下的含吡啶的甲苯溶液中，能可逆地充氧，形成双氧配位化合物[O_2CoP(Py)]。它是一种血红素的钴代替品。由高氯酸钴 $Co(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ 与 2,2′-二吡啶胺(HL)反应生成橙色的 $Co(HL)_3(ClO_4)_2$，然后用 30%H_2O_2 溶液氧化，溶液由橙色转变为红色。混合物在 60℃加热 30min，加入 $NaClO_4\cdot H_2O$，冷却后，2,2′-二吡啶胺和[$Co(HL)_2O_2$]·ClO_4 共结晶，然后用水和无水乙醇再结晶，获得暗红色晶体[$Co(HL)_2O_2$]·ClO_4[485]。这个化合物不溶于水、乙醇、氯仿、苯、*N*,*N*-二甲基甲酰胺、二甲亚砜等溶剂。

对钴的单核双氧配位化合物而言，只有当溶液含有强轴向配位体时，钴配位化合物才能充氧，这可能是充氧作用的先决必要条件[481]。

(2) 双核过氧、超氧配位化合物　在钴（Ⅲ）的双核配位化合物中，两个钴原子之间的桥接基团有 NH_2^-、OH^-、O_2、O_2^{2-}、O_2H^-、SO_4^{2-}、SeO_4^{2-}、NO_2^-、$C_2O_4^{2-}$等，一般用符号 μ-表示桥接。过氧配位化合物是反磁性配位化合物，典型例子有单桥型[$(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5$]$^{4+}$和双桥型[$(NH_3)_5Co(NH_2,O_2)Co(NH_3)_5$]$^{4+}$，一般呈红色或棕色。超氧配位化合物是顺磁性配位化合物，典型例子有单桥型[$(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5$]$^{5+}$和双桥型[$(NH_3)_5Co(NH_2,O_2)Co(NH_3)_5$]$^{4+}$，一般呈现绿色。

(a) 过氧配位化合物　在六水硝酸钴的水溶液中，加入氨水并冷却到 5～15℃，搅拌混合液时通入氧气流，制得 μ-过氧基-双[五氨合钴(Ⅲ)]四硝酸盐：

$$2Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O+10NH_3+O_2 \longrightarrow [(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5](NO_3)_4+6H_2O$$

在固体状态时它会缓慢分解，只稳定在 7mol/L 的氨水中。在酸性溶液中立即分解并放出氧气：

$$[(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5]^{4+}+10H^+ \longrightarrow 2Co^{2+}+10NH_4^+ +O_2$$

硫酸盐[$(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5$]$(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ 是红棕色的。其晶体属单斜晶系。平均密度为 1.77 g/cm^3。除了氨之外，乙二胺、丙二胺、丁二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、组氨酸、5,7-二甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四碳-4,11-二烯、1,4,7,10,13-五氮杂环正十六烷、双(水杨醛)乙烯亚胺、*N*,*N*-二甲基甲酰胺以及含氮配位体(L)等[486～493]都能参与形成钴的双核过氧配位化合物。

除了形成单桥型双核过氧配位化合物之外，还能形成包括氨基、羟基等双桥型双核过氧配位化合物。在双桥型配位化合物中，钴原子与桥基原子形成五元闭合环。氨水与 μ-过氧基钴双核配位化合物反应，然后加入氢氧化钾和硝酸铵溶液制取 μ-氨基-μ-过氧基钴双核配位化合物。在氨水中还原 μ-氨基-μ-超氧基钴双核配位化合物也能制取双桥型双核过氧配位化合物。除了氨基之外，还有羟基[484,494～496]，三(2-氨乙基)胺[497]等作第二桥基。所有反磁性钴双核过氧配位化合物经氧化剂(Cl_2 或 Ce^{4+})氧化能转化成顺磁性钴双核超氧配位化合物。单桥型或双桥型钴双核过氧配位化合物对 H_2O_2 具有催化作用，随着溶液 pH 增大而增强，但配位化合物稳定性降低。

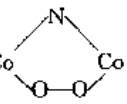
(b) 超氧配位化合物　在配位基参与反应时，用臭氧、过氧化氢或过二硫酸盐氧化二价钴盐，大多能制取钴的双核超氧配位化合物。

用过二硫酸盐氧化 μ-过氧基-双[五氨合钴(Ⅲ)]的配位化合物，然后加入盐酸中和过量的氨可制取 μ-超氧基-双[五氨合钴(Ⅲ)]的氯化物[$(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5$]$Cl_5\cdot H_2O$。该氯化物是绿色的，对光敏感，应贮存在不透光的干燥器内。在室温时或在水或稀酸溶液中会分解，在 pH 值大于 3 时，配位化合物分解反应进行

得很快。与一电子给予体(例如 Fe^{2+},I^-)相互作用时,超氧基配位化合物被还原成过氧基配位化合物,后者在酸性溶液中迅速分解而放出氧气[496]。

当氧迅速通入含钴(Ⅰ)和氰根离子的摩尔比为1∶5的溶液中,或用 KCN 作用 $[(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5]Cl_5 \cdot H_2O$,获得红棕色的 μ-超氧基-双[五氰合钴(Ⅲ)]酸钾的一水合物 $K_6[(CN)_5Co(O_2)Co(CN)_5] \cdot H_2O$。这个固体盐应贮存在干燥器内。它能溶于水(25℃时大于1g/mL),在酸和碱的溶液中颇为稳定。

将 μ-过氧基-双[五氨合钴(Ⅲ)]硝酸盐加入到15mol/L的氨水中,然后再加入氢氧化钾稀溶液,加热混合溶液到32～35℃并保持90min;再冷却到5℃以下,在不断搅拌下加入浓硝酸-六硝基铈(Ⅳ)酸二铵(或高锰酸钾)-冰的混合物,反应温度必须保持在10℃以下,促使其结晶。用硫酸处理晶体制取灰色晶状的 μ-氨基-μ-超氧基-双[四氨合钴(Ⅲ)]二硫酸盐的二水合物 $[(NH_3)_4Co(NH_2,O_2)Co(NH_3)_4](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$。若用硝酸处理晶体制取暗绿色针状晶体的硝酸盐 $[(NH_3)_4Co(NH_2,O_2)Co(NH_3)_4](NO_3)_4$。硝酸盐对光照是敏感的,固体应贮存在不透光的容器内。在酸性溶液中是稳定的,但在中性和碱性溶液中会被还原成相应的过氧配位化合物,并随之分解。

在40℃时用乙二胺浸渍 μ-氨基-μ-过氧基-双[四氨合钴]硝酸盐90min,然后在室温时用硝酸处理制取 μ-氨基-μ-超氧基-双[双(乙二胺)合钴(Ⅲ)]四硝酸盐的一水合物 $[(en)_2Co(NH_2,O_2)Co(en)_2](NO_3)_4 \cdot H_2O$。该盐是绿色顺磁性化合物。分子中五元环  近似一个平面,围绕钴原子配位成一个近似的八面体。该盐的密度为1.72g/cm³。该配位离子的性质和反应类似于 μ-氨基-μ-超氧基-双[四氨合钴(Ⅲ)]离子。

无论单桥型还是双桥型 μ-超氧基配位化合物对 H_2O_2 具有催化作用,其中 $[(NH_3]_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{5+}$,$[(NH_3)_4Co(NH_2,O_2)Co(NH_3)_4]^{4+}$ 催化活性最大。

10.5.1.3. 镍的过氧化合物

(1) 过氧化镍 用等量的30%过氧化氢和氢氧化钾乙醇溶液在-50℃作用氯化镍溶液,形成灰绿色固体,推测其化学式为 $Ni(O_2) \cdot xH_2O$,用水或酸处理这个产物获得过氧化氢。这个灰绿色固体在干燥器内会分解,而在空气中分解更为迅速。它被认为是由氢氧化镍(Ⅱ)分解 H_2O_2 形成的过氧化镍或可溶性镍的过氧化合物($NiO_2 \cdot 3H_2O_2$)[499,500]。60%次氯酸钠溶液中,加入氢氧化钠,反应温度维持室温,然后再加入 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 的冷水溶液,生成黑色的过氧化镍[501～503]。同样,用臭氧作用镍盐也能制备过氧化镍[504]。它是形状不规则的黑色粉末,不溶于水和大部分有机溶剂。加热到100℃以上就缓慢地分解而释放出氧,但没有爆炸的危险。尽管过氧化镍的组成和结构目前还不清楚,但它具有类似活性二氧化锰和四醋酸铅的能力,还具有聚合反应的引发剂性质。用次氯酸钠方法制备的产物,经真空处理会失去活性,但产物参与反应而失去活性时,可用60%次氯酸钠溶液处理能够再生。用臭氧制备的产物,在80℃时干燥会逐渐失去氧化活性。过氧化镍能参与醇、醛、胺、酚、肟类氧化[501,504～512],乙二醇及相应化合物的裂解反应[513,514]。它能与卤代甲烷反应,并起调聚作用,侧链耦合作用。能与席夫盐基反应[515],与硫氮杂蒽类化合物反应[516,517]等。

(2) 双氧配位化合物 纯氧或空气在20℃以下通入镍的异氰配位化合物 Ni(RNC)₄ 或 $Ni(RNC)_2$[R 为叔丁基 t-Bu 或环已基 C_6H_{11}]的乙醚、四氢呋喃或芳香烃溶剂内,生成淡绿色镍双氧配位化合物 $Ni(O_2)(RNC)_2$[518]。固体镍的双氧配位化合物在室温中稳定,但处于干燥状态会引起爆炸。在溶液内不稳定,会缓慢分解。$Ni(O_2)(t\text{-}BuNC)_2$ 在70℃的氮气内分解,而 $Ni(O_2)(C_6H_{11}NC)$ 却在63℃分解。两个双氧配位化合物在固态时不是单体,而且不溶于非极性溶剂。它们与电子亲和力很强的溶剂反应能释放出氧,而与电子给予体试剂会引起氧原子转移。镍还可形成过氧膦配位化合物 $Ni(O_2)(PPh_3)_2$(PPh_3 三苯基膦)[519,520]。这种配位化合物是一种简单加氧酶的模拟体。

10.5.2. 铂系元素(铑、钯、铱、铂)的双氧配位化合物[480,481]

1963年 Vaska 首先发现铱(Ⅰ)配位化合物与氧形成可逆的1∶1双氧配位化合物——Vaska 型配位化合物[521]:

$$IrX(CO)(PPh_3)_2 + O_2 \rightleftharpoons O_2IrX(CO)(PPh_3)_2$$

铂系元素均能生成双氧配位化合物,而铱(Ir)、铑(Rh)最易形成 Vaska 型配位化合物。锇(Os)虽然能形成双氧配位化合物 $O_2OsCl(NO)(CO)(PPh_3)_2$,但不稳定也不能分离出来,并易转化成 $OsCl(CO)(NO)(PPh_3)_2$。钌(Ru)却能生成稳定的不可逆的双氧配位化合物:

$$O_2RuCl(NO)(CO)(PPh_3)_2$$

Vaska 型配位化合物是数量最大的一种金属双氧配位化合物,也是一种氧载体的代表。它具有对称键合的双氧配体[522],其配位形式符合 Griffith 模型。金属反馈电子的能力是决定双氧配位化合物稳定性的主要因素。Vaska 型配位化合物的中心金属电子密度越大,越有利于双氧对金属的成键,而且使O—O键增长。同样,配位体的给电子能力增强,氧吸收速率和双氧配合体稳定性也随之增大。膦、胂、CO、NO、NO_2、SO_2、CO_2、CS_2、RNC、醛、酮等一般与 O_2 混合不易起反应,但有 Vaska

型配位化合物参与下能够转化成为氧化物为配位体的配位化合物，例如：

$$ML_2(O_2)\xrightarrow[M=Pt,Pd;L=PPh_3,AsPh_3]{SO_2}ML(SO_4)$$

$$M(PPh_3)_2(O_2)\xrightarrow[M=Pt,Pd]{NO}M(PPh_3)_2(NO_2)_2$$

反应结果使金属的形式价态增大，所生成的氧化物与中心金属牢固配位，若氧化产物与金属配位不牢，则反应成为催化反应。

(1) 铑的双氧配位化合物　用一氯双（连二苯甲膦）合铑 [Rh (diphos)$_2$] Cl 溶解在无水甲醇内，形成黄色溶液。在 20℃时氧气通入溶液，然后加入过量的六氟磷酸铵的无水甲醇溶液，并在冰水冷却下继续通氧气，形成棕色的棱晶[Rh(O_2)(diphos)$_2$][PF_6][523]。该盐溶于甲醇或二氯甲烷。在水中加热时释放出氧并转化成[Rh(diphos)$_2$][PF_6]。它是 Vaska 型配位化合物，晶体属单斜晶系。除此之外，Rh(O_2)L_2 (L 为 $Ph_2PCH=CHPPh_2$)也是 Vaska 型配位化合物。

