化工百科全书

第 4 卷

发光材料—氟

fa — fu

化学工业出版社

目　　录

主 词 条

F

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

参 见 条

F

发生炉煤气　见煤的气化
阀门　见管道和管道系统
钒钾铀矿　见铀和铀化合物
反应器　见化学反应工程
方铅矿　见铅
芳胺　见苯胺及其衍生物；苯二胺和甲苯二胺；联苯胺和其它二苯基二胺；萘衍生物
钫　见放射性（天然放射性）
防火与灭火　见工厂安全；阻燃剂
防老剂　见光稳定剂；聚合用助剂；抗氧剂和抗臭氧剂；热稳定剂；橡胶配合剂
防衰老药　见记忆增强剂和防衰老药
仿制食品　见非常规食品
放射化学分析　见分析方法
放射免疫测定　见放射性药物
废热回收　见能源
沸石　见分子筛
费-托合成　见合成气化学
吩嗪　见抗氧剂和抗臭氧剂；酸性染料；硫化染料
吩噻嗪　见酸性染料；精神药物
酚醚　见醚
粉末涂料　见涂料
氟硅酸镁　见氟化合物 1. 无机氟化合物

faguang cailiao

发光材料　Luminescent Materials

苏勉曾　北京大学（1，2）
吴世康　中国科学院感光化学研究所（2）

1. **无机发光材料** …… 2
1.1. 概论 …… 2
1.2. 发光材料的物理 …… 2
1.2.1. 发光中心 …… 2
1.2.2. 吸收光谱、激发光谱和发射光谱 …… 5
1.2.3. 能量的吸收、驰豫和发射 …… 6
1.2.4. 无辐射过程 …… 8
1.2.5. 能量传递 …… 8
1.3. 荧光灯发光材料 …… 10
1.3.1. 卤磷酸盐发光材料 …… 10
1.3.2. 三基色稀土发光材料 …… 11
1.3.3. 特种荧光灯用发光材料 …… 13
1.4. X射线激发发光材料 …… 14
1.4.1. 钨酸钙 …… 16
1.4.2. 氟氯化钡锶 …… 16
1.4.3. 铽或铕激活的溴氧化钆 …… 17
1.4.4. 铽激活的硫氧化稀土 …… 17
1.4.5. 稀土钽酸盐 …… 17
1.5. 放射线发光材料 …… 18
1.6. 阴极射线发光材料 …… 19
1.6.1. 黑白电视用发光材料 …… 22
1.6.2. 彩色电视用发光材料 …… 22
1.6.3. 投影电视用发光材料 …… 23
1.6.4. 其它用途的阴极射线发光材料 …… 23
1.7. 电致发光 …… 23
1.7.1. 粉末和薄膜电致发光材料 …… 23
1.7.2. 结型电致发光材料 …… 24
1.8. 稀土发光材料 …… 25
1.8.1. 作为激活剂的稀土元素 …… 27
1.8.2. 组成基质的稀土元素 …… 28
1.9. 发光材料的制备 …… 28
1.9.1. 基质化合物的合成 …… 29
1.9.2. 由固相反应制备发光材料 …… 29
1.10. 经济概况 …… 30
2. **有机荧光材料** …… 30
2.1. 概述 …… 30
2.2. 有机荧光化合物的结构和发光的关系 …… 31
2.2.1. 电子给体-电子受体色原 …… 31
2.2.2. 菁型色原 …… 32
2.2.3. 环状烯烃色原 …… 33
2.2.4. 分子结构中有害于荧光的基团 …… 33
2.3. 有机荧光化合物的发光机理 …… 34
2.3.1. 电子能级 …… 34
2.3.2. 荧光发射 …… 35
2.3.3. 其它竞争过程 …… 35
2.4. 有机荧光化合物的应用 …… 35
2.4.1. 荧光增白剂 …… 35
2.4.2. 荧光染料和荧光颜料 …… 35
2.4.3. 激光染料 …… 36
2.4.4. 荧光分析 …… 36
2.5. 安全与防护 …… 37
参考文献 …… 37
基本参考文献 …… 38

1. 无机发光材料

1.1. 概　论

当一种固体受到光子或带电粒子的照射时，可以发生一些能量的吸收和转换过程，如图1所示。

激发能还可以来源于气体的辉光放电、电场、机械应力等。发光是一部分激发能量在固体中转换为可见光区（包括近紫外和近红外）电磁辐射的现象，这种可以发光的固体叫做固体发光材料。世界上有数以千计的发光材料，包括天然的矿物，以及许多人工合成的化合物。人工合成的发光材料有百余种已经大规模地生产出来成为商品，例如广泛使用的荧光照明灯用发光材料已年产数千吨。

按照激发能的不同，可以把发光分类为光致发光（紫外光激发）、阴极射线发光（电子束流激发）、X射线发光（X射线或γ射线激发）、电致发光（直流或交流电场激发）、化学发光（由化学反应产生的发光）、放射发光（由放射性元素Ra、^{3}H、^{147}Pm激发）、生物发光（由生物能激发）、摩擦发光（由摩擦等机械应力产生的发光）等。

发光材料是由作为材料主体化合物（基质）和指定掺入的少量以至微量杂质离子（激活剂）所组成。有时还掺入另一种杂质离子作为敏化剂。激活剂和敏化剂部分地取代晶体原有格位上的离子，形成杂质缺陷。激活剂是发光中心，它受到外界能量的激发而产生特征的可见辐射。敏化剂可以有效地吸收激发能量并把它传递给激活剂。图2表示基质晶体（H）中激活剂（A）和敏化剂（S）在发光过程中的作用。

发光材料受外界能量的激发而产生可见光发射这种表观现象，包括材料的发射光谱和发光效率等，是和物质内部缺陷结构、电荷运动、能量转移等微观性质和过程密切相关。这些都是固体物理和固体化学的研究课题。目前人们已有可能在理论的指导下，改进已有的发光材料的性能，和设计合成新的发光材料。

发光材料已广泛地应用于科技、工业、农业以至人们的日常生活中，例如照明用荧光灯和各种特殊光源，阴极射线管和电视荧光屏，电离辐射探测晶体，X射线荧光屏和增感屏，以及各种电致发光平板、数字、符号和图像显示器等。

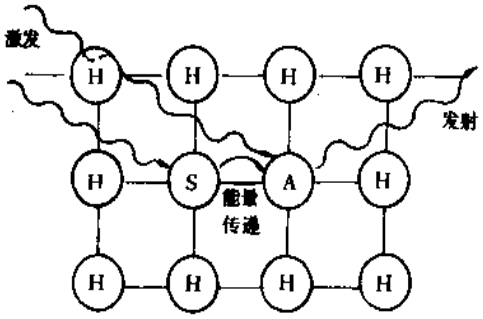


图2　基质晶体（H）中激活剂（A）和敏化剂（S）在发光过程中的作用

1.2. 发光材料的物理

1.2.1. 发光中心

发光材料中都具有发光中心。发光中心可以是掺入

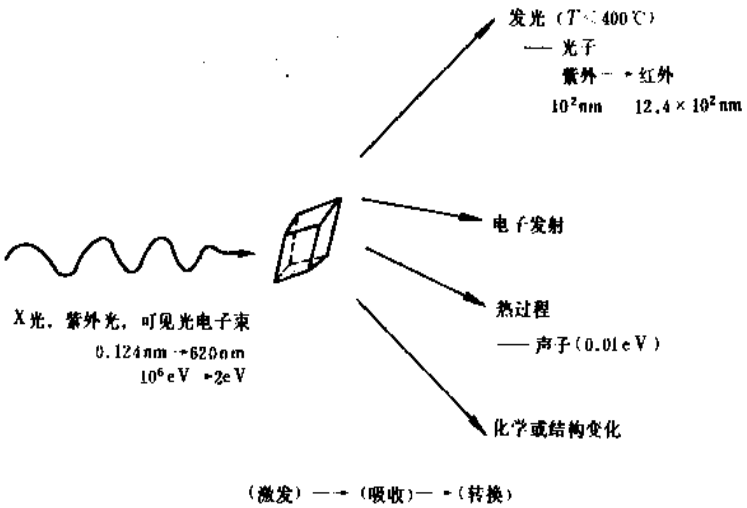


图1　激发能在固体中的吸收和转换

晶体中的杂质离子，即激活剂。如彩色电视荧光屏中发红光的材料 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 中 Eu^{3+} 离子。发光中心也可以是晶体中的某种原子集团，如 X 射线激发发光材料 $CaWO_4$ 中的 WO_4^{2-}，后面这类材料中，不含有掺入的杂质离子，所以又叫作自激活发光材料。共价晶体中的施主-受主对也可以构成发光中心。发光中心中的电子在不同能级间的跃迁，就产生辐射能的吸收和发射，发光中心在晶体中并不是孤立的，它既受着周围离子及其化学键的作用，也对周围离子产生影响。这种作用和影响由于激活剂离子的电子结构不同和基质晶体键合性质不同而有所差别。

1.2.1.1. 分立发光中心　有些发光中心受到晶体势场的作用较小，激活剂离子的能级结构基本上保留着自由离子时的情况。电子的激发和跃迁是在离子内部的能级之间进行，并不离开发光中心，也不和基质离子所共有，因此不参与晶体的光电导。在这类发光中心的光谱中，仍能找到和自由离子相对应的能级关系。周围的晶体场只对发光中心离子中的电子运动起微扰作用。这种发光中心叫作分立发光中心。例如以镧系元素离子为激活剂所形成的发光中心就是分立发光中心，因为镧系离子的 $6s5p$ 外层轨道起着屏蔽的作用，使其 $4f^n$ 电子的跃迁较少受到周围离子势场的影响，因此三价稀土离子（除 Ce^{3+} 外）掺杂的晶体的发光光谱都是线谱，能级结构基本上和自由的稀土离子光谱相同。如图 3 所示稀土离子在 $LaCl_3$ 晶体中能观察到的电子能级[1]。但是晶体场以及晶体结构的对称性对于发光中心离子的能级毕竟是有作用的，它们可以引起发光中心离子基态或激发态能级的分裂，也可以制约电子跃迁的选择定则，从而影响到发射光谱中各相应能级之间的跃迁，如发射谱线的分裂和谱线的强度，因此最终决定发光晶体的发光颜色。例如 Eu^{3+} 离子作为发光中心掺杂在 Ba_2GdNbO_6、$NaLuO_2$ 和 $NaGdO_2$ 三种晶体中，分别处于不同程度对称性的格位上（图 4），它的发射光谱就有不同（图 5）在 Ba_2GdNbO_6 中，Eu^{3+} 离子占据的立方对称格位是处于对称中心（图 4a）。它的基态能级 $^7F_1$ 不发生分裂，因此，$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁发射只有一根谱线（图 5a）。在 $NaLuO_2$ 中，Eu^{3+} 离子是处于三角低对称中心（图 4b），所以它的 $^7F_1$ 能级分裂为两个子能级，$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁发射有两条谱线（图 5b）。而在 $NaGdO_2$ 晶体中，Eu^{3+} 离子占据的格位为非对称中心（图 4c），在这种情况下不仅有磁偶极跃迁，而且还可能发生受迫电偶极跃迁，根据宇称选择定则，除了 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,3,5}$ 跃迁发射之外，还可以产生 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$ 的跃迁发射。在图 5c 中，我们确实可以看到有很强的 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁发射。Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁发射是桔红色，而 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 则是正红色。在调制具有天然色彩的彩色电视荧光屏时，或制作具有日光色纯白色的三基色荧光灯时，我们总是要

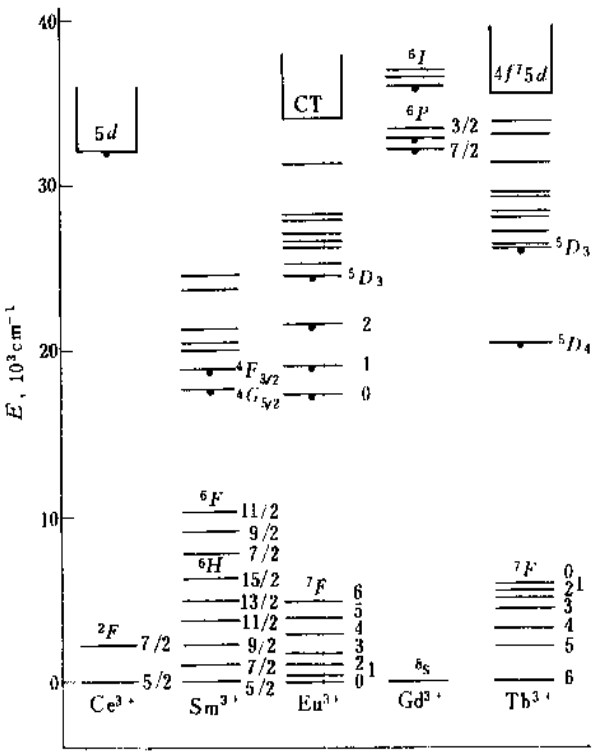


图 3　稀土离子 $Ce^{3+}(4f^1)$、$Sm^{3+}(4f^5)$、$Eu^{3+}(4f^6)$、$Gd^{3+}(4f^7)$ 和 $Tb^{3+}(4f^8)$ 的能级图
半圆点表示产生发射的能级；方框表示较高的能级；CT 表示电荷转移

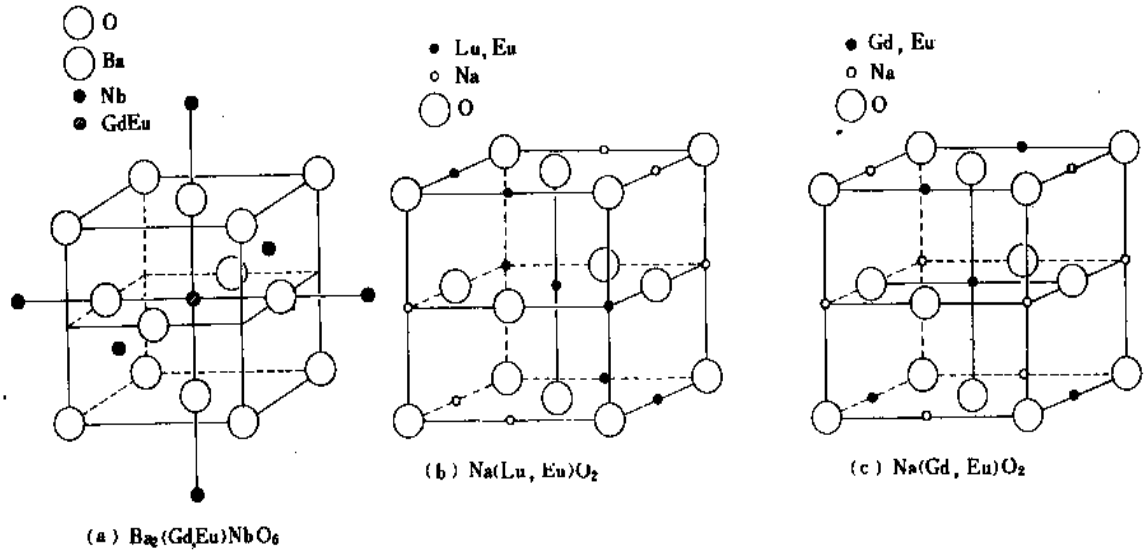


图4 $Ba_2(Gd, Eu)NbO_6$、$Na(Lu, Eu)O_2$ 和 $Na(Gd, Eu)O_2$ 的晶体结构

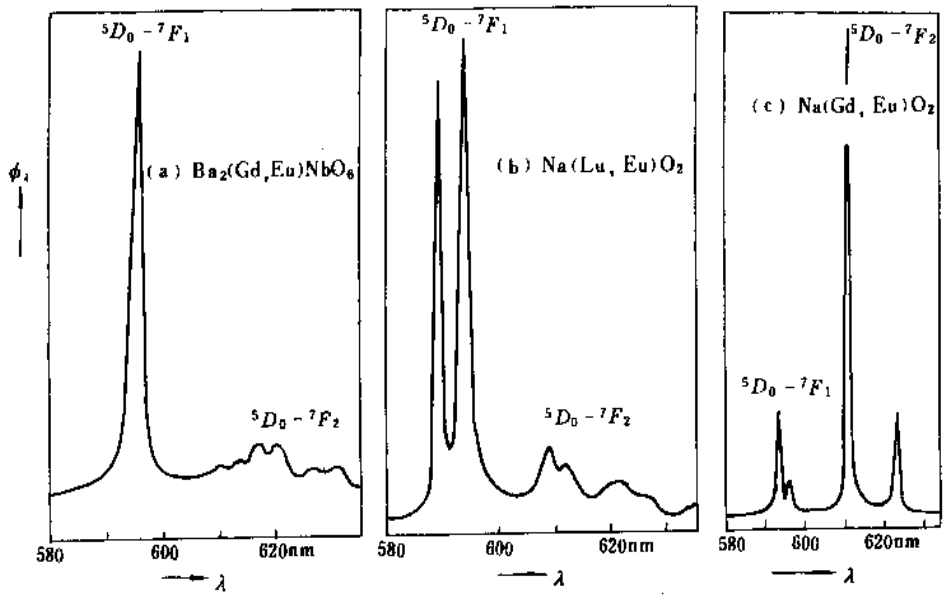


图5 $Ba_2(Gd, Eu)NbO_6$、$Na(Lu, Eu)O_2$ 和 $Na(Gd, Eu)O_2$ 的发射光谱

求其中的红色发光材料能发射纯正的红色荧光。目前都是采用以 Eu^{3+} 离子为发光中心并占据非对称格位的发光晶体，例如 $Y_2O_3:Eu^{3+}$，$Y_2O_2S:Eu^{3+}$。

1.2.1.2. 复合发光中心 分立发光中心的发光，一般是发生在离子性较强的晶体中，在共价性强的半导体发光材料中存在着另一种发光中心，叫作复合发光中心。作为这种发光中心的激活剂离子的外层电子受到周围离子晶体场的作用较强，以致发光中心在受激发时发生电离，受激发而电离的电子进入晶体的导带，参与晶体的光电导作用。电子与空穴在发光中心上复合，释放出的能量以可见辐射的形式发射出来，产生发光。因为激发和发射过程都有基质晶格参与，发光的光谱并不完全反映激活剂离子的能级结构，而更多的是决定于基质晶体的性质，因此复合发光中心应包括激活剂离子及其

周围的晶体点阵在内。

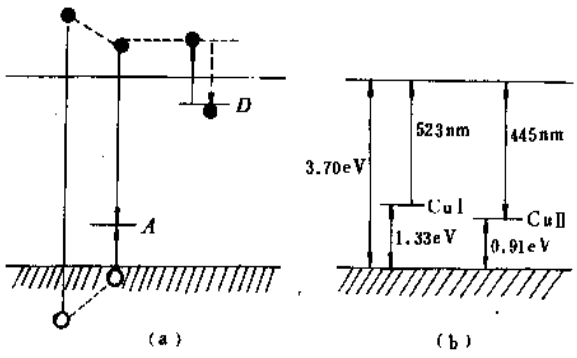


图6　复合发光中心的发光机理
(a) Schön-Klasens 模型；(b) Cu^+，Cl^-共激活的 ZnS 的Ⅰ、Ⅱ类发光中心能级图

复合发光中心的发光机理可以用 Schön-Klasens 模型、以 Cu^+，Cl^-共激活的 ZnS 的蓝绿色发光材料为例来说明。若把 ZnS 晶体看作是纯离子性晶体，它的能带结构可以表示如图6。能带中的导带由 Zn^{2+}离子格位形成，而价带的上部则相当于 S^{2-}离子格位的外层电子能级，当激活剂 Cu^+离子置换晶格中的 Zn^{2+}离子时，形成负电中心 Cu'_{Zn}，相当于发光中心。因为 Cu^+离子周围的 S^{2-}离子受到微扰，而使它处于与 Zn^{2+}离子周围的 S^{2-}离子不同的状态，从而使其周围价带中电子受到的束缚减少。在价带顶上边的禁带中形成一个高于正常 S^{2-}离子构成的价带的局域能级 *A*。这是一个定域受主能级，这个能级相当于发光中心的基态能级。将其它一价杂质离子（如 Ag^+，Au^+等）掺入 ZnS 中也能形成类似的定域受主能级，只是各种杂质离子所形成的受主能级距价带顶的距离（能量）不同，在此中心发生复合发光时的光谱的波长不同而已。共激活剂 Cl^-离子占据晶体中的 S^{2-}离子格位，形成正电中心 $Cl_S^{\cdot}$，在导带底的下边的禁带中形成定域的电子陷阱能级 *D*，即施主能级，当以短于 ZnS 晶体基础吸收谱带波长（335nm，3.70eV）的光照射 ZnS：Cu^+，Cl 材料时，就分别在价带和导带中产生自由空穴和自由电子，这些空穴和电子可以在能带中自由运动而赋予晶体以光电导。由于热平衡，自由空穴可以上升到价带顶并进入禁带，被激活剂离子 Cu^+形成的发光中心（负电中心 *A*）俘获。自由电子可以下降到导带底，并被共激活剂离子 Cl^-所形成的陷阱能级（正电中心 *D*）所俘获。晶体的发光过程则是上述激发过程的逆过程，即电子由陷阱（*D*）中逸出，经过禁带而与发光中心（*A*）上的空穴复合而产生发光。当掺入 Cu^+离子的浓度较低时，形成 CuⅠ能级；掺入 Cu^+离子的浓度高于 0.1%（重量）时，形成 CuⅡ能级。当电子从导带底分别向 CuⅠ或 CuⅡ跃迁，与空穴复合时，可以产生两种颜色的发光，即分别发射绿光（带峰波长 523nm）或蓝光（带峰波长 445nm）。如前所述，不同激活剂 Ag^+或 Au^+也和 Cu^+一样能在 ZnS 中形成发光中心，但它们所构成的定域受主能级各不相同，因此复合发光时所产生的光谱带峰的波长也不相同。很明显，这里所说的激活剂所构成的定域能级不是激活剂离子本身的电子能级，而是激活剂离子与基质 ZnS 晶体中其周围的 S^{2-}离子互相作用后在价带顶上的禁带中所形成的定域受主能级。同样，电子陷阱能级（施主能级）虽然也和共激活剂离子的种类（如 Cl^-、Al^{3+}、Gd^{3+}等）有关，但这个能级 *D* 也并非共激活剂离子本身的能级，而是受到共激活剂离子微扰的 ZnS 晶体导带所产生的定域能级。因此，这类复合发光材料的发光光谱，固然与激活剂和共激活剂的种类有关，但是与基质晶体的性质关系更大。例如用在 ZnS 中掺入 CdS 所形成的连续互溶固溶体作为基质，可以得到发光光谱波长连续红移的发光材料。

1.2.2.　吸收光谱、激发光谱和发射光谱

晶体中的原子或离子在受到电磁辐射（包括 γ 射线、X 射线和紫外光及可见光）的照射，或受到电子束、α 粒子或其它能量的激发，可以从基态跃迁到激发态。如果激发能量很高，则晶体有可能被电离而发生化学反应。如果仅仅是被激发，则晶体中的原子或离子随后会把它们所吸收的激发能量转化为热能耗散掉，再回到它们原来的能量状态（基态）。由于固体中原子或离子的核的质量远远大于电子的质量，所以它们的振动频率差别也很大。这里所说的晶体受到照射或激发，主要的是指晶体中原子或离子外层电子受到外界施加的能量的作用，而产生的振动、跃迁或转移。对于发光材料的晶体来说，则可能把它们所吸收的激发能量的一部分以可见辐射的形式释放出来，产生发光现象。在紫外和可见光线激发的光致发光现象中，我们可以用发光材料的吸收光谱、激发光谱和发射光谱来表征这种能量的吸收和发射过程。例如掺杂 Cr^{3+}离子的氧化铝 $Al_2O_3:Cr^{3+}$晶体（红宝石）、晶体中的 Al^{3+}离子和 O^{2-}离子以静电力互相作用，形成很强的离子键，按照六方密堆的方式结合构成晶体。Al^{3+}离子和 O^{2-}离子的基态电子能级是填满的和封闭的，晶体的禁带宽为 9eV，Al_2O_3 不可能吸收可见光，因此是透明的。但是如果在 Al_2O_3 晶体中掺杂 0.1%（重量）的 Cr^{3+}离子时，晶体呈现粉红色；掺杂 1%（重量）的 Cr^{3+}离子则呈现深红色，即成为红宝石。这是由于 Cr^{3+}离子具有未充满的电子组态 $[Ar]\ 3d^34s^0$，它在 Al_2O_3 晶体的禁带中造成一些较低的激发态能级，可以吸收白色可见光中的黄绿色和蓝色部分，只有红光透过，因而赋予宝石以绚丽的红色。即在黄绿色和蓝色波长范围有吸收光谱。图7分别表示孤立的 Cr^{3+}离子的电子能级、掺入 Al_2O_3 中的 Cr^{3+}离子受到晶体场作用后分裂的电子能级、77K红宝石的吸收光谱和荧光光谱。图7中能级旁的

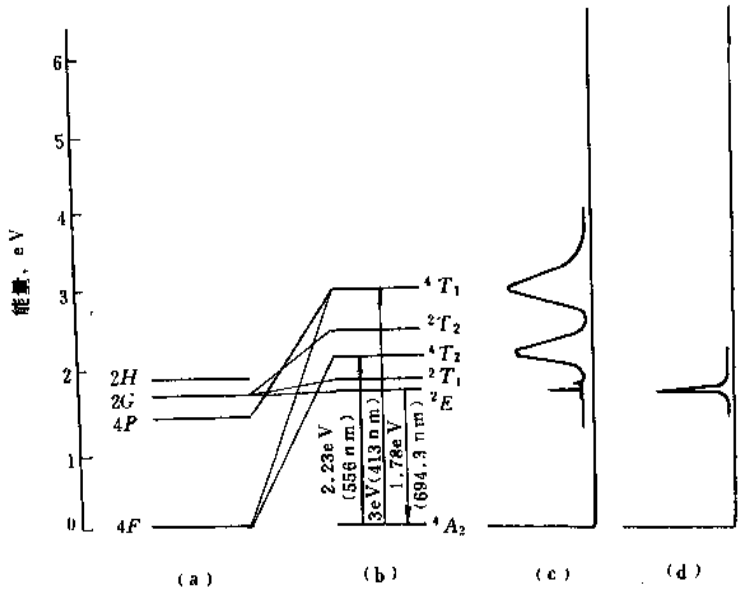


图7 (a) 自由的Cr^{3+}离子的电子能级；(b) Al_2O_3中Cr^{3+}离子的电子能级；(c) 红宝石的吸收光谱；(d) 红宝石的荧光发光光谱

符号及其右下角的数字代表离子轨道的对称性，左上角的数字表示电子自旋多重性。由实验测得的红宝石的吸收随入射光波长的变化图（吸收光谱）可以看出有两个很强的吸收谱带，其峰值波长分别为556nm和413nm，对应于由$^4A_2$基态到$^4T_2$和$^4T_1$两个激发态能级之间的跃迁吸收，这两个跃迁吸收很强，是因为这两个跃迁是自旋允许的。吸收光谱上还有两个很弱的谱带，对应于$^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$和$^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$之间的跃迁吸收，由于这两个跃迁是自旋禁戒的，所以吸收很弱。这都是宇称选择定则所规定的。因为Cr^{3+}离子在红宝石中受周围基质离子的作用，使得它的吸收谱线展宽成带状。这两个强吸收谱带分别位于黄绿色和蓝色部分，因此红宝石在白光照耀下呈现绿色和蓝色的补色——红色。

如果用紫色光或紫外光照射红宝石，在荧光分光光度计上接收其发射的荧光强度随波长的分布，可以得到红宝石的荧光发射光谱。发射光谱上在694.3nm处有一条发射带，这是由于Cr^{3+}离子被激发到$^4T_1$以上的激发态能级，随即电子无辐射地弛豫到最低激发态^2E能级，最后由^2E能级跃迁回到基态A_2能级，相应地产生波长为694.3nm的荧光发射。如果在荧光分光光度计上，用一台单色器将激发光源分解为各个波长的单色光，从短波到长波依次连续地照射在红宝石上，经过另一台单色器及接受系统选择性地接收694.3nm波长的荧光，则得到694.3nm荧光发射强度随激发光波长的变化图，即红宝石的激发光谱。一般说来，激发光谱是吸收光谱的一部分，而这里激发光谱的谱带的波长和上面所述的吸收光谱谱带波长是一一互相对应的，显示在556nm和413nm处有两个强的激发带峰，它们分别反映红宝石中Cr^{3+}离子的$^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$和$^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$能级间的跃迁。

如果用氙闪光灯之类的宽带脉冲光源去辐照红宝石，使Cr^{3+}激发到^2E能级以上的$^4T_1$和$^4T_2$两个能级上，这样的激发态离子通过发射声子的无辐射过程，在10^{-7} s内迅速地衰减到^2E态。由^2E态到基态的辐射跃迁进行得较慢（10^{-3}s），如果激发密度高到一定数值，在^2E态里可以积累大量的激发态电子，这相当于用一种光泵把基态电子抽运到^2E态，其集居数可以达到$10^{22}cm^{-3}$，等于在红宝石中贮存$10J \cdot cm^{-3}$（$10^8erg \cdot cm^{-3}$）能量。如果采用谐振条件将贮存的这些能量在光助猝发中释放出来，就可产生激光发射。红宝石是第一个实用的激光晶体（见激光）。

1.2.3. 能量的吸收、弛豫和发射

随波长的分布，气态自由离子的吸收光谱与发射光谱的能量相同，都是锐线谱或窄带谱（带宽$0.01cm^{-1}$），而离子的发射光谱的能量均低于其吸收光谱的能量，并且多是宽带谱（带宽$1000cm^{-1}$）。这是由于晶格振动对发光中心离子的影响，与发光中心离子相联系的电子跃迁可以和基质晶体中周围离子交换能量。晶体势场也对发光中心离子的能级高低、分裂程度、与周围离子间的相对位置发生影响，因此应该把发光中心（激活剂离子）和其周围的晶格离子看作是一个整体来考虑。因为原子核的质量要比外层电子大得多，其振动频率也慢得多，因

此在电子的迅速跃迁过程中，晶体中原子间的相对位置和振动频率可以近似地看作恒定不变〔富兰克（Frank）-康登（Condon）原理〕。这样发光材料对能量的吸收、弛豫和发射过程可以用位形坐标图来表示（图 8）。图中的纵坐标表示包括发光中心离子及其周围离子在内的体系的能量，这个能量包含电子和离子的势能和相互作用能。横坐标表示中心离子和周围离子相互作用的坐标，它是包括离子之间相对位置等因素在内的一个笼统的空间概念。图 8 是一种最简单的表示中心离子与振动晶格相互作用的模型，它只考虑周围晶格对中心离子作对称伸展简谐振动这种模式[2]，因此横坐标 Q 就表示简谐振动，即发光中心离子和周围离子距离的变化。对红宝石而言，Q 就是 Cr^{3+}-O^{2-} 间的距离。如果把能量对 Q 作图，就得到体系的基态状态 g 为一抛物线。Q_0 表示基态的平衡距离。图中上面的那根抛物线代表体系的激发态的状态 e。图中 Q'_0 是激发态的平衡距离。Q_0 和 Q'_0 通常不相等。在抛物线的范围内存在着一些振动能级，以 $n=0,1,2\cdots\cdots$ 表示。当体系吸收电磁辐射能量，便发生从基态 g 向激发态 e 的跃迁；而当体系由激发态 e 跃迁到基态 g 时，产生荧光发射。因为电子跃迁的频率比晶格振动快得多，所以电子跃迁在位形坐标中应是垂直的。在低温下吸收能量时，电子多半从基态的最低点 Q_0 开始跃迁，到达激发态抛物线上的侧面上的一点，如图中 AB 线所示，相当于吸收光谱中谱带的极大值，激发也可以从基态的其它较高的振动能级到达激发态的其它振动能级。

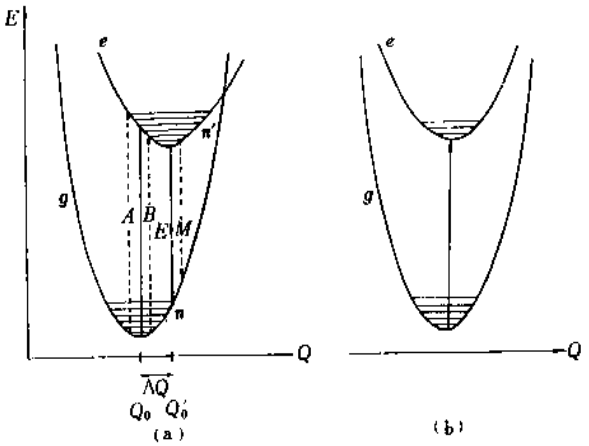


图 8　位形坐标图

(a) 由于振动能级产生的带状吸收和发射；

(b) 无振动能级的零声子跃迁的线状吸收和发射

g —抛物线，表示体系的基态；

e —抛物线，表示体系的激发态；

n，n' —水平线，表示振动能级；

AB —垂直线，表示吸收跃迁；

EM —垂直线，表示发射跃迁

由于振动能级呈高斯分布，所以得到的吸收光谱是有一定宽度的高斯形状的带谱。在基态振动能级 $n=0$ 和激发态振动能级 $n=n'$ 之间的光学跃迁几率和下式成正比：

$$\langle e(Q)|r|g(Q)\rangle\langle\chi_n'/\chi_0\rangle \qquad (1)$$

此处 r 代表电偶极算符，χ 代表振动波函数。式中的第一项是电子矩阵元，决定跃迁的强度，与振动能级无关；第二项则表示振动波函数的重叠。从 $n=0$ 到 $n'=0$ 的跃迁不涉及到振动，叫作无振动跃迁，或零声子跃迁，如图 8 (b) 所示。

当体系发生吸收跃迁之后，体系在 ps (10^{-12}s) 之内回到激发态的最低能级，即弛豫到体系激发态的平衡位置，将多余的能量给予周围离子，转化为晶格的热振动。然后体系在 10^{-8}—10^{-3}s 从激发态跃迁回到基态，这时体系发射出能量为 $\Delta E_{EM}=h\nu$ 的光量子，最后体系回到基态的平衡位置，从而完成一个从跃迁吸收到跃迁发射的周期。激发能 ΔE_{AB} 一般大于发射能 ΔE_{EM}，因此吸收光谱（或激发光谱）的波长一般短于发射光谱的波长，这叫作斯托克斯位移。ΔQ ($=Q'_0-Q_0$) 愈大，斯托克斯位移也愈大，如果两个抛物线具有相同的形状和振动频率，可以定义一个参数 S（黄昆-莱系 Huang-Rhys 参数）如下：

$$\frac{1}{2}K(Q'_0-Q_0)^2=Sh\omega \qquad (2)$$

式中 $h\omega$ 是振动能级间的能量差。从而斯托克斯位移可以表示为：

$$\Delta E_S=K(Q'_0-Q_0)^2=h\omega=2Sh\omega \qquad (3)$$

参数 S 量度了激活剂离子与振动晶格之间的相互作用（偶合作用），式 (3) 表明：如果 S 值大，那么斯托克斯位移也大。式 (2) 表示 S 是直接与位形坐标图即图 8 (a) 中抛物线的位移有关。这个位移 ΔQ ($=Q'_0-Q_0$) 在很大程度上是随激活剂离子的不同以及振动晶格的改变而变化的零声子振动跃迁，即 $n_g=0\leftrightarrow n_e=0$ 之间的跃迁，其相对强度是 $\exp(-S)$ 的函数。它可能有三种情况：①偶合作用较弱的情况，即 $S<1$ 时，光谱中主要是零声子跃迁；②中度偶合情况，即 $1<S<5$，在光谱中主要的窄带发射上可以看到有弱的零声子跃迁；③强偶合情况，即 $S>5$ 时，吸收和发射光谱均为宽带，看不到零声子跃迁，而且斯托克斯位移很宽。

宽带吸收和宽带发射的发光材料是激活剂离子与基质晶格之间有较强相互作用的材料。例如 Sb（Ⅲ）、Pb（Ⅱ）、Bi（Ⅲ）和 Sn（Ⅱ）作为激活剂离子在晶体中发生 $ss\rightleftharpoons sp$ 的跃迁，Ce（Ⅲ）和 Eu（Ⅱ）激活剂离子发生 $f\rightleftharpoons d$ 跃迁，Cu（Ⅱ）发生 $s\rightleftharpoons d$ 跃迁等所产生的发射都是宽带光谱。阴离子 VO_4^{3-}、WO_4^{2-}、UO_2^{2-} 中的金属离子与 O^{2-} 离子之间所发生的电荷转移跃迁的吸收和发射，以

及1.2.1.节中讲到的复合发光中心的跃迁吸收和发射，因为它们都和晶体中周围离子有较强的相互作用，受基质的影响较大，因而都产生宽带的吸收和发射。Eu（Ⅱ）、Ce（Ⅲ）、Bi（Ⅲ）、Mn（Ⅱ）等激活离子在不同的基质晶体中有不同的发射光谱。例如，Mn（Ⅱ）随着基质晶格的改变，可以发射绿光、橙光或红光。Bi（Ⅲ）的发光更具有多变性，可以产生从近紫外到红色区域不同波长的发射光谱带[3]。

窄带吸收和窄带发射是产生于激活剂离子内部的电子跃迁，例如三价稀土离子、锕系离子和某些自旋取向改变、组态内跃迁的过渡金属离子。对于这些离子的跃迁 $\Delta Q=0$，即它们的基态和激发态的位形之间差别极小，吸收和发射是无振动的和零声子的。吸收光谱和发射光谱是锐线状或窄带状，其宽度决定于非均匀展宽，即决定于激活离子配位环境的差异。例如 Sm^{2+} 离子掺入 $BaFCl_{1-x}Br_x$ 中，由于 x 的改变，Sm^{2+} 离子配位环境有所不同，其吸收光谱带有不同的展宽。

根据发光材料的光谱性质，可以构造出它的位形坐标图。把激活剂离子及其周围离子看作是一个体系，运用分子轨道理论，也可以计算得到其近似的位形坐标图。

1.2.4. 无辐射过程[4]

以上论述的从激发态到基态的跃迁都是辐射跃迁，即发光的量子效率较高的情况。量子效率（q）是材料发射的光量子数与吸收的光量子数之比。从发光材料的实用角度看，人们希望它的量子效率愈高愈好。但是实际情况并非如此，在跃迁中总是包含有许多无辐射过程，材料中也存在有完全不发光的中心。

图9（a）与图8（a）基本相同，它表示体系的跃迁吸收和跃迁发射都可能发生。如果温度足够高，电子占据的激发态有可能达到两根抛物线交叉的地方，激发态则可能通过交叉处以无辐射的方式回到基态，此时激发态能量完全转化为晶格的热运动。这个模型可以解释发光的温度猝灭现象。对于某些宽带发射的发光材料，它们的无辐射衰变的速率 P_{NR} 与温度的关系可以表示为：

$$P_{NR}=A\exp\ (-E^*/kT)$$

在图9（b）中，两根抛物线互相平行而不交叉，在这种情况下激发态不可能发生像图9（a）那种方式的无辐射弛豫回到基态，二者之间也不大可能存在隧穿效应，因此可以解释稀土离子的 $f-f$ 跃迁发射的量子效率高，猝灭温度也高，但是还可能发生另外一种无辐射过程，这种无辐射过程是由于当激发态极小值处于基态极小值处之间的能隙较小，由前者向后者跃迁时，释放出的能量能被周围环境的少数（少于4～5个）振动所吸收，而产生多声子跃迁，例如，如果基质晶格振动的最高频率是700cm^{-1}，而能隙小于3500cm^{-1}，跃迁释放的能量就可能被环境吸收，成为无辐射多声子跃迁。如果能隙较大，必须激发更多的晶格振动，才能完全吸收跃迁发射的能量，则辐射跃迁就可以胜过无辐射的多声子跃迁，产生高的发光效率。例如，$Gd^{3+}(4f^7)$、$Tb^{3+}(4f^8)$和$Eu^{3+}(4f^6)$的能隙均较大，分别为32000，15000和12000cm^{-1}，因此都可以产生强的跃迁发射，并具有高的发光效率，又如 Tb^{3+} 的 $^5D_3$ 与 $^5D_4$ 能级之间能隙为～5000cm^{-1}，在硼酸盐基质中 Tb^{3+} 离子周围晶格的高频振动频率～1300cm^{-1}，就只能观察到由 $^5D_4$ 到基态的跃迁的绿光发射，因为 $^5D_3$ 激发态的能量可以通过多声子跃迁无辐射地弛豫到 $^5D_4$ 能级上去了。

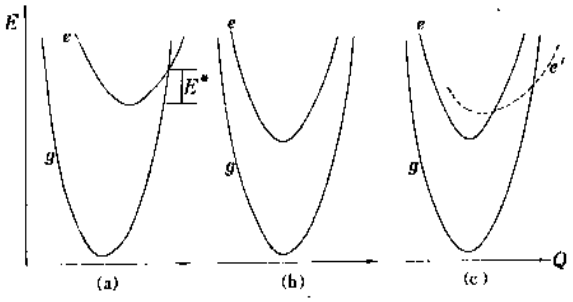


图9 无辐射跃迁的位形坐标图
e—激发态；g—基态

图9（c）所表示的三根抛物线图中，辐射过程和无辐射过程都可能发生。其中两根平行的抛物线属于同样的位形，因此它们之间是跃迁禁阻的。第三根抛物线来源于不同的位形，与基态之间则可以有允许跃迁。因此体系受激发时，首先发生由基态向较高的激发态（抛物线 e'）的激发或吸收，然后由 e' 态向较低激发态（抛物线 e）无辐射弛豫。从 e 激发态可以向基态 g 发生辐射跃迁，产生线状发射。图9(c)所表示的情况存在于红宝石——$Al_2O_3:Cr^{3+}$ 中（$^4A_2\rightarrow{}^4T_2$ 激发，$^4T_2\rightarrow{}^2E$ 弛豫，$^2E\rightarrow{}^4A_2$ 发射），也存在于以 Eu^{3+}（$^7F\rightarrow CTS$ 激发，$CTS\rightarrow{}^5D$ 弛豫，$^5D\rightarrow{}^7F$ 发射），和以 Tb^{3+}（$^7F\rightarrow 4f^75d$ 激发，$4f^7\rightarrow{}^5D$ 弛豫，$^5D\rightarrow{}^7F$ 发射）为激活剂的发光材料中。

1.2.5. 能量传递[5,6]

某些发光材料中具有两种发光中心，其中一种中心的激发态，除了自己发射光子发光或部分地无辐射地衰变到基态以外，还可能将能量传递给晶体中另一种中心，使后者发光。例如，普通荧光灯中的发光材料锑（Ⅲ）和锰（Ⅱ）共激活的卤磷酸钙，当受到汞蒸气放电的紫外辐射激发时，产生两个发射谱带，一个蓝绿色的 Sb^{3+} 发射带和一个桔红色的 Mn^{2+} 的发射带。当材料中的 Mn^{2+} 含量增加时，Sb^{3+} 的发射带强度就逐渐降低，而桔红色的

Mn^{2+}发射增强，如图 10 所示。这种发射光谱的变化是由于 Sb^{3+}中心吸收了大部分的紫外辐射，转变为激发态。激发态 Sb^{3+}中心除了自身发生跃迁发射外，还将能量向 Mn^{2+}中心传递，促进了 Mn^{2+}中心的激发和发射。因此把 Sb^{3+}离子叫做敏化剂（或第一激活剂）Mn^{2+}离子叫做激活剂（或第二激活剂）。

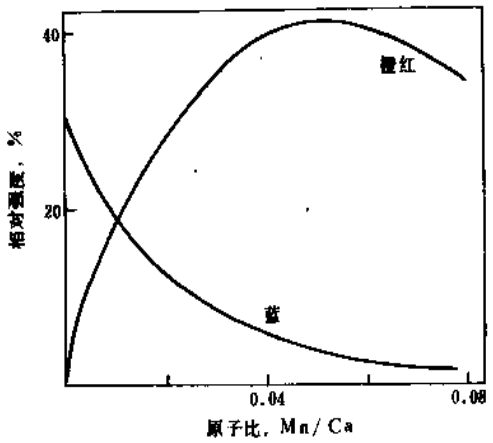


图 10　$Ca_5(PO_4)_3F:Sb^{3+}$、Mn^{2+}的两种发射带强度随 Mn^{2+}浓度的变化

根据敏化剂和激活剂发光强度随它们浓度的变化以及它们发光强度随时间的衰减，再配合以理论分析，可以判断晶体中这种能量传递过程的机理。两个中心间的能量传递可以是通过发光的再吸收或激发能量的无辐射传递两种。Dexter 针对后一种传递运用量子力学方法，处理了固体中敏化剂 S（或给体）和激活剂 A（或受体）之间能量传递几率问题。如果两个中心之间具备以下两个条件，就可能发生高效的能量传递（图 11）。

（1）S 和 A 的基态和激发态之间的能量差相等，即 S 和 A之间具备互相共振的条件，实验上可以根据 S 的发射光谱和 A 的吸收光谱是否重叠来判断 S 和 A 是否具备共振的条件。

（2）S 和 A 之间存在着适当的相互作用，相互作用可以是交换作用（如果 S 和 A 相距很近，波函数重叠），也可以是电多极之间或磁多极之间的相互作用（如果 S 和 A 相距稍远，彼此只能借库仑力相互作用）。

根据 Dexter，S 和 A 之间能量传递的速率可以表示为式（4）。

$$P_{12}=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle 1,2^*|H_{SA}|1^*,2\rangle|^2\cdot\int g_S(E)g_A(E)\mathrm{d}E. \tag{4}$$

式中的积分表示光谱重叠；H_{SA}表示相互作用哈密顿算

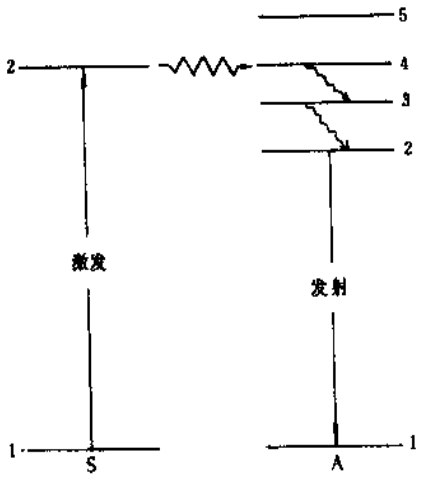


图 11　从 S 中心向 A 中心的能量传递

1—传递过程可以表示为 S(2)+A(1)→S(1)+A(4)；2—能量传递到 A 中心的能级 4 之后，迅速弛豫到发射能级 2；3—S 的 1—2 能级差和 A 的 4—1 能级差符合互相共振条件

符；$|j\rangle$和$|j^*\rangle$分别是电子基态和激发态的状态函数，$j=1,2$。此处 1 为基态，2 为激发态，S 和 A 之间必须有共振的条件和存在相互作用，才可能有高的能量传递速率，即得到大的 P_{12}值。Dexter 还估计了各种相互作用的传递范围分别为：交换作用为 0.6nm，偶极-四极作用为 0.8nm，偶极-偶极作用为 2.5nm。图 12 表示 $Ca_5(PO_4)_3F:Sb^{3+}$，Mn^{2+}（含 1.84at%Mn^{2+}）经脉冲光激发后，Sb^{3+}中心发光强度的衰减曲线的实验测定值和理论计算值。结果表明：Sb^{3+}中心向 Mn^{2+}中心的能量传递更接近于交换作用机制，而不是较长程的偶极-四极或偶极-偶极作用机制。

能量传递还可以在同类中心之间进行。例如 YVO_4是一种发光材料的基质，它本身在 254nm 紫外光激发下有微弱的发光，激发能是在 VO_4^{3-}根离子的亚晶格中随机地传递着。如果掺入 Eu^{3+}离子，则可以产生有效的 Eu^{3+}的 f 电子跃迁的红色辐射，这表明这时在 VO_4根离子亚晶格中传递着的能量可能更快地转移到 Eu^{3+}离子上。如果用 YPO_4部分地取代 YVO_4，它们可以形成固溶体，甚至 YPO_4的含量高达 80%，对于 Eu^{3+}的发光效率也不发生明显的影响，这更进一步证明能量被 VO_4根吸收后，经过几步传递，在未遇到晶格上的缺陷和发生无辐射衰减之前，就转移到 Eu^{3+}中心上，因此钒磷酸钇铕 $Y(VO_4)PO_4:Eu^{3+}$和钒酸钇铕 $YVO_4:Eu^{3+}$都是高效的红色发光材料。它们过去曾被应用作为彩色电视荧光粉的红色组分，现在仍然广泛地用在高压汞蒸气放电荧光

灯中，作为调整色度的发光材料。

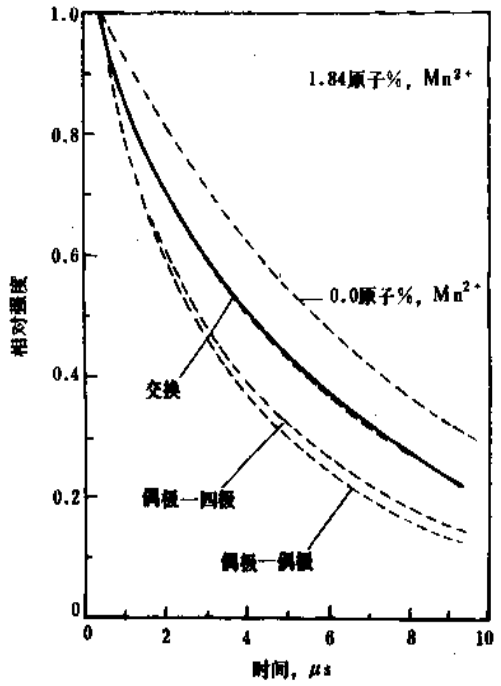


图 12 $Ca_5(PO_4)_3F:Sb^{3+},Mn^{2+}$ 脉冲激发后 Sb^{3+} 中心发光衰减曲线

为了获得高的发光效率，似乎应该在发光材料中加入尽可能多的激活剂。在多数情况下发现当激活剂的浓度达到并超过一定数值（临界浓度）以后，发光效率不再继续提高，反而开始下降，这种现象叫做浓度猝灭。这是因为激活剂浓度过高时，能量在激活离子之间的传递几率超过了发射几率，激发能量重复地在激活离子之间传递。而这时激发能会遇到晶体中存在的某些缺陷，例如晶体表面、晶粒间界、位错、杂质（如铁、镍及某些具有低能级的离子等），激发能就以热的形式无辐射地损失掉，尽管增加激活剂的浓度，发光效率依然会下降。敏化剂也会发生浓度猝灭，上面提到的钒磷酸钇铕材料中，VO_4 根是敏化剂，PO_4 根的加入可以认为是降低了 VO_4 根在晶体中的浓度，消除它的浓度猝灭，从而提高了 Eu^{3+} 中心的发光效率。

1.3. 荧光灯发光材料[7]

荧光灯是一种冷光源，它是利用灯管内的汞蒸气在放电时产生的紫外线来激发涂复在灯管内壁上的无机发光材料，使其发射出可见荧光。荧光灯的应用开始于1938年，当时使用的发光材料是由发蓝光的钨酸钙（镁）、发绿光的硅酸锌锰或硅酸锌铍锰以及发橙红光的硼酸镉镁等混合制成。但直到1949年合成出性能好、成本低的锑（Ⅲ）、锰（Ⅱ）激活的卤磷酸钙之后，荧光灯才得到广泛的使用。这种普通型荧光灯的发光效率（流明效率）达50～70lm/W，显色指数较低，只有50～75。为了提高荧光灯的发光效率和显色指数，1971年 Thornton[8]以及 Koedam 和 Opstelten[9]先后通过理论计算和实验证实了：由发射光谱峰值分别为450、540和610nm的窄带发射的三种稀土发光材料适量混合制成的荧光灯，既具有高发光效率又具有高的显色性能，开始了荧光照明的新阶段。

1.3.1. 卤磷酸盐发光材料[7]

卤磷酸钙发光材料的组成为 $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl):Sb,Mn$，具有磷灰石的结构。钙有两种不同的格位，Mn^{2+} 分别占据 Ca(Ⅰ)和 Ca(Ⅱ)格位，Sb^{3+} 则占据 Ca(Ⅱ)格位，其邻近的一个卤离子由 O^{2-} 取代，以补偿其多余的+1电荷。在低压汞蒸气放电辐射的激发下，Sb^{3+} 离子可以有效地吸收254nm紫外光，从 $1s$ 基态跃迁到 $5s5p$ 的激发态 ^1p（单态）和 ^3p（三重态），然后弛豫到最低激发态 $^3p_0$，一部分由 $^3p_0$ 态跃迁回到基态，发射峰值为480nm的蓝色谱带，一部分通过共振机制将能量传递给 Mn^{2+} 离子，使它产生峰值为580nm的橙色发光谱带。改变材料中 F/Cl 的浓度比和 Sb 及 Mn 的含量，可以得到不同色温的白色荧光灯。

卤磷酸盐作为荧光灯用发光材料的缺点是发光光谱中缺少450nm以下的蓝光和600nm以上的红光，因而作成的荧光灯的显色性较差，显色指数仅能达到70。另一缺点是卤磷酸盐在灯管内汞蒸气放电的185nm紫外线作用下，晶体中容易产生色心，造成辐射损伤，使材料的发光衰退增大，如果用1%的镉取代其中的钙，以吸收185nm辐射，可以减轻材料的辐射损伤。

卤磷酸盐发光材料是用 $CaHPO_4$、$CaCO_3$、CaF_2、Sb_2O_3、$MnCO_3$ 和 NH_4Cl 等原料混合配料，在1100～1300℃焙烧而生成。为了制备发光效率高、光衰小、粒度适中、容易在胶液中分散、从而有利于涂布的发光粉，应注意以下几个问题：(1) 各种原料具有高纯度，其中 Cu、Fe、Co、Ni 等杂质的含量均应小于1ppm；(2) 磷酸氢钙是母体是形成卤磷酸钙多晶粉末的晶核和骨架。它的晶形、粒径、粒度分布、钙磷比等因素决定着产物的质量。在由磷酸和碳酸钙或由磷酸氢二铵和氯化钙合成磷酸氢钙时，应该适当地控制溶液的浓度、酸度、温度、搅拌速度，注意生成的二水合磷酸氢钙浆体的脱水温度、结晶习性等，以便得到粒度集中在4～7μm的方形板状磷酸氢钙晶体。(3) $Ca_5(PO_4)_3(Cl,F):Sb,Mn$ 中的 F/Cl 比和 Sb/Mn 比对于材料的发光色坐标有决定性的影响。

因为卤磷酸钙锑锰的原料来源丰富、生产工艺成熟、成本低，现在仍在大量生产和广泛应用。用卤磷酸盐发光材料制作的荧光灯年产数十亿支，在照明光源中仍占有约20%的比例，为节约能源作出很大的贡献。

1.3.2. 三基色稀土发光材料[10~11]

1974年荷兰Philips公司开发出三基色荧光灯[12]，其中蓝色发光材料是$BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$（$\lambda_{max}=450nm$），绿色发光材料是$MgAl_{11}O_{19}:Ce^{3+},Tb^{3+}$（$\lambda_{max}=545nm$），红色发光材料是$Y_2O_3:Eu^{3+}$（$\lambda_{max}=611nm$），将三种材料按适当比例混合制成的荧光灯，其发光效率可达80～100lm/W，显色指数可达80～90。这三种基色发光材料都具有良好的化学稳定性和发光稳定性，光衰很小，可用于制作细管型（由普通荧光灯管直径的36mm，缩小到16、甚至10mm）、紧凑型（H形、U形或双U形）的荧光灯，配上电子镇流器，即可成为新型荧光照明光源，集中了节电、光效高、显色性好、装饰性好和使用方便等优点，是新一代的荧光光源。因为三基色光源的发光材料必需是发射线状或窄带光谱的单色性好的材料，而只有一些稀土离子，如Tb^{3+}，Dy^{3+}，Eu^{3+}，Sm^{3+}等可以产生线状发射，Eu^{2+}离子可以产生蓝色窄带发射（与产生相同波长范围发射的Sb^{3+}离子相比，Eu^{2+}的发射带半宽度要窄得多），因此三基色发光材料必须以稀土化合物作为原料。

作为三基色荧光灯发光材料应具备下列性质：(1)在制灯及使用过程中其化学及发光性质必须稳定；(2)能有效地吸收185和254nm的辐射；(3)光学透明，在可见光区域内没有吸收；(4)有强的三基色发射效率；(5)价格应当合适，目前的价格偏高，难以推广和达到节能的目的。

表1　几种三基色荧光灯用发光材料

发光颜色	发光材料	发射带峰值 nm	发射带半高宽 nm	发光效率 lm/W
绿色	$Zn_2SiO_4:Mn$	525	45	111
	$(Y,Ce,Tb)_2(SiO_4)O$	543	12	127
	$(La,Ce,Tb)PO_4$	543	7	127
	$(La,Ce,Tb)_2O_3\cdot 0.9P_2O_5\cdot 0.2SiO_2$	543	9	132
	$(Ce,Tb)MgAl_{11}O_{19}$	543	10	125
	$(La,Ce,Tb)MgB_5O_{10}$	543	9	
	$(La,Gd,Ce,Tb)MgB_5O_{10}$	543	9	132
蓝色	$(Ba,Eu)Mg_2Al_{16}O_{27}$	454	55	23
	$(Ba,Eu)MgAl_{10}O_{17}$	450	53	
	$(Sr,Eu)_5(PO_4)_3Cl$	445	32	13
	$3(Sr,Eu)_3(PO_4)_2\cdot CaCl_2$	453	42	21
	$(Sr,Ca,Ba,Eu)_{10}(PO_4)_6Cl_2$	452	42	26
红色	$(Y,Eu)_2O_3$	611	5	77

目前已比较普遍应用的三基色荧光灯用商品发光材料如表1所示。

1.3.2.1. 荧光灯用绿色发光材料　绿色发射光谱主要是利用铽(Ⅲ)的$^5D_4\rightarrow{}^7F_5$的跃迁发射，可以作为基质的化合物有硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐和硼酸盐等。为了提高Tb^{3+}的发光效率，降低Tb^{3+}的用量，可以考虑掺入一定量的Ce^{3+}作为敏化剂来敏化Tb^{3+}的发光；掺入一定量的Gd^{3+}作为传递能量的中间体。需要注意在各种基质中Ce^{3+}的能级和斯托克斯位移，Tb^{3+}的吸收带的波长位置，以及Ce^{3+}和Tb^{3+}发光衰减时间的差别等问题。有时因为Ce^{3+}和Tb^{3+}能级间的重合，既可以发生$Ce^{3+}\rightarrow Tb^{3+}$的能量传递，也可能发生$Tb^{3+}\rightarrow Ce^{3+}$的可逆的共振能量传递。

氧化正硅酸钇铽$Y_2(SiO_4)O:Tb^{3+}$，早在1969年就已用作绿色的阴极射线发光材料，但直到1982年才试用于荧光灯中[13]。它的激发光谱中有一个波峰位于254nm的强而宽的Tb^{3+}的$4f-5d$吸收带，因此这种材料可以直接吸收低压汞蒸气放电辐射，而被激发，产生Tb^{3+}的$^5D_{3,4}\rightarrow{}^7F_j$跃迁发射，当$Tb^{3+}$含量超过5%（重量）时，$Tb^{3+}$的$^5D_4-{}^7F_j$跃迁产生的540～550nm的绿色发射最强。铈、铽共激活的氧化正硅酸钇$Y_2(SiO_4)O:Ce^{3+},Tb^{3+}$在250、300和360nm附近有强的吸收带，在540nm附近有Tb^{3+}的强的发射，这表明Ce^{3+}对Tb^{3+}有敏化作用。如果用高压汞灯的365nm的辐射去激发，可以产生很强的绿色发射。用$Y_2(SiO_4)O:Ce^{3+},Tb^{3+}$制成的直径26nm的荧光灯，发光效率可高达125lm/W。但是这种材料的发光衰减要比铝酸盐的光衰大，并且在制备这种材料时，很容易产生其他组成的多聚硅酸盐。

正磷酸稀土$LnPO_4$早已被用作发光材料的基质化合物。磷酸稀土是以天然矿物的状态存在于自然界，如独居石、磷钇矿，这表明磷酸稀土的化学性质十分稳定。可以设想将它们作为发光材料的基质，在汞蒸气放电荧光灯中，它们的化学稳定性也应该是比较好的。因此人们就开始研究，用$LaPO_4$作为二基色荧光灯的发光材料的基质材料。例如铈、铽共激活的$LaPO_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$就是一种很好的绿色发光材料[14~15]。其中Ce^{3+}有三个交叠在一起的激发谱带（峰值波长为240、258和276nm），可以有效地吸收汞蒸气放电的254nm辐射，同时产生两个宽带发射（峰值波长为317和336nm）。斯托克斯位移较小，能量可以在Ce^{3+}之间有效地传递并转移给Tb^{3+}，使Tb^{3+}产生很强的波峰为243nm的绿色发射带。这种材料的发光效率高，Tb^{3+}的用量较少，但是热稳定性差，200℃时的发光强度仅为20℃时的50%，为了使$LaPO_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$这种发光材料能适用于温升高的紧凑型荧光灯。桥本典纲等研究了它的温度特性，采用以BO_3^{3-}置换部分的PO_4^{3-}，并添加少量Th^{4+}的办法来提高它的热猝灭温度。这样制得的$LaPO_4:Ce,Tb$即使温度升至350℃，它的发光强度也未见降低[16]。作者认为是因为防止了Ce^{3+}

被氧化为 Ce^{4+}，Tb^{3+} 被氧化为 Tb^{4+}，日本和苏联的一些公司多采用 $LaPO_4$：Ce，Tb 作为三基色发光材料的绿色组分。

稀土五硼酸盐 $LnMgB_5O_{10}$ 是另一类绿色发光材料的基质化合物。它的晶体内的稀土离子处于不对称的氧多面体中，这些氧多面体以共边的方式形成锯齿形的链，链中 Ln—Ln 离子间的最短距离为 0.4nm(4Å)，链与链之间的最短距离为 0.64nm(6.4Å)[17]这种链状一维结构的晶体，可使 Tb^{3+} 掺杂到较高的浓度而不致发生猝灭。在 $LaMgB_5O_{10}$：Ce^{3+}，Tb^{3+} 晶体中，Ce^{3+} 的 $4f—5d$ 跃迁在 170～270nm，因而可以吸收大部分汞蒸气的紫外辐射，Ce^{3+} 的发射宽带峰在 300 和 317nm，斯托克斯位移小，谱带重叠多，因此被吸收的能量可以在 Ce^{3+}-Ce^{3+} 亚晶格中有效传递，并敏化邻近的 Tb^{3+} 的 $^5D_4—^7F_j$ 跃迁发射，同时 Tb^{3+} 离子本身还可以直接吸收汞的 185nm 辐射(相应于 Tb^{3+} $4f—5d$ 跃迁吸收)，既充分利用了激发能，又增加了材料的抗辐射损伤性。因此 $LaMgB_5O_{10}$：Ce^{3+}，Tb^{3+} 是一种很好的绿色发光材料[17~18]。铽的用量与其它材料相比也较少。

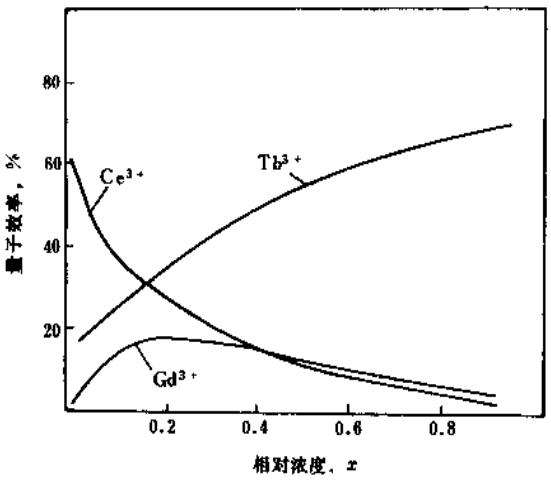
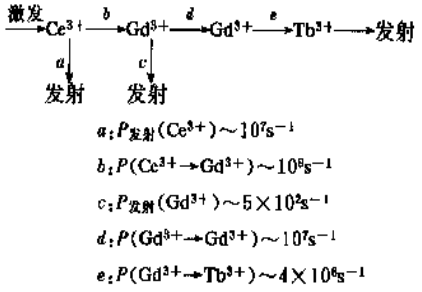


图 13　在 $La_{0.94-x}Gd_xCe_{0.05}Tb_{0.01}MgB_5O_{10}$ 发光材料中，Tb^{3+}，Ce^{3+} 和 Gd^{3+} 量子效率随 Gd^{3+} 浓度的变化

还可以用 Gd^{3+} 取代部分的 La^{3+}，形成组成为 $(La_{1-x-y-z}Gd_xCe_yTb_z)MgB_5O_{10}$ 的材料。由于 Ce^{3+} 峰值为 300 和 317nm 的发射谱带恰好和 Gd^{3+} 的 $^8s～^6p$ 的吸收谱线重叠，在此情况下，Gd^{3+} 可以起把能量由 Ce^{3+} 传递给 Tb^{3+} 的中间作用[19~20]。在含有 Ce^{3+}、Gd^{3+} 和 Tb^{3+} 的 $La_{0.94-x}Gd_xCe_{0.05}Tb_{0.01}MgB_5O_{10}$ 中，随着 Gd^{3+} 浓度增大，总的量子效率几乎不变，但是 Tb^{3+} 的发射强度显著增加，相应地 Ce^{3+} 的发射减弱以至消失。如图 13 所示。Leskela 等还研究了 $GdMgB_5O_{10}$：Ce^{3+}，Tb^{3+} 中能量激发、传递和发射过程的动力学[21]，结果如下：



a：$P_{发射}(Ce^{3+})\sim10^7s^{-1}$

b：$P(Ce^{3+}\rightarrow Gd^{3+})\sim10^9s^{-1}$

c：$P_{发射}(Gd^{3+})\sim5\times10^2s^{-1}$

d：$P(Gd^{3+}\rightarrow Gd^{3+})\sim10^7s^{-1}$

e：$P(Gd^{3+}\rightarrow Tb^{3+})\sim4\times10^6s^{-1}$

因为 $b\gg a$，Ce^{3+} 将能量传递给 Gd^{3+}，它自己不发射。又因为 $d\gg c$，能量可以在 Gd^{3+} 离子之间迅速传递，$d\simeq e$，所以能量传递不受扩散的限制。

硼酸盐体系的绿色发光材料的优点是合成温度低、发光效率高，但是在合成焙烧时容易形成玻璃体，而且在灯的使用过程中的发光衰减较大。

1974 年开始使用的铝酸盐体系的绿色发光材料，到目前仍在广泛地使用。这类六角铝酸盐包括 β-氧化铝类和磁铅矿类结构在内。β-氧化铝类的通式是 $MMgAl_{10}O_{17}$ (M=Ba，Sr 或 Eu)或 $BaAl_{12}O_{19}$。磁铅矿类的通式是 $MAl_{12}O_{19}$(M=Ca，Sr 或 Eu)或者 $LnMgAl_{11}O_{19}$(Ln=La，Ce 或 Tb)。β-氧化铝和磁铅矿结构是由一个个镁铝尖晶石($MgAl_2O_4$)结构单元所构成，在尖晶石单元之间夹着一些含有三个 O^{2-}、一个稀土离子和一个 Al^{3+} 离子组成的层。(Ce，Tb)$MgAl_{11}O_{19}$ 受 254nm 紫外光激发时，在 330nm 附近产生 Ce^{3+} 的发射，因为 Ce^{3+} 的激发和发射之间的斯托克斯位移大，Ce^{3+}-Ce^{3+} 之间几乎不发生能量传递。而由于 Ce^{3+} 的发射带与 Tb^{3+} 的 $^7F_6—^5G_2$，$^5D_1$，$^5H_7$ 的跃迁吸收线重叠，造成 Ce^{3+}—Tb^{3+} 之间的高效能量传递，出现高效绿色的发光。铝酸盐体系的绿色材料的生产工艺成熟，发光性能稳定，只是合成焙烧时需要 1400℃的高温，烧成粉末的粒度也偏大。

1.3.2.2.　荧光灯用蓝色发光材料　蓝色发光都是利用 Eu^{2+} 的 $d—f$ 跃迁产生的波长在 440～460nm 的窄带发射，例如 Eu^{2+} 激活的几种多铝酸盐在 254nm 激发下都产生蓝色发射，量子效率可达 90%(图 14)。1974 年研制并发出的 $BaMg_2Al_{16}O_{27}$：Eu^{2+}，至今仍在使用。还有一些其他铝酸盐体系，$BaMgAl_{10}O_{17}$ 和 $1.29BaO\cdot6Al_2O_3$ 在结构上都和六方 β-氧化铝 $NaAl_{11}O_{17}$ 相似。β-氧化铝是由尖晶石结构单元构成层状结构，层与层之间夹着一个 O^{2-} 和一个 Na^+ 离子。当所有的 Na^+ 被 Ba^{2+} 取代，尖晶石单元中的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 取代时，就生成 $BaMgAl_{10}O_{17}$。$1.29BaO\cdot6Al_2O_3$ 的结构也类似，只是层与层之间夹着 1.125 个 Ba^{2+} 和 0.815 个 O^{2-} 离子。夹层中过剩的正电荷是被随机分布的 Al^{3+} 离子空位所补偿。$Sr_2Al_6O_{11}$ 是由 AlO_6 八面体层和 AlO_4 四面体层交替组成的，Sr^{2+} 离子夹在两层之间，由 9 个氧配位在其周围，平均 Sr—O 间距为 0.283nm(2.83Å)。

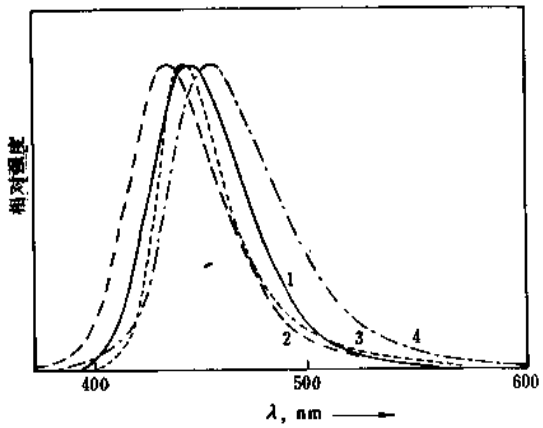


图14　发射光谱(254nm激发)

1—$BaMgAl_{10}O_{17}$：$0.1Eu^{2+}$(——)；2—$1.29BaO \cdot 6Al_2O_3$：$0.13Eu^{2+}$(┈┈)；3—$Sr_5(PO_4)_3Cl$：$0.05Eu^{2+}$(……)；4—$Sr_2Al_6O_{11}$：$0.04Eu^{2+}$(-·-·-)

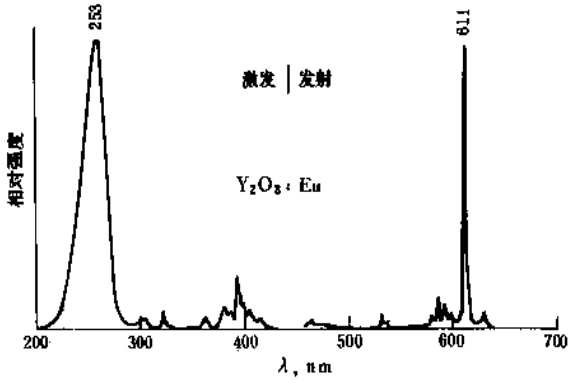


图15　Y_2O_3：Eu^{3+}(0.001)的发射和激发光谱

除了铝酸盐体系外，目前已广泛应用的蓝色发光材料还有Eu^{2+}激活的碱土金属卤磷酸盐体系，如$Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2$(λ_{max}=447nm)，$(SrCaBa)_{10}(PO_4)_6Cl_2$($\lambda_{max}$=447—449nm)，$(Ba,Ca,Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$($\lambda_{max}$=483nm)，$2SrO \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3$($\lambda_{max}$=480nm)等。

1.3.2.3.　荧光灯用红色发光材料　三基色中的红色材料要求其发射光谱必须是纯正的单色性很好的红色(波长约612nm的锐线发射)，只有采用以Eu^{3+}离子为发光中心、而且Eu^{3+}离子占据非对称格位的晶体，才能产生这种发射。因此到目前为止，Y_2O_3：Eu^{3+}是唯一的应用于荧光灯的红色发光材料，Y_2O_2S：Eu^{3+}是应用于彩色电视的阴极射线发光的红色发光材料。

如图15所示，Y_2O_3：Eu^{3+}在254nm紫外线激发下，产生Eu^{3+}的电荷转移态激发，随即弛豫到^5D_J各激发能级，而后发生^5D_J—^7F_J的跃迁辐射。其中最主要的一条谱线是Eu^{3+}的$^5D_0$—$^7F_2$跃迁发射，即波长为611nm的锐线光谱，它恰好符合三基色白色光谱中对红色成份波长的要求。为了保证Eu^{3+}的$^5D_0$—$^7F_2$跃迁强度在发射光谱中最大，Eu^{3+}的掺入浓度必须大于5%。因为在低浓度时，Eu^{3+}可能产生$^5D_3$和$^5D_2$到基态的跃迁的蓝色发射以及$^5D_1$到基态跃迁的绿色发射。只有当Eu^{3+}浓度较高时，Eu^{3+}离子之间才能发生交叉弛豫，一个Eu^{3+}离子发生^5D_J—$^5D_{J-1}$弛豫，同时把释放的能量传递给相邻的另一个Eu^{3+}离子，使后者发生$^7F_0$—$^7F_2$跃迁，从而能得到最强的$^5D_0$—$^7F_2$跃迁发射。

由于视觉函数分布和人眼对三种基色的响应的关系，因而荧光灯中所使用的各种发光材料的用量不同，红色发光材料用量最大，占60～70%(重量)，绿色发光材料占约30%(重量)，蓝色发光材料用量最少占<10%(重量)。红色和绿色材料中所分别使用的荧光纯级Eu_2O_3和Tb_4O_7也是稀土原料中含量较少和价格最昂贵的。因此人们近年来最关心研究和开发红色和绿色发光材料，但是迄今尚未见在开发新的红色发光材料方面有大的突破，只是在改进Y_2O_3：Eu的粒度分布，提高其发光强度，改善发光稳定性方面有一些进展。例如在合成焙烧时添加一些碱土金属硼酸盐MB_4O_7(M=Ca,Sr,Ba)，可以降低焙烧温度，增大平均粒径到5.0～6.2μm，提高发光强度3～6%。焙烧时添加一些SiO_2或Al_2O_3也可以提高发光强度10%等。

1.3.3.　特种荧光灯用发光材料

作为照明光源的荧光灯，人们总是希望它的显色指数愈大愈好。所谓显色指数是表示与日光下相比较，一个光源对被照射物体外观颜色所产生的效果。以晴天、中午、北向的自然光下的显色指数为100作基准。普通荧光灯由于光谱中缺少590nm以上波长的红色成分，同时又含有较多的汞蒸气光谱的蓝色辐射，所以在这种光源下看物体的颜色就有些失真，特别是观看带有红色的物体时，失真更甚。可以设想如果有一种既能发射波长为480～500nm蓝绿色光谱、又能吸收紫蓝色的汞辐射的发光材料，用于制灯，就可以提高灯的显色指数。实际上已经有几种能满足这些要求的Eu^{2+}激活的发光材料，例如：$Sr_6P_5BO_{20}$：Eu^{2+}，$BaAl_8O_{13}$：Eu^{2+}，$Sr_4Al_{14}O_{25}$：Eu^{2+}，$2SrO \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3$：$Eu^{2+}$。它们的发射光谱带的峰值波长都是在490nm附近，它们的激发光谱都是波长介于220～420nm的很宽的带谱，因此既可以吸收汞辐

射的紫蓝色光，又可发射蓝绿光，是理想的构成高显色性荧光灯的发光材料。用这几种材料和发射红光的$(Sr,Mg)_3(PO_4)_2:Sn$材料混合制成的荧光灯，其色温为5000K，显色指数可高达99%[22]。如用$Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$、$(Ce,Gd)MgB_5O_{10}:Tb,Mn$和$Ca_5(PO_4)_3(Cl,F):Sb^{3+},Mn^{2+}$混合制灯，光效可以提高到65lm/W，显色指数也相当高，可达95%[23]。这种高显色性荧光灯，即所谓豪华型(De Luxe)荧光灯，是适用于展览馆、美术馆的照明和纺织、印染、彩印等工业生产车间的配色、色度检验和分级等。

至于用于装饰的彩色荧光灯，则是采用具有窄带发射光谱的单一的发光材料涂复在灯管内壁，制成荧光灯。表2列出几种彩色荧光灯用发光材料。

表2 彩色荧光灯用发光材料

名 称	化学组成	发射光谱主峰波长 nm	发光颜色
钨酸钙	$CaWO_4$	415	深蓝
钨酸钙铅	$CaWO_4:Pb$	440	浅蓝
硅酸锌锰	$Zn_2SiO_4:Mn$	525	绿
磷酸锌锶锡	$(Zn,Sr)_3(PO_4)_2:Sn$	630	橙红
硼酸镉锰	$Cd_2B_2O_6:Mn$	620	橙红
砷酸镁锰	$Mg_5As_2O_{11}:Mn$	660	红
氟锗酸镁锰	$3.5MgO\cdot0.5MgF_2\cdot GeO_2:Mn$	660	红

复印机内使用的荧光光源的光谱应该和鼓上的光电导材料的光谱灵敏度相适应，以及符合黑白或彩色原件的要求。如果需要绿色光，可以采用正硅酸锌锰(528nm)或镓酸镁锰(504nm)。白色的或暖白色的卤磷酸盐的宽带发射适合于彩色原件的复印。

植物生长的许多方面都受到光的颜色的影响，这是因为有一种名叫植物光敏色素的有机物质能选择吸收蓝光和红光，产生光化学反应[24]。一些温室中植物生长用灯采用的发光材料是氟锗酸镁锰(给出红色辐射)和钨酸钙铅或焦磷酸锶锡(给出蓝色辐射)的混合物。广谱植物生长灯用发光材料则是正磷酸锶镁锡和钨酸钙铅的混合物。

高压汞蒸气放电灯是一种大功率的强光源，多用于街道上的照明。它的发光主要是来源于汞弧光的可见光谱。汞蒸气封装在一根直径20mm、长70mm的石英玻璃管中，石英管外有一充氮的玻璃泡罩。灯的功率一般为400～1000W。电弧的温度高达600～750℃，管内的汞蒸气压可达几个大气压，在这种条件下，汞主要辐射365nm波长的紫外线，汞原子的其它辐射线也展宽。约有20～25%的辐射是在可见光区，但是缺少红色的辐射线。因此要在泡罩内涂布能吸收365nm紫外线并发射红光的发光材料，以调整光谱的能量分布(图16)。

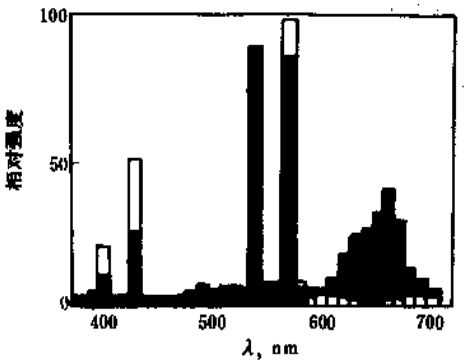


图16 高压汞灯辐射能量分布

■—涂发光材料；□—未涂发光材料

高压汞灯用的发光材料应具备下列性质：(1)能吸收波长365nm的近紫外光，产生主要是红区的可见光发射，并有较高的量子效率；(2)因为高压汞灯在点燃时泡罩的温度高达300℃，所以涂布在泡罩内壁的发光材料应该具有好的热稳定性和高的猝灭温度。能适应这样要求的发光材料并不多，如锰激活的氟锗酸镁、铈、锰激活的砷酸镁、锡激活的磷酸锌锶和磷酸钙镁。近年来又有钒酸钇铕，钒磷酸钇铕和氧化钇铕等。

用于制作诱杀害虫的黑光灯用发光材料，在254nm紫外光激发下能产生峰值波长在360nm左右的紫外辐射。常用的黑光灯用发光材料见表3。

表3 黑光灯用发光材料

名 称	化学组成	主峰波长 nm
磷酸钙铊	$Ca_3(PO_4)_2:Tl$	330
磷酸钙铈	$Ca_3(PO_4)_2:Ce$	360
重硅酸钡铅	$BaSi_2O_5:Pb$	350
硼酸锶铅	$Sr_3(BO_3)_2:Pb$	360～365
氟硼酸锶铕	$SrF_2\cdot B_2O_3:Eu$	370

1.4. X射线激发发光材料

X射线是高能量电磁波，它能穿透许多物质，例如人体，包裹物品，工业产品等。由于物质中各部分化学组成对X射线吸收的差异，透射的X射线的强度就有一定的空间分布，如果人眼可以看见X射线的话，人们就可能通过透射X射线强度的空间分布观察到物质的内部。可惜人眼视觉灵敏度和X射线波长不匹配，但是可以利用X射线发光材料作成X射线荧光屏。作为X射线探测器，荧光屏可以把不可见的X光转变为人眼可见的绿色荧光。当透射的X射线投射到荧光屏上，屏上各处的荧

光发光强度(亮度)和透射X射线强度的空间分布成正比,屏上暗的部分相当于人体的组成密度大、吸收率高的地方,屏上亮的部分则相当于密度小、吸收率低的地方。医生就可以从荧光屏上的荧光图像判断人体内的病变部位,这就是医学上的X射线透视检查。同样也可应用于包裹物品、工业产品的透视检查。医学X射线照像则是利用一种由适当发光材料作成的X射线增感屏。将这种增感屏紧贴在照像胶片上,增感屏可以有效地吸收透过的X射线,并把它转变为一种波长和胶片感光灵敏度相匹配的可见荧光,使胶片曝光,再经冲洗后,在胶片上便形成一幅可供观察的图像。至于X射线图像增强管则是一种特殊的阴极射线管(参见1.5. 放射线发光材料),其前端有一个光电阴极层,可以吸收X射线并发射出电子,中段有高的正电场及电子透镜,以加速光电子并把电子束会聚在后端的荧光屏上,产生阴极射线发光的图像,这种图像既可以直接观察,也可以再转变为视频电信号,在显示器上显示出来,即成为X射线电视。所有这些X射线透射图像的显示和变换都需要借助于X射线发光材料,利用各种X射线发光材料可以有效地把不可见的X射线图像转变为各种波长的可见荧光图像,再作直接的或间接的观察或记录,因此X射线发光材料是现代技术中的重要功能材料。

1906年Puppin发现$CaWO_4$能将X射线转变为可见荧光,$CaWO_4$密度为6.06g/cm³,其中含有重原子钨,能有效地吸收能量为20～100keV范围内的X射线,产生峰值为430nm的宽带蓝色发光,尽管它的发光效率仅5%,但直到现在$CaWO_4$仍然是制作增感屏的重要发光材料之一,并且是评价其它X射线发光材料的标准。在广泛地应用于医学临床诊断,工业产品探伤和质量检查,以及安全监控等方面。X射线成像既要求图像质量好,图像清晰,例如可以显示人体中最细微的病变,又要求尽可能地减少人体所受的X射线辐射剂量,几十年来人们就在努力解决这两个问题。降低X射线剂量问题的突破是在70年代初,研究和开发新的X射线发光材料之后。当时因为成功地研制出彩色电视和荧光灯用稀土类发光材料,工业又可以以合理价格供应大量高纯单一稀土,因此几种新的高效率的稀土X射线发光材料也相继被研制和应用。

X射线作用于固体物质时,随着X射线能量的不同,可以产生光电子效应,相干散射、康普顿散射以及正负电子偶。能量为10～100keV的X射线的光子可以将原子内层电子击出成为光电子。光子的能量除了用于克服电子结合能外,全部转变为光电子的动能。随着X射线光电子的能量的增大,物质的光电效应吸收迅速降低,直到光子能量增加到大于更深一层电子的结合能时,该层电子也被击出成为光电子,从而光电效应吸收突然升高,这种吸收的突变分别叫作L－、K－吸收限等。医学诊断用X射线的能量就是在10～100keV范围内,因此X射线与发光材料之间的作用主要是光电效应吸收。图17表示几种X射线发光材料对X射线的吸收率以及其中的重原子的K吸收限。

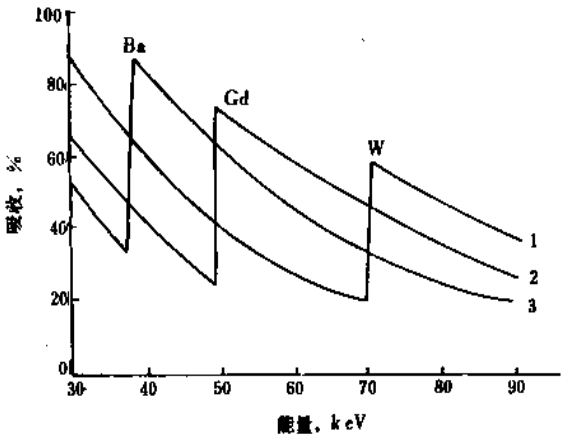


图17　$CaWO_4$(1)、Gd_2O_2S(2)、BaFCl(3)对X射线的吸收

晶体经X射线辐照所产生的自由光电子,一部分可以直接或间接地激发晶体中的发光中心,使其发生可见光辐射;大部分光电子与晶格发生连续的非弹性碰撞,产生二次电子或转变为晶格的热振动,X射线发光与光致发光及阴极射线发光不同的地方在于:X射线穿透较深,激发密度高,量子效率也高得多,1个50keV能量的X射线光子在较好发光材料中可能产生5000个可见光光子。当X射线照射发光材料或发光屏时,一部分被吸收(吸收效率η_a),其中一部分被转变为可见荧光(转换效率η_c),产生的可见荧光经过晶体粉末和粘结剂的吸收和散射,只有一部分能传输到晶体或屏的外面为传感器所接收(传输效率η_t),因此X射线发光材料或屏的总效率可以表示为:

$$\eta=\eta_a * \eta_c * \eta_t$$

X射线透视荧光屏所使用的发光材料是$Zn_{0.6}Cd_{0.4}S:Ag$。它对X射线的吸收效率较低,但是发光效率较高,可以发射和人眼暗视觉相匹配的黄绿色光谱。钠或铊激活的碘化铯具有较高的X射线吸收效率和发光效率。它们的发射光谱与锑铯光电阴极或锑铯钾钠光电阴极的光谱响应完全匹配,所以用它们作成X射线像增强器的输入屏,发光强度最高。因为碘化铯的化学性质很不稳定,极易与大气及湿气作用变质,所以只能用于像增强器这种电子真空器件中。

X射线照像用的增感屏,其作用是将X射线的影像转换为可见荧光的影像,再使胶片有效地感光,因此要求

制作增感屏的发光材料：(1)具有高的X射线吸收率和转换效率，可以在降低X射线辐照剂量(或缩短辐照时间)几倍的条件下，仍能产生足够强度的发光，使胶片获得正常的感光。(2)发射光谱的能量分布应与胶片的光谱灵敏度相适应。(3)发光的余辉时间应该短，以避免在连续使用时，增感屏上的前一次的残影会出现在下一次的胶片上。(4)发光材料的多晶粉粒有合适的结晶形貌，可以使得制成的增感屏中粉粒排列紧密，减少X射线及可见荧光的散射，避免胶片影像中产生结构斑。

1.4.1. 钨酸钙

尽管钨酸钙[7790-75-2]对X射线的吸收率不高，200μm厚的钨酸钙增感屏对50keV的X射线的吸收率仅为35%，对X射线转换可见光的效率很低，仅5%，但是迄今钨酸钙仍在普遍使用。原因在于它很稳定，价格低，具有接近圆球状的多面体的粉粒形貌，成屏的效果好。它的合成工艺也比较简单，是由钨酸钠[10213-10-2]溶液和氯化钙[22691-02-7]溶液在90℃经过均相沉淀反应而生成：

$$Na_2WO_4+CaCl_2 \longrightarrow CaWO_4+2NaCl$$

沉淀再经过滤、洗涤、烘干，然后在800℃焙烧晶化。反应中产生的NaCl可作为助熔剂。最后生成粒度为5～8μm的多面体粉粒，$CaWO_4$具有白钨矿的晶体结构，四方晶系，$I4_1/a$对称，由四个氧原子配位一个钨原子形成的四面体钨酸根WO_4是发光中心，半经验的分子轨道理论计算结果表明，发光中心的激发是属于电荷转移态型，即O^{2-}离子的1个$2p$电子进入W^{6+}离子的空的$5d$轨道。最低激发态是W^{6+}的e和t_2轨道，最高基态是O^{2-}的$2p$轨道。$CaWO_4$在30kV,X射线激发下的发射光谱如图18所示。图中还画出$YNb_{0.02}Ta_{0.98}O_4$的发射光谱作为比较，$CaWO_4$的发光比较弱，但是它的发光光谱和感蓝的X光胶片光谱灵敏度是相适应的。

纯$CaWO_4$有相当强的余辉，这是因为晶体中存在有浅能级的F心。在助熔剂中添加少量$NaHSO_4$可以消除余辉。

1.4.2. 氟氯化钡铕[25～26]

氟氯化钡铕具有氟氯铅矿$PbFCl$的结构，属于四方$P4/nmm$晶系，组成为$Ba_{0.99}Eu_{0.01}FCl$的晶胞参数为：$a=0.43927\ (2)$ nm $(4.3927\ (2)$ Å$)$，$c=0.72248\ (5)$ nm $(7.2248(5)$ Å$)$，$V=0.13941nm^3(139.41$ Å$^3)$，X射线密度$=4.56g/cm^3$，$BaFCl$的单胞如图19所示，在Ba^{2+}离子的一边是四个在同一平面上的等距离的氟离子，在其另一边有五个氟离子，其中四个处于同一平面上，第五个则位于通过Ba^{2+}离子的晶轴上稍远一些，形成—F—Ba—Cl—Cl—Ba—层状结构，因而$BaFCl$晶体的形貌也是沿c轴形成薄片堆积层错的鳞片，Ba^{2+}和Cl^-处于C_{4v}点对称中心格位，F^-离子处于c_{2v}对称中心格位，激活剂Eu^{2+}离子则随机地占据Ba^{2+}离子的格位。

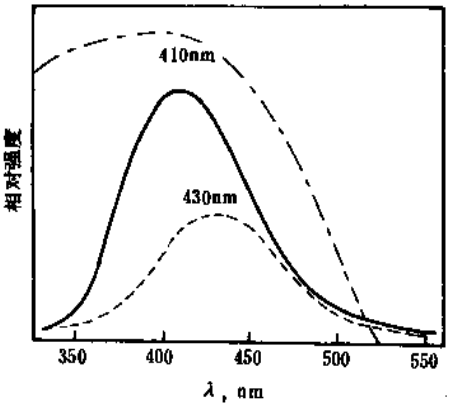


图18 $CaWO_4$的X射线激发发光光谱
---- —$CaWO_4$的X射线激发发光光谱；
—— —$YTaO_4$：Nb；
— • — • — —感蓝X光胶片光谱灵敏度

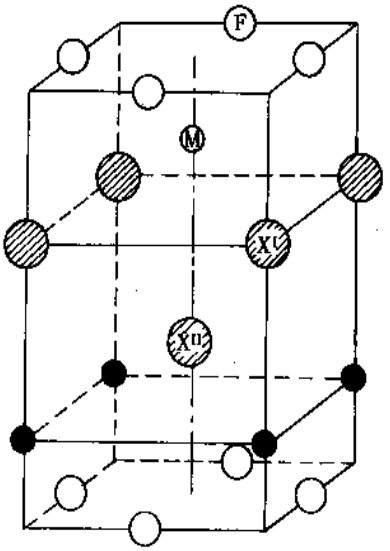


图19 BaFX的单胞
○—F^-；▨—Cl^-或Br^-；●—Ba^{2+}
M—Ba；F—F；X—Cl

$BaFCl:Eu^{2+}$可以采用固相反应法由BaF_2、$BaCl_2$和$EuCl_3$或EuF_3混合，在H_2—N_2混合气氛中和750～850℃下焙烧合成。也可以采用NH_4F溶液和过量$BaCl_2$溶液在剧烈搅拌下互相混合产生均相沉淀，然后用喷雾干燥法，得到颗粒均匀的粉末。再在上述条件下焙烧晶化。这样可以得到生成接近于椭圆球状晶粒，这种形貌的晶粒在

制屏时要比鳞片状晶粒有利，可以排列紧密，减少荧光沿薄片向边缘散射。因为 $BaCl_2$ 是制盐工业的副产物，作为基质原料，价格便宜，BaFCl 的化学性质十分稳定，所以 BaFCl：Eu 是一种良好的 X 射线发光材料。

BaFCl：Eu 的发光是由于 Eu^{2+} 的 $5d-4f$ 跃迁发射，产生窄带发光光谱。峰值 390nm，在 363nm 处还叠加有一个锐线发射，相当于 Eu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁。BaFCl：Eu 发光强度使感蓝胶片曝光的速度是 $CaWO_4$ 的 5～7 倍。因此可以用来制作高速 X 射线照像增感屏。用上述方法合成的 BaFCl：Eu 常常产生延迟发光（余辉），是由于晶体中某些热释浅陷阱引起的。可以在焙烧时在反应混合物中添加约 2～3%（重量）的 KCl[7447-40-7]加以消除。

研究表明，$EuCl_3$ 在焙烧时可能发生还原性热分解，而且 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 共存时可以有助于 Eu^{2+} 的辐射跃迁，因此在焙烧混合配料时，可以在空气中进行，可不必在 H_2—N_2 还原性气氛中进行[27～28]。

BaFBr：Eu 的 X 射线发光性能优于 BaFCl：Eu，用 BaFBr：Eu 作成的增感屏与感蓝胶片配合使用时的照像质量也优于 BaFCl：Eu 作成的增感屏。在最近发展起来的计算机辅助的数字 X 射线照像技术中，BaFBr：Eu 也是一种最好的发光材料，用它制成 X 射线影像的存贮屏，可以把 X 射线影像存贮数十小时，然后用聚焦至 0.1mm 的 He—Ne 激光光束对存贮屏作行帧扫描，将每个点中所存贮的 X 射线能量转换成可见荧光，经光电倍增管接收转变为电压的时序信号，经过模数变换-计算机处理-数模变换后，最后在监视器上显示或在胶片上成像。这样数字 X 射线照像系统所需要的 X 射线剂量只相当于屏-片组合照像的 1/20～1/10，而图像质量还要好些[29]，在数字 X 射线照像系统中影像存贮屏所使用的 BaFBr：Eu 与屏片组合 X 射线照像中增感屏用的 BaFBr：Eu 组成稍有不同，它的 F/Br 比偏离整比 1，因而晶体中含有阴离子空位，其发光机理是在 X 射线照射时产生的电子被阴离子空位俘获形成 F 色心，空穴被 Eu^{2+} 离子俘获形成 Eu^{3+} 离子，从而把 X 射线能量暂时地贮存起来。当随后用 633nm 波长的 He—Ne 激光激励时，就把 F 色心中的电子电离出来再与 Eu^{3+} 离子复合，转变为 Eu^{2+} 的激发态，随即产生 Eu^{2+} 的 $d-f$ 跃迁发射[30]。

1.4.3. 铽或铥激活的溴氟化镧[31～32]

溴氧化镧具有和氟氯化钡相同的晶体结构如图 19 所示，只是其中的 F^- 为 O^{2-} 所代替，它的晶胞参数为：$a=0.4145nm$（4.145 Å），$c=0.7359nm$（7.359 Å），$V=0.1264nm^3$（126.4 $Å^3$），X 射线密度 $=6.13g/cm^3$，制备 LaOBr 的方法是用 NH_4Br 作为溴化剂与 La_2O_3 反应，用 KBr 作助熔剂，进行固相反应。先是在 400℃反应生成 LaOBr，然后升温至 850～1150℃焙烧，使其晶化为细小鳞片状晶体。LaOBr 和 BaFCl 的结晶形貌也相同，LaOBr 在潮湿空气中极易潮解，转变为羟基溴化镧以至氧化镧，从而使发光材料的发光衰退以至消失。如果在合成反应时注意保证获得 LaOBr 物相的纯度，则可以避免它的潮解衰变[33]。

铽激活的溴氧化镧，当 Tb 含量＜0.01mol 时，Tb^{3+} 的 $^5D_3-{}^7F_J$ 跃迁以蓝色发射为主，当 Tb 浓度＞0.03 时，发生 $^5D_3$ 和 $^5D_4$ 能级间的弛豫，$^5D_3$ 跃迁被猝灭，$^5D_4-{}^7F_J$ 跃迁的绿色发射为主。

Rabatin 发现铥是一种比铽更好的激活剂。在 X 射线激发下 LaOBr：Tm 在紫外和可见区有强的发射，发射光谱的峰值波长分别为 309、374、405、462 和 483nm，对感蓝胶片的曝光很强[32]。因为 LaOBr：Tm 不产生光致发光现象，所以它的 X 射线发光性质在此以前未被发现，Tm 的最佳浓度为 0.002mol。LaOBr：Tm 作成的增感屏具有最快的增感速度。

1.4.4. 铽激活的硫氧化稀土[34～35]

Tb 激活的 Y_2O_2S、La_2O_2S 和 Gd_2O_2S 是在 1970 年最先被研制和应用的稀土类高速增感屏用的 X 射线发光材料。Ln_2O_2S 都是 $P\bar{3}_m1$ 六方对称的结构。三种材料的差别在于随着稀土离子 Y　La　Gd 的原子量增大，它们的密度、X 射线吸收系数以及增感速度也依次增加。

硫氧化稀土的制备方法很多，但其反应实质可以概括如下：用某些硫化剂作用于稀土氧化物，取代一部分氧原子。为了制得纯净的硫氧化物物相，应注意既要避免硫化反应不足，以致遗留有未反应的氧化稀土；又要防止硫化反应过头，使氧化稀土转变成硫化稀土；还要防止稀土离子被部分地还原为低价。所采用的硫化剂可以是气态硫化氢、二硫化碳等，也可以是熔融态的碱金属多硫化物，或者是在高温下能反应生成多硫化物的物质，如硫和碳酸钠。为了使生成的硫氧化稀土晶化和生长成均匀的晶粒，在反应物中还要加入适量的助熔剂，如 K_2HPO_4 等。例如可以由 Gd_2O_3、Tb_4O_7、S、K_2PO_4 和 Na_2CO_3 在 1100℃反应 4～6h，冷却后用水洗去助熔剂，得到 Gd_2O_2S：Tb，它的晶体形貌接近于多面体。因为 Gd 的 K_a 吸收限为 50.3keV，因此它的 X 射线吸收率大于 $CaWO_4$，它的 X 射线激发的荧光转换效率是 18%，也优于 $CaWO_4$。但是它的发光是由 Tb^{3+} 的 $^5D_4-{}^7F_J$ 跃迁产生的绿光，由它作成的增感屏只适用于感绿胶片。而感绿胶片的贮存期短，容易产生灰雾，使用时暗室要求严格，这些都是比较不方便的。虽然含 Tb 量＜0.001mol 的 Gd_2O_2S 也主要产生 Tb 的 $^5D_3-{}^7F_J$ 跃迁的蓝色发射，但是这时发光的余辉也较长，因而也不适用。

1.4.5. 稀土钽酸盐

M′型结构的 $YTaO_4$ 是一类新的 X 射线发光材料，Wolten 首先发现了这种 M′型结构的 $YTaO_4$[36]，随后

表4 $YTaO_4$、$GdTaO_4$和$LuTaO_4$的M—和M′—型单胞参数及密度

化合物	构型	a,Å	b,Å	c,Å	β,度	X射线密度 g/cm³
$YTaO_4$	M	5.238(2)	10.894(3)	5.057(1)	95.51	7.59
	M′	5.298(1)	5.451(1)	5.11(1)	96.45	7.55
$GdTaO_4$	M	5.406	11.065	5.084	95.6	8.83
	M′	5.356	5.509	5.168	96.7	8.81
$LuTaO_4$	M	5.253	10.815	5.024	95.4	9.81
	M′	5.239	5.425	5.060	96.1	9.75

Brixner 和 Chen 确定了这种结构[37]，它是由立方形8氧配位Y的多面体构成，这种多面体好像是畸变的方形倒角锥，Y—O平均距离是0.2355nm(2.355Å)，Ta原子处于6氧配位的中心，其中4个Ta—O键长短些，为0.186nm(1.86Å)和0.195nm(1.95Å)，2个较长，为0.223nm(2.23Å)。M′型和M型的差别就在Ta原子的配位不同。这种M型$YTaO_4$又叫做褐钇铌矿结构，它很像白钨矿结构，图20表示的是M′－$YTaO_4$单胞结构的b-轴投影图，表4列出$YTaO_4$、$GdTaO_4$和$LuTaO_4$的M—和M′—型单胞的参数和密度。

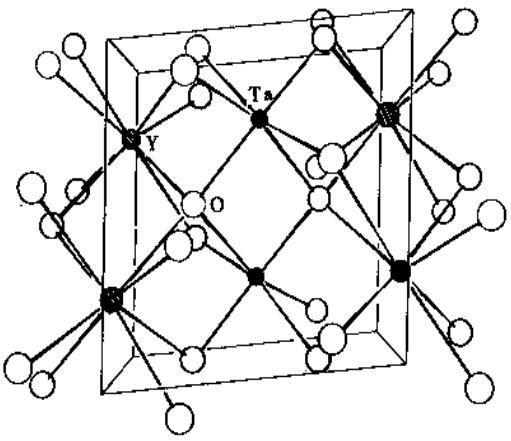


图20 M′$YTaO_4$的单胞

(Ta 6配位，Y 8配位)

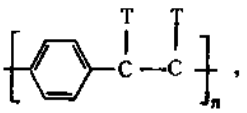
因为Ta_2O_5和Ln_2O_3熔点高，化学性质很稳定，所以合成$LnTaO_4$并制备适合制屏用的微晶时，需要添加某些助熔剂，例如Li_2SO_4，并首先将反应物在1000℃下预焙烧若干小时，使反应物晶体中产生大量缺陷，反应活性增强后，再升温至1250℃继续焙烧10～20h冷却后，用水洗去助熔剂，再用甲醇洗净，干燥，得到的多晶体具有接近球形或椭圆球形的多面体，很适宜于制屏。

首先发现的是M型$YNbO_4$的发光以及M型$YTaO_4$中少量不可避免的NbO_4根的发光[38~39]，后来发现M′－$YTaO_4$的发光更强，在X射线激发下，M′－$YTaO_4$发射峰值为337nm的带谱，$YTaO_4$密度7.55g/cm³，大于$CaWO_4$的密度6.06g/cm³，它的X射线吸收率也高于$CaWO_4$，所以它的X射线激发的发光效率也高于$CaWO_4$，如果$YTaO_4$中含有0.02～0.05的Nb，如$YTa_{0.97}Nb_{0.03}O_4$，则它的发光又有增强。

M′型$YTaO_4$、$GdTaO_4$和$LuTaO_4$都是很有希望的发光材料基质，当掺入适当的激活离子时，可以生成从紫外到红外的发光材料。例如$Y_{0.998}Tm_{0.002}TaO_4$的X射线激发下的发射强度高于$YTa_{0.97}Nb_{0.03}O_4$，其发射光谱中包含TaO_4和Tm的发射。

1.5. 放射线发光材料

当α，β和γ射线作用于晶体时，和X射线一样，也可以产生光电效应、康普顿效应和产生正负电子偶。这三种效应都能产生大量的二次电子，这些二次电子进一步激发或电离发光材料，可导致发光。利用放射线发光可以作成永久性发光材料，就是在发光材料中加入一定量的放射性物质，使其持续不断地长时间发光。在以前是采用天然放射性镭或或新钍掺入ZnS：Cu中，涂在钟表或仪表盘上，形成日夜发光的数字或符号。这样的材料有许多缺点：α射线电离作用强，可能破坏发光材料的基质，使材料发光衰退。镭和新钍还产生γ射线，镭还放出氡射气，对人体组织有破坏作用。现在多采用放射β射线的人工放射性同位素作为激发源，如^3H、^{147}Pm、^{32}P等。

氚(^3H)为β射线源，半衰期为12.6年，其β粒子平均能量只有0.018MeV，为低毒放射性同位素。制备^3H激发的发光材料是首先制备出对β射线敏感的ZnS：Cu，同时制备^3H标记氚化聚苯乙烯  ，然后将氚代聚苯乙烯配成胶液，用以浸润和包敷在ZnS：Cu的粉粒上。

钷147(^{147}Pm)是核工业的裂变产物，也是一种β射线源，半衰期为2.65年，其β粒子最大能量为0.229MeV，它是一种既经济又安全的放射性激发源。制备^{147}Pm激发的发光材料时，是将ZnS：Cu粉末悬浮在水中，加入少量NH_4OH，在不停的搅拌下，慢慢加入$^{147}PmCl_3$溶液，然后过滤、干燥。这时^{147}Pm以$^{147}Pm_2O_3$的状态存在

于发光材料中。这两种永久性发光材料都产生绿色发光，主要用于涂敷罗盘、仪表、钟表上的数字和指针，保证这些仪表在夜间和暗处能够显示和可以观测。

用于核物理研究测量放射线的闪烁计数器中的闪烁体，也是一类重要的放射性发光材料。高能粒子激发这种发光材料能引起瞬时的($<10^{-6}$s)闪光，称为闪烁。带电粒子 α 和 β 射线与闪烁体的作用是使原子激发或电离，受激发或电离的原子回到基态时，产生发光。中性的 γ 射线与闪烁体的作用和 X 射线的作用相同。中子作用于闪烁体，引起核反应产生带电粒子，或与核碰撞产生反冲核，都能激发闪烁体引起它的发光。闪烁体内产生的光子，被光电倍增管接收，经过甄别器、计数器而被记录下来，就构成闪烁计数器。在核物理和粒子物理中，闪烁计数器应用十分广泛，闪烁计数器具有很高的时间分辨和空间分辨效率。它能探测各种类型的带电的和不带电的核辐射；能探测核辐射的存在和鉴别它们的性质和种类；能确定核辐射的强度；能根据脉冲幅度的大小确定其能量和测定其能谱和剂量。闪烁计数器中使用的闪烁体必须具有高的发光效率、透明(即自吸收少)、发光衰减时间短、对射线的能量响应是线性、发光光谱与光电倍增管的光谱灵敏度要匹配等特性。目前广泛使用的无机闪烁体是 Tl^+ 激活的碱金属卤化物单晶体(NaI、KI、RbI 和 CsI)，Tl^+ 的含量为 0.1%，它们是由分立发光中心 Tl^+ 跃迁产生的蓝色发射(带峰 410nm)，发光衰减时间～1μs，日内瓦的欧洲核子研究中心(CERN)近年使用了 12000 块 $Bi_4Ge_3O_{12}$ 单晶体($3\times3\times24cm^3$)作为电子和光子的探测器，引起了人们对闪烁体的注意。$Bi_4Ge_3O_{12}$ 的发光机理并非半导体型发光，而是类似 $CaWO_4$ 的发光(参见 1.4.1. 钨酸钙)。BaF_2 也可作为探测 γ 射线的闪烁体材料，它的发光峰值为 220nm，衰减时间非常短(600ps)，因此可能具有非常好的时间分辨率。BaF_2 的发光也是本征过程，是由于电子在 F^- 离子($2p$ 轨道)和 Ba^{2+} 离子 $5p$ 轨道中的空穴间跃迁产生的，其它无机闪烁体还有 $BaPt(CN)_4\cdot4H_2O$、$CaWO_4$ 晶体，以及磷酸锂玻璃等，磷酸锂玻璃的组成为 $LiPO_3$、$Al(PO_3)_3$ 和少量的 $AgPO_3$ 及 B_2O_3。一些有机晶体，如蒽、萘和芪的单晶等都是具有良好发光特性的芳香族有机化合物。常用于探测 γ 射线和 β 射线的蒽晶体是发光效率最高的有机闪烁体，常作为衡量其它闪烁体发光效率的标准。其发光峰值为 447nm，发光衰减时间为 30ns。但它对重粒子的能量响应是非线性的。

1.6. 阴极射线发光材料

阴极射线发光就是电子束激发发光材料产生的发光现象。19 世纪末在研究低压气体放电时，发现有一种射线从阴极射出，在玻管内壁上产生荧光，把这种射线叫作阴极射线。后来知道这种射线是一束带负电的粒子(电子)。但以后一直沿用这个古老的名称，把电子束叫做阴极射线。早期，物理学家就是利用阴极射线发光材料作成的屏来观测真空中电子和离子的特性以及它们和磁场、静电场之间的相互作用；检测 X 射线、紫外线和放射性物质的射线。

对真空中电子行为的研究达到了两个目的，其结果极大地影响到现代科学和生活。一个是产生了电子器件，能将电信号放大几个甚至几十个数量级；另一个结果是把电子束与发光结合起来，产生了阴极射线图像管(物朗管)。1897 年 K. F. Braun 发明的阴极射线图像管能将电子信号显示在荧光屏上，从而在电子学和电子光学领域中衍生出更多的新的发明：黑白及彩色电视、示波器、雷达监示器、计算机终端显示器、传真通讯等等。这些技术把不可见的电信号转变为可见的图像，极大地推动了人类文明的进程，开创了一个新的信息时代。包括阴极射线发光材料在内的各种发光材料作为信息的产生、存贮、传递、显示的媒介，在其中起着重要的作用。目前世界上已有近百种定型的商品阴极射线发光材料。但是仍不能满足高技术发展的需要。美国电气工业协会的 TEPAC 委员会对商品阴极射线发光材料作了编号并列出它们的名称、开发年代、公司、发光颜色、色坐标、余辉时间、化学组成等[40]。

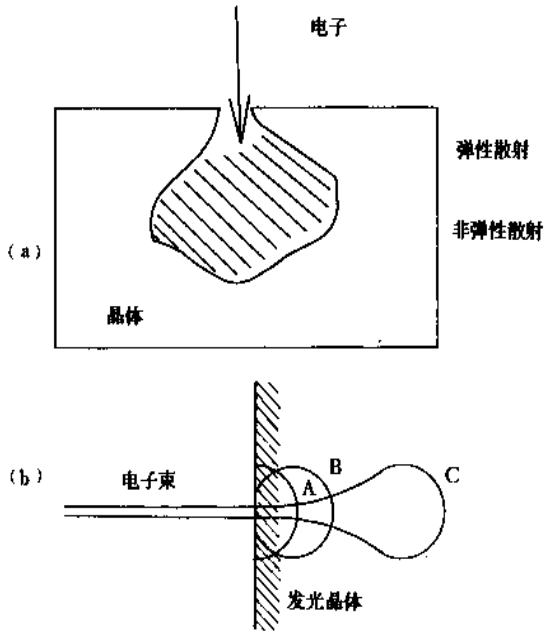


图 21　沿入射电子径迹附近电荷的分布
(a)一次电子散射的计算值；
(b)观察到的电子束在发光晶体中的发光面积

用于激发发光材料的电子束的能量通常都在 1～100keV，而用于光致发光的紫外线激发能量只不过 3～6eV。因此阴极射线发光过程和光致发光过程很不相同。一个光子在发光材料中只能在固体表面上产生一个光

子，而高速电子束可以射入材料内几个 μm，使固体内原子发生电离，产生千百个二次电子，入射的一次电子及电离产生的二次电子都可以作用于发光材料的发光中心，使它产生跃迁辐射，足以产生极大量的光子，因此阴极射线的激发密度很大。

高速电子束撞击到固体上时，一部分电子在表面上被反向散射（背散射）了，大部分电子射入到固体内。电子与晶格中的离子发生弹性或非弹性碰撞，产生 X 射线、俄歇电子、二次电子、电子-空穴对以及光子。这些二次电子又可以产生二次电子，这些电子在一次电子射入的径迹附近随机地运动和分布，运用 Lewis 单重散射（>10kV）理论和 Monte Carlo 方法，计算出的沿入射电子径迹附近电荷的分布，如图 21(a)所示。利用电子束在单晶中的激发发光直接观察到的这种电荷分布如图 21(b)所示。其中高能量电子（>3Eg）可以电离晶格离子，产生电子空穴对，也可以激发发光中心，使它们发生电离和发光。一些较低能量电子可以和空穴复合，或使发光中心激发跃迁（不电离）而发光。更低能量的电子则把其能量转换为声子运动。

根据以上分析，将激发过程中各个阶段的能量损失合在一起来考虑，就可以估算出发光材料的最大能量转换效率。过程中包含四个因素：(1)背散射系数 ζ，(2)最低电离能和禁带隙之比 $\varepsilon/\varepsilon_0$，(3)发光中心和猝灭中心的浓度比及其复合几率，(4)发光中心的发光效率等。利用 ZnS：Ag 作为一个理想的例子，假设晶体中不存在猝灭中心，而发光中心的发光效率为 100%，只考虑 ζ 和 E/Eg 比两个因素，则发光材料的阴极射线发光效率 η 可以表示为[41]：

$$\eta=(1-\zeta)\frac{Eg}{E}\left(\frac{\text{发射光子能量}}{Eg}\right)$$

ZnS：Ag 的背散射系数 $\zeta=0.26$，禁带隙 Eg 为 3.7eV，电离能 $E=3Eg$，发射光子能量为 2.63eV。计算得到的 η ~18%，实验测得的 ZnS：Ag 的能量效率为 21%。两个数值有一些差别，是由于计算时采用的是单晶 ZnS 的背散射系数 $\zeta=0.14$。

表 5 列出不同实验室测得的几种阴极射线发光材料的能量效率（%）[42]。

阴极射线发光材料的发光亮度 B 和电子束的加速电压 V 及电流密度 i 的关系，可以表示为：

$$B=f(i)(V-V_0)^n$$

n 是等于 1 或大于 1 的常数，取决于材料的性能和发光屏的结构，而与电压、电流无关。$f(i)$代表电流密度函数。V 和 V_0 分别表示加速电压和死电压。图 22 表示当电子束电流固定时，发光亮度与电压关系的示意图。由于材料的表面有一些绝缘性的杂质（如粘结剂），当电子轰击到发光材料晶体的表面上时，产生一层表面束缚电子，形成带负电的空间电荷层，阻挡电子束进入晶体，只有当电子束的能量大于某一阈值时，电子束才能射入晶体引起发光，如图 23 所示。这个能量阈值约为 2keV，相当于加速电压 1～2kV，此即所谓死电压或阈值电压。图 22 表明当电压高于死电压 V_0 时，发光亮度才和电压的 n 次方呈线性关系。实际应用的阴极射线发光管中的加速电压有的高达数万伏，如投影电视管的加速电压超过 25kV，有的只有几 V，如低压荧光数码管。

表 5 阴极射线发光材料的能量效率，%

发光材料	能量效率 η，%		
	Bril	Ludwig-Kingsley	Meyer
ZnS：Ag(NBS1020)	21		20
(Zn,Cd)S：Ag(绿色)		21	15.4
$ZnSiO_4$：Mn(NBS1021)	8	4.7	7.4
YVO_4：Eu	6	6.0～6.7	5.7
Y_2O_3：Eu	7.5	6.5	8.0
Y_2O_2S：Eu		13	9.8

当加速电压固定时，发光亮度 B 和电子束流的关系，在较小的电流范围内呈线性关系。而当电流密度增大很多时，亮度增加趋于缓慢，出现饱和及下降的趋势，许多阴极射线发光材料都存在亮度的电流饱和效应。引起电流饱和效应的原因可能是基态的耗尽、高能级复合过程增多、发光的温度猝灭、粉末或荧光屏表面电荷的累积等。

阴极射线发光材料的寿命主要决定于材料所受到电子束的累积辐照量。因此把寿命常数规定为发光强度降低一半时单位面积上所受到的累积电荷，以 $C\cdot cm^{-2}$表示。引起材料老化的原因有：(1)材料表面的组分和结构发生变化；(2)晶体中猝灭中心缺陷增加；(3)离子价态变化，晶体变色等。材料的寿命或耐老化性与基质的化学组成有关。表 6 列出几种阴极射线发光材料的寿命常数[40]。若平均工作电流密度为 $1\mu A\cdot cm^{-2}$，那么电荷累积到 $1C\cdot cm^{-2}$就相当于工作约 280h。从表 6 可知，ZnS 和(Zn,Cd)S 材料的寿命比 Y_2O_2S 和 Gd_2O_2S 材料的寿命短，因此彩色显像管中的蓝色和绿色材料比红色材料容易老化。

阴极射线发光材料的余辉特性，不仅与发光中心的本身发光衰减特性有关，还与晶体中所含的杂质及缺陷有密切关系，余辉时间是规定为激发停止后发光强度下降到初始强度的 10%时的时间，不同用途要求余辉时间长短不同的材料，表 7 列出一般商品阴极射线发光材料的余辉分类及用途[43]。

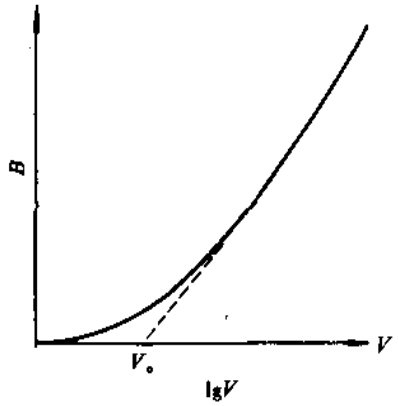


图 22　电子束电流固定时，发光亮度与电压关系示意图

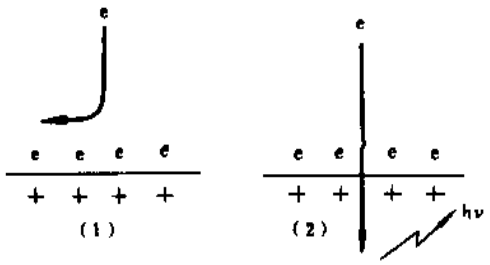


图 23　入射电子束与表面束缚电子的作用
(1)表面电子束能量低时；
(2)表面电子束能量高时

表 6　阴极射线发光材料的寿命常数

基　质	材料的编号①	累积电荷,C/cm²
MgF_2,$KF \cdot MgF_2$,$(Zn,Mg)F_2$	P_{18},P_{26},P_{33},P_{38}	0.05～0.1
ZnS,(Zn,Cd)S	P_{11},P_{20},P_{22}—B,P_{22}—G	15～40
Y_2O_2S,Gd_2O_2S	P_{22}—R,P_{43},P_{45}	50～80
Zn_2SiO_4	P_1,P_{39}	80～150
$Y_3Al_5O_{12}$	P_{46},P_{53}	200～300

① P 为美国发光材料编号。

表 7　阴极射线发光材料的余辉分类

分　类	余辉时间	举　例	应　用
极长余辉	>1s	ZnF_2 : Mn	雷达显示屏
长余辉	100ms～1s	MgF_2 : Mn,$KMgF_3$: Mn	雷达显示屏
中余辉	1～100ms	Zn_2SiO_4 : Mn,ZnS : Cu	示波器屏
中短余辉	10μs～1ms	ZnS : Ag,Cl	彩色显像管
短余辉	1～10μs	ZnS : Ag,Ni	摄像管,示波管
超短余辉	<1μs	$CaMgSiO_4$: Ce	飞点扫描管

表 8　几种黑白电视用发光材料

编　号①	组　成	发射光谱带峰波长 nm	色坐标		发光颜色
			x	y	
Y_6	ZnS : Ag	445	0.142	0.110	蓝　色
Y_7	$(Zn_{0.50}Cd_{0.50})S$: Ag	560	0.420	0.553	黄绿色
Y'_7	$(Zn_{0.44}Cd_{0.56})S$: Ag	575	0.465	0.515	黄　色
$Y_7+Y'_7+Y_6$	$(Zn_{0.88}Cd_{0.12})S$: Cu,Al	440,545	0.270	0.205	白色偏蓝

① Y 为中国发光材料编号。

1.6.1. 黑白电视用发光材料

黑白电视使用发白光的材料，一般是使用两种材料的混合多晶粉末，最通常用的是发蓝光的 ZnS：Ag 和发黄光的(Zn,Cd)S：Ag 的混合物。

ZnS 有两种晶型，立方晶系(闪锌矿型)和六角晶系(纤锌矿型)。在 1020℃发生由立方晶相转变为六角晶相。CdS 的结构是六角晶型。ZnS 和 CdS 可以形成完全互溶的固溶体，固溶体的晶型决定于其中 CdS 的含量，在阴极射线激发下 ZnS：Ag 发蓝色光。(Zn,Cd)S：Ag 发黄色光，其发射光谱带峰波长随 Cd 含量的增多而向长波连续移动，几种硫化物发光材料的编号、组成、发射光谱带峰波长、色坐标、发光颜色如表 8 所示[44]。

1.6.2. 彩色电视用发光材料

彩色电视荧光屏也是利用色度学的三基色原理，采用红、蓝、绿三种颜色的发光材料组成，它们按一定的几何结构涂布在屏的内表面上，显像管中的电子枪扫描激发三种材料，显示出通过微波传送来的视频信号和图像。

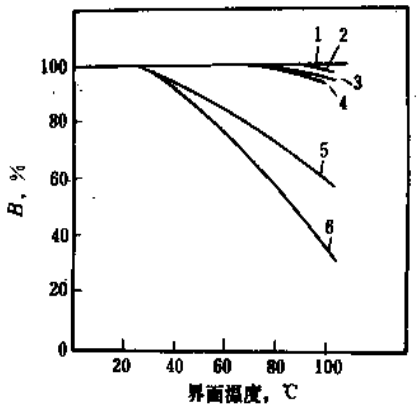
在 60 年代后期由于开发出三种稀土红色发光材料：YVO_4：Eu，Y_2O_3：Eu 和 Y_2O_2S：Eu，使彩色电视发展到一个新的阶段，也开始了稀土发光材料的新纪元，目前普遍使用的是 Y_2O_2S：Eu，其中使用高浓度[6～7%(mol)]的 Eu^{3+} 作激活剂，由于 Eu^{3+} 离子之间的交叉弛豫，猝灭了较高能级 $^5D_2$ 跃迁的蓝色和绿色发射，从而使 Eu^{3+} 离子主要产生 $^5D_0$ 跃迁的纯正红色发射，主发射峰的波长为 626nm。这种发射虽然是在人眼视觉不灵敏区，仍具有很高的流明效率(～20lm/W)，因此在彩色电视的发展史中是一个突破。

表 8 几种绿色发光材料的性质[45]

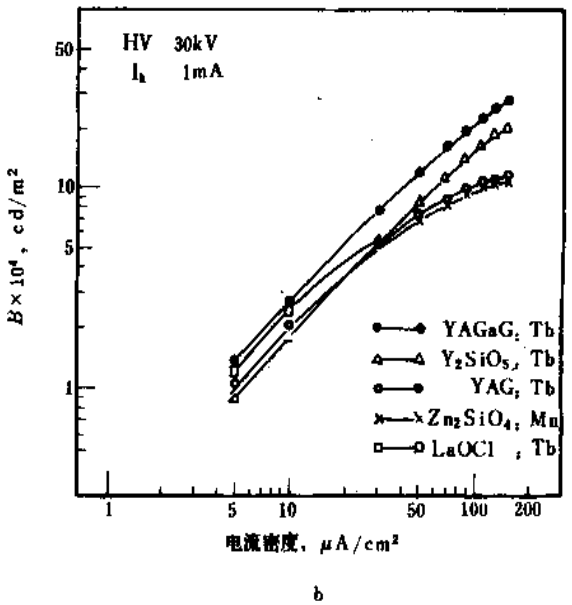
发光材料	相对亮度 %	色坐标		相对能量效率 %
		x	y	
(Zn,Cd)S：Cu,Al	100	0.34	0.59	100
Zn_2SiO_4：Mn	42	0.21	0.71	42
La_2O_2S：Tb	66	0.34	0.60	66
CaS：Ce^{3+}	85	0.36	0.57	95
$SrGa_2S_4$：Eu^{2+}	50	0.27	0.67	47

彩色电视的蓝色发光材料，多年来一直使用 ZnS：Ag 或 ZnS：Ag,Al。ZnS：Ag 的发光色坐标为 $x=0.148$，$y=0.056$，发射光谱带峰波长为 450nm，是由荧光纯 ZnS 和 $AgNO_3$，助熔剂 NaCl、$MgCl_2$ 以及保护气氛硫黄一起混合焙烧制成的。由于焙烧温度对于 ZnS 的晶型、ZnS：Ag 的发光光谱的峰值波长以及亮度都有明显的影响，所以要严格控制焙烧温度在 900～950℃，时间 1～2h，以保证 ZnS 为立方晶型。

绿色发光材料目前主要用(Zn,Cd)S：Cu,Al，是由荧光纯 ZnS、CdS、微量 $CuSO_4$ 和 $Al_2(SO_4)_3$ 混合在 1120℃焙烧 0.5～1h 而生成的。结构为六角型。发光光谱带峰波长为 536nm，色坐标为 $x=0.331$，$y=0.601$，流明效率为 76lm/W。但是这种硫化锌型的绿色发光材料的发光衰减比蓝色及红色材料快，因此需要开发新的更好的绿色材料。表 9 列出几种绿色材料及它们的性质，可以看出它们性能都不够理想。其中 CaS：Ce 的发光效率高，但性质不够稳定。



1. YAG：Tb
2. Y_2SiO_3：Tb
3. YAG：Tb+Zn_2SiO_4：Mn
4. CaS：Ce
5. Y_2O_2S：Tb
6. Gd_2O_2S：Tb



b

图 24 投影电视发光材料的温度特性和电流特性

a. 温度特性；b. 电流特性

1.6.3. 投影电视用发光材料

投影电视用发光材料需要能承受电子束的很高的加速电压和很大的电流密度，荧光屏的温度也高达100℃，因此材料应具有良好的发光热稳定性。绿色发光材料采用铽激活的钇铝镓石榴石如 YAG：Tb(P53)、$Y_3(Al,Ga)_5O_{12}$：Tb 和 YAG：Tb,Ce；卤氧化镧铽，如 LaOBr：Tb、LaOCl：Tb 和 LaOBr：Tb,Dy；硅酸钇铽 Y_2SiO_5：Tb；硼酸铟铽 $InBO_3$：Tb。它们都具有良好的温度特性和线性的亮度-电流关系，如图24所示[46]。

投影电视用蓝色发光材料有：ZnS：Ag(P55)，$M_5(PO_4)_3Cl$：Eu，$M_3MgSi_2O_8$：Eu(M=Ca,Sr 或 Ba)，YAG：Tm,Tb，LaOBr：Ce，(La,Y)OBr：Ce，(La,Gd)OBr：Ce 在 LaOBr：Ce 中掺入约 0.5molYOBr 或 GdOBr 后，能量效率可由5%分别提高到8.55和11%[46]。

红色发光材料仍沿用 Y_2O_3：Eu(P56)。

1.6.4. 其它用途的阴极射线发光材料

单色显示的荧光屏应具有高的发光效率和高的电流饱和特性，能耐持续的高电荷负载($C\cdot cm^{-2}$)，并具有和所显示信息性质一致的闪烁频率。

ZnS：Cu(P31,Y14)是一种较好的显示器用发光材料，其发射光谱与视觉函数配合。Zn_2SiO_4：Mn(P1,Y1)目前仍然是优良的绿色材料。Zn_2SiO_4：Mn,As(P39,Y19)是一种绿色的中长余辉材料，用于抗闪烁的显示器。

Gd_2O_2S：Tb(P43)，La_2O_2S：Tb 以及 Y_2O_2S：Tb,Dy 也是高效发光材料，亮度-电流密度的线性很好，因此在屏的电荷负载大时，发光效率要高于 ZnS：Cu 和 ZnS：Ag,Cu；发射集中在很窄的光谱范围内，因此可以使用窄谱带滤色片来增大其对比度。

由于绿色图像文字可使操作人员疲劳，最好改用橙色显示屏。广泛使用的中余辉橙色发光材料是 $Ca_{10}(PO_4)_6Cl$：Mn，它的发光效率和色饱和度均较高。(Ca,Mg)S：Mn 的发光效率最高，但是余辉短，化学稳定性差，容易潮解。

发光余辉时间短于1μs的超短余辉发光材料，最初是使用发绿色光的 ZnO：Zn，近年来使用发黄色光的 Ce^{3+} 激活的钇铝石榴石 $(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$ 和发蓝色光的硅酸钇 $(Y,Ce)_2SiO_5$。它们的发光性质如表10所示。其它一些超短余辉发光材料也多半是用 Ce^{3+} 作激活剂。由于 Ce^{3+} 的电子组态为 $[Xe]4f^1$，其基态 $4f$ 电子有两个能级 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$，其激发态为 $5d$ 能带，当 Ce^{3+} 从 $5d$ 能带跃迁到基态 $4f$ 时，是属于电偶极允许跃迁，$5d$ 能级中电子寿命非常短，约为30～100μs，因此 Ce^{3+} 的 $5d—4f$ 跃迁发射的余辉极短，这种超短余辉发光材料是用于制作飞点扫描管的材料。例如电视台播送电影片时作为"光源"用的飞点扫描管，就是用这类材料制作荧光屏的。

表10　超短余辉材料的发光性质

发光材料	能量效率 %	余辉时间 μs	发射带峰波长 nm
ZnO：Zn	2.5	约1000	505
$(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$	4	70	550
$(Y,Ce)_2SiO_5$	6	30	415

低压荧光管用的发光材料，在低电压(约20V)阴极射线管中产生的低能量(1～100eV)电子束轰击下能产生发光。如用在低压荧光数码管中的发绿色光的ZnO：Zn，波长峰值在500nm，根据这种材料的发光衰减是非指数型的，具有 n-型导电特性，以及不含有外加杂质等特性，可以认为它的发光是由于俘获在氧空位(施主)中的电子和俘获在锌空位(受主)中的空穴发生复合而产生的。正因为这种施主-受主复合发光作用的速度很快(从发光衰减时间为μs级可以知道)，可以消除与表面束缚电子相平衡的表面内的空穴层。从而表面电子容易被解除并被阳极或栅极吸收。因此低能电子束可能达到表面并射入 ZnO 晶体，产生低压阴极射线发光。

电压穿透发光材料是这样一类材料，它的发光颜色和余辉随电子束加速电压改变而变化。它是由几种发光材料采用不同的工艺制成的，有混合型、洋葱成型和单一颗粒型三种。例如在阴极射线管的玻璃屏面上首先涂上一层发绿光的(Zn,Cd)S：Cu,Ni 材料，在其上涂一层阻挡层之后，再涂上一层发红色光的 Y_2O_2S：Eu，这样当加速电压为8kV时，荧光屏发红色到橙色荧光，当电压升高到16kV时，则发黄色以至绿色荧光。随着电压的逐渐改变，即可显示红、橙、黄、绿四种颜色的光。这样的彩色荧光屏制成的显示器的信息量大，清晰可靠，识别率高，已广泛地用于航空雷达和空中交通管制系统。

1.7. 电致发光

电致发光[44～47]是将电能直接转化为光能的一类发光现象。电致发光材料主要是化合物半导体，有粉末、薄膜和结型三种形态。粉末和薄膜材料多数是Ⅱ-Ⅵ族化合物，如 ZnS：Cu，ZnS：Cu,Mn；结型材料既有Ⅱ-Ⅵ族化合物的单晶，如 ZnSe，CdTe，$ZnTe_xSe_{1-x}$；也有Ⅲ-Ⅴ族化合物单晶，如 GaAs，GaP，$Al_xGa_{1-x}As$ 等(另见电发光材料和器件)。

1.7.1. 粉末和薄膜电致发光材料

电致发光屏是将粉末材料(如 ZnS)与树脂聚合，夹在两块平板电极之间，形成一个电容器。其中一块电极是

铝板，另一块电极是透明导电玻璃，见图25，当把电极与交流电源连接时，可以从透明电极一侧观察到粉末中的发光现象。这是由于受热激发到导带的电子或通过隧道效应从电极进入材料中的电子，在电场中被加速到足够高的能量，碰撞电离或碰撞激发发光中心。激发态电子或者跃迁回到发光中心内的基态，或者在发光中心上与空穴复合，就分别产生分立中心发光或复合中心发光。理论估计，要发生碰撞电离，约需高达 $10^5\sim10^6$V/cm 的场强，而电致发光屏粉末层的厚度仅 0.1mm，施加在电极上的电压约 100V，因此平均场强仅 10V/cm。在这种条件下之所以能产生电离和发光，是因为粉末中存在着晶粒间界、位错等缺陷，场强分布是不均匀的。在某些微区范围内，场强可以很高，引起碰撞电离和激发。在显微镜下观察 ZnS：Cu 颗粒电致发光，证实粉末晶体中的发光是不均匀的，而且集中在一些线上，其局部发光亮度可高达 3.426×10^5cd/m^2，这可能与晶体中的缺陷或 ZnS 中沉积的 Cu_2S 相有关。

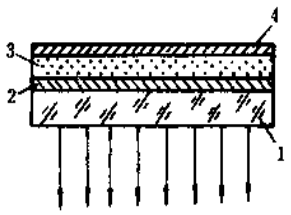


图25 电致发光电容器装置示意图
1—玻璃；2—薄导电层；
3—混有介质的电致发光材料层；4—第二电极

电致发光粉末 ZnS:Cu 的制备稍不同于光致发光粉末 ZnS:Cu 的制备，就在于合成时激活剂 Cu 的浓度要高 5～10 倍，使 ZnS 中能产生 Cu_2S 相。焙烧时还要掺入 NH_4X (X=Cl,Br 或 I)，在 H_2S 和 HCl 气氛中进行，这种材料在电场作用下发绿色光，ZnS:Cu,Mn 材料的发光强度和发光光谱随 Cu 和 Mn 的浓度变化，也随激发电压频率变化，可以产生蓝色、绿色和橙色的发光，因此可以用于多色显示，这类电致发光粉末材料还有(Zn,Cd)S:Cu，Zn(S,Se):Cu 以及(Zn,Cd)(S,Se):Cu。

将发光材料制成薄膜的形态，在电场作用下出现发光，就成为薄膜电致发光，薄膜电致发光与粉末电致发光的材料成分、器件结构、发光原理都十分相似，它们所用的基质都是 ZnS 或其它 Ⅱ-Ⅵ族化合物。但是发光薄膜层中并不包含有机介质，薄膜厚度只有约 1～10μm，因而可以在低压直流驱动下工作，工作电压只需几 V 到几十 V，可以和集成电路配合。因此可以用于制作平板化、大视角的显示和显像屏。电致发光薄膜的制备，通常是用真空蒸发法，使 ZnS 升华沉积在导电玻璃上形成 μm 级厚度的多晶薄膜。激活剂 Cu、Mn、Cl 或稀土离子的加入，可以有几种方式：直接加入到 ZnS 中一起升华沉积；首先制得 ZnS 薄膜，然后浸在相应的盐溶液中或粉末中，使离子扩散进入 ZnS 基质。因为稀土化合物难以升华，所以稀土离子的掺入，则可以在蒸镀时采用不同温度的舟分别蒸发 ZnS 和 LnF_3(Ln=Tb,Er)，也可以采用离子注入法，将激活剂离子掺入 ZnS 薄膜中。蒸镀电致发光薄膜时，通常选用涂有 SnO_2 的导电玻璃作衬底，保持衬底在 200℃左右。除了蒸镀法以外，还可以采用高频溅射法，把 ZnS 压制成靶，在氩气中直流放电时，氩离子轰击到靶上，把 ZnS 溅射到衬底上，可以制得致密的发光薄膜；也可以采用反应溅射法，以纯 Zn 作阴极，导电玻璃作阳极，以 Ar 和 H_2S 作放电气体，在直流放电时，Ar^+离子轰击到 Zn 上，产生的 Zn 离子与 H_2S 反应，在导电玻璃衬底上形成 ZnS 薄膜。以上方法制得的 ZnS 薄膜仍是多晶结构。

关于电致薄膜发光的机理也可以用电致粉末发光的机理来解释，即过热电子在晶体中导致碰撞电离和碰撞激发。也有作者认为 ZnS：Cu,Mn,Cl 薄膜的电致发光是由于空穴注入引起的。依据是在 2V 的低直流电压作用下，电子的平均能量小于发射光子的能量，但仍然可以产生电致发光；它的 V－A 关系和半导体二极管的 V－A 特性相似；发光局限在阳极附近。薄膜电致发光的发射光谱反映了发光中心的种类及其内部结构。例如 ZnS：Cu，Mn,Cl 的发光为橙色，发射光谱带峰在 585nm 左右，半高宽为数十纳米，是 Mn^{2+}的特征光谱，各种稀土氟化物掺入 ZnS：Cu,Cl 所制得的电致发光薄膜，呈现绿-红各种颜色的发光，是各种稀土离子的特征发射光谱。直流电致发光薄膜可以用于隐蔽照明、雷达屏、数码显示和交叉矩阵屏。

1.7.2. 结型电致发光材料

结型电致发光材料多数是Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体，在 n 型半导体中可以供给导带以足够的电子，但是价带中却没有空穴。在 p 型半导体中，价带中有空穴，但导带中没有电子，如果把 n 型和 p 型半导体结合在一起，形成一个 p-n 结，n 型半导体中的电子就会向 p 型半导体中扩散，p 型半导体中的空穴也会向 n 型半导体中扩散，因而在 n 区留下一些正空穴，在 p 区留下一些负电子。那么在 p-n 处就产生一个由 n→p 的内建反向电场，从而造成一个势垒，阻止电子和空穴的继续相对流动。如果在 p-n 结上施加一个由 p→n 的正向电压，就可以解除势垒，使 n 区电子不断的向 p 区流动，在 p-n 结处 n 区电子与 p 区的空穴发生带间复合，产生光子辐射。这种发光叫作结型发光，驱动电子由 n 区不断流向 p 区所需的能量是由外加的一个偏压电池提供的，所以这也是一种将电能转变为光能的电致发光。这种电致发光是发光二

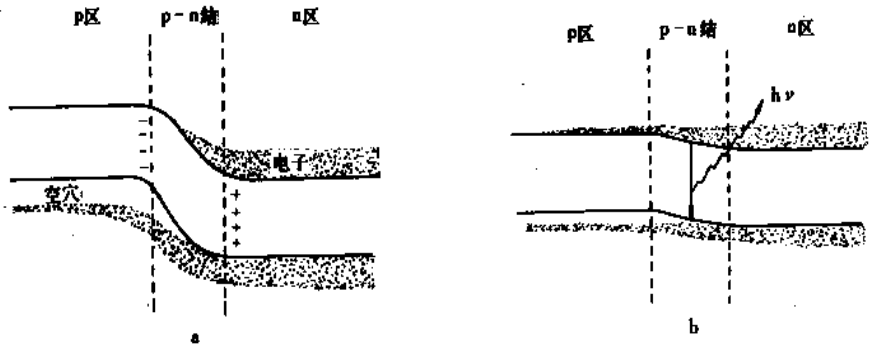


图 26　结型电致发光示意图

a. 少量电子由 n 区扩散至 p 区，少量空穴由 p 区扩散到 n 区在 p-n 结处形成由 n→p 的内建反向电场，阻止电子继续扩散；
b. 外加由 p→n 的正向电场，驱动电子不断由 n 区向 p 区流动，电子在 p-n 结处与正空穴复合，产生光子辐射

极管(LED)和注入式结型激光器的工作原理。结型发光的过程可以用图 26 表示。

p-n 结型材料有同质结和异质结两种，利用同一种半导体晶体材料，通过掺杂，可以在 n 型晶体表面上形成 p 型层，或在 p 型晶体表面上形成 n 型层，于是就构成了 n 型及 p 型材料的交界面，便构成同质结构材料，例如将 n 型 GaP 晶体作为衬底，在 1020℃下，先将含有 2%(重量)GaP 的 Ga 熔体置于它的上面，外延生长 n 型层，厚度约为 20μm；再将含有 2%(重量)GaP 和 0.14%(重量)Zn 的 Ga 熔体置于它的上面，在 n 型层上又外延生长了 p 型层。这样就在 GaP 衬底上形成了一个 p-n 结。经测量 n 型层中电子浓度为 $10^{16}/cm^3$，p 型层中空穴浓度为 $5\times10^{17}/cm$。也可以采用其他外延生长的方法来形成 p-n 结，这种由 Ga 制成的 p-n 结型材料的电致发光是带间复合发光，其发射光谱决定于材料的禁带宽度。如果改变基质晶体的组成，例如在 GaP 中掺入 As，形成组成为 $GaP_{1-x}As_x$ 的结型材料，当 x 由 0 增加到 1.0 时其禁带宽可以由 1.4 增加到 2.2eV，其 p-n 结型电致发光光谱峰值则可由 800 改变到 550nm，即可以产生由红外到绿色的多种颜色的发光。由这种材料制成发光二极管可以有红外、红色、黄色和绿色等多种颜色。发光二极管可以在低电压(1～2V)和小电流(<10mA)下工作，发光响应速度快(10^{-7}～10^{-9}s)，寿命长，易于和集成电路匹配，单色性好。因而已广泛地应用于小型文字和数字显示或用作指示灯。

异质结型材料最初只是指两种不同半导体晶体组成的结型材料，如 Ge-GaAs，ZnSe-GaAs 等。后来发展到金属、绝缘体与半导体接触形成的结，也属于异质结，如 Pt-ZnSe，Au-SiO-ZnSe。已经研制的异质结型材料有数十种。

1.8.　稀土发光材料

稀土元素包括周期系中第 57～71 号 15 个镧系元素以及钪和钇共 17 个元素。由于它们在自然界中总是共存于一些矿物资源中，而且它们的化学性质十分相似，所以用一般的化学方法从矿物中分离出单一稀土是十分困难的。在 20 世纪中叶以前的百余年内，主要是用分级结晶的方法分离稀土元素，需要进行数百次以至数千次分步操作。例如要制取纯度为 99%的氧化镨，需要 6～8 个月的时间，进行 4000～5000 次硝酸镨镁复盐的分级结晶。要制得含有 20%的氧化铕的富集物需要六年；如果要把其中的铕的含量提高到 99%的话，则还需要四年进行溴酸铕的分级结晶。因此人们为了得到这 17 种元素，认识它们的物理和化学性质，以至开拓它们的应用，经历了一个漫长的历史过程。

20 世纪初叶，已经知道晶体中如含有少量稀土元素时，在电子束、紫外线和 X 射线激发下会产生特征的线状而不是带状发射。这种发射是由于稀土离子的 $4f^n$ 壳层电子的辐射跃迁产生的，$4f^n$ 电子因为受到 $6s$ 和 $6p$ 壳层屏蔽，所以受到外界的影响较少，能级未被展宽。当时物理学家曾注意到利用稀土离子的线状光谱来研究晶体场效应的问题。但是因为那时很难得到较纯的单一稀土元素，研究工作难以广泛进行。

只是到了 1945 年以后，由于原子能的利用，人们才重新开始认识和掌握稀土元素。这是因为：(1)铀裂变产物中有许多是镧系元素，为了研究裂变过程和利用这些放射性同位素，需要解决它们的分离问题；(2)镧系元素与锕系元素有许多相似之处，研究镧系元素是为研究锕系元素创造条件，积累经验；(3)核燃料及其裂变产物的分离技术和分析方法，也为镧系元素的分离和分析提供了便利。例如 50 年代初期利用离子交换树脂色层分离

技术，可以比较简便地从混合稀土中分离出几十克以至数百克的纯的单一稀土元素，用于研究。在60年代初发现了某些离子中多重能级间布居数反转引起的激光发射现象(如红宝石 $Al_2O_3:Cr^{3+}$ 激光晶体)。因为稀土离子具有多重激发态能级，电子跃迁可以产生可见光辐射，所以一些科学家就转向注意研究固体中稀土离子的性质，相信稀土离子很有可能产生激光辐射。1961年果然发现了第一个稀土激活的激光晶体 $CaF_2:Sm^{2+}$(发射波长约0.7μm)以及 $CaWO_4:Nd^{3+}$(发射波长 1μm)。1962年稀土离子激活的激光晶体的研究就蓬勃开展起来，迄今已有270余种稀土激光晶体。

在60年代中后期，由于把溶剂萃取技术应用于稀土元素的分离和提纯，开始可能得到kg级数量的纯的单一稀土元素。恰好这时工业上又提出了改善彩色电视荧光屏色度不正的要求，于是1965年Levine和Palilla试验把当时已知的一种激光材料 $YVO_4:Eu$ 用作彩色电视荧光屏中的红色发光材料。继而使用 $Y_2O_3:Eu$ 和 $Gd_2O_3:Eu$，最后选用 $Y_2O_2S:Eu$，一直到现在。这是稀土发光材料的第一个突破性的进展，也是在现代工业中数以吨计地大量使用稀土元素的开端。接着就是在70年代初研究并合成了一系列稀土X射线发光材料，如 $Gd_2O_2S:Tb$、$LaOBr:Tb$ 和 $BaFCl:Eu$，用于制作X射线照像用高速增感屏。70年代中期又设计和研究出用于荧光灯用三基色稀土发光材料，如 $Y_2O_3:Eu^{3+}$、$BaMgAl_{10}O_2:Eu^{2+}$ 以及 $LnMgAl_{11}O_{19}:Ce^{3+},Tb^{3+}$，开创了稀土发光材料发展的新时期。

稀土元素的原子具有受到外层电子屏蔽的未充满的 $4f5d$ 电子组态，它们表现出丰富的可跃迁的电子能级和长寿命的激发态能级，能级跃迁通道可多达20万个，因此可以产生紫外-可见-红外很宽光谱范围内的跃迁吸收和发射，可以作为各种广谱的发光材料中的发光中心离子。稀土元素中 $4f$ 壳层全空、半满和全满的元素 La、Y、Gd、Lu 在可见光区没有跃迁发射和吸收，而有很强的传递辐射能量的能力，所以是组成良好发光材料基质的元素。

三价镧系元素离子基态电子的分布如表11所列。$4f$ 亚层共有7个轨道，它们的磁量子数 m_l 依次为 $-3,-2,-1,0,1,2,3$。$M_L=\Sigma m_l$ 是离子的总磁量子数，它的最大值即离子的轨道量子数 L。$M_S=\Sigma m_s$ 是离子的总自旋量子数沿磁场的分量，它的最大值即离子的自旋量子数 S。$J=L\pm S$ 是离子的总量子数，它表示轨道和自旋角动量总和的大小。对于 La～Eu 前7个离子，$J=L-S$；对于 Gd～Lu 后7个离子，$J=L+S$，表中最后一列是离子基态的光谱项 $^{2s+1}L_J$，是一种表示原子或离子所处能量状态的符号。当轨道量子数 $L=0,1,2,3,4,5,6$ 时，分别用大写英文字母 S,P,D,F,G,H,I 来表示 L。左上角标的数字为 $2S+1$，表示光谱项的多重性，右下角标的数字为总量子数 $J=L\pm S$，例如 Nd^{3+} 的 $L=6$，以大写英文字母 I 表示。$S=3/2$，则 $2S+1=4$；$J=L-S=6-3/2=9/2$。所以 Nd^{3+} 的基态能级的光谱项应表示为 $^4I_{9/2}$。

表11 镧系元素离子的基态能级和光谱项

离子	4f电子数	4f轨道的磁量子数							$L=M_{L最大}=\Sigma m_l$	$S=M_{S最大}=\Sigma m_s$	$J=L\pm S$	基态光谱项 $^{2S+1}L_J$
		3	2	1	0	−1	−2	−3				
											$J=L-S$	
La^{3+}	0								0	0	0	$^1S_0$
Ce^{3+}	1	↑							3	1/2	5/2	$^2F_{5/2}$
Pr^{3+}	2	↑	↑						5	1	4	$^3H_4$
Nd^{3+}	3	↑	↑	↑					6	3/2	9/2	$^4I_{9/2}$
Pm^{3+}	4	↑	↑	↑	↑				6	2	4	$^5I_4$
Sm^{3+}	5	↑	↑	↑	↑	↑			5	5/2	5/2	$^6H_{5/2}$
Eu^{3+}	6	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	0	$^7F_0$
											$J=L+S$	
Gd^{3+}	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0	7/2	7/2	$^8S_{7/2}$
Tb^{3+}	8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	$^7F_6$
Dy^{3+}	9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5	5/2	15/2	$^6H_{5/2}$
Ho^{3+}	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	6	2	8	$^5I_8$
Er^{3+}	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	6	3/2	15/2	$^4I_{15/2}$
Tm^{3+}	12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	5	1	6	$^3H_6$
Yb^{3+}	13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	3	1/2	7/2	$^2F_{7/2}$
Lu^{3+}	14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	$^1S_0$

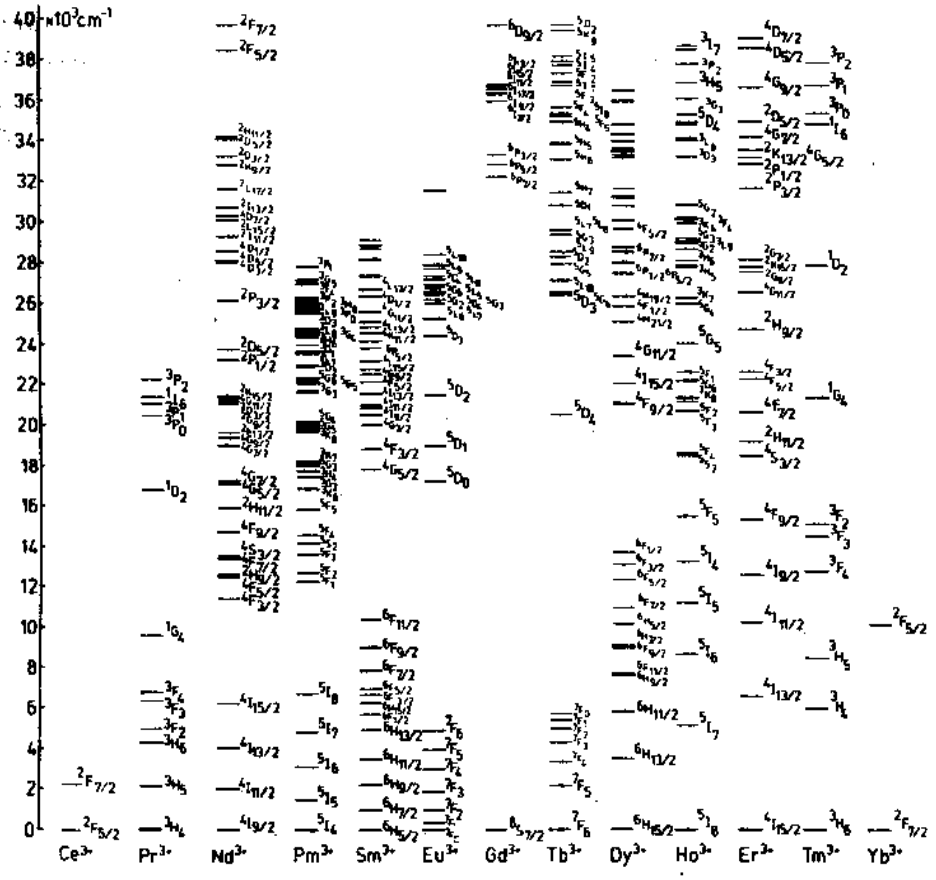


图 27　稀土离子的能级[48]

除 La^{3+}和 Lu^{3+}的 $4f$ 亚层为全空和全满外，其他镧系元素的 $4f$ 电子可以在 $4f$ 以及 $5d6s6p$ 各轨道之间分布，从而产生各种能级[48]（见图 27）。例如镨原子在 $4f^36s^2$ 状态有 41 个能级，在 $4f^36s6p$ 状态有 500 个能级，在 $4f^25d6s^2$ 有 100 个能级，在 $4f^35d6s$ 有 750 个能级，在 $4f^35d^2$有 1700 个能级。但是由于各能级间的跃迁要受光谱选择定则的限制，而且有些能级的能量很高已超出紫外区，所以在从近紫外到近红外光学范围内，能观测到的光谱线所对应的能级数还是有一定限制的。镧系离子的许多激发态能级寿命较长，在 10^{-2}～10^{-6}s 之间，这也是镧系元素可以作为激光和发光材料的依据，此外 $4f^n$ 电子受 $6s6p$ 轨道的屏蔽，很少受到晶体场的影响。因此晶体中镧系元素离子的光谱和自由离子的光谱基本相同，都是线状光谱，只有 Ce^{3+}和 Eu^{2+}离子的发光光谱中有由于 $5d-4f$ 跃迁产生的带状发射。

1.8.1.　作为激活剂的稀土元素

已普遍用作激活剂的稀土离子有 Ce^{3+}，Eu^{3+}，Eu^{2+}，Tb^{3+}。

Ce^{3+}的 $4f^1$ 电子基态能级有两个：$^2F_{7/2}$和$^2F_{5/2}$，其激发态为 $5d$ 能级，$5d$ 能级受晶体场的影响而展宽为带。Ce^{3+}激活的发光材料的发射光谱来源于 $5d\rightarrow{}^2F_{7/2}$，$^2F_{5/2}$辐射跃迁，因此一般包含有两个宽带。发射光谱波长位于紫外或蓝色区域。但是 Ce^{3+}激活的钇铝石榴石 $Y_3Al_5O_{12}$ 发射黄绿色荧光。$4f-5d$ 间的能级跃迁是电偶极允许跃迁，所以 Ce^{3+}的 $5d$ 激发态的平均寿命很短，在 10^{-7}～10^{-8}s 之间。Ce^{3+}激活的发光材料是快速发光体。例如 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$，$Y_2Si_2O_7:Ce^{3+}$和 $YPO_4:Ce^{3+}$都是超短余辉发光材料，用于制作飞点扫描器的阴极射线发光粉。

Eu^{3+}激活的发光材料的发射起源于$^5D_0-{}^7F_j$能级间的跃迁辐射。这些跃迁辐射线的相对强度受基质晶体场的影响。如果 Eu^{3+}离子占据对称中心的话，则发射橙色荧光（发射主峰为$^5D_0-{}^7F_1$）；如果 Eu^{3+}离子占据非对称中心，则发射红色荧光（发射主峰为$^5D_0-{}^7F_2$）或红外荧光（发射主峰为$^5D_0-{}^7F_4$）。使 Eu^{3+}能产生$^5D_0-{}^7F_2$ 跃迁，发射纯正红色荧光的最适合的基质晶体是 Y_2O_3 和 Y_2O_2S，$Y_2O_3:Eu^{3+}$是作为三基色荧光灯粉的成分，$Y_2O_2S:Eu^{3+}$是彩色电视荧光粉的成分。$Y_2O_3:Eu^{3+}$的激发光谱带的峰值在 250nm，是由于 $4f-5d$ 跃迁。Eu^{3+}激活的发光材料也有基质激发和电荷转移激发的情况。电荷转移激发

即 Eu^{3+} 周围的阴离子(如 O^{2-})有可能被激发脱去一个电子转移到 Eu^{3+} 离子的 f 轨道上去,形成 $4f^7 2p^{-1}$ 激发态,例如 $LaAlO_3:Eu^{3+}$ 和 $LiYO_2:Eu^{3+}$ 分别在 310nm 和 238nm 处附近有一个宽的强的电荷转移激发谱带。在 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 中 Eu^{3+} 的电荷转移激发带位于 30000/cm,333nm 处,要比氧化物中的电荷转移带的能级低一些,这是因为 S^{2-} 的电负性较低。随后由电荷转移态弛豫到 ^5D 态,最后产生 $^5D_{2,1,0}\rightarrow{}^7F_J$ 多重基态跃迁的发射。

Eu^{2+} 离子的基态是 $^8S_{7/2}(4f^7)$,最低激发态是 $4f^65d$。Eu^{2+} 作为激活离子在发光材料中产生 $4f^65d\rightarrow4f^7$ 跃迁的窄带发射。但是在某些晶体中,Eu^{2+} 离子也产生 $^6P_J(4f^7)\rightarrow{}^8S_{7/2}(4f^7)$ 跃迁的锐线发射,这意味着 ^6P_J 能级处于 $4f^65d$ 激发带底部之下,晶体中 Eu^{2+} 产生 $f-f$ 跃迁锐线发射的条件是:$4f^65d$ 能级的重心位于较高的能态,即晶体场较弱,$4f^65d$ 能级分裂较小。例如在某些复合氟化物($BaAlF_5$、$SrAlF_5$、$BaSiF_6$)和复合氧化物($BaMg(SO_4)_2$,$SrBe_2Si_2O_7$)中的 Eu^{2+} 产生 $f-f$ 跃迁的锐线发射。Eu^{2+} 激活的碱土金属铝酸盐(如 β-氧化铝 $BaMg_2Al_{16}O_{27}$)和碱土金属卤磷酸盐(如 $Sr_5(PO_4)_3Cl$)都产生 $4f^65d-4f^7$ 跃迁的窄带发射,发射峰值波长为 450nm 左右的蓝色荧光,是三基色荧光灯中的蓝色发光材料。Eu^{2+} 激活的 SrB_4O_7 也可以产生紫外区的荧光,峰值波长为 368nm,这种发光材料可以作为诱捕害虫的荧光灯用材料,也可以用于激发装饰用的荧光染料和作为促使皮肤黝黑的光源。制备 Eu^{2+} 激活的发光材料时,需要将配料在弱的还原性气氛中(如 $5\%H_2-N_2$ 或 $CO-CO_2$ 中)进行焙烧。

Tb^{3+} 离子是重要的发射绿色荧光的激活剂。基质中 Tb^{3+} 离子的浓度较低时也可以产生 $^5D_3-{}^7F_J$ 跃迁的蓝色或紫色发射,但当浓度升高时,就发生 $^5D_3$ 跃迁发射的浓度猝灭和 $^5D_4$ 跃迁发射增强,例如在 $La_{1-x}Tb_xOBr$ 中,当 Tb^{3+} 浓度为 5%(mol)时,$^5D_4-{}^7F_5$ 跃迁的绿色发光增强,而当 Tb^{3+} 浓度为 0.3%(mol)时,$^5D_3-{}^7F_5$ 跃迁的蓝色发射最强,两者最佳浓度相差 10 倍多,这是由于发生了下列交叉弛豫过程:

$$^5D_3\rightarrow{}^5D_4\text{ 和 }{}^7F_6—{}^7F_0$$

Tb^{3+} 的激发(吸收)光谱是一个位于紫外区的强的宽带,相当于由 Tb^{3+} 的基态向 $4f^75d$ 激发态能级的跃迁,随即由 $4f^75d$ 无辐射弛豫到 $^5D_3$ 或 $^5D_4$ 这两个长寿命的激发态,然后发生由 $^5D_3$ 或 $^5D_4$ 能级向 ^7F_J 多重基态能级的跃迁辐射。

1.8.2. 组成基质的稀土元素

稀土中的钇、镧、钆、镥这四个元素分别为不具有 $4f$ 壳层、以及 $4f$ 壳层全空、半满和全满。它们的激发态能级均较高,在可见光范围内没有吸收和发射。因此可以构成作为发光材料基质的化合物。例如它们可以构成 Ln_2O_2S、Ln_2O_3、$LnPO_4$、$LnOX$、$GdMgB_5O_{10}$、$Y_3(Al,Ga)_5O_{12}$ 等无色透明的基质晶体,其中 Ln=Y、La 或 Gd。镥在稀土中的含量少,价格昂贵,每克 Lu_2O_3 的价格为 10 美元,因此不可能用 Lu 作为基质化合物的组分。

钆和镧已广泛地用于合成 X 射线发光材料的基质。$Gd_2O_2S:Tb$ 和 $LaOBr:Tb$ 先后被合成用于 X 射线照像增感屏。近年来又开发出 $LnTaO_4$ 类(Ln=Y,Gd,Lu)X 射线发光材料。它们的晶体形貌是多面体,具有很大的密度(例如 $GdTaO_4$ 的 $d=8.81g/cm^3$),很适合于制作增感屏。$GdTaO_4$ 的本征发射是 Gd^{3+} 的 $f-f$ 跃迁发射,但是当掺入少量 Nb^{5+} 时,则 Gd^{3+} 的发射被猝灭,可以产生峰值波长为 430nm 的宽带发射。

三基色荧光灯中,红色发光材料 $Y_2O_3:Eu$ 的用量最大。大部分绿色发光材料的化学组成中包含有多种稀土元素,既利用 Tb^{3+} 离子作激活剂,也利用 Ce^{3+} 离子作为敏化剂,而且还利用 Gd^{3+} 作为能量传递过程的中间介质,例如 $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb$ 和 $GdMgB_5O_{10}:Ce,Tb$。Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 共激活的磷酸钇 $YPO_4:Ce,Tb$ 和硅酸氧钇 $Y_2O(SiO_4):Ce,Tb$,也是良好的绿色发光材料。用稀土元素作基质成分的阴极射线发光材料,最大量的是彩色电视荧光屏中的红色发光材料 $Y_2O_2S:Eu$,它所使用的氧化钇的量是以百吨计,氧化铕的用量是它的十分之一。其次是彩色投影电视荧光屏中 Ce 或/和 Tb 激活的钇铝镓石榴石 $Y_3M_5O_{12}:Ce,Tb(M=Al,Ga)$,它可以承受大电流密度和高的阳极电压。

从以上讨论可以知道,目前已大量用于发光材料的稀土元素还只有镧、铈、钇、铕、铽这五种元素,钇、铕、铽是属于稀土资源中含量少的成份,因此产量小、价格高。虽已用于制备发光材料,但使用量不很大的稀土元素有钆、钷、铥、镥等。因此稀土元素在发光材料中的作用尚未充分发挥出来。作为产生新型发光材料的源泉和宝库,稀土元素在发光材料中的应用还有待开拓,固体发光的全过程包括激发能的吸收、能量在晶格中的传递、发光中心内电子的有效跃迁辐射。应该研究包含各种稀土元素离子的化合物如何适应激发条件、有效地吸收和传递能量、最终使稀土离子产生适当波长的高效率的跃迁辐射。应该着重研究和开发那些在资源中含量较多的稀土元素(如镧、钷、镥等)的发光性质及应用。在开拓稀土元素的应用中,要综合考虑以下几个问题:稀土资源中各元素含量的局限性;稀土工业生产中的成本和产品价格;分离出的各种单一稀土元素的综合的充分利用;单一稀土的纯度、价格和可使用性之间的关系;分离过程中天然比例的或经过调整的比例的混合稀土的利用。

1.9. 发光材料的制备

目前已经工业规模生产和广泛应用的发光材料有近百种,它们大多数是无机化合物,例如硫化物、氧化物、卤

化物和含氧酸盐类，发光材料都是晶体，具有某些典型矿物的晶型和对称的晶体结构，如闪锌矿、纤锌矿、白钨矿、硅锌矿、红宝石等。多数发光材料是无色透明的多晶粉末，也有以单晶、薄膜和晶态的形态应用，无机发光材料一般都具有高熔点、高密度、高生成热和低的溶解度，这些都反映晶体内部化学键强度大，因此它们的物理和化学性质比较稳定。

发光材料的制备通常是将各种原料化合物按材料的化学组成要求的摩尔比，均匀地混合在一起，然后在适当的气氛中和一定温度下焙烧，使主要成分（基质）形成组成固定的化合物晶体，少量的掺杂成分（激活剂）在晶体中形成发光中心。为了使合成反应容易进行和促进产物的晶化过程，还需要在反应物中加进百分之几的助熔剂，如碱金属卤化物等。制备过程是获得良好发光材料的关键。原料的纯度、原料的配比以及反应时的条件对于发光晶体的组成、化学整比性、物相结构、杂质和缺陷都有影响。

制备发光材料要求很高纯度的原料，因为微量甚至痕量的有害杂质会破坏发光体的发光性能，如降低其发光效率，改变发射光谱，延长发光衰减时间。某些杂质的存在可能导致发光的猝灭（猝灭剂），例如百万分之几的Cu、Fe、Co、Ni、Pb等的存在，会使硫化物的发光强度降低一半。这些有害杂质多半是由原料中带来的，或者是由反应容器和周围气氛玷污的。因此制备发光材料的原料需要预先提纯至荧光纯级，即其中有害杂质的含量降低至对发光无害的数量级（<1ppm）。制备反应时所使用的水、容器和各种试剂都需要达到高纯要求。提纯原料可以采用化学沉淀法、分步结晶法、络合吸附色层法。

例如提纯硫酸锌和硫酸镉的方法，是在12～15%（重量）的盐类溶液中加NH_4OH直到有氢氧化物沉淀出现，而后加1%（重量）丁二酮肟的弱碱性溶液沉淀镍，放置30分钟后，再加3%（重量）的二乙氨基二硫代甲酸钠的溶液以除去铜和钴。然后加活性炭粉、搅拌、沉降，最后过滤。用过二硫酸铵溶液来氧化溶液中的锰使其转化为二氧化锰沉淀出来。这样可以得到杂质含量低于0.1ppm的纯溶液。

络合吸附色层法是一种提纯原料的好方法[49]它是用纯活性炭粒与少量有机螯合剂混合后填充在第一吸附柱中，另外只用纯活性炭粒再充填在第二吸附柱中。将两柱串接。将拟提纯的硫酸锌溶液先后通过第一和第二吸附柱。由于杂质金属离子与有机螯合剂络合物的稳定常数远大于锌络合物的稳定常数，再利用它们生成的络合物在炭柱上吸附性的不同，以及它们在流动相（溶液）和固定相（炭柱）之间分配系数的差别，可以把杂质离子吸附截流在炭柱上，使纯硫酸锌溶液流出。

用这种络合吸附色层法也可以有效地提纯稀土元素镧、镨、钐、钆、铽、钬、铒、钇等的硝酸盐或氯化物溶液，除去其中的Fe、Cu、Co、Ni和Pb等非稀土杂质到1ppm以下[50]，所使用的螯合剂以5,7-二溴-8-羟基喹啉的效果最好。实验证明反应机理是：螯合剂溶于水相后，被活性炭表面吸附，形成一个具有极大表面积的络合吸附柱，当杂质离子通过时与螯合剂反应，生成螯合物分子吸附在活性炭表面上。沿着溶液流动的方向，形成一个连续的、无限级数的吸附交换过程，从而保证了这种方法可以高效地和大容量地除去杂质，提纯溶液。这种方法的设备简单、可以使用直径1m、高4m的大吸附柱，生产效率高，成本很低。

1.9.1. 基质化合物的合成

目前广泛使用的商品发光材料有以下各类化合物：氧化物，硫属化物，硅酸盐，锗酸盐，磷酸盐，砷酸盐，钨酸盐，钼酸盐，硼酸盐，钒酸盐，硫氧化物，氟化物等。基质中的阳离子多数是碱土金属、锌、镉、稀土元素等。这些化合物多数是溶解度小、熔点高的化合物，因此可以采用从溶液中沉淀的方法和高温下固相反应的方法来制备这些化合物。在制备基质化合物的同时掺入或以后掺入适当的激活剂，经过焙烧，使激活剂离子进入基质化合物，最后形成发光材料的晶体。

从溶液中合成基质化合物是很常用的方法，例如制备硫化锌和硫化镉时，是将H_2S通入$ZnSO_4$或$CdSO_4$溶液时生成的。钨酸钙是用$CaCl_2$溶液和Na_2WO_4溶液在缓慢加入和不断搅拌的情况下互相反应而合成的：

$$ZnSO_4(l)+H_2S(g)\longrightarrow ZnS(s)+H_2SO_4(l)$$

$$CdSO_4(l)+H_2S(g)\longrightarrow CdS(s)+H_2SO_4(l)$$

$$CaCl_2(l)+Na_2WO_4(l)\longrightarrow CaWO_4(s)+2NaCl(l)$$

为了最后能制得粒度细小均匀、结晶完善的粉晶，在溶液反应中要适当地控制溶液的浓度、酸度、温度、还要控制通入气相的速度和压力。反应完毕后还要使沉淀陈化一段时间，然后在生成的固态化合物中，加入相应的激活剂和助熔剂，混合均匀后，在高温下焙烧、晶化，便形成相应的发光材料的粉晶。

有时从溶液中生成的并不是基质化合物本身，而是它的母体化合物。例如在制备$Ca_{10}(PO_4)_6(F,Cl):Sb,Mn$时，是首先用氯化钙溶液和磷酸氢二铵溶液反应，生成$CaHPO_4$。适当控制反应条件，可以得到结晶形貌合适的方板形$CaHPO_4\cdot 2H_2O$，然后与$CaCO_3$、$CaF_2$、$CaCl_2$及$Sb_2O_3$、$Mn_3(PO_4)_2$等混合后，在900℃焙烧，便生成粒度适中的具有磷灰石结构的卤磷酸钙。固相反应中包含有几个反应步骤，比较复杂。

1.9.2. 由固相反应制备发光材料

更多的发光材料是由固态原料混合物，直接在高温下焙烧而制备的。在固相反应中，反应的推动力是体系自

由能(包括粉末表面能)的降低。反应过程中发生各组分晶粒间物质的互扩散,有时也通过局部的液相(助熔剂)和气相(如 O_2、HF 等)进行扩散。以上述荧光灯用发光材料 $Ca_{10}(PO_4)_6(F,Cl):Sb,Mn$ 的制备为例来说明焙烧过程中的化学反应:

$$2CaHPO_4 \xrightarrow{450℃} Ca_2P_2O_7+H_2O$$

$$CaCO_3 \xrightarrow{800℃} CaO+CO_2$$

$$Ca_2P_2O_7+CaO \xrightarrow{800℃} Ca_3(PO_4)_2$$

$$3Ca_3(PO_4)_2+\frac{1}{2}CaF_2+\frac{1}{2}CaCl_2 \xrightarrow{1150℃} Ca_{10}(PO_4)_6(F,Cl)$$

实际上反应比较复杂,不仅包括上述一些固体的热分解和固相间的化合,而且由于 $CaCl_2$—CaF_2—$CaCO_3$ 形成低共熔体而发生液相输运,以及由于气态 POF_3 中间产物的生成而发生下列气相输运反应:

$$18Ca_2P_2O_7+14CaF_2 \xrightarrow{600\sim700℃} 5Ca_{10}(PO_4)_6F_2+6POF_3$$

$$18CaCO_3+6POF_3 \xrightarrow{600\sim700℃} Ca_{10}(PO_4)_6F_2+18CO_2+8CaF_2$$

尽管反应机理复杂,但是发现整个反应是以 $CaHPO_4$ 为基础而进行的,因为反应产物卤磷酸钙的结晶形貌决定于 $CaHPO_4$ 的形貌。激活剂 Sb^{3+} 和 Mn^{2+} 离子都占据 Ca^{2+} 离子格位。

薄膜型发光材料多数是采用真空气相沉积、化学气相输运、气相反应沉积等方法来制备。真空气相沉积是在一个真空室内装置有源物质(包括激活剂)及基板(玻璃、石英等),采取直接加热或电子束轰击方法加热源物质使之蒸发。使它沉积在基板的表面上形成厚度约 50μm 的薄膜,随后在指定种气氛中进行热处理,使薄膜晶化和使激活剂离子进入晶格,用这种真空气相沉积方法可以制备 ZnS、CaF_2、$Zn_3(PO_4)_2$、$CaWO_4$ 和 Zn_2SiO_4 等材料的薄膜。

气相反应沉积方法常用于制备 ZnS 和 ZnO 发光薄膜,这个方法是在接近大气压的反应器中,在加热的情况下通入反应物气体(如 H_2S 或 O_2)和粉末(如 Zn 粉),以及挥发性激活剂元素或化合物,这些物质在气相中反应并沉积在基体板上。

化学气相输运方法,是用一种气态反应物(输运剂)作用于一种固态源物质上,生成的气态产物被输运到基板上,在那里发生分解,将源物质沉积下来。源区和沉积区保持不同的温度,这样就能不断地循环反应,在基板上便形成了一层薄膜。例如利用下列气相输运反应,可以制备 ZnSe 薄膜:

$$ZnSe(固)+I_2(气) \underset{沉积区(830℃)}{\overset{源区(850℃)}{\rightleftharpoons}} ZnI_2(气)+\frac{1}{2}Se_2(气)$$

用类似反应可以制备 CdS 透明薄膜,制备 CdS、ZnS、GaP 和 GaAs 多晶薄膜,激活剂可以添加在源物质中,或以挥发性化合物的形式通入反应器中。用化学气相输运方法还可以外延生成 Ge、GaAs 和 GaP 薄膜,也可以生长 p-n 结。

1.10. 经济概况

发光材料中最大量的一项产品是用于制造荧光灯的卤磷酸钙荧光粉。1990 年,在中国的年产量约 1000 多吨,全世界的年产量超过 6000t;产量占第二位的是彩色电视用的荧光粉,中国的年产量为约 300t,世界的年产量约为 2000t,黑白电视用的荧光粉的产量已处于稳定状态,中国每年约生产 30t,三基色荧光灯用的发光材料生产正在发展中,估计全世界的年产量约为 200～300t,中国每年约生产 20 余吨;X 射线发光材料也是比较大宗的产品,每年约有数十吨的产量。

在中国生产发光材料的工厂有上海的跃龙化工厂、上海荧光材料厂、北京化工厂、南京华东电子管厂和营口荧光材料厂等等。世界上其它生产发光材料的工厂有:美国的西屋电气公司(Westinghouse Electric),西尔凡尼亚 GTE 公司(Sylvanic GTE)和通用电气公司(General Electric),荷兰的菲立浦(Philips)公司,德国的奥斯拉姆(Osram)和英国的托恩(Thorn),日本的东芝、松下、化成和前苏联的斯塔夫洛波尔(Ставрополь)等公司。

2. 有机荧光材料

2.1. 概 述

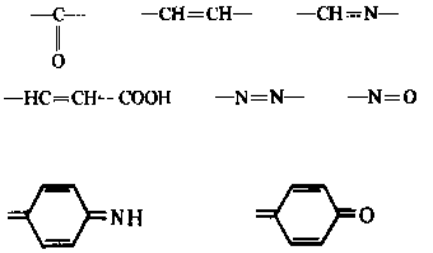
有机荧光材料是这样一些有机化合物,它们可以吸收紫外线或可见光,把其中部分的辐射能量转变为较长波长的荧光。有机荧光材料不同于一般的有机染料。一般有机染料所呈现的颜色是由于吸收了白光(如日光)中的一部分,而把其它部分反射出来而产生的。例如白光照射在涂有黄色染料的织物上,由于黄色染料分子的电子跃迁频率与蓝色光的频率相同,所以吸收白光中的蓝色成分,而反射出蓝色的补色光—黄光。被吸收的那部分辐射能量基本上转化为热能,而有机荧光材料,虽然多数也是有机染料,但是它们除了可以反射一部分可见光之外,它们还可以把所吸收的那部分可见光的能量有效地转变为长波的可见荧光发射。由于发射荧光与反射光的叠加,因此有机荧光材料具有特别明亮的色彩。例如罗丹明 B 就是一种良好的红色荧光材料。它还可以和罗丹明 5G、荧光黄等混合制成一系列宽色调的荧光材料,它们的色

调可以包括黄绿、黄色、橙色、猩红、红色、品红等。有机化合物分子结构的研究，原子和分子的电子理论，价键理论和分子轨道理论等，使人们对于有机荧光材料及其与光的相互作用有了较深入的认识。

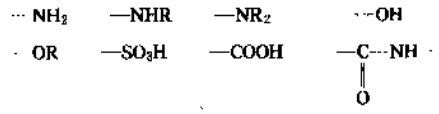
有机荧光材料可以用作荧光增白剂、荧光试剂、荧光染料、荧光颜料、激光染料，用于荧光分析、跟踪检测、交通标志、核技术中的闪烁体，太阳能转换技术中的荧光集光器等。在工业、农业、医学、轻纺工业、能源工业和国防等领域，都有广泛的应用。

2.2. 有机荧光化合物的结构和发光的关系

有机化合物在光照下能否发射荧光和发光效率如何，主要与它们的化学结构有关。有机荧光化合物分子都具有共轭双键结构。分子中有发射荧光的集团，称之为发色团。发色团必须和共轭双键相连接，形成线性的或环状的共轭双键体系，使得化合物具有吸光或发色的能力，如：



分子中还包含有使光谱红移和增大发光效率的助色团，助色团是一些电子给体，如：



发色团和助色团组合起的结构称之为色原。凡具有刚性的、不饱和的平面型多烯或芳烃环结构的有机荧光化合物都有较高的荧光效率。任何有利于提高 π 电子共轭度的结构改变都将提高荧光效率，并使荧光波长红移，例如

化合物	荧光效率	荧光波长 nm
苯	0.07	283
联苯	0.18	316
4-乙烯联苯	0.61	333

有机荧光化合物，按照其色原类型或不饱和体系结构，可以分成四类：

(1) n-π* 体系色原，这类化合物是不发射荧光的有色染料。

(2) 电子给体-电子受体色原，是强荧光材料。

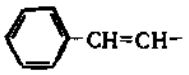
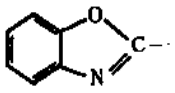
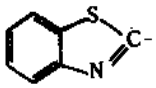
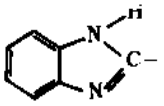
(3) 菁染料型色原，也都是强荧光材料。

(4) 环状和非环状多烯烃型色原，其中少数化合物是发射荧光的。

2.2.1. 电子给体-电子受体色原

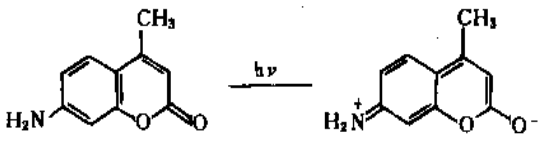
表 12 列出常见的电子给体和电子受体集团：

表 12　电子给体和电子受体集团

电子给体集团	电子受体集团
强电子给体	氰基　−C≡N
氨基　−NH_2	羰基　>C=O
烷基氨基　−NHR	乙烯基　−CH=CH−
二烷基氨基　−NR_2	苯乙烯基　 
氧离子基　−O^-	丙烯酸酯基　−CH=CH−COOR
弱电子给体	β-甲基丙烯酸酯　−C(CH_3)=CH−COOR
羟基　−OH	苯并噁唑基　 
烷氧基　−OR	苯并噻唑基　 
	苯并咪唑基　 

如果在带有 6 个 π 电子的苯环的邻位或对位上连接上上述的电子给体和电子受体，就能使所生成的化合物有效地紫外光和可见光，并发射荧光，在稠环体系中，例如在萘环上，电子给体和电子受体之间也必须保持共轭价键的结构方式，以保证电子的输运途径，这是一个必须遵循的规律。

例如 7-氨基-4-甲基香豆素 (1)，作为电子给体的氨基可提供其孤对电子与苯环共享，而分子中的甲基丙烯酸酯基则具有从苯环中接受电子的趋向。在此分子中，电子给体和电子受体彼此处于对位，部分电子就有可能由氨基氮原子移向羰基氧原子。分子吸收了紫外光子，会使电子进一步移动，使分子转变为高能级的极化态 (2)

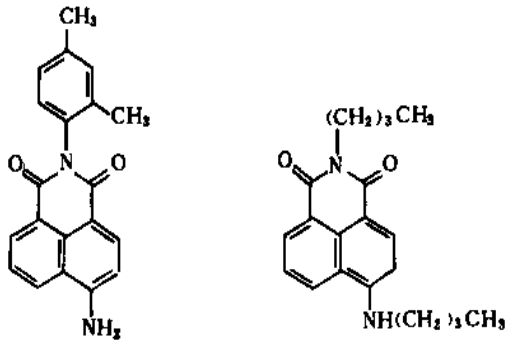


(1) (2)

当这个分子从其第一激发单重态跃迁回到基态，则就会释出光子而产生荧光。

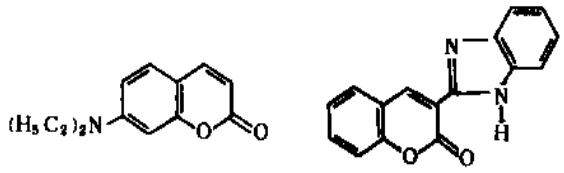
这类化合物对环境的pH值变化是非常敏感的。如在上述化合物(1)的溶液中加入酸，分子中氨基氮原子上的孤对电子就获得氢离子而形成铵盐，铵盐的氮不能与苯环共轭，从而使化合物的荧光发射强度显著降低。如在铵盐溶液中再加碱以除去氢离子，则可恢复其在紫外线照射下发射荧光的能力。氨基的烷基化可以加强其氮原子的给电子能力，因而可增强化合物对紫外线的吸收以及其发射荧光的强度，并使荧光波长红移。一般说来，二烷基化比一烷基化效果好，乙基化比甲基化的增强效果更好，苯环上的羟基是很弱的电子给体，但当用碱处理这类化合物时，即将化合物转变为酚盐，则羟基就转变为强的电子给体—O^-，化合物荧光增强，例如7-羟基香豆素和荧光素在碱性条件下可以发射很强的荧光。当用酸对它们中和时，荧光迅速减弱，直到完全消失。即使用水稀释时，也会由于水解而使荧光减弱。

氨基的烷基化虽能增强其作为电子给体的给电子能力，但往往会减弱化合物发光的稳定性。例如荧光黄[2478-20-8](3)分子中带有未被取代的氨基，其荧光稳定性属于中等。另一种类似的单烷基化氨基的化合物CI-溶剂黄43[12226-96-9](4)，虽然它的荧光较荧光黄更红更强，但是其荧光稳定性较差，在这两种化合物中，电子受体都是两个羰基，芳烃基是萘而不是苯。

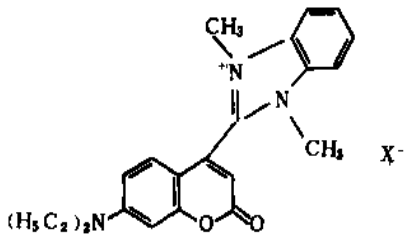


(3) (4)

为了获得较深色调的色原，可以引入更为复杂的受体集团或使几种受体进行线性加合。如7-二乙基氨基香豆素[20571-42-0](5)是一种无色但能发射蓝色荧光的材料，如在其3位上联上苯并咪唑基时，则转变为香豆素[27425-55-4](6)，其色调变黄并发射绿色荧光。如更进一步使咪唑环上的氮原子烷基化，可得到具有(7)式结构的化合物碱性黄40[12227-86-2]，它是一种黄色的比非碱式底物更稳定的材料。



(5) (6)



(7)

这种由电子给体/电子受体的组成的色原，会受到溶解它们的溶剂或树脂的性质和结构的影响。溶剂或树脂的极性愈强，它们发射的荧光波长愈长。这种导致荧光红移效应的溶剂的极性由弱到强的顺序如下：

烷烃<芳烃<酯<醇<酰胺

如果溶剂与荧光化合物形成了络合物或新的化合物，或促使荧光化合物电离，则荧光的波长和强度都会发生明显的改变，统称为溶致变色，这中间存在着某些经验规律[51]。

2.2.2. 菁型色原

菁型色原是奇数交替体系，体系中至少有两种等同的或接近等同的共振式，这类色原中的开链阳离子色原如(8)所示：

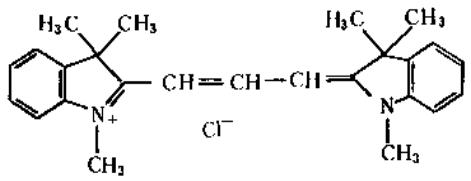
$$R_2\dot{N}-(CH=CH)_n-CH=\dot{N}R_2X^-$$
$$R_2\dot{N}=CH-(CH=CH)_n-\dot{N}R_2X^-$$

(8)

如其末端的氮原子为氧所取代，则就构成一种菁型色原，氧原子上带有一负电荷。

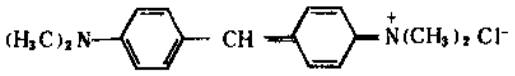
在多数菁中，氮原子是杂环的一部分。CI碱性红12[6320-14-5](9)就是一种真正的菁型荧光化合物，它产

生红色的荧光，但是它的荧光稳定性不如罗丹明 B，这种奇数交替型的色原中存在着沿共轭链面扩展的非键分子轨道，它具有完全非定域的 π 电子，因此和电子给体/电子受体型色原中的情况有所不同。



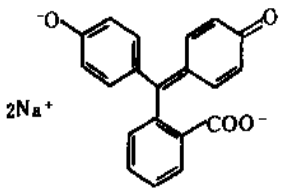
(9)

有理由可以把一些老的熟知的碱性染料归属于菁型色原[52]。在这类染料分子中芳基参与构成共轭链而不改变色原应有的特征，例如二芳基甲烷染料双（二甲基氨基苯）甲醇蓝（Michler's Hydrol Blue）(10)：

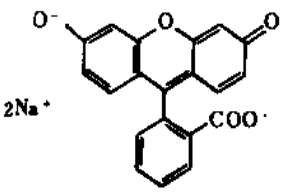


(10)

除全胺外，多数简单的二芳基甲烷或三芳基甲烷并不具有强的荧光，例如熟知的酚酞 [518-51-4] 指示剂，它的碱式就是红色但无荧光 (11)，但是如果在它的上部两个苯环之间插入一个氧桥，就得到一种发射强绿色荧光的碱式荧光素 [518-47-8] (12)。

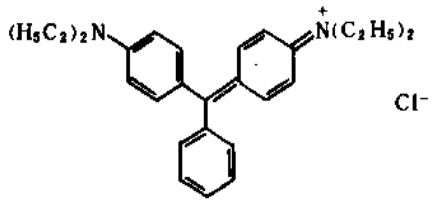


(11)

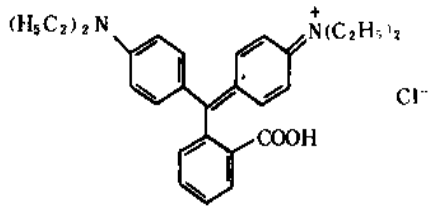


(12)

从这个例子可以看到分子的刚性化对于改进化合物的荧光功能有着重要的作用。又如在 CI 碱式绿 1 (CI42040) [633-03-4] (13) 染料分子中，如果插入一个氧桥，并在下面的苯环上连上一个羧基，就可以形成著名的红色荧光物质罗丹明 B (CI45170B) [81-88-9] (14)，极大地增强了荧光强度。



(13)

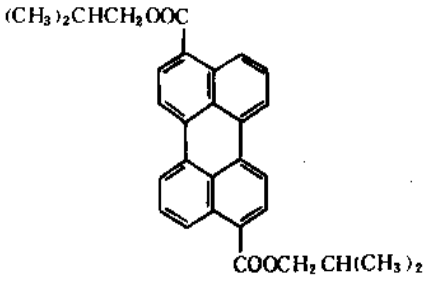


(14)

在罗丹明 6G (CI45160) [989-38-8] 分子中，下部苯环上的羧酸乙酯基妨碍苯环的自由旋转，从而使苯环与上面的三个环的平面处于互相垂直的位置，减少了它们之间电子的相互作用，从而保持了荧光强度和稳定性。

2.2.3. 环状烯烃色原

第三类色原是多环芳香碳氢化合物，如芘、苉等，也包括环状多烯烃色原，结构中含有多于二环或三环的稠环芳香化合物常是致癌物质，因此给使用带来不便，在芘环上含有拉电子基团时，肯定可以得到发射荧光的化合物，例如能发射绿色荧光的热塑灿烂黄 10G [2744-50-5] (15)，其结构式为：



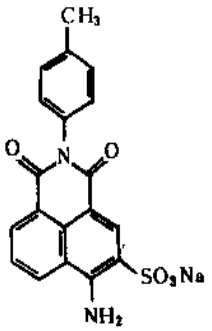
(15)

2.2.4. 分子结构中有害于荧光的基团

在设计合成有机荧光化合物时，要避免引入硝基和偶氮基。含有偶氮基的染料很多，但是它们受激发时，激发态能量很容易通过偶氮基的顺-反异构化而损耗，因此荧光量子产率甚低。氟原子具有很大的电负性，当氟存在于带有电子给体的苯环上时，它的诱导效应是可以消除化合物发射荧光的可能。将溴、碘或重金属离子等引入染料分子中时，都会显著降低荧光强度。这是因为重原子的存在，能使激发单重态通过系间跨跃转变为激发三重态，随后将电子的激发态能量转变为热，这种现象叫做荧光量子产率降低的重原子效应。

磺酸化可以增大染料的水溶性。磺酸基具有拉电子能力，但当它处于电子给体基团的邻位时，会减弱化合

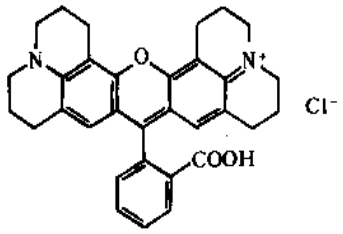
物的荧光，例如灿烂磺化荧光素 FF [2391-30-2] (16)，其荧光较未磺化的化合物鲜明，但强度较弱。



(16)

如果分子内的醌基占有主要地位，则该化合物一般不发射荧光。例如几乎所有的蒽醌染料都不发射荧光。

分子的刚性结构与化合物的荧光强度密切相关。具有刚性结构的分子，不仅可以减少激发态能量经由分子内旋转而引起的能量损耗，而且还可以减少分子内低能振动引起的能量损失，从而可以提高化合物的荧光效率。一个典型的例子是罗丹明 101 [41175-43-3] (17)，它是在罗丹明 B 的基础上通过将两个氨基氮原子各自都固定在两个环中，使得它的荧光量子产率达到 100%，而且荧光不随温度改变。



(17)

分子的立体异构对荧光也有显著影响。如反式 1,2-二苯乙烯有强烈荧光，而其顺式异构体则无荧光。这是由于顺式异构体的原子不处于同一平面，电子振荡的一个分力和苯基振动在同一方向，可能因为偶合作用，将能量在振动中损耗掉。

2.3. 有机荧光化合物的发光机理

当许多原子结合形成有机化合物的分子时，原子中的电子轨道经过线性组合，形成具有一定形状和电子密度的分子轨道。在常温下，分子中的电子处于最低能量状态，自旋方向相反的两个电子总是成对地处于一个轨道中。苯环的大多数 σ 电子在碳原子之间形成价键，把碳原子构成六元环，同时连接 6 个氢原子。此外，不成对的 6 个 π 电子轨道在垂直于苯环的平面上形成大 π 键，当苯环成为一个色原分子的共轭体的一部分时，π 电子轨道中的电子密度会有所变化。分子中每个原子都具有各种振动状态，只有在绝对零度下，原子才会处于最低的振动态，即所谓零点振动态，当温度升高时，在分子的基态上又增加有分子的伸展、弯曲和扭曲振动等，一个由 50 个原子构成的荧光物质的分子可以具有 150 多种振动。

2.3.1. 电子能级

图 28 表示一种荧光物质的 π 电子可能发生的各个能级之间的典型跃迁，分子中 π 电子的基态单重态用 S_0 表示，它代表分子的可能的最低电子能级，分子可以被激发到较高的电子能量状态，如 S_1 或 S_2，这些高能态也具有一些振动能级，以一些横线表示。

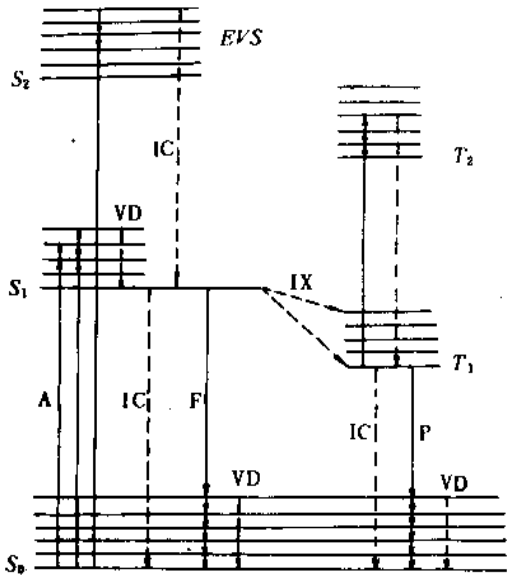


图 28 有机荧光分子的能级图

电子能级	跃迁	寿命，s
S_0—基态单重态	A—激发吸收	10^{-15}
S_1—第一激发单重态	VD—振动退激	$10^{-13}\sim10^{-11}$
S_2—第二激发单重态	IC—内转换	$10^{-13}\sim10^{-11}$
T_1—第一激发三重态	F—荧光发射	10^{-8}
T_2 第二激发三重态	IX—系间跨越	$10^{-8}\sim10^{-7}$
EVS 激发振动态	P—磷光发射	10^{-4}～数秒

当荧光物质分子受到激发时，它吸收紫外线或可见光的量子 $E=h\nu$ (h 是普朗克常数，ν 为辐射频率，或 $E=hc/\lambda$ (c 是光速，λ 是辐射波长)，当 π 电子被光量子由 S_0 态激发到 S_1 态，电子由 $\pi\rightarrow\pi^*$，π^* 电子轨道要较未激发的 π 轨道展宽一些，相邻的两个电子距离增大一些，振

幅也增大，相应增加的振动能沿共轭分子传递给其它原子，这种振动退激过程进行极快，约在 10^{-13}～10^{-11}s 内完成。

除了这种原子间的振动之外，分子中的原子集团还具有一些转动能级附加在色原体系的总能级之上。分子中的原子与极性溶剂结合时，也会改变分子内的共轭程度。所有这些附加的影响，在亿万个分子中会形成数目极多的附加能级，不论基态还是激发态都是如此。因为分子在吸收光量子后，可以从任何一个众多的基态能级跃迁到任何一个众多的激发态能级，所以室温或室温以上色原的吸收光谱是连续的宽带。

2.3.2. 荧光发射

如图 28 所示。经过吸收过程 A 和振动退激过程 VD 之后，分子降到了或接近于第一激发单重态 S_1 的最低能级。但是在达到 S_1 的最低能级之前，还能发生色原结构骨架中键长的调整，随后分子由 S_1 态跃迁到基态 S_0，并发射荧光，因为跃迁可以由 S_1 到 S_0 的各个亚能级（如图中 F 所示），所以荧光发射光谱也是宽带谱。

如果入射光子具有足够的能量，能将电子从基态激发到第二激发单重态 S_2，则可能发生其它过程，S_2 态的寿命很短，小于 10^{-11}s，S_2 态的部分能量迅速地转换为原子间振动，后者又把能量传递给分子的其它部分或其它分子。这个过程叫作内部转换 IC，是一种无辐射过程分子损失这部分能量后体系就降到 S_1 态，S_1 态的寿命为 10^{-8}s，从 S_1 态既可跃迁到 S_0 态发射荧光，也可能发生其它竞争过程。

不管激发光量子的能量（波长）是多少，只要能把分子激发到 S_1 激发态以上，都可以产生 S_1—S_0 态的跃迁荧光发射。但是激发光量子的能量不能过高，以致使荧光物质发生光分解，因为荧光的能量总是小于激发光的能量，所以荧光的波长总是大于激发光波长，这种现象叫作斯托克斯位移。

2.3.3. 其它竞争过程

处于第一激发单重态 S_1 的分子，除了发生荧光辐射跃迁之外，还可能发生下列几种过程：

(1) 经过分子内转换 IC，把能量转换为原子间振动，传递给其它分子。

(2) 经过系间跨越 IX，将能量转变为第一激发三重态。三重态是具有平行自旋的不成对电子的状态，即电子自旋方向发生了变化，从基态到三重态的跃迁是一种禁戒跃迁，但从激发单重态到激发三重态的跃迁是可能的，三重态的寿命较长，为 10^{-4}s 以上。如果从三重态跃迁到基态单重态，就产生磷光现象。因为这种跃迁需要先把平行自旋电子转变成反向自旋的电子，所以磷光的持续的时间较长。

(3) 发生荧光猝灭。当荧光化合物的温度升高时，当化合物溶解于含有重原子（如溴原子）或有害于荧光的原子集团（如硝基）的溶剂中时，都会发生荧光猝灭，如果溶液中荧光物质的浓度较大时，也会发生荧光的浓度猝灭，例如罗丹明类荧光化合物的溶液浓度超过 0.5%（重量）时，就发生荧光猝灭。

紫外线和可见光的辐射，会分解荧光物质的分子而破坏其发射荧光，溶解荧光物质的介质对荧光物质的抗光辐照能力的影响很大，如水会加快荧光物质的光分解过程，而树脂类的固体介质则有助于荧光物质的抗光性质，因为它们可以降低分子内的运动和能量传递，早期的荧光材料在户外使用只能持续发光 20 天，而某些现代的日光下发光的荧光屏，经过 9 个月也能保持其鲜亮的色彩，荧光屏上常要涂上一层聚丙烯酸酯薄膜以吸收有害的紫外线。

2.4. 有机荧光化合物的应用[52]

2.4.1. 荧光增白剂

有机荧光化合物的一个很重要的用途是用作荧光增白剂，添加在各种纤维、塑料、纸张中。因为增白剂可以吸收 340～400nm 之间的紫外光，发射紫色（415～429nm）或蓝色（430～440nm）荧光，可以和织物上或物品上因日久形成的黄色互为补色，从而消除黄色而产生洁白的效果。

荧光增白剂化合物在 70 年代已有 200 多种到 1984 年已注册专利 4000 多项，产量达 3 万多吨，按其结构分类，主要有二苯乙烯型、香豆素型、吡唑啉型、苯并氧氮茂型和苯二甲酸酰胺型。按溶解度可分为亲水性和疏水性两类，亲水性增白剂又可分为阳离子型和阴离子型，阳离子型增白剂如 DaitophorAN 用于腈纶的增白，阴离子型增白剂如 VBL 用于棉纤维织物的增白，疏水亲油型增白剂用于聚酯纤维、聚氯乙烯塑料（另见荧光增白剂）。

2.4.2. 荧光染料和荧光颜料

荧光染料（颜料）在吸收短波长的可见光之后，既能反射出长波长的可见光，又能发射出可见荧光，所以具有比普通染料（颜料）更高的亮度和鲜艳的色彩。除了大量地应用于纺织品和塑料制品的着色之外，还广泛地用于制作广告宣传牌，交通安全标志，消防车、救护车以及其它紧急营救器具的特征标志，公路上工作人员的安全服饰，猎人、伐木人的服饰。荧光标志在文件、档案、票据、证券上作为符号密码之用。荧光染料制作的荧光笔，由于其透明而且色彩鲜艳，可用于标志书籍中的重点等。荧光染料在这方面的应用，可以直接使用它们的水溶液或有机溶液。但是有机荧光化合物更大量的

是用于制备荧光颜料，即将荧光化合物溶于尚未聚合固化的合成树脂内，经过热固化，或者熔于热塑性熔融态的合成树脂中，经过冷却固化，得到易脆裂的固态树脂，然后将固态树脂粉碎磨细，得到粉末状荧光颜料，这种荧光颜料还可以用于生产荧光油墨、油漆、涂料等。

例如将溶剂黄 44 这种荧光染料溶解于改性的脲甲醛的丁醇溶液中，然后慢慢加热到 90℃，加酸使之凝胶化，再在 140～150℃下固化，最后将热固化的产物粉碎磨细到所需的粒度。这种早期的凝胶树脂荧光颜料发光稳定性差，难于研细，对环境的湿度很敏感。现在大量的荧光颜料是以甲苯磺酰胺-三聚氰胺-甲醛型的热塑性树脂作为母体，其工艺步骤为[54]：将对或邻甲苯磺酰胺、三聚甲醛和 B-阶未改性三聚氰胺-甲醛树脂的混合物在 170℃下加热 15min，然后加入罗丹明 B (CI 碱性紫 10)、罗丹明 6GDN（碱性红 1）或溶剂黄 44 等荧光染料，并继续加热，当冷却时，完全聚合的树脂在约 115℃时凝固，最后生成橙色到红色的荧光树脂，很容易粉碎成细粉状。

除酚醛和脲甲醛树脂外，还可以用聚酰胺类或聚酯类树脂作为荧光颜料的母体。例如用异佛尔酮二胺和苯二甲酸为原料，通过缩聚而合成聚酰胺树脂，在 200℃熔融，加入罗丹明 B，冷却，固化成易脆裂的树脂，易粉碎成粉末。这种荧光颜料很适合用于注塑成型的塑料的着色，这种荧光颜料可以耐 315℃的温度 15min[55]，一种聚酯类母体是用 1,2,4-苯三酸、丙二醇和苯二甲酸酐以及少量硫酸催化剂混合加热聚合而成的。在其中加入罗丹明 BDC，可以制得亮蓝红色荧光颜料，它可以溶于二甲基甲酰胺和乙醇中，它的软化温度为 118℃[56]，这类荧光颜色具有很好的耐热性和鲜亮的色彩，很适合用于塑料着色。

荧光颜料还可以作为生产荧光涂料、油漆、印刷油墨等的原料，荧光印刷油墨还可直接由荧光染料来制造，例如将三聚甲醛、邻-或对-甲苯磺酰胺、荧光染料和三聚氰胺等在油性展色剂中加热并高速搅拌反应而成。油性展色剂是先将浓度为 50%（重量）的苯乙烯的醇酸树脂溶液，以含固体 50%（重量）的量加入高沸点油墨用油中，再将 60 份这种油溶液与 40 份亚麻仁油混合而成。这样制成的荧光油墨是以聚合的球状荧光微粒为分散相和以油基为分散介质的乳液，这种乳状荧光油墨适合用于石油和活版印刷[57]。

还有一类可溶性荧光高聚物产物，可溶于溶剂制作各种调色剂，用作柔版和凹版印刷油墨。一般说来这类荧光材料也是三聚氰胺-甲醛-甲苯磺酰胺型产品。用醇和酯混合物作为溶剂。为使这种产品可用于在薄膜上进行柔版印刷，可加入硝化纤维、聚酰胺等其它树脂加以改性。

荧光油漆是将荧光颜料混合于醇酸清漆或丙烯酸清漆中制成的。这种荧光油漆的发光稳定性较差，因此使用时，是以较厚的涂层涂在白色基板上，油漆的表面还要涂上一层透明的吸收紫外线的薄膜，这样可以延长其荧光寿命一倍。

2.4.3. 激光染料

有机荧光化合物在激光技术中可以用作发射激光的介质，液体染料激光器就是利用各种有机荧光化合物作为介质在激活空腔中循环，以单色的激光光源（如氩离子或氮分子激光）或闪光灯作光泵，激发荧光化合物的分子，产生布居数反转而发射连续荧光。这种液体激光器与固体激光器相比，具有许多优点：造价低，没有损伤问题，转换效率高，产生的激光波长范围很宽，从紫外区到红外区 (310～1300nm) 的范围内都有适当的荧光染料可供选择。如果在一组光激活空腔中使用多种荧光染料，则可以产生可以连续调谐的激光。例如各种激光染料在乙醇溶液中的光谱特性如表 13 所示。一些酞菁染料和三芳基甲烷染料发射的激光波长在 750～814nm，多次甲基染料的激光波长可达 1285nm。在激光染料的分子中引入不同的基团，可以改变其发射荧光波长、荧光量子效率以及荧光稳定性等。

表 13 激光染料乙醇溶液的光谱特性[58]

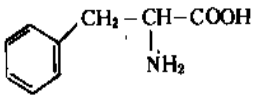
化合物	激发波长 nm	吸收波长 nm	发射波长 nm	效率 %
三联苯		278	340	0.02
二苯基氧杂双氮茂	347	306	377～381	15
香豆素 120	347	354	430～447	30
4-甲基-7-羟基香豆素	347	368	443～467	35
香豆素 47	347	375	448～473	35
香豆素 30	347	415	488～516	20
香豆素 7	347	442	495～542	20
罗丹明 6G	530	530	565～574	20
罗丹明 C	530	554	584～596	50
噁嗪 17	530	555	645～658	35
噁嗪 18	530	628	692～714	20
尼罗蓝 B	530	628	687～697	15
过氯酸噁嗪 1	530	645	727～739	25

2.4.4. 荧光分析[59]

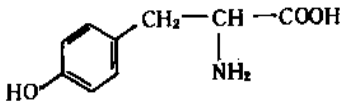
荧光分析是一种广泛采用的分析技术。荧光分析法灵敏度高、选择性好、分析速度快、重现性好以及所需试样量少。对于一些荧光很弱或没有荧光的物质，可以先使它与有机荧光化合物进行物理吸附，或使它经过化学反应生成具有荧光的化合物，然后再进行荧光分析。这

种荧光分析方法已在工业、农业、医学、生物学和环境科学中广泛应用。

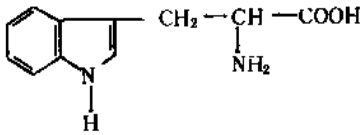
例如荧光分析可以为氨基酸的分析提供一种高灵敏度的分析方法，其灵敏度可达 ng 分子量级，在 20 种氨基酸中，只有色氨酸、酪氨酸和苯丙氨酸有天然荧光，它们的相对荧光强度比为 100：9：0.5，这也是由于它们的结构效应。



苯丙氨酸



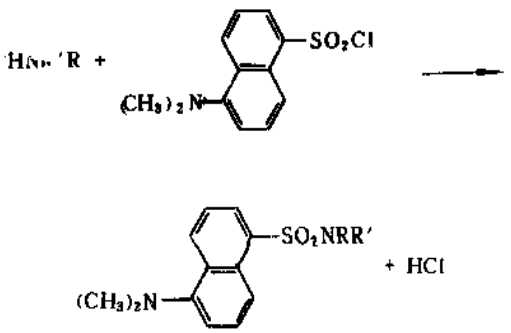
酪氨酸



色氨酸

从它们的化学结构式可以看出：苯丙氨酸只有一个苯环和一个—CH_2—侧链，所以它的荧光很弱。酪氨酸在丙氨羧基的对位上比苯丙氨酸多一个电子给体的羟基，因此它的荧光增强了 20 倍。色氨酸结构中又增加了一个吲哚环，体系中 π 电子共轭度增大，因此它的荧光强度增强了 200 倍。

对于不具有荧光的氨基酸，可以先使它们和 1-二甲氨基萘-5-磺酰氯反应，然后用荧光分析法进行定量分析：



对于无机物，先要使它和有机荧光化合物反应生成具有荧光的络合，再进行测定。

2.5. 安全与防护

作为粉末状产品的荧光颜料生产，它的安全防护措施和一般粉末产品的生产相同。如要求操作人员在粉碎磨细操作时，必须在通风集尘的条件下和佩带防尘面具。荧光颜料不存在发生燃烧或爆炸的危险，也容易用水和洗涤剂洗净除去，荧光颜料一般被认为是无毒的。下面列出两种荧光颜料的实验室动物毒性实验结果（见表 14）。

表 14　荧光颜料的实验室动物毒性实验

LD_{50}	三聚氰胺-甲醛树脂类荧光颜料	聚酰胺类树脂类荧光颜料
急性口服，g/kg	16.0	10.25
急性皮肤，g/kg	23.0	10.25
急性尘埃吸入，mg/L 空气	4.4（4h）	1.1
对眼睛的刺激性	无明显刺激	轻微刺激

参考文献

[1] Crosswhite, H. M., Crosswhite, H., in Dieke, G. H. (ed.), "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals", Interscience Publishers, New York, 1968.

[2] Curie, D., in Di Bartolo B. (ed.), "Optical Properties of Ions in Solids" p. 71, Plenum Press, New York, 1975.

[3] Blasse, G., *Rev. Inorg. Chem.*, **5**, 319(1983).

[4] Di Bartolo, B. (ed.), "Radiationless Processes", Plenum Press, New York, 1980.

[5] Di Bartolo, B. (ed.), "Energy Transfer Processes in Condensed Matter", Plenum Press, New York, 1983.

[6] Di Bartolo, B., "Optical Interactions in Solids", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.

[7] Butler, K. H., "Fluorescent Lamp Phosphors, Technology and Theory", The Pennsylvania State University, University Park, 1980.

[8] Thornton, W. A., *J. Opt. Soc. Am.*, **60**(3), 457(1972).

[9] Koedam, M., Opstelten, J. J., *Light Res. Technology*, **3**, 205 (1971).

[10] Smets, B. M. J., *Mater. Chem. Phys.*, **16**(3/4), 283(1987).

[11] Leskelä, M. "Rare Earth Spectroscopy", in "Proc. Int. Symposium", p. 617, Wroclaw, Poland, Sept. 10~15, (1984).

[12] Vestegen, J. M. P. J., Radielovic, D., Vrenken, L. E., *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1627(1974).

[13] DE 2816069(1982), Watanabe, M., Nishimura, T., Omi, T., Komoto, K., Kobya, T., Shimizu, K.

[14] Bourcet, J. C., Jong, F. K., *J. Chem. Phys.*, **60**, 34

(1974).
[15] Бендерская, Л. Н., Новикова, Г. И., Ратнер, И. М., Пономарев, Ю. В., Сб. Научн. Тр. ВНИИ Люминофов, **34**, 23(1988).
[16] 橋本典嗣, 松永数, 佐藤建, 三菱電機技報, **61**(8), 609(1987).
[17] Saubat, B., Vlasse, M., Fouassier, C., *J. Solid State Chem.*, **34**, 271(1980).
[18] Saubat, B., Fouassier, C., Hagenmuller, P., Bourcet, J., *Mater. Res. Bull.*, **16**, 193(1981).
[19] de Hair, J., *J. Lumin.*, **18/19**, 797(1979).
[20] de Hair, J., Konijnendijk, W. L., *J. Electrochem. Soc.*, **127**(1), 161(1980).
[21] Leskelä, M., Saakes, M., Blasse, G., *Mater. Res. Bull.*, **19**, 151(1984).
[22] *National Techn. Rep.*, **33**, 44(1987).
[23] Van Kemenade, J. T. C., Berns, E. G., Peters, R. C., *C. I. E. 20th Sessions*, D702(1983).
[24] Bickford, E. D., Dunn, S., "Light for Plant Growth", Kent State University, Kent, Ohio, 1972.
[25] Stevels, A. L. N., Pingault, F., *Philips Res. Reports*, **30**(5), 277(1975).
[26] Brixner, L. H., Bierlein, J. D., Johnson, V., in Kaldis, E. (eds), "Current Topics in Materials Science", vol. 4, p. 47, North-Holland, New York, 1980.
[27] Su Mian-zeng, Xu Xiao-lin, Gong Man-ling, Ruan Shen-kang, *J. Less-Common Metals*, **93**, 361(1983).
[28] Su Mian-zeng, Sun Xiao ping, *Mater. Res. Bull.*, **22**(7), 879(1987).
[29] Sonoda, M., Takano, M., Miyahara, J., Kato, H., *Radiology*, **148**, 833(1983).
[30] Takahashi, K., Shibahara, Y., Miyahara, J., *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1492(1985).
[31] US 3617743(1971); US 3666676(1972); US 3795814(1974), Rabatin, J. G..
[32] Rabatin, J. G., *Electrochem. Soc., Extended Abstracts*, **75**-1, 467, 198(1975).
[33] 苏勉曾, 王彦吉, 高等学校化学学报, **3**(特刊), 7(1982); *Electrochem. Soc., Extended Abstracts*, **83**-1, 929(1983).
[34] Wichersheim, K. A., Alves, R. V., Buchanan, R. A., *IEEE. Trans. Nucl. Sci.*, **17**, 57(1970).
[35] US 3562174, 3515675, 3705858(1972); 3856698(1974); 3878119, 3904546(1975); 3974389(1976).
[36] Wolten, G. M., *Acta Crystallogr.*, **23**, 939(1967).
[37] Brixner, L. H., Chen, H. Y., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2435(1983).
[38] Brixner, L. H., *J. Electrochem. Soc*, **111**, 690(1964).
[39] Blasse, G., Bril, A., *J. Lumin.*, **3**, 109(1970).
[40] 刘行仁, 发光学报, **10**(3), 243(1989)。
[41] Garlick, G. F. J., in Goldberg, P. (eds), "Luminescence of Inorganic Solids", chap. 12, p. 698.
[42] Meyer, V. D., *J. Electrochem. Soc.*, **119**(7), 920(1972).
[43] 荧光粉名词术语中国标准。
[44] 中国科学院长春物理研究所、中国科学技术大学固体发光编写组编,《固体发光》, 66页, 160页, 中国科学技术大学出版, 合肥, 1976年。
[45] Okno, K., Abe, T., *J. Electrochem. Soc.*, **134**(8), 2072(1978).
[46] Leeuw, D. M., Mutsaers, C. A. H. A., Mulder, H., Klaasen, B. H., *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1009(1988).
[47] Pankove, J. I., "Electroluminescence", Spring-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977.
[48] Hufner, S., "Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds", Academic Press, New York, 1978.
[49] Гурич, А. М., Гапон, Т. Б., Рабинович М. С., Химическая промышленность, (1), 31(1956).
[50] 黄竹坡、郭风瑜、侯品成, 高等学校化学学报, **2**(4), 401(1981)。
[51] Reichardt, C., "Solvent Effects in Organic Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979.
[52] Schäfer, F. P. (eds), "Dye Lasers", Topics in Applied Physics, 2nd ed., vol. 1, p. 16Springer Verlag, New York, 1977.
[53] 杨锦宗、张芊卉, "有机荧光化合物的发展及其应用", 化学通报, (9), 34(1985)。
[54] US 2938873(1960), Kazenas, Z.
[55] US 3915884(1975), Kazenas, Z.
[56] US 3922232(1975), Schein, A. K.
[57] US 3412035(1968), McIntosh, M. D., Kazenas, Z., Switzer, J. L..
[58] Алексеева, В. И., Шалаев, В. К., Лукьянец, Е. А., Химическая промышленность, (10), 19(1981).
[59] 陈国珍主编,《荧光分析法》, 科学出版社, 北京, 1975年。

基本参考文献

1. Goldberg, P. (eds), "Luminescence of Inorganic Solids", Academic Press, New York, 1966.
2. Di Bartolo, B. (eds), "Luminescence of Inorganic Solids", Plenum Press, New York, 1978.
3. Crosswhite, H. M., Moos, H. W. (eds), "Optical Properties of Ions in Crystals", Wiley-Interscience, New York, 1967.
4. 中国科学院长春物理研究所、中国科学技术大学固体发光编写组编,《固体发光》, 中国科学技术大学出版, 合肥, 1976年。
5. McLaren, K., "The Colour Science of Dyes and Pigments", p. 39, Adam Hilger Ltd., Bristol, 1983.
6. Griffiths, J., "Colour and Constitution of Organic Molecules", Academic Press, London, UK, 1976.
7. Judd, D. B., Wyszecki, G., "Color in Business, Science and Industry", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York,

1967.

8. Venkataraman, K., "The Chemistry of Synthetic Dyes", Academic Press, New York, vol. 5, 1971.

9. Kayer, E. G., Hall, T. N., "A Survey of Recent Literature on Chemiluminescence and Fluorescence in Solution", AD 683673, Navel Ordnance Lab. Maryland, U. S. A., 1986.

fajiao

发　酵　Fermentation

李友荣　华东化工学院生化工程系

1. **概述** …… 41
1.1. 定义 …… 41
1.2. 沿革 …… 42
2. **发酵的方式、应用和分类** …… 43
3. **发酵过程及工艺控制** …… 44
3.1. 菌种的选育 …… 44
3.2. 培养基的选择 …… 45
3.3. 培养基、发酵罐及其附属设备的灭菌 …… 45
3.4. 种子的制备 …… 45
3.5. 影响发酵的一些因素及其控制 …… 46
3.5.1. 温度对发酵的影响 …… 46
3.5.2. pH 对发酵的影响 …… 46
3.5.3. 溶解氧浓度对发酵的影响 …… 47
3.5.4. 呼吸商与发酵的关系 …… 47
3.5.5. 溶解 CO_2 对发酵的影响 …… 48
3.5.6. 菌体浓度的监控 …… 48
3.5.7. 过程中的补料控制 …… 49
3.5.8. 发酵过程的泡沫控制 …… 49
3.5.9. 发酵罐的结构对发酵的影响 …… 50
3.5.10. 染菌的防治 …… 50
3.6. 青霉素发酵工艺要领 …… 50
3.7. 谷氨酸发酵 …… 51
4. **发酵动力学** …… 51
4.1. 分批液体深层发酵过程的生长动力学 …… 51
4.2. 过程基质消耗动力学 …… 52
4.3. 产物合成动力学 …… 52
5. **固体发酵** …… 53
6. **连续发酵** …… 54
7. **膜过滤发酵** …… 55
8. **计算机在发酵过程监控方面的应用** …… 55
9. **展望** …… 56
参考文献 …… 56

1. 概　述

早在四千多年前，中国就会酿酒。龙山文化遗址中曾出土许多酒器，如盉、高脚杯、小壶等。商代甲骨文中有大量关于酒的记载。《世本》中说："帝女令仪狄始作酒醪，变五味"，"仪狄作酒，禹饮而甘之"，又述："杜康造酒"。《商书》中也有报道："若作酒醴，尔维曲蘖；若作禾羹，尔维盬媒"。这里"曲"是指酿酒时用的含菌种培养物的固体发酵起子；"蘖"是指麦芽一类出芽的谷物。5世纪，北魏，贾思勰著的《齐民要术》中详细记载了制曲酿酒的发酵技艺。

六千年前建造的埃及金字塔处发现面包一类的发酵产物。中国人和日本人用大豆发酵做酱油已有数千年的历史。埃及第四王朝，约公元前2500年便有用大麦制麦芽进行啤酒发酵的记载。数百年来巴尔干人就喜欢喝酸牛奶，这是一种乳酸杆菌发酵的产物。

莫定发酵的理论基础是在19世纪末期，法国微生物学家巴斯德(Louis Pasteur)首先发现酵母的发酵作用，将面粉的糖分转变成酒精和二氧化碳，二氧化碳气泡使面团呈蜂窝状膨胀。巴斯德的发现为发酵过程提供了理论依据，促使生物学原理和工程学原理相结合，形成了发酵工程。尽管在几千年前人类已经在发酵食品的制作上掌握了发酵的某些技巧，而至本世纪中叶 DNA 体外重组技术的建立，使发酵工程成为构建现代生物技术重要内容之一。因此，可以认为"发酵"是一项有悠久历史和近期突破的工程技术。

1.1. 定　义

现代发酵工程是利用微生物和动植物细胞的某些特定功能，通过工程技术手段产生有用的物质或直接利用微生物获得产品的一种技术体系。狭义的发酵是指以有机化合物作为电子给体和终端电子受体的产能分解代谢

过程，即厌氧下葡萄糖经生物作用分解代谢为乳酸或乙醇的过程。广义的发酵是指原材料被微生物转化为有用产物的生化反应过程。近来，有学者采用生物反应过程(bioprocess)来包括广义的发酵。

1.2. 沿 革

发酵工业的年代发展史可分为五个重叠阶段[1]，见表1。1900年以前列为第一阶段，产物仅限于酒类、啤酒和醋。巴斯德证明，酿造是某些微生物专一性作用的结果。在这一阶段发明了分离和繁殖酵母的纯培养方法，建造了一种用于生产啤酒和酒类的木制发酵罐[2]和生产醋的好气发酵罐[3]，并建立了培养基的巴氏消毒法和酿造过程控制的初步概念，如温度控制。这一阶段的发酵过程是凭经验而不是科学运行的。

第二阶段（1900～1940）发展的主要产物是面包酵母、丙酮-丁醇、柠檬酸、葡萄糖酸、甘油、淀粉酶、转化酶、蛋白酶、核黄素和山梨糖等。这一阶段最为重要的进展是面包酵母和有机溶剂发酵工艺的建立和改进。面包酵母的生产是一种好气代谢过程，氧的不足会使糖耗增加，代谢趋向生成乙醇，因而减少酵母的生产。这种现象称为巴斯德效应。通过限制基础料液中易利用碳源的异化或发酵过程补料的方法可以避免这一效应的出现。采用多孔空气分布器可改善氧的供给，满足酵母生长的要求[4]。

第一次世界大战期间 Weizmann 开拓了丙酮-丁醇发酵。这种发酵采用了200m³级能耐蒸汽灭菌的圆筒形发酵罐。由于有机溶剂、柠檬酸和葡萄糖酸发酵的成功，化学工业界对微生物发酵刮目相看，为40年代无菌好气发酵

表1 发酵工业年代发展史

阶段	主要产物	反应器	过程控制	培养方法	质量控制	试验工厂设施	菌种选育
(一) 20世纪前	醇类	木桶，容量达25m³，酿造业曾用制制容器	使用温度计，比重计和热交换器	分批	无	无	用纯种酵母培养物
	醋	木桶，浅托盘，细流过滤器		分批	无	无	用优良种子发酵
(二) 1900～1940	面包酵母、甘油、柠檬酸、乳酸和丙酮-丁醇	钢制容器(丙酮-丁醇) 200m³，面包酵母培养使用空气分布器，较小反应罐用搅拌器	pH电极，离线控制	分批，分批-补料系统	无	无	用纯种培养
(三) 1940～现在	青霉素、链霉素等抗生素，赤霉素、氨基酸、核苷酸、酶、生物转化	机械搅拌通气罐，无菌操作，标准发酵罐	可灭菌pH电极，溶氧电极，闭路控制，逐步计算机化	分批，分批-补料，连续培养	很重要	越来越普遍	诱变或原生质体融合等方法选育，试验方案重要
(四) 1960～现在	用烷烃和其它原料生产单细胞蛋白	压力循环，压力喷射式容器，用于克服传质问题	计算机闭路控制	连续培养，培养基再循环	很重要	很重要	基因工程手段改造生产菌种
(五) 1979～现在	用微生物生产胰岛素，干扰素等本来不能合成的产物	同第三、四阶段所用的发酵罐	同第三、四阶段用的传感器和控制手段	分批，分批-补料或连续培养	很重要	很重要	用基因工程技术将外来基因克隆入寄主内

技术的推广开辟道路。这一发展说明，从实验室放大到生产规模需要化学家、生物学家和工程师的合作。

发酵工业发展的第三阶段是从本世纪40年代开始的。第二次世界大战对抗生素的大量需求也促进发酵工业的发展。青霉素发酵是深层好气发酵过程，很易遭受杂菌污染，需解决大量无菌空气的供应，高粘度发酵液的通气搅拌问题。早期青霉素发酵的效价（u/ml）很低，菌种改良便成为随后许多年的重要研究课题。为了开发新工艺、新技术和进行工艺的有效放大，这一阶段还建立了中间试验车间。另一个重大进展是掌握了青霉素的大规模提取技术。这一时期的发酵品种迅速增加，其中有抗生素、维生素、氨基酸、有机酸、酶和甾类化合物的生物转化。

60年代初期开始大规模生产作为饲料的单细胞蛋白（SCP），从而进入工业发酵发展的第四阶段。用于抗生素生产的机械搅拌发酵罐的规模为50～150m³。因饲料价格较低，这就要求大规模培养，以降低成本。烷烃是潜在的碳源，这类发酵对氧的需求更高，因而促进大型加压喷射和加压循环发酵罐这类生物反应器的研究。这一阶段的工业发酵主要采用分批、分批-补料工艺，有些品种，如SCP、丙酮-丁醇的生产则应用连续发酵收到好的效益。例如，ICI公司采用容积为2300m³的加压循环发酵罐生产SCP，连续运转时间超过100天[5]。它所带来的无菌操作问题远大于40年代抗生素工业所遇到过的。高效率的发酵罐结构，连续灭菌技术和计算机系统利用等减少了人为的错误。这类超大型发酵罐的安全运转现已不成问题。

发酵工业发展进入第五阶段（从1979年开始）的里程碑是基因工程的崛起。应用基因克隆技术不仅可以把编码某一产物的外源基因转移到微生物寄主内，让它生产只有高等生物才能合成的产物，如胰岛素和干扰素，也可用它来提高工业微生物的生产能力。

另外，利用能消化污水中的有机物的生物（含有微生物和原虫的活性污泥）来处理生活污水和工业污水，推动了污水处理过程的发展。新近开始用发酵技术来培养从动物衍生的离体细胞以生产干扰素、单克隆抗体等，用植物细胞来生产次级代谢物，如生物碱、香料和调味品等。

微生物中霉菌、酵母、链霉菌和细菌是今日用于各种发酵的主要生产菌种。无论用什么菌种、培养基、生产哪一种产物，工业发酵过程均很相似。它们都需在一定条件下培养出大量特性相近的细胞。同一设备只需稍许更动，便能用来生产酵母、酶、抗生素、氨基酸和其它发酵产物。最简单的发酵莫过于把微生物与培养基混合，让其生长繁殖，合成产物。较为复杂和先进的大规模发酵过程则要求控制微生物所处的整个生活环境，以便发酵过程能按所需方向进行。发酵过程的优点还有，与步骤繁多的化学合成相比，可在常温常压下进行，能量消耗较少，转化效率较高，专一性强和最终产物的质量较高。

2. 发酵的方式、应用和分类

从发酵沿革来看，发酵工业已发展成为一种多学科互相渗透的大规模产业。按生化反应方式发酵主要分为两大类：厌氧发酵和好气发酵。按发酵方式分类，不外乎固体发酵和液体发酵两大类；其中液体发酵又有表面与深层之分，液体深层发酵又有批式、分批-补料和连续发酵以及最近发展的膜过滤发酵等方式。按其应用可分为生物质（biomass）、细胞组分、代谢物、生物转化和生物污水处理等五大类[6]，见表2。

表2 按应用的发酵分类方法

分 类	产品和应用
1. 细胞，生物质	面包酵母、单细胞蛋白（SCP）
2. 细胞组分	酶：淀粉酶、纤维素酶、葡萄糖异构酶、葡萄糖氧化酶、转化酶、乳糖酶、脂酶、果胶酶和蛋白酶等
	核酸：5′-核糖核苷酸和核苷
3. 代谢物	
初级	有机酸：柠檬酸、葡萄糖酸、乳酸
	氨基酸：谷氨酸、赖氨酸、天冬氨酸
	醇酮烷：乙醇、丙酮-丁醇、甲烷
次级	抗生素：杆菌肽、头孢菌素、红霉素、灰黄霉素、卡那霉素、新霉素、制霉菌素、青霉素、链霉素、金霉素、土霉素、四环素等
	其它：麦角胺、赤霉素
4. 生物转化[8]	山梨糖、高果糖浆、青霉素母核：6-APA
5. 生物污水处理	活性污泥生物氧化、厌氧消化

发酵的方式及其特点和应用范畴见表3。

按产物形成与生长是否同步也可将发酵分为三类[7]：第一类是产物合成与菌体生长几乎平行，无生长与生产期之分，见图1a。属于这一类产物的有乙醇。第二类是产物合成与菌生长部分同步，发酵过程呈现两个峰值如图1b所示。进入生长旺盛期时伴随基质快速消耗，几乎无产物形成，随后生长开始减速时便形成产物和大量消耗基质，这类产物有柠檬酸、衣康酸和某些氨基酸等。第三类是生长和产物形成明显分为两期，见图1c。产物不是由分解代谢直接产生，而是由无定向代谢途径合成的。许多抗生素和维生素的生产属于这一类。除了这三种类型外还可能存在第一与第二之间或第二与第三之间的类

型，前者如乳酸，后者如氨基糖苷类抗生素。

表3 发酵的方式

发酵方式	操作特点	应用范畴
液体表面	在器皿、浅盘的液体培养基上层静置培养	早期青霉素生产
液体深层分批式	发酵罐有标准式，气升式，循环式，套筒式；用气流、液流或机械搅拌，过程用物理、化学参数控制	用于抗生素、氨基酸、酶制剂等发酵
分批-补料[9]	过程控制采用加糖、补料以减少分解代谢物阻遏	抗生素、氨基酸、酵母
连续[10]	可提高产率，是研究发酵动力学与调节的有效方法，但实验成本高，存在无菌操作，菌种退化问题，需高度熟练人员操作	工业生产规模应用不多，现主要用于SCP，丙酮-丁醇，酒精生产和污水处理
膜式[11]	滴流过滤器，转盘，填充床，海绵式反应器	（动物）细胞培养，细菌冶金，醋的生产
固体[12]	简便，便宜，可挑选单细胞菌落，过程控制手段不多	菌种的维持，遗传研究，酶的生产，堆肥

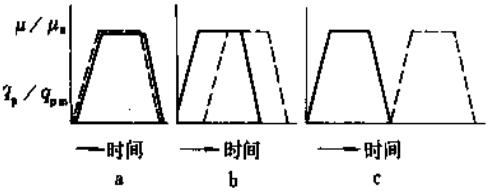


图1 分批发酵的三种类型

比生长速率 μ 与比生产速率 q_p 的关系

a. 与生长有关联的产物；b. 混合生长关联型产物；

c. 非生长关联的产物发酵

———产物；———细胞

3. 发酵过程及工艺控制

无论哪一类发酵均含以下六个基本组成部分：(1)菌种选育和保藏；(2) 用于维持，复壮，种子制备和发酵的培养基；(3) 灭菌主要包括罐和管道灭菌，培养基实罐或连续灭菌和空气系统的灭菌；(4) 活力高，无杂菌的种子制备；(5) 在最适工艺条件下发酵；(6) 下游分离过程，包括三废处理。

典型的发酵过程及其6个基本组成部分的相互关系示于图2。

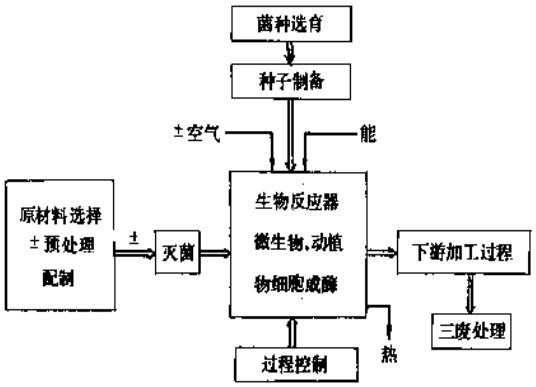


图2 典型发酵的各工段

发酵过程总的生产效率取决于各工段的效率。因此，选育性能稳定和优良的生产菌种，及其培养基，优化生产菌种所需的发酵条件和设备，建立相应的先进产物回收工艺和三废处理方法是必要的。

3.1. 菌种的选育

工业发酵的头等大事莫过于选育一种性能优良和稳定的生产菌种，并以此菌种的性能作为工艺和工程设计的依据。为了防止菌种的衰退，应选择一种不易变异的，可靠的保藏方法。有五种常用方法可供选择：(1) 保存于营养琼脂斜面；(2) 保存于沙土管中[13]；(3) 以抽干的小米或大米孢子方式保藏；(4) 用冷冻干燥方法保藏[14]，以上均保藏于4℃冰箱内；(5) 保藏于低温液氮(−196℃)中[15]，这种保藏方法存活率最高。通过质量检查可以确定能保藏的最长时间[16]。

工业发酵过程的产率的提高在很大程度上取决于菌种。早期工业青霉素发酵的效价只有几十个单位[17,18]，现已提高上千倍。1980年的青霉素发酵单位已达75ku/ml，比1970年的生产水平提高4倍。这主要归功于优良菌种的选育。近年来，菌种选育方法有很大进步，除了常规的诱变选育[19,20]外，还应用细胞原生质体融合[21~23]，杂交[24,25]，噬菌体转导和定向诱变[26]方法并与理性化筛选技术结合[27]，提高了良种选育效率。新近，还应用基因工程技术有目的地改造工业菌种的生产性能[28]，大幅度提高了菌种的生产能力和适应较苛刻的环境条件[29]，如耐高温菌种。

3.2. 培养基的选择

培养基是提供生产菌种生长和合成产物的物质和能量的源泉。因此，培养基的选择必需满足生产菌种营养、生产目标和设备规模的需求。异养微生物的营养基本需求是碳-能源（糖或多糖类），氮源（复合有机氮或无机氮源），矿物盐（磷酸盐、硫酸盐等）和若干生长因子（B族维生素等）[30]。大多数发酵可利用来源丰富，便宜的农副产品作为碳源，见表4，而微量元素一般可从自来水或原材料中获得，但还需补充一些无机盐，如氮、磷、硫和钙盐。所需生长因子多为B族维生素及其有关化合物，某些氨基酸和脂肪酸。

表4 工业发酵培养基常用的碳、氮源

碳-能源	氮源，%（重量）	
葡萄糖：食用或工业葡萄糖，淀粉水解液	大 麦	1.5～2.0
	甜菜糖蜜	1.5～2.0
乳糖：纯乳糖、乳清粉	玉米浆	4.5
淀粉：玉米粉、山芋粉、面粉、燕麦粉、木薯粉	花生粉	8.0
	燕麦粉	1.5～2.0
	特制棉子粉	8.0
蔗糖：甘蔗糖蜜、甜菜糖蜜、白糖、红糖	黑麦粉	1.5～2.0
	黄豆粉	8.0
	乳清粉	4.5
	蚕蛹粉	
	鱼 粉	
	蛋白胨	

配制培养基时需考虑基础料中的碳、氮源平衡，因它对过程的pH变化有很大影响。培养基的成分影响菌的生长，若菌生长过快、过盛，对次级代谢产物如抗生素的合成不利。加入过量的易利用的碳、氮源，其分解代谢物常会阻遏产物的合成[31]。故限制糖、氮、磷或微量元素可控制生长速率，用缓慢发酵的糖，如乳糖或部分水解的淀粉代替葡萄糖，可避开分解代谢物的阻遏[32]。

有的品种发酵，为了增加产率，需加入专用的前体，如青霉素G和青霉素V发酵需分别加入苯乙酸和苯氧乙酸[33,34]；L-异亮氨酸发酵需添加α-氨基丁酸[35]。少数品种发酵需加入诱导物[36]或抑制剂[37]以引导发酵。这些化合物不结合到产物中，只起诱导或选择性抑制作用。例如，果胶酶发酵中用的果胶，力复霉素B发酵中加入的巴比妥类药物[38]。

工业发酵培养基的成分不仅要考虑不同发酵阶段的需要，还应考虑培养液粘度对发酵的影响[39,40]。另外，也要照顾下游工程，菌体是否易于分离，残留物的浓度对提取过程的影响和三废处理等。

从经济上考虑，需找一些价廉物优的养分，以使产品具有竞争力。故有些厂致力于找代用品，选育一些可利用非淀粉质原料的菌种。有的品种、如谷氨酸生产，可用乙酸来代替葡萄糖。脂质，如豆油、棉子油、猪油和鲸油等都曾用于消沫，这些动植物油均可兼作好气发酵的碳源。化学消泡剂，如聚硅氧烷的消沫效率比天然的更高些[41]。

3.3. 培养基、发酵罐及其附属设备的灭菌

培养基的灭菌方法不仅要求杀死杂菌，且尽可能减少培养基成分的破坏或矿物盐沉淀。在生产上常用高温蒸汽（121℃，0.5h）来消灭培养基中的杂菌[42]。灭菌温度高低，时间长短取决于培养基组成及其养分对热敏感程度和物理状态。对于发酵设备及其附属设施，可适当提高灭菌温度和延长灭菌时间。40m³以上的发酵罐多采用连续灭菌方法[43]。即将培养基通过热交换器使达到所需温度，然后经加热塔，直接注入高压蒸汽，使短时间内加热到灭菌温度，并通过维持罐保温片刻，再通过逆流循环热交换器和冷却管道进入事先灭过菌的空发酵罐内。这种方法可有效地消灭耐热芽孢杆菌和减少培养基的破坏。对小型发酵罐多采用实罐灭菌，即培养基在罐内一起灭菌的办法。

有些发酵品种，发酵周期短，养分浓度高，接种量大或在较低的pH下发酵的情况下，只需采用巴氏消毒法消毒便可。如乳酸发酵是在高温（50℃），高基质浓度下进行。这些条件不利于杂菌生长。故对灭菌条件的要求可低一些。

好气发酵过程需通入大量无菌空气，空气的除菌可通过填充有棉花或玻璃棉[44]，活性炭粒的过滤器，超细玻璃纤维纸过滤器[5]。

3.4. 种子的制备

大规模工业发酵中不可能将孢子形式的种子直接移种到发酵罐内。这样做，不仅会降低发酵指数（kg产物·m^{-3}罐容积·h^{-1}），同时也难于满足生产菌在不同阶段的工艺要求。因此，需为发酵生产准备足量、生产性能优良的种子[45]。种子的制备分为实验室和车间两个阶段，如图3所示。种子罐的种子可用繁殖体或较新鲜的孢子，其接种量为1～10%。种子罐的级数取决于发酵罐的培养基装量，发酵罐的接种量一般为5～25%。种子培养过程中需要通气搅拌，维持适当的温度。种子制备的工艺决定了种子的质量，从而影响发酵生产的结果[46]。据此，接种前需仔细检验种子的质量，包括有无杂菌。制订种子质量的指标是必要的[47]。此外，种龄对生产也有影响[48]，一般使用对数生长期的种子，那些已进入生长稳定期的种子往往不利于发酵，并可能导致发酵异常。

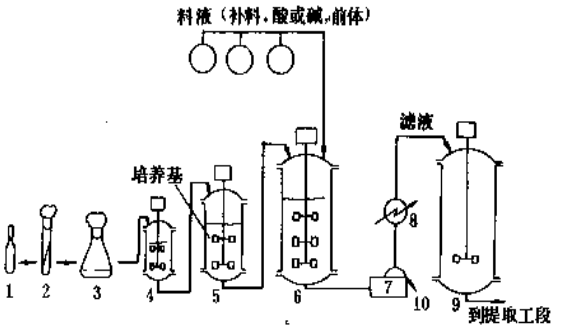


图3　典型发酵过程流程图

1—冷冻干燥孢子安培管；2—琼脂斜面试管；3—摇瓶培养瓶；4—种子罐；5—二级种子罐；6—发酵罐；7—过滤器；8—冷却器；9—贮罐；10—菌体

3.5. 影响发酵的一些因素及其控制

发酵过程大多在分批情况下进行。在发酵期间影响菌的生长、产物合成的因素比较多，有的可以检测，有的是未知的，在分批发酵中它们随着时间变化。过去有人把发酵譬喻为一种艺术是有道理的。随着发酵过程的一些可检测的状态变量和设定参数增多，现已有可能找出这些变量或参数在发酵正常和异常时的变化规律，它们之间的相互关系，进而优化和控制这些因素，从而提高产率。

表5　发酵过程中的参数

物理参数	化学参数	生物参数	间接参数
温度，℃	pH	细胞浓度	比生长速率
搅拌转速	氧化还原电位	g/L	mg/(g·h)
r/min	mV	细胞组分	比生产速率
压力	溶解氧，%	mg/g	mg/(g·h)
kPa(kgf/cm²)	空气饱和度	蛋白质	呼吸强度
功率输入	ppm	DNA	mg/(g·h)
W/L	排气 O_2，Pa	RNA	基质比消耗
通气速率	(atm，mmHg)	脂质	速率
L/min	溶解 CO_2，mg/L	糖 ATP	mg/(g·h)
补料速率	排气 CO_2，%	NADH	呼吸商(RQ)
L/min	糖浓度，g/L	酶浓度	氧传递速率
养　分	NH_2-N，mg/dL	U/ml	K_La，h^{-1}
前　体	矿物离子浓度		
诱导剂			
发酵液重量			
kg			
发酵液体积			
L			
表观粘度			
mPa·s(cP)			
酸碱调节液和			
消沫剂			
耗用量，kg			
累计量，kg			

常用的物理、化学和生物参数有：温度、罐压、空气流量、搅拌转速、pH、溶氧(DO)、排气中的 O_2 和 CO_2，基质（如葡萄糖、NH_3），产物（如青霉素[49]，谷氨酸[50]），以及细胞浓度（干重、OD值）等[51]，见表5[52~55]。

3.5.1. 温度对发酵的影响

温度会影响菌体生长速率、生化反应速率、扩散速率、酶的活力与稳定性、基质的吸收与利用、碳-能源转化为细胞或产物的得率[56]。发酵过程随菌的代谢活动会释放出大量的发酵热，需加以控制。各个品种的发酵温度是不同的，生产抗生素的链霉菌，一般维持在28~32℃，细菌在30~37℃，霉菌在22~30℃。同一发酵过程的不同期，如生长期和生产期维持的温度也不一定相同。有些品种的生长期温度可高些，使生长快些，以缩短非生产占用时间；生产期温度低些，以减缓菌的衰老，酶活力降低。对抗生素来说，要求发酵温度波动范围小些[57]，一般限制在±0.3~0.5℃。有许多传感器可用于监测发酵罐内的温度，如热电偶、铂电阻温度计、热敏电阻等。它们工作的原理都是输出信号随温度变化而变化，可用于闭路控制。

3.5.2. pH对发酵的影响

大多数微生物生长都有最适pH值，如霉菌和酵母的最适pH值在4.5左右，放线菌和细菌的在6~7左右。菌的生长最适pH往往与产物合成的不一样。发酵过程中菌的生理状态和代谢方向受pH的影响。如大肠杆菌怎样利用L-谷氨酸受pH的影响，在pH为7~8时形成脱氨酶；pH为4.0左右生成脱羧酶[58]。pH对产黄青霉的菌丝形态有影响，当pH在6以上菌丝长度缩短，到或超过pH7时，菌丝体膨胀，这是因为细胞壁的结构和组分取决于环境的pH，结构的改变导致细胞壁失去刚性，因而不能耐胞内渗透压力[59]。有的菌在不同pH下发酵会得到不同的代谢产物，如厌氧生长在葡萄糖培养基中的阴沟气杆菌在pH7.2下主要生成等量的乙醇和乙酸，而在pH5.0下除乙醇外还生成2，3-丁二醇，而几乎不产乙酸[60,61]。

分批发酵过程中的pH始终是变化的，它是菌代谢情况的综合标志。一般，氮源代谢会使pH上升；碳源代谢会使pH下降。故pH的控制应从变化的根源考虑，可从培养基的配方着手，如碳、氮源的适当搭配，加入适当的缓冲剂、$CaCO_3$ 等；也可在发酵过程中加酸或碱调

节[62]。抗生素发酵中多半通过加糖或通氨办法调节。在大规模发酵中尽量控制 pH 在±0.1pH 范围内波动。测定 pH，可取样用耐热玻璃电极或离子选择场效应管（ISFET）[63]，也可用耐蒸汽灭菌和比较牢固的复合 pH 电极插入罐内连续监测。现已有可能做到按比例加上微分方式对分批发酵的 pH 加以控制[64]。

3.5.3. 溶解氧浓度对发酵的影响

好气发酵，尤其是采用丰富培养基的抗生素发酵，其发酵液比较粘稠，溶氧（DO）容易成为生产限制因素。为了满足生长和产物合成期间菌对 DO 的需求，可从氧的供需考虑[65]，提高氧的供给可通过加强搅拌（如提高搅拌转速），提高通气速率，增加氧的分压，降低发酵液的粘度，也就是通过提高体积氧传递速率 K_La 或氧分压 C^*，即推动力（C^*-C_L）的办法达到[66]。一般，发酵设备的供氧能力总是有限的，无论供氧效率有多高，菌的生长会随供氧的提高而增长，其需氧随之增大，最终会超过供氧水平。据此，就需要控制菌的生长使其总的摄氧率不致于超过设备的供氧能力，应维持 DO 在临界氧浓度之上。发酵中不应追求 DO 水平越高越好，这不仅浪费动力，且对发酵生产无益，对有些品种甚致有害。因在高氧浓度下负责生物合成的酶容易失活。因此，为了减少盲目性，测定发酵过程中的 DO 是很有必要的[67]。

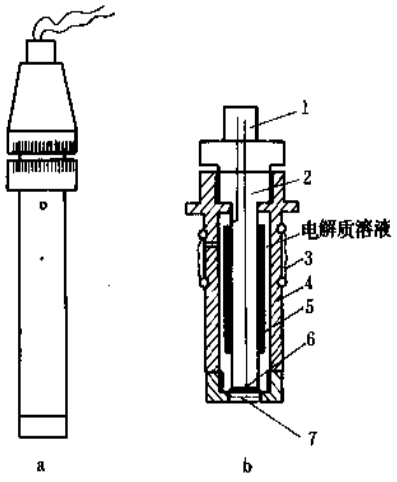


图 4　溶氧电极示意图

a. 气压平衡式；b. 压力补偿式

1—接插件；2—电极芯；3—压力补偿膜；4—电解质溶液贮管；5—铅阳极；6—银阴极；7—透气膜

近来，国内外均有耐蒸汽灭菌的 DO 电极出售，有两种类型的 DO 电极[68]：一为原电池型[69]，一为极谱型。电极的形式有压力补偿式、气压平衡（敞口）式、水冷式和电解质溶液由管道注入式。其测氧原理基本相同，均为 DO 透过覆盖在阴极上的透气薄膜，在阴极表面上被还原：

$$O_2+2H_2O+4e\rightarrow 4OH^-$$

在一定条件下电极输出的还原电流与 DO 浓度成正比。电极的结构随不同类型而异，原电池型多采用铅为阳极、银或铂为阴极；极谱型多采用 Ag/AgCl 为阳极、铂为阴极，且需外加电压 0.6V，见图 4。

近年来，DO 电极在发酵工业中的应用受到重视，它对发酵工艺的控制和管理十分有利。发酵过程中通气、搅拌、加糖、通氨、补料、补水、逃液、罐压等情况变化均能从溶氧记录中反映出来，它还能反映出菌的呼吸代谢情况。

好气发酵需给发酵罐通入适量的无菌空气，通入的空气通过空气分布器、搅拌器和罐内装挡板分散成许多小气泡，迅速溶解在发酵液中。一些大型发酵罐（50～200m³）的通气量为 0.5m³/（m³ 培养液·min）左右，输入功率约为 1～3kW/m³，因而动力的消耗相当可观。

3.5.4. 呼吸商与发酵的关系

发酵过程中菌的氧耗速率可用热磁氧分析仪[70]，或质谱仪测量进出口气体中氧的含量[71～74]，通过式（1）[75]便可求得：

$$OUR=\frac{F_n}{V}\left(\frac{P_{o(in)}}{P-P_{c(in)}-P_{w(in)}-P_{c(in)}}-\frac{P_{o(out)}}{P-P_{o(out)}-P_{w(out)}-P_{c(out)}}\right) \quad (1)$$

式中　OUR——耗氧速率，$mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$；

F_n——惰性（N_2）气体流速，$mol\cdot min^{-1}$；

V——发酵液体积，L；

P——总压力（单位与分压相同）；

$P_{o(in)}$——进气氧分压；

$P_{w(in)}$——进气水蒸气分压；

$P_{c(in)}$——进气 CO_2 分压；

$P_{o(out)}$——排气氧分压；

$P_{w(out)}$——排气水蒸气分压；

$P_{c(out)}$——排气 CO_2 分压。

CO_2 生成速率可用红外分析仪测量排气中 CO_2 的含量，通过式（2）求得[76,77]。

$$CPR=\frac{F_n}{V}\left(\frac{P_{c(out)}}{P-P_{c(out)}-P_{w(out)}-P_{o(out)}}-\frac{P_{c(in)}}{P-P_{c(in)}-P_{w(in)}-P_{o(in)}}\right) \quad (2)$$

式中　CPR——CO_2 生成速率。

发酵过程中排气氧含量的变化与 CO_2 含量的变化呈反向同步关系，见图 5，并由此可以看出菌的生长和呼吸情况和求出菌的呼吸商 RQ（$=CPR\cdot OUR^{-1}$）[78]。RQ 可以反映菌的代谢情况，如酵母培养过程的 RQ=1 时表示糖代谢走有氧分解代谢途径，仅生成菌体，无产物形成；

如 RQ 大于 1.1 表示走 EMP 途径，生成乙醇；RQ＝0.93，生成柠檬酸；如生成的乙醇又被当作基质利用，则 RQ 小于 0.7。另外，大肠杆菌氧化不同基质时的 RQ 值也不一样，如延胡索酸为 1.44，丙酮酸为 1.26，琥珀酸为 1.12，乳酸、葡萄糖分别为 1.02、1.00，乙酸为 0.96，甘油为 0.80。据此，控制过程中的 RQ 值便有可能调节菌的代谢方式[74]。以 RQ 作为控制加糖蜜速率可以防止因加糖不足而引起菌的生长速率下降或糖浓度过高而产生 Crabtree 效应[79]。

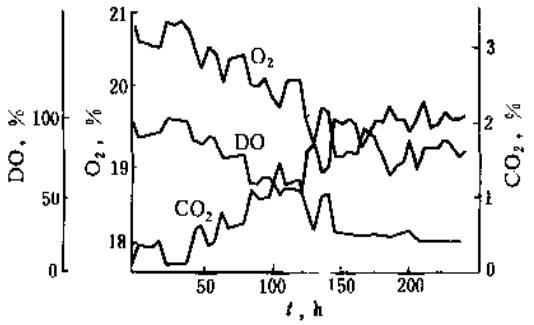


图 5 酵母培养中 DO 以及排气中 O_2 和 CO_2 的变化

在青霉素分批补料发酵中其 RQ 和细胞生长活性间存在着一定的关系，如以葡萄糖为生长限制基质，在快速生长（$\mu \geqslant 0.04h^{-1}$）期的 RQ 值为 1.06～1.07；生产期的 RQ 值随比生长速率 μ 和培养基复合氮源浓度的变化而变化，$\mu=0.014h^{-1}$ 时 RQ 仍保持在 1.06，$\mu=0$ 时 RQ 为 0.89，因脂肪和蛋白质的能量代谢一般使 RQ 处在 0.8 或更低，故发酵 RQ 的下跌可看作是碳-能量供给改变的一种指示，RQ 的减小程度能反映过渡期细胞生长速率下降的幅度。

3.5.5. 溶解 CO_2 对发酵的影响

发酵过程中溶解 CO_2（DCO_2）对菌的生长产物合成以及菌的形态均有不同程度的影响。低浓度 CO_2 会刺激菌的生长；高浓度（指空气中 CO_2 含量达 50%，液体中 CO_2 浓度达 $1.6\times10^{-2}mol \cdot L^{-1}$ 时）将阻滞或完全抑制生长[80]。DCO_2 也会影响四环素的生物合成，当 CO_2 分压为 425.6Pa（0.0042atm）时，四环素的生物合成处在最佳状态。CO_2 也会影响产黄青霉的形态[81]，当 CO_2 分压为 0～8%时呈丝状；为 15～22%时菌丝膨胀，粗短菌丝占优势；CO_2 分压更高时出现球形或酵母状细胞，青霉素合成受阻[82]。CO_2 对氨基糖苷类抗生素，西梭霉素的生产也有影响，如果于 300L 发酵罐中通入含 1%CO_2 的空气，基质代谢和生长缓慢，抗生素发酵单位比对照（CO_2 含量为 0）低 34%；当浓度达 3%时，西梭霉素的生产完全被抑制。

DCO_2 可用以 pH 电极为基础的 CO_2 电极测定[83,84]。但借在线计算机，不用专门探头，只需排气 O_2 和 CO_2 分析仪和 DO 电极便能求得 DCO_2 浓度。DCO_2 浓度，Y^* 可借式（3）求得[85]：

$$Y^* = P \cdot Y + G\ (Y-0.03)\ \frac{H_c}{(K_La)_c} \qquad (3)$$

式中 P——压力，atm；

Y——排气 CO_2%（摩尔）；

G——通气速率，$mol \cdot m^{-3}$；

H_c——CO_2 溶解度，$atm \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$；

$(K_La)_c$——CO_2 传质系数，h^{-1}，为 0.8～0.93。

3.5.6. 菌体浓度的监控

如发酵的目标是获得菌体，发酵工艺条件应满足菌的生长需求。一般，还应考虑在不影响菌体质量的前提下尽量提高发酵的（收）得率，$Y_{x/s}$，即消耗同量基质下尽可获得更多的菌体。若所需产物不是菌体，而是代谢产物或生物合成产物，则有必要在发酵过程中限制菌的生长，让它长到一定程度便开始大量分泌所需产物。不同菌龄的细胞，其产物生产能力是不同的，其体积生产速率 Q_p，可用式（4）表示：

$$Q_p = q_p X \qquad (4)$$

式中 q_p——菌的比生产速率；

X——菌体浓度。

由此可见，不是菌生长越多越好，还要看菌的生产能力 q_p，见图 6。一般，在生长对数期末才开始合成次级代谢产物，在这种情况下对菌量的控制十分重要。菌的比生长速率过大往往会影响菌的生产能力。据此，对菌的浓度有一个优化问题。

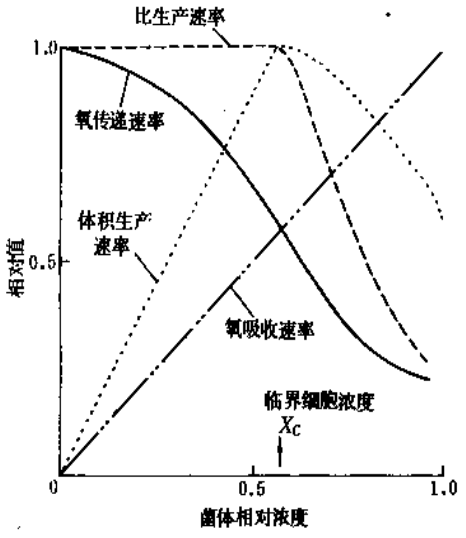


图 6 菌体浓度对产物合成的影响

在含有非细胞性固体的发酵液中测量菌体浓度迄今还没有可行的办法。常用的离心压缩细胞体积(PCV)法只能大致表示菌量的相对变化。为此，有人通过测量细胞内的DNA[86]、总核酸含量、ATP[87]、蛋白质含量来代表菌体浓度，也有通过测量发酵热来表征生长[88]。近来，有人通过测定葡萄糖和氧的消耗[89]和CO_2的生成量[90]、通气速率和NH_3流加速率[77]并借助物料衡算求得细胞浓度[91~93,79]。对于液体培养基中的单细胞生物，可用细胞干重(DCW)、平板活计数(CFU)[94]、比浊计[95]、Coulter细胞计数器[96]、流通式细胞计[97]和荧光光导纤维法[98]来测定其浓度。菌的生长速率可通过改变发酵工艺条件，如培养基配比、温度等予以控制，过程中补料、加糖、通氨也能控制生长。

3.5.7. 过程中的补料控制

所谓分批补料培养是指在分批培养过程中连续或间竭补料而不排放发酵液[99]。早期欧洲的面包酵母工业就采用了多次少量加糖蜜的办法以避开过量的葡萄糖对菌呼吸的抑制作用(葡萄糖效应)。面包酵母对游离葡萄糖很敏感，约50μg·dm^{-1}的浓度便开始抑制呼吸，从而影响细胞的得率[100]。通过流加糖维持低的基质浓度，并通过自动监测排气中的微量乙醇控制较低的生长速率，结果使酵母的得率几乎达到理论值[101]。较低的基质浓度可能具有以下的优点，即除去易利用碳源的阻遏作用，维持菌的需氧不致于超过发酵设备的供氧能力和避免培养基成分过量时显示的毒性作用[9]。

抗生素发酵产量的大幅度提高，其中的一个重大突破是采用过程中的补料控制[102]，以使产生菌的生产势头保持较长的时间。早期的抗生素工业发酵，其周期只能维持2~3天，而今日的发酵可通过过程中加糖、补料和通氨等措施以满足菌合成产物的需求，大大延长产物的分泌期，使发酵周期长达5~10天[103]，有的品种，如灰黄霉素，甚至长达14天[104]。

控制过程加糖的指标有残糖含量、pH、DO、排气中CO_2含量以及RQ值等[105]。目前有许多工厂于发酵过程中间歇(2~8h)取样，用费林试剂或其它化学法测定发酵液中的总糖或还原糖含量，控制残糖含量在一定范围(如0.5~1.0%)内。用费林试剂测定会出现"假糖"，即测得值比实际可利用糖浓度要大。用葡萄糖氧化酶法测定葡萄糖浓度较能反映发酵液中实际的残糖浓度，因而对其应用国外十分普遍。现国内外已有各种葡萄糖试剂盒出售，国外还有基于酶反应的葡萄糖电极供应[106,107]。这类电极具有省时省力、成本低、操作简便的优点，并可结合流通注射分析系统用于在线监测发酵过程中葡萄糖含量。

糖耗速率降低时会出现pH或溶氧(DO)上升；糖过多会使糖代谢中间体，有机酸堆积，使pH下降，与此同时，氧耗增加，DO下降，因而可用这两种方法来控制加糖速率[53,108]，以同时达到控制pH和DO的目的，但发酵后期用pH控制加糖的效果不如用DO好。

有的单位用排气中CO_2含量来控制加糖，对纤维素酶的生产取得一定的效果[109,110]。其原理实际上与用氧耗速率来控制相同，只是CO_2的变化更敏感些。此外，用RQ值来控制酵母培养的糖流加速率更为合理[111]。

许多酶的生产受分解代谢物阻遏[43]，分批-补料是避免这种现象的主要技术，可在发酵过程中流加糖以使残糖浓度不超过会导致葡萄糖效应的界限。

除加糖外，往往还需添补某些微生物生产所需的复合碳源或无机盐。有的补料成分和基础料配方相近，只是更浓缩一些，以免发酵单位稀释。补料成分原则上应有利于产物的合成和得率。补料的内容、数量、方式和时机对产物的形成均有明显的影响，需加以优化[112]。

通氨也是某些品种发酵行之有效的生产工艺控制措施[113]。它不仅可以调节发酵液的pH，也起着补充无机氮源的作用。通氨量要严格控制，过量容易造成NH_4^+对生物合成的阻遏，少了又会影响菌的正常氮源供给。通氨时除密切注意发酵液的pH变化外，DO水平的变化也有助于通氨量的掌握。一般情况下，如DO浓度因通氨而略有下降是合适的，如DO上升，则表示NH_4^+过量，呼吸受到抑制。此外，也有补入尿素以代替通氨的。

表6列举了一些品种发酵的补料成分。

表6 若干采用补料法的发酵过程

发酵品种	补料成分	参考文献
酵母	糖蜜、氮源、磷和镁	[114,115]
单细胞蛋白	甲醇	[116]
柠檬酸	糖类、氨	[117]
维生素B_{12}	葡萄糖	[118]
赤霉素	葡萄糖	[119]
青霉素	葡萄糖、氨	[120]
头孢菌素	新鲜培养基	[121]
链霉素	葡萄糖、硫酸铵	[122]
四环素	葡萄糖	[123]
利福霉素	葡萄糖、脂肪酸	[124]
新生霉素	各种碳、氮源	[125]
灰黄霉素	糖类	[104]
核黄素	糖类	[126]

3.5.8. 发酵过程的泡沫控制

深层发酵过程需要由发酵罐底部通过分布器通入大量无菌空气，加上剧烈的搅拌和发酵液中含有易发泡的物质，如蛋白质，常导致泡沫夹带着发酵液顺着排气管道逃逸，行业上称之为逃液。这可用消沫浆或消泡剂加

以控制[127~129]。

消泡剂是一类表面活性物质，它能降低泡沫的表面张力，竞争性地取代发泡物质，使泡沫消失。理想的消泡剂应具有易分散和消泡迅速，用量少，效果持久，对生产菌、人和动物无害，不会给下游工程增加负担，价廉，耐热和不会影响氧的传递等性能。但最后一点难于做到，控制泡沫所加的量往往也会降低氧的传递速率，多达50%。因此消沫剂的用量应尽量少[130,131]。

适合于各种发酵泡沫控制的消泡剂主要分为两大类，一类是天然油脂，如动植物油；另一类是化学合成物质。动植物油可用豆油、花生油、玉米油、菜子油、米糠油、葵花子油、棉子油、亚麻子油和猪油、鲸鱼油等，它们不仅用于消沫，还可作为碳源利用，其分解代谢物，短链脂肪酸，甚致会诱导某些产物的合成，如红霉素；化学合成消泡剂有二甲基聚硅烃氧化物、聚氧丙基甘油醚、聚氧乙烯氧丙烯甘油（又称泡敌）等。这些消泡剂的消沫效率比天然油脂高，且持久。加入0.01~0.06%便足够，对产物形成无多大影响。有些消泡剂的水溶性很差，可使用载体（植物油+水）乳化以增强消沫效果，聚硅氧烷消泡剂常用微晶二氧化硅来提高其分散性，或用甲基纤维素、吐温-80（Tween-80）乳化以提高其消泡活性。

泡沫的控制不仅可在过程中进行，也可从培养基配比和菌种特性去考虑。在发酵过程中少量泡沫往往是必需的，它有助于气液相的氧的传递，从加油后DO迅速下降便是证据。但泡沫过多不仅会减少培养基装量，且有逃液的危险，还会增加染菌的机会，况且过量加油会导致油将菌体包裹起来，妨碍基质的吸收、菌的呼吸和代谢产物的分泌，故过程中泡沫的控制是不容忽视的。

3.5.9. 发酵罐的结构对发酵的影响

现代生产用的发酵罐，小的（400L以下）主要用以生产酶和疫苗等产量不大的品种；大的可大到500m³以上，用于生产单细胞蛋白。凡是机械搅拌式发酵罐，不论其大小，其几何形状与内部结构均大同小异。其罐高与直径之比，内设搅拌的转速，搅拌叶片的数目、形状、直径、安装的位置以及挡板或冷却盘管和空气分布器的设置都对传质、D_2的传递、K_La都有关系，从而对发酵有明显的影响[132]。此外，搅拌转速、功率输入、罐压、空气流量对发酵也有一定的影响，它们是过程中可调节的因素。先进的发酵罐常安装有调速电机，以便在过程中根据不同的供氧、传质需求加以调节。好气发酵罐需安装空气分布器，以使通入的空气易于分散。通气不仅提供发酵过程所需的O_2，也及时除去代谢积累的CO_2。

发酵过程一般还需维持一定的罐压，9.8~49kPa（0.1~0.5kgf/cm²）。这样，不仅可以防止外界有菌的空气进入发酵罐系统内，还可以增加氧在发酵液中的饱和浓度C^*，从而提高发酵过程的溶氧水平，但随着罐压的增加，溶解CO_2浓度也在增加，且比DO大。对CO_2敏感的菌种用增加罐压的办法来提高DO水平是得不偿失的。

通气速率对发酵的影响是较大的，在正常搅拌下50m³以上的大发酵罐，0.2~0.5m³空气/（m³培养基·min），20m³以下的，0.5~1.0m³空气/（m³培养基·min）空气流量较为适宜，过大的空气流量不仅造成动力的浪费，且泡沫剧增，对生产不利。

3.5.10. 染菌的防治

发酵过程污染杂菌或噬菌体是发酵工业的一大敌。染菌不仅会妨碍生产菌种的生长和产物合成，打乱正常的生产管理秩序，还会影响下游工段、产品质量，严重的会倒罐（将发酵液放下水道），使生产遭受很大损失，甚致被迫停产。因此必须提高警惕。染菌事故既有设备、技术上的原因，也有管理上的问题。在设备上应做到无死角，无渗漏，罐内无污垢，与空气、物料、下水道连接的阀门均须严密；工艺上要求进行实罐（即罐内已装有培养基）或空罐灭菌。工业上实罐灭菌一般采用121℃保温30min左右，空罐灭菌温度可以高些，如125~130℃，30~60min，罐内插有pH或DO探头的情况下，应将灭菌的安全系数尽量缩小些，以免传感器寿命缩短[133,134]。培养基也可以通过连消塔连续灭菌[135]，然后打入已灭过菌的空罐内。另外，空气需除菌[136,137]，进入罐内的空气和料液需保持无菌状态。在管理上应严格执行无菌操作制度，定时取样作无菌检查、分析。车间的整洁，无跑冒滴漏也是很重要的措施，只有落实岗位责任制，层层把关，才能做到不染菌或少染菌，达到稳产、高产、节约成本的目标。

3.6. 青霉素发酵工艺要领

抗生素和氨基酸发酵是现代发酵工业的代表，现以青霉素发酵和谷氨酸发酵为例。

青霉素的典型生产工艺流程见图7。其生产菌种为产黄青霉（*Penicillium chrysogenum*）。其孢子经甘油、葡萄糖、胨的斜面移殖到小米固体培养基上25℃培养。成熟孢子按1m³培养基不少于200亿孢子的接种量移种到含有一级种子培养基的种子罐内，26℃培养48~50h，然后按10%的接种量移种到含有葡萄糖、玉米浆为主的二级繁殖罐内，27℃培养24h便可作为发酵罐的种子。

发酵是在含有花生饼粉、麸质水、葡萄糖结晶母液、尿素、硝酸铵、硫代硫酸钠、苯乙酰胺和碳酸钙的发酵罐内先后在26℃和24℃下进行。接种量约为20%，通气量为0.7~1.0m³空气/（m³培养基·min）。发酵过程需适当加糖，补充氮、硫源和前体。加糖主要控制残糖浓度，前中期不同，约在0.3~0.6%范围内，加入量主要

取决于糖耗速率、pH、DO 变化、菌的生长情况、油用量、发酵液稠度和罐内实际体积。加糖速率一般不大于 0.13%h^{-1}，补料量及加前体量还应根据单位增长速率及总的水平决定，一般苯乙酸或苯乙酰胺加入量控制在 0.05～0.08%范围内。pH 在发酵前期（60h 内）控制在 6.8～7.2，以后维持在 6.7 左右。遇到泡沫多时加油控制，前期和后期尽量少加。

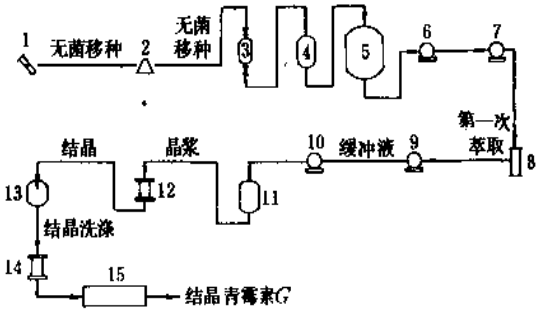


图 7　青霉素 G 生产流程图

1—产黄青霉斜面试管；2—摇瓶；3—移种瓶；4—种子罐；5—发酵罐；6—鼓式过滤器；7—第一次萃取器；8—纯化柱；9—第二萃取器；10—第三萃取器；11—真空釜（结晶釜）；12，14—瓷过滤器；13—结晶洗涤釜；15—真空干燥器

青霉素发酵的水平现时国外已达到 8 万多 u/mL，相当于 50g/L。要从含 95%以上的其它物质的发酵液中提取 5%以下的产物不是一件容易的事，特别是有些抗生素在发酵液中不太稳定。用溶媒法萃取，并通过一系列物理或化学方法可达到青霉素精制的目的。

3.7.　谷氨酸发酵

谷氨酸主要用作食品和饲料添加剂，现主要靠发酵生产。世界谷氨酸的年产量已超过 500kt，生产菌种曾用过短杆菌、节杆菌和棒状杆菌等，现常采用耐噬菌体的突变株，培养基有用葡萄糖、淀粉水解液、尿素、硫酸铵、氯化铵、磷盐和镁盐，还需加入亚适量的生物素。生物素缺乏可增加细胞壁的透性，使谷氨酸分泌到发酵液中。在使用含丰富生物素的价廉基质，如糖蜜时，宜加入青霉素（几个 u/mL）或吐温-60、吐温-40（Tween-60 或 40），也可用正石蜡、乙酸作为基质[138]。

在有挡板和搅拌的不锈钢发酵罐中进行发酵，温度控制在 30～35℃，为此需要冷却设备，pH 常用 NH_3 调节，控制在 7.0～8.0。过程需补充糖蜜，如有必要，还加磷酸盐、钾、镁和锰盐，合成谷氨酸时需大量氮，但应避免在基础料中的氮源(NH_4^+)过高，会使培养物自溶。DO 很重要，少了谷氨酸产量低而转产乳酸、琥珀酸，多了会堆积 α-酮戊二酸。谷氨酸发酵的临界氧浓度的相应压力为 1.01kPa (0.01atm)，相当于 5%空气饱和度。据此，必须满足细胞的呼吸要求，才能高产。即：

$$R/R_m = 1.0$$

式中　R——细胞呼吸速率；

R_m——细胞最大呼吸速率。

谷氨酸发酵的搅拌功率输入比抗生素发酵的小，但对氧的需求和热的产生却高些。现已有用计算机辅助控制发酵过程的温度，pH、DO、氧化还原电位和糖的流加、培养基的连续消毒[139]，见图 8。

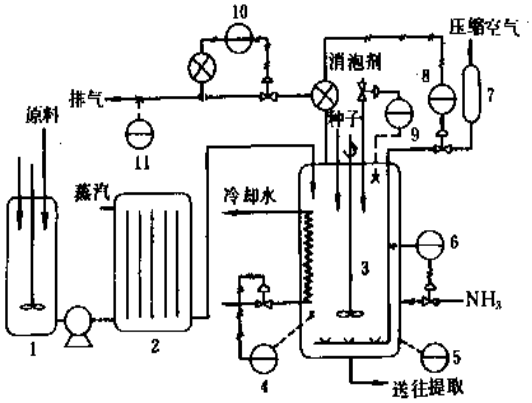


图 8　谷氨酸发酵过程自动控制系统

1—培养基配制罐；2—连续消毒器；3—发酵罐；4—温度记录与控制器；5—DO 与氧化还原电位记录与控制器；6—pH 记录与控制器；7—空气过滤器；8—压力控制器；9—液位控制器；10—流量记录与控制器；11—O_2 与 CO_2 记录仪

4.　发酵动力学

发酵动力学是研究各种环境因素与微生物活动之间的相互作用随时间变化的规律，用数学方程定量描述发酵过程中菌的生长、基质代谢和产物合成以及与此有关的反应。发酵过程是一种多相多酶反应的复杂系统。它受多种因素的影响，要精确重复某一发酵过程和进行过程放大是相当困难的。在诸多影响因素中，能反映过程和用数学方程表达的重要状态变量有微生物的生长，基质的消耗和产物的形成[141]。

4.1.　分批液体深层发酵过程的生长动力学

分批液体深层发酵过程可看成一“封闭”的系统，在整个发酵过程中除了通入空气，加消泡剂或调节 pH 的酸碱液外，多数分批液体深层发酵不再加其它物料。由于细胞代谢，发酵液的成分、代谢物浓度和细胞量在不断变化。发酵过程中菌的生长一般分为 4 期：停滞（适

应）期，对数生长期，稳定期和死亡期，见图9。

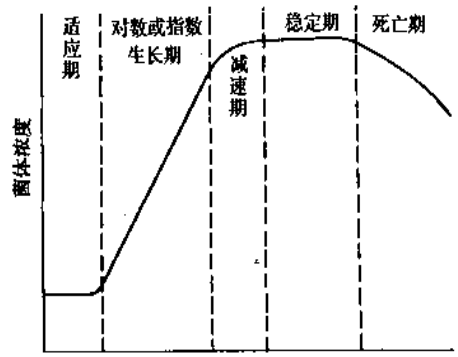


图9 微生物分批液体深层培养的典型生长曲线

（1）停滞期 由于微生物移种到新环境后，需要一段适应时间（停滞期）才开始繁殖。停滞期的长短取决于种子的生理状态、接种量、培养基成分和温度。在对数生长期移种可缩短停滞期。

（2）对数生长期 菌适应新的环境后便进入对数生长期，尽管细胞因吸收基质和排泄代谢物而改变了环境，但在对数生长期内，菌仍旧保持恒定的生长速率。只要基质是过量的，生长速率便与基质浓度无关。式（5）表示生长速率与比生长速率 μ 和细胞浓度 X 的关系：

$$\frac{dX}{dt}=\mu X \tag{5}$$

而 μ 是限制性基质 S，最大比生长速率 μ_m 和基质饱和常数 K_s 的函数[132]，见式（6）：

$$\mu=\mu_m\frac{S}{K_s+S} \tag{6}$$

如存在几种限制性基质，式（6）可扩展为式（7）：

$$\mu=\mu_m\left(\frac{K_1S_1}{K_1+S_2}+\frac{K_2S_2}{K_2+S_2}+\cdots+\frac{K_iS_i}{K_i+S_i}\right)\left(\frac{1}{\sum_{i=1}^{i}K_i}\right) \tag{7}$$

如所有基质过量，$\mu=\mu_m$，培养物便处在对数生长期的最大比生长速率下。K_s 值一般很低，大肠杆菌对葡萄糖和色氨酸的 K_s 值分别为1.0和1.1mg/L。μ_m 值取决于菌种和发酵条件，对黑曲霉为0.20（30℃）h^{-1}，对产黄青霉为0.123（25℃）h^{-1}。同一菌种，如禾本科镰孢，对葡萄糖、麦芽糖和麦芽三糖的 μ_m 值分别为0.28、0.22和0.18。

（3）稳定期 当基质受到限制或某些有害代谢物积累时生长便减弱，甚致完全停止。这一期的菌体浓度稍有增加或保持不变，但细胞的组分可能改变，一些次级代谢产物往往在这一期大量生成[141]。

（4）死亡期 当细胞内的能源耗竭，细胞便死亡，菌体浓度随时间按指数速率下降。死亡期降临的早晚取决于菌种的性能和工艺条件。生产上不等到此期发酵便应该结束。

4.2. 过程基质消耗动力学

分批液体深层发酵过程中存在补料或产物移去的情况下其碳源利用可用式（8）描述：

$$-\frac{ds}{dt}=-\frac{\mu X}{Y_{x/s}}-mX-q_p\frac{X}{Y_{p/s}} \tag{8}$$

式中 $Y_{x/s}$ 和 $Y_{p/s}$ 分别代表以消耗基质为基准的细胞得率和产物合成系数，q_p 为产物的比生产速率和 m 为细胞维持系数。由此可见，碳源被用于细胞的合成，生命活动的维持和产物的合成。重排式（8）得：

$$-\frac{1}{X}\cdot\frac{ds}{dt}=-q_s=-\frac{\mu}{Y_{x/s}}-m-\frac{q_p}{Y_{p/s}} \tag{9}$$

式中 q_s 是基质比消耗速率。

如果产物是碳源的分解代谢产物，且与能量代谢相关联，则基质的消耗可写成：

$$\frac{ds}{dt}=\frac{\mu X}{Y_{x/s}}+mX \tag{10}$$

两边均除以 X，得：

$$\frac{1}{X}\frac{ds}{dt}=q_s=\frac{\mu}{Y_{x/s}}+m \tag{11}$$

4.3. 产物合成动力学

与生长直接有关的初级代谢产物，如乙醇、氨基酸或维生素的合成速率可用式（12）表示[142]。

$$\frac{dp}{dt}=Y_{p/x}\cdot\mu X \tag{12}$$

式中 $Y_{p/x}$ 是以细胞量为基准的产物得率系数。

对生长和产物形成只有部分联系的发酵产物，如乳酸的形成速率可用式（13）表达：

$$\frac{dp}{dt}=\alpha\frac{dX}{dt}+\beta X \tag{13}$$

上式各项除以 X，得：

$$\frac{1}{X}\frac{dp}{dt}=q_p=\alpha\mu+\beta \tag{14}$$

式中 q_p 为产物比生产速率，α 为与生长关联的细胞生产能力；β 为非生长关联的比生产速率。将产物形成和碳源消耗联系起来，得：

$$q_p = Y_{p/s} \cdot q_s = \frac{Y_{p/s}}{Y_{x/s}} \cdot \mu + Y_{p/s} \cdot m \qquad (15)$$

由此可见，式（14）中的 α 和 β 分别相当于式（15）的 $Y_{p/s}$ 和 $Y_{p/s} \cdot m$。据此，分批液体深层发酵可用于生产菌体，初级代谢物和次级代谢物。如要的是菌体，应采用能获取最大菌体量的培养条件；如要的是初级代谢物，应采用能延长与产物分泌有关的对数生长期；如要的是次级代谢物，宜缩短对数生长期和延长生产期（即稳定期）或降低对数生长速率，使早些分泌产物。

5. 固体发酵

固体发酵是微生物生长在含有一定水分的固体培养基中发酵[143,144]。表 7 列举了若干固体基质发酵的例子。固体基质的湿度对发酵有很大影响。如基质水分含量在 12%以下，生物便停止活动。固体基质发酵并不是含高浓度固体物质的悬浮浆状发酵。固体发酵常用的基质有：谷粒、豆类、麦麸、木质纤维材料（如木材和稻秆）和一些其它动植物原料。这些原料属于聚合物，不溶或微溶于水，来源丰富、便宜。固体发酵具有悠久的历史，东方发酵食品，如酱油、豆瓣酱、腐乳等使用固体发酵方法制备，也有用这种方法生产酶和柠檬酸；在西方主要用于动植物废物堆肥，作青贮料、蘑菇和用牛乳制乳酪。木质纤维素发酵将会成为生产单细胞蛋白、酒精、甲烷和其它有用产物的有潜力的方法。

表 7　固体基质发酵的若干例子

产　物	主要菌属	通用基质	湿度 %	温度 ℃	时间 h
酱油	曲霉	大豆、大麦	45	30	72
日本豆酱	曲霉	米、大豆	35	30	44
印尼豆豉（Tempeh）	根霉	大豆	40	32	22
腐乳	毛霉	豆腐	74	15	
酶	黑曲霉	麦麸			
干酪	凝乳酶	凝乳			
有机酸	曲霉	甘蔗糖蜜			
堆肥	混合菌群	混合有机料	60	25～50	

固体基质发酵按所用菌种的不同，可分为自然的、纯培养物和混合培养物。典型的自然菌群发酵例子是青贮料和堆肥。这是一种在 25～30℃的厌氧发酵过程。在这过程中乳酸菌逐渐成为主宰的微生物，它产生乳酸，随后抑制腐殖细菌，又因缺氧，好气霉菌不能生长。青贮料发酵的关键是水分含量在 50～65%之间，因而能确保耐高渗透压的乳酸杆菌占优势。堆肥则与此不同，它含有混合菌群，从中温细菌、酵母、霉菌到嗜热放线菌和真菌都有。这类发酵的一个严重问题是产生大量的发酵热，为此需常翻动，以免菌过热死亡。用堆肥生产蘑菇也是木质纤维素发酵应用的最成功的例子。

许多固体基质发酵的特点是需先处理原料或减小其颗粒度大小，以提高养分的可利用性。对聚合物原料可作部分水解以利于菌的生长。建立良好的传质与传热条件是提高固体发酵效率的基础。因颗粒间的传质，颗粒内部的扩散是限制发酵的两个主要因素。实际上，均匀的混合与通风可获得满意的传质效果，并避免 CO_2 在空隙中积累。固体发酵温度的控制比液体发酵困难，可用调节通风速率，系统通风频率，搅拌速率。空气湿度等几种方法调节[145]。

固体发酵设备有以下三种形式：a. 带间歇搅拌、自然通风的塔式反应器，见图 10；b. 连续缓慢混合的转鼓式反应器，见图 11；c. 带间歇搅拌、和风机的托盘式反应器，见图 12。最后一种是日本现时设计的反应器系统，它能提供良好的生长与生产环境，具有可调的机械搅拌、调温、调湿、无菌操作的条件和过程控制手段。

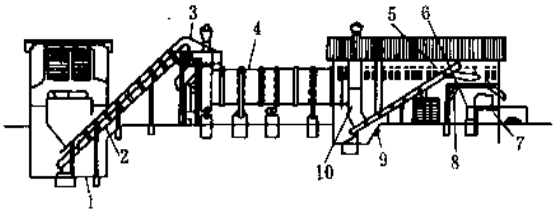


图 10　塔式反应器

1—漏斗；2,9—传送带；3,5—磁铁；4—Dona 生物固体发酵器；6—堆肥传送带；7—研磨器；8—振动筛；10—初筛

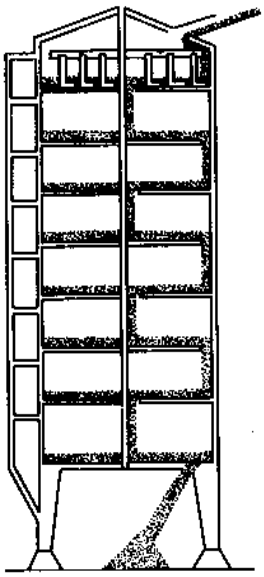


图 11　转鼓式反应器

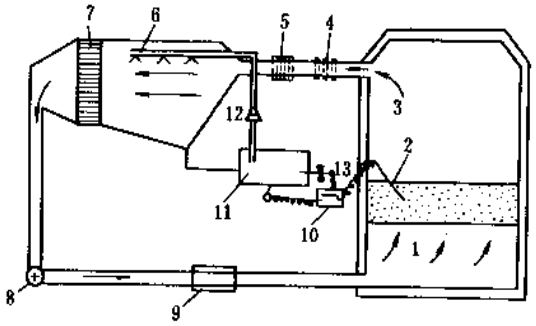


图 12　托盘式反应器

1—米饭床；2—温度计；3—培养室；4—空气过滤器；5—增湿器；6—淋湿器；7—除水器；8—风机；9—加热器；10—温度调节器；11—水浴；12—泵；13—电磁阀

同液体发酵比较，固体发酵具有以下的优点：所需培养基简单，价廉；靠自然或机械通风便能满足 O_2 扩散和带走发酵热的要求；产物得率高，能耗低；灭菌要求低，下游加工易，废液处理少。但也有不足之处，仅限于耐低湿度的微生物，要精确监测过程的湿度、菌量、O_2 和 CO_2 较难，生物反应器设计不够完善，微生物生长缓慢，存在产物的限制作用等。

未来固体发酵的改进将着重于基质的预处理，过程的监控和发酵设备的效率提高。

6. 连续发酵

在分批液体深层发酵中微生物生长和产物形成的时间总是较短。如不断地把新鲜培养基送入混合均匀的发酵系统内，又同时以相同的速率把含有细胞和产物的发酵液从发酵罐中抽出，这样便可使发酵连续进行[146]。在这种连续发酵过程中微生物的细胞浓度、比生长速率、基质和产物以及代谢物的浓度均不随时间变化。因此，连续发酵是研究微生物代谢活动对其环境响应，以及在最佳环境条件下连续生产菌体和其它产物的生产技术[147]。典型的连续发酵系统示于图 13。

当连续发酵液中添加的新鲜料液不含菌和比生长速率大大超过比死亡速率时，可用式（16）表示细胞的积累速率：

$$\frac{dX}{dt}=-\frac{F}{V}X+\mu X \tag{16}$$

当连续培养系统达到稳定状态时，$dX/dt=0$，则式（16）可写成：

$$\mu=\frac{F}{V}=D \tag{17}$$

式中 F/V 相当于连续培养中的稀释率，D。

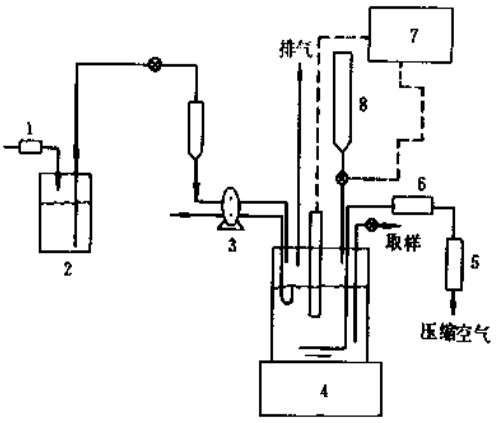


图 13　连续培养系统示意图

1，6—空气过滤器；2—无菌培养基贮罐；3—料液输入输出泵；4—电磁搅拌器；5—转子流量计；7—pH 控制器；8—酸贮瓶

在理论上连续发酵中各参数的变化可用式（18～20）和图 14 表示，式（18）为一限制性基质浓度的稳态方程。

$$S=\frac{DK_s}{D_c-D} \tag{18}$$

$$X=Y\left(S_0-\frac{DK_s}{D_c-D}\right) \tag{19}$$

$$P=DY\left[S_0-K_s\left(\frac{D}{D_c-D}\right)\right] \tag{20}$$

式中 D_c 为临界稀释率，它代表连续发酵所能运行的最大稀释率。

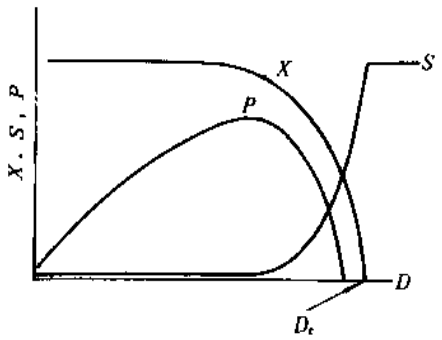


图 14　连续发酵代谢曲线

X—菌体浓度；S—基质浓度；P—产物浓度；D—稀释率；D_c—临界稀释率

与分批液体深层发酵比较，连续发酵过程具有许多优点。在连续发酵达到稳定状态之后，其非生产占用的时间几乎等于零。因此，设备利用率高，操作比较简便，易于用仪表进行控制，产品质量比较稳定；对发酵设备

以外的外围设备的利用率高；可及时排除在发酵过程中产生的有害物质等。可是，连续发酵也存在一些技术性问题[148]，主要是杂菌污染和生产菌株突变的问题。因在连续发酵过程需长时间不断地供给发酵系统无菌空气和新鲜培养基，这就大大增加了染菌的机会。在连续发酵中发生的菌种退化对生产特别有害。因高产菌株一般都不太稳定且生长缓慢，一旦菌株退化后，其生长速率在同样生产条件下超过高产菌株，低产突变株最终会取代原来的高产菌株而使发酵产率降低。此外，连续发酵的产物浓度一般比分批发酵的低，且培养基中残留养分较多，会增加回收工段的负担。因此，连续发酵较适用于发酵成本较高的生产，如SCP、乙醇、啤酒、丙酮-丁醇和若干有机酸的生产[149~152]。对一些提取工段成本高的产品，如抗生素和精细化工产品，虽然较低的产物浓度对总的经济效益影响不大，但以上所提的缺点有待克服。尽管如此，随着发酵设备的改进和计算机的应用，连续发酵因能随时维持最佳的生产环境而将会得到越来越多的重视，尤其对需安装新设备的工厂来说，连续发酵技术更值得考虑。

7. 膜过滤发酵

在分批液体深层发酵中后期产物的形成常受基质耗竭和有害代谢物的限制，后一现象往往不易识别和难于控制。从发酵培养基中除去这类有害代谢物有各种办法，而膜分离技术是最令人感兴趣的一种，可采用由扩散驱动的透析法[110]，或由压力驱动的微滤法[153]。这样做便可以解除产物或有害代谢物的反馈抑制，使细胞和代谢产物的产率大幅度增加。

早期的研究主要应用膜透析发酵。这类膜技术主要由三个部分，即发酵罐、透析器和透析液贮罐组成。每一部分均可单独予以监控。发酵液和透析液在透析器当中的半透膜的两侧循环，见图15，高效透析器应能使液体以切线方向湍流，以减少堵塞和液膜厚度。发酵液或透析液均可以分批方式或连续方式操作。Gerhardt等曾在这一领域中作过大量开拓性研究[154]。最令人感兴趣的例子莫过于粘质赛氏杆菌的膜透析发酵[155]。通过透析除去代谢物和结合补料，把赛氏杆菌的细胞浓度空前提高到70g/L的水平，而分批方式发酵正常情况下只能达到约12g/L。

近年来采用的膜过滤发酵是膜技术用于发酵的发展。膜过滤所用的膜，其孔径足够大到能让溶剂及某些溶质透过。这比膜透析更为有效，但在应用时较麻烦，常碰到膜孔被堵塞的问题。但这一问题已有一些解决办法。采用一种连续错流过滤以除去有害的代谢物和连续直接补料的办法可以使基因工程菌的细胞密度至少提高5倍。最近，Gerhardt等又发展了一种用于耐热胞外β-淀粉酶生产的中间试验规模的微过滤细胞循环系统，其中装备有一种就地蒸汽灭菌的错流瓷过滤器，并带有反冲洗装置，系统的滤压、切线流速和反冲洗操作均由微机控制。用这一技术可使β-淀粉酶的产率[达到48u/(ml·h)]和菌体浓度(达14g/L)分别提高11和12倍。膜技术发酵仍待改进才有可能用于大规模生产。

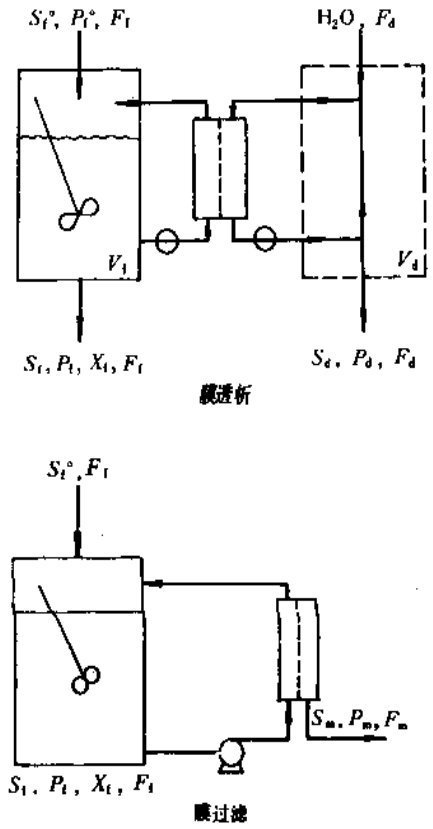


图15　膜透析和膜过滤发酵系统

S_f°, S_f, S_d, S_m—分别为新加入、罐内、透析液和滤液的基质浓度；P—相应产物浓度；F—相应流速；X_f—罐内菌体浓度；V_f, V_d—分别为发酵液和透析液的体积；下标f,d,m—分别代表发酵液、透析液和滤液

8. 计算机在发酵过程监控方面的应用

从60年代开始便有人用计算机模拟发酵过程对谷氨酸和青霉素生产过程进行控制。随着大型计算机的降价和微机的普及，对计算机应用于发酵过程的优化控制更为起劲。国内外许多工厂和研究单位均纷纷上马[48,156,157]。

图16显示一种带有控制回路的计算机自动监控的示意图。发酵罐中的传感器S产生的信号需经放大和调节成适当的模拟量。在此阶段需把输入的信号转换为计算机能识别的信号，故在回路中有一接口，用作发酵罐传感器到计算机间的输入与输出信号接合点。从接口到

T 泵之间需要一A/D 转换器。一台微机可用来控制一个以上的发酵罐。这种计算机内有一实时钟可用于决定各传感器读数和记录的频率。其它与计算机连接的辅助设备有显示单元、存储单元、打字机、绘图机和报警器等。微机常与大型主机连接，作为长期数据存储、检索和作复杂的数据分析。

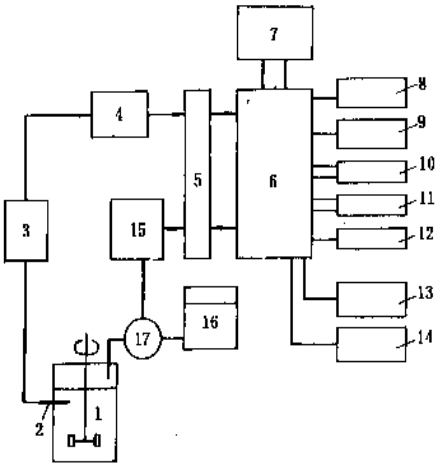


图 16 带有单控制回路的计算机控制发酵罐

1—发酵罐；2—传感器；3—仪表；4—A/D 转换器；5—接口；6—专用微机；7—主机；8—打印输出；9—显示终端；10—电传打字机；11—储存器；12—图示部件；13—钟；14—报警器；15—D/A 转换器；16—料液贮罐；17—泵

发酵是极其复杂的生化反应过程，了解生物反应过程的状态，建立过程的动力学模型和探索适当计算机辅助控制对提高工业发酵的技术和管理水平具有重大深远的意义。近来有不少研究工作涉及分批补料发酵过程的各种可控变量的优化问题，有些人采用轨迹优化方法取得一定的进展。Reuss 以青霉素和葡萄糖酸的生产为对象来研究传质状况对发酵过程的 pH 变化和最佳补料方案的影响。Mou 应用经验相关模型和物料衡算法监测菌体的生长情况，并在此基础上实现了计算机对分批补料青霉素发酵过程的控制。Endo 提出在建立生化过程数据库的基础上建立了生化过程高级控制系统（BIOACS）以实现生产的优化控制。Cooney 等发展了一种智能发酵控制系统（IFCONS）。这是一种把试验与模型结合起来的专家系统，可用于管理、跟踪发酵过程，估测其性能，并由计算机控制过程的变化。作者以面包酵母为研究对象，阐述了 IFCONS 的性能。通过其过程控制器不仅可以执行辨识任务，改变设定点，还可以改变整个控制方案，达到过程优化控制的目的[50]。

9. 展 望

发酵是生物技术中最为成熟的一个领域。了解发酵的功能、机理和对生产菌种的影响是生物技术发展的核心。发酵的功能是最大限度地满足生产菌种合成产物及其有关活动的需要，以使它能充分表达其生产潜力。为此，必须对其生理活动、代谢调节机理、产物的生物合成机制以及影响发酵的各种因素有足够的认识。在诸多影响生产因素中必然会有一限制性步骤。为了能及时掌握发酵过程的动态和主要矛盾，需尽可能监测发酵过程的各种状态变量，了解生产正常和异常情况下这些参数的变化规律，它们之间的相互作用和对产物合成的影响，并研究各种适用于描述各参数变化的数学模型和利用计算机对这些参数进行优化、监控，以达到稳产、高产和降低成本的目标。

近年对发酵调控机理的研究已有相当大的进展。通过对生产菌种的生理和代谢调节的研究，利用原生质体融合、噬菌体转导、基因工程的手段和理性化筛选方法大幅度提高了菌种的生产水平。在这一领域将会得到重视，继续深入研究，设计出更为巧妙的研究方法，不断揭开控制产物合成的奥秘，并设法避开一些不利因素和强化产物合成所需的各种前体的供给和专用酶的活力，以保持产物合成途径的畅通无阻。

现时能监测发酵过程的状态变量的传感器还不够多和可靠。因此，未来的 10 年必然会对已有的重要参数监测装置加以完善，并研究一些新型的特别是检测物性的传感器，将会有较大的发展，利用生物催化剂与一些物理化学传感器结合而成的生物传感器来监测过程的变化是一个有前途的方向。现已有上百种可监测各种生化物质的生物传感器，只是这类传感器不耐蒸汽灭菌，因此，寻找一种能避开热消毒而又能连续监测发酵过程的内部变化的接口系统是一关键，膜透析或过滤技术可能是一种选择。另外，设计一种可在灭菌后注入专用酶的装置也是可以考虑的，总之，来自发酵罐内部信息的采集，分析和处理，并通过各种模型系统，利用计算机优化，自动控制发酵过程将会愈来愈受重视，并使发酵工业摆脱单凭经验生产的局面，而走上可预测过程进行方向和及时自动控制预订方向运行的科学发酵轨道。

参考文献

[1] Stanbury, P, F., Whitaker, A., in Stanbury, P. F., Whitaker, A. (eds), "Principles of Fermentation Technology", pp. 5～8, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1984.

[2] Corran, H. S. "A History of Brewing", pp. 1～25, David and Charles, Newton Abbot, 1975.

[3] Bioletti, F. T., in Marshall, C. E. (ed.), "Microbiology", pp. 636～648, Churchill, London, 1921.

[4] deBecze, Liebmann, A. J., *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 882～890 (1944).

[5] Smith, S. R. L., in Dalton, H. (ed.), "Microbial Growth on C_1 Compounds", pp. 342～348, Heyden, London, 1981.

[6] Boing, J. T. P., in Reed, G. (ed.), "Prescott and Dunne's Industrial Microbiology", 4th ed., pp. 634～708, McMillan, New York, 1982.

[7] Bu'Lock, J. D., Hamilton, D., Hulme, M. A., Powell, A. J., Shepherd. D., Smalley, H. M., Smith, G. N., *Can. J. Microbiol.*, **11**, 765～778(1965).

[8] Kieslich, K., in Krumphanzl, V., Sikyta, B., Vanek, E. (eds), "Overproduction of Microbial Metabolites", pp. 345～362, Academic Press, London, 1982.

[9] Whitaker, A., *Process Biochemistry*, **15**(4), 10～15(1980).

[10] Bazin, M. J., in Calcott, P. H. (ed.), "Continuous Culture of Cells", vol. 1, pp. 27～62, CRC Press, Boca Raton, 1981.

[11] Schultz, J. S., Gerhardt, P., *Bacterial Rev.*, **33**, 1～47 (1969).

[12] Moo-Young, M., Moreira, A. R., Tengerdy, R. P., in Smith, J. E., Berry, D. R., Kristiansen, B. (eds), "The Filamentous Fungicide, vol. 4, Fungal Technology", pp. 117～144, Edward Arnold, London, 1983.

[13] Pridham, T. G., Lyons, A. J., Phrompatima, B., *Appl. Microbiol.*, **26**, 441～442(1973).

[14] Perlman, D., Kikuchi, M., in Perlman, D. (ed.), "Annual Reports on Fermentation Processes", vol. 1, pp. 41～48, Academic Press, New York, 1977.

[15] Heckly, R. J., *Adv. in Appl. Microbiol.*, **24**, 1～53(1978).

[16] Lincoln, R. E., *J. Biochem. Microbiol. Tech. Eng.*, **2**, 481～500(1966).

[17] Perlman, D., in Elder, A. L. (ed.), "The History of Penicillin Production", pp. 25～30, Chem. Eng. Prog. Symp. Series 100, vol. 66, 1970.

[18] Catam, C. T., Daglish, L. B., McCann, E. P., in Mac Donald, K. D. (ed.), "Second Intl. Symp. on the Genetics of Ind. Micro-organisms", pp. 273～287, Academic Press, London, 1976.

[19] Dulaney, E. L., Dulaney, D. D., Ann. N. Y., *Acad. Sci.*, **60**, 155～167(1967).

[20] Alikhanian, S. I., *Adv. Appl. Micro.*, **4**, 1～5(1962).

[21] Wesseling, A. C., *Dev. Ind. Micro.*, **23**, 31～40(1982).

[22] Hopwood, D. A., Wright, H. M., Bibb, M. J., Cohen, S. N., *Nature*(London), **268**, 171～174(1977).

[23] Chang, L. T., Elander, R. P., *Dev. Ind. Micro.*, **23**, 21～29 (1979).

[24] Hopwood, D. A., in Sebek, O. K., Laskin, A. I. (eds), "Genetics of Micro-organisms", pp. 1～9, Am. Soc. for Microbiology, Washington, 1979.

[25] Ball, C., in Hutter, R., Leisinger, T., Nuesch, J., Wehrlin, W. (eds), "Antibiotics and Other Secondary Metabolites Biosynthesis and Production", pp. 163～176, Academic Press, London, 1978.

[26] Shurtle, D., DiMaio, D., Nathans, D., *Ann. Rev. Genetics*, **15**, 265～294(1981).

[27] Chang, L. T., Elander, R. P., *Dev Ind. Micro.*, **20**, 367～380(1979).

[28] Puhler, A., Heumann, W. in Rehm, H. J., Reed, G. (eds), "Biotechnology, vol. 1, Microbial Fundamentals", pp. 331～354, Verlag Chemie, Weinheim, 1981.

[29] Hopwood, D. A., Bibb, M. J., Bruton, C. J., Charter, K. F., Feitelson, J. S., Gil, J. A., *Trends in Biotechnol.*, 1(2), 42～49(1983).

[30] lilly, V. G., in Ainsworth, G. C., Sussman, A. S. (eds), "Fungicide", vol. 1, pp. 465～478, Academic Press, New York, 1965.

[31] Inamine, E., Lago, B. D., Demain, A. L. in Perlman, D. (ed.), "Fermentation Advances", pp. 199～221, Academic Press, New York, 1969.

[32] US 3623956(1972), Kalabokias, G.

[33] Moyer, A. J., Coghill, R. D., *J. Bact.*, **53**, 329～341 (1947).

[34] Soper, Q. F., Whitehead, C. W., Behrens, O. K., Corse, J. J., Jones, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2849～2855 (1948).

[35] Mervyn, L., Smith, E. L., *Prog. Ind. Microbiol.*, **5**, 150～201, (1964).

[36] Reese, E. T., *Biotech. Bioeng. Symp.*, **3**, 43～62(1972).

[37] Uemura, T. Sugisaki, Z., Takamura, K., in Yamada, K., Kinoshita, S., Tsunodo, T., Aida, K. (eds), "Microbial Production of Amino Acids", pp. 339～368, Halsted Press, Wiley, New York, 1972.

[38] Lancini, G., White, R. J., *Proc. Biochem.*, **8**(7), 14～16 (1973).

[39] Deindoerfer, F. H., West, J. M., *Adv. Appl. Microbiol.*, **2**, 265～273, (1960).

[40] Leduy, J., Marsan, A. A., Coupal, B., *Biotech. Bioeng.*, **16**, 61～76, (1974).

[41] Solomons, G. L., "Materials and Methods in Fermentation", Academic Press, London, (1969).

[42] Richards, J. W., *Pro Biochem.*, 1 (1), 41～46(1966).

[43] Aunstrup, K., Andresen, O., Falch, E. A., Nielsen, T. K., in Peppler, H. J., Perlman, D. J. (eds), "Microbial Technol." 2nd ed., vol. 1, pp. 282～309. Academic Press, New York, 1979.

[44] Richards, J. W., *Proc. Biochem.*, **2**(9), 21～25(1967).

[45] Calam, C. T., Russel, D. W., *J. of Appl. Chem. and Biotech.*, **23**, 225～237(1973).

[46] Smith, G. M., Calam, C. T., *Biotechnol. Letters*, **2**(6), 261～266(1973).

[47] Meyrath, J., Suchanek, G., in Norris. J. R., Ribbons, D. W. (eds), "Methods in Microbiology", vol. 7B, pp. 159～209, Academic Press, London, 1972.

[48] Hockenhull, D. J., in Smith, J. E., Berry, D. R., Christian-

sen, B. (eds), "Fungal Biotechnology", pp. 1～24, Academic Press, London, 1980.

[49] Hewetson, J. W., Jong, T. H., Gray, p. p., *Biotech. Bioeng. Symp.*, **9**, 125～135(1979).

[50] Snedecor, B., Cooney, C. L., *Appl. Microbiol.*, **27**, 1112 (1974).

[51] Bravard, J. P., Cordonnier, M., Kernevez, J. P., Lebeault, J. M., *Biotech. Bioeng.*, **21**, 1239～1249(1979).

[52] Ryu, D. D. Y., Humphrey, A. E., *J. of Appl. Chem. and Biotech.*, **23**, 225～237(1973).

[53] Armiger, W. B., Humphrey, A. E., in Peppler, H. J., Perlman, D. (eds), "Microbial Biotechnology", 2nd ed., vol. 2, pp. 375～401, Academic Press, New York, 1979.

[54] Armiger, W. B. (ed.), "Biotech. Bioeng. Symp.", vol. 9, Milkey, New York, 1979.

[55] Suzuki, S., Karube, I., in Venkatsubramanian, K. (ed.), "Immobilized Microbial Cells", pp. 221～236, Am, Chem. Soc., Washington, 1979.

[56] Constantindes, A., Spencer, J. L., Gaden, E. L. Jr., *Biotech. Bioeng.*, **12**, 1081～1089, (1970).

[57] MaCann, E. P., Calam, C. T., *J. of Fermentation Technol.*, **50**(6), 423～431, (1972).

[58] Gale, E. F., *Bact. Rev.*, **4**, 135～176(1940).

[59] Pirt, S. T., Callow, D. S., *Nature*(London), **184**, 307～310(1959).

[60] Saguy, I., *Biotech. Bioeng.*, **24**, 1519～1525(1982).

[61] Hernandez, E., Johnson, M. J., *J. Bact.*, **94**, 991～995 (1967).

[62] Pan, C. H., Hepler, L., Elander, R. P., *Dev. Ind. Microbiol.*, **13**, 103～112(1972).

[63] Danielsson, B., *Anal. Letter*, **12**, 1189～1191(1979).

[64] Shinskey, F. G., in Shinskey, F. G. (ed.), "pH and pIon Control in Process and Waste Streams", Chapter 9, Wiley, New York, 1973.

[65] Squires, R. W., *Dev. Ind. Microbiol.*, **13**, L28～135(1972).

[66] Ryu, D. D. Y., Humphrey, A. E., *J. of Fermentation Technol.*, **50**(6), 424～431(1972).

[67] Buhler, H., Ingold, W., *Proc. Biochem.*, **11**(3), 19～22 (1976).

[68] Lee, Y. H., Tsao, G. T., *Adv. Biochem. Eng.*, **13**, 36～86 (1979).

[69] Brown, J. E., Kamiuski, R. K., Blake, A. C., Brodgesell. A., in Liptak, B. G. (ed.), "Instrument Engineer's Handbook", vol. 1, pp. 713～918, Chilton, Philadelphia, 1969.

[70] Buckland, R. C., Fastert, H., "Computer Applications in Fermentation Technology", pp. 119～126, Soc, Chem. Ind., London, 1982.

[71] Swartz, J. R., Cooney, C. L., *Proc. Biochem.*, **13**, 2～24 (1978).

[72] Spriet, J. A., Botterman, J., DeByser, D. R., DeVischer, P. L., Vandamme, E. J., *Biotech. Bioeng.*, **24**, 1605～1621 (1982).

[73] Heinzle, E., Dunn, I. J., Bourne, J. R., "Abstracts of Communications, 2nd European Congress of Biotechnology," p. 24, Soc. Chem. Ind., London, 1981.

[74] Whaite, P., Aborhey, S., Hong, E., Rogers, P. L., *Biotech. Bioeng.*, **20**, 1459～1463(1978).

[75] Cooney, C. L., Acevedo, F., *Biotech. Bioeng.*, **19**, 1449～1454(1977).

[76] Fiechter, A., VonMeyenburg, K., *Biotech. Bioeng.*, **10**, 535 (1968).

[77] Wang, H. Y., Cooney, C. L., Wang, D. I. C., *Biotech. Bioeng.* **19**, 69～73(1977).

[78] Nyiri, L. K., Toth, G. M., Charles, M., *Biotech. Bioeng.*, **17**, 1663～1678(1975).

[79] Shi, Y., Li, Y., Chen, M., Yan, W., *Chinese J. of Biotech.*, **2**(4), 61～66(1986).

[80] Kirtzman, G., Chet, I., Henis, Y., *J. of Gen. Microbiol.*, **100**, 167～175(1977).

[81] Pirt, S. J., Mancini, B., *J. of Appl. Chem. and Biotechnol.*, **27**, 781～783(1975).

[82] Cooney, C. L., Wang, D. I. C., *Biotech. Bioeng.*, **18**, 189～198(1976).

[83] Zabrieskie, D. W., "Biotech. Bioeng. Symp", Ser. No. 9, 117～123, 1979.

[84] Puhar, E., Einsele, A., Buhler, H., Ingold, W., *Biotech. Bioeng.*, **22**, 2411～2416(1980).

[85] McCann, E. P., Calam, C. T., *J. of Appl. Chem. and Biotechnol.*, **22**, 1201～1208(1972).

[86] Burton, K., *Biochem. J.*, **62**, 315～323(1956).

[87] Jablonski, E., Defuca, M., *Biochemistry*, 17, 672 (1978).

[88] Cooney, C. L., Wang, D. I. C., Mateles, R. I., *Biotech. Bioeng.*, **11**, 269～281(1968).

[89] Nyiri, L. K., Lengyel, Z. L., *Biotech. Bioeng.*, 7. 343～354 (1965).

[90] Mou, D. G., Cooney, C. L., *Biotech. Bioeng.*, **25**, 257～269 (1983).

[91] Mou, D. G., Cooney, C. L., *Biotech. Bioeng.*, **18**, 1371 (1976).

[92] Cooney, C. L., Wang, H. Y., Wang, D. I. C., *Biotech. Bioeng.*, **19**, 55～62(1979).

[93] Nestaas, E., Wang, D. I. C., Suzuki, H., Evans, L. B., *Biotech. Bioeng.*, **23**, 2815～2829(1981).

[94] Cooney, C. L., in Rehm, H. J., Reed, G. (eds), "Biotechnology", vol. 1, pp. 79～98, Verlag Chemie, Weinheim, 1981.

[95] Powell, E. O., Stoward, P. T., *J. Gen. Microbiol.*, **27**, 489～500(1962).

[96] Gregg, E. C., Steidley, K. D., *Biophys. J.*, **5**, 393(1965).

[97] Horan, P. K., Wheeless, L. L. Jr., *Biotech. Bioeng.*, **15**,

1193～1197(1977).

[98] Bailey, J. E., Fazel-Madjlessi, J., McQuitty, D. N., Gilbert, M. F., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **326**, 7(1979).

[99] Yoshida, I., Yamana, T., Nakamoto, K., *Biotech. Bioeng.*, **15**, 257～263(1973).

[100] Luedeking, R., Piret, E. L., *J. Biochem. Microbiol. Tech. Eng.*, **1**, 393(1959).

[101] Fiechter, A., in Moo-Young, M., Robison, C. W., Vezina, C. (eds), "Advances in Biotechnology", pp. 261～267, Pergamom Press, Toronto, 1982.

[102] Pirt, S. J., *J. of Chem. and Biotechnol.*, **24**, 415～425 (1974).

[103] Trilli, A., Michelini, V., Mantovani, V., Pirt, S. J., *J. of Appl. Chem. and Biotechnol.*, **27**, 219～224, (1977).

[104] GB 868958(1959), Hockenhull, D. J. D.

[105] Wang, H. Y., Cooney, C. L., Wang, D. I. C., *Biotech. Bioeng.*, **21**, 975～995(1979).

[106] Enfors, S. Ö., "Abstracts of Communications, 2nd European Congress of Biotechnology, Eastbourne", p. 141, Soc. Chem. Ind., London, 1981.

[107] Enfors, S. O., Molin, N., *Proc. Biochem.*, **13**(2), 9～11 (1978).

[108] Queener, S., Swartz, R., in Rose, A. H. (ed.), "Economic Microbiology", pp. 35～123, Academic Press, London, 1979.

[109] Matelova, V., *Folia Microbiologica*, **21**, 208～209(1976).

[110] Waki, T., Luga, K., in Moo-Young, M., Robison, C. W., Vezina, C. (eds), "Advances in Biotechnology", pp. 359～364, Pergamom Press, Toronto, 1982.

[111] Yagi, H., Yoshida, F., *Biotech. Bioeng.*, **19**(6), 801～819 (1977).

[112] Bajpai, R. K., Reuss, M., *Biotech. Bioeng.*, **23**, 717～738 (1981).

[113] Court, J. R., Pirt, S. J., *J. of Chem. Technol. Biotechnol.*, **31**, 235～240(1981).

[114] Harrison, J. S., *Prog. Ind. Microbiol.*, **10**, 129～177(1971).

[115] Reed, G., Peppler, H. J., in Reed, G., Peppler, H. J. (eds), "Yeast Technology", Chap. 5, Avi, Westport, 1973.

[116] Harrison, D. E. F., Topiwala, H., Hamer, G., in Terui, G. (ed.), "Fermentation Technology Today", pp. 491～495, Soc. of Ferm. Technol., Japan, 1972.

[117] US 3083144(1963), Shepherd, M. W.

[118] US 2976200(1961), Becher, E., Bernhauer, K., Wilhann, G.

[119] Borrow, A., Jefferys, E. G., Eessel, R. H., Lloyd, E. C., Lloyd, P. B., Nixon, I. S., *Can. J. Microbiol.*, **7**, 227～276 (1961).

[120] Hosler, P., Johnson, M. J., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 871～873 (1953).

[121] Trilli, A., Michelini, Mantovani, V., Pirt, S. J., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **27**, 219～224(1977).

[122] Singh, A., Bruzelius, E., Heding, H., *European J. Appl. Microbiol.*, **3**, 97～101(1976).

[123] GB 939476(1963), Avanzini, F.

[124] Pan, S. C., Bonanno, S., Wagman, G. H., *Appl. Microbiol.*, **7**, 176～180, (1959).

[125] Smith, C. G., *Appl. Microbiol.*, **4**, 232～236, (1956).

[126] GB 615847(1946), Moss, A. R., Klein, R.

[127] Hall, M. J., Dickinson, S. D., Pritchard, R., Evans, J. I., *Prog. Ind. Microbiol.*, **12**, 169～234, (1973).

[128] Solomons, G. L., *Proc. Biochem.*, **2**(10), 47～48, (1967).

[129] Viesturs, U. E., Kristapsons, M. Z., Levitans, E. S., *Adv. Biochem. Eng.*, **21**, 169～224(1982).

[130] Phillips, K. L., Spencer, J. F. T., Sallans, H. R., Roxburgh, J. H., *J. Biochem. Microbiol. Technol. Eng.*, **2**, 81～91, (1960).

[131] Bull, D. N., Kempe, L. L., *Biotech. Bioeng.*, **13**, 529～547, (1971).

[132] Kuenzi, M. T., in Hutter, R., Leisinger, T., Neusch, J., Wehrli, W. (eds), "FEMS Symp. 5", pp. 39～56, Academic Press, London, 1978.

[133] Richards, J. W. (ed.), "Introduction to Industrial Sterilization", pp. 1～32, 1968.

[134] Richards, J. W., *Proc. Biochem.*, **2**(9), 21～25 (1966).

[135] Deindoerfer, F. H., Humphrey, A. E., *Appl. Microbiol.*, **9**, 134～145(1967).

[136] Aiba, S., Humphrey, A. E., Millis, N. F., in Aiba, S., Humphrey, A. E., Millis, N. F. (eds), "Biochemical Engineering", 2nd ed., pp. 270～302, 1973.

[137] Humphrey, A. E., Gaden, E. L. Jr., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 924～930(1955).

[138] Kristiansen, P., in Bu'lock, J. (ed.), "Basic Biotechnology", pp. 374～376, Academic Press, London, 1987.

[139] Hikuma, M., Yasuda, T., Karube, I., Suzuki, S., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **369**, 307～317(1981).

[140] Kossen, N. W. F., *Soc. Gen. Microbiol. Symp.*, **29**, 327～357(1979).

[141] Bull, A. T., in Bull, A. T., Lagnads, J. R., Thomas, J. O., Tipton, K. F. (eds), "Companion to Biochemistry, Selected Topics for Further Study", pp. 415～442, London, 1974.

[142] Pirt, S. J., in Pirt, S. J. (ed.), "Principle of Microbe and Cell Cultivation", Blackwell, Oxford, 1975.

[143] Cannel, E., Moo Young, M., *Proc. Biochem.*, **15**(5), 2 (1980).

[144] Hesseltine, C. W., *Biotech. Bioeng.*, **14**, 517～532(1972).

[145] Zadrazil, F., Brunnert, T., *European J. of Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, **11**, 183～188(1981).

[146] Malek, I., Ricica, J., *Folia Microbiol.*, **14**, 254～278 (1969).

[147] Wang, D. I. C., Cooney, C. L., Demain A. L., Dunnill, P., Humphrey, A. E., Lilly, M. D. (eds). "Fermentation and Enzyme Technology", pp. 98～137, Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.

[148] Holtkamp, B., Cramer, M., Lemke, H., Rajewsky, K., *Nature*, **289**, 66～69(1981).

[149] Hospodka, J., in Malek, I., Fencil Z. (eds), "Theoretical and Methodological Basis of Continuous Culture of Microorganisms", pp. 493～645, Academic Press, New York, 1966.

[150] Laskin, A. I., in Perlman, D. (ed.), "Ann, Reporta on Fermentation Process", vol. 1, pp. 151～180, Academic Press, New York, 1977.

[151] Kyung, K. H., Gerhardt, P., *Biotech. Bioeng.*, **26**, 252～256 (1984).

[152] Hough, J. S., Kssvil, C. W., Maric, V., Phillskirk, G., Young, T. W., in Dean, A. C. R., Ellword, D. C., Evans, C. G. T., Melling, J. (eds), "Continuous Culture, 6 Applications and New Fields", pp. 226～237, Ellis Horwood, Chichester, 1976.

[153] Anderson, K. W., Grulke, E., Gerhardt, P., *Biotechnol*, **2**, 891～896(1984).

[154] Calcott, P. H., in Calcott, P. H. (ed.), "Continuous Culture of Cells", vol. 1, pp. 13～26, CRC Press, Boca Raton, 1981.

[155] Gallup, D. M., Gerhardt, P., *Appl. Microbiol.*, **11**, 506～512(1963).

[156] Meiners, M., in Krumphenzi, V., Sikyta, B., Vanek, Z. (eds), "Overproduction of Microbial Products", pp. 637～649, Academic Press, London, 1982.

[157] Nyiri, L. K., Jefferis, R. P., Humphrey, A. E., *Biotech. Bioeng. Symp.*, **4**, 613～628(1974).

fashenglu meiqi

发生炉煤气 Producer Gas

见煤的气化。

famen

阀 门 Valves

见管道和管道系统。

fahuaxue

法化学　Forensic Chemistry

徐　婉　公安部第二研究所
崔家贵　公安部第二研究所
刘淮滨　公安部第二研究所
翟继墨　公安部第二研究所

1. **概述** …… 62
2. **毒物化学** …… 62
2.1. 毒物 …… 62
2.1.1. 毒物与中毒 …… 62
2.1.2. 毒物的分类 …… 62
2.1.3. 毒物分析的任务及特点 …… 62
2.1.4. 毒物的分析方法 …… 63
2.2. 毒品 …… 63
2.2.1. 毒品与毒品的分类 …… 63
2.2.2. 毒品的现场快速检验 …… 64
2.2.3. 鸦片及海洛因的检验 …… 64
2.2.4. 大麻类毒品的检验 …… 64
2.2.5. 可卡因及其它精神药物的检验 …… 64
2.3. 过量饮酒与乙醇中毒检验 …… 64
2.3.1. 血中乙醇含量与活动能力的关系 …… 64
2.3.2. 体内乙醇分析法 …… 64
2.4. 药物中毒检验 …… 65
2.4.1. 药物剂量与体内药物浓度的关系 …… 65
2.4.2. 药物中毒分析方法 …… 65
2.5. 农药中毒检验 …… 65
2.5.1. 杀虫剂和杀鼠剂中毒品种 …… 65
2.5.2. 杀虫剂中毒的分析方法 …… 65
2.6. 金属毒物中毒检验 …… 66
2.6.1. 金属毒物中毒品种 …… 66
2.6.2. 金属毒物中毒的分析方法 …… 66
3. **法医生物化学** …… 66
3.1. 血痕检验 …… 66
3.1.1. 血痕预试验 …… 66
3.1.2. 血痕确证试验 …… 66
3.1.3. 红细胞酶型检验 …… 66
3.1.4. 血清结合珠蛋白型检验 …… 67
3.1.5. 维生素D结合蛋白型检验 …… 67
3.1.6. 脱氧核糖核酸（DNA）分析技术 …… 67
3.1.7. 血痕性别检验 …… 67
3.2. 精斑检验 …… 68
3.2.1. 酸性磷酸酶检验 …… 68
3.2.2. 碘-碘化钾结晶试验 …… 68
3.2.3. 苦味酸结晶试验 …… 68
3.2.4. 锌检验 …… 68
3.2.5. 精胺、胆碱检验 …… 68
3.2.6. 乳酸脱氢酶（LDH-X）检验 …… 68
3.2.7. 抗P_{30}血清-酶联免疫吸附测定法 …… 68
3.2.8. 精斑型检验 …… 68
3.3. 唾液斑检验 …… 68
3.3.1. 唾液淀粉酶检验 …… 68
3.3.2. 生成糖试验 …… 68
3.3.3. 唾液斑的个体识别 …… 68
3.4. 尿斑检验 …… 68
3.4.1. 尿素检验 …… 68
3.4.2. 霍夫曼（Hofmann）降解法 …… 68
4. **微量物证检验** …… 69
4.1. 爆炸残留物及炸药的检验 …… 69
4.2. 火灾燃烧残留物的检验 …… 69
4.3. 射击残留物的检验 …… 69
4.4. 尸体伤口上微量元素的检验 …… 69
4.5. 油漆碎片检验 …… 69
4.6. 橡胶检验 …… 70
4.7. 玻璃碎渣检验 …… 70
4.8. 纤维和染料的检验 …… 70
4.9. 塑料制品的检验 …… 70
4.10. 毛发检验 …… 70
4.11. 化妆品检验 …… 70
4.12. 可疑文件的检验 …… 70
4.12.1. 纸张检验 …… 70

4.12.2. 墨水、油墨的检验…… 71
4.12.3. 印油、印泥的检验…… 71
参考文献 …… 71

1. 概 述

法化学是应用化学、生物学、物理学和其它自然科学的理论和技术，对犯罪现场和侦查过程中获取的犯罪物证的成分或形态进行检验的一门科学，其检验结果可为侦查审判案件提供资料和证据。

法化学是法庭科学的一个重要组成部分，内容涉及物证的发现、提取、包装、运送；实验室的保存、检验和作出结论，直到把物证和检验结论提交到侦查部门或法庭作证。但物证检验的成功与否还有赖于现场勘察人员、案件侦查人员以及其他技术专家的密切配合。

随着科学技术的进步，犯罪分子采用的作案手段也更为诡秘，大多注意在犯罪现场不留或少留作案痕迹，因此侦查人员从犯罪现场所能发现和提取的物证检材常是非常微量的，而且往往这些微量检材中可检成分也是极微量的。这就要求法化学工作者必须采用微量或痕量分析方法，有时还需要采用无损检测法来检验各种微量物证。

在犯罪现场遇到的物证种类极其繁多，因此法化学所研究的检验对象也十分复杂。一滴血痕、一块精斑、一根毛发、一束纤维、一条被金属或油漆擦划的痕迹、一堆燃烧或爆炸后的残留物、走私毒品、各种可疑药物、毒物等都是法化学需要检验的对象。

2. 毒物化学

2.1. 毒 物

2.1.1. 毒物与中毒

凡一定剂量能引起中毒的物质称为毒物。所谓中毒即指毒物进入机体后，通过化学和物理化学的作用，使组织细胞的代谢及功能遭受损害，从而引起健康障碍、产生疾病或死亡者[1]。但毒物与药物无严格区别，有些毒物在低于中毒的剂量时，往往也可用作治病的药物；另一方面，很多药物在应用过量或使用不当时也可引起中毒而变成毒物。

人类对毒物的认识，是通过长期的生产和生活实践，不断演变和深化的。最早，毒物被用来狩猎或防御，如被制作毒箭，直到18世纪，人们发现的毒物仍仅仅是自然界的动植物或矿物。19世纪以来，化学合成的开发，毒物的品种和数量也随之不断增加、扩大。近几十年来，科学技术与工农业的迅猛发展，尤其是新药物、新农药的蓬勃发展，愈来愈多的毒物及有害物质被引入人类生活和生产环境中，毒物范围也愈加广泛，今后毒物的范围将会随着科学技术的进一步发展而继续扩大。

2.1.2. 毒物的分类

毒物的种类繁多，各有关学科分类方法不同，如毒理学的分类法是根据毒物对机体的不同作用而进行分类的；而毒物化学的分类法则主要是根据毒物化学的性质及用途而分类[2]。

(1) 挥发性毒物 此类毒物分子量较小，结构比较简单，常见的有氰化物、酚、甲醇、乙醇等。它们可在酸性水溶液中随水蒸气共同蒸馏出来，通常采用水蒸气蒸馏、抽吸及扩散等方法从检验材料中将毒物分离出来。

(2) 非挥发性有机毒物 此类毒物分子量较大，结构比较复杂，不能随水蒸气挥发，对人和动物有显著生理作用，主要是一些人工合成的药物以及从动植物中提取的毒性组分。如巴比妥类、吩噻嗪类、苯并二氮䓬类等安眠镇静药；氯喹、伯胺喹等抗疟药；士的宁、阿托品、乌头碱等生物碱。它们的有效成分一般易溶于醇、醚、氯仿等有机溶剂，故可以在不同酸碱条件下用有机溶剂将它们从各种检验材料中提取分离出来。

(3) 金属毒物 主要是一些毒性较大的金属或类金属的化合物，如砷、汞、钡、硒、铬、镉等化合物。通常需将含有金属毒物的生物检验材料用氧化性的酸氧化或高温灼烧，破坏生物材料中有机物质后，使金属毒物呈离子状态供分析检验。

(4) 水溶性毒物 此类毒物主要是一些用水浸法和透析法分离的强酸、强碱、亚硝酸盐及盐卤等。

(5) 气体毒物 常见毒物有一氧化碳，偶尔也有其它气体如硫化氢等。

(6) 农药 农药可分为杀虫剂、杀鼠剂等。杀虫剂又分为无机及有机两大类。无机杀虫剂多为砷、汞、氟的化合物，这在目前已很少使用。现在大量使用的是有机杀虫剂，常用的有有机磷类、氨基甲酸酯类及拟除虫菊酯类等。杀鼠剂常见的有磷化锌、敌鼠、杀鼠迷及灭鼠灵等。

2.1.3. 毒物分析的任务及特点

法化学中毒物分析的主要任务是为审判案件提供科学证据，在审判毒杀、吸毒、毒品走私案件中提供物证；为中毒案件如自杀和误服毒物及临床抢救中毒患者提供

依据。它通过检测中毒或死亡者的体液和内脏组织及中毒现场收集的可疑物，确定含有何种毒物，其含量多少，以证实是否达到中毒或致死程度。其特点是：

(1) 毒物分析属痕量分析范畴，需从大量检验材料中分离、鉴定并测定极少量毒物。如从血液和组织中鉴定的毒物含量往往在 ppm 级或更少。

(2) 供检材料多种多样，情况复杂多变。除饮食和可疑药物外，多为体液、排泄物、尸体内脏等生物材料，数量有限，并极易受环境影响而变化。

(3) 分析检验结论具有法律效力，是揭露和证实投毒谋害、服毒自杀、贩毒、吸毒等违法行为的重要技术手段。

(4) 分析对象多为未知物，范围广，要求分析速度快。且体内毒物往往已代谢，故除检验原形毒物外，尚需检验其代谢产物，这就增加了毒物分析的难度。

(5) 随着科学技术发展，毒物分析手段已从过去传统的化学分析法进展到仪器分析法，如运用光谱、色谱、质谱等近代微量分析手段，从体液或组织中定性及定量分析毒物及其代谢产物，为判断是否引起中毒或中毒致死，提供更为科学的依据。

2.1.4. 毒物的分析方法

(1) 毒物的分离　在毒物分析的各个程序中，从生物样品中分离提取毒物是重要的环节，因为送检的生物样品往往并不能直接用来分析，必须将痕量毒物从生物样品中有效地分离出来，然后进行检测。由于毒物品种繁多，性质各异，提取、净化方法也各不相同。分离的总要求是从各种生物检材中分离各种痕量毒物及其代谢物，要达到消耗检材少、净化效果好、回收率高、操作简便、速度快。毒物分离的常见方法有：挥发性毒物用水蒸气蒸馏法、扩散法、抽气法、驱气法及顶空气相色谱法；不挥发性有机毒物用斯塔斯-奥图法 (Stas-Otto method)、直接提取法、沉淀蛋白质分离法、吸附分离法、缀合物的酸水解及酶解法；金属毒物用硝酸和硫酸有机质破坏法；水溶性毒物用离心分离和透析分离法等。

毒物提取物的净化方法有液-液萃取净化法、柱层析净化法、薄层净化法等。分离中的提取、净化法往往是配套进行的，毒物的提取回收率一般要求达到 60%以上。

(2) 化学分析法　一些灵敏度高、特征性强的化学反应以其操作简便、结果准确的特点，在毒物量级较多的情况下仍被采用。常用的方法有以下两类：

a. 显色反应　主要利用酸-碱反应、氧化-还原反应、络合反应等。加入试剂后观察颜色的改变，判断是否存在某种有毒物质。

b. 沉淀反应与显微结晶反应　沉淀反应是生成难溶化合物的反应，微量反应常在微型试管中进行，有些沉淀有一定形状，可在载玻片上进行，用显微镜观察沉淀的晶形和色泽，以辨认化学反应的产物。

(3) 薄层色谱分析法　薄层色谱法是简便、快速的微量分析法（见分析方法——薄层色谱和纸色谱），目前广泛用于毒物分析工作。用从生物检材中提取、净化后的毒物，在薄层板上测出被检物与标准品的 R_f 值（比移值），比较二者的 R_f 值及颜色，可以确定被检物质属何种毒物。

(4) 气相色谱分析法　气相色谱分析法是一种灵敏、快速的微量分析方法（见分析方法——气相色谱分析）。所用试样量少，灵敏度可达 μg 至 ng 级，是目前毒物分析最常用的分析方法。从毒物的出峰时间，即保留时间或保留值，可得到毒物的定性结果；从峰面积或峰高则可得到毒物的定量结果。

(5) 气相色谱/质谱分析法　气相色谱/质谱分析法是利用气相色谱/质谱/计算机联用技术对毒物进行分析鉴定（见分析方法——质谱联用技术），其优点在于它综合了气相色谱分离有机毒物的能力强，质谱测定有机物灵敏度高、准确性好，计算机数据处理系统具有快速检索功能。所以，本法可对有机毒物进行快速、灵敏、准确的鉴定。

(6) 紫外吸收光谱法　在安眠镇静及生物碱等药物中毒案件中，常需检测体内药物成分及含量，这些药物大都含有芳香族或脂肪族不饱和共轭结构，对紫外光有特征吸收，但由于这些特征吸收所反映的多为药物母体或官能团的特性，加之生物体内杂质常有干扰，故紫外吸收光谱法仅作为体内未知药物筛选及体内药物含量的测定（见分析方法——紫外与可见光吸收光谱分析法）。

(7) 高效液相色谱法　高效液相色谱法是 60 年代末期在气相色谱基础上发展起来的（见分析方法——高效液相色谱法），它具有分离效率高、分析时间短等特点，常用于中毒案件中一些沸点高、易热解的药物和毒物的分析，该法能对毒物及其代谢物进行鉴定及含量测定。

2.2. 毒　品

2.2.1. 毒品与毒品的分类

毒品即某些天然或人工合成的化学物质及精神药物，当人们摄入后，产生一时性兴奋、欣快感或具有抑制、幻觉作用，长期服用则产生依赖性而成瘾，能严重损害正常的生理功能，并能引起中毒或中毒致死。

吸毒、走私贩毒已成为当今世界一大公害，国际组织订立了有关条约并设立专门机构管理有关毒品，受管制的天然及人工合成毒品及精神药物达 150 多种，大致分为以下几类：

鸦片类：鸦片，吗啡，海洛因等。

大麻类：大麻植物，大麻树脂，大麻油。

可卡类：可卡叶（coca leaf），可卡糊，可卡因。

精神药物：巴比妥类，苯丙胺类，安眠酮，苯二氮䓬类药物，LSD（麦角酰二乙胺）致幻剂等。

2.2.2. 毒品的现场快速检验

有关专家研制了快速、简便的检验毒品的方法，并装置了小型便携式检验箱，箱内配备快速检验毒品的化学试剂及快速毒检管，能在几分钟内作出初检。

2.2.3. 鸦片及海洛因的检验

鸦片是由罂粟果中的汁液干燥而成，含有多种生物碱，有显著生理作用的有吗啡，含量在7～15%或更高。吗啡有极强的镇痛作用；其次为可待因，含量在2～5%左右，具镇痛、镇咳作用；另外还含有蒂巴因、罂粟碱等成分，它们无显著的生理作用。海洛因为二乙酰基吗啡，是吗啡的人工合成物，为当今国际社会最常见的毒品。海洛因毒品中常掺有稀释剂如咖啡因、巴比妥等药物。

对鸦片、吗啡、海洛因的检验可应用快速化学检验法、薄层色谱法和气相色谱法。

快速化学检验法是利用马改氏（Maquis）试剂（甲醛与硫酸的混合试剂）与鸦片、吗啡、海洛因作用变成紫红色。此反应多用于现场检验或实验室初检。

薄层色谱法可用于对鸦片类化合物进行定性分析，将鸦片用5%醋酸浸泡后，滤去残渣，溶液用$NaHCO_3$-Na_2CO_3缓冲液调节至pH 8.7±0.2，再用氯仿：异丙醇（3：1）混合溶剂萃取其有效成分，将溶剂浓缩至一定体积作薄层分析，使用硅胶G层析板，用弱碱性有机溶剂作展开剂，通常使用的展开剂是苯：甲醇：丙酮：氨水=14：4：2：0.2（体积比）。使用碘化铋钾试剂作显色剂，可显现鸦片中吗啡、可待因、蒂巴因、罂粟碱、那可汀五种成分的斑点，并可显现海洛因。

气相色谱法和高效液相色谱法可用于对鸦片中各成分进行定性、定量分析。经萃取后的溶剂浓缩液，对不同的分析样品选择不同的色谱条件，可获得鸦片中各成分的色谱图。用一定浓度（通常为1mg/ml）标准品对照分析，可计算出鸦片中吗啡、可待因含量。以海洛因标准品作对照，可对海洛因可疑样品进行定性、定量分析。

2.2.4. 大麻类毒品的检验

大麻为一年生草本植物，植物各部分含有大麻酚、大麻二酚、四氢大麻酚等多种成分。其中四氢大麻酚具有致幻作用，毒性作用强。大麻为国际上流行毒品之一，其品种有大麻植物、大麻树脂、大麻油，它们所含四氢大麻酚分别在1%以下、1%以上和10%以上，故毒性作用不同。

大麻的快速检验可使用坚牢蓝B（fast blue B salt）试验法，各种大麻毒品在坚牢蓝B及氢氧化钠试剂作用下，产生红色，此红色产物可溶于氯仿中。本法通常用于现场及实验室初检。

薄层色谱法可用于对大麻类毒品进行定性分析。将大麻植物、大麻树脂及大麻油用甲苯或石油醚溶解后并浓缩至一定体积，用已知大麻酚、大麻二酚、四氢大麻酚标准品作对照，用中性及弱碱性混合有机溶剂作展开剂，坚牢蓝B碱液作显色剂，可检出大麻中各种有效成分。

气相色谱法和高效液相色谱法可对大麻毒品中各种成分进行定性、定量分析。

2.2.5. 可卡因及其它精神药物的检验

可卡植物是生长在南美的一种灌木，其叶经提取可得可卡糊；对可卡糊进一步提炼可得可卡因，为白色结晶形粉末，是西方流行毒品之一。

精神药物属兴奋剂的有苯丙胺类，又称安非他明（amphetamine），是当今世界滥用药物之一；另有属于中枢神经及心血管抑制剂的苯二氮䓬类药物，也是属于国际管制的药物。

致幻剂LSD又称麦角酰二乙胺，能产生强烈的致幻作用。

对可卡因及各种精神药物的检验方法一般先是采取快速检验，再用薄层色谱、气相色谱或高效液相色谱作定性、定量分析。

2.3. 过量饮酒与乙醇中毒检验

2.3.1. 血中乙醇含量与活动能力的关系

酒是一种嗜好品，世界各国都经常发生酒醉现象，因饮酒过量而中毒与酒后肇事时有发生，各国法律均以不同的血醇浓度限制机动车驾驶员驾驶车辆的规定。也常有用酒自杀或借酒投毒，因此，常要求测定血液或组织中的乙醇含量。

乙醇中毒与血醇浓度有关，血醇浓度在0.01～0.05/100时精神呈愉快感；如血醇浓度达到0.05～0.1/100时已达轻度中毒；如达0.15～0.3/100时呈麻醉状态；如血醇达0.4～0.5/100时已达致死浓度。

不法商人用工业甲醇（木醇油）伪造饮料酒，造成中毒或死亡者也时有发生。

2.3.2. 体内乙醇分析法

饮酒造成车祸者或酒精中毒及致死者的血液是最好的检验材料，其次是尿，死亡者的胃及内容物、脑、肝都可以作为检材。

检验乙醇的方法较多[3]，传统的方法是用水蒸气蒸馏将乙醇从检材中分离出来，取蒸馏液用化学法检验乙

醇，但该方法灵敏度低，特异性差。近代血中醇类分析方法首推气相色谱法，它具有灵敏、快速、准确的特点，不仅可以进行定性分析，并可同时进行含量测定，分析方法有以下两种形式：一种形式是取检血用适当试剂沉淀蛋白后取清液注入气相色谱仪进行定性、定量分析；另一种形式是采取顶空（液上）气体分析法，即将检材置于一个密闭小瓶中，在一定温度下平衡一定时间后，抽取液面上气体进行分析，一次分析仅需 0.1ml 血液。利用自动进样设备可连续分析几十至近百个样品。

2.4. 药物中毒检验

药物中毒是指人工合成的药物及天然药物所引起的中毒。按用途分，可分为安眠镇静药、抗精神病药、抗抑郁药、止痛药、兴奋药等。天然药物有各种有毒动、植物。如生物碱、强心甙的植物毒，有含斑蝥毒的动物毒素等。这些药物绝大多数可用作治疗，如使用得当，则能发挥药物效果；如超过剂量服用或滥用，则可造成中毒甚至死亡。常见中毒药物品种如下：

(1) 安眠镇静药　常见安眠镇静药有巴比妥酸盐催眠药、吩噻嗪类镇静药，苯并二氮杂䓬类安定药及其它催眠药等。

(2) 生物碱药物　常见的生物碱有上的宁与马钱子碱、阿托品与莨菪碱、吗啡与可待因、乌头碱、烟碱、钩吻碱等。

(3) 其它药物　有强心甙、斑蝥毒素及雷米封等。

2.4.1. 药物剂量与体内药物浓度的关系

药物经各种途径进入体内需达一定量才能引起中毒，各种治疗药物都规定一定的剂量，如一次量、一日量。如过多增加用量就能引起中毒甚至死亡。由于近代毒物分析化学的进展及体内药物含量数据的积累，目前从有关文献中可检索到很多药物的治疗、中毒及致死剂量，从而可根据检出某人的体内药物浓度进而判断是否达到治疗、中毒、致死的程度[4]。表 1 列出巴比妥类药物的体内浓度。

表 1　巴比妥类药物的体内浓度（mg/100g）

药物名称	治疗量血清中药物浓度	中毒量血清中药物浓度	致死量全血中药物浓度	致死量肝中药物浓度
巴比妥	1.5	10	34.1～76.0	
苯巴比妥	1.0～4.0	4.0～6.0	6.9～35.0	12.3～34.4
速可眠	0.18～0.53	0.2～1.5	0.5～5.2	1.5～33
戊巴比妥	0.1～0.3	0.2～4	1.0～16.9	2.0～55
异戊巴比妥	0.01～0.22	0.23～2.3	2.0～3.0	2.3～8.3
硫喷妥		0.8	1～2	

2.4.2. 药物中毒分析方法

药物中毒的检验应收集中毒者的血、尿进行检验，对死亡者除检验血、尿外，还要收集胃及内容物、肝、肾、脑、胆汁等作为检材。

检验生物材料中的药物首先需从检材中分离出药物，其目的是将生物检材中大量蛋白质、脂肪等分离出去，将痕量药物富集并经净化后以符合各种检验方法的要求。根据药物性质及不同的检材采取不同的分离、净化方法[5]。总的要求是：消耗检材少、速度快、提取回收率高、净化效果好。

从生物检材中分离出来的痕量药物可使用不同方法进行检验。用作定性分析的方法有薄层色谱法、气相色谱法、液相色谱法、气相色谱/质谱联用法。用作体内药物定量分析的有气相色谱法及紫外吸收光谱法。

2.5. 农药中毒检验

随着农业生产的发展，杀虫剂品种日益繁多，近几十年来，大量发展人工合成杀虫剂，按化学结构分，目前常引起人、畜中毒的杀虫剂有有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类。另外，还有杀鼠剂及除草剂等。其中尤以有机磷类毒性强烈，中毒也较为常见。

2.5.1. 杀虫剂和杀鼠剂中毒品种

常见的能引起中毒的杀虫剂和杀鼠剂品种有：

(1) 有机磷类：敌敌畏，对硫磷，甲拌磷（thimet），乐果，马拉硫磷（malathion），甲胺磷及久效磷（azodrin）等。

(2) 氨基甲酸酯类：呋喃丹（furadan）及叶蝉散（mipcin）等。

(3) 拟除虫菊酯类：溴氰菊酯，氯氰菊酯及氰戊菊酯等。

(4) 杀鼠剂类：敌鼠，杀鼠迷及灭鼠灵等。

2.5.2. 杀虫剂中毒的分析方法

杀虫剂中毒的检验应收集中毒者的呕吐物、剩余食物、血、尿等，对死亡者还要收集胃及内容物、十二指肠及内容物以及内脏组织等。

检验生物材料中的杀虫剂需从检材中分离出杀虫剂成分，使用的方法是用有机溶剂萃取，然后将有机溶剂通过柱色谱，薄层色谱或吹蒸等净化方法将有机溶剂净化，并在减压状态下浓缩溶剂至较小体积。

将上述提取、净化、浓缩后的溶剂通过薄层色谱、气相色谱及气相色谱/质谱进行定性分析，用气相色谱进行定量分析。

2.6. 金属毒物中毒检验

2.6.1. 金属毒物中毒品种

常见金属毒物有砷、汞、钡、铬、硒、铅等元素的化合物。这些元素的无机化合物比有机化合物的毒性大。无机化合物中，毒性较大的有砷化合物，如三氧化二砷、亚砷酸盐及硫化砷等。其中以三氧化二砷毒性强烈，中毒较为多见。汞的化合物中以氯化汞（又名升汞）毒性较强，常有中毒发生，其次为氯化钡、碳酸钡、二氧化硒、硒酸及其盐类、铬酸盐、重铬酸盐等。

2.6.2. 金属毒物中毒的分析方法

对砷、汞化合物中毒者可取呕吐物、剩余食物、胃液，对死亡者可取胃及内容物、肝脏，进行 Reinsch 快速预试验，初步确定是否存在金属毒物。

由于金属毒物进入机体后，常与体内蛋白质结合成难解离的金属蛋白化合物，以致妨碍毒物的检出。因此，检测体内金属毒物时，要对检材中有机物进行破坏，使金属呈离子状态。破坏有机物有两种方法。一种方法是湿法破坏，即用强氧化性酸与检材共同加热，使有机质分解，而金属呈离子状态留在溶液中；另一种方法是干法破坏，即将有机物经高温炭化并灰化，然后用酸溶解灰分，不挥发性金属溶在其中。对挥发性金属砷，用干法破坏时需加氧化钙或氧化镁，使砷化物转化为不挥发性的焦砷酸钙或焦砷酸镁，避免砷的挥发损失。

上述处理后的检材溶液可用化学分析法、发射光谱分析法进行定性分析，用原子吸收光谱法或紫外吸收光谱法进行含量测定。

3. 法医生物化学

3.1. 血痕检验

对可能与案件有关的疑似血痕进行检验，首先确定是否为血痕，是人血还是动物血，然后测定血型、凝血时间、出血部位等，作出结论，提供证据。

3.1.1. 血痕预试验

又称血痕筛选试验或指向实验。应用化学方法检验疑似血痕，如为阳性，表明可能有血，阴性则表明不存在血或血痕已完全破坏。

(1) 联苯胺试验 血痕中的血红蛋白或正铁血红素有过氧化酶的作用，可使过氧化氢（H_2O_2）释放出初生态氧，将联苯胺氧化成联苯胺蓝[6]，检出限为 1∶200000。

(2) 联邻甲苯胺试验 其作用与联苯胺同。检验灵敏度和特异性与联苯胺相近，致癌毒性较联苯胺小。

(3) 四甲基联苯胺试验 其作用与联苯胺同，致癌毒性较联苯胺更小。

(4) 无色孔雀绿试验 当无色孔雀绿与血和过氧化氢作用时，可被氧化成孔雀绿色[16]，检出限为 1∶20000。

(5) 酚酞啉试验 还原酚酞在碱性溶液中与血和过氧化氢作用氧化成酚酞，显红色[6]，检出限为 1∶50000。

(6) 鲁米诺试验 在鲁米诺（luminol，$C_8H_7O_2N_3$）的碱性溶液中加入过氧化氢，喷洒到血痕上，由于血红素的触酶（catalase）作用，使过氧化氢放出初生态氧，使鲁米诺氧化，产生荧光，在暗处可见蓝白色荧光[17]。

(7) 氨基比林试验 在氨基比林（aminopyrine）的无水乙醇饱和溶液中加入醋酸和过氧化氢后，与血痕作用时可呈紫蓝色[6]，检出限为 1∶50000。

(8) 安替比林试验 安替比林（antipyrine）的作用与氨基比林相同。

(9) 浓硫酸试验 浓硫酸使血痕中正铁血红素变成无铁血红素，在紫外线下显橙色荧光，若再加入氨水，则呈洋红色荧光反应。

3.1.2. 血痕确证试验

是证实血痕的定性试验，若为阳性，可证实为血痕，但因该方法灵敏度低，因此即使是阴性，亦不能否定血痕。

(1) 血色原结晶试验 吡啶、氢氧化钠、葡萄糖作用于血红蛋白形成樱红色菊花状或星状结晶，具有特殊的吸收光谱。此种结晶仅能在血痕中形成[7]。

(2) 氯化血红素结晶试验 血红蛋白加入氯化钠、冰醋酸可形成褐色菱形结晶。

3.1.3. 红细胞酶型检验

人体红细胞内各种同工酶（isodynamic enzyme）能催化相同的化学反应，但因其分子结构和理化性质不同，在电泳分离后，经特殊生化试剂显色，可以区分出不同类型。它是受遗传控制的个体识别标记物。

(1) 磷酸葡萄糖变位酶 是糖代谢的重要酶类，存在于血液、精液和许多脏器组织中。电泳分离后经葡萄糖-1-磷酸盐（G-1-P）、辅酶Ⅱ（NADP）、甲基噻唑蓝（MTT）、酚嗪硫酸甲酯（PMS）、6-磷酸葡萄糖脱氢酶（G-6-PD）显色，可分出 1-1、2-1、2-2 三种普通型，或分出 1+、1−、1+1−、2+、2−、2+2−、2+1+、2+1−、2−1+、2−1−十种亚型。

(2) 酯酶 D 是水解羧酸酯键的一种酶，可使羧酸酯形成羧酸阴离子和醇。血痕经电泳后，用 4-甲基伞形酮醋酸盐（MUA）显现，即可产生荧光谱带，可分出1-1、2-1、2-2 三种普通型和 3-1、4-1、4-2、5-1、5-2、6-1六

种稀有型[12]。

(3) 乙二醛酶-1　存在于红细胞和组织中的乙二醛酶-1，在还原型谷胱甘肽存在下，催化甲基乙二醛，形成乳酰谷胱甘肽。血痕经电泳后，用甲基乙二醛和还原型谷胱甘肽孵育，再用碘液显色，可区分出 1-1、2-1、2-2 三种表型[13]。

(4) 红细胞酸性磷酸酶　红细胞酸性磷酸酶广泛存在于人体组织和红细胞中，精液中酶活性最高，它在酸性条件下催化正磷酸单酯生成醇和磷酸。血痕经电泳后，用 4-甲基伞形酮磷酸盐显色，可区分出 A、B、BA、C、CA、CB 六种表型[14]。

(5) 腺苷酸激酶　腺苷酸激酶是一组催化二磷酸腺苷 (ADP) 可逆地转化为三磷酸腺苷 (ATP) 和一磷酸腺苷 (AMP) 的酶类。它存在于人体组织中，以红细胞和骨骼肌中为最多，血斑经电泳后，用 ATP、NADP、PMS、MTT、G-6-PD、己糖激酶 (hexokinase) 显色，可分出 1、2-1、2 三种普通型和 3-1、4-1、5-1 三种稀有型[16]。

(6) 腺苷脱氨酶　是一组催化腺苷水解脱氨转化成肌苷的酶，广泛存在于人体组织中。血斑经电泳后，用腺苷、黄嘌呤氧化酶、核酸磷酸化酶、PMS、MTT 显色，可分出 1-1、2-1、2-2 三种普通型和 3-1、4-1、5-1、5-2、6-1 五种稀有型。

(7) 葡萄糖-6-磷酸脱氢酶　可催化葡萄糖-6-磷酸氧化成 6-磷酸葡萄糖酸，同时使 NADP 还原为 NADPH。血斑经电泳后，用葡萄糖-6-磷酸盐、NADP、MTT、PMS 显色，可分出 A、B、BA、A-、B-、BA-六种表型[18]。

3.1.4. 血清结合珠蛋白型检验

是血清中与血红蛋白结合的蛋白质，属于 α_2 糖蛋白。血清或血痕经电泳分离后，用联苯胺和过氧化氢显色，可分出 1-1、2-1、2-2 三种普通型，或 1F、1F-1S、1S、2-1F、2-1S、2 型六种亚型。

3.1.5. 维生素 D 结合蛋白型检验

它是人血清中一组 α_2 球蛋白，过去称为“型特异性成分”，简称为 GC，它有 1-1、2-1、2-2 三种表现型，近年来发现该种血清组分能与维生素 D 结合，故命名为维生素 D 结合蛋白。人血清经等电聚焦电泳分离后，用磺基水杨酸溶液喷洒凝胶表面，使蛋白沉淀，经三氯醋酸溶液冲洗，在黑色背景下可见乳白色沉淀带，能够区分出 1F-1F、1S-1S、1S-1F、2-1F、2-1S、2-2 六种亚型[19]。

3.1.6. 脱氧核糖核酸 (DNA) 分析技术

DNA 是贮藏、复制和传递遗传信息的基础物质。DNA 的核苷酸排列顺序的差异形成了 DNA 的多态性。80 年代中期，英国学者 Jeffreys 首先检测出人类基因组 DNA 的限制性片段长度多态性(简称 RFLPS)，它如同人的指纹一样，具有高度个体特异性，称为 DNA 指纹 (DNA fingerprints)。研究表明，人类子代的 DNA 片段均来自父母双方，因此它可以用于法医学个体识别及亲子鉴定。凡是人体有核细胞者，均有一定量的大分子 DNA，都可以用于 DNA 分析，目前有些国家已经将该项技术用于实际办案，对于血液、血痕、精液、精斑、毛发根、肌肉、脏器等均可以进行 DNA 分析。其分析步骤如下[20]。

(1) DNA 的提取　取血斑或精斑等检材，加入 DNA 提取液 (提取液是由三羟甲基氨基甲烷 (tris)、HCl、十二烷基磺酸钠 (SDS)、二硫苏糖醇 (DTT)、EDTA、生理溶液及蛋白酶 K 等组成)。再经酚、氯仿提取后，用氯化钾和冷无水乙醇沉淀，离心得 DNA，再溶于 tris-HCl 和 EDTA 中备用。

(2) DNA 的限制性酶消化　选择一二种限制性内切酶，如Hinf Ⅰ、Hae Ⅲ、ECOR Ⅰ、Taq Ⅰ、Hind Ⅲ等，用于消化 DNA 分子，将每个 DNA 分子切割为含几百个核苷酸的片段。加入终止液 (甘油、EDTA、溴酚蓝) 可使消化结束。

(3) DNA 片段经电泳及碱变性处理　用琼脂糖凝胶电泳将不同长度的 DNA 片段分开。将凝胶板放入氢氧化钠溶液中，使双股的 DNA 片段变成单股。

(4) DNA 片段转移　琼脂糖凝胶中的 DNA 片段经萨森 (Southern) 印迹法或真空转移至硝酸纤维素膜上或尼龙膜上。

(5) 探针标记与膜杂交　DNA 探针是一段与特定核苷酸互补的单股 DNA，将同位素^{32}PdCTP (dCTP 是脱氧胞苷三磷酸，decytidine triphosphate) 标记到该片段上，即为 DNA 探针，置－80℃冰箱中备用。该探针也可以用非同位素标记。将标记的探针放入装有转移后的硝酸纤维素膜的杂交袋中，形成杂种 DNA 双键。

(6) 放射自显影　杂交后的硝酸纤维素膜 (即待测的 DNA)放入带高速增感屏的暗盒内，膜两面各放一张 X 光片，在－70℃使放射自显影 1～3 天，在暗室内取出 X 光片，经显影、定影，即可得到 DNA 指纹图。

Jeffreys 等提出，当使用一个探针检验两个无亲缘关系的人，其遗传指纹图碰巧相同的几率为 3×10^{-11}，若再增加一个探针进行检验，其相同的几率为 5×10^{-19}。因此，可以作出实际上没有两个人 (除同卵双生子外) 的遗传指纹图完全相同的结论。

3.1.7. 血痕性别检验

人类体细胞及白细胞核中第 23 对染色体为性染色体，正常女性为 XX，男性为 XY。用氯化甲基硫堇染色在女性血中可观察到 X 染色质；用盐酸阿的平染色在男性血中可观察到 Y 染色质。

3.2. 精斑检验

在性犯罪案件中取得的可疑精斑检材，可用化学、生物化学、血清学方法进行预试验和确证试验。

3.2.1. 酸性磷酸酶检验

精液的主要成分前列腺液中含大量酸性磷酸酶，它可以使 β-萘酚磷酸钠和 α-蒽醌重氮盐形成鲜红色偶氮化合物。如呈阳性反应，表明可能存在精液[9]。

3.2.2. 碘-碘化钾结晶试验

亦称弗劳兰氏（Florence）结晶，精斑的分解产物胆碱与碘作用形成过碘胆素结晶，呈褐色菱形或矛头状结晶。结晶形成后 1～2h 自然消失，再加 1 滴试剂，结晶再次出现。若为阳性反应，表明可能有精斑存在[10]。

3.2.3. 苦味酸结晶试验

亦称巴贝里氏（Barberio）结晶，精液中的精素分解产物与苦味酸结合形成精素苦味酸结晶，呈黄色十字形、星形或柱形。若为阳性反应，表明可能有精斑存在。

3.2.4. 锌检验

精斑中含有高浓度的锌（每克干燥精斑含锌量为 1.998mg），如在检材中检出锌，表明可能有精斑存在。精斑中的锌与 1-(2-吡啶基偶氮)-2-萘酚（PAN）和曲拉通 X-100（Triton X-100）形成樱红色络合物。

3.2.5. 精胺、胆碱检验

精液中的精素（精胺）和精液分解产物胆碱在硅胶 G 板上用 1mol/L 盐酸展开后，经碘化铋钾试剂显色，在 R_f 值 0.7 处显椭圆形粉红色斑点为精胺，在 R_f 值 0.4 处显圆形紫色斑点为胆碱。

3.2.6. 乳酸脱氢酶（LDH-X）检验

有精子的精斑经淀粉凝胶或聚丙烯胺凝胶电泳，用 tris-HCl、乳酸钠、吩嗪硫酸甲酯、辅酶Ⅱ、四唑氮蓝等配制染液，对凝胶染色，在 LDH-3 带与 LDH-4 带之间显出 LDH-X 带，该谱带可作为精斑的确证[21]。

3.2.7. 抗 P_{30} 血清-酶联免疫吸附测定法

经免疫制备的抗 P_{30} 血清或经杂交瘤细胞培养获得的单克隆抗 P_{30} 血清，用辣根过氧化物酶（horseradish peroxidase，HRP）标记抗 P_{30} 血清，作酶联免疫吸附测定法检验精斑，具有高度的特异性和灵敏度[21]。

3.2.8. 精斑型检验

对精斑可以用多种抗血清分型，如 ABO、Lewis、Gm（免疫球蛋白重链同种异型）、GC、Km（免疫球蛋白 K 链同种异型）、ORM（α-1 酸性糖蛋白或血浆类粘蛋白）。还可以经电泳分析用生物化学试剂显出精斑酶型，如 PGM_1、GLO-1、AK、pep-A（肽酶 A）、PGI（磷酸葡萄糖异构酶）、α-FUC（α-岩藻糖苷酶）、DIA（黄递酶）、GGT（γ-谷氨酰转肽酶）。上述各种精斑型及酶型均具有多态性，每种血型系统均可分出几种表现型。根据检测精斑型可以区分出不同来源[22]。

3.3. 唾液斑检验

在暴力犯罪案件的侦破中，经常需要检验烟头、手帕、口罩等物品上的唾液斑及其血型。

3.3.1. 唾液淀粉酶检验

这是对唾液斑的定性试验。唾液中含有大量的淀粉酶，能将加入的淀粉分解为糖，如遇碘不呈现蓝色，证明存在唾液。

3.3.2. 生成糖试验

含有唾液斑的检材加入淀粉液，再加入氯化三苯基四氮唑溶液，在火焰上短时间加热，出现美丽的红色沉淀，证明存在唾液，出现浅红色或无色表明无唾液。

3.3.3. 唾液斑的个体识别

识别唾液斑的传统方法是检验 ABO 血型，最近发现唾液中有些酶和蛋白具有遗传多态性，包括唾液酸性蛋白（Pa）、腮腺碱性蛋白（Pb）、富含脯氨酸蛋白（Pr）、双带蛋白（Db）、腮腺中间蛋白（PmF）、腮腺等电聚焦变异体（PIF）、腮腺重蛋白（Ph）、唾液淀粉酶变异体（Amyl）、腮腺唾液酸磷酸酶（S-ACP）。这些具有多态性的酶和蛋白可用酸性含脲的淀粉凝胶、碱性聚丙烯酰胺凝胶以及等电聚焦等方法检测，用银染色可以染出 20～25 条带，也可以用氨基黑 10B、二甲氧基联苯胺、过碘酸等染色显示各蛋白的带型[23]。

3.4. 尿斑检验

尿中含有尿素、氨、马尿酸、肌酸酐等成分。对可疑尿斑需作定性检验和测定尿斑血型。

3.4.1. 尿素检验

尿斑用酒精浸渍后蒸去酒精，残渣加水溶解后，再加浓硝酸，则生成硝酸尿素，呈斜方柱状或针状白色结晶。尿素酶可将尿素分解为氨，再加奈斯勒（Nessler）试剂，产生红－棕色或黄色沉淀。

3.4.2. 霍夫曼（Hofmann）降解法

尿素与次氯酸钠及水杨醛反应，生成中间产物肼，肼

又转化成不溶性的二水杨醛连氮，在紫外线下呈黄色荧光。

4. 微量物证检验

微量物证检验是法化学的重要组成部分，由于在犯罪现场有时不易发现和提取某些常见的物证检材，所以微量物证检验就显得更为重要。因为不管犯罪分子企图怎样伪装和破坏现场，制造各种假象，但是根据物质交换原理，只要犯罪分子到过现场，总会在现场留下一些痕迹或从现场带走某些物质[24]，尽管这些物质有时是极微量的。以下按不同的检验材料分述微量物证的检验方法。

4.1. 爆炸残留物及炸药的检验

在通常情况下，爆炸物碎片或残留炸药一般都分散在现场周围较大的区域内，因此物证提取的范围也较广。提取到的检验材料可能是炸弹碎片或爆炸装置碎片，也可能是引爆物或导火索残片，甚至是现场的泥土、建筑物砖石或混凝土等任何怀疑含有残留炸药的东西。这些检材在检验之前必须进行预处理，即分离、净化、富集，然后检测。用丙酮等有机溶剂可以从碎片中提取到梯恩梯、太安、硝化甘油、黑索金等常见有机炸药成分；用去离子水可提取到黑火药中的硝铵等无机成分。有机炸药的鉴定常使用薄层色谱、气相色谱、高压液相色谱等技术。近年来还使用了气相色谱/质谱[25]、液相色谱/质谱[26]、气相色谱/红外光谱等联用分析技术来鉴定微量残留炸药。炸药中无机成分可使用化学法检测，如显微结晶法、点滴分析法等。也可使用离子选择电极、离子色谱和 X 光衍射等仪器分析技术。

可疑炸药的定性分析可借鉴爆炸残留物检验的方法。因为往往有足够的样品量，所以有时可不经分离而直接使用各种定性分析手段进行检验。

4.2. 火灾燃烧残留物的检验

纵火案或火灾事故调查都离不开燃烧残留物的检验。如果发现火灾现场某些物品的燃烧和火的传播速度过快。这就可能是使用了促燃剂，如汽油、煤油、柴油等轻质矿物油，或者是涂料稀释剂等化工产品。通过检验燃烧残留物就可以确定是否使用了促燃剂以及是何种促燃剂。

从完全烧尽或炭化的检材中是很难检出促燃剂成分的，通常是提取未燃尽的物品或可疑引火物。如果起火中心在地面，也可从地面低洼处的下层土壤中检出促燃剂。最常用的检验方法是气相色谱法[27]，它不仅能检出促燃剂种类，有时还可以判定燃油的牌号，若采用顶空进样器或用吸附管-居里点裂解色谱技术，可使检材的预处理更为简单。

4.3. 射击残留物的检验

枪击案中，常常需要判断嫌疑人是否开过枪、与涉嫌枪支是否有关。射击残留物的提取与鉴定不仅能提供这方面的证据，有时还可以估计射击距离，有助于判断枪击案的性质（自杀，他杀或事故）。

开枪时，发射药颗粒会沉积于射击者的手上、衣服的袖口或前襟等部位，被射击客体上也会有未燃烧完全的发射药。发射药残留物大多含有铅、锑、钡等元素。可用中子活化法、原子吸收光谱法[28]、扫描电镜/X 光能谱法[29]等方法检验。射击残留物的提取方法是用胶纸粘取，或用 5%的硝酸擦拭特定的部位。

4.4. 尸体伤口上微量元素的检验

凶杀案中有时是使用刀、锤、铁棍等金属凶器，虽然法医可通过伤口检验来判断死因和凶器，但是也可应用法化学的手段借助一些先进仪器的检验结果，作出某些判断。如采用扫描电镜观察伤口肌肉可判断生前伤或死后伤[30]，用透射电镜对人体组织的细胞迁移情况加以分析，可以确定死亡时间[31]，用电镜/能谱还可以从伤口和衣服破口处检验出凶器的金属成分，在电流杀人案件中，死者往往没有伤口，但人体与导体的接触部位会留下电流斑，有的电流斑虽不明显，但电流斑上总会沉积一定量的导体金属成分，通过检验就可成功地确定是否为电谋杀以及使用的导线的种类。常用的检验方法有扫描电镜/X 光能谱法、原子吸收光谱法和发射光谱法等。

有时通过对凶杀案尸体上某些微量附着物的检验，还有助于判断凶杀案的第一现场。泥土是常见的微量附着物，由于不同地区土壤的颜色、酸度、颗粒状态等不尽相同，其中的夹杂物如岩石片、矿物粒、腐植质等也不相同，通过比对检验，就有可能判断土壤的地域性，常用的分析方法有：粒度分析法[32]，密度梯度法[33]，偏光显微镜法[34]等。无机成分的检验用发射光谱法，X 光衍射法；有机成分的检验用高压液相色谱法[35]。

4.5. 油漆碎片检验

交通肇事的相撞车辆常伴随着油漆涂层的脱落或相互转移。虽然这些油漆碎片可能非常微小，但通过检验这些微量物质，却可为确认肇事车辆提供证据。检验油漆碎片的方法很多，一般是对油漆的外观特征、树脂成分、以及颜料、填料等分别进行检验。在显微镜下可进行油漆层次和颜色的比对[36]，使用显微分光光度计[37]可进行更精确的测定。红外光谱[38]和裂解色谱[39]是鉴定油漆中树脂成分以确定油漆类别的最常用方法，有时采用红外显微镜和傅里叶变换红外光谱仪相结合的显微傅里叶变换红外光谱法，可以测定 ng 级的油漆样品。油漆中无机成分一般是颜料和填料，不同厂家、不同时期的油

漆所使用的颜料、填料的种类、含量、甚至颗粒大小可能不同，用扫描电镜/X光能谱进行颜料粒度分布分析和无机成分分析，可以找出其差别。油漆中无机成分的鉴定常使用发射光谱法或原子吸收光谱法。

4.6. 橡胶检验

交通肇事司机在刹车时，会在现场路面上留下明显的轮胎印痕，这些印痕上会有许多微小的轮胎橡胶颗粒，通过对橡胶颗粒的鉴定，可以确定轮胎的种类和牌号，提供寻找肇事车辆的线索。检验橡胶常使用裂解色谱法和红外光谱法[40]，橡胶制品中防老剂的品种和含量可用薄层色谱法和紫外吸收光谱法来测定。

4.7. 玻璃碎渣检验

交通肇事现场常留下碰碎的车窗或灯罩的碎玻璃，受伤人衣服上有时也沾有玻璃碎渣，通过对肇事现场玻璃碎渣的检验，有助于查找逃逸的肇事车辆。有些盗窃案的作案分子是打破玻璃门窗入室作案，其衣服上也可能携带细微的玻璃碎渣，检验盗窃现场的玻璃碎渣，便于查找嫌疑人。通常使用测定玻璃密度和折射率的办法来区分玻璃的异同[41]，对于微小的玻璃渣可以用玻璃碎粒折射率自动检测仪来测定折射率，它是利用硅油的折射率随温度改变而发生线性变化的原理，通过调温使硅油与浸入其中的玻璃渣的折射率相同，来确定玻璃碎渣的折射率。另外，基于不同玻璃的元素组成有可能不一致，还可用X光能谱或等离子发射光谱[42]来测定玻璃渣的成分，以区分和比对不同来源或品种的玻璃。

4.8. 纤维和染料的检验

盗窃案中作案分子有时打破门窗入室作案时，可能会在现场门窗或其它部位刮扯下穿着服装上的纤维。只要能在现场提取到这些物证，哪怕是仅有几毫米长的纤维单丝，也可能从中获得罪犯作案时穿着服装的用料，用于对嫌疑人的识别。纤维的检验通常用燃烧法，它可区分是天然、合成或人造纤维等大的类别，有时也可区分小类别，这是根据不同纤维燃烧时产生不同的火焰、气味进行区别的。还有溶解性实验法，即利用多种纤维在不同溶剂中的溶解情况不同的原理。当今仪器分析法已逐渐成为检验纤维的主要手段，用偏振光显微镜可以区分1mm长的单根纤维的种类，测定纤维的双折射率可以给出不同纤维的数值参数[43]，用生物显微镜观察纤维纵横向特征，也可以区分纤维来源。以上这些检测方法均是无损检验。此外，尚可用红外光谱法、裂解色谱法和显微分光光度计检验纤维[44]。如果检材量足够，还可以用差示扫描量热仪检验不同厂家生产的同一品种的纤维或同一厂家同一品种不同批次的产品[45]。

制作服装的织物大多经过染色，因此纤维织物的检验离不开染料的检验，有些质地和表观颜色都相同的织物，染色使用的染料可能并不相同，检验染料常用的方法是薄层色谱法，有时还使用荧光光谱法、高压液相色谱法，也可用气相色谱/质谱联用技术[46]进一步鉴定。

4.9. 塑料制品的检验

塑料制品是现代生活中随处可见的物品，也是犯罪现场常见的物证，不仅盗窃案而且在爆炸、凶杀等案件中也常发现塑料捆扎绳、塑料编织带、塑料薄膜和各种塑料容器作为作案用具。塑料的检验方法与检验油漆、纤维的方法相类似，是以成分检验为主，主要是采用红外光谱法、裂解色谱法和差热分析法等[47]。

4.10. 毛发检验

在一些凶杀强奸等暴力犯罪案件中，由于常伴有撕打、格斗过程，有时会造成扯断脱落的毛发（头发，阴毛）遗留在犯罪现场，也可能从被害人或嫌疑犯的身上、衣帽鞋袜等部位提取到毛发，由于毛发比其它检材更适合长期保存，所以也是很重要的物证。毛发检验首先要区别是人毛还是动物毛，若是人毛要判断人种，若是动物毛还要区分动物种属，采用显微镜或扫描电镜就可进行这种检验[48]。扫描电镜还可对毛小皮鳞片花纹进行分析以作为比对[49]和推断毛发的新旧程度[50]。配合X光能谱仪还可测定毛发表层中硫和氯元素的含量，毛发中微量元素的组成可能因地区、生活和饮食习惯的不同而有差异。用中子活化分析技术[51]不仅能检出这些元素，而且还不污染、不破坏检材，以便再做其它检验。傅里叶变换红外光谱可检验毛发的氧化程度，推断毛发的染、漂、烫等处理情况[52]，作为毛发比对检验的参考。

4.11. 化妆品检验

在性犯罪案件中有时还要对化妆品诸如唇膏、指甲油等检材进行检验。唇膏是由染料、油脂和蜡质等原料调制而成的，可用薄层色谱、紫外吸收光谱或高压液相色谱法来检验[53]。指甲油的主要成分是成膜物、颜料、香料和添加剂。常用的成膜物是选择干燥快、附着力强、能抗水的硝化棉。使用薄层色谱法或高压液相色谱法[54]均可检验指甲油。

4.12. 可疑文件的检验

许多案件涉及了各类文件的检验，如伪造或涂改的文件、合同、契约、帐目、票据，伪造的货币、印鉴等。

4.12.1. 纸张检验

许多文件检验均与纸张有关，特别是在股票、契约、遗嘱、证件、货币的真伪鉴别上，主要是通过对纸张的

检验来进行的。检验时先从纸张的外观特征入手，对其色泽、厚度、透明度和网纹进行比对。如有水纹记号也可进行比对。检验纸张的纤维组成常采用化学显色后，再用显微镜观察。检验胶料、填料和色料常采用薄层色谱法。检验增白剂可用荧光光谱法。对外观接近而成分不同的纸张可通过对纸张中微量元素的测定来进行。其检验方法有等离子发射光谱法和扫描电镜/X 光能谱法。

4.12.2. 墨水、油墨的检验

在可疑文件检验中有时需要对书写所用的墨水、圆珠笔油进行检验，检验方法常用薄层色谱法、荧光光谱法、高压液相色谱法等。有时也需要对印刷所用的油墨进行检验。油墨是由颜料、填充料及油墨脂组成，其品种不同，各种原料的配比也不相同。使用透射电镜观察填充料和油墨脂的形貌特征，不仅可区分铅印油墨和誊写油墨，还可区分油墨的品种。

4.12.3. 印油、印泥的检验

在有些文件检验中，有时需要鉴别文件上加盖印鉴的真伪，这可通过检验印鉴所使用的印油或印泥的种类来进行。盖印时所用的印章、印油可分为两大类，一类为水溶性印油；另一类为油溶性印油，又称为印泥。检验印章、印油可针对其色料、油料和填料分别选择检验方法。一般先进行溶解性能试验区分大类，再用薄层色谱法对不同色料和油料作进一步分析。印泥的填料成分可用发射光谱来检验。

参考文献

[1] 江涛等，《法医毒物分析》，1页，人民卫生出版社，北京，1989年。

[2] 胡乃钊等，《新编毒物分析化学》，5页，群众出版社，北京，1986年。

[3] 刘耀，《现代毒物分析新技术》，7页，群众出版社，北京，1987年。

[4] 徐缨等，《常见毒物微量分析》，37页，群众出版社，北京，1982年。

[5] 随松遐译，《毒物分析方法学》，556页，群众出版社，北京，1985年。

[6] 郭景元等，《实用法医学》，575～576页，上海科技出版社，1980年。

[7] 同[6]，578页。

[8] 翟建安等，《法医学》，修订本，253页，群众出版社，北京，1986年。

[9] 同[8]，290页。

[10] 同[8]，289～290页。

[11] 贾静涛，《法医血型血清学》，182～187页，辽宁科技出版社，沈阳，1988年。

[12] 同[11]，179～181页。

[13] 同[11]，198～199页。

[14] 同[11]，175～177页。

[15] 同[11]，202～203页。

[16] 井関尚栄，《血清学の物体検査法》，pp. 133～134，中和印刷株式会社，東京，1974年.

[17] 同[16]，135页。

[18] Grunbaum, W., "Handbook for Forensic Individualization of Human Blood and Blood Stains", p. 73, Sertorius GmbH, 1981.

[19] 吴梅鹤，《法医血型血清学及物证检验》，110页，云南民族出版社，昆明，1990年。

[20] 同[19]，196～199页。

[21] 同[19]，228～229页。

[22] 同[19]，231～232页。

[23] 同[19]，240页。

[24] Walls, H. J., "Forensic Sciences", 2nd ed., p. 155, Praeger Publishers Inc., New York, 1974.

[25] Yinon, J., *Org. Mass Spectrom.*, 17(7), 321(1982).

[26] Yinon, J., *J. Chromatogr.*, 375(1), 154(1986).

[27] 彭耀珊等，刑事技术，(5)，1(1986)。

[28] Krishnan, S. S., *J. Canadian Soc. Forensic Sci.*, 6(2), 55 (1973).

[29] Tiltman, W. L., *J. Forensic Sci.*, 32(1), 62(1987).

[30] 吕俊苞等，刑事技术，(4)，11(1984)。

[31] Melvin, J. R., *J. Forensic Sci.*, 29(2), 412(1984).

[32] Robertson, J., *Forensic Sci. Int.*, 24(3), 209(1984).

[33] Chaperlin, K., *Forensic Sci. Int.*, 23(2/3), 161(1983).

[34] 田久保豊，捜查研究，5月号，63(1985).

[35] Siegel, J. A., *J. Forensic Sci.*, 30(2), 511(1985).

[36] Pfefferli, P., *Int. Crim. Police Rev.*, (370), 209(1983).

[37] Laing, D. K., *Forensic Sci. Int.*, 16, 159(1980).

[38] 刘淮滨等，刑事技术，(2)，1(1987)。

[39] 刘淮滨等，刑事技术，(4)，1(1986)。

[40] Hummel, D. O., *Angew. Makromol. Chem.*, 11, 171(1983).

[41] Espinoza, E. O., *J. Forensic Sci.*, 31(2), 687(1986).

[42] Hickman, D. A., *Forensic Sci. Int.*, 33(1), 23(1987).

[43] 刘莉，刑事技术，(4)，1(1987)。

[44] Laing, D. K., *Forensic Sci. Int.*, 30(1), 65(1986).

[45] 冯计民等，刑事技术，(5)，1(1987)。

[46] Martz, R. M., *J. Forensic Sci.*, 28(1), 200(1983).

[47] Crowder, C. E., *NATAS Proc.*, (105), 447(1984).

[48] Clement, J. L., *Int. Crim. Police Rev.*, (364), 22(1983).

[49] 陈顺康等，中国刑警学院学报，(1)，17(1988)。

[50] 村岡，法医学雑誌，32(6)，458(1979).

[51] 申新卯等，刑事技术，(2)，17(1981)。

[52] Brenner, L., *J. Forensic Sci.*, 30(2), 420(1985).

[53] Andrasko, J., *Forensic Sci. Int.*, 17(3), 235(1981).

[54] Tebbert, I. R., *J. Forensic Sci.*, 32(3), 778(1987).

fan he fanhejin

钒和钒合金　Vanadium and Vanadium Alloys

陈厚生　冶金工业部攀枝花钢铁研究院
涂世伟　中国科学院化工冶金研究所

1. 概述 …… 73
2. 资源 …… 74
3. 性质 …… 74
3.1. 物理性质 …… 74
3.2. 化学性质 …… 75
4. 生产 …… 75
4.1. 金属钒的生产 …… 75
4.1.1. 钙热还原法 …… 75
4.1.2. 铝热法 …… 75
4.1.3. 真空碳还原法 …… 76
4.1.4. 镁还原法 …… 76
4.1.5. 钒的精炼 …… 76
4.2. 钒铁的生产 …… 76
4.2.1. 电硅热法 …… 76
4.2.2. 铝热还原法 …… 76
4.2.3. 钒渣直接还原法 …… 77
4.3. 其它钒合金的生产 …… 77
4.3.1. 含氮钒合金 …… 77
4.3.2. 复合钒合金及中间钒合金 …… 77
5. 经济状况 …… 77
6. 规格和标准 …… 78
7. 分析方法 …… 78
8. 健康、毒性与安全 …… 79
9. 用途 …… 80
参考文献 …… 80
基本参考文献 …… 80

1. 概　述

钒 [7440-62-2]，V，呈银灰色，原子序数为23，原子量为50.942，在元素周期表中属VB族，具有体心立方结构。

1801年，墨西哥矿物学家A.M.del Rio在研究Zimapan铅矿时，发现一种化学性质与铬、铀相似的新元素，由于它的盐类在酸中加热时呈红色，故命名为Erythronium（意为红色元素）。del Rio当时错误地认为它是一种铬的不纯物，含80.72%的氧化铅和14.8%的铬酸。

1830年，瑞典化学家N.G.Sefström用瑞典Taberg附近的矿石炼生铁时，分离出一种新的元素，并以女神Vanadis的名字命名为Vanadium。同年，德国化学家F.Wöhler证明，Vanadium与早期del Rio发现的Erythronium是同一种元素——钒。

1867年，英国化学家H.E.Roscoe用氢还原氯化钒(VCl_2)，首次制得粉末状金属钒。直到1927年，美国的J.W.Marden和M.N.Rich用金属钙还原五氧化二钒(V_2O_5)，才第一次制得了含钒99.3～99.8%的可锻性金属钒。19世纪末，研究发现了钒在钢中能显著改善钢材的机械性能后，钒在工业上才得到广泛应用。至20世纪初，人们开始大量开采钒。

钒在自然界中分布很广，约占地壳重量的0.02%，但其分布却十分分散，主要是和金属矿如铁、钛、铀、钼、铜、铅、锌、铝等矿共生，或与碳质矿、磷矿共生。在开采与加工这些矿石时，钒作为共生产品或副产品予以回收。从粘土、石油渣和废催化剂中也能回收少量的钒。

钒是重要的钢铁和有色金属的合金元素，世界上的钒约有90%用于钢铁工业，钒铁是钢的主要合金添加剂。此外，还有硅钒铁、硅锰钒铁、碳化钒、氮化钒等。钒的有色金属合金有钒铝、钒钛、钒铌、钒铪锆、钒镓等。钒及其合金被广泛应用于冶金、石油化工、机械建筑、原子能工业、汽车制造、航天航空、国防工业及超导（见超导材料）等新技术领域。

表1 重要的钒矿资源

矿物名称	CAS登录号	颜色	化学式	主要产地
钒钛磁铁矿		黑灰	$[Fe(Fe,V)_2O_4]$ $FeO \cdot TiO_2$-$FeO(Fe,V)_2O_3$	南非地区,前苏联,中国,芬兰
钒钾铀矿	[1318-26-9]	黄	$K_2O \cdot 2U_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$	美国
钒云母	[12271-44-2]	棕	$2K_2O \cdot 2Al_2O_3(Mg,Fe)O \cdot 3V_2O_5 \cdot 10\,SiO_2 \cdot 4H_2O$	美国
绿硫钒矿	[12188-60-2]	深绿	$V_2S_n(n=4\sim5)$	秘鲁
硫钒铜矿	[15117-74-5]	赤褐	$2Cu_2S \cdot V_2S_5$	澳大利亚,美国
方硫铁镍矿	[12172-92-8]	黄铜	$(Fe,Ni,V)S_2$	秘鲁
磷酸盐钒铁矿			$Ca_5(PO_4)_3 \cdot (Fe,Cl,OH)$;$VO_4^{3-}$取代$PO_4^{3-}$	美国
钒铅矿	[1307-08-0]	红棕	$Pb_5(VO_4)_3Cl$	墨西哥,美国,纳米比亚
钒铅锌矿		樱红	$(Pb,Zn)(OH)VO_4$	纳米比亚,墨西哥,美国
铜钒铅锌矿	[19004-61-6]	绿棕	$4(Cu,Pb,Zn)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$	纳米比亚,墨西哥,美国

2. 资 源

含钒矿物种类繁多，已发现有70多种[1]，但只有少数矿物具有经济价值。表1列出了一些重要的含钒矿物及其主要产地。

钒钛磁铁矿是钒的主要资源，虽然含钒较低(一般含V_2O_5 0.2～2.7%)，但它的储量最多，分布较广。南非地区的Bushveld、前苏联的乌拉尔地区、芬兰的Otanmäki和Mustavara都有不同品位的钒钛磁铁矿。其它如挪威、瑞典、美国、印度、澳大利亚、新西兰、加拿大、菲律宾、波兰、智利、巴西等都有大量钒钛磁铁矿。

中国四川攀西地区蕴藏有极为丰富的钒钛磁铁矿，其次有河北承德大庙钒钛磁铁矿、安徽马鞍山的含钒磁铁矿，它们是中国钒生产的主要矿产资源。

钒钾铀矿主要蕴藏在美国科罗拉多高原及新墨西哥四角地区，矿石含V_2O_5 0.5～1.5%，是美国钒生产的主要资源。此外，意大利、墨西哥和土耳其也有此类资源。

与铜、铅、锌的硫化物共生的复合钒酸盐矿，含V_2O_5 0.2～0.5%[2]，主要产于纳米比亚的Otavi地区、赞比亚布罗肯山、美国南部亚利桑那州以及墨西哥及阿根廷等地。

磷酸盐岩产于美国伊塔(Ita)河、犹他(Utah)和怀俄明州，含V_2O_5 0.11～0.45%，用此种磷矿生产磷或磷肥的副产物磷铁作为提钒的原料，其产量在美国产钒原料中占第二位。

沥青岩、原油、碳质页岩(石煤)等燃烧灰渣中含有较高的钒，这些灰渣已成为重要的钒资源，加拿大、日本、美国、秘鲁、中国、前苏联等许多国家以此作提钒原料的资源。

其它钒的资源有秘鲁安第斯山脉的绿硫钒矿，曾经是最大的钒矿，但已开采完毕。铝土矿中含有钒，在拜尔法生产氧化铝过程中，钒进入铝酸钠溶液。法国、前苏联、意大利等西欧国家从中予以回收。次生原料钒的废催化剂在日本等国作为回收钒的原料。

3. 性 质

3.1. 物理性质

钒是高熔点难熔金属，在低温时有良好的耐腐蚀性。纯钒具有良好的延展性和可锻性，在常温下可制成片、丝和箔。钒呈弱顺磁性，是电的不良导体。钒的力学性能取决于它的纯度。少量的杂质，如氧、氮、碳、氢可提高钒的硬度和抗拉强度，但降低了它的延展性[3,4]。钒的主要物理性质列于表2。

表2 金属钒的物理性质

性质	数据
熔点,℃	1890±10
沸点,℃	3380
蒸气压(1393～1609℃),kPa	$R\ln P=\frac{121950}{T}-5.123\times10^{-4}T+38.3$
晶格常数,nm	0.3026
密度,g/cm³	6.11
比热容(20～100℃),J/(g·K)	0.50
摩尔升华潜热,kJ/mol	514.0
摩尔蒸发潜热,kJ/mol	458.6
摩尔熔化潜热,kJ/mol	16.02
摩尔焓(25℃),kJ/mol	5.27
摩尔熵(25℃),kJ/(mol·℃)	29.5
导热系数(100℃),W/(cm·K)	0.31
电阻率(20℃),μΩ·cm	24.8～26.0

续表

性　　质	数　　据
电阻温度系数(0～100℃)	
(μΩ·cm)/℃	0.0034
超导转变温度,K	5.13
线膨胀系数,℃$^{-1}$	
20～720℃(X射线)	$(9.7\pm0.3)\times10^{-6}$
200～1000℃(膨胀计)	8.95×10^{-6}
再结晶温度,℃	800～1000
热中子吸收横截面,b	4.7±0.02
快中子俘获横截面,b	0.003

3.2. 化学性质

钒与其它副族元素相似,具有可变的氧化价,能生成+2、+3、+4和+5氧化态的化合物,其中五价钒的化合物最稳定(见钒化合物)。

常温下,钒的化学性质较稳定,但在高温下能与碳、硅、氮、氧、硫、氯、溴等大部分非金属元素生成化合物。例如,钒在空气中加热至不同的温度时可生成不同的氧化物,如棕黑色的三氧化二钒(V_2O_3),蓝黑色的四氧化二钒(V_2O_4)或桔红色的五氧化二钒(V_2O_5)。在180℃温度下,钒与氯作用生成四氯化钒(VCl_4)。当温度超过800℃时,钒与氮反应生成氮化钒(VN)。在800～1000℃时钒与碳生成碳化钒(VC)。

钒具有较好的耐腐蚀性能,能耐淡水和海水的侵蚀,亦能耐氢氟酸以外的非氧化性酸(如盐酸,稀硫酸)和碱溶液的侵蚀,但能被氧化性酸(如浓硫酸,浓氯酸,硝酸和王水)溶解,在空气中,熔融的碱、碱金属碳酸盐可将金属钒溶解而生成相应的钒酸盐。此外,钒亦具有一定的耐液态金属和合金(钠,铋-铅等)的腐蚀能力。

4. 生　产

钒的生产首先是从含钒物料制成五氧化二钒或其它化合物(见钒化合物),然后再从钒化合物来生产钒及钒合金。

4.1. 金属钒的生产

金属钒可以通过氧化物和氯化物的钙、铝、镁等金属热还原法,氯化物的氢还原法,氧化物的真空碳还原法制得,但用这些方法得到的钒含有间隙元素碳、氧、氮及氢量较高,塑性差,需要进一步提纯精炼后才能得到可塑性的金属钒。提纯钒的方法有熔盐电解精炼法、真空熔炼法、区域熔炼法、碘化物热分解法及电子束熔炼法等。

4.1.1. 钙热还原法

用钙还原高纯的V_2O_5可得到纯度为99.5%的金属钒。将V_2O_5配以过量50～60%金属钙以及氯化钙熔剂,置于充氩气密封的反应罐内,加热到700℃后开始反应。其反应为放热反应,温度可超过钒的熔点,反应产物氧化钙与熔剂形成流动性较好的炉渣,使之与金属分离,金属钒以滴状聚集于炉底[5]。在炉料中加入晶体碘来代替氯化钙作熔剂[6],碘与金属钙作用放出大量热使反应温度提高,结果生成致密的熔结钒块,使金属钒的产率提高。其产品含C,0.2%;O,0.02～0.8%;N,0.01～0.05%;H,0.002～0.01%。

用钙还原V_2O_3可制备钒粉。因为还原V_2O_3反应释放的热量比V_2O_5小得多,只能得到固态产品,通过稀酸洗滤后即可得到钒粉。

用钙热还原法生产钒要求原料纯度较高,由于钙价格昂贵,钒收率只能达到75～85%,因此此法成本较高,很难在工业上推广应用。

4.1.2. 铝热法

此方法分两步进行,先将高纯度的V_2O_5或V_2O_3和铝粒反应制成含铝13～15%的钒-铝中间合金,然后再将钒-铝合金经过真空电子束熔炼得到高纯钒锭[7]。

先将V_2O_5与高纯铝置于密闭的钢制反应容器中,通入氩气,反应由"钒导火线"点燃。反应过程中不断放出热量使反应自动进行,可采用特制的熔剂以提高反应的强度,降低金属与炉渣的熔点,增加两相的流动性。最后得到钒-铝合金和熔融的Al_2O_3炉渣。这一反应也可在水冷的铜制坩埚内进行。

所得到的钒-铝合金也可用以下两种方法来提纯(见图1)。

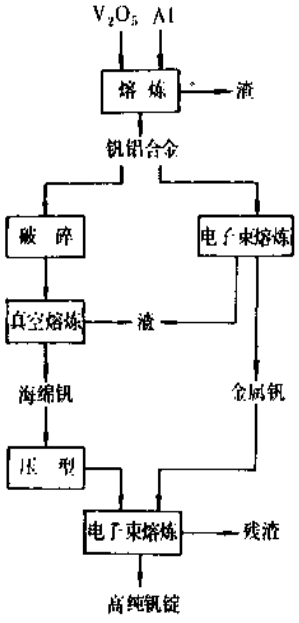


图1　铝热法还原生产高纯钒流程

一种方法是将脆性合金破碎后在真空炉内加热到1790℃，精炼除去大多数的铝、氧和其它杂质，得到海绵钒。然后再经真空电子束熔炼，除去海绵钒中残留的铝和氧，最后得到纯度大于99.9%的高纯钒锭；另一种方法是直接用电子束熔炼钒-铝合金，经过两次以上再熔炼提纯，得到含钒99.9%的高纯钒锭。上述两种方法得到的金属钒中含 C，0.01%；O，0.006～0.015%；N，0.0045～0.013%；Si，0.03%。

4.1.3. 真空碳还原法

此法是用 V_2O_3 与炭黑混合为原料，置于真空炉内进行还原反应[8,9]。用炭还原钒的氧化物，首先生成 VO 和 VC，然后 VO 和 VC 相互作用生成脆性钒。为除去其中的碳及氧，再将得到的脆性钒破碎，加入钒氧和钒碳中间合金，调整碳氧含量后，重新压块，置真空炉内，在 1.33×10^{-1}Pa 压力下精炼，精炼温度由1600℃逐渐提高到1700～1750℃。精炼后得到塑性金属钒。此法回收率为98～99%；金属钒纯度为99.7～99.8%。其中含 N，0.03%；C，0.1～0.3%；O，0.1%。

4.1.4. 镁还原法

由于镁纯度高，价格比钙低，容易加工处理，生成氯化镁的挥发性比氯化钙高，所以用镁还原钒的氯化物（VCl_3）来生产金属钒是比较恰当的。

此法包括以下几个步骤[10]：以钒铁或 V_2O_5 为原料，500℃下氯化制取液态四氯化钒（VCl_4）；然后蒸馏去掉其中的主要杂质三氯化铁（$FeCl_3$）；在载流气体中用回流法将 VCl_4 转化为 VCl_3；用蒸馏法从 VCl_3 中除去三氯氧钒（$VOCl_3$）和四氯化硅（$SiCl_4$）；将 VCl_3 加在用氩气作保护气体的熔融镁中还原，还原是在钢制反应器中750～800℃条件下进行，只需在反应开始时加热，以后靠反应本身放出的热量使反应继续进行，反应结果得到海绵钒、氯化镁和残余镁块；在920～950℃用真空蒸馏法从钒中除去镁与氯化镁，再浸洗产品中残留的 $MgCl_2$，干燥后得到纯度99.5～99.6%的钒粉。本法钒收率可达96%。

4.1.5. 钒的精炼

高纯钒除了可用上述的电子束熔炼法得到外，还可用碘化物热分解法、熔盐电解法及电子迁移法精炼提取。

碘化物热分解法[11]是将粗钒置于抽真空密封的特制反应罐内，在800～900℃与碘反应生成 VI_2。这种 VI_2 蒸气经热分解为钒和碘，钒沉积在大约1300℃的钨丝上，而碘再与粗钒反应生成 VI_2。VI_2 通过碘化物分解，主要去除粗钒中的气体杂质以及能形成稳定不蒸发的碘化物的金属杂质。用该法制得钒的纯度约为99.95%。含 N，5ppm；C，15ppm；O，50ppm。

熔盐电解法[12]是以粗钒为原料作为电解阳极，阴极选用耐腐蚀易导电的钼棒。电解槽用惰性气体保护，最大直径305mm，内装电解质约32kg（16%VCl_2，37%LiCl，47%KCl）。电解温度620℃，电解时阴极电流密度0.3～0.8A/cm²，电解槽电压0.3～0.4V。电解时，阳极中的钒不断失去电子，以 V^{2+} 形式进入熔盐中；在阴极，V^{2+} 吸收电子，在钼棒上析出。电解后，剩下阴极沉积的钒枝晶，用稀盐酸（1:20）浸洗，除去电解质，再用水洗至无氯离子为止，然后烘干，得到99..995%的纯钒。

采用电子迁移技术可得到纯度极高的钒[13]。其基本原理为：在直流电流的驱动下，溶质会在固体金属中发生迁移。将高密度电流通过待电解精炼的钒棒（直径1.3～2.6mm），加热至1700～1850℃，在这种条件下，间隙原子 C、O、N 向棒的负极迁移，因此棒的另一端就成为高纯度的钒棒。用这种技术可得到含 C、O、N 在10ppm 以下，具有电阻比（$R_{300K}:R_{4.2K}$）大于1100的高纯金属钒。

4.2. 钒铁的生产

在炼钢过程中，钒添加剂多以钒铁形式加入，钒铁是钒和铁组成的铁合金，大多是用碳、硅铁或铝还原钒的氧化物或钒渣来生产的。还原剂可根据用途及要求来选择。钒铁中的钒含量通常为35～80%。

4.2.1. 电硅热法[14]

此法生产钒铁是采用片状 V_2O_5，粒度为10～30mm 的硅铁（含 Si75%），少量铝和废钢以及石灰为原料，在碱性电弧炉内，经过还原和精炼两个阶段生产合格产品。还原阶段用过量的硅铁还原上炉的精炼渣，并加入焦炭粉来强化还原，至炉渣含 $V_2O_5\leqslant0.35\%$。此时炉内合金含 V，25～30%；Si，21～23%；C，0.3～0.5%。然后加入石灰与氧化钒熔片，其重量比为1.5:1的混合料，再用硅和铝还原。还原末期合金含 V，35～40%；Si，9～12%。炉渣含 CaO，50～55%；SiO_2，28～30%；Al_2O_3，8～10%；V_2O_5 低于0.35%。从炉内排除废渣后便开始精炼。精炼时往炉内加入重量比为1:1的氧化钒与石灰的混合料，当炉内合金硅小于2%时出炉，合金注入铸模。排出的精炼渣（含 V_2O_5 10～15%）返回下炉使用。用电硅热法生产的合金中含 V，40～50%；Si，1.5%；Mn，1.2～1.4%；Al，0.9%。钒的回收率可达99.5%。

本法的优点是收率高，成本低，但很难冶炼高品位的钒铁。

4.2.2. 铝热还原法[15]

目前，铝热还原法可生产含钒60%、80%、90%的高钒铁，处理工序和时间都短，质量较高。用铝还原 V_2O_5 反应时将产生大量热，因而反应过程是自动进行的。其工艺是将一部分高纯 V_2O_5 和铝粒、钢屑及惰性料的混合料放

到衬有耐火材料的炉子内。用一种点火剂（Ba_2O+铝粒）点火后继续加入混合料，通常点火后激烈反应只有几分钟。冷却后炉体与炉底分开，取出金属，经清洗破碎即得产品。炉料中铝的配加量按全部V_2O_5反应所需要量的100～102%配入，惰性料可用石灰、镁砂、前炉的炉渣及组分相同的钒铁碎粒等。炉体衬有镁砖，为筒形，置于下有底盘小车的炉底上。本法钒回收率可达90～95%。

为了降低炉渣中含钒量，提高钒收率，可在电弧炉内进行，一般把混合料置于电弧炉底部，用电极点火，直到反应终止，随即通电，由此，炉渣和金属可保持长时间的液态，使反应完全。冶炼反应结束时，金属中的铝被炉渣中的氧化铁和氧化钒精炼达千分之几，少量的精炼渣留到下一炉中去。采用这种方法得到的钒，收率高于95%。钒铁中由于碳棒电极渗入其中，因此含碳0.1～0.25%。

4.2.3. 钒渣直接还原法[16]

利用含钒生铁得到的含钒炉渣生产钒铁的工艺分两个阶段进行：第一阶段是使钒渣脱铁，提高钒铁比，达到能生产含钒50%钒铁的钒渣。这一过程在电弧炉内进行，温度1600～1700℃，用含硅75%的硅铁还原钒渣中的氧化铁。第二阶段是在电弧炉内将脱铁后的钒渣用硅还原，还原温度1600～1700℃，得到钒-铁合金。具体工艺步骤为：含V_2O_3的转炉钒渣1000kg，其组成为：V，12.2%；SiO_2，15.8%；TiO_2，4%；MnO，1.1%；Cr_2O_3，0.5%；CaO，0.5%；FeO，37.2%；金属Fe，18.7%；碎块石灰700kg及75%硅铁90kg。经电弧炉熔炼后，产得1400kg含V_2O_5的炉渣，其组成为：V，8.51%；SiO_2，23.2%；CaO，44.5%；MgO，4.5%；FeO，5.8%；TiO_2，2.8%；MnO，0.75%；Cr_2O_3，0.35%；以及425kg钢。炉渣在铁水包中，18min内通过强力搅拌下加入90%硅铁83kg，处理后温度约1650℃，得到合金169kg。成分为：V，57.2%；Fe，32.1%；Si，6.4%；Mn，2.3%；Cr，1.7%；Ti，0.20%。最后炉渣含V，1.7%，钒回收率79%。

把含钒较高的锅炉燃烧油渣和富集飞灰，根据其成分可单独使用或与钒渣配合使用，用电硅热法制成钒铁。由于油渣和飞灰含铁少，可以省去钒渣除铁这一工序。

4.3. 其它钒合金的生产[17～20]

4.3.1. 含氮钒合金

氮和钒易形成氮化钒，制成含氮钒的合金添加剂加入钢中，可改善钢的硬度等性能，提高使用寿命，还可节省合金化元素的用量。

工业上所使用的含氮钒合金有铁-钒-氮、锰-钒-氮、硅-钒-铁-氮、氮-钒、碳-氮-钒等，生产工艺为先将不含氮的合金粉碎，将磨好的原料在真空条件下于800～1050℃温度下固态渗氮。也可用V_2O_3为原料，真空碳还原或气体还原后再固态渗氮，可生产氮-钒和碳-氮-钒合金添加剂。含氮钒合金成分见表3。

表3　含氮钒合金成分，%

合　金	V	Mn	N	C	Si
Fe-V-N	65～67		11～13		
Fe-Mn-V-N	～51	～15	～13	≤0.2	≤0.5
M-V-N	55～65	5～30	6～17	0.1～1	0.5～1
V-C-N	78～82	≤0.05	≥6	10～12	≤0.10

4.3.2. 复合钒合金及中间钒合金

复合钒合金中含有钢中脱氧和变性处理所必须的合金化金属及元素，这些合金中含有钒、铬、铝、钼、钨、锰、铌、镍、钴、硼、碳等元素。中间钒合金可作为有色合金（如钛基合金）和金属钒生产的中间原料，如钒-铝合金等。还有新技术领域用的特殊钒合金，如超导材料用的V_3Ga、V_2(Hf，Zr）等。

生产这些合金的方法与上述钒合金生产方法类似。如用铝热法可生产V-Al中间合金和含Ni、Cr、Nb、B、Ti等复合合金；硅热法可生产Si-V-Fe、Si-Ca-V等合金；真空碳还原法可生产Mn-V、Si-Mn-V、Si-V-Fe等合金。还有用其它方法来生产特殊用途的钒合金。

5. 经济状况

世界钒的贸易商品主要是钒矿石、钒渣等原料和由原料生产出的V_2O_5及钒铁等钒合金。

钒原料主要输出国和地区是南非、前苏联、中国和智利，其中南非占世界出口原料的80%以上。西方工业国家占原料总输入量的90%，主要输入国家是德国、英国、奥地利等。V_2O_5主要输出国和地区是南非、中国、前苏联、芬兰等，主要输入国是日本、奥地利、荷兰、德国、美国、法国等。钒铁贸易输出国是奥地利、德国、比利时、卢森堡、挪威、荷兰、前苏联、中国等，进口钒铁的主要国家有日本、美国、法国、意大利及东欧等国家。

南非地区、前苏联和中国是世界最大的产钒国（和地区）和供应国（和地区）。其中南非地区生产能力最大。前苏联生产钒能力仅次于南非地区，其产品供应国内消费，少量供应东欧等国家。中国的钒产量占世界第三位，出口量占第二位。但在1978年以前V_2O_5的生产能力只有2000t左右，尚不能满足国内需要，缺额常进口。1980年以后，由于四川攀枝花钢铁公司钒渣产量倍增，使中国钒工业迅猛发展，由钒进口国一跃变为钒出口国。目前V_2O_5生产能力达17000t以上。

美国在60年代以前钒的产量占世界产量的50%[2]，

当时主要使用钒铀矿及非洲的铅锌矿的副产物为原料，以后尤其是前苏联、南非、中国等国家和地区不断扩大其产量，而美国则从钒的出口国变为钒的进口国，美国钒的消费量是世界上最多的国家。

世界钒的产量及消耗量（以 V_2O_5计）列于表4和表5[21]。

表4 世界钒产量(以 V_2O_5计)①

国家和地区	1989年 ×10⁵lb(×10⁵t)	1990年 ×10⁵lb(×10⁵t)
南 非	6450(2.93)	6100～6800 (2.77～3.08)
美国,加拿大	2310(1.05)	1900(0.86)
西 欧	400(0.18)	400(0.18)
亚 洲		
中国(出口西方)②	600～800 (0.27～0.36)	800～1000 (0.36～0.45)
中国台湾省	100(0.05)	100(0.05)
日 本	350(0.16)	350(0.16)
西方市场预计可得到	10200～10400 (4.63～4.72)	9700～10600 (4.40～4.81)

① 为南非地区1989年11月统计预计产量，不包括前苏联(估计年产20000t)、中国等国家产量。

② 中国出口量估计数字偏低。实际出口量可增加一倍。

国际市场钒产品的价格近几年来波动较大，1987～1989年上半年，由于钢铁工业发展需求量增加，钒生产供不应求，因此钒产品（V_2O_5，钒铁等）价格提高4倍以上。但1989年下半年起，由于钒产量增加，钒的价格又迅速下降到1987年初的水平。

表5 世界钒消耗量(以 V_2O_5计)①

国家和地区	1989年 ×10⁵lb(×10⁵t)	1990年 ×10⁵lb(×10⁵t)
西 欧	3000(1.36)	3000(1.36)
东 欧	1000(0.45)	1000(0.45)
美 国	2400(1.09)	2200(1.00)
日 本	1300(0.59)	1300(0.59)
其 它②	1900(0.86)	1900(0.86)
合 计	9600(4.35)	9300(4.22)
考虑5%损失,耗量应为	10100(4.58)	9800(4.45)

① 南非地区1989年11月预计量。

② 不包括前苏联、中国的消耗量。

6. 规格和标准

采用不同方法得到的金属钒的典型化学成分列于表6。金属钒没有统一标准，联邦德国 DIN 17563标准中对金属钒规定含量 V >99%，C<0.06%，Si<0.10%。美国高纯级金属钒要求：V，99.50%，C<0.10%。

中国、联邦德国、前苏联、日本、美国有关钒铁及某些钒合金的标准列于表7。

7. 分析方法[22]

(1) 容量法 钒的容量分析法较常用的有 EDAT 法和电位滴定法、氧化还原容量法，以后者用得最多，用酸溶或碱溶样，溶液用硫酸酸化，用高锰酸钾将钒氧化成5价状态，用邻苯氨基苯甲酸作指示剂，用亚铁盐滴定钒的含量。

表6 高纯度钒的典型化学成分

成 分	生产方法									
	钙热还原	工业电解精炼	二次电解精炼	镁热还原	真空碳热还原	电子束熔炼	真空电弧熔炼	碘化物热分解	区域精炼	电迁移精炼
V,%	99.8	99.8	99.99		98.93	99.93				
C,ppm	400	80	10	193～240	500	50	355	150	20	<2
H,ppm	30	200	6			5	2	10	1	
O,ppm	800	600	40	170～735	100	200	150	40	13	<1
N,ppm	250	80	5	35～85	50	100	26	<50	5	<0.5
Fe,ppm	250	500	未检出	60～100		<150	500	150	3	
Cr,ppm	100	200	<6	30～80		<20		70	未检出	
Cu,ppm		200	<5	5～10		<40		30	未检出	
Al,ppm	<100	<100	5	10～60		<20	100	未检出	0.2	
Si,ppm	250	<100	15	<25～100		320		<50	10	

表7　钒铁及钒合金剂标准成分

国家标准	牌号商品名	化学成分,% V	C	Si	P	S	Al	Mn	其它	规格
中国 GB 4139—87	FeV40-A	≥40.0	≤0.75	≤2.0	≤0.10	≤0.06	≤1.0			最大块重≤8kg
	FeV40-B	40.0	1.0	3.0	0.20	0.10	1.5			
	FeV50-A	50.0	0.4	2.0	0.07	0.04	0.5	0.50		
	FeV50-B	50.0	0.75	2.5	0.10	0.05	0.8	0.50		
	FeV75-A	75.0	0.20	1.0	0.05	0.04	2.0	0.50		
	FeV75-B	75.0	0.30	2.0	0.10	0.05	3.0	0.50		
联邦德国 DIN 17563	FeV60	50～65	0.15	1.5	0.06	0.05	2.0	As<0.06	Sn≤0.10	块度分级 10,25,50 80,100,150mm
	FeV80	78～82	0.15	1.5	0.06	0.05	1.5	As<0.06	Sn≤0.10	
	FeV40B	40～45	0.1	1.0			2.5	B7～9		
	FeV40BTi	40～45	0.1	1.0			2.5	B7～9	Ti4～6	
	V80Al	85	0.1	1.0	0.06	0.05	15	As0.06	Cu0.10	
	V40Al	40	0.1	1.0	0.06	0.05	60	As0.06	Cu0.10	
	V40Al60	40～45	0.1	0.3	0.01	0.01	55～60	As0.01	Fe0.5	
	V80Al20	78～85	0.05	0.4	0.01	0.01	15～20	As0.01	Fe0.4	
日本 JIS G2308	FV1	75～85	0.20	2.0	0.10	0.10	4.0			块度 1～50,1～100mm
	FV2	45～55	0.20	2.0	0.10	0.10	4.0			
前苏联 CTC9B 264—76	FeV75A	75	0.10	0.8	0.05	0.05	2.0	Mn0.4	As0.05	块重≤10kg 粒度10×10mm 筛下物≤5% FeV35≤10% 不允许2×2mm以下
	FeV75B	75	0.15	1.0	0.10	0.10	2.5	Mn0.6	As0.05	
	FeV50A	50	0.30	2.0	0.10	0.10	2.5	Mn0.2	As0.05	
	FeV50B	50	0.75	2.0	0.10	0.10	2.5	Mn0.2	As0.05	
	FeV35A	35	0.75	2.5	0.10	0.10	1.5	Mn2.0	As0.05	
	FeV35B	35	0.75	3.0	0.22	0.10	1.5		As0.05	
	FeV35C	35	1.00	3.5	0.22	0.10	2.0		As0.05	
美国 ASTM 102—76	A级	50.0～60.0 70.0～80.0	0.20	1.0	0.05	0.05	0.75	Mn0.5		块度 <50mm
	B级	50.0～60.0 70.0～80.0	1.5	2.5	0.06	0.05	1.5	Mn0.5		
	C级	50.0～60.0 70.0～80.0	3.0	8.0	0.05	0.10	1.5			
	铸造级	35.0～45.0 50.0～60.0	3.0	7.0～11.0	0.10	0.10	1.00			

(2) 分光光度法　常用的分光光度法有：试剂氯仿萃取法、过氧化氢分光光度法等来测定钒。利用钒与试剂相互作用生成有色的化合物或络合物，用分光光度计来测定其光学密度。

除上述常用的分析方法外，还可以用发射光谱、荧光光谱、原子吸收光谱、极谱分析等方法。

8. 健康、毒性与安全

以致密凝固状态存在的金属钒及钒合金对健康及安全没有造成特别的危害，然而高度逸散的金属钒尘，当在空气中达到一定程度时，便具有长期的毒化作用。金属钒尘比其它钒合金及难熔化合物（如钒铁、碳化钒）的粉尘毒性要低，毒性最高的是钒的氧化物、氯化物、钒酸盐。钒的超细粉尘与其它许多金属一样，当与热源与火焰接触时易燃。

预防钒中毒的措施是排除散逸的含钒物质的灰尘和烟气，消除形成钒悬浮微尘的来源。可采取自动化和机械操作，密封设备并采取有效的除尘设备和局部排风系统，使材料加工技术和工艺过程合理，遵守技术安全规程和个人采用劳动保护措施。

钒合金的毒性取决于合金中其它成分。例如 V_3Ga，镓的毒性极大，要同时预防钒和镓二者的毒性。同样，钒与铬形成的合金 VCrAl，要同时考虑预防铬的毒性。

工业上对生产车间空气中对含钒粉尘要求 (mg/m³)

为[23]：烟尘0.1；钒铁及钒铝1；碳化钒4。

9. 用 途[24]

钒的主要用途是作为合金元素用于钢铁工业中。钒与碳和氮有很强的亲合力，加入钢中能形成碳化物和氮化物颗粒。以钒铁形式加入的钒合金元素使钢获得优良的性能，提高碳素钢的抗拉强度和耐热性；在调质钢中产生碳化物和氮化物，在热处理作用下使晶粒细化和弥散硬化，提高钢的屈服强度，并延长使用寿命，降低钢的脆断性，改善钢的可焊性。主要应用的例子有：熔炼含钒0.05～1.3%的结构钢和特殊钢；含钒0.07～0.2%的细晶粒结构钢和调质钢，可用于汽车结构部件；蒸汽涡轮机构件中含钒达0.45%的耐热结构钢；含铬和氮同0.1～0.2%钒的钢轨钢；含钒0.1～0.25%的低温韧性工具钢；高强度低合金钢（HSLA钢）含0.05%钒，加有铌(0.04%)、钼或铬(0.1～0.2%)，可制成壁厚18～25mm的大管道，目前广泛用于石油、天然气管道、桥梁结构钢及大型反应器构件。铸钢中含钒0.1%可提高其抗震性及耐磨性，用于重型机械设备的曲轴及大小齿轮。在铸铁中加入0.25～0.50%的钒，便可形成稳定的渗碳体和很细的珠光体组织，提高其强度及耐磨性，改善其加工性。

在有色金属合金中，钒作为钛的合金元素有重要意义。钒-铝合金作为中间合金生产的 $TiAl_6V_4$ 合金，在常温下稳定性好，具有很高的疲劳强度，是航空和航天的良好材料，被用作飞机的骨架和发动机的压缩涡轮盘和叶片上，也可用在动力机械装置、造船和反应堆工业上。其它钒-钛合金有 $TiAl_6V_6Sn_2$、$TiAl_8MoV$ 等，可用在驱动装置构件和骨架结构上。

纯金属钒多用于核反应堆的结构材料，如作为垫板、蜂窝栅条和实现核聚变时作第一隔板。钒与钛、铬、钼、钨、铪、锆、钽和铌熔炼的钒基合金具有较低的中子俘获截面，耐热强度高，对熔融碱和液态钠的腐蚀性好，放射性照射的材料损失小，可用作液态金属快中子增殖反应堆的燃料组件包装，特别是用作钠冷却的增殖反应堆的燃料包套和绝缘管材料。

在新技术领域中，一些钒合金可作为超导材料，钒与硅、镓、锗、锡、铝、锆、铪一起熔炼得到的合金具有良好的超导性。例如用 $V_2(Hf,Zr)$ 制成的超导体能够承受住8T的磁场强度产生的内在应变，它将是聚变装置和粒子加速器的高场磁体系统的合适材料。而 V_3Ga 超导磁体在磁场强度为20T时呈现的临界电流值是已知材料中最高的一个。

按钒的应用范围，钒消耗量分布大约为：钢铁86%，有色金属合金9%，化学3%，其它2%。

参 考 文 献

[1] 中国科技情报所重庆分所二室冶金组，国外钒钛，(8)，1～14(1977)。

[2] Serre, J. C., *Chronique Mines et Rech Minere*, **35**(362), 151～157(1967).

[3] Bradford, S. A., Carlson, O. N., *ASM Trans. Q.*, **55**, 493 (1962).

[4] Thompson, R. W., Carlson, O. N., *J. Less-Common Met.*, **9**, 354(1965).

[5] Marden, J. W., Rich, M. N., *Ind. Chem.*, **19**, 786(1927).

[6] Mekechnie, R. K., Seybolt, A. U., *J. Electrochtrochem. Soc.*, **97**, 311(1950).

[7] Carlson, O. N., Schmidt, F. A., Krupp, W. E., *J. Met.*, **18**(3), 320(1966).

[8] A. M. 萨马林著，杨栋等译，《真空冶金学》，220～225页，冶金工业出版社，北京，1965年。

[9] Kieffer K. R. et al., *Metall*, **21**(1), 19～22(1967).

[10] Foley, E. M. et al., "Extraction and Refining of Rare Metals", pp. 196～211, IMM, London, 1957.

[11] Carlson, O. N., Owen, C. V., *J. Electrochem. Soc.*, **108**(1), 88(1961).

[12] Sullivan, T. A., *J. Met.*, 17(1), 45～48(1965).

[13] Schmidt, F. A., Warner, J. C., *J. Less-Common Met.*, **13**, 493(1967).

[14] Смирнов, Л. А. и др., "Прозводство и использование ванадиевых шлаков", стр. 88～91, Металлургия, Москва, 1985.

[15] G. Volkret 等编，俞辉、顾镜清译，《铁合金冶金学》，547～551页，上海科技出版社，1978年。

[16] US 3579328(1971), Helge Aas et al.

[17] Гришенко, С. Г. и др., *Сталь*, (10), 42～44(1983).

[18] Н. П. 利亚基舍夫等著，崔可中等译，《钒及其在黑色冶金中的应用》，72～105页，科学技术文献出版社重庆分社，1987年。

[19] US 4040814(1977), Markert, K. F..

[20] 李铁君译，国外钒钛，(5)，22～23(1984)。

[21] 籍可镇，钒钛，(1)，6(1990)。

[22] 同[18]，241～267页。

[23] 産業衛生学会，許容濃度の勧告，労動科学，**54**(12)，677(1978).

[24] Hahn, R., *Brz Metall*, **40**(6), 289～303(1987).

基本参考文献

1. 廖世明、柏谈论，《国外钒冶金》，冶金工业出版社，北京，1985年。

2. A. Ю. 波雅柯夫著，饶渡崎译，《钒冶金原理》，中国工业出版社，北京，1962年。

fanhuahewu

钒化合物　Vanadium Compounds

陈厚生　冶金工业部攀枝花钢铁研究院
李荣兴　化学工业部天津化工研究院

1. **概述** …… 81
1.1. 资源 …… 81
1.2. 发展简史 …… 82
1.3. 钒化合物的衍生关系 …… 82
2. **钒的氧化物** …… 82
2.1. 性质 …… 82
2.2. 制备方法 …… 83
2.3. 用途 …… 83
3. **钒酸盐** …… 83
3.1. 性质 …… 83
3.2. 制备方法 …… 84
3.3. 用途 …… 84
4. **钒的卤化物和卤氧化物** …… 84
4.1. 性质 …… 84
4.2. 制备方法 …… 84
4.3. 用途 …… 84
5. **钒的其它二元非金属化合物** …… 84
5.1. 性质 …… 85
5.2. 制备方法 …… 85
5.3. 用途 …… 85
6. **五氧化二钒的生产** …… 85
6.1. 从含钒钛磁铁矿生产五氧化二钒 …… 85
6.1.1. 直接法 …… 85
6.1.2. 间接法 …… 86
6.1.3. 其它方法 …… 87
6.2. 从其它原料生产五氧化二钒 …… 87
6.2.1. 从钒铀矿提取钒 …… 87
6.2.2. 从磷酸盐岩提取钒 …… 88
6.2.3. 从石煤提取钒 …… 88
6.2.4. 从废催化剂中回收钒 …… 88
6.2.5. 从石油及其加工副产物中回收钒 …… 88
7. **规格和标准** …… 89
7.1. 钒渣 …… 89
7.2. 钒化合物 …… 89
8. **毒性、安全及环境保护** …… 90
8.1. 钒化合物对人体的毒害 …… 90
8.2. 防治 …… 90
参考文献 …… 90
基本参考文献 …… 91

1. 概　述

1.1. 资　源

钒在地壳中的丰度约为0.02%，按元素丰度顺序排列，居第22位[1]。它的分布很广，已知的矿物达65种以上，但是高品位的矿几乎没有。钒能与铅矿、铅铜矿和铅锌矿共生。钒以有机络合物形式存在于某些原油里[2]。钒还以类质同晶杂质形式存在于钒钛磁铁矿中。由于V^{3+}与Fe^{3+}离子半径相近，分别为0.065和0.067nm (0.65和0.67Å)，钒与丰度大的铁、铝等元素的相似性造成它在自然界的高度分散[3]。

当前，可供生产钒化合物的钒矿床含钒量甚低，大部分都无单独开采价值。在第一次世界大战以前，绿硫钒矿一直是作为制取含钒产品的唯一原料，目前实际上已经用光。现在，世界上实际利用的主要钒资源已经由铀钒矿转变为钒钛磁铁矿。1979年生产的含钒产品大约有80%是从钒钛磁铁矿回收的。在世界已知钒贮量中，约有98%是包含在钒钛磁铁矿中[4]。南非地区和苏联的钒资源比较丰富；中国的四川、河北等地贮量亦相当可

观，钒贮量约10Mt。

1.2. 发展简史

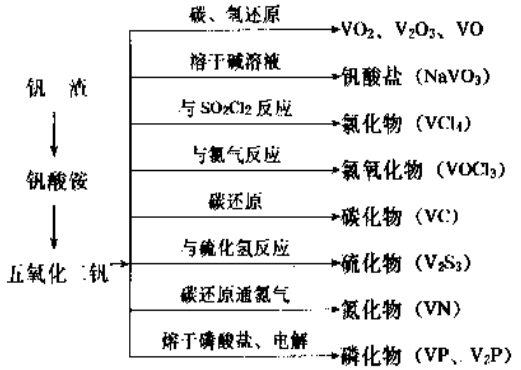
钒是由瑞典化学家N. G. Sefström于1830年从瑞典Smaland地方生产的铁矿石中发现的[5]。他与Berzelius合作，分离出了钒的氧化物。Sefström根据钒化合物具有绚丽的颜色，则以希腊神话中美丽女神Vanadis命名为钒(Vanadium)。1869年英国化学家H. E. Roscoe用氢气还原二氯化钒制备了金属钒。他在1869～1871年间发表了一系列的论文，为钒化学奠定了一定的基础。同时，他在研究英国西部的铜矿时，制备了V_2O_5、V_2O_3、VO、$VOCl_3$、$VOCl_2$和VOCl等钒化合物，并详细研究了它们的性质[2]。

1882年列·克鲁佐特钢铁公司用含钒1.1%的贝塞麦炉(Bessemer Converter)炼钢炉渣制造钒的磷酸盐，年产量约为60t，用户是生产苯胺黑的染料厂[4]。在1923年以前人们不太注意铁矿石中少量钒的利用，只是在Von Seth用间歇式空气吹炼制得了含钒量较高的转炉渣，并可作为进一步加工的原料之后，这类铁矿石才受到了应有的重视[1]。1938年德国采用Von Seth方法生产钒渣。在含钒铁矿石中往往钛含量也很高，不适合鼓风炉冶炼，因为会生成碳氮化钛而堵塞炉床。1949年伯里洛克用埋弧电炉熔炼，使钛富集于渣中，而得到低钛生铁。他还指出采用侧吹空气转炉能够从这种生铁中以富钒渣形式回收钒[4]。自1957年起南非矿物工程公司(即后来的Highveld steel and Vanadium Corp., Ltd.的Transvaal分厂)采用焙烧-浸取法由钒渣生产偏钒酸铵和五氧化二钒，但是直到1967年Highveld公司采用火法冶金过程从含钒铁矿大规模生产钒渣，并且能够向全世界提供大量优质的钒渣，用作生产钒化合物的主要原料，从而促进了现代钒化合物生产的发展[1]。

中国钒制品第一家生产厂是锦州铁合金厂。该厂自40年代起生产五氧化二钒，1958年进行改建，生产原料是钒精矿[6]。1960年承德钢铁厂采用侧吹空气转炉炼制钒渣[7]。1981年全国钒渣年生产能力达到50～60kt，五氧化二钒年产量约为5400t，其中出口量约为3600t[8]。

1.3. 钒化合物的衍生关系

钒化合物的制造是用钒渣作为主要原料，在生产过程中首先制得钒酸铵，然后分解钒酸铵生产五氧化二钒。五氧化二钒是制取各种钒化合物的基础产品，钒化合物间的衍生关系示例于下。



2. 钒的氧化物

V-O体系中存在着多种氧化物相：V_2O_5、VO_2、V_6O_{15}、V_7O_{13}、V_6O_{11}、V_5O_9、V_4O_7、V_3O_5、V_2O_3、VO、V_2O等。实际上V/O比可在一定范围内变化，要得到单一相的钒氧化物是很不容易的。

2.1. 性 质

典型的氧化物有V_2O_5、VO_2、V_2O_3和VO，将其主要性质列于表1。

表1 钒氧化物的性质

	V_2O_5	VO_2	V_2O_3	VO
CAS登录号	[1314-62-1]	[12036-21-4]	[1314 34 7]	[12035-98-2]
颜 色	橙 黄	蓝	灰 黑	灰
密度，g/cm³	3.352 (22.6℃)	4.260 (21.4℃)	4.843 (22.0℃)	5.550 (25℃)
熔点，℃	670	1545	2070	1790
沸点，℃	<1750			
相变温度，℃		72		
相变热，kJ/mol		4.31±0.8		
熔化热，kJ/mol		56.94±1.26		
生成热，kJ/mol	−1551.6±6.3	−713.8±3.8	−1219.6±6.3	−432.1±6.3
磁化率，$\chi_m\times10^6$	66 (20℃)	99 (20℃)	940 (20℃)	3376 (15℃)
结 构	畸变四方锥	<72℃单斜 >72℃四方	六 方	体心立方
V-O间距，pm	158.5～202	176～205	196～206	205

五氧化二钒是一种无味而有毒的橙黄色或红棕色粉末，微溶于水（约0.07g/L），为两性氧化物，以酸性为主，溶于碱生成钒酸根，溶于强酸生成钒氧离子$(VO_2)^+$。它是一种中等强度的氧化剂，可被还原成为各种低氧化态的氧化物。在700～1125℃范围内，V_2O_5可逆地失去氧，这个现象可解释V_2O_5的催化性质。在700℃以上V_2O_5显著地挥发，其蒸气压随温度升高呈直线上升[9]。单晶和熔融V_2O_5的电导性研究表明，V_2O_5是缺氧的半导体，含有作为缺陷的V^{4+}离子。

二氧化钒是深蓝色的晶体，为畸变的金红石型结构，温度超过72℃时成为金红石结构。VO_2在空气中缓慢被氧化。VO_2为两性氧化物，以碱性为主，溶于酸形成稳定的$(VO)^{2+}$离子，溶于强碱生成钒（Ⅳ）酸根，例如$(V_4O_9)^{2-}$和$(HV_2O_5)^-$等。

三氧化二钒是一种具有灰黑色光泽的晶体粉末，刚玉型结构。V_2O_3为碱性氧化物，不溶于水和碱而溶于酸形成相应的盐，如$V_2(SO_4)_3$、VCl_3等。V_2O_3在空气中缓慢被氧化，但在氯气中迅速被氧化，生成三氯氧钒$(VOCl_3)$和V_2O_5。V_2O_3具有导电性，在1100℃时电阻为$55\times10^{-4}\Omega$。

一氧化钒是呈灰色带有金属光泽的晶体粉末，NaCl型结构，是良导电体，在空气中易被氧化为V_2O_3。VO为碱性氧化物，不溶于水，溶于稀酸生成紫色的钒（Ⅲ）盐溶液。

2.2. 制备方法

五氧化二钒可由分解偏钒酸铵制备。分解温度可控制在300～330℃。在较低的温度下进行分解反应，是为了防止氧化物在器壁上结焦和抑制生成的氨引起的还原反应。这样制得的产物为无定形五氧化二钒，加热到700～800℃长时间保持在熔融状态之后，冷却固化，则得到针状结晶五氧化二钒。在氧气流中热分解精制偏钒酸铵可制备纯五氧化二钒。工业生产常以分解多钒酸钒制造五氧化二钒。

二氧化钒可用V_2O_5被C、CO、SO_2或草酸还原的方法制取。在用五氧化二磷干燥后的SO_2气流中，在500～650℃温度下，使五氧化二钒还原或使三氧化二钒氧化，均可得到二氧化钒[10]。

三氧化二钒可用H_2、CO、C等还原V_2O_5而制备。将由偏钒酸铵热分解生成的无定形五氧化二钒在精制氢气流中，于600℃还原2h（V_2O_5的熔点为670℃，温度不能超过熔点），再在900℃下继续还原5～6h，即可制得三氧化二钒[10]。

一氧化钒可由V_2O_5或V_2O_3用H_2等还原或者三氯氧钒与氢的混合气通过赤热炭层而制备[11]。

V_3O_5、V_4O_7、V_5O_9、V_6O_{11}、V_7O_{13}、V_8O_5等这些中间氧化物，用V_2O_3和V_2O_5按化学计量比例混合，在800～1000℃范围经长时间加热均可生成。

2.3. 用 途

在钒的氧化物中应用最广的工业产品是五氧化二钒。五氧化二钒用于制造金属钒、钒铁合金和其它钒基合金的中间体，接触法制硫酸的催化剂，草酸、苯甲酸、邻苯二甲酸等有机合成的催化剂，在氨和氢的生产过程中脱除硫化氢及二氧化碳精制气体的催化剂。在涂料、不透紫外线的玻璃、苯胺黑染料、黑色墨水、瓷釉、照相显影剂、医药和预防植物病等方面也都得到广泛应用[12]。

3. 钒酸盐

3.1. 性 质

钒具有较强的缩合能力。在碱性钒酸盐溶液酸化时，将发生一系列的水解-缩合反应，形成不同组成的同多酸及其盐，并与溶液的钒浓度和pH值有关[13]。在强碱性溶液中（pH11～14）钒主要以正四面体型的正钒酸根VO_4^{3-}离子存在；在pH10～12时，以二钒酸根离子$V_2O_7^{4-}$存在；当pH值下降到9左右时，进一步缩合成四钒酸根$V_4O_{12}^{4-}$离子；pH值继续下降，将进一步缩合生成多聚钒酸根离子，如$V_6O_{17}^{4-}$、$V_8O_{20}^{4-}$、$V_{10}O_{28}^{6-}$和$V_{12}O_{32}^{4-}$等；在pH值为2左右，缩合的多钒酸根离子遭到破坏，V_2O_5沉淀；当pH值小于1时以VO_2^+离子形式存在于溶液中[14]。钒酸根的颜色随着缩合程度的增大而加深，单、二、四钒酸根为无色或浅黄色，六钒酸根为橙黄色，十钒酸根为橙红至红棕色。

具有工业意义的钒酸盐有偏钒酸钠$NaVO_3$[13718-26-8]，偏钒酸钾KVO_3[13769-43-2]和偏钒酸铵NH_4VO_3[7803-55-6]，纯净的化合物是白色或淡黄色的晶体。

在研究Na_2O-V_2O_5体系相图时发现，有五种化合物，其中正钒酸钠Na_3VO_4[13721-39-6]，焦钒酸钠$Na_4V_2O_7$[13517-26-5]和偏钒酸钠$NaVO_3$溶解于水。它们的熔点分别为850～866℃、625～654℃和630℃[15]。另外，有两种化合物同时含有V（Ⅳ）和V（Ⅴ）称为钒青铜，例如NaV_6O_{15}和$Na_8V_{24}O_{63}$或者$Na_2O\cdot xV_2O_4\cdot(6-x)V_2O_5$和$5Na_2O\cdot xV_2O_4\cdot(12-x)V_2O_5$。它们不溶解于水，在空气中加热可被氧化成可溶性钒酸盐，当缓慢冷却时结晶脱氧变为钒青铜。

偏钒酸铵（NH_4VO_3）是白色或略带淡黄色的结晶粉末。偏钒酸铵在水中溶解度比较小，25℃时为0.74%，50℃时为1.70%，微溶于热的乙醇和乙醚。在真空中加热到135℃开始分解，超过210℃时分解生成V_2O_4及V_2O_5。在空气中灼烧生成五氧化二钒。

在CaO-V_2O_5体系中有三种钒酸钙：$CaO\cdot V_2O_5$、$2CaO\cdot V_2O_5$和$3CaO\cdot V_2O_5$，熔点分别为778℃、1015℃

和1380℃。它们在水中溶解度都很小，但是溶解于稀硫酸和碱溶液。

在$MgO-V_2O_5$体系中有三种钒酸镁：$7MgO \cdot 3V_2O_5$、$3MgO \cdot 2V_2O_5$及$MgO \cdot V_2O_5$。它们分别在1162℃、1090℃及710℃熔化，可溶于水，溶解度随着温度升高而增大[16]。

在$Fe_2O_3-V_2O_5$体系中，发现有$FeVO_4$，在870～880℃分解；$Fe_2O_3 \cdot 2V_2O_5$，在700℃分解生成$FeVO_4$及熔体[17]。FeO与V_2O_3可生成尖晶石相的钒酸铁$FeO \cdot V_2O_3$，密度为4.89g/cm³，属立方晶系。

3.2. 制备方法

钒铁粉与木炭粉混合焙烧，熔烧后的熟料与液碱作用生成钒酸钠。用盐酸中和至pH值为7.5～8.0，加入热饱和氯化铵溶液，析出偏钒酸铵结晶。偏钒酸钾和偏钒酸钠均可用五氧化二钒溶于相应的氢氧化物水溶液中而制得。

3.3. 用 途

钒酸盐可用作化学试剂、催化剂、催干剂、媒染剂以及制造五氧化二钒[10]。

4. 钒的卤化物和卤氧化物

4.1. 性 质

钒的卤化物和卤氧化物的主要物理性质列于表2。钒的卤化物之间化学性质差异较大，V（Ⅱ）卤化物具有强还原性，V（Ⅴ）卤化物（如VF_5）具有强氧化性[18]。在钒的卤化物和卤氧化物中具有工业意义是三氯氧钒和四氯化钒。

表2 钒的卤化物和卤氧化物性质

氧化态	分子式	颜色	熔点，℃	沸点℃	密度，g/cm³
+2	VF_2	蓝			3.96(20℃)
	VCl_2	浅绿	约910，升华		3.09(20℃)
	VBr_2	棕橙	约800，升华		4.52(25℃)
	VI_2	红	750～800（真空）升华		5.0(0℃)
+3	VF_3	绿	1406，分解		3.36(19℃)
	VCl_3	红－紫	425，歧化		2.82(20℃)
	VBr_3	绿棕	400，歧化		4.20(25℃)
	VI_3	棕黑	280（真空）分解		5.14(20℃)
	VOCl	棕	620（真空）分解		3.44(25℃)
	VOBr	紫	约480，分解		4.00(18℃)
+4	VF_4	绿	100，升华和歧化		3.15(20℃)
	VCl_4	暗棕	－25.7	152	1.820(25.3℃)
	VBr_4	品红	－23，分解		
	VOF_2	黄			3.396(19℃)
	$VOCl_2$	绿	约300，歧化		2.88(13℃)
	$VOBr_2$	黄棕	约320，分解		
+5	VF_5	白	19.5	48.3	>2.5(20℃)
	VOF_3	淡黄	110，升华		2.459(20℃)
	$VOCl_3$	黄	－78.9	127.2	1.830(20℃)
	$VOBr_3$	深红	－59	130，分解	2.993(15℃)
	VO_2F	棕	>300		
	VO_2Cl	橙	100，分解		2.29(20℃)

三氯氧钒（$VOCl_3$）为黄色液体，极易水解生成盐酸和钒酸，在潮湿空气中冒红烟，溶液呈血红色。它易与多种碳氢化合物及卤化物（如CCl_4、$TiCl_4$、$SnCl_4$等）相混溶，还能溶解其它卤化物（如PCl_3、$POCl_3$、$AsCl_3$、$SbCl_3$等）。它能与极性较强的溶剂迅速反应生成加合物。

四氯化钒（VCl_4）为暗棕色液体，在空气中冒白烟，分解生成三氯化钒和氯气，在光的作用下可加速分解。VCl_4在潮湿空气中易水解，能溶于乙醇、乙醚、丙酮、三氯甲烷和乙酸。

4.2. 制备方法

三氯氧钒可由五氧化二钒氯化制得，即用氯化氢、氯化铝、四氯化碳等氯化物与五氧化二钒反应。五氧化二钒与氯气反应温度为600～700℃，在还原剂（如焦炭）存在下，反应温度较低（300～400℃），副反应少，产品纯度高，不需特殊设备，故工业生产常用此法。

四氯化钒可用干燥的氯气在250～300℃下和金属钒、碳化钒、氮化钒、硅化钒、钒铁等进行反应而制得。金属钒或五氧化二钒与$SOCl_2$、SO_2Cl_2及$COCl_2$等350℃下反应也能制备四氯化钒[18]。

4.3. 用 途

三氯氧钒用作多种有机物的溶剂，烯烃聚合的催化剂及用于有机钒化合物的合成。

5. 钒的其它二元非金属化合物

钒的二元非金属化合物除了氧化物和卤化物之外，还有碳化物、氮化物、硅化物、硫化物、磷化物及硼化物等[18]。

5.1. 性　质

将部分钒的二元非金属化合物的性质列于表3。

表3　钒的二元非金属化合物性质

名称	分子式	颜色	熔点 ℃	密度 g/cm³	结　构
碳化物	V_2C	暗黑	2200	5.665	立　方
	VC	暗黑	2830	5.649	立　方
氮化物	VN	灰紫	2050	6.04	立　方
硅化物	V_3Si		1935	5.67	立　方
	V_5Si_3		2150	4.8	六　方
	VSi_2		1750	4.7	六　方
硫化物	V_3S	黑色	825～950，相　变		α型>950℃，立方 β型<825℃，四方
	VS	棕黑色	600 相变	4.2	α型<600℃，斜方 β型>600℃，六方
	V_5S_4	黑色	7900 歧化		六　方
	V_3S_5	黑色	450 分解		六　方
	V_2S_3	灰黑色	850～950，分　解	4.7	
	VS_4	黑色	>500 分解		单　斜
磷化物	VP	灰黑	1230 分解		六　方
硼化物	V_3B_2		约 1900	5.44	正　方
	VB		2300 分解		
	V_3B_4		约 2400	5.10	正　交

注：其中许多为非化学计量化合物，表中所列分子式仅表示它们的理想成分。

在V-C体系中有VC和V_2C两种化合物，理论含碳量分别为19.08%和10.54%。碳化钒具有很高的硬度，耐化学腐蚀，冷态下只被硝酸侵蚀。

在V-N体系中有三个相：低温区稳定的$V_{16}N$-$V_{15}N$属四方晶系，500～600℃分解；β相$VN_{0.37}$-$VN_{0.49}$，六方晶系和δ相$VN_{0.72}$-$VN_{1.0}$，立方晶系。前二者研究较少，VN理论氮含量为21.55%，在碱存在下反应放出氨气，可被沸腾硝酸侵蚀。

V-Si体系中已发现的硅化物有V_3Si、V_5Si_3、VSi_2、V_2Si、V_5Si_4、V_6Si_5等。硅化钒热传导性好，可作为高温抗热震性耐火材料，有较高的硬度但较脆。

V-S体系中有多种硫化物：V_3S、V_5S_4、VS、V_3S_4、V_5S_8、V_3S_5、V_2S_3、VS_4等。V_2S_3在$VS_{1.17}$-$VS_{1.83}$范围内，不溶于水、冷盐酸和稀硫酸，易溶于浓硫酸和硝酸。VS在$VS_{1.00}$-$VS_{1.16}$范围内均质存在，在空气中不稳定，加热易氧化，不溶于水、热盐酸、稀硫酸、冷浓硫酸、氢氧化钠及氢氧化钾，易溶于热硝酸和煮沸的浓硫酸。VS_4溶于氢氧化钾，不能被无氧化性的酸所溶解。

V-P体系中有VP、V_3P、V_2P、VP_2、$V_{12}P_7$、V_4P_3等化合物，都是具有金属外貌的灰黑色物质。它们可被热的硝酸、浓硫酸和王水侵蚀。

5.2. 制备方法

VC的工业制法是在高真空下，1300℃以上温度下，用碳还原V_2O_5，产物含碳量为18.5～19.0%[19]。

VN的制备方法是N_2与V_2O_3和C的混合物在1250℃下反应；N_2-H_2混合气与VCl_4在1400～1600℃下作用；NH_3与NH_4VO_3在1000～1100℃反应。

VSi_2可以粉末冶金法在1650℃制得，也可用氧化钒和SiO_2与炭或者碳化硅，在1200～1300℃下真空还原法制得。

V_2S_3可用氧化钒（V_2O_3、VO_2或V_2O_5）和硫化氢反应或者V_2O_5与CS_2在700℃下作用制得。VS可用氢在1000℃下还原V_2S_3或者在1000℃下金属钒与硫进行反应均可制得。VS_4可由V_2S_3与过量S在300～400℃加热制备，冷却后用CS_2除去未反应的硫。

VP和V_2P的制备是先将V_2O_5熔融，熔于磷酸盐，然后进行电解。

5.3. 用　途

碳化钒和氮化钒可用作制造合金的原料。

6. 五氧化二钒的生产

生产V_2O_5的原料较多（见钒和钒合金），性质差别较大，处理方法也有较大差别。处理过程可分为两步：首先使钒从原料中溶解到溶液里，可采用盐化焙烧法和酸碱浸出法；然后用沉淀法、萃取法或离子交换法使钒化合物从溶液中分离出来。

6.1. 从含钒钛磁铁矿生产五氧化二钒

含钒钛磁铁矿是世界上生产五氧化二钒最主要的原料，南非地区、苏联及中国的钒制品绝大多数都是用这种原料生产的。普遍采用的加工工艺是盐化焙烧法，按其原料处理方法不同又可分为直接法和间接法。

6.1.1. 直接法

直接法是处理含钒钛磁铁矿最早采用的方法，是将矿石或精矿粉直接进行盐化焙烧-浸取的方法。这种方法钒回收率较高，但是处理物料量大。因此，目前只有对含钒品位较高的钒精矿仍采用这种方法，例如南非Highveld钢钒公司的Vantra厂、Transvaal合金公司、Vansa钒厂及正在建设中USCO厂[20]。

直接法的生产工艺过程，首先将磨碎到60%通过200目的钒精矿粉与钠盐添加剂（Na_2CO_3、Na_2SO_4或NaCl

等)混合均匀,然后加入焙烧炉中进行氧化-钠化焙烧。焙烧炉可用回转窑或多膛炉,也可在造粒后用竖炉或沸腾炉焙烧。焙烧的目的是将钒精矿中的V(Ⅲ)氧化为V(Ⅴ),并与钠盐作用生成可溶于水的钒酸钠。焙烧温度控制在1000~1250℃范围内。焙烧后熟料用80℃以上的热水浸取,浸取液经净化,再用水解沉淀法或铵盐沉淀法将钒转入沉淀物从溶液中分离出来,沉淀物经过滤、洗涤、煅烧、熔化得到片状五氧化二钒。

6.1.2. 间接法

含钒磁铁矿中V_2O_5品位为0.1~2.5%,可先将精矿经高炉或回转窑-电炉冶炼成含钒铁水,再经过转炉、振动罐(摇包)、铁水罐或雾化炉将含钒铁水中的V、Si、Ti、Mn等元素用空气、富氧空气或氧气在1300~1400℃条件下氧化,使钒富集到钒渣中。钒渣作为生产V_2O_5的原料,这种方法被称为间接法。生产钒渣的主要国家和地区有南非、苏联和中国。世界上大多数的钒化合物都是用钒渣来制取的。

钒渣中,钒以尖晶石$FeO \cdot V_2O_3$形式存在,还有硅酸盐及金属铁,一般钒含量以V_2O_5计为10~25%。

间接法生产V_2O_5的工艺过程示于图1。首先将钒渣用鄂式破碎机进行破碎,再经球磨机或棒磨机粉碎到0.1mm以下,用筛选法或磁选法尽量除掉金属铁,然后与钠盐添加剂混合,经回转窑或多膛炉焙烧。影响钒焙烧转化率的主要因素有钒渣的组分、结构及粒度,添加剂的种类及配比,焙烧时间及温度,炉料的冷却速度等[21,22]。按照钒渣性质及添加剂配比不同,氧化-钠化温度应控制在750~850℃,焙烧时间为3~5h。熟料冷却最好是采用急冷方式,以避免不溶于水的钒青铜生成。钒的焙烧转化率可达到90~95%。

焙烧熟料可用连续式或间歇式两种方法浸取[23]。目前中国多采用连续浸取法。连续浸取法是将焙烧熟料在湿式球磨机内,一边研磨,一边浸取,然后料浆被送进沉降槽,沉降后的溢流再经多次沉降,得到的澄清液被送去沉淀钒酸铵,而沉降后的底流经多次过滤、洗涤回收水溶性钒酸盐。以上全部过程都是连续进行的。

这种方法的优点是浸出动力学条件比较好,有利于提高钒的浸取率,但是存在着设备庞大,浸取液中悬浮杂质多,底流量大不易过滤,含水分高造成钒损失增大等缺点。

间歇浸取法是将焙烧熟料经回转冷却器冷却后,再经对辊破碎机破碎,送到浸滤器内用热水或稀碱溶液浸取3~4次,滤液经净化后送去沉淀钒酸铵。间歇浸取法可避免连续浸取法的缺点。

浸取的工艺条件为:熟料粒度约小于0.15mm;液固比3∶1~5∶1;浸取温度高于80℃;时间20~30min;浸取液pH值取决于碱性添加剂Na_2CO_3的配比,一般pH值为8~9.5。随着浸取液的pH值增大浸取率提高,但是对于硅含量高的钒渣,pH值高时易生成水玻璃使可溶性钒酸钠不易浸取也不利于过滤,造成浸取率下降[24]。钒浸取率可达98%以上。

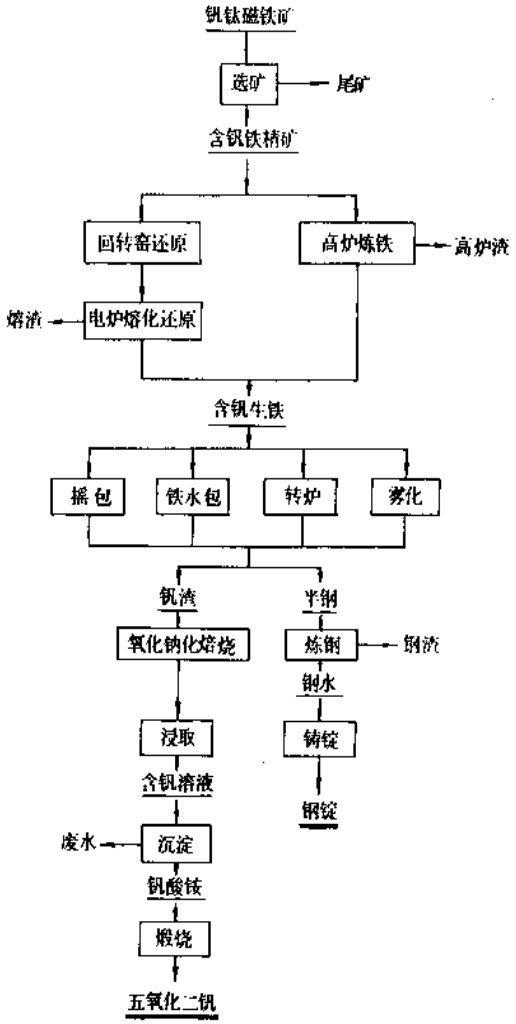


图1 间接法生产V_2O_5工艺流程

为了提高钒回收率,苏联采用水浸后的残渣再用稀硫酸浸取。这样可将熟料中不溶于水的钒青铜和钙、铁、锰的钒酸盐溶解,以提高钒的回收率[25]。

含钒溶液中同时含有一些杂质,如Fe^{2+}、Mn^{2+}、PO_4^{3-}等离子,这些杂质影响沉淀工序钒的沉淀率及产品质量,因此必须净化除去。溶液中的阳离子在pH10~12时产生$Fe(OH)_2$,$Mn(OH)_2$沉淀将其除去。硅在碱性溶液中以正硅酸根离子存在,具有胶体性质,加入无机电解质凝聚剂使其沉淀下来。凝聚剂有硫酸铝、明矾、氯化镁、氯化钙或石灰乳等,在ph9~10时可达到较好的除硅作用[26]。溶液中的PO_4^{3-}离子,在pH9~11的条件下,加入$MgCl_2$和NH_4Cl使其生成磷酸铵镁沉淀,或在pH8~9时

加入 $CaCl_2$ 生成磷酸钙沉淀都是较有效的除磷方法。工业上普遍采用 $CaCl_2$ 作为除硅和除磷的净化剂。

从净化后的钒溶液中沉淀钒的方法，有水解沉淀法、弱碱性铵盐沉淀法、酸性铵盐沉淀法及钙盐、铁盐沉淀法等[27]。

水解沉淀法是较早采用的方法[28]。在搅拌条件下向净化后的含钒溶液中加入酸（硫酸或盐酸），调节 pH 值到 1.5～2.0，通入蒸汽加热至煮沸，经过 20～40min，当上层溶液中含 V<0.1g/L 时，停止加热和搅拌。这时从溶液中析出红棕色的沉淀，经过滤、洗涤后得到含水分 60%左右的“红饼”，即多聚钒酸钠（$xNa_2O \cdot yV_2O_5 \cdot nH_2O$）。“红饼”经干燥、脱水后得到粉状 V_2O_5，也可在反射炉内熔化并在转动式圆盘铸片机上浇铸成片状“黑饼”。这种方法工艺过程简单，容易控制，但产品中含有较多的钠盐等杂质，V_2O_5 品位只有 80～92%。

为制取高品位 V_2O_5，需采用铵盐沉淀法[29]。将含钒溶液用酸调节到不同酸度，加入铵盐（硫酸铵、氯化铵等），可得到不同聚合状态的钒酸铵沉淀。当溶液 pH 值在 8～9 时，加入铵盐，并在 20～30℃条件下可结晶出白色偏钒酸铵沉淀。为使结晶完全需静置较长时间，过滤后用 1%铵盐水溶液和水洗涤，经 35～40℃下干燥可制得化工用偏钒酸铵产品，再经加热脱水脱氨或熔化可制得粉状或片状 V_2O_5。产品纯度，V_2O_5>98%。这种方法要求钒浓度较高 V_2O_5>30g/L，加入铵盐量大，沉淀周期长，还应考虑氨的回收。酸性铵盐沉淀法是将含钒溶液调节 pH 值至 2～3，加入铵盐并加热煮沸 20～40min 沉淀出桔黄色的多聚钒酸铵，经煅烧、熔化制成 V_2O_5[30]。这种方法铵盐耗量小，工艺简单，产品纯度高，是目前工业上生产 V_2O_5 普遍采用的沉钒方法。

对含钒浓度较低的溶液可采用钙盐或铁盐沉淀法。钙盐沉淀法是在溶液不同 pH 值时，加入氯化钙、氧化钙或石灰乳，并加热搅拌得到不同聚合状态的钒酸钙沉淀[31]。沉淀物经 200℃干燥后可作为炼钒铁的原料。铁盐沉淀法是向溶液中加入 $FeCl_3$、$Fe_2(SO_4)_3$ 及 $FeSO_4$ 等铁盐，在 pH5.3～6.8 范围内可沉淀出橙黄色的正钒酸铁和氢氧化铁的混合物，在 pH1.7～5.3 范围内沉淀出上述二者间的混合物，在 400℃下干燥脱水可作为炼钒铁的原料[32]。

6.1.3. 其它方法

（1）钙盐焙烧法 将钒精矿或钒渣与碱土金属氧化物或碳酸盐一起焙烧的方法是利用钒酸钙可溶于稀酸或碱性溶液的性质来提取 V_2O_5[33～35]。苏联科研生产联合公司图拉黑色冶金厂（ПНО《Тула чермет》）就是利用钙盐焙烧法生产 V_2O_5 的典型工厂。它的工艺过程为：钒渣经湿式球磨机磨碎后，加入石灰、石灰石或白云石等一起混磨，在回转窑内进行氧化-钙化焙烧，温度为 900～930℃熟料粉碎到 0.074mm 以下，加水打浆，液固比 4∶1～5∶1，用稀硫酸浸取，控制溶液 pH2.5～3.2，搅拌，浸取温度 50～70℃，过滤后在 pH1.6～1.9 条件下水解使钒沉淀。产品 V_2O_5 品位 92～93%。碱浸时用 2.5～5%Na_2CO_3 溶液加热浸取，可采用弱碱性铵盐沉淀法在 20℃下沉淀出偏钒酸铵。钙盐焙烧法的优点是焙烧时不易烧结成块，无有害气体逸出，工艺简单，生产成本低是较有前途的方法。

（2）含钒铁水钠化处理法 含钒铁水可直接与钠盐作用，在氧化气氛下同时脱除硫、磷、钒、硅等杂质制取钠化钒渣，钠化钒渣再经水浸、净化、沉淀等提取 V_2O_5[36～38]。通常使用 Na_2CO_3 来处理铁水，在湿法提钒时将部分钠盐回收返回使用。这种工艺可将铁水预处理及吹制钒渣两道工序合并为一步处理，同时可省去湿法提钒的焙烧工序。

（3）萃取法 此法适用于从多组分溶液及钒浓度低的溶液中，制备高纯度钒化合物的方法[39]。工业上常用胺类和有机膦类萃取剂，用煤油等作稀释剂，高级醇作相调节剂。反萃可用 Na_2CO_3、NaOH 溶液使钒转入到溶液中，再用沉淀法制取钒化合物，也可直接用 NH_4Cl、氨水溶液直接反萃再沉淀出偏钒酸铵。萃取法具有产品纯度高，钒回收率高，生产易连续化自动化等优点。但是，萃取剂价格昂贵、易燃、有毒，萃余液易造成污染。目前在同时回收多种有价值元素时采用此法。

（4）离子交换法 用离子交换树脂从溶液中吸附钒的方法，适用于较低浓度的含钒溶液。若溶液中含有胶体或沉淀物时，树脂表面被覆盖影响交换能力。常用的离子交换树脂有阳离子型和阴离子型。根据钒在溶液中存在的状态选择合适的交换剂，一般采用阴离子交换树脂来交换钒（V）的各种阴离子。影响钒在阴离子交换树脂上吸附的因素有溶液 pH 值，钒浓度，溶液流速，共存阴离子的种类和浓度，交换柱高度及树脂的粒度等。钒被吸附后可用稀硫酸、NaCl、$NaNO_3$、NaOH 溶液等将钒解吸到溶液中，再用沉淀法从溶液中提取偏钒酸铵及 V_2O_5。工业上还用离子交换法来处理沉钒后的废液，从中回收钒与铬的化合物[40,41]。

6.2. 从其它原料生产五氧化二钒

6.2.1. 从钒铀矿提取钒

美国对钾钒铀矿采用盐化焙烧法或直接酸浸、碱浸法将矿石中的钒及铀浸取到溶液中[42,43]。对高硅物料采取硫酸浸取，浸取液在 pH1.3～1.7 用铁屑将钒还原为 V（Ⅳ）后用阴离子交换树脂首先吸附铀，然后用氯酸钠等氧化剂将除去铀的含钒溶液中的 V（Ⅳ）氧化成 V（V），再用树脂吸附钒；也可用萃取法分离钒和铀，如用 EHPA [di-2-ethylhexyl phosphoric acid，二（2-乙基己

基）磷酸]及TBP（tributyl phosphate，磷酸三丁酯）的煤油溶液分别在pH1～1.2和pH2～3萃取铀和钒。对高钙物料可用碱浸或盐化焙烧后碱浸。浸取液可用萃取法、离子交换法或沉淀法分离铀与钒。

6.2.2. 从磷酸盐岩提取钒

美国在电炉中用磷矿生产单质磷和磷肥时，钒进入副产物磷铁中。将磷铁粉碎到粒度为0.14mm与苏打和氯化钠混合，在750～800℃下焙烧，用水浸取，溶液中同时含有钒、铬和磷，当溶液冷却到－5℃时从溶液中结晶出磷酸钠Na_3PO_4，然后用磷酸处理溶液析出磷酸氢二钠Na_2HPO_4，在pH8.8左右加入$CaCl_2$溶液除磷生成磷酸钙沉淀，再向溶液中加酸进行水解沉淀钒化合物，滤液再还原沉淀出$Cr(OH)_3$。这种方法可回收钒、铬和磷的三种产品[44]。

前苏联西伯利亚及远东许多磷酸盐矿床含有钒。回收钒的方法是先将磷矿与硅石在电炉中冶炼使磷还原成单质磷，升华后冷凝回收，可得到副产物磷铁，其中含6.5%钒和22.3%磷，然后在底吹转炉中吹炼出含20～25%V_2O_5、20～30%P_2O_5的磷钒渣。磷钒渣用盐化焙烧法提钒。焙烧温度为700～750℃，Na_2CO_3配入量为30%。水浸条件为液固比3∶1～4.75∶1，浸取温度85～90℃，浸取液中$V_2O_5$30～50g/L、$P_2O_5$3～5g/L，用$CaCl_2$溶液净化除磷后，溶液中残余$P_2O_5$0.01～0.04g/L。水解沉钒条件为pH1.7～1.9，煮沸。沉淀物脱水熔化后产品中含$V_2O_5$88～93%，$P_2O_5$0.001～0.05%，其余为Na_2O等杂质，可满足冶炼钒铁要求[45～48]。

6.2.3. 从石煤提取钒

中国许多省份都有大量石煤，含V_2O_5在1%左右，赋存在钒云母($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2V_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$)中。从这种碳质页岩提取钒的方法较多，其工艺过程一般为矿石经磨细后，配入食盐造粒，在800～850℃下氧化焙烧，水浸后水解沉钒，制得的五氧化二钒品位为85%左右[49]。

6.2.4. 从废催化剂中回收钒

钒催化剂由于中毒钝化等原因失去催化作用而成为工业废物。日本、美国等国家利用多种方法将其中的钒、铝等化合物回收。主要方法有：酸浸法、碱浸法及盐化焙烧法。在酸浸及碱浸时为提高钒浸取率可采用加压浸取，浸取过程中要同时加入氧化剂，如H_2O_2、$NaClO_3$、O_2等。浸取液可用沉淀法或萃取法将钒回收[50]。

6.2.5. 从石油及其加工副产物中回收钒

石油和沥青岩及其燃烧灰尘、残渣、油泥中含有钒。从这类原料中提取钒的方法可用添加钠盐或钙盐焙烧，用水、酸或碱浸取，最后从溶液中沉淀出V_2O_5的浓缩物或钒酸铵、钒酸钴等[51]。目前用灰渣作为含钒原料的主要问题是收集灰渣（油泥）困难，成分不固定，浸取用溶剂耗量大以及处理时要产生大量有毒气体、液体和固体排出物。

表4 钒渣标准（GB 5062—85）

牌号				钒渣11	钒渣13	钒渣15	钒渣17	钒渣19	钒渣21
代号				FZ 11	FZ 13	FZ 15	FZ 17	FZ 19	FZ 21
化学成分%	V_2O_5			10.0～12.0	≥12.0～14.0	≥14.0～16.0	≥16.0～18.0	≥18.0～20.0	≥20.0
	P	一组	≯	0.08					
		二组		0.75					
		三组		0.70					
	CaO	一级		1.0					
		二级		1.5					
		三级		2.5					
	SiO_2	一类		22.0					
		二类		24.0					
		三类		34.0					
		四类		40.0					

注：块状钒渣的金属铁含量不得大于22%。
粒度不得大于200mm×200mm。

7. 规格和标准

7.1. 钒　渣

目前钒渣还没有统一的国际标准。南非用摇包法生产的钒渣，要求 V_2O_5>23%，FeO<30%，SiO<20%，金属铁含量尽量低，钒渣块度 6～32mm[52]。

前苏联对钒渣的物相组成及化学成分的研究表明，含钒尖晶石颗粒大小，硅酸盐含量多少，以及钒渣中的 SiO_2、CaO、MnO、FeO、C、Cr_2O_3、金属铁等含量对钒提取率有较大影响。钒渣块度要求 50～70mm[53]。前苏联钒渣化学组成中，$V_2O_5$16～24%，总铁含量 26～32%，$SiO_2$15～18%。

中国对钒渣制定了国家标准。标准中按照 V_2O_5、SiO_2、CaO、P 及金属铁含量划分了等级。1985 年制订的国家标准关于化学成分的规定列于表 4 中[54]。

7.2. 钒化合物

中国 V_2O_5 国家标准的产品组成规定列于表 5[55]。世界上一些钒厂的钒化合物产品的组成列于表 6[56]。

表 5　V_2O_5 标准（GB3283－87）

适用范围	牌　号	化学成分，%								物理状态
		V_2O_5	Si	Fe	P	S	As	Na_2O+K_2O	V_2O_4	
		≥	≤							
冶　金	$V_2O_5$99	99.0	0.15	0.20	0.03	0.01	0.01	1.0		片　状
	$V_2O_5$98	98.0	0.25	0.30	0.05	0.03	0.02	1.5		
化　工	$V_2O_5$97	97.0	0.25	0.30	0.05	0.10	0.02	1.0	2.5	粉　状

注：五氧化二钒含量系由全钒含量换算而成。

冶金用五氧化二钒以片状交货，片径不大于 55×55mm，厚度不大于 5mm；化工用五氧化二钒以分解后自然粉状交货。

表 6　国外厂家产品成分，%

厂　家	产　品	V_2O_5	SiO_2	P	S	As	Na_2O+K_2O	Fe
联邦德国电冶金公司（Elektrometallurgie GmbH）	V_2O_5（片）	95～99		0.05	0.03	0.03	1.5	1.5
	纯 V_2O_5	99～99.8		0.05	0.02	0.03	0.1	0.1
	多钒酸铵	88～90		0.05	0.05	0.03	1.0	1.0
	NH_4VO_3	约 77.5		0.02	0.02	0.01	0.2	0.02
	KVO_3	64～66		0.02	0.05	0.03	约 34	0.05
南非海威尔德钒钢公司（Highveld）	V_2O_5（片）	99.3	0.2	0.01	0.01	0.01	0.2	0.2
	NH_4VO_3	77.1	0.1	0.01	0.01	0.01	0.1	0.1
美国联合碳化物公司（Union Carbide Corp.）	V_2O_5（片）	98.5	0.3					
	V_2O_5（粒）	99.2	0.2					0.1
	高纯 V_2O_5（粒）	99.6	0.07				0.05	0.2
	NH_4VO_3	77.0	0.05					
	高纯 NH_4VO_3	77.6	0.02				0.04	0.01
	$VOCl_3$	V>29.0	Cl>60					
	VCl_4	V>25.7	Cl>73					
美国克尔麦吉公司（Kerr-McGee）	V_2O_5（片）	98.0	0.5	0.05	0.04	0.05	0.75	
	V_2O_5（粉）	98.0	0.5	0.05	0.04	0.05	0.75	
美国科特公司（Cotter Corp.）	V_2O_5	98.0	0.25	0.01	0.05	0.03	1.0	0.5

分析方法在钒和钒合金中已有叙述（见钒和钒合金）。

8. 毒性、安全及环境保护

8.1. 钒化合物对人体的毒害

钒化合物具有毒性，其中钒（V）的化合物毒性最大。在冶金、化工和机械加工过程中由于钒化合物的升华、蒸发和机械流失产生的钒化合物的蒸气和悬浮微尘通过呼吸道吸入及皮肤接触侵害人体。毒害程度取决于化合物浓度、粒度、可溶性及接触时间长短等因素。对人体的呼吸系统有强烈的刺激作用，引起鼻干、鼻出血、咳嗽、咯粘痰或血痰、咽痒、咽喉痛、声嘶、劳动时呼吸困难、胸闷、气短及喘息等症状[57]。长期吸入会引起呼吸系统的慢性职业病，如鼻炎、咽炎、支气管炎、肺气肿、弥散肺硬变等。除化学作用外还会造成有害的物理作用，会引起尘肺，有时并发肺结核病。其次，钒化合物会引起人体新陈代谢障碍，血液生化过程的改变，抑制酶的活性，造成体重下降，血细胞减少，血红蛋白降低，心血管病变及消化系统的食欲不振，恶心，腹泻及肝、肾损害等症状。对眼刺激症状有眼结膜充血，分泌物增多，眼内异物及视物不清等。对神经系统危害症状，如头昏、失眠、记忆力减退、倦怠乏力、下肢活动不灵、手振颤、心悸、精神失常等。皮肤接触可出现皮肤搔痒，过敏及职业性皮炎、丘疹、湿疹等。此外，在许多文献中提到钒在人体内不发生积累，可排出体外；同时钒在人体内作为微量元素，如果人体和植物缺少它时会使肌体受到损害。

8.2. 防 治

预防钒中毒必须消除含钒的废气、烟尘及废水的排放。对废气的处理工业上要求相应地设置有效的收尘设备，如电除尘、布袋收尘等。对废水的处理可采取还原-中和或离子交换等方法处理或回收钒和铬[58]。

生产环境钒化合物粉尘及烟尘的浓度限量（mg/m³）：凝聚的悬浮 V_2O_5 微尘为 0.4，烟气中 V_2O_5 为 0.1，钒酸盐、钒的氯化物（以 V_2O_5 计）为 0.5，含钒铁水吹炼钒渣时形成的悬浮 V_2O_5 粉尘为 6.0[59]。

参考文献

[1] 国外钒钛,(4),(1982)。

[2] 国外钒钛,(6),(1983)。

[3] Н.И.费多洛夫编著,徐克敏等译,《稀有元素化学》,147～149页,高等教育出版社,北京,1959年。

[4] 钒钛,(6),(1986)。

[5] 凌永乐编著,《化学元素的发现》,114～116页,科学出版社,北京,1981年。

[6] 钒钛,(6),(1989)。

[7] 承钢技术,(1),(1989),承德钢铁厂。

[8] 国外钒钛,(6),(1982)。

[9] Чижиков,Д. М. идр. ,Изв. вуз. черная металлургия, (7),5～8,(1970).

[10] 日本化学会编,曹惠民、包文滁、安家驹译,《无机化合物合成手册》,289～292,449页,化学工业出版社,北京,1983年。

[11] 化学大辞典编集委员会,"化学大辞典"(3),933页,共立出版株式会社,东京,昭和35年。

[12] 天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》,下册,451～452页,化学工业出版社,北京,1987年。

[13] Pope,M. T. ,Dale,B. W. ,*Quarterly Rev.* ,22(40),527, (1968).

[14] Ивакин,А. А. идр. ,ЖНХ,21(5),1335(1976).

[15] Слободин,Б. В. ,фотиев,А. А. ЖПХ,38(4),801～806, 1965.

[16] федоров,П. И. Идр. ,ЖНХ,23(6),1662～1665,1978.

[17] Kerby,R. C. ,Wilson,J. R. ,Canad. J. *Chem.* 51(7), 1032～1040,1973.

[18] Bailar,J. C. et al. ,"Comprehensive Inorganic Chemistry", pp. 491～551,Pergamon Press,Oxford,1973.

[19] H. M. 利亚基舍夫等著,崔可中等译,《钒及其在黑色冶金中的应用》,7～36页,科学技术文献出版社重庆分社,1987年。

[20] J. Hall,《钒钛磁铁矿开发利用国际学术会议论文集》,1～12页,钢铁钒钛编辑部,中国,四川,攀枝花,1989年。

[21] H. A. 瓦托林等著,王长林译,《钒渣的氧化》,1～145页,冶金工业出版社,北京,1982年。

[22] 陈厚生,钢铁钒钛,10(4),1～8,(1989)。

[23] 和树桐,钢铁钒钛,5(1),92～95,(1984)。

[24] Ватолин,Н. А. идр. ,Изв. АН СССР,комп. использ. мин. сырья,(11),38(1983).

[25] Архипов,С. М. идр. Изв. АН СССР,комп. использ. мин. сырья,(5),21～24(1979).

[26] Архипов,С. М. идр. ,цвет. мет. ,(10),104～105,(1980).

[27] 李国良等,国外钒钛,(2),51～60(1982)。

[28] Ивакин,А. А. ,ЖПХ,36(9),1894～1898(1963).

[29] Слотвинский-сидак Н. П. идр. ,цвет. мет. ,(5),67～70 (1965).

[30] Анашкин,В. С. идр. ,Изв. вуз. цвет. мет. ,(1),61～67 (1979).

[31] фофанов,А. А. идр. ,Изв. АН СССР,комп. использ. мин. сырья. ,(8),72～76(1988).

[32] Ивакин А. А. идр. ,ЖНХ,25(12),3320～3325(1980).

[33] SU 287788(1977),Греков,С. Д. идр. (ниим).

[34] US 3709974(1973),Mutter,J. F. et al. ,(The Oil Shale Corp.).

[35] DE 2324737(1974),slotvinsky-sidak N. P. u. a. (Bardin. I. P. Contral Scient Research Inst. of Ferrous Metellurgy).

[36] 丸川雄净等,铁と鋼,67,190～191(1981).
[37] 曹洪文等,化工冶金,(2),89～94,(1980)。
[38] 同[21]145～155页.
[39] 符迈群,国外钒钛,(5),5～11,(1985)。
[40] Кудринский,Ю. П. идр. ,цвет. мет. ,(3),73～75,(1983).
[41] 符迈群等,钢铁钒钛,3(3),60～66,(1982)。
[42] Rausch,B. A. ,*E/M. J.* 177(1),87～91,(1976).
[43] Roberts,B. W. et al. ,*Trans. AIME*,212(2),65～70(1958).
[44] 同[19],67页。
[45] Кунаев,А. М. идр. ,Изв. АН СССР,комп. использ. мин. сырья,(1),15～19(1979).
[46] Левинтов,В. Л. Идр. ,Изв. АН СССР,комп. использ. мин. сырья,(2),34～38,(1982).
[47] Азров,В. Г. ,изв. АН СССР,комп. использ. мин. сырья,(3),25～28(1982).
[48] Азров,В. Г. ,изв. АН СССР,комп. использ. мин. сырья,(7),17～20(1983).
[49] 潘茂昌,浙江冶金,(2),56～73(1977)。
[50] 童庆云等,钒钛,(1),21～27(1989)。
[51] 同[19],41页。
[52] Rohrmarm,B. ,*J. S. Afr. Irst. Min. Metall*,(5),141～150(1985).
[53] Смирнов,Л. А. идр. ,Изв. АН СССР,комп. использ. мин. сырья,(12),41～48(1986).
[54] GB 5062- 85。
[55] GB 3283—87。
[56] 全国稀有金属情报网编,《国外稀有金属公司和工厂》,78～99页,北京有色金属研究总院,1984。
[57] M. D. Waters 著,陈思德译,国外钒钛(1),18～25;(2),47～53;(3),71～78(1981)。
[58] Hess,H. u. a. ,*ERZMET TAH*,39(2),66～69(1986).
[59] 稀有金属应用编写组,《稀有金属应用》,第2版,上册,197～205页,冶金工业出版社,北京,1984年。

基本参考文献

1. 廖世明、柏谈论编著,《国外钒冶金》,18～253页,冶金工业出版社,北京,1985年。

fanjiayoukuang

钒钾铀矿 Carnotite

见铀和铀化合物。

fanshentou

反渗透 Reverse Osmosis

郑领英　中国科学院大连化学物理研究所

1. **概述** …… 93
2. **反渗透膜分离过程** …… 94
2.1. 分离机理 …… 94
2.1.1. 非荷电膜对盐水溶液的分离机理 …… 94
2.1.2. 非荷电膜对有机溶质水溶液的分离机理 …… 96
2.2. 迁移方程 …… 96
2.2.1. 盐水溶液的反渗透迁移方程 …… 96
2.2.2. 有机溶质水溶液的反渗透迁移方程 …… 96
2.3. 浓差极化 …… 97
2.3.1. 浓差极化条件下的迁移方程 …… 97
2.3.2. 浓差极化的危害 …… 97
2.3.3. 减轻浓差极化危害的方法 …… 97
3. **反渗透膜** …… 98
3.1. 反渗透膜的主要特性参数 …… 98
3.2. 主要的反渗透膜及其分离性能 …… 99
3.2.1. 醋酸纤维素类反渗透膜 …… 99
3.2.2. 芳香聚酰胺类非对称膜 …… 100
3.2.3. 复合膜 …… 101
4. **反渗透组件及其流程** …… 102
4.1. 反渗透组件的基本型式 …… 102
4.2. 反渗透过程的基本流程 …… 104
5. **反渗透技术的应用** …… 105
参考文献 …… 108
基本参考文献 …… 109

1. 概　述

反渗透又称高滤(hyperfiltration)，是近30年发展起来的一项膜分离新技术。由于它具有物料无相变、能耗低、设备简单、操作方便和适应性强等特点，故被广泛地用于国民经济的各个领域。60年代反渗透技术的崛起，带动了整个膜分离技术的发展。

用一张只透过溶剂而不透过溶质的理想半透膜把水和盐水隔开，则出现水分子由纯水一侧通过半透膜向盐水一侧扩散的现象，这是人们所熟知的渗透现象[图1a]。随着渗透现象的进行，盐水侧液面不断升高，纯水侧水面相应下降，经过一定时间之后，两侧液面差不再变化，系统中纯水的扩散渗透达到了动态平衡，这一状态称为渗透平衡[图1b]。h为盐水溶液的渗透压。渗透平衡时纯水相与盐水溶液相中水的化学势差等于零。如果人为地增加盐水侧的压力，则盐水相中水的化学势增加，就出现了水分子从盐水侧通过半透膜向纯水侧扩散渗透的现象。由于水的扩散方向恰恰与渗透现象相反，因此人们把这个过程称为反渗透[图1c]。由此可见，若用一半透膜分隔浓度不同的两个水溶液，其渗透压差为h。则只要在浓溶液侧加以大于h的外压，就能使这一体系发生反渗透过程。这就是反渗透膜分离的基本概念。实际的反渗透过程中所加外压一般都达到渗透压差的若干倍。

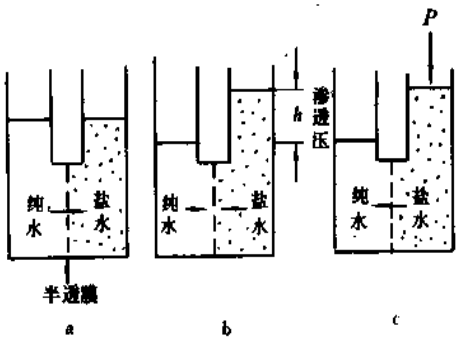


图1　渗透和反渗透现象
a. 渗透；b. 渗透平衡；c. 反渗透

早在1748年，Abble Nollet从水能自发地透过猪膀胱而进入到酒精的实验现象，首先发现了渗透作用。但

是，直到1854年Graham发现了透析现象以后，才引起人们对膜过程的重视。随后，Van't Hoff建立了稀溶液的完整理论；Gibbs提出了渗透压与其它热力学参数关系的理论。这些基础研究为20世纪60年代反渗透技术以及以后其它膜分离技术的发展奠定了坚实的基础。

为了从海水或苦咸水中获得廉价的淡水，1953年美国Reid教授向盐水局（简称OSW）提出了反渗透法的研究方案。经过试验，1957年他在报告中提出用市售的醋酸纤维素膜获得对盐有96%以上分离率的结果。但透水率太低，用厚度为6μm的膜，在9.8MPa（100kgf/cm²）操作压力下，透水率仅3×10^{-5}ml/(cm²·s)，即只能得到25L/(m²·d)淡水[1]。

1960年美国加利福尼亚大学的Loeb和Sourirajan用高氯酸镁水溶液作为添加剂研制出具有工业应用价值的高透量醋酸纤维素膜。这种膜厚约100μm，在9.8MPa（100kgf/cm²）操作压力下，盐的脱除率为98.6%，透水率为0.3×10^{-3}ml/(cm²·s)。1964年，Riley等用电子显微镜观察证明，Loeb和Sourirajan研制成功的高透量醋酸纤维素膜在结构上具有非对称性，即膜由小于1μm厚的致密皮层和约100μm厚的疏松支撑层组成（后来用电子显微镜研究进一步证明，在致密皮层下与疏松支撑层之间还存在着几个μm厚的过渡层）[2,3]。膜的透水率与致密皮层厚度大致成反比关系。这一研究揭示出Loeb-Sourirajan膜的高透量来源于其结构的非对称性和小于1μm厚的致密皮层。从此，反渗透作为一种经济的盐水淡化技术进入了实用研制阶段。

经过近30年的发展，从膜、组件和装置研制到过程开发，反渗透技术已成为一项比较成熟的膜分离技术。它不仅用于海水和苦咸水的淡化，而且在电子、化工、食品、环境保护和低品位原料回收利用等方面发挥着重要作用。

中国反渗透技术的研究工作始于1966年。近年来取得较大的进展[4~6]。

反渗透膜的研究几乎涉及各种类型的醋酸纤维素膜、醋酸纤维素改性膜、芳香聚酰胺膜、动力形成膜、荷电膜以及复合膜。但是反渗透商品膜还只有醋酸纤维素和聚砜酰胺两种非对称反渗透膜。

在反渗透组件方面，现已建成两条能年产上千个200mm（8″）卷式组件（醋酸纤维素膜）的生产线，也掌握了生产200mm（8″）中空纤维反渗透组件的技术。反渗透组件已具有淡化中、低度盐水溶液的能力，并可制出引进的同类型反渗透装置上的组件。

聚砜酰胺膜管式反渗透装置已成功地用于电镀漂洗液的浓缩净化，并得到一定程度的推广。引进的各种反渗透装置，主要用于电子工业用的超纯水制备和电厂锅炉进料水净化，以及造纸废水处理。

2. 反渗透膜分离过程

2.1. 分离机理

反渗透技术的开发是从盐水淡化开始的，但是，目前它的应用范围已经远远超出盐水溶液。实用的反渗透膜有荷电膜与非荷电膜。不同的膜或不同的分离对象，其分离机理各不相同。本文着重介绍非荷电膜对盐水溶液和有机溶质水溶液的分离理论。荷电膜的分离机理，一般是在非荷电膜分离机理基础上，着重考虑膜与分离对象之间的Donnan效应。

2.1.1. 非荷电膜对盐水溶液的分离机理

50年代末以来，随着用醋酸纤维素膜淡化盐水研究的进展，先后提出了多种反渗透脱盐的理论，各自不同程度地解释了一部分膜的透过现象。优先吸附-毛细孔流理论和溶解扩散理论是其中影响最大，也是争论最剧烈的两种反渗透脱盐理论，在反渗透术语中称为“有孔”和“无孔”之争。

（1）优先吸附-毛细孔流理论　这一脱盐理论是1963年由Sourirajan提出的[7]。其主要论点如下。

a. 由于膜的化学性质对溶质具有排斥作用，根据Gibbs吸附方程：

$$\Gamma=-\frac{1}{RT}\left[\frac{\partial\delta}{\partial\ln a}\right] \tag{1}$$

式中　Γ——单位界面上溶质的吸附量，mol/cm²；

R——气体常数；

T——热力学温度，K；

δ——溶液的表面张力，dyn/cm；

a——溶液中溶质的活度，mol/cm³；

1dyn/cm=10^{-3}N/cm。

溶质是负吸附，水是优先吸附。因此，在膜与溶液界面附近，溶质浓度剧烈下降，在膜的表面形成一层极薄的纯水层。纯水层的厚度与膜的表面性质密切相关。

b. Sourirajan认为，在反渗透膜表面存在着毛细小孔。如图2所示，当毛细孔的直径为纯水层厚度t的2倍时（称临界孔径），可以得到最大的透水率和脱盐率。不同材料的膜有不同的临界孔径。研制最佳的膜是在膜表面形成尽可能多的孔径为$2t$的毛细孔。孔径小于$2t$，膜透水率降低；孔径大于$2t$，由于部分含盐溶液也会通过膜孔而使脱盐率下降。

反渗透膜是否一定要有孔？膜的表面是否有一纯水层存在？不少人对此持否定态度。但是，Sourirajan在上述概念指导下，研制成性能优良的醋酸纤维素反渗透膜，奠定了实用反渗透膜的发展基础。

（2）溶解扩散理论　Lonsdale（1965年）和Riley（1967年）等提出溶解扩散理论解释反渗透膜的脱盐作

用[8,9]。其要点为：

a. 膜表面无孔，是“完整的膜”。

b. 水和溶质通过薄膜分两步进行。第一步，水和溶质溶解于膜表面；第二步在化学势差的推动下水和溶质扩散通过膜。

c. 在溶解扩散过程中，扩散是控制步骤，并服从 Fick 定律。

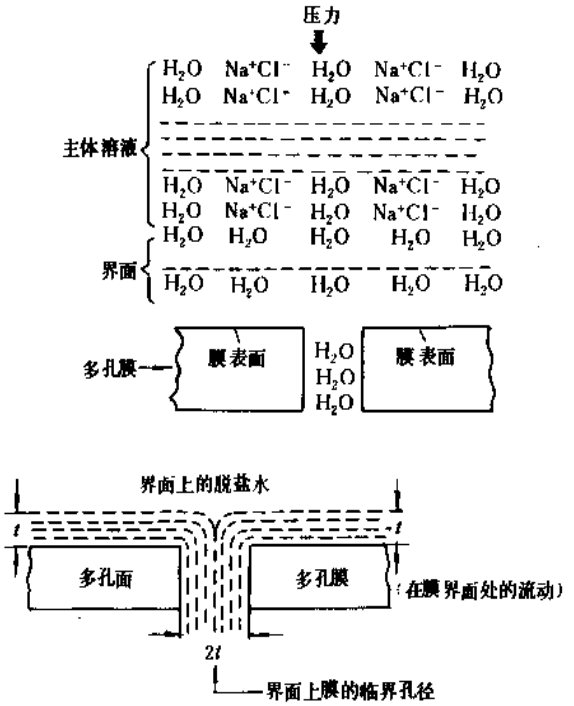


图 2　优先吸附-毛细孔流模型

Lonsdale 等用上述理论计算了乙酰基含量为 39.8% 的醋酸纤维素膜对 1%NaCl 水溶液在 10MPa (102kgf/cm²) 操作压力下的脱盐率应为 99.82%。他非常小心进行试验，制作出接近于“完整的”无孔醋酸纤维素膜，得到了与理论计算值极为接近的高脱盐率。他认为脱盐率低于上述值的醋酸纤维素膜，都是表面存在细孔缺陷的“不完整的膜”。

溶解扩散理论比较合理地阐明了溶剂透过膜的推动力是压力差，溶质透过膜的推动力是浓度差。但是，它将溶剂和溶质的透过，完全看作独立进行，两者互不干扰，这是与实际情况有出入的；它也忽略了膜的结构的影响；它所设想的“完整的膜”与实用反渗透膜之间也有较大差别。

(3) 氢键理论　也称孔穴有序扩散膜型。这是最早的反渗透脱盐理论，1959 年由 Reid 等提出，并用醋酸纤维素膜中的反渗透过程加以解释[10]。其要点如下。

a. 在醋酸纤维素膜内，大分子之间存在着两种区域，即牢固结合平行排列的晶相区和完全无序的非晶相区。

b. 水和溶质不能进入晶相区。

c. 在膜内存在两种状态的水，即结合水和游离水。结合水是当水进入非晶相区后与膜内羧基上的氧原子发生氢键而形成的。这种结合引起水分子熵值的极大下降，这种水具有整齐的类冰状结构。离开膜内结构基团较远的水与一般游离水相同。结合水的结合强度，取决于膜的孔径，孔径愈小，结合愈牢。

d. 膜内存在着两种扩散方式。不与膜形成氢键的水分子和盐，可以通过孔的中央部位自膜的一侧向另一侧扩散，这种扩散称为孔穴型扩散（图 3 b）；与膜以氢键结合的水分子，在压力作用下，能够由一个氢键位置移到另一个氢键位置，通过一连串氢键的断裂与形成，使水分子通过膜的表面致密层，进入疏松的支撑层，在支撑层中有大量毛细孔水，水分子能畅通地流出，水分子的这种迁移称为氢键有序扩散（图 3 a）。

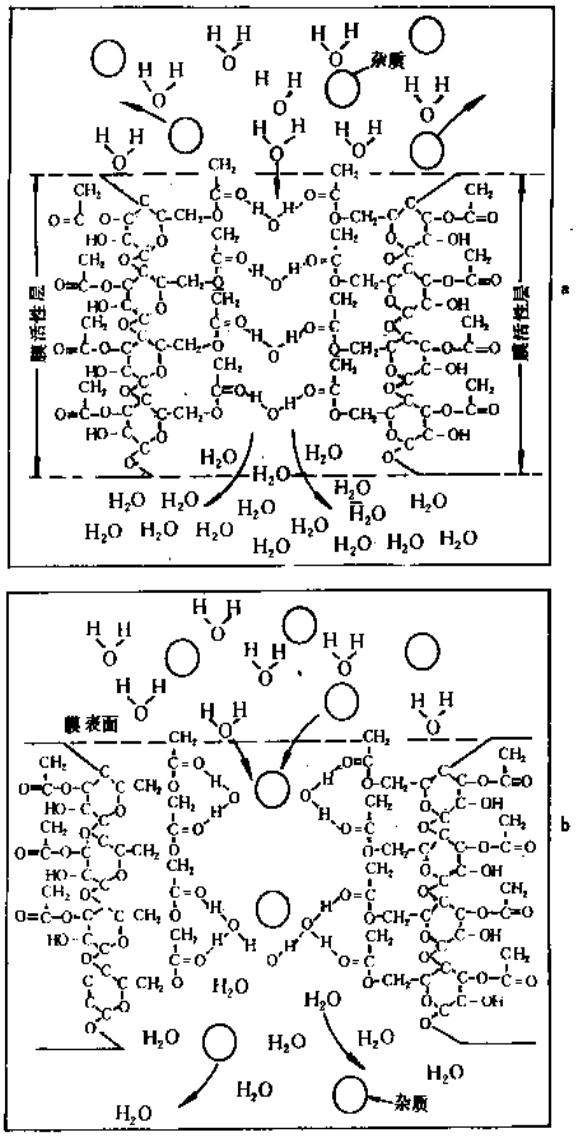


图 3　结合水-空穴有序扩散模型

氢键理论正确地指出反渗透膜材料必须亲水，水在

膜中的迁移主要是扩散。它也较好地解释了一部分实验现象。

其它的反渗透脱盐理论，还有 Sherwood 等提出的扩散-细孔流理论[11]，Yasuda 等提出的自由体积透过机理[12,13]，以及孔隙开闭学说和筛分效应理论[14]等。

2.1.2. 非荷电膜对有机溶质水溶液的分离机理

反渗透技术从盐水淡化开始发展，很快地应用到有机物水溶液的浓缩分离。当用醋酸纤维素膜处理酚的水溶液出现负脱除现象（即透过液中酚的浓度高于原料液）后，反渗透膜分离有机水溶液理论引起了人们的广泛兴趣。

反渗透对有机溶质的分离比脱盐复杂。70 年代中，Matsuura 和 Sourirajan 用醋酸纤维素膜较系统地研究了各类有机溶质的分离规律[15~16]。他们在对溶质在水溶液中的受作用力分析的基础上，提出了如下一些表征不同类型有机溶质分离规律的特征参数[18~21]。

a. 表征极性有机溶质酸度的 $\Delta\nu_a$ 和碱度的 $\Delta\nu_B$（碱）；解离度 K_a 或 $pKa=\lg\frac{2}{Ka}$；Hammett 数 σ；Taft 数 σ^* 和界面自由能参数 $(-\frac{\Delta\Delta G}{RT})$。

b. 表征非极性有机溶质的修正的 Small 数 S^*。

c. 表征有机溶质位阻效应的位阻参数 E_S。

反渗透分离有机溶质时，溶质-水-膜之间的相互作用力是决定有机溶质分离率和膜透水率的主要因素。因此，不同的膜材料对有机溶质的分离机理不尽相同。

2.2. 迁移方程

2.2.1. 盐水溶液的反渗透迁移方程

已经提出的盐水溶液的反渗透迁移方程主要的有以下三个。

(1) 根据不可逆过程热力学建立的迁移方程

$$J_v=L_p(\Delta P-\sigma\Delta\pi) \tag{2}$$

$$J_s=w\Delta\pi+(1-\sigma)J_v\bar{c}_s \tag{3}$$

式中 J_v ——溶液的渗透通量，mol/(cm² · s)；
J_s ——溶质的渗透通量，mol/(cm² · s)；
L_p ——水的渗透系数，mol/(cm² · s · atm)；
w ——溶质的渗透系数，mol/(cm² · s · atm)；
ΔP ——膜两侧压差，atm；
$\Delta\pi$ ——溶液渗透压，atm；
$\bar{c}_s$ ——溶质在膜中的平均浓度，mol/cm³（一般取溶质在膜两侧浓度的对数平均值）；
σ ——反射系数，对于大多数实用的反渗透膜 σ 接近于 1；

1 atm=101.325kPa。

(2) 根据优先吸附-毛细孔流理论建立的迁移方程

$$J_v=A(\Delta P-\Delta\Pi) \tag{4}$$

$$J_s=\frac{D_{AM}}{k\delta}(c_2-c_3) \tag{5}$$

式中 A ——纯水渗透系数，mol/(cm² · s · atm)；
D_{AM} ——溶质在膜中的扩散系数，cm²/s；
k ——溶质在膜与溶液间的分配系数；
δ ——膜厚，cm；
c_2 ——高压侧膜界面溶质浓度，mol/cm³；
c_3 ——渗透液溶质浓度，mol/cm³；

1 atm=101.325kPa。

(3) 根据溶解-扩散理论建立的迁移方程

$$J_v=L_P(\Delta P-\Delta\Pi) \tag{6}$$

$$J_s=B(c_2'-c_3') \tag{7}$$

$$L_P=\frac{D_w c_w\bar{v}_w}{RT\delta} \tag{8}$$

式中 L_P ——水的渗透系数，mol/(cm² · s · atm)；
D_w ——水在膜中的扩散系数，cm²/s；
c_w ——水在膜中的浓度，mol/cm³；
$\bar{v}_w$ ——水的摩尔体积，cm³/mol；
δ ——膜厚，cm。

$$B=\frac{D_i c_i}{\delta} \tag{9}$$

式中 B ——渗透压比例系数，mol/(cm² · s)；
D_i ——溶质在膜中的扩散系数，cm²/s；
c_i ——溶质在膜中的浓度，mol/cm³；
c_2' ——膜的高压侧界面溶质浓度，无因次；
c_3' ——渗透液溶质浓度，无因次。

分析上述迁移方程，可以得出如下结论。

a. 尽管优先吸附-毛细孔流理论的模型与溶解-扩散理论的模型不同，但它们的迁移方程基本形式相同。

b. 若反射系数 $\sigma=1$，由不可逆过程热力学建立的迁移方程也与按溶解-扩散理论导出的方程相同。

c. 对于同一种溶质与膜，溶液的渗透通量与膜两侧压差成正比，溶质的渗透通量则与膜两侧浓度差成正比。

2.2.2. 有机溶质水溶液的反渗透迁移方程

对于有机溶质水溶液的反渗透过程也可以应用式

(4) 和式 (5) 所示的方程，使用时主要是需求得溶质的渗透系数 ($D_{AM}/k\delta$)。

Matsunra 和 Sourirajan 提出下述计算有机溶质渗透系数的关系式。

$$\ln(D_{AM}/k\delta)=\ln c^{*}+\left[\left(-\frac{\Delta\Delta G}{RT}\right)+\delta^{*}\Sigma E_{S}+W^{*}\Sigma S^{*}\right]$$

$$=\ln c^{*}_{NaCl}+\ln\Delta^{*}+\left[\left(-\frac{\Delta\Delta G}{RT}\right)+\delta^{*}\Sigma E_{S}+W^{*}\Sigma S^{*}\right] \quad (10)$$

式中，c^{*} 为依赖于表面结构的常数，与溶质种类无关，对特定的膜 c^{*} 值固定不变。它可以选用一种参考溶质的实验数据，再按有关公式求取。c^{*}_{NaCl} 是以 NaCl 作为参考溶质求得的 c^{*}。

$\left(-\frac{\Delta\Delta G}{RT}\right)$ 为溶质的自由能参数，它是有机溶质极性的度量。

$\delta^{*}\Sigma E_{S}$ 表示有机溶质中取代基的位阻效益，反映膜孔径对渗透系数的影响。

$\ln\Delta^{*}$ 是人为地为消除 $\ln c^{*}_{NaCl}$ 与 $\delta^{*}\Sigma E_{S}$ 两项计及孔径影响所产生的计算重叠而附加的一个修正值。

$W^{*}\Sigma S^{*}$ 表征非极性有机溶质疏水程度的相对值。

δ^{*} 和 W^{*} 为对应于 E_{S} 和 S^{*} 的比例常数。

E_{S} 表征有机溶质位阻效应的位阻参数。

S^{*} 表示非极性有机溶质的 Small 数的修正值。

38 种醇在醋酸纤维素膜和芳香聚酰胺膜上的反渗透实验数据与按式 (10) 计算所得结果能很好吻合。

还应指出：无论是盐水溶液抑或有机溶质水溶液，若存在两种或两种以上溶质时，则在反渗透过程中都需考虑不同溶质之间的偶联效应。这种效应与溶质的极性和浓度有关，有的体系影响明显，有的体系影响不大，可忽略不计[19,20]。

2.3. 浓差极化

在反渗透过程中，当溶液通过膜被淡化（或脱盐等）的同时，在高压侧膜面上发生溶质的积聚，使膜表面到主体溶液之间形成浓度梯度，这一现象称为浓差极化。浓差极化会大大影响膜分离效率，它是反渗透装置设计及操作过程中一个极为重要的课题。渗透通量越大的膜，引起浓差极化越严重。

2.3.1. 浓差极化条件下的迁移方程

如图 4 所示，反渗透过程中形成了厚度为 l 的极化层，则极化层内微元厚度 dx 中的迁移方程如下：

$$J_{s}=c_{s}J_{v}-D\frac{dc_{s}}{dx} \quad (11)$$

从极化层的溶液侧到膜例积分，得

$$\frac{c_{2}-c_{3}}{c_{1}-c_{2}}=\exp\left[J_{v}/k\right] \quad (12)$$

式中　c_{1}——原料液中溶质浓度，mol/cm³；

c_{2}——极化层膜侧的溶质浓度，mol/cm³；

c_{3}——渗透液中的溶质浓度，mol/cm³；

D——溶质分子的扩散系数，cm²/s；

k——传质系数$=D/l$，cm/s；

l——极化层厚，cm。

通常，$c_{3}\ll c_{1}<c_{2}$，故式 (12) 有时写成

$$\frac{c_{2}}{c_{1}}=\exp\left[J_{v}/k\right] \quad (13)$$

c_{2}/c_{1} 称为浓差极化比，其值越大，对反渗透过程越不利。

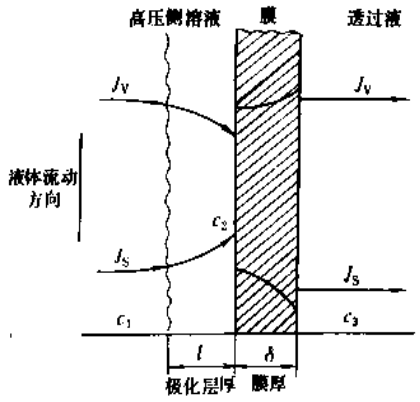


图 4　膜两侧的浓度分布

2.3.2. 浓差极化的危害

浓差极化的危害主要有以下三方面。

a. 在反渗透脱盐过程中，直接影响产品水中盐含量的是高压侧膜表面的溶质浓度。浓度愈大，透过的盐愈多。

b. 膜表面溶质浓度增大，导致界面渗透压增高，而使 $\Delta P-\Delta\Pi$ 值变小，透水量下降。

c. 膜表面溶质浓度增大，有时可使溶液达到饱和而析出结晶，污染膜表面，堵塞膜孔，使透水量下降。情况严重时，反渗透膜的透水作用几乎完全丧失。

2.3.3. 减轻浓差极化危害的方法

根据浓差极化的机理可知，减轻浓差极化危害的主要途径是减小浓差极化层的厚度。一般可用以下几种方法来实现。

(1) 增大流速　对湍流状态下的管内流动，计算传质系数的关系式为：

$$k=\frac{D}{l}=\frac{D}{d_t}(0.0096)Re^{0.91}Sc^{0.35} \quad (14)$$

式中 D——扩散系数；

d_t——管径，cm；

Re——雷诺准数；

Sc——施密特准数；

l——浓差极化层厚度，cm。

也可采用层流薄层流道法，增加膜面剪切速度 v_w。v_w 与 k 的关系为：

$$k=B_1\left[v_w\frac{D^2}{L}\right]^{1/3} \quad (15)$$

式中 B_1——反映流道壁面状况的常数，其值等于0.816；

L——流道的长度，cm。

(2) 颗粒流化　将合适的微粒小球放入进料液中，可以减薄极化层厚度。也可以采用流化技术：在装有若干根十几 mm 管径的管式膜组件中，装入直径小于0.7mm 的小玻璃球。依靠小玻璃球与膜面的不断碰撞，使极化层厚度减薄。据报道，这种流化床可使反渗透过程中脱盐率和透水率提高 21.7～35.8%。

(3) 装设湍流促进器　湍流促进器即在流道中设置的能强化流动状态的障碍物。它的形状、大小和设置部位因反渗透组件的型式而异。湍流促进器一般可使组件的传质系数增大 4～10 倍，但也会使组件的压降变大，并给拆洗带来困难。

(4) 脉冲法　这是利用附加装置使反渗透组件形成脉冲流动的方法（图 5）。脉冲振幅和频率不同，效果也各异。

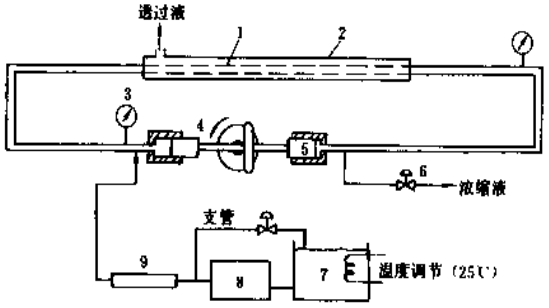


图 5　脉冲法流程

1—膜；2—夹套；3—压力表；4—脉冲发生装置；5—活塞；6—压力调节阀；7—原液槽；8—活塞泵；9—高压泵

(5) 搅拌法　在膜面附近增设搅拌器，或者把装置放在磁力搅拌器上回转。传质系数与搅拌器转速成线性关系。

(6) 提高温度，可减小溶液粘度，也可使极化层的厚度减薄。提高温度，还可使扩散系数增大，从而提高传质系数，减轻浓差极化的影响。

3. 反渗透膜

膜是反渗透技术的核心。人们常常把反渗透膜称为反渗透装置的心脏。反渗透技术的发展主要取决于反渗透膜性能的改进与提高。反渗透膜是半透膜，目前实际应用的反渗透膜都是由亲水性高分子材料制成的。

3.1. 反渗透膜的主要特性参数

衡量反渗透膜性能的三个最基本参数是透水率、溶质脱除率和通量衰减系数。

(1) 透水率　透水率也叫水通量，它的定义是单位时间通过单位膜面积的水体积流量。反渗透膜的透水率首先取决于膜材料化学性质（尤其是膜表面的化学特性）和膜的结构特性；其次与反渗透过程的操作条件（操作压力、温度、原料液浓度、原料液流过膜表面的流速等）有关。

根据反渗透传递方程，透水率的表达式为：

$$F_w=\frac{D_w c_w \bar{V}_w}{RT}\cdot\frac{(\Delta P-\Delta\pi)}{\delta} \quad (16)$$

式中 F_w——膜的透水率，mol/（cm²·s）；

D_w——水在膜中扩散系数，cm²/s；

c_w——水在膜中浓度，mol/cm³；

$\bar{V}_w$——水的偏摩尔体积，cm³/mol；

δ——膜的有效厚度，cm。

实际上，对于一定系统，膜和溶液性质都相对恒定，在高压下 $\Delta P-\Delta\pi\simeq\Delta P$，所以式（15）可近似地写成：

$$F_w\simeq AP_1 \quad (16')$$

式中 P_1——操作压力（表压）。

(2) 溶质脱除率　溶质脱除率是用来评价反渗透膜分离性能的主要指标。它代表溶质被膜截留的百分比。一般用下式表示：

$$R_a=(1-\frac{c_3}{c_1})\times100\% \quad (17)$$

式中 R_a——表观脱除率；

c_1——原料液中溶质浓度，mol/cm³；

c_3——渗透液中溶质浓度，mol/cm³。

实际上，反渗透过程中都存在着浓差极化的影响。因此，它的真实脱除率的表达式为：

$$R_t=(1-\frac{c_3}{c_2})\times100\% \quad (18)$$

式中 R_t——膜的真实脱除率；

c_2——极化层内膜表面的溶质浓度，mol/cm³。

$R_t > R_o$，因为通常溶质的脱除总是对原料液而言，所以多用表观脱除率 R_o。不论是 R_o 或 R_t，其值愈大，说明膜的分离性能愈高。

(3) 膜通量衰减系数　反渗透是以压力差为推动力的膜分离过程。海水淡化操作压力达数个到近十个MPa。在长期高压下多孔的高分子膜必然会有一个被压密的过程。另外，其他因素，如膜的被生物降解、被氧化、被酸或碱腐蚀等也都会破坏膜的化学结构和物理结构，造成膜的透水率下降。通量衰减系数是表示反渗透膜在一定的操作条件下透水率随时间而变化的一个参数。其表达式为：

$$\lg \frac{F_{w_t}}{F_{w_1}} = -m \lg t \qquad (19)$$

式中　F_{w_t}——th 后膜的透水率，mol/(cm²·s)；

F_{w_1}——1h 后膜的透水率，mol/(cm²·s)；

t ——操作时间，h；

m ——膜的通量衰减系数，或称压密系数。

通量衰减系数值愈小，随操作时间增加膜的透水率的衰减愈慢，亦即膜的抗压密性能愈好，可以使用更长的时间。对一般反渗透膜而言，m 值不应大于0.03。m 值等于0.1的膜，使用1年后的透水率仅为起始时的55%。

(4) 特性参数的测定　上述三个反渗透膜主要特性参数，都可以用图6所示的装置进行测定。

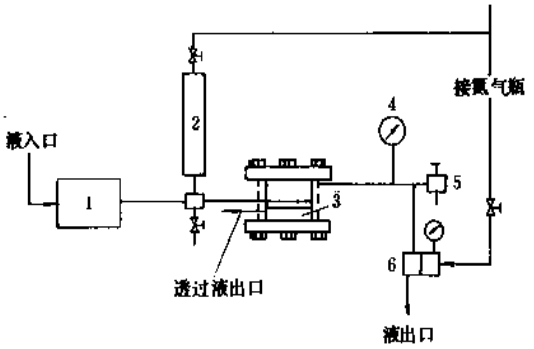


图6　连续式测试池流程

1—泵；2—缓冲罐；3—测试池；4—压力计；5—排气阀；6—压力调节阀

原料液由高压泵输入，调节各阀门使系统缓慢地升压至所需的操作压力。稳定后，定时取原料液和渗透液进行浓度分析，并测定一定时间内的渗透液体积。测试池中有效膜面积是一已知定值，所以很容易求出膜的透水率 F_w 和表观脱除率 R_o。如果要求出膜的通量衰减系数，可每隔一定时间测定膜的透水率，以其对数值与时间(t)的对数值作图，即可求得膜的通量衰减系数 m 值。

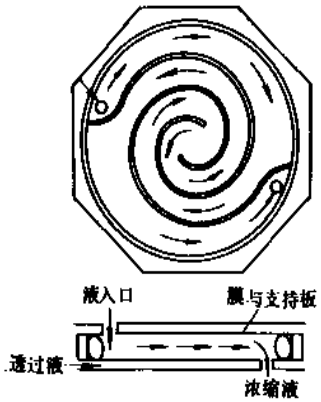


图7　测试池导流板示意

测试池导流板起增大原料液流过膜面流速的作用，可减少浓差极化。图7所示的导流板是最常用的一种，还有其它类型结构。

3.2.　主要的反渗透膜及其分离性能

50年代末 Reid 用的是6μm 厚的均质醋酸纤维素反渗透膜。1960年 Loeb 和 Sourirajan 研制出透水率比 Reid 均质膜高10倍的非对称醋酸纤维素膜。在反渗透技术进一步发展中，新的一代分离膜——复合膜又迅速被开发出来。

3.2.1.　醋酸纤维素类反渗透膜

1960年 Loeb-Sourirajan 非对称醋酸纤维素膜的研制成功，使反渗透技术从实验室走向工业应用。至今，醋酸纤维素反渗透膜仍然是应用较广的一种重要商品膜。

非对称型醋酸纤维素反渗透膜的结构见图8。

醋酸纤维素膜品种甚多。一般说来醋酸纤维素膜具有价格便宜、透水量大等优点，所以在一些条件不苛刻的反渗透过程中（例如超纯水制备、电厂高压锅炉原料水脱盐）仍广泛应用。但是，醋酸纤维素膜存在着易被微生物水解、耐酸碱性差、不耐压、不耐温等缺点妨碍了它在更广范围的应用。醋酸纤维素膜的改进，除仍在不断改进制膜工艺外，主要有以下三方面。

(1) 研制不同取代度的醋酸纤维素混合膜。例如把二醋酸纤维素（CA）与三醋酸纤维素（CTA）按适当比例混合（CA-CTA 膜）比单一的 CA 膜具有更好的抗压密性。

(2) 研制各种纤维素混合膜。例如丁酸醋酸纤维素膜（CAB 膜）、醋酸甲基丙烯酸纤维素膜（CAM 膜）、醋酸乙酰乙酸纤维素膜等。

(3) 在二醋酸纤维素上进行接枝改性。例如化学改性氰乙基醋酸纤维素膜，辐射接枝苯乙烯醋酸纤维素膜

表 1 醋酸纤维素反渗透膜性能示例

生产厂	国家	膜材料	原水浓度 ppm	透水率 t/(m²·d)	脱盐率 %	耐酸碱性范围 pH	最高使用温度 ℃	备注
东丽	日本	CA	35000	8.0~9.6	94~96	3~8	35	卷式
东洋纺	日本	CTA	35000	0.909	99.7	3~8	40	中空
Dow Chem.	美国	CTA	35000	0.51	98.7	4~7.5	35	中空
UOP	美国	CTA	35000	5.56	98.5	4~7.5	35	卷式

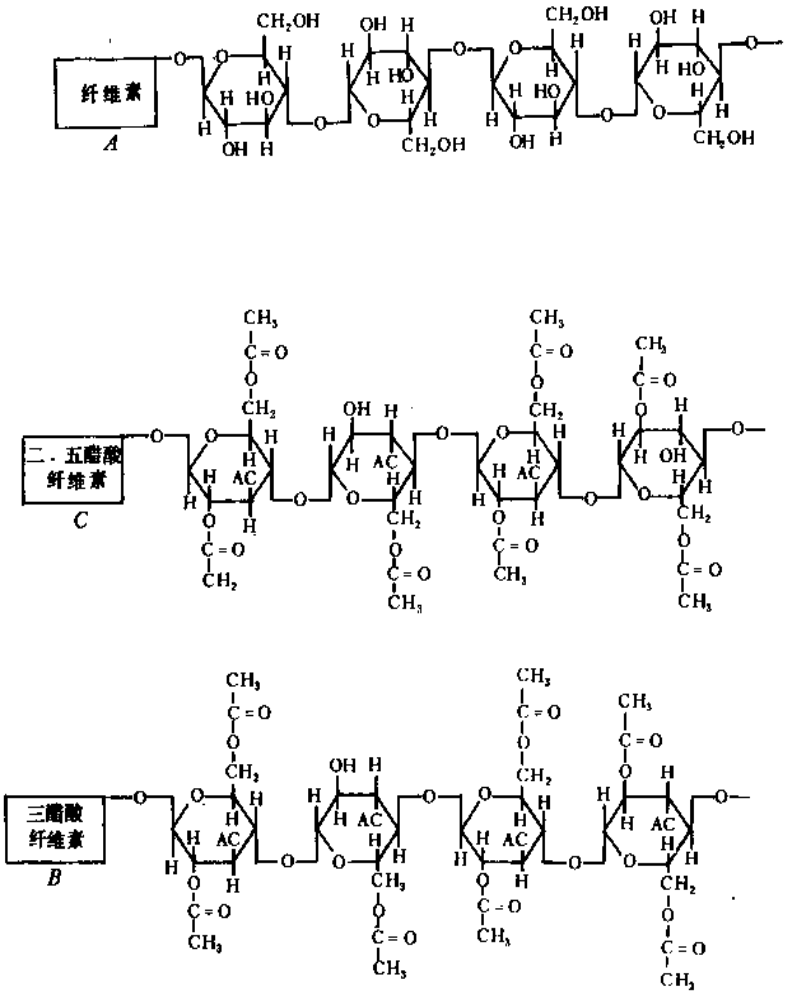


图 8 醋酸纤维素膜结构示意图

等。

醋酸纤维素反渗透膜的性能示例列于表1。

3.2.2. 芳香聚酰胺类非对称膜

芳香聚酰胺类非对称膜是为了改进醋酸纤维素膜各种弱点而开发出的第二种实用反渗透膜。1970年美国杜邦公司研制成功 Permasep B-9型中空纤维反渗透膜，即为用芳香聚酰胺酰肼制成的非对称型膜。其性能列于表2和表3。

表 2 芳香聚酰胺酰肼膜的脱盐性能

原料液中 NaCl 浓度，ppm	操作压力 MPa(kgf/cm²)	透水率 ml/(cm²·h)	脱盐率 %
5000	6.67(68)	1.48	98.0
35000	100(102)	1.41	92.8
60000	100(102)	1.24	97.6
大西洋海水	100(102)	1.19	95.7

芳香聚酰胺酰肼非对称膜结构的特点是在支撑层具有类针状大孔结构，而醋酸纤维素反渗透膜的支撑层是疏松的海绵状小孔结构。

表3　芳香聚酰胺酰肼膜对各种溶质的脱除性能

溶　质	浓度，ppm	脱除率，%
NaCl	5000	98
$MgSO_4$	10000	99
NH_4Cl	2300	99
HCl(pH=1.4)	2760	96
NaOH	2000	54
果糖	2008	99

注：操作压力为4.12MPa（42kgf/cm²），透水率为0.08 t/（m²·d）。

B-9中空纤维反渗透组件的操作压力为2.75MPa（28kgf/cm²），适用于中盐度苦咸水淡化。平均使用寿命可达10～15a。后来杜邦公司用另外一种芳香聚酰胺作膜材料，开发出B-10中空纤维反渗透组件，适用于海水一级淡化。它在操作压力为5.5MPa（56kgf/cm²）、25℃、水回收率达30%条件下，对30000ppm NaCl水溶液的脱盐率大于98.5%。其使用范围是：温度0～35℃、pH4～9、操作压力可达6.86MPa（70kgf/cm²）。

日本帝人公司的聚苯并咪唑酮非对称膜（PBIL膜）也已商品化。

PBIL膜具有良好的耐热（溶质脱除率在10～70℃范围内几乎不变），耐酸碱和抗氧化性能（在pH=0.5的镀铬电解稀释液中浸泡147h或在pH=11.9的NaOH水溶液中浸泡40h后，膜的性能基本不变）。PBIL膜有管式和卷式组件。已用于酸性废水处理和蔗糖溶液浓缩。

研究中有希望的芳香含氮化合物膜材料还有聚吡嗪酰胺和聚酰亚胺等。

3.2.3. 复合膜

复合膜被誉为第三代反渗透膜（第一代为均质膜，第二代为非对称膜）。非对称膜的致密表层和疏松支撑层是在制膜过程中一次形成的，两者是同一种膜材料。受高分子溶液性质的限制，非对称膜致密皮层最薄只能达到100～200nm（1000～2000Å）。复合膜皮层与支撑层是分两次制备的（图9），它的最薄厚度目前已达到30nm（300Å）。致密表层薄反渗透膜的透水率大是其特点。此外，复合膜皮层与支撑层一般用不同的膜材料，为表层材料的选择提供了更多的可能，也为研制不同分离对象的分离膜带来很大方便。

重要的商品反渗透复合膜分述如下。

（1）PEC-1000膜[22～25]，　由日本东丽公司研制成功。它的致密层是糠醇与三聚异氰酸羟乙酯的聚合物，属聚醚型结构。真正的超薄脱盐皮层厚度仅30nm（300Å），上面又涂一层0.2μm厚的保护层，防止在成组件过程中碰损。支撑膜为无纺布增强的聚砜膜。

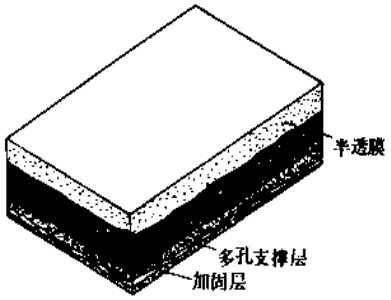


图9　复合膜结构示意图
（操作条件：4.12MPa（42kgf/cm²），25℃，0.5%NaCl水溶液）

PEC-1000膜是脱盐性能高的反渗透膜。对42000ppm和40℃的中东海水，在回收率达40%条件下，一级淡化即可达饮用水标准（NaCl含量<500ppm）。PEC-1000膜对各种有机物也具有很高的脱除率[22]。这种膜的缺点是抗氧化性能差，需要在$NaHSO_3$保护下进行反渗透过程。

（2）PA-300膜　由美国UOP公司研制成功。它的致密层是由环氧丙烷-乙二胺缩聚物与间苯二甲酰氯缩聚而成。结构属于聚醚酰胺型。支撑膜为聚砜。PA-300膜对35000ppm NaCl水溶液的脱盐率为99.4%，透水率为0.816～1.02t/（m²·d）（操作压力6.67MPa即68kgf/cm²，25℃）。膜的通量衰减系数为0.01。适当改变制备条件，可得到适用于低压苦咸水淡化的LP-300复合膜，透水率高。

（3）FT-30膜[23,26,27]　由美国Filmtec Technology公司研制成功。它的超薄表层由间苯二胺与均苯三甲酰氯通过界面缩聚交联而成，属于聚酰胺型结构。支撑膜为聚砜。

FT-30膜，处理含35000ppm NaCl的水溶液，在7.06MPa(72kgf/cm²)的压力和25℃的温度下，脱盐率为99.6%，透水率为1.2t/（m²·d）；在5.33MPa（54.4kgf/cm²）的压力下，脱盐率为99.5%，透水率为0.816t/（m²·d）。

FT-30膜的耐热性能好，直到60℃，透水率随温度增加呈直线上升。适用范围pH值为3～11。

（4）NTR-7100、7200膜[27]　由日本东洋电气公司研制，其致密层组成估计可能是聚乙烯醇、哌嗪混合物与均苯三甲酰氯的缩聚物。

NTR-7100、7200是高透水量的苦咸水淡化膜。NRT-7100在2.94MPa（30kgf/cm²）操作压力下，对含2000ppm NaCl的水溶液脱盐率为98%，透水率为1.5t/（m²·d）。

NRT-7200膜在1.96MPa（20kgf/cm²）操作压力下，对2000ppm $MgSO_4$水溶液脱盐率为98%，透水率为2t/(m²·d)。

（5）三醋酸纤维素复合膜[28] 这是一种在硝酸纤维-二醋酸纤维素的支撑膜上再刮上一厚度40～80nm（400～800Å）三醋酸纤维素超薄层的复合膜。在6.86MPa(70kgf/cm²)操作压力下，经长期海水淡化实验，脱盐率>99%。

图10所示为上述一些反渗透复合膜的性能比较。

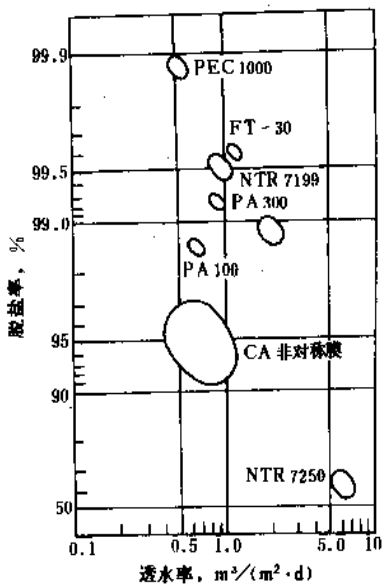


图 10 各种复合膜的反渗透性能[29]

其它类型的反渗透膜，例如动力形成膜和荷电膜等[30]。

目前，反渗透膜改进的主要方向是：抗氯、耐高温、低压操作透水率大。

4. 反渗透组件及其流程

4.1. 反渗透组件的基本型式

用于反渗透的膜分离组件有四种型式，板式（板框式）、管式、中空纤维式和卷式。

目前应用得最多的是卷式组件。

（1）板式装置 这是最早一种反渗透装置，由板框式压滤机发展而来。板式装置的基本构造是膜、原料液导流板、透过液导流板相互交替重叠而成。当处理量增大时，可以简单地增加膜的层数。板式反渗透装置结构形式有两种。

a. 系紧螺栓式 如图11所示，将一定数量的——原料液导流板膜——透过液导流板依次紧密堆积，用O型环密封，最后用上、下头盖以系紧螺栓固定而成。

b. 耐压容器式 这种组件是把多层脱盐板串联、

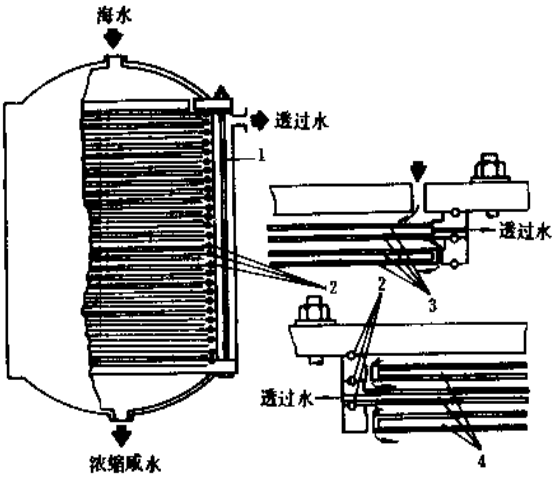


图 11 系紧螺栓式板框反渗透膜组件
1－系紧螺栓；2－O型环；3－膜；4－多孔板

并联堆积组装后，放入耐压容器而成。

两种结构的板式装置各有所长。系紧螺栓式结构简单、紧凑，安装和拆卸及换膜均较方便。其缺点是对承压材料强度要求较高，膜的填充密度较小。耐压容器式靠容器承受压力，对板材要求低，可以做得很薄，膜的填充密度较大。但安装、检修和换膜很不方便。

丹麦DDS公司的板式反渗透装置（属系紧螺栓式）是当前应用很广泛、具有代表性的一种板式装置。

（2）管式组件 管式组件由圆管式的膜及相应的支撑体组成。管式组件形式很多，根据膜放置的位置可以分为内压型和外压型两种。

a. 内压型 膜紧贴于多孔支撑管的内壁。高压原料液进入管内后，溶剂透过反渗透膜成为淡化液，淡化液由多孔支撑管外壁渗出。为提高膜的装填密度，多采用管束组装形式（图12a）。

此外，还有一种称为螺旋管式的内压型组件，称HTS型。它是将膜装入聚酯编织的支撑管内，由此构成一组件（图12b）。标准组件的管直径为25.4mm，长15m。盘卷成直径508mm，宽152mm的单元而装入塑料壳内。组件重7.6kg，耐压6.67MPa（68kgf/cm²）。

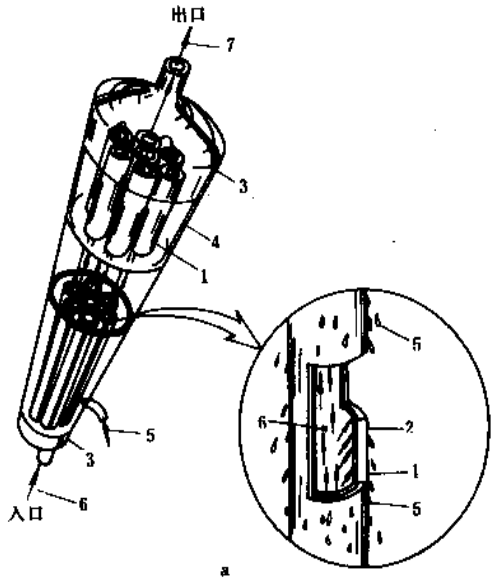
b. 外压型 与内压型相反，膜贴在多孔支撑管的外侧。淡化水由管外侧向内流动。

管式组件的优点是：组件内原料溶液流动状态好，流速易控制，安装换膜方便，机械清除膜面污垢较容易。其不足之处是：管膜的制备较难，管径粗（常用管径为1.27cm），膜的装填密度低。

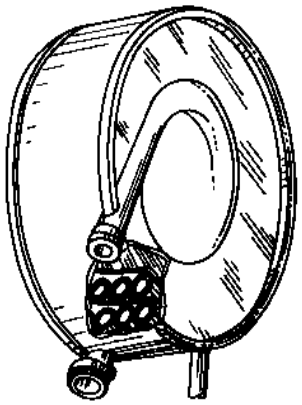
（3）中空纤维式组件 反渗透中空纤维膜是一种具有选择透过性能、细如人发的空心管（外径为50～200μm、内径为25～42μm）。

由于其管径小，所以不需再用另外的支撑，这种自

支撑非对称膜能在高压下不产生形变。把几十或几百万根中空纤维弯成U形装入圆柱型耐压容器内。纤维素的开口端密集固定在环氧树脂的管板中，即成中空纤维组件（图13）。



a



b

图12　反渗透膜装置管式组件

a. 内压型；b. HTS型

1—玻璃纤维管；2—反渗透膜；3—末端配件；4—PVC淡化水收集外套；5—淡化水；6—原料水；7—浓缩液

制造中空纤维组件的三项技术关键是：

a. 高性能中空纤维反渗透膜的制备及其工业化；

b. 水在几十至几百万根中空纤维间的均匀流动；

c. 湿态中空纤维膜的耐高压粘结密封技术。

中空纤维组件的特点是有极高的膜装填密度，一般达16000～30000m²/m³。但也存在着淡水侧的压降大，膜面污垢清洗困难和一旦少数中空纤维膜损坏无法更换而使整个组件报废等缺点。

用于制造反渗透中空纤维的膜材料主要有芳香聚酰胺和醋酸纤维素两类。

（4）卷式组件　卷式组件是美国Gulf通用原子公司于1964年首先研制成功的。它的主要构件是中间插入多孔支撑网的信封状膜袋，其开口边与一根多孔中心产品水收集管密封连接（图14 b），在膜袋外部的原水侧再垫一层隔网，把膜袋—隔网—膜袋—隔网依次叠合（图14 c），绕中心产品水收集管紧密地卷起来形成一个膜卷（图14 a），将膜卷装到圆柱形压力容器内，就成为一个螺旋卷式组件（图15-1）。

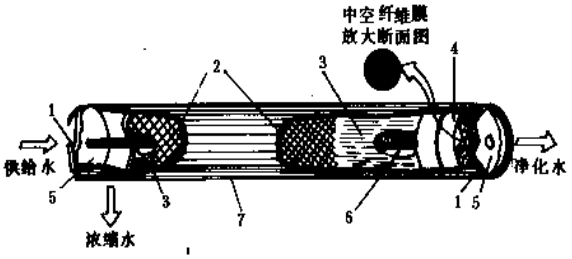


图13　中空纤维式膜组件

1—O型环密封；2—网格；3—中空纤维膜；4—环氧树脂管板支撑管；5—端板；6—原料水分布管；7—外壳

一般的卷式组件原料液的流向是与中心管平行的。图16所示为一种新型的、原料液绕中心管流动的卷式组件。这种组件的优点是：流速分布均匀（一般要求膜面流速为5～10cm/s），单个组件的压降很小；原料液流程长，水回收率高；膜卷不易变形。

与板式和管式组件比较，卷式组件有较高的膜装填密度；与中空纤维式组件相比，卷式组件对原料液的预处理要求低。因此，卷式组件应用非常广泛。

（5）比较　上述四种反渗透组件的特性比较见表4。

表4　四种反渗透组件的特性比较

类　型	膜装填密度 m²/m³	操作压力 MPa (kgf/cm²)	透水率 t/(m²·d)	单位体积透水量 t/(m³·d)
板　式	492	5.5(56)	1.02	501
管式(外径1.27cm)	328	5.5(56)	1.02	334
卷　式	656	5.5(56)	1.02	668
中空纤维式	9180	2.75(28)	0.073	668

注：原料液为5000ppm NaCl水溶液，脱盐率92～96%。

随着工业技术的发展，组件向大型化发展是一个明显的趋向。现在已经出现产水量高达190t/d的组件。大型组件的发展使成本进一步下降（见表5）。一个采用产水量为37.85t/d组件建设的反渗透厂的投资，比同样规模厂采用226t/d膜组件的投资高40%。

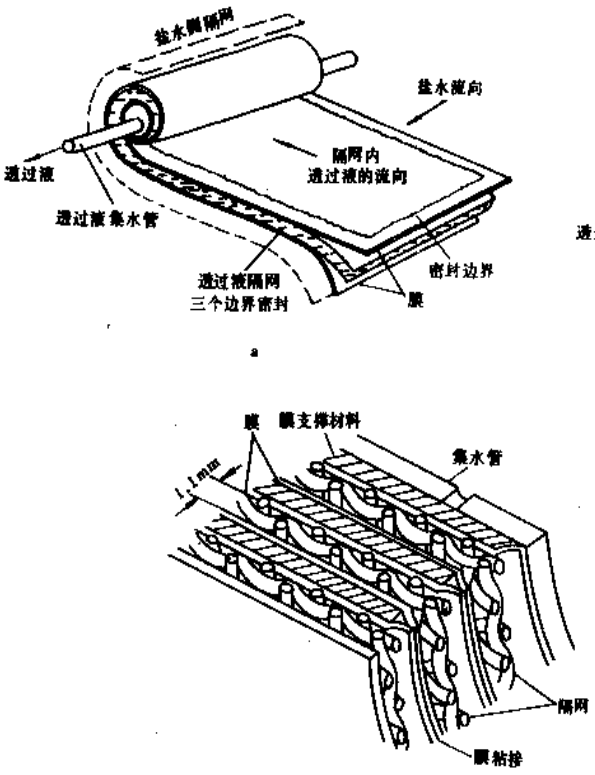


图 14 卷式组件的构造

a. 膜卷；b. 渗透液集水管的结合部分；c. 膜卷断面

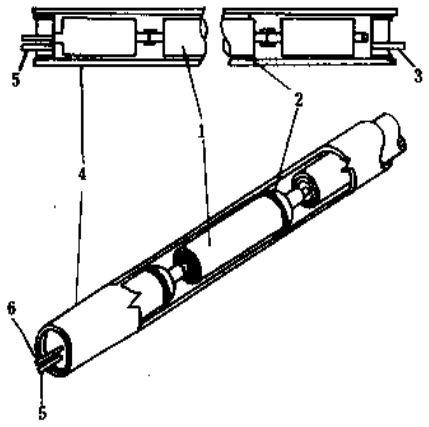


图 15 卷式膜组件组装图

1—组件；2—密封；3—进料连结管；
4—水力管；5—浓缩水出口；6—产品水出口

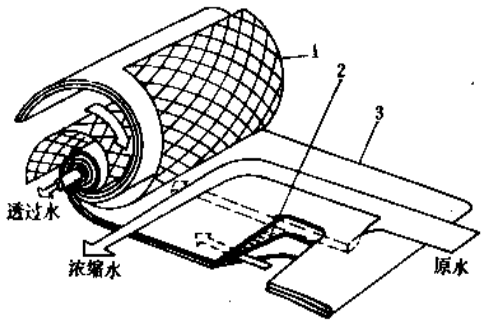


图 16 原料液绕中心管流动的卷式组件示意图

1—进水隔网；2—膜透过水隔网；3—侧面密封

4.2. 反渗透过程的基本流程

反渗透技术作为一种溶液分离、浓缩和提纯的方法，根据不同的质量和回收率要求，可采用不同的操作流程。其基本流程有以下几种。

(1) 一级一段连续式 图17为典型的一级一段连续式工艺流程。原料水一次通过反渗透装置达到目的要求。此流程操作最简单。但水的回收率不高，一般较少采用。

(2) 一级一段循环式 为提高水的回收率，将部分浓缩液返回料液储槽与原料液混合，再次通过组件进行分离（图18）。

因为循环的料液中溶质浓度比原料液高，接近浓缩

表5　膜组件大型化对成本的影响

内　容	已工业化的组件		研制中的组件
直径,cm(in)	10.2(4)	20.3(8)	30.5(12)
长度,cm(in)	91.4(36)	91.4(36)	152.4(60)
组件的膜面积,m^2	6.97	27.9	100.3
组件出水量,t/d	4.154	18.17	65.41
组件数目	8330	2080	578
组件总价,美元	808010	561600	398820
压力容器中元件数	6	6	4
压力容器数	1389	347	145
出水量,t/d(容器)	27.25	109.0	261.6
装置总价,美元	1428893	971407	657355
组装成本,美分/L	3.7	2.64	1.85
换膜成本,美元/m^2	1.98	1.37	0.98

注：工厂规模为37854t/d；
苦咸水含盐量为1500 ppm；
操作压力为2.76MPa (28.1kgf/cm^2)；
回收率为70%。

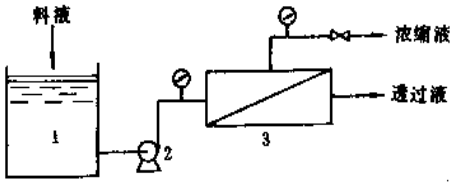


图 17　一级一段连续式流程图
1—料液贮槽；2—泵；3—膜组件

液浓度，所以透过的水质量比前一流程差，透水率也会有所下降。

(3) 一级多段连续式　流程如图19所示。这一流程可避免部分浓缩液循环所引起的料液中溶质浓度增高而产生的透过液质量和透水率下降的缺点，又可以提高水的回收率。

在多段流程中，料液的流量逐段减少。为了保持各段膜组件中都有较高的料液流速，从而减轻浓差极化的危害，可以采取逐段减少组件的方法。

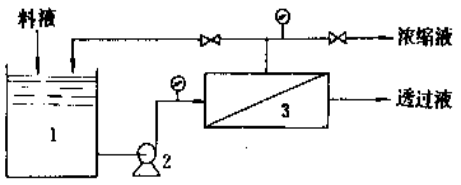


图 18　一级一段循环式流程
1—料液贮槽；2—泵；3—膜组件

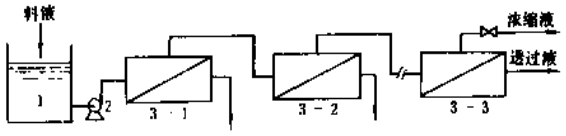


图 19　一级多段连续式流程图
1—料液贮槽；2—泵；3-1～3-3—第一段到第三段膜组件

(4) 二级流程　当一级流程透过水达不到预定淡化目标时，可以采用二级流程，即将一级出来的透过液，再送入另一个反渗透装置，进行再次淡化。

(5) 多级流程　在化工分离中要求很高的分离程度时，就需采用多级反渗透工艺流程（图20）。多级流程操作繁琐，能耗大。目前反渗透法淡化海水中，生产规模较小的淡化厂多采用一级流程，只有当规模大于1000t/d时，才可考虑二级淡化流程，三级以上的反渗透海水淡化流程成本高昂，一般不予采用。

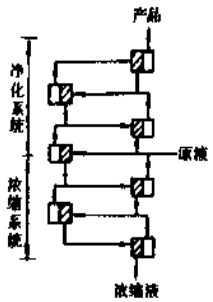


图 20　多级流程示意图

反渗透法在其他方面的应用，应采用哪种流程，需根据不同的处理对象、要求和所处的条件而定。

5. 反渗透技术的应用

由于反渗透分离过程中不发生相变，所以它是一种耗能低的分离过程，经济效益高。表6，表7和表8分别说明反渗透用于海水淡化、工业废水净化及食品浓缩分离中的经济效益。

表 6　各种分离过程用于海水淡化时能耗比较

分离过程	动力 kW·h/t	能量 kJ/t(kcal/t)
理论功	0.72	2580(616)
反渗透法(回收率40%)	3.5	12600(3010)
反渗透法(回收率30%)	4.7	16900(4042)
冷冻法	9.3	33500(8000)
溶剂抽提法	25.6	92110(22000)
电渗析法	32.2	115940(27692)
多级闪蒸法	62.8	226100(54000)

表7 反渗透法回收工业废水的经济效益

废 水	年回收废水量 m^3	回收物质	回收价格 美分/kg	回收物出卖价格 美分/kg
干酪工业	9.98×10^{12}kg	干燥乳清	22.1	55.1
造纸工业	1.89×10^{8}	木质素磺酸盐，木糖，香草醛	11～22.1	17.6～55.1
金属酸浸液	3.79×10^{9}	硫酸，铁粉末	0.92美分/L	酸3.5美元/t 铁2.0美元/t
电镀工业	3.79×10^{9}	Cr，Ni，Cd，Ag		88.2～132.3
原子能工业	3.79×10^{7}	放射性物质，硼酸		44.1
有机合成工业	1.06×10^{12}	醋酸纤维，酚，过氧化苯甲酰等	22.1～33.1	66.2～220.5
酸性矿酸性废水	7.57×10^{9}	硫酸亚铁，硫酸		酸3.5美元/t 铁2.0美元/t

表8 各种方法用于食品浓缩时的价格比较

脱水方法	美元/m^3	脱水方法	美元/m^3
反渗透与超过滤	0.053～1.321	电渗析	0.053～1.32
真空蒸发	0.106～3.96	喷雾干燥	13.21
冷冻干燥	0.53～7.93	渗析	169.1～264.1
冷冻浓缩	0.12～11.9	选择沉淀	1.321
离心分离	0.08～2.64	转鼓干燥	6.60
胶体过滤	6.28～26.4		

表9 反渗透与电渗析预脱盐产品的水质比较

成 分	原水中组分浓度 mg/L	反渗透过程产品 水中组分浓度 mg/L	反渗透过程产品 分离率 %	电渗析过程产品 水中组分浓度 mg/L	电渗析过程产品 分离率 %
电阻率(25℃) kΩ·cm	1.6	14	87.0	10.3	62.5
Na	23.5	12.2	48.1	16.5	29.7
SiO_2	23.0	7.2	69.6	9.8	57.4
Fe (ppb)	180	28	84.4	14.2	92.1
Ca	44.9	微	～100	1.99	95.5
Mg	6.36	微	～100	3.02	52.5
Cl	26.75	6.75	74.8	5.00	81.3
总硬度	77.5	2.8	96.4	9.77	87.4
COD	1.23	<0.3	>75.6	0.8	34.9
1.2L混床处理水量，L	—	478.6	—	175.6	—

反渗透技术的主要应用领域如下。

(1) 盐水（海水、苦咸水）淡化 （见海水淡化）。

(2) 超纯水制备 随着集成电路特别是超大规模集成电路的迅速发展，对超纯水提出了愈来愈高的要求。不仅要求有更高的电阻率，而且对微粒和微生物的允许限量也愈来愈严。

要使纯水电阻率达到18MΩ·cm，水中NaCl的最高含量不得超过0.5ppb。用化学凝聚、过滤等老办法无法达到，必须借助于膜分离技术。在一级超纯水制造中，膜分离技术应用在前段和终段。前段主要用反渗透，其目的是对进入离子交换树脂的水预脱盐；终段主要用超滤和微孔过滤，其目的是除去水中的微粒和微生物。

中国一些工厂在超纯水制备工艺中采用电渗析预脱盐，其效果远不如反渗透。表9列出了这两种预脱盐水质的差别。

在膜法制备超纯水的流程中，大多数以反渗透作为离子交换的预脱盐。目前，美国电子工业已有90%以上采用反渗透和离子交换树脂相结合的装置。二次反渗透预脱盐制取更高纯度超纯水的流程在日本等国也已采用。

(3) 废水处理 工业废水中几乎都含有不同浓度的各种组分，其中不少既是有毒成分，又有较高的经济价值。反渗透技术处理工业废水，常常能收到净化水质与回收有用物质一举二得的效果，同时还可节省能源。反渗透技术已广泛地用于电镀、化纤、含油、印染、矿山、造纸、摄影、放射性等工业废水和城市生活废水的净化，并取得明显的经济与社会效益。下面以电镀、造纸、放射性和城市生活废水为例，加以说明。

a. 电镀废水 电镀废水面广、毒性大、危害严重，是

城市主要污染源之一，过去多用化学处理方法。反渗透膜对重金属离子具有良好的脱除性能见表10。

表 10　反渗透对电镀废水中具有代表性的物质的分离效果

重金属盐	原液浓度 ppm	透过液浓度 ppm	脱除率 %
$ZnSO_4$	553	48	91.3
$Pb(CH_3COO)_2$	504	32	93.7
$CuSO_4$	500	8	98.4
$NiCl_2$	500	14	97.2
CrO_3	512	22	95.7
$SnCl_2$	500	49	90.2
$AgNO_3$	500	135	73.0
$Fe(SO_4)_2(NH_4)_2$	525	19	94.4
$Ni(SO_4)_2(NH_4)_2$	515	22	95.7
$Cr(SO_4)_3$	500	9	98.2
$HAuCl_4$	500	109	78.2

反渗透法处理电镀废水的流程见图21。

b. 造纸废水　造纸工业每生产1t纸浆，就需要100～400t水。排出的废水量大，而且对周围水道污染极为严重。

由亚硫酸法造纸厂排出的纸浆废液中，一般含有50%左右的有用物质，其中半数以上是木质素（以木质素磺酸盐形式存在），还有甘露醇、半乳糖、木糖等（占总固体含量的15～30%），都有一定的实用价值。图22是用膜法由亚硫酸纸浆废液浓缩回收木质素和糖类的流程示意图。采用反渗透和超过滤法，不仅在投资费用上而且在操作费用上都比三效蒸发法浓缩亚硫酸纸浆废液便宜得多。此外，膜法所回收的木质素磺酸钠的质量远高于一般蒸发法所得的木质素磺酸钠。

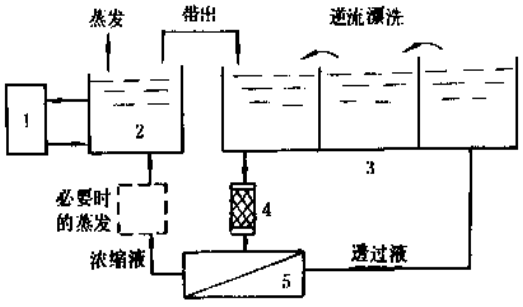


图 21　反渗透法处理电镀废水的工艺流程
1—镀液净化槽；2—镀槽；3—漂洗槽；
4—过滤器；5—膜组件

c. 放射性废水　用反渗透法处理核设施的放射性废水，特别是弱放废水在国外已迅速发展起来，这种方法的优点是设备简单，占地小，性能稳定，易实现自动化操作。其设备费和运行费都低于蒸发法、电渗析法和离子交换法。

反渗透和超滤在核电站中能处理的废水种类十分广泛，其中包括核燃料后处理流程中裂变产物、铜系元素污染废水、实验室排水、冲洗设备和地面用水、原子堆冷却水和洗涤排水。实验结果表明，经反渗透处理后，各种放射性物质的去除率均能达到很高的程度：^{241}Am 为99.99%，^{233}Np 为100%，^{233}U 为99.7%，^{238}Pu 为99.99%。对于洗衣房和淋浴废水，其放射性水平较低（3700～3.7Bq/L 即100～0.1nCi/L）经反渗透一次处理即可达到排放标准，无需采用耗能大的蒸发法。

d. 城市生活废水　城市下水的二级处理水，其中一部分常用作工业用水，但因产生煤气石灰（其中含有氢硫化钙）和盐分而引起腐蚀，限制了它的利用。用反渗透对它进行三级深度处理，可以解决上述弊端。用卷式反渗透组件对砂滤、活性炭滤、活性污泥处理和化学澄清处理的两种水进行试验，效果都很理想见表11。

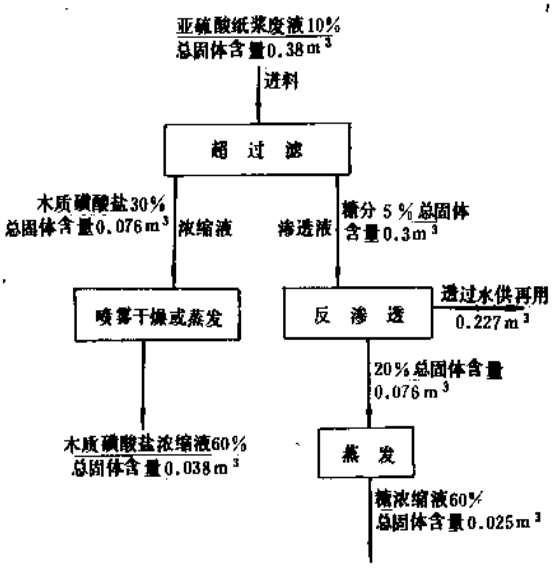


图 22　膜法由亚硫酸纸浆废液浓缩回收木质素和糖流程示意

(4) 乳品加工　反渗透技术在乳品加工中的应用，主要是回收乳清蛋白和乳糖。它常常与超滤联用，可以取得最佳的经济效果。

工业上生产1kg干酪将副产8～10kg乳清。此种乳清的固体含量为6.3%，长期以来都白白扔掉。大量排放还使河水BOD增高，污染环境。如果将其回收，完全可以食用。用反渗透法浓缩乳清，可以将其中固体截留。表12是用反渗透技术浓缩乳清，不同脱水程度的浓缩液

表11 城市下水的反渗透处理

成分	经砂滤-活性污泥处理的二级水			经化学澄清处理的一级水		
	原水浓度	透过水浓度	脱除率	原水浓度	透过水浓度	脱除率
	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	%
钙	62～160	<0.1～1.0	>99.6	54～114	<0.1～1.2	>99.6
镁	14～31	0～0.18	>99.5	13.3～26	<0.1～0.3	>99.3
钠	99～310	7～18.2	94	92～188	6.3～17	92.5
钾	11～35.2	0～2.3	94.7	17.2～29	0.7～2.6	91.5
氨态氮	8.4～34	0～1.5	95.1	37.5～57	2.8～7.5	90.2
氯化物	94～315	6～15	94.6	209～378	14～44	90.4
硫酸盐	220～852	0～6	>99.5	256～388	0～3	>99.8
磷酸盐	10.1～95	0～0.24	>99.7	0.27～3.1	<0.1～0.08	>99.4
总 COD	25.6～83.3	0～5	>96.1	24～109	15.7～33.4	65.7
溶解 COD	16.9～72.3	0～5	>96.1	22.2～103	15.7～32.3	65.6
总固溶量（TDS）	751～1977	27～107	>95.2	757～1170	49～92	93.3

表 12 膜法浓缩乳清浓缩液中固体组分的变化，%

制品组成	最初	乳清浓缩物			
水分除去率	0	80	90	95	97.5
蛋白质	0.67	3.3	6.3	11.9	21.2
非蛋白态氮化物	0.20	0.2	0.2	0.2	0.2
乳糖	5.00	4.9	4.7	4.4	4.0
乳酸	0.20	0.2	0.2	0.2	0.2
灰分	0.50	0.5	0.5	0.4	0.4
总固体含量	6.60	9.1	11.9	17.1	26.0
蛋白质/乳糖	1:7	2:3	7:5	3:1	5:1

中固体组分的变化。

乳清的渗透压随浓度增加而升高，当膜的透水率变得非常小时，再用膜法脱水能耗就会高于其它方法。所以，用膜法脱水到一定程度，再用蒸发法继续浓缩是耗能最少、最经济合理的方案。

Crowley's 牛奶公司的干酪乳清采用膜法浓缩。所得到的干燥高蛋白粉末中含有多种氨基酸，是营养优良的蛋白质，可用作冰淇淋和婴儿奶粉的原料。

据1988年公布的资料[31]，在乳品加工中应用的反渗透膜面积已达45000m²，每年以5～10%的速度递增。

(5) 医用纯水、注射水制备　在无菌水和注射用水制造中，用反渗透法代替传统的蒸馏法可以大幅度降低能耗。目前，许多国家已公认用反渗透法生产的精制水可以用于容器、器具的洗净，注射用容器的首次洗净，以及临床检查用水。美国在1975年的药典中，已确认反渗透技术生产的精制水可以用作注射用水。

反渗透技术还可用于生物碱、维生素、激素和抗生素的浓缩分离。

(6) 锅炉补给水制备　火力发电站锅炉补给水要求除盐水纯度高，水量大，且能连续供水。常用的处理方法是离子交换，但若遇到含盐量高于500mg/L以上的水源时，再生周期短，用酸、碱量大，环境污染严重，有时水质还不能保证。自反渗透技术出现后，很快采用反渗透-离子交换流程代替过去的全离子交换法制备电厂锅炉补给水，取得了良好的经济效果与环境保护效果。

已有一些国家将反渗透技术用于军事方面[32,33]。例如，制备海军基地的舰艇和运输船的淡水，装在潜艇上制备淡水；装在改装或特制的汽车上净化作战地区不合格的水（包括被放射性物质或其它化学物质污染的水），以供应野战部队饮用水等；战地医院的污水净化、废水回收等等。

参考文献

[1] 獲原文二,橋本光一,"膜による分離法",pp,2～3,講談社,サイエニテイフイク,1974.

[2] Riley,R. L. et al. ,*Science*,(143),801(1964).

[3] Gittens,G. et al. ,*Desalination*,(8),369(1970).

[4] Zheng Ling-Ying,*Desalination*,(50),115(1984).

[5] Zheng Ling-Ying,*Desalination*,(54),151(1985).

[6] Zheng Ling-Ying,*Desalination*,(70),17(1988).

[7] Sourirajan,S. ,*Ind. Eng. Chem. Fundamentals*,(2),51(1963).

[8] Lonsdale,H. K. et al. ,*J. Appl. Poly. Sci.* ,(9),1341(1965).

[9] Riley,R. L. et al. ,*J. Appl. Poly. Sci*,(11),2143(1967).

[10] Reid,C. E,et al. ,*J. Appl. Poly. Sci.* ,(1),133(1959).

[11] Sherwood,T. K. et al. ,*Ind. Eng,Chem. Fundamentals*,(6),12(1967).

[12] Yasuda,H. et al. ,*Makromolekulare Chemie*,(118),19(1968).

[13] Yasuda,H. et al. ,*J. Polym. Sci.* ,Part A-2,(9),1537(1971).

[14] 井川学,表面,16(7),399(1978).

[15] Matsuura,T. et al. , *J. Appl. Poly. Sci.* ,(15),2905(1971).

[16] Matsuura,T. et al. ,*J. Appl. Poly. Sci.* ,(16),1663,2531(1972).

[17] Matsuura, T. et al., *J. Appl. Poly. Sci.*, (17), 1043, 3661, 3683(1973).
[18] Matsuura, T. et al., *J. Appl. Poly. Sci.*, (18), 567, 2829, 3671(1974).
[19] 郑领英等,水处理技术,16(4),273(1990)。
[20] Zheng Ling-Ying et al., *Desalination*, (75), 3(1989).
[21] Pusch, W., "Reverse Osmosis Membrane Research", p. 43, Maple Press Co., New York, 1972.
[22] 山本和夫,大矢晴彦,化学工場,(4),51,1983.
[23] Riley, R. L. et al., *Desalination*, (36), 207(1981).
[24] 栗原優,膜 Membrane, 8, (2), 97(1983).
[25] 栗原優,ケシカル エンジニヤリング,27(5),45 (1982).
[26] 神沢千代志,膜 Membrane, 8(5), 348(1980).
[27] 华遵足,水处理技术,10(4),1(1984)。
[28] ワジヒルシ,ケシカル エンジニヤリング,28(5), 28(1983).
[29] 神山義康,ケシカル エンジニヤリング,28(8),48 (1983).
[30] 许景文,李仲钦,水处理技术,8(3),53(1982)。
[31] *Membrane News*, 1, (1), 10(1988)(Published by the Centre of Membrane and Separation Technology, The University of New South Wales, Australia, Sydney).
[32] Paterson, S. L. et al., "Proceedings International Membrane Technology Conference", B16, Australia, Sydney, 15～17 November, 1988.
[33] Adamson, Wayne L., *Nav. Eng. J.*, 91(2), 131(1979).

基本参考文献

1. 高以烜,叶凌碧编著,《膜分离技术基础》,科学出版社,北京,1989年。
2. 王学松编著,《反渗透膜技术及其在化工和环保中的应用》,化学工业出版社,北京,1988年。

fanyingqi

反应器 Reactors

见化学反应工程。

fanying　ranliao

反应染料　Reactive Dyes

奚翔云　上海市化工局
杨新璋　化学工业部沈阳化工研究院

1.　概述…… 111
2.　结构与合成路线…… 112
2.1.　发色系统…… 116
2.2.　联结桥基…… 116
2.3.　反应基…… 116
2.4.　结构与应用性能间的关系…… 117
2.4.1.　结构与固着率的关系…… 117
2.4.2.　结构与反应性的关系…… 117
2.4.3.　结构与日晒和气候牢度的关系…… 117
2.4.4.　结构与染料-纤维键合稳定性的关系 …… 117
2.5.　合成路线…… 118
3.　分类及其主要品种…… 118
3.1.　棉用…… 118
3.1.1.　亲核取代型…… 118
3.1.2.　亲核加成型…… 119
3.1.3.　兼有亲核取代和亲核加成型…… 119
3.1.4.　酸性固着型…… 119
3.1.5.　多官能交链型…… 119
3.1.6.　多反应基类型…… 119
3.2.　毛用…… 120
3.2.1.　亲核取代型…… 120
3.2.2.　亲核加成型…… 120
3.2.3.　亲核取代加成型…… 121
3.3.　聚酰胺纤维用…… 121
3.4.　涤/棉混纺用 …… 121
3.5.　毛/腈混纺用 …… 122
3.6.　重要品种…… 122
3.6.1.　X型…… 122
3.6.2.　K型…… 123
3.6.3.　KN型 …… 123
4.　生产方法…… 124
4.1.　X型…… 124
4.2.　K型…… 125
4.3.　KN型 …… 127
4.4.　KE型 …… 127
4.5.　M型 …… 129
5.　产品分析…… 130
6.　毒性与环境保护…… 130
7.　经济概况…… 131
参考文献…… 132

1.　概　述

反应染料也称为活性染料，后者在国内已经沿用30余年。

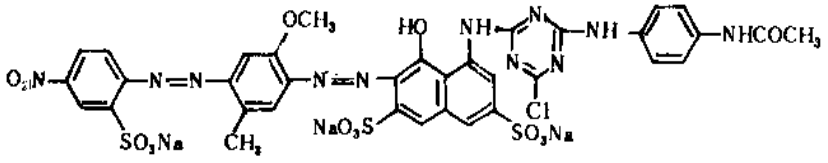
反应染料与一般的染料不同，它的主要特点是在染料化学结构上含有能与纤维（包括纤维素纤维、羊毛和聚酰胺纤维）上的相应羟基、氨基、巯醇基反应而形成共价键结合的反应基团（也称活性基团），从而获得优异的湿处理牢度。而一般染料在染色过程中，染料与纤维通常仅为物理的吸附或机械的保持作用。

反应染料主要系由染料母体（发色团部分）和反应基团两大部分组成，前者主要决定反应染料的色泽（色谱、色光、强度），后者主要决定反应染料的反应性能（反应速率、固色率、键合稳定性等），两者之间也有一定的相互影响作用。

反应染料主要用于纤维素纤维（棉、粘胶）及其混纺品的染色和印花，也适用于丝、毛、聚酰胺及皮革的染色。

反应染料在国外称之为fibre-reactive dyes，系因染料与着色纤维发生化学键合反应而得名。

关于染料可与着色材料形成共价键的理论，早在1895年已经发现[1]，Cross和Bevan通过碱纤维素的苯甲

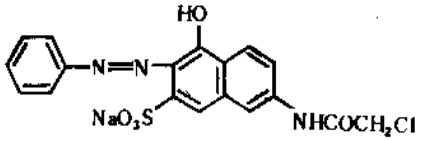


(1)

酰化后，再经硝化、还原、重氮化，并与酚类偶合而得到共价键结合的偶氮染料，从而在染料史上首次获得能与纤维素发生化学结合的染料。尔后，虽然有人作过一些尝试，但因采用的条件较苛刻，缺少实际应用价值[2~6]。

关于含有反应基团的染料的问世，实际上可以追朔到20年代。如1920年瑞士汽巴公司生产的Chlorantine Light Blue 8G就已经含有一氯三嗪反应基团，其结构式如(1)。

至30年代，开始生产含有β-氯乙酰氨基[7]和β-氯乙基磺酰氨基[8]的染料，它们在染羊毛时能获得很高的湿处理坚牢度。如1930年德国IG公司生产的Supramine Orange R含有β-氯乙酰氨基(反应基团)，其结构式如(2)：



(2)

当时，并不理解这种结构类型的染料之所以能获得优异的湿牢度，是由于染色过程中，染料结构上的活泼氯原子与羊毛上的氨基起化学反应而形成共价键所致。另外，也见有研究采用含β-硫酸酯乙基砜[9]的重氮组分所制成的染料，应用于醋酸纤维和聚酰胺纤维。赫斯特公司[10]在乙烯砜和β-硫酸酯乙基砜染料的研究基础上开发成功Remalan染料[11]，虽然当时已经知道这类染料是由于能与羊毛起化学键合作用而获得优良的湿牢度坚牢度，但是直至1956年ICI公司出品的Procion染料问世之前，对于乙烯砜基也能用于与纤维素纤维起化学键合的反应染料则尚不清楚。

30年代以来至50年代初，不少学者对三聚氯氰与碱纤维素的反应进行了广泛的研究[5,12]，这些研究工作最终导致具有工业应用价值的反应染料之诞生[13]。

1956年ICI公司首先在国际上推出能与纤维素纤维起化学键合作用的Procion MX染料，这类染料属于高反应性的二氯均三嗪型反应染料，具有"冷染"的特点，尤其适于低温染色，尔后，ICI公司又相继推出了反应性较低，需在高温反应固色的一氯均三嗪型Procion H染料[14]。与此同时，瑞士汽巴公司也在该公司含均三嗪基直接染料的基础上，开发生产了含一氯均三嗪反应基团的Cibacron染料[15]。但是，人们习惯上，仍以1956年Procion染料的问世作为反应染料的正式创始。国外认为，反应染料是两个世纪以来，染料化学的突出进步[16]，反应染料的出现，引起了染料工业的深刻变革，是染料工业上的一次革命[17]，为染料化学开拓了崭新的领域。

Procion染料的成功，有力地推动了各国主要染料生产厂商对反应染料的极大兴趣，并纷纷进行研究[18,19]，并相继出品了各自的反应染料，自此揭开了反应染料大发展的序幕。如汽巴-嘉基公司的Reactone[20]，山道士公司的Drimarene[21]，拜耳公司的Levafix[22,23]，BASF公司的Primazine[24]，赫斯特公司的Remazol[10]，三菱公司的Mikacion等，中国也于1958年先后推出X型、K型及KN型等反应染料。

50年代中期，反应染料的开发主要面向纤维素纤维，1959年ICI公司推出了专为聚酰胺染色而设计的含反应基团的新型分散染料(亦称活性分散染料)——Procinyl染料[26]。1963年起，各国又纷纷推出能在羊毛上获得匀染坚牢色泽的毛用反应染料，使反应染料扩大了应用范围，如ICI公司的Procilan[27,28]，汽巴-嘉基公司的Lanasol[29,30]，山道士公司的Drimalan F，拜耳公司的Verofix与赫斯特公司的Hostalan[31~32]。

为了适应涤/棉混纺织物一浴一步染色的需要，1977年ICI公司投产了Procion T染料[33,34]，1984年日本化药公司出品了Kayacelon React CN染料。

表1和表2分别为棉、羊毛和聚酰胺纤维用的各种商品反应染料，由表1~2也可看出反应染料的发展过程。

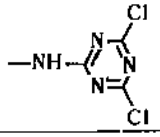
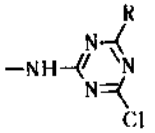
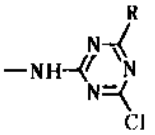
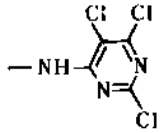
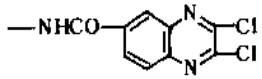
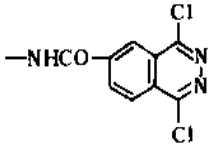
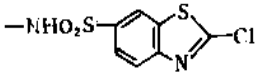
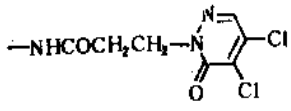
2. 结构与合成路线

反应染料的分子结构一般按通式(3)的形式组合。

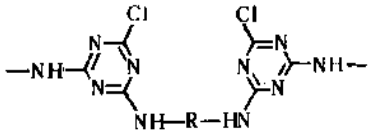
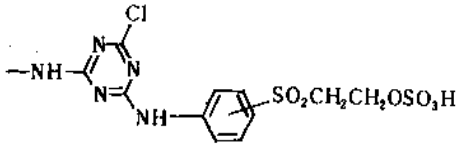
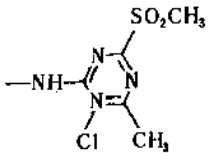
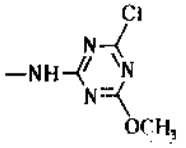
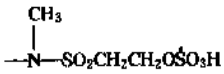
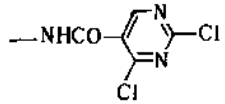
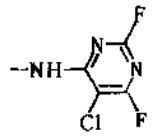
$$\text{dye—B—Y—X} \qquad (3)$$

在通式(3)中，dye为反应染料的发色系统(也称染料母体)，如偶氮、蒽醌、酞菁、三苯二噁嗪等杂环化合物；B为联结基(也称桥基)，通常为发色系统的一个组成部分；Y是载反应基团的骨架部分，它对反应基团的反应性能有较大影响；X为能与纤维起化学反应的反

表 1　棉用反应染料

出品年度	生产公司	商品牌号	反应基团(结构名称)	参考文献
1956 1958	ICI 上海、天津染料公司	Procion MX X 型活性染料	 (二氯均三嗪)	[13,41～44]
1957	ICI Ciba	Procion H Cibacron	 (一氯均三嗪)	[13,37,44,45]
1958	上海、天津染料公司	K 型活性染料	 (一氯均三嗪)	
1957 1959	HOE 上海染料公司	Remazol KN 型活性染料	—$SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ (β-硫酸酯乙基砜) —$SO_2CH_2CH_2OSO_3H$	[10]
1958	BAY	Levafix	—$SO_2NHCH_2CH_2OSO_3H$ (β-硫酸酯乙基氨基砜)	[23]
1960	S Geigy	Drimarene X,2 Reactone	 (三氯嘧啶)	[20,37,46]
1961	BAY Dup	Levafix E Cavalite	 (二氯喹噁啉)	[14,23]
1961	BASF	Primazine	—$NHCOCH=CH_2$ (丙烯酰胺)	[25,37]
1963 1964	Francolor CFM	Elisiane Reatex Solidazol	 (二氯哒嗪)	[37,46]
1963	Francolor	Elisiane Reatex	 (氯代苯并噻唑砜)	[43,46]
1963	BASF	Basazol	三丙烯酰六氢均三嗪	[24]
1964	BASF	Primazine P	 (二氯哒嗪酮)	[37,46]

续表

出品年度	生产公司	商品牌号	反应基团(结构名称)	参考文献
1964	上海染料公司	KD 型活性染料	 (双一氯三嗪)	
1963～1967	上海染料公司	M 型活性染料	 (一氯三嗪+乙烯砜)	
1965	ACy	Calcobond	—$NHCH_2OH$(羟甲基)	[46]
1967	BAY	Levafix P	 (2-甲砜基-4-甲基-5-氯嘧啶)	[22,46,47]
1967	CFM	Solidazol N	—$SO_2CH_2CH_2Cl$ (β-氯乙基砜)	[41]
1967～1971	ICI	Procion SP Procion H-E	同 KD 型反应染料 (双一氯三嗪)	[13,37,44,45]
1968	CGY	Cibacron pront	 (甲氧基氯三嗪)	
1967	HOE	Remazol H	—$SO_2CH_2CH_2N(alk)_2$ (烷氨基乙基砜)	[43]
1967	HOE	Remazol D		[43]
1968	CGY	Reactofil	 (二氯嘧啶)	[41]
1971	S BAY	Drimarene R,K Levafix P-A E-A	 (二氟一氯嘧啶)	[37,41,45]
1978	ICI	Procion T	—PO_3H_2(膦酸基)	

续表

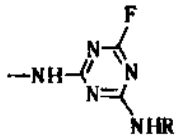
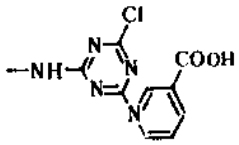
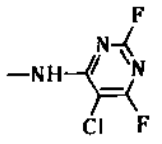
出品年度	生产公司	商品牌号	反应基团(结构名称)	参考文献
1978	CGY	cibacron F	 (一氟均三嗪)	
1980	NSK	Sumifix Supra	同M型反应染料 (氯三嗪+乙烯砜)	
1984	KYK	Kayacelon React CN	 (2-氯-6-烟酸基三嗪)	
1988	ICI	Procilene	季铵化的一氟均三嗪	

表2　羊毛与聚酰胺纤维用反应染料

出品年度	生产公司	商品牌号	反应基团(结构名称)	参考文献
1932	IG Ciba	Supramine Orange R Cibalan Brill	—$NHCOCH_2Cl$ (ω-氯乙酰氨基)	[48,51]
1952	HOE	Remalan	—$SO_2CH{=}CH_2$　(乙烯砜基)	[10,11,47,52]
1958	HOE	Remalan Fast	—$SO_2CH{=}CH_2$ (乙烯砜基)	
1959	ICI	Procinyl		[26,28,58]
1962	S	Drimalan	—$NHCOCH_2Cl$ (ω-氯乙酰氨基)	
1963	HOE	Remazolan	—$SO_2CH{=}CH_2$　(乙烯砜基)	
1964	ICI	Procilan	—$NHCOCH{=}CH_2$ (丙烯酰氨基)	[27,28,53,54]
1966	CGY	Lanasol	—$NHCOC(Br){=}CH_2$　(溴代丙烯酰氨基)	[29,55,56]
1967	NSK	Lanafix	—$NHCOCH_2CH_2SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ (β-硫酸酯乙基砜丙酰氨基)	[37,42]
1970	S CGY BAY	Drimalan F Reactolan Verofix	 (二氟一氯嘧啶)	[31,32,49,50]
1971	HOE	Hostalan	—$SO_2CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2OSO_3H$ (甲基牛磺酸乙基砜)	[34~36]

应基。简而言之，dye决定反应染料的色泽，X决定反应染料的反应性。染料的水溶性基团一般直接连接在染料的发色系统，水溶性基团通常是磺酸基或其盐类。但是，有时水溶性基团连接在载反应性团的骨架上，或直接处于反应基团上。

2.1. 发色系统

反应染料最初问世时，其发色系统只是一种带有伯氨基单偶氮酸性染料，因为染料分子小，便于制备，易于渗透，但色谱比较狭窄，牢度性能不够理想，于是发色系统的范围不断扩大。

作为有实用价值的反应染料之发色系统，一般要求拥有广泛的色谱，高的给色能力，优良的水溶性能和坚牢度，以及合理的经济性。

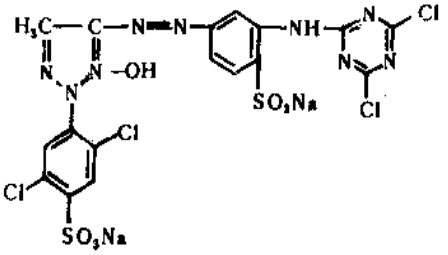
偶氮型的发色系统应用最多，最普遍。偶氮型发色系统含有单偶氮、双偶氮和多偶氮，色谱齐全，可以得到绿光黄至黑色。其中鲜艳的绿光黄色大多采用吡唑啉酮和吡啶酮为偶合组分[65,66]；艳红色品种则常使用氨基萘酚磺酸类为偶合组分，而含有金属络合的偶氮发色系统一般拥有优良的日晒牢度[68]。

鲜艳的蓝色和绿色品种大多采用蒽醌、三苯二噁嗪或甲臜衍生物为发色系统，它们不仅色光鲜艳，而且往往兼有优异的日晒牢度[69,71]。甲臜类发色系统通常为金属络合甲臜染料。

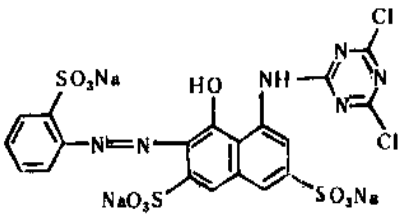
翠蓝色大多采用铜或钴的酞菁络合物[70]，个别为镍酞菁络合物。

虽然其它类型的发色系统也可用于反应染料，但从经济性和实用性角度考虑，一般缺乏商业价值。

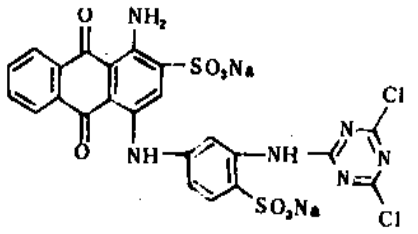
各类型发色系统举例如(4)～(8)。



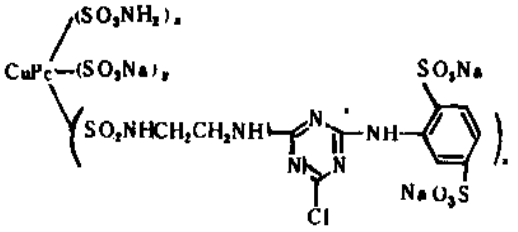
(4) 反应嫩黄 X-6G C.I. 反应黄1(18971)



(5) 反应艳红 X-B C.I. 反应红1(18158)

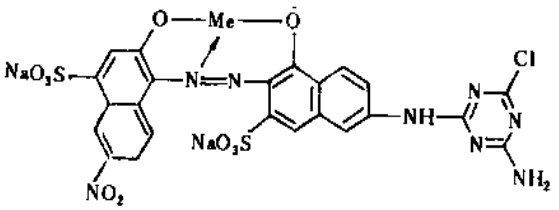


(6) 反应艳蓝 X-BR C.I. 反应蓝4(61205)



$x+y+z=3.5\sim4$

(7) 反应曜蓝 K-GL C.I. 反应蓝14



Me =Cr+Co, Cr:Co=2:1

(8) 反应黑 K-BG C.I. 反应黑1(17916)

2.2. 联结桥基

一般情况下，处于反应染料发色系统和反应基团之间的联结桥基，对染料的色泽、强度和对纤维的亲合力均无影响作用，但是对于反应染料的反应性和染料-纤维键合稳定性却有一定的影响。如果采用氧和硫为联结桥基时，由于容易发生水解而不符实用要求，染料发生水解，将会降低反应染料的固色率；如果使用芳烃或芳香族链为联结桥基时，则又会降低反应染料的水溶性。如果增加联接桥基的长度和伸张性，则有助于提高染料与纤维的固着率，即提高反应染料的利用率。

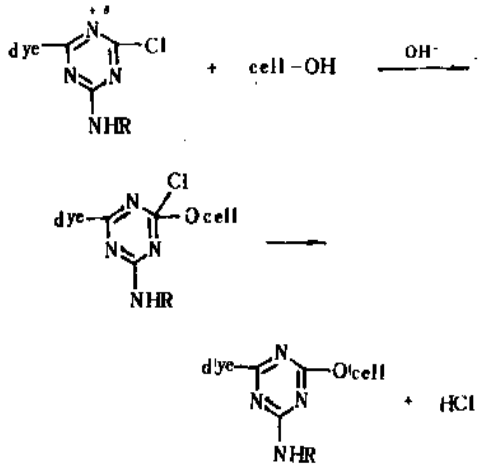
从较易合成、水解稳定性及对反应染料水溶性的影响最小等诸因素考虑，通常在采用杂环(如三嗪、嘧啶等)反应基时，大多使用氨基或烷氨基为联接桥基。为了增加乙烯砜型反应染料的染料-纤维键合稳定性，可以采用磺酰亚氨基来代替砜基作为联结桥基，但是反应染料的反应性却有相应下降的现象发生。

2.3. 反应基

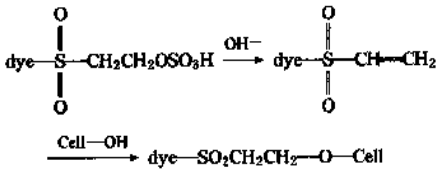
在通式(3)中，—Y—X 可视为反应染料的反应系

统，也可笼统视作反应基。反应染料与纤维的化学反应是非均相反应。从商品反应染料的结构来看，反应基可粗略地分成两种类型，亲核取代型和亲核加成型。

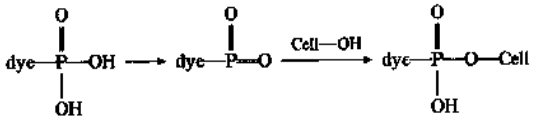
(1) 亲核取代型反应基　反应染料的反应基首先与纤维形成加成络合物，然后活泼原子游离而被纤维素负离子取代，如氯代均三嗪或嘧啶类反应染料。



(2) 亲核加成型反应基：如 β-硫酸酯乙基砜反应染料，反应基的 β-硫酸酯先生成乙烯砜，活泼双键开链反应，尔后与纤维素加成，成醚键结合。



此外，反应基还有属于酸性固着型，与通常反应染料的应用条件不同，并非在碱性条件下应用，而是在酸性催化剂及高温焙烘下染料与纤维素起化学反应，如含有羟甲基、膦酸基的反应染料。由于这种类型的反应染料固着条件较高，应用很不广泛。后者固着机理如下[144]：



从化学反应来看，也可归纳到加成型反应基。

反应染料的反应性主要与反应基的化学结构有关，但是—Y—X 反应系统的排列位置，以及与不同的发色系统结合也会产生不同程度的影响。

2.4. 结构与应用性能间的关系

如前所述，反应染料与一般染料不同，它的化学结构对反应染料的反应性、固着率、坚牢度、染料-纤维键合稳定性以及有关性能均有较大的影响，但有关系统报道却属少见。但也有述及均三嗪型反应染料的化学结构与应用性能之间的关系[139]。

2.4.1. 结构与固着率的关系

反应染料的固着率除与反应基的类型有关之外，还与染料分子上含有反应基的数量有关。例如，当反应染料分子上含有一个氯代均三嗪反应基时，其用于棉布印花时的固着率为 60～70%，但当含有两个氯代均三嗪反应基时，则其固着率可提高到 85～90%。此外，反应染料的发色系统对棉纤维亲合力的大小，也对反应染料的染色固着率有很大影响。如亲合力低的反应染料，用于棉的竭染时，往往固着率也较低，而亲合力高的反应染料（如发色系统为三苯二噁嗪型）竭染棉的固着率也较高。

2.4.2. 结构与反应性的关系

反应染料的反应性主要取决于反应基。如二氟一氯嘧啶型反应染料的反应性，无论用于印花或竭染，均较一氯均三嗪型反应染料为大。同样是氯代均三嗪型反应染料，如在均三嗪环上引入烷氧基后，能显著提高其核碳原子的正电性，从而提高了反应染料的反应性，它在棉布印花时，所需汽蒸时间可从 5～7min 缩短至 1min。又如氯代均三嗪型反应染料的反应基上的氯原了被氟取代，由于反应性的提高可使竭染固着温度从 80～85℃降至 40℃。另外，如将该反应基氯原子与叔胺或吡啶衍生物形成季铵盐时，也能有效地提高反应染料的反应性。

2.4.3. 结构与日晒和气候牢度的关系

一般说来，反应染料与纤维素纤维的结合键对日光有足够的稳定性，不会因长期曝晒而引起键的断裂，因此它的日晒和气候牢度的优劣主要取决于反应染料的发色系统。

早期采用吡唑啉酮为偶合组分制成的绿光黄色单偶氮反应染料，其湿态日晒和气候牢度很差，但用 6-羟基吡啶酮及其衍生物来取代时，则能获得日晒和气候牢度优良的绿光黄色品种。又如采用氨基萘酚磺酸类为偶合组分制成的红色单偶氮反应染料，其重氮组分采用苯系时的日晒和气候牢度优于萘系品种，并且在重氮组分上引入磺酸基（特别是处于偶氮基的邻位）有利于提高日晒和气候牢度，但是强烈正性基的引入，往往又会降低日晒，特别是气候牢度。采用金属络合偶氮化合物为发色系统的反应染料，一般均具有优良的日晒牢度，但往往气候牢度不能令人满意，相同的偶氮物，钴络合物的气候牢度优于铜络合物。

2.4.4. 结构与染料-纤维键合稳定性的关系

均三嗪型反应染料与纤维素纤维生成的结合键的稳

定性，主要与均三嗪核上碳原子的电性有关。通常碳核原子的正电性越高，反应染料的反应性也越高，染料-纤维键合的水解稳定性也越差。因此，均三嗪核上的各种取代基(包括发色系统、调节基团、反应基、联结桥基)均会影响染料-纤维结合键的耐酸性或碱性水解稳定性。如二氯均三嗪型反应染料与纤维素纤维的结合键稳定性(尤其是耐酸性水解)显较一氯均三嗪型反应染料为差，除了因前者均三嗪核上碳原子的正电性较高外，还由于二氯均三嗪型反应染料在低温染色后，均三嗪核上残留氯原子在逐步水解中所生成的酸(氯化氢)对结合键具有自动催化水解效应所致。

反应染料的发色系统与带反应基的均三嗪核间之联结桥基，对结合键的稳定性也有一定的影响，如采用亚氨基(—NH—)比氧桥(—O—)为佳，如能在亚氨桥的氮原子上引入烷基，则更有利于结合键稳定性的提高。

2.5. 合成路线[14,41]

与直接染料相比，反应染料的分子较为简单，并拥有较佳的扩散渗透性能。反应染料的合成路线主要取决于所用反应基之类别，常用的反应基是六元杂环型(如三聚氯氰、三聚氟氰、四氯嘧啶、三氟一氯嘧啶等)和 β-硫酸酯乙基砜型。

反应染料的合成路线主要有两种类型：

(1) 先做发色系统，再接活性基　将含有氨基的偶氮染料、蒽醌染料、水溶性酞菁染料、甲臜染料、三苯二噁嗪染料等与六节杂环型等反应基缩合而成。

(2) 先将活性基引入制造发色系统的中间体上，再合成染料　将含有反应基的重氮组分或偶合组分与适当的偶合组分或重氮组分偶合而成。

3. 分类及其主要品种

反应染料的分类有多种方法，有按发色系统结构类型分，也有按反应基的结构类型分，但通常是按其应用对象进行分类。

3.1. 棉　用

众所周知，纤维素纤维作为一种碳水化合物，其分子上的多醇基能与反应染料的反应基在染色过程中形成共价键结合。虽然在碱性染浴中，反应染料除了与纤维素纤维起反应外，同时还存在与水产生水解的副反应[74,75]，但是由于纤维素纤维的羟基在碱性介质中被负离子化，因其解离常数远高于水，因此当染料由于它对棉有亲合力而被吸附至纤维上时，它与纤维素负离子的反应速度就显著超过与水的水解副反应[76]。也就是说，反应染料与纤维素纤维的反应速度常数大于水解速度常数。

从实用角度出发，反应染料在染色过程中与纤维所形成的结合键必须具有足够的稳定性，以满足染色后处理和服用牢度等方面的要求。另外，染料与纤维的反应必须是不可逆的，在生产过程中应当是无毒和经济的，同时染料自身还必须具有一定的贮存稳定性。

棉用反应染料还可根据反应基与纤维的反应机理来进行分类。

3.1.1. 亲核取代型

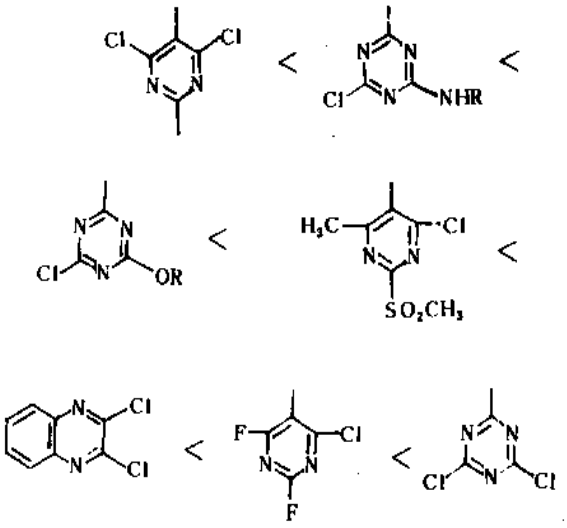
目前大多数商品反应染料属于此类型。在碱性染浴中，纤维素负离子与反应系统中亲电子性的反应基发生取代反应。

早在50年代末即有人开展这方面反应机理的探讨[58]。属于亲核取代型的反应基有：卤代均三嗪型、三氯嘧啶型、二氟一氯嘧啶、二氯达嗪型、二氯达嗪酮型、二氯喹噁啉型、二氯酞嗪型、2-氯苯并噻唑砜型等。

杂环芳烃反应系统的反应性与芳核上杂原子的被取代情况有关，另外芳核上杂原子的多少，也会显著影响反应系统的电性，杂原子的增多还会使亲核性加强，从而提高了反应性。如均三嗪衍生物的反应性要高于嘧啶型衍生物。反应系统芳核上的卤原子如被强吸电子基取代，将增加反应性，而供电子基的导入则将降低其反应性。

在嘧啶型反应系统中，如用负电性取代基(硝基、氰基、羧酸基)来取代嘧啶环上5-位氯原子，则能有效地提高染料的反应性[77]，但硝基的引入会降低染料-纤维键合的稳定性，影响染料的皂洗牢度，而氰基的引入，既能提高染料的反应性，又兼有良好的坚牢度[13]。当羧酸基引入嘧啶环5-位并兼作联结桥基(—CONH—)时，也能显著提高染料的反应性，例如 Reactofil 反应染料即属于此范畴[78,79]。

一般说来，氮杂环反应基的反应性依下列顺序递增：



在 β-取代乙胺衍生物饱和碳原子上发生亲核取代时，有一个生成活泼的环乙亚胺中间产物的过程，β-位上的脱离基为硫酸根基，其邻近基团则容易与氮原子形成

环乙亚胺的三环物[23]。

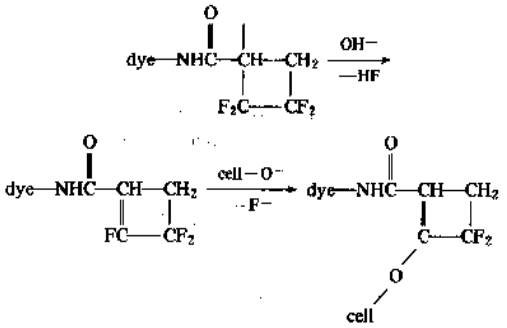
3.1.2. 亲核加成型

亲核加成反应机理一般分两步进行，首先在碱性介质催化下，反应系统消除一个脱离基（如—OSO_3H、—Cl）而生成活泼双键，尔后此双键与纤维上的官能团进行加成反应。属于亲核加成型的反应染料有乙烯砜型（β-硫酸酯乙基砜型）[10,80]和丙烯酰胺型[58]。

乙烯砜型反应染料与棉纤维形成的结合键不耐碱性水解，其碱煮牢度低于氯代均三嗪型反应染料，但如用乙烯磺酰氨基（—$NHSO_2CH{=}CH_2$）取代时，则可获得较佳的碱处理牢度[58]，不过其反应基的反应性则有较多减弱。

3.1.3. 兼有亲核取代和亲核加成型

赫斯特公司60年代曾研究含有2,2,3,3-四氟环丁烷-1-羧酰氨基的反应染料，其在2-位碳原子上的氟原子受羰基旁1-位碳原子的活化影响，而具有较大的反应性。其在碱性介质中与棉纤维的反应机理可示意如下[14]：



3.1.4. 酸性固着型

绝大多数反应染料均在碱性条件下与纤维素纤维反应而形成化学键的结合，但是美国氰胺公司出品的Cat-cobond反应染料却在酸性条件下应用于棉。它的反应系统为羟甲氨基，在酸与热的催化下能与纤维素纤维起反应，其反应机理可用下式表示之[41]。

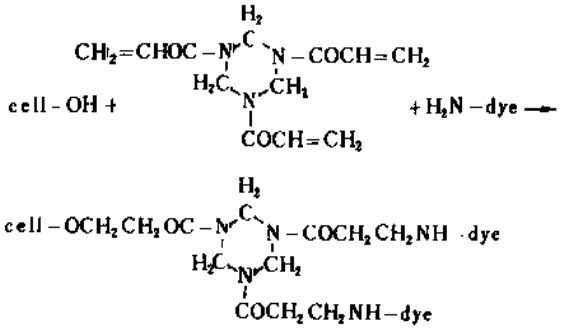
$$dye{-}NHCH_2OH + H_3O^+ \rightleftharpoons dye{-}NHCH_2^+ + 2H_2O$$

$$dye{-}NHCH_2^+ + Cell{-}OH + H_2O \rightleftharpoons dye{-}NHCH_2{-}O{-}Cell + H_3O^+$$

关于羟甲基导入染料发色系统的方式有多种，不少专利曾对此做了相应的介绍[81]。本类反应染料特别适合与分散染料共用于涤/棉混纺织物，这样可避免大多数分散染料在碱性高温条件下易分解变色或影响牢度性能的弊病。本类染料单独用于棉纤维时，会使纤维机械强度下降，在180℃左右固色1min机械强度下降10～20%[144]，而且不能与其它碱性固着的反应染料共用。因此实用价值不大。另外，含膦酸基的Procion T和中国生产的P型反应染料也属此类范畴。

3.1.5. 多官能交链型

本类染料实际上是由含有氨基、羟基等活泼氢原子的染料和具有多官能反应基的无色化合物（也可称作交链固着剂）所组成。通过交链固着剂在染色过程中，使之既与染料反应，又与纤维素的羟基起交链结合作用。本类染料可以看作是反应染料的变种，由于本类染料对棉亲合力低，一般仅适用于棉的轧染和印花。较为重要的交链固着剂为1,3,5-三丙烯酰基六氢均三嗪[11]，BASF公司的Basazol染料即属于此范畴，它与棉及染料的交链机制可用下式表示之[24]：



据介绍[56]，此类交链固着型反应染料有颇高的固着率，一般可达90%。但是由于高度交链作用导致染品手感较差，并有一定的脆损作用。山道士公司的Indosol染料和中国生产的SF型直接交链染料实际上也属这一范畴。

3.1.6. 多反应基类型

由于反应染料在染色过程中有水解副反应发生，传统反应染料的固着率一般仅为60～70%。为了有效地提高反应染料的固着率，染料化学家除去开发新的不易水解的反应基外，还试图通过在一个反应染料分子上引入两个或两个以上的反应基，以期获得较高的固着率，而后者已成为商品反应染料获得高固着率的主要途径。在近期专利中见有带四个乃至更多反应基的染料。

从实用角度看，两个反应基的效果已可达到高固着率的目的，因此引入更多的反应基一般并无太大的实用价值。当然，除去增加反应基以外，染料的水溶性、亲合力及扩散速率亦均有一定影响。关于多反应基的引入，大致有下述二个途径。

(1)在反应染料反应基的一侧，通过适当的联结桥基再引入另一个反应基，如通式(9)。

$$dye—NH—R_1—B—R_2 \quad (9)$$

式中，R_1 和 R_2 为反应基，B 为联结桥基。

(2) 将两个反应染料通过一个中间桥基联结起来，而成多反应基染料，如通式(10)。

$$dye—NH—R_1—B—R_2—dye \quad (10)$$

式中，R_1 和 R_2 为反应基，B 为中间桥基。

反应染料中所含的多个反应基可以是相同的，也可以是不同的(混合反应基)。

在多反应基的反应染料中，氯代均三嗪型反应染料占有重要地位，并有较多专利发表[82]。在近年反应染料专利中，含多反应基的反应染料最为活跃，各大染料公司无不致力于大量开发研究，其专利数至少占反应染料专利总数一半以上。

在西欧商品反应染料中，最早以单独的一套商品牌号问世的是 ICI 公司，该公司 1967 年推出的 Procion SP 染料和 1971 年推出的 Procion H-E 染料皆属此范畴，前者适于棉的印花，后者适于棉的竭染。中国 80 年代投产的 KE 型反应染料专推荐用于竭染，与 Procion H-E 染料为同一类型。它们皆属于含有两个相同的反应基(含有两个一氯均三嗪)，固着率可达 85%。

Procion SP 染料的分子结构并非线性结构，失去了染料的共平面性，直接性较低，所以主要适于印花。SP 染料印花固色后，洗去的水解染料仅为一般 Procion H 染料的 20～10%，因此虽然染料成本较高，但可由得色量增加及印花后的后处理简化而得到补偿。

Procion H-E 染料一般为对称型结构，系由二胺类桥基联结两个分子相同的反应染料，因此分子结构呈线性结构，直接性较高，适用于竭染。如 Procion Yellow H-E4R 竭染率 93%，固色率 83%。ICI 公司近期投产的 Procion H-EXL 染料，系专供深色竭染的商品染料。

早在 60 年代初，中国上海染料公司即着手开发并推出含有多个反应基的反应染料，如适于竭染的 KD 型反应染料和适于印花及轧染的 M 型反应染料(含有两个不同反应基)，后者不但固色率可高达 90%，且反应速度及染料-纤维结合键的耐酸性水解性能优于传统的氯代均三嗪反应染料。70 年代末至 80 年代初，日本住友公司才推出与中国 M 型反应染料相类似的 Sumifix Supra 染料。

瑞士汽巴-嘉基公司指出，增加反应染料分子中反应基的个数对于提高反应染料的固色率是卓有成效的。虽然专利中的反应染料的反应基个数很多，但目前工业化的仍属于含双反应基的染料，这方面国内外已有不少论述[162～164]。所含有的两个反应基可以是相同的，也可以是不同的，其发色系统和反应系统可以是对称的，也可以是不对称的。含有两个氯代均三嗪基的反应染料有：中国 KE 型，KD 型，KP 型，Carofix HE，CCI Re. HE，Neolactive HE，Procion HE，HEXL，SP，Reactofix HE，Reactron HE 等；含有三嗪基和乙烯砜基的反应染料有：中国的 M 型，M-E 型，Cibacron C，Remazol S，Samifir Supra 等。

国外认为，含双反应基的染料是反应染料发展的希望所在。在 1989 年 9 月 18～19 日于英国里兹召开的国际反应染料会议上，与会的八家公司有五家(拜耳、汽巴-嘉基、赫斯特、ICI、住友化学)在会上发表了关于含双反应基染料的报告。由此也可以看出，双反应基染料在反应染料中的重要性。

在双反应基染料中，国外认为含有两种不同反应基的染料可以相互取长补短，在染色温度发生误差的情况下，仍能保持良好的匀染性，染料吸尽性好，无后洗涤问题[160]。所以含有不同反应基的染料成为各国开发的热点。

其实在一般反应染料商品牌号中，也有个别品种含有两个反应基，如 Remazol Black B，Levafix Navy Blue E-BNA，Atlafix Black BFR 等。

3.2. 毛 用

早期用于羊毛染色的反应染料均属于纤维素纤维用的反应染料，因此存在匀染性差、染色过程中有较多水解染料产生，且不易洗除的弊病，往往不得不借助特种助剂来减少这种影响[57]。70 年代以来，伴随着新型反应基的不断开发和专用助剂的配套，这些弊端已逐步得到解决。反应染料用于羊毛染色，可以得到很好的耐洗坚牢度，羊毛制品可以达到国际羊毛局的超级耐洗要求。

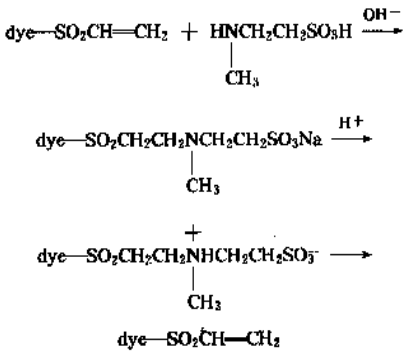
反应染料与羊毛纤维的反应机理和检测，一般较棉纤维复杂[83～94]。毛用反应染料的反应系统分类如下。

3.2.1. 亲核取代型[40,89,95～99]

60 年代末，出现了以 2,4-二氟-5-氯嘧啶及其衍生物为反应基的商品毛用反应染料，如 Drimalan F(S)、Reactolan (Geigy) 和 Verofix (BAY)。这类染料的反应系统由于拥有两个可与毛纤维起反应的活泼氟原子，因此既有较高的固着率和反应性，又在染色过程中水解副反应极少[94]。这种类型的染料天津染料公司曾有试生产 (称 FW 型反应染料)。

3.2.2. 亲核加成型

虽然用于棉纤维的乙烯砜型反应染料也可用于羊毛的染色，但同样存在匀染性不佳的问题[100,101]。赫斯特公司在 Remazol 染料的基础上改进制成专用于羊毛的反应染料 Hostalan。此类染料系将乙烯砜型反应染料与 *N*-甲基牛磺酸于碱性中反应而成，用于羊毛染色时，当染浴升温至沸时，染料逐步分解复原成活泼的乙烯砜基而与羊毛结合，从而获得优良的匀染性。其反应历程可示意如下[102,103]：

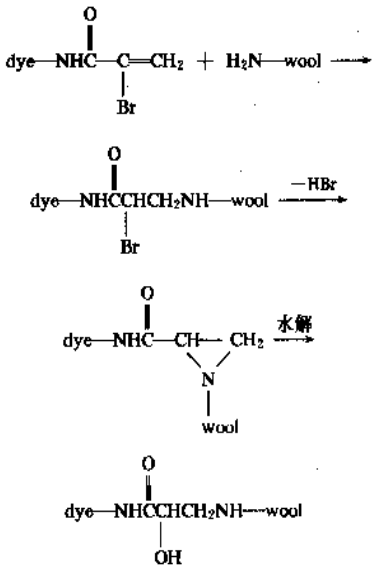


ICI公司推出以丙烯酰胺(—NHCOCH═CH_2)作为反应基的Procilan染料[54]，这类染料的发色系统为1∶2型金属络合偶氮染料，因此除拥有优良的皂洗牢度和匀染性外，还具有相当于铬媒染料的日晒染料。

中国试制的SN型反应染料及上海染料公司试产的W型反应染料均属于Hostalan染料的同系物。

3.2.3. 亲核取代加成型

汽巴-嘉基公司出品的Lanasol染料为专用于羊毛染色的含α-溴代丙烯酰胺基的反应染料，该染料也可用于丝绸染色。它在羊毛染色过程中的化学反应可用下式表示之[54,104]：



从上式中可以看出，反应历程是先经过双键上的亲核加成反应，尔后再通过亲核取代而形成氮丙啶中间产物，最后开环水解成稳定的羊毛-染料键合物。

天津染料公司试产的PW型反应染料即属于此种类型。

除了上述三种反应系统外，还有能与羊毛或染料自身缩聚的含硫代硫酸基(—SSO_3H)染料[105~113]及含β-异硫脲基丙酰胺染料[114~116]。实际前者也可称之为缩聚染料。

对于防缩耐洗整理的改进羊毛来说，60年代后期出品的新型毛用反应染料均能满足其重复耐洗的牢度和鲜艳匀染的色泽要求[117~120]。

为了提高反应染料染羊毛时的匀染性，不少公司还出品配套专用的新型匀染剂[121~125]。

由于毛用反应染料应用较复杂和成本问题，目前在羊毛用各种染料中，毛用反应染料仅占总量3%。

3.3. 聚酰胺纤维用

采用传统的分散染料或酸性染料时聚酰胺纤维进行染色时，往往难以兼顾匀染性和皂洗牢度。ICI公司首先推出聚酰胺纤维用Procinyl染料，该染料为含有反应基的分散染料(也可称作活性分散染料)，其反应系统不含水溶性基，且不局限于单一结构类型，如有氯代均三嗪型、环氧型、2-氯-1-羟乙基和β-氯代乙基磺酰氨基等。此类染料在水介质中十分稳定，先在微酸性染浴中以类似于分散染料形式上染到聚酰胺纤维上，然后在染色后期借助染浴调节至弱碱性而促使染料与纤维反应，以获得既匀染又耐洗的色泽。

曾对此类染料在聚酰胺纤维染色时的化学机理进行过专门研究[26,126]。近年来，也见有采用含叠氮基(如—SO_2N_3)的分散染料(属于活性分散染料)用于聚酰胺纤维染色的研究报道，在高温处理时，叠氮基会迅速分解成活泼的Nitrene，并与聚酰胺反应结合[127]。

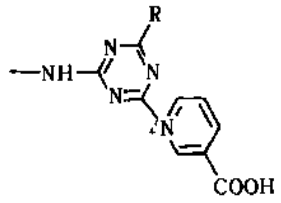
中国试制的活性分散黄2R、橙R、红GR、蓝R，即为适于聚酰胺纤维染色用反应染料，其反应基团全部为β-硫酸酯乙基砜。

3.4. 涤/棉混纺用

目前，在涤/棉混纺织物的印花及连续染色场合，已广泛采用分散/反应染料一浴法工艺，它具有工艺简便，色谱齐全，牢度良好的特点。由于一般反应染料均需在碱性固着，于高温焙烘时，常使不少分散染料品种分解变色。特别是在印花糊料或染浴中有尿素存在时，分散染料沾污棉的情况更较显著。

ICI公司于70年代后期推出适于涤/棉混纺印染的Procion T染料。此类染料采用膦酸基(—PO_3H_2)为反应基，能在适宜的催化剂和微酸至中性介质中，经焙烘后与棉纤维结合。由于它在棉上的固着条件与分散染料在涤纶上的固着条件相适应，因此当与经过选择的分散染料相复配时，能在涤/棉混纺上获得优良的印染效果，尤其在防拔染效果上有其独到之处。ICI公司出品的Procilene PC染料，即为Procion T染料与精选的分散染料复配而成，尤其用于涤/棉混纺印花时，白地洁白，对棉无沾污，可以达到类似涂料印花的白地。

1983年日本化药公司（KYK）开发了一类能在中性浴中高温浸染并与棉纤维反应固着，同时又可与分散染料（精选的Kayacelon T染料）对涤/棉混纺进行一浴一步法染色的Kayacelon React CN染料。本类染料的反应基为一氯均三嗪与3-羧基吡啶反应所生成的季铵盐[146]，反应基结构如（11）：



（11）

季铵盐阳离子与纤维素阴离子（Cell—O⁻）之间有吸引力。这种活性基的反应活泼性高于乙烯砜和二氟一氯嘧啶，但低于二氯三嗪和喹噁啉型[149]。反应基与纤维键合后脱落烟酸（间羧基吡啶）。

1987年ICI公司又推出可在中性条件固色于棉的新的涤/棉混纺用Procilene N反应染料[145]，其染色成本较低，它是由精选的一氯均三嗪染料季铵化而成。

上海染料公司生产的P型反应染料即为含膦酸基的反应染料。此类染料用于涤/棉混纺一浴一步法染色，难以获得深浓色泽，染料本身色谱有限。

上海染料公司生产的R型活性染料和天津染料公司生产的CN型反应染料均为含3-羧基吡啶均三嗪型染料，已有三原色品种，但色谱尚不齐全。

3.5. 毛/腈混纺用

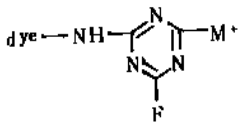
毛/腈混纺的染色，可以采用两浴法和一浴法。从节能和简化工艺、减少废水出发，推荐一浴法染色。一般采用毛用阴离子染料与腈纶用阳离子染料分别上染两种纤维，所以在染色过程中，阴、阳离子染料会发生絮凝和沉淀。虽然选用分散型阳离子染料与阴离子染料混合一浴法染色可解决沉淀问题，但染料上色率低，染色成本高，而且染料色谱有限。

如果在染料分子上既含有可与羊毛发生化学键合的反应基，同时又含有能与腈纶发生盐键结合的阳离子基团，那么就可以利用一种染料进行毛/腈混纺一浴法染色，而同时上染毛、腈两种纤维。为此，国内外进行了不少的研究[150]。

在阳离子染料母体上引入反应基可以得到反应阳离子染料（也称活性阳离子染料），用于毛/腈混纺染色，有较好的鲜艳度和湿处理牢度[151]。

国内外研究的反应阳离子染料中，其所含反应基有氯乙酰基、乙烯砜基、氯代均三嗪基、β-三乙氨基乙烯砜基和氟代均三嗪基等[152~164]。

含有一氟均三嗪基的阳离子染料通式如（12）：



（12）

式中M^+为阳离子基

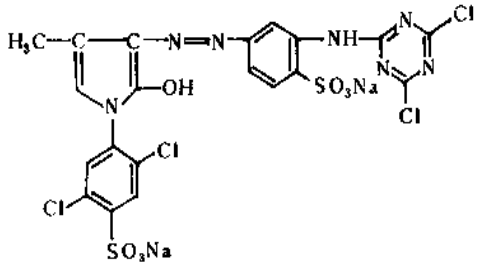
这种结构类型的染料所用发色系统包括有：偶氮型和蒽醌型。染料用于毛/腈混纺一浴法染色，可在两种不同纤维上获得均一的色泽。染料利用率高，可减少污水，有高的竭染率，但是尚缺乏深色谱。

3.6. 重要品种

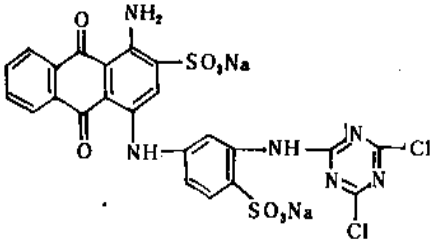
中国将反应染料，根据反应基的不同分成X型、K型、KN型、M型、KE型、KD型、E型、R型、W型等，每种类型的反应染料都有其自相配套的品种，所以品种繁多。现仅就国内外生产的反应染料中重要类型的重要品种加以介绍。

3.6.1. X 型

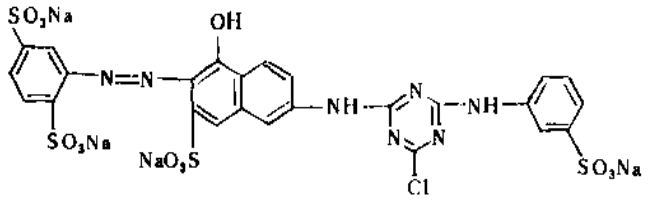
X型反应染料的反应基为三氯均三嗪见结构式（13）、（14）。



（13） 反应嫩黄 X-6G
C.I. 反应黄1(18971)



（14） 反应艳蓝 X-BR
C.I.反应蓝4(61205)



反应艳橙 K-GN
C.I. 反应橙 5

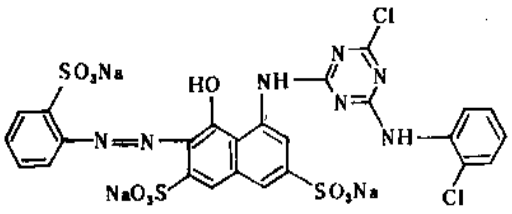
(15)

(13)外观为淡黄色的均匀粉末，水分含量≤5%，不溶物含量≤1%，溶解度（50℃水中）≥100g/L。可在较低温度下固色，适宜于冷染，在20～40℃碱性介质中对纤维素纤维进行固色，固色率约60%，耐碱性水解，不耐酸性水解。

(14)外观为绿光蓝色粉末，在50℃水中的溶解度为70g/L。化学性质比较活泼，反应较快。固色率约60%。对纤维亲合力小，匀染性好，稳定性较差，耐碱性水解，不耐酸性水解，不适于拔染。

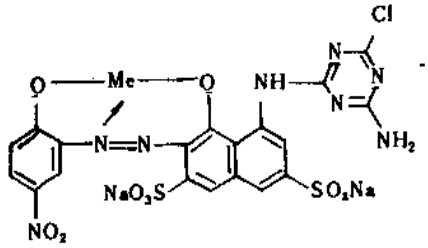
3.6.2. K 型

K型反应染料的反应基为一氯均三嗪，结构式见(15)、(16)、(17)。



反应艳红 K-2BP
C.I. 反应红24

(16)



反应黑 K-BR
C.I. 反应黑8

(17)

(15)外观为橙色粉末，在50℃水中的溶解度≥50g/L，于90℃在碱性介质中与纤维素纤维发生化学键合，水解染料相对含量≤5%，印花固色率≥65%，对硬水不敏感。

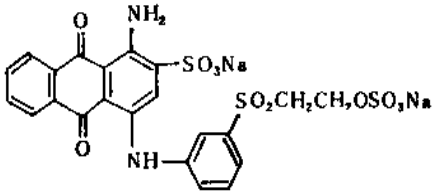
(16)外观为均匀紫红色粉末，水分含量≤7%，50℃水中溶解度≥100g/L，需要在较高温度和在较强的碱剂中固色，适宜于热固色，对纤维的亲合力较大，易染得深色色泽。遇浓硫酸呈蓝光红色，稀释后呈红色，遇稀盐酸为红色，遇稀氢氧化钠为大红色。

(17) 外观为黑色均匀粉末，50℃水中的溶解度≥20g/L，可用于棉、麻、粘胶、丝和锦纶等的染色和印花，适宜于浅色拔染。

3.6.3. KN型

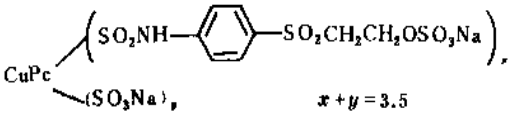
KN型反应染料的反应基为β-硫酸酯乙基砜基结构式见(18)、(19)、(20)。

(18)外观为深蓝色粉末，在50℃水中溶解度50g/L，染料与纤维反应速度快，固色率约为60～70%，对纤维亲合力较大，稳定性与K型反应染料相仿。印花糊料采用淀粉较为适宜，可以拔白。



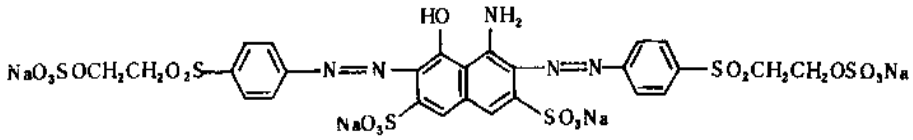
反应艳蓝 KN-R
C.I.反应蓝19(61200)

(18)



反应翠蓝 KN-G
C.I.反应蓝21

(19)



(20)　反应黑KN－B　C.I. 反应黑5(20505)

(19)外观为蓝色粉末，50℃水中溶解度为40～50g/L，其它特性同于反应艳蓝KN-R。

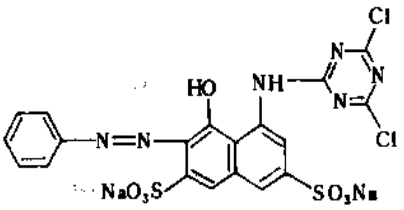
(20)外观为黑色均匀粉末，水分含量≥7%，不溶物含量≤2%，20℃水中溶解度≥10g/L。不适宜于拔染。

4. 生产方法[155,156]

反应染料的生产主要有两条路线，一是先做母体染料，后接反应基；二是先将反应基引入中间体，再合成染料。

4.1. X 型

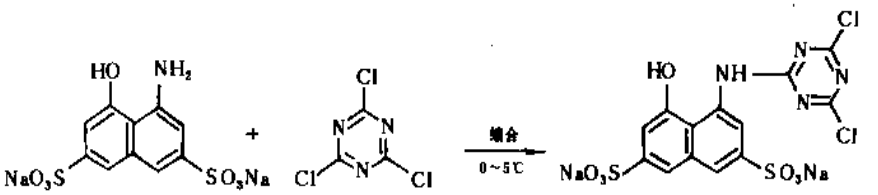
反应艳红X-3B(21)的合成是先将反应基引到H酸上，再经重氮化、偶合而制得。其化学反应式如下。



(21)　反应艳红X－3B

工艺流程见图1。

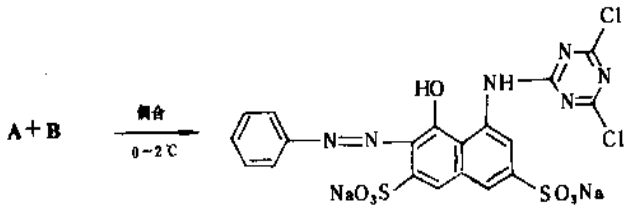
缩合　在溶解锅中加入水、H酸和碳酸钠，搅拌使之溶解。尔后，在缩合锅中加入水和三聚氯氰，搅拌调浆，加冰降温至5℃。由溶解锅加入已溶解好的H酸溶液，同



A



B



反应艳红X－3B

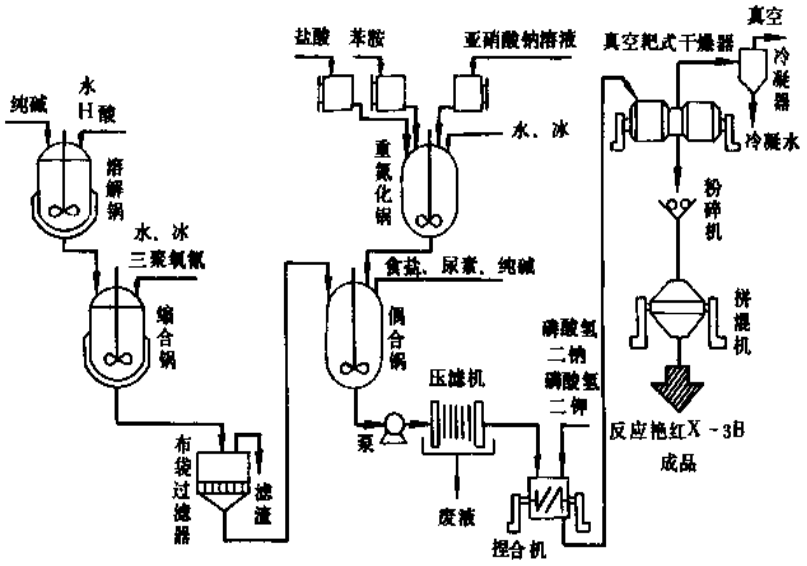


图1　反应艳红 X-3B 工艺流程

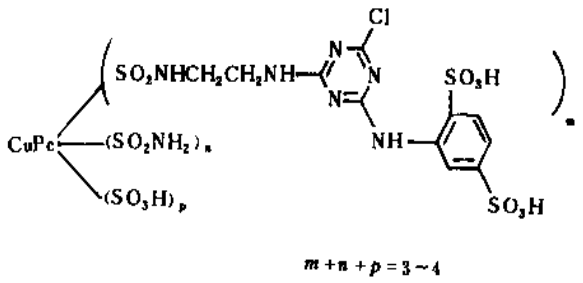
时加入冰和碳酸钠，保持温度为0～5℃和弱碱性，继续搅拌直至反应完全。

重氮化　在重氮化锅中加入水和盐酸，在搅拌下加入苯胺，加冰降温至0℃，加入亚硝酸钠溶液进行重氮化。维持此温度，搅拌至反应完全。

偶合及后处理　当缩合锅中物料反应达到终点后，通过布袋过滤器放到偶合锅中，开搅拌，于0～2℃加入苯胺重氮盐溶液，同时加入碳酸钠溶液以加速偶合反应，至偶合反应完全时pH＝6.8～7.0。加入食盐和尿素进行盐析；经压滤机过滤；滤饼放入捏合机中与无水磷酸氢二钠和无水磷酸氢二钾混合均匀；混合物于85℃进行真空干燥，再经粉碎机粉碎；在拼混机中与元明粉拼混、标准化而得成品。

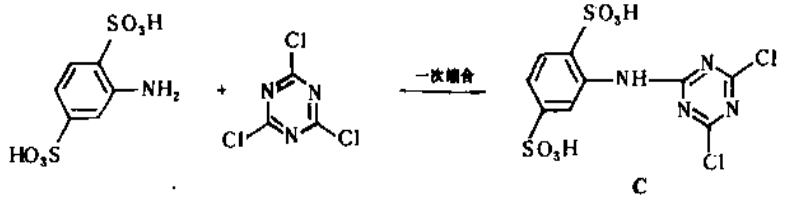
4.2.　K 型

反应翠蓝K-GL (22) 是含有一氯均三嗪基的酞菁染料。铜酞菁经氯磺化生成铜酞菁磺酰氯；另外将苯胺-2,5-双磺酸与三聚氯氰缩合，再与乙二胺缩合，尔后将铜酞菁磺酰氯与二次缩合物进行第三次缩合制得。其化学反应式如下。

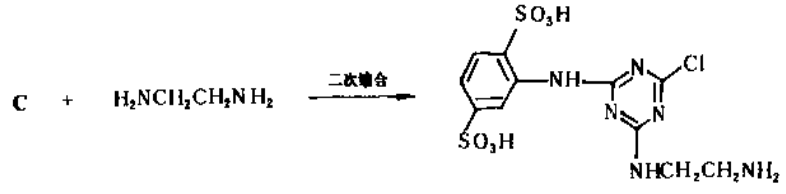


$m+n+p=3\sim4$

(22)　反应翠蓝K-GL



C



D

$$CuPc + ClSO_3H \xrightarrow{\text{氯磺化 } (SO_2Cl)} CuPc-(SO_2Cl)_{3\sim4}$$

（铜酞菁磺酰氯）

E

$$E + D \xrightarrow{\text{三次缩合（氨水）}} CuPc\left(SO_2CH_2CH_2NH\text{-}\langle\text{三聚氯氰环}\rangle\text{-NH-}\langle\text{苯环}\rangle(SO_3H)_2\right)_m(SO_2NH_2)_n(SO_3H)_p$$

$m+n+p=2\sim4$

反应翠蓝 K-GL

工艺流程见图2。

氯磺化　将氯磺酸加入氯磺化锅中，搅拌下加入铜酞菁，温度不超过50℃，加完后升温至130℃左右，继续搅拌4h，降温至65℃，加入氯化亚砜，搅拌至反应完全。到达终点后放入已加有水的稀释锅内，冷却至5℃以下，停止搅拌，静置数小时，上层清液打入废酸池，下层物料加水打浆，过滤，滤饼用冰水洗涤，吸干。

一次缩合　在一次缩合锅中先加入水和冰，搅拌下加入三聚氯氰，搅拌打浆均匀后加入苯胺-2,5-双磺酸，同时加冰和碳酸钠溶液，保持5～10℃，pH6～6.5，搅拌至反应完全。

二次缩合　在二次缩合锅中加入水和盐酸，搅拌下加入乙二胺，再加入一次缩合物料，用直接蒸汽和碳酸钠使温度在45～50℃，pH 6.5～7.0，搅拌至反应完全。

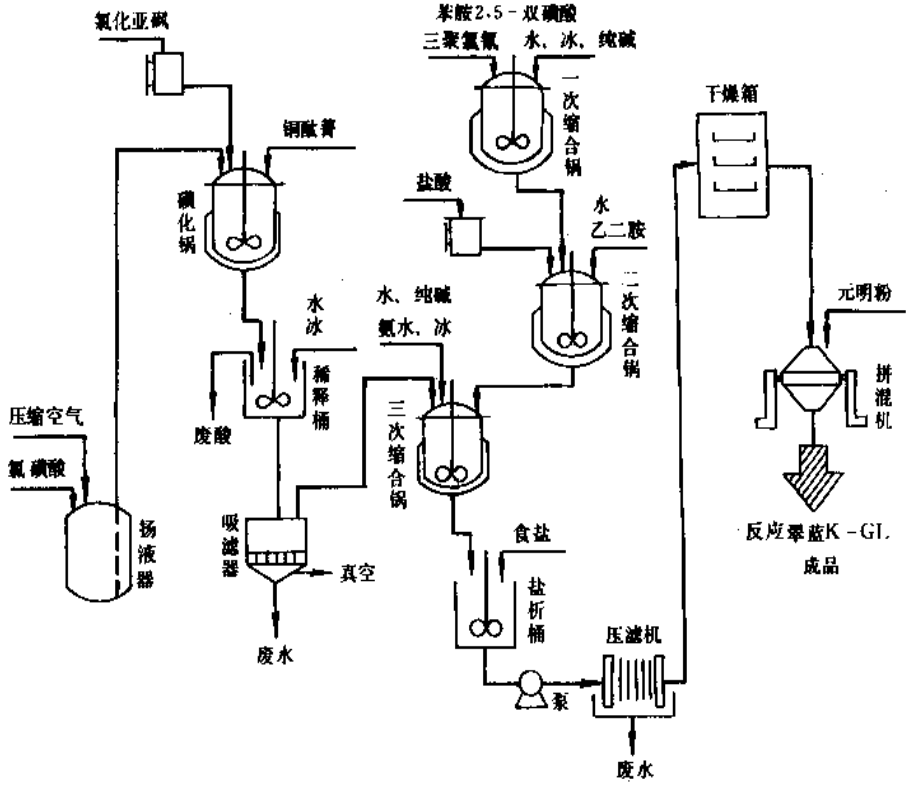
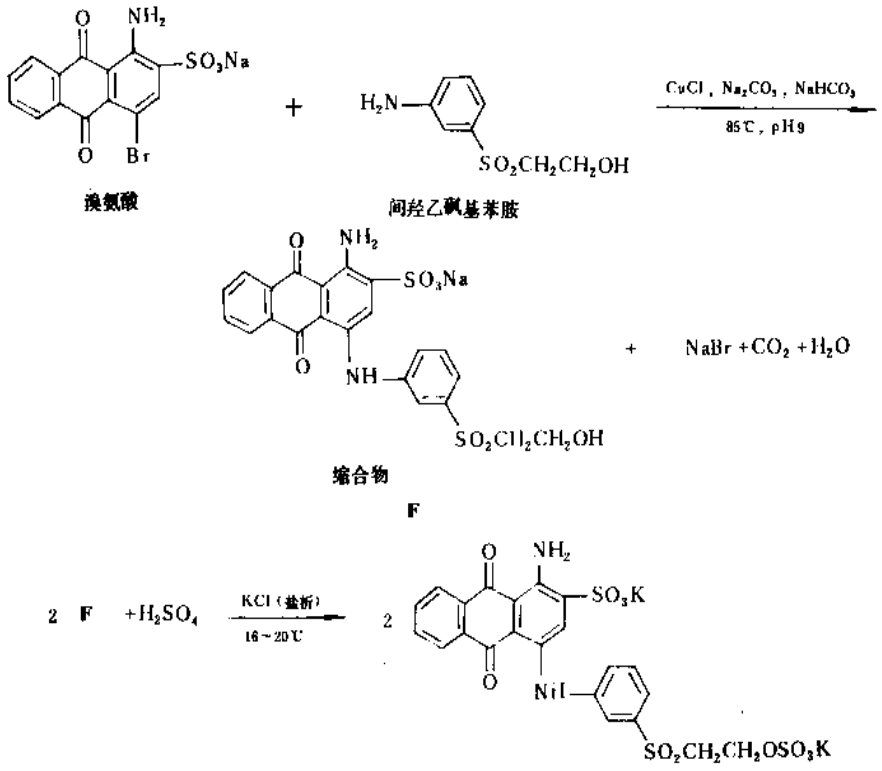


图2　反应翠蓝K-GL工艺流程



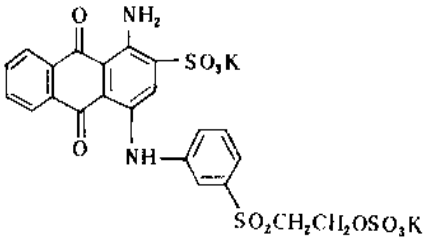
反应艳蓝 KN－R

三次缩合　在三次缩合锅中加入已洗净吸干的铜酞菁磺酰氯滤饼，加少量水打浆，用碳酸钠中和至pH6.5～7.0，加入氨水和冰，保持15～20℃。将二次缩合物料投入，升温至30～35℃，加入液碱使pH 9.0～9.5，待物料全溶后，继续搅拌至反应完全。

后处理　反应完毕后，将物料放入盐析桶内，在搅拌下加入食盐进行盐析；用压滤机过滤，再经干燥、粉碎，与元明粉拼混、标准化而得成品。

4.3.　KN型

反应艳蓝KN-R(23)是含有β-硫酸酯乙基砜的蒽醌型染料。它是由溴氨酸经缩合、酯化而成。其化学反应式如下：



(23)　反应艳蓝KN－R

反应艳蓝KN-R制法

缩合　缩合锅内加水搅拌升温至85℃，加入碳酸钠和碳酸氢钠，使之全溶。然后加入已经溶解完全的溴氨酸溶液和间（β-羟乙基砜）苯胺，调整体积，于85℃将氯化亚铜分批加入，加毕维持温度85℃，pH=9继续搅拌之。缩合达终点后，趁热过滤，滤饼干燥得缩合物。

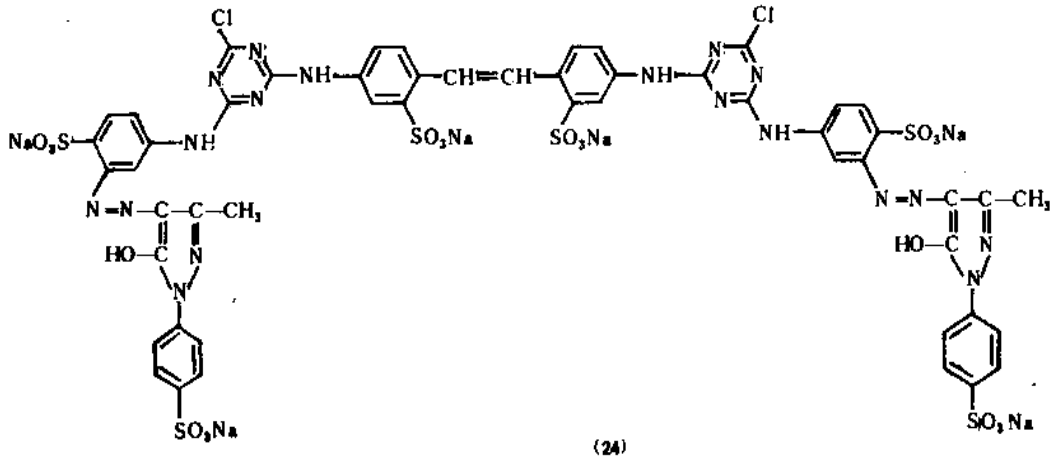
酯化　在酯化锅中加入硫酸，搅拌冷至10～20℃，均匀缓慢加入缩合物，加毕搅拌10h，尔后将其加入冰盐水中稀释（25℃），静置，过滤。

精制与后处理　在溶解锅内加入冰水，开动搅拌，加入酯化物滤饼，再慢加轻质碳酸钙，并按染料溶液体积加入适量活性炭，搅拌，过滤，按滤液体积加适量氯化钾，待染料析出后过滤、干燥、粉碎、标准化而得成品。

反应艳蓝KN-R的制备也可采用另一条工艺路线，即间羟乙基砜苯胺先进行酯化，得到间位酯——间(β-硫酸酯乙基砜基）苯胺，再与溴氨酸缩合、精制、盐析而成。

4.4.　KE型

反应嫩黄KE-3G（24）系含有两个一氯均三嗪基的双反应性染料，染料的固着率，推荐用于竭染。它是由DSD酸与三聚氯氰缩合，再与间二氨基苯磺酸缩合，重氮化，与吡唑啉酮衍生物偶合，经后处理而成。化学反应式如下。



(24)

反应嫩黄 KE－3G、反应嫩黄 KD－3G

反应嫩黄 KE-3G 制法：

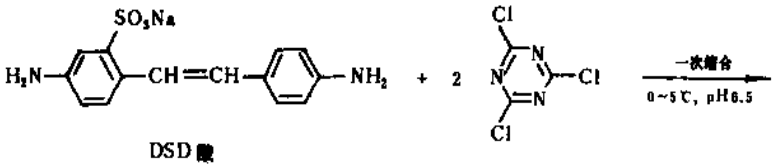
一次缩合　在锅内加适量水、冰和三聚氯氰，搅拌打浆，加入预先已溶解的 DSD 酸溶液，于 0～5℃进行缩合，用碳酸钠溶液控制 pH，直至反应达到终点。

二次缩合　将间二氨基苯磺酸溶液均匀加入到一次缩合物中，搅拌，加醋酸钠使 pH＝5，升温至 40℃，反应 2h，加冰降温至 30℃，用液碱控制 pH＝8.5，加入适量亚硝酸钠溶液。

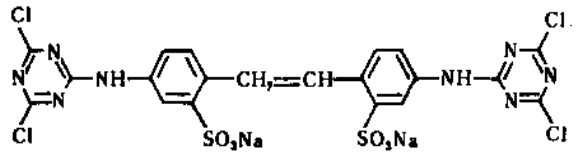
重氮化　在重氮锅内加入适量冰、水和盐酸，开动搅拌，将二次缩合物均匀加入重氮锅中，温度 12～15℃。

偶合　将 1-(4′-磺酸基苯基)-3-甲基-5-吡唑啉酮溶解（用液碱），加入碳酸钠，搅拌全溶后，将其加入到重氮盐中进行偶合，直至终点。

后处理　偶合完毕后，升温至 40℃，按体积加入定量氯化钾及氯化钠，盐析，过滤。滤饼干燥、粉碎、标准化而得成品。

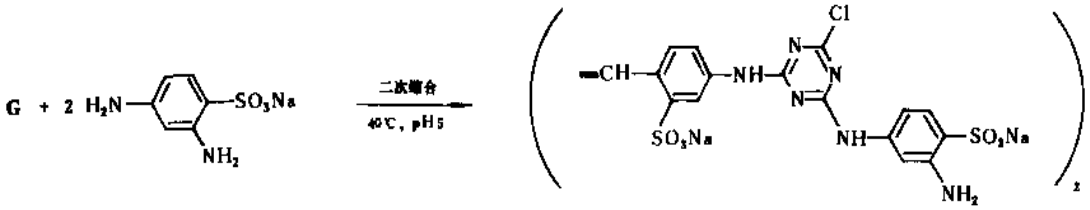


DSD 酸



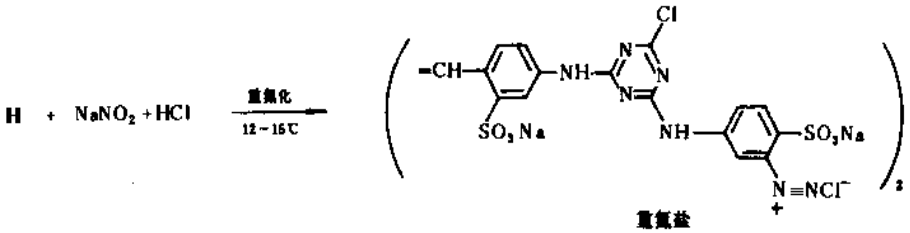
一次缩合物

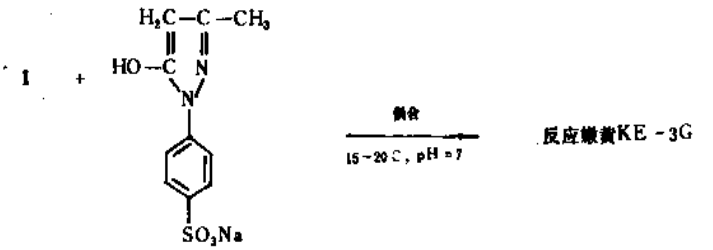
G

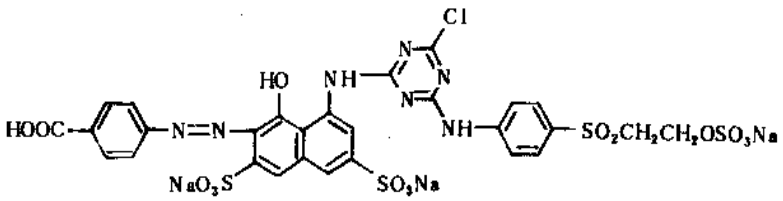


二次缩合物

H



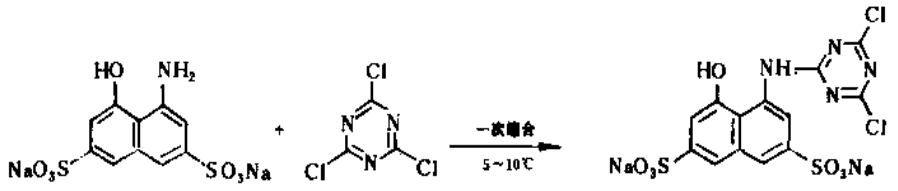




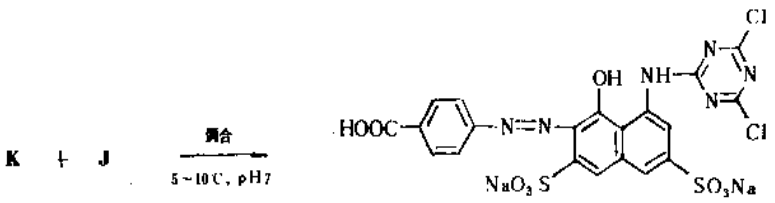
(25)　反应艳红 M-8B

4.5. M 型

反应艳红 M-8B (25) 系含有一氯均三嗪基和 β-硫酸酯乙基砜基两种不同反应基的双反应性染料，染料与纤维反应速度快，上染率高，对纤维亲合力低。在印染过程中，生成的水解染料少，易于洗涤，既耐酸性水解，又耐碱性水解。合成反应艳红 M-8B 的化学反应式如下。

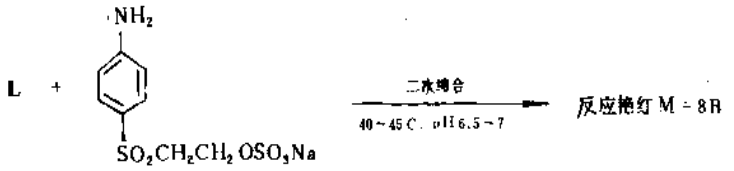






偶合物

L



反应艳红 M-8B 制法：

一次缩合　在缩合锅中加入水和冰，再加入三聚氯氰，搅拌打浆，然后预先溶解好的 H 酸溶液于 5～10℃加入锅中，用冰和水调整总体积，5～10℃继续搅拌直至终点。

重氮化　在重氮锅中加入水和对氨基苯甲酸，开动搅拌，加入盐酸，加水调体积，根据分析校正用量，再加盐酸，于温度 0～5℃加入亚硝酸钠溶液进行重氮化。

偶合　将一次缩合物过滤放入偶合锅内，开搅拌加入重氮液，搅拌均匀后，加入碳酸钠溶液中和至 pH＝6.8～7.0，5～10℃继续搅拌直至重氮盐消失。

二次缩合　将已溶解好的对(β-硫酸酯乙基砜基)苯胺溶液加入到偶合液中，于 1～2h 内升温至 40℃，继续搅拌 2h，用 20%碳酸钠溶液控制 pH＝6.5～7.0，再保温搅拌至终点。

后处理　将上述二次缩合物用盐酸调至 pH5，按体积加入氯化钾，搅拌，维持 pH5，放料压滤、烘干、粉碎、标准化而得成品。

5. 产品分析

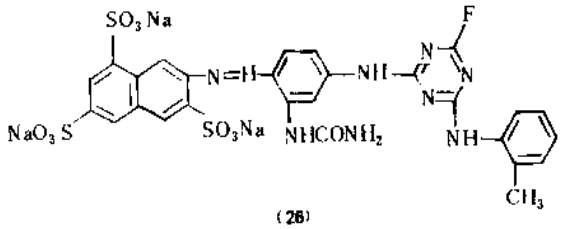
反应染料的分析，要求同时检定染料的发色系统和反应系统。

染料的发色系统可以根据不同类别采用传统方法进行检定[128]。但是，当反应染料与纤维素纤维反应后再来检定反应基，却是较为复杂和困难的。如何在纤维素纤维上证明反应染料的方法可参阅文献[129，130]，这些方法与染料-纤维结合键在酸性或碱性水解时的稳定度有关。

关于反应染料在羊毛上的固着程度，可以采用溶剂萃取法进行测定[131~134]。当然，近年来迅速发展的高压液相色谱分析亦是十分有效的方法。

例如，瑞士汽巴-嘉基公司生产的 Cibacron Yellow F-3R 反应染料的分析[158]。通过纸上层析方法得知它是单一染料组分，并非拼混的染料品种。将商品染料用 DMF-乙醚法及醋酸钾沉淀法进行提纯，分别得到精制染料 A 和 B。用还原氧化法可以证明该染料为偶氮型结构，即发色系统为偶氮类。按一般染料剖析方法可分别测出其重氮组分和偶合组分的结构。将少量提纯的染料 A 于 60℃碱性介质中加少量还原剂水解得水解物，将其滴入硫氰化钾-三氯化铁试剂中，红棕色马上消失，变成无色溶液，显示出有氟离子存在的可能性。为了进一步证实，将水解物滴于茜素-锆试纸上，颜色由紫变为金黄，也表明有氟离子存在。将精制染料 B 用氯化亚锡盐酸溶液加热回流 8h，趁热过滤，所得灰白色固体经纸上层析与已知三聚氰酸对比，R_f值及灰白色背底上的棕色斑点完全一致，两者的化学性能也相同。

从而证明了该染料的反应系统为三聚氟氰。由以上全部分析得知，Cibacron Yellow F-3R 为氟代均三嗪型偶氮染料，化学结构如 (26)。



(26)

关于反应染料的分析与剖析国内已有专著介绍，可以参看文献[157]。

6. 毒性与环境保护

虽然反应染料并非有毒的化学品，但从公共环境角度看，在废水中增加有机碳和色素是令人反对的。从废水中有效地去除反应染料的技术有化学凝聚、氧

化[135,136]、活性炭吸附[137]、高聚物吸附/离子交换[138,139]、高能辐射[140]及电解法[141]。

在反应染料生产中，大多在最后工艺中有盐析操作，因此产生大量含盐废水，目前可以采用浓缩焚烧法，同时还能有效地回收食盐。

7. 经济概况

当今，反应染料已经发展成为纤维素纤维用染料的最重要类别之一，在染料工业和纺织印染工业中占有很重要的地位，世界各国和各大染料公司无不大力发展。在纤维素纤维用染料中，虽然反应染料起步较晚，但是大有后来居上之势。

由于反应染料的研究和生产一直相当活跃，新品种和新用途不断涌现，其应用范围日趋扩大，几乎遍及纺织印染行业的各个领域，并在非纺织品上（如皮革、纸张等）的应用日渐增多，从发展来看，反应染料是令人瞩目的一类染料。

70 年代中期世界纤维素纤维印染年耗反应染料约 23kt，1983 年为 45 kt，1988 年达 60 kt，约占世界纤维素纤维用染料总量 20%，约占世界染料总消耗量 10%。

国外对 1979～1988 年的十年间纤维素纤维用染料量进行过统计，直接染料用量未变，反应染料用量猛增（增长 50%），而还原、硫化和冰染染料用量大幅度下降[159,160]。

美国近 20 年来，反应染料的生产获得很大发展，1960 年产量仅占染料总产量 0.2%，1970 年为 1%，1976 年为 1.4%（反应染料产量 1160 t），1986 年为 5%（产量 5350 t），1987 年为 8.7%（产量 10.1 kt），1988 年为 9%（产量 11.5 kt）。美国 1988 年反应染料产量相当于 1985 年产量的 3.7 倍。80 年代以来，美国一些化学公司收缩染料的生产，但在反应染料的生产和应用上却有明显的发展。

欧洲纺织印染工业比较发达，其染料的消耗量约占世界 1/7，其染料消耗情况见表 3。

表 3　欧洲纺织印染消耗染料量　　单位：kt

染料类别 \ 年度	1983	1986	1989	1992（预计）	年均增长率 %
棉用染料小计	39.5	40.5	41.5	42.3	0.7
其中反应染料	9.5	10.5	11.5	12.3	3.5
分散染料	10	10.5	10.8	11.1	1.2
其它染料	26.5	26	20.7	27.6	0.5
染料总计	76	77	79	81	0.7

在 80 年代期间，欧洲反应染料的消耗量年均增长率远远超过其它各类染料，而且其它纤维素纤维用染料几乎无甚增长，有的类别还呈下降之势。至 80 年代后期，反应染料的实际消耗量已经超过分散染料。

在日本，反应染料的用量增长十分迅速，1960 年为 600 t，1970 年为 1600 t，1980 年为 5000 t，至 1990 年高达 14 kt[161]。日本历年来反应染料的生产、进出口和销售情况见表 4。

表 4　日本历年反应染料情况　　单位：t

年度	产量	占染料总量 %	销售量	出口量	进口量	国内消耗量
1970	667	1.3	639	0	956	1595
1975	2362	5.6	2329	0	1496	3825
1980	4710	9.2	4751	1216	1539	5074
1985	6195	11.3	6181	1936	2449	6694
1986	9445	16.2	9176	2872	2558	8862
1987	10876	17.3	10749	2599	3423	11573
1988	11206	17.2	11247	3086	3876	12037
1989	14998	21.1	14682	4965	3952	13615
1990	16388	25.3	15993	5550	3993	14436

日本反应染料产量已占染料总产量约 1/4（增白剂除外），仅略低于分散染料，在各类染料中居第 2 位。70 年代末以来，日本反应染料在纤维素用各类染料中所处的地位已发生显著变化。日本 1980～1990 年纤维素纤维用各类染料生产情况及其总量中所占比例见表 5。

表 5　日本棉用染料产量表

类别 \ 项目		1980 年	1985 年	1988 年	1989 年	1990 年
反应染料	产量，t	4710	6195	11266	14998	16388
	占棉用染料，%	27.5	35.0	46.6	52.2	53.5
	占染料总量，%	9.2	11.3	17.2	21.1	25.3
直接染料	产量，t	3184	4950	5500	5887	5864
	占棉用染料，%	18.6	28.0	22.7	20.5	19.1
	占染料总量，%	6.2	9.0	8.4	8.3	9.1
硫化染料	产量，t	2910	1973	2651	2858	2953
	占棉用染料，%	17.0	11.2	11.0	10.0	9.6
	占染料总量，%	5.7	3.6	4.0	4.0	4.6
还原染料	产量，t	2371	2294	2624	2788	3082
	占棉用染料，%	13.9	13.0	10.9	9.7	10.1
	占染料总量，%	4.6	4.2	4.0	3.9	4.8
冰染染料	产量，t	3937	2271	2142	2182	2348
	占棉用染料，%	23.0	12.8	8.9	7.6	7.7
	占染料总量，%	7.7	4.1	3.3	3.1	3.6
棉用染料小计	产量，t	17103	17683	24183	28713	30635
	占染料总量，%	33.3	32.3	36.8	40.5	47.4

由表5可看出，在日本染料生产中，反应染料的增长最快，至1990年反应染料已占棉用染料的一半以上。

中国自50年代末期发展反应染料以来，在生产方面也获得了较大的进展。1990年产量（不包括台湾省）相当于1980年2.3倍。中国历年反应染料产量及在染料总产量中的比重见表6。

表6 1980～1990年中国反应染料产量表

年度	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
产量,t	4078	4019	4540	5680	6255	5846	6269	7969	10941	9389	9500
占染料总量,%	6.3	5.3	5.3	7.6	8.3	6.5	6.0	6.8	7.5	6.6	7.7

中国反应染料的出口也在逐年增长，而进口量一直保持在很低的水平。出口约2500 t，进口量约10 t。

中国台湾省虽然反应染料起步较迟，但近年来发展极为迅速，1990年产量已达4676 t，约占染料总量20%（增白剂除外），相当于1985年产量的22倍多。台湾省1990年棉用染料产量约13000 t，其中反应染料占36%。

由于反应染料的优越性日益为人们所认识，所以引起各个染料公司的极大重视，在各类染料中，目前以反应染料发表的专利数最多。根据对美国化学文献统计，1981～1989年反应染料登载的专利数达831件（指合成部分），高于其它各类染料。从日本公开特许来看，近几年间发表的各类染料数也以反应染料最多。

对反应染料的研究大力开展，促进其品种的发展。根据《染料索引》所载品种统计，自1975～1987年间，以反应染料增加的品种最多，居各类染料之首，详见表7。

表7 《染料索引》品种数比较

类别＼项目	1975年	1982年	1987年		1987年与1975年相比	
	品种数	品种数	品种数	比上一版增长数	品种增加数	品种年均增加数
反应染料	648	745	907	162	259	21.6
直接染料	1362	1415	1468	53	106	8.8
还原染料	423	426	435	9	12	1.0
冰染染料	250	253	253	0	0	0
硫化染料	218	222	227	5	9	0.8
棉用染料小计	2904	3061	3290	229	386	32.2
分散染料	1106	1206	1295	89	189	15.8
酸性染料	1900	2011	2127	116	227	18.9

历年《染料索引》所载各色谱反应染料的品种数见表8。

表8 《染料索引》反应染料品种数

年代＼色谱	黄	橙	红	紫	蓝	绿	棕	黑	合计
1966	33	25	54	11	41	0	15	16	195
1971	79	60	115	22	101	18	22	32	449
1975	124	82	169	31	155	22	27	38	648
1978	134	86	176	34	175	23	28	41	697
1982	141	94	189	34	188	23	34	42	745
1988	171	113	230	41	234	24	47	46	906

反应染料具有十分齐全的色谱，并拥有高的水溶性，良好的匀染性，色泽鲜艳，应用工艺简单，使用对象广泛，可以印花，也可以染色。相对于还原、冰染和硫化染料来说，有利于环境治理和废液中不允许的化学品含量少。由于应用工艺简便，甚至可以采用冷轧堆工艺染色，从节能和经济角度考虑也是具有吸引力的。所以在棉用染料中，反应染料的重要性非其它类染料所能比拟，今后使用量会进一步增长。

诚然，从更高的要求来看，更完全的固着率、更简便的应用方法、更广泛的应用场合将是反应染料今后发展的目标和改进方向。

参考文献

[1] *Res. cellulose*, 1, 34(1895).
[2] *Ber.*, **39**, 1599(1906).
[3] US 1567731(1926), Fritz Günther.
[4] *J. Soc. Dyers Colour*, **42**, 53(1926).
[5] US1886482(1927), (Barry Hocken).
[6] Guthrie, John. D., *Am. Dyestuff Rep.*, **41**, 13(1952).
[7] GB 341461.
[8] DD 743766.
[9] GB 587467(1947), (Soc. Pour l' Ind. Chem. & Bale.).
[10] *Angew Chem., Int. Ed. Engl.*, **2**, 20(1963).
[11] GB 712037 (1954), HOE DD 953103(1956), (HOE).
[12] *Text. Res. J.*, **22**, 584(1952).
[13] *Chimia*, **19**, 261(1965); GB 772030(1957); 774925(1957); 781930(1957), (ICI).
[14] Beech, W. F., "Fibre-Reactive Dyes", p. 13, Logos Press, London Eng., 1970; GB 1238913, (HOE).
[15] Wegmann, J., *S. Soc. Dyers colour*, **76**, 205(1960).
[16] *Colourage*, 18(15), 33～34(1971).
[17] Venkataraman, K., "The Chemistry of Synthetic Dyes", 1970.
[18] *Rev. Prog. Color Relat. Top.*, **3**, 73(1972).
[19] 同[18], **7**, 23(1976).
[20] Vortrag Zur, *Melliand Textilber.*, **42**, 1167(1961).
[21] Capponi, M., *Am. Dyestuff Rep.*, **53**, 913(1964).
[22] GB 1120761.
[23] BAY, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3**, 408(1964).

[24] Hensel, H. R. *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.*, **4**, 312(1965).
[25] Baumgarte, U., *Melliand Textilber.*, **44**, 267(1963).
[26] Scott, D. F., Vickerstaff, T., *J. Soc. Dyers colour*, **76**, 104 (1960).
[27] 同[14], p. 262.
[28] Derbyshire, A. N., *J. Soc. Dyers Colour*, **81**, 584(1965).
[29] *Ciba Rev.*, (2), 46(1967); (4), 41(1967); (2), 39(1968).
[30] Haigh, D., *Int. Dyer*, **144**, 116(1970).
[31] GB 1169254(1970), BAY.
[32] *Text. Prax.*, **26**, 499(1971).
[33] 田村尚一, 染色工業, 26, 93(1978).
[34] Graham, L. A., Suratt, CA *Am. Dyestuff Rep.*, 67(7), 36 (1978).
[35] Egli, E., *Textilveredlung*, **8**, 495(1973).
[36] *Text. prax.*, **26**, 164(1971).
[37] H. U. Von Der Ehz, *Textilveredlung*, 7, 297(1972).
[38] GB 1361206 (1972), HOE.
[39] *Ciba Rev.*, (6), 50(1963).
[40] Asquith, R. S., *J. Soc. Dyers Colour*, **87**, 181(1971).
[41] Venkataraman, K., "The Chemistry of Synthetic Dyes", vol. 6, Academic Press, Inc, Eng., 1972.
[42] "The Theory of Coloration of Textiles", p. 326, The Dyers Company Publications, Trust White Rose Press Ltd., Eng., 1975.
[43] 大连工学院染料教研室, 染料, (3/4), 5～9(1973); 沈阳化工研究院染料情报组, 染料, (3/4), 41～43(1973); Rattee, I. D., *J. Soc. Dyers Colour*, **85**, 23(1969)。
[44] "Colour Chemistry", p. 201, Applaton-Century-Crafts, New York, 1971.
[45] Robinso, T., *Text. Chem. Color.*, **9**, 264(1977).
[46] Paul Rys, Heinrich Zollinger, *Text. Chem. Color.*, **6**, 62 (1974).
[47] Kollodzeiski, N., *Melliand Textilber.*, **45**, 51(1964).
[48] *Rev. Text. Prog.*, US. Ed., **11**, 218(1959).
[49] *Int. Dyer*, **144**, 125(1970).
[50] *Rev. Text. Prog.*, London Ed., **14**, 297(1962).
[51] Fritz, O., *Melliand Textilber.*, **49**, 1444(1968).
[52] 同[51], **41**, 1533(1960).
[53] GB 947647(1962), (ICI); GB 966803(1964), (ICI)。
[54] Derbyshire, A. N., *Int. Dyer*, **131**, 21(1964)., Graham, J. G., *Int. Dyer*, **138**, 367(1967).
[55] Mäusezabl D., *Textilveredlung*, **5**, 839(1970).
[56] Wegmann, J. *Melliand Textilber.*, **49**, 687(1968).
[57] *Wool Sci. Rev.*, **49**, 13(1974); **50**, 22(1974).
[58] Stamm, O. A., *J. Soc. Dyers Colour*, **80**, 416(1960).
[59] "Colour Index", 3rd Ed., vol 3, p. 3391(1971); vol 5, p. 5249(1975); vol. 6, p. 6265(1975).
[60] *Rep. Prog. Appl. Chem.*, **56**, 141(1971); **57**, 99(1972); **58**, 113(1973); Abrabart, E. N., "Dyes and Their Intermediates", 2nd Ed., p. 185, Chemical Publishing, New York, 1977.
[61] Rattee, I. D., Breuer, M. M., "The Physical Chemistry of Dye Adsorption", p. 224, Academic Press, Inc., New York & London, 1974.
[62] Rys, P., Zollinger, H., "Fundamentals of The Chemistry and Application of Dyes", p. 62, Wiley-Interscience, New York & London, 1972.
[63] *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, **3**, 67(1972).
[64] Peters, R. H., "Textile Chemistry", vol 3, p. 581, Elsevier Scientific Publishing Co., Inc., New York 1975.
[65] DD 1112225 (1961), Ciba.
[66] US 3847894(1972), (ICI); GB 1368824(1972), (ICl); Jpn. Kokai Tokkyo Koho 01—170661(1987), MCI.
[67] US 2892829(1955), ICI.
[68] GB 1090297(1967), ICI; EP Appl. 345577(1988), BAY; Jpn Kokai Tokkyo Koho 01-170665(1987), MCI.
[69] DD 1148341(1962), Geigy; Brit. Pat. 1191741(1970), Geigy.
[70] DD 1233521; DE-OS 3727909(1987), HOE.
[71] DE-OS 3743236(1987), BAY; EP Appl. 325246(1988), NSK; Jpn. Kokai Tokkyo Toho 01-161063(1987), MCI.
[72] *Melliand Textilber.*, **40**, 1036(1959).
[73] Vickerstaff, T., *J. Soc. Dyers Colour*, **73**, 237(1957).
[74] *J. Soc. Dyers Colour*, **78**, 453(1962).
[75] Sumner, H. H., *Melliand Textilber.*, **42**, 1161(1961).
[76] *Bayer Farben Rev.*, **9**, 29(1964); 侯毓汾、张壮余、程侣柏, 化工技术资料染料及中间体专业分册, (7/8), 5～8 (1963)。
[77] GB 891601(1962), (ICI).
[78] *Colourage*, **17**, 31(1970).
[79] GB 1051684(1966), Geigy.
[80] *Text. Res. J.*, **40**, 392(1970).
[81] GB 1006131(1965), ACy; GB 1218479(1970), ACy.
[82] GB 1220823(1971), (ICl).
[83] Shore, J., *J. Soc. Dyers Colour*, **84**, 408(1968).
[84] *Chimia*, **15**, 117(1961).
[85] "Proc. Int. Wool Text. Res. Conf.", Paris (Cirtel), (3), 301 (1965).
[86] *Melliand Textilber.*, **43**, 1297(1962).
[87] *Text. J. Aust.*, **43**, 61(1968).
[88] *Text. Prax.*, **25**, 292, 351, 428, 621(1970).
[89] *Text. Prax.*, **17**, 171(1962).
[90] Zahn, H., *Textilveredlung*, (3), 241(1968).
[91] "Proc. Int. Wool Text. Res. Conf.", Paris (cirtel), 137, 321 (1965).
[92] Baumaun, H., *Textilveredlung*, **5**, 506(1970).
[93] *J. Soc. Dyers Colour*, **91**, 133(1975).
[94] Reinert, G., *Melliand Textilber*, **49**, 1313(1968).
[95] Shore, J., *J. Soc. Dyers Colour*, **84**, 413, 545(1968).
[96] *Text. Prax.*, **17**, 577(1962).

[97] "Proc. Int. Wool Text. Res. Conf.", Paris(Cirtel), (3), 305 (1965).
[98] Lewis, D. M., ph. D. Thesis, Leeds University, 1966.
[99] Gale, D. J., *J. Soc. Dyers Colour*, **90**, 97(1974).
[100] *Text. Chem. Color.*, (1), 282(1969).
[101] Hans-Ulrich, *Melliand Textilber.*, **52**, 687(1971).
[102] *Int. Dyer*, **154**, 77(1975).
[103] Holt, R. R. D., *J. Soc. Dyers Colour*, **91**, 38(1975).
[104] *Text. Chem. Color.*, (1), 282(1969).
[105] Venkataraman, K., "The Chemistry of Synthetic Dyes", vol 7, p. 35, 1974.
[106] Luttringhans, H., *Am. Dyestuff Rep.*, **53**, 728(1964).
[107] *Text. Chem. Color.*, (1), 462(1969).
[108] US 3420615.
[109] Milligan, B., *Text. Res. J.*, **31**, 18(1961).
[110] Osterloh, F., *Melliand Textilber.*, **44**, 57(1963).
[111] Robson, A., *J. Soc. Dyers Colour*, **88**, 27(1972).
[112] Asquith, R. S., *J. Soc. Dyers Colour*, **87**, 116(1971).
[113] Guise G. B., Stapleton, I. W., *J. Soc. Dyers Colour*, **89**, 168(1973).
[114] Guise, G. B., *J. Soc. Dyers Colour*, **91**, 223(1975).
[115] 同[114], p. 259.
[116] 同[59], p. 3705.
[117] *Text. Manuf.*, **93**, 122(1967).
[118] Lewis, D. M., *J. Soc. Dyers Colour*, **88**, 93(1972).
[119] Cochett, K. R. F., *J. Soc. Dyers colour*, **92**, 141(1976).
[120] Bellhouse, E., *J. Soc. Dyers Colour*, **91**, 33(1975).
[121] 同[118], p. 501(1968).
[122] 同[119], p. 461(1969).
[123] *Text. Res. J.*, **40**, 410(1970).
[124] Gilchrist, A. K., Rattee, I. D., *Text. Chem. Color.*, 6, 153 (1974).
[125] Gibson, J. D. M., *J. Soc. Dyers Colour*, **86**, 298(1970).
[126] Elöd, I. E., *Melliand Textilber.*, **41**, 1377(1960).
[127] Griffiths, J., *J. Soc. Dyers Colour*, **93**, 455(1977); **94**, 65(1978).
[128] Clayton, E., "Identification of Dyes on Textile Fibres", 2nd Ed., The Society of Dyers & Colourist, Bradford, Eng., 1963.
[129] *Melliand Textilber.*, **40**, 1304 (1959).
[130] Jordinson, F., *J. Soc. Dyers Colour*, **78**, 122(1962), **80**, 202 (1964); **84**, 205(1968); **86**, 524(1970); **88**, 117(1972); **90**, 23, 55(1974).
[131] *J. Soc. Dyers Colour*, **85**, 113(1969).
[132] Christoe, J. R., *J. Soc. Dyers colour*, **86**, 210(1970).
[133] Asquith, S., *Text. Res. J.*, **48**, 1(1978).
[134] Rouethe, H. K., *Text. Res. J.*, **41**, 518(1971).
[135] *Text. Chem. Color.*, **3**, 239(1971).
[136] 同[135], **8**, 73(1977).
[137] Dejohn, P. B., *Text. Chem. Color.*, **8**, 69(1976).
[138] Roch, S., Stevens, B. W., *Text. Chem. Color.*, **7**, 169 (1975).
[139] Montanaro R. A., Noble, A. H., "The Textile Industry and The Environment-1973", p. 129, American Association of Textile Chemists and Colorists, North Carolina, 1973.
[140] *Text. Chem. Color.*, **5**, 62(1973).
[141] US 3485729.
[142] "Synthetic Organic Chemicals—U. S. Production and Sales", 1960～1976, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1961～1977; "Imports of Benzenoid Chemical & Products—1976", U. S. International Trade Commission Publication 828, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1977.
[143] 吴翔云, 染料工业, 137, 44～49(1981)。
[144] Glover, B. *J. Soc. Dyers Colour*, **96**, 360(1980).
[145] Provost, J. R., *J. Soc. Dyers Colour*, **103**, 439(1987).
[146] Donald, S. M., *Am. Dyestuff Rep.*, **74**, 28(1985).
[147] 杨新玮, 上海染料, (3), 1 (1988)。
[148] *Am. Dyestuff Rep.*, **56**, 46(1967).
[149] 同[148], 74(2), 28(1985).
[150] 染料工业, 27(4), 6～12(1990)。
[151] GB 1361020; 1377695(ICI).
[152] Douglas, J., *J. Soc. Dyers Colour*, **90**, 97(1974).
[153] Nishida K., *J. Soc. Dyers Colour*, **96**, 481(1980); **95**, 9 (1979).
[154] *CA*, 97(18), 146199(1982); 98(18), 145023(1983).
[155] 化工出版社组织编写, 《化工生产流程图解》, 增订二版, 354～358页, 化学工业出版社, 北京, 1984年。
[156] 上海市有机化学工业公司, 《染料生产工艺汇编》, 1976年。
[157] 杨锦宗, 《染料的分析与剖析》, 化学工业出版社, 北京, 1987年。
[158] 朱瑞媛、郭春凤, 染料工业, (3), 22(1988)。
[159] *Int. Dyer*, **174**(12), 33～35(1989).
[160] *J. Soc. Dyers Colour*, **105**(12), 426～430(1989).
[161] 杨新玮, 上海染料, (1), 12(1991); 染料工业, **28**(3), 3 (1991)。
[162] 安部田贞治, 化学经济, 36(5), 49～56(1989).
[163] 加工技术, (5), 5(1989); 现代化工, (2), 16～21 (1990)。
[164] *J. Soc. Dyers Colour*, **105**(3), 124～125(1989).

fangqiankuang
方铅矿 Galena
见铅。

fang'an
芳胺 Aromatic Amines
见苯胺及其衍生物; 苯二胺和甲苯二胺; 联苯胺和其它二苯基二胺; 萘衍生物。

fangting liufen jiagong

芳烃馏分加工　BTX Processing

高荣增　中国石油化工总公司石油化工规划院
顾兴章　上海石油化工总厂芳烃厂

1. **概述**…… 135
2. **焦化芳烃生产**…… 136
2.1. 粗苯回收…… 136
2.2. 粗苯精制…… 136
2.2.1. 硫酸精制法…… 136
2.2.2. 催化加氢精制法…… 137
3. **石油芳烃生产**…… 137
3.1. 催化重整生产芳烃…… 137
3.1.1. 催化重整基本化学反应…… 138
3.1.2. 催化重整原料…… 138
3.1.3. 重整催化剂…… 138
3.1.4. 催化重整工艺…… 138
3.2. 裂解汽油生产芳烃…… 140
3.2.1. 裂解汽油预处理…… 140
3.2.2. 裂解汽油加氢…… 140
3.3. 芳烃抽提…… 142
3.3.1. Udex 法 …… 142
3.3.2. Sulfolane 法 …… 142
3.3.3. IFP 法（DMSO 法） …… 142
3.3.4. Arosolvan 法 …… 142
3.4. 芳烃转化…… 144
3.4.1. 脱烷基制苯…… 144
3.4.2. 歧化与烷基转移…… 144
3.4.3. 二甲苯异构…… 145
3.5. C_8 芳烃的分离 …… 146
3.5.1. 结晶分离法…… 146
3.5.2. 吸附分离…… 147
4. **芳烃生产新技术**…… 147
4.1. Cyclar 工艺生产芳烃 …… 147
4.1.1. Cyclar 化学过程 …… 147
4.1.2. 芳烃产率与组成…… 147
4.2. M2 重整 …… 148
4.3. Aromax 重整 …… 148
参考文献…… 148

1. 概　述

芳烃是含苯环结构的碳氢化合物的总称，是有机合成工业中三大基本原料（烯烃、二烯烃和芳烃）之一，它又是生产高辛烷值汽油的重要组分。无论是在染料、医药、农药、炸药及无铅汽油等方面，还是在目前高速发展的合成树脂、合成纤维、合成橡胶以及合成洗涤剂、增塑剂等工业方面都需要大量的芳烃。因此，芳烃生产对国民经济的发展，人民生活的改善起着极为重要的作用。有机合成工业所需的芳烃主要是苯、甲苯及二甲苯（简称 BTX）。

近 20 多年来，芳烃生产得到迅速发展，1964 年全世界 BTX 产量仅 8840kt，1986 年 BTX 产量上升至 32913kt。1990 年世界 BTX 生产能力（见表 1）达到 62620kt[1]。

表 1　芳烃来源分布

分　布	石　油		煤焦化
	催化重整油	裂解汽油	
美国，%	79.6	19.1	4.0
西欧，%	49.4	44.8	5.9
日本，%	37.8	52.2	10.0

芳烃最初全部来源于煤焦化工业。由于有机合成工业的迅速发展，芳烃的需求量上升，煤焦化工业生产的焦化苯在数量上，质量上，都不能满足需求。因此许多工业发达国家开始发展以石油为原料生产石油芳烃，以弥补不足，石油芳烃发展至今，已成为芳烃的主要来

源[2,3]。

石油芳烃主要来源于石脑油重整生成油及蒸汽裂解生产乙烯副产的裂解汽油，其芳烃含量与组成见表2。由于各国资源等国情不同裂解汽油生产的芳烃在石油芳烃中比重亦是各异。美国乙烯生产大部分以天然气凝析液为原料，副产芳烃很少，故美国的石油芳烃主要来自催化重整油。日本与西欧各国乙烯生产主要以石脑油为原料，副产芳烃较多，且从裂解汽油中回收芳烃的投资与操作费用比重整生成油生产芳烃低[4]。因此，日本与西欧各国从裂解汽油中回收芳烃量较大。今后，随着乙烯工业的发展和乙烯原料由轻烃转向石脑油与柴油。预计来自裂解汽油生产的芳烃在世界芳烃产量中比重将有上升趋势。焦化芳烃生产受冶金工业的限制，其产量将维持现状或略有增加。

表2 芳烃含量与组成，%

组 成	焦化芳烃	催化重整生成油	裂解汽油
芳烃含量	>85	50～72	54～73
苯	65	6～8	19.6～34
甲苯	15	20～25	10～15.0
二甲苯	5	21～30	8～14
C_9芳烃		5～9	5～15
苯乙烯			2.5～3.7
非芳烃	<15	28～50	27～46

2. 焦化芳烃生产

焦化芳烃生产在50年代前，占芳烃生产的主导地位，60年代后，由于石油化工和有机合成技术的发展，焦化芳烃生产受到石油芳烃生产的挑战，经济效益下降，有些国家的焦化厂减少或停止了焦化产品的回收，焦化芳烃未利用当作燃料。80年代二次石油危机之后，各国又重视炼焦化学品的回收与利用。中国焦化芳烃资源回收利用率较低，仅45%左右。日本约75～80%。

煤在焦炉炭化室内进行干馏时，在高温作用下，煤质发生一系列的物理化学变化。除生成75%的焦炭外，还副产粗煤气约25%。粗煤气中含有多种化学品，其组成与数量随炼焦温度和原料配煤不同而波动。煤干馏产物组成见表3。

表3 煤干馏产物组成

名 称	焦炭	粗煤气					
		焦炉煤气	水分	焦油	粗苯	氨	硫化氢
含量，%(重量)	76.3	15.8	10	4.0	1.1	0.3	0.3

2.1. 粗苯回收

粗煤气经初冷、脱氨、脱萘、终冷后，进行粗苯回收。粗苯由多种芳烃和其它化合物组成，其主要组分是苯、甲苯和二甲苯。粗苯的组成见表4。从粗煤气中回收粗苯方法有洗油吸收法、吸附法和凝结法。目前洗油吸收法比较流行。洗油吸收煤气中粗苯是物理吸收过程。吸收塔一般采用填料塔或筛板塔。洗油主要采用焦油洗油和石油洗油两种。焦油洗油为高温煤焦油中230～300℃馏分；石油洗油为柴油馏分。石油洗油具有洗油耗量低，油水分离容易等优点，但在长期循环使用过程中会形成不溶性油渣，易堵塞换热设备。中国部分焦化厂采用石油洗油回收粗苯。日本则很少采用石油洗油。洗油吸收粗苯后，经蒸馏脱吸，得到粗苯，粗苯回收率约90%。

表4 粗苯组成

组 成	苯	甲苯	二甲苯	C_9芳烃	不饱和烃	硫化物		饱和烃
						CS_2	噻吩	
含量，%(重量)	55～75	11～22	2.5～6	1～2	3.9～8.3	0.3～1.4	0.2～1.6	0.6～1.5

2.2. 粗苯精制

粗苯经分馏，分成轻苯与重苯。粗苯中绝大部分BTX、大部分硫化物及50%的不饱和烃集中于轻苯之中。轻苯再经分馏，塔顶馏出低沸物，塔底馏出重馏分为BTX混合馏分。混合馏分经精制处理，最终精馏，得到BTX产品。BTX混合馏分精制方法主要有硫酸精制法与催化加氢精制法两类。美、日、英等国的焦化厂全部或大部分采用催化加氢精制法[5]。中国的焦化厂目前主要采用硫酸精制法，少数新建大型焦化厂则采用催化加氢精制法。

2.2.1. 硫酸精制法

硫酸精制法是最早应用于处理BTX混合馏分的方法[6]。由于硫酸价廉易得，操作方便，设备简单，且在硫酸存在下混合馏分中不饱和化合物和噻吩可产生共聚作用，以致硫酸精制法延用至今。近年来为提高纯苯的产品质量，发展了两次酸洗精制工艺。纯苯中噻吩含量可降到100ppm以下。

硫酸浓度为94～95%，用量为BTX混合馏分量的5～8%，反应温度近于室温，通过泵或搅拌使BTX混合馏分与硫酸充分混合，反应时间为数10min。经酸洗后BTX混合馏分的溴价降至0.1左右，噻吩含量降至0.1%，再经碱洗、水洗即得到稳定的BTX馏分。

硫酸精制法产品的纯度不够高，芳烃收率较低，且

产生的酸焦油处理困难，并污染环境。

2.2.2. 催化加氢精制法

1950 年德国首先采用加氢精制工艺[7]。由于采用的催化剂及工艺条件不同，目前已工业化有三种工艺过程。

(1) 鲁奇 (Lurgi) 法　以氧化钼、氧化钴和三氧化二铁为催化剂，反应温度 350～380℃，操作压力 2.85MPa。其主要反应是不饱和烃加氢饱和，硫化物加氢脱硫。因而在加氢精制油中含有 8%左右的饱和非芳烃。需再进行选择性萃取或共沸蒸馏分离出非芳烃，才能经精馏得到高纯度的 BTX 产品。

(2) 柯柏斯 (Koppers) 法　采用的催化剂与鲁奇法基本相同，反应温度 360～370℃，操作压力 5.1MPa。用经过处理的焦炉煤气作为氢源。苯的精制收率为 97～98%。

(3) 莱托 (Litol) 法[8]　原料首先进行加氢预处理，以钴-钼系为催化剂，在反应温度 210～230℃，操作压力 5.88MPa 条件下，将原料中含 2%的苯乙烯和其同系物加氢，从而避免了苯乙烯在高温加氢精制时产生热聚合，沉积于催化剂上，降低催化剂活性。加氢精制处理，以 Cr_2O_3-Al_2O_3 为催化剂，在反应温度 610～630℃，操作压力 5.74～6.0MPa，氢/油体积比为 1700～2000∶1 的条件下进行一系列加氢净化、芳烃脱烷基、烷烃加氢裂解等反应。原料中烯烃、环烯烃、噻吩、吡啶等杂质转化为相应的饱和烃，进而被氢解生成低分子烷烃，另外 60%甲苯、80～85%二甲苯、90%乙苯被脱烷基。因此苯的产率达 110%。加氢精制的 BTX 混合馏分仅需经过稳定塔、白土塔、苯蒸馏塔和苯碱洗塔，即可得到合格的特号纯苯 (合成苯)。莱托法加氢精制流程见图 1。

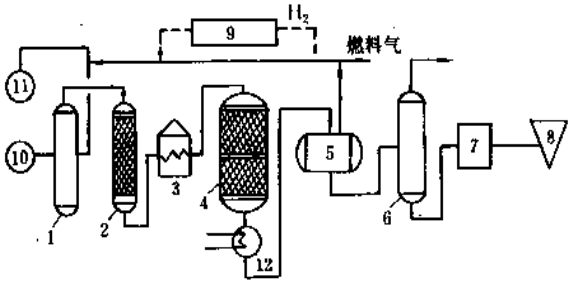


图 1　莱托法加氢粗苯精制流程

1—蒸发器；2—预反应器；3—加热炉；4—主反应器；5—气液分离器；6—稳定塔；7—白土处理；8—经蒸馏后的芳烃产品；9—氢气净化器；10—原料罐；11—新鲜氢气罐；12—热交换器

3. 石油芳烃生产

用石脑油和裂解汽油为原料生产所需芳烃的过程见图 2。生产过程大体上可分反应、分离、和转化三部分。石油芳烃生产过程在不同国家其生产模式亦不同。如芳烃资源丰富的美国，苯的需要量较大，需通过甲苯脱烷基制苯补充苯的不足外，对二甲苯与邻二甲苯主要从催化重整油中分离而得，很少采用烷基转移与二甲苯异构化等工艺过程。西欧与日本芳烃资源不够丰富，因而采用芳烃转化工艺过程较多。中国芳烃资源比较少，需充分利用有限的芳烃资源，因而采用甲苯、C_9 芳烃的烷基转移，甲苯歧化，二甲苯异构化等工艺过程，很少采用甲苯脱烷基工艺。

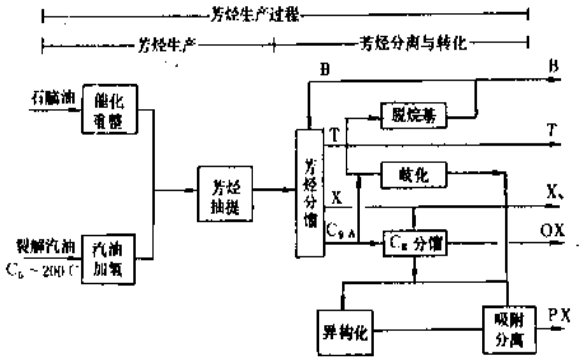


图 2　芳烃生产过程

3.1. 催化重整生产芳烃

催化重整是炼油工业主要的二次加工装置之一 (另见石油炼制)，它用于生产高辛烷值汽油或 BTX 等芳烃。1990 年全世界原油加工能力为 3732035kt，催化重整装置加工能力已达 390054kt[9]，其中约 10%的装置用于生产芳烃产品。主要国家催化重整装置能力见表 5。

表 5　主要国家催化重整能力[9]，kt

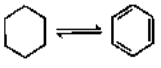
美　国	日　本	英　国	法　国	联邦德国	中　国
169010	26143	15751	10611	16190	5400

催化重整自 1949 年美国环球油品公司 (UOP) 第一套铂重整装置工业应用以来，催化重整工艺和催化剂都有了许多改进与提高。例如半再生式重整装置上应用催化剂定向装填、催化剂在线取样、原料油中控制硫含量、两段混氢、循环再生、未反再生等等。最重要的是 60 年代后期，美国 Chevron 公司在工业上成功应用铂-铼双金属催化剂和 70 年代初美国环球油品公司首先在工业上应用移动床催化剂连续再生技术。这是催化重整发展史

上两次质的飞跃与突破，具有深远的影响。中国自1965年建成第一套铂重整工业装置以来，现已建成25套铂重整装置。其中连续重整装置3套。1974年中国成功研制了多种双金属（多）催化剂。

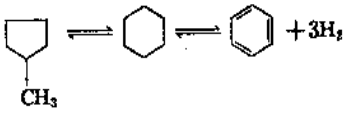
3.1.1. 催化重整基本化学反应

（1）环烷脱氢 环烷脱氢反应是催化重整中反应速率最快的。其产物组成基本上达到热力学平衡值，此反应一般在第一重整反应器内完成。由于是强吸热反应，使重整第一反应器温降为最大。



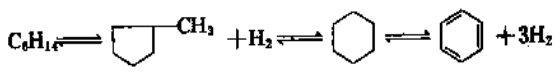
$\Delta H_{700k} \approx 215.8 kJ/mol$ (51.57kcal/mol)

（2）五元环异构脱氢 五元环异构脱氢可转化为芳烃。但其反应速度较慢。在一般直馏石脑油环烷烃组成中五元环占有相当比例，如大庆石脑油（60～130℃）C_6环烷烃中五元环约占41%。因此五元环异构脱氢是催化重整反应中极为重要的反应。



$\Delta H \approx 213.05 kJ/mol$ (50.92kcal/mol)

（3）烷烃脱氢环化 烷烃脱氢环化反应历程比较复杂。烷烃首先脱氢生成五元环烷，再异构生成六元环烷烃，最后脱氢生成芳烃。其反应速率在重整化学反应中是最慢的。一般此类反应发生在重整最后一个反应器内。



$\Delta H_{700k} \approx 265.26 kJ/mol$ (63.4kcal/mol)

（4）烷烃异构 烷烃异构是热效应很低的反应。$nC_6H_{14} \rightleftharpoons C_6$烷烃异构体平衡组分的混合物。其反应速率比较快，以平衡为极限值。烷烃异构仅对提高汽油辛烷值有意义。

（5）加氢裂解 加氢裂解将重质烷烃裂解为轻质烷烃，它消耗氢气，并导至液收下降，芳烃产率也降低。一般在重整过程中控制此类反应的发生。此反应在最后一个反应器内进行。

$$H_2 + C_7H_{16} \rightleftharpoons C_3H_8 + C_4H_{10}$$

$\Delta H_{700k} \approx -57.74 kJ/mol$ (13.8kcal/mol)

（6）烯烃聚合 这是催化重整过程中最不希望发生的反应，但也是难以避免的反应。主要是由于部分烃类深度脱氢，产生双烯或多烯，它们在催化剂活性中心表面上进行聚合生成高碳氢比焦状物，导致催化剂活性下降。提高催化重整系统氢分压，有助于抑制此类反应的发生。

3.1.2. 催化重整原料

催化重整原料为石脑油馏分。石脑油的烃族组成和馏程对重整生成油中芳烃含量，组成和生产的各项技术经济指标有着决定性的影响。一般尽可能选用含环烷烃多的石脑油作为原料。对于馏程，一般根据生产目的芳烃适当选取。就生产BTX来说，原料的实沸点馏程取65～145℃；如要利用C_9芳烃增产C_8芳烃，则实沸点馏程取70～177℃为宜，几种石脑油烃族组成见表6。中国目前开采的原油大部分属重质原油，直馏石脑油仅占5～7%。中国发展加氢裂化石脑油、加氢处理焦化汽油，裂解汽油抽余油等作为重整原料，有实际的现实意义。

表6 石脑油烃族组成，%

组 成	大 庆 65～145℃	大 港 65～160℃	辽 河 65～145℃	胜利VGO加氢裂化 C_7～149℃	阿拉伯石蜡基原油 82～154℃
烷 烃	56.36	43.11	37.5	42.9	68.2
环烷烃	40.42	47.82	51.7	51.2	23.4
芳 烃	3.22	9.12	10.8	5.9	8.0

石脑油中含有微量的硫、氮、氧等有机物及砷和重金属等化合物。重整催化剂对这些化合物很敏感。因此石脑油在重整之前，需进行加氢预处理，除去这些有害物质。加氢预处理以钼酸钴/Al_2O_3为催化剂，在反应温度340～370℃，操作压力1.8～2.4MPa，氢/油摩尔比0.5∶1，体积空速4～8h^{-1}条件下进行。预处理后，石脑油硫含量低于0.5～2ppm；氮含量低于0.5ppm；砷低于2ppb；重金属低于20ppb。

3.1.3. 重整催化剂[10～12]

重整催化剂是一种或多种贵金属元素高度分散在多孔载体上制成。主金属为铂（Pt），含量在0.3～0.7%（重量）；还含有卤族元素氟或氯，含量在0.5～1.5%（重量）。目前已经工业化的双金属（多）重整催化剂主要有三大系列，即铂铼、铂锡与铂铱。催化剂载体由η-Al_2O_3发展为γ-Al_2O_3。γ-Al_2O_3的比表面虽小于η-Al_2O_3，但它小于2nm（20Å）的孔少，中等孔径多，且热稳定性好，能在苛刻条件下操作。

3.1.4. 催化重整工艺

（1）铂重整[13] 铂重整（Platforming）是由美国环球油品公司开发的重整工艺，是目前装置数量最多，加

工能力最大的一种重整工艺。铂重整工艺有半再生式与连续重整两种。第一套半再生式铂重整装置于 1949 年 10 月投产后，在工艺与催化剂方面不断有所改进。催化剂由单金属铂发展为 R 系列双金属催化剂，提高了催化剂的稳定性，使半再生式铂重整装置能在较低压力下操作。第一套连续再生铂重整装置 CCR 于 1971 年投产。由于催化剂连续再生，解决了在降低反应压力条件下，生产高辛烷值汽油的同时又提高液收的难题。因此，连续铂重整提供了一种不受催化剂限制，提高重整苛刻度的新工艺。连续重整装置原理流程见图 3。

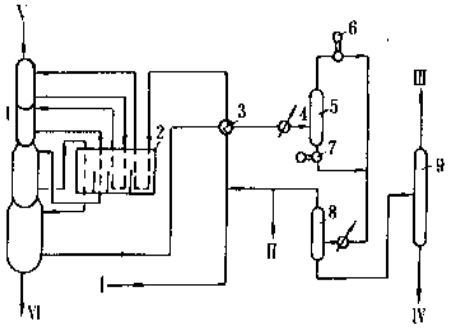


图 3-1　连续重整反应部分原理流程图

1—反应器；2—加热炉；3—换热器；4—冷却器；5—高压分离器；6—压缩机；7—泵；8—低压分离器；9—稳定塔

Ⅰ—新鲜原料；Ⅱ—富氢；Ⅲ—轻烃去回收；Ⅳ—C_5^+ 重整油；Ⅴ—再生催化剂；Ⅵ—待生催化剂

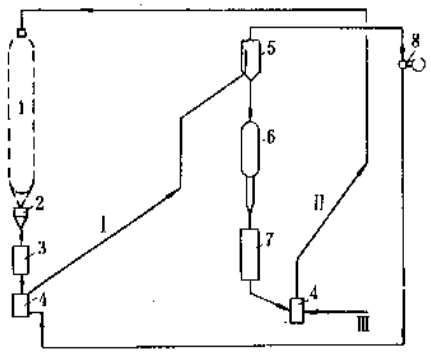


图 3-2　连续再生部分原理流程图

1—重整反应器；2—催化剂收集罐；3—锁紧罐；4—提升器；5—分离罐；6—再生塔；7—缓冲、锁紧罐；8—鼓风机

Ⅰ—待生催化剂；Ⅱ—再生催化剂；Ⅲ—提升用氢

连续重整经过不断完善与改进，现已发展了第二代连续重整[14]，其最重要的创新是反应压力从 0.9MPa 降至 0.35MPa 和新型高效再生器。第二代连续重整总芳烃产率比固定床半再生式铂重整（操作压 2.1MPa）和第一代连续重整（操作压力 0.9MPa）分别高出 20 个百分点和 7 个百分点。第二代连续重整芳烃产率可达 72%。

（2）麦格纳重整　麦格纳重整（Magnaforming）是由美国 Englhard 公司与 Atlantic Richfield 公司共同开发的一种固定半再生式重整工艺。使用铂铼催化剂。四个重整反应器内催化剂量按反应器顺序递增。其特点是循环氢分成两路，一路由第一反应器入口进入；另一路从第三反应器入口进入。这样，前两个反应器可在较低反应温度（454～468℃）、低氢/油比和较高空速下操作，将有利于环烷烃脱空反应生成芳烃，并且抑制了加氢裂化反应；后两个反应器则在低空速、高温度（482～538℃）、高氢/油比条件下操作，将有利于烷烃环化脱氢，且由于循氢量增大，防止了催化剂高温积炭，从而延长了催化剂寿命。麦格纳重整总芳烃产率比常规重整提高约 2 个百分点；催化剂寿命从 19.6 个月延长至大于 24 个月[15]。麦格纳重整原理流程见图 4。

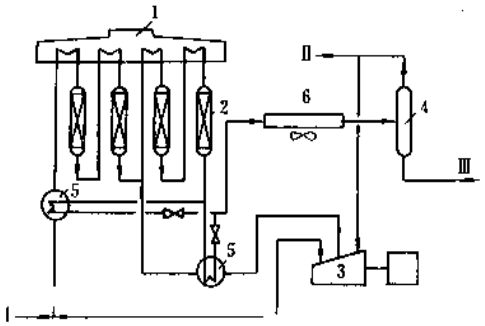


图 4　麦格纳重整原理流程图

1—加热炉；2—反应器；3—氢压机；4—分离器；5—换热器；6—空冷器

Ⅰ—原料；Ⅱ—生成氢；Ⅲ—重整油去稳定

（3）强化重整　强化重整是由美国埃克森(Exxon)研究和工程公司开发的石脑油强化重整工艺。按催化剂的再生方式有循环强化重整、半再生式强化重整和未反再生式强化重整。循环再生式强化重整有五个反应器（见图 5），即四个反应器，一个再生器。一般 1～3 天切换一次，需要高苛刻度操作时，也可 8h 再生一次。反之亦可按半再生式操作。强化循环重整因是切换操作方式，在反应器出入口管道上安装了耐高温合金钢阀和一套控制系统，故操作比较复杂，且投资比常规重整高。强化重整工艺流程见图 5。

（4）IFP 重整[15,16]　IFP 重整是由法国石油研究院(IFP)开发的重整工艺。该工艺过程有两种，一是固定床半再生式重整，另一是连续重整工艺。固定床半再生式重整采用铂-铱催化剂，以中国大庆石脑油为原料（65～145℃），在操作压力 1.7～1.4MPa 氢/油体和比为 1050 条件下，总芳烃产率可达 53%左右。IFP 连续重整由四个并列的反应器组成，与半再生式装置一样，只是新鲜催

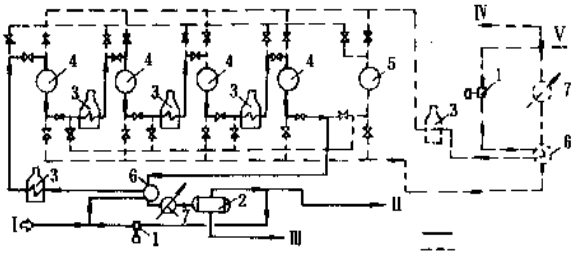


图5 强化重整工艺流程图

1—压缩机；2—分离器；3—预热炉；4—反应器；
5—备用反应器；6—换热器；7—冷却器
Ⅰ—原料；Ⅱ—富气；Ⅲ—重整油；
Ⅳ—空气或惰性气；Ⅴ—排放气体

化剂从第一反应器顶部加入，催化剂顺序通过四个反应器。出自末反应器和催化剂在固定床内间断进行再生，再生后的催化剂循环使用。催化剂的输送与再生都有计算机控制。再生一批催化剂约12～14h，催化剂循环一次约12～14d。催化剂再生与输送系统见图6。IFP连续重整的特点是催化剂循环再生系统简单，与传统半再生式相比增加投资不多；在现有的部分固定床半再生式装置上，增加催化剂循环系统与再生装置即可实现连续重整；IFP连续重整示意流程见图6。

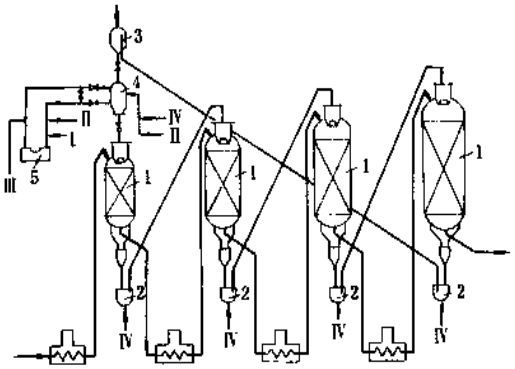


图6 IFP连续重整示意流程图

1—反应器；2—气提罐；3—缓冲罐；
4—再生器；5—压缩机
Ⅰ—空气；Ⅱ—氮气；Ⅲ—氯化物；Ⅳ—氢气

3.2. 裂解汽油生产芳烃

乙烯是石油化工最重要的基础原料之一。随着乙烯工业的发展，副产的裂解汽油已是石油芳烃的重要来源。1984年从裂解汽油生产苯量已达7940kt[1]，相当于当年苯产量的三分之一以上。蒸汽裂解制乙烯副产裂解汽油的产率与组成随裂解原料组成与裂解条件差别而有所不同见表7。裂解汽油除含40～60%的C_6～C_9芳烃外，还含有相当数量的二烯烃与单烯烃；少量的烷烃与微量氧、氮、硫及砷的化合物（另见乙烯）。裂解汽油中烯烃与各项杂质远远超过芳烃生产后续工序所能允许的标准。必须经过预处理，加氢精制后，才能作为芳烃抽提的原料。

表7 裂解汽油组成

组成		石脑油轻度裂解汽油 %(体积)	石脑油深度裂解汽油 %(体积)	柴油裂解汽油 %(重量)
C_6	双烯	10	3	11.76
	单烯	13	1	3.4
	P+N(族组成)	9	1	0.34
C_6	双烯	3	2	3.96
	单烯	8	1	0.89
	P+N	5	1	0.73
	苯	19	27	31.17
C_7	双烯	<1	2	2.49
	单烯	<1	<1	0.68
	P+N	7	1	0.61
	甲苯	10	23	18.31
C_8	双烯	<1	<1	1.52
	单烯	1	<1	0.41
	P+N	1	2	0.33
	二甲苯、乙苯	5	12	11.23
	苯乙烯	<1	7	11.23
C_9	双烯	<1	1	3.06
	单烯	2	1	6.41
	P+N	2	<1	1.15
	芳烃	5	15	1.05

3.2.1. 裂解汽油预处理

裂解汽油为C_5约200℃馏分。C_5馏分中含有较多异戊二烯、间戊二烯与环戊二烯，它们是合成橡胶和精细化工的重要原料；C_5馏分中二烯烃经加氢生成烯烃是很好的汽油组分；C_5馏分烯烃进一步加氢生成C_5烷烃，可作为蒸汽裂解原料。因此C_5馏分的不同利用，加氢精制原料的分馏也不同见图7。但其共同点必须经蒸馏除去裂解汽油中C_5馏分、部分C_9芳烃与C_9^+馏分。

3.2.2. 裂解汽油加氢

裂解汽油加氢是目前普遍采用的精制方法。由于从裂解汽油中除去双烯烃、单烯烃和氧、氮、硫等有机化合

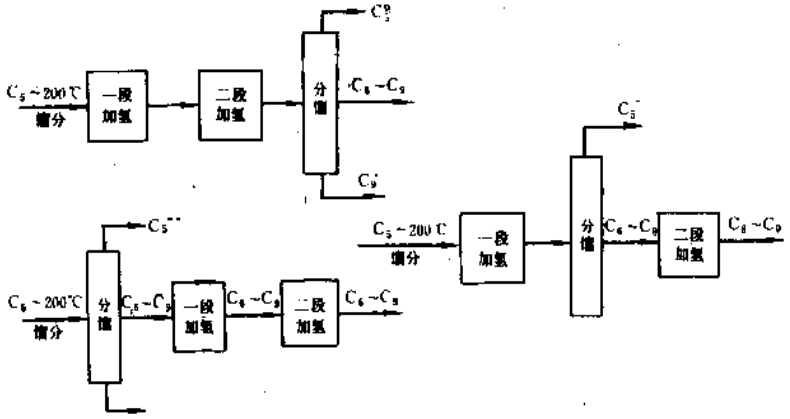


图 7　裂解汽油分馏图

物的工艺条件不同，一般采用二段加氢精制工艺。第一段加氢的目的，是将使易生胶的二烯烃加氢转化为单烯烃；烯基芳烃转化为芳烃。这一段加氢在比较缓和的工艺条件下进行，才能避免二烯烃迅速热聚合。因此一段加氢多数采用贵金属钯（Pd/Al_2O_3）为催化剂，在低温（低于 100℃）液相下进行选择性加氢。一段加氢也有少数采用非贵金属镍钴、钼钨等催化剂，此类催化剂，其反应温度一般要高于 100℃，在这样温度下双烯烃难免在催化剂表面聚合生胶，从而降低催化剂活性，导致催化剂再生频繁。第二段加氢目的，主要使单烯烃饱和并脱除硫、氧、氮等有机化合物。这一段加氢精制，普遍采用非贵金属 $Co-Mo-Al_2O_3$ 系列的催化剂，工艺技术比较成熟。二段加氢在较高温度气相条件下进行。裂解汽油经一段加氢后，其中二烯烃含量（马来酸酐值 MAV）小于 2g/100g；二段加氢后，裂解汽油的溴值<1，含硫量<2ppm。

裂解汽油两段加氢精制法首先由德国拜尔公司开发并工业化。之后美国环球油品公司、Englhard 公司、Lummus 公司、Kellogg 公司、法国 IFP、日本三菱油化公司等开发了各自的裂解汽油两段加氢工艺[17]。上述公司的第二段加氢精制工艺基本是相同的。主要不同在于第一段加氢精制采用不同的催化剂。拜尔-鲁奇公司、Englhard 公司、Lummus 公司与三菱油化公司采用贵金属催化剂，为低温液相加氢。其它公司则用非贵金属催化剂，在 100～200℃下进行加氢，难于避免较多的二烯烃在催化剂表面聚合。为此，各公司采用不同的解决催化剂表面聚合生胶的措施。环球油品公司采用加氢生成油进行循环，以降低一段加氢进料中二烯烃含量，防止二烯烃在催化剂表面上聚合；法国 IFP 则采用每隔 3～4 个月对催化剂进行一次汽提处理，去除催化剂表面上胶质，以保持催

表 8　裂解汽油两段加氢催化剂及工艺条件

工艺名称	一段加氢						二段加氢					
	催化剂		工艺条件				催化剂		工艺条件			
	牌号	组成	温度 ℃	压力 MPa	空速 h^{-1}	氢/油（摩尔比）	牌号	组成	温度 ℃	压力 MPa	空速 h^{-1}	氢/油（摩尔比）
Lurgi 鲁奇公司	GA	$Pd-Al_2O_3$	50～75	4.1	7～8	0.3∶1	GB		240	11.8	3.0	0.3∶1
HPN Englhard 公司	PGC	$Pd/\eta,\gamma-Al_2O_3$	52	4.5	6.0	350∶1(体)	G51B	$Co-Mo/\gamma,\eta-Al_2O_3$	300～380	3.5	2.2	1.5∶1
IFP 法国石油研究院	LD-241	$Ni-Al_2O_3$	80～130	2.9	2.4	188(体)	LD-145 HR30413	$Ni/Mo/Al_2O_3$ $Co/Mo/Al_2O_3$	300～350	2.55	1.47	347(体)
HPG Houdry 公司	GC-4	$Co-Mo-Ni-Al_2O_3$	218～260	5.9		270～355∶1(体)	GC-4	$Co-Mo-Ni-Al_2O_3$	271～295	5.7		

化剂加氢活性。采用贵金属催化剂的一段加氢精制，因反应在低温下进行，不需加氢生成油循环，也不需汽提处理催化剂，就能维持较长的运转周期。裂解汽油加氢工艺条件见表8。

3.3. 芳烃抽提

催化重整生成油与加氢精制裂解汽油都是由芳烃与非芳烃组成的混合物。由于碳数相同的芳烃与非芳烃的沸点非常接近，有时还会形成共沸物，用一般的蒸馏方法是不可能将它们分离的。为了满足有机合成工业对芳烃纯度的要求，在目前已知分离方式中，溶剂抽提法为工业上普遍采用的方法。溶剂抽提分离芳烃是利用一种或两种以上的溶剂对芳烃和非芳烃选择溶解，然后分离出芳烃（另见苯）。溶剂的性能对芳烃收率，芳烃质量，公用工程消耗及装置投资有直接关系。对溶剂性能的基本要求是：对芳烃的选择性好、溶解能力大、与抽提原料密度差要大、蒸发潜热与热容要小、蒸汽压小，并有良好的化学稳定性与热稳定性、腐蚀性小等。

自1952年美国环球油品公司和道(DOW)化学公司开发了以二乙二醇醚（二甘醇）为溶剂的Udex法工业生产以来，其它公司相继又开发了以环丁砜为溶剂的Solfolane法，以*N*-甲基吡咯烷酮为溶剂的Arosolvan法，以二甲基亚砜为溶剂的IFP法、以*N*-甲酰吗啉为溶剂的Formax法。正在研究之中的新溶剂还有1,3-二氯丁烷等[18]。五种主要芳烃抽提工艺方法如下。

3.3.1. Udex法

Udex法早期采用二甘醇为抽提溶剂，近年来，抽提溶剂改用三乙二醇醚（三甘醇）或四乙二醇醚（四甘醇）。这二种溶剂的芳烃溶解能力比二甘醇高。改用这二种抽提溶剂之后，可提高装置萃取能力；降低溶剂比；增加芳烃收率，特别是C_8芳烃的收率[19]。另外，四甘醇具有较好的亲水性，烃类通过水洗后，烃类中四甘醇的含量低于20ppm，因而四甘醇单耗低于二甘醇。近年来Udex法，在工艺流程方面，进行了简化，取消了水分馏塔与水洗塔，使装置能耗下降10～20%。Udex法简化工艺流程见图8（另见苯）。

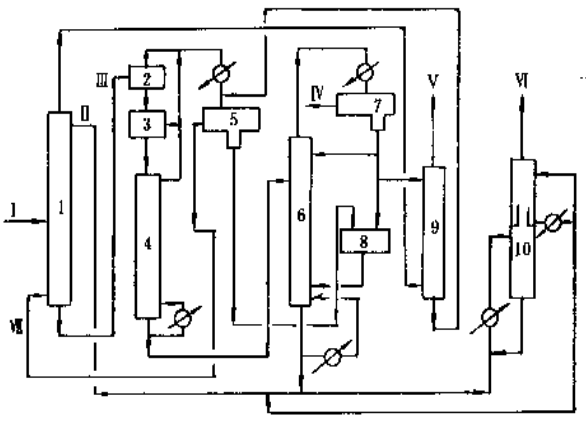


图8 简化的Udex法抽提装置工艺流程

1—抽提塔；2—一闪蒸；3—二闪蒸；4—抽提蒸馏塔；5—回流芳烃罐；6—汽提塔；7—芳烃罐；8—汽提水罐；9—抽余油水洗塔；10—溶剂再生塔

Ⅰ—原料油；Ⅱ—贫溶剂；Ⅲ—富溶剂；Ⅳ—芳烃产品；Ⅴ—抽余油；Ⅵ—抽空；Ⅶ—回流

3.3.2. Sulfolane法[20,21]

此法首先由荷兰壳牌公司开发成功，后由美国环球油品公司获得专利。环丁砜为本法的抽提溶剂，它具较高的溶解能力，较好的选择性，良好的热稳定性与抗氧化性能，相对密度小，比热小，沸点高等优点。因而以环丁砜为抽提溶剂的环丁砜法为目前较普遍采用的芳烃抽提工艺。

早期的环丁砜抽提塔与水洗塔均采用转盘塔，其优点是抽提塔效率高，处理能力大，但其结构复杂，动力消耗大，且维护要求高。70年代新建抽提装置的抽提塔与水洗塔改为筛板塔，抽提实际塔板数约80～100块，板效率10%左右；水洗塔实际塔板数约7块。环丁砜法工艺流程见图9（另见苯）。

3.3.3. IFP法（DMSO法）[22]

IFP法由法国石油研究院开发成功。溶剂为二甲基亚砜(DMSO)。此法可适应多种原料，甚至煤油馏分。DMSO在高温下遇水会产生分解，并有轻微的腐蚀作用；因而此法在芳烃与DMSO分离时没有采用高温蒸馏，采用丁烷进行反抽提，使芳烃和溶剂(DMSO)分离(见表9)。

抽提塔与反抽提塔均采用转盘塔。DMSO在常温下粘度较小，抽提与反抽提过程均在常温（20～40℃），操作压力0.9MPa条件下进行。水分馏塔在减压下操作，塔底温度在140℃时，溶剂DMSO仍有少量的分解。因此水分馏塔与进料加热器均由不锈钢制造。溶剂DMSO本身无腐蚀作用，因此其它设备均为碳钢设备。DMSO法工艺流程见图10（另见苯）。

3.3.4. Arosolvan法[23]

Arosolvan法由鲁奇公司开发成功。抽提溶剂是*N*-甲基吡咯烷酮（NMP），它具有很高的芳烃溶解能力，但其选择性差。为提高其选择性，在溶剂（NMP）中加入10～20%的乙二醇。NMP对烯烃溶解能力很小，原料中烯烃进入抽余相，故所得芳烃不需白土处理。NMP热稳定性好，在高温（165℃）蒸馏条件下不产生分解与变质。因此在此法的工艺流程中没有溶剂再生设备。

抽提塔采用特殊设计的Mechener萃取器。抽提塔

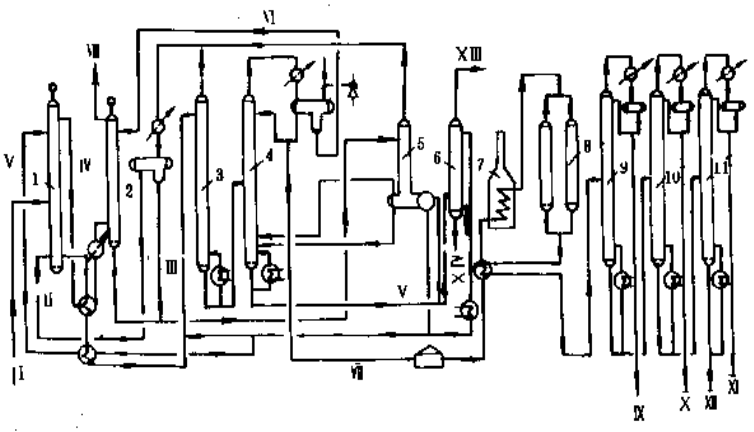
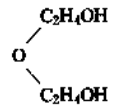
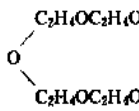
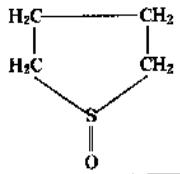
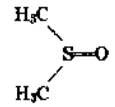
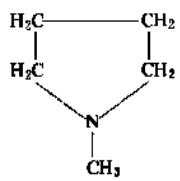


图 9　环丁砜法工艺流程图

1—抽提塔；2—抽余液水洗塔；3—汽提塔；4—回收塔；5—水分馏塔；6—溶剂再生塔；7—加热炉；8—白土塔；9—苯塔；10—甲苯塔；11—二甲苯塔

Ⅰ—原料；Ⅱ—反洗液；Ⅲ—抽提相；Ⅳ—抽余相；Ⅴ—溶剂；Ⅵ—水；Ⅶ—芳烃；Ⅷ—非芳烃；Ⅸ—苯；Ⅹ—甲苯；Ⅺ—二甲苯；Ⅻ—C_9 芳烃；XIII—去喷射冷凝器；XIV—溶剂变质产物

表 8　溶剂抽提分离芳烃工业生产方法概况

方法	公司名称	溶剂		溶剂比	工艺流程	芳烃回收率，%(重量)			
		名称	分子式			苯	甲苯	二甲苯	C_9 芳烃
Udex	UOP DOW	二甘醇 +5%H_2O		10～11∶1	抽提-汽提，水洗 水分馏，溶剂再生	99.5	98	95	
	联碳	四甘醇 +5%H_2O		3∶1	抽提-汽提，抽余油水洗，溶剂再生	99～99.5	98.5～99.0	94～96.5	65～96
Sulfolane	UOP	环丁砜 +5%H_2O		3～6∶1	抽提-汽提，抽余油水洗，溶剂再生	99.0～99.9	98～99.5	96～98	>76
IFP	法国石油研究院	二甲基亚砜 +6%H_2O		5～6∶1	抽提-反抽提，水洗-水分馏，丁烷蒸馏，溶剂再生(间断)	99.5～99.7	98～99.7	85～92	>50
Arosivan	鲁奇	*N*-甲基吡咯烷酮+乙二醇 4%		3.6～6∶1	抽提-汽提，芳烃与抽余油水洗 溶剂再生(间断)	99.9	99.5	95	>60

结构复杂、投资高、动力消耗大。Arosolvan 法工艺流程见图 11（另见苯）。

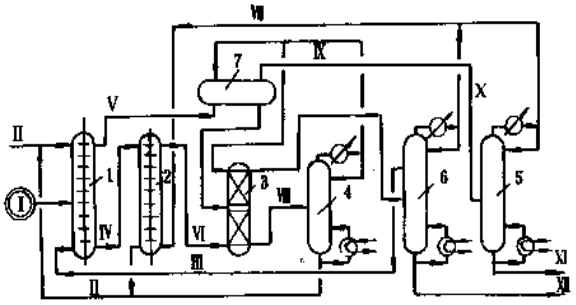


图 10 IFP 法工艺流程图

1—第一抽提塔；2—第二抽提塔；3—抽提液水洗塔；
4—溶剂蒸馏塔；5—抽余液蒸馏塔；
6—芳烃蒸馏塔；7—水洗槽
Ⅰ—原料；Ⅱ—DMSO；Ⅲ—丁烷＋芳烃；Ⅳ—抽提相；
Ⅴ—抽余相；Ⅵ—芳烃＋丁烷＋DMSO；Ⅶ—丁烷；
Ⅷ—含 DMSO 洗水；Ⅸ—水；Ⅹ—非芳烃＋丁烷；
Ⅺ—非芳烃；Ⅻ—芳烃

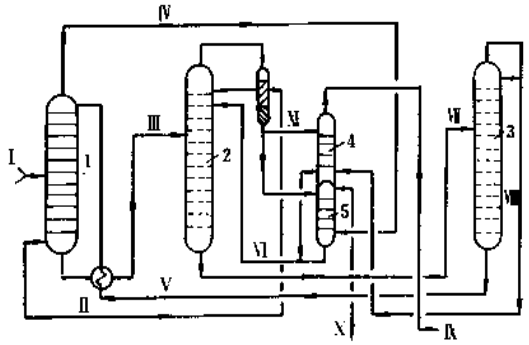


图 11 Arosolvan 法工艺流程图

1—抽提塔；2—汽提塔；3—回收塔；
4—芳烃水洗塔；5—非芳烃水洗塔
Ⅰ—原料；Ⅱ—反洗液；Ⅲ—抽提相；Ⅳ—抽余相；
Ⅴ—溶剂；Ⅵ—洗水；Ⅶ—溶剂＋芳烃；
Ⅷ—含溶剂的芳烃；Ⅸ—芳烃；Ⅹ—非芳烃；Ⅺ—水

3.4. 芳烃转化

各种芳烃组分中用途最广、需求量最大的是苯与对二甲苯，其次是邻二甲苯。甲苯、间二甲苯及 C_9 芳烃迄今尚未获得重大的化工利用，而有所过剩。为解决针对苯与对二甲苯的迫切需求，在 60 年代初发展了脱烷基制苯工艺；在 60 年代后期又发展了甲苯歧化，甲苯、C_9 芳烃烷基转移及二甲苯异构化等芳烃转化工艺。这些工艺是增产苯与对二甲苯的有效手段，从而得到较快的发展。

3.4.1. 脱烷基制苯[2]

脱烷基制苯是甲苯最大的化工利用，也是苯的主要来源之一。1989 年美国约 65%的甲苯用于脱烷基制苯。中国则仅有少量甲苯用于脱烷基制苯。脱烷基制苯工艺分为催化脱烷基与热脱烷基两种。催化脱烷基生产方法有美国环球油品公司的 Hydeal 法、Houdry 公司的 Detol 法、Airproducts and Chemicals 公司的 Pyrotol 法、壳牌公司的 Beztol 法及 Union Oil 公司的 Unidak 法；热脱烷基生产方法有 ARCO 公司的 HDA 法、三菱油化公司的 MHC 法、海湾公司的 THD 法及美国环球油品公司的 New Hydeal 法。热脱烷基与催化脱烷基两种工艺各有特点，催化脱烷基，气态烃产量较少，氢耗较低；热脱烷基，工艺过程简单，对原料适应性强，允许原料中非芳烃含量可达 30%，C_9 芳烃可达 15%，补充氢气中杂质不受限制，运转期长，不需停车进行催化剂再生，但其反应温度较高（600～700℃），对反应器材质要求高。一般认为热脱烷基工艺优点较多。主要生产方法工艺条件见表 10（另见苯）。

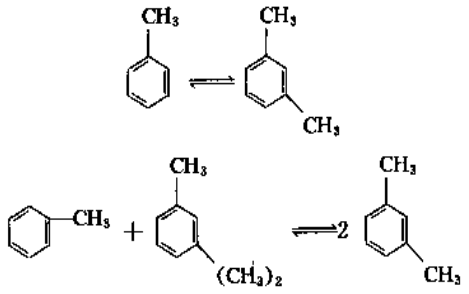
3.4.2. 歧化与烷基转移

甲苯歧化生成苯与二甲苯；甲苯与三烷基苯进行烷基转移生成二甲苯。C_9 芳烃中主要的有效组分是三甲苯与乙基甲苯。歧化与烷基转移生产工艺可分为临氢与非临氢两类。依据采用的催化剂、工艺条件及原料不同而

表 10 脱烷基制苯主要工艺方法

工艺方法	原料	催化剂组成	工艺条件			理论产率的收率%	苯纯度%	催化剂寿命 a
			温度 ℃	压力 MPa	空速 h^{-1}			
Hydeal(UOP 公司)	芳烃抽提物	Cr_2O_3/Al_2O_3	600～650	3.4～3.9	0.5	>98	99.98	1.5
Detol (Houdry 公司)	甲苯约 C_9 芳烃	Cr_2O_3/Al_2O_3	540～560	5.4		97	99.97	4～5
Pyrotol (Airproducts and Chemicals 公司)	裂解汽油	Cr_2O_3/Al_2O_3	600～650	5.9～6.9	4～5	98.5	99.92	4～5
HDA (ARCO/HRI 公司)	甲苯、混合芳烃		677～704	3.9～4.9		96～100	>99.9	
MHC (日本三菱油化公司)	裂解汽油		入口 600～630 出口<700°	2.45	—	98～99	99.99	

采取不同的工艺。目前工业化的有四种方法。



(1) 二甲苯增产法 (Xylene-plus)　由美国 Atlantic Richlield 公司开发。此法采用非临氢移动床连续再生工艺[24]。催化剂为廉价的稀土 Y 型分子筛硅铝小球，牌号有 D-8、D-9。反应在常压、温度 471～491℃、重量空速 0.68h^{-1}条件下进行。苯与二甲苯总收率＞92%（重量）。

(2) Tatoray 法　由日本东丽公司和美国环球油品公司共同开发[25]。此法采用临氢绝热固定床工艺。催化剂为氢型丝光沸石。第一代催化剂牌号为 T-81，后又发了 TA-2、TA-3、TA-4。反应在温度 390～499℃、压力 2.94MPa、氢/油（摩尔比）为 8、空速 1.0h^{-1}条件下进行。苯与二甲苯总收率在 97%以上。此工艺特点是，在烷基转移反应中甲苯与三甲苯比可高达 1∶1(重量)；芳烃单程转化率稳定在 40～45%；反应器简单，对设备材质无特殊要求。

(3) MTDP 法与 LTDP 法[26]　由美国 Mobil 公司开发。此两法仅适用于甲苯歧化。MTDP 法采用临氢固定床工艺。催化剂为 ZSM-5 沸石。在反应温度 460～500℃、压力 3.4～4.1MPa、氢/油（摩尔比）为 2 的条件下进行操作，甲苯单程转化率为 48%（重量）。此工艺特点是甲苯单程转化率高，生产苯与二甲苯的选择性好。

LTDP 法采用非临氢固定床液相反应工艺。催化剂为 ZSM-4 沸石。在反应温度 260～316℃、压力 4.5MPa、重量空速 1.5h^{-1}条件下进行操作。此法特点是反应在低温下进行，副反应少，催化剂不需经常再生。

Mobil 公司正在研究以改性的 ZSM-5 沸石为催化剂进行甲苯歧化，所生成的二甲苯中的对二甲苯浓度可达 98%[27]，可望直接作为生产 PTA 的原料。

上述四种方法以外，尚有日本三菱瓦斯化学公司开发的 Told 法，以液相 HF-BF_3 为催化剂，异丁烯为反应促进剂进行甲苯歧化反应。反应温度在 60～100℃。此法单程转化率较低，且 HF-BF_3 有一定的腐蚀性，而使其应用受到一定的限制。

3.4.3.　二甲苯异构[28]

从催化重整油、裂解汽油、甲苯歧化及其它来源得到的 C_8 芳烃，都是二甲苯（对、邻、间）异构体和乙苯混合物，组成见表 11。在二甲苯三种异构体中，间二甲苯含量为最多，对、邻二甲苯含量较少，而对、邻二甲苯分别是聚酯纤维和增塑剂基础原料，需求量很大。C_8 芳烃经分离抽出其中对、邻二甲苯，抽余 C_8 芳烃通过异构化，又将其转化为对、邻、间二甲苯的平衡混合物料。

表 11　不同来源二甲苯组成，%

组成＼来源	重整油	裂解汽油	甲苯歧化	煤焦化
乙苯	15	30	—	10
对二甲苯	20	15	26	20
间二甲苯	45	40	50	50
邻二甲苯	20	15	24	20

二甲苯异构工艺有临氢与非临氢两种工艺。异构化工业方法见表 12。

(1) 临氢异构　临氢异构化采用的催化剂可分贵金属与非贵金属两类。贵金属催化剂能将乙苯转化为二甲苯，对原料中乙苯含量无要求，因此它对原料适应性强。贵金属催化剂虽然成本高，但能使乙苯转化为二甲苯，异构化原料不需进行乙苯分离。贵金属催化剂已被广泛采用，以下列举若干已工业化的方法。

a. Octafining 法　由美国 Englhard 公司开发，第一代催化剂为 Pt/无定型硅铝[29]。70 年代中期又开发了 Octafining Ⅱ，使用 0750 催化剂，其组成为 Pt/Al_2O_3+氢型丝光沸石。Octafining Ⅱ的异构化活性与乙苯异构化活性均优于原催化剂，催化剂失活速度几乎不受原料中乙苯量的影响，催化剂再生后，基本上可恢复原活性。

b. Isomer 法　由美国环球油公司开发。第一代催化剂为 I-5，其组成为 Pt/γ-Al_2O_3-HF，在异构化过程中需连续补氯。80 年代又开发了 I_9 催化剂，性能与 0750 催化剂相近。

c. Isolene Ⅰ法　由日本东丽公司开发，使用催化剂为 T-12，其组成为 Pt-Al_2O_3/H 型丝光沸石。

非贵金属催化剂临氢异构工业方法有 Esso 公司的 Isoforming 法、日本东丽公司的 Isolene Ⅰ法和 Mobil 公司的 MHTI、MVPI 法。非贵金属催化剂，价格便宜，仅贵金属的 1/4～1/8，异构化过程中氢耗量低，但不能使乙苯异构为二甲苯，因此对原料中乙苯含量有所限制，并且影响二甲苯收率。

(2) 非临氢异构　采用的催化剂一般为无定型 SiO_2-Al_2O_3。这类催化剂有较高的活性，但选择性差，反应在高温下进行，催化剂积炭快，再生频繁。非临氢异构不能使乙苯转化为二甲苯。已工业化的有英帝国化学

表 12 异构化工业方法

方法名称	催化剂	反应温度 ℃	反应压力 MPa	乙苯转化为二甲苯,%	氢耗 %	再生频率	其它特点
Octafining 法（美国 Englhard 公司）	第一代 Pt-Al_2O_3/Si-Al 第二代 0750Pt/Al_2O_3+H-M	400～510	0.98～2.45	13	1.5 (90%)	小	
Isomar 法（美国环球油品公司）	Pt-Al_2O_3 连续补氯	400～450	1.1～2.25	能转化	0.6 (75%)	小	
Isolene Ⅱ 法（日本东丽公司）	Pt-Al_2O_3/H 丝光沸石	390～440	1.27～2.05	30～40	1.2 (90%)	小	
Isolene Ⅰ 法（日本东丽公司）	HM	300～500	0.98～3.43	无	临氢	较小	催化剂便宜
Isoforming（美国 Esso 公司）	结晶沸石	316～454	1.37～3.43	无	临氢	较小	催化剂便宜
MVPI、MHTI 法（美国 Mobil 公司）	ZSM-5	260～394 412～429	2.94～3.92 1.2～2.54	无	不临氢	小	催化剂便宜
ICI（英国帝国化学公司）	SiO_2-Al_2O_3	400～500	常压	无	不临氢	大	
（日本丸善公司）	SiO_2-Al_2O_3	450～560	常压	无	不临氢	大	
JGCC 法（日本瓦斯化学公司）	HF+BF_3	100	常压	能转化	不临氢	无	操作温度低 异构与分离合一

公司的 ICI 法与日本丸善公司的 XIS 法。

近年来美国 Mobil 公司开发的 MLTI 法，催化剂为 ZSM 系列沸石，反应在低温液相下进行，此法具有良好的活性与选择性。

此外还有日本瓦斯化学公司的 JGCC 法。催化剂为 HF-BF_3。JGCC 法与其它方法不同之点，是首先从二甲苯中分离出间二甲苯，再将间二甲苯进行异构化。其优点是异构化装置的物料循环量将显著降低。

3.5. C_8 芳烃的分离

各种来源的 C_8 芳烃都是 3 种二甲苯异构体与乙苯的混合物。它们的沸点与熔点见表 13。

表 13 二甲苯各异构体的沸点与熔点

	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯	乙苯
沸点,℃	138.35	139.10	144.41	136.19
熔点,℃	−13.26	−47.87	−25.17	−94.98

从表 13 看，邻二甲苯与间二甲苯的沸点差为 5.3℃；乙苯与对二甲苯的沸点差为 2.2℃，在工业上尚可用 100～350 块板的精馏塔进行分离。但间二甲苯与对二甲苯沸点接近，借助普通的精馏法进行分离是非常困难的。在吸附分离法未开发之前，工业上主要采用结晶分离法来分离二甲苯。

3.5.1. 结晶分离法

从表 13 看，二甲苯各异构体熔点差别较大，尤其是对二甲苯的熔点为最高，利用这点物性，可以用深冷结晶法分离出对二甲苯[30,31]。

C_8 芳烃深度冷却至−60～−75℃时，熔点最高的对二甲苯首先被结晶出来。在对二甲苯结晶过程中，晶体内不可避免地包含一部分 C_8 芳烃混合物，影响了对二甲苯的纯度，为提高对二甲苯纯度，工业上多采用二段结晶工艺。第一段结晶，对二甲纯度约为 85～90%；第二段结晶对二甲苯纯度可达 99.2～99.5%。另外由于受共熔温度的限制，如再降低温度，邻、间二甲苯将同时被结晶出来，而此时，未结晶的 C_8 芳烃液体中仍含有对二

甲苯量约为6.2～6.9%。因此结晶分离的单程收率较低，仅为60%左右。

结晶分离工业方法较多，有Chevron公司的对二甲苯结晶分离法、Krupp公司结晶分离法、Amoco公司结晶分离法、日本丸善公司结晶分离法和ARCO公司（阿科公司）结晶分离法等。他们之间主要差别是致冷方式与分离设备的不同。第一段结晶一般采用乙烯间接致冷，冷冻温度达到对二甲苯和间二甲苯的共熔点（约－68℃），对二甲苯晶体析出，经离心机分离，所得滤饼再经熔化后，进入第二结晶槽，第二段结晶采用丙烯致冷，致冷温度约达－10～21℃时进行重结晶，再经离心分离，得到纯度达99.5%的对二甲苯。

3.5.2. 吸附分离

吸附分离是利用固体吸附剂吸附二甲苯各异体的能力不同进行的一种分离方法[32,33]。吸附分离首先由美国环球油品公司解决了三个关键问题而实现了工业化。一是研制成功一种对各种二甲苯异构体有较高选择性吸附的固体吸附剂；二是研制成功以24通道旋转阀进行切换操作的模拟移动床技术；三是选到一种与对二甲苯有相同吸附亲和力的脱附剂。吸附分离比结晶分离有较多的优点，工艺过程简单，单程回收率达98%，生产成本较低，今后有可能取代深冷结晶，成为一种广泛采用的二甲苯分离技术。

工业上吸附分离方法有如下几种。

（1）Parax法　由美国环球油品公司开发。吸附分离的原料可以是C_8芳烃、或重整油的C_8馏分或异构化生成油。吸附剂采用K-Ba-X和K-Ba-Y型分子筛。脱附剂有轻质与重质之分。吸附分离原料为C_8芳烃时，脱附剂为轻质脱附剂——甲苯；原料为重整油的C_8芳烃时，脱附剂则采用重质脱附剂——对二乙苯。

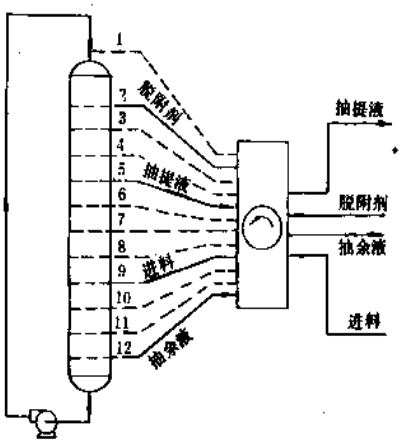


图12　Parex法模拟移动床吸附分离图

吸附分离的连续操作是借模拟移动床实现的见图12。模拟移动床以吸附剂分子筛为固定床，仅依次改变床层进出料口位置，形成相对移动。实际工业生产中，吸附塔上开有24个进出口，在特定时间内，只有其中4个料口作进出料，即抽余液出口、原料进口、抽提液出口及脱附剂进口。其余的料口均关闭。4个物料进出口间隔一定距离，每隔一定时间，4个料口同时向前移动一个口，吸附塔上进出料口越多，越接近于连续。料口的切换靠24通道旋转阀实现。其操作条件为温度177℃，压力0.87MPa。

（2）Aromax法　由日本东丽公司开发[34]。吸附塔为卧式，采用自动切换阀门，改变进出物料的位置，实现模拟移动床连续操作。

吸附塔为两个卧式塔，每个塔有12个室，各室之间用自动控制阀门互相联接，每一个室有六个阀门即原料、脱附剂、抽余液、抽出液、回流液，与室间连接等阀门。吸附塔上共有148个阀门，由专用计算机进行程序控制，其作用与旋转阀相仿。其操作条件温度140℃，压力1～2MPa，流速5～13L/h，脱附剂为二乙苯。

4. 芳烃生产新技术

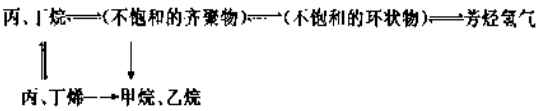
60年代为从石油中获取大量芳烃，发展了多种芳烃的转换技术。70年代末，世界油价上涨，在天然气与油田伴生气尚未合理利用的情况下，发展了利用油田气、液态烃及轻烃等为原料生产芳烃的新技术。

4.1. Cyclar工艺生产芳烃

Cyclar工艺首先由英国石油公司（BP）提出，以世界市场过剩的低价液化石油气——丙、丁烷为原料，经催化脱氢、环化生产BTX[35]。之后，英国石油公司与美国环球油品公司合作，将环球油品公司成熟的催化连续重整、连续再生工艺及其设备应用于Cyclar。

4.1.1. Cyclar化学过程

液化石油气转化为芳烃反应过程如下：



上述反应若在1个大气压下进行，则反应温度必需高于427℃。

4.1.2. 芳烃产率与组成

以丙烷、丁烷为原料，进入迭式的径向绝热反应器，在分子筛催化剂（非铂催化剂）作用下使烷烃脱氢、二聚和环化转化为芳烃，同时副产氢气。芳烃产率与组成见表14。

表 14 芳烃产率与组成

原料	芳烃产率 %	产氢率 (纯度 95%) %	芳烃组成,%			
			苯	甲苯	二甲苯	C_9^+ 芳烃
丙烷	63.4	6.1	31.26	42.46	17.88	8.4
丁烷	67.2	5.4	24.70	43.90	23.51	7.89

Cyclar 液体产品中非芳烃量低于 1000ppm，因此，仅需通过分馏，就能得到冰点 5.4℃的苯和可直接作歧化原料的甲苯。不需设置芳烃抽提装置进行分离。

与石脑油重整技术比较，此工艺路线简单，原料无需进行预处理，产品也不需芳烃抽提就能生产高纯度苯，且副产氢气产率高于催化重整。Cyclar 将是今后生产芳烃又一新的工艺路线。英国石油公司已在苏格兰 Grangemouth 炼油厂建设第一套 Cyclar 工业装置。

4.2. M2 重整

由美国 Mobil 公司开发的一项新工艺。利用 ZSM-5 择形催化剂，把各种轻烃（烯烃、烷烃）转化为芳烃，还可把未转化的原料循环转化为芳烃。催化重整是用石油生产芳烃的一种重要手段，但不能把 C_5 或$<C_5$ 烃转化为芳烃，M2 重整却能把它们转化为芳烃。

M2 重整采用三个并联（一个反应、一个再生、一个备用）的绝热固定再生式反应器，以 C_3～C_5 烯烃、烷烃混合物为原料，在反应温度 530℃、压力 0.27MPa、液体空速 2.5h^{-1}，反应和再生周期为 24h（每次）条件下，总芳烃产率为 64.47%（摩尔）。

4.3. Aromax 重整[37]

由美国 Chevron 研究公司最近开发的利用分子筛催化剂，在与常规重整工艺相同的操作条件下，使轻石脑油转化为芳烃或高辛烷值汽油组分的新工艺。Aromax 催化剂是一种铂簇高度分散在钡交换的钾-L 沸石上的新型催化剂-Pt/BaK-L 沸石。由于此种催化剂对 C_6～C_8 烷烃转化为芳烃具有良好的选择性。因此，此种催化剂特别适用于含 C_6～C_8 烷烃量高的石脑油、重整抽余油作为原料进行的重整。这些原料用常规重整催化剂重整是困难的，不仅芳烃产率低，液收低，而且催化剂寿命短。用 Aromax 催化剂，则能将这些原料较多的转化为芳烃，以重整抽余油为原料时，芳烃总收率约为 41.4%（重量）。

Aromax 工艺的操作条件范围与常规重整工艺一样，因此传统的设计条件可以适用。Aromax 催化剂也适用于许多已有的催化重整装置或其它合适的反应系统，循环再生式重整特别适用。

参考文献

[1] 金成宏，化学经济，(3月增刊)，59～60(1990).

[2] 孙宗海等，《石油芳烃生产工艺与技术》，p.2，化学工业出版社，北京，1986年。

[3] 事务部，アロマテイックス，41，6(1989).

[4] 日本石油株式会社编，"石油便覧"，全訂第八版，p.700，石油春秋社，東京，1977.

[5] 张平生等译，《粗苯加工新方法》，2页，冶金工业出版社，北京，1982年。

[6] 库威熙等，《炼焦化学产品回收与加工》，201～209页，冶金工业出版社，北京，1985年。

[7] Nonnemocher, H. et al., *Erdöl und Kohle*, (6), 407 (1956).

[8] 王兆熊等编，《焦化产品的精制和利用》，94～96页，化学工业出版社，北京，1989年。

[9] *Oil and Gas J.*, (Dec. 31), 80～100(1990).

[10] 石油工业部科学技术情报研究所，"铂锡系列重整催化剂的近期发展概况"，资料，1979年9月。

[11] 石油工业部科学技术情报研究所，"铂铱系列重整催化剂的近期发展概况"，资料，1979年9月。

[12] 石油工业部科学技术情报研究所，"铂铼系列重整催化剂的近期发展概况"，资料，1979年9月。

[13] *Hydrocarbon Process.*, **63**(9), 117(1984).

[14] 催化重整通讯，(2)，16(1989)。

[15] 中国石油化工总公司生产管理部编，《国外炼油装置生产技术水平》，中国石油化工总公司催化裂化情报站出版，1987年。

[16] Daniels, L. J., Jr., *Oil and Gas J.*, **70**(19), 78～79 (1972).

[17] *Hydrocarbon Process.*, **59**(9), 97～144(1980).

[18] *Hydrocarbon Process.*, **59**(9), 177～206(1980).

[19] Symoniak, M. F. et al., *Hydrocarbon Process.*, **60**(9), 139 (1981).

[20] Pizzato, A. B., "BTX Extraction by Sulfolane Process, The Products and Processing Symposium", pp. 19～22, Manila, Phillipines, 1970.

[21] 日本石油学会，《石油炼制工艺方法手册》，第二册，1976.

[22] Choffe, B. et al., *Hydrocarbon Process.*, **45**(5), 188 (1966).

[23] Muellter, E. et al., "The Wolrd Petroleum Congress", Preprint, 1967.

[24] Chapman, R. F. et al., "Flexibility in Aromatics Production", presented at the TUNAC Meeting in Lima, Peru, 1976.

[25] 佐藤真佐树，石油学会誌，**14**(8)，567(1971).

[26] Grandio, P. et al., *Oil and Gas J.*, **69**(48), 62(1971).

[27] US 4011276(1977).

[28] 秦关林等，石油化工，7(3)，223(1978)。

[29] Boyum, A. A., *Oil and Gas J.*, 77(5), 141(1979).

[30] 石油学会誌, 17(5), 364～369(1974).

[31] Desiderio, R. J. et al., *Hydrocarbon Process*, 53(8), 81 (1974).

[32] Broughton, D. B. et al., "The Seperation of p-xylene from C_8-Hydrocabon Mixtures by the Parex Process", pp. 17～20, AIChe, Puerto Rico, 1970.

[33] Broughton, D. B., *Chem. Eng. Prog.*, 73(10), 49(1977).

[34] Otani, S., *Chem. Eng.*, 80(11), 65(1973).

[35] *Hydrocabon Process.*, 66(11), 65(1987).

[36] 姚国欣, 催化重整通讯, (1), 26(1989)。

[37] "Chevron Technology Seminar for SINOPEC", Beijing, China, 1987.

fangxiangzu juxian'an xianwei

芳香族聚酰胺纤维　Aramid Fibers

罗益锋　北京化工集团经济技术信息研究所

1. **概述**…… 151
2. **性能**…… 152
2.1. 耐高温阻燃纤维…… 152
2.2. 超高强高模芳酰胺纤维…… 168
3. **制备方法**…… 183
3.1. 缩聚…… 183
3.1.1. 界面缩聚…… 183
3.1.2. 溶液缩聚…… 184
3.1.3. 直接缩聚…… 186
3.2. 不同类别芳酰胺聚合物的制备…… 186
3.3. 纺丝…… 190
4. **经济状况**…… 191
5. **毒性与安全**…… 192
5.1. 毒性…… 192
5.2. 安全…… 192
6. **用途**…… 192
6.1. Nomex 纤维…… 192
6.2. Kevlar 类纤维…… 193
参考文献…… 193

1. 概　述

芳香族聚酰胺纤维简称芳酰胺纤维，在中国把它简称为芳纶，是由芳香族二胺和芳香族二酰氯（或芳香族二羧酸）或氨基苯甲酸等单体，在酰胺类等溶剂中反应制成树脂或其溶液，再通过溶液纺丝（干喷-湿纺、湿纺或干纺）法制取纤维。

根据1974年美国联邦贸易委员会关于芳酰胺类纤维的定义：成纤性聚合物所制得的纤维是一种长链的合成聚酰胺，其中至少85%的酰氨（—CO—NH—）键直接与两个芳香族环相连。国际科学组织（ISO）认为芳香族聚酰胺-酰亚胺类也应归入芳酰胺的范围，该组织提出的定义是：纤维的线型大分子是由酰氨键所连结的芳香环所构成，其中至少有85%的酰氨键直接与两个芳香族环相连，而且酰亚氨基可以取代多达50%的酰氨基。为此，本文包括了这类纤维（见聚酰胺；耐热聚合物）。

芳香族聚酰胺纤维按其重要性能划分，可分为耐高温阻燃纤维和高强度高模量纤维两大类。前者包括聚间苯二甲酰间苯二胺、芳香族聚酰胺-酰亚胺、聚苯砜酰胺及其共聚纤维等；后者包括聚对苯二甲酰对苯二胺、聚对苯甲酰胺及其共聚纤维等。

在耐高温阻燃纤维方面，最早开发的是杜邦（Du Pont）公司的聚间苯二甲酰间苯二胺纤维，1963年投入中试，试生产产品名为“HT-1”，1967年实现工业化，生产规模为年产450t，商品名“Nomex”，现年生产能力约为15kt（包括纸制品）[1]。日本帝人株式会社于1969年完成中试，1972年月产10t，商品名“Conex”，现年生产能力约为1.4kt[2]。前苏联的同类纤维“Fenelon”是在1968年发表的，现年生产能力略小于4.5kt。1986年前苏联又发表一种新型的耐高温阻燃芳酰胺纤维“Арамид-Т”[3]。1986年初，日本ユニチカ株式会社和アロマ株式会社共同开发了新的间位芳酰胺纤维，并建成年产100t的生产装置，商品名“アピエール”[4]，1988年扩大至年产250t[5]，其特点是产品品种有超细和导电的纤维和浆粕。1987年日本三井東圧化学株式会社开发了含甲基取代基的芳酰胺共聚树脂，并利用与可楽麗株式会社共同开发的纺丝技术制成了新的纤维[6]，1988年实现工业化[7]，现商品名为“KM-21”。日本三菱東津化学株式会社则与可楽麗株式会社一起，于1986年建成日产30kg的芳酰胺纤维中试装置，1987年建设半工业化装置，并试售样品[8]。1986年11月，杜邦日本分公司决定在日本生产Nomex纸，1988年投产，规模为年产2kt[9,10]。中国的同类纤维尚处于小型中试阶段。

前苏联全苏人造纤维科学研究院（ВНИИВ）所开发

的芳香族聚砜酰胺纤维是1969年发表的，商品名"Сульфон-Т"[11]。中国的类似纤维简称芳砜纶，由上海第八化学纤维厂生产，规模目前还较小。

法国Rhône-Poulenc公司的Lyon-Vaise实验室，于1967年研制成功芳香族聚酰胺-酰亚胺树脂，1968年在Venissienx的纺织研究中心开展纺丝方法的研究，1971年后实现工业化生产，商品名"Kermel"，现生产能力为年产250t[12]。

在高强度高模量纤维方面，1968年杜邦公司开始研究对位的芳酰胺纤维，1970年发表了早期的纤维B，其组成为聚对苯甲酰胺，主要用作轮胎帘子线，是在有机溶剂中通过湿纺制成的。随后又发表了后期的纤维B，组成改为聚对苯二甲酰对苯二胺，是用浓硫酸为溶剂通过干喷-湿纺制成的，纤维强度比早期的纤维B高2倍。同时发表了用于刚性复合材料的较高模量纤维"PRD-49"，组成与后者相同，只是在纺丝后再经高温热拉伸处理。1972年发表了适合于不同用途的三种商品："Kevlar"，"Kevlar 29"和"Kevlar 49"，当时的中试生产能力为年产230t，1983年扩大到年产21kt[13]。1987年发表超高模量的"Kevlar 149"纤维[14]，1988年进一步发表"Kevlar 68"，"Kevlar 129"[15]和"Kevlar Ha"[16]，1989年又发表"Kevlar Hp"和"Kevlar 100"(原液着色丝)[17]，1990年发表耐疲劳型的"Kevlar 119"[18]新品种等。1988年该公司在英国北爱尔兰建成年产2.5kt的Kevlar类纤维生产厂[19]。日本東麗杜邦Kevlar株式会社于1989年开始建设年产2.5kt的Kevlar纤维合资厂，1991年初已正式建成投产[20]。这类纤维1988年杜邦公司的实际产量约为13.5kt。

荷兰AK20公司于1975年建成年产2t的同类纤维实验装置，1976年建成另一年产50t的中试装置，产品名称为"Arenka"，1985年正式商标改为"Twaron"，1987年的生产能力约为年产5kt[21]（聚合物生产能力为年产10kt)，但实际产量只有年产2.5kt。1987年该公司与日本住友化学株式会社合资成立日本アラミド株式会社[22]，拟于90年代初建成年产2kt的生产装置[23]。

帝人株式会社则于1986年建成年产500t的三元共聚芳酰胺纤维生产装置[24,25]，商品名由原试生产阶段的"HM-50"改为"Technora"[26]。1991年该公司与联邦德国Hoechst公司共同开发对位芳酰胺纤维，后者拥有年产150t的中试装置[27]。

此外，正在开发聚对苯二甲酰对苯二胺及其共聚纤维的还有日本旭化成、宇部興産及東洋纺织株式会社，前苏联地区，韩国和中国，而继续开发聚对苯甲酰胺纤维的则只有前苏联地区和中国。

2. 性 能

芳酰胺纤维就一般意义上讲是不熔融的，因为通常要同时发生分解。由差示热分析(DTA)可以得知其吸热峰值大体在400～550℃之间，玻璃化温度约在250℃或400℃以上的范围。对多数的芳酰胺纤维来说，在惰性气体中，根据热解重量分析（TGA）所测得的失重始于425℃左右，而某些棒状聚合物至550℃仍未见有明显失重。

据报道，大多数芳酰胺纤维都具有高结晶度或可结晶性，结晶纤维的密度约在1.35～1.45g/cm³之间，强度自中强至超高强，伸长为中伸至低伸，而模量处于中模至超高模的范围。

一般说来，耐高温阻燃纤维的聚合物组成中，含有大量的间位取向亚苯基环，而且被认为是链折叠型聚合物。但根据对棒状对位取向聚合物的X射线小角衍射的研究，这类聚合物并未显示出链折叠。为讨论方便，以下分耐高温阻燃纤维和高强高模纤维两大类进行论述。

2.1. 耐高温阻燃纤维

表1列出已发表过的具有适当强度和断裂伸长的芳酰胺纤维的性能，特别是一些具有工业化意义和潜在重要性并在组成和性能方面有明显差异的芳酰胺纤维，其中包括有一定优点的有序和无规共聚芳酰胺纤维。但鉴于这方面所发表过的专利文献相当多，表中只能挑选有代表性的大多数品种，对目前已经工业化的少数品种，将在介绍耐高温阻燃纤维的共性及对比性能之后，分别作详细介绍。

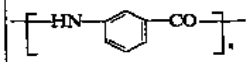
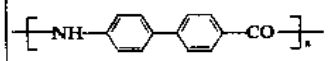
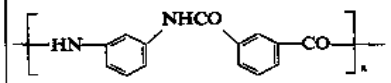
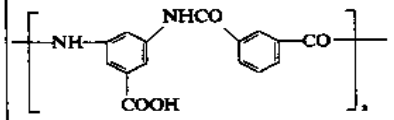
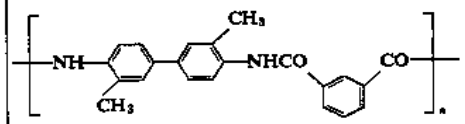
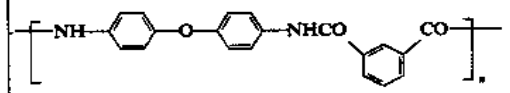
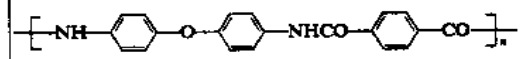
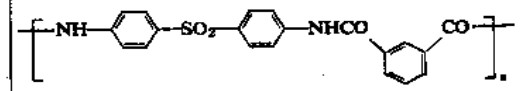
(1) 高温下的机械性能　表2列出少数有代表性纤维在高温下的机械性能。这些纤维在250℃的机械性能相当于普通纺织纤维在室温下所具有的特性，而且在大于300℃仍持有足够的强度。相比之下尼龙66纤维在约205℃便几乎失去了其所有强度，这些芳酰胺纤维的拉伸模量在300～350℃范围内会明显下降，但即使在该温度下其模量值也还是相当大的。令人惊奇的是，这些纤维在300℃的延伸率一般说来比在室温下小。

表3进一步列出主要芳酰胺纤维的耐热性对比。在200℃下全间位芳酰胺纤维的强度保持率比全对位品种高，芳杂环类的芳酰胺纤维最低，但温度越高纤维的强度下降率正好相反。

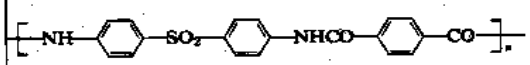
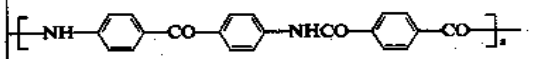
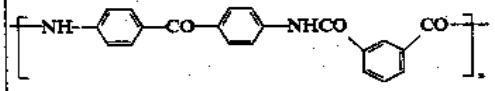
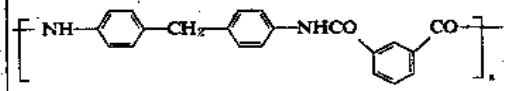
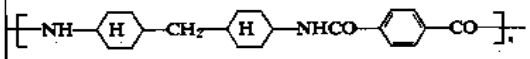
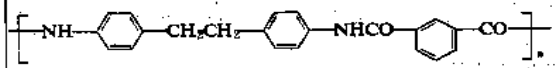
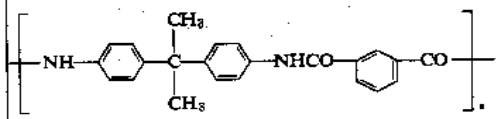
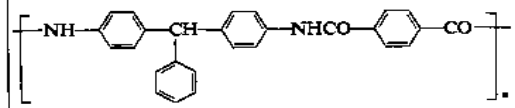
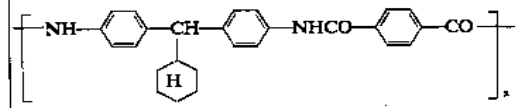
(2) 高温下长期老化后的机械性能　芳酰胺纤维在适度高温下的长期使用性能是至关重要的，特别是在空气中的热老化性能（热氧化）更有实际意义。表3列出部分芳酰胺纤维在300℃空气中的热老化情况，一般说来，这些纤维在这种苛刻条件下经1～2周时间仍可保留有用的机械性能。由表4可见，热老化总会引起纤维伸长率的下降，而且其损失率大体上与强度的下降成正比，但纤维的极限有用性能，在很大程度上主要取决于延伸率，因此人们更关心延伸率的变化。

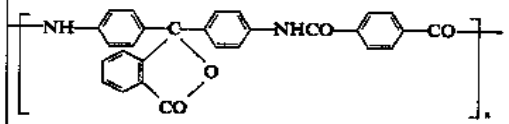
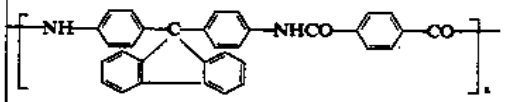
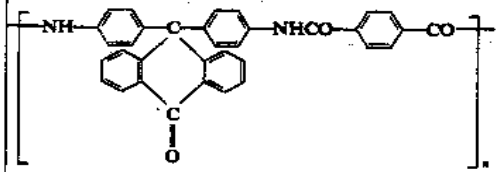
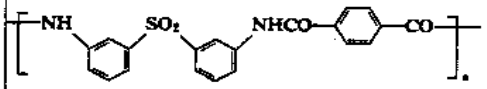
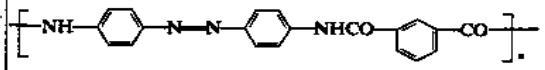
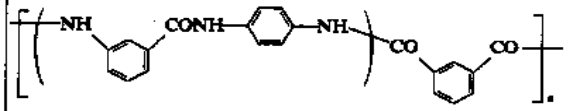
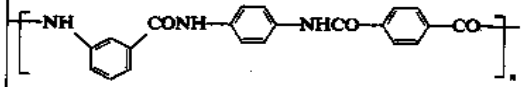
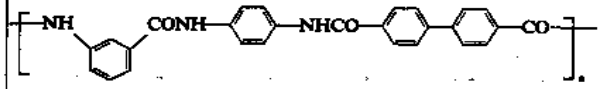
表5进一步列出主要芳酰胺纤维在高温下的热稳定

表 1　部分耐高温阻燃芳酰胺纤维的机械性能[26]

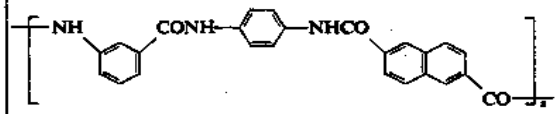
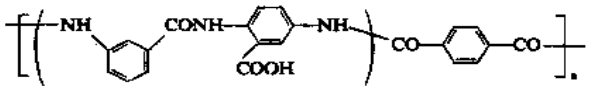
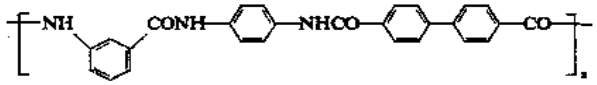
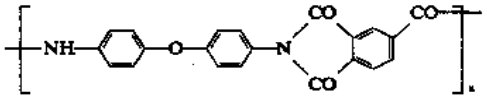
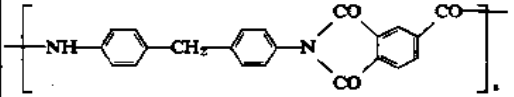
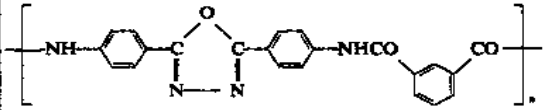
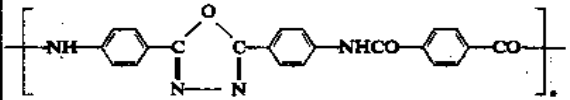
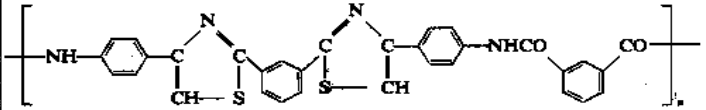
序号	结　　构	CAS 登录号	分子式	η_{inh}①	缩聚方法②	纺丝溶剂	纺丝方法③	T_g ℃	$T/E/M_i$④
	AB 型								
(1)		[25735-77-7]	$(C_7H_5NO)_n$	1.25	S	DMAC-LiCl	D	295	0.51/10/10.4
					S	DMAC-LiCl	W		0.35/14/
(2)			$(C_{13}H_9NO)_n$			浓 H_2SO_4	W		0.37/1.6/ (37.4/1.6/3740)
	AA-BB 型								
(3)		[24938-60-1]	$(C_{14}H_{10}N_2O_2)_n$	1.86	S	DMAC-$CaCl_2$	D	270	0.49/28/10
				1.96	S	DMAC-$CaCl_2$	W		0.69/24/10.8
(4)		[31808-02-3]	$(C_{15}H_{10}N_2O_4)_n$	2.01	S	DMAC	W		0.35/9.0/7.1
(5)		[25670-09-1]	$(C_{22}H_{18}N_2O_2)_n$		S	DMSO	D		0.81/6.8/16.1
(6)		[26026-92-6]	$(C_{20}H_{14}N_2O_3)_n$	2.32⑤					0.37/8.5/7.9
(7)		[26854-93-3]	$(C_{20}H_{14}N_2O_3)_n$	1.54⑤				320～340	0.62/6.0/10.6
(8)			$(C_{20}H_{14}SN_2O_4)_n$			DMAC-LiCl		310	0.35/17/4.1 0.27～0.29/15～30/ (28～30/15～30/600)

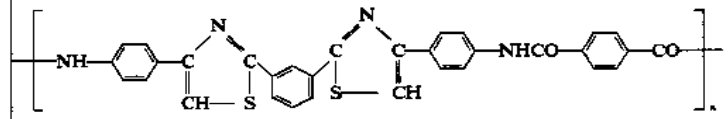
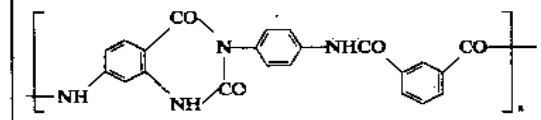
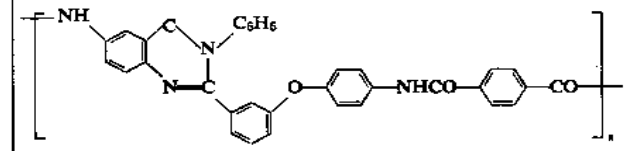
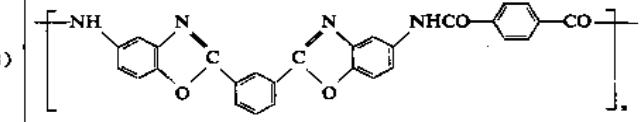
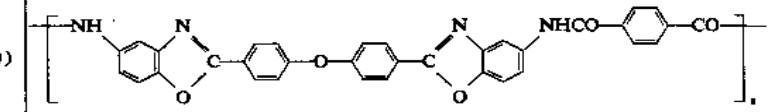
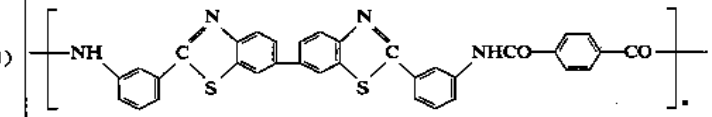
续表

序号	结构	CAS 登录号	分子式	η_{inh}①	缩聚方法②	纺丝溶剂	纺丝方法③	T_g ℃	$T/E/M$④
(9)		[26100-95-8]	$(C_{20}H_{14}SN_2O_4)_n$			DMAC-LiCl		340～360	0.34～0.39/16～18/(35～40/16～18/600)
(10)		[26026-95-9]	$(C_{21}H_{14}N_2O_3)_n$			DMAC-LiCl		300	0.37～0.39/12～14/(38～40/12～14/)
(11)			$(C_{21}H_{14}N_2O_3)_n$	1.26	S		D		0.27/23/2.5
(12)		[25667-73-6]	$(C_{21}H_{16}N_2O_2)_n$	2.51	S	DMF	D		0.36/20/
(13)			$(C_{21}H_{26}N_2O_2)_n$			DMSO	W	250	0.24/33/(25.0/33/364)
(14)		[32027-57-9]	$(C_{28}H_{20}N_2O_3)_n$	2.84	S	DMAC-LiCl	D		0.32/22/2.6
(15)		[31986-64-8]	$(C_{22}H_{18}N_2O_2)_n$		S	DMAC-LiCl	W		0.33/30/4.6
(16)		[27880-27-9]	$(C_{23}H_{20}N_2O_2)_n$	1.80	I	DMF	D		0.32/28/
(17)			$(C_{27}H_{20}N_2O_2)_n$			DMAC	W		0.24/16.0/(25.0/16.0/540)
(18)			$(C_{27}H_{26}N_2O_2)_n$			DMAC	W		0.29/12.0/(30.0/12.0/430)

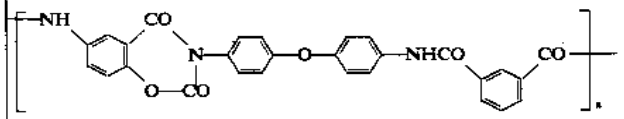
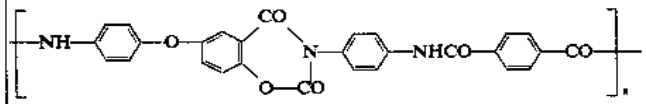
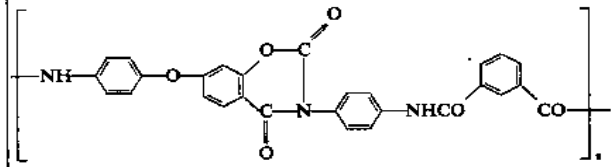
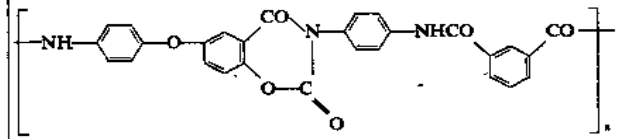
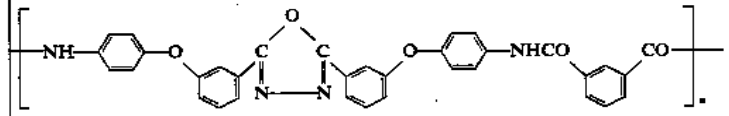
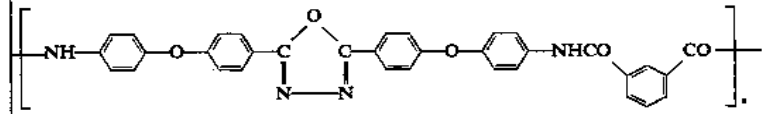
(19)			$(C_{28}H_{18}N_2O_4)_n$			DMAC	W		0.22/12/ (23.0/12.0/670)
(20)			$(C_{33}H_{22}N_2O_3)_n$			DMAC	W		0.19/11/ (20/11/620)
(21)			$(C_{34}H_{22}N_2O_3)_n$			DMAC	W		0.22/13/ (22/13/860)
(22)			$(C_{20}H_{14}SN_2O_4)_n$			DMF	W	270	0.44/11～12/ (45.3/11～12/1100)
(23)			$(C_{20}H_{14}N_4O_2)_n$			DMAC	D		0.39/9.0/ (40.0/9.0/1170)
(24)		[29153-49-9]	$(C_{21}H_{15}N_3O_3)_n$	2.1	S		W		0.50/23/6.8
(25)		[52303-33-0]	$(C_{21}H_{15}N_3O_3)_n$	2.7	S		W		0.47/20/7.4
(26)		[52303-35-2]	$(C_{27}H_{19}N_3O_3)_n$	2.0	S		W		0.24/10/7.5

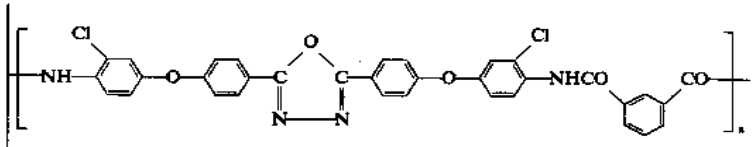
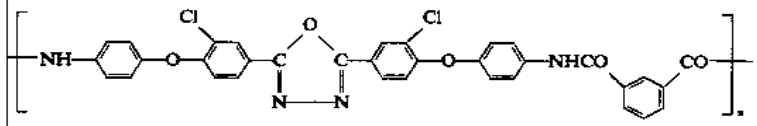
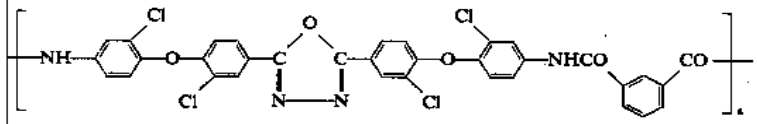
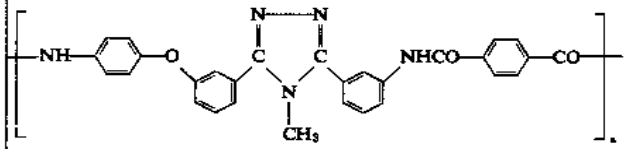
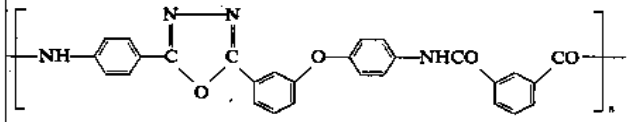
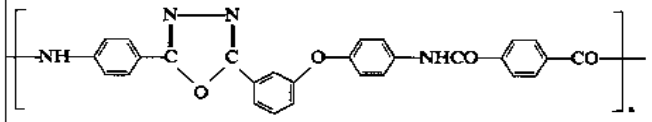
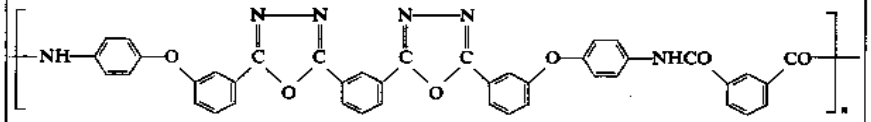
续表

序号	结　　构	CAS 登录号	分子式	η_{inh}①	缩聚方法②	纺丝溶剂	纺丝方法③	T_g ℃	$T/E/M_i$④
(27)		[52303-34-1]	$(C_{25}H_{17}N_3O_3)_n$	2.4	S		W		0.38/41/8.6
(28)		[65749-41-9]	$(C_{22}H_{16}N_6O_3)_n$	1.97	S	DMAC	W		0.46/8.8/10.5
(29)			$(C_{27}H_{18}N_2O_3)_n$			DMAC	W		0.20/9.7/ (20.5/9.7/1080)
(30)			$(C_{21}H_{12}N_2O_4)_n$			NMP	W		0.35/23/4.9 (0.39～0.44/15～20/4.8)
(31)			$(C_{22}H_{14}N_2O_3)_n$			NMP	W		0.56～0.58/10～13/ (57～60/10～13/1400)
(32)			$(C_{22}H_{14}N_4O_3)_n$			DMAC	D		0.59/11/ (60.3/11/1286)
(33)			$(C_{22}H_{14}N_4O_3)_n$			DMAC	D		0.57/7.5/ (58.5/7.5/1463)
(34)			$(C_{32}H_{20}S_2N_4O_2)_n$			NMP	D	300	0.33/12.8/ (33.6/12.8/1100)

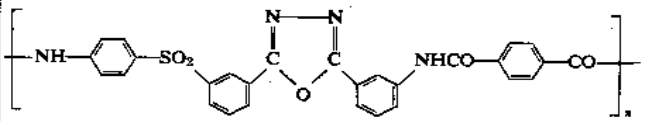
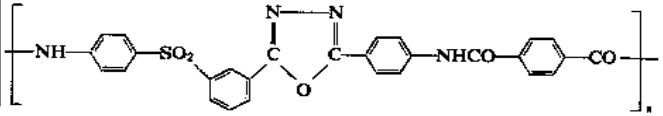
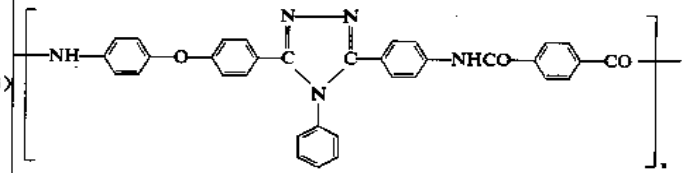
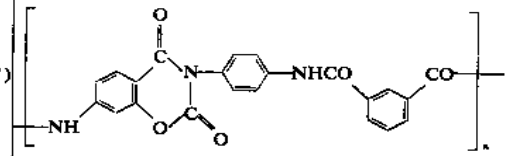
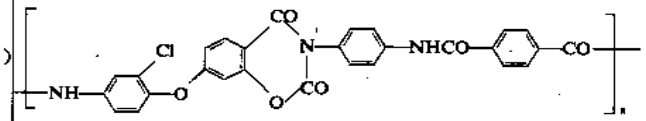
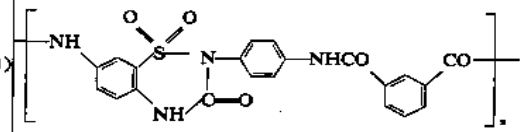
(35)		$(C_{32}H_{20}S_2N_4O_2)_n$		NMP	D	300	0.68/6.6/ (69.6/6.6/2116)
(36)		$(C_{22}H_{14}N_4O_4)_n$		NMP	D	330	0.48/8～10/ (48.6/8～10/)
(37)		$(C_{34}H_{22}N_4O_3)_n$		NMP	D		0.88～0.98/2～4/ (90～100/2～4/)
(38)		$(C_{28}H_{16}N_4O_4)_n$		DMAC	D		0.48/6.0/ (48.6/6.0/1914)
(39)		$(C_{34}H_{20}N_4O_5)_n$		DMAC	D		0.49/6.8/ (49.5/6.8/1910)
(40)		$(C_{34}H_{20}S_2N_4O_2)_n$		DMAC	D		0.19/10.6/ (19.5/10.6/700)

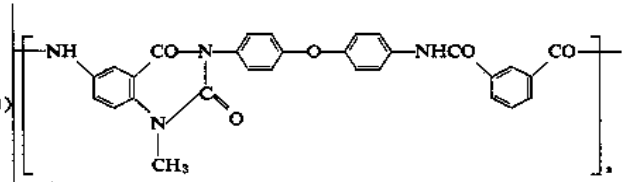
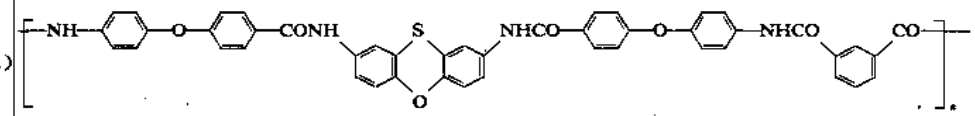
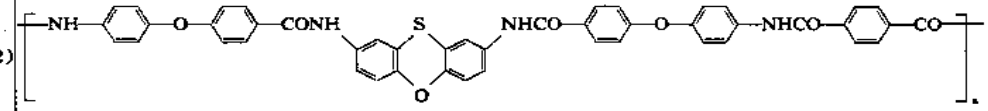
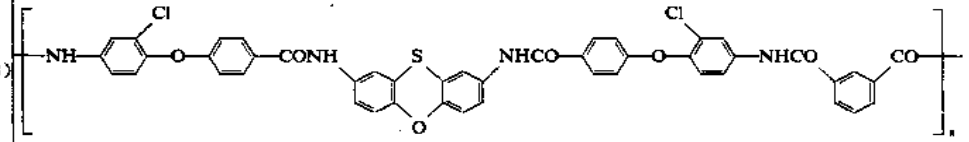
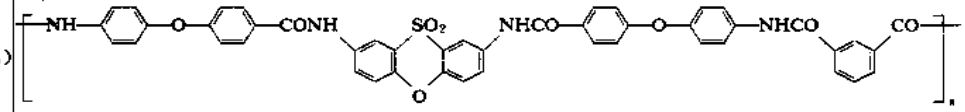
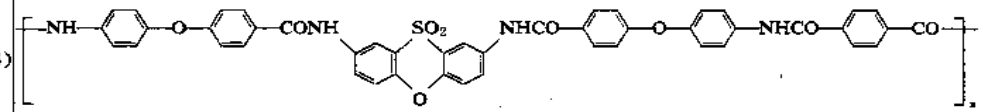
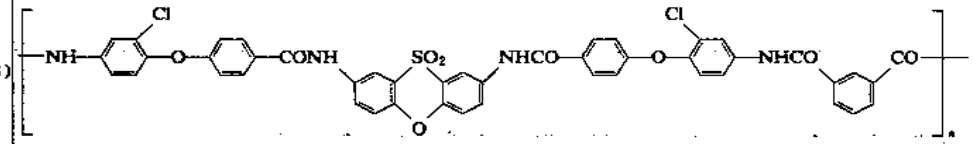
续表

序号	结构	CAS登录号	分子式	η_{inh}①	缩聚方法②	纺丝溶剂	纺丝方法③	T_g ℃	$T/E/M_i$④
(41)			$(C_{28}H_{17}N_3O_6)_n$			DMAC-NMP	W		0.17～0.21/4～5/(17～21/4～5/)
(42)			$(C_{28}H_{14}N_3O_5)_n$			DMAC-NMP	W		0.45～0.51/2～3/(46～52/2～3/)
(43)			$(C_{28}H_{14}N_3O_5)_n$			DMAC-NMP	W		0.29～0.30/3～4/(30～31/3～4/)
(44)			$(C_{28}H_{14}N_3O_5)_n$			DMAC-NMP	W		0.14～0.20/3～4/(14～20/3～4/)
(45)			$(C_{34}H_{22}N_4O_6)_n$			DMAC-NMP	W		0.44～0.49/4～6/(45～50/4～6/)
(46)			$(C_{34}H_{22}N_4O_5)_n$			DMAC-NMP	W		0.53/4～8/(54.0/4～8/)

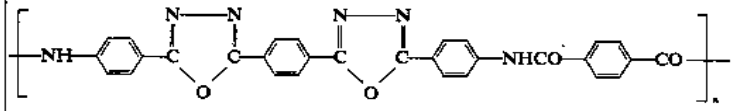
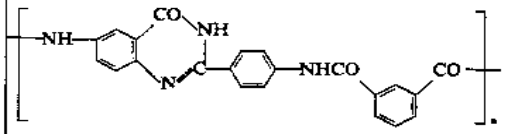
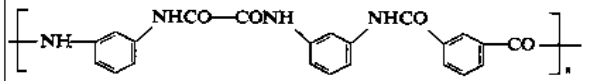
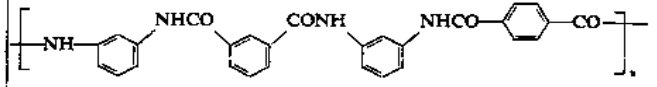
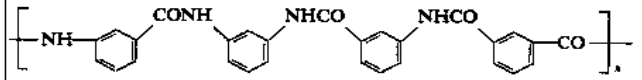
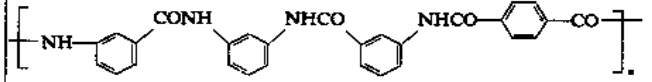
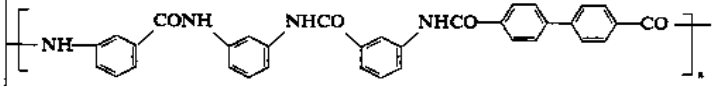
(47)		$(C_{34}H_{20}Cl_2N_4O_6)_n$		DMAC-NMP	W	0.40/3～7/ (40.5/3～7/)
(48)		$(C_{34}H_{20}Cl_2N_4O_6)_n$		DMAC-NMP	W	0.36/3～7/ (37.5/3～7/)
(49)		$(C_{34}H_{16}Cl_4N_4O_5)_n$		DMAC-NMP	W	0.18～0.21/5～8/ (18～21/5～8/)
(50)		$(C_{29}H_{21}N_3O_3)_n$		DMAC-NMP	W	0.25～0.26/10～12/ (25～27/10～12/)
(51)		$(C_{28}H_{18}N_4O_4)_n$		DMAC-NMP	W	0.18～0.22/7～8/ (18～23/7～8/)
(52)		$(C_{28}H_{18}N_4O_4)_n$		DMAC-NMP	W	0.21～0.26/5～9/ (21～27/5～9/)
(53)		$(C_{42}H_{26}N_6O_6)_n$		DMAC-NMP	W	0.26～0.27/3～7/ (27～28/3～7/)

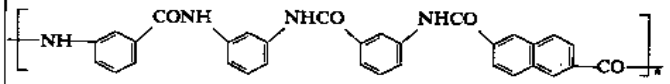
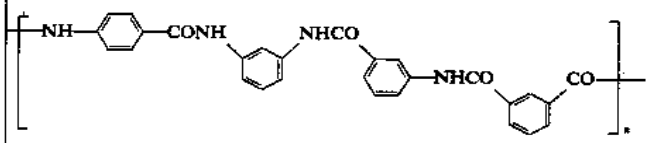
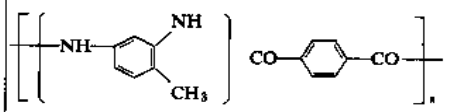
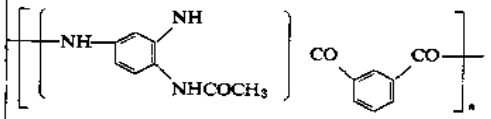
续表

序号	结构	CAS登录号	分子式	η_{inh}①	缩聚方法②	纺丝溶剂	纺丝方法③	T_g ℃	$T/E/M_i$④
(54)			$(C_{28}H_{16}SN_4O_5)_n$			DMAC-NMP	W		0.20～0.25/3～7/(20～25/3～7/)
(55)			$(C_{28}H_{18}SN_4O_5)_n$			DMAC-NMP	W		0.29～0.35/5～7/(30～36/5～7/)
(56)			$(C_{34}H_{23}N_5O_3)_n$			DMAC-NMP	W		0.44～0.46/4～5/(45～47/4～5/)
(57)			$(C_{22}H_{13}N_3O_5)_n$			DMAC-NMP	W		0.18～0.21/2～3/(18～21/2～3/)
(58)			$(C_{28}H_{16}ClN_3O_5)_n$			DMAC-NMP	W		0.39～0.46/2～3/(40～47/2～3/)
(59)			$(C_{21}H_{14}SN_4O_5)_n$			DMAC-NMP	W	307	0.15～0.16/4～5/(15～16/4～5/)

(60)		$(C_{29}H_{20}N_4O_5)_n$		DMAC-NMP	W	0.29～0.35/5～6/(32～36/5～6/)
(61)		$(C_{46}H_{30}SN_4O_7)_n$		DMAC-NMP	W	0.26～0.29/4～5/(27～30/4～5/)
(62)		$(C_{46}H_{30}SN_4O_7)_n$		DMAC-NMP	W	0.29～0.32/3～5/(30～33/3～5/)
(63)		$(C_{46}H_{28}SCl_2N_4O_7)_n$		DMAC-NMP	W	0.29～0.30/3～5/(30～31/3～5/)
(64)		$(C_{46}H_{30}SN_4O_9)_n$		DMAC-NMP	W	0.29～0.30/3～5/(30～31/3～5/)
(65)		$(C_{46}H_{30}SN_4O_9)_n$		DMAC-NMP	W	0.29～0.32/3～5/(30～33/3～5/)
(66)		$(C_{46}H_{28}SCl_2N_4O_9)_n$		DMAC-NMP	W	0.29～0.32/2～3/(30～33/2～3/)

续表

序号	结　　构	CAS 登录号	分子式	η_{inh}①	缩聚方法②	纺丝溶剂	纺丝方法③	T_g ℃	$T/E/M_i$④
(67)			$(C_{30}H_{18}N_6O_4)_n$			DMAC	D		0.49～0.51/2～4/(50～52/2.4/3800)
(68)			$(C_{22}H_{14}N_4O_3)_n$			NMP	W		0.68～0.98/5～8/(70～100/5～8/)
	有序共聚物								
(69)		[65749-42-0]	$(C_{22}H_{16}N_4O_4)_n$	2.48	S	DMAC-LiCl	W		0.26/24/4.7
(70)		[65749-43-1]	$(C_{28}H_{20}N_4O_4)_n$		S	DMAC-$CaCl_2$	D		0.36/33/7.9
(71)		[27290-59-1]及[27307-23-9]	$(C_{28}H_{20}N_4O_4)_n$		S	DMAC-$CaCl_2$	W		0.45/37/7.9
(72)		[25035-07-8]	$(C_{28}H_{20}N_4O_4)_n$		S		W		0.53/23/8.9
(73)		[65749-44-2]	$(C_{34}H_{24}N_4O_4)_n$		S		W		0.52/16/8.2

(74)		[32195-67-8]	$(C_{32}H_{22}N_4O_4)_n$		S		W		0.56/19/8.3
(75)		[68-9]	$(C_{28}H_{20}N_4O_4)_n$		S		W		0.55/20/6.2
	有限有序共聚物								
(76)		[29153-38-6]	$(C_{15}H_{12}N_2O_2)_n$	1.37	I	DMAC-LiCl			0.12/96/2.8
(77)		[59789-54-7]	$(C_{16}H_{13}N_3O_3)_n$	1.33	S	DMAC-LiCl	W		0.26/26/4.7
	无规共聚物								
(78)	间、对苯二甲酸[1∶1(摩尔)]+甲苯二异氰酸酯(80∶20)			2.4		环丁酮	W		0.45/16/
(79)	间、对苯二甲酸[1∶1(摩尔)]+2,4-甲苯二异氰酸酯			2.5		环丁酮	W		0.49/15/

① 在硫酸中测定，浓度 0.5g/100mL，30℃，$\eta_{inh}=\eta_{rel}/c$；$\eta_{rel}=\ln\eta_{溶液}/\eta_{溶剂}$；c=溶剂浓度。

② S=溶液聚合；I=界面聚合。

③ D=干纺；W=湿纺。

④ T=强度，N/tex；E=断裂伸长率，%；M_i=初始模量，N/tex(=11.33gf/den)。凡有括弧的数据均摘自文献[52]。

⑤ 0.5%溶液的对数比浓粘度。

表2 芳酰胺纤维在高温下的机械性能

表1中的序号	$T/E/M_i$①			零强温度②
	室温	250℃	300℃	℃
(1)	0.51/10/10.4		0.26/7.5/7.9	480～550
(3)	0.49/28/10.0	0.27/22/5.6	0.11/23/6.6	440
(5)	0.81/6.8/16.1		0.23/12/2.9	
(70)	0.36/33/7.9	0.24/48/3.4	0.14/51/2.3	490
(71)	0.45/37/7.9		0.13/22/0.97	>400
(72)	0.53/23/8.9		0.18/11/4.4	485
(73)	0.52/16/8.2	0.14/15/5.1		>450
(74)	0.56/19/8.3		0.18/19/	455
(75)	0.55/20/6.2	0.29/21/4.1	0.20/19/3.2	470
(24)	0.42/27/6.4③	0.21/41/2.5		
	0.76/28④			

① $T/E/M_i$=强度，N/tex；断裂伸长，%；初始模量，N/tex。

② 在8.8mN/tex负荷下纤维发生断裂的温度。

③ 聚合物的η_{inh}为1.1，由干纺所制得的纤维机械性能。

④ 聚合物的η_{inh}为2.8，由湿纺所制得的纤维机械性能。

表3 某些芳酰胺纤维在高温下的耐热性[29]

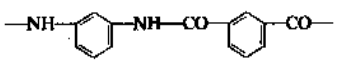
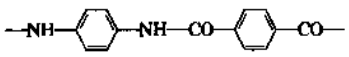
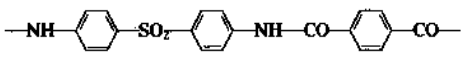
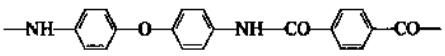
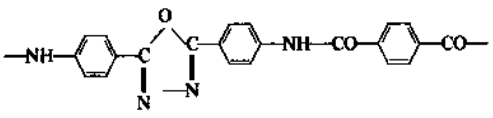
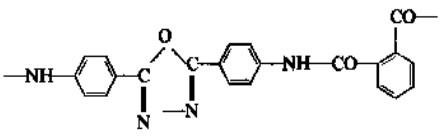
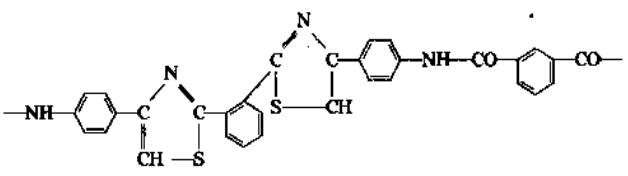
结构	强度保持率，%						
	200℃	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃	500℃
	90	65	40	15	7		
	80	65	54～60		40	25	16
	83	70	50	38	33	16	
	85	70	54	65			
	64	47	34	26	23	22	7～8
	57	40	37	20	8	3	
	62		47～50	29	19	17	

表 4　芳酰胺纤维暴露于 300℃空气中后的物理性能

表 1 中的序号	$T/E/M_i$①				
	未暴露	1d	7d	14d	35d
(1)	0.51/10/10.4				0.31/4/11.5
(3)	0.49/28/10.0	0.26/9.9/8.6	0.15/5.7/6.8	0.063/1.6/4.1	
(70)	0.36/33/7.9	0.30/32/6.3	0.088/3.1/4.4	0.061/1.4/5.1	
(71)	0.45/37/7.9	0.29/25/8.3	0.23/13/7.9		
(72)	0.53/23/8.9	0.31/9.0/6.5	0.18/3.0/6.6		
	0.48/15/11.5	0.29/14/8.8		0.16/5/8.8	
(74)	0.49/25/7.9		0.11/2.5/4.7②		
(75)	0.57/26/6.9	0.40/17/5.9	0.12/16/		

① $T/E/M_i$=强度，N/tex；断裂伸长，%；初始模量，N/tex。

② 9d 后测得的数据。

表 5　某些芳酰胺纤维的热稳定性

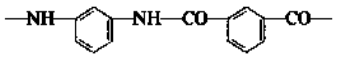
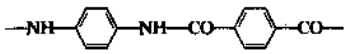
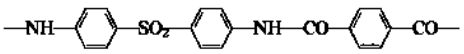
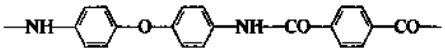
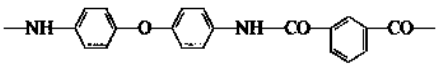
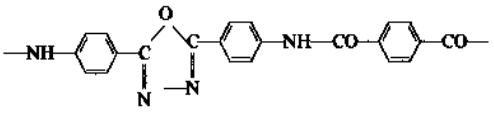
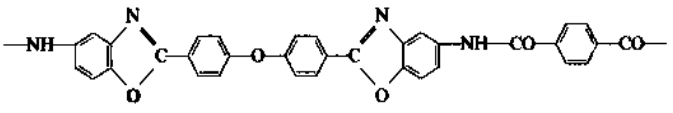
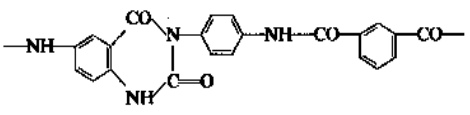
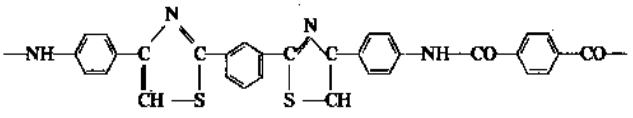
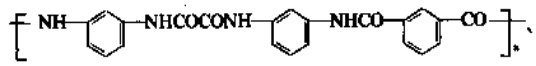
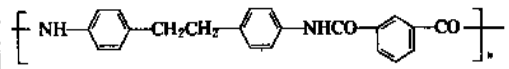
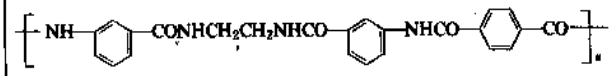
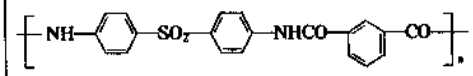
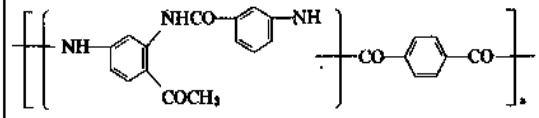
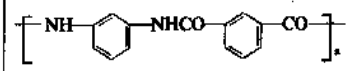
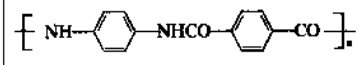
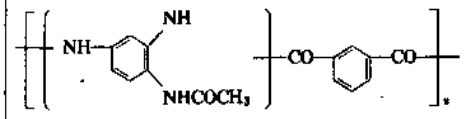
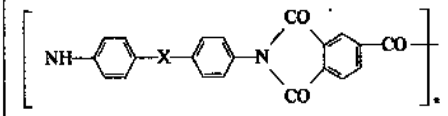
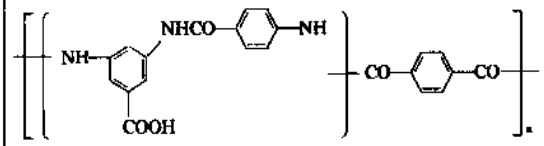
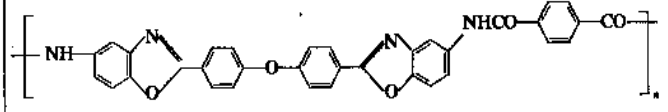
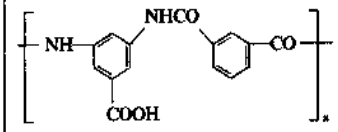
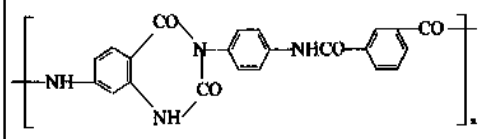
结　　构	强度保持率（空气中），%			
	暴露 100h		暴露 50h	
	250℃	300℃	350℃	400℃
	78	50～60	分解	
		70	45	
	90	80	55	15
	80	10～15	分解	
		65	20	
	96	90	50	15
	98	95	45	
	96	60	30	
	80	50		

表 8 某些芳酰胺纤维的 LOI 值

序号	结构	分子式	LOI 值
(80)		$(C_{22}H_{16}N_4O_4)_n$	22.0～23.0
(81)		$(C_{22}H_{18}N_2O_2)_n$	22.5～23.0
(82)		$(C_{24}H_{20}N_4O_4)_n$	23.0～23.5
(83)		$(C_{20}H_{14}N_2O_4S)_n$	25.5～26.0
(84)		$(C_{23}H_{17}N_3O_4)_n$	26.0～26.5
(85)		$(C_{14}H_{10}N_2O_2)_n$	28.5～29.0
(86)		$(C_{14}H_{10}N_2O_2)_n$	28.5～29.0
(87)		$(C_{16}H_{13}N_3O_3)_n$	29.0～30.0
(88)	 (X=O 或 CH_2)	$(C_{21}H_{12}N_2O_4)_n$ 或 $(C_{22}H_{14}N_2O_3)_n$	30.0～32.0
(89)		$(C_{22}H_{15}N_3O_6)_n$	31.0～31.5
(90)		$(C_{34}H_{20}N_4O_5)_n$	32.0
(91)		$(C_{15}H_{10}N_2O_4)_n$	32.0～32.5
(92)		$(C_{22}H_{14}N_4O_4)_n$	36～40

性。由表5可见，芳杂环类和含有—SO_2—键的芳酰胺纤维，在高温空气中暴露一定时间后热稳定性和抗老化性最好，含—O—键的芳酰胺纤维最差[30]。

(3) 阻燃性　芳酰胺纤维的特点之一是具有阻燃性，而且和锦纶、涤纶等普通纺织用合成纤维不同，它基本上不熔融，这一点对许多要求阻燃性的用途来说是十分有用的。当这种纤维燃烧时，其表面会产生一层厚的炭化层，它会进而起到热屏蔽和阻止皮肤严重烧伤的作用。一般说来，衡量聚合物的阻燃水平均以其极限氧指数(LOI)值来表征，LOI值在26～32左右均属难燃纤维，大于32一般为阻燃纤维。表6对比了几种有代表性的芳酰胺纤维的LOI值情况，越上面的越可燃，最下面的最难燃(见阻燃剂)。由表中可见，含有脂肪族成分的最易燃，含亚胺和芳杂环类的芳酰胺纤维阻燃性较好，全间位的芳酰胺纤维比全对位的更难燃。最有趣的是表6中第5和10号结构的纤维，两种化学结构中只有侧基$COCH_3$和COOH之差，而阻燃性却有较大差距。同样第6和12号，两者只有COOH取代基之差，后者则表现出较好的阻燃性，这可能是由于燃烧时羧基易脱羧而放出阻燃的二氧化碳之故。应当指出，表中的LOI值是从样品顶部点燃时所测的，若从织物的底部点燃，则所测得的LOI值要显著低，这一点已为Sprague所阐述，例如Kevlar 49，Nomex和Durette (X-400)织物用烛心自顶部点燃时，测得其LOI值各为24.5、26.0和36.0，当同样的样品自底部点燃时，LOI值各为16.5，17.0和18.0。Durette是以Nomex为基础，经热氯气或其它化学试剂处理后，促进了其表面交联而使纤维稳定，达到Durette织物尺寸稳定性较高的目的。根据处理方法的不同，产品有金黄色和黑色(X-410)两种，它们均归入阻燃纤维的领域。此外，杜邦公司还曾发表过一种试验性的芳酰胺阻燃纤维"HT-4"，它具有较高的瞬时耐高温特性及抗火焰性能，虽然其结构未曾透露过，但根据有关杜邦的专利分析，很可能是聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)树脂经浓硫酸纺丝后，混入四(羟甲基)氯化鏻(THPC)，接着用密胺进行交联。单独的PPTA纤维具有高度的尺寸稳定性，但LOI值却与Nomex相仿(28～30)，当加入1%的磷，其LOI值随即提高到40～42。用这种方法可以将THPC和密胺-甲醛树脂(Aerotex UM)扩散到未干燥的Nomex纤维中，并加以热处理而提高纤维的阻燃性。

(4) 电气性能　这类芳酰胺纤维均具有较高的体积电阻和介电强度，而且在高温下也能高度保持这些性能，为此，作为高温的电介质特别是在电动机和电容器方面的应用具有重要意义。芳酰胺纤维的高温电气性能可以用击穿电压值加以说明，在高达180℃下这些纤维的击穿电压为76V/mm，相比之下聚四氟乙烯纤维在150℃下仅为57V/mm，而尼龙66纤维在150℃下却只有3V/mm。

(5) 耐化学性和抗离子辐射性　一般说来，芳酰胺纤维的耐化学性是比较好的(见表7)，其耐酸性比尼龙66纤维好，但除了在高温特别是在pH4～8的范围外，却不及聚酯纤维的耐酸性好。其耐强碱性则可与尼龙66纤维相比，而水解稳定性优于聚酯纤维，并与尼龙66相仿。

表7　芳香族有序共聚酰胺纤维的耐化学性[31]

化学试剂	浓　度	温度 ℃	时间 h	强度保留率,%	
				聚合物(72)①	聚合物(74)①
二甲基乙酰胺	100%	21	264	81	99.5
次氯酸钠	0.5%	21	8	96	89
			264	55	44
氢氧化钠	16mol/L	21	8	100	84
			264	71	74
	4mol/L	100	8	33	38
			22	②	19
硫酸	10mol/L	21	8	95	70
			264	76	70
	2mol/L	100	8	51	51
			96	③	④

① 见表1中的相应序号。
② 太弱无法测试。
③ 裂变。
④ 弱，但仍以纤维形式存在。

芳酰胺纤维对紫外光降解是敏感的，这一点和脂肪族聚酰胺纤维相仿。若在酰氨键的每一侧都接有芳环，则对紫外光降解有特殊的"免疫力"。若在芳酰胺纤维结构中含有亚胺成分如聚酰胺-酰亚胺纤维，其耐光性较好。近年来，为了改进某些芳酰胺纤维的耐光性，杜邦等公司发明了含紫外光屏蔽剂[如5-氯-2-(2′-羟基-3′,5′-二叔丁基苯基)苯并三唑等]的芳酰胺纤维，其紫外光稳定性比未经屏蔽剂处理者高两倍左右，而且可用阳离子染料染色。旭化成公司利用瑞士Ciba-Geigy公司生产的类似耐光剂如2-(3,5-二叔丁基-2-羟苯基)-5-氯代苯并

表8　Nomex与尼龙-66纤维抗离子辐射降解对比

射　线	强度保持率,%	
	Nomex	尼龙66
β射线(范德格喇夫)		
52C/g	81	29
155C/g	76	0
γ射线(Brookhaven pile)		
52C/g	70	32
520C/g	45	0
X射线		
50kV	85	22
100kV	73	0

三唑等，也可获良好的耐光效果[32]。

芳酰胺纤维的抗离子辐射性远比尼龙66纤维好(见表8)，这是其特点之一，例如Nomex纤维在范德格喇夫(Van de Graff)发生器中暴露到155c/g后，其起始强度可保留76%，而尼龙66纤维则在同样的条件下完全毁坏掉。这一点在γ射线和X射线照射下同两者同样有明显差异，例如两种有序芳香族共聚酰胺纤维在暴露于30kGy γ射线剂量后，还可实际增加约10%的强度。

(6) 染色性 由于芳酰胺纤维的玻璃化温度极高，这种纤维是很难染色的，其中Nomex的染色方法已经发表，它采用一种助染剂并在高温(约120℃)于加压经轴和喷射染色机中进行。而且为了达到所需的光牢度，阳离子染料需经精心选择。正是由于芳酰胺纤维的染色较为复杂，因此工业上多采用原液染色法，即将合适的颜料加入纺丝原液中均匀分散，然后纺成有色丝，用得较多的有军用橄榄绿、黄绿色、国际橙和暗绿色。此外，还可通过制备多孔性纤维(孔隙直径约0.02～1.7μm)来改善其染色性。

在耐高温、阻燃的芳酰胺纤维中，最有代表性的品种是聚间苯二甲酰间苯二胺纤维，近年来杜邦公司和帝人株式会社均已开发强度高达0.62N/tex的长丝新品种，日本产品的延伸率为29%，模量8.8N/tex，伸长3%时的回弹率为93%。这类纤维的相对密度为1.38，回潮率5.5%，沸水收缩率长丝为0～0.2%，短纤维为1.5%左右，玻璃化温度为270℃，熔点约400℃，在300℃的热收缩率为5.0%。在高温空气中具有非常良好的抗氧化性，在400℃开始炭化。在150℃高温水蒸气中暴露150h后，强度保持率为86%，在同样的条件下，涤纶经100h便完全脆化。由Nomex纤维制成的电绝缘纸的介电强度，大体是高质量的优质纸(以破布为原料制的)的两倍(见合成浆栏)，在300℃其有用寿命约为40h，但在250℃约为1400h。在177℃的空气中，这种纤维暴露数千小时后，强度仍可保持80%，但在火焰或高温热源中它会收缩。Nomex织物经高温氯气或其它化学试剂处理后的商品名为"Durette"(X-400)，由于促进了其表面交联，使纤维稳定化，其尺寸稳定性变好了，LOI值由处理前的29～30提高到36，阻燃性很好，高温下不熔融，在600℃火焰中暴露2min后无明显变化，着火温度为900℃，相对密度为1.43，回潮率4～5%，有金黄色和黑色(X-410)两种织物产品，由美国Monsanto(孟山都)公司生产，苏联的类似产品叫"Кофас"。此外，还可用4-(羟甲基)氯化鏻(THPC)和密胺-甲醛树脂(Aerotex UM)扩散入未经干燥的Nomex纤维中并进行热处理，而达到同样的阻燃目的。

Nomex的耐化学性如表9所示，它可耐多数漂白剂和溶剂，对氧化物稳定，在250℃下的腐蚀性气体(SO_2，SO_3等)作用下，强度仍可保持为室温下的60%，在酸的露点以上温度下具有抗氧化物的作用，但在露点以下温度由于浓硫酸凝聚于纤维上，强度会徐徐下降。

表9 Nomex耐高温芳酰胺纤维的耐化学性

化学试剂	浓度，%	温度，℃	时间，h	对断裂强度影响①
酸类				
甲酸	90	21	10	无
盐酸	10	95	8	无
	35	21	10	明显
	35	21	100	明显
硫酸	10	21	100	无
	10	60	1000	适度
	70	21	100	无
	70	95	8	明显
碱类				
氢氧化铵	28	21	100	无
氢氧化钠	10	21	100	无
	10	60	100	略有
	10	95	8	明显
	40	21	10	无
	50	60	100	降解
其它化学药品				
二甲基甲酰胺	100	70	168	无
过氯乙烯	100	70	168	无
苯酚	100	21	10	无
次氯酸钠	0.5	21	10	无
	0.5	60	100	适度

① 无，指强度损失0～9%；略有，指强度损失10～20%；适度，指强度损失25～44%；明显，指强度损失45～79%；降解，指强度损失80～100%。

第二种工业产品是芳香族聚酰胺-酰亚胺纤维(见表1结构式序号30)，相对密度为1.34，回潮率3.5%，共有两种型号：234 AGF型是供棉纺和精纺用的短纤维，235 AGF型是无纺布、毛纺及半精纺用，并各生产五种颜色的原液染色丝，其沸水收缩率和200℃干热空气中的收缩率，对234型各为0～0.2%和0～0.1%，而对235型各为0～0.4%和0～0.5%。介电常数为3.1，阻燃性与染色性和Nomex相仿，耐水解性比Nomex好。

第三种工业产品是芳香族聚砜酰胺纤维(见表1结构式序号9)相对密度为1.45～1.46，回潮率5～6%，耐热性和热稳定性均比Nomex好，在300℃空气中纤维强度减半的加热时间为450～500h，而在350和400℃各为60～70h和5～6h。化学稳定性和其它芳酰胺纤维相仿。

2.2. 超高强高模芳酰胺纤维

虽然棒状的芳酰胺类具有非常高的熔点(一般高于500℃并伴有分解)，而且都是耐高温类聚合物，但是它

们主要都不是用作耐高温纤维。其原因是由棒状聚合物所制得的纤维，其延伸率都较小，而且在高温下加热后会迅速失去其延伸率而发脆，致使失去应用价值。而另一方面，由棒状聚合物所制得的纤维，其强度和模量与其它纤维相比更接近于其理论强度和模量，例如聚对苯二甲酰对苯二胺（PPD-T）纤维的理论强度和模量各为145.2cN/dtex（165gf/den）和1320cN/dtex（1500gf/den），其商品最高强度和模量各为26.4cN/dtex（30.0gf/den）[33]和968cN/dtex（1100gf/den），相当于理论值的18%和73%，而尼龙66纤维经过50年的发展，其强度只有理论值189.2cN/dtex（215gf/den）的1/22，模量只有理论值1522cN/dtex（1730gf/den）的1/36。为此，这类芳酰胺纤维主要利用其高强高模的特点。

超高强高模芳酰胺纤维在非常短的时间内暴露于高温下，其强度保持率还是杰出的，例如Kevlar的强度在约300℃仍大于0.9N/tex，耐化学性能与Nomex相似。

由棒状聚合物所制得的芳酰胺纤维的耐火焰性应该说还是好的，但由于其残碳所形成的网格，会使火焰沿着垂直固定的纤维蔓延。有两种途径可以有效地改善其防火焰性能，一种是在纤维中掺入适量的磷或磷化物，另一种是在苯环上引入卤原子。以PPD-T纤维为例，当在纤维中组合入约1～2%的P_2O_5时，其LOI值可由原来的26提高到42。另外，若将对苯二甲酰氯、2,5-二氯对苯二甲酰氯与对苯二胺共聚，纺出纤维后，含氯PPD-T纤维的LOI值为33。若将含磷的高度抗焰PPD-T织物与固有的高度抗收缩PPD-T织物相组合，就可提供明显的防火焰和绝缘性。

表10列出超高强高模芳酰胺及其共聚纤维的性能[28,34]。其中用于制备纤维的棒状聚合物，都是AB，AA-BB，有序共聚物和有限共聚物型。苏联所开发的产品Терлон，Вниивлон，Al'MOC和SBM高强高模纤维，都是芳香族或杂环类聚酰胺。日本帝人的Technora纤维则是对苯二甲酰氯、对苯二胺和3,4'-二氨基二苯醚的共聚体。

显然，对大体上以链伸展状态存在的棒状聚合体来说，在不需要链折叠的均聚物中，为了获得良好的物理性能，需要高度的规整性。表11和12列出所选择的以无规共聚物为基础的芳酰胺纤维的物理性能。这些性能表明，无规共聚纤维所具有的物理性能可以与均聚物相媲美（见共聚物）。

对芳香族聚酰胺-酰肼类纤维来说，导入少量刚性的非伸展链型环，未必有损于芳酰胺纤维的物理性能。事实上，总的来说可以明显地提高纤维的物理性能，例如表11和12中的纤维就具有优良的综合性能。

表13进一步列出PPD-T的各种共聚纤维的性能[38]。由表中可见，当组合入刚性较大的共聚成分（如序号9和10）时，纤维的强度和模量可明显提高；相反若组合入含柔性链的共聚成分（如2，3，4和6），则强度明显下降，特别是模量，而延伸率有所增加。

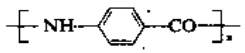
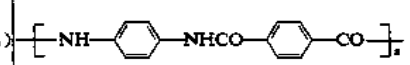
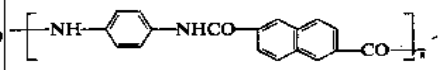
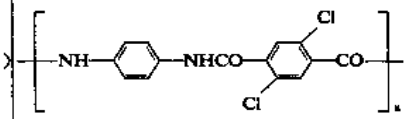
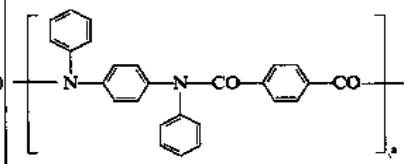
近几年，一些公司相继发表了共混的高强高模芳酰胺纤维的专利，例如荷兰AK20公司曾研制PPD-T（η_{inh}=5.1）和聚4,4'-二氨基苯酰替苯胺对苯二甲酰对苯二胺（DABT，η_{inh}=4.9）的共混纤维，当两者的混合比各为100∶0，95∶5，90∶10和0∶100时，纤维的断裂强度和延伸率各为1.91N/tex，3.1%；2.07N/tex，4.2%；1.93N/tex，4.6%及1.92N/tex，3.0%[37]，可见共混纤维的延伸率均较两种均聚纤维好。另外，该公司还研制了PPD-T（η_{inh}=5.4）与含2,6-萘二酰氯的PPD-T共聚物（η_{inh}=4.8～6.0）共混制得的纤维，当后者含量占5%，亚萘基含7.2%（mol）时，纤维强度为2.54N/tex，延伸率3.1%，模量125GPa；若仅为PPD-T，在同样的条件下，强度为1.95N/tex，延伸率3.2%，模量82GPa。韩国的高等科学技术院采用$\eta_{inh}\geqslant5$的PPD-T和$\eta_{inh}\geqslant2$的聚（4,4'-对苯二甲酰胺-己二酰己二胺）树脂共混纺丝，并在300℃左右热处理，可制得模量高达1410gf/den（1241cN/dtex）的超高模量纤维[38]。旭化成公司则研制过97%PPD-T（η_{inh}=5.8）与3%脂肪族聚酰胺（尼龙6或尼龙66）的共混纤维，其纤度为1.67dtex，强度24.6cN/dtex（28gf/den），模量396cN/dtex（450gf/den），延伸率6.8%[30]。可见当混入量少时，并不影响其物理性能，而对橡胶的粘合性却有改善。

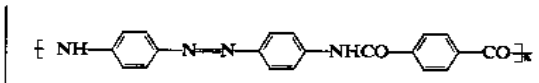
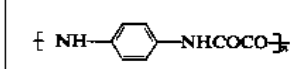
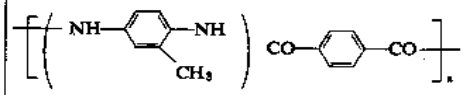
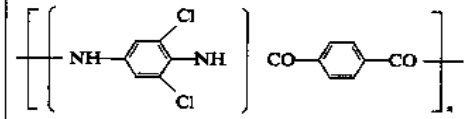
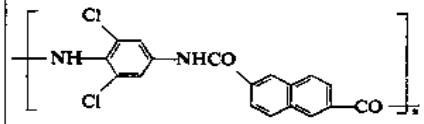
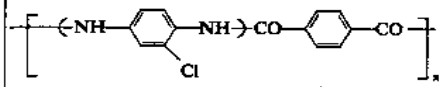
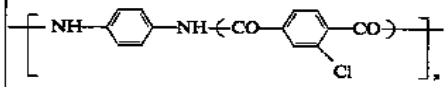
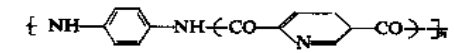
另外，值得指出的是超高强高模纤维有两个重要特点：①纤维直径细，通常每单根长丝小于7×10^{-7}kg/m，一般更接近于（1.7～2.2）$\times10^{-7}$kg/m；②由棒状聚合物所生产的纤维显示出极高的特性粘数和对数比浓粘度值，虽然这些聚合物的平均分子量可能是适中的。

这些纤维的应力应变曲线类似于玻璃纤维和钢丝，但考虑到其相对密度比后两者低，因此其比强度和比刚性均比后两者高。这些性能提示了这种纤维作为硬度和柔性复合材料的增强剂是十分有用的。事实也确实如此，例如Kevlar可用作轮胎帘子线来取代玻璃纤维和钢丝，而Kevlar 49可与较低模量型的石墨纤维相竞争（见烧蚀材料；复合材料1. 纤维增强复合材料）。

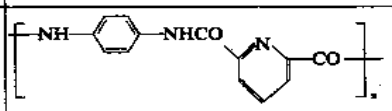
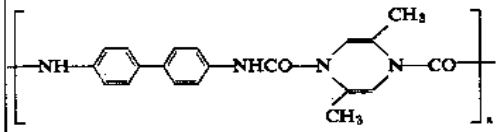
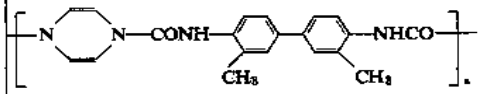
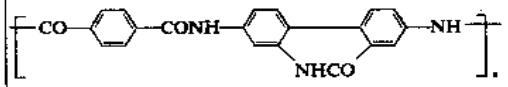
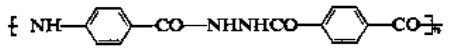
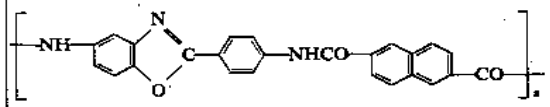
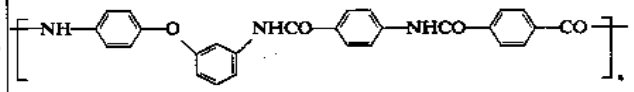
表14进一步列出不同类型Kevlar，Twaron，Technora，Вниивлон和Терлон的基本性能[40～44]。其中Kevlar 149长丝属超高模量型，拉伸模量比Kevlar 49高25%，回潮率只有过去Kevlar类纤维的25～50%，比强度和比模量高于美国Hercules公司的AS4石墨纤维，由它制的复合材料损伤容限大、抗冲击、耐疲劳和振动阻尼性好，其结构材料不会发生严重的压缩破坏，耐腐蚀性好，纤维与金属复合时不会产生电偶腐蚀问题。Kevlar 68属中模量型的模量为Kevlar 49的85～90%，但每单位美元的模量要比Kevlar 49好。Kevlar 129也称作Kevlar HT或KHT，属超高强度型，其强度比Kevlar 29高15～20%，

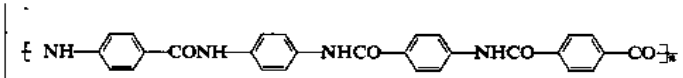
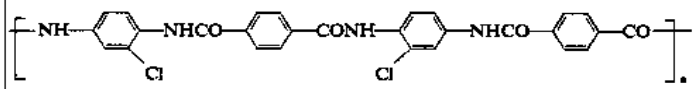
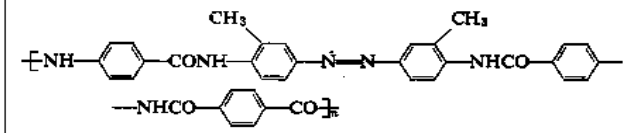
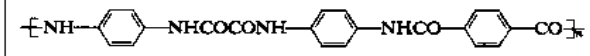
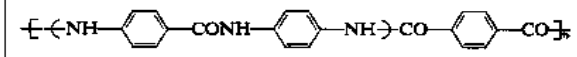
表 10 棒状芳酰胺纤维的性能

序号	结构	CAS 登录号	分子式	η_{inh}①	纺丝溶剂②	固含量，%	纺丝方法③	tex④	$T/E/M_i$⑤	W-T-B⑥	备注⑦
	AB 型										
(93)		[24991-08-0]	$(C_7H_5NO)_n$	1.67	O		D		0.72/3.1/44.9		
				2.36	O(A)		W	0.54	0.64/8.1/25.0		由原液的各向异性层纺出
				3.7	A(A)	20.5	W		1.28/2.4/55.2		热拉伸
				3.7	A(A)	18.0	DJ-W	0.11	1.7/4.0/50.3	36.5	
				5.9	A(A)	18.0	DJ-W		1.68/4.0/50.3		初生丝
	AA-BB 型										
(94)		[24938-64-5]	$(C_{14}H_{10}N_2O_2)_n$	4.8	A(A)		DJ-W	0.15	2.1/5.0/42.7		
				5.4	A(A)	19.5	DJ-W		2.3/3.7/66.2 1.85/2.2/83.8		初生丝 热拉伸
(95)		[27307-20-6]	$(C_{18}H_{12}N_2O_2)_n$		A(A)		DJ-W	0.20	2.8/3.7/81.2	55.1	热拉伸
				2.48	A(A)	10			0.67/1.7/56.5		热拉伸
(96)		[26402-76-6]	$(C_{14}H_8Cl_2N_2O_2)_n$	3.6	A(A)		DJ-W	0.22	15.0/4.9/41.5	35.6	
				1.59	A	3.9	W	0.10	0.65/2.4/34.1		热拉伸
				1.59	A	7.0			0.65/2.4/34.1		热拉伸
(97)		[28779-61-5]	$(C_{26}H_{18}N_2O_2)_n$	2.0	O		D		0.24/3.6/8.6		热拉伸

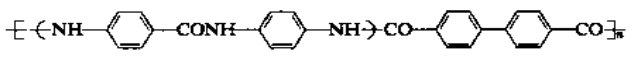
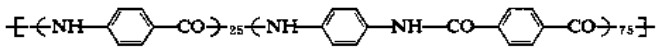
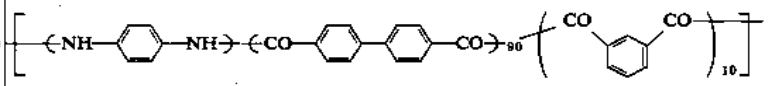
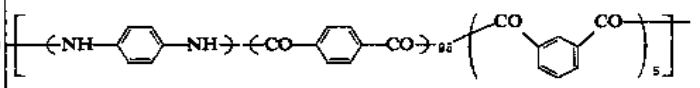
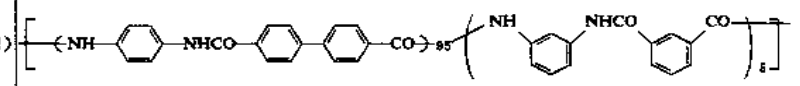
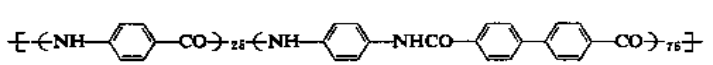
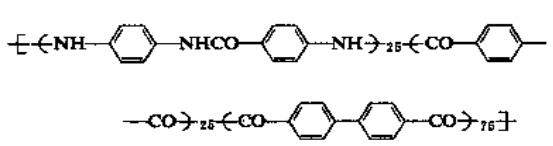
(98)		[27252-16-0]	$(C_{20}H_{14}N_2O_2)_n$	3.24	A(A)		DJ-W	0.17	0.62/4.9/29.2		热拉伸
(99)		[65749-45-3]	$(C_8H_6N_2O_2)_n$	0.9	O		W		0.35/3.0/39.7		热拉伸
(100)		[37357-28-1]	$(C_{15}H_{12}N_2O_2)_n$	4.46	O		W		0.86/10.5/25.3		
				4.46	O				0.75/2.1/39.5		热拉伸
				3.1	A(A)		DJ-W	0.24	1.4/2.5/68.8	19.4	
(101)		[26402-76-6]	$(C_{14}H_8Cl_2N_2O_2)_n$	3.77	O			0.36	0.77/5.6/21.3		
					同样浆液			0.30	1.3/3.5/43.2		热拉伸
(102)			$(C_{18}H_{10}Cl_2N_2O_2)_n$	1.99	O				0.77/8.6/19.6 0.93/2.2/45.7		初生丝 热拉伸
(103)		[51257-61-7]	$(C_{14}H_9ClN_2O_2)_n$	3.1	A(A)	20.0	DJ-W	3.9	1.6/6.5/32.7	49.4	
				3.25	O				1.2/1.9/67.3 (13.3/1.9/763)[6]		热拉伸
(104)		[31801-22-6]	$(C_{14}H_9ClN_2O_2)_n$	3.7	A(A)	20.0	DJ-W	1.9	1.9/4.8/56.5	43.8	
(105)		[65749-46-4]	$(C_{13}H_9N_3O_2)_n$	5.3	A(A)	20.0	DJ-W	3.5	1.6/5.8/41.5	46.2	

续表

序号	结构	CAS 登录号	分子式	η_{inh}①	纺丝溶剂②	固含量,%	纺丝方法③	tex④	$T/E/M_i$⑤	W-T-B⑥	备注⑦
(106)			$(C_{13}H_9N_3O_2)_n$				DJ-W		1.59/1.8/(162/1.8/6070)⑧		
(107)			$(C_{20}H_{18}N_4O_2)_n$		O		D		1.06/5.5/(108/5.5/3960)		热拉伸
(108)			$(C_{20}H_{18}N_4O_2)_n$		O		D		1.08/3.3/(110/3.3/5360)		热拉伸
(109)			$(C_{21}H_{13}N_3O_3)_n$		A(A)		DJ-W		1.1/3.3/37.6 (12.5/3.3/426) 2.25/2.3/96.4 (25.5/2.3/1092)		
(110)			$(C_{15}H_{11}N_3O_3)_n$		O		W 或 DJ-W		1.08/2.9/(110/2.4/6800)		
					O(I)		DJ-W		1.5/4.0/53.0 (17/4.0/600)		热拉伸
(111)			$(C_{25}H_{15}N_3O_3)_n$		O(I)		W		1.68/3/83.8 (19/3/950)		热拉伸
(112)			$(C_{27}H_{19}N_3O_4)_n$		O(I)		W		0.7/2.0/69.7 (7.9/2.0/790)		热拉伸

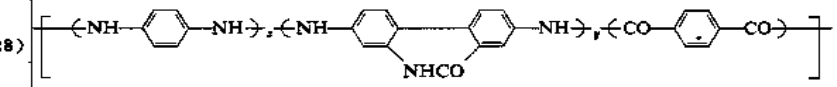
(113)		[65761-30-0]	$(C_{28}H_{20}N_4O_4)_n$	2.4	A(A)	3.9	W	6.1	0.42/12.4/14.7		
					同样浆液		W	6.3	0.48/0.9/51.5		热拉伸
(114)		[65749-48-6]	$(C_{28}H_{18}Cl_2N_4O_4)_n$	3.25	O		W	1.49	0.94/6.6/30.3		
					同样浆液		W	1.36	1.2/1.9/67.3		热拉伸
(115)		[65749-49-7]	$(C_{36}H_{26}N_6O_4)_n$	7.8①	O				0.58/18.6/17.4		
					同样浆液				0.86/2.4/51.8		热拉伸
(116)		[52270-04-9]	$(C_{22}H_{16}N_4O_4)_n$	3.1	O		DJ-W		0.27/7/11.7		
					同样浆液		DJ-W		0.89/-/22.1		热拉伸
	有限有序共聚体										
(117)		[29153-47-7]	$(C_{21}H_{15}N_3O_3)_n$	6.6	O		DJ-W	5.6	0.65/8.3/25.2	43.8	热拉伸
				3.6	A(A)	10.0	W	6.7	0.57/11/15.3		
					同样浆液		W	4.2	0.89/1.2/73.0		热拉伸
				4.3	A(A)	20.0	DJ-W	1.6	1.5/3.9/54.7	31.6	

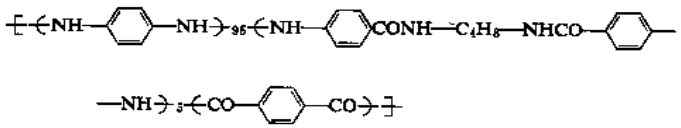
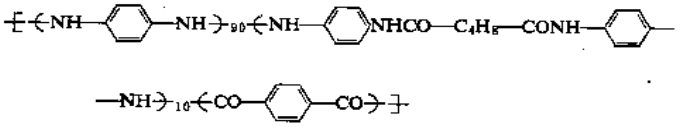
续表

序号	结构	CAS登录号	分子式	η_{inh}①	纺丝溶剂②	固含量,%	纺丝方法③	tex④	$T/E/M_i$⑤	W-T-B⑥	备注⑦
(118)		[65479-50-0]	$(C_{27}H_{18}N_3O_3)_n$	2.4	A(A)	11.0	DJ-W	7.2	0.49/9/19.1		
					同样浆液		DJ-W		1.2/2.4/62.4		热拉伸
(119)				3.73	A	10.0			0.8/10.1/23.7 (9.2/10.1/268)		初生丝
									1.77/2.0/94.4 (20.1/2.0/1069)		热拉伸
(120)				2.51	A	15.0			0.46/4.7/24.1 (5.2/4.7/273)		初生丝
									0.78/1.4/62.3 (8.8/1.4/706)		热拉伸
(121)				4.48	A	10.0			0.68/11.3/17.2 (7.7/11.3/195)		初生丝
				4.3	A(A)	19.5			1.76/4.6/51.2 (20/4.6/580)		热拉伸
(122)				2.17	A	15.0			0.49/5.3/26.2 (5.6/5.3/297)		初生丝
									1.13/1.8/72.1 (12.8/1.8/817)		热拉伸
(123)				4.92	A	11.5			0.74/7.1/16.2 (8.4/7.1/183)		初生丝
									1.58/2.1/75.7 (17.9/2.1/858)		热拉伸
(124)				5.9					0.85/9.6/22.7 (9.6/9.6/257)		初生丝

(125)	热拉伸	1.59/2.5/70.6 (18/2.5/800)								
	初生丝	0.46/14.8/14.8 (5.2/14.8/168)	13.0	A	1.83					
(126)	热拉伸	0.88/1.1/74.8 (10.0/1.1/847)								
	初生丝	1.85/8.5/63.5 (21/8.5/720)	16.0	A	6.35					
(127)	热拉伸	2.69/2.5/101.5 (30.5/2.5/1150)								
	初生丝	1.86/5.2/36.3 (21.1/5.2/411)	20.0	A	7.38					
x/y=70/30	热拉伸	2.82/3.8/66.8 (31.9/3.8/757)								
	初生丝	2.32/4.9/46.3 (26.1/4.9/525)	22.0	A	6.06					
x/y=80/20	热拉伸	3.31/3.9/85.7 (37.5/3.9/971)								
	初生丝	1.96/5.2/42.5 (22.2/5.2/481)	20.0	A	4.95					
x/y=90/10										

续表

序号	结构	CAS登录号	分子式	η_{inh}①	纺丝溶剂②	固含量,%	纺丝方法③	tex④	$T/E/M_i$⑤	$W\text{-}T\text{-}B$⑥	备注⑦
									2.62/2.8/89.8 (29.7/2.8/1018)		热拉伸
	$x/y=55/45$			7.56	A	20.0			1.6/5.7/35.7 (18.1/5.7/405)		初生丝
									2.32/3.4/62.9 (26.3/3.4/713)		热拉伸
(128)											
	$x/y=90/10$			5.08	A	20.0			2.07/5.2/42.4 (23.3/5.2/480)		初生丝
									2.97/3.1/86.5 (33.6/3.1/980)		热拉伸
	$x/y=80/20$			6.18	A	20.0			2.25/4.4/57.2 (25.5/4.4/648)		初生丝
									3.18/3.2/92.9 (36.0/3.2/1053)		热拉伸
	$x/y=70/30$			6.08	A	20.0			2.22/5.4/41.5 (25.2/5.4/470)		初生丝
									2.74/3.5/70.6 (31.1/3.5/800)		热拉伸
	$x/y=50/50$			7.53	A	20.0			1.58/4.2/45.4 (17.9/4.2/514)		初生丝

(129)				4.86	A	19.1			2.89/2.9/95.1 (32.7/2.9/1078)	热拉伸
(130)				3.99	A	18.5			1.76/5.2/37.8 (20/5.2/428)	

① 在硫酸中测定，浓度 0.5g/100mL，30℃，$\eta_{inh}=\ln\eta_{rel}/c$；$\eta_{rel}=\eta_{溶液}/\eta_{溶剂}$；$c$=溶剂浓度。

② O=有机溶剂；A=酸（H_2SO_4）；(I) =各向同性浆液；(A) =各向异性浆液。

③ D=干纺；W=湿纺；DJ-W=干喷湿纺。

④ 单丝细度。

⑤ T=强度，N/tex；E=断裂伸长，%；M_i=初始模量，N/tex（=11.33gf/den）。

⑥ W-T-B=断裂功，J/g [$=11.33\times10^{-3}$gf·cm/ (den·cm)]。

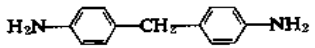
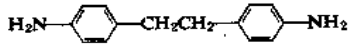
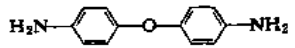
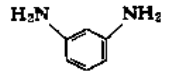
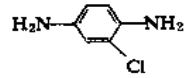
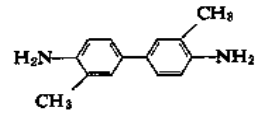
⑦ 除注明外均为初纺纤维的性能。

⑧ 方括号中的单位全部为 T，gf/den；E，%；M_i，gf/den（1den=1/9tex）。

⑨ 圆括号中的单位全部为 T，gf/tex；E，%；M_i，kg/mm²。

⑩ 在 DMAC-LiCl 中测定 。

表 11 对苯二胺(PPD)和各种二胺所制得的无规共聚对苯二甲酰对苯二胺纤维①

序号	二胺	分子式	%(摩尔)	η_{inh}②	tex③	$T/E/M_i$④	$W\text{-}T\text{-}B$⑤
(131)		$C_{13}H_{14}N_2$	5	3.8	0.27	1.3/4.1/51.2	30.0
(132)		$C_{14}H_{16}N_2$	7.5	3.4	0.23	1.9/3.8/64.4	38.1
(133)		$C_{12}H_{12}N_2O$	5	4.3	0.29	2.1/6.2/45.9	68.9
(134)		$C_6H_8N_2$	5	4.2	0.39	1.5/5.4/40.6	42.1
(135)		$C_6H_7ClN_2$	25	5.7	0.48	1.9/6.8/30.9	65.6
(136)		$C_{14}H_{16}N_2$	8	3.4	0.36	1.5/4.9/48.5	39.7
(137)		$C_{14}H_{14}N_4O_2$	50	6.6⑥		0.69/2.4/33.8⑦ 1.0/1.8/52.8⑧	
			60	4.3⑥		1.2/1.4/75.2⑦	

① 除注明外，均由浓硫酸纺丝。

② 0.5g 纤维溶于 100mL 硫酸中于 30℃测定。$\eta_{inh}=\ln\eta_{rel}/c$；$\eta_{rel}=\eta_{溶液}/\eta_{溶剂}$；$c$=溶剂浓度。

③ 单丝细度。

④ T=强度，N/tex；E=断裂伸长率，%；M_i=初始模量，N/tex(=11.33gf/den)。

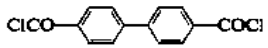
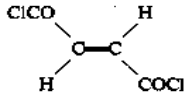
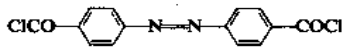
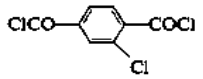
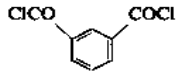
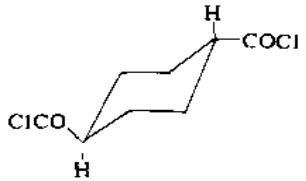
⑤ $W\text{-}T\text{-}B$=断裂功，J/g[=11.33×10⁻³gf·cm/(den·cm)]。

⑥ 聚合物在 DMAC-LiCl 中测定。

⑦ 由有机溶剂纺丝并热拉伸。

⑧ 两次热拉伸。

表 12 对苯二胺(PPD)和各种二酰氯所制得的无规共聚对苯二甲酰对苯二胺纤维①[35]

序号	二酰氯	分子式	%(摩尔)	η_{inh}②	tex③	$T/E/M_i$④	W-T-B⑤
(138)		$C_{14}H_8Cl_2O_2$	55	5.3	0.38	1.9/5.5/60.9	56.5
(139)		$C_6H_2Cl_2O_2$	40	3.3	0.18	1.6/5.7/49.4	48.5
(140)		$C_{14}H_8Cl_2N_2O_2$	5	3.4	0.34	1.7/4.6/44.1	39.7
(141)		$C_8H_3Cl_3O_2$	5	5.5	0.47	2.0/4.2/51.2	40.6
(142)		$C_8H_4Cl_2O_2$	5	3.9	0.17	1.8/4.6/51.2	43.2
(143)		$C_8H_{10}Cl_2O_2$	25	4.3	0.16	1.9/4.5/47.7	45.0
			50	3.4	0.23	1.6/4.9/43.2	41.5

① 由浓硫酸纺出的纤维。

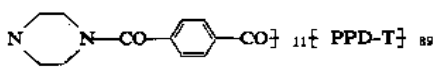
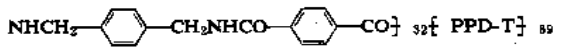
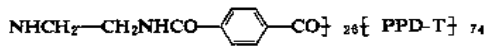
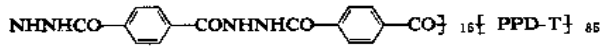
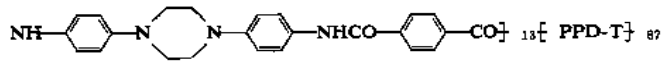
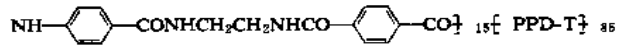
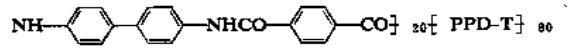
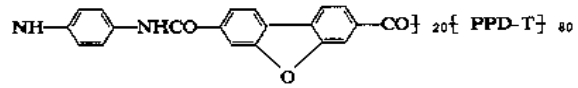
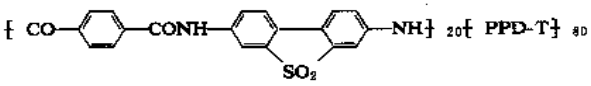
② 0.5g 纤维溶于 100mL 硫酸中于 30℃测定。$\eta_{inh}=\ln\eta_{rel}/c$；$\eta_{rel}=\eta_{溶液}/\eta_{溶剂}$；$c$=溶剂浓度。

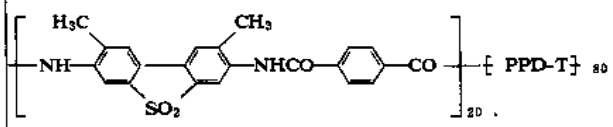
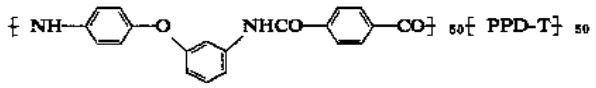
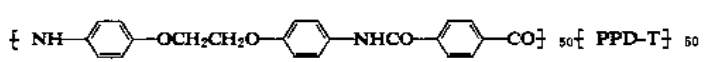
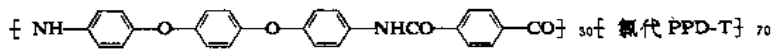
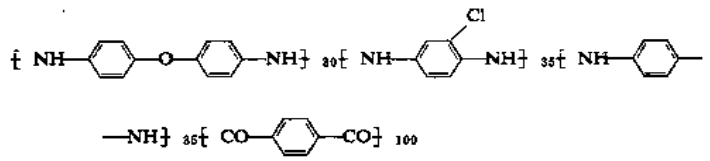
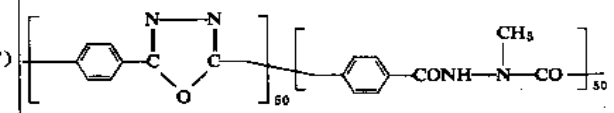
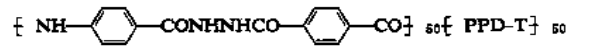
③ 单丝细度。

④ T=强度，N/tex；E=断裂伸长，%；M_i=初始模量，N/tex(=11.33gf/den)。

⑤ W-T-B=断裂功，J/g[=11.33×10^{-3}gf·cm/(den·cm)]。

表 13 PPD-T 等共聚芳酰胺高强高模纤维的性能

序号	共聚物结构	公司名	纺丝溶剂①	纺丝方法②	拉伸温度℃(比率)	强度,N/tex(gf/den)	延伸率,%	模量,N/tex(gf/den)
(144)		旭化成	A(A)	W	500(1.7)	1.38 (15.6)	5.3	42.4 (480)
(145)		旭化成	A(A)	W	440(1.8)	1.80 (20.4)	4.9	39.7 (450)
(146)		旭化成	A(A)	W	490(1.35)	1.73 (19.6)	4.8	45.9 (520)
(147)		帝人	A(A)	W		0.99 (11.1)	4.3	48.5 (550)
(148)		东丽	A(A)	DJ-W		2.32 (26.3)	4.5	66.2 (750)
(149)		东纺	A(A)	DJ-W		1.85 (20.9)	5.1	37.1 (420)
(150)		旭化成	A(A)	DJ-W	510(1.0)	2.21 (25.0)		160.6 (1820)
(151)		宇部兴产	A(A)	DJ-W		1.56 (17.7)	5.4	37.9 (429)
					500(1.0)	2.78 (31.5)	3.0	80.9 (917)
(152)		宇部兴产	A(A)	DJ-W		2.30 (26.1)	4.9	46.3 (525)
					450(1.0)	3.31 (37.5)	3.9	85.7 (971)

(152)		宇部兴产	A(A)	DJ-W		2.13	(24.1)	5.3	43.2 (490)
					500(1.0)	3.09	(35.0)	3.7	71.2 (807)
(153)		帝人	B(I)	W	470(8.5)	2.21	(25.0)	4.7	48.5 (550)
(154)		帝人	B(I)	W		1.55	(17.5)	3.5	49.4 (560)
(155)		东丽	B(I)	W	400(9.2)	1.70	(19.2)	4.0	50.3 (570)
(156)		东丽	B(I)	W	500(12.7) 400(1.0)	2.30	(26.1)	4.3	47.8 (542)
(157)		孟山都	A(I)	DJ-W	350(22.8)	1.61	(18.2)	5.9	36.0 (408)
(158)			B(I)	W	320(2.0) 380(1.2)	1.89	(21.4)	2.9	71.9 (814)

① A＝酸(H_2SO_4)；B＝NMP-$LiCl_2$；(I)＝各向同性浆液；(A)＝各向异性浆液。

② W＝湿纺；DJ-W＝干喷湿纺。

表 14 已商品化的主要高强高模芳酰胺纤维的基本性能

纤维种类和类型	断裂强度，N/tex(gf/den)				断裂伸长，%		初始模量 N/tex(gf/den)	弹性回复率 %	相对密度	回潮率，%	
	标准	湿态	标准环扣	标准结节	标准	湿态				21℃ 65%RH	21℃ 95%RH
Kevlar	2.03(23)		0.99(11.2)		3.8		49.4(560)				
Kevlar 29	2.03(23)	1.92(21.7)	0.93(10.5)	0.67(7.6)	4.0	4.0	44.1(500)	在变化 1～3%下为 100	1.44	4.3	6.5
Kevlar 49	2.03(23)	1.92(21.7)			2.5	2.5	79.4(900)	在变化 1～3%下为 100	1.45	4.3	6.0
Kevlar149	1.59(18)				1.5		98.0(1110)	在变化 1%下为 100	1.47	1.2	2.3
Kevlar 68	2.03(23)				3.0		68.8(780)	在变化 1～2%下为 100	1.44	4.3	
Kevlar 129	2.34(26.5)				3.3		66.6(755)	在变化 1～2%下为 100	1.44	4.3	
Kevlar 119	2.12(24.0)		1.07(12.1)		4.4		38.0(430)				
短切纤维和长丝	0.35～0.47	0.27～0.36	0.35～0.44		22～32	20～30	6.18～10.6(70～120)		1.38	6.5	12.5
	(4.0～5.3)	(3.0～4.1)	(4.0～5.0)								
Twaron					3.3				1.44	5	
Twaron HM	1				2.3				1.45	3	
Technora	2.21(25)				4.4		41.5(470)		1.39		
Вниивлоин	1.47～1.67		0.34～0.38	0.32～0.35	3～7				1.43	3.7	9
	(16.7～18.9)		(3.8～4.3)	(3.6～4.0)							
Терлон	0.44～0.49				8～10				1.35	6.5	
初纺纤维	(5～5.6)										
高强力丝	0.79～0.98										
	(8.9～11.1)				1～1.5				1.46	2.0	

而且具有更高的韧度。此外，还有 Kevlar 100，是原液染色丝，有红、绿、藏青、黑等颜色，物理性能和阻燃性好，可耐切割、穿孔和耐磨。Kevlar Hp 是高强高伸型，强度和伸长比 Kevlar 49 高些，表面光滑，虽吸湿性比后者高，但在 30℃水中浸泡 50d 后对性能并无影响。Kevlar Ha 耐化学腐蚀性及热稳定性好，当用作软管的补强材料时，在用量和 Kevlar 一样时，其寿命比后者几乎高一倍。Kevlar 119 是 1990 年发表的新品种，其特点是断裂伸长大，纤维方向的压缩强度有所改进，模量比 Kevlar 小 25%，在橡胶中的耐疲劳性有所提高，加工成传送带后，抗弯强度比普通级高 15%，尺寸变化量只有 0.5%，比普通级少 25%。总之，产品正向差别化和多样化的方向发展。

在热性能方面，Kevlar 类纤维在空气和氮气中开始减重的温度，各为 500 和 560℃左右，开始热收缩温度约 400℃，在 200℃的拉伸强度约为常温下的 70%，长期耐热性（200℃，100h）约为常温强度的 75%，LOI 值为 29。Twaron 纤维的热性能与 Kevlar 相仿，而 Вниивлон H 纤维在 300℃的强度保持率为 64～79%，在 300℃空气中暴露 100h 后的强度保持率为 60～68%。共聚型的 Technora 纤维，其热收缩开始温度只有 200℃，到 400℃以上开始迅速增大，500℃以上便急剧分解，其耐热性约比 PPD-T 纤维低 30℃。Терлон 纤维的热性能略比上述各纤维好，在 300℃和 400℃的强度保持率各为 54%和 40%，在沸水、300℃、400℃和 500℃的收缩率各为 0，0.5，1.5 和 3.0%，在空气中于 300℃ 100h、350℃ 25h 和 350℃ 50h 的强度保持率各为 70，55 和 45%。

表 15　Technora 纤维的耐化学试剂性

化学试剂	浓度，%（重量）	温度，℃	浸渍时间，h	强度保持率，%
酸				
硫酸	20	95	100	97
硫酸	40	95	100	89
硫酸	40	20	100	98
盐酸	20	20	100	98
硝酸	10	20	100	99
磷酸	10	20	100	96
蚁酸	90	95	100	82
醋酸	40	95	100	97
碱				
氢氧化钠	10	95	20	98
氢氧化钠	10	95	100	84
波特兰（Portland）水泥	饱和	95	100	93
波特兰（Portland）水泥	饱和	180	15	70
有机溶剂				
煤油	100	20	784	98
苯	100	20	784	98
甲乙酮	100	20	1000	97
醋酸乙酯	100	20	1000	96
氯乙烯	100	20	1000	100
乙二醇	100	95	300	94
苯酚	100	95	300	95
N-甲基吡咯烷酮	100	95	100	40
其它				
海水	3	95	1000	98

Kevlar 类纤维的耐化学试剂性不及 Technora 纤维，它在硫酸（96%）、盐酸（37%）、硝酸（70%）和氢氧化钠（50%）中暴露 24h 后的强度下降率，各为 100，10、60 和 10%，而在醋酸（99.7%）、氢氧化铵（28.5%）、丙酮、甲乙酮和盐水中无影响。Technora 纤维的耐化学试剂性详见表 15。

Kevlar 的耐疲劳性较差，其原因之一是容易产生微纤化，而 Technora 共聚纤维发生微纤化的程度小，因此耐疲劳性好。在耐磨性方面，后者也比前者高两倍左右。

3. 制备方法

3.1. 缩　聚

一般制备脂肪族聚酰胺的方法，不适用于制备高分子量的全芳香族聚酰胺，现主要采用低温缩聚和在磷化物存在下于溶液中直接缩聚的方法来制备中至高分子量的聚合物，而且大多是在碱金属或碱土金属盐如氯化锂或氯化钙的存在下进行的。

低温（<100℃）缩聚法已有 30 多年的发展历史，在工业上已大规模使用，它包括低温溶液缩聚和界面缩聚两种方法。直接缩聚法虽在小试验中已可制备出高分子量的聚合物，但尚未应用于工业生产上。最近，东京大学发表了新的直接缩聚制备全对位芳香族聚酰胺的新工艺，它是以对苯二甲酸、对苯二胺的盐酸盐和氯化亚砜为原料，以氯化钙和季铵化合物为催化剂，在 *N*-甲基吡咯烷酮中直接缩聚而制得聚对苯二甲酰对苯二胺树脂。东京工艺学院则发表了以钯为催化剂，将芳香族二卤化物、二氧化碳和芳香族二胺直接缩聚的新工艺，简化了流程，缩短了反应时间，无需采用容易在湿态下分解的芳香族二酰氯，从而使原四步合成减为一步，目前其制品主要用作工程塑料[45]。

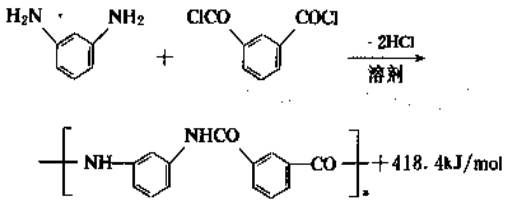
3.1.1. 界面缩聚

它是采用 Schotten-Baumann 反应在有机相和水相的界面处进行的，二酰氯溶于或分散于惰性而又不与水相混的有机溶剂中，而且最好是聚合物的泡胀剂（如四氢呋喃），而二胺则与质子接受剂（也称酸吸收剂，如三乙胺或碳酸钠等）一起溶于或分散于水相中。这两相体系既可搅拌也可不搅拌，但要想获得较高分子量的聚合物，一般需要高速搅拌，而且最好使用乳化剂。这种方法在

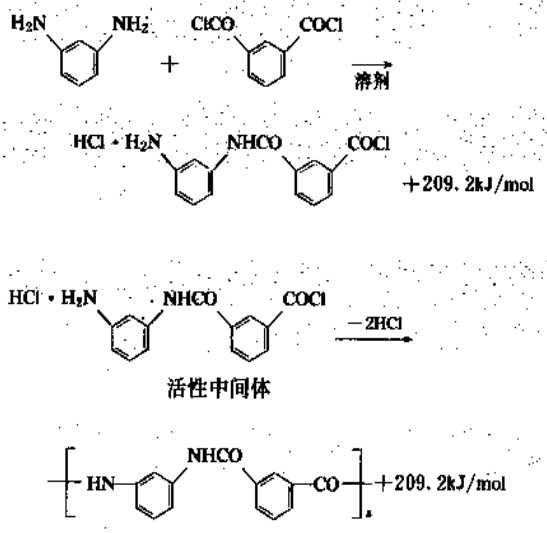
工业上主要用于生产聚间苯二甲酰间苯二胺树脂。

界面缩聚法在工业生产上的难点在于如何有效地控制稳定的聚合度，因为间苯二甲酰氯的有机溶液要在极短的时间内添加入间苯二胺与酸吸收剂的水溶液中，若时间稍长，所制得的聚合物分子量要急剧下降，因此必须一举完成这种等摩尔反应本身就成了工业化的难题。为此，最近出现了两段界面缩聚法，第一步将间苯二胺与间苯二甲酰氯在不存在酸吸收剂的情况下，在有机溶剂中缓慢反应，得到低分子量的活性中间体，然后在第二阶段使活性中间体混合物与酸接受剂的水溶液混合接触，并通过界面缩聚实现高分子量化，从而大大缓和了反应时间，这就是新型的动态界面缩聚法，其反应式对比如下：

界面缩聚



新界面缩聚



3.1.2. 溶液缩聚

目前最有意义的缩聚方法是芳香族二酰氯和二胺在酰胺类溶剂中的低温溶液缩聚，它比界面缩聚法更为简便，而且所制得的某些聚合物溶液可直接纺制纤维，Nomex就是由其缩聚反应溶液经中和后直接进行纺丝和后处理而制得的，缩聚工艺流程如图1所示。该生产用DMAC为溶剂，聚合物为MPD-I。

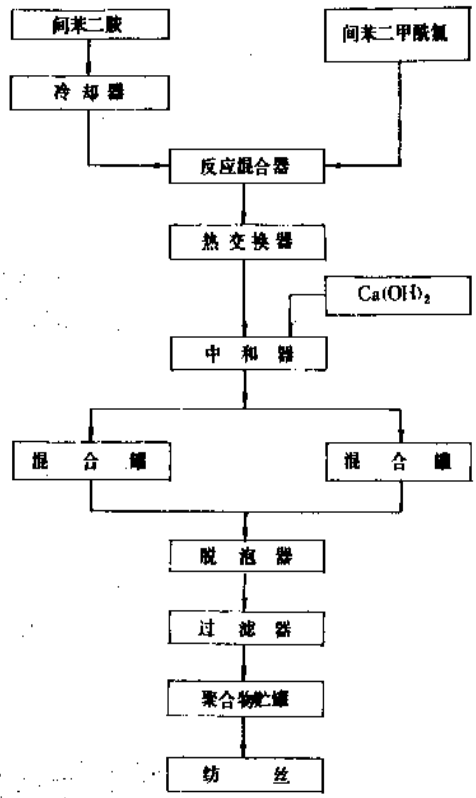


图1 Nomex树脂的制备

溶液缩聚法与界面缩聚法相比，还有另一个显著的特点，那就是某些全芳香族聚酰胺的特殊溶解特性，尽管这些聚合物通过低温溶液缩聚都溶于溶液中，但它们一旦沉淀就常不能重新溶于溶剂中（强酸除外）。界面缩聚只能获得沉淀的产品，但不易进行加工。

在溶液缩聚中，聚合介质至少应为其中一种单体的溶剂，或对聚合物是泡胀剂，最好是溶剂。该溶剂对反应物必须是惰性或相对惰性的。为了确保反应的完全，要采用酸吸收剂，通常是四级胺，除非溶剂本身是一种吸收剂。最好的溶剂是带碱性的酰胺类如二甲基乙酰胺（DMAC）、*N*-甲基吡咯烷酮（NMP）、六甲基磷酸三酰胺（HPT）和四甲基脲（TMU），它们对某些聚合物具有良好的溶解性，又可中和反应过程产生的盐酸，这样才可获得溶液状的反应物，并使反应较为均一而又易于控制。二甲基甲酰胺（DMF）不能用作反应介质，因为它能快速与酰氯反应而且是不可逆的，同样二甲基亚砜（DMSO）也不能用，因为有时会与酰氯强烈反应。

对许多芳香族聚酰胺的溶液缩聚来说，还没有一种有机溶剂的溶解力能足以使聚合物在分子量增长过程中保持在溶液状态，但许多有机溶剂添加无机盐如氯化锂和氯化钙后，溶解力可大大增加，而且采用这些含盐的

有机溶剂可制得分子量高得多的聚合物。同样，采用碱性酰胺溶剂如 DMAC 与少量相应盐酸盐的混合物，也比单独的酰胺溶剂好得多。这显然是个优点，因为在芳香族二胺和二酰氯缩聚过程中会产生盐酸，当使用酰胺溶剂时，就会自然产生所需的盐与溶剂的组合。况且盐酸盐的量将随着缩聚的进程不断增加，为此随着聚合物分子量的增长，溶剂的溶解力也同时增大。

然而，低温溶液缩聚法也存在某些缺点，除酰氯与二胺的主反应外，还有酰氯与溶剂间的副反应，正是这种相竞争的反应使得溶液缩聚难以制得高聚合度的聚合物，同时副产胺类盐酸盐及溶剂与盐酸的副产物均存在于聚合物的溶液中，难以进行分离，若直接纺丝势将影响纺出纤维的质量。

表 16 比较了聚间苯二甲酰间苯二胺的各种缩聚方法[46]。

表 16　聚间苯二甲酰间苯二胺的各种缩聚方法比较

缩聚方式	溶　剂	浓度，mol/L	平均聚合度
静态界面缩聚	环己酮-水	0.15	43
静态界面缩聚	甲乙酮-水	0.123	38
动态界面缩聚	四氢呋喃-水	0.30	108
低温溶液缩聚	二甲基乙酰胺	0.95	88
低温溶液缩聚	二氯甲烷-三乙胺	0.13	91

还有一种高温溶液缩聚，可以由芳香族二异氰酸酯与二酸直接缩聚而得聚合物。日本三井东压化学株式会社和可乐丽株式会社联合生产的含甲基取代基的芳酰胺纤维“KM-21”，就是采用这种缩聚工艺。具体说来，是将对苯二甲酸在催化剂对苯二甲酸单钾盐存在下，溶于 1,3-二甲基-2-咪唑啉二酮溶剂中，于 200℃左右在氮气保护下缓缓与亚甲苯基-2,4-二异氰酸酯反应，制得聚 4-甲基-1,3-亚苯基对苯二甲酰胺溶液，浓缩后可直接进行纺丝[47]。也可由等摩尔的间、对位苯二甲酸与 2,4-亚甲苯基二异氰酸酯进行缩聚，制得共聚树脂后溶于环丁砜溶剂中进行纺丝[48,49]。

对某些棒状的芳香族聚酰胺，缩聚时最好采用混合溶剂，例如早期制备最高分子量的聚对苯二甲酰对苯二胺树脂，是在重量比为 1∶2 的 HPT 和 NMP 混合溶剂中缩聚取得的，对 DMAC 和 HPT 混合溶剂来说，最佳的混合比为 1∶1.4，但采用该溶剂体系总的来说只能获得低分子量的聚合体。近几年来，随着缩聚技术和溶解技术的进展，采用 NMP 和氯化钙或氯化锂溶剂体系，已能制得对数比浓粘度高达 10 以上的聚合物，而且可溶于浓硫酸中进行纺丝[50]。缩聚开始温度为－25℃，在二胺的溶液中添加二酰氯，如 TCl（对苯二甲酰氯）后，温度上升至 5℃，然后在缩聚过程继续升温至 40℃左右，最终聚合物的对数比浓粘度为 10.8。

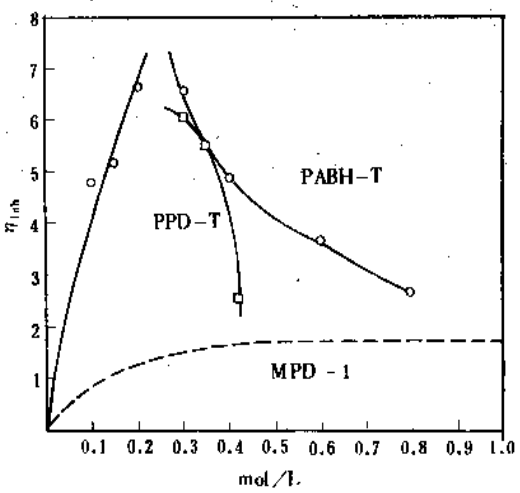


图 2　芳酰胺酰肼聚合物 PABH-T



与 PPD-T 的分子量（用 η_{inh} 表示）关系

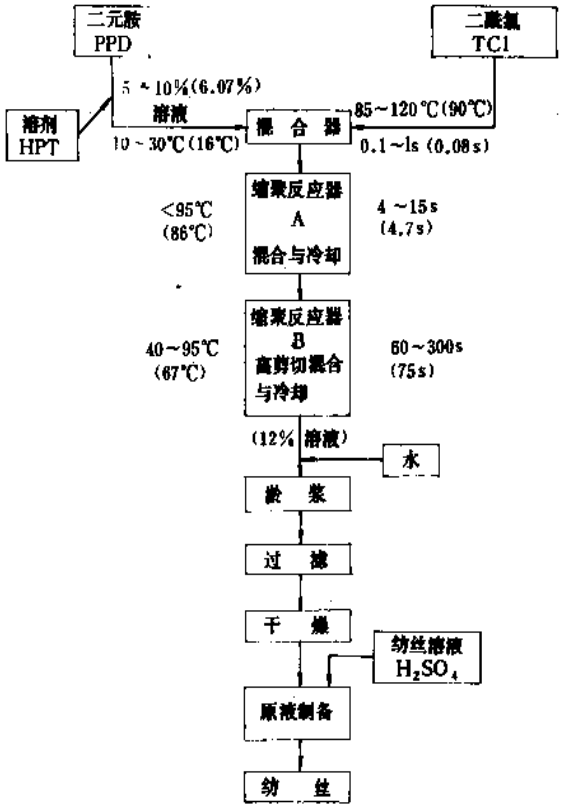


图 3　纺 Kevlar 纤维用 PPD-T 的制备流程（聚合物的 η_{inh}=5.3）

对非棒状的芳香族聚酰胺，所制得的溶液一般含15～25%的聚合物，相当于浓度约0.5mol/L，这时聚合物具有最适合的分子量，如图2所示。然而对棒状聚合物如PPD-T的合成，其分子量随浓度的增高只限于浓度约0.25mol/L或固含量约6～7%以下，高于该浓度则分子量急剧下降。有一点是很有意义的，即高于此浓度时，棒状聚合物可以在有机溶剂中产生各向异性溶液，而低于这浓度则得到各向同性溶液。在制备高固含量的聚合物时，正在增长的密堆积聚合物链象在各向异性态那样，会变得很难接近于单体，因此限制了分子量的进一步增长。

图3示出用于纺制Kevlar纤维的PPD-T的制造工艺流程。应当指出，过去采用的缩聚溶剂为HPT，但后来发现它有致癌性，因此改用了NMP-氯化钙溶剂体系，而且制得聚合物的对数比浓粘度有所提高。

3.1.3. 直接缩聚

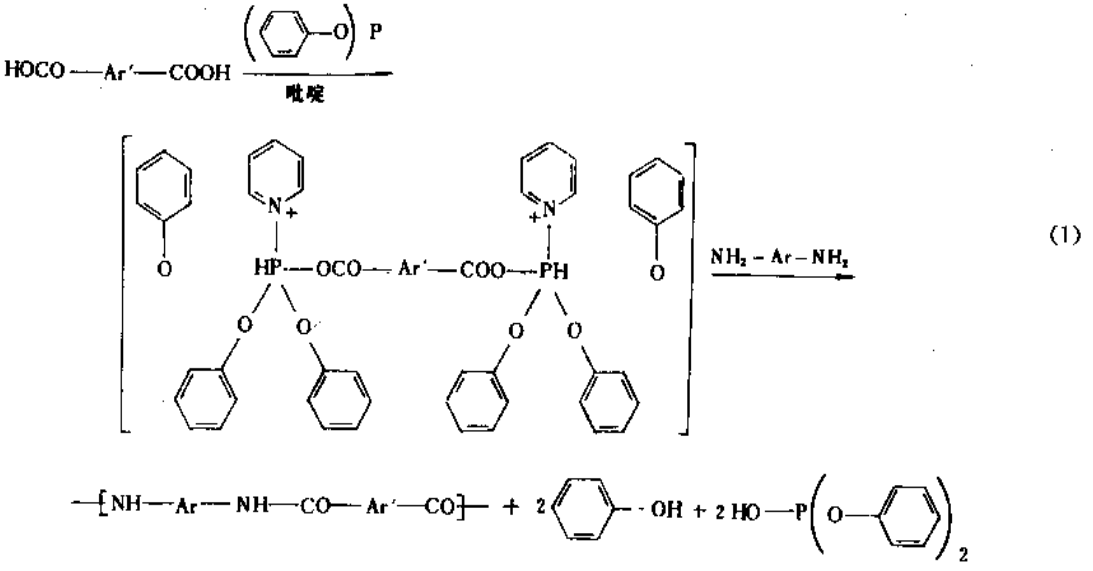
自70年代起就开展了芳香族二羧酸和芳香族二胺在酰胺溶剂中采用芳基磷化物及在吡啶存在下直接缩聚的研究，但尚未工业化。若在酰胺溶剂中添加金属盐如氯化锂，就可以使反应过程中产生的聚合物在溶剂中保持溶解状态，因此有助于制取中等分子量的聚合物，但由于副产的苯酚能进一步反应生成酯，会影响PPD-T分子量的进一步增长。1985年美国Duke大学和Monsanto Fibers and Intermediates公司合作，采用"Higashi"反应介质制得高分子量的芳酰胺聚合物。对PPD-T来说，最佳的条件为：反应温度115℃，单体浓度$c=0.083$mol/L，磷酸三苯酯与单体的比率为2.0，制得的PPD-T对数比浓粘度为6.2。当单体浓度为0.33mol/L，磷酸三苯酯与单体的比率为0.6；单体含预形成的酰胺键*N*-4-（4′-氨基苯甲酰基）苯甲酸，制得聚合物的对数比浓粘度能达4.6，这是采用磷酰化反应所制得的最高粘度值[51]。这类直接缩聚法的反应式如式（1）。

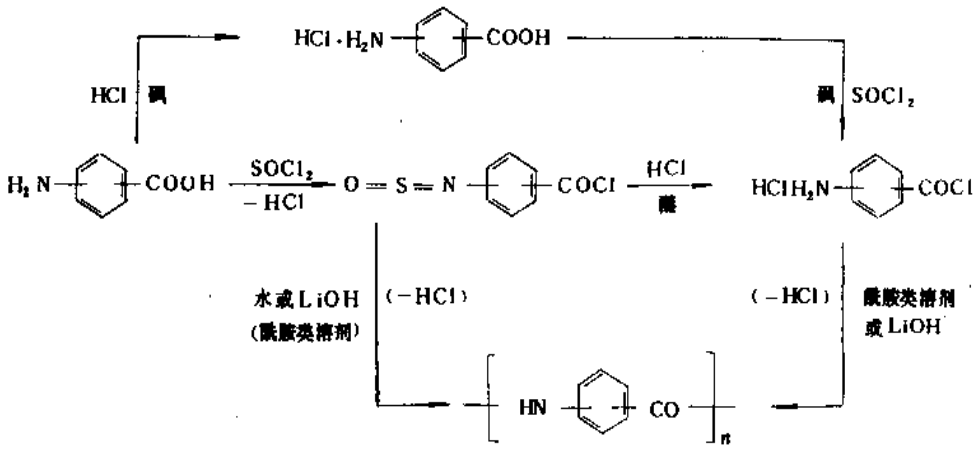
通过磷酸化反应来制取聚对苯甲酰胺（PPB），可以制得对数比浓粘度为1.7～2.1的聚合物，由于PPB的棒状特点，这个值是高的，但其实际分子量恐怕还不如对数比浓粘度为0.4的聚间苯甲酰胺（PMB），只是PMB所纺制的纤维性能差，因此得不到发展。

3.2. 不同类别芳酰胺聚合物的制备

迄今为止，有好几类成纤性全芳香族聚酰胺已经被合成出来。除了普通的AB和AA-BB类外，还制得了结构更复杂的AA-BB类聚合物，后者的合成包括采用含预形成酰胺或杂环链节的二胺类或二酸类，或含有不参加缩聚反应的侧基。此处，仅列举已制出纤维的某些较重要的聚合物。

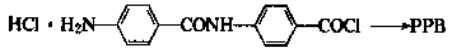
（1）A-B类聚合物　A-B单体反应的低温溶液缩聚，已用于制备高分子量的全芳香族A-B类聚酰胺。由间或对氨基苯甲酰氯的盐酸盐所缩聚产生的聚合物，是在碱的存在下于特殊条件下制得的。间或对氨基苯甲酰氯的盐酸盐是由相应的氨基苯甲酸与氯化亚砜反应生成亚硫酰胺基苯甲酰氯，再于无水条件下与氯化氢反应或直接与水等反应而制得，也可先将对氨基苯甲酸制成其盐酸盐，然后再与氯化亚砜反应而制得。反应式如式（2）。



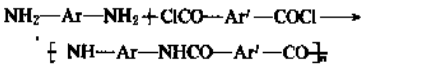


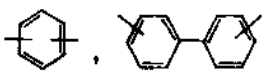
(2)

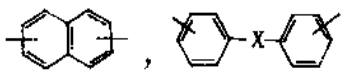
对 A-B 类的聚酰胺缩聚反应来说，这一技术是值得重视的，因为它可制取对数比浓粘度大于 3 的高分子量聚合物，例如将对氨基苯甲酰氯的盐酸盐溶于正己烷溶剂中，在低温和氮气保护下加入吡啶进行缩聚，可制得对数比浓粘度为 4.5 的聚合物。而间氨基苯甲酰氯的盐酸盐经界面缩聚，曾获得对数比浓粘度为 0.7 和 2.36 的聚合物，改用溶液缩聚则获得对数比浓粘度为 1.37 和 0.3 的聚合物。采用界面缩聚法进行对氨基苯甲酰氯的盐酸盐的缩聚，只能得到对氨基苯甲酸及其二聚体。若在干态的二噁烷及单体淤浆中加入三级有机碱如吡啶，可以得到对数比浓粘度为 0.7 的 PPB。只有在酰胺溶剂中进行对氨基苯甲酸的盐酸盐或 4-（4′-氨基苯甲酰胺）苯酰氯的低温溶液缩聚，才能制得高分子量的 PPB。



(2) AA-BB 类聚酰胺　AA-BB 类芳香族聚酰胺很容易由芳香族二胺类和二酰氯类制取。



其中 Ar 和 Ar′ = 



X=—O—，—S—，—CO—，—SO_2—，—CH_2—，—$(CH_2)_2$—，—$C(CH_3)_2$—

具有短亚烷基链架桥的亚苯基环的聚酰胺也包括在内，因为从性能的角度看，它们都非常接近于芳香族聚合物，同时有关全芳香族聚酰胺类的大多数文献，都报道这些聚合物。此外，还包括了在亚苯基链节上含有侧甲基或氯代基的聚合物。

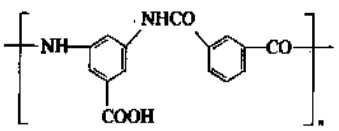
在低温缩聚法中，界面缩聚技术首先制得高分子量的全芳香族聚酰胺。聚对苯二甲酰 4,4′-联苯二胺的制备也是通过这一路线制得，尽管其分子量较小，但说明这种低温缩聚路线对全芳香族聚酰胺是可行的。虽然高分子量的聚合物通常只能通过界面缩聚法制取，但要制得很高的分子量也有一定难度。

一般最常用的溶剂是可与水相混溶或部分混溶的极性环状脂肪族和杂环类溶剂。为了尽可能减少酰氯的水解，最好加入弱的酸吸收剂。对于棒状的聚合物来说，由于它们在这些溶剂中溶解度小，而且对有机溶剂具有抗溶胀性，显然用界面缩聚技术是不能制得高分子量聚合物的。

通常，采用低温溶液缩聚比界面缩聚更适合于制备高分子量的全芳香族聚酰胺，并已经为众多具有不同结构的高分子量成纤性聚合物的低温溶液缩聚报道所充分证实。但低温溶液缩聚法所制得的全芳香族聚酰胺，并不溶于反应溶剂中，除非是在无机盐如氯化锂或氯化钙的存在下，或采用碱性溶剂如二甲基乙酰胺或 *N*-甲基吡咯烷酮，它们能与氯化氢形成盐。这种低温溶液缩聚的产物，可直接用于纺制纤维，既方便又经济。

棒状聚合物的单体可混于溶剂中，但当聚合物分子量高时，常常形成不溶的凝胶结构。为了制得高分子量的聚合物，需要剪切力的作用，这一点可以采用高速搀合器来达到。所制得的聚合物接着进行洗涤，除净溶剂，然后干燥并溶于酸（如硫酸、氯磺酸、氟磺酸或氢氟酸）中，用湿法纺丝制取纤维。

对于在环上含有活性取代基的 AA-BB 类聚酰胺，只要其活性取代基在缩聚过程中可加以掩蔽或在缩聚条件下不进行反应，就可以加以制备。其中的一个例子是间苯二甲酰氯与 3,5-二氨基苯甲酸所形成的聚合物 DAB-I。



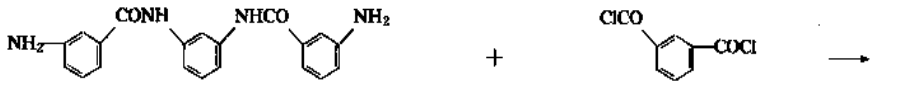
聚［（5-羧基-间亚苯基）间苯二甲酰胺］(DAB-I)

(3) 由含预形成酰氨键的中间产物所制成的 AA-BB 类聚酰胺　许多有序的共聚酰胺很容易通过低温缩聚由含预形成酰氨键的二胺或二酰氯来制取，因为在缩聚的条件下可以不发生结构单元的重新组合。这种类型的聚合物既可以通过界面缩聚制取，也可以由溶液缩聚制得，但溶液缩聚技术一般总可制得更高分子量的聚合物。以下数例示出了几种有序共聚酰胺的制备。

MPMAB-T 又称 M3P，曾由美国孟山都公司开发其纤维。反应采用低温溶液缩聚，溶剂为二甲基乙酰胺，反应时加入碳化钙和粘度稳定剂二甲基甲酰胺，聚合物对数比浓粘度为 1.6～2.4[52]。

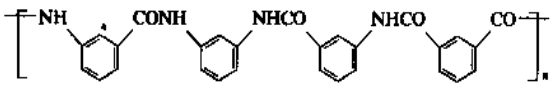
若 MAPI 与间苯二甲酰氯反应，则生成物是 MPD-I，即 Nomex。

上述二胺类如 MPMAB 是通过芳香族二胺与硝基芳酰氯反应，再将二硝基中间体还原而制得。二胺 MAPI 则

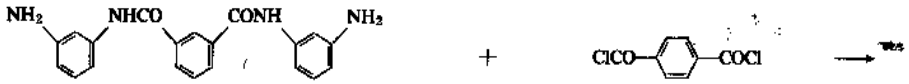


N，*N'*-间亚苯基双（间氨基苯甲酰胺）
(MPMAB)

间苯二甲酰氯
(ICl)

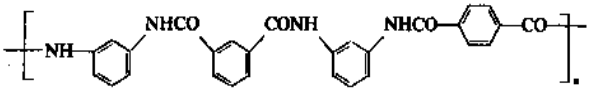


(MPMAB-I)

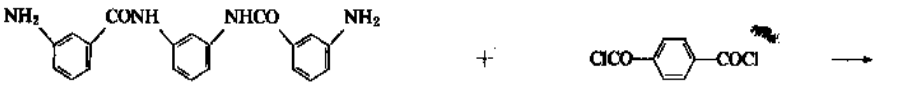


N，*N'*-双（间氨基亚苯基）间苯二甲酰胺
(MAPI)

对苯二甲酰氯
(TCl)

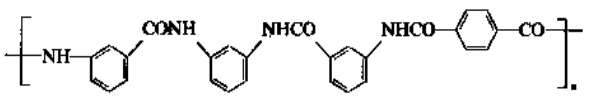


(MAPI-T)



N，*N'*-间亚苯基双（间氨基苯甲酰胺）
(MPMAB)

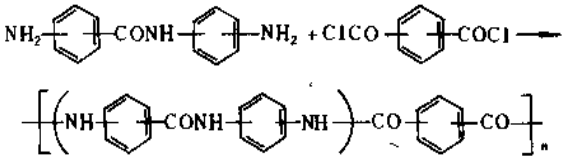
(TCl)



(MPMAB-T)

由硝基苯胺与二酰氯反应，再进行还原而制得。

有一系列具有少许有序结构（所谓有限有序共聚物）的共聚酰胺，可以由二氨基苯酰替苯胺与二酰氯通过界面或溶液两种低温缩聚法制得。由于二胺一部分可以头-头或头-尾方式进入聚合物链，因此二胺一部分被插入聚合物的重复单元中。

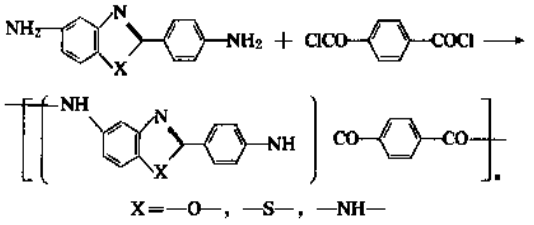


(4) 含有预形成杂环单元的中间产物所制成的 AA-BB 类聚酰胺　对于其结构特点为聚合物链中含有有序酰胺和杂环单元的聚合物，可以通过其一或两者都含杂环单元的芳香族二酰氯和芳香族二胺的低温溶液缩聚制备。以下举出采用杂环类二胺所合成的这些聚合物的实例，如式 (3) 所示。

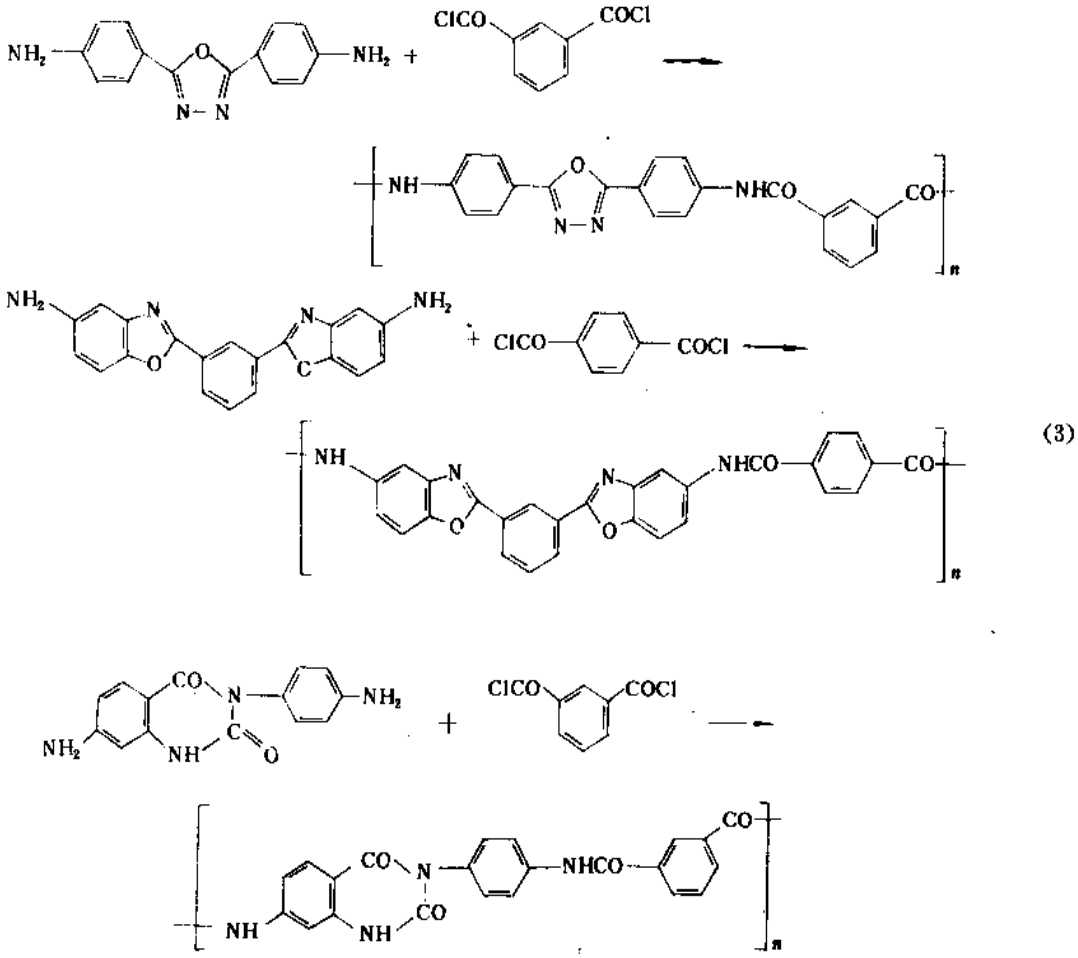
ATF 2000 是联邦德国拜耳公司于 1974 年发表的[53]，单体原料为 3-（对氨基亚苯基）-7-氨基-2，4-(1H，3H) 喹唑啉酮、双（间氨基亚苯基）二硫酰亚胺及间苯二甲酰氯，低温溶液缩聚所用溶剂为二甲基乙酰胺[54]。

含有预形成杂环如噻二唑或酰亚胺基的二酰氯，也可用于制备酰胺-杂环类共聚物。

有一系列的共聚酰胺沿其分子链含有某种程度的无序单元(有限序态的酰胺-杂环类聚合物)，可以通过非对称杂环类二胺的低温溶液缩聚制取。这类聚合物的制备如下例所示：

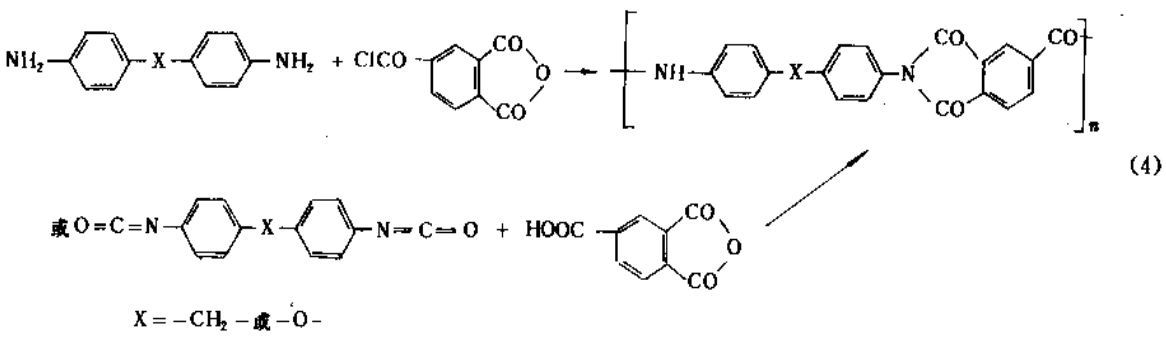


以苯并咪唑二胺为基础的这类聚合物和它与对苯二



(3)

(ATF2000)



(4)

胺(PPD)的共聚物，在苏联显然已用于制备高强高模纤维。

这种有序的酰胺-杂环共聚物和有限序态的酰胺-杂环共聚物，显然应归入芳酰胺类，但它们后来并无进一步的报道。

(5) 聚酰胺-酰亚胺类聚合物 目前已经由法国Rhone-Poulenc公司工业化的是邻苯二甲酸酐4-甲酰氯与4,4′-二氨基亚苯基甲烷或4,4′-二亚苯基甲烷二异氰酸酯与偏苯三酸酐反应而制得的产物。这类聚合物的缩聚反应式如式(4)。

第一种反应是在*N*-甲基吡咯烷酮中进行，所得缩聚溶液可用于直接纺丝[55]。第二种反应由于二异氰酸酯的反应性极强，须严格控制原料的纯度，并务使反应体系的水含量小于0.05%[56]。

3.3. 纺 丝

所有的芳香族聚酰胺纤维都是由其聚合物溶液纺出的。对于溶于有机溶剂的聚合物，干法和湿法纺丝均可纺出满意的纤维，但前者的物理性能略好些。要想取得纤维初始物理性能和使用后物理性能保持率的最佳平衡，聚合物的平均分子量应≥60000。由溶液缩聚所制得的芳香族聚酰胺，可以很方便地从其最终溶液（只要它是稳定的）纺成纤维，而无需进行聚合物的分离和再溶解。对直接制备法来说，聚合物溶液的可纺性对那些经分离干燥后不能再溶（或很难溶）于有机溶剂或在强酸溶剂中不稳定的聚合物是很关键的。界面缩聚所制得的聚合物必须在纺丝前进行溶解，因为该法不能直接形成聚合物溶液。

几乎所有全芳香族聚酰胺为了很好地溶于酰胺溶剂中或防止由溶液缩聚所制得的溶液中析出，都需要存在有机或无机盐。如DMAC的盐酸盐是缩聚过程中的助溶盐，在纺丝之前通常需要将缩聚过程产生的盐酸用无机碱如氢氧化锂或氧化钙中和，以防止纺丝设备受腐蚀。在干法纺丝时，为了获得具有良好物理性能的纤维，残留于纺出的纤维中的盐必须加以浸除。在湿法纺丝中，大多数的盐在纺丝过程中都会从纤维中扩散出来，因此不需要另有分离浸出工序。含有残留盐的纤维，其热稳定性和电性能都较相应的无盐纤维差。

普通将喷丝头浸渍于凝固浴中的湿法纺丝和干法纺丝或将喷丝头置于凝固浴上方的所谓干喷-湿纺法，均已在许多芳香族聚酰胺纺丝的专利中发表。其中湿纺允许采用有机和无机两种溶剂，而干纺，不可能采用某些无机溶剂。

由湿法或干法所纺出的纱线均需经过干燥，而且一般都要进行热拉伸，但也有例外。当采用盐助溶剂时，采用湿法纺丝比干法纺丝更有利于连续配套加工。

某些棒状的聚合物如聚对苯二甲酰对苯二胺和聚对苯甲酰胺，在其浓度达到一定临界水平时，会产生各向异性的溶液。这种各向异性的基础是液晶的形成，即紧密堆集的棒状分子的聚集体，在一束内相互排成一直线。由这种溶液所纺出的纤维，无需经过热拉伸就可达到高强度。然而若进一步将这些纤维进行热拉伸，则其初始模量将提高两倍以上，但断裂伸长有所下降，而强度并无明显的提高。不过应当指出，近年来美、日一些公司在开展基础理论研究的基础上，找到了无需经过高温热拉伸处理直接制备高模量PPD-T纤维的新方法，从而可缩短工艺流程，降低能耗和生产成本。例如，旭化成株式会社通过严格控制干喷-湿纺的成形条件、纤维的张力及其干燥条件等，使纤维的结晶大小控制在3.3～3.5nm(33～35Å)，结晶定向角≤14°，相对密度≥1.43，就可制得强度高达27.3cN/dtex (31gf/den)，模量为801cN/dtex(910gf/den)，伸长率为2.8%的高强高模纤维[57]。另外，为了实现在纺丝过程施加较高的张力，而不产生毛丝，在纤维上先用油剂处理也是有利的。杜邦公司采用干燥和固定拉伸点的方法，也可不经高温热处理直接制备高模量纤维[58,59]。

鉴于棒状芳酰胺聚合物的分子在溶液中具有非常高的有效体积，因此采用极性有机溶剂或无机溶剂（例如浓硫酸或氢氟酸），在较低的浓度下也能获得粘稠的溶液，这一点是不足为奇的。这类聚合物的某些溶液浓度

超过某一极限值而使该溶液由各向同性态变成各向异性态时，随着固态聚合物浓度的提高，纺丝溶液（原液）的粘度可以下降。

人们认识到，采用各向异性的纺丝原液来代替各向同性的溶液，对某些类型聚合物的纺丝是至关重要的。这一原理也已应用到芳酰胺类聚合物的纺丝中。

图 4 示出聚间苯二甲酰间苯二胺各向同性有机溶液的纺丝工艺流程。当采用 *N*-甲基吡咯烷酮为溶剂的湿法纺丝和两段拉伸工艺，并控制纤维的折射率为 0.18～0.22，结晶度为 45～55%，结晶大小为 35～45Å，这时可制得强度大于 6.16cN/dtex（7gf/den）的纤维[60]。

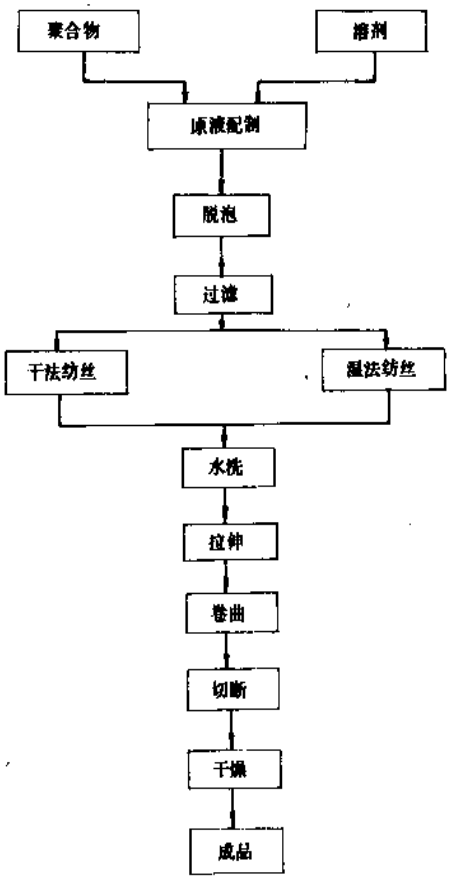


图 4　聚间苯二甲酰间苯二胺短纤维纺丝工艺流程（溶剂为 DMAC-$CaCl_2$）

聚苯砜酰胺和聚酰胺-酰亚胺短纤维的纺丝与后加工工艺，大体与聚间苯二甲酰间苯二胺纤维相仿。较低分子量（η_{inh}=1.8～2.0）的聚对苯甲酰胺纤维的纺丝工艺也基本上相似，所不同的是所配制的纺丝原液具有旋光各向异性，而且经拉伸后直接进行干燥和高温热定型而制得长丝，一般不制成短纤维。对于高分子量（η_{inh}≥3.5）的聚对苯甲酰胺，则与聚对苯二甲酰对苯二胺一样，采取以浓硫酸为溶剂的干喷-湿纺和紧张热处理工艺，如图 5 所示。

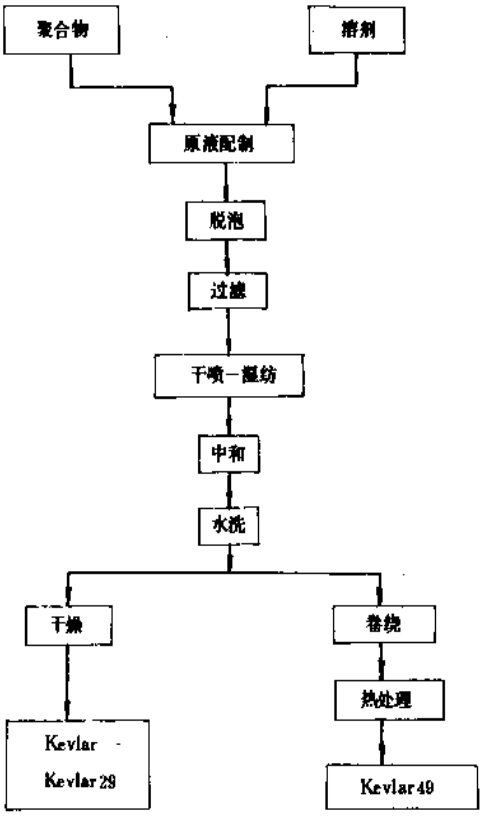


图 5　聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的纺丝工艺流程（聚合物的 η_{inh}=5.5～6.5，溶剂为浓硫酸）

由于干喷-湿纺工艺要求聚合物溶液的浓度较高，纺丝速度也高，所制得的纤维物理性能较好，因此近年来该技术已用于纺制聚间苯二甲酰间苯二胺长丝。

4. 经济状况

目前各类芳酰胺纤维的总生产能力每年约为 53kt，其中间位的耐高温阻燃芳酰胺及其共聚纤维占 21kt 左右，对位的高强高模量芳酰胺及其共聚纤维占 32kt 左右。总的发展趋势仍在增长。杜邦公司在西班牙兴建新的 Nomex 纤维生产厂，在英国和日本 Kevlar 生产厂的装置能力也将分别由 2.5kt/a 提高到 5.0kt/a；AKZO 公司的 Twaron 纤维生产能力也正扩大到 7.0kt/a[61]；联邦德国 Hoechst 公司的对位芳酰胺纤维的中试厂，现生产能力为 50t/a，但计划到 2000 年其产品将满足欧洲需求量的 10～15%左右[62]；帝人公司的 Conex 纤维生产能力也正扩大到 2kt/a[2]。

随着产品应用研究的扩大，为适应多样化的市场需

求，芳酰胺纤维产品正朝着差别化和系列化的方向发展，以 Kevlar 为例，现已发展到 13 个系列产品，Nomex 也有 10 多种型号，而且各厂家还大力开发不同纤维的混纺织物，以取长补短，发挥综合性能效果，进而扩大应用领域。

5. 毒性与安全

5.1. 毒 性

杜邦公司用于试验毒物学和工业药物学的 Haskell 实验室，曾对早期用于制备棒状芳酰胺如聚对苯二甲酰对苯二胺的缩聚溶剂六甲基磷酸三酰胺(HPT)做过毒性试验，发现它对老鼠具有致癌性，因此任何涉及 HPT 的操作都必须在防护罩内进行，以防止吸入其蒸汽。同时，由于 HPT 可为皮肤所吸收，还应小心避免与 HPT 相接触。尽管 HPT 溶剂在聚合物干燥前便进行洗涤，而且其纤维由浓硫酸溶液纺出后也经充分水洗，但还是会有少许 HPT 溶剂残留于纤维中。然而，看起来 HPT 不太容易从纤维中失去，因此似乎不存在吸入问题。

由 HPT 为溶剂所制得的 Kevlar 纤维在封闭条件下进行豚鼠的皮肤试验，或在同样的封闭条件下对人体皮肤进行 200 个对象的预示斑点试验，均无证据表明它对皮肤有过敏现象。在人体的预示试验中，经 48h 连续接触后，并未观察到皮肤发炎现象。在连续封闭接触 144h 后，可观察到某些发炎现象，可能是由于物理因素造成的。在通常的 Kevlar 或 Nomex 的工业操作中，预期不会产生有害的物理或化学的皮肤效应。但杜邦公司还是决定于 1977～1978 年间进行了更换 PPD-T 缩聚溶剂的试验，改用了 *N*-甲基吡咯烷酮-氯化钙体系。

Nomex 和 Kevlar 纤维象其它任何细的纤维状材料一样，在纺织加工操作时应注意避免“飞毛”的吸入。

5.2. 安 全

由于 Kevlar 纤维的非凡高强度和抗切割性能，在接头、加工和切割过程中应特别注意。为了防止处于运动状态的纱线或织物因发生缠绕而可能使操作人员受伤，因此只有在静止情况下才可进行切断和接头处理。

6. 用 途

芳酰胺纤维的典型用途按不同的性能阐述如下。

(1) 耐热性 高温烟囱气的过滤袋、工业熨烫机的压布、家庭熨烫板垫布、高速缝纫机的缝线、电动机和电容器用绝缘纸(见合成浆粕)、电线绝缘用的编织软管及造纸用的干燥机传送带。

(2) 阻燃性 工业防护服(如裤子，衬衫，外衣，实验室、铸造厂、化工厂和炼油厂工人的罩衫)，焊工服及防护罩，消防部门的出勤外衣、裤子和衬衫，森林消防队员用的连衣裤消防服，武装部队的战斗服，赛车驾驶员服，睡衣和长袍(特别供失去行走能力的人用)，邮包，地毯，室内装饰品及窗帘(规定用于美国海军的某些飞机和舰船)，货物及船舶罩布，帐篷。

(3) 尺寸稳定性 适度高模量芳酰胺纤维增强的消防用软管及三角带，如 Nomex 输送带等。

(4) 超高强度超高模量 用于轮胎帘布层和作为子午及斜交带轮胎带层的轮胎帘子线(见轮胎帘线)，三角带，缆绳，降落伞，人体防护服，普通及特种高性能船舶、飞机(座舱内部配平、外部整流罩、操纵面和结构件)及其它运输车辆的硬质增强塑料，雷达罩和天线元件，线路板，长丝缠绕的压力容器，风扇叶片及体育用品(滑雪板、高尔夫球杆、冲浪板)。

(5) 电绝缘性 电绝缘纸和纤维。

(6) 化学稳定性 用于过滤材料。

(7) 选择渗透性 海水和苦咸水提纯用中空纤维渗透分离膜或用于分离多种类型盐与水的中空纤维膜(见中空纤维膜)。

下面列举两种有代表性芳酰胺纤维的具体用途。

6.1. Nomex 纤维

(1) 电绝缘材料 包括电动机和发电机的导体、线圈、沟槽和楔形体等的绝缘，变压器的导线束和层间绝缘，电视机和音响器材的部件、扫描变压器、电源、电子量程转换器和荧光灯稳压器的绝缘等。

(2) 防护用品 特种军服、防暴警察服、消防服、救护服、宇宙服、赛车服，铁矿、铝粉厂、颜料厂和炼油厂等的工作服，室内装饰品和寝装材料等。

(3) 耐高温和耐化学品滤材 高温烟囱气和粉尘滤袋(如白云石、石灰石、水泥、炭黑、二氧化硅、熔铁炉粉尘、碳岩等)，含氟气体及致冷剂等滤材。

(4) 蜂窝结构材料 由于这种蜂窝结构材料的比强度和比刚性约为钢材的 9 倍，耐腐蚀性、阻燃性、耐水性和耐热性优良，又易于加工，已应用于波音 757、767；DC-10 和 L-1011 等新型飞机上。美国汉斯(Heath Tecna)航宇公司生产的第 100 幅波音 757 机翼和机身复合材料整流蒙皮是由约 79m² (850ft²) 的石墨纤维与 Nomex 蜂窝夹心板组成，并用 Kevlar 纤维增强[63]。哥伦比亚号航天飞机的货舱门、宇宙飞船的吊舱、存贮箱和机舱的隔板均采用这种轻质材料[64]。1986 年实现环球飞行的飞机 其机身便采用 Nomex 蜂窝结构材料，使每 t 飞机可载 7t 油，从而实现了不中途着陆加油绕地球飞行一周 [共航行 14d，行程 40.2Mm (25kmil)][65]。此外，直升飞机的叶片和许多非载荷支撑件，及美国海岸警备艇的隔板也采用了此材料，节能效果好。1986 年美国 Goodyear 宇航公司研制成功具有优良机动性的 GZ-22 飞艇，其吊舱也采用该材料，尺寸为 2.44×2.44m (8×

8ft)，重量小于181kg，使其最大飞行时速达109.4km/h (68mil/h)[66]。

6.2. Kevlar类纤维

(1) Kevlar　主要用作轮胎帘子线及其它橡胶制品的增强骨架材料，如输氨用软管、高压非电导性软管、高性能三角带、变速带、同步带材、汽车用软管及带材和传送带等。

(2) Kevlar 29　主要用作特种绳索和工业用布，如光导纤维的补强件、近海油田的缆绳、阿波罗登月飞船所用的软着陆降落伞绳带、直升飞机吊绳、电线支撑线、抛锚绳、高强力缝线、高韧性外衣材料特别是摩托车乘员的外衣防护衬里［50%44.5tex (400den) 尼龙与50%44.4tex (400den) Kevlar 29纤维的混编织物］等。

(3) Kevlar 49　主要用作树脂基复合材料，如防弹服、头盔、长丝缠绕的各种高压容器、各种赛艇、警备巡逻艇、飞机窗框、天花板、隔墙、机翼前沿、整流罩、直升飞机的货舱门、雷达天线罩、火箭的发动机壳体、导弹发射系统构件、空气支撑式建筑物的顶篷材料或运动场看台的顶篷材料、光导纤维的补强件、代钢筋的建材用格子架、高速旋转装置的离心转筒、及各种工业部件和体育用品。

(4) Kevlar 149　更适用于作直升飞机和雷达天线罩等。

(5) Kevlar 129　主要用于火箭和导弹等发射领域[29]。

(6) Kevlar 68　最初用于光导纤维补强件，现开始应用于树脂基复合材料方面。

(7) Kevlar Hp　主要用于高性能体育用品及船舶等复合材料。

(8) Kevlar Ha　适用于汽车软管的补强材料，包括其冷却水和供热系统、涡轮增压器、油冷却器、动力辅助驱动装置、空调系统、制动器及活塞室的软管，其寿命比采用Kevlar几乎高一倍。

(9) Kevlar 100　主要用作各种有色防护服，如赛车服、赛马服和防弹服等。

(10) Kevlar 119　主要用于增强橡胶，也可用作头盔增强材料或与碳纤维一起用于纤维增强塑料中。

(11) Kevlar M/B　主要用于作为弹性体的短纤维增强剂，具体用途有传送带、软管、轮胎胎芯和胎面、轴承、盘根和密封材料等[65]。

(12) Kevlar Rtp　主要用作增强热塑性树脂用途的短纤维增强剂，现已广泛应用于汽车工业改进刹车片和离合器的耐磨性[65]。

参考文献

[1] 石油化学新報,(1966),11(1984).