用氯气处理溶解在乙腈内的棕色化合物[Rh_2(dipy)$_4$(CH_3CN)$_2$][ClO_4]$_4$，在空气中溶液放置 10min 之后，溶液颜色变为深红色。蒸发乙腈之后，获得红色结晶：[Rh_2(bipy)$_2Cl_2$(O_2)][ClO_4][524]。同样，用[Rh_2(bipy)$_3$][ClO_4]$_2$ · 2H_2O 的乙腈溶液电解，然后通入氯气，亦能制取上述组成的红色溶液。这个红色顺磁性固体加热到 135℃，还原成反磁性褐色固体，再用 Cl_2、O_2 处理仍获红色固体：

$$[Rh_2(bipy)_4(CH_3CN)_2]^{4+}\underset{135℃}{\overset{Cl_2,O_2}{\rightleftharpoons}}[Rh_2(bipy)_2Cl_2(O_2)]^{3+}$$

该盐被认为是铑(Ⅳ)二聚配合物的超氧基加合物。除此之外，还有[$ClL_4Rh(O_2)RhL_4Cl$]$^{3+}$(L 为皮考啉)亦是可逆双氧配位化合物[525]。氧气通入一氯三苯膦合铑 RhCl($AsPh_3$)$_3$的二氯甲烷溶液，溶液显示出绿褐色，加入乙二醚之后沉淀出淡绿色固体 RhCl(O_2)($AsPh_2$)$_2$。该盐是不可逆的双氧配位化合物。

(2) 钯的双氧配位化合物　氧气作用在溶于苯或三氯乙烷中的四(三苯基膦)合钯(PPh_3)$_4$Pd，生成绿色针状结晶(PPh_3)$_2$Pd(O_2)[29933-60-6][526]。这是个不可逆的双氧配位化合物。若有CO_2存在时却形成(PPh_3)$_2$$PdCO_3$·0.5S(S 代表 1mol 苯或三氯乙烷溶液)。

当－30℃时，干燥氧气通入 Pd(*t*-BuNC)$_2$ 的乙醚(或四氢呋喃)溶液中，获得无色细晶 Pd(O_2)(*t*-BuNC)$_2$。若用氮稀释的氧缓慢通入 Pd(*t*-BuNC)$_2$ 的稀溶液却生成蓝灰色的针状结晶[518]。在氮气氛中晶体加热到大约 115℃开始分解，在氯仿溶液中于 0℃时迅速分解。晶态的 Pd(O_2)(*t*-BuNC)$_2$ 在室温条件下比相应的镍配位化合物稳定。除此之外，还合成了具有催化性质的双氧配位化合物Pd(EtOH)L(O_2)[L 为 PPh_3，P[N(CH_2CH_2)$_2$O]，P(NEt_2)$_3$，P(OEt)$_3$，PEt(NEt_2)$_2$ 或 P(Et)$_3$，其中 Et 为乙基][527]。

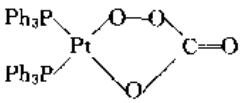
(3) 铱的双氧配位化合物　著名的 Vaska 配位化合物Ir(O_2)Cl(CO)(PPh_3)$_2$不仅能够从溶液中分离，而且相当稳定。铱配位化合物 IrCl(CO)(PPh_3)$_2$ 作为固体不与 O_2 反应，但在苯溶液中却与 O_2 起充氧反应。在不见光的条件下，该配位化合物在室温时非常稳定。一旦见光就发生可逆的光化学反应。在低压条件下，它在溶液内可以脱氧。在真空环境下也会缓慢失氧。这个配位化合物是反磁性的。它与 SO_2 反应形成硫酸基配位化合物。Ir(O_2)Cl(CO)(PPh_3)$_2$ 的密度为 1.61g/cm^3。用氧处理 IrCl(PPh_3)$_2$ 生成奶油色Ir(O_2)Cl(PPh_3)$_2$。这个配位化合物加热到 185℃时立即分解。类似制备[Rh(O_2)(diphos)$_2$][PF_6]方法制取Ir(O_2)(diphos)$_2$][PF_6][528,529]。

(4) 铂的双氧配位化合物　氧作用(PPh_3)$_3$Pt 可制取(PPh_3)$_2$Pt(O_2)[29894-57-3]。若与 CO_2 反应就会形成(PPh_3)$PtCO_3$：

$$(PPh_3)_3Pt+O_2+CO_2\longrightarrow(PPh_3)_2PtCO_3+Ph_3PO$$

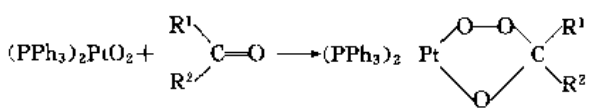
若不存在 CO_2 时，氧与(PPh_3)$_3$Pt 的苯溶液反应，迅速形成橙色溶液和淡橙色针形结晶(PPh_3)$_2$$PtO_2$。它是反磁性、不可逆的双氧配位化合物。

双(三苯膦)合铂-乙烯配合物溶解在由氧饱和的甲苯中，形成淡黄色配位化合物(PPh_3)$_2$$PtO_2$ · $C_6H_5CH_3$。晶体在空气中具有一定的稳定性[530]。用氯仿、二硫化碳代替甲苯分别制取(PPh_3)$_2$$PtO_2$ · 2$CHCl_3$ 和(PPh_3)$_2$$PtO_2$ · CS_2。当 CO_2 通入(PPh_3)$_2$$PtO_2$ 的苯溶液，生成显浅绿的白色晶体[(PPh_3)$_2$PtO · CO_3] · C_6H_5，晶体被认为是过碳酸盐，而[(PPh_3)$_2$PtO · CO_3]具有结构(**15**)。



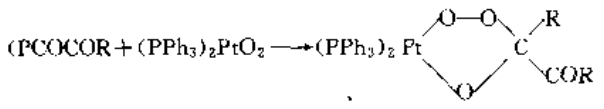
(**15**)

(PPh_3)$_2$$PtO_2$ 与醛、酮反应：



(R^1 或 R^2 为 H 时为醛)

形成的配位化合物含有一个五元环，相似于过碳酸盐。丙酮与(PPh_3)$_2$$PtO_2$ 反应生成淡黄色加合物(PPh_3)$_2$$PtO_2$ · $(CH_3)_2CO$，熔点 172～174℃。乙醛与它形成白色加合物(PPh_3)$_2$$PtO_2$ · CH_3CHO，熔点 170～174℃。除此之外，其他醛、酮、以及丙酮肟和硫脲等亦与(PPh_3)$_2$$PtO_2$ 形成相应的加合物[531]。(PPh_3)$_2$$PtO_2$ 与 α-二酮发生反应[532]：



除此之外，2,3-丁二酮，2,3-戊二酮，对甲氧基-1-苯-1,2-丙二酮和二苯基乙二酮亦能生成淡绿色的铂双氧配位化合物。

11. 稀土元素的过氧化合物[2]

周期系ⅢB族（钪族）的钪、钇、镧和从原子序数58号铈到71号镥的镧系元素。在性质上非常相似，因此把它们称为稀土元素。稀土元素一般能形成稳定的+3氧化态，其中镧系元素+3价离子能与O_2^-、O_2^{2-}离子形成超氧化物和过氧化物。

11.1. 钪、钇的过氧化合物

在过氧化氢溶液内，用定量的苛性钾作用钪盐制取白色钪的过氧化合物，其组成为$Sc(OOH)(OH)_2$。钇盐与脲、过氧化氢溶液一起煮沸制取组成为$Y(OOH)(OH)_2 \cdot nH_2O$的化合物。氢氧化钪与过氧化氢反应制取组成为$Sc_2O_5 \cdot nH_2O$和$Sc_2O_4 \cdot nH_2O$的化合物[5,535]。同样，认为存在组成为$Y_4O_9 \cdot nH_2O$形式的过氧化合物[534]。

由钪和钇的硝酸盐、氢氧化钠与80%~90%浓度的过氧化氢溶液反应，用干冰冷却能够制取$M(OH)_3 \cdot mH_2O_2 \cdot nH_2O$(M=Sc,Y)。在20℃时，含活性氧最高的钪过氧化合物组成为$Sc(OH)_3 \cdot 2H_2O_2 \cdot 2H_2O$。它在二元体系$H_2O$-$H_2O_2$内定量地析出一个$H_2O_2$分子，而转变成更稳定的$Sc(OH)_3 \cdot H_2O_2$。其稳定温度为20℃，能稳定4~5天，开始分解温度60℃。含活性氧最高的钇过氧化合物在溶液内一部分析出过氧化氢，一部分分解，而且转变成$Y(OH)_3 \cdot 0.75H_2O_2$化合物。$Sc(OH)_3 \cdot 0.75H_2O_2$和$Y(OH)_3 \cdot 0.75H_2O_2$是稳定的化合物。这两种化合物在温度20℃时可以稳定6个月以上，钪盐开始分解温度为75℃，而钇盐为65℃[535]。钪、钇过氧化合物基本上是两个元素原子间用-O-O-过氧桥连接的氢氧化物水合物，其脱水速度单一减小，除去所有水最终达到活性氧含量不变的产物。它随过氧键完全破裂而分解。

11.2. 镧系元素的过氧化合物

11.2.1. 镧系元素的过氧化物和超氧化物

在含有镧系元素离子的二甲亚砜、*N*，*N*-二甲基甲酰胺、乙腈和0.05mol/L的$NaClO_4$中，进行氧的电解还原，形成镧系元素的超氧化物。其中，在二甲亚砜内的铂电极进行氧电解还原制取镧系元素超氧化物的二甲亚砜加合物$Ln(O_2)_3 \cdot DMSO$，而在汞电极上镧系元素超氧化物转化成过氧化物$Ln_2(O_2)_3 \cdot DMSO$[536]。或用$Ln(ClO_4)_3$(Ln=La、Pr、Nd、Dy)与NaO_2或KO_2按摩尔比为1∶3反应制取无水超氧化物。$Ln(O_2)_3 \cdot DMSO$颜色为+3价镧系元素离子的颜色，而$Ln_2(O_2)_3 \cdot DMSO$却为淡暗灰色。$Ln(O_2)_3 \cdot DMSO$也像碱金属超氧化物一样，与水发生激烈反应而放出氧：

$$2Ln(O_2)_3 \cdot DMSO + 3H_2O \longrightarrow 2Ln^{3+} + 6OH^- + 2DMSO + \frac{9}{2}O_2$$

镧系元素中Ce^{3+}的生成物没有形成，在电解过程中朝Ce^{4+}方向氧化，生成物可能是界于超氧化物和过氧化物的混合物。镧系元素过氧化物$Ln_2(O_2)_3$(Ln=镧La，镨Pr，钕Nd，镝Dy)在20~62℃时开始热分解，直到134~141℃完成，分解产物为Ln_2O_3和O_2[537]。过氧化物$Ln_2(O_2)_3$(Ln=钐Sm、铕Eu、钆Gd、钬Ho、铒Er、镱Yb)在118~126℃开始发生热效应，逐渐失氧而转化成Ln_2O_3，直到148℃完成分解[536]。新制备的镧(La)、镨(Pr)、钕(Nd)、镝(Dy)的超氧化物在液氮内陈化，提高$La(O_2)_3$和$Nd(O_2)_3$的热稳定性，而$Dy(O_2)_3$热稳定性却从10℃时分解降到-30℃[539]。$Ln(O_2)_3$(Ln=Sm、Eu、Gd、Ho、Er、Yb)分别于17~120℃范围内分解[540]。

11.2.2. 镧系元素的过氧化合物

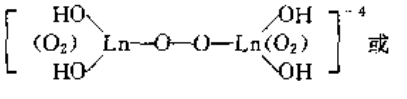
在相当长的一段时间内，铈的过氧化合物一直是争论的对象。氢氧化铈(Ⅲ)和过氧化氢之间反应，生成作为中间物的不稳定的过氧化合物，推测其组成为$Ce(OOH)(OH)_3$。这个化合物在温度60~80℃时迅速分解而释氧，与稀酸作用能放出氧和生成正三价铈。若存在柠檬酸盐时，铈(Ⅳ)与H_2O_2反应形成一个无色，可溶性配位化合物。其中，每个铈原子含两个过氧基团。众所周知，铈易转化成正四价离子，所以它的化合物的化学性质不是典型的镧系元素性质。