[2] 加工技術,26(9),613(1991).

[3] *East/West Technology Digest*,12(7),2(1986).

[4] ポリマーダイジュスト,(1),145(1986).

[5] 化学工業日報,4,(1990.1.30).

[6] 化学工業日報,4,(1987.9.16).

[7] ポリファイル,24(7),9(1987).

[8] *Chemical Week*,138(24),17(1986).

[9] 石油化学新報,3,(1986.11.15).

[10] 日本合成繊維新聞,3,(1987.6.15).

[11] *Химические Волокна*, (4),78(1969).

[12] *Textile World*,138(3),38(1988).

[13] 石油化学新報,(1942),9(1984);化繊月報,(12),33(1983).

[14] 化学工業日報,4,(1987.3.5).

[15] *Textile World*,(8),41(1988).

[16] *Chemiefasern/Textilindustrie*,38/90(12),E129(1988).

[17] 化学工業日報,(16478),4(1989).

[18] *Nikkei New material*,75,(1990.5.28).

[19] *Textile World*,(3),5(1991).

[20] 化学工業日報,(16841),6(1990).

[21] 化学工業日報,5,(1985.10.16).

[22] *CEER*,19(1～3),48(1987).

[23] 化学工業日報,1,(1989.3.22).

[24] 石油化学新報,(2085),7(1985).

[25] 化学工業日報,1,(1985.11.5).

[26] 化学工業日報,4,(1991.4.17).

[27] *Japan Chemical Week*,32(1621),3(1991).

[28] Пакшвер, А. Б., идр., "Основы технологии производства ароматических полиамидов и волокна на их основе", ВНИИВ, p. 45, 1976.

[29] 同[28], p. 64。

[30] 同[28], p. 65。

[31] *J. Polym. Sci.*, A 14, 2093(1966).

[32] 公開特許公報　昭63 145412(1988), 昭63-235521(1988), 加藤哲雄, 藤原隆(旭化成工業株式会社).

[33] 化学工業日報,4,(1991.4.10).

[34] "Fibre Reinforcements for composite Materials", p. 252, A. R. Bunsell, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1988.

[35] US 3767756.

[36] 島田惠造, 米良　博, 繊維学会誌, 37(3), 125(1981).

[37] 公開特許公報　昭63-45719(1988), (AKZO Chemie GmbH).

[38] DE 3515461, Yoon, Han Sik; Sohn Tae Won; Lee Chul Joo.

[39] 公開特許公報　昭59-116411(1984), 石飛　民夫(旭化成工業株式会社).

[40] *Химические Волокна*, (ВНИИВ), (1), 76(1971).

[41] Кудрявцев, Г. И., токарев, А. В., Авророва, Л. В., Константинов, В. А., Химические волокна, (6), 70(1974).

[42] Химические волокна (ВНИИВ), (6), 20(1972).

[43] *Chemiefasern/Textilindustrie*, 34/86(12), E121(1984).

[44] Imuro, H., Düsseldorf, Yoshida, N., *Chemiefasern/Textilindustrie*, 37/89(3), E29(1987).
[45] *Techno Japan*, 21(12), 94(1988).
[46] 日化協月報, (2), 8(1987).
[47] 公開特許公報 平1-139814(1989), 大森昭夫, 江寄為丸, 大沢正紀(クラレ株式会社和三井東圧化学株式会社).
[48] 公開特許公報 昭61-9458(1986), 豊田敏宏, 大沢正紀, 神野政弘, 中野博美, 水谷一美(クラレ株式会社和三井東圧化学株式会社).
[49] 公開特許公報 昭61-10431(1986), 豊田敏宏, 大沢正紀, 神野政弘, 中野博美, 水谷一美(クラレ株式会社和三井東圧化学株式会社).
[50] 公開特許公報 昭62-187729(1987), 岩切正充, 笠谷秀雄(旭化成工業株式会社).
[51] Krigbaum, W. R., Kotek, R., Mihara, Y., Preston, J., *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 23, 1907 (1985).
[52] Preston, J., Smith, R. W., Stehman, C. J., *Journal of Polymer Science, Part C*, (19), 29(1967).
[53] *Lenzing Bericht*, 36(2), 48(1974).
[54] *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 40/41, 239(1974).
[55] RhôKne-Poulenc S. A. 技术资料, 1986年9月.
[56] 化工新型材料品种基础资料《国外特种纤维》, 55页, 化学工业部科学技术情报研究所, 北京, 1980年。
[57] 公開特許公報 昭61-167015(1986), (旭化成工業株式会社).
[58] US 4726922(1988), Stanley R. Cochran, Midlothian, Hung H. Yang(E. I. du Pont de Nemours & Co).
[59] 公開特許公報 平2-242914(1990), スチーブン・ロバート・アレン(E. I. du Pont de Nemours & Co).
[60] 公開特許公報 昭62-231014(1987), 松井秀夫, 藤江晴(帝人株式会社).
[61] *Textile Horizons*, (7), 26(1991).
[62] *Japan Textile News*, (8), 98(1991).
[63] 化学工業日報, 4, (1986. 12. 29).
[64] 《世界化学工业进展》, 144页, 化学工业部科学技术情报研究所, 北京, 1983年。
[65] *Japan Textile News*, (10), 97(1991).
[66] 化繊月報, (1), 1(1982).

fang
钫 Francium

见放射性(天然放射性)。

fangdongye he chubingye

防冻液和除冰液　Antifreezes and Deicing Fluids

杨怡生　中国石油化工总公司石油化工科学研究院

1.　防冻液……195
1.1.　概述……195
1.2.　防冻液的组成……195
1.2.1.　汽车防冻液……195
1.2.2.　其它防冻液体……199
1.3.　性能及评定……200
1.3.1.　物理化学性质……200
1.3.2.　使用性能评定……201
1.4.　规格标准……202
1.5.　毒性及贮存……203
1.6.　用途……204
2.　除冰液……204
2.1.　飞机除冰液……204
2.2.　冻结煤卸货用的冰冻调节剂……204
2.3.　破坏冰结合力的化学品……204
参考文献……204

1.　防冻液

1.1.　概　述

防冻液是加入水内或含水液体内用以降低其冰点的物质。通常作为降低冰点的对象是水。防冻液最大量的用途是加入内燃机冷却系统，以降低冷却水的冰点并在冬季防止散热器和水泵等冻裂。还有较少量防冻液用于冷冻、传热和水加热系统，建筑物的空调、太阳能装置、自动洒水器、液压系统、煤矿液压支架、融雪设备、人工溜冰场、除冰液、水基涂料、医药用品和冷冻干燥设备。

1.2.　防冻液的组成[1~4]

水因为来源丰富、价格便宜和比热容高，与其它液体比较有良好的传热性能，广泛地用作机械设备和内燃机的冷却介质。但水用作冷却介质也有许多缺点，诸如：

a. 水在通常运转条件下，对于冷却系统的金属材料有腐蚀作用；

b. 水的冰点太高(常压下为0℃)，不适于在冬季使用；

c. 水遇冷转化成冰时，冰的体积比水增大约9~10%，足以把冷却设备、水泵和热交换器、水箱等胀裂。

曾尝试过许多化学物质作为防冻剂加入水中，以降低水的冰点。最早曾采用甲醇、变性酒精、甘油、氯化钙溶液、盐卤水、甚至煤油和润滑油作为防冻液，均因其物理化学性质不理想，或是沸点太低、或是有腐蚀性、或是易燃而不能满足某些使用要求。虽然早在20年代已发现乙二醇是优良的防冻组分，但有限的供应量限制了它的广泛使用。所以直至50年代初甲醇和乙醇还均是主要的防冻组分，到了60年代乙二醇才在防冻剂市场上占有绝对优势。其它二醇类及醇醚类化合物也是良好的防冻组分。

对于要求无毒防冻液的场合，往往选用1,2-丙二醇作为防冻剂。在沸腾冷却和重负荷柴油机上，可采用丙二醇单甲醚(1-甲氧基-2-丙醇)作为防冻剂，它与水能形成共沸混合物，因此在沸腾冷却时，这种化合物既可使液相又可使气相防冻。即使1-甲氧基-2-丙醇配制的防冻液泄漏到曲轴箱内，由于它具有较好的挥发性，能与水汽一道容易地从曲轴箱排气系统排出，而不致在曲轴箱内形成油泥[5]。

防冻液中除含防冻组分外，还要求加入抗氧剂、缓蚀剂、消泡剂和染料等物质，以便抑制防冻液对金属材料的腐蚀作用并进一步改进其使用性能。有时防冻液中还含有防霉剂和补漏剂等物质。

1.2.1.　汽车防冻液

汽车工业是防冻液的最大用户，这种防冻液又叫冷却液，均以乙二醇(见乙二醇及缩乙二醇)为基础防冻组

分，并且全年在汽车冷却系统内使用。目前欧美日本各国新汽车出厂时均在装配线上灌注含乙二醇的防冻冷却液。汽车防冻液内还含缓蚀剂、消泡剂和染料。还要求汽车防冻液价廉、化学稳定性好。不影响汽车的喷漆层和没有不愉快的臭味。

1.2.1.1. 防冻组分　水通过氢键缔合成分子簇，具有较高的冰点，水变成冰晶时体积约膨胀9～10%，常给发动机在冬季的运行带来麻烦。在含乙二醇的防冻液内，当水变成冰晶析出时乙二醇仍留在液相内，由于乙二醇在液相内浓度增加而进一步降低液相的冰点，而且析出的冰晶也呈烂泥状而不会胀裂发动机的冷却系统。

作为防冻组分用的乙二醇、丙二醇及某些醇醚类的冰点、沸点、蒸气压和低温粘度等性能列入表1及图1[1]。

对于稀释的非电解质的理想溶液，加入一种溶质造成的冰点降低与此溶质的摩尔浓度成正比并与其性质无关：

$$\Delta T_f = K_f m$$

式中 ΔT_f——冰点降低，℃；

K_f——溶剂的摩尔冰点降低(对于水为1.86℃)；

m——溶液的质量摩尔浓度 (mol/kg)。

虽然上式仅严格适用于稀的理想溶液，当它用在非电解质防冻液时也有相当好的结果。

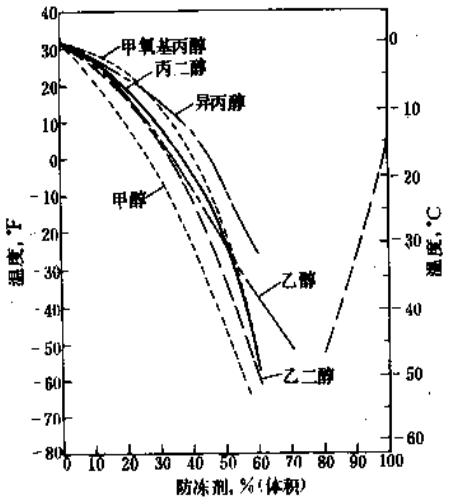


图1　各种防冻剂水溶液的冰点[1]

表2列出各种防冻剂在不同浓度下的沸点。从以上结果看出甲醇虽有很低的冰点，但它加入水中使水的沸点降低太多，故甲醇不适用于高压冷却系统。近代的发动机均采用较高的冷却液温度以更多地利用热能，改进润滑和减少磨损。从使用的要求看，乙二醇加入水中降低冰

表1　各种防冻化合物的性质[1,6]

项目	水	甲醇	乙醇	2-丙醇	丙三醇	乙二醇	二甘醇	丙二醇	1-甲氧基-2-丙醇
CAS登录号	[7732-18-5]	[67-56-1]	[64-17-5]	[67-63-0]	[56-81-5]	[107-21-1]	[111-46-6]	[57-55-6]	[107-98-2]
分子量	18.016	32.04	46.07	60.09	92.09	62.07	106.12	76.09	90.1
相对密度 d_4^{20}	1.00	0.7924	0.7905	0.7861	1.2636	1.1155	1.1184	1.0381	0.9234
比热容，J/(g·K)	4.1742	2.51	2.43	2.7	2.41	2.40	2.31	2.51	2.4
冰点，℃									
纯物质	0	−97.7	−117.3	−88.4	17.0	−13.3	−8.3	超冷	−95
50%水溶液		−44.5	−30.6	−22.5	−22.0	−36.6	−26.1	−33.0	−27
沸点，℃	100	64.5	78.4	82.3	290.0	197.3	244.8	187.2	120.1
蒸气压(20℃)，kPa	2.3322	12.8	5.87	4.39	4.6×10^{-5}	0.016	<0.001	0.024	1
闪点(开杯)，℃		15.6	18.9	15.6	176.7	115.6	143.3	107.2	37.8
粘度(20℃)，mPa·s	1.01	0.59	1.19	2.37	1499	20.9	35.7	60.5	1.86^{25}

点和提高沸点的效果都很好，所以能够作为主要的防冻液。当乙二醇在水溶液中的浓度达68%，其冰点最低为−69℃。其它醇醚也有良好效果。

表2　各种防冻剂与水的混合物的沸点(101.3kPa)，℃[2]

防冻剂	甲醇	乙二醇	1,2-丙二醇	1-甲氧基-2-丙醇
10	91.7	101	101	100
20	86	102	101.5	100.5
30	82	103	102	101
40	79	104.5	102.5	102
50	76.5	107	104.5	102.5
60	74	110	107	103

1.2.1.2.　缓蚀剂　复配的防冻冷却液，除应具有良好的传热和降低冰点的特性外，更重要的是要能抑制汽车冷却系统金属材料的腐蚀。由于乙二醇-水的溶液要比单纯的水更富腐蚀性，因此防冻液内必须加入缓蚀剂，除防止冷却系统金属材料的腐蚀外，同时还可抑制乙二醇氧化生成腐蚀性衍生物和有机酸（见缓蚀剂）。

汽车冷却系统的部件由紫铜、黄铜、焊锡、钢、铸铁和铝等金属组成。汽车的冷却系统内处于高温并含有空气，加之冷却液在一定的压力下循环，因而使腐蚀的可能性大大增加。腐蚀可能发生在冷却系统某一部件上，如锈蚀使水泵发生堵塞，或是金属壁穿孔造成冷却液的流失。事实上，冷却系统内有腐蚀产物存在是出现故障的常见原因。铸铁汽缸体和汽缸头上的铁锈会堵塞散热器而造成发动机过热，导致冷却系统操作失灵。而铸铝发动机或冷却系统的铝制部件生成的腐蚀产物往往占有很大的体积。冷却液内悬浮的铁锈或其它固体杂质在冷却液高速流动的部位引起磨蚀或形成沉淀，从而影响燃烧室向外传热，使金属壁温升高，导致发动机对汽油辛烷值的要求随着增加。

尤其需要强调冷却系统必须采用加有缓蚀剂的冷却液。如果冷却系统出现腐蚀或沉淀物，必须把冷却系统彻底清洗，然后再加入新鲜冷却液，后者对于腐蚀产物的溶解作用大大超过废冷却液。当含乙二醇的冷却液取代无缓蚀剂的冷却水时，金属的腐蚀产物能部分溶于冷却液内，因而冷却系统内未清洗掉的颗粒沉淀物可被溶解，并在冷却系统内循环。

防冻液（冷却液）的缓蚀剂可采用下列物质，要选用合适的配方把金属材料的腐蚀降到最低限度[2,3,7~10]。

无机物	有机物
硼酸盐	胺类
磷酸盐	苯甲酸盐
磷酸-有机胺络合物	硫醇类
钼酸盐	巯基苯并噻唑
硅酸盐	酰胺类
硝酸盐	三唑类
亚硝酸盐	癸二酸盐
碳酸盐	肉桂酸盐
	矿油、植物油及其磺化产物

常用的缓蚀剂为硼酸盐、磷酸盐、苯甲酸盐、硝酸盐、硅酸盐、巯基苯并噻唑和甲苯基三唑。无机的腐蚀抑制剂中，硼酸盐起到缓冲溶液的作用，它可以中和酸性物质和保护铁制材料。磷酸盐是通用的缓蚀剂，它可以防止铝的气蚀-侵蚀(cavitation-erosion)。亚硝酸盐可保护铸铁材料，而硝酸盐则可防止铝的点蚀和裂隙腐蚀。硅酸盐也属于通用缓蚀剂，它与磷酸盐联合使用可更好地保护铝制发动机的冷却系统，防止热表面腐蚀和气蚀。钼酸盐为铁合金的长效缓蚀剂，它在其它防腐蚀组分消耗掉以后仍能起到抑制腐蚀的作用。

有机缓蚀剂中，硫醇类物质对于防止紫铜和黄铜的腐蚀很有效。有铜合金存在时，硫醇亦可防止铝的腐蚀，并起到碱性缓冲液的作用。三唑类物质也能起到类似的抑制腐蚀的功效。巯基苯并噻唑（MBT）和甲苯基三唑（TT）都是紫铜和黄铜专用的缓蚀剂，而MBT还对铝起某种保护作用。MBT在高温下使用比TT更有效，两者结合使用有增效作用，能够保护焊锡特别是使高铅焊锡不易腐蚀。苯甲酸与苯并三唑结合使用可成功地保护铸铁、紫铜和黄铜。癸二酸盐和苯并三唑能很好地保护焊锡与铸铁不受腐蚀。美国和西欧的汽车制造商限制防冻液内采用某些化学物质，例如胺类与亚硝酸盐结合使用可能生成致癌物质。

美国在筛选防冻液的缓蚀剂配方时不考虑水质的因素（即不使用硬水），因而在配方中可包含正磷酸盐。而西欧各国要求汽车的防冻液能与当地的硬水相适应，所以在配方中一般不用正磷酸盐甚至硅酸盐，这时可用苯甲酸盐代替正磷酸盐。缓蚀剂的配方中用苛性钠是为了调节溶液的pH值大于7，日本经常采用三乙醇胺作为中和用的碱。

防冻液的防腐蚀添加剂的配方不但起到直接抑制腐蚀的作用，它们还起到缓冲溶液的作用。由于它们具有储备碱度，因此可以中和防冻液因氧化变质生成的酸性产物，并可以中和从气缸头盖泄漏到防冻冷却液内的燃料燃烧产物。配方中缓蚀剂的用量要充裕，以补充在使用过程中不断耗损的组分。每个组分的挑选取决于配制者的

经验和要求达到什么样的防护程度，各组分的用量取决于发动机的运转条件、水的腐蚀性和在运转温度下所处时间的长短。防冻液在使用过程中，乙二醇一般不挥发，但水会汽化而挥发，可以不断在水箱中补充水而无需添加乙二醇。缓蚀剂在使用时会与冷却系统的金属或其它物质作用直至枯竭，因此要定期更换冷却液。目前通用的发动机防冻冷却液的使用寿命为1～2年，一般可根据其分析指标（储备碱度，pH值等）决定更换时间。

1.2.1.3. 消泡组分[1,7,11] 冷却液内含有泡沫对发动机的正常运转有害，因为泡沫占据了冷却系统大量空间使冷却液大量损失并降低水泵的理论泵送量。如果泡沫过多，会导致冷却液中止循环和发动机过热。一般在胶管连接不严密处易漏入空气，此外水泵或水箱有局部漏泄，或者发动机燃烧废气漏到冷却系统内都能促使冷却液起泡，而冷却系统内有外来杂质和灰尘亦能促使泡沫稳定。由于泡沫是一种良好的绝热物体，也会加剧发动机内出现局部受热点。此外超期使用有效成分已经耗尽的防冻液也可导致起泡。采用不适宜的缓蚀剂或者没有彻底卸掉冷却系统清洗剂，也能使冷却液起泡沫。

为了消除冷却液的泡沫，除了保证冷却系统无漏气和避免水泵内漏进空气以外，一般在防冻冷却液配方中要加消泡剂（见消泡剂），它的作用是降低液体的表面张力以利于泡沫的破裂，最常用的消泡剂有聚硅氧烷、聚乙二醇、高分子醇类、有机磷酸酯、乳酸烷基酯、蓖麻油皂、乙酸钙和矿物油等。油性消泡剂有时不溶于防冻液内而漂浮在顶层成为两相液体，但这种油性消泡剂就集中在最需要消泡的液面。而某些溶于冷却液内的消泡剂的溶解度与温度成反比，在操作温度下又变成了两相液体而有利于消泡。

1.2.1.4. 防渗漏剂[8,11] 有时由于汽车水箱焊接不好或者水箱结构不合理，或者由于长期振动和汽车在行驶中的震撼导致焊缝开裂，因此发动机冷却系统会出现微裂缝，而引起润湿能力较强的冷却液渗漏。冷却液漏入发动机的气缸或曲轴箱内会造成事故。有些防冻冷却液的配方内含有某些防渗漏剂，以阻止防冻冷却液通过材料的微孔或微裂缝渗出。常用的防渗漏剂为润滑油，也有用丙烯酰胺的，这些物质能抢先润湿金属的表面从而阻止冷却液渗出，而改进垫片及铸造工艺，亦可大大减少冷却液的渗漏。

1.2.1.5. 染料[7] 为了把防冻冷却液与其它功能性液体如刹车液和自动传动液区别开来并证明汽车的冷却系统内灌注了防冻冷却液，要在防冻液的配方中加入染料。这种染料在使用时要保持颜色稳定，而且当偶然溅洒在涂料上时不会产生影响。这种染料一般为无毒的水溶性着色剂。

1.2.1.6. 防冻液的配方 国外各石油公司及汽车公司均有许多防冻液牌号，各国专利有关防冻液的文献资料也极丰富[12]。

表3 英国常用的防冻冷却液配方

顺序号	1	2	3	4	5	6	7	8
代号	BS3150	BS3151	BS3152		BMSL			BS5117
含量,%（重量）								
乙二醇	97.45	94.5	97.5	96.7	96.4	95.9	95.35	94.4
巯基苯并噻唑					0.11			
巯基苯并噻唑钠	0.25			0.1		0.1		
磷酸	0.6			0.3		1.0		
三乙醇胺	1.7			0.9		～3.0		
硼砂			2.5	2.0	3.3			
苯甲酸钠		5.0						5.0
亚硝酸钠		0.5						0.5
偏硅酸钠					0.11			
氢氧化钙					0.04			
癸二酸钠							4.5	
苯并三唑							0.15	0.1
染料					0.002			
备注		对铝、焊锡等保护效果好					乙二醇以体积计	

表 4　美国的防冻冷却液配方[2,16]

配方名	GM6038-M（重量份数）	GM6043-M %(重量)	通用汽车公司冷却浓缩液 E %(重量)
乙二醇(干基)	1115.5	95.5	95.56
$NaNO_3$	2.5	0.1	0.10
$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	11.5	0.4	0.40
$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$	1.9		
液体硅酸钠 [SiO_2/Na_2O =3.22∶1(重量)]		0.3	0.30
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$		0.2	0.20
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	5.0		
H_3PO_4 [85%(重量)溶液]		0.15	0.15
NaOH	2.25	0.235	0.235
巯基苯并噻唑钠 [50%(重量)溶液]	6.5	0.5	0.50
甲苯基三唑钠 [50%(重量)溶液]		0.2	0.20
消泡剂①	0.5	0.05	
染料	0.05	0.005	0.005
水②		2.3	2.30
硅酸盐抗凝胶剂		0.06	
多元醇			0.05

① 商品名为 Pluronic L 61。

② 可加水以帮助盐类溶化，但防冻液的最终成分要能保证与 50%(体积)水混合后冰点为－37℃。

英国常用的发动机防冻冷却液，配方列入表 3 中[13~15]。

英国曾用大量小客车和载重汽车对按照英国标准配制的防冻冷却液进行过 15～100km 的行车试验，证明 BS—3151-59 配方最有效，它对铝、焊锡、钢、铸铁等材料的腐蚀最小。而代号为 BMSL 的、不含亚硝酸钠以乙二醇为基础的防冻液，经过在汽车上使用一年以后，其中所含缓蚀剂的组分仍未枯竭。

美国也有各种专用的汽车冷冻液配方，如表 4 所示。

1.2.2.　其它防冻液体

与汽车冷却液类似的含乙二醇的防锈防冻液体也应用在许多工业的加热或冷却装置上。

在冶金、采矿、煤炭和机械制造等工业部门，其液压机械在接近明火、高温热源或在防爆条件下操作，要求液压系统的工作液体是难燃的，由于机械设备多在露天作业，因此要求液压液是防冻的，一般采用水-乙二醇体系。按照国际标准化组织 ISO6743/4-82 对于难燃液压液的分类，水-乙二醇液压液属于 HFC 类[17,18]。这类防冻抗燃液压液，一般含 40～45%乙二醇、40～50%水，还要加入增粘剂、抗磨剂、缓蚀剂、防锈剂、消泡剂、染料等共约 15%，以达到难燃性、增粘性和防冻性[19~20]。

1.2.2.1.　工业冷却-传热液[1]　在固定式工业用发动机的冷却系统、管线加热器、融雪系统、加热系统、大型联合加热-冷却设备中，对于冷却液或传热液体的要求不如对汽车冷却液那样苛刻，可以用配有专用缓蚀剂的乙二醇溶液。这种专用缓蚀剂配方较简单，可以不断补充到乙二醇溶液中。这种缓蚀剂配方有较长的寿命，适用于既有加热又有冷却的封闭体系或排空体系，操作温度为－40℃至 135℃。

如果这种冷却-传热液有可能接触到食品，必须采用加有缓蚀剂的丙二醇溶液，一般用于已包装食品的冷冻，冷冻盘管的解冻，饮料的冷却器及太阳能家用热水器上。这种冷却-传热液还有许多其它特点，如较高的沸点，在较宽的温度范围内具有很好的稳定性、无火灾危险、热膨胀系数较小、高比热和高传热系数、低毒性（指丙二

表 5　某些防冻液压液的组成[21~22]

代　号	A,%（重量）		B,%（重量）		C,%（重量）		D,%（重量）	
基础液	水	37.1	水	40	水	30	水	35
	乙二醇	38.7	丙二醇	40	丙二醇	40	乙二醇	45
增粘剂	水溶性聚合物	9.1	聚(亚烷基)二醇	16	聚(亚烷基)二醇	20	聚(亚烷基)二醇	15
抗磨剂	2-丁氧基乙醇	10	氨基乙磺酸	4	脂肪酸	10	脂肪酸	5
	己二醇	2.0						
气相防锈剂	月桂酸二戊铵	1.0	碳酸二环己酯		吗啉		吗啉	
	亚硝酸二异丙铵	1.7						
液相缓蚀剂	巯基苯并噻唑钠	0.2	胺类		胺类		胺类	
消泡剂			聚硅氧烷		聚硅氧烷		聚硅氧烷	
着色剂	水杨酰乙醇胺	0.2	色素		色素		色素	

表 6 某些防冻抗燃液压液的性质[22~25]

牌号	中国 WG-38	日本 HWGF-1	中国 WG-46	英国 Castrol WG 46	中国 WG-5
运动粘度（40℃），mm^2/s	35.2～41.4	40.0	41.4～50.6	45.6	2.0～5.0
密度（20℃），g/cm^3	1.0以上	1.0485	1.0以上	1.0661	1.0以上
粘度指数	大于150	大于140	大于150	大于140	
倾点，℃	−50～−60	−56	−50～−60	−56	小于−50
气相锈蚀（50℃×24h）	无锈	无锈	无锈	无锈	
液相锈蚀（50℃×48h）	无锈	无锈	无锈	无级	
腐蚀试验（50℃×3h）	1级	1级	1级	1级	
热歧管抗燃试验	704℃不着火	704℃不着火	704℃不着火	704℃不着火	700℃不着火
pH值	9.0～11.0	10.5	9.0～11.0	9.4	7.0～8.5
泡沫性（24℃）					
泡高，ml	<450	320	<450	360	>350
消泡时间	<10分	8分7秒	<10分	3分36秒	<10分

醇）和无腐蚀性等。

1.2.2.2. 水-乙二醇防冻液压液 水-乙二醇防冻液压液由于价格低廉，不易燃烧，可节约能源并减轻对环境的污染，在工业发达国家中已在难燃液压液中占有极大的优势，主要用于金属压铸机、轧钢机、钢包滑动水口、油压电梯、炼焦炉门控制机构等处。某些水-乙二醇液压液的组成列入表5。

中国生产的水-乙二醇液压液，性能与国外产品相当，其中WG-38和WG-46用于冶金和机械工业的液压设备，WG-5液力传动液，可用于煤矿的液力偶合器，这些液压液的主要理化性质示于表6。

1.2.2.3. 醇醚类防冻液压液 我国煤矿的液压支架，通常采用含95%水的水包油型乳化液作为工作液压液[17]。但在冬季严寒地区使用时，为防止设备损坏，要在液压支架内改灌含乙二醇防冻液，除了要求这种防冻液具有必要的防锈性、消泡性和抗磨性外，并要求与密封材料有良好的相容性和与水包油型乳化液有良好的混溶性。除了乙二醇作为防冻组分外，还用醇醚类化合物作为防冻组分，后者配制的煤矿液压支架防锈防冻液的配方列入表7。

表 7 乙二醇蒸馏残余物①（醇醚）配制的防冻液[26]

编号	82	83
醇醚含量，%（重量）	53	35
水含量，%（重量）	42.2	60.2
苯甲酸钠 亚硝酸钠 硼砂 苯并三氮唑	3.8	3.8
表面活性剂	0.9	0.9
密度（20℃），g/cm^3	1.0613	1.0537
pH值	9.40	9.22
运动粘度（20℃），mm^2/s	7.97	4.71
倾点，℃	−55	−24
外观	绿色透明液	绿色透明液

① 乙二醇蒸馏残余物中含2.5%乙二醇，2.4%乙二醇甲醚，92%二乙二醇甲醚，其余为丙二醇醚类。

1.3. 性能及评定

防冻液的最大宗用途在于作为汽车发动机的冷却液，本节主要介绍汽车防冻液的性能。各国根据汽车的性能，对于汽车防冻冷却液都有严格的要求。例如美国材料和试验学会（ASTM）、美国汽车工程师学会（SAE）、欧洲各国和日本对于防冻液的物理、化学性质及使用性能都制定了规格标准。

1.3.1. 物理化学性质

防冻液最重要的物理性质是相对密度、冰点和沸点。一般用防冻液的相对密度与其中所含乙二醇的量关联起来，以预测防冻液的冰点。

防冻液内出现第一颗冰晶的温度叫做冰点。防冻液在冷却到其冰点以下几摄氏度后其流动才显示困难。乙二醇的水溶液在析出冰晶时体积膨胀不大，而且不生成坚硬的固体物，仅形成类似烂泥状的冰晶。但无论如何，防冻液的冰点应低于使用地点冬季最低的环境温度，以确保设备的安全运转。

由于发动机操作温度的提高，因此防冻冷却液沸点的重要性不亚于冰点。现代汽车上配备有在乙二醇沸点范围附近运转的温度报警器。因此为了获得防冻液较低的冰点和较高的沸点，一般使用含50%乙二醇的长效防冻冷却液。

防冻冷却液的pH值和储备碱度表明其化学性质。

一般要求防冻冷却液的pH值大于7(即呈碱性)。防冻冷却液的碱性程度可以更确切地用储备碱度来确定，通常以中和防冻液所需的标准酸溶液的体积表示。储备碱度是表征赋予防冻液碱性的那些缓蚀剂或其它化学药剂浓度的一种尺度，但是储备碱度的大小并不表示此防冻剂的腐蚀抑制作用的优劣，而需要通过实际试验测定。防冻液的灰分也代表其中所含缓蚀剂的一种尺度。一般防冻液的灰分低于5%（重量）。

用于测定防冻液的物理化学性质的方法如下[27]：

项　目	ASTM 试验方法
灰分含量	ASTM D1119
沸　点	ASTM D1120
储备碱度	ASTM D1121
相对密度（比重计法）	ASTM D1122
水含量（碘试剂法）	ASTM D1123
冰　点	ASTM D1177
pH值	ASTM D1287
对汽车有机漆的影响	ASTM D1882
在玻璃器皿内的起泡倾向	ASTM D1881

对于防冻液中单独的缓蚀剂组分的定量分析可有助于了解防冻液的现状，此外，了解防冻液内所含的腐蚀产物亦有助于保证冷却系统的正常运行。某些化合物的推荐分析方法[23]如下所示。

分析对象	分析方法
阴离子缓蚀剂	离子色谱法
浓缩防冻液内乙二醇含量	气相色谱法
硼、硅和金属腐蚀产物	直接电等离子光谱法
有机物、铜、黄铜和焊锡的腐蚀产物	液相色谱法

1.3.2.　使用性能评定[4,11,27~28]

为了保证防冻液能够起专门的抑制腐蚀的作用，在投入使用前应通过使用性能的综合评定，这些试验包括：玻璃器皿腐蚀试验、模拟使用试验、发动机台架试验和行车试验。

1.3.2.1.　玻璃器皿腐蚀试验　玻璃器皿腐蚀试验通常采用ASTM D1384的标准方法，仪器及金属试样的排列见图2。

按照本方法，把发动机冷却系统各种金属试片浸入被试防冻液内，并吹入空气，在88℃保持336h。本方法可以筛选出不合格的防冻液，但已通过本试验的防冻液还需经过综合性的试验，才能投入使用。

1.3.2.2.　模拟使用试验　防冻液的模拟使用试验按ASTM D2570的标准方法进行。本方法的试验设备及金属试片的排列示于图3和图4。

在88℃温度下，防冻液以一定流速循环通过由几种汽车部件组成的成套装置，经过1064h，称量贮罐内试

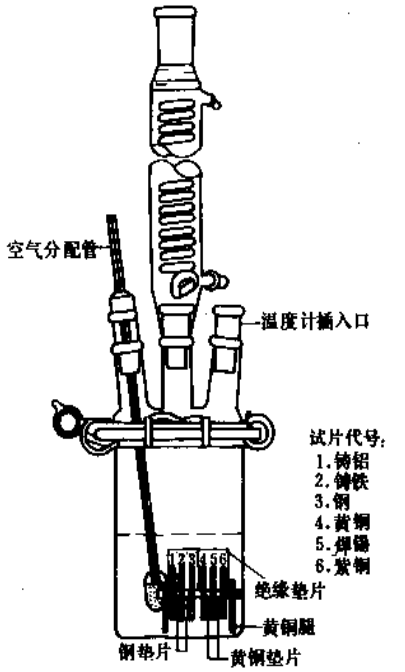


图2　玻璃器皿腐蚀试验仪器安装图

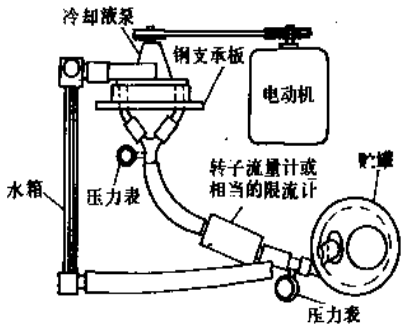


图3　模拟使用试验的设备示意图
(按ASTM D2570)

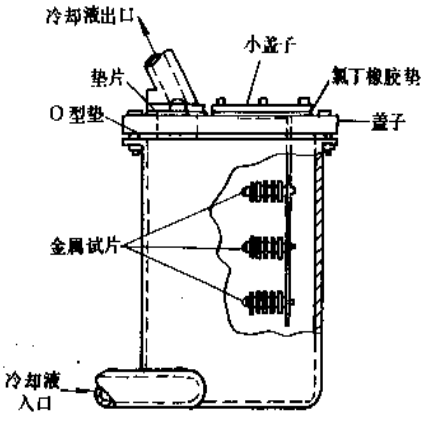


图4　防冻冷却液贮罐及试片安装方式

片的重量变化。此法比玻璃器皿腐蚀试验更接近发动机冷却系统的实际情况，但不能结论性地预测防冻液的抑制腐蚀的能力及其使用寿命。

1.3.2.3. 发动机台架试验 发动机台架试验按ASTM D2758的标准方法进行。这个试验采用一台标准的小客车发动机安装在测功仪台架上，在恒定的转速、负荷和冷却液温度条件下，运转700h。根据测定冷却液试样的变化、金属试片重量变化、冷却系统部件的变化和冷却液的起泡情况，评定这种冷却液的使用性能。

本方法可以再现冷却液在实际发动机运转条件下受到的复杂的环境和应力，并与外场试验有对应关系。

1.3.2.4. 行车试验 凡是防冻冷却液的新配方，必须在外场行驶的汽车上进行实地考验，以证明其性能是可靠的。一般按照ASTM D2847的标准方法进行行车试验。在行车试验时，把装在专用支架上的金属腐蚀试片，安放在试验汽车冷却液流动回路的半路上。试验汽车要装配广泛使用的成批生产的发动机及与其配套的散热器。当采用新汽车做试验时，建议采用能迅速积累行驶里程的出租汽车。至少需用5辆车做试验。

按照预先规定的计划检验车辆状况、腐蚀试片和冷却液的变化。应在试验前和每行驶8000km后分析冷却液的pH值、储备碱度、起泡情况和防冻效果。每行驶8000km要检验试片重量变化，一般在行驶满40000km结束试验，并再次测定试片重量。

1.3.2.5. 水泵试验 上述的各种试验不能够再现某些特殊的腐蚀类型。为了模拟冷却液对铝制水泵和定时链条盖上的气蚀-侵蚀现象，采用ASTM D2809的标准方法，可以在短期内评价冷却液中有关缓蚀剂的效果。方法规定用一个标准的汽车水泵于103kPa压力下在循环系统内泵送124℃的冷却液。水泵转速为4600r/min，调节泵前后压差以造成气蚀，在运转100h后检查水泵有无气蚀-侵蚀型的破坏。冷却液中含有硼酸盐往往能加速诱发水泵的气蚀，而磷酸盐及硅酸盐则能有效抑制气蚀。

1.4. 规格标准

各工业发达国家为了保证汽车的长期正常运转，对于以乙二醇为基础的防冻液均提出较严格的使用性能及质量指标的要求。ASTM的防冻冷却液标准规格往往被其它各国采纳或参照本国情况加以补充。美国除ASTM D3306的防冻冷却液规格外[27]，还有美国汽车工程师学会（SAE）规格[5]，美国军队规格（MIL A-46153B）[8]和美国联邦规格，各大汽车公司也都提出所用防冻冷却液的规格。ASTM D3306规定发动机冷却液能在夏季和冬季长年使用。日本的防冻液有两种规格：一种是AF型，适用于发动机冷却系统在冬季防冻；另一种是LLC型，可以全年在汽车发动机上使用，它对冷却系统金属的腐蚀性应该比冬用防冻液低50%。

表8 美国乙二醇基发动机防冻冷却液的物理和化学性质
ASTM D3306—79

性 质	规 格	ASTM 试验方法
相对密度，$d_{15.6}^{15.6}$	1.110至1.145	D1122
在蒸馏水中50%(体积)溶液的冰点，℃	−37或更低	D1177
沸点，℃		
未稀释液，不低于	148.9	D1120
50%(体积)蒸馏水溶液，不低于	107.8	D1120
对汽车漆的影响	无影响	D1882
灰分含量，%(重量)，不高于	5	D1119
pH值		
未稀释液	5.5～11.0	D1287
50%(体积)蒸馏水溶液	7.5～11.0	D1287
储备碱度，不低于	10	D1121
水分，%(重量)，不大于	5	D1123
气味	无恶臭	
色泽	有特色①	
对非金属的影响	无不良影响	正考虑中
贮存稳定性	在气温−17.8℃至48.9℃变化条件下贮存至少1年后，冷却液的浓缩液既不能影响其容器，又不受容器的影响	

① 优先考虑的色泽：绿色至蓝绿色。

表9 美国乙二醇基发动机防冻冷却液的使用性能要求
ASTM D3306—79

试 验	失重，mg/试片 不大于	ASTM方法
玻璃器皿内的腐蚀		D1384
紫铜	10	
焊锡	30	
黄铜	10	
钢	10	
铸铁	10	
铝	30	
模拟使用试验		D2570
紫铜	20	
焊锡	60	

续表

试　验	失重，mg/试片 不大于	ASTM 方法
黄铜	20	
钢	20	
铸铁	20	
铝	60	
起泡性	150ml 体积，最大消泡时间 5s	D1881
气蚀-侵蚀	水泵无点蚀、气蚀或侵蚀，评级低于 8	D2809
相容性		正考虑中

表 10　日本防冻液规格（JIS K2234—1987）[20]

项　目				规　格 1类：AF型（冬季使用）	规　格 2类：LLC型（全年通用）
冰点，℃					
50%(体积)水溶液				−34.0 以下	
30%(体积)水溶液				−14.5 以下	
30%(体积)水溶液				7.0～11.0	
起泡性[30%(体积)水溶液]，ml				4 以下	
原液	储备碱度①			实测数据	
原液	相对密度 d_{20}^{20}			1.114 以下	
原液	沸点，℃			115 以上	
原液	水分，%(重量)			5 以下	
金属腐蚀性[30%(体积)水溶液 88±2℃ 336±2h]	金属试片	重量变化，mg/m²	铸铝	±0.60	±0.30
			铸铁	±0.60	±0.30
			钢	±0.30	±0.15
			黄铜	±0.30	±0.15
			焊锡铜	±0.60	±0.30
				±0.30	±0.15
		外　观		试片上除与垫片接触部位外，没有肉眼可断定的腐蚀，无明显变化。	
		试验中起泡		泡沫不从冷凝器溢出	
	试验后液体的性状	pH		6.5～11.0	
		pH 的变化		±1.0	±1.0
		储备碱度的变化，%		实测数据	
		液　相		颜色无明显变化，液体没有发生分层、凝胶等明显变化	
		沉淀量，%(体积)		0.5 以下	

续表

项　目				规　格 1类：AF型（冬季使用）	规　格 2类：LLC型（全年通用）
循环腐蚀性[30%(体积)混合水溶液 88±3℃ 1类：336±2h 2类：1000±2h]	金属试片	重量变化，mg/m²	铸铝	±0.60	
			铸铁	±0.60	
			钢	±0.30	
			黄铜	±0.30	
			焊锡铜	±0.60	
				±0.30	
		外　观		试片上除与垫片接触部位外，没有肉眼可断定的腐蚀也没有轻微变色	
	试验后液体的性状	pH		6.5～11.0	
		pH 的变化		±1.0	±1.0
		储备碱度的变化，%		实测数据	
		液相		无明显颜色变化，液体无分层及凝胶出现	
	部件的状况	泵的密封件泵壳体的内表面及泵的叶片		运转中操作不良时，无液体泄漏及异常声音无明显腐蚀	

① 储备碱度是指将原液（指未用水稀释的不冻液）10ml，中和到 pH 为 5.5 时所需的 1/10*N* 盐酸的用量(ml)。

表 8 和表 9 列出 ASTM 提出的对以乙二醇为基础的发动机防冻冷却液的物理化学性质的要求和对其使用性能的要求。表 10 列出日本工业标准对防冻液的规格要求[20]。

1.5.　毒性及贮存[1,2,11]

由于防冻液以乙二醇作为主要组分，其毒性与乙二醇类似。乙二醇是无色、透明，稍有愉快甜味和具吸湿性的粘稠液体，能以任何比例与水互溶。防冻液中某些腐蚀抑制剂和抗氧剂对其毒性有影响，例如以前曾用含砷化合物作为腐蚀抑制剂，当然是一种有毒物质。人体外部暴露接触乙二醇时，危害甚微，对皮肤及眼睛均无影响，但皮肤长期接触乙二醇易造成轻微的浸软作用。吸入热乙二醇的蒸气或雾气是有害的，由于常温下乙二醇的蒸气压很低，呼吸中毒的危险甚微。乙二醇的急性口服毒性对于动物是比较小的，成人的口服致死量约为 100ml。1，2-丙二醇对于大动物的毒性更低，成人的口服致死量为 1L 以上，吸入其蒸气也不显示毒性。

乙二醇基防冻浓缩液的闪点约为 120℃，应作为可燃物对待。乙二醇的自燃温度为 402℃，但乙二醇的水溶液是不燃的。乙二醇基防冻浓缩液可以散装在碳钢罐内贮运，也可以贮存在涂树脂的容器、不锈钢或铝制容器

内。由于乙二醇是吸湿性的，应避免将防冻液长期开口暴露在湿空气中，以确保产品的质量指标。小包装的防冻液可装在气密的碳钢或高密度聚乙烯容器内出售，但这类包装材料只能在有限期间保证防冻浓缩液不变质，但对于含水较多的稀释防冻液则可以长期贮存。

1.6. 用 途[1~2]

防冻液的主要用途是保护汽车的冷却系统，但已愈来愈多用于其它方面。这些用途包括输油和输气管线上固定式发动机的冷却系统及其它工业冷却或加热系统需要防冻和防锈保护的机件。对于间歇式操作或可能冰冻的场合，如冷冻系统、融雪机械、热水加温系统、空调系统，太阳能装置、冷冻干燥装置和液压系统等，也要采用防冻液。此外，铁路内燃机车为了节能也愈来愈多使用防冻液。

在选择防冻液时主要考虑因素有：

a. 液体的热容；
b. 液体的粘度；
c. 该冷却（加热）系统的金属材料；
d. 该冷却（加热）系统的非金属组件；
e. 液体的可燃性；
f. 液体的毒性；
g. 其它特殊的操作考虑因素。

要根据具体情况选用防冻基础组分和缓蚀剂。对于防冻液压液，除具有满意的防冻和防锈性能外，还要含有专门的添加剂配方，以具有良好的抗泡沫性、抗乳化性、润滑性和抗磨性能[21,23,25]。

2. 除 冰 液

除冰液是指一种可以融化表面的冰霜或阻止表面形成冰霜或重新生成冰霜的液体。这类除冰液主要用于消除在停机坪上的飞机及其窗户上的冰和霜。此外，这种除冰液还可用于道路、跑道除冰及使冻结的煤块解冻等。

2.1. 飞机除冰液[1,11]

试验了许多能从飞机蒙皮表面融化冰霜的化合物，比较满意的有乙二醇、丙二醇 [57-55-6]、1，3-丁二醇 [107-88-0] 和丙三醇 [56-81-5]。有些除冰液中含二甘醇[111-46-6]、三甘醇[112-27-6]、一缩二丙二醇[25265-71-8]，但这些物质能损坏聚丙烯酸酯塑料和油漆的表面。所以乙二醇和丙二醇是最常用的防冻组分，而丙二醇除了毒性低外还具有降低该溶液低温倾点的效果，它们与缓蚀剂和湿润剂复配，有时还要加入增稠剂及少量水。有许多配方采用磷酸盐、亚硝酸盐、硼砂和硅酸盐作为缓蚀剂。湿润剂多是非离子型或阴离子型表面活性剂，配方中加水是为了使添加剂易于溶解，并降低除冰液的倾点和提高其闪点。许多配方中还要含少量苯并三唑或甲苯基三唑，以免乙二醇在贵金属制的电极上生成易爆炸的环氧乙烷，而军用飞机除冰液规格要求必须加0.5%苯并三唑或甲苯基三唑。

加温的稀释除冰液或不加热的浓缩除冰液可用来除去飞机外表面的轻微冰霜。由于除冰液的闪点较高，可以把它加热到82℃，用喷雾法把除冰液分散到飞机的外表面，也可用于除去冻雨和霜形成的冰层，但不能用除冰液防止飞机上积雪。当除冰液被融化的雪稀释后形成融雪，它又会冻结而较难除去，一般需用扫或刷等机械方法从飞机外表面清除积雪。要求除冰液对于金属如生铁、钢、铝、镁和镉镀层等无腐蚀作用，对于塑料、油漆、橡胶和飞机常用的结构材料无不良作用。

2.2. 冻结煤卸货用的冰冻调节剂[11]

冰冻调节剂是以乙二醇或缩水二醇类为基础的化学品，用于改变冰的晶体结构或穿透进入冰层或压紧的雪层内，以破坏冰和雪与物体表面的结合力。发电厂、钢铁厂、化工厂和码头在严冬卸冻结的煤块遇到很大困难，有时要用橇棍或丁字镐卸货，甚至用炸药炸开。为了防止煤块冻结，曾采用喷盐水、氯化钙溶液或喷柴油等办法，这些措施既耗资巨大又不实用。但只要在煤进入翻斗或自卸卡车之前，向传送带上输送的煤块喷洒冰冻调节剂，这样就可使煤块表面的冰晶比较松软，只要稍为施加压力，煤团就能破碎。

这种冰冻调节剂主要含有聚乙二醇和无机盐类，有时还加入某些在结构上能削弱冰晶的聚合物，包在煤块的周围。

2.3. 破坏冰结合力的化学品[11]

破坏冰的结合力的化学品以乙二醇为基本组分，加上水、尿素、缓蚀剂和表面活性剂。这种化学品与氯化钠或氯化钙类似，可以使附着在马路、人行道、阶梯、坡路和飞机跑道上的冰变软。但是，这种化学品没有氯化钠的有害作用，不会腐蚀铁、钢、铝、镁、镉和铜等材料，对混凝土无害，不危害植物，并且对于水的污染减到最低程度。这种化学品在冷的状态下喷到新生成的冰层上效果很好。它起两种作用：作为除冰剂可以破坏冰与车道或人行道之间的结合力；作为防冰剂在暴风雪或冻雨来临之前喷洒，可以防止道路结冰。

参 考 文 献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 3, pp. 79~95, 1978.
[2] "Ullmann", 5th ed., vol. A3, pp. 23~31, 1985.
[3] Southwest Petro-Chem Division, "Petro-Chem Technical Letter", Jan./Feb./Mar., 1983.
[4] Howard, F. L. et al., "Automotive Antifreezes", p. 576,

National Bureau of Standards Circular, 1956.
[5] "1984 SAE Handbook", vol. 1, p. 11, pp. 118～111, p. 122, Published by Society of Automotive Engineers, Inc., 1984.
[6] Timmermans, J., "Physico-chemical Constants of Binary Systems", Interscience, New York, 1960.
[7] 陈镜泓、李基森等，化学世界，23(12)，357～359(1982)。
[8] 金中令，合成润滑材料，15(1)，45～49(1988)。
[9] Von Hamann, W., Wulf, H. J., *Metalloberfläche*, 37(11), 467～472(1983).
[10] Diebel, K., *Seifen-öle-Fette-Wachse*, 105(19), 573～577 (1979).
[11] Rueping, C. F., *Lubrication*, 65(3), 25～39(1979).
[12] 徐缵有，精细石油化工，(1)，45～48(1988)。
[13] Weibull, B. J. W., *Brit. Corrosion J.*, 1(7), 255～263 (1966).
[14] Dulat, J., *Brit. Corrosion J.*, 3(4), 190～196(1968).
[15] Butler, G., Mercer, A. D., *Brit. Corrosion J.*, 12(3), 171～174(1977).
[16] Rowe, L. C. et al., *Material Performance*, 22(6), 17～23 (1983).
[17] 吴邦强、葛盛年主编，《设备用油与润滑手册》，第1版，第五章，煤炭工业出版社，北京，1989年。
[18] 岡田美津雄，トライボロジスト，34(8)，581～586 (1989).
[19] 岩宮保雄，潤滑，32(8)，534～539(1987).
[20] 肖新文，石油商技，(1)，18～23(1990)。
[21] 田中和雄，潤滑，24(8)，509～512(1979).
[22] 徐建平，合成润滑材料，16(3)，34～39(1989)。
[23] 王祖安，石油商技，(4)，10～13(1989)。
[24] 朱韶勇，合成润滑材料，(2)，8～13(1990)。
[25] 王祖安，石油商技，(4)，11～14(1990)。
[26] 石油化工研究院等，石油炼制，(6)，11～14(1978)。
[27] "1990 Annual Book of ASTM Standards", vol. 15. 05.
[28] 李殿斌，石油商技，(6)，10～13(1988)。
[29] 日本規格協会，"JIS ハンドブック"，石油，12(1989).

fanghuo yu miehuo

防火与灭火 Fire Prevention and Extinction

见工厂安全；阻燃剂。

fanglaoji

防老剂 Antioxidants

见光稳定剂；聚合用助剂；抗氧剂和抗臭氧剂；热稳定剂；橡胶配合剂。

fangshuailaoyao

防衰老药 Antiaging Drugs

见记忆增强剂和防衰老药。

fangshuiji he kangyou/shuiji

防水剂和抗油/水剂　Waterproofing and Oil/Water Repellent Agents

赵国玺　北京大学

1. **概述** …… 207
2. **抗油/水作用原理** …… 208
2.1. 液体在固体表面上的行为 …… 208
2.2. 接触角与抗油/水性 …… 208
2.3. 临界表面张力 …… 209
2.4. 毛细孔中的润湿 …… 209
2.5. 表面活性剂的抗水/油作用 …… 210
3. **在混凝土等结构材料中的应用** …… 210
3.1. 防水 …… 210
3.2. 抗水 …… 210
3.2.1. 聚硅氧烷抗水剂 …… 210
3.2.2. 玻璃纤维表面 …… 211
3.2.3. 玻璃-树脂界面 …… 211
4. **在纺织工业中的应用** …… 212
4.1. 防水整理剂 …… 212
4.2. 抗水(油)整理剂 …… 212
4.2.1. 有机金属络合物 …… 212
4.2.2. 蜡乳液 …… 212
4.2.3. 吡啶化合物 …… 212
4.2.4. 羟甲基酰胺 …… 213
4.2.5. 树脂基整理剂 …… 213
4.2.6. 聚硅氧烷 …… 213
4.2.7. 碳氟化合物 …… 214
4.3. 抗水(油)效果与纤维结构 …… 215
4.4. 纤维表面改性 …… 216
4.5. 试验方法 …… 216
5. **在纸张及纸板处理中的应用** …… 217
5.1. 防水 …… 217
5.2. 抗水 …… 217
5.2.1. 内(部)上胶 …… 217
5.2.2. 表面上胶 …… 217
6. **在皮革处理中的应用** …… 218
参考文献 …… 219

1. 概　述

材料的防水、抗水问题，在生活与生产中可经常见到。所谓防水，一般是指在多孔性材料外部涂以水不溶性涂层，形成连续的膜，使水及水蒸气皆不能透过（即使在加压时）而进入材料内部。所用成膜的试剂或材料即是防水剂或防水材料。抗水则指对多孔性材料加以表面疏水处理，使之可透过水蒸气而不透水（未加足够压力时）。表面疏水处理用的试剂即为抗水剂。橡胶雨衣、油布、油纸及油毡所起的作用即防水作用；橡胶、桐油、树脂及沥青等即为防水剂或防水材料。防雨布则具有抗水（而非防水）的性质，所用的纤维表面处理剂即为抗水剂。抗水作用后来发展到抗油作用，即水不溶的一般油类亦不能透过多孔性材料，而油的蒸气却可以透过。有抗油作用的材料也有抗水作用，而且更强；所用的表面处理剂即为抗油/水剂。

建筑材料和纺织品的防水与抗水处理，是生产、生活中大量存在的重要问题，有久远的历史。其它诸如造纸工业以及皮革工业中，材料的防水与抗水亦为生产中增加品种、提高质量的重要一环。特别是为了维持材料的多孔、透气性质，抗水处理的问题就更为突出，自简单的表面上油发展成多种多样抗水剂在表面上的吸附和表面化学反应，从而获得更佳的抗水效果。纤维纺织物的防水和抗水处理即是如此。在本世纪初进行了大量抗水的研究和应用。第二次世界大战以前主要采用铝皂及石蜡乳液作为纺织物抗水剂；大战以后，逐渐发展出效果更好更耐洗的锆化合物，以及钛、铬的长链脂肪酸络合物；而有名的 Du Pont 公司产品“Zelan”即为当时发展出来的一种十分耐洗的抗水处理剂，至今仍在应用。纤维纺织物的许多抗水剂，在建筑材料、纸张、皮革等工

业中，也有广泛的应用。随着硅有机化学和氟有机化学的发展，出现了含硅氧烷链及碳氟链的优良抗水剂，除了使被处理材料获得更好的抗水性外，还赋于材料一些其它性能，如脱模、抗粘，柔软、防污作用等。特别是碳氟化合物处理剂，同时具有抗水又抗油的特性，是其它处理剂所不能相比的。

关于抗水作用的讨论（尤其是在纺织工业中的应用），在早期有关表面活性剂的专著[1~3]中已有论述；在60年代出版的文献［4］中，讨论尤为详尽。至于抗水、抗油作用的原理，则在文献［5］中有较为全面的介绍。

本文主要叙述各种防水及抗油水剂在建筑材料、纺织工业、纸张及皮革处理中的应用。首先简要讨论抗油/水作用的基本原理，以之作为理论根据，结合具体实例，阐明防水及抗油/水剂在各种实际应用中的作用。

2. 抗油/水作用原理

2.1. 液体在固体表面上的行为

液体与固体接触时，体系的能量会发生变化，在一般实践中，这种接触过程就是固体表面上的气体被液体所取代，称为润湿。润湿过程在实际上可分为沾湿、浸湿和铺展三类[5]。沾湿是指液体与固体接触时，液/气界面和固/气界面消失而固/液界面生成的过程。如果接触面积为单位值，则此过程中体系自由能降低值（$-\Delta G$）应为

$$-\Delta G=\gamma_{SG}+\gamma_{LG}-\gamma_{SL}=W_a \qquad (1)$$

式中，γ_{SG}、γ_{LG}和γ_{SL}分别为气/固、气/液和固/液界面自由能。W_a称为粘附功，是粘附（在此即沾湿）过程体系对外所能作的最大功。显然此值越大，表示体系自由能降低越多，则固/液界面接合越牢固。故粘附功是固/液界面结合能力及两相分子间相互作用力大小的表征。如果这个过程中的固体换为液体时，则式（1）变为

$$-\Delta G=\gamma_{LG}+\gamma_{LG}-0=2\gamma_{LG}=W_c \qquad (2)$$

W_c称为内聚功。它反映出液体自身结合的牢固程度，是液体分子间相互作用力大小的表征。

浸湿是指固体浸入液体中的过程。洗衣时把衣服泡于水中即为此种过程。此过程的实质是固/气界面为固/液界面所取代，未涉及液体表面的变化。浸湿面积为单位值时，过程的自由能降低为

$$-\Delta G=\gamma_{SG}-\gamma_{SL}=W_i \qquad (3)$$

W_i称为浸湿功，反映液体在固体表面上取代气体的能力。在铺展作用中它是对抗液体收缩表面的能力（液体表面张力）而产生铺展的力量，故又称粘附张力，常以A表示。

铺展是指液体接触固体后能自行展开，形成均匀薄膜的过程。此过程的实质，是在以固/液界面取代固/气界面的同时，液体表面（液/气界面）也同时扩展（图1）。当铺展面积为单位值时，体系自由能降低为

$$-\Delta G=\gamma_{SG}-(\gamma_{SL}+\gamma_{LG})=S \qquad (4)$$

S称为铺展系数。式(4)也可写成

$$S=(\gamma_{SG}-\gamma_{SL}+\gamma_{LG})-2\gamma_{LG}=W_a-W_c \qquad (5)$$

$S\geqslant 0$时，液体可以在固体表面上自动展开；自式(5)可知，这也就是$W_a\geqslant W_c$；即固-液粘附功大于液体内聚功时，液体可自行铺展于固体表面，同样，式（4）可表示为

$$S=(\gamma_{SG}-\gamma_{SL})-\gamma_{LG}=A-\gamma_{LG} \qquad (6)$$

$S\geqslant 0$时，$A\geqslant\gamma_{LG}$；即固-液粘附张力大于液体表面张力就能发生铺展。

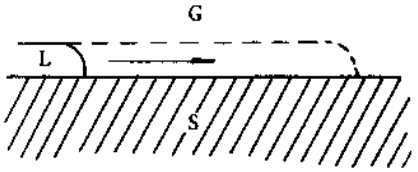


图1 液体在固体上的铺展

G－气相；L－液相；S－固相

综上所述，可以看出，液体在固体表面上的行为，表现为润湿。不论何种润湿，均是界面现象，其过程的实质都是界面性质和界面能量的变化。三种润湿发生的条件为：

沾湿： $W_a=\gamma_{SG}-\gamma_{SL}+\gamma_{LG}\geqslant 0$

浸湿： $W_i=\gamma_{SG}-\gamma_{SL}\geqslant 0$

铺展： $S=\gamma_{SG}-\gamma_{SL}-\gamma_{LG}\geqslant 0$

由此可以看出，对于一定体系，$W_a>W_i>S$，亦即能铺展则必能沾湿、浸湿。反之，则不然。所以铺展的标准是润湿的最高标准。自原则而论，根据有关界面能的数值，即可判断上述各类润湿过程能否进行，再通过改变相应界面能的办法，就可以达到所需的润湿效果。但实际上并非易事。如何改变各种界面能已是十分复杂、困难，更何况在三种界面中，只有γ_{LG}可以方便地测定；于是应用上述判据不易。然而，对于液体未能在固体表面完全展开成膜的情况，在180多年前，就已找出了液滴在固体表面形成的接触角与有关界面张力之间的关系，可作为研究润湿现象的方便途径。

2.2. 接触角与抗油/水性

液体滴于固体表面时，或铺展成膜，或形成一液滴

停留在固体表面（图 2）。自固/液界面经过液体内部到

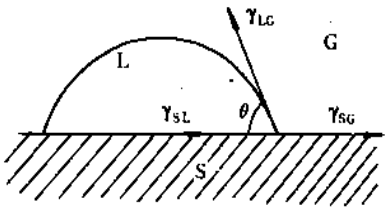


图 2　液滴的接触角

气/液界面（投影三相交界点切线，见图 2）的夹角称为接触角，以 θ 表示。平衡接触角与固/气、固/液、液/气界面自由能之间有下列关系：

$$\gamma_{SG}-\gamma_{SL}=\gamma_{LG}\cos\theta \tag{7}$$

这是 19 世纪初 T. Young 提出的，可以看作三相交界处三个界面张力平衡的结果，习惯上称为杨氏方程，也叫做润湿方程。

将式（7）与式（1），（3），（4）联合，即得如下结果。

$$W_a=\gamma_{LG}(1+\cos\theta) \tag{8}$$

$$A=\gamma_{LG}\cos\theta \tag{9}$$

$$S=\gamma_{LG}(\cos\theta-1) \tag{10}$$

由此看出，接触角的大小可以表示润湿性，即 $\theta\leqslant180°$ 时，$W_a\geqslant0$，发生沾湿；$\theta\leqslant90°$ 时，$A\geqslant0$，发生浸湿；$\theta\leqslant0$（或不存在）则 $S\geqslant0$，发生铺展。一般以 $\theta=90°$ 为润湿与否的界限，$\theta<90°$ 叫润湿，$\theta>90°$ 叫做不润湿，θ 越小润湿性越好，θ 不存在或为零时则是铺展。因此，自接触角的测量可以方便地判断一液体在固体表面上润湿的程度，亦即可判断出固体表面的抗液性（液体为油，则是抗油性；为水，则是抗水性）。

2.3.　临界表面张力[5]

根据上述润湿方程可知，表面能高的固体更易被液体润湿。一般而论，无机固体如金属及其氧化物、硫化物和盐等，表面易被一般液体润湿，称为高能表面。固体有机物及高分子聚合物表面则称为低能表面，其润湿性质随固、液两相成分与性质的不同而有很大差异。

Zisman 等人[6,7]发现，同系物液体（如烷烃）在同一固体上的接触角随液体表面张力降低而变小。以 $\cos\theta$ 对表面张力（γ）作图，可得一直线；直线延长至 $\cos\theta=1$ 之处的相应表面张力叫作此固体的润湿临界表面张力，简称临界表面张力，以 γ_c 表示（图 3）。它的意义是：在该液体同系物中，凡表面张力大于 γ_c 者，皆不能在此固体表面上自行铺展。如果用非同系物的各种液体，通常也可得一直的窄带（$\cos\theta-\gamma$ 关系）（图 3 中的阴影部分）。窄带延长至 $\cos\theta=1$ 处时，相应的 γ 下限即为 γ_c，表示固体润湿性质的经验参数。γ_c 值越低，能在此固体表面上铺展的液体越少，其润湿性越差。

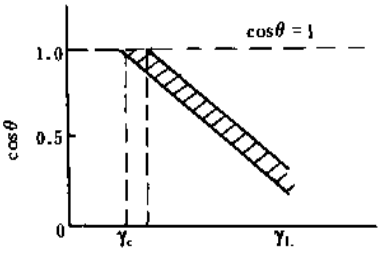


图 3　固体的润湿临界表面张力

聚四氟乙烯、石蜡、聚乙烯和尼龙 66 的 γ_c 值分别为 18，26，31 和 46mN·m^{-1}，水不能在这些表面上铺展；对于聚四氟乙烯表面，甚至低表面张力的有机液体（如汽油、辛烷、酒精等）也不能在其上铺展，所以此种表面同时具有抗水、抗油性质。

水能在玻璃、金属表面上铺展，有好的润湿性能。但若表面有“油污”，其量仅需一单分子厚，则水即不能在其上铺展。如果“油污”是碳氟链化合物（如全氟月桂酸）单分子层，则一般有机液体也不能在其上铺展。这就是实际应用抗油/水剂的原理根据。

2.4.　毛细孔中的润湿

能够润湿固体表面的液体（$\theta<90°$），就会在固体毛细管中上升至一定高度（如水或有机液体在玻璃毛细管中上升）；而不润湿的液体（$\theta>90°$）则在毛细管中的高度低于管外（如把玻璃毛细管插入水银中，即发生此种情况）。所以能润湿固体的液体可以自发地浸透多孔性固体；不能润湿固体的液体则必须加压才能进入多孔性固体的毛细孔。

附加压力大小与液体表面张力、接触角及毛细孔半径（r）有如下关系：

$$\Delta P=-2\gamma_{LG}\frac{\cos\theta}{r} \tag{11}$$

由此可见，$\theta>90°$ 时，ΔP 为正值，即附加压力大于此值时，液体才能进入毛细管；毛细管越细，液体表面张力越大，则所需附加压力越大。$\theta<90°$ 时则液体不须加压即可自动渗入毛细孔中。因此，欲使多孔性材料（如混凝土、砖等建筑材料以及纺织物等）具有透气不透液的性质，就需要改变这些材料的表面，使其 γ_c 降低得越多越好，液体在其上的接触角可大于 90°；于是这种多孔性材料不易被液体渗入，起到防液的作用。

2.5. 表面活性剂的抗水/油作用

液体在固体表面上接触角的大小表明了固体表面的疏液程度，也就是表面抗液性的一种衡量。表面活性剂的两亲分子（见表面活性剂和洗涤剂）吸附于固体表面，易于形成定向排列的吸附层，使固体的表面能降低，液体在固体表面上的接触角变大，固体表面的润湿性质发生变化。这一方法经常用于高能表面，以达到抗水、抗粘的目的。此时表面活性剂分子的定向，是以其极性基朝向固体、非极性基朝向气相（或液相）。于是固体表面暴露出的是碳氢等基团，具有低能表面的特性，显示出抗水作用。

一般固体表面在水中常带有负电荷，故阴离子表面活性剂不易吸附，而阳离子表面活性剂则易通过正、负电荷相吸定向吸附于表面。因此，用作抗水剂的表面活性剂常是阳离子性的，而阳离子表面活性剂一般也不能作为洗涤剂应用[8]。矿物浮选中，铵盐（RNH_3Cl 等）作为硅酸盐矿物的捕收剂，黄药（ROCSSNa）作为硫化物矿的捕收剂和脂肪酸（RCOOH）或其钠盐作为金属氧化物等的捕收剂，都是通过表面活性剂在固体表面定向吸附而使表面变得疏水的例子[9]。

如果在固体表面吸附硅氧烷或碳氟链表面活性剂，或使这些化合物在表面上形成薄膜，则可得到更好的抗水表面，而氟表面膜更有抗油的作用，它们的临界表面张力可低达～6mN·m^{-1}（全氟月桂酸单分子层[10,11]），辛烷在这种表面上的接触角大到～70°，油类液体完全不能在上面铺展。

3. 在混凝土等结构材料中的应用

大多数混凝土、砖瓦等硅酸盐建筑材料都是多孔性物质，所以它们是相当好的隔热保温材料，又有一定的透气性，可以为人们提供一个卫生、安全、舒适的生活环境。然而，它们的表面很容易被水润湿，由于多孔的缘故，水也很容易通过毛细作用渗透到内部，引起建筑物内部湿度过大。同时，如果毛细孔中充满了水，气体交换完全隔断，隔热、保温的作用也大为减小，为了保持足够的隔热作用，墙壁的厚度就必须大大增加，这是十分不经济的。长时间的潮湿会导致建筑材料的损坏：墙壁外部不断的浸湿和变干使之受到很大应力，从而产生裂隙，变得很脆，裂隙又增加了吸水量，进一步加大材料损坏的危险。

自上述情况可看出建筑材料防水、抗水的重要性。“防水”是指水和水蒸气完全不能透过材料。例如，屋顶盖上油毡再铺以沥青，则水和水蒸气皆不能透过表面。对于墙壁，不能采取防水措施，否则不能使上述问题得到解决；而应该使材料透气但不透水，即使表面变得不被水润湿而毛细孔仍然畅通，这就是“抗水”作用。

3.1. 防 水

防水用的材料，一种是片材，如油毡、铅皮，以及聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁基橡胶等高分子材料片材。一种是在建筑材料表面上的涂层，如各种油漆涂料。另一种是密封层料，如焦油、沥青、乳胶涂料等，把建筑材料颗粒混合粘接成为防水层[12]。应用防水层时须具体考虑混凝土等建筑材料的结构的需要，避免使水分包藏于墙内而不易蒸发、干燥的情况。

3.2. 抗 水

要使建筑材料透气而不透水，就必须改变材料的表面性质，使之变得疏水。一种方法是在原料（如水泥）中加入疏水性物质，可以是无机物，如白垩、硅藻土、滑石等，也可以（大部分）是有机物，如矿物油、沥青乳液、蜡乳液，以及脂肪酸皂（钙皂）等。这样混合后形成的材料不但有抗水作用，也能减少渗入水的冻结，防止产生裂隙。另一种方法是材料表面的抗水处理（应用抗水剂）。一般的抗水剂有天然油脂、蜡、皂以及硅油等。例如，桥梁路面可用亚麻油处理以防止水分冻结-融化循环引起的碎裂、剥落，混凝土地面的打蜡处理使之高度抗水（一般地板打蜡也是同样的抗水处理）。

3.2.1. 聚硅氧烷抗水剂

聚硅氧烷是建筑材料的一种比较理想的抗水剂，它能很好地防止水的渗入，但又保持了原有的透气性，聚硅氧烷的处理并不改变材料的孔结构。聚硅氧烷作为抗水剂的一个有利因素，是其化学结构与硅酸盐的相似性。这就导致聚硅氧烷与硅酸盐材料表面有较牢固的结合，形成的表面抗水膜比一般的有机抗水剂（如蜡及油脂）有更高的强度。聚硅氧烷表面膜的临界表面张力也比一般抗水剂表面膜低，故有最优良的抗水性能。

聚硅氧烷应用于建筑材料抗水的方法有二：(1) 以甲基硅氧烷酸钠（或钾）水溶液或硅树脂的有机溶剂溶液浸润建筑材料；(2) 将固体建筑材料膏体混以甲基倍半硅氧烷（$[CH_3SiO_{3/2}]_n$）的不溶粉末。甲基硅氧烷酸钠水溶液的作用原则上是经大气中二氧化碳与之反应而生成不溶的硅氧烷聚合物：

$$2CH_3Si(OH)_2ONa+CO_2+H_2O\longrightarrow 2[CH_3Si(OH)_3]+Na_2CO_3$$

$$n[CH_3Si(OH)_3]\longrightarrow (CH_3SiO_{3/2})_n+(3/2)nH_2O$$

此法有利之处是经济、简单；不利之处是二氧化碳的反应较慢，此水溶性硅化合物在未变成聚甲基硅氧烷之前易被雨水冲洗掉。另外，若建筑材料中仍有石灰残留，则吸收二氧化碳，以致上述反应不能进行。残留石灰的有害作用可通过以碳酸铵作基料的预处理而消除[13]。

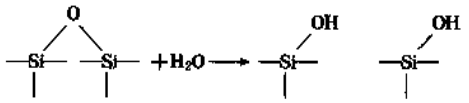
建筑材料表面上的疏水膜也可以用已经预缩合的聚

有机硅氧烷制成。材料浸渍了有机硅聚合物的有机溶剂溶液后，晾干即得疏水表面膜。此法对于含有石灰的建筑材料亦有效。溶剂蒸干后，预缩合的聚硅氧烷中的硅醇基最后将进一步缩合形成新的硅氧烷键，故得到的表面硅树脂膜不断硬化。有机溶剂溶液的优点是不但能很快形成疏水膜和不受 $Ca(OH)_2$ 存在的影响，而且能重复应用于同一基料，一次次将已形成的表面膜溶解而深入迁移到内部深处，取得更好抗水效果。其缺点则是使用有机溶剂。曾经尝试使用水乳液，但效果不佳，在表面容易破乳，不能渗入到内部。三乙氧基（及三甲氧基）硅烷、有 OH 端基的二甲基硅氧烷及少量有机锡催化剂的甲苯溶液，可涂于混凝土表面；有机硅化合物在常温即可交联聚合，形成有良好抗水效果的涂层[14]。

砂浆、灰膏中加入高分散的固体甲基倍半硅氧烷后得到的建筑材料有很好的抗水作用。极细的甲基倍半硅氧烷颗粒是将甲基氯硅烷在潮湿大气中喷雾分散得到的，其初级粒子为球状，直径为 0.2～0.5μm。这样得到的聚合物分子量很大，不溶于有机溶剂；化学稳定性非常好，故可与石灰混合而不致分解，这种聚硅氧烷粒子均匀地分布于整个基料中，而非形成连续的膜。然而，由于粒子很小，单位表面积的聚硅氧烷粒子数极大，故此其抗水效应与连续表面膜相同。

3.2.2. 玻璃纤维表面

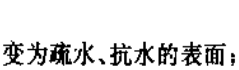
玻璃纤维表面亦即玻璃表面。从最一般的意义而言，玻璃包括所有非晶性固体物质。然而通常所说的玻璃是指硅酸盐一类。一种最普通的用于纺织及结构材料的玻璃纤维，其玻璃组成为 54%SiO_2，17%CaO，15%Al_2O_3，8%B_2O_3，5%MgO；是一种硼硅酸盐，称为“E 玻璃”[15]。更新的一种是“S 玻璃”，成分为 65%SiO_2，25%Al_2O_3，10%MgO。拉出的纤维有特别高的抗张强度[16]。这些玻璃纤维广泛用于玻璃纤维增强塑料（如“玻璃钢”）中。不论玻璃的成分如何，实验中发现表面性质基本上反映了 SiO_2 的部分，即暴露于表面的是硅氧基 $\overset{|}{-}O-Si-O-Si\overset{|}{-}$，理论上可以说是相当于石英玻璃断开的表面。表面硅氧基可与水结合生成硅醇：



石英玻璃表面 OH 基的分布情况可以说是与硅酸盐玻璃表面化学有密切关系的一个基本问题，从而与玻璃表面性质相关联。

玻璃表面一般认为是高能表面，一般的液体（包括水）皆能在其上铺展。经仔细深入的研究发现，随表面结构的变化，无氢键结合的液体（如亚甲基碘）可以不铺展，在表面上有接触角[17～19]。这说明玻璃表面在一定条件下是低能表面。亚甲基碘（表面张力～58mN·m^{-1}）在干净的石英玻璃表面（在 133.32×10^{-10}Pa 即 10^{-10}mmHg 的超高真空条件下）的接触角为零（无接触角）；有少量水蒸气存在时（相对湿度～1%），接触角为 13°；以后随湿度增加，接触角变大，直到相对湿度为 95%时，接触角变为 36°。此角度与 CH_2I_2 在液体水表面的接触角 37°相当，所以可以认为在高相对湿度时，玻璃表面发生了水的多分子层吸附。细致研究二氧化硅的表面得出，真空烘烤后的表面大致含有硅醇基和硅氧基各一半，CH_2I_2 在上面的接触角为 0°；吸附水气使表面全部是硅醇基时，接触角为～10°；更多水的吸附（但其量在单分子层之内）使接触角自 11°变至 20°；大于 20°的接触角则归之于水在表面上发生了多分子层吸附。

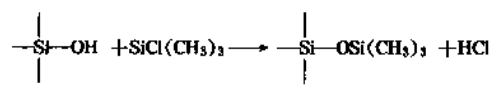
自上述情况可以看出，在一般情况下，玻璃表面有相当量的 OH 基，它是亲水的，水在表面上能够很好地铺展；而在湿度较大的情况下，则表现为非极性液不能够在其上铺展的、表观上的“低能”表面。正是由于 OH 基的存在，玻璃表面可通过 H－键结合或化学反应的方式，



变为疏水、抗水的表面；如 —Si—OH ····· O—C_8H_{17} 及 —Si—O—$Si(CH_3)_3$ 表面基团生成，表面就具有抗水性。

3.2.3. 玻璃-树脂界面

玻璃纤维是玻璃增强塑料中的主要增强材料。玻璃增强塑料利用了玻璃的高抗张强度，而消除了其脆性和弱抗冲击性。但增强塑料的优良性能还依赖于树脂与玻璃纤维之间的粘附。粘附不良则降低抗张及抗压强度。玻璃纤维表面的亲水性导致 H_2O 吸附（与硅醇基形成强氢键），并因碱金属及其它离子的存在而加强，从而引起水进入玻璃-树脂界面，减弱粘附，造成材料强度降低。未经处理的玻璃表面本身与树脂的粘附也不强。使玻璃表面变为亲油性（即增加抗水性）可加强与树脂的粘附，保持玻璃加强塑料的优良性能。一个加强粘附，防止材料强度减弱的方法，就是在玻璃纤维表面形成一层结实的疏水涂层，起抗水作用，不易吸附水而易与树脂粘接。能形成这种涂层的物质就是偶联剂。三甲基氯硅烷即是一种简单的偶联剂，它可以通过形成硅氧键而化学吸附于玻璃表面：



于是就形成了盖满 CH_3 基的疏水表面，但 CH_3 基与一般加强塑料中的树脂作用不强（有 CH_3 基的表面是低能表面），故 $SiCl(CH_3)_3$ 不是有用的偶联剂，具有双功能（一端与玻璃表面、另一端与树脂结合）的化合物才是优良的偶联剂，它成为玻璃表面与树脂之间的分子桥[20]，与

玻璃表面及树脂皆形成化学键。乙烯基三乙氧基硅烷即是含有不饱和双键的优良偶联剂，它的 —CH═CH_2 基可以和树脂中可能存在的 —C═C— 相互共聚，这样就使玻璃表面的“涂层”既是玻璃的一部分，又是树脂的一部分（均发生化学键合），玻璃纤维与树脂的结合强度极高[21]。另一例子是γ-氨基丙基三乙氧基硅烷作为玻璃纤维增强环氧树脂的偶联剂。乙氧基与玻璃表面反应形成表面化合物，然后氨基与环氧树脂的功能基反应而完成化学键合（见图4），得到高强度的玻璃纤维增强塑料。

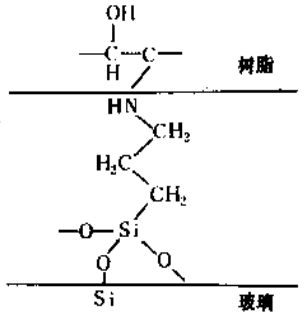


图4 处理玻璃与环氧树脂的化学键合

不是所有的增强塑料都需要化学键合。如用上述$(CH_3)_3SiCl$以及$(CH_3)_3SiOCH_3$等物处理过的玻璃纤维，也可用于聚硅氧烷合成橡胶中作为补强填料[22]。在此，树脂与表面的作用不是化学反应，而是由于容易润湿而粘附较牢，水气也不易进入界面层吸附，减少强度疲劳现象。

4. 在纺织工业中的应用

防水及抗水（油）剂在纺织工业中有广泛的应用，主要是用于防织品的防水、抗水（油）。很早以前就用油脂、蜡、沥青来涂膜防水，晚些时候则发展到应用硫化天然橡胶作为防水涂层。至本世纪中期以后逐渐发展出比较耐洗（水洗及干洗）的抗水剂。以抗水剂处理的纺织物具有透气而不透水的特性，制成的雨衣穿着舒适，越来越有更大发展。

4.1. 防水整理剂

纺织物的防水处理是用成膜物质涂布于纺织物上，填满孔隙，防止水及水蒸气透过。常用的成膜物质包括清漆、橡胶、蜡、沥青、硝基纤维素以及其它塑料材料，连接成一片的不溶于水的膜，起到完全防水的作用。但由于纺织物经防水处理后有不透气的缺陷，故在近年来防水涂层多用于帐篷等工业用材料，而较少用于一般的日用纺织材料。一般的防雨布多采用抗水（油）处理，使之具有透气而不透液的性能。

4.2. 抗水(油)整理剂

碳氟链化合物在固体表面上的涂层或单分子层具有很低的润湿临界表面张力值，因此一般液体不能在此种表面上铺展；无论水或油，在其上皆形成相当大的接触角。因此，这种整理剂有疏水又疏油的作用，在所有整理剂中是极其独特的。它在纺织物上的耐水洗和干洗的性质也是在各种整理剂中最优良的。现今在发达国家中，碳氟化合物整理剂占所有整理剂销售量的大部分。在美国，1975至1980年间碳氟化合物的用量约占所有抗水（油）剂的一半，其价值（以美元计）则占约90%。除碳氟链化合物外，其它碳氢链类疏水整理剂则仅有抗水作用而无抗油作用。

抗水整理剂大致可分为七类：(1) 有机金属络合物；(2) 蜡乳液；(3) 吡啶化合物；(4) 甲基醇酰胺；(5) 树脂基整理剂；(6) 聚硅氧烷；(7) 碳氟链化合物。七类整理剂还可以相互复配、混合使用。

4.2.1. 有机金属络合物

这是一类较早应用的抗水整理剂。最早是将硬脂酸铝沉积到纤维上。先将纺织物放在肥皂稀溶液中浸透，然后再经过铝盐溶液，在纤维表面形成脂肪酸铝薄膜，产生抗水性[23]。此种膜虽有显著的抗水性，但不耐水洗与干洗。以后发现锆盐化合物有较强的抗水性[24]，与蜡乳液复配后抗水性更好。锆氧化物本身在纺织物上的沉积层也有不错的抗水性（有些稀土金属氧化物也是如此）[24,25]。更晚一些发展出来的钛及铬与长链脂肪酸的络合物亦有强抗水性和耐洗性，但对碱及某些洗涤剂和肥皂比较敏感，铬络合物的绿色也对纺织物的色调有影响。有机金属络合物在纺织工业中市场较小。

4.2.2. 蜡乳液

蜡乳液是一种广泛应用的价格低廉的抗水剂；整理纺织物时也不需要加热处理，使用方便，所以曾有较大的市场。但由于其膜强度较差，在纺织物上的附着力弱，不耐洗涤，因此自50年代起市场逐渐缩小（性能优越的新型抗水剂、特别是碳氟化合物这类抗水/油剂的开发成功自然是主要原因）。蜡乳液常常与铝盐或锆盐一起复配使用，可以得到较好的抗水性能；与锆盐复配的膜有较高强度[24]。

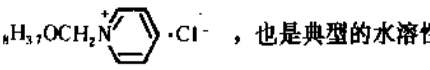
4.2.3. 吡啶化合物

第一个成功的耐洗的抗水整理剂是有名的“Zelan”，其结构式为 $C_{17}H_{35}CONHCH_2-N^+$（吡啶环）$\cdot Cl^-$，是水溶

性物质（季铵盐）。以 Zelan 水溶液浸湿纺织物，加以干燥并在 135～205℃加热处理，发生表面反应而生成 $C_{17}H_{35}CONHCH_2$·基与纤维素表面的 OH 基结合而得的醚，或是生成高熔点的、蜡状的抗水性物质：亚甲基二硬脂酰胺[26,27]

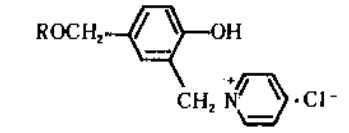
$$(C_{17}H_{35}CONH)_2CH_2$$

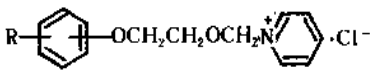
这两种物质长碳氢链在纤维表面的定向排列赋予纺织物抗水性，与纤维表面的化学结合（生成长碳氢醚链）则大大增加膜的强度。与Zelan类似的化合物的结构式是



，也是典型的水溶性表面活性剂，在纤维表面经加热处理后即得水不溶的、耐洗的抗水性表面膜。

相似的吡啶或其它季铵盐，如：





以及 $ROCH_2OCO-CH_2N^+$（吡啶环）$\cdot Cl^-$ 等，皆有应用[28]。

由于此类化合物的合成中间产物有较大毒性，本身气味又不佳，处理后尚需洗涤，加之与碳氟化合物相比之下性能甚差，故现今市场不大。

4.2.4. 羟甲基酰胺

羟甲基酰胺[29]可通过酰胺与甲醛反应制得：

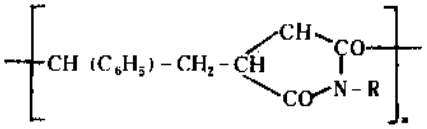
$$RCONH_2+HCHO \longrightarrow RCONHCH_2OH$$

R 是 $C_{17}H_{35}$或 $C_{19}H_{39}$、$C_{21}H_{43}$基。许多羟甲基酰胺的酯或醚是水溶性或可在水中分散的，并且在加热时可分解为不溶物；因此可用作纺织物抗水剂。例如，羟甲基酰胺的硫代氯酸酯及磷酸酯，以及与羟乙酸或甲基醇羟乙酸的醚（$RCONHCH_2OCH_2COOH$，$RCONHCH_2OCH_2OCH_2COOH$），都是有用的产生抗水膜的中间化合物。

与羟甲基酰胺相似的抗水剂，有羟甲基氨基甲酸酯（$ROOC-NHCH_2OH$）和羟乙磺酸与羟甲基酰胺的缩合物，如其钠盐 $RCONHCH_2O(CH_2)_2SO_3Na$。

4.2.5. 树脂基整理剂

树脂基整理剂由于应用时比较方便，虽然性能不如吡啶化合物优良，故也经常使用，特别是常与蜡乳液混合，有助于蜡质点的分散，并使蜡与纺织物粘接得更牢固。树脂也广泛用于碳氟化合物抗水/油剂配方中，作为填充料，以降低成本，并改善处理条件。在应用时，有的需加少量酸性催化剂，并在～175℃作热处理，以便取得最好的抗水性和膜强度。一般树脂整理剂的用量，是纺织物量的 1～4%，应用时采用浸润后干燥和热处理的方法。常用的树脂有三聚氰胺和乙二醛的衍生物、聚丙烯酸酯、脲醛树脂等。长链烷基酚与甲醛的缩合物，据称对尼龙纺织物抗水性的提高特别有效[30]。聚电解质（如聚乙烯基吡啶、聚胺及苯乙烯-顺丁烯二酸共聚物等）也可用于抗水整理。苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物与脂肪胺作用而得的聚合电解质的氨水溶液，用来处理纺织物，加热后脱 NH_3 并环化而形成不溶于水的高聚物



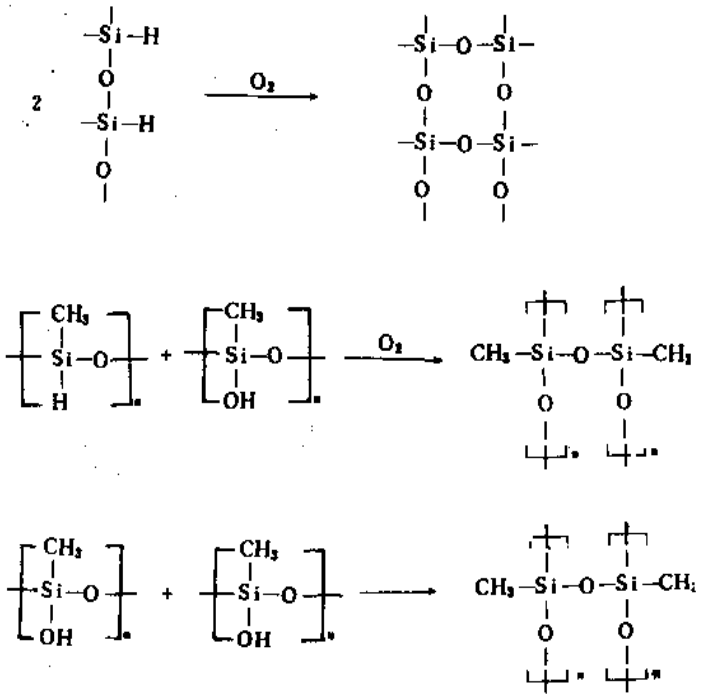
，起抗水作用。此物的 R 基若为较短的碳氢链，则可用作聚四氟乙烯乳液的分散剂。分散的乳液施于纺织物上后加以热处理即可得优良的抗水效果。

4.2.6. 聚硅氧烷

聚硅氧烷表面膜的抗水性较好，优于一般碳氢化合物，仅次于碳氟化合物。聚硅氧烷分子间引力较小，自硅油与烷烃的沸点比较即可看出。例如，$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ 与 $CH_3(CH_2)_6CH_3$ 的分子量较相近（后者还小些），分别为 162 和 142；但沸点相差甚大，分别为～100°及 174℃。因此，硅油的表面张力低于同分子量的烷烃，故聚硅氧烷处理的纺织物的表面能较低，有较好的抗水性。聚硅氧烷处理的纤维有较好的抗拉、耐磨强度，有滑软手感。但聚硅氧烷处理有价格较高、需要加温处理以及会引起纺织物纱线滑移等缺点[31]。

早期应用于纺织工业中作为抗水剂的硅有机化合物是一些易与水或表面羟基反应的物质，如甲基氯硅烷以及甲基硅氧烷酸钠等；这些物质在纤维表面生成聚硅氧烷，起到抗水的作用，但这些化合物在处理过程中生成有害于纤维的物质（如 HCl），或是所用烈性试剂有害于纤维（如高碱度的处理液），所以未能得到广泛应用，没有实际价值。有应用价值的是用预聚硅氧烷类化合物（含 Si—H 键）以及 α,ω-双（三甲基硅氧基）聚二甲基硅氧烷或与聚二甲基硅氧烷-α,ω-双醇的混合物处理纺织物[32]。

含 H—Si 键的聚甲基硅氧烷在纤维表面缩聚生成坚固的膜；这是一个交联，形成 Si—O—Si 键的反应：



常用一些催化剂加快交联反应，这些催化剂大多是金属化合物，如氯化锡、羧酸锌、钛(酸)酯等。无催化剂时，处理温度须高达约200℃。

聚二甲基硅氧烷是聚硅氧烷抗水剂中另一主要高聚物。如其端基全为甲基，则为惰性，不能进一步交联；但若为羟基，则可交联。含有羟基的聚二甲基硅氧烷与聚甲基—H—硅氧烷有交联作用，许多抗水剂即基于此二类硅氧烷的复配。

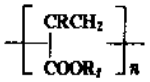
聚硅氧烷常以乳状液的形式应用。溶剂溶解的溶液则喷雾施于纺织物上，为了得到好的抗水作用，必须加以热处理，以促进分子交联、定向及粘附于纺织物上。在理想情况下，有一单分子层聚硅氧烷在表面形成已经足够(即约0.003%的硅酮在直径为20μm的纤维上)。但实际应用中远远超过此量，达到纺织物量的0.5～1.5%，这样才能得到较好的、重复的抗水效果和较好的耐洗性。有催化剂存在时的热处理温度约为140～150℃。

聚硅氧烷的优良抗水作用主要来源于膜表面的低表面能。硅树脂的临界表面张力低达～22mN·m^{-1}，低于石蜡表面，水在其表面上的接触角大于90°。润湿理论指出，水在不光滑的纺织物(聚硅氧烷处理过的)表面的接触角将更大，亦即显示出更优良的抗水作用(见硅化合物)。

4.2.7. 碳氟化合物

碳氟化合物是唯一的能够抗水又能抗油的纺织物处理剂。碳氟化合物分子间力很弱，从而表面张力亦很低。例如，全氟庚烷的沸点为82.6℃，而庚烷的沸点则为98.4℃，虽然前者的分子量比后者大得多，这就说明全氟庚烷的分子间力很小。全氟庚烷的表面张力只有约13mN·m^{-1}，而庚烷的表面张力约为21mN·m^{-1}(20℃)。同样，碳氟化合物及其膜的表面自由能很低[33]，临界表面张力一般低于18mN·m^{-1}，甚至低达6mN·m^{-1}，而一般油类的表面张力很少有低于20mN·m^{-1}的，这就是碳氟化合物表面有抗水又抗油的作用之原因。

一般作为抗水/油剂的碳氟化合物，碳氟链的长度至少是C_4，否则抗油性就不好。聚丙烯酸的全氟烷基酯是纺织物抗水/油剂的一个很好组分，其结构式为



R为H或CH_3；R_f即全氟烷基或全氟烃基为主的基团(如$-CH_2-C_7F_{15}$或$-CH_2CH_2-C_4F_{13}$)。表1示出R_f基中碳氟链长度对抗水/油性的影响。

表1 聚丙烯酸酯$\left(\text{CH}_2\text{—}\underset{\displaystyle\text{CHCOOCH}_2\text{R}_f}{\overset{\displaystyle|}{\text{CH}}}\right)_n$在棉布上的抗水/油性[34]

R_f	抗油性①	抗水性②
CF_3—	0	50
C_2F_5—	60	70
C_3F_7—	90	70
C_5F_{11}—	100	70
C_7F_{15}—	120	70
C_9F_{19}—	130	80
$HCF_2(CF_2)_7$—	50	80

① "3M"抗油性试验。

② "AATCC"喷洒试验。

由此可以看出抗油性比抗水性对表面有更高的要求，即需有低得多的表面自由能（以临界表面张力表示），因为油的表面张力比水低得多。应注意到，同样长度（或相差不多）的碳氟链，若端基不是 CF_3 而是 CHF_2，则抗水性不变而抗油性下降很多。

全氟羧酸是碳氟化合物抗水/油剂的主要原料。四氟乙烯及其调聚物的碘化物也是重要的原料。全氟羧酸的铬络合物和全氟烷基丙烯酸酯聚合物有优良的抗水/油性，但不十分耐受碱性水洗及干洗。全氟烷基丙烯酸酯与含几个碳原子的（甲基）丙烯酸烷基酯共聚物在性能上有所改进，不但有抗水/油性，而且有防止污垢粘附性能，同时也降低了产品的价格。表 2 列出一种处理棉织品的典型配方[35]。FC-208 乳液的活性固体物至少有 28%。

表 2　碳氟化合物抗水/油剂配方

组　　分	%（重量）
碳氟化合物（FC-208）乳液	2.5
活性交联树脂	10.0
辅助抗水剂	1～5
催化剂	2.0
润湿剂（非离子型）	0.05

一般碳氟化合物抗水/油剂常制成乳液应用，也常用溶剂制成溶液。大多数乳液是阳离子分散液[36]，这有利于聚合物质点在纤维表面的粘附，因为纤维表面在水中一般带有负电荷。碳氟化合物的用量一般是纤维重量的 0.2～0.5%，但也有用到 1.5%以取得高抗水/油效果和牢固性。热处理温度对抗油、抗水性的影响常不一致。例如 FC-208 用于棉织品时，室温空气干燥可以得最好的抗油性和中等抗水性。中温到～150℃则得到最优良的抗水性和下降的抗油性[37]。

碳氟化合物抗水/油剂中加入某些一般抗水剂有时会有增效作用，特别是在耐洗性能方面有显著提高。但应注意，大多数聚硅氧烷抗水剂（或柔软剂）会降低碳氟化合物的抗油性，原因可能有二：一是聚硅氧烷处理过的纤维表面临界表面张力很低，碳氟化合物乳液不易润湿；二是少量硅酮可能溶于油中，使油的表面张力下降，从而容易渗透（由于润湿）入纺织物中。

若将碳氟化合物基团与硅氧烷基团结合起来，就形成新的、有效的抗油/水剂[38]：

$$CF_3(CF_2)_6CONH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3 \qquad (I)$$

$$CF_3(CF_2)_6O(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3 \qquad (II)$$

$Si(OC_2H_5)_3$ 基团可以与纤维表面含活性 H 的基团（如 OH）缩合，形成表面化合物；一般则以此单体聚合（缩合）形成聚合物应用。此种单体可与硅氧烷单体共聚，所得共聚物应用于纺织物上仍有很好的抗油/水作用，耐洗性能也很好，而价格较高的碳氟化合物用量可减少很多，有明显的经济效益，此类化合物亦可与端基为—OH 的甲基倍半硅氧烷复配而得优良抗油/水剂配方[39]。

全氟烷基丙烯酸酯与含聚氧乙烯链的全氟烷基甲基丙烯酸酯的共聚物，是纺织纤维、纸张、木材的抗油/水剂。以其乳液浸渍处理聚酯纤维后，纺织物不但有优良的抗油/水性，而且还有防尘、抗污的能力[40]。

碳氟化合物整理剂常用于雨衣、雨具、呢绒、绸缎、室内装饰用品、装饰布料、帷幔、地毯及汽车顶篷材料等。纺织物材料包括所有天然及合成纤维。碳氟化合物整理剂应用在这些纺织物上的优越效果大大补偿了产品价格高的缺点，所以在各类整理剂中，碳氟整理剂占有最大的市场。

4.3.　抗水（油）效果与纤维结构

防水处理是将防水剂涂布于纺织物上，形成连续的不透水膜，膜本身有一定强度，因此纤维的编织结构影响不大，紧密的结构比稀疏的结构好不了多少。但对于抗水作用，由于抗水剂处理仅限于纤维表面，纺织物在处理后孔性无大变化，故纤维结构比较紧密者抗水作用亦较好——自机械理解而言，孔隙较小的纺织物可以挡住较多的水滴而只有少量小水滴通过；自润湿的物理化学原理而言，则不润湿的液体通过毛细小孔比通过大孔要困难得多。一般的帐篷材料、水袋以及水龙带（救火水管）的纤维编织结构就是非常致密的，以防漏水[41]。编织紧密的纤维吸水之后易于膨胀，使其结构更为紧密，对防止漏水有好作用。曾有论述提及在纤维中加有羟基纤维时，被水润湿时极易膨胀，从而阻断漏水通路[37]。

纤维表面的平滑性会影响液体的润湿。表面粗糙度不同则液体在表面上的接触角也不同。表面粗糙度 γ 与接触角的关系为[42]：

$$\gamma=\frac{\cos\theta'}{\cos\theta}$$

式中，θ' 是粗糙表面上的接触角，θ 是光滑表面上的接触角。粗糙度 γ 的数值总是大于 1，故自此式可以得出，θ 小于 90°时，则在粗糙表面的接触角小于 θ（$\theta'<\theta$），而 θ 若大于 90°时，则 $\theta'>\theta$，即变得更不易润湿。因此，若经抗水处理后的纤维表面有较低的表面能，水在其表面的接触角较大（$\theta\geqslant90°$），则粗糙的表面更有利于纺织物的抗水，如果纤维表面的表面能不是很低，水在其上的接触角小于 90°，则粗糙的表面对纺织物的抗水渗透的作用不利。

对于让水从表面流走的性能，则与抗水性相反，要求纺织物表面粗糙，并且结构要较为疏松，这就减少了毛细作用，水比较容易流走。一般的毛织品不大容易为

水所润湿，结构就比较疏松、开放些，表面也制成绒毛较多（较粗糙）的表面，有利于液体流走。

4.4. 纤维表面改性

纤维表面性质各不相同，由表面的基团性质决定，一般天然纤维如棉纤维，表面比较亲水，如欲使其表面变得疏水，则需改变表面基团，这就是纤维表面的改性，是提高纺织物抗水性的一种有效方法。通过某些化合物（某些抗水剂）与纤维表面反应，生成表面化合物，使亲水表面变为疏水表面，这样的表面改性得到的疏水表面比较牢固，耐水洗、干洗。

棉花纤维的表面，可以通过其羟基的酯化或醚化而改性，形成疏水表面，例如，在甲酰胺中，以硬脂酰氯处理棉纤维（35～80℃，以吡啶作为除酸剂），可以得到不错的抗水性，而不改变纤维的内部结构和拉伸性质[43]。

也可以对纤维表面直接酰化：

$$RCOOC(CH_3)=CH_2 + HOR' \longrightarrow RCOOR' + CH_3COCH_3$$

R为烷基，R'代表纤维表面（脱水葡萄糖残基），所形成的表面化合物大致在棉纤维的一千个脱水葡萄糖基中占一个[44]。

如果用Zelan处理棉纤维，则可以发生化学反应，生成表面化合物 $C_{17}H_{35}CONHCH_2R'$（R'代表纤维表面）以及 $(C_{17}H_{35}CONH)_2CH_2$，赋予纤维表面抗水性。也可用 $RCH_2OCH_2-CH-CH_2$（环氧结构）处理纤维表面，形成以醚键结合的表面化合物（其中R为长碳氢链），纤维表面变得疏水，纺织物获得抗水性。

棉纤维以氢氧化钠水溶液及四碳氟醇或八碳氟醇处理后所得到抗水表面非常耐洗，甚至在煮沸的碱性皂液中也不易破坏。

用碳氟化合物处理亲水性较差的合成纤维可得到抗油性的纤维表面。例如，在熔融的尼龙6及尼龙66中加入下面的氟有机物：

$$[(CF_3)_2CFO(CF_2)_5CONHC_2H_4]_2NCO(CH_2)_5COOH$$

可以制成不透油的纺织物。其抗油性是由于氟有机物对于尼龙类碳氢有机物而言有较高表面活性，故易于富集于表面（发生吸附），使表面变成疏水又疏油的表面。正因为是表面吸附使表面改性，所以氟有机物的用量并不多，只占1%，此种抗水/油表面相当耐洗、耐磨[44]。

4.5. 试验方法

对于平坦、光滑的表面（如玻璃、金属表面），可以通过接触角的测量来评定其抗水性或抗油性。但对于具有复杂结构的材料如纺织物，其抗水性、抗油性的评定则需采用更实用的方法。

抗水性的试验方法很多[45]，可以根据抗水作用的基本原理进行设计。一个最普通的试验装置示意于图5中。把纺织物片绷紧于绷子上，然后放在有45°角的倾斜面上。使250ml水通过标准喷头喷洒在表面上。轻敲纺织物之后，对照标准图观察粘附或停留在表面上的水量。相应的抗水评估数值即在此基础上得出；即若无水留下，则抗水（评估）值为100，而随留下水量的增加，数值下降为90、80、70、50以及0。此法应用起来最为方便，并给出较为简单的实际表面抗水作用的表示方法。

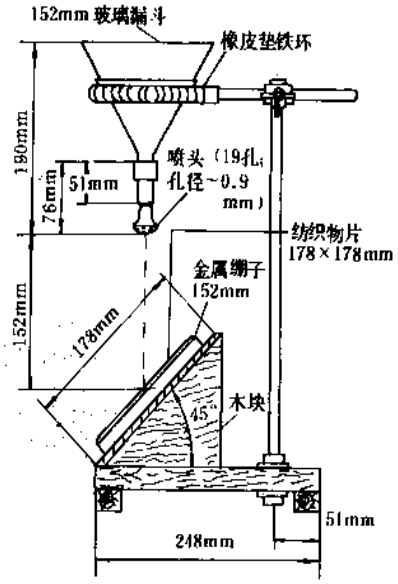


图5 纺织物抗水性喷洒评定试验装置

另一适用于评估雨布的方法，是使水在一定压力下通过喷头冲击于布片上，布片背面置有吸水纸（称量过），试验后再称量纸重，从而测定出试验中漏过布片的水量。

抗油性的测定试验是在碳氟化合物抗油/水剂应用以后才发展起来的。一个最简便而又可靠的方法是利用白矿油（相当于一种液体石蜡）与庚烷的混合物，观察其液滴在纺织物上的润湿渗透情况，以确定抗油性[46]。不同比例的混合物有不同的渗透性质。正庚烷在混合物中的比例越大则润湿、渗透力越强，这是由于正庚烷的表面张力较低而矿物油的表面张力较高之故。于是可以把不同比例的混合液规定出一系列的抗油性评估值。表3列出混合液组成与抗油性评估值以及表面张力等性质之间的关系。

用这些试验油进行抗油性测定时，将油滴于纺织物上，无干扰地停留3分钟，观察渗透情况，相应于不再润湿或渗透的混合液（含正庚烷量最多）的抗油性评估值，即为此纺织物的抗油性评估值。一般情况下，此评估值还

是比较容易确定的。

表3　抗油性试验用的液体混合物组成与性质(20℃)

抗油性评估值	%(体积)		表面张力 mN·m⁻¹	运动粘度① cst	相对密度
	石蜡油	正庚烷			
150	0	100	20.0	0.534	0.679
140	10	90	20.5	0.668	0.701
130	20	80	21.2	0.862	0.722
120	30	70	21.9	1.15	0.741
110	40	60	22.8	1.60	0.761
100	50	50	23.8	3.31	0.780
90	60	40	24.9	3.63	0.799
80	70	30	26.3	6.16	0.817
70	80	20	28.1	11.7	0.840
60	90	10	30.4	26.6	0.860
50	100	0	32.8	78.6	0.880
0					

① $1cst=1mm^2/s$。

5. 在纸张及纸板处理中的应用

纸基本上是自木质原料制造出来的。木料一般由木质素(一种胶质)粘合纤维素的长纤维而构成。大多数自木料制成的纸浆中,木质素的含量甚少,所以纸的纤维基本结构是纤维素,普通的纸纤维就同时具有亲水、亲油性。于是易于吸水又吸油。通常在纸中加入一些填料(上胶)以增加纸的抗水性。纸张施以疏水涂层(如油漆、塑料薄膜粘接于纸上),称为防水;而使纸纤维表面疏水、水不能透过纸张但气可透过,则称为抗水。纸张若以碳氟化合物处理,则不但可以抗水,而且可以抗油。

5.1. 防　水

防水的方法比较简单,可以使用各种热塑性塑料,如乙烯-醋酸乙烯共聚物,聚对苯二甲酸酯,聚偏二氯乙烯,以及热塑性树脂与蜡的混合涂层等,都是多种有用的包装纸需用的防水材料。还可以采用低分子量的酚醛(或三聚氰胺)树脂处理纸板,这样可得到表面及切边都能抗水的材料;但有使纸板变脆的缺点。纸张的树脂涂膜工艺的简要介绍可参阅文献[47]。

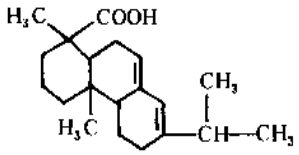
5.2. 抗　水

按造纸工业的习惯,不用涂料表面涂层而使纸张、纸板能抵抗液体(特别是水及水溶液)渗透的工艺方法称为上胶[48]。上胶后的纸张表面变得疏水,水在其上的接触角较大,起到抗水的效果。

上胶分为内(部)上胶和表面上胶两种。内(部)上胶是将抗水剂加到纸浆中,混合均匀(用打浆机),然后制成纸张;故亦称打浆上胶。表面上胶则是在纸张干燥以前,以抗水剂的水溶液喷淋,通过滚压、干燥得到成品;故亦称喷淋上胶。

5.2.1. 内(部)上胶

最常用的内(部)上胶胶料有松香料、蜡乳液、沥青乳液、补强胶料以及聚硅氧烷等。其中以松香应用最广泛;松香中的主成分是松香酸,其结构为[46]



其碳氢部分即疏水基团,起抗水的作用。皂化了的各种松香加到稀纸浆中,然后再加铝礬[$Al_2(SO_4)_3\cdot 14.5H_2O$]使之沉淀,形成复杂的羟基松香酸铝皂,比较牢固地附着在纸浆纤维表面。铝盐所起的作用除了形成水不溶的铝皂沉淀外,还由于铝离子的正电性,使沉淀质点易被负电性的纤维表面所吸引而附着于其上。

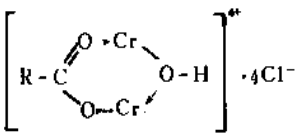
与铝礬或铝酸钠共同使用的蜡乳液,其蜡含量应小于~0.5%,以免降低纸张的强度和使纸张过于滑溜。常常应用的加强胶料是松香酸与顺丁烯二酸酐的混合物。这样的混合物共有三个酸根而非原来的一个酸根,可以防止铝盐在吸附于纤维表面以前就形成大质点而粘附不牢,纸张的抗水效果不好。

十六烷基烯酮的二聚物[50]也常用于内(部)上胶。它与纤维素反应形成酯,形成表面疏水化合物。上胶量为0.05~0.3%时,纸纤维表面即可形成一单分子层的化合物[51]。其它一些合成树脂也可应用,例如,丙烯酸类聚合物,顺丁烯二酸酐与乙烯基单体(如苯乙烯、烯烃等)的共聚物以及硅树脂等。

5.2.2. 表面上胶

表面上胶可以采用各种方式,典型的工艺是喷淋上胶,继之以滚压、干燥[52]。上胶所用试剂是使纸张表面具有抗水性但不形成一层不透膜的化合物,主要有三类抗水剂,即碳氢化合物、聚硅氧烷及碳氟化合物。碳氟化合物不但有抗水性,而且还有抗油性。

碳氢化合物中常应用者有蜡乳液、铬络合物及烯酮二聚物。蜡乳液及烯酮二聚物的作用与内(部)上胶的情况相似。铬络合物是长链羧酸与三价铬盐的络合物[53]:

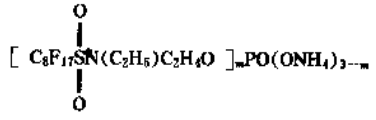


R为直链烷基。硬脂酸和肉豆蔻酸(C_{18}和C_{14}酸)的铬络合物是优良的抗水剂,它们强烈吸附于纤维表面,R基在

表面定向排列，表面即成为碳氢链组成的疏水表面，表现出较好的抗水性。脂肪酸铬络合物溶于异丙醇中，常用其稀溶液（加水）处理纸张，用量为 0.5～2.4 g·m^{-2}，须在80～105℃加温处理，以便取得最佳抗水性。

聚硅氧烷即使在低浓度时应用，也是一种有效的抗水剂，并且还是一种有效的防粘剂。最早发现有机硅化合物有优良抗水、抗粘性的时候，也是刚开始在实验室研究聚硅氧烷工业生产的时候(1940)[54]。当时在合成甲基氯硅烷的实验室中，注意到所有的滤纸和纸巾都变成不吸水，水在纸上只能形成一些水珠。这就是甲基氯硅烷蒸气与纤维表面羟基作用的结果——亲水表面变为疏水表面。这种纸的抗水处理方法至今仍有应用，虽然处理过程中生成 HCl 气会损害纸纤维和腐蚀设备，现今的纸张防水处理常用聚硅氧烷含有 H、OH 或 OR 功能基的混合物，可以得到较好的抗水、抗粘效果。一般需要用 0.5～2g 的聚硅氧烷分布于 1m^2 纸上，以便获得足够的抗水、抗粘效果，这就大大提高了纸的价格，所以至今还不能完全代替石蜡类抗水剂。但聚硅氧烷材料的抗粘作用远优于石蜡，即使是十分粘滞的附着膜也容易从聚硅氧烷处理过的纸上剥离下来。因此，聚硅氧烷处理纸常用于包裹未硫化的橡胶、沥青、蜡、粘合膏（如油灰）以及肉类等各种物质，是一种理想的包装材料。

碳氟化合物处理纸张后，使纸张具有三种特性，即抗水、抗油及抗固体污垢。抗水性的原因与一般抗水剂相似，由于纤维表面形成疏水层（HC 或 FC 链）。抗油及抗固体污垢粘附则是碳氟化合物本身所具特性，是由于碳氟链表面层的自由能（以临界表面张力值表示）很低，油不易润湿和固体质点不易粘附。常用的抗水/油剂有全氟羧酸铬络合物，含碳氟链的磷酸盐[51]：



$$[F\text{-}(C_2F_4)_{3\sim8}CH_2CH_2O]_nPO[ONH_2(C_2H_4OH)_2]_{3-n}$$

其中 m 和 n 各为 2 或 1 与 2 的混合数。应用磷酸盐是由于不含 Cr 金属络合物，没有毒性，可用于食品的包装。在表面上胶过程中，常用碳氟化合物的醇（如异丙醇）溶液，以水冲稀后应用，用量占纸量的 0.1～0.3%。

两张牛皮纸以沥青粘合而成的夹层纸是一种不错的防水包装材料。然而沥青是一种复杂的轻油、重蜡及不溶性胶质的混合物，其中的油质会逐渐自夹层中心通过纸扩散到外面。这不但影响包装外观，而且会污染包装物。如果在纸的外面以碳氟化合物处理，可防止沥青油质向外的扩散[55]。包装食品（如面包、冷冻食物）用的蜡纸，若用碳氟化合物处理，则可减少不必要的蜡渗透，可减少蜡用量且有更好的包装效果[56]。

碳氟化合物处理纸的一个有意义的发展，是与聚乙烯联合应用。聚乙烯涂层的纸大量地应用于包装，它有不透气、不透液体和无毒的特性，是优良的包装材料。但这种组合材料只限于用在无大量油质的场合。如果在纸的一面涂以聚乙烯涂层，而在另一面以碳氟化合物上胶处理，则得到的组合材料有优良的抗油脂透过作用。表4中的数据十分清楚地说明碳氟化合物处理剂的抗油作用。FC-805 是一种碳氟链羧酸铬络合物异丙醇溶液（30%）的商品名称。实验结果表明，单纯的碳氟化合物处理纸或单纯的聚乙烯涂层纸都不能长时间抵抗油脂的渗透。而聚乙烯-"FC-805"处理的组合纸，甚至在折皱的情况下，也有很好的抗油性。

表 4 聚乙烯层压纸的耐油性[56]

构成	纸上 FC-805 固体的%（重量）	抗油时间	
		平滑纸	折皱纸
在"50lb"牛皮纸上加万分之五英寸厚聚乙烯涂层	0	10d	11h
在"50lb"牛皮纸上加千分之一英寸厚聚乙烯涂层	0	18d	
在"45lb"牛皮纸上加万分之五英寸厚聚乙烯涂层，并以 FC-805 处理	0.25	>30d	6d

注：1lb=0.453kg.
1in=2.54cm.

碳氟化合物还用于处理瓦楞纸板，用于制造包装各种油脂物件的纸箱，显示出优良的抗油效果。单面复写纸的一面涂布炭黑（油为分散介质），另一面未涂。若在未涂的一面用碳氟化合物处理，则即使纸很薄而且多孔（质地不紧密），油性炭黑亦不易透过纸纤维层而污染未涂黑的纸面。这样不但提高复写纸的质量，而且可以降低成本（因为所用纸可以很薄，用料可节省很多）。

6. 在皮革处理中的应用

皮革是由纤维不规则地粘接在一起的多孔性物质。这些纤维是亲水性的。与液体水或水蒸气接触时，皮革就会吸收相当量的水分而膨胀。吸取水分的多少依赖于皮革本身的类型，也与皮革的加工处理方法有关。通过毛细作用，皮革可以吸收水并输送水。虽然皮革吸水和透水的性质对其在实际应用中不利，但透气性和吸收一定量水分的能力还是十分有用的，因为这样就能防止身体蒸发出来的水分在皮衣、皮鞋内过多积累而使人感到不舒适。因此，使皮革制品具有透气不透水并能吸收湿气的性能是一个重要的问题。

用脂肪处理皮革可减少其透水性，但如此处理的皮革有许多缺点：透气性大为下降，因为几乎所有毛细孔都被堵塞；隔热性能也大大降低；脂肪易于溢出；冷时变硬而热时冒油；同时吸收水分的能力减弱[57]。

如同纺织纤维以及纸张、纸板的抗水整理一样，皮革也可以用各种优良的抗水剂处理，就能改善皮革的性能，防止上述各种不利情况发生。

皮革处理所用的抗水剂与纺织纤维和纸张处理所用者基本相似。主要是聚硅氧烷类和碳氟链及碳氢链羧酸铬络合物，以及其它有机酸金属皂，前二类（硅、氟有机物试剂）有优异的性能。

使用碳氢链有机物的一种简单处理方法，即先用肥皂，然后再用铝盐分两步处理[58]。这样就在皮革的纤维上淀积一层金属皂大分子，起到抗水作用。有些表面活性剂产品也可用于皮革的抗水，如烯基琥珀酸酐可与皮革纤维的表面氨基或羟基作用，生成抗水的碳氢基表面；另一抗水剂如十八烷基异氰酸酯，制成苯溶液应用[59]。这样形成的表面抗水层，不会大量堵塞皮革毛细孔（如"上油"所造成的结果），使皮革具有透气而不透水的性能。

应用聚硅氧烷于皮革的抗水处理时，首先考虑用硅油的乳液[60]。早期应用的这种方法效果不好，因为用量较少则抗水效果不理想，而且乳液中的乳化剂一般在皮革上不被破坏，使得皮革容易润湿。将皮革浸渍于取代或未取代的聚甲基硅氧烷的有机溶剂溶液（如聚二甲基硅氧烷-硅油的有机溶剂溶液），可取得良好效果。用硅油与有 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 及 $SiO_{4/2}$ 单元的聚甲基硅氧烷结果更好。应用易水解的钛酸酯，如钛酸四丁酯于聚甲基硅氧烷中，可进一步改善皮革的抗水性。钛酸四丁酯在此是起了交联剂的作用，使聚甲基硅氧烷形成更为结实的网状结构，从而皮革的抗水性变得更好。用有机溶剂溶液处理皮革比较简单，特别是小件皮革，把空气干燥的皮浸入溶液 0.5～2min 即可，硅化合物在皮中分布均匀，皮件不像其它处理方法（如涂刷、喷雾法）那样容易出现油斑。其它方法处理不能使抗水剂深入到皮革内部，常常容易局限于外表面。聚硅氧烷溶液浸渍的皮革不仅有抗水性，而且还有抗湿污垢的性质（污垢易以水洗除），有相当高的耐磨性，对冷、热不敏感，并可较长时间保持有良好的外观[61]。

羧酸的铬络合物是常用的一类抗水剂，在造纸工业中也常应用。在碳氢链的羧酸铬络合物中，最常用的是硬脂酸（18碳）和肉豆蔻酸（14碳）的铬络合物。随着氟有机化学的发展，性能更优良的抗水/油剂一碳氟链的羧酸铬络合物成为广泛应用于皮革处理的化学试剂。

作为皮革处理剂的碳氟化合物，其链长应不少于6个碳原子。有一种商品即为全氟烷基羧酸的铬络合物溶于异丙醇中的30%溶液[62]。这种铬络合物可以用于鞣革过程中代替油液或是与油液联合使用（在上色以后）。经过碳氟化合物处理的皮革具有很多优良的性质。在皮纤维表面上定向排列的碳氟链有润滑作用，赋予皮革以柔软但又有弹性。这对皮靴一类的皮革制品很重要，弹性好的皮革可以使制品不易变形。碳氟化合物处理过的皮革对化学药品有很好的稳定性，不受浓盐酸和强碱液的腐蚀；未处理的皮革强碱液可在其上蚀穿成小孔，盐酸则使之变形、弯曲[62]。一般皮革用脂肪上油润滑，脂肪油易受霉菌破坏，皮革因之变硬、开裂。碳氟化合物不受霉菌侵蚀，故可长期作为润滑剂。碳氟化合物处理剂还使皮革具有高度的抵抗水渗透、吸收的性质，同时也有高度的抗油性，这是与碳氟链本身的特性分不开的。其它种类的抗水剂（如碳氢化合物抗水剂，聚硅氧烷处理剂等）则无此抗油性。碳氟化合物处理后的皮革经揉剂浸湿，其干燥速度很快，远高于未处理的皮革[62]。由于处理过的皮革纤维表面已是低能表面，水在上面不能铺展，而易形成有较大接触角的水滴，有较小的曲率半径，蒸气压较高[63]，易于蒸发、干燥（这与涤纶等化纤纺织品在浸湿以后易于干燥的道理大同小异）。经碳氟化合物处理的皮革还有较好的抗污作用（对各种类型的干、湿污垢），而且易于清洗；清洗时用肥皂和水，但不会伤害此种皮革，不会影响其柔软性或外观。

参考文献

[1] Schwartz, A. M., Perry, J. M., "Surface Active Agents", vol. 1, chapt. 6, Interscience, New York, 1949.

[2] Schwartz, A. M., Perry, J. M., Berch, J., "Surface Active Agents and Detergents", vol. 2, chapt. 9, Interscience, New York, 1958.

[3] Moilliet, J. L., Collie, B., Black, W., "Surface Activity", chapt. 5, E. &F. N. Spon, London, 1961.

[4] Mollilet, J. L., "Waterproofing and Water-repellency", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, The Netherland, 1963.

[5] 赵国玺，《表面活性剂物理化学》，第七章，北京大学出版社，北京，1984年。

[6] Fox, H. W., Zisman, W. A., *J. Colloid Sci.*, **5**, 514(1950).

[7] Ellison, A. H., Zisman, W. A., *J. Phys. Chem.*, **58**, 260, 503 (1954).

[8] Cutler, W. G., Davis, R. C. (eds), "Detergency", Surfactant Science Series, vol. 5, part 1, p. 164, Marcel Dekker, New York, 1972.

[9] 中南矿冶学院选矿教研组、东北工学院选矿教研组，《浮选》，第二章，第六章，冶金工业出版社，北京，1960年。

[10] Bernett, M. K., Zisman, W. A., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1207 (1962).

[11] Shafrin, E. G., Zisman, W. A., *J. Phys. Chem.*, **64**, 519 (1960).

[12] JP 0187542(1989); *CA*, 111, 200688c(1989).

[13] Noll, W., "Chemistry and Technology of Silicones", p. 607,

Academic Press, New York, 1968.
[14] JP 02 150477(1990); *CA*, **113**, 213999w(1990).
[15] Lowrie, R. E., in Broutman, L. J., Krock, R. H. (eds), "Modern Composite Materials", p. 280, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1967.
[16] 同[13], p. 307.
[17] Shafrin, E. G., Zisman, W. A., *J. Am. Ceramic Soc.*, **50**, 478 (1967).
[18] Schrader, M. E., *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 743(1968).
[19] Schrader, M. E., *J. Phys. Chem.*, **74**, 2813(1970).
[20] Erickson, P. W., *J. Adhesion*, **2**, 131(1970).
[21] Rochow, E. G., "Silicon and Silicones", p. 136, Springer Verlagr, Berlin, 1987.
[22] Iler, R. K., "The Chemistry of Silica", p. 575, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
[23] 同[2], p. 256.
[24] Blumental, W. B., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 640(1950).
[25] US 1536254(1925).
[26] Weaver, J. W., Schuyten, H. A., Frick, J. G., Jr., Reid, J. D., *J. Org. Chem.*, **16**, 1111(1951).
[27] Schuyten, H. A., Weaver, J. W., Frick, J. G., Jr., Reid, J. D., *Text. Res. J.*, **22**, 424(1952).
[28] 同[2], p. 259.
[29] 同[2], p. 257～258.
[30] 同[2], p. 260.
[31] 同[22], p. 595.
[32] 同[22], p. 586.
[33] Zisman, W. A., in "Contact Angle, Wettability, and Adhesion", Adv. Chem. Ser. 43, p. 1, ACS, Washington, D. C., 1964.
[34] Grajeck, E. J., Petersen, W. H., *Text. Res. J.*, **32**, 320 (1962).
[35] Bruce, H. G., in Simons, J. H. (eds), "Fluorine Chemistry", vol. 5, chapt. 4, p. 416, Academic Press, New York, 1964.
[36] Schick, M. J. (eds), "Surface Characteristics of Fibers and Textiles", part Ⅱ, p. 508～509, Marcel Dekker, New York, 1977.
[37] 同[36], p. 510.
[38] Bovenkamp, J. W. and Lacroir, V. B., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **20**, 130(1981).
[39] JP 01 95181(1989); *CA*, **111**, 196708q(1989).
[40] JP 01 50844(1989); *CA*, **111**, 134917y(1989).
[41] 同[36], p. 503.
[42] Wenzel, R. N., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988(1936).
[43] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 24, 1984.
[44] Silbert, L. S., Serota, S., Maerker, G., Palm, W. E., Phillips, J. G., *Text. Res. J.*, **48**, 422(1978).
[45] 同[33], p. 401～402.
[46] 同[33], p. 402～404.
[47] "Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie", 4 Aufl., Bd. 17, S. 624～627, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1979.
[48] Davison, R. W., Spurlin, H. M., in Britt, K. W. (eds), "Handbook of Pulp and Paper Technology", 2nd ed., pp. 355～367, van Norstrand Reinhold, New York, 1970.
[49] Becher, P., "Emulsions-Theory and Practice", 2nd ed., p. 215, Reinhold, New York, 1965.
[50] EP 327215(1989); *CA*, **112**, 38478(1990).
[51] 同[43], pp. 456～457.
[52] 同[35], p. 433.
[53] 同[22], p. 688.
[54] 同[21], p. 82.
[55] 同[35], pp. 436～438.
[56] 同[35], p. 440.
[57] Zorn, B., in "Chemistry and Technology of Silicones", chapt. 10, p. 596, Academic Press, New York, 1968.
[58] Thorstensen, T. C., *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **73**(5), 196 (1978).
[59] Schwartz, A. M., Perry, J. B., Berch, J., "Surface Active Agents and Detergents", vol. 2, chapt. 29, Reprint, R. E. Krieger, New York, 1977.
[60] DE 3800629(1989); *CA*, **111**, 197254a(1989).
[61] 同[57], pp. 597～601.
[62] 同[35], pp. 420～424.
[63] Atkins, P. W., "Physical Chemistry", 2nd ed., p. 205, W. H. Freeman & Co., New York, 1982.

fangge cailiao

仿革材料　Leatherlike Materials

张　鸾　轻工业部科技发展司

1. **概述**…… 221
2. **分类及主要品种的特征**…… 222
2.1. 人造革…… 222
2.1.1. 聚氯乙烯人造革…… 222
2.1.2. 聚烯烃泡沫人造革…… 223
2.1.3. 聚氨酯人造革…… 223
2.2. 合成革…… 224
2.3. 塑料皮…… 226
3. **成形与加工**…… 226
3.1. 人造革的成形与加工…… 226
3.1.1. 刮刀涂复…… 227
3.1.2. 逆辊涂复…… 227
3.1.3. 压延涂复…… 227
3.1.4. 挤出涂复…… 228
3.1.5. 圆网涂复…… 228
3.1.6. 转移涂复…… 229
3.2. 合成革的成形与加工…… 229
3.2.1. 无纺布加工及其纤维组成…… 229
3.2.2. 无纺布的浸渍加工…… 231
3.2.3. PU透气微细多孔结构的形成 …… 231
4. **整饰加工**…… 232
4.1. 正面革类产品的整饰…… 232
4.1.1. 压纹…… 232
4.1.2. 印色…… 232
4.1.3. 表面处理…… 232
4.1.4. 揉面…… 232
4.2. 获得绒面效果的整饰…… 233
5. **经济概况**…… 233
参考文献…… 234

1. 概　述

仿革材料一般泛指外观、手感类似皮革、并在传统应用皮革的领域中用作皮革代用品的合成材料。制鞋工业用的合成革、服装生产用的仿羊革、人造麂皮；制作包、袋、座垫用的人造革、绒面革；各种包装套、夹用的皮纹塑料皮等均属此范畴。这些合成材料是经济性需求和技术发展的产物。

众所周知，皮革的应用源远流长。从旧石器时代开始，人类就用皮革御寒；做容器盛装食物和水，后逐渐发展用它制造箱包、鞋、帽、服装、车辆用座垫、车马挽具及工业配件等制品。皮革适用于多种用途是由于其物理化学结构所赋予它的多种优异特性。除具有令人悦目的外观、优越的机械性能和加工性能外，皮革还有较高的吸湿、透湿和透气性。这些性能在制鞋应用领域非常重要。具有较高吸湿、透湿的靴鞋才能穿着舒适，使脚无闷热感觉。另外，皮革具有在伸长率小于10～15%时模量低，超过该限时模量高的特点，特别适合制鞋生产中的绷楦操作。但皮革的这些特性并非在每种应用中都能充分发挥其作用。如透气、透湿性对包、袋、书本装帧的应用并不重要，除保证使用的一定强度和耐磨性外，其首要的是传统的皮革装饰性外观。在皮革消费量不断增加，而天然皮革资源短缺的情况下，仿革材料首先从以满足皮革外观装饰性要求的应用中兴起，各种合成树脂的工业化生产为其发展提供了原料基础。

一种仿革材料的适用性取决于与所要求皮革的特性的相似程度，而做为皮革代用品，每种仿革材料仅需具有在其特定的应用中所要求的皮革性能。因此，从经济观点出发，大多仿革材料具有一定的机械性能和皮革装饰性外观，如无特殊要求，则不具备皮革的吸湿、透湿、可片切而无散边等特性。但这些吸湿、透湿特性在为制鞋、服装用开发的合成革性能中得到了一定的体现。

与天然革相比，仿革材料的突出优点是其产品质量均一，在长度上较少受尺寸的限制，便于工业化生产、剪裁；耐酸、碱腐蚀，便于清洗，故可在不适宜采用皮革的情况下使用。

2. 分类及主要品种的特征

仿革材料有外观上相像皮革的共同特点，但由于存在着原料组成、产品结构、生产工艺、表观特征等多种不同因素，形成很多各具特点的不同品种。以其中之一，甚至几种因素为准则的分类方法都难免其间互有交叉，界限不够清晰。为了便于阐述、区分，可将其分为人造革、合成革及塑料皮三类。

2.1. 人造革

人造革系以纤维织物作底基，以合成树脂为主要原料作面层，采用涂复工艺所制成外观类似皮革的复合材料。

纤维织物可采用市布、帆布、针织布、再生布、起毛布等。人造革底基还可采用未经仿革处理的无纺布。其涂层材料品种的发展经历了系列的推陈出新过程。

以织物涂复为特征的人造革起始于硝化纤维漆布。20年代初期以硝化纤维溶胶涂复布料，并压印花纹，改善了布料的外观和耐磨性。所制成的硝化纤维漆布用于制作包、袋，书簿装帧和车辆座垫等。该产品外观质量差，易卷边和燃烧，40年代聚氯乙烯（PVC）人造革出现后，其大部产品被它所代替。

与硝化纤维漆布相比，PVC人造革生产有极大的优越性。PVC增塑糊易着色，用它涂复织物操作简便。根据用途要求，可经几次涂复达到所要的涂层厚度，并使其塑化均匀。其产品色泽鲜艳，经压纹有较好的似革粒面外观。但PVC人造革在低温条件下手感差、易折裂、不透气。为改进人造革的质量，60年代初期曾以尼龙、氯化钙、甲醇混合溶液涂复织物[1]，即在涂层凝胶后使甲醇挥发，并用水溶去氯化钙的方法制成的微孔尼龙人造革。该产品手感虽有改进，但成本高，耐折性仍不理想。聚氨酯弹性体的开发和应用是人造革发展的新里程碑，使其质量有大幅度的提高，缺点是成本较高，所需要的强溶剂有一定的毒性。70年代开发了经济性较高的聚烯烃泡沫人造革，它在特殊的应用中充分发挥了其价廉适用的效能。

综上所述，以涂层原料构成为特点，人造革有以下主要品种。

2.1.1. 聚氯乙烯人造革

PVC人造革面层以PVC树脂为主要原料，添加30～40%（重量）邻苯二甲酸酯类增塑剂和稳定剂、填料、着色剂等。配方中所用PVC树脂的类型取决于涂复方法。以熔体形式加工可采用悬浮法生产的普通型树脂。以增塑糊做涂复层需采用喷雾干燥的微悬浮、乳液法树脂。通过增塑剂加入量可适当调节面层的柔软性。

最早的PVC人造革面层为紧密型，现称其为普通PVC人造革。其生产工艺及设备简单，在经济上有一定的优越性，但手感差。根据用途的需要，涂层厚度一般为0.25～0.75mm，涂层重量为200～600g/m²。这种革无透气、透湿性能。PVC泡沫人造革是其改良品种。其面层配方根据不同发泡工艺需作适当调整。采用化学发泡，配方中需添加发泡剂，通常使用偶氮二甲酰胺（发泡剂AC）及其调整剂，以使其在涂层熔融塑化时分解放出N_2、CO_2等气体，涂层凝胶后形成细小气孔。发泡剂的分解温度、速度由分解促进剂调节，发泡倍率在2～3倍，泡孔数量可达400～4000/cm²[2]。采用特殊发泡剂可使泡孔呈开孔状，使产品具有透气性[3]。机械发泡仅适用于以增塑糊为涂复层的情况。在这种情况下，配方中需添加表面活性剂，以降低增塑糊表面张力，减少为产生泡沫所需作的功，使糊料易于起泡，并增加泡沫的稳定性。用此工艺制成的泡沫层具有开孔结构，有一定的透气性，但孔壁强度较差。

与紧密型普通PVC人造革相比，PVC泡沫人造革重量轻，手感丰满、柔软。为了增加其表面强度和耐磨性，有的产品的涂层结构可分表层和中间层。表层的泡孔较中间层泡孔细腻，或者是表层纯系紧密型PVC面层。图1系普通PVC人造革的截面照片。图2展示的PVC泡沫人造革带有紧密型面层。

表层为紧密型的布基PVC人造革具有强度大、伸长率小的特点，用于制鞋可保持鞋形尺寸稳定。PVC泡沫人造革以针织布为底基可提高产品的柔软程度，适用于

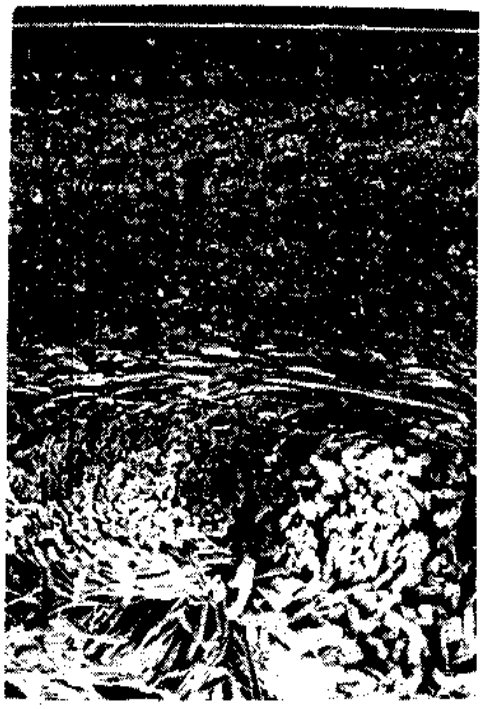


图1 普通PVC人造革截面

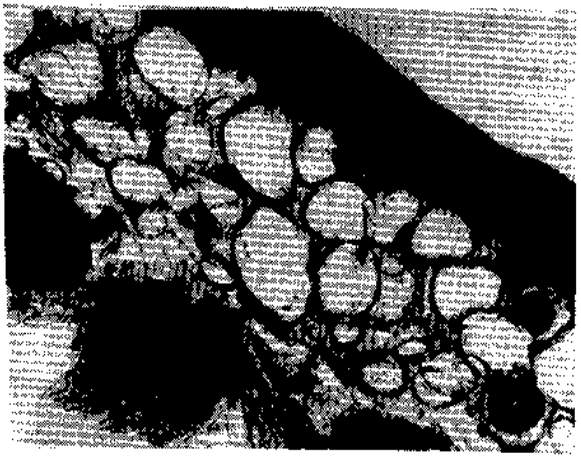


图2　PVC泡沫人造革截面

服装、手套、家具及坐垫等产品，并有利于其成形加工。

一般PVC人造革透湿性较差，有的研究结果表明，在配方中加入5%的骨胶或明胶，经压延和热水处理后，其透湿性可达0.4mg/cm²·h(天然革为1mg/cm²·h)[4]。

由于PVC原料资源广泛，价格较低廉，加之PVC人造革制造工艺简单、易于掌握，故其产量居各类仿革材料之首。其品种除各类仿牛、羊、猪皮等花纹的粒面革外，还有光面革及用不同工艺生产的绒面革，如盐洗法绒面革、磨面法绒面革、植绒绒面革、拉毛绒面革等。

PVC人造革的力学性能主要取决所采用的底基。对其质量要求，一般拉伸强度经向不小于343N/5cm (35kgf/5cm)，纬向不小于275N/5cm (28kgf/5cm)；剥离强度不低于7.8N/2cm(0.8kgf/2cm)；耐寒试验－20℃不裂[5]。

2.1.2.　聚烯烃泡沫人造革

聚烯烃泡沫人造革的面层是以熔体指数为5～7的低密度聚乙烯为主要原料，加入适量的EVA（乙烯-醋酸乙烯共聚物）或其它改性剂、发泡剂、交联剂、润滑剂、颜料等，采用压延工艺制成[6]。

聚乙烯采用化学发泡，其回弹性差，添加EVA可加以改善。添加量根据产品质量要求为10～40%（重量）；另外用三元乙丙橡胶作改性剂亦可增加其弹性，改善手感及耐老化性能。由于所采用的聚乙烯熔体粘度低，为了发泡时防止AC发泡剂分解的气体逸散，用DCP(过氧化二异丙苯）进行化学交联可使泡孔的韧性增强，提高产品的表面强度。

聚烯烃泡沫人造革的特点是质轻、相对密度一般为0.5左右；用料少，有较大的经济性；产品挺括，手感滑爽，不需要进行表面处理；其耐寒性好，制品的软硬度不受外界温度影响，适用于制作航空旅行箱、包、学生书包、购物用包、袋等。

与PVC人造革相比，聚烯烃人造革的品种较单一，主要为粒面革。但由于该产品生产系用压延工艺，基布选择范围宽，且更换基布容易。以带各种精美图案花纹的织物作表层，可为其增加花色上的品种作补偿。用这种产品制成的手提包、购物袋外形美观，里面的聚烯烃粒面涂复层易清洗、成本低，对消费者有一定吸引力。

目前聚烯烃人造革在数量上所占人造革的比例尚微乎其微，但其所具有的优点使它有很好的发展前景。

2.1.3.　聚氨酯人造革

聚氨酯（PU）人造革多采用热塑性聚氨酯弹性体溶液作涂复液形成面层。

热塑性聚氨酯是由聚酯或聚醚柔性链段和氨基甲酸基刚性链段所构成的线型嵌段共聚物，它不需添加增塑剂，只要改变聚酯或聚醚品种和分子量以及扩链剂种类，即可有效地改变聚氨酯性能和柔软度[7]。聚氨酯本身这种分子结构使其兼有坚韧性和高弹性，柔软、耐曲挠、耐磨（另见橡胶2.合成橡胶）。其拉伸强度可高于PVC10倍以上，其玻璃化温度与熔点间的间距之大居各种工业化生产的聚合物之首，具有良好的耐热性，可承受加工温度，无需加热稳定剂。同时在室外低温条件下仍能保持柔软，不变硬。但聚酯型聚氨酯较聚醚型聚氨酯易水解，一些配方中添加助剂以提高其抗水解性能。另外，聚氨酯系亲水性聚合物，所以其面层有一定的吸湿和透湿性。

由于聚氨酯具有优异的物理机械性能，又价格较高，故一般聚氨酯人造革的涂层较PVC人造革薄。干涂层重量为50～100g/m²，即可满足一般使用要求。但涂层薄不仅能影响产品压纹的外观效果，而且会使手感欠丰满。所以聚氨酯人造革通常以起毛质量较高的起毛布为底基，采用离型纸转移法工艺，使聚氨酯面层直接在离型纸上涂复铸塑成形，带有明细的立体花纹。在聚氨酯涂层与起毛布中间涂有粘合剂，使聚氨酯面层与布基的起毛面有良好的粘接，达到手感丰满。聚氨酯人造革截面见图3。

为了减少溶剂对聚氨酯面层的影响，聚氨酯人造革多采用二液型粘合剂。其两组分分别为末端带羟基的聚酯与异氰酸酯共聚的线型多元醇，及末端带异氰酸基的交联剂。采用一般二液型粘合剂的涂层必须经过充分熟化，以形成稳固粘接。但目前也有反应性极高的二液型聚氨酯问世，可省略熟化工序，缩短生产周期。然而其混合液的可使用时间只有30min，故需安装瞬时混合机。

聚氨酯人造革质轻、柔软。由于涂层薄，且有一定吸湿、透湿能力，故表现出热容量低的特点，在PVC人造革手感发烫和冰冷的同样条件下，聚氨酯人造革的手感只是微暖和凉爽、触感舒适、适作服装、手套、较高档的提包、手袋等。

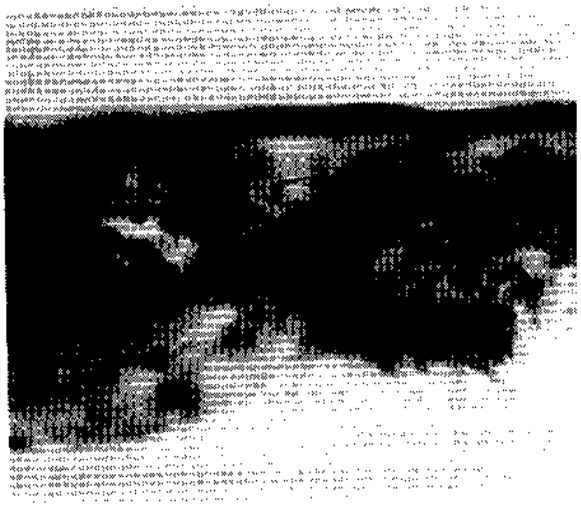


图3 聚氨酯人造革截面

此外，为适应强度要求较高的使用条件，如家具、车辆用座垫等用途，所生产的产品有湿法 PU 人造革和 PU/PVC 结合型人造革。

湿法 PU 人造革系采用起毛布浸渍 PU 溶液，在水浴凝固形成微孔结构，将起毛布纤维有隙粘接，有较好的致密性，从而可提高产品的强度和耐磨性。在外观上能从里层看出织物的痕迹是其区别于合成革的主要特征。与湿法相对应，采用溶剂挥发使 PU 涂层凝固的离型纸法所生产的产品又称干法 PU 人造革。

PU/PVC 结合型人造革系在 PU 面层与基布中间有 PVC 泡沫层的产品。它兼有两种涂层的优点，并具有较好的经济性。

2.2. 合成革

合成革系在结构和性能上模拟天然皮革的仿革产品。它以经高分子物质处理，并形成有隙粘接的三元无纺布为基材，表面或是带有聚氨酯微细多孔面层，或是带有耐磨或装饰功能的表皮。由于以上特点，它具有一定程度的皮革所具有的性能，如透气、透湿性、可进行片切、磨削，及无散边性能等。

最早的合成革是由美国杜邦(Du Pont)公司研制的。该公司在取得聚氨酯溶液在水浴凝固形成不透气、透湿微细多孔材料技术的基础上，模拟小牛皮结构，于 1963 年开发了产品柯芬(Corfam)。Corfam 是皮革状的鞋及附件用材料(Coriaceous Footware & Accessories Material)英文字头的缩写，以此表示其符合鞋用要求，可透气、透湿的仿革特性。

根据天然革表面粒面层纤维细密、坚韧，网状层的中间纤维交织紧密，底层纤维粗大绞合疏松的特点，柯芬采用薄细的合成纤维织布充作网状层的中间部分，底面复合以收缩聚酯纤维经处理制成的无纺布。用含有天然革胶原纤维组成的氨基甲酸基的聚氨酯溶液涂复表面，并使其在水浴凝固，形成富有弹性，坚韧耐磨，并且能透气、透湿的微细多孔面层。

这种三层结构合成革有较高的拉伸强度和撕裂强度，但有以下缺点：中间层的合成纤维织布影响了产品微观上的均一化结构；织布所构成的纤维束分布，使产品的不散边性变劣；基材层次多影响产品的柔软性。这类产品中还有 Polecorfam，CK-2 等[9]。柯芬的截面如图 4 所示。

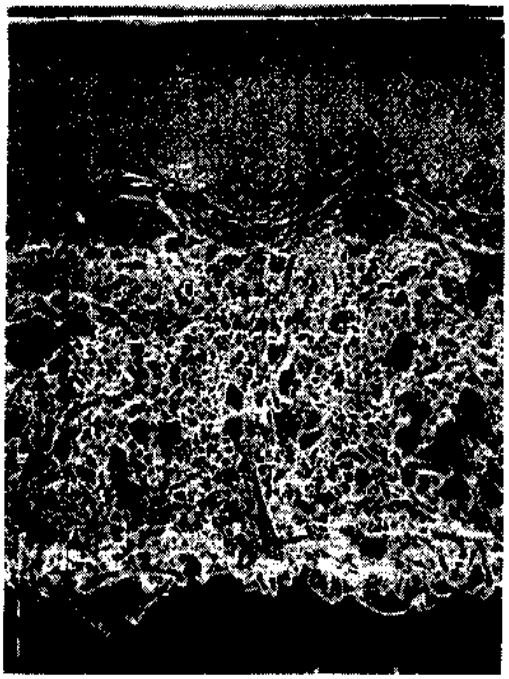


图4 柯芬截面，70X

因此，以后开发的很多鞋用合成革产品取消了中间层织布，但每个产品均独特地采用纤维以外的不同聚合物粘结形式，提高产品的致密性和柔软性，使其弯曲强度、压缩强度、瞬时恢复性等性能接近天然革[10]。形成二层结构合成革的模式。这种产品有可乐丽娜(Clarino)、帕特拉(Patora)、希利(Xylee)、CK8 等。其中可乐丽娜所采用的工艺就很有特色。它的基材采用以尼龙 6 为“海”相，PS(聚苯乙烯)为“岛”相的复合纤维无纺布。采取先用可溶性聚乙烯醇将其浸渍粘结、压缩定型的方法增加其密度，使以后的聚氨酯浸渍液含量得以控制，从而可控制产品的强度[11]。该措施还可使粘结的无纺布片材进行磨面处理，使其表面平整。在用聚氨酯溶液经多段控量滚压浸渍[12]后进行涂复，可得到光洁的涂复层。聚氨酯浸渍液和涂复层在水浴中同时凝固，形成微细多孔结构，使无纺布纤维间有隙连结，并贯穿整个面层。纤维中“岛”相 PS 用热甲苯溶解抽出，聚乙烯醇粘合剂也

在热水洗涤中除去。留下的“海”相纤维呈中空藕状，且表面凹凸不平。这不仅改善了纤维的柔软程度，也使纤维与聚氨酯接触面上产生许多空隙，减弱了相互间的粘结，纤维变得容易活动。以上作法既增加了产品的强度，也改善了产品的柔软性、透气性。所制得的可乐丽娜合成革的相对密度在 0.45 左右，具有与天然皮革接近的模量性能。耐曲挠性可达一百万次不裂，透湿性大于 400g/m^2·d。产品可用于制鞋、球类、箱包、皮带、表带等。二层结构合成革可乐丽娜和希利的截面分别见图 5 和图 6。



图 5　可乐丽娜截面，100X

对服装用面料的要求主要是质轻、柔软舒适。所以服装用合成革，乃至一些鞋用合成革取消了带有弹性的聚氨酯微孔层，形成为单层结构的模式。这些产品大多以更高密度复合纤维三元无纺布或超细纤维无纺布为主体，经湿法凝固和洗涤而制成由聚氨酯有隙连结的基材。



图 6　希利截面，100X

这种基材具有优异的柔软性和强度，经片切、抛光[13]，或起毛，或造面而制成真皮感强、透气、透湿性好的单层结构合成革。在这类产品中有阿玛拉（Amara）、索夫丽娜（Sofrina）、艾克谢奴（Ecsnu）等。其中索夫丽娜截面见图 7[14]。

合成革除粒面革、光面革外，有用起毛和磨面工艺制成的绒面革。如用湿法制成的基材与离型纸法成形的 PU 面层复合所生产的合成革[15]，通常又称干湿法合成革。

由以上所述可看出，由于合成革在结构和性能上模拟天然皮革，不仅外观上其反、正面均像天然皮革，而且由无纺布纤维交织所产生的毛细管现象更便于湿气的吸收和移行，部分地再现了天然革所具有的呼吸性特征，所以较布基人造革更接近天然革。

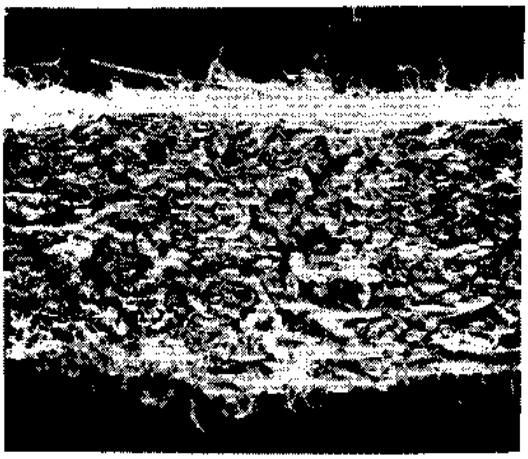


图7 索夫丽娜截面



图8 波维尔截面，100X

2.3. 塑料皮

塑料皮系由单一塑料组成的仿革材料。其边角余料可直接回收，再使用。产品可采用焊接工艺加工。焊缝连续，强度均匀，可降低加工成本、提高成品生产效率。

其主要品种是PVC塑料皮，又名PVC无基人造革，它可用除直接涂复以外的人造革生产工艺进行生产，但出于经济方面的考虑，它的生产多采用压延工艺。其厚度一般为0.3毫米以上。广泛用于需皮革外观装饰性包装用途、如簿册、书籍装帧面罩、各种物品的包装套、夹等。

由单一聚氨酯海绵结构组成的产品——波维尔(Porvair)应该说是高档的塑料皮品种，其表层聚氨酯微孔细密、底层微孔较粗，手感柔软，耐磨、耐曲挠，有较好的透气、透湿性能。其均一结构使它可进行切削、磨薄，并具有不散边性能。虽然其模量性能类似橡胶，但由于其生产工艺技术较简单，废品可回收再利用，有较优异的经济性，故在欧洲制鞋工业中有一定影响，其用量较大。波维尔的截面照片见图8。

薄型聚氨酯微孔塑料皮（厚度约为0.3mm）还是劣质天然皮革和二层革的良好的复合整饰材料。

3. 成形与加工

3.1. 人造革的成形与加工

人造革各种加工方法的主要区别在于聚合物面料涂布、复合在织物底基上所采用的工艺（简称涂复工艺）。人造革生产常用的涂复工艺见图9。

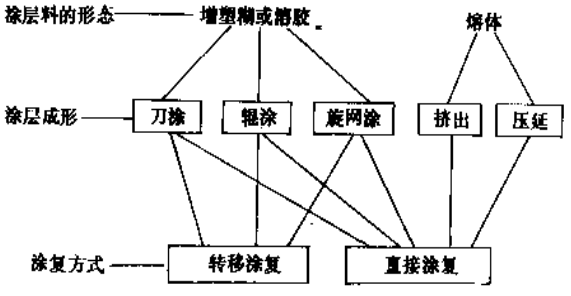


图9 人造革生产所用的涂复工艺

以增塑糊或溶胶形式在基布上所形成的涂层，除部分聚氨酯涂层在水浴凝固外，大多需经烘箱加热，使其凝胶或干燥。在其冷却后才能均匀，牢固地与基布结合，得到良好的机械性能。经过不同的整饰处理，即可得到众多的花色品种。在用PVC增塑糊加工性能要求挺括的人造革产品时，可在增塑糊内添加降粘剂，使其呈有机

溶胶，以克服糊粘度大，涂复困难的缺点。

以熔体形式在基布上得到的涂层可直接进行压纹及冷却定形。但生产泡沫人造革时，涂复后的半成品需在非在线的烘箱内进行发泡，以解决涂复速度与发泡速度不同而带来的种种问题。人造革生产工艺的确定需根据对产品的要求，以可获得的原料资源、设备为条件，选择技术与经济最佳匹配的涂复工艺。

3.1.1. 刮刀涂复

将按配方混合搅拌好的涂层糊料直接放在有金属台或胶辊承托，并向前移行的基布上，通过固定不动的刮刀，将糊料根据所控制的厚度，涂复在基布上。该法适用于粘度较大的涂层糊。涂层厚度主要由刮刀和基布间的缝隙来调节，刮刀的外形及安放角度对涂层质量有一定影响[16]。通常使用的刀形见图 10。

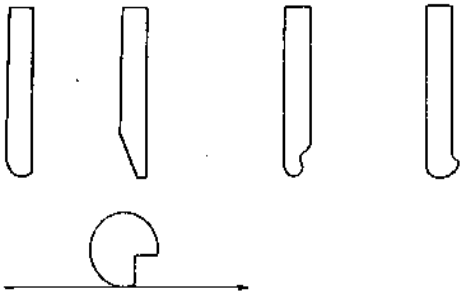


图 10　常用涂刮刀的形状

该法设备简单、投资少、容易操作。其缺点是涂层糊料易透入基布，使其板结，手感发硬；涂层厚薄的均匀程度受基布表面状态的影响，所以不适用于泡沫人造革的生产。对所使用的基布要求编织紧密、并需有较高的强度和较小的拉伸变形。故针织布、无纺布及粘度在 1.5Pa·s（1500cP）以下的涂层糊料均不宜使用。

3.1.2. 逆辊涂复

是人造革生产用辊涂法中最常用的一种涂复形式。其涂复特点是涂层糊料由反相旋转的辊筒以均匀计量方式涂复在基布上。

逆辊涂复装置的辊筒排列方式很多，最简单的是由三个旋转方向相同的计量给胶辊、耐油的涂胶辊和橡胶背辊组成。其装配形式如图 11 所示。

如下图所示，按配方混合搅拌好的涂层料在计量辊（M）与涂胶辊（C）间流动。在涂胶辊表面形成恒定厚度的涂料层（t_1）。基布或钢带载体与涂胶辊反向运动，由涂胶辊对背辊（B）作用的压力使涂层料涂复在基布或不锈钢带上。涂胶辊表面和基布表面的涂料层厚度分别为（1）、（2），由以下关系式（1）、（2）可看出，调节涂胶

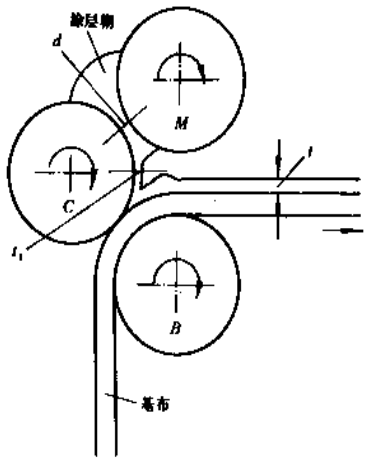


图 11　逆辊涂复示意图

辊与计量辊之间的间隙（d），以及涂胶辊与基布的相对速度即可控制涂层的厚度（t）。

$$t_1 = K \cdot d \tag{1}$$

$$t = t_1 \cdot \frac{v_C}{v_B} \tag{2}$$

式中　K——由糊粘度等决定的常数；

d——涂胶辊与计量辊间的间隙；

t_1——涂胶辊上的糊厚度；

t——基布上的涂层厚度；

v——辊的线速度。

当 $v_C = v_B$ 时，则 $t = t_1 = K \cdot d$；v_C/v_B 的比值越大，其涂层厚度越大；若比值小于 1，则不可能得到均匀的涂层。

逆辊涂复涂层糊料的宜用粘度为 1～5Pa·s（1000～5000cP）。涂层厚度也可在较宽范围内调整，涂复速度高，涂层均匀，表面无划痕。用此工艺进行直接涂复时，涂料渗入基布较直接刮刀涂复少、适应性广，可得到较高质量的产品。

3.1.3. 压延涂复

压延机的品种很多，其中 I' 形排列的四辊压延机最适用于人造革的生产。由于涂层待炼料在两辊间的顶端滞留，其所产生的挥发物不会污染所生产的人造革产品，而且四个辊筒的炼塑能力与涂层料塑化要求匹配适中。

压延涂复是将按配方混合、密炼完成预塑化的热塑性混料，通过相向转动的辊筒间隙，完成塑料涂层料的塑化并形成膜，在基布上进行涂复或贴合。根据产品性能和使用要求可选择基布与涂层不同的结合方式，控制其结合深度，可得到同样原料，而性能不同的产品。按涂层与基布的结合方式区分的压延工艺有：

（1）擦胶法　塑化的涂层膜与基布在压延机最下面的两个辊筒间接触。带涂层膜的中间辊筒速度大于带基

布进入辊间的最下辊筒速度，因此，部分物料擦入基布的缝隙内部，使涂层在基布上具有极大的附着强度。采用擦胶法，辊筒间距和温度的调整要适当，剪切力过大会引起基布撕裂。

(2) 贴胶法 塑化好的涂层膜与基布同样在压延机最下面的两个辊筒间接触，但该两辊的线速度相等。由于纤维织物与金属辊面对涂层膜的摩擦系数不同，在辊间的压力作用下，涂层膜贴复在基布上。采用贴胶法，涂层料进入基布内部较少，可使基布保持较多的柔软性。用擦胶法和贴胶法涂层膜与基布的结合方式见图12。

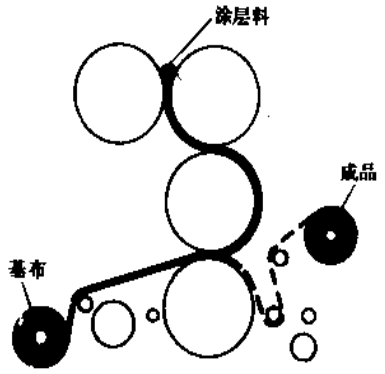


图12 压延擦胶法和贴胶法示意图

为了充分发挥设备的压延、塑化能力和提高生产率，用贴胶法涂层膜与基布的结合往往不在压延机的主机辊筒间进行，而是在压延机最下辊处安装一耐热胶辊，使基布经加热后，从其间通过。调整胶辊作用的压力，使涂层膜贴复在基布上。通常称此方式为内贴法，图13。

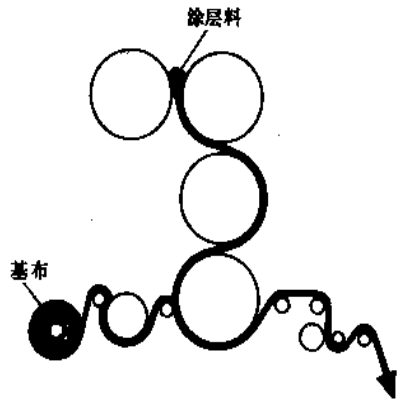


图13 内贴法示意图

为解决胶辊紧贴压延辊筒易受热坏损，在压延机外装一对胶辊，使经加热后的基布与涂层膜同时在其间通过，进行贴合的方法称外贴法。该法由于涂层膜离开压延机辊筒，容易受冷而减弱与基布的结合牢度，基布一般需要预先进行底涂。星点状的底涂可提高涂层的粘合牢度，并能保持基布的柔软性。外贴法较适用于针织布基PVC泡沫人造革的生产。

3.1.4. 挤出涂复

涂层料以颗粒形式加入带平口模头的挤出机进行塑化和挤出，形成熔体膜。基布加热后由胶辊导入，在与其相向旋转的镀铬金属辊隙间，压向熔体膜，从而使基布与涂层膜结合。通常，镀铬金属辊由水冷却，表面带有粒面花纹。涂层厚度由夹辊转速进行调节，提高其转速可将熔膜拉伸变薄。生产效率取决于挤出机的挤出量和金属辊的冷却效率，一般为10～50m/min。

3.1.5. 圆网涂复

一般采用圆网涂复的目的是使涂复层带有特定的图案花纹。设备的特殊部件是网辊。它由给糊圆管和附在其上的柔性合金刮刀，外接无缝圆网所组成。一个网辊和一个橡胶背辊可组成一个涂复单元，涂复装置可由几个涂复单元组成。每个单元用以制备具有一种色料的花纹涂层。

涂复时，基布在相向旋转的圆网辊和背辊隙间通过，涂层糊料由贮料桶泵入给糊圆管，并由管壁上的一排小孔流入旋转的网内。柔性合金刮刀施压于糊料，使其由网辊的孔眼挤出，涂复在基布上[17]。涂层厚度可通过调节挤浆压力、刮刀与网壁的角度和间隙来进行。涂层形态根据网辊的网眼大小和分布决定。使用带图案的网辊可制得有轮廓鲜明花纹的涂层。旋网涂复见图14。

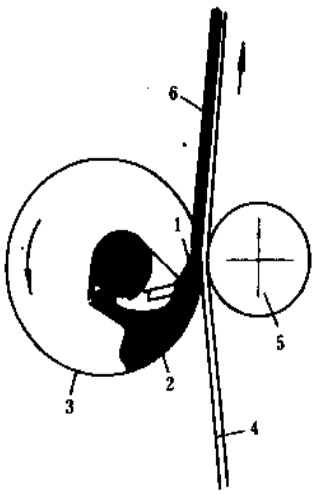


图14 旋网涂复示意图

1—刮板； 2—浆料； 3—网辊；
4—基材； 5—托辊； 6—涂层

圆网涂复对涂层糊粘度和细度有较高的要求，否则易堵塞网眼，故使产品成本较高。该工艺适用于制造带

浮雕型图案的产品。

3.1.6. 转移涂复

转移涂复系采用刮刀或逆辊涂复装置将涂层糊料先涂布在载体上，经预热烘箱，使涂层在半胶凝状态下与基布贴合，再进入主烘箱进行胶凝或发泡。产品经冷却或熟化后与载体剥离，完成涂层向基布上的转移。采用该工艺可控制涂层糊料渗入基布内的深度，使涂层厚度均匀。由于基布在无拉伸情况下与涂层贴合，故可采用变形性较大的针织布和无纺布。

根据载体不同，转移法包括有钢带法、离型纸法、硅胶带法等具体内容。

(1) 钢带法　通常多用于 PVC 泡沫人造革，它以安装在设备上的无端循环不锈钢带做载体。采用逆辊涂复，由胶辊将糊料涂复在钢带上。涂层预凝胶后与基布贴合；发泡定形后在另端与钢带分离。以钢带做载体，使用寿命长，虽设备投资较高，但加工成本低，这是由于生产用消耗品少，且钢带导热性好，耗能低，可加速涂层的塑化凝胶，生产效率高。

用该法生产的产品表面光洁平整。根据产品要求，可进行贴膜，制备既有耐磨表面，又有手感丰满的二层结构产品；也可进行表面压纹，但泡孔结构会遭到一定程度的破坏。

(2) 离型纸法　采用表面有反型皮革粒面花纹的离型纸作载体进行涂布。产品表面带有离型纸所赋予的花纹。采用离型纸法工艺可使很薄的聚氨酯涂层有丰满的粒面花纹；用该法所生产的 PVC 泡沫人造革由于不需要压纹，泡孔层免受压辊的破坏，可保持柔软性；产品更换花纹的操作简便，只需更换离型纸，不需停机。缺点是一般离型纸的使用寿命在 8 次以下，这增加了生产消耗品的费用。

(3) 硅胶带法　采用表面有反型花纹的无端硅胶带作载体。其作用与离型纸相似，但使用寿命较长。剥离次数可达数千次。其缺点是产品表面根据硅胶带的长短，常留有其接缝的痕迹。设备较复杂，变换产品花纹品种和硅胶带载体贮存均较离型纸法困难。适用于生产批量较大的花色品种。

3.2. 合成革的成形与加工

从总体上讲，合成革是在结构上和性能上模拟天然革的产品，但具体的合成革品种间却存在着结构和性能上的差异。也就是说，虽然合成革总的工序设置大体相同，但具体处理工序设置却保持了各自品种的特点。这种情况可由图 15 和图 16[18]说明。

各种合成革生产的主要不同点表现在无纺布所采用的纤维组成和结构，以及浸渍无纺布所用聚合物的品种。

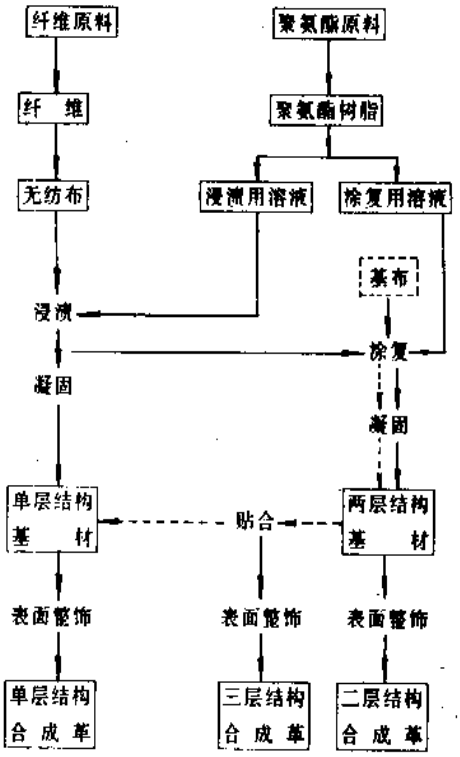


图 15　合成革生产工艺流程图

3.2.1. 无纺布加工及其纤维组成

合成革所用无纺布的生产工艺有干法和湿法两种。少数产品，如 Xylee，所用的无纺布采用湿法工艺，即采用几种 3～6mm 的短纤维在水中分散。用抄纸机成形为网状片材。经加热干燥，其低熔点纤维熔融，并使纤维在交叉处粘接，形成具有较好强度的无纺布产品。但其手感像纸，有发薄的感觉，而且撕裂强度较小。故大多数合成革产品所用的无纺布采用干法工艺生产，即采用 35～50mm 短纤维，气流或机械成网，经预针刺及铺叠到所需厚度的再针刺，形成具有三维无规交叉结构的无纺布。

一般用途的无纺布，针刺密度 60～90 针/cm^2 即可满足其整体性要求。为了达到较高的均一性和强度，合成革用无纺布的针刺密度要到 300～600 针/cm^2 左右。

合成革用无纺布的纤维组成可有较多选择，但尼龙和聚酯纤维是合成革用无纺布通常采用的品种。尼龙纤维具有优良的柔软性；聚酯纤维具有较高的强度。用可收缩聚酯纤维的无纺布经热处理后，可收缩加固，增加无纺布的密度，得到用针刺方法难以达到的程度。一些产品部分地采用人造丝纤维，以求提高产品的吸湿和透湿性，或少量地采用聚丙烯纤维，以降低产品成本。

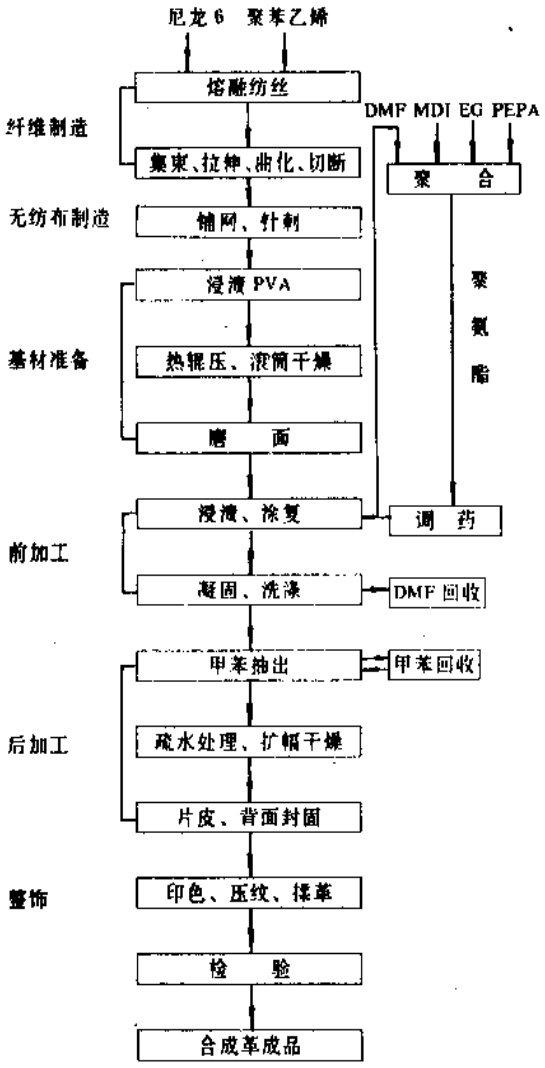


图16 可乐丽娜生产工艺流程图

DMF——二甲基甲酰胺；
MDI——4,4-二苯甲烷二异氰酸酯；
EG——乙二醇；
PEPA——聚酯多元醇；
PVA——聚乙烯醇

采用“海”-“岛”复合纤维生产合成革是日本的成功创举。这种复合纤维系采用两种对溶剂溶解性不同的高分子聚合物为原料，通过熔融纺丝、集束、定倍拉伸而制成的按拉伸方向排列的“海”-“岛”复合纤维。通过溶剂萃取可除去其中的一个成份。分散的“岛”相组分被溶去时，形成截面呈藕状的多腔中空形纤维，见图17。作为分散媒的“海”相组分被溶去时，即形成很多超细纤维组成的纤维束，见图18。部分除去海相组分呈微细纤维的复合纤维及其部分扩大的放大照片见图19。

由复合纤维制成的超细纤维其细度与组成皮革的胶原纤维接近，由它构成的合成革不仅可增强其柔软性，还能提高其优美的绒面外观，增强其似革性。

制造复合纤维所采用的工艺有两种：共混熔融纺丝和共挤熔融纺丝。

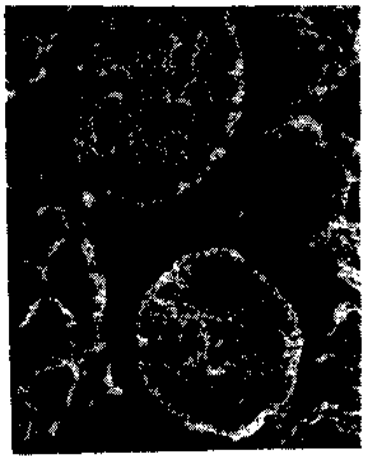


图17 多腔中空纤维截面



图18 超细纤维束截面

共混熔融纺丝工艺系采用两种熔融粘度不同，并且对溶剂的溶解性也不同的高分子聚合物进行共混，在高于其中高熔点物质的温度下进行熔融纺丝，使一种熔融物质成为另一种的分散媒。通过对两种聚合物的混合比与熔融粘度的组合变化，可任意决定“海”和“岛”的组成。一般混合比率大或熔融粘度低的组份容易成为分散媒介，即“海”相；反则呈分散的“岛”相。若要使混合比率大的组份呈分散的“岛”相，则其熔融粘度必须高于分散媒组分[39]。

该工艺的特点是设备较简单、从生产的复合纤维中所得到的超细纤维数量多，形态不规则，纤维细，细度为0.01旦左右，也有0.002～0.005旦的超极细纤维。但对原料及工艺控制要求较高。

共挤熔融纺丝工艺系将复合纤维的两个组分原料分别在两个挤出机内熔融塑化。通过共挤机头纺丝。纤维

的“海”、“岛”结构形式和数量均由共挤出机头的结构决定。因此机头的设计和制造较复杂[20]。与共混纺丝法相比，其对原材料的性能要求较低。用该法生产复合纤维所制成的超细纤维的结构造形较规则，但纤维较粗，超细纤维数量较少。

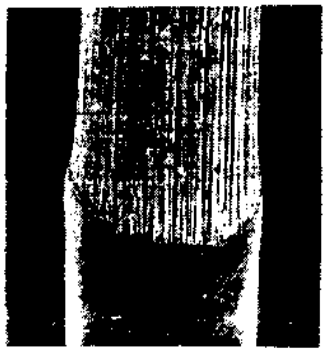




图 19　复合纤维及其部分扩大的放大照片

3.2.2.　无纺布的浸渍加工

既使经高密度针刺及收缩处理的无纺布也是结构蓬松。折曲时，表面结构凹陷。为了使其成为合成革的基材，具有一定的抗弯曲强度、压缩强度和瞬时恢复性，需用纤维以外的高聚物作为粘接物质，将无纺布纤维有隙粘结，以获得与天然皮革类似的致密性和手感。因此需要对无纺布进行高倍率及强制浸渍处理。浸渍液的品种及其浸渍数量对产品的性能有明显的影响和作用。合成革生产中无纺布浸渍处理主要有两种形式：

(1) 采用丁苯或丁腈胶乳悬浮液浸渍　为克服胶乳在凝固到干燥过程中收缩所造成的一些问题，如产生很多空隙，且凝集不均匀，易于断裂等，采用胶乳浸渍，浸渍液内除加有加硫剂、加硫助剂、加硫促进剂、乳胶凝固剂外还应用溶解的发泡剂和非离子表面活性剂[21]。含浸的胶乳在低于发泡剂温度下胶凝。经水洗和加热干燥后再发泡，使无纺布内部充满具有微孔结构的胶体，但不与纤维粘接。既增加了整体强度，又保持了一定的柔软性。由于胶乳价格较低，采用胶乳浸渍可降低加工成本，且加工时不带溶剂操作，可降低设备的防爆等级。但产品的手感性能较差。

(2) 采用聚氨酯溶液浸渍　浸渍液组成除 PU 弹性体和 DMF (二甲基甲酰胺) 溶剂外，还添加一些助剂，如添加疏水型表面活性剂，像混合型的失水山梨糖醇单硬脂酸酯，可使凝固的聚氨酯不粘结纤维，否则难以使产品柔软；添加凝固调节剂，如十八醇，在水浴中有助于 PU 微细多孔结构的形成，提高产品的柔软性。通过添加凝固调节剂品种和数量的不同，可使聚氨酯浸渍液能够与 PU 涂复液在一个凝固浴内同时进行凝固而制造出柔软性好，透气、透湿 性好的产品，减少操作工序[22]。

3.2.3.　PU 透气微细多孔结构的形成

使挤出流涎或刮刀涂复在基材上的 PU 高浓度溶液产生微细多孔结构，多采用湿法凝固工艺。即在溶剂 DMF 和非溶剂水的混合液浴中，涂层所含的 DMF 和浴中的水互相双向渗透。涂层中的 DMF 被水置换后，PU 凝固并可形成微孔。微孔的结构与涂层液的 PU 浓度、粘度、凝固液所含 DMF 浓度和温度等有密切的关系。通过调节可使置换和变相速度与微细多孔结构生成达到平衡。一般提高凝固浴温度和所含 DMF 的浓度可使 PU 凝胶延迟，有利于生成微孔结构，相反则 PU 涂层凝固速度太快，表面首先凝固，使凝固液不能向内部均匀渗透，可生成大孔[23]。有的作法是在 PU 溶液中添加疏水性非离子表面活性剂作凝固调节剂，如十六醇。凝固调节剂可溶于 PU 涂层液，但不溶或难溶于凝固液。在凝固过程中通过对凝固液及其温度的调节，它可在 PU 凝固前析出。它既能使 PU 溶液的溶解状态不均匀，呈胶体状分散液，又能在凝胶固化过程中作为其分散稳定剂。聚氨酯凝固时附于其表面，阻碍 PU 聚集。形成能透气、透湿、均匀的海绵结构。通过对凝固液的温度调节，可控制凝固调节剂的结晶大小，从而使微孔结构在一定程度上可调。可制成比较疏松或比较致密的种种产品[24]。凝固的微孔层需经热水洗涤，以消除残留的溶剂，避免泡孔受再溶解的损害。一般洗涤效果与水温成正比，但水温越过 90℃ 微孔层的外观质量及形态有所变化，易起折和产生压纹。所以洗涤宜采取有温度梯阶变化的形式，洗涤温度先低后高，外观质量与洗涤效果兼顾。在洗涤过程中，凝固调节剂可随之除去。采用此工艺，凝固浴的温度和所含的溶剂浓度要严格控制，且要与所选用的凝固调节剂密切配合，技术难度较大。

技术上较简单的方法是在聚氨酯溶液中添加经精细研磨的可溶性盐类。例如美国 Porvair 公司采用添加食盐工艺，使聚氨酯涂层在水浴中凝固，盐粒被水溶出，其原来在涂层所占有的位置形成微孔。涂层的微孔结构主要由盐类的颗粒大小和添加数量来调节。工艺较容易掌

握。但需要精细的研磨设备，防止盐类吸湿集结的贮料仓，以及盐回收设备等。此外，采用干法工艺，即聚氨酯涂层在烘箱内加热挥发溶剂而凝固，也可形成微孔结构，而且已有批量生产应用。选择性蒸发法是制造透气性微孔结构的工艺。采用该法所用的聚氨酯多系特殊型品种，如在聚氨基甲酸酯大分子结构中引入亲水性聚氧乙烯链，制成的聚氨酯溶液加水后所形成的聚氨酯水乳液。其涂层在烘干中通过选择性蒸发，即根据有机液体的沸点蒸气压，控制蒸发温度和湿度条件，使涂层中的有机溶剂先蒸发，最后蒸发水分和残存的溶剂，从而使涂层中聚氨酯形成连续的微孔。阻碍其迅速大量应用的原因在于对微孔结构质量的控制较为困难。

4. 整饰加工

作为仿革材料，重要的是要有与皮革相像的外观和手感。皮革的外观主要是由色泽和纹理特征两个因素所构成的效果，也是整饰加工所要达到的效果和目的。

皮革有正面革和反面革，其表面形态有粒面、光面和绒面三类。不同的表面形态要求不同的整饰技术和整饰内容。

4.1. 正面革类产品的整饰

粒面和光面是正面革常具有的形态。构成表面纹理构造的产生来自压纹。当然，一些产品的粒面花纹涉及基础材料本身的生产工艺，如采用离型纸法转移涂复，涂层料涂复在带反型花纹的离型纸上，表面就铸塑形成了粒面。当涂层转移，与底基结合时，产品即得到了粒面花纹，但大多数仿革材料获得表面花纹采用压纹。所以压纹是其主要的整饰内容，此外，还包括有印色、表面处理等。

4.1.1. 压 纹

采用花辊压花是仿革材料压纹加工的主要形式。将加热软化后的涂层制品或塑料卷材通过由钢质压花辊和橡胶背辊组成的压花装置，辊上的花纹即压印在产品表面。如果在压花装置前，涂层表面加热到熔融状态，用镀铬镜面钢辊滚压可制造光面的漆皮革。为使其具有较强的光亮效果，涂层表面应复以透明料层。

压花装置在生产线上与主机相连进行压纹称连接式，否则称独立式。连接式压花的速度受生产速度的限制，不能按花纹要求做最佳选择。独立式压花虽设备较复杂，基础材料和半成品要重新加热，但其压纹速度可根据花纹要求进行调节，对压制较深花纹的质量控制较为有利，且更换花色品种，调换花辊对基材生产无影响。

为了避免破坏微孔材料的泡孔结构、压纹可采用以下方式：

① 空隙压花 采用压花辊和橡胶背辊均为主动旋转的压花装置，且辊间保持一定间隙，一般控制在比产品厚度小15～25%，间隙大小根据花纹深浅调整，使泡孔结构减小受压而少遭破坏。

② 热辊压花 将花辊加热，与处于冷却状态的涂层表面做深度适当接触，故仅与花辊接触的表面受热，得到压花的效果。而泡孔层不具备变形条件，可免受损伤。

对制造具有浮雕型特征的粗大动物皮纹产品，如鳄鱼皮、蜥蜴皮等，可采用高频压花[25]。即以真皮式各种原型浇注脱坯制成的硅橡胶模板做底模，通常多采用PVC混料粉末充满模板型腔，或采用PVC泡沫基材附在模板上，使其在高频机上加热，软化后加压，冷却定型后移出，表面即带有模板的花纹。该法多采用间歇式操作，压纹面积受压机和模板尺寸的限制，效率较低。

4.1.2. 印 色

根据产品要求，可采用不同印色方式和工艺。采用逆辊涂复薄层色浆面料可使产品具有所要求的颜色。这对合成革产品尤为重要，可使相同色调的基材生产出表面色泽完全不同的品种；采用转轮影印法，在压花前进行单色或套色印刷，可得到与粒面花纹协调配套所要求的颜色变化。在压花后印色可突出粒面花纹的不同层次，使表面花纹富有立体感。用带图案的圆网辊进行涂复也可印制图案花纹。

喷涂也是仿革材料整饰着色的一种手段。将色浆装入喷枪内，利用压缩空气使其均匀地喷射在整饰表面。整饰表面，除所构成的图案要求有特殊的角度外，应尽量与射流方向保持垂直，以使图形清晰和减少色浆损失。其与喷嘴间的距离以10～20cm为宜。

4.1.3. 表面处理

对仿革材料进行表面处理不仅可使产品手感干燥、滑爽，具有光亮或消光的效果，而且可增加表面的耐磨性，保护革面上的花纹，减少对表面的污染。

表面处理剂的品种很多，可根据对产品性能和价格要求进行选择。丙烯酸酯类和聚氨酯类表面处理剂是常用的品种。一般的表面处理可用逆辊涂复或网纹辊转印，可在印花机上进行。使用特殊的造纹表面处理剂时，需将具有弹性的半成品置于拉伸状态下，再进行涂复。表面处理剂干燥后，使其恢复原来尺寸，产品表面即可得到手感滑爽的自然皮纹。

4.1.4. 揉 面

对仿革材料，特别是合成革，进行揉面处理，可使其增加柔软性和自然皮纹外观。为此，一些产品在压纹后进行揉面。

一般揉革机的工作原理是在适当间距内设置固定和活动的夹具、通过活动夹具的各向往复运动，使通过的片材经揉搓产生皱纹。揉革机工作的不同点主要在夹具形式和活动夹具的运动方式。已达到的水平是可连续通过，且产生均匀揉搓。

4.2. 获得绒面效果的整饰

(1) 磨面　将凝胶或凝固后所得到的微孔层用轮转砂纸磨面机磨去表面，显露出竖立的孔壁，可使外观呈细绒状。采用此工艺生产绒面革，其微孔基材的泡孔应大小适中。有椭圆形的微孔结构可使绒面外观更丰满，增强其柔软性。为了提高 PVC 泡沫基材磨面后的绒面质量，在配方中添加适量丁二烯-丙烯腈共聚物可取得良好效果，改善外观，提高泡壁的柔韧性。

(2) 起毛　此法主要用于 PU 单层结构的合成革。经 PU 溶液浸渍处理，并形成微细多孔粘连结构的无纺布或起毛布基材，干燥后，经片切、抛光或仅是抛光，在起毛机上起毛，使平整的表面上绒毛再现。产品既有绒面外观也不失基材的物理机械性能。

(3) 植绒　经常采用的是静电植绒工艺，即将 0.5～1.5mm的合成或人造短纤维在高压电场作用下，以垂直方向植在涂有粘合剂的基材上，使产品有均匀的绒面。用直径 0.38～0.5mm 皮革细粉[26]代替短纤维粘附在产品表面可使其有天然革外观，采用花辊压制反面革拥有的花纹，更能提高仿革效果。

(4) 拉毛　在紧密型 PVC 涂层上涂复可发泡的特殊配方PVC 糊料。发泡后，泡孔呈独立的空心乳头状结构。在其仍处于热粘弹状态下，用特殊辊钩拉其顶部，形成不规则卷毛，使外观极像天然绒面革。

同样，在发泡或不发泡 PVC 涂层上涂复含微胶囊的 PU 溶液，经加热处理后，微胶囊膨胀，得到表面强度很好的绒面革[27]。

此外，用盐洗法（见前）也能使表面得到绒面效果。

5. 经济概况

合成仿革材料在代替皮革的应用中得到稳固发展的原因，首先是其原料资源广泛，可以满足因人口增加和生活水平提高对皮件制品的大量需求。

根据联合国统计局的调查资料，过去 20 年间人口的年增长率约为 1.7%。到 2025 年此增加率将持续并略有增加。而皮革的原料生皮资源主要限于饲养的牲畜，其数量很大程度上决定于对肉类的供求数量和牲畜屠宰量，而且还要扣除食用和制作裘皮的部分。实际上，根据联合国粮农组织 (FAO) 的资料，世界牲畜饲养头数和原皮产量（其中主要是牛皮）的增长率大大低于人口的增长率[28]，见图 20。使天然皮革根本不能满足需求量的要求。

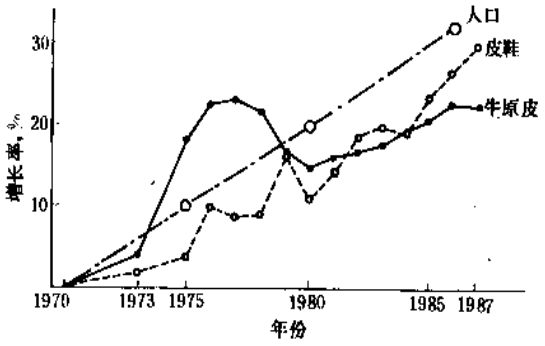


图 20　以 1970 年为基准，世界人口、牛原皮及皮鞋的增长率

其次是既脏又有异味的生皮必须在短时间内进行加工，否则会使品质下降，甚至霉烂。这增加了原料供应和生产能力协调上的困难，使皮革生产带有周期性的特点。其生产工序非常繁多，不少需要人工进行操作，劳动强度大。所制成的每张皮革的外观和内在质量均存在有不同程度的差异，给制品加工带来了不利的条件。例如裁剪需根据材质选料划线，然后逐一用手工进行操作。材料利用率相对较小。以上均加大了天然皮革的加工成本，也是皮革制品昂贵的一个主要原因。

相比之下，合成仿革材料在以上方面就比较优越。它大部分采用合成材料，可用高效率的工业化方法连续进行生产。产品品质均一，厚度可随意调节，使用长度不受限制。这不仅能提高裁剪利用率，而且可采用机械同时进行多层裁剪，使用方便。所制成的成品质轻、耐磨，不怕水洗，可取代皮革应用，且价格较低廉，使消费者能够接受。所以多年来，仿革材料的生产一直保持着增长的势头，经济效益较为显著。

近几年来，由于生活水平的提高和新型制品的出现，如尼龙面靴鞋、羽绒服等，以及在世界范围内普遍追求“回归自然”的潮流所致，使以 PVC 人造革作为服装材料的数量下降，而质量档次较高的合成革数量有较大的增长。据称仅柔软型合成革每年用量超过 18Mm²[29]。

目前世界合成革产量约 25Mm²。1986 年日本合成革生产量为 19.37Mm²。其品种产量和用途分配见表 1[30]。

表 1　1986 年日本合成革的品种产量和用途分配

品　种	产　量		去向,%		内销用途,%		
	10^4m^2	%	出口	内销	鞋	衣料	其它
粒面革	1317	68	31	69	58	1	41
绒面革	620	32	64	36	—	45	55
合　计	1937	100	42	58	47	10	43

中国从事仿革材料生产的企业很多，仅就轻工系统内企业的生产统计，其生产品种和数量见表2[31]。

表2 中国人造革、合成革生产的品种和数量

(10^4m^2)

品 种	年 份					
	1980	1985	1986	1987	1988	1989
PVC 人造革	9255	22897	24070	18689	18929	21156
PU 人造革	95	924	745	726	945	1064
PU 合成革	—	208	218	238	945	334

由于皮革原料资源的限制，天然皮革制品有向高档次品种发展的趋势。为弥补天然皮革的不足，满足其日益增长的需求，合成仿革材料作为皮革代用品，今后仍将会得到稳固的发展，这不仅表现在数量上，而且还将表现在新原料品种的进一步开发，产品质量及其似革程度的提高等方面。

参考文献

[1] 水野淳"不織布および合成皮革",4th ed. p. 161,地人書館,東京,1980.

[2] JP-Kokai 88-309678(1988),Sato, Hiroyuki (Bando Chemical Industries, Ltd.).

[3] 童立功,"PVC 透气泡沫人造革试制技术总结",塑料,(2),23(1980)。

[4] JP-Kokai 89-168978(1989),Hashimoto, Kazuo (Koei Kasei K.K.).

[5] SG83—75 聚氯乙烯人造革。

[6] 童立功,"聚烯烃泡沫人造革试制技术总结",塑料,(4),(1977)。

[7] 塚野達郎,"繊維コーテイング加工剤の特性と応用加工"加工技術,vol. 25,No12,(1990).

[8] 大日本油墨化学工业株式会社,"聚氨酯合成革综合介绍"资料,p. 84.

[9] Ильин,С. Н.,Бернштейн,М. Х. "Искусственные кожи." стр. 76,Издательство《Легкая и пищевая промышленность》,1983.

[10] 特許公報 昭 42-27278(1967),中条省吾,福島 修(倉敷レイヨン株式会社).

[11] 特許公報 昭 45-18745(1970),福島 修,名越一夫,田野和夫(株式会社クラレ).

[12] 特許公報 昭 48-27442(1973),榎本熊野.(株式会社クラレ).

[13] JP-Kokai 88-303 173(1988),Shimizu,Toshio;Miura, Sadao(Toray Industries, Inc.).

[14] 佐藤正明,"ポリウレタン樹脂による合成皮革","加工技術"vol. 26,No2,83(1991).

[15] JP-Kokai 88-270879(1988), Takeda, Hirokazu(Achilles Corp.).

[16] 針谷孝之等,"塗布機と周辺機器",p. 4,株式会社ポリマー工業研究所,東京,1979.

[17] 徐蓓蕾,"介绍一种新工艺",天津塑料,(1～2),48(1981).

[18] 烟台合成革厂技术资料。

[19] 早浪 洋,安井武器"关于尼龙、聚苯乙烯复合纤维抽丝的研究",烟台合成革厂资料.

[20] 严新国执笔"可乐丽合成革的发展",聚氨酯与合成革,(1),50(1984)。

[21] 特許公報 昭 49-24141(1984)(鐘紡株式会社).

[22] 特許公報 昭 48-4941(1973)福島修,野田和夫,岸田多門(株式会社クラレ).

[23] 名越一夫,"凝固条件与 PU 微孔结构的基础研究",烟台合成革厂资料。

[24] 特許公報 昭 47-5634(1972)福島 修,野田一夫,岸田多門(株式会社クラレ).

[25] 王秀实,"高频模塑压花技术"塑料,(4),8(1985)。

[26] JP-Kokai 88-315678(1988),Nishibori, Sadao (Ain Engineering K.K.).

[27] JP-Kokai 88-260071(1989) Tsujihana, Hajime (Kanto Leather K.K.).

[28] 菅野英二郎,"人工皮革の日常生活への寄与",繊維加工,42,(2),9(1990).

[29] 松浦孝夫,山口新司,窪津 彰,"繊維の形態と機能",高分子,37(2),138(1988).

[30] 後藤充男,"人工皮革分野における特長と用途展開"化繊月報,(8),21(1988).

[31] 轻工业部,轻工业统计年报,(1980,1985～1989)。

fangzhi shipin

仿制食品 Imitation Foods

见非常规食品。

fangzhipin

纺织品　Textiles

屠仁溥　纺织工业部纺织科学研究院（1，2）
姚宗仁　常州化工研究所（2）
刘增录　纺织工业部标准化研究所（3）

1.　**概述** …… 236
1.1.　国际及国内纺织纤维发展趋势 …… 236
1.2.　纺织品三大应用领域的发展趋势 …… 236
1.3.　纺织品加工简述 …… 236
1.3.1.　纺纱 …… 236
1.3.2.　机织 …… 237
1.3.3.　针织 …… 237
1.3.4.　化学纤维纺丝 …… 237
1.3.5.　前处理、染色和印花 …… 237
1.3.6.　整理 …… 238
2.　**化学整理** …… 238
2.1.　树脂整理 …… 239
2.1.1.　发展历史与进展 …… 239
2.1.2.　树脂整理工艺 …… 239
2.1.3.　树脂整理机理 …… 241
2.1.4.　树脂整理剂 …… 242
2.2.　柔软整理 …… 246
2.2.1.　柔软剂的分类 …… 246
2.2.2.　硬脂酸系列柔软剂 …… 247
2.2.3.　有机硅柔软剂 …… 247
2.3.　阻燃整理 …… 247
2.3.1.　棉织物阻燃剂 …… 248
2.3.2.　涤纶织物阻燃剂 …… 248
2.3.3.　织物阻燃性能测试方法 …… 249
2.4.　抗静电整理 …… 249
2.5.　涂层整理 …… 250
2.6.　拒水整理 …… 252
2.6.1.　拒水整理的机理 …… 252
2.6.2.　拒水整理剂 …… 252
2.7.　毛、丝、麻类纺织品的整理 …… 253
2.7.1.　毛织物的整理与整理剂 …… 253
2.7.2.　丝织物的整理与整理剂 …… 254
2.7.3.　麻织物的整理与整理剂 …… 254
2.8.　棉合纤混纺织物整理 …… 254
2.9.　其它整理方法及整理剂 …… 255
2.9.1.　易去污整理 …… 255
2.9.2.　卫生整理 …… 255
2.9.3.　泡沫整理 …… 255
2.9.4.　辐射整理 …… 256
2.9.5.　液氨整理 …… 256
2.10.　健康与安全 …… 256
2.11.　经济概况 …… 257
3.　**纺织品性能测试方法** …… 258
3.1.　纤维性能测试 …… 258
3.2.　纱线性能测试 …… 258
3.2.1.　线密度与支数 …… 258
3.2.2.　捻度 …… 259
3.2.3.　强度 …… 259
3.2.4.　条干均匀度 …… 260
3.2.5.　毛羽 …… 260
3.2.6.　纱疵 …… 260
3.2.7.　混纺纱中纤维的径向分布 …… 260
3.2.8.　变形纱（变形丝）的特性 …… 261
3.3.　织物性能测试 …… 261
3.3.1.　织物结构 …… 261
3.3.2.　断裂强力和伸长 …… 261
3.3.3.　撕破强力 …… 262
3.3.4.　胀破强力 …… 263
3.3.5.　勾丝性 …… 263
3.3.6.　起毛起球性 …… 264
3.3.7.　耐磨性 …… 265
3.3.8.　收缩性 …… 265
3.3.9.　导热性 …… 266
3.3.10.　透水性与防水性 …… 266
3.3.11.　透气性 …… 266
3.3.12.　透湿性 …… 267

3.3.13. 染色牢度 …… 267
3.3.14. 燃烧性 …… 268
3.3.15. 悬垂性 …… 268
3.3.16. 手感 …… 268
3.3.17. 光泽 …… 269
3.3.18. 舒适性 …… 269
参考文献 …… 270
基本参考文献 …… 272

1. 概 述

纺织纤维作为纺织加工用的原料，人类在有史以前早就有利用了，现在纺织品已由过去的保护人体不受烈日、寒风、雨雪的侵袭发展到舒适、美观、并具有各种穿着和使用的功能，如服装领域的各种美丽鲜艳的色泽和图案，装饰领域的各种床上用品，沙发套、窗帘、地毯、浴帘、贴墙布等，产业领域的帐篷、运输带、绝缘布、过滤材料、医疗用布及土木工程用布等。

纺织纤维种类很多，归纳起来可分为两大类，即天然纤维和化学纤维。天然纤维是自然界生成的；化学纤维是经过化学加工形成的，其中以自然界的物质为原料的称人造纤维，用天然原料经过合成后加工而成的纤维称合成纤维（见纤维）。

1.1. 国际及国内纺织纤维发展趋势

世界纺织纤维的历年产量见表1.1。从表1.1可以看出天然纤维中棉占首位，羊毛、蚕丝基本保持稳中略有上升；化学纤维中合成纤维处于增长趋势，人造纤维则略有下降。

表1.1 世界纺织纤维历年产量表，10^4t[1.1]

种 类	1981年	1985年	1989年
天然纤维			
棉	1529.6	1656.5	1873.3
羊毛	162.6	172.2	193.3
蚕丝	5.7	5.9	6.6
化学纤维			
人造纤维	320.4	293.1	287.4
合成纤维	1082.7	1248.9	1471.7
合 计	3101.0	3376.6	3832.3

1.2. 纺织品三大应用领域的发展趋势

按照产品最终用途，目前纺织品已形成三大应用领域：服装用、装饰用及产业用，表1.2列示了发达国家在三大应用领域的发展趋势[1.2]及80年代中期中国的比例[1.3]。

表1.2 纺织品三大应用领域的发展趋势及比例，%

年 份	国别	服装	装饰	产业
1984年	美国	40	37	23
	西欧	50	34	16
	日本	35	30.5	34.5
1985年	西欧	49	35	16
1990年(预测)	西欧	42	36	22
80年代中期	中国	80	7	13

发达国家的服装用纺织品，在三大应用领域中将保持在40～50%。中国近期的服装用纺织品比重为80%，预期随着国民经济的发展，到本世纪末将逐步降至60%[1.3]，而装饰及产业用布则将有较多增长。

1.3. 纺织品加工简述

纺织品加工按短纤维或长丝及其不同的物理性能，采用不同的加工方法。棉纤维长度在25～45mm范围，羊毛纤维较长，蚕丝有直接可织造的长丝以及可用于绢纺的不能缫丝的下脚原料。棉、羊毛及绢丝都需经过纺纱工序，但工艺流程和设备不尽相同。

1.3.1. 纺 纱

纺纱过程如棉纺和毛纺，基本上可分为两个阶段。第一阶段，从纤维原料的松解到制成纤维条。第二阶段，纤维条进一步拉细并集合成细纱。

棉纺工艺包括：开松、清花、梳棉、并条、精梳、粗纱、细纱、络筒、并纱、拈线、摇纹等工序。细纱以前的工序统称为前纺，该工艺也可用于棉混纺的纺纱加工。棉花含有一定杂质，因此在前纺工序也包含除杂即梳理与去杂，精梳工序是除去短纤维和杂质以获得更好的纤维整齐度、洁净度好的和号数较细的精梳棉纱。

毛纺工艺以加工羊毛纤维为主，也包括山羊绒、兔毛、马海毛、牦牛绒等特种动物毛，毛纺工艺也可用于毛混纺的毛纱加工。毛纺可分粗梳毛纺和精梳毛纺。粗梳毛纺是把洗净毛经开松、梳理、分成窄条搓捻后，直接纺纱，再牵伸加捻成细纱。粗纺毛纱的毛茸性较好，手感松软、支数较低，用于加工粗纺呢绒。精梳毛纺是将洗净毛经过梳毛、理条、精梳、整条、复洗、练条，粗纱、细纱各工序。精梳毛纱表面光洁、弹性好，用以加

工精纺呢绒。

化学纤维经纺丝后切断为一定长度的短纤维，以适应棉纺、毛纺工艺。根据纤维的不同特点，化学纤维和天然纤维可以以不同组分、不同比例并混，加工成不同特色的混纺纱线。近年来，对合成纤维还开发了许多具有膨松，柔软、光泽的变形丝，以适应仿真纤维纺织品的需要。

1.3.2. 机　织

机织用的纱线分互相垂直的经纱和纬纱，沿织物纵向的纱线称经纱，沿织物横向的纱线称纬纱。经纱以一定张力在织机上被握持，纬纱根据不同织纹图案在织机上被嵌入而织成布。经纱要先经过络纱、整经、浆纱、穿综、穿筘等准备工序，纬纱一般只需经卷纬、给湿工序或直接进行织造。

1.3.3. 针　织

利用织针把各种原料和品种的纱线构成线圈，再经串套连接而成。针织纱一般具有较小捻度，较大延伸性。针织物具有柔软、蓬松、手感好并有较大的延伸性和弹性。

近年来，随着化学纤维中涤纶长丝及涤纶变形丝的发展以及针织品外衣化的流行，使针织加工与机织加工已并驾齐驱。国际机织、针织及非织造织物的发展趋势见表1.3[1,4]。

表1.3　国际机织、针织及非织造织物的发展趋势，%

种　类	机　织	针　织	非织造织物（包括地毯及其它）
1970年	65	28	7
1990年	42.5	42.5	15

1.3.4. 化学纤维纺丝

化学纤维纺丝采用挤压纺丝加工工艺，有熔体纺、干法纺和湿法纺等。

熔体纺主要特点是卷绕速度高，设备简单、工艺流程短。其工艺步骤包括：将成纤高聚物切片，熔融成纺丝熔体，熔体通过喷丝孔挤出形成熔体细流，熔体细流冷却固化形成初生纤维，经上油和卷绕。熔体纺长丝的直径决定于挤压和卷取率，截面形状则决定于喷丝孔的形状。对聚合体在熔融态时要求热稳定，涤纶，锦纶，丙纶用此法加工（见聚酯纤维；聚酰胺纤维；聚烯烃纤维）。

干法纺和湿法纺都是采用一适当溶剂形成高聚体的浓溶液。干法纺是在压力下使通过喷丝板细孔的纺丝液细流进入纺丝甬道中，经甬道中热空气流的作用，使溶剂快速挥发，挥发出来的溶剂蒸气被热空气流带走，原液在逐渐脱去溶剂的同时发生固化，并在卷绕张力的作用下伸长变细而形成初生纤维，二醋纤、三醋纤和丙烯腈等纤维用此法（见纤维素醋酯纤维和三醋酯纤维；丙烯腈系纤维）。

湿法纺是将成纤高聚物溶解在适当的溶剂中得到一定组成、一定粘度并具有良好可纺性的溶液。也可由均相溶液聚合直接得到纺丝原液，然后将纺丝原液从喷丝孔板压出细流，通过凝固浴形成初生纤维。粘胶、氨纶和一些丙烯腈纤维用此法（见人造丝；丙烯腈系纤维）。

长丝是由经喷丝孔挤出后形成的原丝，进行牵伸，在牵伸工序原丝经过不可逆的拉伸、定型或结晶加工。纺丝和牵伸的结合常用于开发高取向和高结晶的分子结构。无论化学纤维和天然纤维都是具有规整的、各向异性的分子构造，这反映在纤维的纵向和横向的巨大物理性质差别。

1.3.5. 前处理、染色和印花

纺织品（机织、针织）的前处理、染色和印花，按不同的纤维、组织结构、规格而选用不同加工工艺。前处理亦称练漂，其目的是去除纺织品上的杂质，包括天然纤维的共生物和合纤混纺织物上的油剂、污质，以利于后续的染色和印花。

前处理的加工工序为烧毛、退浆、煮炼、漂白、丝光，对合纤纯、混纺织物还包括定型，以使织物具有渗透性好，白度符合要求的染整半制品。前处理加工有的以绳状方式进行，有的以平幅方式进行；绳状加工效率高，平幅加工不易产生摺痕。对针织织物及合纤织物由于容易变形，前处理应尽可能采用低张力的松式设备加工。目前，前处理有连续式的绳状或平幅练漂联合机，适用于大批量加工；亦有间歇式的绳状或平幅机，适用于小批量生产。

染色是通过染料和纤维发生物理和化学的结合而使练漂半制品具有一定的颜色。通常染色是染料在水溶液中被吸附到固体纤维的过程，染料或则被纤维分子以次价力吸附，或与纤维形成共价键合。一般染色过程在100℃下进行，对合纤如涤纶纤维的染色要在130℃湿热或高温热熔条件下进行。不同染料采用不同的染色工艺，如活性、酸性、直接、硫化、分散等染料。对混纺织物，近年来开发了一浴一步法的工艺，以节省时间、提高效率如分散-活性、分散-直接染料。目前涂料染色亦日益发展，对不同混纺织物具有简化工艺、节约能源、减少污水的优点。染色设备分连续式的轧染，和间歇式的卷染或绳染，前者适用于大批量生产，后者适用于小批量生产。近年来为适应小批量多品种需要，亦有了快速换色

的连续式轧染机。

印花是用染料色浆在纺织品上获得彩色的花型图案，通常印花用的染料有活性、还原、冰染、分散染料。印花工艺有直接印、防拔印。随着各种混纺织物的发展，涂料印花工艺日益发展，它具有色泽浓艳、工艺简化、节约能源、减少污水的优点。印花用的设备有滚筒印花机及筛网印花机（圆网及平网），滚印适用于大批量生产方式，网印适用于小批量生产方式。近年来圆网印花机日益发展。为适应小批量多品种加工，对印花的辅助装置亦予以更新，如光电测色配色、印浆自动称料、制浆及激光雕刻等，以协调生产需要。

1.3.6. 整 理

广义的是指织造以后的所有染整加工过程。但实际染整加工中对改善和提高织物外观和内在质量的加工称之为整理。

中国在春秋时期已有用天然漆液制作涂层织物，东晋时期曾用薯莨汁液处理麻织物。织物整理的要求，不但因组成织物的纤维种类而异，而且即使是由相同纤维组成的织物也因织物的类型和专门用途的不同而有区别。早期的织物整理，一般多为暂时性的。随着化学工业的发展、合成纤维产量的增加，以及对纤维结构性能深入的了解，织物整理获得迅速的发展，已从单纯的发挥纤维固有的特性，获得一些暂时性整理效果，向着应用新型化学整理剂和设备，以获得性能优良和耐久性效果。

现代整理加工按其加工方式，可分为机械整理及化学整理。

机械整理包括织物的定幅、预缩、蒸呢（decatizing），以及增进织物外观的整理如轧光、电光、起毛、轧花、剪毛等，在此不作详细叙述，而是着重叙述化学整理。

2. 化学整理

（1）概况 在近代化学整理中，首先应归之于树脂整理，1928年英国T.B.L公司[2.1]提出应用脲甲醛初缩体处理纤维素纤维织物进行防皱整理，为化学防皱整理的发展奠定了基础。由于早期用的脲甲醛初缩体会生成脲醛树脂，因此防皱整理亦称树脂整理。

防皱整理，在天然纤维，特别是棉织物上的发展是与合成纤维的发展分不开的，1946年二次大战后，美国尼龙纤维织物转向民用，它具有洗后不易起皱，和经一定温度压烫后的折缝、褶裥也不会消失的特性，人们对其抗皱性发生兴趣，从而促进了对棉、粘纤的抗皱整理。1955年，洗可穿整理棉织物上市，当时产量为540Mm，到1959年即迅速增到1720Mm，在60年代中期，由于人们对抗皱性的更高要求，又开发了耐久压烫整理，从而支撑了棉业生产的市场。

中国自1958年开始，对纤维素织物树脂整理的研究开发取得了较大进展[2.2]，根据中国化学纤维发展的先后，为了克服粘胶纤维的易皱易缩性，因此首先开发了粘纤织物脲甲醛及三聚氰胺甲醛树脂整理[2.3]，及粘锦混纺织物树脂整理[2.4]，接着在60年代初期开发了棉布树脂整理，先后研制了二羟甲基脲，二羟甲基乙基三嗪酮等[2.2]交联整理剂用于棉织物和洗可穿整理，1973年又研制开发了二羟甲基二羟基亚乙基脲[2.2]，作为涤棉织物的耐久压烫整理，到80年代中期以后，中国的树脂整理织物年产量在600Mm左右[2.5]。

按整理剂与纤维的结合方式分类，化学整理可以分成二大类：第一类是非反应性的整理，整理剂的分子依靠范德华引力或共晶的方式吸附在纤维的表面，或在加热加压条件下渗透至纤维内部；第二类是反应性整理，整理剂与纤维以形成化学键的方式结合。大多数合成纤维织物的整理是非反应性的，因为纤维分子对整理剂是惰性的。纤维素纤维与蛋白纤维分子中存在可供反应的羟基或氨基，这些基团能迅速地与整理剂反应形成化学键。

非反应性的整理，对各种不同纤维、整理剂水洗耐久性效果相差很悬殊。合成纤维织物整理时，如果整理剂渗透或溶入纤维内部，整理就有较好的耐久性效果。当整理剂的分子量较大时，它能沉积或涂膜在纤维上，水洗耐久性也会提高。反应性的整理中，由于整理剂与纤维形成的化学键一般具有较高的耐久性，但这些化学键在洗涤时也有可能因水解而断裂。水解反应几乎是不可避免的，只要不明显影响整理的效果，少量交联被水解也是允许的。但在设计整理剂的化学结构时应最大限度地限制发生水解反应的可能性。

（2）整理剂的分类与命名 整理剂的分类在中国已有标准规定[2.6]。其主要品种有：树脂整理剂、柔软剂、防水剂（其中又可分为拒水整理剂及防水涂层剂）、抗静电剂、阻燃剂、防污整理剂、易去污整理剂、亲水整理剂、卫生整理剂、防蛀剂、防霉剂等。

由于各国生产厂按照自己的规定命名产品，因此整理剂的名称与型号十分复杂，不利于整理工厂的使用。中国现已对纺织助剂制定了命名原则[2.7]。该命名原则采用二段命名法命名，即由冠称和尾称组成。尾称又包括前尾称和后尾称，中间用“—”线分开。冠称使用按分类法分类的主要品种的名称，例如：树脂整理剂、柔软剂等等。前尾称由三个字母组成：第一个为T表示纺织染整助剂；第二个字母表示离子型（C表示阳离子型、A表示阴离子型、N表示非离子型、Z表示两性型）；第三个字母表示主要应用对象（C表示用于棉，W用于羊毛，S用于丝，P用于涤纶，N用于锦纶，A用于腈纶，R用于粘胶，T用于多种纤维等等。）

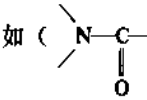
2.1. 树脂整理

2.1.1. 发展历史与进展

脲甲醛初缩体是最早应用的防皱整理剂，T.B.L公司早在1928年即提出[2.1]；整理后不仅织物手感丰满，抗皱性良好，并降低缩水率，由于不耐水解，如今已被取代，仅在粘胶纯混纺织物上尚有混合使用。

三聚氰胺甲醛初缩体在40年代即开始应用于纺织品的树脂整理，三聚氰胺甲醛、脲甲醛与纤维素的反应基本相同，其初缩体都不太稳定，在浸轧浴中难以保持稳定溶液态，改进的措施都是甲醚化，这些甲醚化的初缩体，可以与其它交联剂合并使用。

从50年代起，这两种早期的交联剂，由于美国习惯在家庭洗涤液中加次氯酸钠漂白剂，而这两种交联剂都含有酰胺基，



如（ ），至少含一个活泼氢，能从次氯酸钠溶液中吸氯而生成氯酰胺，经高温熨烫后，便会发生不同程度的损伤，如脲甲醛会从轻微的褪色，强力损失到彻底脆损；三聚氰胺甲醛由于氮原子的碱性比脲甲醛强，具有较高的缓冲能力，吸氯虽较脲甲醛多、熨烫后的氯损泛黄都比脲甲醛整理的低。

由于脲醛、三聚氰胺甲醛的不耐氯漂，导致对防皱整理剂的继续研究。

环脲类化合物是首先用于生产的*N*-羟基产品以减低或消除整理产品的氯损，如1,3-二羟甲基-2-咪唑啉酮（DMEU），当时在世界范围内被应用[2.8]，还有羟甲基三嗪酮[2.9]，由于价格相应的比其它品种低，氯损也小，虽然其耐久性较差，但在60年代也有较多应用，又如*N*,*N*'-二（甲氧甲基）乌龙[2.10]，可获白度及高抗皱性的外观，水洗牢度也较好，虽然价格较贵，也有一定应用，对环脲类交联剂虽然解决了氯漂问题，但在服装加工厂和成衣业，由于释放甲醛的气味污染，而要求有更新的整理剂，当时在整理加工业上，防皱整理亦已由“洗可穿”整理向更高要求的“耐久压烫”整理发展。

当时美国，在洗涤时除了要防止碱水解，也涉及到酸水解，因洗涤条件一般偏碱性，在轻度氯漂后，需要再经酸处理，因此实际上一个满意的整理剂应能既耐碱又耐酸，即需要有一个更好的耐酸水解和甲醛释放量低的交联剂。减少或消除氯胺生成的一个途径，是对制剂的完全羟甲基化，限制在整理织物上的酰胺基量。

乙二醛的被用于生产，能与纤维素反应成*N*-羟甲基，完全置换所有酰胺基的氢，但上述环化作用的交联剂，即使生成一全羟甲基化的交联剂，尚不能保证避免次氯酸盐在洗涤时的损伤。例如焙烘的不完全，就会发现整理织物上会有一些 基，$-NCH_2OH$基，前者是失去甲醛后生成，后者是洗涤时导致与纤维素联结的键水解而生成，重复的洗涤和轻度氯漂，改变了原来的结构，导致生成对脆损敏感的结构。

整理织物的耐酸水解性，在焙烘后，耐久压烫半成品的贮存和制成衣服的最后压烫和褶裥也同样重要，因纤维素织物在贮存时要回潮，而耐久压烫整理织物，一直要从销售到顾客止，是不会水洗的，一些酸性催化剂就一直保留在织物上，其回潮的水分及酸性条件可以一直对整理织物在起作用，因此对酸水解性也就极其重要了。

从60年起发展耐久压烫加工以来，1,3-二羟甲基4,5-二羟基亚乙基脲（DMDHEU）获得了广泛的应用，这交联剂在50年代后期首先在欧洲流行[2.11]，它在含湿干燥下，仅有少量交联剂发生固着，在整理加工或焙烘后，亦很少有甲醛气味释出，因此在适当的焙烘下，其整理是耐久的，用标准的酸性液，不能被剥除，当然更强的酸，也会剥除，但此时纤维也变弱，因此DMDHEU是棉耐久压烫的主要整理剂。

其它尚有氨基甲酸酯交联剂，既可赋予棉很高的抗皱性、耐水解性。氯漂熨烫后，强损也很小、泛黄变色也很小，唯一的缺点是在贮存和加工过程中会释出大量甲醛。

对*N*-羟甲基交联剂的优选，有两项重要因素，首先是交联剂的整理加工效果，如对氯损、泛黄、染色牢度、水解和释放甲醛等因素；第二是价格，DMDHEU由于优良的性能和价格因素，而一直居于重要地位。

近年来，围绕甲醛对环境污染和人体毒害问题，而引起重视，一些以乙二醛为基础的具有极少甚至无甲醛的交联剂，在文献[2.12]上作了评述，以期开发出更优良的*N*-羟甲基交联剂。

为解决甲醛污染问题，近年来亦曾发展了一些不含甲醛的交联剂，如二环氧亚砜、乙烯亚胺类化合物都属此[2.13]，但由于成本高，加工处理困难，限制其使用，人们期望研究开发出不含甲醛又价廉的反应性交联剂。

2.1.2. 树脂整理工艺

（1）常规工艺　织物树脂整理常规加工有四道工序，即浸轧—预烘—焙烘—水洗烘燥，见图1。

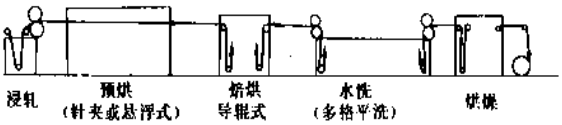


图1　纺织品树脂整理示意图

第一道工序，将整理剂配方用水稀释到一定浓度，进

行浸轧，对浸轧要保证整理液在织物上的均匀分布，并控制其轧余率，以%(重量)计。近年来应用泡沫或低给液技术[2.14]中国对泡沫整理的技术与装备也进行了开发[2.15]，低给液可使织物的带液量降低到40%或更低，既可保证加工质量，又可节能和提高运转效率。浸轧浴的配方通常包括整理剂、催化剂、润湿剂及改善手感的添加剂等。

第二道工序是预烘，一般在针夹拉幅机上进行，亦有在悬浮式机进行，以尽量避免整理剂的泳移。浸轧后织物上的整理液，除了部份渗透入纤维内部，大部分存在于纤维及纱线间的毛细孔中，需要依靠烘燥，通过织物表面的水分蒸发所形成的溶液浓度梯度，使交联剂扩散至纤维内部。因此在预烘过程，整理剂将随着不同的预烘条件，发生不同情况的迁移，所以预烘对整理剂在织物中的分布状态，具有重要影响。否则可能会随着水分蒸发移向受热面，产生泳移现象而积聚或过早的缩聚，从而使较多的整理剂残留在织物表面或纱线、纤维的间隙中，形成所谓的表面树脂，导致抗皱性差，手感粗糙，而且有发脆现象。为了使整理剂能充份扩散到纤维内部，尽量减少表面树脂，应在水分的蒸发速率和整理剂向纤维内部的扩散速率之间取得某种平衡。采用红外线或高频等加热方式，可使整理剂向纤维、纱线表面泳移的情况减少。此问题的研究尚在进行中[2.16]。此外，还要求织物在预烘中平整无皱，并将织物的门幅控制到符合成品门幅的要求，为了使成品具有良好的尺寸稳定性和手感，在预烘过程中应尽可能降低织物的张力。

第三道工序是焙烘，在预烘以后，织物要适当冷却，以防止在预烘后过早的与纤维素反应，因此管理好预烘后已干燥的织物，避免过热，对后工序加工是重要的。焙烘是加速整理剂与纤维素反应生成稳定的共价交联，使织物具有优良的抗皱性。常用的焙烘条件为150～160℃，3～5min，对同一催化剂，焙烘温度增高10℃，反应速率可提高0.5～1倍。焙烘采用的热源，大部分是燃气(煤气、汽油气等)或电热以加热空气，然后由鼓风机将热空气送入焙烘箱，也有人认为采用过热蒸汽作热源，对整理品的耐磨性可改善。任何热源，其焙烘温度都要求均匀，一般箱体间的左右温差应±2℃，以获得均匀的焙烘效果。在焙烘时，有水和甲醛释放出，因此尚应有良好的通风条件。

第四道工序是后处理，焙烘后的后处理是水洗、烘干工序，在有些加工中生产上为了缩短工序，时常省去此工序，这样整理的织物，残留有较多的游离甲醛、配方中的催化剂等化学品，不仅影响织物手感，其刺激性气味更有碍人体健康，因此这工艺只适用于要求不高的品种，或者要选用恰当的交联剂、催化剂和工艺条件，使整理织物的游离甲醛降至限定量以下。常规的后处理，是去除残留在织物上一些未反应的化学品、副产物、催化剂和表面树脂，通过洗涤加以去除，洗涤一般在平洗机上进行，经过热水洗、皂洗或氨水洗、冷水洗、烘干，为了改善手感，也有在最末一格平洗槽中用柔软剂处理，以改善织物的柔软性。

(2) 延迟焙烘和耐久压烫　纺织品树脂整理技术，在发展历史上经历了三个阶段，1955年以前的防皱防缩整理，1965年以前的洗可穿整理和1965年以后的耐久压烫整理，最初在棉、粘纤织物上加工，后来由于在强度与耐磨问题上无法解决，而转向了棉-耐纶，棉-涤纶等混纺织物，它在三个阶段的折皱回复角和洗可穿评级水平见表2.1。

表2.1　某些纺织品树脂整理评级水平表

评级指标	防皱防缩整理	洗可穿整理	耐久压烫整理
折皱回复角(经加纬)	230°	260°	300°
洗可穿评级(孟山都法)	2～3级	3～4级	5～5⁺级

由于对耐久压烫性能水平的提高，增加了交联剂用量，以期获得高的回能性和平挺度，相应的，其强度、耐磨都严重下降，主要反映在衣服的领口、袖口、锐利的折皱及缝线处，因此纯棉耐久压烫迄未成功，从而转向了棉合纤混纺织物的加工，并获迅速发展，涤棉混纺织物经耐久压烫整理，其中棉纤维同样受到了显著的强力损失，但由于有合成纤维的支撑，仍可以提供必要的强力，以满足服用要求，当然在整理加工时，要采用严格的工艺控制，包括有限度的交联剂用量，优化的工艺条件如焙烘、再焙烘等。

耐久压烫整理，不仅要求织物有很高的干折皱回复角；还要有高的湿抗皱性，还要求在成衣加工时，压熨烫成的折缝、针迹等，经洗涤后，保持不变。1964年美国Koret公司开发了延迟焙烘工艺的Koratron法[2.17]，延迟焙烘工艺的关键是必须使浸轧到织物上的交联剂，在未制成成衣压烫前，不过早与纤维素反应，一般要求有六个月的储存稳定性，而DMDHEU的开发，保证了在130℃以下几乎不起反应，而到150℃时，能很快发生交联反应，为了适应工业上完全新的一套加工与管理[2.18,2.19]，文献报道了有关用于装运未焙烘织物的准备、催化剂类别、装运的时间、温度、裁剪和缝纫的程序和染料的影响等。

DMDHEU不仅合成简单，而且不影响染料的日晒牢度，因此继DMEU后已广泛用于其它整理，现已占世界交联剂耗用量的绝大部分。

另一耐久压烫整理工艺为预焙烘法，它与常规树脂整理工艺相似，按常规树脂整理的织物，在裁剪成衣后，衣片再经压烫、焙烘，此时棉纤维中已形成的交联和氢键，在湿、热、压条件下，发生部分断键和重建，因此

具有耐久压烫效果，对涤棉混纺织物，由于涤纶的热塑性，所以更适宜于耐久压烫整理。

(3) 其它交联工艺　防皱整理工艺，干抗皱性好，但湿抗皱性差，经洗濯后会产生折皱。洗可穿整理，要求不但具有干抗皱性，而且要求不需熨烫仍保持平整，即纺织品在干、湿态下，都具有优良抗皱性，常规的轧-烘-焙工艺，称干态交联，干态交联的纤维，通常其湿态抗皱性不如干态，这是由于水进入纤维的无定形区，破坏了无定形区的一些氢键，这些氢键在干态下存在，对干抗皱性有重要贡献，为提高湿抗皱性，将织物在水溶胀态下进行交联。湿态交联工艺有“Belfast”工艺[2.20]，用环氧氯丙烷处理；“Tebexel”工艺[2.21]，用三硫酸酯乙基锍二钠内盐。织物在湿碱条件下可以提高湿折皱回能性，还可以与环脲衍生物合并使用，如二羟甲基亚丙基脲，可得洗可穿和耐氯整理效果[2.22]。

2.1.3. 树脂整理机理

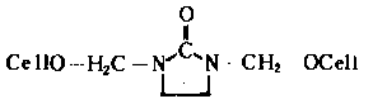
(1) 纤维素纤维的交联　纤维素容易产生折皱的主要原因是当纤维受到外力作用而变形时，纤维素大分子链或纤维的结构单元间的部分氢键被破坏，在新的部位形成新的氢键，使纤维难以从变形中回复原状[2.23]。有关防皱的原理，目前普遍接受的是交联理论。这种理论认为：防皱整理是在纤维素的分子链段或纤维 的结构单元间生成共价交联，使纤维具有更好的回复性。如果使纤维在变形的状态下形成交链，就能在此形态下产生稳定的褶裥效果，也是耐久压烫整理内容之一。

理论上认为，任何双官能团化合物除了不能渗透到纤维内部或者双官能反应基团间的距离过大外，都能与纤维素进行反应：

$$2Cell-OH+Y-X-Y \rightleftharpoons Cell-O-X-O-Cell+2HY$$

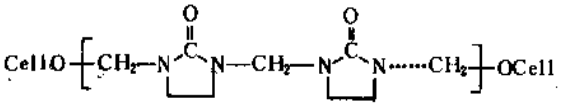
式中　Cell—OH ——纤维素结构。

二羟甲基亚乙基脲（DMEU）是双官能团化合物，缩聚合只能生成可溶于水的线型分子，通过红外吸收光谱、电子显微镜的观测等试验，从不同角度证明了 DMEU 与纤维素分子间存在着共价交联，有力地证明了共价交联理论。DMEU 可能以单分子或线型缩聚物在纤维素分子链或基本结构单元间生成共价交联，如式 (1)，(2)。



DMEU单分子与纤维素交联

(1)



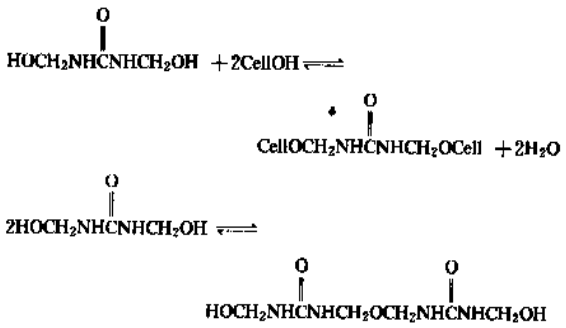
DMEU线型大分子与纤维素交联

(2)

大多数交联反应是可逆的，水解能破坏交联，使织物丧失交联后已获得的各种性能。在织物交联的同时往往会产生某些不希望的后果，最为突出的是撕裂强度及耐磨性的恶化。交联的纤维吸收水分的能力也有所下降。为了避免产生这些缺陷，需要慎重地选用整理剂及整理方法[2.24]。纤维的交联有可能减弱纤维的被渗透性能，干燥后的纤维进行热固化交联，得到的交联纤维将不能被染料所渗透[2.25]，这一性质可用于生产双面染色的织物。

虽然纤维交联后的强度和耐磨性的损失是不可避免的，但能够采用某些手段使这种损失降至最低，然而这些方法又往往要部分地丧失防皱的效果。比较简单的方法是选用涤棉混纺织物，棉纤维在交联后的强力损失将由涤纶纤维给予补偿。

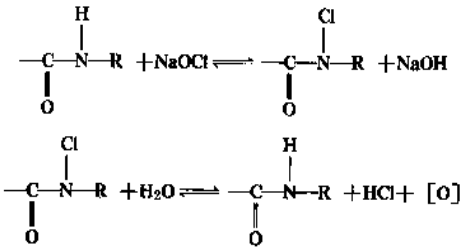
(2) *N*-羟甲基交联体系的化学　脲-甲醛预缩体系并不是纯的二羟甲基脲，甲醛对脲的比例在 1.3～1.8∶1 的范围内，能使整理浴获得较好的稳定性。反应物能与纤维素交联或本身聚合，实际上二种反应同时发生。



可以选择金属盐类或适当的胺类的盐酸盐作为催化剂。

当氯漂或用含氯的水洗涤整理后的织物时，整理剂中的 NH 基团被转化为 N—Cl，熨烫加热时释放出氯化氢，同时聚合物降解，由此造成的后果是织物变色及强力的损失。

吸氯现象及氯酰胺分解的化学机理已得到详细的研究[2.25,2.27]，如下式：



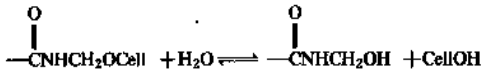
整理剂上含有酰胺基是吸氯的主要原因。

减少或消除氯酰胺生成的一个方法是合成完全羟甲基化的整理剂。这种整理剂使织物上残留的 N—H 基团大幅度地减少，能够比较完全羟甲基化的含氮化合物包

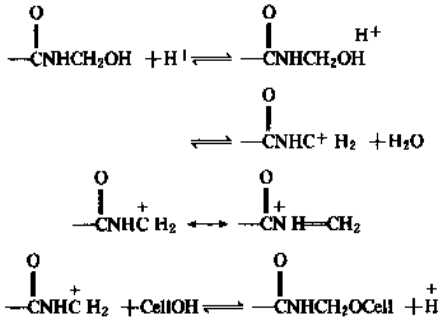
括氨基甲酸酯、甲酰胺与三聚氰胺。

乙二醛已被用于制取取代的 *N*-羟甲基类整理剂。研究了用混合物对酰亚胺、酰胺、氨基甲酸酯和脲类与乙二醛及甲醛进行羟甲基化反应。羟甲基化的最大限度已有报道，由于位阻效应以及低的酰胺酸度，完全羟甲基化是十分困难的。如果酰胺类化合物加入到醛类时，有环化作用存在或环酰胺化合物在环中有 N 原子，则酰胺上的氢可以完全被取代。

充分羟甲基化的整理剂也不能保证整理后的织物不受氯的损害，因为在固化过程中整理剂不可能完全反应，即使是十分有效的整理剂在固化后仍残留少量 N—N 基团和 N—CH_2OH 基团。前者是失去甲醛后生成，后者是洗涤时，已与纤维素交联的部分水解生成。连续洗涤及接触含氯的水将破坏原来的整理效果并使织物受到损害。



(3) 交联形成及水解的反应机理　早在 60 年代就开始了纤维素交联的形成及其水解的反应机理的研究。交联的生成和在酸性介质下的水解都经过同样的亚胺-碳镓离子中间体[2.28]，如下式所示：

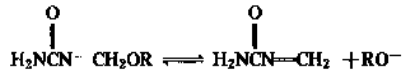


质子对纤维素与 *N*-羟甲基化合物间形成的醚键(亦即缩醛键)，受氧原子的亲电子进攻是迅速的，因而反应速率决定于碳镓离子的形成。*N*-羟甲基化合物中氮原子上的 R 基和羰基上的连接基团的拒电子性愈强，愈有助于碳镓-亚胺离子的形成，因而有利于酸水解反应的进行。反之，如果是负性基时，则对酸水解有阻滞作用。

耐水解性能对于焙烘后织物的贮存以及服装加工后进行的熨烫加工是十分重要的。棉及人造纤维织物在贮存时会吸收水分，吸收的量取决于织物混纺的比例及整理加工的条件[2.29]。整理后的织物或服装在销售前不会水洗，吸收的水分及整理后残留的酸性固化催化剂将长时间地影响织物，使纤维的交联发生水解。在整理加工时产生的不合格品，通过酸性水解可以除去整理剂以便重新加工，这种剥离整理剂的方法必须在不造成织物强度过分损伤的条件下进行。了解酸性水解反应对于开发新的高品质的整理剂是十分重要的，在理论研究上也很有意义，通过整理剂水解过程的观察，可以发现化学改性纤维的化学本质并不能完全用简单的交联理论进行充分的解释[2.30]。

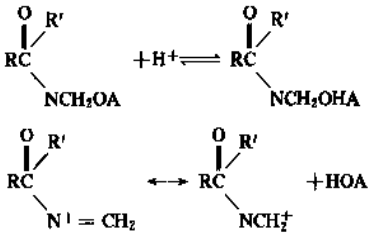
影响水解的因素很多，有些因素是十分敏感的，例如固化条件的变化(温度与时间)、织物在整理前残留的碱性物质、催化剂的种类与用量等都会影响耐水解性[2.31]。

在通常的洗涤操作中，织物往往处于碱性条件下，一般这种碱性条件还不足以使整理剂发生明显的水解反应[2.32]。烷基醚化的羟甲基脲的碱性水解过程先是氮原子失去质子，接着是烷氧基的消除反应[2.33]。



上述反应需要在一个中等强度碱性的条件下才能进行。用碱性催化剂进行交联时，或整理剂中残留的碱性物质都将促使上述反应的进行[2.34]。在相当强的碱性条件下洗涤时，会有甲醛释出[2.35]。

(4) 残基的影响　在纺织品整理中首次发现残基的影响是甲氧基的失活较羟基为小[2.36]。这一发现为高反应活性的 *N*-羟甲基试剂提高耐水解性提供了方法[2.37]。其原理涉及到以下过程：



R 及 R′基团所产生的电子影响及立体效应很大程度地决定了离子的稳定性。残基的影响力取决于它的碱性。对于用甲醛或乙二醛制取的整理剂，当用异丙基醚化羟甲基时其反应速度约为甲醇醚化的 3～5 倍。工业上使用异丙基部分醚化的整理剂，它在很低的温度下短时间内就能完全固化[2.38]。残基的影响解释了在强的固化条件下耐酸性水解性能增加的原因[2.39]。

2.1.4. 树脂整理剂

(1) 早期的树脂整理剂　甲醛与脲-甲醛树脂是最早用作树脂整理剂的两种化合物，现在仍有工厂在继续使用，但与其它的树脂整理相比，使用范围是十分狭窄的。

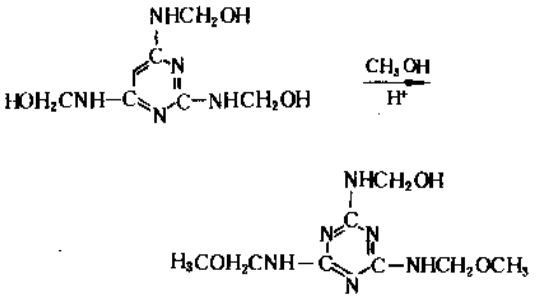
甲醛是能与纤维素分子反应形成交联的最简单的化合物。除了某些研究目的，甲醛仅仅局限于热固化织物或气相改性的场合中使用。甲醛整理的效果是耐久性的，形成的交联不会被水解也不受洗涤、加热、漂白、光照等外部条件的影响。但是整理后织物的强力及耐摩擦牢

度的损失远大于*N*-羟甲基整理剂，在加工过程中甲醛的挥发性也是一个主要的缺点。

脲-甲醛树脂是以预缩体的方式作为整理剂使用的。脲-甲醛树脂整理后会使织物手感硬化，同时对织物的颜色和耐氯强度产生严重的影响，因而这类整理剂在50年代已被淘汰。

(2) 三聚氰胺-甲醛体系树脂整理剂　三聚氰胺-甲醛化合物是树脂整理中应用最多的整理剂。它除了作为树脂整理剂改进织物的尺寸稳定性、提高回弹性以及用于“洗可穿”、“免烫”整理与耐久压烫整理外，还可作为交联剂用于涂料印花、阻燃整理、拒水整理和涂层整理。

摩尔的三聚氰胺能与1～6摩尔的甲醛反应。而羟甲基三聚氰胺在水中的溶解度较小且不稳定，需要用醇类使羟甲基醚化：



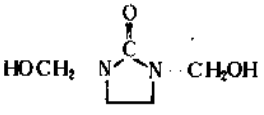
甚至可以使全部羟甲基被醚化，醚化度越高稳定性越好。当有1.5～2.5摩尔羟甲基醚化时，就可以有良好的水溶性和适当的稳定性；达到3～4摩尔羟甲基醚化时，溶解度最大；当5～6摩尔羟甲基醚化时，溶解度降低。因此一般商品的醚化度在70～80%时已具有良好的稳定性和水溶性。

在碱性甲醇介质中很容易进行三聚氰胺与甲醛的缩合。在75～80℃、pH 8.0～8.5时通常反应1h即可完成，冷却、稀释反应液，使羟甲基化的三聚氰胺沉淀分离，洗去未反应的甲醛后进行干燥。制备醚化产品时，只需将未干燥的羟甲基化三聚氰胺加入甲醇在酸性条件(pH=4)下，25～30℃反应4h、中和、蒸出多余甲醇并调配至适当的含固量，过滤后得到产品。在这两步反应中，必须严格控制反应终点避免发生缩聚反应，因为部分缩聚的产品在水中的溶解度降低。由于醚化反应中存在的水分使最高醚化度低于70%。为了获得高醚化度的产品，羟甲基化的三聚氰胺事先必须进行干燥。

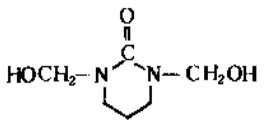
甲醚化的三羟甲基三聚氰胺中存在着NH基，能吸收氯而泛黄，在焙烘时交联与聚合同时进行而形成三度空间的网状结构，使手感变硬，不适用于对悬垂性及柔软性要求高的织物。它的特点是使织物手感厚实、弹性好，同时有优于其它整理剂的耐水解性能。甲醚化六羟甲基三聚氰胺中氮原子上的氢全部被置换，因此不存在吸氯泛黄的缺点。随着甲氧甲基置换度的增加，聚合的机会减少，因此手感较柔软。事实上商品化的产品是多种不同反应阶段产物的混合物。

三聚氰胺-甲醛树脂首先应用于羊毛防缩整理[2.40]，这类整理时的反应往往发生在纤维的表面。与之相反，织物的防缩防皱性能的提高是通过整理剂在纤维内部聚合而达到的。对于三聚氰胺树脂整理剂，缩聚部分提高了织物的耐久性和耐磨性，而交联部分提高了织物的弹性。三聚氰胺-甲醛树脂整理剂的这种独特性能非常适合应用于全棉织物的耐久压烫整理[2.41]，整理后的织物强度也无太大的损失。三聚氰胺-甲醛树脂还能提高纤维素的防腐性能[2.42]。当用丁醇取代甲醇进行醚化时，获得的产品不溶于水而溶于有机溶剂中，此时常常采用水/油相乳化的方法制成乳化液，这类产品常常用作涂料印花的交联剂。其它的醇类例如乙二醇、乙醇等也可用作醚化反应的原料。

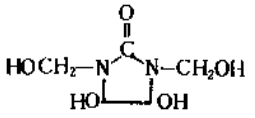
(3) 环状脲-甲醛树脂整理剂　环状脲-甲醛树脂的特点是氮原子上不连有氢原子，从而解决了吸氯泛黄的问题。常用的产品有如下几种：1,3-二羟甲基亚乙基脲(2-咪唑啉酮、DMEU)，(3)；1,3-二羟甲基亚丙基脲(1,3-二羟甲基-2-嘧啶酮、DMPU)、(4)；1,3-二羟甲基-4,5-二羟基亚乙基脲(二D树脂、DMDHEU)，(5)；1,3-二羟甲基-5-烷基二嗪酮，(6)；1,3-二(甲氧甲基)乌龙(7)。



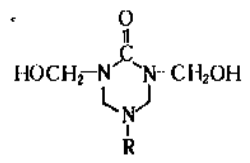
(3)



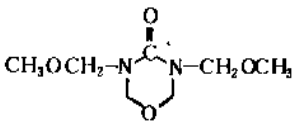
(4)



(5)



(6)

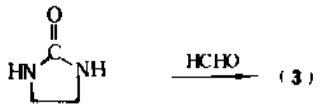


(7)

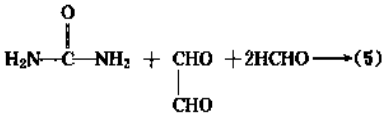
环状脲-甲醛树脂整理剂虽然解决了吸氯泛黄的问题，但在服装加工厂和成衣业仍由于甲醛气味的释放，而要求有更好的整理剂。这些环脲类交联剂目前已被具有性能更好的耐久性交联剂——二羟甲基二羟基亚乙基脲(DMDHEU)所取代。

(a) 咪唑啉酮类树脂整理剂　咪唑啉酮类整理剂是

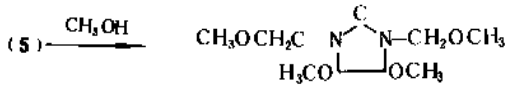
目前应用最多的一类整理剂。其中最简单的是1,3-二羟甲基-2-咪唑啉酮(DMEU),它用作棉和粘胶纤维的交联剂,有十多年历史,在美国曾得到大量应用。它由亚乙基脲与甲醛反应制得,但目前已被更为耐酸水解的其它整理剂所取代。



另一种咪唑啉酮衍生物是1,3-二羟甲基-4,5-二羟基咪唑啉酮(DMDHEU),中国常称为2D树脂(5),它由尿素、乙二醛、甲醛合成[2.43,2.44]。



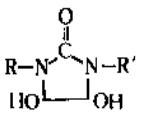
DMDHEU的一个重要用途是被选为第一个耐久压烫整理剂。DMDHEU目前还广泛地应用,它特别适合于永久性电光和轧花整理,在含湿干燥下仅有少量交联剂发生固着,干燥之后放置过程中,接受机械整理的能力也很少降低。在整理加工或焙烘后,亦很少有甲醛气味释出。在使用DMDHEU时,它与所有由乙二醛衍生物的反应剂一样,都还有一定程度的吸氯和泛黄,但可以用添加剂来控制[2.45]。与DMEU相比,它对直接染料、活性染料的日晒牢度没有影响,水解稳定性也高,但反应性较低。为了防止整理剂影响某些增白剂和染料的性能,又开发了一系列改性的DMDHEU产品[2.46]。在商业上有价值的是DMDHEU的甲基化合物,DMDHEU分子上的四个羟基都可以被醚化,改进了吸氯和白度等性能。



除了甲醇外,还可以用其它醇类进行醚化,例如乙醇、乙二醇等,以调节产品的水溶性及反应活性。

市场供应的DMDHEU是一种混合的产物[2.47]。使用时可加入其它助剂来控制焙烘固化时的泛黄现象[2.48,2.49]。

由于侧基的羟甲基及环上的羟基使DMDHEU形成相当稳定的亚胺—碳鎓离子,使环上的羟基能与纤维素反应[2.50~2.52]。该类化合物可用作整理剂的衍生物有如结构式(8)所示的几种。



(8)

R=H R′=CH_2OH 1-羟甲基-4,5-二羟基亚乙基脲(MDHEU)

R=R′=H 4,5-二羟基亚乙基脲(DHEU)

R=CH_3 R′=CH_2OH 1-甲基-3-羟甲基-4,5-二羟基亚乙基脲(MeMDHEU)

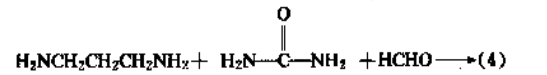
R=R′=CH_3 1,3-二甲基-4,5-二羟基亚乙基脲(DMeDHEU)

其中DMeDHEU 1974年来在日本得到了应用。

这类整理剂要比二羟甲基亚乙基脲耐水解[2.53,2.54],并能使织物获得更好的抗皱性[2.55,2.56],但由于结构中存在的NH基团使这类整理剂易受氯的损伤,在碱性条件下仍能水解。环上的羟基与侧链的羟基对于低级醇类有相同的反应活性,但对于象纤维素那样的大分子羟基化合物,由于位阻效应,环上的羟基只能有一个参与反应[2.57]。

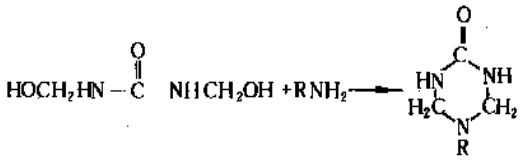
不同于其它的整理剂,咪唑啉酮类整理剂尤其是DMEU能制得很纯的化合物,因此虽然它在商业上的地位有所下降,但仍是树脂整理上的重要研究对象。在研究交联长度、吸氯值、整理过程的竞争反应时,DMEU可作为理想的试剂。在经过化学改性的纤维(例如用甲基、羟乙基、氰乙基、羟甲基醚化纤维素中的羟基),用咪唑啉酮类整理剂进行处理也有报道。用DMEU处理的织物容易水解,这一性质被用于生产双色的棉织物[2.58]。

(b) 嘧啶酮类树脂整理剂 嘧啶酮是一种六元环的咪唑啉酮。只有一种衍生物(1,3-二羟甲基-2-嘧啶酮,DMPU)(4)成为商品化的整理剂。它用与DMEU类似的方法合成[2.59]:

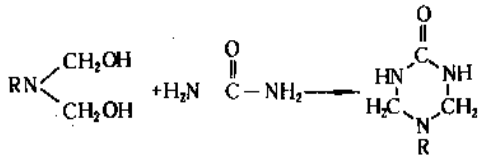


织物整理后能耐氯,强力也不受损伤。但不足的是耐水解性很差,而且价格昂贵,使其应用受到限制。在改善其耐水解的一系列研究中[2.60],发现环脲碳原子上羟基的存在能提高水解稳定性,这是由于其亲核性及中介效应的结果。这一理论说明,环形化合物中羟基与碳原子连接比与氮原子连接更为有利。

(c) 三嗪酮类树脂整理剂 三嗪酮类整理剂是十多年来棉布整理中大量应用的品种。1874年第一次合成了用于织物整理的三嗪酮类化合物,至1957年后这类化合物得到广泛的应用。三嗪酮的合成方法[2.62]是Mannich反应的一种类型。二羟甲基脲与伯胺加成:



再进一步羟甲基化。或者用胺与甲醛的缩合物加合在尿素上：

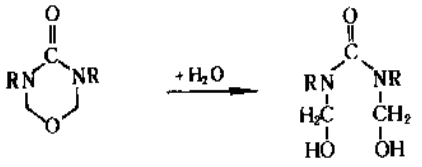


在后一反应中若生成肼类产物将阻止三嗪的生成。当与氮原子连接的烷基碳原子数超过8个时，用通常的方法是无法制取的，因为甲醛与胺的缩合速度超过了三嗪的生成速度[2.62]，此时应使用高沸点的溶剂并不断地移走生成的水。长碳链烷基取代的三嗪酮不能渗透纤维，仅仅是结合在纤维的表面，作为润滑剂或柔软剂使用。

三嗪酮与脲甲醛树脂的混合物，价格较低在高温焙烘时比单独使用三嗪酮对染料的影响小，因此得到应用。纯净的三嗪酮是无气味的白色晶体，但在焙烘时会放出甲醛和胺，产生了难闻的气味。需要用水洗涤整理后的织物[2.63]。当用1,3-二羟甲基-5-羟乙基三嗪酮或1,3-二羟甲基-5-（2-甲氧乙基）三嗪酮作为整理剂时，不会产生气味而无需后水洗处理，目前它们已取代了以前的三嗪酮整理剂[2.64]。

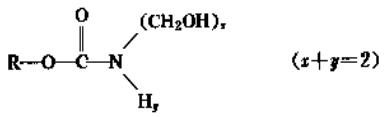
(d) 乌龙类树脂整理剂　乌龙（Uron）衍生的整理剂的分子结构为（7），由4摩尔的甲醛与脲反应，蒸去过量的水，在酸性条件下与过量甲醇反应制得。

乌龙类整理剂用于高质量织物的整理，可获得很高的回复性、挺整的外观、优良的水洗牢度、较好的抗吸氯性、良好的不变色性[2.65]。乌龙在整理过程中也会水解：



但有证据表明这一反应并不是发生在被整理的织物上[2.49,2.60]。

(4) 氨基甲酸酯树脂整理剂　氨基甲酸酯也可用于织物的树脂整理。它的代表式为：



虽然氨基甲酸酯理论上是双官能团化合物，但事实上不能得到充分羟甲基化的二羟甲基化合物，最多只能结合1.7～1.8摩尔的甲醛，因此有大量未结合的甲醛留在产品中。它的作用与其说是一种交链剂，还不如称为甲醛供应剂。与纤维素的反应是由其释放的甲醛引起的[2.51]。烷基(R)可以是甲基、乙基、异丙基、异丁基、烃烷基[2.62]，其中乙基衍生物反应性较好，但毒性较大。

氨基甲酸酯类整理剂可以赋予棉织物或涤棉混纺织物很高的折皱回复性、良好的外观和耐水解性，吸氯后的强力损失和色变也很小[2.53]。但缺点是价格太贵，只能用于特殊目的的场合。

(5) 固化催化剂　浸轧树脂整理剂后的织物，需要经过干燥、焙烘处理使树脂与纤维产生交联，这一过程称为树脂的固化。由于织物在焙烘机中停留的时间很短，为了能使树脂整理剂充分地固化，往往在整理浴中加入催化剂以促使固化反应的进行。

酸类及酸性物质都能催化固化反应，但选择催化剂时更重要的应考虑对染料的影响、甲醛的释放、异味的产生、对强力的影响和织物的剥色等诸因素，工作液的稳定性也必须进行试验。许多文献资料讨论了对特定的整理体系的催化剂选择问题。一般助剂生产厂商对生产的树脂整理剂规定了使用的催化剂品种，或提出选择催化剂的建议。

固化催化剂可以划分为无机酸、有机酸以及潜在酸（例如酸的铵盐、有机胺的盐、金属盐类）[2.66]。金属盐中氯化镁、氯化锌等被广泛地使用。氯化镁的催化作用较弱不能单独用于某些树脂整理剂的固化。如三嗪酮类与三聚氰胺类树脂整理剂由于本身的缓冲作用需要使用较强的催化剂。混合催化剂例如氯化镁与羟基乙酸或柠檬酸的混合物能缩短固化时间、降低固化所需的温度、提高生产速度。醋酸及室温下离解常数大于10^{-6}的较强酸类也具有类似的效果[2.67]。

金属盐类的催化活性是各种因素的综合结果，包括阳离子的酸性与氧化态，阴离子的性质，离子的大小，离子的迁移性及在水溶液中盐类的水解反应过程、共价特征及温度影响因素等[2.68]。在这一领域中，研究者最大的遗憾是不能分离、定性*N*-羟甲基化合物与路易斯酸盐的络合物。可以推测金属离子与羟甲基中的氧原子的配位作用（或者从邻近的羧基中的氧迁移）能引发纤维与树脂整理剂的交联反应[2.69]。

(6) 游离甲醛及低甲醛树脂整理剂　在树脂整理中，甲醛主要存在三个方面：空气中的甲醛、整理剂中未反应的甲醛以及在整理后的织物或服装中游离的或可释放的甲醛。由于对甲醛毒性的研究有了新的进展，世界各国对工作场所的大气中甲醛的最大允许浓度分别制定了相应的规定[2.70]。

美国、日本在甲醛测定问题上分别做了大量工作，并陆续制订了相应的规定，美国首先在企业间订立了协商标准，规定了工作场所释放甲醛的可容许限量，接着在其它国家，也相继订立了规定（以ppm计）；如德国为1，美国、前苏联为0.4，瑞典为2，日本为5。

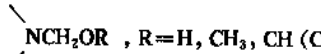
在测定织物上甲醛的方法，分别有气相法萃取和液相法萃取，1972年日本通产省颁布了树脂加工的行政指标，规定：外衣<1000ppm，中衣<300ppm，内衣为0。并用日本工业标准（JIS-1041）液相萃取的间苯三酚法（PG法），1974年日本厚生省在深入研究后，又发布了法令，规定：内衣<75ppm（对2岁以内婴儿，甲醛含量的吸光度差应小于0.05）；中衣、外衣仍同前。

法令规定采用40℃液相萃取1h，用戊二酮发色的测定方法，据认为如只考虑甲醛蒸气，宜用气相萃取法；如考虑汗液萃取游离的和树脂水解产生的甲醛，宜采用液相萃取法。

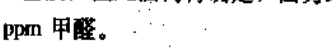
美国目前测定织物上游离甲醛的方法是AATCC112-1972密封瓶法和AATCC113-1972汽蒸法。由于美国耐久压烫盛行，成衣业特别关注加工时释放出的甲醛，历年一些工厂曾规定：整理织物上最高容许甲醛量（以ppm计）：1971年≤2000、1973年≤1000、最近几百。美国的注意力集中在甲醛气味，因此，测定方法也以气相萃取为主。

由于测定甲醛的侧重点不同，因此方法也不同，从而测得的甲醛类型、数量亦不同。

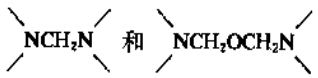
文献[2.71～2.73]用标准试验方法比较了存在于整理织物上的各种甲醛源，在下述各基团含有游离甲醛和可释放的甲醛；如未反应的



，R=H，CH_3，$CH(CH_3)_2$；和



；



和

，在后二种基团具有很低或近乎不含甲醛的水平。

对游离甲醛的分析方法[2.72,2.74]是在低温（0～5℃）用亚硫酸钠滴定甲醛，其反应式如下：

$$HCHO+Na_2SO_3+H_2O\longrightarrow HOCH_2SO_3Na+NaOH$$

在规定的温度、pH范围下，此分析法可在*N*-羟甲基基团存在下进行分析，在织物上，亚硫酸甲醛化合物在加入的过量Na_2CO_3下分解，释放的亚硫酸用0.1或0.01 mol/L碘液滴定[2.72]。

在高温下萃取的方法，被用于许多国家测定总甲醛量，可惜在萃取液中，除了游离甲醛，还含有各种未反应的*N*-羟甲基化合物，日本在1975年强制规定在40℃萃取，欧洲规定在22℃萃取[2.75]，用此方法等同于具有较高水平的未反应交联剂的整理织物。

在1965年以前，一些不经水洗的整理织物，用AATCC-112法，测得甲醛释放有高达3000～5000 ppm，1972年通过DMDHEU和二羟甲基氨基甲酸酯，降低甲醛量达≤2000ppm，不久又降低到1000ppm，最近又要求降低到几百ppm，今日用添加剂和DMDHEU改性交联剂，少量整理织物有降低到100ppm水平的，但一般水平仍在≤1000ppm。

N-羟甲基交联剂的甲醚化，可显著降低甲醛释放值[2.76～2.78]，对部分甲醚化的DMDHEU，在较低固体量及优化处理的未水洗整理织物，可获200～400 ppm的释放甲醛量，若要进一步降低，则尚需许多措施[2.79～2.82]。

归纳有以下诸点选用水解稳定良好和游离甲醛少的交联剂，在浸轧浴中或皂浴中加入甲醛吸收剂，选用强的催化剂或提高焙烘温度，增强皂洗和汽蒸等后处理，以驱除织物上的游离甲醛。

迄今，还没有一种既不含甲醛，又具有含甲醛交联剂的良好性能，而价格又适宜且性能稳定的具备工业化条件的商品交联剂，较现实的方法是少用甲醛整理，可以用甲醚化的DMDHEU等N—C键稳定的交联剂，德国，瑞士、美国现有这类商品。有报道中国也已研制出TTSDP-1超低甲醛整理剂[2.83]。

有许多无甲醛添加剂，如丙烯酸类，通过加入添加剂以降低树脂固体量配方，可以获得耐久压烫性，并相应的降低甲醛释放量，但经重复洗涤后，会明显的降低织物表面平挺度。

有建议[2.84]，应用钠氏试剂或铬变酸法不能满意的检测在≤200～300 ppm范围的甲醛释放值，释放值在15～175 ppm甲醛的，可以用3-甲基-2（3*H*）-苯并噻唑酮的比色法，但此法尚待确定，因为纳氏试剂的精度可达10 ppm甲醛。

2.2. 柔软整理

纺织品在染整加工过程中，由于受到各种化学品的湿热处理及机械拉伸，织物组织结构发生变形，导致手感变僵硬和粗糙，柔软整理是弥补这种缺陷使织物手感柔软滑爽的加工过程。使织物手感柔软的化学助剂称柔软整理剂，简称柔软剂。柔软剂的作用首先是增加纤维间的润滑作用，降低其摩擦系数，当织物受到外力作用时，纱线或纤维由于受力而滑移，使应力均匀地分配到织物的各个区域，而不集中在某一受力点上，在手感上显示出平滑性，同时还提高了织物的抗撕破性及耐磨性。其次是柔软剂使织物中纤维软化，柔软剂吸附在纤维表面时，减少纤维之间的搭连，使织物蓬松，显示出丰满及柔软的手感。第三是纤维表面上柔软剂吸附层，疏水端向外排列，使纤维获得某种程度的拒水性能[2.85]。

2.2.1. 柔软剂的分类

柔软剂按离子型分类，分为阴离子型、阳离子型、两性离子型和非离子型。

当柔软剂是表面活性剂类化合物时，按起柔软作用的离子基团的电荷性划分柔软剂的离子型类别。当柔软剂是高分子化合物，如有机硅柔软剂，为了说明柔软剂的兼容性以方便同浴助剂的选择，可以按柔软剂制备过

程中加入的乳化剂的离子类型来命名柔软剂的离子型类别。

2.2.2. 硬脂酸系列柔软剂

最早使用的是硬脂酸、石蜡及硬脂酸钠在水中分散后的乳液，它不耐酸只能在微碱性的条件下使用，抗硬水的能力也较差，柔软效果也不太好，目前已不再使用。

硬脂酸酯类柔软剂通常由硬脂酸与环氧乙烷或聚醚二醇加合制得，这类柔软剂有一定的柔软效果，整理后织物能获得亲水抗静电效果，缺点是吸尽性及耐久性较差。

为了增加柔软剂与纤维素分子的反应活性，从而获得耐久性柔软效果，在硬脂酸酰胺上接上具有反应活性的基团，如乙烯亚胺型的柔软剂，它曾是一个效果较好的并在中国较广泛使用，但后来发现此化合物有致癌性，已不再使用。

目前大量被使用的硬脂酸衍生物主要用于与柔软性能更好的有机硅柔软剂并混，以获得性能优良但价格可较合理的柔软剂品种。

2.2.3. 有机硅柔软剂

有机硅柔软剂通常为端羟基的聚甲基硅氧烷，它由八甲基环四硅氧烷开环聚合而成，在乳化剂作用下聚合生成的产物在水中乳化，乳化剂可以是阴离子型的，如烷基硫酸钠，也可以是阳离子型的，如季铵盐，或是非离子型的[2.86]。有机硅柔软剂整理的织物具有很好的手感，为了提高耐久性，在使用时加入催化剂及交联剂，经焙烘后形成网状结构的披覆膜，常用的交联剂有羟甲基树脂、多元异氰酸酯。

用活性基团或功能性基团改性的有机硅柔软剂目前已获广泛的应用，含氢的聚硅氧烷能与纤维素分子中的羟基反应以提高其耐久性，用氨基取代部分甲基的氨基改性有机硅柔软剂整理后的织物不仅具有较好的耐久性，同时织物的弹性也有显著的提高[2.87,2.88]。在聚硅氧烷主链上接枝或嵌段一定数量的亲水的聚乙烯基团，使整理的织物具有很好的亲水性。

用羟基封端的二甲基聚硅氧烷，可以甲基三甲氧基硅烷为交联剂，在有机金属催化剂存在下，通过焙烘能在织物上缩聚成手感柔滑、耐洗并具有网状交联的弹性薄膜，据称是一种分子量在200000以上的有机硅弹性体乳液，商品名称有乌尔特拉特克斯FSA（ULtratex FSA）[2.89]。

最新发展的有机硅柔软剂，系氨基改性的反应性有机硅，具有粘度较小微细颗粒[2.90]，可获得光滑如丝感的优良手感。

此外，低分子量的聚乙烯乳液也可用于柔软整理，整理后的织物尚具有厚实的手感。

2.3. 阻燃整理

由于纺织品引起的火灾，给世界各国每年造成了巨大的经济损失和人员伤亡，为此许多国家都以法律的形式对纺织品提出了阻燃规范[2.91]。中国近几年来对轮船、飞机、矿井及高层建筑使用的纺织品材料也陆续作出阻燃性的规定。除了用天然的阻燃纤维（例如石棉纤维）加工阻燃织物外，有两种基本的方法使纺织品达到阻燃性的要求。

一种是在合成纤维或人造纤维加工过程中，在高分子熔体或喷丝原液内加入内添加型的阻燃剂，使成型后的纤维本身具有一定的阻燃性，然后使用阻燃纤维加工成阻燃织物[2.92]。这种方法的优点是阻燃性能耐久性好，能解决混纺织物难以进行阻燃后整理的难题。其缺点是由于阻燃剂的加入在一定程度上降低了纤维的机械性能，同时用阻燃纤维织造的织物往往染色性能较差。

第二种方法是使用阻燃剂进行后整理加工，使加工后的纺织品达到阻燃要求。这种整理加工通常可使用常规的织物后整理设备，根据需要选择相应的阻燃剂可以分别达到需要的暂时性、半耐久性或耐久性的整理目的。缺点是可能会损害织物的机械性能（尤其是棉织物的阻燃整理）。由于不同化学结构的纤维必须使用各自相应的阻燃整理剂，这给混纺织物的整理工艺带来较大的困难，尤其是涤棉混纺织物，涤纶纤维与棉纤维的阻燃机理不同，整理后的棉纤维在高温炭化后形成的网状支架结构仍严重地影响聚酯纤维的阻燃作用，使整理后的织物燃烧[2.93]。近几年来，各国先后发表了大量的有关纺织品阻燃剂的综述、专利及研究报告[2.94]。

本节着重介绍棉织物用阻燃剂及聚酯织物用阻燃剂。

阻燃织物在火源撤离之后，有焰燃烧及无焰燃烧将同时停止，织物本身只能炭化。目前解释织物阻燃的机理有很多，其中脱水理论已为人们所接受。脱水理论认为，阻燃剂能改变纤维的热分解路线，路易斯酸与纤维素反应。经过碳鎓离子的反应历程使纤维素催化脱水。由于碳的增加，减少了可燃性气体和焦油的量，降低了织物的可燃性，当火源移开后燃烧不能继续进行。这一理论能满意地解释许多含磷化合物和聚合物阻燃的机理[2.95]。

非耐久性阻燃整理的棉织物只适于室内使用，在遭雨淋和洗涤后，阻燃剂会被洗去。这类阻燃剂还会从纤维内部扩散到表面形成结晶，因此每隔一定时间后要重新处理。大多数非耐久性棉织物阻燃剂是水溶性的，主要为含磷、含硼、含锑的无机盐类或其复配物，例如硼砂-硼酸、硼砂-硼酸-磷酸氢二铵、磷酸氢二胺-氯化铵-硫酸铵等。使用的整理方法很多，如浸渍、喷淋和喷雾。需要处理的织物必须干燥。如织物在整理时不易润湿，可

在配方中加入0.01～0.03%的润湿剂。

能经受数次、但不超过15次标准洗涤的阻燃整理剂称为半耐久性阻燃剂。由于这类阻燃剂价格要比耐久性阻燃剂便宜，适合于覆盖布、装饰布及不需要反复多次洗涤的织物。至今这类阻燃剂仍在不断地研制与发展。羟甲基双氰胺与磷酸铵的混合物，焙烘时在纤维上生成不溶性树脂，从而得到半耐久的阻燃性能。同样将氰胺与磷酸的混合物涂刷在织物上，经固化也能得到耐洗7～10次的阻燃效果。磷酸胺类化合物也属于这类阻燃剂，在焙烘时会分解释放出磷酸使织物的强度大大下降（甚至降至60%），这是该类阻燃剂的最主要的缺陷。此外，整理后的织物在硬水中洗涤时，由于钠、钙与镁离子能与胺基交换，而使织物丧失阻燃性能。

2.3.1. 棉织物阻燃剂

棉织物耐久性阻燃整理剂分为两类：第一类用于服装和户内使用的纺织品的整理；第二类用于工业用织物的整理。前者主要是含磷化合物，后者是含锑和含氯化合物。前者的阻燃效果受氮和溴元素的影响，当整理剂中存在氮和溴时，达到相同的阻燃等级，磷的用量可以减少。一般棉织物含有1%的磷和5%的氮就具有很好的阻燃性，如不存在氮或溴时，大约需要2%至4%的磷。这类阻燃剂通常通过与织物纤维素分子发生化学反应形成化学键的方式结合在纤维上，使织物获得耐久性的阻燃性能[2.96]。

四羟甲基氯化鏻（THPC）及四羟甲基硫酸鏻（THPS）能与纤维素分子中的羟基起反应：

$$\text{Cell—OH} + (HOCH_2)_4PCl \longrightarrow$$

$$\text{Cell—O—CH}_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}\text{—(CH}_2\text{OH)}_2 + CH_2O + HCl + H_2$$

一般与含羟甲基或甲醚化羟甲基的树脂整理剂（例如三羟甲基三聚氰胺）同时使用，采用常规的浸轧-干燥-焙烘的整理工艺。典型的配方是17%的THPC、10%的羟甲基二聚氰胺、10%的尿素和1～4%的碱。这种方法在美国已使用多年。为降低整理后的织物中甲醛的含量，可挑选其它低甲醛树脂整理剂。

作为THPC的改进，可将其中和，获得反应性的羟甲基磷化物。当1摩尔的THPC和0.8～1摩尔的氢氧化钠反应，反应产物称为THPOH。至今还不能完整地描述THPOH的化学结构，反应产物主要含有$(HOCH_2)_3P$、THP和CH_2O。用THPOH浸渍织物。部分干燥后的织物暴露在氨气之中，氨与THPOH中的羟甲基交联：

$$\text{P—CH}_2\text{OH} + \text{H—N(H)—H} + \text{HO—CH}_2\text{—P} \longrightarrow \text{P—CH}_2\text{—N(CH}_2\text{—P)—CH}_2\text{—P} + H^+$$

$$\text{HO—CH}_2\text{—P} \longrightarrow$$

生成物中还有部分P=O存在。在氨熏过程中，未充分交联的THPOH与氨反应生成的加合物耐洗性较差，并具有还原性，对染料不利，同时存在气味，需再经氧化处理。通常使用双氧水氧化使三价磷氧化为五价磷

$$\text{P—CH}_2\text{—NH} \xrightarrow{[O]} \text{P(=O)—OH}$$

上述的THPOH氨熏法称为普鲁朋工艺。这一工艺的优点是基本不影响织物的手感（阻燃剂用量过多，亦会使手感僵硬），织物的强度不但不受损害而且略有提高。

N-羟甲基-3-（二甲氧磷酰基）丙酰胺（瑞士汽巴-嘉基公司商品名Pyroratex CP）也是目前广泛使用的棉织物耐久性阻燃整理剂[2.97]。它与纤维素分子发生如下反应：

$$\text{Cell—OH} + (CH_3O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{OH} \xrightarrow{H^+}$$

$$(CH_3O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{O—Cell} + H_2O$$

为了增加耐洗性，常与三羟甲基三聚氰胺等树脂整理同浴使用。当织物处理后增重230g/m²时，能获得良好的手感和阻燃性。由于这种阻燃剂使用时不需要特殊的整理设备（如氨熏蒸设备），整理后织物的强度与耐久性也已被接受，因此是目前使用得较普遍的棉织物耐久性阻燃剂。

在户外使用的工业用阻燃织物必须能经受光化学降解及各种气候因素的考验。通常选用无机阻燃剂。常用的有三氧化二锑与有机卤化物（如氯化石蜡）组成的阻燃剂体系。整理后的织物具有良好的耐候性，并被广泛使用。缺点是织物增重较大（40～50%），手感硬化。锑-钛络合物是另一种用于户外使用织物的阻燃剂。织物用四氯化钛和三氧化二锑的反应液（摩尔比为3∶1）浸渍后，再用碳酸钠水溶液中和，织物增重10～15%，处理后的织物耐久性及强度较好，手感无明显影响。

2.3.2. 涤纶织物阻燃剂[2.98]

以前，最广泛使用的涤纶阻燃剂为三（2,3-二溴丙基）磷酸酯（TDBPP），它能用作聚酯纤维及醋酸纤维的阻燃剂，可用浸轧及热处理的方法使阻燃剂扩散到纤维中去，美国曾主要用于儿童睡衣的阻燃整理。1977年美国消费者产品安全委员会（CPSC）禁止这种阻燃剂的使用，结构与其类似的一些其它阻燃剂也受到限制。目前，广泛使用的涤纶耐久性阻燃剂为环膦酸酯类阻燃剂

(Antiblaze 19T)，其使用量为织物重量的4%，采用类似分散染料热熔染色的整理工艺。整理后的织物具有30次以上的耐洗性，手感及强度均无不良影响。

涤纶在聚合阶段加入含氟、氯、溴、磷元素的单体进行共聚，可获得阻燃纤维(如Dacron 900F)。一般加入的单体为四溴双酸A与乙二醇的缩合物。含磷的高分子化合物也可在纺丝过程中加入熔体之中，如Heim涤纶阻燃纤维。

2.3.3. 织物阻燃性能测试方法

织物的阻燃性试验可用于评价织物的阻燃性能[2.99,2.100]。常用的方法见表2.2。

表2.2 织物阻燃性能测试方法

试验方法	中国标准	相应的国外标准
纺织织物——燃烧性能测定氧指数试验	GB 2406	ASTM D—2863
纺织织物阻燃性能测定——垂直法	GB 5455	ASTM D—625 NFPA 701 AATCC 34—1969
纺织织物阻燃性能测定——垂直向试样火焰蔓延性能的测定	GB 5456	ISO 6941—1984
45°倾斜试验		AATCC 33—1962 ASTM 0—1230
衣服阻燃性试验		CS191—53 NFPA 702
儿童睡衣阻燃性试验		DOCFF 3—71
床垫家具用织物阻燃性试验		DOCFF 4—72
地毯和毛毯阻燃性试验		DOCFF 1—70 DOCFF 2—70
		ASTM E84 NFPA 255
汽车中纺织品阻燃性试验		NFPA 302
帐篷织物阻燃性试验		NFPA 701 DOCFF 3—71

2.4. 抗静电整理

合成纤维的生产与应用在本世纪内取得了飞速的发展，但是合成纤维容易产生和积累静电的弊病还没有得到完全解决。由于合成纤维带电后造成以下缺点：带电的织物极易吸附灰尘而被沾污；外衣带电后易缠贴人体，造成穿着不适；在易燃环境中(如炼油厂、煤矿等)由于织物发生火花放电而造成危险；纤维间带电排斥，造成纤维飞扬，或带电相吸造成起球、缠辊给后加工带来困难。

为解决这些问题，近30年来世界各国进行了大量的研究，并提出了许多抗静电的方法。这些方法可划分为二大类：物理方法(加工设备接地、空气离子化、给湿及混入导电的纤维等)和化学方法(化学改性纤维、内添加抗静电纤维以及抗静电整理等)。

织物纤维带电的原因目前有多种解释，与纤维电阻、湿度等有着密切的关系。

抗静电剂通过减少静电发生、提高静电逸散速度或通过二者结合的方式起到抗静电作用。抗静电的机理还未被充分地了解，可能是界面上附着的抗静电剂使纤维与纤维之间不能充分地直接接触，从而减少了电荷的迁移[2.101]。许多润滑剂都有此类作用，抗静电剂也往往兼具抗静电及润滑的双重效果。有些抗静电剂是以增加电荷逸散速度的方式发挥作用的，抗静电的效果与其降低纤维表面电阻的能力之间有着直接的关系。当用表面活性剂处理合成纤维时，表面活性剂的疏水端向着纤维表面，而亲水端向外，在纤维表面形成连续的亲水表层。由于表层的吸水使电阻下降[2.101]。棉纤维与涤纶纤维相比亲水性强，在施用上述表面活性剂后，亲水端向着棉纤维分子而疏水端向外排列，这样在混纺织物的表面上不能构成连续的导电层而使织物抗静电性能恶化。在织物本身的含水量较高时，这一现象尤为突出。抗静电剂起作用的另一种方式是离子化。离子性的抗静电剂本身具有良好的导电性，这种可电离的聚电解质在表面水分的作用下被离子化，从而显著地提高了导电性。此外，离子化的抗静电剂也可通过中和表层电荷的方式防止纤维带电。

大多数抗静电剂是通过本身的吸湿能力和水的导电性起到抗静电作用。随着大气湿度下降，抗静电的效果也下降，说明少量的被吸收的水分对于抗静电过程中的离子化作用是必不可少的[2.102]。在亲水性纤维中，由于被吸收的水在纤维内部形成了半微观的连续导电通路而起到抗静电的作用。疏水性纤维经抗静电整理后，能吸湿的表面层增加了导电性。整理后织物的比电阻与湿含量之间存在一定的关系[2.103]。目前在大气湿度低于40%时仍能保持优良的抗静电效果的抗静电剂为数极少，是今后发展的方向。

如果抗静电剂在纤维表面组成一个连续的表面层，纤维导电性的增加与整理剂的附着量及电导率成正比。为了保证表层均匀与连续，最少需要0.1%的抗静电剂附着量。实际用量取决于抗静电剂的效果、使用时的相对湿度、温度、纤维直径、织物构造及整理工艺的要求。例如要求耐久性整理时通常不低于织物重量的3～5%，而作为加工过程中的非耐久性处理时，附着量可减少⅔～¾。值得注意的是经抗静电整理后的织物，虽然不经受洗涤，但长期贮存其抗静电性也会发生明显的变化，这种现象称为时效。时效是由于表层的抗静电剂向纤维内部扩散后造成的。由于扩散降低了纤维表面抗静电剂

的浓度，破坏了连续的导电表层，丧失了抗静电性。

同一个抗静电剂用于不同构造的织物时获得的效果完全不同，至今的研究还未提出一种完整的理论来给予解释。整理工艺对抗静电效果也有明显的影响。不同的抗静电剂各有相应的使用方法，因此应用研究的工作范围也许大大超过了合成工作，而且具有更大的实用价值。许多文献报道了这些工作[2.104~2.106]。

随着使用目的不同，对于抗静电剂性能的要求也不同。一个优良的抗静电剂应满足以下的要求：需用量低，甚至在1%附着量时还能发挥较高的抗静电效果；在低湿、高温环境中（如低于25%相对湿度）仍能保持一定的抗静电效果；能与其它助剂或染料同浴；不影响织物的物理性能和外观，不影响穿着性能；贮存期长、价格低、加工方便等。

衡量抗静电剂性能优劣的重要物性指标是：经抗静电剂处理后的织物受到摩擦后的静电值、织物表面电阻、织物带电后电荷衰减一半所需的时间即半衰期，其中表面电阻及半衰期最为重要。通常用未整理的织物对照测定。当整理后的织物与未整理织物对比，表面电阻下降2~3个数量级以上、半衰期减少10倍以上，可以认为织物已具有较好的抗静电性能。耐久性抗静电整理要求在标准洗涤15~20次以上时仍能保持抗静电性。

按使用目的与使用方法，抗静电剂可分为内添加型与后整理型两大类，后者又分为非耐久性与耐久性两类。不少研究者企图找到抗静电剂性能与结构之间的关系[2.107]，但要得到严密的结论是十分困难的。一般来说大多数抗静电剂属于以下各类化合物：含氮化合物（长碳链胺类、酰胺类、季铵盐）、脂肪酸衍生物、磺酸及磺酸酯类、聚氧乙烯衍生物及聚醚类衍生物、磷酸衍生物、聚电解质及某些导电的无机物。

内添加型抗静电剂是在纤维熔融纺丝或处于纺丝液的状态时加入的，基本上属混掺过程。这类抗静电性往往是亲水性的，如在涤纶纺丝液中加入的聚乙二醇、尼龙纺丝液中加入的聚氧乙烯衍生物。由于内添加抗静电剂的加入往往使纤维强度下降、染色性能恶化，有时甚至影响纤维的成形，因此工业上应用的品种并不多，主要用于尼龙纤维。

非耐久性抗静电剂一般为表面活性剂，有时与油类润滑剂复配使用，后者可减少纤维摩擦，也能起到一定的抗静电作用。阴离子抗静电剂中普遍使用烷基磷酸酯钠盐和烷基硫酸钠盐，常常与纺丝、纺织、编织上的油剂配合使用。用聚氧乙烯基替代烷基的阴离子表面活性剂也受到了重视。阳离子或两性型的表面活性剂对纤维的吸着力强，在低湿度时仍显示优良的抗静电效果，还具有一定的净洗作用，如季铵盐类。

耐久性抗静电剂一般属于高分子聚合物，整理时采用类似树脂整理的加工方法。提高抗静电整理的耐久性可通过增加树脂成膜强度以及提高与纤维表面结合力的途径来实现。前者与整理剂的化学结构、物理形态有关，后者与树脂的表面张力、纤维表面形态、结合形式有关。加入交联剂或混入成膜组分可增加耐久性，增加树脂大分子疏水部分也有利于与合成纤维形成非极性结合，但由于相应的亲水部分比例下降，有可能影响抗静电效果。在设计分子结构时必须兼顾耐久性与抗静电性、耐久性与织物手感之间的平衡。整理方法与耐久性也有很大的关系，整理前织物的净洗和活化对耐久性有很大的帮助，例如碱减量或酸减量处理使纤维表面活化而提高整理的耐久性。

阴离子型耐久性抗静电剂一般为羧酸酯类、烷基磺酸盐类、磷酸酯类或含有上述基团的高分子化合物，例如苯乙烯-醋酸乙烯-丙烯酸共聚后再与聚醚加合的树脂、磷酸化合物与甲基丙烯酸共聚物、磺化的苯乙烯共聚物等等。阳离子型耐久性抗静电剂为数较多，其基本结构为：丙烯酸季胺盐或酰胺衍生物。丙烯酰胺的环氧乙烷加合物、多胺与环氧乙烷的加合物等等。非离子型耐久性抗静电剂品种不多，常见的有丙烯酸聚乙二醇酯、对苯二甲酸的聚乙二醇酯。这类抗静电剂常常具有一个亲水链段（如聚氧乙烯链）及一个能成膜（如聚丙烯酸）或能与纤维产生共晶的链段（如聚对苯二甲酸乙二醇酯），利用成膜或与纤维共晶的方式达到耐久性的目的。分子中的聚氧乙烯链段的分子量对抗静电效果有很大的影响。这类抗静电剂中最为突出的是ICI公司的Permalose TM，它是聚酯-聚醚嵌段共聚物，依靠聚酯部分的链段与涤纶纤维分子产生共晶，是一个较好的用于涤纶的耐久性抗静电剂。

2.5. 涂层整理[2.108]

用刮刀等方式在纺织品的表面涂覆一层均匀的化合物薄层，使织物获得防水、防风等功能，这种后加工方式称为涂层整理。用于涂层整理的、能形成涂覆薄层的成膜剂称为涂层整理剂或涂层剂。经过涂层整理的织物称为涂层织物。随着聚合物化学的进展，涂层整理工艺及涂层剂在近几年内得到迅速的发展，涂层织物的性能也有很大的提高，应用范围不断扩大，从衣着类制品扩展到工农业、建筑、养殖水产及室内装饰等。涂层整理可使织物获得防水、拒水、透湿、弹性、防风保暖、阻燃、防油污、防辐射以及安全识别性等多种功能。

为使涂层剂均匀地涂布在织物表面，可以采用多种涂布方法，例如浮动刮刀涂布、刮刀一辊筒涂布、圆网涂布及组合涂布等。涂布后的织物还需烘干、热处理（焙烘）、定形等工序。有时为了增加涂层织物的功能，在涂层形成后还要进行其它的机械整理（如轧光整理）或化学处理（如拒水整理）。

涂层剂的品质是决定涂层织物质量的关键因素。一

个优良的涂层剂必须具备下述条件。

(1) 所形成的膜有优良的机械性能。包括优良的耐磨性、抗撕裂性及柔软性、耐曲折性、较低的弹性模量、涂布后不能过多影响织物的悬垂性，但又要有一定的回复性能使织物在受力变形后能恢复原有的形状与尺寸。

(2) 与织物有优良的粘接性能，使用过程中不发生涂层的剥离，能经受反复的水洗或干洗，涂层表面之间不产生粘连。

(3) 优良的耐候性和抗老化性能，低温时不发脆、发硬，光照下不加速老化或泛黄。

(4) 具有适合于各种涂布工艺及设备的粘度、流淌性能及应力-粘度特征。

(5) 在加工时不应产生有害物质。

(6) 用于防水涂层的涂层剂应能形成疏密均匀的薄膜，能承受一定的水压而不渗漏。

涂层剂按化学结构分类主要有：聚丙烯酸酯、聚氨酯及有机硅等。

聚丙烯酸酯系列涂层剂，根据分子中是否存在活性基团又可分为非反应型与交联型，调节共聚过程中所使用的单体种类和配比可以得到符合要求的最低成膜温度及玻璃化转变温度 (T_g) 的薄膜。T_g 越低则手感越软、耐寒性也越好，但涂层容易发粘。丙烯酸酯系列涂层剂主要优点是手感柔软、透明度好、价格较低，但撕裂强度低、弹性差，一般用于雨衣、伞布等。

聚氨酯类涂层剂具有涂层薄、柔软、挠曲性及强度好、耐磨、耐寒、弹性强等优点，作为涂层剂应用的比例逐年上升。主要用作衣着类面料。聚氨酯类涂层剂先由二异氰酸酯与二元活泼氢化合物反应制成预聚体：

$$OCN{-}R{-}NCO + HO{-}R'{-}OH \longrightarrow$$

$$OCN\text{-}\left[\ R\text{—}NHC\text{—}OR'O\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}NH\ \right]_n\text{-}RNCO$$

二异氰酸酯可使用甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 等。其中 HDI 可防止膜的泛黄，但价格较贵。二元活泼氢化合物可使用聚醚或聚酯，聚酯的强度优于聚醚，但得到的聚氨酯不耐水解。线性的端异氰酸基的预聚体与扩链剂通过反应式 (1) 得到具有高分子量的聚氨酯弹性体。

扩链剂一般可用含羟基或含氨基的化合物，有时为了使涂层剂在成膜时交联，扩链剂中需提供一个活性的可供线性聚氨酯分子交联的基团，如使用二亚乙基三胺作为扩链剂时，分子中的仲胺基可作为交联基团参与交联反应。当扩链剂不过量时，生成的聚氨酯是端异氰酸基的，该聚氨酯能与水分子反应进一步扩链。聚氨酯可以溶解在有机溶剂之中（如二甲基甲酰胺、丙酮、甲乙酮等），也可分散或溶解在水中制成水分散液或水溶液。前者用乳化剂乳化，后者依靠聚氨酯分子中的亲水基团的水溶性。当用二乙烯三胺扩链时，残留的仲胺基可以在酸性条件下成为可溶于水的季胺盐。异氰酸酯也可用亚硫酸钠封端得到水溶性的产物，在加热时封端剂分解，恢复为活性的异氰酸基，进一步交联成膜。除了使用交联剂及过量的异氰酸基交联外，由聚氨酯分子之间的氢键作用而形成的氢键交联，使膜获得极好的弹性。

湿法涂层工艺是将聚氨酯的二甲基甲酰胺溶液浸涂在织物上后，织物即浸入水中，涂层剂中的溶剂被水萃取，使聚氨酯凝聚在织物上。由于溶剂的萃取是逐步进行的，涂层内留下许多开放的泡孔，使涂层织物获得优良的透气透湿性。经表面打磨后还能制得类似麂皮外观的面料，用来制作高档的服装和鞋靴。

有机硅涂层剂的主体是聚硅酮，通常在有机金属催化剂催化下进行交联反应。有机硅涂层剂加工的涂层织物具有良好的耐水洗和耐干洗牢度、优良的弹性和稳定性、较高的强度。作为织物涂层剂还有聚四氟乙烯、合成橡胶和聚氯乙烯等高分子材料。

根据涂层剂所使用的介质又可分为溶剂型、水性型两大类型。溶剂型涂层剂能形成较厚的涂膜，与织物的粘着力强、干燥时间短。涂布与干燥生产线速度快，生产效率高，但由于挥发的溶剂易爆、有毒、污染环境，需要复杂的溶剂回收设备。以水作介质可避免上述的缺点。水性涂层剂按聚合物在介质中分散的形态又可分为水乳型及水溶型。水性涂层剂的缺点是干燥时间较长、手感硬、粘结性差。水乳型涂层剂依靠乳化剂使聚合物分散，成膜后残存在膜内的乳化剂将影响膜的性能，尤其是容易吸水发粘。水溶性涂层剂利用聚合物的水溶性基团而溶于水，可以不加或少加乳化剂，焙烘时这些水溶性基团受热分解而不再影响膜的性能，这类涂层剂目前已得到了广泛的应用。

在涂层剂中加入阻燃剂、颜料、杀菌剂或其它功能的助剂可以使涂层织物同时获得多功能的整理，这种多功能的涂布整理已越来越受到人们的重视。

$$OCN\text{-}\left[\ RNHC\text{—}OR''O\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH\ \right]_n R'NCO + NH_2\text{—}R''\text{—}NH_2$$

$$\longrightarrow OCN\text{-}\left[\ R'NHC\text{—}OR''O\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}NH\ \right]_n RNHC\text{—}NHR''\text{—}NHCNH\ )_m\left[\ R'NHC\text{—}OR''OCNH\ \right]_n R'NCO \qquad (1)$$

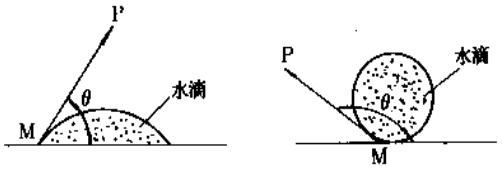
涂层剂应用性能的测试方法主要有粘着强力的测定(包括重负荷法、动力法、静力法三种)、低温性能测定(低温龟裂温度、低温弯曲、低温冲击)、抗挠曲损伤测定、抗粘搭性能测定、加速老化试验、定荷伸长及永久变形测定、厚度测定、耐磨性测定、耐溶剂性测定。用于防水目的时还需进行耐水压试验及滴水试验。

2.6. 拒水整理

拒水整理与防水整理的目的都是使水不能透过织物，但由于整理的方法与手段不同，织物经过整理后的性能也不同。防水整理在用整理剂处理织物后，整理剂堵塞了织物纱线间及纤维间的孔隙，因此整理后的织物既不能透水，也不能透气，不能用于服装，大多数用于工业上，例如货物篷布、野外作业的帐篷等。拒水整理是利用整理剂的疏水性改变织物对水的亲和能力及表面张力，使织物上的水滴不能润湿织物。整理后的织物不透水但能透气，因此能用于穿着，如用作雨衣、防雨外套、滑雪装的面料。

2.6.1. 拒水整理的机理

织物经拒水整理剂处理后，拒水整理剂的疏水性基团向外排列，在纤维表面形成一层疏水层，由于疏水层的隔离作用减少或消除了纤维对水的吸收与吸附。水滴在未整理的织物上与整理后的织物上的形态如图2所示：



未整理织物 整理后织物

图2 水滴在织物表面上的形态

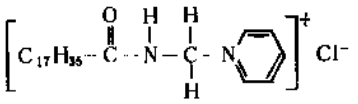
以水滴表面与织物的交点M作为起点作水滴弧形表面的切线PM，PM与织物表面的夹角为接触角θ。当$\theta<90°$时，织物被水部分润湿；$\theta>90°$时，织物基本上不被水润湿；当织物充分吸收水滴时$\theta=0$；而当织物完全拒水时$\theta=180°$。拒水整理一般要求θ必须大于90°。优良的拒水整理剂整理的织物水滴只能在织物表面上滚动，而织物上不留下任何水迹。

2.6.2. 拒水整理剂

拒水整理剂是一种对水分子吸附力极小的化合物。一般含有16个左右碳原子的长碳链。烃基太长时，整理剂的分子以卷曲的形状排列在织物表面而削弱拒水效果；烃基过短时，疏水端距亲水端太近，也会失去拒水效果。除了含长碳链的化合物外，有机硅或有机氟类化合物也是极为优良的拒水整理剂，这类整理剂主要利用硅、氟原子的疏水性能而产生拒水效果。

(1) 金属皂盐拒水整理剂 金属化合物是最早使用的拒水整理剂，一般使用铝化合物，它由石蜡、硬脂酸铝皂及乳化剂配制成乳浊液。用石蜡-铝皂整理的织物防水效果良好，但不耐水洗或干洗，也不耐摩擦，由于价格低廉、工艺简单迄今仍有使用。用锆盐代替铝盐对耐洗性能有所改进。这类整理剂一般用于不需要洗涤的工业用布。

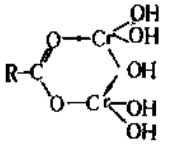
(2) 硬脂酸衍生物拒水整理剂 吡啶季铵盐由硬脂酸酰胺、甲醛、吡啶等原料合成。其结构式如(9)所示。



(9)

常见的防水剂PF (Velan PF)即为此类品种，它属阳离子表面活性剂，能耐酸与硬水，不耐碱及高浓度的盐类，100℃以上时会发生分解脱去吡啶而与纤维素分子中的羟基或蛋白质纤维分子中的氨基形成共价键，在焙烘时自身会缩合形成不溶性的甲基二硬脂酰胺，被覆于纤维上。由于热分解时有盐酸产生，为防止纤维脆损，在整理时需加入醋酸钠作中和剂。主要用于棉织物，整理后的织物具有一定的耐洗性。

硬脂酸铬络合物目前仍在使用，它由硬脂酸与氧化铬制成。其结构如(10)所示。

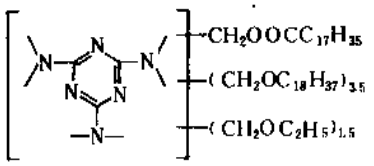


(10)

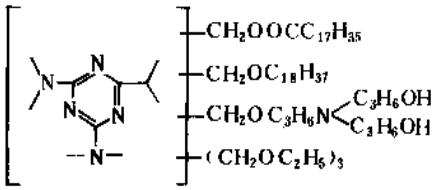
某些产品还用铝元素部分取代铬元素。它与纤维素分子发生反应，Cr原子连接的羟基与纤维素分子中的羟基脱水组成醚键。用于整理棉、麻、丝、毛、粘胶纤维等织物。加水稀释时会放出盐酸，因此在应用配方中应加入整理剂重量12%的缓冲剂(例如尿素-甲酸钠)。

羟甲基三聚氰胺硬脂酸衍生物是耐洗性的防水整理剂，主要用于纤维素纤维织物。商品化的产品是含三种组分的可水分散的白色固体。第一组分是脂肪酸、脂肪醇与乙醛化的六羟甲基三聚氰胺的缩合物(11)。第二组分是三异丙醇、脂肪醇、脂肪酸与乙醛化六羟甲基三聚氰胺的缩合物(12)。第三组分是白蜡。三个组分的重量

比为2∶5∶3。这类拒水整理剂由瑞士汽巴-嘉基公司开发（商品名Phobotex FTG、FTC）是目前应用较广泛的品种之一。中国也有多家工厂生产同类产品（防水剂AEG、防水剂MDT等）。由于该类整理剂中还保留着未反应的乙醚化羟甲基，在焙烘时能与纤维素分子中的羟基反应，放出甲醇而形成醚键。乙醚化羟甲基还能彼此缩合形成分子量更高的产物，在纤维表面上构成疏水膜，使耐久性进一步提高。

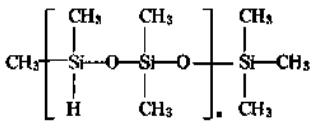


（11）



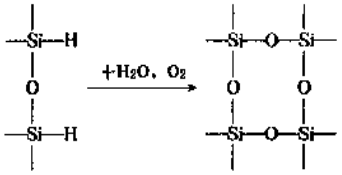
（12）

（3）有机硅拒水整理剂　有机硅拒水整理剂是50年代发展起来的拒水整理剂品种，最有代表性的是线型的含氢聚甲基硅氧烷[2.108]（13）。



（13）

含氢量通常用百分数表示。作为拒水整理剂含氢量一般为0.8～2%。与硅原子相连的氢原子十分活泼，在有机锌或钛类催化剂存在下，经150℃焙烘数分钟，氢原子与纤维素分子中的羟基反应形成醚键。同时也能与织物中的水分子反应，自身聚合成防水膜：



甲基在纤维表面垂直密集的定向排列使织物获得良好的耐久性拒水性能。有机硅类拒水整理剂除了拒水整理效果外，还能使织物具有柔软滑爽的手感及优良的可缝纫性能。羟基硅氧烷及氨基硅氧烷也能作为拒水整理剂。

（4）有机氟拒水整理剂　有机氟拒水整理剂是近期开发的品种。它的化学结构一般包含全氟取代的烃基及一个反应性的基团（例如具有双键的丙烯酸酯基[2.109]或环氧基）。全氟烃基起疏水性基团的作用，而反应性基团能与纤维素分子反应构成共价结合，或者自身聚合成膜，保证了获得耐久整理效果。由于有机氟类拒水整理剂用量少、整理方法简单、具有优良的耐久性、达到几乎不被水润湿的拒水效果，已经得到了极为广泛的应用，产量日益增加。同时整理后的织物还能获得优良的拒油、透气性能，这一品种已成为拒水整理剂当前主要发展的品种[2.110～2.112]。

评价拒水整理效果的方法已经标准化，主要的试验项目为45°淋水试验及耐水压试验。前者测试织物被水润湿的能力；后者测试织物静态透水的能力。某些生产厂对织物（例如伞面布）作模拟降雨的试验，观察在水滴冲击下织物的拒水性。

2.7.　毛、丝、麻类纺织品的整理

2.7.1.　毛织物的整理与整理剂

（1）毛织物的树脂整理　利用树脂整理剂整理毛混纺织物特别是粘胶混纺的毛织物，目的是改善织物的手感与外观，提高服用性能。此类混纺织物的湿强力较低、缩水率较大、容易变形、手感软烂、缺乏弹性、容易起绉。经树脂整理后这些缺点能获得改善。

用于含粘胶纤维的混纺毛织物的树脂整理剂一般为热固型树脂，如脲-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、二羟甲基亚乙基脲（DMEU）、二羟甲基二羟基亚乙基脲（DMDHEU）。为了获得较好的整理效果，提高织物的撕裂强度和耐磨性，在整理时同时施加柔软剂。

树脂整理也能很大程度地改善毛织物的防缩绒效果[2.113,2.114]。

（2）毛织物的耐久定型整理　织物在加工成成衣后经整理以保持尺寸稳定性和褶裥的整理方法称为耐久定型整理。最早采用的成衣定型方法为化学定型法，之后都采用树脂定型法及预聚物定型法。

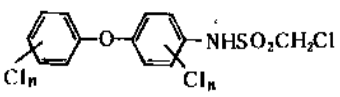
树脂定型法分为溶剂型与水液型二类，溶剂型是将树脂溶解在全氯乙烯溶剂中，处理成衣后再焙烘使溶剂挥发，树脂留在织物上。水液法是用树脂的水溶液处理织物，经干燥、堆存后水洗、经此法预处理后的织物再经高压汽蒸并缝制成衣，在熨烫时用乙醇胺及亚硫酸盐定型剂蒸压固定褶裥。

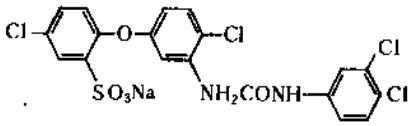
用含有游离异氰酸基的氨基甲酸酯预聚物对毛织物进行永久定型整理是最近发展的一种方法。预聚物在羊毛纤维表面形成覆盖纤维鳞片的树脂，一般用量为织物重量的1.0～3.5%。

（3）毛织物的防蛀整理[2.115]　羊毛制成的毛纱、织物在贮存及穿着中常被蛀虫损坏。食毛的蛀虫属鳞翅目蛾蝶类的衣蛾或鞘翅目甲虫类的皮蠹虫，这类昆虫以角蛋白作为食料。毛织物防蛀整理可防止蛀虫对毛织物的

损伤。防蛀剂应高效低毒，不影响色泽及染色牢度，不损伤羊毛的手感与强力，耐洗耐晒、使用方便。

常用的防蛀剂有：对二氯苯、萘、樟脑类熏蒸剂、氯萃乙烷喷洒剂，此类防蛀剂不耐水洗和干洗。狄氏防蛀剂具有较强的杀虫效果、对纤维的固着率较高，但毒性很强。作为毛织物专用的防蛀剂还有 Eulan U33（14 上）及 Mitin FF（14 下）。





（14）

此类防蛀剂用量很低（0.4～1.5%）且能耐水洗及干洗，是一种耐久性的防蛀剂。

由于防蛀剂多数有毒，对人体有一定危害，因此这些防蛀剂正在被更安全更有效的品种所取代，其中值得注意的是拟除虫菊酯类防蛀剂。此类防蛀剂毒性很低、用量更少，并具有很强的杀虫力，通常以气雾剂型式喷洒在织物上，使用方便，并具有一定的耐久性。

2.7.2. 丝织物的整理与整理剂

由于真丝织物及真丝与粘胶纤维混纺织物的弹性比合成纤维织物差，在使用过程中容易产生折皱，因此采用简单的机械整理方法已不能适应消费者的需要。丝织品的树脂整理往往以防皱、防缩为主要目的，要求织物经整理后不但在穿着过程中具有防皱性，而且在洗涤后不需熨烫仍能保持平整及尺寸的稳定性。经整理的织物表面平挺、光洁、无皱痕、缝制成服装后褶裥、折纹的线条耐久清晰。

以防皱为目的的树脂整理使用的整理剂以热固性氨基树脂为多，通常有尿素-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、二羟甲基亚乙基脲（DMEU）、二羟甲基二羟基亚乙基脲（DMDHEU），二羟甲基硫脲树脂。其中以 DMDHEU 应用较广。上述氨基树脂的共同缺点是容易发生水解而产生游离甲醛、多次洗涤后防缩、防皱效果下降，有吸氯作用，整理后的织物易产生氯损或泛黄现象。

为了改善丝织品的整理质量，目前各国正在研究不含氮的树脂整理剂，其中已得到初步应用的有环氧树脂及水性聚氨酯整理剂。可获得真丝织物的洗可穿、耐久压烫整理效果，中国亦在研制中。又四聚甲醛整理剂已用于柞蚕丝绸的整理。

为了提高织物的湿防皱性，获得较好的免烫效果，可将织物在湿态下与树脂交联，称为湿态交联工艺，将织物用酸催化的 DMDHEU 2 作液浸轧、打卷处理十几小时后，水洗除去未反应的交联剂与催化剂。

以耐久压烫为目的的树脂整理，通常采用延迟焙烘和预焙烘二种工艺。织物浸轧工作液后烘干，制成服装后再进行压烫焙烘，这种方法称为延迟焙烘法，适用于厚型织物，要求树脂在预烘和压烫之间的贮存期内与纤维不发生反应。预焙烘工艺与一般树脂整理方法相似，在成衣后进行压烫。此工艺较适宜与合成纤维混纺的丝织品。

丝绸织物的接枝共聚整理的研究正在迅速发展，早期的研究是用丙烯腈进行气相接枝，之后开展了其它乙烯基化合物、环氧化合物等单体与丝的接枝聚合。接枝共聚是用活性单体与丝纤维无定形区大分子链上的酪氨酸、丝氨酸等活性侧基（如羟基）发生反应，从而提高织物的干、湿弹性，尤其能显著改善织物的湿态性能。接枝后织物在耐化学品及日晒泛黄等性能上均有明显的改善。甲基丙烯酸甲酯与丝纤维的接枝已投入了生产应用。

丝织物经树脂整理后防皱性能有所改善，但手感会变得粗硬。在树脂工作液中加入适量的柔软剂，能使织物手感柔软、润滑，并可提高撕裂强度及耐屈绕性和耐磨性。常用于丝织物柔软整理的柔软剂大多属脂肪族长链有机化合物。有机硅类柔软剂目前已大量用于丝织品的柔软整理，其中尤以氨基改性的有机硅柔软剂能赋予织物很好的回弹性能。

2.7.3. 麻织物的整理与整理剂

麻纤维制成的织物具有挺括、粗旷的风格，近来已受到消费者的瞩目。然而麻织物手感粗硬、纤毛刺激皮肤、洗涤后易起皱等缺点，严重影响其服用性能，必须经过仔细的整理加工才能充分地发挥麻织物的特长。

树脂整理是解决麻织物尺寸稳定性、湿态弹性及抗起皱的主要手段。通常用于棉纤维的树脂整理剂也能用于麻织物，但在催化体系的选择及树脂的吸氯水解上，应注意防止由于酸性太强而严重损害麻织物的机械强度。使用聚合物的水乳液（如聚丙烯酸酯乳液）浸轧麻织物再经焙烘、交联能在纤维表面形成弹性的聚合物薄层，不仅能改善麻织物的弹性，而且控制了粗硬纤毛的形成，对改善麻织物对皮肤的刺激有益。

用于麻织物的柔软整理剂既要具有优良的柔软性能，又能保持麻织物挺括丰满的手感特色，硬脂酸系列的柔软剂则较适用于麻织物的柔软整理。但麻织物的专用整理剂以前研究得较少，随着麻织物的开发和消费市场的扩大，整理剂的品种也将逐步得到发展。

2.8. 棉合纤混纺织物整理

合纤中的涤纶、锦纶、腈纶等大量生产以后，各种

合纤纯混纺织物的品种大量开发，发展很快，这些含合纤的纺织品，也带来了一些合纤固有性能而引起的问题，合纤优点是强度高，耐磨损，易洗快干，化学稳定和热塑性好。它的缺陷是由于高分子结构的亲油性而导致易产生静电，并易吸尘，另外还易产生勾丝和起毛起球等，因此研究开发了许多对合纤纯混纺织物的整理技术，主要是热定型，抗静电，抗起毛起球，阻燃，防水及手感或舒适整理等。

热定型在合纤纯混纺织物的前处理已属关键工序之一[2.116,2.117]，热定型可在热空气或蒸汽条件下进行，可改善织物的尺寸稳定，抗起毛起球和耐久压烫性。热定型是对纤维分子链段进行重排，在合纤纺丝加工时引入的应力可以获得松弛，而且在新的位置上与邻近的分子链段建立起新的关系，冷却后这种新的状态便被固定下来，涤纶、锦纶的结晶度随处理温度的提高而增高，由于纤维中能发生熔化的结晶数量已大大减少，因而纤维的尺寸稳定性获得提高，改善了织物的尺寸稳定性和耐久压烫性。腈纶的结晶度并不因热定型而发生显著变化，但晶区的尺寸变大，热定型使非晶区的取向度随温度提高而下降，使原来存在于这些大分子中的内应力得到消除，同时也重建一些更为强固的新联结点，结晶区的完整性也提高，从而提高了纤维的热稳定性。热定型也是改善织物起毛起球的措施，热处理强度可以减小织物中纤维的相互迁移，从而对防止起毛起球有重要作用。

起毛起球，原来仅羊毛织物易产生，当强度高的合纤开发后，此问题突出了。起毛起球的成因分三步骤，首先纤维受到外界或织物本身的相互摩擦，使生成表面茸毛；接着表面茸毛进一步揉搓形成毛球，根据合纤的强度和耐磨性，可能保留亦可能被去除；电镜显示，涤纶纤维的皮层导致纤维的缠结，涤棉混纺织物上多数的球是涤纶纤维，棉纤维仅是被缠结者[2.118]。

合纤织物的亲水整理，与热定型经常结合在一起加工，最早用的整理剂是二甲基对苯二甲酸、乙二醇和聚乙烯醇的缩聚物，具有亲水作用，整理效果较好，也较耐久，它对涤纶纤维有效。另一类亲水整理剂是丙烯酸系共聚物。近年来，用等离子体辐射法，使织物表面产生自由基，选择的单体有丙烯酸类，可以提高亲水性[2.119]，但工业化尚有相当距离。对涤纶纤维用NaOH进行表面水解处理，增加亲水性，该工艺在中国已用于涤纶长丝改善手感处理[2.120]。

2.9. 其它整理方法及整理剂[2.121,2.122]

随着纺织品新品种的不断开发，纺织品整理技术及相应的整理剂也在不断地发展。整理加工的目的主要集中于提高纺织品的服用性能及对各种用途的适应能力，除了已阐述的常见的整理方法及整理剂外，一些使用量不大但有时却必不可少的整理方法也应引起重视。

2.9.1. 易去污整理[2.123]

由于涤纶的疏水亲油性，以及纤维素纤维经化学整理后羟基数量减少使之亲水性下降，造成了纤维易沾污及难去污的缺点。为了弥补这一缺陷，促使了易去污整理的发展。该整理可分为二类，一类是释污整理，另一类是拒污整理，目前主要采用后一类整理方式。常用的包括抗静电处理、亲水处理及低表面能处理三种手段。前二种处理主要是改变织物的表面电阻及亲水性能，从而减少静电的积累，使织物不易沾污。低表面能处理是利用整理剂降低织物纤维的表面张力，当油污的表面张力高于织物纤维的表面张力时油污难于浸润纤维，减少了织物的沾污。

目前大多采用由丙烯酸、甲基丙烯酸和丙烯酸乙酯三元共聚的丙烯酸型乳液作为易去污整理剂，在整理时有时还可与树脂同浴。含氟化合物及硅氧烷类聚合物也在逐步用于易去污整理，该类整理剂以降低纤维表面张力而达到抗沾污的目的。

2.9.2. 卫生整理[2.124~2.126]

该类整理以防霉、防菌、防虫和防臭为目的。合成纤维较难提供微生物滋生的养料和生存条件，因而不需进行卫生整理。而纤维素纤维所沾附的微生物在较高温度和湿度的贮存及穿着中会大量繁殖，产生菌丝使表层变色及形成霉斑。微生物在滋长时分泌酵素使纤维素降解成葡萄糖，微生物以此为食料进一步繁衍，最终使纤维脆化。常见的微生物在纤维素纤维中以气杆菌属及黄杆菌属为主，在蛋白质纤维中以蜡状芽孢杆菌及纹线菌属为主。卫生整理的基本方法有以下几种：使纤维变性而不能成为微生物的食料，例如纤维素的乙酰化和氰乙基化；在织物上建立隔离细菌的障碍物，例如用酸性胶态氰醛树脂作防霉整理；用防霉剂：如无机含铜化合物的无机防霉剂碳酸铜、氯化铜、磷酸铜、氧化铜及甲酸铜等。由于铜化合物有毒且有色，不宜用于浅色织物及内衣料，仅用于工业帆布及户外雨篷。有机金属化合物如8-羟基喹啉的2∶1铜螯合物也用于织物的防霉杀菌，一些有机化合物如*N*-水杨酰苯胺、2-萘酚、5,5′-二氯-2,2′-二羟基二苯甲烷(ASM)、十一碳烯酸衍生物、十二烷双(氨基乙基)-甘氨酸及苯并噻唑-2-硫醇都可用作织物杀菌剂。

2.9.3. 泡沫整理[2.127~2.130]

由于节能和低污染的要求，近几年来泡沫整理等低给液技术得到重视与发展，这一技术将整理剂与起泡剂混合后形成均匀稳定的泡沫，工作浴液以泡沫形式施加到织物上。由于减少了用水量，减少了织物浸轧后干燥所需的热量，同时也减少了废水的排放量，提高了整理剂的使用效率。泡沫整理技术已部分地用于一些整理技

术，特别适用于对厚重织物的降低吸液量。

2.9.4. 辐射整理

该技术是利用辐射能激发整理剂的交联、固化，改善整理剂高聚物的性能。这一技术目前已应用到含乙烯基的整理剂上，用于防油、防水、阻燃等整理工艺中。

2.9.5. 液氨整理

是最近发展的整理技术。液氨处理的棉、麻纤维手感柔软、耐磨性提高、弹性增加、尺寸稳定性提高。比单一树脂整理能获得更好的透气性和滑爽的手感。基于液氨回收的技术暨成本问题，尚在改进开发中，中国近年来亦在开发与研究。

2.10. 健康与安全[2.131]

近年来新的化学助剂不断涌现，并越来越多地应用于纺织品的生产加工过程中，也使纺织品的生产与消费安全性问题变得更为复杂与突出。纺织品的安全性影响有直接的和间接的两种，直接的影响又有皮肤危害（刺激和变态反应等）和引起毒性（急性和慢性中毒，致癌性和催畸形性等）两种；而间接的影响主要是指受灾害时的情况，到60年代在一些国家已引起社会重视，并采取了许多实际的措施。1973年日本厚生省对家庭用品含有害物质的调查后，制订了相应的法规，对家庭用纺织品上有害物质的含量作了明确规定，见表2.3[2.132]。

一些发达国家，为保障人民身体健康，对家庭用品的安全性均有了法律明文规定，见表2.4[2.132]。

整理工场的操作工人与消费者相比，有可能接触更高浓度的化学助剂，因此在生产过程中的劳动保护必须引起充分重视。

整理剂的急性毒性LD_{50}一般在800～8000范围之内（甲醛LD_{50}800，乙二醛LD_{50}7070）用作整理剂的高分子

表2.3 家庭用品的有害物质含量规定

有害物质（实施年月日）	用途	基准	毒性	纺织品举例
有机汞化合物（1975.1.1）	防菌防霉	检验不出（作为本底值不能超过1ppm）	神经性障害（视觉，运动失控语言失控皮肤溃疡等）	内衣、袜子、手套、尿布、尿布包布，围涎、卫生绷带、卫生内裤等
甲醛（1975.10.1）	树脂整理防腐剂（粘合剂用）	1. 检查不出 2. 在75ppm以下（试样上含量低于75μg/g）	粘膜刺激皮肤变态反应	尿布、尿布包布、围涎、内衣、睡衣手套、袜子中衣、外衣帽子以及供出生24个月内婴儿用的寝具 内衣、睡衣手套、袜子及日本式布鞋子
狄氏剂（Dieldrin）（1978.10.1）	防蛀剂	30ppm以下（试样含量低于30μg/g）	肝功能障害中枢神经障害	尿布包布、内衣、睡衣、手套、袜子、中衣、帽子寝具及被单等
三（乙烯亚氨基）氧化膦（APO）（1978.1.1）	阻燃剂	检验不出	由口及皮肤感染的毒性会使造血机构和生殖机能受到障害	睡衣、寝具、被单、窗帘
三（2,3-二溴丙基）磷酸酯（TDBPP）（1978.11.1）	阻燃剂	检验不出	致癌性	睡衣、寝具、被单、窗帘
三苯基锡化合物（1979.1.1）	防菌防霉	检验不出	皮肤刺激性由口，皮肤的急性毒性、生殖机能障害	尿布、尿布包布、围涎、内衣、卫生绷带、卫生衬裤、手套及袜子
三丙基锡化合物（1980.4.1）	防菌防霉	检验不出	皮肤刺激性由口、皮肤的急性毒性	尿布、尿布包布、围涎、内衣、卫生绷带、卫生衬裤、手套及袜子
DTTB（1982.4.1）	防蛀剂	30ppm以下（试样上含量低于30μg/g）	由口服和皮肤急性毒性，肝脏障害生殖器障害	尿布包布、内衣、睡衣、手套、衬衣、中衣、外衣、帽子、寝具及被单，家庭用毛线
二（2,3-二溴丙基）磷酸酯化合物（1981.9.1）	阻燃剂	检验不出	致癌性	睡衣、寝具、窗帘及被单

表 2.4　某些国家家庭用品安全性法律规定

国　家	法　律　名　称	制订年份	限　制　对　象
美　国	联邦危险品法(Federal Hazardous substance Act)	1959	含一般化学品的家庭用品
	生活消费用品安全法(Consumer Product Act)	1972	家庭用品
加拿大	危险品法(Hazardous Product Act)	1969	家庭用品
英　国	消费安全水(Consumer Safty Act)	1978	家庭用品
联邦德国	食品家庭用品法(Das Lebensmittelund Bedarfsge gentsnadg-setz)	1974	食品、化妆品和家庭用品
瑞　典	制品与人的健康和环境危害的关系法(The Act concerning Products Injurious to Health and the En vironment)	1973	含一般化学品的家庭用品
日　本	含有害物质的家庭用品规定法生活消费品安全法	1973	家庭用品

材料大多数是低毒或无毒的。除了急性毒性之外，由整理剂而造成的在织物服用过程中对皮肤的刺激也需引起注意。

在含甲醛树脂整理剂中，甲醛是一种过敏源。从纤维上迁移到皮肤中的甲醛量超过一定限度时会引起变态反应性皮炎，这种皮炎通常是通过甲醛对蛋白质的亲核加成反应形成半抗原/甲醛载体/蛋白质络合物而引起的，以女性为多，主要出现在胸、背、肩、肘弯和大腿等部位。

研究表明柔软剂可减轻服装对皮肤的物理性摩擦刺激，但当柔软剂在纤维上的附着量超过一定限度时（一般定为1%），就有可能向皮肤迁移，引起皮炎。在柔软剂各品种中，非离子、阴离子及两性离子型柔软剂对皮肤刺激较小，阳离子型柔软剂对皮肤几乎都有刺激作用。

含溴的阻燃剂、含氟的拒水整理剂及含有汞、锡及酚醛化合物的卫生整理剂都有可能产生对皮肤的刺激或接触变态反应，因此，必须严格控制它们的使用剂量。

国外对新制剂在投放市场前，均需向有关单位登记，申请批准。登记时要提供完整的各种毒性检验证明，目前中国的化学整理剂生产分散，尚未建立类似的执法机构，特别是整理后的织物在服用过程中是否安全问题，还没有引起重视，为保障消费者的安全，应为纺织品的安全性立法，并着手采取措施，组织整理剂的生产管理。

2.11.　经济概况

随着消费者对纺织品的服用性能不断地提出新的要求，纺织品整理加工技术则会不断发展，整理剂新品种也会不断涌现，同时纺织品整理剂国际市场的需求总量每年都保持了较高速率的增长。

1989年美国纺织助剂的销售总额达到10.30亿美元，估计在1Mt左右。其主要品种如表2.5所示。

在后整理剂中树脂整理剂与柔软整理剂各占30～35%，从1985～1989年平均每年增长17%。

西欧各国的纺织品用化学品1977～1987年每年增长3.7%，至1987年已达到8.08亿美元，其中用于服装织物的化学助剂达到3.84亿美元。该化学助剂中印染助剂达1.3亿美元(占34%)，其中匀染剂、缓染剂占30%，增稠剂占14%；化学助剂中整理助剂达2.5亿美元（占66%）其中居首位的是柔软剂达0.75亿美元，其次是树脂整理剂达0.55亿美元。

表 2.5　1989年美国纺织助剂销售额

品　种	销售额，百万美元	所占比例，%
上浆剂	117.0	11.3
前处理剂	90.4	8.8
染色助剂	80.9	7.8
印花助剂	48.9	4.7
后整理剂	208.2	20.2
地毯背衬粘合剂	375.1	34.7
无纺织物粘合剂	128.5	12.5
合　计	1030.0	100.0

在欧美、日本等经济发达国家，用于服装用的助剂占纺织助剂的50%，其余为工业用纺织品加工助剂。在这些国家中助剂生产厂商的规模不大，年销售在500万美元以下的厂商约占据80%的市场。

在纺织印染助剂品种方面，1980年美国约有6000种（商品牌号）；1982年联邦德国有6000～8000种。

中国近年来纺织助剂在生产数量及品种方面都得到了迅速的发展[2.183]。1987年生产助剂企业约250家，年产量150～170kt。各类助剂的生产和消耗情况见表2.6。

1985年中国产纺织染整助剂品种共550种，见表2.7。

因此中国的助剂生产特别是整理剂的品种和数量还是少，满足不了纺织品深加工要求，而且中国产整理剂的价格偏高，质量低且不稳定，因此尚应对染整助剂业

加以整顿提高，对每个助剂品种都应有产品质量指标并强化标准化工作。

表 2.6 1987年中国纺织助剂的生产和消耗量，t

助剂类别	1987年产量	1987年纺织消耗量
前处理剂		
净洗剂	12 524	5 186
渗透剂	6 417	3 181
浆 料	6 414	8 900
染色及印染助剂		
匀染剂	5 573	1 811
粘合剂	12 631	3 839
保险粉	31 841	13 946
		（不含染料自用及出口）
雕白块	2 947	393
乳化剂	3 169	1 513
增白剂	6 244	4 060（含造纸用）
扩散剂	18 301	1 （不含染料用）
后整理剂		
抗静电剂	685	249
树脂整理剂	2 173	4 948（含进口）
柔软剂	6 431	4 196
固色剂	5 747	2 249

表 2.7 1985年中国产纺织染整助剂品种，个[2.134]

类 别	品种数	合 计
纤维助剂	4.5	4.5
印染助剂		
匀染剂	30	
固色剂	16	
粘合剂	38	
煮炼剂	6	
纺织净洗剂	40	272
漂白助剂	10	
荧光增白剂	12	
其 它	130	
后整理助剂		
防水涂层	21	
树脂整理剂	37	
抗静电剂	10	154
柔软整理剂	76	
阻燃整理剂	10	
其 它		80
总 计		510.5

3. 纺织品性能测试方法

无论是机织、针织或非纺织制造的纺织产品，其性能都与所选用的纤维特性、纱布结构、机械加工和化学处理有关。例如纤维有细度、长度、横截面形状和化学结构（分子取向度和结晶度）等；纱线有纤维特性、支数或线密度、捻度、强力、表面特征（粗糙或光滑）、变形丝的变形情况以及混纺比例等；织物有纤维特性、纱线结构、经纬组织结构和经过后整理所呈现出的尺寸稳定性、通透性（透水或透气）、耐磨性、手感弹性、阻燃性和舒适性等。不难看出，纺织产品的性能都是上述所有因素相互作用的结果。为此，确切掌握和确定这些性能的特征和实际作用，必须有科学的、恰当的试验方法，以得出反映实质性的指标数据和相应的变化规律，这不仅在生产上有重要作用，而且在经营和消费方面也是十分有用的。

以下各项性能的测试工作，通常都要求在温度20℃、相对湿度65%的条件下进行，除少数例外。

3.1. 纤维性能测试

见纤维。

3.2. 纱线性能测试

3.2.1. 线密度与支数

表示纱线的粗细程度的方法，各国不尽相同，形成多种制度并存。可以概括为两大类。即定长制（直接制）和定重制（间接制）。定长制为每单位长度纱线的重量，它的数值愈大，则纱线愈粗，表示方法有特克斯（tex）和旦尼尔（denier）。定重制为每单位重量纱线的长度，它的数值愈大，则纱线愈细，表示方法为支数。支数又有公制支数和英制支数之别。上述各种制度中，旦尼尔和公制、英制支数属传统的细度表示方法，而特克斯是国际标准化组织(ISO)于1956年提出的一种新的细度表示方法，且于1973年正式通过了有关特克斯制标准：ISO1144《纺织品——标示线密度的通用制（tex）》。它具有的优点是：容易理解、符合实际、计算方便、简便易行，有利于国际上统一。因此采用特克斯制已是国际上的一种趋势。1984年《中华人民共和国法定计量单位》中也明确规定了线密度的单位为tex，为纺织工业推广tex制提出了势在必行的前提。各种制度的换算如表3.1所示。

在考核纱线质量中，与线密度和支数密切相关的指标还有重量偏差和重量不匀率。前者是指一定长度的纱丝实际重量与设计重量之间相比较的偏差。当表示纱线粗细的方法采用特克斯制时，则称重量偏差为线密度偏差。当采用支数为旦尼尔制时，则称支数偏差或纤度偏

表 3.1　tex 制与其它传统的细度表示方法换算表

名称	原用单位		法定计量单位		换算关系
	名称	简称	名称	符号	
棉纱	英制支数	英支	特(克斯)	tex	$tex=\frac{590.54}{英制支数}$
毛、麻纱	公制支数	公支	特(克斯)	tex	$tex=\frac{1000}{公制支数}$
长丝纱	旦尼尔	旦	特(克斯)	tex	$tex=\frac{1}{9}\times 旦尼尔$
	公制支数	公支	特(克斯)	tex	$tex=\frac{1000}{公制支数}$

差。由于纱线偏粗或偏细而产生重量偏差，势必影响织物的厚度以及平方米重量指标。至于重量不匀率，它是指一定长度纱线重量的不匀情况。重量不匀率大，说明一定长度纱线之间的线密度差异大，也就是线密度不匀率大。结果必然是强力不匀率也大，并在织造过程中增加断头和停台，且影响织物的外观。测试方法参见GB 4743—84《纱线的线密度（或支数）的测定法——绞纱法》。

3.2.2. 捻　度

捻度是影响纱线品质的一项重要指标。加捻使纱条的两个截面产生相对回转，使原来平行于纱轴的纤维倾斜成螺旋形。当纱条受到拉伸外力时，倾斜的纤维对纱轴产生向心压力，使纤维间有一定的摩擦力，不易滑脱，保持一定的强力。对短纤维来说，加捻是成纱的必要手段。对长丝纱和股线来说，加捻可形成一个不易被横向外力破坏的紧密结构。

捻度即纱线加捻时，两个截面的相对回转数称为捻回数，纱线单位长度内的捻回数称为捻度。

捻向用以表示加捻的方向。它有S捻即顺手捻和Z捻即反手捻的区别。

纱线捻度和捻向如何，对成品的表观和许多物理机械性能都密切相关。利用经纬纱的捻向配合织物组织，可以生产出组织点突出，纹路清晰，光泽好，手感柔软厚实等风格不同的产品。值得指出的是，加捻的多少固然直接关系到纱线的强度以及织物的坚牢度，但纱线的捻度与强度之间有着密切关系，如图3所示。在捻度较小的条件下，加捻可以改善纱线的强度不匀率，和减少纱线断裂时滑脱的纤维根数，纱线强度随捻度的增加而增大。当捻度达到某一数值（即临界捻度）后，加捻增加了纱中纤维的预应力，减少了纤维强度的轴向分力，纱线强度随捻度的增加而开始下降。因此在工艺设计时，有必要掌握捻度与强度间这一对立统一的规律，根据纤维性质和纱线细度的不同，适当确定纱线加捻的多少。

测定纱线捻度的常用方法有两种。即解捻法和张力

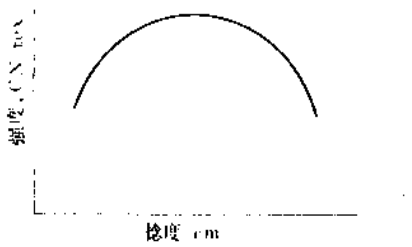


图3　纱线强力与捻度相关曲线示意图

法（又称解捻-加捻法）。前者是将试样以一定张力夹在距离一定的夹头内，使一个夹头绕试样轴线回转，试样即被解捻，直至捻度解完为止。在回转夹头的计数盘上读得其捻数，即测得所需要的捻度。此法多用于长丝、股线或捻度很少的粗纱。对于短纤维纱，由于加捻使纤维在纱中内外转移，互相纠缠，解捻时要将纱分开有困难，而多采用解捻加捻法。其工作原理是使一定长度的纱在一定张力下解捻，待捻度解完后，继续回转，使纱加上与原来捻向相反而数量相等的捻数，即求得该短纤维纱的捻度。

对于新型纺纱如气流纺纱来说，因其成纱结构较松，纤维伸直度差，强力也小，上述方法不能适应其捻度的测定，通常采用浸没投影法，利用光折射率原理，来观察其表面结构情况。

通过捻度测定可以得到平均捻度，捻/m；捻度不匀率，%；退捻后伸长或收缩率，%及实际捻系数等结果。见GB 2543—81《纱线捻度试验方法》，所用仪器有Y381型纱线捻度仪等。

3.2.3. 强　度

纤维和纱线在纺织加工和纺织品使用过程中，都要受到拉伸外力的作用而产生应力应变乃至断裂。显然，纱线的强度对纺织品的坚牢度和服用性能关系很大。纱线强力和伸长主要决定于组成纱线的纤维性质和纱线结构（已如上述，捻度又是主要的）。例如长丝纱，受外力作用时，其中较伸直和紧张的纤维，先承受外力而断裂，然后其它纤维相继断裂，即存在着断裂不同时性，纱的断口是不整齐的。在加捻情况下，外层纤维由于最为倾斜、紧张而最先断裂，然后断裂逐渐向内层扩展，也会造成断裂的不同时性。对于短纤维纱，当受外力拉伸时，除存在上述情况外，还有一个纤维间相互滑脱的问题，因而形成断裂既有纤维的断裂，又有纤维的滑脱，两者同时存在，其断口较之长丝线更加不整齐。

由于纱线有纤维断裂不同时性的存在，还由于加捻使纤维产生了张力、伸长，短纤维纱内的纤维滑脱以及纱线条干不匀、结构不匀而形成弱环等原因，纱线的强

度远比纤维强度要小。两者相比构成的强力利用率因纤维的不同而不同。一般纯棉纱的强力利用率为45～50%，精梳毛纱为25～30%，粘胶短纤维纱为65～70%。长丝纱的强力利用率要比短纤维大，如锦纶丝的强力利用率为80～90%。

考核纱线强度通常有缕纱强力和单纱强力两种指标。由于单根纱线强力与加工工艺有较显著的相关性，通过单纱强力的测定，既能反映单根纱线断裂强力不匀的离散程度，尤其能反映单纱强力的弱环，这是影响布机断头和效率的关键，又能同时获得纱线断裂伸长，对织物性能也是很重要的指标。因而近年来中国和国际上许多国家纱线标准中普遍改缕纱强力为单纱强力；改平均差系数为变异系数。中国有关标准为：GB 8698－88《纱线断裂强力试验方法——绞纱法》、GB 3916－83《单根纱线断裂强力和断裂伸长的测定》。

3.2.4. 条干均匀度

由于纤维性质和纺纱工艺等原因，纱线细度上的差异即条干不均匀是必然存在的，短纤维纱比之长丝纱尤为明显。它直接关系到制品的外观和强度等性质。测定纤线条干均匀度的方法可以概括为三种，即测长称重法、目光检验法和仪器测试法。

(1) 测长称重法　即切断称重法，采取一定长度的条子、粗纱或细纱若干片段，分别称重，计出重量不匀率。现规定棉纱为100m、精梳毛纱为50m、粗梳毛纱为20m，生丝为450m。此法比较费时，但试验结果准确。一些测量纱条不匀率的仪器的测试结果，常以此法的结果为标准进行校正。

(2) 目光检验法　用目光检验评定纱线和生丝的短片段条干不匀率是生产实际常用的方法。即用摇黑板机将纱线或生丝均匀地绕在黑板上，用眼观察其阴影、粗节等情况，然后对照标样进行评定。此法比较简便、迅速，但常与检验人员的目光和经验有关，需要定期核对和统一检验人员目光。

(3) 仪器测试法　有光电式和电容式两种。通常采用较多的是电容式条干均匀度测试仪。它由监测仪、控制仪、波谱仪和纱疵仪组成。可以测得纱条不匀率，画出不匀率曲线，以及记录粗节、细节、棉结疵点数等功能[3,4]。目前中国已拥有自己开发的YG131、YG133型条干均匀度测试仪，并订有GB 3292－82《电子均匀度仪测定纱条短片段不匀率方法》。这在多年来以目光检验为主或依赖进口仪器检验纱条不匀率的局面是一个突破。

3.2.5. 毛　羽

影响纱线质量的一个重要指标是其毛羽的存在。在纱条加捻过程中，如纤维两端在加捻三角区中未受张力而被挤在纱的外层，就形成毛羽。毛羽的多少和长短与纤维性质、捻度大小、纺纱方式等因素有关。毛羽不仅影响纱线和织物的外观、手感，而且在机织过程中会造成开口不清、操作困难；针织时摩擦过大等弊病。

测定毛羽的方法有烧毛失重法、投影计数法、光电计数法等。烧毛法比较简单，但含有涤纶、锦纶等合成纤维时，高温烧毛会使这些纤维熔融粘结，重量损失很少，反映不出毛羽的多少。投影法是把纱放大投影到屏幕上，计数测定，此法准确但效率较低。而光电法则是利用高压静电场，使纱上的毛羽极化而竖立起来，再用光电管的计数脉冲测出毛羽的根数。中国现行方法标准有GB 7243－87《纱线毛羽测定方法——投影计数法》。

3.2.6. 纱　疵

纱疵是指纱线中在纺纱过程中所产生的疵点，诸如粗节、细节、竹节、条干不匀、大结头、飞花附着等。由于这些疵点的存在，既影响布面质量，还会引起断头。纱疵的检验测定，是细纱质量评定和质量控制的一个重要内容，可以作为发现纺纱车间纱疵形成因素的参考，可以作为后面络筒机清纱器切除纱疵时设定参数值的依据。

检验测定纱疵的方法，除通常的目光检验法外，随着测试技术的发展，已较多地采用仪器测试法，包括电容式或光电式纱疵分级仪。它是根据实际生产需要，按纱疵截面积对平均纱条截面积的差异程度和纱疵的长度，区分纱疵为若干个类型。当细纱通过分级仪的传感器时，分别检测出各种类型的纱疵，然后分类打印出试验数据，同时换算出100km细纱的各类纱疵数量表。具体方法见GB 4145－84《纱线疵点的分级与检验方法》。

3.2.7. 混纺纱中纤维的径向分布

在加捻过程中，纱条中的纤维因受力不匀而发生内外转移现象。而纤维的内外转移情况与纤维的性质和工艺因素有关。为了揭示纤维转移规律，就需要研究纤维在纱的断面内的分布——径向分布情况。对于化纤混纺纱来说，由于混纺纤维的性质差异较大，对纤维转移规律的影响比较明显，研究并主动地运用纤维在纱中径向分布的规律，更有实际意义，可以得到较理想的产品性能和经济效益。例如，涤棉混纺纱中选用比棉粗短些的涤纶，能使涤纶有分布在纱外层的趋势，制成的织物耐磨性较好，手感也较滑挺；又如在羊毛/粘胶混纺纱中，选用比毛纤维细而长的粘胶纤维，既有利于成纱条干和强力，又因为这时羊毛有分布在纱外层时的趋势而使织物的毛型感得到充分的发挥。

测定的方法可以使用汉密尔顿(Hamilton)半径五等分圆的方法，可以计算混纺纱中各种混纺纤维的转移指数，从而可知各种纤维在混纺纱中的径向分布趋势。

3.2.8. 变形纱（变形丝）的特性

变形纱（变形丝）是通过某种变形加工如加捻、冷却、解捻、定型、卷缩等过程，给表面光滑、伸直的长丝赋予永久性的卷曲，使丝束具有卷曲、螺旋、环圈等外观特性、膨松性和伸缩性。使制成的织物尤其是针织物外观丰满，手感具有弹性和保暖性好。

变形丝的卷曲收缩特性是其重要的质量指标。通过对这一特性的评价，可以判断某一变形丝对各种用途的适合程度，以及了解每台设备产生的变形丝卷缩特性的差异情况。影响变形丝卷缩特性的因素主要是丝束加热加捻是否均匀，冷却时间是否足够，解捻是否充分等。

表示变形丝的卷缩特性的指标有卷曲收缩率、卷曲模量、卷曲牢度（卷曲稳定度）等。测试方法较多，基本上都是测量绞丝在不同负荷下的长度，再计算表示卷缩特性的特征值。对加载的负荷大小和作用时间必须严格掌握。详见GB 6506－86《合成纤维变形丝卷缩性能试验方法》。

此外，测定变形丝其它性能的项目和方法还有以下两种。

(1)沸水收缩率　使绞丝在沸水中处理一定时间，取出晾干，在一定张力下测定其长度与原来长度相比较而得。详见GB 6505－86《合成纤维长丝和变形丝沸水收缩率试验方法》。

(2)染色均匀性　在GB 6508－86《涤纶长丝变形丝的染色均匀性试验方法》中，既对摇袜、煮练和染色工艺的要求作出严格规定，并且对染色标样和判色标准光源都明确采用统一规定的灰色样卡和D65光源。

3.3. 织物性能测试

3.3.1. 织物结构

织物的几何特征和结构因素与织物性质有着密切的关系，织物结构因素很多，主要有长度、幅宽、厚度、单位面积质（重）量、密度、经纬纱的线密度、经纬纱相互交叉的规律和形式即织物组织或线圈结构等。

(1) 织物密度　即沿织物纬向或经向单位长度内经纱或纬纱排列的根数。密度的大小及经纬向密度的配置，对织物的性状如织物的质（重）量、坚牢度、手感以及透水性、透气性等有重要影响。测定方法多用密度分析镜观察计数。

(2) 单位面积质（重）量　系织物结构的一个综合指标。它包含纱线的粗细、经纬纱密度、织物缩率等参数。单位面积质（重）量，一般织物称平方米质（重）量；毛织物习惯以每米质（重）量表示；毛巾、床单、毛毯等则以每10m或每条质（重）量表示；棉、麻上浆织物，其坯布质（重）量均应扣除浆分和水分，即以无浆干重为准。

(3) 织物组织　机织物中的基本组织有平纹、斜纹和缎纹三种，又称三原组织。以三原组织为基础加以变化或联合使用可以得到各种各样的其它组织。针织物的结构单元为线圈。纱线在编织过程中，以线圈形式构成三维弯曲的空间曲线。针织物组织一般可分为厚组织、变化组织和花色组织三类。原组织又称基本组织；变化组织是由两个或两个以上的基本组织复合而成；花色组织是上述组织派生出来的，它是利用线圈结构的改变，或编入一些辅助纱线，形成有显著花色效应和不同性能的花色针织物。

织物组织的分析测定详见GB 8677－88《机织物结构分析方法——织物组织图与穿综、穿筘及提综图的表示方法》，GB 4667－84《机织物幅宽的测定》，GB 4668－84《机织物密度的测定》，GB 4669－84《机织物单位长度质量和单位面积质量的测定》和FJ.473－80《涤纶针织面料幅宽、密度、重量、弹子顶破强度试验方法》。

(4) 厚度　织物在一定压力下，正反两面间的距离即为织物的厚度，单位为mm。影响织物厚度的因素为纱线的细度、织物组织、纱线在织物中的屈曲程度及生产加工时的张力等。厚度同样作为织物的基本指标，是织物设计的基础。织物的许多性能如保暖性、透气性、悬垂性等在很大程度上都与厚度有关。

织物厚度一般用测厚仪测定。由于织物系可压缩性材料，测定厚度时要严格规定测试条件，如测厚仪压脚的形状与大小，使用的压力、压脚下降速度与读数时间等因素都要小心从事。详见GB 3820－83《机织物和针织物厚度测定法》。

3.3.2. 断裂强力和伸长

织物的拉伸断裂性质与纤维、纱线相仿，主要考核指标为断裂强力和断裂伸长率。断裂强力除用来表示织物抵抗拉伸外力性质外，还可用来评定织物经磨损后的牢度，或用来评定日晒、洗涤及各种整理对织物内在质量的影响。而织物的伸长性能与织物的服用性能也有密切的关系，如织物的断裂伸长差时，织物就缺乏伸展性，制成的服装穿着就不自如、不灵便。

影响织物拉伸断裂性质的因素，首先是纤维的性质，纤维品种不同，织物的拉伸断裂性质也不相同。即使品种相同的纤维，当它们在性质上有较大差异时，织物的拉伸断裂性质也会产生相应的变化。如同样是棉型涤纶纤维，但低强高伸型涤纶和高强低伸型涤纶纤维在性质上就有较大差异。前者比后者制得的织物断裂强力虽然低，但断裂伸长率较大，断裂功明显地增大，织物的坚韧性就较好。

在纱线结构方面，纱线捻度对织物断裂强力的作用与它对纱线断裂强力的作用相仿，也包含着互相对立的

两方面，当纱线捻度小于临界捻度时，在一定范围内增加纱线的捻度，织物的断裂强力有提高的趋势；但当纱线接近临界捻度时，织物断裂强力就开始下降，这是由于纱线捻度还未达到临界捻度时，织物上所承受的负荷已达到最大值所致。

从织物结构方面看，机织物在其它条件相同时，织物内纱线的交织点愈多，浮长愈短，拉伸时，受拉系统纱线受到非受拉系统纱线的挤压力愈大，经、纬纱间切向滑动阻力愈大，有助于织物断裂强力增大；而交织点愈多，浮长愈短，纱线屈曲也就增多，拉伸时织物中屈曲时纱线由弯曲而伸直所产生的织物伸长也就愈大。所以在三原组织中，平纹织物的交织点最多，浮长最短，纱线屈曲最多，比之斜纹织物、缎纹织物的断裂强力和断裂伸长率就最大，斜纹织物又大于缎纹织物。

针织物的拉伸断裂过程与机织物有所不同。一般针织物受拉伸时，试样不沿拉伸方向伸长，而且在垂直于拉伸的方向上明显缩短，即拉伸初期针织物的变形主要是由屈曲缠绕的线圈形状的改变而引起的，以后才明显地发生纱线本身的伸长，以至逐步纱线断裂，线圈脱散，最终导致解体破坏。显然，线圈愈长，纵、横密度愈稀，纱线间接触点较少，纱线间的切向滑动阻力也较小，其断裂强力就较差[3.2]。

测定织物断裂强力和伸长的方法，由于织物平面有经、纬两个轴向，故进行拉伸断裂性质测定时，可进行单轴向拉伸和双轴向拉伸两种试验。目前通用的是单轴向试验。试验方法有两种，即条样法详见 GB 3923－83《机织物断裂强力和断裂伸长的测定——条样法》；抓样法详见 GB 11050－89《机织物断裂强力和断裂伸长的测定——抓样法》。条样法原则是整个试样的宽度全部被夹持在上、下夹头内。夹距（工作长度），棉型和中长织物为 200mm；毛型织物和针织物通常为 100mm。试样净宽（工作宽度）为 50mm，为了保证试样拉伸宽度，在剪取试样时，剪取宽度应稍大于工作宽度，然后再将试样抽去若干边纱。而在抓样法中，其原则是上下夹头只抓住试样宽度中间的一部分，试样宽度比夹头宽度要宽些，试验前无需抽边纱。实验证明，试样的工作尺寸和夹持方法对试验结果有一定影响，在两种夹持方法中，条样法测得的不匀率小于抓样法，强力值也略低于抓样法。

对于针织物不宜采用上述矩形试样进行拉伸断裂试验，因其结构不同，拉伸时会出现显著的横向收缩，使夹头钳口处产生的剪切应力特别集中，而造成大多试样在钳口附近断裂，影响试验结果的准确性。因此，以采用梯形或环形试样为好，这样既能改善钳口处应力集中现象，且伸长均匀性也比矩形试样好。

试验仪器和纤维、纱线强力试验一样，织物强力试验机也可有 CRT、CRE 和 CRL（等加负荷型）三种型式。当断裂时间相同时，CRE 和 CRT 试验机得出的结果比较一致。但在某些情况下，CRL 试验机和其它两种试验机试验结果略有出入，因此要求在试验报告中，对选用何种试验机需加以说明。

3.3.3. 撕破强力

作为织物另一种力学性质，即织物边缘在外力作用下，阻抗使织物撕开的能力，称为撕破强力，或称撕裂强力。撕破现象通常发生在制服、篷帆、幔帐、雨伞、吊床等织物的使用过程中，所以撕破强力是考核织物坚韧程度的一项重要指标。生产上广泛注意的是可以从撕破性质来评定染整产品的耐用性，如经过树脂、助剂或涂料整理的织物，采用撕破强力要比拉伸断裂强力更能明显地反映出织物整理后的脆化程度。

织物撕破的物理特征表现为当试样被拉伸，纵向受拉伸纱线上、下分开，横向纱线移动靠拢，形成一个近似三角形的撕破口，称之为受力三角形。如图 4 所示。

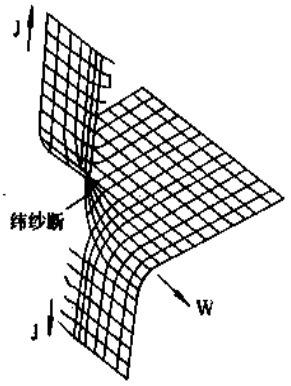


图 4 单舌法撕裂的断裂过程

实验证明，纱线断裂伸长率愈大，受力三角形可拉得愈大，三角形内同时受力的纱线根数也就愈多，织物的撕破强力愈大。当经、纬交织点愈多，经、纬纱愈不容易滑动，形成的受力三角形愈小，三角形内同时受力的纱线根数就愈少，织物撕破强力愈小。所以，平纹组织织物的撕破强力较小，缎纹组织织物的撕破强力较大，斜纹组织织物介于两者之间。至于织物经过树脂整理后，其撕破强力所以降低，是与整理后纱线的断裂伸长率下降有关。

测定织物撕破强力有三种方法，中国分别制订有三个标准，即 GB 3917－83《织物单舌法撕破强力试验》、GB 3918－83《织物梯形法撕破强力试验方法》和 GB 3919－83《织物落锤法撕破强力试验方法》。落锤法实际上是快速的单舌形撕破，也可归入舌形法中。所用仪器即Elmendorf式或 YG033A 型织物撕裂试验仪。其中单舌法和落锤法试验结果除与织物的坚韧性有关外，还

表 3.2 撕破强力试验条件表

试验条件	单舌法	梯形法	落锤法
试验仪器	CRT 或 CRE 型强力试验机	CRT 或 CRE 型强力试验机	落锤式撕破强力仪（Elmendorf）
试样尺寸，mm			
其中撕裂长度	75	40	43
切口长度	40 或 55	10	30
撕裂速率，mm/min	毛织物 50±2 其它织物 200±10	200±10	冲击式
试验次数	经纬向各 5 条	经纬向各 5 条	经纬向各 5 条

与织物内纱线间的摩擦阻力有较敏感的关系，因此该法比较适用于反映不同染整加工工艺和不同织物组织结构所导致的撕破性能变化。梯形法试验结果除反映织物的坚韧性外，对于检验染整加工和其原因引起的织物脆化现象有明显效果[3.3]。三个标准规定的主要试验条件见表 3.2 所示。

3.3.4. 胀破强力

织物的胀破性能也称顶破性能，是指一定面积的织物，将其周围固定，从织物的一面给以垂直的负荷，使其鼓起扩张而破裂的现象。胀破与服装在人体肘部、膝部受力，手套、袜子、鞋面在手指或脚指处受力相近似，多作为一些针织物的质量考核指标之一。有时对降落伞、滤布袋也要考核胀破性质。

胀破性质与拉伸断裂性质不同，当织物局部平面受一垂直的集中负荷作用时，由于织物是各向异性材料，织物会产生各向伸长。机织物受各向作用时张力复合成剪应力，首先会在变形最大，强力最弱的一点上使纱线断裂，导致织物破裂。针织物中，则由于各线圈相互勾接联成一片，呈现共同承受伸长变形，直至织物破裂，胀破强力相对增大。

影响织物胀破性质的主要因素，首先是织物的厚度。通常，随织物厚度的增加，胀破强力随之增高。对于机织物来说，经、纬两向结构和性质的差异程度对胀破强力很有影响。当经、纬纱的断裂伸长率和经、纬密度相近时，经、纬两向纱线同时发挥分担负荷的作用，织物就会沿经、纬两向同时裂开、裂口呈直角形，胀破强力较大。当经、纬纱的断裂伸长率和密度差异较大时，织物就会沿伸长能力差的纱线方向首先断裂，即织物沿经向或纬向单向开裂，裂口呈线形，胀破强力较小。对于针织物，除增加线圈密度有利于提高胀破强力外，纤维断裂伸长率大，纱线勾接强度大的，织物胀破强力也较高。

测定织物胀破强力的方法有钢球式胀破或气(油)压式胀破两种，前者较适用于服装、手套、袜子等织物的胀破性质测定；后者较适用于降落伞、滤尘袋等织物的胀破性质测定。具体方法详见 GB 7742－87《纺织品胀破强度和胀破扩张度的测定——弹性膜片法》。

上述两种方法相比较，钢球式胀破不如气（油）压式胀破的试验结果稳定。分析原因在于用钢球式胀破时，圆形试样近中心部位与钢球面直接相压，会产生局部摩擦，使部分负荷由摩擦时的滑动阻力所承担，造成胀破强力受到两者的表面摩擦性状的影响，而气（油）压式胀破时，作用力在试样上分布显然比较均匀。

3.3.5. 勾丝性

织物在使用过程中，一根或几根纤维被勾出、勾断而露出于织物表面的现象称为勾丝。织物的勾丝主要发生在长丝织物和针织物中。它不仅使织物的外观严重恶化，而且影响织物的内在质量。随着弹力长丝针织物大量进入服装领域，对织物的勾丝性和测试方法的研究日益受到重视。

织物的勾丝一般是在织物与粗糙、尖硬的物体摩擦时发生的。当作用轻微时，织物中的纤维被勾出，在织物表面形成丝环；作用剧烈时，单丝即被拉断，在织物表面形成毛茸。

影响勾丝性的因素有纤维和纱线性能，织物结构及后整理加工等，其中以织物结构的影响最为显著。例如圆形截面的纤维与非圆形截面的纤维相比，圆形截面纤维容易勾丝；长丝与短纤维相比，长丝容易勾丝。纤维的伸长和弹性较大时，能缓和织物的勾丝现象。这是因为它可以由本身的变形来缓和外力勾引的作用，当外力释去后，又可依靠自身较好的弹性回复进去。对于纱线来说，一般规律是结构紧密、条干均匀时不易勾丝。同理，织物结构紧密、表面平整的织物不易勾丝，这是因为粗糙、尖硬的物体不易勾住织物的组织点。相比之下针织物勾丝现象比机织物明显得多。经过热定型和树脂整理能使织物表面变得较为光滑平整，会使勾丝现象有

所改善。

测定织物勾丝性的方法和仪器有多种，包括钉锤式、刺辊式和内壁衬有齿条的方箱式勾丝仪，其中以钉锤式勾丝仪较常用。测试结果采用标准样品对比评级。共分1～5级，5级最好，1级最差。详见GB 11047—89《织物勾丝试验方法》。

3.3.6. 起毛起球性

织物经受摩擦，纤维端露出织物表面，形成绒毛及小球突起的现象称为织物起毛起球性。织物起毛起球后，外观明显变差，降低了织物的服用性质。随着合成纤维的发展，合纤织物大量面世，人们对织物的起毛起球问题进行了一系列的试验研究，分析了影响起毛起球的因素，提出了改善措施，制订了试验方法和评定标准。甚至有人从起球机理提出了一些起球曲线的动力学模式，用来定量地分析起毛起球的可能、毛球的成型速度与脱落速度以及两者的关系。这一切都说明了起毛起球性对织物质量的重要性。

织物起毛起球的过程大致可分为三个阶段。(甲)阶段，纤维端因摩擦从织物中抽出，产生毛茸。(乙)阶段，未脱落的纤维相互纠缠，且愈缠愈紧，最后形成小球粒。(丙)阶段，部分球粒经摩擦脱落。如图5所示，各阶段的变化情况，即织物在短时间内起毛后，球粒愈来愈多，其后又逐渐减少。

影响织物起毛起球的因素很多，如纤维性质、纱线性状、织物结构以及染整加工，都会产生较为明显的影响，见表3.3。

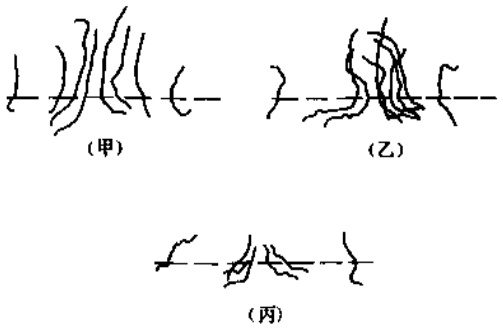


图5 织物起毛起球成形过程示意图

测定织物起毛起球的仪器和方法较多，设计原理一般都是模拟织物实际穿用时导致起毛起球的成形过程.如摩刷法，Martindale式平磨法和滚箱法。以圆轨迹摩擦方式的YG 502型摩刷式起毛起球仪多用于合纤织物，后两法多用于毛织物。对织物起毛起球的评定，也采用与标准样照对比评定方法，共分1～5级，5级最好，不起毛球，1级最差，严重起毛球。

中国现已制订有GB 4802.1—84《织物起球试验方法——圆轨迹起球仪法》、GB 4802.2—84《织物起球试验方法——Martindale型仪法》和GB 4802.3—84《织物起球试验方法——起球箱法》，与国外相比，大致相同，而我国的摩刷式起球仪则有比较快速、简便的特点。

表3.3 产生毛球的有关因素

产生毛球	容易产生茸毛		布的纱线密度	小	大
			织物和针织物比较	针织物	机织物
			织物组织	缎纹、斜纹	平纹
			剪毛、烧毛处理	不处理	处理
	纤维容易纠结		纱的捻回数	小	大
			混纺和单一纤维	混纺	单一纤维
			纺纱方法	棉纺、纺毛式	梳毛式
			纤维的摩擦系数	小	大
			纤维的弯曲刚度	小	大
			纤维的扭转刚度	小	大
			纤维长度	短	长
		纤维强度	纤维粗细	细	粗
毛球脱落			纤维的断面形状	圆形	偏平、异形
			纤维的伸张强度	大	小
			纤维的屈曲疲劳强度	大	小
			纤维的磨耗强度	大	小

3.3.7. 耐磨性

织物的耐磨性即其抵抗与另一物体摩擦而磨损的性能。如常见的内衣、袜子、被单、衬衣及外衣的领口、袖口与人体皮肤摩擦而产生的磨损，衣服相互间或与外界的桌、椅物件以至活动场地摩擦而产生的磨损。实际观察证明，被服损坏的原因，70%是因磨损而引起的。所以磨损是织物损坏的一个主要原因，它直接影响织物的耐用性。

影响织物耐磨性的因素是多方面的。它也与纤维性状如细度、长度和卷曲等，力学性质如断裂伸长率、弹性恢复率、断裂比功等；纱线性状如捻度、捻系数、条干均匀性、混纺纱径向分布等；织物结构如厚度、织纹组织、经纬密度等；后整理加工如油剂、树脂、助剂等均有着一定的关系。特别值得指出的是，织物耐磨性的好坏还受试验时的环境温湿度、摩擦方式和压力、磨料的选择等有较大的影响。因而，对织物耐磨性的判定，必须是充分分析各种有关因素作用后才能得出正确的结论[3.4.3.5]。

测定织物磨损的方法，通常有两种途径。一是穿着试验，即将不同的织物分别制成衣、裤、袜等，组织适合的人员在实际工作环境中服用，经一定时间后评定其耐磨性。二是实验室试验。采用仪器模拟织物在实际使用时的磨损方式来评定织物的耐磨性。前者包含了环境条件等各种因素，能较客观地反映织物耐磨性的真实情况，但比较费时、费料。后者则具有快速、节约的优点，但由于织物磨损的条件、方式是多种多样的，迄今为止，尚无一种方法和仪器能全面地反映整个磨损情况。只能根据需要、有选择地使用合适的方法和仪器，进行有针对性的磨损试验。现在常用的几种方法和仪器如下。

(1) 平磨　是指织物试样在平放状态下与磨料摩擦所受到的磨损。它是模拟上衣袖部、裤子臀部、袜底、床单、沙发用布、地毯等的磨损情况、如按对织物的摩擦方式又可分为往复式和回转式两种。

(2) 曲磨　是指织物试样在反复屈曲状态下与磨料摩擦所受到的磨损。它是模拟上衣肘部和裤子膝部等处的磨损情况。

(3) 折边磨　是指织物试样在对折状态下，折边部位与磨料摩擦所受到的磨损。它是模拟上衣领口、袖口、袋口、裤边以及其它折边的磨损情况。

(4) 动态磨　是指织物试样在反复拉伸和反复弯曲的情况下与磨料摩擦受到的磨损。它是模拟服装在人们穿着时的磨损情况。其试验结果与穿着试验较为接近。

(5) 翻动磨　是指织物试样在任意翻动的拉伸、弯曲、压缩和撞击状态下与磨料所受到的磨损，它是模拟被服在洗衣机中洗涤时的磨损情况。

至于织物耐磨性的评定指标，通常采用以下几种。

(1) 外观评定法　即织物经过摩擦后，在试样表面出现纱线的一定数量的断裂根数，或织物表面出现的一定大小的破洞所需要的摩擦次数。

(2) 物理指标法　即经摩擦前后测定其试样重量的减少率或断裂强度变化率。

中国现在已制订有 GB 8690－88《毛织物耐磨试验方法——Martindale 仪法》外，其它方法参考美国 ASTM 标准即 ASTMD 3884－80《纺织品耐磨试验方法——旋转式平台双摩擦头法》；ASTMD 3885－80《纺织品耐磨试验方法——曲磨法》；ASTMD 3886－80《纺织品耐磨试验方法——充气膜片法》；ASTMD 4157－82《纺织品耐磨试验方法——摆动滚筒法》；ASTMD 4158－82《纺织品耐磨试验方法——均匀磨损法》。

3.3.8. 收缩性

织物在湿、热、洗涤等情况下的尺寸收缩现象统称为收缩性。它对织物尺寸稳定性和外观质量有直接影响，因而是评定织物质量的一项重要指标。

织物的收缩性又可分为缩水性和热收缩性。与之相关的还有免烫性和褶裥保持性。

(1) 缩水性　是指织物在常温的水中发生的尺寸收缩。它主要由于吸湿后纤维、纱线缓弹性变形的加速回复而引起的。在纺织染整加工过程中，纤维、纱线受到多项拉伸作用，当织物落水后，由于水分子的渗入，使纤维大分子间的作用力减弱，大分子热运动加剧，加工过程中产生的内应力得到松弛，加速了纤维、纱线缓弹性变形的回复，从而使织物尺寸发生较明显的回缩。此外，织物结构对缩水性也有着较大的关系。机织物中纬纱一般比经纱捻度小，纱体结构较松，落水后，纬纱易吸湿膨胀，迫使经纱更为屈曲、径向缩水率增大。针织物下水后，线圈收缩变小，使纵向比横向的缩水率也明显增大。

织物缩水率的测定是将规定尺寸的试样，在规定温度的水中处理一定时间，经脱水干燥后，测量经、纬（或纵、横）向长度，求出其缩水率。

(2) 热收缩性　合成纤维纯纺或混纺织物受到较高温度作用时，其纤维的缓弹性伸长有明显的恢复而产生收缩，称为热收缩性。为了防止或降低这一变化，利用合成纤维是热塑性高聚物的特性，涤纶等织物通常在印染厂给予热定型处理。维纶织物可通过预缩工艺来改善其热收缩性。

(3) 免烫性、褶裥保持性　织物经过洗涤后不经熨烫而能不缩不绞，保持平整状态的性能称之为免烫性，又可称“洗可穿”性。而经过熨烫使织物经久保形的程度称为褶裥保持性。这些性质都是评价织物服用性能的重要内容。评定有关免烫效果的方法，通常采取与标样对照评级，共分为5级，5级最好，1级最差。

3.3.9. 导热性

织物的两面在具有温度差的条件下，从温度较高的一面向温度较低的一面传递热量的性能称为导热性，反之，则称为绝热性，织物的这一性质对考核被服的保暖性是一项重要指标。

根据热力学原理，热传递方式有三种，即热传导、热对流和热辐射。织物的导热性则主要是热传导和热对流。从织物包覆在人体上的导热性能来看，当外界空气温度与人体温度有温差时，就产生热传导和热对流。人就会有冷或热的感觉。织物作为人体与外界空气间的热传导介质，其导热性愈差，热传导与热对流的作用就愈小，当人体温度与外界空气温度差愈大时，织物的保暖作用就愈大。

影响织物导热性的主要因素，可以从纤维性状和织物几何结构来分析。

(1) 纤维方面　纤维直径愈细，其比面积愈大，空气流通性就差，因而绝热性好，如优质羽绒的直径极细，以其作保暖介质，就能获得良好的绝热性。同理，中空化纤由于内部有较多的静止空气，绝热性也较好。此外，纤维自身的热传导性与织物的导热性直接相关，如氯纶比其它纤维具有较低的热导率，故氯纶织物的绝热性较好。

(2) 织物结构方面　织物的厚度与织物导热性显然有密切关系。各种织物的绝热率与其厚度间存在着近似直线的关系。此外，织物表观密度对其热导率也有很大影响。纤维之间的空气本身是热的不良导体，导热率很低，而纤维的热传导率远比空气大，因而织物的热导率通常是随其表观密度的增加而增加。其关系如图6所示。需要指出的是，当织物的表观密度过低，易使纤维间的空气对流，热传递作用又大大增加。因而热导率随织物表观密度变化的规律有一极小值存在。实验表明，表观密度在0.03～0.06g/cm³时，热导率最小，因而增加织物表观密度，有利于提高织物的保暖性。近年来采用超细涤纶纤维制成超高密度织物，使织物具有较大的绝热性，可明显减小由其包覆的纤维层中空气的流通，是滑雪衣，羽绒被服的理想面料。

表示织物导热性的指标有：热导率λ，它表示织物厚度为1m，两表面间温差为1℃时，1s内通过1m²织物的热量(J)。单位为：W/(m·℃)。也可采用传热系数K，它表示织物两表面间温差1℃时，1s内通过1m²织物的热量(J)。单位为：W/(m²·℃)。目前国际上还普遍采用热绝缘值1clo，单位为clo。即K值的倒数，来表示织物的导热性，对于服装较有实用意义。为了更能直观地体现织物的保暖性。还可采用保温率(%)表示。即无试样的散热量和有试样的散热量之差与无试样时的散热量之比的百分率。

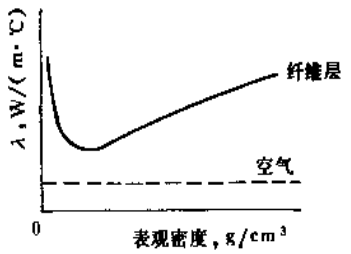


图6　织物表观密度与热导率的关系

测定织物保温性的仪器和方式有两种，一为静态测试法，在气流速度为10cm/s条件下进行；一为动态测试法则在气流流动过程中测定。详见GB 11048－89《纺织品保温性试验方法》。

3.3.10. 透水性与防水性

水分子从织物一面渗透到另一面的性能称为织物的透水性。由于织物的用途不同，有时采用与透水性相反的指标——防水性来表示对水分子透过的阻抗特性，称为防水性。透水性、防水性对工业用滤布、篷帐、雨衣、鞋面料等的质量评定具有重要意义。

织物透过水分子过程包含三种途径：一是因纤维吸收水分子，使水分子通过纤维内部而渗透到织物另一面；二是因毛细管作用，润湿了织物内的纤维与纱线，使水分子渗透到织物另一面；三是因水压作用，强迫水分子通过织物内孔隙而到织物另一面。

表征织物的防水性是以接触角θ大小来衡量的（见2.6.1. 拒水整理的机理）。

测定织物透水性、防水性的方法和仪器较多。基本方法都是在试样一面维持一定水压的条件下，测出单位时间内透过单位面积试样的水量[mL/(cm²·h)]，来表示织物的透水性，常用于滤布等要求一定透水量的织物。也可测出单位时间内在单位面积试样另一面出现的水滴数，或出现一定水滴所需的时间，来表示织物的防水性，常用于雨衣等要求防水的织物。详见GB 4744－84《织物抗渗水性测定方法——静水压试验法》、GB 4745－84《织物表面抗湿性测定方法——沾水试验法》。

3.3.11. 透气性

织物的透气性表示气体透过织物的能力。对服装用织物有重要意义。夏天用的衣着织物要求有较好的透气性，使人体的热量易于散发；冬令衣着织物则要求透气性小，以提高织物的保温性。此外，对于有特殊要求的织物如降落伞、船帆等则更有规定的透气性指标。

织物透气性的实质是织物两面的空气存在一定的压力差，空气由压力较高的一面流向压力较低的一面的过程。它取决于织物中空隙的大小和多少。而这又与纤维性状、纱布结构等因素有关。大多数异形截面纤维制成的织物的透气性比圆形截面纤维的织物好；纱线细度相同时，机织物或针织物中，随经、纬（纵、横）密度的增加，必然导致织物透气性的下降。

基于以上机理，测定织物透气性的方法有定压式和定流量式两种。织物透气性用透气率表示。即：

$$B_p=\frac{V}{At}$$

式中　B_p——透气率，ml/（cm²·s）；

t——时间，s；

V——t时间内通过织物的空气量，ml；

A——试样面积，cm²。

透气率愈大，即表示织物透气性愈好。常用的仪器如YG 461型织物中压透气量仪，详见GB 5453—85《织物透气性试验方法》。

3.3.12. 透湿性

织物透过水汽的性能称为透湿性。服装用织物的透湿性是一项重要的舒适、卫生性能，它直接关系到织物排放汗汽的能力。

织物透湿性的机理是织物两面存在一定相对湿度差的条件下，水汽从相对湿度较高的一面到相对湿度较低的一面去的过程。其方式一是织物与高湿空气接触的一面的纤维，从高湿空气中吸湿，水汽由纤维中传递到织物另一面，并向低湿空气中放湿；二是水汽直接通过织物内纱线之间和纤维之间的空隙向织物的另一面扩散。显然，织物的透湿性与纤维的吸湿性有密切关系。吸湿性好的天然纤维和再生纤维制成的织物，都具有较好的透湿性，特别是苎麻纤维吸湿高，而且吸、放湿速率快，因此苎麻织物具有优良的透湿性，贴身穿着时，出汗不沾身，是夏令理想衣料。合成纤维的吸湿性都差，有的几乎不吸湿，其中丙纶纤维由于芯吸作用较强，虽然回潮率近于零，水分子不能被纤维本身吸收，但能通过毛细管芯吸传递出去，故丙纶纤维织物具有良好的吸湿性。为了改善合成纤维织物的吸湿性能，一方面从改进合纤制造工艺入手，改变其基本结构来提高其吸湿性，如中空合成纤维，因纤维内表面积的增加，提高了传递水汽的能力。另一方面，利用径向分布原理，纺制混纺纱时，如涤棉纱，将吸湿性好的棉纤维通过向外传递，包覆吸湿性差的涤纶于纱的表面，形成包芯纱，使织物的吸湿性得以改善。此外，织物透湿性与环境的温、湿度也有较明显的关系。实验证明，织物透湿性随环境温度的升高而增加，随环境相对湿度的增加而减少[5,6]。

测定织物透湿性的方法比较多，如ISO 2528—74《片状材料——透湿量的测定——透湿杯法》ASRME 96—80《材料水蒸气透过率的试验方法》、JISL 1099—85《纺织品透湿率试验方法》。虽然各自规定的时间、温湿度条件略有不同，但都是使用氯化钙为吸湿剂的透湿杯方法测定织物或其它片状材料的透湿率。其机理都是在试样的两面，创造一个恒定的湿度梯度，使水蒸气从高湿空气透过织物向低湿空气扩散，借以测出在单位时间内，单位面积上透过试样的水蒸气量。

3.3.13. 染色牢度

经过染料着色的织物，在服用和加工过程中要经受各种外因（包括日晒、洗涤、汗渍、摩擦等）的作用，染色牢度就是反映染色织物对这些外因作用的抵抗性。通过染色牢度的测定，以检验染色织物的使用性能和染料的应用性能，是人们日常生活和印染加工中必不可少的质量考核项目。

具有代表性的试验标准，有国际通用的ISO标准和美国AATCC标准。中国近年来已等效或参照采用有关标准而制订了一系列染色牢度试验方法标准，并制订出国际通用的蓝色分级标样和灰色分级样卡，作为评定试样沾色或褪色程度的标准依据。评级一般分为5级，5级最好，1级最差。

（1）日晒牢度　系通过对试样在日光等光线曝晒后，评定其褪色程度，得出日晒牢度的评价。其照射光源以日光为基础，但是，除室外曝晒试验法，采用自然日光外，由于日光照射的试验周期长，使用不便，多改用人造光源，例如采用近似日光波长分布的碳弧灯或氙弧灯等作为光源，以通用的蓝色标样作为评级标准，详见GB 84226—8428—87《纺织品耐光色牢度试验方法——日光法、碳弧法、氙弧法》。

（2）洗涤牢度　将染色试样加上白色布条放入一定温度的洗涤液中，在机械搅拌下，按规定时间浸渍洗涤，然后通过原样和试样褪色的色差、未沾色白布和沾色白布的色差对照灰色分级样卡进行评定。详见GB 3921—83《纺织品耐洗色牢度试验方法》。

（3）汗渍牢度　将染色试样置于加有组氨酸（histdine）的试验汗液中，通过汗渍牢度试验仪，模拟染色织物受人汗浸渍后的染色牢度。详见GB 3922《纺织品汗渍色牢度试验方法》。

（4）摩擦牢度　将染色试样包以浸有溶剂的白布，放在摩擦试验仪上，在一定压力下进行来回摩擦，最后即以白布沾色程度作为摩擦牢度的评价原则。详见GB 5712《纺织品耐有机溶剂摩擦色牢度试验方法》。

（5）熨烫牢度　染色试样在一定温度下熨烫时出现的变色或褪色与所用贴衬织物沾色程度作为其熨烫牢度的评定依据。详见GB 6152《纺织品耐热（熨烫）色牢度试验方法》。

根据消费实际的需要对于染色织物的染色牢度评定，除上述诸多的单项牢度试验外，发展趋势是将洗涤、摩擦、汗渍等进行交替综合试验，以求得更为符合实用和节约的效果。

3.3.14. 燃烧性

出于安全和保健的目的，人们对纺织品如衣着用品、床上用品、家具和装饰用布等的燃烧性日益重视，甚至从法规、标准中对纺织品的阻燃性要求加以严格规定。

改善和提高织物的阻燃性，主要是通过对织物的阻燃整理来实现（见2.3. 阻燃整理）。同时，不断有新的阻燃纤维问世，可用来直接加工成纯纺或混纺的阻燃织物。值得指出的是，在设法提高织物的阻燃性的同时，决不意味着忽视或降低织物的其它应有的性能，而是根据阻燃产品的不同用途，需要不同的阻燃性能。例如服装类阻燃产品需要手感柔软、舒适，而贴墙布、篷帐布等就不一定需要这些指标；在注意织物的阻燃性的同时，还需对安全性作出评价。包括燃烧时产生气体的毒性、烟雾的浓度对人的危害以及人体不同部位的受热情况和最大热传递速度等[3.7]。一些阻燃产品对各种性能的要求参见表3.4。

表3.4 阻燃产品对各项性能要求

性能 \ 产品用途	工作服	床单	台布	家具布	服装	帐篷布	睡衣	贴墙布
阻燃	3	4	3	4	3	2	4	4
透气性	4	4	2	2	4	1	4	2
耐酸处理	3	2	2	2	3	1	3	1
耐碱处理	3	2	2	2	3	1	3	1
耐干洗	2	1	1	2	3	1	1	1
耐日晒	3	3	3	4	3	4	2	4
耐汗渍	4	3	1	1	4	1	3	1
耐洗	4	4	4	4	4	1	4	1
耐气候	3	2	2	2	4	4	1	1
手感	3	3	3	4	3	2	4	1
染料色光影响	3	3	3	4	3	3	3	4
气味	3	4	4	4	4	2	4	4
皮肤刺激	4	4	4	2	4	1	4	2
耐磨性	4	4	3	2	4	3	3	1
撕裂强力	4	3	3	2	4	4	3	1
整理织物毒性	4	4	4	4	4	4	4	4
热裂解气体毒性	2	4	2	4	3	3	4	4

注：1—无，2—一般，3—中等，4—高。

织物阻燃性的测试技术发展很快。目前常用的方法有火柴点燃法、水平法、45°倾角法、垂直法、（乌洛托品）片剂法、氧指数试验法、烟雾浓度试验法、热辐射试验法等。可根据试验材料和要求的不同，选择采用，以期使实验室评定结果尽可能与实际着火情况相符合。从发展趋势看，对纺织品燃烧性的测试工作正从实验室的小型试验逐步向中型、大型化即大试样、大火焰试验过渡。例如沙发和床垫燃烧性试验，采用了把织物和标准填料制成模型进行仿真性燃烧试验；对地毯和贴墙布则采用大型通道燃烧试验，以评价其阻燃性。近几年，中国制订有多项纺织品阻燃性能测定方法标准。如GB 5454—85《氧指数法》、GB 5455—85《垂直法》、GB 5456—85《垂直向试样火焰蔓延性能的测定》、GB 8745—88《织物表面燃烧性能的测定》、GB 8746—88《垂直向试样易点燃性的测定》。

3.3.15. 悬垂性

织物在悬垂状态下，受本身重量及刚柔程度等影响而构成自然下垂的特性称为悬垂性。某些衣着用或生活用的织物，象裙子、帷幕、窗帘、台布等要求具有良好的悬垂性。西服等外套用织物的悬垂性，对服装的曲面造型有着直接影响，悬垂性好的织物面料能充分显示服装的轮廓美。

织物的悬垂性实质上是织物在空间静置时，悬垂重力和弯曲应力达到平衡时自然出现的空间形状。首先纤维的刚柔性是影响织物悬垂性的主要因素，过分刚硬的纤维，如麻纤维，制成的织物不会有好的悬垂性；织物单位面积质（重）量也会直接影响织物自重下垂的程度，一般规律是随织物单位面积质（重）量增加，会有较好的悬垂性。

悬垂性的测定，通常采用伞形法，又称圆盘法。试样呈圆形，置于小圆盘架上，试样因自重沿小圆盘架边缘下垂，构成伞形。测出试样的水平投影面积后计算其悬垂系数。为了快速测定，现多采用光电检测。可采用有直接显示悬垂系数的YG 811型光电式悬垂性测定仪。测定方法标准详见FJ 539—84《织物悬垂性试验方法》。

3.3.16. 手感

对于织物手感的评价，普遍认为是考核织物特别是服装面料质量的一个重要内容。它在不同程度上反映的是织物的外观特征和服用性能的综合性指标。尽管织物的手感属于感官主观评定范畴，甚至不少学者认为它是触觉和视觉的多种效应的综合，把手感广义为风格。但一般认为，织物手感是织物的某些物理机械性能通过人手的感触所引起的一种综合反映。例如美国ASTM根据试验研究结果，确定下述8项物理机械性能作为评定织物手感的相关指标。见表3.5。

织物手感的评定方法概括起来有两大类，即主观评定法和仪器测定法。

织物手感的主观评定方法，是人们长期使用时依赖于人手触摸的感官检验方法。较广泛应用的是秩位法，即

对需要评定的织物，由几个检验人员分别进行评定，按各自的判断对某项手感排定其优劣秩位，然后根据几种织物的总秩位数评定有关织物的优劣。或者由一个检验人员对几只织物的某项手感作反复评定，排定各项评定的优劣秩位，再求其总秩位。

表 3.5 织物手感的主要物理性质和相关意义表

物理性能	评定意义	物理性质	评定意义
刚柔性	柔软或刚硬	表观密度	紧密或疏松
压缩性	松软或坚实	表面形状	光滑或粗糙
延伸性	伸展或板结	摩擦性	滑爽或粘涩
弹 性	挺括或疲软	冷暖性	凉爽或暖和

为了了解检验人员之间对手感评定的一致程度，可以利用数理统计中的秩位一致性系数 W 加以检查。一致性系数 W 在 0～1 之间，$W=1$ 表示各检验人员之间评定结果完全一致；$W=0$ 表示评定结果完全不一致。

织物手感的主观评定方法具有简便、快速的优点，特别是富有实践经验的人员能对手感作出较正确的评定。但是，此一方法的缺点是带有人为因素，手感检验结果的不完全一致可能是检验人员间的随机偏差，也可能是他们之间存在着系统偏差。此外，主观评定只能得出相对优势概念，而不能得出定量数值。

织物手感的仪器测定方法，归结起来，有两方面的发展。一方面着重于对手感中某些特性的单项指标用仪器加以测定，如刚柔性、悬垂性的测定等。另一方面则着重于对手感进行模拟性的综合评定。如对织物的拉伸、压缩、弯曲、剪切和织物的表面状态等有关指标来配出织物手感的综合指标的相关方程式，定量地表示织物的手感特性。可供使用的仪器有日本的 KES-FB 系列的多机台多指标分项式织物风格仪和中国的 YG 821 型的单机台多指标分项式织物风格仪，以及单机台综合式的 YG 100 型织物风格仪。方法标准详见 FJ 552－85《织物风格试验方法》[3.6]。

3.3.17. 光 泽

织物的光泽是关系织物外观的一个重要方面。光泽的强弱，主要由纺织材料表面对光的反射情况而定。首先，纤维断面的形状是影响织物光泽的重要因素。圆形截面，粗细均匀、表面光滑的化纤和蚕丝所以光泽夺目，是与它们对光线的反射光强直接有关。为了使化纤有特殊的光泽效应，多种异形纤维，如三角形、多角形、多叶形、Y 形纤维等已经问世。纱线的光泽一方面取决于纤维，另一方面则取决于纤维在纱线中的排列结构情况，纤维沿轴向排列整齐，粗细均匀、且毛羽少的纱线，其光泽就好。织物的光泽除与纤维、纱线的光泽有关外，一般浮线长、表面平整的光泽较好。织物后整理对其光泽也有很大影响，经过烧毛、压光、热定型、涂膜等处理，能使织物表面较为光滑、平整，就会增强织物的光泽。但是不同品种、不同用途的织物对光泽的要求不同，大部分织物并不单纯追求光泽强度，往往适度的反射光和透射光的综合，更能产生令人满意的光泽效应。为此，化纤制造中，加入适量的二氧化钛，可制得消光（无光）或半消光（半光）纤维，利用纤维在织物上的排列方向不同，可得到不同的光泽效应，如隐条、隐格、不同的斜纹效应等。

评定织物光泽的方法，除通常采用的以目光为准的感官评比方法外，近年发展了能定量测定的仪器测试方法。如 YG814 型织物光泽仪。其测试原理是：以 60°为入射角的平行光源照射在试样平面上，在法线另一侧的 60°反射角处接收正反射光，而在与入射角同一侧，跟法线成 30°角处接收漫反射光，将光强度经光电转换为数值，得出正反射光强度 G_s（%）和漫反射光强度 G_d（%）后，用下式求得织物的光泽度 G_c：

$$G_c = G_s / \sqrt{G_s - G_d}$$

该测试方法的特点是采集的漫反射光强度，利用比较电路与正反射光强度进行比较处理等措施，基本上消除了织物的颜色对光泽测试的影响。有关测试方法详见 GB 8686－88《织物光泽试验方法》。

3.3.18. 舒 适 性

人们对衣着服装的要求，除正常的织物性能好和款式新颖美观外，更要求具有能满足生理上最佳穿着效果的舒适性。舒适性的含义很广，包括生理学、物理学和心理学等诸多方面，关系到人体-服装-环境三方面要素，它涉及人的身体状况、精神状态和服装穿着时的环境气候条件等，而直接影响服装舒适性的更是纺织材料的各项性能，如纤维的性质、纱线与织物的组织结构所表现出的织物的保暖性、透气性、吸湿性、柔软性、蓬松性、湿热传递功能、干燥速度等。因此服装的舒适性可以归结为保持人体产生的热量和向环境散发的热量之间能量交换的平衡，是服装的热湿传递功能的反映。为此，国内外已研制有热湿传递的测试装置，如暖体假人、人造皮肤和模拟各种气候（高低温、风、湿、雨、雪、辐射、高低压等）的全天候试验室或微气候仪。提出了热阻抗-织物对热流的阻力、湿阻抗-织物对湿流的阻力、当量热阻抗-织物对总的热流的阻力等指标作为测定织物热湿舒适性的考核项目，并对照人体实际穿着试验结果进行对比分析，找出相关规律。实践证明，因为气候和身体的活动能量变化很大，涉及织物舒适性的因素很多，不

少问题还有待人们进一步研究[3.9,3.10]。

参考文献

[1.1] 纺织工业部经济研究中心和中国纺织品进出口总公司合编,《中国纤维手册·1991～1992年》,160页,文津出版社,北京,1991年。

[1.2] 胡红、谢颐华,"国内外针织工业的技术水平及发展趋势",载于《中国纺织工程学会全国学术年会·编号30(针8)》,5页,北京,1989年(内部资料)。

[1.3] 钱尧年,"纺织工业'八五'科技发展规划及十年设想",载于《2000年中国的纺织工业》,10页,纺织科学研究院,北京,1986年(内部资料)。

[1.4] 戴淑清,"我国针织工业发展探讨",载于《中国纺织工程学会全国学术年会·编号29(针7)》,1页,北京,1989年(内部资料)。

[2.1] Heap,S. A. ,Hunt,R. E. ,Rennison,P. A. , Tattersall, R. ,in Mark,H. et al. (eds),"Chemical Aftertreatment of Textiles",Interscience Publishers,a division of John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1971.