镧、钕、钐的盐与氨和过氧化氢溶液相互作用生成胶状沉淀，在烤干之后其组成接近于Ln_2O_5。在同样条件下，合成铒、镨、钆、铈的过氧化合物，经醇、醚洗涤之后制得组成为$Ln_2O_5 \cdot xH_2O$的物质。经短时间干燥之后，转化为$Ln_2O_3 \cdot xH_2O$，铈形成$CeO_3 \cdot 2H_2O$[5]。

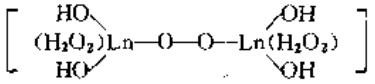
在$Ln(OH)_3$-H_2O_2-H_2O三元体系内，证实镧、镨、钕、钐、钆、铒的$Ln_2O_5 \cdot xH_2O$和$Ln_2O_4 \cdot xH_2O$型过氧化合物存在[5,538]。其中，$Pr_2O_5 \cdot xH_2O$与稀硫酸作用析出H_2O_2，而在浓硫酸作用下产生臭氧。高氯酸钕和超氧化钠之间的交换反应制取无水的钕过氧化合物，推测其组成为$Na_{3\sim4}[Nd_2O_{7\sim8}]$[541]。

镧系元素的硝酸盐，氢氧化钠溶液与浓度80%~90%过氧化氢溶液反应，冷却至-20℃以下，能够制取组成为$Ln(OH)_3 \cdot mH_2O_2 \cdot nH_2O$的化合物。生成物的性能因反应条件不同各异。镧系元素的过氧化合物同钪、钇

的过氧化合物一样，基本上是两个元素原子用过氧基桥接的氢氧化物水合物的两聚形式，并随过氧键完全裂解而分解[536,542]，例如，Ln (OH)$_3$ · 1.5H$_2$O$_2$ 的组成认为具有（16）或（17）形式。



(16)



(17)

每种镧系元素过氧化合物含有一个基本组成单元。例如，镧、钐的过氧化合物含有 Ln (OH)$_3$ · 0.75H$_2$O$_2$ 一个基本组成单元；铒的过氧化合物含有 Er (OH)$_3$ · H$_2$O$_2$；镥的过氧化合物含有 Lu (OH)$_3$ · 1.5H$_2$O$_2$。而分子中多余的过氧化氢分子是在配位化合物外界被较弱键力吸引住。随着外界条件变化，多余的过氧化氢随之失去，分子内存在几个不同稳定度的过氧基，随着老化（或陈化），干燥和真空脱水而程度不同地变化[543]。总之，镧系元素过氧化合物的稳定性和形成高氧量产物的趋势随元素的原子序递增而增大[535]。

12. 锕系元素的过氧化合物

在此主要介绍钍（Th）、镤（Pa）、铀（U）、镎（Np）、钚（Pu）和锔（Am）的过氧化合物[544]和铀酰基过氧配位化合物[24]。

12.1. 钍、镤的过氧化合物

由过氧化氢或臭氧、过二硫酸盐作用中性或弱酸性的钍盐溶液制取胶状沉淀，推测其组成为 Th(O$_2$) · 3H$_2$O$_2$ · 3H$_2$O、Th(O)(O$_2$) · 4H$_2$O 和 Th(OOH)(OH)$_3$。它的组成是难以测定的，因为在溶液内含有组成变化的阴离子。用高浓度硫酸钍溶液被氧化制取 Th(O$_2$)SO$_4$ · 3H$_2$O[79152-82-2]，不易失水，热稳定性比较显著，晶体比较清彻透明。硝酸钍 Th(NO$_3$)$_4$ · 5H$_2$O 加入浓硝酸中煮沸，与煮沸的 4molHNO$_3$ 和 30%H$_2$O$_2$ 混合液混合可得沉淀，并用沸水和丙酮相继洗涤，干燥，该过氧盐以钍的六聚物形式出现 Th$_6$(O$_2$)$_{10}$(NO$_3$)$_4$ · 10H$_2$O[545]。

过氧化氢与稀硫酸的镤(Ⅴ)盐溶液反应沉淀出镤的过氧化合物 Pa$_2$O$_3$ · 3H$_2$O[546]。在 200℃时分解成Pa$_2$O$_5$ · H$_2$O。从水溶液中获得白色过镤酸钠 Na Pa (O$_3$)$_2$ · nH$_2$O。

12.2. 铀的过氧化合物

12.2.1. 铀酰基过氧化合物

铀的过氧化合物仅限于+6 氧化态，最有代表性的是铀酰基过氧化物（或称过氧化铀）UO$_2$(O$_2$) · 2H$_2$O [1344-60-1]，UO$_2$(O$_2$) · 4H$_2$O[15737-34-5]。在室温时 30%过氧化氢溶液加到 pH 为 2 的铀酰盐溶液内形成黄色的 UO$_2$(O$_2$) · 4H$_2$O[547,548]，当温度 80℃时可制取二水合物 UO$_2$(O$_2$) · 2H$_2$O。水合氟化铀(UF$_4$ · nH$_2$O)浸煮在含氟配位化合物的硝酸中，除去含氟沉淀，调节溶液 pH 值至 1～3，添加 H$_2$O$_2$ 沉淀出过氧化铀的水合物[549]。由硝酸铀酰基溶液和过氧化氢作用，生成二水过氧化铀 UO$_2$(O$_2$) · 2H$_2$O[550]。制取过氧化铀采用调节 pH 或加稳定剂等方法加以改进[551～553]。

四水合物于 80～90℃在空气中转化为二水合物。在 100～130℃的氧气氛中形成中间过氧化物，在 200℃左右分解成 UO$_3$、氧和水，其加热过程大致按下列顺序进行[554～556]：

$$UO_4 \cdot 4H_2O \longrightarrow UO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow UO_{3\sim3.5} \longrightarrow \alpha\text{-}UO_3 \longrightarrow U_3O_8$$

水合过氧化铀在室温下能长期稳定。其分子内每个铀原子含一个过氧基团。红外光谱表明，UO$_4$ · 4H$_2$O 和 UO$_4$ · 2H$_2$O 分子中水分子配位在铀酰基上的方式是不同的[556]。UO$_4$ · 4H$_2$O 属单斜对称晶系，UO$_4$ · 2H$_2$O 是正交晶系。过氧化铀是强氧化剂。与强酸反应析出过氧化氢，被酸分解生成铀酰盐溶液。碱金属或碱土金属存在时，因生成相应的过铀酸盐能阻止过氧化物沉淀。与碱反应取决于使用的碱浓度：pH 值为 8～10 时，形成含溶解度很小的阴离子[U$_2$O$_5$(O$_2$)$_2$H]$^-$或[U$_2$O$_5$(O$_2$)$_2$]$^{2-}$的盐。

一般用碱金属过氧化物和超氧化物与铀酸盐或多铀酸盐反应，或用碱金属氢氧化物和过氧化氢混合溶液与 UO$_4$ · xH$_2$O (x = 2 或 4) 反应，制取过铀酸盐 M$_4$U(Ⅳ)O$_8$ · xH$_2$O 或 M$_4$[UO$_2$(O$_2$)$_3$] · xH$_2$O。过铀酸盐溶于水。蒸发其水溶液或向水溶液添加乙醇可以析出晶体。过铀酸盐具有相当大的热稳定性。在碱溶液内分解是很复杂的，根据反应条件，分解产物有 M$_2$UO$_2$ · nH$_2$O，M$_3$UO$_7$ · nH$_2$O，M$_2$UO$_5$ · nH$_2$O，M$_2$U$_2$O$_{10}$ · nH$_2$O 等。

在许多铀酰过氧盐中，过氧基对铀酰基比例在 3∶1 和 1∶2 之间。大多数化合物含[UO$_2$(O$_2$)$_3$]$^{4+}$阴离子，在 pH 值为 14 以上稳定。铀酰过氧盐系列中，除了过氧基之外，草酸基、碳酸基和硝酸基都可作为配位基形成混合型铀酰过氧盐。例如，乙醇添加到含过氧化氢的铀酰碳酸盐，铀酰草酸盐溶液内，沉淀出混合型铀酰过氧盐：

$$(NH_4)_2[UO_2(O_2)CO_3] \cdot 2H_2O$$

和$(NH_4)_2[(UO_2)_2(O_2)(C_2O_4)_2]$[544]

12.2.2. 铀酰基过氧配位化合物

过氧基能够牢固地配位在铀酰基上，形成闭合三元环的铀酰基配位化合物[557～559]。在铀酰基过氧配位化合物中，内界除了过氧基之外，还有中性、酸性离子配位基

形成许多混合型过氧配位化合物[560~563]。研究不同pH值条件下水溶液内铀酰基配位化合物的配位基取代反应时，总结出下列的取代配位基序列[558,562~588]。

$$O_2^{2-} > CO_3^{2-} \geqslant OH^- \geqslant F^- \geqslant C_2O_4^{2-} \geqslant CH_3CH_2COO^- \geqslant$$
$$\geqslant CH_2OHCOO^- \geqslant N_3^- \geqslant HCOO^- \geqslant$$
$$\geqslant CH_3COO^- \geqslant SO_4^{2-} \geqslant NCS^- \geqslant NO_3^- \geqslant Cl^-$$
$$\geqslant I^- \geqslant ClO_4^-$$
$$\geqslant Phen(菲) \geqslant dipy(联吡啶)$$
$$\geqslant OC(NH_2)_2 \geqslant OS(CH_3)_2 \geqslant Antipy(安替比林)$$
$$\geqslant THF(四氢呋喃) \geqslant H_2O$$

其中，前面配位基能够取代后面的配位基，因此过氧基在铀酰基配位化合物中起着相当重要的作用。

过氧化氢作用铀酰基配位化合物的弱酸溶液，获得二水基一过氧铀酰基$[UO_2(O_2)(OH_2)_2]$。它能形成聚合结构，在其网状直线型链内存在键合铀酰基的过氧基团。在这种结构内可以存在牢固配位铀酰基的双电荷酸性配位基，也可以由中性配位基取代两个水基而形成组成为$[UO_2(O_2)L_2]$或$[UO_2(O)_2L]$的产物。二水基一过氧合铀酰基与各种配位基的取代反应分两步进行。第一步，仅水基被取代而不破坏化合物的原始聚合结构，而以中性配位基为基础的弱配位铀酰基形式结束，但也不排斥单个双配位的酸性基的反应可能性。第二步是与破坏原始聚合结构，形成离子型或岛状配位化合物相联系，它与强配位的酸性配位基，以此完成这一步。例如，CO_3对$[UO_2(O_2)(OH_2)_2]$反应形成六配位的二碳酸基一过氧合铀酰基：

$$[UO_2(O_2)(OH_2)_2] + 2CO_3^{2-} \longrightarrow [UO_2(O_2)(CO_3)_2]^{4-} + 2H_2O$$

以此制取$K_4[UO_2(O_2)(CO_3)_2] \cdot 3H_2O$和$(CN_3H_6)_4[UO_2(O_2)(CO_3)_2]$。它与草酸根，丙二酸根离子相互反应，形成五配位的过氧配位化合物：

$$[UO_2(O_2)(OH_2)_2] + (OLO)^{2-} \longrightarrow$$
$$[UO_2(O_2)(OLO)(OH_2)]^{2-} + H_2O$$

以此制取下列的过氧配位化合物：$Na_2[UO_2(O_2)(C_2O_4)(OH_2)] \cdot 3H_2O$；$K_2[UO_2(O_2)(C_2O_4)(OH_2)] \cdot 2H_2O$；$(NH_4)_2[UO_2(O_2)(C_2O_4)(OH_2)]$；$(CH_3N_6)_2[UO_2(O_2)(C_2O_4)(OH_2)]$；$Na_2[UO_2(O_2)(CH_2C_2O_4)(OH_2)] \cdot 5H_2O$；$K_2[UO_2(O_2)(CH_2C_2O_4)(OH_2)] \cdot 2H_2O$；$(CN_3H_6)_2[UO_2(O_2)(CH_2C_2O_4)(OH_2)]$；$(NH_4)_2[UO_2(O_2)(CH_2C_2O_4)(OH_2)]$。五配位过氧配位离子$[UO_2(O_2)(OLO)(OH_2)]^{2-}$中的水基能被脲基$[OC(NH_2)_2]$取代，制得相应的配位化合物。铀酰基过氧配位化合物化学行为决定于配位过氧基反应的活性和从铀酰基配位化合物内界中取代酸性和中性配位基的能力。这为合成单过氧的铀酰基配位化合物提供依据。

12.3. 镎、钚、镅的过氧化合物

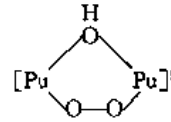
12.3.1. 镎的过氧化合物

过氧化氢溶液滴加到溶于硝酸内的镎（Ⅳ）盐溶液中，沉淀出紫灰色过氧化镎$NpO_4 \cdot 2H_2O$。在1mol硝酸内，获得O_2^{2-}：Np为2.9的面心立方变体的过氧化镎。在3mol硝酸内，形成O_2^{2-}：Np为3.3的相似于六方晶体的过氧化镎。用1.5molHNO_3和4.6molH_2O_2作用镎（Ⅳ）盐而获得的过氧化镎，溶解度大约22mg/L（23℃）[569]。

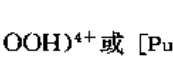
在碱性硝酸盐-碳酸盐溶液中，用H_2O_2作用Np（Ⅴ）盐而被氧化，形成稳定的Np（Ⅵ）的过氧配位化合物。利用这个反应可从其他元素中分离Np（Ⅵ）[570]。

12.3.2. 钚的过氧化合物

过氧化氢加入稀酸的钚（Ⅳ）盐溶液内，生成橙色水溶性配位化合物$(Pu-O-O-PuOH)^{5+}$或



，继续添加过氧化氢，橙色配位化合物转化为红色水溶性配位化合物$(HO--Pu-O-O-Pu-OOH)^{4+}$或



，再加入过氧化氢，红色配位化合物转变成绿色沉淀，它的分子中每个钚原子含大约3个过氧基团，并含有数量易变的阴离子[571]。钚可以形成两种不同的过氧化物变体，主要取决于沉淀条件。在微酸性溶液中沉淀出一种立方结构的过氧化钚，大于2mol/L的酸性溶液中形成六方结构的过氧化钚$PuO_4 \cdot nH_2O$。六方过氧化钚比立方变体容易过滤。最佳沉淀条件是1～2mol/L HNO_3或0.05mol/L SO_4^{2-}与浓度2.5mol/L H_2O_2[572,573]。过氧化钚能溶解在浓硝酸和浓盐酸内，如果加入还原剂时亦溶于稀酸。

在0℃时添加Pu（Ⅴ）盐溶液到1mol/L NaOH和0.2mol/L H_2O_2混合溶液中，制取红色可溶性Pu（Ⅴ）的过氧化合物[574]。在高温时，能从溶液中沉淀出过氧化合物并同时引起分解。关于过氧化钚的评论见参考文献[575]。

12.3.3. 镅的过氧化合物

缓慢加入氨水到0.1mol/L镅（Ⅳ）盐的过氧化氢酸溶液内，而Am^{3+}在H_2O_2溶液内浓度为0.2mol/L，在pH值达到5时，溶液转化成柠檬黄色，继续滴加氨，形成棕黄色镅（Ⅲ）的氢过氧化物沉淀，若用浓氨溶液或氢氧化钾溶液处理，沉淀转化成氧化镅（Ⅳ）的水合物[576]。

参考文献

[1] Petrocelli, A. W., Capotosto, A., *NASA* CR-135 (1964).

[2] 吕希伦编著，《无机过氧化合物化学》，科学出版社，北京，1987 年。

[3] 吕希伦，舰船防化，增刊 (2)，104 (1986)。

[4] Vannerberg, N. G., in Cotton, F. A. (ed.), "Progress in Inorganic Chemistry", vol. 4, p. 125, Intersc. Pub., New York, 1962.

[5] Вольнов, И. И., "Химия Перекисных соединений", Изд. "Наука", 1963.

[6] Вольнов, И. И., "Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочноземельных металлов", Изд. "Наука" СССР, Москва, 1964.

[7] Липихин, Н. П., Ж. неорг. хим., **13**, 1725 (1968).

[8] Вольнов И. И., Усп. хим., **41**, 600 (1972).

[9] Вольнов, И. И., "Перекисные соединения щелочных металлов", Изд. "Наука", 1980.

[10] Patai, S., "The Chemistry of Peroxide", Willy, New York, 1983.

[11] Добрынина Т. И., "Перекись лития", Изд. "Наука", 1964.

[12] Föppl, H., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **291**, 12 (1957).

[13] Eysel, H. H., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **411**, 95 (1975).

[14] "JANAF Thermochemical Tables", Dow Chemical Compony, Midland, Michigan, September 30, 1963.

[15] Tanifuji, T., Nasu, S., *J. Nucl. Mater.*, **87**, 189 (1979).

[16] Coughlin, J. P., *Bull. Bur. Mines (USA)*, N542, 1954.

[17] Barin, I. et al., "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin., 1973; "Supplement", 1977.

[18] Bach, R. O., Broadman, W. W., *Chem. Eng. News.*, **40**, 54 (1962); US 3185456 (1965).

[19] FR 1429876, (Lithium Corp. of America).

[20] Павлюченко, М. М., Попова, Т. И., "Гетерогенные химии реактони", ИОНХ АН БССР, 80 (1965).

[21] Павлюченко, М. М., Попова, Т. И., ДАН БССР, **13**, 133 (1969); Вести АН БССР, сер. хим., Пажа, 102 (1969); Там же, 114 (1969).

[22] Markowitz, M. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 2028 (1964).

[23] DeForcrand, R., *C. R.*, **130**, 1465 (1900).

[24] Вольнов, И. И. и др., "Неорганические перекисные соединения", М., "Наука", 1975.

[25] Мацулевич, Г. А., Соколов, Н. А., Ж. общ. хим., **49**, 3 (1979).

[26] Lynch, R. W., *Anal. Chem.*, **52**, 347 (1980).

[27] Aubry, J., Gleitzer, Ch., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **N2**, 109 (1957); **N6**,, 809 (1957).

[28] US 4732751 (1988), Salmon, D. J..

[29] EP 235099 (1987), Alvani, C., Casadio, S..

[30] Losert, W., Hoppe, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **515**, 95 (1984); **524**, 7 (1985).

[31] Wolf, R., Hoppe, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **522**, 39 (1985); **536**, 77 (1986); **539**, 127 (1986).

[32] Kroseschel, P., Wolf, R., Hoppe, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **536**, 81 (1986).

[33] Stoll, H., Hoppe, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **548**, 165 (1987).

[34] Capotosto, A. et al., AD 678076.

[35] Cohen, A. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3762 (1952).

[36] Вольнов, И. И., Шатунина, А. Н., Изв. АН СССР, ОХН, 762 (1957); Ж. неорг. хим., **4**, 257 (1959).

[37] Вольнов, И. И. и др., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1411 (1967).

[38] Токарева, С. А. и др., "Тезиды докл. всес. совещ. хим. неорг. перекисных соедин.", стр. 14, М., "Наука", 1973.

[39] Anna, P. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 339 (1978).

[40] Kackmarek, A., Solomon, I., *J. Inorg. Chem.*, **1**, 659 (1962).

[41] Andrews, L., *J. Chem. Phys.*, **63**, 4465 (1975).

[42] 天津化工研究院等编，《无机盐工业手册》，下册，化学工业出版社，北京，1981 年。

[43] Gmelins, "Handbuch der anorganischen Chemie", Nr. 28, Natrium, Lief 2, p. 817, 1965.

[44] Миронов, К. Е., Ж. неорг. хим., **10**, 531 (1965).

[45] Balcy, J., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 426 (1970).

[46] Losert, W., Hoppe, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **524**, 17 (1985).

[47] EP 59622 (1982), Thompson, J. A.; *CA* 97—200293.

[48] Hoppe, R., Glaum, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **557**, 31 (1988).

[49] Hoppe, R., Wagner, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **537**, 115 (1986).

[50] Delmas, C., Fonassier, P., Hugenmuller, "Inorganic Syntheses", vol. 22, p. 56, McGraw-Hill, 1983.

[51] Ford, A. N., Tariq, S. A., *Aust. J. Chem.*, **34** (4), 885 (1981).

[52] US 2474021, Vining, W. H..

[53] Mattner, J., Mattner, R., *J. Anal. Chem.*, **134**, 1 (1951).

[54] Lynth, R. W., Smith, M. R., *Anal. Chem.*, **52**, 1998 (1980).

[55] Алейник, Т. В., Реф. Ж. хим., Абстр. №11г171, 1977.

[56] 《防火检查手册》编辑委员会，《化学危险物品手册》，上海科学技术出版社，上海，1983年。
[57] JP—Kokai 60122703 (1985), (Mitsubishi Gas Chemical Co. Ltd.).
[58] FR 2475518 (1981), Rouchouse, Gerard; *CA* 96—21939k.
[59] Stull, J. O., White, M. G., *Toxicol. Environ. Chem.*, **10** (2), 133 (1985).
[60] JP—Kokai 59179892 (1984), (Oji Paper Co., Ltd.).
[61] JP—Kokai 5931000 (1984), (Honshu Paper Co., Ltd.).
[62] EP 187477 (1986), Liebergott, N., Heitner, C. (Pulp and Paper Research Institute of Canada).
[63] JP—Kokai 124425 (1977), Yuzo, N. (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.).
[64] Артыкбаев, Т. и др., Узб. хим. ж., 6(1979).
[65] US 4835136 (1989), Gopalakrishman, J., Sleight, A. W., Subramanian, A. (Du Pont de Nemours, E. I. and Co.).
[66] US 4492656(1985), Tang, R. H. (PPG Industries Inc.).
[67] JP—Kokai 125487 (1977).
[68] JP—Kokai 43769 (1977), Soda Katsuharu.
[69] JP—Kokai 6111193 (1986), (Mitsubishi Heavy Industries Ltd.).
[70] JP—Kokai 63147505 (1988), Sano, Y. et al. (Tokyo Kagaku Kenkyusho K. K.).
[71] Ohta, H., Sugimoto, K., Yoshida, T., *Kankyo Gijutsu*, **14** (9), 690 (1985).
[72] JP—Kokai 60179122 (1985), Yoshida, T. et al. (Sanshin Mfg. Co. Ltd.).
[73] JP—Kokai 5846951 (1983), Kaikinzoku, K. K..
[74] US 4752379 (1988), Lelaney, D. D. (Union Oil Co. of California).
[75] SU 1051116 (1983), Latyshev, V. V. et al. (Ivanovo State University).
[76] Brame, E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 90 (1957).
[77] Мельников, А. Х., Фирсова, Т. П., Ж. неорг. хим., **6**, 2470 (1961).
[78] 日本化学会编，曹惠民等译，《无机化合物合成手册》，第1卷，化学工业出版社，北京，1983年。
[79] Kleinberg, J., "Unfamiliar Oxydation State and Their Stabilisation", p. 25, Lawrence (Kansas), 1950.
[80] Bailar, J. C., Jr., "Inorganic Syntheses", vol. 4, p. 32, McGraw-Hill, 1953.
[81] Bösch, M., Känzig, W., *Helv. Phys. Acta*, **48**, 743 (1975).
[82] Schechter, L. L., Kleinberg, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3297 (1954).
[83] Сатыбалдиев, О., Харакоз, А. Е., Ж. неорг. хим., **17**, 2583 (1972).
[84] Тарат, Н. М., Карпенко, В. Г., "Перекладные исследования в области химии неорганических перекисных соединений", стр. 17, Рига: РПИ., 1974.
[85] Stojanovic, B. D., *Naucno-Teh. Pregl.*, **27**, 9 (1977).
[86] Ristic, M. M., Stojanovic, B. L., *Glas-Srp. Akad. Nauka Umet.*, *Od Teh. Nauka*, **14**, 33 (1977).
[87] US 2908552 (1959), Cunningham, G. L..
[88] LeBerre, A., Goasguen, P., *C. R.*, **252**, 1341 (1961); **254**, 1306 (1962).
[89] GB 1136823 (1967), Jones, K. N., Olleveant, A. W..
[90] Харакоз, А. Е. и др., Физ. —хим. исслед. редкоземел. элем., 11 (1972).
[91] Мельников, А. Х., Фирсова, Т. П., Ж. неорг. хим., **8**, 2231 (1963).
[92] Seyb, E., Kleinberg, J., *Anal. Chem.*, **23**, 115 (1951).
[93] Solomon, I. J. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5640 (1960).
[94] Petrocelli, A. W., Chiarenzelli, R. V., *J. Chem. Educ.*, **39**, 557 (1962).
[95] Вольнов, И. И., Усп. хим., **34**, 2111 (1965).
[96] Жданов, Г. С., Звонкова, З. В., Ж. физ. хим., **25**, 100 (1951).
[97] Ducros, H., *Rev. Corps. Santé Armeés*, **10**, 599 (1969).
[98] Токарева, С. А., Усп. хим., **40**, 295 (1971).
[99] Вольнов, И. И., Токарева, С. А., Матер. —Всес. Межвуз. конф. по озону, 2нд, М.: Изд—вомгу, 3 (1977).
[100] Токарева, С. А., "Исследование некоторых свойств озонида натрия, кандид. диссерд.", ИОНХ АН СССР, М., 1964.
[101] Stoll, H., Hoppe, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **549**, 87 (1987).
[102] Hatterer, A., *Fr. Appl.*, **2** (139), 108 (1974).
[103] Lindsay, D. M., Herschbach, D. R., *Chem. Phys. Letter*, **25**, 174 (1974).
[104] Ценципер, А. Б., Рогожникова, Т. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 195 (1967).
[105] Саука, Я. Я., Брунер, В. Я., Изв. АН латвсср, 18 (1966).
[106] Карапетьянц, М. Х., "Примеры и задачи по химической термодинамика", стр. 178, М: Госхимиздат, 1966.
[107] Ценципер, А. Б., Рогожникова, Т. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 700 (1967); там же, 2073 (1967).
[108] Ristic, M. M., Stojanovic, B. D., *Glas-Srp. Akad. Nauka Umet.*, *Od Teh. Nauka*, **14**, 45 (1979).
[109] Stojanovic, B. D., *Them. Anal. Proc. ICTA*, *8th*, **1**, 231 (1985); *CA* 107—84633x.
[110] Valentine, J. S., Curtis, A. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 224 (1975).
[111] Johnson, R. A., Nicy, E. G., *J. Org. Chem.*, **40**, 1680 (1975).
[112] Kim, S. et al., *Anal. Chem.*, **51**, 679 (1979).