[2.2] 张琛明,"我国树脂整理的发展",印染,2(1),(1978)。

[2.3] 陆钟钰、屠仁溥,《纯粘胶织物树脂整理研究》,纺织科学研究院,北京,1963年。

[2.4] 陆钟钰、屠仁溥,《粘胶混纺织物树脂整理研究》,纺织科学研究院,北京,1965年。

[2.5] 纺织工业部,《纺织工业统计年报》,79页,北京,1988年。

[2.6] GB 7769(1987).

[2.7] GB 7770(1987).

[2.8] "Kirk-Othmer",3rd ed. vol. 22,p. 780,1983.

[2.9] Wayland,R. J. ,*Text. Res. J.* ,**29**,170(1959).

[2.10] US 3369857(1968),Fluck,L. A. ,Roth,P. B. .

[2.11] Badishe Anilin,Soda Fabrik,"The Use of Kauiet Tixapret Brands in the Resin Finishing of Textiles",p. 39, Ludwigshafen an Rhein,1958.

[2.12] Vail,S. L. ,*Textilveredlung*,**14**,436(1979).

[2.13] Weyker,R. G. ,O'Brien,S. J. ,Herbes,W. F. ,"Chemical Aftertreatment of Textiles",p. 352,Interscience Publishers,a division of John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1971.

[2.14] Goldstein,H. B. ,Smith,H. W. ,*Text Chem. Color.* ,**12**,49 (1980).

[2.15] 上海印染公司技研室、上海五印、上海纺织科学研究院、中国纺织大学、上海印染机械厂、上海 印,《泡沫整理工艺和设备》,1983～1985年。

[2.16] Bertoniere,N. R. ,King,W. D. ,Rowland,S. P. ,*Text. Res. J.* ,**51**,242(1981).

[2.17] US 2974432(1964),Warnock Hubener.

[2.18] Goldstein,H. B. ,May,J. M. ,*Am. Dyest. Rep.* ,**54**, 738(1965);Stultz,R. L. ,744;Beaumont,W. L. ,746; Cooper,A. S. ,Reeves,W. A. ,Walker,A. M. ,Hoffman, M. J. ,Moore,H. B. ,749;Nirenberg,R. ,755; Midholland,J. ,757;Malburg,R. W. ,759.

[2.19] Reinhardt,R. M. ,*Text. Ind.* ,**31**(4),64(1965).

[2.20] GB 855547,Deering Milliken Research Corp. .

[2.21] GB 988511,988512,1036571,1047323(1964); US 3212842,3251642,3330618(1964), (T. B. L Co. ,Ltd.).

[2.22] Burkitt,F. H. ,*Text. Res. J.* ,**34**,336(1964).

[2.23] 橘木勇,染色工業,**38**(5),4(1990).

[2.24] Liggett,R. W. ,Hoffman,H. L. ,Tanquary,A. C. ,Vail, S. L. ,*Text. Res. J.* ,**38**,375(1968).

[2.25] Gagliardi,D. D. ,Nuessle,A. C. ,*Am. Dyest. Rep.* ,**39**,12 (1950).

[2.26] Arnold,L. B. ,*Am. Dyest. Rep.* ,**49**,843(1960).

[2.27] Petersen,H. ,in Mark,H. (eds),"Chemical Aftertreatment of Textiles",p. 135,John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1971.

[2.28] Reeves,W. A. ,Vail,S. L. ,Frick,J. G. ,*Text. Res. J.* ,**32**, 305(1962).

[2.29] Harper,R. A. *Text. Res. J.* ,**46**,82(1976).

[2.30] Rowland,S. P. ,Stark,S. M. ,Cirino,V. O. ,Mason,J. S. , *Text. Res. J.* ,**41**,57(1971).

[2.31] Vail,S. L. ,Verburg,G. B. ,*Text. Res. J.* ,**42**,367(1972).

[2.32] Vail,S. L. ,*Chem. Ind.* (London),305(1967).

[2.33] Ugelstad,J. ,de Jonge,J. ,*Acta Chem. Scand.* ,**10**,1475 (1956).

[2.34] Vail,S. L. ,Verburg,G. B. ,Young,A. H. P. ,*Text. Res. J.* ,**39**,86(1969).

[2.35] Reinhardt,R. M. ,*Text. Res. J.* ,**51**,263(1981).

[2.36] Vail,S. L. ,Sniwden,F. W. ,McCall,E. R. ,*Am. Dyest. Rep.* ,**56**,856(1967).

[2.37] Vail,S. L. ,Kulman,R. M. ,Reeves,W. A. ,Barker,R. , *Text. Res. J.* ,**40**,355(1970).

[2.38] Petersen,H. ,*Textilveredlung*,**8**,412(1973).

[2.39] Vail,S. L. ,Arney,W. C. ,*Text. Res. J.* ,**41**,336(1971).

[2.40] US 2609307(1952).

[2.41] Luo,C. ,*Text. Chem. Color.* ,**22**(2),17～20(1990).

[2.42] Berard,W. N. ,*Text. Res. J.* ,**29**,126(1959).

[2.43] US 2764573(1956),Reibnitz,B. V. et al. (BASF).

[2.44] US 2876062(1959),Torke,E. .

[2.45] US 3765836(1937),Readshaw,R. L. ,Lourigan,G. H. (Union Carbide Co.).

[2.46] GB 1092497(1967),Petersen,H. .

[2.47] Whipple,E. B. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**92**,7183(1970).

[2.48] US 3576291(1971),Cusano,M. R. ,Featherston,R. D. (Proctor Chem.).

[2.49] US 3765836(1973),Readshaw,R. L. ,Lourigan,G. H. (Union Carbide).

[2.50] US 3260565(1966),Beachem,M. T. (Am. Cyanamid).

[2.51] US 3112156(1963),Vail,S. L. ,Murphy,P. J. .

[2.52] Vail,S. L. ,Murphy,P. J. ,Frick,J. G. ,Reid,D. J. ,*Am. Dyest. Rep.* ,**50**,550(1961).
[2.53] Vail,S. L. ,*Text. Res. J.* ,**39**,88(1969).
[2.54] Reinhardt,R. M. ,*Text. Res. J.* ,**59**(3),141(1989).
[2.55] Bertoniere,N. R. ,*Text. Res. J.* ,**59**(10),610(1989).
[2.56] Zeronian,S. H. ,*Text. Res. J.* ,**59**(8),484(1989).
[2.57] Vail,S. L. ,Arney,W. C. ,*Text. Res. J.* ,**44**,400(1974).
[2.58] Blanchard,E. J. ,Harper,R. J. ,Bruno,J. S. ,Gautreaux, G. A. ,*Text. Chem. Color.* ,**8**,92(1976).
[2.59] US 3158501(1964),Wayland,R. L. .
[2.60] Cashen,N. A. ,*Am. Dyest. Rep.* ,**57**,23(1968).
[2.61] Burke,W. J. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**69**,2136(1947).
[2.62] Vail,S. L. ,*Am. Dyest. Rep.* ,**51**,622(1962).
[2.63] Wayland,R. L. ,*Text. Res. J.* ,**29**,170(1959).
[2.64] Moran,C. M. ,*Am. Dyest. Rep.* ,**52**,712(1963).
[2.65] Reid,J. D. ,*Am. Dyest. Rep.* ,**48**,81(1959).
[2.66] Buchholz,S. ,*Am. Dyest. Rep.* ,**56**,1025(1967).
[2.67] Chen,C. C. ,*Text. Res. J.* ,**59**,(8)466(1989).
[2.68] Pierce,A. G. ,*Text. Res. J.* ,**46**,420(1976).
[2.69] Pierce,A. G. ,Vail,S. L. ,*Text. Res. J.* ,**41**,1006 (1971).
[2.70] Bille,H. ,Petersen,H. ,*Melliand Textiber*,**57**,155(1976).
[2.71] Bille,H. ,Petersen,H. ,*Milliand Textiber*,**57**,155(1976).
[2.72] Vail,S. L. ,Reinhardt,R. M. ,*Text. Chem. Color.* ,**13**,131 (1981).
[2.73] Schliefer,K. ,Beines,U. ,*Melliand Textiber*,**60**,960 (1979).
[2.74] Morath,J. C. ,Woods,J. T. ,*Analy. Chem.* ,**30**,1437 (1958).
[2.75] Lunds,G. ,*Shirley Inst. Bull.* ,**48**,17(1975).
[2.76] Andrews,B. A. K. ,Harper,R. J. ,*Text. Res. J.* ,**50**,177 (1980).
[2.77] Andrews,B. A. K. ,Harper,R. J. ,Vail,S. L. ,*Text. Res. J.* ,**50**,315(1980).
[2.78] Petersen,H. ,Pai,P. S. ,*Text. Res. J.* ,**51**,282(1981).
[2.79] Andrews,B. A. K. ,Harper,R. J. ,Smith,R. D. ,Reed, J. W. ,*Text. Chem. Color.* ,**12**,287(1980).
[2.80] Hebeish,A. ,Sehliefer,K. ,*Text. Res. J.* ,**46**,465(1976).
[2.81] Perry,R. S. ,Tsou,C. ,Lee,C. S. ,*Text. Chem. Color.* , **12**,311(1980).
[2.82] Turner,J. D. ,Cashen,N. A. ,*Text. Res. J.* ,**51**,271 (1981).
[2.83] 中国纺织大学,"TTSDP-1超低甲醛DP功能整理剂",印染信息,(50),5(1988)。
[2.84] Floyd,W. C. ,Yoon,S. H. ,*Text. Res. J.* ,**51**,276(1981).
[2.85] Krings,P. ,Seifen,O. ,*Fette Wachse*,**109**,(6),143 (1983).
[2.86] 黄洪周,精细石油化工,(6),39(1990)。
[2.87] Barndt,H. J. ,*Text. Chem. Color.* ,**21**,(10),13(1989).
[2.88] Turner,J. D. ,*Text. Chem. Color.* ,**20**,(5),36(1988).
[2.89] 程靖环等编著,《染整助剂》,263页,纺织工业出版社,北京,1985年。
[2.90] Ian Holme,"Application of Softeners in textile",Leeds University,1990.
[2.91] Kaswell,E. R. ,*Text. Chem. Color.* ,**21**(10),13(1989).
[2.92] 和田 有文,染色工業,**21**(11),690(1985).
[2.93] 遠山 春力,染色工業,**34**(2),54(1986).
[2.94] 高橋 正,加工技術,**19**(6),345(1984).
[2.95] Kogerman,A. ,*Thermochim. Acta.* ,**93**,428(1985).
[2.96] Daigle,D. J. ,*Text. Res. J.* ,**52**(12),738(1982).
[2.97] 木野 正純,加工技術,**21**(12),769(1985).
[2.98] 彭靖,染料工業,**27**(6),30(1990).
[2.99] 伊藤安行,加工技術,**21**(12),753(1985).
[2.100] 須賀長市,染色工業,**33**(3),20(1985).
[2.101] 三島義夫,繊維,**33**,29(1981).
[2.102] Ward,G. R. ,*Am. Dyest. Rep.* ,**44**,220(1985).
[2.103] 石井 員人,繊維加工,**35**(10),1(1983).
[2.104] 高井 誠,染色工業,**29**(12),65(1981).
[2.105] 伊連 雅口,繊維加工,**34**(12),14(1982).
[2.106] 伊連 雅口,繊維加工,**35**(1),23(1983).
[2.107] Canadale,N. R. ,*Plastics*,**68**(1),33(1964).
[2.108] 章威,染料工業,**25**(5),29(1988).
[2.109] Thames,S. F. ,*ACS Symp. Ser.* ,**285**,1117(1985).
[2.110] 陆亨尧等,化学学报,**43**(10),970(1985)。
[2.111] 鈴木 保之,加工技術,**20**(9),565(1985).
[2.112] Ono,Yusuke,*Rev. Quin. Text.* ,**75**,48(1984).
[2.113] 川原賢一,染色工業,**36**(6),260(1988).
[2.114] Shaw,T. ,*Am. Dyest. Rep.* ,**76**,34(1987).
[2.115] 尹端宏,纺织学报,**10**(8),41(1989)。
[2.116] Turner,G. R. ,*Text. Chem. Color*,**13**,246(1981).
[2.117] Elliott,E. J. ,Silva,R. E. ,*Text. Chem. Color.* ,**13**,257 (1981).
[2.118] Goswami,B. C. ,Duckett,K. E. ,Vigo,T. L. ,*Text. Res. J.* ,**50**,481(1980).
[2.119] 余国忠,"低温等离子技术的工业化",印染信息,(8),7(1984)。
[2.120] 屠仁溥、纪桂生等,《涤纶长丝仿真丝绸研制·工艺技术总结》,11～13页,纺织科学研究院,北京,1981年(内部资料)。
[2.121] 小阪義一,染色工業,**33**(9),411(1985).
[2.122] 徐穆卿著,《新型染整》,纺织工业出版社,北京,1984年。
[2.123] Cooke,T. F. ,*Text. Chem. Color.* ,**19**(2),13(1987).
[2.124] 中島照夫,加工技術,**21**(10),9(1985).
[2.125] 脇田登美司,染色工業,**36**(8),416(1988).
[2.126] 早川田,繊維科学,**27**(9),19(1984).
[2.127] Geregorian,R. S. ,*Text. Chem. Color.* ,**19**,13(1987).
[2.128] 大石前鳴,繊維加工,**36**(9),21(1984).
[2.129] 周宏湘著,《泡沫染整》,纺织工业出版社,北京,1985年。

[2.130] Walker,R. P. ,"Book of Papers",p. 147,1983 AATCC National Technical Conference,1983.
[2.131] 董永春,纺织学报,10(6),43(1989)。
[2.132] 杨栋梁,"整理剂的安全性探讨",载于《染整助剂及应用学术讨论会选辑》,57～58页,中国纺织工程学会,1987年。
[2.133] 齐同远,染料工业,(2),42(1989)。
[2.134] 钟雷,"中国纺织染整助剂发展中存在的若干问题",载于《染整助剂及应用学术讨论会选辑》,35～36页,中国纺织工程学会,1987年。
[3.1] 王贤诘,《纱条均匀度分析》,上海纺织研究院馆藏资料,上海,1981年。
[3.2] 王智,纺织标准与质量,(4),31～33(1988)。
[3.3] 薛晓蓓著,《纺织与服装标准化知识》,71～99页,北京大学出版社,北京,1989年。
[3.4] M. J. 希克,杨建生译,《纤维和纺织品表面性能》,100～130,192～222,226～245页,纺织工业出版社,北京,1982年。
[3.5] Singleton,R. W. ,*Tex. Res. J.* ,(8),50～78(1980).
[3.6] 姚穆等,纺织学报,(4)10～13(1986)。
[3.7] 张济邦等著,《纺织阻燃整理》,10～25页,纺织工业出版社,北京,1984年。
[3.8] 严灏景等,纺织学报,(4),15～18(1984)。
[3.9] Wallenberger,F. J. ,*Tex. Res. J.* ,(5),20～28(1980).
[3.10] 姚穆等,纺织学报,(4),10～13(1986)。

基本参考文献

1.1 王菊生、孙铠,《染整工艺原理》,第1～4册,纺织工业出版社,北京,1982～1986年。
1.2 Mark. H. ,"Chemical Aftertreatment of Textiles",Interscience Publishers,a division of John Wiley & Sons,Inc. ,New York. 1971.
1.3 上海纺织工学院棉纺教研室主编,《棉纺学》,纺织工业出版社,北京,1980年。
1.4 西北纺织工学院毛纺教研室主编,《毛纺学》,纺织工业出版社,北京,1980年。
1.5 陈元甫,《机织工艺与设备》,纺织工业出版社,北京,1982年。
1.6 天津纺织工学院主编,《针织学》,纺织工业出版社,北京,1980年。
1.7 董纪震等编,《合成纤维生产工艺学》,纺织工业出版社,北京,1981年。
1.8 Makinson,K. R. ,"Shrinkproofing of Wool",Marcel Dakker, Inc. ,New York,1979.
1.9 蔡中方,"欧洲涂层产品简介",印染信息,(57),(1988)。
1.10 屠仁溥,"美国染整科技动向,涂层整理部分",《中国纺织工程学会染整新技术学术年会》,上海,1984年。
2.1 Mark,H. ,Woodling,N. ,Atlas,S. M. (eds),"Chemical aftertreatment of Textiles",Interscience Publishers,a division of John Wiley & Jons,Inc. ,New York,1971.
2.2 王菊生、孙铠主编,《染整工艺原理》,第二册,纺织工业出版社,北京,1984年。
2.3 Makinson,K. R. ,"Shrinkproofing of Wool",Marcel Dakker Inc. ,New York,1979.
2.4 Reeves,W. A. ,Drake,G. L. ,Perkins,R. M. ,"Fire Resistant Textiles Handbook",Technomic,Westport,Conn,1974.
2.5 Hollies,N. R. S. ,Goldman,R. F. (eds),"Clothing Comfort", Ann Science Publishers Inc. ,Ann Arbur,Mich. ,1977.
2.6 Marsh,J. T. ,"An Introduction to Textile Finishing",Chapman and Hall Ltd. ,London,1966.
3.1 《中国大百科全书·纺织》,中国大百科全书出版社,北京,1980年。
3.2 《纺织材料学》编写组编,《高等纺织院校教材·纺织材料学》,纺织工业出版社,北京,1980年。
3.3 朱红等编,《纺织专科学校教材·纺织材料学》,纺织工业出版社,北京,1987年。
3.4 纤维性能评论研究委员会编,张亮恭等译,《纺织材料测试手册》,纺织工业出版社,北京,1983年。
3.5 赵书经著,《纺织材料实验教程》,纺织工业出版社,北京,1989年。
3.6 《纺织品基础标准·方法标准汇编》,中国标准出版社,北京,1987年。
3.7 刘增录等编译,《美国ASTM纺织品标准》,纺织工业部标准化研究所,1990年。

fangshe fanghuji

放射防护剂　Radioprotective agents

黄明欣　中国人民解放军军事医学科学院

1. **概述**…… 273
2. **生物机体的放射损伤**…… 274
2.1. 分子水平的损伤…… 274
2.2. 细胞水平的损伤…… 274
2.3. 整体水平的损伤…… 274
3. **放射防护剂的评价**…… 275
4. **主要的放射防护剂**…… 275
4.1. 含硫化合物…… 275
4.1.1. 硫醇类…… 275
4.1.2. 二硫化物…… 277
4.1.3. 硫代硫酸酯和硫代磷酸酯…… 278
4.1.4. 硫脲衍生物…… 279
4.1.5. 噻唑啉和噻唑烷…… 280
4.1.6. 硫辛酸及其衍生物…… 280
4.2. 含硒和金属元素化合物…… 281
4.3. 雌激素和其它激素…… 281
4.4. 生物胺…… 281
4.5. 中草药和其它天然药物…… 282
4.6. 其它放射防护剂…… 282
5. **放射防护剂的作用原理**…… 282
5.1. 分子水平…… 282
5.1.1. 清除自由基…… 282
5.1.2. 氢转移…… 282
5.1.3. 混合二硫化物假说…… 283
5.1.4. 内源性非蛋白巯基化合物…… 283
5.2. 生理-生化水平…… 283
5.2.1. 降低体温…… 283
5.2.2. 减轻辐射氧效应…… 283
5.2.3. 增强机体免疫机能…… 283
5.2.4. 保护造血组织，促进其损伤的恢复…… 283
6. **放射防护剂的其它用途**…… 284
6.1. 用于肿瘤放射治疗…… 284
6.2. 用于肿瘤化学治疗…… 284
6.3. 抗突变作用…… 284
6.4. 抗细胞转化作用…… 284
6.5. 抗致癌作用…… 284
6.6. 休克的治疗…… 284
6.7. 用于外层空间飞行…… 285
参考文献…… 285
基本参考文献…… 285

1. 概　述

放射防护剂又称抗辐射药物。按其本来的含意，是指在照射前使用，能在一定程度上减轻电离辐射损伤的预防药物。但随着多年来这一领域研究工作的发展，放射防护剂已扩大到包括照射后使用的、对辐射伤害有某种特殊作用的治疗药物。

1895年Roentgen发现X射线和1896年M. 居里对放射性元素镭的分离，标志着核时代的开始。X射线对人体的不同组织和器官有不同程度的穿透性，已被医学用于若干疾病的诊断和肿瘤的治疗。人们很快注意到，如果长时间照射，皮肤会出现红斑。在一些受过大剂量X射线照射或接触大量放射性元素的科学工作者、医生和病人中，也出现皮肤损伤和骨癌。从事分离镭的沥青铀矿工人的肿瘤发生率也较高。

1945年原子弹在日本广岛和长崎爆炸，许多受到大剂量照射的人出现放射病，造成死亡或留下远期后遗症。为了防治放射损伤，人们开展了放射防护剂的研究。

40年代末发现，离体的巯基酶被X射线抑制后，加入半胱氨酸可使其活性恢复。此后，设计和合成了大量的化合物，用哺乳动物试验其放射防护作用，其中有些已在对肿瘤病人的放疗或化疗中试用，以观察其对放射反应或抗癌药毒副作用的防护效能。中国亦于50年代后期开展放射防护剂的研究，并取得一定成果[1~8]。

2. 生物机体的放射损伤

生物机体被电离辐射照射后，在不同程度上将辐射能吸收而导致一系列效应及损伤，严重者出现死亡。而电离辐射有多种，本条目以X线和γ辐射等高能电离辐射为代表。当它们与生物分子作用时，首先使生物分子中的电子改变方向或脱离分子，并进一步与其它分子作用而产生次级电子，由此开始复杂的损伤过程。为便于叙述，可将其划分为分子水平、细胞水平和整体水平上的损伤过程。

2.1. 分子水平的损伤

上述辐射所产生的次级电子，能进一步使其它生物分子激发或电离。电离后的分子形成阳离子自由基。捕获游离电子的分子则成为阴离子自由基。这些自由基进一步引发脱羧作用、脱氨基作用、二硫键断裂等变化，而使机体的重要分子（称为靶子）功能丧失。这一过程可以下列的一般形式表示：

$$RH \rightleftharpoons RH^{+}\cdot + e \quad (1)$$

$$RH + e \longrightarrow RH^{-}\cdot \quad (2)$$

$$RH^{+}\cdot \longrightarrow R\cdot + H^{+} \quad (3)$$

在上述反应中，如果有氧存在，将进一步发生下列变化：

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2\cdot \quad (4)$$

如果有巯基化合物（又称硫醇化合物，可以是内源性的或外源性的）存在，则可发生：

$$R\cdot + RSH \longrightarrow RH + RS\cdot \quad (5)$$

即硫醇能提供氢原子而使损伤修复。而从反应式(4)可见，氧能参加反应而形成过氧自由基，阻止变化的恢复。这就是辐射损伤中的氧效应。

上述过程适用于生物机体中的水和其它分子。辐射能直接被生物靶分子吸收所导致的损伤称为辐射的直接作用；辐射能首先被靶子周围的介质（水或非水介质）吸收而产生介质自由基，再通过后者导致靶子的损伤称为辐射的间接作用。

根据上述一般反应过程，水的射解产物有H·，OH·，水分子和电子形成的水合电子，以及进一步和氧形成的HO_2·等。它们可与生物靶分子发生反应而导致后者的损伤。这是辐射的间接作用。

生物靶子的介质也可以是非水介质，甚至是固态的介质。其辐射损伤可以通过辐射的直接作用和固态物质中的能量转移。

对于哺乳动物，一般认为间接作用比直接作用有更大的重要性。而前者主要是羟自由基的作用[1,2]，例如：

$$RH + OH\cdot \longrightarrow R\cdot + H_2O$$

体外实验模型是研究分子水平上的放射损伤的重要方法。研究水自由基对生物分子的作用可用脉冲射解技术、电子自旋共振波谱技术等。对于直接作用也需要在分子水平上研究生物固态物质中的能量转移过程。用体外模型解释整体中的过程时应考虑到二者条件的差别。

2.2. 细胞水平的损伤

分子水平的损伤必然影响细胞的代谢过程。一种分子被辐射灭活后，可以通过各种途径影响到体内其他不同的分子和化学反应，从而使辐射损伤加重。脱氧核糖核酸DNA或核糖核酸RNA的辐射损伤会进一步影响到一系列生物大分子的合成，从而使初始的辐射损伤显著放大。辐射可以造成亚细胞器（如染色体、微粒体、线粒体等）的破坏而造成其功能异常甚至细胞死亡。

研究工作者曾进行探索以确定造成细胞辐射损伤的关键部位或关键的大分子，即“靶子”。一般认为哺乳动物细胞的关键靶子是细胞核中的DNA。DNA损伤可以导致染色体畸变、基因功能改变、甚至使细胞死亡。细胞中其它重要的靶子还有细胞膜、细胞核、其它细胞器、以及含有硫氢基或双硫键的生物分子。

辐射引起的细胞死亡可分为两大类：一是增殖死亡，它发生在细胞分裂时；二是分裂间期死亡，与细胞分裂无关。分裂间期死亡通常发生于照射剂量很大（一般>200Gy）时，它可能与细胞膜通透性改变、三磷酸腺苷ATP合成抑制和细胞核的破坏有关。增殖死亡通常发生于低剂量（例如<10Gy）照射，由于细胞某些代谢和功能的改变，导致细胞增殖的障碍，使细胞在进行分裂时死亡。其中主要的因素是染色体畸变。

哺乳动物细胞的放射敏感性在细胞周期的不同阶段有所不同。一般而言，在有丝分裂过程中、有丝分裂前的瞬间和分裂刚结束之后，其放射敏感性最高。另外，细胞的放射敏感性还受射线剂量率和分次照射的影响。当照射总剂量不变，但将剂量率降到足够低的程度后，就出现许多损伤效应明显减轻的现象。在照射总剂量不变，将一次照射改为分次照射时也有类似的情况。这一现象的解释是在照射过程中同时出现修复（repair）或恢复（recovery）过程，包括DNA的修复。在低剂量率照射或间隔时间够长的分次照射时，与核酸修复有关的核酸酶能帮助细胞从亚致死剂量甚至致死剂量照射中恢复。因此，核酸酶也可以被认为是重要的辐射靶子。

2.3. 整体水平的损伤

按照细胞分裂的速度，可以将组织分为三类：(1)稳定态组织，例如成人的神经和肌肉组织。(2)增殖态组织，例如肝和肾。(3)更新态组织，例如骨髓、胸腺、脾

脏和肠隐窝细胞。全身照射剂量为 1～10Gy 时，最敏感的组织首先出现损伤，主要是骨髓和淋巴组织，可以于照射后 1 周至 30d 之间出现死亡，称为造血型放射病。死亡原因通常为出血、感染、贫血等。当照射剂量为 10～20Gy 时，肠隐窝细胞的更新受抑制，在照射后 3～6d，亦即造血型死亡及其症状出现之前，出现胃肠型死亡。在此期间，肠隐窝细胞被破坏，发生致命的体内电解质和水分的丧失，这便是肠型放射病。如果照射剂量达 50Gy 以上，较为稳定的中枢神经系统细胞的功能也出现明显的改变，可于照射后 24h 内甚至照射当时出现死亡，这便是神经型放射病。

3. 放射防护剂的评价

评价放射防护剂时应考虑：射线种类和照射剂量、实验动物或其他材料、观察指标、给药剂量或浓度、给药时间、给药途径、数据的统计学分析处理等。动物的死亡率及其辐射损伤的检查是判断药效的常用指标，后者通常与死亡率相一致。在死亡率实验中，由于统计分析要求动物数量较多，因此常首先用小鼠。另外也可以用离体的培养细胞或化学模型作为实验材料。

实验时应首先测定药物的毒性以便确定药物的使用剂量。最好能测定药物的半数致死量 LD_{50}，或者最大耐受量 MTD。毒性试验的观察期视药物毒性作用时间的长短而异，可长达 2 周。药物剂量一般用 LD_{50} 的 1/3 或 MTD 的 1/2。照射剂量在存活率实验中一般用 30d 内使对照组动物全部死亡或接近全部死亡的剂量。对于大多数哺乳动物，此剂量为 5～10Gy。对照组动物给予同等体积的溶剂或介质，并与给药组动物同时照射。

给药时间应视药物的吸收情况、可能的作用机制和其它影响因素而定。药物的吸收情况可由毒性试验时毒性症状的出现和持续时间得到初步了解。对于小鼠照射前的给药时间一般为：腹腔注射 10～30min；经口灌服 30～60min。但不同药物最有效的给药时间可能不同。例如下列药物加药后对离体细胞出现辐射防护作用的时间分别为：2-巯基乙胺 MEA [60-23-1] 为 10min；而其硫代磷酸盐衍生物 WR2721[20537-88-6]的游离硫醇形式则为加药后约 100min，WR2721 本身所需的时间更长。

药物保护作用的大小，通常用存活率或剂量减低系数 DRF (dose-reduction factor) 表示。剂量减低系数又称剂量修饰系数 DMF (dose-modification factor)。存活率通常用以表示初步评价的药物，DRF 或 DMF 通常用于进一步的研究，例如比较不同药物作用的大小。

DRF 或 DMF 的定义是：在给药组和对照组中产生同等生物效应所需照射剂量之比。所谓生物效应可以是实验动物的死亡率或其它指标，如脾脏造血灶计数[3]。因而 DRF 可为给药组 LD_{50} 与对照组 LD_{50} 之比。如果是用其它指标，则 DRF 为所测定的使给药组和对照组产生同等变化的照射剂量之比。

4. 主要的放射防护剂

4.1. 含硫化合物

4.1.1. 硫醇类

这类化合物多数是照射前使用的有效的预防药物。其典型的化学结构有三个要素：(1) 含有硫醇基团，即巯基（—SH），可以是游离的巯基或潜伏化的巯基。(2) 含有使化合物呈碱性的氨基（$—NH_2$）。(3) 在巯基和氨基之间，由 2～3 个碳原子形成的直链烷基将巯基和氨基隔开；如 $NH_2—(CH_2)_{2\sim3}$ SH，当碳原子超过 3 个时，该化合物常丧失其放射防护活性。

(1) 半胱氨酸　半胱氨酸 [4371-52-2]，结构式 $HSCH_2CHCOOH$（NH_2），是一种天然存在的氨基酸，是较早研究的一种氨基硫醇类化合物[4]。

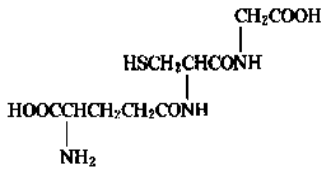
半胱氨酸给小鼠或大鼠静脉注射或腹腔注射都有辐射防护作用，在 200～1200mg/kg 的范围内，其防护作用与剂量成正比。例如静脉注射半胱氨酸 1000mg/kg，可保护受致死量照射小鼠的 50%。照射前 5min 给予半胱氨酸 175～575mg/kg，可保护受 8GyX 射线照射大鼠的 75～89%，而对照组只存活 19%。如照射前 1h 给药同样有效。半胱氨酸的剂量减低系数对小鼠约为 1.7，对大鼠为 1.5 左右。半胱氨酸还可使因照射引起的人骨髓细胞染色体损伤减少 58%。

半胱氨酸的一些羧酸酯对大鼠亦有保护作用[5]，如表 1 所示。

表 1　半胱氨酸羧酸酯对大鼠的保护作用

放射防护剂	CAS 登录号	存活率 %
半胱氨酸甲酯盐酸盐	[2485-62-3]	70
半胱氨酸乙酯盐酸盐	[3411-58-3]	55
半胱氨酸丙酯盐酸盐	[60654-26-4]	100
半胱氨酸异丙酯盐酸盐	[73255-49-9]	40
半胱氨酸异丁酯盐酸盐	[81643-70-1]	100
半胱氨酸异戊酯盐酸盐	[81643-71-1]	70

谷胱甘肽 [70-18-8] 是含有半胱氨酸的三肽，有中等的防护作用[6]，其结构式为：



半胱氨酸和芦丁的反应产物芦丁基-2′-亚甲基半胱氨酸能减轻受X射线照射动物血清蛋白的变化。

半胱氨酸的氧化型即胱氨酸及其二乙酯、半胱氨酸的氨基（NH_2—）和巯基（HS—）位置互换得到的异半胱氨酸、可以看作是半胱氨酸衍生物的甲硫氨酸，对照射动物存活率都没有显著作用，但甲硫氨酸能促进照射后DNA合成的恢复。

(2) 半胱胺　即2-巯基乙胺 [60-23-1]，结构式为$H_2NCH_2CH_2SH$。又称MEA、2-氨基乙烷硫醇，是半胱氨酸的脱羧基产物。其生理活性大于半胱氨酸，放射防护作用也比半胱氨酸高[7]。在放射防护剂的发展史上，它是继半胱氨酸后又一个重要的化合物。

半胱胺游离碱的熔点为97～98.5℃，高于它的盐酸盐 [156-67-0] (70～71℃)，因此它可能是以两性离子形式$H_3N^+CH_2CH_2S^-$存在（见*硫醇*）。它易被空气氧化成它的二硫化物，而半胱胺的盐酸盐则不像其游离碱易被空气氧化，较便于保存和使用。

因半胱胺盐酸盐的结构简单，故是研究得最多的放射防护剂之一，不仅可利用它来作为设计其它防护剂的模式，还可用它来标定其它防护剂的活度。

半胱胺能提高照射小鼠的存活率，并且对骨髓、胃肠道、精子、胎儿的放射损伤都有保护作用，可防护雌性小鼠的放射不育症。其最有效防护时间对小鼠是在照射前10min给药，对大鼠是在照射前45min给药。怀孕大鼠照射前给予半胱胺，可使后代较少出现四肢畸形、步态异常和智能低下。半胱胺对于分次照射，例如8Gy分4次照射，每次间隔7d的防护作用，比对8Gy一次照射小鼠的防护作用要小。如果照射间隔为30d，至少对3次重复致死量照射有保护作用。在饮水中给药，对受慢性照射的小鼠无效。

半胱胺有各种形式的盐。有报道称9.0Gy照射动物存活率由酒石酸盐 [18594-39-3] 的23%提高到水杨酸盐 [81643-73-4] 的61%。另有报道称氢溴酸盐 [42954-15-4]、抗坏血酸盐 [16031-82-6]，烟酸盐 [81643-72-3] 比盐酸盐 [156-67-0] 效果好且毒性较小。而三磷酸腺苷盐对受高剂量短时间或低剂量长时间照射的小鼠都有效，毒性也比半胱胺盐酸盐小。

半胱胺的放射防护机制可能是清除自由基、形成混合二硫化物、引起缺氧、防止辐射引起的交联和DNA断裂。

(3) 其它巯基烷胺衍生物　其它巯基烷胺衍生物包括巯基丙胺及其它同系物、氨基或巯基与脂环连接的衍生物、烷基或酰基取代氨基的衍生物、半胱胺的S-烷基或S-酰基衍生物、半胱胺与羟基乙酸缩合衍生物等。具体如表2所示。

3-巯基丙胺的放射防护作用强于半胱胺（按摩尔单位计）。2-氨基丙硫醇和1-氨基-2-巯基丙烷也有良好的防护作用。用2-氨基丙硫醇175mg/kg可保护照射小鼠的20%。用1-氨基-2-巯基丙烷300mg/kg可保护照射小鼠的60%。

当氨基和巯基之间的碳原子数目超过3时，此衍生物失去放射防护作用。半胱胺的两个以上的碳原子被烷基等基团取代，或其碳链上的氢被苯环取代所形成的衍生物，其放射防护作用都大幅度下降，仅青霉胺于照射前1h给药有防护作用。DL-反式2-氨基环己烷硫醇是良好的防护剂，顺式和反式的氨基环丁烷硫醇衍生物也有相当大的抗放射活性。

烷基取代氨基的衍生物虽有一些防护效果，但均不及半胱胺，而且毒性较大，仅半胱胺-*N*-乙酸具有良好的放射防护作用。在酰基取代衍生物中，*N*-乙酰基和*N*-葡糖酰基衍生物有放射防护作用，而*N*,*S*-二乙酰半胱胺只有轻微的防护作用。2-巯基乙胂及其二硫化物具有良好的放射防护作用，在给小鼠照射X射线9Gy之前注射于腹腔或口服，可提高存活率50%。

半胱胺的*S*-烷基衍生物为硫醚，硫醚一般有轻度的防护作用，但其稳定性较好。其中*S*-甲基 [18542-42-2]、*S*-苯基 [2014-75-7]、*S*-苯并咪唑基 [7633-88-3]、*S*-苯并噻唑基 [60372-30-7]、*S*-檬基 [81643-73-6] 等衍生物具有与半胱胺相当的抗放射活性。*S*-乙酰半胱胺 [6197-31-5] 有一些放射防护作用，用400mg/kg可保护照射小鼠60%，但*S*-苯甲酰半胱胺和*S*-2-氨基异丁酰半胱胺基本无效。

在半胱胺与羟基乙酸缩合衍生物中，半胱胺-*S*-羟基乙酸甲酯的活性较大，而半胱胺三硫代碳酸盐活性较小，用350mg/kg可保护照射小鼠75%。

(4) 不含氨基的烷基硫醇　最重要的是1,4-二硫代苏糖醇 [3483-12-3]，结构式为：  ，又称为Cleland氏试剂，是一种二硫醇化合物，对照射小鼠能保护约30%。此化合物环化后得其二硫化物 [25902-99-2]，可保护照射小鼠56%[8]。

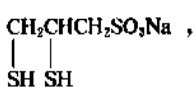
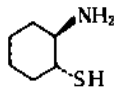
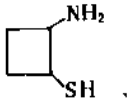
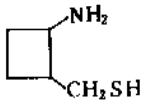
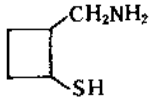
2,3-二巯基丙磺酸钠 [4076-02-2]，结构式为：  ，也是一种二硫醇，化学结构与重金属解毒剂2,3-二巯基丙醇(BAL)近似，也是一个有效的螯合剂，其络合物以水溶性形式从体内排出，曾应用于若干重金属及其混合物中毒的治疗。它对小鼠的毒性较小，LD_{50}为1400mg/kg，并且对大鼠和狗亦有放射防护作用。

表2　其它巯基烷胺衍生物

名　称	结 构 式	CAS登录号
3-巯基丙胺或3-氨基丙硫醇，MPA	$HSCH_2CH_2CH_2NH_2$	[462-47-5]
2-氨基丙硫醇	CH_3CHCH_2SH $\vert$ NH_2	[10229-29-5]
1-氨基-2-巯基丙烷	$CH_3CHCH_2NH_2$ $\vert$ SH	[598-36-7]
青霉胺	CH_3 $\vert$ $CH_3C-CH_2NH_2$ $\vert$ SH	[52-67-5]
DL-反式-2-氨基环己硫醇		[20509-06-2]
氨基环丁烷硫醇		顺式 [36455-65-9] 反式 [36455-66-0]
氨基环丁烷基甲硫醇		顺式 [81643-74-5] 反式 [59276-24-3]
氨甲基环丁烷硫醇		顺式 [40830-54-4] 反式 [59273-23-2]
半胱胺-*N*-乙酸	CH_2COOH $\vert$ $HSCH_2CH_2NH$	
2-巯基乙脒	NH $\vert$ $HSCH_2CNH_2$	[19412-52-3]
2-巯基乙脒二硫化物		[44959-28-0]
硫醚	$H_2NCH_2CH_2SR$	
半胱胺-*S*-羟基乙酸甲酯	$HOCHCOOCH_3$ $\vert$ $SCH_2CH_2NH_2 \cdot HCl$	[32641-24-0]
半胱胺三硫代碳酸盐	S $\vert\vert$ $^{+}H_3N\,CH_2CH_2SCS^{-}$	[15547-18-9]

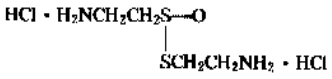
4.1.2.　二硫化物

胱胺即双（2-氨乙基）二硫化物［51-85-4］$(H_2NCH_2CH_2S)_2$是两个分子的半胱胺经氧化缩合而成。其游离碱为水溶性液体，通常用其结晶态的二盐酸盐［56-17-7］。此化合物急性的毒性较小，效价与半胱胺相近[7]，而且对小鼠、大鼠、豚鼠、狗口服均有效。

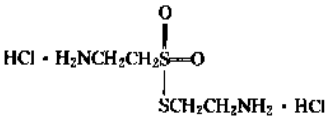
小鼠受钴-60γ射线照射前半小时灌服盐酸胱胺，可使照射后30天的半数致死量由4.50±0.14Gy提高到5.50±0.16Gy，DRF为1.22。能使受58%致死量γ射线照射30天的狗的存活率提高31%，使放射病极期症状发生率下降30%，出血、食欲减退、拒食的出现时间后延约2天，使照射8天以后的白细胞数都高于不给药的对照组。对于受70%致死量回旋加速器快中子照射30天的狗，盐酸胱胺能使其存活率提高25%。也能使核爆炸时受100%致死量的γ射线和中子混合照射的狗提高存活率31%。子宫颈癌患者放疗前口服此药，血液白细胞数下降程度有所减轻，回升较快；外周血淋巴细胞染

色体畸变率及骨髓分裂细胞畸变率降低，骨髓退变细胞的数目亦较少。据报道将胱胺与 Dowex 50 树脂结合，能进一步延长和提高其辐射防护作用。胱胺的作用机制可能是在体内还原成半胱胺后发挥作用。亦有人认为胱胺与 DNA 络合使后者螺旋结构稳定而保护 DNA。亦有认为与释出内源性儿茶酚胺有关。

胱胺的 *N*-取代衍生物，包括一系列 *N*-杂环氨乙基二硫化物，其作用均未超过胱胺本身。有控制地氧化胱胺二盐酸盐，产生 2-氨乙基-2-氨基乙烷硫代亚磺酸盐二盐酸盐，及其相关的硫代磺酸盐 [81643-76-7]。前者结构为：

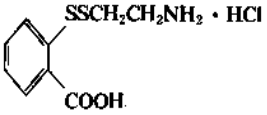


后者结构为：



后者有防护作用，而前者几乎无效。

混合的不对称的二硫化物包括芳香族混合二硫化物和脂肪族混合二硫化物，只有少数有效，如膦(2-氨乙基二硫）苯甲酸盐酸盐 [1204-52-0]：



由于不对称二硫化物倾向于歧化而产生对称二硫化物（特别是在碱性条件下），因此前者在生理条件下实际上是和对称二硫化物联合起作用。

$$2RSSR' \rightleftharpoons RSSR + R'SSR'$$

4.1.3. 硫代硫酸酯和硫代磺酸酯

（1）硫代硫酸酯　有机硫代硫酸酯又称布氏盐（Bunte 氏盐），它不像硫醇那样易被空气氧化，而且制成碱性盐后能溶于水。在体内和体外条件下都能与巯基形成混合二硫化物：

$$RS^- + R'SSO_3^- \rightleftharpoons RSSR' + SO_3^{2-}$$

其毒性通常比相应的硫醇低，有的化合物的放射防护活性与相应的硫醇近似。硫代硫酸酯防护剂如表 3 所示。

2-氨乙基硫代硫酸是一种有效的放射防护剂[9]。腹腔注射 150mg/kg 可保护受致死量照射小鼠 73%；口服对照射 6～8GyX 射线的小鼠有效时间可达 6h 以上，也

表 3　硫代硫酸酯防护剂

名　　称	结　构　式	CAS 登录号
2-氨乙基硫代硫酸	$H_2NCH_2CH_2SSO_3H$	[2937-53-3]
1-氨基丙烷-2-硫代硫酸	$H_2NCH_2CHSSO_3H$ $\quad\quad\quad

能减轻X射线照射小鼠骨髓的染色体畸变。本化合物与大鼠的组织匀浆保温，能与蛋白质的巯基通过非酶反应生成半胱胺和亚硫酸根离子，并进一步生成胱胺、半胱胺和蛋白质巯基结合的二硫化物等。

3-氨丙基硫代硫酸[13286-24-3]是2-氨乙基硫代硫酸的高级同系物，其放射防护作用低于2-氨乙基硫代硫酸和半胱胺。在异构体1-氨基丙烷-2-硫代硫酸和2-氨基丙烷-1-硫代硫酸中，后者的防护活性较好。当化合物中的氨基和硫代硫酸基团间的亚甲基增至4以上时，其放射防护活性丧失，此与氨烷基硫醇类相同。

曾合成100多个*N*-烷基化-2-氨乙烷硫代硫酸衍生物。随着烷基链长的增加而失去水溶性成为蜡状物。但在这些不易溶于水的化合物中，有些具有较高的放射防护活性。2-甲氨基乙烷硫代硫酸[1000-68-6]对小鼠的防护效果与其母体相同；2-庚氨基乙烷硫代硫酸[1191-49-7]亦有效；而用2-癸氨基乙烷硫代硫酸5mg/kg的小剂量可保护照射小鼠的90%。

在*N*-苯烷基氨基乙烷硫代硫酸中，最有效的是*N*-(4-苯丁基)氨基乙烷硫代硫酸。如在其苯环上加上对甲氧基得*N*-[4-(4-甲氧苯基)丁基]氨基乙烷硫代硫酸[21208-80-0]，其活性进一步提高。

曾制备过多种将硫代硫酸酯上的氨基改为脒基的化合物。其中许多在脒基上用烷基、环烷基、环烷基烷基、芳烷基取代的衍生物有良好的防护作用。尤其是以类萜结构基团取代的化合物的效果较佳。将脒基进一步改为2-氨基腙的化合物，只有少数有弱的放射防护作用。而用2-胍基乙烷硫代硫酸100mg/kg可使受致死量照射的小鼠存活80%。进一步改变胍基结构或使N-S距离超过2个亚甲基，都可使化合物的活性明显下降。

此外，由氨基酸衍生的硫代硫酸酯的放射防护作用有限。例如半胱氨酸的硫代硫酸酯、即*S*-磺基半胱氨酸具有弱的防护作用；半胱氨酸硫代硫酸钠照射前给药亦有效。

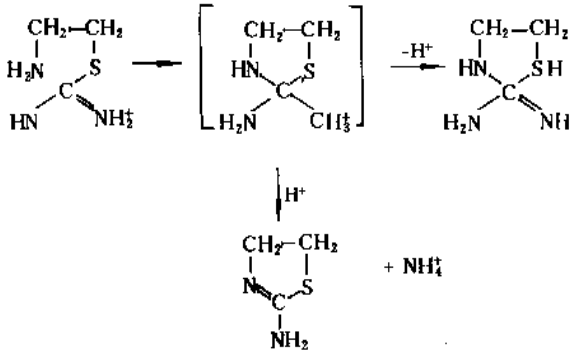
(2) 硫代磷酸酯　将硫醇类放射防护剂改造成硫代磷酸酯有良好的防护效果。硫代磷酸酯化合物与二硫化物和硫代硫酸酯不同，它不起典型的亲硫性取代作用而产生混合二硫化物。它可以被酸很快水解生成相应的游离硫醇；也可以被人的红细胞、牛脑或大鼠肝的匀浆、以及碱性磷酸酶等通过酶催化作用生成硫醇和正磷酸盐。

1959年首次制备了2-氨基乙烷硫代磷酸钠[3724-89-8]，代号WR638[10]，结构式：$H_2NCH_2CH_2SPO_3HNa$，它是半胱胺的硫代磷酸酯化合物。具有良好的放射防护作用，能使受致死量照射小鼠存活95%以上，口服效价亦高于半胱胺。对大鼠的最有效防护时间是照射前60～90min给药。对DNA分子的γ射线损伤也有保护作用。

2-氨基乙烷硫代磷酸钠的*N*-取代衍生物许多是无效的，但值得注意的例外是1-金刚烷基衍生物和一些相关的脂环化合物，它们有中等的活性。而将它的主链延长为3个碳原子的同系物无效，若再在C-2键接一个羟基，其活性又恢复，但口服仍无效。在一系列如

$$H_2N(CH_2)_nCHCH_2SPO_3H_2$$
$$\quad\quad\quad

AET 在水溶液中，尤其当接近中性时，会发生分子重排作用，经过中间体二氨基噻唑烷生成 2-巯基乙胍[1190-74-5]，简称 MEG，又称 2-胍基乙烷硫醇。此过程称为内转移胍化作用。另外，上述中间体在酸性的催化下，失去铵离子而生成 2-氨基-2-噻唑啉[1779-81-3]。



AET250mg/kg 可保护受致死量照射小鼠 88%。对小鼠的 DRF 值可达 2.1，对另一品系小鼠则为 1.45。以摩尔为单位比较，它比半胱胺效果稍佳。AET 亦能减轻辐射对生殖系统的功能性和遗传性损伤，对淋巴组织和骨髓损伤的 DRF 值约为 2。对大鼠和猴亦有放射防护作用，而狗对 AET 的耐受性很差。据报道，将 AET 的氢溴酸盐改为三磷酸腺苷盐（adeturon）后有所改进，后者对人的血淋巴细胞染色体畸变有保护作用。

2-巯基乙胍在上述反应溶液中极难分离（但可以作为硫酸盐或三硫代碳酸盐被分离），它的氧化型，即双（2-胍乙基）二硫化物[1072-13-5]：

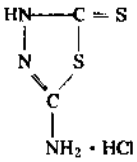


，称 GED。GED 的纯品则易获得，且稳定。它能保护小鼠的骨髓和胃肠道的放射损伤。

3-氨丙基异硫脲溴化物氢溴酸盐[7072-40-4]亦有放射防护作用，以摩尔为单位也稍优于半胱胺，其内转移胍化作用较 AET 慢。2-氨丁基异硫脲溴化物氢溴酸盐[33977-39-8]也是有效的防护剂。在 AET 系列中，当主链长度超过 3 个碳原子后放射防护作用消失。

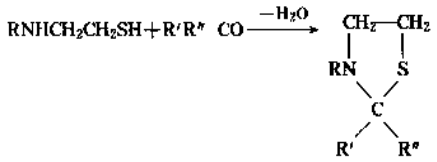
4.1.5. 噻唑啉和噻唑烷

在一系列噻唑啉（二氢噻唑）化合物中，较有效的是上述的 AET 在 pH 为 2.5 时形成的 2-氨基-2-噻唑啉，可使照射小鼠存活 35～70%[14]。它的 5-甲基-[10416-80-5]和 5-羟甲基[35525-88-3]衍生物对 X 射线照射小鼠亦有效。在成系列的 23 个噻二唑化合物中，效果较好的是 2-氨基-1,3,4-噻二唑-5-硫酮盐酸盐[59909-21-6]：



100～400mg/kg 对 X 射线照射小鼠有 25～45%防护作用。

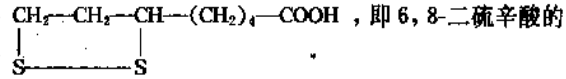
由半胱胺或它的 *N*-取代衍生物与醛或酮反应，制得噻唑烷（四氢噻唑）：



其放射防护作用可能是由于在体内噻唑烷打开环而生成氨基硫醇。实验表明噻唑烷 2-位取代物的放射防护作用和其水解速度是相关的。2-位取代基对化合物活性的影响大于 3-位，4-位，5-位的取代基团。其中 2,2-二甲基噻唑烷盐酸盐（DMTD）[19351-18-9]的效果较好[15]，肌肉注射、口服，皮肤涂抹都有效。除对小鼠、大鼠有效外，对狗照射 γ 射线 3.25Gy 前 15min 静脉注射 100mg/kg 活存 6/8；将药物溶于二甲基亚砜于照射前 3h 皮肤涂抹亦活存 6/8；照射前 4～6h 口服，其肠溶胶囊 200mg/kg 活存 5/8，而只给抗生素的照射对照组狗活存 1/10。对狗照射 3.50Gy 前 2 或 6h 肌肉注射 150mg/kg，并在照射后服用抗菌素，给药组各活存 5/7 和 2/8，而对照组 8 只狗全部死亡。放疗肿瘤病人口服 DMTD 可减轻放疗副反应，并减轻放疗及化疗肿瘤病人的白细胞降低。

4.1.6. 硫辛酸及其衍生物

硫辛酸[62-46-4]，



，即 6,8-二硫辛酸的简称。有人将其列为脂溶性维生素，是三羧酸循环的丙酮酸氧化酶系统的一个辅酶，是含有两个二价硫的化合物。国外曾报道在照射前给药有微弱的放射防护作用[16]。对照射 5.4Gy 的小鼠于照前 10min 给药，对肝、脾、肾有保护作用。中国学者对硫辛酸的化学结构加以改造，即将由硫辛酸改造成中性的酰胺，并于胺基上键接两个乙基得 *N*,*N*-二乙基硫辛酰胺，是照射前肌肉注射有效而无毒副作用的放射防护剂[17]。小鼠受 8.50Gy（$LD_{90/30}$）的 γ 射线照射前 10min 腹腔注射 55～110mg/kg，可提高存活率 40～50%，其 DRF 为 1.34。狗在照射前 1～9h 使用本药都有一定防护作用。例如照射 2.75Gy（$LD_{80/30}$）γ 射线前 2h 肌肉注射 20 或 40mg/kg，可使存活率分别提高 40%和 41%。

这一药物对造血组织有显著的保护作用。能提高照射动物外周血白细胞的数目，提高骨髓有核细胞数和骨

髓DNA含量，提高造血组织对^{59}Fe的利用率。

曾在健康人和放疗肿瘤病人中试用此药，包括一次和多次肌肉注射120余例，表明人体对其耐受良好。经放疗食道癌病人试用表明，该药可减轻放疗所致外周血白细胞下降的程度，降低淋巴细胞染色体畸变率，而药物对肿瘤的放疗效果经X线照相检查表明没有影响。

此外，硫辛酸钠的聚合体（聚硫辛酸钠）的活性显著大于硫辛酸单体，能使受照射小鼠的CFU-S和骨髓有核细胞数显著高于对照组，给狗照射前或照射后给药，都有较显著的防治作用。

4.2. 含硒和金属元素化合物

用硒原子代替一些有效的含硫放射防护剂，也有显著的放射防护作用。例如AET的硒类似物2-氨乙基异硒脲[1704-04-7]对小鼠有效。硫脲的硒类似物硒脲[630-10-4]对受7.5Gy γ射线照射大鼠有保护作用。氨基硒脲



[2]198-79-8]，$H_2NNHCNH_2$，皮下注射4mg/kg可保护受X射线照射6.01Gy大鼠的50%。一些无机硒化合物，如硒酸钠[13410-01-0]亦能减轻哺乳动物和酶的辐射损伤。

锂化合物已在临床上用于治疗白细胞减少症。大鼠受照射7.0Gy后用碳酸锂[554-13-2]治疗，能使白细胞恢复加快。锂亦能刺激离体培养的小鼠骨髓细胞的增殖。

含铜的化合物双(3,5-二异丙基水杨酸)铜(Ⅱ)，简称$Cu^{Ⅱ}(3,5\text{-dips})_2$，具有类似超氧化物歧化酶(SOD)的过氧化物歧化作用。小鼠在受致死量照射前3或24h皮下注射0.49mmol/kg可分别存活33%和58%。在小鼠受照射前给予低于毒性剂量的二氯化锰($MnCl_2$)[7773-01-5]，可使存活率由对照的8%提高到80%，报告者认为其作用是通过诱导产生金属麦硫因(metallothionein，一种富含巯基的低分子量蛋白质)而列入抗氧化生物防御剂(antioxidative biophylactic agent)中。

此外，在小鼠受照射后整个观察期内，在饮水中加入天冬氨酸的钾、镁、铜、锌、锰、钴盐，能提高白细胞数、红细胞数、脾脏重量、脾脏内源性造血灶数、胸腺重量及^{59}Fe掺入红细胞的水平。

4.3. 雌激素和其它激素

自从X射线应用于医学并观察其生物效应后，人们很早就发现雌性的放射敏感性稍低于雄性。1938年即有文献报道苯甲酸雌二醇[50-50-0]（一种雌性激素化合物）对小鼠有放射防护作用[18]，但未进行足够的进一步研究。中国作者考虑到雌激素还有升高外周血白细胞的作用，以及怀孕动物的放射耐受性又进一步有所提高的事实，对这类化合物十分重视，进行了较全面的研究，包括对放射损伤的防治作用、毒性和副作用、药物代谢、临床试用等。发现它对照射前或照射后给药都有效，且药物有效时间较长，药效高而稳定，有效药量的毒副作用不大。以雌三醇[50-27-1]为例，对受80%左右致死剂量γ射线照射的狗，从照射前6d到照射后6d内，每只狗一次注射雌三醇10mg，可使存活率提高30～67%，其中照射前36h或照射前3d给药分别提高存活率67%和53%。照射前15d给药亦可提高存活率16%，照射后给药可提高存活率33～40%。药物剂量在每只狗5～20mg范围内都有效，但以10mg的效果最佳。照射前和照射后各给药1次，效果可进一步提高。雌三醇对不同性别动物均有效，但对雌狗的效果稍低于雄狗。

给10名健康人肌肉注射雌三醇10mg。给药前及给药后36h各抽取1次静脉血，血样分别在体外照射5.16×10^{-2}C/kg(200R)。结果表明给药后的血样经照射后淋巴细胞染色体畸变率显著低于给药前的血样。

雌三醇曾在82例X射线放疗食道癌病人（其中22例为对照组）中试用，每次1.0～7.5mg，共用14次，能减轻白细胞数、中性粒细胞和淋巴细胞绝对值的降低，其中以每次用5mg的效果最好。当放疗总剂量达30Gy时，用药组的淋巴细胞染色体畸变率也低于对照组。此外还研制了一些供口服使用的雌激素衍生物。雌三醇曾用于受约5.22Gy γ射线事故照射病人的治疗，也取得良好的效果[19]。

除雌性激素外，若干蛋白同化激素和胰岛素[9004-10-8]也有一定的防护效果。

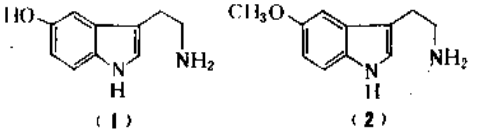
4.4. 生物胺

主要有儿茶酚胺和吲哚胺两类。

儿茶酚胺及其衍生物有肾上腺素[51-43-4]、去甲肾上腺素、异丙基去甲肾上腺素等。肾上腺素红[54-06-8]是肾上腺素的氧化产物，其衍生物如肾上腺素红缩氨基脲磺酸钠(Ac-17)[51460-26-5]，肾上腺素红单脒基脲甲磺酸钠(*S*-Adchnon)[4009-68-1]等，都有放射防护作用。

吲哚胺类有5-羟色胺[50-67-9](5-HT)[20]，5-甲氧基色胺[66-83-1](5-MOT)，色胺[61-54-1]等。

(1)、(2)为5-HT及5-MOT的结构式：



(1)　　(2)

它们都有放射防护作用。其中5-HT和5-MOT在小鼠、大鼠、猴中都有效，对小鼠$LD_{50/30}$的剂量减低系数为1.5～2.0。这类药物能降低组织氧张力，减低辐射氧效应。5-HT也是电子供体，对离体细胞亦有放射防护作用。

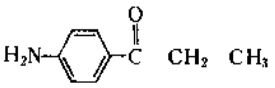
4.5. 中草药和其它天然药物

主要有类黄酮化合物、人参提取物、八角茴香的有效成分对甲氧基苯丙烯（中国商品名“升白宁”）、若干细菌多糖（大肠杆菌脂多糖、伤寒杆菌脂多糖等）、真菌多糖（如银耳多糖、紫芝多糖）、植物多糖（如茶叶脂多糖等）。对中草药用于放射损伤的防治研究以中国和日本学者所作的工作较多。其中中国对中草药制剂“208”的研究较系统全面，是一个照射后口服有效的放射损伤治疗药物。

狗经 2.65Gy 的 γ 射线照射后 5h 及 4d 各口服“208”200mg，能使存活率提高 36.6%。小鼠照射 7.0Gy 后 30min 和 24h 分别灌胃 50～250mg/kg，对骨髓和脾脏造血组织的粒系、巨核及红系三种细胞的再生明显有益，还能改善照射小鼠和大鼠骨髓的微循环和小鼠微血管的组织结构。“208”曾在 84 例乳腺癌和Ⅱ、Ⅲ期子宫颈癌病人中试用。病人在放疗中每周服药 1～2 次，每次 250mg，可使白细胞数和血小板数高于不服“208”的对照组。试用于大剂量事故照射的病人亦取得满意的效果[19]。

4.6. 其它放射防护剂

高铁血红蛋白形成剂在放射防护剂发展过程中是一类重要的化合物。其中对氨基苯乙酮 [99-92-3]，尤其是对氨基苯丙酮 [70-69-9]（PAPP），

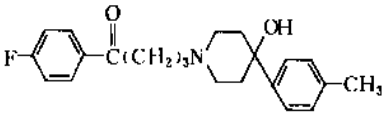


效价较高。它们通过造成缺氧减弱辐射氧效应，对小鼠[21]、大鼠和狗有放射防护作用。对成系列的 27 个 PAPP 类似物的研究表明：游离的氨基或羟氨基是具备放射活性所必需的。

抗氧化剂 酸（没食子酸）衍生物如 酸钠 [2053-21-6] 和 酸丙酯 [121-79-9] 有放射防护作用。

有丝分裂抑制剂，例如三甲基秋水仙素甲酯 [3476-50-4] 和秋水仙胺 [477-30-5]，单独使用或与半胱胺共用都有放射防护作用。

精神药物和安定药，一般照射前 3～4h 给药有效。其作用可能与抑制下丘脑和代谢、造成低氧有关。下列化合物有不同程度的效果：利血平 [50-55-5]、利血平-*N*-氧化物 [474-48-6]、氯丙嗪 [50-53-3]、氯噻吨 [982-24-1]、盐酸甲硫哒嗪 [50-52-2]、泰尔登（氯丙硫蒽）[113-59-7]、盐酸三氟噻吨 [2709-56-0]、利眠宁 [438-41-5]、安定 [439-14-5]、丙咪嗪 [50-49-7]、三甲丙咪嗪 [739-71-9]、硫喷妥 [76-75-5]、苯环己哌啶 [77-10-1]，甲基哌啶醇 [1050-79-9] 等。甲基哌啶醇结构为：



某些干扰素诱导剂，例如泰洛龙（tilorone）[27591-69-1]也有放射防护作用。有的作者认为大肠杆菌脂多糖和灵菌素（产色型神灵杆菌脂多糖）[82-89-3] 的放射防护活性也是由于诱导干扰素的产生。

此外，*N*-（二甲氨基）乙基吖啶酮、维生素 C [50-81-7]、乳清酸 [65-86-1] 及其某些衍生物，腺嘌呤核苷的某些衍生物等也有放射防护作用（见维生素）。

5. 放射防护剂的作用原理

5.1. 分子水平

5.1.1. 清除自由基

电离辐射的间接作用是通过水的射解产物损伤生物机体。许多有效的含硫放射防护剂是羟自由基、氢原子、水合电子等水自由基的极有效清除剂。例如半胱胺、胱胺、AET、WR2721、二乙基二硫代氨基甲酸钠、呋喃硫胺（长效维生素 B_1）等含硫化合物能有效地清除水自由基，而减轻稀水溶液化学模型中溶质的射解。给小鼠以这些化合物的有效放射防护剂量后，药物在小鼠体内的浓度可以达到甚至远远超过它们对化学模型的有效保护浓度。但是，机体中生物分子在水或其它基质中的浓度一般高于上述稀溶液化学模型中溶质的浓度，从而降低了整体中防护剂——生物分子的相对比例。另外有实验表明：半胱胺对离体大分子的最低有效浓度为 10mM，但对放射引起的细胞死亡，3mM 即有良好的保护作用。因此放射防护剂可能浓集于重要靶子的周围，而不是完全均匀地分布于细胞的水分中[22]。

将 DNA 作为靶子的模型实验表明，许多最有效的能清除自由基的放射防护剂能与 DNA 形成某种复合物，而使防护剂能在这一要害部位有效地清除自由基。例如一些有效的氨基硫醇及其二硫化物，WR2721（$H_2NCH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2SPO_3H_2$）或其在体内形成的游离硫醇都能与 DNA 结合。当然与 DNA 结合不是放射防护作用的普遍要求，如在 *N*-杂环氨乙基二硫化物中，与 DNA 结合的能力和放射防护作用就不一致。

5.1.2. 氢转移

从 2.1. 中可以看到辐射能引起生物靶子失去氢原子，而巯基放射防护剂能提供氢原子给失去氢原子的靶子，这是一种修复过程，如 2.1. 中的反应式（5）所示。

氢原子的转移常与自由基的清除同时存在，后者是一种竞争性的防护作用，而氢转移是一种复原性的防护作用。对离体细胞培养实验获得的存活曲线形状的分析，可以区别出这两种类型的防护作用[23]。曲线上出现的"肩部"可能表明防护作用涉及防护剂与靶子竞争辐射产物，即清除作用；而存活曲线呈直线的出现被认为是表示放射损伤的修复，可能是通过氢原子转移。

5.1.3. 混合二硫化物假说

本假说认为硫醇放射防护剂能与细胞中含有—SH和—S—S—的物质，例如蛋白质上的巯基形成混合二硫化物[24]。如果硫醇放射防护剂以RSH表示，含巯基的蛋白质以PSH表示，则此混合二硫化物就是R—S—S—P。这种混合二硫化物是暂时性的，体内的谷胱甘肽还原酶能将其还原成原状。

对于辐射的直接作用，例如辐射造成蛋白质分子电离、即失去一个电子时，双硫键上的电子易于移动，补充蛋白质分子中失去的电子，从而避免蛋白质分子发生键的断裂。

对于辐射的间接作用，混合二硫化物中的两个硫原子易于和自由基起反应而产生化学变化。由于两个硫原子中有1个是来自防护剂，这样就代替了部分生物靶子的硫起反应而达到保护作用。

实验表明：体内形成混合二硫化物的时间和防护剂的最有效防护时间是一致的，而且效价较高的含硫放射防护剂形成混合二硫化物的倾向也较大。对于不含硫的DNA，防护剂可以通过与核蛋白形成混合二硫化物，从而提高药物在DNA附近的浓度。

5.1.4. 内源性非蛋白巯基化合物

本假说认为当外源性巯基放射防护剂和细胞中含二价硫的分子形成暂时性混合二硫化物时，同时释出了还原性谷胱甘肽 [70-18-8] (GSH) 或其他非蛋白巯基物质(NPSH)。本假说认为是这些释出的内源性巯基物质起清除水自由基的作用。因此，NPSH假说可以解释包括硫醇在内的放射防护剂对任何生物大分子的保护作用，无论后者是否含有巯基或双硫键，包括蛋白质、生物膜各种成分以及核酸。本假说的主要根据是：放射防护剂引起的细胞巯基浓度的增加与其放射防护功效相一致。一些化合物如 *N*-(2-巯基丙酰) 甘氨酸 [1953-02-2] (MPG)，它与DNA的结合能力小，但具有与半胱胺相同的防护DNA单链断裂的效能，可能与其在体内取代出GSH的能力有关。但是，假说中的谷胱甘肽并不是一个特别有效的自由基清除剂；而且照射前将NPSH有选择性地氧化，也不能提高细胞的放射敏感性。可能本假说和混合二硫化物假说两种机制都存在。

5.2. 生理-生化水平

有些放射防护剂在生理-生化水平上的作用机制的重要性超过分子水平上的机制。另一方面，药物在生理-生化水平上的作用是以它在分子水平上的作用为基础的，是它在分子水平上作用的表现。

5.2.1. 降低体温

有些放射防护剂的作用可能与降低体温有关。由于体温降低导致机体的代谢率降低，使辐射损伤反应进行减慢而且较不完全，而使辐射损伤的修复更充分而完全。吩噻嗪类放射防护剂的作用可能与降低体温有关。通常认为硫醇类放射防护剂降低体温的机制是次要的。

5.2.2. 减轻辐射氧效应

由2.1.中的(4)式可看出氧能加重辐射损伤（这与氧是维持生命所必需，因而也是机体从放射损伤中恢复所必需是两件事）。因此，放射防护剂可以通过减少机体的氧的摄取、增加氧的消耗、干扰氧的传递、改变有关酶的活性和代谢功能、造成组织氧分压的降低而减弱辐射的氧效应。例如放射防护剂对氨基苯丙酮(PAPP)能使血红蛋白成为变性血红蛋白而失去携氧功能，造成组织的低氧状态，而达到放射防护作用。

试验一个放射防护剂的作用机制是否与缺氧有关的方法是：在高氧压下观察该放射防护剂是否仍然有抗放射作用。所用的高氧压条件必须是使所试的放射防护剂不能再引起缺氧。在此条件下出现的放射防护作用应与减弱辐射氧效应无关。在此条件下巯基放射防护剂仍有一定的抗放射作用，但亦不能排除减弱氧效应的机制。一些研究表明：WR2721除能转移氢原子外，它在体内生成的游离巯基在组织中氧化，可以造成组织微环境的缺氧。

5.2.3. 增强机体免疫机能

干扰素 [9008-11-1] 或者引起机体释放干扰素的药物，在适当的时间给药可以提高照射动物对辐射的耐受性。干扰素的作用除调节机体免疫机能外，还能使细胞周期停留在辐射耐受性较高的阶段上，并诱导内源性硫醇的释放。

一些免疫增强药、免疫调节药如使用得当，对放射损伤有中等的防治作用。

5.2.4. 保护造血组织，促进其损伤的恢复

造血组织和肠粘膜是对射线十分敏感的组织。放射防护剂的作用，必然和它们对这些敏感组织的保护有密切的关系。放射防护剂在分子水平和生理-生化水平上作用的结果，必然表现为造血等放射敏感组织损伤的减轻和恢复的加快。中国研究工作者的研究表明：雌激素类

放射防护剂的作用机制，主要不在于减轻造血干细胞的放射损伤，而是与促进和加速照射后残存造血干细胞的增殖和恢复有关。例如雌三醇能诱生粒细胞巨噬细胞集落刺激因子（GM-CSF），促进粒-巨噬系统的重建，并有助于免疫机能的恢复[25]。

6. 放射防护剂的其它用途

6.1. 用于肿瘤放射治疗[20]

对恶性肿瘤进行放射治疗时，肿瘤附近的正常组织不可避免会受到一定程度的损伤，从而限制了照射剂量，限制了放疗作用的充份发挥。有些放射防护剂能减轻放疗对正常组织的损伤，包括对放疗时的放射反应和辐射的致突变、致癌作用，而没有或较少影响肿瘤的放射敏感性。例如胱胺和若干硫代磷酸酯放射防护剂在临床试用已获得初步的结果。WR2721 能减轻放疗引起的骨髓抑制，减轻 X 射线放疗引起的皮肤溃疡。除胱胺外，中国学者并进一步观察了二乙基硫辛酰胺、若干雌激素化合物及中草药制剂对放疗肿瘤病人的效果，表明能减轻放射反应，使血液白细胞的下降减轻、恢复加快，减少血淋巴细胞染色体畸变率，而对肿瘤的放疗效果没有显著的影响。

肿瘤的血管分布一般少于正常组织，而且肿瘤组织主动浓集一些放射防护剂的机制，与正常组织相比常是不完全的。2-氨基乙烷硫代磷酸钠和 2-（3-氨丙氨基）乙烷硫代磷酸被肿瘤的吸收少于其周围的正常组织。MEG 在肿瘤和正常组织的分布亦表现出较大的选择性。AET 在两种组织中的分布相同，但 AET 仍可使带有腹水癌细胞的小鼠照射后的存活时间进一步延长。

6.2. 用于肿瘤化学治疗

许多放射防护剂曾试用于肿瘤化学治疗，以减轻抗癌药的毒副作用，包括近期毒性反应和药物的致突变、致癌作用。在半胱氨酸的放射防护作用被发现后 1 年，有人即观察到它能减轻烷化剂氮芥（HN_2）引起的白细胞下降。后来发现 AET 也能减轻几种抗肿瘤药对小鼠和大鼠的毒副作用。WR2721 能减轻肿瘤化疗药的某些副作用，而对化疗效果没有影响或影响较小。例如它能减轻 HN_2 对造血干细胞的毒性，又能加强 HN_2 对白血病细胞的破坏作用。WR2721 和 WR1065 都能减轻顺式二氯化二氨铂（即顺铂 I）的毒性。WR2721 并试用于肿瘤化疗-放疗的联合应用中。

此外，半胱胺于抗肿瘤药 5-氮胞苷用药前或用药后 30min 内给予都能减轻 5-氮胞苷的致畸形作用，但用药后 3h 才给半胱胺则无效。这表示 5-氮胞苷的致畸形作用与它产生短寿命的代谢自由基有关。

6.3. 抗突变作用

突变形成过程常与自由基的作用有关。而一些放射防护剂具有清除自由基的作用，因此亦具有抗突变作用。

WR1065 能防护辐射或顺铂、争光霉素、氮芥引起的 V79 中国田鼠肺成纤维细胞的 HGPRT 突变。对于 γ 射线，照射前给药的 DMF 可达 5.0，照射后 3h 给药的 DMF 约等于 2。这种保护作用除清除自由基外，可能与细胞修复过程有关。对裂变中子引起的突变也有同等的保护作用。对于顺铂，WR1065 于用药前或用药后给予都有效，但在给顺铂前给药的效果优于与顺铂同时给药，而后者又优于给顺铂后才给药。对于争光霉素和氮芥引起的突变，WR1065 的保护系数为 3.3～7.0。此外，半胱胺亦能防护 X 射线引起的细胞突变。

6.4. 抗细胞转化作用

细胞的癌转化被认为是包括启动作用促进作用及发展作用的复杂过程。半胱胺在体外和体内实验条件下都能抑制 7，12-二甲基苯并蒽（DMBA）的肿瘤形成作用，包括减少离体小鼠成纤维细胞中转化点的数目，以及在体内实验中静脉注射 DMBA 前给予半胱胺能显著减少乳腺癌的数目。

WR1065 对辐射引起的离体细胞转化也有保护作用。此外，对于受照射的离体细胞，加入超氧化物歧化酶（SOD）并保温较长时间也有同样的作用。

6.5. 抗致癌作用

由于自由基在肿瘤的启动和促进过程中都起重要作用，许多有清除自由基作用的放射防护剂能抑制肿瘤的发生。

用 WR2721 400mg/kg 于照射前 30min 给小鼠注射能显著降低辐射的致癌作用。新生大鼠受 γ 射线照射前给予 WR2721 亦可显著减轻辐射引起的肝细胞癌前变化，其 DMF 为 9.7。大鼠用 *N*-甲基-*N'*-硝基-*N*-亚硝基胍（MNNG）处理后，给予半胱胺 25 星期能显著降低胃腺癌的发生率，减少腺癌的数目。这一作用可能与半胱胺能降低胃粘膜细胞的增殖速率也有关系。

6.6. 休克的治疗

放射防护剂 2-（5-氨戊氨基）乙烷硫代磷酸［20724-76-9］（WR2823），$H_2N(CH_2)_5NHCH_2CH_2SPO_3H_2$，其相应的硫醇［14653-79-3］（WR1729），以及后者的二硫化物四盐酸盐［31235-39-9］（WR149，024），［$H_2N(CH_2)_5NHCH_2CH_2S]_2 \cdot 4HCl$，都能竞争性地抑制 α-肾上腺素能受体。其作用大小依次为：WR149，024＞WR1729＞WR2823，这一顺序恰与它们的放射防护效力相反。WR2823 可用于治疗出血性休克和内毒素休克。

WR149,024 能有效地减轻小鼠的过敏性休克，有助于改善狗的出血性休克。此外，AET 亦有类似的作用。

6.7. 用于外层空间飞行

从事外层空间飞行的人员，除有振动和加速度造成的应激反应外，并可以受到电离辐射的照射。将上述三种损伤因素同时作用于啮齿动物的实验表明，振动和加速度造成的应激作用对放射损伤的过程没有实质性的影响。关于放射防护剂在外层空间飞行条件下是否有效的问题，已经有将动物实验数据外推至人体的研究报告（见空间化学）。在这方面原苏联已有半胱胺的合剂备用。

参考文献

[1] Sanner, T., Pihl, A., *Radiat. Res.*, **37**, 216 (1969).

[2] Okada, S. (eds), "Radiation Biochemistry", vol. 1, p. 78, Academic Press, New York, 1969.

[3] Kinnamon, K. E. et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 164, 370 (1980).

[4] Patt, H. M. et al., *Science*, **110**, 213 (1949).

[5] Yacovlev, V. G., *Chem. Abstr.*, **56**, 1724 (1962).

[6] Chapman, W. H., Cronkite, E. P., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **75**, 318 (1950).

[7] Bacq, Z. M. et al., *Arch. Int. Physiol.*, 59, 442 (1951).

[8] Falconi, C., de Francis, *Experientia*, 26, 172 (1970).

[9] Holmberg, B., Sorbo, B., *Nature*, 183, 832 (1959).

[10] Akerfeldt, S., *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1479 (1959).

[11] Piper, J. R. et al., *J. Med. Chem.*, **12**, 236 (1969).

[12] Mole, R. H. et al., *Nature*, **166**, 515 (1950).

[13] Doherty, D. G., Burnett, W. T., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **89**, 312 (1955).

[14] Shapira, R. et al., *Radiat. Res.*, 7, 22 (1957).

[15] 胡璧等，中国医学科学院学报，7，6～14 (1985)。

[16] Kofler, E. et al., *Bollettino della Soc. Italiana di Biol. Sper.*, 33, 408 (1957).

[17] 黄明欣、唐仲雄、梅学仁、朱千葆，军事医学科学院院刊，7（增刊 1），4～9 (1983)。

[18] Lawrence, J. H., Gardner, W. U., *Am. J. Cancer*, 33, 112 (1938).

[19] 叶根耀等，中华放射医学与防护杂志，**8**，153 (1988)。

[20] Bacq, Z. M., *Acta Radiologica*, **41**, 47 (1954).

[21] Storer, J. B., Coon, J. M., *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **74**, 202 (1950).

[22] Copeland, E. S., *Photochem. Photobiol.*, **28**, 839 (1978).

[23] Bird, R. P., *Radiat. Res.*, **82**, 290 (1980).

[24] Eldjarn, L., Pihl, A., "Progress in Radiobiology", p. 249, Oliver and Boyd, London, 1956.

[25] 赵文仲、沈建良，《第三次全国放射医学与防护学术会议论文摘要汇编》，222 页，中华放射医学与防护学会，天津，1989 年。

[26] Brady, L. M. (eds), "Radiation Sensitizers", p. 303, 321, 426, 516, Masson Publishing Inc., New York, 1980.

基本参考文献

1. J. F. 汤姆逊著，钟定枢等译，《哺乳动物的辐射防护》，科学出版社，北京，1964 年。
2. Bacq, Z. M., "Chemical Protection Against Ionizing Radiation", Charles C. Thomas Publisher, Springfield, 1965.
3. Рождественский, Л. М., "Механизмы радиозащитного эффекта и индикация эффективности радиопротекторов", Энергоатомиздат, Москва, 1985.
4. "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 19, pp. 801～832, 1982.
5. Livesey, J. C. et al., "Radiation-Protective Drugs and Their Reaction Mechanisms", Noyes Publications, Park Ridge, 1985.
6. 黄明欣，《国外医学·军事医学分册》，2，55～59 页，1990 年。
7. Giambarresi, L., Jacobs, A. J., in Conklin, J. J., Walker, R. I. (eds), "Military Radiobiology", pp. 265～301, Academic Press, San Diego, 1987.
8. Grdina, D. J., Sigdestad, C. P., *Drug Metabolism Reviews*, **20** (1), 13～42 (1989).

fangshexing (tianran fangshexing)

放射性(天然放射性)　Natural Radioactivity

唐任寰　北京大学技术物理系

1. **放射性的早期发现**…… 287
2. **半衰期和平均寿命**…… 288
3. **放射性衰变方式**…… 288
3.1. α衰变 …… 288
3.2. β^-衰变 …… 288
3.3. γ衰变 …… 289
3.4. 同质异能跃迁…… 289
3.5. β^+衰变 …… 289
3.6. 电子俘获…… 289
3.7. 自发裂变…… 289
4. **放射性衰变规律**…… 289
4.1. 暂时平衡…… 289
4.2. 长期平衡…… 290
4.3. 无平衡…… 291
5. **天然放射系**…… 291
6. **天然放射性元素**…… 294
6.1. 铀…… 294
6.2. 钍…… 295
6.3. 镤…… 295
6.4. 锕…… 296
6.5. 镭…… 296
6.6. 氡…… 297
6.7. 钋…… 297
6.8. 碳…… 297
6.9. 钫…… 298
6.10. 其它天然放射性元素…… 298
7. **天然放射性核素的提取和应用**…… 299
8. **放射性核素测定年代**…… 300
8.1. 铀-氦法 …… 300
8.2. 铀-钍-铅法 …… 300
8.3. 铅同位素比值…… 300
8.4. 铷-锶法 …… 301
8.5. 钾-氩法 …… 301
8.6. 裂变径迹法…… 301
8.7. 绝灭的放射性核素…… 302
8.8. 放射性碳…… 302
8.9. 氚…… 302
9. **辐射防护与放射性废物处理**…… 303
参考文献…… 303
基本参考文献…… 304

放射性是原子核自发地放射出各种射线的现象。天然放射性是指自然界存在的放射性元素或核素所具有的放射性。它是化学元素的许多同位素普遍呈现出来的核性质。人们对不稳定的核素,习惯地称为放射性同位素。1789年M. Klaproth首先发现铀元素具有放射性,它不仅促进了原子核物理和放射化学的诞生及其发展,也开创了人类利用核能和核技术的时代。当今铀235、钚239等放射性核素作为核燃料,已成为一种重要的能源;放射性核素在工业、农业、医学等领域也都有重要的应用。此外,了解天然放射性核素的化学性质及其在非核领域的应用,也有重要的意义(见钍和钍化合物;铀和铀化合物;锕系和锕系后元素等)。

1. 放射性的早期发现

1895年德国科学家W. K. 伦琴(Roentgen)发现X射线。1896年法国物理学家A. H. Becquerel在研究硫酸铀酰钾盐[$K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$]对包在黑纸内照相底片的感光效应时,观察到铀盐本身发出的新的射线。1898年,居里(Curie)夫妇提出:铀的辐射是表征元素的原子现象,与其化学或物理状态无关。除铀以外,在铀矿中还发现具有放射性的钋和镭。同年,M. Curie和G. Schmidt各自独立地发现钍也具有天然放射性。1902年M. Curie从2t重的沥青铀矿中分离出100mg的氯化镭,测得每克镭每小时约放出418.7J(100cal)的热量,这

事实引起人们对镭和放射性产生了浓厚的兴趣[1~4]。此后，人们把不稳定的核素，都称为放射性核素或放射性同位素。

由初始天然放射性核素经一系列衰变后产生的子体（例如氡）被相继发现，与母体铀（^{238}U、^{235}U）和钍（^{232}Th）不同的是，它们的寿命短暂。为了寻找天然放射性，研究了几乎所有的元素。在1906年观察到钾和铷的弱 β 放射性；在1921年和1932年分别观察到铂和钐的 α 放射性。自从1934年发现人工放射性之后，又观察到不少元素具有微弱的天然放射性，这些不稳定核素的半衰期也如铀和钍一样，长达 10^8a 以上。

W. Libby 曾预言，在地球大气中由于宇宙射线诱发了核反应，将产生 ^{14}C 和 ^3H。后来这种预言被证实，这是目前人们所熟知的两种感生天然放射性核素。通过对 ^{14}C（$t_{1/2}=5730$a）和 ^3H（$t_{1/2}=12.33$a）的探测，可判定物质的年龄。在陨石和月岩中，由于没有大气层的屏蔽，由宇宙射线直接诱发的放射性更为普遍，这样就可对包括月球表面在内的宇宙物质进行年代测定。

另一类天然放射性物质是消失了的放射性核素。它们的寿命较短，虽不能从太阳系形成以前的物质中保存下来，但可由某些遗留下的痕迹或效应来加以研究。1960年，已消失了的 ^{129}I（$t_{1/2}=1.57\times10^7$a）是通过它在陨石中的 β^- 衰变产物 ^{129}Xe（$t_{1/2}=8.89$d）发现的；^{244}Pu（$t_{1/2}=8.26\times10^7$a）是由超量的重 Xe 同位素和裂变碎片辐射损伤的径迹于1965年发现的；此后发现的还有 ^{26}Al（$t_{1/2}=7.2\times10^5$a）等。这些消失了的天然放射性核素为我们研究太阳系的早期历史提供了依据。

2. 半衰期和平均寿命

放射性衰变是一种自发的核转变过程，它不受压力、温度、化学等因素的影响。由于这一过程对核外条件不敏感，故可用核的衰变周期、类型和能量来表征放射性核，而不必考虑它们所处的物理状态和化学状态。

1902年，E. Rutherford 和 F. Soddy 提出了放射性核素衰变定律。其微分形式是：

$$-\frac{dN}{dt}=\lambda N$$

积分得：

$$N=N_0e^{-\lambda t}$$

两边同乘以 $C\lambda$，得：

$$A=A_0e^{-\lambda t} \tag{1}$$

式中 N，N_0——在 t 时刻和初始时刻（$t=0$）时的原子数；

A，A_0——在 t 时刻和初始时刻（$t=0$）时测得的放射性活度；

λ——放射性核素的特征衰变常数；

C——探测系数。

e——自然对数底。

人们常用半衰期 $t_{1/2}$ 表示放射性核素的衰变特征。半衰期是一定量的放射性原子衰变到起始值的一半所需的时间。

即

$$N=\frac{1}{2}N_0,\quad t=t_{1/2}$$

据此则

$$\lambda t_{1/2}=\ln\frac{N_0}{\frac{1}{2}N_0}=\ln2$$

$$t_{1/2}=\frac{0.693}{\lambda} \tag{2}$$

半衰期的范围从 10^{-9}s 到 10^9a，若半衰期太短或太长则难于测量。

若用所有原子存在时间之总和除以初始原子数目，即得放射性核素的平均寿命 τ。设 N 值很大，则可由等值积分近似计算该总和值，从而求得：

$$\tau=\frac{1}{\lambda}=\frac{t_{1/2}}{0.693} \tag{3}$$

由此可见，平均寿命是半衰期的 $\frac{1}{0.693}$ 倍。经 $1/\lambda$ 这段时间后，放射性活度恰好降至初始值的 $1/e$。

3. 放射性衰变方式

3.1. α 衰变

α 衰变是原子核（母核）发射一个氦离子（即 α 粒子），转变为另一种原子核（子核）。子核的原子序数（或质子数）Z 比母核减少 2，质量数 A 减少 4，中子数 N 亦减少 2。核素可标志为 ^A_ZX，其中 $A=Z+N$。

因而 α 衰变时，$\Delta Z=-2$；$\Delta A=-4$；$\Delta N=-2$。

例如铀同位素 $^{238}_{92}U$ 经 α 衰变形成子核钍，并放出一个 α 粒子：

$$^{238}_{92}U\longrightarrow{}^{234}_{90}Th+{}^4_2He$$

$$Q_\alpha=4.268\text{MeV}$$

$$t_{1/2}=4.47\times10^9\text{a}$$

式中 Q_α——释放的能量；

$t_{1/2}$——半衰期。

3.2. β^- 衰变

β^- 衰变是母核发射一个电子 e 和一个反中微子 $\bar{\nu}$，转变为原子序数增加 1、而质量数相同的子核。反中微子不带电荷，静止质量几乎为零。

因而 β^- 衰变时，$\Delta Z=+1$；$\Delta A=0$；$\Delta N=-1$。

例如铀的子核 $^{234}_{90}Th$ 衰变为 $^{234}_{91}Pa$ 的过程：

$$^{234}_{90}Th\longrightarrow{}^{234}_{91}Pa+e+\bar{\nu}$$

$$Q_\beta^-=0.263\text{MeV}$$

$$t_{1/2}=24.1\text{d}$$

3.3. γ衰变

γ衰变又称γ辐射，它经常是伴随α或β衰变产生的。母核经过α或β衰变，有的是直接跃迁到子核的基态而无γ辐射；有的则是全部或部分跃迁到子核的激发态，当子核再从激发态跃迁到基态时就要放射出γ射线。

因而γ衰变时，$\Delta Z=0$；$\Delta A=0$；$\Delta N=0$。

有时从激发态跃迁到基态是放出一个核外电子，称为内转换电子。内转换过程和γ衰变之比称为内转换系数，它们是相互竞争的两种退激方式。

3.4. 同质异能跃迁

γ衰变过程的半衰期的范围很宽，一般跃迁的半衰期小于10^{-9}s，而有些从激发态到基态的跃迁需要较长的时间，对那些半衰期大于10^{-9}s的γ跃迁称为同质异能跃迁，也称IT衰变。同质异能跃迁也是放射性衰变的一种形式。

因而IT衰变时，$\Delta Z=0$，$\Delta A=0$；$\Delta N=0$。

这时激发的核素处于亚稳态或同质异能态。

例如^{238}U衰变链中的^{234m}Pa核就具有同质异能性：

$$^{234m}_{91}\mathrm{Pa}\longrightarrow{}^{234}_{91}\mathrm{Pa}+\gamma$$

$$Q_\gamma=0.0698\mathrm{MeV}$$

$$t_{1/2}=1.17\mathrm{min}$$

IT衰变的分支比为0.13%

元素符号左上角的m表示激发态或亚稳态，整体表示某核的同质（核）异能素。

3.5. β^+衰变

1932年在人工核反应生成的产物中，发现了β^+衰变（或称正电子发射）和电子俘获。β^+衰变时从核内发射一个正电子e^+和一个中微子ν，母核转变为原子序数减少1而质量数相同的子核。

因而β^+衰变时，$\Delta Z=-1$；$\Delta A=0$；$\Delta N=+1$。

例如^{11}C核的衰变过程：

$$^{11}_{6}\mathrm{C}\longrightarrow{}^{11}_{5}\mathrm{B}+e^++\nu$$

$$Q_{\beta^+}=0.97\mathrm{MeV}$$

$$t_{1/2}=20.39\mathrm{min}$$

中微子与物质的相互作用很微弱，在一般实验室条件下难于观察到。

3.6. 电子俘获

电子俘获（也称EC衰变）是原子核俘获一个轨道电子而衰变的过程。与β^+衰变相似，发生电子俘获时母核转变为原子序数减少1的子核。

因而EC衰变时，$\Delta Z=-1$；$\Delta A=0$；$\Delta N=+1$。

例如^{7}Be核俘获一个内层轨道电子变成^{7}Li核：

$$^{7}_{4}\mathrm{Be}+e^-\longrightarrow{}^{7}_{3}\mathrm{Li}+\nu$$

$$Q_{\mathrm{EC}}=0.8616\mathrm{MeV}$$

$$t_{1/2}=53.29\mathrm{d}$$

3.7. 自发裂变

自发裂变时原子核分裂成质量大致相等的二个碎片核。对铀而言，这种过程与占优势的α衰变相比只是刚可被探测到。但对某些人工制造的超重核（例如^{256}Fm）自发裂变就成为主要的衰变形式。这个反应过程如下：

$$^{256}_{100}\mathrm{Fm}\longrightarrow{}^{140}_{54}\mathrm{Xe}+{}^{112}_{46}\mathrm{Pd}+4n$$

$$Q=150\sim200\mathrm{MeV}$$

$$t_{1/2}=2.63\mathrm{h}$$

除本式所示外也可裂变为其它产物。

上述这些形式是放射性衰变的主要方式，此外尚有发射重粒子的β衰变、中子衰变、质子衰变等，但较为罕见。对一种放射性核素而言，它的衰变方式常不止一种。

4. 放射性衰变规律

现以放射性核素X_1衰变成放射性核素X_2的一般情况为例。放射性核素X_2的生成速率应为放射性核素X_1的衰变速率，但在它生长的同时，自身也以λ_2N_2的速率衰变。因此放射性核素X_2随时间的生长变化率为：

$$\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t}=\lambda_1N_1-\lambda_2N_2$$

或
$$\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t}+\lambda_2N_2-\lambda_1N_1^0e^{-\lambda t}=0 \tag{4}$$

解此微分方程得

$$N_2=\frac{\lambda_1}{\lambda_2-\lambda_1}N_1^0\ (\mathrm{e}^{-\lambda_1t'}-\mathrm{e}^{-\lambda_2t'})\ +N_2^0e^{-\lambda_2t'} \tag{5}$$

式中　N_1^0、N_2^0——$t=0$时两种核素的原子数。

此式右边的前项表示子体由母体中的生长以及子体原子的衰变；后项则表示初始存在的子体原子在t时刻的贡献。

4.1. 暂时平衡

暂时平衡指当母体的半衰期超过子体的半衰期时，即在$t_{1/2}$（1）$>t_{1/2}$（2）或$\lambda_1<\lambda_2$时，经过一段时间后，母体原子数与子体原子数成一固定比例。即：

$$\frac{N_1}{N_2}=\frac{\lambda_2-\lambda_1}{\lambda_1}=\text{常数} \tag{6}$$

母体与子体放射性活度之比为另一常数

$$\frac{A_1}{A_2}=\frac{\lambda_2-\lambda_1}{\lambda_2}=常数 \tag{7}$$

此时母体与子体之间达到的放射性平衡即为暂时平衡。此后子体的 N_2 或 A_2 以母体的半衰期 $t_{1/2}$ (1) 或 λ_1 衰变，而且子体的放射性活度 A_2 比母体的 A_1 大，与子体的衰变常数 λ_2 无关。

从上述式 (5) 可看出，若 t 足够长，则 $e^{-\lambda_2 t}$ 与 $e^{-\lambda_1 t}$ 相比可忽略不计，且后项 $N_2^0 e^{-\lambda_2 t}$ 也可略去。于是便得到 (6) 式和 (7) 式。暂时平衡的情形见图 1。

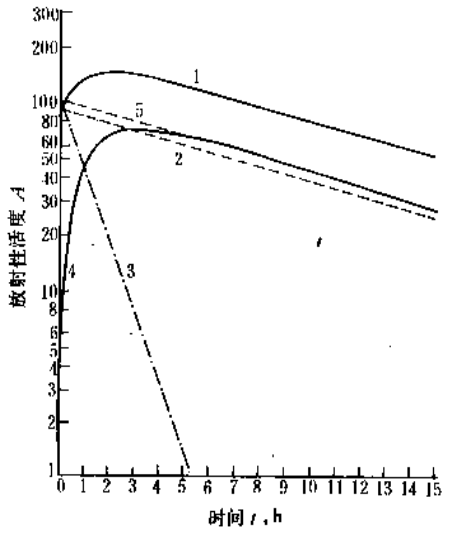


图 1 暂时平衡

1—起始为纯母体时的总的放射性活度； 2—母体的放射性活度 ($t_{1/2}$=8.0h)； 3—新分离出的子体的衰变曲线 ($t_{1/2}$=0.80h)； 4—在新分离后的母体中生长的子体的放射性活度；5—平衡的母体和子体中，子体的总的放射性活度，其值为曲线 3 与曲线 4 之值之和；曲线 1,2,4,5 的斜率相当于 $t_{1/2}$=8.0h

4.2. 长期平衡

当母体的半衰期远大于子体的半衰期时，即 $t_{1/2}$ (1) $\gg t_{1/2}$ (2) 或 $\lambda_1 \ll \lambda_2$ 时，母体的放射性活度在经过很多个子体半衰期后未见可测量的减少，这种放射性平衡的极限情况称为长期平衡。例如：

$$^{90}Sr \xrightarrow[28.5a]{\beta} {}^{90}Y \xrightarrow[64.1h]{\beta^-} {}^{90}Zr\ (稳定)$$

$$^{137}Cs \xrightarrow[30.02a]{\beta^-} {}^{137m}Ba \xrightarrow[2.55min]{IT} {}^{137}Ba\ (稳定)$$

此时上述式 (5) 中 $\lambda_2-\lambda_1\approx\lambda_2$，于是简化为

$$N_2=\frac{\lambda_1}{\lambda_2}N_1^0\ (e^{-\lambda_1 t}-e^{-\lambda_2 t})+N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \tag{8}$$

经过足够长的时间后，$e^{-\lambda_2 t}\approx 0$，更简化为

$$N_2=\frac{\lambda_1}{\lambda_2-\lambda_1}N_1^0 e^{-\lambda_1 t}=\frac{\lambda_1}{\lambda_2-\lambda_1}N_1\approx\frac{\lambda_1}{\lambda_2}N_1$$

$$\lambda_2 N_2=\lambda_1 N_1 \text{ 或 } \frac{N_2}{N_1}=\frac{t_{1/2}\ (2)}{t_{1/2}\ (1)} \tag{9}$$

即子体的生长达到一饱和值，它随着母体的衰变而衰变。根据此式便可由测定短半衰期的子体核得到母体核的长半衰期数据。若 X_2 的子体 X_3 也是放射性核素，而且半衰期也不长，当经过一定时间后，它们之间也会达到平衡。总之由此推知，只要母体 X_1 是长半衰期的核素，无论多少代子体，经过足够长的时间都可以达到下列平衡：

$$\lambda_1 N_1=\lambda_2 N_2=\lambda_3 N_3=\cdots \tag{10}$$

由于 $A=C\lambda N$，若母体和子体的探测系数 $C_1=C_2$，则测得的母体放射性活度 A_1 与子体的放射性活度 A_2 相等，即子体衰变率也等于母体衰变率。达到长期平衡后，母子体的总放射性活度为

$$A=\lambda_1 N_1+\lambda_2 N_2=2\lambda_1 N_1\approx 2\lambda_1 N_1^0 \tag{11}$$

因 ^{90}Sr 的 $t_{1/2}$=28.5a，故在一定的观察时间里，例如几小时、几天、甚至几个月内，很难看出它的放射性活度的变化。$^{90}Sr\rightarrow{}^{90}Y$ 达到长期平衡后，$^{90}Sr\rightarrow{}^{90}Y$ 放射源的总放射性活度为 ^{90}Sr 的两倍。图 2 表示长期平衡情形，它

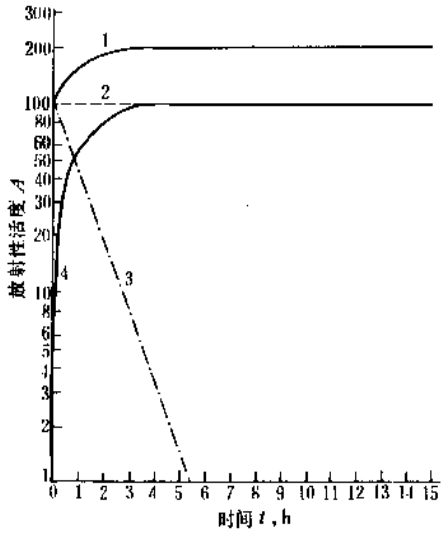


图 2 长期平衡

1—起始为纯母体时的总的放射性活度； 2—母体的放射性活度 ($t_{1/2}=\infty$)；也是在平衡的母体和子体中子体的总的放射性活度，其值为曲线 3 与曲线 4 之值之和； 3—新分离出的子体的衰变曲线 ($t_{1/2}$=0.80h)； 4—在新纯化过的母体中生长的子体的放射性活度

与暂时平衡曲线相似，如果 λ_1 与 λ_2 相比越小，则图 1 的暂时平衡曲线就越接近图 2 中的长期平衡。从图 2 可看出，当时间超过 6～7 个子体半衰期以后，总放射性活度 A 已接近饱和值 $(2\lambda_1 N_1^0)$，此时子体与母体已达到长期平衡。长期平衡是常用于测定长寿命核素半衰期的方法，它和直接测量某放射性核素的绝对测量法，具有大致相同的精度。

4.3. 无平衡

若母体的寿命比子体短，即 $\lambda_1>\lambda_2$ 时，则任何时候也达不到母体与子体之间的平衡。如果最初使母体不含子体，则子体的量随母体衰变而上升，在经过一极大值之后，按子体的特征半衰期而衰变。这种情况示于图 3，图中设 $\lambda_1/\lambda_2=10$，且 $C_1=C_2$。经足够长的时间后，$e^{-\lambda_1 t}\approx 0$，母体和子体的总放射性活度为

$$A=A_1+A_2=\frac{\lambda_2}{\lambda_1-\lambda_2}A_1^0 e^{-\lambda_2 t} \qquad (12)$$

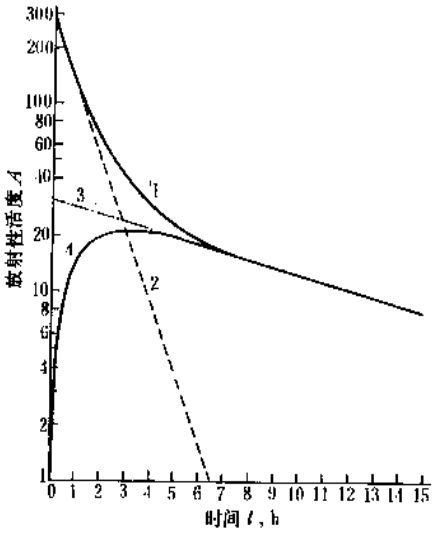


图 3　无平衡

1—总放射性活度；　2—母体的放射性活度($t_{1/2}=0.80$h)；　3—最后衰变曲线外推到时间为零；　4—在起始为纯母体中的子体放射性活度；曲线 1,3,4 交汇处的斜率相当于 $t_{1/2}=8.0$h

此时母体实际上已经衰变完了，母体和子体的总放射性活度等于子体的放射性活度。当放射源不太强的情况下，母体衰变完的时间通常取其半衰期的 7 倍，即 $t\approx 7t_{1/2}$ (1)。

例如，铀系中存在着的下列衰变即属无平衡的情形：

$$^{218}Po \xrightarrow[3.11min]{\alpha} {}^{214}Pb \xrightarrow[26.8min]{\beta^-} {}^{214}Bi$$

5. 天然放射系

1903 年春，E. Rutherford 和 F. Soddy 对放射性的本质已经有了深入的认识，他们提出：①放射性元素不断自发地从一种化学元素转变为另一种化学元素；②转化过程中伴随有放射性衰变；③这种过程是原子内部的亚原子变化。后来的研究证明，放射性元素具有 α、β、γ 等不同的衰变形式。

具有放射性的元素称为放射性元素。当时这些放射性元素没有名称，人们便把 X、Y、Z、A、B 等字母加到主元素(即母体元素)符号上来表示。例如 UX 意指由铀的放射性衰变产生的，ThX 是钍的放射性衰变产生的等。这些新的放射性元素 (UX，ThX 等) 具有不同于母体元素的化学性质，可利用沉淀、挥发等化学过程从母体元素中分离出来。放射性的子体元素继续衰变时，又形成另外的元素，其符号记作 UY、ThA 等。一个典型的衰变链可写作：Ra→Rn→RaA→RaB……。

自然界中，原子序数 Z 大于 83 (Bi) 的元素都是放射性元素，它们从属于三条连续发生的衰变链，其中每一条衰变链上的各个成员组成一个放射系[5]。三个放射系的初始母体均是丰度最大的长寿命 α 放射性核素，即铀或钍的同位素。由于 α 衰变时原子质量变化为 4 个单位，而 β 衰变时则远不到 1 个单位，因此，这些与 α 和 β 衰变相关的放射系中，各成员质量数的差值均为 4 的倍数。

铀系以 ^{238}U (UI) [24678-82-8] 为母体，质量数的通式为 $4n+2$，这里 n 是一个整数，经过 8 次 α 衰变和 6 次 β 衰变后，到达最终的稳定核素 ^{206}Pb。钍系的母体是 ^{232}Th [7440-29-1]，质量数通式为 $4n$，它的最终稳定产物是 ^{208}Pb。锕铀系以 ^{235}U (AcU) [15117-96-1] 为母体，即 $4n+3$ 系，以稳定核素 ^{207}Pb 结束。图 4 表示母体及其各代子体之间的衰变关系。表 1 中详细列出了它们的成员。

表 1　三个天然放射系的成员[6]

A. 铀　系 $(4n+2)$

核素	历史名称	衰变方式(分支比),%	半衰期	与 1t ^{238}U 相平衡的质量,g
^{238}U	UI	α(100)	4.47×10^9a	10^6
^{234}Th	UX_1	β^-(100)	24.1d	1.44×10^{-5}
^{234m}Pa	UX_2	β^-(~99.87) IT(0.13)	1.17min	4.85×10^{-10}
^{234}Pa	UZ	β^-(100)	6.70h	2.19×10^{-10}
^{234}U	UII	α(100)	2.45×10^5a	53.2
^{230}Th	Io	α(100)	7.54×10^4a	16.5
^{226}Ra	Ra	α(100)	1600a	0.337
^{222}Rn	Rn	α(100)	3.82d	2.16×10^{-6}

续表

A. 铀 系($4n+2$)

核素	历史名称	衰变方式(分支比),%	半衰期	与1t^{238}U相平衡的质量,g
^{218}Po	RaA	α(>99)	3.11min	1.16×10^{-9}
		β⁻(1.85×10^{-2})		
^{218}At		α(>99)	1.6s	2×10^{-15}
		β⁻(0.1)		
^{214}Pb	RaB	β⁻(100)	26.8min	1.02×10^{-8}
^{214}Bi	RaC	β⁻(>99)	19.9min	7.47×10^{-9}
		α(0.021)		
^{214}Po	RaC′	α(100)	1.64×10^{-4}s	1.04×10^{-15}
^{210}Tl	RaC″	β⁻(100)	1.30min	1.03×10^{-13}
^{210}Pb	RaD	β⁻(~100)	22.3a	4.36×10^{-3}
		α(2×10^{-6})		
^{210}Bi	RaE	β⁻(~100)	5.013d	2.7×10^{-6}
		α(1.3×10^{-4})		
^{210}Po	RaF	α(>99)	138.4d	7.46×10^{-5}
^{206}Hg		β⁻(100)	8.2min	5.9×10^{-17}
^{206}Tl	RaE″	β⁻(100)	4.2min	1.99×10^{-15}
^{206}Pb	RaG	稳定		

B. 钍 系($4n$)

核素	历史名称	衰变方式(分支比)%	半衰期	与1t^{232}Th相平衡的质量,g
^{232}Th	Th	α(100)	1.41×10^{10}a	10^{6}
^{228}Ra	MsTh$_1$	β⁻(100)	5.75a	4.04×10^{-4}
^{228}Ac	MsTh$_2$	β⁻(100)	6.13h	4.91×10^{-8}
^{228}Th	RdTh	α(100)	1.913a	1.34×10^{-4}
^{224}Ra	ThX	α(100)	3.66d	6.88×10^{-7}
^{220}Rn	Tn	α(100)	55.6s	1.19×10^{-15}
^{216}Po	ThA	α(100)	0.150s	3.16×10^{-13}
^{212}Pb	ThB	β⁻(100)	10.64h	7.92×10^{-8}
^{212}Bi	ThC	α(33.7)	60.6min	7.53×10^{-9}
		β⁻(66.3)		
^{212}Po	ThC′	α(100)	3.0×10^{-7}s	4.07×10^{-19}
^{208}Tl	ThC″	β⁻(100)	3.1min	1.36×10^{-10}
^{208}Pb	ThD	稳定		

续表

C. 锕 铀 系($4n+3$)

核素	历史名称	衰变方式(分支比),%	半衰期	按标准天然丰度与1t^{238}U相平衡的质量,g
^{235}U	AcU	α(100)	7.04×10^{8}a	7100
^{231}Th	UY	β⁻(100)	25.5h	2.86×10^{-8}
^{231}Pa	Pa	α(100)	3.28×10^{4}a	0.318
^{227}Ac	Ac	β⁻(98.6)	21.77a	2.11×10^{-4}
		α(1.4)		
^{227}Th	RdAc	α(100)	18.72d	4.81×10^{-7}
^{223}Fr	AcK	β⁻(>99)	21.8min	5.5×10^{-12}
		α(6×10^{-3})		
^{223}Ra	AcX	α(100)	11.4d	2.96×10^{-7}
^{219}Rn	An	α(100)	3.96s	1.16×10^{-12}
^{219}At		α(~97)	54s	7.98×10^{-16}
		β(~3)		
^{215}Po	AcA	α(>99)	1.8×10^{-3}s	5.22×10^{-16}
^{215}Bi		β⁻(100)	7.4min	6.4×10^{-15}
^{211}Pb	AcB	β⁻(100)	36.1min	6.17×10^{-10}
^{211}Bi	AcC	α(99.7)		
		β⁻(0.28)	2.14min	3.65×10^{-11}
^{211}Po	AcC′	α(100)	0.5165	4.46×10^{-16}
^{207}Tl	AcC″	β⁻(100)	4.77min	8.00×10^{-11}
^{207}Pb	AcD	稳定		

为利于表明元素在放射系衰变链中的位置及其衰变方式，在图4和表1中同时标出其历史名称。例如RaA和RaB。目前规范的方法是标出化学元素的质量数。

放射性衰变系的发现所带来的一个重要结果就是F. Soddy早在1910年得出的结论，即“质量数不同的放射性核素可具有相同的化学性质”，这也是同位素（isotope）概念的起源[4]。应当指出，三个放射系都有分支衰变现象。随着探测低强度分支的灵敏方法的改善，已发现了更多的分支情形。三个放射系中都有86号元素氡的同位素，分别是氡、钍射气和锕射气，这些射气对于早期放射性的研究起了十分重要的作用，因为它的气态性

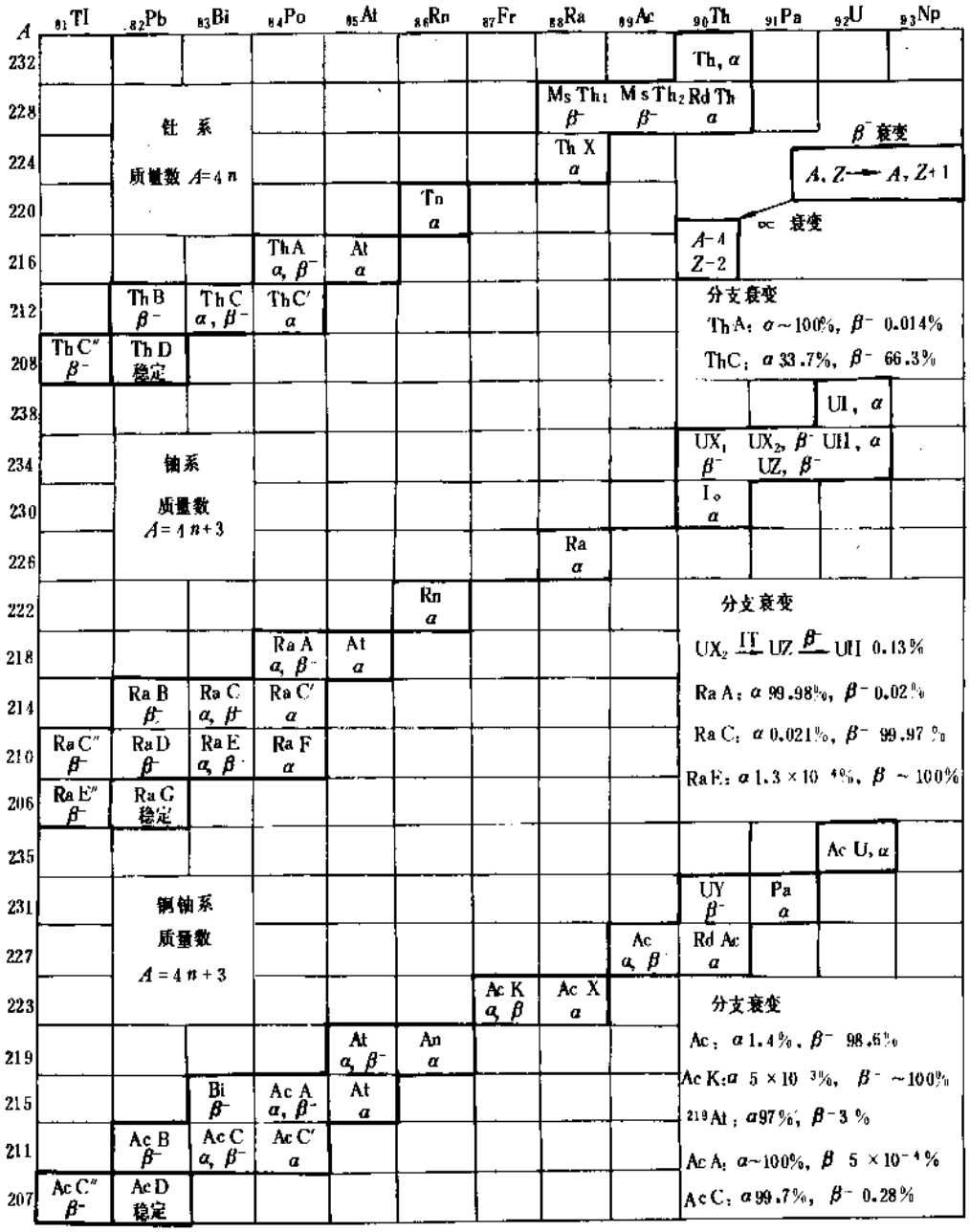


图 4　三个天然放射性衰变系

质使得三个放射系的 A、B 和 C 等各代子体产物很容易与长寿命的初始母体分离。

在天然铀中，^{238}U 系和 ^{235}U 系与它们在地球上的丰度相关，它们的原子比值几乎是个常数，即 $^{238}U/^{235}U=137.88$。^{238}U 和 ^{235}U 的比活度分别是 1.2346×10^{4} 和 5.685×10^{5}Bq/g (7.408×10^{5} 和 3.411×10^{7}dpm● / g)。^{234}U 的比活度与 ^{238}U 相同。而 ^{232}Th 的比活度为 4.07×10^{3}Bq/g (2.44×10^{6}dpm/g)。

目前已知的铀系、钍系和锕铀系以外的其它天然放射性核素列于表 2。某些元素的天然放射性同位素的丰度很低；有的半衰期极长，使得对这类放射性的探测十分困难。随着探测技术的改进，可以预见在表观稳定的核素中，还会发现新的天然放射性。

在寻找活度很低的新的天然放射性时，实验室的天然辐射本底是个难题。这种本底辐射小部分来自痕量的

● dpm 表示每分钟内的放射性衰变数。

表 2 三个放射系以外的天然放射性物质

放射性物质①	CAS 登录号	衰变类型	半衰期，a	同位素丰度，%	稳定的衰变产物
^{40}K②	[13966-00-2]	β^-，EC，β^+	1.28×10^9	0.0117	^{40}Ca，^{40}Ar
^{87}Rb	[13982-13-3]	β^-	4.8×10^{10}	27.83	^{87}Sr
^{113}Cd	[25284-77-9]	β^-	9×10^{15}	12.2	^{113}In
^{115}In	[14191-71-0]	β^-	4.4×10^{14}	95.7	^{115}Sn
^{138}La	[15816-87-2]	EC，β^-	1.1×10^{11}	0.089	^{138}Ba，^{138}Ce
^{144}Nd	[14834 76 5]	α	2.1×10^{15}	23.8	^{140}Ce
^{147}Sm	[14392-33-7]	α	1.06×10^{11}	15.1	^{143}Nd
^{148}Sm	[14913 64 5]	α	7×10^{15}	11.3	^{144}Nd
^{152}Gd	[14867-54-0]	α	1.1×10^{14}	0.20	^{148}Sm
^{176}Lu	[14452-47-2]	β^-	3.6×10^{10}	2.61	^{176}Hf
^{174}Hf	[14922-49-7]	α	2.0×10^{15}	0.16	^{170}Yb
^{187}Re	[14391-29-8]	β	4.6×10^{10}	62.60	^{187}Os
^{190}Pt	[15735-68 9]	α	6×10^{11}	0.013	^{186}Os

① 有证据指出，^{50}V（$t_{1/2}=1.3\times10^{17}$a）、^{123}Te（$t_{1/2}=1.3\times10^{13}$a）和^{165}Dy（$t_{1/2}>1\times10^{18}$a）是天然放射性核素。

② 自然界中只发现^{40}K有分支比很小（0.001%）的正电子衰变。

铀、钍和钾等天然放射性核素，大部分来自宇宙辐射。

6. 天然放射性元素

天然放射性元素指在自然界中存在的放射性元素，如钋、砹、氡、钫、镭、锕、钍、镤和铀等[7,8]，它们的同位素都具有放射性。其中铀和钍具有长寿命的同位素，它们的各代衰变子体寿命都比地球年龄短。

6.1. 铀

铀是德国化学家 M. Klaproth 于 1789 年从沥青铀矿中发现的。为了纪念 8 年前发现的天王星 (Uranus) 而命名。从铀的发现到 1900 年，世界上总共生产不到 3×10^3kg 铀。当时铀仅是从矿石中提取银、铅的副产品，被用作陶瓷工业中的着色剂（黄色颜料）。1898 年 Curie 夫妇发现镭后，沥青铀矿成为提镭的原料，铀矿开采才发展起来。到 1920 年氧化铀的年产量就达到 1×10^5kg，以后逐年增加。1939 年 O. Hahn 等发现铀裂变现象后，铀被用作原子核反应堆和原子弹的燃料，铀的重要作用更为突出，铀化学的研究亦相应地得到了迅速发展。

已知铀的同位素共有 15 个，质量数从 226～240，其中^{234}U、^{235}U、^{238}U是三个天然存在的放射性核素，其它同位素都是通过核反应人工制得的。

^{235}U是重要的裂变核燃料，它吸收慢中子后即发生裂变，并伴随大量能量的释放。但是它的丰度太低，为了获得实用的核燃料必须进行^{235}U的富集。天然铀中主要核素为^{238}U，它俘获一个中子后，经二次 β 衰变成为易裂变核燃料^{239}Pu。铀的另一个核素^{233}U是由^{232}Th俘获一个中子、经二次 β 衰变而成的，也是有前途的人工核燃料。

用作核燃料的“核纯铀”(uranium of nuclear purity)，要求在铀及其化合物中不含有中子吸收截面大的杂质元素（如硼、镉、钆、铪和钐），或其含量不超过铀量的千万分之几。

自然界中重要的铀矿物为沥青铀矿、钒钾铀矿、钙铀云母、晶质铀矿和铀石等。

铀是软的银白色金属，熔点 1132℃，密度约 18.95g/cm^3。金属铀有三种结晶变体，常温为 α 型，属斜方晶格；667.7℃转变为 β 型，四方晶格；774.8℃转变为 γ 型，体心立方晶格。铀是不良导体。在温度低于 0.68K 时，铀具有超导性。铀的热导率随温度的升高而逐渐增加。金属铀有延展性，其机械性能与纯度有关。

铀原子的外层电子构型为 $5f^36d^17s^2$，有 +3、+4、+5、+6 四种氧化态，以氧化态为 +6 最稳定。铀的化学性质活泼，能形成多种铀化合物。金属铀暴露在空气中，表面失去银白色光泽而生成致密的氧化层。铀的细粉末极易自燃，在空气中或有时在水中也能自燃。铀能与铜、锌、汞、铝、钛、钨、钼、锰、铁、锆、铌等形成合金。铀也易与大多数非金属反应，在不同反应温度下，与氢、氟、氮反应分别生成 UH_3、UF_6、氮化物的混合物。铀与水蒸气反应生成氧化物与 H_2，H_2 再与铀作用形成 UH_3。部分氢化铀又进一步被水氧化而生成 UO_2。

$$7U+6H_2O\ (g)=3UO_2+4UH_3$$

铀与碳在 800～1000℃时反应生成 UC 或 UC_2。

在水溶液中，+4 和 +6 是铀常见的氧化态。在酸性溶液中，铀以 UO_2^{2+} 形式存在。不同氧化态的铀在水溶液

中都具有特征的颜色：U^{3+}溶液呈玫瑰红色，U^{4+}呈绿色，而UO_2^{2+}呈黄绿色，氧化态为+5的铀在水溶液中很不稳定。这几种离子的溶液都各具有特征的吸收光谱，据此可以鉴定溶液中的铀的氧化态。铀盐在水溶液中易于发生水解反应，而产生氢离子。水溶液中各种铀离子水解作用程度按下列顺序递减：

$$U^{3+}>UO_2^{2+}>U^{3+}>UO_2^{+}$$

铀作为核燃料在核反应堆中可获得巨大的能量。例如在轻水反应堆中，1t 天然铀相当于 15～17kt 煤，可发电 (40～50) $\times 10^6$kW·h，而在快中子增殖堆中，1t 天然铀约等于 1000kt 煤，可发电 3×10^{10}kW·h。核燃料还广泛用于交通运输工具的推进动力方面。核动力可装于潜艇、远洋货轮，其燃料负荷量和续航能力，都是一般潜艇和货轮无法比拟的。

铀作为核炸药，不仅能用作核武器的装料，而且还可以应用于开凿运河、山口等巨大土石方的民用工程。

铀核裂变时产生 300 多种核素，直接构成对环境和生物圈的严重放射性危害，科学工作者正采取防护措施以减少核废物的污染。与此同时，他们也在研究裂片核素及其射线在各方面的应用。如在工业上，射线可用于生产的自动控制及产品的无损探伤；一定剂量的射线可用于培育良种、消毒灭菌和防治病虫害；在科研和医学上，放射性示踪技术、癌症的治疗等，也有重要的作用。

铀属高毒性元素，铀(Ⅵ)主要蓄积在肾脏、骨骼中，铀(Ⅳ)主要蓄积在肝脏。铀急性中毒会引起肾脏病变、中毒性肝炎和神经系统病变等，慢性中毒主要表现为肾脏病变。铀在放射性工作场所空气中的最大容许浓度为 2×10^{-8}g/L，在露天水源中的限制浓度为 5×10^{-5}g/L。

铀可另见铀和铀化合物。

6.2. 钍

钍是在 1828 年由 J. J. Berzelius 发现的。独居石矿是钍的主要来源。它在原子核反应堆中俘获慢中子后，经二次 β 衰变成核燃料^{233}U：

$$^{232}Th\ (n,\ \gamma)\ ^{233}Th \xrightarrow[22.3min]{\beta^-} {}^{233}Pa \xrightarrow[27.0a]{\beta^-} {}^{233}U$$

^{233}U 和^{235}U 一样，在慢中子作用下能引起链锁裂变反应，所以也是良好的核燃料。钍的价值主要在于它是^{233}U 的原料，但是这一钍铀体系燃料的实际利用，目前尚属于研究阶段。

已知钍的同位素有 23 个，质量数从 214～236。钍的天然放射性同位素共有 6 个：^{227}Th (RdTh)、^{230}Th (Io)、^{231}Th (UY)、^{232}Th 和^{234}Th (UX_1)。^{232}Th 是自然界中存在的寿命最长的钍核素。自然界中含钍矿物很多，其中不少与稀土共生。具有工业价值的有独居石、钍石、方钍石、氟碳铈镧矿和铀钍矿等[9]。

钍属锕系元素，具有 $6d^27s^2$ 的外层电子构型。钍是银白色金属，在空气中失去金属光泽。它比铜稍软，很易加工和锻造，类似于镧系金属，加工时会产生火花。钍可与一系列金属生成合金。金属钍的密度为 11.7g/cm³，熔点 1750℃，具有顺磁性。

金属钍在沸水中被一层氧化膜所覆盖，在室温下不被空气或氧所氧化。在 250℃时它与氧作用，高温时能与 N_2、H_2 作用。钍易溶于 6～12mol/L 盐酸中，但与硝酸、硫酸或浓磷酸作用缓慢。浓硝酸能使钍表面钝化，加入常量 F^- 离子可使之完全溶解。

在酸性溶液中，它以 Th^{4+} 离子存在。在溶液中 Th^{4+} 离子是无色的，化学性质近似于四价稀土金属离子。碱化钍盐溶液形成白色无定形的氢氧化钍沉淀。

钍是高毒性元素，主要蓄积于肝、骨髓、脾和淋巴结中，也蓄积于骨骼、肾等脏器中。急性中毒主要是钍化合物的化学毒性所致，慢性中毒则是钍及其子体的辐射作用引起的。钍在放射性工作场所空气中的最大容许浓度为 7.4×10^{-5}Bq/L (0.02mg/M³)，在露天水源中的限制浓度为 3.7×10^{-1}Bq/L (0.1mg/L)。

钍可另见钍和钍化合物。

6.3. 镤

K. Fajans 等于 1913 年从铀矿中找到了^{234}Pa。4 年后 O. Hahn 等从沥青铀矿中发现^{231}Pa。^{234}Pa 和^{231}Pa 是铀的衰变产物。但在铀矿中的含量很少，因此它的发现比较晚，对它的研究也不够充分[10,11]。

已知镤的同位素有 19 个，质量数为 216、217、222～238。在自然界里有三种镤的同位素：它们是铀系成员^{234}Pa (UZ) 和它的同质异能素^{234m}Pa (UX_2) 以及锕铀系成员^{231}Pa，前两者是 β 衰变体，后者是 α 衰变体。从铀矿中提取出来的镤虽然同时含有^{231}Pa、^{234}Pa 和^{234m}Pa，但后两者半衰期很短 (^{234}Pa 的 $t_{1/2}$为 6.75h；^{234m}Pa 的 $t_{1/2}$为 1.17min)，分离出来 3 天后仅剩下^{231}Pa ($t_{1/2}$为 3.25×10^4a)。这是半衰期最长且丰度最大的镤的天然同位素。

镤是灰色金属，在空气中稳定，具有延展性，硬度接近铀。熔点 1560℃。它的计算密度为 15.37g/cm³。

镤属于周期表ⅢB 族的锕系元素，它的外层电子构型为 $5f^26d^17s^2$。它与钽 (Ta) 相似，常用 Ta 作它的载体。镤又和锆 (Zr)、铪 (Hf) 有一定的相似性，可与这些元素的碘化物、草酸盐、磷酸盐等化合物共沉淀，但与两个相邻元素铀和钍却很少有相似之处。

金属镤在空气中加热时缓慢氧化。在 250～300℃时镤能与氢、碘反应生成相应的化合物。

镤的稳定氧化态是+5，在水溶液中极易水解形成胶粒而被沉淀载带，或吸附在容器壁上造成分离镤的困难。当溶液中含有大量无机酸、络合剂或 F^- 离子时，才能有效地抑制镤的水解聚合而稳定存在。

在稀盐酸和高氯酸介质中，Pa（IV）以Pa^{4+}水合离子存在，它比U^{4+}更易被氧化成Pa（V）而形成水解聚合物。在水溶液中，Pa（IV）比Th^{4+}、U^{4+}、Np^{4+}和Pu^{4+}更易水解。在pH～5时就生成氢氧化物沉淀。

从铀矿石中提取镤有几种途径。有的从硫酸浸取后的矿渣中提取；有的用硝酸分解矿粉后，从提取了铀的废液中提取。例如，可将硫酸浸取后的矿渣用40%HF处理，使镤与SiO_2分离，然后用MnO_2吸附镤，再以HF溶解MnO_2，最后用阴离子交换法或萃取法分离出纯镤。

^{231}Pa是极毒的放射性核素，在人体中最大容许积存量为0.5μg。

6.4. 锕

A. Debierne于1899年从处理过的铀矿石中发现了锕（^{227}Ac）。^{227}Ac的半衰期较短（$t_{1/2}$为21.77a），所以它在铀矿中的平衡含量很小，1t铀中仅有0.2mg。它经常与从铀矿提取出来的稀土元素混在一起，因此制取锕主要是与稀土元素相分离。

为了从铀矿中分离出锕，可先用酸分解矿石、使锕与铀、钍、稀土元素等一起转入溶液。然后用氨水将它们沉淀为氢氧化物，再用氢氟酸将锕、钍和稀土元素转变为氟化物沉淀。纯化后，再进行锕与钍、稀土元素的分离。通常可采用过氧化氢法沉淀除去钍，再用阳离子交换色层法将锕与稀土元素分开，例如以0.25mol/L柠檬酸为洗脱剂，控制不同的pH值分别洗脱。

由于^{227}Ac的母体^{231}Pa较易从铀矿中分出，因而也可从放置较长的^{231}Pa中提取^{227}Ac。现在可通过核反应制得毫克量的^{227}Ac。

已知锕的同位素有24个，质量数从209～232。在自然界中存在的是^{228}Ac（$MsTh_2$，$t_{1/2}$为6.13h）和^{227}Ac，分别是钍系和锕铀系的成员，两个都是β放射体。

金属锕在暗处能发光，在空气中迅速氧化，使金属表面蒙上一层白色的氧化物。锕的熔点是1050℃，密度10.07g/cm³，面心立方晶格。锕原子的外层电子构型为$6d^17s^2$，氧化态+3，化学性质与镧、钇十分相似。在pH<3的溶液中以无色离子存在；当pH>3以后发生水解。用X射线衍射法测定9种锕化合物的结构，全部类似于相应的镧化合物[12]。由于锕（Ⅲ）的离子半径稍大于镧（Ⅲ），锕（Ⅲ）有更强的碱性。可以用离子交换法或溶剂萃取法从镧或镧系元素中分离出锕。

锕的氟化物、氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐和草酸盐是不溶性的化合物，示踪量的锕常用氟化镧或草酸镧共沉淀载带。在合适的条件下，氢氧化铁、氢氧化铝、硫酸钡和碘酸锆也可以用来共沉淀示踪量锕。用锂或钾的蒸气还原氟化锕或氯化锕，可以制得金属锕。

锕可另见锕系元素及锕系后元素。

6.5. 镭

镭是居里夫妇在1898年从沥青铀矿中发现的第二个天然放射性元素。以射线的拉丁文（Radius）命名。它是铀系成员，在达到放射性平衡的矿石中，镭与铀之比为3.4×10^{-7}。经过几年的努力，到1902年才获得100mg光谱纯的氯化镭。1910年用电解熔融氯化镭的方法得到了金属镭。镭的研究和生产促进了放射化学的发展，当时它是唯一具有强放射性而被应用的天然放射性元素。到1904年世界上估计总共生产了约1kg镭。到1975年全世界镭的总产量约为4kg左右。

已知镭的同位素共有25个，质量数206～230，其中^{223}Ra（AcX）、^{224}Ra（ThX）、^{226}（Ra）和^{228}Ra（$MsTh_1$）是4个天然放射性核素。习惯上所说的镭指的是镭的最重要核素^{226}Ra，它的半衰期长达1600a，是^{238}U的衰变子体。^{228}Ra是^{232}Th的衰变子体，它的子体^{228}Ac是锕的示踪剂。^{224}Ra是^{232}Th的另一个衰变子体，用反冲法可以方便地获得纯的^{224}Ra，它是^{212}Pb（ThB）和^{212}Bi（ThC）的母体核素。

新制备的镭具有银白色金属光泽，熔点700℃，密度5.5g/cm³，体心立方晶格。镭原子的外层电子构型为$6s^26p^67s^2$，属周期表ⅡA族元素，氧化态+2，化学性质活泼。金属镭暴露在空气中迅速生成氧化物和氮化物，与水反应生成氢氧化镭。新制备的镭盐呈白色，放置后因受辐照而变色（例如溴化镭变棕、氯化镭变淡黄）。镭化合物与空气接触，发出氮分子被α粒子激发产生的兰色荧光。在镭的水溶液中，水分子被辐照分解每天放出$13cm^3/gRa$气体[13]。

所有镭盐都与相应的钡盐同晶。除碳酸镭和氢氧化镭外，镭盐在水中的溶解度均较相应的钡盐小。由于钡和镭的性质十分相似，常用钡作微量镭的载体。

镭是铀工业的副产物。用硫酸从沥青铀矿浸出铀时，镭以硫酸盐形式存在于矿渣中。中国研究出一种新的提铀流程，系用硝酸将铀和镭一起浸出。在浸出液中加入铅载体和硫酸，使硫酸铅（钡、镭）沉淀。用乙二胺四乙酸碱性溶液溶解沉淀，经选择沉淀除铅后，通过阳离子交换柱分离，得到纯度95%以上的镭盐[14]。金属镭可由汞阴极电解氯化镭水溶液的方法制得。

镭曾经在医学上广泛用于治疗各种癌症。工业上用于制造发光涂料（镭盐加铜活化的ZnS磷光体粉末），以及制成Ra-Be中子源、Ra标准源等。

50年代后，原子核反应堆生产的人工放射性核素不仅品种多，而且性能良好，价格低廉，因而使镭的重要性和应用价值大为降低。但镭仍然是重要的放射性标准物质。

镭的毒性很大，它能取代钙而在骨骼内浓集。急性中毒时，会造成骨髓的损伤以及造血组织的严重破坏等；

慢性中毒时，可引起骨肿瘤和白血病。镭 226 在人体内的最大容许积存量为 3.7×10^{3}Bq，在露天水源中的限制浓度为 1.1Bq/L，在放射性工业场所空气中的最大容许浓度为 1.1×10^{-3}Bq/L。

6.6. 氡

在三个天然放射系里，都存在着一种气体放射性元素。1900 年 F. Dorn 和 E。Rutherford 从钍盐和镭盐中分离出了放射性气体；并对它的化学性质和光谱线进行了研究，确定它是惰性气体。由于它是 Ra 的衰变子体，称它为镭射气即氡 (Rn)[15,16]。

已知氡的同位素有 27 个，质量数从 200～226。在三个天然放射系中，镭的衰变子体都是氡的天然放射性同位素^{219}Rn (An)、^{220}Rn (Tn) 和^{222}Rn (Rn)，它们都是 α 放射体，半衰期分别为 3.96s、55.6s 和 3.82d，其中以^{222}Rn 的半衰期最长，应用较多。早期医学上曾经将氡密封在细玻璃管中做成氡管，用作放射性治疗的放射源。

氡是无色的放射性气体，属于周期表零族，是已知惰性气体中最重的一个，没有稳定核素。固体氡具有天蓝色的钻石光泽，熔点为－71℃，沸点－61.8℃。氡原子的外层电子构型为 $6s^26p^6$，化学性质极不活泼，氡分子由单原子组成。它在水中的溶解度不大，易溶于煤油、甲苯、二硫化碳等有机溶剂中。氡易为橡胶、活性炭、硅胶等吸附，加热至 350℃时，又可解吸下来，这个特性常用于分离出氡。

至今已制得的氡化合物仅氟化氡 RnF_2，它比氙的相应化合物更稳定而不易挥发。

^{222}Rn 属中毒性核素，可损伤肾脏或引起肺癌。在铀矿区和工厂等地方必须加强对氡污染的监测和空气的净化。有人测得，地震前地下水中的氡含量可能产生突变，因而对氡本底的监测将受到更大的重视。

6.7. 钋

钋是 1898 年居里夫妇从铀矿中发现的第一个天然放射性元素，当时得到的是^{238}U 的连续衰变子体^{210}Po(见图 5)。在三个天然放射系里都有钋的同位素存在。它是氡的衰变子体，通常从镭盐中分离获得钋，但现在大量的钋是用人工核反应制得的：

$$^{209}\mathrm{Bi}\ (n,\ \gamma)\ ^{210}\mathrm{Bi}\xrightarrow{\beta^-}{}^{210}\mathrm{Po}$$

钋广泛用作 Po-Be 中子源和易于制备的纯 α 标准放射源。

已知钋的同位素有 26 个，质量数从 193～218。天然放射系里存在着 7 个放射性同位素，其中半衰期最长的是^{210}Po ($t_{1/2}$为 138.4d)。而钋的其它同位素都是通过人工核反应制备得到的。

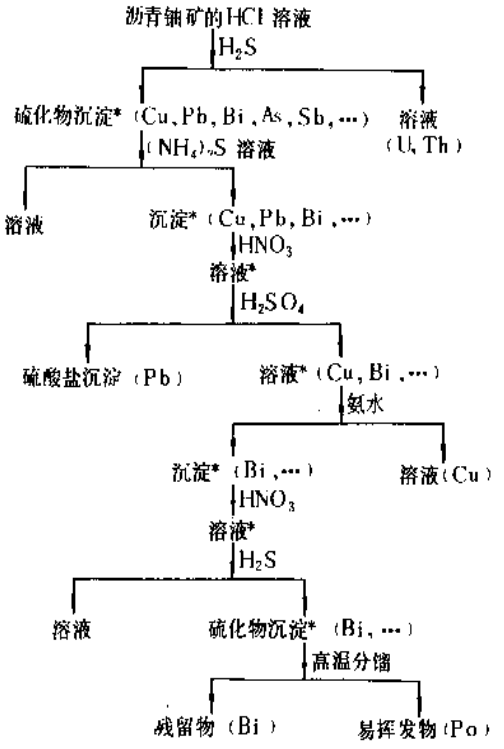


图 5　发现钋的放射化学分离程序

* 表示放射性

钋是略带黄色的银白色软金属，在暗处会发光。它属周期表 ⅥA 族，化学性质与同族元素碲相似；亦与另一和邻元素铋部分相似。金属钋的计算密度为 9.32g/cm^3，它有两种同素异形体，低温时是立方体晶格结构的 α 体，高温时是菱形的 β 体。

钋的外层电子构型是 $6s^26p^4$，单质钋在温度 250℃时能与氧化合成 PoO_2。钋与浓硝酸作用强烈，但与稀硝酸作用缓慢。与盐酸作用生成 $PoCl_2$，但在自身 α 射线作用下，辐射氧化成 $PoCl_4$。与碱在 400～600℃熔融生成 Na_2Po 和 Na_2PoO_3。

在水溶液中，钋形成 Po^{2-}、Po^{2+}、PoO_3^{2-} 和 PoO_4^{2-} 状态，最稳定的氧化态是＋4。由于钋是强的 α 放射体，在溶液中会因辐射分解不断产生 H_2O_2 和 O_3，需注意避免安瓿瓶的爆炸。钋又是放射性元素中最容易形成胶体的元素。

6.8. 砹

在自然界里存在的砹有^{215}At、^{218}At 和^{219}At，它们分别是三个天然放射系里存在的短寿命衰变产物，存在量极少，在地壳中的原子百分含量只有 4×10^{-23}。砹的命名取自希腊文“不稳定”(astator)。

已知砹的同位素有 24 个，质量数从 196～219，其中大多数是用不同能量 α 粒子轰击铋靶制得的。

砹属周期表ⅦA族，具有$6s^26p^5$外层电子构型，是已知的最后一个卤族元素。由于砹的同位素半衰期短，且量极少，因此大多数砹的物理性质是由它的同族卤元素外推得到的。

砹的化学性质和碘相似，又和相邻元素钋相似，所以砹同时具有金属和非金属的性质[18,19]。

砹易挥发，在室温下也会升华，但比碘挥发得慢些，利用这个性质可以达到与Bi、Po等分离。砹在Au、Ag和Pt表面上却不易挥发，在真空中325℃时，砹蒸气仍可凝集到Pt和Ag表面。室温时砹能沉积在Au表面上，但不能沉积在Cu、Ni和Al的表面上。单质砹与碘相似，易溶于非极性有机溶剂中，以I_2为载体，很容易被CCl_4或$CHCl_3$萃取。

已知砹有－1、0、＋1、＋5和＋7五个氧化态。在水溶液中，单质砹易于被还原剂SO_2或Zn还原成At^-离子。定量分离得到的砹可用液体闪烁器或α谱仪测量放射性。

6.9. 钫

法国人M. Perey于1939年首次从铀矿中分离得到了87号元素的一个核素^{223}Fr(AcK)，它是β^-放射体，半衰期21.8min。在锕铀系中，^{227}Ac主要进行β^-衰变，但有1.4%进行α衰变，它的衰变产物就是AcK(^{223}Fr)。新元素被命名为钫(Francium)，以纪念发现者的祖国。

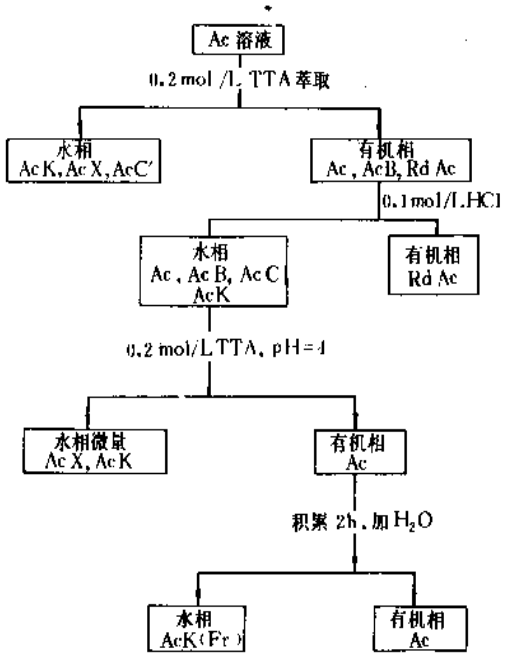


图6 TTA萃取法分离制备钫(AcK)

由于^{227}Ac的主要β^-衰变形式生成^{227}Th(RdAc)，它经α衰变生成^{223}Ra(AcX)。因此与Ac同时共存的放射性核素除^{223}Fr外，还有^{227}Th、^{223}Ra和Po、Bi、Pb的放射性同位素。从Ac中分离制备Fr首先要使Ac与其它各种衰变产物分离，可使用氢氧化物沉淀法、碳酸盐沉淀法、TTA或TBP萃取法。然后Ac中积累^{223}Fr，大约经2h，生成的^{223}Fr接近于平衡量，再分离出Fr。图6是TTA萃取法分离制备Fr(AcK)的流程示意图。

已知钫的同位素有27个，质量数从203～229。已知在铀矿中约7.7×10^{14}个^{235}U原子，或3×10^{18}个天然铀原子中含有1个^{223}Fr原子，可见含量之微和寻找之难。后来从钍系里又找到另一个同位素^{224}Fr，它是^{228}Ac($MsTh_2$)的α分支衰变子体，属β^-放射体，半衰期2.67min。钫的其它同位素都是通过人工核反应制得的[20]。

钫属于周期表ⅠA族元素，外层电子构型为$7s^1$，具有典型的碱金属性质。在20℃时密度为2.48g/cm³，熔点283℃，仅具有特征的＋1氧化态。钫同其它碱金属元素一样，它的大多数化合物如氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、氟化物、硫化物或铬酸盐等都是水溶性的。这有利于用净化载体使钫与其它族金属元素分离，但又使钫难于找到合适的载体。仅有少数化合物如高氯酸铯、氯铂酸铯、硅钨酸铯、氯钽酸铯等可与钫呈同晶共沉淀载带下来。

6.10. 其它天然放射性元素

在自然界里，除了铀和钍具有长寿命的同位素并在自然界中长期存在外，还存在其它的天然放射性核素。从来源而言有两类：一类是具有长寿命的放射性核素，它们在地球形成的时候(约4.5×10^9a前)就已经存在。由于它们的半衰期很长，因此至今残存下来，如表2所示；若干天然放射性核素本身的半衰期虽然不长，但它们作为与铀、钍达成平衡的子体也能与母体共存下来，如三个天然放射系中原子序数小于84的那些元素的放射性同位素。

另一类天然放射性核素是由自然界中进行着的核反应过程不断形成的。例如放射性核素^3H和^{14}C，就是宇宙射线与大气作用引起核反应的产物[21,22]。具有高能量的宇宙射线与氧核相互作用，使氧核散裂并释放出快中子，这些快中子作用于^2H、^3He核引起核反应：

$$^2H\ (n,\ p)^3H$$
$$^3He\ (n,\ p)^3H$$

宇宙射线产生的中子作用于^{14}N核引起的另一类核反应为：

$$^{14}N\ (n,\ p)^{14}C$$

生成的具有反冲能量的^{14}C再与O_2作用生成放射性气体$^{14}CO_2$。^3H($t_{1/2}$为12.33a)和^{14}C($t_{1/2}$为5730a)相对于地球年龄来说半衰期短得多，但是由于不断地发生核反应，因此在自然界中始终存在着^3H和^{14}C。

可以认为在一百年范围内，宇宙射线的强度是不变的。而形成的^{3}H和^{14}C又以恒定的速率衰变，因此在大自然中的^{3}H和^{14}C含量基本上是恒定的。这样，大气圈内的^{3}H和^{14}C经过生物循环再进入生物圈之中。

由于地球物质中进行着类似中子俘获的核反应，也产生了极少量的某些放射性核素，如^{237}Np($t_{1/2}$为 2.14×10^{6}a)和^{244}Pu($t_{1/2}$为 8.26×10^{7}a)等。

7. 天然放射性核素的提取和应用

继发现铀的天然放射性之后，人们又陆续发现^{235}U的裂变现象和链式反应，而^{235}U的分离提取也获得成功，从此揭开了利用原子核能的序幕。可以说，天然放射性核素的生产和应用已构成核工业的重要基础。

获得放射性核素有两种途径：一种是从天然放射性物质（如铀矿或钍矿）中提取；另一种是通过核反应或核裂变来制备。从天然产物中提取放射性核素只限于 81 号元素（Tl）至 92 号元素（U）间的少数几种核素，周期表中绝大多数元素的放射性同位素需采用核反应的方法才能获得。

实际可用的核裂变燃料有^{235}U、^{239}Pu和^{233}U。其中^{239}Pu和^{233}U可在反应堆中以^{238}U、^{232}Th为原料生产。天然铀是最基本的核燃料，1989 年世界铀生产量达 4.5×10^{4}t U_3O_8。

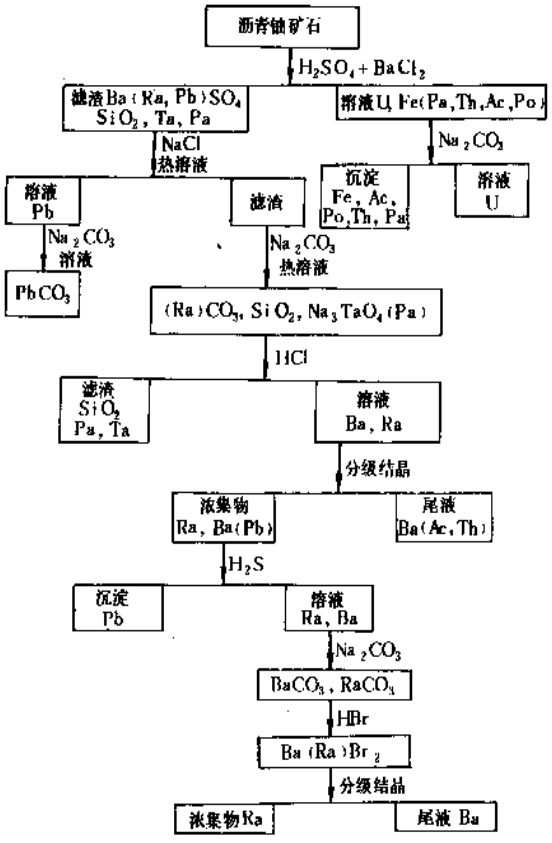


图 7　从铀矿中提取镭的程序

从沥青铀矿中提取铀，要经过矿石开采、水冶、精制、浓缩等一系列复杂的加工过程[23]（见铀和铀化合物）。浓缩铀的生产目前采用气体扩散法。气体离心法、激光分离法、化学交换法等正在发展中。浓缩铀生产是核工业极其重要的组成部分。

直接从铀矿石中提取的除^{238}U和^{235}U以外，还可提取^{226}Ra、^{228}Ra或^{231}Pa等天然放射性核素，图 7 表示居里夫人（M. Curie）从铀矿中提取少量镭的程序。它以钡作镭的载体进行碳酸盐共沉淀，用盐酸溶解后经第一次分级结晶制得粗产品。将粗产品（含 Ra 浓集物）溶解，通硫化氢以除去共沉淀的铅离子，再沉淀出 Ba(Ra)CO_3。用溴化物分级结晶，或用离子交换、萃取法分离镭和钡，从而制得纯镭产品。另外，^{232}Th则是从独居石等矿中进行提取的。

天然放射系的短寿命子体核素可从长寿命的放射性核素中，每隔一定时间通过不同方法分离得到。例如，从母体核素^{238}U中提取 UX_1(^{234}Th)，是将含平衡量 UX_1的硝酸铀酰溶液流经离子交换色层柱，用 0.5mol/LHCl 溶液洗脱铀酰离子后，再以 4mol/LHCl 解吸 UX_1，并使其与 Fe(OH)$_3$共沉淀而得。作为示踪剂的 RaD(^{210}Pb)、RaE(^{210}Bi)、RaF(^{210}Po)主要来源于放射性治疗后的废氡管（氡已全部衰变了的氡管），将含氡的安瓿捣碎与稀硝酸煮沸而得。与 RaD 平衡相应的 RaF(^{210}Po，$t_{1/2}$为 138.4d)约需 3a 的聚积，实际上经 4～6 月可从 RaD(^{210}Pb，$t_{1/2}$为 22.3a)溶液中周期性地提取示踪量钋(^{210}Po)，然后以电化学自沉积法使它从 RaD、RaE 中选择性地分离出来。可进行提取的子体核素见表 3。

表 3　从长寿命天然放射性核素提取的子体核素

核素	历史名称	半衰期	使用的母体核素
^{207}Tl	AcC″	4.77min	^{227}Ac
^{210}Pb	RaD	22.3a	^{226}Ra
^{212}Pb	ThB	10.64h	^{228}Th
^{210}Bi	RaE	5.013d	^{226}Ra
^{211}Bi	AcC	2.14min	^{227}Ac
^{212}Bi	ThC	60.6min	^{228}Th
^{210}Po	RaF	138.4d	^{226}Ra
^{222}Rn	Rn	3.82d	^{226}Ra
^{223}Fr	AcK	21.8min	^{227}Ac
^{227}Ac	Ac	21.77a	^{231}Pa
^{228}Ra	$MsTh_1$	5.75a	^{232}Th
^{228}Ac	$MsTh_2$	6.13h	^{228}Ra
^{228}Th	RdTh	1.913a	^{228}Ra
^{234}Th	UX_1	24.1d	^{238}U
^{234}Pa	UZ	6.70h	^{238}U
^{234m}Pa	UX_2	1.17min	^{238}U

天然放射性核素有着十分重要的用途。除上述核燃

料铀等在核能工业（包括核武器、核电站、核动力潜艇等方面）中的重要地位以外，由于放射性核素能够放出具有穿透性而易于探测的射线，使得它们在化学、生物学、医学及工农业等领域都有不同的广泛应用。利用某些长寿命天然放射性核素测定地质和天体样品年代是一种重要的应用。在开展放射化学和核物理研究的同时，相应地推动着放射医学或核医学、放射生物学、放射生态学及核电子学的发展。

自然界存在的放射性核素或同位素只有数十种，更多的放射性核素是经由原子核反应堆或粒子加速器人工制成的。目前世界各国的放射性同位素工业还在发展，它们多方面的应用也在继续深入和扩展（见同位素；放射性药物；放射性示踪物）。

8. 放射性核素测定年代

在地质年代里，长寿命母核和衰变产物之间建立起了放射性长期平衡，即（10）式成立。换言之，它们的原子数与半衰期的关系如（9）式的展开式所示：

$$\frac{N_1}{t_{1/2}\ (1)}=\frac{N_2}{t_{1/2}\ (2)}=\frac{N_3}{t_{1/2}\ (3)}=\cdots$$

根据此式，可以准确测得长寿命核的半衰期 $t_{1/2}$ 或衰变常数 λ。

放射性衰变是自然界的一个“时钟”。用放射性衰变来定年代已成了地质年代学中最重要的科学方法。它从根本上改变了人们对地球历史的观念。

E. Rutherford 首先提出，α 衰变必然会使铀矿中的氦逐渐增加，因此，铀矿中的氦含量可用来测定从该矿固化以来所经历的时间，即矿物年龄。

现已发展了用天然放射性核素的各种年代测定方法，这些方法的基本原理都一样，即假设在 $t=0$ 时（例如矿物的固化时刻），在样品中存在着衰变常数为 λ 的放射性母体，其原子数目为 P_0；而稳定子体的原子数目为 D_0，则在 t 时刻母体及子体的原子数目分别为：

$$P_t=P_0e^{-\lambda t} \tag{13}$$

及

$$D_t=D_0+\ (P_0-P_t)\ =D_0+P_t\ (e^{\lambda t}-1) \tag{14}$$

上述衰变方程成立的条件是：母体及子体只有衰变关系而不会通过其它过程增减，即样品处于一个封闭体系中。解得：

$$t=\frac{1}{\lambda}\ln\frac{P_t+D_t-D_0}{P_t}=\frac{1}{\lambda}\ln\left(1+\frac{D_t-D_0}{P_t}\right) \tag{15}$$

若 D_0 取为零（矿物在其固化时的氦含量通常为零），为确定 t 值，只需测量子体与母体原子数目之比值（D_t/P_t）及母体的衰变常数。如果 $t=0$ 时子体原子已经存在（即 $D_0\neq0$），则尚需其它一些数据。

下面简要讨论地质年代学中基于放射性的一些重要方法[24~28]。

8.1. 铀-氦法

每一个 ^{238}U 原子的衰变链中，在约 10^9a 中产生 8 个 α 粒子（见图 4）。起初，由此产生的氦原子就截聚在含铀岩石的内部。在铀含量低、亦即在氦压低的抗渗透岩石内，放射成因的氦可能在岩石的寿命期间一直保留在岩石中。这样便可用氦量定出该矿形成以来已衰变的铀之百分数。由于岩石中的钍也是一个氦源，即每个钍核衰变链产生 6 个 α 粒子，因此钍必须考虑在内。现已有很灵敏的分析氦、铀和钍的方法，可用来测定岩石中含量低达 1ppm 的铀、钍及其平衡量的氦。铀-氦法是基于放射性衰变的第一个年代测定方法[24]，但由于在地质年代中氦有泄漏，所以这种方法并不十分可靠。U-He 年龄一般只能作为下限值。

8.2. 铀-钍-铅法

铅的同位素 ^{206}Pb、^{207}Pb 和 ^{208}Pb 是三个放射衰变系的最终稳定产物（见图 4 中的 Pb 列），因此在铀矿和钍矿中，这些铅同位素的量可用来定量得出自矿成为封闭系统以来所经历的时间。由质谱法测得非放射成因核 ^{204}Pb 的量，可推算出在 $t=0$ 时铅的其它同位素的量 D_0，对 ^{238}U-^{206}Pb 体系，有

$$t=\frac{1}{\lambda_8}\ln\left(1+\frac{^{206}Pb-{}^{206}Pb_0}{^{238}U}\right) \tag{16}$$

式中 λ_8——^{238}U 的衰变常数。

上式下标 t 已略去，右边分数部分的分子和分母都除以 ^{204}Pb 后，得

$$t=\frac{1}{\lambda_8}\ln\left[1+\frac{^{206}Pb/^{204}Pb-\ (^{206}Pb/^{204}Pb)_0}{^{238}U/^{204}Pb}\right]$$

对 ^{235}U-^{207}Pb 和 ^{232}Th-^{208}Pb 体系。可写出类似的方程式，只要将衰变常数 λ_8 分别改为 λ_5 或 λ_2 即可。铅的同位素比值由质谱法测得，而铀、钍和铅的浓度则常用同位素稀释法测定。$t=0$ 时铅同位素之比值或取普通（非放射成因的）铅的比值，或取年龄大致与待研究矿石相同的纯铅矿（方铅矿）中铅的比值。

与氦的丢失相比，铅、铀或钍自矿石固化以来发生增加或丢失的可能性要小得多。

8.3. 铅同位素比值

不含非放射成因的铅（即无 ^{204}Pb）的铀矿石年龄，可直接通过测放射系的最终稳定同位素 ^{206}Pb 与 ^{207}Pb 之比值来定出[28]。当 $D_0=0$ 时，

$$^{206}Pb = {}^{238}U\ (e^{\lambda_{238}t}-1)$$
$$^{207}Pb = {}^{235}U\ (e^{\lambda_{235}t}-1)$$

两式相除，得：

$$\frac{^{206}Pb}{^{207}Pb}=\frac{^{238}U\ (e^{\lambda_{238}t}-1)}{^{235}U\ (e^{\lambda_{235}t}-1)} \qquad (17)$$

式中，$^{238}U/^{235}U=137.8$，即目前的丰度比值。因为铅的丰度比值可以定得很准，所以$^{206}Pb/^{207}Pb$法为含有铀矿的古老岩石（$\gg 10^8$a）提供了一个极好的年龄标度。由于只需测定同位素丰度的比值，故该法免除了在U-Pb和Th-Pb法所需的化学分析中固有的一些实验误差。

8.4. 铷-锶法

^{87}Pb（$t_{1/2}$为4.80×10^{10}a）的寿命与地球的年龄有相同的数量级，基于它衰变为^{87}Sr的年龄测定法已得到广泛应用，也是最可靠的方法之一[25]。现将衰变方程的两边都除以非放射成因的^{86}Sr的原子数目，得

$$\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}=\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0+\frac{^{87}Pb}{^{86}Sr}\ (e^{\lambda t}-1) \qquad (18)$$

式中的$^{87}Sr^{86}Sr$比值用质谱法测定，而铷和锶这两种元素的浓度（为估算$^{87}Rb/^{86}Sr$所需）通常由同位素稀释法或X射线荧光法测得。假定待测体系对铷和锶是封闭的，就可解得t。本法从月岩、月壤样品测得的月球年龄为4.6×10^{10}a，与地球同龄。

8.5. 钾-氩法

大约从1950年以来，广泛利用^{40}K（$t_{1/2}$为1.277×10^9a）通过EC衰变到^{40}Ar（占^{40}K衰变的10.7%）这一过程，测定地球矿样、岩石、陨石以及月球样品的年龄[29]。这种方法的适用条件仍是从待测的固化或变质年代以后，该体系对钾和氩是封闭的。^{40}Ar用同位素稀释法分析，而^{40}K的分析可从原子吸收光谱法、中子活化法或同位素稀释法之中选用一种。通常用真空熔融法使得样品释出氩，并加入已知量的同位素纯^{38}Ar或高浓^{38}Ar作为稀释剂，氩经纯化后，用质谱法测定$^{40}Ar/^{38}Ar$及$^{38}Ar/^{36}Ar$同位素比值。前一个比值用来求得^{40}Ar的量，后一个比值用于推算出样品中存在的大气氩的污染量。在样品中存在的非放射成因的^{40}Ar不一定全部出自现代大气中氩的污染（大气中^{40}Ar与^{36}Ar之比为295.5），因此，常可作出K-Ar等时线，所依据的方程式是

$$\frac{^{40}Ar}{^{36}Ar}=\left(\frac{^{40}Ar}{^{36}Ar}\right)_0+f\frac{^{40}K}{^{36}Ar}\ (e^{\lambda t}-1) \qquad (19)$$

式中　f是^{40}K衰变为^{40}Ar的分支比。在$^{40}Ar/^{36}Ar$对$^{40}K/^{36}Ar$图上的等时线是一条斜率为$f\ (e^{\lambda t}-1)$、截距为$(^{40}Ar/^{36}Ar)_0$的直线，由此可求得岩样的年龄。顺便提及的是，上述应用^{40}K的EC衰变，而不是^{40}K的主要衰变分支（通过β^-衰变为^{40}Ca），这是因为钙是一个普遍存在的元素，且^{40}Ca是含钙化合物中丰度最高的同位素，因而不利于分析测定。

8.6. 裂变径迹法

因^{238}U自发裂变的半衰期为8×10^{15}a，其相应的自发裂变速率为7×10^{-3}Bq/g（0.42dpm/g）致使所有含铀的矿物的样品中均存在裂变径迹，即铀的裂变碎片、中子或重带电粒子在穿过路径上产生的辐射损伤，如样品晶格破坏、化学键断裂。这种辐射损伤区域的直径很小，仅约几十Å，可经蚀刻处理后在显微镜下观察到。

如果矿样的铀浓度已知为N_{238}，测出的自发裂变径迹的浓度为N_{sf}，矿样的年代可从下式进行计算：

$$N_{238}=\ (N_{238}+N_{sf})\ e^{-\lambda_{sf}t} \qquad (20)$$

这里，λ_{sf}是自发裂变衰变率。这是裂变径迹法测定矿物年代的基础。它正成为宇宙年代学、考古学和地质学的重要工具。对于远在太阳系形成之时，直到只有几十年这样一个巨大的时间间隔内样品的年代，都可以确定。

应用这种技术时，必须满足：

(1) 裂变径迹必须得到100%的保留。径迹由于时间或加热导致的陈化作用使测量结果产生误差。但自从晶体生成起，许多晶体的径迹一般不会暴露于过热之中，因而晶体中的径迹得到了保留。如果由于高温使径迹受到了陈化，此时径迹可用来测定产生陈化作用的时间。日本已将裂变径迹法用于标定从公元前300年到距今700年前的陶器年代。

(2) 在过去的年代内，铀浓度必须保持不变，并且也没有其它自发裂变衰变存在。尽管^{235}U自发裂变衰变的校正值很小（约只有1%），但是通过几种方法测定陨石样品时，人们发现，自发裂变径迹法测得的值偏高。因此可以推想，有些径迹是由于半衰期只有8.26×10^7a的^{244}Pu的自发裂变所产生的。在地球表面的样品中，没有Pu的裂变径迹。

一般说来，任何天然长寿命放射性核素的衰变都可用于年代测定。除了上述方法外，还有^{147}Sm-^{143}Nd法，与其它母子体系相比，Sm-Nd体系最不易受由变质作用引起的扰动，因而用此法确定结晶体年龄相当可靠。

用放射性年代法测得的许多年龄（如球粒陨石的年龄），最大的误差来源是半衰期的误差（尤其是^{40}K、^{87}Rb和^{147}Sm），因而应引起注意。

除了在自然界至今仍存活的初级长寿命放射性核素之外，还可利用它们的短寿命子体，例如^{230}Th（$t_{1/2}$为7.54×10^4a）和^{226}Ra（$t_{1/2}$为1600a）等次级天然放射性核素测定沉积物的年代。

8.7. 绝灭的放射性核素

从已绝灭的放射性核素留下的衰变产物，可以获得其它一些信息。这类已绝灭的核素的半衰期<<10^8a，在太阳系形成之初，它们也许是存在的，但此后已完全衰变掉了[30]。其中以^{129}I ($t_{1/2}$为 1.57×10^7a) 和^{244}Pu ($t_{1/2}$为 8.26×10^7a) 两种核素较有意义。

如果在某些体系（如陨石和岩石等）中找到这种已绝灭的放射性核素之一的衰变产物，便可认为从元素形成到待研究体系被隔离之间经历的时间，不能比已绝灭核素的半衰期长太多。J. H. Reynolds 首先观测到在某些陨石中^{129}Xe 的丰度异常地高，他将这种异常归因于一度存在的^{129}I 的衰变。后来又在许多陨石中发现了^{129}Xe 的过剩情形。此外，已经证实这种过剩总是与该陨石中的碘紧密相关的。为了显示这种关系，可用中子使样品活化，即将^{127}I 转化为^{128}I，再通过 β^-衰变到^{128}Xe，而^{129}Xe 俘获中子后产生^{130}Xe，然后逐步加热样品，并测定各馏分中的^{130}Xe/^{128}Xe 之比值。

为了从测得的^{129}Xe/^{127}I 比值推算由核合成到陨石开始保留氙的时间间隔，必须知道或假定在核合成中产生的^{129}I/^{127}I 之比，这一比值最高为 1，由此可定出待求的时间间隔之上限和下限。由于不知核合成过程是在一个长时间内或是几个短事件中进行的，因而影响推算的准确性。值得注意的是，实验数据表明所有已研究的球粒陨石都是在大体相同的时间内 (20×10^6a) 达到氙保留阶段的。

从^{129}Xe 数据导出的结论，一般可通过测量由^{244}Pu 自发裂变所产生的效应来进一步证实。在某些陨石包裹体中，发现比值中的^{132}Xe、^{134}Xe 和^{136}Xe 的丰度过剩与^{244}Pu 自发裂变产额相对应。在某些情况下，还发现了古老的裂片径迹，其数量比用铀裂变所能解释的大得多，因此归因于^{244}Pu 的裂变。

8.8. 放射性碳

一切有生命的有机物质，由于宇宙射线产生的^{14}C 而具有一定的放射性比活度，这个发现导致 W. Libby 开创了用^{14}C 测定生物体的年代。现在它已成为广泛测定含碳标本年龄的有效方法[27]。生物机体死亡以后，机体中的碳原子停止了与周围环境碳原子的交换过程，因此机体中的^{14}C 原子数将按它本身的半衰期 ($t_{1/2}$为 5730a) 而减少。这种年代测定法的方程式为：

$$S\ (\mathrm{dpm/g}) = 15e^{-0.693t/5730}$$

$$t=\frac{(\lg 15-\lg S)\ 5730}{0.301} \qquad (21)$$

式中 S——所测样品的放射性比活度，dpm/g；

t——所测样品的年龄，a；

e——自然对数底。

例如，所测样品的放射性比活度 S 为 1.67×10^{-3} Bq/g (0.1dpm/g)，求出的时间 t 为 41300a，这就是该样品从停止碳原子交换起到现在的时间。对于年代甚久的样品，只有特别仔细和采用非常精密的设备时，测量才能准确可靠。对于年代较短的样品，由于有较大的比活度，故可得到较准确的测量。

使用^{14}C 测定年代时，需考虑各种干扰因素，诸如生物体死亡之后，机体中的碳原子与周围存在的碳原子之间发生交换的可能性；大气中^{14}C 含量变化对放射性比活度测定的影响等。

^{14}C 年代测定法已用于许多重要年代的测定。测定结果使人们相信，部分北美大陆在 35000a 以前一直被大冰块覆盖，且用于木材和泥碳的测定结果表明，大冰块至少一直存在到 11000a 以前。在俄勒岗州的一个洞穴中找到几百双鞋，用此法测定结果表明，这些鞋至少有 9000a 的历史。这些研究还表明，北美大陆在覆盖的冰块消溶之后不久，有一定文化的部落已发展起来了。用分析动物骨头磷灰质中无机碳的方法可以确定，在亚利桑那州 11260a 之前有被猎人射杀的猛犸。应用^{14}C 年代测定法的另一个例子是对“死海卷轴圣经”(dead sea scrolls) 的研究，本法证明这些卷轴的年代比其它旧约全书要早 1000a。用^{14}C 法测定了中国旧石器时代晚期的著名遗址——北京周口店山顶洞人遗址的年龄，距今有 20000a 等等。

对于在某个地质时期内，宇宙辐射已经恒定的这一假设，可以通过^{14}C 年代法测定古物得到证实；而这些古物的年代还可以通过其它方法来确定。例如，通过数古树（如大红杉树）的年轮可以判定 4000a 之久的古树；从而整个几千年内宇宙辐射的变化情形，均能得到准确的测定。

8.9. 氚

卫星测量表明，地球接收太阳发射出的一些氚，但是自然界中找到的氚的数量远远大于来自太阳的氚量，它是由大气中的氮在快中子轰击下产生的，如：

$$n+{}^{14}\mathrm{N}\longrightarrow{}^{12}\mathrm{C}+{}^{3}\mathrm{H}$$

这个反应的产额约为每平方米地球表面积每秒钟可产生 2500 个氚原子，因此全球的积存量约为 3.5kg。氚在大气中的平均停留时间为 1.6a，而它的半衰期是 12.33a。

天然氢中氚的浓度是以 TU（氚单位）进行测量的，1TU 即为每10^{18}个^{1}H 原子中含 1 个^{3}H 原子，相应近似值为 1.18×10^{-2}Bq/$L_{(H_2O)}$ [7.1dpm/L (H_2O)]。1952 年以前，水中氚的浓度一般为 1～10TU，但是，随着氢弹试验的进行，大气中氚的含量急剧增加，以致到 1962 年年底

以前，生物体内与水中的氚含量增至 10^2～1.5×10^4TU 之间，大气中的氚含量高达 10^6TU；1968 年，大气中的氚含量降到 3×10^4TU。1977 年，欧洲雨水和地表水的氚含量约为 150TU（约为 1.85×10^2Bq/L 或 500pCi/L）；由于核电站的运行，莱茵（Rhine）河水的氚含量是欧洲地表水中氚含量的两倍。1961～1963 年期间，美国食品中的氚含量约为 6.67Bq/g (H_2) [400dpm/g (H_2)]，仍低于允许的生物学水平[约为 1.67×10^3Bq/g(10^5dpm/g)]。如果在将近一百年内不再在大气中进行氢弹试验的话，自然界中的氚含量能够恢复到试验前的水平。

与大气接触的水经常保持有可更新的氚，因此衰变速率与更新速率之间存在着一个平衡。这样，就可利用测定氚含量的方法，确定与大气隔绝的水或水溶液（如葡萄酒）密封存放的时间。

这种技术已用于测量湖水和海水的循环，以及大气中水的交换。其中的主要困难在于氚的浓度极低，不过氚的浓度可以利用同位素浓缩法加以提高，例如电解碱性溶液富集氚时，水相中的富集倍数为 100～1000。

氚可另见氚和氢。

9. 辐射防护与放射性废物处理

核能的开发和放射性核素的利用，无疑地给人类带来了巨大的利益。但它们的电离辐射（包括 α、β、γ 射线和中子流等）作用于人体，可能造成器官或组织的损伤（有急性损伤、慢性损伤或远期生物效应）。

跟相同重量或体积的一般毒物比较，放射性物质的毒性更大。它们在空气中的最大容许浓度通常限制在 10^{-14}～10^{-15}g/L 或者更小，而化学毒物汞、铅、铍的相应浓度限制为 10^{-8}～10^{-9}g/L；其次，它们不能象化学毒物可通过分解、络合或高温处理加以部分消除。这就更加显出放射性污染和危害的严重性。

为了有效地控制射线的危害作用，必须采取严密有效的防护措施[31]。对于外照射来说，需从辐射源的性质、用量、距离、操作时间和防护屏蔽等方面加以考虑，主要是针对穿透能力较强的 γ 射线、中子流以及高能 β 射线；对于内照射则需避免放射性物质、尤其是高比活度的 α 放射性核素从呼吸系统、消化系统或受创伤皮肤进入体内。每一位工作人员都必须模范地遵守国家制订的放射卫生防护标准，在设有安全剂量监测系统和良好通风设备的放射性工作场所（厂、矿企业和实验室）内操作放射性物质，并将照射剂量减少到最大容许剂量以下的尽可能低的水平。

摄入不同的放射性核素所表现出的危害程度是不一样的。按放射性核素在空气中的最大容许浓度或毒性大小，它们可分成四个组别。例如：^{210}Po、^{226}Ra、^{228}Ra、^{227}Ac、^{228}Th、^{230}Th、^{231}Pa 等属极毒组；天然铀、天然钍、^{129}I、^{210}Po、^{210}Bi 等属高毒组；^{89}Sr、^{90}Y 等许多放射性裂片核素属中毒组；^{3}H、^{14}C 等则属低毒组。

从 1958 年起，国际放射防护委员会（ICRP）陆续发表有关辐射防护原则、最大容许剂量（剂量当量限值）等研究报告供各国参考。国际原子能机构（IAEA）对放射性物质的使用保管和三废的处理，也有相应的建议。为了使人类免于或减少辐射危害、保护环境和促进原子能事业的发展，已建立起专门的辐射防护与监测机构。

对于放射性废水的处理，通常有静置法、稀释法、混凝沉淀法、蒸发浓缩法和离子交换法，近十几年来又发展了薄膜分离技术-电渗法、反渗析法，以及使用无机离子交换剂如蛭石、分子筛等。

放射性废气、粉尘和气溶胶，可根据它们的来源和性质的不同选用过滤法或吸附法，使空气净化后再经烟囱高空排放。

对于放射性固体废物，较妥当的处理办法是将其固化。例如经水泥固化或沥青固化后，再进行最终处置：投入深海；存入盐矿井中；贮存在 2000m 深与地下水隔绝的岩层内；或将高放废物射入太空，从而使之与生物圈完全隔绝。

参考文献

[1] Garner, C. S., "Radioactivity Applied to the Discovery and Investigation of the Newer Elements", in Wahl, A. C. et al. (eds), "Radioactivity Applied to Chemistry", Chapt. 7, pp. 179～243. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951.

[2] Hyde, E. K., Perlman, I., Seaborg, G. T., "Natural Radioactivity of the Heavy Elements" in "The Nuclear Properties of the Heavy Elements", vol. 2, Chapt. 3, pp. 409～576, Prentice-Hall, Inc., Englewood, Cliffs, N. J., 1964.

[3] Jancey, G. E. M. *Am. J. Phys.* **14**, 226 (1946).

[4] Soddy, F., *Ann. Repts. Prog. Chem.*, 1～17 (1905～1921).

[5] Kohman, T. P., "Natural Radioactivity" in Blatz, H. (ed.), "Radiation Hygiene Handbook", Chapt. 6, pp. 2～32, McGraw-Hill Inc., New York, 1959.

[6] 祝森主编，刘伯里审，《放射化学》，158 页，原子能出版社，北京，1985 年。

[7] 刘元方、江林根等，《无机化学丛书·第 16 卷·放射化学》，59～84 页，科学出版社，北京，1988 年。

[8] Bagnell, K. W., "Chemistry of the Rare Elements: Polonium-Actinium", Butterworths, London, 1957.

[9] Hyde, E. K., "The Radiochemistry of Thorium", NAS-NRC Publ. NS-3004, 1960.

[10] Kirby, H. W., "The Radiochemistry of Protactinium", NAS-NRC Publ. NS-3016, 1959.

[11] Brown, D., Maddock, A. G., "The Analytical Chemistry of Protactinium" in Elson, H. A. et al. (eds), "Progress

in Nuclear Energy, Ser. IX: Analytical Chemistry" Vol. 8, Part 1, Chapt. 1, pp. 1～47, Pergamon Press Inc., Oxford, UK, 1967.

[12] Hagemann, F. T., "The Chemistry of Actinium" in Seaborg. G. T. et al. (eds), "The Actinide Elements", Chapt. 2, pp. 14～44, McGraw-Hill, Inc., New York, 1954.

[13] Kirby, H. W., Salutsky, M. L., "The Radiochemistry of Radium" NAS-NRC Publ. NS-3057, 1964.

[14] 《中国大百科全书·化学 II》, 647～648 页, 中国大百科全书出版社, 北京, 1989 年。

[15] Momyer, F. F., "The Radiochemistry of the Rare Gases", NAS-NRC Publ. NS-3025, 1960.

[16] Sedlet, J., "Radon and Radium" in Kolthoff, I. M. et al. (eds), "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, vol. 4, pp. 219～366, Wiley-Interscience, New York, 1966.

[17] Figgins, P. E., "The Radiochemistry of Polonium", NAS-NRC Publ. NS-3037, 1961.

[18] Anders, E., *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **9**, 203 (1959).

[19] Appelman, E. H., "The Radiochemistry of Astatine", NAS-NRC Publ. NS-3012, 1960.

[20] Hyde, E. K., "The Radiochemistry of Francium", NAS-NRC Publ. NS-3003, 1960.

[21] Damon, P. E., Lerman, J. C., Long, A., *Ann. Rev. Earth. Plan. Sci.*, **6**, 457 (1979).

[22] Lal, D., Peters, B., "Cosmic Ray Produced Radioactivity in the Earth", in Handbuch der Physik, vol. 46, Part 2, pp. 551～612, Springer-Verlag, Berlin, 1967.

[23] 卢玉楷、马崇智、姚历农、金小海,《放射性核素概论》, 66～69 页, 科学出版社, 北京, 1987 年。

[24] Ku, T. L., *Ann. Rev. Earth Plan. Sci.*, **4**, 347 (1976).

[25] Faure, G., Powell, J. L., "Strontium Isotope Geology", Springer-Verlag, New York, 1972.

[26] Hamilton, E. I., Farquhar, R. M. (eds), "Radiometric Dating for Geologists", Wiley-Interscience, Chichester, UK, 1968.

[27] Libby, W. F., "Radiocarbon Dating", 2nd ed., University of Chicago Press, Chicago, 1955.

[28] Russell, R. D., Farquhar, R. M., "Lead Isotopes in Geology", Interscience Publishers, New York, 1960.

[29] Schaeffer, O. A., Zähringer, J. (eds), "Potassium-Argon Dating", Springer-Verlag, New York, 1966.

[30] Lee, T., "New Isotopic Clues to Solar System Formation", *Rev. Geophys. Space Phys.*, **17**, 1591 (1979).

[31] 唐任寰,《原子射线与防护》, 64～117 页, 陕西人民出版社, 西安, 1978 年。

基本参考文献

1. Friedlander, G., Kennedy, J. W., Macias, E. S., Miller, J. M., "Nuclear and Radiochemistry", 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.
2. Adams, J. A. S., Lowder, W. M. (eds), "The Natural Radiation Environment", University of Chicago Press, Chicago, 1964.
3. Gesell, T. F., Lowder, W. M. (eds), "Natural Radiation Environment III". vols. 1 and 2, Technical Information Center, U. S. DOE, Washington, D. C., 1980.
4. 唐任寰, 刘元方、张青莲、张志尧,《无机化学丛书·第 10 卷·锕系与锕系后元素》, 科学出版社, 北京, 1990 年。
5. Choppin, G. R., Rydberg, J., "Nuclear Chemistry Theory and Applications", Pergamon Press, New York, 1980.
6. Katz, J. J. Seaborg, G. T., Morss, L. R., "The Chemistry of the Actinide Elements" 2nd ed., Chapman and Hall Ltd., New York, London, 1986.
7. Gindler, J. E. 著, 向家忠译,《铀的物理和化学性质》, 原子能出版社, 北京, 1982 年。
8. Browne, E., Firestone, R. B., "Table of Radioactive Isotope", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986.

fangshexing shizongwu

放射性示踪物　Radioactive Tracers

唐任寰　北京大学技术物理系

1. **示踪法特性**…… 305
2. **放射性标记化合物的制备**…… 306
2.1. 化学合成标记法…… 307
2.1.1. ^{14}C 标记化合物 …… 307
2.1.2. ^{3}H 标记化合物 …… 307
2.2. 同位素交换标记法…… 307
2.2.1. 氚气曝射法…… 308
2.2.2. 液体内催化交换法…… 308
2.3. 生物合成标记法…… 308
2.4. 辐射合成标记法…… 308
3. **标记化合物的质量控制**…… 308
3.1. 物理鉴定…… 308
3.2. 化学鉴定…… 309
3.3. 生物鉴定…… 309
4. **应用**…… 309
4.1. 在化学中的应用…… 309
4.2. 在医学中的应用…… 310
4.3. 在工农业中的应用…… 310
5. **辐射防护与安全**…… 310
参考文献…… 310

放射性示踪物是添入化学、生物或物理系统中可探测的放射性物质，用于标记供研究的材料，以便追踪发生的过程、运行状况或研究物质在系统中的分布。它又称放射性示踪剂或指示剂。

1. 示踪法特性

放射性核素示踪法具有灵敏度高、便于射线探测和揭示原子、分子的运动规律等特点，因而被广泛应用。诸如平衡体系中的反应速度，有机化合物的分子重排，异构化机理等都只有用示踪原子法才能识别。在医学和生物学实验中，由于放射性物质用量可以少到生物剂量水平，不干扰体内生理过程及其平衡状态，此法不仅能定量测得代谢物质的转移和变化，而且可以确定组织器官中的定量分布及细胞水平的定位，因此被视为特别有效的研究手段。例如，目前最准确的化学方法很难测定出 10^{-12}g 水平，它相当于 37kBq (1μCi)^{32}P 的重量，或 6×10^{10} 个 P 原子，而用放射性测量则可检测至 $10^{-14}\sim10^{-18}$g水平。故放射分析测定比化学分析方法灵敏得多。

使用放射性示踪物包含两个假定[1]。

第一个假定是，同种元素的放射性同位素和稳定同位素具有完全相同的化学性质。例如，在碳化合物中以 ^{14}C取代 ^{12}C，不会引起化学键类型或强度上的变化，也不影响化合物的物理性质。但对于较轻的氢同位素 H-D-T 体系而言，由于原子量的倍数差异较大，例如 ^{3}H 是 ^{1}H 的 3 倍，^{2}H 是 ^{1}H 的 2 倍，使得它们的化学性质有显著不同，这种差异被称为同位素效应，此时应予以留意。

第二个假定是，同位素的放射性质不改变物理和化学的性质。标记的放射性化合物，由于它自身进行辐射分解，以及衰变形成子体，从而会使纯度受到影响，引起实验误差。但辐射自分解是与标记化合物吸收射线能量的效率及其放射性比活度有关，因此，在设计合理的示踪实验中，要注意合适的放射性比活度，或将标记分子稀释分散，不让其产生明显的辐射效应。

目前常用的放射性核素约有 200 多种，选择合适的核素作示踪原子需要考虑下列条件[2,3,4]：

(1) 半衰期　根据实验目的和周期长短挑选半衰期合适的放射性核素。医学上临床使用的大多是半衰期为几小时至十几天的放射性核素。随着测量技术和使用方法的发展，半衰期为几分钟的放射性核素，例如加速器生产的 ^{11}C，^{13}N 和 ^{15}O 等，也已开始在临床上使用。

(2) 辐射类型和能量　通常使用 β 和 γ 放射性核素，而不选用 α 放射体。β 放射性核素的优点是探测效率高，且易于防护。例如 ^{32}P ($E_\beta=1.709$MeV) 的 β 粒子能量很高，容易测量。对于能量较低的 ^{3}H ($E_\beta=$

0.0186MeV)，要用气流式正比计数器或液体闪烁计数器测量。如果射线必须穿过较厚的物质层才能到达探测器，则要选用γ放射性核素。医学上供脏器显像的γ照相机，常使用的放射性核素为^{99m}Tc (140keV)、^{111}In (173keV)、^{201}Tl (63～83keV) 等，它们均为低能γ射线，半衰期短，一次剂量可给 15～20mCi，致使信息量大，图像清晰。过去使用高能γ射线的脏器扫描仪已逐步被淘汰。另外，用于脏器扫描的放射性核素最好不放射或少放射β射线、内转换电子和俄歇电子，因为这些射线会增加病人的吸收剂量，而对临床诊断并不提供有用的信息。

(3) 放射性比活度　标记的放射性核素示踪剂在实验过程中往往为稳定同位素化合物所稀释。因此原始的放射性比活度必须足够高，才能使稀释后的试样满足测量的要求。一般是根据实验过程中被同位素稀释的倍数，以及在最后分离出试样的量和测量效率等因素，选择适当的放射性比活度，使最后测出的放射性活度至少超过其本底。在实验中，各种因素之间的关系可用下式表示：

$$\frac{A \cdot C \cdot K}{D} > B$$

式中　A——原始放射性比活度；

C——原始放射性核素示踪剂用量；

K——探测效率；

D——放射性核素稀释倍数；

B——本底计数率。

由上式可见，若原始放射性的比活度A大，且用探测效率高、本底计数低的计数器进行测量，则允许提高稀释倍数。但是由于生产上的原因以及保证人员安全起见，A值也不能过高，而要有一定的限制。

(4) 放射性核素的纯度　在放射性核素生产过程中，由于副反应或靶物质中存在的杂质，致使放射性不纯。这样常会影响实验结果，甚至导致错误的结论。在医疗上放射性杂质将会增加病人的吸收剂量，也可能影响诊断和治疗效果。所以在使用放射性示踪剂前，要注意核素的放射性纯度和放射化学纯度是否符合要求，必要时需先行提纯。

(5) 放射性核素的毒性　在可能情况下应尽量使用低毒性的放射性核素。如^{90}Sr是高毒类放射性核素，而^{85}Sr和^{89}Sr属于中毒类，为了使用人员的健康，应尽量避免使用高毒放射性核素^{90}Sr，而使用^{85}Sr或^{89}Sr。医用放射性核素多数要进入人体内部，因此要求进入人体的放射性核素及其衰变物、载体或其它加入物对人体均无害。若有毒性，则必须严格控制在对人体无害的用量范围内。

在选择医用放射性核素时，除要考虑上述因素外，还需注意选择具有较短的生物半减期。即放射性核素进入体内后，其浓度不仅随放射性原子核的衰变而减少，而且还由于机体新陈代谢和自然排泄，有一部分放射性核素能排出体外。生物半减期是指放射性核素进入机体后，其浓度单纯由于生物生理过程减少到原来的一半所需的时间。生物半减期短，即进入体内后容易排出体外。有些放射性核素虽有较长的半衰期，但其生物半减期很短，也可以供临床使用。

常用的放射性示踪核素有^{14}C，^{3}H，^{35}S，^{32}P，^{125}I，^{75}Se和^{57}Co，部分性质参见表1。许多标记化合物都是以^{14}C和^{3}H为基础制取的。迄今作为商品出售的放射性标记化合物已达1000多种，其中^{14}C标记化合物约600种，^{3}H标记化合物300余种，^{125}I和^{131}I标记的有100多种。

2. 放射性标记化合物的制备

放射性标记化合物指由放射性核素取代化合物分子中的一个或几个原子(或基团)，使之易于识别并可用作示踪剂的物质。目前在有机化学、药物学和生物化学等领域中，广泛使用放射性标记有机化合物作示踪研究。

根据被研究化合物的结构、性质以及不同的放射性核素原料，有下列几种常用的标记方法[5,6,7]。

表1　最常用放射性示踪核素的特性

核素	CAS登录号	半衰期 $t_{1/2}$	放射性比活度 Bq/m mol①	射线能量，MeV 和百分比，%	衰变产物	生物半减期 $t_{1/2}$，d
^{14}C	[14762-75-5]	5.73×10^{3}a	2.38×10^{10}	0.156β^-，100	^{14}N	10
^{3}H	[10028-17-8]	12.3a	1.1×10^{12}	0.018β^-，100	^{3}He	12
^{35}S	[15117-53-0]	86.7d	5.2×10^{13}	0.17β^-，100	^{35}Cl	90
^{32}P	[14596-37-3]	14.3d	3.6×10^{14}	1.70β^-，100	^{32}S	257
^{125}I	[14158-31-7]	60.2d	7.86×10^{13}	0.03β^-，90 0.027X射线 0.035γ，7	^{125}Te	138

① 1Ci=3.7×10^{10}Bq。

2.1. 化学合成标记法

在制取标记化合物时，应设法将核素引入到稳定的结构位置上。例如在水溶液中，—COOH，—OH，—NH_2和═NH 基团上结合的 H 原子是不牢固的，它们易与水中的 H 进行交换，若把^3H引入上述基团中 H 的位置上，就失去了标记作用。合成步骤应尽量简单、快速，为充分利用示踪核素和减少操作人员的辐射危害，尽可能在合成的最后步骤加入示踪核素。

2.1.1. ^{14}C 标记化合物

主要原料是由反应堆提供的$Ba^{14}CO_3$。由它可制得$^{14}CO_2$、$K^{14}CN$、$Ba^{14}C_2$、$H^{14}COOH$和$^{14}CH_3OH$等中间化合物，然后再合成各种标记有机化合物，常见反应有

(1) $^{14}CO_2$的反应　$^{14}CO_2$与格氏试剂反应可制备各种^{14}C标记的羧酸及其衍生物，例如：

$$^{14}CO_2+RMgX\longrightarrow R^{14}COOMgX\xrightarrow{水解}R^{14}COOH+Mg(OH)X$$

R 的组成根据需要选定，进而合成多种定位标记化合物。这一合成途径，常用于制备脂肪酸、甘油酯、氨基酸、激素及生物碱类的标记化合物。

(2) $K^{14}CN$的反应　将$Ba^{14}CO_3$还原成$K^{14}CN$，再与有机卤化物发生取代反应，或与醛分子中的羰基进行加成反应，得到含^{14}C原子的中间化合物。中间化合物经水解、氨解或还原等一系列反应，可合成^{14}C标记的羧酸、胺类化合物、氨基酸、嘌呤及嘧啶类的标记化合物。$K^{14}CN$对合成标记糖类化合物尤为重要，是^{14}C标记糖类化合物合成的主要原料。例如：

$$K^{14}CN+ClCH_2COOH\longrightarrow N^{14}CCH_2COOK\xrightarrow[NH_3,\ KOH]{H_2,\ Ni}$$

$NH_2\ {}^{14}CH_2CH_2COOH$

β-丙氨酸-3-^{14}C

(3) $Ba^{14}C_2$的反应　用$Ba^{14}C_2$先制成乙炔$^{14}CH{\equiv}{}^{14}CH$，再由它合成其它重要的有机化合物。如 1,2-^{14}C乙醇的合成：

$$Ba^{14}C_2\xrightarrow{H_2O}H^{14}C{\equiv}{}^{14}CH\longrightarrow H_2{}^{14}C{=}{}^{14}CH_2\xrightarrow{HClO}$$

$$Cl^{14}CH_2{}^{14}CH_2OH\xrightarrow{KOH}{}^{14}CH_2{-}{}^{14}CH_2\ (\text{环氧乙烷})$$

$$\xrightarrow{LiAlH_4}{}^{14}CH_3{}^{14}CH_2OH$$

(4) $H^{14}COOH$的反应　由^{14}C标记的甲酸可以合成氨基酸、嘌呤及其它标记有机化合物。

2.1.2. ^3H 标记化合物

原料是反应堆生产的氚气，以及由它制得的氚水。化学合成法是获得定位^3H标记化合物的唯一可靠和实用的方法。且对制备高比活度的产品特别有用。

(1) 不饱和化合物的催化还原法　将带有双键或三键的不饱和前身化合物，溶于适当的有机溶剂中，加入铂或钯作催化剂，在室温下搅拌，再通入氚气进行催化还原反应，使分子中引入^3H原子。其反应通式如下：

$$RCH{=}CH_2\xrightarrow{T_2}RCHTCH_2T$$

$$RC{\equiv}CH\xrightarrow{T_2}RCT{=}CHT$$

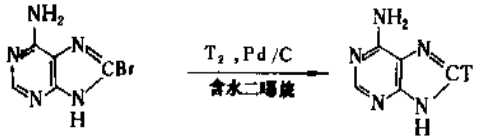
$$RC{\equiv}CH\xrightarrow{T_2}RCT_2CHT_2$$

式中 T 表示^3H原子；T_2指$^3H_2$分子，即氚气。

(2) 催化卤氚置换　在催化剂的存在下，用氚来置换化合物中的卤素原子，而制得氚标记化合物。其反应通式为：

$$RX+T_2\xrightarrow[碱性溶液]{催化剂}RT+TX$$

在与催化氚化相似的反应条件下，T(^3H)很容易与 Cl、Br、I 等卤素原子发生置换反应。上述反应中，有一半的氚生成 TX。它在体系中积累，使得催化剂中毒而使反应缓慢。因此，需用氢氧化钾-甲醇、三乙胺-二噁烷等碱性溶液，将反应所生成的 TX 中和。若反应体系不能有碱存在时，则需用以$CaCO_3$或炭粉为载体的铂或钯作催化剂。例如腺嘌呤-8-T 的合成，其反应途径如下：



腺嘌呤-8-T

对于尚无理想标记方法的肽和蛋白质而言，催化卤氚法是一种有效的标记途径。如有人以 3-碘酪氨酸为原料，由卤氚置换反应得到酪氨酸-3-T，再用它合成^3H标记的肽类激素。

2.2. 同位素交换标记法

利用两种不同分子中同一元素的同位素交换过程，把示踪原子引入欲标记的化合物分子上。同位素交换法是目前制备氚标记化合物的重要方法，它亦用于放射性碘、硫、磷标记化合物的合成。

本法的优点是简易可行，对复杂的或难以用化学合成法制备的标记化合物，具有实用意义。缺点是标记位置不易确定，产品的比活度低，副产品的种类和数量较多，造成对产品分离和纯化的困难。

同位素交换法常用于制备氚标记化合物，主要有以下几种途径。

2.2.1. 氚气曝射法（Wilzbach 法）

本法是将需标记的化合物，置于高比活度的氚气（氚气的丰度为98%）中，密封放置几天或数周。让氚与氢之间进行同位素交换而得到氚标记化合物。用此法曾标记了如秋水仙碱-^{3}H、喜树碱-^{3}H 等中草药中的有效成分。

一般情况下，氚与化合物分子结合的速度，每天只占体系中总氚量的1%左右，因此需要长时间曝射。同时也产生了许多辐射分解产物。在曝射过程中，引起多种副反应，副产品的放射性活度要比产品高10～100倍。副产品的性质往往又与产品相似，难以从产品中分出。

为了提高同位素交换速度，缩短曝射时间，降低产品中由辐射引起的杂质含量，可借助高频放电、微波放电、超声波、紫外或X射线照射等方法，使化合物与氚受到诱导激发和电离，从而提高同位素交换的速度。

改进后的曝射法，目前用于多肽、蛋白质以及一些结构复杂的有机化合物的标记。所得产品的比活度较气体曝射法高，并可保持标记的生物产品有较高的生物活性。例如用高频放电法，对胰液中的核酸酶进行了成功的标记。制备时间仅5～30min，而产品的比活度可达到4×10^{10}Bq/m mol，标记产物还保持原有的生物活性。

2.2.2. 液体内催化交换法

将醇、醛和酸等有机化合物溶于氚水中，这些分子中的某些氢原子（^{1}H）即与氚水中的^{3}H 发生交换，并很快达到平衡。若化合物不溶于水，用适当溶剂（分子中无不稳定的氢原子）使之溶解，同样可达到交换的目的。常用的催化剂是铂和钯。

溶液内催化交换法常用于制备芳香族、甾类、杂环类及生物碱的^{3}H 标记化合物。近年来对上述方法作了改进。用氚气取代氚水，以 Pt-C 作催化剂，溶液 pH 控制在7～10范围内，在室温下即可获得^{3}H 标记的产品。改进后的方法常用于制备氨基酸、含嘌呤基的核苷、核苷酸及糖类标记化合物。

对单糖或多糖类化合物、含苄基化合物，催化交换法还可制得定位的标记化合物。凡属还原糖类化合物，^{3}H 都标记在醛基位置；含苄基的化合物^{3}H 则标记在亚甲基上。

溶液内催化交换法的优点是简便、快速；氚与欲标记化合物的用量少，适用于标记稀有或昂贵的复杂化合物；产品的比活度高。

2.3. 生物合成标记法

生物合成法是利用动物、植物、酶和微生物等的生理代谢过程，在化合物中引入放射性核素而制成标记有机化合物。本法优点是可得到某些结构复杂、具有生物活性的标记有机化合物，诸如激素、蛋白质、核苷酸、抗菌素、醣类等。它们通常很难由化学合成法制得。本法缺点是被标记的位置不易确定，而且定额很低。

采用生物合成法制备^{14}C 标记的有机化合物已有40多年的历史。例如，利用小球藻在充满$^{14}CO_2$的封闭玻璃容器中进行光合作用，可制得^{14}C 标记的多种氨基酸。本法还可制备^{32}P、^{35}S 标记的有机化合物，如 γ-^{32}P 腺嘌呤核苷三磷酸（γ-^{32}P-ATP）就是在酶的作用下经同位素交换过程制得的；利用酵母吸收 $Na_2{}^{35}SO_4$ 合成了^{35}S-谷胱甘肽，利用大鼠甲状腺合成^{131}I-甲状腺素等。

2.4. 辐射合成标记法

这里包括中子活化、热原子反冲、γ 射线诱发激活、微波激活等辐射合成标记法。

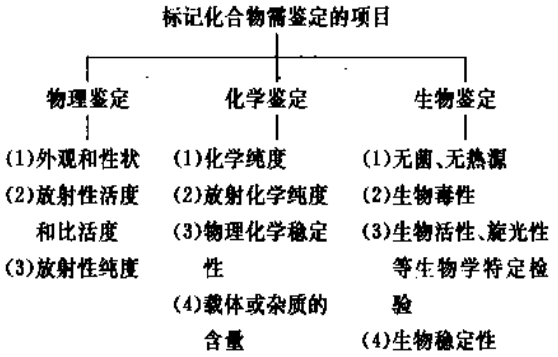
某些含金属元素的有机化合物，置反应堆内进行中子活化后，可得预期的标记化合物，例如^{60}Co 标记的维生素 B_{12}。利用^{6}Li 的（d，T）核反应生成的反冲氚原子，可以制备多种氚标记化合物。将四环素和碳酸锂的混合物密封在小铝筒中进行中子照射，即可获得氚标记的四环素等。

为了提高标记产物的比活度，加速标记过程，经常在制备化合物时添加催化剂，进行催化标记。

3. 标记化合物的质量控制

对标记化合物进行严格的质量控制，是保证示踪实验得到正确结果的先决条件。

标记化合物的质量控制可概括为物理鉴定和化学鉴定。对生物示踪剂，则需加生物鉴定的项目。下面列举了这三类鉴定所应作的主要项目[2,3]。



3.1. 物理鉴定

外观和性状的鉴定，主要是观察标记化合物晶体的形状、粒度、色泽，在溶剂中分散的程度以及溶液的颜色。在贮存过程中应注意它是否潮解、固结、变色、混浊或出现沉淀等现象。对生物标记化合物还应观察是否

霉变等。外观鉴定虽极简单，但它对衡量标记化合物的质量往往既直观又重要。

放射性纯度鉴定和活度测量也属本项内容。

3.2. 化学鉴定

物理化学稳定性的鉴定，指在使用或贮存标记化合物过程中，观察因光、热、空气或周围环境等因素是否产生物质的改变。例如胶态标记化合物的凝聚；含碘标记化合物在光照下加速氧化分解，以致示踪原子脱落等等。根据标记化合物物理化学稳定性鉴定的结果，则可确定使用时的条件、使用期限和贮存的最佳方案。

化学纯度和放射化学纯度鉴定，常用色层法、电泳法、同位素稀释法，并结合放射性测量、红外光谱或核磁共振谱，来确定化学杂质和放射化学杂质的种类和含量。

3.3. 生物鉴定

用于生物示踪，特别是用于医学方面的标记化合物，不仅关系到疗效，还会影响人的安危。故在使用前，必须进行生物鉴定。

生物稳定性的鉴定，指在贮存过程中，标记化合物是否因细菌、微生物、化学物质等因素的影响，使其减弱或消失某些生物特性。这有助于判断该标记化合物是否还有示踪效能。

无菌无热源鉴定，指标记化合物的灭菌是否完全，有无热源。热源是指某些微生物的尸体或微生物的代谢产物（其主要成分是多糖体）。若将它和标记化合物一起引入体内，则会出现发热（或发冷）、恶心、呕吐、关节痛等症状。热源检查方法是将一定剂量的标记化合物，注入家兔的耳缘静脉。在规定时间内观察体温变化情况，以判断有无热源存在。

根据示踪的目的、对象来确定需作哪些生物学项目的检查。这一检查的目的主要是确定标记化合物的一些生物特性（如旋光性、生物活性等）与原化合物有无差别。

一个新的标记化合物用于人体前，必须在动物体内作下列检查。

安全实验：了解并确定标记化合物的安全使用剂量。这包括标记化合物所引起的化学毒性和放射性损伤两方面的因素。

体内分布实验：观察标记化合物进入体内后的输送途径，在体内的分布或积累的部位，代谢及排泄的情况。从而判断该标记化合物是否具备使用价值。

临床模拟实验：与临床应用完全相同的条件下，用大动物进行模拟实验，为临床使用提供依据。

4. 应　用

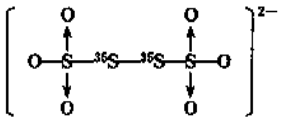
放射性示踪物大致可分下列几方面的应用[8~14]。

4.1. 在化学中的应用

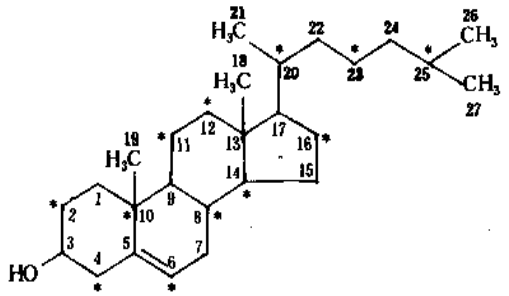
放射性示踪法为化合物结构、化学反应机理及反应动力学的研究，提供了一个重要的工具[9]。利用放射性核素^{35}S研究连四硫酸盐的结构是典型的例子，由$^{35}S_2Cl_2$合成标记连四硫酸钠：

$$^{35}S_2Cl_2 + 2Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2{}^{35}S_4O_6 + 2NaCl$$

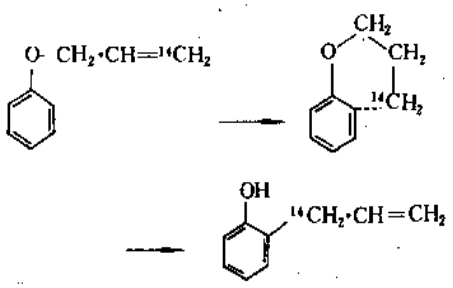
然后加氰化物将其分解为$Na_2S_2O_3$、NaCNS和Na_2SO_4。测得在$Na_2S_4O_6$分子中的$(S_2O_3)_2^{2-}$结构单元中，只有两个^{35}S原子处于2价状态，另外两个非放射性S原子为6价状态，因此连四硫酸盐的结构应是：



胆固醇的生物合成是示踪法研究大分子形成的又一突出例子。胆固醇$C_{27}H_{45}OH$含有27个C原子，为了显示分子骨架中由甲基供给和由羧基供给的C原子所在位置，分别用标记乙酸$^{14}CH_3COOH$和$CH_3{}^{14}COOH$合成两种标记胆固醇，然后用降解实验进行^{14}C原子位置的精确定位，实验结果表明，下式星号位的C原子是由羧基提供的。



示踪法证实苯丙烯醚是经分子内重排为O-丙烯基苯酚，如



而不是丙烯基的离解，从而阐明了Claisen重排的反应机理。

放射性示踪原子技术在吸附和催化反应的研究中也很活跃，无论是表面吸附规律，固体表面的非均匀性，还是催化剂的活化与中毒方面，都用到它。此外，同位素稀释法是放射性示踪剂在分析化学中颇有用的分析法，它将放射性示踪剂与待测物混合均匀，根据比活度的变化算得待测物的含量，此法只需分离部分纯物质，而不需全部待测物定量析出，对于复杂体系尤其有实用价值。例如蛋白质水解液中氨基酸的测定，难分离混合物 Nb-Ta、Zr-Hf、稀土元素体系中元素含量的测定等等。

4.2. 在医学中的应用

放射性示踪技术使核医学工作者有可能从分子水平动态地认识生命的本质，帮助人们揭开生物体和细胞内复杂的生化过程、疾病的原因以及药物的作用原理，被认为是显微镜发明以来医学史上最突出的成就。它在基础核医学和临床核医学方面都有重要价值[11,13]。

将放射性核素特异地标记在核酸分子的链节上，通过超微量分析，可进行结构测定，现已阐明了几十种不同来源的转移核糖核酸（tRNA）的排列，弄清某些核糖核蛋白体的结构。

随着反应堆、加速器和中子源的发展，短寿命人工放射性核素被大量生产出来，合成标记化合物的种类随之增多了，其中约80%用于医学上，又被称为放射性药物。例如，$Na^{131}I$、$Na_2H^{32}PO_4$、^{99m}Tc-人血清白蛋白、^{75}Se-蛋氨酸等，通过检测和显示它们的放射性脉冲信号，常用于临床上某些器官包括肿瘤的显像诊断或治疗。

继放射性核素发生器（母牛）、放射性免疫分析法之后，近年来 γ 射线照相机和放射性核素电子计算机处理断层摄影（ECT）又被成功应用，为临床诊断、治疗和预防医学开辟了新的途径，充分表明放射性示踪技术为核医学带来的显著优越性[2]。此外，标记单克隆抗体可用于免疫学探针、抗体鉴定和结合技术等研究中。

4.3. 在工农业中的应用

使用放射性核素示踪技术，可以现场测井和判断地层性质，为分层采油和注水，提供科学方法。^{59}Fe 示踪可测定内燃机机件、机床设备和滚动轴承的磨损，为耐磨材料和润滑剂的选择，预防事故性磨损出示依据。在冶金生产中寻找气泡的原因，合金中不同原子的扩散速度等，均采用了示踪方法[4,6]。

在农业上使用 ^{32}P、^{15}N 对水稻进行磷肥和氮肥的吸收研究，以 ^{35}S 示踪的农药观察对作物的药效。除上述核素外，^{14}C、^{3}H、^{18}O、^{60}Co、^{65}Zn、^{45}Ca 等分别用于生物固氮过程，光合作用，营养元素的吸收运转和生物合成等植物生理生化研究中，起重要的示踪作用。在 DNA 的重组复制、遗传育种、细胞工程、基因筛选和鉴定等农业生物工程的研究方面，放射性示踪技术也是必不可少的工具。

5. 辐射防护与安全

由放射性核素发出的 α、β、γ 射线，通过直接或间接的电离和激发等过程作用于物质，引起某些物理、化学和生物学的变化。对生物系统来说，射线能使构成细胞各种分子中的化学键断裂而产生一定的损伤。这种生物学损伤程度取决于如下多种因素：射线类型和能量、进入体内的速率、被照射的人体器官和作用时间、个人的年龄和健康状况等。对于体外照射而言，X 和 γ 射线由于穿透本领大，危害也大。α 射线没有外照射危险，它易被物质阻挡，但却是最有害的体内照射的辐射源，因此通常不用 α 放射性核素作示踪原子。

辐射防护研究人类如何免受或少受电离辐射的危害，将一切照射保持在合理的最低水平，限制个人所受的剂量不得超过规定限值[15]。人们在进行放射性操作时，应以预防辐射为主。在外照射情况下，要测量或计算环境剂量场分布，以便采取相应的安全措施，设置屏蔽和远距离操作。在内照射情况下，则必须测量体内放射性核素的积存量。应检查对环境物质如空气、水源等的污染情况，以便对个人、群体的受照情况和环境安全及时作出评价[16]。

良好的辐射防护技术包括屏蔽设计，防护器械和衣具的使用，表面去污等内容，并有相应的剂量测量仪器和辐射监测系统，以保证在辐射防护标准之内操作使用放射性核素人员的安全和健康。

参考文献

[1] G.R. 肖邦、J. 赖德伯格著，仲吉译，《核化学理论与应用》，318～345 页，原子能出版社，北京，1988 年。

[2] 中国医学科学院等，《同位素技术及其在生物医学中的应用》，科学出版社，北京，1979 年。

[3] 刘元方、江林根等，《放射化学》，《无机化学丛书》，第 16 卷，第 11 章和第 12 章，261～319 页，科学出版社，北京，1988 年。

[4] Piraux, H., "Radioisotopes and Their Industrial Applications", Philips Technical Library, Eindhoven, 1964.

[5] Wang, Y., "Handbook of Radioactive Nuclides", pp. 16～63, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1969.

[6] Evans, E. A., Muramatsu, M., "Radiotracer Techniques and Applications", Marcel Dekker, Inc., New York, 1977.

[7] Murray, A., Williams, D., "Organic Synthesis with Isotopes", Interscience Publishers, New York, 1958.

[8] IAEA, "Radioisotope Tracers in Industry and Geophysics", Vienna, 1967.

[9] Bowen, H. J. M., "Chemical Applications of Radioisotopes", Methuen, 1969.

[10] 范国平等，《标记化合物》，原子能出版社，北京，1979 年。

[11] Heindel, N. D. et al., "The Chemistry of Radiopharmaceu-

ticals", Masson Publishing U. S. A. Inc., 1978.

[12] G. 弗里德兰德等著，冯锡璋等译，《核化学与放射化学》，第 11 章，272～299 页，原子能出版社，北京，1988 年。

[13] Welch, M. J., "Radiopharmaceuticals and Other Compounds Labelled with Shortlived Radionuclides", *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **28**, 1～234(1977).

[14] Evans, E. A., "Tritium and Its Compounds", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974.

[15] Shapiro, J., "Radiation Protection", Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1972.

[16] 唐任寰，《原子射线与防护》，陕西人民出版社，西安，1978 年。

fangshexing yaowu

放射性药物　Radioactive Drugs

马崇智　中国原子能科学研究院同位素研究所
夏祖平　中国原子能科学研究院同位素研究所

1. 概述…… 313
2. 体内放射性药物…… 313
2.1. 放射性核素的来源…… 313
2.1.1. 天然放射性核素…… 313
2.1.2. 人工放射性核素…… 313
2.1.3. 药盒及其应用…… 316
3. 放射免疫分析…… 316
3.1. 基本原理…… 316
3.2. 放射免疫分析药盒…… 317
3.3. 放射免疫分析药盒的应用…… 317
参考文献…… 318

1. 概　述

放射性药物已形成一个学科即放射性药物学(radiopharmaceutical science)，它包括合成标记技术在内的放射性药物学（radiophamacy）和生物分布与药物动力学研究在内的放射性药理学（radiopharmacology）。

放射性药物在临床上的应用基于放射性药物是遵循一定的规律分布、积聚在身体的某些脏器、组织或细胞，或参加某一代谢过程，或流经某一通道；人们可以用放射性测量技术将这些分布、聚集、代谢和流通的量及速度显示出来。经过大量实验，用统计方法求出正常规律、变异范围和某些疾病状况下的异常特点，根据这些已知的规律和特点，可诊断疾病。

放射性药物的应用，为核医学在内、外科各个专业提供了诊断和治疗的技术。由于核医学专家、放射性药物学家及其它学科的专家们的交叉训练协作，已使核医学特有的功能显像成为现实。新的放射性药物及附有计算机的先进显像设备的发展，使临床上某些重要领域取得显著进展，这些成就归功于放射性药物的发展研究和显像设备的进展。

2. 体内放射性药物

2.1. 放射性核素的来源[1~2]

放射性核素有两个来源，一是天然放射性核素；二是通过核反应制备人工放射性核素。

2.1.1. 天然放射性核素

天然放射性核素是最早发现和利用的放射性核素，可以从自然界存在的矿石中提取，如镭 226（^{226}Ra）[13982-63-3]等，或由长寿命的天然放射性核素母体中分离得到，如铋 212（^{212}Bi）[14913-49-6]［见放射性(天然放射性)］。

2.1.2. 人工放射性核素

利用中子、带电粒子和光子轰击各种靶材料，可以得到人工放射性核素。其生产方法分述如下。

(1) 加速器生产　加速器能加速各种带电粒子，这些粒子轰击各种靶核，引起不同核反应，生成多种放射性核素（见核能；同位素），是核医学应用的发射正电子缺中子放射性核素的重要来源。

碳 11（^{11}C）（半衰期，$t_{1/2}$=20.345min），氮 13（^{13}N）[13981-22-1]（$t_{1/2}$=9.96min），氧 15（^{15}O）[13982-43-9]（$t_{1/2}$=2.03min），氟 18（^{18}F）（$t_{1/2}$=109.8min），它们的生产方法是质子或氘核轰击气体靶。核反应为：

^{14}N (p, α)^{11}C, ^{16}O (p, α)^{13}N, ^{16}O (p, pn)^{15}O, ^{20}Ne (d, α)^{18}F。

这些核素是短寿命发射正电子的放射性核素[3]，生产过程要快速自动化。通常由直接连接在加速器出口处的在线装置，将辐照生成的放射性核素加工成所需要的

前体（如，$^{11}Co_2$，$H^{11}CN$，$^{13}NO_2$，$H_2^{15}O$，$C^{15}O_2$……等），然后在密闭的管道系统中转化为常用的中间体（如氨、卤代烷、乙烯、醛等）并进一步将中间体转化为所需要的产品，最后进行纯化、分析、灭菌和封装。碳、氮和氧是人体的基本元素，因此^{11}C，^{13}N，^{15}O放射性核素或具特异标记化合物如^{11}C-醛酯，^{11}C-FFA（free fatty acid，游离脂肪酸），^{11}C-棕榈酸［57-10-33］，^{11}C-醋酸盐及^{11}C，^{13}N，^{15}O，标记的葡萄糖、氨基酸及胺类物质；^{18}F-2FDG（2-deoxy-2-fluoro-D-glucose，2-脱氧-2-氟代-D-葡萄糖）等标记化合物与PET（position emission tomograph，正电子发射断层显像仪）相结合，研究人体的生化生理及病理状况，以及各种药物在体内的代谢途径[4]。

^{123}I（$t_{1/2}$=13.2h）为正电子发射核素，主要γ能量为159（83%），347（0.10%），529（1.05%）keV。可用富集靶^{124}Te（丰度>95%），入射质子能量为22～26MeV，其核反应为：

$$^{124}Te\ (p,\ 2n)^{123}I$$

此法生产的^{123}I核纯为96%，长寿命核素杂质约4%。若用丰度为100%^{127}I作为靶子间接生产高核纯的^{123}I（>99.9%）仅有少量^{125}I杂质，此方法需要55MeV质子，其核反应为：

$$^{127}I\ (p,\ 5n)^{123}Xe \xrightarrow[2.08h]{EC\ (78\%)} {}^{123}I$$

（EC-electron Capture，电子俘获）

美国自1974年用76in● 同步回旋加速器生产^{123}I。^{123}I的标记化合物如^{123}I-脂肪酸、17-^{123}I-十七烷酸及其衍生物，用于心肌代谢研究；^{123}I-IMP（*N*-isopropyl-*p*-［^{123}I］-iodoamphetamine，*N*-异丙基-对碘123苯异丙胺）用于脑血流量显像；^{123}I-QNB（3-quinuclidinyl benzilate，奎宁环基联苯酰）用于受体显像；^{123}I-MIBG（meta-［^{123}I］-iodobenzylguanidine，间碘123代苄胍）用于肿瘤显像[4～7]。

铊201（^{201}Tl）［15064-65-0］（$t_{1/2}$=74h），EC=100%，主要γ能量为135（2%），167（8%）keV。通常用20～22MeV质子轰击富集靶^{203}Tl［14280-48-9］（丰度>95%），理论产率为81.4MBq/（μA·h），核反应为：

$$^{203}Tl\ (p,\ 3n)^{201}Pb \xrightarrow[9.4h]{EC} {}^{201}Tl$$

该法生产的^{201}Tl核纯为约99%，主要杂质为^{200}Tl［15720-55-5］（$t_{1/2}$=26.1h，<1%），^{202}Tl［15720-57-7］（$t_{1/2}$=12.0d，<0.5%），还有少量^{203}Pb。若要获得高核纯，高产率的^{201}Tl用52～54MeV质子轰击其核反应为：

$$^{206}Pb\ (p,\ 6n)^{201}Bi \xrightarrow[1.85h]{EC} {}^{201}Pb \xrightarrow{EC} {}^{201}Tl$$

理论产率为92.5～111MBq/（μA·h），杂质^{200}Tl<0.5%，^{202}Tl<0.1%。^{201}Tl的商品形式为“无载体”（3700MBq/μgTl）灭菌的氯化物等渗水溶液，含有0.9%（重量/体积）苯乙醇作为防腐剂和0.75%（重量/体积）氯化钠生理盐水，pH=4.5～7.0，放射性核纯：^{201}Tl>97%，^{202}Tl<1.9%。

^{201}Tl的生理分布类似钾，目前已成为缺血性心脏病患者的心肌灌注显像常规药物。一般静脉注射10min左右即可显像。3～5h后还可作延迟显像观察它在心肌内重新分配。^{201}Tl-DDC（diethyldithiocarbamate，二乙基二硫代氨基甲酸盐）作脑血流量（CBF，cerebral blood flow）显像。$^{201}TlCl$可作脑血容量（CBV，cerebral blood Volume）显像。用于脑显像还有^{201}Tl-IMP等药物[4,5]。

镓67（^{67}Ga）［14119-09-6］，（$t_{1/2}$=78.3h），EC100%，主要γ能量分别为91（3.6%），185（23.5%），300（16.7%），394（4.4%）keV。67Ga的生产可用22～24MeV质子轰击富集的锌68（^{68}Zn）［14378-35-9］10h，产率为1520MBq/μA。仅有^{66}Ga（$t_{1/2}$=68.1/min）0.3%和^{66}Ga（$t_{1/2}$=9.50h）0.1%的放射性杂质。核反应式为：

$$^{68}Zn\ (p,\ 2n)^{67}Ga$$

也可用16～18Mev质子轰击锌67（^{67}Zn）［14378-34-8］生产^{67}Ga。核反应式为：

$$^{67}Zn\ (p,\ n)^{67}Ga$$

^{67}Ga的商品形式为含有2.6%（重量/体积）枸橼酸钠和0.1%（重量/体积）氯化钠的灭菌枸橼酸镓67［41183-64-6］水溶液（pH=5～8）。通常应用于肿瘤的诊断，如肺癌、肝癌、乳腺癌、骨肿瘤和淋巴系统肿瘤（何杰金氏病、恶性淋巴瘤）等显像；并能鉴别脑肿瘤（阳性显像）和脑血管疾病（阴性显像）。诊断的阳性率分别为：肿瘤73.7%，恶性淋巴瘤78.1%，胸腔内病变86.9%。^{67}Ga-枸橼酸盐注入血液后大部分先与血浆中的转铁蛋白、肝球蛋白及白蛋白相结合，然后通过微血管的微孔进入间质体液间隙内。由于肿瘤组织能摄取较多的^{67}Ga。

^{67}Ga-枸橼酸盐静脉注射后，最先12h主要从尿排出，以后肝为主要排出途径。24h排出的^{67}Ga为注射总量的29%，3天后排出50%[5～12]。

铟111（^{111}In）（$t_{1/2}$=2.83d），EC100%，主要γ能量分别为710（90.9%），245（99.2%）keV。可用500μA、300MeV的α粒子轰击银靶^{109}Ag（α，2n）^{111}In，^{111}In产率为7.4MBq/（μA·h），用离子交换法分离产品。当用70μA的15MeV质子轰击镉靶^{111}Cd（p，n）^{111}In，产率为5.18MBq/（μA·h）。^{111}In的商品形式为含有0.04mol/L HCl的灭菌氯化铟111［50800-85-6］溶液，放射性浓度为370MBq/mL，放射性杂质^{114m}In<0.08%。^{111}In主要用于标记蛋白和白细胞。$^{111}InCl_3$和^{111}In-WBC（white

● 76in=1.93m。

blood cell，白细胞）均可作为骨髓炎诊断。前者的灵敏度为91%，特异性为89%；后者各为84%和82%。$^{111}InCl_3$还可以作为脑显像，^{111}In标记单克隆抗体可作肿瘤显像[2,12,13]。

（2）核反应堆生产　核反应堆内的链式反应产生大量中子，通过(n,γ)，(n,p)，(n,α)和(n,f)等核反应可以生产许多放射性核素。作为放射性药物所需的放射性核素大都用(n,γ)，(n,p)和(n,f)核反应。为适合医学的某些方面的应用，有时需要高通量核反应堆和富集靶。为了获得放射性核纯的“无载体”放射性核素，往往需要不是同一元素的稳定核素作靶材料，或者利用(n,γ)反应再经β^-衰变或EC而获得。

碘131（^{131}I）[10043-66-0]（$t_{1/2}$=8.06d）衰变时放出β^-粒子和80（2.4%），284（5.9%），364（81.8%），637（7.2%）keV的γ射线。^{131}I的生产可从铀235（^{235}U）裂变产物中分离，或者从碲、二氧化碲和碲酸作靶子用中子辐照而获得，其核反应为：

$$^{130}Te\ (n,\gamma)^{131}Te \xrightarrow[24.8min]{\beta^-} {}^{131}I$$

从碲中分离^{131}I方法很多，可用蒸馏、萃取、干馏、铜基铂柱色层法等，在大量生产上尤以蒸馏、干馏法应用最多。^{131}I是诊断和治疗甲状腺疾病的常规药物，它的标记化合物如^{131}I-碘代胆固醇酒精溶液作肾上腺显像，一般静脉注射（74～148MBq）。^{131}I-OIH（orthoiodohippurate，邻碘131马尿酸盐）在临床上用于对肾血流量，肾功能和尿路通畅情况的肾图常规检查；OIH不被肝吸收，肾脏对OIH清除很快，30分钟可排出70%。^{131}I-MIBG应用于肿瘤的定位诊断和治疗，治疗量为1300～2800MBq，肿瘤的吸收剂量约为90Gy。在嗜铬细胞瘤的定位诊断中比其CT（computer tomography，计算机断层照相术）和超声波检查更为优越，三者诊断的灵敏度分别为88.9%，100%和88.9%，特异性分别为100%，66.7%和80%；精密度分别为95.8%，79.2%和83.3%。^{131}I标记单克隆抗体应用于原发性肺癌的显像诊断[14～16]。

碘125（^{125}I）[14158-31-7]（$t_{1/2}$=60d），EC100%，衰变时放射出35（7%）keV的低能γ射线。通常生产^{125}I是用气体氙靶或固体XeF_2靶利用下述核反应：

$$^{124}Xe\ (n,\gamma)^{125}Xe \xrightarrow[16.80h]{EC} {}^{125}I$$

经蒸馏或其它方法而获得$Na^{125}I$溶液。影响产品纯度主要是^{125}I俘获中子生成$t_{1/2}$=12.8d的^{126}I。高通量短期照射，可使^{126}I的含量控制在很低水平，或者照射较长时间后冷却适当时间，使^{126}I衰变到一定限量。^{125}I主要用于生物医学上，是制备许多重要标记化合物的原料，也是放射免疫分析中应用的主要核素[2]。

氙133（^{133}Xe）[14932-42-4]（$t_{1/2}$=5.92d），衰变时放出β^-粒子和γ能量为81（36.6%）KeV的低能γ射线。大量生产^{133}Xe主要是由裂变产物中提取，也可用核反应堆辐照氙132（^{132}Xe）[14155-79-4]而获得，其核反应为：

$$^{132}Xe\ (n,\gamma)^{133}Xe$$

但该方法^{125}I，^{126}I杂质含量太高。^{133}Xe的生理盐水静脉注射可进行肺显像和脑血流量测定，但其影像分辨率较差，不如成像较为理想的^{127}Xe[13994-19-9]，但半衰期太长（$t_{1/2}$=36.4d）。目前最理想的肺动态显像药物是^{81}Rb-$^{81}Kr^m$发生器的$^{81}Kr^m$（$t_{1/2}$=13s），主要γ能量为190keV，一次用量1480MBq受检查的吸收剂量可忽略不计，特别适于测定儿童的肺功能，对环境也不构成污染[18]。

锝99m（$^{99}Tc^m$）[14133-76-7]（$t_{1/2}$=6.02h），IT（isomeric transition同质异能跃迁）100%，主要γ能量为140（88.5%），142（0.03%）keV，$^{99}Tc^m$的高锝酸盐（$^{99}Tc^mO_4^-$）的化学性质与I^-相似，可以标记多种放射性药物。它的核性质（半衰期和γ能量）十分理想，很适合应用于体内显像，因此，目前作为体内研究的放射性药物90%以上是应用$^{99}Tc^mO_4^-$和$^{99}Tc^m$标记的化合物。$^{99}Tc^m$是钼99（^{99}Mo）[14119-15-4]（$t_{1/2}$=66.02h）的衰变子体。当长半衰期的母体（^{99}Mo）与短半衰期子体（$^{99}Tc^m$）达到暂时衰变平衡时，一定时间间隔内（子体（$^{99}Tc^m$增长到最大值所需时间为22.9h），分离出子体（$^{99}Tc^m$）核素的一种装置称为^{99}Mo-$^{99}Tc^m$发生器。商业产品形式即以这种装置出售。^{99}Mo-$^{99}Tc^m$发生器一般采用酸性色层氧化铝作吸附剂。当用天然（或富集）的$^{98}MoO_3$靶置于核反应堆辐照经(n,γ)核反应而获得^{99}Mo。靶子溶于浓氨水中，加热蒸发近干，用稀盐酸溶解并调节溶液的pH值为5～6，^{99}Mo以$(NH_4)_2MoO_4$形式存在于溶液中。将一定量的$(NH_4)_2MoO_4$溶液转移到事先经0.01mol/LHCl和新鲜二次水处理过的Al_2O_3吸附床中，使$(NH_4)_2MoO_4$吸附在色层柱Al_2O_3上，消毒灭菌后，将此色层柱置于铅或钨，贫铀制作的防护套中，使用时，用20ml左右生理盐水淋洗$^{99}Tc^m$，直接或标记成供临床应用的药物。用此方法生产的^{99}Mo比放射性较低，一般为3.7×10^5MBq/gMo，大量生产高放射性浓度的99Mo，是辐照浓缩的^{235}U（20～90%）金属、U_3O_8、U-Al或U-Mg合金靶，辐照的靶子溶于硝酸中，分离^{131}I、^{133}Xe、^{95}Zr-^{95}Nb等裂变产物后的硝酸溶液，经一个事先准备好的氧化铝色层柱，^{132}Te、^{99}Mo等吸附在色层柱上。用1mol/LHNO$_3$淋洗柱子，除去未被吸附的离子，用水洗至中性，然后用1mol/LNH$_4$OH淋洗柱上的^{99}Mo（^{132}Te仍保留在柱上），淋洗下的^{99}Mo再进一步除去痕量的放射性碘。最终产品为1mol/LHNO$_3$体系的^{99}Mo溶液。这一流程可以制备符合医用的^{99}Mo，其核反应为：

$$^{235}U\ (n,\ f)^{99}Zr \xrightarrow[30s]{\beta^-} {}^{99}Nb \xrightarrow[3min]{\beta^-} {}^{99}Mo$$

当用其有很高裂变截面（σ_f=582.2靶）的^{235}U生产的^{99}Mo，其比放射性>3.7×10^{5}MBq/gMo。^{99}Mo装载到内装1～2gAl_2O_3的色层柱中，然后用生理盐水淋洗，其淋洗液接近中性，经消毒后，置于防护套内。装载29.6GBq^{99}Mo的裂变^{99}Mo-^{99m}Tc发生器，$^{99m}TcO_4^-$的淋洗效率>90%，放射性浓度达11.1GBq/mL，pH=5～6。

从^{99}Mo中分离^{99m}Tc的发生器除色层法外，还有挥发，溶剂萃取法等[3,20]。

2.1.3. 药盒及其应用

药盒由^{99m}Tc（标记药物用的^{99m}Tc来自^{99}Mo-^{99m}Tc发生器）、各种非放射性试剂和前体组成，均为灭菌冻干品。其中氮气保护下的氯化亚锡（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$）或氟化亚锡、酒石酸锡、亚铁、抗坏血酸等作为还原剂，将Tc（VII）还原到Tc（IV）以利于标记。

心肌"热区"显像临床通常应用^{99m}Tc-PYP（pyrophosphate，焦磷酸盐）[80908-08-3]，虽然其坏死心肌与正常心肌的放射性比值不是最高，血内浓度下降得不是最慢，但因它在体内较为稳定，图形可靠，在肝内浓聚不多，骨影也不影响病变的显示和分析。血池显像药物^{99m}Tc-HSA（human serum albumin，人血清白蛋白），^{99m}Tc-TBI（*t*-butyl isonitrile，叔丁基异腈）是新近发展的心肌显像药物，它在心肌聚集量较多，且药物稳定，它与血管造影术相比，^{99m}Tc-TBI诊断冠心病的灵敏度为91.7%。^{99m}Tc-MAA（macroaggregated albumin，大颗粒白蛋白），是常用的肺血流灌注显像（肺内毛细血管直径7～10nm），当静脉注入直径大于10nm的放射性颗粒物质，并随血流灌注到这些毛细血管时，这些颗粒暂时滞留于管腔内，放射性颗粒在肺内的分布与肺内血流的分布相一致，通过显像可了解肺内血运状况。

^{99m}Tc-硫胶体是良好的肝显像药物，静脉注射37～74MBq，5min后即可显像。^{99m}Tc标记的肾显像药物多达30多种，目前常用的是^{99m}Tc-DMSA（dimercaptosuccinic acid，二巯基丁二酸）^{99m}Tc-DTPA[80908-06-1]（diethylenetriaminepentdaacetic acid，二亚乙基三胺五乙酸），这些药物均有商品药盒。最理想的肾显像药物在肾血流、肾功能、形态和集尿系统通畅性等多种临床资料均能同时获得。^{99m}Tc-MAG_3（mercapto-acetyltriglycine，巯基乙酰基三甘氨酸）认为是目前最理想的肾功能显像药物，它的肾排泄较^{131}I-OIH快，10分钟的排泄量相当于^{131}I-OIH的107%，且受肾小管分泌抑制剂丙磺舒的影响较小，可以制成商品药盒。常用作为脑功能断层显像的药物，以^{99m}Tc标记的放射性药物比较理想，^{99m}Tc的核性质好，适用于γ相机及SPECT（single photon emission computer tomograph，单光子发射计算机断层显像仪）使用，分辨率及灵敏度均佳，目前常用的药物有^{99m}Tc-GH（glucoheptonate，葡庚糖酸盐），$^{99m}TcO_4^-$和^{99m}Tc-DTPA等。1984年发展^{99m}Tc-[d，1]-HM-PAO（[d，1]-hexamethylpropylene amine oxine，外消旋-六亚甲基1,2-丙二胺肟）是比较理想的脑显像药物，主要特点是通过BBB（blood brain barrier，血脑屏障），在脑组织的聚集量与血流量成正比，一旦进入脑组织即有局部固定分布，在较长的时间内无角分布的现象，可采用SPECT进行数据获取和图像重建。它还可应用于肿瘤显像。此外，还有^{99m}Tc-ECD（ethyl cysteinate dimer，乙基巯基丙氨酸二聚体）可用[21]。骨显像药物临床上常用的有$^{99}Tc^m$-PYP，$^{99}Tc^m$-MDP（methylenediphosphonate，亚甲基二磷酸盐）[80908-09-4]等，其中^{99m}Tc-MDP认为具有血液清除率快，骨胳摄取高，亲骨作用强，骨摄取完全，骨显像清晰。

^{99m}Tc标记的药物近来发展很快，并应用于各种脏器的显像[22～27]。

1982年^{99m}Tc发生器和放射性药物、药盒以及相关设备在美国市场每年为1亿美元[28]。主要生产国家有加拿大、美国、英国和法国等。放射性药物作为商品主要生产厂家为美国Du Pont、New England Naclear、Mallinckrodt和Medi-physics公司，英国Amersham International，法国International CIS，日本Nihon-Medi-Physics公司和中国原子能科学研究院。

3. 放射免疫分析[29～31]

放射免疫分析（放免分析）是饱和分析、置换分析、竞争蛋白结合分析，放射体外分析法的统称。它是将体液（如血、尿等）取出后，应用放射示踪剂测定体液中生物活性物质的含量。放免分析药盒属于体外（in vitro）分析的放射性药物。这个方法是1959年由R.S.Yallow和S.A.Berson创建的。他们将免疫反应的特异性与放射性测量的灵敏度结合，大大提高了免疫分析的灵敏度，放射免疫分析是一种灵敏度高，特异性强的分析生物活性物质的定量分析方法。一般生化分析方法的最小检出值为10^{-3}～10^{-6}g，而放免分析的最小检出值为10^{-9}～10^{-12}g。由于放免分析具有上述特点，自创建后发展很快，目前已可测定300种以上生物活性物质，已成为分子生物学、生物化学、分子药理学、生殖生理学和临床医学等领域不可缺少的重要手段。

3.1. 基本原理

放射免疫分析方法的基本原理是建立在放射性标记抗原和非标记抗原对限量特异性抗体的竞争抑制反应。放射性标记抗原与抗体结合复合物的量用放射性活度测量可以知道，该复合物的量与被测抗原的量成反比。因此，在反应完毕后，要将放射性复合物与未结合的放射

性抗原分离。用不同量的抗原先制做标准曲线，在测定样品时，通过标准曲线，即可查出样品中抗原的含量。

1968年L. E. M. Miles提出另一种应用放射性示踪剂的免疫分析方法，称为免疫放射分析。这类分析方法的原理是用过量放射性标记抗体与抗原结合，抗原可以充分地与抗体结合，抗原量与抗原-标记抗体复合物的量成正比。反应完毕，将放射性复合物与未结合的放射性抗体分离，测量抗原-标记抗体复合物的放射性活度，通过标准曲线，可查出抗原的含量。

由于放射免疫分析方法在使用时要接触放射性，虽然近20多年得到很快的发展，但人们还是想应用非放射性标记化合物取代放射性标记化合物，于是在上述方法原理基础上，出现了应用酶标记化合物的酶标记免疫分析，荧光物质标记化合物的荧光标记免疫分析和发光物质标记化合物的发光标记免疫分析。

3.2. 放射免疫分析药盒

由于放射免疫方法具有灵敏、特异、简便的特点，尤其是用于临床诊断后，这种分析方法的用量很大，于是有了放射免疫分析药盒。这种药盒是放射免疫分析方法商品化的产物。它是将放射免疫分析方法中所需要的一套试剂和材料组装在一盒中，并附有分析操作说明书，用户接到药盒后，可以方便地进行样品分析。药盒中的主要试剂为放射性标记化合物（标记抗原或标记抗体），抗体、标准品、分离剂。

药盒中的示踪剂多是碘125标记化合物，其次是氚标记化合物。制备的工艺较后者简便，测量前者的放射性活度所用的仪器也较后者价格便宜，而且测量方法容易掌握。但是碘125的$t_{1/2}$=60d，这样必须经常制备标记化合物，而氚的半衰期长，$t_{1/2}$=12a，标记化合物制备好后，贮存于合适的条件下，可以在较长的时间内不变质。

抗体的制备可以用免疫动物取得多克隆抗体，亦可用细胞杂交技术制备单克隆抗体。采用细胞杂交技术制备抗体时，对抗原的纯度要求不高，杂交细胞株能无限制地繁殖，并分泌特异性抗体，可以得到大量质量相同的抗体。从免疫动物得到抗体时，由于动物的个体差异不能保持每批抗体的质量相同。抗体的质量与药盒质量紧密相关，因单克隆抗体可以大量生产，并且质量稳定，对药盒质量的稳定起很重要的作用，近年来，在药盒的生产中，已开始应用单克隆抗体。

药盒中配备的标准品均是生物活性物质，因而国际卫生组织要求以活性单位来计量。由国际卫生组织制订国际标准标定；或者各国按国际标准制订本国标准，以供本国生产药盒的厂家标定生产的标准品。由于放射免疫分析方法是一种测定微量活性物质的定量分析方法，因此标准品是否准确与药盒质量有密切的关系。

分离剂是用来分离未结合的放射性标记抗原（或抗体）与放射性抗原-抗体复合物，分离步骤是放射免疫分析中容易引起放射性污染的一步操作，因此，简化分离方法或使分离自动化是近年来放射免疫分析工作者十分关心的问题，并做了大量的工作。最早是采用沉淀方法，使复合物沉淀，以达到与未结合的抗原（或抗体）分离。如加入硫酸铵、聚乙二醇、第二抗体等，沉淀物在离心机上离心沉淀，再将上部清液倾析。这种分离方法繁琐、费时和费力尤其是在分析大批量样品时，分析工作人员反复进行这些操作，很难保证操作的一致，从而影响测定结果的精密性。1967年K. Catt提出固相分离，这种分离方法是将抗体应用物理方法或化学方法，连接在固相载体上，当加入抗原后，免疫反应在固相载体表面上进行，形成抗原-抗体复合物留在固相，将液体倾出后，即达到分离的目的。固相载体有管状、小球状、微颗粒状等。目前国际上生产的放免药盒很多采用固相分离技术。磁化固相分离剂是使固相载体带有磁性，将抗体连接在磁化固相载体上，免疫反应在磁化固相载体表面发生，抗原-抗体复合物留在磁化固相载体上，通过磁铁使磁化固相载体沉降，将上部清液倾出，即可达到分离、应用设计好的反应管架，操作大大简化，这是固相分离技术的进一步改进。国际上已将磁化固相分离技术应用于放免药盒的制备。

60年代，国际上即开始生产放免药盒，最早的放免药盒是胰岛素放免药盒。进入70年代，放免药盒的生产处于大发展时期，无论是药盒的品种和数量都急剧增加。80年代药盒在分离剂的更新换代方面竞争很激烈。

3.3. 放射免疫分析药盒的应用

放射免疫分析方法已成为医院化验室重要的常规化验方法。日本临床诊断检查中，平均每两个人就有一个人接受放射免疫分析检查。目前国际上生产放免药盒已可测定以下几类物质：甲状腺激素，垂体激素，性激素，消化道激素，肾和心血管病有关物质，肝炎有关抗原和抗体，肿瘤相关抗原，核苷酸，前列腺素等。

用量大的放免药盒为甲状腺病与肝炎诊断有关的药盒。甲状腺素（T_4），三碘甲腺原氨酸（T_3）是甲状腺分泌的生物活性物质，它们在血清中的浓度是判断甲状腺功能的重要指标，有了放免分析药盒后，医院化验室可以直接测定病人血清中T_3、T_4的含量，成为甲状腺病的预防、诊断、治疗很重要和不可少的检查手段。HBsAg (hepatitis B surface antigen，乙型肝炎表面抗原)、Anti-HBS (antibody to hepatitis B Surface antigen，乙型肝炎表面抗原的抗体)、HBcAg (hepatitis B Core antigen，乙型肝炎核心抗原) 和Anti-HBC (antibady to hepatitis B core antigen，乙型肝炎核心抗原的抗体）等与肝炎有关的抗原，抗体的测定对乙型肝炎的预防、诊断、治疗也是很重要和不可少的检查手段，现在国际上已生产可以用于测定这些物

质的放免药盒。甲胎蛋白放免药盒可用于原发性肝癌的早期诊断。由于放免分析方法用途广泛并为临床诊断的重要手段，因而放免药盒的销售量逐年增长。日本1986年的产量约69万盒（每盒100测定管），产值占日本放射性药品的65.1%。国际上比较大的生产放免药盒的厂家有美国 Abbott Laborationes，Du Pont New England Nuclear 公司，英国 Amersham International，法国 International CIS，日本 Eiken Immunochemical laboratory。

参考文献

[1] 卢玉楷、马崇智等，《放射性核素概论》，科学出版社，北京，1987年。

[2] 马崇智、卢玉楷等，《同位素手册》，科学出版社，北京，1979年。

[3] Hichwa, R. D. et al., *IEEE Transaction on Nuclear Science*, **30**, 1688(1983).

[4] Schelbert, H. R., *Semin. Nucl. Med.*, **17**, 154(1987).

[5] Lagunas-Solar, M. C., *IEEE Transaction on Nuclear Science*, **30**, 1805(1983).

[6] Sadahiko, N. et al., *Jpn. J. Nucl. Med.*, **24**, 1521(1987).

[7] Bomanji, J. et al., *J. Nucl. Med.*, **28**, 973(1987).

[8] Hiroyoshi Iguchi, *Jpn. J. Nucl. Med.*, **24**, 441(1987).

[9] Hiroshi Nishiyama et al., *Clin. Nucl. Med.*, **13**, 179(1988).

[10] 马寄晓等，《临床核医学手册》，原子能出版社，北京，1980年。

[11] 潭天秩，中华核医学杂志，**3**, 185(1985)。

[12] Iles, S. E. et al., *J. Nucl. Med.*, **28**, 1540(1987).

[13] Estebam Jose, M., *J. Nucl. Med.*, **28**, 861(1987).

[14] Rupp, A. F. et al., *ORNL*-1047, 25(1951); *CA*, **50**, 3112c.

[15] Michael, M. et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **32**, 581(1981).

[16] 潘中充，林景辉等，《放射性核素诊断学》，原子能出版社，北京，1984年。

[17] Michiko Sakai et al., *Jpn. J. Nucl. Med.*, **24**, 7(1987).

[18] Parkins, A. C. et al., *Nucl. Med. Commun.*, **7**, 729(1986).

[19] Ketchum, L. E., *J. Nucl. Med.*, **27**, 1507(1986).

[21] Richard, C. W. et al., *J. Nucl. Med.*, **30**, 1892(1989).

[22] 管昌田，国外医学，**2**, 102(1988)。

[23] Ell, P. J. et al., *Semin. Nucl. Med.*, **17**, 214(1987).

[24] Jeanc, M. et al., *J. Nucl. Med.*, **29**, 48(1988).

[25] Peter, A. G. et al., *Eur. J. Nucl. Med.*, **13**, 90(1987).

[26] Powell, R. et al., *J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 793(1982).

[27] Boyd, R. E., *Radiochemical Acta*, **41**, 59(1987).

[28] Scheinberg, D. A. et al., *Science*, **215**, 1511(1982).

[29] Beson, S. A., Yallow, R. S., *J. Clin Invest.*, **38**, 1996 (1959).

[30] Miles, L. E. E. et al., *Nature*, **219**, 186(1968).

[31] Catt, K. et al., *Nature*, **213**, 825(1967).

[32] Lovgren, T. et al., Alternative "Immunoassays", John Willey, New York, 1985.

[33] Ray, Edwards, "Immunoassay", Heinemann, London, 1985.

[34] Rubenstein, K. E., "Immunoassays for the 80s", MTP, England, 1981.

[35] Collins, W. P. et al., "Immunoassays for Clinical Chemistry", Churchill Livingstone, Edinburg, 1983.

fei changgui shipin

非常规食品　Nonconventional Food

萧家捷　轻工业部食品发酵工业科学研究所　(1.,2.,2.2.～2.5.,4.～4.2.3.,5.～5.4.)
戴家焜　轻工业部食品发酵工业科学研究所　(2.2.,2.1.5.)
吴锦文　轻工业部食品发酵工业科学研究所　(3.～3.4.)
莫湘筠　轻工业部食品发酵工业科学研究所　(4.3.～4.3.6.)

1. **概述**…… 319
2. **油料种子蛋白质**…… 320
2.1. 大豆蛋白质…… 321
2.1.1. 大豆蛋白质的成分…… 321
2.1.2. 大豆中的抗营养因子…… 322
2.1.3. 大豆蛋白质的生产…… 323
2.1.4. 大豆蛋白质在食品工业中的应用…… 323
2.1.5. 发展趋势…… 323
2.2. 棉籽蛋白质…… 324
2.3. 菜籽蛋白质…… 325
2.3.1. 产品种类…… 325
2.3.2. 品种改进…… 326
2.4. 花生蛋白质…… 326
2.5. 葵花籽蛋白质…… 327
3. **食用菌**…… 328
3.1. 发展食用菌的意义…… 328
3.2. 食用菌的化学成分及其营养作用…… 328
3.3. 食用菌的栽培…… 329
3.4. 食用菌的加工…… 330
4. **单细胞蛋白质**…… 330
4.1. 有光合作用的藻类…… 331
4.1.1. 培养藻类的条件…… 331
4.1.2. 藻类的收获和用途…… 331
4.2. 无光合作用的微生物…… 332
4.2.1. 微生物…… 332
4.2.2. 培养条件…… 332
4.2.3. 成分和用途…… 333
4.3. 酵母…… 333
4.3.1. 发展简史…… 334
4.3.2. 酵母性质…… 334
4.3.3. 酵母种类…… 334
4.3.4. 生产方法…… 335
4.3.5. 发酵罐…… 336
4.3.6. 发展趋势…… 336
5. **浓缩鱼蛋白**…… 337
5.1. 加工方法和质量标准…… 337
5.2. 鱼肉功能蛋白和用途…… 338
6. **叶蛋白质**…… 339
6.1. 制造工艺…… 339
6.2. 化学成分和营养价值…… 340
6.3. 功能性和用途…… 341
7. **工程食品**…… 341
7.1. 配料的制备…… 341
7.2. 植物蛋白的应用…… 342
7.3. 营养强化…… 342
7.4. 模拟仿真…… 342
参考文献…… 343

1. 概　述

非常规食品不同于从自然界中直接取得的，一般习惯常用的动植物食品，其含义有二：(1) 通过化学合成、微生物或酶的作用，将不能直接吃的碳水化合物、工业有机化合物等资源转变为可食的产品；(2) 通过物理、化学处理或是微生物、酶的作用，将天然食物中的蛋白质、脂肪、碳水化合物等营养素，经过提取、精制并重新组

合，使更适合人体的营养需要，或具有更好的外观和组织状态。

非常规食品的范围，随着科学的进步而不断扩大，现在已进入实用阶段的，主要有[1]：①动植物副产的加工制品，如从宰畜的血液中提出的血清蛋白质，从大豆等油料饼粕中提出的分离蛋白质；②人工培养的单细胞微生物，如酵母菌、放线菌、霉菌、单细胞藻类以及从这些单细胞微生物中提出的蛋白质；③应用化学法或微生物法合成的氨基酸、维生素、脂肪、碳水化合物；④应用重组技术，配制各种工程食品；⑤开发新的食物资源，例如叶蛋白质、浓缩鱼蛋白质等。

上述非常规食品，在技术上已逐渐成熟，例如单细胞微生物中的酵母菌，工业化生产已有一百多年的历史，不仅用作饲料，其营养效果可与鱼粉、大豆粉媲美，而且用于人的食品制造，既是优质蛋白质，又具有特殊功能性（持水性、吸油性、增稠性、特殊风味等）。

营养学的进步，医学的发展，对人类在生长、繁殖、泌乳、保健等各方面所需的营养要求，都有了进一步了解，因而对深加工非常规食品的发展，起了促进作用，使婴儿食品、老人食品、孕妇乳母食品以及肥胖病、糖尿病、高血压、心脏病患者的专用食品，成为食品工业的重要组成部分。随着各种经济建设的发展，专供在南极、热带、沙漠、宇航等特殊环境中工作人员的非常规食品，最近也受到有关部门的重视。

更重要的是非常规食品对于解决全世界众多人口的吃饭问题，可起到以下几方面的作用。

（1）增加食物来源　纪元初期，全世界人口只有2亿，经过漫长的18个世纪，到1730年，增到10亿人[2]，又经过200年，即1930年，人口总数为20亿[5]，其后基数增大，速度加快，到达30亿（1960年）和40亿（1975年）的时间分别缩短为30年和15年。从1975～1988年的13年间，人口又增加10亿共计50亿[3]。人口迅猛增长，给农业带来极大的压力。现代农业虽然在提高产量方面取得了巨大成就，例如全世界粮食总产量1946年为530Mt，1990年为1950Mt，44年增加了3.68倍[4]。但是农业生产至今大体上沿用传统方式，仅在机械、化肥、农药、灌溉几个方面采取了措施，今后要在高产的基础上进一步提高。终有一个极限，而人口翻番的势头很难抑制。目前全世界约有20亿人蛋白质摄入量不足。1974～1976年世界严重营养不足的总人数为4.35亿[5]。每年因饥饿而死的多达1300～1500万人[6]。根据联合国的保守估计，严重营养不足的人数，到2000年，将令人震惊地增至6.0～6.5亿。今后，耕地不断锐减人口继续猛增，预计2040年世界总人口将达到80亿，2055年将为92亿，2110年到105亿，2130年将达142亿[5]。要解决如此众多人口的吃饭问题，发展非常规食品是重要措施之一。

（2）促进综合利用　食品的传统加工方法，常以取得一种产品为目的，早有“取其精华，弃其糟粕”之说，这是对食物资源的浪费。发展非常规食品，要求将过去认为不能吃的副产品变为可食，因而促进了加工业综合利用原料，充分发挥食物资源的作用。例如，植物油厂一般以取得植物油为目的，对于提取油脂以后的饼粕则视为次要的副产，多用作饲料或肥料。现在中、美等国都建立了大豆蛋白工厂，在提取豆油的同时，还制造大豆浓缩蛋白、分离蛋白、组织蛋白，作为食品工业的基础原料。又如干酪是全世界乳制品中产量最大的产品，有史以来，在干酪生产中只利用乳中的酪蛋白和乳脂肪，而把含有乳糖和乳白蛋白的乳清作为废水排放，既浪费资源，又污染环境。50年代以来，有些国家将乳清制成乳清粉，用于配制婴儿食品，其化学组成接近人奶，更适合婴儿发育的需要。

（3）开辟食物新资源　借助于微生物，可将非食物资源转变为食物。例如蘑菇、平菇、香菇、草菇等食用菌，可以用稻草、麦秆、玉米秸秆、棉籽壳、甘蔗渣、锯木屑等为培养基，分解人体不能消化的纤维素、木质素，结出营养美味的子实体。又如有些工厂排放的废水中残留糖类和含氮物质，适合培养酵母，用作禽畜的饲料，从而换来乳、蛋、肉、禽。

（4）有效利用食物资源　人类的日常膳食，多按照各自的爱好自由选择，不考虑营养素的平衡问题。因此，往往某些营养素摄入量不足，而另一些又过量，很难恰到好处，不能发挥食物资源应有的作用，在无形之中造成浪费。非常规食品中的工程食品，则是根据人体的营养需要进行配制的，各营养素之间比例平衡，使食物的各个组分，能被有效地利用。

70年代以来，有关非常规食品的研究蓬勃展开，在此仅作简要综述，针对全世界蛋白质资源不足的现状，以开发蛋白质为重点，特别是现在已达到实用阶段的大豆蛋白质、食用菌和酵母菌。

2. 油料种子蛋白质

目前用于提取油脂的植物油料种子，大多富含蛋白质，是最有现实意义的蛋白质资源。根据联合国粮农组织（FAO）年鉴和中国统计年鉴的统计资料计算，全世界可利用的植物蛋白质总计约64000 kt（表1），人均占有量12kg，中国的油料种子也可提供8000 kt的植物蛋白质，人均6.7 kg。

除表1中所列5项油料以外，还有芝麻、红花籽、油茶籽、亚麻籽、椰子、油橄榄等，所含蛋白质也是可观的。

油料中的蛋白质不仅含量高，而且氨基酸的比例平衡，表2说明，5种主要油料必需氨基酸的比例，和联合国粮农组织（FAO）的推荐比例基本相符。

在众多的油料种子中，全世界的产量以大豆为最多，几乎为其它各种油料种子产量的总和。在中国，大豆种植已有数千年的历史，且有用大豆制造食品的传统饮食习惯。因此，重点介绍大豆蛋白，其余4种只作简略叙述，着重说明其特殊成分。

表1　1990年主要油料及其中蛋白质产量

单位：kt

油　料	世　界[7]		中　国[8]	
	产　量	其中蛋白质	产　量	其中蛋白质
大　豆	107770	43110	11000	4400
棉　籽	33820	7100	2840	600
油菜籽	24490	5140	6960	1460
花生(带壳)	23110	4390	6370	1210
葵花籽	22070	4190	1340	250
共　计	211260	63930	28510	7920

表2　油料种子中氨基酸的含量

单位：(g/16g N)[9]

氨基酸	大豆	棉籽	花生	葵花籽	菜籽(脱壳)	FAO推荐
异亮氨酸	4.0	3.3	3.4	4.3	3.8	4.0
亮氨酸	7.8	5.9	6.4	6.4	7.3	7.0
赖氨酸	6.4	4.4	3.5	3.6	6.0	5.5
蛋氨酸+胱氨酸	2.6	2.8	2.4	3.4	3.7	3.5
苯丙氨酸+酪氨酸	8.1	8.1	8.9	6.3	6.6	6.0
苏氨酸	3.9	3.3	2.6	3.7	4.2	4.0
缬氨酸	4.8	4.6	4.2	5.1	4.8	5.0
色氨酸	1.3	1.2	1.0	1.4	1.1	1.0
组氨酸	2.5	2.7	2.4	2.3	2.9	1.4
精氨酸	7.2	11.2	11.2	8.0	6.5	……

2.1.　大豆蛋白质

大豆源于中国，远在有史以前，即广泛种植。西汉时期，就发明了豆浆和豆腐的制作方法，世代相传，至今仍是中国的主要传统食品之一。1854年，美国引进大豆的种子，其后迅速发展，现在的产量已超过中国，占世界总产量的60%左右（见大豆及大豆制品）。

2.1.1.　大豆蛋白质的成分

用水或稀碱液可从大豆组织中提出90%以上的大豆蛋白，如再对提取液加酸将pH调节到4.5，则提取液中90%的蛋白质就会沉淀，这部分是大豆球蛋白，留在提取液中未沉淀的部分是乳清蛋白。这两部分蛋白质的组成，相当复杂，如用超速离心机进行分离，并按沉淀速度分类，可分为2S、7S、11S和15S等组分。图1表明了大豆提取液、大豆球蛋白、酸沉淀蛋白、冷沉淀蛋白和乳清蛋白各组分的含量。

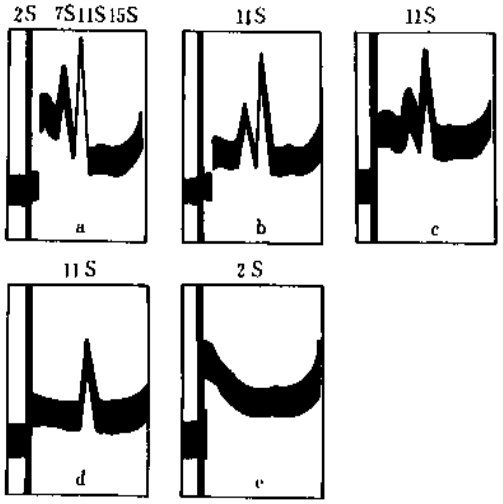


图1　大豆蛋白质超离心沉降[15]

a. 水浸出大豆蛋白；b. 大豆球蛋白；c. 酸沉淀蛋白（大豆球蛋白）；d. 冷沉淀蛋白；e. 乳清蛋白

在上述离心分离的4组大豆蛋白中，7S和11S是主要部分，共占70%以上，现将7S和11S的氨基酸组成，列于表3。氨基酸组成不同，功能性也不一样，在食品工业中有不同用途（见大豆及大豆制品）。

表3　7S和11S蛋白质氨基酸组成

单位：g/16g N[16]

氨基酸(干基计)	7S	11S	氨基酸(干基计)	7S	11S
天门冬氨酸	13.42	13.75	异亮氨酸	5.81	5.53
苏氨酸	2.77	4.15	亮氨酸	8.87	8.40
丝氨酸	5.77	6.17	酪氨酸	3.73	4.13
谷氨酸	24.17	25.11	苯丙氨酸	6.69	6.13
脯氨酸	5.38	6.21	赖氨酸	7.30	6.97
甘氨酸	3.55	4.96	组氨酸	2.69	2.53
丙氨酸	3.84	4.27	精氨酸	9.70	8.75
胱氨酸	0.52	1.22	色氨酸	0.90	1.36
缬氨酸	5.29	5.85	氨	2.01	1.61
蛋氨酸	0.87	1.51			

大豆中蛋白质大部分存在于子叶细胞的蛋白质体的小粒中，由于这种蛋白质体细胞膜遇水后便破坏，蛋白质易溶于水中，其溶解度受很多因素的影响。首先是热变性，原料大豆中的蛋白质因加热而变性，变性的程度除受加热温度和时间的影响外，还受水分的影响。当水分高时，变性加速（图2）。影响蛋白质溶解度的第二个

因素是pH值，当pH值接近4（等电点）时，溶解度最低。在中性到碱性或pH接近2时，溶解度最高（图3）。实际上，一般多采用由pH6.5的水到pH8左右的微碱性液提取。盐类是影响蛋白质溶解度的第三个因素，各种盐类均会影响蛋白质的提取率。当含有少量钙、镁之类二价碱土类金属盐时，就会使蛋白质沉淀下来。

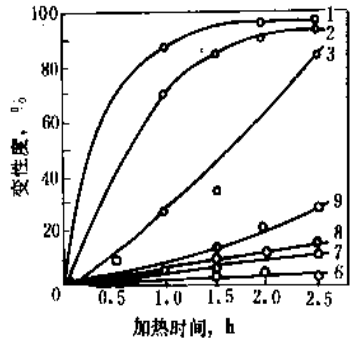


图2　加热对脱脂大豆中蛋白质变性的影响[15]
1—温度　127℃，湿度　100%；2—温度　100℃，湿度　100%；3—温度　90℃，湿度　100%；6—温度　80℃，湿度　18%；7—温度　100℃，湿度　0%；8—温度　100℃，湿度　18%；9—温度　100℃，湿度　50%

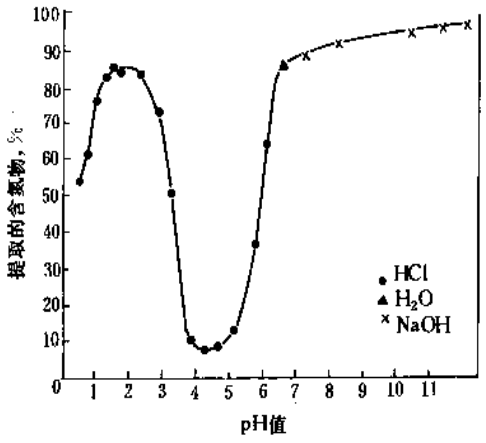


图3　脱脂豆粉蛋白质提取含氮物与pH变化的关系[12]

2.1.2.　大豆中的抗营养因子

大豆中含有胰蛋白酶抑制物、血球凝集素、致甲状腺肿因子及皂角素等有害物质。需经加工处理消除这些物质的作用，大豆才能充分发挥其营养效用。一般经加热处理后可破坏这些抗营养因子，但加热时间过长或温度过高时，反使其营养价值降低。以常压汽蒸20～30min或6900Pa蒸汽下汽蒸15～20min，可以使大豆蛋白质营养作用达到最好效果。如将未充分破坏胰蛋白酶抑制物的大豆蛋白粉喂养大鼠，则不仅蛋白质功效比值（PER）低，而且造成胰腺肥大。

加热处理对胰蛋白酶抑制物的破坏程度与加热时间、温度、加热方法、颗粒大小和水分含量等有关。图4表示了含5%和19%水分的大豆蛋白粉经常压蒸汽加热处理，其胰蛋白酶抑制物活性和PER的变化，可知随胰蛋白酶抑制物活性下降，而蛋白质功效比值升高。

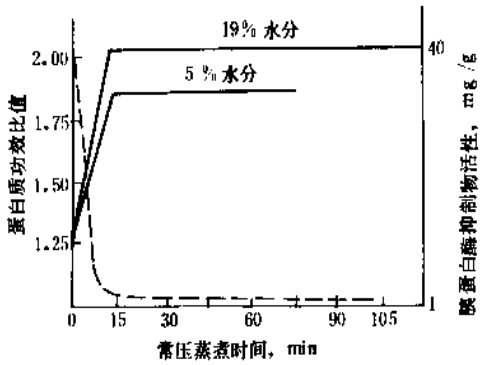


图4　大豆粉经加热处理其胰蛋白酶抑制物活性和蛋白质功效比值的变化[12]

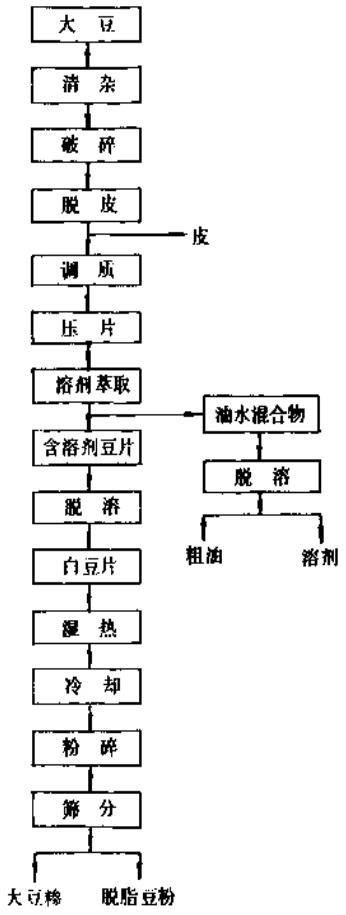


图5　脱脂豆粉生产工艺流程[14]

2.1.3. 大豆蛋白质的生产

大豆的传统用途在于榨油，取油后的饼粕，一般用作饲料。为综合利用资源，使大豆蛋白达到食用要求，第二次世界大战以后，已开发出脱脂豆粉、浓缩蛋白、分离蛋白、组织蛋白和纤维蛋白等，分述于下。

(1) 脱脂大豆粉　大豆经去皮脱脂加工成脱脂豆粉，其工艺流程如图5所示。

脱脂豆粉应有97%通过100目筛。经过湿热处理后，其脲酶和脂肪氧化酶的活性应被完全抑制，胰蛋白酶抑制物的活性应基本被抑制。

(2) 大豆组织蛋白、浓缩蛋白和分离蛋白　以去皮、脱脂豆粕为原料，经不同工艺方法加工而成，其工艺流程简示如图6。

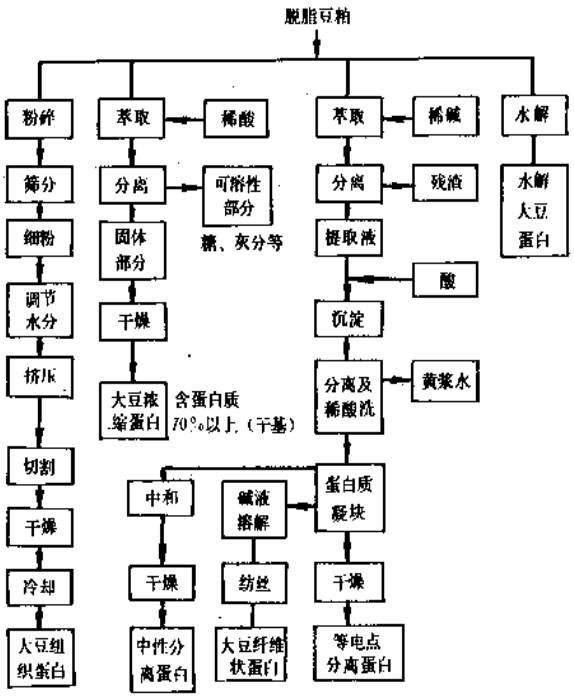


图6　大豆蛋白制品工艺流程[10,11,16]

大豆组织蛋白是脱脂豆粉、或浓缩蛋白、或分离蛋白制成有特定组织结构的制品。通常采用挤压组织化生产。在挤压机中大豆蛋白粉先与水混合，调节到适当水分，然后在加热和搅拌、压延、剪切、挤出等强烈机械作用下，使蛋白质分子展开，作定向排列，并发生分子间交联而形成一层层纤维状类似肉结构的组织。用挤压法生产大豆组织蛋白，具有工艺简单，易于机械化连续生产，成本低等优点。成品依不同粒度大小分为很多品种。

大豆浓缩蛋白是脱脂豆粉经除去水溶性非蛋白质成分的制品，其蛋白质含量（干基计）在70%以上，其余是不溶性碳水化合物等。除去水溶性的糖类、灰分等，可以采用以下方法：①用接近蛋白质等电点的稀酸溶液处理；②用含有钙盐或镁盐的溶液处理；③用60～80%乙醇等水溶性有机溶剂处理。浓缩蛋白经稀酸处理时，除去了可溶性糖类。此外，由于在加工过程中除去了一些色素和不良风味的物质，因而浓缩蛋白的颜色浅，豆腥味也较轻，适宜用作食品配料。

大豆分离蛋白是除去脱脂豆粉中水溶性和水不溶性非蛋白组分的制品，其蛋白质含量（干基计）在90%以上。分离蛋白的得率仅为脱脂豆粉的30～35%，得率和纯度均受萃取和沉淀方法的影响。

大豆纤维蛋白是将分离蛋白的溶液经喷丝加工而成的纤维状制品，于1945年研制成功，1960年达到实用阶段。其生产过程是：先将分离蛋白在碱液中溶解，通过0.05～0.2mm孔径的细孔，喷入含有食盐的醋酸溶液中，使蛋白质凝固成丝状，同时因延伸而使分子间有一定程度的定向排列，成纤维状，调节纤维的粗细和强度，可得有适宜咀嚼感的成品。由纤维状蛋白制成的模拟仿真食品，不论在形态、触感和咬嚼感上，均可与优质肉制品或鱼、贝类相比，毫无逊色，但工艺复杂，成本又高，难以投入工业生产。

2.1.4. 大豆蛋白质在食品工业中的应用

在配制儿童食品时，可用全脂豆粉、脱脂豆粉、浓缩蛋白和分离蛋白。当大豆蛋白与其它谷物配合，由于氨基酸的互补作用，显著提高蛋白质的功效比值。

大豆组织蛋白、浓缩蛋白和分离蛋白在肉制品中均广为应用。粒状组织蛋白可使用于各种碎肉制品，如香肠、肉饼、午餐肉、丸子等。大豆蛋白可吸收碎肉在加工过程中因受热而析出的汁液和脂肪，故可提高成品得率。粉状蛋白具有持水和保油作用，又具胶凝性，用于火腿生产，有显著效用。用分离蛋白和食盐等配成分散液，注射入火腿或腌肉中，可增加成品率并缩短腌制时间。

在面包配料中加入具有脂肪氧化酶活性的脱脂豆粉，能分解面粉中类胡萝卜色素而有漂白作用。在面包配料中添加豆粉代替奶粉，可降低成本。在焙烤食品的配料中添加豆粉，能防止油脂透出，改善颜色和风味，并提高膨松度。

在冷食中添加大豆蛋白，可生产类似冰淇淋的食品，且不含胆固醇。

2.1.5. 发展趋势

世界大豆产量中，有95%大豆用于榨油。大豆油占世界植物油产量的20%左右，年产量达13000kt。作为榨油加工的副产品——脱脂豆粉要比油的产量高出4倍，含蛋白质在40%以上，是世界上营养价值高的蛋白质的丰富资源，迄今仅有百分之几用于食品工业。如何充分

利用这部分资源，已成为科学家们一致关注的问题。将大豆蛋白添加于其它食品中，可显著提高蛋白质含量和蛋白质功效比值，有效地解决膳食中蛋白质不足问题。

脱脂豆粉价格低、资源丰富为其优点。但豆腥味重，特别是从营养强化的要求，添加量大，风味是个严重的障碍，解决其不良风味问题，实为扩大应用的关键。

大豆浓缩蛋白和分离蛋白的风味有很大的改进，但由于价格高，在食品工业中，主要是利用其功能性以改良各种食品的品质，今后随着对食品质量要求提高，将会更广泛的应用到食品之中。

大豆组织蛋白价格低，在各类肉制品中应用可发挥很好的功能性。在添加量较高的情况下对风味没有影响，有很好的经济效益。产量将会迅速地增长。

对大豆蛋白功能性的研究已深入到分子结构的范畴，了解到分子中各个亚基对功能性的影响。由于不同品种大豆，在蛋白质中亚基组成不同，因而可依功能性的要求，而有针对性进行遗传育种工作。在大豆蛋白质各个组分中也因亚基组成不同，而有不同的功能特性，随着大豆蛋白质各个组分的分离方法的改进，将各个组分分开使用，就可更充分发挥各自的特性。将来可成为大豆蛋白加工工业一个新的领域，更进一步推动大豆蛋白的应用向纵深发展。

在大豆遗传育种研究上进展，已能培育出不含脂肪氧化酶和胰蛋白酶抑制物的品种。这为改善大豆蛋白制品的风味、简化加工工艺打下了基础。

由于组合食品为食品工业发展方向，可最有效地利用资源，并创造出日益丰富的新颖的食品和模拟食品。由于大豆蛋白的多种多样的功能性，可用作各种组合食品的基料，这将会更充分显示出大豆蛋白在食品工业中重要的作用。

2.2. 棉籽蛋白质

棉花是人类自古以来用以纺织布匹的重要农作物，根据全世界产量统计资料计算，平均每收获1t棉花，就有1.7t多的棉籽[23]，数量十分可观。全粒棉籽每100粒重约10g，其中棉籽壳约占一半，去壳后的棉仁色白，含蛋白质约43%及脂肪33%[22]，取油后的饼粕，是极好的蛋白质资源。问题在于其中含有一种毒性物质棉酚(gossypol)，对猪、狗等单胃动物有毒，直接作为食品原料更不可能，所以只有少量用作牛、羊饲料，绝大多数用于肥田。

脱除棉籽粕中毒性物质可以采用物理或化学方法，例如，用溶剂萃取提去棉酚，或在榨油前添加化学药剂，使与棉酚在榨油过程中的高温条件下发生化学反应，消除毒性，也有采用旋液分离法除去棉籽粉中的棉酚[19]。这些方法，能使棉酚的除去率达到95～99%。在70年代末，中国试用化学方法处理后的棉籽饼粕饲喂猪和鸡，效果良好，80年代后期，结合棉籽油厂工艺现状，将直接浸出的棉籽粕或预榨浸出的棉粕在脱毒剂的作用下，经蒸汽适当处理，可将棉籽中的棉酚由0.08～0.18%降到0.04%以下[25]。用这种棉籽粕喂鸡并测定鸡肝、鸡血清、鸡肉中残留棉酚的含量，结果表明，脱毒棉籽粕对鸡肝脏和雄鸡生殖系统均无损害[25]。

1953年，美国在棉花田中发现一种无腺野生棉花，虽然棉花纤维不佳，对病虫害的抗力又弱，但终于因此获得了无腺棉籽（实际是低棉酚）的材料，育出了新的品种[19]，达到了不需去毒，可以直接用作饲料甚至食物配料的目的。1961年美国已获得2370kg无腺棉籽[20]，开始进行食用方法的研究。截至1983年，已进行了化学、生物化学、动物试验和人体食用试验以及各种加工方法的研究。结果表明[19]，①用无腺棉籽粉饲喂大白鼠，小动物发育正常，没有发现毒性问题。针对中国提出的棉酚会损害雄性动物的生殖力，进行了观察，结果只要棉籽粉中的棉酚含量不超过0.045%，而且棉籽粉只占饲料的20%，就不会危害雄鼠的生殖能力。棉籽中虽含有植酸，但没有明显影响钙、磷、锌等的代谢。②人体试验，包括学龄儿童，19～25岁妇女和65～93岁的老人。棉籽蛋白的供应量为1～2g/kg体重，历时1～6个月，试验期间，进行多种分析检验，如血清中的钙、锌、必需氨基酸、胆固醇和尿常规以及儿童的身高体重变化。得出棉籽蛋白的营养价值和动物蛋白接近，无不良反应，预计今后将在学龄儿童的膳食中扩大应用。③整粒棉籽仁，可以像花生仁、坚果仁一样炒熟吃，也可像玉米、大米煮熟吃，棉籽粉、棉籽浓缩蛋白与分离蛋白可作为食品

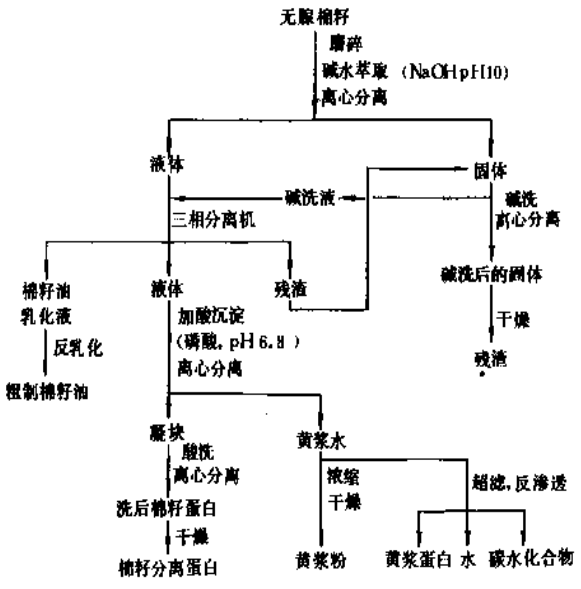


图7 棉籽分离蛋白的生产流程[24]

原料，配制多种主副食品，如面包、饼干、蛋糕、点心以及数十种菜肴[21]。棉籽分离蛋白的工艺流程如图 7。

法国、前苏联、印度、马里等国也进行了育种研究，获得了一些无腺棉的品种。中国在 70 年代，从美国和马里引进了无腺棉作为亲本，进行杂交，育出适合中国种植的无腺棉新品种，棉籽中棉酚含量在万分之 4 以下，低于国际卫生标准，称之为低酚棉籽[22]。

在近 30 年中，有不少国家对无腺棉的食用方法和效果都进行了研究。例如，印度、巴拿马、危地马拉、埃及、秘鲁、萨尔瓦多等国的人体试验，多选择严重营养不足的儿童为对象，年龄在 0.5～3 岁之间，棉籽粉的供给量占总发热量的 7～10%，历时 4～6 个月，试验结果表明，营养不足的儿童在获得充足的蛋白质以后，生长发育趋于正常，无不良副作用[19]。中国有试验报道：无腺棉籽发芽以后，类似豆芽，可作为蔬菜[22]。

中国是产棉大国，目前每年棉籽产量约 2500 kt，其中含有 1000kt 棉籽蛋白，如能充分利用，对改善食物结构，将有较大作用。

2.3. 菜籽蛋白质

取油后的油菜籽饼粕，蛋白质含量在 40%以上，而且必需氨基酸配比适当，符合联合国 FAO 的推荐标准。氨基酸中赖氨酸达 6%，几种含硫氨基酸共占 3～4%，是很好的蛋白质资源。但是，菜籽蛋白目前还不能用作食品原料，主要原因有二：①菜籽颗粒太小，脱壳的设备至今尚未妥善解决，饼粕中夹有大量外壳，粗纤维含量太高，连作饲料的用途也受到限制；②去壳以后菜籽含有硫代葡萄糖苷 (glucosinolate)，它本身虽然无毒，但在加工过程中，菜籽破裂以后，在菜籽本身含有的黑芥子硫苷酸酶 (myrosinase) 的作用下，形成异硫氰酸酯 (isothiocyanates)，它促使甲状腺肿大，所以用于食品或作饲料都是不安全的。

2.3.1. 产品种类

油菜籽的品种甚多，化学成分也有不同，见表 4。

(1) 油菜籽粉　油菜籽的外壳多为黑色或深棕色，脱脂以后，外壳占 25～35%，粗纤维多，颜色深暗，不能作为食品的配料。70 年代，加拿大、瑞典、联邦德国等国研究油菜籽脱壳设备，有机械去壳法、气流分级法、旋液分离法等。去壳后的油菜籽蛋白质含量可达 50%，但仍含有粗纤维 3.5～4.5%，和 7～8%的灰分 (表 4)。

(2) 油菜籽浓缩蛋白　制备浓缩蛋白的目的，在于除去有害物质硫代葡萄糖苷和酚类化合物，早期的工艺是用水作溶剂进行萃取，缺点是可溶性蛋白质损失大，

表 4　油菜籽及其制品的特性和成分[26]

品种名称	油菜子			油菜籽制品							
	粒重 mg	含油量 %	壳重 %	名称	得率 g/100g 菜籽	蛋白质 %	粗纤维 %	灰分 %	颜色	异硫氰酸酯 mg/g	噁唑烷二酮 mg/g
欧洲油菜 *Brassica napus*	4.0	45.4	22	脱脂菜籽粉	54	40.0	11.5	6.5	灰	2.1	7.5
				去壳菜籽粉	32	50.0	3.7	7.2	浅黄		
				分离蛋白	16	83.0	0.1	2.0	棕		
油菜 *Brassica campestris*	2.1	41.5	23	脱脂菜籽粉	56	37.6	11.9	7.1	灰	2.0	2.4
				去壳菜籽粉	33	47.5	4.6	8.0	浅黄		
				分离蛋白	17	85.2	0.1	2.1	棕		
芥菜 *Brassica juncea*	3.2	37.8	17	脱脂菜籽粉	60	47.4	6.5	5.5	浅黄	10.0	
				去壳菜籽粉	43	54.0	3.7	6.0	浅黄		
				分离蛋白	22	93.2	0.1	1.5	黄褐		
阿比西尼亚芥 *Brassica crainata*	2.6	34.9	23	脱脂菜籽粉	63	45.4	8.8	6.4	灰		
				去壳菜籽粉	40	53.7	5.0	7.1	浅黄		
				分离蛋白	22	88.3	0.2	2.0	棕		
黑芥 *Brassica nigra*	1.7	29.3	—	脱脂菜籽粉	68	46.3	7.7	5.7	浅黄	7.0	
				去壳菜籽粉	低	53.4	4.2	5.9	浅黄		
				分离蛋白	24	91.7	0.1	2.0	黄褐		
白芥 *Brassica hirta*	7.9	26.3	18	脱脂菜籽粉	73	47.1	7.7	5.6	浅黄	30.1	
				去壳菜籽粉	55	56.0	3.4	5.9	浅黄		
				分离蛋白	31	92.5	0.3	2.0	浅黄		

而且成品的颜色不佳。

(3) 油菜籽分离蛋白 传统工艺和制备大豆分离蛋白相似，即：先用碱水处理，使蛋白质溶解，经离心分离，除去不溶物，然后加酸将pH调节到4.5，使蛋白质沉淀，菜籽蛋白的回收率为80～85%。产品的颜色深暗，有苦味，可能是苯酚与蛋白质的反应产物造成的。其后，将菜籽与碱水的比例提高到1∶25，又改用pH 6.0和pH 3.6两级沉淀法，蛋白质回收率提高到94%，而且所得分离蛋白的吸油性、乳化性、起泡性、增稠性等功能，优于大豆蛋白。

关于菜籽蛋白质的利用，经过近20年的研究认为：①菜籽粉的感官质量不佳，又含有硫代葡萄糖苷等有害物质，在目前条件下，不宜用作食品的配料；②菜籽浓缩蛋白的生产工艺复杂，得率低，副产品菜籽壳没有销路，考虑到安全性问题，菜籽浓缩蛋白只能用作小牛的代乳饲料；③菜籽分离蛋白成本高，在经济上效益不佳，副产品菜籽壳含有毒性物质，又没有适当用途。因此，今后的发展趋势是选育、推广不含菜子碱、硫代葡萄糖苷的新品种。

2.3.2. 品种改进

在1970年以前，世界各国广泛种植的油菜属高芥酸品种，即脂肪酸的组分中芥酸含量甚高。西方科学家认为芥酸对人体健康不利，甚至用作饲料，芥酸也会在动物体内积累。东方国家一向栽培高芥酸油菜，中国科学家认为芥酸对人体无害。1974年，加拿大育出了几乎不含芥酸的油菜新品种，1978年在欧洲推广。加拿大科学家又针对前述菜籽的粗纤维多又含有硫代葡萄糖苷的缺点，应用基因技术，育出了一些新品种，然而又出现产量降低，蛋白质或脂肪含量减少的新问题。1980年，澳大利亚报道：已从芥属植物中找到了低芥酸的基因，并用来培育出产量高的新品种，而且油脂含量可能提高到原有菜籽的水平。还发现在加工工艺中采用蒸汽蒸馏法，可除去硫代葡萄糖苷。总之，菜籽蛋白是宝贵的食物资源，但要达到实用目的，还需做大量科研工作。

2.4. 花生蛋白质

花生多产于发展中国家，目前一般用来榨油，其饼粕只作饲料，如能合理利用，对改善生产国家的食物结构将具有重大意义。花生本身含有蛋白酶抑制物、血球凝集素、甲状腺肿素、皂素、植酸等有害物质，一经高温处理，多分解破坏，对人体无害。最主要的安全卫生问题是花生适合黄曲霉（*Aspergillus flavus*）的繁殖，其代谢产物是一种强烈致癌物质，影响了花生蛋白质的利用。近30年来的研究证明，防治黄曲霉方法有三条途径：①在花生采收以后的运输、贮藏各个环节中，必须保持干燥，避免霉菌的污染和繁殖；②在磨粉或制备浓缩蛋白及分离蛋白时，采用高温湿热处理，使黄曲霉素大部分分解破坏；③采用化学方法处理，例如用双氧水、次氯酸钠等在pH9.5和82℃处理30min，使黄曲霉毒素破坏可达97%[27]。

清洁的花生仁，除可以直接作为食品原料外，还可加工成各种产品，简示如图8。

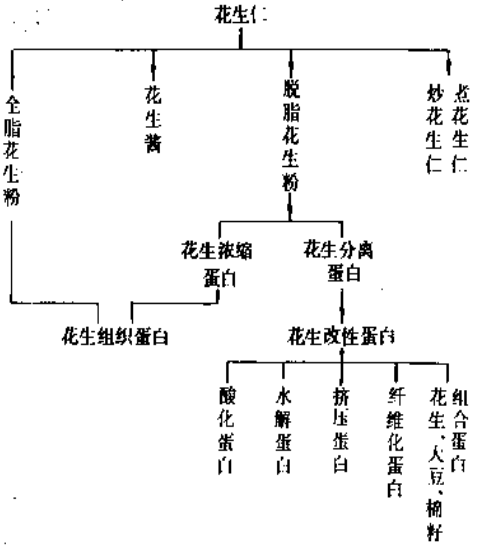


图8 花生制品[27]

(1) 花生粉 花生粉是以清洁、花生全脂子叶（或脱脂薄片）粉碎而成的粉末状产品。根据含油量的多寡，花生粉分四个等级，含脂最低1%，最高45%。全脂花生粉是花生经过去壳、烘烤去皮，然后粉碎制成的，一般含脂肪45%，蛋白质30%。高脂花生粉，是将机械榨油后的花生饼粕，经过磨粉而制成的，含油10～20%，蛋白质相应提高到45～50%。低脂花生粉也是用机械榨油后的饼粕为原料粉碎而制成的。含油5～10%，蛋白质为50～55%。先经机械榨油，再进一步用溶剂萃取的饼粕，然后粉碎的花生粉含油仅1%。蛋白质接近60%。

(2) 花生浓缩蛋白 制备花生浓缩蛋白（含蛋白质65～70%）的工艺流程如图9所示。

花生皮中含有单宁和色素，采用先烘干后冷却的方法，使花生皮容易脱去，否则影响成品的颜色。

花生仁先经磨碎，再加水，并用浓盐酸将pH调节到4.0，不停搅拌，逐步升温到60～65℃，1h后，用120目筛过滤，固体部分，在干燥以后，含蛋白质65～70%。清液中含有水溶性糖类、无机盐、微量组分以及在等电点不凝固的蛋白质。清液中的固形物约占花生仁重量的6～8%，可采用喷雾法进行干燥、回收利用。

(3) 花生分离蛋白 花生分离蛋白的生产（见图10），以花生仁为原料，磨碎，加碱水，在适当的加水量、温度、pH条件下，进行萃取，再经离心分离，除去固体渣滓，调节萃取液的pH到酸性，使蛋白质沉淀，最后将

沉淀的分离蛋白干燥，即为成品。

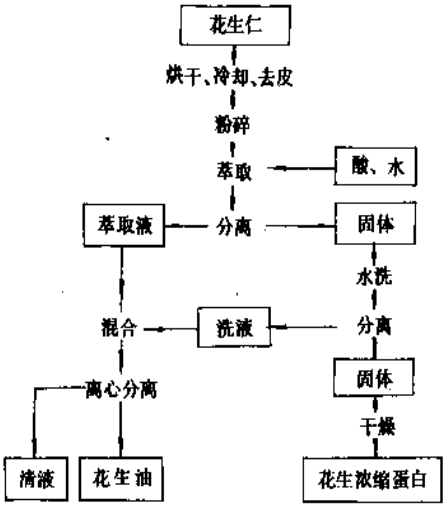


图9　花生浓缩蛋白的制备流程[27]

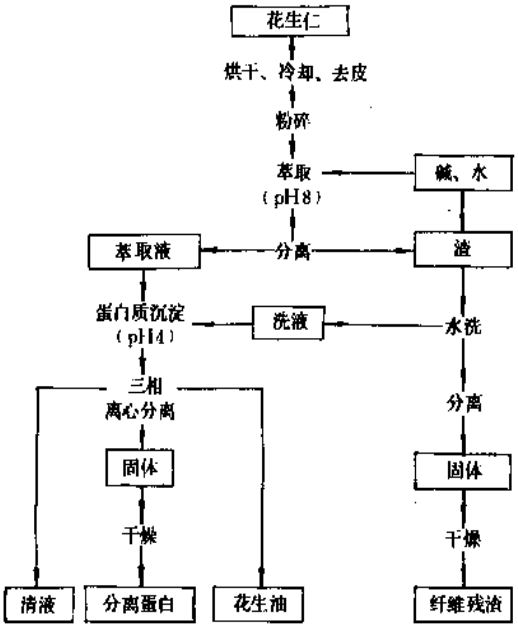


图10　花生分离蛋白的生产流程[27]

最好在分离蛋白干燥前，先加碱，使成为中性，以便在应用时，易溶于水。

(4) 花生改性蛋白　花生的蛋白质在pH4～5（即蛋白质的等电点）的条件下，不能在水中分散，因而限制了花生蛋白的应用。如采用酸法或酶法进行水解，使一部分蛋白分解为多肽、肽、氨基酸，则在酸性食品中也不致沉淀，可以用作软饮料的泡沫剂，糖果中的泡沫稳定剂以及其它食品的调味剂。经过组织化的花生蛋白，可用于肉食的模拟仿真制品。将花生蛋白的碱性溶液，喷入酸性溶液中，可以纺成纤维状，更适合作肉食的仿真品，理论上是可行的，但成本太高。如将花生蛋白与大豆蛋白、棉籽蛋白共同制成分离蛋白，使氨基酸组成更适合人体需要，从而可提高分离蛋白的营养价值。

2.5.　葵花籽蛋白质

向日葵种子经取油以后，含有47%左右的蛋白质，但目前尚未很好利用，原因有二：①还没有高效率的剥壳机，不容易取得无壳的向日葵籽的仁；②含有绿原酸等容易变色的物质，现在虽用溶剂萃取的方法，除去这类导致变色的组分，但工艺繁琐，费用高昂，不适合工业化生产。

葵花籽饼粕的化学成分，决定于去壳的程度，未去壳的脱脂饼粕，含蛋白质28%，粗纤维30%。而脱除一半外壳的脱脂饼粕含蛋白质34%，粗纤维21%（表5）。有些工厂能脱除90%的壳，使蛋白质上升到44%，而粗纤维降低到12%。

表5　两种葵花籽脱脂饼粕的营养组分[29]

组　分	带　壳 %	半去壳 %	组　分	带　壳 %	半去壳 %
蛋白质	28	34	赖氨酸	1.00	1.35
脂　肪	0.5	0.5	蛋氨酸	0.52	0.65
粗纤维	30.0	21.0	胱氨酸	0.48	0.55
灰　分	6.0	6.0	色氨酸	0.45	0.35
可消化养分总量	53.0	61.0	组氨酸	—	0.65
			亮氨酸		2.40
可消化蛋白质	22.3	28.5	异亮氨酸	—	1.45
钙	0.35	0.30	苯丙氨酸	—	1.75
磷	0.95	1.25	苏氨酸	—	1.30
精氨酸	2.30	2.90	缬氨酸	—	1.90

葵花籽中还含有酚酸、酚酯和酚的配糖体，这些化合物虽然不致使葵花籽的饼粕在短时间内发生变色反应，但在高温、高湿特别是在碱性条件下，会产生绿色或棕色的络合物。因此，按常法用碱液制备分离蛋白时，就会引起颜色的变化。现已证实，变色的主要组分是绿原酸和咖啡酸。

科学工作者为研究浅色向日葵分离蛋白的制备方法，进行了大量工作，初步结论是，①采用亚硫酸盐抑制变色反应；②使用惰性气体，排除周围的空气，防止氧化；③在真空条件下进行加工，避免和氧气接触。用这些方法制出的分离蛋白，颜色灰白，如采用溶剂萃取，除去酚类变色物质，则呈稳定的白色，风味良好，且吸油、乳化、起泡等功能性俱佳，用来配制模拟牛奶，或用作肉制品的添加剂，效果良好。

几种葵花籽蛋白制品的生产流程，简示如图11。

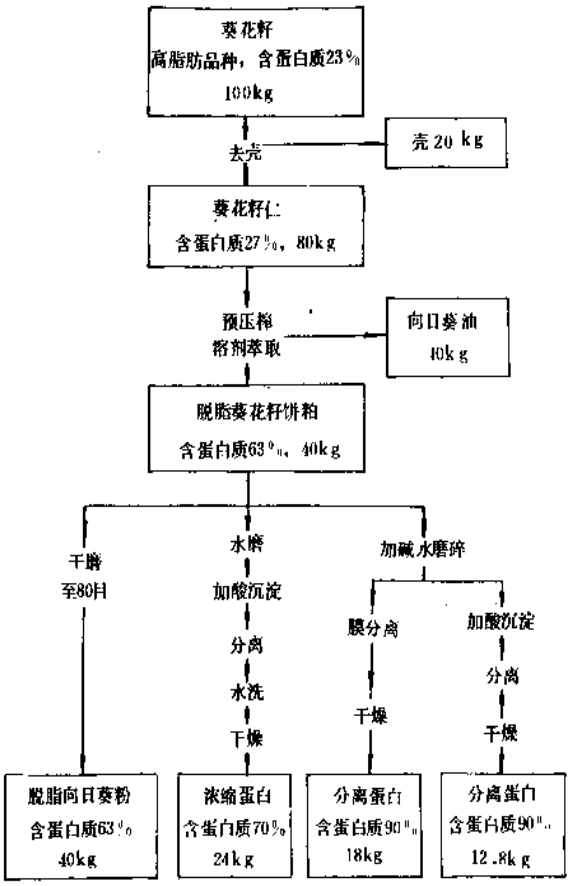


图11 葵花籽的蛋白制品[28]

3. 食用菌

食用菌指可食的高等真菌，其栽培过程不同于一般农业生产，而是通过微生物的作用，将不能直接用作食物的秸秆、棉籽壳等农副产品以至甘蔗渣、锯木屑等工业副产品转变为食物。

食用菌的种类繁多，目前中国已知可食用的真菌资源约有360多种[30]。但是，研究开发利用的只有30～40种，其中商品化栽培的食用菌仅有蘑菇、香菇、草菇、平菇、木耳、金针菇、银耳和滑菇等10余种。

随着科学技术的进步，食用菌的栽培已经遍及全世界。世界商品化栽培食用菌的产量达2182kt，其中蘑菇(包括双孢蘑菇和大肥菇)的产量1227kt，占世界食用菌总产量的56.2%，居第一位；香菇产量314kt，居第二位；草菇产量178kt，居第三位；侧耳(包括平菇和凤尾菇)产量169kt，居第四位[31]。

世界各国蘑菇的产量，以美国最高，达285 kt，占世界总产量的23.2%；中国的产量185 kt，占世界总产量的15.1%，居第二位；法国的产量165 kt，居第三位；其次是荷兰、英国、意大利、加拿大、西班牙、联邦德国和中国台湾省，产量均在35 kt以上[31]。

日本是香菇产量最大的国家，达160 kt，占世界总产量的51.0%；中国的香菇产量120 kt，占世界总产量的38.3%，居第二位。中国是世界草菇、侧耳和木耳产量最大的生产国家，其产量分别达100、100和80 kt，分别占世界草菇、侧耳和木耳总产量的56.3、59.0和67.2%[31]。

中国栽培食用菌的历史悠久，是许多食用菌栽培的发源地，由上述商品化栽培食用菌的产量可见，中国在国际食用菌生产中居相当重要的地位。

3.1. 发展食用菌的意义

食用菌富含蛋白质，且美味可口，因此，发展食用菌生产对改进食物结构和提高蛋白质水准方面，具有十分重要的意义。

食用菌能分解利用其它生物所难以降解的纤维素和木质素，而纤维素和木质素是多种工农业废弃物的主要组分。因此，发展食用菌的生产不仅可以充分利用稻草、麦秸、棉籽壳、甘蔗渣、玉米芯和锯木屑等废弃物，变废为宝，而且栽培食用菌后的废料还可充当饲料和肥料，在节约能源和生态平衡方面，有着特殊的意义。可以预见，随着人民生活水平的提高和食物结构的改变，对食用菌的需求和消费必将日益增加。

3.2. 食用菌的化学成分及其营养作用

食用菌含有碳水化合物、蛋白质、氨基酸、有机酸、维生素、矿物质、酶和核苷酸等，现分述于下。

(1) 蛋白质 食用菌中蛋白质的含量为2.0～3.9%，因其种类和栽培条件的不同而有差异。食品的粗蛋白质含量一般用含氮量乘以换算系数6.25，即N×6.25来计算，而食用菌由于其几丁质(chitin)的细胞壁中含有多量的非蛋白质态氮，因此，其含氮量换算为蛋白质的计算方法为：N×0.7×6.25或N×4.38。

(2) 氨基酸 食用菌富含18种氨基酸，其中必需氨基酸约占总量的25～40%。蘑菇、香菇、平菇和白草菇(*Volvariella diplasia*)子实体的氨基酸组成，如表6所示。

(3) 碳水化合物 新鲜的食用菌含有多种碳水化合物。例如，蘑菇中含有五碳糖(木糖和核糖)、甲基戊糖(鼠李糖和岩藻糖)、六碳糖(葡萄糖、半乳糖和甘露糖)、二糖(蔗糖)、氨基糖(葡糖胺和*N*-乙酰葡糖胺)、糖醇(甘露糖醇和环己六醇)、糖酸(半乳糖醛酸和葡糖醛酸)和甲基糖等。此外，蘑菇还含有糖原(与高等植物中含有的淀粉相类似)和几丁质(*N*-乙酰葡糖胺的聚合物)等聚合的碳水化合物。前者，为能量贮藏物质；后者，为蘑菇纤维素含量的主要成分，它含有相当多的非蛋白质态氮。许多科学家的研究，发现多种食用菌含有的多糖，如香菇多糖、草菇多糖、银耳多糖和灵芝多糖等对某些肿瘤细胞均有明显的抑制作用，从而提示多糖

类物质是食用菌中较为普遍存在而具有抑制肿瘤活性的成分。这些食用菌多糖之所以具有抑制肿瘤活性的机制是它们能提高细胞免疫功能，增强巨噬细胞吞食肿瘤细胞的能力，从而使肿瘤细胞的生长受到抑制。

表6　几种食用菌的氨基酸含量[32]

单位：mg/g N

氨基酸种类	蘑　菇	香　菇	平　菇	白草菇
异亮氨酸	200	218	266	491
亮氨酸	329	348	390	312
赖氨酸	400	174	250	384
蛋氨酸	41	87	90	80
胱氨酸	47	--	29	205
苯丙氨酸	186	261	216	437
酪氨酸	171	174	184	143
苏氨酸	243	261	264	375
色氨酸	91	—	61	98
缬氨酸	112	261	309	607
精氨酸	529	348	306	366
组氨酸	120	87	87	187
丙氨酸	414	305	450	—
天冬氨酸	400	392	564	—
谷氨酸	629	1349	890	--
甘氨酸	229	218	273	—
脯氨酸	457	218	269	—
丝氨酸	243	261	271	--
必需氨基酸总量	1820	1784	2059	3132
各种氨基酸总量	4841	4962	5169	3685

(4) 有机酸　各种食用菌每100g干重中，有机酸的含量为0.3～5.8g（平均3.8g），由6～10种有机酸所组成，其含量的80%以上是由2～3种有机酸所组成，因其种类的不同而异。蘑菇和木耳的有机酸组成以苹果酸、富马酸和柠檬酸为主，平菇以苹果酸、富马酸和焦谷氨酸(pyro-glutamic acid)为主，金针菇以苹果酸、琥珀酸和焦谷氨酸为主，银耳以柠檬酸和苹果酸为主。

(5) 维生素　食用菌含有维生素B_1（硫胺素）、维生素B_2（核黄素）、维生素C（抗坏血酸）和烟碱酸(niacin)等多种维生素。有些食用菌含有的胡萝卜素，在人体内可转变为维生素A（一个分子的β-胡萝卜素，可转变为两个分子的维生素A），故有维生素A原之称。同样，食用菌中普遍含有的麦角甾醇（ergosterol），即维生素D原，在紫外线照射下，可转变成维生素D，故在阳光下晒过的食用菌，其维生素D的含量较多。此外，还发现蘑菇和香菇等食用菌中含有植物体内稀有的维生素B_{12}，它具有增加红血球、预防贫血症的功能。

(6) 矿物质　与水果蔬菜一样，食用菌中含有各种矿物质。其中，钾、磷和钠的含量较多，钙的含量次之，铁的含量较少。

(7) 核苷酸　核酸类物质是食用菌的主要呈味成分。在干香菇的热水抽出液中，含有胞苷酸、腺苷酸、尿苷酸和乌苷酸。这些核苷酸中，乌苷酸是主要的呈味成分。新鲜香菇的核酸含量，胞苷酸为0.28～0.45μmol/g、腺苷酸为0.62～0.84μmol/g、尿苷酸为0.41～0.78μmol/g和乌苷酸为0.51～1.25μmol/g；而干香菇中，核酸含量为鲜菇的2～3倍。蘑菇的核苷酸含量，腺苷酸为3.4μmol/g，尿苷酸为2.0μmol/g，而乌苷酸和胞苷酸微量。

(8) 酶　食用菌中含有的酶，种类很多，这里仅就与加工有关的酶加以阐述。

多酚氧化酶，在氧存在的情况下，能使多酚物质氧化，生成醌，再进一步氧化聚合，形成有色物质。过氧化物酶，在过氧化氢存在下，能使多酚物质氧化而生成有色物质。蘑菇的褐变，就是由蘑菇组织中所含多酚物质，在多酚氧化酶和过氧化物酶的催化下，引起的氧化变色。在蘑菇罐头加工过程中，热烫处理可使多酚氧化酶和过氧化物酶钝化，而抑制酶催氧化反应。

核糖核酸分解酶能使食用菌中含有的核糖核酸分解成有鲜味的核苷酸。在温度60～70℃，pH4.0～5.0时，核糖核酸分解酶的活性较强。核苷酸分解酶能使食用菌中核苷酸进一步分解成为没有鲜味的核苷。在温度45～50℃、pH4.5～5.0时，核苷酸分解酶的活性较强。因此，为使香菇的风味鲜美，既要促使核糖核酸分解酶保持最大活性，以利核苷酸的形成，又要抑制核苷酸酶的活性，避免核苷酸被分解，所以香菇的泡水温度，最好保持在60～70℃之间。

3.3.　食用菌的栽培

食用菌的生产实质上是一个利用稻草、麦秸、棉籽壳等农副产品和甘蔗渣、锯木屑、纺织厂废棉等工业副产品，通过微生物的作用，转化成为优质的食物蛋白质，即菇类蛋白质的过程。现以蘑菇为例，简要说明其生物转化成为菇类蛋白质的过程。

生产蘑菇的培养料由稻草、麦秸、畜粪和菜籽饼，添加适量尿素、过磷酸钙和石膏等物质，经堆制发酵而成。稻草、麦秸和畜粪经预湿处理，在室外堆积发酵（称为前发酵）14～16d（其间翻堆三次，并添加菜籽饼、尿素、过磷酸钙和石膏等）后，搬入菇房先经60～62℃巴氏消毒4～6h，以杀灭培养料中的病菌、虫卵和其它有害微生物，接着降温至50～52℃后发酵4～7d，以培养有益微生物（如放线菌和腐植霉菌等）。然后，降温至25～28℃，播种蘑菇菌种，经18～20d的发菌阶段，盖以保水性能良好的覆土，再经18～20d的通风和喷水管理，即可出菇。通常，在110m²的栽培面积上，一年可生产750 kg新鲜蘑菇，相当于22.5 kg的植物蛋白质。

美国、荷兰和意大利的蘑菇均已工业化栽培，面积一般在8000～10000m² 以上，培养料在室外堆积发酵（前发酵）后，用铲车运输，经传送带送入一个可以控制温度、空气湿度和通风量的隧道式后发酵室内进行后发酵处理7～8d。接着，通入新鲜空气使培养料温度降低至25～26℃后，用机械将后发酵处理过的培养料从隧道中取出，并送入相邻的另一个隧道式培菌室内，同时培养料以7～8kg/t的菌种混播，边循环通风，边在25～26℃温度下培养菌丝12～14d。待菌丝体长好后，用机械送到菇房装床，覆盖保湿性能良好的泥炭土，进行出菇管理。每间菇房全年可生产5～6个周期，每个周期约需60～70d[33]。

食用菌的生产，不仅可以农业栽培的方法培养出它的子实体（如蘑菇、香菇和草菇等），而且还可用工业发酵的方法获得菌丝体及其代谢产物（如香菇多糖和灵芝多糖等）。这种工业发酵生产食用菌的方法，称为深层液体发酵或深层液体培养法。食用菌的深层液体发酵，通常是指在大型发酵罐中繁殖食用菌菌丝体的一种培养方法，也就是将食用菌的菌丝细胞在液体培养基中，经过通气或振荡培养成均一菌丝的方法。它是在抗菌素发酵技术的基础上发展起来的一种新兴的食用菌生产方法，其生产工艺与抗菌素的生产大致相同，即由母种（斜面母种）→摇瓶种子（一级种子）→种子罐（二级种子）→繁殖罐（三级种子）→发酵罐发酵的工艺过程。适合于深层液体培养的食用菌，主要有香菇、金针菇、平菇、凤尾菇、猴头和灵芝等。

3.4. 食用菌的加工

分为罐藏、干制和速冻等加工方法。食用菌的罐藏是将经清洗和热烫等预处理的食用菌装入马口铁罐或玻璃罐等能密封的容器中，排除部分空气、密封和杀菌后，使原来存在于食用菌中的微生物致死或抑制其生长，以较长期保藏食用菌的方法。例如，香菇的罐藏加工工艺流程：原料挑选→清洗→热烫（100℃沸水中热烫8～10min）→冷却→分级（按菌盖直径的大小分级）→修整→装罐→加汤（1.5%食盐水）→排气密封→杀菌（净重284g的罐头，在121℃条件下杀菌23min）→冷却→成品。

食用菌的干制是以热能使食用菌脱水，即采用自然干燥或人工干燥使食用菌中可溶性物质的浓度提高到微生物难以利用的程度，以较长期保藏食用菌的方法。例如，香菇的干制加工工艺流程：原料挑选→分级→装筛→干制（从40℃开始，每隔3～4h升高约5℃，升至60℃时停止升温，直至烘干为止）→均湿→包装。

食用菌的速冻也是较长期保藏方法之一。将蘑菇等食用菌经清洗、切分（或未经切分）和热烫等预处理后，在－30～－35℃，或更低的温度下速冻后用塑料袋、盒等容器进行包装，或先包装后进行速冻，然后存放于－18℃的温度下冻藏，以抑制微生物的生长繁殖和酶的活性，从而达到食用菌得以较长期保藏的目的。

冻结速度的快慢，与冰结晶形成的大小和产品的质量有着密切的关系。食用菌快速冻结时，细胞内形成均匀分布的很多微细冰结晶，解冻时融化的水分即被吸收到组织中去而恢复其原来的状态，产品的质量较好；而缓慢冻结时，则细胞外面形成大形、数量较少的冰结晶，由于细胞受结冰膨胀的压迫而变形，其细胞膜损伤的比例较大，解冻时融化的水分不能被吸收到细胞组织中去而恢复其原来的状态，致使组织粗糙、变软而流汁，从而影响产品的质量。因此，必须使冷冻的食用菌尽量急速地通过冰结晶最大形成阶段（在－1～－5℃的温度下，冰结晶大量地形成，称为冰结晶最大形成阶段），这种方法称为速冻法。通常，冻结的速度为5～20cm/h的冻结厚度。例如，蘑菇的速冻加工工艺流程如下：原料挑选→清洗→护色→热烫（在沸水或蒸汽中热烫2～5min）→冷却→分级→速冻（用鼓风冷冻法或流化床冷冻法，在－30～－35℃的低温下急速冷冻）→包装→冷藏（在－18℃温度下冷冻贮藏）。

4. 单细胞蛋白质

远在上古时期，人类对微生物虽然一无所知，但在饮食生活中，已经利用微生物制作食品，并摄取微生物细胞中的营养素。例如乳酸菌的应用，始于埃及和希腊，其后传到古罗马和印度等国[34]，据梵文资料表明，公元前6000年印度已有发酵乳制品[35]。中国的历史中载有：汉文帝（公元前179～163年）时，已有奶酒，北魏（公元336～534年）时，制作酸奶和干酪的技术，已比较成熟[36]。又如利用曲菌制作发酵豆制品，利用酵母酿制葡萄酒等都有几千年的历史。

单细胞蛋白是指单细胞微生物经过人工培养后，被分离出来的，已经死亡的细胞，以及从细胞中提出的蛋白质粗制品或精制品。单细胞蛋白过去仅用作饲料，今后很可能发展成为人类食品的配料，其主要理由如下：

（1）几千年来，在人类的发酵食品中，已含有单细胞微生物，今后利用微生物蛋白，是过去膳食经验的发展。

（2）在生物界中，微生物的繁殖速度远远超过动植物，以每20min二均分裂一次的细菌为例，一个细胞经过48h，可产生2.23×10^{43}个后代，设每个细菌重10^{-12}g，则总重量为2.23×10^{25}t，相当于地球的4000倍。当然，由于条件的限制，这种繁殖倍数是不可能的，一般可维持数小时，每毫升菌数常在10^8～10^9个，合成蛋白质的速度，是农产品所不能比拟的[90]。

（3）培养单细胞微生物的原料，不限于农产品，甲烷、甲醇、乙醇、乙酸、石蜡、石油气都可以作为碳源，

培养藻类时，碳源可用二氧化碳。

(4) 培养微生物，可在生物反应器中进行，属于工业性生产，不受天气、季节和地理条件的限制。所用设备，占地面积不大，据估算，要供应全世界总人口10%所需的蛋白质，反应器的占地面积只需1.3km²[137]。

(5) 在单细胞蛋白的生产中，三废处理问题不大，一般情况下，只有放出的热能影响环境，培养微生物的水可以循环使用。

用来提供蛋白质的微生物分两大类：含有叶绿素能进行光合作用的单细胞藻类和不能进行光合作用微生物，如细菌、霉菌、酵母菌。

4.1. 有光合作用的藻类

单细胞藻类属低等植物，历史上有不少记载证明墨西哥人和乍得湖地区的非洲人曾用螺旋藻作为食品[39]，但具体吃法不详。19世纪末叶，欧洲开始培养小球藻，近几十年来，各国为寻求新的食物资源，努力研究单细胞藻类的培养技术和应用途径。例如，日本、印度等国培养固氮蓝藻作为稻田氮肥；前苏联培养栅藻、扁藻、盐藻，作为鱼的饲料；美国培养红藻、紫球藻并试制人类的食品；中国在1958～1962年全国兴起培养小球藻的热潮，试图用来代替粮食。藻类的繁殖速度虽不及细菌和酵母，但生命周期只有10h左右，比一般农作物快得多。藻类的用途，过去限于肥料和饲料，今后将会转向食品。美国首先注意到藻类用于宇宙飞行和海底探测，因为藻类能吸收人体呼出的二氧化碳气，放出氧气，并能将人体排出的废物，转变成蛋白质、脂肪等营养素，达到人和藻类相互依赖、长期共存的目的[40]。

4.1.1. 培养藻类的条件[40]

藻类是生长在水体表面的植物，要求有宽广的水面，充足的营养物质和适当的光照和温度。

(1) 培养容器　当前培养藻类的目的有二：科学试验和实际应用。因此，对培养容器的规格也不相同。前者要求获得纯粹的藻，并研究其生长条件、藻体的化学成分等，需要尽量密闭、能自动控制光照、温度和CO_2浓度的专用设备。小型的一般为1～10L的玻璃瓶罐，中型的用100～150L的陶缸，大型的培养池面积为1～15m²深0.3～0.5m。培养池须事先用抗生素或漂白粉杀菌，所用的水也须经过砂、砾、硅藻土之类过滤。实际应用的培养池，为降低成本，尽量利用池塘、阳光和大气中的CO_2。池和水都不要求杀菌，随时捞取小部分藻类用作饲料，留下大部分继续繁殖。

(2) 光照　单细胞藻类属于自养生活的生物，必须依靠光合作用来合成有机物质，所以光照是重要条件之一，而且光照强度直接影响光合作用的快慢，不同藻类所需光照强度也不相同，各有最高最低适应范围。在适应范围内，增加光照强度能加快光合作用，如果超过适应范围，光照过强，光合作用反而减慢，甚至受到抑制。

在培养初期，藻的密度较低，光线能充分透入培养液内，不同部位的藻能均匀地受到光照，生长速度一致。其后，随藻的数量增多，藻层加厚，处在深层的藻，受到的光照较弱，生长速度就缓慢。也就是说，藻的生长速度和藻层的厚度成反比。

(3) 温度　温度高低能影响绿色植物光合作用和呼吸作用的强度，各种藻类对温度的适应范围也有高低。例如，小球藻、栅藻、衣藻最适温度为25～30℃，最高为35℃，最低为5～8℃。扁藻的温度下限为0℃，上限为30℃。硅藻的适宜温度为4～20℃，最适温度为10～20℃。蓝藻对温度的适应范围较广，在5～30℃之间，有些蓝藻在35℃也能正常繁殖。

(4) 碳源　单细胞藻类，在进行光合作用时，吸收CO_2气放出O_2。在光合作用中，以CO_2为碳源，光合作用的产物是有机的蛋白质、脂肪、碳水化合物。不同藻类所需CO_2的浓度也不相同，而且同一种藻，在不同温度、光照条件下，其最适CO_2浓度也有出入。一般认为：小球藻的最适CO_2浓度，为周围空气的5%，但为节省CO_2计，将浓度降到1%，甚至低到0.1～0.5%也能满足菌体的生长需要。而紫球藻对CO_2的需要浓度约为1%，固氮蓝藻为5%，硅藻为2～5%。

水生的藻类也从水中吸收CO_2。溶在水中CO_2的浓度，首先受水的pH影响，而且水温和溶于水中的盐类也影响CO_2的溶解度。pH在6.5～7.0时，溶于水中的游离CO_2即形成HCO_3^-，不能被一般藻类所利用。根据示踪化合物$^{14}CO_2$的研究结果证明：某些藻类经过一段适应时期，能利用溶解在水中重碳酸盐的离子。日本试用有机碳源（如葡萄糖、醋酸盐等）在黑暗中培养小球藻，也能使藻体繁殖。

(5) 营养物质　除碳、氮、磷以外，单细胞藻类还需要常量元素钾、钙、镁等和微量元素铜、铁、硼、钼、锰、锌、钴、碘、钒、硅等。不同藻类对各种元素的需要量也不相同。这些元素来源于水。有机物中的尿素、氨基酸、酰胺、葡萄糖、维生素B_1、B_{12}、生长素、动物粪便等对藻类的繁殖，均有促进作用。

(6) 搅拌　在培养藻类的过程中，必须保持充分搅拌，使其悬浮，防止沉淀。搅拌方式，有人力、风力、空气、机械和循环流动等几种方式。搅拌可使藻体与营养物质均匀分布，各部分的温度也能一致。

4.1.2. 藻类的收获和用途[40]

如培养条件适宜，接种后5～7d，即可采收，时间过久，光照和气体条件不良，会导致藻体下沉，颜色变黄。从大量水中回收藻体可采用离心分离法、添加$Al_2(SO_4)_3$或$Ca(OH)_2$絮凝法、砂床过滤法等，然后进行干燥。收

表7 单细胞藻类的收获量（干基）[39]

藻的种类	规模及条件	温度 ℃	pH	收获量
小球藻 1	2270L培养罐，日光或荧光灯，CO_2浓度9.7%	39	4.5～5.6	1kg/d
小球藻 2	20L，黑暗，10%醋酸盐作碳源	36	6.8	0.48g/g醋酸盐
栅藻 1	面积55m²，深度30cm，日光	30	7.0～8.0	20g/m²·d
栅藻 2	100kL池塘，日光，CO_2	25～35	8.5～9.5	12.6g/m²·d
栅藻 3	54kL、900m²池塘；日光，CO_2浓度0.5%	34	6.5～7.0	10g/m²·d
螺旋藻	700m²池塘，日光，CO_2浓度0.5%	室温		15g/m²·d

表8 单细胞藻类的营养成分[39]

藻的种类	蛋白质	脂肪	灰分
	%		
小球藻 1	60	8.1	8.9
小球藻 2	58	16	6.7
小球藻 3	61	19.5	13.4
栅藻	50～55	12～19	6～8
螺旋藻	62	2～3	

获量和营养成分因藻的种类和培养条件而异（表7、8）。

从表8可见，单细胞藻类都含有较丰富的蛋白质和脂肪，可以用作饲料。美国曾进行过几次人体试验，发现每人每天口服100g小球藻和栅藻的混合物，会引起胃肠不适。如果用小球藻代替一部分鸡蛋，消化率甚低。试验的结论认为：藻类的细胞壁厚而坚实，不能消化，而且颜色深暗，又有苦味，必须改进，才能用于食品制造。最近有些关于脱色的研究报道，证明口服脱色后的藻类，蛋白质消化率可达74%，而未脱色者仅26%[40]。此外还可以从藻类中提取胡萝卜素、叶绿素、氨基酸、维生素。

4.2. 无光合作用的微生物

用于制备单细胞蛋白质的微生物有细菌、酵母菌和霉菌。

4.2.1. 微生物

(1) 细菌　细菌有三种形态，球状、杆状和螺旋状，分别称为球菌、杆菌和螺旋菌。球菌中有单球菌、双球菌、链球菌、葡萄球菌等属；杆菌中又有棒状、梭状、双杆和芽孢杆菌等属；螺旋菌中有弧菌和螺菌。

细菌的特点是繁殖速度最快，蛋白质含量又高，特别是蛋白质组成中含硫氨基酸含量丰富。其缺点是容易受噬菌体的污染，而且核酸含量太高。又由于细菌菌体最小，在生产技术上，回收比较困难，增加成本。英国曾建成年产50000～75000t的细菌蛋白工厂，以甲醇为碳源，所用微生物是假单胞菌，设备是空气带升式发酵罐，最后借助附聚作用从培养基中分离出菌体[39]。

(2) 酵母　酵母菌广泛分布在自然界中，已知的有几百种，形状多样，有圆形、椭圆形、卵形、柠檬形、香肠形，繁殖方法有芽殖、裂殖和产生孢子繁殖。酵母的特点是菌体比细菌大，容易用离心分离法回收，其缺点是繁殖速度比细菌慢。酵母是单细胞蛋白生产中应用最广的微生物，而且有多种用途，详见4.3.节。

(3) 霉菌　霉菌是真菌的一部分，在自然界中分布极广，种类繁多，估计有5000种以上。主要青霉、毛霉、根霉、曲霉、木霉、链孢霉、地霉等14属。霉菌的细胞呈狭长管状，肉眼观察像丝状，故称菌丝。霉菌的优点是能在价格低廉的固体物料上繁殖，如采用液体深层培养，菌丝很容易收集，而且菌丝呈纤维状态，便于制造仿真食品。其缺点是生长速度缓慢，容易受到杂菌的污染。

4.2.2. 培养条件

(1) 碳源　生产无光合作用单细胞蛋白，可因地制宜任意选用微生物和原料。原料中碳源占成本的40～50%，是首先考虑的对象，有些地区重视沼气或石油，有些地区用醇类或醋酸盐，热带地区因植物生长旺盛，多选用碳水化合物。对原料的要求，必须安全无毒，而且微生物的代谢产物和菌体内都不得含有对人体有害的物质。从经济角度考虑，则要求资源充足，价格低廉。这里只介绍农副产品原料，而略去甲烷、醇类、烷属烃等碳源。

a. 纤维素是可再生资源中数量最多的碳水化合物，农副产品中的稻秆、麦秸、玉米芯、甘蔗渣等都可利用。不过，这类农副产品，不仅季节性强，体积庞大，运费高，而且在技术上的难点主要是如何降解为可代谢的糖。如果采用酸法，需要高压耐酸设备，投资高，如果采用酶法，虽可在常压下进行水解，又不需要耐酸设备，但反应缓慢，预处理较复杂。

b. 淀粉　淀粉比纤维素容易水解，而且选用含有淀粉酶霉菌，可将淀粉直接分解，产生菌丝体。在热带，木薯等作物繁殖快，淀粉含量又高，用来工业生产单细胞蛋白，在经济上是合算的。

c. 糖　在碳水化合物中，糖的结构最简单，又是最容易被微生物利用的碳源。蔗糖副产品糖蜜，价格低廉，

供应量大，是理想的原料。

d. 其它　食品加工厂的副产品，例如柑桔废渣以及食品厂排出的废水，都可以用来培养单细胞微生物。1973～1977年间，报道了一些中间试验成就，如用角豆培养黑曲霉，用玉米、豌豆培养地霉，用咖啡加工副产品培养木霉[39]。

(2) 氮源　可用氨水、铵盐，碳氮比应为7∶1到10∶1，氮的比例高，可提高菌体中蛋白质含量。

其它元素的补充，应根据原料和水的成分，缺什么补什么。

(3) 温度　各种微生物的适宜繁殖温度，一般在25～40℃之间，而pH多在3.0～7.0。最好用耐热的菌株，因为微生物在繁殖过程中，分解碳源，产生热量，典型的例子是每繁殖1g细胞（干基），放出15～34kJ。有些炎热地区，温度过高，更需要耐热菌株。

(4) 其它　生产食品级的单细胞蛋白，需在无菌条件下操作，所用全部设备、培养基和空气都须彻底杀菌。生产饲料级单细胞蛋白，为降低成本，杀菌要求可以降低，但必须清洁，同时，应保持pH值为3.0～4.5，并加大接种量。

4.2.3. 成分和用途

蛋白质有多种来源，为提高单细胞蛋白的竞争力，首先要降低成本，其中最主要的是选用廉价的碳源，其次是提高收得率。效率的高低，不应按每吨碳源换得的菌体重量来衡量，而是以每吨碳源换得的蛋白质为依据。表9说明，不同菌种、不同碳源所得的菌体成分也不相同，蛋白质含量以细菌为最高。

单细胞蛋白的用途主要有：①用作饲料，以提高蛋白质比例；②用于食品制造，但迄今为止，霉菌和细菌尚未见有正式工业规模的生产。酵母的生产虽有70多年的历史，但因核酸含量太高，还不能直接大量作为食品的配料[57]。

常规食品中，核酸的含量以肝脏为最高，每100g蛋白质中约含5.7g，鱼卵和沙丁鱼较低，分别为4.0g和2.2g。而单细胞蛋白的核酸含量高达8～25g/100g蛋白质，远远超过常规食品[38]。人体摄入核酸过多以后，经过代谢，产生尿酸，导致血浆和尿液中尿酸太高，会引起尿酸盐在组织和关节中沉积，造成肾结石或引起痛风。因此，如将单细胞蛋白用作膳食中蛋白质的来源，必须降低核酸的含量，使每人每天的摄入量不超过2g[39]。此外，有些霉菌，含有毒素，这类霉菌不能用来制造单细胞蛋白。当单细胞蛋白用作饲料或食品配料时，还要注意氨基酸的平衡问题，因为绝大多数细菌、酵母、霉菌的蛋氨酸含量偏低，有的还要调整赖氨酸和精氨酸。

单细胞微生物的应用，不在于直接和食物混合，而是利用其功能性，例如用作乳化剂、分散剂、泡沫剂或是风味物质，所以一般制成分离蛋白。从干燥微生物细胞制备浓缩型或粉末状的分离蛋白时，首先要用机械法或化学法（酸、碱或酶处理）破坏微生物的细胞壁，然后分离除去细胞壁，再用化学法或酶法降低其核酸含量。不同微生物的分离蛋白，具有不同功能，有的还可以纺成纤维，用来仿制肉类食品。

综上所述，单细胞蛋白是人类食品的新资源，很有发展潜力。不过，以上各节，仅是轮廓性的介绍，为进一步说明其生产工艺等，现以目前唯一进入工业化生产的酵母菌为例，详述于4.3.节。

4.3. 酵　母

酵母是一种单细胞微生物，属真菌类，其细胞中含

表9　几种微生物的营养成分　　单位：%（干基）[39]

菌名		培养基	蛋白质	脂肪	灰分	粗纤维
细菌	放线菌	十六碳烷	72			
	纤维单胞菌	甘蔗渣	87	8	7	
	假单胞菌	甲醇	83	7	8.6	0.05
酵母	解脂假丝酵母	烷属烃	65	8.1	6	
	解脂假丝酵母	粗柴油	69	1.5	8	
	产朊假丝酵母	乙醇	52	7	8	5
	产朊假丝酵母	亚硫酸盐废液	55	5	8	
	克鲁维酵母	乳清	54	1	9	
	酿酒酵母	糖蜜	53		7.3	
霉菌	羊肚菌	葡萄糖	34	1.4		
	拟青霉	亚硫酸盐废液	57～63			

有丰富的蛋白质、维生素和多种酶类，因此，它是人类在饮食、医药、饲料等方面应用最早、用量最多的微生物。

4.3.1. 发展简史

利用含野生酵母的“老面”制作发酵面包的历史，可以追溯到公元前2300多年的埃及巴比仑时代[41]。公元前13世纪，面包焙烤技术从埃及传到地中海沿岸和其它地区。19世纪中期欧洲工业革命推动了酵母工业的发展。1846年奥地利人在维也纳建立了世界上第一个酵母厂，采用通风培养法，同时得到酵母和酒精，人们称它为“维也纳法”[41]。20世纪初，丹麦和德国开始利用流加法，即在通风搅拌的条件下，将糖液和营养盐缓慢地分批流入发酵罐内，在一定温度下使酵母迅速生长繁殖，称为“流加培养法”或“批式培养法”[42]。同期，由于酵母离心机的问世，培养的酵母经离心和压榨成块状产品销售，俗称为压榨酵母，生产原料由谷物扩大到废糖蜜等非食用原料。从本世纪30年代开始，木材水解液、亚硫酸纸浆废液和糖蜜酒精废液都逐步用于生产。第一次世界大战的爆发，推动了活性干酵母的研究和生产。1945年，美国和欧洲的一些军事机构和工厂共生产了2000t活性干酵母，供战时紧急使用[43]。60年代，随着遗传工程和化学工程的发展，尤其是干燥技术的发展，一种新型的、具有高发酵力的、溶解性能好、可与面粉直接混合发酵的即活性干酵母(instant active dry yeast)问世[41]，俗称高活性干酵母。

中国的酵母生产始于1922年，当时仅有上海大华利卫生食料厂和上海新亚酵素厂生产压榨酵母[44]。1949年后，酵母工业有了较大发展。1988年中国酵母产量为17kt，其中半数为面包酵母。1986年世界面包酵母(以固形物28～30%计)年产量为1800 kt，饲料酵母为1800kt。饲料酵母的生产量以前苏联为最大，达1500 kt[41]。

4.3.2. 酵母性质

酵母细胞由细胞膜、细胞壁、细胞质、细胞核、液泡、线粒体以及多种贮存物质所组成。其大小为1～5×5～30μm。酵母细胞的大小及形态随酵母属和种的不同而异，也会随培养条件而发生变化。发酵工业中一般使用的酵母细胞的平均直径为4～6μm，大多数酵母以出芽方式进行无性繁殖，在少数情形下为分裂繁殖。一般情况下，酵母是不运动的真菌。

酵母细胞的化学组成随酵母的属、种、生理状态、培养基的成分和培养条件而异，一般为：氮7.5～9.0%，蛋白质47～56%，核酸6～12%，灰分5～9.5%；类脂2～6%[12]。当酵母细胞含有55%蛋白质时，由下列元素组成：碳46.0%，氢6.9%，氮9.1%，氧30%，硫和锌8.0%[47]。压榨酵母含有70～73%水分和27～30%固形物，每g酵母约含有10^{10}个细胞。酵母蛋白质由多种氨基酸组成，随种的不同而异，见表10。酵母的维生素含量见表11。

表10 酵母的氨基酸组成[48] (g/16g N)

氨基酸	解脂假丝酵母	产朊假丝酵母	酿酒酵母
赖氨酸	7.4	7.17	8.43
缬氨酸	5.9	5.33	6.67
亮氨酸	7.4	6.97	8.13
异亮氨酸	5.1	4.30	5.19
苏氨酸	4.9	4.71	5.20
蛋氨酸	1.8	1.02	1.63
半胱氨酸	1.1	0.61	1.60
苯丙氨酸	4.3	3.69	4.50
色氨酸	1.4	0.04	1.10
组氨酸	2.1	0.05	3.14
酪氨酸	3.6	3.28	4.87
精氨酸	5.1	7.17	5.35

表11 商品酵母的维生素含量[49]

维生素，μg	啤酒酵母	面包酵母	产朊假丝酵母
B_1	50～360	9～165	5.3～130
B_2	36～45	39～100	40～60
B_3	100	100～330	40～150
B_4	3800	2700	2800
B_5	320～1000	200～700	300～400
B_6	25～100	16～65	30～33
B_7	0.5～1.8	0.5～1.8	0.8～33
B_8	2700～5000	3000～4000	4500
B_{11}	15～80	15～80	21

4.3.3. 酵母种类

由于采用的菌种、原料及生产过程的不同，酵母产品的性质和用途亦不相同。为人类直接食用的称为食用酵母(food yeast)，为动物作饲料的称为饲料酵母(feed yeast)。根据使用的目的，食用酵母又分为面包酵母，药用酵母、食品添加剂酵母和酿酒酵母等。面色酵母有压榨酵母、活性干酵母和高活性干酵母等。

压榨酵母又称为鲜酵母，含水分70～73%，块状，外观呈淡黄色，具有致密的结构，但易压碎，具有强的发面能力。在4℃可保藏20d左右，在0℃能保藏2～3月。一般发面时的用量为面粉量的1～2%。面包活性干酵母含水分7～8%，小颗粒状，具有发面能力。它是采用具有耐干燥性能、发酵力强的酵母经培养而后干燥制成。采用真空或充惰气体铝箔或金属容器包装，保藏期为半年至1年。面包高活性干酵母含水分4～6%，细小颗粒状，直径小于1mm。使用时，它不需先用水化开，而可直接

与面粉混合加水制成面团，使用更为方便，它的保藏期可长达 2 年。酿酒用高活性干酵母根据酿制的酒种不同，分为适用于酿造葡萄酒、白酒和酒精等的不同品种。

食用酵母用作食品添加剂时，它不必具有发酵力，往往制成酵母自溶物后应用。在食品中添加酵母可以增强食品的营养价值，而且当添加量适中时能使食品产生特殊的风味。在面包中添加少量干酵母粉可增加面包的柔韧性。食用酵母亦可制成片剂或干粉末状产品，作为健康食品供人们直接食用，或作为维生素剂（片）的强化剂。

药用酵母是制成酵母片或酵母粉剂，用于治疗消化不良症。在酵母培养过程中添加某些微量元素如硒、铬和锌等，则可作为治疗某些疾病的辅助药物，如硒酵母对治疗克山病和大骨节病有一定作用，含铬酵母可用于治疗糖尿病等。

4.3.4. 生产方法

（1）菌种　工业上用于生产面包酵母的菌种为酿酒酵母（*Saccharomyces cerevisiae*）；用于生产食用酵母和药用酵母的菌种有酿酒酵母和葡萄汁酵母（*S. uvarum*）；用于生产饲料酵母的菌种有产朊假丝酵母（*Candida utilis*）和脆壁克鲁维酵母（*Kluyveromyces fragilis*），后者也可用于生产食用酵母和用于制备酵母自溶物等产品。此外，解脂假丝酵母（*Candida lipolytica*）、热带假丝酵母（*C. tropicalis*）、多形汉逊酵母（*Hansenula polymorpha*）、酒精嗜温假丝酵母（*C. ethanothermophilum*）等经试验都可用于生产饲料酵母。

（2）原料　生产面包酵母的主要原料是甜菜糖蜜、甘蔗糖蜜和含淀粉的谷类，其中以糖蜜应用较广泛。一般的糖蜜含 50%左右的糖（以还原糖计），作为酵母生长的碳源和能源。此外，糖蜜中还含有少量的有机物如含氮化合物、有机酸、果胶、金属元素和维生素、生物素等。为了使酵母的生长繁殖的速度快、产率高、在培养时还需补充一定量的重要营养成分如铵盐、磷盐和生物素等。含淀粉和纤维素的废液，以及农业、林业、纸浆和纸、食品等加工过程中的废液都能作为生产酵母的原料。常用的有木材水解液、亚硫酸纸浆废液，产品以饲料酵母为主。目前中国大多数食用酵母和饲料酵母是以糖蜜和亚硫酸纸浆废液为原料，而面包酵母都是以糖蜜为原料生产的。80 年代起，中国成功地利用味精生产的废液等工业废水生产饲料酵母。

（3）发酵　采用通风流加发酵法培养酵母。其基本原理是把少量纯粹培养的酵母为种母加入发酵罐内，以连续流加方式将碳源和营养成分定量地加入发酵罐中，同时向罐内通入空气，使酵母在一定温度下生长繁殖。碳源和营养成分的流加量和通入空气量的大小取决于酵母的生长阶段和要求的增长量。发酵罐内应维持最适于酵母细胞生长所需的温度，一般为 28～30℃。通入空气的目的是供给酵母生长繁殖所需的氧和将其产生的代谢产物二氧化碳气体排出。

商品面包酵母的培养，一般分三个周期。第一个周期从实验室的试管斜面纯种开始，在严格的无菌条件下，经三角瓶（500～5000ml），卡氏罐（10L）、种母罐（500～50000L）等逐级扩大培养，得到第一代种子酵母。第二周期以第一代种子酵母为种母，再在发酵罐内按通风流加法培养得到第二代种子酵母。第三周期是商品酵母的生产，将第二代种子酵母按通风流加法培养，其主要工艺流程见图 12。第一代和第二代种子酵母应该细胞大小均匀、无杂菌、具有高度的发酵力。酵母的发酵过程经过三个不同的时期。第一期约为 1h，即酵母的前发酵期。第二期为 6～9h，称为酵母的对数生长期，此时酵母的细胞数量呈对数增加。第三期为 1h，称为酵母的后酵期或成熟期。在第二期生长过程中，流加入培养基内的氮和磷要充足，糖的浓度则控制在 1%以下，保证酵母能正常生长并抑制酒精的形成，增加酵母得率。

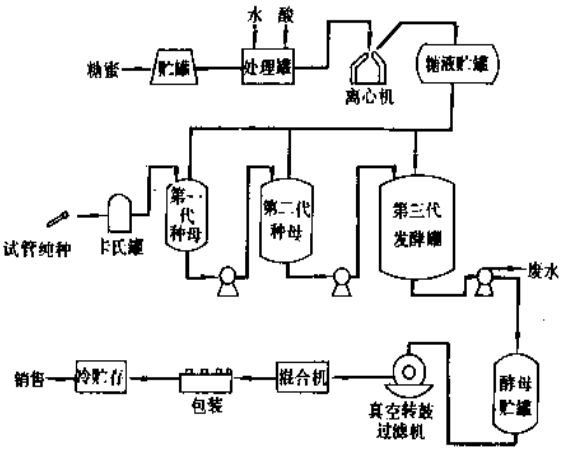


图 12　以糖蜜为原料生产压榨酵母的流程

酵母培养的温度范围为 25～40℃，pH3.0～7.0，随酵母菌种的不同而异。酵母在利用碳水化合物生长繁殖自身细胞的同时释放大量的热能，一般平均干酵母细胞生长时释放出的热能为 0.86～1.93kJ/g，随所用菌种和碳水化合物的种类而异。

酵母的生长繁殖是要求强烈通风。因为只有在氧存在时酵母细胞的呼吸才能正常进行，并利用发酵液中的碳源和营养成分合成细胞。在呼吸过程中，各种酵母所消耗的氧是不同的。以糖蜜为原料时，通风比为 1∶1，即通入 $1m^3$ 空气/min·m^3 发酵液。在生化术语中，也称为等量通风，即生成 1g 酵母（干基）需供给 1g 氧。下列方程式表示酵母生长繁殖时对糖和氧的需求[41]：

蔗糖+NH_3+ O_2 + 灰分⟶酵母干物质+CO_2 + H_2O

200g　132g　100.44g　7.5g　100g　140.14g　78.12g

如以蔗糖作为碳源和能源时，形成1g酵母干物质需要的氧量为蔗糖量的两倍。

面包酵母、药用酵母和食用酵母的生产要求在无菌条件下进行。发酵培养基和发酵罐，包括管道等设备要用蒸汽灭菌，通入发酵罐的空气要经过滤除去杂菌和夹杂的微生物。相对来说饲料酵母的生产不一定要求无菌条件，但要在清洁、干净的环境中培养，一般采用大种母量避免杂菌污染。

间歇法批式培养面包酵母是在30～32℃条件下进行，发酵时间为12～18h，在通风条件下，将糖液和营养盐按比例流加入发酵罐。发酵过程中，发酵液中的残糖量控制在0.1～0.5g/100ml，并用NaOH或Na_2CO_3溶液调节pH至4.5±0.5。由于发酵时产生泡沫会影响生产的正常进行，一般用食用油或合成消泡剂消泡。培养末期，酵母浓度一般为4～6%（干基）。在适宜条件下，酵母细胞可在2.5h内增长1倍，对糖的转化率可达56.7%，即100g糖可转化为56.7g酵母干物质。典型的生产参数为：生产100kg酵母干物质（含50%蛋白质）需要400kg糖蜜（还原糖50%）、25kg氨水、15kg $(NH_4)_2SO_4$、7kg $(NH_4)_3PO_4$、4683m³空气[50]。

(4) 分离 酵母培养结束后，用离心机将酵母从发酵液中分离出来，并用水洗涤2～3次，除去混在酵母中的杂质、色素，以及酵母新陈代谢中的副产物如酸、醇等。经离心后的酵母乳含18～20%酵母（以压榨酵母计）经板框压滤机或真空转鼓吸滤机除去酵母中的水分，得到块状的压榨酵母，水分为70～73%。经调整水分，并加入少许食油以改善酵母的成型包装性能，经挤压机成型后，用防水纸包装，在－4～4℃下贮存和销售。活性干酵母的发酵培养过程基本上与压榨酵母相同，但所用菌种应具备耐干燥的性能，培养后经过流化床低温干燥制成。为了保护酵母，使其在干燥时不受损伤，同时在使用时具有好的溶解性能，在分离后干燥前加入一定量的乳化剂。常用的乳化剂有单硬脂酸山梨糖醇酐、柠檬酸酯等，用量为酵母干物质量的0.5～2.0%。食用酵母、药用酵母和饲料酵母的干燥较为简单，采用喷雾干燥法或滚筒干燥法即可制得干酵母。

4.3.5. 发酵罐

酵母培养的过程是需氧的发酵过程。发酵时需将空气连续通入发酵液中，供应酵母生长需要的氧。为了提高空气中氧的利用率，通入的空气要分散成细小的气泡，这样空气与发酵液接触面积较大，氧的溶解速度增大，也提高了酵母对氧的利用率。在面包酵母生产中，一般采用不锈钢制的或用不锈钢衬里的钢制发酵罐，容积为50～200m³，生产饲料酵母的发酵罐可高达1000m³。常用的发酵罐有鼓泡式、气升式和自吸式等。图13所示为鼓泡式发酵罐，使用时外界空气经2～3层过滤器净化处理后进入发酵罐主风管内，经发酵罐底部的支风管小孔喷出进入发酵液内，供给酵母生长所需的氧，同时排出酵母发酵产生的CO_2气体和热量，使发酵液也得到充分的搅拌。为了使空气尽可能分散，支风管内小孔的直径以0.5～1.5mm为宜，小孔可开在支风管的上部或下部。为了控制发酵的温度，发酵罐采用夹套、外喷淋、蛇形冷却管或外循环形式，用冷水（低于20℃）或冰水（0～4℃）冷却。鼓泡式发酵罐使用历史较长，构造简单，成本低，易于清洗，其缺点是传氧效率及溶氧值较低，发酵罐为常压敞口式操作，易污染杂菌。目前中国大多数面包酵母和药用酵母的生产都采用这种发酵罐。

气升式发酵罐分为内循环式和外循环式两种，其工作原理是在罐内或罐外装空气上升管，上升管两端与罐底和罐上部相连接，构成一个循环系统，在上升管的下部装空气喷嘴，使空气高速度地进入上升管同时使空气分散成小气泡与发酵液接触，供给酵母生长所需要的氧。其结构简单，加工成本较低，使用和清洗比较简便，但是对粘度较大的发酵液溶氧系数较低。

自吸式发酵罐是一种不需要鼓风机或空气压缩机的发酵罐，通过机械搅动装置自动吸入空气。这种发酵罐自60年代开始研究，逐步用于酵母和其它产品的发酵，其特点是耗电量小、空气分布细小且均匀，空气中氧的利用率较高，吸入空气中70～80%氧可被利用。它用于面包酵母、药用和饲料酵母的生产。

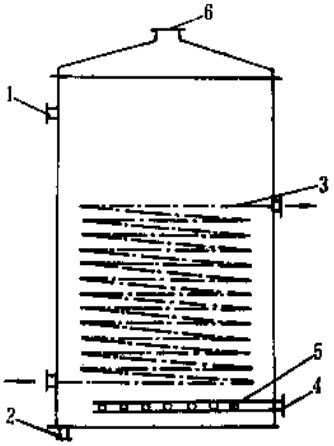


图13 鼓泡式发酵罐
1—进料口；2—出料口；
3—冷却蛇管；4—进风口；
5—支风管；6—排气管

4.3.6. 发展趋势

在工业发达国家，酵母工业已形成一个独立的工业体系，生产技术不断得到改进和提高，并向大型化、自动化方向发展。据联合国估计，到本世纪末人类对蛋白

质的需求量将比现在增加 2～3 倍，到那时蛋白质的供需之间将相差 180～200Mt[44]。所以，人们对发展以酵母为主的微生物蛋白质的生产寄予希望和重视。

5. 浓缩鱼蛋白

1988 年，全世界海鱼的捕获量为 84560 kt[53]，估计今后可能稍有增长，但限于资源，潜力不大，利用低值散杂鱼类，加工制成浓缩鱼蛋白，可缓解鱼资源不足。

浓缩鱼蛋白创始于第二次世界大战期间，它不同于鱼粉和浓缩鱼膏，而是选择尚未利用或利用率低的鱼类，在良好的卫生条件下，制成可供人吃的脱水产品。1946 年联合国粮农组织提出生产浓缩鱼蛋白作为援助物资，要求水分低，能像谷物一样可在常温下运输和保存。当时美国、加拿大、挪威、澳大利亚等国选用银无须鳕、蓝鳕为原料，制出无鱼腥味的白色粉末，营养价值虽高，但复水性差，不受欢迎[51]。其后瑞典、英国改进了工艺，制出了具有亲水性和凝胶性的浓缩鱼蛋白，命名为功能性鱼肉蛋白。日本还研究了将鱼肉进行酶水解[51]，使成水解鱼蛋白，然后干燥成为粉末。在过去的 50 多年中，有关鱼蛋白浓缩制品的研究与开发，已进行了大量工作。不过，一般停留在中间试验阶段，没有大规模生产。但从长远看，这一类产品能为人类开辟蛋白质新资源，今后将有一定的发展。

5.1. 加工方法和质量标准

浓缩鱼蛋白以鲜鱼为原料，经过去骨、磨碎、提去脂肪，然后干燥而成。图 14 是其生产流程之一。

由于世界各国鱼的品种不同，对成品的要求和成品规格又不一致，所以加工方法各有特色，举数例如下。

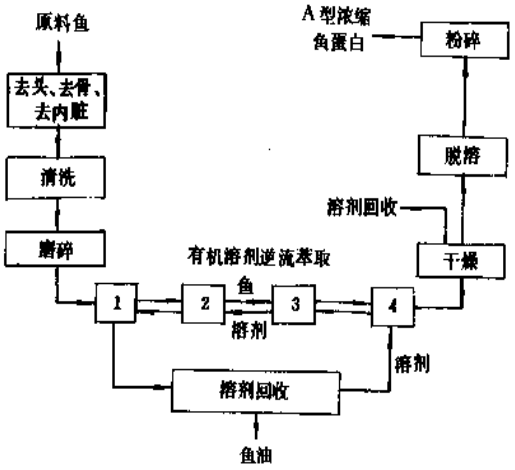


图 14　A 型浓缩鱼蛋白的生产流程[1,61]

美国　首先剔除鱼的骨头，以便直接用作食品的配料，而且可以保证氟的含量不超过 100ppm，接着以异丙醇为溶剂，进行三级逆流萃取，除去脂肪，以免氧化变味，然后汽提脱溶，再干燥至水分在 10%以下[1]。

英国　对预处理后的鱼肉，加重量相等的丙酮，再加热萃取 45min，过滤，榨去残余液体，在真空条件下干燥。干燥后的鱼肉，再加等量的乙醇，回流加热 45min，冷却，过滤，压干，真空干燥。再一次重复用乙醇萃取，最后将真空干燥的鱼肉粉碎[52]。

加拿大　将磨碎的鱼肉悬浮在 pH 为 5.5 的聚磷酸水溶液中，于 75～80℃温度下，不断搅拌，加热 30 分钟，过滤，用热水反复清洗，以除去鱼腥味，然后榨去鱼肉中游离水分，移入体积为鱼肉两倍的异丙醇中，回流加热 15min，冷却，过滤，压干、真空干燥，加热脱溶，粉碎[52]。

前苏联　将磨碎的鱼肉置入 0.25～0.50%的 NaOH 溶液中，在室温下浸泡 15～17h，过滤，对所得透明碱液加醋酸，使其中的鱼蛋白沉淀，过滤，洗去过量醋酸，压干，脱脂并脱臭后，再一次溶入 NaOH 溶液，再加醋酸至蛋白质的等电点，使蛋白沉淀，并用双氧水漂白，过滤、压干、干燥后即为成品[52]。

印度　将磨碎的鱼肉放入容积相等的 0.5%醋酸中，加热，静置使脂肪上浮并除去，对下层鱼肉装袋过滤，压干。所得滤饼，用乙醇除去水分和鱼腥味，再过滤，除去乙醇，压干，用蒸汽赶去残留乙醇，真空干燥、粉碎、包装[52]。

此外，挪威、智利、摩洛哥以及联合国儿童基金会等制造方法大同小异[54]。

因原料和生产工艺不同浓缩鱼蛋白分为三种类型：A 型，经过溶剂萃取，脂肪含量最好能小于 0.5%；B 型，不经过脱脂，但要求选用低脂的白色鱼肉为原料，C 型，可用高脂鱼，也不经溶剂处理。B 型和 C 型因操作简便，成本比 A 型低，但质量不及 A 型，色泽和腥味接近鱼粉，保存期短（A 型能在常温下保存 2～3 年，气味仅稍有变化）。

表 12　FAO 制订的浓缩鱼蛋白质量标准[51]

成　分	A 型	B 型	C 型
蛋白质，%	67.5 以上	65 以上	60 以上
消化率（用胃蛋白酶测定），%	92 以上	92 以上	92 以上
有效赖氨酸（占蛋白质的%）	6.5 以上	6.5 以上	6.5 以上
水分，%	10 以下	10 以下	10 以下
脂肪，%	0.75 以下	3 以下	10 以下
氟化物，%	1.5 以下	1.5 以下	2 以下
硅酸，%	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下

联合国粮农组织(FAO)对三类浓缩鱼蛋白的质量指标见表12。

优质A型浓缩鱼蛋白按干基计算，蛋白质可达96%而脂肪可低至0.1%，而实际上灰分常在10～20%之间。表13是12种A型产品的分析结果。

表13　12种鱼的A型浓缩鱼蛋白样品的分析结果[54]

成　分	含　量	成　分	含　量
N×6.25		硒，ppm	1.8～3.8
（干基），%	80.4～93.1	砷，ppm	0.23～2.55
灰分(干基)，%	11.4～22.0	氨基酸，%	
脂肪，%	0.07～0.55	赖氨酸	7.49～10.01
钙，%	2.75～5.05	组氨酸	1.86～3.14
磷，%	1.87～3.39	精氨酸	6.14～7.34
钾，%	0.59～1.10	缬氨酸	4.42～5.77
钠，%	0.34～0.44	蛋氨酸	2.62～3.33
镁，%	0.16～0.28	异亮氨酸	3.88～4.95
铝，ppm	67～775	亮氨酸	6.46～8.09
铁，ppm	147～770	酪氨酸	2.70～3.66
铜，ppm	6～21	苯丙氨酸	3.48～4.34
锌，ppm	112～163	色氨酸	0.81～1.31
铬，ppm	8～19	胱氨酸	0.58～0.77
氟，ppm	58～162		

氟含量是浓缩鱼蛋白的重要卫生指标之一，经验证明，为保证成品中氟含量不超过100ppm，原料鱼必须先剔除骨和刺，然后加工。美国的食品和药物管理局(FDA)制定的卫生指标如表14。

表14　FDA制订的浓缩鱼蛋白卫生指标[1]

组　分	标准，ppm	组　分	标　准，ppm
氟	不超过100	细菌	
残留溶剂		细菌总数	不超过10000个/g
异丙醇	不超过250	沙门氏菌	不得检出
二氯乙烷	不超过5	大肠菌群	不得检出
		致病菌	不得检出

浓缩鱼蛋白的主要用途是作为食品的配料，以提高产品的营养价值。例如，在面包、饼干等焙烤食品中添加5～10%浓缩鱼蛋白，可以达到强化蛋白质的目的。

5.2.　鱼肉功能蛋白和用途

为使鱼蛋白具有功能特性，须对鱼肉进行化学处理或酶处理，其生产工艺，举数例如下。

(1) 在第二次世界大战期间，德国试制功能性鱼蛋白，目的是代替鸡蛋白，用来生产各种蛋糕。方法是，先用醋酸对原料鱼进行处理，然后清洗、沥干，又经乙醇萃取，除去脂肪，干燥，磨碎，再用80℃碱水使鱼肉水解，滤出碱液，加醋酸中和，最后喷雾干燥。

(2) 20世纪70年代的制作方法是，先对原料鱼进行去骨、磨碎，加碱水(pH大于9.5)，在30～70℃温度下进行处理，中和以后，对所得鱼蛋白用异丙醇萃取，除去脂肪和鱼腥味，最后低温干燥，成品的复水率良好[52]。1978年的美国专利将上述方法进一步提高，主要工序是将鱼肉的碱溶液通过离子交换树脂，除去过多的盐类，所得成品，可溶于水，蛋白质含量可达97%，灰分仅2.6%，脂肪0.4%(干基计)，可用于制作香肠、汤粉和蛋糕[54]。

(3) 水解鱼蛋白的生产工艺如图15所示。

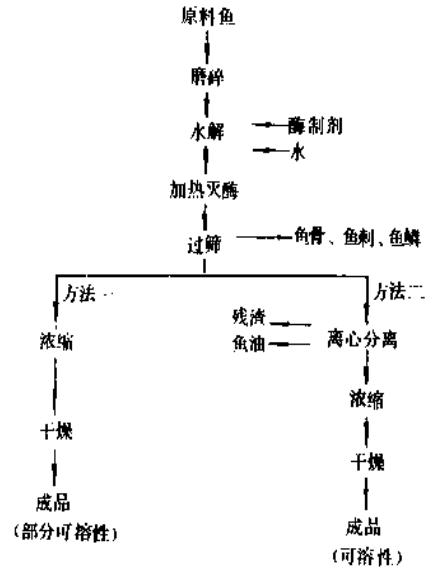
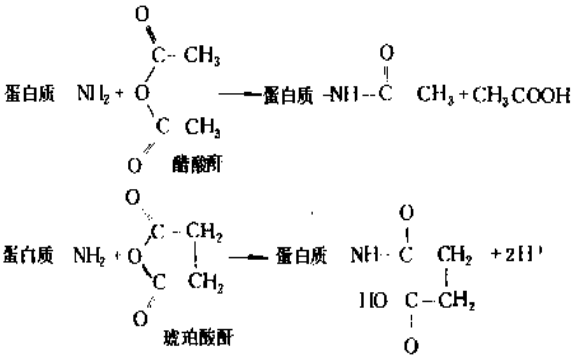


图15　水解鱼蛋白的生产工艺流程[54]

采用酶法水解有两种工艺：a. 利用鱼肉的自溶作用及外加蛋白酶，在有螯合剂的存在下，进行水解；b. 用胃蛋白酶在pH2.6条件下，对磨碎的鱼肉进行水解。然后加热到80℃，破坏其中的各种酶，加碱中和，浓缩，喷雾干燥。酶水解目的在于使蛋白质的分子适当减小，但必须严格控制温度与时间，使降解适度，否则，分解过度，成为肽和氨基酸，就失去凝胶及乳化功能。酶处理后的肌原纤维蛋白，每克能乳化油脂250g，可用于香肠、糕点等的制作。水解鱼蛋白的特点是易溶于水，灰分少，可用作食品的配料。例如添加到鱼糜制品中，可增加鲜味，添加到主食中，可提高蛋白质，对糖尿病、高血压患者，有低糖、高蛋白的营养效果。还可以用作要素膳，供不能正常进食的危重病人维持机体营养，以利恢复健康。

(4) 酰化法是最近提出的，其原理是使蛋白质中氨基酸的亲核基团(nucleophilic group，例如赖氨酸的氨

基）和亲电子的酐类（electrophilic anhydrides）结合。最常用的酰化剂是醋酸酐和琥珀酸酐，其化学反应式如下[54]：



酰化后的蛋白质能溶于水，能发挥蛋白质的功能性，但是上述酰化剂在任何国家还未批准用作食品添加剂，有关食品安全问题，有待进一步研究。

功能性鱼蛋白具有发泡、乳化、凝胶等功能，可以用作发泡剂，鱼香肠的粘合剂，鱼糕的凝胨剂。利用其亲水性和凝胶性，可供生产各种鱼糜制品。有一种亲水性颗粒状鱼蛋白，在复水以后，外观和口感近似肉馅，可以代替一部分畜肉，生产牛肉饼、炸丸子等。

6. 叶蛋白质

叶蛋白是指以绿色植物的叶子为原料，经过粉碎、分出汁液、沉淀、提纯、干燥等工序，最后获得的蛋白质浓缩制品。由于绿色植物遍布世界各地，取用不竭，所以叶蛋白是潜力最大可以再生的蛋白质资源。

叶蛋白的发现，可以追溯到公元1773年[56]，当时，因对叶子汁液进行加热时，产生沉淀，从而证明叶蛋白的存在。本世纪20～40年代，英国和匈牙利开始对叶蛋白的研究，60年代，英国、美国、意大利、匈牙利等国分别建立了提取叶蛋白的工艺和进一步提纯、浓缩的方法，同时对叶蛋白化学成分的剖析和营养价值的评价，也作了大量的工作。70年代，设计制造了一些专用机械，并能脱去叶蛋白的颜色，使成白色粉末，还进行了叶蛋白功能性研究和体外消化试验。这些成果的取得，都有助于叶蛋白在食品工业中的应用。

6.1. 制造工艺

提取叶蛋白的基本工艺是先破坏新鲜叶子的细胞膜，然后榨出汁液，滤去纤维，加热或加酸使蛋白质沉淀，过滤后所得的固体物质即为叶蛋白，现将工艺流程列于图16并作简要说明如下[55,57]。

（1）原料　制造叶蛋白的原料必须符合以下要求：a. 无毒；b. 蛋白质含量高，例如，种植的绿色植物，每年可收获1600kg以上/ha的叶蛋白；c. 汁液的粘度低，便于分离；d. 丹宁含量低，否则易引起蛋白质沉淀。此外，最好是当前广泛栽培的农作物，其叶子尚未妥善利用，例如马铃薯、菜豆、甜菜、芥菜、萝卜、甘蓝、香蕉的叶子和豌豆蔓等。苜蓿，如不需氮肥，由于它产量高，收获期长、蛋白质含量也高，是理想的原料[1]。

（2）粉碎　粉碎的方法有三种类型：撞击、剪切和挤压。其中撞击法能耗高，不适宜工业生产；剪切法的效果好，效率高；挤压法是应用高压力使原料从直径仅12mm的锐孔中通过，因锐孔两侧的巨大压力差，促使细胞爆破，有利于汁液渗出。

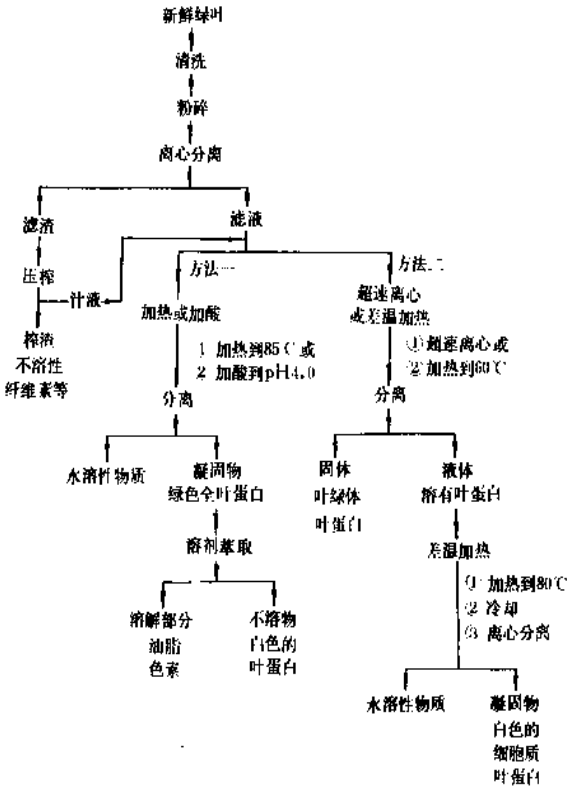


图16　叶蛋白的提取及精制过程

（3）分离　应用离心机或其它过滤方法使汁液和以纤维素为主的固体物质分离，为提高出汁率，对滤后的残渣，可进行压榨。

（4）沉淀及提纯　叶蛋白存在于过滤后的滤液里，需要通过沉淀，才能转变为固体，达到回收的目的。沉淀及提纯方法，有两条技术路线。a. 加热或加酸法。先对取得的滤液加热到85℃或加酸将pH调节到4.0，使蛋白质凝固，过滤所得全叶蛋白，颜色深绿，经过压榨，水分约为40%，须进行干燥，才能长期保存。在干燥过程中，如温度高于40℃，会导致颜色加深，采用升华干燥，可以保证质量，但增加成本。干燥以后，再经粉碎，即为绿色全叶蛋白半成品。为使叶蛋白的颜色和口味能被消费者接受，还要经过溶剂萃取，以除去苦味、青草味

和叶绿素等色素。有机溶剂以丙醇和丁醇最适合大生产。在溶剂萃取以后，再反复用溶剂洗几次，即可获得白色叶蛋白。而且脂肪被溶剂除去，可避免油脂氧化引起的变味，延长保藏期。b. 分级分离法。绿色植物的叶子中，含有两类蛋白质：一类是叶绿体（也含有植物色素），其中蛋白质约有一半是水溶性的，另一半以胶体状态悬浮在榨出的汁液之中；另一类是细胞汁液中的可溶性蛋白质。所以叶子的榨出汁中，既有可溶性的，也有胶体状态的，其含量比例，决定于植物的种类和分离条件。分离这两种蛋白质的方法，在试验室中采用超速离心机法已获成功，但要求离心力高达100000g，工业生产中很难实现。差温加热法（differential heating）是可行的，例如先用蒸汽喷射法在20s内使温度上升到60℃，接着冷却到40℃，离心分离回收叶绿体叶蛋白（chloroplastic leaf protein），然后对滤液进一步加热到80℃保持2～4min，离心分离，回收细胞质叶蛋白（cytoplasmic leaf protein），再经水洗、压干、干燥，即获得浅色、优质叶蛋白浓缩物。

除图15所介绍的方法外，还有另一些分离和提纯方法，例如，絮凝分离法，即添加絮凝剂，不需加热，即可除去叶子汁液中的色素。有单独使用阳离子絮凝剂，使叶绿体沉淀，然后用高速离心机除去沉淀物的，也有先调节pH值，破坏叶绿体的胶体稳定性，再添加高分子电解质使叶绿体絮凝，然后用低速离心机分离。还有超滤法，选用两组微孔大小不同的超滤膜，串联安装，先通过微孔较大的滤膜滤去叶绿体，然后通过微孔较小的滤膜，使细胞质蛋白和水溶性物质分开。超滤法的优点是既不加热，又不加酸，制成的叶蛋白可溶于水，功能性好。缺点是生产周期长，在超滤过程中，半成品可能发生不良的化学反应。

6.2. 化学成分和营养价值

表15是几种叶蛋白的化学成分，由于加工方法的不同，它们之间差异甚大。在一般情况下，加酸沉淀法的叶蛋白中碳水化合物的含量高于加热沉淀法。经过溶剂萃取，因脂肪被除去，蛋白质含量相应提高。表16是几种叶蛋白中氨基酸含量的百分率。

表15　几种叶蛋白的化学成分[55]

成　分	全叶蛋白 %	溶剂萃取后的全叶蛋白 %	细胞质叶蛋白 %
蛋白质	50～65	65～85	70～95
脂　肪	15～30	2～5	0.5～5
碳水化合物	5～20	10～30	5～30
灰　分	0.5～1.5	2～8	0.5～1.0
纤维素	0.5～1.5	0.5～1.5	

表16　几种叶蛋白的氨基酸组成[55]

氨基酸	全叶蛋白	细胞质叶蛋白，%		
		絮凝法	离心分离法	差温加热法
半胱氨酸	0.7	5.22		1.44
蛋氨酸	2.1	1.38	2.09	2.27
异亮氨酸	2.3	4.09	4.51	5.46
亮氨酸	9.8	9.10	8.81	9.37
赖氨酸	6.3	6.25	7.20	6.54
苯丙氨酸	6.0	7.38	5.84	6.25
酪氨酸	4.2	3.69	5.18	5.43
苏氨酸	5.2	4.85	5.29	5.76
色氨酸	1.6	1.23		2.40
缬氨酸	6.3	6.30	6.33	7.19
天门冬氨酸	9.9	9.76	9.89	10.69
丝氨酸	4.8	9.27	4.12	3.93
谷氨酸	11.7	11.34	12.10	12.0
脯氨酸	5.1	4.69	4.62	4.67
甘氨酸	5.7	4.72	5.33	5.12
丙氨酸	6.6	5.84	6.14	6.31
组氨酸	2.2	2.17	4.76	2.93
精氨酸	6.5	5.63	6.86	7.46

关于叶蛋白的营养评价，许多国家进行了动物试验和人体试验。美国进行的动物试验证明，用叶蛋白作为其它食品的强化剂，可以提高蛋白质功效比值。饲喂小鸡、猪、大鼠、小鼠都有良好效果[56]。婴儿喂养试验证明，每天补充10g叶蛋白，几周以后，原来因蛋白摄入不足引起的红孩病（kwashiorkor），症状消失[57]。牙买加的婴儿喂养试验，也证明对营养不良的婴儿补充叶蛋白，效果与牛奶相似[55]。印度曾对250名2.5～5岁幼儿进行试验，历时2年，发现：叶蛋白的营养效果，仅次于牛奶[55]。巴基斯坦曾进行100名，7～14岁儿童的服用试验，并用牛奶对比，另有空白对照，经历8个月，根据身高体重的增加以及血红素升高进行比较，结果叶蛋白效果明显，接近牛奶[57]。印度另一次儿童服食试验，年龄10～12岁，每天摄入蛋白质45～48g，其中叶蛋白占36g，结果营养状况明显改善，但有八分之一儿童出现面部浮肿的过敏性反应，说明在选择原料时，要考虑过敏性反应问题[1]。

对叶蛋白存在的问题，也有一些报道，如（1）在采用前述加热法（方法一）制造苜蓿叶蛋白时，由于苜蓿汁中叶绿素酶活性特别强，如缓慢升温，因酶的作用，促使脱植基叶绿素（chlorophyllides）降解为脱镁叶绿酸盐（pheophorbide），这一产物，会引起猪、鼠异常生理现象，光敏反应，解决的方法是用蒸汽喷射法快速升温，彻底破坏酶的活性[55,57]。（2）苜蓿中含有雌性激素和皂素，对非反刍动物有抑制生长的不良作用，现已明确，激素可在pH8.5条件下洗去，而皂素却随着叶蛋白的浓缩而浓

缩，尤其是叶绿体蛋白中皂素含量更高。近来，皂素含量低的苜蓿新品种正在发展中，其皂素含量仅为原先品种的20分之一，可作解决这一问题的发展方向。(3) 马铃薯的叶和蔓不宜直接用作饲料，因为其中的茄灵和一些生物碱具有毒性，在生产叶蛋白时，应注意除去这类有毒物质。(4) 各种叶子在收集以后，因酶的活动，蛋白质经自溶作用而不断减少，特别是在热带国家，反应更快。所以原则上应在原料收集以后，尽快加工，不宜超过24h。

6.3. 功能性和用途[55]

叶蛋白能否应用于食品工业，还决定于它的功能性，包括，①溶解性。是最主要的功能性，溶解度高的叶蛋白，才能扩大其应用范围。由于叶蛋白在制造过程中，经过加热或加酸，引起蛋白质变性，大多溶解度甚低。为此，许多学者研究改进，有的采用超滤法进行浓缩，既不加热，又不加酸；有的进行化学处理，使蛋白经过乙酰化或琥珀酰化，结果溶解度可提高10倍以上，但处理以后，是否保证安全卫生，还待进一步研究。②胶凝性。叶蛋白的胶凝性也欠佳，苜蓿蛋白虽能在pH12的介质中胶凝，但在pH10以下却不凝结，pH在10以上的食品甚少，因而限制叶蛋白应用范围。③吸水性。叶蛋白的吸水性强，是一大优点，添加到肉制品中，可防止汤汁析出，保证肉质柔嫩。和大豆分离蛋白相比，叶蛋白的吸水性更胜一筹。④吸油性。叶蛋白的吸油性胜过大豆浓缩蛋白和大豆分离蛋白，用作肉制品的增量剂或代用品，风味和口感均佳。⑤乳化性。叶蛋白的乳化性能略逊于大豆分离蛋白，但超过大豆浓缩蛋白。至于乳化后的稳定性，分离叶蛋白良好而全叶蛋白很不稳定。⑥起泡性。叶蛋白的起泡性较好，而且泡沫稳定，这一功用适合食品工业中多种产品采用。

叶蛋白的功能性研究，在理论上已取得了不少成就，但实际应用，报道不多。英国试用于四种产品，面包、饼干、通心面条、汤料，研究内容，包括产品质量和风味、颜色等方面，认为带有绿色的汤料，深受欢迎，只是叶蛋白的溶解度不佳，仅适合配制浓汤。带有浅绿色的通心面条，如用量只占面粉的10%以下，尚能被接受，不过深绿色的制品，不受欢迎。饼干中添加叶蛋白，相应降低了面筋的比例，但成品的质量变化不大，如在面包配料中添加叶蛋白，则影响面包的体积，不及大豆蛋白效果好。美国的研究报道说：饼干中添加7～9%叶蛋白，成品质量正常，但不能高于13%；有些汤粉可以添加16%的叶蛋白，不宜超过29%。印度自1967年就开始进行叶蛋白的应用研究，在调味品的配料方面取得一些成就。

总之，叶蛋白的资源丰富，对于改善人类食物结构，将起到重大作用。现有的科研成果，只是初步的，其化学组成、营养价值、功能特性、应用范围以及经济效益，还需要深入研究。

7. 工程食品

工程食品是近20多年来不断发展而形成的一类新型食品。其基本含义是，根据人体的营养需要，选用不同配料 (ingredient)，重新组合而成的配制产品[59]。有些还按照饮食习惯，作成一定形状。工程食品常以植物原料代替动物原料，或以产量多的原料代替紧缺原料，有的先除去食物资源中天然存在的有害物质，有的在配制过程中添加维生素、氨基酸或微量元素。工程食品的特点是打破自然界赐予的限制，改变对农副产品食物只进行单纯地加工，而是在必要时将食品原料中的有效成分提取出来，然后按人的意图自行配制。目的不仅能有效利用资源，平衡营养成分，降低生产成本，满足特殊需要，而且还有增加品种，提高质量，卫生保健，方便消费等作用。

7.1. 配料的制备

工程食品既是用不同配料重新组合而成，配料的制备必然是主要内容之一。例如，从油料饼粕[59]、廉价鱼肉[60～64]以及宰畜的血液[65]中提取蛋白质；从葡萄、桑椹、辣椒、盐藻中提取天然色素；从干酪副产品乳清中提取乳白蛋白；从植物中提取或用化学合成法制备各种食品添加剂，包括乳化剂、增稠剂、抗氧化剂、甜味剂等等。当前最热门的配料是油脂代用品、膳食纤维和低热量或无热量甜味剂。

(1) 油脂代用品[66～71] 随着人们膳食水平的提高，往往导致油脂摄入量过多，并因此引起种种慢性疾病，但多数消费者难以改变对多油食品的爱好，为解决这一矛盾，不断研究开发油脂代用品仍是食品科技工作者的课题。a. 以蛋白质为基料的油脂代用品。例如，用牛奶和蛋清为原料，一面加热一面搅拌，在一般情况下，蛋白质遇热凝固，形成大颗粒，舌感粗糙，这种代用品因采用专门微粉碎技术，使凝固的蛋白成为小至0.1～2μm的球形颗粒，产品细腻可口，舌感类似稀奶油。其发热量仅为脂肪的七分之一，可以代替奶油，用作糕点的花饰。b. 以碳水化合物为基料的油脂代用品。例如，可溶于水的高分子胶类，本身虽不能直接代替油脂，但因粘度高，能使加水乳化的油脂稳定不变，具有多油的口感，使消费者既少吃油又能满足其爱好。又如淀粉衍生物中的改性淀粉、麦芽糖糊精，先溶于热水，待冷却后，形成冻胶，口感细腻，组织类似油脂，可用于点心馅、蛋黄酱。c. 化学合成的油脂代用品，有多种类型。例如，聚蔗糖酯是C－8到C－12天然脂肪酸的已酯、庚酯、辛酯的混合物。其风味、外观、闪点、热稳定性和天然油脂相似，因此凡需要用油脂配制的食品，都可用它代替，也

可用作煎炸油或冰淇淋的原料。这种油脂代用品进入人体以后，不被吸收，不产生热量，通过人体消化道时，不发生任何化学变化。又如以甘油为原料先和氧化丙烯反应、然后进行酯化的丙氧基甘油酯，其结构与天然油脂相似，可以用来生产糕点、冰淇淋、调味料、人造奶油等，进入人体以后，不被消化系统中的酶类所分解。

(2) 膳食纤维[73~81] 发达国家的肥胖病、心血管病、直肠癌、胆结石、糖尿病等的发病率多于发展中国家。经调查，发达国家膳食纤维的摄入量人均15～25g/d，而发展中国家为40～60g/d，因而膳食纤维的作用受到高度重视，成为工程食品的重要配料之一。

膳食纤维在过去专指粗纤维，现在的定义扩大为水不溶性和水溶性两大类，在生理学上泛指植物细胞中人体上消化道的酶类所不能分解的碳水化合物，在化学上则指植物组织中非水溶性的纤维素、半纤维素、木质素、不溶性果胶、胶类（如角叉胶、海藻酸）、植物渗出胶（如阿拉伯树胶、刺梧桐胶）、种子粘胶（如古可豆胶、槐豆胶）、海藻抽出物（如洋藻、海藻胶）以及微生物合成的黄原胶，人工合成的羧甲基纤维素。

膳食纤维已被公认对多种慢性病有抑制和预防作用，所以面包、饼干、点心、饮料等多种产品中都可以添加膳食纤维使之起到保健作用。

(3) 无热量或低热量的甜味剂[82,84] 可分为两类，a. 化学合成的，例如糖精钠（sodium saccharin）其甜度为蔗糖的300～500倍，自19世纪开始应用以来，安全问题曾多次引起争议，但按规定限量使用，未发现不良影响，也不为人体所代谢。环己基氨基磺酸盐（cyclamate）1950年开始应用，1969年因安全性可疑，一度被禁止，1982年恢复使用，其甜度为蔗糖30倍。天冬甜肽（aspartame）为天门冬氨酸和苯丙氨酸的二肽甲酯，甜味近似蔗糖，甜度为蔗糖的150～200倍。虽然其代谢产物甲醇有毒性，苯丙氨酸也不利于苯丙酮尿症患者，但按规定剂量使用，不会引起不良反应。b. 从天然植物中萃取的甜味剂，例如甜菊苷（stevioside）取自菊种植物甜叶菊，粗制品中含有五种甜味成分，甜味不纯，需精制并用α-葡糖基移位酶处理，改进甜味，其甜度为蔗糖的300倍。又如甘草酸钠，取自豆科植物甘草，其甜味是甘草酸为主的三萜系化合物（triterpenoid）的配糖体，因难溶于水，故制成钠盐，其甜度为蔗糖的200～300倍。此外二氢查耳酮的甜度为蔗糖2000倍，罗汉果甜度为蔗糖40倍，木糖醇有防止龋齿的功能，都具有发展潜力。

7.2. 植物蛋白的应用

营养不良是世界性问题，一般说来，第三世界国家蛋白质摄入量不足，造成营养缺乏，而发达国家却又因动物性食物摄入过多，引起种种慢性疾病。工程食品就是利用植物蛋白来解决这两种不同性质的营养不良问题。具体说，针对营养缺乏，采用补充植物蛋白的方法，改善食物结构，对发达国家，则在肉制品中用植物蛋白代替一部分肉类，以降低胆固醇含量，而蛋白质含量相应提高。此外，由于植物蛋白质具有乳化、持水、吸油、增稠等功能，能改善许多食品的口味、性状，因此，植物蛋白的应用，不仅是工程食品的内容之一，而且是精华所在。

7.3. 营养强化

在食品加工中，补充某些原料中缺乏的营养素或特需成分，称为强化。强化后的产品，叫作强化食品。所用的添加剂，统称为营养强化剂。食品经强化以后，消费者可以获得营养比较完全的食品，能减少营养缺乏症及其并发症，达到预防为主，提高人民健康水平的目的。强化食品可分为三种类型[58]。

(1) 增补食品（restored food） 食品在加工时，总有一部分营养素受到损失，特别是维生素。如在加工以前，适当添加容易损失的营养素，使在加工前后含量基本相同，这种强化方式，称作增补。例如，果汁经过杀菌，其中一部分维生素C因氧化和受热而被破坏，所以在杀菌以前，添加一定数量的维生素C，弥补杀菌引起的损失，这类强化产品属于增补食品。

(2) 增富食品（enriched food） 是对加工食品中添加某些营养素，使达到一定标准，以保证当地居民的健康。例如，面粉是许多国家的主食，其营养成分对居民身体健康有密切关系，因此，有些国家强制规定：面粉中必须添加维生素B_1、B_2、尼克酸和铁盐。其添加量因地制宜，须根据当地居民的食物结构、面粉的化学成分以及居民的营养标准来确定，各国、各地不尽相同。

(3) 强化食品（fortified food） 常用于仿制食品，并以天然食品的营养成分作对照，要求强化剂的添加量能达到天然食品的标准。例如，人造奶油本身不含维生素A，但须参照天然奶油的标准，添加适量的维生素A。又如，脱脂牛奶因维生素A随同乳脂肪被除去，当用作消毒脱脂奶供应市场零售时，应按全脂奶中维生素A的标准，予以补充。至于在消毒奶中添加维生素D，因系以保证居民健康为目的，属于增富食品，不作为强化。

7.4. 模拟仿真[85~89]

工程食品中的仿真食品是采用性质相似，但价格低廉的原料，模拟某些价格昂贵食品的色香味形态仿制而成的产品。严格地说，仿真食品分为两类。

(1) 模拟食品（simulated food） 要求模拟制品的外观、内在成分、口味、组织状态和真品相似。例如，模拟螃蟹腿是用廉价鱼（如明太鱼）肉挤压而成的，因配入香精、色素，其风味颜色酷似真蟹肉，再加上真正的螃蟹脚（来自蟹肉罐头的下脚料）作为小腿，使形态更

为逼真。产品用透明塑料盒包装，不仅外观和真品一样，而且大小完全一致，比真品更为整齐。还有用小虾肉为原料，通过成型，仿制成特大的对虾，口味、形态和真品一样，而价格却便宜得多。

(2) 仿制食品 (Imitation food)　仿造某一有规格标准的工业产品，其外观、口味、组织状态虽酷似真品，但其化学成分不同，叫作仿制食品。例如，法兰克福小香肠早订有标准，凡以代用品仿制，且其化学成分达不到原定标准的，属仿制食品。多数国家规定，凡仿制食品都须在标签上注明，不得以假充真。

工程食品方兴未艾，随着新技术、高技术的发展，今后工程食品的内容将不断增加，日新月异。

参 考 文 献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed. vol. 11, pp. 184～207, 1980.

[2] B. E. 托斯托古夫著，王树桐译，《人造营养食品》，1页，农业出版社，1985年。

[3] FAO, "Production Yearbook", vol. 3～41, Rome, 1950～1988.

[4] FAO, "Production Yearbook", vol. 44, p67, Rome, 1991.

[5] 联合国粮农组织，《二十世纪末的农业》，3, 22, 124页，罗马，1981年。

[6] 杨贵兰，"世界粮食供求趋向"，人民日报，1990年1月17日，第七版，国际专页。

[7] FAO, "Production Yearbook", vol. 44, pp. 231～253, Rome, 1990.

[8] 国家统计局，《中国统计年鉴》，343页，中国统计出版社，北京，1991年。

[9] Adams, J., "Sunflower", p. 35, National Sunflower Association, North Dakota, USA, 1982.

[10] Wolf, W. J., "Soybeans as a Food Source", pp. 47～48, CRC. Butterworths, London, 1971.

[11] Horan, F. E., "Meat Analogs" in Altschul, A. M., "New Protein Foods" vol. 1, p. 377, Academic Press, 1974.

[12] Pearson, A. M. "Soy Proteins" in Hudson, B. J. F. "Developments in Food Proteins－2", pp. 74, Applied Science Publishers, London and New York, 1983.

[13] Rokosky, J., "Protein Additives in Food Service Preparations", Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

[14] Wei, L. S. "Review of Soy Products Prepared from Solvent Extraction of Soybeans" p. 4, University of Illinois, USA, 1989.

[15] 渡边笃二著，周奇文、丁纯孝译，《新蛋白食品知识》，80, 84, 86页，中国食品出版社，北京，1987年。

[16] 白至德等，《大豆制品的加工》，180页，轻工业出版社，北京，1985年。

[17] 杨淑媛等，《新编大豆食品》，中国商业出版社，北京，1989年。

[18] 中国粮食部赴日油料蛋白资源利用考察团，《赴日油料蛋白资源利用技术考察》，第25页，粮食部1980年。

[19] Blankenship, D. C., "Cottonseed-The New Staff of Life", pp. 25～75, Texas Woman's University Press, Denton, TX, USA, 1983.

[20] Lusas, E. W., "Potential for Edible Protein Products from Glandless Cottonseed", p. 31, in Proceedings of Glandless Cottonseed Conference, USDA, Washington, 1977.

[21] Texas A & M University, "Cottonseed Cookery", pp. 1～48, College Station, USA, 1980.

[22] 汪若海《棉籽能吃的棉花》，中央人民广播电台农村致富大学广播节目，1991年6月。

[23] FAO "Production Yearbook", vol. 44, pp. 107～121 and vol. 34, pp. 127～138, Rome, 1990 and 1980.

[24] 肖家捷、张锦同，"参加中美可再生资源会议简报"，食品与发酵工业，总65期，第5期，64～69(1985)。

[25] 中科院成都有机化学研究所，《棉籽饼粕化学脱毒技术》，国家"七五"攻关科技成果简介，1992年。

[26] Sosulski, F. W., "Rapeseed Protein for Food Uses" in Hudson, B. J. F. (ed.), "Developments in Food Proteins－2," pp. 109～132, Applied Science Publishers, London and New York, 1982.

[27] Natarajan, K. R., "Peanut Protein Ingredients" in Chichester, C. O. (ed.), "Advances in Food Reasearch", pp. 216～267, Acadamic Press, New York and London, 1980.

[28] Sosulski, F. W., "Food Uses of Sunflower Protein", in Hudson, B. J. F. (ed.), "Developments in Food Proteins－3," pp. 113～138, Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 1984.

[29] Adams, Judi, "Sunflower", pp; 25～35, National Sunflower Association, North Dakota, USA, 1982.

[30] 上海市农科院食用菌研究所编著，《食用菌栽培手册》，前言，食用菌杂志编辑部，1981年。

[31] 吴锦文，"世界食用菌产量的新情况"，中国食用菌信息(2)，10～15，1988年。

[32] 杨庆尧主编"国外食用菌研究"，25～33页上海师范学院情报资料室出版，1983年。

[33] Vedder, P. J. C 著，福建省轻工业研究所译，《现代蘑菇栽培学》，前言，轻工业出版社，1984年。

[34] Kosikowski, F. V., "Cheese and Fermentated Milk Food", 2nd ed., p. 1, Published by F. V. Kosilowski and Associates, N. Y., 1982.

[35] The Encyclopedia Americana, International Ed., Americana Corporation, Dabay, Connecticut, USA, vol. 18, p. 428, 1986

[36] 轻工业部食品工业局发酵处，"中国乳品工业"《中国食品工业年鉴》239～240页，中国食品出版社，1984年。

[37] Cooney, C. L., Rha, C., Tannenbaum, S. R., "Single Cell Protein" in Chichester, C. O. (ed.), "Advances in Food Research," vol. 26, p. 2, Academic Press, New York, 1980.

[38] Whitaker, J. R., "Food Proteins", pp. 315～330, AVI Publishing CO. Inc., Westport, Connecticut, USA, 1977.