[113] Dieterly, D. K., *NASA Doc.* 62-11085 (1962); *NASA Techn. Publ., Announc.*, **2**, 132 (1962).

[114] Presti, J. et al., *Naval Eng. J.*, **79**, 896 (1967).

[115] Jackson, C. B. et al., *Aero/Space Engng.*, **19**, 41 (1960).

[116] Davis, S. H., ASME 77-EnAs-12 (1977).

[117] LeBerre, A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1198 (1961); 1543 (1961); 1682 (1962).

[118] LeBerre, A., Goasguen, P., *C. R.*, **254**, 1306 (1962); **252**, 1341 (1961).

[119] Соколов, Н. А., Мачулевич, Г. А., Тезисы докл. всес. совещ. хим. неорг. перекисных соединений, 31 (1973).

[120] Мачулевич, Г. А., Соколов, Н. А., Ж. общ. хим., **49**, 3 (1979).

[121] Hollahan, J. R., Wydeven, T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1079 (1973).

[122] Sadhukhan, P., Bell, A. T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1943 (1976); US 4094758 (1978).

[123] Ducros, H., "Contribution a lètude de la règénération de lair des atmosphéres confinées; Thèse", Univ. Paris, 1968.

[124] David, H. M., *Missiles and Rockets*, 31 (1961).

[125] Waggener, J. N., Burris, W. L., *ARST*, **32**, 1026 (1962).

[126] Keating, D. A., AD 628040 (1965).

[127] Petrocelli, A. W., "Progress in the Development of Active Chemicals for Use as Air Revitalization: Materials Presented at the XVI Intern. Astronaut. Feder. Meeting", Athens, 1965.

[128] Ducros, H., *Rev. Corps. Sante Armees*, **13**, 63 (1972).

[129] Воронин, Г. И., Поливаба, А. И., "Жизнеобеспечение экипажей космических кораблей", стр. 36, М.: Машиностроение, 1967.

[130] Иванов, Д. И., Хрюшкин, А. И., "Системы жизнеобеспечения человека при высотных и космических полетах", стр. 61, М.: Машиностроение, 1968.

[131] Глушко, В. П., "Космонавтика маленькая энциклопедия", стр. 192, М.: советская энциклопедия, 1970.

[132] Генина, А. М. (СССР), Тальбота, Дж. (США), "Основы космической биологии и медицины", стр. 234, М.: "Наука", 1975.

[133] Dieterly, D. K., *NASA Doc.*, 62-11085 (1962); *NASA Techn. Publ., Announc.*, **2**, 132 (1962).

[134] GB 2188042 (1987), Eckstein, W. E. et al..

[135] Lee-Ruff, E., Timms, N., *Can. J. Chem.*, **58** (2), 2138 (1980).

[136] Казарновский, И. А. и др., Д АН СССР, **64**, 69 (1949); Там же, **72**, 713 (1950); Там же, **77**, 67 (1951).

[137] Hinks, D. G. et al., *Physical C (Amsterdam)*, **156** (3), 477 (1988).

[138] Whaley, T., Kleinberg, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 79 (1951).

[139] Solomon, I. J., Kacmarek, A. J., *J. Phys. Chem.*, **64**, 168 (1960).

[140] Вольнов, И. И. и др., Изв. АН СССР, сер. хим. **7**, 1267 (1966); Тезисы Докл. всес. совищ. хим. неорг. перекисных соедин., 14 (1973).

[141] Kraus, D. L., Petrocelli, A. W., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1255 (1962).

[142] Вольнов, И. И. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1665 (1966).

[143] Morris, G. V., *Diss. Abstr.*, **23**, 2343 (1963).

[144] Goheen, W. M., Robinson, J. R., *Anal. Chim. Acta*, **30**, 462 (1964).

[145] Гнерцители, Г. И., Гогибзе, М. Н., Ж. мехн. физ., 100 (1972).

[146] Вольнов, И. И. и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1127 (1962).

[147] Bertoglio, C., Tulle-Soldi, T., *Chem. e Ind.*, **48**, 848 (1966).

[148] Вольнов, И. И., Матвеев, В. В., "Иследования в области химии и технологии минеральных солей", стр. 304, М., "Наука", 1965.

[149] Вольнов, И. И., Матвеев, В. В., "Редкие щелочные элементы", стр. 31, Изд. "Наука", 1967.

[150] McElroy, A. D., Hashman, J. S., *Inorg. Chem.*, **3**, 1798 (1964).

[151] Латышева, Е. И. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1684 (1974).

[152] US 3180771, Solomon, I. I., Kackmarek, D..

[153] Solomon, I. I. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5640 (1962).

[154] US 3139327 (1964), Marshall, M., Bratton, R. F..

[155] Frei, V., *Coll. Czech. Chem. Com.*, **27**, 179 (1962).

[156] Frei, V., *Coll. Czech. Chem. Com.*, **27**, 430 (1962).

[157] Sigel, H. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1061 (1969).

[158] Erlenmeyer, H. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1065 (1969).

[159] Charma, V. S., Schubert, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6291 (1969).

[160] Griesser, R. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 7758 (1969).

[161] Nappa, M. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 7744 (1979).

[162] Вольнов, И. И. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 2365 (1967).

[163] AT 379830 (1986), (Pollhammer Co.).
[164] Вольнов, И. И. и др., Изв АН СССР, сер. хим., 416 (1967).
[165] Arne, K., Trond, R., *Acta Chem. Scana., Ser. A*, **33**, 617 (1979).
[166] Brewer, L., *Chem. Rev.*, **52**, 6 (1952).
[167] EP 43551 (1982), Dotsch, W. et al. (Peroxide-Chemie, GmbH).
[168] JP—Kokai 138882 (1979), Mitsuzawa, K. et al..
[169] JP—Kokai 58—23608 (1983), (Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.).
[170] JP—Kokai 61—33604 (1986), Uno, S..
[171] Yashuoka, T. et al., *Nippon Kagaku Kaishi*, **7**, 11905 (1984).
[172] JP—Kokai 57—39148 (1982), Tomita Seiyaka, K. K..
[173] EP 64647 (1982), Hou, K. C., Webster, T. J. (AMF Co.).
[174] FR 2567026 (1986), Schwob, P., Debourg, J. P. (SEB S. A.).
[175] Вольнов, И. И. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 513 (1970).
[176] Бакулина, В. М., Зимина, А. Н., Ж. прикл. хим., **11**, 158 (1970).
[177] DE 2918137 (1980), Dillenberg, H. et al. (Peroxide-Chemie GmbH).
[178] JP—Kokai 60166204 (1985), Namura, K. (Yabashi, Kogyo K. K.).
[179] EP 40318 (1981), Hanghey, D. P., Miller, M. H. (Interox Chemical Ltd.).
[180] Вольнов, И. И. и др., Ж. неорг. хим., **12**, 2253 (1967).
[181] GB 2078482 (1982), Harrell, R. G., Glover, H. I., Cain, G. L. (Cain Food Industries Inc.).
[182] JP—Kokai 77—44300 (1977), Umezawa, H., Ohhala, Y. (Denki Kagaku Kogyo K. K.).
[183] US 4603045 (1986), Smigel, I. E..
[184] JP—Kokai 61—153241 (1986), Otsuba, H., Shimizu, F. (Nippon Mining Co., Ltd.).
[185] JP—Kokai 77—67288 (1976), Niimi, Y., Kawamura, K., Inenage, S. (Sumitomo Metal Industries, Ltd.).
[186] US 266753 (1954), Zapp, R. L. (Stanoard Oil Development, Co.).
[187] Вольнов, И. И. и др., Тезисы докл. всес. совещ. хим. неорг. перекисных соединений, Рига: СССР, 148 (1973).
[188] Скрипник, Н. А. и др., "Сб. науч. тр. вним люминофоров и особочист. веществ", 81 (1978).
[189] DE 3031485 (1982), Scheidler, W..
[190] Ishimoto, N., *Nikkakyo Gippo*, **36** (8), 225 (1983).
[191] JP—Kokai 61—70906 (1986), Umeca, M., Shimada, M., Meshigaya, Y. (Onoda Chemical Industry Co., Ltd.).
[192] JP—Kokai 79—78856 (1979), Auterox.
[193] JP—Kokai 79—26992 (1979), Shiod, N. et al. (Furakawa Aluminium Co. Ltd., Nippon Peroxide Co., Ltd.).
[194] JP—Kokai 61—68304 (1986), Okamoto, Y., Ino, K., Kato, K. (San-Esu Gypsum Mfg. Co., Ltd.).
[195] JP—Kokai 61—145271, JP—Kokai 61—145272 (1986), Kawakami, J., Sawada, K. (Jappan Printing Co., Ltd.).
[196] JP—Kokai 61—77605 (1986), Kimura, T. (Daiichi Sangyo K. K.).
[197] JP—Kokai 61—97107 (1986), Sakamaki, T., Shimada, Y. (Nippon Caloxide K. K.).
[198] JP—Kokai 60—261600 (1985), Sato, M. et al. (Sumitomo Cement Co., Ltd.).
[199] JP—Kokai 01—51302 (1989), Nishimura, T., Sakameki, T. (Santoku Chemical Co., Ltd.).
[200] JP—Kokai 01—65001 (1989), Shinkawa, Y. (Sanken K. K.).
[201] JP—Kokai 63319203 (1988), Urushiyama, T., Minowa, A. (Nippon Kagaku Co., Ltd.).
[202] JP—Kokai 60—118175 (1985), (Shiraishichuo Kenkyusho K. K.).
[203] JP—Kokai 60—81110 (1985), (Sankyo Yuki K. K.).
[204] JP—Kokai 60—04729 (1985), (Nippon Peroxide Co., Ltd.).
[205] JP—Kokai 77—54260 (1977), Hiyama, S., Umegawa, H. (Denki Kagaku Kogyo K. K.).
[206] JP—Kokai 77—16863 (1977); 77—16864 (1977); 77—35460 (1977), Ueda, I. et al. (Onomichi Kumika Kogyo K. K.).
[207] Yasuoka, T., Mitsuzawa, S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52** (8), 2287 (1979); *Nippon Kagaku Kaishi*, (7), 1032 (1978).
[208] JP—Kokai 77—114485 (1977), Mizumeki, K. et al. (Nippon Jukagaku Kogyo Co., Ltd.).
[209] Kidokoro, T. et al., *Kogai to Taisaku*, **21** (2), 177 (1985).
[210] Yasuoka, T., Mitsuzawa, S., *Nippon Kagaku Kaishi*, (12), 1718 (1978).
[211] Takano, J., Saito, A., Yasuoka, T., Mitsuzawa, S., *Kogai to Taisaka*, **17** (12), 1109 (1981).
[212] JP—Kokai 76—108668 (1976), Sakai, I..
[213] Yasuoka, T. et al., *Nippon Kagaku Kaishi*, 801 (1979).
[214] Ценципер, А. Б., Васильева, Р. П., Изв. АН СССР, сер. хим., 1437 (1968).
[215] Ballou, E. V. et al. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16**, 180 (1977).
[216] Вольнов, И. И., Шатунина, А. Н., Изв. АН СССР, сер. хим., 2032 (1966).

[217] Ballou, E. V. et al., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16**, 180 (1977); *Am. Soc. Mech. Eng.*, (Paper) 1976. 76-EnAs-1; *J. Eng. Ind.*, **100**, 26 (1978).

[218] JP—Kokai 59—102441 (1984), (Agency of Industrial Sciences and Technology).

[219] JP—Kokai 58—149979 (1983), (Asahi-Dow Ltd.).

[220] Gopalakrishnan, J. et al., *J. Solid State Chem.*, **80** (1), 156 (1989); *Mater Res. Bull.*, **24** (3), 321 (1989).

[221] Ценципер, А. Б., Васильева, Р. Н., Изв. АН СССР, сер. хим., 2738 (1967).

[222] Вольнов, И. И., Чамона, В. Н., Ж. неорг. хим., **4**, 253 (1959).

[223] Белевский, В. Н. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1415 (1972).

[224] Вольнов, И. И. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 2138 (1973).

[225] 同 [147], 849 (1966).

[226] Меднис, Р. и др., Латв. ПСР зинат. акад. вестис., физ. мек. зинам. сер., (3), 123 (1984).

[227] Tamayo, E. M. et al., *Thermochim. Acta*, **98**, 167 (1986).

[228] Matsumoto, M. et al., *Kyushu Samgyo Daigaku Kogakubu Kenkyn Hokoku*, **15**, 134 (1978).

[229] Шевичук, И. А., Методы. анал. хим, реактивов преп., 99 (1967).

[230] Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, "National Institute for Occupational Safety and Health", U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1979.

[231] Dogn, G., Sozen, Z. Z., *Chem. Eng. J. (Lausanne)*, **31** (3), 145 (1985).

[232] JP—Kokai 6186491 (1986), Sakamoto, M., Kurihara, Y. (Asashi Chemical Industry Ltd.).

[233] DE 35095536 (1986), Backer, O. K..

[234] SU 1481268 (1987), Barannik, V. P. et al..

[235] Fakim, M. A., Ford, J. D., *Chem. Eng. J. (Lausanne)*, **27** (1), 21 (1983).

[236] *Chem. Abstr.* 112-P181938m; *Chem. Abstr.* 112-R134336d.

[237] JP—Kokai 0197317 (1989), Sato, H. et al. (Hitachi Ltd.).

[238] EP 298648 (1989), Johanson, K., Pederson, E..

[239] Harric, D. C., Vanderah, T. A., *Inorg. Chem.*, **28** (6), 1198 (1989).

[240] Вольнов, И. И. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1235 (1972).

[241] Iyengar, R. D. et al., *J. Phys. Chem.*, **20**, 75 (1971).

[242] Paselj, M. et al., *Croat. Chem. Acta*, **58** (3), 2838 (1985).

[243] Герасимова, С. О., Полищуке, С. А., Изв. АН СССР, сер. хим., 263 (1978).

[244] JP—Kokai 79—54176 (1979); Ger. Offer. 2914058, Ono, S., Ueda, N., Aburatani, N. (Otsuka Chemical Co., Ltd.).

[245] SU 336017 (1972); SU 336018 (1972), вольнов, И. И., и др..

[246] Вольнов, И. И., "Пероксобораты", Изд. "Наука", Москва, 1984.

[247] US 4093707 (1978), Markl, G..

[248] Hansson, A., *Acta Chem. Scand.*, **15**, 934 (1961).

[249] 天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》上册,224 页,化学工业出版社,北京,1979 年。

[250] Corrondo, M., Skapski, A., *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34**, 3551 (1978).

[251] Van Gelder, D. W., *Ree. Trav. Chim.*, **75**, 117 (1956).

[252] Nagaishi, T., Kogyo Kayakukaishi, **42**, 304 (1981).

[253] Weast, R. C. (ed.) "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 44th ed., p. p. 1907, 1963～1964.

[254] Ullmanns, "Encyklopaedie der technischen Chemie", 4 Aufl., BD. 17, S. 718, Weinheim; Verl. Chemie, 1979.

[255] Raghavendran, N. S., Narasimiham, K. C., *Bull. Electrochem.*, **4** (3), 263 (1988).

[256] SU 1444399 (1988), Kondrikov, N. B., Kachma, I. V.; SU 920080, SU 941431 (1982), Ershov, S. N.; SU 498259 (1976), Dublov, Ya. M., Futoryanskii, A. Ya..

[257] FR 2040711 (1971), Bromberg, A. V. et al.; FR 2144556 (1973), Franchuk, V. I. et al..

[258] Дрозин, Н. Н., Ж. прикл. хим., **25**, 1301 (1952).

[259] Обчинникова, К. Н., "Автореф. канд. хим"., стр. 16, Наука М., Ниумф. С., 1977.

[260] IT 598191 (1959), Merlo, L., Cubeddu, T..

[261] US 3983254 (1976), Alterman, D. S., Chun, K. W. (Lever Brothers Co.).

[262] JP 77—12159 (1977), Yamamoto, S. et al. (Sun Star Dentifrice Co., Ltd.).

[263] DE 2243341 (1974), Knippschield, S. H. (Deutsche Gold und Silber Scheideanstalt vorm Roessler); DE 2906190 (1979), Ancona, A., (Montedison, S. P. A.); DE 3505158 (1986); Doetsch, W. Siegel, R. (Peroxide Chemie GmbH).

[264] EP 279282 (1988), Chaulier, J. M., Monssiaux, L., Scoman, (Interox S. A.).

[265] Mulnos, M. G., Higgins, G. K., Christakis, G. J., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **111**, 297 (1952).

[266] EP 145090 (1985), Oakes, J. (Unilever, N. V.).

[267] DE 2909861 (1979), Vrisakis, G. et al. (Rhone Poulenc Industries S. A.).

[268] DE 2849717 (1979), Yagi, K., Nakagawa, Y. (Kao Soap Co., Ltd.).

[269] JP—Kokai 79—116489, 79—116490, 79—116492 (1979), Yotsuya, M. et al. (Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd.).

[270] GB 1527010 (1978).

[271] EP 124077 (1984), Inaba, M., (Medical Hair Research, K. K.).

[272] US 4060494 (1977), Schonholz, D., Petersen, A. W. (Snell, Foster D., Inc.).

[273] JP—Kokai 77—18029 (1977), Nikami, F., Yasuhara, K. (Nippon Paint Co., Ltd.).

[274] US 3793211 (1974), 3821117 (1974), (Carter Wallace, Inc.).

[275] US 3822998 (1974), Juchniewiez, R. (Politechnika Gdanska).

[276] Agarwala, V. S., *New Mater. New Processes.*, **3**, 178 (1985).

[277] JP—Kokai 79—145323 (1979), Hond, M. (Mithubishi Heavy Industries, Ltd.).

[278] BE 867650 (1977), Szalavitz, M. (Sterling Drug, Inc.).

[279] JP—Kokai 82—135800 (1982), (sony Corp.).

[280] DE 2336996 (1974), Zumbrunn, J. P. (Air Liquid, S. A. pur l'Etude de l'Exploitation des Procedes Claude).

[281] Thomson, J., *Proc. Soc. Exp. Bio. and Med.*, **157**, 33 (1978).

[282] Huestis, L., *J. Chem. Educ.*, **54**, 327 (1977).

[283] US 2155717 (1939), Kühnle, P. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.).

[284] FR 718160 (1972), (Sovey et Co.).

[285] ES 555609 (1987), Pueyo Gracia, R. et al. (Foret, S. A.).

[286] DE 2444780 (1976), Dillenburg, H. et al. (Peroxide Chemie GmbH); DE 2650225 (1977), Brichard, J., Colery, J. C. (Interox).

[287] GB I 377162 (1974), (Deutsche Gold und Silber Scheideantalt vorm Roessler).

[288] Bruce, R. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2057 (1965).

[289] Eduards, J. O. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1095 (1969).

[290] Добролюбова, М. С., Шеншпер, А. Б., Изв. АН СССР, сер. хим., 1218 (1974).

[291] Jahr, K. F. et al., *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **34**, 2544 (1972).

[292] Partington, J. R., Fathallah, A. H., *J. Chem. Soc. London*, 3420 (1949).

[293] SU 409956 (1974), (Плытевский Ю. С.).

[294] Богданов, Г. А., Терешкена, Р. И., Ж. неорг. хим., **12**, 2287 (1967).

[295] Богданов, Г. А. и др., Ж. физ. хим., **47**, 2473 (1973).

[296] Терешкена, Р. И. и др., Изв. вузов. химия и хим. технол., **14**, 13 (1971).

[297] Гаркушенко, Т. Л., Богданов, Г. А., Изв. вузов. химия и хим. технол., **14**, 8 (1971).

[298] Терешкена, Р. И., Богданов, Г. А., Ж. физ. хим., **41**, 1738 (1967).

[299] *Chem. Abstr.*, 95-88360 (1981).

[300] Волынов, И. И., Антоновский, В. Л., "Пероксидные производные и аддукты карбонатов", Москва, "Наука", 1985.

[301] Machu, W., "Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen", Springer, Vienna, Austria, 1951.

[302] Sosnovsky, G., Brown, J. H., *Chem. Rev.*, **66**, 529 (1966).

[303] Walffenstein, R., Peltner, E., *Chem. Ber.*, **41**, 280 (1908).

[304] Partington, J. R., Fathallah, A. H., *J. Chem. Soc.*, 1934 (1950).

[305] Celis, M. G., Masaguer, J. R., *An. Real Soc. esp. fis. y quim., ser. B*, **51**, 693 (1955).

[306] Фирсова, Т. П. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1565 (1971).

[307] Фирсова, Т. П. и др., Ж. неорг. хим., **23**, 2633 (1978).

[308] Фирсова, Т. П. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1924 (1975).

[309] Сорокина, М. Ф., Автореф. канд. дисс. мхти. им. Д. И. Менделеева, 1965.

[310] JP—Kokai 82—38900 (1982), (Nippon Teepol K. K.).

[311] DD 231367 (1985), Schreiber, H. et al. (VEB Vereinigte Papier und Kartonfabriken Niederschlema).

[312] Фирсова, Т. П. и др., Ж. неорг. хим., **16**, 2327 (1971).

[313] Jones, D. Ph., Griffith, W. P., *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, (13), 2524 (1980).

[314] Adams, C. J., Adams, J. M, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **41**, 937 (1979).

[315] Galway, A. K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I*, **78**, 2815 (1982).

[316] *Interox Staff CP. Chem. Process*, **43**, 192 (1980).

[317] 曹凌云, 黎明化工, (2), 32 (1992)。

[318] DE 2434531 (1975), Mollard, P., Mesaros, L. (Ugine Kuhlmann).

[319] US 3870783 (1975), Hall, R. E., Bhalla, S. K. (FMC Corp.).

[320] Ogg, R. A. Jr., *J. Chem. Soc.*, **21**, 2079 (1953).