[39] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 11, pp. 185～197, 1988.
[40] 华汝成,《单细胞藻类的培养与利用》,农业出版社,1～2,20～99,101～106,107～119,161～181页,1986年。
[41] Adams, M. R., "Progress in Industrial Microbiology", vol. 23, pp. 45～71, Elsevier Science Publishers, B. V., The Netherlands, 1986.
[42] Prescott, S. C., Dunn, C. G., "Industrial Microbiology", 2nd ed., pp. 240～251, AVI Publishing Co., Inc., Westport, Connecticut, USA, 1949.
[43] Boruff, C. S., Van Lanen, J. M., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, (934), 1947.
[44] 王伯康、范广宁,《酵母生产技术知识》,89～91页,上海市食品工业公司,1983年。
[45] Tsao, G. T., "Annual Reports on Fermentation Processes," vol. 6, pp. 237～251, Acacemiac Press, New York, 1983.
[46] Edelmann, K., Penttila, L., "Production and Consumption of Baker's Yeast", Alkon Totkimus-Rajamaki, Finland, 1983.
[47] E. A. 勃列瓦柯和 P. B. 给瓦尔托夫斯基著(苏),沈学源等译,《酵母生产工艺学》,128～133页,轻工业出版社,北京,1959年。
[48] Reed, G., "Industrial Microbiology", 4th ed., pp. 15～43, AVI Publishing Co. Inc., Westport, Connecticut, USA, 1982.
[49] H. J. 李姆著(德),徐浩译《工业微生物学》,270～272页,轻工业出版社,北京,1975年。
[50] Douglas, M., Considine, P. E., "Foods and Production Encyclopedia", pp. 2162～2170, Van Nostrand Reinhold Co. Inc., Workinghom, Berk Shire, England, 1982.
[51] 同[15],173～186页。
[52] Govindan, T. K., "Fish Processing Technology", pp. 218～228, Oxford & IBH Publishing Co., New Delhi, Bambay, Calcutta, 1985.
[53] 中国农业年鉴编委会,《中国农业年鉴·1991》,594页,农业出版社,北京,1991年。
[54] Mackie, I. M., "New Approaches in The Uses of Fish Proteins", in Hudson, B. J. F. (ed.), "Developments in Food Proteins—2", pp. 230～257, Applied Science Publishers, London and New York, 1983.
[55] Humphries, C., "Towards Leaf Protein as a Human Food", in Hudson, B. J. F. (ed), "Developments in Food Proteins —1", 263～288, Applied Science Publishers, London and New York, 1982.
[56] Nagy, S. Telek, L., Hall, N. T., "Potential Food Uses for Protein from Tropical and Subtropical Plant Leaves", *J. Agric. Fd. Chem.*, **26**(5)1016, 1978.
[57] Pirie, N. W. "Food Protein from Leaves" in Fox, P. F. and Condon, J. J., "Food Proteins", pp. 191～210, Applied Science Publishers, London and New York, 1982.
[58] Inglett, G. E., "Fabricated Food", pp. 1～6, AVI Publishing Co. Inc. Westport Connecticut, 1975.
[59] "World Conference on Vegetable Protein", *Food Engineering*, 51(1), 3～5(1979).
[60] "Cottonseed and Surimi", *Food Engineering*, **58**(3), 67(1986).
[61] "Surimi Production", *Food Engineering*, **62**(7), 26(1990).
[62] Surimi, *Food Engineering*, **59**(1), 56(1987).
[63] "Fish Protein", *Food Engineering*, **59**(9), 44(1987).
[64] "Fish Protein Concentrate Replaces Meat", *Food Engineering*, **55**(3), 54(1983).
[65] "Edible Blood", *Food Engineering*, **51**(9), 20～21(1979).
[66] "Fat Substitute Update", *Food Technology*, **44**(3), 92～97 (1990).
[67] "Nutrifat", *Food Engineering*, **60**(11), 67(1988).
[68] "Simplesse, Fat substitute", *Food Engineering*, **60**(3), 50 (1988).
[69] "Fat Substitute Lowers Chelesterol", *Food Engineering*, **63**(1), 28(1991).
[70] "Oil Replacements", *Food Engineering*, **58**(5), 70(1986).
[71] "Low Calorie Salad Dressing", *Food Engineering*, **57**(11), 58(1985).
[72] 平田敢, 青山伸彦 *New Food Industry*, **31**(5), 18～23 (1989).
[73] "食品材料としての食物纤维の利用"食品と容器 **29** (5), 268～270(1989).
[74] Dreher, M. L., "Handbook of Dietary Fiber", pp. 9, 19～21, Marcel Dekker Inc., New York and Basel.
[75] "Sugar Beet Fiber", *Food Engineering*, **59**(9), 50(1987).
[76] "Soluble Fiber", *Food Engineering*, **57**(9), 65(1985).
[77] "Examing Fiber's Physiological Effects", *Food Engineering*, **62** (3), 28(1990).
[78] "High Fiber Snacks", *Food Engineering*, **57**(5), 80(1985).
[79] "Guar Gum Basis for New Dietary Fiber", *Food Engineering*, **62**(3), 32(1990).
[80] "New Dietary Fiber", *Food Engineering*, **62**(3), 32(1990).
[81] "Rice Bran", *Food Engineering*, **63**(2), 21(1991).
[82] "Aspartame", *Food Engineering*, **59**(1), 70(1987).
[83] 赖妙研,"甜味剂之现状和最近动向",食品工业,**21** (11), 44～54(1989)。
[84] 谢莹蕊,"人工甜味剂简介及安全评价",食品工业,**23** (8), 31～36(1991)。
[85] "Engineered Jumb Shrimp", *Food Engineering*, **53**(3), 88 (1981).
[86] "Crab Analog from Wheat Gluten", *Food Engineering*, **50**(3), 3(1978).
[87] "King Crab Legs from Wheat Gluten", *Food Engineering*, **54** (1), 95(1982).
[88] "Structured Seafood", *Food Engineering*, **56**(3), 95(1984).
[89] "Structured Ribs", *Food Engineering* **56**(7), 44(1983).
[90] 焦瑞身,《今日的微生物》,62～63页,复旦大学出版社,上海,1987年。

feizhizaobu

非织造布　Non-woven Fabrics

忻鼎新　上海市纺织科学研究院

1. **概述** …… 346
1.1. 定义 …… 346
1.2. 沿革 …… 346
1.3. 现状 …… 347
2. **原料** …… 347
2.1. 纤维 …… 347
2.1.1. 天然纤维 …… 348
2.1.2. 化学纤维 …… 348
2.1.3. 特种纤维 …… 349
2.1.4. 无机纤维和金属纤维 …… 354
2.2. 对原料纤维的性能要求 …… 354
2.2.1. 长度 …… 354
2.2.2. 细度 …… 354
2.2.3. 卷曲 …… 354
2.2.4. 强度与伸长 …… 355
2.2.5. 横截面 …… 355
2.3. 粘合剂 …… 355
3. **干法非织造布** …… 356
3.1. 纤维成网 …… 356
3.1.1. 纤网生产的准备 …… 356
3.1.2. 梳理 …… 357
3.1.3. 机械成网 …… 358
3.1.4. 气流成网 …… 359
3.2. 加固 …… 361
3.2.1. 化学粘合法 …… 361
3.2.2. 热粘合法 …… 363
3.2.3. 针刺加固法 …… 364
3.2.4. 缝编加固法 …… 365
3.2.5. 射流喷网加固法 …… 365
3.2.6. 溶剂粘合法 …… 366
4. **湿法非织造布** …… 366
4.1. 成网 …… 366
4.1.1. 纤维准备 …… 366
4.1.2. 湿法成网 …… 367
4.2. 加固 …… 367
4.2.1. 粘合加固法 …… 367
4.2.2. 溶剂粘合法 …… 367
4.2.3. 自身粘合法 …… 367
5. **聚合物挤压法非织造布** …… 368
5.1. 纺丝成网法 …… 368
5.1.1. 熔融纺丝成网 …… 368
5.1.2. 溶剂闪蒸纺丝成网 …… 370
5.1.3. 湿法纺丝成网 …… 370
5.1.4. 加固 …… 370
5.2. 熔喷法非织造布 …… 370
5.3. 膜裂法非织造布 …… 370
5.4. 整体挤出成网非织造布 …… 371
5.5. 泡沫纺丝法非织造布 …… 371
5.6. 粘附纺丝法非织造布 …… 371
6. **非织造布后整理** …… 371
6.1. 干态整理 …… 372
6.1.1. 收缩整理 …… 372
6.1.2. 柔软整理 …… 372
6.1.3. 轧光、轧花整理 …… 372
6.1.4. 磨光、磨绒及烧毛整理 …… 372
6.1.5. 涂层整理 …… 372
6.1.6. 叠层整理 …… 372
6.1.7. 静电植绒 …… 372
6.2. 湿态整理 …… 372
6.2.1. 洗涤 …… 372
6.2.2. 漂白 …… 372
6.2.3. 染色 …… 373
6.2.4. 印花 …… 373
6.2.5. 拒水整理 …… 373
6.2.6. 吸水整理 …… 373
6.2.7. 吸尘整理 …… 373
6.2.8. 阻燃整理 …… 373
6.2.9. 抗静电整理 …… 374
6.2.10. 卫生整理 …… 374
7. **非织造布的物理机械性能和测试方法**

…… 374
7.1. 干法非织造布的物理机械性能…… 374
7.1.1. 粘合剂粘合法非织造布的物理机械性能
…… 374
7.1.2. 热粘合法非织造布的物理机械性能…… 375
7.1.3. 针刺法非织造布的物理机械性能…… 375
7.1.4. 缝编法非织造布的物理机械性能…… 375
7.2. 湿法非织造布的物理机械性能…… 375
7.3. 纺丝成网法非织造布的物理机械性能…… 376
7.4. 测试方法…… 376
7.4.1. 原料…… 376
7.4.2. 纤网定量与不匀率…… 376
7.4.3. 成品…… 376
8. 非织造布的产品与应用…… 377
9. 经济概况…… 379
参考文献…… 381
基本参考文献…… 381

1. 概　述

非织造布是纺织工业中最年轻、极有发展前途的产品。非织造布已形成一个新的行业。由于它突破了传统的纺织原理，综合了纺织、化工、塑料、造纸等工业技术，充分采用现代物理化学等学科的有关知识，形成了一门新技术。

非织造布通常由纤维网组成，采用不同于纺纱、织造、编结或打结等传统方法而加工制成多孔的，似纸又似织物的“布”。它的厚度可从薄如蝉翼到厚若絮被；定重（单位面积的重量）也可从轻如鸿毛到重若毡裘；手感既可柔如软棉也可硬如鞋革；密度既可紧而脆如纸张也可松而韧似纸绒。

非织造布可由一种或几种纤维组成，纤维可用天然纤维亦可用化学纤维，纤维网可用化学方法（粘合剂、溶剂）或物理方法（针刺、热力学）来加固（粘合）；亦可衬入稀孔布、纱布、纱线（长丝）等传统织物或薄膜、泡沫塑料、金属薄片（网）来加固。因此，非织造布也有人称为粘结织物、成形织物或工程织物。

在某些工业发达国家，纺织工业已称作“夕阳工业”，而世界非织造布工业始终保持高速增长势头，誉为纺织工业中的“朝阳工业”。

1.1. 定　义

非织造布自1942年在美国第一次冠以“non-woven fabrics”的名称以来，目前大多数国家都按这一名称译成本国语言。在中国，曾被译成“非织造织物”、“无纺织物”、“无纺织布”（简称无纺布），港台地区亦译成“非织布”或“不织布”。1984年中国国家技术监督局定名为“非织造布”[1]。

1989年中国参照国际标准组织 ISO 9092：1988 (E/F)文件，起草了对非织造布定义的国家标准。即“由一定取向或随机取向的纤维经摩擦、粘合或联合作用等加固而制成的絮片，纤网或絮垫”。不包括纸片和由机织、针织、簇绒，用纱线或长丝缝纫加固或靠湿缩呢法制得的毡制品。所用纤维可以是天然纤维或化学纤维，可以是短纤维、长丝或自然形成的一定长度的纤维。

1.2. 沿　革

用短纤维生产非织造布，开始于具有代表性的两种不同的、柔软的非织造布制作专利发表之时。1936年，一个专利是用粘合剂以固定的花型印在纤维定向排列的纤网上，制成间断粘结的非织造布[2]。粘接区域提供强力，而非粘接区域中部分纤维能互相移动，使非织造布有一定柔软度（见图1）。另一个专利是1942年申请的，它采用可融纤维和非可融纤维混合来制造粘合非织造布[3]，当可融纤维在一定条件下施以压力，纤维网被杂乱而间断的粘接起来，形成非织造布。

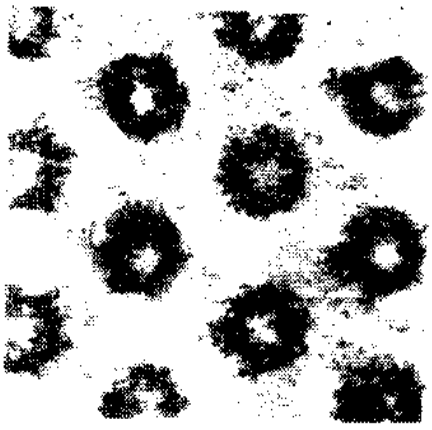


图1　印花点粘合法非织造布

在上面两项专利及1938年 Curlator 公司制成“Rando-web”气流成网机的基础上，1952年美国 Pellon 公司用75%尼龙、25%棉（或粘胶）制成纤网，再用天然橡胶液粘合制得非织造布，同年 Viledon 公司亦开始生产同类型产品，现代非织造布工业化生产从此开始。

针刺法非织造布是用截面为三角形和棱边上带钩刺的针，将蓬松的纤维网中纤维互相“抱合”而得到强力。英国 James-Hunter 公司在20世纪初研究针刺机，40年

代生产出100rpm，250rpm的针刺机。1937年，美国American Felt公司，用短羊毛制成针刺非织造布，在第一次世界大战中用作防毒滤料。60年代，奥地利Fehrer公司生产1000rpm的针刺机，1990年前后联邦德国Dilo公司的针刺机已达到2200rpm。

1949～1952年，民主德国的Malimo机、捷克斯洛伐克的Arachne机问世以来，缝编法非织造布开始工业化生产。

湿法非织造布起始于1928年左右，美国的Kimberly-Clark和Scott公司，英国的Leeds和Courtauls公司先后研究了粘胶纤维的抄纸法，1952年，上述公司用聚酯、聚酰胺、聚丙烯等纤维，以湿法制造非织造布获得成功。

纺粘法非织造布起始于美国，1959年杜邦公司的"纺-粘非织造布"获得专利以后，至今已发展成多种聚合物熔融挤压法非织造布。中国历史上用家蚕吐丝直接成网，制成丝质非织造布[4]，制衣作扇，起始于公元973年。今天的纺丝成网技术与中国古代丝质非织造布的基本原理相似。

1.3. 现　状

非织造布经历了起始、发展、成长三个阶段，至今仍处在高速成长期，而且在技术上不断取得突破性成就。1986年世界非织造布产量为1Mt，占纺织品总量8%，年平均增长速度为6～10%，在世界范围内，大大超过纺织工业的平均速度，预计1994年将达到1.5Mt左右。

美国、西欧、前苏联、日本、东欧是世界上非织造布工业发达的国家和地区。尤其是美国无论在生产技术、产品数量、品种及消费量等方面都占领先地位，其产量约占世界总产量的一半以上（见表1）。

全世界非织造布生产方法有干法（粘合法、针刺法、缝编法、热粘合法）、湿法、纺粘法、射流喷网法、熔喷法等，以干法为主，80年代初约占50%。在将来的一定时期内仍占主导地位。纺丝成网法占26%。1990年美国纺丝成网法已占全国产量的36%，西欧约占全部产量的50%，干法生产的发展速度不及纺丝成网法，因而其产品比重有所下降。各种非织造布的生产方法与简要流程见图2。

2. 原　料

非织造布生产中最基本原料是纤维与粘合剂。

2.1. 纤　维

纤维是生产非织造布最基本的原料。由于非织造布的生产方法不同，纤维在非织造布中存在的形式也不同，主要有下列三种基本形式。

（1）纤维形成非织造布的基本结构　在大多数粘合法、缝编法、针刺法、湿法及纺丝成网法非织造布中，纤维以网状形成非织造布的主体结构。纤维在非织造布中占50～100%（重量）。

（2）纤维在非织造布中直接起加固作用　在针刺法非织造布、无纺线纤网型缝编非织造布中、部分纤维以纤维束的楔柱结构或线圈状结构，起着加固纤网的作用。也有用纱线或长丝在缝编法非织造布中形成卷状结构，对纤网进行加固。

（3）纤维在非织造布中起粘合作用　在热粘合法非织造布中，热熔性纤维作为粘合材料混和在纤网内，在纤网受到热（热熔或热轧）作用时，热熔性纤维全部或部分熔融，形成非织造布结构中的粘合成分，使纤网得到加固。

在双组分合成纤维制得的热粘合非织造布中，双组分纤维既作为布的基本结构，同时处在纤维交叉点的双组分纤维的外壳层又因热熔而成为纤网的粘合成分。

在溶剂法非织造布中，作为粘合成份的纤维由于溶剂作用而溶解或膨润，与其它纤维相互粘合，使纤网得到加固。

非织造布采用的主要纤维有棉、毛、丝、麻等天然纤维；粘胶纤维、铜氨纤维、醋酯纤维（见纤维素醋酯纤维和三醋酯纤维）和尼龙、涤纶、腈纶、丙纶、氯纶

表1　美国、西欧非织造布生产方法及其比重[5]，kt

生产方法	美国								西欧					
	1986年		1987年		1988年		1990年		1986年		1987年		1988年	
	产量	%	产量	%	产量	%	产量	%	产量	%	产量	%	产量	%
干　法	258.0	49.5	272.7	48.9	286	46.9	282	41.8	158.0	51.1	166.0	48.5	165	47.1
湿　法	52.1	10.0	52.1	9.4					35.0	11.3	44.0	12.9	50.0	14.3
纺粘法	135.0	25.8	147.2	26.4	160	26.2	244	36.2	104.0	33.7	112.0	32.7	115.0	32.9
射流喷网法	29.7	5.7	34.4	6.2					4.1	1.3				
熔喷法	24.7	4.7	29.4	5.3					0.5	0.2	20	5.9	20	5.7
其它	22.6	4.3	21.3	3.8					7.4	2.4				
合　计	522.1	100	557.1	100	—	—	—	—	309	100	342	100	350	100

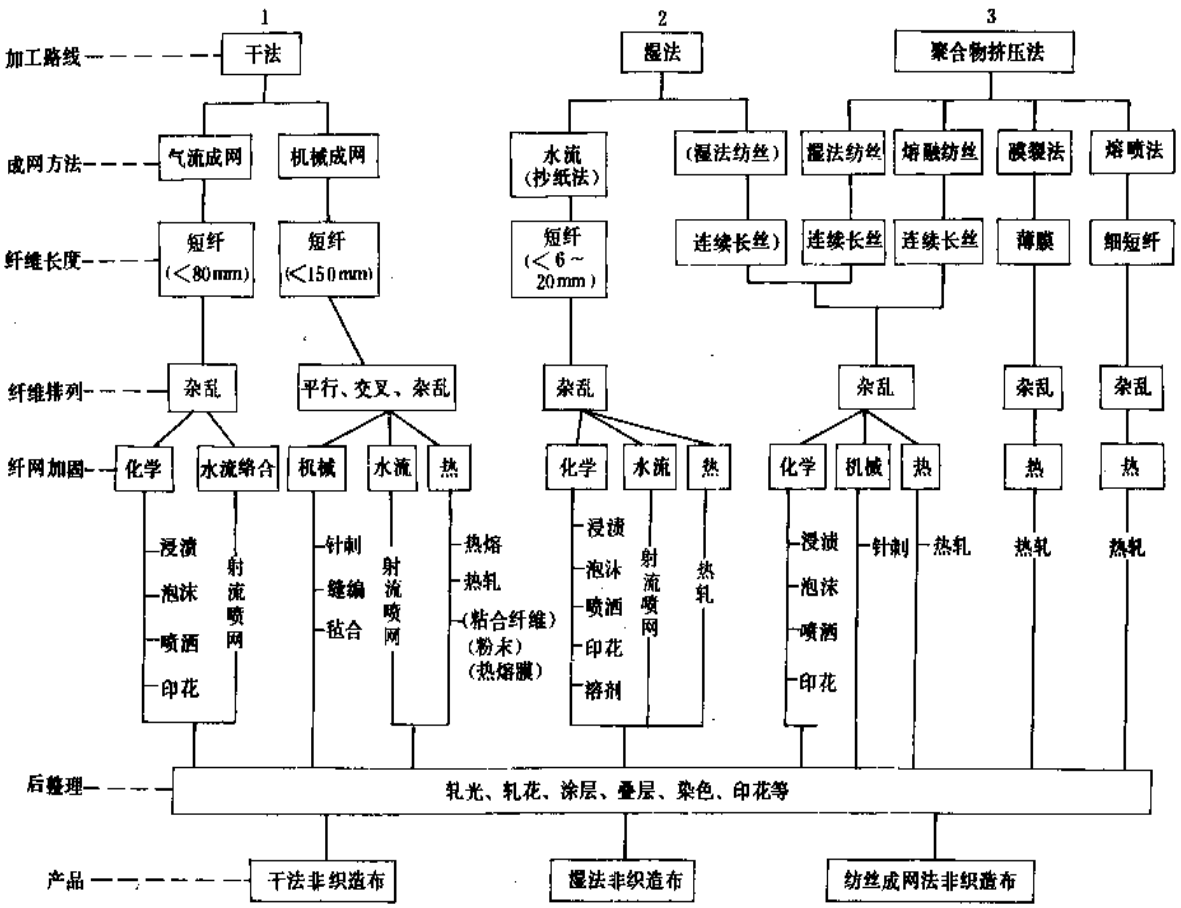


图 2 非织造布生产方法与产品分类的流程
说明：湿法纺丝，有归属湿法或聚合物挤压法两种分类

和维尼纶纤维等化学纤维；玻璃纤维、碳纤维、金属纤维等无机纤维及木纸浆（粕）等。

2.1.1. 天然纤维

非织造布发展初期，棉纤维是应用较多的纤维原料，它具有极好的内在特性，如腰子形的截面结构、自然卷曲度、中空状结构、吸湿性强、湿强力高等优点。加上现代棉纤维的清洁和漂染工艺的简化，使其更具有商业使用价值。

苎麻、黄麻、亚麻等麻类纤维都可用作非织造布的原料。苎麻纤维强度高、伸长小，刚性比较大，吸湿与散湿较快及易被粘合剂粘合等性能，在中国用以制造抛光砂轮布、书脊布、鞋、帽衬布等非织造布。黄麻纤维短粗，可作地毯和针刺毡的垫料。亚麻单纤维细长，具有中空而两端封闭呈尖形的细胞，平均长度 17~25mm，表面有裂节，前苏联、波兰等国用粘合法，缝编法加工生产亚麻餐巾、装饰布等产品。

椰壳纤维粗、刚度大、弹性好，虽不是传统纺织生产用的原料，用其以针刺法生产的沙发、座垫填料，使用性能和舒适性远比泡沫塑料制品为佳。

羊毛纤维细而卷曲，纤维表面有鳞片，纤维柔软且富有弹性，吸湿性强，但价格昂贵。在非织造布生产中仅限于制造高级毡毯等高级工业用布。羊毛短绒量大价廉，有时和粘胶，涤纶、尼龙等短纤维混合使用。

蚕丝是纺织工业的高级原料，在非织造布行业应用还很少。

各种天然纤维的性能如表 2 所示。表中断裂强度分为干燥时和湿润时两方面。一般纤维强度都能满足日常用途的需要，麻的强度特别高，棉和麻的湿强度比干强度大，这与化学纤维不同。

天然纤维的特点是吸湿性好，作为衣料用时，能吸汗水，这是合成纤维欠缺的。此外天然纤维受热不软化熔融，这也是大多数合成纤维所不具备的。

2.1.2. 化学纤维

粘胶是化学纤维工业生产较早的品种，由于原料来源广、成本低，纤维特性接近于天然棉纤维，容易加工成网，至今仍是非织造布工业应用较广的原料。

粘胶吸湿性好（一般可达 115%，最高可达 300%），易在水中均匀地悬浮，这对湿法非织造布的成网加工是十分有利的。同时，吸湿性好也有利于粘合剂在纤网中均匀分布和粘合效果。缺点是湿强力差。粘胶纤维非织造布用作医疗手术和卫生用品，血液和工业溶剂的滤料，手巾、抹布、服装衬里等。这些产品一般性能要求是：生物降解性，穿着舒适性，较好的吸湿性、强度与耐溶剂性，加上粘胶的成本低，因此适宜用作“用即弃”产品的生产。

80 年代末，粘胶纤维中高卷曲型，高湿强型等新品种的出现，及专用于非织造布的扁形截面粘胶纤维（厚、宽度比为 1∶12～40）有利于提高粘合效果；中空粘胶纤维改善了纤维在水中悬浮效果，是湿法非织造布的理想原料。

醋酯纤维强度低，在非织造布生产中与粘合剂的粘合效果差，产品不耐用，尽管成本低并未大量采用。铜氨纤维强度虽比粘胶纤维大，但因成本高，在非织造布中应用很少。

合成纤维在非织造布生产中用量已超过粘胶和天然纤维。聚酯、聚酰胺、聚烯烃、聚丙烯腈和聚乙烯醇纤维，都有很高的商业价值。

聚酯纤维（涤纶）是目前非织造布生产中用得最多的纤维，它分为普通型、抗起球型、高收缩型、双组份和粘结型等。人们按照产品要求来合理选用不同的类型，如用普通聚酯纤维的非织造布作座垫、尿布，因其吸湿性差，即使其内部已吸满水分，仍给人们以干燥的感觉；高收缩性聚酯纤维在成网、针刺后，用热处理使其进一步收缩，增加成品紧密度和耐磨性，用于制造合成革、针刺毯等产品；中空聚酯纤维适于作保暖、隔热等用途的非织造布；在制造聚酯纤维热粘合非织造布时，采用未拉伸丝或共聚物以降低其熔点[8]，也可用双组分纤维。

主链上含有酰胺键的高分子聚合物纺制的合成纤维，主要品种是脂肪族聚酰胺纤维，又分为聚酰胺 6（尼龙 6，中国商品名锦纶）和聚酰胺 66（尼龙 66），两类纤维熔点不同，其它性能接近，可用于热粘合非织造布生产。70 年代后期纺丝成网法非织造布产品 Terram 与 Mirafi[9]是在尼龙 6 与尼龙 66 共聚物基础上，在饱和蒸汽下热粘合而成的。尼龙纺丝成网耗能大，导致成本增加，与聚酯与聚烯烃相比，经济上竞争力差。

70 年代后期出现的耐高温、高模量、高强度、低延伸、抗辐射的聚酰胺新品种，如美国 Nomex，Kevler，前苏联的 Сульфон-г，中国的芳砜纶纤维等，用非织造布生产方法制造高性能绝缘材料、耐高温滤料、电机绝缘、航天飞机外壳的耐热复合材料、烟道气净化材料等。

聚烯烃纤维有两种，即聚丙烯纤维和聚乙烯纤维。由于聚丙烯纤维价廉、易得、工艺简短等原因，在非织造布工业中用量迅速增加。它相对密度低、强度好、耐磨、不起球、回弹性好；耐酸、耐碱、耐溶剂性优；抗微生物、不霉不蛀；阻燃、耐污；对皮肤无过敏、卫生性好。但缺点是熔点低、耐热性低、易老化、染色困难；更因聚丙烯分子结构中没有极性基团，一般粘合剂对它的粘合强度均很差。如粘合问题解决之后，聚丙烯纤维有希望得到更大量的应用（见聚烯烃纤维）。

聚丙烯纤维适合生产医用卫生材料，如敷料、包扎带、病员服、床单、手术衣等，因它不粘伤口、无毒性。利用聚丙烯纤维的低熔点特性可用作热熔粘合纤维，或与其它聚合物混纺制造双组分纤维。

聚乙烯醇缩甲醛纤维（通称维尼纶）强力大、吸湿性好、成本低，是非织造布主要原料之一，其主要生产国家为日本、朝鲜、中国，在世界上产量不大。聚乙烯醇缩甲醛非织造布适于做涂层织布的底布，它对聚氯乙烯、橡胶等涂层的粘合性好。

聚丙烯腈纤维特点是蓬松性好、保暖性好、手感柔软，且具有良好的耐气候性、防霉、防蛀性能，但在非织造布工业上应用较少。

各种化学纤维的性能见表 2。

2.1.3. 特种纤维

为了适应非织造布技术与产品开发的需要，在主要合成纤维品种的基础上发展了一些适合非织造布生产需要的特种纤维，例如可溶性粘结纤维（如未缩醛的聚乙烯醇等）、热熔粘结纤维（如联邦德国 Wacker 公司的低熔点纤维等）以及双组分纤维等，其中以双组分纤维最受非织造布工厂青睐。

双组分纤维又称复合纤维，系采用两种聚合物同时通过复合纺丝孔形成的，根据孔形不同，可形成不同复合形式，如并列复合式、芯壳式、外壳中包含连续芯纤维及外壳中包含非连续芯纤维等数种。一般非织造布工业以采用前两种为主，后两种用于生产超细纤维时用。

英国 ICI 公司的 Heterofil 纤维，外壳系聚酰胺 6，芯料系聚酰胺 66，热熔粘合温度 225℃，此纤维可单独使用，亦可作粘合纤维用。

日本窒素公司的 ZS 纤维系聚丙烯和高密度聚乙烯并列复合纤维，熔点有 130℃和 165℃两种，用于干法非织造布的 ES 纤维，细度 1.65～6.5dtex，长度 38～60mm；专用于湿法非织造布的 ES 纤维，细度 3.3dtex，长度有 3、5、10、15mm 数种。ES 纤维网加固时的热熔粘合温度为 140～150℃，而热轧粘合时的温度为 130～140℃。

用双组分纤维可制成质量良好的非织造布产品，如医用卫生用品、过滤材料、电池隔片、衬里、保暖絮片等。

碳纤维是指含碳量 90%以上的高强度高模量纤维；含碳量在 99%以上的称作石墨纤维。其原料有聚丙烯腈纤维、粘胶长丝及沥青纤维等。以聚丙烯腈基碳纤维性

表 2 非织造布用主要纤维的性能参考表

纤维性能		涤纶 高强低伸型	涤纶 普通型	尼龙 6	腈纶	维纶	丙纶	氯纶
断裂强度，mN/dtex (g/D)	干态	53～62 (6.0～7.0)	42～52 (4.8～5.9)	38～62 (4.3～7.0)	25～40 (2.8～4.5)	44～51 (5.0～5.3)	40～62 (4.5～7.0)	22～35 (2.5～4.0)
	湿态	53～62 (6.0～7.0)	42～52 (4.8～5.9)	36～53 (3.8～6.0)	22～35 (2.5～4.0)	35～43 (4.0～4.9)	40～62 (4.5～7.0)	22～35 (2.5～4.0)
勾结强度，mN/dtex(g/D)		35～44 (4.0～5.0)	35～44 (4.0～5.0)	31～49 (3.5～5.5)	16～22 (1.8～2.5)	28～35 (3.2～4.0)	35～62 (4.0～7.0)	16～22 (1.8～2.5)
断裂伸长率，%	干态	18～28	30～45	25～55	25～50	15～20	30～60	20～40
	湿态	18～28	30～45	27～58	25～60	17～23	30～60	20～40
初始模数，mN/dtex(g/D)		618～795 (70～90)	442～618 (50～70)	71～265 (8～30)	265～530 (30～60)	221～442 (25～50)	177～486 (20～55)	132～221 (15～25)
定伸长回弹率(伸长 3%)，%		90～95		95～100	89～95	70～80	96～100	70～85
相对密度		1.38～1.39		1.14～1.15	1.14～1.19	1.26～1.30	0.9～0.91	1.39～1.40
公定回潮率，%		0.4		4.5	2.0	5.0	0	0
耐日光性能(长时间日光照射)		强度稍有下降		发黄，强度显著下降	强度几乎不下降	强度下降	强度显著下降 加防老剂有改善	强度几乎不下降
耐虫蛀，耐霉烂性		良 好		良 好	良 好	良 好	良 好	良 好
耐磨性		良 好		优 良	中 等	良 好	良 好	一 般
耐热性	分解温度，℃				250			
	熔点，℃	258～263		215～220	不明显	不明显	165～173	200～210
	软化点，℃	240		180	190～240	216～230 水中 116	140～160	90～100
	玻璃化温度，℃	67～81		45～70	80～100	65～85	−35	70～80
	其 它			80℃开始收缩		耐干热，不耐湿热	100℃收缩 0～5%	70℃开始收缩

续表

纤维性能	涤纶		尼龙6	腈纶	维纶	丙纶	氯纶
	高强低伸型	普通型					
耐碱性	10%氢氧化钠，28%氨水中强度几乎不降低		50%氢氧化钠，28%氨水中强度几乎不降低	50%氢氧化钠，28%氨水中强度几乎不降低	50%氢氧化钠中，强度几乎不降低	50%氢氧化钠，28%氨水中强度几乎不降低	50%氢氧化钠，浓氨水中强度几乎不降低
耐酸性	35%盐酸，75%硫酸，60%硝酸中强度几乎不降低		不耐浓酸，耐7%盐酸，20%硫酸，10%硝酸	35%盐酸、65%硫酸、45%硝酸，对强力无甚影响	不耐浓酸，耐30%硫酸、10%盐酸	耐浓酸	耐强酸
溶解性能	溶于热间甲酚、硝基苯、邻氯苯酚、二甲基甲酰胺		溶于浓盐酸、浓蚁酸、热冰醋酸	溶于二甲基甲酰胺、浓硝酸、浓氰酸钾	溶于浓盐酸，蚁酸、酚、甲酚	溶于四氢萘、甲苯、二甲苯、环己酮、四氯乙烯	溶于二甲基甲酰胺环己酮、四氯呋喃
适用染料	分散、还原色酚染料或载体高温染色		分散、活性、络媒酸性染料	阳离子、分散、酸性染料	还原、中性、硫化、直接色酚、分散、酸性染料	分散、综合染料或原液着色	分散、色酚染料或载体染色
电绝缘性（20℃，相对湿度65%）	击穿电压80kV/mm，质量比电阻10^{8}～$10^{10}\Omega g/cm^2$		击穿电压120kV/mm，质量比电阻10^{8}～$10^{10}\Omega g/cm^2$	质量比电阻10^{8}～$10^{10}\Omega g/cm^2$	质量比电阻10^{8}～$10^{10}\Omega g/cm^2$	质量比电阻10^{8}～$10^{10}\Omega g/cm^2$	质量比电阻10^{8}～$10^{10}\Omega g/cm^2$
使用特性	成品滑爽，保形性好、耐磨好		耐磨性能特别好	膨松性好，有毛感，耐气候性好	耐磨、吸湿性较好	比重小、轻、耐磨好	耐酸、耐碱，可做工业防护用品

续表

纤维性能		粘纤	富纤	醋纤	棉	绵羊毛	家蚕丝	苎麻
断裂强度，mN/dtex (g/D)	干态	18～27 (2.0～3.0)	31～40 (3.5～4.5)	12～14 (1.3～1.6)	18～31 (2.0～3.5)	9～15 (1.0～1.7)	27～35 (3.0～4.0)	50～57 (5.6～6.5)
	湿态	11～16 (1.2～1.8)	25～29 (2.8～3.3)	7～9 (0.8～1.0)	22～40 (2.5～4.5)	7～14 (0.8～1.6)	19～25 (2.1～2.8)	51～68 (5.8～7.7)
勾结强度，mN/dtex(g/D)		6～13 (0.7～1.5)	5～6 (0.6～0.7)	9～12 (1.0～1.4)	—	—	—	40～41 (4.5～4.6)
断裂伸长率，%	干态	16～22	9～10	25～35	7～12	25～35	15～25	1.5～2.3
	湿态	21～29	11～13	35～50	—	25～50	27～33	2.0～2.4
初始模数，mN/dtex(g/D)		353～530 (40～60)	706～795 (80～90)	221～353 (25～40)	600～821 (68～93)	212～300 (24～34)	442 (50)	1766～2208 (200～250)
定伸长回弹率(伸长3%)，%		55～80	60～85	70～90	74 (伸长2%)	86～93	54～55 (伸长5%)	48 (伸长2%)
相对密度		1.52～1.53	1.49～1.52	1.32～1.33	1.50～1.55	1.30～1.32	1.25～1.37	1.54～1.55
公定回潮率，%		13	13	7	11.1	16	11	12
耐日光性能(长时间日光照射)		强度显著下降	强度显著下降	强度下降	强度下降	发黄，强度显著下降	强度显著下降	强度几乎不下降
耐虫蛀，耐霉烂性		耐虫蛀，不耐霉	耐虫蛀，不耐霉	良好	耐虫蛀，不耐霉	不耐虫蛀，不耐霉	耐霉，耐虫蛀不及棉	耐虫蛀，耐霉比棉好
耐磨性		较差	较差	较差	一般	一般	一般	中等
耐热性	分解温度，℃	180	180		150	130	150	200
	熔点，℃			260				
	软化点，℃			200～230				
	玻璃化温度，℃							
	其它	150℃失去强力			400～450℃ 炭化	300℃ 炭化	275～456℃ 燃烧	

续表

纤维性能	粘纤	富纤	醋纤	棉	绵羊毛	家蚕丝	苎麻
耐碱性	强碱下膨润，强度下降	强碱下膨润，强度下降	不耐强碱	耐碱性好	不耐碱，冷稀碱下缩绒	不耐强碱	耐碱性好
耐酸性	热稀酸、冷浓酸等使强度降低	热稀酸、冷浓酸等使强度降低	不耐浓酸、耐3%盐酸、10%硫酸	热稀酸、冷浓酸能使分解	除热硫酸外，能耐其它热酸	热硫酸使其分解，耐其它酸性能较羊毛差	热酸中受损伤，浓硫酸中膨润、溶解
溶解性能	溶于59%硫酸，浓盐酸、铜氨溶液	同粘纤，但不溶于铜氨溶液	溶于丙酮冰醋酸、酚、浓硫酸	溶于75%硫酸	溶于次氯酸钠5%氢氧化钠	溶于5%氢氧化钠、75%硫酸	溶于浓硫酸
适用染料	同棉	同棉	色酚、媒染、酸性、碱性染料	直接、还原、碱性、硫化、活性不溶性偶氮染料	酸性、媒染染料	酸性、直接、活性各种媒染染料	同棉
电绝缘性（20℃，相对湿度65%）	质量比电阻 10^7～$10^8\Omega g/cm^2$ 绝缘性能良好	同粘纤	击穿电压120kV/mm，质量比电阻 10^7～$10^9\Omega g/cm^2$	质量比电阻 10^7～$10^8\Omega g/cm^2$	质量比电阻 10^7～$10^8\Omega g/cm^2$，干时绝缘性能好	电绝缘性能良好，质量比电阻 10^8～$10^9\Omega g/cm^2$	
使用特性	吸湿性好、染色鲜艳、透气透水	同粘纤，比粘纤湿强高	有丝样光泽	透气、透水、服用性能好	吸湿性好、弹性好，服用性能好	光泽好、吸湿透气、服用性能好	透气、透水、坚牢、挺爽、服用性能好

能最好，碳纤维的最优良性能是比强度比模量大大超过一般增强纤维，碳纤维复合材料是航天工业的重要结构材料。

非织造布生产还采用导电性合成纤维，制作地毯、导电工作服和各种产业用材。用抗菌防臭纤维、消臭纤维和芳香纤维生产各种卫生、生活用材；用耐热、阻燃纤维生产各种装饰和寝具类用品。

2.1.4. 无机纤维和金属纤维

随着非织造布应用领域（如航天、海洋、环境保护工程等）的不断扩大，期望有更多耐高温，高强度和高绝缘等性能的新型纤维材料。

无机纤维中有天然矿物纤维石棉，以矿物质为原料制成的无机纤维有玻璃纤维、石英纤维、硼纤维和陶瓷纤维等。

石棉是彼此平行排列的微管状纤维集合体，可分裂成直径为0.1μm以下的细纤维，长度一般为3～50mm，拉伸强度高而耐折皱性差，导热、导电性能差，是良好的绝缘材料。以蛇纹石石棉产量最多。

用玻璃熔体拉制成的纤维为玻璃纤维，其截面呈圆形，直径在2～10μm之间，强度高，耐热、耐湿、耐化学腐蚀性好，一般以连续长丝和切成短纤维供非织造布用，80年代初又有卷曲纤维、空心纤维、麻面纤维和表面涂层等新品种。玻璃纤维分为硅酸盐玻璃纤维和硼酸盐玻璃纤维两类。

以高纯度晶体石英加工而成的纤维是石英纤维，它拉伸强度大，绝缘性、回弹性好，是热绝缘和防辐射材料。

硼纤维是用卤化硼还原生成的硼元素在连续蒸发器中析附于载体纤维（金属纤维或化学纤维）上生成的包覆纤维。它质地柔软、直径在100μm左右，弹性模量比玻璃钢高5倍。一般作为防火服、宇宙服及各种耐烧蚀，抗辐射材料。

陶瓷纤维品种虽很多，但成分均为氧化铝和二氧化硅。它在1260℃高温下仍持有弹性，是制造隔热，抗红外线辐射及高性能滤料的良好原料。

金属纤维是以金属或其它合金制成的纤维，采用熔体纺丝法制取。金属纤维以钢纤维为主。用不锈钢纤维制的非织造布产品用作耐高温滤料，原料纤维中混入少量金属纤维可作各种抗静电非织造布产品，还有以金属纤维制作柔软性、耐温性、耐冲击性等要求的特殊产业用材。

2.2. 对原料纤维的性能要求

在非织造布生产中，成网与纤网加固是基本工序。因此，纤维的物理性能应满足此二工序对纤维原料要求。如干法或湿法成网加工主要考虑纤维的长度、细度、比重等要求；纤网加固主要考虑纤维强度、伸长、表面性状及热性能等要求。对非织造布产品既要考虑纤维的弹性、柔软性、吸湿性，还要考虑纤维的经济性。

纤维的物理性能、纤网结构、加固方法对非织造布产品的最终性能有很大影响。主要物理参数有长度、细度、卷曲、强度、伸长、表面形状及截面形状等。

2.2.1. 长 度

天然纤维的长度各有其一定的尺寸，且长度的整齐度相差很大。化学纤维是通过熔融（溶解）挤压纺丝制成，采用切断工具将其切成任何长度的纤维，切断的长度相当精确，误差±0.3mm。用于干法非织造布生产的纤维长度，一般为20～75mm，而湿法非织造布生产要求的纤维长度较短，一般为3～20mm。

干法非织造布生产中，在一定梳理、成网条件下，纤维长度长，非织造布产品的强度就增高，这是因为纤维长可以增加粘合点数目、增加纤维间抱合力或纤网中纤维的缠结强度。但当纤维长度大于25mm，纤维增长对粘合法、热轧粘合法等非织造布产品的强度影响较小。

2.2.2. 细 度

非织造布对纤维的细度要求是多种多样的，在化学纤维中，同一种纤维，细度越小价格就越高。细度对最终产品性能影响较大的有手感、外表观感、丰满度、弹性、透气性、滤过性和粘合效果。一般非织造布的纤维细度在1.0～5.6dtex之间，针刺法非织造布有时高达26～45dtex，细度过细或过粗的纤维在梳理、成网工艺中有一定困难。

在非织造布中，某些产品的强度并不是主要因素，但弹性要求很高，如针刺地毯等产品，需要选用15、30甚至40dtex的粗纤维；对既要求弹性好又要求保暖性佳的絮棉、人造毛皮等产品，则要求粗、细纤维适当搭配；对过滤用非织造布，因滤过的粉尘或颗粒的粒径不同，过滤与容尘要求不同，要求组成产品的纤维细度具有一定的梯度排列，以提高过滤效果。

2.2.3. 卷 曲

卷曲指沿纤维长度上有细波、循环波、三维正弦波与齿形波纹。波的数量标度是单位cm内的卷曲数。卷曲纤维的伸直长度与卷曲长度之差值对伸直长度的百分率为卷曲度。天然纤维如棉纤维具有天然的、不规则的卷曲，卷曲度少的纤维，表面平直，纤维间粘合力差。化学纤维是在加工过程中通过卷曲机处理，有目的的制成锯齿形平面卷曲效应；也可用化学法获得卷曲、空间立体状的永久性卷曲波纹。

在干法非织造布生产时，纤维卷曲是必须的，卷曲增加纤网中纤维间抱合力（摩擦力），而抱合力对纤网的

形成是重要的，它使纤网在加工过程中保持原状、保持均匀度不被或少被破坏，并在后处理过程中使纤维的剩余卷曲存在，给于产品以“三度”尺寸和较好的弹性、外观与手感。对于湿法非织造布工艺成网的纤维，通常要求纤维少卷曲或无卷曲，卷曲将增加纤维间缠结机会、降低纤维在水中扩散速度，给形成均匀纤网增加难度。

2.2.4. 强度与伸长

强度是沿着纤维长度方向拉伸时的抗拉力，即纤维断裂时的负荷，又称断裂负荷。这时的伸长就是纤维的延伸度或断裂伸长。强度的单位为N/tex，即单位截面积的抗拉力。

纤维的机械强度未必与抗拉力成正比，其间还要考虑纤维弯曲强度、摩擦强度等因素，如抗拉力高的麻纤维，比抗拉力低的羊毛弯曲强度低；而纤维摩擦强度高的，其制品的耐磨性就好。弯曲强度与摩擦强度高的纤维，制成的产品亦耐用。

2.2.5. 横截面

天然纤维的截面形状有圆、椭圆、中空、扁平等，一般都是自然形成的。如棉纤维的横截面呈腰圆形、中有管状腔道；而化学纤维的截面形状可根据使用要求决定，在纺丝过程中加以控制，其截面可以有圆、椭圆、三角、五角、三叶、多叶、哑铃、L形、藕形、圆中空、异形中空等多种形状。纤维的截面形状对产品的性能有鲜明影响，如三角形纤维闪光性强，五角性纤维有羊毛感和良好的抗起球性，L形纤维吸湿性好，中空纤维有良好的保暖性和手感等等。

纤维的其它物理性能尚有相对密度、弹性模量、伸长回复率、疲劳强度、电性能、吸湿性、耐热性等。在化学性能方面有：耐老化性、耐燃性、耐酸、耐碱及耐化学溶剂性能等，也都对产品生产工艺、应用等产生影响。如纤维的吸湿性，对浸渍、喷洒粘合法非织造布至关重要；而耐老化性、耐酸、耐碱性等，对产业用非织造布，如防水卷材，土工布等，必须首先给于考虑。

非织造布生产对纤维原料的选用，首先考虑非织造布产品用途所提出的要求，根据产品使用性能来恰当地选用纤维原料（见表3）。同时要把产品性能与原料成本紧密结合起来考虑，以求找到能满足产品主要要求而纤维成本低廉的原料。其次，考虑非织造布的加工工艺要求，在成网与加固两大工序中，尤其要满足成网工序的工艺和设备要求。

2.3. 粘合剂

粘合剂是化学粘合法非织造布的一种主要原料，使用数量很大。粘合剂的性能对非织造布产品的性能影响很大（见胶粘剂）。

表3　若干非织造布用途对主要纤维原料的要求

	非织造布的用途	棉	羊毛	麻	粘胶	尼龙	涤纶	丙纶	维纶	腈纶
服装用料	边衬		○			✓	✓	○	○	○
	衬里			○	○	○	✓	○	○	
	保暖絮棉		○				✓	○	○	✓
	面料	○	○		○	○	✓		○	○
	人造毛皮					○				✓
卫生材料	卫生巾、尿片包布				○		○	✓		
	手术衣					○	✓	✓	○	
	绷带、敷料、止血塞	○			✓					
鞋革料	合成革					✓	✓			
	内衬革					○	✓	○	○	
家用装饰	床垫填料	○	○		○			○	○	
	被褥芯		○				✓	○	○	○
	毛毯		✓				○	○	○	✓
	窗帘				○		○	○	○	○
	帷幔		○		○	○	✓	○	○	○
	地毯		○			✓	○	✓		○
	贴墙布			○			✓		○	
工业材料	土工布					○	○	✓	○	
	过滤材料—牛奶	✓			✓					
	—油	○			○			✓	○	
	—空气						○	○	○	
	—化学品						○	○	○	
	电气绝缘材					○	✓	✓		
	绝热料	○	○	○	○	○			○	
	涂层底布	○		○	○	✓	○		○	
	包装用材			○	✓			○	○	
	抛光用材			○		✓				
	擦布	○			○			○	○	
	书籍布			○		✓	✓		○	
	造纸毛毯		✓			✓	○			
	汽车用衬料							✓		

注：✓表示性能优；○表示良好。

非织造布使用粘合剂有液状、粉状及纤维状三种形态，使用最多的是液状乳液，即水基粘合剂，它又分为水溶性和水分散两大类，并以水分散型粘合剂用得最多。

使用数量最多的是丙烯酸系粘合剂，其次是合成胶乳与醋酸乙烯，天然胶乳使用量很少。80年代，西欧非织造布的粘合剂用量见表4，表中丙烯酸系粘合剂用量占45%，其次是醋酸乙烯。从表中可见，自1985年以来，西欧的粘合剂用量相对稳定，反映出粘合法非织造布产量增长迟缓。

表4 西欧非织造布粘合剂用量，kt[10]

粘合剂类型	1980年[10]	1985年	1986年	1987年	
				用量	比例，%
丙烯酸系	13.6	18.4	16.9	17.0	45
丁苯胶乳	5.4	7.9	6.4	4.3	11.4
丁腈胶乳	2.3	1.4	3.2	2.4	6.3
聚氧乙烯共聚物	1.4	0.6	0.7	1.0	2.6
醋酸乙烯	5.4	5.2	5.8	7.9	20.9
其　它	1.4	1.6	3.3	5.2	13.8
合　计	29.5	35.1	36.3	37.8	100

在湿式抄纸法非织造布生产中，为使切断纤维在水中起到均匀分散与粘合作用，还需加入一些助剂，如分散剂、消泡剂、粘合剂等添加剂。

3. 干法非织造布

干法非织造布是非织造布中发展历史最早、应用范围最广的产品。凡是采用纺丝纤维长度在15～75mm，细度在0.7～30dtex范围的各种纤维，在干态下用机械、气流、静电或它们的组合方式，形成纤维网，再用机械、化学或加热工艺技术加固而成的产品，统称干法非织造布。

3.1. 纤维成网

纤网是非织造布的基本部分，纤网定重与均匀度、纤网中纤维的排列方向等是直接关系到非织造布产品性能与用途的重要因素。干法非织造布成网分梳理成网与气流成网两大类。

纤网中纤维的排列方向，一般用纤维定向度来表示。纤维按机器输出方向排列的称之为纵向排列；与机器输出方向垂直排列的称之为横向排列；纤维排列如果各方向均匀的，称为非定向或杂乱排列。一般把纤网中呈单向（纵或横）排列的纤维量多少的程度称之为定向度。直接从梳理机道夫上剩下的纤网，纤维呈纵向平行排列的程度高，定向度好；反之，气流杂乱成网机制得的纤网，定向度差，非定向性好，反映在成品的纵、横向强度的差异性较小。所以，人们用纤网或成品的纵、横向强力的比值来鉴别纤维排列的定向度特征。有关纤网中纤维排列方向与非织造布特性的关系，可见图3。

不同的干法成网方法制得的纤网，其纤维排列方向是不同的，用它们制成的非织造布的纵、横向强力的比值也不同（见表5）。

表5 不同成网法的非织造布的纵、横向强力比

成　网　方　法	非织造布纵、横向强力之比
纤维纵向铺放法	10～12∶1
梳理机加装杂乱辊法	5～6∶1
机械杂乱牵伸纤网法	3～5∶1
气流成网法	1.2～1.5∶1

纤网中纤维的铺放均匀与否，称为纤维均匀度，对非织造布的质量影响很大，一般用若干块单位纤网或其成品试样重量的变异系数不匀率（CV值%）来表示（$CV=\frac{S}{\bar{X}}\times 100\%$，式中$S$为标准差，$\bar{X}$为全部试验值的平均数）。从生产实践中知道，改善纤网或非织造布的均匀度，与成网方式、成网工艺参数、纤维原料的特性及其选择，还有混合、开清等准备工序都有密切关系。

3.1.1. 纤网生产的准备

纤维前处理加工是保证纤网均匀质量的必要条件。干法纤网生产的准备工序包括纤维的混合、开清和油剂施加等。

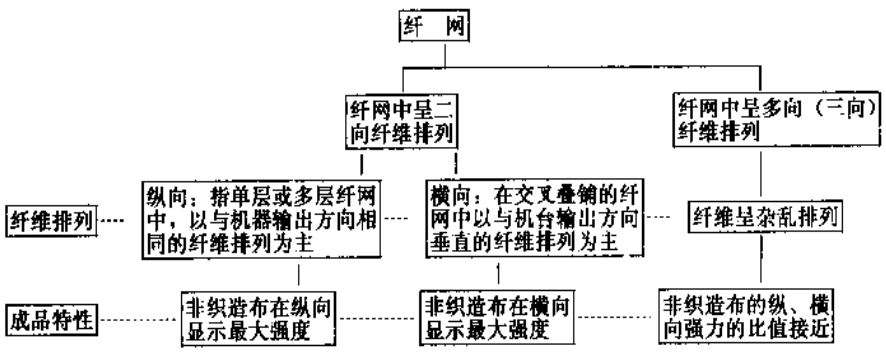


图3 纤网中纤维排列方向与非织造布的特性关系

(1) 原料选配　为扩大原料来源和保证非织造布产品性能稳定，不仅要对不同纤维原料进行选用、搭配、混合，就是对同一种纤维原料，由于其各批、各包之间存在差异，也要进行选配与混合。

纤维选配时，既要考虑成品的性能特征，也要考虑实际生产工艺条件，还要注意组成混料的各种纤维的长度、细度、相对密度、卷曲度等特征平均数，其间差异不要太大，防止纤维混料特征的平均数与各成分纤维特征平均数间的差异太大，产生新的不匀，致使增加混料的不匀率。

(2) 加油　非织造布的纤网生产时，为了减少纤维因摩擦产生静电，以达到加柔，平滑而又有良好抱合性的要求。合成纤维一般在纤维开松前适当地再喷洒些稀释的油剂，使纤维均匀上油、润湿、柔和。

油剂　一般包含润滑剂、加柔剂、抗静电剂、乳化剂和水等成份。由于各种纤维对水的亲疏性不同，所以采用的油剂及其成分、配比也随之而异。

(3) 混合　非织造布生产所采用的混合设备，一般借用棉纺或毛纺设备，也有专用的非织造布生产的短流程精混与开清设备。传统混合方法有棉包混合，称量混合，铺叠（棉堆）混合，棉、毛包混合，卷子混合与条子混合等。在非织造布生产中，有时采用上述一种或两种混合方法组合应用[12,13]。非织造布专用混合开清设备有：Temafa 公司、Hergeth 公司的开混联合机组、Rieter 公司的 Unimix 混棉机等，后者具有多包混棉机和铺叠混毛包的双重功能，适合于长度 65mm 以内各类纤维的混合加工。

纤维原料经配料、加油、混合、开松、清棉等各道工序后，变成小块或纤维束状态，即可进行梳理作业。

3.1.2.　梳　理

非织造布的成网生产中，梳理是关键工序。梳理机主要借助锡林表面包卷的金属针布或弹性针布的钢齿或钢针，对纤维进行松解与梳理。生产非织造布用梳理机上多采用金属针布（锯条），这种针布的锯齿规格，从进机到出机是由粗到细、齿尖密度由疏到密配置，以便把纤维束（或小块）逐步梳成单纤维状态，达到均匀混合、清除杂质并使纤维平行伸直等目的。

梳理机构的型式和其组合不同，对纤维的分梳效果也不同。

(1) 单锡林梳理机(single cylinder carding machine)　这种机型式最简单，它利用锡林上锯齿密度和其表面线速度大于刺辊的配置，从而对刺辊锯齿握持的纤维进行分梳和转移，它能使 80～85%的纤维成为单纤维状态。

(2) 罗拉（辊）-锡林梳理机（roller carding machine）　由大锡林、工作辊、剥取辊三者组成一个梳理单位，亦称梳理环，(见图 4)，此类梳理机的分梳、剥取、混合作用，主要由这些梳理环来完成（见图 5），梳理环的数目多少与梳理机的效能相一致。一般最多装置 5～6 对工作辊和剥取辊。

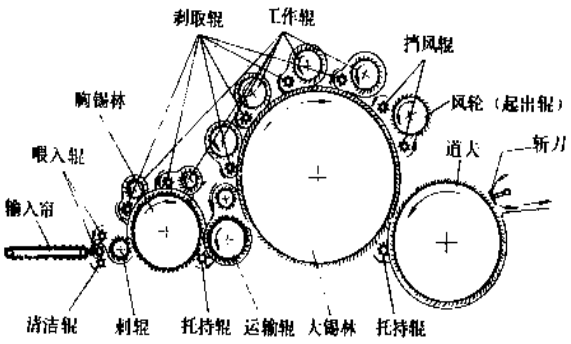


图 4　罗拉（辊）锡林梳理机

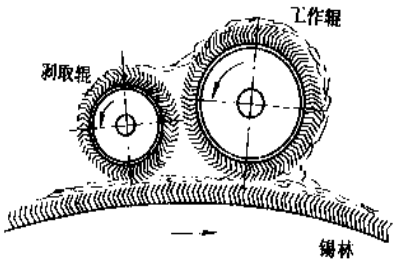


图 5　锡林、工作辊和剥取辊组成的梳理环

这类梳理机在非织造布工业中应用很多，最宽的工作宽度为 3500mm，道夫输出纤网速度高达 130m/min。

(3) 盖板-锡林梳理机　沿着梳理机墙板上的曲轨缓

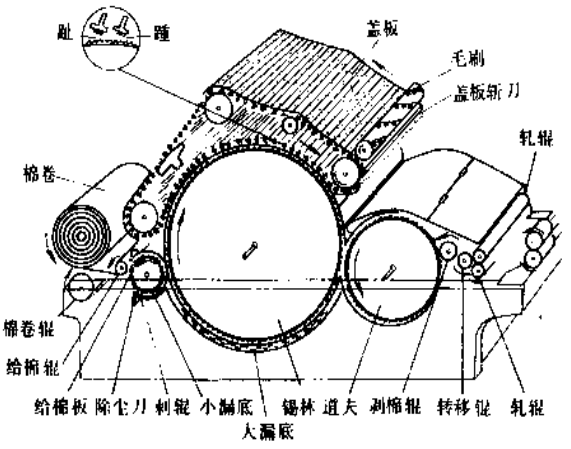


图 6　盖板-锡林梳理机

缓移动的盖板，向着锡林一侧（见图6的左上角）固装着的针布与锡林锯齿配合对纤维进行反复分梳、混合。

上述三种梳理机有着各自不同的适用性。非织造布工业中采用罗拉-锡林的梳理机占多数。

纤维原料经过准备、梳理工序后制得单纤维就可随着非织造布的不同用途和要求，用机械铺网、气流成网或特殊成网装置生产纤网。

3.1.3. 机械成网

机械成网有三种主要形式，一是把梳理机输出的纤维呈单（纵向）排列的薄网，直接进行加固；二是把梳理机输出的薄网，通过一定方法铺叠成一定厚度的纤网，再进行加固；三是在梳理机上附加特殊装置，使纤网中纤维杂乱排列成网。非织造布生产中常采用第二和第三种方式。

（1）铺叠成网 从梳理机道夫上输出的纤网很薄，仅6～10g/m²，重者也不超过14～16g/m²，需要叠铺成一定厚度才能应用。铺叠的方法有平行式、交叉式和组合式。图7的串联式和图8的并联式均属平行式铺叠成网。它们制得的纤网，外观好、均匀度高，产量达40～50m/min，缺点是纤网中纤维呈单向排列，产品沿机器输出方向的纵向强度大而横向强度低。这类纵向铺叠成网制成的非织造布，主要用作医药、卫生用品等“用即弃”产品，少量也用于服装衬，绝缘材料等产品。

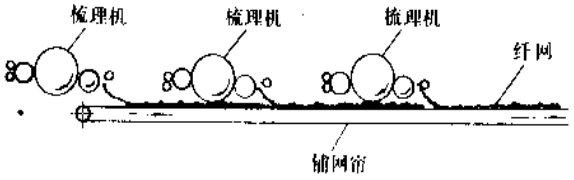


图7 串联式铺叠成网

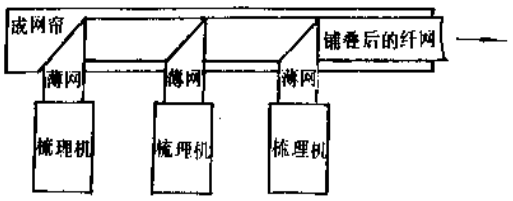


图8 并联式铺叠成网

图9、图10为交叉式铺叠成网，这种成网方法所列的梳理机与成网帘也呈直角配置，但其输出纤网中纤维的排列由纵向改为纵横交叉。

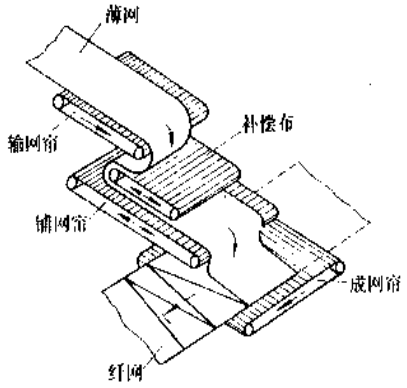


图9 回帘式铺叠成网

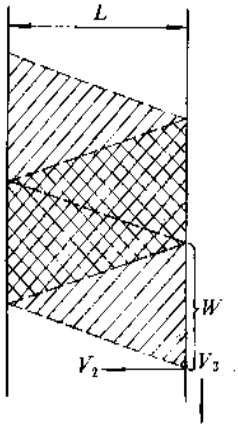


图10 纤网的形状

W—道夫输出的薄网宽度；

V_2—铺网帘的往复速度；

V_3 成网帘的输出速度；

L—成网帘上铺叠成网的宽度

铺叠后纤网层数 M 近似地可用下式表示：

$$M \doteq \frac{WV_2}{LV_3}$$ （W，V_2，V_3，L 见图10注）

这种交叉铺叠纤网的层数 M 一般为6～8，层数愈多，纤网均匀度愈佳，但超过一定层数后，改善则不显著。为提高成网机产量（即提高成网帘速度 V_3），必须加快铺网帘的往复速度 V_2。所以非织造布机器制造厂生产的各种铺网机目的都集中在提高铺网帘的往复速度上。

有关中国产的四帘式铺网机、意大利FOR公司的铺叠成网机、法国Asselin公司双帘夹持式铺网机及立式铺网机，可见基本参考文献3。

交叉铺叠的纤网表面往往留有各层纤网折叠的痕迹，因此有时将平行铺网与交叉铺网组合应用，即在交

叉铺叠的纤网上、下两面，再铺上一层纵向平行的纤网，以改善产品的外观及纵、横向强力的均衡。这种组合式成网机，因组合机台多、占地面积大、保养困难等原因，应用很少。

(2) 机械杂乱式成网　机械杂乱式成网是 80 年代研制的一种新的成网方法，主要有杂乱辊式与杂乱牵伸式两种方式。

杂乱辊式成网是采用一组或两组杂乱辊系统，利用辊上金属针布的角度、密度、道夫与杂乱辊的速比、杂乱辊横动等手段，使从道夫剥取的纤维大部呈单向排列的纤网，达到一定程度的杂乱排列(见图 11)。杂乱辊式制得的纤网，其纵、横向强力比值在 5～7∶1 之间。

联邦德国 Hergeth 公司的 WZW-K5 型杂乱式成网机(图 12)，其产品的纵、横向强力比可达 3～5∶1，该机的生产速度为 20m/min 左右。

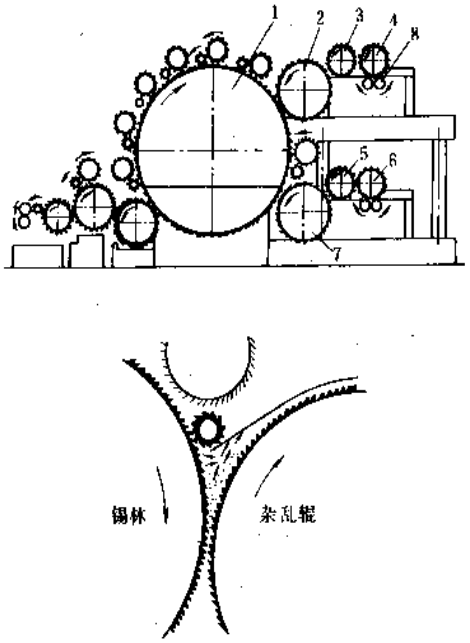


图 11　杂乱辊式成网

1—锡林；2—上道夫；3，4—杂乱辊（上）；5，6—杂乱辊（下）；7—下道夫；8—纤网输出辊

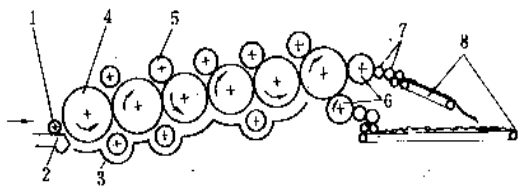


图 12　WZW-K5 型杂乱成网机

1—喂入辊；2—给棉板；3—漏底（封闭）；4—锡林 5—工作辊；6—道夫；7—杂乱辊；8—成网帘

牵伸式杂乱成网的原理是通过多级小倍数的牵伸，使交叉铺网中呈横向排列纤维朝纵向移动，尽量不破坏或少破坏整个纤网的均匀度，从而使产品的纵、横向强力值的差异减小。图 13 是德国 spinnbau 公司的杂乱牵伸成网机，它有 5 个牵伸区，牵伸倍数很小，一般为 1～3 倍，产品纤网的纵横向强力比为 3～5∶1。

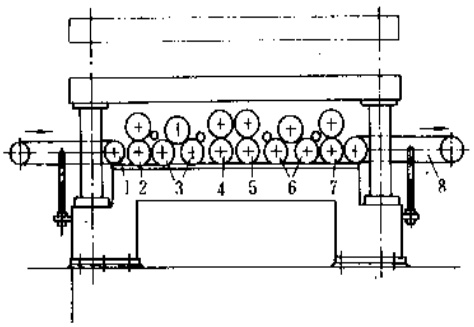


图 13　杂乱牵伸式成网机

1—喂入帘；2，3，6，7—光辊；4，5—锯齿辊；8—成网帘

3.1.4.　气流成网

非织造布工业中，为克服机械成网的各向异性，最早而最有效的成网方法是采用气流成网。其基本工艺过程是：纤维原料经高速回转的锡林（或刺辊）进一步分梳成单纤维状态，然后，在锡林的离心力和高速气流联合作用下，纤维从锡林锯齿上脱落，被空气流均匀输送，气流中的纤维呈随机分布状态，被吸附凝聚在网眼帘上，形成无定向排列的纤网。由于气流和向前运动着的网眼帘子冲击，促成纵向排列的纤维多一些，加上纤维在成网过程中受到某些意外牵伸，也会增加纤维在纵向的定向度，难于实现理想的无定向排列，但气流成网法制得的纤网（或非织造布）比机械成网法在纵、横向强力差异上小得多。

气流成网所采用纤维的长度在 2.0～6.5cm 之间，短的纤维在高速生产条件下容易制得均匀度较佳的纤网。当提高生产速度时，气流速度随之增高，需要防止气流的不匀或涡流产生，以减少纤网的不匀率。

根据纤维从锡林上脱落方式、输棉风道组合、气流的作用等方面，气流成网又分为 5 种类型，如图 14 所示。

a. 自由飘落式　主要用于短、粗、重的纤维、如麻类、矿物纤维、金属纤维等原料成网。

b. 压入式　主要是采用吹入高速气流使纤维从锡林锯齿上分离，然后输送、成网。它适于加工含叶多的短纤维，纤网均匀度与纤维间抱合力都较差。

c. 抽吸式　锡林上纤维被抽吸气流所吸引而脱落，后再输送成网。成网机的抽吸（负压）气流在机台的横

向速度分布的均匀性、稳定性，直接影响纤维网的均匀度。

d. 封闭循环式 是上述压入式与抽吸式的组合，它只有一台风机进行纤维的剥离、输送、吸收成网。由于气流循环是闭路的，在风道中可加装湿度调节器，这对某些静电积聚严重的合成纤维成网，较为合适。

e. 压吸结合式 也是压入式与抽吸式两种成网方式的结合，它采用吹、吸两台专用风机，各按需要分别调节气流、配合工作。这种成网机制得的纤网均匀度易于控制。

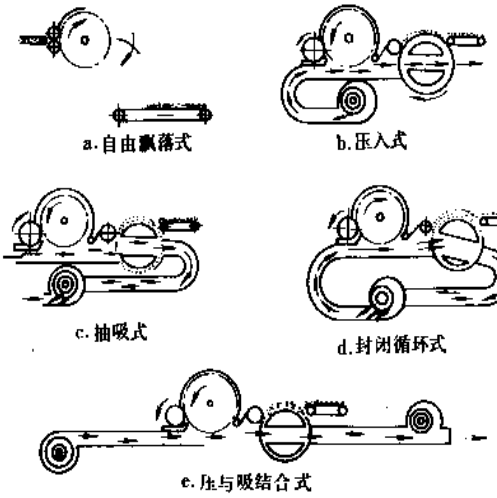


图 14 五种气流成网方式

目前应用的气流成网流，大都属于循环封闭式、压吸结合式两种，尤其后者应用面更广。图 15、16 分别为美国兰多（Rando）气流成网机和奥地利 Fehrer 公司的 V_{21}/K_{12}气流成网机。

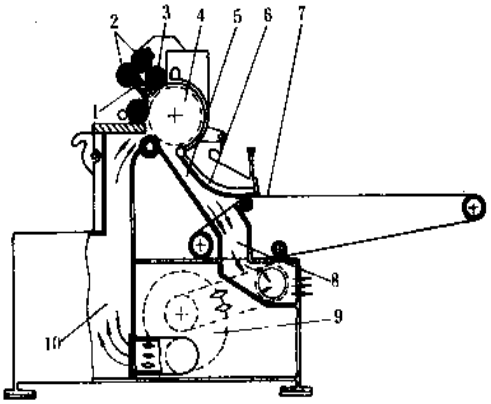


图 15 兰多 40 C 型气流成网机

1—给棉板；2—输送辊；3—给棉辊；4—锡林；5—成网输送风道；6—风道上盖板；7—成网帘；8—吸风道；9—吸风风机；10—回风补给风道

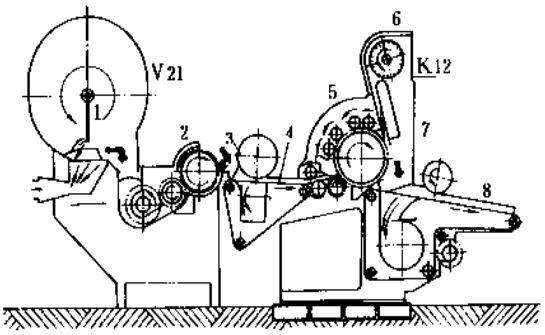


图 16 V_{21}/K_{12}气流成网机

1—回转刮板；2—精开松装置；3—气流凝网喂入装置；4—输送帘；5—主梳理部分；6—横流风机；7—成网部分；8—成网帘

兰多成网机适合加工 15～55mm 长的各种纤维。70 年代末期的兰多 4C 成网机能生产 20g/m² 的薄网，速度最高为 30～40m/min，而 80 年代的兰多 4D 型成网机，性能有很多改进，纤网均匀度较佳。

K_{12}机加工纤维长度为 38～75mm，细度为 12～16dtex，制得的纤网定重为 40～200g/m²，最重达 2000g/m²，输出速度为 7～20m/min。

由于各向同性或几乎各向同性的、均匀的纤维网对非织造布极其重要，使气流成网成为非织造布商业性生产极重要的方法与设备。

改善气流成网均匀度要注意纤维、气流及其混合流之间的合理关系。在生产实践中，一般通过喂入均匀的纤维层；纤维在气流中均匀分布与输送和纤网的均匀成形三种途径来解决。

正确选择、配置单纤维的输送气流相当重要。也就是说，纤维在混合流中运动时，要使输送气流有足够空间（流量）去保证各根纤维不与相邻纤维相“缠结”，其关系式为：

$$Q \propto P\frac{L^2}{D}$$

式中 D——纤维的细度，g/km；

L——纤维的长度；m；

P——设备的纤网产量，kg/s；

Q——维持分离纤维所需的空气流的流量，m^3/s。

公式说明气流成网工艺对纤维长度、细度的要求是很严格的，一定的工艺条件仅适合于相应的纤维规格。

气流成网要对输棉风道中纤维流向、气流透过纤网阻力、成网（孔眼）帘表面吸附条件，吸引气流的横向均匀流速及纤维混合流体和吸引气流间的参数（动压、静压、流向、流量等）仔细推敲与反复实践，从而寻找出最佳的纤网凝聚成形的工艺参数。

3.2. 加 固

加固是在非织造布生产中，使纤网具有一定强度而形成非织造布结构的一个重要工序。加固可以通过机械、化学、加热等方法。化学和热加固主要是通过纤维与纤维或纤维与粘合剂的粘合作用来实现，通称为粘合加固；而机械加固是通过针刺、缝编、水力等作用，使纤维与纤维或纤维与纱线的缠结来实现。

3.2.1. 化学粘合法

化学粘合剂加固是非织造布工业中，应用历史最长，使用范围最广的一种纤网加固方法。它采用粘合剂的胶乳液或溶液，经浸渍、喷洒，泡沫或印花等施加到纤网中，然后进行热处理，使纤网粘合固着；也可采用溶剂或其它化学材料，使纤网部分溶解或膨润，产生粘合作用而使纤网固着。粘合剂的最终形态是一层聚合物薄膜，为了形成一张贯穿整个纤网的连续网络，每根纤维和相邻纤维之间至少有两个以上的粘着点，没有被粘着的纤维在使用期间会从纤网中脱落而形成尘埃。仅有一个粘着点的纤维，不能提供强力纤维，但可以提高产品的膨松度柔软性和吸水性。

两个同类或不同类的固体，由于介于两者表面另一种物质的作用而牢固地结合起来，这种现象称为粘合(或称粘接)，而介于两个固体表面间的物质称为粘合剂。非织造布被粘合的固体主要是纤维。粘合加固的机理还没有完全弄清楚，一般的解释是加固直接通过粘合来达到，即机械粘合及由物理与化学作用产生的特殊粘合。机械粘合及由于粘合剂渗入到被粘合物体的孔隙中而形成的机械作用力，这种力在粘合过程中居次要地位。粘合过程中起主要作用的是特殊粘合，它是在粘合剂与被粘合物之间通过化学反应而形成化学键；或是通过粘合剂中极性基团的引入使双方极性基团相互吸引而产生分子间的作用力。当然也可在粘合剂中引入各种能和纤维进行交联的官能团、使粘合剂与纤维间发生化学反应，以得到更好的粘合。在美国 Chicopee 实验室里，曾在反应环境中，对聚合物薄膜施以尖端放电，其结果大大提高了乳胶薄膜的表面粘合力。这种处理同样可用于和乳胶具有同样化学成分的粘合剂，由此可提高非织造布的强度[14]。

美国北卡罗来纳州立大学将涤纶薄膜用二醋酸丁二酮处理和用丙烯酸类单体进行涂层的实验获得成功。该丙烯酸类单体是经电子束放射而聚合的。二醋酯的预处理大大提高了聚合物与涤纶薄膜的剥离粘合性。用涤纶纤维网代替涤纶薄膜，同样用上述方法实验也获得成功。但用此法所得织物与没有经粘合加强剂预处理的织物相比，在拉伸特性上并未显示什么差异[15]。

然而逆过程是存在的，它说明特殊粘合是重要的，如用大约重量为2%的纤维素加固粘胶纤维网，从而得到商业化的薄型非织造布。为获得相同粘合性能，粘胶纤维网需采用重量为10～15%的胶乳粘合剂才能达到，如果粘合剂含量太低，纤维网的固着就不能实现。这就表示粘合加固中粘合剂与纤维间形成化学键的特殊粘合力是很重要的。

用化学反应来检查粘合加固情况的试验已成功，即粘合剂与纤维间形成共价键，它是基于纤维-活性染料的化学性和离子键的形成。在大规模商业性生产中，粘胶纤维网的胶乳粘合，可通过用过量的胶乳交联剂（如 *N*-羧甲基丙烯酰胺）与聚合物的反应和纤维上的活性部位来提高粘合力。

(1) 粘合剂　粘合剂应用已有很长历史。一般把天然橡胶和二烯类合成橡胶水相乳液称为胶乳，而把其它合成树脂的水相乳液称为乳液。

非织造布采用的粘合剂有丙烯酸系和醋酸乙烯系粘合剂、乙烯-醋酸乙烯共聚物、丁苯胶乳、丁腈胶乳和聚氯乙烯共聚物等。大部分粘合剂乳液含有少量自身交联剂，自身交联单体不能增加固化粘合剂的模量，却能改进它的耐水性、耐溶剂性和粘结牢度。

被用作粘合剂的合成树脂，很多采用均聚物而往往把2～3种单体进行共聚以满足不同的使用要求。同时，为了适应加工工艺要求和运输、贮存等需要，在不同产品中还加入某些助剂，如消泡剂、粘度改性剂、增稠剂、表面活性剂、防护剂、泳移控制剂和阻燃剂等。

非织造布生产中，粘合剂占5～50%（重量），一般采用10～15%，它取决于所生产的非织造布特性要求。

通常粘合剂本身的粘度、成膜性能、强度、刚度等性能，都能反映在所制成的非织造布的性能中。如采用相同粘合剂而选用不同的粘合方式（即施加方法），其制得的成品性能亦有很大差异。

(2) 施加方法

a. 饱和浸渍法　饱和浸渍法是将纤网浸在粘合液里，然后将多余粘合剂除去，再经焙烘就成非织造布。由于未经加固的纤网不具备强度来适应这一简单加工，纤网需要传送装置托住，用二层孔眼网帘把纤网夹在中间，一起被送入浸渍液槽中，在轧辊入口处，纤网受到挤压，多余的粘合液被挤出再返回液槽（见图17）。

采用饱和浸渍加工，生产速度受到限制，尤其在生产薄型纤网时更明显，解决方法是采用机械真空吸液法来去除相当一部分与纤网接触的粘合剂余液，避免轧辊轧出的液流冲去纤网而影响其均匀度。

饱和浸渍法是非织造布工业中最简单的生产方法。采用变更粘合剂种类、数量，变更干燥与烘固条件，控制纤网粘合的紧密程度，也能生产多种性能不同的非织造布。

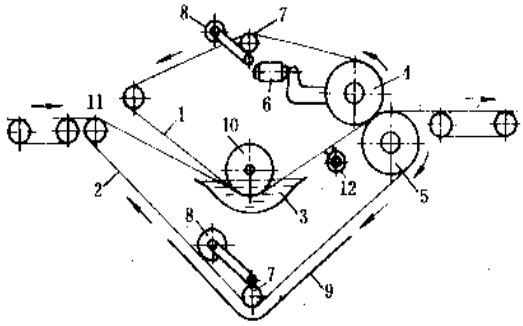


图 17 加装双网真空吸液装置的浸渍机

1、2 上、下帘网；3—浸渍槽；4，5—上、下轧辊；
6—轧辊加压装置；7—导辊；8—张力导辊；
9 帘网托槽；10—浸渍辊；
11—导辊；12—真空吸液装置

b. 印花粘合法 非织造布的柔软性，即手感或悬垂性，可以采用施加相对少量的、软性的粘合剂，以不饱和浸渍法或不连续加固法来达到。不连续加固法即粘合剂呈不连续分布，使非织造布上存在有粘合剂与没有粘合剂的交叉区域，粘合加固区域提供强力而未加固区域提供膨松、柔软的手感。采用平网，圆网或辊筒向纤网施印粘合剂的方法，称印花粘合法。它特别适用于 15～30g/m² 的薄型产品，有时在 100g/m² 左右的原型纤网上亦应用此法。此法通常用于各种亲水性纤维制的纤网，如粘胶、棉、维尼纶等[16]，亲水性聚酯及聚丙烯纤维也采用印花粘合法。一般主要用于多种“用即弃”产品。

商业化的平（网）花板印花粘合设备，优点是施印于纤网上的粘合剂分布精确，很少产生边缘稀释现象。

最早的凹版辊筒印花法，粘合剂施加于由水预湿的纤网上，水的润湿作用使纤维间形成氢键增加粘性，也使纤网中伸出的纤维末梢被粘附在纤网表面，使纤网表面平滑，有利于辊筒上粘合剂的转移。凹版花型设计是一系列横向排列的平行线条以增加产品的横向强力。若每一条横向粘合线是连续的，那就像机织物中的纬纱，实际上这些粘合线是不连续的，粘合剂被优先分布在纤维交叉点和纤网的高平表面上。水平线花型、平行波纹型是最广泛被应用的花型。

人们还发展了其它一些花型，用以改进非织造布的拉伸强力以外的其它一些特性。如增加产品的横向韧性、弹性、耐磨性等。横向韧性采用矩形或椭圆形花型来改进，横向弹性则采用斜线花型改进。由于粘合剂是常见“涂料”，因此，加有颜料的粘合剂花型图案成为一种装饰图案，它是技术和艺术的结合，为非织造布锦上添花。

要大幅度改进非织造布的横向弹性，仅通过改变花型是不够的，纤维的定向性具有很大作用，实际上任何印花花型或其它粘合加固方法都没有像改变纤维的纵、横向排列那样可以较大地增加非织造布的横向拉伸强力。

凹版辊筒印花法中，粘合剂被印到润湿的纤网上，易产生“泳移”现象，过量的“泳移”会使精心设计的纹样弄得模糊不清，有时会产生想象不到的、不符合要求的结果。“泳移”的控制办法有：控制粘合剂与纤网接触凝固程度，添加热不稳定表面活性剂或热反应添加剂于粘合剂中等方法。热不稳定添加剂也可用在饱和浸渍粘合法生产中，以防干燥时粘合剂“泳移”到非织造布的表层。

c. 喷洒粘合法 喷洒法主要用在制造高蓬松、多孔非织造布，如保暖絮、垫絮、绝热材料、过滤材料等。

喷洒法的粘合剂分布比较均匀，喷洒粘合剂的喷头有两种型式，一是以空气为传送介质的气压式，另一为液压式又称无空气静压喷头。后者由于喷洒时无空气流产生，不会导致破坏纤网的均匀度。但采用液压喷头式时，要求粘合剂能承受较高剪切力。

喷头的运动方式或安装方式，对粘合剂在纤网中均匀分布有很大影响。椭圆形轨迹的喷头运动方式，是目前效果比较理想的装置。它有 4 或 8 个喷头，随着轨道进行回转运动（见图 18）。

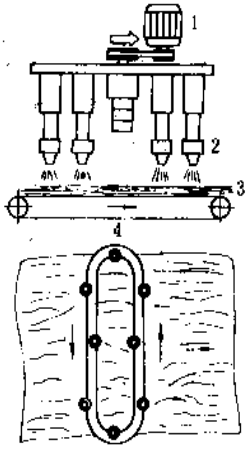


图 18 椭圆形轨迹的喷头运动

1- 电动机；2—喷头；3—纤网；4 帘网

为了提高产品的粘合效果，防止分层。喷洒法最好用气流成网的纤网。纤维三度分布的纤网有助于粘合剂的渗透、产品蓬松、弹性优良。

d. 泡沫粘合法 粘合剂以液-气泡沫形态对纤网进行浸渍粘合，这是制造中、低密度的非织造布方法之一。以泡沫形态应用的粘合剂，称作泡沫粘合剂，由于其中含水量少，在干燥时节能。泡沫在热烘过程中破裂，粘

合剂微粒在纤维交叉点成为很小的粘膜状粒子沉积，使非织造布形成多孔性结构。泡沫粘合剂的采用不仅可提高粘合剂的浓度，且在干燥时，粘合剂“泳移”现象少。

一般使粘合剂发泡的方法是将空气与发泡液体进行机械或气动搅拌而产生泡沫。发泡工艺首先要注意发泡率，即一定体积的溶液或乳液，在发泡前的重量对发泡后的同体积重量之比。机械发泡的发泡率为5∶1到25∶1。其次是气泡大小，一般泡径为50～100μm，第三是泡沫的稳定性，用泡沫的半衰期表示，在非织造布生产中采用2～12min，避免泡沫在输送过程中过早地破裂而排液。第四，泡沫润湿能力及其与纤维接触时的脱水速度，如对纤维素纤网浸渍时，要求泡沫含水量高，促使纤维膨润，加快结合。

泡沫浸渍设备有刮刀式和轧辊式装置。图19为双面施加泡沫的双辊式泡沫浸渍机，适用于纤网定量大于100～120g/m² 的泡沫浸渍粘合。泡沫浸渍时由于液体增重不大，对纤维结构在浸渍过程中损坏少，所以产品比较轻松、柔和、悬垂性好，用作服装衬材料较为理想。

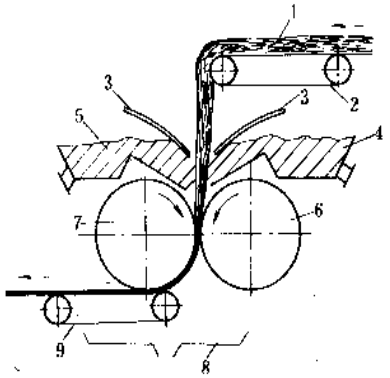


图19　双面施加泡沫的双辊式泡沫浸渍机

1—纤网；2—纤网喂入帘；3—导管；4—泡沫粘合剂槽；5—泡沫粘合剂；6，7—轧辊；8—溢流槽；9—送网帘

3.2.2.　热粘合法

通过纤网中掺入的热塑性材料（如纤维、粉剂、薄膜等）的热熔粘合特性，使纤网得到粘合加固。热粘合法是古老和有效的粘合加固法之一。

热塑性材料形式有纤维、截短丝段、粉末、颗粒、网状物、薄膜及规则（或不规则）的织物等，在非织造布中使用最多的是热熔纤维。

热熔纤维是在纤网准备工序混和时与主体纤维充分混合，再经梳理、成网，制得均匀纤网；而采用热熔粉粒者，则在成网加工之前或成网时加入到纤网中。

热粘合方式有：烘房加热粘合，烘房加热再经轧压粘合或热轧粘合。前两种方式称为热熔粘合，后一种为热轧粘合。此外，还有超声波、电辐射等热熔粘合方法。

（1）热熔粘合法　对混有热熔纤维或热熔粉粒的纤网进行热加工的设备，主要有单层平幅烘房、穿透式圆网滚筒式烘房、红外辐射式烘房等，通过加温使热熔材料熔融、纤维间接点处被熔体粘合、固着，冷却后即成非织造布。热熔粘合非织造布产品多用作床垫、椅垫、沙发垫等，生产成本低廉。

一般采用低熔点纤维或粘剂所制得的热熔非织造布，粘合处多呈块状结构，强度与弹性差。而采用双组分纤维，可制得点粘合结构的产品，质量好，从而使双组分纤维在热熔粘合的非织造布中用量迅速增加。日本窒素公司的ZS纤维、英国ICI公司的Heterofil纤维都可采用热熔粘合法制造各种厚、薄的非织造布。

（2）热轧粘合法　这种粘合采用轧辊加热的热辊机进行，当含有热熔性纤维网通过轧辊时，同时加热和加压，使热熔纤维全部或部分熔融产生粘合加固而制成非织造布。

热轧机有二辊、三辊、四辊等多种型式；轧辊可以有钢-钢、钢-棉、钢-纸，钢-塑等不同组合配置，如图20所示。

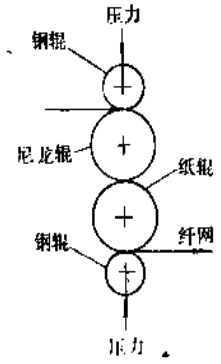


图20　热轧机的轧辊排列方式

热轧粘合方式有表面粘合、面粘合、点粘合等三种。表面粘合时的纤网较厚密，来自轧辊的热量一时无法深入内层，仅纤网的表面热熔粘合，因此产品接触热轧辊的一面光滑、平整。面粘合的纤网较薄，纤网二面受到热轧辊的作用，产品有“似纸”感。点粘合是对纤网进行局部热熔粘合，粘合面积按刻花辊凸出的面积计算，一般为8～23%，辊子的压力也加在这部分，所以此部分纤维熔融粘合，而整个非织造布的手感仍相当柔软。刻花形状对点粘合效果影响很大，花纹有点、矩形、菱形、线状、格子、布纹等百余种，可按产品用途与性能要求进行优选。

为保证热轧粘合非织造布的质量，对热轧辊工作宽度方向的形变和温差要求严格，整个轧辊宽度上温差必

须控制在±1℃，对热轧工艺生产更要密切注意温度、压力、时间三个工艺参数。

(3) 超声波粘合　在钢辊表面按粘合点花纹植入许多约 2mm 针径的钢针，钢辊上方安装一组超声波发生器，上下间距很狭。钢辊回转带动纤网（混有热塑性纤维）前进到达间距处，在高频振动激励下，高分子纤维材料的分子运动加剧，热塑性纤维熔融，形成点形粘合的非织造布。超声波发生器是由高压空气引入而振动的，频率约 20000Hz。

这种超声波热粘设备，是70年代后期问世的。当时是为取代纳缝机生产床毯、被褥、滑雪衫等产品。80年代后期已发展到可以替代某些热轧粘合非织造布，且能耗比热轧法省 1/3 左右。

(4) 单体聚合　随着电子辐射聚合技术的出现，在纤网中加入单体或齐聚物已是可行的，其优点是省电。用此法生产非织造布的效果并不理想，原因是所需单体成本昂贵，加工难度较大。

3.2.3. 针刺加固法

通过针刺机刺针的来回穿刺作用，将蓬松的纤网加固。刺针上的倒钩刺钩取纤网中的纤维束穿过纤网，由于相当数量的纤维束被刺进纤网，使纤维互相缠结而产生抱合力，形成较为结实、有一定强力的针刺非织造布。这种加工过程速度相对较慢，主要用于厚型纤网（150～1000g/m²）的非织造布（见图 21）。

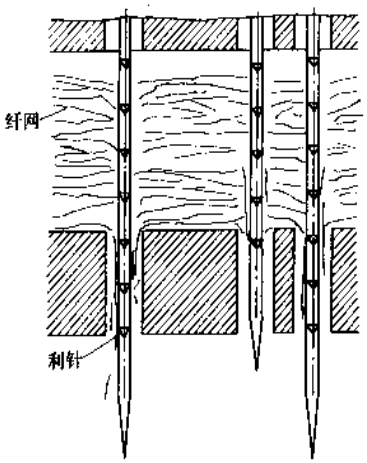


图 21　针刺法的基本工艺原理示意

一般用三角横截面的刺针加工生产出表面平整、有相当强度和密度的产品；用针头开叉的圆形截面刺针（称叉形针）能在纤网的背侧面形成毛圈，如将刺针进行一定的排列与适当的工艺相配合，则纤维毛圈可形成各种几何图案。

(1) 刺针　是针刺机的关键器材，用优质钢丝制成。一般采用成型模具直接将圆形线材冲压成各种截面形状的刺针，再经冲刺、磨尖、喷砂、淬火等加工而成。

刺针的规格有：总长、针号、针叶截面形状、针尖式样、钩刺数目、钩刺间距及其排列等。刺针总长在 76.2～114.3mm（见图 22）。生产毛圈型针刺非织造布的叉形针（见图 23）要注意其针头部分的开叉深度 J 和宽度 K 的尺寸。

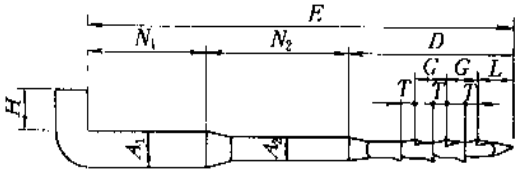


图 22　*FPD* 三角针及其规格标记

G—同一棱上相邻两钩刺距离；*T*—相邻棱上最近两钩刺距离；*D*—针叶长度；*L*—刺针针尖到最近一钩刺距离；*H*—弯头长度；*E*　刺针总长度；A_1—针柄直径；N_1　针柄长度；N_2—针腰长度；A_2　针腰直径

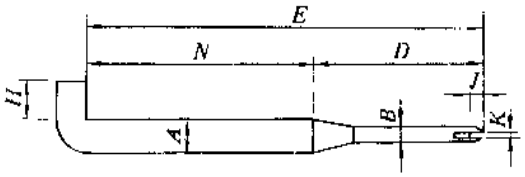


图 23　叉形针及其规格标记

E—刺针总长度；*N*　针柄长度；*D*—针叶长度；*H*　弯头长度；*A*—针柄直径；*B*—针腰直径；*J*—开叉深度；*K*—开叉宽度

在生产非织造布产品时，一般按纤维长度、细度及产品最终要求等来选用刺针。通常纤维较细的纤网，选用细针（针号大），反之选用粗针。

(2) 针刺机类型　一般有预针刺机、主针刺机及其它特殊要求的针刺机

a. 预针刺机　有单针板下刺式、双滚筒双针板式、三滚筒单针板式等几种，主要是防止纤网拥塞并达到一定针刺密度的目的。一般预刺机选用针杆较长的刺针（纤网蓬松），植针密度稀（每米 500～2000 枚），针刺速度较低（500～800 次/分）的工艺。

b. 主针刺机　主要加工已经预针刺的纤网，所以着重考虑产品质量和生产效率等因素。一般植针密度大（每米 3000～15000 枚），速度高（1000～2000 次/分）。

预针刺机、主针刺机上的植针是三角形截面针，加工花纹针刺产品时，选用植有叉形针的花纹针刺机。

c. 花纹针刺机　主要适应毛圈型和绒面型花纹针

刺要求。在加工过程中，当叉形针的开叉方向与地毯输送方向一致时，毯面呈条形毛圈纹样，当叉形针的开叉方向与毯输送方向垂直时，毯面成绒面状。若按设计图案植针，就能获得纹样的毯面。Fehrer 公司的 NL11 型针刺机加工单面纹样的针刺地毯，Bipol 型针刺机能加工双面毛圈纹样的产品。

针刺法非织造布的主要工艺参数有针刺深度、针刺密度、刺针型号、植针排列等，尤其是前二种参数更重要。针刺深度深可增加纤维间缠结，加强纤维间抱合力，提高产品强度；针刺密度大，产品坚实硬挺、强度大。但各种纤维及其制品都有一定要求，若过分增加深度或密度，会产生纤维损伤、刺针折断等毛病。

针刺非织造布一般用作滤料、造纸毛毯、地毯、隔音防震材料及各种衬垫等。

3.2.4. 缝编加固法

缝编法是利用经编线圈结构对纤网、纱线层、非纺织材料以及它们的组合体进行加固，以制成非织造布，它的突出优点是在外观和产品特性上接近传统的机织物或针织物。

80 年代，在民主德国、捷克斯洛伐克、波兰、前苏联等国家，缝编法非织造布已成为非织造布中主要品种。产品主要用于家庭和服装，如窗帘、台布、床单、浴巾、毛毯、地毯、人造毛皮及各种衣料。工业产品有涂层底布、过滤材料及绝缘用品等。

(1) 缝编加固的几种型式

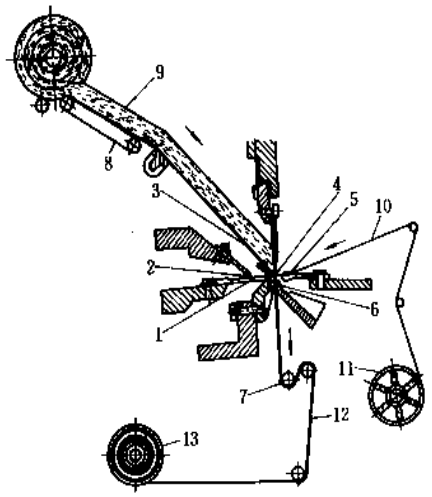


图 24　纤网型缝编过程示意

1—槽针；2—弯针；3—脱圈沉降片；4—挡板针；5—导纱针；6—下挡板；7—导辊；8—送网帘；9—纤网；10—缝编纱；11—经轴；12，13—缝编法非织造布

a. 纤网型　有 Haliwatt、Arachne、Malivlies 等机型，前两种为纤网-缝编纱型，即用线圈结构对纤网进行加固（见图 24），后一种为纤网型，采用槽针的针钩直接从纤网中钩取纤维束而编织成圈，对纤网进行加固。它要求喂入的纤网中，纤维必须以横向排列为主。当然纤网型产品的强度不及有纱线圈的非织造布。

b. 毛圈型　有 Malipol、Schusspol、Voltex 等机型，前一种为底布-毛圈型，它喂入底布以代替纤网，第二种为纱线层-毛圈型，它以喂入机上自铺的纱线层代替纤网。这两种实际上属于经编织物的新产品。第三种为纤网-底布型，这是缝编法中发展较晚的一种新技术，由于产品经济效益好，所以推广很快。它是将纤网型与毛圈型缝编结合，不用毛圈纱而用纤网代替，由槽针从纤网中钩取纤维束形成毛圈。因为毛圈直接由纤网形成，所以对纤维的长度与细度有一定要求，同时要求纤网中的纤维呈纵向排列。

c. 纱线型　有 Malimo 等机型，用纱线层代替纤网喂入缝编区。纱线层可由纬纱层或经、纬纱层组成。纬纱层采用一套左右往复的铺纬器，将引入的纬纱进行交叉摺叠铺放后喂入缝编区。它与针织物的衬纬组织原理相同。这种产品尺寸稳定性好，具有较高的撕裂或顶破强度。

(2) 缝编机的发展　缝编机是由缝编机构、传动机构、送网、送纱、牵拉、卷取机构等组成。现已发展成三大系列，即德国的 Malimo 系列、捷克和斯洛伐克的 Arachne 系列和独联体的（BIT）系列，其中以 Malimo 系列使用最广泛，占世界缝编机总数一半以上。

3.2.5. 射流喷网加固法

射流喷网亦称水力针刺喷网，它利用许多高压的细水流对纤网进行喷射（类似针刺作用），使部分纤维被重新配列形成缠结，从而纤网得到加固，再烘燥而成非织造布。

射流喷网加固工艺简短，产品手感和悬垂性胜过粘合剂粘合的非织造布，外观与性能接近纺织品，但强度和弹性回复性较差。所以射流喷网非织造布尚须进行浸渍或喷洒粘合剂，进一步加固。

喷射介质从理论上有很多种，但实际上应用的都是水。按照喷射密度要求，对纤网的喷射采用一排或多排喷头，水压为 1.4～9.8MPa 或按加工要求另行选定。采用多排喷头时，一般第一排喷射水压较低，其后逐渐增压，类似针刺法中预针刺与主针刺加工的区别。

射流喷网法非织造布生产，存在一些工程上的困难。它是高能量集中，所以发展速度不快，以美国为例，1977 年产品数量占整个非织造布重量的 2%，1981 年占 6%，1986 年占 5.7%。产品被用作窗帘、医用卫生品、服装衬、叠层织物的底布等。

3.2.6. 溶剂粘合法

用溶剂或溶剂蒸气来处理纤网（系可溶性纤维与不溶性纤维混合纤网）。它利用可溶性纤维的膨润、溶解（或部分溶解）的性能，进行纤网粘合，此法应用不多。

4. 湿法非织造布

湿法非织造布又称抄纸法非织造布，系指纤维在水中呈悬浮状态下，采用抄纸方法成网，再用化学或热粘合方法加固而成的非织造布。它生产速度高达300～400m/min，在干法非织造布问世不久，很多造纸业者纷纷设法用抄纸技术生产出类似干法的非织造布，特别在"用即弃"非织造布范畴，湿法非织造布产品占有重要地位。

湿法非织造布的工艺过程有别于传统造纸方法，它与干法非织造布相似，分为纤维准备、湿法成网、粘合加固和后处理。湿法非织造布与传统造纸的工艺过程不同之处在于：

(1) 纤维原料方面　造纸采用极短的纤维，即经过制浆处理的植物纤维浆粕，一般为1～4mm，湿法非织造布选用8～15mm纤维，特长的25～30mm，普通的纺丝纤维原料均可采用。

(2) 粘合加固方面　纸张也是纤维制品，纤维间的粘合靠的是纤维本身的氢键；而湿法非织造布的纤网加固，靠外加的粘合剂或热塑纤维本身热熔融而粘合加固。

(3) 产品性能方面　一般湿法非织造布的柔软性、悬垂性均比纸张好，特别是湿法非织造布的湿强力比纸张优良。普通纸张浸泡在水中，纤维素的羟基受水饱和作用，导致氢键破裂失去强力成为纸团。

与干法非织造布相比，湿法非织造布具有生产速度高，加工成本低、能利用难以纺织的短纤维，成网均匀度好以及各向同性性能好等优点。

湿法非织造布问世以来，发展很快，只是由于用水量大和污水处理的问题，加上干法非织造布新的生产方法不断出现等原因，影响了发展速度。

湿法成网要求纤维在水中具有良好分散性、均匀悬浮性，忌用在悬浮液中难以均匀分散、易形成纤维束(团)的纤维原料，它对纤维性能的特定要求有长细度比、纤维湿模量、纤维卷曲度、吸湿性等。

湿法非织造布常用的纤维原料有马尼拉麻、棉短绒等，一般要求煮炼、漂白后应用，有时亦采用羊毛短绒。

纤维浆粕的纤维长度为1～3mm，粗细为0.02～0.05mm，浆粕含有80～90%纤维素，由于其原料价格低，并起初粘合（增加湿网强力）和改善非织造布吸湿性等作用，在湿法非织造布生产中，作为混合成分，一般占10～50%。

粘胶纤维常用切断长度为6～25mm，长细度比为500左右。

合成纤维常用聚酯、聚酰胺与聚乙烯醇缩甲醛（维尼纶）等纤维，其中聚酯、聚酰胺纤维吸湿性差，需要进行预处理以改善其分散性与吸湿性。

湿法非织造布采用的无机纤维主要是硼硅玻璃纤维，即无碱玻璃纤维，它不含其它金属杂质，以保证纤维耐腐蚀和绝缘性能，并改善吸湿性处理，纤维长6～50mm，细度1.6～6.4dtex。

金属纤维主要是铜、铝、钢等纤维，可用85～99%的金属纤维与1～15%的植物纤维或其它纤维配合，也有用100%金属纤维制成的湿性非织造布。

4.1. 成　网

湿法非织造布的生产过程类似于干法非织造布，其主要区别在于纤维准备与成网技术。

4.1.1. 纤维准备

纤维准备的主要任务是制浆，亦称纤维制浆。它将置于水中的纤维打松成单纤维状态，并充分搅拌混合、制成悬浮纤维浆。浆料浓度较低，约为2～3.5%。制浆中要防止"纤维团"产生，纤维团是纤维的疏松缠结物，其生成与纤维素型、悬浮浆的纤维密度（即浆料浓度）、捣浆速度有关。日本的手工抄纸用分子量很高的水解胶体作分散液，以减少长纤维的缠结。虽然实验室已对19mm，1.67dtex的纤维在水液中分散成功，但商业上仍采用细度在1.6dtex以下，长度在13mm左右的纤维进行湿法非织造布生产。

对疏水性的合成纤维，可采用加分散剂的办法，常用羧基甲基纤维素，它与重金属盐类在pH值4.7～5.0时产生沉淀物，被带有负电荷的合成纤维表面所吸附，依靠这一作用，使纤维更好悬浮，并借助沉淀的胶絮状物质在成网后将纤维粘合起来。

某些合成纤维常温时有卷曲现象，不利于打浆和成网，有时采用适当提高打浆温度来加以改善。

玻璃纤维打浆分散时间短，浆料浓度低(<1%)，如超过1%时纤维切损严重。在生产100%玻纤非织造布时，纤维纤度在1μm以下，长度为6mm。

制浆过程分散纤维的方法有机械分散法、加分散剂法、发泡分散法等，后者又称Radfoam法，为Wiggins teape R & D公司发明[17]，由发泡、纤维分散、分散液供应，成网等部分组成。分散液中发泡气体容积为55～75%。

美国Kimberly-Clark公司开发的干燥纤维直接供给装置。从图25中可见有一组交叉的"魔板"8，纤维流体通过"魔板"时被搅乱，从而达到分散的目的。

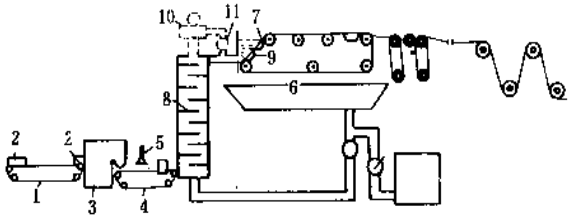


图25　干料纤维直接供给抄纸机

1—第一输送带；2—纤维包；3—开包机；4—第二输送机；5—喷头装置；6—斜网；7—水位控制箱；8—交叉"魔板"；9—空吸箱；10，11—排气装置

4.1.2.　湿法成网

湿法成网是湿法非织造布生产的关键工序。它关系到产品中纤维的排列方向、均匀度，成品密度等性能。成网设备通常采用斜网式与圆网式抄纸成网机。

(1) 斜网式成网　图26为倾斜式湿法成网机，当纤维悬浮浆液输入成网区，再流向循环运动的金属网帘并在此凝聚，排出水分。该机系德国Voith公司生产，抄纸成网帘速度恒定，纤网中纤维的排列用调节纤维浆料流速与斜网运行速度来控制。

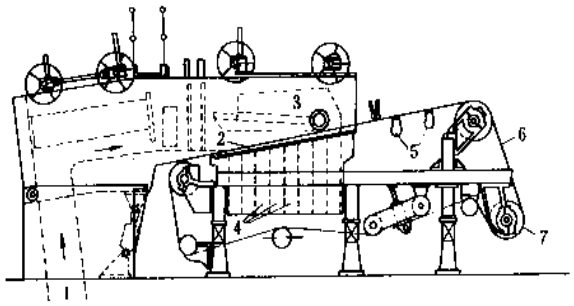


图26　倾斜式湿法成网机

1—纤维悬浮浆；2—成网区；3—挡板；4—集水箱；5—吸水管；6—铜网（长）；7—传动辊

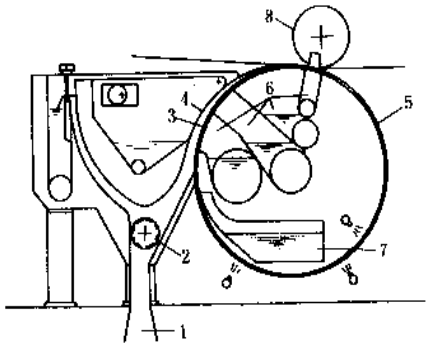


图27　典型的圆网式湿法成网机

1—进浆口；2—分散辊；3—成网区；4—挡板；5—圆网；6—吸水箱；7—贮水箱；8—圆辊（内装吸管）

(2) 圆网式成网　圆网式与斜网式原理相同，不同的只是成网帘的形状与结构。图27是圆网式湿法成网机。湿纤网的形成主要有赖于纤维浆的均匀上网。随着车速的提高，圆网笼回转速度增加，所产生的离心力加大，显然不利于纤网的均匀成形。加大圆网直径是改善均匀成网的措施，但也有一定范围。因此圆网湿法成网机的生产速度相对较低，约50～150 m/min。

4.2.　加　固

4.2.1.　粘合加固法

湿法纤网的粘合加固通常有两种方法。一是在成网之前的纤维制浆阶段加入粘合剂或采用本身具有粘合性能的纤维，二是在湿法成网后，纤网已经干燥或部分干燥时加入粘合剂。

(1) 成网之前加入粘合剂或粘合介质　这种方法可使粘合剂均匀地分布在悬浮液中，且不影响成网的速度。加入方法有：a. 在制浆混料时加入液状或粉状粘合剂；b. 在纤维呈悬浮浆时加入，主要是胶乳类粘合剂，它在纤维表面形成包覆的涂层；c. 加入纤维状粘合剂，如可溶性维尼纶纤维、低融点热塑性纤维。纤网的粘合可采用热加固方法。

(2) 成网之后加入粘合剂　这与干法非织造布的粘合加固相似，可采用饱和浸渍法、喷洒法、泡沫粘合法、印花粘合法等等。

4.2.2.　溶剂粘合法

湿法成网的粘合加固法生产高级"合纤纸"时，采用溶剂或溶剂蒸汽来处理纤网（系可溶性纤维或混有不溶性纤维者），利用可溶性纤维的膨润溶解（或部分溶解）的性能，进行纤网的粘合加固。如以未经缩醛的聚乙烯醇纤维中间体，对纤维进行"原纤维粘合"，使纤网得到粘合加固；对粘胶纤维，即纤维素黄原酸酯，则用氢氧化钠水溶液进行固化"粘合"。在用聚酯、聚酰胺、聚丙烯腈纤维制造"合纤纸"时，也采用溶剂粘合法。如聚酯纤网以硫氰化镁或硫氰化钙的5～10%水溶液作为粘合溶剂。

溶剂粘合法虽有粘合剂用量少的优点，但采用溶剂又产生公害、成本高及加工处理困难等问题，所以生产上应用不多。

4.2.3.　自身粘合法

自身粘合法与溶剂粘合法有很多相似之处，它是将混有部分增溶剂的纤维网加热、加压或加溶剂后，再固化形成聚合加固使纤网粘合。虽然这一概念已众所周知，但还未达到商业化生产的程度。例如用浓硫酸将经过轧压的纤维素纤网浸入其中，经冷却、清洗；或将粘胶纤

维网浸入8～10% NaOH溶液中，使粘胶纤维呈胶粘状，然后用水冷却、清洗；再如把尼龙纤维网暴露在HCl气体中，然后洗去多余的HCl；还有在聚酰胺、聚丙烯、聚酯纤维网中，加入某些水溶性盐类，如氯化锂、硫氰化钾等，然后加热除去水分，使纤网中的盐浓缩，再用水洗去析出的盐分，使纤网得到加固。

尽管自身加固法很吸引人，但由于加固物质来自纤维本身，给后道加工带来技术上困难。如处理不充分则产品强力不足；处理过头又将损伤纤维或使纤维脆化。所以，应用范围较小。

5. 聚合物挤压法非织造布

高分子聚合物材料经挤压（纺丝、熔喷、膜裂等）加工，而形成网状结构的非织造布，统称聚合物挤压法非织造布。纺丝成网法是聚合物挤压法非织造布生产技术中最重要，应用最广泛的一种方法，其它还有熔喷法和膜裂法等技术。

5.1. 纺丝成网法

纺丝成网法采用化纤纺丝方法（熔融纺丝或溶剂闪蒸纺丝等），将所形成的长丝，在纺丝过程中直接铺放在运动着的成网帘带上，形成帘网，再经自身粘合，或机械、化学、热加固等制成非织造布。它是非织造布行业中迅速增长和值得注意的领域。1988年，美国纺丝成网产品已占非织造布总量的26.2%（重量），西欧更多，占33%。干法、湿法非织造布缩短了从纤维到纺织品的一系列加工过程；纺丝成网法非织造布更使化学纤维直接加工成织物。60年代中期，欧洲与北美就推出这种连续长丝加工成非织造布的工艺路线[18~20]，并开始商品化生产。

纺丝成网法的开始与发展，局限于西方世界和日本，1984年以后中国从欧洲引进3条纺丝成网法非织造布生产线。纺丝成网法生产线设备投资大，但产量高，年产量可达1.5～3.0kt。此法的产品已不再视为纺织品的代用物，而是能依照材料特性发挥其优势，在土工布、涂层基布、滤料、防水材料基布、农业用布，帐篷布等面广量大的产业用纺织品领域，已有扎实基础。但该产品尚缺乏悬垂性、贴身感等性能和传统纺织品的魅力，影响其在家用纺织品领域的推广应用。

从总体上看，纺丝成网法非织造布的原料可采用化学纤维纺丝的所有原料，但考虑到纺丝工艺性能、生产成本和产品用途等因素，实际上以热塑性聚合物为主，如聚丙烯、聚乙烯、聚酯、聚酰胺等，个别情况也采用粘胶。根据以上聚合物的性能，纺丝成网法非织造布生产基本上采用熔融纺丝技术，也有采用湿法纺丝、溶剂闪蒸纺丝工艺及其它特殊工艺。

5.1.1. 熔融纺丝成网

纺丝成网非织造布的生产，主要工艺为连续长丝的挤出、拉伸、成网及粘合。纤网的粘合加固采用前述的大部分干法非织造布的方法，不同的主要是成网及成网前后的工序。熔融纺丝成网非织造布的基本工艺流程如图28所示。

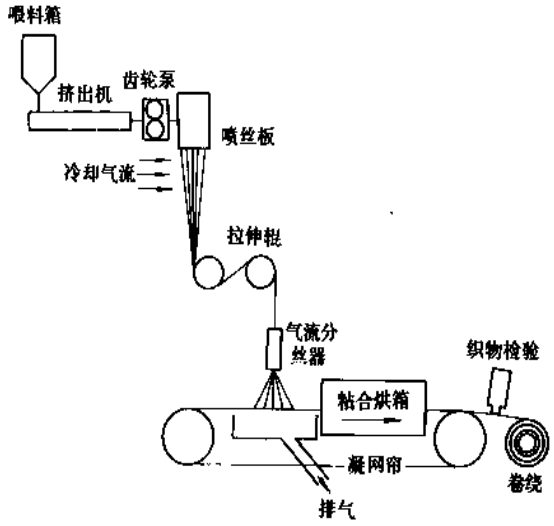


图28 典型纺丝成网非织造布生产流程示意

聚合物熔融纺丝采用的原料是含水分很低(0.01%)的、有一定特性粘度的聚酯切片，将切片喂入相应的熔融器（螺杆压力熔融器或螺杆挤出机），加压至650～7000kPa (80～1000 lb/in²)，加热至265～280℃，成为熔体进入计量泵，计量泵对聚合物计量，过滤并继续增压至7～135MPa (1000～5000 lb/in²)后，从喷丝板的小孔中喷出，喷丝孔的直径为0.2 mm，喷出的熔体细流，被冷空气流冷却、凝固成丝条，再经拉伸辊牵伸和极高速气流的喷射分丝后，由下面的吸引气流吸附到成网帘上、凝聚成纤网，再经粘合加固成非织造布。聚丙烯纺丝成布也是相同的原理和工艺，仅工艺参数有所不同或简化。

熔融纺丝成网法中纺丝、拉伸、成网是三个关键工序，它不包括卷取机构和导丝横动装置。这三个工序是在极短时间里一次连续完成的。

(1) 纺丝 熔融纺丝成网法非织造布生产所采用的纺织工艺和化学纤维纺丝工艺基本相同，仅个别机件为适应纺丝成网要求作些改动。喷丝板有圆形的，也有矩形的，按纤网宽度要求配置，可由多块拼接。喷丝孔形状有圆形、Y形及其它形状，有的非织造布采用双组分纤维，而采用包芯复合喷丝孔。在纺丝阶段加入色母粒进行原液着色，以制成带色泽的纤网；有时亦添加一些化合物，如消光剂；为了增加纤维的极性，以便拉伸时纤

维分丝而加入氧化锂。

(2) 拉伸　也和普通化学纤维相同，拉伸使喷出的长丝变细，获得所需的细度，使长丝的高分子晶格排列达到一定取向度，赋予纤维强力，拉伸加工效果愈好，纤维强力愈高。在纺丝成网法非织造布生产中，大多采用纺丝与拉伸联合工艺，它要求纺丝后的极短时间里完成拉伸、冷却、分丝等要求。所以，纺丝成网法大多采用气流拉伸，也有采用机械拉伸或气流与机械拉伸结合的手段。法国 Rhône・Poulene 公司的 Bidim 工艺，美国杜邦公司的 Typax 工艺、德国鲁奇公司的 Docan 工艺等都采用气流拉伸，气流速度高达声速的 2.5 倍。

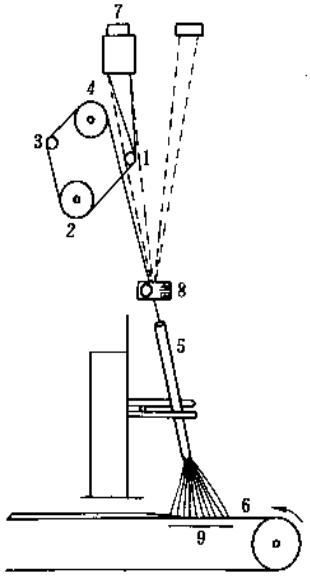


图 29　熔融纺丝成网的纺丝拉伸工艺示意

1—导辊；2—喂给辊；3—加热器；4—牵伸辊；5—喷丝管；6—成网帘；7—纺丝头；8—电极；9—接地板

图 29 是一种复杂的纺丝成网方法，由两个纺丝头挤出的长丝，其中一组长丝不经拉丝直接进入喷丝管道，另一组长丝经导辊、喂给辊、加热器、牵伸辊进入气流喷丝管道。由于牵伸辊的速度大于喂给辊，使长丝得到牵伸。喷丝管在成网帘上方往返横动，使长丝在成网帘上铺成纤网，在保温区内未拉伸丝和拉伸丝互相熔融粘合成一体。采用此法可改善纤网的均匀度。

纺丝成网要求在拉伸阶段，必须有分丝措施，以防止纤维间粘连或缠结，影响成网效果。常用分丝方法有强制带电与摩擦带电法，都是利用同性电荷相斥而达到分丝目的。还有气流分丝法利用气流的紊流以扩散分离纤维；机械分丝法利用撞击、振动、分梳等机械作用来分离。

(3) 成网　经过拉伸、分丝后，蓬松的长丝被连续、均匀铺叠在帘子上。成网装置由成网帘及吸风机组成，也有在成网帘下加装电极板，用来加速对长丝的吸引。为了纤网的均匀，必须对长丝的运动进行控制，一般有两个措施。

a. 气流控制　在长丝往复铺网时，装在拉伸分丝管出口处，从横动的喷气装置射出的气流，使刚喷离的长丝歪斜。此法可产生紊乱排列，也可控制使纤维排列具有一定取向度[21]。往复摆动的喷气装置，包括狭窄的喷管及限制长丝流向的导板以控制长丝在丝网中的排列方向如图 30 所示。长丝分散开的形状取决于喷流管的设计[22,23]. 输入的空气压力为几百～几千 kPa，而低压区气流速度达到声速的几倍。空气流的速度必须始终大于长丝的速度以保持一定的拉伸张力，每根单丝的张力，一般为几十 mN。

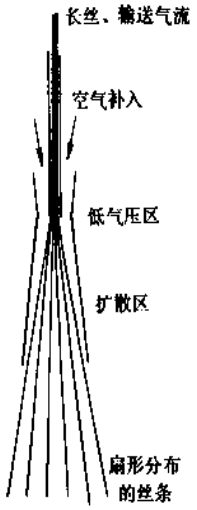


图 30　纺丝成网气流分丝特征示意

使用性能良好的喷流管目的在于达到最佳分丝效果，即把丝束分成单根长丝，并分散成所需的形状；如达不到良好分丝，纤网上将出现“丝束”，纤维覆盖性能下降。设计还应保证在最小的空气压力与流量条件下，达到最大的纤网产量并满足产品的幅宽要求。通常均匀纤网是由若干个锥形排列的长丝流所组成。

b. 机械控制　利用辊、偏心转子控制，使拉伸分丝管横向往复运动，将长丝有规则地铺放到成网帘上，形成帘网[24]。也有用喷丝板旋转或摆动的方法来铺网。

纤网由多个拉伸分丝管，喷出长丝后，呈瓦片状重叠多层排列而成。分丝管在成网帘上方，横向来回移动，纤网的运动轨迹可由图 31 表示。A 的面积大小与喷网宽度、拉伸分丝管和成网帘的速率有关。

通常在纺丝成网非织造布生产中，长丝片在成网帘上凝聚时就会弯曲，除非长丝片与成网帘的相对表面速度为零才可避免弯曲。即当分丝管喷出长丝到帘子上的速度为 2000m/min 时，铺网速度也需为 2000 m/min，这样的要求对横动的拉伸喷丝管是难以达到的。

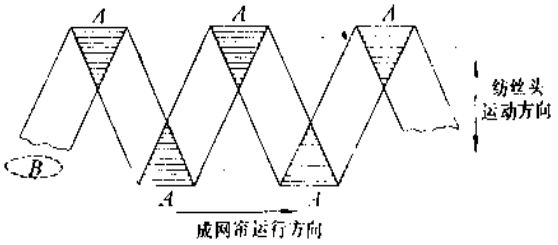


图 31 成网帘运动与横动喷丝轨迹

A—纤网重叠部分(即厚度二倍于其它纤网);*B*—分散的长丝流横断面积(椭圆长轴为喷网宽度)

一般说，熔融纺丝成网无论用气流控制或机械控制方法，其形成的纤网均匀度，总比不上干法成网的纤网均匀。当熔融纺丝成网法的纤网定量愈低，其纤网不匀率就愈大（约为10%）。德国 Frendenberg 公司的成网机均匀度较好（见图32），其产品可用作服装衬、滤料等。

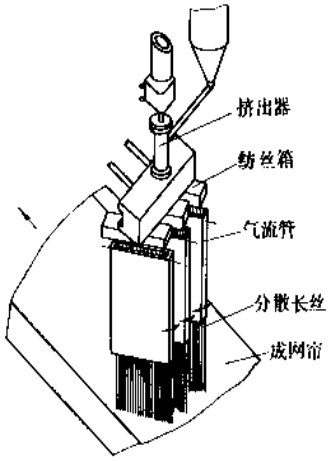


图 32 德国 Frendenberg 公司成网机示意

5.1.2. 溶剂闪蒸纺丝成网

这种成纤聚合物纺丝法与熔融纺丝成网法不同，它把高温、高压下的成纤聚合物溶解于惰性溶剂中，溶剂的沸点低于聚合物熔点至少25℃，溶剂在正常沸点温度下，对聚合物不发生反应。如美国杜邦公司的 Tyvek 产品，成纤聚乙烯熔于200℃的二氯甲烷中，并溶入惰性气体 CO_2 以增加纤维程度，聚合物喷出温度在溶剂临界温度以下45℃，即193℃，聚合物浓度2～20%。

要获得高强力，必须选用能迅速结晶的高结晶度的聚合物或聚合物混合物。当纺丝液从喷头喷出时，速度近16 km/min，溶剂瞬时挥发喷出细丝取向度高，细丝在成网帘上凝聚成网，经热粘合成非织造布。产品外观、手感较好，Tyvek 的强力为3.726 N/m，用来制地图布、标志布，包装布及医疗用服装等。

5.1.3. 湿法纺丝成网

以纤维素为主体，即用粘胶或铜氨法制成的纺丝液，在水槽中纺制成纤维长丝（见人造丝），以后铺积成网，即是湿法纺丝成网。此法生产技术难度高，需在除湿上耗能，费用增加，但此法生产的非织造布均匀度和使用性能均可与干法非织造布媲美。英国 Coutanlds 公司、日本旭化成公司等都有生产。

5.1.4. 加 固

纺丝成网大多数采用自身粘合或热粘合加固纤网，也有经轻度热粘合或预针刺后成卷，再进行各种干法非织造布的加固法来加固，其中以针刺加固法应用较多。

5.2. 熔喷法非织造布

熔喷法开始于20世纪30年代，熔喷法与纺丝成网法非织造布不同之处在于熔喷法纤网中纤维不是连续长丝而是短纤维，长度仅为几 cm，纤维采用直径0.1～1 μm 的超细纤维。

此法通常是通过单只喷头将挤出的聚合物细丝，进入高速热气流[25,26]或采用其它方法（如离心力、静电力等）形成极细的短纤维，凝聚在网帘或尘笼上而制成纤网，再经热粘合加固成非织造布。典型例子如图33所示。通常空气流温度为300℃，压力为450kPa。所有成纤热塑聚合物都适用于熔喷法生产，已商品化生产的有聚丙烯和聚酯纤维非织造布。

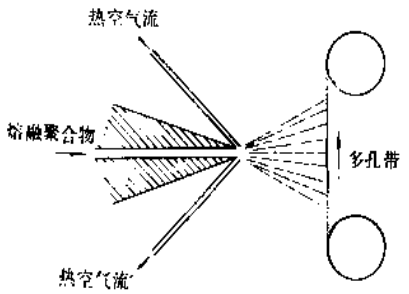


图 33 熔喷法非织造布工艺示意

熔喷法制造成本比一般纺丝成网法高，成纤的纤维细度随压力而异。压力愈高，细度愈细，制造成本亦高。

熔喷法成网的纤维没有传统纺织意义上的拉伸，很少有取向性，所以产品的拉伸强度低。一般用作微孔过滤品、医疗用品、电池隔离膜等，或与纺丝成网法产品进行层压后作为运输带材料。

5.3. 膜裂法非织造布

这是一种由薄膜直接转变成非织造材料的加工方

法。在聚合物挤压成膜后，通过轧花，开缝、针裂等加工，再加以双向拉伸，于是膜裂形成纤维状的薄网，再经热粘合等加固方法制成非织造布。

已商品化的产品有英国 Smith and Nephew 公司的 Net 909，它采用聚丙烯和高密度聚乙烯为原料，在薄膜尚呈熔融状态时，即被一对加热辊轧出花纹（通常为六边形花纹），轧纹薄膜膜经双向拉伸，其细薄部分产生缝裂，逐步分裂成连续的裂膜纤维组成的薄网片。

其它还有采用针刺与激裂双向拉伸而裂膜成纤维状薄膜的加工方法。

这类生产方法的产量很高，但对轧辊的温度与轧纹要求相当严格。膜裂法产品常被用作叠层加工的热熔粘合材料。

5.4. 整体挤出成网非织造布

整体塑料网的挤出成网方法，在 1955 年开始有 Neton法，现已在全世界范围被采用。用聚乙烯或聚丙烯为原料生产的产品，如水果包装袋、农用网、鸟网、塑料栅栏等。这个方法问世后，导致很多类似方法出现。Netlon法的基本工艺[27,28]，包括两个回转模部件 A 与 B 组成的纺丝器，纺丝孔位于两部件对应面的环周线上，每个部件都占有纺丝孔的一部分。当挤压模回转部件以相反方向转动到达两部件的模孔会合时，即挤出完整厚度的纤维束（见图 34）。挤出的管状网络用水浴法冷却，再经辊筒拉伸，在纵、斜向膜裂成菱形孔或方形孔的未取向纤网材料。若纤维束欲取向排列，需在加热时进行单向或双向拉伸，使纤维束产生清晰的网目结构。一般成品网孔为 8 孔/cm²或更多，网孔数目与拉伸率有关。也有在薄膜挤出阶段用轧辊轧出 120～180 孔/cm² 的纹网，再经膜裂而成所需的网孔结构。这种被归属于非织造范畴的新产品，一般用作包装材料或粘合衬材。

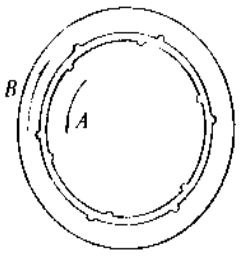


图 34　Netton 法整体挤出网的组合模件

5.5. 泡沫纺丝法非织造布

这是一种类似于溶剂闪蒸纺丝工艺，且与薄膜挤出法有联系的生产方法。这种方法是将熔融的成纤聚合物、引发剂偶氮甲酰胺通过挤出机挤成薄膜，以冷风冷却，形成泡沫薄膜，再加热至玻璃化温度，用双轴拉伸法使之形成纤维化的管状网络结构，再经整理制得非织造布。成纤聚合物常用内含发泡剂的聚丙烯，图 35 为此法的流程示意图。其总的拉伸率取决于挤出模直径和牵拉速度，一般为 150～800%，其上限为纤网结构开始断裂时的值。

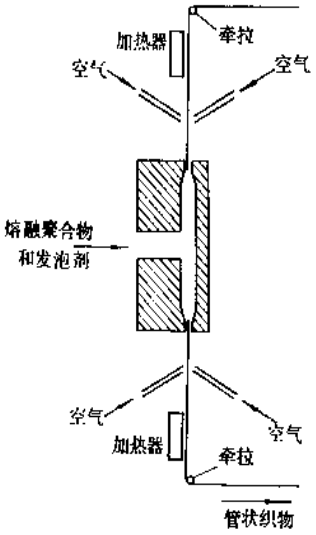


图 35　泡沫纺丝法的挤出模和牵拉装置

5.6. 粘附纺丝法非织造布

粘附纺丝工艺实际上是生产有绒毛表面的纺丝成网法非织造布产品的一种加工方法[29,30]，成纤聚合物以挤出膜载体形式出现，载体可以是纺丝成网非织造布、或干法非织造布、或纸张，即载体与成纤薄膜合而为一。当进入一对加热辊钳口时，钳口温度在薄膜熔点之上而低于载体熔点温度；当薄膜与热辊接触，其表面部分熔体被拉出纤毛，即被冷风冷却，形成绒毛产品。绒毛的密度和高度可以通过改变工艺参数而加以控制，形成的绒毛纤维基本上是未取向的。成纤聚合物常用本色或有色聚乙烯。此类产品被用于装饰材料、包装用材和医用材料等。

其它聚合物纺丝法非织造布生产方法有：粗聚合物单丝直接喷丝作毡状纤维制品；用连续长丝或丝束粘合成布的；以纤维素酯用相似于粘合纺丝成网法制作非织造布用于香烟滤嘴材料等等。

6. 非织造布后整理

随着非织造布原料、加工方法的改进，它的应用范畴不断扩大，要求对非织造布进行适当后整理加工，以增加花色品种、改善外观和使用性能。

现有纺织工业中的后整理工艺与设备，基本上适合非织造布需要。同时亦创制了不少专门适用于非织造布整理的技术与设备。

6.1. 干态整理

6.1.1. 收缩整理

主要利用织物收缩性能以增加非织造布定量、紧密度、尺寸稳定性及产品强度等目的。对针刺法、缝编法非织造布等常用蒸汽、热水、热风等进行收缩整理。

一般情况下干态收缩整理应用于以100%合成纤维或大部分以合成纤维为原料而制成的非织造布；湿态收缩整理应用于以天然纤维为原料的非织造布产品。按照非织造布特性要求，混有不同比例的高收缩纤维，其收缩效果也不一样。

6.1.2. 柔软整理

为了改善非织造布的手感和悬垂法，通过机械方法进行揉搓或压缩而达到柔软目的。常用有 Clupak 法和 Micrex 法。采用压辊、循环带与烘筒压缩织物的 Clupak 法最初应用于造纸工业，后再移植到湿法非织造布。Micrex法采用压板-导板与烘筒组成的起皱装置使织物起皱，对干法、湿法、纺丝成网法的非织造布都有较好的柔软作用。

6.1.3. 轧光、轧花整理

非织造布后整理采用的轧光机、轧花机与传统纺织品整理用的设备基本相同，只是在轧辊组合形式及工艺条件有某些不同。一般的整理作用包括轧平、上光、轧花纹、控制厚度均匀、热轧纹孔等。

6.1.4. 磨光、磨绒及烧毛整理

非织造布合成革产品，需要剖层、磨光、磨绒等整理加工，以改善合成革的外观与手感。采用的剖层机、磨光机基本是制革工作的设备。

烧毛与磨绒要求相反，烧毛主要把非织造布表面凸出浮起的毛羽烧掉，增加表面光洁，它采用煤气烧毛，与传统纺织整理方法相同。

6.1.5. 涂层整理

通过涂层加工改善非织造布单面、双面或整体的外观、手感与内在质量，提高非织造布的使用价值，涂层整理广泛应用于针刺地毯、热熔粘合衬、人造革基布、装饰用非织造布等产品。

涂层加工有面涂层与点涂层两类，其中点涂层如撒粉法、粉点法、浆点法等在非织造布热熔衬布、墙布等产品上应用很多。热熔衬涂层的聚合物，一般有共聚聚酰胺、共聚聚酯、聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物等。

面涂层时要考虑非织造布特性（如强度、均匀度等）与机织物相差甚远，所以涂层工艺有所差别。非织造布中较少采用刮刀涂层，而多采用刮浆辊涂层，还采用带浆辊涂层和转移涂层等。

6.1.6. 叠层整理

通过非织造布与其他织物（针织、机织）或泡沫塑料片、金属泊片等的叠层，增加产品的用途与使用性能。

叠层整理方法有粘合剂粘合、热熔薄膜粘合、火焰法泡沫塑料粘合等，其中火焰法对聚氨酯泡沫塑料与非织造布的叠层效果不错。

6.1.7. 静电植绒

静电植绒是将刮过粘合剂的非织造布，经带负电荷的输送带进入静电场，在输送带上方带正电荷的植绒短纤维纷纷落向非织造布。降落的植绒纤维在电场中呈直立状态，其下端被粘合剂粘住在非织造布上，经熔固形成绒面材料。若非织造布上涂饰的粘合剂呈图纹状，那植绒面亦呈图纹。

植绒纤维有棉、粘胶、尼龙、涤纶等。它们的长度按用途分两种：粉状绒头纤维短，约0.2～1.1 mm；切断绒头纤维长约0.3～5mm，植绒愈细，成品的绒面愈柔和，但加工较难。

目前植绒粘合剂以聚氨酯粘合剂应用最多，粘合强度与耐洗性较好。

6.2. 湿态整理

6.2.1. 洗 涤

采用导辊水洗机或圆网水洗机，用水作洗涤介质，去除非织造布表面的杂质与有害残留物。非织造布洗涤时，尤其是薄型非织造布洗涤要注意温度与张力的控制。

6.2.2. 漂 白

借助化学作用将非织造布中存在的有色物质加以分解消色，使非织造布获得必要白度的工艺过程。漂白方法有氧化剂漂白和还原剂漂白两种。由于非织造布的不均匀性与粘合法非织造布采用粘合剂的特性，因此漂白时必须考虑所应用的漂白剂对粘合剂和某些合成纤维可能造成的化学损伤。有时非织造布生产中采用散纤维漂白法。

经过漂白的非织造布有时仍含有微黄色物质，而加强漂白又会损伤纤维。此时采用增白（或称加白）法，它是利用光的补色原理增加非织造布白度的整理工艺。增白方法有上蓝和荧光增白两种，而以采用后者居多。

漂白与增白整理设备，多借用纺织品整理的轧染、喷射等设备。

6.2.3. 染　色

纺织材料用染浴处理，使染料和纤维发生化学或物理化学结合，或在纤维上生成不溶性有色物质的染色工艺过程。

非织造布染色一般采用粘合加固染色与后染色两种方法。

粘合加固染色是在粘合剂溶液中加入染料，纤网在浸渍粘合剂的同时就带上颜色。大多数粘合法非织造布常用此法染色，但要注意色差、粘合剂的离子性、pH值等因素对染料的影响。

后染色法，即一般纺织品常用方法，即在非织造布完成粘合加固后再进行染色。针刺法、缝编法非织造布均采用此法。染色设备借用传统纺织品的浸染机、喷射染色机等。

对由两种或三种纤维组成的混和非织造布的染色，最好选用对不同类纤维的染色牢度基本一致的染料。化学性质相异或相互干扰的染料，可先后分浴对不同纤维进行染色。如涤纶与粘胶纤维混合的非织造布，先用分散性染料染涤纶，然后用还原或活性染料染纤维素纤维。

6.2.4. 印　花

印花非织造布是富有艺术性的产品，根据设计花纹图案选用相应的印花工艺。纺织工业常用的有直接印花、防染印花和拔染印花三种。非织造布通常多采用直接印花法。

非织造布在印花前必须经预处理，使之具有良好的润湿法。在粘合法非织造布生产中，印花粘合法是对纤网进行局部粘合加固的一种手段，在粘合剂中加染料，就达到既加固又印花的效果，但要注意粘合剂与染料的适合性。

印花色浆由染料（或颜料）、吸湿剂、助溶剂等与原糊组成。原糊作用是使色浆有一定粘性和流度。印花色浆的粘度取决于原糊性质，如果色浆粘度下降太多则难以印制精细的线条；粘度太大则色浆下易通过筛网的细孔。非织造布由纤网组成，质地疏松、布面欠均匀，选用印花色浆时，要特别注意粘度适宜。

涂料印花对很多非织造布都合适。由于它是借助粘合剂的透明薄膜将颜料包覆并粘着非织造布表面，所以适宜印制小面积花纹，如花纹面积过大会影响印花非织造布的手感。

对于针刺地毯、编织毛毯等厚型非织造布采用喷射印花方法，使染料渗入地毯、加强印花效果。

薄型非织造布用作装饰布时，如采用纺丝成网非织造布，为了花纹细致和清晰，可采用转移印花法。又分为升华法、液移法、熔融法和油墨层剥离法等几种方法。对涤纶纤维制得的非织造布用升华法转移印花较好；常用衬毯式滚筒转移印花机加工，转移温度200～230℃，时间10～20s。

6.2.5. 拒水整理

拒水整理是用化学拒水剂在纤维上形成拒水表面的整理工艺过程，适用于防水、防雨用产品。非织造布具有多孔结构，因此拒水性很差，对粘合法非织造布生产来说，由于拒水整理剂不能混合在粘合剂浸渍槽里，只能在纤网粘合加固后，方可进行拒水整理。

拒水整理剂大多是烷烃长链的化合物（一般为18个碳原子）或某些有机硅聚合物。常用的有石蜡-铝皂、吡啶季铵盐、羟甲基三聚氰铵衍生物、硬脂酸铬络合物和有机硅聚合物等。后三种拒水整理剂的耐洗和拒水性较好。

6.2.6. 吸水整理

用作手感松软的毛巾、医用材料的非织造布，吸水性是一项重要使用性能，它取决于纤维、粘合剂与非织造布结构。采用吸水整理加工可以明显提高非织造布吸水性。

这类非织造布多采用纤维素纤维为原料，再用吸水助剂整理，可使非织造布有良好吸水性。常用的吸水剂有变形的三甲基铵乙内酯、季铵化的油酸三异丙醇酰胺等。

在生产尿布、妇女卫生巾时，采用吸水性良好的部分交联型聚丙烯酰胺和变性纤维素衍生物，把上述材料的粉末包覆在非织造布中，具有极佳的吸水和吸液效果。

在进行吸水整理时，要注意产品有良好的贴肤性和生理安全性，这对卫生用品至关重要。

6.2.7. 吸尘整理

应用抗静电剂、吸湿剂、石蜡等材料浸渍非织造布，用来增加非织造布对粉尘、尘埃的吸附能力。该种产品常作滤料用，也有用于公共场所如医院等门口的吸尘塑料。

6.2.8. 阻燃整理

阻燃整理亦称防火整理，非织造布经过某些化学品处理后可遇火不易燃烧或一燃即熄，这种处理过程称阻燃整理。阻燃剂为含有磷、氮、氯、溴、锑、硼等元素的化合物（见阻燃剂）。

非织造布的燃烧是一复杂过程，它们的易燃性除了纤维的化学组成以外，还和非织造布结构及其布上的粘合剂、染料等物质的性质有关。一般按照非织造布的主体纤维材料来选用有效的阻燃剂。对纤维素纤维、四羟甲基氢氧化鳞（THPOH）是良好的阻燃剂，在整理过程中不释出氯化氢因而被广泛应用；对涤纶纤维，用磷酸

三（2,3-二溴丙）酯等作阻燃剂。

为降低非织造布的生产成本，阻燃剂的选用一定要考虑价格因素。

6.2.9. 抗静电整理

采用化学药剂施于纤维表面，增加其表面亲水性，以防止在纤维上积聚静电的整理工艺称为抗静电整理。尤其是合成纤维吸湿性差，表面电阻高，容易积聚静电，常用亲水性物质处理以提高纤维吸湿性。

抗静电整理有暂时性与永久性抗静电整理的区别。由于抗静电整理要增加生产成本，一般只有少数非织造布产品，如用在飞机和汽车里的针刺地毯等采用抗静电整理。

永久性抗静电剂有聚乙烯乙二醇和聚对苯二甲酸乙二醇的嵌段共聚物，聚丙烯酸和阳离子型季铵盐加成物等。也可用高能辐射线，使纤维变性、提高吸湿性、达到耐久的防静电效果。

6.2.10. 卫生整理

非织造布卫生整理的目的是消除非织造布上对人体有直接关系的皮肤伤害性，防霉、防菌、防虫蛀，去除残留药物性和毒性等，并提高抑制细菌能力。在加工时要注意选用对人体无不良影响的整理剂，如防霉防腐整理用的水杨酸防霉剂；防蛀整理的灭丁（Milin）FF 防蛀剂。

有一种加入低毒性、耐热、抗菌药剂的合成纤维，有望制成卫生性能良好的抗菌非织造布。

7. 非织造布的物理机械性能和测试方法

非织造布是介于用短纤维制成的传统纺织品和用很短纤维制成的传统纸张之间的制品。与传统纺织品相比，非织造布的基础是纤网，基本单元是单纤维（聚合物纺丝法非织造布是单丝），纤维被杂乱地（有时定向地）配置，其强力和其它物理机械性能是通过粘合或其它化学、物理方法使纤维与纤维固着在一起而形成纤维间的摩擦力和附加结构（如纺织品、纱线、网状物、薄膜、泡沫塑料片）提供的加固力来得到。

非织造布因其纤维、成网、加固、后整理等原料和加工方法的不同，更因其每个因素单独或组合后的变化，都能对产品的最终性能产生影响。非织造布作为纺织品应用时，其织物特性有：定量、厚度、各向同性、均匀度、拉伸强度、顶破强度、撕破强度、伸长率、模量、悬垂性、尺寸稳定性、透气、透湿、保暖、防皱、耐磨牢度、静电性能、滑溜性能、耐压缩性及缝合强度等等。各种生产方法制成的非织造布，对上述性能表现亦不相同。

7.1. 干法非织造布的物理机械性能

7.1.1. 粘合剂粘合法非织造布的物理机械性能

粘合剂粘合法非织造布的性能主要决定于纤维、纤网结构、粘合剂三者的各自影响、或组合后产生的影响。

产品的定量（即定重）为单位面积的重量，是非织造布的重要参数，它关系到产品的成本。厚度在一些产品应用中亦很重要。

各向同性、均匀度是与成网质量和纤网中纤维排列有关的指标。一般杂乱成网法制成的非织造布其各向同性的性能好。

拉伸强度与伸长率这两个指标与纤维本身强度、纤维的细度、长度有关，与粘合剂含量、粘结强度有关。一般说当非织造布定量一定时，其拉伸强度随纤维的细度增加（即愈细），长度增长、粘合剂含量增加而增强；断裂伸长亦随粘合剂含量的增加而增大。

撕破、顶破强度随纤维细度增加而减少。

非织造布的初始模量受粘合剂含量的影响比受粘合剂本身的初始模量的影响来得大。

悬垂性除与纤维本身有关外，亦随粘合剂的玻璃化温度的增高而增加。

非织造布的折皱性随硬性粘合剂含量增加而加大。

粘合法非织造布的物理机械性能与其所采用的纤维规格（如细度、长度、卷曲度、初始模量等）、粘合剂含量、硬度、弹性模量等有关，大体上归纳入表6所示。

表6 纤维与粘合剂性能对非织造布性能的影响

类别	性能变化	对非织造布性能的影响
纤维	增加长度	断裂、顶破、撕破强度等均增加
	增加细度	撕破强度和断裂伸长 增加 断裂强度和顶破强度 减少
	增加卷曲度	柔软性 增加 初始模量和产品密度 减少
	增加断裂强度	断裂强度 增加
	增加断裂伸长	断裂伸长亦增加
粘合剂	增加含量	断裂和顶破强度 增加 伸长率、硬度、初始模量 增加 撕破强度增加（作用较小）
	增加硬度	硬度和折皱性 增加 断裂强度 增加 撕破强度 减少
	增加弹性模量	断裂强度和弹性模量 增加 断裂伸长 减少

粘合法非织造布在拉伸时，它的结构不断地重新排列，使粘合点处在撕裂的剪切应力之下，这可从试验中观察得到；若非织造布由于纤维和粘合剂之间滑动而产生断裂，产品的强力不由粘合剂的强力决定，同样由于粘合剂薄膜断裂，纤维的强力对粘合非织造布断裂的影响要比粘合点在剪切应力下的影响小。

粘合法非织造布的强度一般比参加承受负荷的纤维强度的总和要低些，这是受粘合剂薄膜断裂的缘故。所以，粘合剂的“特定”强力比纤维的“特定”强力要小，同时纤维的排列亦起相当作用。所有未处于拉伸作用方向上的纤维，对整个非织造布的拉伸强力作用微小。

表7　影响热粘合非织造布性能的若干因素

非织造布物理机械性能	起积极作用的因素	起消极作用的因素
最大强度	粘合温度、时间适当；压力增加。粘接纤维量增加 主体纤维长度长、纤度小	主体纤维纤度增大、热粘合温度低
最大伸长率	主体纤维卷曲度增多、纤网进行预针刺加工	粘合温度增高
撕裂强度	主体纤维长度长；粘合纤维含量多；粘合温度适当。纤网预针刺加工	主体纤维纤度大
耐磨牢度	主体纤维长度长；粘接纤维含量多；纤维网密度高	粘合温度低、粘合纤维含量少
弹性模量	粘合温度与压力增高；粘合纤维含量多	主体纤维卷曲度少、纤度增大
折皱性	主体纤维与粘合纤维的弹性良好；主体纤维纤度小	粘接纤维量多、粘合温度与压力大
弯曲刚度	粘合温度与压力大；粘接纤维含量多，纤网密度大	粘合温度低； 主体纤维的纤度、卷曲度大； 粘接纤维选用不当
密度	主体纤维卷曲度少；粘结纤维量多；粘合压力大	纤维卷曲度大、纤维纤度低

7.1.2.　热粘合法非织造布的物理机械性能

影响热粘合法非织造布性能的参数有：主体纤维、粘接纤维、粘接条件（温度、压力、时间）等三方面。热粘合法非织造布与粘合法非织造布的物理机械性能有很多相似之处，表7为影响热粘合法非织造布性能的因素。

7.1.3.　针刺法非织造布的物理机械性能

针刺法非织造布的性能随着纤维原料、工艺参数的不同而变化。影响因素是针形、针的排列、针刺动程、针刺密度、针刺深度、纤维品种、规格、纤维排列、纤网蓬松度等。

一般说来纤维长度长、卷曲度高对非织造布的强度与伸长有利；提高针刺密度会使非织造布密度增加、产品定量减轻；针刺深度增加使非织造布的密度、断裂强度、初始模量相应增加，而产品的定量与伸长有一定下降。其他因素的影响则不很显著。

7.1.4.　缝编法非织造布的物理机械性能

缝编法非织造布的性能主要随着纤维（品种、长度、细度、卷曲、强力等），缝编工艺（机号、针迹长度、毛圈高度、成圈度），以及非织造布的形成方式（如纤网型、毛圈型、底布型等）的条件而异。

一般地说，纤网型缝编法非织造布中纤维长度长、细度高，则纤网含有纤维量多，这样摩擦力、抱合力增大，产品的断裂强度也大。而纱线型缝编法非织造布的断裂强度主要由机号、缝编密度及纱线本身强度来担负。对底布型缝编法非织造布，底布虽然受槽针穿刺使其强度受损，但底布仍是影响非织造布定量和强度的直接因素。

工艺参数中的机号，指每单位长度上织针数。机号愈高意味着有更多纵行线圈或针迹，产品的断裂强度也增加，如双梳棉组织的非织造布的纵、横向强力比同机号的单梳栉组织的大。针迹长度指织针连续两次穿刺之间的距离，针迹长度小，增加纱线对纤网中纤维的紧压力，对提高产品的纵、横向断裂强度有利。

由于针刺法，缝编法同是机械加固方法，它主要用机械方法使纤网中纤维缠结，或用纤维束、纱线来使纤网加固。所以除工艺参数外加固用的纱线，底布等成形材料对非织造布的物理机械性能影响相当大。

7.2.　湿法非织造布的物理机械性能

湿法非织造布采用的纤维卷曲度少，纤维长度与细度有一定比例，故湿法非织造布的纤维长度影响比干法非织造布来得小。但湿法非织造布的撕破强度仍随着纤维的长度与细度的增加而增大。

再由于湿法非织造布也采用粘合剂来粘合加固，所以它的物理机械性能与干法粘合法非织造布有很多相似

之处。

7.3. 纺丝成网法非织造布的物理机械性能

纺丝成网法非织造布的物理机械性能决定于其组成材料。通常纺丝成网法非织造布开发的产品是为了满足某些功能上的需要，具有良好的稳定性、有效性和耐久性。为此，参照同样性能的纺织品及其聚合物组成而达到。

纺丝成网法制成的纤网，其纤维长度很长、牢度高，故它的断裂强度超过由同样特性纤维所构成的、相同定量的任何干法非织造布的强度。纺丝成网法非织造布的抗剪切变形力还超过机织物，其主要原因是纺丝成网的纤网中，长丝不仅被刚性粘合封闭在一起，而且因其杂乱排列的长丝组成的各种三角形结构，增加内移动的阻力。

7.4. 测试方法

7.4.1. 原 料

非织造布对纤维原料的测试项目与方法，基本上与一般纺织品生产相同。如纤维的长度、细度、卷曲度、截面形状、拉伸强力与伸长等。对湿法非织造布的纤维原料，要注意纤维的超长情况。

非织造布对其所用的纤维加工性能测定也很重要，如纤维的吸湿性、静电性、摩擦性、热收缩性、耐化学性以及纤维的表面性状等。在用作电气绝缘材料时，纤维尚须测定其拒水性、电阻率等。对粘接纤维要增加可熔性、可溶性、粘性等测试项目。

粘合剂测试的项目有固体含量、粒径分布、粘度、pH值、湿润性、起泡性等。在实验室测定粘合剂性能，不少测试项目是在粘合剂成膜后进行的。

粘合剂对纤维粘着牢度的试验，采用结圈法。图36A所示是一根纤维打结后浸入粘合剂中，取出后用滤纸吸去多余的粘合剂，留下纤维表面形成的粘合膜。干燥后夹住纤维两端，在电子强力机上测定其断裂强度。图36B是用二根纤维按图中形状与尺寸要交互相缠交，其相联段约1mm长浸入粘合剂中，取出并吸去多余粘液，干燥后分别夹持两根纤维的两端，测定其断裂强度。

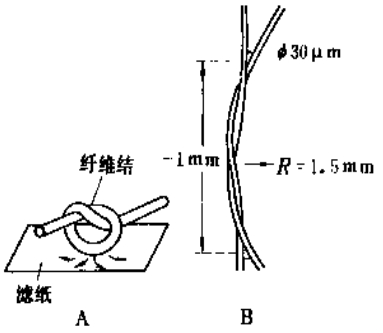


图36 结圈法粘合牢度试验

7.4.2. 纤网定量与不匀率

纤网定量用称量测定。纤网定量短片段内偏差，反映纤网均匀度好坏；而纤网定量长片段的偏差反映产品定量不匀的程度。

纤网不匀率一般通过对多块试样进行称量后求得，也可用测厚法或同位素检测法。

7.4.3. 成 品

非织造布成品的测试方法大多从传统纺织品检测方法借用过来，仅对某些试验条件或要求作些修改，专门为非织造布而设计的测试方法与仪器很少。国际标准组织ISO已成立专门组织制订非织造布试验方法标准。美国国际非织造布和“用即弃”协会（INDA）也订立了一些非织造布的试验方法与标准，称为IST。德国工业标准DIN中有比较完整的非织造布测试标准与方法。日本工业标准JIS中亦有非织造布一些产品的测试标准。中国纺织工业部制订了薄型粘合法非织造布试验方法（ZBW 04002—86）。

非织造布的测试标准条件与一般纺织品相同。试样置于温度20±2℃，相对湿度65±2%的标准大气条件下，放置24h；对非织造布地毯产品要放置72h，以取得标准回潮率。

非织造布须以机器上整幅取下1～2m长的样品（或按实际需要取长）置于上述条件下一定时间后，根据不同测试项目要求，剪取一定尺寸与数量的样品供检测之用。

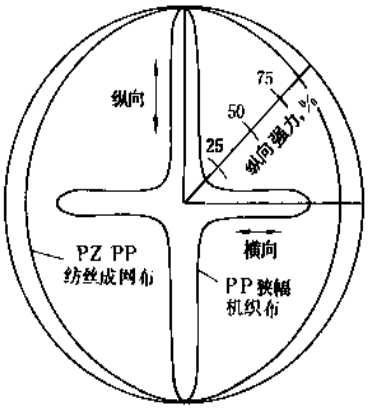


图37 纺丝成网与机织布拉伸强力分布曲线

非织造布通常测定的项目有定量、厚度、断裂强度、伸长率、断裂功、撕破强度、顶破强度、弹性回复率、耐磨牢度、弯曲刚度（或硬挺度）以及其它指标，见表8。

表 8　非织造布通常的测试项目和方法

测试项目	样品规格	测试频次	测试方法	备　注
定量，g/m²	10×10cm² 或 20×20 cm²	10 块	称重法，取 10 块的平均值	
厚度，mm	25 cm²	10 块	厚度计测定，取 10 次的平均值	测试压力随标准不同，DIN 为 222.4 kPa(516 cm²) ZBW 为 2 kPa
断裂强度与伸长率	50×300 mm²	5～8	用 Instren 电子强力仪，考虑织物多方向拉伸时用法式辊筒试验	纺丝成网法与机织布各向周性比较见图 37
断裂功	50×300 mm²	5～8		
撕裂强度	按图 38 裁取试样	纵，横各 10 块	单缝法、梯形法，落锤法	
顶破强度	10 cm²，50 cm² 二种	5 块	弹子式，气压式 取 5 块平均值	
拉伸弹性回复率			定负荷法或定伸长法	
弯曲刚度(硬挺度)	25×200 mm²	3 块	悬臂梁法，悬垂性质，摆动法	测试仪器见图 39
耐磨牢度			平磨法，曲磨法，动态磨法，折法磨法	

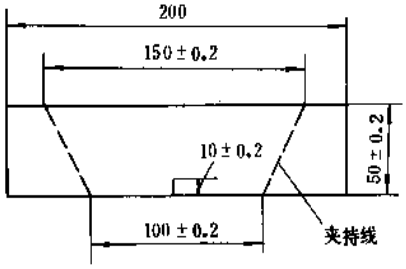


图 38　梯形法撕裂强度试验的取样尺寸卡

当一般纺织品的试验项目难于满足专门的产品时，还要增加一些专用项目测试，如服装衬用非织造布还有针缝牢度、透气性、悬垂性、变形回复率、压缩回弹率、剥离力、耐水洗性、耐干洗性、耐洗色牢度、耐磨色牢度等等，其大部分借用纺织品的测试项目与仪器，其中的针缝牢度、变形回复率、压缩回复率对非织造布的特性比较重要。其测试方法分别见 DIN 54301、DIN 54302 和 DIN 54305。

针刺法非织造布地毯的测试，在国际上尚未形成统一标准。中国正在组织制订测试项目与方法。除一般项目外，专用项目有毛圈层重量、毛圈层厚度、压缩性、回复性、耐磨性、阻燃性、沾污性、清洁性、静电性、尺寸稳定性、色牢度和建筑物理特性等，测试方法可参考 DIN 54322-54324、DIN 54335，DIN 54318，DIN 54310～54314 等。

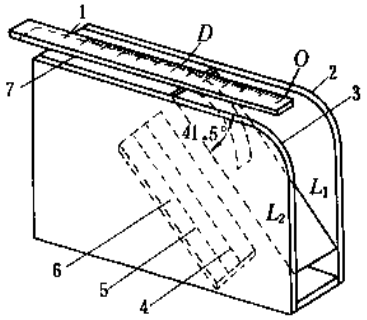


图 39　悬臂梁法弯曲刚度测试仪

1—滑尺；2—右侧板；3—左侧板；4—L_2 反射线；5—L_1 反射线；6—镜面；7—上平面

8.　非织造布的产品与应用

非织造布的产品品种已有上千种之多，国外习惯于将它们分为“耐用型”与“用即弃”(一次性使用)两类，在美国这两类产品数量几乎相等，而在西欧和世界范围来看，仍以“耐用型”产品在数量上占多数。非织造布

表9 非织造布主要产品用途

1	衣料覆盖材料	衣料用	服装辅料　衣衬、带芯、领衬等
			一次性服装　工作服
		覆盖材用	家具布、枕垫用布
2	工业材料	皮革、合成革、人造革用	表皮、里皮、衬皮、包袋革、家具、车辆用革
		过滤用	气、液体滤料、集尘材料
		电气材料用	绝缘材料、电池膜、电缆包布
		包装用	各种包装材料
		其它	吸油材料、研磨材料、印刷材料
3	土建材料	土木工程用	土工布、种植布、防止流沙材料等
		建筑内装璜用	壁纸、地毯、防日晒布
4	农业、园林材料	厨房洗涤用	滤油材料、洗擦用布
5	生活用品	化妆用	粉扑、药布
		其它	
6	医疗用材料	医院用	手术布、衣、包
		医疗用	急救绷带、花粉症面罩、医疗用温、湿布
7	卫生用材料		生理餐巾、盖布、食品包纸

按用途划分基本上可分为七类，见表9。

非织造布产品品种繁多，从低档的尿布、手纸到尖端技术的火箭、卫星、航天飞机等用的防热复合材料都可用非织造布制造。表10及表11为美国和西欧非织造布用途和产量的情况。

表10 美国非织造布用途及产量，kt[31]

用　途	1980	1984	1985	1986
尿布、卫生巾、包片	49.9	72.5	73.9	76.0
外科、手术衣等	34.9	56.6	57.7	60.0
抹布、卷状手巾	54.9	49.8	47.2	45.1
过滤用材	15.0	29.4	32.1	47.2
服装衬里	15.9	15.8	23.5	30.0
床上/家庭用布	20.0	19.9	19.7	19.6
涂层、叠层基布	16.8	27.2	30.2	34.0
地毯及底布	38.1	54.0	52.0	50.0
卫生用品（餐巾、塞子）	21.0	31.7	32.6	35.5
土木建筑用材	8.2	13.6	16.0	21.3
其　它	95.1	105.0	100.1	101.5
合　计	369.8	475.5	485.0	520.2

“用即弃”产品，如尿布、卫生巾、衬垫、餐巾、揩布、医用手术布等在市场上具有吸引力。在美国，轻定量（15～25 g/m²）的非织造布，以每平方米几美分的廉价参加竞争，并在市场上占有一定地位。

某些非织造布产品也进入高档民用商品领域，如日本开发的仿麂皮非织造布，成为各种仿麂皮产品中的佼佼者。

非织造布产品按其用途划分，可以分为四个大类：

(1) 工业用类　有砂轮布、过滤材料（对气体、液体）、绝缘材料、耐热材料、隔音材料、防震材料、书籍装订用材、涂层基布、合成革类、屋顶防水材料、造纸毛毯、土工布、汽车垫料等。

(2) 家用和装饰用类　有床罩、床单、窗帘、台布、沙发布、帷帐、毛毯、地毯、汽车装饰布、广告画布等。

上述两类产品大多采用针刺法、缝编法、粘合法与纺丝成网法制造。

纺丝成网非织造布首先应用于地毯领域，它代替黄麻布作为地毯底布获得成功，由于其尺寸稳定性好，又有较细的丝网结构便于用细针距簇绒，作为地毯第一层底布有独特技术优势；熔体着色的纺丝成网非织造布作为地毯第二层底布时，在美观上具有优势，作为地毯垫衬的承载体，它强度好、重量轻、价格低。美国地毯及其底布用量从1977年至1980年增长65%，从1980年至1985年又再增长37%。

表11　西欧各种非织造布用途及产量，kt[32]

用　途	1982年	1984年	1990年
尿布、卫生巾、包片	52.8	64.4	76.0
医药卫生用品	12.1	8.8	14.0
床单、台布	4.6	3.5	6.0
(一次性)服装	13.8	24.6	33.0
衣　料	1.2	15.8	24.0
服装衬料	12.7	15.8	24.0
过滤用材	8.1	8.8	10.0
涂层、叠层基布	14.3	15.9	22.0
土木建筑用材	37.7	49.2	75.0
车辆装饰布	2.5	5.6	10.0
地毯及地毯底布	23.5	25.1	26.0
抛磨用材	15.3	19.7	20.0
填充絮棉	1.5	2.1	3.0
其　它	9.9	13.2	16.0
合　计	210.0	256.7	335.0

80年代中土工布是纺丝成网产品的最大增长量的市场。它在美国、西欧、日本发展最快。1980年全世界耗用土工布100Mm²，其中50%是非织造布产品；1985年土工布产量为300～400Mm²，年增长率20～25%；1990年为600～900Mm²。土工布的应用已从机织物转为非织造布，80年代后期，机织物仅占土工布总量的7%。针刺法非织造布占52%，纺丝成网法非织造布占36%；其他方法占5%。土工布非织造布所采用的纤维原料基本上为聚丙烯和聚酯。

西方世界汽车采用的非织造布主要有镶嵌材料、遮阳材料、座椅布、座椅带、隔音材料、涂层和层压装饰布、车顶与行车舱衬垫等，其中仅以纺丝成网法非织造布来制造的占43%左右。

家用、装饰用非织造布领域，纺丝成网法非织造布占36%，大部分是用针刺法、粘合法、缝编法非织造布的产品。

(3) 服装、鞋帽用类　外衣与内衣用料，人造毛皮、人造麂皮、合成革料、热熔衬、垫衬、保暖絮、垫絮、标签等。

耐久性非织造布用作服装衬料已有30余年历史。这些服装用料中，以粘合法、缝编法及针刺法非织造布产品占大多数。用纺丝成网法作这类产品的很少，但可作热熔粘合衬料。

非织造布产品用于制鞋的鞋革料，鞋内衬料和箱包布的优点是稳定性好、加工容易，各向同性、品质均匀、生产工艺节省劳力，节约能源等，便于组织自动化生产。

高档的人造麂皮可做茄克、皮衣等的面料。它采用原纤化的超细复合纤维，应用聚氨基甲酸酯粘合剂浸渍，和一套复杂的机械，化学处理工艺而组成。它的产品在悬垂性。尺寸稳定性、透气、透温、光泽诸方面，均受到人们欢迎。

各种服装粘合衬中，非织造布几乎已占一半。非织造布粘合衬主要采用杂乱成网，再经饱和浸渍、泡沫浸渍或热粘合加固而成。衬里的各向同性的优点，有利服装生产的排料，节时和节约成本。定向纤网产品也可作粘合衬，但有一定的局限性。

作为服装面料的非织造布大多采用缝编法，也用少量用针刺法制高档毛料作大衣和裙料。还有用烯烃类聚合物纺丝成网制非织造布作运动服和紧身女上衣等产品。

(4) 医疗卫生与“用即弃’产品　非织造布用作医疗卫生和“用即弃’产品的数量很大，如手术衣、手术包布、病员床垫、病员服、尿布、卫生带巾、各类擦布及一次性防护服装等。

美国医疗卫生用布中，有60%是非织造布产品，有人估计90年代初期有可能全部采用非织造布。

“用即弃”服装预期有重大增长，大多采用纺丝成网法，它在核工业、医院、实验室等方面受到欢迎。它耐污染或在污染后能安全，廉价地处理掉。

其它量大面广的产品还有农业用育秧布、作物防护布、防寒篷帐布、贴墙布、海面防污吸油毡等。

纺丝成网法非织造布在农业上作为调整光照和遮阳用的“丰收布”，已受到人们欢迎。贴墙布面广量大，可用针刺法、粘合法、湿法非织造布生产。其中，湿法非织造布生产具有产量高、价廉的优势。

9. 经济概况

美国有400余家非织造布工厂，其中十余家大公司占主导地位，其产量为总产量的80%，1980～1988年，非织造布产量从369kt增至610kt，1992年约为730kt(折9.03Gm²即10.8 Gyd²)，同期纤维耗用量从296 kt增至540kt，纤维品种主要是涤纶、丙纶及粘胶纤维三种。

西欧诸国约有110余家非织造布工厂，1980～1988年，非织造布产量从185.6 kt增至350 kt，纤维耗用量从167 kt增至340 kt，纤维品种也集中为涤纶、丙纶与粘胶。

日本有100余家非织造布工厂，1980～1988年，产量从72.5kt增至144 kt，纤维耗用量1988年为126kt，纤维品种与美、西欧相同，以丙纶用量最多，占30%左右。生产方法中，干法占63.9%，纺粘法占23.6%，其它12.5%。

前苏联有90余家非织造布厂，无论在技术上或数量上，前苏联和东欧国家的缝编非织造布生产皆处于领先地位，在全世界约4000台缝编机中，一半以上在前苏联与东欧各国，但在粘合法、针刺法、纺粘法等均落后于

美国和西欧，前苏联非织造布产量估计1987年约1.5～1.66m²，纤维原料有棉、毛、涤纶、丙纶等，其中有1/3是各种下脚纤维。在非织造布设备中，成网粘合法占71%，缝编法占16%，针刺法占10%，其它3%[7]。

中国80年代末有300余家生产厂，1989年产量为490Mm²，以化学粘合法、针刺法、缝编法为主，有3条丙纶纺粘法生产线，年产量近4000 t。

各国生产非织造布的简要情况见表12。

预计90年代内，非织造布的增长率仍是显著的，估计约为7～8%。今后耐用型产品的增长，仍是以纺丝成网法领先。

由于技术和经济原因，纺丝成网法非织造布的技术进展迟缓，但仍会出现使用范围的扩大和需求量的增长。

非织造布生产中干法、湿法、纺丝成网法三大领域中，以干法生产为主的状态仍将继续。尽管在可预见的将来，干法生产的增长速度不如纺丝成网法和湿法快，生产量的比重有所下降，但在总体上的主导地位不会改变。

非织造布生产所用纤维原料中化纤占90%，其中差别化纤维又约占一半，并专门发展了用于非织造布的新品种，大大改善了非织造布的产品性能，提高了产品质量，扩大了应用范围，各种合成纤维的用量正从涤纶、粘胶、丙纶的顺序转化为丙纶、涤纶、粘胶。丙纶纤维的应用正在迅速上升。

各国非织造布产品发展方向是不相同的。美国和西欧的非织造布产品中，“用即弃”型产品占一半左右，而前苏联、东欧诸国的“用即弃”产品仅占10%以下。同时，随着人们生活水平的提高，“用即弃”产品的质量和性能也不断提高。

表12 各国生产非织造布简要情况对照

项　目	美　国	西　欧	日　本	前苏联	东　欧	中　国
1. 生产历史	起步早、发展快、1934年开始工业性生产	起步亦早，70年代后发展加快	1954年开始研制粘合法，1963年工业性生产	1959年开始工业性生产		1958年开始研究；1965年工业性生产
2. 加工技术、门类	技术先进、门类齐全	以干法为主，热轧粘合法投产最早	干法为主	缝编法为主，近年引进粘合法生产线	缝编法为主	干法为主
3. 产品应用 耐用型	44%	64%	产业用品占40%以上少量	产业用为主	产业用占36%	大量
3. 产品应用 用即弃	56%	36%				
4. 纤维原料	以合纤为主；粘胶、棉亦用	合纤与天然纤维、粘胶各占一半	以合纤为主			以粘胶与天然纤维下脚料开始；近年多用化纤
5. 粘合剂	自交联丙烯酸酯类，占70%	丙烯酸酯类，占52%				丙烯酸酯类占用多数
6. 产量(1985年)，kt	约500	250	96(1984年)	66(1982年)	43	42
7. 占本国纺织品比例	30%					1.06%
8. 年增长速度 1970～1980	10.5%	17%	14%	14%		36%(1981～1986年)
8. 年增长速度 1980～1990	11%	6～8%				18%(1986～1990年)
9. 工艺特色	技术新，产品开发早，占领先地位	机械成网，热轧粘合法领先	从引进，消化，趋向独立发展	缝编法为主趋向全面发展	缝编法为主	以干法为主
10. 发展最快产品	用即弃产品；土工布，复合防热材料	土建布、屋顶防水材料等	鹿皮绒、衣衬	缝编布		粘合衬

非织造布在整个纺织工业中的地位也不断上升。全世界机织布、针织布和非织造布的生产中，非织造布的比重从1970年的5%提高到90年代的20%，今后还会有上升的趋势。

参考文献

[1] GB 5709—85.

[2] US 2039312(1936),Goldman,J. H..

[3] US 2277049(1942),Reed,R. (Kendall. Co).

[4] 忻鼎新,华东纺织工学院学报,8(1),99(1982)。

[5] 繊維総合研究所情報調査部,海外化学繊維の近況,491～492,2～3(1990).

[6] 中国台湾"中华民国纺织业外销拓展会",《1986年中华民国纺织工业调查报告——不织布工业》,33页,1987年。

[7] Мусаров,В. А., Текст. промышленность,9С,45～46(1987).

[8] US 2836576 (1958),Piccard,T. A. and Signaigo,F. K..

[9] GB 1157437 (1969),Davies,B. L. (ICI Ltd.).

[10] 不织布情报,204 (4),41(1990)。

[11] 王延熹,《非织造布生产技术》,4页,纺织工业出版社,北京,1986年。

[12] 西北工业大学纺织系主编,《毛纺学》,上册,20～50页,纺织工业出版社,北京,1987年。

[13] 上海棉纺公司"手册"编写组,《棉纺手册》,86～95页,纺织工业出版社,北京,1987年。

[14] US 3661735(1972),Drelich,A. (Johnson & Johnson).

[15] Walsh,W. K.,"Radiation Processing of Textile",pp. 26～27, Symposium, North Carolina State University, Raleigh, 1976.

[16] US 3930086(1974),Harman,C. (Johnson & Johnson).

[17] 公開特許公報　昭52－12283(1972),Radvan,B. G. (Wiggins Teape Research and Development Co.).

[18] Shealey,O. L.,*Text. Ind. Ind.*,9,10(1971).

[19] Newton,A. and Ford,J. E.,*Text. Prog.*,5(3),1(1973).

[20] Hartman,L.,*Text. Manuf.*,101,26(1974).

[21] GB 2006844(1977),Ellis,P. M.,Gibb,R. D. (ICI Ltd.).

[22] GB 1436545(1976),Brock,J. (ICI Ltd.).

[23] DE 2785158(1972),Dorschner,H. O. (Metallgesellschaft Limited).

[24] US 3972759(1976),Buntin,R. R. (Exxon Research and Engineering Co.).

[25] US 3972759(1976),Buntin,R. R. (Exxon Research and Engineering Co.).

[26] US 4168138(1979),Menally,D. (Celanese Corporation).

[27] US 3959057(1976),Smith,J. J..

[28] US 4123491(1978),Larsen,R. L. (Conwed Corporation).

[29] DE 1902880(1970),Seiffert,K..

[30] GB 1503669(1978),Giovanelli,A. A. A. (ICI Ltd.).

[31] 繊維綜合研究所,海外合成繊維の近況,Vol. 465, p. 10,1988.

[32] 中村義男,"機能性不織布の開発と応用",シーエムシー(株),東京,1989.

基本参考文献

1. 三浦義人,"不織布産業の新展開",シーエムシー(株),東京,1980.
2. 中村義男,"機能性不織布の開発と応用",シーエムシー(株),東京,1989.
3. 王延熹,《非织造布生产技术》,纺织工业出版社,北京,1986年。

feiliao
肥　料　Fertilizers

冯元琦　化学工业部技术委员会（修改、统稿，8.）
戴元法　化学工业部上海化工研究院（1.，4.，7.）
曹一平　北京农业大学（2.，3.）
毛达如　北京农业大学（5.）
杨志福　北京农业大学（6.）
陈伦寿　北京农业大学（9.）
徐　正　北京农业大学（10.）
鄢来斌　北京农业大学（3.，10.）
黄景梁　化学工业部中国化工信息中心（11.）

1. **概述**…… 384
1.1. 历史…… 384
1.2. 肥料在农业增产中的作用…… 385
1.3. 化肥消费的发展趋向…… 385
2. **植物营养**…… 386
2.1. 植物营养元素和有益元素…… 386
2.1.1. 植物营养元素的定义和分类…… 386
2.1.2. 营养元素…… 387
2.1.3. 有益元素…… 392
2.2. 植物吸收养分…… 393
2.3. 植物营养特性…… 394
3. **土壤肥沃度**…… 395
3.1. 土壤结构…… 395
3.2. 土壤有机质…… 396
3.3. 土壤微生物与土壤中的生物反应…… 397
3.4. 土壤的物理化学性质…… 397
3.4.1. 土壤胶体…… 397
3.4.2. 离子的交换和吸附…… 397
3.4.3. 土壤的酸碱反应…… 398
3.4.4. 土壤的氧化还原反应…… 399
3.5. 土壤湿度…… 400
3.6. 土壤温度…… 401
3.7. 土壤养分的存在形态及其平衡…… 401
3.8. 土壤中养分的行为…… 402
3.8.1. 氮的行为…… 402
3.8.2. 磷的行为…… 403
3.8.3. 钾的行为…… 404
3.8.4. 硫、钙、镁的行为…… 404
3.8.5. 微量元素的行为…… 404
4. **无机肥料**…… 406
4.1. 单元肥料…… 406
4.2. 多元肥料…… 408
4.3. 钙、镁、硫肥料…… 408
4.4. 微量元素肥料…… 409
4.5. 液体肥料…… 410
4.6. 缓释肥料…… 411
4.6.1. 难溶性肥料化合物…… 411
4.6.2. 包膜水溶性肥料…… 412
4.6.3. 载体缓释肥料…… 412
5. **有机肥料**…… 412
5.1. 施用的历史和现状…… 412
5.2. 特性…… 413
5.3. 常用的有机肥料…… 414
5.4. 发展趋势…… 416
6. **土壤改良剂**…… 417
6.1. 改良土壤的基本原理…… 418
6.2. 主要类型、品种和性能…… 419
6.2.1. 矿物类…… 419
6.2.2. 天然和半合成水溶性高分子类…… 419
6.2.3. 人工合成水溶性高分子类…… 420
6.2.4. 农作物秸秆类…… 420
6.2.5. 微生物制剂类…… 420

6.3. 使用效果…… 420
7. **化学肥料的物理化学性质及其测定方法** …… 421
7.1. 颗粒度…… 421
7.2. 颗粒离析性质…… 421
7.3. 颗粒强度…… 421
7.4. 松密度和紧密度…… 422
7.5. 休止角…… 422
7.6. 表观相对密度…… 422
7.7. 临界湿度…… 422
7.8. 吸湿（吸水）速率及其影响…… 423
7.9. 肥料结块…… 424
7.10. 肥料的可混性…… 425
7.11. 粉尘和调理剂…… 425
7.12. 熔点…… 426
7.13. 生理酸度和碱度…… 426
7.14. 盐指数…… 427
8. **化学肥料的包装、贮存和运输**…… 428
8.1. 化肥市场和流通的特点…… 428
8.2. 固体化肥的包装…… 429
8.3. 固体化肥的贮存…… 429
8.3.1. 仓库贮存…… 429
8.3.2. 露天贮存…… 429
8.4. 固体化肥的运输…… 429
8.5. 液体肥料的贮存和运输…… 429
9. **合理施肥**…… 430
9.1. 农田土壤的养分循环和调控…… 430
9.2. 合理施肥的理论和学说…… 431
9.3. 施肥技术…… 432
10. **施肥与环境**…… 435
10.1. 肥料对环境的有效作用…… 435
10.2. 肥料中的有害物质…… 435
10.3. 肥料的散失和归趋…… 436
10.4. 肥料对环境的毒理作用…… 437
11. **化肥与经济**…… 438
11.1. 化肥供需的发展…… 439
11.2. 化肥的国际贸易…… 440
11.3. 化肥与能源…… 441
11.4. 化肥工业的投资…… 442
参考文献…… 442
基本参考文献…… 446

1. 概 述

1.1. 历 史[1.1,1.2]

农业施肥可以追溯到古代。人类通过劳动实践和总结经验，认识到向土壤添加某些物料，如人畜粪便、草灰、河泥和动植物腐败残体等对植物生长有好处，逐渐建立了施肥的意识。中国商朝文字中有“粪土”的记载；古埃及人知道尼罗河的河泥可以肥田；巴比伦人认识厩肥的价值等。

随着社会的发展和科学的进步，农业生产不断积累植物营养和土壤科学的知识，直到19世纪中，德国科学家李比希（Justus von Liebig）建立了矿质营养学说。他用化学分析方法确定了植物从土壤中吸收氮、磷和钾等矿物盐类作为植物生长的养分。李比希的学说得到了许多科学家的实验证实，并为世界所公认。他还曾预言，植物所需的营养物质将会在工厂里生产出来，他的预言很快得到证实。

肥料实现工业生产从19世纪初期开始到形成一个独立的工业部门，经历了较长的时期，其间出现了一些重要的技术发明和进步以及结构上的变化。

（1）磷肥 1842年英国人Lawes等[1.3]提出了工业生产过磷酸钙的专利技术。1854年由Edward Packard在英国Ipswich地方建成了历史上第一个生产过磷酸钙的工厂[1.4]。德国在1870～1872年实现了湿法磷酸和重过磷酸钙的工业生产，但由于工艺不成熟和设备材料不过关，难以发展。1915年，美国Dorr公司率先实现了湿法磷酸的连续生产工艺，一直到本世纪30年代才逐渐兴起了以生产湿法磷酸，并以此为中间产品加工成磷酸铵和重过磷酸钙等高浓度品种。

（2）钾肥 钾盐矿的采掘是1861年首次在德国开始的，随后其它国家也发现了钾盐矿并逐步改进开采技术。由于原矿富集精制技术的进步和开采技术的完善，使得钾肥的品位和质量得到提高，生产成本得以降低。与氮肥和磷肥比较，按纯养分计，钾肥是最便宜的化学肥料。

（3）氮肥 氮肥的发展比磷肥和钾肥晚，其基础是合成氨。1913年德国哈伯-博施（Haber-Bosch）的氨合成法取得成功，从此合成氨及以它为原料的氮肥生产才得以较快的发展，并超过磷肥和钾肥的发展速度。

中国农业在很长时期里只使用农家肥料，1909年，才首次进口少量智利硝石，并进行了田间试验。30～40年代，开始施用英国卜内门化学工业公司生产的硫酸铵，农民称其为“肥田粉”。1935年和1937年，先后在大连和南京建成了氮肥厂生产硫酸铵。新中国成立前，氮肥最高产量只有227kt硫酸铵(1941年)。新中国成立以后，

加快了化学肥料工业（以下简称化肥工业）的发展速度。50年代，在吉林、兰州、太原和成都建成氮肥厂。60～70年代，在20几个省市建设了中型氮肥厂。1958年，化工专家侯德榜等开发了合成氨联产碳酸氢铵（简称联碳）工艺，1962年在江苏丹阳投产成功，一批小型氮肥厂迅速建立起来，从70年代开始引进国外技术，建设了一批大型合成氨-尿素厂。磷肥生产始于40年代初期，云南昆明曾建过一个小型的过磷酸钙车间。1953年开始利用中国产磷矿研制磷肥并在农田推广使用。1957年，年产400kt的过磷酸钙厂在南京投产。此后，一批大、中、小型过磷酸钙厂建立起来。50年代，又开发了高炉生产熔融钙镁磷肥的方法，并在60～70年代里建设了一批生产装置。70年代以来，开始注意磷酸铵和硝酸磷肥等高浓度磷肥和复混肥料的发展。并逐步在山西、辽宁、江苏、河北、安徽、云南、湖北、贵州等省建设一批磷酸铵、重过磷酸钙和硝酸磷肥的工厂。中国钾肥产量很少。80年代建成年产10kt钾肥厂，利用青海盐湖晶间卤水晒制的光卤石为原料制取氯化钾，1990年建成年产200kt的装置。

1.2. 肥料在农业增产中的作用[1.5]

农业生产是一个能量和物质转化和循环的过程。依靠轮作和大量施用有机肥料的早期农业是一个封闭型生态系统。随着农村商品生产的发展，大量农产品成为商品，以各种形式流入市场，大部分物质和能量也随之离开了农村产地被消耗和散失，只有一小部分再返回农业生产中。因此，必须从农业外部不断补充大量的能量和物质，形成一种开放型生态系统的现代农业。传统农业的生产水平所以远远低于现代农业，最根本的原因是前者的投入主要来自农业的自身，数量有限、养分含量低，作用缓慢；现代农业，很大程度上主要依靠农业外部的投入，具有数量大、养分含量高、作用明显等特点，使农业生产的产量和增长速度达到新的高度。

包括中国在内的农业发展的实践表明，能量投入的多少是影响产量的决定因素之一。据报道，发展中国家农业平均投入能量（包括化学肥料、农药、薄膜、农机、电力等）为2250MJ/hm²（150MJ/亩），产粮食1252.5kg/hm²；发达国家投入能量23250MJ/hm²（1550MJ/亩），产粮食3097.5kg/hm²（206.5kg/亩）。据北京农业大学调查计算：中国耕地投入无机能量5400MJ/hm²（360MJ/亩）的地区，产粮食在3000kg/hm²（200kg/亩）以下；投入20400MJ/hm²（1360MJ/亩）的地区，产粮食在4125～6000kg/hm²（275～400kg/亩）；投入38100MJ/hm²（2540MJ/亩）的地区，产粮食在6000kg/hm²（400kg/亩）以上。

农业增产是多种措施综合作用的结果。但是，施用肥料，特别是化学肥料（以下简称化肥）是采用良种、改善灌溉条件和栽培技术等所不能替代的。也可以说，其它的增产措施只有在增施肥料的条件下才能充分发挥作用。

据联合国粮农组织从1970年到1990年20年间的统计，世界粮食产量从1.23Gt增加到1.87Gt，增长了52%，而耕地面积仅增加5.1%，增产粮食主要靠提高单位面积产量，其中化肥的增产量约占40～60%。美国、前苏联、欧洲近二三十年的统计资料也表明，在灌溉充足的条件下，农作物的增产，有50%靠化肥，其余50%靠发展农业机械和改良品种、改良土壤等。世界人口、耕地、粮食产量和化肥施用量的变化情况列于表1.1[1.6,1.7]。

表1.1　1970～1995年世界人口、耕地、粮食产量和化肥施用量的变化情况

年　份	人口 亿人	耕地面积 10^9hm^2	粮食产量 Gt	化肥施用量 Mt	平均施肥水平 kg/hm²
1970	36.9	1.41	1.23	6.4	45.4
1975	40.8	1.43	1.37	8.2	57.6
1980	44.5	1.44	1.55	11.3	78.4
1985	48.5	1.48	1.77	13.1	88.5
1990	53.0	1.48	1.87	14.6	98.6
1995（预计）	57.3	1.49	2.01	16.0	107.4

中国农业的发展表明，粮食产量与化肥施用量密切相关。在综合措施配合下，大体投入化肥（按纯养分计，即$N+P_2O_5+K_2O$）1.2Mt，增产粮食约10Mt。1952～1991年中国粮食产量与化肥施用量列于表1.2。

表1.2　中国粮食产量与化肥施用量（纯养分）

年份	粮食产量 Mt	化肥施用量 kt	年份	粮食产量 Mt	化肥施用量 kt
1952	163.9	78	1983	387.3	16598
1957	195.0	373	1984	407.3	17398
1962	160.0	630	1985	379.1	17758
1965	194.5	1942	1986	391.5	19306
1978	304.8	8840	1987	402.4	20100
1979	332.1	10863	1988	339.3	24415
1980	320.6	12694	1989	414.4	23574
1981	325.0	13349	1990	446.2	25903
1982	354.5	15734	1991	435.2	28560

1.3. 化肥消费的发展趋向

施肥水平与粮食增产之间的定量关系见图1.1。它是综合了不同类型国家的数据。从图中看出，单位面积的化肥施用量在200kg/hm²以下时，粮食的增产效果十

分明显，从200kg/hm² 增至400kg/hm² 时，仍有较好的增产效果，但从400kg/hm² 增至500kg/hm² 时，增产效果就不太明显了，目前世界平均施肥水平为98.5kg/hm²，大多数国家的施肥水平都低于200kg/hm²，因此化肥施用量仍需要继续增加。

据世界银行最近发表的“2000年世界化肥生产、需求和价格预测”的报告中认为，2000年以前世界化肥消费将以低速增长，90年代的年平均增长率为2.6%，预计到2000年世界化肥的消费量为192Mt，产量达到200Mt左右即可满足需要[1.8~1.10]。

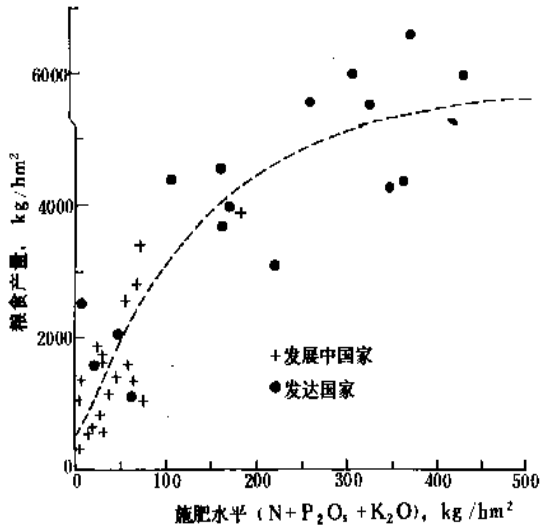


图1.1　化肥施肥水平与粮食产量的关系

2. 植物营养

植物从周围环境吸收矿物质，并利用这些物质建造自身有机体，叫做“营养”[2.1]。植物营养的概念包含环境对养分的供应，植物对矿质养分和简单有机态养分的吸收，养分在植物体内的运输、分配、同化，以及在新陈代谢、生长发育、产量形成中的作用等。从广义讲，除了物质的转化以外，还有光能与热能的循环，即物质与能量进入植物体，通过食物链转移给人类与动物，再由微生物的作用归还给大自然，形成一个物质与能量的生物大循环。有关植物营养研究的历史起源，可以追溯到17世纪西欧一些化学家[2.2]对“植物靠什么营养”这一问题的探讨，当时曾先后出现过“燃素学说”、“腐殖质营养学说”等，随着化学（尤其是分析化学）和物理学等基础学科的发展，推动了生物学的进展。19世纪中叶，德国化学家李比希的矿质营养学说为植物营养学科的发展奠定了基础[2.3]。

2.1. 植物营养元素和有益元素

2.1.1. 植物营养元素的定义和分类

植物营养元素即植物生长繁殖所必需的元素。1939年Arnon和Stout提出了“必需营养元素”这一术语，并指出某一元素只有具备以下三条标准，才可确定为必需营养元素。

（1）植物若缺少该元素则不能完成其生活周期。

（2）该元素的功能决不能被其它元素所替代。缺乏此元素，植物表现出专一症状，只有补充该元素才可以使植物正常生长发育并防止病害。

（3）该元素在植物生理上有直接作用，或作为植物某一必需成分（如酶的组分），或为某一代谢过程（如酶促反应）所必需，而决不是由于改善土壤或其它生长介质的物理、化学等条件而产生的间接作用。

根据上述标准已经确认：碳(C)、氢(H)、氧(O)、氮(N)、磷(P)、钾(K)、钙(Ca)、镁(Mg)、硫(S)、铁(Fe)、锰(Mn)、锌(Zn)、铜(Cu)、硼(B)、钼(Mo)和氯(Cl)16种元素为高等植物必需的营养元素。

表2.1　营养元素分类表

营养元素	吸收形态与来源	生物化学功能
第一组 C、H、O、N、S	CO_2、HCO_3、H_2O、O_2、NO_3^-、NH_4^+、NH_3、SO_4^{2-}、SO_2离子来自土壤溶液，气体来自大气	有机物质的主要组分；酶促过程中原子团的必需元素，在氧化还原反应中被同化
第二组 P、B（Si）	$H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-}、$H_2BO_3^-$、$B_2O_3^{2-}$、磷酸盐、硼酸或硼酸盐存在于土壤溶液中	与植物体中天然醇类进行酯化作用生成相应的酯类；磷酸酯参与能量转换反应
第三组 K、Ca、Mg（Na）、Mn、Cl	K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Mn^{2+}、Cl^-等以离子态存在于土壤溶液中	一般功能：产生细胞渗透势；特殊功能：调节酶活性，使酶蛋白的构造处于最佳状态；作酶与底物之间的桥梁，平衡阴离子
第四组 Fe、Cu、Zn、Mo	Fe^{2+}、Fe^{3+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、MoO_4^{2-}等以离子或螯合态存在于土壤溶液中	主要以螯合物结合于辅酶或辅基中。通过原子价的变化传递电子

上述 16 种营养元素在植物体内的含量是不相同的，以植物干重为基础计算，含量多的达 45%（如碳），含量少的仅有 0.1ppm（如钼）。依据营养元素在植物体中的含量多少可分为主要养分（大量营养元素）、次要养分（中量营养元素）和微量养分（微量营养元素）。大量营养元素的含量范围在植物干重的千分之几至百分之几十之间，包括有碳、氢、氧、氮、磷、钾六种元素；中量营养元素有钙、镁、硫三种元素；微量营养元素的含量范围在植物干重的百万分之几到千分之一之间，有铁、锰、锌、铜、钼、硼和氯 7 种元素。这是当前较为普遍的分类方法。但存在不完善之处，如每种营养元素有不同的功能，而某些功能与其含量之间并无紧密的联系。1982 年，Mengel 和 Kirkoy 根据营养元素在植物体内生理功能与生物化学作用，把 16 种元素分为四组[2.1]，见表 2.1。

在各种营养元素中除碳、氢、氧外，由于植物对氮、磷、钾需要的数量多，而土壤中可供的有效数量较少，它们通常成为限制作物增产的主要养分，需要通过施肥补充。因而，这三种营养元素被称为“肥料三要素”。

2.1.2. 营养元素

（1）碳、氢、氧　在植物体中碳、氢、氧三种元素占干重的 90%以上[2.4]，其中又以碳素为最多，约占干重的 45%左右，是构成高等植物有机体的基本元素。组成细胞壁的纤维素、半纤维素、木质素，以及用于贮存和转化能量的淀粉和脂肪都是由碳、氢、氧构成的。参与代谢的生活物质，如蛋白质、核酸、叶绿素，以及各种蛋白酶也是以碳、氢、氧为主构成的。由碳氧结合的二氧化碳是绿色植物进行光合作用的基本原料。

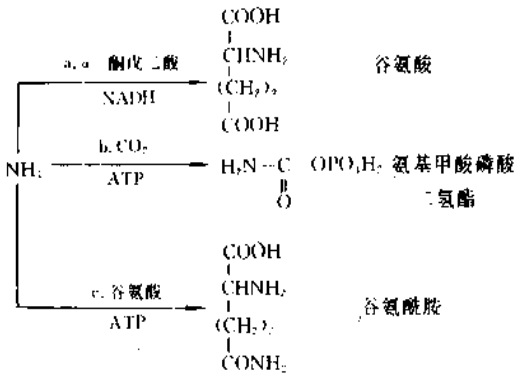
碳、氢、氧主要从叶面同化大气中的二氧化碳，另一方面靠根吸收土壤中的水、碳酸氢盐以及空隙中的二氧化碳。

（2）氮　植物干物质的 0.3～5%是氮素，由于植物种类、发育阶段和器官部位的差异，植物最适生长所需的含氮量也有所不同，如豆科植物籽粒含氮量为 4.5～5%，茎秆 1～1.4%，小麦籽粒 2.2～2.5%，茎秆 0.5%，一般作物生育旺期含氮量较高，成熟期含氮量下降。

氮是植物体中许多重要物质，如氨基酸、蛋白质、核酸、叶绿素、酶、维生素和生物碱的主要组成元素之一。蛋白质平均含氮 16～18%[2.5]，是构成细胞原生质的主要物质。细胞的增长与分裂都需要蛋白质，缺氮使细胞形成受阻，生长缓慢。氮是核糖核酸（RNA）、脱氧核糖核酸（DNA）和叶绿素的组成元素，广泛影响体内遗传信息传递和光合作用的进行；缺氮，叶片黄化，光合作用减弱。氮是植物体内各种代谢过程中酶的组成元素；缺氮时新陈代谢受阻。此外，维生素（B_1、B_2、B_6 等）、生物碱（烟碱、茶碱等）、激素（如细胞分裂素）也都是含氮的化合物，它们对调节植物体内生理过程有重要作用。缺氮不仅导致植物的品质和风味降低，而且代谢过程紊乱，植株早衰。相反，供氮过多也要引起贪青晚熟，禾本科植株倒伏等，致使植物产量减少，品质降低。而且，氮过多时，叶色浓绿，叶片肥大，体内低分子可溶氮化合物增加，植株容易感染病害，蔬菜、水果不耐贮藏等。

植物对氮的摄取主要靠根系吸收土壤中的铵态氮（NH_4^+）和硝态氮（NO_3^-），其次是分子态尿素[$CO(NH_2)_2$]和亚硝态氮（NO_2^-）也可以被吸收。由于土壤中能被植物直接吸收的有效氮含量很低，所以氮是最重要的肥料组分。

氨进入植物体后，大部分在根细胞内被同化，同化的初始产物为氨基酸（谷氨酸）和酰胺（谷氨酰胺）等。氨同化需要消耗大量碳水化合物，其主要途径如下。



谷氨酸、谷氨酰胺和氨基甲酸磷酸二氢酯是氨同化成有机氮化合物的三个主要初始产物，所有氨基酸都是谷氨酸或谷氨酰胺通过氨基转移而成。而氨基酸又是蛋白质和很多含氮有机物的初始物。核糖核酸（RNA）和脱氧核糖核酸（DNA）含有 5 种碱基，其中两种含嘌呤、三种含嘧啶。

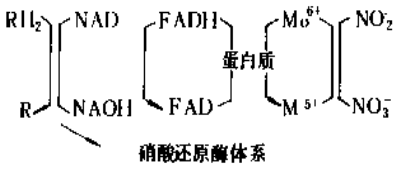
嘌呤的合成牵涉到谷氨酰胺的酰胺态氮，而嘧啶的合成则与氨基甲酸磷酸盐有关。

硝酸盐进入植物体后必须先还原成氨，还原作用可以在根细胞中进行，参加根部氨的同化；硝酸盐也可以由木质部运输到地上部，在叶部还原成氨再参加地上部分氨的同化过程。植物体内硝酸盐的还原途径如下：

$$NO_3^- + 8H^+ + 8e^- \longrightarrow NH_3 + 2H_2O + OH^-$$

硝酸还原成氨的过程分两步，每一步都在特定酶参与下进行。

黄素腺嘌呤二核苷酸（flavin adenine dinucleotide）（FAD）与钼离子和蛋白质复合成硝酸还原酶。



烟酰胺腺嘌呤二核甘酸（nicotinamide adenine dinucleotide）（NAD）是辅酶Ⅰ，碳水化合物（RH_2）是给氢体。NADH和FADH分别表示还原态的NAD和FAD。从亚硝酸基还原成氨要通过亚硝酸还原酶。

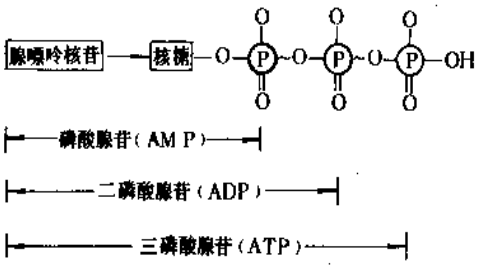
硝酸盐也可以贮存在植物的根、茎和细胞的液泡中，硝酸盐在液泡中积累对阴阳离子平衡和渗透调节都具有相当重要的意义。

不同植物对两种形态氮素的反应是不同的，旱地植物具有喜硝态氮的特点[2.6]，而淹水、酸性环境条件下生长的植物（如水稻）表现出喜铵态氮的特性。一般植物以铵态氮为唯一氮源时浓度过高，可能引起氨毒。不同植物的耐氨能力存在差异，水稻可耐高浓度的氨，而黄瓜、番茄、玉米对氨敏感，硝酸盐一般对植物无毒害效应。

（3）磷　一般植物适宜生长所需的磷占干物重的0.3～0.5%，植物种类、生育阶段和部位以及环境因素都影响到含磷量。一般规律是：油料植物＞豆类植物＞禾本科植物；生育前期＞生育后期；幼嫩器官＞衰老器官；繁殖器官＞营养器官；种子＞叶片＞根系＞茎秆等。磷在植物体内的分布和转运与植物的代谢过程和生长中心的转移有密切关系。磷多分布在新芽和根尖等生长点，并有明显的顶端优势。

植物体内磷大部分为有机态磷，约占全磷的85%左右，以核酸、磷脂和植素等形态存在，幼叶中有机态磷的比例较高。无机态磷主要以钙、镁、钾的磷酸盐形态存在，在老叶中占有较高的比例，体内无机态磷的消长与植物磷素营养水平关系密切，可以作为植物磷素营养诊断指标。

磷是核酸、核蛋白和磷脂的结构元素。上述物质又是细胞质、细胞核和生物膜的主要组分，直接关系到植物生长、发育、繁殖和遗传变异。磷是核苷酸的组成部分，核苷酸的衍生物在新陈代谢中占有重要地位。例如三磷酸腺苷（ATP）是植物体内能量的贮存者与传递者。其基本组成为：



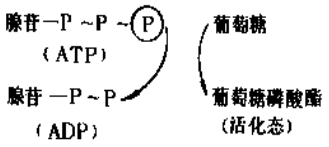
ATP由腺嘌呤、右旋核糖和三个磷酰基组成。

连接磷酰基的键（以～表示）是高能键。当ATP磷酸分解（phosphorslysis）成二磷酸腺嘌呤（ADP）时能释放能量，同样从ADP磷酸分解成磷酸腺嘌呤时亦能释放能量。值得注意的是，磷酰基可以从一个化合物转到另一化合物而不损失能量。如

$$ADP+ADP \longrightarrow ATP+AMP$$

相反、从AMP⟶ADP⟶ATP均要吸收能量，故这些反应只能伴随释放能反应才能产生。

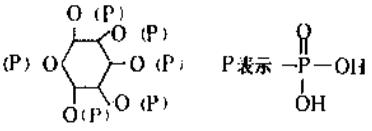
ATP中的Ⓟ～Ⓟ高能磷酸键水解时，释放的能量约30kJ/mol。在磷酸化反应中所释放的能量随着磷酰基可传递到另一化合物上，而使该化合物活化：



活化态的葡萄糖磷酸酯可以参与有关物质的生物合成与运输。合成高能磷酸键的能量来自光合作用、呼吸作用和糖酵解等不同过程。

磷也是许多酶的组成元素，如辅酶A（coenzymeA，CoA）、辅酶Ⅰ（NAD）、辅酶Ⅱ（nicotinamide adenine dinucleotide phosphate，NADP）等都含有磷，磷在碳水化合物的代谢中起着重要作用。磷还能促进氮素代谢，因为它参与了硝酸还原酶、氨基转移酶[2.2]、蛋白质合成酶的组成。此外，磷对脂肪的合成与分解也是不可缺少的。

植物体内磷的贮存形态是植素，它是六磷酸肌醇即植酸的钙镁盐类[2.7]，其分子式为：



植素又称为非丁（phytin），微溶于水。对锌和铁也具有较高的亲和力。主要存在于种子中：豆科作物种子中，植素态磷占总磷的50%；谷类作物籽粒中占60～70%。

植物体中相当比例的无机磷酸盐在代谢中也有多种功能。例如在许多酶促反应中无机磷不是底物就是最终产物，并控制着某些关键的酶促反应。无机态磷可以提高细胞的充水度和原生质胶体对水的束缚力，增强原生质对局部脱水的抵抗力。多元磷酸根离子可以平衡细胞中的阳离子，提高细胞的缓冲性，增强植物对外界酸碱反应变化的适应能力。磷可以促进根系发育而增加了植物的抗旱能力。此外，磷还增强植物对真菌病害的抵抗力。

植物缺磷症状表现为生长迟缓[2.6]，植株矮小，叶色呈暗绿色或紫红色。由于磷在植物生长和代谢中的功能，缺磷导致细胞分裂和扩展，呼吸作用、光合作用等许多

代谢过程普遍降低。由于磷对植物激素平衡的作用，缺磷导致花数减少和开花推迟、成熟延缓。

植物吸收磷的形态以无机态正磷酸盐为主。虽然也能吸收偏磷酸盐和焦磷酸盐，但要在转化成正磷酸盐后才可被利用。亚磷酸和次磷酸也可被吸收但不能利用，故一般不作植物的磷源。植物可以吸收某些有机态磷，如己糖磷酸酯、甘油磷酸酯和蔗糖磷酸酯等。

植物对磷酸盐的吸收是主动吸收[2.6]。土壤溶液中磷的浓度很低，一般为 10^{-5}～10^{-6}mol/L 左右，远远低于植物体内磷的浓度。一般情况下根际磷呈亏缺状态，补充主要靠根际外磷向根表的扩散作用，因此植物根系形态和数量因素对磷的吸收影响很大。例如，有根毛植物吸磷比无根毛植物高3～4倍。而且，土壤水分、温度、通气、光照与其它离子存在等环境因素也影响植物对磷的吸收。

磷在植物体内是一种可以再利用的营养元素，其运转和再分配能力比氮高。

(4) 钾　钾在植物体中的含量一般占干物重的0.5～2.5%，比磷多，是高等植物体中含量最高的金属元素。与氮、磷不同，钾在植物体中不是以有机化合物的形态存在，而是呈离子状态、水溶性盐类形态存在或吸附在原生质表面。在细胞中，钾主要存在于细胞质和液泡中。钾是细胞质中最丰富的阳离子。在植物活体中，钾主要分布在细胞分裂活跃的器官和组织中，一般茎秆多于籽粒。因此，利用秸秆还田可以解决部分缺钾问题。无论从细胞水平或组织水平看，在木质部和韧皮部的长距离运输中，钾离子都具有高度移动性的特点。它的主要运输方向是分生组织，经常由老组织运转到幼嫩组织中去。

钾在植物体内的生理功能有多方面，首先，K^+和它的陪伴离子 Cl^- (SO_4^{2-} 或 NO_3^- 等) 是维持植物细胞渗透压的主要离子，只有保持细胞的正常结构和形态，才能进行正常的代谢过程。钾对多种酶蛋白的构象有良好作用，可使60多种酶活化，其中包括有合成酶、氧化还原酶和转移酶等，从而广泛影响植物体的各种代谢过程。钾能增强光能利用率，促进光合作用和叶绿素的合成[2.7]，参与正常的呼吸作用和氧化磷酸化作用，促进氮的吸收和蛋白质、淀粉、脂肪的合成，增加同化产物的运输，从而有利于种子发育、块根、块茎迅速膨大和果实饱满等。钾素供应充分，碳水化合物合成多，纤维素、木质素的含量提高，植物茎秆坚韧度强。钾能调节植物气孔的开闭，控制水分和二氧化碳的进出，既增强植物的光合作用也有利于植物的经济用水。由于钾对细胞渗透压、原生质、生物膜、气孔开闭和氮素代谢的综合作用而增强了植物的抗逆性，包括抗寒、抗旱、抗盐、抗酸和抗倒伏。钾也有降低植物感染真菌病害的效能。钾促进固氮作用，在平衡氮、磷营养中起重要作用。

植物对钾的吸收速率很高[2.6]，所以，钾离子对其它离子，如 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 等的吸收有抑制作用。钾离子吸收减少，其它阳离子的吸收增加。K^+ 的吸收与积累，还受 H^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+ 和 Al^{3+} 的影响，例如，Na^+ 也可减少植物对 K^+ 的吸收。

植物缺钾时，二氧化碳的固定减少，碳水化合物的合成与积累降低，根系生长受阻，老叶的叶尖与边缘先黄后褐，渐次枯萎、坏死。禾本科植物节间缩短，植株萎蔫，无耐旱力，对真菌侵染敏感等。供钾过多，既影响植物的组成，又干扰 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的吸收。

(5) 硫　植物干物重中硫含量一般为0.2～0.5%。在不同种类植物中，以十字花科植物需硫量最多，豆类、棉花、烟草较多，谷类植物较少，在植物的不同部位中，茎杆含硫高于籽粒，籽粒高于根系。

硫在植物体内分有机态（各种含硫氨基酸）和无机态（SO_4^{2-}）两种。供硫适量时，有机态硫约占植物全硫的90%。细胞中有机态硫可转化为无机态硫，一般植物体内硫氮比 (S/N) 比值是一定的，约为1/10，如小麦、玉米每同化12～15份氮素就需要1份硫。可用硫氮比值来诊断植物的硫营养[2.8]。

硫是胱氨酸、半胱氨酸和蛋氨酸的组分，因而也是蛋白质的组分。一般蛋白质含硫约0.3～2.2%。许多辅酶和辅基的结构成分，如苹果酸脱氢酶、脂肪酶、尿酶、铁氧还蛋白等。它在生物氧化还原中起重要作用。

$$R'—SH+SH—R'' \underset{\text{还原}}{\overset{\text{氧化}}{\rightleftharpoons}} R'—S—S—R''$$

上式中R′和R″代表两个半胱氨酸分子形成谷胱甘肽，成为胞液和叶绿体中主要的氧化还原体系。缺硫时，使叶绿素含量下降，最初表现在幼叶的颜色从淡绿变黄，正常氧化还原过程受阻，影响呼吸作用、脂肪代谢和氮代谢等，有机酸减少，进而影响淀粉与蛋白质的合成，并促使非蛋白氮积累和低硫蛋白质的合成。

硫参与许多生理活性物质如维生素 B_1、维生素H（见维生素等）的组成。硫还促进豆科植物根瘤的形成。硫是十字花科植物中芥子油和百合科植物中蒜油的组成元素。上述含硫化合物有挥发性和特殊的气味，对保持该类植物的风味具有特殊作用。

高等植物主要靠根部吸收硫酸盐。根对 SO_4^{2-} 的吸收速率是相当低的。植物的地上部也可从大气中吸收 SO_2，大气中的 SO_2 过高对植物有毒害，对一般植物来说，临界 SO_2 浓度为120μg/m³。硫酸盐的长距离运输主要在木质部。硫在体内的同化有类似于硝酸根之处，即必须经过还原作用才可结合入氨基酸。还原剂是绿叶中的铁氧还蛋白。不同于硝酸根之处：不经过还原也能被利用并结合入有机结构中（硫酸酯或琼脂）；在高等植物中，还原态的硫能重新再被氧化，如衰老叶片中蛋白质的快速降解等。

(6) 钙　植物的含钙量一般为干物重的0.2～

1.0%，双子叶植物明显高于单子叶植物；豆科作物、番茄、甜菜、甘蓝等需钙较多，而各类植物需钙较少。植物需钙量的多少不仅取决于植物种类，还随外界环境中重金属、氯化钠浓度的提高而增加，钙多分布于植物的茎叶中，老叶多于嫩叶，籽粒含钙较少。植物体内大部分钙与不扩散的羧基、羟基、酚羟基、磷酰基结合并固定于细胞壁中，或成为草酸钙、碳酸钙或磷酸钙等沉积于液泡里。钙是唯一的主要在质外体起作用的矿质养分。

钙的生理功能有多方面，钙是细胞壁中胶层的组成部分。缺钙影响细胞壁的生成、加厚和木质化，甚至出现双核细胞[2.4]。钙参与染色体的形成，缺钙细胞分裂受阻，生长点死亡。钙作为细胞膜磷脂分子间的桥接元素时，可以稳定生物膜结构，维持细胞膜的正常功能，即渗透性、完整性和选择性。缺钙时，膜的渗透性加大，有机物、无机物的外渗量增加，招致病菌感染。已经发现约有30种植物病害与供钙不足有关，如苹果苦痘病、大白菜干烧心、番茄脐腐病等，钙能抑制真菌的侵袭，钙可激活多种酶，例如蛋白激酶、α-淀粉酶和烟酰胺腺嘌呤二核苷酸激酶等。近20年来，科学界鉴定的钙调蛋白简称CAM，是一种分子量较小的环状多肽链，与Ca^{2+}可逆性结合，具有较强亲和力和选择性，是细胞内功能调节的第二信使[2.9]。钙可中和代谢过程中产生的有机酸如草酸等，避免引起毒害作用。钙对植物的氮代谢有促进作用，促进氨基酸的合成、根瘤的形成及提高固氮效率等。此外，在一定程度上钙能消除细胞中因NH_4^+、H^+、Na^+、Al^{3+}等离子过多而引起的毒害作用。

植物根系对钙的吸收仅限于根尖部位[2.1]，一旦内皮层木栓化，钙的吸收就停止。钙的短距离运输主要靠质外体。钙是植物体内移动性最小和不能再度利用的元素之一。

(7) 镁　植物的含镁量约为干物重的0.2～0.6%，因植物种类和生长环境的不同而异。甜菜、马铃薯等块根块茎植物需镁量较多，而谷类作物需镁量较少。

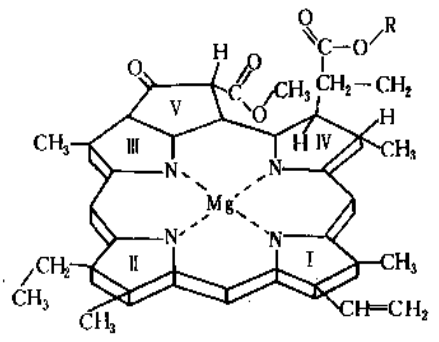


图2.1　叶绿素分子结构

镁是构成叶绿素分子的中心元素（见图2.1）。与光合作用直接有关。光合作用是指色素系统吸收光能并使其转化为化学能的过程。叶绿素平均含镁2.7%左右，占植物全镁的15～20%。镁是多种酶的激活剂。例如，在参与光合作用的酶中二磷酸核酮糖羧化酶需要镁激活，在二氧化碳同化过程中起重要作用的磷酸丙酮酸激酶也需要镁激活。在呼吸作用糖酵解过程中，镁能活化磷酸葡萄糖变位酶与磷酸己糖激酶等。镁还参与三磷酸腺苷酶的活化。在磷脂、核酸、蛋白质、碳水化合物的合成中需要镁。作为桥接元素——镁把酶和生化反应的底物联成一个具有精确几何形状的三元复合物，使反应得以顺利进行。镁参与脂肪代谢，有利于豆科植物种子含油量的增加；镁能促进维生素A和维生素C的合成，有利于提高果品和蔬菜的品质。镁对作物体内磷酸盐的转运密切相关。磷镁之间有协同效应，镁参与细胞中pH值调节和阴阳离子间的平衡。

植物对镁的吸收速率较慢，大约是吸钾速率的一半。所以，阳离子竞争性吸收导致缺镁是农业生产中相当普遍的现象。环境中过多的K^+、NH_4^+、Ca^{2+}和H^+都会影响植物对镁的吸收。

镁是可以再度利用的元素之一，缺镁时老叶中叶绿素分解，浓度降低，叶片失绿，有时叶脉间呈黄或红色。

(8) 硼　植物含硼量一般为2～95ppm。分布的特点是繁殖器官中比营养器官中多，植株由下而上地递增，生长点和花器官含硼量最高。在细胞中硼主要分布在细胞壁、核糖体、内质网。一般来说，双子叶植物需硼高于单子叶植物，多年生植物高于一年生植物。需硼最多的植物是甜菜、芹菜、花椰菜、甘蓝等，较多的是豆科植物，较少的是谷类植物。

硼在植物体内的生理作用至今了解尚少，未发现植物体的结构成分和酶的组分中有硼。高等植物中硼的相当一部分是以稳定的顺式硼酸酯形式络合在细胞壁中。上述硼酸的多羟基化合物不仅增加细胞壁的稳定性，保持良好结构，而且影响膜的渗透性。双子叶植物需硼量高于单子叶植物，如向日葵细胞壁的牢固结合态硼含量达30μg/g干重，而单子叶的小麦仅3～5μg/g干重。研究表明，缺硼时植物核糖核酸的合成减少。细胞伸长需要硼，缺硼后主根和侧根的伸长受阻或停止，根系变粗而分枝多。硼有助于维管束和生殖器官的发育。带负电荷的硼酸-醇类-糖配位化合物易于穿过膜，从而增加糖类的移动性，促进糖的运输。硼通过糖蛋白和糖脂的相互作用，维持膜的有效构型和正常功能。硼可以促进核酸的合成，缺硼核糖核酸的合成减少。硼可降低酚类的形成而协调有关代谢过程。硼还提高豆科植物根瘤菌的固氮活性，增加固氮量。硼与植物的受精结实过程有关，促进花芽萌发与花粉管伸长进入子房中，有利于受精和种子的形成。缺硼后，油菜出现“花而不实”，小麦“穗而不实”，棉花“有蕾无铃”，甜菜“结块空心”，花生“有

壳无仁”等症状[2.10]。硼还能增强光合作用和植物的抗逆性。

植物吸收的硼酸形态为H_3BO_3和$B(OH)_4^-$。进入根部的硼随蒸腾流向地上部。因此，叶片中硼较多，并集中于叶缘或叶尖。当植物含硼过多出现硼中毒症时，其症状分布规律符合上述分布特点。

(9) 铁　植物的铁含量一般为50～250ppm（干基）。不同植物种类、年龄和部位之间差异很大，高的可达2000ppm，低的只有10ppm。

叶片中约60～80%的铁存在于叶绿体中，这表明铁与叶绿素、光合作用有关，在叶绿素的生物合成过程中，含铁的酶参与催化作用。虽然铁不参与叶绿素的分子构成，但它是多种酶的辅基和生理活性物质的成分。植物体中有多种含铁蛋白如细胞色素a，b和c等，它们在呼吸过程中起重要作用。血红素是许多含铁蛋白的组分，其中的铁由Fe^{2+}变为Fe^{3+}，放出电子，在相应的氧化还原体系中起传递电子的作用，铁也是过氧化氢酶，过氧化物酶的辅基，参与吲哚乙酸（IAA）的氧化和木质素的生物合成过程。另一种含铁蛋白称为铁氧还蛋白（Fd），它参与光合作用、亚硝酸还原、硫还原和生物固氮等作用。

铁在植物体内移动性很小，一般被归类于不能再度利用的养分元素，绿色植物缺铁的典型症状是幼叶叶肉失绿，叶脉保持浅绿。严重缺铁时，叶绿体崩解。

植物缺铁失绿症是一个世界性的营养失调症。在干旱与半干旱地带石灰性土壤上植物生产中常常发生缺铁失绿症，尤其是多年生植物如果树上更为明显，一年生植物中马铃薯、花椰菜、甘蓝、燕麦和花生等也易发生此症。除了土壤因素导致植物发生缺铁症以外，介质中某些养分元素的大量存在也影响植物对铁的吸收。例如锰、铜、锌、磷和硝态氮等与铁之间存在拮抗作用。

在纠正缺铁失绿症时，施用无机铁盐效果很差，即使叶面喷洒亚铁盐，由于易氧化形成难溶性化合物，效果也不能令人满意。而应用螯合态铁作为肥料时，无论叶面喷施或施入土壤效果都较好。

(10) 锌　植物含锌量一般为10～100ppm（干重），少于10～20ppm时就可能发生缺锌症。植物体内锌主要集中在根、顶端生长点和上部叶片中，生长后期可累积在籽粒中尤其是胚里。

锌能促进光合作用，在微量元素中锌对光合作用的影响最显著，锌参与叶绿素的合成。锌是碳酸酐酶的组分，此酶可捕捉H_2CO_3，释放CO_2，有利于CO_2的固定

$$CO_2+H_2O\overset{\text{酶}}{\rightleftharpoons}H_2CO_3\rightleftharpoons HCO_3^-+H^+$$

在光照条件下，植物的需锌量增加，因此苹果缺锌小叶病首先发生在树冠的向阳面。

已发现80多种酶是含锌酶。锌广泛地参与植物体内各种代谢过程，尤其是氮的代谢过程。而且，锌与植物生长素（IAA）的合成有关。缺锌时水稻表现“矮缩苗”，果树呈现“小叶病”。此外，锌还参与蛋白质合成，并影响细胞分裂。

植物对锌的吸收为主动吸收[2.11]，温度对其影响很大。因此，早春易出现缺锌症，介质中Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^+、Na^+、H^+影响植物对Zn^{2+}的吸收。

锌有利于碳水化合物的转化，锌肥能提高植物的籽粒重量，改善籽粒与茎秆的比率。

对锌最敏感的有玉米、高粱、大豆及多种豆类、亚麻、棉花、蓖麻、番茄、柑桔、葡萄、桃；中等敏感的有马铃薯，洋葱、甜菜、水稻、三叶草；不敏感的有小麦、大麦、胡萝卜、苜蓿、豌豆。

(11) 锰　植物含锰约10～300ppm（干重），小于20ppm为缺乏，大于500ppm可能出现锰中毒[2.11]。

锰参与光合作用中水的光解过程

$$2H_2O\xrightarrow[\text{叶绿体，锰、氯离子}]{\text{光}}4H^++O_2+4e$$

为光合作用提供氢。缺锰时叶绿体结构受到损害。锰是多种酶的活化剂。锰可以活化三羧酸循环中多种脱氢酶如柠檬酸脱氢酶、苹果酸脱氢酶等，对植物的呼吸作用产生影响。锰是植物生长素氧化酶活化不可缺少的元素，因而有助于过量植物生长素的降解。锰参与植物氮代谢，它是硝酸还原酶的活化剂，有利于合成蛋白质，可提高氮肥利用率。也是核糖核酸（RNA）聚合酶、脱氧核糖核酸（DNA）聚合酶、二肽酶的活化剂，因此与蛋白质和核酸的合成有关。植物体内锰的变价可以调节氧化还原电位。

植物缺锰首先在新叶叶脉间黄化，继而出现黑褐色，但叶脉仍为绿色。豌豆的杂斑病、燕麦的灰斑病和甜菜的黄斑病都是典型的缺锰症状。过多的锰，能使二价铁失效。

植物需锰较多的有燕麦、小麦、马铃薯、大豆、豌豆、洋葱、莴苣、菠菜、芜菁；中等需锰的有大麦、甜菜、玉米、三叶草、芹菜、萝卜、胡萝卜、番茄；需锰较少的有苜蓿、花椰菜、包心菜。

(12) 铜　植物的含铜量一般为5～20ppm（干重）[2.11]，种子和生长旺盛部分含铜较多。地上部70%的铜分布在叶中，叶绿体是含铜的主要细胞器官。植物体内铜的形态有低分子化合物、铜与氨基酸的络合物和铜蛋白等。

铜参与光合作用，叶绿体的质蓝素是含铜蛋白，铜增强叶绿素的稳定性，减少在黑暗中的降解，缺铜植物光合作用减弱。铜是植物体内多种氧化酶的组分（如细胞色素氧化酶、抗坏血酸氧化酶、多酚氧化酶等），参与和影响植物呼吸作用与氧化磷酸化过程。铜还促进植物的氮代谢，参与硝酸还原作用，例如铜是亚硝酸还原酶

的成分。缺铜植物蛋白质合成受阻，可溶氨基酸积累。铜对于共生固氮作用也是专性需要的。此外，铜由于影响植物生长素氧化酶的活性，因而可以调节植物生长。缺铜还可形成花粉不育。

植物主要吸收 Cu^{2+}和络合态铜，吸收速率低于其它微量元素，环境 pH 可以影响铜的吸收，大量施氮肥和磷肥，可能使植物缺铜，导致禾木科植物缺铜，如果在施氮肥的同时施铜肥，就可以避免倒伏，K^+、Ca^{2+}、Al^{3+}、Zn^{2+}等也能减少铜的吸收。

需铜最多的是小麦、洋葱、莴苣、菠菜；需铜较多的是大麦、燕麦、花椰菜、胡萝卜、向日葵；中等的有马铃薯、甘薯、甜菜、苜蓿、三叶草、亚麻、包心菜、黄瓜、萝卜、番茄；需铜很少或无反应的有玉米、大豆、豌豆及其它豆类、油类植物。

(13) 钼　植物含钼的量变化很大，0.1～300ppm (干重)[2.12]。一般作物＜2ppm，豆科牧草含钼量较高，种子含钼大约为 0.5～20ppm，谷类含钼一般为 0.2～1.0ppm。钼主要分布于植物的幼嫩器官和繁殖器官等。豆科植物＜0.4ppm 就可认为是缺钼。

钼是固氮酶和硝酸还原酶的成分[2.12]，固氮酶只有在钼供应正常时才能进行固氮。植物吸收的硝态氮必须先经硝酸还原酶转化为铵态氮以后才能继续转化，合成蛋白质。

钼与植物体内维生素 C 的合成有关。缺钼和钼过量均能抑制维生素 C 的合成。钼参与植物体内无机磷向有机磷的转化，钼是磷酸酶的抑制剂，钼可以影响磷脂的生成，也关系到生物膜的稳定性。缺钼叶绿体解体，影响光合作用的进行。钼能消除酸性土壤中活性铝在植物体内积累而产生的毒害作用。

缺钼症状是植物生长不良，植株矮小，叶片间失绿、枯萎以至坏死。豆科植物缺钼时，根瘤数少且体积小。由于豆科植物对钼有特殊的需要，应该重视对豆科植物施钼肥。

(14) 氯　植物含氯约为 0.2～2.0% (干重)[2.1]，各类植物对氯的需要量有很大的差异。木本植物低于草本植物，藜科、十字花科、伞形科和百合科多半是喜氯作物，而柑桔、葡萄、马铃薯、黄瓜、烟草等忌氯植物含氯较少，如果供氯过多，会影响产品质量。

氯在 50 年代被确定为营养元素。植物对氯的需要量大于其它微量元素，但其生理功能尚不清楚。目前所知，光合作用中氯参与水的光解反应，对于光合磷酸化有影响，促进氧的释放和辅酶 Ⅱ 的还原。叶绿体中含氯量可高达 11%。植物可以从雨水或灌溉水获得氯，一般不易缺氯。氯以阴离子形态被植物大量吸收。氯比其它阴离子活性强，易于进入植物体内。氯离子对细胞液渗透压的调节和阳离子保持电荷平衡方面，具有一定作用。适量氯可提高碳水化合物的合成和转化。

植物对氯的吸收和运输速率较快，氯离子限制根系对 NO_3^- 的吸收，而促进 NH_4^+ 的吸收。

2.1.3. 有益元素

有益元素与必需元素的不同之处是它们并非为所有植物所必需，但在一定条件下有益于某些植物的生长和发育。有些元素在低浓度下，对某些植物的生长有促进作用，而在浓度提高后却阻碍植物生长。还有些元素为动物所必需，只有在植物体内保持一定含量时，才能满足动物营养的需要。经过长期摸索，一般认为有益元素包括硅 (Si)、钠 (Na)、钴 (Co)、硒 (Se)、钒 (V)、镍 (Ni) 等。

(1) 硅　在单细胞生物如硅藻中，硅的必需性已被充分证明。高等植物吸硅能力差异很大。按 SiO_2 占地上部干重的百分数表示[2.4]，可以分成三组：水田禾本科植物含 10～15%，如水稻和木贼；旱地禾本科植物含 1～3%，如甘蔗和大部分粮食植物；大部分双子叶植物含量＜0.5%，如豆科植物。硅是细胞壁的构成成分，可以增强组织的机械强度，有利于光合作用，减少蒸腾消耗从而达到经济用水，抵制病虫害入侵，增强植物的抗性。硅也可以减轻锰、铁和铝离子对禾本科植物的毒害作用。硅还能调节植物对磷的吸收与利用。在甘蔗中形成硅-酶复合体，有利于蔗糖的积累。当甘蔗叶片 SiO_2 含量＜3% 时，甘蔗的生长下降。当水稻缺硅时，营养生长与谷物产量都严重下降。

(2) 钠　大多数植物体中钠的含量大约占 0.1% (干重)，为含钾量的十分之一。个别植物 (如甜菜) 含钠可以高达 3～4%，根据钠的生长效应与向地上部运输的能力不同，植物可以区分为“喜钠”植物和“厌钠”植物两类。钠作为一种微量元素对于某些植物是必需的，如甜菜、澳洲囊状盐蓬 (Atriplex Vesicaria)、三色苋、滨藜和蓝藻等。这些植物缺钠时会出现典型的缺钠症状，而且不能为钾等其它元素所替代。而另一些栽培作物，钠过多会产生毒害作用。

在一些植物上，钠可以部分替代钾建立细胞溶质势，产生膨压与细胞伸长，调节气孔开闭，改善细胞水分平衡，降低蒸腾消耗并增强光合作用等。Na^+ 对 K^+的替代程度因植物种类而异，钠是高粱、甘蔗、甜菜、萝卜、芜菁等植物同化二氧化碳必需的元素。这类植物中的磷酸烯醇式丙酮酸羧化酶靠钠激活。钠对糖代谢有显著影响，甜菜是典型的喜钠植物。

(3) 钴　钴是豆科植物所必需的。钴的作用是参与维生素 B_{12}的合成，从而保证豆科植物根瘤菌中固氮酶的活性。缺钴，无效根瘤多。钴还对其它一些酶如黄素激酶，肽酶等起到非专一活化作用，Co^{2+} 可能有促进植物生长素或细胞分裂素抑制乙烯的作用。钴对叶绿素有稳定作用。钴过多时植物会产生毒害，植物耐钴的能力因种

类而异。钴是甜菜、大麦、亚麻、菜豆、芜菁、葡萄的有益元素。

(4) 硒　硒是动物营养的必需元素。因此植物（包括牧草、蔬菜、粮食等）中硒的含量要求保持适量，黄芪是含硒量较多的植物。在化学性质上，硒与硫相似，能与氨基酸结合形成硒代甲硫氨酸和硒代半胱氨酸。硒是甲酸盐-硝酸盐氧化还原酶和其它甲酸盐脱氢酶体系的组成部分。

(5) 钒　钒在自生固氮菌和根瘤菌的固氮作用中，能部分代替钼的作用。一些试验表明，适量钒可以促进植物生长和改善品质。钒有利于叶绿素的合成，加强光合作用。钒过多，会影响植物对铁的吸收[2.4]。

(6) 镍[2.4]　镍是脲酶的成分。促进植物体内尿素的同化作用。试验表明，镍能活化棉花和黄瓜发芽中的多酚氧化酶等，在有的情况下代替 Mg^{2+} 活化二磷酸核酮糖羧化酶；代替 Mn^{2+} 活化草酰乙酸脱羧酶。镍可提高小麦种子的呼吸速率，增加玉米、燕麦的蛋白质含量，参与豆科植物氮代谢等。二价镍离子还可影响植物对铁、钙、锌等元素的吸收。

2.2.　植物吸收养分

植物吸收养分是养分进入植物体的过程。所谓吸收，广义为养分从外部介质进入植物体内任何部位，狭义为养分通过原生质膜进入细胞内部。植物通过不同方式吸收营养物质。根是植物吸收养分的主要部位，其次是叶。植物对养分的吸收和运输是复杂的生理过程，受到植物自身特性和各种生态条件的制约，研究植物养分吸收的规律是实现科学施肥的主要依据之一。

(1) 吸收过程　植物根系吸收养分的过程包括：a. 养分向根表面迁移；b. 养分进入质外体；c. 养分进入共质体。

a. 养分向根表面迁移，主要有截流、质流和扩散三种方式[2.13~2.16]。

b. 养分进入质外体，对于1个细胞而言，质外体是原生质膜以外的空间。对于根组织而言，质外体是指横切方向形成层与凯氏带以外的皮层细胞的间层与间隙部分，从纵切方向看，植物中一些死组织所形成的通道如木质部导管为质外体。根部质外体也称为“自由空间”[2.5]。在自由空间，养分离子能通过自由地随水分移动的质流作用或通过简单的扩散作用进入根内。在质外体中由于细胞壁上果胶物质与原生质膜上蛋白质的解体作用存在着自由羧基、羟基与带负电荷的基团，因而在这一部分空间养分离子的进入是遵循道南平衡原理的，又称“道南自由空间”。该空间有利于阳离子的进入，通过根系阳离子交换量的测定可以基本反映出该空间进入的养分容量。

c. 养分进入共质体[2.10]　即养分进入原生质膜以内的空间，包括原生质体、内膜系统（如内质网）和胞间连丝等，养分只有进入原生质膜内各个分室才能进行同化和参加代谢过程。原生质膜具有高度选择透性和精细结构的特点，养分吸收是借原生质膜上以 ATP 为基质的 ATP 水解酶来实现的。ATP 水解使 H_2O 分解为 H^+ 和 OH^-，其中 OH^- 留在细胞内，H^+ 被泵入细胞外的介质中，使细胞膜两侧形成一个电化学势，如图 2.2 所示。

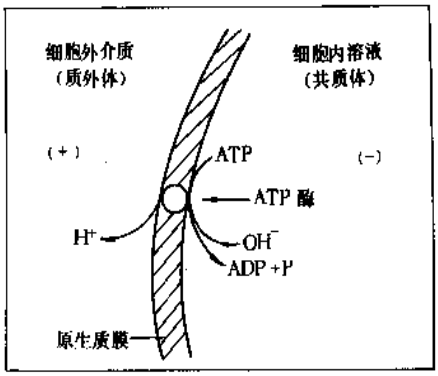


图 2.2　植物细胞吸收养分示意图

离子吸收有被动吸收和主动吸收两种形式。被动吸收是借助膜上通道蛋白和运输蛋白以离子的易化扩散形式进入膜内，是一个顺电化学势的过程，不需要直接消耗代谢能量；主动吸收则是逆电化学势进行的，需要消耗生物代谢能量。

(2) 植物根系对有机养分的吸收　试验证明，植物可以少量地利用一些简单的有机物质，例如尿素、酰胺、氨基酸、磷酸甘油酸、植酸钠和磷酸己糖等有机化合物[2.7]。

(3) 植物叶部营养　植物叶部吸收养分，称为叶部营养。采用叶部营养可以避免肥料施入土壤产生的固定作用。叶部营养尤其适合于微量营养元素，用量小，见效快。对于大量和中量营养元素，叶部营养只是辅助的。叶部吸收养分的途径有两种[2.7]：一是养分溶液通过蜡质层与角质膜的分子间隙达到表皮细胞，或者通过外质连丝的纤维孔道，该孔道将表皮细胞的原生质体直接与叶面相通；二是通过气孔使养分进入叶肉细胞（尤其是气态养分，如 CO_2 等）。采用叶部营养应注意到以下条件：a. 植物种类不同，叶片结构、角质层厚度、气孔数目有差异，影响养分吸收；b. 叶片对不同矿质养分的吸收能力有差异，在氮肥中：尿素＞硝态氮＞铵态氮；在钾肥中：氯化钾＞硝酸钾＞磷酸二氢钾；c. 营养液的浓度适宜；d. 营养液的 pH 值影响叶片对养分的吸收，微酸介质吸收阴离子多，中性和微碱性介质吸收阳离子多；e. 在营养液中加入“湿润剂”以降低溶液表面张力，增加溶液与叶面的接触，以利于养分的吸收。

(4) 影响养分吸收的环境因素 植物对养分的吸收以主动吸收为主，养分离子逆浓度梯度进入根细胞内需要直接或间接地消耗能量，因此主动吸收又称代谢吸收。对于不进行光合作用的根组织来说，能量的主要来源是呼吸作用。所谓呼吸作用即根部自土壤间隙吸收氧而排出二氧化碳。植物根部附近的根圈内由于存在二氧化碳及有机酸，能使一部分无机养分溶于水。另外，根圈内的土壤细菌的活动亦较活跃，这些都有助于养分的吸收。由于根部吸收需要氧，所以土壤的透气性很重要。影响呼吸作用的各因素都可能影响离子的吸收。

a. 温度 温度对养分吸收的影响较大[2.15]，一般植物根系生长的最适温度为15～25℃；对于养分吸收来说，温度在0～30℃范围内，吸收速率随温度的升高而增高，温度降低时限制养分离子的吸收，尤其是在低于10℃时，"膜阻力"变大，抑制作用明显增加。温度过高，会使根系老化，阻碍呼吸作用和养分吸收。

b. 通气条件 作物吸收养分与通气条件有密切关系。适当的通气条件有利于有氧呼吸，产生较多的代谢能而有利于养分吸收。当氧分压降低以后，根对 $H_2PO_4^-$ 和 K^+ 的吸收明显减少，当氧分压<3%时，植物对养分离子的吸收与氧分压的增加成正比。通气条件还影响养分存在的形态和土壤微生物的活动等，从而多方面影响植物养分的吸收。

c. 土壤水分 水是植物根系正常生长的必要条件之一，直接影响养分的释放、迁移和植物对养分的吸收。养分吸收速率随蒸腾强度而增加，土壤含水量影响蒸腾强度，适宜的水分可以提高土壤中营养元素的扩散速率，从而提高养分的有效性。水分不足时，施肥效果差，特别是对磷肥和钾肥[2.16]；水分过多时，Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 过多，可能引起毒害作用。

d. pH值 土壤pH值影响对阴、阳离子的吸收，高pH值减少阴离子的吸收，低pH值减少阳离子的吸收，当pH值在6.5～7.0时，多种养分元素的有效性最高或接近最高，一般确认这是最佳pH值范围。土壤pH值直接影响养分的存在形态和溶解度，因而影响植物对养分的吸收。例如，pH值较高的盐碱土或石灰性土壤，除钼以外，铁、锰、锌等微量元素活性都明显降低。

e. 养分间的相互作用 养分间的相互作用，一方面是由植物引起的，另一方面也存在于土壤中。

一般，在植物生长介质中有多种养分存在，养分之间相互作用，会影响植物对养分的吸收。一种是协助作用，指某一种养分的存在促进植物对另一种养分的吸收，例如 K^+ 促进 NO_3^- 的吸收，Ca^{2+} 促进 K^+ 的吸收。从农业生产实践看，氮肥与磷肥、钾肥配合施用可以提高植物对肥料的吸收与利用率。另一种是拮抗作用（或抑制效应），指一种离子的存在会减少植物对另一种离子的吸收。这种作用主要发生在阳离子之间或阴离子之间，如 NH_4^+ 显著降低 Mn^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+} 的吸收，NO_3^- 抑制 Cl^- 的吸收，SO_4^{2-} 抑制 SeO_4^{2-} 的吸收[2.10]，NH_4^+ 明显抑制 K^+ 的吸收，而 K^+ 对 NH_4^+ 却无明显抑制作用。养分离子的相互作用是很复杂的，同样两种离子在低浓度时相互促进，高浓度时又相互抑制。例如，磷素诱发植物缺锌，一方面是由于磷肥促进了植物生长而产生对锌的稀释效应；另一方面，植物中磷浓度提高，抑制了锌的运输，使锌积累在根部而影响对锌的吸收[2.12]。

养分在土壤中的相互作用，包括化学的、物理化学的和生物化学的不同复杂作用。影响到养分的溶解、迁移和有效化。例如，大量施石灰可引起缺锰，大量施钾可引起钙、镁的淋失；施用铵态氮肥时，植物根际环境酸化，可以提高铁和磷的有效性等。

2.3. 植物营养特性

植物营养特性，包括植物种类与品种的营养特性和植物营养的阶段性。了解植物的营养特性是实现科学施肥的重要依据之一。

(1) 植物种类与品种的营养特性 植物生长发育必需的16种营养元素，因植物种类的不同，所需某种营养元素的数量和程度也不同。如块根、块茎类植物需要较多的钾；豆科植物的根瘤可以固定空气中的氮，所以不需要多施氮肥，而对磷、钾肥要求迫切，在豆科植物上增施磷肥可以达到"以磷增氮"的效果[2.2]。对桑、茶、麻和叶菜类植物，首先要满足它们对氮肥的需要。油菜和甜菜作物需硼多。不同种类植物对一些有益元素有特殊的需要，如水稻需硅，豆科植物需要微量的钴，棉、麻等纤维植物对钠的反应好。不同种类植物对某些养分过多吸收产生的不利效应敏感程度是不同的，如忌氯植物，马铃薯、烟草、柑桔、葡萄、茶等，如施用含氯肥料过多，会降低产品品质[2.11]。此外，不同种类植物对矿质养分形态的反应也有差异，水稻由于长期生长在淹水条件下，喜铵态氮肥，而硝态氮肥对烟草有利，可使产品的燃烧性能良好。不同种类植物对同一养分的吸收能力也有差别，磷矿粉对油菜、荞麦的利用能力最强，豆科植物次之，玉米、棉花中等，小麦则较差。同种类而不同品种的植物，对养分需求的数量及利用效率也各不相同，一般高产品种，如水稻、玉米的杂交品种所需的养分数量比普通品种要高1～2倍[2.17]。

(2) 植物营养的阶段性 植物吸收营养的时期称为植物营养期，其中有不同的营养阶段，各个阶段又各有不同的吸收特点，其主要表现为对养分的种类、数量、浓度、比例等有不同的要求。植物吸收养分的一般规律是生长初期和成熟期吸收的养分少，其它生育阶段，吸收的量逐渐增加，直至出现吸收高峰期，之后又逐渐减少。至于营养期的天数、吸收高峰出现的时期以及持续的时间等，不同的植物是有差别的。在植物整个营养过程中，

有两个关键营养期[2-2]。a. 植物营养临界期。植物在生长发育的某个时期，对养分要求的绝对数量虽不多，但如缺少该养分，对植物生长发育所造成的损失，以后很难纠正和弥补，这个时期称为植物营养临界期。一般营养临界期多出现在植物生长初期，此时若养分不足，就会影响它的生长和产量，如对磷素养分：春冬小麦是分蘖始期，玉米是3～4叶期，棉花是2～3叶期，对氮素养分：小麦和玉米在幼穗分化期，棉花在现蕾初期。b. 植物营养最大效率期。植物生长发育过程中，有一个时期对养分要求的绝对数量最多和吸收速率最高的时期，是施肥取得最大增产潜力的时期。植物营养最大效率期，对氮肥：玉米为拔节至抽雄初期，小麦为拔节至抽穗期，棉花为盛花始铃期。甘薯是生长初期；对磷肥和钾肥是块根膨大期。一般，在农业生产中，通过施用种肥满足植物营养临界期的要求，通过适时追肥满足植物营养最大效率期的要求。

3. 土壤肥沃度

土壤肥沃度又称土壤肥力，俗称地力，是指土壤供应和协调植物生长、发育所需要的水分、养分、空气、热量以及其它环境条件的能力，是土壤的物理、化学、生物特征的综合表现。随着人类的进化，经过用地养地，培土改土，使土壤肥沃度得到提高，为农业生产创造高产、优质和高效益的条件。

肥料施入土壤后会与土壤发生一系列反应。影响这些反应的，一方面是肥料本身的化学物理性质和施肥方法，另一方面则是土壤的质地和类型，有机质含量、微生物活性，土壤的物理化学性质（如pH值、阳离子交换容量、氧化还原电位），湿度和温度。这些反应影响植物对养分的吸收和肥效。土壤除提供植物所需的养分外，还要为植物的生长发育供应水分、空气、热量和其它外部条件。

植物不仅从当茬所施肥料中吸取养分，而且也吸收土壤中原有的养分。不同植物从两者吸收养分的比例不同，在一般场合下，水稻从土壤中吸收的氮约为66.7%，磷和钾约为90%；麦类和氮约为33.3%，磷和钾约为66.7%[3-1]。施肥的作用不仅在于增加当季植物产量，也是为了培养地力。

3.1. 土壤结构

土壤是由不同组分组成的多相多分散体系，由矿物、有机物、土壤溶液和土壤气体组成。矿物和有机物构成固相，其它为液相和气相。三相中以液相较为活跃，但都受固相的影响。固相中含有大部分养分，对贮藏和保持植物养分极为重要。土壤溶液中含有各种溶解的养分，是土壤中养分得以移动向植物根系聚集的介质。土壤气体为土壤与大气中气体交换所必需，可不断提供植物根系与土壤微生物所需的氧气并将呼吸所产生的二氧化碳等气体排入大气。

土壤固相、液相、气相组分所占体积百分比分别为50～55%，25～35%，10～25%。固相比例较为稳定，液相、气相比例则随土壤含水量而迅速改变。

(1) 土壤颗粒　构成土壤颗粒的主要是矿质颗粒，也有与有机质相结合的。这些矿质颗粒来源于岩石矿物的风化，因此形成的颗粒大小差异很大，其化学组成也随岩石母质及风化程度而有所不同。各国对颗粒粒级的

表3.1　各国土壤粒级的划分标准

基本粒级名称	国际制		中国制		美国制		前苏联制	
	粒级名称	粒度,mm	粒级名称	粒度,mm	粒级名称	粒度,mm	粒级名称	粒度,mm
石砾	石砾	>2	石块 粗烁 细烁	>10 10～3 3～1	石块 粗烁	>3.0 3～2	石块 石砾	>3.0 3.0～1.0
砂粒	粗砂 细砂	2～0.2 0.2～0.02	粗砂粒 细砂粒	1～0.25 0.25～0.05	极粗砂粒 粗砂粒 中砂粒 细砂粒 极细砂粒	2～1 1～0.5 0.5～0.25 0.25～0.1 0.1～0.05	粗砂粒 中砂粒 细砂粒	1～0.5 0.5～0.25 0.25～0.05
粉粒	粉(砂)粒	0.02～0.002	粗粉粒 细粉粒	0.05～0.01 0.01～0.005	粉(砂)粒	0.05～0.002	粗粉粒 中粉粒 细粉粒	0.05～0.01 0.01～0.005 0.005～0.001
粘粒	粘粒	<0.002			粘粒	<0.002	粗粘粒(粘质) 细粘粒(胶质) 胶体	0.001～0.0005 0.0005～0.0001 <0.0001

划分都有标准，一般分石砾、砂粒、粉粒和粘粒四个基本粒级，见表3.1。不同粒级的土粒由不同的矿物组成如图3.1所示，其化学组成、粘结性、粘着性、吸附性等性质均有较大的差异。石砾、砂粒和粉粒主要由石英、云母和原生矿物组成，粘粒则主要含次生硅酸盐矿物，后者较原生矿含的养分少，但其表面积大，载有大量负电荷，对保持养分和水分极端重要。土粒愈细则保肥、保水越多，粘结性、可塑性、膨胀性等也越强，有利于土壤肥沃度的提高。

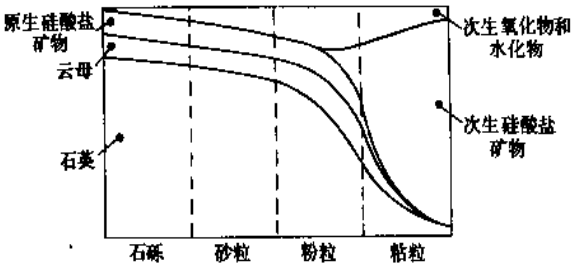


图3.1　土壤颗粒的矿物组成

(2) 土壤质地　土壤质地可按土壤中各种粒级构成土粒的不同比例，进行土壤质地的分类，表现在相似颗粒组成的土壤具有类似的肥力特征。各国对土壤质地的分类不尽相同。一般分砂土类、壤土类、粘壤土类和粘土类。国际制土壤质地分类标准见表3.2。

表3.2　国际制土壤质地分类标准

质地分类		所含各粒级的百分数，%		
类别	名称	粘粒 <0.002 mm	粉粒 0.02～0.002mm	砂粒 2～0.02 mm
砂土类	砂土及壤质砂土	0～15	0～15	85～100
壤土类	砂质壤土	0～15	0～45	55～85
	壤土	0～15	30～45	40～55
	粉质壤土	0～15	45～100	0～55
粘壤土	砂质粘壤土	15～25	0～30	55～85
	粘壤土	15～25	20～45	30～55
	粉砂质粘壤土	15～25	45～85	0～40
粘土类	砂质粘土	25～45	0～20	55～75
	壤质粘土	25～45	0～45	10～55
	粉砂质粘土	25～45	45～75	0～30
	粘土	45～65	0～30	0～55
	重粘土	65～100	0～30	0～35

土壤肥沃度又与土体结构，特别是与土壤剖面各层的质地排列有关，它影响水分运行和调节，以及由此引起肥沃度其它因素的变化。一般认为壤土最有利于发挥和调节土壤肥沃度因素，但实际上土壤的质地排列是很复杂的，往往砂、壤、粘土层次交错，而其中各自的厚度和所处的部位显得更为重要。

(3) 土壤类型　土壤类型决定于土壤母质及其发育程度。母质可主要分为火成岩、沉积岩和变质岩。土壤类型影响土壤的养分含量、贮藏养分的容量和土壤pH值。

发育年代长的老成土，风化程度高，所含的无机物质主要是石英、铁铝的氧化物和氢氧化物。这类土壤含的养分少，阳离子交换容量低，pH值低，对磷的固定能力强，常见于热带地区的酸性土壤。在温和气候下形成的高风化土壤主要是灰壤。

幼年土一般为河湖冲积土或以火山灰作为母质发育而成，一般含有丰富的养分。肥沃土壤中最肥沃的是黑钙土，特点为中性，土层深厚，含有机质高，有很高的养分贮留容量。

由原生矿风化形成的次生矿物一般是由硅氧层和铝氧层组成的层状物质，可以分成两组。硅氧层和铝氧层交替排列的称为1∶1型粘土矿物，其主要代表为高岭土，它的阳离子交换容量小。一层铝氧层被两层硅氧层夹在中间的称为2∶1型粘土矿物，如伊利石、蛭石、蒙脱石都是。它们都具有高的保持阳离子的能力。

3.2. 土壤有机质

有机质是土壤肥沃度的重要指标之一。一般土壤肥沃度随有机质的增加而提高（见表3.3）。

表3.3　土壤肥沃度与有机质含量，%

土壤肥沃度	砂土	砂壤土	壤土	粘土
差	<0.8	<1.2	<1.5	<2.0
良	0.8～1.5	1.2～2.0	1.5～2.5	2.0～3.0
优	>1.5	>2.0	>2.5	>3.0

土壤有机质主要来源于植物残余（秸秆、根茬、绿肥、堆肥），也有部分来自动物粪便和土壤中动物与微生物残骸。植物中的有机物质如纤维、木质素、蛋白质和脂肪等在土壤中腐烂分解，并丧失其原来的形态成为无定形的胶状物质——腐殖质。在腐殖化过程中，有机物质被微生物分解，放出能被植物吸收的无机营养元素，并生成相当数量的二氧化碳和少量的有机酸，最后剩下的有机质即腐殖质。它是由含有羧基及酚基的胡敏酸、富里酸等物质组成的，含有氮、硫、磷等营养元素，是相

当稳定的物质。它还能继续分解，但分解速度极慢、比腐殖化过程本身的速度要慢上千倍。腐殖质有较大的阳离子交换容量，能吸附 Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^+和 NH_4^+ 离子，以减少它们的淋失。土壤有机质是在不断生成和损耗（风蚀、冲刷、分解）的动态平衡之中。增施有机肥或施用足够的化学肥料并采用秸秆还田等办法可以起到增加土壤有机质的作用。低温和氧气不足会影响微生物的分解作用，但有利于有机质的积累。

土壤有机质往往与矿质无机胶粒结合成紧密程度不等的有机-无机复合体。它能增加土粒的团聚程度，改善土壤结构，增强保水保肥能力。

3.3. 土壤微生物与土壤中的生物反应

作物所需的无机养分，部分直接靠土壤中的可溶性无机盐类供给，但相当一部分要靠微生物对土壤有机物的矿化分解作用不断补充。土壤中95%以上的氮和硫，50%的磷在土壤有机物中，这部分养分只有被微生物分解后才能被植物吸收。

所有微生物都须利用底物以建立细胞组分，供给生活必需的能源，并在反应中起到电子受体的作用[3.2]。为满足其新陈代谢的需要，绝大部分微生物的生物反应都牵涉到生物的氧化和还原。有机或无机化合物在用作能源时要失去电子并被氧化，与此同时必然伴随着还原反应，也就是必须有电子受体来接受能源所给予的电子。氧是最常见的电子受体。在缺氧的情况下发生嫌气发酵。此时有机物只有部分被氧化，潜在的能量也只有部分被释放。嫌气发酵的最初产物通常是乳酸，后者随后被转化成醋酸、蚁酸和丁酸。这些产物以及醇类、甲烷和氢都来自碳水化合物。胺类、硫类和硫化氢则来自蛋白质。有些最终产物有时会在土壤中积累对植物产生毒害。部分氧化产物既可作为电子给体亦可作为电子受体，这就是说同一化合物中的一部分可能被氧化而另一部分被还原。

除掉好气和嫌气分解反应的最终产物不同外，反应所放出的能量也大不一样。好气分解反应释放的能量大，表示利用来合成细胞组分的效率高，底物中碳的利用率相对较高，可达20～40%。而嫌气细菌对碳的同化率只有2～5%。所以在水田中有机物的分解慢。

土壤微生物中以细菌的量为最多，每克土中含有几百万个，放线菌次之，真菌最少，每克土中只有几千到几十万个。但真菌在土中多以菌丝状态存在，虽然数量不多，但其生物总量却大大超过细菌和放线菌。

微生物的活性与土壤的湿度、透气性，pH值和温度有关。一般来说，土壤以中性到微碱性，湿度在持水量的60%左右，最适于大部分好气细菌生长。疏松土壤，通气良好，微生物数量就多，反之则少。随着土壤深度的增加，微生物的数量减少。微生物的活性随土壤温度升高而增加，夏季微生物的活性要比冬季大得多。

土壤微生物的活性可采用向土壤施加人工培养的有益微生物的办法来加以提高。这种人工培养的微生物中国称为“菌肥”，严格说来它本身不是肥料，所以日本将其列入土壤改良剂（见6. 土壤改良剂）。

3.4. 土壤的物理化学性质

3.4.1. 土壤胶体

土壤中最细微的固体颗粒（<1μm）和土壤溶液组成了土壤胶体分散体系。土壤胶体巨大的比表面积使其成为土壤性质最活跃的物质基础，对土壤其它组分和整体性质产生巨大影响。按其组成成分可分为无机胶体、有机胶体和无机-有机复合体。

土壤胶体都带有负电荷。无机胶体的负电荷来自矿物风化过程中的同晶代换作用，即硅酸盐晶格中部分高价的 Si^{4+}被低价的 Al^{3+}、Fe^{3+}、Mg^{2+}等所取代，使阴阳离子的电荷不平衡，产生永久负电荷。永久负电荷一部分被内部的非交换性阳离子如 K^+所补偿，剩余部分即为胶体表面的负电荷可以被交换性阳离子所补偿。有机胶体的负电荷则是由腐殖酸分子上的羧基和酚基质子解离所产生的。由质子解离或缔合所产生的电荷的数量或强度决定于溶液的pH值，所以这种电荷称为pH依变电荷。

3.4.2. 离子的交换和吸附

土壤中的阳离子藉库仑力被吸附在带负电荷的胶体表面。最重要的阳离子是 Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^+、Na^+、$Al(OH)^{2+}$、$Al(OH)_2^+$和 H^+。图3.2是示意图。

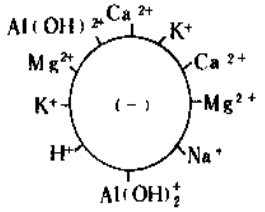


图3.2　阳离子被吸附于带负电荷的土壤胶体表面示意图

土壤胶粒表面上吸附的阳离子与溶液中未被吸附的阳离子保持着复杂的平衡。一旦土壤溶液中补充阳离子，如施用钾肥，则增加的 K^+，即逐步取代土壤胶粒上原有的阳离子，建立新的平衡。所以土壤胶粒对阳离子的吸附作用很像离子交换树脂。这种阳离子交换是符合物理化学原理并可计算的。其计算公式如下：

$$\Delta G=RT\ln\left(\frac{C}{\bar{a}}\right)=RT\ln\frac{1}{f}$$

式中　ΔG——吸附结合能；

C——阳离子的总浓度；

$\bar{a}$——阳离子的平均活度；

f——被吸附离子的活度系数。

1价离子的结合能小于2价离子，同价离子结合能随水化半径增加而减小。

$$Fe^{3+}>Al^{3+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>NH_4^+>K^+>Na^+$$

交换反应是可逆的，受质量作用定律支配。

土壤的阳离子交换容量(CEC)是单位质量土壤上能吸附的阳离子物质的量，用mol/kg来表示。它取决于土壤胶体所带负电荷的数量，受土壤的矿物学组分和有机质含量的影响。表3.4和表3.5是几种不同土壤的阳离子交换容量值，和土壤中无机和有机胶体的阳离子交换容量值。

表3.4　不同土壤的阳离子交换容量

土壤类型	密度，kg/L	阳离子交换容量	
		mol/kg	mol/L
砂　土	1.5	3	4.5
壤　土	1.5	15	22.5
粘　土	1.5	30	45.1
有机土	0.3	75	22.5

表3.5　无机和有机胶体的阳离子交换容量值

胶体物质	类　型	表面积，km^2/kg			阳离子交换容量
		内表面	外表面	总表面	mol/kg
高岭土	1∶1	0	10～20	10～20	3～15
蒙脱石	2∶1	600～800	15～50	600～800	80～120
伊利石	2∶1	0～5	90～150	90～150	15～60
蛭　石	2∶1	600～700	1～50	600～800	120～150
水铝英石		0	70～300	70～300	10～150
游离氧化铁		0	约170	约170	
腐殖质				800～900	100～300

一些胶体如高岭土，尤其是腐殖质，它们的阳离子交换容量受介质pH值的影响很大。在低pH值下，由于大部分基团的质子化作用而使阳离子交换容量降低。当施用石灰使pH值增加后，阳离子交换容量即随之增大。

土壤胶粒上的阳离子饱和度影响胶粒的性质。吸附的Ca^{2+}量高时有利于团聚体的形成。一些结构好的土壤，如黑钙土，胶体表面的70～80%为Ca^{2+}所覆盖。酸性土壤胶体表面吸附的以H^+和Al（Al^{3+}，$AlOH^{2+}$，$Al(OH)_2^+$）为主。盐渍土吸附的则主要是Na^+和Mg^{2+}。

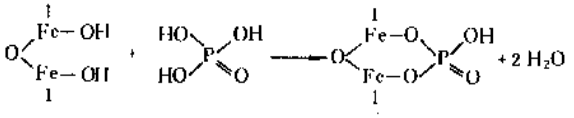
土壤中的磷、硫、硼、钼等的酸根离子均以阴离子状态存在。土壤粒子也能吸附阴离子。这种吸附发生在含水氧化铝，氧化铁和一些粘土矿物上。其吸附和固定机制可分为非专性吸附（即静电吸附），专性吸附（配位体吸附）和化学沉淀三类。

非专性吸附源于质子化的羟基上：

$$M-OH+H^+\longrightarrow M-O\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big)^+A^-$$

质子化作用取决于土壤pH值，只发生在酸性条件下，因此只能在酸性土壤中起作用。

专性反应是配位体反应，以磷酸为例：



上述专性吸附发生在磷酸盐与水化氧化铁或氧化铝之间，吸附后形成的产物非常稳定，不能被植物所吸收。磷酸根在酸性土壤中极易被吸附固定，降低了磷的有效性。

阴离子的吸附强度顺序为：磷酸根＞砷酸根＞硒酸根＞钼酸根＞硫酸根＞氯根＞氯根＞硝酸根。由于硝酸根的吸附强度小，所以在土壤中易于淋失。硼酸根和硅酸根只是在高pH时被吸附：

$$H_3BO_3+H_2O\longrightarrow B(OH)_4^-+H^+$$
$$H_2SiO_3+H_2O\longrightarrow H_3SiO_4^-+H^+$$

因此在碱性土壤中硼被土壤强烈吸附引起作物缺硼。

3.4.3.　土壤的酸碱反应

土壤的酸碱度以pH值表示。土壤溶液的pH范围为2～10.5，即氢离子活度为1×10^{-2}～3×10^{-11}mol/L。按土壤的不同pH值可划分为图3.3所示的几个等级。

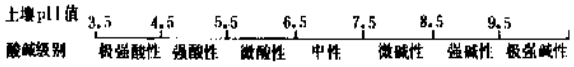


图3.3　土壤pH值和土壤酸碱反应级别

土壤中酸有许多来源。首先雨水中所带的碳酸与土

壤接触，碳酸在土壤溶液中产生的氢离子置换了被吸附的钙镁等离子，后者又被淋洗掉，形成带有大量氢离子的土壤胶粒。另外，长期施用硫酸铵、氯化钾等生理酸性肥料，由于阳离子被植物吸收，剩下的阴离子与钙离子共同被淋洗掉也能产生氢离子过剩。长期施用人粪尿，由于尿中含有食盐，钠离子能置换胶体上的钙离子使其溶脱，同样能使土壤呈酸性。

当pH值小于5时细菌生长受阻，影响有机物的分解。当pH值小于4时引起可溶性铝和Mn^{2+}的增多，也要影响植物的生长，其中对植物根系最有害的是$AlOH^{2+}$。

土壤溶液中存在的碱式盐是土壤碱的主要来源。土壤中碱式盐以碳酸盐为主，如Na_2CO_3、$NaHCO_3$、$CaHCO_3$、$CaCO_3$等。含$CaCO_3$的土壤pH值在7～8.5之间，但含Na_2CO_3的土壤pH值可高达9～10以上。

土壤酸度可分为实际酸度和潜在酸度，前者是指土壤溶液中的氢离子浓度，后者则除土壤溶液中的氢离子浓度之外还要加上被吸附的氢离子和铝离子。实际酸度可用氢离子电极测定，潜在酸度则需用碱滴定。滴定中铝离子消耗碱是按下述反应进行的：

$$Al^{3+}+OH^- \longrightarrow Al(OH)^{2+}$$
$$Al(OH)^{2+}+OH^- \longrightarrow Al(OH)_2^+$$
$$Al(OH)_2^+ + OH^- \longrightarrow Al(OH)_3$$

富铝土壤和阳离子交换容量高的土壤潜在酸度高，这类土壤对氢离子的缓冲能力强。

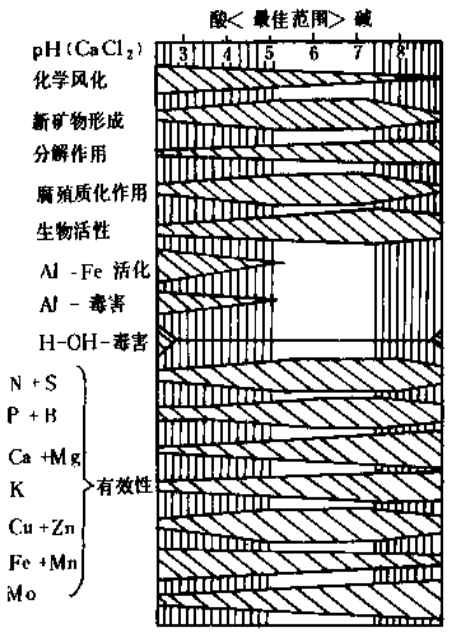


图3.4　土壤pH与土壤过程和养分有效性的关系

土壤中存在多种缓冲系统，如碳酸盐按下式起缓冲作用。

$$CaCO_3+2H^+ \longrightarrow Ca^{2+}+H_2O+CO_2$$

根系和微生物呼吸所释放的CO_2能与$CaCO_3$起作用产生缓冲作用：

$$CaCO_3+CO_2+H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$
$$Ca(HCO_3)_2+H^+ \longrightarrow Ca^{2+}+H_2O+CO_2$$

铝和铁的水化氧化物也能起缓冲作用，如：

$$Al(OH)_3+H^+ \longrightarrow Al(OH)_2^+ + H_2O$$

低pH值土壤的缓冲能力是由H^+交换Ca^{2+}或其它阳离子而起作用。

土壤pH值与许多营养元素的溶解度和有效性有着极大的关系（见图3.4）。

pH值低的土壤可施用石灰加以改善。石灰施用量要依据土壤的pH值和缓冲能力来定，pH值低和缓冲能力大的要多用。石灰不仅可以中和土壤而且能降低铝离子浓度，避免铝离子对植物根系的毒害。

3.4.4. 土壤的氧化还原反应

土壤的氧化还原反应是影响土壤中养分有效性和有毒物质积累的重要因素之一。铁、锰、硫、氮、氧和各种有机物质是土壤中主要的氧化还原物质，这些元素的转化易受通气条件的影响。

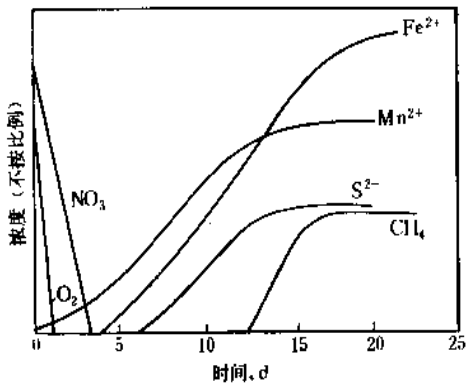


图3.5　几种氧化还原系统在水稻淹水后的顺序还原情况，如在氧和硝酸根消失后，依次出现锰、铁、硫和碳的还原

从图3.5可以看出，淹水开始后氧在几小时内，NO_3^-在几天内就被消耗掉。当氧和NO_3^-还存在时Fe^{3+}不会还原成Fe^{2+}，SO_4^{2-}不会还原成S^{2-}，CO_2也不会还原成CH_4。上述还原反应都是在嫌气细菌的作用下进行的。氧

化还原电位是水田嫌气细菌活动情况的最好指标。

水田的氧化还原电位维持在适中位置，对稻田生长有利。高铁含量的土壤中铁能起到缓冲作用，使其不致降得过低以致 SO_4^{2-} 开始被还原成 H_2S。H_2S 与铁形成 FeS 沉淀，如含铁量过低，则 H_2S 将侵害稻根造成损失。

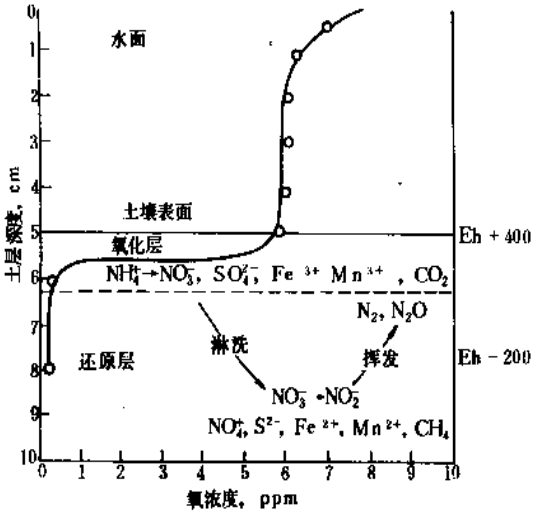


图 3.6　水田中不同深度的氧浓度
Eh—氧化还原电位

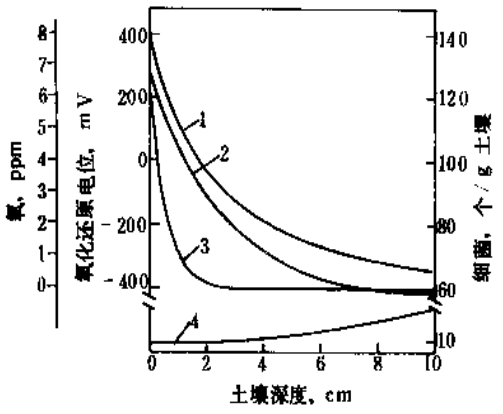


图 3.7　水田中不同土层的好气性和嫌气性细菌、氧浓度、氧化还原电位的分布
1—氧化还原电位曲线；2—好气细菌（$\times 10^6$）；3—氧浓度；4—嫌气细菌（$\times 10^6$）

如将水田进行剖析可发现并非整个断面都处于同一氧化还原电位。水田淹水后水田上面的水中含有溶解氧，可通过水、土界面向土层扩散，所以土壤顶部的 1～2mm 内还是处于氧化层，这层土的颜色是红的，铁还处于氧化态，再往下则是还原层，土的颜色变得很深。在氧化层好气细菌在进行生物活动，其作用与旱田相似，而在还原层则活跃的是嫌气细菌。在氧化层氧化态离子 NO_3^-，Mn^{4+}，Fe^{3+}，SO_4^{2-} 为稳定态；而在还原层，则还原态离子 NH_4^+，Mn^{2+}，Fe^{2+}，S^{2-} 是稳定态。图 3.6 为水田中不同深度的氧浓度曲线。

水田不同土层深度的氧化还原电位、氧浓度和好气与嫌气细菌的数量见图 3.7。

3.5.　土壤湿度

植物需要水分用于新陈代谢和保持细胞的膨压。水分由根系吸收被运往地上部分再由叶面将水分散失在大气中。这就称为蒸腾作用。叶面的蒸腾作用推动着土壤溶液向植物根部流动，将养分也随之被带到根部。因此，土壤水分对植物营养来说起到两个作用，一是土壤养分的输送，二是使被吸收的养分在植物体内能获得充分利用。

植物遇到较长时间的干旱，要靠土壤中贮存的水分来缓解。土壤的孔隙和孔洞具有贮存水分的能力。贮存的水分藉土壤的吸附力和毛细管力来克服重力。由于这种吸持水分的力与重力相反，叫做负压力，其强度用 Pa 表示，称作土壤水势。水分被吸持的能力强则土壤水势越低。土壤水势范围在 0～－1GPa，但一般以－10～－1500KPa居多。

土壤中不受重力影响而被结持在毛细管孔隙中的水分量称为田间持水量。并不是所有这些田间持水均能被植物所吸收，其中一部分被土壤粘粒强烈吸附不能被根系吸收。对大部分植物来说，这部分不能被吸收的水分，其水势为＜－1500kPa。植物在这样低的水势下将萎蔫。土壤中对植物无效的部分水分称为死水。植物发生萎蔫时的水分含量称为萎蔫点。田间持水量与死水量之差值称为土壤有效持水量。一般把田间持水量作为土壤适应湿度的上限。

土壤有效持水量因土壤类别而异，壤土的有效持水量最高。也与耕作有关，如同一土壤，其有效持水量在土层翻松后有所增大。植物根系在土体中的分布深度也影响土壤的有效持水量。

在有植被覆盖下的土壤水分损失，乃是由土壤表面的水分蒸发和植物叶面的水分蒸腾。对生长植物而言，蒸发是非生产性的，蒸腾是生产性的。两者的关系随植物营养条件而异，见表 3.6。

土壤湿度与土壤通气性密切有关，如湿度过大，土壤水分超过田间持水量甚至达到饱和持水量，则气体空隙大部分或全部被水充满形成还原态，使植物根系的呼吸受阻而受害。

表 3.6　氮肥用量与大麦产量、水分蒸发量蒸腾量的关系

氮肥用量 kg/hm²	大麦籽产量 t/hm²	水分蒸腾量 L/m²	水分蒸发量 L/m²
30	1.02	85	235
125	1.65	121	278
225	2.69	217	212

土壤的湿度大则土壤的热容量大，而土壤温度升降的幅度小。

3.6.　土壤温度

土壤温度除对植物生长有密切关系外，也影响对土壤微生物的活动，从而影响肥料的有效利用。以硝化菌为例。硝化菌能将 NH_4^+ 氧化为 NO_3^-。NH_4^+ 能被土壤胶体所吸附，而 NO_2^- 则不能。NO_3^- 通过如下两种途径无效地耗掉：被水淋失和被还原成 N_2 或 N_2O 而挥发掉。硝化菌的活动强度随土壤温度的升高而增大。以 25℃时的硝化速度和滞后时间为 100，则不同温度下的相对硝化速度和滞后时间如表 3.7 所示[3.3]。

25℃时硝化速度为 0.7～130ppm/d（与土壤硝化细菌的活跃程度有关）。在硝化细菌很活跃的土壤中即使在 5℃时硝化速度也可达到 1.6gN/(m²·d)。只有在硝化细菌活动很小的土壤中，在冰点附近由于硝化速度慢和滞后时间长才能使硝化引起的损失降至很小。使用硝化抑制剂可以减少硝化所引起的损失。

美国的中部和北部玉米带有在秋季施液氨的习惯，由于深秋和冬季的土壤温度接近于冰点，所以氮的损失不大。液氨一般施在地面下 15～25cm，该处的土壤温度也较地面为低。

表 3.7　不同温度下的相对硝化速度和滞后时间

温度，℃	25	20	15	10	5	0
硝化速度	100	80	50	20	10	1
滞后时间	100	200	250	400	700	800

3.7.　土壤养分的存在形态及其平衡

(1) 土壤养分的存在形态　植物主要以离子形态从土壤中吸收所需的养分。这些养分在自然土壤中来自岩石、矿物的风化作用和有机物质的矿质化过程，在耕作土壤可通过施肥、施石灰等措施加以补充。

在土壤中养分存在的形态有矿物态，有机态、吸附态、水溶态，如图 3.8 所示。土壤中大多数养分是以矿物态和有机态存在，以吸附态和水溶态存在的养分仅约 2%左右。土壤溶液中养分的大致浓度范围：NO_3^-、SO_4^{2-}、Ca^{2+}、Mg^{2+} 为 200～10mg/kg，K^+ 为 10～5mg/kg，P＜1mg/kg，微量元素（不包括 Cl^-）＜0.1mg/kg，吸附态/水溶态养分之比在 1～10 之间变化。

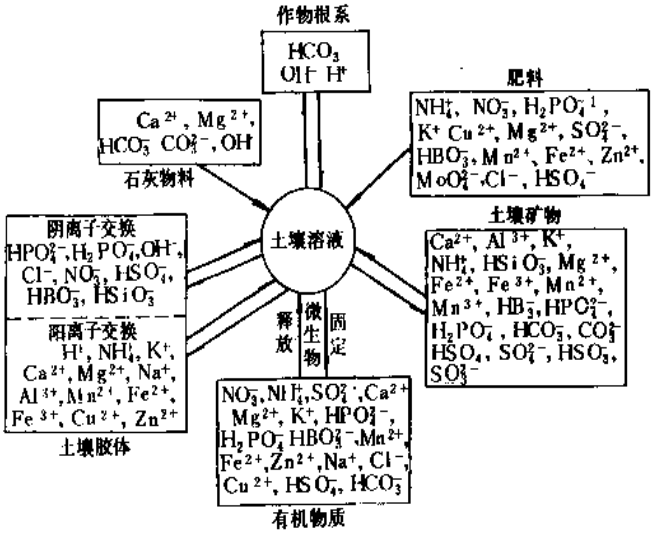


图 3.8　土壤溶液中常见离子的来源和途径

(2) 土壤养分的有效性及供给机制　在生长期内能够被植物根系吸收的养分为土壤的有效养分。它通常仅占养分总量的极少部分。养分有效性 除了受植物本身的因素影响外，主要取决于养分的活化作用和固定作用的效果。前者包括岩石、矿物的风化作用和有机质的矿质化作用，以及吸附态离子的交换作用，后者通过少量的吸附作用，化学固定和生物固定等过程。

土壤中养分有效性的大小依次为：水溶态>交换态>缓效态>贮藏态。土壤中的养分就在四者之间进行分配，达到一种动态平衡（见图 3.9）。因此，一定时间内对植物有效的某一养分总量，并不仅局限于某一时间内土壤溶液所含的数量，它取决于：a. 每一个状态的贮存库中的数量；b. 各库之间达到平衡的速度（或难易）；c. 在土壤溶液中的转移速率。

土壤养分离子一般通过三个途径到达根系表面：a. 根系接触截获交换性养分；b. 土壤溶液中的扩散；c. 质流。根最多与3%土壤有效养分接触，截获1%或更少的养分。绝大多数的磷和钾、部分氮通过扩散向植物供应[3.4]。一般养分离子扩散的运动速度很慢。在根圈中扩散距离很短，氮约为 1cm，钾 0.2cm，磷 0.02cm。

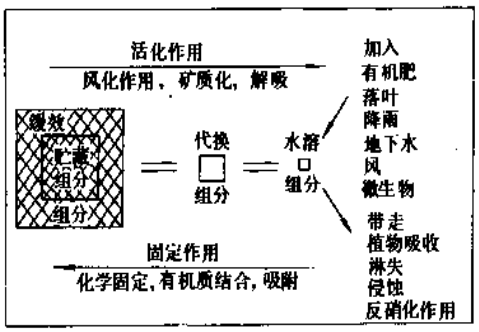


图 3.9　土壤养分有效性及其影响因素

(3) 土壤养分的平衡　为了保持土壤中有效的养分必须给土壤补充损失的养分量。土壤中有效养分可能因植物的收获、淋洗和挥发等因素引起损失，而施肥、土壤风化、雨水、微生物固氮等因素则可使土壤获得有效养分。对大多数土壤，风化作用足以提供需要量小的微量元素养分，如铁、锰、铜、锌、钼和硼等。幼年土壤因富含原生矿物还可能经风化提供相当数量的镁、钾和磷酸盐。因此在植物产量较低时，由风化作用提供的养分更为重要。植物需要的硫在一定程度上由大气中的 SO_2 提供。

植物吸收的养分量主要取决于产量水平和植物的不同器官。粗略计算可选用表 3.8 所列数据。

在收获植物的条件下，养分随植物收获而损失，如仅收获谷粒，茎秆存留田间则损失的养分少。

表 3.8　植物吸收的养分量

收获植物器官	物质所含养分量，kg/t		
	N	P	K
谷类植物：谷粒	20～25	4	5
植物：茎秆物质	15～30	2～4	15～30

淋洗可引起养分的大量损失，实际损失量因气候、风化条件和土壤性质而异。如在中欧地区年约 700mm 降雨量的条件下，约 25～50% 的雨量穿过土壤剖面下渗到 1m 以下，溶在其中的养分随之损失。一般来说，土壤中粘粒含量高，淋失的养分少；耕作过的土壤，淋失量高；常年覆盖的草地，淋失量小。磷酸盐难以被淋失，氮、钾、钙和镁的淋失量大。

只有氮能以 NH_3、N_2、NO_2 等形态而挥发损失。石灰性土壤水田施用尿素态氮肥 75～150kg/hm² 条件下，以 NH_3 形态挥发损失的氮可达到 25～40%。

3.8.　土壤中养分的行为

3.8.1.　氮的行为

土壤中氮素绝大多数为有机态，土壤氮含量和有机质含量呈正比。中国东北黑土中含量最高，由东向西，按黑土—黑钙土—栗钙土、棕钙土—灰钙土的顺序下降；由北向南，依暗棕壤、白浆土—棕壤—褐土—黄棕壤顺序降低；从黄棕壤再向南至红壤、砖红壤，氮含量又有所升高。耕作土壤中含氮以西北干旱区、黄淮海区和黄土高原地区最低，其次是华南、西南和青藏地区，以东北地区最高。从整体看，中国土壤的有机质和氮含量普遍偏低。

土壤中无机态氮主要是 NO_3^- 和 NH_4^+，都是能被植物吸收的速效养分，也极易被微生物同化吸收。通过微生物吸收而引起的生物固定量可占氮肥施用量的 14～40%。当有机体一旦死亡，就同其它有机氮一样可再度转化为无机氮。土壤中氮素的转化和循环见图 3.10。

一般将土壤有机氮区分为分解性不同的三个部分：水溶态（不稳定有机氮）、水解态（易分解有机氮）和非水解态(稳定有机氮)。前两种有机氮能矿化为无机态氮，被植物所吸收利用，特别是土壤微生物的生物量氮，虽然仅占土壤全氮的 2～4%左右，但对植物氮素营养和土壤氮转化具有重要意义。非水解性的稳定有机氮主要是在腐殖质中，不易矿化。在许多土壤中这一部分有机氮比例最大（可高达全氮的 80～90%）。腐殖质对土壤结构形成的重要性远远大于其分解释放出养分的意义[3.6]。

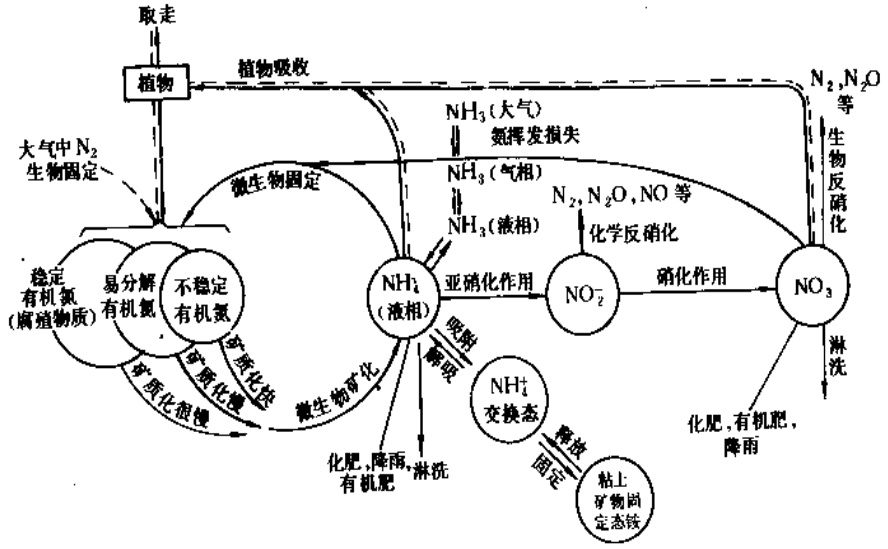


图 3.10　土壤中氮的转化与循环

3.8.2.　磷的行为

土壤中含磷量主要取决于土壤母质和土壤发育程度。中国土壤中全磷量最多在 0.017～0.11%P，大体上有从南到北，从东向西逐渐增加的趋势。南岭以南的丘陵和平原区的砖红壤中最低（0.03～0.06%）。但全磷量并不能作为土壤供磷水平指标。土壤速效磷含量主要决定于耕作和施肥情况。中国北方土壤速效磷含量低于南方。南方缺磷耕地约为 60%，而长江以北 80%耕地，特别是黄淮海地区 90%耕地严重缺磷。

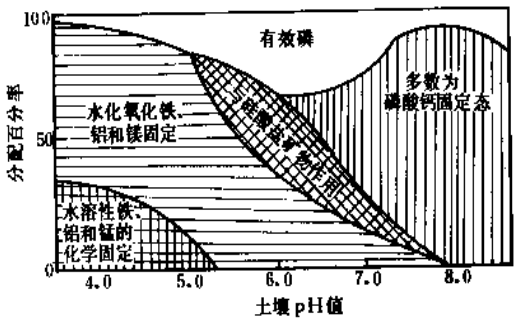


图 3.11　不同土壤 pH 值条件下磷酸盐存在形式

土壤磷分无机态和有机态两大类。无机态磷又可分为三种。

（1）水溶性磷，为碱金属磷酸盐，碱土金属的低价磷酸盐。正磷酸是多元酸，解离 1 个 H^+，即形成 $H_2PO_4^-$，解离 2 个 H^+，即形成 HPO_4^{2-}。磷酸的三个解离反应与土壤 pH 值有关。

$$pH=2.1\quad H_3PO_4+OH^- \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_2O$$

在所有酸性溶液中主要是以 $H_2PO_4^-$ 存在，微碱性溶液中（pH>7.22）开始解离为 HPO_4^{2-}，而 PO_4^{3-} 仅在强碱性溶液中（pH>12.5）出现。

（2）吸附态磷。粘粒矿物，铁、铝氧化物和其有机络合物对磷酸盐的表面吸附形态。在大多数情况下，有机磷先在微生物、土壤酶特别是磷酸酯酶的作用下进行矿化，水解为无机磷，再被作物吸收利用。

土壤对磷的固定量相当高，其固定和释放的程度受粘土矿物的种类和数量，铁、铝、钙、镁的数量和活性，土壤 pH 值和氧化还原状况、水分和湿度等因素的影响。土壤中磷素的转化和循环如图 3.12。

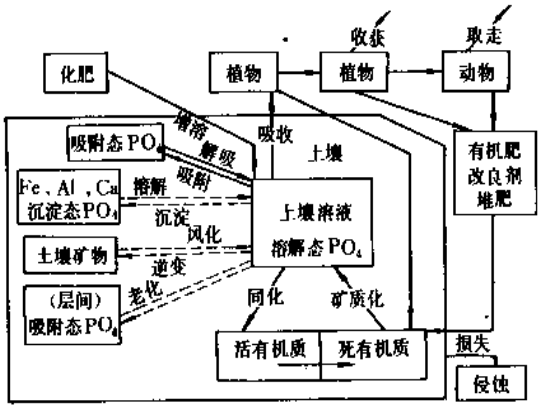


图 3.12　土壤中磷素的转化和循环

速效性磷肥放入土壤后，实际上并不是以原有的磷酸盐形态存在于土壤之中，而是随着土壤性质和组成的不同而发生物理和化学反应，转化为另一些新的磷酸盐

形态。植物在生长过程中吸收的肥料磷大部分是这些新形成的产物，而不是原来的磷肥。这种磷素在土壤的行为不仅指导合理施用磷肥，而且也指导施用什么样的磷肥品种[3.7]。

钙镁磷肥的有效磷属枸溶性，在严重缺磷的石灰性土壤上，钙镁磷肥的肥效虽低于过磷酸钙，但其后效却比过磷酸钙高，证明钙镁磷肥的有效磷在石灰性土壤中有一定的积累，水溶性磷在酸性土壤中极易被固定，其效果并不比枸溶性磷好。

(3) 矿物态磷。主要是钙、铁和铝磷酸盐类矿物。磷酸盐在土壤中存在的形式见图 3.13。

有机磷约占土壤全磷的 15～80%。主要是肌醇磷酸、磷酯、核酸、核苷酸和蔗糖磷酸酯等亚磷酸的一元或二元磷酸酯。有机磷的 5～10%存在于土壤生物量中。

3.8.3. 钾的行为

土壤钾的 90～98%存在于原生或次生含钾矿物之中。因此土壤的钾含量与母质的矿物学组成、风化及成土条件有着直接关系。中国土壤含钾量有从南到北递增的趋势。缺钾土壤主要分布在长江以南地区。以华南砖红壤、赤红壤钾含量最低（<0.5%）。赣、浙、湘、鄂一带的低丘红色土壤及川、黔、滇、桂一带的山地黄壤和石灰岩发育的红色土壤次之（1%左右）；西北、华北、东北黄土母质地区旱地土壤和珠江三角洲、湘江、赣江及长江中下游的冲积或沉积母质上发育的水稻土中钾含量较丰富（>1%）。

土壤中的钾有四种形态。

(1) 水溶性钾。以 K^+ 离子存在于土壤溶液中，最易为植物吸收，也易遭受淋溶。

(2) 交换性钾。与水溶性钾处于吸附-解吸的动态转化过程之中。

上述两种形态钾称为速效性钾，约占土壤全钾的 1.5%以下（0.1～0.2%）。

(3) 固定态钾。为伊利石等层状粘粒矿物晶格陷穴中或层间结构内的钾。

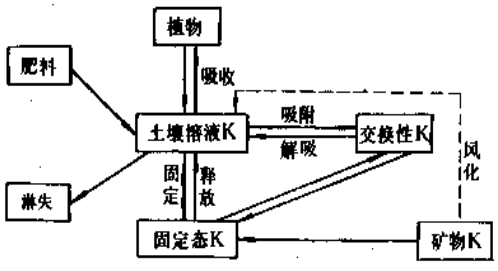


图 3.13　土壤中钾素的转化与循环

(4) 原生矿物中钾。如钾长石、白云母、黑云母和钾微斜长石等。黑云母比较容易风化，黑云母中的钾和固定态钾都是缓效性钾，约占土壤全钾量的 1～10%。白云母和其它矿物中钾为无效钾，约占土壤全钾的 90%以上。土壤中钾素的转化与循环如图 3.13[3.8]所示。

3.8.4. 硫、钙、镁的行为

土壤含硫量一般和磷相近，在温带矿质土壤中约为 0.01～0.20%。土壤中硫的 90～95%以上为有机态。有机硫可分为还原性硫（约占有机硫 50%）、碳键合硫（C—S）和惰性硫（30～40%）三大类[3.9]。土壤溶液中硫酸盐（在 25～100mg/L 范围）和交换态 SO_4^{2-} 为有效态硫，一般占土壤全硫的 10%左右。在排水良好、质地轻松而降雨丰富的土壤中，硫的淋失相当可观（100mm 水可带走 6～8kgS/hm^2[3.9]。土壤中有机硫在微生物和硫酸酯酶的作用下，进行矿质化。土壤中硫的转化和循环见图 3.14。

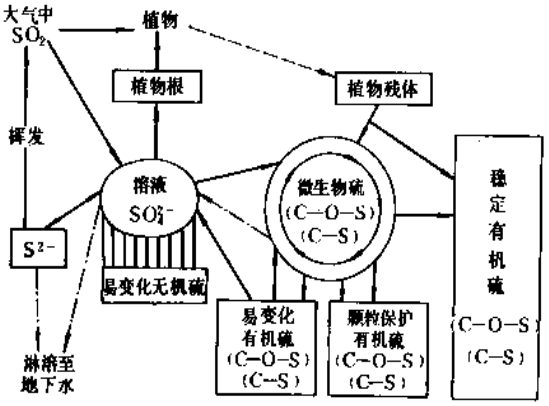


图 3.14　土壤中硫素的转化和循环

交换性钙、镁在一般土壤中约占阳离子交换容量的 65～85%或更高。土壤溶液中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 浓度在 2×10^{-4}～1.4×10^{-2}mol/L 范围内。交换性 Ca^{2+}、Mg^{2+} 与溶液中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 处于动态平衡之中。溶液中的和交换态的 Ca^{2+}/Mg^{2+} 比例在 5∶1～10∶1 之间变化。土壤中钙、镁极易淋失。CO_2 浓度、硝化作用，施用生理酸性肥料、酸雨等都会加剧 Ca^{2+}、Mg^{2+} 的淋溶损失。据估计，温带土壤中钙的流失量达 200～300kg/(hm^2·a)。

3.8.5. 微量元素的行为

植物必需的微量元素有铁、锰、铜、锌、钼、硼和氯。土壤溶液中微量元素以离子形态和可溶性螯合物态供植物吸收。土壤中微量元素的转化和循环见图 3.15[3.10]。

(1) 硼　中国土壤中硼含量为 0～500mg/kg，平均为 64mg/kg。中国土壤含硼由北向南、由西向东逐渐下降，尤其是东南部多为低硼和缺硼土壤区。土壤溶液中

硼主要是以 H_3BO_3 和 $B(OH)_4^-$ 水合离子态存在，一般小于全硼的 5%。有机质的分解产物可和硼结合成络合物。土壤中硼的转化和循环见图 3.16[3.11]。

(2) 锰　土壤中锰的含量虽然很高，但多以植物不能吸收的高价氧化锰形态存在。水溶态、交换态、易还原态、矿物态和有机态的锰处于相互转化之中（见图 3.17）[3.12]。在 pH<5 时，交换性锰为主要形态。而在较高 pH 土壤中，以有机结合态和铁氧化物结合态为主。pH 值从 9 到 14，pH 值每下降 1 个单位，Mn^{2+} 含量就增加 100 倍。因此，植物缺锰症是在碱性土壤、石灰性土壤上。而锰毒害是发生在酸性土壤上。由此可见，土壤 pH 值、通气状况和含水量，微生物的活性，有机质等都是影响锰有效性的主要因素[3.13]。

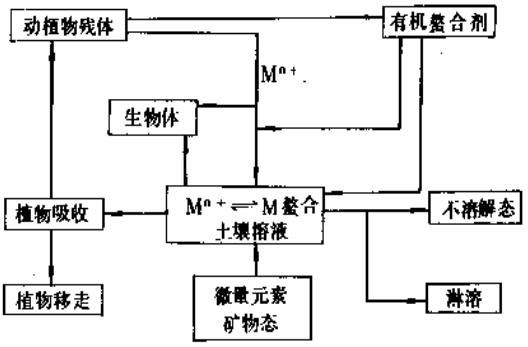


图 3.15　土壤中微量元素转化和循环

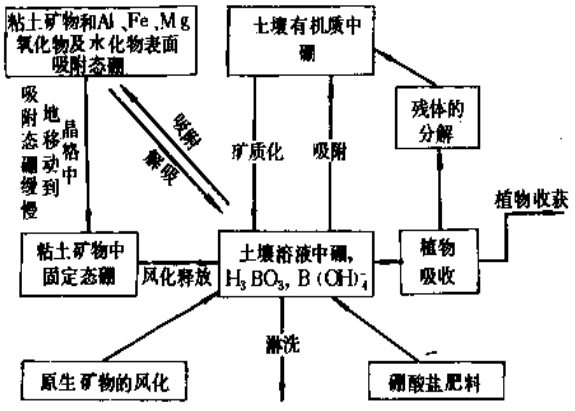


图 3.16　土壤中硼的转化和循环

(3) 锌　土壤中锌按其对植物有效性的大小，可划分为水溶态，交换态，粘土矿物、碳酸盐、氧化物矿物表面和有机质的吸附态，有机复合态以及矿物态五种形态。土壤溶液中锌的浓度很低。在 pH<7.7 时，主要为 Zn^{2+}；pH>7.7 时主要为 $Zn(OH)^+$。在 pH5～7 范围内，pH 值每上升 1 个单位，Zn^{2+} 减少 30 倍。pH>9.1 时，形成 $Zn(OH)_2$；pH>10 主要为 $Zn(OH)_4^{2-}$。发生植物缺锌的土壤其 pH 值多在 6.0～8.0 之间，即碳酸盐土壤中。土壤可溶性锌平均 60%存在于可溶性有机络合物中，锌主要与氨基酸、有机酸以及富里酸结合。

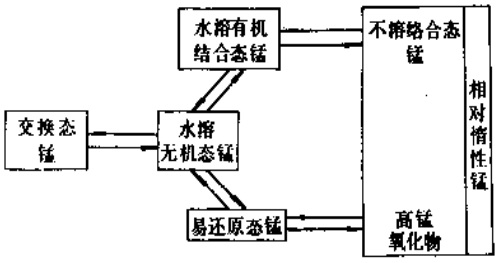


图 3.17　土壤中锰的转化和循环

(4) 铜　土壤中全铜含量约为 3～300mg/kg，绝大部分是以矿物态存在于原生和次生矿物的晶格内。土壤中的铜几乎都是 2 价（Cu^{2+}）。土壤溶液中铜的浓度为 1×10^{-8}～60×10^{-8}mol/L，且 98%以上是与有机质络合。土壤中铜的吸附随 pH 值升高而增加，所以溶液中铜含量随 pH 值升高而降低。土壤中碳酸盐和氧化物的存在不会限制铜的有效性。缺铜症常发生在固定铜能力很强的腐殖质含量较高的土壤上[3.14]。

(5) 钼　土壤中钼主要是以 MoO_4^{2-} 存在，它在土壤中的行为与磷酸盐、硫酸盐相似。钼的吸附量随 pH 值上升而减少。土壤中全钼含量约为 0.1～6.0mg/kg（平均约为 2.0mg/kg）。有效态钼约为 0.2mg/kg。溶液中钼浓度为 2×10^{-8}～8×10^{-6}mol/L。钼也以非交换态而存在于许多矿物结构中。在低 pH 值、含铁结构的土壤中，钼被强烈固定，可能发生缺钼症。

(6) 铁　土壤中铁含量很高。铁的绝大部分存在于各种矿物之中，而可溶性铁含量很低。铁的有效性深受

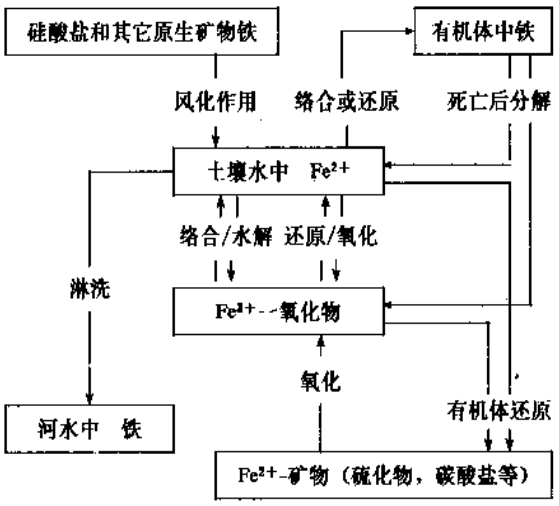


图 3.18　土壤中铁的转化和循环

土壤pH值和氧化还原电位的影响，Fe^{3+}的活性随pH值增加而下降。在较高pH值情况下，pH值每上升一个单位，溶液中铁的活性减少1000倍。可溶性铁在pH值为6.5～8.0达到最低值[3.15]。因此，大多数的植物缺铁症多发生在碱性或石灰性土壤上。铁极易发生氧化还原反应。土壤渍水使Fe^{3+}还原为Fe^{2+}，溶解度增加。铁容易形成有机络合物或螯合物，有利于铁的活化、迁移和吸收。土壤中铁的转化和循环见图3.18[3.15]。

4. 无机肥料

无机肥料是由无机物质组成的肥料，绝大多数是化肥，又称矿物肥料。

4.1. 单元肥料

单元肥料又称单一肥料、单质肥料，是指氮、磷、钾三种养分中，仅具有一种养分标明量的氮肥、磷肥或钾肥的通称。主要品种名称、主要组分和标明有效成分含量列于表4.1。

(1) 氮肥 氮肥产品除液氨外，多数是由氨加工的产品。20世纪以来，开始是硫酸铵、随后是硝酸铵，现在尿素成为主要氮肥品种。碳酸氢铵是中国独特的氮肥品种。碳酸氢铵易溶于水、易被土壤吸附，直接被农作物吸收，不需转化过程。等氮量碳酸氢铵与尿素、硫酸铵、硝酸铵在深施情况下，其利用率相当，长期施用不影响土质。其缺点是易吸潮、易分解挥发、易结块，含氮量较低。同时中国发展联合制碱工艺，因此联产的氯化铵近年增长较快。从1988年开始为期3年的含氯化肥的田间试验，肯定了氯化铵的肥效，并查清了氯根的硝化抑制作用和安全施用氯化铵的要点[4.1]。

(2) 磷肥 多数磷肥是商品磷矿石的加工产品。最早的磷肥是过磷酸钙，现已逐渐被高浓度和复混肥料所取代。

过磷酸钙和钙镁磷肥是目前中国最主要的两个磷肥品种。前者是酸法加工的水溶性磷肥，适用于中国多数土壤和作物，施用后有较好的效果；后者是热法加工的枸溶性磷肥，它在中国南方广大酸性土壤上表现出良好的农业增产效果。据报道，在中性土壤上使用效果也不错[4.2]。

(3) 钾肥 钾肥主要是用天然钾盐矿经富集精制制得的氯化钾，占世界钾肥产量的90%以上。其次是硫酸钾和无水钾镁矾，占8～10%。少量是水泥生产中回收的窑灰钾肥。

世界钾盐矿资源丰富，主要钾肥生产国是前苏联、加拿大、美国、德国、约旦和以色列等。中国利用青海察尔汗盐湖的晶间卤水加工生产氯化钾。

表4.1 单元肥料一览表

品种名称	主要组分	有效成分含量,%(重量)	说明
氮肥 硝酸钙 [13477-34-4]		15.5%N[$Ca(NO_3)_2$] NH_4—N最高1.5%	速效,施用于某些特种植物和追肥
硝酸钠 [7631-99-4]		16%N($NaNO_3$)	速效,主要施用于某些特种植物和追肥
智利硝石	硝酸钠	≥15%N($NaNO_3$)	速效,用于特殊植物或追肥
硝酸铵 [6484-52-2]	可含有添加剂,如石灰石粉、硫酸钙、白云石、硫酸镁、水镁石	34%N(NH_4NO_3)	速效,用于各种植物贮存时要采取防爆等措施 GB2945—89(中国国家标准,下同)
硝酸铵钙 [CAN]	可含有添加剂如石灰石粉、硫酸钙、白云石、硫酸镁、水镁石	26～28%N≥2%$Ca(NO_3)_2$ 添加剂为石灰石粉或白云石粉	速效,适用于缺钙的所有土壤和植物
硝硫酸铵 (ASN)		26%N($NH_4NO_3^+$ $(NH_4)_2SO_4$)≥5%NO_3N	速效,适用于各种土壤和植物
硝酸铵镁	硝酸铵与镁的化合物(白云石、碳酸镁或硫酸镁)	20%N(NH_4NO_3)≥6% NO_3N 5% MgO	适用于需镁的植物和土壤

续表

品种名称	主 要 组 分	有效成分含量,%（重量）	说　　明
硫酸铵 [7783-20-2]	通常是副产物	21%N（$(NH_4)_2SO_4$）	适用于石灰质土壤和高沉积地区 GB535—83
氯化铵 [7783-20-2]	通常与纯碱联产	≥25%N（NH_4Cl），NaCl≤2.5% ≥24%N（NH_4Cl），Na≤1.3%	适用于水稻，中国、日本、印度和东南亚各国使用，不用于忌氯化物 GB2946—82，ZBG21008—90
尿　素 [57-13-6]		4.6%N（$Co(NH_4)_2$）缩二脲≤1.2%	最适合于施石灰土壤，水量充分的温、热带，也适用于施叶面肥 GB2440—81
氰氨化钙 [156-62-7]		20～22%N 氰氨态N≥总N的75%； 40%CaO	慢效，特殊用
碳酸氢铵		16.8～17.0%N	只有中国大量生产和施用 GB3559—83
液体无水氨 （液氨）		≥82.4%N（NH_3） 残留物≤0.4%	有压液体肥料，直接作基肥 GB536—88
磷肥 钢渣磷肥 （托马斯磷肥）	炼钢副产（含磷铁为原料），钙硅磷酸盐	≥13%P_2O_5，指能溶于矿物酸的P_2O_5， ≥75%溶于2%枸橼酸	含有约45%的CaO适用于酸性土壤
过磷酸钙	硫酸分解磷矿粉，含磷酸一钙和硫酸钙	12～21%P_2O_5，指能溶于中性枸橼铵溶液；其中93%可溶于水	适用于所有土壤 ZBG21003—87
重过磷酸钙	磷酸分解磷矿粉，含磷酸一钙	44～46%P_2O_5，指能溶于中性枸橼酸铵溶液，其中93%可溶于水	适用于所有土壤 HG2219—91
部分酸化磷矿	用硫酸或磷酸部分酸化的磷矿粉；含磷酸一钙，磷酸三钙和硫酸钙	≥20%P_2O_5，溶于矿物酸 其中40%溶于水	适用于酸性土壤 （pH<7）
磷矿粉肥	软磷矿粉，含磷酸三钙和碳酸钙等	≥25%P_2O_5，溶于矿物酸，其中55%溶于2%甲酸中	适用于酸性土壤
磷酸二钙 [7789-77-7]	磷酸氢钙；沉淀磷酸钙；磷酸二钙二水合物 （$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$）	≥38%P_2O_5，溶于碱性枸橼酸铵溶液 我国肥料级18～30%P_2O_5	适用于所有土壤 HG1—792—75
热法磷肥 （熔融）	磷矿粉与碱金属化合物及二氧化硅加热；碱金属磷酸钙和硅酸钙	≥25%P_2O_5，溶于碱性枸橼酸铵溶液	适合于所有土壤
钙镁磷肥 （熔融）	磷矿与含镁矿物和硅矿物共熔，玻璃态物质	≥14%P_2O_5，溶于2%枸橼酸溶液	适用于酸性和部分中性土壤 日本、中国使用 ZBG21004—87
磷酸铝钙	磷酸铝矿热处理并磨细无定型磷酸铝钙	≥30%P_2O_5，溶于矿物酸，其中75%溶于碱性枸橼酸铵溶液	适用于所有土壤

续表

品种名称	主 要 组 分	有效成分含量,%（重量）	说　　明
钾肥 钾矿	原钾矿	≥10%K_2O，≥5%MgO，含钠	用于需要钠和镁的土壤和植物，特别是饲牛的牧草
富集钾矿	富集的原钾矿与氯化钾混合	≥18%K_2O	适用于所有土壤，但忌氯植物不宜施用
氯化钾 [7447-40-7]	富集的钾矿	≥37%K_2O （可高至60%K_2O）	适用于忌氯作物外的所有植物 GB6549—86
含镁氯化钾	富集的钾矿加镁盐	≥37%K_2O，≥5%MgO	适用于缺镁土壤和忌氯植物外的所有植物
硫酸钾 [7778-80-5]		≥47%K_2O≤3%Cl ≥33～50%K_2O，≤1.5～2.5%Cl	适用于所有植物 ZBG21006—89
含镁硫酸钾	钾盐矿，也可能是加镁盐；硫酸钾和硫酸镁	≥22%K_2O，≥8%MgO，≤3%Cl	适用于缺镁土壤和所有植物

4.2. 多元肥料

多元肥料又称复混肥料（见复混肥料）。

4.3. 钙、镁、硫肥料

具有钙、镁、硫中一种或几种标明量以提供植物养分为其主要功能的物料。

（1）石灰　施用石灰的主要目的是调节土壤的pH值（见6. 土壤改良剂），仅在极个别情况下对缺钙土壤或植物提供钙素养分。大量施石灰质物料以提高土壤pH值，称为土壤改良施石灰。大量施用化肥特别是氮肥，使土壤酸度增加，为保持土壤原来的pH值施石灰，称为维持性施石灰。美国和西欧国家对土壤维持性施石灰非常普遍。

石灰的主要原料是石灰石［1317-65-3］和白云石［17069-72-6］天然矿物，磨细后可直接施用，与土壤的反应比较缓慢，适用于轻质土壤；石灰石经900～1400℃煅烧得到生石灰与土壤反应快，适用于粘土土壤。

用白云石制得的石灰肥料含有不少于15%MgO或$MgCO_3$的产品称为镁石灰。其含镁量取决于白云石的成分，最高$MgCO_3$含量可达40%。

除上述外，还有含石灰物质的工业副产物或废物，如钢铁工业中的熔渣石灰，含磷熔渣石灰、电石制乙炔的电石渣和制糖工业中精制糖蜜的副产石灰渣等，都可以作为石灰施用。

（2）镁肥　常用的镁肥有：水镁石$MgSO_4$［14567-64-7］含MgO约27%；7水合硫酸镁$MgSO_4 \cdot 7H_2O$［7487-88-9］，含MgO约17%，适用于叶面施肥。与钾盐组成的复盐称为钾镁矾，其中主要的有：无水钾镁矾（$2MgSO_4 \cdot K_2SO_4$）；钾盐镁矾（$MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$）；软钾镁矾（$MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$）和钾镁矾（$MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$）。这些可溶性矿石可作为钾肥和（或）镁肥施用（见钾化合物）。

（3）硫肥　硫是植物的营养元素，又是用来改良碱化土壤的土壤改良剂。一般作物对硫养分的需要量仅次于氮和钾，与磷和镁接近。已知粮食作物在合成蛋白质过程中需要的硫量约等于氮量的三分之一[4.3.4.4]。

近年来，世界农业土壤缺硫正在增加，这是由于：（1）过磷酸钙和硫酸铵等低浓度含硫磷肥和氮肥已被高浓度品种所替代，因此，由这些肥料带入土壤的硫量大幅度减少；（2）大气二氧化硫污染控制取得进展，随降水返回大地的硫量减少；（3）作物单位面积产量提高，随收获物从土壤中带走的硫量超过了向土壤补充的硫量；（4）硫曾作为灭菌剂和杀虫剂的量减少；（5）土壤和植物缺硫分析诊断技术提高；（6）土壤有机质含量下降，土壤有机硫减少；（7）氮磷钾施肥量的增加，在平衡施肥上要求增加施硫水平。

中国自60年代起，硫酸铵的施用量已迅速减少，但仍大量施用过磷酸钙，每年随之带入土壤的硫量约1800kt（以元素硫计）。总起来看，中国土壤近期内不会发生缺硫，但随着各种条件的变化，现在局部地区的土壤已出现缺硫现象。

硫肥有元素硫，硫酸盐和其它硫化物三类。

大量的天然石膏、副产石膏特别是磷石膏可以用来改良土壤，并提供硫素。

4.4. 微量元素肥料

微量元素肥料是指具有铁、铜、锌、锰、硼和钼等的一种或几种微量元素标明量的肥料，它们是无机盐类、氧化物或络合物、螯合物。

微量元素肥料的元素形态见表 4.2。

表 4.2 微量元素肥料的元素形态

微量元素名称	微量元素形态
硼 (B)	$H_2BO_3^-$ 阴离子
钼 (Mo)	MoO_4^{2-} 阴离子
锌 (Zn)	Zn^{2+} 阳离子或螯合物
锰 (Mn)	Mn^{2+} 阳离子或螯合物
铜 (Cu)	Cu^{2+} 阳离子或螯合物
铁 (Fe)	Fe^{2+} 阳离子或螯合物

微量元素肥料主要分无机型和有机型两大类。

(1) 无机型微量元素肥料　其种类很多，如无机盐类，含微量元素的复混肥料、玻璃肥料和液体肥料等。常用的无机型微量元素肥料如表 4.3 所示。

无机型微量元素肥料可以单独施用也可制成复混肥料施用。由于微量元素肥料用量少，为了达到均匀施肥，常与其它肥料混配，可以制成固体粉状或颗粒状，或制成液体用于喷洒施肥。当微量元素肥料的浓度较高或溶解度较小时，可制成悬浮液施用。

(2) 有机型微量元素肥料　有机型微量元素肥料主要形态是微量元素的络合物或螯合物。它们在土壤中较稳定，不易水解、不易固定，也不易被土壤中微生物分解和被其它金属所置换，在土壤溶液中保持螯合阴离子形态。十分有利于植物吸收利用；可以将螯合物微量元素肥料包涂在粒状复混肥料表面；也可制成液体用于喷洒施肥。试验证明植物能够直接吸收金属螯合物，并将金属离子用于物质代谢，效果常较金属的无机盐好。常用的螯合剂为乙二胺四乙酸 (EDTA)。

西欧和美国一些公司专门生产微量元素肥料或含有微量养分的复混肥料，多数是螯合型的[4.6]。

表 4.3 常用无机型微量元素肥料

名称		主要成分	有效组分 %		中国产品质量标准
硼	硼砂	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	B	10.8	GB537—84
	硼酸	H_3BO_3	B	16.8	GB538—82
	硼矿石	硼硅酸盐、硼酸盐			
	硼泥	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	B_2O_3	2.4	
锌	氧化锌	ZnO	Zn	78	HG1—235—65
	硫酸锌	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Zn	22.3	ZBG21001—86
		$ZnSO_4 \cdot H_2O$	Zn	35	(企业标准)
	氯化锌	$ZnCl_2$	Zn	45	GB1625—79
	硝酸锌	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Zn	21.5	企业标准
	碱式硫酸锌	$Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4$	Zn	50	企业标准
	碱式碳酸锌	$ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot H_2O$	Zn	57	企业标准
	锌渣	ZnO	Zn	20	
锰	氧化锰	MnO	Mn	62	企业标准
	硫酸锰	$MnSO_4 \cdot H_2O$	Mn	31	GB1622—79
	硫酸铵锰	$3MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$	Mn	26	企业标准
	氯化锰	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	Mn	27	企业标准
	硝酸锰	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Mn	21	企业标准
	碳酸锰	$MnCO_3$	Mn	43	企业标准
	锰矿泥		MnO_2	1～4	
	含锰炉渣		Mn	1～2	
	锰铁渣		MnO	～7	

续表

名称		主要成分	有效组分 %		中国产品质量标准
钼	钼酸铵	$(NH_4)_6Mo_7O_{21}\cdot 4H_2O$	Mo	54.3	企业标准
	钼酸钠	$Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$	Mo	39.6	企业标准
	氧化钼	MoO_3	Mo	66.6	企业标准
	含钼废渣		Mn	10～16	
铁	硫酸亚铁	$FeSO_4\cdot 7H_2O$	Fe	16.5～18.5	企业标准
	硫酸亚铁铵	$FeSO_4\cdot (NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$	Fe	14	企业标准
	氧化亚铁	FeO	Fe	77	GB437—80
铜	氧化铜	CuO	Cu	78.3	企业标准
	氧化亚铜	Cu_2O	Cu	84.4	GB1620—79
	碱式碳酸铜	$CuCO_3\cdot Cu(OH)_2\cdot xH_2O$	Cu	51.8～61.5	企业标准
	氯化铜	$CuCl_2\cdot 2H_2O$	Cu	36.5	企业标准
	硝酸铜	$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$	Cu	26	企业标准
	硫化铜	CuS	Cu	66	企业标准
	碱式硫酸铜	$CuSO_4\cdot 3Cu(OH)_2\cdot xH_2O$	Cu	13～53	企业标准
	铜矿渣	Cu、Fe、SiO_2、MgO等	Cu	0.3～1.0	

4.5. 液体肥料

液体肥料又称流体肥料，包括无水液氨、溶液肥料和悬浮肥料。

50年代以来，液体肥料在美国发展很快，其速度超过了固体肥料。

液体肥料的优点是：(1) 减少了固体肥料的加工工序，降低了工厂投资和生产成本；(2) 贮存、运输和装卸方便，并避免了粉尘危害；(3) 液体肥料有利于机械化、自动化（控制、计量、使用），使单位面积的施肥更易均匀；(4) 便于添加微量元素肥料和某些农药一起施用，节省劳力和费用。

液体肥料可分为液体氮肥和液体复混肥料两大类。

(1) 液体氮肥　包括：无水液氨 [7664-41-7]，含82%N；氨水（包括碳化氨水），最高含24%N；氨化含氨溶液（含氨的硝酸铵和（或）尿素溶液，中等压力下最高含氮量可达50%；常压含氨溶液（尿素-硝酸铵溶液），含氮量最高可达32%N[4.6]。

a. 液氨　液氨含氮82%，是氮肥中含氮量最高的氮肥。因为它有较高的蒸气压，其贮存和运输的容器须耐压，要用特殊的施肥机具进行深施。

b. 有压含氨溶液　氨、硝酸铵和（或）尿素组成的水溶液，按压力分：(a) 低压溶液，最高压力为0.13MPa，可直接农业施肥；(b) 中压溶液，最高压力为0.7MPa，多数用于氨化过磷酸钙（包括重过磷酸钙和普通过磷酸钙或磷酸）；(c) 高压溶液，压力高于0.7MPa，只用于氨化反应。表4.4列出某些有压力含氮溶液的饱和温度和40℃的蒸气压[4.7]。

表4.4　一些含氨溶液的物理性质

组成①	蒸气压（40℃） MPa	饱和温度，℃
22—65—0	0.07	−6
26—56—0	0.12	−32
25—55—10	0.15	−29
31—0—43	0.34	+8
37—0—33	0.4	−9
33—45—13	0.36	−27
34—60—0	0.34	−47
49—36—0	0.73	−73
50—50—0	1.01	−34

① NH_3—NH_4NO_3—NH_2CONH_2，%（重量）。

c. 无压含氮溶液　最常见的无压含氮溶液是尿素和硝酸铵的混合水溶液（UAN），其原料组成：

硝酸铵为　39.5%（=14%N），尿素为　30.5%（=14%N），水为　30.0%，制成UAN氮溶液（28%N）。UAN氮溶液常用 NH_4NO_3—NH_2CONH_2—H_2O 体系多温溶解度图来指导在不同季节温度的运输和施用时所选用的浓度。

尿素-硝酸铵溶液对碳钢腐蚀，一般用聚乙烯树脂涂层，或用聚丙烯或聚乙烯衬里。

(2) 液体复混肥料（见复混肥料）。

(3) 叶面肥料　100多年以前已经知道作物的叶片能够吸收养分。叶面施肥已引起广泛重视，并作为土壤施肥的补充。正确地施叶面肥能够促进作物更好地利用从根部吸收的养分。最近20余年来，施叶面肥已经不仅限于特殊植物和特殊地区，而是扩大到农业大田植物。例如，在中国不少农业地区的水稻扬花期喷施磷酸二氢钾溶液，有增产作用。

叶面施肥与土壤施肥比较起来，前者的优点是：(1) 供养分的速度快（表4.5），养分可直接供到急需养分的部位；(2) 养分利用率高；(3) 微量营养元素不会被土壤固定；(4) 可以与农药一起喷施。叶面肥的缺点是：(1) 肥效短暂；(2) 氮磷钾主要养分单靠施叶面肥提供的量太少；(3) 受到喷施液浓度和施肥气候条件的限制。

叶面肥料含有氮磷钾主要养分和（或）一种或几种微量元素。配制叶面肥料一般要选择那些溶解度大和盐指数（见7. 肥料的物理化学性质及其测定方法）小的盐类或螯合物制成的水溶液。悬浮型叶面肥料要添加分散剂和表面活性剂，以提高其稳定性。

表4.6列出一些常用的叶面肥料。

使用叶面肥料必须符合规定，以达到如期的效果。

表4.5　豆科作物叶片吸收养分的速率

	养分种类	吸收率50%时所需时间，d
主要养分	氮	1～6h
	磷	2.5～6
	钾	1～4
次要养分	钙	1～4
	硫	5～10
	镁	1h（20%吸收率）
微量养分	铁	24h（8%吸收率）
	锰	1～2
	锌	1
	钼	10～20

表4.6　叶面肥料的品种、成分和施用

产品名称	成分，%(重量)	施　用
单一叶面肥料		
尿素	46%N	适用于所有植物
硫酸镁	16%S	
微量元素肥料	5～36%	(Mn,Fe,Cu,Zn的硫酸盐或螯合物)
钼酸铵	54%Mo	花菜等
硼酸钠	20.8%B	块根植物，油菜，水果葡萄等
复混叶面肥料		
12—4—6溶液	12%N,4%P_2O_5,6%K_2O	大田植物
10—4—7溶液	10%N,4%P_2O_5,7%K_2O	园艺植物
6—12—6溶液	6%N,12%P_2O_5,6%K_2O	玉米
25—6—10悬浮液	25%N,6%P_2O_5,10%K_2O	大田植物
10—0—20—2(MgO)悬浮液	10%N,20%K_2O,2%MgO	大田植物
20—0—15—4(MgO)悬浮液	20%N,15%K_2O,4%MgO	大田植物，果树

4.6. 缓释肥料

缓释肥料 (slow release fertilizers) 又称缓效肥料，即肥料中养分所呈的化合物或物理状态能在土壤中经一段时间内缓慢释放，或控制其释放速度供植物持续吸收利用，其中包括迟效肥料 (delayed availbale fertilizer)，即养分需经分解、转化才能为植物吸收利用、肥料较慢的肥料。施用缓释肥料的目的如下。(1) 防止肥料在土壤中释放养分过快，超过了作物在一定时间里需要的量，因而造成养分的损失；肥料在土壤中释放养分的速度若与作物生长各个生长时期需求养分的量相当，则可以提高肥料的利用率。(2) 缓释肥料的肥效可以持续一种农作物的整个生长季节，甚至几个生长季节，因此可以减少施肥次数，节省劳力和费用。(3) 不会发生由于过量施肥而引起对作物或种子的伤害。

由于氮肥在土壤中的转化特性，易造成多种途径的损失，所以缓释肥料主要是氮肥。

尽管缓释肥料对提高肥料的利用率有较大的作用，但因价格太贵，尚未广泛用于大田作物，仅在园艺作物、花园和庭园花草等使用。

缓释肥料一般分为三类：a. 难溶性肥料化合物，即溶解度小的肥料化合物；b. 包膜水溶性肥料，即包涂膜的可溶性肥料盐类；c. 载体缓释肥料，即肥料养分与天然或合成物呈物理或化学键合的物料。

4.6.1. 难溶性肥料化合物

难溶性肥料化合物在土壤中缓慢地释放养分，这不仅是由于它们的溶解度小，而且是由于它们在土壤中的缓慢降解速率有关。

(1) 尿素-醛类缩合物　1924年德国BASF首先取得尿素-醛类缩合物的专利，1940年后在美国、德国和日

本等实现了工业生产[4.8~4.10]，直到现在被认为是技术经济上最成功的缓效氮肥。

尿素-醛类缩合物由尿素与甲醛或乙醛，异丁醛等缩合反应生成。尿素与丁烯醛、丙炔醛、糠醛和乙二醛等的缩合产物也有报道[4.8~4.12]。尿素-醛类缩合物的生产参见“氨基树脂”和“尿素”等。

尿素-醛类缩合物具有水解的性质，在低 pH 和高温条件下，加速水解反应。不同缩合物的水解速度不一样。

经多种试验证明控制氮素养分释放速率的主要是那部分不溶于冷水而溶于热水的氮素。脲醛肥料中氮素的释放主要是微生物分解作用。

一些国家的肥料法对申请登记脲醛缓释氮肥作了规定。例如美国：全氮不低于 35%（重量），在冷水（25℃）中不溶解的氮不低于 21%（重量）[4.12~4.14]。日本：全氮不低于 38%（重量），水溶性氮不低于 19%（重量）[4.15]。

（2）其它有机化合物

a. 草酰胺。草酰胺（乙二酰二胺）[471—46—5] 为无色针状结晶，理论含氮量 31.8%（重量），室温下在水中溶解度 0.4g/L，制成颗粒其氮素释放速率比较缓慢，制成细粉，则与硝酸铵的差不多[4.16]。

草酰胺在土壤中受微生物作用而分解和在潮湿土壤中进行水解反应而释放出氮素。

b. 对称三嗪酮。三嗪酮早在农业上用作植保药物，其中某些化合物含有氮素，在水中的溶解度小，可用作缓释肥料[4.17]。

（3）无机化合物 一些溶解度小的无机肥料如金属磷酸铵（$MNH_4PO_4 \cdot xH_2O$）和金属磷酸钾（$MKPO_4 \cdot xH_2O$）。例举一些化合物在水中溶解度（25℃）如下[4.9]：

$MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$	0.014g/100ml
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	0.018g/100ml
$MgKPO_4 \cdot H_2O$	0.21g/100ml
$MgKPO_4 \cdot 6H_2O$	0.23g/100ml

磷酸镁铵和磷酸钾铵的制备方法见文献[4.11]。

其它难溶性无机缓释肥料有聚磷酸钾铵、磷酸二氢铵、磷酸二氢钾和磷酸二氢钙的熔融玻璃态物料等。钙镁磷肥也可归于这一类。

4.6.2. 包膜水溶性肥料

在水溶性颗粒肥料表面涂覆半透水性或不透水性的物质，肥料中的养分只有通过包膜的微孔或缝隙释放出来。包膜的厚度可以用来控制养分的释放速度。

（1）有机包膜材料 早期使用的包膜材料是天然的蜡和沥青等，以后则用合成的加合物和缩合聚合物[4.8,4.18]。另一类物料用来改进包膜。例如，添加胶或甲基纤维素等溶胀物质，使肥料进入土壤时溶胀。

工业包膜工艺有以下三种：a. 颗粒肥料在流态化或半流态化的条件下，喷洒包膜材料的熔体、溶液或乳液和干燥油；b. 把肥料（约 0.5g）封在带微孔的聚乙烯包囊中[4.8,4.11]；c. 把粉状肥料加到石蜡类物料中，搅拌混合生成颗粒。

（2）包硫肥料 硫是国际普遍使用的无机包膜材料。在美国，包硫肥料的销售量逐年增加，主要用于庭园花草、果树和其它生长期较长的植物上[4.8,4.11,4.19,4.20]。

硫包尿素（37—0—0，或 30—0—0）是最重要的包硫肥料品种，其生产工艺是由 TVA 开发的（见尿素）。硫包复合肥料品种有：34—3—7；28—3—9；27—0—14；20—6—12；14—14—14；14—26—6 等。包硫量 12~19%（重量）。

（3）包钙镁磷肥肥料 中国郑州工学院开发了以钙镁磷肥包裹尿素的缓释肥料，获得较好的效果。

4.6.3. 载体缓释肥料[4.21]

氮素与天然的和合成的载体物料如泥炭、木质素和合成离子交换树脂与氮素化学键合，更多的是物理吸着结合，制成缓释肥料。

5. 有机肥料

有机肥料是化学肥料以外的另一大类肥料，它是动植物及其残体、人畜、家禽等粪便，以及其它有机废弃物或加工副产物等直接利用或堆沤而成的一种自然肥料。它含有植物生长发育必需的氮、磷、钾及中量，微量营养元素和改良土壤、提高土壤肥力的有机质，因此有机肥料兼有滋养植物和改良土壤两大功能。

5.1. 施用的历史和现状

从农业发展历史看，远在化学肥料问世以前，人类就长期施用有机肥料。中国是施用有机肥料最早的国家，据文献记载，中国施用有机肥料已有 3000 多年的历史，公元前 1500 年的商代已开始施用有机肥料，春秋战国、秦、汉已开始施用畜粪和农业废弃物；公元 3 世纪的西晋已在稻田种植绿肥，并逐渐建立了栽培绿肥作物的生产体系；公元 386~534 年的魏、晋、南北朝时期，栽培绿肥已在农业生产上占有重要的位置；隋、唐、宋、元时期的 700 年间，在有机肥料的利用上继续扩大肥源，出现了不少新的有机肥料，如堆肥、沤肥、饼肥、河泥、土粪等；明、清以来，有机肥料的利用更加广泛，种类也日益增多，如骨粉、秸秆、杂肥等，堆肥的使用也从大田作物扩大到蔬菜、果树、竹木、花卉和药用植物上。由此可见，有机肥料是中国传统农业的一个组成部分，中国 3000 多年的农业生产历史，是与长期施用有机肥料，实现用地养地，维持地力常新，进而促进农业生产分不开的。但是，由于人口的增加，耕地的减少，为努力提高农田单位面积产量，施用化学肥料的量不断增加，而投入的有机肥料的比重相应下降。根据中国农业科学院

土壤肥料研究所的统计[5.1]，1949 年投入的化学肥料微不足道，仅占肥料施用总量 0.3%（主要是氮），到 1983 年，化学肥料已大大超过有机肥料，氮素和磷素分别达到 73.8%和 64.5%（见表 5.1）。1983 年以后，化学肥料的施用量增加更快，而有机肥料却增加不多，到 90 年代初，化学肥料的施用量占绝对优势，投入的有机肥料只是补充农田对钾素养分的需要而已。

表 5.1　中国农田养分投入中化学肥料与有机肥料的比重（占总投入养分量的%）

年份	化学肥料			有机肥料		
	N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
1949	0.3	0	0	99.7	100	100
1983	73.8	64.5	11.5	26.2	35.5	88.5

中国农田养分现行投入情况，从总体上看，氮素和磷素养分主要来自化学肥料（无机肥料），而钾素养分主要来自有机肥料。据中国湖北省农业科学院土壤肥料研究所 1986～1990 年五年的统计（平均值），全省投入的养分中，无机肥料占 59.13%，有机肥料占 40.87%，其中氮素养分和磷素养分无机肥料分别占 72.76%和 62.72%，而钾素养分主要是有机肥料，占 79.27%，见表 5.2[5.2]。

表 5.2　湖北省向农田投入肥料的量

（1986～1990 年 5 年平均值）　单位：kt

肥料种类	投入总量	有机肥料		无机肥料	
		投入量	%	投入量	%
氮肥	1182	322	27.24	860	72.76
磷肥	464	173	37.28	291	62.72
钾肥	463	367	79.27	96	20.73
合计	2109	862	40.87	1247	59.13

世界各国的农业施肥，也是从施用有机肥料开始的。随着化学肥料工业的发展，大量优质、廉价、高效的化学肥料受到农民的普遍欢迎，特别在工业发达国家里，化学肥料已代替有机肥料成为肥料的主角。以日本为例[5.3]，日本有机肥料在全部肥料中的比重，本世纪 20 年代在 50%以上，至 1945 年已降至 10%以下，从 1949～1986 年全部施用肥料中的氮素几乎增加了一倍，而有机肥料的比重仅保持在 5～6%左右，近年来略有回升，据日本农林水产省统计[5.4]，从 1978 到 1988 年，有机肥料的供给量从 1.68Mt 增加到 4.28Mt，10 年间增加了 1.5 倍。80 年代以来，日本从中国及中国台湾等进口有机肥料，仅 1987 年达到近 200kt，其中从中国购进的骨粉、蚕蛹粉、棉籽饼等共计在 150kt 以上[5.3]。欧美等国施用有机肥料的量较日本还要低，以含氮量计，美国施用有机肥料占全部肥料的比重，1950 年仅 3%，直到现在，也未见有所增加[5.3]。

即使如此，有机肥料在世界农业生产中仍然占有一定地位，特别是 90 年代，联合国粮食及农业组织（FAO）提出持续农业的观点以来，已引起世界各国的重视，认为有机肥料的生产和施用在农业生产上仍是一个十分重要的课题。主要原因如下。

（1）从连续维持土壤的肥力，即所谓持续农业的角度看，有机肥料是不可缺少的。据调查[5.5]，日本有机肥料与化学肥料长期并用，比单用化学肥料对旱田土壤的物理和化学性质均有明显改善，但对水田土壤的效果较小。另外，两者并用对薯类、麦类、豆类、叶菜类、果菜类和饲料作物的增产效果大，而对果树、水稻的增产效果小。

（2）城市人口的增长，使垃圾、生活污水、废弃物等剧增，若不充分合理利用，将成为严重的公害。

（3）随着人民生活水平的提高，畜牧业、家禽业不断发展，提供了数量众多而价格低廉的厩肥和禽粪。

（4）农副产品加工的废弃物必须加以利用，以减少对环境的污染。

（5）化学肥料价格不断上涨，为了降低农业生产成本，而采用容易在当地取得的有机肥料。

5.2.　特　性

有机肥料是一种完全肥料，它不仅含有作物生长发育必需的大量元素和微量元素，还含有对作物根际营养起特殊作用的微生物群落和大量有机物及其降解产物。概括起来，有机肥料具有以下五种特性。

（1）养分完全，肥效长　有机肥料含有植物生长所必需的 16 种营养元素。但有机肥料中所含的营养元素多呈有机状态，必须经过微生物的分解，才能转化成易被植物吸收、利用的可给态养分。有机肥料在分解中产生的二氧化碳，可以提高蔬菜，特别是北方温室栽培植物的光合效率，有机肥料中大量微生物降解物，如维生素、生物物质、酶等，对植物根系有一定的刺激作用。

（2）含有微生物，可促进根际营养　有机肥料中含有大量微生物，在靠近根部的根圈土壤中，受植物根部分泌物的影响，微生物的代谢活性增高，使有机肥料和原来土壤中的有机质较快地分解成植物可吸收的营养物质，从而产生根际效应，改善植物的根际营养。

（3）缓冲作用和保肥作用　有机肥料中含有大量有机胶体，具有较强的阳离子交换能力。施用有机肥料后在土壤中生成的腐殖酸与土壤中的多种阳离子结合生成腐殖酸盐，可以吸附土壤中的钾（K^+）、钠（Na^+）、铵

(NH_4^+)、钙 (Ca^{2+})、镁 (Mg^{2+})、铁 (Fe^{3+}) 等阳离子，起到保持养分，缓冲土壤环境，保证植物正常生长的作用。

(4) 减少磷素养分在土壤中的固定，提高化肥的肥效 有机肥料中含有各种原生或次生成分，可以和土壤或化肥中某些营养元素发生螯合作用，减少了营养元素与土壤间发生的化学反应，从而提高化肥的有效性。在北方石灰性土壤上，有机肥料可以提高磷肥、铁肥的有效性。

(5) 调节土壤物理化学性质，有改土作用 土壤是一个由很多团聚体组成的多相体系。每个团聚体是由土壤有机胶体和无机胶体结合而成的土粒。良好的团聚体具有多孔性，可以调节水、肥、气、热状况，促进土壤微生物活动，有利于土壤养分转化和改善作物营养。长期使用有机肥料，可以促进土壤团聚体的形成。有机肥料改土的另一个作用是调节土壤松紧度，使土壤容重变小。一般熟化的耕作土壤容重小，生土或底土容重大。土壤的保墒与蓄水能力与土壤容重呈反比，即土壤容重大，保墒蓄水能力差，反之则强。施用有机肥料可降低土壤容重。试验证明，施用有机肥料 3750kg/ha，土壤容重减小 0.05g/cm³。因此，改良生土最好的方法就是长期施用有机肥料。

5.3. 常用的有机肥料

(1) 厩肥 厩肥是指以家畜粪尿和垫料混合而成的有机肥料。中国厩肥生产开始于北魏 (公元6世纪)，称为“踏粪”。贾思勰著《齐民要术·杂说》第一次记载了踏粪法，“一头牛一冬踏粪30车”。厩肥的养分含量由于家畜种类、饲料、垫料和管理的不同而有很大差别。一般厩肥平均含有机质 25%，全氮 0.55%，全磷 0.22%，全钾 0.60%。

(2) 堆肥[6.6] 堆肥是中国农村中广泛应用的一种有机肥料。它是将粪便、动植物残骸按一定条件堆积起来，控制其生物转化过程，最终形成无病菌、富含腐殖质，且在生物上较为稳定的物质。它的作用有二：a. 将粪便等有机物中的有害病菌杀死，改善环境；b. 将动植物残骸中的有机质转化为腐殖质和微生物生物质等组成的上乘有机肥料。

堆肥过程中的生物化学反应大部分与土壤中的生物化学反应相同，但高温反应部分除外，后者的反应速度较高。

堆肥开始时存在于土壤、尘埃和有机残渣中的嗜中温细菌作用于水溶性的糖、氨基酸和醇时，最活跃的是嗜糖真菌和产生有机酸的细菌。生物反应所产生的热迅速将堆内物料升温至 45℃以上。嗜中温细菌除孢子外不能在 45℃以上生存，很多真菌和细菌能分泌出细胞外酶，这些酶作用于不溶性的淀粉、甲壳质、果胶、蛋白质和脂肪，使其成为可溶性的糖、氨基酸和脂肪酸等供嗜高温细菌使用，并使堆肥的温度继续上升。60℃以上放射线菌占统治地位，对半纤维素的作用特别显著。蛋白质的分解一般较快，只是对角质蛋白质分解得慢些。土壤和堆肥中的部分微生物蛋白质难以分解，乃是由于它被酚类物质鞣化所致。这就是堆肥中存在着有益的缓释氮之故。纤维素的分解多半在堆肥的成熟期，它的分解需要三类酶。另一类难分解的物质是木质素。木质素不是同一单体的聚合物，所以对它没有专一的酶。另外，它的苯羟丙基和酚基中间产物都是不能生物降解的。在堆肥高温发酵后期，当堆温下降，真菌从温度较低的外壳回到堆中心时，它们将包裹纤维素和半纤维素的木质素分解成半醌、氢醌及其衍生物，后三者自身或与氨基酸、多肽及其它含氮化合物缩合成腐殖性物质。

堆肥的发酵过程像许多发酵工业一样，需要控制在最佳条件下才能取得好的效果。其条件如下。

a. 堆肥原料 堆肥要选取几种原料混配，使其具有符合要求的化学和物理性质。原料的 C/N 比一般应控制在 30～40 之间。过小，部分氮将以氨的形式挥发损失掉；过大，则微生物的生成和分解再形成新的原生质的过程要重复多次才能达到稳定状态，从而延长了堆肥时间。在堆肥过程中，一部分碳原子氧化成为二氧化碳，以产生能量供微生物繁殖之需。每生成 1 个细胞原生质中的碳原子要氧化掉另外 2 个碳原子，当然，原料中还有部分不能生物降解的有机物，成熟的堆肥最理想的 C/N 为 10，但很难达到，如能到 14～20 就可以。微生物细胞原生质的化学元素组成为 C 60%，N 51%，P 0.2～1% (干基)，如按重量比，则 C/N 也恰好为 10。某些适于作堆肥的物料的 C/N 见表 5.3[5.7]。

表 5.3 适用于堆肥的某些物料的含氮量及 C/N 比 (干基)

物料名称	含氮量，N%	C/N
人粪尿	5.5～6.5	6～10
马厩肥	0.58	3.8
牛厩肥	0.34	2.2
猪厩肥	0.45	2.9
羊厩肥	0.83	5.4
厩肥 (粪便及垫料)	2.15	14.0
菜叶、野草	2.0～3.7	11～20
稻草、麦秆、玉米秆	0.3～0.6	45～90
泥炭	1.2～2.3	50～60

堆肥原料的粒度象土壤颗粒一样，要大小搭配。颗粒之间既要有微孔，又要有大孔，使水能附着在固体表面，作为微生物的载体，而空气、二氧化碳和水又能自由流动。颗粒小则表面积大，有利于微生物的附着，但

如果都是小颗粒则太密实，透气性不好；如果颗粒过大，则空气难以扩散到颗粒内部去。空气的扩散距离不能超过2.5cm，所以颗粒最大边长以不超过5cm为宜。

堆肥应保持适当的含水量。微生物的活动中心在固体表面的薄层水中，微生物和游离酶均在水中游动。水既可溶解又可输送养分供微生物之用。固体颗粒对水的吸收容量差异很大，砂粒几乎不吸水，而泥炭则在吸收100%的水后看上去还是干的。研究结果表明，大多数堆肥物料的含水量（湿基）为50～60%时，微生物活性较好。

b. 堆温和通风　为了维持杀死病原菌所需高温和避免嫌气条件下产生的臭味，应使堆内物料通风。各种堆型的差异主要在于通风方法的不同。一般来说，在高温发酵期需要供给挥发性固体的空气量为0.6～1.8m³/(kg·d)。

堆温要保持在最适于微生物生存的条件下。堆温过低，微生物的活动能力减弱；如超过70℃则大多数微生物难以生存。杀菌必须在高温下维持一定时间。温度过低或时间不够都达不到杀死病原菌的目的。保持合适的堆温与堆的大小、外界温度、堆料的绝热性及其化学组成有关。有机物的发热量差别很大，脂肪的发热量几乎要比蛋白质和碳水化合物高一倍。高温发酵期的温度在55℃左右时，反应速度最高，一般控制在55～60℃为宜，这既可获得高的反应速度，又可达到杀灭病原菌的目的。在此温度下，还可将野草籽杀死。

c. 其它条件　关于堆的大小，一般认为堆高1.5m、堆宽2.5m比较合适，足以维持堆的热量。为了防止苍蝇和臭气外散，一般在堆肥顶部和四周抹上一层5～10cm的黄泥，泥中最好拌上切短的谷草。如果附近有泥炭资源，也可用泥炭与谷草混合进行抹涂。

堆肥一个主要缺点是需要定期倒堆，即每隔1～2月把物料翻动一次，将外层翻入内层，以提供生物氧化所需氧气，并将外部温度较低的物料翻入内层，以利于高温灭病原菌。倒堆十分费工，劳动条件也差。S. P. Marthur提出了一种用人工诱导通风可以不倒堆的新方法，名为PAW法[6-7]。堆高1m，梯形，底部3×2m，顶部2×0.3m。底部先铺泥炭（或已腐熟的堆肥），其上在离边60cm处搁置两根ABS管（管径10cm，长3m），管上部开有两行直径为1.2cm的孔，孔距5cm）。然后，再间隔散铺含氮较高的物料（如厩肥、鱼渣等）和泥煤各三层，直到高90cm，再在其上部和四边铺上厚10～15cm的泥炭并拍实。

堆肥是一种完全肥料，长期施用堆肥，可以起到培肥改土的作用。堆肥的性质与厩肥相似。堆肥宜作基肥用。

（3）沤肥和沼气池肥　沤肥是中国南方水网地区一种重要的积肥方法，北方在雨季或有水源的地方也可以进行季节性沤制。沤肥的施用在中国已有800余年的历史，根据文献记载，沤肥开始于公元11世纪的南宋。《陈旉·农书·善其根苗篇》提到整治秧田时用烂粗谷壳。在同书的《种桑之法篇》又提到种苎麻的肥料是烂谷壳糠，这就是沤肥。1630年明代《国脉民天》里又记载了"酿粪法"，它是宋代沤肥方法的发展与改进，在明代已广泛使用。酿粪是在宅旁前后的空地上，建置土墙草屋并挖坑，用鱼腥水沤制青草和各种有机废物而成为有机肥料。因此，酿粪法更加接近于当今中国南方农家惯用的沤肥。

沤肥与沼气发酵原理一样，有机物质在严格的嫌气条件下产生沼气，一般沤肥可分为腐解阶段和沼气发生阶段，参与前者的微生物统称为腐解细菌，包括嫌气纤维分解菌、果胶分解菌、丁酸细菌，以及在嫌气条件下能分解蛋白质、脂肪和碳水化合物的各类细菌，这些腐解细菌可把半纤维素、纤维素、蛋白质分解成有机酸、氨基酸、醇、醛、酮、二氧化碳、氢等。参与酸、醇、氢、酮分解成沼气（即甲烷CH_4）的微生物是严格专一性厌氧细菌群，即甲烷细菌，或沼气细菌。夏季在农村池塘中看到水面上的气泡即是沤肥发酵产生的沼气。沼气含甲烷约50～70%。

由于沤肥沤制的场所、时期、材料和方法上的差异，各地名称不一。江苏叫"草塘泥"，湖南、湖北、广西叫"函肥"，江西、安徽叫"窖肥"，华北叫"坑肥"，河南叫"汤肥"等。沤肥的共同特点是有机质在嫌气条件下腐解，因此沤制过程中养分损失少，肥料质量高。一般而言，沤肥腐解的时间比堆肥长。如果沤制条件控制得好，可与堆肥腐解速度相似。沤肥中养分的含量随沤肥中多种有机物的成分而变动。一般而言，有机质5～8%，全氮（N）0.2～0.4%，全磷（P_2O_5）0.14～0.26%，全钾（K_2O）0.3～0.5%。速效氮（N）50～248ppm，速效磷（P）17～278ppm，速效钾（K）68～865ppm。中国南方的沤肥主要用作晚稻、大麦、小麦、元麦的基肥和追肥。施基肥52.5～60t/hm²（3500～4000kg/亩）追肥30t/hm²（2000kg/亩），也可二者结合施用，基肥65%，追肥35%。沤肥产生的沼气一般不加以利用，如将沤肥的池子或沤堆密闭起来，定期添加原料并将发酵后产生的沼气抽出来，作为燃料利用，残渣和肥水即为沼气池肥。根据中国四川省成都、盐亭、渠县等地的调查结果，一般10m³的沼气池可产出18kg肥料，效率高者，可达25～30kg。沼气池肥可用作追肥，也可在植物生长后期结合喷淋追施肥料，用肥22.5～37.5t/hm²（1500～2500kg/亩）。沼气粪渣可作基肥，再好再加草皮土、磷矿粉等混合均匀，堆腐1～1.5月后作基肥用，其配比为100∶100∶10。沼气池肥含有大量有机质和腐殖质，有良好的改良土壤效果。

（4）禽粪　禽粪是鸡粪、鸭粪、鹅粪等家禽粪的总

称。中国南宋《陈旉，农书·四时粪要篇》是最早用鸡粪当作肥料的记载。1313年中国元代《五祯农书》又有鸡、鸭、鹅等家禽粪的记载。中国明、清时期已利用禽粪制作复混肥料，称为"粪丹"。1633年中国明朝徐光启《手稿》中利用鸡、鸭粪、麻渣、豆饼配制成粪丹，是一种高效复混肥料，这比1901年美国首次施用的秘鲁海鸟粪几乎早268年。禽粪是一种高效天然复混肥料。将鸡、鸭、鹅、鸽粪混合进行分析，结果为：水58.8%，有机物26.48%，氮（N）1.26%，磷（P_2O_5）1.31%，钾（K_2O）0.86%，$N:P_2O_5:K_2O=1:1.04:0.68$。禽粪的养分含量，以鸽粪第一，鸡粪第二，鸭粪第三，鹅粪第四。禽粪容易分解，氮素以尿酸形态为主，不能直接被植物吸收利用，而且对作物的根系生长有害。所以禽粪必须腐熟后才能施用。新鲜禽粪容易招引地下害虫，施用禽粪时应注意防治地下害虫。禽粪可作基肥，腐熟后可作追肥。用于蔬菜地或经济作物上施用量约7.55t/hm^2（500kg/亩）左右。

（5）绿肥　凡以植物的绿色部分耕翻入土中当作肥料使用者均称为绿肥。作为肥料利用而栽培的植物叫绿肥植物。中国是利用绿肥最早、栽培绿肥面积最广的国家。古代文献中的"刈青"，"踏青"均是利用绿肥植物肥田的记载。绿肥植物不仅产草量高，肥效好，能增加土壤有机质，改良土壤，促持水土，防止土壤冲刷，而且易于栽培，成本低，还可兼作饲料和蜜源等。

绿肥植物有冬季绿肥，常见的有紫云英、苕子、黄花苜蓿、草木樨、萝卜菜、蚕豆、剪舌豌豆、油菜、豌豆等；夏季绿肥常见的有田菁、柽麻、绿豆、豇豆、猪屎豆等；水生绿肥常见的有绿藻、水花生、水葫芦、水浮莲等；多年生绿肥常见的有紫花苜蓿、紫穗槐、沙打旺及野生绿肥等。

一般绿肥植物在初花期翻压，这时鲜嫩绿肥容易腐烂分解释放养分。各种绿肥植物所含养分变化很大，一般而言，氮>钾>磷。据统计，绿肥作物的鲜草中含氮（N）0.5～0.7%，磷（P_2O_5）0.1～0.26%，钾（K_2O）0.2～0.5%，在不同绿肥植物中，多年生绿肥养分最高，冬季绿肥其次，夏季绿肥第三，水生绿肥最低。

（6）秸秆　常用的稻草、玉米秆、麦秆含碳42.7～52.1%，氮0.50～0.92%，磷0.03～0.09%。钾0.65～1.0%及少量微量元素。其有机物组成中含纤维素28.5～34.7%，木质素7.95～21.2%，脂肪0.07～3.82%，蛋白质3.00～3.50%。中国长江以南的水稻区，农民将稻草直接还田获得良好的效果，水稻增产5.5～18.2%。北方除玉米秆外，还多用小麦秆、高粱秆、大豆秆直接还田，增产效果也很显著。例如，小麦增产7.08～17.3%，夏玉米增产5.5%，大豆增产5～10%。英国洛桑试验站1934～1951年连续18年对秸秆直接还田与同量秸秆经过堆腐后再还田进行比较，试验结果表明，秸秆直接还田的产量，都高于堆腐后还田的产量，马铃薯增产17.3%，糖用甜菜增产11.2%，大麦增产11.9%。秸秆还田的主要优点归纳起来有四：a. 提高作物产量；b. 改善土壤的物理化学性质，如降低土壤容重，增加孔隙度、提高保土保水能力，对改良粘重土壤效果显著；c. 增强土壤微生物活动；d. 秸秆分解后，还能增加速效养分含量，并促进土壤中养分平衡。

秸秆在分解过程中，可能产生三种有害物质，即有机酸、植物毒素、高浓度二氧化碳。严重时会产生根腐病，抑制作物的生长等，必须引起注意。秸秆本身含氮量低，还田时应施用氮肥调节碳/氮比到25：1，否则在分解时，微生物将耗用土壤中的速效氮，与植物争氮；还应掌握秸秆耕翻的时间和耕翻的深度，并采取加强土壤水分管理等措施，保证秸秆正常腐解，不致产生不良后果。

5.4. 发展趋势

近20年来，世界各国有机肥料的生产和利用大致有以下两个方面。

（i）工业副产品或废弃物的利用　据统计，日本有机肥料年产18Mt，其中6Mt来自工业废弃物，占有机肥料总量的1/3。工业副产品或废弃物包括污水、污泥、家畜、家禽排泄物等。日本每年处理的工业废弃物有1Mt，这在工业发达国家的大城市显然是一种潜在的肥源。一些发达工业国家利用天然有机物质，如草炭、锯末，或各种工业废弃物，如糟渣等，添加化肥再经过二次加工，变成商品有机肥料，成为苗圃、花卉、蔬菜、果树或其它经济作物的专用肥料，这样不仅提高了有机肥料中有效养分含量，而且还提高了有机肥料自身的商品价值。

北京市海淀区农科所1984年开始研究城乡人畜、禽粪工厂化加工生产优质商品有机肥料，1988年在北京长阳农场建成年产2～4kt，并日产沼气1000m^3复混有机肥料中试工厂，以人粪、畜粪、禽粪为原料，不添加任何化学物质，经工厂化加工，通过发酵、熟化、脱臭、脱水、干燥制成纯干优质有机肥，其中有机质含量40～50%，N2～5%，$P_2O_5$3～6%，K_2O0.8～1.5%及其它中量及微量元素，可用于蔬菜、花卉等经济作物上，也可用作猪、鱼等动物饲料的添加剂。

（2）堆肥的工厂化　工厂化的堆肥是将城市垃圾分筛处理后，其中无机垃圾进行综合利用，有机垃圾进行工厂化堆肥。日本早在50年代末已经建立十几座垃圾堆肥工厂，处理垃圾500t/d，并采用快速堆肥法，经微生物发酵后使垃圾净化和腐解。文献[5.11]报道，日本生产有机堆肥2.3Mt/a，其种类有猪粪复合堆肥、牛粪复合堆肥、鸡粪复合堆肥、城市垃圾堆肥、城市污泥堆肥、树皮屑堆肥等。以树皮屑堆肥生产为例，其过程示于图5.1。

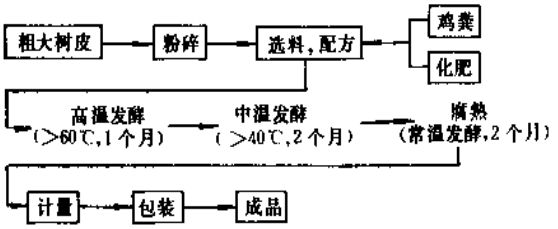


图 5.1　树皮屑堆肥的生产流程

日本工厂化有机堆肥的成分见表 5.4[5,9]。

有机堆肥施用 6～12 个月后，土壤水溶性碳 (C) 增加 0.1～0.2，非结合型腐殖酸碳 (C)、可溶性腐殖酸碳 (C) 和铵态氮等均有不同程度增加[5,8]，这对提高农田土壤肥力、促进农业增产是有利的。

目前世界各国大城市都建有现代化城市垃圾废弃物处理工厂，既可改善环境卫生，防止环境污染，又可解决农村肥料不足的矛盾。日本、印度、意大利及欧美各国都有这方面的经验。中国北京市在石景山区建成垃圾堆肥处理场一期工程，日处理垃圾能力为 100t。生活垃圾经过一系列工艺处理后，其中 40%以上的有机物质可转化为农用肥料，符合国家标准《GB8172—87 城镇垃圾农用控制标准》。经堆肥处理后生产的肥料用于果树、花卉、作物、蔬菜施肥，不仅可促使植物生长健壮，并能够改良土壤。实践证明，普及式垃圾堆肥示范工程投资少、见效快，能较好地做到垃圾处理无害化、减量化、资源化。第二期工程投产后，日处理垃圾能力能够达到 300t。

总之，近代农业生产发展中，有机肥料的生产和使用仍占有重要的地位，应改变传统有机肥料手工业化生产，实现有机肥料生产工厂化、商品化。这是一个值得注意的有机肥料发展趋势。

6. 土壤改良剂

土壤改良剂可以有两种理解。广义地说，凡主要用于改善土壤的物理、化学和生物特性，使其更适于植物生长而不是直接供给植物养分的物质，都可以称作土壤改良剂。狭义而言，仅作改良土壤结构之用。由于后者的量大面广，所以许多人习惯上都把土壤结构改良剂和土壤改良剂等同起来。实际上，改良土壤远不止于改善土壤的结构，如用石灰来调整酸性土壤的 pH 值；用石膏来抑制土壤中的 Na^+、HCO_3^- 和 CO_3^{2-}；用高价铁来提高老年水渍土壤的氧化还原电位，避免 H_2S 伤害稻根；用有益微生物来提高土壤的生物活性等。

土壤由于成土母质和形成条件不同，化学肥料施用不当，有机肥料投入减少，以及一些地区不合理的耕作方式，致使土壤结构性能变坏，农业生产受到影响，所以，改良土壤是非常必要的。改良土壤结构有多种方法，如实行精耕细作、种植绿肥、增施有机肥料、使用土壤改良剂、制定合理的耕作和轮作制度等，其中使用土壤改良剂，是十分有效的办法。

使用土壤改良剂可以促进土壤水稳性团粒结构的形成，改善土壤内部孔隙空间关系，提高土壤的总孔隙度，增加通气性孔隙度，协调土壤中固、液、气三相比例，有利于土壤微生物的活动，提高土壤的生物学活性，增加速效养分的释放。土壤改良剂还能使土壤有适宜的坚实度和硬度，有利于植物根系的生长，促进植物生长发育，为农业高产稳产创造良好的条件。

中国使用天然物质改良土壤已有悠久的历史。元朝的《农书》中提到用石灰改良土壤等。山西省煤矿附近农民早就有施用风化煤改良土壤的习惯。东北农民早有用泥炭垫地或制成泥炭厩肥改良土壤的做法。

其它国家使用土壤改良剂也是从利用天然物质开始的。后来发展到以天然有机物为原料，从中提取纤维素、半纤维素、木质素、胡敏素、多糖类、多糖羧酸类、腐殖酸等物质作为土壤改良剂。或者利用微生物合成的产物，如细菌果聚糖、果胶、糊精等作为土壤改良剂。50 年代开始研究和利用人工合成土壤改良剂。1951 年 J. H. Quastel 和 R. M. Hedrick 等共同研制成合成聚合电解质类土壤改良剂，美国孟山都化学公司生产的水溶性聚

表 5.4　工厂化有机堆肥的成分（日本）

堆肥种类	pH	全 C %	全 N %	C/N	CEC mg/100g	NH_4-N mg/100g	NO_3-N mg/100g	有效 P_2O_5 %	高抗性 CaO %	高抗性 MgO %
树皮屑堆肥	5.5～6.5	45～50	1～2	30～45	90～110	10～50	750	0.5～1.5	2～4	<0.5
鸡粪复合堆肥	6.8～8.0	45～50	2～4	<30	90～120	<100	730	2～4.5	5～10	1～2
猪粪复合堆肥	6.8～8.0	45～50	2～4	<30	90～120	<100	730	1.5～3.0	2～4	1～2
牛粪复合堆肥	6.8～8.0	45～50	2～4	<30	90～120	<100	730	1.5～3.0	2～4	<1

电解质，商品名称为 Krillium。日本是比较注意使用土壤改良剂的国家，其 80 年代中后期的产量列于表 6.1[6.1]。

从表中可以看出使用人工合成的土壤改良剂数量是极其有限的，主要是由于价格过高限制了它们的使用。

表 6.1 日本土壤改良剂的生产量，t

种 类	1985 年	1986 年	1987 年
泥炭类	44224	48581	50217
腐殖酸类	21252	21165	22341
木炭类			2984
沸 石	42593	50199	46299
蛭 石			4871
珍珠岩	10199	10285	10699
膨润土	7301	7250	4294
聚乙烯亚胺类	98	104	104
聚乙烯醇类	42	41	114
合 计	125709	137625	141923

6.1. 改良土壤的基本原理

(1) 形成团粒改良土壤结构 使用土壤改良剂，能够使分散的土粒形成团粒结构。中国江西红壤研究所试验，使用风化煤，三年时间团聚体数量比对照增加 34.5%。美国试验使用克里利姆土壤改良剂，使团粒数量比对照增加 40～53%。

施用人工合成的土壤改良剂不仅能增加团粒数量，还能提高团粒的水稳性、机械稳定性和生物稳定性。

团粒的机械稳定性，是指团粒抵抗耕作机械等压力而不破碎的性质。使用人工合成土壤改良剂后，团粒内部结合力、内聚力增强，提高了团粒的机械稳定性。美国 E. Richard 等指出，使用水解性聚丙烯酰胺（缩写为 PAM），可使团粒的机械稳定性较对照增大 3～4 倍，随着使用量的增加，效果也随之增大[6.2]。

土壤中的天然团粒是由腐殖质作为胶结剂而形成的。腐殖质是植物残体在土壤中生物降解的产物，它对生物降解比较稳定，但还是可以很缓慢地被土壤微生物所分解。随着腐殖质的分解，团粒会解体成为分散土粒，因此天然团粒的生物学稳定性比较差。而人工合成土壤改良剂并非生物代谢产物，土壤微生物不易将其分解，所以形成的团粒表现出较高的生物学稳定性。

使用土壤改良剂还能改变团粒粒径的组成，提高大团粒的比例。据美国试验，使用 0.05% 的 CRD-186 制剂，可使 2～5mm 和大于 5mm 以上的团粒增加到占团粒总数的 63%，而对照只占团粒总数的 11%，其作用是因为它不仅使分散的土粒团聚成水稳性团粒，而且它还能增加微团粒粒级组间的粘结力。随着微团粒间粘结力的增强，致使微团粒彼此粘结，由小变大，形成粒径不等的团粒，引起团粒粒径组组成的变化。

(2) 改良土壤的物理性质 使用土壤改良剂可以降低土壤容重，增加通气性孔隙，使土壤孔隙度增大。中国吉林市农业科学研究所试验结果，大量施用泥炭改良低产白浆土，三年后土壤表层容重从 1.40g/cm³ 降低至 1.14g/cm³，而土壤总孔隙度从 47.0% 增加到 57.9%[6.3]。前苏联有人试验，使用 0.01 聚丙烯腈，土壤容重从 1.41g/cm³ 降为 1.26g/cm³，而通气性孔隙度从 13.7% 增加到 21.2%。由此可见，使用土壤改良剂能够将质地粘重的土壤改良成多孔性疏松土壤，从而降低容重，提高通气性，有利于根系发育和土壤微生物的活动。

使用土壤改良剂能够降低土壤中粉土矿物的胀缩性，防止表土板结，提高地表水分下渗速度，并增加毛管水持水量，减少表面水分蒸腾，提高土壤保水能力，最终导致土壤水分状况的改善。中国吉林市农业科学研究所试验结果表明，使用泥炭改良白浆土，毛管孔隙度从 31.7% 增加到 51.5%，土壤持水量从 28.7% 提高到 46.3%[6.4]。前苏联有人试验使用土壤改良剂，可使土壤表层水分蒸发量减少 44.4～75.3%。

(3) 改良土壤化学性质 使用土壤改良剂后，引起土壤介质中一系列复杂的胶体化学、表面化学、电化学及力学等变化。

a. 对土壤 pH 值的影响。一些土壤改良剂如硝基腐殖酸在碱土中使土壤 pH 值下降，石灰在酸性土壤中使土壤 pH 值上升，为植物生长创造适宜的环境条件。

b. 土壤改良剂能增加土壤阳离子交换容量。中国云南省试验结果指出，红壤使用泥炭，使土壤阳离子交换容量从 8.47mol/100g 土增加到 10.07mol/100g 土。阳离子交换容量的增加，可以提高土壤的缓冲性能，增加土壤的保肥能力。

c. 土壤改良剂对土壤化学性质有良好影响。增加土壤有效养分的数量，增强植物吸收养分的能力。中国吉林省试验结果表明，用泥炭改良土壤，土壤全氮从 0.1297% 增加到 0.1671%，水解氮从 5.38mg/100g 土增加到 11.76mg/100g 土，速效磷的变化尤为显著，从 0.29mg/100g 土增加到 1.20mg/100g 土，这是因为土壤改良剂使土壤中固定磷的物质（活性 Fe、Al、Ca）的活性下降，使土壤潜在磷转化成为速效磷[6.5]。

(4) 提高土壤生物活性 土壤的生物学活性与土壤肥沃度密切相关，土壤的有效肥力很大程度上是由土壤微生物生命活动来实现的。许多国家的研究结果表明，由于使用土壤改良剂，改善了土壤的团粒结构状况，以及其它物理性能和化学性能，为微生物生命活动创造了适宜环境，使土壤有益微生物大量活动，为有机养分矿化

分解、速效养分释放、固氮能力增加和土壤酶活性的提高创造了条件。中国吉林省试验结果，使用泥炭改良土壤，细菌总数增加27.6%，放线菌增加1倍，自生固氮菌增加20%。前苏联有人试验结果指出，用土重0.1%的聚丙烯酰胺，细菌总数增加2.5倍。

6.2. 主要类型、品种和性能

土壤改良剂有天然的和人工的两大类型，前者是利用自然界的多种有机物、矿物以及以此为原料加工而成的土壤改良剂。后者是利用现代合成化学技术，将一种或两种以上作为合成材料的聚合单体，采用聚合或缩合的方法制成的土壤改良剂。

6.2.1. 矿物类

(1) 泥炭[6.4] 泥炭含有机质44.8～73.6%，疏松多孔，保水保肥，是改良低产土壤的好材料。中国泥炭资源丰富，贮量约27Gt，居世界第四位。目前泥炭用于改良土壤，有以下几种形式。在有机质少的低产土壤上，施一层泥炭改良耕层土壤。泥炭添加少量营养元素制成泥炭营养土，做为花卉、苗木、蔬菜的栽培基质。化肥中添加20%泥炭制成颗粒肥料，在提供植物无机养分的同时，还可以改良根际的物理化学性状。从泥炭中提取腐殖酸，制成腐殖酸的钾、铵盐溶液，施在土壤中作为有机胶结剂改良土壤结构。

(2) 褐煤[6.4] 褐煤含腐殖酸10～50%，主要是褐煤经硝酸轻度氧解产物硝基腐殖酸。日本把硝基腐殖酸制成镁盐、钙盐用于改良火成岩为母质的酸性土壤。中国用硝基腐殖酸作为水稻育秧床土调酸剂，降低石灰性土壤pH值，效果明显，已在东北、华北稻区推广使用。硝基腐殖酸与普通过磷酸钙混合用于改良盐碱土，也取得一定效果。在中国东北的部分碱化土壤上，直接施用硝基腐殖酸，可以抑碱、保苗，使植物正常生长，施用量约750～1500kg/hm²(50～100kg/亩)褐煤经氨化制成腐殖酸铵，也可作为土壤改良剂使用。

(3) 风化煤[6.4] 含腐殖酸36～53%，化学交换容量较高。在风化煤产地，直接在低产田上大量施用风化煤粉，可以改良土壤的物理化学性状，收到增产效果。在湖南等省受重金属离子毒害的矿毒田，大量施用风化煤粉，可以抑制有害金属离子对植物的毒害作用，改良矿区附近土壤。风化煤粉经氨化作用制成腐殖酸铵与化学肥料一起施用，可收到局部改土的效果，并能提高化肥利用率，施用量750～1500kg/hm²(50～100kg/亩)。

(4) 石灰 石灰包括生石灰、熟石灰、碳酸钙等。石灰做为土壤改良剂在中国有悠久的历史。使用石灰可以中和土壤酸性，消除活性铝的危害，改善土壤物理性状，其中Ca^{2+}能与土壤胶体吸附的H^+交换，使土壤H-胶体变成Ca-胶体，促进胶体凝聚，改善土壤物理结构，有利于团聚体的形成。使用石灰还能增加土壤的钙、镁养分，调节土壤反应，促进有益微生物活动，增加土壤养分释放数量。石灰是一种碱性物质，使用后还能杀死土壤病菌、杂草，抑制地下害虫活动，减轻病虫为害。石灰使用量，强酸性土壤(pH4.5～5.0)施2250kg/hm²(150kg/亩)酸性土壤(pH5.0～6.0)施1500kg/hm²(100kg/亩)；微酸性土壤(pH6.0)施750kg/hm²(50kg/亩)左右。第一年使用后，第二、三年可酌情减少用量。

(5) 石膏 用作土壤改良剂的主要有生石膏、熟石膏和磷石膏三种。其中农用磷石膏则是硫酸分解磷矿石制取磷酸的残渣，主要成分是$CaSO_4 \cdot 2H_2O$，还含有0.7～4.6%的P_2O_5。石膏主要用于改良碱土。中国东北、西北等半干旱地区均有零星碱土分布，pH值在9以上，通透性差，严重影响植物生长。碱土施用石膏可与土壤中的碳酸钠、碳酸氢钠作用，生成易溶于水的硫酸钠，通过灌溉洗涤，随水淋洗掉，消除碱性，同时增加土壤Ca-胶体，促进团聚体形成，达到改土目的。石膏、磷石膏还可以供给植物硫、钙、磷养分。

(6) 蛭石 为云母类矿物，加热膨胀，形成多孔、质轻、密度为96～160kg/m³，吸水性强，呈中性反应，缓冲性能强，不溶于水，具有较高的阳离子变换量。蛭石主要用于改良园艺植物土壤，与泥炭混合配制，作无土栽培的基质。用于粘重土壤，可增加通透性和保水性。

(7) 膨润土 主要成分是含水铝硅酸盐，含有石灰、镁、钾等成分，具有膨润性，可减少水田漏水。用于酸性土壤，可降低土壤胶体阳电荷数量，降低活性铝的为害，使植物根部不受损伤。

(8) 沸石 这是一种含水钙、钠铝硅酸盐矿物，吸附性能好，可防止养分流失，提高保肥能力。沸石可吸收水分，降低冻结温度，减少冰霜形成，减轻冷害。沸石可与泥炭或砂混合，配制花卉、园艺植物栽培基质。

(9) 珍珠岩 硅质物质，由矿岩加热成海绵状，密度80～130kg/m³，保水性能强，能保持比它本身重3～4倍的水。pH6.0～8.0，呈中性，无缓冲作用，没有阳离子变换性能，不含矿质养分，其改土作用是使粘重土壤疏松、多孔、通气，改善物理性状，常用它与泥炭混合作为栽培基质。

(10) 海泡石 属非金属矿，主要成分是含水镁硅酸盐，还含有锰、锌、铜、硼等微量元素，具有较强的吸附性、膨胀性、可塑性和粘结性，膨胀容积为0.13～1cm³/g，表面积为800～900m²/g，pH≈8。能改进土壤透气性，保持土壤的水分和养分，防止土壤板结。

6.2.2. 天然和半合成水溶性高分子类

(1) 多糖类 褐藻酸钠是亲水性极强的高分子电解质，是糖醛酸钠盐的聚合物，由褐藻制得，分子量15000～200000。由于氢原子的结合力，能使它和土壤微粒相

互作用而形成团粒结构，改进团粒的稳定性、土壤的持水量和土壤的通气性。对微生物侵蚀的抗性较差。在碱性土壤中使用，团聚效果较好，在酸性土壤中使用，团聚效果较差。

(2) 纤维素类　CMC 制剂(羧基甲基纤维素钠盐)属于纤维素类土壤改良剂，含有多数游离羧基是高分子阴离子类土壤改良剂，能使分散的无结构的土壤形成水稳性团粒，改善土壤通气性，增加持水量。这种制剂对于微生物比较稳定，在短时间内不会被微生物分解。

(3) 木质素类　以木材纸浆废液为原料制成的一类制剂。AK-1 制剂是由前苏联研制的木质素类土壤改良剂，用亚硫酸木质素碱液与酸性硫酸铵作用而制得，其成分是木质素亚硫酸铵盐，呈粉末状，褐色，水溶性好，溶液 pH 值为 4.4。水溶液是有机胶体，对分散的无结构的土壤有凝聚作用，可以形成水稳性团聚体，效果较为缓慢。

(4) 树脂胶类　树脂胶是由松香皂或工业用松香中提取，其主要作用是使分散的无结构的土壤形成团粒结构。据试验使用土重 0.05%的树脂胶，能使生草灰化土大于 3mm 的水稳性团粒总数由 3.8%增加到 49.7%，使用量增加到 0.1%，水稳性团粒总数增加到 88%。其特点，能降低土壤的亲水性，保持通透性。

6.2.3. 人工合成水溶性高分子类

(1) 聚丙烯酸类　丙烯酸、丙烯腈等单体聚合而成，目前国外生产的此类及其衍生物有聚丙烯酸钠盐、聚丙烯腈、聚丙烯酰胺等制剂。聚丙烯酰胺应用较多，此剂干物质含量为 8.0%，干物质中含氮量 19.2%，水溶性好。中国于 70 年代在小范围面积上作过试验，对促进砂土、砂壤土团粒结构的形成有一定效果，但由于成本高，未能推广。这种制剂在其它国家使用较为广泛。

(2) 醋酸乙烯马来酸类　这类土壤改良剂属高分子聚合物阴离子类土壤改良剂，如美国生产的 Vama-CRD-186 制剂即是。主要结构是醋酸乙烯·马来酸共聚物的钙盐，白色粉末，有吸湿性，易溶于水，溶液呈酸性反应，pH 为 3.0，溶解后呈粘稠液体。在粘土上的效果优于壤土和砂土。它有增强和保持氮、钾、钙等养分的能力，能降低磷肥在土壤中的固定作用，增加有效磷的数量。在坡地上施用，能保持水土，防止土壤被侵蚀。

(3) 聚乙烯醇类　聚乙烯醇 (PVA)，分子量大约为 40000，主要作用是以其粘结特性改善土壤物理性状，增加团粒数量，对水分状况亦有调节作用。

6.2.4. 农作物秸秆类

秸秆经粉碎后，翻埋在土壤中，有良好的改土效果。(见 5. 有机肥料)

6.2.5. 微生物制剂类[6.5]

微生物制剂主要指经过筛选人工培养的各种微生物，加入吸附物质 (如泥炭粉末等) 制成的土壤改良剂，其作用随不同菌种而有所不同，大致为：(1) 加速土壤有机物的分解，增加土壤腐殖质数量，改善土壤结构状况；增加土壤有益微生物数量和活性，活化土壤潜在养分；(2) 对土壤病原菌有拮抗作用，减少病害发生；(3) 促进根际微生物活动，增加根菌数量，促进养分吸收等等。微生物土壤改良剂，在中国称为“菌肥”(见 3. 土壤肥沃度)。80 年代初日本每年施用量约为 22kt，占日本土壤改良剂用量的 2%左右[6.5]。

6.3. 使用效果

土壤改良剂的使用效果，受改良剂种类、性质、土壤因素、使用技术及经济因素等多方面条件影响。

土壤改良剂的种类不同，即使在同一土壤上使用量相同，效果也有很大差异。人工合成的聚丙烯酸类及醋酸乙烯马来酸类土壤改良剂，使用量为土重的 0.05%就有显著效果。而泥炭及腐殖酸类和木质素类土壤改良剂，及多数天然土壤改良剂，其作用较弱，用量要大 (土重的 0.5%) 才有改土效果。

土壤种类、性质、结构、土粒大小、化学性状等多种因素，直接影响使用效果。

质地细和土壤粒径小的土壤，使用后团粒数量增多，效果较好；质地粗糙和土壤粒径大的土壤，施用后形成的团粒较少，效果就差。粘土及粉砂多的土壤效果好，粗砂及细砂多的土壤效果较差。

土壤中粘土矿物的种类、含量对使用效果有很大影响。伊利石、高岭土类粘土矿物含量多的土壤，使用效果高于蒙脱土类粘土矿物；土壤粘粒含量多的土壤，使用效果大于粘粒含量少的土壤。

土壤有机质含量对使用效果也有影响。土壤有机质含量高，土壤腐殖质和胶体多，则土壤结构形成的潜力大，使用效果好。

土壤改良剂施用技术对改良效果影响很大，其中包括用量、方法、时期与其它技术配合等方面。

改良剂的用量，应通过土壤试验来确定。用量过低不起作用，用量过大特别是人工合成改良剂，不但成本高，有时会产生相反效果。

不同的土壤改良剂使用方法各异，溶于水的可以用溶液状态喷布土壤。不溶于水的可以撒布田间，用钯耕翻入土混合均匀。以溶液状态使用，改良剂能迅速与土粒发生作用，效果快；以固态撒入土壤必须适当灌水，否则影响使用效果。

土壤含水量对改土效果有直接影响。一般保持土壤水分在田间持水量的 70～75%，改土效果较好，过干、过

湿都会减低改良剂的作用。

人工合成土壤改良剂的改土效果显著，但成本较高，用量过小不起作用，用量加大则费用增加，经济效益下降。70 年代中国有部分地区进行试验，聚丙烯酰胺有明显的改土效果，但施用量近 750kg/hm² (50kg/亩)，费用较高，农民负担过大，因此未能推广。

天然土壤改良剂，如泥炭腐植酸类、农作物秸秆以及石灰、石膏等矿物类，在中国有较长的施用历史，取得较好的改良效果。虽然用量较大，但由于可以就地取材，就地施用，投资不高，效益显著。所以目前在中国主要推广天然土壤改良剂。

7. 化学肥料的物理化学性质及其测定方法

化学肥料的物理化学性质是产品质量的重要方面。它不仅决定了产品的物理化学性质，而且对化肥在装卸、运输、贮存和施肥中都有影响。过去普遍缺少测定和评价化肥的物理化学性质的方法，直到最近 20 余年来才制订出一些检验方法，如美国肥料发展中心和农业部的科研单位制订了一些化肥物性的测定方法，一些化肥生产厂商也发展了自己的检测方法，用来指导改进自己的产品物性。国际标准化组织 (ISO) 技术委员会 TC-134 也制订了一些有关肥料物性测定的标准[7.1]。中国有关肥料的物性测定的规定可参见一些肥料的产品标准。

7.1. 颗粒度

肥料的颗粒度是指肥料的颗粒大小，具有如下意义。

(1) 对肥效的影响　溶解度小的肥料要制成小颗粒或细粉，以保证较快地进入土壤溶液和被作物吸收。例如细度为约 0.15mm 的磷矿粉肥效最佳，过细，肥效提高不明显[7.2]。钢渣磷肥、钙镁磷肥、磷酸二钙和溶解度小的微量元素肥料 (铜、锌等的金属氧化物) 等都要制成细粉施用。

颗粒硝酸磷肥中含有大量水溶性组分，在潮湿的土壤中迅速溶解，颗粒解体，增加了溶解度小的磷酸二钙与土壤的接触而较快溶入土壤溶液[7.3,7.4]。

水溶性肥料的颗粒度一般不影响肥效。但在某些情况下，颗粒大的肥效较高。如酸性土壤施用过磷酸钙和磷酸铵，颗粒增大至 5mm，能提高植物的早期生长[7.3,7.5]。

(2) 对贮存、装卸、运输和施肥操作的影响　50 年代初开始，发展了肥料造粒，大大地改善了机械化施肥、装卸操作环境和贮存的性能。

(3) 对肥料掺混的影响　掺合肥料是复混肥料的一种形式。掺合肥料要求原料肥料的粒径大小和分布相互匹配，否则会产生颗粒离析现象，导致施肥时养分分布不均匀 (见复混肥料)。

各国对颗粒大小和粒径分布有各自的标准。美国规定 1.00～3.35mm (相当于 6～18 目) 的颗粒占 90%以上，无大于 4.75mm 和小于 0.6mm 的颗粒。欧洲和日本规定的颗粒肥料为 2.0～4.0mm。

要正确采集代表性样品。一般要在肥料堆上多点采集样品，充分混合后用束分法得到 100～500g 样品。在束分操作中要尽量防止粒级分离。

粒度筛分析一般用 5 只泰勒标准筛，孔径分别为 6、8、12、16、20 目。具体操作方法见文献[7.6, 7.7]。

7.2. 颗粒离析性质

颗粒分离是颗粒掺混的反过程 (见复混肥料)。

7.3. 颗粒强度

肥料颗粒强度是指肥料的机械稳定性，包括三项指标：(1) 抗压强度；(2) 摩擦强度；(3) 撞击强度。

(1) 抗压强度　颗粒肥料要有一定的承受压力的能力，以满足生产、贮运和施肥的需要。

常用的测定方法有两种：手指测压法[7.8]和机械测压法[7.9,7.10]。

颗粒肥料的抗压强度与粒径大小有直接关系。中国国家标准(ZBG21002—87)规定测定抗压强度的方法：任意选取 2～2.8mm 粒径的肥料颗粒 30 粒，逐粒测定颗粒被压碎时的压力，经计算得平均抗压强度。该标准还规定颗粒平均抗压强度 (N)：高浓度颗粒复混肥料 (≥40%) 大于 12，中浓度颗粒复混肥料 (≥30%) 大于 10，低浓度颗粒复混肥料 (20～25%) 大于 8[7.11]。

(2) 摩擦强度　颗粒的摩擦强度是指肥料在搬运和装卸等操作中的耐摩擦稳定性。

摩擦强度的常用测定方法是小转鼓法[7.9,7.10]，几种颗粒肥料的摩擦强度列于表 7.1。

表 7.1　几种颗粒肥料的摩擦强度

颗粒肥料名称	摩擦破碎率,%
硝酸铵丸粒 (塔式选粒)	4.6
尿素　丸粒 (塔式选粒)	19.7
颗粒 (转鼓选粒)	0.2①
颗粒 (盘式选粒)	1.7①
硫酸铵	1.1
磷酸一铵	1.3
磷酸二铵	0.7
重过磷酸钙	0.7
普通过磷酸钙	2.5
氯化钾 (挤压造粒)	3.3

① 添加甲醛硬化剂。

测定摩擦强度还有其它方法，见文献[7.12，7.13]。

(3) 撞击强度 颗粒肥料的撞击强度与施肥机的操作有关。测定方法见文献[7.12，7.13]。

7.4. 松密度和紧密度

松密度是指松散的肥料简单地装入单位容积的重量，以 kg/m³ 表示。这是包装、运输和仓库设计所必需的参数。见表 7.2。

紧密度又称拍实密度，是在振动条件下（例如箱中装满肥料后用手拍击箱壁使物料面下降，如此装满拍击重复进行），直至物料面不再下沉，然后再称重[7.14,7.15]。一般紧密度比松密度大 6～12%。

7.5. 休止角

休止角（运动）是把肥料从一固定高点倾落在水平板上自然形成锥形堆时，其斜边与水平之间的夹角。休止角是进行肥料的运输、堆场和仓库设计的参数。

休止角可以在实验室测得，也可直接从肥料堆与地面之间测得，也可借助光源，使肥料堆投影在垂直的幕布上测出[7.9]。

如果样品量比较少，可把样品倾注在一个小方箱的一角，测量样品斜面的斜率。

一般颗粒肥料的休止角为 30°～40°，见表 7.2。

7.6. 表观相对密度

表观相对密度是肥料的单一颗粒的重量与等体积水(4℃)的重量比。颗粒体积包括颗粒外表面和颗粒内部所有孔隙所包的体积。已知肥料的化学组分和组成，可从手册上查得真密度，与表观相对密度相比，就可算出肥料的孔隙率。美国肥料发展中心推荐一种水银密度计用来测量肥料的表观相对密度。具体测量仪器和方法见文献[7.9，7.10]。某些肥料的表观相对密度数据列于表 7.2。

表 7.2 某些肥料的松密度、休止角和表观相对密度数据

肥料名称	松密度 kg/m³	休止角 (°)	表观相对密度
非颗粒产品			
磷矿(美国佛罗里达矿)			
砾粒	1360～1520	35	
浮选精矿	1400～1530	35	
粉碎矿(90%－100目)	1280～1440	—	
肥料			
普通过磷酸钙	960～1120	30～35	
重过磷酸钙	880～1040	30～35	
农用石灰石	1280～1520	45～50	
硫酸铵	1020	36	
氯化钾	1140～1200	31	
磷酸一铵	880～910	—	
颗粒产品			
硝酸铵			
高密度丸粒	900	31～38	1.65
低密度丸粒	720	34	1.29
颗粒	830	36	1.50
尿素			
丸粒	740	28	1.32
颗粒	720～770	34～37	1.22
硫酸铵			
大结晶	1010	29	1.75
颗粒	785	38	1.58
普通过磷酸钙	1120	34	—
重过磷酸钙	1040～1200	30～35	2.12
磷酸二铵	960～1040	30～35	1.63
磷酸一铵	960～1040	35	1.67～1.78
氯化钾			
粗粒	1090	35	1.96
颗粒	1040	39	1.96
硫酸钾	1180	35	1.76
硫铵基三元复混肥料(13—13—13)	910	36	1.64
硝铵基三元复混肥料(17—17—17)	890	38	1.66
尿素-硫铵基三元复混肥料(17—17—17)	833	39	1.60
硝酸磷肥(20—20—20)	1020	34	1.76

7.7. 临界湿度

肥料置于大气中开始发生吸收水分时的大气湿度称为该肥料的临界湿度。肥料的临界湿度低于或等于大气湿度时就不吸收水分或失水。其化学定义为：在一定温度下(例如 30℃)，盐类的临界湿度是该盐的饱和水溶液上的平衡蒸气压等于大气的水蒸气分压。临界湿度通常用临界相对湿度表示，即在给定温度下，空气中的含水量表示为该温度下饱和水量的百分率。肥料的临界相对湿度并非在潮湿条件下决定其吸水行为、吸水速率和持水容量的唯一因素。

肥料的临界（相对）湿度是评价其吸湿性的重要指标，在肥料的包装、散堆场地和仓库设计时要给予考虑。

(1) 测定方法 测定方法有两种：直接法和间接法。

a. 直接法[7.9,7.10]。把待测样品直接暴露在控制温度和湿度的空气中，测定在各种湿度下样品增重(吸水)的空气湿度。测定在有空气流动的调温调湿箱（或室）中

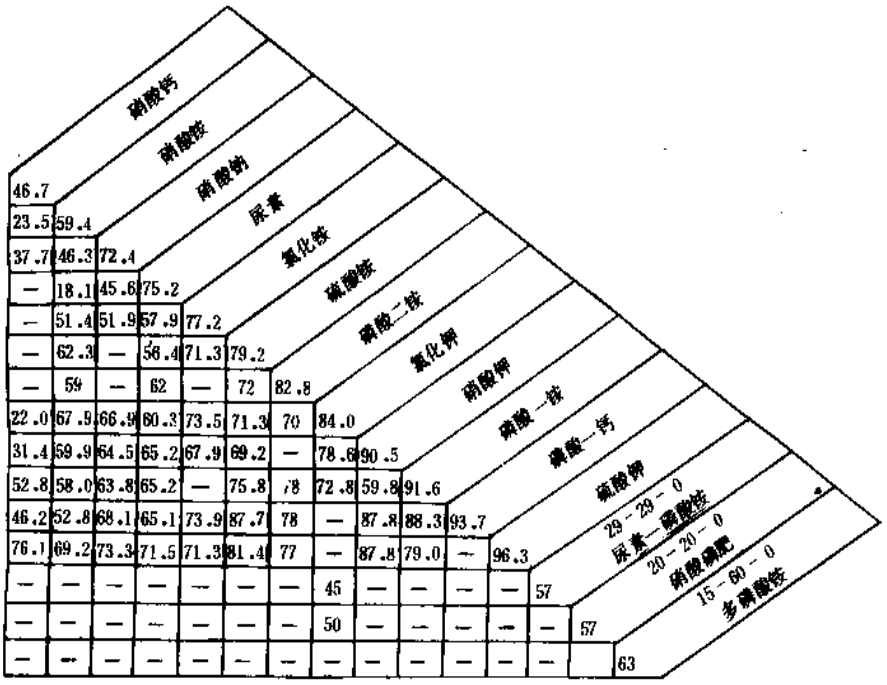


图 7.1　单元肥料盐类及其两组分肥料盐类的临界相对湿度

进行。

直接测定法的主要优点是它能区别真临界相对湿度和由于杂质引起的吸水。肥料中可溶性杂质对临界湿度的影响机理见文献 [7.16，7.17]。

肥料盐类混合物的临界相对湿度比其任一组分的临界湿度要低。用直接法测出的单元肥料盐类和两组分肥料盐的临界相对湿度可从图 7.1 查得。

b. 间接法。间接法是静态的，不如直接法那样模拟实际情况，所以应用有一定局限性。

间接法有等压计法[7.18,7.19]、电湿度计法[7.20]、真空线法[7.16,7.21]和气相色谱法等。

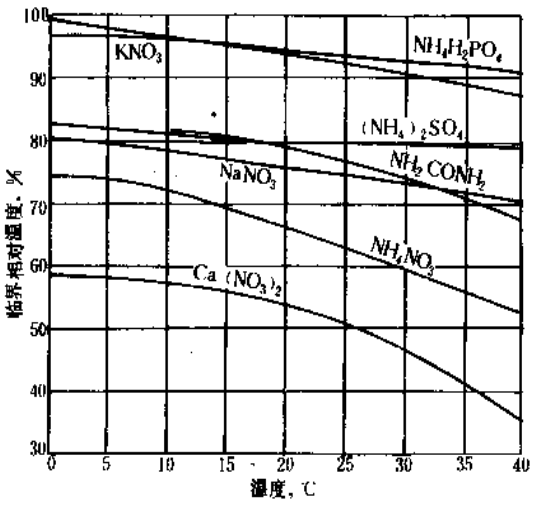


图 7.2　几种氮肥的临界相对湿度的温度影响

(2) 温度影响　绝大多数肥料盐类的临界相对湿度随温度的提高而下降。几种氮肥的临界相对温度的温度影响如图 7.2[7.18,7.22,7.23]。

7.8. 吸湿（吸水）速率及其影响

不同肥料有不同的吸水能力、持水能力、吸水速率。这些因素都影响肥料的贮运、装卸和施肥。

(1) 吸湿速率-吸湿深度的测定　美国肥料发展中心推荐的测定方法是把已知肥料样品置于温度和湿度控制的空气流中，定时测量和计算单位暴露表面的吸湿速率和肥料堆的吸湿深度[7.9,7.10]。

一些肥料的吸湿速率和吸湿深度的试验结果列于表 7.3。表中所列肥料的次序是按临界相对湿度数值大小排列的 (45～75%)。由表可知：吸湿速率和吸湿深度之间不存在相关性，两者与临界相对湿度之间也无相关性。

不同的肥料有不同的持水容量。持水容量是指一颗肥料所能吸收水分的最大值，当超过此值就会发生颗粒间毛细管作用，把水分转移到相邻的颗粒去。持水容量大的肥料能够补偿吸水速率快的缺点。肥料持水容量的计算方法是每 cm^2 吸水量 (mg) 除以吸水深度 (cm)，以 mg/cm^3 表示。

肥料的持水容量与其化学组成和颗粒的孔隙结构有关。纯的肥料盐类结晶无孔隙，其持水容量小。某些杂质，如用湿法磷酸制的肥料中含有的铁铝磷酸盐，有助于提高持水容量。

(2) 小堆试验　小堆试验是作为预测肥料实际堆存时，深处结块和变质的一种方法，同时也是研究肥料散料堆存中暴露在大气中的表层肥料物性变化的一种方法。

表 7.3　几种颗粒肥料的吸湿速率和吸湿深度

肥料名称	临界相对湿度 %	在30℃、80%相对湿度条件下暴露72h			
		吸湿速率 mg/cm²	渗透深度 cm	持水容量	
				mg/cm³	%(重量)
19—19—19 熔融尿素基三元复混肥料	45	538	3.4	158	18.5
19—19—19 丸粒尿素基三元复混肥料	45	464	7.0	66	7.7
20—10—10 硝铵基三元复混肥料	55	372	6.9	54	6.7
17—17—17 硝铵基三元复混肥料	55	433	6.3	69	8.3
34—0—0 丸粒硝酸铵	59	918	46.0	20	2.1
13—13—13 硫铵基三元复混肥料	70	238	2.7	88	11.0
11—55—0 多磷酸铵	70	88	1.4	63	7.9
18—46—0 磷酸二铵	70	151	1.2	125	14.1
46—0—0 丸粒尿素	73	324	13.0	25	3.2

取 200～300kg 肥料样品放入敞口箱中，置于肥料仓库里或相似的大气条件下进行试验，1～3 个月后，从垂直方向把肥料切开，观察剖面并选点记录其物理性状、含水量和颗粒强度的变化。

(3) 流动性试验　肥料的流动性关系到它们在贮运、装卸和机械施肥时肥料流出的性状，它受到吸湿性、粒度、密度、含水量、粒子形状、休止角、调理剂等的影响。如肥料吸湿后，其流动性变坏是常见的现象。测得的实验室测定结果列于表 7.4[7.24]。数据是相对的，只有与参照肥料比较才有意义。

表 7.4　肥料的自由流动持续时间

肥料名称	临界湿度 %	持水容量 %	自由流动时间，min (30℃，90%相对湿度)
19—19—19 熔融尿素基三元复混肥料	45	18.5	20
19—19—19 丸粒尿素基三元复混肥料	45	7.7	16
20—10—10 硝铵基三元复混肥料	55	6.7	73

续表

肥料名称	临界湿度 %	持水容量 %	自由流动时间，min (30℃，90%相对湿度)
17—17—17 硝铵基三元复混肥料	55	8.3	105
28—28—0 尿素磷铵	55	16.0	36
35—17—0 尿素磷铵	55	26.2	52
34—0—0 丸粒硝铵	59	2.1	11
13—13—13 硫铵基三元复混肥料	70	11.0	156
11—35—0 多磷酸铵	70	7.9	164
18—46—0 磷酸二铵	70	14.1	70～140
46—0—0 丸粒尿素	73	3.2	9

7.9. 肥料结块

从肥料生产到施入土壤，需经运输、装卸、堆存等过程，特别是贮存时间和条件，会产生影响流动性的结块问题。因此，肥料结块和防结块的研究成为一个重要的课题。多数研究结果认为，肥料结块是由于粒子之间产生晶体连结（晶桥）引起的[7.25,7.26]，其原因：(1) 内部连续发生化学反应；(2) 由于温度变化，发生溶解或析出结晶过程。也有研究者认为：粒子连结是内聚力引起的[7.27]。

肥料在贮存中（袋装或散装）结块原因主要是：(1) 干燥不充分，产品含水量太高；(2) 颗粒强度低；(3) 细粉含量太多；(4) 贮存中发生化学反应；(5) 贮存温度太高；(6) 贮堆太高使深部压力过大等[7.18,7.22,7.25,7.26,7.29]。

(1) 含水量影响　任何肥料结块都与其液相含量有关。肥料含水量是指形成液相的游离水含量，不包含结合水在内，是在 25～30℃下真空干燥 16～18h 测得的。其它测定方法，如烘烤法等都包含有结合水，而结合水通常不参与结块过程。

为了防止结块，各种肥料的最高极限含水量的范围如下。

a. 含水量 0～0.5%的肥料。硝酸铵、尿素、硫酸铵、硝酸钙、硝酸钠。

b. 含水量 0.5～1.0%的肥料。含有硝酸铵或尿素的氮磷复混肥料，其 N：$P_2O_5 \geqslant 1.0$。

c. 含水量 1.0～1.5%的肥料。含有硝酸铵或尿素的氮磷复混肥料，其 N：$P_2O_5 < 1.0$，不含硝酸铵或尿素的氮磷复混肥料，N：$P_2O_5 \gg 1.0$。

d. 含水量 1.5～2.0%的肥料。不含硝酸铵或尿素的氮磷复混肥料，N：$P_2O_5 < 1.0$。

e. 含水量高于 2.0%的肥料。不含或少含氮素的复混肥料。

(2) 颗粒度和强度的影响　较大的颗粒会减少颗粒之间接触面，因而降低结块趋势。

强度低的颗粒肥料在贮存受压情况下产生碎裂和变形，从而增大了颗粒之间的接触面，容易引起结块。

(3) 调理剂的影响[7.30~7.36]　肥料调理剂是为肥料在贮存、装卸和施用中保持良好物性的添加物料。粉状肥料普遍采用粗松物料作为调理剂，如磨细的蛭石、珍珠岩、棉籽壳、木屑、玉米芯、烟草杆、稻壳和泥炭等。

颗粒肥料分表面调理剂和内调理剂。表面调理剂是能够粘附或涂布在颗粒表面的惰性物料，如硅藻土、高岭土、粘土和滑石粉等，液体调理剂是一些结晶改性剂。它们都能阻碍晶桥的生成或生长。

防结块调理剂多数不是防湿剂或防水剂，但涂布蜡-油混合物或塑料的是例外。

内调理剂是用在肥料造粒前加入，起到提高颗粒强度或结晶改性作用。如硝酸铵的内调理剂是抑制其晶型相变化而引起的颗粒碎裂。在硝酸铵生产过程中加入湿法磷酸，其中的铁铝杂质在氨中和过程中生成胶态铁铝磷酸盐，是硝酸铵的有效内防结块剂。

(4) 贮存温度的影响　肥料的贮存温度愈高，愈容易发生结块。为此肥料在包装前或进库前要冷却到规定温度。硝酸铵和含硝酸铵的复混肥料的最高贮存温度为54℃。尿素基过磷酸钙（或重过磷酸钙）复混肥料的贮存湿度要避免产生尿素水解反应。磷酸二铵、硫磷酸铵或尿素-磷酸铵要冷却到低于71℃；丸粒尿素或颗粒尿素的贮存温度不高于82℃。上述允许的最高贮存温度是指充分干燥的产品，如果含水量增高，则贮存温度还应低于这些指标。直接袋装的肥料，要冷却到54℃以下，以避免损坏包装材料。

(5) 贮存压力的影响　容易结块的肥料，特别是贮存时间比较长的情况下，要避免较高的堆贮压力。袋装肥料20包堆叠是适宜高度。每包25kg，20包堆叠，底层包的受压力为27.5kPa (0.28kgf/cm²)，50kg包，20包的是44kPa (0.45kgf/cm²)。锥形堆底的肥料，平均受压可按 $hd/3$ 估算。d 是肥料的松密度 (kg/m³)，h 为肥料堆的高度 (m)。锥形堆斜面上的压力是零，堆底中心最大压力为 $2hd/3$。

(6) 熟化的影响　熟化是指某些肥料通过堆置，使反应趋于完全。熟化对过磷酸钙这类肥料能减少结块现象[7.26,7.29]。

(7) 结块性试验[7.37]　结块试验有堆包试验和快速试验。

a. 堆包试验　堆包试验有大包试验和小包试验。

大包试验所用的包装袋规格（每袋25kg或50kg）及其材料应符合防潮的要求。堆置造成贮存压，引起结块，限制堆高，一般20袋一堆。按期检查结块的程度和硬度。试验既是针对袋装贮存，其结果也可应用于散堆贮存。

大包试验结果最直观，也不需要特殊设备，但试验费工费时，其结果不能及时指导生产。

小包试验不需要较多的肥料试样，但仍需要较长的时间。袋装1.4kg肥料，堆叠5～10包，按期检查结块程度和硬度。

b. 快速试验　这种方法不用经过很长的贮存时间来测定肥料结块的趋势，其方法有40多种[7.27]，不外乎增加压力、提高温度、加速周期性的温度变化等。

7.10. 肥料的可混性

制造质量好的掺合肥料必须选择可混性的肥料。测定化学可混性的最简单方法是：观察复混肥料是否变潮、结块、颗粒碎裂或产生气体[7.38]。

化学不可混性的另一表现是混合物的临界相对湿度大幅度的降低。尿素和硝酸铵相混后其临界相对湿度下降到18%。

掺合肥料的化学可混性见图7.3。

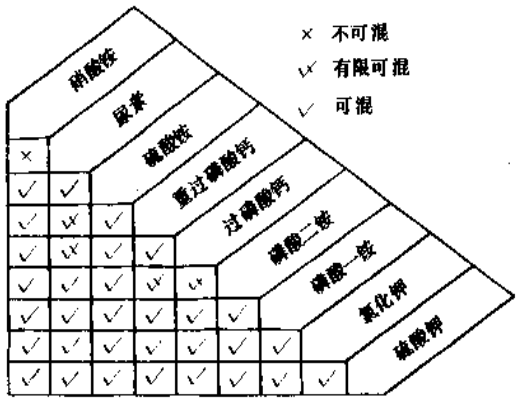


图7.3　掺合肥料的化学可混性

7.11. 粉尘和调理剂

肥料粉尘是一种危害，既损失物料，又污染环境。造粒可以减少粉尘，但由于生产过程中筛除细粉不完全，颗粒强度低易发生碎裂，使用防结块剂的附着性差，和调理剂自身的粉化而引起粉尘。

(1) 含尘量等级　肥料含尘量分五个等级，如表7.5所示。

(2) 防尘剂的使用　一般防尘剂都是向颗粒肥料上喷洒的某种液体，使粉尘粘附在颗粒表面，从而减少飞尘。最常用的防尘剂有石油制品（但禁用于硝酸铵和含硝酸铵量高的肥料）、高蜡油品、环烷基油品（输送皮带需用防油橡胶）以及胺类[7.39]。

使用水剂防尘剂（木质素磺化物水溶液、液体肥料和水）要注意使用后不致引起或加剧肥料的结块。

表 7.5 肥料含尘量的等级

肥料含尘量，mg/kg	装卸操作粉尘情况
<200	很少粉尘逸散
200～500	有一些粉尘逸散
500～1000	粉尘逸散较多
1000～2000	粉尘逸散很多
>2000	粉尘逸散严重

7.12. 熔 点

肥料的熔点直接关系到熔融造粒工艺，也关系到干燥温度的选择。

纯化合物肥料的熔点可用标准方法测定见表 7.6。不纯的肥料或混合物无明确的熔点。美国肥料发展中心有一种测定颗粒肥料熔点近似值的方法[7.40]。

表 7.6 某些肥料的熔点

肥料名称	肥料品位	熔点，℃
尿素—磷酸铵	21—42—0	153
尿素—磷酸铵	25—37—0	141
尿素—磷酸铵	29—29—0	145
尿素—磷酸铵	32—22—0	135
尿素—磷酸铵	36—18—0	130
尿素—磷酸铵—钾盐	25—15—15	133
尿素—磷酸铵—钾盐	17—27—17	143
尿素—多磷酸铵①	22—44—0	123
尿素—多磷酸铵①	30—30—0	126
多磷酸铵①	15—60—0	150
硝酸铵	33.5—0—0	167
尿素	46—0—0	136
硝磷酸铵	30—10—0	152
硝磷酸铵	25—25—0	153
硝酸磷肥	26—13—0	148
硝酸磷肥	20—20—0	152
硝酸钠②	16—0—0	308
硝酸钾②	13—44—0	333
硝酸钙（四水合物）②	12—0—0	43
硫 磺		120

① 产品中的 30～50%P_2O_5 呈多磷酸盐形式。

② 取自 Perry's Chemical Engineer's Handbook，3rd ed.，1950。

7.13. 生理酸度和碱度

施肥会使土壤的 pH 发生变化。如长期施用硫酸铵和氯化铵会使土壤 pH 值降低，必须增施石灰或碳酸钙以抵销其影响。肥料的生理酸度和碱度又称潜在酸碱度或残留酸碱度，是衡量肥料对土壤 pH 值改变的量度。肥料的生理酸度通常以抵消其对土壤产生酸性的碳酸钙量来表示。肥料的生理碱度是其对土壤产生碱性的相同程度的碳酸钙量表示。

肥料的生理酸度或碱度是根据 Pierre 方法测定的[7.41]。主要的致酸和致碱元素如表 7.7 所示。

表 7.7 主要的致酸和致碱元素的生理酸碱度测定值

元 素	生理酸度(－)或生理碱度(＋)，$kgCaCO_3$/kg 元素
致酸元素	
S	－3.12
Cl	－1.41
P	－1.62
N	－1.79
致碱元素	
Ca	＋2.50
Mg	＋4.12
Na	＋2.18
K	＋1.28

Pierre 和美国农业化学家协会对氮肥、磷肥和复混肥料的生理酸碱度进行的研究结果，可参见文献[7.42～7.45]。

一些常见肥料的生理酸碱度数据列于表 7.8。

表 7.8 一些肥料的生理酸度或生理碱度

肥料名称	生理酸度(－)或生理碱度(＋)	
	$kgCaCO_3$/kgN	$kgCaCO_3$/100kg 物料
纯物料		
氨 82.2% N	－1.8	－148
尿素 46.6% N	－1.8	－84
硝酸铵 35.0% N	－1.8	－63
硫酸铵 21.1% N	－5.3	－112
氯化铵 26.1% N	－5.3	－139
磷酸一铵 12.1% N，61.7% P_2O_5	－5.3	－65
磷酸二铵 21.1% N，53.8% P_2O_5	－3.5	－74
磷酸一钙 56.2% P_2O_5	—	0
磷酸二钙 52.2% P_2O_5	—	＋37
磷酸三钙 45.6% P_2O_5	—	＋64
商品肥料		
硫磷酸铵 16% N，20% P_2O_5	－5.3	－85

续表

肥料名称	生理酸度(−)或生理碱度(+)	
	$kgCaCO_3$/kgN	$kgCaCO_3$/100kg 物料
磷酸二铵 18%N, 46% P_2O_5	−3.5	−64
硝酸钠 16% N	+1.8	+29
硝酸钾 13%N,46% K_2O	+2.0	+26
硝酸钙 15% N	+1.4	+20
过磷酸盐 16%～46% P_2O_5		接近 0
磷矿 33.8% P_2O_5		+56
骨粉 34.5% P_2O_5		+61
氯化钾(所有品位)		0
硫酸钾(所有品位)		0
水镁矾和其他硫酸镁		0
石膏		0
石灰石		+80→+95
白云石		+90→+100
硼砂		+55
钙镁磷肥 20.2% P_2O_5 32.1%CaO 19.4%MgO		+91
硫铁矿 50% S		−156

7.14. 盐指数

土壤溶液中的盐浓度高时，会损伤甚至致死作物或阻碍种子发芽，其伤害的程度与土壤溶液的渗透压有关。

肥料盐类和复混肥料的盐指数是指一定量的肥料施入土壤后，增加土壤溶液渗透压程度的指数[7.46]，是对于播种和施肥联合作业、条施和侧施的肥料或肥料配方的一项选择因素。如果土壤溶液的盐浓度已经很高，或土地干旱，则肥料的盐指数就特别需要考虑。某些作物需要把肥料施在靠近其种子或幼苗的部位才能获得高的肥效，在这种情况下必须选用盐指数低的肥料。

表 7.9 一些肥料的盐指数

肥料名称和养分含量	盐指数:以硝酸钠为 100	
	相当重量的肥料	相当重量的养分
氮肥		
氨 82.2% N	47.1	9.5
硝酸铵 35.0% N	104.7	49.4
硫酸铵 21.2% N	69.0	53.7
硝酸铵钙 20.5% N	61.0	49.2
硝酸钙 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 11.9% N	52.2	76.8
石灰氮 21.0% N	31.0	24.4
硝酸钠 16.5% N	100.0	100.0
尿素 46.6% N	75.4	26.7
硝酸钾碱 15.0%N 14.0% K_2O	92.0①	52.3
尿素-硝酸铵溶液 32% N	74.2①	38.3
磷肥		
普通过磷酸钙 20% P_2O_5	7.8	6.4
重过磷酸钙 45% P_2O_5	10.1	3.7
重过磷酸钙 48% P_2O_5	10.1	3.5
磷酸一铵 12.2% N 61.7% P_2O_5	29.9	6.7
磷酸二铵 21.2% N 53.8% P_2O_5	34.2	7.5
钾肥		
氯化钾 60% K_2O	116.3	32.0
氯化钾 63.2% K_2O	114.3	29.8
硝酸钾 13.8% N 46.6% K_2O	73.6	20.1
硫酸钾 54% K_2O	46.1	14.1
磷酸二氢钾 52.2%P_2O_5 34.6%K_2O	8.4	1.6
硫酸钾镁 21.9% K_2O	43.2	32.5
其它		
白云石 20% MgO	0.8	—
氧化镁 100% MgO	1.7	—
石　膏 32.6% CaO	8.1	—
碳酸钙 56.0% CaO	4.7	—
煅烧水镁矾 33.5% MgO	38.7	—
七水合硫酸镁 16.4% MgO	44.0	—

① 计算值。

用于叶面施肥的肥料溶液的渗透压是一个重要因素，但叶面肥料不与土壤接触，应直接测定肥料水溶液的渗透压。

一些常见肥料的盐指数见表 7.9，并推荐如何从复混肥料组分的盐指数来计算其盐指数的方法[7.47]。

8. 化学肥料的包装、贮存和运输

化肥的生产和消费之间存在流通环节，需要包装、贮存和运输。这部分发生的费用，是农业投入的重要组成部分。

化肥在流通过程中，要做到既能贮运畅通，又能降低流通成本。

流通环节的费用投入相当可观，如中低浓度肥料，农民支付的包装、贮存、运输以及施肥的费用占肥料总投入的40～60%，与运输工具、距离以及有否中间转运等有关，因此提高商品肥料的养分浓度，有利于降低流通环节的费用。

每个国家的化肥贮存和运输情况同它的国土面积、交通条件、生产和分配结构，以及进出口比例等有关。因此，各个国家的差别很大。如美国氮肥的生产集中在海湾地区、磷肥的生产集中在佛罗里达，均靠近原料的产地，并且生产装置的规模都比较大，而几千个小型复混肥料的混配厂则分布在农业地区。化肥原料厂常年生产而混配厂只有在施肥季节生产。混配好的肥料用汽车直接运到农户，部分甚至运到地头代农民施肥，这种结构很适合于美国的情况。而中国的情况正好相反，数以千计的小型氮肥厂和小型磷肥厂分布在全国各地。一般来说，这些厂的原料运输距离较长，而产品则大部就近在一省、一县范围内销售。这比较适用于产品绝大部分是低浓度化肥如碳酸氢铵、过磷酸钙和钙镁磷肥的情况。

8.1. 化肥市场和流通的特点

(1) 化肥市场的特点

化肥市场具有如下特点。

a. 产需情况多样化。不同的土壤、气候等自然条件，以及不同的植物和耕作方法要求施用的化肥品种、数量、形态和时间等与之相适应。

b. 季节性和时间性突出　不误农时是农业收成的关键之一，因而供肥的季节性和时间性十分重要。

c. 技术性强　由于化肥不同品种的性能各异，在包装、贮存、运输和施用等方面有着不同的技术要求。

d. 供需的关连性　从化肥出厂后到农户施用必需有配套的包装、贮存、运输的通用机具或专用机具。在流通过程中，有时还伴随着将多种单元化肥混配成复混肥料的再加工过程。

(2) 肥料产品的生命周期　随着化肥生产技术的进步，品种的推新，具体化肥品种的生命周期有缩短的趋势；由于化肥的性质、养分浓度、产品形态等将使包装形式、包装材料以及贮存、运输产生相应的变更。

化肥产品的生命周期包括产品的试用、发展和衰落过程，也包括产品进入市场到退出市场的全过程。化肥品种虽然不如农药等更新速度快，但由于品种的改进和工业原料等因素也存在生命周期，如单一肥料逐步被复混肥料所代替，低浓度复混肥料逐步为高浓度复混肥料所代替等。

化肥产品的生命用期与其它商品一样，可分为5个阶段：初生期、成长期、成熟期、丰盛期和衰落期，如图8.1所示，与商品的售销量呈相应关系[8.1]，如散装肥料、掺合肥料、液体肥料的发展对化肥的贮存、运输产生直接的影响。

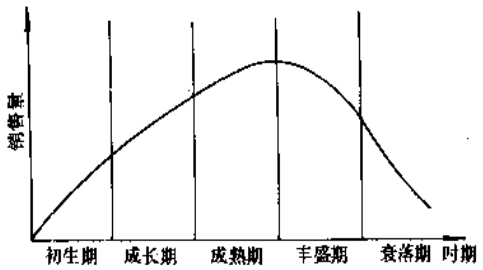


图8.1 化肥产品的生命期

(3) 肥料的流通　商品化肥流通要经过一系列中间环节，构成化肥商品销售网络。如化肥生产者→批发商→零售商→农户。在经济发达的国家里还有代理商的中间环节，负责传递商品信息，扩大销售市场，如化肥生产者→代理商→批发商→零售商→农户。

a. 化肥的流通体制　作为商品的化肥有两种流通体制。一种是由国家集中收购、管理、分配的体制，即国家通过国营机构和合作社独占批发市场。这种体制适应于商品流通量小于消费量的情况。在这种供求状况下，国家对市场的管理采用层层分配的办法；流通环节实行固定供应区划和固定供应对象、固定倒扣作价。用行政办法和经济手段把市场分割开来。这种体系不适于市场经济，需要改革。

另一种，是大部分国家实行的按市场经济法则进行商品流通的体系。

b. 肥料流通中的贮存和贮备

(a) 贮存。可分为批发贮存和零售贮存，发达国家还有中间商贮存。中国的批发又分国家和省市二级[8.2]。中国农业生产资料公司及直属地区性公司是国家级批发机构，在主要港口、交通枢纽都设有仓库、货场；并配有铁路专用线或大吨位码头，装卸作业机械化。

省市农业生产资料公司和所属二级批发机构，以中型仓库（5000m²）为主，也兼有大型（10000m²）和小型（小于5000m²）仓库。主要担任省市化肥等农资商品的贮存和中转任务，大部分配有铁路专用线，中小型码头和机械化卸装作业。农村基层供销站为三级站，是零售点，均建在镇、乡，负责经营性贮存和淡季贮存。

(b) 贮备。世界各国都有物资贮备，化肥也不例外。中国根据本国生产化肥和进口化肥的品种、数量和

施用特点，组成了各级的经营性贮备。一般以年销售量的一定比例的数量作为年末贮备量。季节性贮备是根据中国用肥季节（大部分的淡季为5个月左右，少部分为7个月左右）进行季节性贮备，其量约占全部化肥贮备量的三分之二，由三级站分担。专用性贮备。考虑到自然灾害等的影响，必须备灾贮备，主要由一、二级批发站承担[8.2]。

8.2. 固体化肥的包装

化肥包装一般有固体和液体的包装两大类。

固体肥料在美国等国家趋向于散装（除吸湿性强的肥料外），即使要包装也采用大型包装或集装箱，以节约费用。散装的条件：（1）产品具有良好的物理性能；（2）相适应的装卸、搬运、输送等设施；（3）产品具有保证肥料质量、数量的管理技术水平；（4）到达中转站或使用地的分装和分配条件。包装袋的费用因包装材料和尺寸的不同差别较大。在美国一条50kg装的聚乙烯衬里的聚丙烯编织袋的费用约0.6美元，当然衬里厚度不同，费用也不同。包装袋的尺寸取决于肥料的堆密度和装卸运输工具，也同样影响单位重量的肥料包装价格。在中国，现在化肥都要包装；进口化肥散装到岸后在港口进行袋装。

中国国家标准《固体化学肥料包装》（GB 8569—88）规定了可选用的包装材料[8.3]。

中国肥料袋装的重量分25、40、50kg三种，美国等国家推广500～1000kg的大包装。包装件的封口一般有缝合、热合和阀口自封三种。根据化肥品种和包装材料，中国国家标准《固体化学肥料包装》规定了包装件封口的技术要求[8.3]。

8.3. 固体化肥的贮存

化肥贮存设施的结构与操作运行、运输系统的结构与操作运行，取决于规模大小、布局、肥料类型、性质和安全要求等。

8.3.1. 仓库贮存

根据化肥的性质和当地的自然条件，不适于露天贮存的肥料，应采用仓库贮存。

不同化肥品种的物理化学性质各有不同，仓库贮存应根据各种化肥的不同特性采取不同的措施，具体化肥品种的仓贮要求随品种不同而异。（见铵化合物，钾化合物，磷酸、磷酸盐和磷肥）。化肥应避免仓贮时间过长，因为有的化肥，如碳酸氢铵易挥发、硝酸铵和尿素易结块等，所以仓贮时要采取先进先出的原则。

（1）散装堆存　肥料散袋在仓库中堆存，仓库容量可达50kt以上，其堆存高度受底层肥料承受压力的限制，如尿素一般可达10m左右。多种肥料品种可以采用用隔墙隔开贮存或箱式贮存。

（2）袋装堆存　袋装肥料成垛堆存选用合理的堆垛方式，可以充分利用仓库容积，可以避免包装件的破损。堆垛方式有立方垛和金字塔垛，一般为立方垛。每垛高度受底层肥料承受压力限制，一般每垛堆置20袋为适中的高度。对某些结块不严重的肥料，堆高30～40袋也是常见的。

8.3.2. 露天贮存

在少雨地区或季节温度不超过32℃，能防水的包装件，周转性的短期存放时，可采用露天贮存。

有些国家采用大包装，把10～12包袋装肥料堆成方垛，用抽真空热缩薄膜套包起来可直接露天存放。

在工厂、车站、码头等地露天贮存时，也可以采用防雨帆布覆盖或简易遮盖。露天贮存必须备有排水设施。

8.4. 固体化肥的运输

固体化肥的运输方式主要是陆路运输和水路运输两种。每种方式的运输过程都包括装载、运输和卸载三个环节。

两种方式的运输设施要与散装和袋装相配套，散装运输既可以保证化肥的质量和数量，又易于进行肥料的装载和卸载。袋装运输设施要便于用托板、网兜或人工进行装卸和搬运。

由于化肥按危险货物分类，不论哪种运输方式，都要遵守国际和各国危险品运输条例和法规。

运输费用是化肥地头成本的重要组成部分，如何运用运筹学对运输进行优化是值得研究的一个课题。

（1）陆路运输　陆路运输分为铁路运输和公路运输。长途运输采用铁路运输，短途运输采用公路运输。铁路运输吨位大、速度快，运输费用低，但只能到达铁路沿线。公路运输灵活性大，可满足小批量、短途运输的要求，但运输费用较高。

（2）水路运输　水路运输包括江河运输和海洋运输。水路运输费用一般比陆路运输为低，特别是海洋运输、距离远、吨位大、港口设施齐备运费便宜。

中国南方河流综错，多用小型驳船进行运输。

8.5. 液体肥料的贮存和运输

液体肥料的不同物理化学性质，如蒸气压、酸碱性以及燃烧、爆炸、毒害性等，因此对液体肥料的贮存、运输和装卸带来了特殊的要求，如耐压、保温、防腐、防爆、防火、防漏等。

通常按液体氮肥的物理性状分为三类，即高压液体氮肥如液氨；低压液体氮肥，如氨水、低压氮溶液（$NH_4NO_3+NH_3+H_2O$），此两者合称有压氮溶液肥料；无压液体氮肥，如无压氮溶液肥料（$NH_4NO_3+NH_2\cdot CO\cdot$

NH_2+H_2O)。

液体肥料的贮运容器有贮罐、槽罐等。

(1) 液氨的贮运　见"合成氨"。

(2) 氨溶液肥料的贮运　有压氨溶液肥料的贮运容器一般要求能耐压 0.34～0.35MPa 的压力。无压氨溶液肥料一般可贮存在封闭的无压贮运容器内。

中国农用氨水含氨量为 15%[9.4]，曾采用多种形式的贮运容器，有钢板贮罐、贮槽、混凝土或砖槽、胶袋等。氨水有一定的腐蚀性，特别是碳化氨水，贮运容器必须选择耐腐蚀材料。

由于氨溶液肥料一般系由氨、尿素、硝酸铵的溶液加水制得，因此在贮运时按它们的浓度和盐析温度进行管理。

(3) 悬浮肥料的贮运　悬浮肥料虽然采用悬浮剂使微小的固体颗粒悬浮在液体中，但只是减慢了沉淀速度。因此贮运这种肥料时，贮运容器中应设有搅拌装置，定时搅拌，可以使悬浮肥料贮存几个星期或几个月，但总的趋向是要限制贮存时间。

9. 合理施肥

施肥是根据植物营养特性和土壤供肥特点，调节植物体内营养水平和比例，从而获得高产的一项技术措施。合理施肥的目的在于合理增施肥料，提高植物单位面积产量，改善产品品质，培养地力，提高肥料利用率和施肥的经济效益。综合评价施肥的合理性，应从以下 5 项标准考虑。

(1) 产量标准　通过合理施肥措施应使产品产量在原有生产水平的基础上有所提高，即达到高产的标准。

(2) 质量标准　合理施肥不仅提高粮食等产品的单产水平，而且还应着眼于改善其品质，如提高谷类植物的蛋白质含量，糖料植物的含糖率，以及果品的维生素 C 含量与风味等，即达到优质标准。

(3) 经济标准　在提高产品产量前提下，由于合理施肥，肥料成本降低而施肥利润相应提高，产出投入比也相应增大，可以实现取得高效益的目的。

(4) 生态标准　为了提高粮食等产品的单位面积产量，肥料的施用量逐年增多，可能出现危害生态环境的情况（如水体的富营养化以及肥料中，特别是农家肥料中的有害杂质的积累等），必须引起重视，采取措施，使土壤保持良性生态标准。

(5) 改土标准　合理施肥不仅使粮食等产品达到高产的要求、满足营养的需要，而且应使农田土壤肥沃度有所提高，为建设高产稳产农田打好基础，达到改土标准。

9.1. 农田土壤的养分循环和调控

土壤具有水、肥、气、热综合的肥力特征，是自然界陆生植物赖以生存、繁衍的场所。就土壤养分而言，土地一经垦植，在水、光、气、热以及微生物等环境因素的综合作用下，经历着物理、化学和生物的复杂变化，给土壤肥力和性能带来深刻影响。土壤养分在长期种植过程中处于动态平衡之中，土壤生产能力因而发生相应的变化。从中国农业发展的历史可以看出农田土壤养分循环模式的演变（见图 9.1）[9.1]。

(1) 消耗型养分循环模式　在原始农业中，土地一经开垦，土壤有机质便进行着强烈的分解，其含量随即迅速下降，同时也为植物的每次收获提供大量的矿质养分。由于当时植物形成产量所需养分主要靠消耗土壤自然肥力来补偿，起初产量较高，以后逐渐下降。在刀耕火种时代，人们为了使土壤养分得到平衡，把播种土地上的植物烧成灰肥，这便是最早的，也是最原始的施肥方式。由于灰肥只能提供磷-钾等营养元素，土壤中缺氮就成为限制粮食等产品产量提高的主要矛盾。为此，人们只能依靠撩荒轮种，广种薄收来解决自身的生存问题。

(2) 维持型养分循环模式　在农业的发展历程中，随着家畜饲养和畜牧业的发展，人们从实践中总结出施

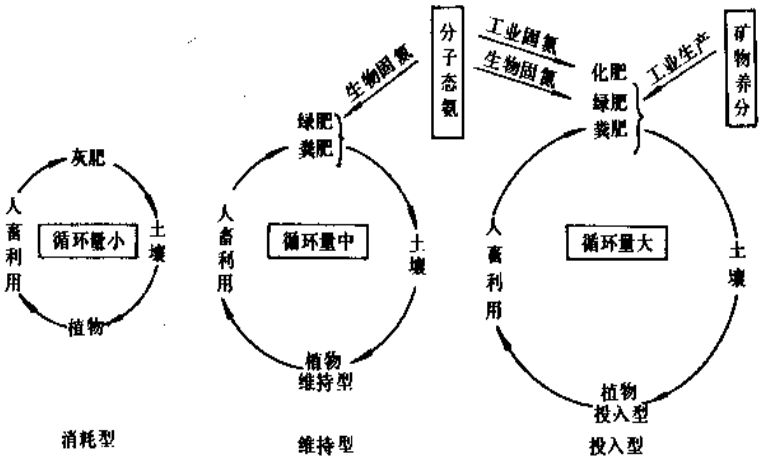


图 9.1　肥源对农业物质循环的影响

用粪肥可以种好庄稼和种植豆科植物、可以养地的经验，开始重视有机肥料的利用。通过施用家畜粪尿、人粪尿、绿肥等一类有机肥料，从而改变了沿袭的消耗型养分循环模式，并由维持型养分循环模式取而代之。这种养分循环圈，虽然增大了作物单位面积产量，在一定程度上提高了土壤肥沃度，促进了农业生产发展，但总的说来，投入量不大，生产还是停留在一个低水平上，因而导致中国历史上农业生产始终处于长期落后的境地。

(3) 投入型养分循环模式　随着化学肥料的问世，人们向农田增加了养分投入，从而有效地提高了单位面积产量，扩大了物质与能量的循环圈，使农田的养分循环模式从维持型发展到投入型。

在世界范围内，由于化学肥料的合理投入，粮食总产量显著增加，高产纪录不断刷新，对缓解人口增长与粮食增产之间的矛盾作出了积极贡献。与此同时，在不断提高粮食等产品单产的过程中，通过大量根系和残茬、落叶，以及种植绿肥等措施，又增加了土壤有机质的来源，对提高土壤肥力、平衡土壤养分和建设高产稳产农田提供了良好条件。因此，在农业生产中，重视化学肥料的合理投入，并实行化学肥料与有机肥料的配合施用，是促进土壤养分良性循环，充分发挥肥料增产作用的正确途径。

9.2.　合理施肥的理论和学说[9.2]

100多年来，中外学者一直围绕合理施肥这一命题进行了认真的研究和大量的实践，提出了有关植物营养与合理施肥的理论和学说，对指导施肥，提高产量，以及增强科学施肥意识发挥了重要作用。

(1) 养分归还（补偿）学说　这一学说是德国化学家李比希建立的。其中心内容是，植物从土壤中摄取其生活必需养分，随着每茬产品的收获，从土壤中带走大量养分，这就使得土壤中所含养分逐渐减少，使土壤贫化。为了恢复土壤肥力和增加植物产量，必须归还植物从土壤中摄取的全部养分。

(2) 最小养分律　这一理论也是李比希提出的。其要点如下。

a. 最小养分是土壤中相对作物需要而言含量最少的养分，而不是土壤中绝对含量最少的养分。

b. 最小养分是作物增产在养分上的限制因素，合理施肥必须首先补充这种养分，才能达到增产增收的目的。

c. 最小养分不是固定的，而是随着作物产量水平的提高和施肥量的增加而变化的，一种最小养分补足后，另一种养分就可能成为新的最小养分。

d. 最小养分一般是指大量营养元素（如氮、磷、钾等），某种微量营养元素在某种土壤上或某些敏感植物上缺乏，也可能成为最小养分。

e. 施肥要有针对性。不及时补充最小养分，即使其它养分施得再多，也不能增产。

(3) 报酬递减律　这一理论是在18世纪后期由A. R. J. Turgot和J. Anderson同时提出来的。由于它研究的是投入产出的关系，当时作为一个经济法则应用于生产。20世纪初，德国著名科学家E. A. Mistchlish将它移植于农业，通过试验在作物产量与施肥量之间得出了同样存在报酬递减的结论。

报酬递减律的要点：a. 在其它技术条件相对稳定的前提下，随着施肥量的渐次增加（在合理施肥的范围内），作物总产量随之逐渐增加；b. 随着施肥量的渐次增加，单位肥料的增产量（ΔY）则呈递减趋势，如图9.2所示。当到达最高产量前，尽管肥料报酬呈递减趋势，但仍为正效应，说明总产量仍在缓慢上升；到达最高产量时，肥料报酬等于零，这就是合理施肥的限度。这时如果继续增施肥料（特别是氮肥），肥料报酬出现负值，说明盲目施肥的后果必然是总产量下降和经济效益降低。

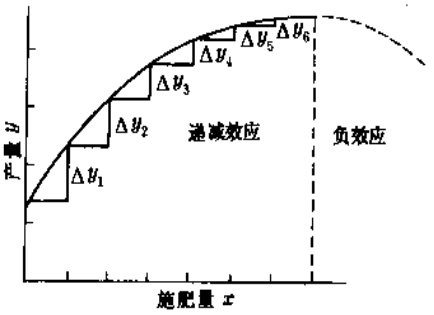


图9.2　肥料报酬递减趋势

(4) 因子综合作用律　影响植物增产的有水、肥、气、热、光、品种、耕作等因子，而决定作物生长好坏和产量高低的则是这些因子综合作用的结果。因子综合作用律的主要内容是在不增加施肥量的前提下，利用因子与因子间存在的交互效应，就可以大大提高施肥的增产效果。表9.1所列为施肥与灌溉对玉米产量的影响。单一采用灌溉可使玉米增产，单一施肥同样可以使玉米增产，但若将灌溉与施肥相结合，其增产效果远远大于二者之和，几乎使玉米产量翻了一番。

表9.1　施肥和灌溉对玉米产量的影响

施肥情况	灌溉情况	玉米籽粒产量 kg/hm²
未施肥	未灌溉	4730
未施肥	灌溉	5770
施肥（N：100；P_2O_5：100；K_2O：60）	未灌溉	
	灌溉	

9.3. 施肥技术

施肥技术是肥料种类和形态、施肥量、养分配比、施肥时期，以及施肥方式和方法的总称。任何一项施肥技术均对施肥效果产生不同的影响。

(1) 肥料的种类与形态 选择适宜的化学肥料必须从植物、土壤、气候等方面加以综合考虑，才能收到预期的增产效果。

首先要针对植物营养特性选择适宜的肥料品种。例如禾本科植物（如小麦等）由于吸磷能力弱，施用水溶性磷肥（如过磷酸钙、重过磷酸钙）肥效较高；十字花科（如油菜、萝卜）、蓼科（如荞麦）以及豆科植物（如紫云英、苕子、田菁等绿肥，以及大豆、花生等）。由于吸磷能力强或较强，施用钙镁磷肥或磷矿粉等一类非水溶性磷肥也有较好的肥效。此外，从施肥与品质角度来看，烟草、甜菜、甘蔗、马铃薯、葡萄、柑桔等忌氯植物不宜施用含氯肥料（如氯化铵、氯化钾）；马铃薯最好施用硫酸铵；烟草和大麻适合施用一些硝态氮肥等等。

其次，根据土壤特点合理施用化肥。缺氮、磷、钾或微量元素的土壤，就应该有针对性地补充氮肥、磷肥、钾肥或某种微量元素肥料。这样，由于及时解决了限制植物产量提高的最小养分，增产效果非常显著。对旱地和水田，选择肥料形态也很有讲究。例如，一般旱地选择铵态氮肥（如碳酸氢铵、硫酸铵、氯化铵）或硝态氮肥（如硝酸钙、硝酸钠、硝酸铵）均可，而水田则不应施用硝态氮肥，以免造成氮素淋失和反硝化的脱氮逸失而降低肥效。一些难于被旱田作物吸收的不溶性磷，在水田还原性气氛下可以被水稻所吸收。此外，对强还原性的水稻田也不宜施用含硫氮肥（如硫酸铵），以免产生硫化氢（H_2S）毒害稻苗。土壤反应对选择肥料品种也很重要。如南方土壤（红壤、黄壤）多为酸性，pH值很低，宜施用碱性肥料（如钙镁磷肥、窑灰钾肥等）、生理碱性肥料（如硝酸钠）和难溶性磷肥（如某些磷矿粉）。而北方石灰性土壤，pH值多在8以上，则宜施用酸性肥料（如过磷酸钙）或生理酸性肥料（如硫酸铵、硝酸铵、氯化铵）增产效果较好。此外，对于盐渍土，不宜施用含氯肥料、碱性肥料，以免增加盐害。

(2) 施肥量 施肥量是当今施肥技术中一个核心问题。施肥量合适与否，不仅关系到植物能否增产，而且也与农民的经济利益和环境保护密切有关。长期以来，农民的习惯施肥主要是经验性施肥，盲目性较大，肥料利用率不高，施肥的经济效益也很差。80年代以来，中国农田施肥逐步采用了定量化推荐（配方）施肥的方法，收到了增产、节肥、增收的显著效果[9.3,9.4]。

a. 地力分级（片）施肥法 该法是按土壤肥力高低分成若干等级或划出一个肥力大致均等的田片，作为一个配方施肥区。利用土壤普查资料和当地科研部门的田间肥料试验结果，结合农民的实践经验，订出这一配方施肥区的施肥方案，主要包括适宜的肥料种类，施肥量以及养分配比等。

该法的优点是具有针对性，提出的施肥方案，概括了农民的施肥经验，因此群众容易接受，推广阻力较小易于普及，但是，该法的缺点是有地区局限性，依赖于经验性施肥较多。因此，该法属初级配方施肥，适用于生产水平不高、土壤肥力差异小、基础条件较差的地区。

b. 目标产量施肥法 该法是根据养分收支平衡的原理设计的。形成一定数量的产量（即目标产量），其所需养分分别由土壤和肥料提供。因此，目标产量所需养分量与土壤供应养分量之差，即为需要补充的施肥量，这样即可达到养分收支平衡。目标产量法确定施肥量的计算式如式9.1所示。

$$F=\frac{(Y_m \cdot N_c)-(N_s \cdot S_w \cdot E_s)}{N_f \cdot E_f} \tag{9.1}$$

式中 F——施肥量，kg/亩；

Y_m——目标产量（以前三年实际平均产量为基础，加上所采取的增产措施所增加的10～20%产量），kg/亩；

N_c——农作物形成单位产量所需养分量，kg/kg；

N_s——土壤养分测定值，mg/kg；

S_w——耕地土层厚20cm的土壤重量，一般取150000kg/亩；

E_s——土壤养分校正系数；

N_f——肥料中养分含量，%；

E_f——肥料当季利用率，%；

1亩=1/15hm²。

肥料中养分含量，一般氮肥、磷肥、钾肥分别按纯氮（N）、五氧化二磷（P_2O_5）和氧化钾（K_2O）。其中氮肥和钾肥，由于氮和氧化钾含量稳定，可不进行分析测定；而磷肥有时五氧化二磷含量差别较大，必须事先进行分析，根据实测结果，进行施肥量的计算。肥料当季利用率，由于受农作物种类、土壤类型、施肥量与氮、磷、钾肥养分配比、灌溉、施肥时期和方法，以及栽培技术等多种因素影响，往往差异较大。一般化肥利用率（差值法）：氮肥30～40%；磷肥10～25%；钾肥40～50%。

目标产量法的优点是容易掌握，只要各参数选定得当，确属一个较好的方法。缺点是土壤养分测定值（相对值）不能直接按单位面积施肥量（绝对值）进行计算，必须乘以校正系数加以调整。校正系数可按式9.2计算：

$$E_s=Y_k \cdot N_c/N_s \cdot S_w \tag{9.2}$$

式中 Y_k——空白区（或缺素区）产量，kg/亩；

1亩=1/15hm²

其它符号意义同式（9.1）。

c. 养分丰缺指标施肥法 根据土壤养分测定值与

农作物产量（或吸收养分量）之间是有较好相关性的原理，通过田间试验，将多点的土壤养分测定值及其相对应的相对产量（空白区产量/全肥区产量×100%），按照国际通用标准确定该地区某种农作物的土壤养分丰缺指标（图9.3）。不同的土壤养分丰缺状况反映出施用该肥料具有不同的增产效果。土壤养分属于“极缺”和“缺乏”的，施肥效果显著；属于“丰富”的，则施肥效果不明显。

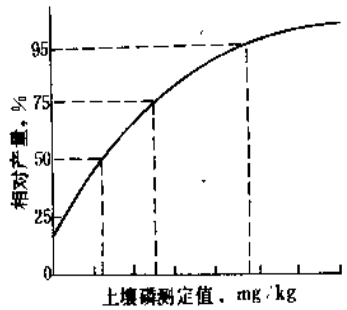


图9.3　植物的相对产量与土壤养分测定值的关系

该法的优点是直观性强，定肥简捷方便，是宏观肥料分配决策的重要依据。缺点是定量化程度较差，只能达到粗定量的要求，欲想精确定量，应在确定施肥有效区域内，再进行施肥量试验。此外，该法只适于确定土壤磷、钾和微量元素的丰缺指标，而不适用于氮的定量施肥，其原因是氮素在土壤中移动性大，传统的取样（0～20cm）方法的测定值与作物产量之间缺乏较好相关性。

d. 肥料效应函数施肥法　该法的特点是需要按照统一的试验设计，在不同肥力水平的土壤上进行多点肥料试验。根据不同处理得到的产量进行数理统计，即可求得该点的肥料效应函数（或称效应方程、施肥模型），即作物产量与施肥量的数量关系。最后将多点试验资料进行聚类或归类，分别得到不同肥力田块的类特征肥料效应方程，作为计算该类作物最大施肥量（即最高产量的施肥量）和最佳施肥量（即经济效益最高的施肥量）与最佳养分配比的依据。

该法的优点是通过田间试验建立起来的肥料效应函数，能客观地反映影响肥效诸因素的综合效果，因而精度较高，反馈性好。该法在河北省曲周县用于冬小麦和夏玉米的推荐施肥，其校验系数（按配方施肥的作物实际产量/按肥料效应函数预报的作物理论产量）一般在0.9～1.1之间，即偏差不超过±10%[9.5]，因此，它是目前一种优化配方施肥法。该法由于应用了先进的计算机技术，为建立县级施肥推荐和咨询系统提供了可能性。该法的不足之处是有地区局限性，需在不同肥力土壤上布置多点试验，积累不同年度的资料，才能逐步完善。

（3）养分配比　合理施肥既要有满足作物需要的足够数量，还要有与作物、土壤、气候条件相适应的养分配比，这样才符合平衡施肥的原则，从而获得优质高产。在生产实践中，经常出现“偏氮、少磷、不施钾”的问题，致使施肥的养分配比失调，从而造成小麦群体过大，贪青晚熟，甚至倒伏减产的严重后果。

施用化肥时，如果不考虑土壤中的养分状况，片面地以作物需要作为施肥决策的依据，必然会出现施肥比例失调的问题。由于一种养分（如磷）的不足，往往会限制另一种养分（如氮）发挥应有增产效果，致使氮肥利用率降低，肥效不高。

在施肥实践中，协调养分配比，实行平衡施肥确实非常重要。应当指出，科学的养分配比是根据作物的需肥特性、土壤供肥状况和肥料利用率等因素确定的，而不是固定不变的。例如，目前中国华北地区，禾本科植物施肥的氮磷配比一般为1∶0.5，随着土壤速效磷含量的逐渐提高，施肥的氮磷比例也应随之下降。

（4）施肥时期　作物一生中有两个重要的施肥时期，对肥料的增产效果影响极大，一个是作物营养临界期，一般出现在幼苗期，其特点是，这一时期作物对养分（如磷）的需要量虽然不多，但是，土壤中一旦缺乏该种养分，对幼苗生长发育，乃至以后的产量将会产生不可挽回的影响。满足植物营养临界期对养分的需要，往往可以通过施用种肥和基肥来解决。另一个是肥料最大效率期，一般出现在作物的大生长期，如小麦的拔节期，玉米的大喇叭口期，棉花的花铃期。由于这一时期正是植物营养生长和生殖生长旺盛时期，植株干物质积累较多，吸收养分也很多，所以，及时追肥（尤其是氮肥）对满足植物氮营养的大量需要，形成高产至关重要。

植物的营养期与施肥时期并不一定相吻合，在肥料有限的情况下，上述营养临界期和肥料最大效率期就成为两个关键的施肥时期。

（5）施肥方式与方法　一般来说，基肥、种肥和追肥是构成植物施肥制度的三种施肥方式。不同的施肥方式各有其目的和相应的有效施用技术。

a. 基肥　通常将播种（或定植）前深施的肥料叫做基肥。施用基肥的目的主要是满足植物中后期对养分的大量需要，并兼有培肥改土的作用。用作基肥的肥料主要是各种厩肥、堆肥或沤肥等有机肥料，这是农村中的大宗肥源。此外，秸秆还田也是一种施基肥的方式。施用基肥的数量没有统一规定，一般应积极挖掘当地肥源，合理利用有机肥料，用量为30～45t/hm²（2000～3000kg/亩）不等。基肥一般采用铺（撒）施后结合翻地的方法进行。在施用量较少的情况下，也可将腐熟的有机肥料采取条施、沟施或穴施等方法集中施用。

基肥除了施用有机肥料外，化学肥料中挥发性强的氮肥（如碳酸氢铵）和移动性很小的磷钾肥，也可以部分或全部作基肥施用，其目的在于减少氨的挥发损失，提高氮肥利用率，同时满足作物中后期对磷钾养分的大量

需要，解决中后期植物需肥与追肥困难的矛盾。

对于水稻田，上海市郊区农民推行全耕层深施基肥的方法[9.4]较面施法效果好，氮素利用率增加了10个百分点（^{15}N标记法）和22个百分点（差值法）。具体做法：在双季稻移栽前，将80%左右的碳酸氢铵在灌水后施于已施用有机肥并翻耕粗耙过的田面，边撒施，边把化肥施耕于10cm左右的耕作层。由于施入的氮肥与土壤有机质和所施有机肥的矿化相结合，很快形成一个较强的供肥高峰，有利于满足双季稻移栽后“一蔸头”的吸肥要求。剩下的20%氮肥，在抽穗前5天左右或移栽后立即施用。多次田间试验表明，这种水稻全耕层深施法较之传统的面施法（40%作耙面肥，60%在移栽后7天左右分两次追肥）可增产稻谷10%左右。

b. 种肥 通常将播种（或定植）时施于种子（或幼苗）附近或者与种子拌和同时施用的肥料称为种肥。种肥的作用在于改善幼苗营养，特别是满足植物营养临界期的营养要求，为植物健壮生长创造一个良好的营养条件。用作种肥的肥料多为化学肥料，如硫酸铵、普通过磷酸钙、磷酸铵以及微量元素肥料等。由于种肥用量很少，所用肥料种类不同，因而施用方法各异。例如，磷肥一般采用拌种或沾秧根的方法，而微量元素肥料作种肥则以浸种方法为宜。

应当指出，有些化肥，如挥发性强的碳酸氢铵，易吸湿的硝酸铵，含氯的氯化铵、氯化钾和盐指数高（含氮量高）的尿素均不应用作种肥，以免造成烧种，降低出苗率。

施种肥是一种经济用肥、提高肥效的好办法，尤其是在旱薄地上，施用种肥的增产作用更为明显。

c. 追肥 一般在植物生长期间施用的肥料称为追肥。追肥的目的是及时补充植物对养分的需要，调节植物体内的营养水平，为高产奠定基础。

追肥主要用易溶解、见效快的速效性化学肥料，常见的有碳酸氢铵、尿素、硝酸铵等氮肥。磷肥中的过磷酸钙和重过磷酸钙，必要时也可以作追肥施用。腐熟的优质有机肥料（如厩肥）也可作玉米、棉花或蔬菜等中耕时的追肥。

为了提高追肥的增产效果，无论追施挥发性强的碳酸氢铵，或者追施化学性质稳定的尿素，均应掌握“深施覆土”的原则，无一例外。这样，把氮肥施于6～10cm深的土层，一方面通过土壤胶粒的吸附作用，防止氨的挥发损失；另一方面有利于根系吸收养分，提高氮素利用率，增进肥效。但是，对于小麦、谷子一类密植植物，可采用人工撒施氮肥与随即浇水相结合的方法进行追肥，这样，可使氮肥随水下移并贮于耕层以下土层，比单纯表施氮肥可以减少氨的挥发损失，提高氮肥利用率。

对于玉米、棉花等一类中耕植物来说，追肥的方法主要是在植株一侧条施或穴施，施氮肥后注意及时覆土和灌水；在水田，追肥后应及时耘地，切忌立即放水，以提高肥效。

追肥的次数应视土壤质地、施肥数量、灌溉条件以及劳力等因素具体确定，不能一概而论。一般在条件允许的情况下，为了争取植物高产，分期追肥是必要的。但追肥次数不宜过多，力求省工、节能、高效。在中国西北旱作地区，由于缺水不追肥，而将化肥一次性作基肥施用也是切实可行的。

追肥的方式一般以根部施肥为主，叶面喷施为辅。尿素最适宜作根外追肥[9.6]，其原因是：(a) 植物不仅可以吸收其分解产物——NH_3和CO_2，而且还可以吸收整个尿素分子；(b) 尿素为中性有机物，电离度小，可视为非电解质，盐指数小，不易引起细胞质壁分离，对植物茎叶损伤小；(c) 尿素分子体积小，其渗透系数与水分子接近，故易透过细胞膜；(d) 尿素具有吸湿性，能使叶面保持较长时间的湿润状态，因此吸收力高；(e) 尿素由叶面进入细胞后，易参与物质代谢，肥效较快。尿素根外追肥的浓度，对多数植物以0.5～1.0%浓度为宜。

应当指出，基肥、种肥和追肥的结合，可以满足作物生育全程对养分的需要，具有前期保壮苗、中期防旺长和后期不早衰的综合效果，是一个理想的施肥体系。但是，在实践中，应根据具体情况，灵活运用。例如，麦茬玉米，为了抢时间播种来不及施用基肥；干旱地区缺水，不追肥；高肥力农田不必施用种肥等均属实例。

(6) 施肥技术 近十年来有了发展。

a. 飞机施肥 飞机施肥是植物根外追肥的一种方式。它适用于地面机械无法操作或操作效率极低的地区，如沼泽地、坡地等。对于面积太大，一般施肥难以及时的大型农场也可应用。飞机施肥具有用量少、施肥面积大、喷洒均匀、不致灼伤植物等优点，但是，由于飞行费用较贵，因而增加生产成本，同时易受气候条件（特别是风）的影响。河南省曾利用农用飞机喷洒磷酸二氢钾，小麦取得一定的增产效果，其增产幅度与地面喷施的基本相同。

b. 灌溉施肥 在节水农业中，灌溉施肥是追肥技术的发展。对于大田植物、蔬菜或果树均可收到节水、节肥、增产的综合效果。

灌溉施肥包括喷灌施肥、滴灌施肥和雾灌施肥等多种方式。其做法是事先将氮肥（如尿素）溶于灌溉水中，贮于一个容器内，待喷灌临近结束前，通过泵使肥液随灌溉水喷施于田间。灌溉施肥的优点是能减少养分损失，节约肥料，有利于植物根系与叶面对养分的吸收，以及减少高秆植物施肥时的机械损伤等。但其缺点是需要一次性的设备投资，费用较大，因此，推广应用有一定的难度。北京市顺义县对灌溉施肥作了有益的尝试，取得了明显的经济效益。

c. 二氧化碳施肥[9.7,9.8] 在设施园艺中，二氧化

碳（CO_2）施肥是一项具有增产潜力的新技术。大气中的CO_2含量通常只占体积的0.03%。由于CO_2在植物光合作用中起着重要作用，因此，研究结果证明，在温室条件下，在增加光照强度的同时，适当增施CO_2，可以提高光合效率，进而使得建成植物营养体的光合机构增多，光合面积增大，因而具有一定的增产效应。目前这项新技术已在塑料大棚黄瓜、辣椒等蔬菜上试验获得成功。

10. 施肥与环境

随着化学肥料消费量的迅速增长，施肥对生态环境的影响越来越广泛地引起社会的关注。人们已经认识到，只有合理施肥才能提高植物的产量和品质，并达到最小的环境污染。

10.1. 肥料对环境的有效作用

合理施肥对环境的有效作用，首先表现在促进合理利用耕地。施肥提高了耕地的单位面积产量，不增加耕地面积，农作物的产量也可得到增加，这就缓解了对耕地的压力，从而可以保留一些自然界生物群落的绿化区、生态保护区、林业区和旅游区等。其次是增加植被，从而减少土地的侵蚀和降低风沙侵害，并可以为人们提供净化空气等生态功能。例如，国际肥料协会（IFA）报道，施肥可使玉米地水分损失减少三分之二，土壤损失减少五分之二。轮作玉米、小麦、牧草和豆类的田地，损失的土壤减少了一半。覆盖良好的植被，不论是作物还是森林，都能减少其地表水的流失，减少养分淋失和环境污染。

施肥不合理，肥料不易为土壤和作物吸收，排放或溢失都会对环境产生污染。主要途径是：(1) 有害杂质随肥料进入农业生态系统所引起的直接污染；(2) 肥料在施用过程中和进入土壤后，散失到大气和水体环境中所造成的二次污染[10.1]。

10.2. 肥料中的有害物质

肥料中有害物质的种类和含量，因肥料品种、生产肥料所用原料和工艺方法不同而异。有害物质有无机污染物、有机污染物、病原菌以及某些放射性物质。

(1) 无机污染物　包括汞、铬、镉、铅、铜、锌、砷、硒、硼等金属和非金属元素，以及氟化合物、氯化物、硫化合物等。肥料中适量的铜、锌、硒、硼、氯和硫对植物的生长和发育有益，但过多，会对环境产生污染，对植物产生毒害作用。

氮肥、钾肥中重金属元素含量较少，而磷肥和一些复混肥料中重金属含量较多[10.2]。

肥料中镉主要来自磷肥，磷肥中的镉主要来自磷矿石。生产普通过磷酸钙和重过磷酸钙时，矿石中的镉全部进入成品中；用磷酸加工磷肥时，矿石中80～90%的镉进入成品中。肥料中的其它重金属如镍、汞、铅、钴、铬等，有的来自磷矿，有的则来自硫酸，有的则由于设备腐蚀而产生的。

由于中国主要磷矿含镉量较低，为0.1～4.4mg/kg，平均值为0.98mg/kg，因此中国磷肥中含镉量也较其它国家磷肥的低[10.3]，见表10.1。

表10.1　中国和几个国家磷肥含镉量的比较

国　家	含量范围，mg/kg
中　国	0.1～2.9
美　国	7.4～15.6
加拿大	2.1～9.3
澳大利亚	18～91
瑞　典	2～30

中国磷肥平均含镉量为0.61mg/kg，大约相当于磷矿含镉量的62%，远远低于国际上一般含量5～50mg/kg的常见范围。

为了控制肥料中的重金属，一些国家对肥料中重金属等有毒物质的含量作了明确规定。

由于磷矿石中含有氟化合物，所以各种磷肥中都含氟，如过磷酸钙和重过磷酸钙中氟含量约为1～1.5%，磷酸铵肥料中氟含量可达3～5%。中国23个磷矿统计表明（以P_2O_5 24%标准矿计），平均含氟量为2.2%。在生产普通过磷酸钙过程中，每年排放到大气中的氟约为15.4kt，以废水形式排出的氟约为52.5kt。在生产钙镁磷肥时，每年排入大气中的氟约为22kt，流入河湖的氟约为2.5kt。中国在磷肥生产中每年排放到环境中的总氟量约为92.4kt[10.4]。如果加上近几年内新建的生产硝酸磷肥、磷酸铵等复混肥料的厂，则排出的总氟量将超过100kt。此外，砷、氯等也随肥料一起进入土壤。

利用城市活性污泥、污水，特别是工业废渣和工业污水进行施肥和灌溉，大大地扩大了重金属的污染范围。污泥、污水中通常含有一定量的铅、镉、锌、铬等金属离子，如果含量过高，将污染环境、毒害作物。表10.2所列为土壤中一些金属离子的常见浓度和允许浓度[10.5]。

(2) 放射性污染物　施用磷肥和复混肥料后，以含铀活度较高的磷酸二铵（3222Bq/kg）对小麦、早稻、玉米进行田间两年定位生态学实验的结果[10.6]表明：(1) 土壤和植物体中天然铀的活度随磷酸二铵施入量的增加呈正相关趋势。(2) 铀和镭在植物体中积累分布规律，自下（部）而上（部）按数量级递减。铀：根>茎叶；颖壳>籽实；镭：根、茎叶、颖壳>籽实。(3) 植物地上部分的积累，镭比铀高1～2个数量级。(4) 铀和镭在籽实中的积累量远低于中国标准的规定。(5) 中国各地的

表 10.2 土壤一些金属和非金属离子的允许浓度

金属离子和非金属离子	浓度，mg/kg		
	一般允许浓度	最常见的浓度	最大允许浓度
铍	0.1～10	1～5	10
镉	0.01～1	0.1～1	5
铅	0.1～10	0.1～5	100
钴	1～50	1～10	50
铬	1～100	10～50	100
铜	2～100	5～20	100
钼	0.2～10	1～5	10
镍	1～100	10～50	100
锌	10～300	10～50	300
汞	0.01～1	0.1～1	5
硼	2～100	5～30	100
钾	1～50	2～20	50
硒	0.1～10	1～5	10
氟	10～500	50～250	500

注：1. 由于对铍、汞和镉的试验次数少，数据只是初步的大约数。

2. 当种植啤酒花、葡萄时，铜和锌的最大允许浓度可增加1倍。

自然状况和耕作生态状况不一，在化学肥料朝着向高效、复合化方面发展过程中，铀为农田主要放射性污染源的评核十分重要。

(3) 有机污染物　肥料本身含有的有机污染物，如尿素中缩二脲含量过高会造成伤苗并抑制幼苗生长，不同的作物受其影响的程度不同，以蚕桑最为敏感[10.7]。随污水污染等有机肥料而进入土壤的有机污染物种类复杂多样，包括含氮和含碳的耗氧有机物，油脂类，易降解的酚、苯、醛、有机磷农药，难降解的有机氯农药、多氯联苯、多环芳烃与芳香烃等物质。有毒物质特别是难降解的有机污染物是严格禁止进入农田的。

(4) 病原微生物　城市和农村生活污水污泥、人畜粪便常含有病原微生物，如大肠杆菌、粪大肠杆菌、伤寒杆菌等等。据测定在一饲养10.8万头猪的大型养猪场，每小时向大气散发出约15亿的微生物个体。

10.3. 肥料的散失和归趋

施用的肥料只有一部分被植物吸收利用，相当大的部分不是转化为无效态残留在土壤中就是遭受侵蚀、径流或淋溶被转移到水体或其它环境中，或者通过微生物的作用或化学反应转化为气体进入大气中。一般植物对氮肥的利用率约为25～70%。钾肥为80～85%、磷肥仅为5～30%[10.6]。

肥料的散失不仅降低肥料的生产效益，还会对生态环境带来不利的影响。

(1) 肥料进入水体　施于土壤中的肥料，由于风和水的运动导致经土壤淋溶、地表径流或侵蚀最终被带入沟渠、河流、水库、湖泊或者进入海洋，很少有机会再进入农业系统的循环圈[10.9]。

a. 淋溶作用　肥料被向下运动的水携带出根层以下，最终进入地下水体和地表水体的过程即为淋溶过程。NO_3^-、$SO_4^{=}$、Cl^-易同较多的Ca^{++}和少量的Mg^{++}一道被淋洗，而$PO_4^{\equiv}$、K^+、NH_4^+因在土壤中存在着固定机制不易淋溶损失[10.2]。

美国加利福尼亚一些灌溉土壤上，在大多数种植条件下所施氮肥的13～100%氮素遭受淋溶损失通常平均为25～50%[10.10]。肥料氮和土壤中氮的淋失，随施肥量和排水量的提高而增加。英国在应用^{15}N示踪技术的三年试验中发现，施肥量分别为250、500和900kgN/(hm²·a)时，硝态氮的淋溶损失量平均为1.5%、5.4%和16.7%，其中肥料氮占总淋失量分别为9%、39%和75%[10.11,10.12]。

磷肥中70～95%的磷保持在土壤中，淋失仅约0～10%。耕地土壤中淋溶损失量约为0.25kgP/(hm²·a)[10.13]，大多数都低于1kgP/(hm²·a)，偶而也可高达2kgP/(hm²·a)，这主要发生在酸性较强的砂土，泥炭土或排水不良、磷肥施用量大大超过土壤的吸附能力的土壤上。

土壤中钾的淋溶损失量一般小于10kg/(hm²·a)。在吸附性能弱、pH值低的砂土或仅含1∶1型粘土矿物的土壤，也易出现钾的大量淋溶损失，淋溶损失量可高达30kg/(hm²·a)，有时所施钾肥的70%被淋洗到42cm的表层土壤以下[10.2,10.14]。

b. 侵蚀　肥料也因遭受侵蚀随土壤颗粒一道被冲刷和剥蚀。世界磷的侵蚀损失量可达6kg/(hm²·a)或所施磷肥的60%[10.15]。严重的风蚀可搬走10mm厚的土壤，有机质含量高的土壤，将损失3000kgN/(hm²·a)和150kgP/(hm²·a)[10.2]。美国每年大约有4.5Mt的氮因侵蚀而损失，其中风蚀占20%。中国水土流失面积约为153km²，流失的土壤约5000Mt左右。初步估算，每年损失的土壤养分有机质30～40Mt，N5Mt，$P_2O_5$4Mt，K_2O10～20Mt。

c. 地表径流　肥料进入水体的另一途径是地表径流。径流损失最多的是氮素，磷不及氮严重。在美国的南部平原和其它一些地区，氮肥的径流损失在5%以下[10.16,10.17]。在瑞典和美国，磷的径流损失范围为0.02～0.68kgP/(hm²·a)，大都低于0.1kgP/(hm²·a)[10.2]。径流中颗粒氮的损失，主要发生在与悬浮沉积物在一起的土壤有机物质中[10.18～10.20]。肥料的侵蚀和径流损失强度，取决于暴雨和风的类型、强度、水分入渗量、土壤的类型、坡度、农业措施等。

(2) 肥料逸散到大气　逸散到大气的肥料成分主要

是氮和硫。其主要途径是通过挥发作用、反硝化作用、硝化作用等。

据估测全球每年大约有 26～53MtN 是以 NH_3 挥发而进入大气的[10.21]。氮肥制造、使用过程和动物排泄物等各种有机肥料是氮的重要来源。有些动物排泄物和其它有机肥料中的氮，还以挥发性氨进入大气。

有机肥料中氨的损失量通常很高，表面撒施厩肥中的氨半衰期仅约 1.9～3.4 天。各种氮肥的氨挥发损失量：碳酸氢铵＞硫酸铵＞硝酸铵＞氯化铵＞尿素[10.8]。总之，氨挥发损失量的数值变化很大，它与氮肥的类型、施用量和施用方法、土壤性质、空气交换等环境因子有着密切的关系（见表 10.3）[10.22]。氮肥因反硝化作用而损失的氮见表 10.4[10.23]。

表 10.3　大田氨的损失

肥料	土壤	施用氮肥中以 NH_3 形式逸出的，%
尿素	粉砂壤土，pH6.3	19
	细砂质壤土，pH5.6～5.8	9～40
	壤质砂土，pH6.3	22
	生草土	20
	森林枯枝落叶土	3.5～2.5
	淹水水稻土	6～8
硫酸铵	粉砂壤土，pH6.3	4
	粘壤土，pH7.6	35
	生草土表面	50
	淹水水稻土	3～7
硝酸铵	壤质砂土，pH7.7	17

表 10.4　反硝化作用造成肥料氮从土壤中的损失

肥料	试验次数	氮素损失（施入量计），%	
		平　均	变化范围
硫酸铵	26	22	9～47
氨　水	4	14	10～22
硝酸铵	10	27	11～48
硝酸钾	3	22	11～29
硝酸钠	6	36	26～49
硝酸钙	12	20	10～39
尿　素	9	27	14～50

10.4.　肥料对环境的毒理作用

施肥对生态环境的正负效应及其影响程度，与当地的自然环境条件及人类活动的特点紧密相关。必须注意的是施肥对环境的毒理负作用，在颇大程度上并非肥料本身的弊病，而是施用不当造成的。

（1）大气污染　对大气的污染主要来自氮肥和有机肥料。

a. 嗅觉污染　氮肥和厩肥、家畜粪尿等有机肥料在制造、运输、贮存及使用过程中，都可能逸出氨、挥发性胺类、硫化氢、硫醇、粪臭素等有臭味的物质，对当地的大气产生明显的嗅觉污染。

b. 施肥与臭氧层　在离地球表面约 10～50km 以上的平流层中，臭氧吸收了 99%以上的入射紫外线，使生物圈免遭过多的紫外线辐射危害，为地球表面提供了一个保护屏障[10.24]。

臭氧的损耗将导致到达地球表面紫外线辐射量的增加。平流层中臭氧含量下降 1%，估计对皮肤癌将增加 2%左右[10.24]。而臭氧层的破坏所造成对全球性气候以及生态系统的影响程度将是难以预料的。据估计到 2100 年，矿物燃料的燃烧是氮氧化合物的主要来源，氮肥导致臭氧的损耗，约占 1.5～3.5%[10.24]。施用氮肥对臭氧层的潜在的影响至今还缺乏足够的论据[10.25]。

（2）水体污染　养分在水体中的富集，将造成水体的富营养化或饮水水质下降等水体污染问题[10.26,10.27]。引起水体污染的原因是多方面的，包括肥料方面。

a. 水体富营养化　水体富营养化是指在池塘、水库、湖泊和海湾等水流较缓的水体中，营养物质的过多积累导致水生植物（主要是各种藻类）和细菌类微生物的大量繁殖，水体中的耗氧量大大增加，水的清澈度降低，鱼类或其它水生动物无法生存直至死亡。富营养化本来是一自然过程，但人类的许多活动加快了这一过程。

侵蚀、径流、淋溶和排水，特别是生活污水和工业废水未经处理后的排放，是水体中营养物质的主要来源[10.26,10.27]。

在湖泊的富养化作用中，一般情况下排污带入湖泊的氮量占湖泊总氮量的 85～89%，肥料（包括有机肥料）仅占 11～15%[10.28]。而排污带入湖泊中的磷高达 90～96%，肥料仅占 4～10%，且主要是有机肥料中的磷（约占 3～7%），化肥中磷为 1～3%[10.4]。

b. 饮水资源的污染　世界卫生组织（WHO）建议，饮用水中硝酸盐含量标准为小于 50mgNO_3/L（11.3mgN/L）。50～100mgNO_3/L 为允许值，大于 100mgN/L 为超标值。欧洲共同体（EEC）的标准更为严格，小于 25mgNO_3/L（5.7mgN/L）。大多数国家要求饮水中氟的最高允许量为 0.5～1.5mgF/L。美国伊利诺伊州各水域地表水和地下水中硝酸盐含量与肥料用量及土地利用状况之间的统计相关性的检验表明，肥料用量与硝酸盐含量之间有显著正相关性（见表 10.5）。影响水体中硝酸盐含量的有关因素（见表 10.6）。

（3）土壤污染　长期不合理地施用肥料，使得某些物质（包括污染物）大量地进入土壤。

表 10.5 表面水和深层地下水中硝酸盐的平均含量，mg/L

年份	试验处理	砂土 海滩砂土	轻砂土 重砂土	砂壤土 海沉粘土	壤土 粘土
表面水					
1974～1976	不施肥	9.4	8.5	3.4	4.2
	施肥	19.7	15.4	11.3	12.5
1974～1975	不施肥	10.8	9.5	3.9	4.8
	施肥	19.9	18.3	12.8	12.3
1975～1976	不施肥	8.0	7.5	2.8	3.7
	施肥	19.5	12.4	9.8	12.8
深层地下水					
1974～1976	不施肥	5.0	7.6	3.2	2.6
	施肥	10.5	7.4	8.7	—
1974～1975	不施肥	7.0	8.1	3.5	2.8
	施肥	8.7	7.3	7.6	—
1975～1976	不施肥	3.0	7.1	3.0	2.4
	施肥	12.3	7.5	9.7	—

注：测定时间为当年4月～5月。

表 10.6 影响水中硝酸盐含量的因素

因素	水中 NO_3^- 含量	
	低	高
年降雨量	大	小
地形	山地和高原	平地
植被	森林	作物（草地间作）
家畜	稀散	密集
人口	稀少	稠密

a. 营养元素之间平衡失调　长期地单独施用某种肥料，将破坏土壤中营养元素之间，特别是大量元素与微量元素之间平衡关系。化肥特别是某些生理酸性氮肥能导致土壤酸化，进而引起钙、镁等离子的选择性淋溶[10.28,10.29]。

b. 有害物质的富集　土壤截留随肥料和污泥、污水带进的各种无机污染物，粪肥除带入无机污染物外，还携带一些有害微生物。

(4) 植物品质和食物链污染　施肥引起对植物的污染，将通过食物链危害牲畜和人体的健康。

a. 植物的污染和毒害　重金属元素在植物体内的自然含量有一定的范围（见表10.7）。长期施用含有害元素过多的磷肥、复混肥料或污泥污水，将导致氟、镉、铅等有害元素在植物体内富集[10.30]。重金属元素一般在植物体营养贮存部位积累量少，在代谢最旺盛的器官内富集量最高。不同种类的植物，同种植物的不同品种对重金属元素的吸收量不同。例如菠菜的吸镉量大于水稻，食用菌的重金属含量是一般植物的10倍。

b. 食物链毒害　饮水中氟含量如果超过2mg/L，人体的牙齿珐琅质就会受损，当达到8mg/L时，就会出现骨质软化和骨骼的氟中毒。日本发生的富山事件，是因食用了镉污染的大米和污染的水所造成的骨痛病。重金属元素在牲畜和人体内各器官的积累顺序为：肝、肾＞肌肉＞骨骼。

在反刍动物的肠内和婴儿的消化系统中，硝酸盐还原为亚硝酸。亚硝酸能与血红素结合，将血红蛋白的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，进而影响血液中氧的运输，引起所谓的高铁血红蛋白症。硝酸盐的还原常发生在：(a) 3个月以下的婴儿胃中；(b) 反刍动物体内；(c) 蔬菜特别是菠菜或硝酸盐含量高的食品中；(d)硝酸盐含量高的潮湿青贮饲料中。世界健康保护组织规定食品中硝酸盐的允许含量不超过300mg/kg（鲜物重）。

11. 化肥与经济

1987年世界化肥工业总产值为550亿美元，预计到2000年将达800亿美元（以1987年不变价格计）。1990年中国化肥工业产值为180亿人民币（以1980年不变价格计），预计到2000年将达400亿人民币。

化肥工业的产值虽低于石油、钢铁、汽车、石油化工等工业，但由于施用化学肥料是当今世界发展农业、增产粮食的重要手段，所以，许多国家，特别是发展中国家，把发展化肥工业放在重要的地位。

表 10.7 土壤和植物里重金属元素的自然含量（16处平均值）

含量程度	含量，mg/kg 干重									
	铅		钴		铬		铜		汞	
	土壤	植物	土壤	植物	土壤	植物	土壤	植物	土壤	植物
最高	60.19	20.60	0.79	0.06	0.32	2.40	71.30	11.60	0.248	0.071
最低	5.50	1.60	0.12	0.06	0.14	1.20	0.40	7.60	0.029	0.007
平均	21.50	6.80	0.34	0.28	0.24	1.55	7.59	9.31	0.112	0.041

表 11.1　世界主要谷物产量超过 4t/hm² 的国家和地区的化肥用量

国家和地区	种植面积 10^6hm^2	谷物产量 t/hm²	化肥用量，kg/hm²				比例		备　注
			共计	N	P_2O_5	K_2O	P_2O_5/N	K_2O/N	
美国	57.8	4.4	43	23	9	11	0.39	0.48	低氮、中磷、中钾
欧洲	68.7	4.2	100	50	25	25	0.50	0.50	中氮、中磷、中钾
法国	9.4	6.1	148	47	33	58	0.70	1.23	中氮、中磷、高钾
日本	2.5	5.7	182	60	67	55	1.12	0.92	中氮、特高磷、高钾
中国	91.1	4.0	117	85	24	8	0.28	0.09	高氮、低磷、低钾
朝鲜	2.6	4.7	178	91	40	47	0.44	0.52	高氮、低磷、低钾
德国	4.7	5.6	182	92	37	53	0.40	0.58	高氮、中磷、中钾
英国	3.9	5.8	154	93	28	33	0.30	0.35	高氮、低磷、中钾
韩国	1.5	6.0	150	117	0.27	0.06	0.23	0.09	特高氮、低磷、低钾

注：　FAO 记载与中国农业年鉴不一致，本表取用 FAO 的。

表 11.2　不同年代世界化肥与氮肥的增长情况[11.2,11.3]

年度	化　肥		氮　肥	
	化肥产量 Mt	年平均增长率 %	氮肥产量 Mt	年平均增长率 %
1949/50	12.8		3.6	
		8.21		11.3
1959/60	28.1		9.8	
		8.72		11.8
1969/70	64.9		29.2	
		6.37		7.7
1979/80	120.2		61	
		4.33		3.4
1989/90	153.7		84.8	
1990/91				

化肥工业是投资密集型和技术密集型产业，与能源、采矿、交通运输、环境保护，以及外贸等部门的关系极为密切，但其投资回收率较低，所以，许多国家都根据本国国情制订必要的政策和法规进行扶植，以保护和促进化肥工业的发展。而化肥工业的生产结构、规模和市场，以及产品的销售和施用等又与本国的经济体制、经济发展水平、资源条件、农业规模与结构、农民施肥习惯等有着极其密切的关系。

11.1.　化肥供需的发展

化肥工业的发展主要取决于农业对肥料的需求，而化学肥料生产的新技术、新产品的发展，以及能源价格的降低，对化肥工业的发展有着密切的关系。据 FAO 1989 年肥料年鉴和 1989 年生产年鉴记载，主要谷物生产国家和地区谷物产量超过 4t/hm²，其化肥用量差别很大（见表 11.1）。60 年代，由于国际能源价格低，氮肥厂大型化、原料转向天然气和产品以尿素为主，氮肥工业获得了迅速发展，并推动了磷肥和钾肥工业[11.1]。1959/60 年度世界氮肥产量仅为 9.8Mt，到 1969/70 年度猛增到 29.2Mt，年平均增长率为 11.8%。同期，世界化肥总产量从 28.1Mt 增至 64.9Mt，年平均增长率为 8.72%，是化肥工业的高速发展时期（见表 11.2）。70 年代中期以后，由于受世界性能源危机和原料价格上涨的影响，发达国家农业对化肥需求量减少和环境保护的制约，化肥生产发展缓慢，某些国家甚至停滞不前[11.2]。

1990/91 年度，世界化肥产量为 147.1Mt，产量最高的是前苏联，33.1Mt；其次为美国，24Mt；中国居第三位，19.8Mt（见表 11.3）。前苏联解体后，化肥工业主要集中在俄罗斯，从生产能力计仍高于中国。

从全世界看，自产自用为主时，生产的氮肥、磷肥、钾肥的比例基本上与施用的氮肥、磷肥、钾肥的比例相适应，但具体到某个国家不完全如此。化肥的生产主要取决于原料。氮肥工业的原料为矿物燃料、空气和水，虽然氮肥工业在世界上分布比较广，但近十年的发展主要集中在廉价能源供应的地区，如中东、前苏联、中国、加拿大、墨西哥等国。磷肥和钾肥工业的原料主要是磷矿和可溶性钾盐矿，两者在世界上的分布比较集中，磷矿主要集中在加拿大、前苏联和德国。因此，世界上大多数化肥生产大国是根据本国资源条件生产有竞争性的产品。如加拿大的钾肥、美国和摩洛哥的磷肥、前苏联和中东的氮肥，再通过国际贸易进行调整，以适应本国化肥施用中氮、磷、钾的合理比例，而不是按施用比例去调整化肥生产。历年世界化肥与氮肥的产量绘于图 11.1。

表 11.3　世界主要国家的化肥产量[11.4~11.7]　　单位：Mt

	1988/89				1989/90				1990/91			
	N	P_2O_5	K_2O	合计	N	P_2O_5	K_2O	合计	N	P_2O_5	K_2O	合计
世界总计	84.9	41.6	31.9	158.4	84.8	40.0	29.3	154.1	80.7	39.0	27.4	147.1
前苏联	15.6	9.2	11.3	36.1	14.2	9.0	10.2	33.4	13.1	9.0	9.0	31.1
美国	12.7	9.5	1.5	23.7	12.2	9.6	1.5	23.3	12.2	10.1	1.6	23.9
中国①	14.2	3.7	0.01	17.9	14.6	4.1	0.04	18.74	15.1	4.6	0.1	19.7
加拿大	3.0	0.5	8.3	11.8	3.2	0.5	7.4	11.1	2.7	0.4	7.0	10.1
印度	6.7	2.3	·	9.0	6.8	1.8	·	8.6	7.0	2.1	—	9.1
法国	1.5	0.9	1.5	3.9	1.5	1.0	1.2	3.7	1.5	0.9	1.3	3.7
意大利	1.3	0.4	0.1	1.8	1.1	0.2	0.2	1.5	0.8	0.2	0.1	1.1
日本	0.9	0.5	—	1.4	0.9	0.5	—	1.4	1.0	0.4	—	1.4
墨西哥	1.4	—	—	1.4	1.5	0.4	·	1.9	1.4	0.5	—	1.9

① 中国的化肥产量以日历年度计，例如 1988/89 年度产量实为 1989 年产量。

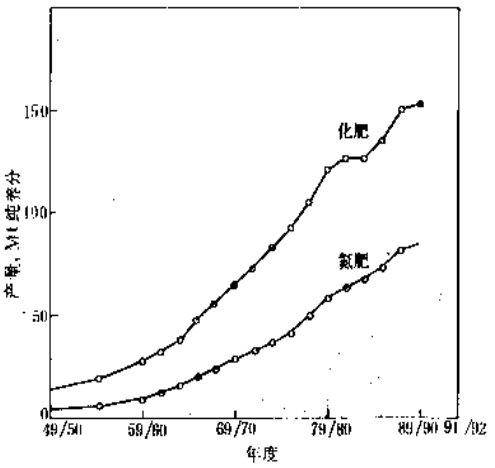


图 11.1　历年世界化肥与氮肥的产量

11.2.　化肥的国际贸易

在化肥产品的国际贸易中，钾肥是最大宗的进出口产品，由于世界上可溶性的钾盐资源主要集中在加拿大、前苏联、德国等少数几个国家，它们的钾肥出口量都是相当大的。

近年来，全世界每年钾肥的出口量为 18～20Mt（以 K_2O 计，下同），其中绝大部分为氯化钾。1988/89 年度加拿大钾肥出口量达到创记录的 7.15Mt，占世界总出口量的三分之一。详见表 11.4。

氮肥的出口量略低于钾肥，1989/90 年度世界总出口量为 18.8Mt（纯 N 计，下同），主要在盛产天然气的国家，如前苏联、中东地区、罗马尼亚、印度尼西亚、加拿大等国。出口产品主要是尿素。详见表 11.4。

磷肥出口量相对较少，1989/90 年度世界总出口量为 9.8Mt（P_2O_5 计，下同），占世界磷肥总产量的 24.7%。出口国家主要是美国、摩洛哥、突尼斯等盛产磷矿的国家。欧洲一些国家，如罗马尼亚、荷兰等进口磷矿出口磷肥，但由于竞争力差，近年已逐渐减少出口量。氮磷钾复混肥料中以磷酸铵类肥料出口量最大，重过磷酸钙近几年保持在 1Mt（P_2O_5）左右，其它单一磷肥如普通过磷酸钙由于所含的 P_2O_5 低，运输成本相对较高，国际贸易量已逐渐减少。但中国的钙镁磷肥也出口到日本和东南亚，作为枸溶性的专用磷肥施用。详见表 11.4。

化肥进口方面，中国自 60 年代以来一直居世界前列。1990 年中国化肥进口量为 7.7Mt（$N+P_2O_5+K_2O$），其中氮肥 4.5Mt，磷肥 1.5Mt，钾肥 1.7Mt（见表 11.5）。中国由于缺钾少磷，进口一些磷钾肥补充生产之不足，调整施肥中氮磷钾比是完全必要的。

表 11.4　近年来世界主要国家化肥进出口量[11.8,11.9]

单位：kt

（1）氮肥（N）

主要国家	出口			进口		
	1988/89	1989/90	1990/91	1988/89	1989/90	1990/91
美国	2040	2311	2235	2140	1843	2175
前苏联	2465	2836	2974	24	3	14
日本	271	184	183	215	215	238
德国						1150
法国	333	324	360	1344	1410	1507
意大利	460	387	355	310	317	307
荷兰	1520	1591	1694	219	179	172
印度		1		266	501	394
印尼	481	787	736	6	5	7
韩国	224	183	179	2	2	76
伊朗				426	385	235
沙特阿拉伯	243	237	309	99	55	55
世界合计	17875	18742	18973	17775	18172	18861

续表

(2) 磷肥 (P_2O_5)

主要国家	出口			进口		
	1988/89	1989/90	1990/91	1988/89	1989/90	1990/91
美国	3552	4334	4299	107	30	51
前苏联	277	399	574	290	15	
日本	41	45	2	307	329	331
德国			9			445
法国	116	156	148	605	646	817
意大利	106	107	86	446	462	418
荷兰	454	394	412	114	136	144
加拿大	62	42	44	287	196	23
印度				374	1237	93
印尼	2			16	127	74
摩洛哥	781	808	1108			
世界合计	9340	9857	9966	9243	9710	9917

(3) 钾肥 (K_2O)

主要国家	出口			进口		
	1988/89	1989/90	1990/91	1988/89	1989/90	1990/91
美国	466	513	514	4161	3946	3713
前苏联	3558	3459	3375	11		
日本	9	13	10	574	593	699
德国			66			201
法国	393	292	246	799	826	1048
意大利	149	159	136	530	480	447
加拿大	7158	6281	6344	16	13	23
印度				991	1210	1335
以色列	1158	1182	1188	1		
约旦	783	755	842	2	1	1
世界合计	20084	18828	18885	19856	18602	18810

11.3. 化肥与能源

化肥工业是一个能耗较高的行业，特别是氮肥工业，能源不仅是它的燃料和动力，而更重要的是原料，这就使氮肥工业的发展与能源的供应紧密地联系在一起。

当前世界化肥工业的总能源消耗量约为200Mt标准燃料，所需的主要都是天然气和电力等优质能源。化肥工业的天然气消耗量约相当于140Mt标准燃料，占世界天然气总消耗量的6.0%，这是一个相当可观的数量。因此节约能源是化肥工业发展的一个重要方面。在化肥工业的总能耗中，氮肥工业约占80%，主要是用于生产其中间产品合成氨，因此，一般地说，合成氨工业的综合能耗可以代表化肥工业的能耗水平。

表 11.5　近年中国化肥进口量[11.3,11.10]

单位：kt

年份	合计	N	P_2O_5	K_2O
1985	3319	2055	900	364
1986	2528	1599	479	450
1987	5266	2873	1165	1228
1988	7109	4300	1394	1415
1989	6721	3990	1554	1177
1990	7748	4453	1551	1744
1991	8105			

表 11.7　中国化肥工业产值与能耗对比，t标准煤/千元

项目	1988年	1989年	1990年	1991年	平均
全化工系统	1.45	1.43	1.38	1.36	1.40
化肥	3.35	3.22	2.96	2.98	3.15
氮肥	4.01	3.85	3.59	3.62	3.77

产值按1990年不变价格计。

第一次世界性能源危机前夕的1972年，美国化肥工业的总能耗为496PJ（折合标准燃料16.9Mt），单位化肥产品的平均能耗31.2Gt/t。随后，能源短缺和涨价，促使化肥工业的节能技术大大发展，从1972年到1977年，单位化肥产品的平均能耗下降12%[11.11]。

中国化肥工业的能耗（1988～1991年）情况列于表11.6。化肥工业的能耗占整个化学工业的总能耗的58%以上，其中氮肥工业占整个化学工业的53%以上，氮肥工业是耗能大户。同期，在产值与能耗比方面（见表11.7），1988～1991年四年平均值，整个化学工业每千元产值的能耗为1.4t标准煤，而氮肥工业则高达3.77t高出近1.7倍。

表 11.6　中国化肥工业的能耗

项目	1988年		1989年		1990年		1991年	
	折标准煤，Mt	%	折标准煤，Mt	%	折标准煤，Mt	%	折标准煤，Mt	%
全化工系统	84.4	100	88.1	100	89.6	100	90.8	100
化肥	52.76	62.50	53.36	60.58	52.0	58.0	52.8	58.15
其中氮肥	48.61	57.60	49.25	55.92	48.0	54.0	48.3	53.23
磷肥	4.15	4.9	4.11	4.66	3.9	4.36	4.2	4.63
1K—化学矿	0.64	0.75	1.4	1.58	0.8	0.89	0.8	0.88

表 11.8 世界化肥工业 1986～2000 年所需投资

项　　目	合成氨与氮肥（纯 N）	磷矿（实物）	磷酸与磷肥（P_2O_5）	钾肥（K_2O）	总　计
现有生产能力，Mt	115.7	189.2	47.6	35.3	387.8
2000 年新增能力，Mt	43.2	99.2	26.5	20.0	188.9
新增厂矿数，个	75	25	76	23	199
平均每个厂矿投资，亿美元	2.5～3.0	4.0～4.5	3.0～3.5	4.0～4.5	—
新建厂矿所需投资，亿美元	206	106	247	98	657
老厂改造所需投资，亿美元	214	53	113	42	422
新建改造总投资，亿美元	420	159	360	140	1079

11.4. 化肥工业的投资

据估计，从第二次世界大战以后至 1985 年，世界发展化肥工业共投资 1100 亿美元。在 50 年代、60 年代，一些发达国家对化肥工业进行了大量的投资。例如，日本在 1960 年，对化肥工业的设备投资为 214 亿日元，占日本化学工业设备投资的 37.5%。前苏联在第四个五年计划（1951～1955 年）中，对化肥工业投资为 44.3 亿卢布，占化学工业投资的 34.2%。同期，英美等国的化肥工业投资都占化学工业总投资的 10%以上。目前，一些发达国家对化学工业结构进行调整，化肥工业的投资已大大下降，一般仅为化学工业总投资的 3～5%，但发展中国家对化肥工业的投资仍占很大的比重[11.2,11.12]。

预计从 1986 年到 2000 年，世界发展化肥工业（包括磷矿）所需的资金约为 1079 亿美元，其中 40%用于老厂改造和设备更新。新的厂矿建设共需 657 亿美元，其中用于磷、钾矿建设的投资为 204 亿美元，磷肥生产的投资为 247 亿美元，氮肥生产的投资为 206 亿美元。即氮肥、磷肥和矿山（未包括硫）大约各占 1/3 左右，而磷肥的投资（包括磷矿）还略高于氮肥（见表 11.8）[2.14]。

新中国成立以来十分重视化肥工业，从 1953～1986 年累计化肥工业基本建设投资共达 263 亿元，同期化工矿山累计基建投资为 36 亿元，合计共 300 亿元左右。

中国化肥工业的基建投资一般占全国基建投资的 2～3%，占工业基建投资的 4～6%，占化学工业的基建投资 35～55%（最高的 1976 年达 68.16%）。中国化肥工业的基建投资中氮肥占绝大部分，一般的年份均占 90%以上，但近年正在加速发展磷肥工业，磷肥与矿山方面的投资将增多。

1985 年以前的 20 年，化肥工业发展主要靠建设新装置，在此期间全世界共建设了约 500 套以上的大型化肥装置，但今后许多国家将致力于老厂改造和更新。以氮肥工业为例，从 1986～2000 年全世界计划建设的新厂只有 75 个，投资为 206 亿美元，而用于老厂改造的投资为 214 亿美元（见表 11.8）。这是因为目前大型合成氨和氮肥装置经改造后可大幅度节能和增产，改造所花的费用远远低于建设新厂。

80 年代末，前苏联与日本东洋工程公司签定了一项价值为 1 亿美元的合同，该公司将为前苏联改造 4 个氨厂，改造后每厂的生产能力从 1360t/d 提高到 1700t/d，4 厂增产之和相当于建一新厂，但改造所花的资金尚不到建新厂的一半。美国、西欧和德国东部的一些大型化肥厂，经改造后投资效果都比较好。

中国化肥工业已有相当雄厚的基础，目前已有 1800 多个企业（不包括二次加工厂），今后应尽可能不建新厂，发展生产能力主要靠老厂的改建扩建。条件具备的中小型厂也可增建大型装置，发展成为大型厂。经验证明，在老厂扩建可减少投资 20～30%，建设时间缩短 1～2 年，并提高了老厂原有装置的技术水平。

参考文献

[1.1] 中国大百科全书总编辑委员会《化工》编辑委员会、中国大百科全书出版社编辑部编，《中国大百科全书·化工》，227～228 页，中国大百科全书出版社，北京，1987 年。

[1.2] 国际肥料发展中心、联合国工业发展组织编，吕彦杰等译，《化肥手册》，4～8 页，中国对外翻译出版公司，北京，1984 年。

[1.3] GB 9360(1842); GB 9353(1842).