[321] Gleu, K., Roell, E., *Z. Anorg. Chem.*, **179**, 233 (1929).
[322] Guillory, W. A., Johnson, H. S., *J. Chem. Phys.*, **42**, 2457 (1965).
[323] Bayliss, N. S., Bucat, R. B., *Aust. J. Chem.*, **28** (19), 1865 (1975).
[324] Hughes, M. N., Nicklin, H. G., *J. Chem. Soc.*, **A**, 450 (1968).
[325] Yagil, G., Anber, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 453 (1964).
[326] Hanst, P. L., Gay, B. W. Jr., *Environ. Sci. Technol.*, **11** (12), 1105 (1977).
[327] *CA* 89-1395730 (1978).
[328] Kenley, R. A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **103** (9), 2203 (1981).
[329] Вольнов, И. И., Латышева, Е. И., Изв. АН СССР, 715 (1977).
[330] Schneider, J., *Acta Phys. Chem.*, **23**, 469 (1977).
[331] Keswani, P. et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (9), 1831 (1983).
[332] Ogata, Y. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54** (7), 2061 (1981).
[333] Rao, S. C. D. et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2** (6), 769 (1983).
[334] Vijayarsree, M. et al., *Indian J. Chem., Sect. A.*, **22A** (3), 2453 (1983).
[335] Panigrahi, G. P., Nayak, R., *Indian J. Chem., Sect. A.*, **21A** (4), 361 (1982); **21A** (7), 701 (1982); *Int. J. Chem. Kinet.*, **15** (10), 989 (1983).
[336] Bockemüller, W., Götz, T., *Ann.*, **508**, 263 (1934).
[337] Crutchfield. M. M., Edwards, J. O., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3533 (1960).
[338] Bharaduwaj, L. M. et al., *Inorg. Chem.*, **17**, 2469 (1978).
[339] Fischer, F., Müller, J., *Helv. Chim. Acta*, **1**, 297 (1918).
[340] FR 2261225 (1975), Pelloux-Prayer, J. et al..
[341] Fischer, F., Bladergroen, W., *Helv. Chim. Acta*, **9**, 559 (1927).
[342] Marguina, J. M. G., *Rev. Acad. Cienc. Madrid*, **30**, 382 (1933).
[343] Вольнов, И. И. и др., Ж. неорг. хим., **6** (2), 137 (1961).
[344] Castrentes, H. M., Mackeller, P. I., *Polym. Prep.*, **10**, 1381 (1969).
[345] US 3535292 (1970).
[346] Кочкина, Л. Г. и др., Ж. прикл. хим., **51**, 1250 (1978).
[347] DE 1809799 (1969), Mucenieks, P. R. (FMC Corp.).
[348] SU 1089174 (1984), Miller, N. B. et al..
[349] Ogata, Y., *Kagaku no Ryoiki*, **33** (3), 223 (1979).
[350] DE 3309910 (1983), Gaffar, A. et al..
[351] JP—Kokai 5819297 (1983).
[352] Fichter, F., Simon, C., *Helv. Chim. Acta*, **13**, 398 (1930).
[353] Husain, S., Partington, J. R., *Trans. Faraday Soc.*, **24**, 235 (1928).
[354] Луняцкас, А. М., Тарозайте, Р. К., Ж. неорг. хим., **15**, 2918 (1970).
[355] Тарозайте, Р. К. и др., Ж. неорг. хим., **22**, 840 (1977).
[356] Украинцева, Е. А., Изв. сиб. отд., АН СССР, сер. хим. наук, 14 (1963).
[357] "Sodium Pyrophosphate Peroxide", FMC Corp. Technical Bulletin, p. 8, Buffalo, N. Y., 1952.
[358] JP 22553 (1961), Takeshi, K. (Tokeda Chemical Industries, Ltd.).
[359] GB 990172 (1965), Russell, R. T. (Albright & Willson (MFG), Ltd.).
[360] GB 990172 (1962), Russel, R. T..
[361] JP 22553 (1963), Kawasaki, T..
[362] Яцуш, А. В., Фарберов, А. С., хим. пром. укр., 5 (1966)
[363] Украинцева, Е. А., Изв. Сиб. отд., АН СССР, сер. хим. наук, 153 (1963).
[364] Wannagat, U., Rademacher, J., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **286**, 81 (1956).
[365] Wannagat, U., Schwaz, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **286**, 180 (1956).
[366] Schmidt, M., *Annales du Génie chimique, Edouard private, Toulouse*, 15 (1968).
[367] Lastomirsky, R. R., *Diss. Abstra. B*, **30**, 3098 (1970).
[368] FR 2163958 (1973), Zumbrunn, J. P. (L'Air Liquide).
[369] DE 2336996 (1974), Zumbrunn, J. P. (L'Air Liquide).
[370] GB 1442811 (1976), (L'Air Liquide).
[371] US 4049786 (1977), Chiang, J. S. (FMC Co.).
[372] FR 2313311 (1976), Bouy, P. (Rhône-Poulenc S. A.).
[373] Denaro, A. R., Hough, K. O., *Electrochim. Acta*, **17**, 549 (1972).
[374] Zumbrunn, J. P., *Trib. CEBEDEAU*, **26**, 332 (1973).
[375] US 3923647 (1975), Petrovich, V..
[376] DE 2821309 (1978), Covington, J. W., Whittemore, R. G. (Interox Chemical Ltd.).
[377] DE 1667463 (1973), Beer, F., Pfeiffer, P. (Deutsche Gold und Silber Scheideanstalt vorm Roessler).
[378] US 3805809 (1974), Zeffren, E., Turner, J., (Proctor and Gamble Co.).

[379] IN 143772 (1978), Potdar, M. G. et al., (Vouncil of Scientific and Industrial Research, India).
[380] FR 2380624(1978), Koenig, B., Cluchet, J., Courtault, J. (Commissariat a l'Energie Atomique).
[381] "Oxone Monopersulfate Compound", E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Data Sheet, Wilmington, Del., 1976.
[382] Kennedy, R. J., Stock, A. M., *J. Org. Chem.*, **25**, 1901 (1960).
[383] US 3041139 (1962), D'Addieco, A. A., Lake, D. B., Stephanov, S. E. (E. I. duPont de Nemours & Co., Inc.).
[384] Latimer, W. M., "The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions," Prentice-Hall, Inc., New York, 1938.
[385] "Lange's Handbook of Chemistry", 13th ed. McGraow-Hill, New York, 1985.
[386] House, D. A., *Chem. Rev.*, **62**, 185 (1962).
[387] Wilmarth, W. K., Haim, A., in Edwards, J. O. (ed.). "Peroxide Reaction Mechanisms", Wiley-Inter-Science, New York, 1962.
[388] Gupta, Y. K., Ghosh, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 62 (1959).
[389] Benzvi, E., Allen, T. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4352 (1961).
[390] Kimura, M., *J. Phys. Chem.*, **77** (10), 1265 (1973).
[391] Потапов, Г. Ф., Раков, А. А., Веселовский, В. И., Электрохимия, **9** (10), 1573 (1973).
[392] Thiele, W., Matschiner, H., *Chem. Tech. (Leipzig)*, **29** (3), 148 (1977).
[393] US 3927189 (1975), Jayawant, M. D. (E. I. duPont de Nemours & Co., Inc.).
[394] US 4752379 (1988), Delaney, D. D. (Union Oil Co. of Calfornia).
[395] US 3923647 (1975), Petrovich Vojislav.
[396] FMC Technical Bulletin No. 1, "Ammonium, Potassium, and Sodium Persulfates", Philadelphia, Pa..
[397] US 3954952 (1976), Hall, R. E. et al. (FMC Co.).
[398] Keel, R. T., Tisue, T., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **34** (2), 89 (1988).
[399] Smyth, H. F. et al., *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **36**, 470 (1969).
[400] JP—*Kokai* 74—18788 (1974), Suzuki, H., Sasaki, T..
[401] Uses of Persulfates-a Bibliography, F. M. C. Corp. Bulletin, p. 34, Buffalo, N. Y., 1951.
[402] Долгоплоск, Б. А., Тинякова, Е. И., "Окислительно—восстановительные системы как источники свободных родикалов", М., 1972.
[403] Лезина, Г. Г. и др., Ж. неорг. хим., **23**, 826 (1978).
[404] Ho Wu-Hsiung, *Li Kung Hsueh Pao*, **14**, 231 (1977).
[405] Bhargava, A. P. et al., *J. Chem. Soc.*, **A**, 2783 (1970).
[406] Swaroop, R., Gupta, Y. K., *Indian J. Chem.*, **9**, 361 (1971).
[407] Kimura, M., *J. Phys. Chem.*, **77**, 1265 (1973).
[408] Ferranti, F., Indelli, A., *Gazz. Chim. Ital.*, **107**, 503 (1977).
[409] Raju, U. G. et al., *Indian J. Chem., Sect. A*, **16A**, 211 (1978).
[410] US 3954952 (1976), Hall, R. E. et al. (FMC Co.).
[411] Mackeller, D. G., Weiner, M. L., "Acute Toxicity of Potassium Persulfate", FMC Report ICG/T 79-024, Princeton, N. J., Jan. 27, 1979.
[412] DE 2757861 (1978), Radimer, K. J., McCarthy, M. J. (FMC Co.).
[413] FR 2597509 (1987), Rignon, M., Malafosse, J. (L' Air Liquide).
[414] Mackeller, D. G., Weiner, M. L., "Acute Toxicity of Sodium Persulfate" FMC Report ICG/T 79-029, Princeton, N. J., Jan. 29, 1979.
[415] DE 2612712(1977), Pietrulla, W. (Conradty C., GmbH and Co.).
[416] SU 607570(1978), Shteingart, M. Z. et al. (Leninggrad First Medical Institute).
[417] Halperin, J., Taube, H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 380 (1952).
[418] Schmidt M., Bornmann, P., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **331**, 92 (1964); *Z. Anorg Allg. Chem.*, **330**, 329 (1964).
[419] Hughes, F. J., Martin, D. S. Jr., *J. Phys. Chem.*, **59**, 410 (1955).
[420] Dumora, D., Hagenmuller, P., *Compt. Rend.*, **C266**, 276 (1965).
[421] Spinnev, B., *Rev. Chim. Miner.*, **6**, 319 (1969).
[422] Шувалов, В. Ф. и др., Ж. структ. хим., **10**, 548 (1969).
[423] Меркулов, А. А., Ж. структ. хим., **11**, 1221 (1970).
[424] Bains, M. S. et al., *Inorg. Chem.*, **9**, 1570 (1970).
[425] Samuni, A., Gzapski, G. *J. Phys. Chem.*, **74**, 4592 (1970).
[426] Schwarzenbach, G., *Inorg. Chem.*, **9**, 2391 (1970).
[427] Бердников, В. М. и др., Ж. структ. хим., **14**, 634 (1973).
[428] Schönn, G., *Z. Anal. Chem.*, **9**, 41 (1870).
[429] Jere, G. V., Patl, C. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 243 (1961).
[430] BE 867335 (1977), Unilever, N. V..