[1.4] Waggaman, W. H., "Phosphoric Acid, Phosphate and Phosphatic Fertilizers", 2nd ed., pp. 8～12, Reinhold Publishing Corp., New York, 1952.

[1.5] 中国国际工程咨询公司编，《2000 年化肥发展战略研究》，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1988 年。

[1.6] "FAO Production Yearbook", UNFAO, 1990.

[1.7] "FAO Fertilizer Yearbook", UNFAO, 1990.

[1.8] "Agriculture Toward 2000", UNFAO, 1981.

[1.9] "Price Prospects for Fertilizer", Rome, FAO/UNIDO/World Bank Working Group, 1989.

[1.10] "An Outlook for Fertilizer Demand, Supply and Trade, 1988～1994", Rome, The World Bank, 1990.

[2.1] K. 蒙格尔、E. A. 克尔克贝著，张宜春、刘同仇等译，《植物营养原理》，1～10 页，457～570 页，农业出版社，北京，1987 年。

[2.2] 彭克明、裴保义主编,《农业化学·总论》,2～5页,28～35页,农业出版社,北京,1979年。

[2.3] J.V.李必希著,刘更男译,《化学在农业和生理学上的应用》,8～21页,农业出版社,北京,1983年。

[2.4] 邹邦基、何雪晖编著,《植物的营养》,56～93页,农业出版社,北京,1985年。

[2.5] 潘瑞炽、董愚得编,《植物生理学》,32～68页,人民教育出版社,北京,1979年。

[2.6] 史瑞和等编著,《植物营养原理》,219～295页,江苏科学技术出版社,南京,1989年;赵微平编著,《作物生理》,177～179页,农业出版社,北京,1982年。

[2.7] 浙江农业大学主编,《农业化学》,23页,上海科学技术出版社,上海,1980年。

[2.8] 秦遂初编著,《作物营养障碍的诊断及其防治》,70～152页,浙江科学技术出版社,杭州,1988年。

[2.9] Tinker,P.B.,Lauchli,A.,"Advances in Plant Nutrition",vol,1,p.149,Prawger,New York,1986.

[2.10] 刘芷宇等编著,《主要作物营养失调症状图谱》,15～43页,农业出版社,北京,1982年。

[2.11] J.J.莫尔维德、W.L.林赛、P.W.吉奥尔达诺等编著,中国农业科学院土壤肥料研究所编译,《农业中的微量元素》,264～269页,农业出版社,北京,1984年。

[2.12] 农牧渔业部农业局编,《微量元素肥料研究与应用》,40～42页,湖北科学技术出版社,武昌,1986年。

[2.13] Barber,S.A.,"Soil Nutriet Bioavailability——A Mechanistic Approch",p.55,John Wiley & Sons,Inc.,New York,1984.

[2.14] H.D.福斯著,唐耀先等译,《土壤科学原理》,232～254页,农业出版社,北京,1984年。

[2.15] S.L.蒂斯代尔、W.L.纳尔逊著,孙秀廷、曹志洪等译,《土壤肥力与肥料》,68～71页,科学出版社,北京,1984年。

[2.16] G.W.库克著,中国科学院南京土壤研究所农化室译,《高产施肥》,19～21页,科学出版社,北京,1978年;周鸣铮编著,《土壤肥力学概论》,22页,浙江科学技术出版社,杭州,1983年;Scott-Russell,R.,"Plant Root Systems:Their Function and Interaction with the Soil",p.159,McGraw-Hill,New York,1977.

[2.17] Tinker,P.B.,Lauchli,A.,"Advances in Plant Nutrition",vol.2,p.155,Prawger,New York,1986.

[3.1] 三進夫著,"新版土と肥料",pp.45～46,博友社,東京,1971.

[3.2] Patrick,W.H.,Jr.,Mikkelson,D.S.,Wells,B.R.,"Fertilizer Technology and Use",2nd ed.,ASA-SSSA,Madison,1982.

[3.3] Mcvickar,M.H. et al.,"Agricultural Anhydrous Ammonia Technology and Use",p.208,Agricultural Ammonia Institute,Tennessee American Society of Agronomy,Soil Science Society of America,Wisconsin,1966.

[3.4] Barber,S.A.,Olsen,R.A.,"Changing Patterns in Fertilizer Use",p.169,Soil Science Society of America,Madison,1968.

[3.5] P.H.奈、P.H.廷克著,夏荣基、周文嘉译,《溶质在土壤-根系统中的运动》,288～342页,科学出版社,北京,1985年。

[3.6] Stevenson,F.J.,"Nitrogen in Agricultural Soils",ASA-CSSA-SSSA,p.66～84,Madison,1982.

[3.7] 蒋柏藩,土壤学进展,(2),1～11(1981)。

[3.8] Munson,R.D. et al.,"Potassium in Agriculture",pp.131～324,ASA-CSSA-SSSA,Madison,1985.

[3.9] Tabatabai,M.A.,"Sulfur in Agriculture",pp.23～100,Agronomy No.27,ASA-CSSA-SSSA,Madison,1986.

[3.10] 陈文新主编,《土壤和环境微生物学》,9～233页,北京农业大学出版社,北京,1990年。

[3.11] Mengel,D.B.,"Boron in Soil and Plant Nutrition:A Summary",pp.21～138,U.S.Borax Plant Food Borate Meet.,Lafayette,Ind.,1980.

[3.12] Ghaham,R.D. et al.,*Plant and Soil*,34,653(1971).

[3.13] Ghaham,R.D.,Hannam,R.J.,Ureu,N.C.,"Manganese in Soils and Plants",pp.23～111,Kluwer Academic Publishers,Dordrecht,1988.

[3.14] Loneragan,L.F.,Robson,A.D.,Graham,R.D.,"Copper in Soils and Plants",pp.25～140,pp.265～286,Academic Press,Sydney,1981.

[3.15] Stucki,J.W.,Goodman,B.A.,Schwertmann,U.,"Iron in Soils and Clay Minerals",NATOASI Series C,vol.217,pp.9～62,D.Reidel Publishing Company,Dovdrecht,1988.

[4.1] 全国含氯化肥研究协作组,《含氯化肥科学施肥和机理的研究(1989～1990)总结报告》(内部资料),1991年。

[4.2] 王少仁、夏培桢,土壤肥料,(6),11～14(1991)。

[4.3] Arafen,Y.,"New Fertilizer material",pp.285～319,C.I.E.C.,1968.

[4.4] 中国农业科学院土壤肥料研究所编,《中国肥料概况》,14页,上海科学技术出版社,上海,1962年;Jung,J.,*Landwirtsch Forsch Sonderh*,(16),84～92(1962);DE－AS 2434593(1974),Van Asche,C. et al.(Bayer AG).

[4.5] "Farm Chemicals Handbook(86)",Meister Publishing Co.,Willougbby,Ohio,1986.

[4.6] Novden,J.,*Raffeiser*,50～55(1979).

[4.7] Hignett,T.P.,*Chem. Technol.*,(2),627～637(1972).

[4.8] Powell,R.,"Controlled Release Fertilizer",Noyes Development Corp.,Park Ridge,1968.

[4.9] 同[4.3],pp.321～328.

[4.10] Hamamoto,M.,*Proc. Fertilizer Soc.*,(98),1～77(1966).

[4.11] Slack,A.V.,"Fertilizer Development and Trends",p.344,Noyes Development Corp.,Park Ridge,N.J.,1968.

[4.12] Church,R,J.,"Chemistry and Processing of Urea and Ureaform",in Sauchelli(eds),"Fertilizer Nitrogen,its Chemistry and Technology",p. 134,Reinhold Publisher, New York,1964.

[4.13] Association of American Fertilizer Controll Official,Offcial Publication,No. 18,1964.

[4.14] "Farm Chemicals Handbook 86",p. 866,Meister Publishing Co.,Willougbby,Ohio,1986.

[4.15] Ushioda,T.,*Jpn. Chem.*,5(4),27(1969).

[4.16] Dement,J. P. et al.,*J. Agric. Food Chem.*,(9),453 (1961).

[4.17] *Farm Chem.*,149(8),16～20(1986).

[4.18] Brown,M. J.,Luebs,R. E.,Pratt,P. F.,*Agron. J.*,58 (2),175～178(1966).

[4.19] Rindt,D. W.,Bloin,G. M.,Getsinger,J. G.,*J. Agric. Food Chem.*,(16),773～778(1968).

[4.20] *Ag. Chem. Commer. Fert.*,28(2),14～15(1973);*Chem. Eng.*,81(Wec,23),32～33(1974);*Agron. J.*,(63), 529(1971).

[4.21] US 3076700(1957),Renner,A. V. (O. M. Scott & Sons Co.);DE—OS 1592751(1963),Renner,A. V.,Czurak, R. H..

[5.1] 中国农业科学院土壤肥料研究所编,《中国化肥区划》,181～182页,中国农业科技出版社,北京,1984年。

[5.2] 喻永熹,《湖北省肥料使用情况汇报》,2页,湖北省农业科学院土壤肥料研究所,1992年。

[5.3] 早濑达郎,肥料,28(56),23～32,1990.

[5.4] 同[5.3],pp. 12～22。

[5.5] 上沢正志,肥料,29(58),24～34,1990.

[5.6] Mathur,S. P.,"Composting Processes Bioconversion of Waste Materials to Industrial products",chapter 5,Elsevier Science Publisher,Ltd.,Essex,England,1991.

[5.7] 北京农业大学,《肥料手册》,第2版,88～100页,农业出版社,北京,1981年。

[5.8] 浙江农业大学,《农业化学》,199页,上海科学技术出版社,上海,1980年。

[5.9] 焦彬,《中国绿肥》,3～6页,农业出版社,北京,1986年。

[5.10] 同[5.7],83～87页。

[5.11] 佐藤 俊,肥料,27(53),48～57,1990.

[6.1] 上屋利藏,肥料,27(1),12～13(1989).

[6.2] Richard,E.,*Soil Science*,5(141),317～320(1986).

[6.3] 杨志福,江西腐殖酸,(3),8～9(1986).

[6.4] 郑平主编,《煤炭腐殖酸的生产和应用》,223～224页,化学工业出版社,北京,1991年。

[6.5] 伊达昇,肥料,27(1),16～21(1989).

[7.1] "Secretarit International Standards Organization Technical Committee 134",Subcommittee 3,Deutsches Institut fur Hormung C V Burggrafenst 4-7,1000 Berlin 30,West Germany;ISO 3944—80;ISO 3963—77;ISO 8397—86.

[7.2] Khasawenh,F. E.,Doll,E. C.,"The Use of Phosphate Rock for Direct Application to Soil,Advances in Agronomy",No. 30,pp. 159～206,Academic Press,New York,1978.

[7.3] Terman,G. L.,"Proceedings of the 16th Annual Meeting of the Fertilizer Industry Round Table",pp. 3～4,Albert Spillman,Glem Arm. Maryland 21057,Washington, D. C.,1957.

[7.4] Thorne,D. W.,Johnson,P. E.,Seatz,L. F.,*J. of Agr. and Food Chem.*,3(2),136～140(1955).

[7.5] United States Department of State,"AID Fertilizer Specification",Small Business Memo No. 77-3,Agency for International Development,Office of Small Business, Washington,D. C.,1977.

[7.6] 同[1.2],410～412页。

[7.7] Tyler,W. S.,"Testing Sieves and their Use Handbook",p. 53,Mentor,Ohio.

[7.8] Fruhstorfer,A.,"Testing Granular Fertilizer for Hardness",Paper No. LE/61/58,The International Superphosphate Manufacturers Association,Wiesbaden,Germany, 1961.

[7.9] Hoffmeister,G.,Harrison,C. P.,"Physical Testing of Fertilizer",Presented at the 70th National Meeting of the American Chemical Society,Chicago,Illinois,1975.

[7.10] TVA,"TVA Procedures for Determining Physical Properties of Fertilizer",Special Report No. S-444,NFDC, Muscle Shoals,Alabama 35660,1970.

[7.11] 化学工业部化工产品标准审查委员会编,《化肥标准汇编》,99页,114页,中国标准出版社,北京,1991年。

[7.12] Charles,Dirdak,"Proceedings of the 19th Annual Meeting of the Fertilizer Industry Round Table",pp. 33～35, Washington,D. C.,1969.

[7.13] Garnett,D. E.,Lee,C. Y.,*Commercial Fertilizer*,93(5), 28～30(1956).

[7.14] The Fertilizer Institute,"Fertilizer Sampling and Analytical Method",3rd ed.,Product quality Committee, Washington,D. C.,1974.

[7.15] ISO 3944—80.

[7.16] Geissler,P. R.,*J. of Agr. and Food Chem.*,16(3),278～383(1968).

[7.17] Raistrick,B.,"Proceedings of the Fertilizer Society (Landon)",No. 38,1956.

[7.18] Adams,J. R.,Merz,A. R.,*I. E. C.*,21(4),305～307(1929).

[7.19] Merz,A. R. et al.,*I. E. C.*,25(2),136～138(1933).

[7.20] Yee,J. Y.,*I. E. C.* (Analytical Edition),18(6),367～369(1944).

[7.21] US 3304767(1967),Geissler,P. R. (ESSO Reseavch and Engineering Co.).

[7.22] National Research Council, "International Critical Table", vol. 3, pp. 351～374, McGraw-Hill Book Co., New York, 1928.

[7.23] Roehl, E. J., *J. of American Chemical Society*, 58, 1291～1992(1936).

[7.24] Hoffmeister, G., Harrison, C. P., "Proceedings of the 27th Annual Meeting of the Fertilizer Industry Round Table", pp. 162～170, Washington, D. C., 1977.

[7.25] Bookey, J. B., Raistrick, B., "Chemistry and Technology of Fertilizers", pp. 454～479, Vincent Sanchelli, Reinhold Publishing Corp., New York, 1965.

[7.26] Silverberg, T., Lehr, J. R., Hoffmeister, G., *J. of Agr. and Food Chem.*, 6(6), 442～448(1958).

[7.27] Thompson, D. C., "Proceedings of the Fertilizer Society (London)", No, 125, 1972.

[7.28] Adams, J. R., Ross, W. H., *I. E. C.*, 33(1), 121～127(1941).

[7.29] Whynes, A. L., Dee, T. P., *J. of Sci. of Food and Agr.*, (8), 577～591(1957).

[7.30] TVA, "New Development in Fertilizer Technology, 9th Demonstration", TVA Bulletin Y-50, pp. 43～45, NFDC, Muscle Shoals, Alabama 35660, 1972.

[7.31] Brown, M. L., Green, A. W., Blaton, L., *J. of Agr. and Food Chem.*, 16(3), 373～377(1968).

[7.32] *Nitrogen*, 46, 33～35(1967).

[7.33] Griffith, E. J., *J. of Chem. Eng. Data*, 8(1), 22～25(1963).

[7.34] TVA, "New Development in Fertilizer Technology, 11th Demonstration", TVA Bulletin Y-107, pp. 35～36, 1976.

[7.35] TVA, "New Development in Fertilizer Technology, 8th Demonstration", TVA Bulletin Y-12, p. 14, NFDC, Musche Shoals, Alabama 35660, 1970.

[7.36] TVA, "New Development in Fertilizer Technology, 7th Demonstration", Special Report No. S-433, pp. 31～36, NFDC, Muscle Shoals, Alabama 35660, 1968.

[7.37] TVA, "TVA Procedures for Determining Physical Properties of Fertilizer", Special Report No. S-444, NFDC, Muscle Shoals, Alabama 35660, 1970.

[7.38] Hoffmeister, G., Megar, G. H., "Proceedings of the 25th Annual Meeting of the Fertilizer Industry Round Table", pp. 212～226, Washington, D. C., 1975.

[7.39] Frick, J. O., "Proceedings of the 27th Annual Meeting of the Fertilizer Industry Round Table", pp. 94～96, Washmgton, D. C., 1977.

[7.40] Hignett, T. P., *Phosphorus in Agriculture*, (48), 7～27(1967).

[7.41] Pierre, W. H., *I. E. C.* (Analytical Edition), 5, 229～234(1933).

[7.42] Pierre, W. H., *J. of the American Society of Agronomy*, (20), 245～279(1928).

[7.43] "Official Method of Analysis", 12th ed., pp. 8～12, AoAc, Washington, D. C., 1975.

[7.44] "Farm Chemical Handbook", 1977 ed., pp. 12～18, Meister Publishing Co., Willougby, Ohio, 1977.

[7.45] "Commercial Fertilizer Yearbook", 1970 ed., pp. 64～68, 1970.

[7.46] Rader, L. F. et al., *Soil Science*, (55), 201～208(1943).

[7.47] Hardesty, J. O., *Farm Chemicals*, (41), 36～41(1977).

[8.1] 吴同光、陶琲编著，《市场营销学》，171～205页，人民日报出版社，北京，1987年。

[8.2] 《中国化肥手册》编委会，《中国化肥手册》，463～464页，化学工业部科学技术情报研究所，南京化学工业(集团)公司，北京，1992年。

[8.3] 同[7.11]，75～79页。

[8.4] 谢天彪、李玉纯编，《液体肥料》，48～50页，化学工业出版社，北京，1992年。

[9.1] 奚振邦，土壤肥料，(6)，21～25(1981)。

[9.2] 岛井康雄主编，金安世译，《施肥原理与技术》，1～3页，农业出版社，北京，1982年。

[9.3] 农牧渔业部农业局，土壤肥料，(1)，6～12(1987)。

[9.4] 孙羲主编，《土壤养分、植物营养与合理施肥》，316页，农业出版社，北京，1983年。

[9.5] 经济施肥和土壤培肥专题组编，《黄淮海平原主要作物优化施肥和土壤培肥技术》，65～91页，中国农业科技出版社，北京，1991年。

[9.6] 北京农业大学主编，《农业化学·总论》，第二版，93页，农业出版社，北京，1990年。

[9.7] 蔡恒等，中国蔬菜，(1)，7～9(1990)。

[9.8] 郭秀媛等，中国蔬菜，(2)，5～8(1985)。

[10.1] International Atomic Energy Agency, "Soil Nitrogen as Fertilizer or Pollutant", pp. 44～48, IAEA, Vienna, 1980.

[10.2] Cooke, G. W., "The Chemistry of Soil Processes", pp. 563～620, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 1981.

[10.3] 鲁如坤、时正元、熊礼明，《我国磷矿磷肥中镉及其重金属的含量及对生态环境的影响》，中国科学院南京土壤研究所，南京，1991年。

[10.4] 张大道，环境科学，6(6)，54～59(1985)。

[10.5] 张玉良编著，《农业化学与生物圈》，197页，中国环境科学出版社，北京，1987年。

[10.6] 《农业环境保护科研总结：磷肥的放射性核素活度及其在土壤和作物中的吸收规律》(内部资料)，中国农业科学院原子能利用研究所，北京，1989年。

[10.7] 赵振达等，《国际平衡施肥学术讨论会议文集》，62～68页，农业出版社，北京，1989年。

[10.8] S. L. 蒂斯代尔等著，孙透廷等译，《土壤肥力与肥料》，第三版，104页，科学出版社，北京，1984年。

[10.9] Kolenbrander, G. J., "12th International Congress of Soil Science", vol. 5, pp. 56～67, 1982.

[10.10] McNeal, B. L., Pratt, P. F., in Pratt, P. F. (eds), "Proceedings of National Conference on Management of Nitrogen in Irrigated Agriculture", pp. 195～230, University of California, Riverside, 1978.
[10.11] Barraclough, D. et al., *J. Soil Sci.*, **34**, 483(1983).
[10.12] Barraclough, D. et al., *J. Soils Sci.*, **35**, 191(1984).
[10.13] Kolenbrander, G, J., "The Entrophication of Surface Water by Agriculture and the Urban Population", vol. 15, pp. 56～72, Stikstoff, 1972.
[10.14] Johnston, A. E., "Report of Rothamsted Experimental Station for 1967", part 2, pp. 93～115, 1968.
[10.15] Holt, R. F. et al., *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 781～784 (1970).
[10.16] Kissel, D. E. et al., *J. Environ. Qual.*, **5**, 288～293 (1976).
[10.17] Smith, S. J. et al., *J. Range Mgt.*, **36**, 435～439(1983).
[10.18] Sharpley, A. N. et al., *J. Agric. Food Chem.*, **16**, 812～817 (1987).
[10.19] Sharpley, A. N. et al., *Environ. Qual.*, **14**, 354～359 (1987).
[10.20] Smith, S. J. et al., "Proceedings 4th Federal Interagency Sedimentation Conference", vol. 2, No. 7, pp. 11～20, 1986.
[10.21] Svensson, B. H., Soderlund, R., "Nitrogen, Phosphorus and Sulfur-Global Cycles", Scope Report 7, Ecoll, butl. 22, pp. 23～73, Stockholm, 1976.
[10.22] Fenn, L. B. et al., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **37**, 855(1973).
[10.23] Bouwman, A. F. et al., *Netherland J. Agric. Sci.*, **37**, 13～19(1989).
[10.24] National Research Council, "Nitrates: An Environmental Assessment", National Academy of Science, Washington, D. C., 1978.
[10.25] Eichner, M. J., *J. Environ. Qual.*, **19**, 272～280(1990).
[10.26] Maitland, P. S., in Jenkins, D. (eds), "Agriculture and the Environment", pp. 101～108, Proceeding of the Institute of Terrestrial Ecology Symposium, 13, Monks Wood Experimental Station, 1984.
[10.27] Power, L. F., Schepers, J. S., *Agriculture Ecosystems and Environment*, **26**, 165～187(1989).
[10.28] Arden-Clarke, C., Hodges, R. D., *Biological Agriculture and Horticulture*, **4**, 309～357(1983).
[10.29] 同[10.28], **5**, 223～287(1988).
[10.30] Chang, A. C. et al., *J. Environ. Qual.*, **12**(3), 391 (1983).
[11.1] 化学工业部科学技术情报研究所,《2000年化肥发展战略研究》,156～173页,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1988年。
[11.2] 燃料化学工业部科学技术情报研究所,《国外化肥工业统计资料》,6～14页,燃料化学工业部科学技术情报研究所,北京,1973年。
[11.3] 化学工业部科学技术情报研究所,《化肥工业十年规划资料》,73～74页,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1991年。
[11.4] *Nitrogen*, 185, 53～56(1990).
[11.5] 同[11.4], 197, 52～54(1992).
[11.6] *Phosphorus & potassium*, (168), 49～50(1990).
[11.7] 同[11.6], (180), 48～50(1992).
[11.8] 同[11.4], (191), 53～56(1991).
[11.9] 同[11.6], (174), 49～51(1991).
[11.10] 化肥导报, (8), 8(1992)。
[11.11] 同[1.2], 50～60页。
[11.12] 现代化工, (5), 9(1990)。
[11.13] 《世界化学工业年鉴》编辑部编,《世界化学工业年鉴》,191页,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1992年。
[11.14] 化工节能通讯, (11), 7(1991)。

基本参考文献

1. 化肥工业大全编委会编,《化肥工业大全》,化学工业出版社,北京,1988年。
2. 何念祖、孟赐福编著,《植物营养原理》,上海科学技术出版社,上海,1987年。
3. 中国科学院南京土壤研究所主编,《中国土壤》,科学出版社,北京,1978年。
4. 熊毅等编著,《土壤胶体-土壤胶体的物质基础》,第一册,科学出版社,北京,1983年。
5. K. 蒙格尔、E. A. 克尔克贝著,张宜春、刘同仇等译,《植物营养原理》,农业出版社,北京,1987年。
6. H. 马斯纳著,曹一平、陆景凌等译,《高等植物的矿质营养》,北京农业大学出版社,北京,1991年。
7. 毛达如,《有机肥料》,农业出版社,北京,1982年。
8. E. W. Russel 著,毛达如译,《土壤条件与植物生长》,科学出版社,北京,1989年。
9. 吴增芳编著,《土壤结构改良剂》,科学出版社,北京,1976年。
10. 除伦寿、李仁岗主编,《农田施肥原理与实践》,农业出版社,北京,1984年。
11. 刘逸农等编,《农业与环境》,化学工业出版社,北京,1988年。
12. CEA, IFA, IPI, "Handbook on Environmental Aspects of Fertilizer Use", Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, The Hague, 1983.

feizao

肥　皂　Soap

王载纮　轻工业部北京勘察设计院

1. **概述**…… 447
2. **肥皂的物化性能**…… 448
3. **原料**…… 449
3.1. 油脂…… 449
3.1.1. 动物油脂…… 449
3.1.2. 植物油脂…… 450
3.1.3. 油脚…… 450
3.1.4. 松香和妥尔油…… 450
3.1.5. 合成脂肪酸…… 450
3.2. 碱类…… 450
3.2.1. 烧碱…… 450
3.2.2. 纯碱…… 450
3.3. 辅助材料…… 451
3.3.1. 香料…… 451
3.3.2. 色料…… 451
3.3.3. 钙皂分散剂…… 451
3.3.4. 泡花碱…… 451
3.3.5. 皂用添加剂…… 452
4. **油脂预处理**…… 452
4.1. 精炼…… 452
4.2. 漂白…… 452
4.3. 氢化…… 452
5. **肥皂制造**…… 452
5.1. 基本化学反应…… 452
5.1.1. 油脂皂化法…… 452
5.1.2. 脂肪酸中和法…… 453
5.1.3. 脂肪酸甲酯置换法…… 453
5.2. 肥皂相图…… 453
5.3. 油脂原料配比…… 454
5.4. 间歇煮皂…… 455
5.4.1. 皂化和盐析…… 455
5.4.2. 洗涤和整理…… 455
5.5. 连续制皂…… 456
5.5.1. Sharples 法…… 456
5.5.2. De-Laval 法…… 456
5.5.3. Mon Savon 法…… 457
5.5.4. Mazzoni 法…… 457
5.5.5. Mills 法…… 458
5.6. 加工成型…… 458
6. **肥皂品种**…… 459
6.1. 洗衣皂…… 459
6.2. 香皂…… 460
6.3. 肥皂特制品…… 460
7. **经济概况**…… 460
参考文献…… 461

1. 概　述

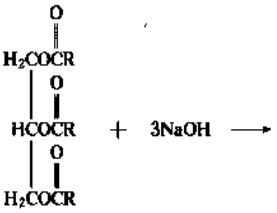
原始的肥皂由牛、羊脂和木灰结合而成，这在国内外的历史记载上是相当一致的，但肥皂在什么年代出现，是怎样出现的，说法就很不一样，时间上可上溯到2600年前，甚至5000年前。

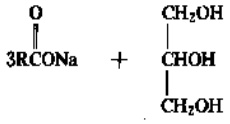
早期的科技历史文献，很多都是来自罗马学者 Pliny the Elder（公元23～79年）的记载[1,2]。他认为肥皂是在公元前600年左右，腓尼基人用山羊脂和草木灰制成的，称为 Saipo，供护肤润发之用。另据古罗马的传说，一座名为 Sapo 的山上，祭祀后的动物脂肪和山上的植物灰一起被雨水冲到河中，沉积在岸边，浣衣女用来洗涤衣服，既省力又干净，这种沉积物便称为 Sapo，后渐称为 Soap，即现在肥皂一词的来源。

约在18世纪初，肥皂一直不曾形成大规模的商品生产，1791年，路布兰用食盐生产了纯碱，有人用油脂和纯碱制成肥皂；1885年，用油脂和食盐电解法制得的烧碱进行皂化，肥皂才开始进入工业化的生产时期，成为

人民生活中必不可少的洗涤用品。至本世纪50年代初达到鼎盛时期。此后合成洗涤剂工业迅速发展，肥皂在洗涤用品中的比重明显下降，但在近20年内，肥皂的世界年产量并未减少，现在已超过8Mt。全世界的合成洗涤剂和肥皂的产量之比，大致保持在2∶1左右。

就广义的化学定义来说，肥皂是油脂或脂肪酸和碱类互相化合而成的脂肪酸金属盐。以钠皂为例的化学反应式简述如下：





式中　R——烷基。

在实际生产中，作为肥皂原料的油脂或脂肪酸，碳链长度一般在12～18之间，亦即R一般在$C_{11\sim17}$之间。至于皂中的金属离子，一般是钠，即钠皂，间或指钾，所得肥皂称为钾皂；但如钙、镁等，因所成的皂不溶于水，没有去污作用，另称为金属皂。脂肪酸与氨或与乙醇胺、三乙醇胺等有机碱中和，则称为铵皂或胺皂，能溶于水。

肥皂通常按照组分中的金属离子及用途分类如下：

- 肥皂
  - 钠皂
    - 香皂
      - 一般香皂
      - 富脂皂
      - 药物香皂等
    - 洗衣皂
      - 不同规格的洗衣皂
      - 海水皂
    - 药皂
    - 皂片
    - 皂粉
    - 工业皂
  - 钾皂
    - 软皂
    - 液体皂
  - 金属皂（钙、镁、铝等）
  - 有机碱皂

肥皂工业所称的肥皂是指水溶性钠、钾、铵和某些有机碱皂。

2. 肥皂的物化性能

肥皂的分子结构是RCOONa，是一种有双亲性结构的表面活性剂，属阴离子表面活性剂。肥皂即使在浓度很低的水溶液中，也具有表面活性，能定向吸附在气-液、液-液、或液-固系统的表面或界面；当浓度超过临界胶束浓度（CMC），体相内的亲油基团生成聚集体的胶束。由于这些特性肥皂有改善润湿、乳化、分散、悬浮、发泡、增溶、去污等性能。人们很早就用肥皂洗净衣服与清洁人肤，是最早的洗涤剂。肥皂的R基团的链长短对它的表面活性有影响，链的碳数小于10则表面活性甚微，表面活性随着链碳数的增加而增加，同时CMC随着碳数的增加而降低，表1是不同链长的肥皂对CMC的影响[3]（见表面活性剂和洗涤剂）。

表1　不同链长肥皂的CMC

肥　皂	温度，C	CMC，mol/L
$C_{11}H_{23}COONa$	25	2.6×10^{-2}
$C_{12}H_{25}COOK$	25	1.25×10^{-2}
$C_{15}H_{31}COOK$	50	2.2×10^{-3}
$C_{17}H_{35}COOK$	55	4.5×10^{-4}
$C_{17}H_{33}COOK$	50	1.2×10^{-3}

肥皂的R基团的碳链增加却降低了它在水中的溶解度，使肥皂丧失了使用价值。故商业肥皂生产所用的脂肪酸碳数在12～18之间。表2是各种脂肪酸钠皂的性能[4,5]。

表2　脂肪酸钠皂的性能

脂肪酸	肥皂性能
辛酸	在水中溶解度大，盐析甚难，刺激皮肤，去污力小，很少有肥皂特性
癸酸	同辛酸
月桂酸	溶于冷水，起泡性快，盐析困难，对人肤有刺激性，去污力尚好，皂质坚硬
肉豆蔻酸	溶于微温水，去污力大，皂质坚硬
棕榈酸	冷水中较难溶解，需于热水中用，去污力大，泡沫力好，皂质坚硬
硬脂酸	冷水中难溶解，在热水中去污力大，泡沫力好，皂质坚硬而脆
油酸	溶于冷水，去污力和泡沫力良好，皂质软而韧性
亚油酸	易溶于冷水，去污力和泡沫力均差，肥皂软
亚麻酸	易溶于冷水，皂软易酸败
芥酸	泡沫和去污力差
松脂酸	易溶于水，易发泡但不持久，去污力差，皂质软
$C_{10}\sim C_{20}$合成脂肪酸	溶于微温水，泡沫细小，去污力较差，肥皂硬脆，有不愉快气味

固体净皂是以结晶形态存在，Ferguson 认为[6]固体皂有 4 种结晶形态，分别以 α、β、δ 和 ω 表示。α 相实质上是微有水化的晶相，当完全失水时，转变为 β 相，在一般商品皂制造条件下 α 相不大存在。但是 β、δ 和 ω 相均存在于一般商品皂内，当固体净皂在加工时受到研磨、压条、混合、挤塑、冷却时，常能使晶相转变。β 相主要存在于研磨、压条、真空冷却工艺生产的肥皂，β 相的肥皂硬度较高，带有一定的透明度，洗用时易于擦下，起泡迅速，在水中浸泡易糊烂。δ 相存在于含脂肪酸皂量低的以及加工温度低的肥皂内，肥皂硬度比 β 相和 ω 相皂都低，起泡性差，但优于 ω 相皂。ω 相主要存在于冷却速度慢的冷框皂和冷板皂，硬度较 β 相皂低，但高于 δ 相皂，洗用时不易擦下，起泡性差，在水中浸泡不易糊烂。有关肥皂在水系中的晶相见肥皂相图一节。

溶于水中的肥皂，与水产生水解作用，反应如下：

$$2\,RCOONa + H_2O \rightleftharpoons RCOONa \cdot RCOOH + NaOH$$

酸性皂

使水液呈碱性，pH 值在 10.5 左右，即使在富脂皂中加有 5～10%的脂肪酸，pH 值也在 9.5 左右。肥皂在软水中有良好的去污作用，对织物损害很小，但在硬水中与钙、镁离子等生成不溶性的钙皂或镁皂，即所谓皂垢。钙、镁皂无去污力，会沉积在织物和盆具周壁上而造成新的污染，使织物色泽呈灰黄。有人认为在硬水中用肥皂洗涤织物，约有 26～30%的皂生成皂垢而浪费。近年来出现多种钙皂分散剂(lime soap dispersing agent，缩写为 LSDA)，可使皂垢在水中分散而不致沉积下来。

3. 原　料

肥皂的主要原料是动植物油脂，来自天然的动植物，世界各地都可繁育和种植，年年可以再生。由于油脂是不同脂肪酸的甘油酯，因此油脂的互换性很高，各地所产的油脂可按需要而互补余缺，所以油脂的来源和价格都能比较长期保持稳定。

肥皂的另一重要原料为烧碱，它是现代化学工业中的重要产品，由食盐电解而成，资源丰富，所以来源也非常可靠而稳定。

3.1. 油　脂

油脂主要供食用，其中个别不宜食用的或质量较次、不合食用标准的油脂，经处理后供工业之用，统称为工业油脂。适宜于制皂的油脂，其脂肪酸的碳数一般在 12～18 之间。如低于 C_{12}，肥皂的表面活性欠佳，洗涤时对皮肤有刺激；如高于 C_{18}，且为饱和脂肪酸，在通常的洗涤温度下，肥皂的溶解度太低，也将影响洗涤性能，皂用油脂的不饱和度(以碘价表示)不宜太高，否则制成的肥皂易发软。表 3 列出了主要皂用油脂的脂肪酸成分[7]。

表 3　主要皂用油脂的脂肪酸成分，%(重量)

油　脂	饱和酸						不饱和酸			其　它
	C≤10	C12	C14	C16	C18	C≥20	油酸	亚油酸	亚麻酸	
牛油		1	5	27	16	1	42	3		5 棕榈油酸
羊油		1	4	24	27		37	4		3 棕榈油酸
猪油			2	28	14		44	8		3 棕榈油酸
棕榈油			1	44	5		40	10		
椰子油	13	48	19	8	3		8	1		
椰子仁油	7	52	15	7	2		16	1		
柏油		1	4	61	6		28			
棉籽油			0.9	23.6	2.3		17.6	54.3	0.6	0.7 棕榈油酸

注：表中 C 表示饱和酸中的碳原子数。

肥皂生产中，油脂在成本中占主要部分。所以制皂厂必须慎重选用油脂原料，制订合理的油脂配方，现在洗衣皂和香皂的油脂配方的平均理化指标大致如表 4 所示。

表 4　洗衣皂和香皂的油脂配方的平均理化指标

指　标	洗衣皂	香　皂
皂化值，mg KOH/g 油	200～210	210～220
碘值，mg I_2/g 油	35～50	30～40
脂肪酸冻点，℃	38～40	40～42
短链脂肪酸(主要为 C_{12})，%(重量)	0～10	10～20

肥皂工业普遍采用的动物油脂有牛油、羊油和猪油等；植物油中主要为棕榈油、椰子油、棕榈仁油和柏油，以及其它一些工业等级的植物油。在中国，已采用了部分食用油脂如棉籽油、豆油等。

3.1.1. 动物油脂

制皂工业最重要的动物油脂历来是牛油、羊油和猪油，间或掺用其它不常见的动物油脂。由于动物油脂是肉类加工的副产物，而且油脂本身的互换性很强，在质量上不强求其纯正。近几十年来，城市饭店餐厅，甚至家庭，餐余舍弃食物中的油脂也进行了回收，经精制处理达到一定标准后，也掺入工业油脂中供制皂之用。因此工业级牛油事实上已是牛、羊、猪油的混合动物脂。

在较新的骤冷-挤压法生产的肥皂(包括洗衣皂和香皂)配方中。冻点较高的硬性油脂常占重要部分，其中包括动物油如牛油等。即在较老的冷板法生产中，硬性油脂

也仍占重要位置。

工业级牛油现在规定脂肪酸冻点为40℃，甚至更高，碘值(mg I_2/g 油)在60以下。

3.1.2. 植物油脂

植物油脂有液体的，也有半固体与固体的。制皂配方中以含饱和酸较多的固体脂为好。固体油脂多产于热带和温带地区。如马来西亚目前大量开发的棕榈油，菲律宾所产的椰子油，中国的柏油等。液体植物油主要供食用，但将适当碳链长度的液体油，如棉籽油、豆油经适当调配或适度加氢以降低其不饱和度后，也是很好的皂用原料。

近年来生物技术渗透入油脂生产，在植物的选育过程中，可以使植物种籽中的脂肪酸含量和结构，朝着有利于某些特定工业使用的方向培育。

3.1.3. 油 脚

从油籽提取油脂时，不论用压榨法或萃取法，或因油籽本身的变质，或因运输贮存中处理不当，所得的毛油中，除油脂外常有数量不定的游离脂肪酸和油籽中原有的色素、胶质等杂质。动物油脂的毛油也同样如此。所以毛油必须经过精炼方可供食用或工业用。精炼最常用的方法是碱处理。油中的游离脂肪酸和苛性碱迅速作用而生成絮状的肥皂，吸收油脂中的杂质而一起下沉，从而与纯油脂分离。此沉淀物即为油脚[8]，是油脂精炼时所得的副产品。油脚中含有一定数量的油(亦称中性油)、皂、水分和杂质，成分很不一致。中性油和皂仍然是制皂的原料，杂质则包括色素和蛋白性物质的分解物，既脏又臭，必须予以清除，否则对油脚的利用和环境保护都极不利。

世界食用油脂的消费很大，精炼过程中产生的油脚，据估计约为食用油脂的2%(重量)，所以油脚已成为油脂化学工业(包括制皂)中一个重要的原料来源。

3.1.4. 松香和妥尔油[9]

松香的主要成分是松香酸(abietic acid)，$C_{20}H_{30}O_2$。由于来源和加工方法的不同，成分变化较大。不同等级的松香，颜色和气味差别也大。松香皂的泡沫细腻，洗涤性能较差，作为油脂代用原料，一般在洗衣皂中用10～15%(重量)，香皂中用2%(重量)。

妥尔油(tall oil)是松木用硫酸盐法制造纸浆时的副产品。制浆所得的黑皂液，经酸化处理后，得粗妥尔油。其中含脂肪酸和松香酸各约半数，还有少量不皂化组分(包括甾醇、烃、蜡和高碳醇等)在脂肪酸的组分中，主要是油酸、亚油酸和少量硬脂酸。粗妥尔油精制后可用于制皂。

3.1.5. 合成脂肪酸[10]

由高碳正构烷烃(即石蜡)氧化而制得的脂肪酸称为合成脂肪酸，以区别于由动植物油脂分解而得的天然脂肪酸。

二次大战时期，德国曾用此法制造脂肪酸，一部分用于制皂，一部分用来制造其它脂肪酸衍生物。原苏联的石油资源丰富，引用了石蜡氧化技术，生产合成脂肪酸以供皂用。中国于60年代初开始生产合成脂肪酸。

这一工艺本身存在着难以克服的缺点：以石蜡为原料，在高锰酸钾的催化作用下和空气中的氧反应，部分石蜡断裂为长度不等的含氧化合物，包括脂肪酸和少量的酮、醛、醇等。须先用碱和其中的脂肪酸作用成皂，而和未反应的石蜡分离，然后又用硫酸使肥皂分解成为脂肪酸，再经分馏而得到皂用脂肪酸，工艺繁复，得率不高，耗用能源和原材料不少，而且产品中有酮、醛等具有异味的物质存在，制成的肥皂带有不愉快的刺鼻异味。因此，在石油能源紧张，天然油脂产量渐增的情况下，石蜡氧化生产皂用合成脂肪酸的工艺路线已难于发展。

3.2. 碱 类

肥皂的化学成分是脂肪酸钠。由油脂和碱化合而成。油脂和木灰中的碳酸钾弱碱作用而成为最早的所谓肥皂虽然为时已甚久远，但真正使肥皂工业生产成为可能，还是从电解食盐制得烧碱开始的，时间距今100多年。

纯碱在早期的肥皂生产中曾是重要的碱源，迄今仍然是重要的辅助原料。

3.2.1. 烧 碱

烧碱(氢氧化钠，NaOH)有固体和液体两种，固体烧碱有粉状、片状、也有以熔融烧碱注入铁桶而成块状的。液体烧碱则是烧碱的水溶液，称液碱，含NaOH约45～50%。肥皂工厂一般都购用液碱，如必须使用固碱时，可将装固碱的铁桶两端凿开，然后吊入溶解槽内溶解，碱和水接触后所产生的热使自己溶解，并使较热较浓的溶液上升，较冷较稀的溶液下沉，在槽内造成自然的循环，直至溶解完全为止。

氢氧化钾在制软皂(钾皂)时使用，一般用量不大。

3.2.2. 纯 碱

纯碱(碳酸钠，Na_2CO_3)俗称苏打，是无水碳酸钠。纯碱也成水合物存在。其中的十水合物 $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 传统上曾用于家庭清洗；另外还有 $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ 和 $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$。皂厂一般不用水合物。

油脂在常压下不易和纯碱皂化，但在压力锅内是可以皂化的。也曾得到满意的产品，但未进一步发展。

纯碱和脂肪酸可直接反应成皂。在理论上是一条非常可取的路线。可以用比较廉价的油脂，先行水解成脂肪酸，再和烧碱或纯碱进行皂化；甘油水中不含食盐，回收可较完全。但须油脂水解和蒸馏的设备，造价较高，操作上还需用高压蒸汽，也增加成本，这种经济上的变化，各

地差异很大。

纯碱作为助剂而添加在皂粉中已为时很久。19世纪中叶，有些地区的小皂厂，在肥皂成均态时，拌入纯碱，然后将混合物倾于地面，待冷却后用锤敲碎，研成皂粉。20世纪一些大皂厂已改用喷雾法，产品质量有所改进。由于纯碱会生成上面所述的三种水合物，特别是其中的十水合物($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$)，转变温度在32℃左右，对传统皂粉的生产及其物理性质的影响甚大，须善加掌握。

作为肥皂的助剂，纯碱的作用有二。一是和水中的致硬离子钙、镁等生成不溶性的盐，而对水起软化作用，减少肥皂在洗涤过程中的损失；二是能使肥皂溶液保持稳定的pH值。

3.3. 辅助材料

肥皂中只加很少的辅助材料，以改进某一方面的特殊性状。其辅助材料有香料、色料和近年来开发的钙皂分散剂等。

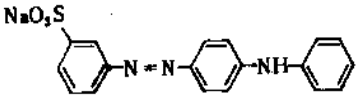
3.3.1. 香　料

洗衣皂中一般不加香料。如果所用油脂带有异味，则加香料以掩饰之，所用香料的价格须便宜，且在低浓度下即能产生强烈香味者，如香茅草等。

香皂则必须加入香料，香料用量约为皂重的0.5～2.0%，一般控制在0.8～1.0%之间。名牌香皂常须保持其特殊的香型，在使用过程中能留香久远。香皂所用的皂基，在成本上和洗衣皂相差不算太大，但香料价昂，影响成本却大。香料的用量和质量又直接影响各牌号香皂的市场声誉，所以香皂生产厂常极慎重地选用香料。

3.3.2. 色　料

洗衣皂中一般不加色料，但某些地区的皂厂，因油脂来源较杂，前后各批产品不易保持外观一致，须加色料予以调整。以前常用的色料是一种称为皂黄的酸性染料，结构式为



由间氨基苯磺酸经重氮化后与二苯胺偶合而成。用于制备香皂的色料尚有红色的碱性玫瑰精，是呫吨类染料，色泽鲜艳不耐光；有蓝色的酸青、直接耐晒翠蓝GL；绿色的酞菁绿等。常见的花纹皂是用带色的液体或不同颜色的皂基在皂料的挤压过程中一起混压成各种花纹。

香皂为了显示特殊的外观，常加入不同的色料；有时还加入遮色剂，使皂料成为乳白色，常用的有二氧化钛，用量约为0.2%(重量)。

皂用色料必须极其稳定，不会在肥皂的贮存过程中变色而影响外观，更不允许在洗涤过程中污染被洗衣物。因为肥皂，特别是香皂，常和皮肤直接接触，所以选用色料和其它助剂时要注意其卫生安全性。

3.3.3. 钙皂分散剂

肥皂迄今仍是洗涤用品中效果最佳的品种之一。其主要缺点是会在硬水中生成不溶性的钙皂。50年代初，Borghetty和Bergman发现在肥皂中加入某种表面活性剂可以防止钙皂的沉淀，1959年Linfild称这种阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂为钙皂分散剂[11]。

在肥皂中加入钙皂分散剂和其它增效助剂制成复合型肥皂，从而克服了肥皂的固有缺陷，并使其兼备肥皂和合成洗涤剂的共同优点，已成为肥皂改性改质的一个重要方向。

钙皂分散剂的品种繁多，性能各异，现在已知，凡具有一个或几个较大亲水基团的阴离子、非离子和两性离子的表面活性剂都可作为钙皂分散剂。α-磺基牛羊油脂肪酸甲酯是价格便宜的一种阴离子钙皂分散剂；甜菜碱、磺基甜菜碱和硫酸甜菜碱等是两性离子型的钙皂分散剂，不过目前的价格还嫌高；日本的Sanfine-100、Sanfine-150和Sanfine-150F等是由天然脂肪醇制得的产品，性能良好，且甚稳定，是较为适宜的钙皂分散剂。

3.3.4. 泡花碱

制皂厂在肥皂中加泡花碱(硅酸钠，Na_2SiO_3)已有百年以上的历史，原以为只起填充的作用，可降低肥皂的成本。实际上，在洗净剂中，硅酸盐还另有重要的作用：它可以使水软化，生成的沉积物容易被水漂洗而不沉淀在被洗衣物上；它使污垢悬浮在洗液中，不产生再沉积作用；它有润湿和乳化作用，特别是在玻璃和釉面上，洗涤效果尤佳；还有良好的缓冲作用，一般污垢几乎都呈酸性，硅酸钠的缓冲碱度为其它碱类所不能企及；它并能有效地防止洗涤剂和磷酸盐对不锈钢和铝的腐蚀。

商品泡花碱实际上是由氧化钠(Na_2O)和二氧化硅(SiO_2)以不同的摩尔数结合而成，二者的比值称为模数。皂用泡花碱的模数为1.8～3.6，亦即Na_2O和SiO_2的摩尔比为1∶1.8～1∶3.6。皂用泡花碱均为液体，市售的相对密度(15℃)大都为1.37～1.38即39～40°Bé。

泡花碱常采用SiO_2含量高的砂子和纯碱在电炉中按下列反应式熔制而成：

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$$

这种熔融"玻璃"从炉中流出，凝固后，常被破碎成为块状的"可溶性玻璃"，或溶解于水，制成"水玻璃"出售。

泡花碱也可用"湿法"生产，反应式如下：

$$2NaOH + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

3.3.5. 皂用添加剂

常用的肥皂添加剂有以下几种。

(1) 保存剂　肥皂在制备过程中常带有0～8%的游离脂肪酸，决定于制备过程和不同的肥皂产品。如富脂皂常含有较多的游离脂肪酸。为了防止肥皂在贮存过程中油脂或脂肪酸与空气中的氧发生自氧化，或者受铁、铜等金属离子或酶等影响加速自氧化致使肥皂变色，产生异味等不良后果，在香皂中常加入保存剂[12]。常用的保存剂有乙二胺四乙酸或钠盐（EDTA）、1-羟基亚乙基-1,1-双膦酸钠（1-hydrox-ethylidene-1, 1-diphosphomi acid sodium salt HEDP）、氯化亚锡、二丁基羟基甲苯(BHT)等。

(2) 杀菌剂　用于药皂的杀菌剂有甲酚类化合物、六氯酚、二硫化四甲基秋兰姆（TMTD）、3，4′，5-三溴水杨酰苯胺等。

(3) 富脂剂　含有富脂剂的富脂皂能使皮肤滋润、不干燥、减少皂中碱性物质对皮肤的刺激。常用的富脂剂有精制的天然脂肪酸，如椰子酸、牛油酸等，以及羊毛脂及其衍生物，精制白油、硅油等。

4. 油脂预处理

油脂在加碱皂化制成肥皂之前，须预先进行处理，使达到制皂的要求。传统制皂方法中的油脂预处理，主要包括精炼、漂白、氢化等。

4.1. 精　炼

油脂精炼的目的是去掉其中的蛋白质、磷脂、胶状物、色素等杂质。一般有酸炼和碱炼两种方法。酸炼的作用主要是脱胶，除去磷脂、蛋白质、胶状物等，一般都用硫酸处理。碱炼是制皂厂常用的精炼方法。油脂在贮存运输等过程中，常因水解、氧化而发生酸败变质现象，产生游离脂肪酸和具有恶臭的醛酮等化合物。碱炼的作用可以将游离脂肪酸皂化而生成具有吸附能力的絮状肥皂，吸收蛋白质和色素等杂质，成为油脚而徐徐下沉，使油脂净化。有些含杂质不多的油脂，如花生油、茶油与椰子油等碱炼所得的油脚，色泽较好，可转入次等洗衣皂的皂锅，但有些油脂如棉籽油碱炼所得的油脚，色泽黑褐，须再经酸化、蒸馏以回收脂肪酸。

4.2. 漂　白

油脂的所谓漂白，实际上仍然是脱色。油脂中的带色体经碱炼而仍未能除去的，可用1～2%活性白土或活性炭加入热的中性油中，经搅拌吸附，再用板框压滤机过滤，即可除去。只是这些吸附剂除吸附色素外，也将吸附一些油脂，所以油脂的损耗较大。国外有用自动连续化油脂脱色工艺，可以提高功效。不过一般情况，除香皂等外，对色泽要求不高的洗衣皂生产中，不一定需要漂白脱色。

4.3. 氢　化

皂用油脂的来源比较庞杂，质量也较难掌握。某些油脂中含有高度不饱和脂肪酸，即会影响肥皂的气味和稳定性。而且肥皂还需要有一定的硬度，所以采取氢化的方法将氢加到碳链的双键上，使油脂硬度增加，碘值降低，油脂的质量即可适用于制皂。不过在氢化时，不饱和油脂在转化过程中，油脂中的部分脂肪酸将由顺式转变为反式，所制肥皂的溶解度将有所下降，是其缺点[13]。

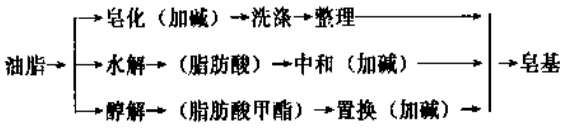
5. 肥皂制造

肥皂出现于人类生活，为时已经很久，但人们有意识地用碱和油脂去制造肥皂，则是从18世纪的晚期才开始的。这时，在化学上已经明确了肥皂是由油脂和碱化合而成。此后在制皂工艺上还经历了冷法、热法、沸煮法、连续法等逐渐发展的过程。迄今在世界上不同地区也还同时并存着这些方法。

在制造过程中，不论是沸煮的锅煮法或连续法，都有三个基本操作，即皂化、洗涤和整理。皂化是油脂和碱作用生成肥皂和甘油的化学反应；洗涤是从煮成的肥皂中分离甘油和盐；整理则是调整皂料中的电解质，除去皂中深色的杂质，以提高皂基产率和质量，适宜于进一步加工。

皂基制成之后，还须经过成型这一物理转变过程而成为商品，因为肥皂是人们日常生活的必需品，人们的社会经济生活多变，对肥皂，特别是香皂的要求亦随时在变，香皂已不仅仅是洗涤用品，而且还要起到护肤，美容等的作用，所以商品形式和功能亦必须多样化。在成型过程中有时还须配用一些有特殊作用的辅助材料。

制皂方法除了油脂皂化法之外，另有将油脂先行水解成脂肪酸，而后用碱中和制成肥皂；或先将油脂和甲醇进行醇解而成脂肪酸甲酯，再和碱起置换反应而生成肥皂的。兹将这些工艺路线概述如下：

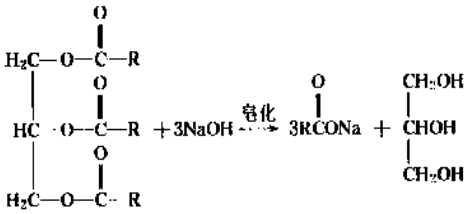


后两种路线是近年发展起来的。

5.1. 基本化学反应

5.1.1. 油脂皂化法

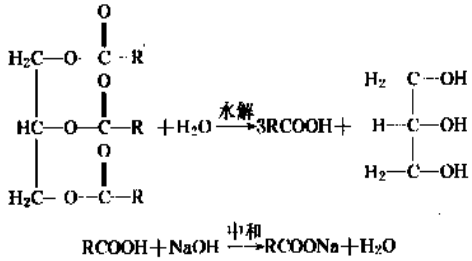
制皂最基本的化学反应是油脂和烧碱的皂化作用：



实际上，油脂分子中的三个 R 基并不一定是相同的，有的是碳数不同，有的是饱和度不同；而且不同的 R 基在甘油基羟基上的位置也不相同，在皂化过程中，三个 RCO—基也不是同时和 NaOH 作用而离开油脂分子的；NaOH 的浓度和反应时温度也都明显的影响皂化进程。因此制皂工作者就需根据油脂原料的配方、碱液的浓度、煮皂的时间和搅拌等等来调整工艺条件。

5.1.2. 脂肪酸中和法

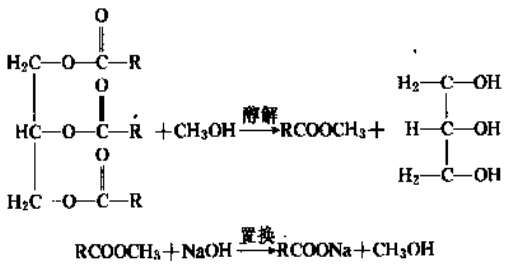
先将油脂水解成脂肪酸和甘油，再以脂肪酸和碱反应，制成肥皂，反应式如下：



油脂在高温（250℃）和高压（3～5MPa）下水解所得的脂肪酸，经蒸馏后用于制皂。油脂中的杂质可经简单酸碱处理除去。所以质量较差的油脂也可利用。脂肪酸和碱很快中和成皂，可省去盐析和洗涤等操作，可以大大缩短煮皂时间，降低能耗，并方便了过程的连续化。

5.1.3. 脂肪酸甲酯置换法

这一工艺是先将油脂和甲醇进行醇解而成为脂肪酸甲酯，再与碱进行置换反应而成肥皂，其反应如下：



由于采用甲醇，在醇解过程中油脂可以不和水接触，所以得到的甘油基本上是“干燥”的，可以节省为蒸发甘油水所耗费的热能，脂肪酸甲酯和碱作用而生成肥皂时，甲醇可以回收再用。甲酯近于中性，对设备不会有腐蚀作用。不过甲醇有毒性，须有严密的预防措施。

本法于 1960 年开始在日本进行工业化生产，前景如何，尚有待考验[14]。

5.2. 肥皂相图[15,16]

肥皂制造过程中，锅内物料在外观、流动性、手感、甚至味感等方面都会随着过程的进展而发生变化。熟炼的煮皂工人常凭自己长期积累的经验，用最直观的方法，例如用一把铲刀从锅内的皂料中迅速抽取出来，看皂料在铲刀表面上的滑落情况，来判断不同阶段的皂料变化程度，掌握包括皂化、洗涤和整理的全部过程。其实煮皂工人在某瞬间所捕获的现象是皂锅内物料在较长时间的变化过程中某一霎那所表现出来的理化现象。这些现象有其内在的规律性。如果能掌握这一规律，那就能对煮皂过程作出更为科学的控制，可置煮皂工艺于科学的基础之上而不复是单纯的技艺。

J. W. McBain 和其同事们曾于本世纪的 20 年代开始，用物理化学中关于相变的原理，进行了 20 年的试验。选用单一脂肪酸或混合脂肪酸的纯皂，连同氯化钠和水，构成三元系统，观察其相的变化，绘制出在某一特定温度下的相图。

兹以图 1 作一简单说明。这是一种典型肥皂（80% 牛油和 20% 椰子油制成）在 90～100℃时的煮皂过程。

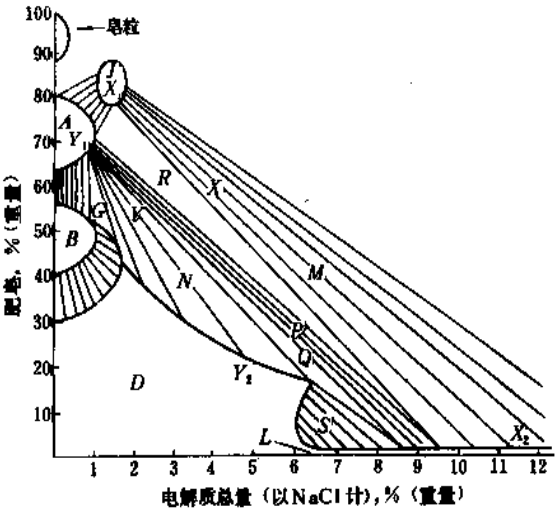


图 1　全煮法生产肥皂的简单相图

图中纵坐标为无水皂的重量百分数，横坐标为电解质的重量百分数（包括 NaCl、NaOH、Na_2CO_3 等，以 NaCl 计）。水的重量百分数＝100%（重量）－肥皂%（重量）－电解质%（重量）。

图 1 中共有 6 个单相区：

左上角为皂粒相，是硬的不透明的白色固体；

A 区为净皂或皂基相，是制皂的主要产物，含 67～70%左右的无水皂，是透明稠液；

B 区为中间皂相，透明稠厚皂团，如果锅中电解质含量降得过低，则结成皂瘤，一旦形成就很难消除。因此在制皂过程中，应尽可能避免皂料进入此相；

D 区为皂脚相，是皂溶于水的不纯溶液，粘度低，肥皂整理静置后的下面一层即为皂脚相，脂肪酸含量较低，在 25%以下，电解质含量较高；

J 区为锅蜡相，锅蜡亦称析出皂，硬度比皂粒低，透明度较好，脂肪酸含量高；

L 区是 *D* 区的延伸，代表废液，随着电解质含量的增加，该相从一个低皂的稀薄皂脚变成几乎不含肥皂的水溶液，即废液相。

图中还有 7 个二相区和 3 个三相区。

二相区用画有连接线的阴影表示。二相混合体静置后将分离为两个相。每个相的组成，可分别用连接线的两个端点代表，其中每个相的数量可以按连接线的长度用“杠杆原理”来计算。例如系统进入 *M* 区，即锅蜡和废液的二相区的 *X* 点，静置后可分离为锅蜡和废液两个相，两个端点分别为 X_1 和 X_2，此时两相的比例为：

$$\frac{\text{锅蜡的量}}{\text{废液的量}}=\frac{XX_2}{XX_1}$$

就是说，两相的量是和混合物点 *X* 到 *J* 区锅蜡相点 X_1 和 *L* 区废液相点 X_2 的连接线长度成反比。

同样，*N* 区的 *Y* 点混合物，分离后的比例为：

$$\frac{\text{净皂的量}}{\text{皂脚的量}}=\frac{YY_2}{YY_1}$$

S 区被称为“绝区”(bay area)，表示皂脚和废液两相之间的平衡。

图中的三角形为三相区，分别以 *G*、*Q*、*R* 表示。在此区域内，三相分离后所得三个相的组成在全区内相同，并以三角形的三个顶点为代表。如 *Q* 区内的三相混合物可分离为成分固定的净皂、皂脚和废液。

制皂相图是科学工作者选用特定的脂肪酸或混合脂肪酸皂进行试验，考察其在不同条件下的平衡情况，将所得数据绘制成图的。这些试验条件，和实际的制皂条件并不完全符合，有时甚至相距较远。有如原料的成分，各锅次中部分物料的套用，甚至锅的结构、温度和搅拌条件等等，都会在一定程度上偏离试验条件而影响相的变化，虽然制皂工艺的相图理论有它的指导意义，但尚有待进一步完善。

5.3. 油脂原料配比

皂用油脂的配比原则是要使制皂用的混合油脂原料在进入皂锅前便按适当的比例配合，使其中所含的脂肪酸在饱和度和碳链长度方面达到一定的比例，使所产的肥皂在去污力、稳定性、硬度、溶解度、泡沫性以及外观等方面都能达到理想的程度。当然，在拟订配方时，原料来源和经济问题是重要的考虑因素。

制皂是一个很老的工业，长期依靠经验摸索出一个大致的油脂配方：牛油占 80%（重量），椰子油占 20%（重量），但因为油脂来源广阔，品种繁多，价格涨落不定，各制皂厂，特别是大厂，都按自己的经验来确定油脂配比，再按具体条件而灵活掌握。

E. I. Webb 曾提出一种根据 I. N. S. 因子和 S. R. 因子来确定油脂配方的经验方法[1]。

I. N. S. 因子的定义是油脂的皂化值减去碘值。混合油脂的 I. N. S. 因子可按实际测定的皂化值与碘值算出，也可从常用油脂的 I. N. S. 因子表上查出再乘以各该油脂在配方中所占的百分比 (C) 计算出来，如下式所示：

$$\text{混合油脂的 I.N.S. 因子}=(\text{I.N.S.})_1\times C_1+(\text{I.N.S.})_2\times C_2+\cdots\cdots+(\text{I.N.S.})_n\times C_n$$

常用油脂的 I. N. S. 因子，顺次见表 5。

表 5 常用油脂的 I. N. S. 因子

油名	I.N.S. 因子	油名	I.N.S. 因子	油名	I.N.S. 因子
椰子油	250	棕榈油	146	棉籽油	85
棕榈仁油	235	骨脂	143	玉米油	79
柏油	165	猪油	137	大豆油	54
羊油	155	橄榄油	108	亚麻籽油	15
牛油	150	花生油	102		

I. N. S. 因子无理论上的意义，它只说明油脂碘值对肥皂硬度的影响。碘值越低，脂肪酸饱和度越高，即 I. N. S. 因子越大，成皂也就越硬。但其溶解度和泡沫性则降低，因此 E. I. Webb 又考虑了 S. R. 因子的作用。

S. R. 因子表示肥皂的溶解度比值，可用下式算出：

$$\text{S.R. 因子}=\frac{\text{混合油脂的 I.N.S. 因子}}{\text{混合油脂中各单体油脂的 I.N.S. 因子在 130 以上的总和（不包括椰子油和棕榈仁油）}}$$

S. R. 因子增大，肥皂的溶解度和泡沫性也增大。

香皂的混合油脂，它的 I. N. S. 因子以 160～170，S. R. 因子以 1.3～1.5 为宜，不要超过 1.7；洗衣皂用的 I. N. S. 因子以 120～160，S. R. 因子在 1.5～1.9 为宜。但肥皂的性能还和加工的工艺有关，因此 I. N. S.

因子与S. R. 因子仅供拟订肥皂配方时参考而已。

肥皂的典型油脂配方是80%（重量）牛羊油与20%（重量）椰子油。由于油脂是不同脂肪酸的甘油酯，制皂厂常以易取得的油脂按照油脂的脂肪酸组成来选择合适的油脂配方，表6列举了香皂，洗衣皂的油脂配方，可供参考。

表6　香皂、洗衣皂的油脂配方，%（重量）

油脂配方	香　皂		洗衣皂（含53%脂肪酸皂）	
	1	2	1	2
牛羊油	75	55		
硬化油		15	10	32
猪　油	5	15		20
棉籽油				18
椰子油	20	15	15	15
棕榈油			60	
松　香			15	15

5.4. 间歇煮皂

制皂的最重要工序是皂化、盐析、洗涤和整理。这些工序在一只皂锅内循序进行，直至得到皂基，然后再进行下一锅煮皂，周而复始。这种方法称为间歇煮皂，虽嫌古老，但尚称方便。目前尚为世界上部分皂厂所采用。

间歇煮皂的主要设备是煮皂锅，有圆形和方形两种，都设有锥底，以便排料，煮皂锅的锥部装有多孔的直接蒸汽管，蒸汽一面加热，一面对锅内的皂料进行搅拌。另有间接蒸汽管，只供加热之用。煮皂锅有两个出口，一在底部，用于排放废液或排净整锅物料；另一则稍高于锥底，锅内装有悬管，管的下端和这一出口连接，上端则高出锅内料液的表面。排料时上端管口可降至液面下任何高度，以便将锅内不同层次的净皂和皂脚排出。煮皂锅上方装有各种物料和蒸汽的输入管和阀门。

煮皂锅内要进行一系列的操作，所以锅的容积一般都设计得较大，约在30～100m³，大的有达200m³左右的。煮皂锅内物料有时须静置较长时间，为防止冷却过快，锅的四周需要保温。煮皂锅一般用低碳钢制，锅的上部有时衬以不锈钢或其它防腐材料，以减少铁质对皂料的污染。

5.4.1. 皂化和盐析

皂化过程又包括三个阶段，缓慢的诱导期、快速的放热期和渐慢的完成期。在诱导期开始时，由于油水不相容，相互间接触面不大，皂化作用甚慢。一般都是将部分碳链较短的油脂连同少量的水和食盐先行投入皂锅，通入直接蒸汽加热并搅拌，再慢慢加入浓度约为50%（重量）的烧碱溶液。待皂化作用开始，再将其余部分的短链油脂徐徐加入。如留有前锅的皂脚，一起加热煮沸，皂脚中的肥皂有助于油和水的乳化，可大大缩短诱导期。于是可将全部其它油料慢慢都加入锅内。当有足量的肥皂生成时，便开始发生乳化作用，放热期也就开始了，碱也迅速消耗。在此阶段中，须控制蒸汽以防溢冒。此时，由于烧碱迅速消耗，故常加少量干燥食盐，使电解质略呈余量。余量的电解质对防止“结瘤”是必要的。由于在电解质含量过低的情况下，粘稠的中间皂内就会出现这种不良的“结瘤”现象。当反应热和碱量都在降低时，即进入了反应的完成期。此时要保持物料适当的碱性，还要将锅内物料翻匀，尽可能使反应完全。

皂化完成后，为了回收甘油，用干燥的食盐（有时也用饱和盐水）来使肥皂和甘油分离，因为在一定浓度的盐溶液中，肥皂不能溶解，便从皂液中离析出来。充分静置后成为皂粒而浮在上面，甘油则留在下面的液体中。这种液体因为含有杂质，颜色较深，习惯上称为“废液”，实际上是回收甘油的重要来源。这一操作称为盐析。

盐析必须适度，因为它决定着废液量和废液中肥皂的余留量，直接影响肥皂的产率和质量，是一个关键的因素。掌握盐析操作需要有丰富的经验。

5.4.2. 洗涤和整理

盐析后，随废液排出的甘油只为已释出甘油总量的30～45%（重量），所以还须进行二次或更多次的洗涤，将其余的甘油也提取出来。原来都加清水将皂粒煮沸，使之闭合，然后再用盐或盐水使之析开。现在中国的许多皂厂，在闭合的皂粒中加入碱液来代替盐水，使其析开，下面的水称为碱析水。这样既可保证肥皂中未皂化完全的皂粒有机会再和碱作用而补充皂化完全，又因为皂液中的大部盐类、蛋白质、纤维和色素等易溶于碱溶液，从而可以进一步洗出肥皂的甘油和色素等杂质。所以效果较盐析更好。这一洗涤操作亦可称为碱析。

由于碱析水中含有多量的碱和少量的甘油，所以许多皂厂都利用它来进行逆流洗涤，即将碱析水逆向套用于下批前阶段的盐析或碱析。这样可以大大压缩废液量，提高废液中的甘油浓度。甘油含量可由直接洗涤法得到的6～9%（重量），提高到8～13%（重量）。由于废液中甘油浓度的提高，在甘油回收中，水的蒸发量大为降低，从而节约能源，且由于废液中盐量减少，甘油回收阶段的操作也可简便多了。

最后一次的洗涤废液排出之后，即开始对净皂进行整理，以调整其中的脂肪酸含量，并进一步调整电解质含量。整理时，皂粒再行煮沸并缓慢加水，至成分相当

于净皂和皂脚两相以适当比例共存的程度。于是在静置时，含有杂质而成为黑色的稀薄皂脚便分离出来，而处于净皂层的下方。整理是否得宜，也影响净皂的产率和质量，这是一个关键性的操作。整理后经静置沉降数日，上层净皂即可通过悬管放入贮罐。

下层皂脚色深，含脂肪酸约30～35%（重量），经净化处理后可和新料一起煮制同样质量的新皂，皂脚中所含的皂，有助于新料的皂化作用。

5.5. 连续制皂

大锅煮皂的历史已经很久，但在工艺和设备上长期没有明显的突破，直至20世纪50年代，才陆续有连续制皂法问世。尽管在工艺上并没有很大的改变，仍然是由油脂或脂肪酸和碱作用，再经洗涤，整理而成皂，但在生产设备方面，经过近40年的研究和改进，证明其机械化、自动化的程度高，生产周期短，蒸汽耗量小，劳动强度降低，因此生产效率大大提高了。工业发达的国家推广较为普遍，据估计美国现在有60%左右的块皂已用连续法生产。但因为设备投资较大，对原料油脂的质量要求较为严格，所以在世界范围内，工业不发达的地区和油脂原料很紧且不稳定的地区，还未能普遍采用。

连续制皂法可分为两类：一类是从中性油脂开始，即将油脂和烧碱溶液进行连续皂化；另一类则先将油脂连续水解成脂肪酸，再经连续蒸馏，而后中和成皂。

几种连续制皂法中：Sharples法、De Laval法、Man Savon法和Mazzoni公司的SCN法等均属于第一类；Mills法、Armour法以及Mazzoni公司的SC和SCC法则属于第二类。

5.5.1. Sharples法[17,18]

该连续制皂法以传统的锅煮法为基础，也分为皂化、洗涤和整理等工序，只是在每一步骤中都使用高速离心机，能迅速地连续分离肥皂与废液。从原料油脂到制成皂基，所需时间不到2h。新鲜的油脂与甘油含量高的废液在用泵连续外循环下相混合（该废液是由皂化物料经过几个工序循环套用而得来的），这就促进了乳化作用，并加速了系统内各种组分的相互作用。图2为Sharples法流程示意图。

混合油脂由贮槽17通过泵18按一定流速进入皂化器1，与来自第1阶段反应液贮槽4的反应液（由第2分离机2流出的废液和从碱液槽3流出的碱液的混合液）混合皂化，然后进入第1混合器5皂化接近完毕，经过第1分离机6分出富含甘油的废液。从6出来的肥皂层仍含有10～25%未反应的油脂，和来自第2阶段反应液贮槽9的反应液（由第3分离机7流出的废液和碱液的混合液）混合进入第2混合器8，进一步完成皂化反应。经过第2分离机2，皂层流入第3混合器11，与来自第3阶段反应液贮槽10的含有食盐的反应液洗涤，确保两相洗涤系统分离成锅蜡和废液，经过7，皂液流入第4混合器12，用来自第4阶段反应液贮槽13的水和盐水液予以整理操作，用第4分离机14分出净皂。由于各种污物均积累在离心机转筒内侧，定期清理除去，故在任何阶段均不分离出通常谓的皂脚。

Sharples法得到的皂基光亮洁净，废液中的甘油含量要比锅煮法高2～3倍，且节约蒸汽、劳动力和保养费。标准设备的生产能力以处理油脂计，一般在680～6120kg/h。

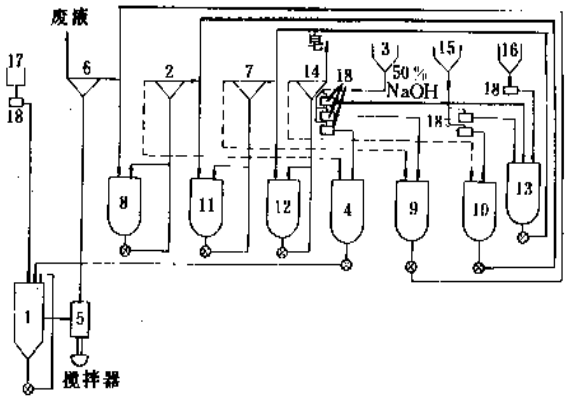


图2 Sharples法示意图

1—皂化器；2—第2分离机；3—碱液槽；4—第1阶段反应液贮槽；5—第1混合器；6—第1分离机；7—第3分离机；8—第2混合器；9—第2阶段反应液贮槽；10—第3阶段反应液贮槽；11—第3混合器；12—第4混合器；13—第4阶段反应液贮槽；14—第4分离机；15—盐水贮槽；16—水贮槽；17—油脂贮槽；18—泵

5.5.2. De-Laval法[19,20]

与Sharples法相类似，也属于油脂连续皂化离心机类型。它是一种具有密闭系统特点的离心机法。图3是De-Laval法皂化装置示意图。它的油脂皂化装置由低塔和高塔两部分组成（见图3），低塔又分a、b两区，高塔即c区。b区再由隔板分开，可限制从低部向高部的流量。泵1将物料从b区的上部循环到a区的底部，烧碱液用配比泵3在循环管道中送入，通过安装在循环泵1两侧上压力计所显示的压力差来加以调节。泵2可将a、b两区的物料抽出混合送到b区的上部，油脂由配比泵3直接进入b区。高塔c实际上是一贮料器，皂料由b到c时，皂化率已达99.8%左右，离开c时，可达99.95%左右，游离碱仅0.1%。

该皂化器的特点是根据皂料粘度的变化来控制的。烧碱的加入量和计算量稍有偏离时，粘度便会发生变化，

此时图中的 4 便能测示并进行自动控制。

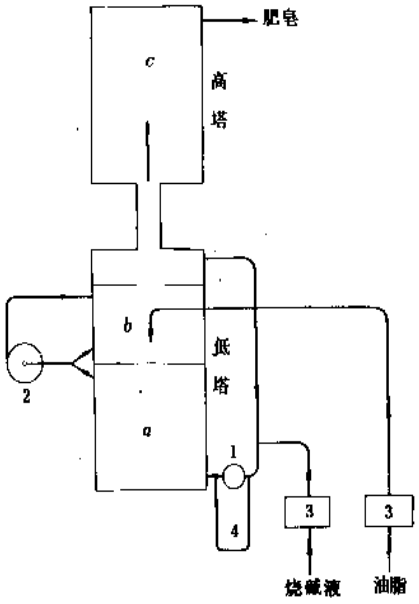


图 3　De Laval 皂化装置

1—泵 1；2—泵 2；3—配比泵；4—压差量取和控制设施

5.5.3.　Mon Savon 法[21,22]

将油脂直接转化成皂，虽也和 Sharples 法类似，但它借重力沉降而不用离心分离，且采用胶体磨进行皂化反应，使皂化诱导期大为缩短。图 4 是 Mon Savon 皂化法工艺流程图。配好的热油脂和烧碱借比例泵连续地计量加入，先在胶体磨中乳化而加速皂化作用，乳液再连续送至反应器内，和皂化反应管热的内壁接触，进入皂锅使皂化完全。热粗皂和热盐水逆向通过一台多段洗涤塔而除去废液和洗液。塔的每一段都分成混合和沉降两个区，从洗涤塔出来的肥皂，再在锅中用烧碱溶液整理，而后静置分成净皂和皂脚。皂脚通过洗涤塔回用。

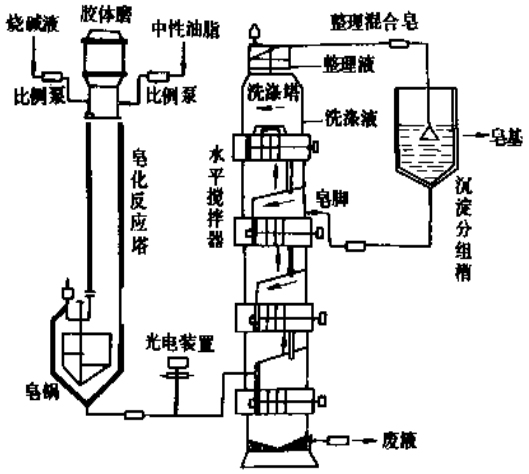


图 4　Mon Savon 皂化法工艺流程图

5.5.4.　Mazzoni 法

自动连续式的 Mazzoni 装置有两种类型：SCN 型属第一类型[23]，供油脂直接皂化之用，包括肥皂的洗涤和甘油的回收，SC 型和 SCC 型，则属于以脂肪酸为原料的第二类型[24]。SC 型供脂肪酸和烧碱的连续中和，而 SCC 型则用碳酸钠来进行中和。

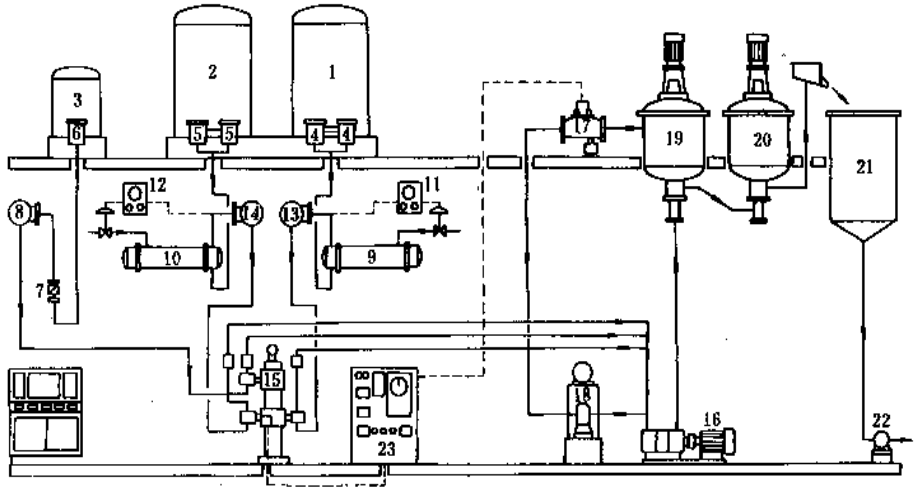


图 5　Mazzoni 脂肪酸连续皂化设备（SC 法）

1—脂肪酸贮罐；2—烧碱贮罐；3—盐水贮槽；4，5，6—粗滤器；7—视镜；8，13，14—恒位罐；9，10—预热器；11，12—流量控制仪；15—配料计量泵；16—多段混合皂化器；17—流量计；18—循环泵；19—第一混合罐；20—第二混合罐；21—成品肥皂贮罐；22—输送泵；23—控制系统

在SCN法中，油脂、烧碱和盐水溶液各按配比量进入反应热压锅，在加热、加压和循环的条件下，皂化程度可达99.5%。反应混合物经连续冷却后再进入四段静态分离器，以进行相分离并除去废液。在前几个阶段的混合器和静态分离器中，肥皂用废液来逆流洗涤，而在最后阶段用新的盐水洗涤，再由离心机将肥皂和废液两相分开。

图5是Mazzoni脂肪酸连续皂化设备(SC法)。在SC法中，脂肪酸从贮罐1、烧碱从贮罐2各经预热器9、10加热到50～60℃，由配料计量泵15按配比量泵入多段混合皂化器16，从16出来的物料送入第一混合罐19，皂化接近完毕的物料从混合罐19经过流量计17由循环泵18送入多段混合皂化器与油脂、烧碱液混合，以加速物料的乳化与皂化作用。在流量计17上部装有pH控制仪，测量流动物料的游离碱量，经过控制系统23来调整烧碱液的进入量，贮罐3装有盐水，按照皂液的电解质量的需要，可与烧碱液同时进泵15，也可单独进泵15。从皂化器16出来的一部分物料进入第二混合罐20，皂化完善的肥皂从罐20流入成品肥皂贮罐21，由泵22送至下一工序。

5.5.5. Mills法[25]

Procter和Gamble公司，采用Mills专利建成了大规模的连续皂化工业生产装置。此法先将油脂水解生成脂肪酸，借蒸馏将脂肪酸提纯以除去色素和其它杂质，省去了制皂的洗涤和皂脚分离工序。图6为Mills脂肪酸皂化反应的主要设备流程。

油脂混合原料中可加入少量氧化锌为催化剂或不加催化剂，自水解器（裂解器）底部进入塔内[26]，水从顶部在温度257℃和压力4.2～5MPa下和油脂逆向流动发生水解反应。水解率可达99%以上。自塔底流出的“甜水”经浓缩得粗甘油，由塔顶输出的粗脂肪酸经蒸馏釜精制后进入皂化器，遇苛性钠溶液立即起皂化反应，所得皂基即可加工成不同产品。

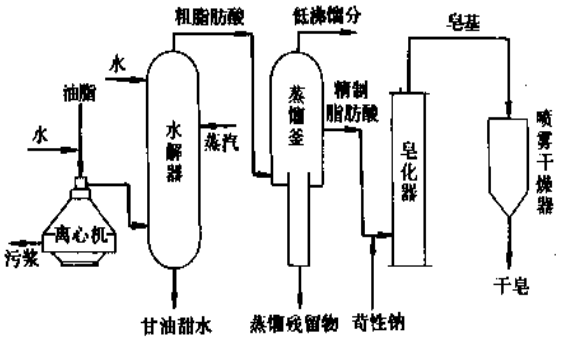


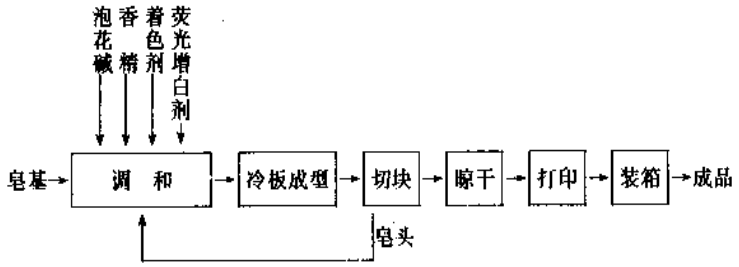
图6　Mills脂肪酸皂化反应的主要设备流程

5.6. 加工成型[27]

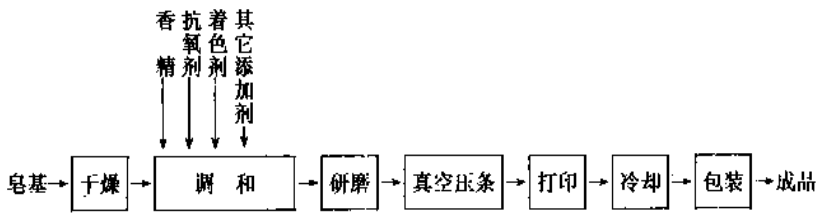
不论大锅煮皂或连续皂化，所得产物都是含水约30%（重量）的净皂，又称皂基。香皂和洗衣皂在成分上基本是相同的，只不过对香皂皂基的质量要求比较严格，含水分少，须加较多较好的添加剂（有些复合皂则加了合成表面活性剂）。为了提高脂肪酸含量，香皂的皂基还要进行干燥以降低水分。为改良香皂皂基结构，还进行研磨等等。不过目前由于对洗衣皂的质量要求已有所提高，生产方法上也采取了原来只在香皂中所用的一些工艺，例如生产高级洗衣皂时，也采用研压和真空干燥等工艺。

比较典型的洗衣皂和香皂的成型工艺流程和各工艺列举如下。

洗衣皂



香皂



(1) 调和　调和就是在皂基中加入所需添加剂并搅拌均匀。这一操作在调和器中进行，调和器呈圆筒状，装有蒸气夹套，有双重搅拌器，螺旋搅拌器将混合料自底部翻上，横向搅拌器则用以进行横向搅拌。

(2) 冷板成型　该工艺一般应用于洗衣皂的生产。热的液态皂料(57～63℃)常在方形板框冷却器内冷却，凝成固态的板状，然后再切成皂块。表面略经干燥后便可打印。板框式冷却器是由多块冷板和冷框相间排列组成。冷板中通以冷却水，两块冷板之间设一冷框，有孔通入热的皂料。皂料经冷却凝固后，用人工卸下，劳动强度嫌高，目前冷板成型处于逐渐被真空干燥压条成型所代替。

(3) 干燥　净皂的含水量约30%(重量)，如果要制成香皂，含水量须降至10～15%(重量)；如要制成皂片，含水量还要下降至5～10%(重量)。干燥作用常在箱式干燥器或急骤干燥装置内进行。在进入干燥箱前，熔化的净皂从贮罐落在急冷辊上，凝固成肥皂薄片，再从辊上刮下，落于网状输送带上，送入热空气箱。在箱内的停留时间和箱内的温度须妥加调节，使能达到理想的干燥程度。如用急骤干燥法，净皂须在换热器内于压力下予以过热，然后通过排料孔而卸于急冷辊上。

上述箱式干燥和急骤干燥两法，现在大部分已被真空喷雾干燥法所代替。在真空喷雾干燥器中，净皂送经换热器加热后，再通过旋转着的喷头而喷在真空室的冷内壁上，再用机械的方法刮下，干燥的肥皂落在螺旋输送器上，通过一多孔板成长条压出，然后切成短条，这种干燥方法的优点是均匀性较好，不致生成硬粒，制成的肥皂成品从而没有粗糙的感觉。

(4) 研磨　先将颜料、色料、香料、杀菌剂、抗氧剂等，连同干燥的皂条或皂片，加入有螺旋搅拌器的混合器内进行混和，然后倾于三辊或五辊的研磨机上。通过第一和第二两辊挤压后进至下面转速较快的辊上。再由一系列交错的刮刀将肥皂从最后一辊上刮下。混合器对每一批次的肥皂，一般都研磨两次，研磨操作可以使添加剂和肥皂混合更为均匀。同时，通过挤压和剪切反复操作，可将硬的粒子碾碎，增加肥皂的细腻度。Mazzoni公司等将两台双螺杆压条机串连，代替辊筒研磨机。混合皂料经过内螺杆混和挤压成皂粒，可取得同样的结果。

(5) 挤压块皂　研磨机上刮下的薄皂，通过料斗进入挤压机。机中的内螺旋将肥皂压入紧压区。紧压区的出口处配有模子，肥皂通过这模子连续地成条状被挤压出来，然后将长条切断。现代制皂成型装置从干燥、研磨、挤压成块、打印、包纸、装箱等这些操作都在连续化的机器上进行[28,29]，近代的肥皂成型生产线，速度高达300～400块/min。

(6) 刮成皂片　制造皂片时，从混合器出来的肥皂要通过一台辊缝调得很细的成型辊，从而产出薄而有光泽的肥皂薄片。皂片的花样由转动的切片机切出，在最后一台轧辊上用刮刀刮下。

(7) 喷雾干燥皂粉　制造喷雾干燥的皂粉时，须在干燥前将添加剂混合在热的净皂之中。添加剂可包括无机助剂、荧光增白剂和色料等。当添加剂彻底混匀可送入贮罐，然后通过高压泵送至喷雾塔上部，以喷嘴喷入塔内。喷雾塔内的热空气将雾滴中的水分蒸发出去而使它成为颗粒落下，塔底出来的皂粉经筛选，大小不合格产品回入调和器再行处理。

重垢型皂粉常含有三聚磷酸钠、焦磷酸钠、高硼酸钠、硅酸钠等无机助剂和其它有机辅助剂。在美国，这种皂粉差不多已全被含有同样添加剂的重垢型合成洗涤剂所代替。

6. 肥皂品种

肥皂的品种大体为洗衣皂和香皂两大类，洗衣皂供洗涤衣物之用，香皂则供日常盥洗之用。香皂和人体接触频繁，质量要求较高。至于某些特殊肥皂，只是在这两大类肥皂中加入某种添加剂或采取某些特殊的加工方法，使产品具有某种特殊的功能或外观形式，如液体皂、透明皂等。

6.1. 洗衣皂

洗衣皂供家庭中日常洗涤衣物之用，但求洗涤性能良好和价格便宜，对外形、香味和包装并无特殊要求。洗衣皂以块皂为主，大多数国家生产洗衣皂含脂肪酸60%(重量)，也有少数国家生产含53%(重量)脂肪酸的洗衣皂。表7是日本固体洗衣皂的标准[30]。表8是中国洗衣皂的标准[31]。

表7　日本固体洗衣皂标准

项　目	无添加剂 %(重量)	有添加剂 %(重量)
水分　≤	30	33
纯皂　≥	95	72
游离碱　≤	0.1	0.2
中性油　≤	0.5	0.5
乙醇不溶物　≤	2.0	25.0
水不溶物　≥	0.2	0.4
摩擦溶解度　≥ (40℃，30min)	30	30

表 8　中国洗衣皂标准

指标名称	指　标,%（重量）	
	A型	B型
干皂含量　≥	43	54
氯化钠　≤	0.7	1.0
游离苛性碱　≤	0.3	0.3
乙醇不溶物	2～11	2～11
发泡力（5min）　≥	400ml	260ml

6.2. 香　皂[32]

香皂在历史上曾成为上层社会互相馈赠的礼品，除要求有良好的使用性能外，外观造型、香味、色泽和包装等方面，都有很高的要求。在现代化的家庭中，香皂和化妆品或其它盥洗用品一样，五颜十色，争妍于盥洗室的陈饰架上，而且因香皂经常和人体皮肤直接接触，在质量上不但要求对人体无害，且要求对皮肤有保护和益养的作用。

香皂生产中，香料的选择非常重要，既影响产品质量，又明显支配着生产成本。世界香皂市场上有许多中小型工厂，各以自己独特的产品，争逐于市场。其中香料的选用已成为一个重点。表9是中国香皂的质量标准[33]。

表 9　香皂质量标准

指标名称	指标,%（重量）
干皂含量　≥	83
游离苛性碱　≤	0.10
总游离碱　≤	0.30
乙醇不溶物　%	2
水分及挥发物（103±2℃）　≤	15
氯化钠　≤	0.7

6.3. 肥皂特制品

肥皂向来以单纯的脂肪酸钠，加少量的助剂（香皂则加香料），制成块状而出现于市场，几十年来，曾利用性能不同的各种助剂，以不同的加工方法制出各种各具特色的肥皂品种，统称为肥皂特制品。主要品种有如下几种。

(1) 液体皂　70年代以来，液体皂由于制备工艺简单，能耗省，使用方便，很受消费者欢迎。市场上较为流行，发展较快。

钾皂的溶解度较钠皂大，制成的液体皂透明度好，抗硬水性亦强，所以液体皂配方中渐改用钾皂。近年来，合成洗涤剂中的一些有效表面活性物，如烷基苯磺酸钠，脂肪醇聚氧乙烯醚等也已以较大的比例加入液体皂的配方。因此，某些品种的液体皂，实际上已成为肥皂和合成洗涤剂的混合制品。

(2) 复合皂　为了克服肥皂在洗涤过程中所产生的结垢等缺点，近年来在肥皂中加入一定数量钙皂分散剂和增效剂，改善了肥皂的性能。这种肥皂称为复合皂。复合皂可加工成块状，也可制成粉状或液体状。目前国内外都在探索高效、价廉的钙皂分散剂，并以此作为改善肥皂性能的方向性工作来研究。

(3) 药皂和润肤香皂　皂基中加少量杀菌剂，制成药皂可以对皮肤起消毒作用。最常用的杀菌剂是酚类化合物。如甲酚、百里酚等，3，4′，5-三溴水杨酰苯胺也常用作杀菌剂。

有些工厂选用了一些有护肤作用的营养剂如卵磷脂、维生素、蜂蜜等，还采用一些天然物质如芦荟、霍霍巴油、玉米胚芽油和丝瓜汁等，对皮肤起到滋润、营养、调理等作用。显然，对这类添加剂还须多作生理功能方面的科学研究工作。

(4) 富脂皂　肥皂常呈碱性，对皮肤常产生脱脂作用，使皮肤干燥，且有刺激感。对皮肤敏感者尤为严重，近年来在一些香皂品种中添加了椰子油酸、商品硬脂酸和羊毛脂等，使在洗涤后，在皮肤上留下一层有柔和感觉的薄层，起到护肤作用。有时还采用矿物油、脂肪酸酯类和脂肪醇等作为富脂剂的。

7. 经济概况

自本世纪40年代后合成洗涤剂工业有了很大的发展，在日常生活中每年约有近20Mt合成洗涤剂用于衣服、硬表面的清洗，以及人体肤发的清洁，但肥皂仍是人们日常需用的洗涤用品。1986年世界肥皂产量是8.045Mt（不包括东欧、原苏联等国家与地区），其中约2.09Mt是香皂[34]，表10是1989年主要工业发达国家的香皂产量。

表 10　1989年主要工业发达国家香皂产量，kt

国家	联邦德国	法国	意大利	英国	美国	日本
产量	74.6	66.4	37.5	11.7	680①	108

① 1990年美国肥皂产量（包括香皂）。

中国的合成洗涤剂工业发展较迟，是1960年开始建立，到70年代中期有较快的发展，而肥皂历来是中国传统的主要洗涤用品，产量较大。表11是中国近年来肥皂

的产量。

表 11　中国肥皂产量，10kt

产量	1970	1980	1985	1990
肥皂	47.7	85.2	99.6	106.6
其中香皂			10.9	14

从表 11 可以看出，肥皂工业在中国仍有一定的发展，但由于受合成洗涤剂工业发展的影响，近年来其速度变慢。

从世界范围看，肥皂仍是最大宗的洗涤用品之一，由于人们对环保意识的增强，要求更安全的产品，加上科技的不断发展，肥皂对人肤的温和作用，人们预测经过性能改进的肥皂，和以肥皂为基础的复合合成皂仍将有良好的发展前途[35]。

参考文献

[1] Davidsohn, J., Better, E. J., Davidsohn, A., "Soap Manufacture", vol. 1, pp. 1～5, 365～367, Interscience Publishers, New York, 1953.

[2] Brenner, T. E., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **65**(1), 154～162 (1988).

[3] 赵国玺编著，《表面活性剂物理化学》，165 页，北京大学出版社，北京，1984 年。

[4] 三云次郎著，高锜原译，《肥皂及甘油工业》，60 页，商务印书馆，上海，1951 年。

[5] 《日用化工原料手册》编写组编，《日用化工原料手册》，3 页，轻工业出版社，北京，1992 年。

[6] Ferguson, R. H., *Oil Soap*, **21**, 6～9(1944).

[7] A. A. 季诺维耶夫著，南京工学院食品工业油脂教研组译，《油脂化学》，第十四章，轻工业出版社，北京，1958 年。

[8] Andersen, A. J. C., "Refining of Oil and Fats", pp. 65～69, Pergamon Press, London, 1953.

[9] Pattison, E. S., "Industrial Fatty Acids and Their Applications", pp. 34～40, Reinhold Publishing, New York, 1959.

[10] 陈伯平、顾良荧等译，《合成脂肪酸文集》，272～279 页，中国财政经济出版社，北京，1964 年。

[11] 夏纪勋主编，《复合皂》，5～10 页，轻工业出版社，北京，1987 年。

[12] Whalley, G. R., *Soap Cosmetics Chem. Specialties*, **68**(5), 28～32(1990).

[13] D. 斯沃恩主编，秦洪万主译，《贝雷：油脂化学与工艺学》，第四版，第二册，5～12 页，576～591 页，轻工业出版社，北京，1989 年。

[14] Falbe, J., "Surfactants in Consumer Products", p. 432, Springer Verlag, New York, 1987.

[15] Woollatt, E., "The Manufacture of Soaps, Other Detergents and Glycerine", pp. 108～109, 151～154, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1985.

[16] McBain, J. W., Thurburn, R. C., McGee, C. G., *Oil and Soap*, **21**, 277(1944).

[17] US 2347162(1946), Sender, L., Jones, L. D. (Sharples Co.).

[18] Jones, L. D., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **35**, 630～634(1958).

[19] Palmquist, F. T. E., Sullivan, F. E., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **36**, 173～178(1959).

[20] Palmquist, F. T. E., *Soap Cosmetics Chem. Spec.*, **37**(9), 169～177, 207～208(1961).

[21] Webb, E. T., *Soap Cosmetics Chem. Spec.*, **34**(10), 145～151(1958).

[22] Paquot, C., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **36**, 411～415(1959).

[23] Schulerud, A. L., *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **40**, 609～615 (1963).

[24] Fock, M., *Seifen Öle Fette Wachse*, **90**, 343(1964).

[25] McBride, G. W., *Chem. Eng.*, **54**(4), 94～97(1947).

[26] Sonntag, N. O. V., in Johnson, R. W., Fritz, E. (eds), "Fatty Acids in Industry", pp. 40～47, Marcel Dekker, New York, 1989.

[27] 吕也博编，《肥皂生产基本知识》，第七、八章，轻工业出版社，北京，1978 年。

[28] Fock, M., *Soap Cosmetics Chem. Spec.*, **38**(11), 135～138 (1962).

[29] Carlton, A. M. D., *Manuf. Chemist*, **33**, 176～179(1972).

[30] 中国洗涤用品工业协会编译，《日本工业标准》，2 页，1984 年。

[31] GB 8112—87.

[32] Donohue, J., *Soap Cosmetics Chem. Spec.*, **65**(8), 53～54 (1989).

[33] GB 8113—87.

[34] Nagarajan, M. K., *Soap Cosmetics Chem. Spec.*, **63**(10), 41(1987).

[35] Norman, H., *Soap Cosmetics Chem. Spec.*, **66**(9), 32～36 (1990).

feire huishou

废热回收　Waste Heat Recovery

见能源。

feiwu fenshao

废物焚烧　Waste Incineration

石　青　中华人民共和国国家环境保护局
左宝昌　化学工业部北京化工研究院环境保护研究所

1.　概述……463
2.　焚烧过程和焚烧产物……464
2.1.　焚烧过程……464
2.2.　焚烧产物……464
3.　焚烧系统……464
3.1.　废物的接受……465
3.2.　焚烧炉……466
3.2.1.　回转窑……466
3.2.2.　液体喷射炉……469
3.2.3.　流化床焚烧炉……470
3.2.4.　多层焚烧炉和多层沸腾炉……471
3.2.5.　马丁炉……472
3.2.6.　其它……474
3.3.　烟气处理系统……474
3.4.　焚烧和烟气洗涤装置的控制系统……474
3.5.　焚烧和烟气洗涤装置的主要制造材料……475
4.　焚烧要素……476
4.1.　去除率……476
4.2.　废物的物理、化学和热力学性质……476
4.3.　温度、过量空气和停留时间等方面的评价……477
4.3.1.　温度和停留时间……477
4.3.2.　过量空气……477
5.　焚烧厂举例……477
参考文献……479

1.　概　述

废物焚烧即利用装置将废物在高温条件下分解，使之转化为可向环境排放的产物及热能的过程。该过程适用于处置一般或危险的工业和医院有机废物(包括固体、液体、半固体和气体废物)、生活垃圾和废水处理厂污泥。

大约在19世纪，人们开始用焚烧法处理生活垃圾[1]，1874年英国建成世界第一座焚烧炉，并将垃圾焚烧后的残渣进行填埋。1875年英国颁布的公共卫生法规定焚烧法为处置废物的主要方法之一。美国第一座焚烧炉于1885年建于纽约州Governor's Island；同年在宾夕法尼亚州Allegheny市建成第一座城市垃圾焚烧炉，处理能力为27t/d；1905年Westment电厂将废物与煤混合后燃烧发电[2]，每天处理50t废物，至1921年，全美国约有200多座处理垃圾的焚烧装置运行，由于当时的焚烧炉造成空气污染，以后被禁用。1948年美国Dow化学公司开展化学废物焚烧的研究[3]，至80年代该公司95%的有机废物用焚烧法处置[4]。1978年前，全美国54家最大的化学公司采用焚烧法处置的废物约占4%；1983年已有735家化工厂5.6%的废物采用焚烧法处置，一年约100kt。至1984年仅处理有毒、可燃等的危险废物即占其产生量的29.7%，全美国约有1500多座焚烧装置。日本和欧洲的许多国家自70年代以来，采用焚烧法处置废物发展很快，1984年法国建有12个焚烧中心，其处理能力为260kt/a；联邦德国计划1990年将焚烧厂从44个增加到54个[5]，仅固体废物的处置量即达60%以上。丹麦于1975年建成库姆奈克米(Kommunekemi)焚烧厂集中处置全国各工厂、农庄和市政系统产生的危险废物[6]。1984年芬兰、瑞典、挪威均已建有全国集中的危险废物焚烧厂。瑞士、奥地利、澳大利亚、加拿大、荷兰、意大利等国家则于70年代中期已利用焚烧法作为处理生活垃圾的主要方法。许多国家的化工、石化等工业生产中更以焚烧装置作为环境保护必不可少的设施。焚烧法在废物处理技术中日益居重要地位。中国70年代以来，在化工、石化等工业生产中均购置和研制焚烧装置，上海金山、北京燕山、兰州、锦州、吉林、辽阳、沈阳等

地的化工、石化厂均建有焚烧厂。吉林化学公司自制的回转窑能力为3.1t/h，东北制药厂的S-型液体喷射炉自1984年以来一直正常运转。近年来广州、北京、南京等地已有处置医院和宾馆废物的焚烧炉系列化产品。

随着生产的发展和环境保护立法的严格化，焚烧炉早已从"破坏设备"发展成为环境保护和回收能源的重要设备，它除了能使废物减重、减容、分解以外，还可解毒和制能。由于其排放物达到了环境污染控制的排放标准，因此可作为废物的最终处置方法。作为现代化的焚烧厂，为解决不同类型废物的焚烧，提高分解率，消除二次污染，回收能源等功能，已开发出几十种类型的焚烧炉和多种除尘器、烟气洗涤器、废热锅炉等。早期出现的炉排炉、炉篦炉等炉型的技术已经成熟，并有系列化产品；回转窑、流化床焚烧炉、液体喷射炉等已在国际通行；红外焚烧炉、等离子弧/微波炉等新型炉也已开始被实际应用，尚有许多新型炉正在被研制和试用中。

为控制焚烧过程中二次污染的发生，除尘和烟气洗涤器已成为现代化焚烧厂的重要组成部分。工业生产中的除尘技术和设备如电除尘器、袋式除尘器等已为焚烧厂广泛采用。但由于废物成分较复杂，因此其烟气的洗涤一般较工业生产的烟气洗涤更为严格，大多需要消除硫化物、卤化物、烃类等有害物质，现已有干法、湿法及半干法等烟气洗涤技术。为了回收焚烧过程中产生的热能，日本和欧洲一些国家的焚烧厂在热能回收装置方面已积累了丰富经验。总之，焚烧已成为处置有机废物、消除污染、保护环境和制能的重要技术。

2. 焚烧过程和焚烧产物

2.1. 焚烧过程

废物的焚烧过程即聚合的或含碳废物在高温下的分解过程；所含碳、氢和硫等分别被氧化成二氧化碳、水和二氧化硫等。焚烧包括完全燃烧和缺氧条件下的部分燃烧。近代也把无氧条件下的热分解——热解列入焚烧技术中一并研究。

完全燃烧是指废物在所需空气量满足条件下的分解过程，所需空气量可按每释放1055kJ（1000Btu）热量需0.32kg（标准大气压下约0.28m³）空气估算。燃烧速度随温度上升而快速上升。通常要求的焚烧温度在700℃以上。

废物在缺氧条件下进行燃烧分解称为部分燃烧，此时允许一定量的氧气进入反应区，这些氧与废物起反应并释放出反应器内所需的能量，同时生成燃烧产物和热解产物。可以通过进入装置的受控氧量控制温度而无需增加或除去热量。

热解是指在无氧条件下加热固体，使其中的有机物裂解，例如，塑料、橡胶等废物经热解可生成多种气体和炭。各生成组分的产出率取决于废物的性质、加热温度和速度。原来存在于废物中的大部分化学能（用燃烧热衡量）仍以化学能形式出现在热解产物中。为了达到热解反应所需的高温，必须在反应区加入能量。

2.2. 焚烧产物

焚烧使废物减少重量，同时产生热量、烟气和灰渣。后两者如不加处置地排入环境则成为污染物。

（1）烟气　烟气中含有飞灰，烟尘、凝结产物、可燃气体，如一氧化碳、烃和部分氧化烃，以及不可燃气体，如氧化氮、卤化氢（氯化氢、氟化氢）和硫化物（如二氧化硫）等；挥发性有机物在燃烧不完全时，还会凝聚成气溶胶——烟炱，它需要更高的燃烧温度和停留时间才能再分解。这些烟气成分构成大气污染物，需采取措施进行净化后方可向环境排放。

烟气的净化措施包括安装除尘装置、烟气洗涤装置和具有足够高度的烟囱。

烟气中最严重的污染物是二噁英类和呋喃类极毒物质。70年代意大利米兰郊区塞维索（Seveso）一家工厂的爆炸事件使人们第一次认识到无毒母体物——聚氯乙烯和其它氯化物在焚烧过程中将产生二噁英和呋喃类产物[7]。这两类化合物大约有210种异构体，四氯二苯二噁英（TCDD）是其中毒性最大的极毒物。其它二噁英和呋喃类则按照毒性程度折算成等量TCDD的值而用一个数值表示。此后，在对塞维索事故研究的基础上制定了"意大利伦姆贝利亚（Lombaria）省的焚烧指南"，按该指南要求，如废物中含有二噁英的母体——氯化物，则应服从以下参数：

a. 燃烧温度＞1200℃（2190°F）；

b. 停留空中湍流的雷诺数为100000；

c. 燃烧气中的过量氧为6～12%。

这些参数现已被普遍采用。并由此使焚烧炉的设计有了许多新发展。

（2）灰渣　废物经焚烧后其中的无机物少部分成为烟气中的颗粒物，大部分变为灰渣。颗粒物需经除尘器捕集，灰渣则从排渣口排出。这两类焚烧产物中如含有超过排放标准的重金属，将成为环境的污染物，因此一般也需要进行处置或加以利用。如以填埋法处置，则须采用有抗渗漏措施的安全填埋法。重金属含量不超过排放标准的灰渣如经济条件允许，可制成建筑材料或填埋。

3. 焚烧系统

焚烧系统由焚烧炉、烟气处理、热能回收、废水处理、洗涤剂制备、自动控制与监测等部分组成，其中，焚烧炉和烟气处理是焚烧系统的核心；对其评价的要点如下：

（1）装置的设计应考虑废物的物理、化学和热力学性质；（2）焚烧炉应能满足所需温度、废物在炉内的停

留时间、氧浓度以及要求的废物混合状况；(3) 烟气处理系统应考虑到烟气的流动、骤冷和湿气的除去，并应达到要求的污染物去除率；(4) 系统中各组成部分均应有足够能力处理被焚烧的废物量；(5) 系统的设计应包括过程控制与应急系统，以便在设备发生故障时尽量减少有害物质的释放；(6) 能耗低，尤其是助燃剂用量应最少；(7) 使用合适的建造材料；(8) 有锅炉和热能回收系统；(9) 操作方便。

除上述要求外，对于永久性设置的焚烧装置尚需对计划焚烧的废物进行试验焚烧，以确定在运转情况下废物的分解率和毒物去除率能否符合标准。试验焚烧方案须包括废物性质分析，焚烧炉的效能，取样与监测方法，试验焚烧的时间，废物数量和操作条件等。试验焚烧一般控制在12h，最多在两周内完成。

进行危险废物的焚烧时，必须达到立法规定的焚烧性能标准：美国立法规定有毒的有机组分去除率或分解率应达到99.99%以上；若燃烧非液体的多氯联苯时其去除率应为99.9999%，烟气中颗粒物不超过180mg/m³(干)[8]。欧洲几个国家焚烧炉烟气标准列入表1[9]。

理想的焚烧厂厂址应处于无人居住的同心环状区。活性废物的贮存和处理区与最邻近的人类活动区之间应有缓冲地带，可利用植物、地形、距离或人工障碍物达到此目的。

表1　欧洲几个国家焚烧炉烟气排放标准

国　家	HCl mg/m³	HF mg/m³	SO_2 mg/m³	粉尘 mg/m³	以干烟道气为基准的其它物质的含量，%
联邦德国	50～100	5	200	50～100	11(O_2)
瑞　士	100	5		35	11(O_2)
丹　麦 (库姆奈克米厂)	100～300	5	500	35	7(CO_2)
瑞　典 (Sakab厂)	35	5		35	10(CO_2)
芬　兰 (Ongalmajale厂)	35	5		35	10(CO_2)

3.1.　废物的接受

废物的特性是影响焚烧炉及其排放物控制系统的关键因素，是确定所用设施及操作条件的依据。根据各国的研究与实践，凡含有碳、氢和（或）氧，碳、氢和（或）氧、氯[<30%（重量）]的废物适于焚烧；含碳、氢和（或）氧、氯[>30%（重量）]、磷、硫、溴、碘或氮以及氯含量未知的废物可能焚烧；而含无机化合物和金属化合物的废物不适于焚烧。此外，将不同废物混合或将废物与燃料油混合，可能把不适于焚烧者变得适于焚烧。与之相反，将适于焚烧的废物混合或被不适于焚烧者（如金属铬、砷等）污染时，也可能将其变为不适于焚烧物。

评价废物是否可被接受进行焚烧时应考虑的其它因素是：水分，焚烧炉排出物中存在的潜在污染物，惰性物质含量，热值与需要的辅助燃料，对人体健康及环境的潜在影响，物理形态，腐蚀性，致癌物数量及多氯联苯含量等。

废物的适烧性与炉型密切相关。一般说来，液体废物宜用液体喷射炉或流化床焚烧炉。气体、液体及固体废物的混合废物宜用回转窑。

废物在焚烧前的预处理既包括对单一废物处理，使

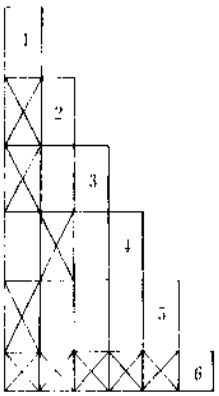


图1　已中和的危险废物相容性方阵表

1—胺和烷基醇胺；2—卤化物、过氧化物和醛；3—醛和酮；4—聚酯；5—亚烃基氧化物和腈；6—氧化剂

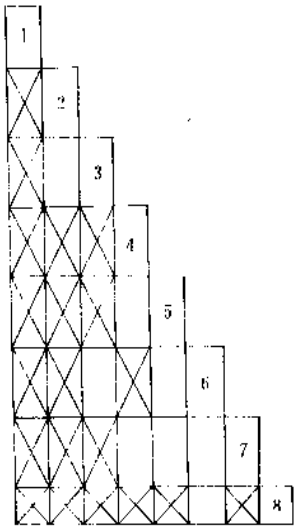


图2　不能进行中和的废物的相容性方阵表

1—酸；2—碱；3—胺和烷基醇胺；4—卤化物、过氧化物和醛；5—醛、酮；6—聚酯；7—亚烃基过氧化物、腈和酸酐；8—氧化剂

其达到焚烧炉的操作要求(如湿度、固体废物的大小,液体废物的粘度及可泵送性等),也包括不同废物混合时的配伍控制。必须严格禁止不相容废物的混合以防造成事故。而对于相容废物则应进行最佳配伍。废物的相容性对于危险废物的焚烧极为重要,因为在处理过程中,各种废物之间的相互反应往往导致燃烧、爆炸或生成毒物等等不良后果。由于产生于各种污染源的危险废物常常是一些复杂混合物,因此任何两种废物都不会完全相同,而且几乎不可能对它们进行精密而全面的化学分析,但可通过其生产工艺及所用原材料而对生成废物的特性作一粗略描述。

图1给出了已中和危险废物相容性方阵表。如果不能把酸性废物和碱性废物中和到规定的pH值范围内,可采用图2方阵表。图中方格内画叉者表示不相容。

3.2. 焚烧炉

国际上现已有几十种类型的焚烧炉,下文将着重介绍应用广泛的回转窑、液体喷射炉和流化床焚烧炉,并对已商业化的多层炉、马丁炉等作简单介绍。表2列出了常用几种焚烧炉适烧的废物。此外,各种焚烧炉产生的热能均可采用废热锅炉进行回收,因锅炉属通用设备,所以仅在回转窑系统中作简单叙述。

3.2.1. 回转窑

回转窑适合处理具有毒性和腐蚀性的可燃物质,可同时处理固态、半固态、液态和气态废物,是大多数大规模废物处理厂和工业废物处理中心的首选炉型。如联邦德国路德维希港(Ludwigshafen)BASF化工联合企业废物处理厂有6台回转窑,1980年处理了80kt废液和固体废物[10]。丹麦库姆奈克米处理厂的两台回转窑处理能力共为90kt/a。美国Dow化学公司和Eastman Koda公司也都采用回转窑就地处理废物。此外,70年代初已有专利用回转窑处理废推进剂和炸药[11]。中国国内如吉林化学工业公司及辽阳化纤总厂也都采用回转窑处理污泥或废液。

回转窑的主要作用是通过挥发、分解蒸馏(干馏)和部分燃烧,将固体及半固体废物转化为气体。在其出口端通常还连接一个后燃烧室。出口的气体从水平流向转为垂直流向,向上进入后燃烧室。后燃烧室本身可以是水平或竖直设置。

回转窑和后燃烧室通常都设有辅助燃料点火系统,以使炉体达到要求的操作温度。辅助燃料系统可由单独的辅助燃料喷嘴和废物与燃料共同点火的双股液体喷嘴组成,也可由预混合系统的单股液体喷嘴组成。在达到要求的操作温度后,逐渐减少燃料供应,而增加液体和气体废物的供应。如欲燃烧液体废物,尚需考虑喷嘴的火焰持续特性,并且喷嘴的配置应避免火焰冲击炉衬里的耐火材料壁。在设有多喷嘴的系统中,其配置还应避免操作中喷嘴间的互相干扰。

回转窑主要由壳体及其内衬的保温耐火材料、进料装置、辅助燃料喷嘴、点火装置及出灰装置组成。壳体由碳素钢制得,壳内第一层衬砌保温材料,第二层衬砌耐火材料。炉体内有抄板,其作用是充分翻动被焚烧物,以更新表面并提高紊流度,从而使燃烧过程进行完全,同时还可沿轴向输送燃烧物及剩余物。窑的长径比一般为2~10,物料含水量高时,所用窑体的长径比较大。窑体安装倾角为1~3°,角度大,刹车力大。回转窑的基本结构如图3所示。全窑分为3段,每段各占窑长的三分之一左右。第一段主要使物料干燥、熔化、蒸发;第二段为高温燃烧段;第三段为火焰结束段,完成燃烧。通行的回转窑尺寸(直径×长度,m)为:1.52×4.27,2.13×6.40,2.74×8.84,3.66×12.20。窑的设计释热率(GJ/h)为:0.3,9.5,26,71(300000,9000000,25000000,67000000 Btu/h)。

表2 常用焚烧炉适烧的废物举例

炉型	适烧物形态	适烧废物
回转窑	固体、液体、污泥、气体	含氢、氧、碳的化合物,含磷、硫、硅、钠、氯、氮的有机物,含卤素的有机物
液体喷射炉	液体、泥浆、污泥	酚,氰化物,镀铬废物,稀释剂,溶剂,多氯联苯,聚合物,树脂,六氯环戊二烯,硝基氯苯,有机磷废农药,含卤素的有机废液,含氮、硫、硅、钠、氯的有机溶剂,全氯乙烯,乙醛生产中的釜底物,去垢洗涤剂,消化污泥,聚酯,聚氯乙烯,乳胶涂料,十二烷基硫醇,除草剂,乙二醇,烷基苯生产中的残留物,不合格的异戊二烯等
流化床焚烧炉	气体、液体、固体、污泥、泥浆	甲基丙烯酸甲酯,卤代烃,含磷、硫、硅、钠、氯、氮的有机物,有机过氧化物,二溴乙烷,乙烯,氨基甲酸乙酯,四乙基原硅酸盐废物,不合格苯酚,由二硝基甲苯生产的不合格甲苯联氨,苯甲酸废物等
多层炉	固体、污泥	间苯二甲酸与对苯二甲酸蒸馏废物,含卤素废物,含磷、硫、硅、钠、氯、氮的有机物,芳香胺残渣,化学废物,炼油废物,聚氯乙烯反应器及蒸馏中的釜底物

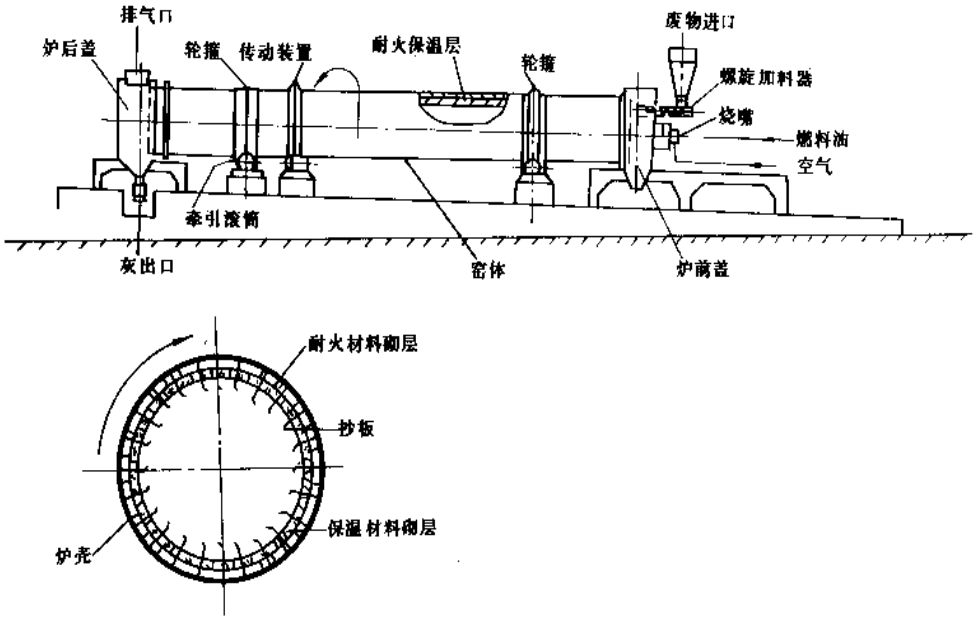


图 3　并流式回转窑焚烧炉示意图

回转窑配有 2 条铸钢转动环，装在转动轮轴上，用齿环、主动轮、驱动装置和电动机驱动。回转窑在轴向的位置可由压力转动环固定，转动环固定在转动轴的近中心部位，为使转动轴受力均匀，在窑的轴向安有强制定向装置。窑的转速一般为每分钟 1～5 转，转速影响物料在窑内的停留时间。

回转窑可以有逆流操作、熔渣操作、非熔渣操作及并流操作等类型。逆流操作即加入的废物与热空气以相反方向通过回转窑，对含水量高或热值低的废物，这种操作方式特别有效。熔渣操作是使物料在低共熔点以上形成液体物料通过窑体并附着在耐火炉衬上，使炉衬不再进一步受到化学腐蚀，但当热量不足时，这种操作方式会增加耐火衬里的破损及维修费用。另外，由于操作温度高，对耐火衬里材质的要求也高，其费用常常是非熔渣操作回转窑的 3～5 倍。非熔渣操作时，物料在窑中只生成极少液体或不生成液体。窑温低于物料共熔点。这种操作可使耐火衬里免受液体的化学腐蚀，操作用费较低。并流操作方式是使进料和热空气以相同方向在回转窑内移动。这种方式通常对不适合采用逆流方式焚烧的废物极为有效。

回转窑的工作条件为：

焚烧温度一般在 1200℃左右，有时可以超过 1400℃；

窑内烟气流速约为 5m/s；

热容积负荷为 0.4GJ/（m^3 · h），最大为 0.6GJ/（m^3 · h）；

热面积负荷为 6GJ/（m^2 · h），最大为 8GJ/（m^2 · h）；

废物在窑内的停留时间为 0.5～2h；

烟气中剩余氧为 1.6～2.5%。

窑衬的材质取决于可焚烧废物对炉温的要求及废物的腐蚀性和磨损性等，可选用镁质、铝质及铬质等耐火材料铺砌，以满足出干灰渣或出熔渣的条件。一般窑直径为 1.22～2.44m 时，衬里厚 15cm，窑直径大于 2.4m 者，衬里厚度为 23cm。回转窑结构的强度以及运行所受到的变形对衬里的寿命有很大影响，原则上，衬里的变形不得超过窑直径的 0.3%。窑在纵轴方向的挠度也影响衬里，其值一般应在窑直径的 0.2%以内。

回转窑内各工作区对衬里的要求如下：

（1）进料区　该区占整个窑长度的 1/7 左右。在该区内液态化合物和有机化合物开始蒸发，固体物尤其是塑料开始熔化，但无火焰形成。该区要求衬里能耐磨损和耐受温度变化，以选用硬质耐火砖铺砌为宜，也可采用含有氧化铝 85%的铝质材料或铝金刚砂材料。

（2）熔化区和蒸发区　该区长度为窑长的 1/7，工作温度在 1100℃。可通过有机和无机化合物的冷凝、渗透和凝固并使其与衬里的成分进行反应而达到对窑衬里的工作要求。在该区内大部分塑料废物能熔化和蒸发，产生的烟气和蒸气量较多，并能烧尽废物表面过早燃烧的气体混合物以及大部分粘附有塑料微粒的多孔炉渣。由于该区碱蒸发量较大，宜使用含氧化铝 65%的炉衬材料。

（3）焚烧区　该区约占窑身长度的 2/7，一般温度范围为 1100～1200℃。在该区内液化炉渣的渗透作用更大，炉渣与耐火衬里成分的反应也更强烈，产生主要由

三氧化二铁、二氧化硫和碱土金属及强碱组成的低共熔混合物，在粘附高熔点的炉渣颗粒后，或多或少地形成炉渣沉积物，其中一部分形成炉皮。该区需要用氧化铝含量85%的石质或用镀铬金刚砂作为衬里材料，这类材料耐腐蚀性好。在此区的温度范围内，强碱不再起决定性作用，特别是凝固于衬里表面的致密炉渣不再有渗透作用，从而更减弱了强碱作用。

(4) 停燃和出料区　该区占窑长的3/7，温度达1400℃。火焰、烟气及残渣在此区排出，故此区对耐火衬里要求特别高。可用含氧化铝85%的刚玉石，也可用镀铬金刚砂作衬里材料。

炉皮的形成对炉衬有保护作用，为了形成炉皮并保持其存在，要避免炉内产生过大的温度峰，并可少量投入含高热值的废物，或在1200℃下加入砂或玻璃使形成质量较好的粘液炉皮。

由于冷料进窑造成的激冷激热会影响衬里，因此进料口不要落在炉温高的地方。此外进料应尽可能连续而均匀。间歇式进料器在停喂时会使窑内产生负压，因此应尽可能使用连续式进料器，如绞笼（绞笼对纤维废物不适合，它可能会被卷缠）。驱动器应使用液压动力，以便自动连续进料。进料率是焚烧操作的重要因素，应予以调节，保持窑内物料填充系数在15%左右，进料太多影响效率。大块物料应切碎后进料。208L (55US gal) 筒装溶剂及高粘度的奶油、焦油、重油等易挥发性废物，应采取预处理措施，例如高粘度奶油等可通蒸汽使之液化后再喷入窑内。

出灰方式有干法和湿法之别，湿法一般含水量在65%，其中金属易于浸出，若进行填埋还需另外作处理。干法除灰应避免飞扬，其设备费用较湿法约高1.2倍。出灰系统的空间应为进料系统空间的3倍，以保障顺利而交叉地进行喂料，并使燃烧完全。

由于工作方式的限制，回转窑形成的气体热稳定性较大而不能完全燃烧，因此可在窑后设置后燃烧室，于其中通入相应的空气，以较高的燃烧温度和足够长的烟气停留时间达到完全燃烧。后燃烧室及其燃烧器的设置应能保证从回转窑来的烟气和后燃烧室产生的气体完全混合后输入到后置锅炉中。一般后燃烧室设计中应考虑下列指标：

焚烧温度高于1200～1400℃；

气体流速（对后燃烧室的整个断面而言）理论上为2～4m/s；

燃烧热容积负荷为4～6GJ/（m^3·h）；

烟气在后燃烧室内，从最下一块焚烧板计算到废热锅炉入口的理论停留时间为4～6s；

空气过剩量一般为120～200%。

在后燃烧室下方装有一湿式除渣设备，回转窑及后燃烧室的灰渣由此排出，其滑板应为密封式。

为了回收焚烧后废气中的热能，应设置废热锅炉。由于焚烧不同废物所放出的热量很不相同，其热负荷不断变化，因此要求废热锅炉留有较大余地。此外，锅炉设计还需考虑和解决烟气成分对锅炉可能产生的污染、腐蚀、浸蚀等危害，同时，锅炉也应能承受高峰处理量的冲击。

锅炉的设置应能使来自后燃烧室的温度为1200～1400℃的烟气直接输到锅炉而不经冷却，以达到较高的

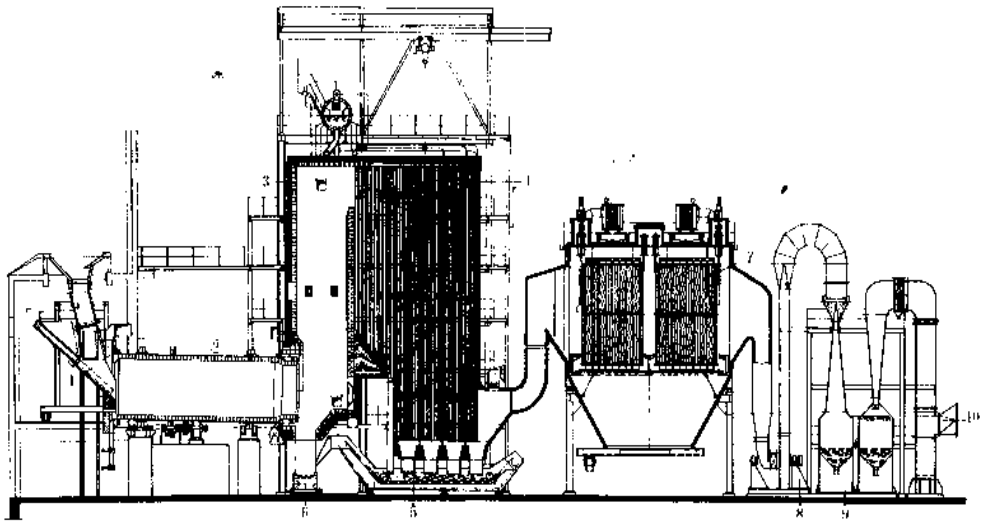


图4　回转窑焚烧系统示意图

1—喂料器；2—回转窑；3—后燃烧室；4—废热回收锅炉；5—灰出口；6—渣出口；7—电除尘器；8—引风机；9—双段式烟气洗涤器；10—烟囱连接器

效率。废热锅炉可为水管式，部分自然循环，部分强制循环；但也可是一种舱壁式锅炉，炉体内设有舱壁的管笼，烟气可交替地由上向下和由下向上流动。

烟气含尘量大时可能腐蚀锅炉，故锅炉必须有一个较大的辐射散热室，使烟气在进入对流通道前冷却到600℃左右。在此温度，飞灰不再熔化，对锅炉不再有粘附作用和堵塞的危险。烟道气通道连接在辐射室之后，通道应有足够宽度以防堵塞，剩余的粘附粉尘可用机械净化装置消除，例如，可将下落管和上升管与舱壁的收集器和分布器用弹性接头连接。收集器可用水力圆标慢慢提起并用重力将其打在铁砧上，以减慢和剥离颗粒的粘附。针对不同程度的粘附，可用一个由温度控制的脉冲仪自动控制其净化时间和频度。在各个烟气通道中产生的烟灰从锅炉底板或间隙吹出或吸出，也可通过烟道下的烟灰漏斗和其下方的排灰设备进行干燥并连续排出。排灰设备一般可用强力的操作简单的抓斗或链式输送机。

图4示出联邦德国 Babcock 公司设计制造的回转窑焚烧系统，图5为建于 Rhemische Olefinwerke 的回转窑焚烧装置外形图。该类系统已在国际通行，各国焚烧厂的工艺和设备均大同小异。

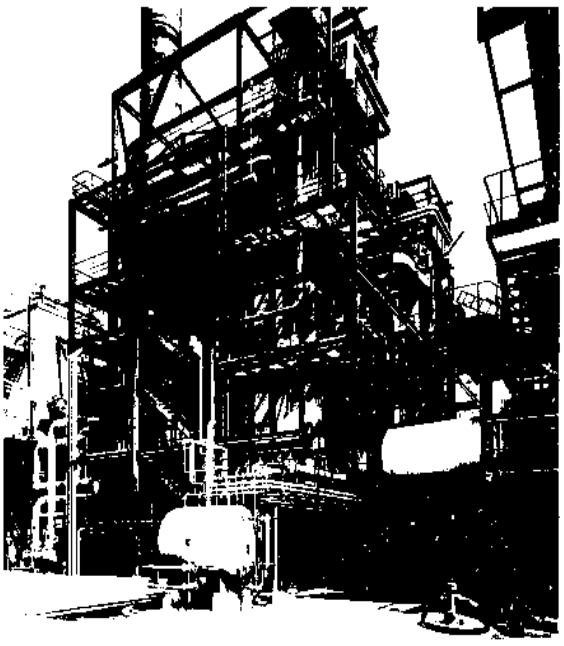


图5　回转窑焚烧装置外形图

回转窑的适应性较强，能同时焚化处理气、液、固三种形态的废物，也能单独处理某一形态或两种形态的废物。可处理的废物范围也较广，如废塑料、废橡胶、沥青渣、焦油渣、油漆渣及其它各种有机废渣和废液等。其另一特色是可长期连续稳定运行，如丹麦库姆泰克米厂的两台回转窑至1986年9月共运行了0.1Mh[12]。如采用新型含氧化铬的高铝砖衬里，运转周期可达6000～7000h。回转窑的缺点是当温度变化时，耐火材料往往受膨胀和收缩的影响而产生裂纹，特别是在间歇操作的停炉和启动过程中温度升降变化较大，会引起耐火材料的破裂甚至脱落。此外，回转窑结构复杂，运动零部件多，故基建投资与维修费用偏高，其基建投资几乎是相同输入热量的液体喷射炉和炉床式炉（马丁炉属于炉床式炉）的3倍[13]，见图6（图中1Btu=1055.06J）。

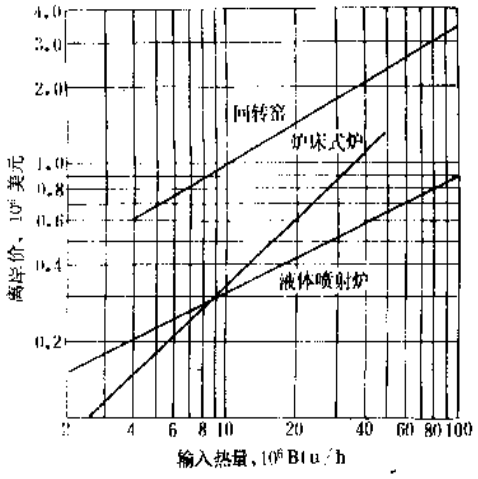


图6　三种型式焚烧炉总投资的比较

3.2.2.　液体喷射炉

液体喷射炉一般是水平或竖直安置的，衬有可耐1650℃高温的耐火材料的简单圆筒，长径比为2∶1或3∶1，直径通常小于3.6m，装有一个或多个废物喷嘴。液体废物通过喷嘴喷入并雾化成微小的悬浮状液滴被燃烧。然而，为了在投加废物之前将炉室加热到操作温度，所有液体喷射炉的设计都包括有辅助燃料点火系统。它可由单独的辅助燃料喷嘴、双股液体喷嘴或具有预混合系统的单股液体喷嘴所组成，在达到要求的操作温度后，逐渐减少燃料而增加废物。如果在日常操作时也需要辅助燃料，则可用燃料与废物预混合的单股液体喷嘴、双股液体喷嘴或单独的辅助燃料喷嘴。每个喷嘴不论其类型如何，通常都安设在衬有耐火材料的燃烧箱中。通过喷射进入炉中的燃烧空气必须加以限制，以保证空气与废物适当混合并维持燃烧状态。燃烧箱的形状会影响火焰的形状，腔体必须能使喷嘴引入一次空气量。某些喷嘴和燃烧箱的安置会使热的燃烧气吸回箱内，以助于液体的气化及更快地提高火焰温度。燃烧箱的尺寸随喷嘴设计的不同而异。液体喷射炉示意图见图7。

焚烧炉中每个喷嘴的位置及其点火角度均应加以检验，在轴向或侧面点火的非旋流式单元中，喷嘴在燃烧室行程下方末端点火，或沿半径的侧壁点火。这种设计

虽然简单容易制造，但是在燃烧空间的使用上效率较低。使用旋流式或涡流式喷嘴，或者采用切向进入方式，就能改善燃烧空间的利用并获得较高的热释放率。然而，不论喷嘴的位置或气流方式如何，喷嘴的放置应避免使火焰冲击到耐火材料壁。因为冲击会导致火焰熄灭，形成烟雾或使得燃烧不完全。在多喷嘴系统中，各个喷嘴的火焰不得影响其它喷嘴。

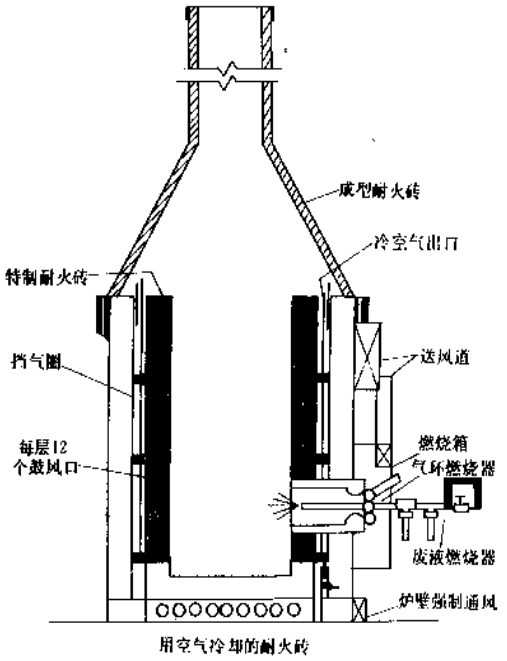


图7 液体喷射炉示意图

在液体废物焚烧之前，必须使它在炉内气化，最常用的方法是将液体雾化为小液滴（直径小于40μm）以增加热量传递的接触面积。对水分高或热值低的废液，充分雾化尤为重要。雾化喷嘴设置在空气与燃料混合点处。雾化程度取决于液体的粘度和固体含量，一般来说粘度小于21200mm²/s [10000SUs (Saybolt Universal second)] 时才能泵送，1590mm²/s (750SUs) 左右方可雾化，否则雾化就不充分，将会有黑烟或其它未燃粒子排出系统。废液的雾化可以用转环雾化，单流体加压雾化、双流体低压空气雾化或高压空气雾化以及高压蒸气雾化等方法。

通过加热可降低废液粘度，但加热温度须限制在200～260℃，若超过此温度，则热焦油或类似废物将很难泵送。如果在达到要求的粘度之前有气体放出，会使燃料燃烧变得不稳定，因此应将气体加以收集，送入焚烧炉或作其它处理。在加热废液前，要检查确保不发生聚合、氧化等反应，如不能避免这些反应，则预热时，可用粘度小的废液与之混合，加以调节。废液中含固体物会造成堵塞、腐蚀和积灰而干扰操作，可用过滤方法除去之。

液体喷射炉的温度范围为760～1650℃（1400～3000℉）不生成烟雾的最低温度为760℃。若焚烧危险废物，其最低温度应不低于982℃（1800℉），而焚烧含卤代芳香族危险废物的温度一般在1093～1650℃（2000～3000℉）或更高。焚烧物在炉内的停留时间通常为0.5～2s，助燃空气量取化学计算量的120～160%。燃烧室的燃烧热容积负荷按 9.2×10^{5}kJ/（m³·h）设计。

液体喷射炉构造简单，操作方便，建设投资少，特别适用于处理可泵送的液体废物，以及虽在常温下为固态或半固态，但经加热熔化或加溶剂稀释可成为泵送液体的废物。此种焚烧炉可用于工厂就地处理废物。如将助燃空气按切线方向喷入，使火焰成圆柱状，并且旋转，则为通常所谓的旋风炉，其燃烧室的燃烧热容积负荷可达 37.3×10^{5}kJ/（m³·h），适用于染料和农药废水的焚烧。液体喷射炉的缺点是所进物料必须是低于一定粘度的液态物质，因此适应性较差。

3.2.3. 流化床焚烧炉

流化床焚烧炉也称沸腾床焚烧炉。这种焚烧炉在工业上应用已有40多年历史，用于石油、化工、造纸工业、核废物和污水污泥的处置，也用于处置生活垃圾。

流化床焚烧炉主要由以下几部分组成：

（1）炉体 直径一般不超过15m，床体高度0.5～3m。衬有耐火材料衬里；

（2）床体 为一块多孔板，板上放置一定高度的颗粒床料。流化床上方留出一段空间；

（3）输气装置 主体为鼓风机，用以送入空气；

（4）旋风分离器 用以将粗颗粒返回到流化床；

（5）空气预热器和辅助燃料加热器，供启动时使用；

（6）使进入物料在床体中移动和分布的系统。

流化床焚烧炉的焚烧过程是使废物在具有相当温度的颗粒状填料构成的沸腾层内进行焚烧。沸腾层可由砂子、灰渣、石灰粒等组成，这些颗粒物在由下至上输入的空气作用下（流速一般为0.8～3m/s）能保持悬浮并在产生的剧烈紊动中始终和燃料保持良好的混合接触，从而达到较为理想的反应条件，并能使焚烧过程即使在较低的温度及较少的过量空气条件下，也能剧烈进行。流化床焚烧炉有以下特点：

（1）可用于各种热值较低的固体、液体以及粘稠状的燃料，而且废物的热值在3767GJ/kg即可；

（2）焚烧区不存在活动的部分，运行安全可靠；

（3）强烈的混合反应使有机物燃烧充分，从而减少了有毒氯化物和氟化物的产生；

（4）焚烧温度（760～960℃）低于其它炉型并且较均匀，因而能抑制氮氧化物的产生；

（5）焚烧温度低于废渣的软化温度，无加热面层的污染问题；

(6) 可加入适合的添加剂或选择某些物质（石灰等）为填料与废物中的硫、氯和氟在燃烧时化合，从而降低并简化净化装置的负荷和结构，同时也能减少加热面层的腐蚀危险。此外，床体的大热容量降低了因物料质量波动带来的影响；而且由于传递速度高，通过床体中短的传热区即可除去大量的热。

由于流化床焚烧炉具有上述一系列优点，用以处置活性污泥等热值较低的废物时，不必因其含水率较高而添加辅助燃料。可将污泥通过薄膜蒸发器使其含水率从78%降至60～70%，从而提高其热值，然后进入炽热的流化床内进行焚烧，并在850℃下与同时加入的石灰反应，除去硫、氯、氟等有害成分，使烟气得以净化。焚烧后的烟气在冷却炉内被冷却到200℃左右，同时产生蒸汽。部分蒸汽用于前述污泥的干化，其余部分出售。烟气中的颗粒物和与石灰反应后的盐类用静电除尘器除尘，使烟气达到排放标准。焚烧后的废渣经干燥后填埋或作农用。

流化床焚烧炉用于生活垃圾的焚烧，比之使用普通焚烧炉也有明显优点。但垃圾在入炉前须将金属、玻璃等杂物剔除，并进行粗碎。

利用流化床焚烧炉处置污泥与垃圾以及与其它废物的混合物可使混合物有较高的可回收热能。例如：将平均含水率70%的污泥与造纸厂的树皮混烧，混合物热值可达6000kJ/kg。近1.2t/h的混合物，每天可产生22t 470℃高压蒸汽，再供给造纸厂利用。另外，垃圾与污泥，污泥与纸浆生产中的亚硫酸盐废液以及废油与污泥的混合物等，均可通过流化床焚烧炉焚烧得到满意的结果。

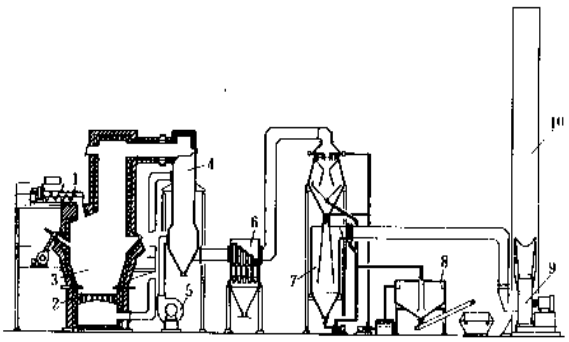


图8　流化床焚烧炉系统示意图

1—给料器；2—分配装置板；3—流化床燃烧器；4—热空气预热器；5—鼓风机；6—旋风除尘器；7—烟气洗涤器；8—中和调节槽；9—引风机；10—烟囱

日本的Tsukishima Kikai厂采用两个流化床反应器处理东京市垃圾，其中一个流化床作燃烧单元，温度为927～977℃（1200～1250K），在该过程中生成灼热的炭黑；另一个流化床作为热解反应器，温度较前者低100～150℃。流化床中的砂子在两个床体之间循环，把热解所需的能量从燃烧单元带到热解反应器，不需要其它间接加热系统所要求的传热表面。其处理能力为450t/d，不需要供氧设备，能产生燃料气和炭黑。

联邦德国Babcock公司设计制造的流化床焚烧炉系统示于图8。

3.2.4.　多层焚烧炉和多层沸腾炉

多层焚烧炉适合处理生活和工业污水污泥，污泥与生活垃圾混合物，某些工业沉渣池和格栅的残渣，纸浆厂和造纸厂的壳屑和污泥等[14]。多层炉是联邦德国鲁奇公司（Lurgi Firma）的技术，1987年已供应了约3000多台空塔直径为2.5～7.5m，层数可达14层的多层焚烧炉。

多层焚烧炉外壳为圆柱形，由钢制成，内部砌耐火砖衬里，并由水平炉层分隔。炉中心是一个由马达带动可以转动的垂直空心轴，以带动具有翻搅轮的翻搅臂。助燃空气和热烟气由炉底向上流动，废物从上向下运动而被焚烧。炉内形成3个区域：上层为干燥区，中层为焚烧区，下层为冷却区。灰渣从炉底排出。

多层焚烧炉有单体的和设置后燃烧室的两种。单体炉的炉壳直径一般为2.5～7.5m，水平层可达14层之多。设后燃烧室的多层炉其后燃烧室有分开设置和组合设置两种炉型。后燃烧室分开设置的多层炉燃烧时产生的烟气进入干燥区，用来干燥废物，然后从炉顶作为尾气排出。当开炉时，尾气的温度为200～600℃，在分开设置的后燃烧室中焚烧。后燃烧室组合设置的多层炉，从炉顶排出的尾气进入燃烧层，再次燃烧。从燃烧层出来的烟气为800～900℃，达到完全燃烧且无气味，符合排放标准。如此可省却分开设置的后燃烧室，较为经济。

从多层炉焚烧区火焰层出来的尾气热量用来蒸发干燥区的水分，同时尾气被冷却至250～300℃，使热能对流利用，这样可节省助燃油和助燃气，能耗低。此外，由于焚烧过程中80～90%的灰尘都落入最低的冷却区排出，所以灰尘也少。与沸腾炉相比，多层焚烧炉不需要高压鼓风机。

以下为多层焚烧炉处理垃圾和污泥混合物的举例：

垃圾：约17t/h，其中7t/h为树皮，10t/h为污泥；料长1～60mm；干物含量40%（冬天降为20%）；容重283kg/m³；在剩余水分为4%时，其热值为1800kJ/kg。污泥：干物含量为40%左右；容重920kg/m³；在剩余水分为2%时，热值为11720kJ/kg。助燃剂（重油）用量：2%。烟气及经过预热的助燃空气以对流方式通入炉中，燃烧温度为850℃，废物停留时间为2s。烟气排出温度200℃，用静电除尘器和烟气洗涤器将粉尘和80%的SO_2、90%的HCl及HF以及部分NO_x除去。

联邦德国鲁奇公司多层焚烧炉示意如图9。

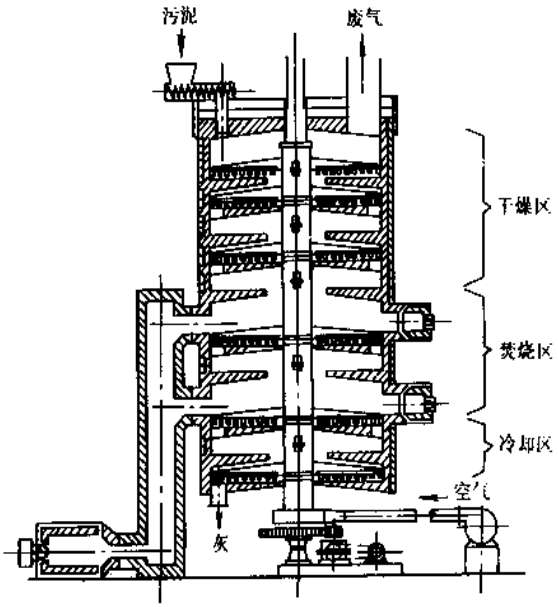


图9 多层炉示意图

多层沸腾炉是多层焚烧炉和沸腾炉的组合，使之具有该两种炉的优点。可用来焚烧废液和污泥。该炉上部为干燥区下部为沸腾燃烧室。在干燥区，废物中的40～60%的水分被蒸发，所有废液在燃烧区内均被焚烧。

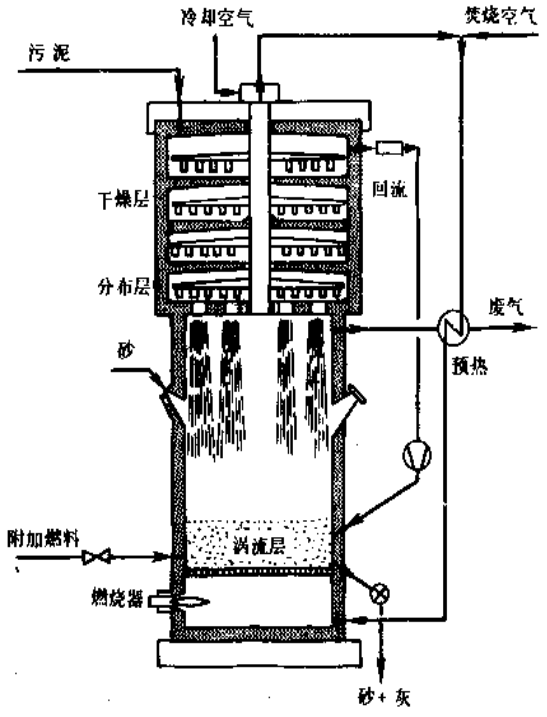


图10 多层沸腾炉示意图

多层沸腾炉也需加设后燃烧室，以满足对尾气处理的需要。后燃烧室尾气的热量用来预热燃烧用的空气和进行污泥脱水。烟气也经洗涤器洗涤以除去S、HCl、HF等，联邦德国鲁奇公司的多层沸腾炉示意如图10。

3.2.5. 马丁炉

马丁炉是联邦德国马丁公司（Martin AG.）的技术[14]，巴西的圣·保罗市于1960年，日本于1975年开始建马丁炉焚烧厂几十年来已用之在联邦德国、日本、美国、荷兰、新加坡、香港等许多国家和地区建起垃圾焚烧厂，1988年中国深圳市也已建成包括2个单元的焚烧厂，每一个单元每天处理垃圾150t，成为中国城市的第一座较正规的垃圾焚烧厂。马丁炉从进料口到出渣口是倾斜式的。该炉有活动式炉排和固定式炉排两种类型。

固定炉排炉是最早的炉型，如图11所示。在离炉底适当高度处设置耐热合金的炉排，废物堆于其上燃烧，助燃空气从炉排下部进入，穿过燃烧区进到燃烧室促进燃烧，也有从上部向下穿过燃烧区的。全部操作均采用手工间歇操作。此种炉的缺点是燃烧温度不能太高，且易波动，难以保证废物燃烧完全。

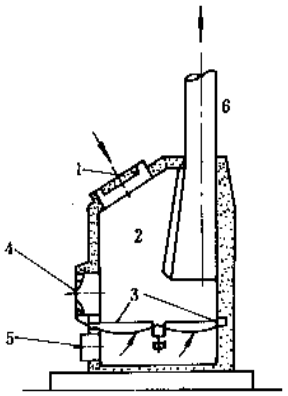


图11 固定炉排焚烧炉

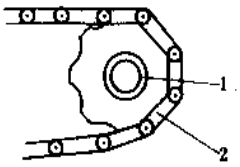
1—废物入口；2—燃烧室；3—固定炉排；4—点火口；5—出灰口兼空气入口；6—烟囱

活动炉排分以下几种：

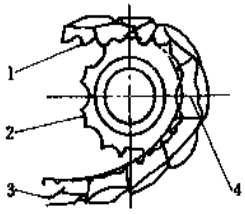
(1) 摇动式炉排 利用电动或液压机械摇动水平炉排使废物松散，燃烧完全，并使灰自动落下，炉排用空气或水冷却。

(2) 链条式炉排 炉排结构如坦克履带，可连续进料和出灰。此种炉型还分驱动链条兼作炉床的锁床式(见图12a)和链条与炉床分开的移床式(见图12b)两种。

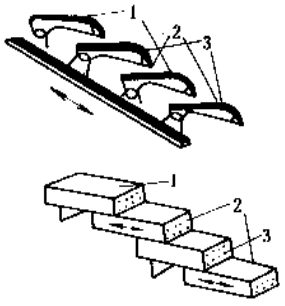
(3) 往复式炉排 其结构是把固定炉排与移动式炉排间隔排列，利用移动炉排在固定炉排上的往复运动使废物移动、松散并促进燃烧。此种炉又分为顺阶梯往复式和逆阶梯往复式两种（见图13a，13b）。



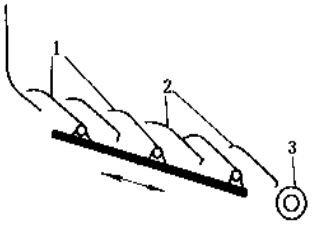
a. 链床式
1—链轮；2—驱动链条兼炉排



b. 移床式
1—驱动链条；2—链轮；3—炉排；
4—炉排托板
图 12　链条炉排



a. 顺阶梯式
1—固定炉排；2—移动炉排；3—通风孔



b. 逆阶梯式
1—移动炉排；2—固定炉排；3—后燃烧炉排
图 13　往复式炉排

(4) 棚动式炉排　该种炉排是将固定炉排和移动炉排以纵向交错排列(见图 14)。移动炉排以一定角度作往复摇动，使废物松散并移动。此种炉能自动出灰。

(5) 多段转筒移动炉排　该种炉排是以 5~7 节具有很多通气孔的圆筒以阶梯状排列而成的(见图 15)。运转时，圆筒缓慢向下方运动，使废物松散移动，并使之完全燃烧。

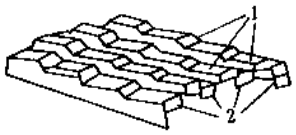


图 14　棚动式炉排
1—移动炉排；2—固定炉排

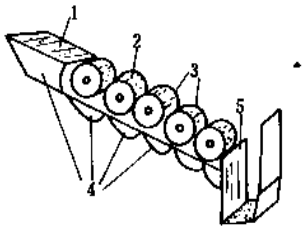


图 15　多段转筒移动炉排
1—干燥炉排；2—通风孔；3—回转炉排；
4—通风兼灰箱；5—后燃烧室

(6) 扇形移动炉排　它是以具有许多通气孔的狭长扇形炉排以阶梯状排列的(见图 16)。炉排作 90°往复运动，使废物松散移动。

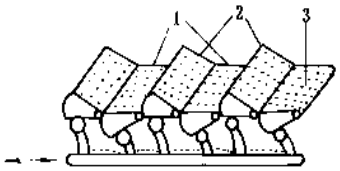


图 16　扇形移动炉排
1—下降位置炉排；2—上升位置炉排；
3—通气孔

固定炉排焚烧炉结构简单，建设投资少，炉排的维修和调换较方便，适于焚烧含水量低的工业固体废物和废油、废液等。其缺点是投料出灰为人工间歇操作，温度波动较大，燃烧不完全且易结块，不宜大型化。

活动炉排焚烧炉能自动投料，出灰，连续运行，可进行高温焚烧，适于处理含水量较高需有较长停留时间的废物。其缺点是炉排易损坏，维修率高。

马丁炉炉条由耐磨、耐高温的含铬金属制成，炉条间距 2mm，供燃烧的冷空气通过此缝隙进入燃烧室，并使燃烧气均匀地布向各区域。

马丁炉的控制系统由 3 个相互独立的控制回路组成。第一个控制回路用以控制加料量及焚烧炉的转动速度，使炉内空气中的含氧量保持不变。第二个控制回路是通过控制燃烧室温度、流量参数调节原始空气的输入

量和燃烧功率。第三个控制回路用以控制燃烧火焰的温度、气体中的一氧化碳量和含氧量，并控制二次进气量。这种控制系统可以使整个燃烧过程非常稳定地进行，燃烧效率和有害物质的浓度变化很小。

3.2.6. 其 它

(1) 富氧焚烧炉 一般焚烧炉处理固体废物时很难达到避免二噁英产生的1200℃高温，一则是由于固体废物所含的热值比较低，再则加入炉中的过量空气一般高出化学计算量的1～2倍，所产生的温度仅为600～900℃，且很难使炉篦各处温度均匀，因此不能满足消除二噁英的要求。为了提高炉温，一些工厂加设补充燃烧器，但此类装置油耗很高，欲使每吨固体废物的温度提高100℃，约消耗燃油100kg，很不经济，难于广泛采用。

丹麦Alpha技术公司研制成功了富氧焚烧炉，可使焚烧炉有较高的温度、湍流程度和含氧量而满足消除二噁英的条件。它用少量的一次空气和添加富氧的二次空气，将总气量减少50%，通过调节供氧量使燃烧温度达到1200℃以上。燃烧废物所产生的能再用以制氧，以降低运转费用。

(2) 小型高温分解炉 高温分解与焚烧不同，它不把废物直接焚烧，而是通入一定量空气，在炉膛产生约700℃高温，在缺氧条件下使固体废物受热分解。废物在高温分解过程中会产生可燃气体，该气体上升至烟囱的高温反应区时，被点燃，产生二氧化碳和水分。该法可适用于处理医院、工厂、商业等的固体及液体废物。

小型高温分解炉有手动批量进料、自动推料机批量进料和自动连续进料等几种操作类型。

a. 手动批量进料法 用手动进料装置将废物送进高温分解间，直至满载为止。预先调好焚烧和冷却周期，每批料完成整个处理周期后，便可重新进料。除进料和出灰渣外，其余操作均自动化。

b. 自动推料机批量进料法 此法系采用液压或气动推料机将废物推进高温分解间进行处理，从而缩短了冷却周期。操作周期每日可达6次。

c. 自动连续进料法 此法以液压推料机每隔10～20min连续将废物送进高温分解间。废物先装入料斗，然后由推料臂推入垂直进料口后，自动关闭进料门。若灰分很大，可附加自动出灰系统。

处理液体废物时，高热值废液可直接加至炉膛内。低热值废液则需与固体废物一起处理。液体进料系统由蓄电池、传输泵及喷嘴组成。此装置适用于6号燃料油、溶剂、切削油、松脂、液压油、轴箱油及菜油等。

小型热解炉可安装在露天，而将进料器安装在室内。澳大利亚Cleaver-Brooks公司安协小型B型号热解炉的容量为0.7～6.0kg/(m³·8h)，C型号者为0.7～19.0kg/(m³·8h)[15]。

3.3. 烟气处理系统

如本文2.2.1.所述，由于焚烧产生的烟气会污染大气，因此，除选择适当的焚烧条件尽可能减少烟气中的有害组分外，尚须对之进行净化处理，以达到排放标准。净化处理包括除尘及消除有害化学成分两个方面。

除尘即分离出烟气中的颗粒物（其粒径为1～1000μm），可利用重力、过滤及电除尘器等手段进行。电除尘器内部设有集尘极和电晕极，极板间施以直流电压。在电晕极周围由于磁场强度大，可产生电晕放电现象而释放出自由电子并附着在粉尘粒子上，这些粒子在电场影响下移向集尘极，并在集尘极上失去负电荷。集尘极上收集到的粉尘层可以一定的时间间隔振入粉尘收集贮存室中。此外，也可采用文丘里洗涤器、填充床洗涤塔及板式洗涤塔用湿法除尘。其中板式和填充床洗涤塔适用于颗粒物少且其粒径<5μm的气流，如液体喷射炉的烟气。而高效文丘里洗涤器则可适用于所含颗粒物粒径较大的烟气。洗涤介质可为水或碱性溶液等。

烟气中含有的有害化学物质主要为卤素及硫、磷等的化合物，常用吸收法去除。吸收可用湿法、干法或半干法。湿法吸收是将酸性有害气体吸收到碱性溶液中，用碱性化合物与之化合，形成可溶性产物，如硫酸盐、硫化物、氯化物、氟化物或碳酸盐等，之后通过一处理装置如蒸发装置，析出结晶物，排出。废水作进一步处理。卤素化合物，HCl、HF、HI及I_2，和SO_x及P_2O_5可用填充床或板式洗涤塔，以氢氧化钠溶液[18～20%（重量）]去除。HCl及HF用水洗也可。石灰浆则适用于以文丘里洗涤器去除卤素、硫、磷等化合物，但在氯化氢及氟化氢含量高时，文丘里洗涤器不适用。如烟气中颗粒物含量高，并有多种污染物，则可将文丘里洗涤器与填充床或板式洗涤器联用，先用文丘里洗涤器除去颗粒物。干法吸收是将碱性化合物细粉喷于烟气中，然后将形成的产物在固体分离装置中分离。吸收剂可用氢氧化钙、氧化钙及氢氧化钠等。干法无需处理废水，但吸收剂耗量较大，吸收效率也低于湿法。

3.4. 焚烧和烟气洗涤装置的控制系统

一切焚烧炉都应配备燃烧过程控制系统，以维持要求的条件。燃烧危险废物的焚烧炉还应配备自动停车系统，以备发生故障时及时停车，避免将有害物质释放到环境中。

为控制液体喷射炉的燃烧过程，每个燃烧器上均装有火焰自动监控系统，辅助燃料进料量的控制系统和空气输入量的控制系统，以控制炉温。回转窑焚烧炉则在窑和后燃烧室的每个燃烧器上安装自动监控系统及控制空气量和废料量的系统。除此之外，回转窑上还应安装压力监测系统。

在洗涤塔运行中，推荐使用以下安全内锁：

(1) 洗涤水中断，焚烧炉排气温度超过骤冷塔设计的最高温度，或骤冷后的气体温度超过设计的洗涤塔最高温度时，可关闭废物和辅助燃料加料系统的安全内锁。

(2) 鼓风机或引风机发生故障，洗涤液 pH 值不符合规定值，或通过洗涤塔的压力降过大，操作不稳时，可关闭废物和辅助燃料加料系统，接着再关闭洗涤系统的安全内锁。

如有可能，最好在关闭废物加料系统后一段时间再关闭辅助燃料的加料系统，以利于烧尽废物，并减少不完全燃烧产物和未反应废物的排放。此外，为防止内锁装置万一失灵时过高温度损坏洗涤装置，可设置排气用旁路阀门。

3.5. 焚烧和烟气洗涤装置的主要制造材料

本章主要叙述焚烧危险废物的炉衬和烟气洗涤塔的材料。

由于危险废物的焚烧通常在 1000℃或更高温度下进行，尤其卤代物废物，有时还要高出几百度，所以必须用耐高温衬里保护钢制的炉壳，并尽量减少热量损失。最常用的衬里材料是硅酸铝耐火材料，后衬绝热砖。有些情况下，也可采用以硅石为主要原料制造的耐火材料或特种耐火材料。表 3 列出了各种类型硅酸铝和硅石耐火材料的近似化学成分、熔融温度和耐焚烧炉烟气中化学产物腐蚀的特性，可用来评价耐火材料是否适用。

但在评价液体喷射炉和回转窑焚烧炉时，除考虑耐火材料成分外，还需考虑材料的物理形态。耐火砖常用在固定的液体喷射炉装置和后燃烧室中，而在回转窑中则常用可铸型耐火材料，以便经受由于窑的转动及与固体废物的接触产生的振动和物理冲蚀。可铸型耐火材料采用与硅酸铝耐火砖相同的粘土制造，并加入粘结剂以提高强度。可铸型耐火材料的施工方法与水泥相同，也可用于快速施工和现场修补。

焚烧危险废物产生的烟气中含有多种腐蚀性组分，包括：HCl、SO_2、SO_3、HF 并可能有 Cl_2、HBr、Br_2、P_2O_5 和有机酸。其中气体氯化氢能加速大部分材料的点蚀和裂隙腐蚀，尤应引起注意。因此仔细选择骤冷塔和洗涤系统的材料十分重要。

在骤冷段，温度常高达 980℃ (1800℉)，最常用的是哈斯特洛伊 (Hastelloy) 耐蚀镍基合金和铬镍铁合金。另外也可在碳钢或不锈钢上衬石墨或耐酸的耐火材料。但骤冷喷嘴仍应用哈斯特洛伊耐蚀镍基合金和铬镍铁合金制造。这两种材料也能用来制造洗涤塔。但如温度合适，宜采用玻璃钢，因为它便宜、易加工、重量轻而且耐酸、碱，其最高适用温度为 1093℃ (2000℉) 左右。湿式洗涤塔也可采用聚氯乙烯材料制造，其使用温度低于 70℃ (160℉)。如主要考虑结构强度时，可采用碳钢或不锈钢，衬符合防腐蚀要求的内衬如：橡胶、石墨、玻璃钢、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、耐酸砖和耐火材料等。但聚四氟乙烯不能与金属表面粘合，需用多凸缘予以固定。聚偏二氟乙烯的大多数性质与聚四氟乙烯相似，但可用胶粘剂将其片材粘合在玻璃钢底板上。在填充床中，填充材料应该用陶瓷、炭或塑料制造，以耐酸的腐蚀。

焚烧炉排气中是否存在氟化氢应予特别注意，因为玻璃和任何含硅的陶瓷材料都会受到 HF 和 H_2SiF_6 的腐蚀。此外，许多规格的橡胶衬里材料用硅作填充剂，也会受到这些含氟物的影响。氟化氢洗涤器常用材料为附有特种防护材料的玻璃钢，衬有橡胶、聚偏二氟乙烯和石墨的钢材。在金属材料中，蒙乃尔 (Monel) 合金可耐较高浓度和温度的氟化氢。

制造烟气洗涤塔的材料虽然主要考虑防腐蚀和温度

表 3　硅石和硅酸铝耐火砖的一般特性

种　　类	典型成分	熔融温度℃(℉)	可耐的物质	有剥蚀作用的物质
硅石	95%SiO_2	1705(3100)	HCl,NH_3,酸渣	碱渣,Al,Na,Mg,F_2,Cl_2,H_2(>1400℃)
高温耐火泥	54%SiO_2,40%Al_2O_3	1720(3125)	大多数酸渣	石灰渣,高温的其它碱
超高温耐火泥	52%SiO_2,42%Al_2O_3	1745(3170)	HCl,NH_3,SO_2,大多数酸渣	碱渣,Na,Mg,F_2,Cl_2,H_2(>1400℃)
耐酸耐火材料,(H)型	59%SiO_2	1670(3040)	大多数酸渣,多数的碱	HF,H_3PO_4
高温矾土	50～85%Al_2O_3	1760～1870(3200～3400)	HCl,NH_3,SO_2	碱渣,Na,Mg,F_2,Cl_2,H_2(>1400℃)
超高温矾土	90～99%Al_2O_3	1650～2010(3000～3650)	HCl,HF,NH_3,SO_2,S,HNO_3	Na,F_2(>982℃)
高铝红柱石砖	71%Al_2O_3	1810(3290)	HCl,SO_2,NH_3	Na,F_2,Cl_2,H_2(>1400℃)

注：耐火材料的熔融温度至少要高出焚烧炉操作温度 370℃(700℉)。

问题，但在设计除去颗粒物的洗涤器时，还必须考虑磨损问题。在正常工作的情况下，文丘里洗涤器最易受到高速气体和夹带的颗粒物的磨损，通常喉管和弯管处这种磨损最为严重，玻璃钢不能耐受磨损。为了洗涤器有较长的使用寿命，需要采用更坚硬的耐腐蚀材料。

4. 焚烧要素

废物焚烧要素是指焚烧装置设计、建造、操作、运营中所必须考虑的主要问题。

4.1. 去除率

去除率是评价焚烧炉和空气污染控制设备效率的依据。这一评价对于处置危险废物尤为重要。去除率用以下公式计算：

$$DRE=\frac{W_{in}-W_{out}\times 100}{W_{in}}$$

式中 DRE——去除率，%；

W_{in}——主要有机有害组分的进料量；

W_{out}——烟气中主要有机有害组分的排放量（在排放前在烟囱中取样测定）。

去除率计算不包括炉渣和废水中有害组分的去除。烟气中主要有害组分的去除率至少应达到99.99%。

4.2. 废物的物理、化学和热力学性质

废物的物理、化学、热力学性质是选择和确定焚烧工艺、装置、操作等最重要的因素。

废物的物理性质包括形态以及与形态有关的性能，如固体物的尺寸、液体物的动力粘度等等，这些性质均影响焚烧炉选型，进料系统以及焚烧过程的设计。

废物的化学成分，如：碳、氢、氧、氮、硫、卤素和磷的含量是计算燃烧空气需要量、预测燃烧气体流量与组成的依据。表4给出化学计量（理论计量）的需氧量以及每一反应的燃烧产物的产率。但表中所列的反应并不是燃烧过程仅有的反应。对大多数废物与燃料来说，氮、二氧化碳和水蒸气是主要的燃烧产物。当过量空气有一部分成为燃烧气流时，氧也成为一个重要组成部分。如燃烧的废物中氯与氟含量高，并且氢含量不足以将卤素平衡转化为卤化物时，也会发生例外于上述燃烧化学计量式的情况。因为卤化氢比卤素本身更容易从燃烧气中洗涤除去，所以当废物中含氢量不足时，应补充辅助燃料或喷射蒸汽，以供给所需要的氢。氢的最小需要量为0.46kg H_2/161kg Cl_2以及0.46kg H_2/9kg F_2。

废物焚烧过程中所考虑的热力学性质主要为热值。废物的热值相当于废物燃烧时释放的热量，通常用kJ/kg表示。为了维持燃烧，废物燃烧释放的热量必须足以将进入炉内的废物加热到它的着火温度，以及为燃烧反应的进行提供需要的活化能。

表4 化学计量需氧量与燃烧产物的产率

废物成分	化学计量需氧量①②	燃烧产物的产率
C	2.67kg/kg C	3.67kg CO_2/kg C
H_2	8.0kg/kg H_2	9.0kg H_2O/kg H_2
O_2	−1.0kg/kg O_2	
N_2		1.0kg N_2/kg N_2
H_2O		1.0kg H_2O/kg H_2O
Cl_2	−0.23kg/kg Cl_2	1.03kg HCl/kg Cl_2
F_2	−0.42kg/kg F_2	1.05kg HF/kg F_2
Br_2		1.0kg Br_2/kg Br_2
I_2		1.0kg I_2/kg I_2
S	1.0kg/kg S	2.0kg SO_2/kg S
P	1.29kg/kg P	2.29kg P_2O_5/kg P

① 化学计量空气需要量=4.31×化学计量需氧量。

② 负值表示放出量。

在没有辅助燃料燃烧的情况下，维持燃烧所需要的废物的热值取决于废物的物理形态（即气态、液态或固态）、破坏难分解废物组分所需的温度、过量空气需要量及焚烧炉的传热特性。通常，在不耗用辅助燃料的情况下，维持燃烧时过量空气越多，所需热值就越高。气体的热值为6965kJ/kg时，就能维持燃烧；而在高效燃嘴中，燃烧液体废物所需要的最低热值为10447～12769kJ/kg。固体废物则需要更高的热值，并与粒子的大小以及热量与质量传递的面积有关。在危险废物焚烧的实际运行中，一般将液体或污泥废物（如果需要）与燃料油混合，使混合物的热值达20430kJ/kg。含水量增加时有机废物燃烧所释放的一部分热量须消耗在水的汽化以及把它加热到焚烧炉的操作温度方面。因此废物的热值相应减小。废物的热值还随氯（或其它卤素）含量增加而减小。当氯含量为70%或更高时，需要投加辅助燃料以维持燃烧。对于氯含量不太高的废物也需使用高效燃嘴，否则也可能需要辅助燃料。在焚烧危险废物时，通常把废物进行混合，使混合废物的氯含量不超过30%，从而使之具有维持燃烧的热值，并限制了烟气中游离氯的浓度。

对于废物的热值应给出其净热值。净热值表示供给燃烧过程的真正能量，它是确定焚烧炉热平衡关系所需的数据，但复杂混合物的热值很难预测，因此应通过试验加以测定。一般辅助燃料的近似净热值为：重燃料油（如No. 6）：40628kJ/kg；轻燃料油（如No. 2）：42485kJ/kg；天然气：45735kJ/kg。

除上述废物的物理、化学、热力学性质外，在焚烧设施的设计中，还应考虑废物的特殊性质，如：剧毒性、

致变性和致癌性、腐蚀性、烟雾、臭味、自燃性、热不稳定性、对冲击的敏感性，以及化学不稳定性等。从燃烧的观点来看，热不稳定性或对冲击的敏感性有可能引起爆炸危害，所以需给以特殊的关注。

4.3. 温度、过量空气和停留时间等方面的评价

温度、过量空气、停留时间，以及其它操作条件应足以使废物在焚烧过程中达到破坏分解。

4.3.1. 温度和停留时间

在评价焚烧的操作温度时，应考虑以下两个基本问题：

(1) 在停留时间内，焚烧炉（包括回转窑的后燃烧室）温度应足以将废物破坏分解，同时加热至着火温度之上，并维持燃烧。如燃烧的中间产物比原来的废物更稳定，为达到完全燃烧，焚烧温度应高于原化合物破坏分解所需的温度。

(2) 操作温度应在一般设计的正常限制范围内，或者应能在其它建议的操作条件下达到。此外，尚应考虑温度的测量部位。

目前还不能从理论上确定废物和燃烧中间产物在不同燃烧模式中破坏分解及燃烧所需的温度与停留时间。因此，一般是通过检验和比较相同或相似类型焚烧炉中破坏分解同一或类似废物时所采用的条件而确定的。如3.2.2. 所述，通常液体喷射焚烧炉的温度范围为760～1650℃（1400～3000℉），为防止造成烟雾，最低温度应为760℃。一般危险废物的焚烧温度为980℃（1800℉），而含卤代芳香族废物的焚烧温度一般为1090～1650℃（2000～3000℉）或更高。回转窑焚烧炉中的温度通常为760～1650℃。在火焰区外测定的操作温度一般为815～870℃（1500～1600℉）。至于在所需过量空气存在下是否能达到建议的温度，可根据窑四周的热量平衡，用近似计算方法计算。

除温度与过量空气外，由于热量及质量的传递以及反应过程均需要一定时间，因此停留时间也是影响燃烧程度的一个主要因素。在燃烧液体废物时，热量从气体到雾化小液滴表面的传递，液体的蒸发，蒸发气体与氧的混合以及其它一系列反应过程所需要的总时间取决于燃烧区中的温度，混合程度以及小液滴的大小。如降低燃烧温度，混合不充分，废物粒子大时，停留时间也要增加。液体喷射炉的停留时间一般为0.5～2s。

此外，无论何种炉型，废物破坏分解所需温度，氧气量和停留时间在某种程度上都取决于燃烧室中的混合情况。由于不同设计的焚烧炉其混合情况各异，而且混合程度很难用定量方法表达，所以在解释燃烧数据方面还存在一些问题。

4.3.2. 过量空气

焚烧系统的最基本要求是供给足够的空气，使进料物质充分氧化。虽然化学计量或理论的空气需要量是根据进料物质的组成进行计算，但在具体应用情况下，所需要的过量空气量常取决于主燃烧区空气和废物混合的程度、二次燃烧的要求，以及所需燃烧气冷却程度。过量空气会降低焚烧炉的温度。焚烧高热值的废物时，为了减轻衬里耐火材料的剥蚀，希望降低焚烧炉的温度，然而，当焚烧含水多的或低热值的废物时，应尽量减少过量空气，以尽可能高地保持系统的温度。此外，即使对于易燃废物，也最好适量限制过量空气，以减小燃烧室空气污染控制系统的负荷。

在液体喷射炉中，必须考虑两个过量空气量，即通过燃嘴进入的一次燃烧空气中的过量空气和包括二次燃烧空气在内的总的过量空气。通常供给10～20%的过量空气，以防止在火焰区形成烟雾。当用高效燃嘴燃烧较为均质的废物时，5%的过量空气即可满足要求。通过燃嘴的过量空气不宜太多，否则会把火焰从它的停留锥焰中吹开。总的过量空气量一般不超过20～25%，以保证二次燃烧区中废物与空气充分接触。

在回转窑和后燃烧室系统中，必须考虑3种过量空气量：(1) 由回转窑或后燃烧室的液体废物燃嘴引入的一次燃烧空气的过量空气；(2) 加到回转窑中的总的过量空气；(3) 在后燃烧室中保持的过量空气。因为回转窑焚烧系统中空气与固体废物的接触效能低于液体喷射炉，因此回转窑系统典型的过量空气量为140～210%或更高，这取决于要求的操作温度以及废物热值的变化。当燃烧含水量高的废物时，所需过量空气量较小，以使焚烧炉维持足够的温度。然而，回转窑中过量空气小于100%时，空气与固体物接触不充分，影响燃烧质量。后燃烧室的温度一般高于回转窑，而且在其中只燃烧液体废物、气体废物或辅助燃料，所以后燃烧室中的过量空气量一般低于回转窑。在典型的系统中，当回转窑中实际最小过量空气量为100%时，后燃烧室中大约应维持80%过量空气或稍多些。

5. 焚烧厂举例

(1) 中国吉林化学工业公司污水厂污泥焚烧装置

该装置是中国国内自行设计、制造、安装的规模较大的回转窑焚烧系统，设计处理能力为3.1t/h（污泥含水率为80%）。此系统已于1984年12月正式投入运行，污泥焚烧完全，灰中不存在有机物。该系统包括回转窑、脱臭炉（后燃烧室）、废热锅炉、省煤器和烟气净化装置，其主要工艺参数及控制指标如表5。

(2) 丹麦的库姆奈克米危险废物处理厂是最早建起的集中式焚烧、填埋和回收废物的处理厂，是欧洲国家

进行技术交流的主要基地。由于该厂模式的成功，芬兰、瑞典、挪威、荷兰、加拿大等国均已建有类似设施。

表 5 吉林化学工业公司污泥焚烧系统工艺参数及控制指标

设备	参数	控制指标
回转窑	炉头温度，℃	600
	炉头压力，mm H_2O①	0～−10
	炉身温度，℃	<1100
	污泥停留时间，h	1
	污泥特性	弱碱性，含水 80%（湿基）
	燃料油	丁辛醇残液，耗量 70kg/h
	雾化蒸汽	1.5～2.0kPa（表压），耗量 20kg/h
	燃料油喷嘴	内混合式蒸汽雾化喷嘴
	烟气出口压力，mm H_2O①	−20
	窑体转数，r/min	0.5
脱臭炉（后燃烧室）	工作压力，mm H_2O①	−40
	工作温度，℃	1000～1100
	燃烧喷嘴	内混式蒸汽雾化喷嘴
	雾化蒸汽	2～3kPa，耗量 270kg/h
废热锅炉	换热面积，m^2	356.5
	产汽量，t/h	4，压力为 5～7kPa
	烟气出口温度，℃	370～400
省煤器	水出口温度，℃	100
	烟气出口温度，℃	270～290
	换热面积，m^2	46
烟气净化装置	烟气出口温度，℃	～100
	工业水用量，t/h	～9

① 1mm H_2O=9.80665Pa。

库姆奈克米厂始建于 1974 年，当时的主要工作是用加热和离心法净化废油。1975 年，国家投资 800 万美元建了两套焚烧系统，各由一座回转窑，一座二次燃烧室和一座废热锅炉组成。1979～1982 年，该厂又用 1000 万美元建成第二套焚烧系统。到 1982 年为止，总计投资 2200 万美元建成了年处理能力为 130kt 的集中综合处理全国危险废物的处理厂，其中焚烧厂能力 90kt/a。焚烧的废物包括废油、污泥、废溶剂、制药厂废物、农药及其它。

库姆奈克米 1 号厂（第一套装置）的焚烧系统主要用来销毁低含硫量和低卤素含量的有机化学废物。该系统由于建成较早，未建烟气洗涤装置，但自 1975 年运转至今，其排放物均能达到标准。3 号厂（第二套装置）与 1 号厂同，但另外设置了一套半干式烟气净化系统。焚烧炉的处理能力（t/h）为：

	第一套装置	第二套装置
液态废物	2.5～3.0	3.0～3.5
浆状废物	0.5～1.0	0.5～1.0
固态废物	0.5～1.0	1.0～1.5
废水	1.5～2.0	1.5～2.0

该厂的危险废物焚烧系统见图 17。

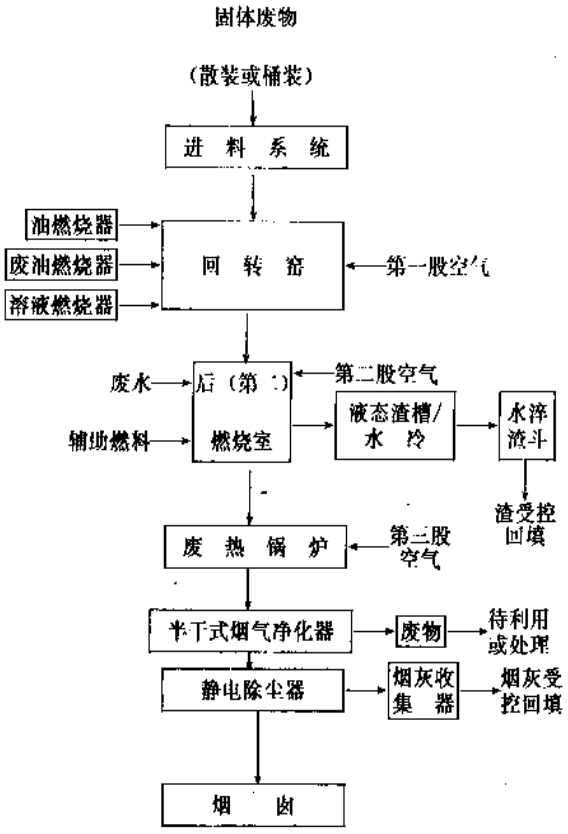


图 17 丹麦库姆奈克米危险废物焚烧系统示意图

在该系统中，供回转窑使用的进料系统包括一台装运散装固体废物的斗式提升机，一台桶式提升机，油燃烧器，油和污泥用的污泥喷头。回转窑是主要的燃烧设备，送去燃烧的废物在窑的前部混合和加热，接着是气化区，最后是焚烧区。焚烧区的温度约为 1200℃，能得到液态渣。废物在窑中的停留时间可根据窑的旋转次数而增减。后燃烧室中建有两面屏障墙，起引导烟气的作用，同时亦保证有一个较长的燃烧途径。第二股空气以高速喷入后燃烧室，以保证各种气体能混合均匀，从而促使燃烧完全，同时，气体也被冷却至 850℃左右。废热锅炉主要作用是冷却灼热的气体（烟气沿水平方向流过），同时利用其热量。该厂每年向尼堡市（Nyborg）城区的供热系统提供约 0.2PJ（50000G cal）的热量。锅炉产生的过热蒸汽量平均为 19t/h，温度约为 240℃，流经锅炉后的烟气温度约为 280℃。在烟气管道上设有由定

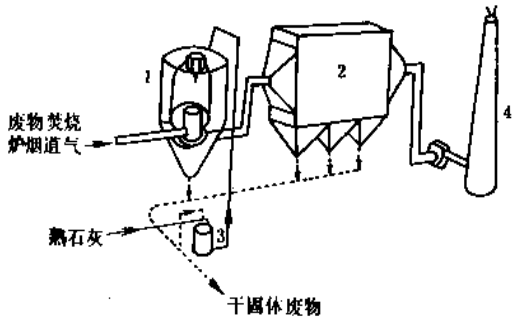


图 18　烟气净化器

1—喷雾吸收器；2—静电除尘器；3—循环器；4—烟囱

时开关自动启动的振打装置，以保证管道上不积存烟尘。烟气中的尘埃用静电除尘器去除，气体以水平方向流过，最高流速为 1m/s。除尘器中各发射电极和集尘板的安装位置均与气流方向平行，它们本身则用一套振打系统清除烟尘。从除尘器与锅炉收集的烟尘均被引入料斗中，然后被转运到回填池回填。烟气通过一 60m 高的烟囱排入大气，其流速不小于 15m/s。3 号厂设有半干式烟气净化器（见图 18），于一定温度下将液体碱性吸收剂以雾状喷到烟道气中，当反应物被雾化而产生极大接触面时，反应即能迅速进行。同时液滴则利用所导入烟道气的热量而得以干燥。产生的粉末可从底部排出，也可用一套二次干式收集器，从废气中分离出粉末。烟道气中 HCl、HF 及 HBr 的去除率超过 99%，SO_2 的去除率超过 95%。在吸收剂用量很低的条件下，能使烟气中 HCl 的含量低到 35mg/m³，SO_2 的含量低到 100mg/m³。

至 1986 年 9 月，两套回转窑装置已共运转了 100kh，未发生过严重故障。

参考文献

[1] 吴学周等编著，《中国大百科全书·环境科学》，133 页，中国大百科全书出版社，北京，1983 年。

[2] Peacy, J., *Pollute Engineering*, **16** (4), 35～42 (1984).

[3] *Chem. Week*, **133** (14), 92～95 (1983).

[4] *Pollution*, **16** (6), 3 (1986).

[5] 高本宏明，環境研究，(56)，98～106 (1985).

[6] 石青，环境科学情报，(1)，27 (1985)。

[7] 田加禾，世界环境，(2)，45 (1985)。

[8] Bunner, C. R., "Hazardous Air Emissions from Incineration", p. 15, Chapman & Hall Ltd., London, 1985.

[9] 同 [7]，33。

[10] "International Symposium on Solid Waste Management for Developing Countries", West Berlin, 1983.

[11] US 3848548 (1974), Bolejack, J. W..

[12] Kristenser, A., in "3rd International Symposium on Operating European Centralized Hazardous (Chemical) Waste Management Facilities", Odense, Demark, 1986.

[13] Vogel, A., Martin, J., *Chem. Eng.*, **90** (18), 143～145 (1983).

[14] 杨海真译，《联邦德国环境保护技术论文集》，169～177 页，中国国家环保局，联邦德国机械制造协会，北京，1987 年。

[15] 同 [14]，197～202 页。

feishi

沸　石　Zeolites

见分子筛。

Fei-Tuohecheng

费-托合成　Fischer-Tropsch Process

见合成气化学。

fensan he fensantixi

分散和分散体系　Dispersion and Disperse Systems

马季铭　北京大学化学系

1. **分散体系**…… 481
2. **分散技术**…… 482
2.1. 分散的基本方式…… 482
2.2. 分散设备…… 482
2.2.1. 低切速设备…… 482
2.2.2. 高切速设备…… 482
2.2.3. 球磨设备…… 483
2.2.4. 辊式研磨机…… 483
3. **溶胶与悬浮液**…… 483
3.1. 固体在液体中的分散…… 483
3.1.1. 润湿…… 483
3.1.2. 团聚体的破碎…… 484
3.2. 固液分散体的稳定…… 484
3.2.1. 静电稳定作用…… 484
3.2.2. 空间稳定作用…… 486
3.3. 固液分散体的絮凝…… 486
4. **乳化与破乳**…… 487
4.1. 乳状液的形成…… 487
4.2. 乳化剂与 HLB …… 487
4.3. 破乳…… 488
5. **气溶胶**…… 488
5.1. 气溶胶的特性…… 488
5.2. 粉末…… 489
5.3. 气溶胶的形成与破坏…… 490
6. **凝胶**…… 491
6.1. 胶凝作用…… 491
6.2. 凝胶的性质…… 491
6.2.1. 膨胀作用…… 491
6.2.2. 扩散与化学反应…… 492
参考文献…… 492
基本参考文献…… 492

1. 分散体系

一种或几种物质分散在另一种物质中，就构成分散体系。例如，水滴分散在空气中形成的云雾，颜料分散在油中形成的油漆或油墨，都属于分散体系。分散体系中被分散的物质叫作分散相，另一种物质则叫作分散介质。分散相质点通常是许多分子的聚集体。如果分散相的质点大小在100nm以上，到了肉眼或显微镜下可见的地步，则称为粗分散体系。倘若质点大小处在1nm至100nm之间，则称为胶态分散体系，简称胶体。

分散体系可以按照分散相与分散介质的聚集态来分类，分类后的有关名称与实例列于表1中。表中所列的体系实例充分说明了分散体系涉及范围之广。根据分散相质点与介质之间的亲合性，还可以将分散体系分成憎液的或亲液的；如果介质为水，则分别称为憎水的与亲水的分散体系。憎液意味着分散相质点与介质间无亲合性，例如一种不溶性的粉末，它不能在溶剂中自发分散形成稳定的分散体系。亲液胶体主要是指高分子溶液或表面活性剂的胶束溶液，它们是能够自发形成的热力学稳定体系。应该指出，高分子溶液并非多相体系，而是真溶液，但其中的高聚物分子的尺寸处在胶体的范围，许多性质与胶体相似，故称之为亲液胶体。

分散体系的一个重要特点是分散相质点与介质间有很大的相界面。胶态分散体系的这一特点尤为突出。以直径为10nm的球形质点为例，当质点总体积为$1cm^3$时，其面积高达$600m^2$，这是一个相当可观的数目。界面上的分子的处境与内部的不同，其能量也不同，故有界面能存在。对于大块相之间的界面，界面上的分子只占很少数，它们对体系总能量的贡献可以忽略。但是对于分散体系，特别是胶态分散体系，界面能的作用相当突出。上例中表面分子的数目已经达到分子总数的近十分之一。分散体系的许多特性和应用，例如吸附与催化、染

色、浮选等都与它的高度发展的界面有关。同时，分散相质点的小尺寸使分散体系在如流变性质、光学性质、稳定性等方面具有许多独特的性质并在有关的实际中得到应用。

表1　按分散相和分散介质的聚集态对分散体系的分类

分散相	分散介质	体系名称与实例
液	气	气溶胶，如雾
固	气	气溶胶，如烟、尘
气	液	泡沫，如灭火泡沫
液	液	乳状液，如牛奶
固	液	溶胶、悬浮液与凝胶，如油漆、泥浆
气	固	固体泡沫，如泡沫塑料
液	固	珍珠及某些宝石
固	固	合金、有色玻璃

2. 分散技术

2.1. 分散的基本方式

分散指的是将分散相以小质点的形式均匀地分布于分散介质之中的过程。工业生产中最常见的是固体或液体在另一种液体介质中的分散。分散过程不能自发发生，必须施以某种形式的外功，以克服分散相分子间的吸引作用。

分散的基本方式有以下四种：撞击、剪切、拉伸及空化作用。撞击式分散是将欲磨物料以射流方式高速喷射到一个静止的表面上，或是在一个相对静止的欲磨物料中快速旋转一个转子。采用这种分散方式的一种典型的分散设备是动力分散磨。它的高速转动的转子上有许多径向分布的狭缝或孔，流出的物料以高速撞击在定子表面上，从而达到粉碎物料的目的。在撞击式分散中，物料的粘度增加会降低它沿狭缝流出的速度，从而减弱撞击力与分散效果。因此，撞击式分散更适合于低粘度体系。剪切式分散则是利用液体介质以层流形式流动时产生的剪切力，将固体质点的团聚体或大的液珠分散成小质点。它对高粘度体系更为适用。由于撞击与剪切作用的分散效果对介质粘度的依赖性相反，而在许多实际设备中两种分散方式往往同时起作用，所以应选择在合适的粘度下操作以达到最佳分散效果。

在压力下将欲磨物料与介质的混合物自孔道中挤出，可以达到混合与分散物料的目的。以这种拉伸作用来进行分散，常用于在高聚物熔体中填加填料或颜料。另一种常用的分散方式是利用超声波的空化作用。频率高于20000Hz的超声波在介质中产生相同频率的疏密交替，介质中的气泡急速膨胀与破裂，形成强烈的压力波动，从而对分散相产生很大的撕碎力。压力波动的幅度取决于气泡的最大半径 r_m 与膨胀前半径 r_0 之比。r_0 则与表面张力有关。介质的表面张力越高，空化作用越强。增加液体介质的粘度或密度会降低气泡的膨胀速度，从而减弱空化作用的强度与分散效果。

分散时通常要加入分散剂，例如表面活性剂，它们能大大降低分散相与介质之间的界面张力。除了改善液体介质对分散质点的润湿性以及增加分散后体系的稳定性之外，分散剂的更重要的作用是减小了产生新界面时所需的能量，从而使分散过程变得快而容易。

2.2. 分散设备

2.2.1. 低切速设备

此种设备在高粘度或高固相浓度下进行慢速混合。物料配制成在设备能承受的范围内对搅拌叶片有最大的阻力，以使叶片在低速转动时也能产生很高的剪切应力。叶片与器壁的间隙很小，以保证物料彻底混合，并且在间隙处产生附加的剪切作用。此种设备的典型代表是搅拌机、槽式拌合机、行星式混合器、曲拐式搅拌机等。

2.2.2. 高切速设备

此种设备使用高速旋转的叶轮，小心地控制分散介质的流变性质或利用隔板以产生高的剪切速度，将固体质点的聚集体或大的液珠分散。高切速设备的一个典型代表是胶体磨（见图1）。它的转子1与定子3之间的间隙很窄，约在0.05mm左右。转子以高速（~10000r/min）转动。欲磨的物料由管5进入，在狭缝中受到强烈的剪切应力后由管6排出。间隙越窄、转子速度越高，产生的剪切强度则越大，分散效果也越好。就固体在液体中的分散而言，胶体磨在各类分散设备中能达到最高的分散度。但是由于小质点有强烈的聚集倾向，分散后的最小质点一般在1μm左右，仍是粗分散体系。

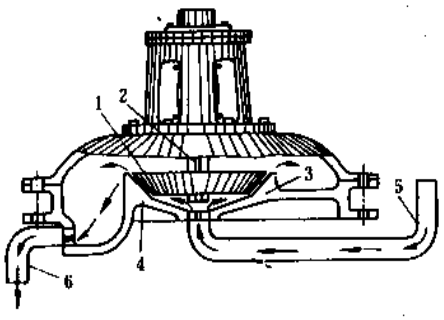


图1　胶体磨示意图

1—转子；2—转轴；3—定子；4—研磨面；5—进料管；6—出料管

2.2.3. 球磨设备

包括所有利用自由运动的磨料向分散体系传递能量从而达到分散目的的设备，不管磨料的大小、形状或运动方式如何。最常用的球磨设备有球磨机、砂磨机等。图2为球磨机的示意图。其主体为一旋转的金属筒，其中与物料一起装入大小不等的金属或陶瓷球（磨料）。在圆筒慢速旋转时，球在离心力作用下随器壁升至某一高度，然后脱离器壁落下，与下面的球相碰，从而对两球之间的分散相质点起撞击分散作用。当球在球磨机内滚动时也同样对分散相质点起研磨作用。为达到最好的分散效果，球磨机中球的体积应占总体积的30～40%。若球太多，它们下落的高度变低；若球太少，则撞击机会减少，这都使研磨效果变差。球磨机中物料的量一般在20%左右。应小心选择球磨机的转速，使球主要以泻落的方式在球磨机内运动。若转速太高，球可能随器壁转动而不下落；若转速太低，则可能不随器壁上升，这都达不到好的分散效果。球磨机的主要优点是体系密闭，特别适用于挥发性分散介质的情形。但在球磨过程中球会有相当程度的磨蚀，从而玷污所得的分散体。

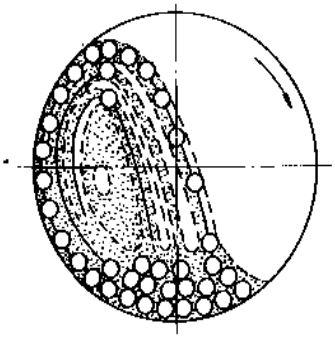


图2　球磨机示意图

2.2.4. 辊式研磨机

使用一个或多个辊筒，物料在压力下充入间隙可调的辊筒之间或辊筒与刀片之间，借助不同速度的辊筒之间产生的高剪切应力将物料磨细。此类设备的代表有单辊磨、双辊磨与三辊或多辊磨，主要用于油漆与油墨制造，橡胶和塑料加工等。

3. 溶胶与悬浮液

固体分散于液体中构成的分散体系，是最常见的一种分散体系。若固体质点的尺寸在胶体的范围内（小于100nm），称为溶胶（sol），大于此值的则称为悬浮液（suspension）。

3.1. 固体在液体中的分散

许多重要的工业操作，例如油漆与油墨的制造，钻井泥浆的配制等，都涉及将固体粉末均匀地分散在液体中这一过程。通常，此过程可以分为三个阶段：

润湿——粉末的固/气界面为固/液界面所取代，实现固体表面与液体介质的直接接触；

解聚或破碎——通过机械作用使质点的聚集体或团聚体破碎，粉末与介质彻底混合，达到所要求的分散度；

稳定——防止已分散的质点发生絮凝，以获得稳定的分散体。

分散过程的这三个步骤几乎可以同时发生，但其作用原理各不相同，所以分别叙述之。应该指出，在实际应用中上述三个阶段不一定都进行完全。例如，许多实用的浓分散体系中保留着部分絮凝结构，以利于长期贮存后的重新分散，油漆即是一个典型的例子。

3.1.1. 润　湿

设想粉末质点为立方体，质点浸没于液体中并完全为液体润湿的过程可以分解为图3所示的几个阶段。

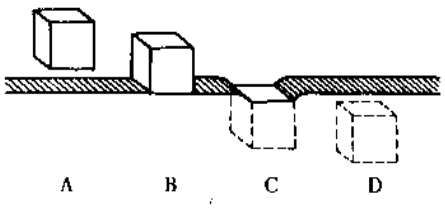


图3　粉末为液体润湿的几个阶段

各阶段的界面自由能变化为：

A至B，沾湿过程

$$W_A = \gamma^{SL} - (\gamma^{SV} + \gamma^{LV}) = -\gamma^{LV}(\cos\theta + 1) \quad (1)$$

B至C，浸湿过程

$$W_w = 4(\gamma^{SL} - \gamma^{SV}) = -4\gamma^{LV}\cos\theta \quad (2)$$

C至D，铺展过程

$$W_s = (\gamma^{SL} + \gamma^{LV}) - \gamma^{SV} = -\gamma^{LV}(\cos\theta - 1) \quad (3)$$

式中　γ^{SL}——固/液界面自由能，J/m²；

γ^{SV}——固/气界面自由能，J/m²；

γ^{LV}——液/气界面自由能；J/m²；

θ——液体在固体上的接触角。

A至D的总能量变化为

$$W_T = W_A + W_W + W_S$$
$$= 6(\gamma^{SL} - \gamma^{SV})$$
$$= -6\gamma^{LV}\cos\theta \quad (4)$$

因此，若要粉末的润湿过程自动发生（$W_T<0$），θ必须小于90°。但是，因为C至D的铺展阶段要求接触角为0才能自动发生，所以在粉末的润湿操作中常加入表面活性剂，以确保接触角接近于0。

由于粉末质点常形成团聚体，粉末的润湿过程还涉及液体向团聚体孔隙内的渗透。孔隙内通常充满空气。一旦液体进入，孔内的压力就将增大，阻碍液体进一步渗入。在孔隙内充满空气的情形下，只有$\theta=0$时才能被液体完全润湿[1]。

另一个重要问题是润湿的速度，特别是液体渗入团聚体孔隙内的速度。液体进入半径为r的水平毛细管内的速度由Washburn公式[2]决定：

$$l^2 = \frac{rt\gamma^{LV}\cos\theta}{2\eta} \quad (5)$$

式中　l——时间t时液体进入孔内的深度；

η——液体的粘度，N·s/m²。

对于固体质点的堆积体，半径r可用一常数K代替，它包括了孔隙平均大小及曲折程度这两个因素。为了实现液体的快速渗透，应选择使$\gamma^{LV}\cdot\cos\theta$的值高、$\eta$值低，同时K值应尽量大，即粉末为质点的松散堆积体。

3.1.2. 团聚体的破碎

粉末的初级质点通常很小，但干燥状态的粉末质点常以其表面互相连接，形成聚集体。聚集体的表面积比组成它的初级质点表面积之和小得多。初级质点又可以与聚集体以边或角相连，组成所谓团聚体。团聚体的表面积与其组成体的表面积之和没有明显差别。

在施加机械作用之前的润湿阶段，粉末的解聚程度取决于质点间的共聚力。当固体粉末加到液体介质的表面上时，液体开始渗入其下表面。液体渗入到一定程度，团聚体的表观密度超过了介质的密度，于是脱离粉末的大块相而下沉，气体以气泡形式逸出，同时团聚体外围的质点脱离，直至整个团聚体分散开。此时团聚体内的大部分空气已被液体顶替走，固体表面基本上为液体所润湿，虽然在某些结合较强的团聚体的中心仍可能保留着部分质点/空气界面。

一旦粉末已被润湿，则需要借助机械作用使其进一步分散。各种分散设备的原理如2.中所述。显然，使团聚体破碎所需的能量比分散开聚集体的要小。

加入表面活性剂对于润湿和解聚都有显著的促进作用，因为它减小了产生新界面所需之功并且增加了润湿与解聚速度。另一方面，聚集体表面上通常存在着固有的缺陷，在粉碎过程中还会产生新的表面缺陷。表面活性剂分子会吸附在表面缺陷处，通过减小界面能促进裂隙的发展，使聚集体的破碎强度大大降低，甚至有可能发生自发分散[3]。

3.2. 固液分散体的稳定

分散在液体中的固体质点因为布朗运动而频繁相遇，有重新形成团聚体的倾向。如何使固液分散体保持分散状态而不絮凝，具有重要的实用意义。关于憎液分散体系的稳定性，现代的理论认为主要是由于质点周围双电层的静电排斥作用与大分子吸附层的空间稳定作用。

3.2.1. 静电稳定作用

分散体系，特别是水基分散体系，其质点常因选择性吸附离子、表面基团解离等原因而带电。带电的质点与其周围的溶液中的等量反离子构成所谓双电层。在固体质点表面附近反离子的数目较多，随着离开固体表面距离的增加而减少，呈扩散式分布。质点带电是许多分散体系，特别是水基分散体系赖以稳定的主要原因。靠静电稳定的分散体系对电解质十分敏感，介质中电解质浓度高至一定程度时质点聚结而下沉，即发生聚沉(coagulation)现象。使胶体发生聚沉时所需的电解质的最低浓度，称为该电解质的聚沉值。实验中发现，起聚沉作用的主要是电解质中与质点表面电荷符号相反的离子，即反离子。反离子的价数越高，聚沉能力越强。一价反离子的聚沉值通常为50～150m mol/dm³，二价的为0.5～2m mol/dm³，三价的约在0.01～0.1m mol/dm³之间，聚沉值大致与离子价数的六次方成反比，这称为SchulzeHardy规则[4,5]。

本世纪40年代，前苏联学者Дерягин与Ландау[6]和荷兰学者Verwey与Overbeek[7]各自独立地解决了憎液胶体稳定性的定量处理问题，其结果即是著名的DLVO理论。该理论的出发点是：分散相质点间因范德华吸引而趋于聚结，而在质点相互靠近时又因其双电层的重叠而产生排斥作用。胶体的稳定性就取决于范德华吸引能与双电层排斥能的相对大小。

(1) 质点间的范德华吸引能　分散相质点可以看作是大量分子的集合体。Hamaker[8]假设质点间的范德华相互作用等于组成它们的各分子对之间的相互作用的加和，对于两个彼此平行的平板质点，得出单位面积上的范德华相互作用能为

$$V_A = -\frac{A}{12\pi}\left[\frac{1}{D^2} + \frac{1}{(D+2\delta)^2} - \frac{2}{(D+\delta)^2}\right] \quad (6)$$

式中　D——质点间距离，m；

δ——质点厚度，m；

A——Hamaker 常数，与组成质点的分子间范德华相互作用参数有关，是物质的特征参数，J。

式(6)等号右方的负号表示范德华相互作用能为吸引能。

对于两个半径为 a 的球形质点，它们的范德华相互作用能为

$$V_A=-\frac{A}{12}\left[\frac{4a^2}{H^2+4aH}+\frac{4a^2}{(H+2a)^2}+2\ln\frac{H^2+4aH}{(H+2a)^2}\right] \quad (7)$$

式中　H——两球之间的最短距离。

式(6)与式(7)表示的是两质点在真空中的范德华吸引能。对于分散在某种介质中的质点，上述两式中的 A 应该用有效 Hamaker 常数代替。对于同一物质的两个质点，

$$A_{131}\doteq(A_{11}^{1/2}-A_{33}^{1/2})^2 \quad (8)$$

A_{131}即是质点 1 在介质 3 中的有效 Hamaker 常数，A_{11}与A_{33}分别是质点与介质本身的 Hamaker 常数。此式表明，同一物质的质点间的范德华作用永远是相互吸引，介质的存在使此吸引作用减弱。介质的性质与质点的越接近，质点间的相互吸引变得越弱。

(2) 双电层的排斥作用　带电的质点和双电层中的反离子作为整体是电中性的。因此，只要彼此的双电层尚未重叠，两个带电质点之间并不存在静电排斥作用。但当两质点接近到其双电层发生重叠时，重叠区内的离子浓度明显增加，过剩离子的渗透压力转化为质点之间的排斥力。根据 DLVO 理论，倘若两个双电层的交联程度不是很高，两平板质点的双电层在单位面积上的排斥能为

$$V_R=\frac{64nkT}{\kappa}\gamma_0^2\exp(-\kappa D) \quad (9)$$

式中　n——单位体积溶液中的离子数，$1/m^3$；

k——Boltzmann 常数，$1.38\times10^{-23}J/K$；

T——热力学温度，K；

κ——双电层厚度的倒数，$\kappa=\left(\frac{2nZ^2e^2}{\varepsilon_0\varepsilon kT}\right)^{1/2}$，$1/m$；

Z——离子价数；

e——电子电荷，$1.602\times10^{-19}C$；

ε_0——真空的绝对介电常数，$8.854\times10^{-12}C^2/J\cdot m$；

ε——介质的相对介电常数；

γ_0——$\gamma_0=\frac{\exp(Ze\psi_0/2kT)-1}{\exp(Ze\psi_0/2kT)+1}$；

ψ_0——质点的表面电势，V。

对于球形粒子，情形要复杂得多，目前只对几种特近情形求得近似的分析解。例如，在 $\kappa a\gg1$（a 为粒子半径）和相互作用很弱（$\kappa H>1$）的情形，

$$V_R=\frac{64\pi kT}{\kappa^2}a\gamma_0^2\exp(-\kappa H) \quad (10)$$

式中　H——两球形质点间的最近距离。

(3) 质点间的总相互作用能　质点间的总相互作用能 $V_T=V_A+V_R$。以 V_T 对质点间的距离作图，即得总势能曲线。由式(6)、(7)、(9)与(10)不难看出，V_R 随质点间距离减小而近似地趋于定值，但 V_A 的绝对值却无限增大，因此在质点间距离很小时，V_T 必为负值。但当距离极小（~5Å）时，由于电子云的重叠而产生的 Born 排斥能，V_T 又急剧上升为正值。当两质点间距离很大时，因为 V_R 的降低较 V_A 更快，故 V_T 也为负值。但在中等的质点间距离，V_R 有可能超过 V_A，从而在 V_T~距离曲线上出现峰值，其一般形状如图 4 所示。在距离很大与很小时各有一势能极小值出现，分别称为第一与第二极小值。在中等距离，则可能出现势垒。如果势垒足够高，则可以阻止质点相互接近和聚沉。势垒的高度取决于 V_R 与 V_A 的相对大小。无论是平板质点或球形质点，V_R 皆随 κ 与 ψ_0 而变。在表面电势 ψ_0 固定的情形下，增大电解质浓度或反离子价数，则 κ 增加，质点之间的排斥作用减弱，ϕ_A 则相对变大，势垒变小。电解质浓度增至某一数值，整个势能曲线会降至横轴以下，质点间在任何距离上都是吸引占优势，于是发生聚沉。其情形如图 5 所示。降低 κ 值，则胶体的稳定性增加。表面电势的影响也类似，这些都与实验规律相一致。

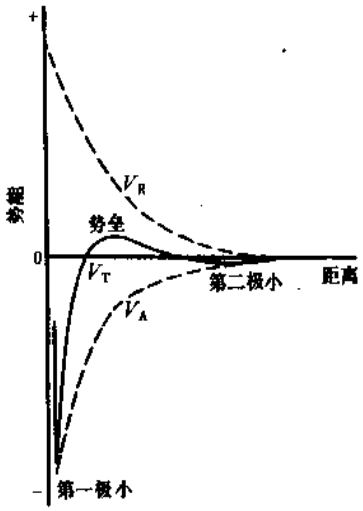


图 4　质点间势能曲线的一般形状

第二极小值的深度通常很浅。但是，V_R 与 V_A 的大小都近似地与质点大小成正比，所以某些粗分散体系，例如乳状液，其 V_T~距离曲线的第二极小可能相当深，足以使质点束缚在此位置处，发生絮凝。絮凝结构通常强度较弱，容易在摇动或遭受切变时重新分散。

DLVO理论的适用性已为稀溶胶的大量实验结果所证实，但用于浓分散体系时尚有不少问题。对于非水体系，DLVO理论的应用则受到很大的限制。

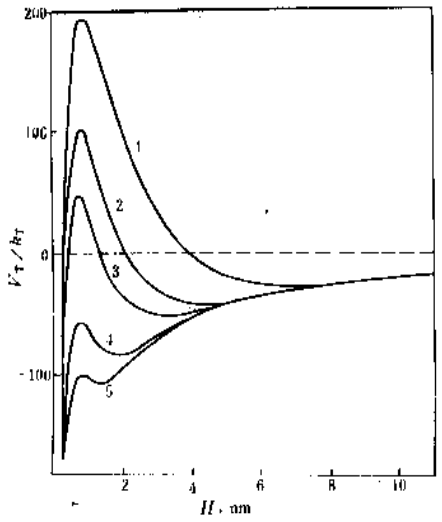


图5　球形大质点的势能曲线

质点半径1.62μm，$A\approx7\times10^{-21}$J；$\psi_0=25$mV，298K

电解质的浓度：1—0.05mol/dm^{-3}；2—0.1mol/dm^{-3}；3—0.15mol/dm^{-3}；4—0.3mol/dm^{-3}；5—0.4mol/dm^{-3}

3.2.2. 空间稳定作用

在溶胶或悬浮液中加入一定量的高分子化合物常常能显著提高它们的聚结稳定性，这种现象称为高分子的保护作用，或空间稳定作用（steric stabilization）。人类利用高分子化合物来稳定胶体已有长久的历史。例如，制造墨汁时就是利用动物胶使炭黑粒子稳定地悬浮在水中。产生稳定作用的原因是高分子化合物吸附在质点的表面上，形成了一定厚度的高分子吸附层，当质点相互接近时，吸附层的交联会产生排斥力，阻止质点的接近与聚结，从而使胶体的稳定性增加。

最有效的高分子稳定剂是高分子长链由亲质点部分与亲溶剂部分构成的接枝或嵌段共聚物。高分子化合物的分子量越高，越易形成较厚的保护层，其稳定效果也较好。高分子稳定剂的用量应足以在质点表面上形成饱和的吸附层。倘若浓度过低，则不但不能起保护作用，而且会使溶胶的稳定性降低，即发生敏化作用，甚至有可能导致胶体絮凝。分散介质（溶剂）的优劣对高分子的稳定作用有重要的影响。在良溶剂中，高分子链段伸展，吸附层厚，稳定效果好。在不良溶剂中，高分子的稳定作用变差。若在介质中逐渐加入非溶剂，往往在介质转变为高分子（或共聚物的亲溶剂部分）的θ溶剂时，分散相质点也开始絮凝。对于一种溶剂而言，改变温度相当于改变它对高分子化合物的溶解性能。用高分子化合物稳定的分散体系，其稳定性常随温度而变，且其絮凝温度往往与高分子化合物-溶剂体系的θ温度基本一致[9]。

关于空间稳定作用的机构，现今的理论[10]认为，质点表面上的吸附层可以互相穿透，质点相互接近时发生的吸附层的交联，可以看作是两个一定浓度的高分子溶液的混合，其中涉及高分子链段之间及高分子链段与溶剂之间相互作用能的变化。从高分子溶液理论及统计热力学出发，可以分别计算此过程的熵变与焓变，从而得出吸附层交联时自由能变化的符号与大小。在良溶剂中，自由能变化为正值，吸附层的交联产生排斥作用。当质点接近至其距离小于单个吸附层的厚度时，吸附层中高分子的构型因另一质点的存在而受到限制。构型熵的减少造成体系的自由能增加，从而进一步增强了质点间的排斥力。

与静电稳定作用相比，空间稳定作用受电解质浓度的影响很小，因此可用于高盐含量的分散体系的稳定。它在水体系及非水体系中均可起作用，而且能稳定很浓的分散体系，这些都是空间稳定作用的优点。

3.3. 固液分散体的絮凝

在许多场合，例如在污水处理工艺中，需要将固液分散体中的固体与液相分离，使用化学试剂是实现这一目的的有效手段之一。常用的化学试剂有无机电解质与高分子化合物。无机电解质主要是通过电性中和与压缩双电层使质点聚结沉降。通常称这一过程为聚沉（coagulation）。常用的无机盐聚沉剂多为铝或铁盐，例如硫酸铝、明矾、铝酸钠、硫酸铁、氯化铁等。它们的高价阳离子在水中部分水解，生成由羟基或桥氧基联结的带正电的二聚体、三聚体或多聚体。这些水解产物在很多种固体表面上表现出强烈的特性吸附。水基悬浮液中的质点表面大多荷负电，上述带正电的水解产物的吸附有效地减小了质点的表面电荷并造成絮凝。

高分子对分散相质点的聚结作用则比较复杂。某些高分子电解质在溶液中所带的电荷与质点的表面电荷符号相反，它们通过在质点表面上的强烈吸附中和了质点赖以稳定的表面电荷，从而导致质点聚结。但是许多不带电的甚至所带电荷与质点表面电荷符号相同的高分子电解质也可以使分散相质点聚结，这是由于高分子化合物的长链能同时吸附在两个或更多的质点上，将固体质点聚结在一起而沉降。这一过程通常称为絮凝（flocculation）。因为高分子化合物在质点间起着搭桥的作用，所以称为桥联作用[11]。高分子絮凝剂的应用比无机聚沉剂更广，因为絮凝作用具有迅速、彻底、沉淀疏松、过滤快、絮凝剂用量少（一般为无机聚沉剂的$\frac{1}{200}$到$\frac{1}{30}$）等优点，对于颗粒较大的悬浮体尤其有效，在合适的条件下还可以进行选择性絮凝，这对于污水处理、钻井泥浆、选矿

以及化工生产过程中的沉淀、过滤、洗涤等操作都有重要意义。

高分子化合物的絮凝作用有以下特点：

(1) 起絮凝作用的高分子化合物一般是链状结构的高分子，特别是高分子电解质。

(2) 絮凝剂的加入量有一最佳值，过量时絮凝效果下降，若超出很多则反而起保护作用。最佳絮凝区大约相当于质点表面的一半为吸附的高分子化合物所覆盖。

(3) 一般说来，分子量越高的絮凝剂的絮凝效率较高，但过高的分子量会削弱桥联作用使絮凝效果变差。通常絮凝剂的分子量在10^6左右。

(4) 有良好絮凝作用的高分子化合物至少应具有能吸附于固体表面的基团，同时该基团还应亲水。常见的基团有—COONa、 $CONH_2$、—OH、 SO_3Na 等。

最常用的高分子絮凝剂是聚丙烯酰胺及其部分水解产物，因为聚丙烯酰胺容易得到很高分子量（直至2×10^7）的产品。将丙烯酰胺与阳离子单体，例如与二甲基氨乙基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚，然后季铵盐化，可得到阳离子型的聚丙烯酰胺。其它常用的高分子絮凝剂包括聚苯乙烯磺酸钠（阴离子型）、聚乙烯胺、聚二烯丙基二甲基铵盐酸盐、聚（2-乙烯基咪唑啉）（以上阳离子型）、聚乙烯醇、聚乙二醇（非离子型）。

4. 乳化与破乳

4.1. 乳状液的形成

乳状液是一种或多种液体以液珠的形式分散在另一种与其不相溶的液体中所构成的分散体系。分散的液珠一般大于0.1μm，称为内相（分散相），另一相称为外相（分散介质）。

通常的乳状液总有一相是水（或水溶液），简称“水”相。另一相是与水不溶的有机液体，简称“油”相。外相为水，内相为油的乳状液，称为水包油型乳状液，用O/W表示。例如，牛奶是奶油分散在水中的O/W型乳状液。外相为油，内相为水的乳状液，称为油包水型乳状液，用W/O表示。例如，原油通常其中含有许多小水滴，是水分散在油中的W/O型乳状液。在有的乳状液中，作为内相的液珠里还分布着许多由外相物质构成的更小的液珠，这称为多重乳状液。

只用油和水不能得到稳定的乳状液，必须要有第三种物质存在起稳定作用，此即乳化剂。乳状液的类型主要由乳化剂的性质决定。最重要的一类乳化剂是表面活性剂，它的亲水亲油性质（见4.2.“乳化剂与HLB”）决定了所形成的乳状液的类型。亲水的乳化剂形成O/W型乳状液，而比较亲油的乳化剂则形成W/O型乳状液[11]。除表面活性剂外，许多天然的或合成的大分子能在油水界面上形成相当牢固的界面膜，也是很好的乳化剂。某些固体粉末也因同样的道理可以起乳化作用，这时能润湿固体粉末的液体构成乳状液的外相。

O/W型和W/O型乳状液在外观上并无多大区别，但可以用以下方法加以鉴别：

(1) 稀释法　乳状液能与其外相液体迅速混合。取一水滴或油滴与一滴乳状液相接触，能迅速与乳状液相混合者即是外相。

(2) 染色法　选择一种只溶于油相而不溶于水相的染料，取少量加到乳状液中摇荡之。若整个乳状液皆被染色，则油相是外相；若只是液珠呈染料之色，油便是内相。这在显微镜下更易判断。同理，也可采用水溶性染料。

(3) 电导法　油相多为不良导体，而以水为外相的O/W型乳状液却有相当好的导电性能，故测定乳状液的电导率可以判断何者为外相。

乳状液是相界面很大的多相体系，小液珠有自发并结以降低体系总界面自由能的倾向。显然，油/水界面张力的降低有助于乳状液的形成与稳定。例如，石蜡油与水的界面张力为41mN/m，二者不能形成稳定的乳状液。加入油酸钠（1×10^{-3}mol/dm^3），界面张力降至7.2mN/m，乳状液变得很稳定。若再加入适量的NaCl，油/水界面张力降至不到0.01mN/m，这时乳状液极其稳定。倘若以橄榄油代替石蜡油，油/水界面张力可降至2×10^{-3}mN/m以下，以致发生自发乳化。这些事实说明界面张力的降低在形成稳定乳状液中的重要作用。影响乳状液稳定性的另一重要因素是油水界面膜的性质。乳状液中的液滴频繁地相互碰撞，如果在碰撞过程中界面膜破裂，液珠将发生并结。这一过程持续下去，最终将导致乳状液的破坏。因为液珠的并结以界面膜的破裂为前提，所以界面膜的机械强度是决定乳状液稳定性的主要因素。当乳化剂浓度较低时，界面上吸附的乳化剂分子较少，界面膜的强度差；乳化剂浓度增高至一定程度后，界面上形成由紧密排列的吸附分子组成的界面膜，其强度大大增加，乳状液也得以稳定。大量实验事实说明，要有足够量的乳化剂才能有良好的乳化效果，而且，直链结构的乳化剂的稳定作用一般都优于支链结构的乳化剂，这都说明了高强度界面膜对于稳定乳状液的重要作用。若在表面活性剂中加入少量脂肪醇、脂肪酸、脂肪胺等极性有机物，生成的乳状液的稳定性可大大提高。产生这种现象的原因是表面活性分子与这些极性有机物在油水界面形成了排列更紧密的混合膜，其强度更高，油/水界面的界面张力也进一步降低。

4.2. 乳化剂与HLB

乳化剂一般可分为合成表面活性剂、天然产物与固体粉末三大类。

合成表面活性剂是最重要的一类乳化剂，包括阴离

子型、阳离子型、非离子型及两性表面活性剂。其中，阴离子型表面活性剂应用最广，非离子型表面活性剂则近年来发展很快，因其具有不怕硬水，也不大受介质pH限制的优点。阳离子型表面活性剂作为乳化剂用得不多，但它可以兼作高效消毒剂。

天然产物乳化剂包括磷脂类（如卵磷脂）、甾类（如羊毛脂）、动植物胶（如明胶、阿拉伯胶）和海藻胶等。一般说来，它们的表面活性不大，但可以形成牢固的吸附膜，或是增加外相粘度以阻止乳状液分层，因此常用作辅助乳化剂与其它乳化剂配合使用。这类化合物的缺点是容易水解，对pH敏感，也易为细菌和微生物所分解。

固体粉末中，粘土（主要是蒙脱土）、二氧化硅、金属氢氧化物等粉末是O/W型乳化剂；石墨、炭黑等是W/O型乳化剂。一般情形下，用固体粉末稳定的乳状液的粒子较粗，但可以相当稳定。

如何为指定的油-水体系选择理想的乳化剂是乳状液制备的中心问题，HLB体系可以帮助我们进行这种选择。

合成的乳化剂分子都是两亲分子，含有亲水基团与亲油基团。各种乳化剂分子中的亲水与亲油基团的大小及强度均不同。Griffin[12]在大量实验的基础上提出，各种表面活性剂的亲水亲油性质可以用HLB值定量表示。HLB是Hydrophile Lipophile Balance的缩写，即亲水亲油平衡。HLB值低，表示表面活性剂分子的亲油性强；HLB值高，则亲水性强。各种表面活性剂的HLB值在1～40的范围内变动；HLB值小于10的乳化剂是亲油的，大于10则是亲水的。各种常用乳化剂的HLB值可见有关文献及手册[13,14]。

HLB体系的方便之处在于其加和性。当两种或更多的乳化剂混合时，混合乳化剂的HLB为其各组分的重均值。例如Tween80（HLB=15）与Span80（HLB=4.3）按7∶3的比例混合，其混合物的HLB值为11.8。利用HLB值的加和性，将HLB值不同的两种乳化剂按各种比例混合，可以使乳化剂的HLB值在很大的范围内变动。

对于指定的油-水体系，存在一个最佳的HLB值，乳化剂的HLB为此值时乳化效果最好。此最佳HLB值可按下述步骤确定之：选择一对HLB相差较大的乳化剂，按不同比例配制成具有不同HLB值的混合乳化剂，用它们制备一系列乳状液，找出乳化效果最好的一份混合乳化剂，其HLB值便是乳化该油-水体系的最佳HLB值（见图6）。此数值虽然是由一对乳化剂评价得出的，但它是该油-水体系的特性，适用于其它所有各对乳化剂。为求得效果最好的一对乳化剂，可以改变乳化剂的种类，但仍维持在此最佳HLB值进行试验，直到找到效果最好的一对。因此，利用HLB体系能够大大简化选择乳化剂的手续。

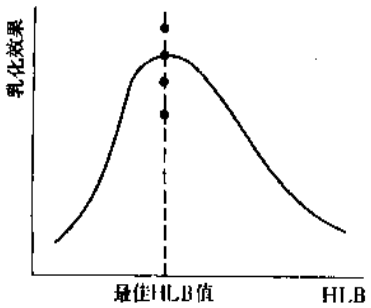


图6 最佳HLB的选择

4.3. 破 乳

在工业生产中常需要将乳状液破坏，以达到油水分离的目的，这就是所谓破乳。原油脱水、污水中去除油珠以及自牛奶中提取奶油等都是破乳过程。

破乳可以用物理方法实现。将乳状液加热会使液珠的布朗运动加剧，絮凝速度变快，同时乳化剂在界面上的吸附减小，界面粘度降低，这都会促使液珠之间的聚结，所以常用升温老化的方法加速乳状液的破坏，以便评价乳状液的稳定性。离心或过滤也能使乳状液破坏，例如，用离心法自牛奶中分离奶油。在油田中常用草塔对原油脱水破乳。草塔中填充着干草或木屑，由于它们对油与水的润湿性很不相同，导致原油在通过草塔时油水分离。高压电场破乳也是原油脱水的一种有效手段。在电场作用下水珠排成一行，当电压升至某值时水珠的聚结过程瞬时完成。

另一类破乳方法是化学方法，其原则是破坏吸附在界面上的乳化剂，使其失去乳化能力。例如，将酸加到用碱金属皂稳定的乳状液中，使皂变成没有乳化能力的脂肪酸，乳状液因此而破坏。更常用的是使用破乳剂。破乳剂也是一种表面活性剂，它有相当高的表面活性，因此能将界面上原来存在的乳化剂顶替走，但它不能在界面上紧密排列成牢固的界面膜，从而使乳状液的稳定性大大降低。一种常用的原油破乳剂是聚氧乙烯与聚氧丙烯的嵌段共聚物，商品名称pluronic。事实上在工业生产中的破乳操作很少采用单一的方法，总是几种方法综合使用。以原油破乳为例，往往是加热、电场、破乳剂三者并举，有时还要通过草塔，这样可以将原油中的含水量降至万分之二以下。

5. 气溶胶

5.1. 气溶胶的特性

气溶胶是以气体为分散介质的分散体系。若分散相为液体，称为雾；若分散相为固体，则称为烟或尘。实

际上，烟与尘中的分散相常常是固体与液体的混合物。烟的质点一般是从 10^{-7}～10^{-3}cm，再大的则称为尘。雾的质点较大，通常是从 10^{-5}～10^{-3}cm。

气溶胶通常很不稳定，其主要表现是沉降与聚结。具有很大质点与很小质点的气溶胶尤其不稳定。前者的沉降很快，而后者由于强烈的布朗运动而极易聚结。由于气溶胶的不稳定性，天然的或工业的气溶胶的浓度均很稀。多分散性或质点形状不对称会加速质点间的聚结，质点表面带电则增加其聚结稳定性。蒸气压高的液体形成的气溶胶，其液珠表面容易蒸发而形成围绕质点的气流，可以有效地阻止质点间的聚结，因此通常比较稳定。

气溶胶的一个显著特性是其分散介质的粘滞系数极小，因此表现出特殊的分子动力学性质。对于半径大于 10^{-4}m 的粗分散气溶胶，其质点半径 r 远大于气体分子的平均自由程 $\lambda(\frac{\lambda}{r}\ll 1)$，质点在介质中运动的阻力系数 f 可以用 stokes 公式描述：

$$f=6\pi\eta r \tag{11}$$

式中　η——气体的粘滞系数。

对于高度分散的气溶胶（$r<10^{-8}$m），$\frac{\lambda}{r}\gg 1$，stokes 公式不再成立，此时

$$f=6\pi\eta r^2/\ (0.3502\times 4.5\lambda) \tag{12}$$

对于质点半径在 10^{-6}至 10^{-8}m 范围内的中间情形，则服从 Cunningham 公式[15]

$$f=6\pi\eta r\ (\frac{1}{1+A\lambda/r}) \tag{13}$$

式中系数 A 的值通常近于 1。

气溶胶的上述分子动力学性质与它的过滤效率很有关系。设气溶胶处于半径为 a 的球形空间中，下述两种过程均导致气溶胶的质点浓度下降：

(1) 质点因布朗运动而接触器壁，并附在壁上。气溶胶质点无稳定层，其附着系数一般为 1，即每次撞壁的结果都粘附在壁上。

(2) 气溶胶质点因重力沉降而沉积在容器壁底部。

对于前一过程，离壁最远的点（位于球中央）扩散到器壁所需的时间 τ_d 是

$$\tau_d=\frac{a^2}{2D}=\frac{a^2f}{2kT} \tag{14}$$

式中　D——质点的扩散系数，m^2/s；

f——质点的阻力系数，kg/s；

k——Boltzmann 常数；

T——热力学温度，K。

在后一过程中，质点走过最大沉降距离到达底部所用的时间是

$$\tau_s=\frac{2a}{v}=\frac{2af}{mg} \tag{15}$$

式中　v——质点沉降速度，m/s；

m——质点质量，kg；

g——重力加速度。

对于高度分散的气溶胶质点，$f\propto r^2$，而 $m\propto r^3$，故 $\tau_d\propto r^2$，$\tau_s\propto\frac{1}{r}$。由此可知，对于小质点，扩散比沉降进行的快得多，即气溶胶的破坏主要靠扩散附着于壁上。大质点的情形则相反，破坏的主要途径是沉降。换言之，很大或很小的质点都易于消失，只是消失的机理不同。居于中间大小的质点稳定性较好，存留时间较长。显然，$\tau_s=\tau_d$ 时气溶胶最为稳定。由式 (14) 与 (15) 可知，此类质点的质量应满足

$$m=\frac{4kT}{ag} \tag{16}$$

对气溶胶质点的密度和滤孔大小取合理的估值，可算出这种气溶胶的半径约是 10^{-7}m 量级。换言之，大小在这个数值附近的质点最难滤除。

5.2. 粉　末

粉末可以看作是由聚结的固体质点作为分散相的气溶胶。许多重要的工业操作都涉及粉末的形成与处理。粉末的性质和用途与其质点的大小很有关系，例如，颜料（如钛白粉、氧化铁、立德粉）的涂覆能力及涂层的亮度、填料（如炭黑、锌白、氧化镁）的增强效应，食品中填加粉末（如可可粉、面粉）的可口性都与它们的分散度有关。工业上常见的粉末的质点直径大致如下：

粉末种类	直径，μm
烟灰	
槽法炭黑	0.03～0.09
炉法炭黑	0.10～0.30
灯黑	0.30～0.60
氧化镁	0.2～0.5
钛白粉	0.2～0.7
氧化锌	0.2～0.8
氧化铁	0.3～1.5
硫酸钡	1～3
高岭土	2～20
淀粉	
大米	6～10
玉米	15～25
土豆	100～150

粉末的一个特点是能够流动，例如，风吹动下沙土的迁移和粉体材料的气动输送。粉末的流动表现为三种

方式：(1) 质点在其它质点的表面上滚动；(2) 质点被吹离表面，又回落到表面上，以“跳跃”的方式运动；(3) 质点以气溶胶的状态运动。大质点一般只能滚动，而很细的质点则可能以气溶胶的形式流动。粉末的可倾倒性也是其流动性的一种表现。在倾倒时有的粉末发生“扬尘”现象，而同样分散度的另一些粉末则不发生，这是由于不同粉末的质点间的粘附力不同。粉末中水分含量的增加能有效地减小“扬尘”现象。因此，不能被水润湿的憎水性质点（例如滑石粉）比亲水性质点（如石英、石灰石等）的“扬尘”严重。质地软的塑性材料的粉末比坚硬材料的粉末“扬尘”要少，单分散的粉末因为质点之间接触点数较少，因此比多分散的粉末更易发生“扬尘”现象。

与粉末流动有关的另一现象是粉末的喷雾和流态化。自喷嘴向燃烧炉中喷入煤粉，喷雾施用杀虫粉剂，在流化床中进行化学反应等重要的生产操作都涉及粉末的喷雾与流态化。在流化床中，当气流自下而上地通过容器底部的粉末层时，若气流速度较低，则粉末质点静止不动，气流从质点间的空隙中通过，粉末层厚度保持不变。当气流速度增大，通过颗粒空隙时的实际流速 U_1 稍大于颗粒的自由沉降速度 U_2 时，颗粒开始浮动，粉末层膨胀，空隙率增加。空隙率的增加又使气体的实际流速有所下降。当粉末层的空隙率增加到某一定值时，$U_1=U_2$，颗粒即悬浮在气流之中，形成流化床。流化床中有很多运动着的空穴（俗称气泡），由于气泡的上升、合并、破裂，使粉末粒子在床层中剧烈运动，床层上界面也波动不定，似沸腾的液体，所以又称沸腾床。当气流的流速继续增大时，流化床的上界面消失，粒子分散于气流中并被气流带走，此即粉末的气动输送。

粉末的另一重要性质是对表面的粘附性，粉状杀虫剂即是利用粉末质点对植物表面的粘附。粘附性随质点尺寸的减小而增加，同时还与质点的形状和本性、粘附面的表面性质以及粘附面的塑性等因素有关。接触面的塑性形变会增大接触面积，因此，质地软的质点的粘附性较强。影响粉末粘附的另一因素是粉末的湿度。在粉末质点与粘附表面的接触处形成了水的弯月面，由于表面张力的作用，弯月面将质点拉向粘附表面。水分含量的增加会使粉末质点的粘附性提高。

5.3. 气溶胶的形成与破坏

气溶胶可以通过研磨固体或液体雾化来形成，这称为分散法；或是通过饱和蒸气凝结或化学反应产生，称为凝聚法。分散法形成的气溶胶粒子较粗，且一般为多分散体；凝聚法所得的则较细而均匀。

云雾的形成，磷燃烧时生成 P_2O_5 烟雾，NH_3 与 HCl 反应时生成 NH_4Cl 烟雾，都是凝聚法生成气溶胶的实例。因为凝聚过程涉及新相形成，而质点越小其饱和蒸气压越高，所以自过饱和蒸气形成气溶胶时，过饱和度必须很高，或是有凝聚核心存在。

工业上制备气溶胶时更常采用的是分散法，例如，农药喷雾、喷漆、喷洒香水以及药物的气溶胶制剂等。商品气溶胶制剂由三部分组成：①欲分散的产品；②喷射剂；③压力容器、阀及其它附件。欲分散的产品在容器内可以是溶液、乳状液或粉末。喷射剂可以采用液化的或压缩的气体。液化喷射剂的主要方便是在内容物排光之前气溶胶的压力一直保持恒定。通常是使用烃或含卤烃（例如，含氟烃或含氯烃）。压缩气喷射剂应是无毒、不能燃烧、廉价和不活泼的气体，随着产品的不断喷射，容器内的压力将下降，这可能会造成喷雾速度与特点的变化。如果喷射剂能部分地溶在欲喷射的液体内，则上述情况会有改进。商品气溶胶制剂常用 CO_2 及 N_2O 作为喷射剂，因为它们在许多液体中有较高的溶解度。

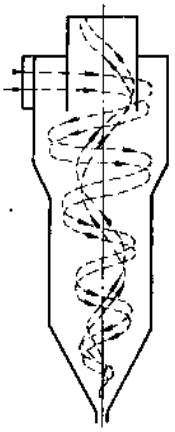


图 7 旋风分离器中气体的运动

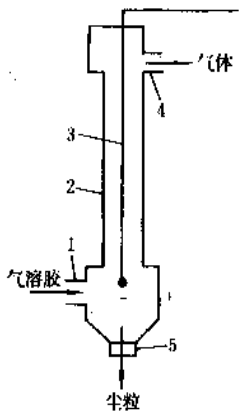


图 8 静电除尘装置示意图

1—气溶胶入口；2—阳极；3—阴极；4—气体出口；5—尘粒收集器

在许多场合，例如，工厂与矿山中含粉尘空气的净化或烟道气的处理，都需要将气溶胶破坏。工业上常利用改变气溶胶的流动方向与速度（惯性沉降）、过滤、超声或电场处理、引入种核以及使质点絮凝等方法使气溶胶破坏。

利用图 7 所示的旋风分离器，使气溶胶在金属圆筒中作螺旋形运动，不断改变其方向和速度，使分散相质点沉积在器壁上，净化了的空气则沿管道排出。此法仅用于破坏质点大于 3μm 的较粗的气溶胶。

过滤可以用来从气体中分离出较细的质点。通常的过滤材料有金属网、布、纸或其它纤维性材料，借助机械阻留作用使气溶胶破坏。

气溶胶也可以用高压电场破坏，这是工业上用以净化排放气的常用方法。有关装置的原理可参见图 8。两电极之间形成高压（70～100kV）电场。阴极作成丝状以使电荷密度很大。通电后阴极发热，放射出大量电子，使电极间的空气离子化。形成的负离子被气溶胶质点吸附，使其带负电荷。荷负电的气溶胶质点移向阳极并沉积于其上。

6. 凝　胶

6.1. 胶凝作用

溶胶或高分子溶液随外界条件（如温度、外力、电解质浓度等）的变化可以转变为一种特殊的半固体状态，即凝胶。凝胶中胶体质点或高聚物分子相互联结，形成空间网状结构，结构的孔隙中填满了液体（在干凝胶中也可以是气体）作为分散介质。凝胶与溶胶（或溶液）不同，它的分散相质点互相连接，体系失去流动性，而且显示出固体的某些特点，如具有一定的弹性、强度、屈伏值等。但凝胶又不同于真正的固体，它由固液两相组成，属于分散体系，其结构强度往往有限，容易遭受破坏而流动。因此，凝胶是一种特殊形式的分散体系，其性质介乎固体与液体之间。

凝胶有广泛的应用。许多重要的工业产品，如硅胶、明胶、半透膜等都是典型的凝胶。食品和药剂也有多种以凝胶的形式存在。凝胶在生理上也起着重要的作用，肌肉、血管、细胞膜等都是某种形式的凝胶。

根据分散相质点的性质（刚性或柔性），凝胶可分为刚性凝胶与弹性凝胶。大多数的无机物凝胶，如 SiO_2、V_2O_5 等凝胶，属于前者，其质点本身和凝胶骨架具有刚性，凝胶吸收或释出液体时自身体积变化很小。此类凝胶具有多孔性结构，吸收作用无选择性。柔性的线型高聚物分子形成的凝胶，例如，橡胶、明胶、琼脂等，都是弹性凝胶，其分散相质点本身具有柔性，故在吸收或释放液体时往往改变其体积，表现出膨胀性质。它对液体的吸收有明显的选择性。

根据凝胶中含液量的多少，凝胶可以分为冻胶与干凝胶。前者含液量常在 90%以上，例如，琼脂冻胶中水含量可高达 99.8%。液体含量少的凝胶称为干凝胶，市售的明胶、半透膜、硅胶等都是干凝胶。

溶胶或高分子溶液在适当条件下转变为凝胶的过程称为胶凝作用。对于溶胶，胶凝可以看作是聚沉过程的一个特殊阶段，此时体系只失去聚结稳定性，但仍具有动力稳定性，不生成沉淀。憎水性很强的溶胶在电解质作用下只发生聚沉，得不到凝胶。分散相质点形状不对称和亲水性较强时，在适量的电解质作用下可以发生胶凝，此时电解质的加入量常为聚沉值的一半。

对于大分子溶液，胶凝通常可以通过改变温度来实现。胶凝过程与结晶过程有些相似，例如，明胶凝胶的 X 射线衍射图出现明显的晶体衍射线，加热液化后即告消失。但是凝胶中的大分子长链只能在较小的区域内形成有序的定向排列，构成所谓微晶区。微晶区的大小与数目和胶凝作用进行的条件，凝胶的老化程度都有关系。溶液与凝胶间没有严格恒定的转变温度，凝点常比熔点低得多。对于明胶，这两个温度约为 10℃和 40℃，对于琼脂，则是约 35℃和 90℃。加入电解质也可以引起大分子溶液胶凝，但盐的浓度必须很高，这与盐析作用有关。盐对大分子溶液胶凝的影响主要表现在阴离子上，按其影响大小可将阴离子排成以下次序：

$$SO_4^{2-} > C_4H_4O_6^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^-$$
$$> ClO_3^- > Br^- > I^- > SCN^-$$

这叫作 Hofmeister 次序[15]，与离子的水化能力大体一致。Cl^-离子以前的诸阴离子使胶凝加速，Cl^-以后的则减缓胶凝，大量 I^-或 SCN^-离子存在时甚至可以阻止胶凝发生。利用这一现象，可以用 KI 或 KCNS 溶液为介质配制某些大分子的浓溶液。

6.2. 凝胶的性质

6.2.1. 膨胀作用

膨胀作用是指凝胶吸收液体后自身体积明显增大的现象，是弹性凝胶特有的性质。膨胀进行的程度与凝胶内部结构的强度及外界条件有关。如果膨胀的结果最终导致凝胶完全溶解成溶液，例如，生橡胶在苯中，明胶在热水中的情形称为无限膨胀。另一种情形是有限膨胀，如硫化橡胶在苯中，明胶在冷水中的情形。凝胶在膨胀时的液体吸收量可以达到干燥物质重量的几倍甚至几十倍，凝胶的体积大大增加。与此相应，在凝胶膨胀时表现出可观的膨胀压。

当蛋白质、纤维等物质在水中膨胀时，介质的 pH 对其有很大影响。在等电点附近膨胀度最小，介质的酸度或碱度增加时，膨胀度均变大，但在酸度或碱度过大时膨胀度重又下降。这一现象与大分子带电后对小分子渗

透的影响（即 Donnan 平衡效应）有关。纤维在一定浓度的碱性溶液中膨胀度最大，体积增大达 15～20 倍，纸张的生产即利用这一点。将木材碎片与碱溶液在密闭锅内共煮，纤维素的膨胀使大分子的氢键遭到破坏，纤维素的分解更易进行，从而得到高分散度的纸浆液。

6.2.2. 扩散与化学反应

和液体一样，凝胶也可以作为扩散介质。小分子在低浓度凝胶中的扩散速度与在纯液体中几乎没有区别。凝胶浓度变大时，物质的扩散系数变小。对于大分子，扩散速度的降低更为显著，这是由于凝胶骨架空隙所起的筛分作用，它使分子大小不同所造成的扩散速度差别在凝胶中变得更为显著。利用这一点，可以达到有效地分离不同大分子的目的。60 年代以来迅速发展起来的两项重要的实验技术——凝胶电泳与凝胶色谱，就利用了这一原理。许多半透膜，例如，玻璃纸膜、火棉胶膜、醋酸纤维素膜等都是凝胶或干凝胶。半透膜的渗析作用就是利用了凝胶孔性结构的筛分作用，小分子能透过孔道自由扩散，大分子则被阻留在膜内（见膜和膜技术）。膜孔的大小可以在制备时人为调节。这些膜广泛用于渗析、超过滤、反渗透等分离和纯化操作。

凝胶中也能发生化学反应。由于没有对流的干扰，化学反应生成的不溶物在凝胶中呈现周期性分布的层状或环状结构，这称为 Liesegang 环[17]。Liesegang 环的形成并不限于在凝胶中，毛细管、多孔介质或其它无对流存在的环境中都可以形成 Liesegang 环。自然界中也有类似现象，天然矿物中的玛瑙和玉石、树木的年轮。动物体内的胆石等都具有周期性结构。因此，对 Liesegang 环的研究有其实际重要性。

参考文献

[1] Heertjes, P. M., Witroet, W. C., *Powder Technol.*, **3**, 3396 (1970).

[2] Washburn, E. D., *Phys. Rev.*, **17**, 374(1921).

[3] Ребиндер, П. А., *Колл. ж.*, **20**, 527(1958).

[4] Schulze, H., *J. Prakt. chem.*, **25**, 431(1882).

[5] Hardy, W. B., *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **66**, 110(1900).

[6] Дерягин, Б. В., Ландау, Л. Д., *Acты физикохим* (*USSR*), **14**, 633(1941).

[7] Verwey, E. J. W., Overbeek, J. Th. G., "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1948.

[8] Hamaker, H. C., *Physica*(*Utrecht*), **4**, 1058(1937).

[9] Napper, D. H., *J. Colloid Interf. Sci.*, **58**, 390(1977).

[10] Napper, D. H., "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions", Academic Press, London, 1983.

[11] Davies, J. T., in "Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity", vol. 1, p. 426, Butterworth, London, 1957.

[12] Griffin, W. C., *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311(1949).

[13] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 8, pp. 913～916, 1979.

[14] P. 贝敏尔著，北京大学化学系胶体化学教研室译，《乳状液理论与实践》，第二版，223～227 页，科学出版社，北京，1978 年。

[15] Cunningham, E., *Proc. Roy. Soc*(*London*), **83**(A), 357 (1910).

[16] Liesegang, R. E., *Naturwiss Wochschr*, **11**, 353(1896).

[17] LaMer, V. K, Healy, T. W., *Rev. Pure. App Chem.*, **13**, 112 (1963).

基本参考文献

1. "Kirk-Othmer", 3rd ed., Supplement, pp. 339～371, 1984; vol. 10, pp. 489～522, 1980; vol. 1, pp. 583～597, 1979.
2. Parfitt, G. D. (eds), "Dispersion of Powders in Liquids", 3rd ed., Applied Science Publishers, London, 1981.
3. 周祖康、顾惕人、马季铭著，《胶体化学基础》，北京大学出版社，北京，1987 年。
4. 陈宗淇、戴闽光著，《胶体化学》，高等教育出版社，北京，1985 年。

fensanji

分散剂　Dispersants

史秀娟　北京市化学工业研究院
王治中　上海助剂厂

1.　概述……493
2.　物化性质……494
2.1.　界面现象……494
2.2.　分散液的性质……494
2.3.　分散程度的测量……494
2.3.1.　氧化锌方法……494
2.3.2.　絮凝防止力的测定……494
2.3.3.　物理测试法……494
2.3.4.　斑点测试……494
2.3.5.　过滤法……494
2.3.6.　实用测试法……495
3.　分散剂的种类……495
3.1.　木质素磺酸盐……495
3.2.　甲醛缩合产品……496
3.3.　表面活性剂类型……497
3.4.　聚合物类型……500
3.5.　聚磷酸酯及其衍生物……503
3.6.　蛋白质缩合产物……503
3.7.　其它分散剂……503
4.　应用……503
4.1.　染料或颜料的后处理……503
4.2.　纺织工业……503
4.3.　农业……505
4.3.1.　农药……505
4.3.2.　化肥……505
4.4.　涂料、油墨……505
4.5.　建筑业……506
4.6.　造纸工业……506
4.7.　胶粘剂与塑料……507
4.8.　油田和采矿……507
4.8.1.　油田……507
4.8.2.　采矿工业……507
4.9.　水处理……507
4.9.1.　锅炉用水……507
4.9.2.　循环用冷却水……507
4.10.　洗涤剂……507
4.11.　化妆品、医药及食品工业……508
4.12.　照相工业……508
4.13.　分散剂的其它用途……508
参考文献……508

1.　概　述

使固体粒子分散为细小颗粒悬浮于液体中而形成分散液的物质叫分散剂。分散剂一般为表面活性剂[1]。

乳化、分散、增溶等即指将非水溶性物质在水中形成为多相高度分散物系时的作用。三者区别在于：乳化乃液滴在液相中的分散；分散乃固体微粒在液相中的分散；增溶乃乳化、分散的极限状态，当分散度增高到宏观透明的程度时（形成溶胶）谓之增溶[2]。

分散剂的作用是：(1) 降低表面张力；(2) 通过吸附膜给粒子表面的机械保护作用；(3) 由于其离子性而造成粒子间的相互排斥作用[3]。它不仅能稳定悬浮液，还可起防絮凝作用。防絮凝过程是应用分散剂防止一个溶液转变成胶体状分散体或浑浊物[4,5]，从絮状沉淀或粒状聚集体重新制备一个稳定的分散体称为胶溶化或反絮凝。在固体颗粒的分散体中会遇到凝聚的团块或粒状聚集体，前者是集结的微粒易被再分散，而后者是由于微粒之间共生成的粗粒就不易再分散[6]。

分散剂可分为有机和无机两类化合物。通常，分散剂不改变被分散物质的溶解度，而亲溶剂物质会增加略溶于水的物质的溶解度，如果添加剂为表面活性剂，称为增溶过程[7]。实际上在分散剂（无增溶）与亲溶剂物质

(有明显增溶)之间无严格的界限，通常分散剂这一名词是用于一类能将略溶的固体分散在液相中，并保持良好地分散的物质[8]。严格讲使固体良好地分散在液体中的物质应称为悬浮剂。

2. 物化性质

2.1. 界面现象

所有分散剂均易溶于水，其表面张力 γ 有随时间 t 变化的特性。图1是在20℃时阴离子分散剂SS(1g/l)的表面张力和时间的关系。

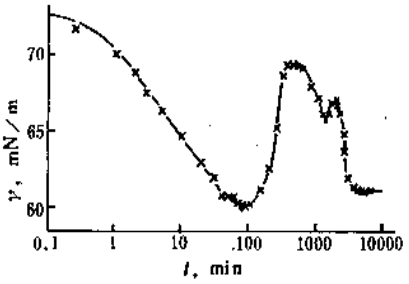


图1　20℃时阴离子分散剂SS的表面张力和时间的关系

由于阴离子分散剂SS是由甲酚、萘磺酸及甲醛等几种化合物构成，这些化合物以不同的速度扩散到其溶液的表面，故表现出表面张力随时间而变化的特性。

2.2. 分散液的性质

分散剂的主要作用是能使粒子直径大约在0.1～10μm的细颗粒分散在水溶液介质中，以分子的形式吸附在每个颗粒的表面，留下具有相同电荷的一端暴露于外，由于同性电荷互相排斥，粒子就分离了，因而使很细的固体颗粒均匀地悬浮在整个液体介质中，从而保持了分散液的稳定性。

分散液的稳定性强烈地依赖于电解质添加剂，当离子浓度增加时同性电荷互相排斥的厚度会减小，所以当电解质浓度增加或相反离子的化合价增加时，分散液的稳定性要减小。单组分分散体系的稳定性比由带有不同直径、不同表面电位的多组分体系要好的多，故使用分散剂时选择合适的浓度及合适的种类极为重要[9]。

分散中，改进屏障效能，增加屏障本身厚度是依赖于加入离子型吸附质的分散剂，它的大量离子被彻底水化，成为水合基团，使水层的厚度增加了几个分子，由于这层水膜缓冲了被分散介质颗粒间的碰撞，阻止了絮凝。

较好地分散和降低粘度取决于类似的因素，即取决于液体体系质点内部的相互作用，但粘度和分散并不是同一回事，分散意味着粒子的有限分离，而低粘度却意味着粒子比较容易流动，分散是静态性质，粘度是动力学性质，例如在许多颗粒大小分布不均的体系里，虽有部分的絮凝但却可能是一个优越的动力体系，因此粘度低并不等于分散的好。

2.3. 分散程度的测量

由于分散剂广泛应用于各工业领域，故没有一个通用的测试方法，已公布的测试方法全是针对某一特殊应用领域的。

2.3.1. 氧化锌方法

用氧化锌试验来指示一种无机物是否被分散，这只适用于染料分散液。方法如下：被测定的分散剂3g，加入到装有200ml水及10g氧化锌的量筒中一起振荡，得到沉淀的氧化锌，并可用光度计来测定沉淀物的多少。

2.3.2. 絮凝防止力的测定[10]

本方法是根据加入不同量的分散剂以测定出现不溶物沉淀的分散剂的最小浓度为记录数据，标准DIN 50903规定了对分散钙皂的能力测定。其结果以纯油酸钠盐的百分数给出。絮凝防止力与分散钙皂所需的分散剂数量成反比[11]。

2.3.3. 物理测试法

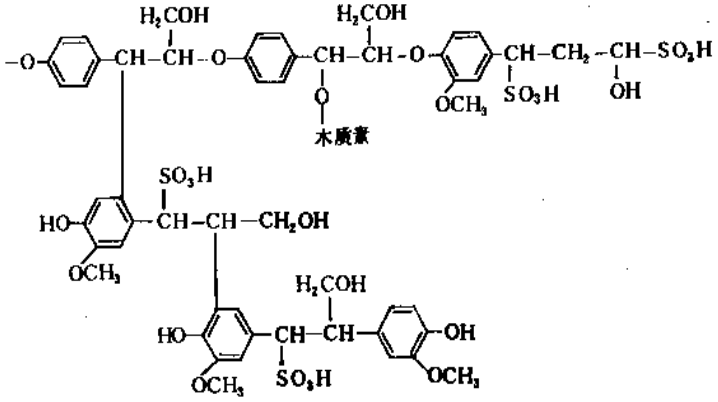
用电子显微镜测量出分散液的颗粒大小及颗粒分布情况[11,12]，用盘式离心机离心后测0.1μm～10μm的颗粒[13]，测数可用考特尔(Coulter)测数器[13]。用光散射方法或用激光相关分光器可测量出颗粒的大小及分布。最近日本报道Hess用光学显微镜的QTM系统观察分散体系的许多视野，记录在打孔纸带上，用电子计算机来评价粒子按不同直径的分布情况[9]。

2.3.4. 斑点测试

此方法用来作染料分散液细度的快速测定。将含有染料及分散剂的液体滴一滴在滤纸上，若此液滴扩散均匀就证明此分散液分散是好的，若不均匀且边缘明显则证明分散液分散得不好[14]。

2.3.5. 过滤法

过滤法在染色工艺中采用，例如：取250mg的商品染料(CI-分散红54)与分散剂一同加入到有500ml水的染色装置中，在125℃时处理30min后冷却至80℃，用滤纸过滤，并置入直径为90mm的真空过滤器中滤干，然后观察及测定滤纸上留下染料的数量。留在滤纸上染料少的其分散性能好，所用分散剂的效力大[15]。



（1）

2.3.6. 实用测试法

在印花纺织物的热熔染色工艺中，通过测定其匀染性和摩擦牢度也能得知分散剂的实用效果[16]。

3. 分散剂的种类

分散剂一般是易溶于水的高分子电解质，较有代表性的是碱金属的聚碳酸酯，多磺酸盐或多磷酸盐，通常为钠盐。木质素磺酸盐和芳族磺酸与甲醛的缩合物使用也很广泛。

3.1. 木质素磺酸盐

木质素磺酸 [8062-15-5]，由天然木质素 [9005-53-2] 制成。工业用木质素磺酸盐呈球状胶体，分子量大约2000～10000，其结构还没被完全阐明[17]，它们的基本结构单元是苯丙烷。木质素磺酸盐的部分结构如 (1) 所示，它是由五个支链与主链以各种方式连接所组成，磺化度在按每单位苯丙烷结合 0.3～1.0 亚硫酸基团范围内[6]。

刚分离出来的木质素（或钠盐）还需进一步按照不同要求进行加工才能成为商品，在制备时应设法控制分子量、磺酸根含量和还原性[17]。根据其纯度、磺化度、含羟基数量来决定其在工业上的不同应用。如果要求分散剂在高温下稳定，就要经过适当提纯及一定的化学处理，例如通过氧化得到含羟基及羧基较多的产品[18]。用于颜料和染色的分散剂是用木质素磺酸盐的热降解方法制备的[19]。木质素磺酸盐的缺点是在高温（130℃）染色时对敏感的偶氮染料具有还原性，并有沾污纤维的倾向。爆露在日光下，聚酰胺和羊毛可能会导致纤维泛黄[20]。

国外木质素磺酸盐及其衍生物的商品较多，名称如下[15]：Dekol N，CN (BASF)；Lamepon N (Grünau)；Lignosol (Lignosol，加拿大)；Lyocol-A 粉状（山道士）；Reax 型 (Westvaco)，Zewa 粉状 (Zellstoff Waldhof)；Sechutzholloid 63（拜耳）；Ufoxanes，Utrazines (Messers. Borregards，挪威)；Unisol N 粉状 (PUC-FMC)；Irgasol AT（汽巴-嘉基）。

国内产品有脱糖木质素磺酸钠即 M-9 分散剂[21]和改性木质素磺酸钠即 IA-3 分散剂等[22]。

M-9 分散剂外观为黄褐色或棕色固体，分散性能好，可溶于任何硬水，其水溶液化学稳定性好，用来作印染工业的分散剂。它是由纸浆废液和石灰乳经图 2 的工艺过程制备的：

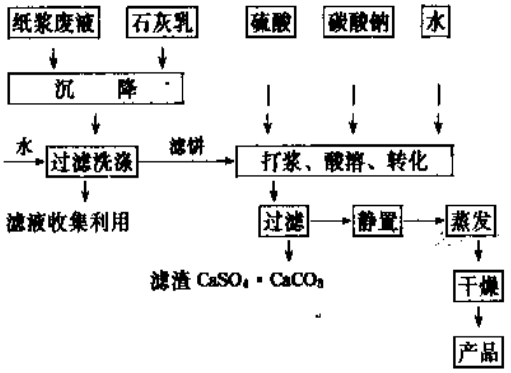
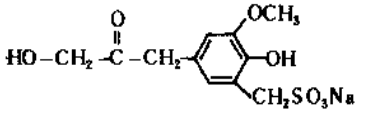


图 2　M-9 分散剂制备的工艺过程



（2）

改性木质素磺酸钠 IA-3 的结构式如 (2) 所示。其外观为棕褐色粉末，无臭、不燃、易溶于水且无毒，耐酸、耐碱、耐热、耐光、耐冻、耐硬水、耐无机盐。用作分

散染料和还原染料的分散剂，对蛋白质及腈纶纤维有亲合力，分散性及热稳定性好，染色强度好、色光亮，适应于高温高压要求的生产条件，也可以用来作水泥的减水剂。

3.2. 甲醛缩合产品

表1列出了由芳香族化合物与甲醛缩合而成的重要分散剂。下面介绍一个这类分散剂的生产方法[32]，只要作些适当的变化，这些方法能用于由甲醛 [50-00-0] 缩合而成的一系列产品。

萘与硫酸加热反应后，在稀释状态下加入甲醛溶液，然后在加热情况下用液氨中和，过滤、干燥，得到了产品。

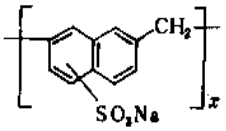
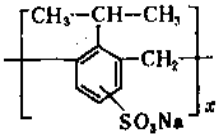
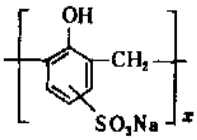
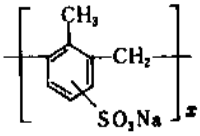
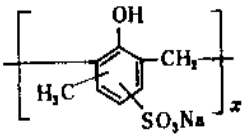
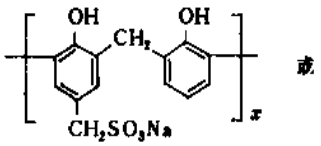
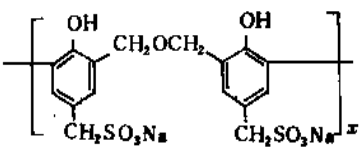
这类分散剂通常可通过下述途径制备：

(1) 由磺化酚，α-萘酚等与甲醛及各种氮化合物缩合[33]。

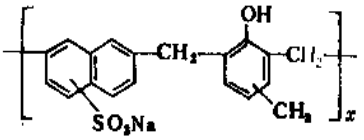
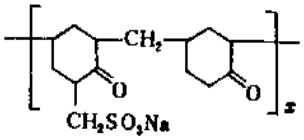
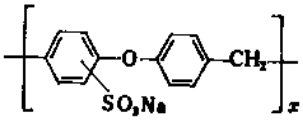
(2) 由各种烷基芳基磺酸与一个卤代芳基磺酸缩合[34]。

(3) 由芳基磺酸及氯苄 [100-44-7] 或苯偶姻 [119-53-9] 缩合[35]。

表1　芳烃甲醛缩合物产品

组分名称	单位结构	参考文献
萘+硫酸+甲醛		[23]
异丙苯+硫酸+甲醛		[24]
苯酚+硫酸+甲醛		[25]
甲苯+硫酸+甲醛		[26]
甲酚+亚硫酸+甲醛		[27]
苯酚+甲醛+亚硫酸钠	 或 	

续表

组分名称	单位结构	参考文献
萘+甲酚+硫酸+甲醛		[28]
环己酮+甲醛+亚硫酸钠		[29]
联苯醚+硫酸+甲醛		[30]
烷酮+甲醛+亚硫酸氢钠		[31]

芳烃甲醛缩合物产品见表1。

表2　国外常用的聚磺化物产品

类别	商业名称
固体品种	Avolan IS（拜耳） CHT分散剂SMS（CHT） 分散剂EB（PUC-FMC） Irgasol DAM（汽巴-嘉基） Lyogen PN（山道士） Matexil DA-AC（ICI） Setamol WS（巴斯夫） Solegal A，P（赫司特）
液体品种	Tamol NH NNO NOP（巴斯夫） Vultamol（巴斯夫） 分散剂SS 分散剂523（拜耳） Lissatan AC（ICI） Demol N（拜耳）

为了改进分散剂的质量，使之适用于特殊的用途，开发了一些特殊的生产过程，例如以酚的单体及多环酚获得的磺甲基化产品[36]，具有低泡及耐碱的特点。由联苯衍生物得到的缩合物具有低泡性[30]，磺甲基化产品具有耐热性[37]，含有磺基的酚-甲醛缩合物能改进分散性能[38]，对敏感染料没有还原作用的产品，无色的磺甲基化产品适用于萤光增白剂[36,39]，不污染纤维的分散剂[14,40]，以及经再缩合改进分散性的缩合物等[41]。

国外常用的聚磺化物产品如表2所示。

中国产的甲醛缩合物主要产品如表3所示。

3.3.　表面活性剂类型

阴离子及非离子型表面活性剂用作分散剂的情况较多，如阴离子型的聚氧乙烯的硫酸酯和磷酸酯，烷（芳）基磺化物或硫酸盐，硫酸化脂肪或油等，国外品种有：Lyogen P（山道士），Sandogen NH（山道士）[42]，弱阴离子表面活性剂是含有磺酸基的两性脂肪酰胺，如Tergolix A（山道士）和Lyocol WPN（山道士）。

中国产的阴离子表面活性剂型的分散剂见表4。

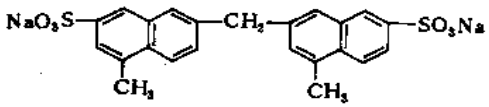
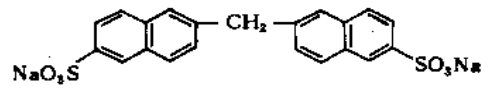
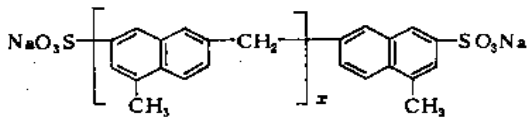
非离子型表面活性剂用作分散剂在国外一般用烷基聚乙氧基化合物，如Ekalin F（山道士）烷基酚聚乙氧基化合物，如Alkol SMK（山道士）脂肪胺聚乙氧基化合物；羧基甲基化的烷基酚聚乙氧基化合物，如Lyocol AC（山道士），蓖麻油环氧乙烷缩合物也被经常采用。

中国的非离子型表面活性剂用作分散剂的品种有：

（1）分散剂WA　即脂肪醇聚氧乙烯醚硅烷[22]　本品为黄褐色透明液体，易溶于水，1%水溶液浊点（在溶液升温时，由清液变为浑浊液的温度）为80～90℃，具有优良的分散性和稳定性，耐酸、碱及各种无机盐，可与各种类型的表面活性剂混用。本品可用于毛/腈混纺织物的染色，作为酸性和阳离子型染料浴法染色的分散剂。

（2）分散剂IW　即脂肪醇聚氧乙烯醚　本品为白色

表 3　中国产的甲醛缩合物主要产品

序号	商品牌号	化学名称	结构式	制法	性能	用途	参考文献
1	分散剂 MF	亚甲基双甲基萘磺酸钠 $C_{23}H_{18}S_2O_6Na_2$	 (3)	甲基萘经硫酸磺化后与甲醛缩合再继续反应，加碱中和而成	外观棕褐色粉末，易溶于水；耐酸、碱、盐及硬水；不燃、无臭，有良好的分散性及热稳定性，能与其它阴离子、非离子助剂混用	印染业的优良分散剂，适用于难分散的染料加工；又是很好的混凝土早强减水剂	[22]
2	分散剂 NNO	亚甲基二萘磺酸钠 $C_{21}H_{14}S_2O_6Na_2$	 (4)	萘和浓硫酸进行磺化反应后再和甲醛缩合，最后用碱液中和制成	米棕色粉末，不燃，无臭，易溶于任何硬水，耐酸、碱、无机盐，无毒，对蛋白质纤维和锦纶有亲合力，对棉、麻无亲合力，可与阴离子，非离子表面活性剂混用	印染分散剂，橡胶工业中用作填料和助剂的分散剂。又是高效水泥减水剂	[22]
3	分散剂 N	萘磺甲醛缩合物			米棕色粉末，易溶于任何硬水中，1%的水溶液 pH＝7～9，分散性及保护胶体性好，无渗透，不起泡，耐酸碱，耐硬水，耐电解质，对蛋白质及聚酰胺纤维有亲合力，对棉麻等纤维无亲合力，可与阳离子及非离子表面活性剂混用	染料工业中用于分散染料及色沉淀制造时的分散剂	[22]
4	分散剂 MF	甲基萘磺酸甲醛缩合物	 (5)		米棕色至棕色粉末，易溶于水，有优良的分散性，无渗透及起泡性。耐酸、碱、硬水及无机盐。对蛋白质及聚酰胺纤维有亲合力，对棉、麻等纤维无亲合力，可与阴离子和非离子表面活性剂同时混用，但不能与阳离子染料同时使用	用作还原染料和分散染料的分散助剂，比分散剂 N 更耐高温、更稳定	[22]

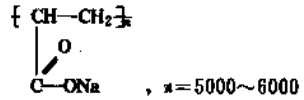
续表

序号	商品牌号	化学名称	结构式	制法	性能	用途	参考文献
5	分散剂 CNF	苄基萘磺酸甲醛缩合物			棕褐色粉末，易溶于水，1%的水溶液 pH=7～9，有优良的分散性，无渗透及起泡性，耐酸、碱、硬水及无机盐。对棉、麻无亲合力，可与阴离子和非离子化合物同时使用，但不能与阳离子染料及阳离子表面活性剂混用	用作还原染料及分散染料的分散剂，比分散剂 N 和分散剂 MF 更耐高温，分散能力与二者相似，但它能提高染料的提升力	[22]
6	分散剂 H-84	烷基酚磺酸盐与甲醛的缩合物			棕褐色液体，可与水以任何比例混合，耐热、耐冻、耐碱、无毒，对皮肤无灼烧性，可与阴离子及非离子化合物混用	由于具有优良的分散性及匀染性，对染料和涤纶亲合力强，用作分散染料高温、高压、染色的分散剂及匀染剂	[22]
7	建 I 型减水剂	甲基萘磺酸钠盐的甲醛缩合物			棕色粉末状，易溶于水、无毒、无腐蚀、不易燃	是混凝土的高效减水剂，据不同标号水泥，将建 I 型减水剂先配成水溶液再与沙石按规定比例混合搅拌，即可得到高流动性的混凝土	[22]
8	AF 型减水剂	聚次甲基多环芳烃磺酸钠的甲醛缩合物		本品由多环芳烃经磺化、水解缩合后经浓缩干燥而成	深棕色粉末状、无腐蚀、不易燃，易溶于水	为预制构件及浇注混凝土中的优质分散剂，尤其适用于混凝土中搅拌台	

至微黄色片状物，可溶于水成为透明溶液。1%水溶液的pH=6～7，耐酸、碱、无机盐及硬水，具有优良的分散性及乳化性，可与各类表面活性剂混用。本品是酸性染料和阳离子染料的强力分散剂。

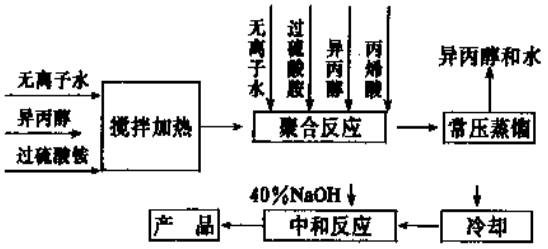
3.4. 聚合物类型

聚合物型的分散剂大多数用在造纸、涂料及染料中，目前国外生产此类分散剂的主要厂家是美国大祥化学公司（Diamond Shamrock Chemical Co.）和 Rohm & Haas 公司，分散剂品种有 Tamol 系列分散剂和 SN 系列分散剂。作为造纸及涂料用分散剂国内外厂家一致认为 SN-5040 效果最好。SN-5040 分散剂的成分是聚丙烯酸钠[72]，其结构式如（7）所示。本类产品为微黄色透明粘稠液体，易溶于水，不溶于醇醚等有机溶剂，易与浓碱生成凝固体。毒性较小。在中国，1983 年至今用量是 1500t/a。中国已有几个厂家生产本产品。



(7)

本产品生产工艺流程如下：



用于染料的聚合物分散剂在分散体系中具有协同效应，甚至加入极少量也会对染料的分散性有明显的改善[44]，聚合物也会与此类分散剂形成复合物，复合物对某些染料有溶解效力，聚乙烯基吡咯烷酮及烷基磺酸钠盐就生成这类复合物[45]，而烷基酚聚乙二醇醚分散剂可与某些染料形成复合物，来增强其分散效果。

聚合物型的分散剂美国生产的品种较多，如表5所示。

中国常用的聚合物型分散剂有：

（1）DBE型分散剂即半酯化的苯乙烯-顺酐共聚物[48]　本品为浅黄色透明或半透明粘稠液体，固含量为20±1%，粘度100±30mPa·s（125℃），pH=7～8，相对密度1.05±0.01（20℃），可与水无限混溶。在制备水性颜料调入浆时可作为有效的高分子型分散剂，有优良的分散稳定性。

表4　中国产的阴离子表面活性剂型的分散剂

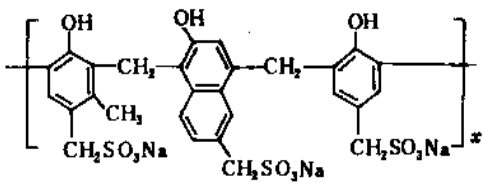
序号	商品牌号	化学名称	结　构　式	性　能	用　途	参考文献
1	分散剂 AT-H841	酚醛树脂磺酸盐		常温下为棕褐色液体，易溶于水，性能稳定，无毒，呈碱性，可与阴离子及非离子表面活性剂混用，不能与阳离子化合物混用，否则会出现沉淀和色斑 染色时不能用硬水，否则出现色花	在高温下有优良的分散性，用于商品化的分散染料，是聚酯纤维、混纺织物高温高压及快速染色的优良分散剂	[22]
2	分散剂 HN（原名分散剂 S）		 (8)	棕褐色粘稠液体、易溶于水、耐酸、碱、硬水、无机盐、耐高温、耐冻。无毒、不燃。无臭、可与阴离子、非离子表面活性剂混用，但不能与阳离子化合物混用	具有优良的分散性，用作还原染料、分散染料的高温分散剂，也用作印染业的高温匀染剂	[22]

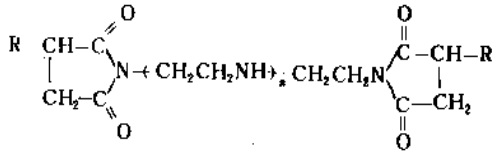
表 5　我国生产的聚合物型分散剂

序号	商品牌号	化学名称	结构式	制法或生产厂家	性能	用途	参考文献
1	Acrysol A-3	聚丙烯酸		Rohm & Haas 公司生产	无色透明粘稠状水溶液，相对密度 1.085，5%溶液粘度为 5.0mPa·s，pH（5%水溶液）=2	用作合成橡胶胶乳的分散剂	[46]
2	Acrysol ASF-60	交联的丙烯酸乳液共聚物		Rohm & Haas 公司生产	乳白色溶液。相对密度 1.054，粘度 40mPa·s，pH=3.5	用作合成橡胶胶乳的颜料分散剂	[46]
3	Acrysol ASE-75	丙烯酸乳液共聚物		Rohm & Haas 公司生产	乳白色乳液，相对密度 1.08，粘度 20mPa·s，pH=3	用作合成橡胶胶乳的分散剂	[46]
4	Darvan No. 3	聚合物取代基烷芳基磺酸钠盐		Vanderbilt 公司生产	含惰性无机物的浅灰色粉末，含惰性分散剂 84.5%以上	是天然和合成橡胶胶乳的硫磺分散剂	[46]
5	Darvan No. 7	水溶液中高分子电解质分散剂		Vanderbilt 公司生产	透明或半透明液体。相对密度 1.16，pH = 9.5～10.5，粘度低于 75mPa·s	用作天然及合成橡胶的分散剂	[46]

续表

序号	商品牌号	化学名称	结构式	制法或生产厂家	性能	用途	参考文献
6	Daxad 32	羧化高分子电解质铵盐		W. R. Grace 公司生产	透明至浅琥珀色液体。相对密度 1.11，凝固点小于5℃，粘度 75mPa·s，pH=7.5～9.0，表面张力 69～71达因/厘米	用作天然和合成橡胶胶乳的分散剂	[46]
7		聚氧乙烯高级仲醇(仲醇聚醚)	$C_xH_{2x+1}-CH(O(CH_2CH_2O)_nH)-C_yH_{2y+1}$ (8) $x+y+1=9\sim14$ $n=3\sim12$	(1) $R_1CH(OH)R_2 + nC_2H_4O \xrightarrow{\text{酸性催化剂}} R_1CH(CO(C_2H_4O)_nH)R_2$ (2) $R_1CH(O(C_2H_4O)_3H)R_2 + nC_2H_4O \xrightarrow{\text{碱性催化剂}} R_1CH(O(C_2H_4O)_nH)R_2$ $12>n>3$ $m=n-3$	无色，无臭，常温下为透明液体，n数接近 12 的加成物在冬天凝结，流动温度及粘度均较伯醇系非离子型表面活性剂低，无毒	用作医药、香料，化妆品，颜料及水性涂料的颜料分散剂，日本较大量的用此类分散剂	[47]

(2) 丁二酰亚胺分散剂[49] (9)　将聚丁烯用马来酸酸化后，再和聚亚烃基聚胺进行反应而得本品。改变酸和胺的配比，可得分散性能强及热稳定性好的制品。一般是胺含量高的分散性能好，胺含量低的热稳定性好。



(9)

其中 R 是分子量约为 1000 的聚丁烯基，n=2～3。

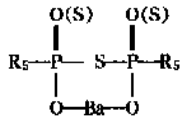
由于在高温下胺不会变质，本品用于高温发动机机油中，当汽油发动机从停止到起动时，本品具有控制汽油发动机中产生低温淤渣的效果。并对低温淤渣具有极强的分散作用。

一般使用共聚物体系的聚合物作为分散剂都必须考虑其亲油基和极性基的组成，亲油基的乙烯基化合物一般是甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯。极性单体的代表主要是甲基丙烯酸 2-二乙基氨基乙基酯，对氨基苯乙烯、2-甲基-5-乙烯基吡啶、乙烯吡咯烷酮、不饱和脂肪酸的多元醇酯等。极性基单体的比率最好约为 10%。根据极性基和亲油基之间的相对强度，可适当改变两者的比率[49]。

3.5. 聚磷酸酯及其衍生物

在中国用磷酸酯（或盐）作分散剂的情况较多，常用的如表 6 所示。

国外有关磷酸酯类分散剂的报道较少，膦酸盐结构如（10）所示[49]。此类分散剂的分散性、增溶性、酸中和性均属中等。



(10)

其中 R_5 为 C_3～C_{50}的烷基。

3.6. 蛋白质缩合产物[15]

蛋白质衍生物的分散剂国外已有报道，如骨胶水解所得天然蛋白质与脂肪酸或松香酸的缩合物，该产品可制成钾盐或三乙醇胺盐作为商品销售[12]，产品有以下几种：

$C_{11}H_{23}CONHCHRCO\text{-}(NHCHRCO)_n\text{-}NHCHRCOOK$ 雷米邦 S (Grünau)

$C_{11}H_{19}CO\text{-}(NHCHRCO)_n\text{-}NHCHRCOOK$

雷米邦 UD (Grünau)

$C_{19}H_{29}CONHCHRCO\text{-}(NHCHRCO)_2\text{-}NHCHRCOOH \cdot N(CH_2CH_2OH)_3$

雷米邦 PA-TR (Grünau)

稍降解的多肽物如下：

Lamasan CL（山道士）、Ofnapon AS、Ofnapon ASN (Hoechst)、Protopon (Protex)。

3.7. 其它分散剂

有些分散剂很难分类，例子是不成比例的松香酸 (Dresinat-美国 Hercules Inc.)[52]，及淀粉衍生物[35]。中国出产的松香分散剂 JZZ-8435[22]，其化学组成是阴离子及非离子表面活性剂复配而成，是易溶于水的棕黄色透明液体，主要用于生产含 30%棉浆的本册纸中。

4. 应　用

分散剂的应用领域很宽，用量最大的工业领域是在染料和颜料的后处理上[6,16,20]，一般染料或颜料都只略溶于水，须以悬浮液分散体的形式来使用，如乳胶漆的制造中，要把颜料在聚合物的乳液中均匀地分散并很好地乳化，必须采用分散剂。分散剂还用于纺织工业及分散染料、农药及化肥、涂料油墨、建筑、造纸、塑料及胶粘剂、油田及采矿、锅炉用水及循环用冷却水、洗涤剂、化妆品、医药、食品、照相以及其它领域。

4.1. 染料或颜料的后处理

染料滤饼在干燥前加入分散剂，可以帮助染料颗粒易于分离，防止其聚集并保证滤饼的研磨在适宜的粘度下进行，并可保证染料在染浴中不沉淀，使染色过程顺利进行。一般颜料在聚合物体系中使用，要均匀地分散于乳化体系中就借助于分散剂，颜料应用的工业领域，如车辆漆、工业用漆，内墙及外墙涂料、油墨及墨水、塑料着色及纺织品印花等。

一般用于染料和颜料的分散剂是多电解质类型，如亚硫酸盐纸浆废液及其衍生物或芳香族、环芳香族、脂肪族缩合物的磺酸盐，也可用阴离子或非离子表面活性剂型的分散剂，它们除具有分散性能好之外还能提高染料颗粒的润湿能力[16]。

4.2. 纺织工业

对常用的分散染料及还原染料要进行后处理，得到的分散液、浆体或颗粒体都必须在染浴中彻底的分散，并要在染色的全过程中充分地稳定，必须要加合适的分散剂。醋酸纤维和合成纤维染色用的市售分散染料中配有 20～40%的分散剂[54]。用作分散染料的分散剂有四种类型[55]。

表 8　聚磷酸酯及其衍生物型分散剂

序号	名　称	分子式	分子量	性　能	用　途	参考文献
1	磷酸钠	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	380.12	无色或白色结晶，相对密度1.62(20℃)，分解温度73.3～76.7℃。溶于水，水溶液呈强碱性。不溶于乙醇及二硫化碳。受热到100℃时失11个结晶水，再加热到212℃时变为无水物。在干燥空气中易风化，其水溶液对皮肤有一定侵蚀作用	涂料分散剂，锅炉防垢剂	[50]
2	三聚磷酸钠[7758-29-4]又名三磷酸五钠	$Na_5P_3O_{10}$	367.86	白色粉末或颗粒状固体。能溶于水，对碱金属与重金属盐有络合能力，能软化硬水，可调节缓冲皂化值的pH值，1%水溶液的pH为9.7，具有离子交换性能，使悬浮液变成溶液	钻井泥浆用分散剂，造纸涂料(陶土)用分散剂，已长期被用于洗涤剂中，用它来分散吸附在纤维上的污物和微溶性的钙、镁皂，防止洗涤后有斑点，并能改善洗涤织物的白度，但由于"过肥"作用问题，已开始用其它的络合剂来代替	[50]
3	六偏磷酸钠	$(NaPO_3)_6$	611.17	无色透明玻璃状固体或片状及白色粉末状，易吸潮，空气中潮解呈粘胶状，易溶于水呈碱性，不溶于有机溶剂。相对密度2.484(20℃)，熔点616℃(分解)，与碱土金属化合成可溶性复盐，在温水，酸碱中易分散成正磷酸	造纸、涂料用分散剂，有时也用来作照相洗印及印染业的分散剂	[50,51]
4	焦磷酸钠	$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	265.90	无色透明颗粒，在空气中易风化，溶于水呈碱性，不溶于醇。有时呈白色粉状结晶。相对密度2.534，熔点880℃，100℃时失去结晶水与碱土金属盐生成络合物	造纸、涂料用分散剂，锅炉防垢剂	[50,51]

(1) 阴离子型　它是水分散型中采用的主要分散剂。这类分散剂的主要品种如下：磺酸盐，如萘磺酸甲醛缩合物、木质素磺酸钠、甲基萘磺酸甲醛缩合物、甲酚(或苯酚)磺酸钠甲醛缩合物、2-萘酚磺酸甲醛缩合物、十二烷基苯磺酸钠等；羧酸盐：如月桂酸钠；硫酸盐：如十二烷基硫酸钠；磷酸盐：如二辛基磷酸三乙醇胺；多氧乙烯硫酸盐：如十二烷基多氧乙烯硫酸钠、苯代亚乙基邻苯基苯酚多氧乙烯硫酸钠。

(2) 阳离子型　它广泛用作原浆着色时的分散剂，如氯化十二烷基三甲基铵、硬脂酸铵等。

(3) 非离子型　它是多用于液体分散染料的分散剂，在粉状分散染料中也可以加入少量非离子型的表面活性剂。如十二烷基苯酚多氧乙烯缩合物、脂肪醇多氧乙烯缩合物等。

(4) 两性离子型　如十二烷基三甲铵内酯。

分散剂对分散染料溶解度有一定影响[56,57,58,59]。选择分散染料的分散剂时，除了考虑分散剂对染料的分散能力和增溶性外，还要考虑分散剂在不同温度下对分散稳定性的影响、对织物的沾污性、对染料的还原性，特别是容易被还原的偶氮型分散染料更应严加注意之外，

对染液的起泡性也要考虑，如选择不当，会严重影响染色效果。对重要的染料分散剂，在使用时要注意它们的特性[55,58,60~63]。

4.3. 农　业

4.3.1. 农　药[54]

用于农药中的分散剂是可湿性粉剂和颗粒剂，可湿性粉剂使制剂易于被水润湿，并使悬浮液稳定。使用的可湿性粉剂分散剂有烷基萘磺酸盐、木质素磺酸盐、烷基苯磺酸盐、聚氧乙烯烷基苯基醚、缩合的芳香族化合物的磺酸盐[23,64]、缩合的酚的聚乙醇醚等。将农药和填充剂（高岭土和方解石）及分散剂混合后用磨磨成颗粒为5～40μm的粉末，为防止研磨时结块，加入硅藻土或合成硅石。颗粒剂分散剂在水田中用作除草剂，在水中迅速沉降、崩解，进而在水中充分扩散。所用的颗粒剂分散剂有烷基苯磺酸盐、木质素磺酸盐、多羧酸盐、磺基琥珀酸二辛酯等。

用于农药的分散剂应不会加速对原药的分解，并能防止原药分解；不能对农作物有危害，同时也不能助长杀虫剂原药的药害，故经常采用与农药本体有亲合性的壬基酚环氧乙烷加成物为主的各种非离子表面活性剂[2]。农药中分散剂的一般用量为总重量的3～7%[49]。

4.3.2. 化　肥

分散剂可用来防止化肥在生产中结块，还可使无机化肥均匀地分布到泥土中。一般采用醇类与环氧乙烷的加成物或烷基苯磺酸盐的稀释溶液和化肥一起喷雾干燥。有时也偶用阳离子表面活性剂溶液来分散。

阴离子表面活性剂中最有代表性的烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基萘磺酸盐等对硫铵、硝铵肥料有防结块的效果。还可与膨润土、高岭土等并用，作为尿素、复合肥料的高效结块防止剂。作用机理主要是由于结晶习性改性和防止颗粒间接触的复合效果[49]。

阳离子分散剂中的烷基胺盐对硝胺有效。烷基链越长效果越大，这主要是由于在颗粒表面形成疏水性膜而起到的防水效果。

以水溶性或非水溶性高分子增溶于分散剂浓溶液中形成的高分子-分散剂络合物作为结块防止剂，比分别使用其中单一成份的协同效应显著[65]。例如用十二烷基苯磺酸钠增溶的聚醋酸乙烯溶液直接或经过稀释后处理尿素、硫铵、氯铵等，具有显著的防止结块效果。高分子-分散剂络合体防止结块作用是：处理后的尿素一经干燥即生成许多小针状结晶；处理后的肥料即使反复溶解、干燥也不结块；添加量少效果也很大；对肥料的吸湿性没有影响。可以推断，这是由于结晶习性改性作用的缘故[66]。

为了充分发挥防止结块效果，所需添加量对粒状肥料约为0.05%，对粉状肥料约为0.15%。

4.4. 涂料、油墨

首先是颜料要被分散剂润湿，必须使分散剂吸附在粒子表面，降低表面能，才能使颜料和填料的质点在涂料中形成一个均匀的分散体。为此，液体介质必须能取代沾留在质点表面上的水分、气体和灰尘。这种取代是否容易进行，对颜料分散剂的好坏是有重要实际意义的。大多数颜料及填料是亲油的，即它们能被有机溶剂和能溶于溶剂的基料所润湿。只有少部分颜料及填料是亲水的，他们能被水所润湿，绝大多数疏水的颜料和填料不能或难于被介质所润湿，只好用颜料分散剂来达到润湿和分散的目的。即使颜料好润湿也要用颜料分散剂，为了保证获得很好的分散体[67]。

颜料分散剂在化学结构上有极性（亲水）基和非极性（亲油）基团。当它加在颜料及填料中时，极性部分或非极性部分就吸附在质点表面上，而另一端未吸附部分就排列在表面之外。颜料表面吸附极性或非极性基团，取决于颜料及填料质点本身的表面性质，若质点表面是亲水性的则吸附颜料分散剂中的极性部分，在颜料分散剂的吸附过程中，质点表面上的水分和气体等就被取代掉了，这样，在颜料分散剂的作用下，颜料在基料中的润湿作用得到了改善，颜料的分散也就容易进行了。

颜料分散剂有磺化的油类，脂肪酸（羧酸）的钠盐或钾盐，环氧乙烷与脂肪酸或脂肪酰胺的缩合物。颜料分散剂的用量为涂料中总固体份量的0.1～0.5%。

国内涂料所用颜料分散剂的情况见表7[68]。

表7　国内涂料用颜料分散剂

分散剂名称	化学组成	外　观	用　途
F-4分散剂	聚丙烯酸酯	浅黄色透明液	乳胶漆用颜料分散剂
Amp分散剂	2-氨基-2-甲基-1-丙醇	无色或淡黄色透明液	乳胶漆用颜料分散剂
SG-8001树脂	丙烯酸共聚物铵盐	淡黄色粘稠液体	乳胶漆用颜料分散剂
DB、DE分散剂	半酯化的苯乙烯-顺酐共聚物	浅黄色透明粘稠液	无机颜料和有机颜料的分散剂
SMB分散剂	苯乙烯-顺酐交替共聚物半酯化物	浅黄色粉末	各种无机颜料用的分散剂
DC-854分散剂	聚丙烯酸钠盐	浅黄色透明液体	颜料分散剂

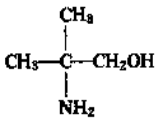
续表

分散剂名称	化学组成	外　观	用　途
胰加漂T（依捷蒂T）	*N*-甲基-*N*-油酰牛磺酸钠	浅黄色胶状体	颜料分散剂
平平加C-125	蓖麻油醇聚氧乙烯醚	乳白或淡黄色膏状物	颜料分散剂
乳化剂S-60（Span-60）	山梨糖醇硬脂酸酯	米黄色片状物	颜料分散剂
乳化剂S-80（Span-80）	山梨糖醇油酸酯	棕色油状物或粘稠状物	颜料分散剂分散稳定剂
乳化剂OT$_{10}$	壬基酚聚氧乙烯醚	淡黄色透明液体	乳胶漆乳化聚合中颜料分散剂

为使颜料能很好地分散到水和乳液中，同时防止颜料的絮凝和聚集，必须使用分散剂，使颜料和水研磨成为色浆，然后再和乳液一起调配成乳胶漆。

用于无机颜料的分散剂还有焦磷酸盐、六偏磷酸盐、多聚磷酸盐、三聚磷酸盐。用量一般是颜料的0.2～0.5%。

用于有机颜料的分散剂有萘甲醛缩合物的磺酸钠盐（分散剂NNO）和其它烷基萘、烷基酚和烷基的磺酸盐类，也可用水溶性的聚丙烯酸钠和Amp[69]（11）（2-氨基-2-甲基-1-丙醇）。



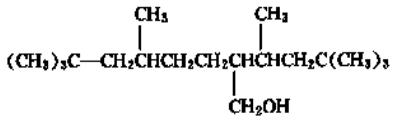
(11)

用于水性体系的分散剂，多数是分子量为几千的低聚物，其表面活性能（表面张力降低能力、起泡力、增溶能力等）小的表面活性剂，如聚丙烯酸盐、马来酸钠和烯烃的共聚物、磺基琥珀酸二辛酯、聚氧乙烯烷基（芳基）醚等。水性涂料必须首先把天然树脂或油进行乳化，由乳液聚合（或缩聚）而形成聚合物分散液，在加入颜料之前必须是稳定的。以液一液或固一液系统存在的乳液，所用的分散剂是聚电解质如木质素磺酸盐，或缩合的磺酸盐，烷基苯磺酸盐和松香酸。有时也加入非离子的分散剂如脂肪酸、烷基酚、缩合酚、脂肪酸酯的聚乙二醇醚。为了避免极性分散剂对极性聚合物有干扰，常选用非离子型的分散剂。它们除具有使涂料性能稳定外，还能改进聚合物和颜料颗粒间的粘合性，并促进涂料成膜。对用于墙壁、天花板、混凝土、砖石及建筑水泥或木制品的外层涂料，分散剂还必须有改善涂料成膜的流动性和流平性，并保持成膜的长期稳定性。由于不同分散剂针对不同涂料乳液，没有一个总的规则来控制其使用[69]。

用于金属涂料如防腐蚀涂层、汽车顶、汽车身涂层中的分散剂，必须选择不吸收金属底层物的品种，此分散剂还必须具有形成粘合性强的光滑膜的特性[70]。

用于非水性体系的分散剂有：失水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、烷基二胺[54]、松香酸、环烷酸盐、硫酸化脂肪和油。一般防沉降剂有增稠作用，如脂肪醇酰胺，虽粘度高但可刷性极好。

为提高油墨的流动性，从而得到色调鲜明的印刷品，在中国常用的印刷油墨分散剂是异硬脂醇（异十八醇）(12)，$C_{18}H_{38}O$，分子量为270.5[71]。另一种是丙三醇硼酸酯脂肪酸酯[47]。



(12)

4.5. 建筑业

为了提高混凝土的泵浇施工法的施工效率，需要流动性好的混凝土，但加水多会使强度降低，而且会由于干燥收缩造成裂纹，甚至有收缩破裂的危险。用分散剂可抑制水泥急剧的水合反应，增强表面电势的分散。有代表性的分散剂甲基萘磺酸钠盐的甲醛缩合物是用于混凝土的高效减水剂，根据不同标号水泥决定其用量，先配成水溶液再与沙石按比例混合搅拌，即可得到高流动性的混凝土。AF型减水剂是聚次甲基多环芳烃磺酸钠的甲醛缩合物、木质素磺酸盐、萘磺酸的甲醛缩合物的盐类，其效果是，在水与硅酸盐水泥的重量比为25∶100的水泥浆中，若加入0.5%的β-萘磺酸甲醛缩合物，可使其流动值（容易流动的程度）由约为120mm提高到200mm。

4.6. 造纸工业

在生产纸浆或涂层纸浆时，要往颜料（如二氧化钛）或瓷土中加入聚磷酸盐、复合磷酸盐或聚丙烯酸盐等分散剂，使颜料易于在水中分散。当代涂布加工纸发展趋势是高速、高浓、轻量化，以达到高质量、高效益、低消耗的目的。高速，涂布速度由原来的100m/min提高到500～1000m/min；高浓，涂布浓度由原来的40%提高

到60～65%。为了降低涂料的粘度，得到润湿性好的颜料浆料，选用高效的有机分散剂是必不可少的。对瓷土、高岭土、钛白粉分散好的有SN-5040(美国大祥化学公司出品)，对重质（或轻体）碳酸钙、硫酸钡、滑石粉有优良分散作用的有SN-5033（美国大祥化学公司出品）。中国也有几家工厂生产类似的造纸用分散剂，牌号为D_C和D_A。还有一些惯用的品种如亚硫酸氢钠、羧甲基纤维素、硅酸盐、阿拉伯胶、壬基酚聚氧乙烯醚和甲基淀粉等也都可用作造纸分散剂[73]。分散剂的用量通常是涂料量的0.1～1.6%。

4.7. 胶粘剂与塑料

乳液状的胶粘剂也是聚合物的分散液体，如粘接木质家具部件的粘合剂用聚醋酸乙烯或聚酰胺的分散液。包装工业用聚醋酸乙烯或聚丙烯酸酯（或其共聚物），以及聚氯丁二烯的分散乳液。纺织工业中的涂层剂、粘合剂，人造革或地毯背面的涂胶[74]，所用的胶粘剂都是聚醋酸乙烯、聚胺酯、聚烯烃的共聚物的分散液。建筑工业用聚醋酸乙烯、聚丙烯酸酯或聚氯丁二烯及苯乙烯和丙烯酸酯共聚乳液经分散后用来粘合瓷砖。羟乙基纤维素常用作胶乳分散剂[71]。

分散剂加入液体胶乳中是为了降低木材、纸张、地毯、皮革等材料与胶粘剂之间的表面张力。由于有机溶剂本身具有表面张力低的特性，故分散剂通常是加入到液体胶乳中，来降低水的表面张力。

橡胶中用的分散剂原则是将阴离子表面活性剂用于阴离子型乳胶，将阳离子表面活性剂用于阳离子乳胶，为了防止差错经常使用非离子型表面活性剂。乙烯基树脂的合成胶乳中用烷基磺酸盐、烷基醚硫酸盐、环氧乙烷-环氧丙烷的加成物[75]、烷基聚氧乙烯酯作为分散剂[8]。

塑料的着色是将颜料加入到聚合物分散液中，在这些聚合物分散液中所使用的分散剂必须与颜料用分散剂相混用。

4.8. 油田和采矿

4.8.1. 油 田

油田中有的操作步骤要用防结垢和防沉淀的分散剂，例如在二次采油中，遇有多孔岩石$CaCO_3 \cdot BaSO_4$的垢会在井下堵塞出油通道，使用聚磷酸盐和天然聚合物[76,77]，在井下防止$BaSO_4$阻塞用聚丙烯酸盐，防$CaCO_3$阻塞最好用有机磷酸酯。如果温度超过175℃，就找不到有明显效果的分散剂了。当深井水升到地面上时，由于温度和压力的迅速改变会引起高的湍流而使垢沉淀（通常是$CaCO_3$），所用分散剂是低分子量的聚丙烯酸盐、有机磷酸酯、聚磷酸盐加上石油磺酸盐，它们可使油在水中乳化并防止结成垢[78]，另外在挖掘油井工程中，为了冷却钻机和向地面输送挖掘的砂石等，就需要使用皂土为主要成份的掘削泥浆。这种泥浆中的分散剂一般使用木质素磺酸盐或羧甲基纤维素[2]。此外，固定井管用的水泥也需要加入分散剂。

4.8.2. 采矿工业

采矿工业中遇到贫矿和尾矿时，要进行富集，一般是将矿石粉碎后再加以浮选，在磨碎时加入低分子量的聚丙烯酸盐，可减少磨粉时的能耗，并可优化浮选分离[79]。

4.9. 水处理

4.9.1. 锅炉用水

锅炉用水的结垢是经常遇到的，在水中加入少量分散剂可防止水垢的形成，即使形成微量的垢也是松散的，易吹扫掉。水垢大部分为磷酸盐，处理水垢用分散剂是聚合物，如分子量是2000～10000的聚丙烯酸盐，或聚甲基丙烯酸盐[80]，有时采用较高分子量的天然物为主体的聚电解质，如海藻酸钠混入分子量小于1000的有机酸，用于水的软化，可防止水垢的形成，有时也用有机磷酸酯和络合剂配合作为水垢抑制剂[81]。

4.9.2. 循环用冷却水

循环用水中有悬浮物，如泥土、盐类、磨蚀的粒子等，用分散剂来防止它们沉降。沉降物的浓度一般在100ppm，因粒子较少，溶液稀，故采用分子量很高的聚合物作为分散剂。

4.10. 洗 涤 剂

一般洗涤剂用聚磷酸盐作分散剂，为了：

(1) 增加电解质的浓度，并起到缓冲酸碱度的作用。

(2) 络合钙盐及其它金属离子，避免影响主洗涤剂的洗涤能力。

(3) 分散并吸附分子状分散的固体粒子，如防止氧化铁及染料的再沉积，也避免了织物的再污染。

(4) 具有防絮凝作用，并由于和阳离子的结合作用使织物易于脱污。

综上四点可见分散剂大大增加了洗涤能力。

由于分散剂在排放污水过程中有过肥作用，促进了藻类生长，影响了水生动物的生长，美国环境保护局规定，工业废水中分散剂的浓度≤0.05ppm，这样，它的用量从1970年的1.1Mt下降到1977年的0.4Mt以下，逐渐被其它添加剂所取代。例如瑞士在1986年规定洗涤剂中只使用没有磷酸盐的品种，其代用品有沸石和三乙酸氨[74]。

4.11. 化妆品、医药及食品工业

在此领域内，要求分散剂不仅要有乳化及分散性能，更重要的是要对人体的副作用降低到最少。尤其是食品工业中，只允许在被限定的范围内使用。

化妆品中使用表面活性剂型的分散剂时需注意：

(1) 稳定性良好　乳液在本质上是油和水混合的不稳定体系，但要求在库存期、商品陈列期及消费期内，受光和热的因素影响下仍保持稳定性，即不发生化学变化，外观如初，且颜色和气味也不应有变化。

(2) 安全性　化妆品与人的皮肤长期接触，分散剂不仅本身渗透力强，而且还能提高其它原料的渗透力，为确保安全应尽可能的少量使用分散剂。

一般在膏质、粉质中多用非离子活性剂，如聚氧乙烯烷基醚、烷基酯、失水山梨醇烷基酯、丙三醇、失水山梨醇、丙三醇单酯或硬化蓖麻油的环氧乙烷加成物、环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物、和十六烷醇等。洗皮肤用的液体清洗剂的分散剂，常用阿拉伯胶或苦苇胶[71]。

常用羟乙基纤维素 (13) 来改善洗发液、牙膏、油膏的粘度，使之保持稳定分散的性能。也有用硫酸酯如"土耳其红油"加入到牙膏中，除其分散作用外还可防止牙石的形成。

$$C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2CH_2OH$$

(13)

在医药方面，要使不溶于水的药品（如油溶性维生素）增溶溶解时，就要用乳化分散剂和增溶剂。要注意，一般的表面活性剂经注射等方式混入血液中时容易发生溶血作用而破坏红血球，故在选择使用时需十分当心，例如十二烷基苯磺酸钠的最小溶血浓度为 80ppm 左右，壬基酚 10 摩尔环氧乙烷加成物（商品牌号为 $OП_{10}$）则比较安全，最小溶血浓度为 200ppm 左右。也有用阿拉伯胶和聚乙烯吡咯烷酮来作药用分散剂的。

食品工业中主要用甘油单硬脂酸酯、脂肪酸砂糖酯、脂肪酸山梨糖酯等酯型的非离子型表面活性剂来作分散剂使用的。制冰激凌时用甘油单硬脂酸酯是为了防止油脂分离出来，有时也用卵磷脂。而阿拉伯胶有 40%用于食品工业[71]。分散剂单酰基甘油，在防止太妃糖、牛奶糖、口香糖类粘牙和发烊方面很有效[49]。可可粉不仅粒子微细，而且表面覆盖一层油状薄膜，很难分散，用蔗糖酯可改进其分散性能。分散剂卵磷脂可和淀粉形成复合体，卵磷脂和蛋白质可形成脂朊复合体，并有吸收大量糖的性质，可在油脂和糖混合时使用。最有代表性的是生产巧克力时使用卵磷脂，可以得到粘度降低、防止粉粒凝聚和防止发生糖霜的效果，还用它来防止太妃糖发烊和冰淇淋的糖析出等。蛋黄酱的分散主要也用卵磷脂和胆甾醇以及芥子粉（芥末）。

4.12. 照相工业

照相工业离不开涂层溶液，生产涂层溶液用的明胶必须用卤化银来分散，涂层溶液中还要加入润湿剂、抗静电剂及润滑剂，它们必须不改变卤化银微晶体的原有性质，又必须保证在纸张或照相胶片等基材表面形成一个均匀的没有斑点的膜，就必须注意精确地掌握加入的数量。

最古老的照相行业用分散剂是天然产品皂角苷，它的质量受原料皂树皮质量的影响，但由于它有良好的润湿性及显中性的特点，仍被采用着。另外采用的分散剂有硫酸盐，磺酸盐或羧酸基的阴离子类型的表面活性剂，如脂肪酸硫酸盐、烷芳基磺酸盐、磺化琥珀酸衍生物。非离子型的分散剂其疏水基团为含 8～18 碳原子的烷、芳基基团。亲水基为酯、醚、酰胺或聚乙二醇基团（或多元醇、丙三醇、山梨醇及糖）。还有一种全氟化的分散剂如 Beyer FT 248 已成功地用于涂层速度为 7100m/min 的现代多层浇涂机上。

为了保证胶卷在相机中和放映中满意地移动，需加入润滑剂，如硬脂酸、蜡、聚乙烯或硅油的分散液，这些水包油型的乳液是涂到底面的最上面一层。由于加入了润滑剂和抗静电剂，它们会影响涂层的均匀性，此时必须要加入分散剂来润湿和分散。

在照相显色过程中要与染料偶合，这就必须对给色组分进行分散。可使用烷基磺酸盐、缩合磺酸盐、硫酸化脂肪酰胺，或烷基萘磺酸盐，也有用皂角苷和非离子表面活性剂的[82]。在中国照相用分散剂普遍用分散剂 1 号，它用作彩色正片、彩色底片和彩色相纸的成色剂的分散剂[48]。

4.13. 分散剂的其它用途

抛光剂和清洗剂粉末的分散，一般加入聚芳香环磺酸盐，牌号是 Tamol N[11]。

环境保护和节约能源的措施中也少不了要用分散剂，例如从烟道气中除去二氧化硫、工业回收用水、回收废热、热交换器的应用都少不了要用分散剂。

参考文献

[1] 辞海编辑委员会编，《辞海》，1979 年版，缩印本，276 页，上海辞书出版社，上海，1980 年。

[2] 殷世铎、谭逸玲编著，《界面化学》，237 页，高等教育出版社，北京，1990 年。

[3] 藤本武彦著，高仲江、顾德荣译，《新表面活性剂入门》，222 页，化学工业出版社，北京，1989 年。

[4] "Vokabularium von Tensiden", 2nd ed., Comite Intern. Des Derives Tensio-Actifs (C. I. D.) Commission De Terminole-

gie, Paris, 1972.
[5] DIN 53908—1982.
[6] Heimann, S., *Melliand Textilber.*, 12, 885(1982).
[7] Heusch, R., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 69, 29(1984).
[8] Menold, R., *Physikalische Blaetter*, 33, 203(1978).
[9] 赖耿阳译著,《界面活性剂应用实务》,107页,复汉出版社,台北,1980年。
[10] Wirth, R., *Ditsch. Textiltech.*, 11, 89(1961).
[11] DIN 53902—1955.
[12] Chemische Fabrik Grünau GmbH, Illertissen, F. R. of Germany, Company Publication.
[13] Bogenschutz, A. F., George, U., Jentsch, J., *Fachber. Oberflächentech.*, 10, 1, (1972).
[14] NL 7302331(1972), (Hoechst Chemical Co.).
[15] Chwala, A., Anger, V., in "Handbuch der Textilhilfsmittel", p. 502, p. 523, Verlag Chemie, 1977.
[16] Leube, H., Uhrig, H., *Textilveredlung*, 9, 97(1974).
[17] 堀口博著,"新界面活性剂",p. 490,三共出版株式会社,1975.
[18] US 2576418(1951), (Marathon Corp.); US 293898(1972), (Dryden Chem.).
[19] DE—OS 1769903(1968), Zellstoff Waldhoff.
[20] Lyn, S. Y., *Text. Chem. Color.*, 13, 261(1981).
[21] 化学工业部科学技术研究总院编,《精细化工品种手册》,164页,辽宁科学技术出版社,沈阳,1986年。
[22] 黄茂福主编,《助剂品种手册》,229～253页,纺织工业出版社,北京,1990年。
[23] Heusch, R., in "Tensid Taschenbuch", 2nd ed., Hanser Verlag, München, 1981.
[24] Schwarz, A. M., Perry, J. W., Berch, J., in "Surface Active Agents and Detergents", vol. Ⅰ～Ⅱ, Intersci. Publ., New York, 1949 and 1958.
[25] US 236786(1973), Westvaco.
[26] DE—OS 2442514(1974), (Hoechst Co.).
[27] DE—OS 1165753(1971), Casella.
[28] "FIAT Report", 1013(1946).
[29] DE—2542090(1975), (Bayer Co.).
[30] BE 806793(1972), (Ciba-Geigy Co.).
[31] DE—AS 2657453(1975), (Ciba-Geigy Co.).
[32] Linder, K., in "Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe", vol. Ⅰ～Ⅲ, Wissenschaftliche Verlagsanstalt GmbH, Stuttgart, 1964 and 1971.
[33] DE—AS 1241985(1962); DE—AS 1246752(1962); DE—AS 1247329(1964), (BASF Co.).
[34] DE-AS 1163284(1960), (Hoechst Co.).
[35] GB 1101671(1964); DS-OS 2353691(1972), (Ciba-Geigy Co.); DE-OS 1902110(1969), (ICI Co.).
[36] DE-OS 2032926(1970), (Hoechst Co.).
[37] FR 2122710(1971), Ugine Kuhlmann.
[38] DE-OS 2301638(1973), (BASF Co.).
[39] DE-AS 2401818(1974), (BASF Co.).
[40] DE-OS 2439878(1974), (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.).
[41] DE-AS 2535447(1975), (BASF Co.).
[42] NL-A 6611672(1964), Kemisk, Vaerk, Køge.
[43] C. E. 席尔奈希特主编,朱秀昌等译,《高分子方法》,7页,科学出版社,北京,1964年。
[44] Wolf, I., Bauer, M., *Melliand Textilber.*, 49, 464(1968). Wolf, F., Koch, U., Homeister, W., *Melliand Textilber.*, 52, 456(1971).
[45] Lange, H., *Kolloid Z. Z. Polym.*, 234, 101(1971).
[46] 王伯英编,《聚合物助剂商品手册》,114页,化学工业出版社,北京,1990年。
[47] 禹茂章主编,《世界精细化工手册》续编,681页,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1986年。
[48] 中国化工商品大全编委会主编,《中国化工商品大全》下册,1452页,中国物资出版社,北京,1989年。
[49] 北原文雄、玉井康勝、早野茂夫、原一郎編,孫紹曾、卫祥元等译,《表面活性剂——物性·应用·化学生态学》,384页,化学工业出版社,北京,1984年。
[50] 化学工业部天津化工研究院等编,《化工产品手册(无机化工产品)》,348页,化学工业出版社,北京,1988年。
[51] 谢钧生编,《常用化学试剂手册》,117,122页,中国医药科技出版社,北京,1991年。
[52] Heusch, R., in "Tensidtaschenbuch (Tenside Handbook)", 2nd Ed., p. 183, Hanser Verlag, München-Wien, 1981.
[53] Cooper, W. D., *Kolloid Z. Z. Polym.*, 250, 38(1972).
[54] 精细化学品辞典编辑委员会编,禹茂章等译校,《精细化学品辞典》,522页,化学工业出版社,北京,1987年。
[55] 杨新玮、张澍声编著,翁绍琳审,《染料丛书·分散染料》,541页,化学工业出版社,北京,1989年。
[56] Bird, C. L., *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 70, 68(1954).
[57] 同[56], 71, 139(1955).
[58] Datyner, A., *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 94, 256(1978).
[59] Schönpflug, E., *Textile Chemist and Colorist*, 11(11), 166(1979).
[60] US 3872056.
[61] US 3957680.
[62] EP 0056523.
[63] 陈锡云编著,《中长纤维织物染整》,111页,纺织工业出版社,北京,1989年。
[64] 室井宗一,工業化学,68,1773(1965).
[65] 荒井明彦,油化学,18,668(1969).
[66] 村田守康ほか,硫安技術,24,40(1971).
[67] 徐宗器编,虞兆年审,《涂料配方》,45页,上海科学技术文献出版社,上海,1988年。
[68] 钱逢麟、竺玉书主编,《涂料助剂》——品种和性能手册,673页,化学工业出版社,北京,1990年。
[69] 王世泰、王澈仁编,《现代涂料及应用》,171页,山东大

学出版社，济南市，1988年。

[70] Hölscher, F., Reinhard, H., in "Dispersionen Synthetischer Hochpolymeren", Springer Verlag, Berlin- Heidelberg- New York, 1969.

[71] 邓大中等编，《世界精细化工手册》，498页，化学工业部科学技术情报研究所，西安市，1982年。

[72] Chemical Publishing Co. 著，吴玉敏、刘炳恒等译，《化学工业助剂品种大全》，377页，化学工业部科技情报研究所，北京，1990年。

[73] 刘仁庆著，《纸的品种与应用》，18页，轻工业出版社，北京，1989年。

[74] Hartmann, F. F., *Chemiefasern/Textilind.*, **24**, 207(1974).

[75] Hadert, H., *Seifen Öle Fette Wachse*, **93**, 139(1967).

[76] US 2777818(1957), Gambill, M. (United Chemical Corp.).

[77] US 2890175(1959), Kipps, H. J. (Mobil Oil Co.).

[78] US 2592511(1952), Chittum, J. F. (California Research Co.).

[79] US 2740522(1956), Aimone, F. M., Booth, R. B. (American Cyanamid Co.).

[80] US 3492240(1970), Hettinger, W. P. (Nalco. Chem. Co.).

[81] US 3666664(1972), Loreng, W. F., Beiner, R. A. (Nalco. Chem. Co.).

[82] Oguchi, M., Kuwabara, Y., *Nippon Shashin Gakkaishi*, **26**, 73 (1963).

fensan ranliao

分散染料　Disperse Dyes

黄鸣岐　化学工业部沈阳化工研究院

1.　概述…… 511
2.　特性…… 512
3.　主要品种及其制法…… 512
3.1.　单偶氮染料…… 512
3.2.　双偶氮染料…… 528
3.3.　蒽醌染料…… 530
3.4.　硝基二苯胺染料…… 543
3.5.　苯乙烯染料或次甲基型染料…… 543
3.6.　杂环类染料…… 548
3.7.　其它类型的染料…… 553
4.　分散液或分散体…… 556
5.　商品名称…… 556
6.　经济概况…… 557
7.　用途…… 557
参考文献…… 558
基本参考文献…… 560

1.　概　述

分散染料主要是按染色时染料在水中呈分散状态而得名，它可以染醋酯纤维，三醋酯纤维，聚酯纤维及与棉、毛、粘胶或其它合成纤维混纺的织物，也可以染聚酰胺和聚丙烯腈等纤维，还可以用于塑料着色。

1921年，醋酯纤维生产后，曾用已有的酸性染料、盐基性染料、媒染染料、直接染料、可溶性还原染料和冰染染料等染色，都没有获得满意的结果。Green[1]等经过系统研究，发现带磺酸的染料在染色过程中慢慢分解出磺酸后的染料母体，难溶于水，但能与水呈悬浮体而被纤维吸收。从而提出分散染料应含有羟基、氨基，染料的分子量要小，染料应接近中性或碱性。若染料的分子量太大或带酸性，对水的溶解度大等都不适于染醋酯纤维。1923年 Baddiley[2]等在 British Dyestuffs Corporation (BDC) 生产出第一个醋酯纤维用染料，Ellies 在 British Celanese (BrC) 也生产[3]出 SRA (Sulfo-Ricinolic Acid) 醋酯纤维用染料，其后，ICI，IG 相继采用带羟乙基氨基的偶合组分，生产偶氮类分散染料。同年，出现利用1-氨基蒽醌在分散剂（土耳其红油）存在下，作为最早的染醋酯纤维的蒽醌类分散染料，后来 BDC，ICI，Scottish Dyes Ltd (SD) 和 BrC 也陆续生产含有羟基和氨基的蒽醌类分散染料。

1938年，美国杜邦公司生产穿着用聚酰胺纤维（尼龙），用分散染料可以染得中、浅色，并可遮盖这类织物的疵点，但因其水洗牢度差而没有大量采用。

1950年，杜邦公司生产聚丙烯腈纤维（奥纶），曾采用分散染料染色，但因对这类纤维的染色速度慢，饱和值亦低，也没有大的发展。

1948年，英国 ICI 公司生产聚酯纤维（涤纶）后，分散染料成为这类纤维唯一可用的染料，而且随着印染方法的不断改进，这类染料的研究与开发得到蓬勃发展。染料索引第3版收集的分散染料品种共1242个，其中黄色224个，橙色149个，红色350个，紫色93个，蓝色354个，棕色26个，绿色9个，黑色37个，按化学结构分，这类染料的品种，最多的是偶氮类分散染料，其次是蒽醌类分散染料[4]。

印染方法从50年代起采用载体，常用的有邻苯基苯酚，联苯，甲基萘，多氯苯及酯类化合物，于染液沸腾条件下染色，这种方法可染涤毛混纺织物，但因使用有机溶剂，毒性较大，而且残留的载体会降低耐光牢度，这种方法逐渐被淘汰，代之的有在压力罐中120～135℃的高温高压法染色和在190～220℃热熔连续染色，60年代又开发出过热蒸汽和在210℃染色30s的转移印花法，同时还生产了涤毛混纺用的 Lanastren 牌号和涤棉混纺用 Cottenstren 牌号的染料[5]。70年代又推出溶剂染色，这种方法用得不普遍，原因是染料在溶剂中的溶解度不同。另外在染纱线时又采用快速染色[6]，它需要特定的设备和

染料，并且还要有相应的匀染剂。这个期间又生产了涤棉混纺-浴法染料 Dybln[7]，印花用的 PC 类染料[8]。80 年代由于汽车工业的发展速度快，汽车内使用的织物对耐晒和耐气候的牢度高于一般服装的要求，因此又专门生产了 Samaron A，Foron AS，Sumikron UL，Taslite Z-ALN 等系列产品[9~11]。而且还对染料的耐光性做了深入的研究[12]。涤棉混纺织物染中、浅色采用分散-直接法，染深色采用分散-硫化法受到一些厂家的注意。混合分散染料即把结构相似的染料按不同比例混合使用，成为固体溶液而使提升力高，从而达到色深、色泽丰满、染浴稳定，甚至可以降低染色温度，缩短染色时间。有专利发表用结构不同的混合染料，也可得到漂亮的颜色[13~18]。为了使染色时不变色，制造染料时通过加热或在溶剂中制得稳定的晶形[19~23]。另外，原浆着色，在纺丝前加入染料制成色母粒，在 270～300℃抽出以海军蓝和棕色为主的涤纶丝，涂料印花广泛用于涤纶和涤棉混纺织物的印花。过去曾用过复合染料如分散-还原，分散-活性，及分散-冰染等仍在使用，不过以分散-活性最受用户欢迎。

中国从 1958 年起研究试制染醋酯纤维用的分散染料，1960 年开始研究试制染聚酯纤维用的分散染料，1970 年以来，广泛研究、试制和生产分散染料。目前试制生产的染料色谱已经配套，产量除满足国内市场需用外，还有少量供应国际市场。

2. 特 性[24]

醋酯纤维中亲水基团少，聚酯纤维是高结晶构造紧密，又无极性基，因此这两种纤维都属于疏水性纤维，所需分散染料的特性，概括如下：

① 具有熔点＞150℃的结晶物，与阴离子型分散剂混合研磨可达 0.5～2nm 的粒子。

② 染料的化学结构含有带—NR_2、—NH_2、—NHR 及—OH 基的芳香或烷属化合物，但其性能属非电离性的。

③ 在水中的溶解度极小。

④ 在染色过程中不发生化学变化。

⑤ 染料以偶氮型和蒽醌型为主，塑料的分子量＜500。

⑥ 商品分散染料贮藏时性能稳定。

⑦ pH4～6 染色。

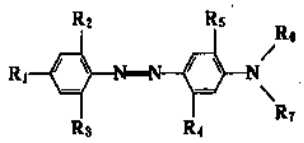
⑧ 商品分散染料按其在染浴中扩散到纤维上所需能量（温度和热），分成三类，即低能型，中能型和高能型，三者的区别：低能型分散染料高速扩散，可在常压下载体染色，通常是分子量小或线状分子构造，升华牢度差。中能型分散染料中等扩散速度，通常要用高温高压法染色，中等耐升华牢度。高能型分散染料扩散速度低，需要高温染色，在 120℃染色需有载体，有好的耐湿、耐晒、耐升华牢度，分子量小。适于染深色、印花和热熔染色。

3. 主要品种及其制法

分散染料按其化学结构可以分成单偶氮染料、双偶氮染料、蒽醌染料、硝基二苯胺染料、苯乙烯染料或次甲基（甲川）型染料、杂环类染料和其它类型的染料。

3.1. 单偶氮染料

这类染料是分散染料中色谱较全，品种最多，牢度较好，而且生产工艺简单，成本低的一类。从 20 年代醋酯纤维染色开始用偶氮染料，至 90 年代已有 60 多年，这类染料仍然是染醋酯纤维和聚酯纤维的主要品种。不过适合染醋酯纤维的染料，用以染聚酯纤维时，耐晒牢度差；反之则两种纤维都可染得好的耐晒牢度。这类染料以氨基偶氮苯系为代表，它的化学结构通式如下：



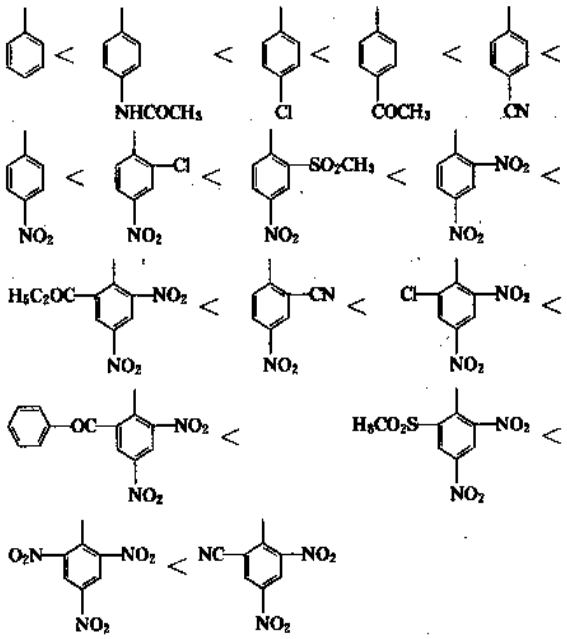
式中 R_1——吸电子基；

R_2，R_3——H 或吸电子基；

R_4，R_5——H 或给电子基；

R_6，R_7——H 或烷基及其衍生物。

按染料的结构与染色性能的研究结果[4,25,26]，不同取代基的重氮组分其深色效应的次序，大致归纳为：



这些重氮组分中具有代表性的是对硝基苯胺和 2-氯-4-硝基苯胺，可以制得黄和红色单偶氮分散染料，2，6-二氯-4-硝基苯胺制得棕色，2，4-二硝基-6-氯（或溴）苯胺可制得蓝色单偶氮分散染料[27]，偶合组分其深色效应的

次序为：

R_4：—Cl<—H<—CH_3<—OCH_3<—OC_2H_5<—$OC_2H_4OCH_3$

R_5：—Cl<—H<—CH_3<—OCH_3<—$NHCOCH_3$<

—$NHCOC_2H_5$<—NHCO— 

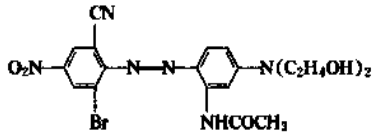
R_6/R_7：—C_2H_4CN<—C_2H_4Cl<—$C_2H_4OCOCH_3$<

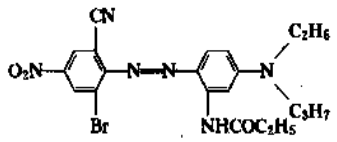
—$C_2H_4COOCH_3$<—C_2H_4OH<—$C_2H_4OCH_3$<—C_2H_5

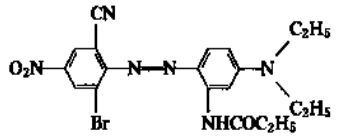
而且 *N*-取代基可以改善染料对 pH 或高温的稳定性，如 *N*-酰化物易受无机酸或高温而水解，所以又出现含醚基和羧酸酯基的染料，后者是 ICI 公司推荐的 PC 型分散染料，在使用时，酯基水解成为可溶的羧酸盐而从棉上清洗掉，从而使印花织物不被沾污。羧酸酯基的合成是用苯胺或其衍生物与丙烯酸酯在醋酸催化剂存在下制得[28]。

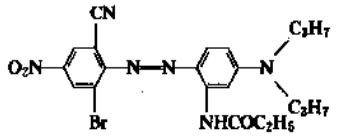
偶合组分中含有羟乙基时，因在水中增加溶解度，使得染料的提升率降低，而且耐光牢度亦不好。若将羟乙基进行酰化，可以改善耐光牢度和提升力[29]，若将羟乙基换成氰乙基不仅减少在水中的溶解度，而且由于极性增加而改善耐光牢度。

以 2-氰基-4-硝基苯胺为重氮组分的染料，近年来主要进行工艺条件的改进，如降低重氮化与偶合的温度，减少重氮组分或偶合组分的分解或在偶合时添加表面活性剂以提高收率[30]。2-氰基-4-硝基-6-溴苯胺为重氮组分与不同的偶合组分偶合制得红-红光蓝色染料[31,32]。除



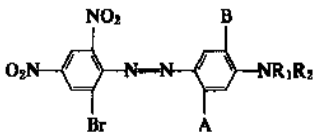






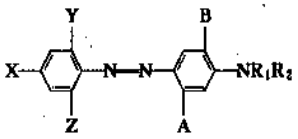
第 1 个染料外，第 2～4 个染料可以单独用也可以混合用得纯蓝色，牢度好，2，4-二硝基-6-溴苯胺为重氮组分可以制得藏青色分散染料如表 1。

表 1　藏青色单偶氮分散染料



A	B	R_1	R_2	CAS 登录号	文　献
$NHCOCH_3$	OC_2H_5	$C_2H_4OCOCH_3$	$C_2H_4OCOCH_3$	[3756-55-6]	[33]
$NHCOCH_3$	OCH_3	$C_2H_4C_4H_9$	H	[65916-13-4]	[34]
$NHCOCH_3$	OCH_3	C_2H_5	C_2H_5	[58548-64-2]	[35]
H	OCH_3	C_2H_5	$C_2H_6C_2H_5$	[94008-74-9]	[36]
$NHCOCH_3$	OCH_3	H	$C_2H_4COOC_{12}H_{25}$		[37]
$NHCOC_2H_5$	H	C_3H_7	C_3H_7		[38]
$NHCOCH_3$	$OC_2H_4OCH_3$	C_2H_5	C_2H_5		[39]
$NHCOC_2H_5$	$OC_2H_4OCH_3$	C_2H_5	C_2H_5		[39]
$NHCOCH_3$	OCH_3	C_2H_4CN	C_2H_5	[22578-86-5]	[33]
$NHCOCH_3$	OCH_3	$C_2H_4OOCOC_2H_5$	$C_2H_4OOCOC_2H_5$	[65605-43-8]	[40]

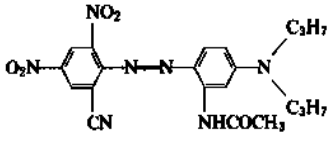
表2 橙、红、蓝色单偶氮分散染料



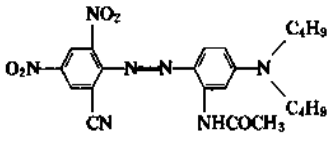
颜色	X	Y	Z	A	B	R_1	R_2	CAS登录号	文献
红	NO_2	Cl	H	H	H	C_2H_4CN	C_2H_4OH	[62331-46-8]	[41]
大红	NO_2	Cl	H	H	H	C_2H_4CN	$C_2H_4OCOCH_3$	[6021-61-1]	[42]
红	NO_2	Cl	H	H	H	C_2H_5	C_2H_4O-Ph	[98257-78-4]	[43]
深红	NO_2	Cl	H	$NHCOCH_3$	H	C_2H_4CN	C_2H_5	[65605-39-2]	[44]
艳红	NO_2	Cl	H	$NHCOCH_3$	H	C_2H_4CN	$C_2H_4OCOC_2H_4OCH_3$	[74217-54-2]	[45]
红玉	NO_2	Cl	H	$NHCOCH_3$	H	C_2H_4CN	$C_{12}H_{25}$		[46]
红紫	NO_2	Cl	H	$NHCOCH_3$	OCH_3	H	$C_2H_4OCH_3$		[47]
橙	NO_2	Cl	Cl	H	H	H	C_2H_4O-Ph	[74956-19-7]	[45]
黄棕	NO_2	Cl	Cl	H	H	C_2H_5	C_2H_4OCONH-Ph	[33164-81-7]	[48]
黄棕	NO_2	Cl	Cl	CH_3	H	C_2H_4CN	$C_2H_4OCOCH_3$	[5261-31-4]	[49]
蓝	NO_2	NO_2	Cl	$NHCOCH_3$	$OC_2H_4OCH_3$	C_2H_5	$C_2H_4OCOC_2H_5$	[74050-60-5]	[50]
蓝	NO_2	NO_2	Cl	$NHCOCH_3$	$OC_2H_4OCH_3$	H	$C_2H_4OCOC_2H_4OCH_3$	[74050-58-1]	[50]
蓝	NO_2	NO_2	Cl	$NHCOC_2H_5$	OCH_3	H	$C_2H_4OC_2H_4CN$		[51]
蓝	NO_2	NO_2	Cl	$NHCOC_2H_5$	OCH_3	$C_2H_4OC_2H_4CN$	$C_2H_4OC_2H_4CN$		[51]
蓝	NO_2	NO_2	Cl	$NHCOCH_3$	OCH_3	$C_2H_4OC_2H_4CN$	$C_2H_4OC_2H_4CN$		[51]

表1中所列染料采用结构相同而取代基不同的染料混合使用，可提高染色强度。2-氯-4-硝基苯胺，2，4-二硝基-6-氯苯胺和2，6-二氯-4-硝基苯胺为重氮组分，可制得橙、红、蓝色分散染料如表2。

表2中的染料也是可以混合使用的，2，4-二硝基-6-氯基苯胺为重氮组分制得的蓝色分散染料有：

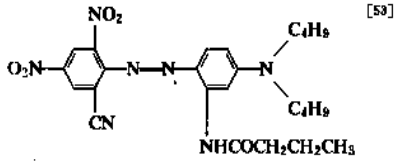


[63494-47-3][52]



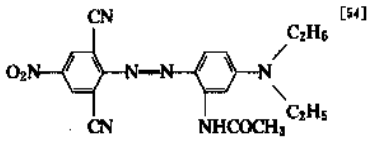
[98231-66-4]

两个染料按1∶1混用的效果比单独使用的好。



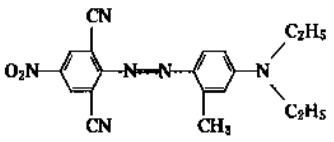
[53]

染色也可得蓝色，2，6-二氯基-4-硝基苯胺为重氮组分的蓝色分散染料有分散蓝165（CI 11077）[41642-51-7]

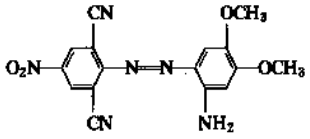


[54]

还有

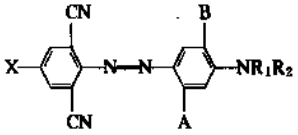


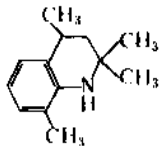
两个染料按3∶1混合使用可染得纯深蓝，耐光牢度好。



可染得纯蓝[55]。最近，为制得色光性能与蒽醌类红色分散染料相似的偶氮苯系分散染料[56]，发表的专利见表 3。

表 3　含氰基单偶氮分散染料



X	A	B	R_1	R_2	文献
C_2H_5	$NHCOCH_3$	H	C_2H_5	C_2H_5	[56]
CH_3	$NHCOC_3H_7$	H	C_4H_9	C_4H_9	[57]
H	$NHCOCH_3$	H	C_4H_9	C_4H_9	[57]
C_nH_{2n+1}	$NHCOCH_3$	H	C_nH_{2n+1}	C_2H_4CN	[58]
Br	H	H			[59]
$OCOCH_3$	$NHCOCF_3$	H	C_2H_5	C_2H_5	[60]
CH_3	$NHSO_2CH_3$	H	$C_2H_4OCH_3$	$C_2H_4OCH_3$	[61]
CH_3	$NHCOCH_3$	H	H	C_4H_9	[62]

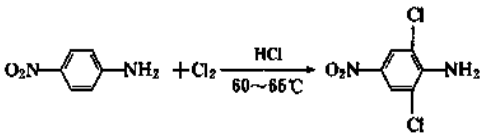
除上述新的品种外，制造工艺还有采用相转移催化剂以提高染料的纯度和收率的研究[63~66]，以及对染料的结构与性能的研究[26,67]。

单偶氮分散染料在生产使用上较为广泛，常用的品种有分散橙 30，分散红 72，73，分散紫 63，分散蓝 79，165，185，270 等，其中橙 30，蓝 79 的用量较多。

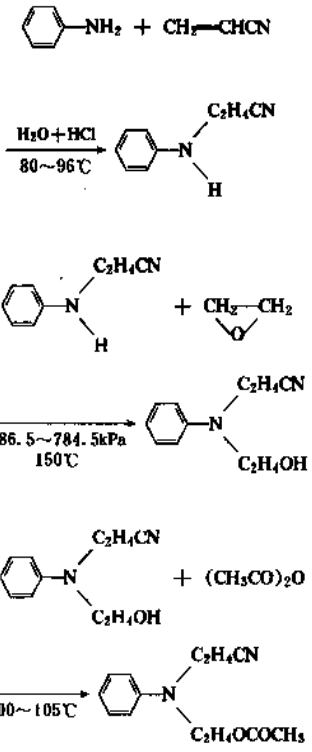
(1) 分散橙 30 的制法[67]

化学反应过程：

a. 重氮组分

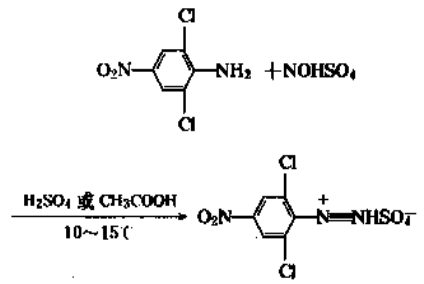


b. 偶合组分

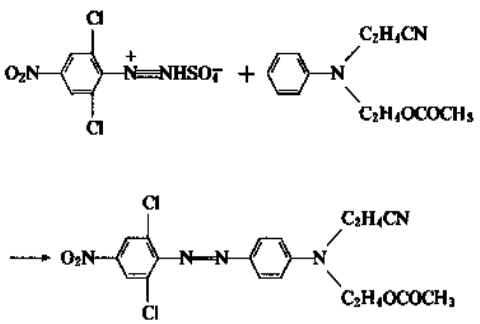


染料合成主要有重氮化、偶合两大步骤。

重氮化



偶合



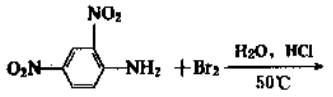
染料合成的第一步用 7 份 98%硫酸，1 份 98%亚硝酸钠，加热到 70℃制成亚硝酰硫酸。第二步是加 10 份 98%

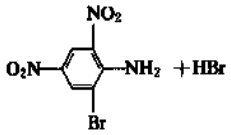
硫酸，1份2，6-二氯-4-硝基苯胺于搪瓷锅中，加热40～50℃，搅拌全溶，冷却到10℃以下，滴加亚硝酰硫酸，温度10～15℃反应2h，取样测终点，亚硝酸微过量，物料倒入冰水中稀释，用尿素搅10min去除过量的亚硝酸，过滤。第三步是在重氮液中加入平平加O和水，温度维持在5℃以下滴加偶合组分，5～8℃时搅拌2h，静置8h，允许重氮液过量而不允许偶合组分过量，然后过滤、水洗得染料滤饼，经进一步加工商品化而得商品染料，收率82%，染料的色光，强度，牢度性能与标准品一致。

(2) 分散蓝79的制法[67]

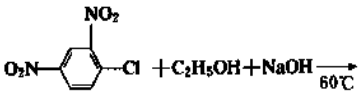
化学反应过程：

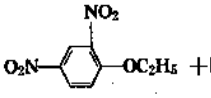
a. 重氮组分

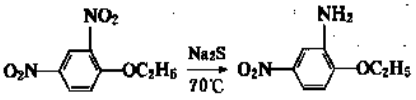


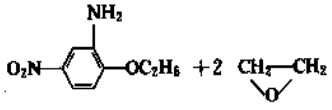


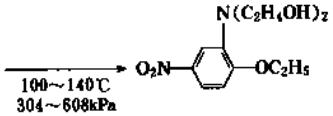
b. 偶合组分

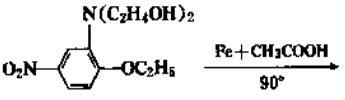


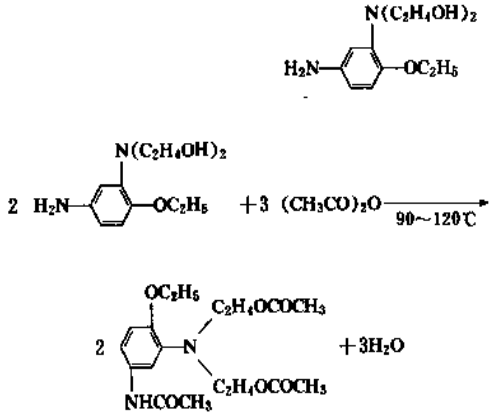






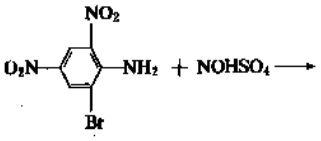


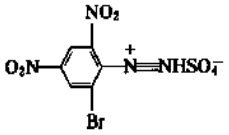




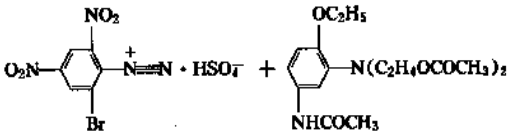
染料合成也是重氮化、偶合两大步骤。

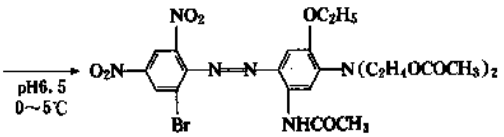
重氮化





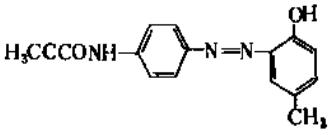
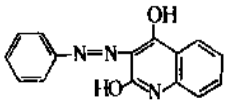
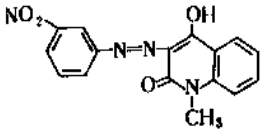
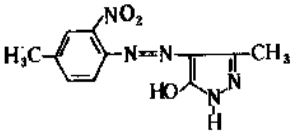
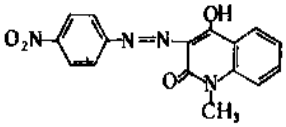
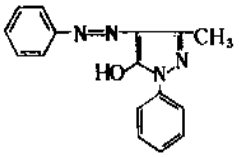
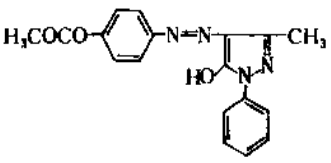
偶合



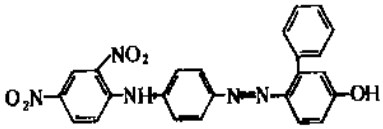
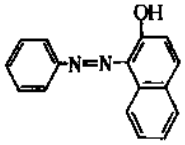
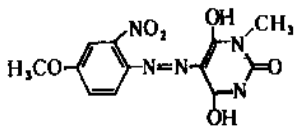


染料合成的第一步也是用7份98%硫酸，1份98%亚硝酸钠在70℃制成亚硝酰硫酸，第二步在重氮化锅中加10份98%硫酸，1份2，4-二硝基-6-溴苯胺，搅拌全溶，加热50～55℃滴加亚硝酰硫酸，加完后再在70～75℃搅拌1h，取样检查终点，多余的亚硝酸须用尿素去除，然后冷却到0℃，第三步在偶合锅中加水，2.5份冰醋酸，1.03份*N*，*N*-二乙酰氧基乙基氨基-4-乙酰氨基苯乙醚，搅拌全溶后在0℃滴加重氮液，加完继续搅拌2～3h，加入冰水中稀释，保持0℃，用40～50%氢氧化钠调pH至5～6，温度<30℃搅1h过滤，水洗得染料滤饼，收率80～92%。染料的改进有报道[68]。

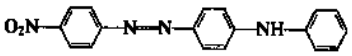
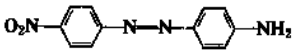
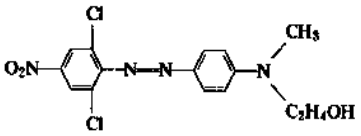
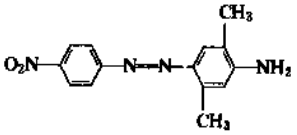
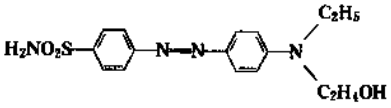
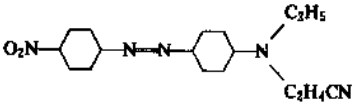
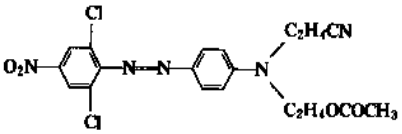
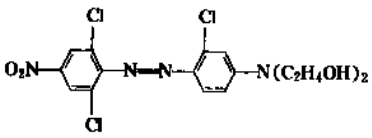
表 4　单偶氮分散染料部分生产品种

CI 通用名	CI 结构号	CAS 登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
分散黄 3	11855	[2832-40-8]		6	4～5
4	12770	[6407-80-3]		4～5	4
5	12790	[6439-53-8]		5～6	4～5
8	12690	[6358-49-2]		6～7	4～5
10	12795	[8005-71-8]		3	4
16	12700	[4314-14-1]		4	
19		[12223-83-5]		6	
27		[73299-30-6]		6～7	4～5
32		[71807-47-1]			
44		[61867-95-6]		6	
50		[61902-16-7]		6～7	4
60	12712	[15790-15-5]		6	
66		[12223-87-9]		7	5
69		[12223-90-4]		5	

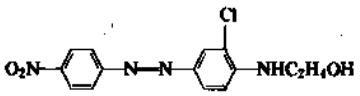
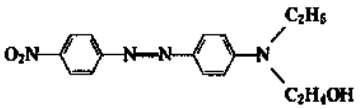
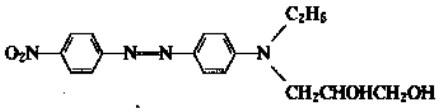
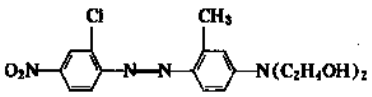
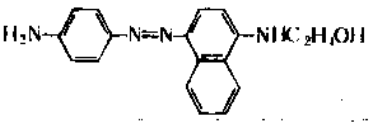
续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
70	11900	[12223-91-5]		5～6	5
71		[12223-92-6]		7	
72		[12223-93-7]		4～5	
74		[12236-33-8]		6～7	
75		[12236-34-9]		6～7	4～5
76		[12217-97-9]		5～6	5
78		[12236-35-0]		7	
79		[12236-36-1]		5	
80		[12223-95-9]		7	4～5
81		[12223-96-0]		7	5
83		[12270-47-2]		6～7	
84		[12270-48-3]		6～7	
85		[61968-62-5]		6	5
94		[61847-50-5]		7	5
95		[61931-41-7]		7	5
96		[61968-63-6]		6～7	5
97	12055	[842-07-9]		4～5	
98		[71902-10-8]		7	4～5
102		[61847-49-2]		7	4～5
103		[61968-65-8]		7	5
106		[71838-67-0]		8	5
107		[71872-55-4]			
114		[61968-66-9]		7	5
117		[61968-67-0]		6～7	4～5
119		[57308-41-5]		6～7	5
123	12765	[82944-35-2]		7～8	5
126		[61968-70-5]		6～7	5
130		[71872-56-5]		5～6	4～5
133		[68511-31-9]		6	5
135		[69070-71-9]		6	5
136		[71832-11-6]		5～6	
138		[71832-13-8]		4～5	
163		[71767-67-4]		7	5
180		[83764-35-6]		6～7	5
183		[71902-11-9]		6～7	5
198		[68439-32-9]		6～7	4～5
211		[86836-02-4]		6～7	5
213		[79090-93-2]		7	4～5

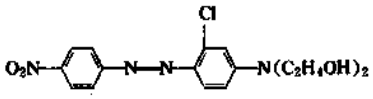
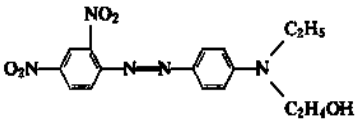
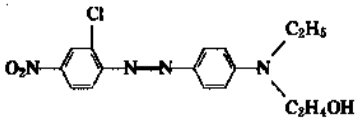
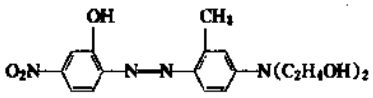
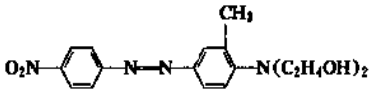
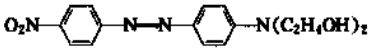
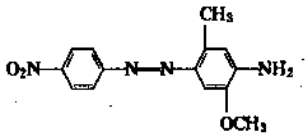
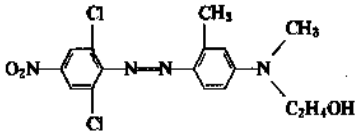
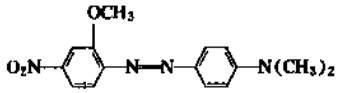
续表

CI 通用名	CI 结构号	CAS 登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
214		[79090-94-3]		5	4～5
218		[83929-90-2]		6～7	
分散橙 1	11080	[2581-69-3]		5	4～5
3	11005	[730-40-5]		5～6	4
5	11100	[6232-56-0]		4～5	5
7	11240	[6492-50-8]		5～6	
9		[71775-51-4]		4～5	
10	13056	[83592-03-4]		4～5	5
17		[12223-20-0]		4～5	
18		[61968-37-4]		5～6	
19		[12223-21-1]		5～6	
20		[11100-24-6]		6～7	4～5
21		[12217-83-3]		6	5
25	11227	[31482-56-1]		5～6	5
28		[6151-57-3]		6	
30	11119	[5261-31-4]		7	
31		[61968-38-5]		5～6	4～5
35		[12768-87-5]		5	4～5
37		[12223-33-5]		6～7	
40		[12217-06-0]		6	5
41		[12217-05-9]		5～6	4～5
42		[12223-25-5]		5	5
43		[12217-84-4]		6	
44		[12223-26-6]		5～6	
45		[12223-27-7]		6～7	4～5
46	11152	[23355-64-8]		5～6	4～5
48		[12236-04-3]		6	
49		[12223-29-9]		5～6	
50		[12236-05-4]		5	
51		[12236-06-5]		5～6	

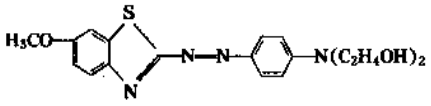
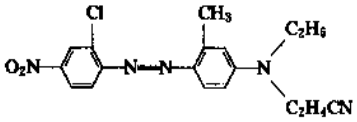
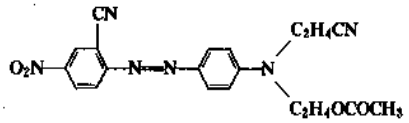
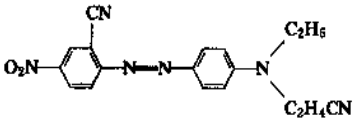
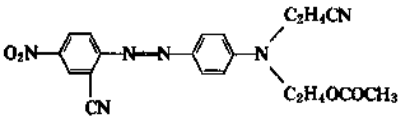
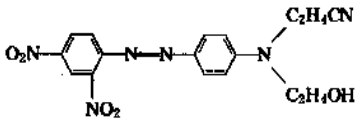
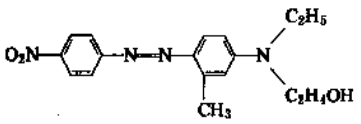
续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
52		[12223-30-2]		5	4
53		[12239-56-4]		6	5
55		[12270-42-7]		7	
56		[12239-57-5]		6	5
57		[12223-32-4]		5～6	
58		[12270-43-8]		6	
62		[58051-95-9]		6	
63		[61968-39-6]			
64		[71819-41-5]		6～7	5
65		[61931-34-8]		5	4～5
67		[60922-61-7]		6～7	4
68		[57456-29-8]		7	5
71		[61847-52-7]		6～7	5
72		[61968-41-0]		6～7	5
73		[79300-11-1]		6	
76		[51811-42-8]		6～7	5
77		[71819-67-5]			
78		[61968-42-1]			
79		[71819-68-6]			
80		[59948-51-5]		5～6	5
89		[61951-59-5]		5～6	
90		[61951-60-8]		6～7	5
94		[61968-43-2]		3	5
95		[79300-11-1]		7	
96		[61968-44-3]		5～6	5
97		[61931-35-9]		6～7	5
98		[51923-19-4]		5～6	
125		[71838-52-3]		4～5	
127		[71872-51-0]		4	5
136		[87714-23-6]		5	5
138	11145	[43047-20-7]		3	
139		[77907-25-7]		6～7	5
分散红1	11110	[2872-52-8]		4～5	4
2	11118	[3769-58-2]		4～5	
5	11215	[3769-57-1]		4～5	4～5
6	13379	[83592-04-5]		3～4	4～5

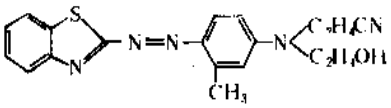
续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
7	11150	[4540-00-5]		5	
8	11113	[62570-20-1]		3～4	
10		[71775-52-5]		5	
12		[12223-34-6]		4～5	
13	11115	[3180-81-2]		4～5	4～5
16	11225	[6253-14-1]		4～5	
17	11210	[3179-89-3]		4	4～5
19	11130	[2734-52-3]		4	
20		[61902-12-3]		4～5	
21		[37220-20-5]		5	
30		[61902-13-4]		5	
31	11250	[2475-43-6]		5	
32	11190	[3084-21-7]		6	
35		[61951-62-0]		6	
41	11040	[6373-90-6]		4～5	
43		[12217-85-5]			
43：1		[79300-12-2]			
46		[61931-37-1]			
50		[12223-35-7]			

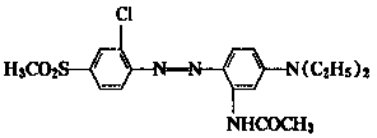
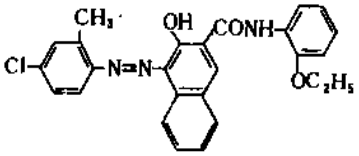
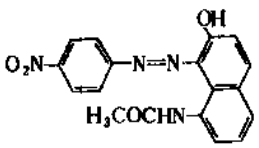
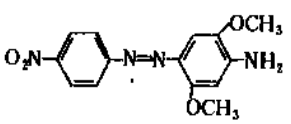
续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
54		[12217-86-6]			
56		[12637-13-7]			
58	11135	[6373-93-9]		3～4	
61		[71807-43-7]			
63		[25910-57-0]			
65	11228	[16586-43-9]		6	4～5
72	11114	[12223-39-1]		7	5
73	11116	[16889-10-4]		6	5
73：2		[76927-82-7]			
76		[12236-07-6]		6	4～5
81		[12223-41-5]			
82		[12223-42-6]		6～7	5
84		[12217-88-8]		5～6	4～5
85		[12217-89-9]		5	4～5
88		[12217-04-8]		5～6	
90	11117	[27767-98-2]		6～7	4～5
97	11232	[81367-85-3]		6	4
98	11191	[61994-66-9]		4～5	4
100		[12223-51-7]		6～7	
102		[12223-53-9]		6～7	
103		[12223-54-0]		5	4～5
105		[12236-14-5]		5～6	
106		[12236-15-6]		5～6	5
107		[12236-16-7]		5	
108		[12236-17-8]		5	
109		[12236-18-9]		5	4～5

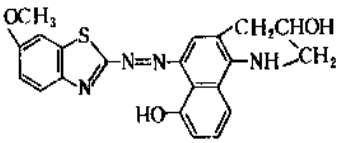
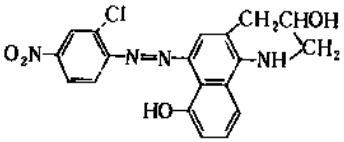
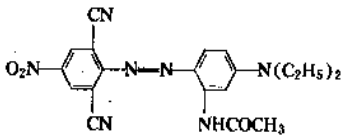
续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
110		[12223-56-2]		3～4	
111		[12223-57-3]		5～6	
112		[12217-04-8]			
113		[12223-59-5]		5	
117		[12217-91-3]		5～6	4
118		[52623-75-3]		6～7	
120		[12236-19-0]		4	
122		[12223-63-1]		6～7	4～5
123		[12223-64-2]			
125		[12236-20-3]		6～7	5
126		[12236-21-4]		5	
128		[12236-22-5]		5～6	
129		[12236-23-6]		5～6	
130		[12223-66-4]		6	4
131		[12236-24-7]		5～6	5
134		[12223-69-7]		7	4～5
135		[58051-96-0]		6	5
136		[12223-70-0]		5	
137		[12223-71-1]		6	5
139		[71832-05-8]		6～7	
140		[58051-97-1]		6	
141		[61968-45-4]		4	
142		[61968-46-5]			
143		[71767-66-3]		6	
144		[71838-65-8]		5	4～5
146		[59763-30-3]		6	
152		[78564-86-0]		6	
153		[78564-87-1]		6	
155		[71819-69-7]			
156	11235	[25473-34-1]		4	
160		[61968-50-1]		6～7	
163		[71819-70-0]		4～5	
166		[75789-01-4]		6	
167		[61968-52-3]		7～8	5
167：1		[79300-13-3]		7～8	5
168		[61901-69-7]		6	
169		[69070-69-5]			
177		[58051-98-2]		4～5	
179		[61951-64-2]			
180		[61951-65-3]			
181		[86438-38-2]		5～6	5
182		[61901-70-0]		5～6	4～5
183		[83764-36-7]		5～6	4～5
184		[61968-54-5]		7	4～5
194		[78564-87-1]		6	

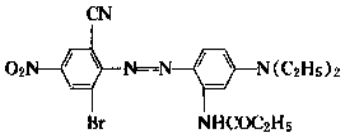
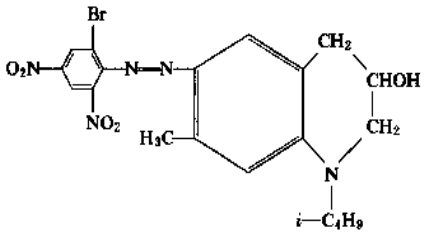
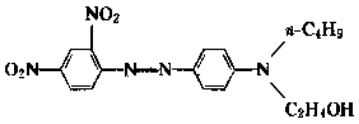
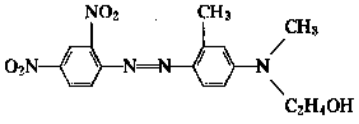
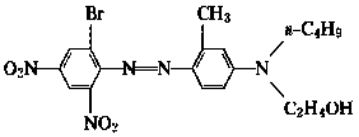
续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
201		[61931-38-2]		5～6	4～5
202		[61931-39-3]		7	5
203		[61968-56-7]		7	4
210	11079	[13301-60-5]		6	5
211		[12236-22-5]		5	
220	12476	[65907-69-9]		3～4	
221		[64426-35-3]		6	4～5
224		[63641-34-8]		6	4～5
270		[69070-70-8]		6	5
271		[71832-08-1]		4～5	
272		[80206-94-6]		6～7	5
274		[83929-87-7]		6	
276		[71832-09-2]		4～5	
278		[68248-10-2]		5	5
279		[72827-94-2]		7	4～5
282		[71872-52-1]		6～7	5
296		[84149-04-2]		6	5
309		[88254-86-2]		6	5
311		[77907-28-9]		6	4
313		[72827-95-3]		6	4
316		[83929-88-8]		4～5	
319		[72827-96-4]		5～6	5
324		[87396-78-9]		6	5
325		[83929-89-9]		4～5	5
329		[87714-24-7]		6～7	4～5
334	12225	[59970-81-9]		5	4～5
338		[87714-25-8]		4	
340		[88264-87-3]		4	
分散蓝11	11260	[6358-51-6]		5	

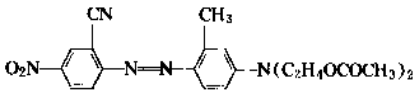
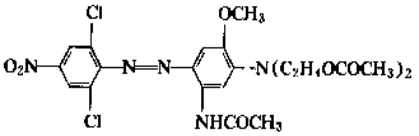
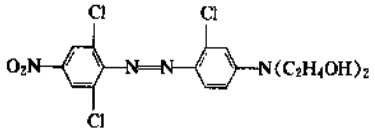
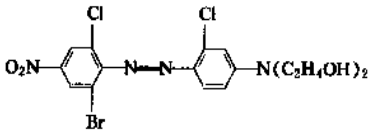
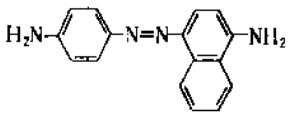
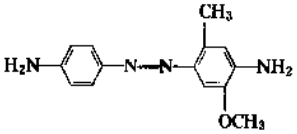
续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
15	11435	[6054-52-0]		4	
30		[71775-50-3]		3	
33		[12235-94-8]		1	
38	11430	[6054-53-1]		4	
79		[12239-34-8]			5
79：1		[75497-74-4]			
82		[12222-80-9]		5	4～5
85		[12222-83-2]		5	5
88		[12222-86-5]		4	
92		[12222-90-1]		3～4	
94		[12235-96-0]		5～6	4
96		[12222-91-2]		3～4	
100		[12222-95-6]		3	
101		[12222-96-7]		4	
102		[12222-97-8]		4～5	
106		[12223-01-7]		4	
121		[12223-13-1]		2	
122		[12270-38-1]		6	5
124		[61951-51-7]		4～5	3～4
125		[12223-15-3]			4～5
128		[12270-41-6]		5～6	
130		[61968-27-2]		6	4
137		[64334-17-4]		7	4～5
138		[58967-91-2]		7	5
139		[50922-60-6]			3～4
142		[64553-76-0]		5	
148		[61968-29-4]		5～6	
149		[61968-30-7]		5～6	
165	11077	[41642-51-7]		6	4～5
165：1		[86836-00-2]			
165：2		[87714-19-0]			
171		[73299-32-8]		6	5
173		[61867-90-1]		5	5
174		[58694-33-0]		6～7	5
175		[61968-32-9]			5

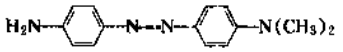
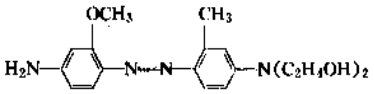
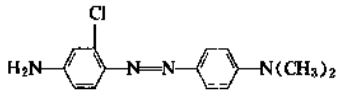
续表

CI 通用名	CI 结构号	CAS 登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
183	11078	[2309-94-6]		5～6	4～5
186		[66795-74-2]		4～5	
200		[69070-68-4]		5	4
257		[84931-03-3]		6	5
258		[72485-02-0]		5～6	5
259		[71767-65-2]		5～6	5
283		[71819-63-1]			
284		[71872-43-0]		3～4	4～5
285		[71872-44-1]		6	5
286		[66038-63-9]		6～7	5
290		[87714-20-3]			5
291		[83929-84-4]		5	3
295		[71872-47-4]		6～7	5
315		[68517-65-7]		5～6	5
316		[65323-75-9]		5	5
319		[72827-93-1]		3～4	4
330		[87658-81-9]		5～6	4～5
337		[87714-21-4]		5	
分散紫 3		[12768-88-6]		3～4	
5		[71775-53-6]		4～5	
7	11410	[6486-13-1]		4	
9		[71775-54-7]		4	
10		[12223-73-3]		6～7	4～5
12	11120	[3266-98-6]		5	4～5
13	11195	[6374-02-3]		4	
24	11200	[6374-03-4]		3～4	

续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
33	11218	[12236-25-8]		6～7	5
39		[12236-28-1]		2	
40		[12223-78-8]		7	4～5
42		[12223-80-2]		5～6	5
43		[12223-81-3]		6	
45		[71819-42-6]		4	5
47		[61968-58-9]		7	5
48		[61968-59-0]		6	5
58	11340	[3618-67-5]			
63		[64294-88-8]		6～7	5
66		[61968-61-4]		6	5
77		[77538-14-8]		6～7	5
分散绿9		[71872-50-9]		4～5	5
分散棕1	11152	[23355-64-8]		5～6	4～5
1∶1	11152∶1	[17454-91-4]			
2		[51848-29-4]		6	5
4		[12223-16-4]		5～6	4～5
4∶1		[87714-22-5]			
5		[12236-61-0]		5～6	4～5
7		[12223-18-6]		5	
13		[71872-48-5]		6	5
14		[51923-18-3]		5～6	
15		[71819-64-2]		4～5	
19		[71872-49-6]		6	5
分散黑1	11365	[6054-48-4]		5	4
2	11255 37185	[6232-57-1]			5

续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
3	11025	[539-17-3]		3～4	
4	11220	[6054-50-8]			
7	11035	[6054-51-9]			
9		[12222-69-4]		3	
10		[12235-86-8]			
12		[61725-11-9]			
14		[12222-70-7]			3
25		[12222-71-8]			
26		[12235-87-9]			
27		[12235-88-0]			
28		[12235-89-1]			5
30		[12235-91-5]			
31		[12235-92-6]			
32		[12235-93-7]			
33		[71838-64-7]			
34		[12222-72-9]			

3.2. 双偶氮染料

这类染料的品种不如单偶氮分散染料多，但也是重要的，它可以染醋酯纤维和聚酯纤维，其化学结构通式如表5。

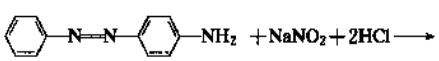
这类染料从黄色到棕色都有，也有蓝，绿色，但数量少，大多用杂环化合物制成。它们是以氨基偶氮苯与苯酚或甲酚经重氮化偶合反应而得，也有用萘的羟基化合物为偶合组分的。用间甲酚为偶合组分时，制得染料的颜色比用苯酚为偶合组分的深[78]。双偶氮分散染料大多含有羟基，因此对金属离子敏感，但因分子量较大，耐光和耐升华牢度较好。

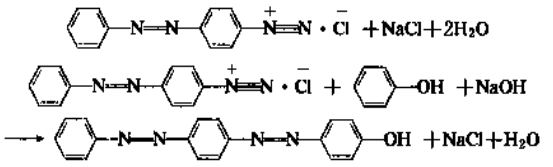
这类染料中常用的有分散黄23，分散橙13，29等。80年代中期研究工作者除继续寻找一些新的品种外，对生产工艺如湿研磨，晶型稳定等也进行研究[79,80]。

表中含三氟甲酰氨基的染料其水洗牢度比含乙酰氨基的好[77]。

分散黄23的制法[67]

化学反应过程：





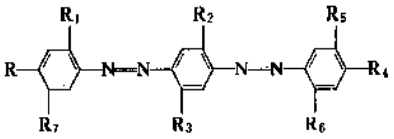
a. 重氮化

先在重氮化槽中加入水、聚氧乙烯脂肪醇硫酸钠润湿剂，搅拌，加热50℃，再加入1.50份重氮组分氨基偶氮苯，搅拌均匀、加热到80℃，加6份30%盐酸，出现紫色沉淀物，将物料置于滤纸上有可溶性红紫色渗圈，将反应物倒入冰水中，降温到20～25℃物料总体积达4540L，在液面下分批加入1.5份亚硝酸钠配成的30%溶液，物料对刚果红试纸呈强酸性，用碘化钾试纸测亚硝酸微量，加氨基磺酸水溶液去除过量的亚硝酸，最后加入活性炭，搅拌过滤。

b. 偶合

在偶合锅中加入水，在搅拌下加0.5份碳酸钠和1.5份苯酚，再加入4.7份碳酸氢钠，继续搅拌，物料全溶，温度保持20℃。均匀加入重氮液，偶合反应很快，物料呈绿光棕色，加完重氮液继续搅拌2h直到反应完毕。用H酸测试反应终点，终点达到后，加入萘磺酸甲醛缩

表5　双偶氮分散染料



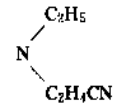
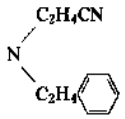
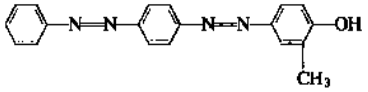
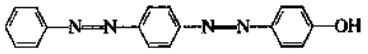
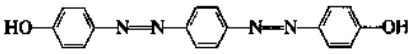
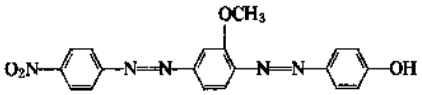
颜色	R	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	CAS登录号	文献
蓝	H	H	CN	CN	$N(C_2H_5)_2$	H	$NHCOCH_3$	H	[76092-21-2]	[69]
金黄	OH	CH_3	CH_3	CH_3	$N(CH_3)_2$	H	H	H	[94717 98 2]	[70]
金黄	H	H	H	H	OH	H	H	H	[21811 64 3]	[71]
金黄	H	H	H	H	OH	H	CH_3	H	[27184 69 6]	[72]
艳橙	H	H	H	H		H	H	H		[73]
红		H	CH_3	CH_3	OH	H	$NHCOC_2H_5$	H		[74]
红紫	H	H	Br	H	$N(C_2H_4OCOCH_3)_2$	H	$NHCOCH_3$	H		[75]
红	H	H	Br	H		H	H	H		[76]
红	H	H	H	H	$N(C_2H_5)_2$	H	$NHCOCF_3$	H		[77]

表6　双偶氮分散染料部分生产品种

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
分散黄7	26090	[6300-37-4]		6	4
23	26070	[6250-23-3]		6～7	4
56		[54077-16-6]		6～7	4～5
68	21005	[21811-64-3]		6～7	4～5
分散橙13	26080	[6253-10-7]		6～7	5
22		[71819-40-4]		6～7	
26		[12217-83-3]		5～6	
29	26077	[19800-42-1]		6～7	
38		[59948-52-6]		6～7	4～5

续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
	54	[12223-31-3]		6～7	5
	60	[12270-44-9]		6	5
	66	[66509-55-8]		7	4～5
	70	[61968-40 9]		6	5
	91	[61951-61-9]		5	4～5
	93	[73299-31-7]		6～7	5
分散红	115	[12223-61-9]		7	
	151	[61968-47-6]		5	4～5
	158	[61968-48-7]		5	5
	161	[61968-51 2]			
	219	[71832-07-4]		4	
	310	[71872-54-3]		6	5
分散蓝	133	[61951-52 8]			
	193	[80939-33-9]		6	
分散棕	11	[61951-56-2]		6	

合物，加热到80℃，保持1.5h，冷到50℃过滤、水洗得染料滤饼，经进一步商品化加工而得商品染料。染料的色光、强度、牢度与标准品一致。

已经生产的部分双偶氮分散染料品种见表6。

3.3. 蒽醌染料

蒽醌类分散染料从20年代起就用来染醋酯纤维，后来也用它来染聚酯纤维，这类染料由于色泽艳丽，色谱齐全，牢度优异，而且还不受还原水解作用的影响，所以受到使用者的欢迎。70年代以来广大染料工作者企图用生产工艺简便，三废污染少，成本低、发色强度高、而色光、性能又与蒽醌类分散染料相同的红色与蓝色偶氮分散染料代替；红色偶氮分散染料已有品种达到蒽醌分散染料的色光和性能[80]，而蓝色尚未有商品报道。

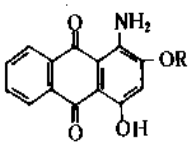
这类染料的品种仅次于偶氮分散染料居第二位，也是染醋酯纤维和聚酯纤维的重要染料。

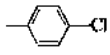
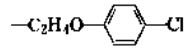
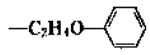
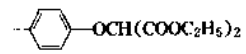
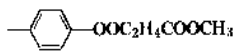
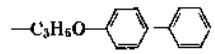
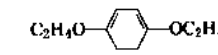
蒽醌类分散染料具有代表性的品种结构如分散黄77，60～70年代中还有一些其他品种的报道[81,82]。

分散黄77的制法有两种：一是在三口瓶中加入1份1-乙酰基-2-氯蒽吡啶，5份邻氨基苯甲酸，少量苯甲醚和1.5份三氯氧磷，加热到120～130℃回流1h，冷却过滤，水洗得染料滤饼，经加工商品化得商品染料，色光、强度及牢度性能与标准品一致，染料收率90.5%，其二是用1-氨基蒽醌为原料在乙酐，吡啶和氯化锌中与邻氨基苯甲酸脱水缩合，反应温度100～140℃。

表7列出的部分染料主要是增大分子量和改变极性基以改善耐升华牢度[94]。这类染料中使用量较多的品种是分散红60，它可以适应多种印染方法如浸染、快速染色、转移印花等，它的生产工艺有采用相转移催化剂可以制得质量好，收率高的报道[95]。

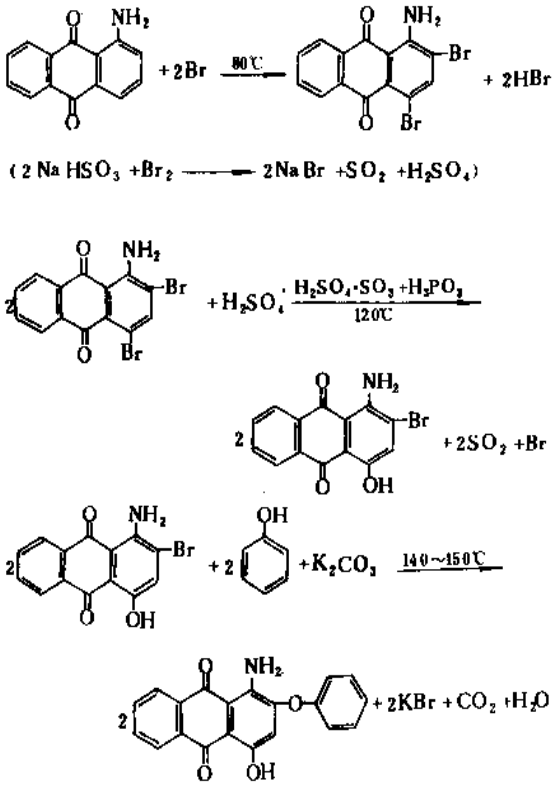
表7　红色蒽醌类分散染料



R	CAS登录号	文献
	[17418 58-5]	[83]
$-C_2H_4OC_2H_4OCH_3$	[59787-78-9]	[84]
	[61725-14-2]	[85]
		[86]
		[87]
$-C_2H_4OH$	[12223-36-8]	[88]
$-C_2H_4OCH_3$		[89]
	[64791-50 0]	[90]
	[70575-96-1]	[91]
	[98418 04-3]	[92]
	[17728-11-9]	[93]

(1) 分散红60的制法

化学反应过程



a. 溴化：在溴化锅中加水和1份1-氨基蒽醌，搅拌，再加入1份30%盐酸和3份溴素，搅拌1h，加入10%次氯酸钠液（按有效氯计为2份），升温到50℃保持2h，再加热到80℃直到取样测熔点达220℃，加入10%亚硫酸氢钠破坏多余的溴，冷到50℃，过滤，水洗，烘干得1-氨基2,4-二溴蒽醌。

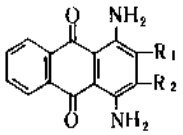
b. 水解：在水解锅中加入10份98%硫酸和4份20%发烟硫酸，加热到40℃加入2份硼酸，搅拌全溶，加1份1-氨基-2,4-二溴蒽醌，升温到90℃，有棕色烟雾冒出，继续加热到100～105℃，此时有白色烟雾冒出，继续升温到120～123℃，保持4h，冷却到50℃，倒入冰水中，调整酸度为10%，过滤，水洗到中性，烘干得1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌，收率98%。

c. 缩合：在缩合锅中加入6份苯酚，锅夹套加热到55℃，加入1份1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌，在搅拌下加入5.5份磨细的碳酸钾，升温到150～155℃保持4h，取样测终点合格后，降至70℃，倒入4.6%氢氧化钠的溶液中析出，取样在滤纸上周围出现亮蓝红的渗圈为合格，保持恒温60℃，0.5h后过滤，再以55～60℃温水洗后得染料滤饼，经进一步商品化加工制得商品染料，染料的色光，强度和牢度与标准品一致。

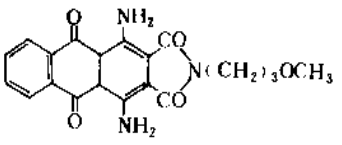
1,4-二氨基蒽醌为原料的蓝色，紫色分散染料见表8。

表中1,4-二氨基2,3-二苯氧基蒽醌的制法是用1,4-二氨基2,3-二氯蒽醌与苯酚在环丁砜及碳酸钾中180℃缩合6h而得，收率93%。1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌也是用1,4-二氨基-2,3-二氯蒽醌为原料，可直接与氰化钠反应，也有先制成1,4-二氨基-2,3-蒽醌二磺酸或1,4-二氨基-2-蒽醌磺酸再氰化而得，氰化用季铵盐在溶剂中反应，收率可达96%[99]，1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌经脱水闭环，再与烷氧基胺缩合得翠蓝色分散染料。BASF采用2-甲基蒽醌为原料制成1-氨基-4-硝基-2-酰氯蒽醌，在氰化钠或氰化钾存在下与甲氧基丙胺缩合而得色光性能相同的染料[98,100]。

表8　1，4-二氨基蒽醌2，3取代物的分散染料

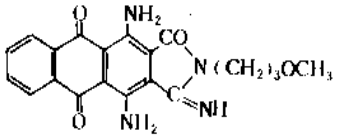


R_1	R_2	CI结构号	CAS登录号	文献
Cl	Cl	61102	[81 42 5]	
NO_2	H			[96]
		62025	[6408 72 6]	[97]
CN	CN		[81 41 4]	[98]



分散蓝60（CI 61104）

[3316-13-0]



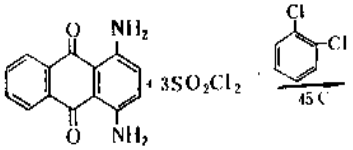
分散蓝87

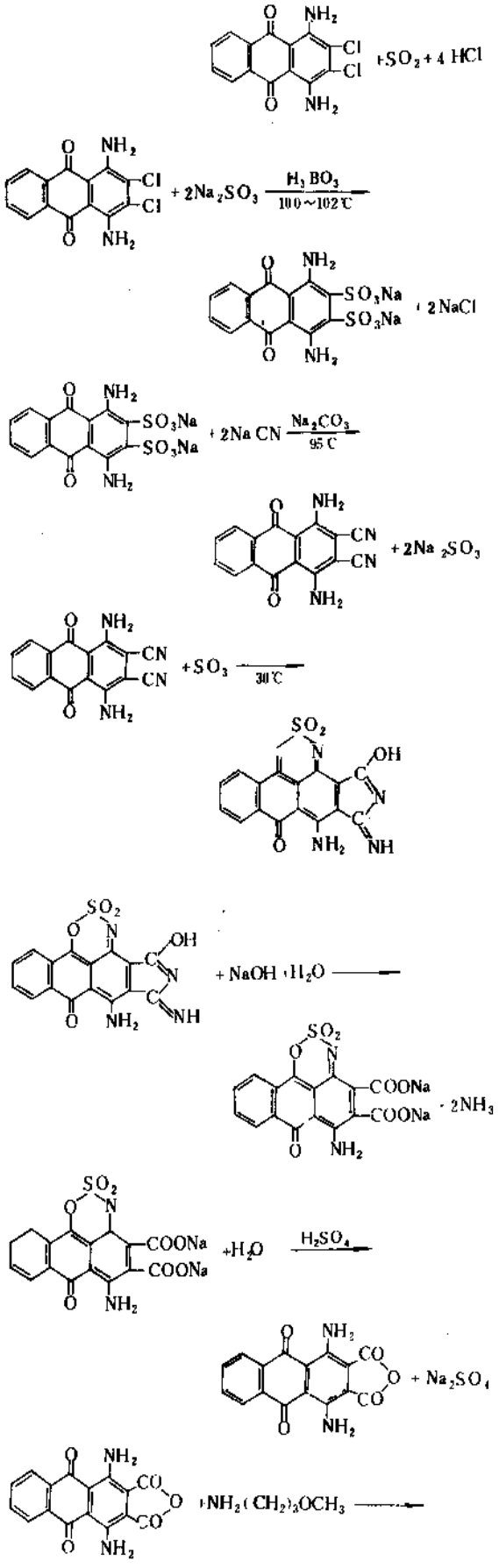
[12222-85-4]

这类结构的染料还可以用不同的胺进行缩合，染色时可以单独使用，也可以用结构相似的混合染料，染色的吸收性能好[101～104]。

(2) 分散蓝60的制法[98]

化学反应过程





a. 氯化　加500份邻二氯苯和72份1,4-二氨基蒽醌隐色体于氯化锅中，均匀滴加147份磺酰氯，温度升到45℃保温6h，取样比色，达终点，加100份水，用10%氢氧化钠液中和到pH=7.5～8，蒸汽蒸馏出邻二氯苯，冷却到室温过滤，水洗得1,4-二氨基2,3-二氯蒽醌。

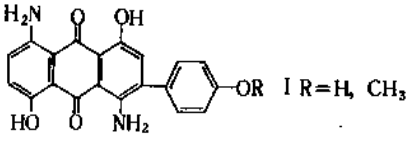
b. 磺化　在磺化锅中加84份1,4-二氨基2,3-二氯蒽醌、304份90%硫酸，在50～60℃下搅拌2h加44份硼酸搅拌0.5h，加热80℃保持4h，降温到50℃倒入800份水与166份磷酸氢二钠碎冰溶液中，在10℃以下，用液碱中和到pH=8～9，加116份亚硫酸钠，搅拌全溶，升温到100℃保持2h，降到50℃过滤，滤液为1,4-二氨基-2,3-二蒽醌磺酸钠，加入氰化锅。

c. 氰化　在氰化锅中加23份碳酸钠和41份氰化钠，加热到95℃，保持6h，降温到60℃时加210份碳酸氢钠，搅拌0.5h，取样用氯化铁及硫酸亚铁试纸检查无蓝色即为终点，过滤、水洗、烘干得1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌，熔点330℃以上，收率71%。

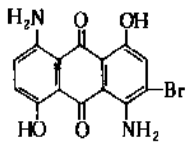
d. 酰化水解　在锅中加入500份20%发烟硫酸，冷到10℃以下加55份1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌，然后加热到30℃保温2h，倒入冰水中，过滤水洗，滤饼为酰化物，在锅中加入600份水，冷却到10℃以下，加入滤饼，调到1200L，在10～15℃用液碱调pH=12，升温到95℃保持2h，降到70℃用50%硫酸酸化pH=1，再升温到90～95℃保持1.5h，降到60℃过滤，水洗烘干得1,4-二氨基-2,3-二羧酸酐蒽醌。

e. 缩合　在缩合锅中加入10份甲醇或异丙醇，23份1,4-二氨基-2,3-二羧酸酐蒽醌，4份γ-甲氧基丙胺，回流5h降到40℃过滤、醇洗、水洗，得染料滤饼，经进一步加工商品化制得的商品染料，其色光、强度、牢度性能与标准品一致，染料收率92%，从1,4-二氨基蒽醌为起始原料制成分散蓝60的总收率为55～60%。

蓝色蒽醌分散染料中还有一个重要的以1,4,5,8-二羟基二氨基蒽醌为基础的品种如：



R=H，CH_3

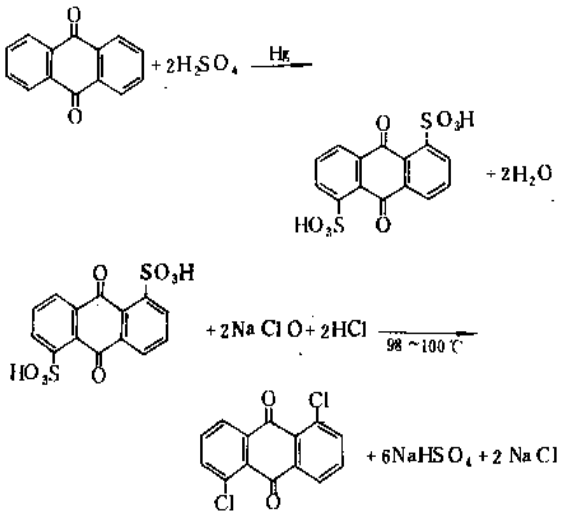


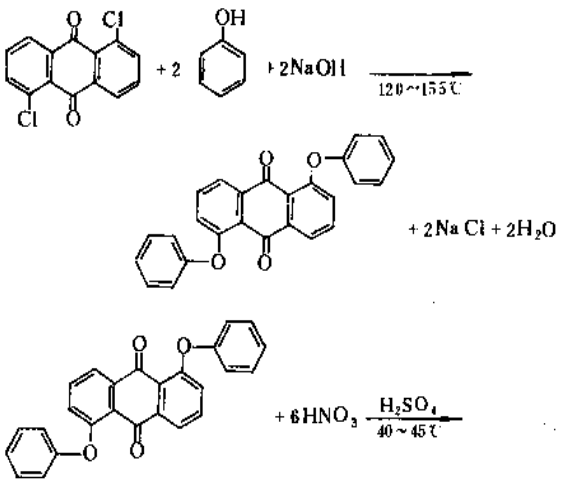
Ⅱ

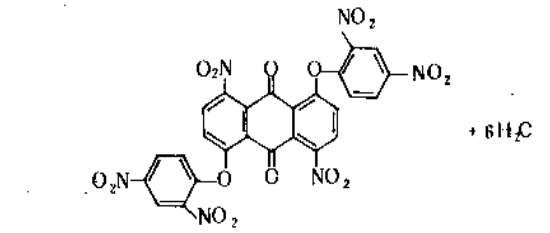
染料Ⅰ的制法主要有汞法与非汞法，汞法是蒽醌磺化用汞定位得1,5-蒽醌二磺酸，水解制得1,5-二羟基蒽醌，非汞法是蒽醌硝化，分离异构物，还原、重氮化、水解而得1，5-二羟基蒽醌，两种方法都是再经磺化、硝化、还原、加成转位、脱磺而得染料Ⅰ即分散蓝73（CI 63265）[12222-78-5]。染料Ⅱ的制法主要也是有汞法与非汞法，汞法也是蒽醌磺化用汞定位得1，5-蒽醌二磺酸，经氯化、苯氧基化、硝化、水解、还原、溴化；非汞法也是蒽醌硝化分离异构物后甲氧基化，后面与汞法一样再硝化、水解，还原、溴化而得染料Ⅱ即分散蓝56（CI 63285）[12217-79-7]，上述两种方法制得的染料，色光性能相似，若染料Ⅱ的溴量与取代的位置不同则会得不同的染色结果[105,106]。

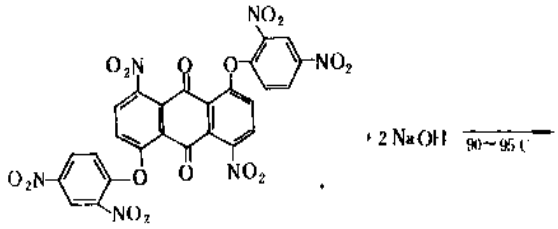
分散蓝56的制法[107]

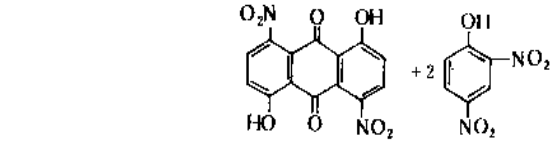
化学反应过程

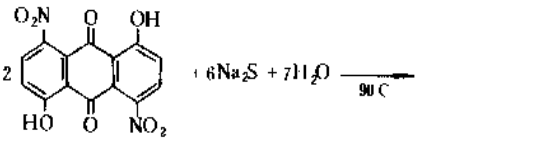


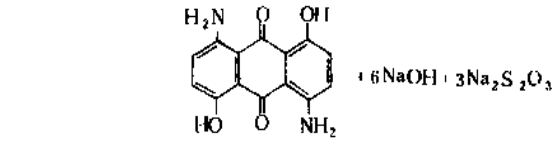


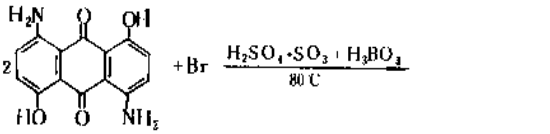


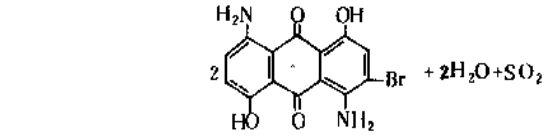












a. 磺化　在磺化锅内加1份蒽醌和1.83份34%发烟硫酸，0.009份汞，搅拌升温到120～125℃保温4h，降到100℃加1.2份96%硫酸，搅拌放入搪瓷锅中，温度降到75℃，加入1.96份78%硫酸，缓慢降到55℃，保持1h使1,5-蒽醌二磺酸析出完，过滤，用78%硫酸洗滤饼，在盐析锅中先加水，加入1,5-蒽醌二磺酸滤饼，搅拌升温到80～85℃加入食盐进行盐析，析出完毕，降到室温，过滤得1,5-蒽醌二磺酸钠。

b. 氯化　在氯化锅中加水和1份1,5-蒽醌二磺酸钠，搅匀加0.64份30%盐酸，升温到98～100℃，缓慢加入2.6份8%次氯酸钠液，取样过滤滤液冷后无沉淀析出为终点，降到60℃过滤、水洗、烘干得1,5-二氯蒽

醌，收率85%。

c. 苯氧基化　在锅中加2.3份氢氧化钠和4.7份苯酚，加热到130～140℃，搅拌全熔，冷到120℃加1份1，5-二氯蒽醌，升温到140～145℃保持2h，升到145～155℃保持6h，取样用3%氢氧化钠液稀释，过滤，洗到中性，取滤饼放于氧化铜上灼烧，无蓝绿色火焰为终点，反应完用真空蒸馏苯酚，蒸完加热水稀释再加0.3份氢氧化钠，搅4h，过滤，水洗，烘干得1，5-二苯氧基蒽醌，收率97%。

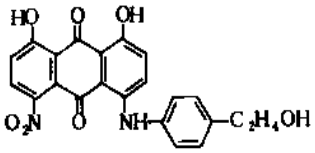
d. 硝化　在硝化锅中加入水和28.8份98%硫酸，冷到5℃加1份1,5-二苯氧基蒽醌，搅拌全溶，慢慢加入7.2份96%硝酸，加完升温到40℃，保持8h，倒入冰水中，过滤，水洗得1,5-[2,4-二硝基苯氧基]-4，8-二硝基蒽醌。

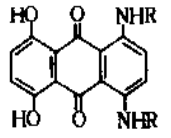
e. 水解　在锅中加水及硝化滤饼，搅匀加6.5份30%液碱，加热95℃保持0.5h，冷到50℃过滤，水洗，滤饼为1,5-二硝基-4,8-二羟基蒽醌，滤液经酸析过滤得2,4-二硝基苯酚。

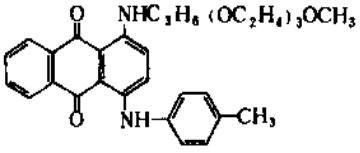
f. 还原　在锅中加水和水解滤饼，搅匀加入4份15%硫化碱液，加热到90℃保持1h，取样检查终点，合格后冷到40～45℃，过滤，水洗得1，5-二氨基-4，8-二羟基蒽醌，收率80%。

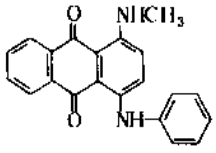
g. 溴化　在锅中加1.7份5%发烟硫酸，1.2份硼酸，搅拌全溶后加1份1，5-二氨基-4,8-二羟基蒽醌，搅拌2h，加0.6份溴素，缓慢升温到80℃保温4h，冷到40℃倒入冰水中稀释过滤、水洗得染料滤饼，进一步加工商品化得商品染料，染料的色光、强度和牢度性能与标准品一致。

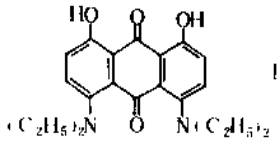
蒽醌类分散染料除前面叙述的主要品种外，尚有一些氨基蒽醌的取代物，如用1,5或1,8蒽醌二磺酸为原料制得的染料有[108~111]：


[15791-78-3]


R=CH_3,C_2H_4OH

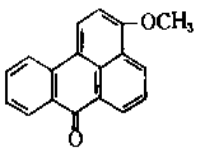
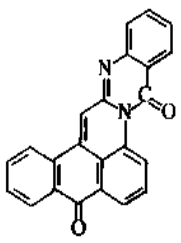

[71782-49-5]



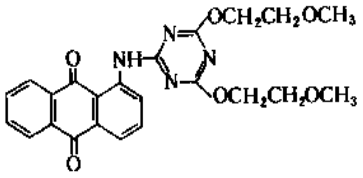
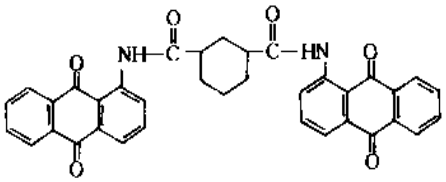
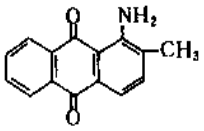
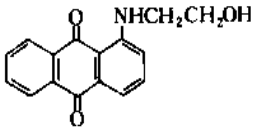
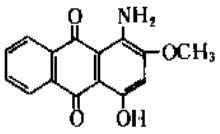
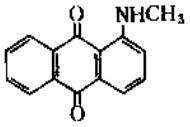
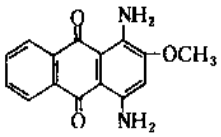

[71876-10-9]

另外还有用1-氨基蒽醌或1,4-二氨基蒽醌为原料制得的一些染料[112]，表9是部分商品蒽醌分散染料。

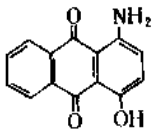
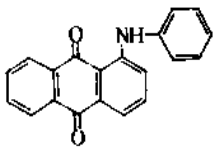
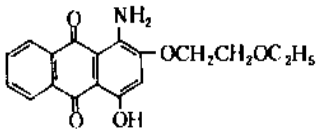
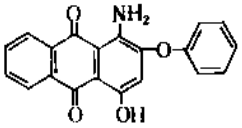
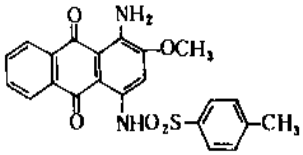
表9　蒽醌分散染料部分生产品种

C.I.通用名	C.I.结构号	CAS登录号	化学结构	耐晒牢度	耐升华牢度
分散黄13	58900	[3688-79-7]		3	4
51		[61902-40-6]		7	4
65		[69912-86-3]		7	4～5
77	70150	[22281-18-1]		7	

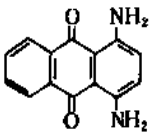
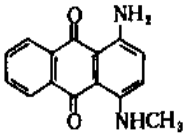
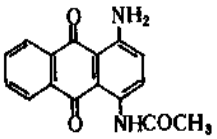
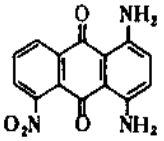
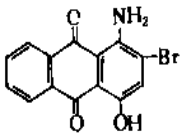
续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构	耐晒牢度	耐升华牢度
92	60635	[14179-98-7]		6～7	4～5
106		[71838-67-0]		8	5
127	65410	[3627-47-2]			
分散橙11	60700	[82-28-0]		5	5
分散红3	60507	[4465-58-1]		4～5	
4	60755	[2379-90-0]		6	5
9	60505	[82-38-2]		4	
11	62015	[2872-42-2]		5	4～5

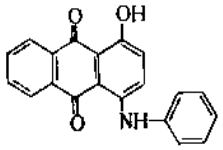
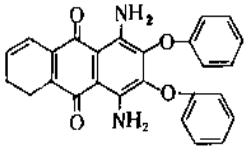
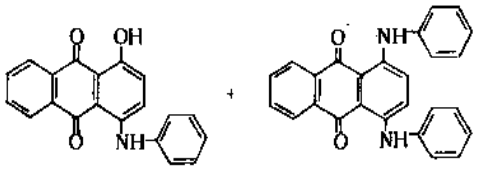
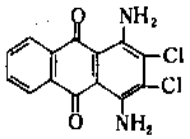
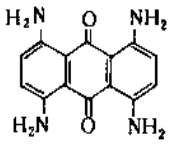
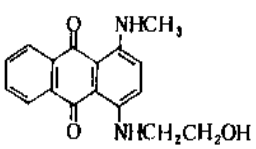
续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构	耐晒牢度	耐升华牢度
15	60710	[11688-5-8]		5～6	4
22	60510	[2944-28-7]		6～7	
53		[59787-78-9]		7	5
55		[12223-36-8]		6～7	4
55：1		[12238-52-7]			
59		[17869-10-2]		7	3～4
60	60756	[17418-58-5]		6～7	4
66		[61902-14-5]		4	
75		[61725-14-2]		6	4～5
86	62175	[81-68-5]		7	4～5
87		[12223-44-8]		6	
91		[12236-10-1]		6～7	4～5
92		[12236-11-2]		6～7	4～5
93		[12236-12-3]		6	4～5
94		[12236-13-4]		7	4～5
96		[12223-47-1]		6～7	4～5
104		[12223-55-1]		5～6	
116		[12217-90-2]			
121		[12223-62-0]		6～7	5
127		[66795-75-3]		6～7	
132		[12223-67-5]		6	4～5

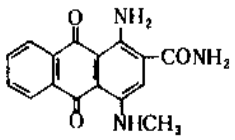
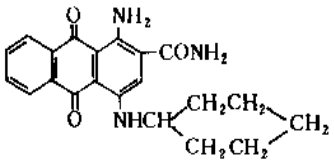
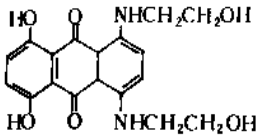
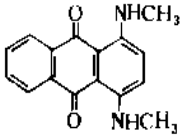
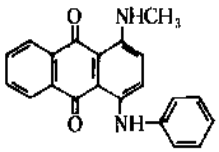
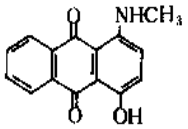
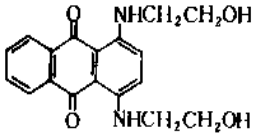
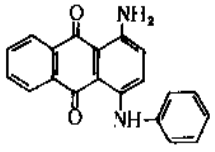
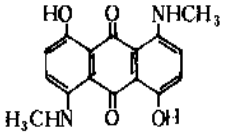
续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构	耐晒牢度	耐升华牢度
133		[12223-68-6]		7～8	4
138		[12223-72-2]		6～7	
159		[61968-49-8]		6	4～5
162		[61867-94-5]		4～5	
164		[80892-58-6]		6～7	
178		[61951-63-1]		4～5	
190		[82230-10-2]		6	
198		[61968-55-6]		7	5
204		[61968-57-8]		6	4
217		[71832-06-9]		5～6	
229		[71061-09-1]		6	5
263		[80206-93-5]		7～8	5
288		[77907-27-8]		6～7	5
302		[80206-95-7]		7	5
分散紫1	61100	[128-95-0]		5～6	4
4	61105	[1220-94-6]		4～5	
6	61140	[6471-02-9]		6～7	
8	62030	[82-33-7]		6	4～5
11		[56996-92-8]		5	4～5
14		[71807-44-8]		5	4～5
17	60712	[12217-92-4]		6～7	
22		[71807-45-9]		6	

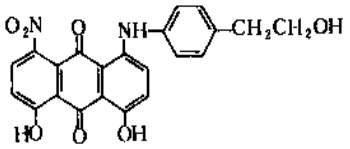
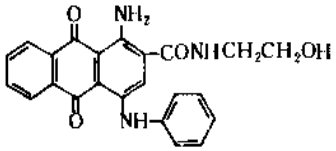
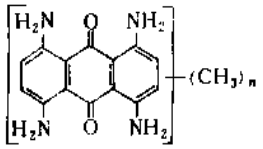
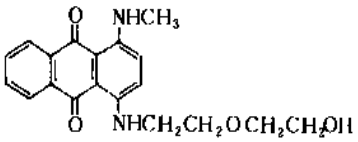
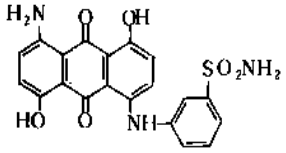
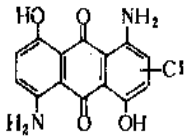
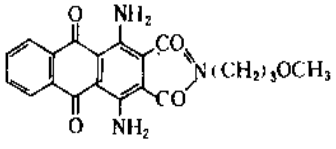
续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构	耐晒牢度	耐升华牢度
23	60740	[19286-75-0]		7	4～5
26 31	62025	[6408-72-6]		5	
27	60724	[19286-75-0]		6	
28	61102	[81-42-5]		7	4
29		[59787-79-0]			
30		[19286-75-0]		6	
34		[12236-26-9]		7～8	4～5
35		[12236-27-0]		6～7	5
36		[12223-75-5]		5～6	5
37		[19286-75-0]		5	
38		[12223-77-7]		5～6	
41		[12223-79-9]		6～7	
44		[12223-82-4]		7	4～5
57		[61968-60-3]		7～8	4～5
64		[71832-10-5]		5～6	
72：1		[75497-75-5]			
分散蓝1	64500	[2475-45-8]		4	5
3	61505	[2475-46-9]		5	5
3：1		[71396-70-8]			

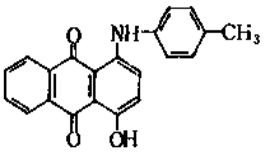
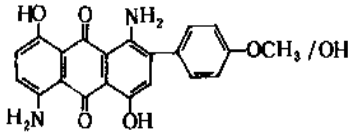
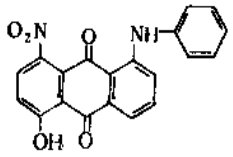
续表

CI 通用名	CI 结构号	CAS 登录号	化学结构	耐晒牢度	耐升华牢度
5	62035	[4486-13-9]		7	
6	62050	[3443-93-4]		7～8	
7	62500	[3179-90-6]		4	5
8		[71807-36-8]		5～6	
14 110	61500	[2475-44-7]		5	
16		[12222-73-0]		4～5	
19	61110	[4395-65-7]		5	4
22	60715	[6373-16-1]		4～5	
23	61545	[4471-41-4]		4～5	
24	61515	[3179-96 2]		6	
26	63305	[3860-63-7]		5～6	4～5

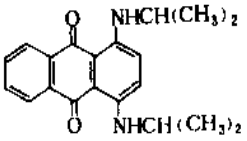
续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构	耐晒牢度	耐升华牢度
27	60767	[15791-78-3]		6～7	5
28	62065	[6408-79-3]		7	
31	64505	[1328-23-0]		3	
34	61510	[4424-82-2]		4	
35		[12222-75-2]		6	4～5
40	63302	[3178-78-7]		6～7	
41		[2475-46-9]		5	5
51		[71807-38-0]		5	
54		[12217-77-5]		7	4～5
55		[12217-78-6]		6～7	4
56 71	63285	[12217-79-7]		7	4～5
60	61104	[12217-80-0]		7	4～5
61		[71807-40-4]		8	5
62		[53989-05-2]		6～7	
63		[12222-77-4]		3～4	
64		[12222-77-4]		4	
65		[51923-15-0]			
70		[61902-07-6]			

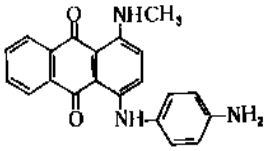
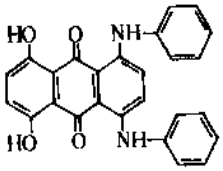
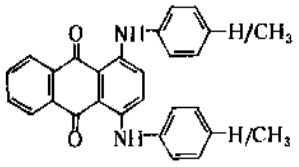
续表

CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构	耐晒牢度	耐升华牢度
72	60725	[81-48-1]		6～7	4～5
73	63265	[12222-78-5]		6	4～5
77	60766	[12270-36-9]		6～7	5
80		[80043-32-9]		3～4	
81		[12222-79-6]		6	4～5
81：1		[87435-42-5]		同81	
83		[12222-81-0]		6～7	5
84		[12222-82-1]		6～7	5
86		[12222-84-3]		6	
87		[12222-85-4]		7	5
89		[12222-87-6]		6	
90		[12222-88-7]		6	
91		[12222-89-8]		6	
93		[12235-95-9]		6～7	
95		[12235-97-1]		5～6	4～5
97		[12222-92-3]		5～6	5
98		[12222-93-4]		7～8	5
99		[12217-80-0]		7	5
103		[12222-98-9]		4～5	
104		[12222-99-0]		6	
105		[12223-00-6]		5～6	
107		[12223-02-8]		6	
108		[12223-03-9]		6～7	5
109		[12223-04-0]		5～6	
111		[12223-06-2]		6～7	5
112		[12223-07-3]		5～6	4～5
113		[12222-78-3]		5～6	
114		[12223-08-4]		6～7	4～5
115		[12223-09-5]		6	4～5
116		[12235-99-3]		6～7	
117		[12270-37-0]		6～7	
118		[12223-10-8]		5	

续表

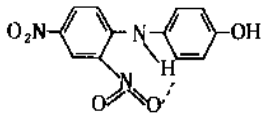
CI通用名	CI结构号	CAS登录号	化学结构	耐晒牢度	耐升华牢度
119		[12223-11-9]		5	
120		[12629-09-3]		同77	
123		[12223-14-2]		5	
126		[12270-39-2]		6～7	3～4
127		[12270-40-5]		5～6	
132		[61902-08-7]		4～5	
134	61551	[14233-37-5]		4	
136		[61981-33-7]		6	5
143		[61968-28-3]		6	4～5
145		[63439-90-7]		6	
150		[61951-53-9]			
151		[61968-31-8]		7	5
152		[71819-61-9]		6～7	
153		[61815-13-2]		6～7	5
154		[56503-54-7]		5～6	4
155		[61951-54-0]		6～7	5
166		[61951-55-1]			
168		[86438-37-1]		6	5
172		[51923-15-0]		3	
176		[61968-33-0]		7	4～5
179		[61968-34-1]		6～7	4～5
180		[69912-84-1]		6	5
181		[71872-42-9]		7	4
184		[61968-35-2]		5～6	4～5
185		[61968-36-3]		6	5
191		[71838-50-1]		4～5	
192		[71838-51-2]		5～6	
197		[82230-08-8]		7	4～5
198		[82230-09-9]		6	5
280		[71902-09-5]		6～7	4～5
288		[71872-45-2]		4～5	5
289		[72827-92-0]		5	
293		[71872-46-3]		5～6	5
296		[69912-85-2]		6～7	5
320		[83929-85-5]		7	5
327		[83929-86-6]		7	4～5

续表

CI 通用名	CI 结构号	CAS 登录号	化学结构	耐晒牢度	耐升华牢度
分散绿 2	61537	[4221 67-4]		5	
5	62532	[52303-01-2]		6	4～5
6	62534				
7		[71819-65-3]		4～5	

3.4.　硝基二苯胺染料

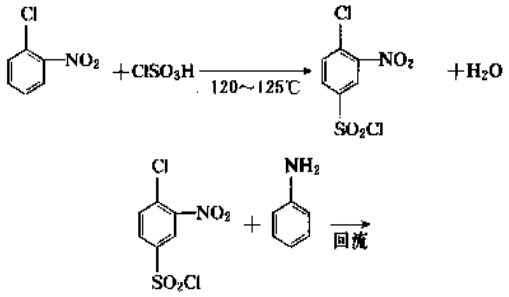
这类染料，最初主要是用以染二醋酯纤维，虽然着色力低，但 2 位硝基上的氧原子与亚胺基上的氢形成分子内氢键增加了染料的稳定性其耐晒牢度较好（如图），生产工艺简便，成本低，又可染聚酯纤维，所以至今仍在使用，染料结构的通式如表 10。

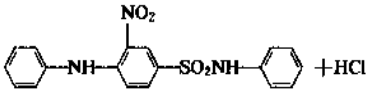


这类染料的颜色仅有黄色和橙色，用量较多的品种有分散黄 42。

分散黄 42 的制法[67,113,115]

化学反应过程





a. 氯磺化　在搪瓷锅中加入 5 份氯磺酸，加热到 50℃，加 1 份邻硝基氯苯，在 50～60℃搅拌，温度继续升到 70℃，检查盐酸气释放，反应继续，温度升到 90℃搅拌 1.5h，继续加热到 120～125℃直到无盐酸气释放为止，冷却到室温、倒入冰水中，温度 0～5℃搅拌 2h，过滤、水洗，吹干得中间产品。

b. 缩合　在锅中加入 2.2 份苯胺和琥珀酸双辛酯磺酸钠，搅拌乳化并加入中间产物和水，55～60℃时慢加 1.4 份碳酸钙，然后加热回流 20～23h，冷到 80～85℃，倒入含有琥珀酸双辛酯磺酸钠的水中并加入 2 份盐酸，物料对刚果红试纸呈酸性，搅拌使过量的苯胺溶解、过滤、水洗得染料滤饼，经进一步加工商品化而得商品染料，其色光、强度与牢度性能与标准品一致，收率 75%。

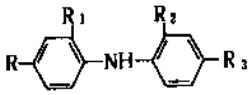
有报道其合成方法是邻硝基氯化苯与氯磺酸在氯气存在下反应生成的磺酸化合物，进一步与氯化硫酰反应得磺酰氯，最后与苯胺缩合，收率比原工艺高，达 94%[115]。

表 11 是已生产的部分商品染料。

3.5.　苯乙烯染料或次甲基（甲川）型染料

这类染料最初用以染二醋酯纤维为绿光黄色，它是

表 10 硝基二苯胺分散染料



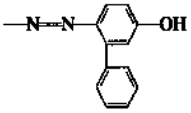
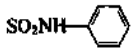
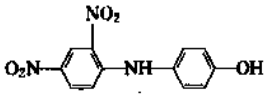
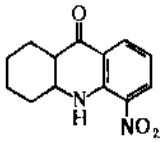
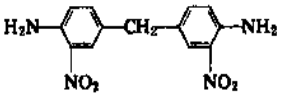
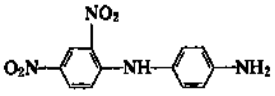
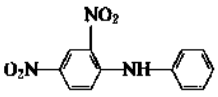
R	R_1	R_2	R_3	CI 通用名	CI 结构号	CAS 登录号	文献
Cl	NO_2	H	OCH_3	分散橙 15	10350	[6373-69-9]	[113]
Cl	NO_2	H	H	分散黄 26	10348		[114]
NO_2	NO_2	H	NH_2	分散黄 9	10375	[6373-73-5]	[114]
NO_2	NO_2	H		分散黄 70	11900	[12223-91-5]	[114]
H	H	NO_2		分散黄 42	10338	[5124-25-4]	[113, 115]

表 11 硝基二苯胺分散染料部分生产品种

CI 通用名	CI 结构号	CAS 登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
分散黄 1	10345	[119-15-3]		6	4
2	10460	[4261-62-5]		5	
6	10322	[17474-44-1]		4	
9	10375	[6373-73-5]		5～6	4～5
14	10340	[961-68-2]		3～4	

续表

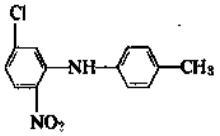
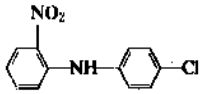
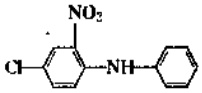
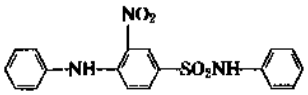
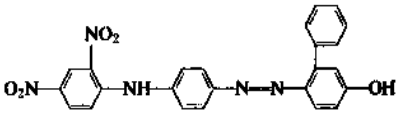
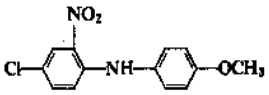
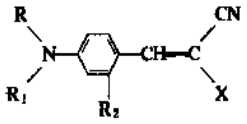
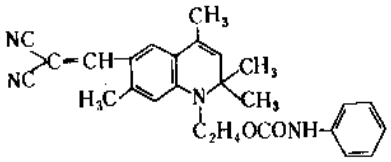
CI 通用名	CI 结构号	CAS 登录号	化学结构式	耐晒牢度	耐升华牢度
17	10349	[6250-23-3]		7	
22	10336				
26	10348			7	
33		[12223-84-6]		7	4～5
34		[61902-15-6]		6～7	4
42	10338	[5124 25 4]		6～7	4
70	11900	[12223-91-5]		5～6	5
86		[12223-97-1]		7	5
分散橙 15	10350	[6373-69-9]		7	

表 12　苯乙烯或次甲基（甲川）型分散染料



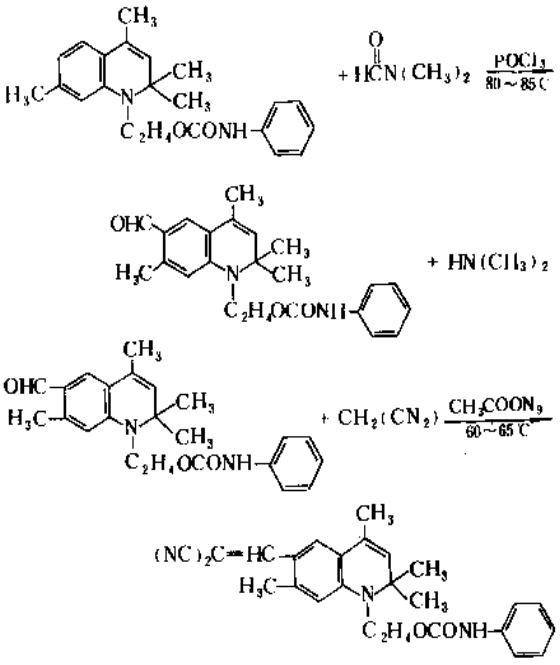
R	R_1	R_2	X	CI 通用名	CI 结构号	CAS 登录号	文　献
C_2H_4Cl	n-C_4H_9	H	$COOC_2H_5$	分散黄 31	48000	[4361-84-6]	[116，117]
H_5C_2O- 	CH_3	H	$COOC_2H_5$	分散黄 61	48005	[4421-21-0]	[117]
$[C_2H_4COOCH_2]_2$	C_2H_5	CH_3	CN	分散黄 99	48420	[25857-05-0]	[117]

由芳香醛与氰乙酸反应而得，染料结构的通式如表12。这类染料的耐光牢度好，但在高温强碱性时不稳定，通过研究人员的改进，增大分子量或引入极性基，使染料的稳定性和耐升华牢度得到改善[116]。近期的研究是用杂环化合物制取性能好的分散染料，如*N*-烷基三甲基四氢喹啉甲川型分散染料最大吸收波长430～452nm，耐光，耐升华，耐水洗的牢度好[118,119]，代表品种如分散黄88 [63467-19-6]：



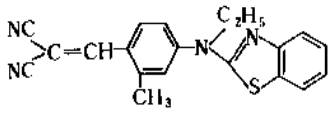
分散黄88的制法：

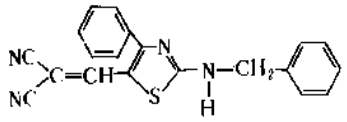
化学反应过程



在锅中加1份1-(2-苯基氨基甲酰基氧乙基)-2,2,4,7-四甲基-1,2,3,4-四氢喹啉，1.7份二甲基甲酰胺，加热45°，搅拌全溶，缓慢加0.5份三氯氧磷，温度上升到80～85℃，反应完成后，冷却到45℃，加4.5份异丙醇，2.6份丙二腈和1.1份醋酸钠，升温到60～65℃，反应完加水降到30℃，搅1h，过滤，用异丙醇洗，热水洗，冷水洗，抽干得染料滤饼，经进一步加工商品化而得商品染料，色光、强度和牢度性能与标准品一致，收率96.5%，染料的熔点185～186℃。

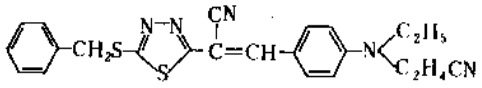
噻唑类型的甲川分散染料为艳绿光黄色，耐光和湿处理牢度好，其品种如[120,121]：





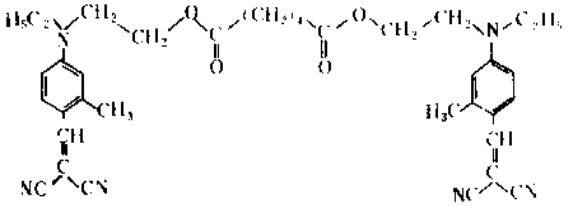
[21838-87-9]

噻吩唑类型的次甲基分散染料为深黄色如[122]：

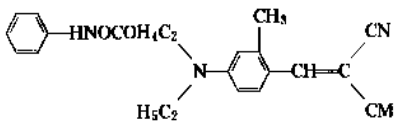


[97140-84-6]

苯乙烯染料中常用品种有分散黄99，它是由两个苯乙烯化合物组成的染料，其制法与分散黄88类似，它是由己二酸二[*N*-乙基间甲苯氨基]乙基酯与二甲基甲酰胺、三氯氧磷在60～65℃反应后，同样与异丙醇、丙二腈，醋酸钠缩合而得染料，熔点122～123℃、收率87%[117]。

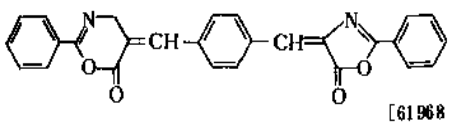


分散黄6GFL是*N*-苯胺基丙酸酯*N*-乙基间甲苯胺与三氯氧磷，二甲基甲酰胺中60℃反应后再与氰乙酸甲酯在哌啶与甲醇混合溶剂中回流反应而得，染料熔点125℃。反应中氰乙酸甲酯也可用丙二腈，最后过滤时也用甲醇洗或重结晶。



[54824-37-2]

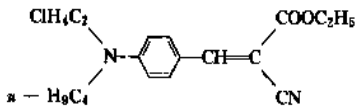
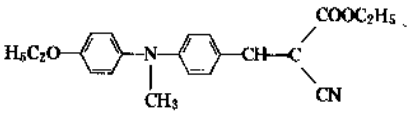
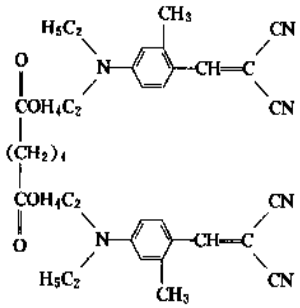
由对苯二醛与苯酰氨基乙酸在醋酐存在下反应后再与邻苯基苯酚反应而得耐光，耐热，耐湿处理的绿光黄[123]。



[61968-69-2]

表13所列为部分商品染料。

表 13　苯乙烯或次甲基型分散染料部分生产品种

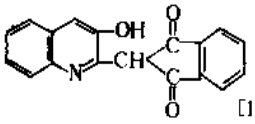
CI 通用名	CI 结构号	CAS 登录号	结　构　式	耐晒牢度	耐升华牢度
分散黄 31	48000	[4361-84-6]		4～3	3～4
49		[54824-37-2]		7	3
61	48005	[4421-21-0]		4	
73		[12236-32-7]		6～7	
82		[12239-58-6]		6～7	
87		[12223-98-2]		7	
88		[12223-99-3]		6～7	
89		[12223-00-9]		6～7	
90		[12239-59-7]		6～7	4～5
91		[61847-51-6]		6～7	5
93		[56509-56-9]		7～8	4
99	48420	[25857-05-0]		6～7	
116		[61961-72-2]		7	
118		[61951-66-4]		5～6	
125		[61951-67-5]		6	4～5
131		[58051-99-3]		6	
142		[52623-76-4]		6～7	4～5
144		[61856-33-0]		6	5
164		[87501-32-4]		7	5
184		[71838-87-4]		5	5
200		[87714-26-9]		6	
201		[80748-21-6]		7～8	5
210		[86836-01-3]		7～8	5
分散橙 47		[12236-03-2]		6～7	

3.6. 杂环类染料

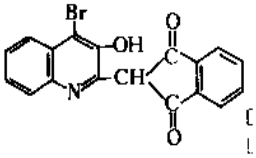
这类分散染料是70年代后期以来大家感兴趣的，因为杂环分散染料的颜色鲜艳，着色强度高，虽然以往的有些染料耐晒牢度不好，但经过研究改进已经制得一些性能优良的产品，如喹酞酮类的分散黄54和分散黄64不仅颜色鲜艳，强度高，拼色性能和耐晒牢度好，而且还可以适应多种印染方法如浸染、热熔、转移印花和快速染色[124~133]。

喹酞酮类分散染料除上述品种外还有一些品种，主要是在两端的环上分别引入一些极性基以改善耐升华牢度[132]。

分散黄54和分散黄64的化学结构：



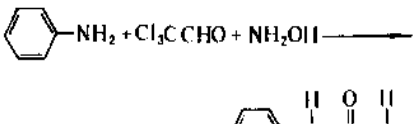
分散黄54
(CI 47020)
[12223-85-7]

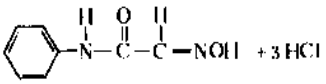


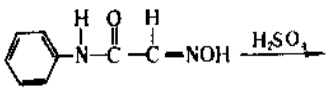
分散黄64
(CI 47023)
[10319-14-9]
[12223-86-8]

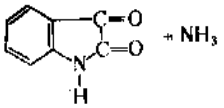
① 分散黄54的制法[67,127]

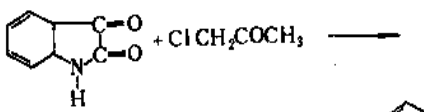
化学反应过程

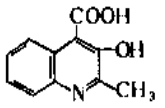


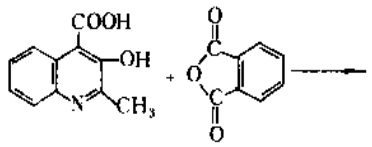


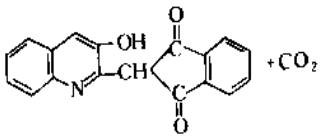












a. 制备靛红：在锅中加入1份苯胺，1份三氯乙醛和6份硫酸羟胺，搅拌升温煮沸回流，反应完冷却得肟基乙酰苯胺，然后在硫酸中80℃脱水、脱氨、得靛红，熔点196～198℃，收率88%。

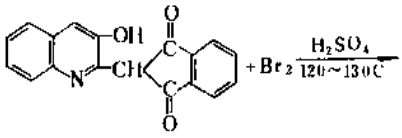
b. 制备3-羟基-4-羧基-2-甲基喹啉　在锅中加水，氧化钙，在搅拌下加入1份靛红，加完再加1份氯丙酮，温度上升用加料速度控制温度不超过90℃，加完料在85～90℃搅拌5h，冷却到10～15℃用盐酸酸化析出，过滤，水洗，干燥得3-羟基-4-羧基-2-甲基喹啉，熔点217～224℃收率90%。

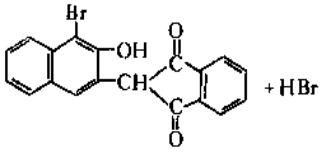
c. 缩合　在加压釜中加环丁砜或三氯苯，加热到50℃时加入3份苯酐，搅拌0.5h，加3-羟基-4-羧基-2-甲基喹啉，闭加料孔，升温到240℃（或200℃），通N_2 0.13kPa，12h后蒸出苯酐，然后真空升华15h得染料。

若用三氯苯为溶剂，在194～200℃保持3.5h，反应完即可降温到75℃，在搅拌下加入异丙醇，搅拌0.5h，在室温过滤，滤饼用异丙醇洗，然后将滤饼加入碳酸钠水溶液中，pH=8.8～9.4，温度70～75℃搅拌1h，趁热过滤，热水洗得染料滤饼，经进一步加工商品化而得商品染料，其色光、强度、牢度性能与标准品一致，熔点262℃，收率85%。

② 分散黄64的制法[127,134]

化学反应过程

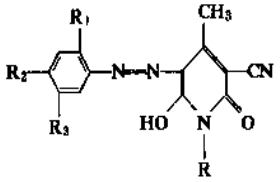


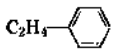


在搪瓷锅中加10份96%硫酸，1份3-羟基-2-甲基喹啉，0.56份溴及微量碘，加热120～130℃，搅拌反应3h，然后冷却、稀释过滤，滤饼再用碱洗、水洗、醇洗、水洗得染料滤饼，经进一步加工商品化而得商品染料，其色光、强度、牢度性能与标准品一致，染料熔点249℃、收率85%。

吡啶酮结构的单偶氮分散染料主要是带绿光的黄

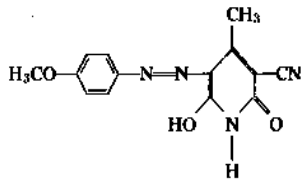
表 14　吡啶酮单偶氮分散染料



R	R_1	R_2	R_3	CAS 登录号	文　献
	H	H	H		[133]
$C_3H_6OCH_3$	H	CO_2CH_2O 	H	[61157-42-4]	[133]
C_2H_5 	NO_2	Cl	H	[93597-48-9]	[135]
C_8H_{17}	NO_2	Cl	H		[136]
$CH_2CO_2C_2H_5$	H	$CO_2C_2H_4OCH_2CH=CH_2$	H	[80440-11-5]	[136]
H	H	$CO_2C_2H_4OCH_2CH=CH_2$	H	[78245-92-8]	[136]
CH_3	NO_2	Br	H		[137]
···	H	$SO_2N(CH_3)_2$	H	[61968-65-8]	[138]

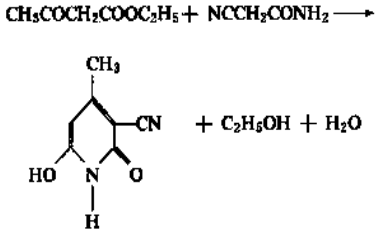
色，也有少数橙色品种，它们的色力高、牢度好，其结构如表 14。

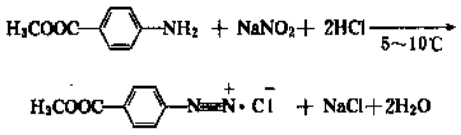
吡啶酮单偶氮分散染料的橙色品种如[137]：



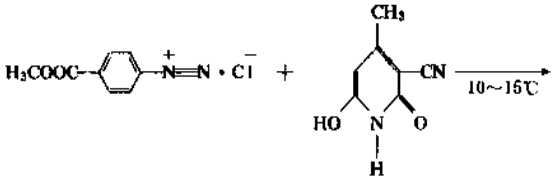
③ 吡啶酮单偶氮分散染料的制法

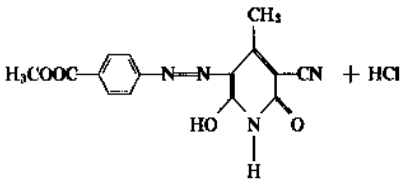
化学反应过程











a. 制吡啶酮　在锅中加入 1 份乙酰乙酸乙酯，1 份氰乙酰胺，1 份哌啶和甲醇，搅拌，加热回流 24h，冷却到室温，加水搅拌物料全溶，用盐酸酸化析出、过滤、水洗、干燥，熔点 298℃以上，收率 68%。

b. 重氮化　在搪瓷锅中加水，1 份对氨基苯甲酸甲酯，冷却搅拌至 5～10℃时加盐酸及 1 份亚硝酸钠配成 30%溶液，加完继续搅拌，反应完用尿素破坏多余的亚硝酸，过滤，物料在 10℃下保持。

c. 偶合　在搪瓷锅中加水和 1 份 *N*-甲基-3-甲酰氨基-6-羟基吡啶酮，搅拌全溶，用醋酸钠调 pH=6，在 10～15℃滴加偶合组分，加完搅拌 2h，取样检查无重氮组分即过滤，水洗得染料滤饼，经进一步加工商品化制得商品染料，其色光、强度、牢度性能与标准品一致。

吡啶酮类分散染料的品种较多，且仍在继续发展中，

并不断有专利发表，已有用杂环重氮组分与吡啶酮偶合得到双偶氮分散染料，颜色是橙-红色[139,140]，也有使用结构类似的吡啶酮分散染料或与喹酞酮类分散染料混合使用而强度更高[139,141]，还有在合成时采用相转移催化剂易得收率高的染料[137]。有研究证明吡啶酮染料的结构为腙体结构[137]，由于吡啶酮类分散染料耐光牢度好，抗水解，给色量高，成本低而使分散黄33，42，54，56的生产量减少[137]。

最早的杂环分散染料是用吡唑啉酮为偶合组分的，其染料结构如表15。

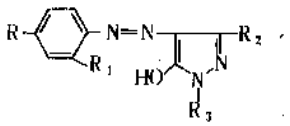
这类染料的颜色为黄色和橙色，其研究改进主要是改善耐热和耐碱拔染性能，由于吡啶酮类染料的出现，吡唑啉酮类染料已显得不重要了[137]。

杂环偶氮分散染料中苯并噻唑为重氮组分的红色染料品种较多，研究开发亦早，其染料结构如表16。

这类染料中用量较多的品种有分散红177，颜色鲜艳，染色性能好，其制法有二：一是用2-氨基-6-硝基苯并噻唑为重氮组分与*N*-氰乙基-*N*-乙酰氧乙基苯胺偶合[143]，二是用2-肼-6-硝基苯并噻唑在碘存在下于室温偶合，偶合时还要加过氧化氢，收率可达95%，这个方法叫氧化偶合法，其生产过程是[144]：

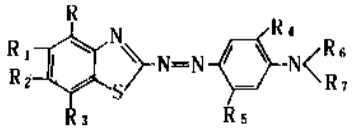
在搪瓷锅中加水，11.7份丁醇，2.1份醋酸，1份2-

表15　吡唑啉酮单偶氮分散染料



R	R_1	R_2	R_3	CAS登录号	文　献
$CO_2C_2H_4OC_2H_4CH=CH_2$	$CO_2C_2H_5$			[94108-22-2]	[142]
OCH_3	NO_2	$CO_2C_2H_4OC_4H_9$		[96408-18-3]	[142]
CH_3	NO_2	CH_3	H	[6358-49-2]	
H	H	CH_3		[4314-14-1]	

表16　苯并噻唑单偶氮分散染料



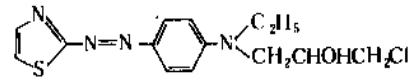
R	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	CAS登录号	文　献
H	H	NO_2	H	H	H	C_2H_5	C_2H_4CN	[87945-20-8]	[143]
H	H	NO_2	H	H	H	$C_2H_4OCOCH_3$	C_2H_4CN	[58051-98-2]	[143]
H	H	Cl	Cl	H	$NHCOCH_3$	$CH_2CO_2CH_3$	$CH_2CO_2CH_3$		[143]
H	Cl	H	H	H	CH_3	C_2H_5	C_2H_4CN		[143]
H	Br	Br	H	H	CH_3	C_2H_5	C_2H_4CN		[143]

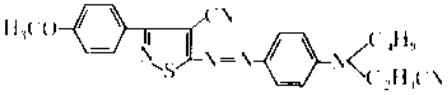
肼-6-硝基苯并噻唑，搅拌全溶，在室温加入0.2份磷酸和碘，搅拌反应2h，取样检查终点合格后，加入1份*N*-氰乙基-*N*-乙酰氧乙基苯胺，搅拌4～5h，加5.7份过氧化氢，继续在室温下反应2h，取样检查终点合格后过滤，水洗得染料滤饼，经进一步加工商品化得商品染料，色光、强度和牢度性能与标准品一致，在上述反应中不加碘，据资料介绍收率仅3%。

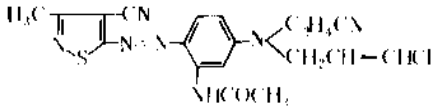
除上述方法外，也可以用1份2-氨基-6-硝基苯并噻唑溶于1份磷酸或按1∶1的磷酸醋酸中，温度冷却到5℃以下加入0.35份亚硝酸钠，搅拌2h，检查反应终点合格后与偶合组分偶合得染料。

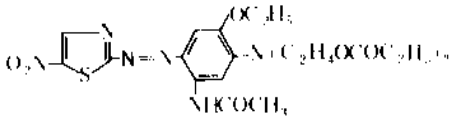
3-氨基-5-硝基苯并异噻唑为重氮组分与*N*，*N*-烷基苯胺偶合的染料是蓝色可作拔染用[145]。

噻唑和异噻唑为重氮组分的染料有红色和蓝色。

亮红光蓝色　  　[12222-80-9]　[146]

纯红色　  　[99093-25-1]　[147]

红色　  　[73019-24-6]　[148]

红光蓝色　  　[74920 89 1]　[148]

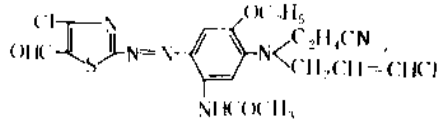
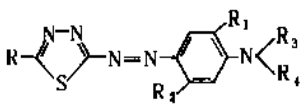
艳蓝色　  　[80888-48-8]　[149]

表17　噻唑唑单偶氮分散染料



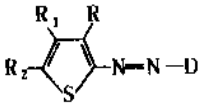
R	R_1	R_2	R_3	R_4	CAS登录号	文　献
Br	H	$NHCOCH_3$	C_2H_4-苯环	C_2H_4-苯环	[99610-79-4]	[150]
Br	H	$NHCOCH_3$	C_2H_5	$C_2H_4OC_2H_5$	[98329-24-9]	[150]
SC_2H_5	CH_3	$NHCOCH_3$	H	C_4H_9	[35170-37-7]	[151]

噻吩唑为重氮组分的分散染料其染料结构如表17。这类染料的颜色有黄、橙、红、紫、蓝等，合成染料由于偶合组分 *N* 取代基的改变，染料的最大吸收波长与摩尔消光系数也不同[150~153]。

染料的制法与常用的重氮化偶合法相同。

噻吩类分散染料有单偶氮分散染料和双偶氮分散染料，从70年代开始研究以来仅有少数品种投入生产，这类染料品种包括由红紫到蓝绿，牢度尚可，但因无特色所以使用者较少，其染料结构如表18和表19。

表18　噻吩单偶氮分散染料



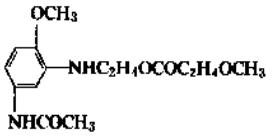
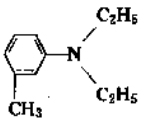
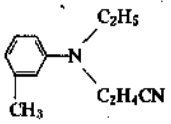
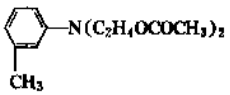
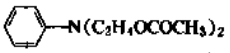
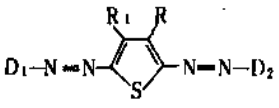
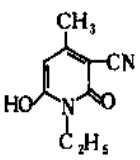
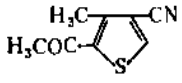
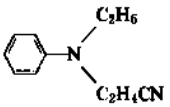
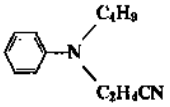
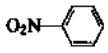
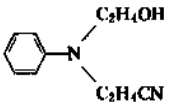
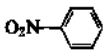
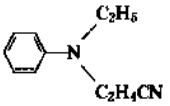
颜色	R	R_1	R_2	D	CAS登录号	文　献
绿	NO_2	H	NO_2		[42487-56-9]	[154]
绿光黄	$COOC_2H_5$	CH_3	$COOC_2H_5$			[155]
蓝紫	$COOC_2H_5$	Cl	CHO			[156]
深蓝	CN	CH_3	$COOC_2H_5$			[157]
蓝	NO_2	H	NO_2		[42783-06-2]	[158]
蓝	NO_2	CH_3	NO_2		[42783-07-3]	[158]

表19　噻吩双偶氮分散染料



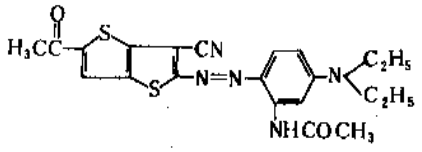
颜色	R	R_1	D_1	D_2	文　献
红	CN	H			[159]

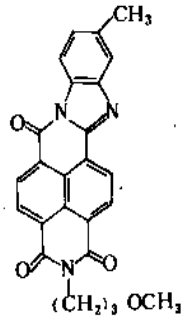
续表

颜色	R	R_1	D_1	D_2	文　献
深绿	CN	CH_3			[160]
藏青	CN	Cl			[161]
蓝	CN	H			[162]
蓝绿	CN	CH_3			[163]

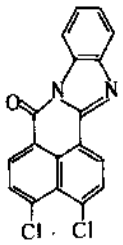
上述噻吩单偶氮分散染料和噻吩双偶氮分散染料的制法与通用的重氮化偶合相同。

1988 年 BASF 公司又报道一个新的蓝色分散染料[164]。





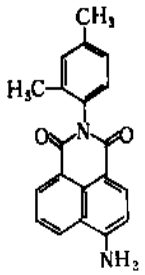
分散橙 32
[12236-02-1]



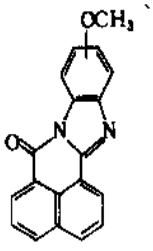
分散黄

3.7.　其它类型的染料

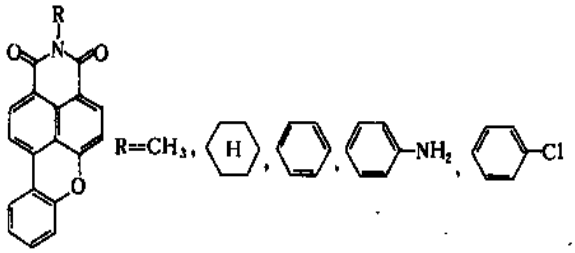
萘二甲酰亚胺类分散染料有黄，橙，红等颜色的品种，这类染料带绿色萤光，耐升华牢度好，但耐晒牢度不高，其代表性品种如下：



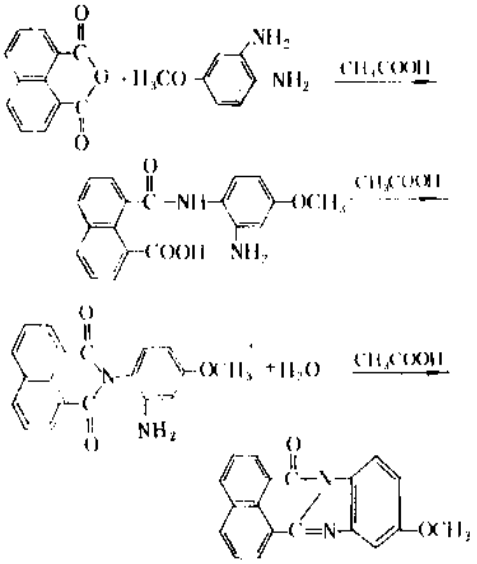
分散黄 11
(CI 56200)
[2478 20-8]



分散黄 71
[12223-92-6]



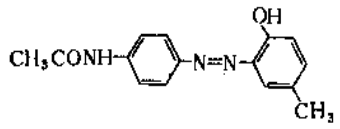
① 分散黄 71 的制法
化学反应过程



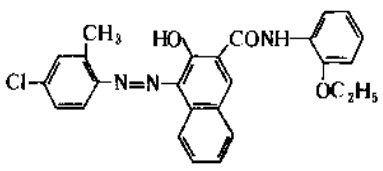
在锅中加入10.7份冰醋酸，1份1,8-萘二甲酸酐和1份4-甲氧基-2-氨基苯胺，搅拌加热到103～104℃回流5h，蒸出醋酸，加水稀释加盐酸酸析，在60℃保持1h，然后降到50℃过滤，水洗得染料滤饼，经进一步加工商品化而得商品染料，色光、强度，牢度性能与标准品一致。

中间体4-甲氧基-2-氨基苯胺是由4-甲氧基-2-硝基苯胺在醋酸介质中与铁粉在60℃还原而得产品。

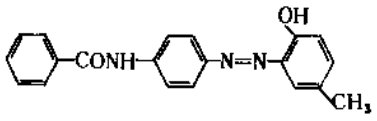
芳香族羟基化合物的分散染料有黄色和红色品种如：



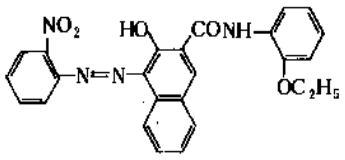
分散黄3 (CI 11855) [2832-40-8]



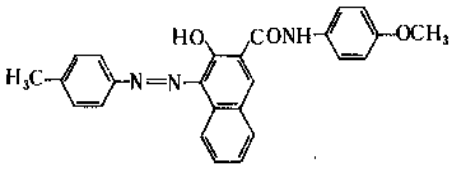
分散红220 (CI 12476) [65907-69-9]



黄色[168]



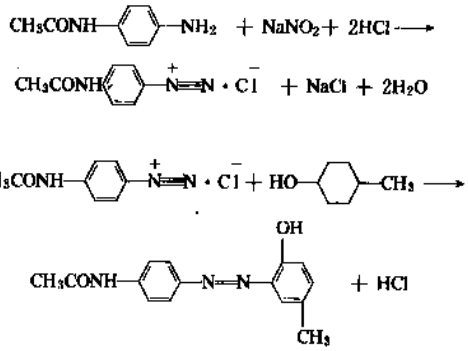
红色[170]



大红色[171]

② 分散黄3的制法[67]

化学反应过程

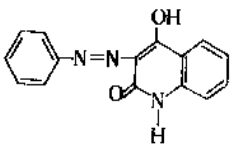


a. 重氮化　在搪瓷锅中加水，1份4-氨基-乙酰替苯胺，加冰冷却到0℃，加2份盐酸搅10min，然后加1份亚硝酸钠溶液，搅拌，取样检查亚硝酸，若过量则需用尿素破坏，过滤，在0℃下保持。

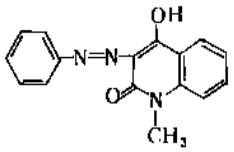
b. 偶合　在锅中加水，0.8份氢氧化钠，1份对甲酚，搅拌全溶再加1.05份碳酸钠和水，温度冷到0～2℃，加入重氮液，搅拌取样检查终点到达后加水和分散剂，加热到70℃，搅拌0.5h，过滤，水洗得染料滤饼，经进一步加工商品化制得商品染料，其色光、强度、牢度性能与标准品一致。

重氮组分用噻唑唑，偶合组分用2-萘酚可得深黄色分散染料，牢度好[169]。

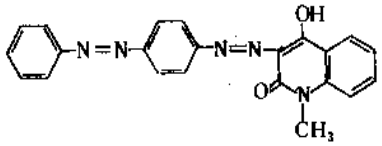
羟基喹啉类分散染料日晒牢度差，但耐升华牢度好，其代表品种如下：



分散黄4 (CI 12770)
[6407-80-3]



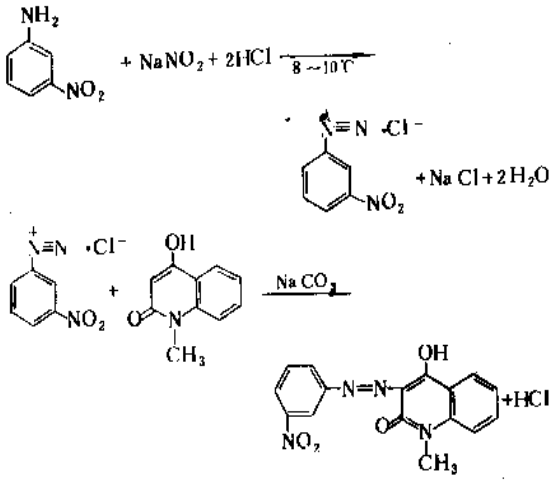
分散黄5　(CI 12790)
[6439 53-8]



红光黄色[172]

③ 分散黄5的制法

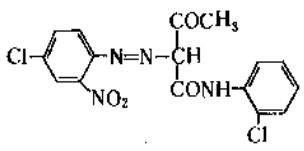
化学反应过程

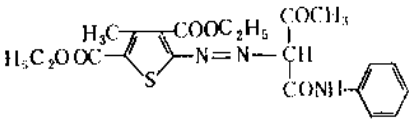


a. 重氮化　在搪瓷锅中加水，2.6份盐酸，1份间硝基苯胺，加冰降温到0～4℃，搅拌加0.9份亚硝酸钠溶液，加完升温到8～10℃，搅拌0.5h，取样检查终点，过量的亚硝酸用尿素破坏，保持10℃下过滤。

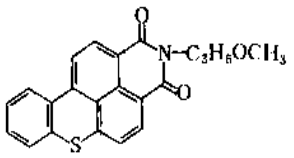
b. 偶合　在锅中加水，1份1-甲基-4-羟基-2-喹啉酮，2.1份碳酸钠，1.5份碳酸氢钠，搅拌全溶，温度降到5℃加入重氮液，加完温度在5～10℃保持4h，物料的pH由9.5下降到8.6，检查反应终点到达后过滤，水洗得染料滤饼，进一步商品化加工得商品染料，其色光、强度、牢度性能符合标准规定。

活泼次甲基作为偶合组分的偶氮分散染料是染醋酸纤维和聚酯纤维的黄色染料，其品种举例如下[173～175]：

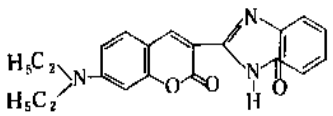


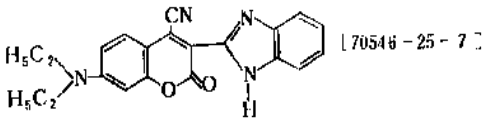


咕吨类分散染料有黄色和红色品种生产，染料的耐晒牢度和耐升华牢度都非常好，如分散黄105 (CI 56235) [14121-47-2][175]。

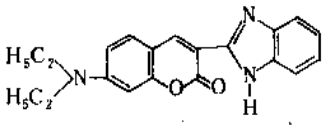


香豆素类分散染料是带蓝光的绿光黄色，仅有中等耐晒牢度和耐升华牢度，这类染料的品种举例如下[176～179]：

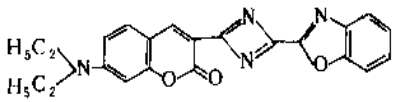




[70546-25-7]

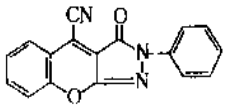


[77736-54-0]



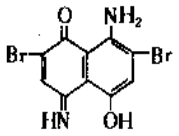
[99626-82-1]

这类染料已有紫色染料的报道[180]。



香豆素分散染料的制法是由7-二乙氨基香豆素-3-羧酸乙酯与邻甲酰氨基苯胺在联苯、硼酸及氮气下加热250～255℃反应5～6h而得染料[176]。

萘酰类分散染料是早期研究开发的品种，耐晒牢度和耐升华牢度好，已生产的品种如：



[12222-74-1]

其制法为：65份4，8双苯基偶氮-1，5-二羟基萘溶于1560份异丙醇中，加1000份水稀释后加500份氯化锌1150份盐酸，在室温搅拌2h过滤，然后加670份氢氧化钠并通空气，最后在冰醋酸中重结晶可得5-羟基-8-氨基-1，4萘醌亚胺、溴化是在发烟硫酸中与溴素反应而得染料[181]。

4. 分散液或分散体

分散染料经化学合成制得的染料，通常叫粗品染料或原染料，未经干燥的粗染料滤饼称湿滤饼。

粗品染料滤饼，通常要控制水分，一般含固量不少于25%，若要加工成液状商品，则要求含固量更高。另外，湿滤饼要洗净，不含焦油状物，未反应完的原材料及生成的无机盐也要洗净，pH应呈中性或弱酸性。

湿滤饼制成分散液或分散体，是分散染料的特性之一，也是分散染料能否加工成商品的关键环节。

制备分散液，首先要选择好分散剂[182]，已经广泛用过的有萘磺酸甲醛缩合物，商品名扩散剂N，甲基萘磺酸甲醛缩合物，商品名扩散剂MF，苄基萘磺酸甲醛缩合物，商品名扩散剂CNF，木质素磺酸钠，商品牌号较多，常用的有M-9，Reax 85A，Lignosol D-30，其它尚有甲酚磺酸甲醛缩合物，萘酚磺酸甲醛缩合物等，上述分散剂对湿滤饼要起到能分散，不凝聚、不沉降。染料加工者还要求磨效好，不还原褪色，不热凝聚等。

其次，要选择好设备，因为分散体必须用优良的粉碎设备，在分散剂存在下，将染料粒子磨碎到0.5～2nm。过去用过的设备有捏合机、球磨机、胶体磨-研磨机、高速搅拌分散器-砂磨机（立式或卧式）[183]，在选用设备时除考虑粒子大小外，很重要的一条是生产能力与耗电量。目前，较多的工厂采用胶体磨或高速搅拌器与砂磨机的设备型式，同时还采用3～4个砂磨机串联。

制备分散液，除了对分散剂和设备的选择外，还要注意调节pH，通常选用木质素磺酸钠作分散剂时，pH要调节到8～9，以利分散剂的溶解和避免染料的一些取代基水解。

制备好的分散液，要用标准的方法，取样测定其分散稳定性，检测合格后可供染料加工者进行粉剂，粒剂或液状产品的加工制作。

分散液除上述制法外，Ciba-Geigy公司曾先后用超滤聚丙烯腈改性膜和反渗透技术分离未反应完的原料和生成的无机盐等杂质以制得质量较好的分散液[184,185]。

下面列举几个分散液的制法[67]：

① 分散黄54 在高速搅拌的预分散器中加入16.6份水，1份染料滤饼，1.1份萘磺酸甲醛缩合物和1.3份木质素磺酸钠，搅拌加热到55～60℃保持3h，取样检查物料粒子大小，调整pH=7和染料强度，达到产品出厂规格要求后，用砂磨机磨碎到染料粒子0.5～2nm。并用过滤法测试染料的分散稳定性，合格后进行过滤，喷雾干燥得粉状或粒状染料。

② 分散红60 在分散器中加水，6.7份木质素磺酸钠，2.7份萘磺酸甲醛缩合物，1份染料滤饼，搅拌，取样检查染料粒子大小达50nm以下，用磷酸调整pH=7.2～7.4，用硫酸钠调整染料强度，合格后进入砂磨机，取样测定分散稳定性，符合要求后过滤、喷雾干燥得粉状或粒状染料。

③ 通用方法[183] 在高速分散器中加水和2.5份木质素磺酸钠和1份染料滤饼，搅拌到染料粒子大小达50nm以下，最好是20nm，用酸（最好用磷酸）调整分散液的pH8～9，调整分散液中染料的含量应达到出厂标准，然后加入防尘油（300～350℃沸程的石油）硫酸钠或硫铵等填料，若染料中有焦油还要加非离子表面活性剂以去除焦油状物，然后进行砂磨，砂磨过程中取样测定染料的分散稳定性，达到要求后在120～200℃（进口），70～90℃（出口）喷雾干燥得粉状或粒状染料。

5. 商品名称

早年生产的醋酸纤维用染料及已经更换商品牌号的都不再列出，现仅将一些主要生产分散染料的商品牌号列出如下：

Amacron (Koppers) (ACO)
Atlantic Polycron (AT)
Bucron (Blackmann-Uhler) (BUC)
Colcosperse (American Cyanamid) (ACY)
Dianix (三菱) (MCI)
Dispersol (ICI)
Eastman Polyester (Kodak) (ECP)
Esterophile (FMC)
Foron (Sandoz) (S)
Genacron (GAF)
Intrasil (CKC)
Kayalon Polyester (化药) (KYK)
Latyl (Du-pont) (DUP)
Mayester (O. B. May) (OBM)
Miketon Polyester (三井东压) (MDW)
Palanil (BASF)
Polydye (Inmont) (ICC)
Resolin (Bayer) (FBY)

Samaron（Hoechst）（FH）
Serilen（Yorkshire）（YCL）
Sodyecron（Southern Dyestuff）（SDC）
Sumikaron（住友）（NSK）
Terasil（Ciba-Geigy）（CGY）
Tersetil（ACNA）
友好（中国化工进出口公司）（天津）CNC
上达（中国上海染料工业公司）SHD

6. 经济概况[186]

聚酯纤维的穿着用性能优异，它不仅单独使用，还可与天然纤维或其它合成纤维混纺，因此聚酯的生产发展很快，聚酯纤维染色用的分散染料也相应地增长较快，但 80 年代这种趋势已有改变，如美国 1980～1989 年分散染料的产量和占总染料的百分比有所下降，见表 20。

表 20　美国 1980～1989 年分散染料的产量

年份	产量，t	占染料总产量的%
1980	21183	19.0
1981	17600	16.9
1982	13880	13.8
1983	15422	13.9
1984	13517	12.8
1985	11385	11.3
1987	11937	10.3
1988	13665	10.7
1989	12184	7.0

日本 80 年代分散染料的生产数量有增有减，但占染料总产量的百分数也是波动的，见表 21。

表 21　日本 1980～1990 年分散染料产量

年份	产量，t	占染料总产量的%
1980	13643	26.5
1982	15617	28.7
1984	15186	26.8
1985	14029	25.5
1986	13633	23.3
1987	15372	
1988	17069	26.0
1989	18094	25.5
1990	20130	26.9

中国的分散染料在 80 年代的产量和占总量的比例都呈上升趋势，见表 22。

表 22　中国 1980～1989 年分散染料产量

年份	产量，t	占染料总产量的%
1980	6100	6.50
1981	8700	7.65
1982	10300	8.54
1983	9500	7.48
1984	13000	7.48
1985	14700	8.98
1986	15100	10.66
1987	17900	15.85
1988	20500	16.23
1989	19500	15.31

7. 用　途

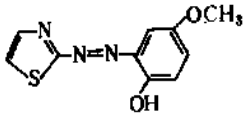
分散染料除用于醋酸纤维，三醋酸纤维和聚酯纤维染色外，尚可用于聚丙烯腈，聚酰胺和聚烯烃等疏水性纤维的染色，也可用于塑料的着色[186,187]。

除上述用途外，还可以用于以下几方面：

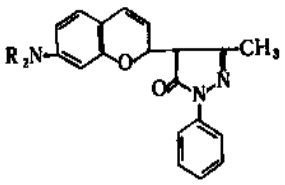
医药用　　用 1，4-二氨基蒽醌衍生物

农药用　　用苯甲酰亚胺衍生物

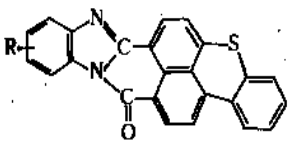
诊断用



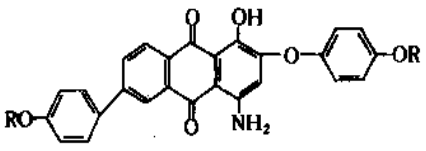
激光用

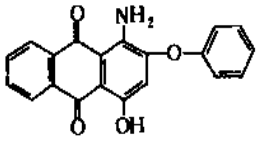


感光用



液晶用





参考文献

[1] Green and Saunders, *J. Soc. Dyers Color*, **39**, 10(1923); **40**, 38(1924).

[2] GB 211720(1923), Baddiley et al. (BDC).

[3] GB 219349(1923), BrC et al. (BrC).

[4] Muller, C., *Amer. Dyestuff Rep.*, **59**, (3), 37～44(1970).

[5] Lister, *J. Soc. Dyers Color*, **88**, 9(1972).

[6] Loughlin, *Amer. Dyestuff Rep.*, **59**, (4), 21(1971).

[7] *Amer. Dyestuff Rep.*, **60**, (3), 25(1971).

[8] Marsden et al., *Amer. Dyestuff Rep.*, **65**, 48(1972).

[9] 広岡八郎, 加工技術, **12**, 35～38(1987).

[10] International, *Dyer & Textile Printer*, Dec. (1988).

[11] 公開特許公報 昭 63-50523(1988), 平川清司等(クヲレ).

[12] 中塚木代春等, 染料と薬品, **33**, (9)255～266(1988).

[13] DE 3023330(1982), Brandt Horat et al. (Bayer).

[14] DE 3539771(1987), Tappe Horst et al. (Cassella).

[15] EP 228092(1987), 姫野清等(三菱).

[16] EP 240465(1987), Kaiser Helga et al. (Ciba-Geigy).

[17] 公開特許公報 昭 62-156367(1987), 合成染料技術研究組合.

[18] 公開特許公報 昭 62-158764(1987), 姫野清等(三菱); DE 3624796(1987), Henzi Beat (Sandoz); DE 3404130(1985), Buehler Ulrich et al. (Cassella).

[19] DD 236541, 236543, 236544(1986), Walf Friedrich et al; DD 251358(1987), Koch Ursula et al.; Biedermann, W., *J. Soc. Dyers Color*, 87, 105～111(1971).

[20] DE 3447117(1986), Tappe Horst et al. (Cassella); DE 3619605(1987), Loefflex Hermann et al. (BASF).

[21] US 4708719(1987), Wilson Robert, B. et al. (Crucible Chem).

[22] EP 240902(1987), Buehler Ulrich et al. (Cassella).

[23] DD 238244(1986), Modrow Hans W. et al..

[24] Martha Garber, *AATCC Workshop*, Jan. (1987).

[25] Sartori, M. F., *J. Soc. Dyers Color*, **83**, 144(1967).

[26] Thiel, W. et al., *J. Prakt Chem.*, **328**, (4), 497～514(1986); Dawson, J. F., *J. Soc. Dyers Color*, **99**(7), 183～191(1983).

[27] Peter, A. T., *J. Soc. Dyers Color*, **104**, 344～348(1988); Dyes Pigm., **8**, 99～118(1987).

[28] 王家儒, 大连工学院科技资料, 1, 25～32(1980).

[29] Rao, B. V. et al., *J. Soc. Dyers Color*, 104, 288～294(1988).

[30] CS 225696, 225697, 225698(1985), Vanc Vaclan et al..

[31] DE 3624796(1987), Henzi Beat(Sandoz); Fr 1478973(1965), Guenter Lange et al. (BASF).

[32] 程铸生等, 华东化工学院染料教研组科研论文, (一), 37～46(1980).

[33] US 3122410(1964), Muller, C. et al. (Sandoz).

[34] GB 2006249(1979), Clark Gary Thomas(Eastman).

[35] DE 2948016(1981), Zimmermann Narbert(BASF).

[36] GB 2134130(1984), Bromham Keith et al. (Yorkshire).

[37] DE 3724058(1988), Henzi Beat(Sandoz).

[38] DE 3636526(1987), Liechti Peter et al. (Ciba-Geigy).

[39] DE 3539771(1987), Tappe Horst et al. (Cassella).

[40] US 3268507(1966), Kruckenberg. W. (Bayer).

[41] 公開特許公報 昭 52-0927(1977), 佐藤勝宣(住友).

[42] DE 2936489(1980), US 2891942(1959), Merian, E. (Sandoz).

[43] DE 3438849(1985), Henzi Beat(Sandoz).

[44] US 2971953(1961), Rhyner, P. (Ciba).

[45] 公開特許公報 昭 55-67077(1980)(住友).

[46] DE 3721871(1988), Henzi Beat(Sandoz).

[47] DE 3609342(1987), Leverenz Klans(Bayer).

[48] US 3773750(1973), Groebke, W. et al. (Sandoz).

[49] DE 1219608(1966), Marian, E. et al. (Sandoz).

[50] 公開特許公報 昭 55-34254(1980), 今堀精一(三菱).

[51] EP 184993(1986), Rabassa Alberto(Ciba-Geigy); US 3235471(1961), Paul Rhyner et al. (Ciba).

[52] DE 3443621(1985), Liechli Peter(Ciba-Geigy).

[53] DE 3536718(1986), Della Casa Angelo et al. (Ciba-Geigy).

[54] 公開特許公報 昭 62-156367(1987), 合成染料技術研究組合.

[55] DE 3609342, 3409343(1987), Leverenz Klans(Bayer).

[56] Annen, O. et al., *Rev. Prog. Coloration*, 17, 72～85(1987); DE 3404130(1985), Buehler Ulrich et al. (Cassella).

[57] DE 3405021(1985), Buehler Ulrich et al. (Cassella).

[58] GB 2146652(1985), Dawson John Fredtie et al. (Yorkshire).

[59] 公開特許公報 昭 60-221462(1985), 赤堀今吾等(住友).

[60] 公開特許公報 昭 62-177068(1987), 姫野清等(三菱).

[61] DE 3705223(1988), Hemprecht Rainer(Bayer).

[62] 公開特許公報 昭 63-39965(1988), 姫野清等(三菱).

[63] DE 2905274(1979), Hunter James Stuart(ICI).

[64] GB 1598799(1977)(ICI).

[65] EP 28464(1981), Ellwood Michael et al. (ICI).

[66] 李瑞芳等, 沈阳化工研究院硕士研究生论文(1987).

[67] 胡家振等, *Dyes Pigm.*, **8**, (3), 189～207(1987); 沈阳化工研究院, 染料工业, **2**, 6～20(1973); 上海染化五厂, 染料工业, **2**, 59～60(1974); 天津市染料工业研究所, 染料工业, **2**, 8～12(1979); 天津染料厂染料工业, **2**, 13～19(1976); 林泽伟, 染料工业, **4**, 18(1984).

[68] 张玉兰等, 华东化工学院学报, **14**, (1), 59～64(1988).

[69] 公開特許公報 昭 59-187061(1984), 合成染料技術研究組合.

[70] DD 211455(1984), Niegel Harald et al.

[71] DD 211690(1984), Niegel Harald et al.

[72] DD 211691(1984), Niegel Harald et al.

[73] DE 3512688(1985), 丹羽俊夫(三菱).

[74] DE 3415915(1985),Dehnert Johannes(BASF).
[75] 公開特許公報 昭61-4764(1986),伊藤尚登等(三井東圧).
[76] 公開特許公報 昭61—23649(1986),伊藤尚登等(三井東圧);Fr 1562978(1967),Toji Masuo(Du-pont).
[77] 公開特許公報 昭61-200171(1986),姫野清等(三菱).
[78] 史学松等,大连工学院学报增刊,27,151～152(1988).
[79] DD 251358(1987),Koch Ursula et al.
[80] DD 241744(1986),Modrow Hans W. et al.
[81] IN 144636(1978),Ayyangar Nagaraj Ramanuj et al.
[82] Popov,S. I. et al. ,Khim. Geterotsikl. Soedin,Sb. 1, Azotsoderzhashchie Geterotsikly,314～317(1967);Hillers, S. Izd,"Zinatue",Riga USSR.
[83] US 2773071(1956),Roy,A,Pizzarello et al. (Interchem).
[84] DAS 1083960(1955),Jaeques Guenthard(Sandoz).
[85] DAS 1113051(1961),Karl Maier(BASF).
[86] DAS 1173602(1961),Volker Hederich et al. (Bayer).
[87] BE 666632(1966),Manfred Groll et al. (Bayer).
[88] US 3929842(1975),Yamada,E. et al. (Sumitomo).
[89] GB 1085685(1966)(Ciba).
[90] Fr 1529124(1966),Wleaver,Max,A. et al. (Kodak).
[91] DE 2713065(1977),Renfrew Andrew Hunter Morus (ICI).
[92] 公開特許公報 昭54-29336(1979),相賀宏等(三井東圧).
[93] GB 1093863(1965),Volker Hedrich et al. (Bayer); 公開特許公報 昭63-4361(1988)(Ciba-Geigy); 公開特許公報 昭60-110757,110758(1985)(三菱).
[94] GB 928700(1960),Hartwig Ernst(BASF).
[95] US 4278606(1981),Heinrich Hiller Wachenheim et al. (BASF).
[96] DAS 1105837(1961),Gunter Gehrke(Bayer).
[97] 公開特許公報 昭60-99168(1985)(住友).
[98] US 2628963(1953);US 2753356(1956),Joseph,F. Lancius et al. ,(Du-pont)US 3203751(1965),Hilcreth, J. D. (Toms River).
[99] DAS 1644578(1964)(Bayer);US 4299771(1981),Akira Takeshia et al. (Samitomo);DE 3644824(1988),Miederer Peter et al. (BASF).
[100] DAS 1918696(1969);GB 928700(1960),Hartwig Ernst (BASF).
[101] EP 210135(1987),Haspra Perel et al. (Ciba-Geigy).
[102] 公開特許公報 昭54-69139(1979),今堀精一等(三菱).
[103] DE 2905653(1979),Karlan,Urs. (Ciba-Geigy).
[104] DE 2806733(1979),Mederich Volker(Bayer).
[105] DAS 1029506(1955),Gunter Gehrke(Bayer).
[106] 公開特許公報 昭56-163151,古贺新一郎等(三菱).
[107] DAS 1144678(1961),Paul Buecheler(Sandoz);上海染化五厂等,染料工业,2,2～11(1974);大连染料厂,染料工业,6,38～39(1975);天津市染料工业研究所,染料工业,5,25～32(1976).
[108] US 2641602(1953),Straley,J. M. et al. (Kodak).
[109] BIOS 987.
[110] DE 2806733(1979),Mederich Volker(Bayer).
[111] GB 1544627(1979),Jackson Malcalun Stewart (Yorkshire).
[112] 任国度,大连工学院科技资料,1,62～70(1980).
[113] GB 585940(1947),McNally James,G. et al. (Kodak); 天津市染料工业研究所,染料工业,2,1～7 (1979);同[67].
[114] Murray,A. et al. ,*J. Soc. Dyers Color*,87,173～181 (1971);GB 1047026,Philip,J. ,Annis et al. (Yorkshire Dyeware).
[115] DE 3618219(1987),Brodt Werner et al. (Hoechst); GB 1047026(1963),Philip,J. ,Annis et al. (Yorkshire Dyeware).
[116] Fr 1551030(1968)(Ciba).
[117] Philip Barbara et al. ,*Biul. inf. Barwniki srodki Pomocnicze*, 17(1),17～32(1974);FIAT 1313Ⅱ 126～127.
[118] US 4180663(1979),Frishberg Mark,D. (Kodak).
[119] 李卓舒等,大连工学院学报,24(2),39～43(1985); 张若蘅等,大连工学院学报,27(增刊),9～17 (1988);US 4180663(Eastman Kodak).
[120] DD 222321(1985),Mordrow Hans.
[121] DD 136147(1979),Negel Narald Walteo et al.
[122] GB 2143541(1985),Hunt Keith(Kodak).
[123] DAS 1809949(1970),Hansen Guenter et al. (BASF).
[124] DAS 2132681(1971),Schefczik Ernst(BASF).
[125] DAS 2232447(1974),Schefczik Ernst(BASF).
[126] DAS 2233430(1974),Schefczik Ernst(BASF).
[127] 刁文中等,染料工业,4,14～17(1983).
[128] GB 1263345(1972),Spietschka Ernst et al. (Hoechst).
[129] GB 1036389(1966),Alfreed Schoellig(BASF).
[130] US 3023213(1962),John,W. ,Richter(du-Pont).
[131] GB 1381846(1972),Groll Manfred et al. (Bayer).
[132] GB 1350201(1970),Dawson,John,F. et al. (Yorkshire).
[133] GB 1256093(1970),Berrie,Alistair,H. et al. (ICI); 公開特許公報 昭59-35934(1984)(化薬).
[134] GB 1263345(1972),Spietschka Ernst et al. (Hoechst).
[135] CH 644621(1984),Koller Stefan et al. (Ciba-Geigy).
[136] 公開特許公報 昭59-230062(1984),成田嘉宏等(三菱);昭62-220560,220561(1987),姫野清等(三菱).
[137] 公開特許公報 昭61-19664(1986),丹羽俊夫等;昭61-163968(1986),姫野清等(三菱);李慕潔等,大连工学院学报,27(增刊),153～158(1988);James,F, Feeman,*Amer. Dyestuff Rep*,69(12),19～21(1980).
[138] EP 240465(1987),Kaiser Helga et al. (Ciba-Geigy);

GB 1095829(1965)(Cassella);NETH 6610943(1965)(Cassella).
[139] DE 3613143(1986),Zirngibl Ulrich(Sandoz).
[140] 公開特許公報 昭60-208362(1985),丹羽俊夫等;昭62-72064(1987)(三菱).
[141] DE 3447117(1986),Tappe Horst et al. (Cassella).
[142] Fr 1176871(1957),Rene Gangneux et al. (FMC);Fr 1527455(1966)(BASF);公開特許公報 昭60—20965,60-110759(1985),丹羽俊夫等(三菱)。
[143] US 2785157(1957),Straley,J. M. et al. (Kodak);GB813906(1959)(Interchemical Corp);US 3502645(1968),Michael,D. G. (Martin Marietta Corp);GB 2144443(1985),Duvall John Eduin(Kodak);公開特許公報 昭48-117522(1973)(住友);公開特許公報 昭61-160490(1986),伊藤尚登等(三井東圧)。
[144] DE 3517273(1986),Gerlach Rainer(Bayer).
[145] 公開特許公報 昭60-221463(1985),角由光昭等(合成染料技術研究組合)。
[146] GB 840903(1960),John,R.,Alkinson et al.,(ICI);公開特許公報 昭55-60588(1980)(化薬).
[147] DE 3404364(1985),Bergmann Udo et al. (BASF).
[148] DE 3001945(1980),Matzinger Peter(Sandoz);公開特許公報 昭55-60588(1980)(化薬)。
[149] DE 3108077(1981),Egli Robert(Sandoz).
[150] 公開特許公報 昭60-124656,137966,156758(1985),伊藤尚登等(三井東圧)。
[151] US 3657215(1972),Weaver,Max,A. et al. (Eastman Kodak).
[152] 徐元等,大连理工大学学报,26(2),29～36(1988)。
[153] DE 1117232(1961),Guenter Lange et al. (BASF);Nishida,K. et al.,*Amer. Dyestuff Rep.*,7,32～33(1988).
[154] DAS 2304218(1972),Baird,David,B. et al. (ICI).
[155] US 4579939(1986),Weaver,Max,A. et al. (Kodak).
[156] GB 2163768(1986),Egli Robert et al. (Sandoz).
[157] DE 3427200(1986),Bergmann Udo et al. (BASF).
[158] DAS 2304202(1972),Baird,David,B. et al.
[159] 公開特許公報 昭60-208362(1985),丹羽俊夫等(三菱).
[160] 公開特許公報 昭60-223863(1985),伊藤尚登等(三井東圧)。
[161] DE 3622297(1988),Etzbach Karl Heinz et al. (BASF).
[162] 公開特許公報 昭62-246964,246965(1987)(合成染料技術研究組合)。
[163] 李海玉等,沈阳化工研究院硕士研究生论文(1988)。
[164] DE 3622136(1988),Etzbach Karl Heinz et al. (BASF).
[165] Fr 111620(1954),James Dassigng et al. (FMC).
[166] DAS 1049821(1957),Wilhelm Eckert et al. (Hoechst).
[167] 公開特許公報 昭61-72067(1986),姫野清等(三菱).
[168] 钱旭红等,华东化工学院学报,13(1),11～15(1987);13(4),427～431(1987).
[169] GP 1061925(1959),Bruno,J. R.,Nicolaus et al. (Sandoz).
[170] Fr 1164365(1957)(Compagme Francaise cles Matieres Colorante).
[171] DE 3445930(1986),Tappe Horst et al. (Cassella).
[172] 公開特許公報 昭61-47887(1986)(住友).
[173] Fr 1187253(1959),Georges Kopp et al. (FMC).
[174] DAS 1217007(1964),Johannes Dehnert et al. (BASF).
[175] US 4579939(1986),Weaver,Max,A. et al.;US 3367937(1967)(Kodak).
[176] DAS 2005933(1970),Enomoto Sigeharu et al. (住友);GB 1085456(1964)(J. R. Geigy).
[177] US 4547579(1985),Moeckli Peter(Ciba-Geigy);洗美明等,染料工业,5,7～9(1988)。
[178] EP 23022(1981);DE 2844299(1979),Moeckli Peter(Ciba-Geigy).
[179] Padmonabham,si. et al.,*Dyes Pgm.*,8,(6),397～403(1985).
[180] DE 3627744(1988),Fuerstenwerth Hauke(Bayer).
[181] US 2553048(1951),Valentin Kartaschoff(Sandoz);GB 684027(1951),Valentin Kartaschoff et al. (Sandoz).
[182] Prazak Gerald,*Amer Dyestuff Rep.*,59(11),44～46(1970);Sigismund Heimrn,*Rev. Prog. Coloration*,11,1～8(1981).
[183] Gisbert Schall,*Amer Ink Maker*,2,52～67(1985);Singer,J. B.,*J. Oil Col Assoc.*,54,252～265(1971);Douglas,N.,Moir,*Chem. Eng.*,4,54～68(1984);黄鸣岐,第四届染料学术论文报告摘要(1987)。
[184] DE 3235747(1983),Hugelshofer Paul et al. (Ciba-Geigy).
[185] EP 184993(1986),Rolassa Alberto et al. (Ciba-Geigy).
[186] 化学工业部科学技术情报研究所,世界化学工业年鉴,369(1987);472,523(1988)。
[187] 今堀精一等,染料と薬品,26(3),40～47(1981);26(4),62～67(1981).

基本参考文献

1. Venkataraman,K.,"The Chemistry of Synthetic Dyes",(a)Vol. I,Academic Press,New York,1952;(b)Vol. Ⅱ,(c)Straley,J. M.,in Venkataraman ed.,Vol. Ⅲ,1970.
2. Lubs,H. A.,"The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments",ACS,New York,1955.
3. Alan,R.,Katritzky;Charles,W.,Rees,eds.,"Comprehensive Heterocyclic Chemistry",1st ed.,Vol. 1,Pergamon Press,Oxford England,1984.
4. "Colour Index",3rd ed.,Vol. 1～7,SDC and AATCC,Bradford England,1971～1982.
5. Dawson,J. F.,*Rev. Prog Coloration*,Vol. 3(1972);Vol. 9(1978);Vol. 14(1984).

fenxi fangfa

分析方法 Analytical Methods

邓 勃 清华大学化学系 (1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 26, 27)
李隆弟 清华大学化学系 (2, 3, 24, 28)
郁鑑源 清华大学化学系 (13, 14)
秦建侯 清华大学化学系 (15, 16)
蔡丽英 清华大学化学系 (17, 18, 19)
陶家洵 清华大学化学系 (20, 21)
陈培榕 清华大学化学系 (22, 23)
刘密新 清华大学化学系 (25)

1. **綜述** …… 567
1.1. 分析化学所面临的变革 …… 567
1.2. 分析化学的作用与任务 …… 568
1.3. 展望 …… 570
2. **重量分析法** …… 576
2.1. 沉淀重量法的分析过程和对沉淀的要求 …… 576
2.1.1. 对沉淀形式的要求 …… 576
2.1.2. 对称量形式的要求 …… 576
2.2. 沉淀的形成和沾污 …… 577
2.2.1. 沉淀的形成 …… 577
2.2.2. 沉淀的沾污 …… 577
2.3. 沉淀条件的控制和有机沉淀剂的应用 …… 577
2.3.1. 晶形沉淀的条件 …… 577
2.3.2. 无定形沉淀的条件 …… 578
2.3.3. 有机沉淀剂的应用 …… 578
3. **容量分析法** …… 578
3.1. 酸碱滴定 …… 579
3.1.1. 溶液 pH 值的计算 …… 579
3.1.2. 滴定过程中溶液 pH 值的变化 …… 579
3.1.3. 酸碱指示剂及终点的确定 …… 579
3.2. 络合滴定 …… 581
3.2.1. 络合物的条件稳定常数 …… 581
3.2.2. 络合滴定终点的确定 …… 582
3.2.3. 提高络合滴定选择性的方法 …… 582
3.3. 氧化还原滴定 …… 582
3.3.1. 氧化还原滴定曲线 …… 582
3.3.2. 氧化还原滴定用指示剂 …… 583
3.4. 沉淀滴定 …… 583
3.4.1. Mohr 法 …… 583
3.4.2. Volhard 法 …… 583
3.4.3. Fajans 法 …… 583
4. **电位分析法** …… 583
4.1. 化学电池 …… 583
4.2. 电极电位与电池电动势 …… 584
4.2.1. 电极电位 …… 584
4.2.2. 电池电动势 …… 585
4.3. 参比电极与指示电极 …… 586
4.3.1. 参比电极 …… 586
4.3.2. 指示电极 …… 587
4.4. 仪器与测量方法 …… 588
4.4.1. 仪器 …… 588
4.4.2. 测量方法 …… 589
4.5. 直接电位法 …… 589
4.5.1. pH 值的测定 …… 590
4.5.2. 其它离子活度的测定 …… 590
4.6. 电位滴定法 …… 590
4.6.1. 等当点的确定 …… 590
4.6.2. 滴定方法 …… 591
4.7. 应用 …… 591
4.7.1. 用于各种类型的滴定 …… 591
4.7.2. 直接电位法测定各种物质 …… 592
4.7.3. 其它应用 …… 592
5. **伏安法和极谱法** …… 592
5.1. 电流-电压曲线 …… 592
5.1.1. 滴汞电极的特性 …… 592

5.1.2. 电流-电压曲线的测定 …… 592
5.1.3. 滴汞电极上的其它过程 …… 593
5.2. 极谱波方程 …… 593
5.2.1. 简单金属离子的极谱波方程 …… 593
5.2.2. 金属络离子的极谱波方程 …… 594
5.2.3. 有机物的极谱波方程 …… 594
5.3. 扩散电流方程 …… 594
5.3.1. 溶液中的传质过程 …… 594
5.3.2. 扩散电流方程的计算方法 …… 594
5.3.3. 扩散电流的测量方法 …… 595
5.3.4. 极谱定量方法 …… 595
5.4. 极谱分析新技术 …… 595
5.4.1. 导数极谱 …… 596
5.4.2. 单扫描示波极谱 …… 596
5.4.3. 交流极谱 …… 596
5.4.4. 方波极谱 …… 597
5.4.5. 脉冲极谱 …… 597
5.4.6. 催化波极谱 …… 598
5.4.7. 逆向溶出伏安法 …… 598
5.5. 计时电位法 …… 598
5.6. 电流滴定 …… 599
5.7. 应用 …… 599
6. 电重量分析法 …… 600
6.1. 原理 …… 600
6.1.1. 分解电压和超电压 …… 600
6.1.2. 法拉第定律 …… 601
6.2. 分析方法 …… 601
6.2.1. 恒电流电重量法 …… 601
6.2.2. 恒电位电重量法 …… 601
6.2.3. 控制电极电位电重量法 …… 601
6.2.4. 内电解法 …… 602
6.2.5. 汞阴极电解分离法 …… 602
6.2.6. 电谱法 …… 602
6.3. 应用 …… 602
7. 库仑分析法 …… 603
7.1. 原理 …… 603
7.2. 分析方法 …… 603
7.2.1. 控制电位库仑分析法 …… 603
7.2.2. 恒电流库仑滴定法 …… 604
7.2.3. 微库仑法和其它库仑分析新技术 …… 606
7.3. 应用 …… 606
8. 电导分析法 …… 607
8.1. 原理 …… 607
8.1.1. 电解质溶液的电导 …… 607
8.1.2. 电导的测量 …… 607
8.2. 分析方法 …… 608
8.2.1. 直接电导测定法 …… 608
8.2.2. 电导滴定 …… 608
8.2.3. 高频滴定 …… 608
8.2.4. 介电常数的测定 …… 609
9. 电泳分析法 …… 610
9.1. 原理 …… 610
9.2. 分析技术 …… 611
9.2.1. 区带电泳 …… 611
9.2.2. 移动界面电泳 …… 611
9.2.3. 等速电泳 …… 611
9.2.4. 等电聚焦电泳 …… 612
9.2.5. 免疫电泳 …… 612
9.2.6. 毛细管区带电泳 …… 612
9.3. 应用 …… 613
10. 原子发射光谱分析法 …… 613
10.1. 原子发射光谱 …… 613
10.1.1. 原子的能级 …… 613
10.1.2. 原子发射光谱的产生 …… 614
10.2. 原子光谱的性质 …… 615
10.2.1. 谱线波长 …… 615
10.2.2. 谱线强度 …… 615
10.2.3. 谱线的轮廓 …… 615
10.3. 光谱定性分析 …… 615
10.4. 光谱定量分析 …… 615
10.4.1. 定量分析关系式 …… 616
10.4.2. 定量分析方法 …… 616
10.5. 原子发射光谱技术的进展 …… 616
10.5.1. 中阶梯光栅光谱 …… 616
10.5.2. 光电直读光谱法 …… 617
10.5.3. 电感耦合等离子体发射光谱法 …… 617
10.5.4. 激光增强电离光谱法 …… 618
10.5.5. 激光微区发射光谱分析 …… 620
10.6. 应用 …… 621
11. 原子吸收光谱与原子荧光光谱分析法 … 622
11.1. 原子吸收光谱分析法 …… 622
11.1.1. 原子吸收光谱的产生 …… 622
11.1.2. 基本关系式 …… 623
11.1.3. 仪器 …… 623
11.1.4. 分析方法 …… 624
11.1.5. 应用 …… 629
11.2. 原子荧光光谱分析法 …… 630
11.2.1. 类型 …… 631
11.2.2. 定量分析的关系式 …… 631
11.2.3. 应用 …… 631
12. 紫外与可见光分子光谱分析法 …… 632
12.1. 紫外与可见光分光光度法 …… 632
12.1.1. 吸收光谱的产生与分子吸收谱带的类型 …… 632

12.1.2. 吸收定律 …… 633
12.1.3. 分光光度计 …… 634
12.1.4. 分光光度测定方法 …… 635
12.1.5. 应用 …… 638
12.2. 光声吸收光谱法 …… 638
12.2.1. 原理 …… 638
12.2.2. 光声光谱仪 …… 639
12.2.3. 应用 …… 639
12.3. 分子荧光和磷光光谱法 …… 639
12.3.1. 分子荧光和磷光的产生 …… 639
12.3.2. 发光强度与浓度的关系 …… 640
12.3.3. 荧光和磷光的测量 …… 640
12.3.4. 应用 …… 640
13. 红外吸收光谱分析法 …… 640
13.1. 原理 …… 641
13.1.1. 分子的吸收光谱 …… 641
13.1.2. 红外吸收光谱的产生 …… 641
13.2. 红外吸收光谱与分子结构的关系 …… 641
13.2.1. 分子振动的模式 …… 641
13.2.2. 化学键或基团的特征振动频率 …… 642
13.2.3. 红外光谱区 …… 642
13.3. 红外光谱仪 …… 643
13.3.1. 色散型双光束红外分光光度计 …… 643
13.3.2. 傅里叶变换红外光谱仪 …… 644
13.4. 定性分析 …… 644
13.4.1. 试样的制备 …… 644
13.4.2. 谱图解析 …… 644
13.4.3. 标准红外光谱图 …… 645
13.4.4. 红外谱图解析举例 …… 645
13.5. 定量分析 …… 647
13.5.1. 吸收定律 …… 647
13.5.2. 分析方法 …… 647
13.6. 红外发射光谱 …… 647
13.7. 红外光声光谱 …… 647
14. 激光拉曼光谱分析法 …… 647
14.1. 原理 …… 648
14.1.1. 拉曼散射效应 …… 648
14.1.2. 拉曼活性 …… 649
14.1.3. 拉曼特征频率 …… 649
14.2. 拉曼光谱和红外光谱的关系 …… 650
14.3. 测量方法 …… 651
14.3.1. 激光拉曼光谱仪 …… 651
14.3.2. 退偏比的测量 …… 651
14.4. 应用 …… 651
14.5. 拉曼光谱的新进展 …… 652
15. X射线荧光光谱分析法 …… 653
15.1. 原理 …… 653
15.1.1. 连续X射线和特征X射线 …… 653
15.1.2. 荧光X射线 …… 654
15.2. X射线荧光光谱仪 …… 654
15.2.1. 主要组成部分 …… 654
15.2.2. 波长色散型X射线荧光光谱仪 …… 656
15.2.3. 能量色散型X射线荧光光谱仪 …… 656
15.3. 分析方法 …… 656
15.3.1. 试样的制备 …… 656
15.3.2. 检测极限 …… 657
15.3.3. 定性分析 …… 657
15.3.4. 定量分析 …… 658
15.4. 应用 …… 659
15.4.1. 基础理论研究中的应用 …… 659
15.4.2. 冶金工业中的应用 …… 660
15.4.3. 建筑材料工业中的应用 …… 660
15.4.4. 石油化工中的应用 …… 660
15.4.5. 地质试样的测定 …… 661
15.4.6. 生物和环保中的应用 …… 661
16. X射线衍射分析法 …… 661
16.1. 分析基础 …… 661
16.1.1. 点阵、点阵方向和点阵平面 …… 661
16.1.2. 晶系 …… 662
16.1.3. 倒易点阵 …… 662
16.1.4. 基本原理 …… 663
16.2. 分析方法 …… 664
16.2.1. Debye照相法 …… 664
16.2.2. X射线衍射仪法 …… 665
16.3. 试样的制备 …… 666
16.4. 衍射仪使用方法 …… 666
16.5. 应用 …… 666
16.5.1. 点阵参数的测定及其应用 …… 666
16.5.2. 定性物相分析及其应用 …… 668
16.5.3. 定量物相分析及其应用 …… 670
16.5.4. 织构的测定和应用 …… 670
16.5.5. 其它应用 …… 672
17. 电子探针分析 …… 673
17.1. X射线分析原理 …… 673
17.1.1. 特征X射线 …… 673
17.1.2. X射线成分分析原理 …… 673
17.2. 电子探针仪 …… 674
17.2.1. 电子微探针的形成 …… 674
17.2.2. 波谱分析仪 …… 674
17.2.3. 能谱分析仪 …… 675
17.3. X射线分析方法 …… 675
17.3.1. 定性分析 …… 675
17.3.2. 定量分析 …… 676
17.4. 电子探针分析的特点 …… 677

17.5. 应用 …… 678
18. 透射电子显微分析 …… 680
18.1. 仪器的原理和结构 …… 680
18.1.1. 电子透镜的作用 …… 680
18.1.2. 透射电子显微镜的结构及成像过程 …… 680
18.2. 分析原理和方法 …… 681
18.2.1. 电子衍射 …… 681
18.2.2. 透射电子显微像的衬度原理 …… 683
18.2.3. 分析电子显微学 …… 685
18.2.4. 透射电镜分析的试样 …… 685
18.3. 应用 …… 686
19. 扫描电子显微分析 …… 688
19.1. 仪器 …… 688
19.1.1. 原理 …… 688
19.1.2. 结构 …… 689
19.1.3. 性能 …… 689
19.2. 分析原理和方法 …… 690
19.2.1. 电子与固体物质的相互作用 …… 690
19.2.2. 图象及图象的衬度原理 …… 690
19.2.3. 分析的试样及制备方法 …… 692
19.3. 应用 …… 692
19.3.1. 催化剂中的应用 …… 692
19.3.2. 聚合物中的应用 …… 692
19.3.3. 合成纤维中的应用 …… 693
19.3.4. 超导体显微结构分析 …… 694
20. 核磁共振波谱 …… 695
20.1. 原理 …… 695
20.1.1. 核自旋磁能级 …… 695
20.1.2. 核磁共振的条件 …… 695
20.1.3. 饱和与弛豫 …… 696
20.1.4. 记谱方式 …… 696
20.1.5. 脉冲傅里叶变换 NMR …… 696
20.2. 脉冲傅里叶变换 NMR 谱仪 …… 697
20.3. 核磁共振信息 …… 698
20.3.1. 化学位移与谱峰强度 …… 699
20.3.2. 核间自旋耦合 …… 700
20.3.3. 弛豫及其应用 …… 703
20.3.4. ^{1}H-NMR 谱的解析 …… 704
20.3.5. 双共振与解谱 …… 705
20.3.6. ^{13}C-NMR 谱与解谱 …… 706
20.3.7. ^{13}C 谱辨别 $-CH_3$，$-CH_2-$，$-\overset{|}{C}H-$ 与 $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ 各基团的方法 …… 708
20.3.8. 二维核磁共振与解谱 …… 708
20.3.9. 其它核的核磁共振 …… 710
20.4. 固体核磁共振 …… 711
20.4.1. 固体核磁共振谱的复杂性 …… 711
20.4.2. 固体高分辨核磁共振 …… 712
20.5. 特种核磁共振技术 …… 712
20.5.1. 核磁共振成像 …… 712
20.5.2. 定域核磁共振 …… 713
21. 电子自旋共振谱 …… 713
21.1. 原理 …… 713
21.1.1. 电子自旋共振条件 …… 713
21.1.2. g 因子 …… 714
21.1.3. 精细结构 …… 714
21.1.4. 超精细结构 …… 715
21.1.5. 谱线的峰形与峰宽 …… 716
21.2. ESR 谱仪 …… 716
21.3. ESR 谱的分析 …… 718
21.3.1. ESR 谱的信息 …… 718
21.3.2. 分析实例 …… 719
21.3.3. 定量分析 …… 722
21.3.4. 多共振与解谱 …… 722
21.3.5. 自旋捕捉与自旋标记 …… 723
21.4. 应用 …… 723
22. 气相色谱法 …… 724
22.1. 类型 …… 724
22.1.1. 气-固色谱 …… 724
22.1.2. 气-液色谱 …… 724
22.1.3. 毛细管柱色谱 …… 725
22.1.4. 衍生气相色谱 …… 726
22.1.5. 裂解色谱 …… 727
22.2. 原理 …… 727
22.2.1. 基本参数 …… 727
22.2.2. 塔板理论 …… 728
22.2.3. 速率理论 …… 728
22.2.4. 分离度 …… 729
22.3. 气相色谱仪 …… 729
22.3.1. 进样系统 …… 730
22.3.2. 色谱柱 …… 730
22.3.3. 检测器 …… 730
22.3.4. 色谱控制与数据处理 …… 732
22.4. 分离操作条件的选择 …… 732
22.4.1. 固定相 …… 732
22.4.2. 载气 …… 732
22.4.3. 最佳工作流速 …… 732
22.4.4. 柱温 …… 732
22.4.5. 进样量 …… 733
22.5. 定性分析 …… 733
22.6. 定量分析 …… 733
23. 液相色谱法 …… 734
23.1. 类型 …… 734

23.1.1. 液-固色谱 …… 734
23.1.2. 化学键合相色谱 …… 734
23.1.3. 离子交换色谱 …… 735
23.1.4. 离子对色谱 …… 735
23.1.5. 离子色谱 …… 736
23.1.6. 空间排阻色谱 …… 737
23.1.7. 亲合色谱 …… 737
23.1.8. 制备色谱 …… 738
23.2. 分离方法的选择 …… 739
23.3. 溶剂处理及性能 …… 739
23.3.1. 溶剂的提纯 …… 739
23.3.2. 溶剂的过滤 …… 739
23.3.3. 溶剂的脱气 …… 739
23.3.4. 溶剂的性能 …… 739
23.4. 基本参数和基本关系式 …… 739
23.4.1. 理论塔板数及塔板高度 …… 739
23.4.2. 理论塔板高度与流动相速度 …… 740
23.4.3. 色谱分离的基本关系式 …… 740
23.5. 高效液相色谱仪 …… 740
23.5.1. 高压输液泵 …… 741
23.5.2. 梯度洗脱装置 …… 741
23.5.3. 色谱柱 …… 741
23.5.4. 检测器 …… 742
23.6. 定性分析 …… 743
23.7. 定量分析 …… 743
24. 薄层色谱和纸色谱法 …… 743
24.1. 薄层色谱法 …… 743
24.1.1. 薄层板的准备 …… 744
24.1.2. 点样 …… 745
24.1.3. 展开 …… 746
24.1.4. 斑点的定性 …… 747
24.1.5. 定量方法 …… 750
24.2. 纸色谱法 …… 752
24.2.1. 滤纸的选择 …… 752
24.2.2. 展开剂的选择 …… 752
24.2.3. 展开方式 …… 752
24.3. 应用 …… 753
24.3.1. 医药、临床分析中的应用 …… 753
24.3.2. 环保分析中的应用 …… 753
24.3.3. 无机物分析中的应用 …… 754
25. 质谱分析法 …… 754
25.1. 质谱仪的结构及工作原理 …… 755
25.1.1. 进样系统 …… 755
25.1.2. 离子源 …… 755
25.1.3. 质量分析器 …… 756
25.1.4. 检测器 …… 758
25.1.5. 真空系统 …… 758
25.1.6. 数据系统 …… 758
25.2. 质谱仪的主要性能指标 …… 758
25.2.1. 质量范围 …… 758
25.2.2. 分辨率 …… 758
25.2.3. 灵敏度 …… 759
25.3. 质谱联用技术 …… 759
25.3.1. 气相色谱-质谱联用 …… 759
25.3.2. 液相色谱-质谱联用 …… 759
25.3.3. 质谱-质谱联用 …… 759
25.4. 应用 …… 760
25.4.1. 在无机物分析中的应用 …… 760
25.4.2. 在有机分析中的应用 …… 762
25.4.3. 在同位素分析中的应用 …… 765
26. 热分析法 …… 766
26.1. 热重法 …… 766
26.1.1. 原理和实验装置 …… 766
26.1.2. 分析方法 …… 767
26.2. 差热分析法和差示扫描量热法 …… 768
26.2.1. 差热分析法 …… 768
26.2.2. 差示扫描量热法 …… 770
26.3. 逸出气检测法和逸出气分析法 …… 771
26.3.1. 逸出气检测法 …… 771
26.3.2. 逸出气分析法 …… 772
26.4. 温度滴定法 …… 772
26.5. 其它热分析方法 …… 773
27. 放射化学分析法 …… 773
27.1. 放射性核素的衰变 …… 773
27.1.1. 衰变过程 …… 773
27.1.2. 衰变定律 …… 774
27.2. 核辐射的测量 …… 774
27.2.1. 核辐射与物质的相互作用 …… 774
27.2.2. 核辐射探测器 …… 775
27.3. 分析方法 …… 776
27.3.1. 同位素稀释法 …… 776
27.3.2. 活化分析法 …… 776
27.3.3. 放射性标记分析法 …… 778
27.4. 安全与防护 …… 778
28. 流动注射分析法 …… 779
28.1. 原理 …… 780
28.2. 仪器 …… 781
28.2.1. 流体驱动单元 …… 781
28.2.2. 进样阀 …… 781
28.2.3. 管道 …… 781
28.2.4. 检测器 …… 782
28.3. 分析技术 …… 782
28.3.1. FIA 合并带技术 …… 782
28.3.2. FIA 停流技术 …… 783

28.3.3. FIA 溶剂萃取技术 …… 784
28.4. 应用举例 …… 784
28.4.1. FIA 分光光度法 …… 785
28.4.2. FIA-ISE 分析法 …… 786
28.4.3. 流动注射原子光谱法 …… 786
参考文献 …… 787
基本参考文献 …… 797

常用分析方法的简称和全称

AAS Atomic Absorption Spectrometry
原子吸收光谱法

AEM Analytical Electron Microscopy
分析电子显微学

AES Atomic Emission Spectrometry
原子发射光谱法

AFS Atomic Fluorescence Spectrometry
原子荧光光谱法

CARS Coherent Anti-Stokes Raman Spectrometry
相干反斯托克斯拉曼光谱法

CBED Convergent Beam Electron Diffraction
会聚束电子衍射

CBPC Chemically Bonded Phase Chromatography
化学键合相色谱

COSY Correlated Spectroscopy
二维相关谱

CZE Capillary Zone Electrophoresis
毛细管区带电泳

2D-NMR Two Dimensional Nuclear Magnetic Resonance
二维核磁共振

DSC Differential Scanning Calorimetry
差热扫描量热法

DTA Differential Thermal Analysis
差热分析

DTG Derivative Thermogravimetry
导数热重法

DYDMR Reaction Yield Detected Magnetic Resonance
反应产物检测磁共振

EELS Electron Energy Loss Spectrogram
电子能量损失谱

EGA Evolved Gas Analysis
逸出气分析法

EGD Evolved Gas Detection
逸出气检测法

ELDOR Electron-Electron Double Resonance
电子-电子双共振

ENDOR Electron-Nuclear Double Resonance
电子-核双共振

EPR Electron Paramagnetic Resonance
电子顺磁共振法

ESEEM Electron Spin Echo Envelop Modulation
电子自旋回波包络调制谱

ESR Electron spin Resonance
电子自旋共振法

FAAS Flame Atomic Absorption Spectrometry
火焰原子吸收光谱法

FAB Fast Atom Bombardment
快原子轰击

FD Field Desorption
场解吸

GC Gas Chromatography
气相色谱法

GFAAS Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
石墨炉原子吸收光谱法

GLC Gas-Liquid Chromatography
气-液色谱法

GSC Gas-Solid Chromatography
气-固色谱法

HPLC High Performance Liquid Chromatography
高效液相色谱法

HPTLC High Performance Thin Layer Chromatography
高效薄层色谱法

ICP Inductively Coupled Plasma
电感耦合等离子体

IEC Ion-Exchange Chromatography
离子交换色谱法

IPC Ion-Pair Chromatography
离子对色谱法

LC Liquid Chromatography
液相色谱法

LEIS Laser-Enhanced Ionization Spectrometry
激光增强电离光谱法

LSC Liquid-Solid Chromatography
液-固色谱法

MS Mass Spectrometry
质谱分析法

NMR Nuclear Magnetic Resonance
核磁共振法

NOESY Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
核的欧氏效应谱
ODMR Optical Detected Magnetic Resonance
光检测磁共振
PAS Photoacoustic Spectrometry
光声光谱法
PC Paper Chromatography
纸色谱法
PMD Programmed Multiple Development
程序多次展开法
SEC Steric Exclusion Chromatography
空间排阻色谱法
SEM Scanning Electron Microscopy
扫描电子显微术
STEM Scanning Transmission Electron Microscopy
扫描透射电子显微术
TEMA Transmission Electron Microscopy Analysis
透射电子显微分析
TG Thermogravimetry
热重法
TLC Thin Layer Chromatography
薄层色谱法
TMR Topical Magnetic Resonance
定域核磁共振
TRIPLE Electron-Nuclear-Nuclear Triple Resonance
电子-核-核三共振
XRFA X-Ray Fluorescene Analysis
X射线荧光分析

1. 综 述

分析化学，包括定性分析、定量分析和结构分析，是化学中最活跃的领域之一。分析化学作为一门独立的学科，经过了一个漫长的发展过程，直到本世纪初，才开始进入现代发展时期[1,1]。

1.1. 分析化学所面临的变革

进入20世纪以来，分析化学经历了三次巨大的变革。

第一次变革发生在本世纪初，由于物理化学溶液理论的发展，为分析化学提供了理论基础，使分析化学从单纯的技术发展成为一门独立的科学。

第二次变革发生在第二次世界大战前后，物理学与电子学的发展，促进了分析化学中仪器分析方法的发展。在这一时期，电位滴定、电导滴定、极谱分析等电化学分析方法的迅猛崛起，同位素稀释法、放射性滴定、中子活化分析等放射化分析法的兴起，气-液色谱、高效毛细管色谱、高效液相色谱、凝胶渗透色谱等的问世，红外光谱分析和原子发射光谱分析的迅速发展，原子吸收光谱、电感耦合等离子体（ICP）发射光谱、双聚焦质谱、二次离子质谱等新分析方法的出现，促使分析化学从以化学分析为主的经典分析化学进入到以仪器分析为主的现代分析化学。应该指出的是，经典化学分析不但没有被仪器分析所取代，同时也在不断地完善和发展，从某种意义上讲，作为现代科学的分析化学，正是经典化学分析与仪器分析的有机结合。

分析化学目前正处在第三次变革时期。这个变革时期是从70年代末开始的，世界进入了以计算机应用为主要标志的信息时代，随着各种新技术的不断涌现，促进了分析化学新的飞跃。在这一变革时期，分析化学发展有三个显著的特点。第一个特点是现代分析化学超出了纯化学的领域，发展成为一门多学科交缘渗透的综合性学科，从理论上得到了拓展，已不仅仅限于溶液平衡理论与其它化学分析理论，还包括了分析信息理论。其实从本质上说，分析化学本身就是一门信息科学，其目的就是获取有关研究物质系统的化学组成与结构方面的定性与定量信息[1,2]。第二个特点是在当前各学科交缘渗透的情况下，其它学科的成就加速了各种新的分析技术和方法的不断涌现。激光技术引入分析化学，出现了激光吸收光谱分析、激光光声光谱分析、激光热透镜光谱法、激光增强电离光谱法、激光荧光光谱分析和激光拉曼光谱分析等新的分析技术[1,3]。以生物分子（抗体）作为分析试剂开发出的免疫化学分析，灵敏度极高，可以测定复杂混合物中小至10^{-16}g的物质。统计学、数学、计算机科学与化学相结合产生的化学计量学，是分析工作者解决日益复杂的分析问题的强有力工具，并已成为分析化学的一个重要分支领域。化学与化工、自动化和电子学相结合产生的过程分析化学，可以实现生产过程在线质量控制。遥感技术引入分析化学，建立的遥感傅里叶（Fourier）变换光谱、哈达马（Hadamard）变换光谱，实现了用一个检测器进行多路同时测定，在不到1s的时间内，可同时对汽车尾气7种污染成分CO_2、CO、NO、NO_2、SO_2、正己烷和甲醛进行精确的测定。利用遥感技术可以对污染源实现无干扰的连续监测。在分析化学领域内，各种联用技术，如电感耦合等离子体-质谱（ICPMS）、气相色谱-质谱（GC-MS）、气相色谱-核磁共振（GC-NMR）、液相色谱-质谱-质谱（LC-MS-MS）等的发展，为解决复杂无机和有机化合物的分析提供了有效手段。ICP-MS联用可以进行多元素同时测定，40多种元素的检出限达到10～60 pg/ml（见表1.1），线性范围可达到10^5～10^6量级[1,4]。采用串联质谱LC-MS-MS与软电离离子化，其质

量范围可扩大到分子量为10万的生物大分子，灵敏度达到10^{-12}～10^{-15}mol/L。

表1.1 ICP-MS法测定各元素的检出限

元 素	检出限，ng/ml	元 素	检出限，ng/ml
Li	0.1	Sb	0.06
B	0.4	Te	0.08
F	110	I	0.01
Mg	0.13	Cs	0.02
Al	0.16	Ba	0.15
P	20	La	0.01
S	100	Ce	0.01
Cl	1	Pr	0.01
Ti	0.32	Nd	0.045
V	0.08	Sm	0.03
Cr	0.01	Eu	0.015
Mn	0.03	Gd	0.05
Co	0.01	Tb	0.01
Ni	0.04	Dy	0.035
Cu	0.02	Ho	0.01
Zn	0.01	Er	0.035
Ge	0.02	Tm	0.01
As	0.04	Yb	0.03
Se	0.8	Lu	0.01
Br	1	Hf	0.01
Y	0.05	Ta	0.05
Zr	0.03	W	0.05
Mo	0.04	Au	0.06
Ru	0.06	Hg	0.02
Ag	0.03	Pb	0.01
Cd	0.03	Th	0.02
In	0.06	U	0.01
Sn	0.06		

第三个特点是分析化学已经渗透到工业、农业、国防和科学技术的各个领域。例如，在生命科学中，核糖核酸（RNA）和脱氧核糖核酸（DNA）起着贮存、复制和传递遗传信息及决定细胞种类和功能的作用，它的测定具有十分重要的意义。溴化乙锭与核酸中双链区的结合是专一的，利用它与各种构象的核酸结合比率的不同及所产生荧光强度的变化，可以鉴别天然核酸和变性核酸，区分线状DNA、环状DNA和超级线团DNA[1.5,1.6]。癌症的早期诊断是人们的愿望，核磁共振成像技术（NMRCT）对人体无害，对软组的对比度大，可以进行癌症的早期诊断。分析技术和仪器的发展，使宇宙探测成为可能，如用航天器运载分析仪器探测火星上有无标志生命的化学物质存在，苏联在金星-9、-10、-12、-13、-14上分别安装单极滤质器、射频质谱计和磁式质谱计，用以测定H_2O、SO_2、O_2等化学活性气体及惰性气体，直接将分析信息送回地球。现在钢铁生产过程控制分析的特点是高速度、高精度，采用离线分析法显然不能满足要求，现在用投入(钢液)式氧探头可以及时准确地测定钢液中低于50ppm的氧含量。仅由以上数例可以看出，人类生命的探索、高科技的发展、产品质量的控制和提高，都离不开现代分析化学的发展。以产品质量控制为例，美国每年用于这方面的费用高达500亿美元，每天要进行2.5亿次分析。严格的质量控制保证了美国产品在国际市场上的竞争能力，由此可见，分析化学在促进经济发展中所起的重要作用。随着科学技术的进步和生产的发展，也对分析化学工作者提出了越来越高的要求，要求测定的含量越来越低(ng级或更低)，不但要测定物质的平均含量，还要进行微区分析，了解各组分的分布状况；不但要了解物质的含量，还要知道物质存在的形态、价态；要求从宏观组分到微观结构分析，从静态到快速反应的跟踪反应，从离线到在线分析和原位分析，以便及时准确地提供全面的信息。

1.2. 分析化学的作用与任务

分析化学作为化学信息学科，包括两个基本方面，一是准确、迅速而经济地获取信息，二是充分利用所获得的信息。分析工作的第一步就是获取关于物质系统的化学成分与结构方面的定性与定量信息，为了获取有关物质系统的准确信息，在分析过程中，必须充分保证取样的代表性，合理选择分析测试方法与实施可靠的分析质量控制。

一切分析工作，都是先对某个或某些试样进行分析，然后根据这些分析结果去推断试样所源自的总体的特性。如果抽取的试样对总体不具有充分的代表性，由试样的分析结果去推断总体所做的结论就不可能正确。

分析方法种类繁多，有经典的化学分析方法（重量法，容量法）；电化学分析法（电导分析法，电位分析法，电重量分析法和库仑分析法，伏安法和极谱法，电泳分析法）；光学分析法（原子吸收和原子发射光谱分析法，红外光谱分析法，拉曼光谱法，紫外与可见分光光度法，X荧光光谱法，光电子能谱法）；色谱法（气相色谱法，液相色谱法，薄层色谱法）；放射化分析法（同位素稀释法，中子活化法）；以及其它仪器分析方法，如质谱法、X射线衍射、电子探针分析、透射和扫描电子显微分析、热分析法等。各种方法有各自的特点和适用范围，采用何种分析方法来完成特定的分析任务，取决于分析任务的性质、分析方法的适用性和效率、分析费用等多种因素。最先进的分析方法不一定是完成特定分析任务欲选用的

最合适的分析方法，而一些经典的或简易的分析方法也未必不是完成特定分析任务最合适的方法。重要的是针对具体的分析对象正确地选择适用的分析方法，为此，不仅要能正确提出分析要求，而且要充分了解各种分析方法的基本特点与应用范围。表1.2和图1.1～1.3列出了针对不同分析对象推荐选用的分析方法[1.7]。

适用的分析方法是获得准确分析结果的前提，但并不意味着一定能得到准确的分析结果。分析实践告诉人们，为了获得准确可靠的分析结果，必须在分析的全过程中实施严格的分析质量控制，包括分析仪器和测量器皿的正确校正，创造良好的分析测试环境和条件，正确使用标准参考物质、校正空白等。

表1.2　各种分析方法的原理、特点及应用范围

分析方法	原　理	特点及应用范围
化学分析法（经典方法）	化学反应的化学计量	测定的精密度高，准确度好，分析速度慢，干扰是经常遇到的问题。绝对测定法。用于各种特殊的定量分析
电化学分析	由被测物质组成的电池的电学量（电极电位，电流，电量，电阻）与其含量之间的关系	灵敏度高，仪器比较简单，能进行多元素的同时测定。主要用于定量分析，也用于研究电极反应过程、络合物、解离常数等
原子发射光谱	激发态原子中电子跃迁在紫外与可见区发射的特征辐射	对许多元素有高的灵敏度，能进行多元素的同时测定。用于金属元素的定性、半定量和定量分析
原子吸收光谱	基态原子蒸气对特征辐射的共振吸收	对许多元素有很高的灵敏度，方法简便快速。不便用于定性分析，不适于多元素的同时测定。主要用于金属元素的快速准确的定量分析与痕量分析
紫外与可见分光光度法，比色法	分子吸收紫外与可见辐射后价电子在能级间的跃迁	灵敏度高，精密度好，方法简便，选择性较差，给出分子结构的信息少。主要用于水溶液中的杂质测定
红外光谱	物质分子吸收红外辐射导致分子振动和转动能级的跃迁	灵敏度中等，光谱特征性强。主要用于官能团鉴定，分子结构测定，一般定性分析。避免使用水溶液
拉曼光谱	物质分子对光的散射导致分子振动转动跃迁	灵敏度低，试样必须无荧光、无混浊。可用于水溶液。用于有机化合物鉴定与结构测定，固态物质分子基团对称性研究，无机物与有机金属化合物以及络合物配位体组成、性质和结构的研究
X射线荧光	激发态原子中内层电子跃迁所产生的X射线再发射	对某些元素有高的灵敏度，谱线简单，试样制备简单。非破坏性检验。试样的非均匀性限制了测定的精密度。用于原子序数大于10的所有元素定性、半定量与定量分析
X射线衍射	X射线在晶面上的衍射	能给出结构信息，有大量标准谱图可资利用，对无机物结构鉴定具有特效性。用于晶体物质的鉴定，高聚物结晶度测定
电子探针	电子束激发产生的特征X射线	能测定微区内元素的分布状况。可用于原子序数4～92的元素的测定
透射电子显微分析	电子束在穿过试样时被物质散射、衍射而形成的衬度图象	分辨本领高，用于分析固体颗粒的形状、粒度及其分布，研究表面的微观结构，晶体取向、缺陷、点阵结构与点阵常数。只能用于固体试样
扫描电子显微分析	电子束在样品表面按一定空间、时间顺序扫描时激发的各种信号（如二次电子）产生的扫描图象	分辨本领较高，放大倍数变化范围大，观察试样景深大，试样制备简单。用于形貌分析、结构分析、微区元素分析、晶粒形状与大小分析、以及半导体微观缺陷分析
核磁共振波谱	核磁矩与外磁场的相互作用，原子核吸收电磁辐射低能级核向高能级的跃迁	分辨能力高，灵敏度中等，不需要标准物，只适用于具有核自旋的原子核。主要用于有机物的结构鉴定，测定分子的构象与构型

续表

分析方法	原　　理	特点及应用范围
电子顺磁共振波谱	顺磁性物质中的电子在磁场中对微波辐射的吸收	灵敏度高，可以研究反应的动态过程。用于结构分析，研究自由基、过渡金属离子的价态与对称性、表面化学。不适用于反磁性物质
气相色谱	物质分子在气相与固定相之间的分配	分离效率高，灵敏度高。广泛用于挥发性有机物的分离与多组分的定量分析。要求在操作温度下被测物质的蒸气压≥133Pa。不适用于低挥发性物质
液相色谱（包括离子交换与薄层色谱）	物质分子在液相与固定相之间的分配	较高的分辨率，较快的分析速度，能进行多组分的同时测定。用于低挥发性物质的分离与测定
凝胶渗透色谱	物质分子在凝胶的交联结构中渗透性不同	谱带窄，易检测，不用梯度淋洗，流动相易选择，分析速度慢，需进行彻底校准。主要用于高聚物分子量分布测定
气相色谱与质谱联用	气相色谱的高效分离能力和质谱检测的高灵敏度与特效性的结合	选择性好，灵敏度高。用于痕量有机物的鉴定与分析。要求在操作温度下试样的蒸气压≥133Pa，不适用于低挥发性物质
质谱	不同荷质比的分子离子、亚分子裂片离子束在质量分析器中运动轨迹与其荷质比之间的关系	灵敏度高，选择性好，分析速度较慢。用于有机物鉴定与结构测定，无机化合物的定性与定量分析，同位素分析，非挥发性物质中痕量挥发性组分的测定
热分析	被测物质某一物性参数对温度的依赖关系	灵敏度高，能同时给出多种信息。用于平衡相图、相变、多晶现象、晶体缺陷、反应机理、络合物的研究，高分子的结晶度的测定，成分分析，环境监测
中子活化	被测物质与中子反应产生的放射性物种的放射性计数	灵敏度高，分析结果可靠，试样制备简单，对不同元素灵敏度相差很大。用于元素的定性分析、痕量与超痕量元素的定量分析
电子能谱	在高能电子或光子轰击下物质原子发射的光电子强度按其能量的分布	能提供原子各壳层单独能级的信息。不破坏试样。主要用于表面分析，结构分析，确定物质的元素组成与价态，能分析除H、He以外的所有元素

1.3. 展　望

科学技术的高速发展和进步，既为分析化学的发展提供了物质和技术基础，又对分析化学提出了越来越高的要求，在这种形势下，分析化学，特别是仪器分析将会得到更迅速的发展和应用，在工业、农业、国防和科学研究的各个领域发挥更重要的作用。

（1）计算机在分析化学中的应用将更加普遍和深化，化学计量学将有更快的发展，成为分析化学工作者日常工作中不可缺少的工具，将成为在课题中科学地设计试验，优化分析操作程序，从分析数据中最大限度地提取有用信息，解释和评价分析结果。多元统计方法、化学模式识别、模型模拟、人工智能和分析专家系统的发展，可以帮助分析化学解决许多用单纯化学和实验方法难以解决或不能解决的复杂分析问题[1,8]。

（2）生命科学、环境科学、新材料科学中的分析将是分析化学学科中最热门和备受重视的课题。围绕这些前沿学科的发展，要求开发灵敏度更高，选择性更好的分析方法，各种传感技术（化学传感器，电化学传感器，生物传感器）和原位测量技术将会有更快的发展。如微型传感器可以插入活体组织、毛细血管、细胞中，对分析物进行连续监测。高灵敏的传感器与原位测定技术、遥感技术及计算机技术在生物医学、临床化学、环境污染源的连续自动监测，遥测分析等方面将会大展宏图。

（3）各种联用技术将会得到进一步发展，分离和测定一体化，出现更多的新的联用技术和仪器。形态分析、结构分析、表面分析和微区分析将比成分分析有更快的发展。

（4）在线分析、过程连续自动监控分析在工业流程中的应用将会有更快的发展。各种传感器的研制和开发，自动控制和遥控技术对这一领域的发展将发挥重要作用。

随着分析化学的进展，作为新兴的技术行业的分析仪器将有更大的发展，采用更多形式的联用技术，使不同分析技术的优点得到最大程度的发挥，采用智能化软件，使仪器不但实现自动化，还进一步实现智能化。

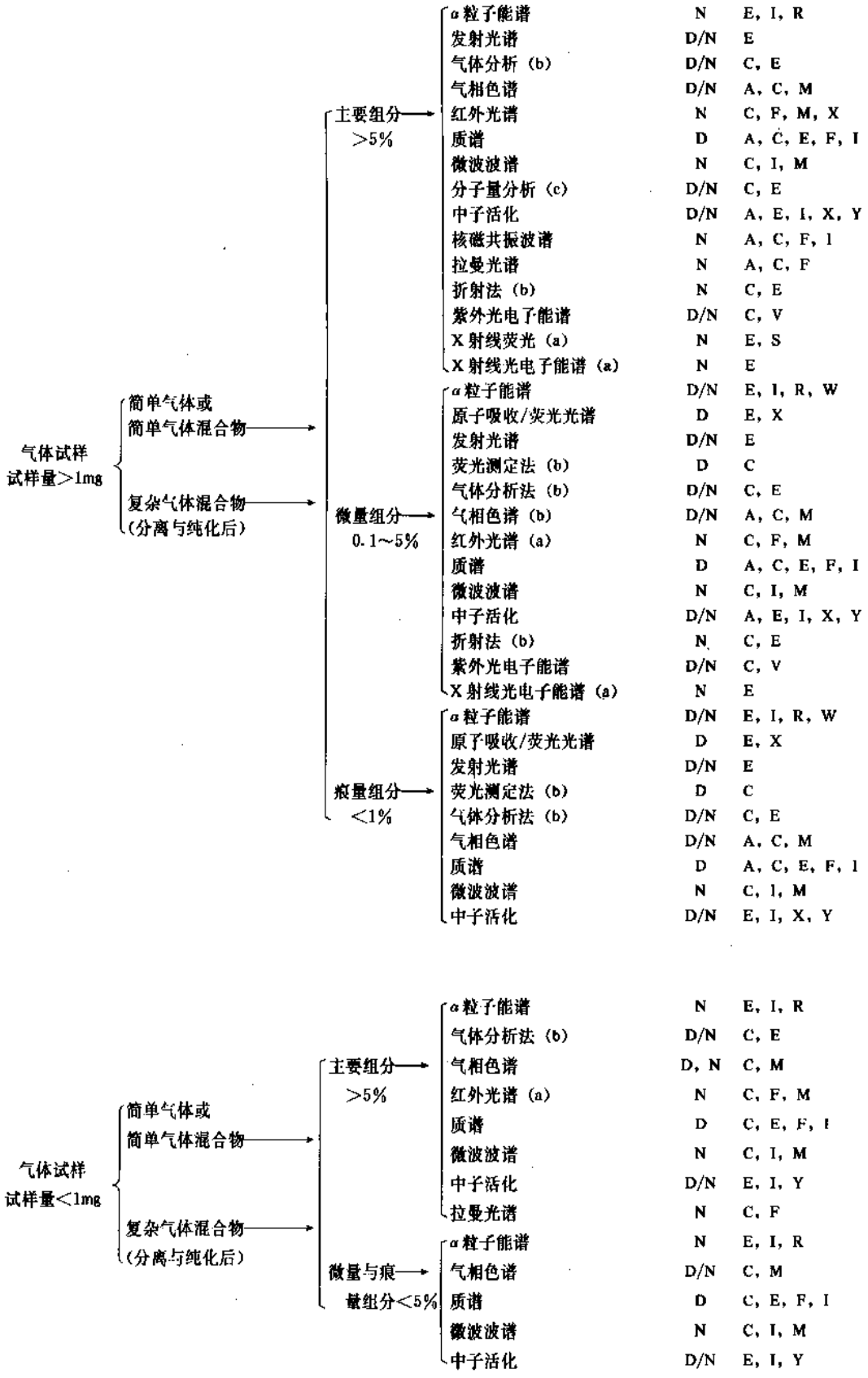
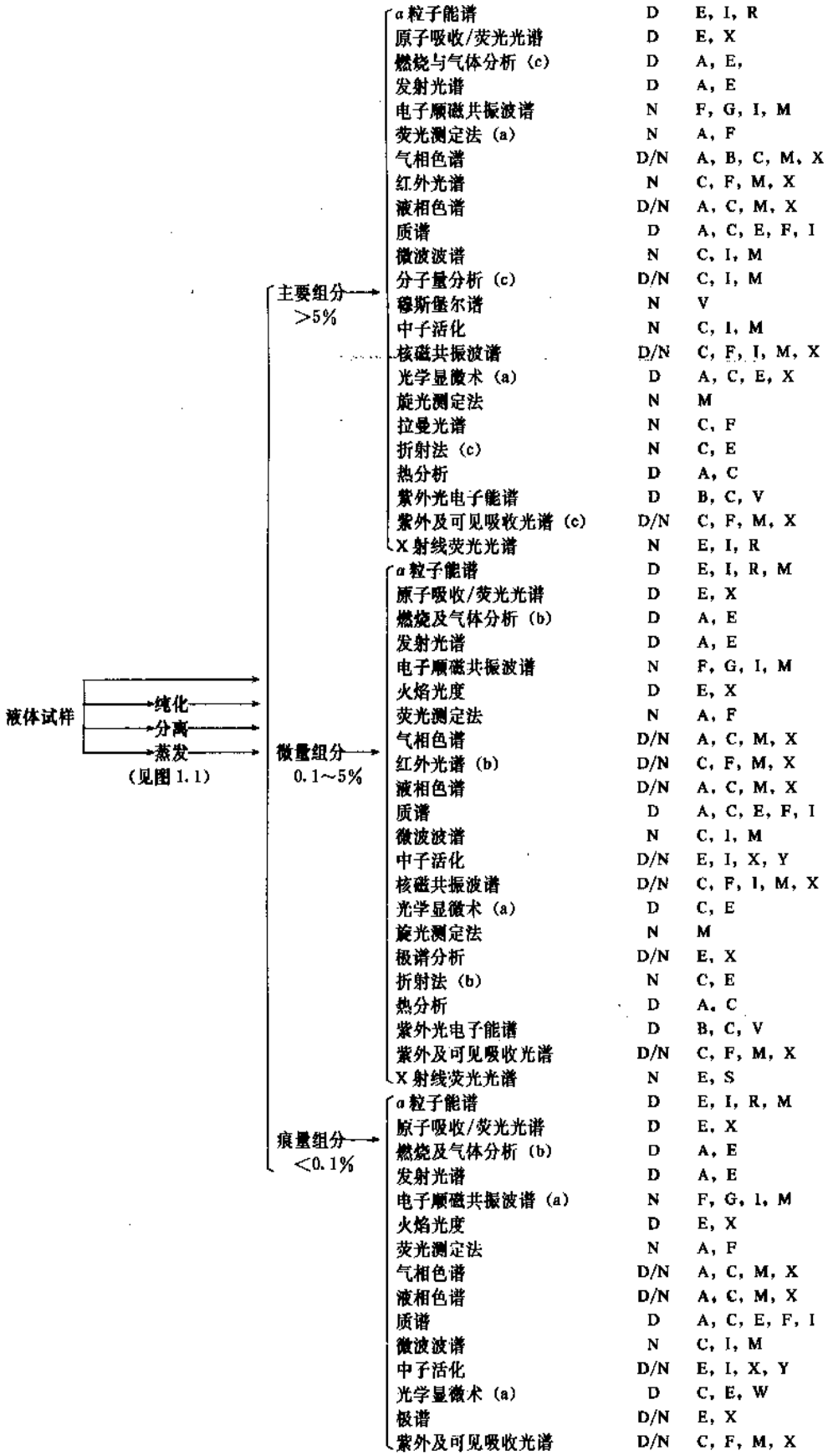


图 1.1　分析气体的各种方法



α粒子能谱	D	E, I, R
原子吸收/荧光光谱	D	E, X
燃烧与气体分析 (c)	D	A, E,
发射光谱	D	A, E
电子顺磁共振波谱	N	F, G, I, M
荧光测定法 (a)	N	A, F
气相色谱	D/N	A, B, C, M, X
红外光谱	N	C, F, M, X
液相色谱	D/N	A, C, M, X
质谱	D	A, C, E, F, I
微波波谱	N	C, I, M
分子量分析 (c)	D/N	C, I, M
穆斯堡尔谱	N	V
中子活化	N	C, I, M
核磁共振波谱	D/N	C, F, I, M, X
光学显微术 (a)	D	A, C, E, X
旋光测定法	N	M
拉曼光谱	N	C, F
折射法 (c)	N	C, E
热分析	D	A, C
紫外光电子能谱	D	B, C, V
紫外及可见吸收光谱 (c)	D/N	C, F, M, X
X射线荧光光谱	N	E, I, R
α粒子能谱	D	E, I, R, M
原子吸收/荧光光谱	D	E, X
燃烧及气体分析 (b)	D	A, E
发射光谱	D	A, E
电子顺磁共振波谱	N	F, G, I, M
火焰光度	D	E, X
荧光测定法	N	A, F
气相色谱	D/N	A, C, M, X
红外光谱 (b)	D/N	C, F, M, X
液相色谱	D/N	A, C, M, X
质谱	D	A, C, E, F, I
微波波谱	N	C, I, M
中子活化	D/N	E, I, X, Y
核磁共振波谱	D/N	C, F, I, M, X
光学显微术 (a)	D	C, E
旋光测定法	N	M
极谱分析	D/N	E, X
折射法 (b)	N	C, E
热分析	D	A, C
紫外光电子能谱	D	B, C, V
紫外及可见吸收光谱	D/N	C, F, M, X
X射线荧光光谱	N	E, S
α粒子能谱	D	E, I, R, M
原子吸收/荧光光谱	D	E, X
燃烧及气体分析 (b)	D	A, E
发射光谱	D	A, E
电子顺磁共振波谱 (a)	N	F, G, I, M
火焰光度	D	E, X
荧光测定法	N	A, F
气相色谱	D/N	A, C, M, X
液相色谱	D/N	A, C, M, X
质谱	D	A, C, E, F, I
微波波谱	N	C, I, M
中子活化	D/N	E, I, X, Y
光学显微术 (a)	D	C, E, W
极谱	D/N	E, X
紫外及可见吸收光谱	D/N	C, F, M, X

图 1.2a 分析液体的各种方法（试样量>1mg）

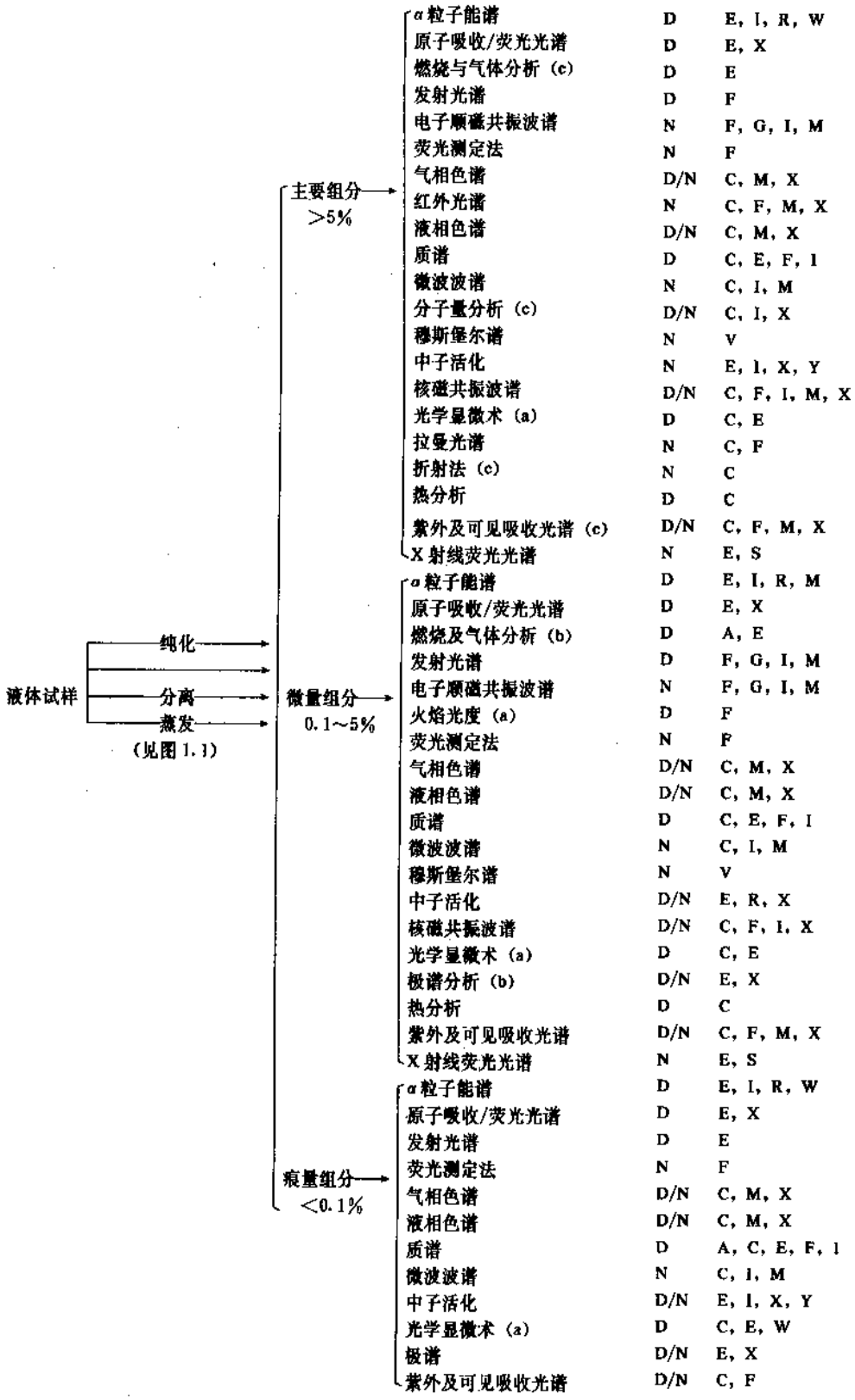


图 1.2b　分析液体的各种方法（试样量<1mg）

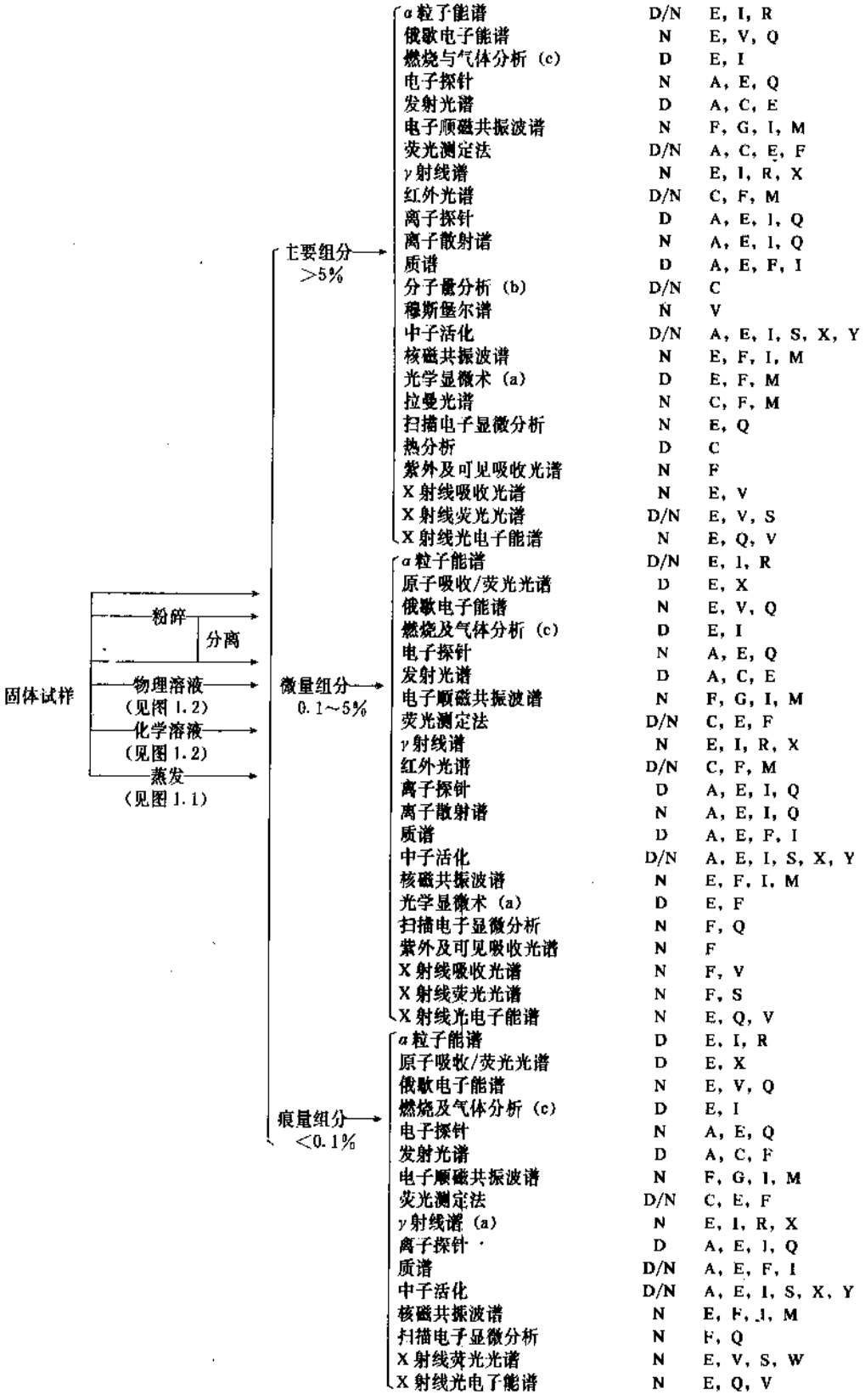


图 1.3a　分析固体的各种方法（试样量>1mg）

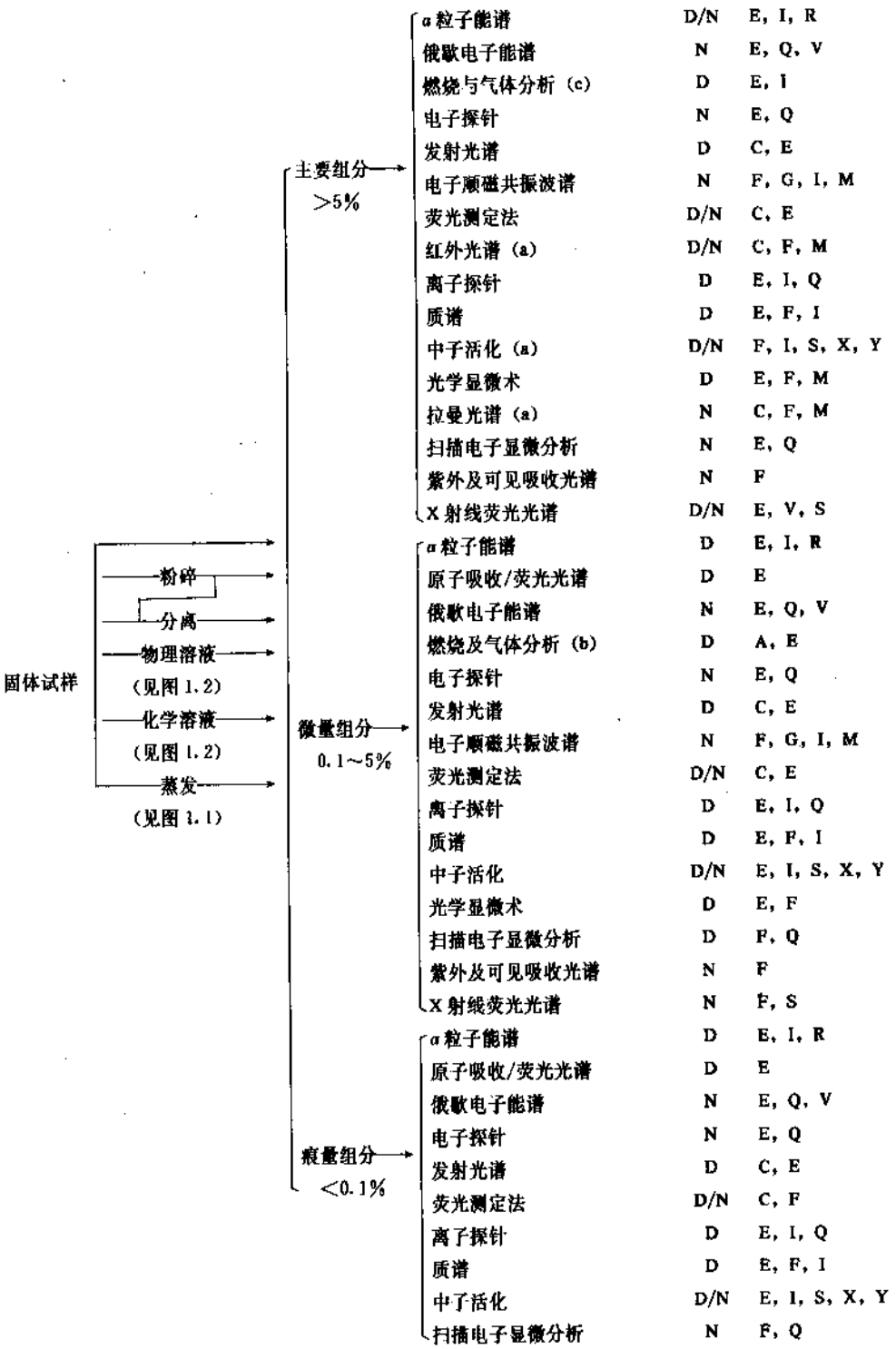


图 1.3b　分析固体的各种方法（试样量<1mg）

图1.1~1.3 符 号 说 明

a——限于定性分析	D——破坏性检验	M——立体异构分析	V——价态分析
b——限于定量分析	E——元素分析	N——非破坏性检验	W——试样需要浓集
c——限于纯化合物	F——官能团分析	Q——试样表面必需无沾污	X——需要稀释或溶解
A——只需少量试样	G——自由基分析	R——只适用于放射性元素	Y——引入放射性
C——化合物分析	I——同位素分析	S——可能导致结构损伤	

2. 重量分析法

重量分析法(gravimetric methods)是经典的定量分析方法之一。通常是先用适当的方法将被测组分与试样中其它组分分离，然后经过滤、干燥、称量，由称量结果计算被测组分含量。

(1) 沉淀法 利用沉淀反应使被测组分转变为一种溶解度很小的沉淀，沉淀经过滤、洗涤、烘干或灼烧成组成一定的物质后，称量，由称量结果计算被测组分含量。

(2) 气化法 利用被测组分的挥发性，通过加热或其它方式，使试样中的待测组分气化逸出，再用某种吸收剂收集，根据吸收剂重量的增加(增重法)，或者气体逸出前后试样重量之差(失重法)计算被测组分含量。例如，测定试样中湿存水或结晶水时，可将试样在预先已恒重的容器中加热烘干至恒重，试样减轻的重量即为水分重量；或者将逸出的水汽用已知重量的干燥剂吸收，干燥剂增加的重量即为试样中水分重量。这种方法亦可用于试样中 CO_2 等挥发性组分的测定。由于试样中可能含有除待测组分以外的挥发性物质，失重法的可靠性通常不如增重法。

(3) 电解法 利用电解原理，控制适当电位，使待测金属离子在电极上还原析出，电极增加的重量即为被测金属离子含量(见6. 电重量分析法)。

此外，还有提取法。例如测定农产品中油脂的含量，可将一定重量的试样，浸入乙醚或石油醚等有机溶剂中，反复提取，将剩余物干燥后再称量；或者通过加热将提取液中的有机溶剂蒸发除去，称量剩下的油脂重量，即可求得该试样中油脂的百分含量。

沉淀法是重量分析中的主要方法。此外，利用沉淀反应进行分离和浓集，也是分析化学中重要的分离手段之一。

由于重量法不需用基准物质或标准试样进行比较，可以直接由称量得到分析结果，准确度较高。重量法测定是否成功，很大程度上取决于试样的组成。被测组分含量大于1%的简单体系，相对误差约为0.1~0.2%。缺点是手续繁琐费时，且由于沉淀物溶解度的损失、过滤时沉淀的损失以及其它组分存在时对沉淀的沾污等原因，使其难以测定微量组分，所以已逐渐为其它分析方法所代替。但目前对某些常量元素如硅、硫、磷、钨、钼、镍、锆、铅、铌、钽以及常量水分的测定，仍然多采用重量法。有时为校核其它分析方法的准确度，亦常用重量法的测定结果作为标准。

2.1. 沉淀重量法的分析过程和对沉淀的要求

试样经分解制成溶液后，加入适当的沉淀剂，使被测组分以某种沉淀形式沉淀出来，然后经过滤、洗涤和一定温度下烘干或灼烧成称量形式后称重。根据称量形式的化学式即可计算被测组分在试样中的含量。沉淀形式和称量形式的化学式可能相同，也可能不同。以 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 的测定为例，其分析步骤可简述为：

$$SO_4^{2-} + BaCl_2 \longrightarrow \underset{\text{沉淀形式}}{BaSO_4\downarrow} \xrightarrow[\text{洗涤}]{\text{过滤}} \xrightarrow[\text{灼烧}]{800℃} \underset{\text{称量形式}}{BaSO_4}$$

沉淀剂

$$Mg^{2+} + (NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow$$

沉淀剂

$$\underset{\text{沉淀形式}}{MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O} \xrightarrow[\text{洗涤}]{\text{过滤}} \xrightarrow[\text{灼烧}]{1100℃} \underset{\text{称量形式}}{Mg_2P_2O_7}$$

2.1.1. 对沉淀形式的要求

a. 沉淀的溶解度要小，必须保证沉淀反应进行完全。

b. 沉淀形式要便于过滤和洗涤。

c. 沉淀的纯度要高。

沉淀的溶解度、纯度以及是否易于过滤和洗涤，除与沉淀物本身的性质密切相关外，还与沉淀时的条件，诸如同离子效应、盐效应、酸效应、络合效应以及溶剂、温度等因素有关。因此，除应选择合适的沉淀反应外，还应注意选择和控制沉淀反应的条件。

2.1.2. 对称量形式的要求

a. 必须具有确定的化学组成。

b. 稳定，不受空气中二氧化碳、水分和氧等因素的影响而发生变化，在干燥和灼烧时也不应分解。

c. 分子量尽可能大，这样可增加称量形式的重量，减少称量误差的影响。

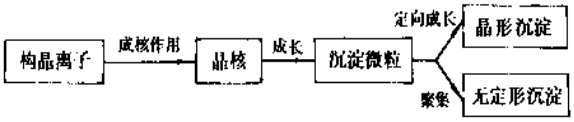
2.2. 沉淀的形成和沾污

2.2.1. 沉淀的形成

重量分析要求得到尽可能纯净的、易于过滤和洗涤的沉淀形式。

根据沉淀的物理性质，可粗略地将沉淀分类为：晶形沉淀，如 $BaSO_4$、$MgNH_4PO_4$ 等；无定形沉淀，如 $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ 等；以及介于两者之间的凝乳状沉淀，如 AgCl 等。它们之间的差别主要是颗粒大小不同。晶形沉淀的颗粒直径约为 0.1～1μm，无定形沉淀的颗粒直径小于 0.02μm，凝乳状沉淀的颗粒直径介于两者之间。至于生成的沉淀属于何种类型，则主要取决于沉淀的性质，但与沉淀时的条件及沉淀后的处理也密切相关。

沉淀的形成是一个复杂的过程，有关理论尚处于定性或经验公式的描述阶段。其过程大致可表示为：



在过饱和溶液中，构晶离子可能因相互间的静电作用缔合，自发地从均匀液相中形成晶核，称均相成核，也可能因外部悬浮颗粒，如试剂中的不溶性杂质微粒，乃至烧杯壁上的玻璃核的促进形成晶核，称为异相成核。一般认为，晶核仅含数对构晶离子。有了晶核以后，溶液中的构晶离子向晶核表面扩散并沉积到晶核上，成长为沉淀微粒。最终沉淀颗粒的大小和形态则决定于晶核形成速度和晶核定向成长速度的相对大小。如果晶核的形成速度过快，大量微晶的形成势必使溶质大量消耗而难于长大，只能聚集起来得到无定形沉淀。反之，若晶核的形成速度小于晶核的成长速度，则有可能经定向排列成长为颗粒较大的晶形沉淀，直到经重力作用而沉降下来。晶核的形成数量与初始沉淀速度密切相关。1926 年，Von Weimarn 提出如下经验公式，沉淀生成的初始速度，即晶核的形成速度与溶液的相对过饱和度成正比：

$$\text{沉淀初始生成速度} = K\frac{Q-S}{S} \qquad (2.1)$$

式中　Q——开始沉淀瞬间沉淀产物总浓度；

S——细微晶体的溶解度；

K——速度常数。

$Q-S$ 表示溶液的过饱和度，$\frac{Q-S}{S}$ 则为相对过饱和度。该式表明，沉淀颗粒最终的大小反比于沉淀时溶液的相对过饱和度。

2.2.2. 沉淀的沾污

沉淀从溶液中析出时，总是或多或少混杂了溶液中其它组分。沉淀沾污的原因大致可分为共沉淀和后沉淀两大类。

(1) 共沉淀　包括沉淀过程中沉淀夹带溶液中可溶性物质的一切过程，包括表面吸附、吸留、形成混晶或固溶体等。吸附共沉淀是由沉淀表面的剩余力场，即表面吸附引起的杂质共沉淀，它常常是无定形沉淀沾污的主要原因。吸留的发生是由于沉淀生成太快，表面吸附的杂质或母液被随后生成的沉淀覆盖而被包藏在沉淀内部。这常常是晶形沉淀沾污的主要原因。混晶或固溶体的形成则是发生在杂质离子与沉淀构晶离子半径相近、且晶体结构相似或者是化学类型相同时，前者如 $BaSO_4$-$PbSO_4$，$MgNH_4PO_4$-$MgKPO_4$ 混晶，后者如 $KMnO_4$-$BaSO_4$，$NaNO_3$-$CaCO_3$ 等固溶体的形成。

共沉淀现象给重量分析带来极为不利的影响，但在微量组分的分离和测定中，往往利用共沉淀现象来分离和富集那些含量极微、浓度甚稀、不能用常规沉淀方法分离出来的组分[2.1.2.2]。如载体沉淀技术已日益广泛用于海水和废水中痕量元素的富集、分离，对 1μg/L 以下的重金属元素，回收率可达 90%以上。

(2) 后沉淀　沉淀反应完成后，当沉淀和母液放置一定时间（通常是几小时）后，母液中某种难于析出沉淀的物质，或是易形成稳定过饱和溶液而不能单独沉淀的物质，随后也沉淀下来，使最初形成的沉淀污染，且随放置时间的延长而加重。避免或减少后沉淀的主要方法是缩短沉淀和母液放置的时间。

2.3. 沉淀条件的控制和有机沉淀剂的应用

为了得到纯净、易于过滤和洗涤的沉淀，应根据沉淀产物类型的不同，采用不同的沉淀条件。

2.3.1. 晶形沉淀的条件

对于晶形沉淀，主要应考虑如何得到较大的沉淀颗粒，以使沉淀纯净且易于过滤和洗涤。因此必须控制较小的相对过饱和度，沉淀后还需进行陈化。晶形沉淀的条件是：

a. 在适当稀的溶液中沉淀。

b. 在不断搅拌下缓慢滴加稀的沉淀剂。

c. 在热溶液中进行沉淀，冷却后再过滤。

d. 保证沉淀反应进行完全的条件下，适当增高沉淀时溶液的酸度。

e. 陈化。沉淀完全后，沉淀与母液一起放置一定时间后再过滤。陈化过程主要涉及两个过程，即初生成的沉淀微粒的重结晶过程和亚稳态晶型转变为稳态晶型的过程。通过陈化，小的颗粒溶解，同时大的颗粒进一步

成长，从而使最终的晶形沉淀颗粒变大，晶型结构更为完整，沉淀更为纯净。加热和搅拌可以加速陈化过程。

2.3.2. 无定形沉淀的条件

无定形沉淀通常溶解度小，体积庞大，易于吸附杂质，难以过滤和洗涤，甚至可能产生胶溶作用。因此，沉淀条件的控制主要是考虑如何加速沉淀微粒的凝聚，使沉淀紧密，减少杂质吸附和防止胶溶。其沉淀条件是：

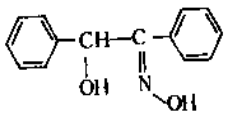
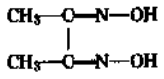
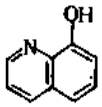
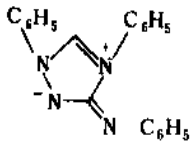
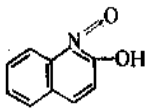
a. 在较浓的溶液中进行，较快地加入沉淀剂。

b. 在热溶液中进行。

c. 沉淀前加入适当的电解质，通常采用易分解挥发的铵盐。

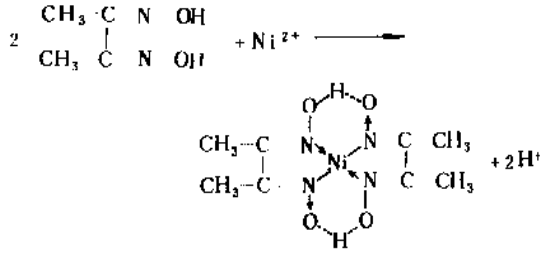
d. 沉淀完成后，不要陈化，立即用较多热水冲稀，并趁热过滤、洗涤。

表 2.1 一些常用的有机沉淀剂

试剂名称	结　构	被沉淀元素，离子
α-苯偶姻肟（试铜灵）		Bi,Cu,Mo,Zn
二甲基乙二肟（丁二酮肟）		Ni,Pd
8-羟基喹啉		Al, Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Pb, Ti, U, Zn
硝酸灵		ClO_4^-, NO_3^-
1-亚硝基-2-萘酚		Bi, Cr, Co, Hg, Fe
四苯硼酸钠	$Na^+B(C_6H_5)_4^-$	Ag^+, Cs^+, K^+, NH_4^+, Rb^+
氯化四苯砷	$(C_6H_5)_4As^+Cl^-$	ClO_4^-, MnO_4^-, MoO_4^{2-}, ReO_4^{2-}, WO_4^{2-}

2.3.3. 有机沉淀剂的应用

总的说来，无机沉淀剂的选择性较差，产生的沉淀溶解度较大，或者是生成的无定形沉淀吸附的杂质较多，不易过滤和洗涤。因此，近代有机沉淀剂的研究和应用日益广泛。相对于无机沉淀剂，它具有选择性高、沉淀溶解度小、吸附杂质少、分子量大等优点。按其作用原理，有机沉淀剂可分为生成螯合物的沉淀剂和生成离子缔合物的沉淀剂两大类。前者如二甲基乙二肟与 Ni^{2+} 的螯合反应：



在弱碱性溶液中，上述反应能定量沉淀镍，选择性高，组成固定，烘干后可直接称量。当前重量法测定镍多使用此法。二甲基乙二肟在酸性溶液中与 Pd^{2+} 形成低溶解度的配位化合物，亦可用于钯的测定或分离。后者是指某些有机试剂在水溶液中能离解出大体积的离子，这种离子能与被测离子结合成溶解度很小的缔合物沉淀。例如，四苯硼酸钠 $Na^+B(C_6H_5)_4^-$ 是一种沉淀 K^+ 的优良试剂，在无机酸介质中，它与 K^+ 形成难溶的 $KB(C_6H_5)_4$ 缔合物沉淀，仅 NH_4^+，Rb^+，Cs^+ 和 Ag^+ 有干扰。表 2.1 列出了一些常用的有机沉淀剂。

3. 容量分析法

容量分析法是以测定与被测组分定量反应所需的某种已知浓度溶液（标准溶液）的体积为基础的分析方法。由于在实施这类分析方法时，通常是用滴定管逐滴地将标准溶液（滴定剂）滴加到盛有待测溶液的锥形瓶（或烧杯）中，此过程称为滴定，因此这类方法又称为滴定分析法。它是化学分析中最重要、应用极为广泛的分析方法。当加入的滴定剂的量与被测组分的量之间恰好符合化学反应式所表示的化学计量关系时，称为此反应达到了化学计量点（等当点）。由于此时往往没有任何外部特征，所以需要借助外加指示剂的变色，或者借助溶液的其它物理性质，如电导、电极电位等的变化来判定何时应该终止滴定。根据终止滴定时滴定剂消耗的体积，以

及它的浓度和化学反应计量关系，即可计算出被测组分的含量。由于我们实际上不可能恰好在化学计量点终止滴定，即滴定终点与化学计量点不一定恰好相符。由此造成的分析误差称为终点误差。滴定分析法适用于常量组分的测定，准确度高，比重量分析简便、快速。

(1) 滴定分析反应和滴定方式　用于滴定分析的反应，应满足下列要求：

a. 反应必须按一定的化学反应式进行，即反应具有确定的化学计量关系。

b. 反应必须能定量地进行完全。

c. 反应速度快，最好能瞬时完成。某些速度较慢的反应，有时可通过加热、加入催化剂等措施加快反应速度。

d. 必须有适当的方法确定终点。

凡能满足上述要求的反应，都可用标准溶液直接滴定被测物质。直接滴定法是最常用和最基本的滴定方式。当反应不完全符合上述直接滴定法的要求时，还可采用返滴定（回滴）法、置换滴定法和间接滴定法等滴定方式测定被测组分含量。

(2) 滴定分析的标准溶液　标准溶液浓度的可靠性常常是影响滴定分析结果准确度的重要因素。滴定分析的标准溶液可用下列两种方法配制。

a. 直接法　准确称取一定量的基准物质（纯度99.9%以上，组成与化学式完全相符，稳定的试剂），定量配制成一定体积的溶液，根据称取的基准物质的质量和所得溶液的体积，即可计算出标准溶液的准确浓度。常用的基准物质有邻苯二甲酸氢钾，$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$，Na_2CO_3，$K_2Cr_2O_7$，NaCl，$CaCO_3$，金属锌等。

b. 间接法　许多试剂由于纯度或稳定性不够等原因，不能满足基准物质的要求，这类物质的标准溶液则要用间接法（标定法）配制。即先粗略地称取一定量的这种试剂配制成接近所需浓度的溶液，然后利用与另一基准物质或另一已知准确浓度的溶液间的反应来确定其准确浓度，这一过程称为标定，例如NaOH、HCl、$KMnO_4$、$Na_2S_2O_3$等物质的标准溶液只能用间接法配制。

3.1.　酸碱滴定[3.1~3.4]

酸碱滴定是以酸、碱之间的质子（H^+）转移反应为基础的滴定分析法。酸碱滴定法又称为中和法。

3.1.1.　溶液pH值的计算

根据Brønsted酸碱质子理论，酸是能提供质子的物质，碱是能接受质子的物质，既能提供质子又能接受质子的物质称为两性物质。酸碱反应的实质是酸、碱之间质子的转移。水溶液中酸的强度取决于它将质子给予水分子的能力；碱的强度取决于它从水分子夺取质子的能力。酸或碱的强度可分别用它们和水反应的平衡常数K_a或K_b来衡量。K_a称为酸度常数（酸的离解常数），K_b称为碱度常数（碱的离解常数）。对于多元酸和碱的酸碱性质，可分别用各级酸度常数$K_{a(1)}$，$K_{a(2)}$…或各级碱度常数$K_{b(1)}$，$K_{b(2)}$…来表示。

用于计算溶液pH的公式有最简式、近似式和精确式。具体公式的选择受误差要求制约。滴定分析中多采用最简式计算溶液的pH。表3.1列出了这些计算式。

3.1.2.　滴定过程中溶液pH值的变化

根据滴定过程中溶液实际组成的变化，利用表3.1中的计算式便可计算出每加入1份滴定剂后溶液的pH值。将溶液的pH对应所加滴定剂的体积（或滴定百分数）作图，即可得滴定曲线（图3.1）。

(1) 滴定剂的加入量，在化学计量点附近，从不足0.1%到0.1%过量时，溶液的pH会呈现急剧变化，形成滴定曲线的突跃部分，称为滴定突跃。例如，0.1mol/L NaOH滴定的pH由4.3突变到9.7，突跃范围为5.4个pH单位。

(2) 酸、碱的强度越大，浓度越大，滴定突跃范围也越大。酸碱滴定通常采用浓度为0.1mol/L附近的溶液，而不采用低于0.01mol/L的溶液。

(3) 对浓度为0.1mol/L的弱酸（或弱碱）的滴定而言，当$K_a=10^{-7}$（或$K_b=10^{-7}$）时，滴定突跃范围大约只有0.3个pH单位。人眼借助指示剂变色判定滴定终点，要求滴定突跃≥0.3个pH单位，因此，CK_a（或CK_b）$\geqslant 10^{-8}$是酸（或碱）能否被准确滴定的判据。

3.1.3.　酸碱指示剂及终点的确定

酸碱指示剂，简写为In，是一种有机弱酸或弱碱，在水溶液中存在下列平衡，由于酸型和碱型结构不同而呈现不同的颜色。

$$\underset{\text{酸型（甲色）}}{HIn} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{碱型（乙色）}}{In^-}$$

$$K_{HIn}=\frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \qquad (3.1)$$

式中　K_{HIn}——指示剂酸离解常数（指示剂常数）。

上式可改写为：

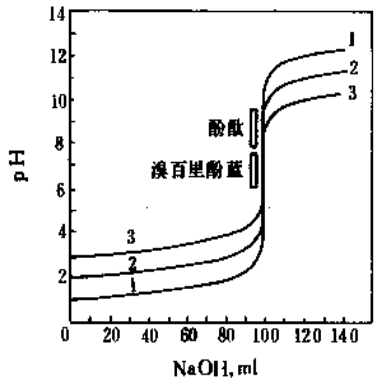
$$\frac{[In^-]}{[HIn]}=\frac{K_{HIn}}{[H^+]} \qquad (3.2)$$

即指示剂呈现的颜色随其$[In^-]/[HIn]$比值，亦即随所处溶液的pH而变化。当溶液的pH由$pK_{HIn}\pm 1$以外的区间改变到$pK_{HIn}\pm 1$以内的区间时，人们能敏锐地觉察到溶液的颜色由In^-型（或HIn型）的颜色锐变为两者共

表 3.1　酸、碱溶液 pH 计算式（最简式）

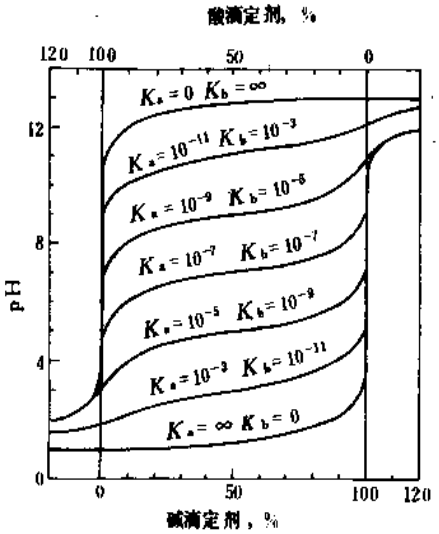
溶　液	实　例	[H⁺] 或 [OH⁻] 计算式	pH 计算式
一元强酸	HCl	$[H^+]=C$	$pH=-\lg C$
一元强碱	NaOH	$[OH^-]=C$	$pH=pK_w-\lg C$
一元弱酸	HAc	$[H^+]=\sqrt{K_aC}$	$pH=\frac{1}{2}pK_a-\frac{1}{2}\lg C$
	NH_4Cl	$=\sqrt{\frac{K_w}{K_b}\cdot C}$	或 $pH=7-\frac{1}{2}pK_b-\frac{1}{2}\lg C$
一元弱碱	$NH_3\cdot H_2O$	$[OH^-]=\sqrt{K_bC}$	$pH=14-\frac{1}{2}pK_b+\frac{1}{2}\lg C$
		$=\sqrt{\frac{K_w}{K_a}\cdot C}$	或 $pH=7+\frac{1}{2}pK_a+\frac{1}{2}\lg C$
一元共轭缓冲溶液	HAc-NaAc	$[H^+]=K_a\frac{C_a}{C_b}$	$pH=pK_a+\lg\frac{C_b}{C_a}$
多元弱酸	H_2CO_3	$[H^+]=\sqrt{K_{a(1)}C}$	$pH=\frac{1}{2}pK_{a(1)}-\frac{1}{2}\lg C$
多元弱碱	Na_2CO_3	$[OH^-]=\sqrt{\frac{K_wC}{K_{a(2)}}}$	$pH=7+\frac{1}{2}pK_{a(2)}+\frac{1}{2}\lg C$
两性物质	$NaHCO_3$	$[H^+]=\sqrt{K_{a(1)}\cdot K_{a(2)}}$	$pH=\frac{1}{2}(pK_{a(1)}+pK_{a(2)})$
	Na_2HPO_4	$[H^+]=\sqrt{K_{a(2)}\cdot K_{a(3)}}$	$pH=\frac{1}{2}(pK_{a(2)}+pK_{a(3)})$

注：C——浓度；K_w——水的离子积。



a. 突跃与浓度的关系

1—用 0.1mol/L NaOH 滴定 100ml 0.1 mol/L HCl；
2—用 0.01mol/L NaOH 滴定 100ml 0.01 mol/L HCl；
3—用 0.001mol/L NaOH 滴定 100ml 0.001 mol/L HCl



b. 突跃与酸（碱）强度的关系

图 3.1　滴定曲线

存的混合色。人们将 $pH=pK_{Hln}\pm1$ 的区间称为酸碱指示剂的变色间隔，亦称变色范围。而把 $pH=pK_{Hln}$，即 $[In^-]=[HIn]$ 时的 pH 称为指示剂的理论变色点。实际上，由于人眼对不同颜色的敏锐程度不同，指示剂的变色间隔并不严格是 $pK_{Hln}\pm1$ 区间。表 3.2 列出了常用的酸碱指示剂及其变色间隔。

滴定突跃为选择指示剂提供了重要依据。人们可以借助于指示剂在滴定突跃的 pH 区间中的变色终止滴定，测量滴定剂体积，计算被测酸（碱）的含量。显然，只要其变色点的 pH 处于滴定突跃范围内（变色间隔全

表 3.2　常用的酸碱指示剂及其变色间隔

指示剂	颜色			pK_{HIn}	变色间隔	每10ml被滴定溶液中指示剂用量
	酸色	过渡	碱色			
百里酚蓝（第一步离解）	红	橙	黄	1.7	1.2～2.8	1～2滴0.1%水溶液①
甲基黄	红	橙黄	黄	3.3	2.9～4.0	1滴0.1%乙醇溶液
溴酚蓝	黄		紫	4.1	3.0～4.4	1滴0.1%水溶液①
甲基橙	红	橙	黄	3.4	3.1～4.4	1滴0.1%水溶液
溴甲酚绿	黄	绿	蓝	4.9	3.8～5.4	1滴0.1%水溶液①
甲基红	红	橙	黄	5.0	4.4～6.2	1滴0.1%水溶液①
溴甲酚紫	黄		紫		5.2～6.8	1滴0.1%水溶液①
溴百里酚蓝	黄	绿	蓝	7.3	6.0～7.6	1滴0.1%水溶液①
酚红	黄	橙	红	8.0	6.4～8.0	1滴0.1%水溶液①
百里酚蓝（第二步离解）	黄		蓝	8.9	8.0～9.6	1～5滴0.1%水溶液
酚酞	无色	粉红	红	9.1	8.0～9.8	1～2滴0.1%乙醇溶液
百里酚酞	无色	淡蓝	蓝	10.0	9.4～10.6	1滴0.1%乙醇溶液

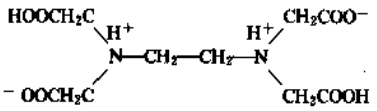
① 这些指示剂是钠盐。

部或部分落入滴定突跃），而颜色的变化又便于觉察的指示剂均可选用。

3.2. 络合滴定[3.5～3.7]

络合滴定是以络合反应为基础的滴定分析方法，主要用于金属离子的测定，利用间接滴定法也可用于非金属离子、酸根的测定。由于无机络合剂分子中仅含有一个可配位原子，只能与金属离子形成逐级络合物，稳定性不高。因此，除个别反应，如 Ag^+ 与 CN^-（氰量法）、Hg^{2+} 与 Cl^-（汞量法）等反应外，大多数不能用于滴定。

广泛用于络合滴定的络合剂通常是一类含有—N $(CH_2COOH)_2$ 基团的有机化合物，由于分子中同时含有氨氮（$\overset{|}{-N}<$）和羧氧（$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$）配位原子，故称为氨羧络合剂。至今已研究过数十种氨羧络合剂，其中应用最广泛的是乙二胺四乙酸，简称EDTA，通常表示为 H_4Y。EDTA 的结构式为：



在水溶液中可能以 H_6Y^{2+}、H_5Y^+、H_4Y、H_3Y^-、H_2Y^{2-}、HY^{3-} 和 Y^{4-} 7种型体存在，各种型体的分布取决于溶液的pH值（见螯合剂）。

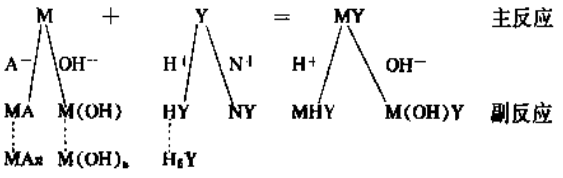
除了碱金属离子外，几乎所有的金属离子都能与EDTA形成具有多个五元环的稳定络合物，称为螯合物。金属离子价数越高，通常络合物越稳定。由于EDTA分子中共含有6个可配位原子，与绝大多数金属离子均形成1∶1的络合物，而且水溶性好，络合反应速度大多较快，因而特别适于络合滴定。表3.3给出了一些金属-EDTA络合物的稳定常数的对数值。

表 3.3　一些金属-EDTA 络合物的稳定常数（K）的对数值

离子	lg$K$	离子	lg$K$	离子	lg$K$
Na^+	1.7	Zn^{2+}	16.5	Hg^{2+}	21.8
Mg^{2+}	8.7	Cd^{2+}	16.5	Th^{4+}	23.2
Ca^{2+}	10.7	Pb^{2+}	18.0	Fe^{3+}	25.1
La^{3+}	15.4	Ni^{2+}	18.6	Bi^{3+}	27.9
Al^{3+}	16.1	Cu^{2+}	18.8	ZrO^{2+}	29.9

3.2.1. 络合物的条件稳定常数

络合滴定中涉及的化学平衡比较复杂，除了被测金属离子M与配体Y之间的反应外，还可能存在各种副反应，平衡关系可表示为：



当存在副反应时，表3.3所列出的稳定常数值不再能反映主反应进行的程度，必须引入一定的校正系数，称副反应系数，从而有：

$$K'_{MY}=\frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M\alpha_Y}\cdot K_{MY} \qquad (3.3)$$

式中 K'_{MY}——条件稳定常数；

α_{MY}——络合物 MY 的副反应系数；

α_M——金属离子的副反应系数；

α_Y——配体 Y 的副反应系数。

可以根据滴定时的具体条件（pH，试剂浓度等）计算出 α，也可从分析化学教科书或手册中查得。K'_{MY}在一定条件下是个常数，由于它随具体条件而变，所以称为条件稳定常数。

3.2.2. 络合滴定终点的确定

络合滴定的过程类似于酸碱滴定，随着络合剂的加入，金属离子浓度逐渐减小，在化学计量点附近将出现 pM（$-\lg[M]$）的急剧变化，也可画出类似的滴定曲线。金属离子浓度越高，络合物的条件稳定常数越大，以 pM 表示的滴定突跃范围越大。通常情况下，若滴定突跃有 0.3pM 单位，即当 $\lg CK'_{MY}>6$ 时，只要指示剂选择适当，滴定误差可在±0.1%附近。因此：

$$\lg CK'_{MY}\geqslant 6 \tag{3.4}$$

通常作为金属离子能否被准确滴定的判据。

络合滴定中常用金属指示剂指示终点。金属指示剂是一种具有酸碱指示剂性质的染料，能与某些金属离子形成与染料本身颜色不同的络合物。其指示终点的原理可表示为：

化学计量点前：M+In（甲色）=MIn（乙色）

化学计量点附近：MIn（乙色）+Y=MY+In（甲色）

化学计量点附近，因进行上述置换反应，溶液的颜色由乙色骤变为甲色而终止滴定。

络合滴定中最常用的金属指示剂有铬黑 T(EBT)、二甲酚橙（XO）、吡啶偶氮萘酚（PAN）等。在各种 pH 条件下，它们的颜色转变点所对应的 pM 值，称 pM_t 值，可在有关手册中查到。

3.2.3. 提高络合滴定选择性的方法

由于 EDTA 能与众多的金属离子形成稳定的络合物，因此这种络合作用的普遍性与实际测定中要求的选择性往往成为络合滴定法中的主要矛盾。提高络合滴定选择性的方法主要有：

(1) 控制酸度进行分步滴定。当金属离子 M 和 N 共存时，只要 K'_{MY}与 K'_{NY}相差足够大，则可能在 N 存在下准确滴定 M，甚至可继续滴定 N。从式（3.3）可见，配体 Y 的副反应系数 α_Y 直接影响络合物的条件稳定常数，而 α_Y 与滴定时所选用的 pH 值直接有关。从而可通过滴定时对溶液 pH 值的控制，实现选择性滴定。例如，Bi^{3+}与 Pb^{2+}共存时，可用二甲酚橙作指示剂，先在 pH=1 时准确滴定 Bi^{3+}，然后加入六次甲基四胺，将 pH 值提高至 5～6，继续滴定 Pb^{2+}。

(2) 使用掩蔽剂实现选择性滴定。若 K'_{MY}与 K'_{NY}相差不多，甚至 $K'_{MY}<K'_{NY}$，就不能用控制酸度的方法实现 M 的选择性滴定。此时，只能通过加入一种试剂，使其与干扰离子 N 反应，由于［N］的降低，N 对 M 的干扰作用也就减弱以至消除。这种方法称为掩蔽法。这种能与 N 反应但又不与 M 反应的试剂称为掩蔽剂。根据掩蔽反应类型的不同，可分为络合掩蔽法、沉淀掩蔽法和氧化还原掩蔽法，其中以络合掩蔽法应用最广。例如，当 Zn^{2+}与 Al^{3+}共存时，人们可加入 KF 掩蔽 Al^{3+}，由于形成稳定的 AlF_6^{3-} 络离子而消除了 Al^{3+}对 Zn^{2+}的干扰，从而可在 pH 5.5 左右用 EDTA 准确滴定 Zn^{2+}。

3.3. 氧化还原滴定

氧化还原滴定是以氧化剂与还原剂两电对间的电子转移反应为基础的滴定方法。它的应用非常广泛，能直接或间接测定很多无机物和有机物。根据标准溶液所用氧化剂或还原剂的不同，氧化还原滴定法又分为高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法、铈量法、溴酸盐法及钒酸盐法等[3.8,3.9]。

由于氧化还原反应是基于电子转移的反应，反应历程常常比较复杂，需要一定时间才能完成，因此必须注意反应速度问题。有时需要通过提高分析物浓度、提高反应时的温度、加入催化剂等来提高反应速度，以保证滴定过程的顺利进行。

3.3.1. 氧化还原滴定曲线

随着滴定的进行，氧化剂和还原剂两电对中各自的氧化型和还原型浓度将发生变化，其电极电位值亦将发生相应的变化。但在滴定过程中的任何一点（每加 1 份滴定剂），反应达到平衡时，两电对的电极电位值应该相等。因此，可以借助于任一电对的能斯特（Nernst）方程计算滴定过程中溶液体系的电位值。以滴定体积（或滴定百分数）对溶液电位值作图，即得氧化还原滴定曲线，其图形类似于酸碱滴定或络合滴定曲线，在化学计量点附近时，溶液电位也呈现明显突跃。以 0.1000 mol/L 的 $Ce(SO_4)_2$ 溶液滴定 0.1000 mol/L 的 $FeSO_4$ 溶液为例，其滴定反应为：

$$Ce^{4+}+Fe^{2+}\xrightleftharpoons{H_2SO_4}Fe^{3+}+Ce^{3+}$$

滴定过程中溶液的电位：

$$E=E^{\ominus}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+0.059\lg\frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}}$$

$$=E^{\ominus}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}+0.059\lg\frac{C_{Ce^{4+}}}{C_{Ce^{3+}}} \tag{3.5}$$

式中 $E^{\ominus}$ 为条件电位（conditional potential）或克式电位

(formal potential)，是在标准电极电位 $E^{\ominus}$ 的基础上，考虑了各种外界影响因素（如溶液离子强度，酸度和其它副反应）之后的实际电极电位。各种体系的 E' 值可以从相应的手册中查到。例如，在 0.5 mol/L H_2SO_4 介质中，$E'_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.68V$，$E'_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}=1.46$ V。由此可计算得到化学计量点时溶液的电位 $E_{EP}=1.07V$，滴定突跃范围为 0.86～1.28V。

3.3.2. 氧化还原滴定用指示剂

氧化还原滴定过程中，虽然可以用电位法确定终点，但通常更方便的方法仍是使用目视指示剂。目视指示剂有三种：自身指示剂，如 $KMnO_4$；特殊指示剂，如淀粉溶液；氧化还原指示剂。

氧化还原指示剂本身具有氧化（还原）性质，其电位值服从于能斯特方程，它们的氧化型和还原型的颜色是不同的。加入滴定体系中后，随着滴定体系电位的改变，指示剂的氧化型和还原型浓度的比值随之变化，溶液的颜色也发生变化，只要该指示剂变色范围全部或部分处于滴定体系的电位突跃范围内，即可用于指示终点。氧化还原指示剂的变色范围可用它的条件电位确定的一个区间表示：

$$E=E'_{In}\pm\frac{0.059}{n} \qquad (3.6)$$

例如，在前述 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 过程中，滴定突跃的电位范围是 0.86～1.28V，则可选用邻苯氨基苯甲酸（$E'_{In}=1.08V$）或邻二氮菲亚铁（$E'_{In}=1.06V$）指示终点。

3.4. 沉淀滴定[3.10,3.11]

沉淀滴定是以沉淀反应为基础的滴定分析法。形成沉淀的反应很多，但能符合滴定分析要求的不多。目前应用较多的是生成难溶银盐的反应，即银量法，其反应为：

$$Ag^+ + X^- = AgX\downarrow$$

银量法可以测定 Cl^-、Br^-、I^-、SCN^- 和 Ag^+。银量法中又因确定终点方法的不同，按创立者的名字命名为 Mohr 法，Volhard 法和 Fajans 法。

3.4.1. Mohr 法

Mohr 法是用 K_2CrO_4 作指示剂，在中性或弱碱性溶液中，用 $AgNO_3$ 标准溶液直接滴定 Cl^-（或 Br^-），以出现 Ag_2CrO_4 砖红色沉淀指示滴定终点。Mohr 法应在 pH 6.5～10.5 的不含能与 Ag^+ 生成络合物的物质（如氨）的介质中进行。凡能与 Ag^+ 或 CrO_4^{2-} 生成沉淀的离子均干扰测定，所以选择性较差。另外，不能用于 I^- 和 SCN^- 的测定，因 AgI 或 AgSCN 沉淀强烈地吸附 I^- 或 SCN^-。

3.4.2. Volhard 法

Volhard 法是用铁铵矾 $[NH_4Fe(SO_4)_2]$ 作指示剂，以 NH_4SCN 标准溶液进行直接滴定或返滴定。直接滴定是在 HNO_3 介质中，以铁铵矾为指示剂，用 NH_4CNS 直接滴定 Ag^+；返滴定是在含有卤离子的 HNO_3 溶液中，先加入一定量过量的 $AgNO_3$，然后用 NH_4SCN 返滴定过量的 $AgNO_3$，由此计算卤离子含量。其主要反应为：

$$Ag^+ + SCN^- = AgSCN\downarrow$$
白色

$$Fe^{3+} + SCN^- = FeSCN^{2+}$$
红色

由于该法是在强酸性介质中进行的，所以选择性较高，如 PO_4^{3-}、AsO_4^{3-}、S^{2-} 等都不干扰测定。使用该法最主要的问题是要尽量避免和减少因 AgCl 沉淀转化为 AgCNS 沉淀引起的误差[3.12]。Volhard 法常用于有机卤化物中卤素的测定。通常是将试样与 KOH-乙醇溶液一起加热回流煮沸，使有机卤素完全转化为卤离子后再进行滴定。

3.4.3. Fajans 法

Fajans 法是用吸附指示剂指示终点的银量法。吸附指示剂是一些有机染料，被吸附在胶状沉淀表面后，结构发生变化引起颜色的改变。例如，以 $AgNO_3$ 标准溶液滴定 Cl^- 时，可用荧光黄作指示剂。荧光黄（用 HFIn 表示）是一种弱有机酸，在水溶液中离解为荧光黄阴离子 FIn^-，呈黄绿色，带有荧光。在滴定反应的化学计量点前，溶液中 Cl^- 过量，AgCl 沉淀表面吸附 Cl^- 而带负电荷，FIn^- 受排斥而不被吸附，溶液呈黄绿色。在化学计量点后，AgCl 沉淀吸附溶液中过量存在的 Ag^+ 而带正电荷，吸附 FIn^- 使其在 AgCl 沉淀表面生成淡红色的荧光黄银，溶液颜色由黄绿色转变为粉红色，指示终点。

$$AgCl\cdot Ag^+ + FIn^- = AgCl\cdot Ag^+ \,|\, FIn^-$$
黄绿色　　粉红色
带有荧光

4. 电位分析法

电位分析法（potentiometry）是利用被测离子浓度和电极电位之间的关系而建立起来的一种电化学分析方法。分为直接电位法和电位滴定法，前者是由电极电位直接求出被测离子，后者是利用电极电位的变化来指示滴定终点。

4.1. 化学电池

电化学分析是通过化学电池内的电化学反应来实现

的。如果实现电化学反应所需要的能量是由外电源供给的，这种化学电池称为电解池；如果电化学反应在化学电池内自发地进行，将化学能转变为电能，这种化学电池称为原电池。

每一个化学电池都有两个称为电极的导体，浸入在适当的电解质溶液中。为了构成电流通路，用金属导线从外部将两个电极连接起来，并使两电解质溶液接触，于是电子通过外电路导线从一个电极流到另一个电极，而在电解质溶液中通过离子由电池一个区域迁移到另一个区域来输送电荷，最后在电极上发生氧化还原反应来实现电子转移。

如果两个电极浸在同一个电解质溶液中，这样构成的电池称为无液体接界电池（图 4.1）；如果两个电极分别浸在用半透膜或烧结玻璃隔开的、或用盐桥连接的两个不同的电解质溶液中，这样构成的电池称为有液体接界电池（图 4.2）。用半透膜、烧结玻璃隔开或用盐桥连接两电解质溶液，是为了避免两种电解质溶液机械混合，同时又能让离子通过。

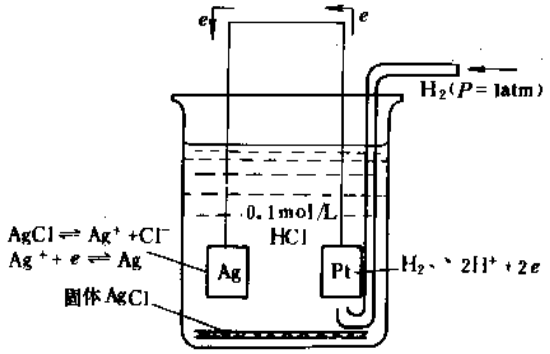


图 4.1 无液体接界电池
(1atm=101.3 kPa)

在电池内，发生氧化反应的电极称为阳极，发生还原反应的电极称为阴极。图 4.1 和图 4.2 所示的电池中，阳极和阴极上所发生的氧化还原反应如下：

在阳极上 H_2（气）$\rightleftharpoons 2H^+ + 2e$

$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$

在阴极上 $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$

$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$

上述单个电极上的反应，称为半电池反应。当两个电极没有联接之前，半电池反应达到平衡状态，没有电子输出；当两个电极联接后构成通路，即有电流通过，构成原电池。为了使描述电池简化，常用符号来表示，图 4.1 和图 4.2 所示的电极可用符号表示为：

$$Pt,H_2(P=101.3\ kPa)|H^+(0.1\ mol/L),$$
$$Cl^-(0.1\ mol/L),AgCl(饱和)|Ag$$
$$Zn|ZnSO_4(x\ mol/L)||CuSO_4(y\ mol/L)|Cu$$

在用符号表示电池时，按照习惯，阳极写在左边，阴极写在右边。两边的直线表示金属与溶液的相界，其所存在的电位差称为电极电位。中间的直线表示不同电解质溶液的界面。其产生的电位差称为液体接界电位，是由于不同离子扩散经过两个溶液界面时的速度不同，导致界面两侧的阴阳离子分布不均衡而引起的；若两电解质溶液用盐桥连接，则用两条平行线表示。

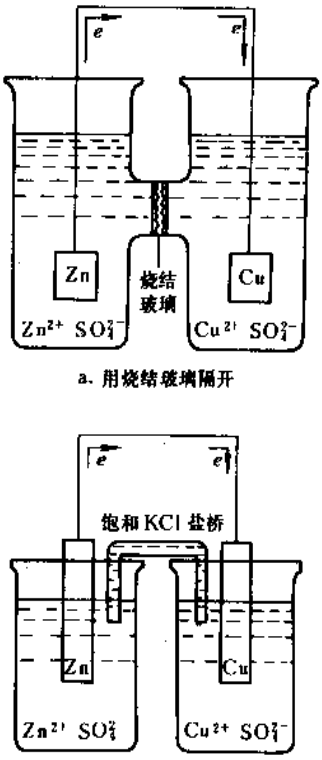


图 4.2 有液体接界电池

4.2. 电极电位与电池电动势

4.2.1. 电极电位

当作为电极的金属导体浸入适当的电解质溶液时，两相界面便开始电荷交换。由于金属氧化还原倾向不同，电荷主要在一个方向上迁移越过界面，导致某一种符号的电荷在界面的一侧过剩，而在另一侧则不足，于是在

界面之间形成双电层，从而产生电位差，使电极具有一定的电极电位。所形成的电位差影响电荷的迁移速度，当电位差达到某一定值时，离子在两个方向上的迁移速度趋于一致，这时相间电位差值就相当于相间平衡，荷电离子在两相中的电化学电位相等。因此，电极电位是将单位电荷由一相经过相界面迁移到另一相所需做的功，其大小就是相应电极反应自由能变化的量度。对于一给定的电极而言，电极电位必定是一个确定的常量。以锌电极为例，当金属锌电极浸入硫酸锌溶液时，产生的氧化还原反应为：

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$$
$$Zn^{2+} + 2e \longrightarrow Zn$$

由于金属锌的氧化倾向大于还原倾向，主要是 Zn 氧化为 Zn^{2+} 转入溶液，通过两相界面向溶液本体内迁移，造成在界面两侧 Zn^{2+} 分布不均衡，形成双电层，产生电位差，使锌电极具有一定的电极电位。

对于一个电极反应为：

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD + ne$$

的可逆电极，电极反应自由能的变化为：

$$-\Delta G = RT\ln K - RT\ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \qquad (4.1)$$

产生的 n 个电子通过电位差为 E 的界面迁移所做的功为 nFE，当达到平衡时，则有：

$$-\Delta G = nFE \qquad (4.2)$$

结合式（4.1）与（4.2），得到：

$$E = -\frac{RT}{nF}\ln K - \frac{RT}{nF}\ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \qquad (4.3)$$

式中　E——电极电位；
　　R——气体常数，8.31441 J/(mol·K)；
　　T——热力学温度，K；
　　n——参与电化学反应的电子数；
　　F——法拉第常数，96485.309；
　　K——平衡常数；
　　a——参与电化学反应各物质的活度。

当所有反应物与生成物的活度均为 1 时，此时相对于标准氢电极的电位，称为该电极的标准电极电位，以 E° 表示。

$$E^\circ = \frac{RT}{nF}\ln K \qquad (4.4)$$

将式（4.4）代入式（4.3），得到电极电位的基本关系式，称为能斯特方程：

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \qquad (4.5)$$

至于电极电位的符号，根据 1953 年国际纯粹与应用化学联合会斯德哥尔摩会议的规定，当一个电极与标准氢电极构成原电池时，电子从标准氢电极经由外电路流向此电极，则该电极电位定为正号；若电子由此电极经由外电路流向标准氢电极，则该电极电位定为负号。根据上述规定，当一个电极与标准氢电极构成原电池时，如果这一电极的半电池反应是还原反应，则此电极电位为正，因此，电极电位正号表示还原反应能自发地进行。如果这一电极与标准氢电极构成原电池时，在该电极上发生氧化反应，则该电极的电位为负，因此，电极电位负号表示还原反应不能自发进行。这说明电极电位与还原电位是同义的。

单个的电极电位是无法测定的，因为当用导线连接溶液时，又产生了另一个新的电极-溶液界面，形成一个新的电极，这时测得的电极电位已不再是单个电极的电位，而是两个电极的电位差了。因此，只有将欲研究电极与另一个作为电位参比标准的电极组成原电池，通过测量原电池的电动势来确定所研究的电极的电位。作为电位标准的电极，称为参比电极。在电化学中，规定标准氢电极在任何温度下的电极电位为零，因此，其它电极在任一温度下与标准氢电极组成的原电池的电动势，就是各电极在该温度下的电极电位。

4.2.2. 电池电动势

由两个电极组成的原电池的电动势，等于电池内各电位差之代数和。

$$E = E_{阴极} - E_{阳极} + E_j \qquad (4.6)$$

式中　E——电动势；
　　$E_{阴极}$——阴极的电极电位；
　　$E_{阳极}$——阳极的电极电位；
　　E_j——液体接界电位。

液体接界电位可以设法减小至忽略不计的程度。若通过电池的电流很小，电池内的欧姆位降可以忽略不计，这时电池电动势仅由组成电池的两个电极的电极电位决定。若两电极中之一为标准氢电极，则另一个电极的电

表 4.1　25℃时的标准电极电位及其等温温度系数

电　极	电极反应	E°,V	$\left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)\times10^3$ V/℃①
$N_3^-\mid N_2,Pt$	$\frac{3}{2}N_2+e=N_3^-$	−3.2	
$Li^+\mid Li$	$Li^++e=Li$	−3.045	−0.534
$Rb^+\mid Rb$	$Rb^++e=Rb$	−2.925	−1.245
$Cs^+\mid Cs$	$Cs^++e=Cs$	−2.923	−1.197
$K^+\mid K$	$K^++e=K$	−2.925	−1.080
$Ra^{2+}\mid Ra$	$Ra^{2+}+2e=Ra$	−2.916	−0.59
$Ba^{2+}\mid Ba$	$Ba^{2+}+2e=Ba$	−2.906	−0.395
$Ca^{2+}\mid Ca$	$Ca^{2+}+2e=Ca$	−2.866	−0.175
$Na^+\mid Na$	$Na^++e=Na$	−2.714	−0.772
$La^{3+}\mid La$	$La^{3+}+3e=La$	−2.522	+0.085
$Mg^{2+}\mid Mg$	$Mg^{2+}+2e=Mg$	−2.363	+0.103
$Be^{2+}\mid Be$	$Be^{2+}+2e=Be$	−1.847	+0.565
$HfO_2,H^+\mid Hf$	$HfO_2+4H^++4e=Hf+2H_2O$	−1.7	
$Al^{3+}\mid Al$	$Al^{3+}+3e=Al$	−1.662	+0.504
$Ti^{2+}\mid Ti$	$Ti^{2+}+2e=Ti$	−1.628	
$Zr^{4+}\mid Zr$	$Zr^{4+}+4e=Zr$	−1.529	
$V^{2+}\mid V$	$V^{2+}+2e=V$	−1.186	
$Mn^{2+}\mid Mn$	$Mn^{2+}+2e=Mn$	−1.180	−0.08
$WO_4^{2-}\mid W$	$WO_4^{2-}+4H_2O+6e=W+8OH^-$	−1.05	
$Se^{2-}\mid Se$	$Se+2e=Se^{2-}$	−0.77	
$Zn^{2+}\mid Zn$	$Zn^{2+}+2e=Zn$	−0.7628	+0.091
$Cr^{3+}\mid Cr$	$Cr^{3+}+3e=Cr$	−0.744	+0.468
$SbO_2^-\mid Sb$	$SbO_2^-+2H_2O+3e=Sb+4OH^-$	−0.67	
$Ga^{3+}\mid Ga$	$Ga^{3+}+3e=Ga$	−0.529	+0.67
$S^{2-}\mid S$	$S+2e=S^{2-}$	−0.51	
$Fe^{2+}\mid Fe$	$Fe^{2+}+2e=Fe$	−0.4402	+0.052
$Cr^{3+},Cr^{2+}\mid Pt$	$Cr^{3+}+e=Cr^{2+}$	−0.408	
$Cd^{2+}\mid Cd$	$Cd^{2+}+2e=Cd$	−0.4029	−0.093
$Ti^{3+},Ti^{2+}\mid Pt$	$Ti^{3+}+e=Ti^{2+}$	−0.369	
$Tl^+\mid Tl$	$Tl^++e=Tl$	−0.3363	−1.327
$Co^{2+}\mid Co$	$Co^{2+}+2e=Co$	−0.277	+0.06
$Ni^{2+}\mid Ni$	$Ni^{2+}+2e=Ni$	−0.250	+0.06
$Mo^{3+}\mid Mo$	$Mo^{3+}+3e=Mo$	−0.20	
$Sn^{2+}\mid Sn$	$Sn^{2+}+2e=Sn$	−0.136	−0.282
$Pb^{2+}\mid Pb$	$Pb^{2+}+2e=Pb$	−0.126	−0.451
$Ti^{4+},Ti^{3+}\mid Pt$	$Ti^{4+}+e=Ti^{3+}$	−0.04	
$D^+\mid D_2,Pt$	$D^++e=\frac{1}{2}D_2$	−0.0034	
$H^+\mid H_2,Pt$	$H^++e=\frac{1}{2}H_2$	±0.000	+0.000 (+0.871)
$Ge^{2+}\mid Ge$	$Ge^{2+}+2e=Ge$	+0.01	
$Sn^{4+},Sn^{2+}\mid Pt$	$Sn^{4+}+2e=Sn^{2+}$	+0.15	
$Cu^{2+},Cu^+\mid Pt$	$Cu^{2+}+e=Cu^+$	+0.153	+0.073
$Cu^{2+}\mid Cu$	$Cu^{2+}+2e=Cu$	+0.337	+0.008
$Fe(CN)_6^{4-}$ $Fe(CN)_6^{3-}\mid Pt$	$Fe(CN)_6^{3-}+e=Fe(CN)_6^{4-}$	+0.36	
$OH^-\mid O_2,Pt$	$\frac{1}{2}O_2+H_2O+2e=2OH^-$	+0.401	−0.44
$Cu^+\mid Cu$	$Cu^++e=Cu$	+0.521	−0.058
$I^-\mid I_2,Pt$	$I_2+2e=2I^-$	+0.5355	−0.148
$Te^{4+}\mid Te$	$Te^{4+}+4e=Te$	+0.56	
MnO_4^-, $MnO_4^{2-}\mid Pt$	$MnO_4^-+e=MnO_4^{2-}$	+0.561	
$Rh^{2+}\mid Rh$	$Rh^{2+}+2e=Rh$	+0.60	
$Fe^{3+},Fe^{2+}\mid Pt$	$Fe^{3+}+e=Fe^{2+}$	+0.771	+1.188
$Hg_2^{2+}\mid Hg$	$Hg_2^{2+}+2e=2Hg$	+0.788	
$Ag^+\mid Ag$	$Ag^++e=Ag$	+0.7991	−1.000
$Hg^{2+}\mid Hg$	$Hg^{2+}+2e=Hg$	+0.854	
$Hg^{2+},Hg^+\mid Pt$	$Hg^{2+}+e=Hg^+$	+0.91	
$Pd^{2+}\mid Pd$	$Pd^{2+}+2e=Pd$	+0.987	
$Br^-\mid Br_2,Pt$	$Br_2+2e=2Br^-$	+1.0652	−0.629
$Pt^{2+}\mid Pt$	$Pt^{2+}+2e=Pt$	+1.2	
$Mn^{2+},H^+\mid MnO_2,Pt$	$MnO_2+4H^++2e=Mn^{2+}+2H_2O$	+1.23	−0.661
$Tl^{3+},Tl^+\mid Pt$	$Tl^{3+}+2e=Tl^+$	+1.25	+0.89
$Cr^{3+},Cr_2O_7^{2-},H^+\mid Pt$	$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e=2Cr^{3+}+7H_2O$	+1.33	−1.263
$Cl^-\mid Cl_2,Pt$	$Cl_2+2e=2Cl^-$	+1.3595	−1.260
$Pb^{2+},H^+\mid PbO_2,Pt$	$PbO_2+4H^++2e=Pb^{2+}+2H_2O$	+1.455	−0.238
$Au^{3+}\mid Au$	$Au^{3+}+3e=Au$	+1.498	
$MnO_4^-,H^+\mid MnO_2,Pt$	$MnO_4^-+4H^++3e=MnO_2+2H_2O$	+1.695	−0.666
$Ce^{4+},Ce^{3+}\mid Pt$	$Ce^{4+}+e=Ce^{3+}$	+1.61	
$SO_4^{2-},H^+\mid PbSO_4,PbO_2,Pb$	$PbO_2+SO_4^{2-}+4H^++2e=PbSO_4+2H_2O$	+1.682	+0.326
$Au^+\mid Au$	$Au^++e=Au$	+1.691	
$H^-\mid H_2,Pt$	$H_2+2e=2H^-$	+2.2	
$F^-\mid F_2,Pt$	$F_2+2e=2F^-$	+2.87	−1.830

续表

① 标准氢电极的温度系数。

位就等于所测得的电池电动势。文献中所列出的电极电位值，除特别注明者外，都是指以标准氢电极为参比电极时测得的相对电极电位值。表 4.1 列出了一些电极在25℃时的标准电极电位及其温度系数。

4.3. 参比电极与指示电极

4.3.1. 参比电极

参比电极又称参考电极。参比电极的特点是电位稳定，重现性好。标准氢电极是电化学中最重要的参比电

极，其它常用的参比电极有甘汞电极、银-氯化银电极。表 4.2 列出了参比电极在不同温度时的电极电位。

表 4.2　参比电极在不同温度时的电极电位，V

（包括液体接界电位）

温度，℃	0.1mol/L KCl 甘汞电极	饱和 KCl 甘汞电极	1.0 mol/L KCl Ag/AgCl 电极
0	0.3367	0.25918	0.23655
5			0.23413
10	0.3362	0.25387	0.23142
15	0.3361	0.2511	0.22857
20	0.3358	0.24775	0.22557
25	0.3356	0.24453	0.22234
30	0.3354	0.24118	0.21904
35	0.3351	0.2376	0.21565
38	0.3350	0.2355	
40	0.3345	0.23449	0.21208
45			0.20835
50	0.3315	0.22737	0.20449
55			0.20056
60	0.3248	0.2235	0.19649
70			0.18782
80		0.2083	0.1787
90			0.1695

4.3.2.　指示电极

指示电极是能反映出某种离子浓度变化的电极，包括金属指示电极和离子选择电极。

金属指示电极是基于电子交换反应的电极，在电极反应中，有氧化还原反应发生。属于这类电极的有零类电极（又称氧化还原电极）、第一类电极、第二类电极和第三类电极。

金、铂等惰性金属或碳电极浸在含有能发生氧化还原反应的氧化态和还原态物质的均匀溶液中，即构成一氧化还原电极。惰性金属和碳电极本身不参与电极反应，只是作为氧化还原反应交换电子的场合。一个典型的例子是铂浸在铁（Ⅲ）与铁（Ⅱ）离子溶液中形成的氧化还原电极 $Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}$，其电极反应为：

$$Fe^{3+}+e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

氧化还原电极响应于溶液中氧化态与还原态物质活度之比 a_O/a_R，电极电位是：

$$E=E^\circ+\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_O}{a_R} \qquad (4.7)$$

第一类电极，又称活性金属电极，是一种金属浸在其本身离子溶液中构成的电极，只有一个界面。例如，金属银浸入硝酸银溶液中构成的电极 $Ag|Ag^+$，其电极反应为：

$$Ag^++e \rightleftharpoons Ag$$

此类电极响应于溶液中金属离子的活度，电极电位是：

$$E=E^\circ+\frac{RT}{nF}\ln a_{M^{n+}} \qquad (4.8)$$

由于许多金属往往形成一种氧化物覆盖层，改变其电位，故可靠性较差。在中性溶液中适用的电极只有 $Ag|Ag^+$、$Hg|Hg^{2+}$ 电极。简单的汞齐电极也属于第一类电极。

第二类电极，又称金属-金属难溶盐电极，是由被测定的阴离子、该阴离子的难溶金属盐及相应的金属构成。这类电极广泛使用银-氯化银电极与甘汞电极作参比电极。第二类电极有两个界面。这类电极的电极电位依赖于溶液中的阴离子活度，对 Ag | AgCl（固），Cl^- 与 $Hg|Hg_2Cl_2$（固），Cl 电极，电极电位分别为：

$$E=E^\circ_{Ag^+,Ag}+\frac{RT}{F}\ln a_{Ag^+}$$

$$=E^\circ_{Ag^+,Ag}+\frac{RT}{F}\ln K_{AgCl}-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} \qquad (4.9)$$

和

$$E=E^\circ_{Hg_2^{2+},Hg}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Hg_2^{2+}}$$

$$=E^\circ_{Hg_2^{2+},Hg}+\frac{RT}{2F}\ln K_{Hg_2Cl_2}-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} \qquad (4.10)$$

式中　K_{AgCl} ——氯化银的溶度积；

$K_{Hg_2Cl_2}$ ——氯化亚汞的溶度积。

第三类电极，是由两个含有相同离子的难溶盐或难解离化合物及相应的金属和被测离子构成。一般有三个界面，例如 $Ag|Ag_2C_2O_4|CaC_2O_4|Ca^{2+}$ 电极和 $Hg|HgY^{2-}, MY^{2-}, M^{2+}$ 电极，其中 Y 为络合剂阴离子。这类电极的一般形式为 $M|MX|NX|N^{n+}$。电极电位依赖于 $a_{N^{n+}}$，其电极电位为：

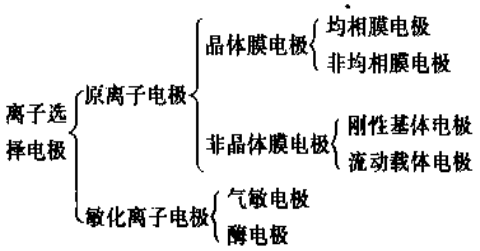
$$E=E_{M^{n+},M}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{K_{MX}}{K_{NX}}+\frac{RT}{nF}\ln a_{N^{n+}} \qquad (4.11)$$

自从有了离子选择电极之后，这类电极已很少使用。

上述这类金属指示电极是经典电位分析法中最早被采用的，但由于这类电极受到溶液中氧化剂、还原剂等多种因素的干扰，没有得到广泛的应用。

膜电极（membrane electrodes），是当前广泛应用的一类指示电极，它是由对某种离子具有选择性响应的膜所构成。现在迅速发展的各种离子选择电极即是膜电极。pH 玻璃电极是最早被应用的膜电极（另见离子选择电极）。

离子选择电极是一种电化学敏感器。根据离子选择电极敏感膜的组成和结构，可将其作如下分类：



固态膜离子选择电极的敏感膜是由导电性的难溶盐晶体所组成，是最常用的离子选择电极。固态膜电极的活性材料是离子晶体，电荷较少、半径较小的离子利用空穴或填隙位置运动，通过晶格网络来实现电荷传导。根据膜的状态又分为均相膜电极和非均相膜电极。均相膜电极的敏感膜由均匀电活性物质组成，其中包括以单晶膜片为敏感膜的单晶膜电极和以几种多晶粉末压片为敏感膜的多晶压片膜电极。单晶膜电极中最重要的是由 LaF_3 单晶膜制作的氟离子选择电极。此外，还有由 AgCl 单晶膜制成的氯离子选择电极、由 AgBr 单晶膜制成的溴离子选择电极等。多晶膜电极主要有由卤化银与硫化银混合物膜制成的氯、溴、碘离子选择电极，由硫氰化银与硫化银混合物膜制成的硫氰离子选择电极，由硫化镉、铅、铜与硫化银混合物膜制成的镉、铅、铜离子选择电极等。非均相膜电极的敏感膜，是由电活性物质难溶盐微粒分散在惰性载体（如硅橡胶、塑料等）中制成的。

玻璃电极是一种刚性基体电极，属非晶体膜电极。它浸入水中，表面充分溶胀形成一层溶胶后，才能对 H^+ 响应。玻璃电极电位取决于玻璃膜两侧的接界电位。在干玻璃层内由最容易活动的一价离子 Na^+ 从一个点位迁移到另一个点位来实现电荷传输，在溶胶层内靠 H^+ 与 Na^+ 载带电流，在溶胶层-溶液界面靠 H^+ 的转移来输送电流。玻璃电极主要用于 H^+，Li^+，Na^+，K^+，Cs^+，Rs^+，Ag^+，NH_4^+ 等的测定。在一般情况下，它对阴离子没有响应。

流动载体电极亦属于非晶体膜电极。它的敏感膜由溶解在有机溶剂中的电活性物质组成，其中含有流动的电荷载体。流动载体膜电极又分为荷电离子交换剂流动载体膜电极与中性络合流动载体膜电极。

气敏电极是敏化离子电极中的一种，是通过界面反应将被测物质或中介物质转化为供原离子电极测试的离子。气敏电极分为三类：一类是直接响应于被测气体本身转化形成的离子；另一类是基于酸碱平衡，如酸性气体 SO_2 进入中间电解质溶液形成酸；第三类是基于络合平衡，待测气体进入电解质溶液引起络合平衡移动，使络合中心离子或配位体离子活度发生变化。

酶电极也是一种敏化离子电极，由离子敏感膜和覆盖在膜表面上的涂层所组成。涂层中含有对被测物质具有专属性反应的酶。敏感膜对酶反应产物产生选择性响应。

4.4. 仪器与测量方法

4.4.1. 仪 器

4.2.1. 节曾经指出，通过测量原电池的电动势可以测得电极电位，但应该注意的是，只有在流过电池的电流接近于零的情况下测得的电动势才是电池的热力学电动势，这是因为电流流过电池要引起电极反应，导致电极反应物质浓度的改变，从而使电极电位发生改变。因此，不能用一般的伏特计来测量电池电动势，因为它需要消耗一定的电能来偏转指针，而只能用仅需通过无限小电流的电压测量装置来测量原电池的电动势。常用的测量装置是电位差计与电子伏特计。图 4.3 和 4.4 分别示出了电位差计与电子伏特计的工作原理。

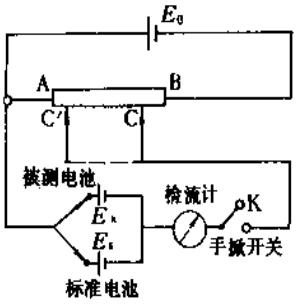


图 4.3　电位差计工作原理图

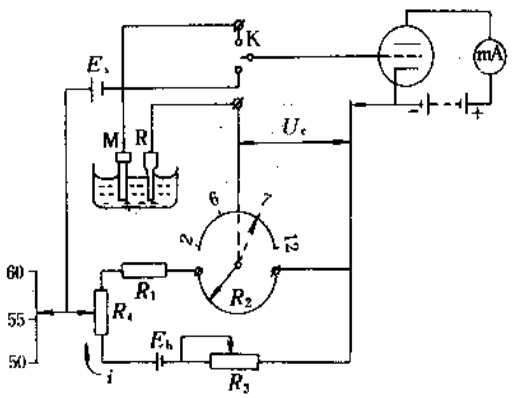


图 4.4　电子伏特计工作原理图
M—测量电极；R—指示电极

电位差计是用准确已知的标准电位通过分压器来平衡未知电位的零指示仪器，电位测量采用补偿法，当指针指向零时，没有电流流过原电池。如图 4.3 所示，工作电池 E 供给由电阻构成的分压器 AB 以电流，在 AB 上产生均匀的电位差。将欲测电位的电池与分压器的 AC 相接，它的正极与工作电池正极相接，负极与工作电池负极相接。移动滑动点 C，可以改变分压器两端的电位

E_{AC}，若 E_{AC} 大于原电池的电位 E_x，当K闭合时，就会有电流从左侧正极通过原电池流向右侧负极；反之，若 E_{AC} 小于 E_x，则电流流动方向相反。当 $E_{AC}=E_x$，则没有电流流过电路和原电池，根据欧姆定律，得到：

$$E_x=E_{AC}=E_{AB}\frac{AC}{AB} \tag{4.12}$$

将电路与标准电池相接，用上述同样方法可以找到相应于标准电池电动势的新的平衡点 C'，根据欧姆定律，得到：

$$E_s=E_{AC'}=E_{AB}\frac{AC'}{AB} \tag{4.13}$$

结合式（4.12）与（4.13），得到：

$$E_x=E_s\frac{AC}{AC'} \tag{4.14}$$

一般的电位差计只适用于测量内阻小于 $10^4\Omega$ 的电池的电动势。而通常包含有玻璃电极或其它膜电极的电池，内阻很大，约50～500MΩ。若要测量相当于0.1mV电位差的电池电路中的电流，要求检流计能检测 2×10^{-12}～2×10^{-13}A电流，这已超过了检流计所具有的检测能力。因此，不能用一般的电位差计来测量玻璃电极和其它膜电极的电位，而需要用高阻抗输入的电子伏特计。

电子伏特计与一般电位差计的区别，仅在于用一个可使电池电路中放大 10^9 倍以上的电子路线代替检流计。工作电流 i 由工作电池 E_b 供给，其大小由 R_3 调节，滑线电阻 R_2 根据触点位置可以取出电压降 U_0 作为被测电池电动势的补偿电压，当电位指示器指向零时，滑线电阻触点的位置就对应于不同的电位或不同的pH值。R_4 用来改变仪表的刻度，E_s 是标准电池，用来调整工作电流，当 R_4 上滑动触点移到 R_4 顶端极限位置时，仪表指针指向零，若不指向零，可调节 R_3，使指针指向零。

4.4.2. 测量方法

从理论上讲，只要将指示电极与一个参比电极一起浸入被测溶液中组成电池，测量电池的电动势，即可求得被测溶液中待测物质的浓度。但实际上所测得的电池电动势包括了液体接界电位。虽然使用盐桥将液体接界电位降至几毫伏以下，但对直接电位法测量的影响仍是不可忽略的。因为指示电极响应的是离子活度而不是浓度，由于离子强度的影响，用直接电位法测得的结果与实际浓度会有较大差别。此外，膜电极不对称电位的存在，也限制了直接电位法的应用。由于上述原因，所测得的电池电动势不能直接用能斯脱公式来计算被测离子的浓度，而只能采用相对测量法，常用的相对测量法有标准曲线法、标准加入法和Gran作图法。

（1）标准曲线法　配制一系列含有不同浓度的被测离子的标准试液，加入总离子强度调节缓冲液，测定它们的电动势，并作 E-lg$C$ 图，在一定被测离子浓度范围内呈直线。然后在待测溶液中加入同样量总离子强度调节缓冲液，在同样条件下测量电池电动势 E_x，从 E-lg$C$ 图上找出与 E_x 相对应的浓度 C_x。

（2）标准加入法[4.1]　先测量未知溶液的电动势，再在体积为 V_x 的未知溶液中加入浓度为 C_s 的、体积为 V_s 的标准溶液，保持 V_s 约为1% V_x，C_s 约为 $100C_x$，再测量电动势。根据两次测量结果可以计算出未知溶液中被测离子的浓度 C_x：

$$C_x=\Delta C\ (10^{\Delta E\cdot n/k}-1) \tag{4.15}$$

式中　ΔE——两次电动势测量值之差；

n——参与电极反应的电子数；

ΔC——加入标准溶液前后溶液浓度的改变；

k——与温度 T 有关的系数，$k=2.303\frac{RT}{F}=1.9845\times10^{-4}T$。

（3）Gran作图法　是一种多次标准加入法，在体积为 V_x 的被测溶液中，加入浓度为 C_s、体积为 V_s 的标准溶液，测量指示电极的电极电位：

$$E=E^{\circ}+\frac{RT}{nF}\ln\gamma\frac{C_xV_x+C_sV_s}{V_x+V_s} \tag{4.16}$$

改写后：

$$(V_x+V_s)\ 10^{nF/k}=K\ (C_xV_x+C_sV_s) \tag{4.17}$$

式中　K——常数，$K=10^{nE^{\circ}/k}\cdot\gamma$；

γ——活度系数；

E°——标准电极电位。

用 $(V_x+V_s)\cdot10^{nE/k}$ 对 V_s 作图，得到一直线，将直线延长与横坐标相交，得到 $(V_x+V_s)\ 10^{nE/k}=0$ 时的体积 Ve，则

$$C_x=-\frac{C_sV_e}{V_x} \tag{4.18}$$

标准曲线法适用于大批试样的分析；标准加入法特别适用于组成比较复杂的试样分析；Cran作图法对测定低浓度试样有其优点。

4.5. 直接电位法

直接电位法给出的是关于体系平衡情况的信息，方法简便快速，由于电极选择性，一般不需要预先分离，易于实现自动化。测量的准确度依赖于电位测量误差，若电位测量的不确定度为±1mV，对一价离子，测定浓度的

相对浓度可达±4%，对二价离子，相对误差达±8%。

4.5.1. pH值的测定

玻璃电极是测定氢离子活度最重要的指示电极。由于它不受溶液中氧化剂、还原剂、蛋白质等的干扰，平衡快，使用方便，甚至可以用来测定粘性溶液、半固态流体的pH值。使用专用玻璃电极可以检查龋齿、胃内含物的酸度等优点，已成为测定pH值最主要的指示电极，几乎取代了所有其它的电极。玻璃电极与甘汞参比电极组成的体系是测定pH值最常用的体系，适应性很强。

测定溶液的pH值，通常采用同标准缓冲溶液相比较的相对测量方法，溶液pH值的实用定义是：

$$pH = pH_s + \frac{E_s - E}{2.303RT/F} \qquad (4.19)$$

式中 pH_s ——标准缓冲溶液的pH值；

E_s ——标准缓冲溶液的电动势；

E ——被测溶液的电动势。

玻璃电极的线性范围一般是pH1～12，pH>12，它对碱金属离子的响应较显著，产生碱误差，使pH值读数偏低，是负误差；pH<1，水活度小于1，产生酸误差，使pH读数偏高，是正误差。

4.5.2. 其它离子活度的测定

自从各种离子选择电极出现以后，直接电位法测定各种离子有了很大的发展。测定离子浓度时需加入离子强度调节剂，一般用硝酸钾或氯化钠。直接电位法简便快速，受溶液物理状态（颜色，浊度等）影响较小，但测量误差较大。主要用来测定阴离子和低价阳离子。

4.6. 电位滴定法

电位滴定法是根据指示电极电位在滴定过程中的变化来确定滴定终点的方法。电位滴定法的优点是可用于混浊的、有色的和带有荧光的溶液的滴定，并可用于非水介质。因为并不需要准确地测量绝对电极的电位值，因此液体接界电位的影响并不重要。电位滴定的准确度，滴定浓度为10^{-2}mol/L时可以达到0.1%，滴定浓度为10^{-3}mol/L时只能达到1%。

4.6.1. 等当点的确定

根据滴定曲线确定等当点。若滴定曲线在真正等当点附近是对称的，曲线的拐点对应于滴定的等当点，这时可用滴定曲线陡峭上升部分的中点为滴定终点（图4.5a）。由于在等当点附近，原反应物浓度非常小，已不可能控制该电极的电位，电池电动势变得不稳定，难以准确判断滴定终点。在这种情况下，若根据电动势的变化率$\Delta E/\Delta V$来确定滴定终点，可以获得更满意的结果。$\Delta E/\Delta V$对加入滴定剂体积V作图（图4.5b），得到尖峰状曲线，尖峰对应的V即为滴定终点。根据二次微分曲线$\Delta^2E/\Delta V^2 \sim V$来确定终点，$\Delta^2E/\Delta V^2=0$的点就是滴定终点（图4.5c）。

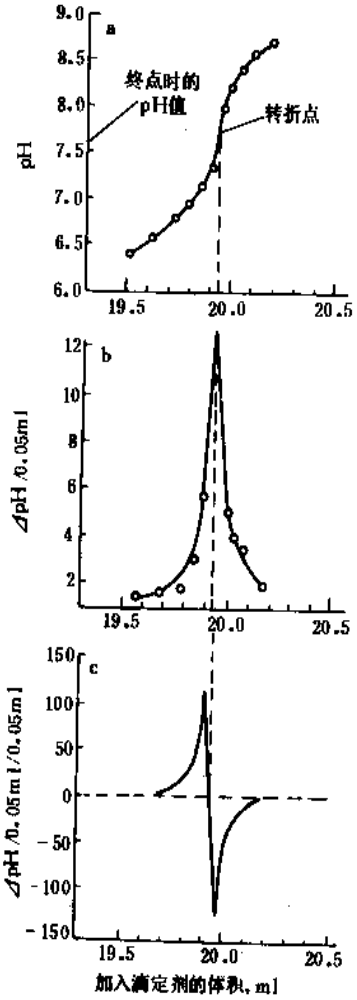


图4.5 滴定曲线和滴定终点

a. 实验滴定曲线；b. 一次微分曲线；

c. 二次微分曲线

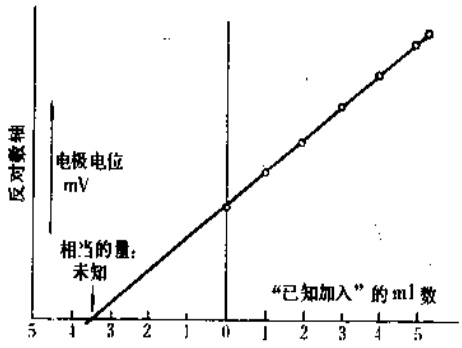


图4.6 Gran作图法确定等当点

根据 Gran 作图法确定等当点。G. Gran[4.2~4.4]推导出一些函数，用它对加入滴定剂的体积作图，得到直线，直线交于 V 轴之点即为滴定终点（图 4.6）。Gran 作图法的优点是使滴定曲线直线化，只要用等当点前或等当点后若干点的数据，画一条直线交于 V 轴，就可以找到等当点，而不必将整个滴定过程做完，因此简便快速，特别对于低浓度测定、滴定曲线具有不对称性且斜率较小、反应平衡常数较小突跃不明显的滴定体系，可以改善滴定终点的确定，提高测定准确度。

4.6.2. 滴定方法

普通电位滴定法是由被测离子的指示电极与一个参比电极组成电池，在零电流下进行滴定，采用补偿法测量电极电位，再根据电位数据确定滴定终点。

（1）示差滴定法　是基于浓差电池的原理，根据电位差的突跃变化来确定滴定终点。该法是将两个相同的电极置于被测溶液中，其中一个电极用可上下移动的玻璃套屏蔽，屏蔽套下移，电极被屏蔽，当屏蔽套上移，电极不被屏蔽，此时两电极的情况完全相同。两电极置于被测溶液中，在电极不被屏蔽时，两电极周围的溶液浓度相同，不产生电位差。当电极被屏蔽时，加入滴定剂，由于屏蔽使溶液向被屏蔽电极周围的扩散受到限制，使两电极周围出现浓差，在两电极上产生电位差。上移屏蔽套，使溶液混合均匀，两电极的电位差又变为零。若以电位差对加入滴定剂体积作图，也得到图 4.5 所示的滴定曲线。该法省去了一般的参比电极和盐桥，大大减小了液体接界电位的影响。

（2）恒电流电位法　是在两个电极间流过一微小而稳定的电流，根据滴定过程中两指示电极间的电位差来确定滴定终点。滴定曲线的形状，可从电流-电压曲线来预测[4.5]。该法的主要优点是只需被测物质或滴定剂之中的一个是具有电活性的，当流过两电极的极化电流选择适当，可以使突跃增大。若两个电极都是可逆的，则将导致最大电位变化发生在等当点之前，造成滴定误差，故不宜采用此法。

（3）零电位法　是基于浓差电池原理，根据两指示电极之间电位为零时来指示滴定终点。两个同样的指示电极，一个置于被测溶液中，一个置于已知浓度的溶液中，作为参比浓度。用被测离子的标准溶液或稀释剂不断调节参比浓度，观察两电极间的电位变化，当电位为零时，表示两电极所接触的溶液浓度相等，此谓死停法。另一种是线性内插法，这样组成的电池电动势 E 为：

$$E=\frac{RT}{nF}\ln\frac{\gamma_1 C_1}{\gamma_2 C_2}+E_j \qquad (4.20)$$

当有足够过量且恒定的惰性电解质存在时，液体接界电位 E_j 可以忽略不计，活度系数 γ_1 与 γ_2 基本相等。在零电位前后各取若干点，将 E 对可变而已知的溶液浓度的对数 $\lg C_2$ 作图，在 $E=0$ 的交点处，$C_1=C_2$，斜率为 RT/nF。

4.7. 应　用[4.6~4.10]

4.7.1. 用于各种类型的滴定

电位分析法主要是用来进行酸碱滴定[4.11,4.12]、沉淀滴定[4.13]、络合滴定[4.14~4.16]、氧化还原滴定[4.17,4.18]等各种类型的滴定。

对于有色和混浊溶液，弱酸、弱碱、多元酸及混合酸的测定，电位滴定法是较理想的，因为 pH 计比较灵敏，在等当点附近即使只有零点几单位的 pH 变化也能检测出来。在水溶液中的酸碱滴定，只限于那些离解常数大于 10^{-8} 的酸、碱，如酸、碱太弱时，则等当点的 pH 变化不明显，使终点判断发生困难。若选择合适的非水溶剂，滴定的突跃能明显增大，何况有些有机弱酸、弱碱不溶于水，必须在非水介质中进行滴定。电位法对于确定非水溶剂中的滴定终点是特别有用的。例如苯胺、苯酚的离解常数约为 10^{-10}，在水溶液中无法进行滴定，而在非水溶剂中能很好地进行电位滴定。进行电位滴定选用的非水溶剂，其介电常数最好在 30 左右。介电常数太大，滴定突跃不明显；介电常数太小，电动势读数不稳定。

在沉淀滴定中，多采用硝酸银和汞盐作为滴定剂，因为对 Ag^+ 和 Hg_2^{2+}，在广泛的浓度范围内都有可逆电极。由于合用的指示剂少，沉淀滴定在过去总的来说应用较少，自从各种离子选择电极出现以后，其应用有了较大发展。

过去用电位法进行 EDTA 络合滴定时，使用汞电极作指示电极，在溶液中加入少量 Hg(Ⅱ)-EDTA 络合物，基于络合平衡，汞电极的电位：

$$E_{Hg}=K+\frac{RT}{2F}\ln\frac{[M^{2+}]}{[MY^{2-}]} \qquad (4.21)$$

所以汞电极电位能反映被测离子 M^{2+} 在滴定终点附近的变化。只要 M^{2+} 与 EDTA 的络合物比 Hg^{2+} 与 EDTA 的络合物的稳定性差，都可用这种方法进行电位滴定。用此法已测定过 Cu^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}，Pb^{2+}，Ni^{2+}，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Co^{2+} 等。现在有了离子选择电极，进行络合滴定更为方便。

铂电极对许多重要的氧化还原反应有响应，电极电位取决于被测物质两种氧化态浓度之比。在氧化还原滴定中常用双电位法指示终点，在滴定终点，滴定曲线呈尖峰状，有利于准确判断滴定终点，如图 4.7 所示。双电位滴定的优点是平衡快，突跃大，而且可以把电极做得很小，测量 μl 体积中的微量物质。用双电位滴定法连续滴定乙二醛母液中的混合酸等[4.19~4.21]。如果两对电

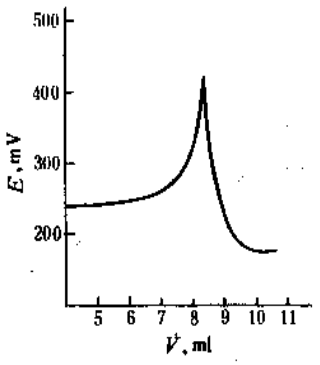


图 4.7　氧化还原法测 $CS_2N_3^-$
用 $K_4Fe(CN)_6$ 滴定过量的 $KMnO_4$，双电位法指示终点

对都不可逆，则不能采用此法指示滴定终点。

电位溶出法也是一种间接电位分析法，该法的灵敏度和选择性都比较高，仪器设备简单。韦茹等[4.22,4.23]评述了各种电位溶出法，该法已用来测定 Pb，Cd，Zn 等[4.24,4.25]。张祖训用溶出电流滴定法测定腐植酸-Pb、血清蛋白-Pb 络合物组成、生成常数和天然聚合物的分子量[4.26]。

4.7.2. 直接电位法测定各种物质

直接电位法早期用于 H^+ 的测定，自从离子选择电极问世以后，已广泛用来测定 K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，F^-，Cl^-，I^- 等各种阳离子和阴离子，用于各种试样分析，如测定电解蚀刻液中 Cu，Ag，Sn，Pb，Pd，H^+，OH^-，Cl^-，CN^- 等[4.27]，黄豆、蔬菜和海带中的 F[4.28]，超浓缩洗衣粉、金属清洗剂和废水中的表面活性剂[4.29]，桑叶中的氟化物[4.30]等。关于离子选择电极近期在各领域的应用，可参见文献 [4.8～4.10]。

4.7.3. 其它应用

电位法常用来测定弱酸、弱碱的质子化常数。对于一元弱酸或相邻两质子化常数相差较大的多元酸，可直接从平衡关系出发进行计算，若相邻两质子化常数相差较小，各步突跃不能明显分开的多元酸，可根据滴定曲线求出酸中结合质子的平均数 $\bar{n}$，再求出逐级质子化常数，或用 Schwarzenbach 作图法求质子化常数。

因为络合物配位体 L 是弱酸或弱碱，可以用 pH 滴定法来测定 [L] 或 $[L]_{络}$，进而计算络合物稳定常数，但这种方法有一定的局限性，即在配位体的质子化常数太小或络合物稳定常数太大时，生成络合物的配位数不随 pH 而改变，这时则不能用 pH 滴定法来求络合物稳定常数。离子选择电极出现以后，可直接用它测出离子的 pM 值，或同时测定 pH 和 pM 值，再计算络合物的稳定常数。

电位法还用来测定活度系数，此时用响应于 M^+ 和 X^- 的电极组成电池：

$$M^+\text{电极}|MX\text{ 水溶液}|X^-\text{电极}$$

$$E=E^\circ-\frac{RT}{8F}\ln\ (C_M C_X^2 \gamma_\pm^3) \qquad (4.22)$$

E° 用已知活度的 MX 溶液或外推到无限稀释求出。如测量电位准确到 ±1 mV，测得 γ 的相对误差为 ±2.5%。

电位法也用来测定难溶化合物的溶度积[4.31,4.32]。

5. 伏安法和极谱法

伏安法 (voltammetry)，是指以被分析溶液中极化电极的电流-电压行为为基础的一类电化学分析方法。极谱法 (polarography) 是伏安法中的一种，是根据溶液中被测物质在滴汞电极或其它电极上进行电解时所得电流-电压曲线来进行定性、定量分析。极谱法是捷克斯洛伐克化学家海洛夫斯基 (J. Heyrovský) 于 1922 年创立的[5.1]，由于他对创立和发展极谱分析的杰出贡献，1959 年被授予诺贝尔化学奖。极谱法的特点是灵敏度高，精密度好，准确度高，抗干扰能力强，能进行多元素的同时测定，且试样能重复使用。因此，极谱法在分析测定、电化学、界面化学、络合物化学、有机化学、生物化学等方面的研究都有着广泛的应用。

5.1. 电流-电压曲线

5.1.1. 滴汞电极的特性

极谱分析所用的电极，是以表面积很小的滴汞电极 (汞从毛细管滴下，在管下端形成汞滴) 作工作电极，能迅速产生浓差极化，电解过程由电活性物质从溶液本体向滴汞电极表面扩散的过程控制。参比电极表面积比工作电极的大得多，不易形成浓差极化，其电极电位保持恒定。滴汞电极周期性生长和滴落，电极表面不断更新，保证了电化学反应和分析结果良好的重复性。氢在汞电极上有很高的超电压，使许多元素可在酸性溶液中进行极谱分析，应用范围广。滴汞电极的缺点是汞有毒。

5.1.2. 电流-电压曲线的测定

当在电解池的滴汞电极与参比电极 (甘汞电极) 上施加外电压时，在外加电压未达到试液中被测电活性物质的分解电位之前，被测物质不在滴汞电极上还原，没有被测物质的还原电流通过电解池，只有溶液中微量杂质还原产生的法拉第电流与滴汞生长过程中产生的电容电流通过电解池，此时所通过的微小电流称为残余电流 i_r。当外加电压达到被测物质的分解电位 E_d 时，被测物质开始在滴汞电极上还原，产生极谱电流 i，随着外加电压的增加，还原反应加快，极谱电流 i 迅速增大，当外加电压大到某一定值之后，电极表面附近的被测物质都被还

原，浓度降至零，达到完全浓差极化，此时极谱电流大小完全由被测物质从溶液本体向滴汞电极表面扩散的速度决定。在一定实验条件下，物质的扩散速度是一定的，因此，极谱电流 i 达到一固定值，即所谓极限电流 i_m。从 i_m 中减去 i_r 之后就得到极限扩散电流 i_d。极谱电流 i 等于极限扩散电流 i_d 一半时的电极电位，称为该被测物质的半波电位 $E_{1/2}$，$E_{1/2}$对一个物质在一定条件下是特征值，可用来定性。而极限扩散电流 i_d 的大小取决于被测物质的浓度，可用来定量。这样得到的电流-电压曲线，称为极谱波。图 5.1 给出了锌在 1mol/L NH_4Cl-3mol/L NH_4OH 介质中的极谱波图。

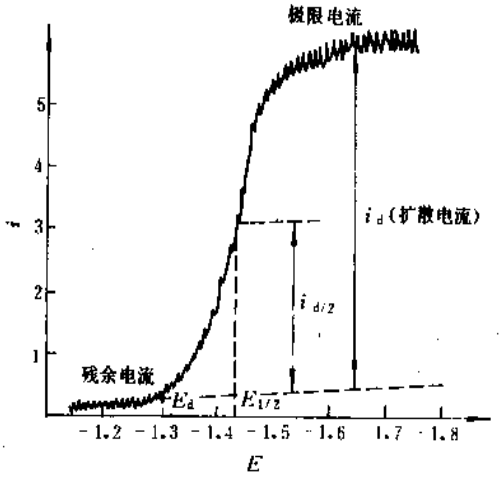


图 5.1　锌在 1mol/L NH_4Cl-3mol/L NH_4OH 介质中的极谱波图

5.1.3.　滴汞电极上的其它过程

在滴汞电极上，除发生被测物质的还原反应之外，还发生其它的电极过程，包括残余电流、极谱畸峰以及氢波、氧波的形成。

残余电流由两部分组成，一部分是电解电流（又称法拉第电流）i_f，是溶液中痕量杂质在滴汞电极上还原所产生的；另一部分是电容电流（又称充电电流）i_c，来源于滴汞电极与溶液界面上双电层的充电过程。电容电流是残余电流的主要来源，约为 10^{-7}A，是限制极谱分析检出限的主要因素。

极谱畸峰，又称极谱极大，是外加电压达到被测物质的分解电位之后，极谱电流随外加电压增大而迅速增大到一个极大值，随后恢复到扩散电流的正常值的现象，总是重复地出现在极谱波的一定位置。它的产生，是由于电极表面切向运动引起汞滴附近溶液的剧烈搅动，使被测物质急速地到达汞滴表面而被还原，引起极谱电流急剧增大，形成畸峰。当达到完全浓差极化之后，极谱电流又由极大值降至正常的扩散电流值。极谱畸峰干扰极谱分析，消除畸峰的办法，是在溶液中加入小量明胶、甲基红、聚乙烯醇等表面活性物质，使汞滴表面各部分的表面张力均匀化，从而消除表面的切向运动。

氧波是由于溶解在溶液中的氧在滴汞电极上还原所产生的，氧有两个极谱波，第一个波的半波电位 $E_{1/2}$=−0.05V(S.C.E.)，相应于 O_2 还原为 H_2O_2，第二个波的 $E_{1/2}$=−0.9V(S.C.E.)，相应于 H_2O_2 进一步还原为 H_2O 或 OH^-。消除氧波的方法，是通入惰性气体 H_2、N_2 等除氧，或者用化学方法，即在溶液中加入还原剂除氧。

溶液中的 H^+ 在足够负的电位时，也会在滴汞电极上还原，产生氢波。消除氢波的方法是将测定体系改变成中性或碱性，极大地降低 H^+ 的浓度。

5.2.　极谱波方程[5.2]

若电极反应速度很快，在任一电极电位下，电极表面物质还原型与氧化型的浓度迅速达到平衡，电极反应速度比扩散速度快，得到可逆极谱波。可逆极谱波波形良好，可用能斯脱方程描述。若电极反应速度比扩散速度慢，则得到不可逆极谱波，后者波形倾斜，不能直接用能斯脱方程来描述。

5.2.1.　简单金属离子的极谱波方程

金属离子 M^{n+} 在滴汞电极上还原为金属后，溶于汞形成汞齐 M(Hg)，电极反应为：

$$M^{n+}+ne \rightleftharpoons M(Hg)$$

极谱还原波方程为：

$$E=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{i_{d,c}-i}{i} \qquad (5.1)$$

式中　E——滴汞电极电位，V；

$E_{1/2}$——半波电位，V；

R——气体常数，8.31441J/(mol·K)；

T——热力学温度，K；

n——参与电极反应的电子数；

F——法拉第常数，96485.309C；

$i_{d,c}$——极谱阴极扩散电流，mA；

i——极谱电流，mA。

若在滴汞电极上进行的电极反应是氧化反应，则极谱氧化波方程为：

$$E=E_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{i}{i_{d,a}-i} \qquad (5.2)$$

式中　$i_{d,a}$——阳极扩散电流，其它符号的意义同式(5.1)。若以 E 对 $\ln\frac{i_{d,c}-i}{i}$ 或 $\ln\frac{i}{i_{d,a}-i}$ 作图，得到一条直线，斜率为 $\frac{RT}{nF}$，截距为 $E_{1/2}$。如果由实验求得的斜率、截距值与理论值相符，说明实际发生的电极反应是可逆反应，否则，是不可逆反应。上述作图法也可用来确定参与电极反应的电子数 n。

5.2.2. 金属络离子的极谱波方程

金属络离子在电极上的反应，首先是络离子的离解，然后是离解出来的金属离子在滴汞电极上的还原，其总反应为：

$$MA_p^{(n-pb)+}+ne+Hg \rightleftharpoons M(Hg)+pA^{b-}$$

式中 A^{b-}——络合剂；

p——配位数。

络离子的极谱还原波方程为：

$$E=E'_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{i_{d,c}-i}{i} \tag{5.3}$$

$$E'_{1/2}=E_0+\frac{RT}{nF}\ln K_c+\frac{RT}{2nF}\ln\frac{D''}{D'}-\frac{pRT}{nF}\ln[A^{b-}] \tag{5.4}$$

式中 E_0——标准汞齐电极电位，V；

K_c——络离子离解常数；

D'——络离子在溶液中的扩散系数，cm^2/s；

D''——金属在汞中的扩散系数，cm^2/s；

$E'_{1/2}$——络离子的半波电位，V。

由式（5.4）可见，络离子离解常数 K_c 越小，络合剂浓度 $[A^{b-}]$ 越大，简单离子形成络离子之后，其半波电位向负方向移动越多。两者半波电位之差为：

$$\Delta E_{1/2}=E'_{1/2}-E_{1/2}$$

$$=\frac{RT}{nF}\ln K_c+\frac{RT}{2nF}\ln\frac{D}{D'}-\frac{pRT}{nF}\ln[A^{b-}] \tag{5.5}$$

在多数情况下，简单金属离子的扩散系数 D 与络离子的扩散系数 D' 近似相等，则：

$$\Delta E_{1/2}=\frac{RT}{nF}\ln K_c-\frac{pRT}{nF}\ln[A^{b-}] \tag{5.6}$$

式（5.6）是用极谱分析法来研究络合物的基础，用 $\Delta E_{1/2}$ 对 $\ln[A^{b-}]$ 作图，由曲线的斜率和截距可以确定络合物的离解常数和络合物的组成。

5.2.3. 有机物的极谱波方程

有机物参与电极反应的多是中性分子，电极反应包含有高活化能的步骤，因此，有机物的极谱波多是不可逆极谱波。此外，有机物在电极上的氧化还原反应一般都有 H^+ 参与，且电极反应产物不与汞形成汞齐。有机物在滴汞电极上的氧化还原反应一般可表示为：

$$R+nH^++ne \longrightarrow RH_n$$

对于可逆的有机物电极反应，极谱波方程为：

$$E=E''_{1/2}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{i_{d,c}-i}{i-i_{d,a}} \tag{5.7}$$

$$E''_{1/2}=E_0+\frac{RT}{nF}\ln\frac{k_{RH_n}}{k_R}+\frac{RT}{F}\ln[H^+] \tag{5.8}$$

式中 $E''_{1/2}$——有机物极谱波的半波电位，V；

E_0——有机物电极反应的标准电极电位，V；

k_{RH_n}——与毛细管特性及 RH_n 的扩散系数有关的常数；

k_R——与毛细管特性及 R 的扩散系数有关的常数；

$[H^+]$——反应体系内的 H^+ 浓度。

由式（5.8）可见，$E''_{1/2}$ 依赖于体系的 $[H^+]$，因此，在有机物极谱分析中使用缓冲溶液来维持体系的 $[H^+]$ 恒定是特别重要的。

5.3. 扩散电流方程

5.3.1. 溶液中的传质过程

带电荷的粒子在极谱电解池中的运动，有三种方式，即迁移、对流和扩散。

迁移是指由于静电作用而引起的带电粒子的运动，带正电荷的粒子移向阴极，带负电荷的粒子移向阳极。带电粒子的迁移，与电极附近的电位梯度成正比，而与物质浓度无确定的比例关系。迁移运动形成的迁移电流，会干扰极谱扩散电流的准确测量，在极谱分析中是要设法消除的，消除的方法是在溶液中加入大量的支持电解质，其量至少是被测物质的 50～100 倍。支持电解质是一类惰性电解质，在所施加的电压下，不产生电化学反应。

对流是由于溶液机械搅动、振动或温差、化学反应而使得溶液各部分产生的密度差所引起的一种混合过程。对流作用与物质浓度之间无一定比例关系，但扰乱了扩散过程。消除对流影响的办法是不要搅动溶液，并使溶液温度保持均匀一致。

扩散是溶解的物质从高浓度区域向低浓度区域的运动，扩散速度与物质的浓度梯度成正比。极谱分析所要研究的就是受物质在溶液中的扩散过程控制的扩散电流与电极电位的关系。

5.3.2. 扩散电流方程的计算方法[5.3～5.5]

扩散电流是由于溶液中电活性物质扩散到电极上还原（或氧化）而产生的，因此，扩散电流的大小取决于电活性物质扩散到电极表面的流量，瞬时扩散电流：

$$i_d=nF\frac{dN(0,t)}{dt}=nFA\frac{CD^{1/2}}{(\pi t)^{1/2}} \tag{5.9}$$

式中 n——每摩尔物质还原所消耗的电量法拉第数；

F——法拉第常数；

C——被测物质的摩尔浓度，mol/cm^3；

A——电极面积，cm^2；

D——被测物质在溶液中的扩散系数；

t——电解时间，s。

对于滴汞电极，在滴汞周期内，汞滴是随时间增大

的，被测物质向汞滴表面比向平面固定电极表面扩散穿越的扩散层厚度要小，相当于浓度梯度增大，因此得到的扩散电流要大些。将滴汞电极表面积 $A_t=4\pi(\frac{3mt}{4\pi\rho})^{2/3}$ 及有关常数值代入式（5.9），得到瞬时扩散电流 i_d 的公式为：

$$i_d=708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \qquad (5.10)$$

式中 i_d——扩散电流，μA；

D——扩散系数，cm^2/s；

m——滴汞流量，mg/s；

t——滴汞时间，s；

C——被测物质的浓度，mmol/L。

平均扩散电流 $\bar{i}_d$ 的公式为：

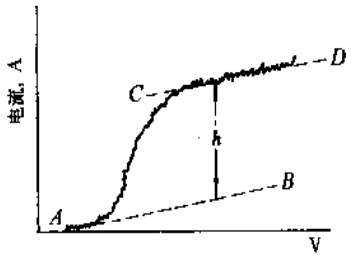
$$\bar{i}_d=607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \qquad (5.11)$$

以上就是著名的依尔科维奇（Ilkovic）方程。

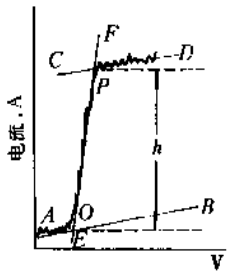
扩散电流的大小，除直接依赖于被测物质浓度之外，还受汞柱高度、溶液温度和组成的影响。i_d 正比于汞柱高度的平方根 $\sqrt{h}$，在实验过程中，必须保持汞柱高度的恒定。温度影响扩散系数。

5.3.3. 扩散电流的测量方法

在实际工作中，不是对扩散电流进行绝对测量，而是进行相对测量，即测量极谱波的波高。常用的波高测量方法有平行线法和切线法（图 5.2）。



a. 平行线法测量波高



b. 切线法测量波高

图 5.2　波高测量方法

平行线法是通过残余电流与极限扩散电流作两条平行线，两平行线之间的垂直距离 h 即为波高。此法只适用于极谱波形良好的正常极谱波的场合。

切线法是将残余电流与极限扩散电流中点连线延长，得到 AB 与 CD，再作极谱波的切线 EF，EF 与 AB、CD 分别交于 O 与 P 两点。过 O，P 点作平行于横轴的平行线，两平行线之间的垂直距离 h 即为波高。对于波形不好的极谱波，切线法比平行线法能获得更准确的测量结果。

5.3.4. 极谱定量方法

（1）标准曲线法　配制含有不同浓度的被测物质的标准系列，在适当的条件下，分别测定各个标准溶液的扩散电流（波高）值，绘制标准工作曲线。再在相同的实验条件下测定未知试样的扩散电流（波高），用内插法从标准工作曲线上求出其浓度。

（2）标准加入法　取浓度为 C_x 的未知试液 $V_x$ml，测其波高 h_x，再在未知试液中加入已知浓度为 C_s 的标准溶液 $V_s$ml，在同样条件下测量波高值 H，然后按下式计算 C_x：

$$C_x=\frac{V_sC_sh_x}{(V_x+V_s)H-V_xh_x} \qquad (5.12)$$

为了提高测量准确度，可采用多次标准加入，作图外推法求 C_x。

（3）直接比较法　在相同条件下，分别测定已知浓度 C_s 的标准溶液的波高 h_s 与未知试液的波高 h_x，未知试液的浓度 C_x 按下式计算：

$$C_x=\frac{C_s}{h_s}h_x \qquad (5.13)$$

标准曲线法对成批试样分析比较方便，标准加入法适合用来测定成分较复杂的试样，直接比较法只适用于未知试样与标准试样基体匹配的场合。

5.4. 极谱分析新技术

在经典极谱分析法中，残余电流水平限制了极谱法的最低检出限。电容电流占残余电流的主要部分，约为 10^{-7}A 数量级，相当于 $10^{-5}\sim10^{-6}$mol/L 物质还原产生的电流。除非采取有效措施降低电容电流，否则就不可能进一步提高经典极谱法的最低检测能力，降低检出限。

经典极谱法中记录极谱电流的装置响应速度慢，使记录的电流呈锯齿状起伏波动，它叠加在阶梯状的极谱图上，降低了分辨率，半波电位相差 100mV 的两个极谱波就分辨不出来。

在经典极谱法中，只有很少量被测物质参与电极反应，试样有效利用率低。

针对经典极谱法所存在的局限性，发展了一些极谱分析新技术。这些极谱技术的出发点，一是改进记录极谱电流的方法，消除前还原物质波的影响，提高分辨率，

如导数极谱；二是改变极化电压的施加方法，降低电容电流，提高最低检测能力，降低检出限，如单扫描示波极谱、交流极谱、方波极谱、脉冲极谱等；三是提高试样有效利用率，如富集极谱、催化波极谱等。

5.4.1. 导数极谱

导数极谱与经典极谱法不同之处在于，它不是直接记录扩散电流，而是记录极谱电流随时间的变化$\frac{di}{dt}$。由于扫描电压是随时间线性变化的，极谱电流随时间的变化相应于随扫描电压的变化，$\frac{di}{dt}$相应于$\frac{di}{dE}$，因此，实际得到的是$\frac{di}{dE}\sim E$导数极谱曲线。

导数极谱波呈峰形，峰电位相应于$E_{1/2}$，峰高与浓度成正比。由于极谱波呈峰形，提高了分辨能力，两极谱波$\Delta E_{1/2}$为60mV，能分辨开，有效地消除了前波的影响。导数极谱最低测定限可达到10^{-7}mol/L。

5.4.2. 单扫描示波极谱[5.6]

单扫描示波极谱法是在一个汞滴生长的后两秒钟，滴汞电极面积随时间改变很小时，在电解池两电极上快速加一线性变化电压，用示波器记录在一个汞滴上所产生的完整的电流-电压曲线。

单扫描示波极谱法在滴汞电极生长后期、电极表面积变化率较小时，以0.25V/s的速度施加扫描电压(比经典极谱电压扫描速度0.005V/s快50倍)，瞬时产生一个很大的极谱电流，可还原离子来不及扩散到电极表面，使有效扩散层加厚，导致极谱电流迅速下降，故极谱波呈峰形。与极谱峰相应的电位称为峰电位。峰电流与被测物质浓度成正比。

由于极谱波呈峰形，分辨率提高了，可分辨峰电位相差50mV的两种物质，灵敏度提高了，最低测定限可达到10^{-7}mol/L。抗前还原物质干扰的能力增强了，经典极谱法允许前还原物质浓度比被测物质浓度不得大于5～10倍，而单扫描示波极谱法可允许大到100～1000倍。

在单扫描示波极谱法中，不可逆过程的峰电流小于可逆过程的峰电流，过程可逆性越差，峰电流越小，甚至不出现峰，从而减小了氧波的影响。单扫描示波极谱法分析速度快，得到一条完整的极谱曲线只需几秒钟，而经典极谱法则需几分钟。但极化电压扫描速度太快，电容电流比峰电流增长的速度更快，导致信噪比下降，对检出限是不利的。

5.4.3. 交流极谱[5.7]

交流极谱是在经典极谱的慢扫描直流电压上叠加一小振幅（十几到几十mV）、低频率（几到50Hz）的正弦交流电压，然后测量通过极谱电解池的交流电流。由于叠加了一个很小的正弦交流电压，随着正弦电压正、负方向周期性的变化，滴汞电极电位和极谱电流也相应地发生周期性变化。当外加电压未达到分解电压时，只有残余电流流过电解池。当外加电压达到极限电流相应的电压以后(图5.3a)，极谱电流由被测物质的扩散速度所控制，不管叠加的交流电压是正或是负，都不会引起极谱电流的改变，由于直流扩散电流被滤去（不通过电容器），记录到的交流电流同样也只是残余电流。只有当外加电压位于极谱曲线陡峭区(图5.3a中B区)，才能观察到叠加正弦交流电压的明显影响。当正弦交流电压位于正半周时，实际加于电极上的极化电压比未叠加交流电压时要负的小些，极谱电流稍小一些；反之，当交流电压位于负半周时，实际加于极化电极上的电压比未叠加正弦交流电压时要更负一些，相应极谱电流要稍大一些。当外加电压等于经典极谱$E_{1/2}$时，通过电解池的交流电流最大。因此，得到如图5.3c所示的极谱峰。峰电位U_p相应于经典极谱的$E_{1/2}$，可用来定性，峰高与浓度成正比，可用来定量。

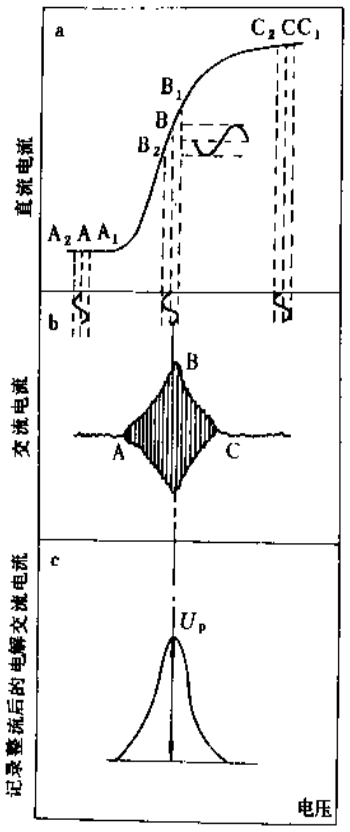


图5.3 交流极谱曲线产生示意图

由于极谱波呈峰形，且当前还原物质达到极限扩散电流时，交流电流只表现为残余电流，极化曲线又回到起点，不影响后还原物质的极谱波，改善了分辨能力，可以分辨开半波电位相差40mV的相邻两条谱波，最低测

定限可达到 10^{-6}～10^{-7}mol/L。不可逆波的灵敏度很低，氧波是不可逆波，有时甚至可以不考虑氧波的影响。

叠加了正弦交流电压之后，滴汞电极表面与溶液界面上的双电层迅速充电放电，使电容电流变大，限制了最低检出限。

5.4.4. 方波极谱[5.8]

方波极谱是在交流极谱的基础上发展起来的，能有效地消除电容电流的影响。方波极谱是将一个频率为 225～250Hz、振幅为 10～30mV 的方波电压连续叠加到直流线性扫描电压上，然后测量每次叠加方波电压改变方向前的一瞬间通过电解池的交流电流。方波极谱法消除电容电流影响的原理如图 5.4 所示。

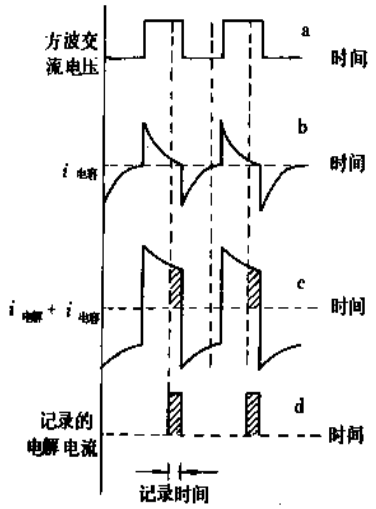


图 5.4　方波极谱法消除电容电流影响的原理

法拉第电流（又称电解电流）i_f 是随时间 t 按 $\frac{1}{\sqrt{t}}$ 衰减的，而充电电流（又称电容电流）i_c 是随时间按指数衰减的：

$$i_c=\frac{E_s}{R}e^{-\frac{t}{RC}} \tag{5.14}$$

式中　E_s——方波电压，V；

C——滴汞电极双电层的电容，F；

R——包括溶液电阻在内的整个电路电阻，Ω；

t——时间，s。

i_c 比 i_f 衰减得快，当 t 比时间常数 RC 大得多时，i_c 已衰减到可以忽略不计的程度，而 i_f 仍保持一定的大小，选择这样的时间测量电流，就可以消除 i_c 对 i_f 的影响。

与交流极谱相似，只有当直流扫描电压位于 $E_{1/2}$ 前后，叠加的方波电压才显示出明显的影响。方波极谱波波形呈峰形，峰电位相应于经典极谱的 $E_{1/2}$，可用于定性；峰电流与浓度成正比，可用于定量。方波极谱具有很高的分辨率，峰电位相差 25mV 的相邻两个极谱波都能分辨开，在前还原物质量比被测物质量大 5×10^4 倍，仍可准确测定微量后还原物质，最低可检测浓度达到 10^{-8}～10^{-9}mol/L。对于不可逆波，如氧波，峰高大为降低，极大地减小了氧波的影响。

为了使 i_c 衰减得快，要求 RC 很小，需在溶液中加入大量支持电解质（1mol/L 以上），因此对试剂纯度要求很高。另一个问题是方波极谱的毛细管噪声电流较大，限制了最低检出限。

5.4.5. 脉冲极谱[5.9]

脉冲极谱是在汞滴生长到一定面积时才在滴汞电极的直流扫描电压上叠加一 10～100mV 的方波脉冲电压，脉冲持续时间较长，为 4～100ms，在每一个汞滴上只记录一次由脉冲电压所引起的法拉第电流 i_f。脉冲极谱中电压与电流的变化如图 5.5 所示。

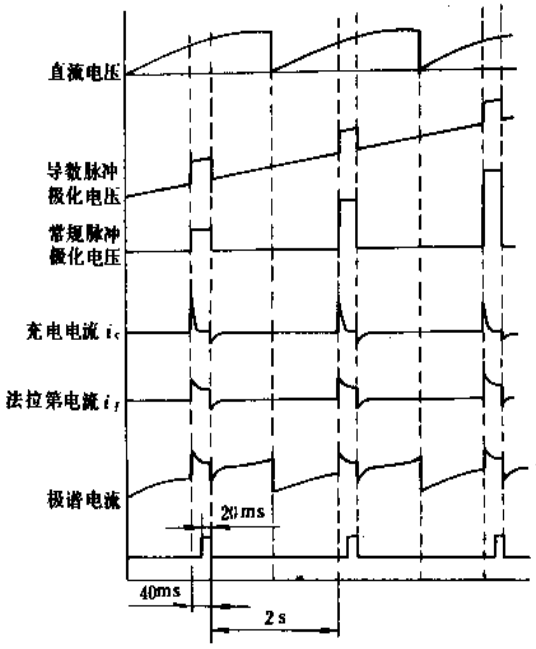


图 5.5　脉冲极谱原理示意图

毛细管噪声电流 i_N 随时间按 $\frac{1}{\sqrt[n]{t}}$ 衰减，式中 $n>\frac{1}{2}$，即 i_N 比 i_f 衰减得快。在脉冲极谱中，脉冲持续时间比方波极谱中脉冲持续时间（2ms）长，可以通过充分衰减 i_c 和 i_N 延迟记录 i_f 来消除它们的影响，然后将 i_f 充分放大，从而得到很高的灵敏度，使最低可检测浓度达到 10^{-8}～10^{-9}mol/L，甚至达到 10^{-11}mol/L。分辨能力可达到 25mV，前还原物质允许量可高达 5×10^4 倍。由于可允许较长的衰减时间，因此支持电解质的浓度可以降低到 0.01～0.1mol/L，相应降低了对试剂纯度的要求。

根据施加脉冲电压的方式不同，脉冲极谱可分为常

规脉冲极谱与微分脉冲极谱，前者加入的脉冲幅度是随时间线性增加的，得到的极谱波与经典极谱波相似；后者是每次加入等幅脉冲，极谱波呈峰形。

5.4.6. 催化波极谱[5,10~5,12]

催化波极谱是基于催化动力波的一种极谱分析方法。催化动力波是电活性物质的电极反应与其反应产物的化学反应平行进行，电极反应消耗的电活性物质，在化学反应中又得到再生，形成一个电极反应－化学反应－电极反应循环体系，从而使电流比电活性物质正常扩散电流大得多。循环体系的反应过程可表示为：

$$A + ne \rightleftharpoons B$$

$$B + O \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A$$

催化动力波包括平行催化波、氢催化波和其它类型的催化波。

(1) 平行催化波　在反应循环体系中，物质A、B不断消耗，又不断再生，浓度保持不变，只起到催化剂的作用，在反应中消耗的只是氧化剂，常用的氧化剂有H_2O_2、$NaClO_3$或$KClO_3$、NH_2OH、$NaNO_2$、V(Ⅳ)等。由于催化反应而增加的电流，称为催化电流。催化电流与物质A浓度成正比。反应速度常数k_1越大，催化电流越大。

(2) 氢催化波　在酸性或缓冲溶液中，某些物质能降低氢在汞上的超电压，使H^+能在比正常氢波较正的电位还原，形成氢催化波。氢催化波按发生机理分为两类：

a. 物质还原为催化活性的原子团，聚集在滴汞电极表面，形成具有催化活性的原子团附聚物，降低氢的超电压。铂族元素的氢催化波就属于这一类，这一类氢催化波的灵敏度不高，选择性不好，实用意义不是很大。

b. 含有可质子化基团并能吸附于电极表面，降低氢超电压，催化H^+放电，同时又从溶液中取回H^+，形成一个氢离子放电的催化循环。这类氢催化波在分析上具有实际意义。该氢催化波产生的过程可表示为：

$$B + DH^+ \xrightarrow{k} BH^+ + D$$

$$BH^+ + e \longrightarrow BH$$

$$2BH \longrightarrow 2B + H_2$$

式中B为质子接受体，如NH_3，H_2O；DH^+为质子给予体，如NH_4^+，H_3O^+。物质B本身不参与电极反应，只是起催化剂的作用。这类氢催化波呈峰形。例如，在氯化铵溶液中加入蛋白质后，在NH_4^+还原波之前出现一个氢催化波，波高与蛋白质的浓度成正比。NH_4^+是质子给予体，蛋白质含有－SH基团，是质子接受体。蛋白质本身并不消耗，只是起催化剂的作用。生物碱、吡啶及其衍生物含有$-NH_2$基团，具有催化活性，也产生氢催化波。

(3) 其它类型的催化波　这类催化波包括自催化波、吸附波等。自催化波，如UO_2^{2+}在滴汞电极上还原为UO_2^+，若溶液酸度合适，UO_2^+产生歧化反应，又生成UO_2^{2+}，其反应过程为：

$$UO_2^{2+} + e \rightleftharpoons UO_2^+$$

$$2UO_2^+ + H^+ \rightleftharpoons UO_2^{2+} + UOOH^+$$

催化极谱法是用普通的极谱仪器利用化学催化反应来提高灵敏度和选择性的一种新极谱技术，最低可检测浓度达到10^{-9}～10^{-11}mol/L。

5.4.7. 逆向溶出伏安法[5,13]

逆向溶出伏安法是将电化学富集与测定方法结合在一起的方法。先将被测物质通过阴极还原或阳极氧化富集到一个固定的电极（悬汞或汞膜电极）上，再逆向扫描溶出，根据溶出时的极化曲线来进行测定。以阴极还原富集阳极氧化溶出的，称为阳极溶出分析法，以阳极氧化富集阴极还原溶出的，称为阴极溶出分析法。

在阳极溶出分析法中，富集是一个控制阴极电位的电解过程。电解预富集可以是化学计量的，也可以是非化学计量的，前者灵敏度高，费时间长，后者灵敏度稍低些，但可节省时间，通常用非化学计量法。溶出时可用各种极谱仪，溶出方法是以一定速度由负电位向正电位扫描电压，得到阳极溶出极化曲线。阳极溶出产生很大的氧化电流，它与被测物质浓度成正比。

在阴极溶出分析法中，常用银和汞电极，在正电位下，电极氧化溶解生成Ag^+、Hg^{2+}，它们与Cl^-、Br^-、I^-等阴离子形成难溶化合物膜，附聚于电极表面。然后将电极电位向负方向扫描，还原重新析出阴离子，得到相应的阴极溶出极化曲线。还原产生的峰电流正比于难溶化合物的沉积量。

逆向溶出伏安法的优点是灵敏度极高，阳极溶出分析法最低可检测浓度可达到10^{-12}mol/L，阴极溶出分析法可达到10^{-8}mol/L。测定的精密度良好，能进行多元素同时测定，且不需要特殊的贵重仪器。

5.5. 计时电位法

计时电位法是在恒电流通过电解池时测量工作电极电位随时间的变化。当在电解池中通过恒电流时，工作电极电位开始变化很快，电极电位很快移到由溶液中最易被还原的物质的氧化型与还原型浓度比所控制的电位，且电极电位随时间的变化变慢。经过电解时间τ_1之后，达到完全浓差极化，电极表面氧化型浓度下降到不足以维持所选定的恒电流。为维持恒电流，电极电位必须移到更负的下一个较易还原物质开始还原的电位，相

应于该还原物质的完全浓差极化，又出现第二个过渡时间 τ_2。如果电解过程继续下去，阴极电位将迅速下降直到 H^+ 开始还原而使该体系再次稳定为止。图 5.6 表示 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的电位-时间曲线。

过渡时间 τ 反映了被测物质达到完全浓差极化所需要的时间，被测物质浓度越大，完全浓差极化所需时间越长，因此，过渡时间是被测物质浓度的函数。

当溶液中存在几种电活性物质时，计时电位曲线顺序出现几个过渡时间，在后一种物质还原时，前一种物质仍继续扩散到电极表面上还原，因此，后一个还原波上各点的电流是各还原反应电流的总和，总电流保持恒定。由此可见，后一种物质电极反应的电流总是小于在不存在前还原物质时它自身单独存在时的还原反应电流。

计时电位法灵敏度不高，只有 10^{-4}mol，过渡时间 τ 也不易精确测量，因此在分析上应用不多，主要用于电极反应机理的研究。近年来，仪器改进为自动计时，检测灵敏度提高了两个数量级。

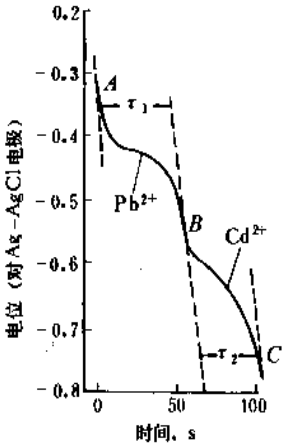


图 5.6　含 1.5×10^{-5}mol/L Pb^{2+} 和 8×10^{-6}mol/L Cd^{2+} 的溶液的电位-时间曲线

5.6.　电流滴定[5.14]

在两电极之间施加恒定电压，借测量通过电解池的电流以确定滴定终点的方法，称为电流滴定法。

(1) 一个指示电极的电流滴定　在滴定中，外加电压选择在反应物或滴定剂或二者的氧化还原电流最大的电位处。对于极谱滴定，选择在极化曲线平台区的电位处，这时扩散电流最大且不随外加电压而改变，只与被测定电活性物质的浓度有关。旋转铂微电极，在恒定转速下可以得到灵敏而重现的最大电流，这是最常用的一种金属电极。典型的电流滴定曲线如图 5.7 所示。两直线延长后的交点即为滴定终点。

(2) 两个指示电极的双电流滴定　凡用两个相同的指示电极的滴定，都称为双电流滴定。滴定时，外加电压一般为几十 mV。滴定曲线的形状有赖于滴定体系的可逆性程度，如图 5.8 所示。

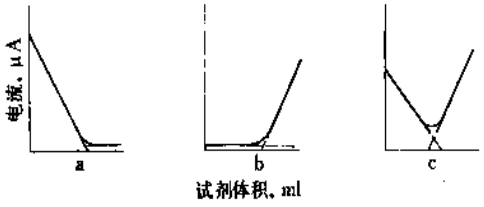


图 5.7　典型的电流滴定曲线

a. 待分析物质被还原，试剂不被还原；

b. 试剂被还原，待分析物质不被还原；

c. 试剂和待分析物质都被还原

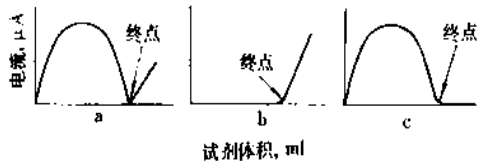


图 5.8　采用双极化电极的氧化还原电流滴定法的终点

a. 两种反应物在电极上都起可逆反应；

b. 只有试剂起可逆反应；

c. 只有被滴定物起可逆反应

电流滴定可用于中和、沉淀、络合以及氧化-还原等各类滴定。灵敏度比电位滴定和电导滴定法高，最低可检测浓度为 10^{-4}mol/L，相对误差一般为±1～2%。即使反应物不产生氧化还原反应，只要滴定剂或反应产物其中之一能在微电极上反应，就可以进行电流滴定，方法简便快速，主要用于水溶液，也可用于水溶液-有机溶剂中或非水溶液中。

5.7.　应　用

伏安法和极谱法有着广泛的应用[5.15～5.17]。王致清等[5.18]采用正交回归设计和导数技术从混合稀土-二甲酚橙极谱体系中同时测定了 La，Ce，Pr，Nd。文献[5.19]利用酶促反应，单扫示波极谱法测定尿素，此法已用于血清中尿素的测定。单扫示波极谱法还用于酒石酸-KI 体系中 Pb^{2+} 的测定、0.003% 掻洛铬紫 RS (Solochrome Violet RS)-0.1mol/L $HClO_4$-0.2mol/L NaAc 体系中 Fe^{3+} 的测定[5.20]、$NaHPO_4$-H_2O_2 体系中痕量 V (Ⅴ) 的测定，最低检测浓度达到 10^{-10}g/ml[5.21,5.22]，也用于咖啡碱、可可碱的测定[5.23]。

交流极谱法已用来测定 Pb^{2+}，Tl^{3+}，Cd^{2+}，In^{3+}，Zn^{2+}[5.24]，Eu，最低检测浓度可达到 2×10^{-6}mol/ml[5.25]。用交流示波极谱法测定头发中的 Cu，Fe，Zn[5.26]，合金中的 Al[5.27]，以及硫酸恢压敏和硫酸舒喘灵药物的测

定[5.28]，均获得了满意的结果。

方波极谱的优点是分辨能力好，前极化电流的影响小，灵敏度高，因此广泛应用于合金、矿物、水样和食物中痕量组分的测定，如测定纯镉中0.0008%的铅，高纯铝中10^{-7}%的镉[5.29]。脉冲极谱法除了具有方波极谱的优点之外，对不可逆反应物质的灵敏度比方波极谱法提高了约100倍，它已成为目前灵敏度最高、应用十分广泛的极谱分析方法。曾用此法测定了氨茶碱药物中的茶碱[5.30]、脱氧核糖核酸中的鸟嘌呤和腺嘌呤，以及检测酶催化过程等[5.31~5.34]。

阳极溶出伏安法是分析痕量组分的有效方法之一，其灵敏度可与无火焰原子吸收法相媲美，特别是与脉冲极谱法结合起来使用，可使测定的最低含量达到ppt级，在超纯材料、半导体的分析和环境监测方面等都有广泛应用。此法用来测定硝酸中的痕量Li和As[5.35]，镓中的Se[5.36]，水中的痕量Pb、Cu[5.37,5.38]，土壤中的Zn、Cd、Pb、Cu、Ni[5.38]，血中的Cu、Pb[5.39,5.40]，酒中的Cu[5.41]、氰化物[5.42]和胱氨酸[5.43]等。

中国在极谱催化波的研究和应用方面取得了很大的成绩，已有四五十种元素、上百种催化体系应用于合金、矿石、材料、医药、环境方面的痕量组分测定[5.15~5.17]。如在六次甲基四胺和硫氰酸铵存在下利用络合吸附波测定Cd，提高灵敏度三四十倍[5.44]，在HCl、HNO_3或H_2SO_4介质中，利用SeO_3^{2-}与氯化四苯胂形成的络合物在−0.58V（对S.C.E.）产生的吸附波测定地球化学水样中的痕量Se，检测下限达到$10^{-4}\mu g/ml$[5.45]。文献[46~50]报道利用催化极谱法测定Mo，U，Pt，Pb和NO_2^-等。

极谱法除用来进行定量分析之外，还是研究络合物[5.51]、反应机理和电化学反应的有效方法。

6. 电重量分析法

电重量分析法(electrogravimetry)是用电还原或电氧化的方法将被测金属或其氧化物沉积在已知重量的电极上，然后再称量电极，由电极增加的重量求出被测金属或其氧化物的含量。电解是在外加电压作用下，与按一定方向和速度发生在电极与溶液相界面的电化学反应相联系的。对于这样一个非平衡电化学体系，反应主要朝着一个方向进行，电极的性质及其附近溶液的组成会发生变化，在一般情况下，电极电位不等于平衡电极电位，其值依赖于电流强度，体系的电压值也不等于可逆电动势，电解池的端电压大于可逆电动势。

6.1. 原　理

6.1.1. 分解电压和超电压

分解电压又称分解电位，是指能使电流连续稳定地通过电解质并使之开始电解时所施加的最低电压，是与特定的电化学反应相联系的。理论分解电压可以根据可逆电极电位直接计算出来，例如在0.5mol/L的硫酸介质中电解0.100mol/L硫酸铜溶液，发生的电极反应是：

阴极　$Cu^{2+}+2e \rightleftharpoons Cu\downarrow$　　$E^0=+0.337V$

阳极　$2H_2O \rightleftharpoons O_2\uparrow+4H^++4e$　　$E^0=+1.229V$

阴极电位　$E_{Cu^{2+}/Cu}=0.337+\frac{0.0591}{2}\lg(0.100)$

$=0.307V$

阳极电位　$E_{O_2/H_2O}=1.229+\frac{0.0591}{4}\lg\frac{[O_2][H^+]^4}{[H_2O]^2}$

式中$[O_2]$可按大气中的氧分压计算，约为0.21atm(21278.25Pa)，水浓度为常数，则$E_{O_2/H_2O}=1.22V$。因此，铜-氧原电池电位为$E=E_{Cu^{2+}/Cu}-E_{O_2/H_2O}=0.337-1.22=-0.88V$。由于$\Delta G=-nFE$，$\Delta G$为正，反应不能自发地进行，必须由外电路输入电能，以克服反电动势。要使电解进行，至少要施加外电压+0.88V。所以理论分解电压应为：

$$E_{分}=E_{阳}-E_{阴} \qquad (6.1)$$

但是，只外加理论分解电压并不能使电解持续稳定地进行。因为分解电压是就整个电解池而言的，除包括理论分解电压之外，还包括因极化而产生的超电压（以η表示）、电解回路的iR降与液体接界电位E_j。因此，电解时外加电压应为：

$$E_{外}=(E_{阳}+\eta_{阳})-(E_{阴}+\eta_{阴})+iR+E_j \qquad (6.2)$$

由此可见，实测分解电压大于理论分解电压。电解Cu(Ⅱ)溶液时的电流-电压曲线如图6.1所示。实际工作中常用析出电位，而不用分解电压。阴极析出电位是指使金属离子能在阴极不断电解而析出金属沉积物所需的最小阴极电位，可用参比电极来测量。

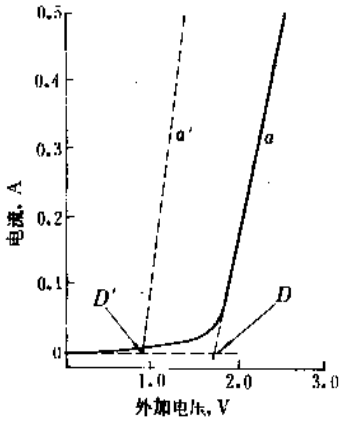


图6.1　电解Cu(Ⅱ)溶液时的电流-电压曲线

a'—理论计算曲线；D'—理论分解电压；

a—实测曲线；D—实测分解电压

在电解过程中，电流通过电解池，使电极电位偏离其平衡电位，称极化。实际电极电位和平衡电极电位之间的差值称为超电压，也称过电压。由于超电压，电解时阴极的实际电位总要比金属可逆电极电位更负一些，而阳极的实际电位总要比相应电极的可逆电极电位更正一些。超电压是由于极化产生的。而超电压的大小可用来量度极化的程度。

电化学反应是发生在电极与电解质溶液界面间的氧化还原反应，平衡电位取决于电极表面的电活性物质的浓度，随着电解的进行，使其浓度迅速降低，如果浓度降低而得不到及时补充，就形成“浓差”，随着电流密度增大，浓差极化越严重。为了使电活性物质的补充速度跟上电化学反应，就得提高施加于电解池的电压，对阴极电位将表现为更负的电位值，对阳极将表现为更正的电位值。很明显，通过使用大面积的电极，减小电流密度，减少机械搅拌，提高溶液温度，可以加速电活性物质的补充速度，大大减小由于浓差极化而产生的超电压。

引起超电压的第二个原因是电化学极化。电极上析出氧气和氢气的电化学反应，需要一定的活化能，从而引起超电压，此种超电压称为活化超电压。在某些电极过程中，电极表面形成一层氧化物或其它物质的薄膜，在电流通过时引起电阻，从而产生超电压。影响超电压的因素很多，电极材料、电流密度、溶液温度等均影响超电压。析出物为气体时超电压一般较大，析出物为金属时超电压较小。络合作用对超电压的影响，取决于电极与络合物之间的电子交换速度是大于或小于电极与水合离子之间的电子交换速度，可以表现为正的影响，也可以表现为负的影响，如水合镍离子在汞表面上的超电压约为 0.6V，而镍与硫氰酸根或吡啶的络合物的超电压则很小。

6.1.2. 法拉第定律

电流通过电化学体系或电解池引起电化学反应，反应物质的量与通过电解池的电量成正比。在各种不同的电解质溶液中，当通过的电量相同时，电极上发生电化学反应物质的量与各该物质的化学当量成正比，此称为法拉第定律。法拉第定律是电解分析的基础，其关系式可表示为：

$$\frac{Q}{F}=\frac{nW}{M} \tag{6.3}$$

式中　Q——电量，C；

F——法拉第常数，96485.309；

n——参与电极反应的电子数；

W——在电极上析出物质的重量，g；

M——参与电极反应物质的分子量或原子量。

若选用法拉第为电量单位，则当通过 1 法拉第电量（$Q=1F$）时，由式（6.3）可见，在电极上析出 1 克当量的任何物质。而通过单位电量所产生的电化学反应物质的量，则称为电化当量。

6.2. 分析方法

6.2.1. 恒电流电重量法

恒电流电重量法是使电解电流在整个电解期间保持恒定，随着电解过程的持续进行，电活性物质传输到电极表面的速率，将跟不上为保持通过电解池的电流恒定所要求的速度，因此，对于一个电还原过程来说，需在电解过程中不断地将施加给电解池的电位改变为更负的数值，以使电解电流保持恒定。当阴极电位负移到第二个电活性物质的分解电位时，第二个电活性物质也开始在电极上析出，如果两个电活性物质的还原电位相差不大，则造成相互干扰。如果溶液保持酸性，继续电解将使氢在阴极上析出，阴极电位则相对地稳定在氢的析出电位上。由于恒电流电解对阴极电位不加控制，这种方法只能使还原电位在氢以下的金属与在氢以上的金属分离，适用于溶液中只有一种较氢易还原的金属离子的测定。

6.2.2. 恒电位电重量法

恒电位电重量法又称控制外加电压法，是在电解过程中控制外加电压值较小，使阴极电位负移到其它干扰离子和氢析出电位之前，而阴极的电极反应达到完全。由于外加电压恒定在较小的电压上，开始时电流较小，故方法选择性较恒电流电解法要好，但电解时间长。恒电流和恒电压电重量法现都已很少应用。

6.2.3. 控制电极电位电重量法

控制电极电位电重量法是在电解过程中将阴极电位控制在一预定数值，使电极反应只限于在此电位下的一种离子还原。阴极电位通过恒电位计自动控制，阴极电位相对于参比电极进行测量。阴极电位值的选择，是根据金属离子的电解电流-阴极电位曲线进行。根据能斯脱方程，金属离子浓度降低 10 倍，其可逆还原电位负移 $\frac{0.0591}{n}$V，如果以金属离子浓度降低到原来的 10^{-6}倍作为电解完全的标准，在理论上讲，只要两种一价离子、二价离子、三价离子的标准电位分别相差 0.354、0.177、0.118V 以上，就可以进行定量分离，而不会相互干扰。控制阴极电位电重量法的优点是选择性高，电解时间短。控制阴极电位电重量法比恒电流或恒电压电重量法应用广泛。

同理，也可以控制阳极电位来进行电重量分析。

控制电极电位电重量法是直接分析含有金属元素的溶液的有效手段，它可以定量分离与测定标准电极电位值只差十分之几 V 的各种元素。在有机合成方面，可以通过控制电极电位电解获得所需要的化合物，这种制备

方法的优点是没有副反应[6.1]。

6.2.4. 内电解法

内电解法是不外加电压，将原电池两极接通，选择合适的阳极，通过金属置换反应使被测金属离子在阴极上定量析出。根据金属离子-金属对的标准电位来选择阳极，作为阳极的金属比被测金属更易被氧化，且阴极淀积电位与阳极溶解电位之差足够大，就可以实现定量淀积，阴极电位是通过阳极来控制的，所以内电解法实质上也是一种控制电位电重量分析法。

内电解法的优点是具有良好的选择性，如要从还原锌中除去痕量杂质银、铜、铅和镉，以铜作阳极，可以除去银，以铅作阳极，可以除去银和铜，而使用镉作阳极，可以除去银、铜、铅，当用锌作阳极时，则可将银、铜、铅和镉都除去。由于内电解法不外加电压，靠原电池的电动势推动反应进行，而原电池的电动势很小，一般小于1V，因此，电池的内阻决定了金属的淀积速度。为了减小内阻，缩短淀积时间，阳极溶液中必须含高浓度电解质，加大电极面积，充分搅拌溶液。内电解法只适用于少量物质的分离与测定。

6.2.5. 汞阴极电解分离法

汞阴极电解分离法是用汞池或汞齐化铂作阴极、以铂作阳极的电解分离方法。汞阴极电解法的特点是：

(1) 许多金属易和汞形成汞齐，使金属的析出电位正移，易于分离。

(2) 氢在汞上的超电压很大，约0.8V，从而使一些在酸性介质中用其它阴极不能电解分离的金属如铁、镍、锌等，也能在氢析出之前在汞阴极上析出，扩大了电解分离的应用范围。

(3) 由于汞比重大，易挥发，有毒，不利于干燥和称重，一般不直接用汞阴极电解法来测定任何淀积金属，只用作分离手段。因此，可用较大电解电流快速电解，除去析出电位比氢为正的全部金属离子。

汞阴极电解法可用于提纯试剂，分离杂质，除去基体组分，有选择地分离不同组分等。许多金属离子都可在汞阴极上定量析出，通常用0.1～0.5mol/L H_2SO_4 或 $HClO_4$ 作电解液，而不用 HNO_3 和HCl，因为 NO_3^- 还原降低了电流效率，Cl^- 对阳极有腐蚀作用。常用的电流密度是0.1～0.2A/cm²。使用较大面积的汞阴极，冷却除去电解液电阻产生的热量，搅拌溶液，可以加速电解分离速度。

6.2.6. 电谱法

电谱法是通过电解将试样表面微量金属阳极氧化溶解为金属离子，直接渗入浸有中性电解液（硝酸钠或氯化钠）或酸性电解液的载体上，用特效试剂检出，呈现色谱予以检出。实验装置如图6.2所示。

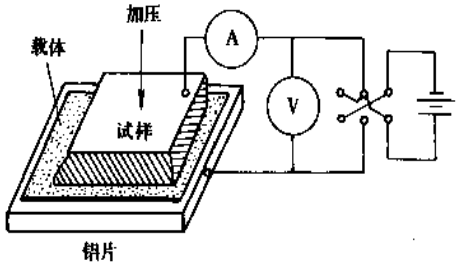


图6.2 电谱法装置

试样作阳极，用铝片、不锈钢或石墨片作阴极，载体用滤纸或玻璃棉，加压下夹在试样和铝片之间。用于电池作电源，通过电流时间和电流大小可由法拉第电解定律算出：

$$it=\frac{96485.309AdN}{W} \tag{6.4}$$

式中 i——电流，A；

t——通过电流时间，s；

A——试样面积，cm²；

W——被测元素的原子量；

N——被测元素的克当量。

d——检测时所需物质的最小重量，g/cm²。

一般来说，若反应局限在1cm² 面积范围内，对大多数金属，50μg足以能检出。为此，在电流15mA时通电时间10s就够了。

电谱法能准确显示出试样的表面物理和化学特征，是鉴别物质的有用方法，在实验条件一致时，也可用来进行半定量和定量分析。方法简便，快速，取样量少，不破坏试样，但只适用于导电物质。可用来检查金属镀层的裂纹，鉴别合金，检验合金中金属组分分布情况，检测生物组织中以离子状态存在的组分及位置等。

6.3. 应 用

电重量分析法虽然作为一种定量分析方法，但现在已很少应用，将电解作为一个分离手段应用也不多，以致在综述评论中，也不将其列为专题来评述[6.2,6.3]，但本法在某些方面仍有其应用。

在铜基材料分析中，用电解法分离铜基体，也可用此法从其它试样溶液中分离富集铜。当两种金属的还原电位相差不大分离有困难时，可采用电位缓冲或加入络合剂的方法来提高分离效果，用电解分离结合原子吸收法可测定氧化铜光谱标准中的铅、镍、锌和铁[6.4]，硝酸钡中的铜和镍[6.5]。对铜的精密测定，当前仍大多采用电解分离、富集的方法[6.6]。在阳极溶出法中，铅和锡在酸性介质中的阳极溶出峰相互重叠，李顺玉等[6.7]采用流通电解池预电解和介质交换方法，获得了分辨很好的铅锡

差示脉冲阳极溶出峰。

控制电极电解法已用来分离高纯锌中的银[6.8]、测定溶液中的氯[6.9]。内电解法因受电池电动势的限制，不适用于大量金属的测定，可用于金属和合金中少量杂质的测定[6.10]。马光正等[6.11]用钨丝电解分离进样法石墨炉原子吸收测定铊，大大降低了氯化物基体的干扰。

7. 库仑分析法

库仑分析法（coulometry）是通过测量在电解过程中电化学反应所消耗的电量来进行测定的一种方法。1917年，G. G. Grower 用铜丝作阳极，测量铜丝上镀层溶出所消耗的电量来测定铜丝上锡镀层的厚度。1938年，L. Szebelledy 和 Z. Somogyi 发表了一系列库仑分析的论文，奠定了恒电流库仑滴定法的基础。1942年，A. Hickling 提出了控制电位库仑分析方法。

库仑分析法是在电解分析的基础上发展起来的。通过被测物质在控制电位下直接在电极上的氧化还原反应来进行的，称为初级库仑分析。若利用某种辅助物质在恒电流下在电极上发生电化学反应产生一种中间体，后者再与被测物质进行化学反应来进行测定的，称为次级库仑分析。经典的库仑分析法分为两类，一类是控制电位库仑分析法；另一类是恒电流库仑滴定法。库仑分析法的优点是准确、灵敏、选择性好，简便快速，易于实现自动化，已成为一种重要的电化学分析方法。

7.1. 原　理

库仑分析是建立在法拉第（Faraday）定律基础上的，法拉第定律可表示为：

$$W=\frac{QM}{nF}=\frac{i\,tM}{nF} \tag{7.1}$$

在控制电流库仑分析中，电流 i 是常数，库仑分析选用的电极反应具有100%的电流效率，根据电解时间 t，可以知道电极反应所消耗的电量 Q，从而可以确定被测物质的量。

在控制电位库仑分析中，电流随电解时间的延长而衰减，电极反应所消耗的总电量 Q 为：

$$Q=\int_0^{\infty} i\mathrm{d}t \tag{7.2}$$

而在任一电解时间 t 的电流，则与电极反应的速度，即单位时间电极反应的摩尔数 $\mathrm{d}M/\mathrm{d}t$ 成正比：

$$i_t=-nF\left(\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}\right) \tag{7.3}$$

电解开始后，电极表面反应物质的浓度 C_0 很快降至接近零，此时电极反应速度受反应物质由溶液向电极表面扩散所控制：

$$-\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}=DA\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}=DA\frac{C-C_0}{\delta}\simeq DA\frac{C}{\delta} \tag{7.4}$$

式中 D——扩散系数；$\mathrm{cm^2/s}$；

A——电极的面积，$\mathrm{cm^2}$；

$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}$——电极表面附近的浓度梯度；

C——溶液本体中被测物质的浓度，$\mathrm{mol/cm^3}$；

C_0——电极表面被测物质的浓度，$\mathrm{mol/cm^3}$；

δ——扩散层厚度，cm。

将式（7.4）代入（7.3），得到：

$$i_t=nFDA\frac{C}{\delta} \tag{7.5}$$

因为 $C=\frac{M}{V}$，V 为溶液的体积，代入式（7.4）后积分，得到：

$$C=C_0e^{-\frac{DA}{\delta V}t}=C_010^{-kt} \tag{7.6}$$

式中 $k=0.43\frac{DA}{\delta V}$。将式（7.4）代入（7.5），得到电解电流随电解时间 t 的关系式：

$$i_t=i_010^{-kt} \tag{7.7}$$

电解过程中消耗的电量：

$$Q=\int_0^t i_010^{-kt}\mathrm{d}t$$

$$=\frac{i_0}{2.303k}(1-10^{-kt}) \tag{7.8}$$

随 t 增加，10^{-kt} 值减小，当 $kt>3$ 时，10^{-kt} 相对于1来说，可以忽略不计，这时有：

$$Q=\frac{i_0}{2.303k} \tag{7.9}$$

已知 i_0 和 k，就可以求出电量 Q，从而可以确定被测物质的量。i_0 和 k 值可根据式（7.7）用作图法求得，即用 $\lg i_t$ 对 t 作图，得到一直线，斜率为 $-k$，$t=0$ 时的截距为 $\lg i_0$。

由上述公式可以看到，k 值越大，所需电解时间越短，而增大电极面积，加快搅拌速度，提高溶液温度，都可使 k 值增大。k 值与反应物质的浓度无关，因此，电解所需时间也与反应物质的浓度无关。因为 k 和 i_0 值可由作图法求得，虽然要求电极反应的电流效率100%，反应定量进行，但不必等电解终了即可求得电极反应所消耗的电量 Q，进而求得被测物质的量。

7.2. 分析方法[7.1]

7.2.1. 控制电位库仑分析法

控制电位库仑分析法类似于控制电位电重量分析法，区别只在于控制电位库仑分析法测量的是电量，而

不是电淀积物的重量。控制电位库仑分析法是根据各被测离子的电化学特性准确地控制电极电位来进行测定的，因此具有良好的选择性。

(1) 控制电位的选择 选择和确定控制电位最可靠的方法是测定特定电极反应的电流-电极电位曲线，根据电流-电极电位曲线确定特定电极反应的分解电压，从而最恰当地选择控制电位。图7.1示出了镉和锌在铂电极上沉积的电流-电极电位曲线。由图 7.1可见，镉和锌的电流-电极电位曲线都有一个电流迅速上升部分和一个电流平台。前者指示出相应电极反应的分解电压；后者指示出相应电活性物质的极限电流，表明输送到电极表面的电活性物质全部都在电极上进行了电化学反应。如果将电极电位控制在两个电活性物质的分解电压之间，则电极上只有被测定的电活性物质反应，使电流效率达到100%。当电解溶液中有共存电活性物质时，若被测物质与共存物质的分解电压相差不足够大时，则测定将受到干扰。要使共存物质不干扰测定，被测物质与共存物质二者的标准电位，根据能斯脱方程计算，对参与电极反应的电子数 $n=1$ 的两种物质，至少应相差0.35V，对 $n=2$ 的两种物质，至少应相差0.177V。

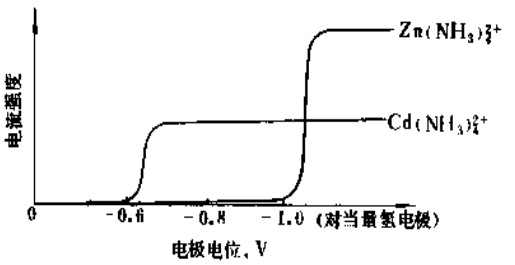


图 7.1 镉和锌在铂电极上沉积的电流-电极电位曲线

值得注意的是，一种金属单独存在时的电沉积电位与其和其它金属共电沉积时的电位是不同的，最常见的例子是金属汞齐。由于汞齐中金属的活度比固态金属的活度小，还原所需的自由能减小，表现为金属的反电动势降低，电沉积合金所需要的电位要比各金属单独电沉积时的电位小。

(2) 测量电量 在控制电位库仑分析中，除了要采取措施抑制副反应、降低背景电流、保证电流效率100%之外，精确测量电量是个重要因素。因为控制电位库仑分析是一种“绝对”分析方法，分析结果是根据所测量的电量直接计算出来的。因此，电量测量的准确度直接影响到分析结果的准确度。

控制电位库仑分析的实验装置是由电源、电解池、恒电位计与库仑计四部分组成。电解池有三个电极：工作电极，对电极和参比电极。工作电极的电位由恒电位计控制，电解电流用库仑计进行测量。

库仑计有化学库仑计、电动机械库仑计和电子库仑计[7.2~7.3]。化学库仑计本身就是一个电解池，是最简单、最准确的一种库仑计，与试样测定池串联使用。化学库仑计依工作方式又可分为重量库仑计、体积库仑计、滴定库仑计、库仑式库仑计等。重量库仑计是基于其阴极上沉积金属的重量来计算通过电解池的电量，如银库仑计。体积库仑计是基于测量电解过程中库仑计析出的气体体积来计算电量，如氢-氧库仑计，在标准状况下，每库仑电量析出0.1739ml 氢-氧混合气体。滴定库仑计如碘库仑计，基于用标准硫代硫酸钠滴定在电解过程中库仑计阳极氧化 I^- 生成的 I_2 来计算电量。库仑式库仑计是先将被测金属如铜在库仑计中电解，使之沉积于阴极上，然后将两电极反向，在恒电流下进行阳极溶出，当沉积的金属铜全部溶出，电位出现明显的突跃，根据电流强度和阳极溶出时间可以计算出电量。

电动机械库仑计又称电机电流积分器，是在一个直流低惯性积分马达上并联一个标准电阻，电解电流流经标准电阻产生电压降，马达转速与电压降成线性函数，根据马达转数可以得到电流和时间的积分，求出电量。

电子库仑计又称电子电流积分仪，是让电解电流通过一个标准的固定电阻，产生电压降，电压-频率转换器将电压转换为频率，电压降随时间而变化，频率亦随时间而变化，频率与电压降和电解电流成正比，因而频率脉冲计数的总数与电解消耗的总电量成正比。根据脉冲计数，可以对随时间而变化的电压（亦即电流）进行积分，求出电解消耗的总电量。

7.2.2. 恒电流库仑滴定法

恒电流库仑滴定法是用恒电流电解，在溶液中产生滴定剂（称为电生滴定剂），滴定被测物质进行定量分析的方法。因为电生滴定剂的量与电解所消耗的电量成正比，因此这种方法也可以说是以电子为滴定剂的一种容量分析方法。

恒电流库仑滴定法的优点是灵敏度高，准确度高，测定的量比经典容量法低1～2个数量级，但可以达到与经典容量法同样的准确度。特别重要的是不需要标准基准物质和配制标准溶液，可以作为标定的基准分析方法。对一些易挥发和不稳定的物质，如卤素、Cu(Ⅰ)、Ti(Ⅲ)等，也可以作为电生滴定剂，从而扩大了容量分析的范围。这种方法易于实现自动化。

(1) 电解时恒电流的选择 进行库仑滴定时，应根据被测物质的极限电流来选择电解时的恒电流。因为恒电流库仑滴定时要求电生滴定剂的电流效率达到100%（不是滴定效率100%），电生滴定剂的电流效率取决于被测物质不经过电生滴定剂而直接在电极上发生反应的数量，而后者又取决于被测物质的极限电流与所用恒电流

的相对大小。

因为被测物质的极限电流直接与其浓度成正比，若被测物质可在电极上直接反应，则在库仑滴定开始时极限电流最大，最后在等当点降为零。假设所用恒电流为20mA，最初极限电流为10mA，则有50%的电流是由被测物质在电极上直接反应产生的。当库仑滴定完成90%，被测物质的极限电流只有1mA，这时只1/20的电流是被测物质直接在电极上还原产生的。因此，在整个库仑滴定过程中，直接在电极上反应的被测物质是25%，经过电生滴定剂完成反应的是75%，这时尽管滴定效率是100%，而电生滴定剂的电流效率却并不是100%。如果所用恒电流比电生滴定剂的极限电流还大，则一部分电流将来源于其它反应，使滴定效率小于100%，产生正的滴定误差。因此，要使电生滴定剂的电流效率达到100%，其最大允许电流是相当于电生滴定剂的极限电流。

电生滴定剂的电流效率与滴定效率可分别进行测定。测定电流效率的方法，是先用恒电流电解，产生一定量（例如相当于滴定被测物质所需要量的95%）滴定剂，加入已知量被测物质，然后继续电解，产生滴定剂，直到滴定终点到达为止。将二次电解的总时间与根据所加入物质的量按法拉第定律计算的理论时间进行比较，即可计算出电流效率。这种测定电流效率的方法简便、快速，是目前普遍应用的方法之一。测定滴定效率的方法，是在含有电生滴定剂的溶液中事先加入已知量的标准物质，然后用恒电流电解产生的滴定剂进行直接滴定，根据理论上所需要的时间与实际滴定所消耗的时间可以确定滴定效率。

(2) 恒电流库仑滴定剂　与容量分析法不同，恒电流库仑滴定是以恒电流电解产生某些中间物质（电生滴定剂）作为库仑滴定剂进行的。目前恒电流库仑滴定剂已达60多种。

库仑滴定剂可以用金属或金属汞齐电解产生出来，如Ag(Ⅰ)可用金属银电极为阳极电解产生，Pb(Ⅱ)用金属汞齐电极产生。库仑滴定剂也可用某些相应化合物的膜电极来产生，如用$Ag_2Cr_2O_4$电极电解产生CrO_4^{2-}，AgI电极产生I^-，Ag_2S电极产生S^{2-}，AgSCN电极产生SCN^-，$Ag_3[Fe(CN)_6]$电极产生$[Fe(CN)_6]^{3-}$，AgRSH电极产生SH^-等。很多库仑滴定剂不适合在水溶液中电解产生，而适合在非水介质中电解产生。如在二甲基甲酰胺介质中电解产生Ti(Ⅲ)、Cr(Ⅱ)，在乙醇和水混合介质中电解产生I^-。在非水介质中电解产生有机基团，对测定有机化合物有特殊意义，如在二甲基甲酰胺中电解产生联苯基阴离子以测定蒽、硝基苯、硝基甲烷等。有些库仑滴定剂也可以在熔融盐介质中产生，如在熔融硫氰酸盐中，在铂电极上电解还原产生硫离子以测定熔盐中的重金属等。

库仑滴定剂可以分为酸碱库仑滴定剂、沉淀库仑滴定剂、络合库仑滴定剂、氧化库仑滴定剂、还原库仑滴定剂等。酸碱库仑滴定剂是利用水在发生电极上电解氧化生成氢离子或电解还原生成氢氧根离子作为滴定碱和酸的滴定剂。沉淀库仑滴定剂可用金属电极通过阳极氧化溶出，阴离子可利用镀在金属电极上的该离子的难溶化合物通过阴极溶出产生。沉淀库仑滴定剂有Ag(Ⅰ)，Hg(Ⅰ)，Hg(Ⅱ)，Cu(Ⅱ)，Br^-，I^-，$[Fe(CN)_6]^{4-}$，$[Fe(CN)_6]^{3-}$等。络合库仑滴定剂是利用电解络合物产生络合剂以滴定金属离子，如用电生EDTA络合滴定Cd、Ca、Mn、Zn、Co、Ni、Cu、Pb，用电生巯基醋酸络合滴定Cu、Au、Hg，用电生CN^-络合滴定Ag、Ni和Au(Ⅲ)。也可用电生金属离子滴定络合剂，如用电生Hg(Ⅱ)滴定氰化物、硫脲，用电生Cu(Ⅱ)测定S^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、$Sc(NH_2)_2$，用电生La^{3+}滴定F^-、$C_2O_4^{2-}$等。氧化库仑滴定剂、电生氧化剂的电位越高，电流效率越低。弱氧化剂如$[Fe(CN_6)]^{3-}$、I_2、Fe^{3+}，电生时的电流效率很容易达到100%；中等强度的氧化剂如BrO_3^-、Br_2、V(Ⅴ)，电生时的电流效率容易或较容易达到100%；而强氧化剂如Cr(Ⅵ)、Cl_2、Ce(Ⅳ)、Mn(Ⅲ)、Co(Ⅲ)、Ag(Ⅱ)、$S_2O_8^{2-}$等，电生时的电流效率不易达到100%。电生还原剂应用不如电生氧化剂普遍，应用较广的电生还原剂有Fe(Ⅱ)，Ti(Ⅲ)，Sn(Ⅱ)和Cu(Ⅰ)。其它电生还原剂还有Mo(Ⅴ)，V(Ⅳ)，V(Ⅲ)，U(Ⅴ)，U(Ⅳ)，Cr(Ⅱ)，W(Ⅴ)等。

(3) 恒电流库仑滴定法　经典的恒电流库仑滴定法，由于电解电流是恒定的，它本身不能指示滴定终点，需借助其它方法指示终点，从原则上讲，普通容量分析中指示终点的方法，如指示剂法、电位法、电流法、电导法及光度法等均可用于库仑滴定。

A. 内部电生试剂库仑滴定法　此法是将库仑滴定装置的电解系统与终点指示系统置于同一个电解池中。随着库仑滴定进行，被测离子还原态浓度下降，氧化态浓度增大，阳极电位逐渐升高，当达到水的分解电压时，则发生析出氧的反应，使滴定无法继续进行。若电解液中除含有支持电解质之外，还含有足够量的发生电解质，这时使阳极电位未达到水的分解电压之前，发生电解质就开始在阳极上氧化，产生电生滴定剂，后者又立即氧化被测离子的还原态，直到滴定终点到达。因此，发生电解质的存在，其作用是产生电生滴定剂、稳定发生电极的电位、保证滴定过程持续进行，以及使滴定可在高电流密度下进行。

B. 外部电生试剂库仑滴定法　当分析溶液中某些组分会与发生电解质同时在电极上反应，或者发生电解质在发生电极上产生电生滴定剂的反应与随后的滴定反应不能在同一介质中进行时，这时必须将发生电生滴定剂的系统与滴定系统分开，让发生电生滴定剂在发生池进行，产生的电生滴定剂再由外部发生池流入滴定池进行滴定。

C. 双中间体库仑滴定法 这种方法是先电解产生一种电生滴定剂，其量是过量，然后在同一电极上电解产生另一个电生滴定剂，对过量的前一个电生滴定剂进行反滴定。例如在 $CuSO_4$、HCl、KBr 混合溶液中，先以发生电极为阳极，电解产生过量的 Br_2 与苯胺作用，再以发生电极为阴极，电解产生 Cu(Ⅰ)，反滴定过量的 Br_2。

7.2.3. 微库仑法和其它库仑分析新技术

微库仑法是1960年由 D. M. Coulson 和 L. A. Gavanagh 提出的[7.4]。微库仑法中发生电流是根据被测物质的含量，由指示系统电信号变化自动调节的，在电解过程中，电位和电流始终是变化的，所以它是一种动态库仑分析技术。这种方法灵敏、快速，选择性较好，能自动指示终点，常用于微量物质的测定，所以习惯称之为微库仑法。微库仑仪的工作原理如图7.2所示。

微库仑滴定池是经特殊设计的，池中有两对电极，一对是指示电极-参比电极，另一对是发生电极-辅助电极，中心池内可盛放10～20ml 电解质溶液，液体试样可直接加入，气体试样由池底通入，被电解质溶液吸收。目前常用的滴定池有银滴定池、碘滴定池和酸滴定池。三种滴定池的结构基本相同，只是电极种类、电解液组成和电极反应不同。

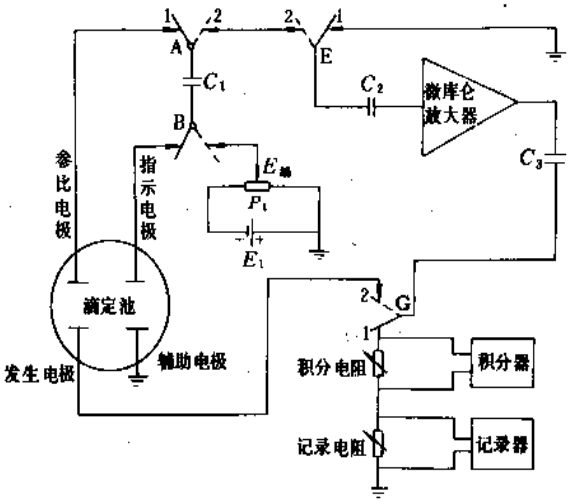


图 7.2 微库仑仪的工作原理

A、B、E、G 是四个同步切换的振动子

当电解质溶液中没有进入被测物质时，含有一定浓度的库仑滴定剂，指示电极对滴定剂响应并建立一定的电极电势。振动子接通1端，C_1 充电到原电池的电压，$E_偏$ 是偏置电压，与 C_1 电压大小相等且方向相反，故当接通2端时，C_1 与 $E_偏$ 串联，总电压为零，C_2 的电压亦为零。当有被测物质进入滴定池消耗了滴定剂，指示电极电位发生变化，C_1 的充电电压不等于 $E_偏$，C_2 充电到一个差值电压，经放大后加到发生电极对上，使之有电流通过，于是便电生一定量的滴定剂以补偿所消耗的部分。当滴定池中滴定剂浓度恢复到原来的浓度，差值电压又为零，放大器无输出，发生电流终止，滴定到达终点。通过发生电极的电量贮存于 C_3，经积分器输出，由此显示出滴定过程中消耗的电量。微库仑法可测定 10^{-7}～10^{-11}mol/L 的电解物质，在有机元素分析、石油化工、环境监测等方面都广泛用来测定碳、氢、氧、硫、磷、氮、硒、氯、溴、碘、氨、氰、二氧化硫、砷等[7.5]。

60年代还发展了一些库仑分析新技术。电压扫描库仑法是1961年 F. A. Scott 等提出的，方法是从接近于溶液的氧化还原电位处开始以控制电位扫描，扫描速率的选择应尽可能保持溶液的电化学平衡，得到电量 Q 对扫描电压 E 的函数关系图。电压扫描库仑法是一种高灵敏的微量分析技术，主要用于测定 10^{-5}～10^{-7}mol/L 浓度范围内的物质。

电色谱法是将控制电位库仑分析用于流动体系测定的一种方法[7.6]。该法是在色谱柱填充导电物质作电极，在柱两端加上一个适当电压，柱进口电压为正，出口电压为负，在柱中由于 iR 降产生一均匀的电位梯度。当含有电还原性物质的载液流过柱子时，各物质则依其电动势顺序定域沉积在电极上，贵金属首先沉积在柱前面区域，其它金属依次沉积在柱后面区域。然后在载液流动的情况下改变电极电位，依次溶出各金属，用流动库仑法检测，以电流-时间或库仑-时间曲线记录下来。

其它的库仑分析新技术，还有库仑电位谱法、次级控制电位库仑法、示差库仑法、薄层溶液库仑法等。

7.3. 应 用

库仑分析法有着广泛的应用。控制电位库仑分析法可用于50多种元素及其化合物的测定，碱金属和碱土金属[7.7,7.8]、黑色和有色金属[7.9,7.10]、贵金属[7.11,7.12]、稀土金属和锕系元素[7.13～7.15]、非金属[7.16～7.18]等均可用该法进行测定。库仑滴定法可用来测定钢铁中的非金属元素碳[7.19]、硫[7.20]、磷[7.21]等。

库仑分析法在有机化合物的分析方面也有很多应用，如测定有机化合物中的硫[7.22,7.23]、卤素[7.24,7.25]，水果、蔬菜和药物中的抗坏血酸[7.26]。

在环境监测方面，库仑分析法已用来测定硫化合物[7.27～7.29]、臭氧[7.30]、一氧化碳[7.31]、氰化物[7.32]、化学耗氧量 (COD)[7.33]等，并已有各种基于库仑分析法原理的环境监测仪器问世。

库仑分析技术除了在分析上的应用之外，在化学反应动力学和反应机理研究方面也有很多应用。J. E. Dubois 等研究了芳香胺的单溴化作用，得到速率常数为 10^8～10^9mol^{-1}·s^{-1}数量级[7.34]，D. W. Einsel 等用库仑恒 pH 计通过观察从 pH7.3的乙酰胆碱基质中乙酸产生的

速率，可以测定胆碱酯在组织和血样中的活性[7-35]。E. Solon 等研究了二苯基苦基肼的电化学反应机理，发现在乙腈、二甲亚砜和乙醇溶液中都是以单电子步骤还原或氧化为相应的阴离子或阳离子[7-36]。

8. 电导分析法

电导分析（conductometric analysis）是基于测量溶液电导的一种电化学分析方法。此法的优点是灵敏度高，通过简单地测量溶液电导就可以测定溶液中个别组分的含量，被分析溶液在测量电导的过程中不发生变化，可以重复使用。电导滴定不需要使用指示剂，可在有色的和极稀的溶液中进行，且在滴定过程中可以追踪反应的进程。缺点是选择性较差。

电导分析是测定难溶物质溶解度最为精确的方法之一。电导分析也用来测定溶液中化学反应的平衡常数，检测去离子水、蒸馏水、锅炉水的纯度，在离子交换过程中检测溶液中的总含盐量。近年来，应用电导池作离子色谱检测器。但总的说来，电导分析法的应用并不广泛。

8.1. 原　理

8.1.1. 电解质溶液的电导

电解质溶液是离子导体，在电场的影响下通过离子迁移来传导电流，因此，电导的大小可以作为该溶液传导电流能力的一个量度。离子电导用电导率 κ 来表征，电导率又称比电导和电导系数，它是指边长为1cm 的立方体两相对面间电解质液层的电导，其值是电阻率 ρ（或比电阻）的倒数：

$$\kappa=\frac{1}{\rho} \tag{8.1}$$

单位为 S/cm。电解质溶液的电导率只与物质的性能有关，但其电导取决于溶液单位体积中的离子数目、离子所带电荷及离子的迁移速度。为了表示电解质溶液电导与溶液浓度的关系，引入摩尔电导率。摩尔电导率是指两个面积相等、相距1cm 的平行电极间含有1mol 溶质的电解质液层的电导。设 C 为1000ml 溶液中溶质的摩尔数，则含有1mol 溶质的溶液体积为：

$$V=\frac{1000}{C} \tag{8.2}$$

故摩尔电导率为：

$$\lambda=\kappa V=\frac{1000\kappa}{C} \tag{8.3}$$

单位为 $S\cdot cm^2/mol$。

一个电解质溶液的电导是存在于该溶液中所有电解质离子电导的总和：

$$G=\frac{1}{1000}\ \frac{1}{\phi}\Sigma c_i\lambda_i \tag{8.4}$$

式中　C_i——离子 i 的摩尔浓度；

λ_i——离子 i 的摩尔电导率；

ϕ——电导池常数；$\phi=L/A$（L——两电导电极间的距离，cm；A——电导电极面积，cm^2）

G——电解质溶液的电导。

在无限稀释的溶液中，离子间的引力变为零，溶液的总电导将等于各个离子摩尔电导的总和：

$$\lambda_0=\lambda_+^0+\lambda_-^0 \tag{8.5}$$

式中 λ_+^0 和 λ_-^0 分别是无限稀释时正离子和负离子的摩尔电导。对于强电解质，摩尔电导和浓度平方根之间存在着线性关系：

$$\lambda=\lambda_0-A\sqrt{C} \tag{8.6}$$

式中 A 为系数，将直线外推到浓度 C 为零处，便可得到无限稀释时的 λ_0。对于弱电解质，由类似关系图直接估计 λ_0 则有困难。

8.1.2. 电导的测量

电导不能用直流电流来测量，因为直流电流通过电解池时，在阳极上发生氧化反应，在阴极上发生还原反应。从而改变了两个电极的性质和电极附近溶液的组成，引起测量误差。使用频率为1000～2500Hz 的高频交流电比较合适，这样在上半周引起的极化为对称的下半周所抵消，从而消除了极化对电导测量的影响。

测量溶液电导的电极，常用覆盖有铂黑的铂电极，铂黑大大增加了电极与溶液的接触面积，降低了真实的电流密度，减少了极化和电容的干扰。有时也选用石墨、钽、镍和不锈钢等作为电导测量的电极材料。

测量电路常采用电桥平衡电路，其优点是只要示零仪表的灵敏度足够，可以达到很高的测量精度，测量电源对测量电导的影响较小。由于电桥分别对电阻和电容平衡，可以测得溶液的真实的电导。

用电磁式电导仪亦可测量电导，它基于电磁感应，是一种无电极电导测量法。测量原理如图8.1所示。

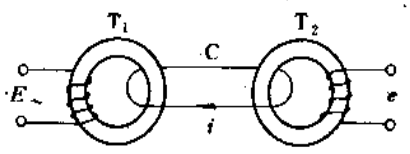


图 8.1　电磁式电导仪原理

两个环形变压器密封在耐腐蚀的树脂中，浸于被测溶液 C 内，C 可以看作是一个闭合线圈，穿过励磁变压器 T_1，构成 T_1 的次级输出线圈，穿过检测变压器 T_2，构成 T_2 的初级输入线圈。在 T_1 初级线圈通以50Hz 交流电压

E，在T_1的次级线圈C产生感应电动势，在C中有电流i，其值是被测溶液的电导的函数。因为C又是T_2的初级线圈，故在T_2的次级线圈中感应出电压e，其值与i有关，因此也是溶液电导的函数。这种测量电导的方法的优点是不存在电极极化和电极污染的问题。

8.2. 分析方法

8.2.1. 直接电导测定法

由于电导分析有很高的灵敏度，可以用直接测量溶液电导来完成分析任务。纯水的电导为5.5×10^{-8}S/cm (25℃)[8.1]，若有杂质离子存在，会使其电导增加，测量电导可以直接检验水的纯度，测定海水中的盐分。因为OH^-的电导率比其它阴离子大很多，以及H^+异常高的电导特性，因此可用直接电导测定法测定洗涤塔液中的自由碱含量和酸浸槽中自由酸含量。

将有机物和无机物中碳、硫等燃烧转化为CO_2、SO_2，进行吸收，通过测量吸收液的电导可以测定这些元素的含量，如在合成氨工业中的应用，测定钢铁中的碳和硫[8.2]。电导分析还用来监测大气中的SO_2、H_2S、CO_2、CH_4等[8.3]，测定烯烃生产裂解气中的H_2S[8.4]。

根据电导测量原理，可以制成高压液相色谱电导检测器、离子色谱电导检测器等。

8.2.2. 电导滴定

电导滴定是基于测量在滴定过程中伴随化学反应而引起的电导率变化，以确定等当点。一般来说，只要反应物的离子和生成物的离子电导率有较大的改变都可进行电导滴定，两种离子的电导率差别越大，滴定的灵敏度就越高。因为H^+、OH^-的电导率很高，滴定过程中溶液电导变化明显，因此酸碱滴定是特别适合用电导测量来确定滴定终点。因为电导分析几乎没有选择性，每一种离子都对电导做出贡献，大量的局外离子存在对电导测量是不利的，而通常的氧化还原反应都是在强酸性介质或在缓冲溶液中进行，因此，通常氧化还原滴定不宜采用电导测量来确定终点。在沉淀和络合滴定中，没有一种沉淀剂和络合剂离子具有接近H^+和OH^-的电导，与中和反应相比，在沉淀反应与络合反应中电导变化较小，加之反应速度慢，以及共沉淀作用等，因此使得以沉淀和络合反应为基础的电导滴定不如在中和反应中应用那样广泛。

电导滴定可用于有色溶液和极稀的溶液（大约0.0001mol/L），确定终点的相对误差约为0.5%。

8.2.3. 高频滴定[8.5~8.7]

在外电场作用下，离子吸收能量沿相反极性的电极移动，在移动时受到摩擦阻力，转变为热能，这种效应表现为电导。与此同时，分子在外电场作用下，产生诱导极化，偶极分子进行定向，并因此而产生极短时间（小于10^{-6}s）的极化电流，这种效应表现为电容或介电常数。在施加低频电压的情况下，极化电流相对于电导电流来说是很小的，而在施加高频电压的情况下，极化电流和电导电流达到同一数量级，两种效应都不可忽略。这两种效应可以分别进行测量。在高频电场中，溶液具有高的介电常数且没有盐类存在，仪器的响应主要是电容特性的；若溶液介电常数低且含有电解质，则仪器响应主要是电导特性的。

当一个离子在交流电场中运动，在低频时允许离子来回往复地运动一短距离，随着电场频率增高，离子运动的速度跟不上电场的周期变化，运动距离随之缩短，当电场频率很高时，离子实际上可以看成是不动的，电导的效应已不是重要的了，而电容效应和分子的极化成为主要的因素。

在高频电场作用下，由于不同物质的介电常数不同，引起高频电导的变化，测量这种变化就可以对某些组分进行定量分析。利用高频电导的变化来指示容量分析的滴定终点的方法就称为高频滴定。

高频滴定使用的电导池，不同于普通电导测量用的电导池。一种典型的高频滴定用的电导池及其等效电路如图8.2所示。

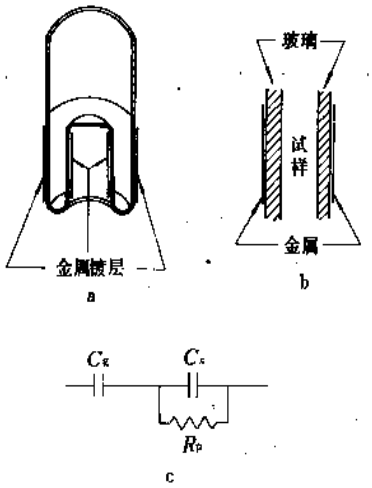


图 8.2 高频滴定电导池及其等效电路示意图

a. 电导池截面图；b. 电导池等效功能简化图；c. 电导池和溶液等效电路图

高频滴定电导池的电极是不与试样直接接触的，其优点是电极不发生极化现象和电解，也不存在电极对溶液中反应的催化作用，也不会受到溶液的腐蚀。图中C_s是以溶液为介质的电容器的电容，C_g是以玻璃壁为介质

的电容器的电容，R_p是溶液的电阻，容器壁电阻非常大，其作用可忽略不计。因为被测溶液是高频振荡电路的一部分，溶液电导和介质性质随溶液性质的变化，将引起高频电导池电容和高频电导的改变，这种变化可用高频滴定仪来检测。

高频电导G_p、高频电容C_p与低频电导G的关系是：

$$G_p=\frac{G\ (2\pi f)^2C_g^2}{G^2+\ (2\pi f)^2\ (C_g+C_x)^2} \tag{8.7}$$

$$C_p=\frac{C_gG^2+2\pi f\ (C_gC_x^2+C_g^2C_x)}{G^2+\ (2\pi f)^2\ (C_g+C_x)^2} \tag{8.8}$$

式中　f——频率。当G很小时，G^2可以忽略，G_p正比于G；当G很大时，$(2\pi f)^2\ (C_g+C_x)^2$可以忽略，G_p反比于G，因此G_p随G而变化的曲线有一极大值，后者随高频频率增高而向G增大方向移动。高频电容C_p随G增加而增加，最后趋于一个极限值C_g，随着高频频率增加，C_p随G增加而增加得较慢。

相应于G_p随G而变化的关系，高频滴定曲线有三种类型，如图8.3所示。曲线a相当于在$G_p \propto G$区域（即G很小时）观察到的高频滴定曲线；曲线b相当于在G_p随G变化出现极大前后的区域（即G足够大时）观察到的高频滴定曲线；曲线c相当于在$G_p \propto 1/G$区域（即G很大时）观察到的高频滴定曲线。

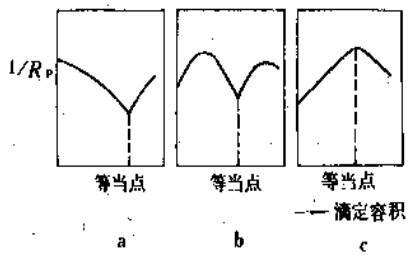


图8.3　高频滴定曲线

从灵敏度角度来看，高频滴定并不优于低频电导滴定，即使在最佳的情况下，即G很低时：

$$G_p=\frac{C_g^2}{(C_g+C_x)^2}G \tag{8.9}$$

$(C_g+C_x)^2>C_g^2$，故$G_p<G$。但高频滴定的优点是电极不与溶液直接接触，避免了电解和极化，消除了沉淀覆盖电极的现象，因此很多沉淀滴定适于用高频方法来指示终点。另一个优点是高频滴定时响应于电容的变化，因此特别适用于非水溶剂滴定，因为在非水溶剂中低频电导常常变化不大，而溶液介电常数和电容值变化较大。

8.2.4.　介电常数的测定

当两个电极之间放入一种非电导的液体时，就构成一个电容器，其电容C为：

$$C=\frac{Q}{E} \tag{8.10}$$

电容器里的液体称为电介质。电容器内放入电介质后，就比真空中的电容增大了，增大的倍数D称为介电常数：

$$D=\frac{C}{C_0} \tag{8.11}$$

式中　C_0——真空中的电容。电容增大的原因，是电介质分子在外电场作用下发生极化和偶极分子定向，形成一个与外电场相反的电场，从而抵消了一部分外加电场。不同电介质有不同的介电常数，差别很大，某些化合物的介电常数见表8.1。电导率高到10^{-4}S/cm，可用简单的电容电桥法测定介电常数，电导率低至10^{-8}S/cm的有机液体，需用频拍法测定介电常数。由于水的介电常数很大（81），所以可用这种方法来测定有机溶剂、粉状颗粒内的微量水。通过测定介电常数可以测得分子中的偶极矩，检查溶剂的纯度。

表8.1　化合物的介电常数

名　称	介电常数
甲酰胺	109.5
水	81
甲酸	58.5
氰甲烷	37.5
硝基苯	34.8
甲醇	32.6
乙醇	24.3
丙酮	20.7
乙酸酐	20.7
正丙醇	20.1
异丙醇	18.3
正丁醇	17.1
乙二胺	14.2
苯甲醇	13.1
酚	9.78
苯胺	6.89
乙酸	6.15
氯仿	4.806
苯	2.379
四氯化碳	2.238
乙酸乙酯	6.02
丁胺	5.3
1,4-二氧六环	2.209

9. 电泳分析法[9.27~9.29]

电泳（electrophoresis）是一种电动现象。所谓电泳，就是分散体系中带电的分子或颗粒在外加电场作用下向电极移动的现象。

电泳现象是19世纪初被发现的，而开始广泛应用是本世纪30年代后期，近十几年发展较快，在分离分析无机离子和复杂的有机高分子化合物、放射化学和免疫化学、临床诊断和生化检验等方面，有着十分广泛的应用，是研究蛋白质和核酸的重要手段。

9.1. 原　理

在同一电场中，不同的带电颗粒，或因所带电荷不同，或因电荷相同但荷质比不同，泳动速度也不相同。泳动速度取决于电场对带电颗粒的推进力与颗粒在移动时所受到的周围介质的阻力（主要是摩擦力和静电力）之间的平衡。不同物质的电泳速度通常用泳动度（迁移率）来表示。泳动度是带电颗粒在单位电场强度下的泳动速度：

$$u=\frac{v}{E}=\frac{\frac{d}{t}}{\frac{V}{l}} \tag{9.1}$$

式中　u——泳动度，$cm^2/V \cdot s$；

v——泳动速度，cm/s；

E——电场强度，V/cm；

d——带电颗粒移动距离，cm；

t——通电时间，s；

V——加在支持物两端的实际电压，V；

l——支持物的有效长度，cm。

带电颗粒在电场中移动所受到的推进力 F，等于颗粒所带电荷 Q 与电场强度 E 的乘积：

$$F=QE \tag{9.2}$$

根据斯托克斯（Stokes）定律，一个球形分子在液体中泳动所受到的阻力（摩擦力）F' 为：

$$F'=6\pi r\eta v \tag{9.3}$$

式中　r——带电分子或颗粒的半径，cm；

η——介质粘度，cm^2/s；

v——泳动速度，cm/s。

当平衡时：$F=F'$，即：

$$v=\frac{QE}{6\pi r\eta} \tag{9.4}$$

$$u=\frac{Q}{6\pi r\eta} \tag{9.5}$$

电泳分离各种物质，是基于各物质泳动度的差别，根据式（9.1），物质A与B在电场中的移动距离分别为：

$$d_A=\frac{Vt}{l}u_A$$

$$d_B=\frac{Vt}{l}u_B$$

$$\Delta d=(d_A-d_B)=(u_A-u_B)\frac{Vt}{l} \tag{9.6}$$

由此可见，当两物质在同一条件下电泳时，经一定时间后就能分开，分开的距离与外加电压和电泳时间成正比，与电场的距离（支持物的长度）成反比。

泳动速度即带电分子或颗粒在单位时间内移动的距离，首先取决于带电分子或颗粒本身的性质，所带净电荷越多，直径越小，形状越接近于球形，则泳动速度越快。除此之外，泳动速度还受到外界因素的影响。电场的强度，即每cm的电位降越高，则泳动速度越快。电场强度与施加于支持物两端的电压成正比。泳动速度与电场的电阻成反比，而电阻随支持物的长度而增加，随支持物的宽度与缓冲液离子强度增加而降低。电场电流增大，热效应增大，导致溶剂蒸发加快，介质粘度下降，电阻下降。此外，温度升高，引起离子扩散速度加快和对流电流，导致区带混合，严重时会使被分析的蛋白质变性，酶失活。因此，为了获得可重复的结果，电泳时电流必须保持恒定。

缓冲溶液的pH值决定了带电颗粒的解离程度和电荷的多少。对两性电解质如氨基酸，甚至还决定了其泳动方向，pH值离等电点越远，颗粒所带净电荷越多，泳动速度就越快。缓冲液浓度大，离子强度增加，缓冲液所载分电流增加，试样所载电流则降低，因而减慢了带电颗粒的泳动速度。离子强度降低，减小了缓冲液所载电流，试样所载电流增加，加速了试样的迁移。低离子强度也减少了热效应，但扩散较严重，使分辨率降低。

支持物的性质和结构对泳动速度有很大影响。支持物对试样的吸附，导致试样拖尾，降低了分辨率和泳动速度。纸的吸附最大，醋酸纤维素可以消除吸附的影响。电渗现象对泳动速度有影响，所谓电渗是指在外加电场影响下液体对固体支持物的相对移动现象，这是由固体支持物表面和缓冲液水分子之间所产生的相关电荷引起的。例如，在纸电泳中，纸上带有负电荷，因感应而使与纸相接触的水溶液带正电荷，液体向负极移动，并带动着试样物质向负极移动，如果试样物质原来是向负极移动，则移动加快，反之，则使试样物质移动减慢。分子筛作用对泳动速度的影响，这是凝胶电泳的一个特性。凝胶具有网状结构，随着凝胶的交联度增加，凝胶网孔孔径减小，大分子物质在通过空隙时受到的阻力比小分子的大。

9.2. 分析技术

9.2.1. 区带电泳

凡是利用支持物作载体，被分离物质经电泳后形成区带，称之为区带电泳（zone electrophoresis）。区带电泳按支持物的物理性状不同，分为滤纸和其它纤维膜电泳、粉末电泳、凝胶电泳、丝线电泳等，按支持物的装置形式不同，分为平板式电泳、悬架式电泳、垂直盘式电泳、连续流动电泳等，按电泳体系 pH 调节方法不同，分为连续 pH 电泳，不连续 pH 电泳等。

（1）纸上电泳　是最早使用的一种电泳技术，设备简单，应用广泛。纸上电泳的支持物是滤纸，装置由电泳槽和电源两部分组成，电泳槽是进行电泳的装置，包括电极、支持物架和缓冲液槽。常见的电泳槽如图 9.1 所示。

纸上电泳有低压纸上电泳和高压纸上电泳。低压纸上电泳的电压一般为 100～500V，电流为 0～150mA；高压纸上电泳的电压一般为 500～1000V，电流为 50～400mA。在电泳过程中用缓冲液维持 pH 值恒定。如果试样中不同离子的泳动速度有足够的差别，经过一定的电泳时间之后，不同离子则互相分离。由于扩散和吸附，常会出现拖尾现象。为了解决小分子化合物在低压电泳中（电势梯度通常是 2～10V/cm）电泳时间长、扩散严重的问题，采用高压电泳（电势梯度一般达 50V/cm，有时高达 200V/cm）以提高分辨率。但随之而来的发热量增大，因此将要引起蛋白质、多肽等试样的热变性，肽键断裂等问题，为避免这种弊端，必须采取相应的冷却措施。对已分离的区带，用适宜的方法进行检测，可以得到定性和定量的信息。

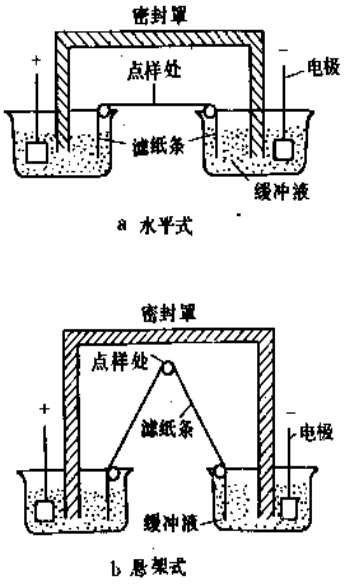


图 9.1　电泳槽示意图

醋酸纤维薄膜电泳是以醋酸纤维薄膜为支持物的一种电泳方法，是近年来推广的一种新技术。其特点是对试样吸附非常小，能获得高的分辨率，亲水性比纸小，容纳缓冲液较少，电流大部分由试样传导，因此分离速度快，灵敏度高，易定量，便于保存和照相等，现在的趋势是用醋酸纤维薄膜电泳代替纸上电泳。

（2）淀粉平板电泳　平板电泳是将支持物与缓冲液调制成适当厚度的电泳板，水平架于电极槽上，接通电极后进行电泳。最常用的支持物是淀粉，其它支持物有纤维素、硅胶、玻璃粉等。淀粉板易成型，对蛋白质吸附小，电渗作用低，分离效果好，易洗脱，因此获得了广泛的应用。

（3）凝胶电泳　凝胶电泳具有电泳和分子筛双重作用，因此大大提高了分辨能力，能将蛋白质精细地分离。在凝胶电泳中，首先广泛应用的是琼脂电泳。早期多采用淀粉凝胶电泳，现在使用聚丙烯酰胺凝胶电泳。

聚丙烯酰胺凝胶是人工合成高聚物，没有或很少带有离子的侧基，因而电渗作用较小，不易与试样相互作用。凝胶是三维网状结构，在电泳时防止了对流，减低了扩散能力，网孔的大小可在合成凝胶的过程中予以控制，在一个较广的范围内变化，以适应不同物质分离的需要。分子通过凝胶网孔的能力取决于凝胶网孔与被分离物质颗粒的大小和形状，大分子在通过网孔时受摩擦力大，泳动时受到的阻力比小分子受到的阻力大。凝胶的机械强度大，弹性大，热稳定性高，无色透明，易于观察，可用检测仪直接测定，所需试样量小（1～100μg），电泳装置简单，因此广泛用于蛋白质、酶、多肽、核酸的分离鉴定。

9.2.2. 移动界面电泳

移动界面电泳是将被分离的离子例如阴离子混合物，其中含有离子 A、B 和 C，放入 U 形管电泳槽中，试样由负极端加入槽中，受电场作用，离子 A、B 和 C 向正极移动，假设离子 A 泳动速度最快，离子 B 次之，离子 C 泳动速度最慢，经过一定的电泳时间之后，各离子得到分离，分离情况如图 9.2b 所示。在 A 带之后，是 B 与 A 的混合带及 A+B+C 的混合物。由图中可见，移动界面电泳的区带中，常含有不止一种离子，但第一个区带界面是清晰的。在移动界面电泳中，试样的组成在决定不同区带的浓度、pH、电导等起着重要作用。

9.2.3. 等速电泳

等速电泳是在试样中加有前导电解质和尾随电解质，若分离阴离子 A、B 和 C 的混合物，则前导电解质的阴离子 L 的泳动度大于被分离的离子，而尾随电解质的阴离子 T 的泳动度小于所有被分离的离子的泳动度。试样加于前导与尾随电解质之间，在外电场作用下，L 泳动

在最前面，T 泳动在最后面，而被分离的离子按其泳动度大小分布在前导离子 L 与尾随离子 T 之间，界面移动的结果形成两个系列的混合区带，如图 9.2c 所示。经过一段时间电泳之后，达到完全分离，得到一系列区带，每一区带只有一种试样离子（当然，若两种离子具有相同泳动度，则位于同一区带内），这时不再进一步分离，达到稳定状态，进入等速分离阶段。由于没有适当的支持电解质来载带电流，所以各离子的区带是相互连接的，这与区带电泳不同，区带电泳的区带是分开的，见图 9.2a。在等速电泳中，各分离的离子泳动度向后顺序减小，电场强度向后顺序递增，当一个离子在等速电泳过程中落入后一个区带时，落在后面的离子位于高电场强度区，泳动速度加快，直到进入它自身的区带；要是扩散进入前一个区带，那里的电场强度较弱，它的泳动速度下降，又重新回到自身的区带中去，因此，当一个区带达到稳态后，界面即不再变宽，得到的界面清晰，而不象区带电泳，后者由于扩散和吸附，使区带拖尾，这种现象称为等速电泳的区带界面的“自身校正”效应。

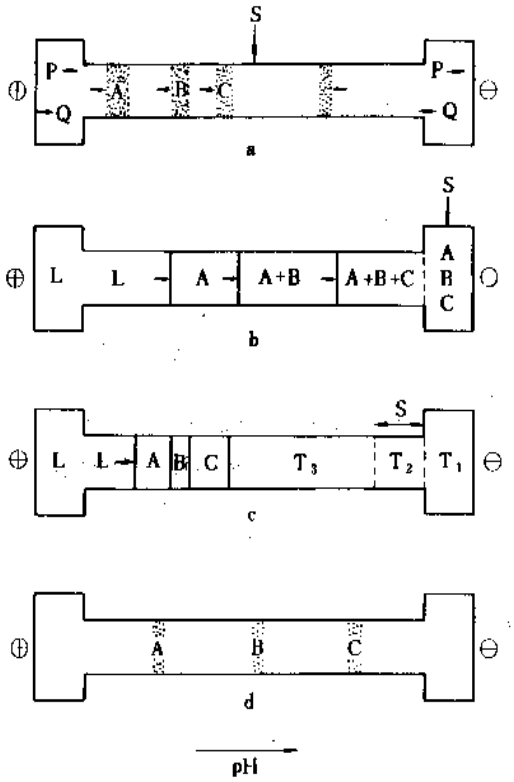


图 9.2 四种电泳分析示意图
S—试样；P—阳离子；Q—阴离子

9.2.4. 等电聚焦电泳

等电聚焦电泳是 60 年代后期发展起来的一种电泳技术。蛋白质、多肽一类两性化合物，在酸性溶液中（溶液相对于两性化合物的等电点而言是酸性），得到质子显正电，在电场作用下向负极移动，在碱性溶液中，失去质子显负电，在电场作用下向正极移动，而在某个 pH 值，则其既不显正电亦不显负电，净电荷为零，这个净电荷为零时的 pH 点，称为两性化合物的等电点。当溶液的 pH 正好在两性化合物的等电点，它在电场作用下不移动。如果在电泳槽中放置一个 pH 梯度缓冲液，pH 值从电泳槽一端向另一端递增，当两性化合物进入这个系统，由于不同的两性化合物的等电点不同，所带净电荷不同，在电场作用下有不同的泳动速度，当泳动到其自身特有的等电点时，其净电荷为零，泳动速度也下降到零。通过等电聚焦，将试样中具有不同等电点的两性物质分开，并各自聚集为一个区带。

等电聚焦电泳的优点是有很高的分辨率，能分开等电点只相差 0.01～0.02pH 单位的两种蛋白质；一般电泳由于受扩散作用的影响，随着被分离物质移动距离越长，区带越来越宽，而等电聚焦电泳则可以消除扩散作用，而且由于电聚焦作用，很稀的试样也能进行分离。等电聚焦电泳的缺点是电聚焦要求用无盐溶液，而在无盐溶液中蛋白质可能发生沉淀。等电聚焦电泳的分离情况如图 9.2d 所示。等电聚焦电泳只适用两性化合物的分离和鉴定。

9.2.5. 免疫电泳

免疫电泳是电泳和免疫扩散相结合的一种检测技术。它能使具有相同电泳速度的物质通过抗原与同源抗体之间的特异沉淀反应来检测被分离物质。免疫电泳的支持物一般用琼脂或琼脂糖，以 0.5～1.0%的浓度制成凝胶板。含有抗原的混合物先在凝胶板上进行电泳分离，然后将抗体混合物放入除去了凝胶的槽或孔中，抗体在凝胶位置上向四周扩散，当抗体与抗原相遇时，出现明显的沉淀可确证被检物质。免疫电泳具有很高的灵敏度和分辨率，在检测复杂的生理混合物中的抗原（如免疫球蛋白的抗原）时是很有用的。

9.2.6. 毛细管区带电泳

毛细管区带电泳（capillary zone electrophoresis，CZE），也称高效毛细管电泳（High performance capillary electrophoresis，HPCE），简称毛细管电泳（CE）。它与一般电泳方法不同，使用直径<100μm 的毛细管柱，柱内充满电解质，在柱两端施加 20～30kV 高压。试样由毛细管一端加入，在电场作用下，试样中各组分泳动一段距离之后得到分离，在毛细管的另一端用光学、电化学或质谱方法对分离后的组分进行检测。毛细管电泳结合了电泳的高分辨能力与高效液相色谱的高分离速度，柱效达到 10^6 理论板/m，分离时间少于 30min，进样量 1～10nl，

灵敏度可达到 10^{-19}mol，是非常有发展前途的高效分离分析技术[9.1]。加入十二烷基磺酸钠等表面活性剂，毛细管电泳可用于中性分子分离，此系毛细管胶束电动色谱法[9.2,8.3]。毛细管电泳特别适用于氨基酸、蛋白质、多肽及核酸等的分离和分析[9.4]。表9.1是毛细管电泳与其它分离技术的比较。

表 9.1　毛细管电泳与其它分离技术的比较

项目	CZE	TDE	HPLC	
			SEC	RPLC
分离根据	淌度，质量等	淌度，质量，等电点等	分子大小	疏水性
分析对象	离子，分子，颗粒状物质	离子	分子	分子（大分子效果较差）
分子量范围	10～10^{13}	10^4～2×10^5	10^2～10^7	10^3～2×10^5
峰容量	＞100	＞10^4	7	38
效率，理论板/s	＞1500		30	60
测定下限（mol）	＜10^{-19}	＞10^{-9}	～10^{-12}	～10^{-12}
典型分析时间（h）	＜0.5	80	0.25	0.10
分析功能	定性，定量	定性，半定量	定性，定量	定性，定量
重现性	好	差	好	好
操作	自动化	手工	自动化或手工	自动化或手工
试样预处理	基本不需要	视具体情况	需要	需要
毒害性	无	很小	很小	大

注：TDE—双向电泳；SEC—尺寸排阻电泳；
RPLC—反相液相色谱。

9.3. 应　用

电泳技术可用于带净电荷分子或颗粒的分离。低压纸上电泳已广泛用于氨基酸、多肽、蛋白质、核酸以及带电碳水化合物衍生物的分离。为了克服小分子在低压电泳时扩散造成的影响，使用高压纸上电泳，或用醋酸纤维薄膜代替纸用作支持物。薄层电泳对分离氨基酸和核苷酸一类较小的分子特别有用，分离迅速，分辨率良好，也用于胺类、酚类、萘酚类及无机离子的分离。

凝胶电泳具有电泳和分子筛双重作用，非常适合于核酸、蛋白质、酶等的混合物分离，例如，用纸上电泳只能从人血清中分离出4～7种组分，而用凝胶电泳可分离20～30种组分。用凝胶电泳成功地分离了变异链（β^S）与α-链、δ与$^G\gamma$链，测定了正常人溶血液δ链的含量[9.5]，研究了蛋白质-DNA复合物、蛋白质对DNA的作用，探讨了DNA结构的多型性，鉴定分离混合物中DNA专一性结合蛋白等[9.6]。刘毅等用脉冲电场凝胶电泳分离了染色体DNA[9.7]。陶钧等用一次淀粉凝胶电泳同时测定了猪6种血清蛋白质的多态性[9.8]，用琼脂糖凝胶电泳-石墨炉原子吸收测定血清试样中的铜[9.9]。

等速电泳和等电聚焦电泳已用来分离水溶液中阴、阳离子，氨基酸，肽，蛋白质等，详情可参阅基本参考文献9.2。

毛细管电泳近年来发展极为迅速，Werner，发表了第一个基础评论[9.10]，Karger对毛细管电泳在肽、蛋白质、核苷酸和DNA分离方面的应用做过全面评述[9.4]。毛细管电泳法已用来分析人、鸡、兔和猪的红血球[9.11]；解热镇痛药成分[9.12]。此外，郭尧君、陈义等对胶束电泳技术、细胞电泳的最新进展作了评述[9.13,9.14]。细胞电泳是研究细胞膜的有效方法之一。可分离得到纯细胞，对生命现象和遗传研究有重大意义。李碧晴等用火箭式免疫电泳法分析蛇，发现各种蛇毒电泳图的火箭式峰形、峰数目及峰间距比都存在差异，用这种方法鉴别蛇毒直观，可靠性大[9.15]。

10. 原子发射光谱分析法

原子发射光谱法（atomic emission spectrometry，AES）是利用原子（或离子）在一定条件下受激而发射的特征光谱来研究物质化学组成的分析方法。原子光谱是由于电子在原子内能级之间跃迁产生的，是线状光谱。它只反映原子及其离子的性质，而与原子或离子所来源的分子状态无关，因此原子光谱只能确定组成试样物质的元素种类和含量，而不能给出试样物质分子有关的信息。

1859年，G. R. Kirchhoff和R. W. Bunsen以本生灯为光源，制造出第一台以光谱分析为目的的分光镜，他们预言用此法可能检测出自然界中存在的少量元素。1860年，他们对某些矿泉水的火焰光谱中未知蓝色光谱进行了研究，发现了铯，此后的30多年中，许多科学家利用原子发射光谱发现了铷、铊、铟、铊等元素。由于原子发射光谱的灵敏度高、选择性好、分析速度快、用样量小，以及能同时进行多种元素的定性与定量分析等优点，当前已获得了广泛的应用，并已成为国民经济各部门、教学科研单位广泛采用的一种分析技术。

10.1. 原子发射光谱

10.1.1. 原子的能级

原子具有壳层结构，元素性质的周期性变化特性正是原子壳层结构的反映。一个原子只能具有一些分立的可能状态，原子内的量子化能级可用能级图来表示。氢原

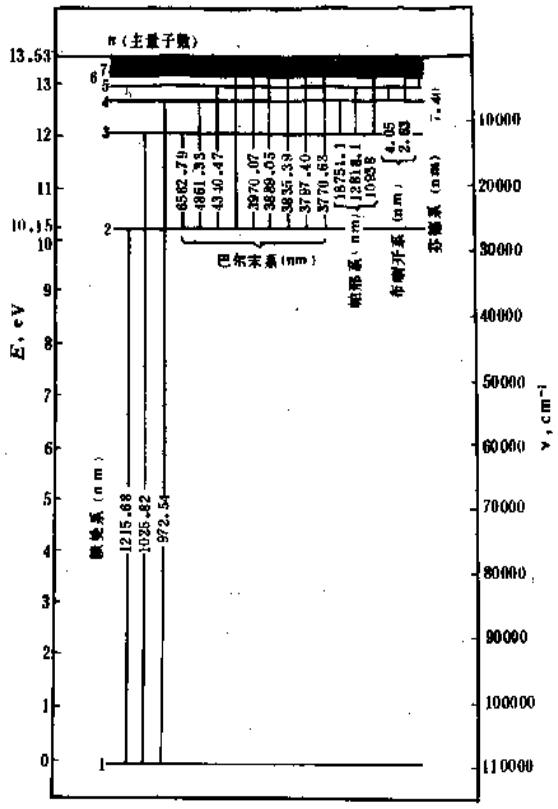


图 10.1　氢原子能级图

子能级图是最简单的原子能级图，如图 10.1 所示。

一个原子可以处于不同的原子态，每一原子态都与一定的能级相关联，能量最低的状态称为原子基态，较基态能量高的状态称为激发态。基态原子受到加热、吸收辐射或与其它粒子进行非弹性碰撞而吸收能量，可以跃迁到较高的能量状态，这个过程称为激发。处于激发态的原子通过第二类非弹性碰撞、共振发射、荧光发射等途径跃迁到能量较低的激发态或基态，同时放出能量。如果以辐射形式放出能量，所放出的能量就成为一个光子的能量。原子在辐射场作用下发生跃迁，有三种方式：受激吸收跃迁，受激发射跃迁及自发发射跃迁。原子发射光谱属于自发发射跃迁。

10.1.2.　原子发射光谱的产生

当处于基态的原子受到热和电能的激发后，原子核外电子就可能跃迁到高能态，处于激发态的原子是不稳定的，平均寿命约为 10^{-8}s。然后电子就要由激发态跃迁回到能量较低的能态或直接回到基态，同时以辐射的形式释放出多余的能量，于是便产生原子发射光谱。由于原子受到激发时，布居于各种不同的激发态，因此便得到一组反映该种原子结构和能级的特征光谱。例如钠原子基态的电子组态是 $3s$，相应的原子态是 $3^2s_{1/2}$，第一激发态电子组态是 $3p$，相应的原子态是 $3^2p_{1/2}$和 $3^2p_{3/2}$，电子在这两能级之间跃迁产生钠双线 Na588.996nm($3^2s_{1/2}$-$3^2p_{1/2}$)与 Na589.593nm($3^2s_{1/2}$-$3^2s_{1/2}$)。但并不是原子内所有能级之间都可以发生跃迁，实际发生的跃迁是有限制的，是服从于光谱选择定则。电子由第一激发态跃迁到基态产生的原子发射谱线，称为共振线，通常它是最强的谱线。

(1) 光谱的激发方法　激发光谱的基本装置是激发光源，它主要是提供使样品转化为原子蒸气与使原子受激发光所需要的能量。原子发射光谱对激发光源的基本要求是：绝对灵敏度和浓度灵敏度高，稳定性好，光谱背景小，结构简单，操作方便与安全可靠。目前常用的激发光源有电弧、电火花与电感耦合等离子体(ICP)。

A. 电弧光源　电弧光源分直流电弧和交流电弧。直流电弧弧焰的中心温度约为 5000～7000K，由弧中心沿半径向外弧温逐渐下降。弧温随电弧电流改变不明显，但与弧焰组成有密切关系，取决于弧焰中气体的电离电位与浓度，而且主要受弧焰中电离电位最低的那个元素的浓度所控制。直流电弧的放电功率，正比于分析间隙的弧柱长度及电流强度，提高放电功率，可以提高电极温度。直流电弧的分析特点是电极温度高，有利于试样蒸发，分析绝对灵敏度高，适合用于定性分析。直流电弧弧焰在电极表面游动，且有分馏效应，测定结果重复性差。直流电弧激发光谱，容易发生自吸现象。因此，直流电弧光源用于定量分析是不令人满意的。

交流电弧，广泛使用的是一种高频引弧的低压交流电弧装置。改变电路中的电容和电感，可以改变放电特性。增大电容，减小电感，电弧放电向火花放电转变；减小电容，增大电感，电弧放电特性增强，火花放电特性减弱。因此，交流电弧是既具有电弧放电特性又具有火花放电特性的一种激发光源。交流电弧的分析性能，电极温度较低，这是由于交流电弧的间隙性造成的，但周期性的强制引弧，放电稳定性好。交流电弧的电弧电流具有脉冲性，电流密度比直流电弧大，电弧弧温较高。

B. 高压电容火花光源　高压电容火花放电是一个电容放电过程，整个放电过程分为两个阶段：击穿阶段与电弧阶段。击穿时间非常短，约 10^{-7}～10^{-8}s，击穿以后分析间隙的内阻变得很小，电压迅速下降到 50～100V，电流上升，放电转入电弧阶段。高压电容火花放电特性取决于放电时释放能量的大小及这种能量的耗散速率。因为电容器放电前充电达到很高的电压(6000～12000V)，释放出的能量很大，放电时间又非常短，因此瞬时电流可达几百 A，电流密度高达 10^6～10^8A/cm²。能量耗散速率取决于振荡频率，而后者依赖于电路中的电容和电感。通过改变贮存在电容器内的能量及其耗散速率，可以改变电容火花放电的特性。电容火花放电的分析特性是电极温度不很高，单位时间内进入放电区的试样量比电弧光源少得多，因此不适于粉末和难熔试样的分析。激发温度很

高，能激发出激发电位很高的元素灵敏线和更多的离子线。火花光源稳定性很好，光谱背景较深。第三组分的影响比较显著。

C. ICP光源　ICP光源是本世纪60年代出现的一种很有发展前途的新型激发光源。由于它具有优良的分析性能，已经获得了广泛的应用(见10.5.3.节)。

(2) 光谱的记录和测量　产生的光谱用光谱仪来记录。光谱仪的基本作用是使来自被分析物质发射的光谱按波长顺序逐一分开，然后用光谱感光板或光电装置加以记录和测量。光谱仪由照明系统、准光系统、色散系统与记录测量系统四部分组成。根据使用的色散元件不同，分为棱镜光谱仪和光栅光谱仪，现在以光栅光谱仪应用更广。光谱仪的光学特性可用色散率、分辨能力和集光本领三个指标来表征。

棱镜分光是基于棱镜的折射率随入射光波长的增加而减小，红光折射率比紫光的折射率小，当复合光通过棱镜之后，便分解成按波长顺序排列的单色光。光栅分光是以单缝衍射作用与多缝干涉作用为基础的。入射光波长越长，衍射角越大；波长越短，衍射角越小。因此将复合光展开为按波长顺序排列的光谱，单缝衍射决定了各级光谱的相对强度分布，多缝干涉决定了各级谱线的位置。现代光谱仪中所用的光栅，多为平面闪耀光栅。近年来出现了一种中阶梯光栅光谱仪，所用的分光元件是中阶梯光栅(echelle grating)[10.1~10.3](见10.5.1.节)。

光谱记录方法，早期多用光谱感光板记录，然后再用测微光度计测量谱线的黑度，近年来，用光电记录方法的仪器日益增多(见10.5.2节)。

10.2. 原子光谱的性质

10.2.1. 谱线波长

原子光谱是原子壳层结构及能级的反映，谱线波长由产生跃迁的两能级的能量差决定：

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \tag{10.1}$$

式中　h——普朗克常数，$h=6.626196\times10^{-34}$J·s；

c——光速，$c=2.9979\times10^{8}$m/s；

λ——光谱线波长，m；

ν——光谱线频率，Hz。

根据谱线波长或频率可以对元素进行定性分析。

10.2.2. 谱线强度

原子发射光谱的强度I与单位时间内由高能级j向低能级i自发发射跃迁时发射的光子数N_j及辐射光子的能量成正比：

$$I = A_{ji}N_j h\nu_{ji} \tag{10.2}$$

因为对于特定能级的跃迁，每一个原子只辐射一个光子，因此N_j可以等效地看作是处于高能级j的原子数。根据波耳兹曼分布：

$$N_j = N_0\frac{g_j}{g_0}e^{-\frac{E_j}{kT}} \tag{10.3}$$

则

$$I = A_{ji}N_0\frac{g_j}{g_0}e^{-\frac{E_j}{kT}}h\nu_{ji} \tag{10.4}$$

式中　A_{ji}——自发发射跃迁几率，s^{-1}；

N_0——基态原子数；

g_j——激发态j的统计权重；

g_0——基态的统计权重；

E_j——激发能，J；

k——波耳兹曼常数，$k=1.380662\times10^{-23}$J/K；

T——温度，K；

h——普朗克常数；

ν_{ji}——谱线频率，s^{-1}。

在一定实验条件下，对特定能级的跃迁，谱线强度与基态原子数N_0成正比，依此可以进行定量分析。

10.2.3. 谱线的轮廓

原子谱线的轮廓是指各单色光强度随频率变化的曲线。原子光谱并不是严格几何意义上的线，而是占据着有限频率范围，即有一定的宽度。所谓谱线宽度，是指谱线最大强度一半处谱线轮廓上两点间的频率差或波长差，称为谱线的半宽度。谱线轮廓影响谱线的强度分布。

10.3. 光谱定性分析

光谱定性分析是以在光谱中是否检出元素的特征谱线为依据的，而特征谱线的检出是以辨认或测量谱线波长为基础的。只要在试样光谱中检出了某元素的特征谱线，就可以确认试样中存在该元素。一个元素有许多光谱线，在光谱定性分析时，并不需要检查一个元素的所有的谱线，而只需检查该元素的几条灵敏线就行了。

最常用的定性分析方法是铁谱比较法，因为铁光谱谱线较多，分布在紫外、可见、近红外等波段，其波长均已准确测定，因此将试样与铁并列摄谱于同一光谱感光板上，然后将摄得的试样光谱与铁光谱标准谱图对照，以铁谱线作为波长标尺，通过与它比较来确认试样中未知谱线的波长，进而推断某元素是否存在。铁谱比较法对同时进行多元素定性是很方便的。然而，当只需检测某些指定元素时，则可使用更为简便的标准物质光谱比较法，即将欲检测元素的纯物质与试样并列摄谱于同一光谱感光板上，若两光谱中在同一波长出现谱线，则表明试样中存在欲检测元素。

10.4. 光谱定量分析

光谱定量分析是以测量分析谱线的强度为基础的。根据式(10.4)，原子发射光谱强度与基态原子数成正比。在一定实验条件下，基态原子数与试样中被测元素含量

成正比，于是便可以建立光谱定量分析的基本关系式。

10.4.1. 定量分析关系式

光谱定量分析所依据的基本关系式是 Scheibe-ломакин 公式：

$$I=AC^b \tag{10.5}$$

式中 I——谱线强度；

A——与实验条件有关的常数；

b——自吸系数；

C——被测元素含量。

为了避免实验条件波动对定量分析的影响，1925 年 W. Gerlach 和 K. Schweitzer 提出了内标法，即人为地外加已知量的某内标元素，利用被测元素谱线与内标元素谱线的相对强度与被测元素含量的关系进行分析。

$$\lg R=b\lg C+\lg A' \tag{10.6}$$

式中 R——分析线对强度比，$R=I/I_0$；

I_0——内标线强度；

I——分析线强度；

A'——与实验条件有关的常数。

内标元素与被测元素化合物在激发光源作用下应具有相似的蒸发性质，内标元素含量必须固定。内标线和分析线应同为原子线或同为离子线，两谱线的波长应尽可能在靠近的波长区，且不受其它谱线的干扰。

10.4.2. 定量分析方法[10.4]

(1) 三标准试样法　是光谱定量分析最基本的方法。三标准试样法是按照确定的分析条件，用三个或三个以上的含有已知不同浓度的被测组分的标准试样摄谱，测量分析线对的强度比 R，以 $\lg R$ 对浓度的对数 $\lg C$ 作图。未知试样的光谱也在同样条件下摄谱，测得 $\lg R$ 值，再从 $\lg R$-$\lg C$ 图上求得未知试样中被测组分的含量。

(2) 标准加入法　在几份未知试样中，分别加入不同已知量的被测组分，在同一条件下摄谱，测量在不同加入量时的分析线对强度比。当自吸系数 b 为 1 时，直接对 R-C 作图，将曲线延长交于横坐标，其交点与坐标轴原点的距离所相应的含量，即为未知试样中被测组分的含量。当 $b<1$ 时，得到的工作曲线在低浓度部分向上弯曲，这时不能采用直接延长工作曲线的方法来求被测组分含量，而需要进行逐级校正，直到将工作曲线校正为直线为止，而各级校正值之和，即为未知试样中被测组分含量。标准加入法可用来检测基体纯度，估计固定系统误差[10.5]。

(3) 其它定量方法　在摄谱法光谱定量分析中，为了校正不同光谱感光板的影响，使在一块光谱感光板上制作的工作曲线也能用于其它光谱感光板上摄谱的未知试样的测定，工作曲线能持久使用，故称为持久曲线法。持久曲线法的本质就在于校正感光板的反衬度的影响。具体校正方法有乳剂特性曲线法、换算因数法。持久曲线法只考虑到曲线斜率的影响(即测定灵敏度的影响)，而没有考虑到工作曲线截距变化的影响，为此又提出了控制试样法，即用一个标准试样来控制工作曲线的平移位置。

光度插入法也是一种持久曲线法[10.6]。它不用测微光度计测量谱线黑度，而用阶梯减光器摄谱后目测黑度，然后进行定量分析。方法的优点是快速，工作曲线 $\lg R$-$\lg C$ 不受光谱感光板反衬度的影响，对低含量组分的测定可以达到用测微光度计测量同样的准确度。

10.5. 原子发射光谱技术的进展

10.5.1. 中阶梯光栅光谱

中阶梯光栅光谱是以中阶梯光栅为分光元件而获得的二维光谱。

中阶梯光栅是一种具有精密刻制的宽平刻痕的特殊衍射光栅。在入射光与衍射光之间的夹角很小时，光栅的分辨能力与线色散率可分别由式(10.7)与(10.8)计算：

$$R=\frac{\lambda}{\Delta\lambda}=\frac{2N\sin\beta}{\lambda}=nN \tag{10.7}$$

$$\frac{dl}{d\lambda}=\frac{2f\tan\beta}{\lambda}=\frac{nf}{d\cos\beta} \tag{10.8}$$

式中 R——分辨能力；

N——光栅总刻痕数；

d——光栅常数，mm；

β——闪耀角；

n——光谱级次；

λ——波长，nm；

$\Delta\lambda$——波长差，nm；

$\frac{dl}{d\lambda}$——线色散率，mm/nm；

f——焦距，mm。

普通光栅是靠增加光栅刻痕数，即增加光栅刻痕密度(每毫米刻痕数)和光栅面积，来提高分辨能力，靠增加焦距 f 来提高线色散率，而在中阶梯光栅中，是靠增大光栅常数 d、闪耀角 β 以及光谱级次 n 来提高分辨能力，靠增大 β 和 n 来提高线色散率。根据上述原理，中阶梯光栅通常刻成宽平刻痕(8～80 条/mm)和大闪耀角(60～70°)，利用高光谱级次(40～120)级。表 10.1 列出了一些中阶梯光栅与普通光栅仪器的参数，由表中数据可见，中阶梯光栅仪器比普通仪器的分辨能力和色散率要好得多[20.1]。

由于中阶梯光栅的每一阶梯的宽度是欲色散波长的

几倍和使用高级次光谱，许多波长重叠在一起，为了解决谱线重叠问题，先用一个低色散率光栅或棱镜在垂直于中阶梯光栅的方向将各级次光谱色散开，中阶梯光栅再在水平方向将同一级次光谱内的各波长色散，得到二维色散的光谱图，如图 10.2 所示。

表 10.1　中阶梯光栅与普通光栅仪器的比较

仪器	分辨能力 ×10³		色散率 Å/mm①		闪耀角	焦距 m	光栅刻痕数 mm⁻¹
	500nm	200nm	500nm	200nm			
Schroder	460	1140	2.5	1.00	63°26′	0.4	30
Liller	730	1820	0.86	0.34	63°26′	1.2	73
Spectra Span	370	930	1.1	0.42	63°47′	0.75	73
Perkin Elmer					9°42′		2880
403,303	92	185	13	6.5	5°25′	0.4	1440
Jarrell-Ash					25°07′		1180
82-500	61	61	16	16	8°53′	0.5	1180
Varian Techtron	32	32	33	33	5°30′	0.5	638
AA-4, AA-5							

① 1Å＝0.1nm。

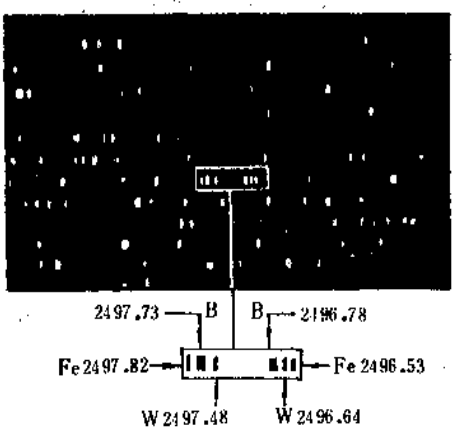


图 10.2　二维色散光谱图

水平谱带是光谱级次，最小的光谱级次（最长的波长）出现在谱图下方，最大的光谱级次（最短的波长）在谱图的上方。同一水平谱带按波长长短自左至右色散为各波长谱线。因此，中阶梯光栅仪器有两个相互垂直配置的单色器，其中之一是中阶梯光栅，另一个是普通光栅或棱镜。若光谱仪采用光电直读方式，则相应需两个波长盘，一个改变光谱级次，另一个选择同一谱级内的波长。

与普通光栅光谱相比，中阶梯光栅光谱的优点是：

a. 具有极高的色散率和分辨能力。

b. 光能量大。在任一谱级色散辐射时，角度变化很小，所有波长都在或接近在最合适的闪耀角测量，且焦距短，能够获得最大的光能量。

c. 可利用的光谱区宽广。普通光栅要获得 190～800nm 全波长范围光谱，需要 2m 距离，而中阶梯光栅仪器是二维色散，获得同样波长范围的光谱，只需很小的面积，因此中阶梯光栅仪器结构紧凑。

10.5.2.　光电直读光谱法

光电直读光谱是利用光电测量方法直接测定谱线强度的一种光谱分析方法。常用的检测器是光电倍增管。它输出的光电流向积分电容器充电，借助测量积分电容器上的电压来测量谱线强度。谱线强度与光电倍增管产生的光电流成正比：

$$i=KI \tag{10.9}$$

在曝光时间 t 内接收到的总能量 E 为：

$$E=\int_0^t I\mathrm{d}t=\frac{1}{K}\int_0^t i\mathrm{d}t \tag{10.10}$$

若电容器在 t 时间内积累电荷，达到的电压为：

$$V=\frac{\int_0^t i\mathrm{d}t}{C}=\frac{KE}{C} \tag{10.11}$$

由于电容器的电容量 C 和比例常数 K 是固定的，因此电容器的电压和 t 时间内接收的总能量 E 成正比。在一定时间内，谱线强度保持不变，光电流保持不变，则

$$V=\frac{Kt}{C}I \tag{10.12}$$

即电容器充电电压 V 与谱线强度 I 成正比。

光电直读光谱法的优点是分析速度快，准确度优于摄谱法光谱分析，因光电倍增管对信号放大的能力大，可同时分析含量差别较大的不同元素，适用的波长范围较宽。光电直读光谱法主要用于光谱定量分析，对于炉前分析这类控制分析是特别有用的。

10.5.3.　电感耦合等离子体发射光谱法[10.7～10.10]

电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES），是以电感耦合等离子炬（inductively coupled plasmatorch，ICP）为激发光源的一种原子发射光谱新技术，出现于本世纪 60 年代，70 年代获得了迅速发展和广泛应用，是用于元素测定最有效的激发光源之一。

以电弧、电火花为激发光源的原子发射光谱分析法在原子结构的研究、金属元素的分析方面起过重要的作用，但到了本世纪 50 年代和 60 年代，发展比较缓慢。自 1964 年英国 S. Greenfield 和 1965 年美国 V. A. Fassel 等人成功地将 ICP 应用于原子发射光谱分析以后，原子发

射光谱分析法又开始进入一个蓬勃发展的时期。

当前，已经发展了多种等离子体光源，包括电感耦合等离子体(ICP)、直流等离子体(DCP)、电容耦合微波等离子体(CMP)、微波感生等离子体(MIP)、激光感生等离子体(LIP)等，而得到最广泛应用的是ICP光源。

ICP是高频电能通过电感(感应线圈)耦合到等离子体所得到的外观上类似火焰的高频放电光源。图10.3是ICP的形成原理示意图。

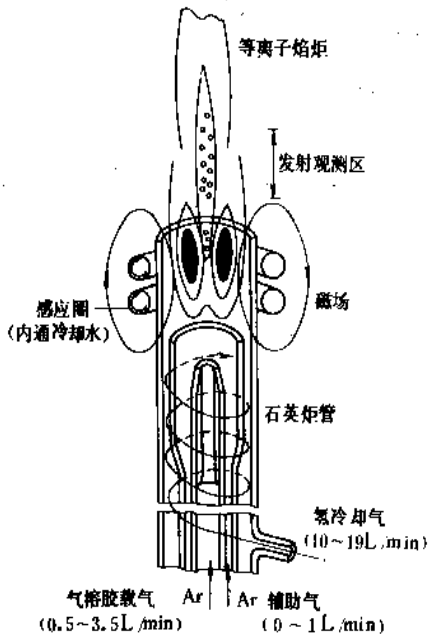


图10.3 ICP的形成原理示意图

ICP装置由高频发生器和感应圈、炬管与供气系统、试样引入系统三部分组成。高频发生器的作用是产生高频磁场，供给等离子体能量，应用最广的是利用石英晶体压电效应产生高频振荡的它激式高频发生器。感应线圈一般为以圆或方铜管绕成的1.5~5匝水冷线圈。等离子炬管由三层同心石英管组成，外管通氩冷却气，使等离子体离开外层石英管内壁，以免烧毁石英管，中间石英管通入氩起维持等离子体的作用，内层石英管通入氩将试样气溶胶载入等离子体内。当有高频电流通过线圈时，产生一个轴向磁场，这时若用高频点火装置产生火花放电，使气体局部电离，产生载流子(离子与电子)，在电磁场作用下，同原子碰撞使之电离，形成更多的电子，当载流子多到足以使气体有足够的电导率时，在垂直于磁场方向的截面上就会感生出一个流经闭合圆形路径的涡流，这个涡流瞬间使气体形成一个温度高达10000K的稳定的等离子体。感应线圈将能量耦合给等离子体，并维持等离子体焰。当载气Ar载带试液的气溶胶通过等离子体时，被等离子体加热至6000~7000K，原子化和激发发射光谱。

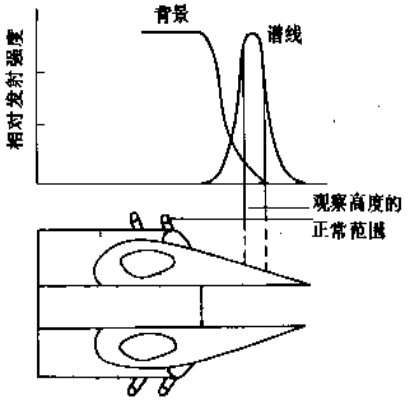


图10.4 ICP光源中谱线和背景强度空间分布的示意图

ICP的特性 由于高频电流的趋肤效应(skin effect)，使等离子体形成环形结构，在中心形成了一个温度较低的中心通道，使气溶胶能顺利地进入等离子体内，试样自由原子和离子限制在中心通道内而不扩散到ICP的周围，避免了形成能产生自吸的冷蒸气，因此具有很宽的动态线性范围。ICP的温度高达6000~10000K，样品在测光区的平均停留时间比电弧和电火花光源中长100~1000倍。高温和停留时间长，能有效地消除化学干扰，高的电子密度可有效地抑制电离干扰。ICP通过感应圈以耦合方式从高频发生器获得能量，不需用电极，避免了电极的可能沾污与电极烧蚀所导致的光源变动，试样在中心通道间接地受到加热，试样成分变化的影响可以不予考虑。因此，ICP光源具有良好的稳定性。ICP的背景辐射随等离子体温度下降而急剧降低，在测光区已降到非常低的程度，而谱线强度很大(见图10.4)，从而得到高的信噪比。因此，它具有很高的灵敏度与极低的检出限。ICP既可分析试样中痕量组分，又可分析试样中的主成分，应用广泛，已经用它测定过的元素有碱金属、碱土金属、黑色和有色金属、贵金属、稀土金属和稀有金属、非金属等。图10.5给出了几种原子光谱分析法测定水溶液中某些元素的检出限。

10.5.4. 激光增强电离光谱法[10.11~10.15]

激光增强电离光谱法(laser-enhanced ionization spectrometry，LEIS)是由美国R. B. Green等人提出的，是一种将光电流效应与普通的火焰分析结合起来的新的激光光谱分析方法，具有很高的灵敏度和选择性，是一种很有发展前途的超痕量成分分析技术。

若在预混合型分析火焰中，放置一对电极，一般用燃烧器灯头作阳极，用插入火焰内的扁平水冷电极作阴极，并在两电极上加上负高压，被测物质雾化进入火焰并原子化，当用适当波长的激光照射火焰，被测物质的原子吸

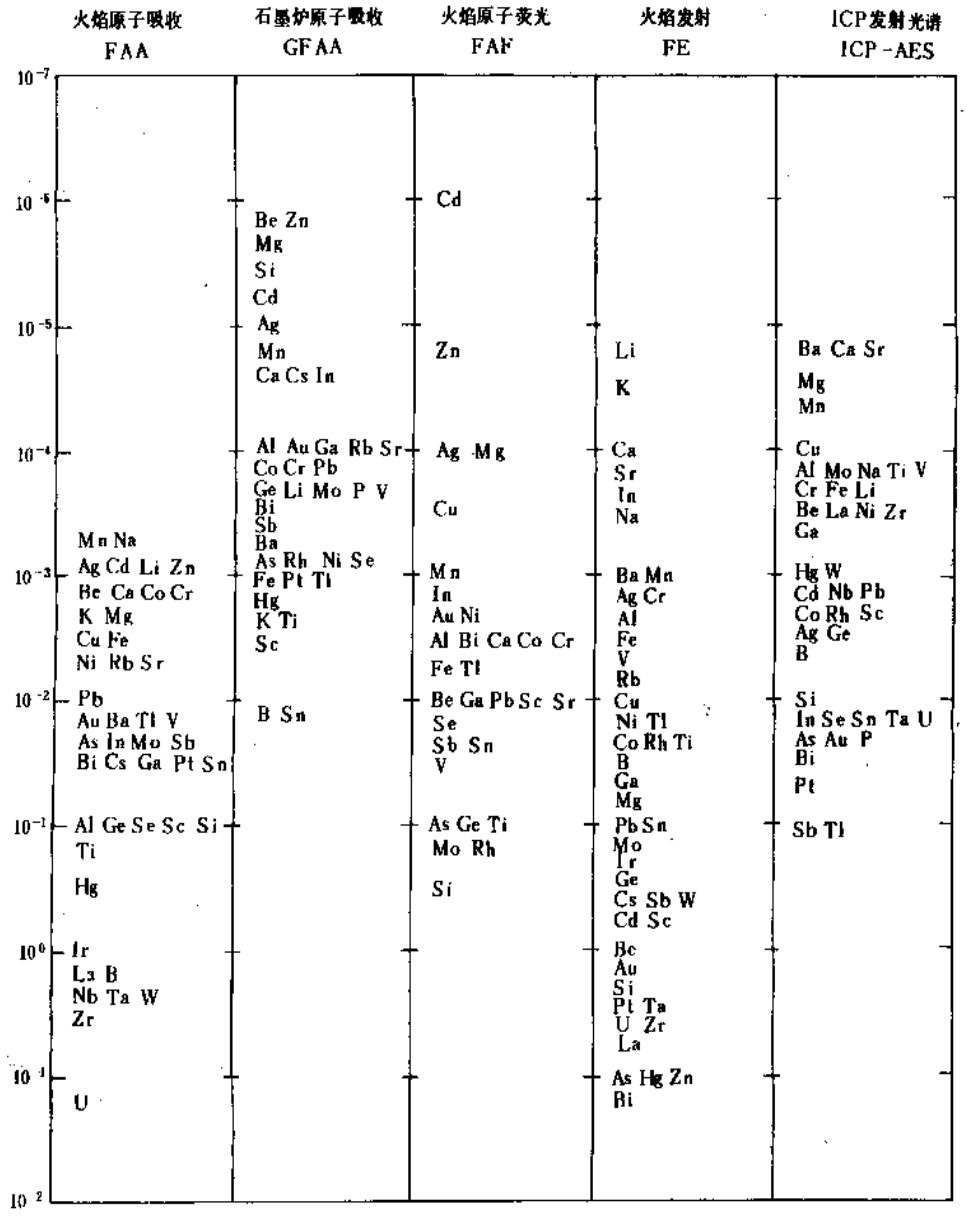


图 10.5　几种原子光谱分析法的检出限(μg/ml)

收激光光子跃迁到激发态，激发态原子比基态原子碰撞电离的几率要大，激发态越接近电离能级，碰撞电离几率越大。因此，用适当波长激光照射火焰便可以使流经火焰的电流产生一个与激光脉冲同步的增强，这种现象称为激光增强电离效应。增强电离信号的大小与火焰中相应原子的浓度成正比，可用来进行定量分析。图 10.6 表示 LEIS 光激发和热碰撞电离的过程示意图。LEIS 实验装置如图 10.7 所示。电流信号经前置放大 器和脉冲放大器放大，再经滤波器滤波，经 boxcar 信号平均器处理后，由记录器记录下来。

激光增强电离光谱法的特点，一是灵敏度高，表10.2比较了 LEIS、火焰原子吸收(FAAS)、石墨炉原子吸收(GFAAS)激光谱导荧光(LIF)、ICP 等几种分析技术测定某些元素的检出限，可以看出，LEIS 的检出限明显优于其它几种方法。二是选择性高，由于激光光谱通带宽度只有约 0.3cm^{-1}，谱线重叠几率很小。特别是采用分步激发法，一种元素的两种跃迁同时与另一种元素的两种跃迁重叠的几率是非常小的。高的选择性带来了良好的测定准确度。

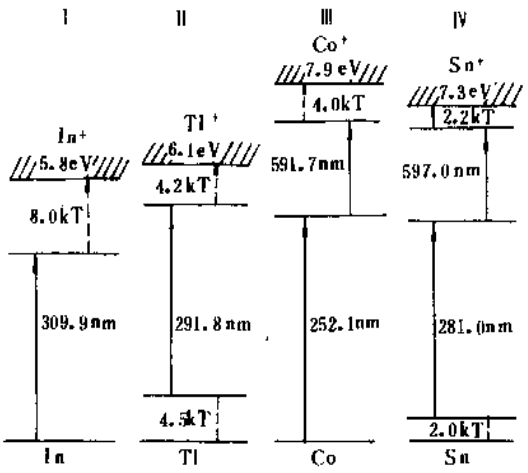


图 10.6　2500K 火焰中(kT=1735cm^{-1})的光和热激发过程

Ⅰ—从基态开始的共振激发；Ⅱ—热助共振激发；Ⅲ—两步共振激发；Ⅳ—热助两步共振激发

k—波耳兹曼常数；T—温度

表 10.2　各种痕量分析技术检出限的比较(ng/ml)

元素	LEIS	激发方法①	FAAS	GFAAS	LIF	ICP
Bi	2	Ⅰ	50	0.4	3	50
Co	0.008	Ⅲ	2	0.2	1000	2
Cr	2	Ⅱ	2	0.2	1	0.9
Fe	0.08	Ⅰ	4	1	30	0.2
Ga	0.07	Ⅰ	50	0.1	0.9	14
In	0.008	Ⅰ	30	0.04	0.2	30
Mg	0.003	Ⅰ	0.1	0.004	0.2	0.7
Mn	0.02	Ⅲ	0.8	0.02	0.4	0.1
Na	0.01	Ⅰ	0.8		0.1	0.2
Ni	0.08	Ⅳ	5	0.9	2	4
Pb	0.09	Ⅲ	10	0.2	10	10
Sn	0.4	Ⅳ	100	0.3	25	30
Tl	0.09	Ⅰ	20	1	4	200

① 见图 10.6 所定义的四种方法。

10.5.5.　激光微区发射光谱分析[10.16~10.19]

激光微区发射光谱分析(laser micro-emission spectroscopy，LMES)是将高强度、高方向性的激光光束聚焦到试样的微小面积上，在短时间内(0.6ms)使试样气化形成等离子体，然后由辅助石墨电极激发出光谱，进行定性和定量分析的一种光谱分析技术。激光微区发射光谱分析的仪器如图 10.8 所示。

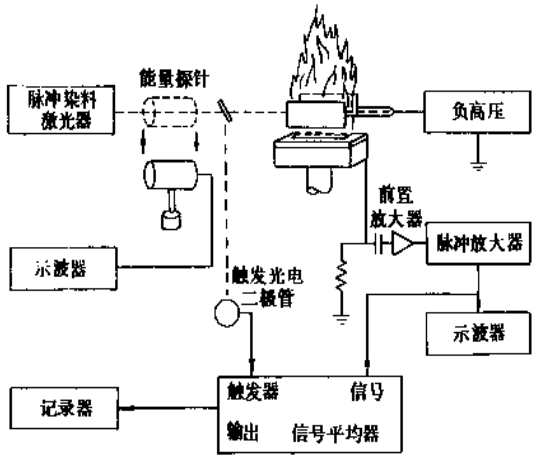


图 10.7　LEIS 实验装置示意图

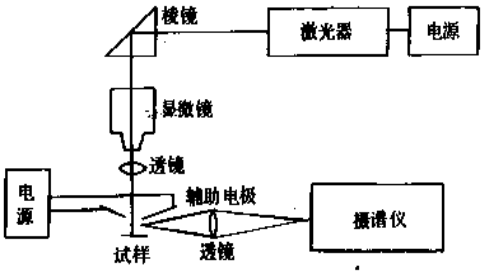


图 10.8　激光微区发射光谱仪示意图

激光微区发射光谱分析法的优点是试样损伤少，所需要的试样量少，一般为 μg 量级，分析速度快，一次蒸发和激发时间只需 15s，且基体效应小，无氰带干扰，不导电的试样也能直接分析。由于上述这些优点，激光微区发射光谱分析得到了广泛的应用。表 10.3 列出了利用激光微区光谱分析法分析 44 种元素的相对和绝对检出限。

表 10.3　激光微区光谱分析的相对和绝对检出限

元素	相对检出限，ppm					绝对检出限，g		
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
Ag	10	<1000	10				10^{-13}	
Al	200	<1000				2.5×10^{-9}		
As		>1000						
B	>32	<1000						
Ba		<1000			11			
Be	12	<1000	10		0.8		10^{-13}	
Bi	180	<1000						

续表

元素	相对检出限,ppm					绝对检出限,g		
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
Ca		<1000			24		10^{-13}	
Cd		<1000						
Ce		<1000						
Co	>700	<1000	100			1×10^{-9}		
Cr	60	<1000	100		11	1.5×10^{-10}		2.5×10^{-10}
Cu		<1000	10	10		5×10^{-11}	10^{-13}	5×10^{-10}
Fe	240	<1000		50	45			
Ga	80	<1000						
Ge		<1000						
Hf		>1000						
Hg		<1000						
In		<1000						
Li		<1000						
Mg		<1000		10			10^{-13}	3×10^{-10}
Mn	40	<1000	100	20		6×10^{-11}	10^{-13}	5×10^{-10}
Mo		<1000	100		21	4×10^{-9}		
Na		<1000						
Nb		<1000						
Ni	210	<1000	100		25			1×10^{-9}
P	>1100	<1000						
Pb	>200	<1000	100		30			4.5×10^{-10}
Sb	>500	<1000						
Sc			100					
Si	270	<1000		20		3×10^{-10}		1×10^{-9}
Sn	480	<1000	10		50			3×10^{-9}
Sr		<1000	100		10		10^{-13}	
Ta		>1000						
Te	>400	<1000						
Th		<1000						
Ti	280	<1000	100		20	5×10^{-10}		4×10^{-10}

续表

元素	相对检出限,ppm					绝对检出限,g		
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
Tl		<1000						
U		<1000						
V	830	<1000	100			7.5×10^{-10}		
W	>480	<1000			400			
Y		1000						
Zn	>1000						5.5×10^{-9}	
Zr	<1000	1000						

注:(a) Cu,Al 和 Fe 合金。

(b) 用参比的标准粉末和石墨压制的圆饼。

(c) 用标准岩石粉末和石墨压制的圆饼。

(d) 纯锌。

(e) 用参比的标准粉末和 Al_2O_3 压制的圆饼。

(f) 钢。

(g) 用参比的标准粉末压制的圆饼。

(h) 合金。

(a),(b),(d),(e),(h)用 45-601 型激光微区探针,红宝石棒,Q 开关。

(c),(f),(g)用 Zeiss 的 LMA-I 型激光微区光谱仪,钕玻璃棒。

10.6. 应　用

原子发射光谱法是应用最广泛的仪器分析方法之一[10.20~10.22]。

(1) 定性分析　原子发射光谱是进行元素定性分析最常用的方法,广泛应用于地质、矿山、冶金、机械、材料、农业等各个领域。光谱定性分析的优点是简单快速,所需试样量少,有时可以在几乎不损伤试样的条件下对成品进行分析。

用直流电弧、交流电弧及高压电容火花光源可以分析下列元素[10.23]:

Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, C, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Ra, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr。

用 ICP 光源分析过的元素已达 78 种[10.24],特别值得指出的是,激发能较高的非金属元素,如 C、H、O、S、

N、P、F、Cl、Br、I等用ICP光源也能进行分析。表10.4列出了各元素光谱定性分析的灵敏度。

表10.4 各元素光谱定性分析的灵敏度

被分析元素	分析灵敏度,%
C, Se	$1\sim10^{-1}$
As, Ce, Ir, Os, Sm, Te, Th, U, W	$10^{-1}\sim10^{-2}$
Au, B, Bi, Co, Dy, Er, Eu, Hg, Gd, Ho, La, Mn, Mo, Nb, Nd, P, Pd, Pr, Pt, Rb, Rn, Ru, S, Sb, Sn, Si, Ta, Tb, Ti, Tl, V, Zn, Zr	$10^{-2}\sim10^{-3}$
Al, Cd, Cr, Cs, F, Fe, Ga, Ge, In, Mg, Ni, Pb, Sc, Y, Yb	$10^{-3}\sim10^{-4}$
Ag, Be, Cu, Ba, Sr, Ca	$10^{-4}\sim10^{-5}$
Cs, K, Li, Na, Rb	$10^{-5}\sim10^{-6}$

(2) 定量分析 原子发射光谱法在环境方面的应用日益受到重视。如用于水质的例行检查[10.25]，工业污水中痕量杂质测定[10.26]，海水成分分析[10.27]。用激光增强电离光谱法测定水中的Cs，检出限为4ppt[10.28]，绝对检出限达到5×10^{-13}g[10.29]。原子发射光谱法也常用来分析其它环境和生物试样，如测定土壤中的污染元素Cu、Zn、Pb、Ni、As、Se等[10.30~10.32]，血、尿、毛发、肝脏中Ca、Cu、Fe、Mg、Pb、Cr、Co、Mn、Ni、Zn等[10.33~10.36]。

原子光谱分析法是分析金属、合金，地质试样、以及各种高纯材料的主要方法之一，在这些领域内有十分广泛的应用，如钢铁厂的炉前快速分析，矿石和矿物成分分析[10.37]，高纯材料中痕量和超痕量杂质元素的分析[10.38]。

食品卫生直接关系到人的健康，因此，食品检验近年来越来越受到人们的关注。原子发射光谱分析法是食品检验常用的手段之一，如测定酒中的Mn、Fe、Cu、Mg、Sn、Ba和Al等[10.39]。原子发射光谱法也用于其它产品和物料的检验，如燃料油中Ag、Al、B、Ba、Ca、Cr的测定[10.40]，润滑油中磨损金属Cr、Fe、Mg、Cu、Ag、Al的测定[10.41]。

(3) 同位素分析和其它应用 激光增强电离光谱法已用来分析铜、汞、镉、锌等的同位素[10.42,10.43]、火焰温度[10.44]。色谱和原子发射光谱联用技术是解决物质形态分析的有效手段，ICP发射光谱作为色谱法的元素特征检测器的优点是：响应速度快，检出能力高，线性分析范围宽，便于联机实现自动连续操作[10.45]。

11. 原子吸收光谱与原子荧光光谱分析法

11.1. 原子吸收光谱分析法

原子吸收光谱法（atomic absorption spectrometry，AAS）是澳大利亚A. Walsh和荷兰J. T. L. Alkemade于1955年首先提出的[11.1]，是基于蒸气相中被测元素的基态原子对其原子共振辐射的吸收强度来进行定量分析的一种方法。由于原子吸收光谱法的灵敏度高，准确度好，分析速度快，因而使其获得了广泛的应用，可用此法测定的元素达70多种，不仅可以测定金属元素，也可以用间接原子吸收光谱法测定非金属和许多有机化合物。原子吸收光谱法仪器比较简单，操作方便，易于普及，是很有发展前途的一种新型仪器分析方法。

11.1.1. 原子吸收光谱的产生

在通常的情况下，原子处于基态。当辐射通过原子蒸气，且辐射的频率与原子中的电子由基态跃迁到所容许的较高能态所需要的能量的频率相同时，基态原子就要从入射辐射中吸收能量，由基态跃迁到激发态（通常是第一激发态），同时伴随着原子吸收光谱的产生。这种吸收光谱通常位于光谱的紫外区和可见区。由于原子能级是量子化的，因此，在所有的情况下，原子吸收对辐射频率都是有选择性的。原子吸收光谱的频率ν或波长λ是由产生该谱线的相应跃迁能级之间的能量差所决定。

原子吸收光谱线有一定宽度，除谱线的自然宽度之外，谱线轮廓主要受多普勒（Doppler）变宽的影响，其次是洛伦兹(Lorentz)变宽的影响，前一种变宽是热变宽，后一种变宽是由于吸收原子与局外气体的原子或分子相互碰撞而引起的变宽。

原子吸收光谱强度，取决于吸收体系中单位体积内处于基态原子数N_0和对指定频率的吸收跃迁几率$B_{ul}\rho_\nu(\nu)$：

$$I_a=B_{ul}\rho(\nu)N_0h\nu \qquad (11.1)$$

式中 I_a——原子吸收光谱强度；

B_{ul}——对频率为ν的辐射的吸收系数；

$\rho(\nu)$——辐射密度；

h——普朗克常数。

在通常的原子化温度约3000℃的条件下，处于激发态的原子数相对于基态原子数而言，可以忽略不计，基态原子数N_0实际上可以看作是总原子数N，若通过吸收体系前的辐射强度I_0为：

$$I_0=c\rho(\nu) \qquad (11.2)$$

则吸收体系对入射辐射的吸收率为：

$$\frac{I_s}{I_0}=\frac{h\nu}{c}B_{ai}N_0\simeq\frac{h\nu}{c}B_{ai}N \tag{11.3}$$

式中 c——光速。

11.1.2. 基本关系式

在通常原子吸收光谱测定条件下，原子吸收线的轮廓主要取决于多普勒宽度。峰值吸收系数 k_0 为：

$$k_0=\frac{2}{\Delta\nu_D}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{\pi e^2}{mc}Nf \tag{11.4}$$

式中 $\Delta\nu_D$——Doppler 宽度；

e——电子电荷；

m——电子质量；

f——振子强度，是能被入射辐射激发的每个原子的平均电子数，表示原子在指定频率跃迁时的吸收效应。

在原子吸收测定中使用的是锐线光源，若在吸收线中心附近 $\Delta\nu$ 范围内积分吸收线强度，可以峰值吸收系数近似地代替积分吸收系数。根据吸收定律，入射辐射 I_0，通过厚度为 L 的吸收层后，透射辐射的强度 I_ν 为：

$$I_\nu=\int_0^{\Delta\nu}I_\nu e^{-k_0L}d\nu \tag{11.5}$$

按照吸光度的定义，则吸光度 A 为：

$$A=\lg\frac{I_{0\nu}}{I_\nu}=\lg\frac{\int_0^{\Delta\nu}I_\nu d\nu}{\int_0^{\Delta\nu}I_\nu e^{-k_0L}d\nu}$$

$$=\lg\frac{\int_0^{\Delta\nu}I_\nu d\nu}{e^{-k_0L}\int_0^{\Delta\nu}I_\nu d\nu}=0.434k_0L \tag{11.6}$$

结合式 (11.4) 和 (11.6)，得到：

$$A=0.434\frac{2}{\Delta\nu_D}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{\pi e^2}{mc}fLN \tag{11.7}$$

在实验条件一定时，蒸气相中原子浓度与被测试样中欲测元素浓度 C 成正比，$N=\alpha C$，则

$$A=0.434\frac{2}{\Delta\nu_D}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{\pi e^2}{mC}=fL\alpha C \tag{11.8}$$

式中 α 是同原子化效率有关的比例常数。式 (11.8) 是原子吸收测定的基本关系式。

11.1.3. 仪　器

原子吸收光谱仪由光源、原子化器、分光系统、检测器和信号指示记录系统几部分组成。

(1) 光源　原子吸收光谱仪中最常用的光源是空心阴极灯，其功能是发射被测元素基态原子所吸收的特征共振辐射。对光源的基本要求是发射的共振辐射的半宽度要明显地小于吸收光谱线的半宽度，辐射强度要足够大，稳定性好。此外，应背景低，使用寿命长。

空心阴极灯的结构如图 11.1 所示。空心阴极放电是一种特殊形式的低压辉光放电，放电主要集中在阴极空腔内。当在两极上施加 300～500V 电压时，便产生辉光放电。在电场作用下，电子在离开阴极飞向阳极的过程中，与载气（通常为氖或氩）原子碰撞并使之电离，放出二次电子。正离子从电位差获得动能，当正离子的动能足以克服金属阴极表面的晶格能时，就可以在撞击阴极表面时将原子从晶格中溅射出来。除溅射之外，阴极受热也要导致表面元素的热蒸发，对低熔点易挥发性元

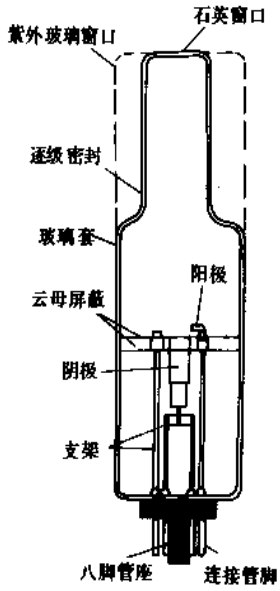


图 11.1　空心阴极灯的结构示意图

素热蒸发效应尤为显著。溅射与热蒸发出来的原子进入空心阴极腔内，再与电子、原子、离子等发生第二类碰撞而受到激发，在空腔内的负辉光区发射出相应元素的特征共振锐线光谱。阴极材料决定了共振线的波长，载气电离电位决定了共振发射线的性质与强度，充入氖，发射的谱线主要是原子线。

(2) 原子化器　原子化器的功能是提供使试样干燥、蒸发和原子化所需要的能量。按提供能量的方式，原子化器分为两大类：火焰原子化器与非火焰原子化器。常用的火焰原子化器是预混合型火焰原子化器，非火焰原子化器是石墨管式电热原子化器。低温原子化法也可归入非火焰原子化法一类。图 11.2 和图 11.3 分别给出了典型的火焰和非火焰原子化器的结构示意图。

(3) 分光系统　原子吸收光谱仪器的分光系统，常用的有水平对称式和垂直对称式两种，如图 11.4 所示。色散元件是平面光栅，配置在原子化器之后。由于吸收

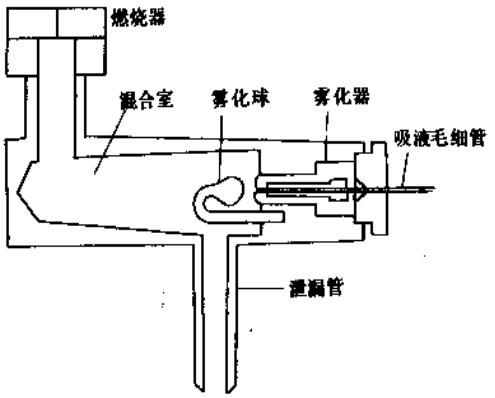


图 11.2　火焰原子化器示意图

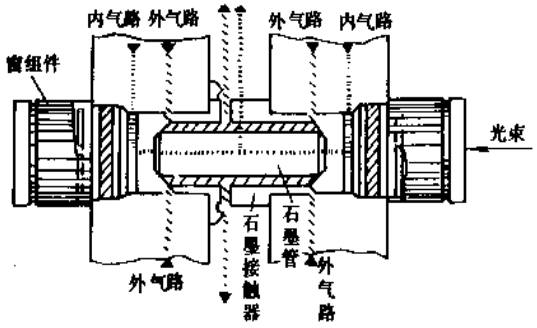


图 11.3　石墨管式原子化器

光谱谱线简单，又采用锐线光源，因此对分光系统的分辨率要求不是很高，一般以能分辨 Mn279.5nm 与 Mn279.8nm 两谱线就可以了。

(4) 检测器与信号指示记录系统　原子吸收光谱仪器广泛使用的检测器是光电倍增管，它是利用二次电子发射现象放大光电流的光电管。测得的光电流，与入射辐射强度及光电倍增管的增益成正比，而实际增益取决于倍增极的级数、收集效率及倍增极之间的电压。通过改变所加电压，可以改变增益。由检测器输出的电流，通过负载电阻产生电压放大，再经交流放大器放大，滤去来源于原子化器的直流信号，再经整流、对数变换，最后用检流计指示，或用记录器记录，或数字积分显示信号值。

11.1.4.　分析方法

(1) 火焰原子吸收光谱法　火焰原子吸收光谱法(flame atomic absorption spectrometry，FAAS)是用化学火焰为原子化提供能量，最广泛使用的化学火焰是乙炔-空气火焰。火焰温度对原子化过程有明显的影响，一般说来，火焰温度高对原子化是有利的，但火焰温度高会使气体膨胀因数增大，元素电离增加，火焰发射增强，谱线的多普勒变宽效应增大，这些效应又会使测定灵敏度下降，因此，对于特定的测定对象，应寻求一个最适宜的工作温度。火焰组成决定了火焰的氧化还原特性，直接影响元素化合物的分解与难离解化合物的形成，以及基态原子在火焰中的有效寿命。一般说来，富燃火焰(还原性火焰)是有利的。在测定分析谱线位于短波区的元素时，还应考虑化学火焰的透射性能，氢火焰比乙炔火焰在短波区的透射性能要好。常用的几种火焰的特性分别见表 11.1 与图 11.5。

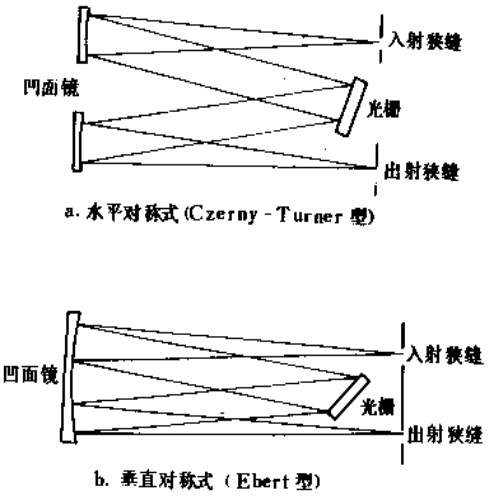


图 11.4　分光系统光路示意图

进入火焰中的试样气溶胶颗粒大小，直接影响原子化效率，气溶胶颗粒直径大于 10μm 时，通过原子吸收观测区尚不能有效地原子化及产生原子吸收信号。对于气动雾化器，产生气溶胶的平均直径 d_0 (μm)，由 (11.9) 式计算：

$$d_0=\frac{585}{v_a-v_s}\left(\frac{\gamma}{\rho}\right)^{0.5}+597\left(\frac{\eta}{\gamma^{0.5}\rho^{0.5}}\right)^{0.45}\left(1000\times\frac{Q_l}{Q_a}\right)^{1.5} \tag{11.9}$$