[431] BE 791503 (1973), Goder, S..
[432] Wendling, E., DeLavillandre, J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2142 (1967).
[433] Griffth, W. P., *J. Chem. Soc.*, 5345 (1963).
[434] Griffth, W. P., *J. Chem. Soc.*, 5248 (1964).
[435] Schwarzenbach, G., Flaschka, H., "Complexometric Titration", p. 200, Methuen, London, 1969.
[436] Mühlebach, J. et al., *Inorg. Chem.*, **9**, 2389 (1970).
[437] Guilard, R. et al., *Inorg. Chem.*, **17**, 1228 (1978).
[438] Долгатов, Ю. Д., Антонова, Н. Я., Ж. неорг. хим., **25**, 472 (1980).
[439] Berdnikov, V. M. et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **9**, 275 (1978).
[440] Jere, G. V., Kaushik, S. M., *Thermochim. Acta*, **35**, 267 (1980); *ibid.*, **36**, 307 (1980).
[441] Gupta, G. D., Gere, G. V., *Indian. J. Chem.*, **6**, 54 (1968).
[442] Berdnikov, V. M. et al., *React. Kinet. Catal. Latt.*, **9**, 211 (1978).
[443] Воробьёва, Н. А. и др., Хим. технол. волокнист. материалов, 49 (1977).
[444] Богданов, Г. А., Ярченко, Г. К., Фролов, В. И., Тезисы докл. всес. совещ. хим. неорг. перекисных соедн., 70 (1973).
[445] Howarth, O. W., Hunt, J. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (7), 1388 (1979).
[446] Orhanović, M., Wilkins, R. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 278 (1967).
[447] Wieghardt, K., *Inorg. Chem.*, **17**, 57 (1978).
[448] Offner, F. et al., *Seanees Acad. Sci., Ser. C*, 273 (1971).
[449] Quilitzseh, U., Wieghardt, K., *Inorg. Chem.*, **18**, 869 (1979).
[450] Fairbrother, F., "The Chemistry of Niobium and Tantaium", Elsevier, London, 1967.
[451] Селезнёва, К. И., Нисельсон, Л. А., Ж. неорг. хим, **13**, 89 (1968).
[452] Wyckoff, R. W. G., *Cryst. Struct.*, **3**, 455 (1966).
[453] Селезнёва, К. И., Изв. АН СССР, 3 (1968).
[454] Щелоков, Р. Н. и. др., Ж. неорг. хим., **16**, 402 (1971).
[455] Селезнёва, К. И., Вольнов, И. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 2623 (1968).
[456] Djordjeric, C., Vuletić, M., *Inorg. Chem.*, **7**, 1864 (1968).
[457] Mathern, G., *Chem. Commun.*, 70, (1969).
[458] Massa, W., Pausewang, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **456**, 169 (1979).
[459] Funahashi, S. et al., *Inorg. Chem.*, **17**, 2784 (1978).
[460] Stomberg, R., *Arkiv. Kemi.*, **22**, 29 (1964).
[461] Peter, J. W. et al., *J. Amer. Chem., Soc.*, **97** (12), 3299 (1975).
[462] Лесниковић, А. И. и др., Тезисы докл. совещ. кинет. мех. хим. реакт. тверд. тел. том, **1**, 87 (1977).
[463] Griffith, W. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 3948 (1962).
[464] Fergusson, J. E. et al., *J. Chem. Soc.*, 2136 (1962).
[465] Singh, S. P. et al., *Fert. Technal.*, **15**, 166 (1978).
[466] Tiwari, S. et al., *Chem. Era.*, **15**, 21 (1979).
[467] Mishra, N., Tiwari, B. M., *J. Indian Chem. Soc.*, **62** (2), 245 (1986).
[468] Holtzclaw, H. F., 《无机合成》, 第 8 卷, 106 页, 科学出版社, 北京, 1977 年。
[469] Hughes, R. G. et al., *Inorg. Chem.*, **7**, 882 (1968).
[470] House, D. A. et al., *Inorg. Chem.*, **5**, 840 (1966); **6**, 1077 (1967).
[471] Jacobson, S. E. et al., *Inorg. Chem.*, **17**, 3055 (1978).
[472] US 4171313 (1979), Mares, F. et al. (Allied Chemical Co.).
[473] LeCarpentier, J. M. et al., *Acta Cryst.*, **Sec. B**, **28**, 1278 (1972); **28**, 1288 (1972).
[474] Imamura, T. et al., *Chem. Lett.*, 89 (1980).
[475] Тихонов, В. Н., Подчамнова, В. Н., Ж. анал. хим., **18**, 463 (1963).
[476] Conner, J. A., Ebsworth, E. A. V., "Advances in Inorganic and Radiochemistry", vol. 6, p. 279, 1964.
[477] Gorichev, I. G. et al., *Ingibitiry Korrod. Met.*, 16 (1972).
[478] Goto, K., Tamura, H., Nagayama, M., *Inorg. Chem.*, **9**, 963 (1970).
[479] Basolo, F., *Chem. Rev.*, **79**, 139 (1979).
[480] Ochiai, E. I., "Bioinorganic Chemistry An Introduction", chapter 5~6, Allyn and Bacon, Inc., 1977.
[481] 徐志国, 化学通报, (10), 4 (1980)。
[482] Pauling, L., *Nature*, **203**, 182 (1964).
[483] Griffith, J. S., *Proc. Roy. Soc.*, **A235**, 23 (1956).
[484] Weiss, J. J., *Nature*, **203**, 83 (1964); **203**, 183 (1964).
[485] Johnson, W. L., Geldard, J. F., *Inorg. Chem.*, **17**, 1675 (1978).
[486] Barraclough, C. G. et al., *Inorg. Chem.*, **17**, 3317 (1978).
[487] Sasaki, Y. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 3373 (1971).

[488] Duffy, D. L. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2053 (1969).
[489] Floriani, C., Calderzzo, F., *J. Chem. Soc.*, **A**, 946 (1969).
[490] Woods, M. et al., *Inorg. Chem.*, **8**, 1713 (1969).
[491] Michailidis, M. S., Martin, R. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4683 (1969).
[492] Freedman, T. B. et al., *J. Chem. Soc.*, 1016 (1974).
[493] Kadama, M., Kimura, E., *Inorg. Chem.*, **19**, 1871 (1980).
[494] Mari, M. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 615 (1968).
[495] Thewalb, V., Strickmeier, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **419**, 163 (1976).
[496] Паладе, Д. М. и др., Коорд. хим., **4**, 247 (1973).
[497] Zehnder, M. et al., *Helv. Chem. Acta*, **62**, 2099 (1979).
[498] Davies, R., Sykes, A. G., *J. Chem. Soc.*, **A**, 2237 (1968); *ibid.*, 2831 (1968).
[499] Jaselkis, B., Diehl, H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2147 (1958).
[500] Богданов, Г. А., Коротченко, Н. А., Ж. физ. хим., **35**, 1616 (1961).
[501] 中川国夫，小中隆盛，谷川譲，高橋哲雄，工化，**64**，1729 (1961).
[502] Nakagawa, K. et al., *J. Org. Chem.*, **27**, 1597 (1962); *ibid.*, *Chem. Commun.*, 730 (1966).
[503] たとえば，井本稔，化学と工業，**18**，74 (1965).
[504] 小中隆盛，有機合成化学，第30卷第五号，479 (1972).
[505] Atkinson, R. E. et al., *Chem. Commun.*, 718 (1969).
[506] Nakagawa, K. et al., *Tetrahedron Lett.*, 1433 (1965); *Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 835 (1969).
[507] 杉田富男，日化，**88**，1235 (1967).
[508] Kalish, R., Pirkle, W. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2781 (1967).
[509] Carpino, L. A., *J. Org. Chem.*, **34**, 461 (1969).
[510] Ansell, M. F., Gosden, A. F., *Chem. Commun.*, 520 (1965).
[511] Nakagawa, K. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 1522 (1969).
[512] Leffingwell, J. C., *Chem. Commun.*, 357 (1970).
[513] Nakagawa, K. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **12**, 403 (1964).
[514] Konoka, R., Kuruma, K., *J. Org. Chem.*, **36**, 1703 (1971).
[515] Nakagawa, K. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **12**, 1135 (1964).
[516] Nakagawa, K. et al., *Chem. Commun.*, 17 (1966).
[517] 杉田富男，日化，**88**，1237 (1967).
[518] Otsuka, S. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6994 (1969).
[519] Takahashi, S., *J. Chem. Soc. Japan*, **87**, 610 (1966).
[520] Wilke, G. et al., *Angew. Chem.*, **79**, 62 (1967).
[521] Vaska, L., *Science*, **140**, 809 (1963).
[522] Vaska, L., *Acc. Chem. Res.*, **9**, 175 (1976).
[523] McGinnety, J. A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6301 (1969).
[524] Horia, C. et al., *Inorg. Chem.*, **27**, 2030 (1978).
[525] Addison, A. W., Gillard, R. D., *J. Chem. Soc.*, **A**, 2523 (1968).
[526] Nyman, C. J., *J. Chem. Soc.*, **A**, 561 (1968).
[527] Рождественская, И. Л. и др., Коорд. хим., **3**, 1226 (1977).
[528] Sacco, A. et al., *Chem. Commun.*, 589 (1966).
[529] Vaska, L., Catone, D. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 5324 (1966).
[530] Horn, R. W. et al., *Inorg. Chem.*, **9**, 2367 (1970).
[531] Hayward, P. J. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5873 (1970).
[532] Hayward, P. J. et al., *Inorg. Chem.*, **10**, 1311 (1971).
[533] Макаров, С. В. и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1176 (1951) там же, 1933 (1961); там же, 2109 (1961).
[534] Шахб, У. и др., "Перекись водорода", М., ИЛ. 1958.
[535] Богданов, Г. А. и др., Ж. физ. хим., **47**, 2473 (1973).
[536] 岩瀬秋雄，多田修一，日本化学会誌，1828 (1972).
[537] Ромашов, Е. и др., Изв. АН КиргССР, 41 (1977).
[538] Дурнякова, Т. Б., Харакоз, А. Е., CA91-185862 (1979).
[539] Ромашов, Е. и др., Изв. АН КиргССР, 49 (1977); там же, 59 (1977).
[540] Харакоз, А. Е., Дурнякова, Т. Б., CA91-203596 (1979).
[541] Сатыбалдиев, О. и др., Изв. АН КиргССР, 73 (1971).
[542] Селиванова, М. Н. и др., Ж. физ. хим., **10**, 2481 (1972).
[543] Bagdanov, T. A. et al., Deposited Doc. 1975, VINTI 3381-75, 3382-75.
[544] Emeleus, H. J., Sharpe, A. G. (eds), "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", vol. 6, p. 280, 1964.
[545] Johnson, G. L. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1787 (1965).
[546] Stchouzkoy, T. et al., In Physico-Chimie du Protectinium, "Colleques Internation aux du Centre National de la Recherche Scientifique". No. 154, p. 61, Paris, 1966.

[547] Silverman, L., Sallach, R. A., *J. Phys. Chem.*, **65**, 370 (1961).

[548] Sato, T., *Naturf.*, **48**, 668 (1961).

[549] FR 2429747, 2438623 (1980), Pyman, R. L., LeFever, J. A. (Gardinier Inc.).

[550] Rom 76222 (1981), Tataru, S., Vacariu, V. T. (Institutal de Cercetari si Proiectari Fentru Minereuri si Metalurgie Neferosa, Baia-Mare).

[551] AT 262933 (1968), Bildstein, H. et al. (Oesterreichishe Studiengesellschaft fur Atomenergie m. b. H.).

[552] GE 302367 (1980), Vietzke, H. (NUKEM. GmbH.).

[553] FR 2563824 (1985), Pralus, C. (Atochem. S. A.).

[554] Карелин, А. И. и др., Тезисы докл. —всес. конф. хим. урана, 87 (1974).

[555] Sato, T., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **26** (4), 207 (1976).

[556] Sato, T., *J. Appl. Chem.*, **13**, 361 (1963).

[557] Alcock, N. W., *J. Chem. Soc.*, (A), 1588 (1968).

[558] Черняева, И. И., "Комплексные соединения урана", М., "Наука", 1964.

[559] Alcock, N. W., *J. Chem. Soc., Chem. Communs.*, 536 (1966).

[560] Prasad, N. S. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21**, 379 (1961); *ibid.*, **26**, 1335 (1964); **27**, 2311 (1965).

[561] Giffith, W. P., Wickins, T. D., *J. Chem. Soc.*, (A), 590 (1967).

[562] Гуревич, А. М. и др., Ж. неорг. хим., **4**, 1167 (1959); Радиохимия, **5**, 592 (1963); там же, 8, 658 (1966); там же, **9**, 183 (1967); там же, **10**, 195 (1968); там же, **10**, 202 (1968).

[563] Гуревич, А. М. и др., "Комплексообразование и экстракция актиноидов и лантаноидов", стр. 25, Л., "Наука", 1974.

[564] Черняев, И. И. и др., Ж. неорг. хим., **5**, 1454 (1960); там же, **6**, 549 (1961); там же, **6**, 557 (1961); там же, **8**, 1530 (1963); там же, **8**, 1990 (1963); там же, **11**, 2652 (1966).

[565] Щелоков, Р. Н., ДАН СССР, **197**, 610 (1971).

[566] Щелоков, Р. Н., "Проблемы координационной химии, химия платиновых и тяжёлых металлов", стр. 110, М., "наука", 1975.

[567] Щелоков, Р. Н. и др., ДАН СССР, **168**, 123 (1966); там же, **186**, 623 (1969); там же, **196**, 131 (1971).

[568] Щелоков, Р. Н. и др., Ж. неорг. хим., **12**, 93 (1967); там же, **12**, 1603 (1967); там же, **13**, 1398 (1968); там же, **13**, 3386 (1968); там же, **14**, 238 (1969); там же, **14**, 1436 (1969); там же, **14**, 2466 (1969); там же, **15**, 139 (1970); там же, **15**, 147 (1970); там же, **18**, 1886 (1973); там же, **19**, 1531 (1974); там же, **19**, 1369 (1974).

[569] Dukes, E. K., Burney, G. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 899 (1962).

[570] Гончарова, Л. К. и др., Радиохимия, **19**, 748 (1977).

[571] Connick, R. E., Mevey, W. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1534 (1949).

[572] Leary, J. A. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 27 (1959).

[573] Ganivat, M., *Franch Report*, CEA-1592 (1960).

[574] Musikas, C., *Radiochem. Radioanal. Letters*, 7, 375 (1971).

[575] Hagan, P. G., Miner, F. J., *ACS Symp. Ser.*, **117** (Actinide Sep.), 51 (1980).

[576] Buijs, K., Louwrier, K. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 2463 (1966).