式中　v_a ——气流速度，m/s；

v_s ——液体速度，m/s；

γ ——表面张力，dyn/cm (1dyn=10^{-5}N)；

ρ ——溶液密度，g/cm³；

η ——溶液粘度，g/cm/s；

Q_l ——溶液流量，cm³/min；

Q_a ——气体流量，cm³/min。

对于超声雾化器，产生气溶胶的平均直径 d_0 (μm)，由式 (11.10) 计算：

$$d_0=\frac{(\pi\gamma)^{1/3}}{(4\rho F^2)^{1/2}} \tag{11.10}$$

式中　F ——超声波频率，Hz。

表 11.1　某些预混合层流火焰在常压下的燃烧特性

燃气	助燃气	在室温下的着火极限%（体积）		最高着火温度 K	最高燃烧速度 cm/s	最高火焰温度，K	
		下限	上限			计算值	实验值
氢气	空气	4	75	803	310	2373	2318
	氧气	4	94	723	1400	3083	2933
	氧化亚氮				390	2920	2880
乙炔	空气	2.5	80	623	158	2523	2500
	氧气	2.0	95	608	1140	3341	3160
	氧化亚氮	2.2	67		160	3152	2990
煤气	空气	9.8	24.8	560	55	2113	1980
	氧气	10.0	73.6	450		3073	3013

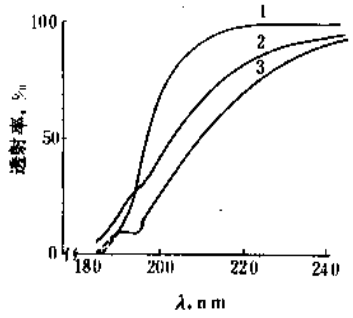


图 11.5　几种火焰的透射曲线

1—H_2 12L/min；2—C_2H_2 1.5L/min；3—C_2H_2 0.75L/min。空气均为 8.7L/min

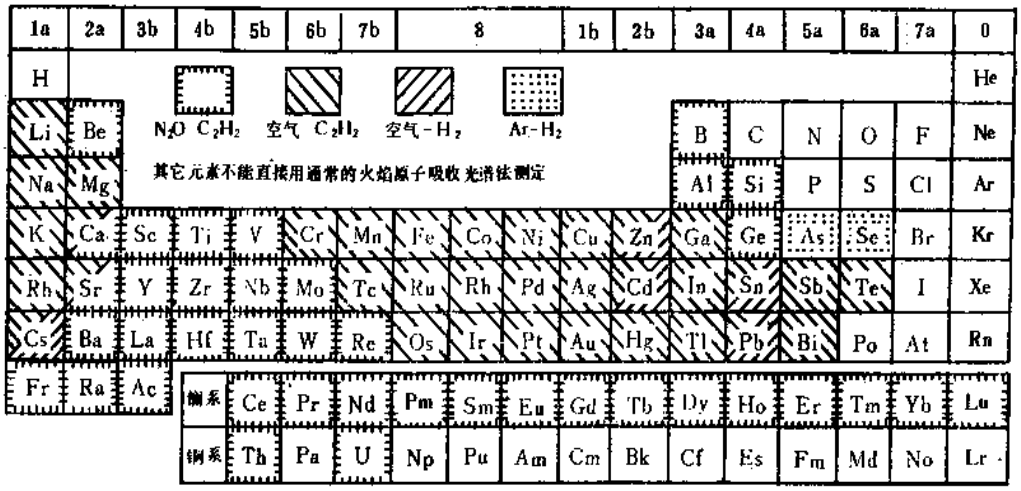
表 11.2　溶剂性质对气溶胶平均直径的影响

溶　剂	ρ g/cm³	沸点 ℃	$\eta\times10^3$ g/(cm·s) (20℃)	$\gamma\times10^{-3}$ N/cm	d_0,μm
丙酮	0.79	57	3.3	23.7	13.1
正庚烷	0.68	98	4.2	18.4	13.4
乙酸乙酯	0.92	77	4.5	23.6	12.8
甲醇	0.79	65	5.9	22.6	13.8
1-甲基-2-丙酮	0.80	117	5.9	22.7	13.9
苯	0.88	80	6.5	28.9	14.5
甲苯	0.87	111	7.7	28.4	15.0
乙酸戊酯	0.88	144	8.9	24.7	14.8
环己烷	0.78	81	9.3	26.5	15.9
四氯化碳	1.63	77	9.6	27.0	11.9
乙醇	0.79	79	12.0	22.8	15.3
硝基苯	1.73	211	19.8	42.6	16.4
异丙醇	0.79	82	22.5	21.7	18.1
水	1.00	100	10.0	73.0	19.0

各种溶剂性质对气溶胶平均直径 d_0 的影响见表 11.2。

气溶胶进入火焰后，经历完全脱溶、蒸发、离解和原子化等一系列过程，如图 11.6 所示。

表 11.3　各种火焰最适宜测定的元素



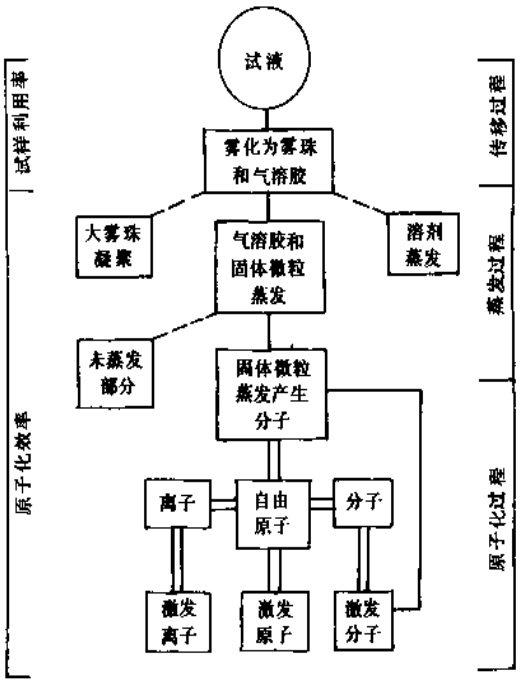


图 11.6 试样原子化过程示意图

在火焰原子化过程中，所发生的主要化学反应有：

离解反应 $MX \rightleftharpoons M+X$

化合反应 $M+O \rightleftharpoons MO$

还原反应 $MO+C \rightleftharpoons M+CO$

产生的基态原子，在火焰区域内的空间分布是不均匀的，分布状况取决于元素性质和火焰特性。

从火焰原子吸收光谱发展起来的原子吸收光谱，到现在已发展得比较完善了，其优点是原子化条件比较稳定，操作简便，适用范围广，自从 N_2O-C_2H_2 高温火焰出现后，能用火焰原子吸收光谱法测定的元素已达近 70 种。缺点是试样利用效率低，化学干扰严重，气体稀释效应大。

各种火焰最适宜测定的元素见表 11.3。火焰原子吸收光谱法测定各元素的特征浓度与检出限见表 11.4。

(2) 石墨炉原子吸收光谱法[11.2] 石墨炉原子吸收光谱法(graphite furnace atomic absorption spectrometry, GFAAS)，是 1959 年苏联 Б. В. Львов 首先提出的。它是利用电热方法在石墨炉原子化器中实现被测元素的原子化。常用的石墨炉原子化器是管式原子化器。

A. 原子化机理 不同性质的试样在石墨管式原子化器中所经历的原子化过程是不同的。

a. 热解反应 一些金属的氯化物或氧化物直接分解，产生原子蒸气，即原子化起源于热分解，反应可用下式表示：

$$MCl_z(s,l) \longrightarrow MCl_z(g) \longrightarrow M(g)+zCl(g)$$

$$MO_z(s) \longrightarrow MO_z(g) \longrightarrow M(g)+zO(g)$$

表 11.4 各元素的特征浓度与检出限

元素	波长，nm	火焰	特征浓度，ppm	检出限，ppm
Ag	328.1	A-A	0.06	0.002
Al	309.3	A-N	0.9	0.03
As	193.7	Ar-H	0.25	0.1
Au	242.8	A-A	0.2	0.02
B	249.7	A-N	40	2.5
Ba	553.6	A-N	0.3	0.02
Be	234.9	A-N	0.03	0.001
Bi	223.1	A-A	0.8	0.04
Ca	422.7	A-N	0.05	0.001
Cd	228.8	A-A	0.25	0.001
Ce	520.0	A-N	30	
Co	240.7	A-A	0.15	0.01
Cr	357.9	A-A	0.1	0.003
Cs	852.1	A-A	0.3	0.05
Cu	324.7	A-A	0.1	0.002
Dy	421.2	A-N	0.8	0.2
Er	400.8	A-N	0.9	0.1
Eu	459.4	A-N	0.6	0.04
Fe	248.3	A-A	0.1	0.01
Ga	287.4	A-N	1.2	0.1
Gd	407.8	A-N	16	4
Ge	265.1	A-N	2.5	1
Hf	286.6	A-N	15	8
Hg	253.7	A-A	10	0.5
Ho	410.4	A-N	1.5	0.1
In	203.9	A-A	0.9	0.05
Ir	264.0	A-N	12	2
K	766.5	A-A	0.02	0.005
La	550.1	A-N	30	2
Li	670.8	A-A	0.03	0.0006
Lu	335.9	A-N	6	3
Mg	285.2	A-A	0.007	0.0001
Mn	279.5	A-A	0.05	0.002
Mo	313.3	A-N	0.6	0.03
Na	589.0	A-A	0.015	0.002
Nb	334.4	A-N	20	1
Nd	463.4	A-N	13	2
Ni	232.0	A-A	0.1	0.01
Os	290.9	A-N	1.0	0.5
Pb	283.3	A-A	0.5	0.02
Pd	247.6	A-A	0.2	0.02
Pr	495.1	A-N	22	10
Pt	265.9	A-A	2.5	0.1
Rb	780.0	A-A	0.05	0.005
Re	346.0	A-N	12	1
Rh	353.5	A-A	0.5	0.03
Ru	349.9	A-A	0.5	0.3
Sb	217.6	A-A	0.6	0.1
Sc	391.2	A-N	0.65	0.1

续表

元素	波长,nm	火焰	特征浓度,ppm	检出限,ppm
Se	196.0	A-H	0.25	0.1
Si	251.6	A-N	2	0.08
Sm	429.7	A-N	7	2
Sn	224.6	A-H	0.6	0.02
Sr	460.7	A-A	0.15	0.01
Ta	274.2	A-N	40	2
Tb	432.6	A-N	8	3
Tc	261.6	A-A	3	
Te	214.3	A-A	0.5	0.09
Ti	265.3	A-N	2	0.09
Tl	276.8	A-A	0.5	0.03
Tm	371.8	A-N	0.7	0.2
U	358.5	A-N	50	30
V	318.4	A-N	1.5	0.06
W	400.9	A-N	20	3
Y	410.2	A-N	2	0.3
Yb	398.8	A-N	0.2	0.04
Zn	213.9	A-A	0.015	0.002
Zr	360.1	A-N	6	5
S	180.7	A-N	1	5
P	178.3	A-N	5.4	21
I	183.0	A-N	12	25

注：本表引用的检出限数值是指分析信号等于两倍空白试样测定值的标准差所相应的浓度。

A-A 为空气-乙炔火焰；A-N 为乙炔-氧化亚氮火焰；Ar-H 为氩气-氢气火焰。

b. 金属氧化物的还原反应　锰、铬、钴等一些元素易生成难解离的氧化物，主要通过还原反应生成自由原子：

$$MO(s,l)+C(s)\rightleftharpoons M(g)+CO(g)$$

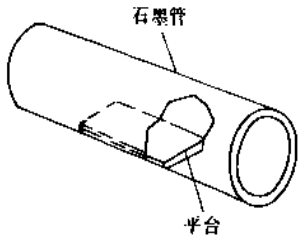
c. 碳化物的形成　钨、硅、硼、锆、钽等易形成稳定的碳化物，碳化物的解离能 E_{MC} 很大，因此需在高温条件下实现原子化，且原子化效率不高，测定灵敏度受到限制。碳化物形成反应如下：

$$MO(s,l)+2C(s)\rightleftharpoons MC(s,g)+CO(g)$$

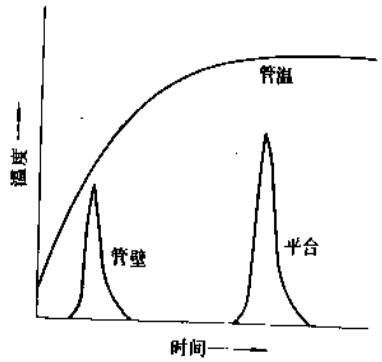
d. 分子蒸发　具有较高蒸气压的卤化物和某些氧化物，如果蒸发热小于它们相应的解离能，则在发生热分解之前发生蒸发，引起这些卤化物和氧化物的明显损失，导致原子吸收信号减小。

B. 等温条件下的原子化过程　元素在石墨管原子化器中原子化，可以是在逐渐升温条件下实现，也可以在等温条件下实现。前者是在石墨炉温度逐渐升高的过程中使试样受热蒸发和原子化，后者是在石墨炉已基本达到恒温时再开始蒸发试样和实现原子化。等温原子化可以较好地克服石墨炉的空间、时间的不等温性，有利于消除基体干扰。

实现等温原子化的方法，一是提高升温速度，或是采用时间延迟方法。属于前一种方法的有电容放电脉冲加热炉，升温速率最高可达到 100K/ms，使被测元素化合物分子从分析区逸出之前就被解离和完全原子化，基体分子亦被完全解离。石墨平台法、石墨探针法是属于时间延迟方法。



a. 石墨平台



b. 管壁与平台上蒸发的时间延迟

图 11.7　石墨炉平台技术示意图

石墨平台[11.3]又称 Львов 平台，是由各向异性的石墨制成，宽 4～5mm，长 5～15mm，厚 0.5～2.0mm，石墨平台置于石墨管内，试样加在石墨平台上。石墨平台主要靠管壁辐射热来加热升温，故石墨平台升温滞后于管壁，当平台温度达到被测元素蒸发和原子化温度时，石墨管内壁及管内气相温度已高于被测元素的蒸发与原子化温度，试样蒸发到温度更高的气相中，克服了石墨管加热升温时的空间与时间的不等温性，有利于完全原子化和克服共存组分的干扰。石墨平台及其升温时间延迟曲线如图 11.7 所示。W. Slavin 总结了近年来的研究成果，提出了稳定温度平台石墨炉技术，亦称 STPF 技术[11.4]。它综合应用各种技术，这些技术包括：

① 使用石墨平台；

② 快速数字式电子电路，每次测量时间少于 10～20ms；

③ 采用积分吸光度信号定量；

④ 加入基体改进剂使被测物在灰化阶段稳定；

⑤ 采用热解涂层石墨管；

⑥ 使石墨管炉快速升温(速度大于 1500℃/s)；

⑦ 在原子化阶段停止通载气氩；

⑧ 使用塞曼(Zeeman)效应背景校正器。

石墨探针法[11.5,11.6]是将试样加在探针上，烘干，待石墨管炉温度达到设定温度时，迅速将探针插入石墨管内，使试样蒸发和被测元素原子化。石墨探针示意图如图 11.8 所示。

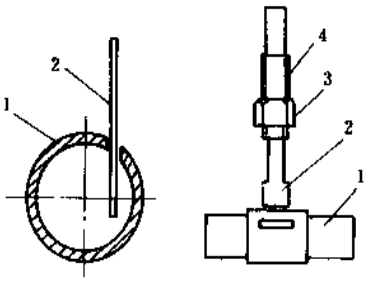


图 11.8　石墨探针示意图

1—石墨炉；2—石墨探针；3—紧固螺丝；4—夹子

石墨炉原子吸收光谱法的优点是，试样是在惰性气体保护下于强还原性石墨管内原子化，有利于原子化，绝对灵敏度高，用样量小，固体和液体试样均可直接进样。缺点是测定精密度不如火焰原子吸收光谱法，有强的背景，设备比较复杂。

C. 背景扣除　在原子吸收光谱分析中，特别是石墨炉原子吸收光谱法，背景校正是一个重要问题，常用的背景校正方法有连续光源校正背景法、塞曼效应校正背景法、自吸效应校正背景法。此外还有邻近非吸收线校正背景法，但这种方法受到的限制较大，应用很少。

a. 连续光源校正背景法　连续光源，在紫外区用氘灯，在可见光区用氙灯或碘钨灯。

先用锐线光源测定分析线的原子吸收和背景吸收的总和，再用连续光源在同一波长测定背景吸收(这时原子吸收可以忽略不计)，两次测定吸光度之差，即为纯原子吸收的吸光度。连续光源测量的是整个通带范围内的平均背景，连续光源与空心阴极灯在原子化器中的成像部位与大小不完全一致，由于背景空间分布的不均匀性，易导致背景校正过度或校正不足。

b. 塞曼效应校正背景法[11.7]　塞曼效应校正背景的方法有多种，常用的一种方法，是在原子化器上施加一恒定磁场或交变磁场，磁场方向垂直于光束方向。图 11.9 示出的是施加恒定磁场的背景校正光路图。

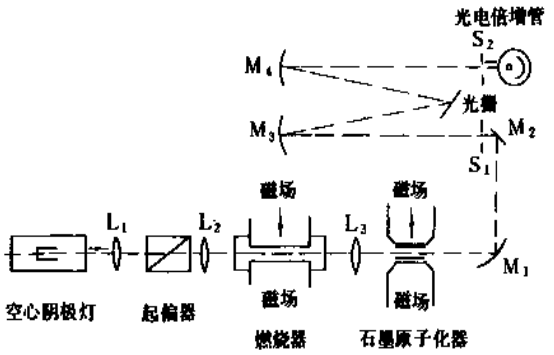


图 11.9　塞曼效应背景校正光路图

S—狭缝；M—反射镜；L—透镜

在磁场的作用下，吸收线分裂为平行于磁场方向的 π 组分与垂直于磁场方向的 $\pm\sigma$ 组分。π 组分的波长与原吸收线的中心波长一样，σ 组分的波长偏离原吸收线的中心波长。光源发射线通过起偏器之后变为偏振光，随着起偏器旋转，通过的发射线一时是平行于磁场方向，一时是垂直于磁场方向。当平行于磁场的发射线通过原子蒸气时，被 π 组分吸收，测得中心波长处的线吸收和背景吸收的总吸光度。当垂直于磁场方向的发射线通过原子蒸气时，只为背景吸收(因背景对平行和垂直于磁场的发射线均产生吸收)，测得中心波长处的背景吸收的吸光度，两次测定结果之差，即为测得线吸收的吸光度。

塞曼效应扣除背景的优点是扣除背景的能力达到 1.5～2.0 吸光度单位，能扣除结构背景，可在全波段范围内扣除背景。缺点是测定灵敏度有所降低，校正曲线有返转现象。交流塞曼效应原子吸收光谱的测定灵敏度已接近常规原子吸收光谱分析法。

c. 自吸效应校正背景法[11.8,11.9]　自吸效应校正背景法是 1982 年由 S. B. Smith 和 Jr. G. M. Hieftje 提出的。此法是基于高电流脉冲供电时空心阴极灯的发射线变宽。开始以低电流脉冲向空心阴极供电，空心阴极灯产生锐线辐射，与通常的原子吸收法一样，测得的是原子吸收与背景吸收的总吸光度。接着以高电流脉冲向空心阴极灯供电，空心阴极灯发射线变宽，在极端的情况下，空心阴极灯内聚集足够高的原子浓度，使发射线产生自吸，这时测得的吸光度主要是由中心波长两侧的背景吸收产生的。两种供电条件下测得吸光度之差，即为扣除了背景的净原子吸收信号。

这种校正背景的方法，特别适用于在高电流脉冲下谱线自吸严重的低温元素，而对于高温元素在高电流脉冲下产生自吸程度不够，在中心波长仍有部分能量未被自吸，故测定灵敏度有所降低。

石墨炉原子吸收光谱法近年来发展十分迅速，成为

分析无机元素最灵敏的方法之一。用该法测定某些元素的特征浓度见表 11.5[11.10]。

表 11.5　石墨炉原子吸收光谱法测定某些元素的特征浓度

元素	波长 nm	特征浓度 μg/L	元素	波长 nm	特征浓度 μg/L
Ag	328.1	0.054	Li	670.8	0.36
Al	309.2	0.48	Mg	285.2	0.006
Au	242.8	0.28			0.068
B	249.7	35(热解管)	Mn	279.5	1.9
Ba	553.6	2.2	Mo	313.3	0.058
Be	234.9	0.026	Na	589.5	1.4
Bi	223.0	0.26	Ni	232.0	0.26
Cd	228.8	0.01	Pb	283.3	2.8
Ce	569.9	140×10^3(280)	Pd	247.6	1.0
Co	240.7	0.82	Rb	780.0	3.4
Cr	357.9	0.28	Rh	343.5	
Cu	324.7	0.40	Ru		(0.2)
Dy	421.2	20(0.5)	Sc	3911.8	2.0
Er	400.8	33(0.6)	Si	251.6	0.42
Eu	459.4	3.4(0.3)	Sn	224.6	0.32
Fe	248.3	0.26	Sr	460.7	20
Ga	287.4	46	Tl	365.3	0.30
Gd	407.9	16.4×10^3(20)	Tl	276.8	271(热解管)
Ho	410.4	86(0.6)	U	358.5	5.5
In	303.9	1.1	V	318.4	0.30(0.02)
Ir	264.0	18	Yb	308.8	0.0018
K	766.5	0.048	Zn	213.9	

注：括号中的数据是用石墨探针法所得。

(3) 低温原子化法　低温原子化法，又称化学原子化法，原子化温度在室温和数百度之间。

汞的蒸气压非常高，是常用低温原子化法测定的元素。它是先用氯化亚锡将汞离子还原为汞，产生的汞蒸气导入吸收池内进行测定。或者先将试样中的汞转化为双硫腙螯合物，再将螯合物加热分解产生汞蒸气，导入吸收池内进行测定。

氢化物法是近年来发展起来的一种低温原子化法，常用来测定 Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te 等元素。这些元素与强还原剂 $NaBH_4$ 反应生成沸点低易挥发的共价分子型氢化物。氢化物不稳定，在较低的温度下就分解生成自由原子。

氢化物法的优点是灵敏度比火焰原子吸收光谱法高，而且生成氢化物的过程也是一个选择性的分离过程；缺点是方法的精度不如火焰原子吸收光谱法，工作曲线的线性范围较窄。用氢化物法能测定的 8 种元素的特征浓度见表 11.6[11.11]。

表 11.6　氢化物法测定各元素特征浓度的比较，μg/ml

待测元素	氢化物法	火焰法	石墨炉法
As	0.004	0.2	0.001
Sb	0.006～0.01	1.2	0.002
Bi	0.006～0.03	0.7	0.002
Ge	0.05	2.2	0.002
Sn	0.0005	0.15	0.004
Pb	0.0006	0.20	0.0005
Se	0.004～0.02	0.27	0.002
Te	0.01～0.1	0.36	0.002

11.1.5. 应　用

原子吸收光谱法已广泛地应用于地质、冶金、机械、食品、化工、生物、医药、环保与农业等各个部门。对于原子吸收光谱的应用，在许多评论[11.12~11.15]和专著[11.11,11.16~11.21]中都有详细的介绍。原子吸收光谱法是测定金属元素的有效手段，有些元素可用它直接测定，称为直接原子吸收光谱分析法。可用它直接测定的元素达 70 种以上。有些元素虽不能直接用原子吸收光谱法进行测定，但可以通过测定可直接测定的元素来间接地计算欲测元素的含量，此即所谓间接原子吸收光谱分析法。原子吸收光谱法除了可用来测定元素的总量之外，还可用来测定某些元素的同位素丰度。

(1) 直接原子吸收光谱分析法　由于原子吸收光谱法灵敏度高、抗干扰性好，分析速度快，很适合于地质部门使用。60 年代初期，原子吸收光谱法主要用来测定各种岩石试样中的 Ca、Mg、K、Fe、Mn、Cu 和 Zn 以及矿石中的 Au 和 Ag，引用氧化亚氮-乙炔火焰后，该法又用来测定 Cr、Si 和 Ti 等，事实上岩石中几乎所有的金属元素都可以用原子吸收光谱法测定。如测定岩石试样中的 Pb、Co、Cu、Mn、Ni 和 Zn[11.22]、碳质岩中主要成分和 Cr、Co、Cu、Mo、Ni、V 等痕量元素[11.23]、矿物中的稀土元素[11.24]和地质试样中的 Ga、In、Tl、Ge、Ag、Cd 等[11.25]、矿石中的微量 Au、Pt、Pd[11.26]。

原子吸收光谱法是环境中少量和痕量金属最重要的测定手段之一。在土壤和沉积物、水和废水、大气颗粒

物和气溶胶、生物和食品分析方面都得到了广泛的应用。土壤浸取液用火焰原子吸收光谱法测定极为方便[11.27]。还可以用来测定天然水中的 Al、Cd、Cr、As、Be、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Se、V[11.28,11.29]，海水中痕量重金属 Cu、Pb、Zn、Cd、Fe、Cu、Ni 等[11.30]，河底泥和煤飞灰试样中 Tl、Cr 和 Co[11.31~11.33]，苹果、小麦、蔬菜中的 B、Co、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Se 和 Sn[11.34]，人眼视网膜下液中的微量 Cr 和 Mn[11.35]，人发中的 Cr、Ni、Pb、Cd、Co、V、Mo、Sr、Cu、Mn、Fe、Zn、Ca、Mg、K、Na 等[11.36]，血液中的 Cd 和 Pb[11.37]。

随着科学技术的发展，对材料的纯度要求越来越高，材料纯度的检验越来越受到人们的重视，原子吸收光谱法在材料的纯度分析方面占有重要的地位。如测定高纯水和试剂中的 Na、Fe、Cu[11.38]，高纯 $SiCl_4$ 和硅烷中痕量杂质[11.39,11.40]，砷化镓中的 Pb、Cd、Ag[11.41]，核燃料 U_3O_8 中的 Ca、Fe、Mg、Mn、Cu、K、Cr[11.42]、高纯铟中的痕量 Fe 和 Cu[11.43]等。

原子吸收光谱法也广泛用于原油及其加工的中间产品、加工成品的分析，如原油、润滑油、燃料油中金属杂质测定[11.44~11.46]，催化剂中 Pt 和 Pd[11.47,11.48]及 V[11.49]、二氧化钛颜料中的 Al、Fe、Cu 和 Mn[11.50]及聚合物中的金属元素[11.51]等的测定。

此外，原子吸收光谱法也用于法医学中，如检查砷中毒[11.52]，射击残留物[11.53]以提供犯罪物证，在考古学中检查伪制品[11.54]等。

(2) 间接原子吸收光谱法　有些元素（如非金属元素）不能直接用原子吸收光谱法测定，另一些元素（如难熔元素 U、Th、Be、B、W、Ta、Zr 等）直接用原子吸收光谱法测定灵敏度不高，这时可使用间接原子吸收法进行测定。间接原子吸收光谱法是利用欲测元素与可方便测定的元素发生化学反应，再用原子吸收光谱法测定反应产物中或未能反应的过量的可方便测定的元素，由此计算欲测元素的含量。间接原子吸收法已用来测定 F^-、Cl^-、CN^-，维生素 Bc、Th、Re[11.55]、PO_4^{3-}、醇、酚、胺、氨基酸[11.56]、糖[11.57]、醛[11.58]。表 11.7 列出了以杂多酸形式间接原子吸收法测定某些元素的特征浓度，为了便于比较，也列出了直接原子吸收法测定这些元素的特征浓度。

(3) 同位素分析　空心阴极灯光源发射线宽度很窄，只有 0.001～0.004nm，为同位素分析提供了有利条件，其优点是不需要高分辨率的光谱仪。表 11.8 列出了某些元素的谱线同位素位移。由表中同位素位移值可以看到，Li、B、Hg、U 等的同位素位移值 $\Delta\lambda$ 大于空心阴极灯光源发射线的宽度，可用原子吸收光谱法进行它们的同位素分析。已用该法测定了 Li 同位素丰度[11.59,11.60]，B 同位素丰度[11.61]，^{235}U 和 ^{238}U[11.62]等。

表 11.7　基于形成杂多酸间接原子吸收法测定的元素及其特征浓度

元素	生成的杂多酸	反应条件	萃取剂	特征浓度 ppm/1%吸收	
				间接原子吸收法	直接原子吸收法
P	磷钼酸	pH1.9 0.96mol/L HCl	正辛醇，醋酸丁酯，甲基异丁酮，醋酸异丁酯	0.003	250
As	砷钼酸	pH0.9	醋酸丁酯＋丁醇＋醋酸戊酯（体积比 1∶1∶2）	0.025	0.25
Ge	锗钼酸	pH1.5	1-丁醇＋乙醚（体积比 1∶4）	0.05	2.5
Si	硅钼酸	0.15mol/L HCl	正丁醇	0.008	2.0
V	磷钒钼酸	0.4mol/L HNO_3	正丁醇＋氯仿（体积比 1∶4）	0.011	1.5
Nb	磷铌钼酸	0.5mol/L HCl	正丁醇	0.015	20
Th	磷钍钼酸	0.15mol/L HCl	正丁醇	0.063	
Ti	磷钛钼酸	0.5mol/L HCl	正丁醇	0.013	2.0

表 11.8　某些元素的谱线同位素位移

元素	同位素	共振线，nm	同位素位移 $\Delta\lambda\times10^{-2}$，nm
Li	6，7	670.8	1.5
B	10，11	249.8	0.2
Mg	24，25	285.2	0.02
K	39，41	766.5	0.04
Cu	63，65	324.7	0.02
Rb	85，87	780.0	0.01
Ag	107，109	328.1	0.02
Ba	138，134	553.5	0.05
Hg	202，198	253.7	0.2
U	238，236	424.4	1.5
	238，235	424.4	2.5
	238，234	424.4	3.0
	238，233	424.4	4.0

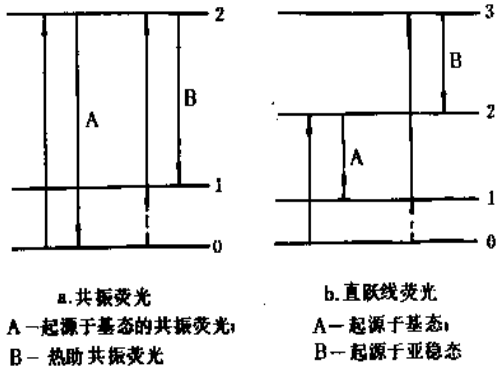
11.2.　原子荧光光谱分析法

原子荧光光谱分析法（atomic fluorescence spectrometry，AFS）是 1964 年以后发展起来的[11.63]。当物质自由原子吸收了特征波长的辐射之后，被激发到高能态，接

着以辐射形式去活化，再发射光，此为原子荧光。

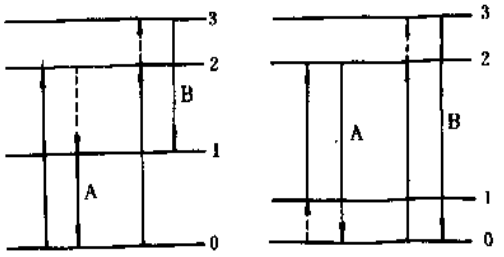
11.2.1. 类　型

原子荧光可分为三种类型：共振荧光，非共振荧光和敏化荧光。原子荧光产生的过程如图 11.10 所示。共振荧光最强，在分析上应用最广。



a.共振荧光
A—起源于基态的共振荧光；
B—热助共振荧光

b.直跃线荧光
A—起源于基态；
B—起源于亚稳态



c. 阶跃线荧光
A—正常阶跃线荧光；
B—热助阶跃线荧光

d.反斯托克斯荧光
A—起源于亚稳态；
B—起源于基态

图 11.10　原子荧光产生的过程

原子吸收辐射后，激发到高能态，然后再辐射去活化发射相同波长的辐射，产生的荧光称为共振荧光。如果原子先受热激发到亚稳态，再吸收辐射激发到高能态，后者再辐射去活化，发射相同波长的辐射，这样产生的原子荧光称为热助原子共振荧光。原子共振荧光产生的过程如图 11.10a 所示。

激发原子的辐射波长与受激原子再发射的辐射波长不同，产生非共振荧光。非共振荧光包括直跃线荧光、阶跃线荧光及反斯托克斯荧光，它们的荧光发射过程分别见图 11.10b，c，d。直跃线荧光是激发态原子直接跃迁到高于基态的亚稳态时而发射的荧光。阶跃线荧光是先以非辐射形式部分去活化回到较低能态，然后再跃迁到基态而发射荧光；或者是先受辐射激发到中间状态，再热激发到高能态，然后通过辐射去活化回到低能态而发射的荧光。反斯托克斯荧光，是其波长比激发原子荧光的辐射波长短。

敏化荧光是激发态原子在同其它原子碰撞时，将其激发能转移给其它原子使之激发，后者再以辐射形式去活化发射荧光，此种荧光称为敏化荧光。

11.2.2. 定量分析的关系式

原子荧光定量分析的关系式是：

$$I_f = k\phi I \frac{\Omega}{4\pi} f_s C \qquad (11.11)$$

式中　I_f——发射频率为 ν 的共振荧光的辐射通量，W；

I——吸收的激发光束的辐射通量，W；

Ω——检测荧光强度的立体角，sr；

ϕ——荧光量子效率，指发射荧光量子数与吸收激发光量子数之比；

f_s——荧光发射系数；

k——比例常数；

C——被测元素含量，g。

式 (11.11) 只适用于低原子浓度与低激发光源强度的场合。当激发光源强度达到一定强度时，荧光强度不再随激发光源强度的增加而增加，出现饱和效应。随着被测原子浓度增加到一定程度时，荧光的再吸收作用增强，导致荧光强度减弱，工作曲线弯曲。

测定原子荧光的仪器，与原子吸收光谱仪器的结构相类似，区别在于以下各点：

① 检测器和激发光束成直角配置，以避免激发光束对荧光信号检测的影响。

② 激发光源可用连续光源或锐线光源，要求激发光强比原子吸收测定时所用光源的强度更强。常用的光源有氙弧灯连续光源、高强度空心阴极灯、无极放电灯、激发等锐线光源。锐线光源能得到更好的检出限。

③ 色散系统，对分辨率要求不高，但要求有较大的集光本领，有时只需用滤光器即可，这是因为荧光光谱谱线简单，但强度较弱。

11.2.3. 应　用

原子荧光光谱法由于其谱线简单，灵敏度高，工作曲线线性范围宽，原子荧光是向各个方向发射的，便于制作多道仪器，进行多元素同时测定，它已在高纯物质、地球化学、环境科学、生物医学等领域内获得了相当广泛的应用[11.13,11.14]。王小如等用电感耦合等离子体原子荧光法测定了氧化钇中微量铕，检出限达到 24ng/ml[11.64]。金学根用冷原子荧光法测定汞，灵敏度达到了 ppt 级[11.65]。M. A. Bolshov 等采用特殊化原子技术，如饱和蒸气池非共振荧光法检测 Pb，检出限达到 250 原子/cm³[11.66]，采用真空电热原子化法测定高纯锡中的 Co，检出限达到 0.2ng/g[11.67]。索有瑞等用氢化物无色散原子荧光法测定水中痕量 Sb（Ⅲ）和 Sb（Ⅴ），方法检出限为 0.1ng/ml[11.68]。金泽祥等采用有机相氢化物发生原

子荧光法测定了水样中痕量Sb，检出限为6.8×10^{-10}g[11.69]。K. Braun等用氢化发生原子荧光法测定了As，Se、Bi、Sb和Te，检出限分别达0.2，0.1，0.1，0.2和2ng[11.70]。J. A. Gelbwachs等采用空气-乙炔火焰，饱和光学非共振发射光谱法检测Na原子，检出限达到10^4原子/cm^3[11.71]。张锐对原子荧光光谱分析的进展作了综述，列出原子荧光光谱分析法测定各元素的检出限[11.72]。

原子发射光谱、原子吸收光谱、原子荧光光谱，都是测定痕量组分的有效手段，有着广阔的发展前景，一般说来这三种原子光谱方法的元素分析线在300～400nm之间，检出限大致相似，在300nm以下，原子荧光光谱的检出限优于其它两种方法。

12. 紫外与可见光分子光谱分析法

12.1. 紫外与可见光分光光度法

紫外与可见光分光光度法（ultraviolet-visible spectrophotometry）是基于溶液中物质分子或离子对紫外和可见辐射所产生的吸收强度来进行分析的一种光学分析方法。分子的紫外与可见光吸收光谱是由于分子内电子跃迁产生的，所以又称为分子的电子光谱。

紫外与可见光谱是一种带状光谱，与红外光谱相比，不具有红外光谱那种精细结构，因此对于有机化合物的结构鉴定来说，远不如红外光谱应用广泛。它也不同于原子光谱，原子中电子跃迁产生的光谱是线状光谱，对于元素的鉴定是特效的。但作为一个分光光度测定手段，由于其摩尔吸收系数大，测定准确度高，仪器设备比较简单，获得了广泛的应用。对于有机物的鉴定，特别是对于含有生色基和共轭体系的有机物的鉴定，也还是一个相当有用的工具。

12.1.1. 吸收光谱的产生与分子吸收谱带的类型

当辐射投射到物质上，如果光子在近似于分子尺寸的空间内同分子相互碰撞，而且光子的能量相应于分子体系由一个能级跃迁到另一个较高能级所需要的能量时，分子就可以吸收光子而跃迁到高能级。因此，物质对辐射的吸收，可以看作是物质分子对光子的俘获过程。在任何情况下，物质分子对辐射的吸收都是有选择性的，分子选择性地吸收光子而产生分子吸收光谱。

通常，对紫外与可见吸收光谱具有实用意义的吸收谱带类型有：$n\rightarrow\sigma^*$、$\pi\rightarrow\pi^*$、$n\rightarrow\pi^*$跃迁产生的吸收谱带，电荷转移产生的吸收谱带，配位体场吸收谱带。

(1) $n\rightarrow\sigma^*$吸收谱带　含有未共享电子对的取代基都可能发生$n\rightarrow\sigma^*$跃迁，因此，含有S，N，O，Cl，Br，I等杂原子的饱和烃衍生物都将出现$n\rightarrow\sigma^*$产生的吸收谱带。O，Cl的电负性大，要激发它们的n电子需更多的能量，故吸收谱带出现在较短的波长区。这种跃迁产生的吸收谱带，摩尔吸收系数一般约为100～3000cm^2/mol。

(2) $\pi\rightarrow\pi^*$与$n\rightarrow\pi^*$吸收谱带　含有不饱和基团的有机化合物分子有π轨道，可以产生这类跃迁，含有π键的基团引入饱和化合物中能使该化合物的最大吸收波长$\lambda_{最大}$移至紫外-可见光区，这类基团称为生色团，如 $\rangle C=S$，$-N=N-$，$\rangle S=O$，$-SCN$，$\rangle C=O$，$\rangle C=C\langle$，等。表12.1列出了一些生色团的吸收特性。含有未共享n电子的基团，如—OH，$—NH_2$，$—NR_2$，—SH，—SR，—OR，—Cl，—Br等，n电子和生色团的π电子相互作用，产生$n\rightarrow\pi$共轭，形成多电子大π键，使π^*轨道能量降低，生色团吸收谱带λ_{max}移向长波区，吸收强度增强。能增强生色团生色能力的基团，称为助色团。表12.2列出了一些助色团的助色效应，表中所列数据是助色团引入后λ_{max}增加的数值。$\pi\rightarrow\pi^*$吸收谱带摩尔吸收系数达$10^4$$cm^2$/mol，在极性大的溶剂中，谱带移向长波区（红移）。$n\rightarrow\pi^*$吸收谱带的摩尔吸收系数一般小于500cm^2/mol，在极性溶剂中移向短波区（紫移），据此

表12.1　一些生色团的吸收特性

生色团	例子	λ_{max} nm	ε_{max} L/(mol·cm)	溶剂
$—C(=O)—$（酮）	CH_3COCH_3	270.6	15.8	乙醇
—CHO(醛)	CH_3CHO	293.4	11.8	乙醇
—COOH	CH_3COOH	204	60	水
$—CONH_2$	CH_3CONH_2	<208		
—N=N—	CH_2N_2	～410	～1200	蒸气
—N=O	C_4H_9NO	300	100	乙醚
		665	20	
$—NO_2$	CH_3NO_2	271	18.6	乙醇
$—O—NO_2$	$C_2H_5ONO_2$	270	12	二氧六环
—O—N=O	$C_8H_{17}ONO$	230	2200	已烷
—C=S	$C_6H_5CSC_6H_5$	620	70	乙醚
$—S(=O)—$	$C_6H_{11}SOCH_3$	210	1500	乙醇
$—C=C—$	C_2H_4	193	10000	蒸气
—C≡C—	C_2H_2	173	6000	蒸气
$—C(—)—N—$	$(CH_3)_2CNOH$	190	5000	水
—C≡N	CH_3CN	<160		
$—SO_2—$	$(CH_3)_2SO_2$	<180		

可以区分 $\pi\rightarrow\pi^*$ 与 $n\rightarrow\pi^*$。

表 12.2　助色团的助色效应 $\Delta\lambda_{max}$，nm

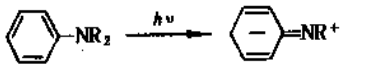
体　系	助色团 X				
	NR_2	OR	SR	Cl	Br
X—C=C	400	300	450	50	
X—C=C—C=O	950	500	850	200	300
X—C_6H_5 *E* 带	510	200	550	100	100
B 带	430	170	230	20	60

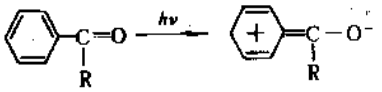
(3) 电荷转移吸收谱带　当外来辐射照射某些无机或有机化合物时，可能发生电子由具有电子给予体特性的部分转移到具有电子接受体特性的部分，由于这种电子转移产生的吸收谱带，称为电荷转移吸收谱带。电荷转移过程可用下式表示：

$$D—A\xrightarrow{h\nu}D^+—A^-$$

其中 D 与 A 分别代表电子给予体和电子接受体。例如：

$$Fe^{2+}(H_2O)_n\xrightarrow{h\nu}Fe^{3+}(H_2O)_n^-$$





电荷转移吸收谱带的摩尔吸收系数大于 $10^4cm^2/mol$。这类吸收谱带可用于高灵敏的分光光度测定。

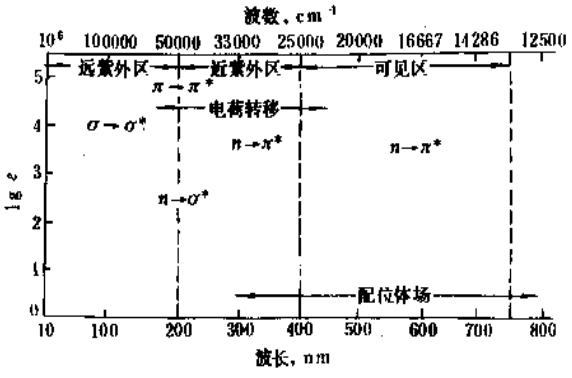


图 12.1　几种常见的紫外与可见光吸收光谱

(4) 配位体场吸收谱带　在没有外电场或外磁场时，过渡金属离子的 5 个 *d* 轨道是简并的，当它们处于配位体形成的负电场中时，受到负电场的影响，原来简并的 5 个 *d* 轨道分裂为能量不同的轨道，电子在分裂后的 *d* 轨道之间产生的吸收谱带，称为配位体场吸收谱带。这类吸收谱带的摩尔吸收系数约为 0.1～100cm^2/mol，对定量分析实用意义不大，主要用于络合物研究中。

上述几种常见的吸收谱带的特性，如图 12.1 所示。

12.1.2.　吸收定律[12.1]

当光子在近似于分子尺寸的范围内与吸光物质分子碰撞时，才可能发生能量传递，产生吸收，实际上能否产生吸收，则取决于光子的能量能否将分子从低能态激发到高能态。若光子的能量与分子由基态或低能态跃迁到高能态所需要的能量相等，物质分子就能俘获具有这样能量的光子，产生吸收。因此，物质对光的吸收可以看作是分子选择性俘获光子的过程。图 12.2 是截面为 *S* 的平行单色光束垂直地通过一均匀吸收介质产生吸收的情况。

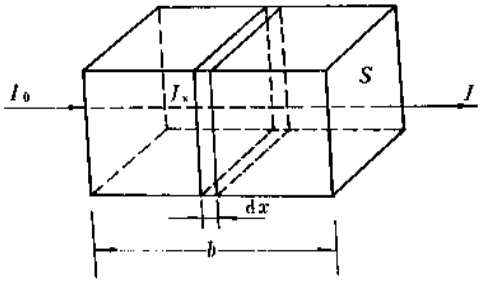


图 12.2　辐射吸收示意图

先考察光束在吸收介质内截面为 ds、厚度为 dx 小体积元内的吸收情况。光强为 I_x 的光束通过吸收层 dx 后，减弱了 dI_x，$-dI_x/I_x$ 是吸收率。根据量子理论，辐射是由能量为 $E=h\nu$ 的光子组成，光束强度可看作是单位时间内流过光子的总数，因此，$-dI_x/I_x$ 可看作是光束通过吸收介质时每个光子被物质分子俘获吸收的平均几率。从另一方面看，只有在近似分子尺寸的范围内，物质分子与光子相互碰撞时才能产生对光子的俘获，因此，吸光分子的截面积 ds 对总辐照截面积 S 之比 ds/S，就表示物质分子俘获光子的几率。因此，应该有：

$$-\frac{dI_x}{I_x}=\frac{ds}{S}\qquad(12.1)$$

很显然，从俘获光子的角度来看，光子与吸光分子碰撞次数越多，光子被俘获的几率就越大。若吸收介质内含有一种以上的吸光分子，则各吸光分子将以各自的俘获截面俘获光子，总俘获截面就等于各吸光分子俘获截面之和，$dS=\sum_{i=1}^{n}a_i dn_i$　　(12.2)

式中　a_i ——第 i 种吸光分子对指定频率的光子的俘获截面；

dn_i——第 i 种吸光分子的数目。

则
$$-\frac{dI_x}{I_x}=\frac{1}{S}\sum_{i=1}^{n}a_i dn_i \qquad (12.3)$$

当光束通过厚度为 b 的吸收介质时，产生的总吸收就等于在全部吸收光程内吸收的总和，对式（12.3）积分，并根据吸光度 A 的定义，则有：

$$A=\lg\frac{I_0}{I}=\frac{0.4343}{S}\sum_{i=1}^{n}a_i n_i=\sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i b C_i \qquad (12.4)$$

式中 I_0——入射光强度；

I——透射光强度；

b——吸收层厚度，cm；

ε_i——第 i 种吸光物质的摩尔吸收系数，表示吸光物质对指定频率的光子的吸收本领，$(mol/L)^{-1}\cdot cm^{-1}$，$\varepsilon_i=0.4343Na_i$；

C_i——第 i 种吸光物质的浓度，mol/L；$C_i=\frac{n_i}{N\cdot Sb}$；

N——亚佛加德罗常数。

式（12.4）的意义是，总吸光度等于吸收介质内各吸光物质的吸光度之和，此即吸光度的加和性，这是进行混合组分分光光度测定的基础。

当吸收介质内只有一种吸光物质时，则式（12.4）成为：

$$A=\varepsilon Cb \qquad (12.5)$$

此即比色分析中所用的 Lambert-Beer 定律。当吸收层厚度（又称吸收光程）固定时，吸光度与溶液浓度成正比；当浓度固定时，吸光度与吸收光程长度成正比。

严格说来，吸收定律只适用于单色辐射，而实际测定吸光度所用的辐射，是具有一定频率范围的谱带，因此，测得的吸光度不是峰值吸光度，而是一定频率范围内的平均吸光度。通常平均吸光度小于峰值吸光度，通带越宽，测得的吸光度偏离真实吸光度越大。因此，应在最大吸收波长 λ_{max} 处，选用尽量窄的光谱通带的条件下测量吸光度。

当溶液浓度大时，邻近分子之间要相互影响各自的电荷分布，从而改变分子对指定频率辐射的吸收，只有在稀溶液中，各吸光分子对某频率辐射的吸收才会是独立的，保持吸光度的加和特性。此外，溶液中被测物质并不是都以对某特定频率吸收有效的形态存在，例如重铬酸钾在溶液中存在下列平衡：

$$\underset{\text{橙色}}{Cr_2O_7^{2-}}+H_2O\rightleftharpoons 2HCrO_4^-\rightleftharpoons 2H^++\underset{\text{黄色}}{2CrO_4^{2-}}$$

350，450nm　　375nm

影响吸光度的测量。事实上，溶液浓度越大，测得的吸光度偏离真实吸光度越大。

若光谱通带宽度大于吸收带宽，投射到吸收介质中的入射光束中就会有非吸收光存在，测得的吸光度将低于真实吸光度。非吸收光在入射光中所占比例越大，吸光度越大，测得的吸光度偏离真实吸光度越大，导致工作曲线弯曲，灵敏度下降。

吸收介质中有悬浮物、胶粒等存在时，会产生光散射，影响吸光度的准确测量。一般情况下，非平行光和荧光的影响可以不予考虑。

12.1.3. 分光光度计

紫外-可见分光光度计基本上是由五部分组成，其原理如图 12.3 所示。

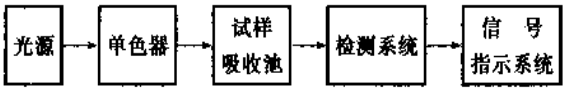


图 12.3　分光光度计的原理图

（1）光源　光源是提供能量激发被测物质的分子，使之产生电子光谱。对光源的基本要求是：在广泛的光谱区内发射足够强度的连续光谱；有良好的稳定性及足够的使用寿命。此外，从测量的角度考虑，要求照射到吸收池上的辐射强度在各波长基本上保持一致，但由于光源本身的发射强度和各波长的光在单色器内损失不同，使吸收池接收到的光强度随波长而改变，通常都是采用能量补偿措施来解决这一问题。在紫外-可见分光光度计中，常用的光源有热辐射光源（包括钨丝灯，卤钨灯）和气体放电光源（包括氢灯，氘灯）。热辐热光源用于可见光谱区，气体放电光源用于紫外光谱区。

钨丝灯的适用波长范围是 320～2500nm，工作温度通常是 2870K。它的发射强度对工作电压非常敏感，因此，必须严格控制光源的工作电压。卤钨灯的发光效率比普通钨丝灯高得多，使用寿命也要长些。在紫外-可见分光光度中常用氢灯或氘灯，氢灯的工作电压一般是 40～80V，可用的上限波长为 375nm，大于此波长时，强度太小。氘灯的辐射强度比氢灯大 4～5 倍。

（2）单色器　单色器的功能是将光源产生的复合光分解为单色光和分出所需的单光光束，它是分光光度计的关键部件。单色器由入射狭缝、准直镜、色散元件、物镜、出射狭缝等组成。入射狭缝限制杂散光进入单色器内；准直镜是使入射光束成为平行光；色散元件是将复合光分解为单色光，常用的色散元件是光栅和棱镜（当今的商品仪器几乎都用复制光栅）；物镜是将来自色散元件的平行光聚焦于出射狭缝，后者是限制光谱通带宽度，并将欲要波长的光引出单色器。转动色散元件，可以改变由单色器出来的光的波长。

（3）吸收池　吸收池用来盛放试样。有石英池和玻

璃池两种，石英池用于紫外和可见光区，玻璃池只适用于可见光区。吸收池的光程为 0.5～10cm，可根据需要制做成各种不同的形状和尺寸。

(4) 检测系统　检测系统又称光电转换器，是由检测器和必要的电路所组成。检测器的功能是检测光信号，并将光信号转变为电信号。对检测器的要求是：灵敏度高；响应时间短；响应线性范围宽；对不同波长的光具有相同的响应可靠性；噪声低；稳定性良好；输出放大倍率高等。在简易型可见光光度计中，广泛使用硒光电池做检测器，优点是价廉耐用，信号不需放大即可直接进行检测，温度对输出的影响小。缺点是响应速度慢，内阻小，输出信号不便放大，在光连续照射下产生疲劳效应。在中高档紫外-可见分光光度计中，使用光电倍增管做检测器。光电倍增管的灵敏度高，可测出 10pA 光电流，由于它的内阻很大，光电流流经负载电阻产生的电压降易于放大，响应时间在 10^{-6}s 以下，可检测脉号信号，频率响应范围广。它的工作电压通常为 90V。在测量低吸光度时，光电倍增管的暗光流的影响不可忽略。最新的分光光度计有用光导摄像管或光电二极管矩阵作检测器的，此类仪器具有快速扫描的特点。

(5) 信号指示系统　用光电池做检测器时，可直接用检流计、微安表指示光电流的大小。用光电倍增管做检测器时，信号经适当放大后，可用指示仪表指示，记录器记录，数字显示或荧光屏显示。

12.1.4.　分光光度测定方法

(1) 差示分光光度法　又称透射比法。用普通分光光度法测定很稀或很浓溶液的吸光度时，测量误差都较大，这时可用一合适浓度的标准溶液作为参比溶液，调节仪器的零点或 100%标度，测量试液对参比溶液的透射比。当测定低透光率的浓溶液的吸光度时，用一个比试液浓度 C 稍低的浓度 C_2 的标准溶液来调节仪器的 100%透光率。这种差示法称为高吸光度差示法。当测定低浓度溶液时，用一个比试液浓度 C 稍大的浓度 C_1 的标准溶液来调节仪器的零透光率，这种差示法称为低吸光度差示法。若同时用浓度为 C_1 和 C_2 的标准溶液来调节仪器的 100%透光率和零透光率，这种差示法称为高精密度差示法。三种差示分光光度法的原理如图 12.4 所示。

差示分光光度法的实质，相当于标度放大。用此法可以提高测量吸光度的精度，它更适合于宽谱带测量。

在高精密度差示分光光度法中，用两个已知浓度 C_1 和 C_2 的标准溶液来同时实现调节仪器的 100%透光率和零透光率，因受到仪器调节能力的限制，有时并不一定是可能的，从而限制了高精密度差示法理论上的优点。为了充分发挥高精密度差示法理论上的优点，1980 年杜治坤等提出了全差示分光光度法[12.2]，该法是用一个特定取值的反向微电流向左放大标尺，再在反向微电流的作用下，以一标准溶液作参比溶液调节 100%透光率，达到在左、右两方向放大标尺的目的。全差示法标尺总放大倍数 z 等于两个方向上放大倍数之和：

$$z=\frac{1-T_r+i}{i} \tag{12.6}$$

式中　i——起等效调零作用的微电流，μA；

T_r——用于调节 100%透光率的参比溶液的透光率。

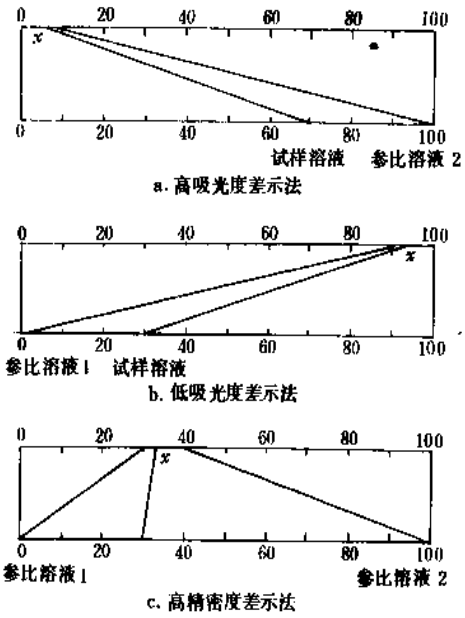


图 12.4　差示分光光度法的原理图

(2) 导数分光光度法　导数分光光度法是 50 年代中期出现的一种新的分光光度技术，它是将微分技术应用于分光光度法中，用测量透光率对波长的导数$\frac{dI}{d\lambda}$代替测量普通分光光度法中的吸光度，得到导数分光光度曲线。

导数光谱与被测物质浓度的关系，对一阶导数光谱有：

$$\frac{dI}{d\lambda}=-IC\beta\frac{d\varepsilon}{d\lambda} \tag{12.7}$$

对二阶和三阶导数光谱分别有：

$$\frac{d^2I}{d\lambda^2}=IC^2\beta^2\left(\frac{d\varepsilon}{d\lambda}\right)^2-IC\beta\frac{d^2\varepsilon}{d\lambda^2} \tag{12.8}$$

$$\frac{d^3I}{d\lambda^3}=-IC^3\beta^3\left(\frac{d\varepsilon}{d\lambda}\right)^3+3IC^2\beta^2\frac{d\varepsilon}{d\lambda}\frac{d^2\varepsilon}{d\lambda^2}-IC\beta\frac{d^3\varepsilon}{d\lambda^3} \tag{12.9}$$

若通过狭缝和电路自动调节，使入射光束在整个波长范围内保持恒定，则一阶导数与浓度成正比，而在摩尔吸收系数对波长的导数$\frac{d\varepsilon}{d\lambda}=0$时，二阶、三阶导数与被测物

质浓度成正比。对一阶、二阶和三阶导数光谱，测定灵敏度分别依赖于$\frac{d\varepsilon}{d\lambda}$，$\frac{d^2\varepsilon}{d\lambda^2}$，$\frac{d^3\varepsilon}{d\lambda^3}$。在吸收曲线上，相应于曲线拐点、吸收峰处、曲率半径最小的肩峰处$\frac{d\varepsilon}{d\lambda}$，$\frac{d^2\varepsilon}{d\lambda^2}$与$\frac{d^3\varepsilon}{d\lambda^3}$分别最大，因此，在上述三个位置分别测定一阶、二阶、三阶导数光谱，可望得到最高的测定灵敏度。导数光谱曲线与普通光度曲线的比较见图 12.5 和 12.6。

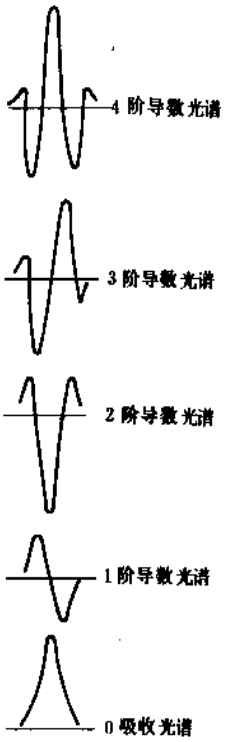


图 12.5　吸收光谱和各阶导数光谱曲线的比较

随着导数的阶数增加，分辨率也提高了，因此，用导数光谱能精确地测量较平坦的谱峰和孤立的肩峰，能从一个强干扰的背景中检测出弱的吸收峰。导数光谱由于灵敏度高、分辨率高、噪声低，对痕量分析是很有价值的。

(3) 双波长分光光度法[12.8]　双波长分光光度法是1951年 B. Chance 提出的。该法是在参比波长 λ_1 和测定波长 λ_2 处分别测量同一试样的吸光度，若用适当方法调节使两波长处入射光束强度 I_0 相等，则在两波长处测得的吸光度差 $\Delta A=A_2-A_1$ 与被测物质浓度成正比，

$$\Delta A=(\varepsilon_{\lambda_2}-\varepsilon_{\lambda_1})bC$$

式中　ε_{λ_1}——在波长 λ_1 处的摩尔吸收系数；

ε_{λ_2}——在波长 λ_2 处的摩尔吸收系数；

b——吸收光程，cm。

双波长分光光度法的关键是正确地选择两个波长 λ_1 和 λ_2，要求被测物质在两个波长处的吸光度有足够大的差别，而干扰组分和背景在两波长处应有相同的吸光度。为了满足上述要求，一般是将 λ_2 选在最大吸收波长，λ_1 选在等吸收点波长。若没有合适的等吸收点可以利用，也可以将 λ_1 选在吸收曲线下端的某一波长。在某些情况下，干扰组分的吸收曲线没有吸收峰，不能选出满足上述要求的波长，可利用仪器内部电子学路线装置来克服波长选择上的限制。

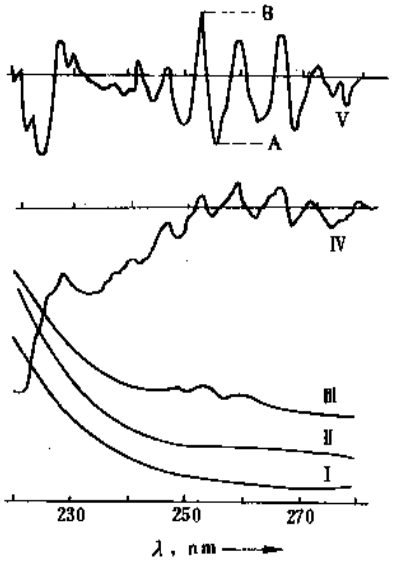


图 12.6　乙醇中微量苯的定量分析

Ⅰ—乙醇的吸收光谱；

Ⅱ—含 1ppm 苯的乙醇吸收光谱；

Ⅲ—含 10ppm 苯的乙醇吸收光谱；

Ⅳ—是Ⅱ的二阶导数光谱；

Ⅴ—是Ⅱ的四阶导数光谱

对于络合物，将 λ_1 选在络合显色剂的最大吸收波长，λ_2 选在显色络合物的最大吸收波长，当逐渐向一定浓度的显色剂溶液中加入金属离子时，随着络合物的形成，消耗显色剂，使得络合物吸收逐渐增大，显色剂的吸收逐渐减小，则测得的吸光度差增大，从而提高了测定灵敏度，这称为双波长增敏法。

与普通分光光度仪器不同，双波长分光光度仪器需要两个单色器，不使用参比吸收池，而是使用同一个吸收池进行测定，这样可以消除由于溶液中混浊、吸收池光学性能和位置不同带来的影响。由于选择等吸收波长进行测定，可以消除干扰组分的影响。若选择两个保持1～2nm 间隔的波长，同时进行扫描，可以得到导数光谱。由于上述特点，双波长分光光度法近年来日益受到人们的重视，是一个有发展前途的方法。

(4) 动力学分光光度法　动力学分光光度法是以测定反应速度为基础的一种分光光度法。

若一个较慢的显色反应，用催化剂 H 催化而使反应

加速：

$$dD+eE\overset{H}{\rightleftharpoons}fF+gG$$

假定产物 F 是有色化合物，在反应初期，反应速度为：

$$\frac{dC_F}{dt}=k'C_D^mC_E^nC_H \qquad (12.10)$$

由于反应物 D 和 E 的浓度较大，因此反应中 D 和 E 的量消耗很小，可以忽略不计，则：

$$\frac{dC_F}{dt}=k''C_H \qquad (12.11)$$

在反应初期，可将 C_H 看作是不变的，将式（12.11）积分，得到：

$$C_F=k''C_Ht \qquad (12.12)$$

结合吸收定律关系式（12.5），得到动力学分光光度法关系式：

$$A=\varepsilon bC_F=\varepsilon bk''C_Ht=kC_Ht \qquad (12.13)$$

测定 C_H 的方法，有固定时间法、固定浓度法和斜率法。固定时间法是让催化反应进行一固定时间后，采用快速冷却，改变反应条件或加入催化剂活性抑制剂等方法，迅速终止反应，然后测量反应体系的吸光度 A，建立 A-C_H 工作曲线。固定浓度法是测量显色产物达到一定浓度时所需要的时间 t，C_H 越大，反应速度越快，所需时间越短，即 $C_H\propto\frac{1}{t}$。斜率法是在 n 个不同 C_H 下测定 A-t 曲线的斜率 $\frac{\Delta A}{\Delta t}$，绘制 $\frac{\Delta A}{\Delta t}$-$C_H$ 曲线。斜率法测定的准确度优于固定时间法与固定浓度法。三种测定 C_H 的方法如图 12.7 所示。

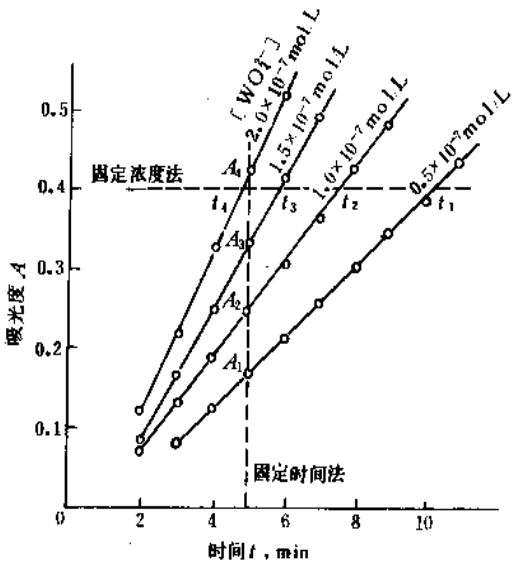


图 12.7　显色速度曲线

测定痕量的钨酸根：催化剂为 WO_4^{2-}；指示反应为 $H_2O_2+2I^-+2H^+=I_2+2H_2O$；析出的碘用淀粉显色

动力学分光光度法的优点是灵敏度高，一般为 10^{-8}～10^{-9}g/ml，有时可达到 10^{-12}g/ml；选择性好，有时是特效的，如一些酶催化反应；应用范围广，可用于高浓度物质测定，也可应用于低浓度物质的测定。缺点是影响因素多，且不易控制，测定误差较大。

动力学分光光度法，特别是酶催化分光光度法，由于其选择性很高，在生物化学和临床诊断中有着重要的应用。

（5）胶束增溶分光光度法[12.4~12.6]　胶束增溶分光光度法是利用表面活性剂胶束的增溶、增敏、增稳、褪色、析相等作用，以提高显色反应的灵敏度、对比度和（或）选择性，改善显色反应条件，并在水相中直接进行光度测量的光度分析方法。

在胶束增溶分光光度法中所用的表面活性剂有：阳离子表面活性剂，阴离子表面活性剂，阴-阳离子型混合表面活性剂，非离子型表面活性剂。表面活性剂在水相或有机相中有生成胶体的倾向，随其浓度增大，体系由真溶液转变为胶体溶液，生成极细小的胶束，体系某些性质发生明显的变化。体系由真溶液转变为胶体溶液时的表面活性剂的浓度，称为临界胶束浓度(critical micellar concentration，CMC)。由于形成胶束而使显色物增溶的现象，称为胶束增溶效应。各种类型表面活性剂在胶束增溶分光光度分析中的作用是不同的。阳离子表面活性剂的亲水性部分的端电荷与金属-显色剂络阴离子借库仑引力彼此缔合，对显色剂分子中 π 电子轨道发生偶极相互作用，使激发态 π* 和基态 π 的能级降低，因激发态极性大于基态，激发态能量比基态降低得更多，导致 π→π* 跃迁能级显著变小，从而引起 λ_{max} 红移，显色反应的对比度增大。此外，表面活性剂的端电荷还促使生成高配位数的络合物，增大显色分子的有效吸光截面积，使摩尔吸收系数增大，提高显色反应的灵敏度。不但阳离子表面活性剂胶束，而且单个阳离子表面活性剂中的阳离子也同样能起增敏作用。阴离子表面活性剂的增溶、增敏作用，主要是由于分子非极性部分彼此之间的憎水作用，显色络合物拟均相萃取进入胶束内心，使显色络合物溶解状态得到改善，从而提高测定灵敏度。非离子表面活性剂的增溶、增敏作用是由于显色络合物和表面活性剂之间形成氢键，或者是离子缔合物拟均相萃取进入均匀分散在水相中的非离子型表面活性剂胶束内。阴-阳离子型混合表面活性剂增敏作用，主要是阳离子表面活性剂的亲水部分端电荷的效应，阴离子表面活性剂的加入，有助于降低 CMC 值和形成胶束，提高表面活性。

胶束增溶分光光度法比普通分光光度法的灵敏度有

了显著的提高，摩尔吸收系数达到 10^6L/（mol·cm）数量级。近年来，胶束增溶分光光度法得到了相当广泛的应用和普及。

（6）分光光度滴定法 分光光度滴定法是利用被测组分、滴定剂、反应产物在滴定过程中的吸光度变化来确定滴定反应的终点。

与目视滴定法相比，分光光度滴定法有明显的优点，能在底色较深的溶液中或无色溶液中进行滴定，易于检测微弱吸光度的变化，能更准确地确定滴定终点，抗干扰能力好，只有参与滴定反应的有色物质才产生干扰，有些物质虽产生吸收但不参与滴定反应，也不会产生干扰。

分光光度滴定法已用于酸碱滴定、氧化还原滴定、络合滴定及沉淀滴定。

在滴定过程中，溶液体积不断变化，应注意稀释效应的修正，同时注意避免散射光的影响。

12.1.5. 应 用[12.7~12.9]

紫外-可见分光光度法有着广泛的应用。据近年来发表在分析化学杂志上的论文统计，中国是发表分光光度论文最多的国家之一。分光光度法已用来测定地球化学、冶金、环境、生物医药、化工等各种试样中的金属和非金属元素。

催化动力学光度法用来测定人发中的稀土元素，检出浓度达到 1.28×10^{-11}g/ml[12.10]；也用来测定矿石中的微量硅[12.11]、铝合金和水样中的钒（灵敏度为 0.25ng 钒（V）/ml[12.12]）。还可用于测定油气田上方土壤中的碘[12.13]等。导数分光光度法可用于测定铝合金中的铜和铁[12.14]、漂染废液中的直接黑、直接枣红、结晶紫、苹果绿和墨绿[12.15]；测定岩石中的痕量铍，检出限达到 1ngBe/ml[12.16]。石井一等用模拟微分电路的导数分光光度法 4-(3-甲基吡啶)-卟啉灵敏试剂测定饮水中的 ppb 级的铜[12.17]。导数分光光度法也用来测定药物片剂和针剂中盐酸环苯咯醇[12.18]、金球菌肉汤中的防腐剂 3-苯基丙醇[12.19]、高浓度 SO_2 烟道气中的痕量 NH_3[12.20]。钱和生用双波长分光光度法测定了浆料中的聚乙烯醇和淀粉[12.21]。陆晓华等用多波长 K 系数法测定了去痛片中的非那西丁、氨基比林、咖啡因和苯巴比妥[12.22]，李梦龙等用多波长数据线性组合分光光度法分析了盐酸氯丙嗪与盐酸异丙嗪复合药、雷琐辛复方涂剂[12.23]。

流动注射和分光光度检测技术相结合而形成的流动注射分光光度法具有很多优点，可用来测定矿石中的钯[12.24]、钢和植物中的钼，检出限为 0.2μg/ml[12.25,12.26]。关于分光光度法在定量分析方面的应用，可参见文献[12.7~12.9，12.27]。

紫外-可见分光光度法是研究化学平衡的有效手段之一，可用它来测定络合物组成、不稳定常数、酸碱离解常数[12.28~12.30]。还可用来判别有机化合物的顺、反异构体，互变异构体和旋光异构体，测定氢键强度，检测离子基和自由基等。分光光度法与电化学相结合形成了一个新的领域——光谱电化学，用来研究无机物、有机物和生物物质在电解时进行的氧化还原反应[12.31~12.33]。

12.2. 光声吸收光谱法[12.34,12.35]

光声吸收光谱法又称为光声光谱法（photoacoustic spectrometry，PAS），是新发展起来的一种吸收光谱技术。它对于固体和半固体材料，特别是对于具有非反射表面、吸光度大、高度散射的样品的研究，是很有价值的。

12.2.1. 原 理

作为吸收体的被测物质吸收了光能，被激发到高能态，激发态分子在 10^{-9}s 或更短的时间内通过非辐射去活化方式，将所吸收的光能转变为热能，后者为封闭系统内的填充气所吸收，并转变为气体分子的动能，在系统内产生压力波动，用声音检测器检测，就产生声信号。产生的声信号经过放大后，作为入射光波长的函数记录下来，便得到光声光谱。光声光谱与吸收光谱相类似，存在特征吸收峰，但信号的振幅与光源强度成正比。

光声池内压力的周期性涨落的幅度，正比于试样所辐射的热量，因此光声信号的强度与试样所吸收的光量成正比。根据吸收定律，在波长 λ 处吸收的能量 $P_{abs,\lambda}$ 为：

$$\begin{aligned}P_{abs,\lambda}&=P_{0,\lambda}-[P_{0,\lambda}\exp(-2.3\varepsilon_\lambda bC)]\\&=P_{0,\lambda}[1-\exp(-2.3\varepsilon_\lambda bC)]\end{aligned}\qquad(12.14)$$

由于一般所吸收的能量很小，可以忽略 $[1-\exp(-2.3\varepsilon_\lambda bC)]$ 展开式的高次项，即 $[1-\exp(-2.3\varepsilon_\lambda bC)]\simeq 2.3\varepsilon_\lambda bC$，因此有：

$$P_{abs,\lambda}=P_{0,\lambda}(2.3\varepsilon_\lambda bC)\qquad(12.15)$$

试样吸收的能量只有通过非辐射方式去活化转变为热能，才对光声信号有贡献，若以 δ 代表所吸收的能量转变为热能的转换效率，则光声信号能量 $P_{pas,\lambda}$ 为：

$$P_{pas,\lambda}=2.3\varepsilon_\lambda bCP_{0,\lambda}\delta\qquad(12.16)$$

光声池内填充气的热导率越高，越有利于试样-气体界面的热传递，从而有利于增强光声信号，但热容量增大，则会使光声信号强度降低。由于试样和气体的热惯性，入射光的切光频率影响光声信号，随切光频率增加，光声信号下降。热活性层厚度 L 随切光频率增加而减小，因为热通过试样层有热阻尼作用，只有离开热传递表面一定距离以内的试样层的热振荡才对表面的温度振荡幅度有贡献，因此深度大于 L 的试样层不能对光声信号作出贡献。阻尼常数 a_s 越大，L 越小，当吸光系数较小时，热分布形成在 L 内而靠近热传递表面，光声信号与吸光系数成正比；而当吸光系数大于 a_s，光声信号对吸光系数

的改变不敏感，最后变为与吸光系数无关，出现饱和状态。饱和效应是光声光谱的主要限制。

12.2.2. 光声光谱仪

光声光谱仪的原理如图 12.8 所示。光声光谱光源一般都采用大功率光源，如氙灯或可调激光，以提高测定灵敏度。由光源来的光束经单色器分出单色光，经斩波器调制为脉冲光束后照射到光声池中的试样上。试样吸收光后将光能转变为热能，传递给光声池内的填充气，变为气体分子动能，使光声池内气压上升，产生的光声信号由微音器、水中听音器或薄膜压电检测器检测。检测的光声信号经锁相放大器放大后，在记录器上记录下来。若保持入射光强不随波长而改变和 b,c,δ 固定，将 P_{ms} 对波长 λ 扫描，便得到光声光谱图。P_{ms} 与被测物质浓度成正比。光声光谱反映了光声信号与吸收系数 ε_λ 的关系，ε_λ 越大，$P_{ms,\lambda}$ 越大。

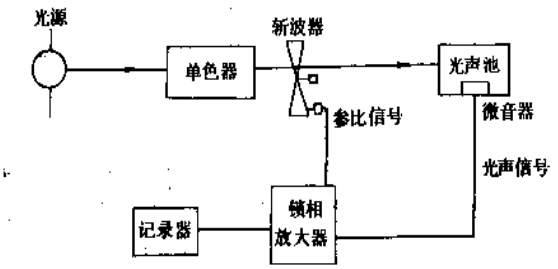


图 12.8　光声光谱仪的原理图

12.2.3. 应　用

光声光谱法的灵敏度比普通分光光度法高 $10^2\sim10^3$ 倍。可用于固体、液体和气体中痕量杂质的测定。光声光谱可用来研究任何固体(包括高度不透明的固体，高度散射的固体，半固体状生物组织，粉末状或凝胶状试样等)的光学性质[12.36]、表面图象和缺陷、跃迁几率、能级分裂、相位分析、光化学反应等，应用范围十分广泛。

12.3. 分子荧光和磷光光谱法[12.37,12.38]

12.3.1. 分子荧光和磷光的产生

当分子吸收适当的辐射后，从基态的某一振动能级跃迁到第一激发态或更高激发态的某一振动能级，处于激发态的分子通过非辐射去活化方式将过多的能量转给其它分子、受激分子内振动或转动能级，而回到第一电子激发态的最低振动能级。处于第一电子激发态的最低振动能级的分子，再以辐射形式跃迁到电子基态的任一振动能级，便产生荧光，并进一步以非辐射方式放出多余能量，返回到电子基态的最低振动能级。由第一电子激发态和电子基态的两个最低振动能级之间跃迁产生的荧光，称为共振荧光。荧光只发生在单态激发态跃迁到电子基态的场合，发生这种跃迁的分子，它的所有电子的自旋都是配对的。荧光的平均寿命为 $10^{-4}\sim10^{-9}$s，所谓平均寿命是指其强度衰减至最初强度的 $1/e$ 所经历的时间。荧光的发射过程见图 12.9。

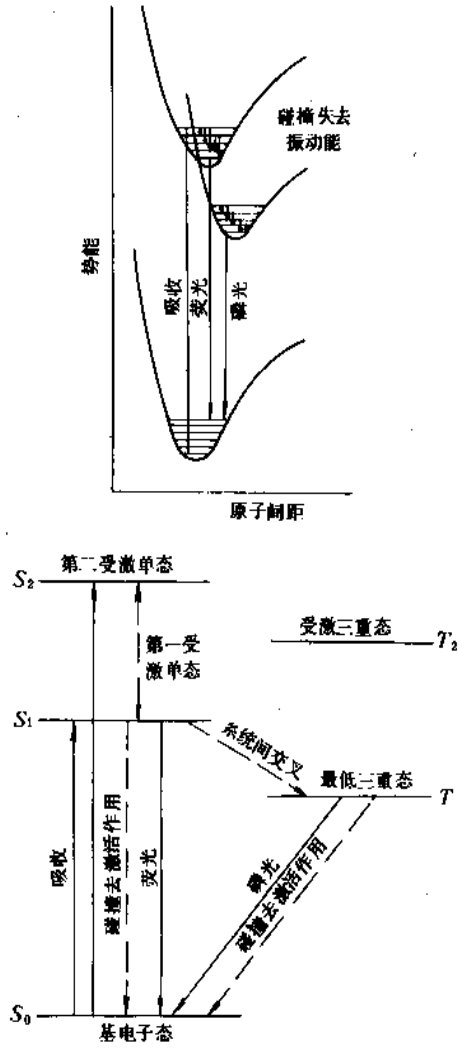


图 12.9　双原子分子的能级示意图

如果分子的单态和三重态的势能曲线交叉，某些单态受激分子通过受激单态和三重态之间的振动偶合等可以转到最低三重态，并进一步以非辐射方式回到三重态的最低振动能级，再以辐射方式去活化，跃迁到基态，产生磷光。磷光只发生在有三重态的分子中，即其内部有电子自旋不配对的分子。在磷光发射过程中，必须发生电子自旋配对到不配对的转变，三重态持续时间较长，磷光平均寿命比荧光长得多，约为 $10^{-2}\sim100$s。磷光的发射过程见图 12.9。

因为不管分子最初被激发到那个激发态，在发射荧光和磷光之前，都以各种非辐射方式去活化而回到第一激发态或三重态的最低振动能级，而后发射荧光和磷光，因此，荧光和磷光光谱谱线简单，其发射波长总是比其激发波长要长。荧光和磷光相比，荧光可在更宽的条件下进行测量，因此，应用更为广泛。

荧光和磷光的选择性好，两种化合物的激发波长和发射波长都相同的可能性是比较少的。即使激发波长和发射波长都相同，对于磷光光谱来说，还可以通过时间分辨技术来区分磷光和荧光，区分几种磷光发射，因为不同的磷光的平均寿命常常是有差别的。荧光和磷光光谱法的灵敏度比吸收光度法高 10^3～10^4 倍。荧光和磷光光谱强度受温度和激发光源强度的影响较大。

12.3.2. 发光强度与浓度的关系

根据光吸收定律，吸收的光量为：

$$I_0-I=I_0(1-e^{-\varepsilon bc}) \qquad (12.17)$$

荧光或磷光的总强度正比于吸收的光量与荧光或磷光的量子效率 ϕ，故荧光或磷光的总强度(单位为 W)是：

$$F=\phi I_0(1-e^{-\varepsilon bc}) \qquad (12.18)$$

对于很稀的溶液，被吸收的光量不超过总激发光强的 2%，εbc 项约为 0.02，因此可以忽略 $1-e^{-\varepsilon bc}$ 展开式的高次项，即 $1-e^{-\varepsilon bc}\approx 2.303\varepsilon bc$，则：

$$F=2.303\varepsilon b\phi I_0C=k\phi I_0C \qquad (12.19)$$

式中　k——常数，$k=2.303\varepsilon b$，cm^3/mol；

ϕ——量子效率，发射光量子与吸收光量子之比；

I_0——激发光强，W；

C——被测物质浓度，mol/L。

很显然，凡是影响光吸收的因素，也必然影响荧光和磷光。对于发射过程，根据式(12.19)成立的条件，当 $\varepsilon bC=0.02$ 时，即 $C=C_{max}=\frac{0.02}{\varepsilon b}$ 时，荧光和磷光强度与浓度的曲线，开始变为非线性的，当 C 进一步增加到某一个值，$e^{-\varepsilon bc}\to 0$，荧光和磷光强度与被测物质浓度无关，再增加浓度，荧光和磷光强度反而降低，这是荧光和磷光被试样中未被激发的物质的吸收(自吸收)所造成的，浓度越大，自吸收效应越大。影响荧光和磷光发射强度的另一个因素是猝灭效应，这是由于激发态分子与体系中其它分子碰撞使激发态分子以非辐射方式去激的结果，减小碰撞机会，如降低温度、增加溶液粘度、荧光和磷光物质吸附在固体上等，可以降低猝灭效应。特别对磷光发射，跃迁平均寿命长，碰撞去激的效应更大，事实上，只有将磷光物质在低温下冻结在玻璃内以防止碰撞去激，才能观察到磷光。

12.3.3. 荧光和磷光的测量

荧光和磷光的产生都与光吸收过程有关系，因此，测量荧光和磷光的仪器与普通的紫外可见分光光度计相类似；由光源、试样池、单色器、检测器及记录器几部分组成。但荧光、磷光光谱法与吸收分光光度法之间有一个基本差异，荧光、磷光光谱是发射光谱，检测极限基本上取决于检测器和放大系统的噪声，而吸收分光光度法测量的是吸收光谱，检测极限取决于入射和透射光之间的最小可检测的光强度差。由于这种差异，对测量仪器又提出了不同的要求。

在荧光和磷光测量仪器中，光源用作激发光源，要求光源的强度大，一般需要采用氙灯，它在 250～600nm 光谱区有强的连续辐射，峰值约在 470nm。或者可以采用可调染料激光器作为激发光源。

荧光、磷光光谱测量需分别选择合适的激发波长和发射波长，因此，仪器中需要两个单色器，一个是激发单色器，以得到和选择单色性好的激发光束，另一个是发射单色器，其作用是选取所需要的某一波长的荧光和磷光。

荧光和磷光强度都很弱，与透射光强度相比要小得多，在吸收光谱中测量吸光度时，可以不考虑荧光和磷光的影响，而在测量荧光和磷光时，必需消除透射光和散射光的影响。因此，在测量荧光和磷光时，检测器与激发光源是成一定角度布置的，通常是布置成直角。

在测量磷光的仪器中，还需有一个使试样能保持在低温状态的装置，以便使磷光分子碰撞去激作用降到尽可能低的程度。

12.3.4. 应　用

由于荧光和磷光光谱分析法的特点，使之成为痕量分析的重要手段之一。用此法测定矿石和环境试样中的痕量铊和钨，检出限分别为 2×10^{-10} g/ml 和 10^{-11} g/ml[12.39,12.40]，利用抑制效应测定了水体中的 SO_4^{2-}[12.41]、胺碘酮[12.42]。测定了四环素，测定下限为 10^{-3} μg/ml[12.43]，测定钢和铁镍合金中硼的检出限为 0.04 μg/ml[12.44]。双少敏等用室温磷光法测定了血清中的核黄素，检出限达到 0.75ng[12.45]。

13. 红外吸收光谱分析法

1800 年，英国天文学家 S. W. Herschel 发现了红外辐射线，使人们认识到在可见光区末端还存在着一个红外光区，但红外光谱分析的理论和技术直到 1900 年前后才逐步建立和发展起来。至 30 年代，红外光谱已用于有机化合物的官能团鉴定。在收集了大量纯物质的标准红外谱图基础上，红外光谱很快就发展成为应用最普遍的有机结构分析手段之一。从 60 年代开始，傅里叶变换技术应用于红外光谱仪，色散型红外光谱仪逐步被傅里叶变

换红外光谱仪（FT-IR）所取代，使红外光谱的测定更灵敏、更快速，分辨率高达 0.01cm^{-1}。因而红外光谱已广泛应用于各类有机化合物、高聚物及其混合物的定性、定量分析，并在生物科学、医药学、环境监测等领域得到广泛应用。

13.1. 原　理

13.1.1. 分子的吸收光谱

分子的能量可以认为是平动、振动、转动和电子跃迁四种能量的总和：

$$E_{分子}=E_{平动}+E_{振动}+E_{转动}+E_{电子}$$

当分子吸收一定能量的辐射后，它的能量就相应增加到另一个水平，它们之间的对应关系为：

$$\Delta E=h\nu \qquad (13.1)$$

式中　h——普朗克常数；

　　ν——分子吸收辐射的频率。

式（13.1）也可以用辐射光的波长 λ 来表达：

$$\Delta E=\frac{hc}{\lambda} \qquad (13.2)$$

式中　c——光速，2.998×10^{8}m/s。

光谱测量中常用波数 $\bar{\nu}$ 来表征辐射光，波数是波长 λ 的倒数，单位为 cm^{-1}：

$$\bar{\nu}=\frac{1}{\lambda} \qquad (13.3)$$

当分子吸收了不同的能量，所对应的不同的光谱区域，见表 13.1。

表 13.1　分子光谱区域

辐射区域	波长范围 cm	波数范围 cm^{-1}	光谱类型
紫外	$1\times10^{-6}\sim3.8\times10^{-5}$	$1\times10^{6}\sim26300$	电子光谱
可见光	$3.8\times10^{-5}\sim7.8\times10^{-5}$	$26300\sim12800$	电子光谱
红外			
近红外	$7.8\times10^{-5}\sim2.5\times10^{-4}$	$12800\sim4000$	振动光谱的倍频和组合频
中红外	$2.5\times10^{-4}\sim5\times10^{-3}$	$4000\sim200$	振动、转动光谱
远红外	$5\times10^{-3}\sim1\times10^{-1}$	$200\sim10$	转动光谱
微波	$1\times10^{-1}\sim1\times10^{2}$	$10\sim0.01$	转动光谱

13.1.2. 红外吸收光谱的产生

由表 13.1 可见，红外吸收光谱主要来源于分子振动，同时也因分子转动而产生。

一定频率的红外光具有一定的能量，能导致分子振动能级的跃迁。当具有一定频率（能量）的红外光照射到分子时，如果分子中某化学键或基团的振动频率和红外辐射的频率一致，则有可能使分子发生振动跃迁。也就是说，外界辐射能量所以能传递到分子中去，是通过分子偶极矩 μ 的变化来实现的。只有当辐射频率与偶极子的振动频率相一致时，分子才与辐射发生相互作用（共振吸收）而实现能量的转移，才能由基态振动跃迁到较高的振动能级。

因此，物质产生红外吸收光谱的必要条件是：① 基团的振动频率与红外辐射频率相等。振动光谱的选择定则是 $\Delta\nu=\pm1$，$\pm2\cdots\cdots$；② 振动过程中，分子偶极矩 μ 对简正振动坐标的一阶导数不为 0。只有同时具备了上述两个条件的振动才能观测到它的红外吸收谱带。

若用连续改变频率的红外光辐射试样时，由于试样对不同频率的红外光的吸收不同，使通过试样的红外光在一些频率区域里变弱（被试样吸收），而在另一区域则不被吸收。将试样吸收红外光的情况用仪器记录下来，就得到了该试样的红外吸收光谱图，如图 13.1 所示。

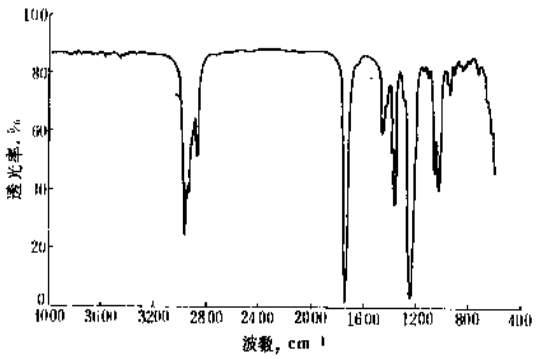


图 13.1　乙酸丁酯的红外吸收光谱图

图 13.1 中的纵座标有时为吸光度（A），横座标为波长（λ）。

红外吸收光谱图给出了分子结构信息，判断红外谱图的依据是峰的位置（波数或频率）、峰的强度和峰的形状（峰的宽窄，肩峰等）。

13.2. 红外吸收光谱与分子结构的关系

13.2.1. 分子振动的模式

分子振动可大致分为伸缩振动和弯曲振动两大类。

(1)伸缩振动　沿原子之间连接方向发生的振动。伸缩振动用希腊字母 ν 表示，它只有键长的改变而不改变键角。伸缩振动又可分为对称伸缩振动（ν_s）和反对称伸缩振动（ν_{as}），见图 13.2。

(2) 弯曲振动　振动时键角发生变化，或原子团相对于分子的其余部分运动。弯曲振动有面内和面外两种。

面内弯曲振动分为剪式振动和面内摇动。剪式振动是当两个连于同一原子上的非键合原子彼此接近或远离时发生的振动（图 13.3a），用符号 δ 表示。面内摇动是同一基团在平面内左右摇摆而发生的振动（图 13.3b），用符号 ρ 表示。

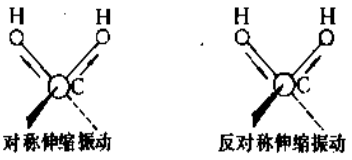


图 13.2　伸缩振动

面外弯曲振动分为面外摇动和扭曲振动。面外摇动是一个非线性基团形成的平面前后摇动而产生的振动（图 13.3c），用符号 ω 表示。扭曲振动是同一基团绕着它与分子其余部分相连接的键转动时产生的振动（图 13.3d），用符号 τ 表示。

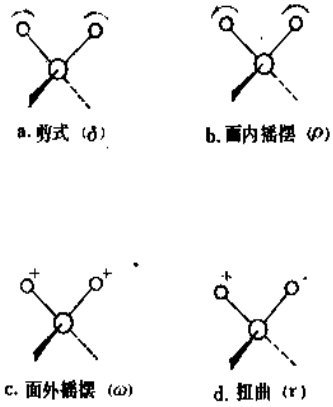


图 13.3　弯曲振动
符号＋表示从纸平面向外的运动面
－表示向着纸平面的运动

上述各种振动模式都具有其特定的振动频率，有机化合物一般由多原子组成，分子内部存在着相应的振动模式，因此，也就具有相应的特有的红外吸收谱带。

13.2.2.　化学键或基团的特征振动频率

凡具有相同化学键或官能团的不同化合物，常在红外光谱图上有共同的吸收谱带，这些谱带的频率称为化学键或官能团的特征振动频率。

现仅以双原子分子为例作一说明。双原子分子的原子质量分别为 m_1 和 m_2，其折合质量 $\mu=\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1+m_2}$，则振动频率 ν 为：

$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \tag{13.4}$$

式中 K 为化学键力常数。式 (13.4) 用波数 $\bar{\nu}$ 表示时，则为：

$$\bar{\nu}=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \tag{13.5}$$

由式 (13.4) 或 (13.5) 可见，分子振动的频率主要取决于原子质量和化学键的强度。如果分子中一个原子的质量与另一个原子的质量相差很大，则与该原子（质量小的）有关的化学键的振动，常具有特征的频率。又如，双键、叁键的键力常数 K 较大，当它们处于分子末端时，也具有特征的基团振动频率。当然，由于环境对于基团的影响，同一基团的特征频率在不同分子中是有些差别的，但这种差别不会很大，仍旧可以在一定的频率范围内找到。

13.2.3.　红外光谱区

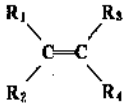
红外光谱中应用最广泛的是中红外区，即反映分子振动光谱的区域。这个区域通常分为两个区域来研究分子结构，即官能团区（4000～1330cm^{-1}）和指纹区（1330～400cm^{-1}）。

(1) 官能团区（4000～1330cm^{-1}）　此区域里的红外吸收光谱主要反映分子中化学键或基团的特征振动频率，是用以鉴定化合物结构的主要依据。

a. 含氢化学键伸缩振动区（4000～2500cm^{-1}）　主要包括 O—H，C—H，N—H 键的伸缩振动。O—H 基的伸缩振动在 3650～3200cm^{-1}，可以作为判断有无醇类、酚类和有机酸的重要依据。C—H 伸缩振动可分为饱和的和不饱和的两类。饱和的 C—H 伸缩振动都出现在 3000cm^{-1}以下，主要有 $-CH_3$ 基、$-CH_2$ 基等；而不饱和的 C—H 伸缩振动都出现在 3000cm^{-1}以上，如苯环上的 C—H 伸缩振动出现在 3030cm^{-1}附近，末端 $=CH_2$ 的吸收谱带在 3085cm^{-1}附近。

b. 叁键和累积双键区（2500～2000cm^{-1}）　这个区域的红外谱带较少，主要有 —C≡C—，—C≡N，—C=C=C— 及 —C=C=O 等的伸缩振动。

c. 双键伸缩振动区（2000～1200cm^{-1}）　C=C 伸缩振动出现在 1680～1620cm^{-1}区，谱带不强，甚至观察不到。对于下述含有 C=C 伸缩振动的分子：



C=C 键的吸收强度与分子中四个基团 R_1，R_2，R_3 及 R_4 的差异大小及分子对称性有关。如果四个基团相同或相似，则 C=C 的吸收就相当弱，甚至是非红外活性的。因

此，仅仅根据这个区段有无吸收来判断有无 C═C 双键存在，往往会导致错误的结论。

C═O 基的伸缩振动出现在 1850～1600cm^{-1}范围内。C═O 基的红外吸收带十分强，常常是红外谱图中吸收最强的，可以据此判断酮类、醛类、酸类、酯类及酸酐等。

d. 部分单键振动区（<1500cm^{-1}）　重要有 C—H，O—H的弯曲振动和 C—O，C—N，C—X 等的伸缩振动。甲基的弯曲振动在 1380～1370cm^{-1}处，受取代基的影响较小。C—O 伸缩振动在 1300～1000cm^{-1}区间内出现，通常是这个区域内最强的吸收峰。醇的 C—O 伸缩振动在 1200～1000cm^{-1}，酚的 C—O 伸缩振动在 1300～1200cm^{-1}。苯环上不同取代位置，在 900cm^{-1}以下有不同的特征频率，取代位置越多，波数越高。

(2) 指纹区（1300～400cm^{-1}）　指纹区的吸收光谱很复杂。此区域的振动频率的特征性差。但分子结构的细微变化，都会在指纹区光谱出现明显的差异。

在此区域里也有少数重要的基团特征频率。如 800～600cm^{-1}为 C—Cl 伸缩振动。1200cm^{-1}左右为醚和酯的 C—O—C 伸缩振动。

无机阴离子基团如 SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、NO_3^- 和 CO_3^{2-}在 1200cm^{-1}以上也有吸收。

表 13.2 归纳了一些基团的红外特征频率所在区域，至于有关基团更为详细的红外特征频率，可参见文献[13.1]。

表 13.2　一些基团的红外特征频率

区域	基　团	特征频率 cm^{-1}	振动形式①	吸收强度
第一区域	—OH(游离)	3650～3580	ν	中等
	—OH(缔合)	3400～3200	ν	强
	—NH(游离)	3500～3300	ν	中等
	—NH(缔合)	3400～3100	ν	强
	—SH	2600～2500	ν	
	不饱和 C—H	3000cm^{-1}以上		
	(叁键) ≡C—H	～3300	ν	强
	(双键) ═C—H	3040～3010	ν	强
	苯环中 C—H	3100～3000	ν	强
	饱和 C—H	3000cm^{-1}以下		
	—CH_3	2960±5	ν^{as}	强
	—CH_3	2870±10	ν^{s}	强
	—CH_2	2930±5	ν^{as}	强
	—CH_2	2850±10	ν^{s}	强
第二区域	—C≡N	2260～2220	ν	强
	—N═N	2310～2135	ν	中等
	—C═C—	2260～2100	ν	中等
	—C═C═C—	～1950	ν	
第三区域	C═C	1680～1620	ν	中等，弱
	芳环中 C═C	1600，1580，1500，1450	ν	
	—C═O	1850～1600	ν	中等
	—NO_2	1600～1500	ν^{as}	强
	—NO_2	1300～1250	ν^{s}	强
	S═O	1220～1040	ν	强
第四区域	C—O	1300～1000	ν	很强
	C—O—C	1150～900	ν	强
	CH_3	1380～1370	δ	强
	C—F	1400～1000	ν	强
	C—Cl	800～600	ν	强
	C—Br	600～500	ν	强
	C—I	500～200	ν	强

① ν—伸缩振动；ν^{s}—对称伸缩振动；ν^{as}—反对称伸缩振动；δ—弯曲振动。

13.3.　红外光谱仪

13.3.1.　色散型双光束红外分光光度计

色散型双光束红外分光光度计由光源、单色器、检测器和放大记录系统等部分组成，见图 13.4。

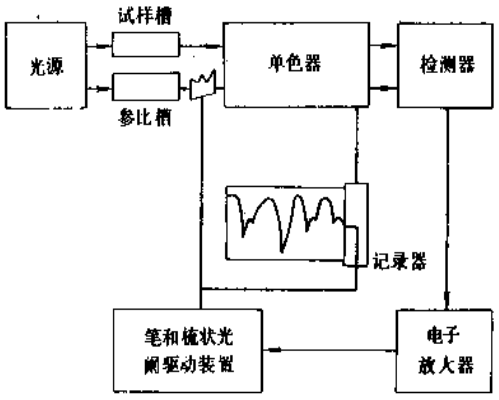


图 13.4　色散型双光束红外分光光度计示意图

光源发出的红外光经反射镜分成两束光，一束通过试样槽，一束通过参比槽。当试样光路和参比光路吸收情况相同时，检测器上便没有信号产生。当试样吸收红外光时，到达检测器的试样光束就比参比光束弱，检测器就有信号产生。信号经光学零位平衡系统处理，记录笔即可将反映试样吸收的图谱记录下来。由于记录纸与

单色器（光栅）同步转动，这样就可以绘出吸收强度随波数变化的红外光谱图。目前新型的红外光谱仪都配有小型计算机，仪器的操作、谱图中各种参数的计算、均由计算机完成。

13.3.2. 傅里叶变换红外光谱仪

傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）是把迈克耳孙(Michelson)干涉仪和计算机通过复杂的数学运算而互相联系起来的新一代红外光谱仪，它的工作原理如图13.5所示。

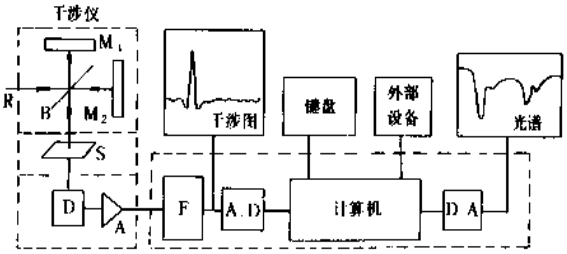


图 13.5 FT-IR 工作原理图

R 红外光源；M_1 定镜；M_2 动镜；B—光束分裂器；S—试样；D—探测器；A—放大器；F—滤光器；A/D—模数转换器；D/A—数模转换器

红外光源通过迈克耳孙干涉仪，把红外频率的信息变成音频干涉波，通过试样后即得到带有试样信息的干涉图，经放大器将信号放大，计算机将干涉图作傅里叶变换，计算出红外吸收对应于辐射频率的红外光谱图。

FT-IR 的核心部分是迈克耳孙干涉仪，它的结构和工作原理可参考文献［13.2］。

13.4. 定性分析

红外光谱定性分析，主要是根据红外谱图中吸收谱带的位置、形状和强度。谱带的位置和分子中化学键或基团有关，是定性分析的重要依据。谱带的形状有时可得到基团存在的有关信息，如氢键的存在，常使谱带变宽。而谱带的强度，有时可以作为某基团存在与否的证据。如分子中如有羰基存在，在红外谱图中，在1850～1600cm^{-1}范围内，常出现第一强吸收带。综合以上信息，就可以确定分子中某些基团的存在。如辅以质谱、核磁共振等的测试结果，即可确定分子的结构。

13.4.1. 试样的制备

在红外光谱分析中，试样的准备占有重要的地位。首先要尽量采用适当的分离手段，分离得到纯试样。否则，混合试样的红外光谱的解析会带来困难，还可能导致"误诊"。无论是固态、液态还是气态的试样，经过适当的处理，均可进行红外光谱分析。

（1）固体试样

a. 压片法 将固体试样彻底研磨，并与KBr粉末充分研磨混合，在模具中加压成透明的薄片，将薄片放入红外光谱仪中，可以测得试样的全部红外区光谱。

b. 薄膜法 试样溶于合适的溶剂中，将试液滴在玻璃平板上，待溶剂挥发后将膜揭下，测定试样薄膜的红外谱图。这种方法特别适于高聚物分析。

c. 调糊法 将粉末试样烘干、研细后，分散在与其相近折射率的悬浮剂（常用的有白油、氯化煤油等）中，研磨调成糊状，放在盐片（KBr）中压成薄层进行测定。

d. 溶液法 将固体试样溶解在适当的溶剂中，用液体池进行红外测定。

（2）液体试样

a. 液膜法 在两块氯化钠片之间放入一定厚度的垫片，滴入液体试样，形成一定厚度的液膜。测定液膜的红外光谱。垫片有不同厚度，可供选择。液膜法不适于低沸点液体试样的测定。

b. 溶液法 用无干扰的溶剂将液体试样配制成一定浓度的溶液，进行红外光谱分析。

（3）气体试样 气体试样是在较长光程的气体池中进行测定。对于痕量气体试样，则在气体池的两端装上反射镜，利用多次反射，使光程大大加长。

13.4.2. 谱图解析

测得试样的红外光谱图后，对谱图要进行解析，对所得主要吸收峰的归属进行指定。在进行谱图解析时应注意：

（1）对红外谱图中吸收谱带的位置、形状和强度要综合考虑，而不要将三者互相割裂起来。例如，羰基在接近1700cm^{-1}处的吸收峰是很强的，如果试样谱图中在1700cm^{-1}处有吸收峰，但只显示弱吸收，则此时就要根据吸收峰强度而得出否定羰基存在的结论，或者得出试样中羰基只是微量杂质引入的结论。如谱图中在2500～3200cm^{-1}区域内出现宽而散的吸收峰，根据吸收峰的位置和形状，很容易推断有羧基存在。

（2）某基团的存在，往往有一组数个特征峰，因此，定性鉴定时用一组相关的特征峰来互相核对，可更可靠地鉴别官能团。

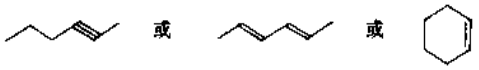
如13.2.3.节所述，红外光谱由官能团区和指纹区两部分组成。在解析红外谱图时，虽没有统一规定的解析程序，但一般总是从指认官能团入手，从某些化学键和基团的特征振动频率，寻找试样中的官能团。然后，与纯物质的标准红外谱图相核对，对指纹区的谱带尤其要仔细对照，因为结构上的细微变化都会在指纹区得到相应的反映。

此外，对于已知化学式的未知物，根据红外谱图，推断未知物的结构时，先计算化合物的不饱和度是有益的。计算不饱和度 U 的经验公式为：

$$U=1+n_4+\frac{1}{2}(n_3-n_1) \qquad (13.6)$$

式中 n_4、n_3 和 n_1 分别为化学式中四价、三价和一价原子的数目。通常将双键（C═C、C═O 等）和饱和环状化合物的不饱和度定为 1，叁键（C≡C、C≡N 等）的不饱和度定为 2，苯环的不饱和度定为 4。

例如，C_6H_{10} 的不饱和度 $U=1+6+\frac{1}{2}(-10)=2$。据此，可以预计该化合物中或有一个叁键、或有两个双键；或者有一个双键和一个环。据此，三种可能的结构是：



13.4.3. 标准红外光谱图

在红外光谱定性分析中，无论是已知物的验证，还是未知物的鉴定，最后都需要利用纯物质的标准红外光谱图来验证。常用的标准谱图有 Sadtler 标准红外光谱（standard infrared grating spectra）和 API（American Petroleum Institute）红外光谱资料。

Sadtler 每年增添约 2000 张纯化合物的红外谱图，公认是目前红外光谱收集最多的。该谱图有四种索引可供查阅：① 化合物名称索引（按英文名称的字母顺序排列）；② 分子式索引（按组成分子的碳、氢和其它元素的原子个数顺序排列）；③ 化学分类索引（按分子中出现的官能团来编目）；④ 谱图收集顺序号索引。

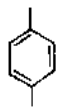
API 红外光谱资料为美国石油研究所第 44 研究计划（American Petroleum Institute Research Project 44）所收集，该谱图约 80%是烃类的光谱图，有两种索引，一种按谱图收集顺序编目；另一种是根据分子中先出现的元素分类，然后再按碳原子数的顺序排列。

随着红外光谱仪与计算机的联用，已经发展有相当数量的红外光谱检索系统。如 FIRST-I 系统、SPIR 系统、IRGO 系统和 IRIS 系统等。

13.4.4. 红外谱图解析举例[13.3]

（1）芳烃的鉴定　芳烃的红外光谱具有多条特征峰。因此，用红外光谱法鉴定芳烃的存在是较容易的。如果在 3000～3100cm^{-1}和 1450～1630cm^{-1}区域出现吸收峰，则说明含有芳香烃；900～650cm^{-1}区域出现的强峰则可用于鉴别芳环的取代类型。芳烃的基团频率列于表 13.3。

表 13.3　芳烃的基团频率

基团	吸收峰位置 cm^{-1}	吸收强度	判属及说明
CH	3100～3000	弱	ν_{CH}，通常在 3030cm^{-1}附近
C═C	1625～1580	弱	$\nu_{C=C}$，通常靠近 1600cm^{-1}
	1590～1570	弱	$\nu_{C=C}$，仅当苯环与不饱和基团或具有孤对电子对基团共轭时才出现
	1525～1470	弱	$\nu_{C=C}$，通常靠近 1500cm^{-1}
	2000～1660	很弱	倍频和组合频，由 2～6 个峰组成，为取代类型的特征吸收谱
 单取代	710～690	强	$\delta_{环}$
	770～730	强	ν_{CH}，5 个相邻的氢
	571～455	中等	δ_{CH}
 1,2－双取代	770～735	强	ν_{CH}，4 个相邻的氢
	1225～1175	弱	应用较少
	1125～1090	弱	
	1070～100	弱	
 1,3－双取代	810～750	强	ν_{CH}，3 个相邻的氢
	900～860	中等	ν_{CH}，孤立的氢，可位移至 800cm^{-1}
	725～680	中等	$\delta_{环}$
	479～450	中等	ν_{CH}
	1175～1125	弱	应用较少
	1110～1070	弱	
	1070～1000	弱	
 1,4　双取代	860～800	强	ν_{CH}，两个相邻的氢
	571～481	中等	δ_{CH}
	1225～1175	弱	应用较少
	1125～1090	弱	
	1070～1000	弱	

从图 13.6 中可以看到，在芳环不同取代物的红外谱图上，峰的位置、形状和强度都各有不同的特征，这就为定性鉴定提供了依据。

（2）酯类的鉴定　酯类由于具有 $\nu_{C=O}$及 ν_{C-O} 两个特征峰，且 ν_{C-O}具有较强的吸收强度，所以比较容易与其它羰基化合物区分开。一般来说，用红外光谱法来鉴定酯类，是不会有什么困难的。酯类的基团频率见

表 13.4。

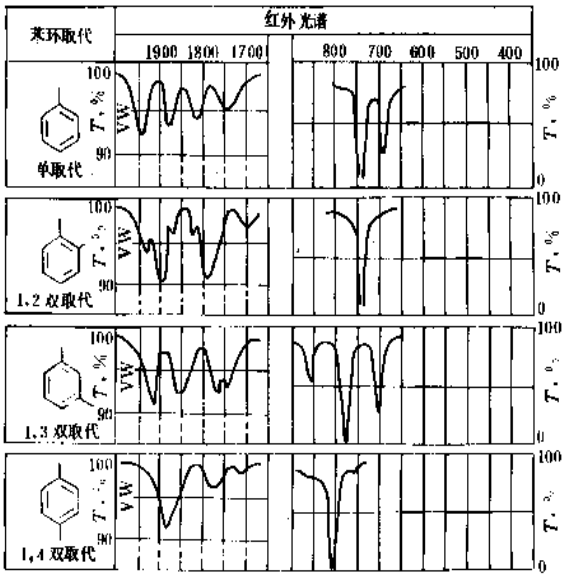
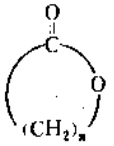


图 13.6　不同芳环取代物的红外光谱图
（纵坐标 T 为透过率）

图 13.7 为用 KBr 压片法测得 2,4-二羟基-3,3-二甲基丁酸 γ 内酯的红外光谱图。

表 13.4　酯类的基团频率

类型	吸收峰位置 cm^{-1}	吸收强度	判属及说明
饱和酯类	1750～1725	强	$\nu_{C=O}$，但 HCOOR 在 1730～1715cm^{-1}
	1300～1050	很强	ν_{C-O-}，在此区域中有两条谱带，分别为 ν^{s}_{C-O-} 和 ν^{as}_{C-O-}，其中 ν^{s}_{C-O-} 的吸收强度比 ν^{as}_{C-O-} 强且宽
—C=C—COOR	1730～1715	强	$\nu_{C=O}$
	1300～1250	很强	ν^{as}_{C-O}
	1200～1050	强	ν^{s}_{C-O}
Ar—COOR	1735～1717	强	$\nu_{C=O}$
	1310～1250	很强	ν^{as}_{C-O-}
	1180～1100	强	ν^{s}_{C-O-}
内酯			
			
n=4	1740±5	强	均为 $\nu_{C=O}$，δ-内酯的羰基频率随 n 减小，吸收频率随之向高频率方向移动
n=3	1770±10	强	
n=2	1830±10	强	

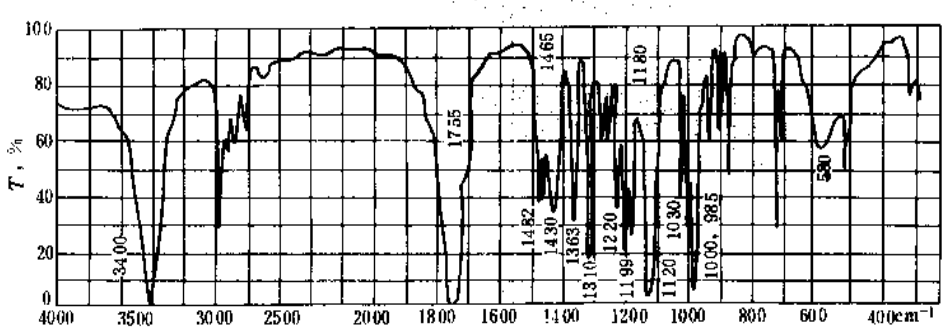


图 13.7　2,4-二羟基-3,3-甲基丁酸 γ-内酯的红外光谱图

谱图解析：

3400cm^{-1} (s)：ν_{OH}

2980～2850cm^{-1} (m)：ν_{CH_3}，ν_{CH_2}，ν_{CH}

1755cm^{-1} (vs)：内酯基的 $\nu_{C=O}$，由于环减小而引起频率升高

1482，1465cm^{-1} (m)：$\delta^{as}_{CH_3}$，δ_{CH_2}

1430cm^{-1} (ms)，1310cm^{-1} (s)：可能系羟基的弯曲振动引起

1380，1363cm^{-1} (ms)：δ 

1220，1180cm^{-1}：可能系偕二甲基的 ν  所引起

1199，1120cm^{-1} (s)：内酯基的 C—O—C 键 ν^{as} 和 ν^{s}

1030cm^{-1} (m)：醇羟基的 ν_{C-O}

1000，985cm^{-1} (s)：可能系 γ-内酯的环振动

580cm^{-1} (m)：羟基的面外弯曲振动

13.5. 定量分析

13.5.1. 吸收定律

红外光谱定量分析的理论依据是吸收定律：

$$A=\varepsilon bC$$

式中　A——吸光度；

ε——摩尔吸光系数；

b——吸收层厚度，cm；

C——浓度，mol/L。

透过率 T 与吸光度 A 的关系是：

$$A=\lg\frac{I_0}{I}=\lg\frac{1}{T}$$

式中　I_0——入射光强度；

I——透射光强度。

用红外光谱法定量时多使用溶液法，对吸光度的测定常要考虑背景的吸收，扣除背景吸收常用基线法，用基线表示该分析峰不存在时的背景吸收线，并用它来代替记录纸上的100%透过率。

13.5.2. 分析方法

(1) 标准曲线法　用标准试样配制成一系列不同浓度的标准溶液，测定各自分析波数的吸光度，绘制 A-c 标准曲线。分析未知试样时，用相同条件测出其红外谱图，求得吸光度值，在标准曲线上即可查得组分的浓度。

(2) 解联立方程法　当试样中有多种组分存在，且各组分的红外谱线有重叠时，根据吸光度的加和性，可列出联立方程，解联立方程，即得出各组分的浓度。

如某试样由三种组分组成，联立方程组为：

$$\left.\begin{aligned}A_1&=\varepsilon_{11}c_1l+\varepsilon_{21}c_2l+\varepsilon_{31}c_3l\\A_2&=\varepsilon_{12}c_1l+\varepsilon_{22}c_2l+\varepsilon_{32}c_3l\\A_3&=\varepsilon_{13}c_1l+\varepsilon_{23}c_2l+\varepsilon_{33}c_3l\end{aligned}\right\}\qquad(13.7)$$

式中 A_1，A_2 和 A_3 代表试液在分析波数1，2，3测得的总吸光度。ε_{11}，ε_{21}，ε_{31}分别代表三组分在分析波数1处的吸光系数；ε_{12}，ε_{22}，ε_{32}代表它们在分析波数2处的吸光系数；ε_{13}，ε_{23}，ε_{33}代表它们在分析波数3处的吸光系数；c_1，c_2，c_3 为三组分的浓度，mol/L；l 为光程长度，cm。

(3) 内标比例法　当采用压片法或薄膜法制备试样时，光路难于精确控制，常通过同一谱图中有关组分分析波数处的吸光度之比值，求得它们的相对含量。

13.6. 红外发射光谱

在加热情况下，能够吸收红外辐射的分子也具有发射特征红外波长的能力。原则上，一个试样利用红外透射或发射法可以得到相同的光谱信息。因此，基团频率表也适用于解释红外发射光谱。红外发射光谱的缺点是信号弱，信噪比低，尤其是试样温度与环境温度相近时。随着FT-IR光谱技术的发展，红外发射光谱正日益受到人们的重视。红外发射光谱中，试样本身就是FT-IR仪的光源，所发出的红外光经椭球镜收集而进入干涉仪，检测出试样的发射光谱，红外发射光谱拓宽了红外光谱的应用范围。目前已在工业烟尘的远距离检测、催化剂物相及表面吸附态等催化动力学、摩擦过程中润滑剂的原位跟踪检测、以及某些化合物的结构分析等方面均有了成功应用的实例。

13.7. 红外光声光谱

红外光声光谱是利用光声效应对物质进行分析的。当红外光源辐射经迈克耳孙干涉仪的调制，脉冲光被聚焦于密封腔光声池的试样，池内充有红外透明的气体。入射光穿过试样，即产生选择性吸收。所吸收的光经非辐射蜕变过程而释放能量。该热量再传递至试样表面，在试样与气体界面，热量偶合至周围填充气体中，转变为气体分子的动能，因而在池内发生了压力波动。经传播并作用于麦克风换能器，产生声信号，再经放大并转变为电信号记录下来，便得到红外光声光谱。

光声光谱对试样没有特殊要求，常用于测试各种难溶（熔）的高聚物。光声光谱还特别适合于研究各种厚度试样的结晶动力学。

14. 激光拉曼光谱分析法

拉曼散射(Raman scattering)效应是以此现象的发现者——印度物理学家拉曼（Chandrasekhara Venkata Raman）的名字命名的。拉曼于1928年首先在液体中观察到这种现象，并记录了散射光谱。由于拉曼散射光的频率位移对应于分子的能级跃迁，随之发展起来的拉曼光谱技术便成为人们研究分子结构的新的手段之一。40年代，由于当时的仪器技术问题所限，也由于红外光谱技术的迅速发展，拉曼光谱技术一时处于低潮阶段。60年代初，激光器的出现，为拉曼光谱提供了理想的光源，再加上计算机引入等一系列技术上的更新，使激光拉曼光谱逐步发展成为分子光谱学中活跃的一个分支。1985～1987年间，就发表了近6000篇有关拉曼光谱研究及应用的论文。每隔两年召开一次国际拉曼光谱学术会议，1988年在英国伦敦召开了第十一届国际拉曼光谱会议。

随着拉曼光谱技术的发展并日臻成熟，它以其信息丰富、制样简单、水的干扰小等独特的优点，广泛应用于物理学、化学、生物学和医学等领域，在材料、化工、医药及环境保护等方面也有十分广阔的应用前景。

14.1. 原　理

14.1.1. 拉曼散射效应

当激发光的光量子与作为散射中心的分子相碰撞时，会发生如图14.1所示的斯托克斯（Stokes）散射、反斯托克斯（anti-Stokes）散射和瑞利（Rayleigh）散射。

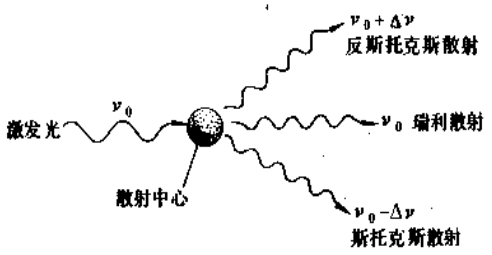


图14.1　斯托克斯散射，反斯托克斯散射和瑞利散射示意图

（1）弹性碰撞　光子与分子之间没有能量交换，光子仅仅改变其方向，而频率不发生改变，即散射光频率（波长）与入射光频率相同，称之为瑞利散射。

（2）非弹性碰撞　光子与分子碰撞时，发生能量交换，光子损失了能量，而分子得到了能量，散射光的频率低于入射光的频率，称之为斯托克斯散射；另一种非弹性碰撞则是碰撞过程中，分子放出了能量，光子能量增高，散射光的频率高于入射光的频率，称之为反斯托克斯散射。

激发光子与分子之间有能量交换，光子的频率发生改变的散射——斯托克斯散射与反斯托克斯散射，统称为拉曼散射。

从光子与分子作用的各种可能发生的情况，可以更清楚产生拉曼散射和瑞利散射的过程（图14.2）。

对于斯托克斯拉曼散射来说，分子由基态 E_0 激发至振动激发态 E_1，分子得到的能量为 $\Delta E=E_1-E_0$，正好是光子失去的能量。使光子的频率改变 $\Delta\nu$，$\Delta\nu=\frac{\Delta E}{h}$，$h$ 为普朗克常数。此时，斯托克斯散射光的频率为 $\nu_-=\nu_0-\frac{\Delta E}{h}$。

同理，反斯托克斯散射线频率 $\nu_+=\nu_0+\frac{\Delta E}{h}$，比激发光的频率 ν_0 要高。

斯托克斯或斯托克斯频率与入射光频率 ν_0 之差 $\Delta\nu$ 称为拉曼位移。

在常温下，处于基态的分子数远远多于激发态的分子数，所以斯托克斯散射要比反斯托克斯散射强得多。通常测定的拉曼散射光谱大都是指斯托克斯散射。

拉曼位移取决于分子振动能级的改变，不同的化学键或基团有不同的振动，ΔE 是特征的，因此，对应测得的拉曼位移 $\Delta\nu$ 也是特征的。这就是拉曼光谱可以作为分子结构分析工具的理论依据。

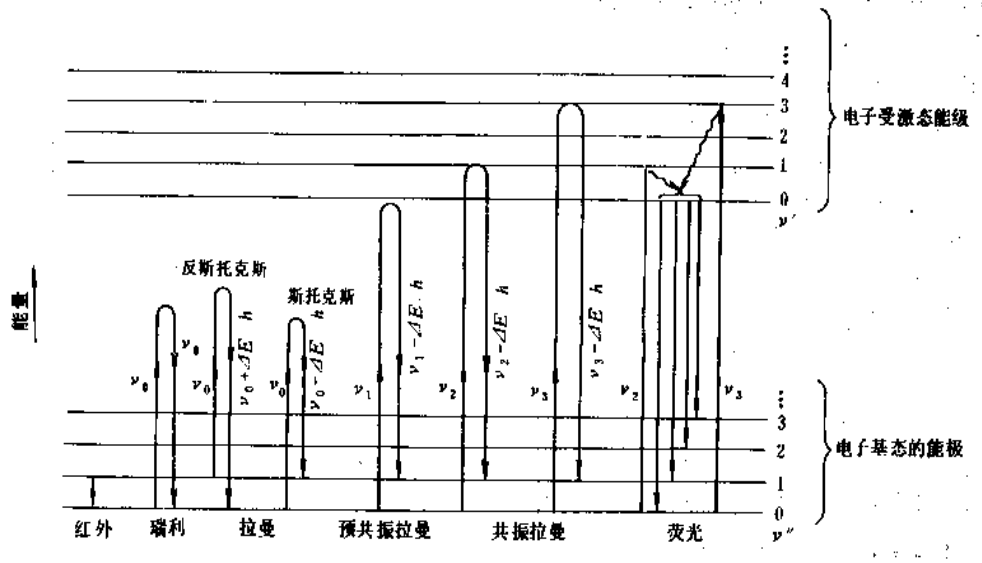


图14.2　光子与分子的相互作用

14.1.2. 拉曼活性

拉曼光谱是否出现，取决于分子在运动时某一固定方向上的极化率是否改变，对于分子的振动、转动来说，都是根据以上原则来判断的。下面将以分子振动为重点，来说明极化率 α 是否发生变化。α 与光波交变磁场场强 E 和分子诱导偶极矩 P 三者之间的关系为：

$$P=\alpha E=\alpha E_0\cos 2\pi\nu_0 t \qquad (14.1)$$

用波动方程将上式整理后为：

$$P=\alpha_0 E_0\cos 2\pi\nu_0 t+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right)E_0 r_0\left[\cos 2\pi\ (\nu_0-\nu)\ t\right.$$
$$\left.+\cos 2\pi\ (\nu_0+\nu)\ t\right] \qquad (14.2)$$

若 $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right)=0$，即分子极化率不发生改变，则式(14.2)中的第二项为零，散射光频率等于入射光频率 ν_0，这就是瑞利散射。

若 $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right)\neq 0$，则除瑞利散射外，还存在斯托克斯和反斯托克斯散射。

分子具有拉曼活性的必要条件是 $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right)\neq 0$。

具体来说，全对称振动模式的分子，在光子作用下，肯定会发生分子极化（变形），故常常有拉曼活性，而且很强。而对于离子键的化合物来说，由于没有发生分子变形，故没有拉曼活性。

14.1.3. 拉曼特征频率

从14.1.1.节可知，拉曼位移取决于分子能级的跃迁，一定的化学键或基团，其拉曼位移也是一定的。由于其它基团的存在，常常会使拉曼位移有些变化，但并不妨碍确定该基团的存在。因此，基团的特征频率是有机结构分析的重要依据。拉曼光谱与红外光谱相类似，除考虑基团的特征频率外，还要考虑到谱带的形状和强度，以及化学环境的变化而引起它们的改变情况。综合考虑以上各点，才能判断分子中各种基团的存在。

表14.1列出了有机化合物中基团的特征频率及拉曼光谱和红外光谱的强度，供解释拉曼光谱时参考。

表14.1　有机化合物中基团的特征频率和强度[14-1,14-2]

振　动①	频率范围 cm^{-1}	强　度	
		拉曼	红外
ν(O—H)	3650～3000	弱	强
ν(N—H)	3500～3300	中等	中等
ν(≡C—H)	3300	弱	强
ν(=C—H)	3100～3000	强	中等
ν(—C—H)	3000～2800	强	强
ν(—S—H)	2600～2550	强	弱
ν(C≡N)	2255～2220	中等～强	弱～极弱
ν(C≡C)	2250～2100	很强	弱～极弱
ν(C=O)	1820～1680	强～弱	很强
ν(C=C)	1900～1500	很强～中等	极弱～中等
ν(C=N)	1680～1610	强	中等
ν(N=N)，脂肪族取代基	1580～1550	中等	极弱
ν(N=N)，芳香族取代基	1440～1410	中等	极弱
ν_a((C—)NO_2)	1590～1530	中等	强
ν_s((C—)NO_2)	1380～1340	很强	中等
ν_a((C—)SO_2(—C))	1350～1310	弱～极弱	强
ν_s((C—)SO_2(—C))	1160～1120	强	强
ν((C—)SO(—C))	1070～1020	中等	强
ν(C=S)	1250～1000	强	弱
$\delta(CH_2)$,$\delta_a(CH_3)$	1470～1400	中等	中等
$\delta_s(CH_3)$	1380	中等～弱	强～中等
		如在 C=C 上，强	
ν(CC)，芳香族	1600，1580	强～中等	中等～强
	1500，1450	中等～弱	中等～强
	1000	强(在单-，m-，1，3，5衍生物中)	极弱～弱
ν(CC)脂肪族和脂肪族链	1300～600	强～中等	中等～弱
ν_a(C—O—C)	1150～1060	弱	强
ν_s(C—O—C)	970～800	强～中等	弱～极弱
ν_a(Si—O—Si)	1110～1000	弱～极弱	很强
ν_s(Si—O—Si)	550～450	很强	极弱～弱
ν(O—O)	900～845	强	极弱～弱
ν(S—S)	550～430	强	极弱～弱
ν(Se—Se)	330～290	强	极弱～弱
ν(C(芳香族)—S)	1100～1080	强	强～中等
ν(C(脂肪族)—S)	790～630	强	强～中等
ν(C—Cl)	800～550	强	强
ν(C—Br)	700～500	强	强
ν(C—I)	660～480	强	强
δ_a(C—C)，脂肪族链			
C_n，$n=3\cdots12$	400～250	强～中等	弱～极弱
$n>12$	2495/n		
分子晶体中的晶格振动	200～20	很强～极弱	弱～极弱

① ν—伸缩振动；δ—弯曲振动；ν_a—对称伸缩振动；ν_a—反对称伸缩振动。

14.2. 拉曼光谱和红外光谱的关系

从产生光谱的机理来看，拉曼光谱是分子对可见光的散射，而红外光谱是分子对红外光的吸收，但两者都是研究分子振动的重要手段。一般说来，分子的非对称性振动和极性基团的振动，都会引起分子偶极矩的变化，故这类振动是红外活性的。而分子对称性振动和非极性基团的振动，会使分子变形，极化率就发生改变，则是拉曼活性的。因此，拉曼光谱最适于研究同原子的非极性键的振动。如C—C，S—S，N—N等，对称分子的骨架振动，均可从拉曼光谱中得到丰富的信息。而不同原子的极性键如C═O，C—H，N—H，O—H，在红外光谱中有反映，相反，分子对称骨架振动在红外光谱中几乎看不到。可见，拉曼光谱和红外光谱是互相补充的两种分析手段，而不能相互替代。

如果用拉曼光谱和红外光谱同时进行测量，那么，可以得到更加完备的有关分子振动光谱的信息。尽管有时用拉曼光谱或红外光谱就可以用来解决特定的问题，如果条件许可，还是同时用拉曼和红外这两种光谱，以避免推断的错误。

对任何分子来说，判断其拉曼或红外是否活性，大致可用以下规则判别。

(1) 相互排斥规则　凡具有对称中心的分子，若其分子振动对拉曼是活性的，则其红外就是非活性的。反之，若红外是活性的，则拉曼就是非活性的。

(2) 相互允许规则　凡是没有对称中心的分子，其红外和拉曼光谱都是活性的（除了一些罕见的点群和氧分子外）。

(3) 相互禁阻规则　有少数分子的振动，其红外和拉曼光谱都是非活性的。如乙烯分子的扭曲振动，它既没有偶极矩的变化，也没有极化率的改变，在红外和拉曼光谱中，就看不到该振动的峰。

图14.3示出了戊烯-2的拉曼光谱和红外光谱。



的伸缩振动在1675cm^{-1}处有很强的拉曼峰，而在相应频率处的红外谱图上，却没有红外吸收峰。

对于C—H的伸缩振动和弯曲振动，在3000cm^{-1}和接近1400cm^{-1}处，拉曼和红外光谱上都有明显的谱带。

因此，在分析拉曼和红外两种光谱图时，要根据各自的选律来分别判断其活性。也只有在判别了拉曼和红外活性之后，才能充分利用谱图给出的信息，得出正确的判断。

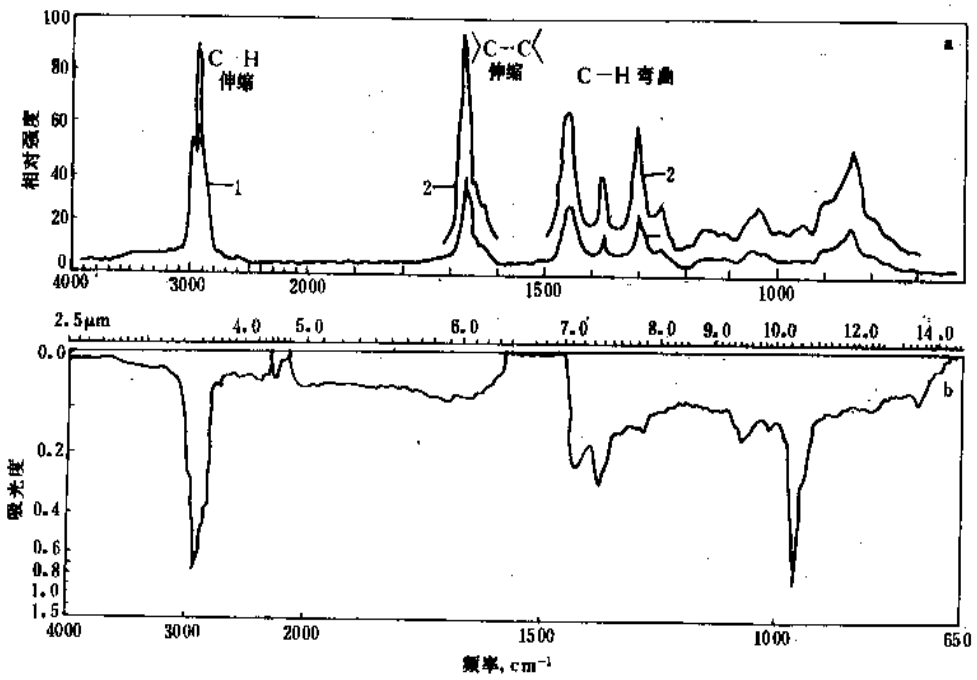


图14.3　戊烯-2的红外和拉曼光谱

a. 拉曼光谱；b. 红外光谱

14.3. 测量方法

14.3.1. 激光拉曼光谱仪

激光拉曼光谱仪主要由激光光源、试样室、双单色仪、光电检测装置和记录装置。图 14.4 是激光拉曼光谱仪的示意图。

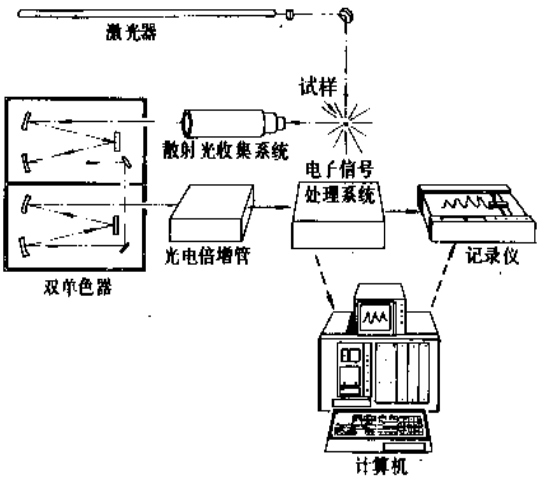


图 14.4　激光拉曼光谱仪示意图

当激光经反光镜照射到试样时，通常是在同入射光成 90°的方向收集散射光。为抑制杂散光，通常用双光栅单色器，在特殊需要时（如测定低波数的拉曼谱时），还须用第三单色仪，以得到低波数范围的拉曼线。散射信号经分光后，进入检测系统。由于拉曼散射信号很微弱，经光电倍增管后，使微弱光信号变成微弱电信号，再经微电放大系统放大，由记录器记下拉曼光谱图。

在使用的激光光源中，最常用的是氩离子激光器，以 Spectra-Physics 公司生产的 2020 型 Ar^+ 激光器为例，全线输出功率可达 5W，单线输出为 2W，最常用的两条激发线的波长为 514.5nm 和 488.0nm。若额定输出功率为 2W，由氩离子激光器可得到的激发线波长和波数如表 14.2 所列。

表 14.2　Ar^+ 激光器各激发线的波长和波数

波长，nm	514.5	501.7	496.5	488.0	476.5
波数，cm^{-1}	19436	19932	20140	20491	20986
相对输出功率，mW	800	140	300	700	300
波长，nm	472.7	465.8	457.9	454.5	
波数，cm^{-1}	21155	21468	21838	22002	
相对输出功率，mW	60	50	150	20	

由于 Ar^+ 激光器可以提供多条功率水平不同的分立波数的激发线，为一定波长范围的共振拉曼光谱提供了条件。另外要说明的是，一般说来激发光的波长不同，所测得的拉曼位移是不变的，只是强度不同而已。

14.3.2. 退偏比的测量

由于拉曼光谱与分子对称性及分子极化率密切相关，使拉曼光谱在测定分子对称性及晶体结构方面有着重要的意义。

为了描述散射光的偏振性能，定量计算分子的对称性，定义了退偏比 ρ 这个参数：

$$\rho=\frac{I_\perp}{I_\parallel} \tag{14.3}$$

式中 $I_\perp$ 为偏振器在垂直于入射光方向时测得的散射光强度，$I_\parallel$ 表示偏振器平行于入射光方向时测得的散射光强度。

ρ 值介于 0～0.75 之间。对于球形对称性分子来说，$\rho=0$；不对称分子，$\rho=0.75$。

为了在仪器上比较方便地测得试样的退偏比，采用了起偏器、检偏器和扰偏器这些附件，起偏器可安装在激光器上，使入射光改变偏振方向；检偏器安装在收集散射光的光路中，检测不同偏振方向的散射光。各部件的位置见图 14.5。

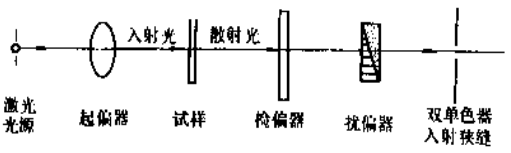


图 14.5　退偏比测量示意图

14.4. 应　用

(1) 在有机化学中的应用　在有机结构分析中，拉曼光谱与红外光谱相比，有如下特点：

a. 对于 —N═N— 、—C≡C— 、—S—S— 等键来说，由于它们振动时偶极矩变化不大，因此红外吸收较弱，而它们的拉曼谱线一般较强（见表 14.1）。因此，用拉曼光谱对这些化学键测定时，可提供更为可靠、准确的依据。烃类化合物的 $\diagdown C{=}C\diagup$ 键，因处于链中的顺、反取代不同，或取代基不同，其特征频率从 1570cm^{-1} 至 1877cm^{-1}，分别对应 20 余种结构环境，因此从拉曼光谱可较好地判断顺、反式结构。参照表 14.1 常见的有机官能团的特征频率，即可对所得拉曼光谱图进行指认，以判断有机结构。

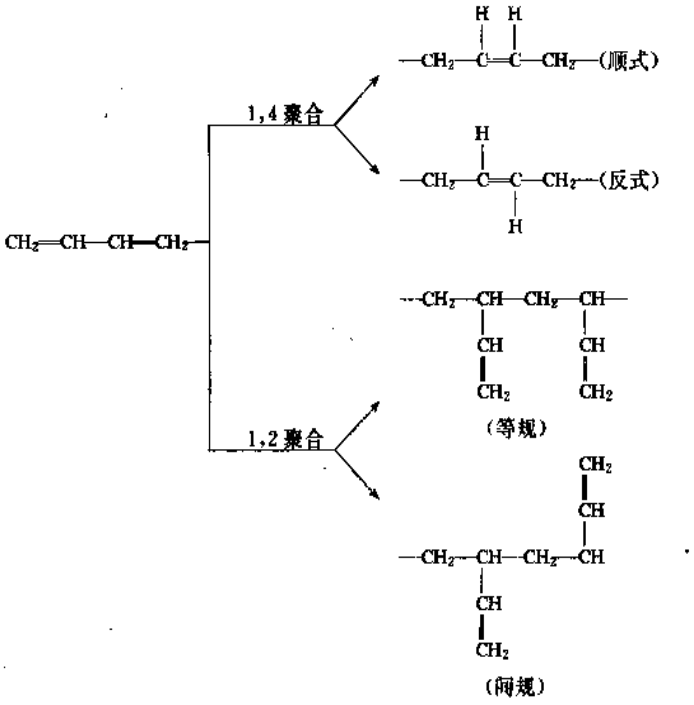
b. 拉曼光谱测定的是拉曼位移，一般都在便于测定

的可见光区域，再加上使用第三单色器，可测到波数为10～50cm^{-1}的拉曼位移。而用红外光谱测得的是红外辐射，低波数的红外辐射测定是较为困难的。

c. 制样极为简单，固体、液体均可直接测定。

(2) 在聚合物分析中的应用

拉曼光谱能够提供碳链或环的结构信息，这对鉴定聚合物的结构很重要，可用于研究确定各种异构体（单体异构，位置异构，几何异构，顺反异构，空间立规异构等）。例如丁二烯单体可获得1，4聚合与1，2聚合不同结构的聚合体：



如果用红外光谱研究，因 C=C 红外峰弱，且1，4反式聚丁二烯的红外光谱是非活性的，因此，用红外光谱就很难完成；而在拉曼光谱中，C=C 是强峰，1，4反式结构又是拉曼活性的，因而可用拉曼光谱进行分析。

聚合物进行拉曼光谱测试时，如为粉末、粘液，可装在毛细管中测定；注塑物的碎片、软管、硬管，吹塑的薄膜等可直接测定而无需制样，十分简便。

此外，拉曼光谱也可用于定量分析。由于拉曼光谱线的强度与试样中某基团含量呈简单的线性关系，而红外光谱、紫外光谱及其它吸收光谱的吸收强度与浓度均呈对数关系，因此拉曼光谱法用于定量分析具有计算简便的优点。但拉曼光谱在测定时，做标准曲线上各点时，激光功率、光路调制等不可能完全一致，又没有参比光路，故常要采用内标的方法。

14.5. 拉曼光谱的新进展

(1) 共振拉曼光谱　当激发光的频率 ν_0 接近于散射分子的一个电子吸收带时，拉曼谱带的强度有所增加；当 ν_0 与分子的一个电子吸收带完全重合时，会引起一个或几个特定的拉曼峰强度急剧增加，这就是共振拉曼效应（RRE）。这对于检测拉曼信号很弱的生物大分子，甚至生物活体组成是有力的工具。

(2) 表面增强拉曼光谱　在粗糙的银电极上吸附了散射分子后，其拉曼光谱出现了明显的增强，从而使拉曼光谱的检测极限大大降低，提高了测量的灵敏度。在银溶胶表面、卤化银表面也有增强拉曼光谱的效应。这些实验激起了全世界许多实验室的研究热潮，表面增强的机制尚待进一步探明。

(3) 傅里叶变换拉曼光谱　传统的激光拉曼光谱由于采用可见激光光源和光栅分光系统，使它存在以下缺点：① 荧光较强，干扰了拉曼光谱的测量；② 可见激光常使试样受热分解；③ 光谱频率精度差，分辨率也较低。傅里叶变换拉曼光谱克服了以上缺点，近年来技术进展很快，已经有商品 FT-Raman 光谱仪问世。

傅里叶变换拉曼光谱仪的光路与 FT-IR 光谱仪的光路相似，有迈克耳逊干涉仪。通过特殊滤光器除去瑞利散射信号，检测到的拉曼散射信号经前置放大、A/D 转换，傅里叶变换后，显示出常见的拉曼谱图。FT-Raman 以掺钕钇铝石红宝石激光器为光源，利用它的近红外 1.06μ 激发线，它的能量低于荧光激发所需阈值，从而避免了荧光对拉曼光谱的干扰，也避免了试样受热分解。由于采用特殊的分级滤光器和液氮冷却的锗二极管检测

器，FT-Raman 具有较高的精度和分辨率，有着广阔的应用前景，在时间分辨、反应动力学、原位测量中，正越来越受到人们的重视[14.3]。

(4) 非线性拉曼光谱　当人们认识到非线性相干技术对于高信号强度、高分辨率的分子光谱学具有巨大潜力时，拉曼光谱技术出现了激动人心的进展。如相干反斯托克斯拉曼光谱（coherent anti-Stokes Raman spectroscopy，CARS）、逆向拉曼效应或光声拉曼光谱等都发展到了相当的水平。其中 CARS 在最近受到极大的注意，有关综述和论文可参考文献［14.4］。

15. X 射线荧光光谱分析法

X 射线是一种波长为 10^{-5}～10nm 的电磁波。当试样受到 X 射线照射后，原子内层电子被激发，产生一种次级 X 射线，这种次级 X 射线称为荧光 X 射线。测量荧光 X 射线的波长和强度以进行分析的方法，称为 X 射线荧光光谱分析法，简称 X 射线荧光分析（X-ray fluorescene analysis，XRFA）。X 射线荧光分析可测定原子序数 5～92 的元素，能用于定性、半定量和定量分析，并可进行多元素同时检测，是一种快速、精密度高的分析方法，广泛用于金属、合金、矿物等各个领域，在材料组成分析中是一种很有前途的方法。

15.1. 原　理

15.1.1. 连续 X 射线和特征 X 射线

当高能量电子轰击阳极金属靶时，电子与靶材原子发生多次碰撞并损失其能量，电子损失的能量绝大部分变为热能，小部分成为短波长的电磁波，即 X 射线。如果电子在第一次与原子碰撞时就完全损失其能量，此时所产生的 X 射线的能量最大，而波长最短。如果电子在与原子碰撞时能量的损失是一个随机过程，此时得到的是具有各种波长的连续 X 射线谱，如图 15.1 所示。

连续 X 射线的短波限与靶材无关，与轰击靶原子的电子加速电压之间的关系为：

$$\lambda_0=\frac{hc}{eV}=\frac{1200}{V} \qquad (15.1)$$

式中　λ_0——连续 X 射线的短波限，nm；

e——电子的电荷（4.8×10^{-10}静电单位）；

c——光速（3×10^{10}cm/s）；

h——普朗克常数；

V——加速电压，V。

由式（15.1）和图 15.1 可见，随着加速电压增大，短波限变小，X 射线的强度增大。

当电压增大到某一临界电压 V_k 时，便会在连续 X 射线谱一定波长处出现非常尖锐的谱线（见图 15.1 的最上面的谱线），该谱线称为特征谱线，而临界电压称为激发电压。几种靶材的激发电压 V_k 值见表 15.1 所示。钼的激发电压 V_k 为 20kV，因此对钼靶来说，只有 $V_k>20$kV 时，X 射线谱中才伴有特征谱线。

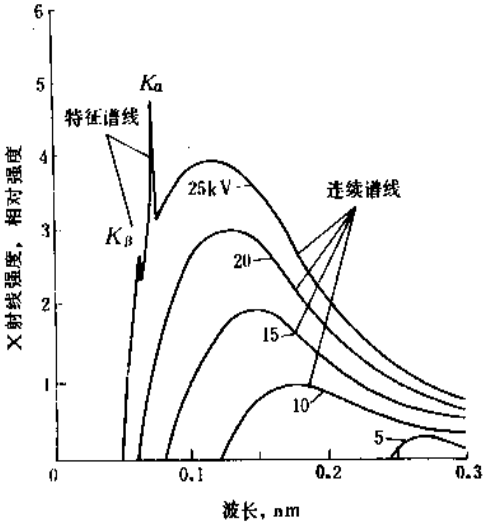


图 15.1　钼的 X 射线谱与管电压的关系

表 15.1　几种常用靶材的 K 系 X 射线波长和激发电压

原子序数	元素	波长，×0.1nm				K 系激发电压 kV
		$K_\alpha=\frac{1}{3}\times(K_{\alpha2}+2K_{\alpha1})$	$K_{\alpha2}$	$K_{\alpha1}$	K_β	
21	Sc	3.032	3.034	3.031	2.780	4.49
24	Cr	2.291	2.294	2.290	2.085	5.98
42	Mo	0.710	0.713	0.709	0.632	20.0
45	Rh	0.614	0.617	0.613	0.546	23.2
74	W	0.211	0.213	0.209	0.184	69.5
79	Au	0.182	0.185	0.180	0.159	80.7

每种物质都有它特定的原子结构，而与发射 X 射线有关的原子结构特征为原子中各电子壳层的能量，图 15.2 说明了特征 X 射线的发射过程。电子将靶原子的 K 层电子击出后，原子处于激发态，它的外层电子（L，M，N…层）将跃迁至 K 层，多余的能量以 X 射线的形式辐射出来，其大小等于两个能级间的能量差。外层电子向 K 层跃迁时，发出的 X 射线称为 K 系辐射，例如 K_α 和 K_β 分别是 L 层和 M 层电子向 K 层跃迁的辐射。同样，L 系电子被激发后，也会产生一系列 L 系辐射。

实际上，K 系、L 系辐射还有更精细的结构。处于同一电子层的电子，由于电子轨道运动和自旋运动相互作用，使能级分离为支能级，电子在各能级之间跃迁又受到选择定则所限制，K 系辐射将产生 $K_{\alpha1}$ 和 $K_{\alpha2}$ 两条谱线，K_β 也有多条谱线。L_α 和 L_β 等也同样有多条谱线。当仪器分辨率不高时，$K_{\alpha1}$ 和 $K_{\alpha2}$ 分辨不开，此时合并为 K_α 谱线。表 15.2 为某些元素 K 系辐射中各谱线的相对强度。

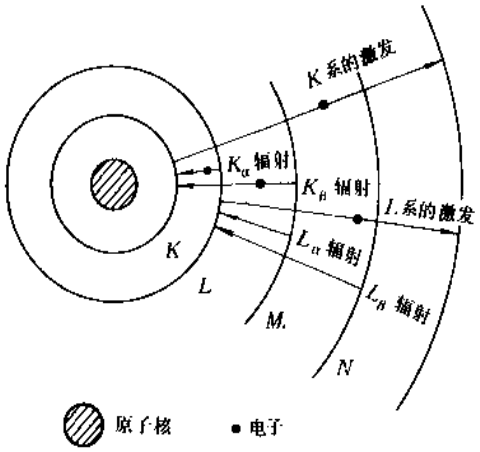


图 15.2　产生 K 系和 L 系辐射示意图

表 15.2　元素 K 系谱线中各谱线的相对强度

元　素	α_1	α_2	β_1	β_2
Cr	100	51.5	17.9	
Fe	100	50.0	16.7	
Co	100	49.7	16.0	
Ni	100	49.5	18.7	
Cu	100	49.7	20.0	
Mo	100	49.9	27.9	5.17
Ag	100	49.9	29.0	6.17

15.1.2.　荧光 X 射线

如果用高能量的 X 射线（初级 X 射线）作为激发手段照射试样，则试样发射出的次级 X 射线称为荧光 X 射线。荧光 X 射线实际上就是特征 X 射线，只是前者采用 X 射线作为激发源，而其强度大约比用电子束激发的 X 射线小 1000 倍。荧光 X 射线用于分析，与初级 X 射线相比，有其独特的优点，荧光 X 射线不存在连续光谱，谱线简单，因此更适合于各种试样的测定。

试样经初级 X 射线照射后，试样中各种元素的各个线系都可能被激发，得到的是混合荧光 X 射线。为了对各种元素进行定性和定量分析，必须将混合荧光 X 射线按波长顺序进行分离。

被试样发射的、含有多种波长的荧光 X 射线经准直器准直后，以平行光束射到一已知晶面间距 d 的分析晶体上，如图 15.3 所示。根据布拉格（Bragg）公式 $n\lambda=2d\sin\theta$（见 16.1.4.X 射线衍射基本原理），在 n 一定时，一种波长只对应某一掠射角。为使各种波长的荧光 X 射线以不同的掠射角衍射，达到彼此分光的目的，必须转动晶体来改变掠射角。如果 θ 角从 0°逐渐转到 90°，则不同波长的荧光 X 射线将按波长大小依次被分离，其方向应在与入射线成 2θ 角的方向上。如在此方向上安装一探测器，在晶体转动的同时，探测器以 2θ 角同步跟踪转动，则所有荧光 X 射线的衍射线依次被检测，得到以强度为纵坐标，以 2θ 角为横坐标的 X 射线荧光光谱图（见图 15.4）。

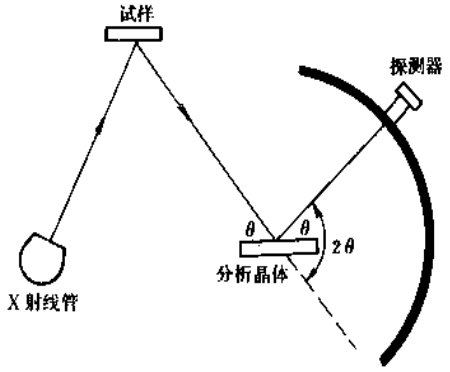


图 15.3　波长色散法分光原理

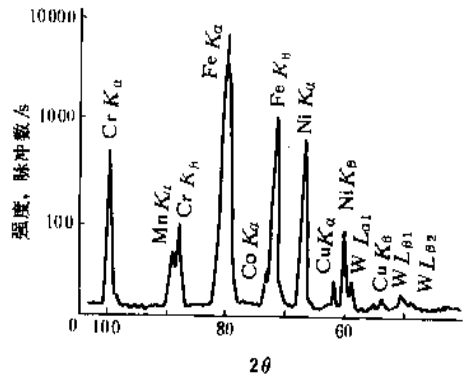


图 15.4　含 Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu 及 W 试样的 X 射线荧光光谱图

15.2.　X 射线荧光光谱仪

根据分光原理，X 射线荧光光谱仪分为波长色散型和能量色散型；根据通道数目，可分为单通道仪器（为一个活动通道，又称万能谱仪），双通道仪器（一个通道接收内标线，另一个通道接收分析线）和多通道仪器（可多达 28 个通道，用于分析特定元素）。目前最广泛使用的是波长色散型仪器。

15.2.1.　主要组成部分

X 射线荧光光谱仪是由光源（X 射线管）、分光装置、试样室、检测器和记录系统组成。此外，还有一个辅助

系统——真空系统。

(1) X射线管　X射线管用于提供X射线激发源，常用的是侧窗型X射线管(图15.5)，窗口位于管头的侧面。该射线管的结构较简单，采用负高压操作，使用时比较方便和安全。为获得待测元素的最佳荧光X射线谱，应选择合适的X射线管的靶材。铑靶对轻元素虽不如铬靶，对重元素又不如钨靶，但它可兼顾轻、重两类元素。如用端窗型X射线管代替侧窗型，并采用正高压结构，窗口材料铍薄至125μ，可提高长波辐射的透射率，改善对长波X射线的激发效率。但端窗型的电压不能很高，这对重元素分析是不利的。近年来出现的双阳极X射线管，对长、短波段的X射线都能提供有效的激发，特别适用于自动控制型仪器。

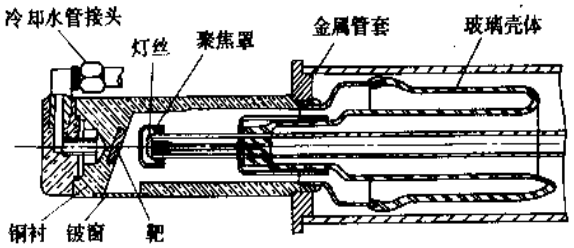


图15.5　侧窗型X射线管

(2)分光装置　分光装置是X射线荧光光谱仪的核心部件，它是利用晶体的衍射现象，使不同波长的荧光X射线分开，从中选择所测元素的特定波长的X射线。晶体分光有平面晶体分光和曲面晶体分光，一般X射线荧光光谱仪多用平面晶体分光装置。

分析晶体的选择主要应考虑测定波长、角色散率和分辨率。根据布拉格公式，无论何种晶体都不能衍射波长大于$2d$值的X射线。由于一种晶体只能用于一定波长范围X射线的色散，因此，一台仪器至少应安装两块可供变换使用的不同面间距的晶体。为了提高晶体对某X射线的角色散率，应尽量选用面间距小的晶体。使用面间距小的分析晶体，并使d值略大于测定波长的一半时，能提高分辨率。常用的分光晶体有LiF，PET（异戊四醇），Ge，ADP（磷酸二氢铵），LMD（硬脂酸铅）等。

为了测量不同波长的X射线，必须使分光晶体转动，使掠射角θ在一定范围内变化。检测器也必须相应转动，其速率应是晶体转动速率的两倍，使得探测器始终正对反射光束。

来自试样的荧光X射线是发散的，为得到近似平行的X射线束，常使用准直器。它是由一些金属片按一定间距排列成的，金属板平面与晶体转动轴平行，X射线只能从间隙直线通过，其它方向的X射线被金属板所吸收。减小准直器的间隙或增加其长度，可以提高分辨率，但却降低了X射线的强度。

(3) 试样室　试样室用于安放试样以及进行X射线照射。试样室内可装有多个试样盒，常用的试样盒是一个铝筒，在它的下部（下照射时）或上部（上照射时）有一块中间成圆形孔洞的铝板，称为面罩。面罩中部的圆孔大小不一，可用来限制试样受辐照的面积。试样盒可转动，以使试样获得均匀辐照。

(4) 检测器和记录系统　检测器是将X射线的能量转化为电量，从而通过电子线路进行测量并记录下来。常用的检测器有正比计数器、闪烁计数器和半导体计数器。前两种用于波长色散型仪器，半导体计数器则用于能量色散型仪器。

正比计数器是由金属圆筒、金属丝和填充气体所组成，如图15.6所示。作为阳极的金属丝一般为极细的钨丝，它与金属圆筒之间应有良好的绝缘。筒中充有填充气体，常用的填充气体为氩（90%）-甲烷气（10%）的混合气体。入射X射线进入计数管内，将气体电离生成离子-电子对，其数目与入射X射线的能量成正比。正离子和电子在两极高压电场作用下，迅速向两极冲击，获得足够的能量。在运动过程中与其它气体原子相碰撞而使其电离，此过程以链锁方式进行，从而使离子-电子对数目倍增。放电电子被阳极收集，输出至电路中产生瞬时电位降，形成一个脉冲。入射X射线的光子数目越多，脉冲高度越高。

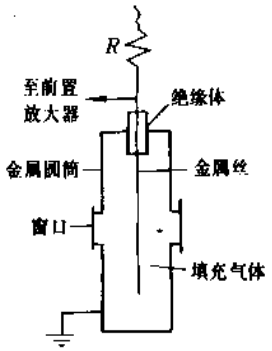


图15.6　正比计数器的结构

闪烁计数器是由闪烁晶体和光电倍增管两部分组成。闪烁晶体常使用被0.5%铊激活的碘化钠单晶片，外包一层铝片，用作可见光的反射镜。光电倍增管由光敏阴极、阳极和一组倍增极组成。由闪烁计数器输出的脉冲电压幅度与入射X射线的能量成正比，通过测定脉冲信号的电压幅度，可知入射X射线的能量或波长。闪烁计数器主要用于测定短波X射线。它可单独使用，也可与正比计数器串联使用，由正比计数器接收长波X射线，由闪烁计数器探测短波X射线。

记录系统为一电子线路，主要由放大器、脉冲高度分析器和读示部分组成。真空系统是为分光装置服务的，因为轻元素的荧光X射线波长较长，易被空气吸收。所以在分析轻元素时，应将试样室及分析晶体室抽成真空。

15.2.2. 波长色散型X射线荧光光谱仪

波长色散型X射线荧光光谱仪根据分析晶体的聚焦方式不同而分为非聚焦平面晶体式、半聚焦弯曲晶体式和全聚焦弯曲晶体式等类型。下面仅就平面晶体式作一简要介绍。

平面晶体X射线荧光光谱仪的几何布局如图15.7所示。准直器包括在分光系统之中，通常安置两个准直器，位于试样与晶体之间的称为入射准直器，其作用是使投射到晶体上的荧光X射线为平行光束；位于晶体与检测器之间的称为出射准直器，用于除去晶体的发散射线，使检测器只接收分析晶体正常衍射的平行X射线束。

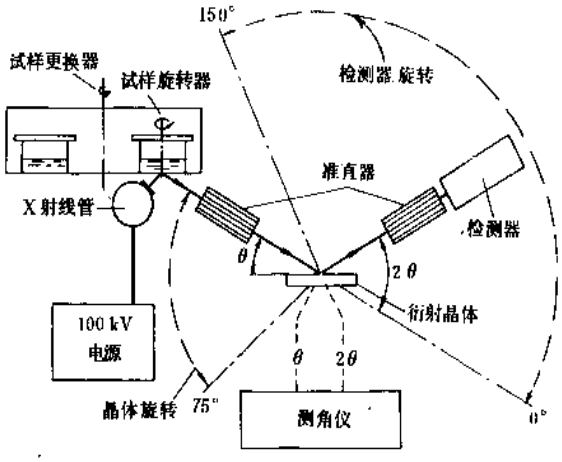


图15.7 平面晶体X射线荧光光谱仪的几何布局

X射线管产生的初级X射线使试样原子内层电子激发，发射出含有多种波长的混合荧光X射线。此混合荧光X射线经入射准直器后，以某一θ角照射到分析晶体上，在分析晶体上发生衍射。将晶体从0°到90°逐渐转动，则混合荧光X射线中各种波长的X射线将按布拉格公式从小到大的波长顺序依次分离，同时开动测角仪使检测器以2θ角同步转动，依次接收各个波长的X射线，记录系统将绘出强度-2θ角X射线荧光光谱（见图15.4）。

15.2.3. 能量色散型X射线荧光光谱仪

能量色散型X射线荧光光谱仪的结构原理见图15.8。此种仪器不用分析晶体分光，而是用探测器直接接收试样所发射的多种波长的荧光X射线，用脉冲高度分析器将不同高度的脉冲分离。利用能谱峰的峰位（即脉冲高度）进行定性分析，通过比较标准试样和未知试样的峰高进行定量分析。

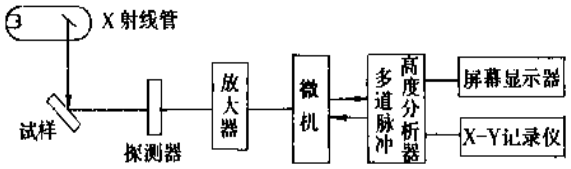


图15.8 能量色散型X射线荧光光谱仪原理图

近代的能量色散型X射线荧光光谱仪，一般都采用分辨率较高的半导体检测器和多道脉冲高度分析器（例如400~1200道），可以同时展示试样中各元素的荧光X射线能谱图，这样就可根据试样的能谱图，迅速进行定性和定量分析，有的仪器可以在几分钟内同时测定80多种元素。

15.3. 分析方法

15.3.1. 试样的制备

X射线荧光分析是一种相对分析方法，制样技术对分析结果的准确度和精密度有重要影响，必须引起足够重视。

荧光X射线来自一定深度的试样表层，因而试样需有足够的厚度，否则会产生测量误差。X射线的穿透深度与其波长有关，在测定轻元素为基体的重元素时，更应注意试样的厚度。溶液试样的液层厚度需在5mm以上，各试样的厚度应尽可能一致。

金属试样应注意成分偏析产生的误差。化学组成相同的试样，由于热处理的差异，将引起计数率不同，因此最好对合金试样进行淬火处理。试样应仔细研磨抛光，避免因表面不平产生的误差。对试样表面光洁度的要求与待测元素和基体组分的原子序数有关，在重元素试样中测定轻元素（例如硫，磷等）时，需要很光滑的表面。标准试样与分析试样必须同样处理，在放置测试试样时应注意放置方位（见图15.9）。有时为了抵消强度随研磨方向的变化，在试样旋转过程中进行测定。

粉末试样的粒度一般需在300~400目左右，必要时需进行逐级研磨试验。粉末试样可直接放在试样槽中或压成片状后测定，但应注意表面必需平滑且无污染。如果不能得到均匀平整的表面，可将试样用酸溶解后，再沉淀为盐类来进行测定。也可用硼砂作为熔剂，将试样加热熔融后，注入放在光滑金属板上的圆环中，冷却后可得到光滑的底面。高聚物试样可采用热压成型法制成表面光滑的试样。

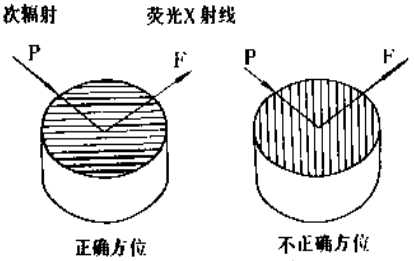


图 15.9　试样放置方位

制成的试样应防止潮解、氧化、污染和挥发，在测量过程中应避免试样损伤。

液体试样较易制备，但需有较厚的液层。易挥发的液体试样需密闭在试样槽中。应避免使用产生气泡的液体试样，因它将影响荧光 X 射线强度的测定。

试样在仪器中的位置应保持一致，如果位置相差 0.5mm，强度变化可达到 5%左右。

15.3.2.　检测极限

检测极限是指所能检测元素的最低含量，在检测极限时谱线的强度应为背景强度标准偏差的 3 倍。

X 射线的发射符合随机过程的统计规律，在总计数为 N 的单次测量中，计数的标准偏差恰好等于 $\sqrt{N}$。当本底计数为 N_B 时，其标准偏差为 $\sqrt{N_B}$。如果不考虑试样其它组分的影响，则检测极限 C 为：

$$C=\frac{N_i}{N_s}=\frac{3\sqrt{N_B}}{N_s}=\frac{3}{\sqrt{\frac{N_s}{N_B}}\cdot\sqrt{N_s}} \qquad (15.2)$$

式中　N_i——在检测极限浓度时，一段时间内的总计数；

N_s——同一元素的纯标样在同样时间内的总计数。

由式（15.2）可见，元素的检测极限与该元素纯标样的峰值—本底比有关，峰值—背景比越大，该元素的检测限越小。峰值—本底比与待测元素的激发效率和仪器性能有关。此外，检测极限也与标样总计数有关，延长计数时间可提高总计数，从而能检测到更低的浓度。

15.3.3.　定性分析

当试样受到初级 X 射线照射后，试样被激发，同时发射出荧光 X 射线。由于各种原子的电子层能级有差别，荧光 X 射线的波长 λ 随元素的原子序数 Z 而异，它们之间有一简单的关系式：

$$\frac{1}{\lambda}=k(Z-\sigma)^2 \qquad (15.3)$$

式中　σ——屏蔽常数(同系的射线数值相同)；

k——与谱线有关的常数。

式（15.3）称为摩斯利（Moseley）定律，它是荧光 X 射线定性分析的基础。图 15.10 为荧光 X 射线波长与元素的原子序数的相关图。随着原子序数增加，发射的荧光 X 射线的波长减小，尽管这种关系是近似的，但它揭示了元素周期表上各元素的内在联系。

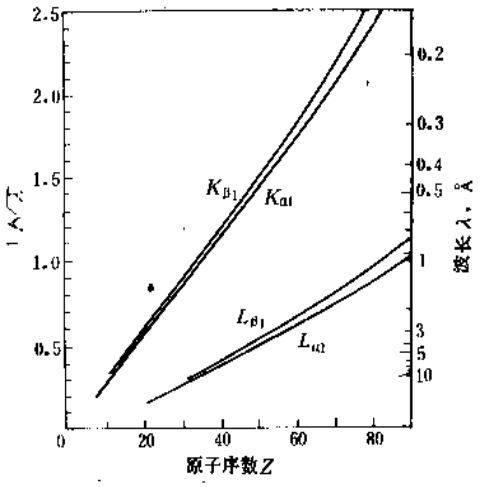


图 15.10　X 射线光谱线的摩斯利定律

（1 Å＝0.1nm）

图 15.11 给出了荧光产额（fluorescent yield）与原子序数的关系曲线，原子序数增加，荧光产额将增大，特别是 K 层的荧光产额增长更快。轻元素的荧光产额低，直接影响到 X 射线荧光分析的灵敏度。由于 K 层荧光产额大于 L 层和 M 层，因此在 X 射线荧光分析时，一般总是希望激发 K 层电子，只有在激发源的能量不够时，不得已才激发 L 层和 M 层。

用波长色散谱仪进行定性分析时，根据试样辐射的荧光 X 射线波长，就可确定其元素组成。首先根据待测元素选择合适的分光晶体，作出试样的荧光 X 射线谱图，由峰值位置 2θ，换算成该峰值的荧光 X 射线的波长，再从波长表中查出所代表的元素。查表时应考虑测量精度和仪器的分辨率，根据谱线强度，在一定范围内估计所属关系，有必要时再根据同元素的其它特征 X 射线作进一步鉴定。

用能量色散谱仪作定性分析时，从视频数字显示器上直接读出峰值的能量，根据能量卡片作出所属元素的判断。如果一种能量相应有多种元素，例如 5.4keV 的射线，可能是 CrK_α，VK_β，PmL_α 或 CeL_β，则可通过其它谱线加以鉴别。如果谱线非常复杂，难以区别几个峰时，可

以改变X射线管的电压，再观察和吸收边相对应的能量消失的情况。

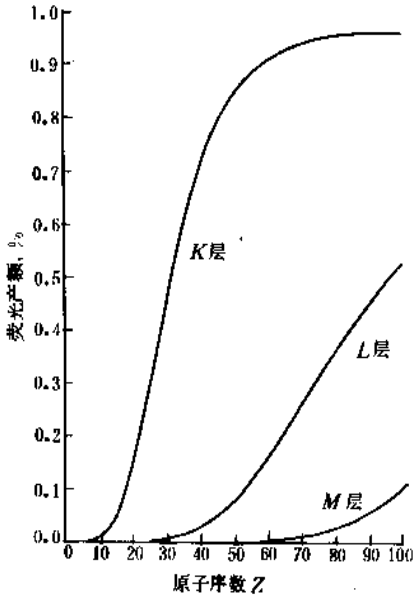


图 15.11　K、L、M层的荧光产额

15.3.4. 定量分析

(1) 荧光X射线强度公式　X射线荧光光谱法的定量分析是以荧光X射线的强度为依据。荧光X射线的强度与试样中分析元素含量间的关系为：

$$I_A = \frac{KI_0\tau_m^A(\lambda)C_A}{\mu_m^A C_A + \mu_m^F C_F} \approx \frac{K'C_A}{\bar{\mu}_m} \qquad (15.4)$$

$$K' = KI_0\tau_m^A(\lambda)$$

$$\bar{\mu}_m = \mu_m^A C_A + \mu_m^F C_F$$

式中　I_A——待测元素A的荧光X射线强度；

I_0——入射X射线的强度；

C_A——试样中待测元素A的含量；

C_F——试样中基体元素F的含量；

μ_m^A——待测元素A的质量衰减系数；

μ_m^F——基体元素F的质量衰减系数；

$\bar{\mu}_m$——试样的联合质量衰减系数；

$\tau_m^A(\lambda)$——元素A对波长为λ的原级入射线的质量吸收系数；

K'——在给定的分析元素和仪器工作条件下为一常数。

当试样中含有其它元素时，它们在入射X射线作用下也能产生荧光X射线，如果其中有些荧光X射线的波长小于待测元素的吸收限，则同样会使待测元素激发出荧光X射线。这样的荧光X射线，通常称为二次荧光X射线。类似的过程还会产生三、四次荧光X射线，但强度很弱，通常只需考虑二次荧光X射线对总荧光强度的增强效应。

(2) 影响谱线强度的因素

A. 基体效应　基体效应包括吸收效应和增强效应。吸收效应包括基体对入射X射线的吸收以及对荧光X射线的吸收，这两种X射线都会因基体元素的吸收而使其强度减弱。入射X射线强度的减弱会影响对分析元素的激发效应，而荧光X射线强度的降低将直接影响分析的准确度。如果入射X射线使基体元素激发所产生的荧光X射线的波长稍短于分析元素的吸收边，它将使分析元素激发产生二次荧光X射线，从而使分析元素的荧光X射线的强度增加，这就是基体的增强效应，使分析结果偏高。

B. 不均匀效应　不均匀效应指试样颗粒大小不均匀及试样表面光洁度对荧光X射线强度的影响。对于粉末试样，大颗粒吸收效应强，小颗粒吸收效应弱。因此，要求颗粒粒度应尽量小一些，以减少对X射线的吸收。测量短波X射线时，一般要求粒度在250目以上，测量波长大于0.2nm的长波X射线时，则要求粒度在400目以上，固体块状试样的表面一定要磨平抛光，粉末试样需压实并使其表面光滑。测量短波X射线，光洁度应在100μm左右；测量长波X射线，光洁度为20～50μm。

C. 谱线干扰　X射线荧光光谱比较简单，谱线干扰的几率不大。

(3) 定量分析　在定量分析方法中，不论实验校正法或数学校正法，都是从不同角度降低基体效应带来的分析误差。实验校正法中有标准曲线法、增量法、内标法等。

A. 标准曲线法　首先制备一系列标准试样，其主要成分与待测试样相同，然后在同样条件下分别测定分析线的强度。用标准试样的强度与含量的对应关系，得到一条标准曲线。再根据试样的分析线强度，从标准曲线上查出相应的含量。这种定量分析方法要求标准试样的主要成分与待测试样的成分一致，因此适用于二元组分的含量。

对于多元组分试样中主要成分的测定，可将标准试样和待测试样按同样比例与熔剂熔融或与纯试剂混研。这种新试样中，稀释剂为主要成分，分析元素成为杂质成分，再用标准曲线法进行分析。

B. 增量法　标准曲线法必须预先根据待测试样的主要成分及含量配制成标准试样，这对个别试样的测定是不方便的。增量法可以测定个别试样中次要组分的含量。

将试样分成若干份，除一份试样作基准外，其余各份分别加入已知量的被测元素，使试样中待测元素的含

量增加1~3倍。以分析线强度为纵坐标，加入量为横坐标，作工作曲线。将工作曲线外推与横坐标相交，交点坐标值的绝对值即为试样中分析元素的含量。

对于含量较高的待测元素，可以采用稀释法，使稀释后试样中的待测元素含量降至3%左右，再用增量法进行测定。

C. 内标法　如果测定不同试样中的微量元素，由于试样的主要成分相差很大，用标准曲线法是很麻烦的。即使采用增量法，也颇费时。此时，可考虑使用内标法。内标法是在标准试样和分析试样中分别加入一种内标元素，内标元素在各试样中的含量相同。当内标元素与分析元素的原子序数相差为±1时，基体效应对内标元素的影响大致与分析元素相同，在一定程度上可以克服基体效应的影响。利用分析元素和内标元素的同系谱线的强度比绘制工作曲线。为使内标法的测定误差最小，内标元素与分析元素的含量应相当，两者的原子序数相差为1。

数学校正法以处理表面平滑、不存在粒度效应和无限厚的均匀试样为基本前提。它可以分为两大类，即经验系数法和基本参数法。其中经验系数法是最早使用和最常用的方法，它用经验参数来确定系数，以表示一种元素对另一种元素的吸收-增强效应。设试样中的分析元素i的谱线强度以相对于同一纯元素标准试样的谱线强度之比值R_i表示，所有元素的含量分别以c_1，c_2，c_3，…表示，则此种关系的表达式为：

$$R_i=f\ (c_1,\ c_2,\ c_3,\ \cdots) \tag{15.5}$$

如果其它元素j对分析元素i的吸收增强效应用常数r_{ij}表示，则上述关系可以写成：

$$R=\frac{c_i}{\sum r_{ij}c_j} \tag{15.6}$$

其中c_i表示分析元素的含量。基本参数法是应用从理论上推导出来的荧光强度公式以及某些物理常数和参数，去预测试样中分析元素的谱线强度。

15.4. 应　用

X射线荧光光谱分析是一种成分分析方法，目前它已成为仪器分析中一种重要的分析方法。X射线荧光光谱法虽然与原子发射光谱法有很多相似之处，但它却具有以下优缺点：

① 荧光X射线谱线简单，而且谱线仅与元素的原子序数有关，与其化合物的状态无关，所以这种方法的特征性强。

② 试样不受形状和大小的限制，分析时不破坏试样。

③ 可测定原子序数5~92的元素，但不能分析原子序数小于5的元素。元素的含量从常量至微量均可分析，精密度和准确度可满足要求，但灵敏度尚不够理想，一般只能分析含量在0.01%以上的元素。

④ 操作快速方便，在短时间内可以完成多元素分析。

⑤ 对试样要求较为严格，仪器价格昂贵。

15.4.1. 基础理论研究中的应用

X射线荧光光谱法已成为研究分子化学键中最有效的方法之一，并成功地解决了许多现在用其它方法还难以解决的问题[15.1]。

(1) 研究固体物质的化学键本质　金属与金属中原子间的键力，与它们本身的升华热、扩散活化能、弹性系数、热扩散系数、特征温度及原子间距离等特征有关。通常用X射线衍射分析法进行研究，但是对于合金中的成键机理和键力的强弱，X射线荧光光谱法却有其独到之处。例如对过渡金属和稀有金属的氢化物、碳化物、硼化物、氮化物、铍化物、溴化物、硅化物和铝化物等物质，均具有耐高温、高压、坚硬质轻而又耐腐蚀的优良性能，用X射线荧光光谱法对这类物质进行研究，取得了满意的结果。用X射线光谱精细结构对具有半导体性质的等电子化合物进行了研究，亦取得了很好的结果，并鉴定出半导体的成键本质。

(2) 测定原子的有效电荷　目前测定原子有效电荷最常用的方法有电负性法、偶极矩和核四极共振谱，这些方法在很大程度上取决于一系列假说，如杂化等。X射线荧光光谱却能直接反映事物的本质。X射线光谱的精细结构表明不存在多电荷离子，目前用X射线光谱精细结构测定原子有效电荷已有了一套完整的理论和实验方法。

(3) 研究络合物的结构　用X射线光谱精细结构研究溶液或固体中络合物的化学键本质有着广阔前景。例如，共价络合物中的金属离子接近中性；某些二价铜离子络合物中金属-配位体之间并非以共价键为主；二价钴的氯化物水溶液中存在着八面体和四面体两种结构；氧在六价和八价时形成共价键，而在三价和二价时离子键特性增加。也曾详细研究了钴的络合物，探讨了有效核电荷，分子对称性，配位体与吸收限的位移和宽度之间的关系[15.2]。

(4) 价态分析　元素的价态与谱线位置密切相关，根据谱线位移可以估计元素的价态。例如，催化剂的活性与价态有关，从谱线位移和形状可以预测催化剂的结构和活性，阐明催化反应机理，为选择高效的催化剂提供更多的科学依据。

在价态分析方面已发表了很多论文。例如，测定矿物中Mn的价态[15.3]；分析炉渣中Si，Al，S，Mn的价态以及K的不同价态[15.4]；测定钛矿物中二价钛和四价钛

的相对含量[15.5]等。

(5) 测定配位数 含有 [AlO_m] 配位多面体的化合物中，很多情况 Al 是以混合配位状态存在的。此类化合物的性质与其配位组成密切相关，因此，各配位成分的定量分析具有重要意义。

利用 Al K_α 主线位移值决定 Al 的配位数的方法，在研究单一配位化合物时，只需测定其 AlK_α 线的位移。此方法简便而有效，适用范围广。但对混合配位化合物中各配位成分的定量研究较为困难，近年来采用具有普遍性的、基于非线性最小二乘法原理的谱线分离法[15.6]。

15.4.2. 冶金工业中的应用

X 射线荧光光谱分析在钢铁工业和有色金属试样分析中，已成为不可缺少的一种测试方法，特别是在炉前快速分析中，更是起着非常重要的作用。

在铁水、转炉渣和保护渣中的 Si，Mn，P，S 的分析中，用 X 射线荧光光谱法进行测定，取得了很好的效果。在合金球墨铸铁、高炉铁水等炉前分析中，用 X 射线荧光光谱法分析烧结矿石时，不但提高了烧结矿石的产品质量，并增加了经济效益。X 射线荧光光谱对不锈钢中 Cr，Ni 等 7 种元素的分析和 ZL105 合金钢中 Cu，Fe 等 5 种元素的测定，取得了有益的结果，与化学分析法相比，大大缩短了分析时间。

复合冶炼炉炼钢是冶炼工艺中的新技术，该技术的研究成功，对提高钢的产量和质量起着重大作用。为了顺利地进行此项工作，监视冶炼炉炉渣的化学成分变化是最有效的检查手段之一。这就特别需要能够准确快速的化学成分分析方法，才能适应此项技术的要求，当前已成功地将 X 射线荧光光谱法用于复合渣的分析[15.7]。

X 射线荧光光谱分析现已广泛用于有色金属的采矿、选矿、冶炼等流程控制分析[15.8]。在分析过程中，利用数学方法处理测量数据来校正元素间效应，从而使基体复杂的试样也能被快速、准确地定量测定。也曾对这种方法的各种影响因素进行了研究[15.9]。

X 射线荧光光谱法在有色金属分析中的应用也十分广泛，近十多年来中国曾多次召开了 X 射线荧光光谱在有色冶金中应用的学术会议[15.10]，详细讨论了 X 射线荧光光谱的应用情况、制样方法、标准试样以及安全防护等问题。在测定耐热钛合金中 Mo，Nb，Zr 和 Ga 时，先将钛合金转化成氧化物，用焦硫酸钾熔融，粉碎后压成团块，再用 X 射线荧光光谱法进行测定。X 射线荧光光谱也已广泛用于铝合金、高纯氧化铝、铝硅、铝铜以及铝电解质中氟化镁的分析。

在耐火材料和炉渣分析中，X 射线荧光光谱法已成为一种常规分析方法。在测定微量元素时，基体成分对背景的影响是很显著的，曾研究了背景对分析结果的影响规律、背景的准确测定以及背景与检出限的关系[15.11]。

15.4.3. 建筑材料工业中的应用

X 射线荧光光谱法在水泥、陶瓷等工业产品的主成分分析中，现已逐步成为一种常规的分析方法[15.12]。在水泥工业中，产品及原材料中的 SiO_2，Fe_2O_3，Al_2O_3，CaO，MgO 和 SO_3 等主要成分的分析是生产控制的重要内容，常用的化学分析法已不能适应自动化生产线的控制要求，由于 X 射线荧光分析能对高含量组分进行快速、准确的分析，因而在水泥生产自动配料中充当了重要角色。用熔融法制样的高铝耐火材料经 X 射线荧光分析的结果，与化学分析数据颇为一致，但操作比较麻烦，同时低含量元素经稀释后分析精度要相应下降[15.13]；用粉末压片法制样比较方便，分析结果符合水泥标准的要求，曾用这种方法对 8 个水泥生料试样中的 9 种元素进行了分析，研究了水泥生料粒度对分析线强度的影响[15.14]。

X 射线荧光光谱也可用于玻璃成分的分析，一个突出的例子是显像管玻璃成分的测定。在显像管玻璃中含有 Na，Al，Si，K，Fe，Sb，Ba，Ca，Pb 等元素，为严格控制产品质量，必须及时测定玻璃中各成分含量。用湿法化学分析，速度上不能满足要求，用 X 射线荧光光谱可以解决这个问题。虽然它是一个轻元素和重元素混合的复杂体系，存在着基体效应和谱线干扰，但现已成功地测定了显像管玻璃中各成分的含量[15.15,15.16]。

15.4.4. 石油化工中的应用

X 射线荧光光谱分析在石油化工产品分析中的应用也取得了很好的效果。催化剂成分分析、废催化剂中元素的测定、催化剂中毒的研究以及分子筛的研究等，都可发挥 X 射线荧光光谱的作用。例如，用 X 射线荧光光谱法测定 Pd/Al_2O_3 型催化剂中的 Pd 含量[15.17]。在乙炔、丙炔等加氢过程中需使用 Pd/Al_2O_3 型催化剂，Pd 含量通常在万分之几到千分之几，它是催化剂的一项重要技术指标。Pd 含量的测定多采用比色法，该法实验手续繁杂，操作环境差，测定时间长，分析一个试样需 2d。采用 X 射线荧光光谱法测定催化剂中的活性组分，可以简化实验手续，缩短分析时间，测定结果完全符合要求。此外，如测定重整催化剂中 Cl，Pt，Re，Al 的含量，测定废催化剂中的 Pt，分析催化剂中的 Sn，Pd 等[15.18]。

在化学工业中，用 X 射线荧光光谱对成品进行控制分析，可确保产品的质量。聚烯烃树脂中残留有催化剂灰分 Al，Ti，Cl 等微量元素，其中 Cl 含量对树脂的性能、加工应用有很大影响。因此，Cl 含量是聚烯烃树脂生产中一项重要技术指标。过去采用化学分析法，在处理过程中造成 Cl 的损失，分析误差大，给定量工作带来一定困难。用 X 射线荧光光谱法进行测定[15.19]，不需要对树脂进行处理，可直接压样，并具有操作简便、分析时间

短、精度高等优点，是定量测定 Cl 含量的一种有效方法。对于烃类中微量 As、聚丙烯的灰分、润滑油中的 Br 的测定，用 X 射线荧光光谱法均取得满意的结果。

15.4.5. 地质试样的测定

X 射线荧光光谱法也逐步成为地质试样分析中一种不可缺少的方法之一。地质试样的制样技术对 X 射线荧光光谱的分析结果至关重要。对于硅酸盐岩石和矿物试样，现在采用的制样方法有熔融制样法和粉末直接压片法。采用熔融法制样，利用 X 射线荧光光谱法分析硅酸盐岩矿中的主、次元素，现在公认是一种比较令人满意的分析方法。这种方法不仅分析速度快，成本低廉，而且分析结果可以与化学法的结果相媲美[15.20]。

使用岩石粉末直接压片法，必须尽可能保证颗粒的均匀性和表面光洁度。为此，用高效压样机加工试样[15.21]，使 98%的颗粒分布在 38～6μm 之间，然后将试样放入直径 38mm、面积为 7.06cm² 的铝环中加压，压成约 3mm 厚的圆形样片。硅酸盐岩石中分析的主元素有 Na，Mg，Al，Si，P，K，Ca，Ti，Mn，Fe 等，由于成分复杂、颗粒效应等因素，采用经验系数法，可使硅酸盐岩石中主元素的分析取得较好的结果。

X 射线荧光光谱法测定岩石和矿石中微量稀土分量是一种行之有效的方法。在降低检出限和提高分析准确度方面，曾进行了一系列研究[15.22]。由于计算机技术的广泛应用，对基体效应、谱线干扰和背景扣除等繁琐的计算都可由计算机完成，使 X 射线荧光光谱法测定稀土元素的工作更为简便和快速。制样方法的改进、背景扣除以及基体影响的改进，使测定的稀土总量可降至 0.02%[15.23]。

15.4.6. 生物和环保中的应用

近几年来，X 射线荧光光谱分析在环境分析中也得到了应用。在大气、水、土壤和沉积物试样中，进行了多元素的测定。沉积物中重金属元素的测定对水域环境的质量评价、判断污染状况和元素的迁移转化等研究有重要意义，是沉积物中重金属元素测定的有效方法之一[15.24,15.25]。X 射线荧光光谱既可测定土壤和水系沉积物中的主量元素，也可以测定痕量元素，同时可测定沉积物中 22 种元素的含量[15.26]。

采用无水四硼酸锂和溴化锂熔融土壤试样，制得整体均匀、表面光滑、透明无缺陷的玻璃样片，然后用 X 射线荧光光谱测定试样中的 Si，Al 和 Fe。测定的结果与化学法和等离子光谱法相比，绝对误差≤2%，可满足土壤普查要求[15.27,15.28]。

人的头发是人体新陈代谢系统的组成部分，研究其中微量元素的浓度和特征，对于诊断疾病、监视环境、进行生物地球化学调查等，都具有重要意义。近年来相继出现多种分析人发中微量元素的方法，这些方法一次只能测定 1～2 种元素，试样制备也较麻烦。用 X 射线荧光光谱法一次能同时测定人发中 Zn，Cu，Fe，Ca，Ti，Mn 和 Sr 等元素，且制样简单，准确度高[15.29]。

X 射线荧光光谱分析有关上述几方面的应用，还可进一步查阅文献 [15.30～15.32]。

16. X 射线衍射分析法

X 射线衍射(X-ray diffraction)分析是利用 X 射线照射到晶体材料上产生的衍射现象，来研究晶体原子点阵排列的一种分析方法。

16.1. 分析基础

晶体是由原子构成的小单元在三维空间作周期排列而成的固体物质，X 射线衍射分析研究晶体原子的点阵，而点阵结构具有与晶体结构完全相同的特点。

16.1.1. 点阵、点阵方向和点阵平面

点阵是由众多阵点在三维空间内有规律的、周期排列而成的一种空间图形，每一个阵点代表晶体结构中的一个等同点。在三维点阵中，决定阵点形状的六个量，即三个棱的长度 a，b，c 和它们之间的夹角 α，β，γ，称为点阵参数。它们是点阵的基本参数，其间的关系见图 16.1 所示。

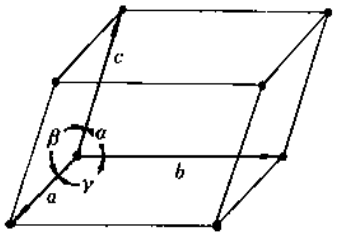


图 16.1　点阵参数

点阵方向表示点阵中任一直线的方向，点阵方向用 $[uvw]$ 表示，uvw 为直线上任一结点的坐标，如图 16.2 所示。如果其中有负值，则表示为 $[\bar{u}vw]$。表示一族方向时，用 $\langle uvw \rangle$ 表示。例如，立方点阵的四个对角线 [111]、$[1\,\bar{1}1]$、$[11\,\bar{1}]$、$[\bar{1}11]$，可用一个 〈111〉 表示。

点阵中任意三个阵点可以构成一个平面，称为点阵平面，它对应于晶体结构的晶面。两个点阵平面间的距离称为平面间距，用点阵平面与坐标轴的截距的倒数并取最小互质数 hkl，外加括号，即 (hkl) 来表示，如图 16.3 所示。图中 A 面在坐标轴上的截距分数是 $\frac{1}{4}$，$\frac{3}{4}$ 和 1，它们倒数的最小互质整数为 12，4 和 3，则该面的晶面指数即 Miller 指数为 (12，4，3)。又如 B 面记为 (110)。一般用 (hkl) 泛指一个晶面指数，而用 (HKL) 泛指衍射面

指数。当点阵面与负轴相交时，对应的指数为负号，标注时在指数上加一短横线，如 $(\bar{h}kl)$。

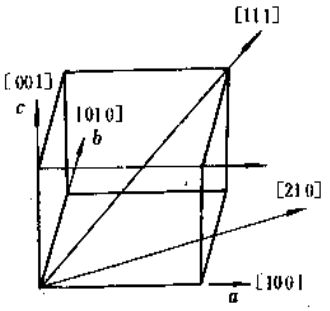


图 16.2　晶向

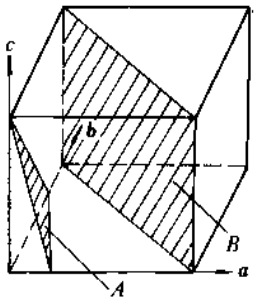


图 16.3　晶面

以对称元素相联系的等效点阵面称为共面族，其中任一点阵面的指数加一｛　｝即代表这一共面族。如在立方晶系中，(100)、(010)、$(\bar{1}00)$、$(0\,\bar{1}0)$、(001)、$(00\,\bar{1})$ 均属于｛100｝面族。

晶面 (hkl) 实际上包括一系列互相平行的、等间距的面，两相邻平面之间的垂直距离称为面间距，用 d 表示。(hkl) 面的面间距记为 d_{hkl}。

16.1.2.　晶　系

一个晶体是由原子、分子或一组组原子集团在三维空间按一定规律排列而成的固体，这种排列规律的抽象图形就是点阵。14 种空间点阵分属于 7 种晶系，它们是：立方晶系、四方晶系、正方晶系、单斜晶系、三斜晶系、菱形晶系和六方晶系。上述 7 种晶系可以用点阵参数 a，b，c，α，β 和 γ 来描述，7 种晶系的点阵参数及其关系见表 16.1 所示。

随着晶体对称性的降低，晶面间距 d 的计算公式逐渐变得复杂，式 (16.1) ～ (16.6) 为各类晶系晶面间距公式。

表 16.1　七种晶系的性质

晶系	边　长	角　度
立方	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$
四方	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$
正交	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$
单斜	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=90°$；$\gamma\neq90°$
三斜	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma$
菱形	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq90°$
六方	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90°$；$\gamma=120°$

立方晶系

$$d_{hkl}=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \tag{16.1}$$

六方晶系

$$d_{hkl}=\frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right)+\frac{l^2}{c^2}}} \tag{16.2}$$

正交晶系

$$d_{hkl}=\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2+\left(\frac{k}{b}\right)^2+\left(\frac{l}{c}\right)^2}} \tag{16.3}$$

四方晶系

$$d_{hkl}=\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2+k^2}{a^2}\right)+\frac{l^2}{c^2}}} \tag{16.4}$$

三斜晶系

$$d_{hkl}=\frac{a\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}} \tag{16.5}$$

单斜晶系

$$d_{hkl}=\frac{1}{\sqrt{\dfrac{\left(\frac{k}{a}\right)^2+\left(\frac{l}{c}\right)^2+\frac{2hl\cdot\cos\beta}{ac}+\left(\frac{k}{b}\right)^2}{\sin^2\beta}}} \tag{16.6}$$

三斜晶系不常用，此处从略。

16.1.3.　倒易点阵

倒易点阵也是由许多点子构成的几何图形，倒易点阵与晶体点阵有着内在联系，已成为解释 X 射线现象的有力手段。晶体点阵和倒易点阵的性质是互为倒易的。晶体点阵中的一个晶面 (hkl) 在倒易点阵中对应一个倒易点 P_{hkl}，此点与原点的连线垂直于 (hkl) 面，与原点的距离等于 (hkl) 面间距的倒数，这是倒易点阵的两个基本特性。根据晶体点阵和倒易点阵的对应关系，可以将晶体点阵转化为与之对应的倒易点阵，如图 16.4 所示。该图为一

单斜晶体 ac 网格中的四个点阵晶胞，阵点用小圆圈表示，同时用虚线画出了一部分倒易点阵的格子，倒易点阵用黑点表示。为了和真正点阵的平面指数相区别，在倒易点的指数外不加括号。R_{100}是位于原点到平面 (100) 的垂线上。两点阵有共同的原点，将倒易点阵放大 k 倍。由图 16.4 可见，倒易点阵结点 P_{100}、P_{001}分别在晶体点阵 (100) 和 (001) 面的法线上，与原点的距离为：

$$R_{100}=a^*=\frac{k}{d_{100}} \tag{16.7}$$

$$R_{001}=c^*=\frac{k}{d_{001}} \tag{16.8}$$

倒易点阵参数为 a^*、c^*，夹角为 β^*，对应的晶体参数为 a、c 和 β。β^*是 β 的补角，c^*/a^*轴比为：

$$\frac{c^*}{a^*}=\frac{\frac{k}{d_{001}}}{\frac{k}{d_{100}}}=\frac{\frac{k}{c\sin(180-\beta)}}{\frac{k}{a\sin(180-\beta)}}=\frac{a}{c} \tag{16.9}$$

因此，倒易点阵晶胞和其晶体点阵晶胞有相似的形状，只是绕原点旋转 90°。其它类似的晶体点阵均有此规律。

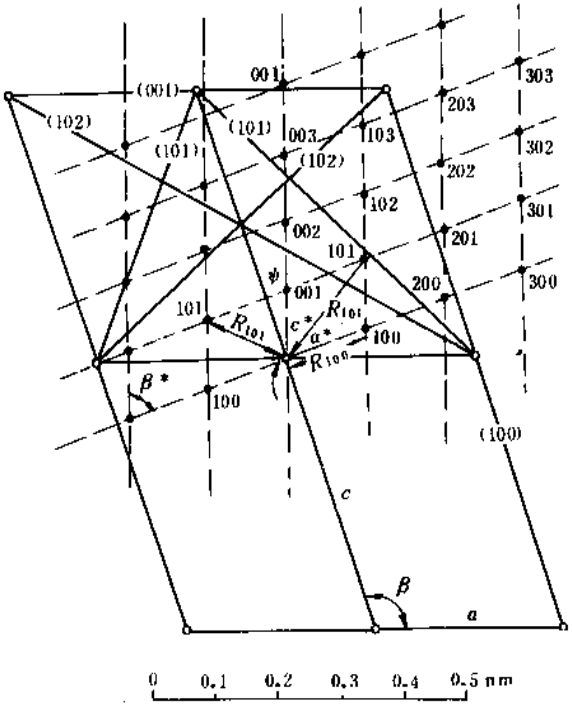


图 16.4　单斜点阵在 (010) 面上的投影和它的部分倒易点阵

16.1.4.　基本原理

当晶体被 X 射线照射后，各个原子散射 X 射线，这些散射线符合相干波的条件，因而产生干涉现象。所谓 X 射线衍射，实质上就是研究这些散射波的干涉。衍射线就是经过相互干涉而加强的大量散射线所组成的射线。

设有一束波长为 λ 的平行单色 X 射线与晶体点阵中 O 和 A 两个原子相遇，$\bar{a}$、$\bar{b}$、$\bar{c}$为此晶体点阵。沿三个晶轴方向上的单位矢量，$\bar{S}_0$ 为入射 X 射线束的单位矢量，$\bar{S}$为衍射 X 射线束的单位矢量(如图 16.5 所示)，则：

$$\overline{OA}=p\bar{a}+q\bar{b}+r\bar{c} \tag{16.10}$$

式中，p，q，r 为任意整数。经 O 和 A 两原子散射的 X 射线位相差 ϕ 为：

$$\phi=\frac{2\pi\delta}{\lambda}=2\pi\overline{OA}\left(\frac{\bar{S}-\bar{S}_0}{\lambda}\right) \tag{16.11}$$

式中，δ 为 O 和 A 两原子散射 X 射线的光程差。

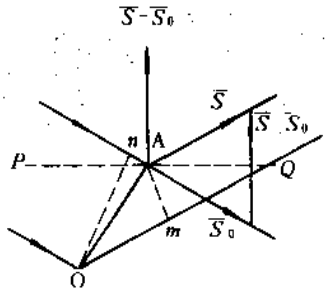


图 16.5　X 射线衍射几何图

用倒易点阵的坐标来表示向量$\frac{\bar{S}-\bar{S}_0}{\lambda}$，即：

$$\frac{\bar{S}-\bar{S}_0}{\lambda}=h\bar{a}^*+k\bar{b}^*+l\bar{c}^* \tag{16.12}$$

将式 (16.12) 代入式 (16.11)，得：

$$\begin{aligned}\phi&=2\pi(p\bar{a}+q\bar{b}+r\bar{c})(h\bar{a}^*+k\bar{b}^*+l\bar{c}^*)\\&=2\pi(ph+qk+rl)\end{aligned} \tag{16.13}$$

可见，只有当散射线位相差等于 2π 的整数倍时，才能互相干涉而加强，产生衍射现象。由于 p、q、r 为整数，这就要求 h、k、l 也是整数。也就是说，矢量$\frac{\bar{S}-\bar{S}_0}{\lambda}$的头部必须在倒易点阵的一个结点上。因此，如要产生衍射，$\frac{\bar{S}-\bar{S}_0}{\lambda}$必为倒易矢量，用$\bar{H}$表示：

$$\frac{\bar{S}-\bar{S}_0}{\lambda}=h\bar{a}^*+k\bar{b}^*+l\bar{c}^*=\bar{H} \tag{16.14}$$

$\bar{H}$为由倒易点阵原点到倒易空间中 P_{hkl} 点 (hkl 为结点) 的倒易矢量，其$|\bar{H}|=\frac{1}{d_{hkl}}$。此方程即为晶体发生衍射的一般条件。

实际上，图 16.5 中的衍射线束可以认为是由入射线

束经 PQ 晶面反射而得，PQ 垂直于 $(\overline{S}-\overline{S}_0)$，而$\overline{S}_0$、$\overline{S}$和 PQ 所成的夹角为 θ。这时存在下列关系：

$$\frac{|\overline{S}-\overline{S}_0|}{\lambda}=\frac{2\sin\theta}{\lambda}=|\overline{H}|=\frac{1}{d} \qquad (16.15)$$

经整理后得：

$$2d\sin\theta=\lambda \qquad (16.16)$$

此即为布拉格定律。布拉格定律是结构分析的基本关系式，它建立了入射 X 射线波长、晶面间距 d_{hkl}以及晶面 (hkl) 和入射线的夹角 θ_{hkl}之间的关系。如波长 λ 为已知，由实验测得 θ_{hkl}，则利用布拉格定律即可求得晶体的结构参数 d_{hkl}。

16.2. 分析方法

X 射线衍射分析方法大体上分为单晶法和粉末法两大类，而以粉末法使用最多。粉末法又分为照相法和衍射仪法。

16.2.1. Debye 照相法

Debye 照相法在粉末法中是一种经典的、设备极为简单的方法，所用的 Debye 相机的结构如图 16.6 所示。

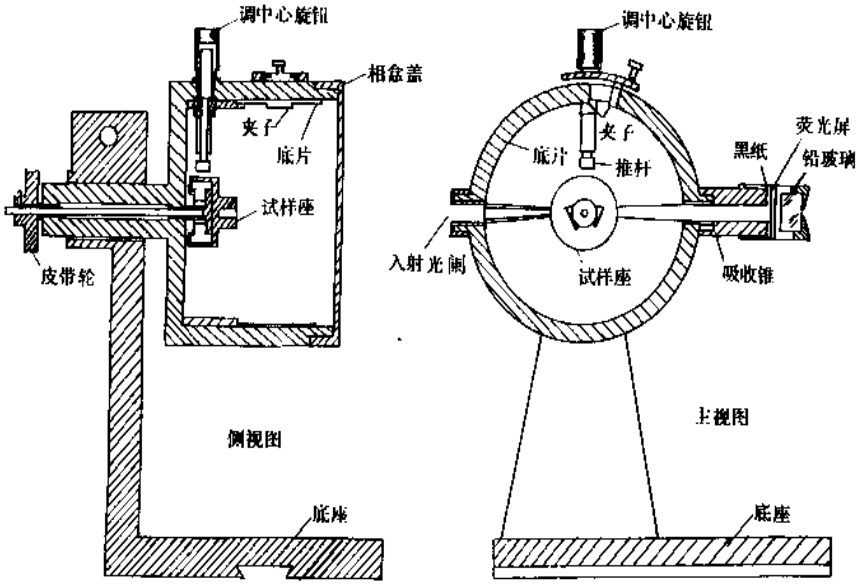


图 16.6　Debye 相机的结构图

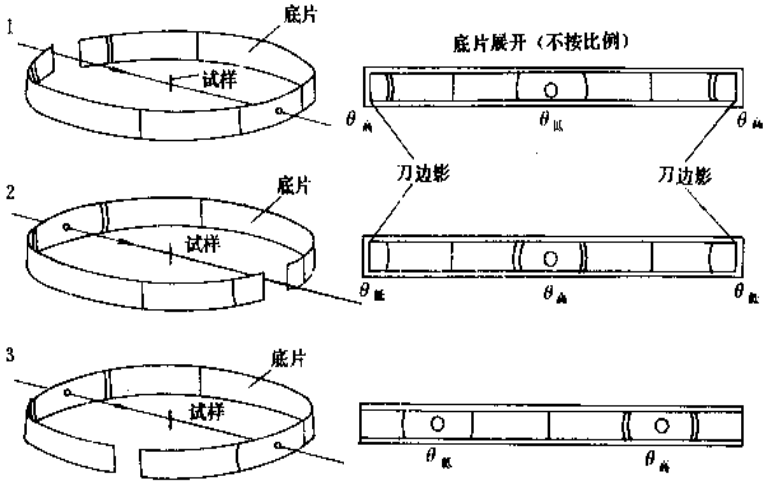


图 16.7　底片安装的三种方式
1—对称式；2—倒置式；3—不对称式

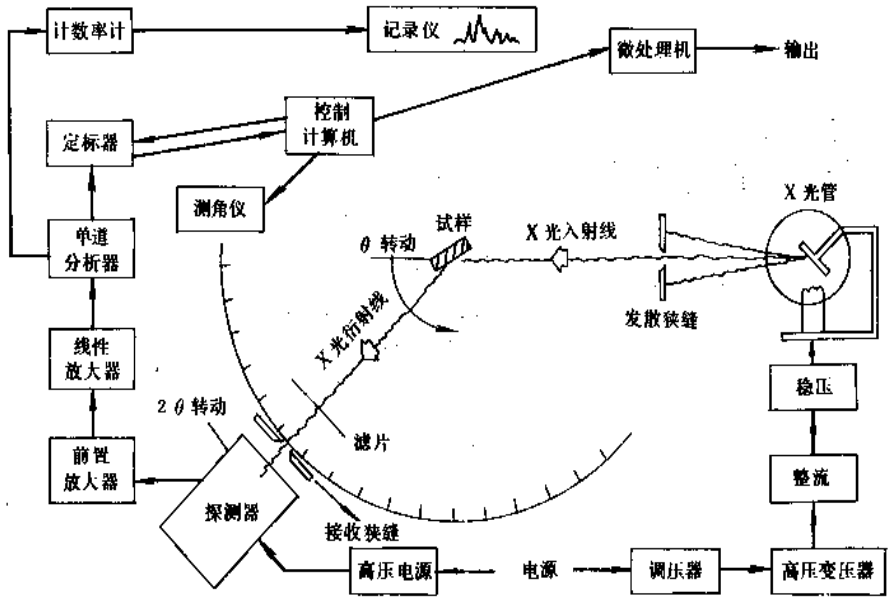


图 16.8　衍射仪的结构示意图

Debye 相机中的光阑用于截取入射 X 射线，粉末试样装在相机的中心，吸收锥用于避免散射的 X 射线，减小底片上的背景。相机的有效直径通常为 57.3mm、90mm、114.6mm。直径 57.3mm 相机的周长为 180mm，每 1mm 相当于 1°，因此底片上衍射线的位置就相当于 θ 值。直径 114.6mm 相机分辨率高，测量 θ 值的精度较高，但所需的曝光时间较长。底片的安装有对称式、倒置式和不对称式三种方式，如图 16.7 所示。不同的安装方式，得到不同的衍射图。分析的试样需在玛瑙研钵中研成粒度为 1～5μ 的粉末，用赛璐珞胶混合成糊状后搓成柱状。Debye 相机一般采用单色的特征 X 射线作为射线源，在入口前加一层 K_β 滤片就能得到单色 K_α 射线，同时也减少了背景。

Debye 照相法的缺点是不易得到准确的衍射强度，冲洗底片时引起的收缩也将影响衍射线位置（θ 值）的准确性，因此一般只适用于定性物相分析。

16.2.2.　X 射线衍射仪法

衍射仪也是用得最多的一种 X 射线衍射分析仪器，图 16.8 是它的结构示意图，它基本上由 X 光发生器、测角仪以及控制、记录和数据处理系统三部分组成。有时为了特殊的分析目的，还可外加一些附件。

测角仪是 X 射线衍射仪的核心部件，它有同轴的两个联动转盘，小转盘的中心设有样品台，在外围的大转盘上装有探测器，如图 16.9 所示。此外，还有一些光阑系统。

平板试样 P 安装在试样台 H 上，试样台可绕 O 轴旋转。由射线源 S 发出的 X 射线，通过狭缝 DS 照射到试样。散射 X 射线通过狭缝 RS 聚焦后进入探测器。狭缝 RS 和探测器安装在绕 O 旋转的支架 E 上，E 和 H 的转动保持固定的关系。当试样台 H 旋转 θ 角时，支架 E 绕轴旋转 2θ，θ 角可从刻度尺和仪器上读出。探测器 C 将衍射线强度转化为电信号并记录下来。当试样台连续转动时，依次扫过各晶面的衍射角，衍射仪自动绘出衍射强度随 2θ 角的变化情况。图 16.10 给出了钨粉的衍射图，图中每个峰就是一族晶面的衍射线。

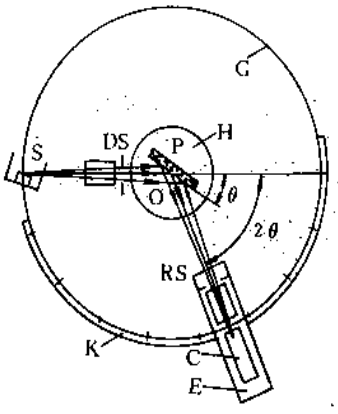


图 16.9　测角仪构造示意图

G—测角仪圆；S—光源；P—试样；
H—试样台；DS—发散狭缝；RS—接收狭缝；
C—探测器；E—支架；K—刻度尺

与 Debye 照相法比较，衍射仪法的优点为快速简便，灵敏度和分辨率高，能准确测定衍射线强度和线形，并能实现数据的自动处理；缺点是设备复杂，价格昂贵。

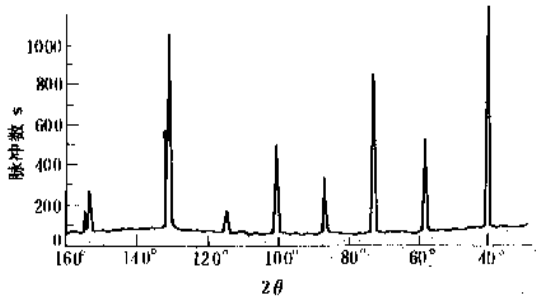


图 16.10 钨粉的衍射图样（Cu-K_α 辐射）

除 Debye 相机和衍射仪外，还有多种 X 射线衍射仪器，如劳厄（Laue）相机、转动晶体相机、聚焦相机、魏森堡（Weissenberg）相机、微区相机、背射相机、四圆衍射仪等，它们各有其特殊用途。

16.3. 试样的制备

试样的制备是获取正确的衍射信息的必要条件。试样的制备通常需注意以下几个方面，如果忽略这些问题，将给测定结果带来很大影响。

(1) 颗粒大小 在用衍射仪测定时，由于试样中的粉末实际不动，因此要用比 Debye 照相法细得多的粉末制成试样，其粒度尺寸应控制在 5μm 左右，太大或太小都会影响测量结果。

(2) 试样厚度 用衍射仪测量相对强度时，照射面积应小于试样面积，同时试样的最小厚度应为 $3/\mu$（μ 为吸收系数），这样可以不作吸收校正。

(3) 择优取向 择优取向（见 16.5.4. 节中材料的织构）的试样会使衍射强度发生很大变化。通常将具有择优取向的试样装在旋转振动的试样台上进行试验，或掺入各向同性的粉末物质（如 MgO），以降低择优取向的影响。

平面试样的制备：经过粉碎的试样粉末装在试样框孔中，用玻璃片刮去多余的粉末，再蒙上一张清洁薄纸，用手轻轻压紧试样即可。当粉末试样较少时，将粉末装入玻璃凹槽中，用玻璃片轻轻压平，刮去多余的粉末。对于微量粉末试样，可用粘结剂调和粉末后再涂在玻璃片上。

16.4. 衍射仪使用方法

正确使用衍射仪是获得良好的衍射图样的前提和保证。

(1) X 射线管的选择 产生 X 射线的 X 射线管是一种将灯丝、阳极靶密封在一玻璃管中的真空管。阳极靶可以是金属 Cu、Fe、Co、Cr、Mo、W 等，根据试样的性质、组成、测定要求等，按下列特性选择一种最合适的 X 射线管。

Cu 用于除 Fe 以外的一般试样。

Co 用于含 Fe 试样。

Fe 用于含 Fe 试样。

Cr 对含 Fe 试样最合适。

Mo 广泛用于含 Cu 试样。

W 用于摄取单晶的劳厄衍射图。

(2) X 射线管电压和电流的选择 根据表 16.2 和阳极靶选择X 射线管的电压。电流随试样的量、晶体状况、测定要求而有所不同，一般为 10～40mA。

表 16.2 各种靶的激发电位和最佳管电压

靶	各线强度比			激发电位	最佳管电压	除去 K_β 用
	$K_{\alpha1}$	$K_{\alpha2}$	$K_{\beta1}$	kV	kV	的滤光片
Cr	100			5.98	20～25	V
Fe	100			7.10	25～35	Mn
Co	100	50	20	7.71	25～35	Fe
Cu	100			8.86	30～40	Ni
Mo	100			20.0	45～50	Zr

(3) 狭缝的选择 衍射仪上通常有四种狭缝：Sollar 狭缝，发散狭缝，接受狭缝和散射狭缝。Sollar 狭缝是固定不变的。发散狭缝用于限制 X 射线在试样上的辐照宽度，在定性分析时选用 1°。接受狭缝的大小决定衍射谱线的分辨率，为了获取较高分辨率，宜采用 0.15mm 为好。散射狭缝是为防止空气的散射射线进入探测器而设置的，一般采用与发散狭缝相同的宽度。

(4) 扫描速度 扫描速度越快，谱线的分辨率和强度越低，在一般物相分析时，常采用 2～4°/min。在点阵常数测定、定量分析或微量相分析时，宜采用较小的扫描速度，例如$\frac{1°}{2}$/min 或$\frac{1°}{4}$/min。

(5) 测角器的调整 包括测角器的水平调节和高度调节，测角器 2θ 零点的调整和测角器 θ 的零点调整。由于仪器型号不同，调整方法有所差异，具体调整应根据仪器说明书进行。

16.5. 应 用

由于 X 射线衍射分析涉及晶体中原子的排列方式、原子之间距离等微观领域，因而已成为研究金属和其它材料的有力手段之一，在冶金、机械、化工、地质、考古、纺织、食品等领域得到了广泛应用。

16.5.1. 点阵参数的测定及其应用

点阵参数是晶体结构中的基本参数之一，X 射线衍射是测定点阵参数的主要方法之一。任何晶体物质，在一定状态下都有恒定的点阵参数，当外界条件和化学组分改变时，点阵参数将会发生相应的变化。利用这种现

象可以研究晶体的化学键类型、固溶体的成分和类型、合金系统的相界、宏观应力、晶体的膨胀系数等有关问题，但在这些应用中，点阵参数的变化都是很小的，约在 10^{-3}nm 数量级，因而需要对点阵参数进行精确测定。精确测定点阵参数的基本步骤为：

a. 摄取被测试样的粉末衍射线。

b. 根据衍射线的角位置 θ，计算面间距 d。

c. 标定各衍射线的指数 hkl（指标化）。

d. 由 d 及相应的 hkl 计算点阵参数 a (b, c)。

e. 消除误差，得到精确的点阵参数。

(1) 粉末衍射线的指标化　计算点阵参数，必须知道各衍射线对应晶面的指数，亦即对衍射线进行指标化。衍射线的指数是根据其角位置分布获得的。对立方晶系，将式 (16.1) 代入布拉格方程 (16.16)，得：

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \qquad (16.17)$$

显然，对不同晶面 $(h_1k_1l_1)$、$(h_2k_2l_2)$ …，应满足下列等式：

$$\sin^2\theta_1 : \sin^2\theta_2 : \cdots = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) : (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) : \cdots = m_1 : m_2 : \cdots \qquad (16.18)$$

m_1、m_2 等为整数。式 (16.18) 表明，由同一物相产生的衍射线，其衍射角正弦的平方比可化成一系列整数比，此整数应与 $(h^2+k^2+l^2)$ 相对应。

在立方晶系中，不同点阵类型的晶体，能产生衍射的晶面其面指数不同，它们的 m 值也可排成不同的数列。如简单立方为 1∶2∶3∶4∶…，体心立方为 2∶4∶6∶8∶…，面心立方为 3∶4∶8∶11∶…。对于单元素物质，从衍射线得出数列后，就可确定其点阵类型，再由 m 值推得相应的 hkl，即完成衍射线的指标化。

非立方晶系有两个或两个以上不相等的点阵参数，这就使衍射线的指标化工作极为复杂，在此不详述。

(2) 点阵参数的精确测定　各种因素引起点阵参数的变化是非常小的，在测定过程中须消除一切可能引起的误差，提高测定灵敏度，实现点阵参数的精确测定。

误差分为偶然误差和系统误差，前者可通过多次测量来减小或消除，后者由实验条件引起。对 Debye 相机来说，总的系统误差为：

$$\frac{\Delta a}{a} = K \cdot \cos^2\theta \qquad (16.19)$$

式中 K 为常数。上式表明，总的系统误差在 θ 接近 90°时趋近于零，衍射仪也有类似情况。但在实际工作中，不可能出现 $\theta=90°$，可以采用外推法满足上述要求。以衍射线的 θ 角为横坐标，点阵参数 a 为纵坐标，将测得的 θ 值 ($\cos^2\theta$) 与相应的 a 值用最小二乘法求出回归线。再将此直线延伸，使其与 $\theta=90°$ ($\cos^2\theta=0$) 的纵坐标相截，该截点即为精确的点阵参数。图 16.11 为 W (钨) 衍射数据的外推图形，该物质的点阵参数精确值为 $a=3.16531$ Å (1 Å = 0.1nm)。

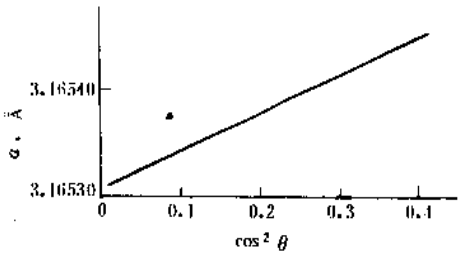


图 16.11　W (钨) 衍射数据的外推图形
(1 Å = 0.1nm)

(3) 点阵参数测定的某些应用[16.1,16.2]

A. 固溶体的类型和组分的测定　两种或两种以上组分在固态时相互溶解，形成固溶体。固溶体分间隙式和置换式两类，根据固溶体的点阵参数随溶质原子的浓度变化，可判断溶质原子在固溶体点阵中的位置，从而确定固溶体的类型。对立方晶系基体，元素溶解于金属基体时，置换金属原子，并占据基体的点阵位置。当溶质原子大于溶剂原子，点阵参数将增大，反之则减小。对非立方晶系的基体，点阵参数可能一个增大，一个减小。据此规律，可以初步判断固溶体的类型。如果已经知道固溶体的密度，又精确测定了它的点阵参数，可以计算出单胞中的原子数，再将此原子数与溶剂组元单胞的原子数比较，即可决定固溶体类型。

对大多数固溶体，其点阵参数随溶质原子的浓度近似于线性关系：

$$x = \frac{a_X - a_A}{a_B - a_A} \times 100\% \qquad (16.20)$$

式中 a_A 和 a_B 分别代表固溶体组分 A 和 B 的点阵参数。因此，测得含量为 x 的 B 组分固溶体的点阵参数 a_x，用上式即可求得固溶体的组分。

对于非线性关系，应先测得点阵参数与溶质浓度关系曲线。在实际应用中，将精确测得的点阵参数与已知数据比较，即可求得固溶体的组分。

B. 相图的测定　相图是指在平衡状态下，物质的组分、物相和外界条件相互关系的几何描述。对金属固体材料，常用的是成分对温度的相图。用点阵参数法可以测定相图的相界，因为：① 在单相区，点阵参数随成分改变而有显著的变化，而同一成分该物相的点阵参数随温度的变化甚微；② 在双相区，某相的点阵参数随温度

变化，而不随合金的成分变化。因此，在同一温度下，某一相的点阵参数在单相区和双相区随合金成分变化的两条曲线必然相交，其交点即为测定的相界点。在测定合金相图时，先配制成分不同的合金系列，经均匀化处理后，粉碎成约 5μm 的粉末，再在不同温度下处理，并采用淬火办法保持高温下的相结构，最后制成 X 射线衍射试样，在常温下进行精确点阵参数测定和物相鉴定。

C. 钢中马氏体和奥氏体的含碳量　碳钢经快速淬火后能得到马氏体，它是碳在 α 铁中的过饱和固溶体，属于体心四方点阵结构。马氏体的点阵参数 a 与 c 和含碳量呈线性关系：

$$a = 0.2867 + 0.013x$$
$$c = 0.2867 + 0.116x \qquad (16.21)$$

式中 0.2867 为纯 α 铁的点阵参数，单位为 nm；x 为马氏体中碳的重量百分比。

在淬火高碳钢中有时出现奥氏体，它是碳在 γ 铁中的过饱和固溶体。奥氏体的点阵参数与含碳量 x 之间的关系为：

$$a = 0.3571 + 0.044x \qquad (16.22)$$

因此，只要测出点阵参数 a 和 c（对马氏体）或 a（对奥氏体），就可确定碳钢中的含碳量。

D. 宏观应力的测定　金属材料或零件经受各种冷热加工或工艺处理之后，其内部将存在残余应力。残余应力对材料的疲劳强度、静强度、抗蚀性、尺寸稳定性、相变、硬度、磁性、电阻、内耗等均有影响。通过应力测定，可以检查应力消除工艺的效果，检查表面强化处理工艺的效果，还可以预测零部件疲劳强度的贮备。X 射线应力测定在评价材料强度、控制加工工艺以及检查产品质量和分析破坏事故等方面都是有力手段。

试样的宏观应变，本质上将引起晶体面间距的变化，使 X 射线衍射线发生位移，因而精确测定点阵参数成为 X 射线测定宏观应力的基础。由于这种方法具有非破坏性等特点，虽然准确度不很高，但还是在工程技术上得到了广泛的应用。

点阵参数测定还可应用于合金饱和固溶体中强化相的析出与溶解，合金基体与共格析出相错配度的测量，层错几率的测量，热膨胀系数的测量等。

16.5.2. 定性物相分析及其应用

物相分析的任务是鉴别化合物物相的种类和相对含量。物相分析不同于化学分析，例如石英 (SiO_2) 的成分是氧和硅，它可以有完全不同的物相，其中石英晶体就有六种晶体结构。碳钢的主要成分为铁和碳，但在各种具体条件下有不同的物相组成。这些物相分析只能用 X 射线衍射分析才能一一加以分辨。

定性物相分析的基本方法是将未知物的衍射花样与已知物质花样的晶面间距 d、衍射线的相对强度 I/I_1 值对比。为此，必须掌握大量已知相的衍射数据，即衍射卡片，常用的一种卡片为 ASTM 卡片，也称 PDF 卡片。表

表 16.3　氯化钠的 X 射线数据

5-0628　　[美国材料和试验学会（ASTM）保存的资料卡片一例]

d	2.82	1.99	1.63	3.258	NaCl
I/I_1	100	55	15	13	氯化钠　　卤化物

辐射 Cu　　λ1.5405　　滤波器　　直径
截止波长　　I/I_1
参考文献：Swanson 和 Fuyet，NBS Circular 539，vol. 11，41 (1953)

晶形：立方体　　S. G. O_h^5-软片，3m
a_0 5.6402　　b_0　　c_0　　A　　C
α　　β　　γ　　Z4　　D$_x$2.164
参考文献：同上

ε_α　　$n_\omega\beta$1.542　　ε_γ　　符号
2V　　D　　mp　　颜色
参考文献：同上

ACS 公司试剂纯试样，从盐酸溶液中再结晶两次
X 射线图，26℃
本图取代下列图号各图：1-0993，1-0994，2-0818

d, Å	I/I_1	hkl	d, Å	I/I_1	hkl
3.258	13	111			
2.821	100	200			
1.994	55	220			
1.701	2	311			
1.628	15	222			
1.410	6	400			
1.294	1	331			
1.261	11	420			
1.1515	7	422			
1.0855	1	511			
0.9969	2	440			
0.9533	1	531			
0.9401	3	600			
0.8917	4	620			
0.8601	1	533			
0.8503	3	622			
0.8141	2	444			

注：1 Å = 0.1nm。

表 16.4　无机物数字索引中的一个亚组

d 及 I/I_1								化学式	卡片编号
3.69$_x$	2.02$_x$	3.19$_6$	1.47$_6$	1.60$_5$	2.41$_4$	1.40$_4$	1.15$_4$	$BaSnF_6$	21-90
3.68$_x$	2.02$_x$	2.61$_8$	3.18$_6$	2.13$_6$	1.51$_6$	1.36$_8$	1.65$_5$	$(MoB_4)2OH$	20-1236
3.63$_8$	2.02$_x$	4.95$_x$	3.50$_8$	3.34$_8$	3.23$_8$	2.89$_8$	7.90$_6$	$NH_4U_3F_{12}$	16-754
3.62$_7$	2.02$_7$	5.80$_x$	2.30$_6$	1.51$_5$	2.22$_3$	2.53$_2$	1.22$_2$	$LiMnO_2$	23-361
3.69$_x$	2.01$_x$	2.61$_9$	0.84$_6$	2.12$_5$	0.94$_5$	1.35$_5$	0.82$_5$	[Mo(W)B]T	18-849

16.3 是一张 NaCl 卡片，左上方数字表明这张卡片属于第 5 大组第 628 号，其下的两行数字为三条最强衍射线的晶面间距值 d 和相对强度 I/I_1。卡片的右边三列分别为 NaCl 各衍射线的晶面间距值、相对强度和晶面指数。

PDF 卡片的数量很大，必须利用索引才能找到所需卡片。目前常用的索引有 Hanawalt 法数值索引和 Fink 索引，被测物质的化学成分完全未知时可以利用 Hanawalt 索引。在索引中，按列在第一位的最强线 d 值从大到小分成若干大组，各大组内按第二线的 d 值自大至小排列，并再分为 5 条一组的亚组。表 16.4 为无机物数字索引中的一个亚组，每个物质的三条强线之后列出其它 5 条线的 d 值，最强线的下标为 x，其它数字表示以最强线的强度为 10 时的相对强度 (I/I_1)。在 d 值数列之后给出物质的化学式及 PDF 卡片编号。

单相物质物相定性分析较为简单。由粉末衍射图测得 d 值和相对强度后，首先在一系列衍射线条中找出强度最大的 d_1、d_2 和 d_3，在索引中找出 d_1 所在的大组；再按次强线 d_2 的顺序在大组中查找各 d 值都符合的条目，按编号取出卡片；最后对比未知相和卡片上的全部 d 值和 I/I_1，若 d 值在误差范围内相符，强度基本相当，则可认为定性鉴定完成。

对于两个或两个以上混合相的分析，难度较大，需灵活应用各种索引，再加上其它手段，综合完成物相分析。下面简述一混合物相的分析过程，见表 16.5。

a. 取三强线 $d_1=2.708$，$d_2=1.670$，$d_3=2.352$ 查阅数值索引，发现 $HfH_{1.70}$、Ca_2Si、CdO、ZrC 等物质在 d 值上均基本符合，但由化学分析得知被测物中含 Cd、Mn、Ti 等元素，因此可确认为 CdO，取出卡片与未知谱对照。

b. 从未知谱中扣除 CdO 线条后尚有多余，且从强度比较中可以看出带“*”号的 8、10、17 线可能为两相重叠峰。此时使剩余线条中最强线 $d=2.621$ 的相对强度为 100，依此求出各线的新相对强度（见 Mn_2TiO_4 栏中括号内的数值），取三强线 $d_1=2.621$，$d_2=1.536$，$d_3=2.18$，查阅数值索引，并参照化学成分，确定为 Mn_2TiO_4。

最后定性相分析结果为 $CdO+Mn_2TiO_4$。

近年来，随着电子计算机的迅速发展，用微型电子计算机控制并联机进行数学处理的自动 X 射线仪已投入使用，使 X 射线物相分析实现了快速自动检索。

表 16.5　未知物相的 d、I/I_1 值及与检出卡片的对照情况

线号	未知花样		CdO(5-0640)		Mn_2TiO_4(2-0983)	
	d, Å	I/I_1	d, Å	I/I_1	d, Å	I/I_1
1	3.05	29			3.06	40(42)
2	2.708	100	2.712	100		
3	2.621	70			2.61	100(100)
4	2.352	90	2.349	88		
5	2.176	58			2.18	80(83)
6	1.941	55			1.947	80(79)
7	1.780	27			1.773	40(39)
8	1.670	100*	1.661	43	1.674	80(82)
9	1.536	70			1.540	100(100)
10	1.419	40*	1.416	28	1.410	20(17)
11	1.370	16			1.374	20(23)
12	1.351	12	1.355	13		
13	1.322	14			1.327	20(20)
14	1.251	13			1.254	20(19)
15	1.174	5	1.1742	5		
16	1.136	54			1.134	80(77)
17	1.081	35*	1.0772	9	1.087	40(37)
18	1.051	12	1.0499	13		
19	1.020	13			1.022	20(19)
20	1.004	29			1.002	40(42)
21	0.957	10	0.9584	11		
22	0.904	8	0.9036	9		
23	0.832	5	0.8300	5		

1 Å = 0.1nm。

16.5.3. 定量物相分析及其应用

X射线物相定量是确定混合物中各种物相的含量比。物相定量分析的根据是：混合物中某相衍射线的强度 I 与该相在混合物中的含量百分数 Q 成正比：

$$I \propto Q$$

定量物相分析一般采用工作曲线的方法。把已知试样配成各种不同的含量，求出它们的衍射强度，作 Q-I 曲线，然后把未知试样与其对比，求出其含量。

X射线定量物相分析的精度较差，一般只能获得混合物中各种物相的大致含量比，如果使用X射线衍射仪，可以获得较准确的强度数据，亦可求出混合物中比较准确的物相含量比。X射线定量物相分析有以下三种方法。

(1) 纯品标准法　混合物中含有物相 α 和 β，要确定混合物中 α 相的量，首先把纯品 α 物相的某一条衍射强度 I_α 记录下来，再测量含 α 相已知量混合物中 α 的衍射线强度 I'_α，然后作 I'_α/I_α 对 α 相量的工作曲线。最后测量未知 α 相量的衍射线强度 I''_α，根据 I''_α/I_α 在工作曲线上找到 α 物相的量。

图16.12为 I'_α/I_α 对 α 相量的工作曲线。在测量过程中，各次摄取衍射线的条件应尽可能相同。

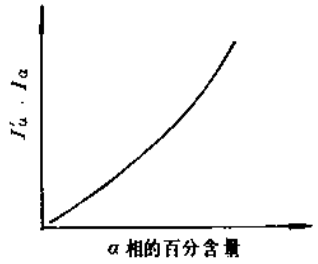


图16.12　纯品标准法工作曲线

(2) 两相直接对比法　混合物中含有物相A和B，要确定A与B之百分比，首先配制各种比例的A与B一系列试样，将它们均匀混合，作出一系列衍射曲线，从这些曲线上求得一系列衍射强度比 I_A/I_B，作 I_A/I_B 对A/B的工作曲线(见图16.13a)，可以根据几对衍射线作几条工作曲线(见图16.13b)。然后把含量未知的混合试样在相同条件下作出衍射曲线，再测量 I_A/I_B，在工作曲线上求出A/B。在A、B两相对X射线散射能力相差不大时，可以使用这种方法。

(3) 内标法　在试样中加入一种标准物质（通常用 CaF_2）帮助分析的方法，称为内标法。如果测定混合物A，B中A与B的含量比，首先配制一系列定量试样，每个试样中A的含量为 Q，再加入一定百分比的内标准试样 Q_s，用衍射仪测出二者的相对强度 I/I_s，用 I/I_s 和 Q/Q_s 作工作曲线。

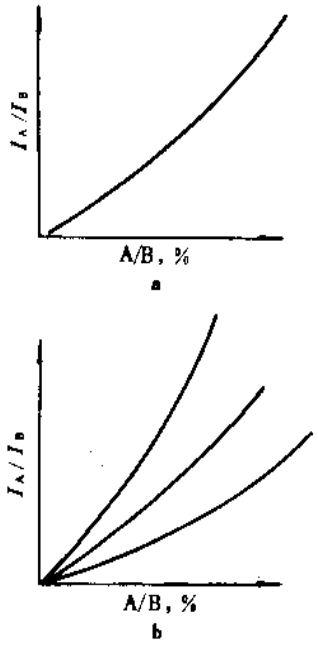


图16.13　两相直接对比法工作曲线

在未知混合试样A，B中，亦可同样加入内标准试样 Q_s，测出一对衍射线（其中一条是A相的衍射线，另一条是内标准试样的衍射线）的 I/I_s，然后在工作曲线上找出 Q/Q_s，在求出A量后可进一步算出A与B的量比。这种方法适用于在A与B散射X射线的能力相差十分悬殊的时候。

X射线衍射相分析方法的应用十分广泛。例如，钢在淬火时要发生马氏体相变，由奥氏体转变为马氏体，这种转变将引起钢材性能变化。用金相法测定钢中奥氏体，在其含量低于15%左右时，测定结果不甚可靠，而X射线衍射法的灵敏度可达1%以下。有关X射线衍射法对钢中奥氏体的相分析可查阅参考文献[16.3]和[16.4]。

16.5.4. 织构的测定和应用[16.5,16.6]

(1) 材料的织构　单晶体金属材料的机械性能和物理、化学性能具有各向异性，而一般多晶体金属材料却表现出各向同性。这是因为组成多晶体金属材料的许多细小晶粒的取向呈现统计无规则的排列，各方向的晶粒取向分布几率相同。通常将多晶材料的这种状态称为无择优取向，在宏观性能上它表现出各向同性。反之，若多晶材料中的各个晶粒的取向呈现一定规律分布，各方向的晶粒取向分布几率不同，多晶材料的这种状态称为

择优取向，在宏观性能上它表现出各向异性。金属学中把具有择优取向的多晶材料的组织状态称为织构。当然，有择优取向的材料绝不只限于金属材料。

很多原因可以导致织构的出现。例如，金属或合金在液态结晶或气态凝聚时，由于热流的作用会形成垂直于容器壁或基体表面的结晶；电镀层中晶体的排列往往与电流传导方向有关；金属经受锻造、轧制、挤压、拉拔等加工时，应力会促使形成织构。图 16.14 显示轧制过程中择优取向的形成。

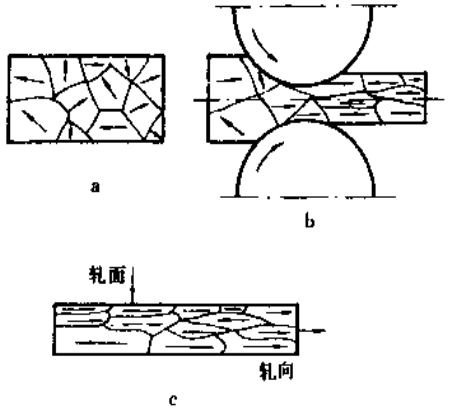


图 16.14　轧制过程中择优取向的形成
各晶粒中的“→”表示〈111〉方向；
a、b、c 分别表示轧制前、轧制时和轧制后的晶粒取向

织构将使多晶材料表现出不同程度的各向异性，这在大多数场合下是有害的。例如低碳钢板或有色金属板在冲制零件时将产生“制耳”，耗费了较多的材料和工时，降低了产品的质量。但在电机和电讯工业中大量使用的硅钢片和坡莫合金，却希望沿着易磁化方向形成很强的织构，这样对材料的磁性利用最为有利。

在一般的 X 射线衍射分析中，晶体的择优取向往往起干扰作用，它使衍射环的强度变得不均匀，使测得的衍射线强度显著偏离正常值，给物相定量分析和应力测定带来困难。从这些例子中可以看到，辨明和控制织构是十分必要的。还应指出，织构与晶粒的形状无关。研究织构的方法有多种，其中以 X 射线衍射法较为有效，而用 X 射线衍射仪更为方便。

(2) 织构的类型和极图　根据晶粒取向分布的规律性，织构主要分为两类：丝织构和板织构。

a. 丝织构　材料中各晶粒以某一个或几个晶体学方向与特定的外观方向平行，而其它晶向不受限制。此特定外观方向称为织构轴，用晶向指数〈*uvw*〉表示。例如，冷拉铁丝各晶粒均以〈110〉晶向平行于拉丝方向，它的织构轴为〈110〉。

b. 板织构　多晶材料中各晶粒以一晶面 {*hkl*} 平行于多晶材料的某一特定外观平面，同时以某一晶向〈*uvw*〉平行于它的某一特定外观方向。例如，金属在轧制过程中，所产生的形变沿着轧向伸长，沿厚度方向减薄，而横向的宽度基本不变，这时晶粒的取向呈现板织构。板织构以符号 {*hkl*}〈*uvw*〉表示。

极图是表示材料织构的一种图形，它是一种特殊的极射赤面投影。当试样无织构时，极图上 {*hkl*} 晶面极点分布均匀。反之，织构越强，极点分布越集中；织构漫散，极点密度分布分散。极图上的数字表示极点密度相同的等强度线。图 16.15 为铜带的 {200} 极图。其中，a 为经冷轧和 1200℃下退火的极图，{200} 极点汇集在五个小区内，极点密度以等密度线表示。为了对比，列出了两种极端情况的极图（图 16.15b 和 c）。

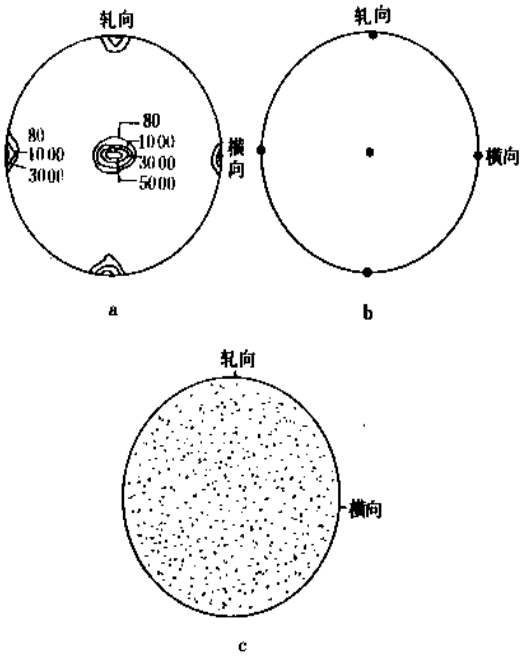


图 16.15　立方系金属多晶体的 {200} 极图
a. 实测的 {100}〈001〉织构；b. {100}〈001〉理想织构；
c. 无织构

(3) 织构的测定和应用　一般获得整个 {*hkl*} 极图时，要利用透射和反射两种方法来收集 {*hkl*} 面的衍射数据。为此，要在衍射仪上附加透射和反射试样支架，或将透射和反射支架组合在一起成为织构测试测角台。目前已有织构自动测试仪，可以在自动收集数据的同时，自动绘制出极图。

用透射法测试时，试样分别绕衍射仪轴和试样表面法线转动，转角分别记为 α 和 β。测试时记录各个 α、β 角的 *hkl* 衍射线强度。

反射法测试时，试样可以绕水平轴转动，也可以绕试样表面法线转动，转角分别记为 α、β。测试时记录各个角度的衍射线强度。

将透射和反射强度数据 $I_{\alpha\beta}$ 分别除以无规试样强度

I^n后，按 α、β 的位置分别标在极网上，即可分别得到极图的外沿部分和中心部分。

图 16.16 为纯铁经 98.5%压延率轧制后的 {100} 极图，它是根据 {200} 衍射环测定的。

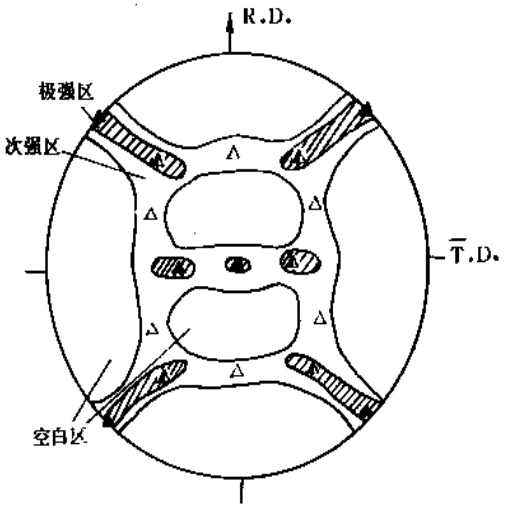


图 16.16 纯铁经过 98.5%压延率轧制后的 {100} 极图
▲—(001)[110]；▲—(112)[110]；△—(111)[112]；
R.D. 试样绕轧向；T.D. 试样绕横向

将得到的极图按下列步骤进行分析：①根据被测试样所属晶系，选择相应的标准极图；②将标准极图与所测绘的极图进行对比，如果测绘极图 {*HKL*} 极点分布与标准极图 {*HKL*} 极点位置重合，就可以确定织构类型为 {*hkl*} ⟨*uvw*⟩；③在测绘极图上标绘出织构类型标记。

图 16.16 中画有斜线的区域表示最集中之处，次强区对应着衍射环较弱的部分，空白区则表示无极点分布处。用立方晶系单晶标准极图与之对照，观察在哪个取向上的 {100} 极点与多晶极图上的强区位置相符。找到的第一种取向是 (001) [110]。在 (001) 的单晶极图上，{100} 极点出现的位置如图 16.17a 所示，这一理想取向在图 16.16 上用符号▲标注。找到的第二种取向是 (112) $[\bar{1}10]$，其上的 {100} 极点用▲表示（图 16.17b）。如用 (112) 平行轧面的晶粒尚可以用 [110] 平行轧向，为区分起见，这时的 {100} 极点用“。”表示。这两种理想取向在图 16.16 中均以符号“▲”表示。最后还有一种较弱的理想取向，这就是 (111) $[\bar{1}\bar{1}2]$ 或 (111) $[11\bar{2}]$，它占据着极图中的次强区，在图中以符号“△”表示。

通过以上分析可以看出，在上述轧制纯铁试样中，较多的晶粒按前两种取向排列，少数晶粒以第三种取向分布。以上介绍的是从极图求理想取向的定性方法，如果要定出各种取向的相对数量，就要采用定量分析。

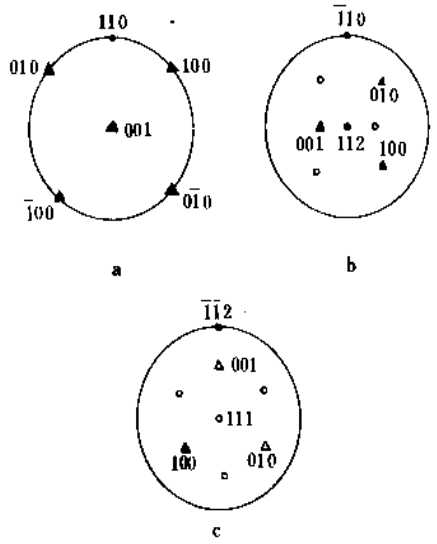


图 16.17 立方晶系单晶体标准极图
a. (001) 为投影面，[110] 朝上；
b. (112) 为投影面，$[\bar{1}10]$ 朝上；
c. (111) 为投影面，$[\bar{1}\bar{1}2]$ 朝上

全面完整地描述织构可用取向分布函数[16.7]，虽然它的测算较繁杂，但可以回算任意 (*HKL*) 极图，同时可以把多晶织构材料的物理参数联系起来，使得有可能将单晶数据应用于多晶材料。随着新型的带计算机的 X 射线衍射仪的商品化，必将加速对织构材料的研究过程。

16.5.5. 其它应用

经过变形的晶体，其内部存在大量缺陷，并存在着微观应力。缺陷的存在使晶体不完整，微观应力使各晶粒的晶面间距大小不同，这些都将使衍射线的形状发生变化。因此，根据衍射线形状的变化，可以研究晶体缺陷和微观应力的情况[16.8]。

近 20 多年来，X 射线衍射分析在地质矿产方面得到了广泛应用，现已成为鉴定岩矿的重要方法之一。衍射分析除用于各种硅酸盐的成分和结构研究外，在岩矿工艺中也得到广泛应用。例如，用于耐火材料和陶瓷工业中的定量物相分析，研究沸石水泥机理和沸石在水泥中的作用，铸石中的成分鉴定，炉渣矿物的类质同象等。文献 [16.9] 详细介绍了 X 射线衍射在岩石学中的各种应用。

X 射线衍射分析在研究高分子材料和纤维物质各种结构问题上也得到了广泛的应用[16.10]。例如，高分子材料和纤维物质的定性分析，纤维混合物的定量分析，纤维的晶体结构测定及其晶胞参数的精密测定，纤维超分子结构参数（结晶度，取向度，晶粒尺寸等）的测定，以及纤维中的孔隙结构和长周期等。

在聚合物聚结态结构研究中，X 射线衍射方法有着

特殊的用途[16.11]，因为聚合物结构的“多样性”正好落入X射线衍射分析范围之内。如聚合物晶体缺陷的程序，有序向无序的过渡，晶相和非晶相两相共存时的结晶度，取向态和非取向态，取向度和取向方向，单相和多相分析，包括相变的研究，共混高聚物的物相分析，X射线都能给出明确的结果。

文献［16.12］介绍了高聚物X射线衍射图谱分类、固体高聚物的小角散射。文献［16.13］对应用X射线衍射技术研究生物高聚物作了阐述，包括蛋白晶体学和螺旋结构的衍射。

在半导体晶体和器件工艺中，研究和控制单晶中的缺陷，建立最佳工艺，控制晶片在热工艺过程中的变化是一个非常重要的课题。在用于研究晶体缺陷的方法中，X射线貌相术[16.14]对完整晶体特别适用。

在石油和化学工业中，催化剂的活性、选择性与催化剂活性相晶粒大小有密切关系，因而衍射技术已成为催化剂研究工作中的一种重要手段[16.15]，现已普遍应用衍射线的线宽进行催化剂的研究工作。

X射线衍射分析用于煤的研究也已取得了重要结果，例如，研究煤中石墨片排列的情况、颗粒的大小以及各组分的状态等。此外，还可以研究煤在变质作用中和碳化过程中的结晶程度和颗粒大小的变化。除此之外，X射线衍射分析在其它领域中也同样获得了越来越多的应用。

17. 电子探针分析

电子探针分析（electron microprobe analysis）是利用细电子束作为微探针，对固体物质进行微区化学成分分析的一种方法。早在1913年Moseley建立了特征X射线波长与原子序数的关系，奠定了用X射线进行成分分析的基础[17.1]。后来在X射线光谱分析和电子显微镜分析的基础上，又建立了电子探针分析方法。由于电子探针分析具有分析区域小，灵敏度及精确度高和分析程序简便等优点，已广泛应用于地质、矿物、材料科学、固体化学、固体物理及生物医学等领域中，成为一种确定物体化学成分及组成的仪器分析手段。

17.1. X射线分析原理

17.1.1. 特征X射线

高能入射电子束与试样中物质相互作用，产生多种特征信息，其中之一是特征X射线。

电子射入试样中，在一系列非弹性碰撞过程中损失其能量，其中一部分能量以X射线形式辐射出来。电子在一次碰撞中损失全部能量时，产生波长最短的X射线，多次碰撞则逐次损失能量，产生与每次损失能量相应的X射线。大量电子的能量损失情况是随机的，所产生的X射线的波长连续变化，形成连续X射线谱。连续X射线在电子探针分析中形成背景，对成分分析是无益的。

当入射电子的能量足够高时，电子与试样中原子相碰撞，可以击出原子的内层电子，而在内层形成电子空位，使原子处于不稳定的激发状态。这时外层电子便跃迁到内层以填充空位，由于外层电子的能量状态高，在跃迁过程中以X射线辐射形式释放出多余的能量，所辐射X射线的能量由两个能级的能量差值决定，是特定的，称之为特征X射线。填充K层空位所产生的X射线称K系射线，其中由L层电子跃迁产生K_α射线，M层电子跃迁产生K_β射线，以此类推。当L层电子逸出后，可以产生一系列L系射线。（见15. X射线荧光光谱分析法中图15.2）。

17.1.2. X射线成分分析原理

每种元素有不同的电子能级状态，因此有自己特有的特征X射线。例如，不同元素的K_αX射线的波长不同，随着原子序数增加，相应的特征X射线的波长依次减小，能量逐渐增大。每种元素均有自己独特的K、L、M系X射线谱，是利用特征X射线进行元素定性及定量分析的基础。

H. Moseley发现，特征X射线的波长λ与元素的原子序数Z之间存在一定的定量关系，这个关系称作Moseley定律，即：

$$\lambda = P\ (Z-\sigma)^{-2} \tag{17.1}$$

其中P与跃迁状态有关，对一定始、终态的跃迁为常数；σ是原子核的屏蔽系数，K系谱线的$\sigma=1$。由式（17.1）可知，只要测出未知试样产生的特征X射线的波长，便可以知道其中所含的元素。

特征X射线的强度与试样中元素的浓度之间存在一定的比例关系，因此定量分析依赖于特征X射线的强度。可以引入成分已知的标准试样，在完全相同的仪器条件下（即加速电压、束流、探测器位置以及工作条件等均不变），测量同一元素的同名特征X射线的强度。如果分析元素A，在扣除连续X射线背景以后，标准试样及未知试样中特征X谱线的积分强度分别为I_A^0和I_A，它们的浓度C_A^0及C_A与强度之间有以下关系：

$$\frac{C_A}{C_A^0} = K_A \frac{I_A}{I_A^0} \tag{17.2}$$

式中　K_A——检测元素A的校正因子。

在标准试样是纯元素的情况下：

$$C_A = K_A \frac{I_A}{I_A^0} \tag{17.3}$$

K值可以通过实验测定，亦可进行理论计算。于是只要测出特征X射线的强度，根据式（17.2）或（17.3）就

可以得知未知试样的元素含量浓度。试样中所含各种元素的浓度经归一化（即$\sum_{i=1}^{n}C_i=1$）处理以后，便得到了各元素的含量百分数。

17.2. 电子探针仪

电子探针仪的结构原理如图17.1所示，主要包括两个部分。一部分是探针仪的镜体，其中有电子光学系统及试样室。在这里形成电子微探针，并照射到试样上，激发被轰击区域内的各种元素产生相应的特征X射线。为了确保高压绝缘，减少电子和X射线在通路上受到气体分子的碰撞，以及防止试样的污染，整个镜筒内必须保持不低于1×10^{-3}Pa的真空度。另一部分是特征X射线的探测及分析处理系统。X射线探测器的任务是辨识各元素的特征射线，并测得它们的强度，通过分析和计算给出定性及定量的化学分析结果。目前常用的检测方法有波谱分析法及能谱分析法两种。

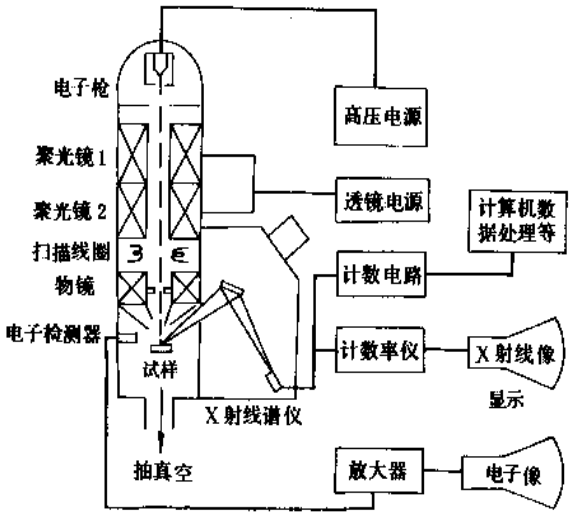


图17.1　电子探针仪的结构示意图

17.2.1. 电子微探针的形成

除了X射线检测系统以外，电子探针仪的结构与扫描电子显微镜十分相似，可见图17.1。由电子枪产生电子束，电子的能量取决于电子枪中的加速电压，加速电压一般为3～50kV，于是电子的能量为3～50keV。较大的电子束流可以保证X射线信号有足够的强度。

从电子枪出来的电子束经过聚光镜的会聚作用，使电子束截面缩小，然后经过物镜进一步缩小，并照射到被分析的试样上。这些透镜都是能对电子起作用的电子透镜。照射到试样上的电子束斑的直径d_0可以小到零点几μm，故称之为电子微探针。由于电子束在试样中有扩散效应，侧向扩散范围D_s大约是μm数量级。因此电子探针X射线分析的空间分辨率为：

$$d_s=d_0+D_s \tag{17.4}$$

物镜的上方装有扫描线圈，可以使电子探针在试样表面作线扫描或面扫描，使得电子探针仪不仅可以作定点成分分析，还可以进行成分的线分布或面分布分析。电子探针仪均配置有扫描电镜功能，能显示试样的微观形貌，从而可以同时获得微观形貌及显微成分的双重信息。

17.2.2. 波谱分析仪

X射线波长色散分光法简称波谱法。波谱分析法的基本原理是根据Moseley定律［见式（17.1）］，鉴定出从试样中激发的特征X射线的波长，以此确定被激发物质所含的元素。

为鉴别特征X射线的波长，通常采用面间距d为已知的弯曲晶体作分光晶体。图17.2是弯曲晶体波谱仪检测方式原理图。倘若有一束包含各种波长特征X射线的辐射照射到分光晶体C上，入射线与晶体的晶面（hkl）成θ角，只有对满足布拉格条件$\lambda_1=2d\sin\theta_1$的波长为λ_1的特征X射线，才能发生强反射。如果在与特征X射线出射方向成$2\theta_1$的方向上放置一个X射线探测器（见图17.2中的D_1，可以是正比计数管或其它射线测量计），则可以确定强反射的出现，测定θ_1值。由于分光晶体的d值是已知的，可以根据角度θ_1求出波长λ_1，从而定出相应的元素。测定特定波长的X射线的强度，经过适当的校正便可以计算出对应元素的含量。

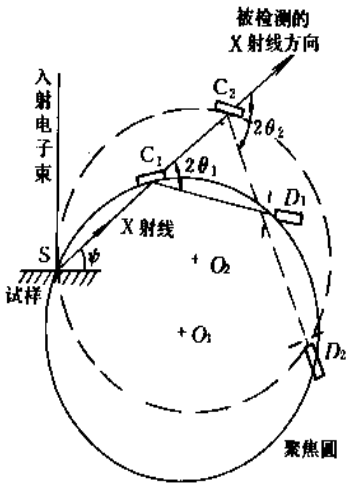


图17.2　直进式弯曲晶体波谱仪原理

如果改变分光晶体的取向，使得（hkl）晶面与出射X射线的夹角为θ_2，并随同改变探测器的方向为$2\theta_2$，当满足$\lambda_2=2d\sin\theta_2$时，就检测到波长为λ_2的特征X射线。连

续地使 θ 角从 0°变到 90°，并使分光晶体与探测器的位置协调地在某个聚焦圆上运动，于是探测器便可以相继地接收到各种不同波长的特征 X 射线信号。经过信号放大、处理以后输送到记录系统，便可以得到试样的电子探针分析谱图。

对于不同波长范围的特征 X 射线，需要选用面间距适当的分光晶体。波长为 0.05～10nm 的特征 X 射线，需要几块面间距为 0.1～5nm 的晶体来展谱。一般波谱仪都有若干块可换的分光晶体供分析时选用。

一般来说，波谱分析法的 X 射线分辨率比较高，背景较小，定量分析更为准确，但由于每次只能分析一种元素，作多元素分析时，速度比较慢。

17.2.3. 能谱分析仪

X 射线能量分散谱分析法简称能谱法。特征 X 射线的波长与相应的 X 光量子的能量之间存在一定的定量关系：

$$E=\frac{12396}{\lambda} \qquad (17.5)$$

式中　E——能量，eV；

λ——波长，×0.1nm（Å）。

因此，检测特征 X 射线的能量与检测波长是等效的。可以通过对特征 X 射线的能量值和强度的检测进行元素定性和定量分析。

图 17.3 是能量分散 X 射线能谱仪的结构示意图。X 射线能谱仪采用固体探头。目前广泛使用的是锂漂移硅——即硅（锂）探头。另外，还有超纯硅和锗晶体制成的 p-n 结探头、离子注入探头等。

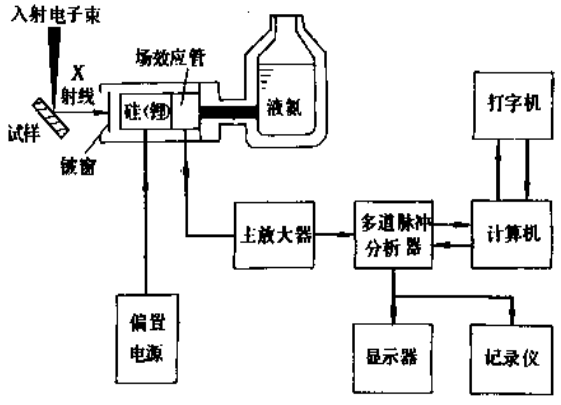


图 17.3　能量分散 X 射线能谱仪示意图

硅（锂）检测器探头的结构如图 17.4 所示，包括大约 8μm 厚的铍窗、硅（锂）检测器、场效应晶体管等。检测器部分除锂漂移硅活性区外，还有约 0.1μm 厚的硅死层和 20nm 厚的金属层。为防止锂反漂移，需要用液氮冷却。探头内需保持低真空。

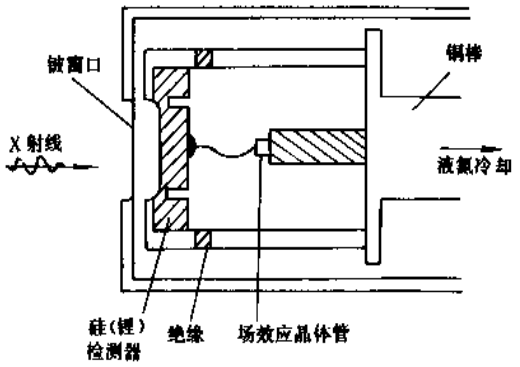


图 17.4　硅（锂）检测器探头结构示意图

特征 X 射线光子进入硅（锂）探头后，将硅原子电离，产生若干电子-空穴对，后者的数量与入射光子的能量成正比。收集这些电子-空穴对，经场效应晶体管前置放大器转换成电流脉冲，再由主放大器转换成电压脉冲，输送给多道脉冲高度分析器，按脉冲高度（它和特征 X 射线光子能量成正比）分类，并统计能谱中每个能带的脉冲数。每个特征 X 射线能带收集过程相似。整个计数周期完成后，就可以得到一个按能量展开的特征 X 射线能量 谱图。辨识各谱线的能量可以对试样中所含元素作出定性分析。特征谱线的面积积分表征了特征 X 射线的强度，可用以计算出元素的含量。

能谱分析法灵敏度高，又由于采用多道分析器，可同时检测多种元素，分析速度快，在数分钟内能得出钠以上元素的全分析结果。但能谱法的分辨能力不如波谱法，而且对轻元素的分析灵敏度低，一般只能测定原子序数在 11（钠）以上的元素。为了分析更轻的一批元素，薄窗及无铍窗分析的探索已经有一定的进展。

17.3. X 射线分析方法

用于电子探针分析的试样，要求表面尽量平整，否则在定量分析中影响正确的校正。对于非导电体试样，为了避免表面电荷积累，必须在试样表面镀一层导电碳膜，碳膜厚度以 20nm 为宜。一般的分析程序是首先观察试样的形貌，选择分析位置，成分分析中先作定性分析，然后进行定量计算。

17.3.1. 定性分析

定性分析可以作点分析、线分析和面分析。

（1）点分析　将电子束固定在要分析的位置上，对电子束所探测的微小区域进行元素分析。可以对不同点依次测定，了解元素的定性分布情况。图 17.5 是金属氧

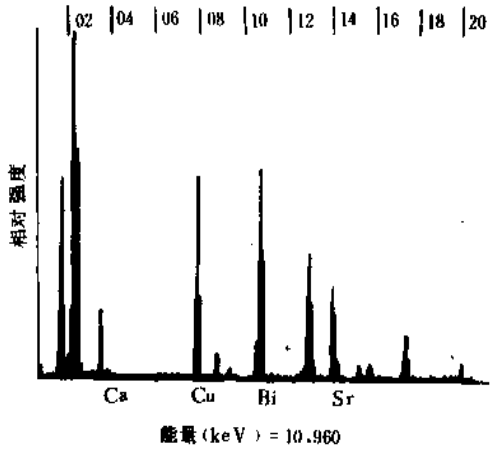


图 17.5　Bi 系氧化物超导体的 X 射线能谱图

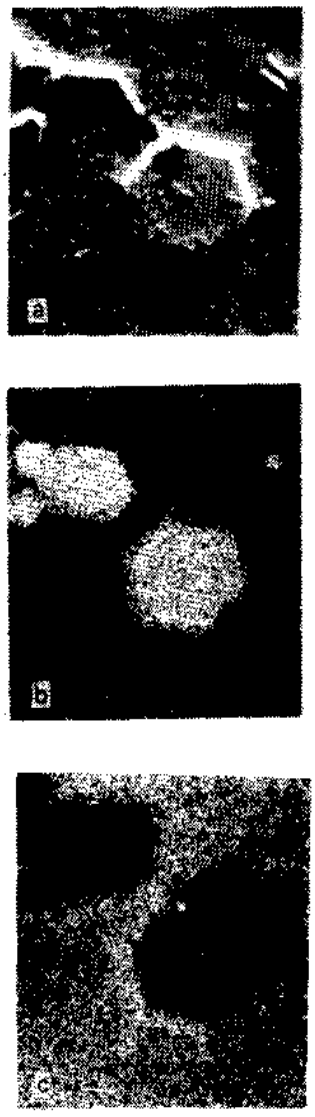


图 17.6　铁红釉陶瓷的 X 射线面扫描分析像（刘淑文提供）
a. 背散射电子像；b. Fe 的面分布像；
c. Si 的面分布像

化物超导体上定点分析的 X 射线能谱 (EDS) 图。可知该晶体中含有 Ca、Cu、Bi 和 Sr，因为能谱仪不能检测氧，所以谱图中没有氧的谱线。

(2) 线扫描分析　使 X 射线谱仪固定检测某种特定元素，控制电子束在试样上沿着指定方向扫描，即可记录下这种元素沿指定直线上的分布情况，然后可以再测定其它元素的分布。最后得到在这一直线上所含各种元素分布浓度的定性结果。线扫描分析法用于测定试样内部相区或界面上某些元素的富集或贫化是十分有效的。在有关扩散现象的研究中，电子探针比剥层化学分析等方法更方便。在垂直于扩散界面的方向上作线扫描，可以很快显示扩散浓度与扩散距离的关系。

(3) 面扫描分析　使入射电子束在试样表面作光栅扫描，X 射线探测器固定接收某一种指定元素的特征 X 射线，并以此调制荧光屏的亮度，即可得到该元素的面分布图象。在图中，以亮点密集的程度定性地表示元素的含量。图 17.6 是铁红釉陶瓷的面扫描成分分析像。由图可见，六角形晶粒是含铁的晶体，分布在含硅的基体中。面分析能给出与形貌对应的直观的结果。

17.3.2.　定量分析

定量分析的目的是根据特征 X 射线的测量强度求得尽可能正确的元素浓度值。定量分析实验中，首先必须在相同的仪器条件下，精确测定未知试样和标准试样中同一元素的同名特征 X 谱线的强度。假设扣除背景以后，未知试样和标准试样中元素 A 的谱线强度分别为 I_A 和 I_A^0，则二者的强度比为 I_A/I_A^0。但是强度比并不直接是浓度比。考虑到试样化学成分差异等因素对特征 X 谱线强度测量值的影响，必须经过各种校正以后，才能将强度比换算成浓度比，若标准试样的浓度已知，便可得知元素 A 的真实浓度 C_A。

考虑试样本身对测量结果影响的校正统称为基体校正。若对元素 A 的基本校正因子为 K_A，则 C_A 与 I_A/I_A^0 之间的关系如式 (17.3) 所示。

基体校正主要包括以下几个方面：

(1) 阻挡本领校正 (f_s)　电子束进入试样，受到非弹性散射作用时，可能逐渐损失能量。当能量降到低于待分析元素的临界电离激发能以后，将不可能激发特征 X 射线。试样对入射电子的这种阻止作用，影响了特征 X 射线的产生效率，因此需要进行阻挡本领校正。假定入射电子的能量损耗是连续的，则能量为 E 的电子，经过路程长度 x 时，试样材料的阻挡本领 S 定义为：

$$S=-\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} \qquad (17.6)$$

式中 ρ——材料的密度。

阻挡校正因子为 f_s，近似有 $f_s=S$，并可以使用如下

公式计算 f_b：

$$f_b=\sum\left(\frac{Z_i}{A_i}\right)\ln\left(\frac{1.166\bar{E}}{J_i}\right) \qquad (17.7)$$

式中　Z_i——原子序数；

A_i——原子量；

J_i——原子的平均激发能量；

$\bar{E}=\frac{(2E_0-E_c)}{3}$，定义为平均能量。($E_0$——电子的初始能量；$E_c$——临界激发能。)

(2) 背散射校正 (f_b)　电子束入射到试样上，有一部分由于产生背散射而离开试样，带走一些可能激发X射线信号的能量，影响了谱线的强度，因此需要进行背散射校正。如果背散射引起的X射线强度损失分数为 η_x，则背散射校正因子 f_b 是：

$$f_b=\frac{1}{1-\eta_x} \qquad (17.8)$$

当电子束对试样的入射角变化时，会改变背散射情况。

(3) 吸收校正 (f_A)　入射电子束激发产生的特征X射线，在射出试样表面的过程中，要受到试样物质吸收，使得实际测到的射线强度降低，因此需要进行吸收校正。特别是试样比较厚时，吸收校正更是不可缺少的。

设 $\phi(\rho t)$ 为特征X射线的强度分布函数，ρ 为物质的密度，t 为试样深度。如不考虑吸收效应时，则元素A对X射线的总激发强度为：

$$I_B^A=\int_0^\infty\phi(\rho t)\mathrm{d}(\rho t) \qquad (17.9)$$

X射线的吸收遵从比尔 (Beer) 定律，考虑到X射线在穿行试样过程中的吸收，因此从试样表面实际发射的X射线的强度为：

$$I_c^A=\int_0^\infty\phi(\rho t)\exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)^A(\rho t)\csc\psi\right]\mathrm{d}(\rho t) \qquad (17.10)$$

式中　$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)^A$——试样对该谱线的质量吸收系数；

ψ——X射线出射角。

显然，I_B 与 I_c 的比值决定了吸收校正因子 f_A。

(4) 荧光校正 (f_F)　在受到入射电子束轰击的试样内，元素A的特征X射线，不仅由入射电子直接激发产生初级X射线，而且可能受到试样内其它元素的特征X射线以及连续谱中的X射线激发，产生荧光X射线。后者称作荧光激发效应，它将导致所测谱线强度增加，在定量分析中需要加以校正，这种校正称为荧光校正。

如果试样中激发出的元素A的初级特征X射线强度为 I_0，荧光激发特征X射线的强度为 I_f，

令

$$\gamma_A=\frac{I_f}{I_0}$$

则荧光校正因子 f_F 为：

$$f_F=\frac{1}{1+\gamma_A} \qquad (17.11)$$

对于含有多种元素的未知试样，应该考虑所有可能引起元素A特征荧光激发的元素的贡献，还要考虑连续X射线的荧光效应。

(5) ZAF校正　在基体校正各因子中，阻挡校正因子和背散射校正因子为原子序数Z的函数，因此这两个校正因子总的作用称之为Z校正因子 f_Z，即 $f_Z=f_s\cdot f_b$。于是基体校正因子等于各校正因子的乘积：

$$K=f_Z\cdot f_A\cdot f_F \qquad (17.12)$$

可记作　　$K=f\ (\mathrm{ZAF})$　　(17.13)

称之为ZAF校正。ZAF校正即原子序数校正、吸收校正和荧光校正之统称。校正以后才能得到元素的真实含量。元素A的浓度：

$$C_A=f^A(\mathrm{ZAF})\cdot\frac{I_A}{I_A^0} \qquad (17.14)$$

试样中各元素的校正因子需要分别计算。对第i种元素，根据所测强度比，经过ZAF校正，便可知其浓度 C_i：

$$C_i=f^i(\mathrm{ZAF})\cdot\frac{I_i}{I_i^0} \qquad (17.15)$$

X射线定量分析的一般程序如图17.7所示。

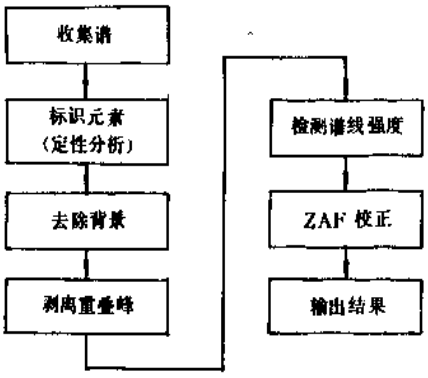


图17.7　元素定量分析程序图

17.4.　电子探针分析的特点

电子探针作为一种化学成分分析方法，主要有以下特点：

(1) 分析区域小。电子探针分析区域的最小直径为

1μm左右，是一种微区分析方法。能够逐个地测定单个颗粒的成分，可用于夹杂物分析、大气中浮游粉尘鉴别等。对于大的试样可以提供组成元素在微观尺度上不均匀性的资料，比如分析晶粒间界中的成分偏析等。

(2) 可分析的元素范围广。用波谱仪法可以分析周期表上从 Be (4) 到 U (92) 的所有元素；用能谱仪法一般能分析从 Na (11) 到 U (92) 的各种元素，用特殊的轻元素探头可以分析原子序数更小的元素。分析不受化学状态的限制。

(3) 灵敏度高。电子探针分析的绝对感量灵敏度可高达 10^{-15}g 左右。当原子序数 Z>22 时，典型的探测极限为 100ppm；10<Z<22 时，探测极限为 1000ppm，对 Z<10 的元素，探测极限为 0.1～10%[17.2]。考虑到分析的微区性，对于在试样中总含量极低的成分，仍可能在该元素富集的微区中检测到。

(4) 准确度较高。目前较好的定量分析结果为：对于含量大于 30%的主元素，准确度为 0.5～1%；含量在 10～30%时为 1～2%；含量在 1～10%时约为 5%；含量在 1%时为 10～30%[17.5]。但总的来说，比荧光 X 射线谱分析法的准确度低。

(5) 试样用量少，而且对试样品的物理、化学状态均无损伤。用于分析贵重、稀有试样特别有利。

(6) 分析快捷，结果直观，并可同时分析多种元素。

(7) 电子探针分析也有它的局限性，比如对轻元素的分析灵敏度和准确度尚比较低，不宜分析超轻元素。由于分析区域极小，不宜作大范围内平均成分分析。另外仪器的价格较贵，使用亦比较复杂。

17.5. 应 用

电子探针分析广泛应用于各种固体物质的微区成分分析，以确定试样中所含的元素及组成比例，仅选有代表性的列举如下。

(1) 油画颜料的分析 用于判别油画的真伪。N. L. Peterson和 R. E. Ogilvie[17.4]用圆柱状的空心细针插入油画层，使颜料填塞入针的空心中，将针的这部分切割下来，进行电子探针分析。图 17.8 是一幅油画上几层颜料的电子探针分析结果。比如油画的上部白色层是钛，表明是用钛白（二氧化钛）颜料绘成的，由此可以判断这幅油画不可能是在用钛白作颜料的年代以前绘成的，这种方法取样量小，不会影响油画的外观。

(2) 砷铂矿化学组成的测定[17.5] 试样为导电性良好的矿物光片。实验条件为：加速电压 25kV；电子束流 50μA；电子束直径约 1μm。采用氟化锂晶体及石膏晶体进行分析。

用面扫描方法进行定性观测，得知砷铂矿成细小颗粒（1～2μm）状，与黄铜矿、硅酸盐共生。砷铂矿的定量分析结果为：As，43.4%（重量），Pt，56.6%（重量），计算出分子式为 $PtAs_2$。

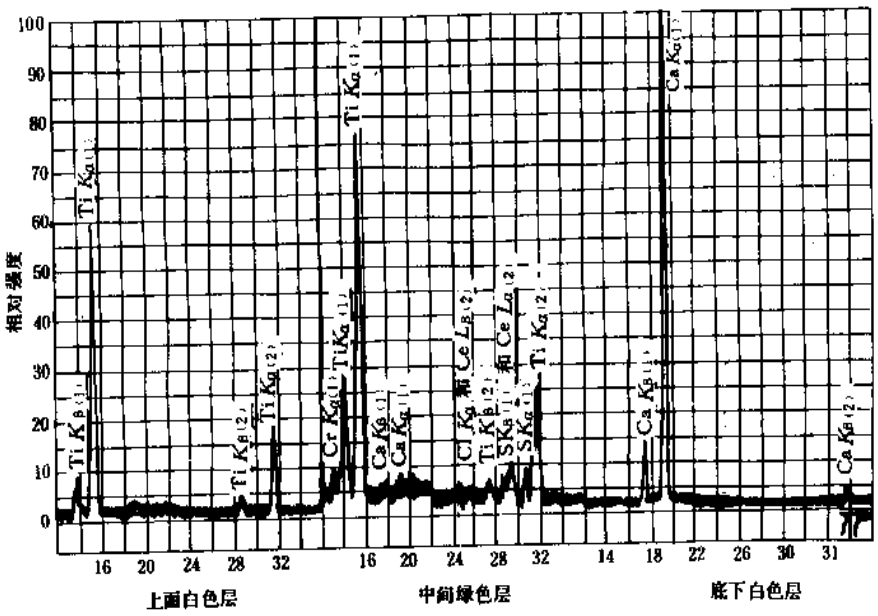


图 17.8 颜料层试样特征 X 射线谱

表 17.1　G-1 玻璃的分析结果，%

分析程序	MgO±S	Al_2O_3±S	SiO_2±S	CaO±S	FeO±S	总　量
ZAF	20.10±1.2	9.22±1.4	45.84±1	14.74±1.7	10.42±3	100.34
B-A	20.32±0.7	9.24±0.7	45.85±0.4	14.43±0.4	10.37±1.4	100.27

注：B-A 为 Bence-Albee 分析程序；S 为相对标准偏差。

(3) 玻璃的电子探针定量分析[17.6]　这是对国际纯化学与应用化学学会提供的 G-1 玻璃进行的定量分析。由于玻璃所含的元素种类多，其中多为轻元素，而且常含有易迁移和易蒸发的离子，而玻璃通常为非导体，导热性也较差，使得玻璃的定量分析难度较大。使用电子探针分析的条件为：加速电压 15kV，探针电流 5×10^{-8}A，探针直径 20μm，峰值和背底测量时间均为 5s。标样用普通辉石 Ca (Mg, Fe, Al) [(Si, Al)$_2$O$_6$]，采取 ZAF 氧化物定量分析程序和 B-A 法分析程序。分析结果列于表 17.1。该结果与国际上其它实验室的分析数据相当符合。

(4) 海洋气溶胶的分析[17.7]　为了研究陆地大气污染物的长距离输送，需要测定海洋气溶胶的元素组成。例如用滤膜采集西太平洋海域上空的气溶胶颗粒，应用电子探针能谱仪作元素面分布图，并进行图象处理。

对一类颗粒的分析表明，颗粒中心为 NaCl 晶体，部分区域中含有 S，这是来自海洋的物质；最外层包裹物主要是 Fe，部分区域中含有 S，这是来自陆地的物质。上述两层之间存在中间带，含有 Na、Cl、Fe，或 Na、Cl、Fe、S，中间层的外缘存在含 Cl、Fe 或 Cl、Fe、S 的区域，这部分区域可能是扩散或化学反应区。这是来自陆地的物质与海洋物质作用形成气溶胶的一种方式。另一类较小的气溶胶颗粒主要为 Fe 质，是来自陆地的物质。对该结果的成分面分布图进行假彩色图象处理，可获得更直观的显示。

(5) 某些元素及氧化物价态的分析　由于原子外壳层价电子状态的改变，会引起相应谱线强度的变化。因而元素的某些谱线的相对强度比与元素的价态有关。在电子探针波谱仪分析中，可以利用谱线强度比的价态效应，测定试样中元素的价态。文献 [17.8～17.10] 报道了 Fe、Mn、Cu、Ni、Co、Cr、Mo、Nb、Zr 等元素及氧化物的价态分析方法。

用此方法分析了二甘醇制吗啉催化剂[17.8]。该催化剂以 SiO_2 为载体，Ni 为主活性组分，用电子探针波谱仪进行分析，加速电压为 15kV，测量 Ni 的 $I_{L\alpha}/I_{K\alpha}$ 和 $I_{L\alpha}/I_{L\beta}$ 谱线强度比。以 Ni 及其氧化物的谱线强度比的价态基础数据为依据，得知催化剂中的主活性组分 Ni 在反应前为 2 价，反应后变为 0 价，即已还原为金属 Ni，失去了活性。

(6) 晶界分析　X 射线显微分析在晶界的研究中是有力的手段。例如，YBCO 超导体的晶界性质直接影响超导体的临界电流密度，而临界电流密度的提高又是这种材料走向实用化必须解决的问题之一。图 17.9 是超导体晶粒及晶界的 X 射线能谱分析结果。

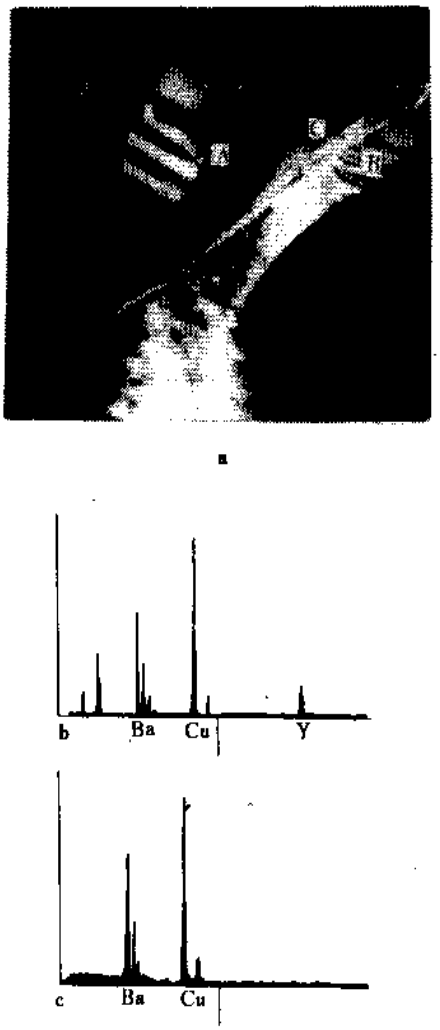


图 17.9　$YBa_2Cu_3O_x$ 高温超导体晶粒及晶界的 X 射线能谱分析

a. 晶粒 (A, B) 及晶界 (C) 的电子显微像；

b. 晶粒的 X 射线能谱图；

c. 晶界的 X 射线能谱图

由图 17.9a 及 b 可知其中含有元素 Y、Ba、Cu，对谱线的面积积分测得强度，并经过 ZAF 校正之后，得到定

量分析结果，表明这三种元素的原子百分比为1∶2∶3，可知该晶粒是$Y_1Ba_2Cu_3O_x$超导体。图17.9c是两颗超导晶粒之间的晶界处的测定结果，可见在该晶界中贫Y，显然晶界是非超导相，这种非超导的晶界对超导电流的传输是很不利的。

18. 透射电子显微分析

透射电子显微分析（transmission electron microscopy analysis）是用电子束作光源，用电子透镜作为透射电子的成像透镜，对固体物质进行微观结构分析。

1931年，德国的E. Ruska在M. Knoll的实验室建成了世界上第一台电子显微镜，为人类认识微观世界作出了卓越的贡献，他因此荣获了1986年诺贝尔物理奖[18.1]。

早期的透射电镜主要起着高倍放大成像的作用，引入电子衍射分析以后，具备了将试样形貌的高倍放大观察与微区结构分析结合起来的功能。之后，电子显微学的发展经历了三个重要阶段[18.2]。第一个阶段是50年代中期，以英国的Hirsch和Howie等人为代表，建立了一套直接观察研究薄晶体的实验方法和电子衍射衬度理论；第二个阶段是70年代初期开始形成的高分辨电子显微术及相衬理论。日本的Vyeda和Liyima等人用透射电镜拍摄出能直接反映原子点阵排列的结构像，从而打开了直接观察原子世界的大门。第三个阶段是在70年代末、80年代初开始形成的高分辨分析电子显微学，它是一种研究物质超显微尺度中的晶体结构、元素组成、原子价态等问题的方法和理论。

随着电子显微镜性能的不断提高和成像理论的发展，电子显微分析在固体物理、固体化学、材料科学、地质学、矿物冶金学以及生命科学等领域中得到了广泛应用。应用高分辨电子显微学可以直接在原子尺度上研究物质的结构，与高空间分辨分析电子显微学相结合，是研究固体物质化学特性的有效手段，在化学、化工领域中有着广阔的应用前景。

18.1. 仪器的原理和结构

18.1.1. 电子透镜的作用

透射电子显微镜（简称透射电镜）的光源是电子束，用于成像的透镜是电子透镜，对电子束有聚焦、成像作用。静电透镜是由轴对称的静电场构成的，电子探针、透射电镜和扫描电镜的电子枪都采用这种透镜。电磁透镜由轴对称的电磁场形成，各种电镜的会聚透镜和透射电镜的成像透镜都是电磁透镜。

电子束与薄试样作用后，透过试样的电子携带着试样的结构等方面的信息，通过电子透镜的作用，将这些信息以图象的形式呈现在透镜的像平面上。若试样为晶体，则在透镜的焦点平面上形成能反映试样内原子周期排列规律的电子衍射花样。

当在电子透镜的物平面上有一幅电子图象时，通过该电子透镜的作用，将在其像平面上形成一幅放大的电子图象。

18.1.2. 透射电子显微镜的结构及成像过程

透射电镜是一种大型电子光学仪器。图18.1是透射电镜镜体的结构原理图。镜体中主要包括电子枪和会聚透镜组成的照明系统、试样室、成像透镜系统和观察记录系统。由电子枪产生的电子束作为电子显微镜的光源，经过会聚透镜聚焦以后照射到试样上。图18.2a表示透射电子显微像的形成过程。穿透过试样的电子束，经过物镜的作用，形成一次放大像，这个像作为中间透镜的物，进一步放大，又经投影镜再次放大，在荧光屏上产生最终的电子显微图象。可以从观察窗进行观察，也可以将图象记录在电子感光软片上。为了观察和记录晶体试样的电子衍射花样，如图18.2b所示，调整中间镜的电流，使得中间透镜成像的物是物镜后焦平面上的电子衍射花样，这时在荧光屏上便得到放大了的电子衍射花样，如果在一次放大像平面处放置直径为D的选区光阑，便

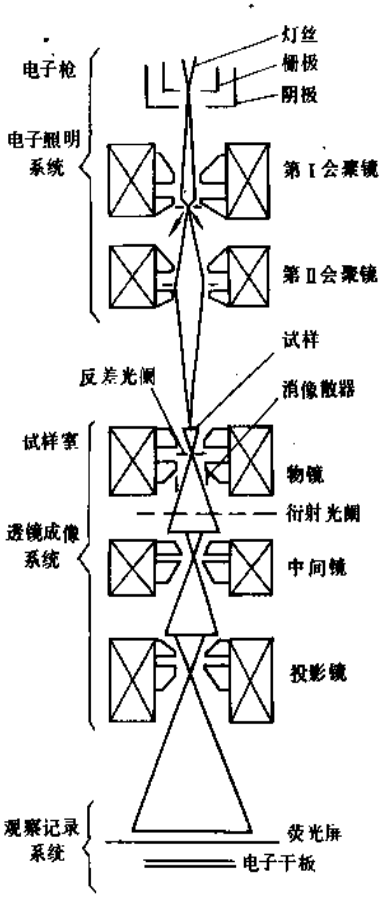


图18.1 透射电子显微镜镜体内部结构原理图

只有通过试样上直径为 D/M_0 的区域中的那些电子才能到达荧光屏上，所得到的电子衍射花样只反映这个区域中的结构特点。其中 M_0 是物镜的放大倍率，一般是几十至一百倍，因此限制的区域很小。这种成像方式称为选区电子衍射，是透射电镜的基本功能之一。

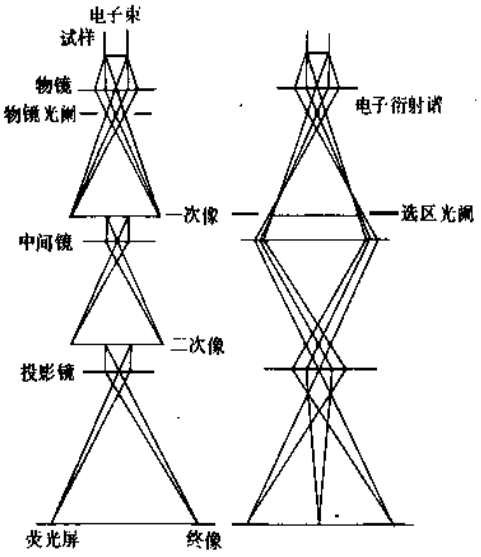


图 18.2　透射电子显微镜的成像过程

透射电镜是研究固体物质微观结构的仪器，分辨本领表征了所能深入微观世界的能力，是透射电镜的主要性能标志之一。现代高分辨电镜的分辨力可达到 0.15～0.20nm，即达到了可以直接分辨原子的水平。现在已经拍摄了许多晶体的晶格条纹像和分子结构像，并且由 H. Hashimoto[18.3]及 A. V. Crewe[18.4]等拍摄了单个原子像，并记录了原子跳动的踪迹。放大倍数是电镜的另一个重要性能标志，现代电镜的放大倍数可以达到 100 万倍以上，即可将 0.2nm 的微粒放大到 0.2mm，使人的眼睛可以直接观察到。

18.2.　分析原理和方法

18.2.1.　电子衍射

(1) 电子衍射基础　电子是一种微观粒子，运动的电子与有一定波长的德布罗意波 (de Broglie wave) 相关，电子的动量 p 与波长 λ 之间的关系是：

$$\lambda=\frac{h}{p} \tag{18.1}$$

式中 h 为普朗克常数。电子运动的能量由加速电压决定。当电子枪中加速电压为 100kV 时，相应的电子波长 λ=0.37nm。

晶体中的原子或原子集团在三维空间长程有序排列。将其周期排列的规律抽象成为空间点阵。所有的晶体结构归属 7 个晶系，共包含 14 种布喇菲 (Bravais) 点阵。单胞是晶体的结构单元，晶体是由为数极多的单胞规则堆积而成的。

电子波与物体相互作用时，物体中的原子使电子波发生散射。单胞中所有原子散射的电子波相互干涉，形成合成电子波。合成电子波的振幅称为单胞对电子散射的结构因子 F。由于晶体中原子的规则排列，使得电子波与晶体作用，散射波强度的角分布受到调制，在一些方向相互加强成为强衍射波，在另外一些方向则互相干涉而抵消。但是当结构因子 F 等于零时，散射的合成波振幅恒等于零，称为结构消光。

晶体对电子的衍射遵循布拉格定律。由布拉格定律可知，产生强衍射束的几何条件是：

$$2d\sin\theta=n\lambda \tag{18.2}$$

式中　λ——波长，nm；

d——晶面间距，nm；

θ——衍射电子束的方向与晶面的夹角，弧度；

n——为整数，表示 n 级衍射。

图 18.3 表明了布拉格定律的几何关系。一般只考虑一级衍射，或者视为 d/n 间距的一级衍射，于是可将式 (18.2) 改写成：

$$2d\sin\theta=\lambda \tag{18.3}$$

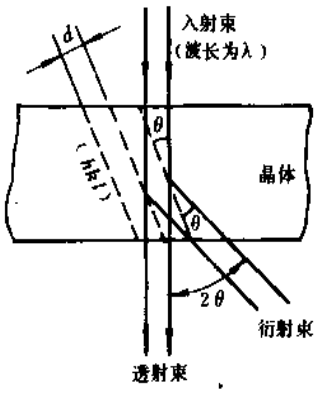


图 18.3　布拉格定律的几何关系图

为了满足布拉格条件的几何关系，并且结构因数不为零，则在布拉格条件确定的方向上产生强衍射束。

在电子显微镜中，电子透镜使衍射束会聚成为衍射斑点。由透射斑点及各衍射斑点构成电子衍射谱，亦称

电子衍射花样。用选区电子衍射方法，可以得到试样特定区域的电子衍射图。

(2) 电子衍射分析　通常我们见到的电子衍射图有三种：单晶体试样产生由斑点列组成的衍射谱；多晶体试样形成的衍射环；当试样具有无定形结构时，衍射图上只有弥散的环。多晶衍射环的分析与X射线多晶环的标定方法相同。下面主要介绍单晶衍射谱分析的有关知识及方法。

A. 倒易点阵及晶带定律　通常将实际晶体点阵称作正点阵，它所据有的空间称正空间。正点阵的结点是原子或原子集团。定义一个与上述正点阵相对应的倒易点阵，它所占据的空间称为倒空间。

通过一定的数学关系把正空间和倒空间联系起来。设 a_1、a_2、a_3 分别表示正空间单胞的三个初基矢量，定义一个倒空间，它的三个初基矢量为 a_1^*、a_2^*、a_3^*。这两组参量之间的关系为：

$$\left.\begin{aligned} a_i \cdot a_j^* &= 1 \quad (\text{当 } i=j) \\ a_i \cdot a_j^* &= 0 \quad (\text{当 } i\neq j) \end{aligned}\right\} \tag{18.4}$$

式中 i，j 分别等于1，2，3。

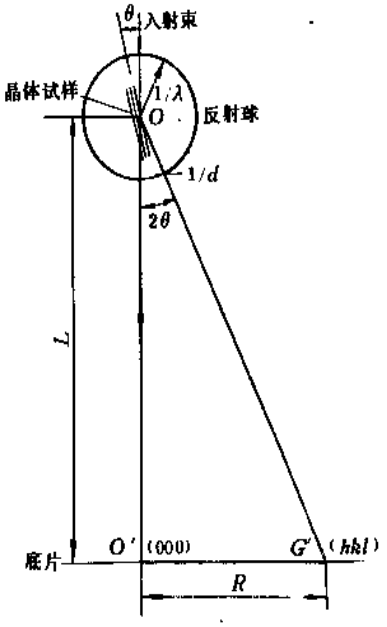


图 18.4　电子衍射的基本几何关系

引入倒易点阵后，我们可知单晶体的电子衍射谱可以看作是厄瓦尔德 (Ewald) 球与倒易点阵相截得到的二维倒易截面在平面上的投影。一般情况下可以认为单晶体的一幅电子衍射谱代表了该晶体结构的一个二维倒易截面。

晶带定律在电子衍射分析中经常用到。晶体中的晶面族 $\{hkl\}$ 有一个共同的晶向 $[uvw]$，这个晶面族同属一个晶带，$[uvw]$ 称为此晶带的晶带轴。

晶带的各晶面可以用倒易矢量 $g_1=h_1a^*+k_1b^*+l_1c^*$ 表示，晶带轴方向是一个正空间矢量，记作 $Z=ua+vb+wc$。g_1 与 Z 有正交关系：

$$g_1 \cdot Z=0 \tag{18.5}$$

由此可以得出：

$$h_1u+k_1v+l_1w=0 \tag{18.6}$$

此即为晶带定律的数学表达式。在电子衍射分析中，标定了衍射斑点的指数以后，可以利用晶带定律求出晶带轴方向的指数 $[uvw]$，此即样品膜面法线的方向。

B. 晶面间距的测定　电子衍射谱中的每一个衍射斑点表示所分析的晶体中存在一组晶面，与入射电子束之间的关系满足布拉格条件。因此，从一个衍射斑点可以计算出晶体一组晶面的面间距。

图 18.4 显示了电子衍射斑点与晶体结构之间的关系。由于实际上 θ 角非常小（一般为1～2°），可以认为 $\sin\theta\doteq\theta$，$\mathrm{tg}2\theta\doteq2\theta$。考虑到这些近似，根据图中的几何关系，从式 (18.6) 可以推导出：

$$Rd=L\lambda \tag{18.7}$$

式中　R——衍射斑点与透射斑点之间的距离，mm；

d——待分析晶体中相应的晶面间距，nm；

L——相机长度，mm；

λ——电子波长，nm。

此公式为电子衍射分析的一个基本关系式。其中 R 可从电子衍射谱中测出，L 可用已知晶体测定，λ 由加速电压决定。

C. 一般电子衍射谱的标定[18.5]　为了标定已知结构晶体的电子衍射谱，需要根据结构参数计算出各主要 $[uvw]^*$ 倒易平面上有关几何参数，与实际电子衍射谱中测量的结果对比，在误差范围内，选择正确的标定。计算工作比较烦琐，现在多借助电子计算机，甚至直接用计算机给出标定结果。实际标定工作中，立方晶系衍射谱的标定最为简便，因为只有一个点阵常数，已经用电子计算机编制出完整的表格，可供标定时查阅。六方晶系也有一些相应的数据表。

在晶体结构未知的情况下，标定工作比较困难。由于电子衍射谱只是一个二维倒易截面，仅凭一张衍射谱一般不能确定未知物体的三维晶体结构。应该利用试样倾转台，对同一试样倾动几个不同的角度，拍摄出相应的衍射谱，进行标定，并使之能互洽。标定中可以根据电子衍射斑点排列的对称性，初步判断可能的晶系，然后用尝试法。选择各种可能的晶体结构，算出它们的一

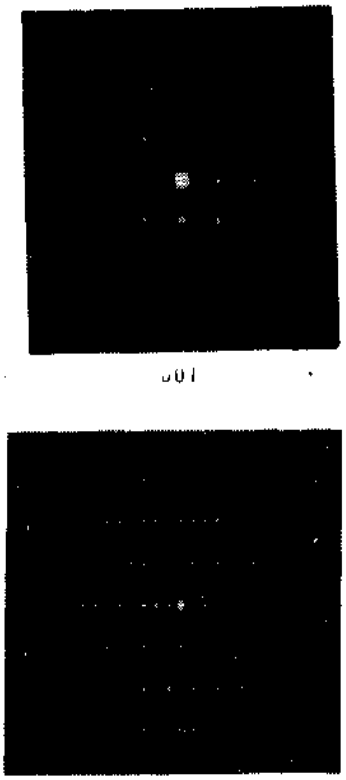
套倒易点阵平面基本数据表，与从实验衍射谱测得的数据比较。还可以利用电子计算机进行自动标定。

(3) 电子衍射分析的应用

X 射线衍射一直是物相分析的主要手段，但是电子衍射有其独特的优点，应用日益增多。电子衍射分析的灵敏度极高，小到几十甚至几 nm 的微晶也能给出清晰的电子衍射图。电子衍射常常与衍衬像及晶体结构像观察相配合，能得到有关晶体结构、形态等方面的重要资料。

用电子衍射方法判断样品是晶态、非晶态或者是织构态，极为方便。对已知晶体结构试样的分析，可以确认物质，确定晶体取向，分析两种已知相之间的取向关系，还可以分析孪晶结构、晶体缺陷等问题。对未知试样，可以用电子衍射方法测定晶体点阵，与电子探针分析相配合，能确定新结构或新物质。

下面列举一个电子衍射分析应用的实例。图 18.5 是一种金属氧化物晶体的[001]及[100]电子衍射谱[18.6]。从 [001] 电子衍射谱可以计算出晶胞参数 $a=0.39$nm，$b=0.38$nm；从 [100] 电子衍射谱计算出 $c=1.17$nm，而且从 [100] 衍射谱中斑点的强弱分布判断出该晶体中存在超结构。由 [001] 衍射谱中斑点的分裂，可知晶体中有孪晶结构。



[001]

[100]

图 18.5　$YBa_2Cu_3O_x$ 晶体的 [001] 及 [100] 电子衍射谱

18.2.2.　透射电子显微像的衬度原理

图象上各点相对于平均亮度的变化程度，称为图象的衬度。在电子显微镜的荧光屏上，表现为明、暗的差异，在照片上则为黑、白差异。透射电镜图象衬度的形成机制主要有三种，即质量-厚度衬度、衍射衬度和相位衬度。不同衬度机制形成的电镜图象，反映着不同的物质结构特征。

(1) 电子的散射　电子沿一定方向射入试样，在物体的原子核及核外电子作用下，电子的运动状态发生变化，称为散射。当只改变入射电子的运动方向，而能量基本不变时，称弹性散射；如果不仅运动方向改变并伴有能量变化时，称为非弹性散射。

在透射电镜中，试样很薄，入射电子束可以穿透试样。高能入射电子在穿过试样的过程中，与试样中物体发生弹性或非弹性散射作用。散射作用所产生的各种信息，是透射电子图象衬度形成的物理基础。

在弹性散射情况下，物体中各原子散射的电子波相互干涉，使合成电子波强度的角分布受到调制，形成电子衍射图。电子散射信息经过电子透镜，形成与试样对应的电子显微像。电子的弹性散射是电子衍射图和电子显微像形成的依据。电子受试样物质强烈散射的这一特点，使得在电镜中可以在原子尺度上看到结构的细节。

电子受到试样的非弹性散射损失的能量除了主要转变为热以外，还会产生 X 射线、二次电子、俄歇电子和光子等。所产生的特征 X 射线及俄歇电子的波长（或能量）因元素而异，强度由元素含量决定，因此能够以此对试样进行化学组成分析。透过试样的非弹性散射电子中，有一部分电子的能量损失量对试样中元素是特征的，可以利用这种非弹性散衬电子，进行电子能量损失谱分析。

(2) 质量-厚度衬度　由于试样中各部位的元素组成及厚度差异，引起散射能力不同，通过置于物镜后焦面的光阑，挡住散射电子，仅用未被散射或散射角很小的那部分电子成像，形成明场像；仅用散射电子成像，则形成暗场像。这种图象的衬度是由元素组成及试样厚度决定的，称为质量-厚度衬度。50 年代电子显微镜形成的图象，以及目前分析非晶态试样、复型和其它一些较厚的试样时所形成的图象，主要是这种衬度。

(3) 衍射衬度　薄晶体试样在电子显微镜中可以形成电子衍射花样。利用电子衍射特征所形成的衬度称为衍射衬度，其图象称衍衬图象。这种图象主要反映试样的结晶学性质。

图 18.6 说明衍射衬度成像原理的特点。假设试样中的晶粒 A 与 B 的结晶学取向不同（或者是不同晶体），倾转电镜的试样台，使得晶粒 B 的某个 (hkl) 晶面与入射电子束交成布拉格角 θ_B，则在物镜的后焦面上产生衍射

斑点 W 及透射斑点 V。晶粒 A 中的各晶面不满足布拉格条件，通过晶粒 A 的电子束只对透射斑点 V 有贡献。在物镜后焦面处放置一个物镜光阑，挡住衍射束，利用透射束形成图象。假设入射束、衍射束及透射束的强度分别为 I_0、I_D 及 I_T，如果只有一束衍射束，则晶粒 A 与 B 成像电子束的强度分别为：

$$\left.\begin{aligned} I_T(A)&=I_0 \\ I_T(B)&=I_0-I_D \end{aligned}\right\} \qquad (18.7)$$

显然，在图象上，晶粒 A 比晶粒 B 的像亮度大，形成了有明与暗衬度的像。这样得到的图象称衍衬明场像（如图 18.6a 所示）。假若通过倾斜电子束（或移动物镜光阑）的方法，使得衍射斑点 W 正好通过物镜光阑孔，而透射斑点被光阑挡住（见图 18.6b），这时在荧光屏上两晶粒的像强度分别为 $I_A=0$ 和 $I_B=I_D$，这时晶粒 B 的像比较亮。这种利用衍射斑点形成的像称衍衬暗场像。

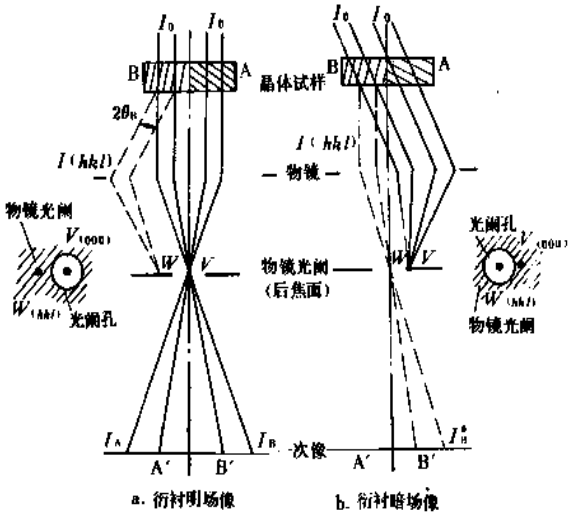


图 18.6　晶粒的结晶学取向不同产生的衍衬效应

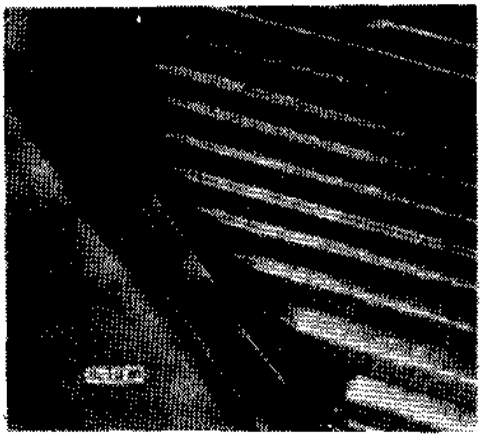


图 18.7　金属氧化物陶瓷材料的孪晶畴结构

衍射衬度像使得试样中晶体结构的结晶学特性以图象形式表现出来，其空间关系比较清楚。在应用中，衍衬像与电子衍射图相配合，是研究晶体取向关系、层错、位错、孪晶、第二相粒子及晶界等问题的有效方法。图 18.7 是一种钙钛矿畸变型金属氧化物陶瓷材料的孪晶畴结构。是薄晶体试样的衍衬明场像。相邻条带是 90°孪晶[18.7]，图中两个晶粒都存在孪晶畴结构，但晶粒的取向不同，在晶粒之间有一定晶界区。

(4) 相位衬度　质量-厚度衬度及衍射衬度都是由于试样中散射波强度的差异形成的，只适用于比较厚的试样和一般分辨率的情况。高分辨电子显微术为提高分辨率需要更多的衍射束参与成像，而且所观察的是更薄的试样，于是电子波通过试样以后，振幅几乎没有变化，不足以形成以上两种衬度。但是透过试样的电子波，相位产生了变化。用电子波相位变化的信息调制图象的衬度，所得到的是相位衬度。高分辨电子显微像的衬度是相位衬度[18.8]。

图 18.8 示出了高分辨电子显微像形成的主要物理过程。图中 $e^{2\pi z}$ 为入射的平面电子波，$\phi(\vec{r})$ 为试样中物质的电势分布函数，$q(\vec{r})$ 为物面波函数，$S(u)$ 为反映物镜作用的衬度传递函数，$\psi(\vec{r})$ 为像面波函数。入射的平面电子波与试样的电势分布函数作用以后，在试样后表面形成物面波函数，经过物镜的作用，即衬度传递函数的调制，在像平面处形成像面波函数。图象的衬度是由像面波函数的强度 $I(\vec{r})$ 决定的。通过物理光学计算，在选择合适的工作条件并在一定范围内，可以得到：

$$I(\vec{r})=1-2\sigma\phi(\vec{r}) \qquad (18.8)$$

式中 $\sigma=\pi/\lambda$，σ 只是电子波长 λ 的函数。式(18.8)表明，这时像的强度与试样内的电势分布函数 $\phi(\vec{r})$ 呈线性关系。由于电势分布函数是由物体的原子结构决定的，所以像的衬度代表了试样的原子结构。上述所谓合适的工作条件，是指仪器性能优良和电子源相干性好，试样足够薄，而且拍摄时仪器是在特定的欠焦条件下工作等等。

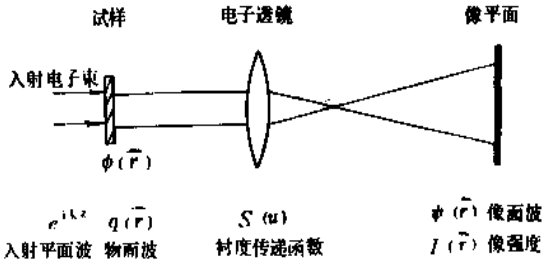


图 18.8　高分辨电子显微像形成的物理过程

18.2.3. 分析电子显微学

分析电子显微学（analytical electron microscopy，AEM）汇集了透射电镜、电子衍射、扫描透射电镜、电子探针以及电子能量损失谱分析的功能，是研究固体物质微观及超微观尺度的结晶学结构、原子排列、原子种类、原子位置及化学价态等问题的综合性分析的理论和方法。在电子显微镜中进行这些分析具有独特的高空间分辨率（即信息获得的空间区域极小）。当前分析电子显微学已在固体物理、固体化学、材料科学及生命科学等领域中迅速发展，今后将会有新的突破和更大进展。

分析电子显微学的内容除包括通常的透射电子显微学、高分辨电子显微学及电子衍射以外，还有扫描透射电子显微学、微束衍射、会聚束衍射、X射线成分分析和电子能量损失谱分析等。下面介绍几种主要分析技术。

（1）扫描透射电子显微术　为实现多种功能的分析电子显微术，使试样同时获得多种信息，常常要借助于和扫描透射电子显微术（scanninc transmission electron microscopy，STEM）的结合。

使用时可在分析型透射电镜中加扫描透射附件，以增加STEM功能，亦可使用专门的扫描透射电镜。用细束电子扫描试样，透过试样的散射电子或透射电子，用扫描透射探测器接受，加以放大及处理后，在显像管的荧光屏上显示各种信号所调制的图象，即为扫描透射图象。就电子光学系统而言，扫描透射系统与普通的透射系统之间存在倒易关系，因而可以用透射电子像的衬度理论来解释扫描透射图象。扫描透射方式可应用于较厚的试样，亦可与多种功能配合，而且信号易于进行各种处理。因此，扫描透射电子显微术在分析电子显微术中占有重要地位。

（2）微衍射（μ衍射）　在选区衍射中，最小选区的线直径一般是0.5μm，而微衍射花样则来自试样上更小的区域，此区域的线直径甚至可小于10nm。这种微衍射亦称为μ衍射。μ衍射对于微晶、第二相微粒、畴界以及其它晶界等方面的研究是十分有效的。

（3）会聚束电子衍射　一般电子衍射是以近乎平行的电子束射入试样，在物镜后焦面处形成透射斑点及衍射斑点；而会聚束电子衍射（convergent beam electron diffraction，CBED）则是以足够大会聚角的电子束照射试样，其透射束与衍射束均扩展成为圆盘，盘内有一定的强度分布，为人们提供了更多的信息。会聚束电子衍射能用来进行晶体对称性（包括点群和空间群）的测定，微区点阵参数的精确测定和薄晶片厚度以及晶体势函数的测定。

（4）X射线微区能谱分析　透射电子显微镜装上X射线能谱仪，能同时给出透射电子显微分析和成分分析的双重信息。在透射电镜中，采用高加速电压，细电子束和薄试样，使得能够对小至10nm甚至更小的微区进行化学分析，称为薄试样的X射线显微分析。

利用特征X射线显微分析，可以鉴别试样微区所含的化学元素。若对其强度值进行测定，即可用于定量化学分析。对薄试样的X射线能谱分析能够获得很高的空间分辨率。

在物相关系的研究中，用X射线显微分析对两相界面的成分进行分析，可以构筑相平衡图。在相变过程中，在两相界面处首先达到平衡，而整个相变的过程达到平衡可能需要相当长的时间，因此界面处的微区分析有其独特的优点。X射线显微分析法是固体化学研究的有力工具。

（5）电子能量损失谱　当入射电子束与试样物质发生非弹性散射时，电子损失了能量。其中一部分电子损失的能量是元素的特征能量值。收集这些信号，按能量大小展谱，就是电子能量损失谱（electron energy loss spectrogram，EELS）。电子能量损失谱中的电离损失峰对各元素是特征的，其强度决定于元素的含量，据此可以进行元素的定性及定量分析。这种方法比X射线能谱分析的优点之一是对轻元素的灵敏度比较高，可以弥补X射线能谱不能分析轻元素的缺陷。电子能量损失谱中特征谱线的位移，可以揭示元素的价态特征，损失谱结构还包括有近邻原子键合的信息，可以提供最近邻原子的数目及距离。

18.2.4. 透射电镜分析的试样

由于透射电镜分析的试样必须置于真空系统中，因此只能分析固体试样。试样的最大尺度不得超过1mm。又因为是利用透射电子信息进行分析，试样必需足够薄，才能使电子束透过。通常在100kV加速电压下，试样的厚度应小于100nm。

电镜在最初只能观察粉末试样，超薄切片技术的发展使得电镜在生物医学领域中得到广泛的应用。为了观察大块物体的显微组织，又开发了表面复型方法，即将大块物体的表面形貌复制在电子束可以穿透的薄膜上，然后在电镜中进行观察。60年代以后，薄晶试样的制备技术问世，通过电解抛光、离子减薄、溅射沉积等方法制成薄试样。利用这种试样不仅能发挥透射电镜高分辨率的特长，而且可以显示试样本身内部的结构特征，又可以配合X射线能谱及电子能量损失谱作微区元素分析，并能对试样直接进行动态研究，于是极大地推动了电子显微学的发展。高分辨电子显微术要求试样的厚度要小于10nm，为了在原子水平上成像，则要求更薄的试样。

透射电镜试样的制备方法在透射电子显微术的发展中起着极为重要的作用。透射电镜分析应用的深度和广度，在一定程度上也有赖于试样制备技术的应用和发展。

18.3. 应 用

透射电子显微分析主要用于分析固体物质的微观结构，从μm尺度的微结构直至分子的原子组成形态。这种方法应用面极为广泛，50多年来，在世界上获得了大量的应用成果，仅1990年在西雅图召开的第十二届国际电子显微学会议上，就发表了1678篇论文。在化学、化工领域中电子显微分析也已成为重要的分析手段，主要应用于催化剂、高分子和有机物、感光材料、颜料、玻璃、彩釉等的分析中，并直接观察了许多物质的分子结构。

(1) 催化剂的研究 催化剂在化学、化工领域中有着重要的作用，而催化剂的微观结构形态对它的性能有直接影响。透射电镜是研究催化剂的有力工具，它可以用于分析催化剂的粒度、形貌和载体的多孔结构，观察催化剂表面的积碳问题，分析金属粒子在载体上的分布状态以及测定金属颗粒的晶体结构。通过电镜分析，还可以探讨催化剂的催化活性及失活机制。为了得到尽可能多的表面活性中心，需使催化剂中的金属(或合金)呈超微颗粒状态，通常在1～20nm范围内。在电子显微镜未用于这个领域之前，用X射线方法分析，但由于颗粒太小，使人们误认为它是处于非晶无定形状态，因而催化工作者一直把它们作为无定形体来处理。当电子显微镜的电子衍射方法用于分析这些小颗粒后，才揭示了它的晶态特性。80年代以来，高分辨电子显微术应用于催化剂的研究中，成功地拍摄了一些氧化物载体上金属和合金小颗粒的微晶点阵像，直接观察了微晶中的缺陷，并获得了分子筛的孔道及晶笼的直接成像。应用微晶表面的特殊性质及晶体缺陷的成熟理论，分析了催化剂的催化活性机制等问题。这些研究成果大大深化了人们对催化剂的认识[18.9]。

分析催化剂时，供透射电镜所用样品的制备方法主要有以下几种：① 粉末悬浮法，将催化剂粉碎后制成悬浮液，可加入少量分散剂，滴在电镜用载膜上；② 超薄切片法，用环氧树脂包埋催化剂，进行超薄切片；③ 萃取复型法，制成萃取有部分催化剂颗粒及金属粒子的复型试样，供电镜分析。下面是几个分析的实例。

A. Pd/C和Pd/Al_2O_3催化剂经热处理后的结构变化[18.10]。在化学工业中广泛使用担载型金属催化剂，载体的选择是至关重要的。Pd/C与Pd/Al_2O_3两种不同载体的钯催化剂，经200～700℃之间于氢气氛中进行处理后取样，用透射电镜观察。发现Pd/Al_2O_3有较强的耐烧结能力，但电子衍射分析表明，处理温度在500℃以上时，出现了Al_3Pd_2合金相，失去了钯的金属特性。而Pd/C催化剂经处理后发生了较严重的烧结现象，但是经700℃、2h处理，仍保持着Pd的金属性质。

B. Pt-Sn双金属催化剂的分析[18.11]。以γ-Al_2O_3为载体的铂-锡双金属催化剂，用超薄切片等方法制样。在透射电镜中观察到催化剂小颗粒的外形为规则的六角形、五角形及四角形等形态。从微晶颗粒的高分辨晶格像上可以看到存在微孪晶(多重孪晶)及原子列错排的位错。图18.9是γ-Al_2O_3载体上Pt-Sn催化剂一颗微晶的高分辨晶格像[18.12]，显示了颗粒的微晶本质。用电子衍射分析指出，在锡含量较低时，铂-锡合金颗粒是锡在铂基体中的固溶体，而锡含量较高时，锡晶体小微粒可以独立存在。

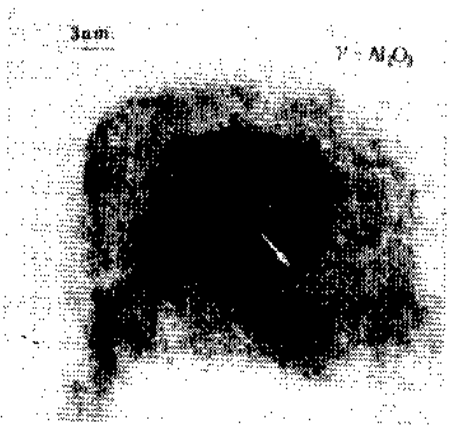


图18.9 Pt-Sn双金属催化剂的高分辨晶格像

C. 沸石分子筛的观察[18.12]。沸石分子筛是硅(铝)氧四面体连成骨架结构的硅(铝)酸盐。高分辨电子显微学观察揭示了其骨架结构形成的孔道。图18.10是ZSM-5分子筛的电镜高分辨结构像，可以观察到尺寸在0.5nm左右的均匀孔道，其中的插图是相应的结构模型，根据该模型的计算机模拟像与电镜像极为符合。这些均匀结构孔道的存在，使得分子筛具有对分子择形筛分或吸附的特性。

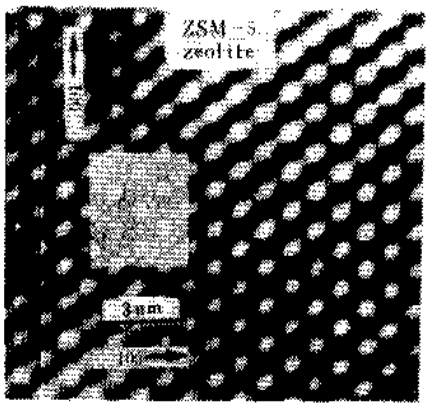


图18.10 ZSM-5分子筛孔道的电镜高分辨结构像
([110]取向)。中间的插图为结构模型

(2) 聚合物结构分析　透射电镜是研究聚合物分子聚集态结构及结构与性能关系的重要工具。1957年Fischer, Keller, Till等几个实验室同时发表了用透射电镜观察到聚乙烯单晶的结果，揭示了聚合物晶体的折叠链结构。接着人们又研究了球晶以及伸直链晶体，从而对聚合物的聚集态结构有了更深入的认识[18.13]，并在此基础上进行了大量微观结构与性能关系的研究工作。电镜用于聚合物共混体系分析，观察到其中各组分的形态及分布，对共混材料的性能提出了有力的解释。用透射电镜观察聚合物材料破坏的银纹结构，银纹的孕生、生长及成熟阶段的特征，对分析聚合物材料的结构形变及破坏机制提供了依据。电镜用于研究合成纤维的结构（如碳纤维、芳纶等），对各种纤维的性能特征提出了结构上的解释。

A. 聚合物伸直链晶体[18.14]　聚合物除了可以形成折叠链单晶和球晶以外，也可从熔融态中结晶成伸直链晶体。图18.11是线性聚乙烯的伸直链晶体的电镜照片。这种形态很容易从低分子量的聚合物得到，但也与压力和过冷程度有关。在伸直链形态中，晶体沿分子链方向的尺寸基本上等于伸直链的长度。对聚乙烯、聚四氟乙烯和可能生成伸直链晶体的许多其它聚合物来说，伸直链被认为是它们的平衡状态。



图18.11　线型聚乙烯的伸直链晶体
在507MPa（5000atm）大气压下结晶的样品破裂表面

B. 高分子液晶态向列相中的向错[18.15]　液晶态中的向错是液晶态结构的一种缺陷。应用透射电镜和晶片装饰技术，即可观察到高分子液晶态向列相中稳定存在的各种向错形式，并分析了向错的稳定性及相互作用。图18.12是强度$S=-\frac{1}{2}$向错的透射电镜照片，图右上角标明了所属的理论形式。

C. 聚合物的高分辨晶格像[18.16]　聚合物高分辨电子显微学研究的难度较大，从50年代开始尝试，但进展比较缓慢，直到80年代以后才有了一些发展。聚酞菁硅氧烷和聚酞菁锗氧烷是结构型电子导电聚合物。将试样晶粒粉碎成晶片，将晶片置于电镜用微筛支持膜上观察，拍摄了这两种聚合物的晶格像，并进行了比较。图18.13是聚酞菁锗氧烷[Ge(Pc)O]。的晶格像。从图中可看到有晶格条纹十分清晰的区域，表明这是聚合物晶体中晶体结构完整的区域，同时存在晶格条纹不连续的区域，这是晶体结构缺陷集中的区域，图中圆圈内是典型的刃位错。以上这些正是聚合物晶体结构的特点之一。



图18.12　高分子液晶向列相中强度$S=-\frac{1}{2}$的向错

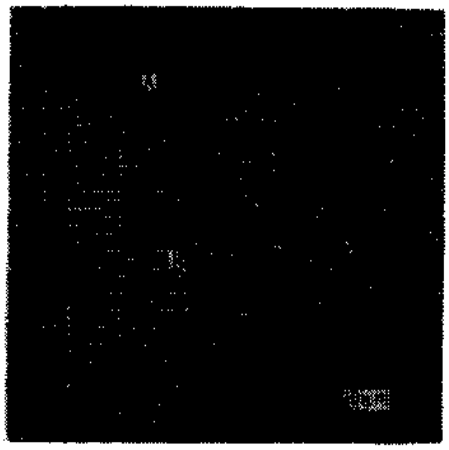


图18.13　聚酞菁锗氧烷 [Ge (Pc) O]。的晶格像

(3) 分子结构的高分辨电子显微学分析　透射电镜的分辨率已经达到了可以分辨分子中原子间距的水平，像衬理论及实验技术的不断完善，使得在电镜图象上已

可以区分一些不同的原子。70年代以来，已经拍摄了许多能显示分子结构的高分辨结构像。现代电镜不仅能研究凝聚态物理问题，也可以研究原子间是如何结合的问题。

A. 氯代酞菁铜的分子像[18.17] 氯代酞菁铜是平面型分子，可用外延生长法制成单晶。1970年，日本化学家N. Vyeda首次得到了氯代酞菁铜的分子结构像，以后又使成像分辨率不断提高。图18.14是该种晶体的高分辨电子显微像，照片上不仅显示了分子的结构框架，而且还显示了一些原子的位置。中心是铜原子，苯环的位置可辨，苯环上的氯原子清晰可见。图中标出了分子结构，电镜像与模拟像极为符合。

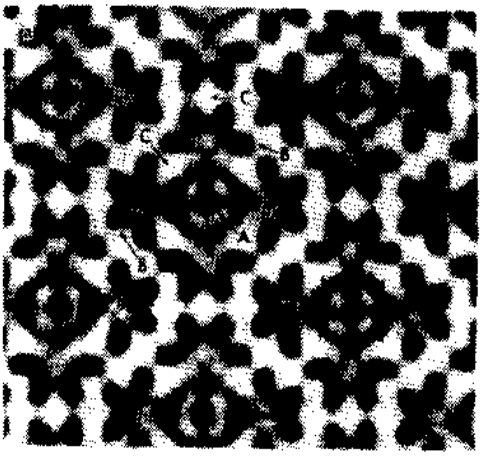
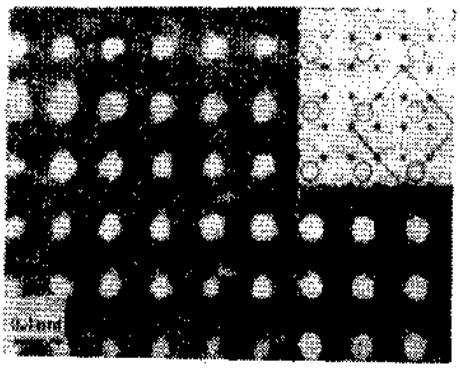
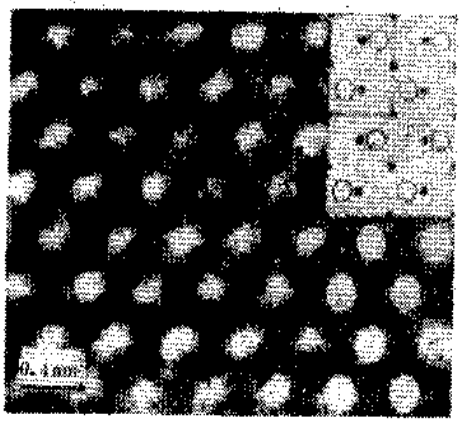


图18.14 氯代酞菁铜的高分辨电子显微像



a. [100] 取向



b. [100] 取向

图18.15 Cu_4O的电子显微结构像、结构投影图和模拟像
结构投影图中黑点代表铜原子，圆圈代表氧原子

B. 铜的初期氧化过程[18.18] 高分辨电子显微术已经成为固体化学家的一种非常有用的技术，用这种方法使人们获得了一些完全新颖的知识。例如，过去只知道有Cu_2O及CuO，通过高分辨电子显微分析，发现存在一系列非化学计量比的氧化物，它们的化学式为Cu_4O、Cu_8O及$Cu_{64}O$等，并且通过电子衍射分析，确定了这些化合物的晶体结构，这些氧化物是铜在氧化初期形成的，使我们对铜的初期氧化过程有了更深入的认识。图18.15是Cu_4O的电子显微结构像，其中a与b分别为在不同的结晶学取向[100]及[001]拍摄的。图的右上角是分子结构的投影图，右下角为计算机模拟像。电镜实拍像与模拟像极为符合。经过电子衍射和高分辨结构像相结合的方法进行分析，得出Cu_4O的单胞参数为：$a=0.402nm$，$b=0.566nm$，$c=0.594nm$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$，是具有$P_{nn}2$空间群的正交结构，每个单胞内含有8个铜原子，2个氧原子。

用这种方法还发现了碳、氮等轻元素在与金属生成正常的化合物之前，有低含量的碳化物和氮化物存在。

19. 扫描电子显微分析

扫描电子显微分析是60年代发展起来的一种显微分析方法。扫描电子显微镜术（scanning electron microscopy，SEM）简称扫描电镜，是利用电子枪和电子透镜形成细聚焦电子束，以类似电视显像管的方式，利用试样表面激发产生的某些物理信号来调制显像管，形成能反映试样微观特征的图象。

扫描电子显微镜成像的分辨率不如透射电镜，放大倍率也没有它高。但是由于它可以直接观察大块试样，制备试样的方法比较简单，成像的景深大，使得图象富有立体感，所成的图象比较直观，易于理解，又由于已经形成了一些具有表面形貌、化学成分和晶体结构等综合分析功能的仪器，近年来扫描电镜得到了迅速发展。已经在材料科学、地质矿冶、化学化工和生物医学等领域中得到广泛的应用。

19.1. 仪 器

19.1.1. 原 理

扫描电镜的成像过程与闭路电视有很多相似之处，而与透射电镜的成像原理完全不同。扫描电镜的成像过程中没有成像透镜的作用，其图象是按照一定的时间和

空间顺序逐点形成的，最终的图象显示在显像管的屏幕上。

图 19.1 是扫描电镜成像过程的示意图。由电子枪发射的高能电子束，经过会聚透镜和物镜使电子束截面缩小，形成具有一定能量和强度、斑点直径很小的电子束，聚焦在试样表面上。在扫描线圈的作用下，电子束在试样表面上按一定顺序，逐点、逐行地扫描。由于入射电子束与试样中物质相互作用，激发出各种能反映试样特征的信号，通过探测器接收特定的信号，并将其放大后，输送到显像管的栅极，用以调制荧光屏的亮度，得到有明暗差异的图象。

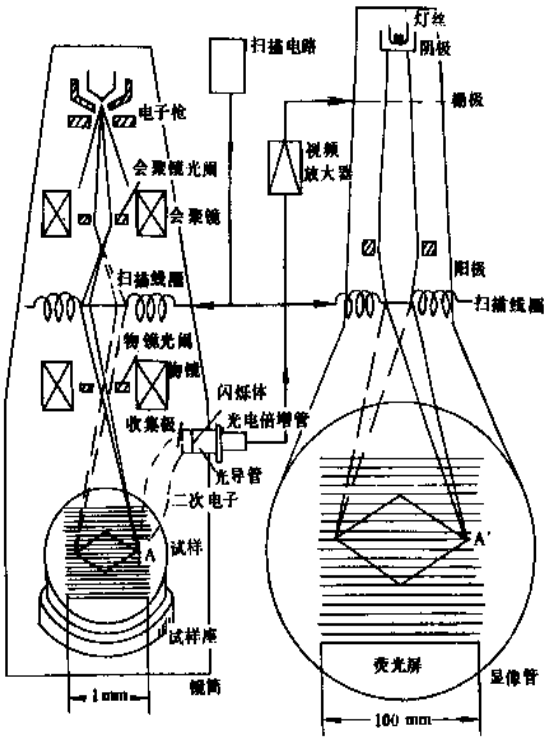


图 19.1　扫描电镜图象成像过程示意图

为了保证扫描图象与试样上被分析区域能完全对应，必须使得入射电子束在试样上的扫描与显像管中电子束在荧光屏上的扫描是同步的，即二者同步扫描。正如图 19.1 中所示，用同一个扫描电路控制着这两个扫描过程，当入射电子束在试样的 A 点时，显像管中的电子束恰好扫到荧光屏的 A' 点，其它各点也完全一一对应。通常称像点 A' 为一个图象单元，一幅扫描图象是由近 100 万个图象单元构成的。根据试样上各点激发出的信号强度不同，决定了相应图象单元的亮暗差异。

19.1.2.　结　构

图 19.2 是扫描电镜的结构原理图。扫描电镜主要是由镜体、信号检测与显示系统、真空系统和电源组成。镜体主要包括由电子枪和透镜组成的电子光学系统，试样室和各种检测器的探头。电子枪可以采用钨丝阴极、六硼化镧（LaB_6）阴极或者场发射电子枪。电子束的能量由电子枪中的加速电压来决定，扫描电镜的加速电压一般在 5～30kV。试样室内有能够使试样位移和倾转的机构。镜筒内装有各种检测器的探头，根据所要检测的信号更换探头。

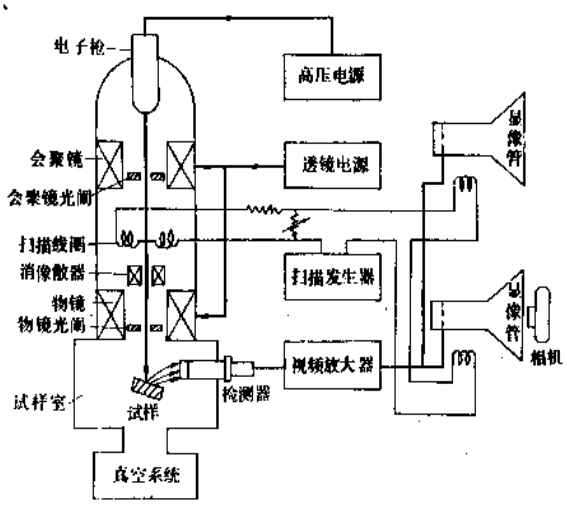


图 19.2　扫描电镜的结构原理图

对不同的物理信号，采用相应的检测系统。检测器大致可分为三类，即电子检测器、阴极荧光检测器和 X 射线检测器。

为了保证高电压下的绝缘，电子束及信号不被空气分子散射，以及减少试样的污染，电镜的镜筒内必须保持优于 1×10^{-3}Pa 的真空度。为了保证分析结果的稳定可靠，要求电镜的电压和电流都达到足够稳定。

19.1.3.　性　能

分辨率、放大倍率及景深等反映了扫描电镜的主要性能及特点。

（1）分辨率　扫描电镜成像的分辨率是指所能分辨的试样上邻近两点的最小距离，它表征了所能观察微观细节的程度，是扫描电镜的主要性能标志之一。扫描电镜的分辨率是由电子束斑直径、电子束在试样中的扩散效应及检测器的信噪比等因素决定的。检测不同信号时亦各不相同，其中以二次电子像的分辨率最高，现在已经可以达到 3nm（30Å）。实际工作中的分辨率还与仪器的工作状态、试样性质以及操作情况有关。

（2）放大倍率　放大倍率就是指图象与实物的线性尺度之比。扫描电镜的放大作用，是由成像荧光屏的显示宽度比电子束在试样上的扫描宽度大而形成的。如果荧光屏的边长为 S_2，电子束在试样上的扫描宽度为 S_1，

则放大倍率为：

$$M=\frac{S_2}{S_1} \qquad (19.1)$$

在 S_2 一定的情况下，S_1 越小，放大倍率 M 越大。

通常人的眼睛的分辨能力为 0.2mm，欲使 10nm（100Å）的细节放大到人眼能够直接观察到，需要的放大倍率为：

$$M=\frac{0.2\times10^7}{100}=2\times10^4 \text{ 倍}$$

为了观察试样上小至 10nm（100Å）的细节，放大倍率需要在 2 万倍以上。目前扫描电镜的最高放大倍率可以达到 20 万倍。一般情况下，仪器的最高放大倍率与分辨率相匹配并稍微大一些，以使操作者观察方便。过高的放大倍率不能进一步增加观察细节，反而使图象模糊不清。

(3) 景深　景深是指沿电子束入射方向上可以清晰成像的试样深度范围。在扫描电镜中，由于入射电子束的发散角很小（约 10^{-2}rad），所以成像的景深比较大，使得图象富有立体感，适于对粗糙表面的观察研究。

19.2. 分析原理和方法

19.2.1. 电子与固体物质的相互作用

高能电子入射到固体试样上，与试样物质的原子核及核外电子发生弹性或非弹性散射作用，激发试样物质产生各种物理信号（见图 19.3）。这些信号即为形成扫描电子图象的基础。

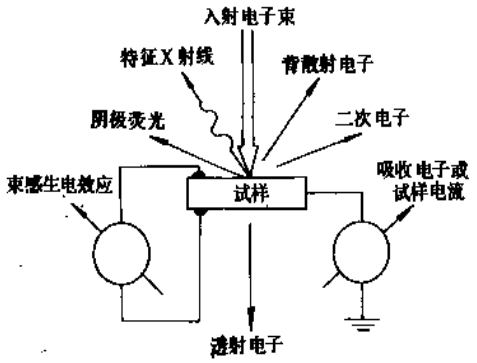


图 19.3　电子束与固体试样相互作用产生的各种物理信号

(1) 二次电子　在非弹性散射过程中，当入射电子轰击出原子的核外电子时，称为二次电子激发，产生离开原子的自由电子。产生于试样中，能量大于所需逸出功的那些自由电子，可能从试样表面逸出，形成可以检测到的二次电子。二次电子的能量一般小于 50eV。

(2) 背散射电子　被试样中的原子反射，返回试样外的那一部分入射电子称背散射电子。其中弹性背散射电子的能量与入射电子相等，非弹性背散射电子有一定的能量损失。扫描电镜中主要利用能量等于或接近入射电子能量的那些高能背散射电子。

(3) 吸收电子　入射电子与试样中原子的多次非弹性散射作用，可以使入射电子的能量全部损失，以致最后被试样吸收，这部分电子称吸收电子。

(4) 透射电子　如果试样的厚度比入射电子的有效穿透深度小，则入射电子可能穿过试样，成为透射电子。透射电子中包含有弹性散射电子和非弹性散射电子。在非弹性散射电子中，损失了特征能量的那一部分电子带有试样中元素及价态的特征。

(5) 俄歇电子　入射电子激发出内层电子以后，外层电子填充内层空穴的跃迁，伴随着能量的释放过程，释放能量的方式之一是使核外的另一个电子激发成为自由电子，该电子即称为俄歇电子。显然俄歇电子具有特征能量值。俄歇电子是低能电子，在固体中的平均自由射程只有零点几 nm。

(6) 特征 X 射线　入射电子引起的核外电子的能级跃迁，伴随能量释放的另一种方式是发射特征 X 射线，这种 X 射线的波长（或能量）对不同元素具有特征值。

(7) 其它信号　半导体或磷光体等物质，在高能电子作用下，发射出的可见光信号称阴极荧光。另外，当半导体试样吸收高能入射电子时，在试样中形成多余的电荷载流子（自由电子和空穴），如果加上外接电源，则可在回路中检测到电流信号，这种信号称为电子束感生电信号。

19.2.2. 图象及图象的衬度原理

扫描电镜的检测结果一般以图象的形式显示。图象的衬度（即反差）是指图象上各点的亮度相对于平均亮度的变化程度。在荧光屏上以亮、暗程度显示，在照片上则是黑、白变化。根据衬度产生的原理，才能理解扫描电镜图象的含意。

高能电子束射入试样后，同时激发出上述多种物理信号。采用不同的信号检测器，可以分别检测各种信号。

(1) 二次电子像　获得二次电子像是扫描电镜的最基本功能，也是应用最广泛的一种图象。

a. 二次电子像的衬度原理　由于试样上不同位置对二次电子的发射量不同，形成了二次电子像的衬度。二次电子的发射量差异主要是由试样表面的形貌特征等因素决定的。

二次电子的能量比较低，只有在试样表面下约 5～10nm（50～100Å）的表层内激发的电子，才能逸出表面形成二次电子信号。如果试样上可逸出二次电子的激发层厚度为 L，电子束与试样表面法线的夹角为 θ，入射电子束穿入试样的可激发路程为 r，如图 19.4 所示，由于试样表面一般是凹凸不平的，表面的起伏使得在试样的不同位置上 θ 角不同。如图中所示，在 A 与 B 两个位置

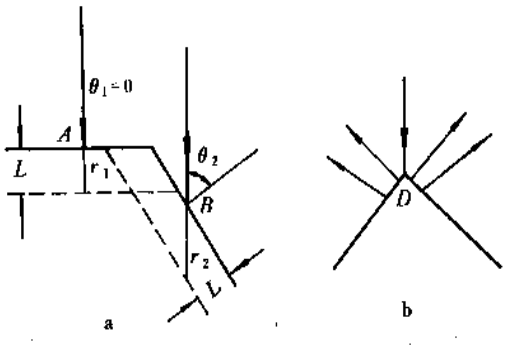


图 19.4　二次电子像的衬度原理
a. 倾斜效应；b. 棱角效应

上，$\theta_2>\theta_1$，这时必然 $r_2>r_1$。激发路程长的位置激发出的二次电子比较多，即二次电子的产额比较大。因此从 B 点激发出的二次电子比 A 点多。二次电子产额 δ 与试样倾斜角的余弦之间存在反比关系，即：

$$\delta \propto \frac{1}{\cos\theta} \qquad (19.2)$$

二次电子产额比较大的位置，获得比较亮的像点。反之，像点比较暗，形成了图象的衬度。二次电子像衬度的这种来源称为倾斜效应。

当电子束照射到试样表面的棱角处（如图 19.4 中 D 的位置）时，由于二次电子可以从试样表面不同方向射出，因此产额更高，在图象上形成更亮的点，这类情况称为棱角效应。

二次电子的产额主要由上述与试样表面起伏特征有关的因素决定，因此二次电子像主要反映试样的表面形貌特征，亦称之为表面形貌像。

b. 二次电子检测器　二次电子检测器的原理如图 19.5 所示。其中收集极处于正电位（一般为 250～500V），在电场的作用下，从试样表层向各方向发射出的

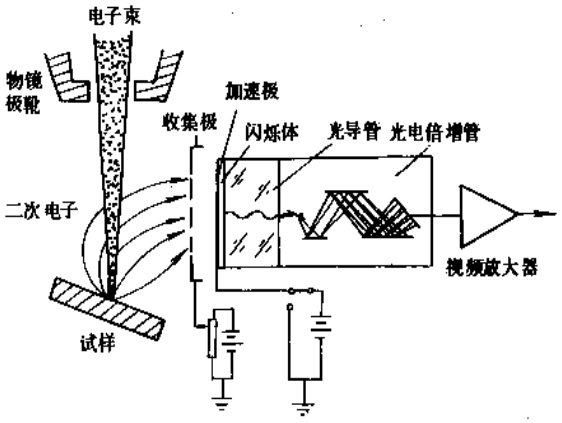


图 19.5　二次电子检测原理图

二次电子都被拉向收集极。收集到的二次电子经加速极作用后，获得较高的能量，使闪烁体受激发光，经过光导管和光电倍增管，使光信号变为电信号输出，传送给视频放大器，然后输送给显像管的栅极，调制荧光屏的亮度，得到二次电子像。

与固体物质微观形貌有关的许多问题，可以用扫描电镜二次电子像进行观察分析。

(2) 背散射电子像　由背散射电子形成背散射电子像。当入射电子能量在 10～40keV 范围内时，试样产生的背散射电子的数量随元素原子序数的增大而增加，因此背散射电子信号的强度随原子序数而变化。试样表面层平均原子序数较高的区域，产生较强的信号，在背散射电子像上显示较亮的区域，反之较暗，形成了图象的衬度。于是背散射电子像可以反映试样的成分分布。另外，由于背散射电子强度也与试样的表面起伏及晶体取向等因素有关，因此这种图象也反映试样的表面形貌。

通常，在扫描电镜中采用同一个检测器接收二次电子或背散射电子。由于背散射电子的能量等于或接近入射电子（keV 量级），而二次电子的能量只有几十 eV，当检测器的收集极及加速极均不加电压时，只有对着检测器的那个立体角内射出的电子才能进入检测器，并且其中只有背散射电子才有足够的能量使闪烁体发光。这样便实现了背散射电子与二次电子分别检测的目的。

一般观察到的背散射电子像是试样组成及形貌的混合像。可以采用两组半导体 p-n 结检测器，这时能将背散射电子中反映试样的元素组成及形貌特征的两种信号分别以图象形式显示。这种背散射成分像的衬度由元素组成变化所决定，对分析试样的组成十分直观。

(3) 其它图象

a. 吸收电流像　入射电子束在试样上扫描，留在试样中的电子通过外接电路流向大地，形成吸收电流。试样本身就是检测器的一部分，将吸收电流放大后调制显像管的亮度。由于电子束扫描到试样上不同位置时的吸收电流大小不同，便形成了吸收电流像。可以利用吸收电流像研究晶体管或集成电路的 p-n 结性能与晶体缺陷和杂质的关系。

b. 扫描透射电子像　电子束以扫描方式照射试样，用扫描透射电子检测器接收从薄试样穿过的透射电子信号，经放大后调制显像管的亮度，得到扫描透射电子像。扫描透射电子像与其它扫描像一样，是显示在荧光屏上，并且是逐点形成的。由于电子束在薄试样中的扩散作用很小，因此扫描透射电子像比一般扫描电子像的分辨率高，而且图象的显示方式使得观察方便，便于进行各种图象处理。

c. 俄歇电子像　俄歇电子峰的强度很弱，采用在分析器的阻挡电压上叠加交流微扰电压等方法，使俄歇电子从大量背景中分离出来，经放大后输给显像管，用俄歇

峰幅度的变化来调制荧光屏的亮度，便得到俄歇电子像。俄歇电子是从试样表面仅几个原子层的深度范围发射出来的。具有由元素决定的特征能量，用俄歇电子像可以分析试样极表层的元素分布情况。配合离子蚀刻方法对试样进行原子量级的剥离，可沿深度方向进行元素分析。

d. 阴极荧光像、电动势像及电子通道花样　检测发光材料产生的阴极荧光信号，则得到阴极荧光像，可用于分析晶体结构、缺陷以及发光体含杂质的情况。

利用半导体器件的 p-n 结本身作检测器，取出由入射电子感应产生的电动势信号，可以在荧光屏上得到电子感生电动势像。用于研究半导体器件，是确定 p-n 结的电性能与晶体缺陷、杂质关系的有效方法。

选用单晶试样，不断改变电子束对试样的入射角，可以得到一种亮、暗相间的平行线对构成的电子通道花样。分析电子通道花样特征，可以确定晶体的取向及对称性，也可以研究晶体的位错密度等缺陷问题。

扫描电镜图象归纳起来，可用二次电子像及扫描透射电子像观察形貌；用 X 射线显微分析、背散射电子像及俄歇电子像进行成分及化学态分析；用扫描透射电子像、电子通道花样等方法进行有关结晶学结构方面的工作；阴极荧光及电动势像主要用于相应的特殊试样的分析。

19.2.3. 分析的试样及制备方法

扫描电镜分析对所分析的试样主要有以下要求：

① 分析的试样必需是固体，并且在真空中及电子束作用下稳定。含有挥发性及水分的试样需要预先加以处理。

② 试样必须有良好的导电性，至少表面层导电，以免在电子束照射下表面积累电荷，影响成像质量。

③ 对一般扫描电镜，分析试样的最大尺度是：直径 25mm，高 20mm。更大的试样需要专用试样台。

与透射电镜相比，扫描电镜的试样制备方法比较简单。对于金属等导体材料，只要尺寸合适，可以直接置于电镜中分析。对于象高分子材料，陶瓷及生物体等不导电或导电性不好的试样，需要预先进行导电处理。处理的方法一般是在真空镀膜机或离子溅射仪中，镀一层金属导电层，金属镀层不仅可以防止电荷积累，还可以提高图象的衬度，并减少电子束对试样的辐照损伤。用于作成分分析的试样，不宜镀金属层，而是镀薄碳层。

19.3. 应　用

扫描电镜分析得到的结果直观，制样简便，并且能与 X 射线成分分析等多种分析方法结合使用，因此应用极为广泛。在催化剂、高分子材料、合成及天然纤维以及化工设备材料等化工领域有关的问题中已大量应用。

19.3.1. 催化剂中的应用[19.1]

催化剂的效率随着反应时间的推移而劣化，即其活性和选择性不断下降。在乙烯氧化成环氧乙烷的反应中，用银催化剂，以 α-Al_2O_3 为载体。选用新鲜的 S-UR 银催化剂和工业上已运转了两年的 S-PR 银催化剂试样，用扫描电镜观察了催化剂的表面形貌、孔结构、表面银粒大小及分布。图 19.6 是银催化剂的扫描电镜照片。

从图 19.6a 中可见到 α-Al_2O_3 成块状结构，银粒子均匀地分散于载体上，粒子较小，通过粒径分布分析，得知平均粒径为 112nm。图 19.6b 是反应后的催化剂，银粒被烧结成大颗粒，平均粒径为 696nm，有一些小银粒，粒径为 65nm，银粒子呈现双粒径分布特征。当催化剂表面的银粒子小而均匀时，可提供较大的活性比表面。经过长期使用的催化剂，由于表面大孔减少，银粒被烧结，使得活性银比表面积大大降低，因此催化活性严重下降。





图 19.6　银催化剂的扫描电镜照片

a. 反应前（新鲜）的催化剂；b. 反应后的催化剂

19.3.2. 聚合物中的应用[19.2]

丙纶是聚丙烯（PP）与聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）经物理共混而成的，PET 的加入提高了丙纶的染色效果。将共混物经铬酸液蚀刻处理后在扫描电镜中观察。由图 19.7 可见两相是不相溶的，其中大球晶是聚丙烯，其结晶性好，分子间结构紧密。聚对苯二甲酸乙二



图 19.7　PP/PET 共混体系的扫描电镜照片
a. 低倍像；b. 局部区域放大像

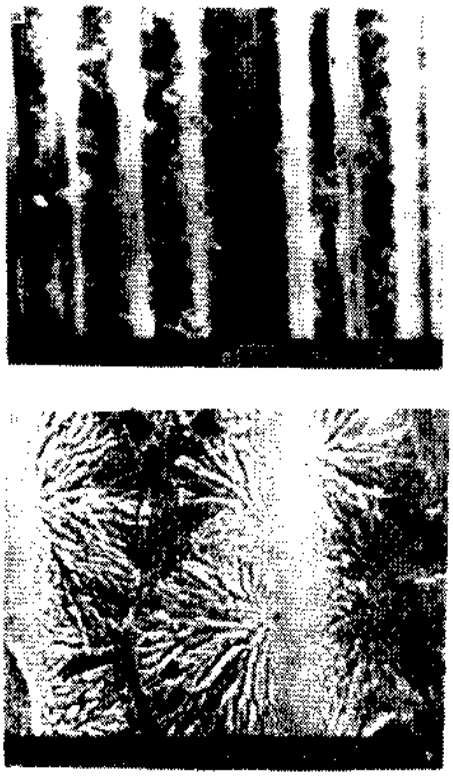


图 19.8　PEEK/碳纤维复合材料的扫描电镜照片
a. 低倍像；b. 局部区域放大像

醇酯成大小不等的小球，分散在聚丙烯的连续相中，从图 19.7b 中可清晰见到 PET 小球，在 PET 与 PP 的相界面处存在大量微小间隙，估计这些间隙能够加强对染料的吸附作用，因此提高了染色效果。

19.3.3.　合成纤维中的应用[19.3]

聚醚醚酮（PEEK）与单向碳纤维复合材料是一种性能优良的新型材料，它的物理性质与基体的形态和界面结构有密切关系。采用氩等离子刻蚀技术处理后，用扫描电镜观察界面层结构和树脂的结晶形态，从图 19.8 可以看出，在碳纤维表面生长了 PEEK 球晶，球晶沿着纤维轴向成串生长，证实了碳纤维具有诱导 PEEK 结晶的能力。

芳纶（聚对苯二甲酰对苯二胺）纤维是具有高强度、高模量、相对密度低的特种合成纤维。它的这些特性与大分子聚集态结构有密切关系。图 19.9 是聚对苯二甲酰对苯二胺取向薄膜内部结构的扫描电镜二次电子像。芳纶纤维的结构与这种取向薄膜相同。从扫描电镜观察可知，取向的大分子构成微纤维，大量微纤维以锯齿状形

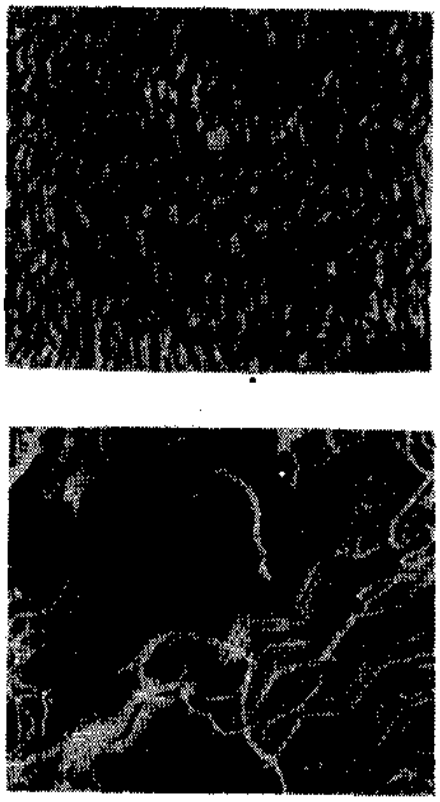


图 19.9　聚对苯二甲酰对苯二胺取向薄膜的扫描电镜二次电子像（1Å＝0.1nm）
a. 溶剂刻蚀法制样；b. 超声波处理制样

式规则排列。大分子沿纤维轴向的高度取向提供了纤维的高强度，微纤化结构使得在横向力作用下极易破坏，并且轴向断裂时呈现微纤化断口[19.4]。

碳纤维是一种应用广泛的新型非金属材料。测定前采用离子刻蚀方法，将碳纤维表面及横截面上的无定型碳和少量乱层石墨结构刻蚀掉，图19.10是碳纤维的纵向表面及横断面结构的扫描电镜照片。碳纤维的纵向表面有许多与纤维轴平行的沟纹，反映了纤维中原纤在表面上的结构形态。在横断面上可以观察到"皮芯结构"及纤维表层的圆周取向结构，皮芯结构是在碳纤维制备的预氧化过程中形成的[19.5]。



图19.10 碳纤维的结构扫描电镜照片
a. 纵向表面；b. 横断面

尼龙1010具有很高的延展性、自润滑性和耐磨性，已得到广泛应用。可用扫描电镜观察不同应变速率下的断裂特征，并进行断口分析。由棒材制成圆形试件，其拉伸断口的断裂源呈"杯—杯偶合"。在高应变速率下杯底较浅，在电镜中观察到杯底呈现凹坑和浮雕花样（图19.11a）。随着应变速率的降低，杯底变深，可观察到断裂源周围呈辐射状，而且随着应变速率逐渐降低，辐射状的有序性增大。辐射状断裂源与不稳定扩展区的交界处呈同心圆形态（图19.11b）[19.6]。



图19.11 尼龙1010的拉伸断口
a. 较高应变速率下拉伸断口断裂源形态；
b. 较低应变速率下拉伸断口断裂源形态

19.3.4. 超导体显微结构分析

图19.12是$Y_1Ba_2Cu_8O_{7-x}$（YBCO）高温超导材料断面结构的扫描电镜二次电子像。由图可见，这种材料内部是多晶结构。每个晶粒都是超导体，但是当晶粒之间

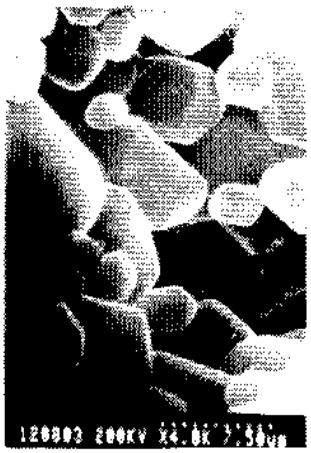


图19.12 YBCO高温超导体断面的扫描电镜二次电子像

存在非超导的晶界和空隙时，材料的临界电流密度比较小。必须进一步改善材料的结构，才能使临界电流密度达到实用的要求。

20. 核磁共振波谱

核磁共振(nuclear magnetic resonance，NMR)波谱法，是利用原子核在磁场中受射频电磁波的作用而产生共振现象，来获取分子结构等信息的极其重要的物理方法。

核磁共振波谱法开始于 1945 年底至 1946 年初，当时以美国科学家 Edward Mills Purcell[20.1] 与 Felix Bloch[20.2]为首的两个研究组用不同方法独立测得了石蜡与水的核磁共振信号，这就为核磁共振的发展奠定了基础。随后，W. D. Knight、中国物理学家虞福春等[20.3~20.6]于 1949～1950 年间发现了化学位移和原子核间的耦合。这些发现使核磁共振的研究与应用远远超出了核物理学范畴，并已被广泛地应用于结构化学分析，用以确定有机、无机、药物、生物分子内部存在的基团及其相互的连接关系与空间分布，用于跟踪化学反应、化学交换等动态过程，进而了解这些过程的机理。核磁共振波谱法是一种无需破坏试样的分析方法，尽管灵敏度不高，但它已在结构分析中显示出巨大威力。

随着 NMR 谱学理论向纵深发展，预计 NMR 在生物、金属有机、医学、材料等学科方面的应用将极其令人鼓舞。确定蛋白质分子的三维结构是世界关注的重大课题。生物活性分子通常不能或不易制成单晶而不便利用 X 衍射方法来确定其结构。NMR 恰恰可施展其特长，并将能起到决定性的作用。在 80 年代开发了种类繁多的二维 NMR 技术的基础上，很快延伸出三维、四维等多维 NMR 技术[20.7,20.8]。预计利用这些技术可以确定含残基多达 300 个的蛋白质分子结构。这将使蛋白质结构及其性能关系的研究推向新水平。NMR 不仅可借助于^{1}H、^{13}C核的图谱来研究，还可更直接地对周期表中其它核的 NMR 谱进行研究[20.9]。

自 1973 年由 Lauterbur[20.10]实现核磁共振成像至今不到二十年，但由于它与医学诊断成功地结合，加上它比 X 成像和 X 层析技术更安全，成像断面大以及更适用于含水的机体和组织等优点而得到极其迅速的发展。现已有商品 NMR 成像仪供临床诊断使用。最初成功地应用于脑颅的成像，现在正试图对其它器官成像，用以表征人体全部组织，它不仅可以用^{1}H成像，还可以用其它核，如^{31}P等来成像，从而获取人体器官内的详细生物化学分类的空间分布图。当前的核磁共振成像正向着更为实用的高速成像方向努力[20.11]。

近年来发展起来的定域核磁共振方法目前仍处于研究阶段。正在开发的 NMR 显微镜的成像技术尝试对细胞成像尚处于初级阶段[20.12,20.13]，这两种技术一旦成功，将推动生命过程的研究。此外，利用生物和医用的 NMR 成像技术与固态 NMR 中的谱线窄化技术（多脉冲方式，魔角旋转等）相结合应用到材料科学中产生了固态核磁共振成像。它将用于有机固态粉末的结构分析及了解共混聚合物的形态特性及检出其中任何微观、宏观物质的组成[20.14]。可见 NMR 成像与固态 NMR 的相互渗透都将促进自身的发展。预计固态 NMR 成像也将成为一个研究的热点。

20.1. 原　理

20.1.1. 核自旋磁能级

原子核带有正电荷，具有一定质量，还具有自旋现象。类似于用自旋量子数 $s\left(=\frac{1}{2}\right)$来表征单电子的自旋运动，描述核自旋运动固有特性的是核的自旋量子数 I。不同核素具有不同的 I 值。表 20.1 列出了一些同位素的自旋量子数，以及与其质量数 M、原子序数 Z 的奇偶关系。

表 20.1　同位素 $^{M}_{Z}A$ 的自旋量子数 I 与其质量数 M、原子序数 Z 的关系

自旋量子数 I	一些同位素 $^{M}_{Z}A$（I 值）	质量数 M	原子序数 Z
0	$^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{28}_{14}Si$, $^{32}_{16}S$ (0)；……	偶数	偶数
正整数	$^{2}_{1}H$, $^{14}_{7}N$ (1)；$^{10}_{5}B$ (3)；……	偶数	奇数
半整数	$^{1}_{1}H$, $^{13}_{6}C$, $^{15}_{7}N$, $^{19}_{9}F$, $^{29}_{14}Si$, $^{31}_{15}P\left(\frac{1}{2}\right)$，		
	$^{23}_{11}Na\left(\frac{3}{2}\right)$, $^{17}_{8}O\left(\frac{5}{2}\right)$，	奇数	奇数或偶数
	$^{133}_{55}Cs\left(\frac{7}{2}\right)$；……		

原子核的自旋运动产生了磁偶极矩（$\vec{\mu}$）。凡核自旋量子数 $I\neq0$ 的核，在外加静磁场 B_0 中，核磁偶极矩受到力矩作用，它象陀螺绕 B_0 作旋进运动——拉莫(Larmor)进动。原来简并（即能量相同）的自旋能级在静磁场 B_0 中分裂成 $2I+1$ 个核自旋能级，这就是原子核的自旋磁能级，或称核的塞曼能级。能级的高低由核自旋磁量子数 M_I 而定。相邻能级之间距皆相等，如图 20.1。可见，凡 $I=\frac{1}{2}$的^{1}H, ^{13}C, ^{31}P…等核在 B_0 中分裂成两个能级；$I=1$ 的氘核为三个能级；$I=3$ 的^{10}B 核有七个能级；$I=\frac{7}{2}$的^{133}Cs 核则出现八个能级；显然，$I=0$ 的^{12}C等核则无能级的分裂。

20.1.2. 核磁共振的条件

被分析试样放在静磁场 B_0 中，对于某一指定的原子核，再施加一频率为 ν（属射频区）的电磁辐射 B_1，其能

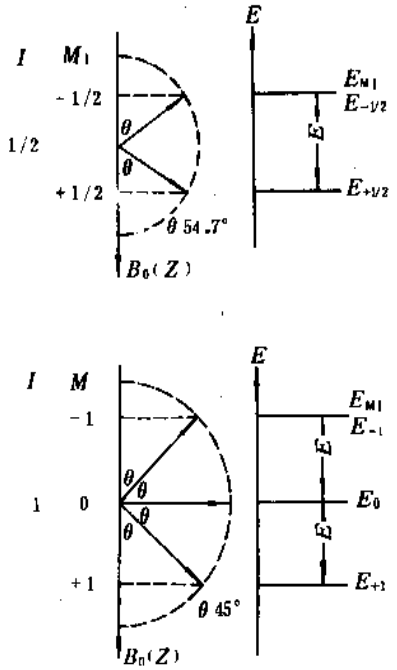


图 20.1 $I=\frac{1}{2}$和 $I=1$ 核的核磁矩在静磁场 B_0（Z 方向）中的取向及相应核自旋磁能级示意图

量 $h\nu$ 恰好与该核相邻磁能级的能量间隔 ΔE 相等时，核体系将会吸收电磁辐射产生能级跃迁，此即核磁共振现象。跃迁的选律规定相邻能级间的跃迁才是允许的。因此就此而言，每种核的共振频率只有一个数值。共振必须满足式（20.1）或（20.2）。

$$h\nu=\Delta E=|E_{M_1\pm1}-E_{M_1}|=\Delta M_1\gamma\frac{h}{2\pi}B_0=\gamma\frac{h}{2\pi}B_0 \qquad (20.1)$$

其中：h——普朗克常数；γ=磁旋比，它是表征核素特性的一个物理常数。

所以 $$\nu=\frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad 或 \quad \omega=\gamma B_0 \qquad (20.2)$$

可见，核磁共振频率与外加静磁场强度 B_0 成正比；不同种核在相同 B_0 下共振频率也不一样。如在 2.3 T 的磁场强度下，^1H 的共振频率为 100MHz，^{13}C 为 25MHz，只是 ^1H 核的 1/4，而 ^{133}Cs 仅仅约是 ^1H 的 1/8。显然 $I=0$ 的核如 $^{12}_6C$等是不会有核磁共振信号的。作为有机分子骨架的碳原子，是靠天然丰度仅占 1.1%的 ^{13}C 核的核磁共振信号来测得的。周期表上几乎所有元素原则上有一种或多种核素可测得其核磁共振信号而用于分析。

20.1.3. 饱和与弛豫

置于静磁场 B_0 中的试样处于热平衡状态时，某种核在它的磁能级上粒子布居数应服从玻尔兹曼分布。由于相邻核磁能级能量差很小，因此低能级上布居数略多于高能级。以 ^1H 为例，在 $T=300K$，$B_0=1T$ 时，每 200 万个核中处于低能态的核数只比高能态的核数多 7 个。核磁共振恰恰靠此极其微小的差额的核吸收射频辐射能量而产生。因此核磁共振的灵敏度相当低，研究时所需试样的量较光谱方法的用量大得多。当外加的射频辐射 B_1 使某核发生共振时，低能态上的核跃迁并转变为高能态上的核。增大电磁辐射强度，最终使高、低能态上的核的布居数相等，于是体系不再呈现能量的净吸收，便不能测得核磁共振信号，这就是饱和现象。然而，核磁共振信号之所以能维持是靠高能态的核以非辐射方式释放出能量，转变成低能态的核，最后恢复到原始热平衡态。此过程称为弛豫。它分为两类：纵向弛豫，是高能态核的能量以热的形式传递给周围环境中去的过程，又称自旋-晶格弛豫，用此过程的半衰期 T_1 来表征；横向弛豫，是体系自旋状态的交换过程，又称自旋-自旋弛豫，相应以 T_2 来表征。饱和与弛豫是核磁共振中的重要现象，是非常有用的。核磁共振信号之所以能维持是同时依靠弛豫。

20.1.4. 记谱方式

为了有效地检测出微弱的 NMR 信号，规定静磁场 B_0 为坐标 Z 轴方向，射频场 B_1 则施加在垂直于 B_0 的 X 轴方向，而在 Y 轴方向进行检测。接收 NMR 信号时有两种方式，即按频域接收（连续波方式）与按时域接收。

连续波方式又可分成频扫和场扫两种。所谓频扫是固定静磁场强度 B_0，连续可调地改变射频场 B_1 的频率 ν，比如由高频向低频扫描过程中，当通过试样核的拉莫频率 ν_0 时可检测到 NMR 信号，从而获得一张以频率为横坐标而以信号强度为纵坐标的谱图。与之对应，所谓场扫是保持射频电磁波 B_1 的频率不变，而连续改变静磁场 B_0 的强度，当 B_0 由低向高改变时，便可获得与频扫方式一样的谱图。因此文献中常将出现在高频区的谱峰也称作出现在低场区。反之，出现在低频区的谱峰称作在高场区。由于连续波方式记谱效率低而已被淘汰。现代的谱仪已普遍使用脉冲傅里叶变换技术按时域接收方式。

20.1.5. 脉冲傅里叶变换 NMR

脉冲傅里叶变换 NMR 的特点是在固定静磁场 B_0 下，对试样施加一系列射频脉冲，每次脉冲过后，立即由计算机采集共振信号，累加这些信号后，作傅里叶变换的数学处理，再经修正加工，即成为 NMR 谱图。

一个连续等幅频率为 ν_0 的射频波，一旦受到脉冲方波序列的调制（图 20.2a）后，分析其频谱成分，可发现它是以 ν_0 为中心的具有多种分立频率成分的混合射频波（图 20.2b），其中心频率 f_0 为 ν_0，而各频率分量之间

的距离等于脉冲周期的倒数$\frac{1}{PR}$，其频率成分的幅度在ν_0处有一最大值，两边各频率成分的幅度呈对称分布且逐渐衰减。在频率离ν_0为$\pm\frac{1}{t_w}$处之强度为零。可见，射频脉冲序列便成为一个多波道的射频发生器。况且，在中心频率ν_0左右相当宽的频谱区域内，各频谱分量之强度几乎不变，而又足以覆盖欲观测核的整个共振频率范围。这样的射频脉冲作用于试样，就相当于一个多波道而又几乎等幅度的射频发生器，使试样中具有各自共振频率的被测核一个不漏地同时发生共振激发。

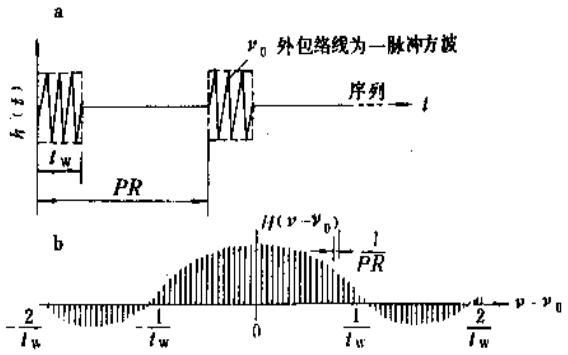


图 20.2　脉冲方波序列（a）及频谱成分（b）示意图
t_w—脉冲宽度，μs；PR—脉冲周期，s
h 与 H 表示射频信号的强度（或幅度，或高度）

在连续波扫频记谱时，实际上是使用了一个频率缓慢连续可变的单波道发生器作用于试样，对各谱线顺次逐一观察，为避免谱线发生畸变，频扫和场扫都进行得很慢，通常需要几分钟。向试样每发射一个脉冲，几乎就“代替”了频扫全过程。当然，射频脉冲的瞬时功率要强得多。

再分析一下傅里叶变换的作用。连续波频扫时，被测核呈现一个不随时间变化的频率域的强度信号，即波谱。但在脉冲作用下，各种共振频率的核同时被激发。脉冲过后立即由计算机按时间顺序迅速采集试样有关核的弛豫过程的信号强度。这是它们各自共振的相干信号。其特点是信号强度随时间以指数函数衰减，常称为自由感应衰减（free induction decay，FID）信号。它是时间域的信号。在数学上，时域信号与频域信号之间互相构成傅里叶变换对。因此将采集到的 FID，利用计算机作一次傅里叶变换处理（只需几秒钟即可完成）后，立即呈现通常的波谱。因此，就此意义而言，傅里叶变换就好象是一台多波道的接收机。

在进行脉冲傅里叶变换 NMR 实验时，可施加多个脉冲，计算机可将脉冲过后每次的 FID 相应的精确地累加起来，每累加一次，间隔仅几秒、十几秒，成百上千次累加很容易实现。随后，最终作一次傅里叶变换，即成谱图。大大提高了信噪比，更重要的是极大地提高了灵敏度。原来许多不灵敏核，最典型的是^{13}C 核的测量，用连续波方式是不可想象的，而用脉冲傅里叶变换方式则已成为常规的工作了。从而不仅大大促进并深化了有机结构的研究和确定，而且将其应用开拓到更广的领域，如无机和材料科学中。

在讨论 NMR 问题时，尤其是脉冲傅里叶变换 NMR，总离不开用磁化强度$\vec{M}$。它是个宏观量，描述单位体积试样内处于各种状态被测核的所有小磁矩$\vec{\mu}$的矢量总和。它的运动代表了试样吸收或释放多少能量并转化成电压信号，可直接在谱仪上检测出来。因此，通过$\vec{M}$的讨论可得到便于理解的直观的物理图象。

在脉冲傅里叶变换 NMR 实验中，常涉及到 90°脉冲、180°脉冲。其实这已省略了在一个以原来坐标系 Z 轴同向，但 X、Y 轴则绕 Z 轴，以施加的射频场B_1的圆频率ω（$=2\pi\nu$）的转动速度旋转的坐标系这个前提。当B_1的频率ν与被测核的共振频率ν_0相同时，在这个旋转坐标系中看来，共振核好象不受静磁场B_0的作用，而只受B_1的作用。共振核的磁化强度$\vec{M}$绕B_1作进动。进动角速度Ω，根据式（20.2），应为$\Omega=\gamma B_1$。当施加B_1的持续时间——脉冲宽度t_w，使$\vec{M}$转过一个θ角度（$\theta=\Omega t_w$）为 90°，这时$\vec{M}$偏离B_0（Z 轴）而倒在 XY 平面中，就说对试样施加了一个 90°脉冲。若加长t_w，使倾倒角$\theta=180°$，则$\vec{M}$便指向−Z 轴方向，就说对体系施加了一个 180°脉冲。脉冲过后，$\vec{M}$随即因弛豫作用绕着静磁场B_0运动渐渐恢复，施加 90°脉冲后，在 XY 平面内接收器将获得一最强的 FID 信号，而施加 180°脉冲则只能得到零信号。在进行 NMR 测量时，为提高效率常用 30～60°的脉冲，90°脉冲的脉宽是仪器性能的重要指标之一。

20.2.　脉冲傅里叶变换 NMR 谱仪

脉冲傅里叶 NMR 谱仪一般包括五部分。射频发射系统，探头，磁场系统，信号接收系统和信号处理与控制系统，见图 20.3。

射频发射系统是将一个稳定的、已知频率的“主钟”（石英晶体振荡器）产生的电磁波，经频率综合器，合成出欲观测核（如^1H，^{13}C等），被辐照核（如^1H，供消除对观测核的耦合作用，简化谱图之用）及锁定核（如^2D，供稳定谱仪自身磁场之用）三个通道所需频率的射频源。射频源送至受脉冲程序控制的发射门，产生相应射频脉冲，经过功率放大能发射很强功率的多种射频脉冲，输送到探头部分绕在试样套管上的发射线圈上。

探头是仪器的心脏，固定在磁隙中间。常常备有多种探头组件和插件，它们缠绕着射频发射线圈与接收线

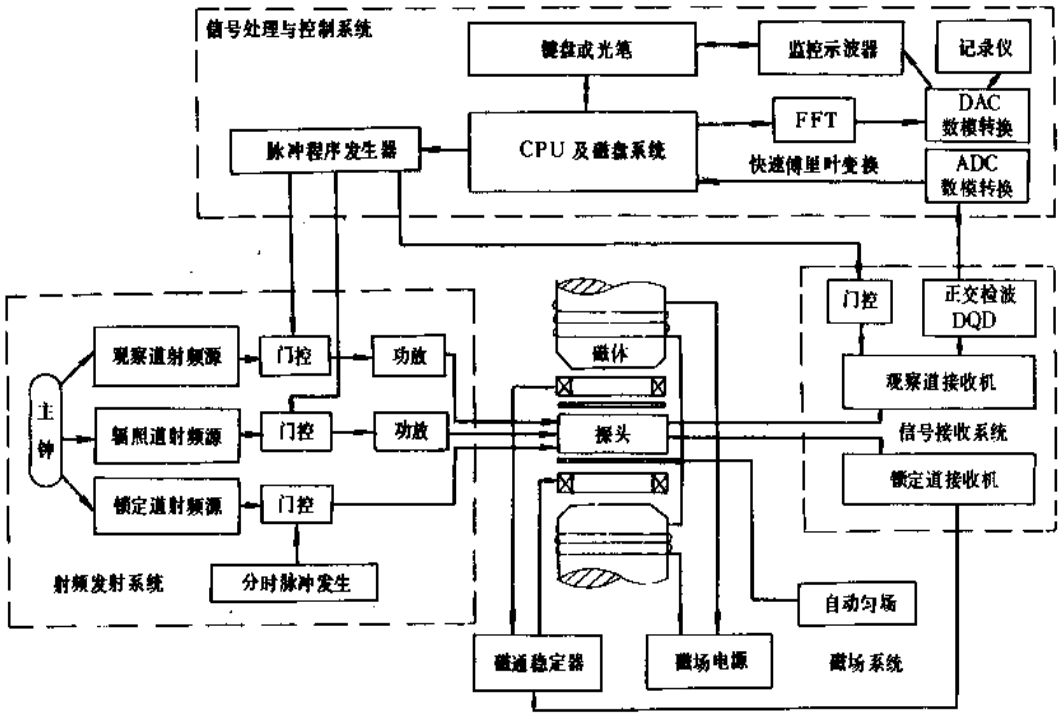


图 20.3 脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪方框图

圈，并有气流通道，使装有试样的试样管旋转起来，可供测量不同核种、不同试样量，也可经波段选择及调谐，以适应测量不同核种的要求。

磁场系统则要求能产生一个强、稳、匀的磁场。电磁铁或永久磁体可产生 2.3T 以下的平板式强磁场，而更高的磁场则需采用超导体绕成螺旋管形来产生。为了稳定磁场强度，可采用磁通稳定器和场频连锁系统。为使试样区域内磁场保持高度均匀性，在磁隙内插入匀场线圈，受匀场电路控制。

信号接收系统将来自探头的 NMR 信号经前置放大通过接收门后，象普通外差收音机似地检出 NMR FID 信号。模拟信号经模数转换器转换成数字信号，由计算机记忆下来。

信号处理与控制系统是利用键盘或光笔操作系统实现人机对话，控制协调各系统工作。对数字化的 FID 进行累加和快速傅里叶变换以及各种加工处理，并经数模转换器转换成 NMR 谱，随时可显示在监控屏上，也可由记录仪输出图谱与结果。

关于仪器的技术指标，根据不同型号、不同插件、组件，指标也不同。磁场稳定性是谱仪在较长时间内工作必须保持主磁场稳定的标志。要求 1h 内低于 0.1Hz，在 12h 长时间内低于 0.5Hz。观测系统的综合性能包括：① 分辨率，是以乙醛 ^1H 谱的醛基四重峰的半高宽计，在 0.2～0.3Hz，越小越好；② 灵敏度，是以测量 1%乙基苯溶液为标样，一次脉冲 ^1H 谱中所得亚甲基四重峰最高峰高度与基线平均噪音之比的 2.5 倍计，应优于 50～100；③ 90°脉宽，是用以衡量射频发射的瞬时功率的强弱，越小越好，常在几 μs 至 30μs；④ 异核辐照强度，是衡量辐照通道的射频发射功率$\left(\text{以}\frac{\gamma B_2}{2\pi}\text{计}\right)$大于 5kHz；⑤ 表明磁场均匀度的旋转边带，应小于 1～2%；⑥ 积分曲线的积分精度，应优于 2%。

20.3. 核磁共振信息

对液态或固体化合物的溶液试样进行核磁共振测量或研究，可获得谱峰的化学位移 δ、耦合常数 J、峰强度或峰面积、峰宽 $\Delta\nu_{1/2}$以及弛豫时间 T_1、T_2 等信息。通过对这些信息的分析和综合，可进一步获得化合物的结构、构型、构象。如绝大多数有机化合物，包括天然物质在内的碳链骨架，各种基团、官能团以及它们之间的联结关系；分析高分子化合物的立体规整性，齐聚物；了解分子间相互作用，甚至生物大分子内部的二级结构。既

可了解分子内电子云密度的分布等静态的信息，也可获悉化学反应的变化过程，如反应中间产物或不稳定的离子或自由基的产生与消亡，以及分子内部运动情况，如高分子中主链与侧链片段的运动等动态学方面的信息。

20.3.1. 化学位移与谱峰强度

化学位移是核磁共振能获得的最重要的讯息。同种核由于化学环境的不同而具有不同的共振频率，在谱图中将出现在不同位置。用它可以鉴别不同基团、官能团的存在。谱峰强度或谱峰面积因与对它有贡献的核的数量成正比，因此各谱峰强度之比便是与其对应的基团中所含这种核的相对个数之比。准确测定谱峰强度是核磁共振定量分析的依据。

从图 20.4 乙醇的^{1}H-NMR 谱图中可以看出，不管是在低分辨率还是高分辨率下的谱图都出现三组峰。乙醇的三种不同^{1}H 共振峰，说明了分子内存在着不同化学环境的三种含^{1}H 基团。从它们的峰面积（积分曲线的高度）之比自左至右为 1∶2∶3，说明这三个峰含^{1}H 的相对个数为 1∶2∶3。显然，应分别属于—OH，$-CH_2-$，$-CH_3$ 基团的信号。分析乙醇分子，其羟基^{1}H 直接与氧键合，$-CH_3$ 中^{1}H 离氧最远。氧具有强电负性而强烈地吸引近邻核的电子云，致使羟基^{1}H 核外电子云密度减小，从而核受电子云的屏蔽相对其它基团中的^{1}H 为最小，$-CH_2-$中的^{1}H 屏蔽居中，$-CH_3$ 中的^{1}H 屏蔽最大。正是由于被测核的核外电子云对外加静磁场 B_0 产生不同程度的屏蔽，不同基团中的被测核实际所感受到的磁场强度 B_n 不同，因而同种核的共振频率因受屏蔽不同而异。受核外电子云的屏蔽作用的不同是产生化学位移的根源。这样，描述共振频率 ν 的式（20.2）应写成：

$$\nu=\frac{\gamma}{2\pi}B_n=\frac{\gamma}{2\pi}B_0\ (1-\sigma) \qquad (20.3)$$

式中　σ——屏蔽常数。

显然，乙醇分子中羟基^{1}H 的屏蔽（σ）最小，$-CH_3$ 中的^{1}H 屏蔽（σ）最大。因而，—OH 峰、$-CH_2-$峰、$-CH_3$ 峰的共振频率依次由高到低。

由式（20.2）和（20.3）可知，同一化学环境的核在不同磁场强度的仪器下测得的共振频率显然不同。如磁场强度为 1.4T（^{1}H 的共振频率为 60MHz）的仪器，若相对于某基准物在 60Hz 处出现一共振谱峰，而在 2.1T 仪器下，出现在 90Hz 处，在 14T 仪器下，则出现在 600Hz 处。因此，不同磁场强度的仪器下，用 Hz 来表示同一共振峰是不方便的。为了统一表示起见，采用一个无量纲的相对差值——化学位移（符号为 δ）来表示。由于化学位移之值很小，因此将它扩大 10^6 倍。化学位移定义的表达式为：

$$\delta=\frac{\nu_s-\nu_0}{\nu_0}\times10^6 \qquad (20.4)$$

式中　ν_0——某公认的标准物中测定核的共振频率；

ν_s——被测试样中该核的共振频率。

化学位移以 ppm 为单位来表示。上述这个共振峰在不同仪器下测得的化学位移都统一表示为 1ppm。

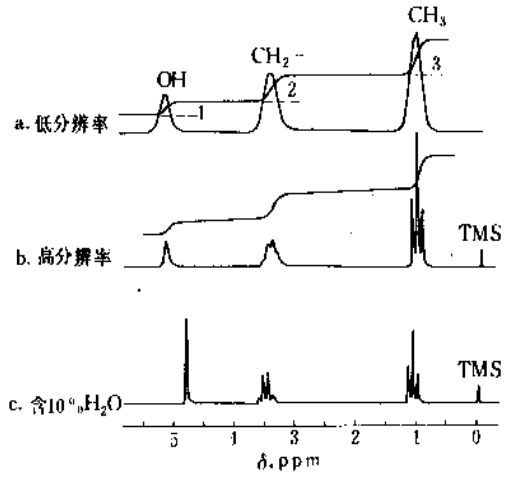


图 20.4　乙醇的^{1}H-NMR 谱（90MHz 仪器）
TMS——四甲基硅烷

不同的核种有各自的标准物。四甲基硅烷[$(CH_3)_4Si$，缩写为 TMS]已被公认是测定^{1}H 谱时的标准物。图 20.4b，c 中最右端的峰便是 TMS 中$-CH_3$ 的^{1}H 共振峰。TMS 同时还是测定^{13}C 核和^{29}Si 核共振时的标准物。测定^{17}O 核时以 H_2O 为标准物，测定^{31}P 核的 NMR 时，常以 85%的 H_3PO_4 为标准物。

化学位移的大小除了与其相键合的基团的电负性有关外，显然与被测核本身的氧化价态，配位数及分子几何，即立体空间结构直接有关。也与分子内存在的原子间的电流所产生的电、磁效应有关。如苯分子的 π 电子环流，导致环绕着垂直于苯分子所在平面的对称轴的一个以锥角为 109.4°的上下圆锥体内存在的核增加屏蔽，化学位移变小，而锥体外区域的核受去屏蔽效应。苯分子的碳、氢核都因此在低场区出现共振峰。化学位移也受分子间的范德华力、氢键及介质的影响。甚至试样的浓度和温度都会对化学位移有不同程度的影响。倘若体系中含有未成对电子，往往不仅对化学位移值有影响，而且对谱峰形状都会有很大影响。有时还因分子间一些基团相互发生快速化学交换而使信号合并成单峰。图 20.4c 观测到的 OH 单峰其实是醇中的 OH 与水的 OH 快速交换，而在它们的权重平均位置出现，其峰形也有很大变化，它对$-CH_2-$的耦合作用也看不到了。

不同核的化学位移范围有很大的差异。^{1}H、^{23}Na、^{39}K

等核一般范围较窄，通常只在十几到几十ppm，但许多金属核的化学位移范围很宽，^{59}Co 可宽达 18000ppm，^{195}Pt> 14000ppm。一般各种基团的化学位移都有其特定的范围可供识别。图 20.5 至图 20.10 分别是不同基团中 ^{1}H、^{13}C、$^{14,15}N$、^{17}O、^{19}F、^{31}P 核的化学位移的大致范围。当前以 ^{1}H、^{13}C NMR 研究得最多，数据也积累得最丰富。比较图 20.5 与 20.6 可见，各种基团化学位移在这两核间具有对应性。高场至低场依次为有机金属化合物、烷烃、炔烃、烯烃、芳烃、羰基。

总之，核磁共振是利用化学位移来判断一个化合物中可能存在什么基团，不存在什么基团。

20.3.2. 核间自旋耦合

核间自旋-自旋相互作用（简称自旋耦合）使谱线进一步裂分而呈更精细的结构。分析这些精细谱线结构，可确定分子内各种基团之间的联接关系，进而获取分子总体的空间结构。因此，自旋耦合是 NMR 另一个极其重要的信息。这是不能从质谱、红外光谱、紫外及可见光谱等方法中得到的特有的信息。

当分辨率改善后，乙醇的三个谱峰（图 20.4a）自左至右分别呈现三重、五重及三重峰（图 20.4b）。这些多重峰常大体对称于其本身的化学位移位置。多重峰的出现是由于分子内近邻核的自旋耦合所致，就 $I=\frac{1}{2}$ 的 ^{1}H 核为例，核的自旋运动产生自旋磁场。在静磁场 B_0 中，因 ^{1}H 核有两种自旋取向，它们的自旋磁场就相应地顺着 B_0 和逆 B_0 方向。这两种自旋磁场通过价键电子传递到近邻核上，致使近邻核的谱峰裂分为两支，其强度取决于处于两种取向的 ^{1}H 核的数目之比。根据波耳兹曼分布（Boltzmann distribution），应几乎是 1∶1，而其裂距称为耦合常数 J，单位为 Hz。这样，乙醇分子中的亚甲基 $-CH_2-$ 上两个磁等价 ^{1}H 核的自旋磁场的作用，使得近邻的 $-CH_3$ ^{1}H 核和羟基 ^{1}H 核裂分成三重峰，强度比为 1∶2∶1。而 $-CH_2-$ 谱峰本身被近邻 $-CH_3$ 的三个 ^{1}H 裂分为强度为 1∶3∶3∶1 的四重峰。加之被另一近邻的羟基 ^{1}H 再裂分，因为耦合常数 J 略有不同而应呈现两组强度为 1∶3∶3∶1 的四重峰的八重峰。由于仪器分辨率仍不够好，结果为近乎受到邻近的四个 ^{1}H 的耦合而呈现强

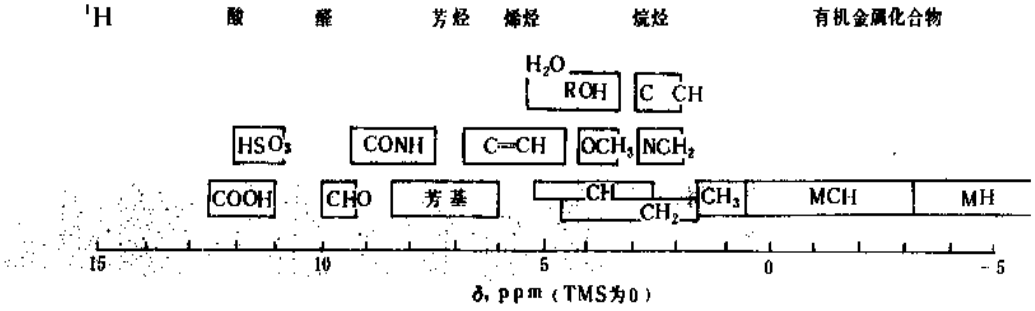


图 20.5　不同基团中 ^{1}H 核的化学位移大致范围

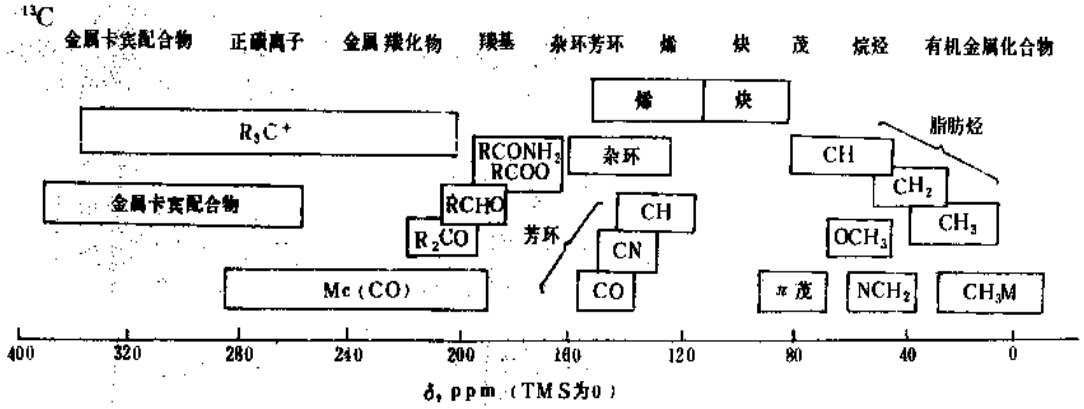


图 20.6　各种基团中 ^{13}C 核的化学位移大致范围

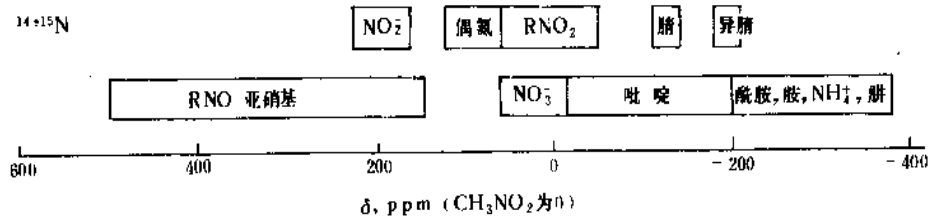


图 20.7　各种基团中$^{14,15}N$核的化学位移大致范围

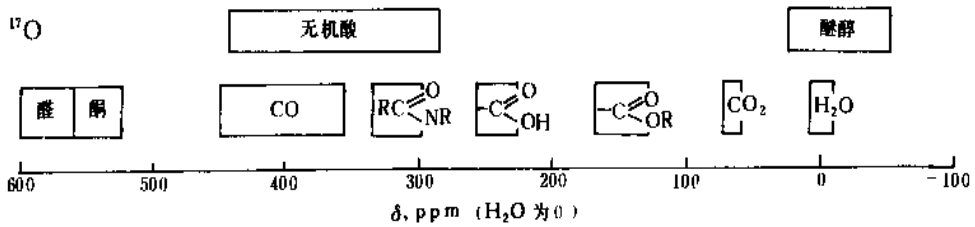


图 20.8　各种基团中^{17}O核的化学位移大致范围

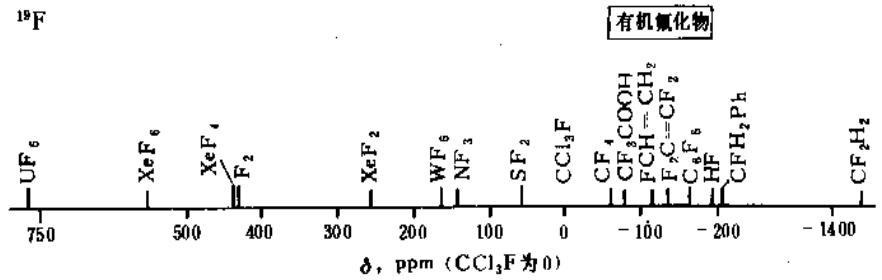


图 20.9　各种基团中^{19}F核的化学位移大致范围

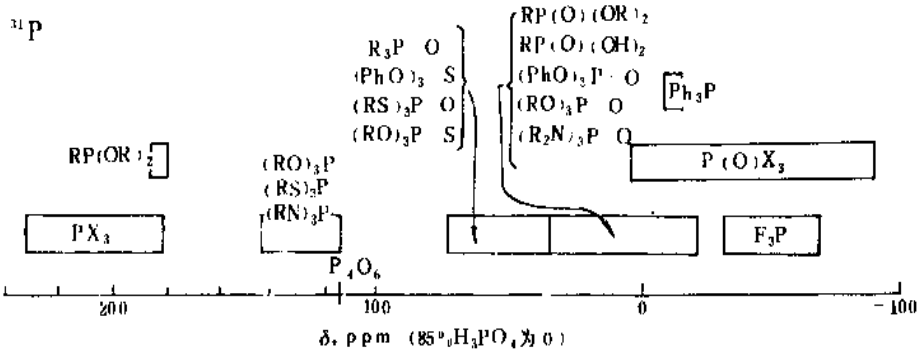


图 20.10　各种基团中^{31}P核的化学位移大致范围

度为1∶4∶6∶4∶1的五重峰。从乙醇的高分辨的NMR谱中的自旋耦合信息，清晰地说明了它的二个基团的联接关系。

一般地说，相互耦合的两组核A与X的化学位移差(以Hz计)，若大于它们之间的耦合常数J的6倍，即$\frac{\Delta\nu}{J}>6$，而每一组核都各是磁等同的话，则A组有n个自旋量子数为I的核将使其邻近的X核产生$2nI+1$重裂分。A为$I=\frac{1}{2}$的^1H等核时，使X核分成$n+1$重峰。这就是所谓$n+1$规则。按此规则出峰的谱图称为一级谱。这时裂分峰的相对强度比出二项式$(a+b)^n$的展开式系数来决定，如图20.11a所示。若是$I=1$的核时，则邻近核谱峰的裂分数及相对强度的分布如图20.11b所示。

a

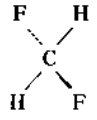
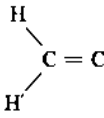
n	裂分数	$I=\frac{1}{2}$，相对强度
0	1	1
1	2	1　1
2	3	1　2　1
3	4	1　3　3　1
4	5	1　4　6　4　1

b

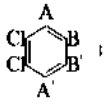
n	裂分数	$I=1$，相对强度
0	1	1
1	3	1　1　1
2	5	1　2　3　2　1
3	7	1　3　6　7　6　3　1
4	9	1　4　10　16　19　16　10　4　1

图20.11　$I=\frac{1}{2}$ (a) 及$I=1$ (b) 的n个磁等同核使邻近核谱峰裂分峰数及其相对强度分布

对于一级谱，每组化学等同核各显示出一组谱线，其中心位置是其化学位移。多重峰的间隔代表耦合常数，从谱图中可直接读出。但当$\frac{\Delta\nu}{J}<6$的情况下，因核间自旋耦合很强，使谱图变得相当复杂，常称为二级谱或复杂谱图。这种谱图不符合$2nI+1$的裂分规则，不能从谱图中直接读得δ与J值，而只能通过量子化学计算，解谱时也可对照典型图表。

所谓磁等同核，首先必须是化学等同的，即这些核经分子对称操作而无变化者。它们的化学位移是相等的，但化学等同核未必是磁等同。磁等同要求它们与分子中任何一个其它核有完全相同的自旋耦合关系。四面体结构的分子  中的^1H核与^{19}F核两两分别是磁等同核，但平面结构的分子  中的^1H核与^{19}F核是两两化学等同核，却不是磁等同核，这是因为就两个^1H而言，顺式的耦合常数J_{HF}远小于反式耦合常数$J_{H'F}$之故。此外，$-CH_3$的三个^1H通常视为磁等同核，这是因为甲基单键可作快速旋转，而使三个^1H呈现一种平均的行为。

为了解谱方便，人们将被测核的体系进行自旋体系分类。其规则和表示方法为：第一，每种化学等同核用一大写英文字母标记，右下标表明核的数目；第二，化学位移差大，且满足$\frac{\Delta\nu}{J}>6$的两组核，分别用字母顺序表两端的字母标记。$\Delta\nu$越大，则选用相距越远的字母，如A，X；$\Delta\nu$越小，且$\frac{\Delta\nu}{J}<6$的核，则使用邻近的字母标记，如A，B。两组以上的核，则根据$\Delta\nu$与$\frac{\Delta\nu}{J}$之值适当选用字母。如三组核，$\Delta\nu$大且$\frac{\Delta\nu}{J}>6$，可选用A，M，X，若其中有二组核$\Delta\nu$小且$\frac{\Delta\nu}{J}<6$，则可选用A，B，X，第三，化学等同而磁不等同的核用右上方加撇的同一字母标记。

应用上述规则，对CH_2F_2标记为A_2X_2自旋体系，呈一级谱，^1H核与^{19}F核各具有强度为1∶2∶1、裂距为$^2J_{HF}$的三重峰。邻二氯苯  中的四个^1H是AA'BB'体系，是更为复杂的二级谱。总体上它是由中间峰强度大、两旁峰强度低的左右对称的24条谱线构成。乙醇CH_3CH_2OH为A_3M_2X体系。

复杂体系采用同核去耦法，或者更换溶剂，也可加入位移试剂，还可将试样在更高场强仪器上测试，都将会使谱图简化，而便于分析。

耦合常数J的大小取决于连接两耦合核的种类，核间距离，核间化学键的个数、类型及它们在分子结构中所处的位置，从中获知结构信息。它与外加静磁场B_0无关，这点不同于化学位移。通常用符号$^mJ_{A-X}$表示A与X核、间隔m个键的自旋耦合常数。

常见的相隔三个化学键的^1H核之间的耦合常数，记以$^3J_{H-H}$。在饱和烃中，约为6～8Hz，烯烃中顺式位置的氢间约为7～11Hz，而反式位置的氢间则大得多，约为12～20Hz。这是判断烯烃分子中顺反异构体的重要依据。环己烷中，轴立氢(a)间的$^3J_{a-a}$为8～10Hz，而平伏氢(e)间的$^3J_{e-e}$及$^3J_{e-a}$约为2～3Hz。这可作为分子内部取代基是处于平伏位置还是轴立位置的判据，在类乙烷分子片段$H_a-C_a-C_b-H_b$中的$^3J_{H-H}$与H_a-C_a和C_b-H_b键之间的二面角ϕ关系极大。大致符合Karplus规则：

$$^3J=A+B\cos\phi+C\cos2\phi \qquad (20.5)$$

其中，A=7Hz，B=−1Hz，C=5Hz。对于$J_{C-C-C-H}$也有类似的关系，不过常数A，B，C之值不同而已。因此，从实测的$^3J_{H-H}$值便可推测$H_a-C-C-H_b$二面角ϕ，进而判断化合物的构象是苏型（threo）的还是赤型（erythro）的。超过三个键的耦合，统称为远程耦合，一般J值都很小，在0～3Hz，对位$^5J_{H-H}$为0～1Hz。

^{13}C核与^1H核间同样有自旋耦合，由于^{13}C核的天然丰度为1.1%，因而这种作用在^1H谱里往往淹没在基线噪音之中，而在^{13}C谱中却是十分明显的。可见，一个谱峰的裂分数目及其强度由与其耦合核的自旋量子数I及其天然丰度而定。^{13}C和^1H核间通过一个键有强烈的耦合作用，其大小与碳原子所采用的杂化轨道的s成分有关。s成分越大，则$^1J_{C-H}$越大。sp^3杂化的饱和烃中$^1J^{13}_{C-^1H}$～125Hz。sp^2杂化的烯烃～150Hz，sp杂化的炔烃～250Hz。正因为此，不仅使^{13}C—NMR谱大为复杂化，而且灵敏度大为降低。

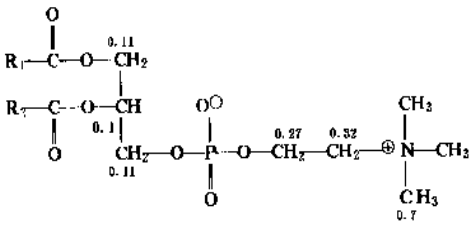
凡是核自旋量子数$I\neq0$的核之间，如$^{19}F-{}^{19}F$，$^{31}P-{}^{31}P$，$^{19}F-{}^1H$，$^{31}P-{}^1H$，$^{29}Si-{}^1H$……之间都存在着自旋耦合作用，当前已积累了许多有关耦合常数的资料和数据可供查阅。

20.3.3. 弛豫及其应用

发生核磁共振而跃迁到高能态的核总是通过弛豫而恢复到原始平衡状态。液体试样的分子处于无规的布朗（Brown）运动中，会使共振核承受一个起伏的局部交变磁场的作用。它包含着丰富的频率成分。其中满足该核跃迁要求的成分，促使核发生有效的弛豫。引起这个交变局部场可以是邻近核磁距之间（即偶极-偶极）相互作用，分子整体或其片断自由转动的作用，及其引起的电子磁矩的相互作用，分子的不对称性产生的化学位移的各向异性，快速化学交换造成的标量耦合，邻近核的四极矩作用，也可以是顺磁性物质的存在。了解其成因便可直接了解分子内部的有关结构信息。

有机化合物中，碳的弛豫常是以偶极-偶极作用机理为主。这时与其相连的氢越多，T_1越短，弛豫越快。通常$T_1(-CH_2-)<T_1(-\overset{|}{C}H-)<T_1(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-)$。不与氢键合的季碳弛豫很慢。在$^{13}C$谱中它的信号相对较小，较易识别，但测量时却容易遗漏，应予注意。若^{13}C与四极矩较大的Br、Cl、^{14}N等相连接时，因受这些核的快速弛豫的影响而使^{13}C的T_1大为缩短，并且它们与^{13}C间的耦合也不能观测到。这些都有利于帮助识别^{13}C基团的类型。某些顺磁金属的络合物，如乙酰丙酮的Fe^{3+}、Cr^{3+}的络合物等，因顺磁离子的存在可加速试样弛豫，但并不影响试样的化学位移，因而可用以进行^{13}C定量分析。常称这种顺磁物质为弛豫试剂或无位移试剂。

T_1值可用来了解分子内部旋转运动，分子链的柔顺性、链节及片断的可活动性的动态信息。如二棕榈酸磷酯中各^{13}C的T_1值(s)：



R_1- $CH_3-CH_2-CH_2-(CH_2)_{10}-CH_2-CH_2-$

$R_2=$ $\overset{3.34}{CH_3}-\overset{1.81}{CH_2}-\overset{1.18}{CH_2}-\overset{0.53}{(CH_2)_{10}}-\overset{0.22}{CH_2}-\overset{0.10}{CH_2}-$

数据表明，在结构中多数^{13}C核运动受阻，它们紧紧缠在刚性的甘油基团上。脂肪酸链的分子运动或者其柔性朝着端甲基（0.10～3.34s）及胆碱端基（0.3～0.7s）增加。通常生物大分子或合成高分子主链上各碳的T_1都较短（<1s），侧链上的碳T_1较长。T_1可以用来估计分子的大小和形状。如对称性高的小分子的T_1较长，CCl_4，160 s；CS_2，～36s；C_3H_6，～36s。从T_1还可以了解内部基团的空间关系、分子间的缔合、氢键及溶剂化的情况。比较正癸烷与正癸醇的^{13}C核的T_1（s）：

正癸烷 $\overset{9.74}{C}-\overset{6.64}{C}-\overset{5.71}{C}-\overset{4.95}{C}-\overset{4.36}{C}-C-C-C-C-C$

正癸醇 $\overset{3.1}{C}-\overset{2.2}{C}-\overset{1.6}{C}-\overset{1.1}{C}-\overset{0.84}{C}-\overset{0.84}{C}-\overset{0.84}{C}-\overset{0.77}{C}-\overset{0.70}{C}-\overset{0.65}{C}-OH$

可见，由于醇氢键的影响，限制了羟基端的运动，呈现刚性，而T_1向CH_3端递增，说明柔性增加。缔合部位及缔合分子T_1较短，非缔合分子T_1较长。

另外，受激核在交变局部磁场作用下通过处于不同能态邻近的磁等价同类核内部发生能量交换——横向弛豫来恢复到原平衡态。这时处于某能态的核的寿命（T_2）变短了。自旋核的寿命与谱线的加宽$\Delta\nu$应满足测不准规则：

$$\Delta\nu=\frac{1}{\pi T_2} \qquad (20.6)$$

通常粗略地用谱峰的峰宽$\Delta\nu_{1/2}$来衡量它。体系中某些核的峰形变化，还受到速率过程等其它多种因素的影响。如分子内基团的内旋转、船式与椅式分子的相互转变，具有一定化学活性的基团如—OH、—NH等发生化学交换，它们谱峰的位置与形状有明显的温度相关效应。变化温度的NMR实验等往往可以帮助判定某些特殊基团以及化合物及其构型的存在。

20.3.4. ^{1}H-NMR 谱的解析

NMR 作为结构分析的手段之一经常与质谱、红外光谱等方法一起使用，有时还可独立用来获取化合物含有何种基团、各基团间的连接关系以及空间结构细节，并最后判定化合物的结构。分析时不破坏试样，液体试样可直接测量，粘稠液体应用溶剂稀释，固体化合物应溶解成溶液。NMR 是一种不太灵敏的方法，要求试样量相对光谱方法要用得多。作^{1}H 谱的试样要在 mg 级以上，作^{13}C谱要在几十 mg 以上，NMR 最经常的工作是求解已知化学分子式的化合物的结构式。分析应尽可能了解被测试样的由来、性质（包括其它谱的性质），尤其是对溶剂的溶解性能及其可能存在的杂质，以利于制样和选用仪器操作条件。一张 NMR 谱图要求其基准物（如 TMS）的单峰应尖锐，整个谱图基线和积分曲线的基线要平直，谱范围要足够宽，强度低的峰必要时要有局部放大图，旋转边带应尽量小。用以证明试样制备和仪器操作都合格。否则应重行测量，然后进行解谱。

解析^{1}H-NMR 谱时，首先要粗略地寻找各峰的化学位移值，通过查阅化学位移值图表粗略估计可能存在的基团，辨认溶剂峰，计算各谱峰的面积，然后求出它们所含^{1}H 原子的数目之比。通过裂分峰计算耦合常数，寻找耦合关系和基团间的连接关系。先从特殊的、简单的峰入手，如先寻找无耦合关系的孤立信号（单峰）的基团，如 CH_3O-，$CH_3N<$，$CH_3-C_6H_5$，$CH_3-C(=O)-$ 等。再考虑具有一级谱的简单耦合关系的基团，而后分析复杂的耦合体系。当积分^{1}H 总数与已知条件矛盾时，要考虑低场质子或活泼氢，如 OH，NH_2，NH，COOH，SH 等是否可能会遗漏，或者有杂质混入。活泼氢经滴加重水进行化学交换后可使其峰消失（分子内氢键不消失）来判断。已知化学分子式，应计算其不饱和度 U，了解可能存在的环及双键数目。对复杂谱必要时采用相应的简化手段：改变溶剂，加位移试剂，改变磁场强度，种种双共振方法，如自旋去耦，自旋微扰，核的欧氏效应（nuclear Overhauser effect，简称 NOE）等，甚至借助二维谱实验技术来寻找互相关联的基团。从而综合所有分析所得的局部分子片断，将它们组成一个完整的分子。最后从化学位移、耦合常数及耦合关系反复验证其结构式的合理性，包括用经验公式进行估算，确定结构。必要时找出类似化合物的共振谱对比证实，甚至合成出所推定的化合物作出谱图对比确证。下面举例作一简要说明。

已知化合物分子式为 $C_3H_6O_3$ 的^{1}H-NMR 谱（图 20.12），确定其结构。首先计算其不饱和度 $U=3-\frac{6}{2}+1=1$，说明有一双键或有一环。从谱图看出，它具有三种无耦合关系的基团的^{1}H。从化学位移值估计它们与电负性大的氧连接。从积分曲线由左至右可知它们所含^{1}H 原子个数之比（化作整数比）为 2∶2∶3。^{1}H 原子总数至少为 7，超过分子式中的 6。寻找矛盾所在，发现该化合物混有少量水，可推断是由于它存在 OH，与水中 OH 发生快速化学交换而使其 δ 值移向水峰（δ～4.8ppm）方向。该分子中的碳原子少，估计成环不易，而有双键，因此 δ 最大的峰应为羧酸 OH 峰。而另两个基团一个是 CH_3O-，另一个可能是：

$-OCH_2-C(=O)-$　或　$-CH_2O-C(=O)-$

它们分别应处于 δ～3.7 及～4.2ppm 左右。由于 CH_3 与 CH_2 之间不相耦合，因此该化合物的结构必定是

$CH_3O-CH_2-C(=O)-OH$ 。

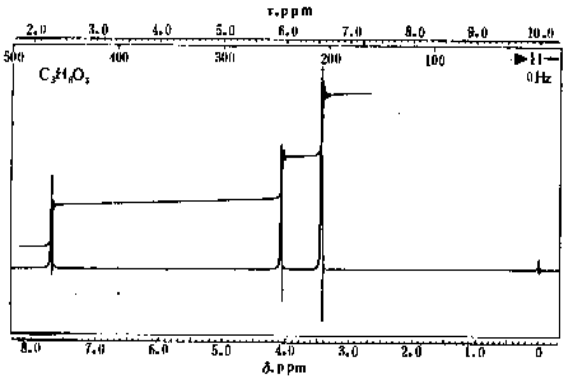


图 20.12　$C_3H_6O_3$ 分子的^{1}H-NMR 谱

已知分子式为 C_8H_{10}的^{1}H-NMR 谱，如图 20.13，确定其结构。从图 20.13 可看到有三组峰。峰面积折算成最小整数比为 5∶2∶3。总计有 10 个^{1}H，与已知分子式中^{1}H 数相符。其不饱和度 $U=8-\frac{10}{2}+1=4$。在 $\delta=7.17$ppm 处出现的具有峰基加宽（$\delta=7.07$～7.30）的单峰是典型的单取代苯峰，其实它是一个复杂的自旋体系。这样便剩下两组互为耦合的一级谱谱峰。从图中可量出其耦合常数为 7.8Hz，是饱和烃$^3J_{H-H}$典型值。一看便知应属 A_3X_2 自旋体系；CH_3-受近邻的 $-CH_2-$的两个^{1}H 裂分成（$n+1$）$=2+1=3$ 重峰，而 $-CH_2-$本身则受近邻的 CH_3 裂分成（$n+1$）$=3+1$ 的四重峰。因此有分子片断 CH_3-CH_2-。从它们的 δ 分别在 1.24，2.66ppm 处，是受到苯环的去屏蔽影响而偏向低场的 CH_3-、$-CH_2-$的峰位。因此其结构应为乙苯 $CH_3-CH_2-C_6H_5$ 。

以上是 NMR 例行结构分析中最简单的两例。^{1}H-NMR 谱也可以作快速的不破坏试样的定量分析。例如，

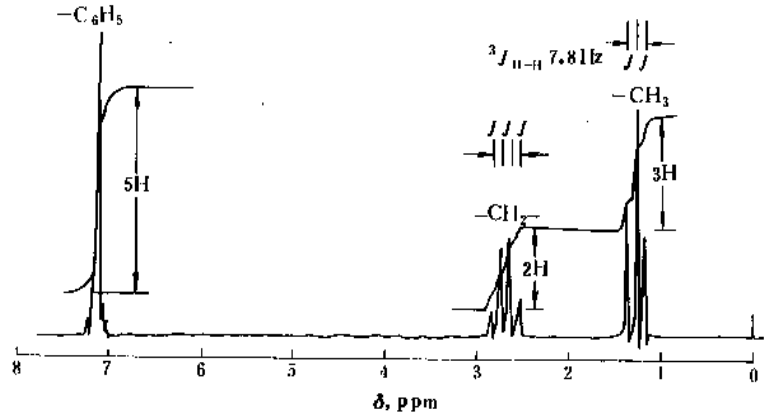
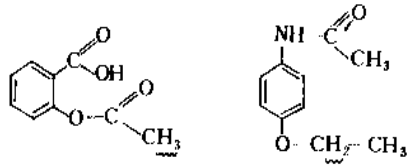
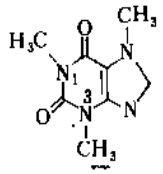


图 20.13　C_8H_{10}的^1H NMR 谱

可对复方阿斯匹林药品组成进行成分的定量测定。复方阿斯匹林有三种组分：阿斯匹林（A），非那丁（P），咖啡因（C）。它们的结构式及其特征峰的化学位移分别为：





只要利用这三种特征峰（其它峰皆可不考虑）的峰面积积分值 S_A，S_P，S_C 即可计算三种组分的摩尔（mol）比：$M_A : M_P : M_C = \frac{S_A}{3} : \frac{S_P}{2} : \frac{S_C}{3}$，并由此可计算它们的百分含量。

20.3.5.　双共振与解谱

双共振是 NMR 测量中普遍采用的技术。顾名思义是使用了两个射频场，一个用于激发观测各共振核产生 NMR 信号，另一个常称作辐照场，记以 B_2，系用于照射某指定共振核，使之饱和或仅受到扰动，使与其耦合的共振核的谱线简化或者发生一定的变化以获得结构信息。穿心莲内酯的三乙酰衍生物经化学反应和光谱研究，都未能完全确定其结构。内酯环附近的“丙烯酯”片断可能有首尾相反的两种连接方式（Ⅰ）与（Ⅱ）。利用双共振去耦可确定其结构。它的^1H-NMR 谱及双共振去耦的结果如图 20.14。图中 $\delta=7.0$ppm 处呈二重峰的^1H（以Ⓗ标记）都可与它近邻的$-CH_2-$（以虚线圈标记）耦合。当辐照场 B_2 的频率以足够的强度对准 $\delta=2.5$ppm 峰辐照时，仅在 $\delta=7.0$ppm 的三重峰因去耦（消除自旋耦合）作用简化为单峰。这就确立了它们的耦合关系。分析虚线圈内的$-CH_2-$的化学位移，结构式（Ⅰ）应出现在 $\delta>4$ppm 处，因为它与氧相连接，而（Ⅰ）则应出现在图中 $\delta\sim2.5$ppm 的位置。从而否定了早期提出的结构（Ⅱ）而确定了结构（Ⅰ）。利用这种自旋去耦法（也称同核去耦法）可以从被其它谱峰所遮掩的区域里寻找出相耦合的峰。有时因试样溶解度太低等原因而溶剂峰过强，可用来抑制溶剂峰而获得较好的图谱。

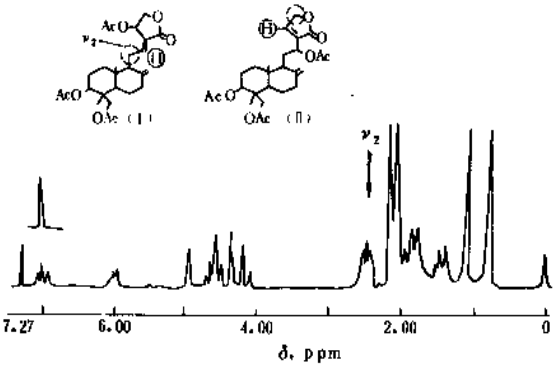
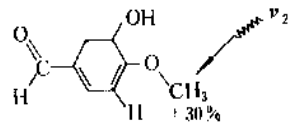


图 20.14　双照射去耦法测定穿心莲内酯（乙酰化物）结构
100 兆周，$CDCl_3$ 溶剂，左上的单峰是扫场
双照射记录：A $\{X_2\}$

如将辐照场 B_2 的功率适当降低，辐照到具有特定自旋状态的耦合裂分峰上，便成为选择性自旋去耦法与自旋骚动法。可用来准确获取耦合常数及判断其相对符号，以利于谱图解析。倘若 B_2 强度再进一步降低，并采用门控去耦脉冲技术去辐照某核（记以 X），即使它与另一核（记以 A）没有耦合，但只要它们之间的空间距离足够近的话，则 A 核峰强度会发生变化，此即核的欧氏效应（NOE）。例如，当辐照 3-羟基-4-甲氧基苯甲醛中甲氧基^{1}H 时，空间上离它很近但非直接键合的 5-位^{1}H 的谱峰强度增加 30%。



倘若此种效应是完全产生于核间的偶极作用的话，这时 NOE 增强因子（η）将达到最大值 $\eta_{最大}$：

$$\eta_{最大}=\frac{1}{2}\frac{\gamma_X}{\gamma_A} \qquad (20.7)$$

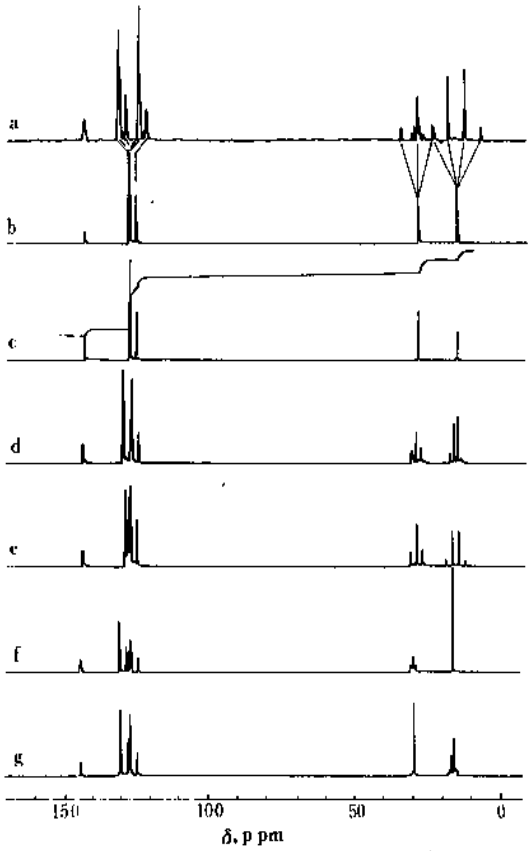
显然，辐照同种核时，相应核信号最大可增强 50%。鉴于 NOE 取决于偶极作用，这种作用与核间距离的六次方（r^6_{AX}）成反比。因此能从 NOE 的信息获得有关核间距离的重要结构信息。它对于立体化学的差向异构的确定，尤其在蛋白质分子的复杂多级结构的确定有独特的优越性。

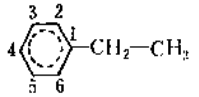
20.3.6. ^{13}C-NMR 谱与解谱

^{13}C-NMR 谱可直接测定作为有机分子骨架中所有的碳，因而在有机结构分析中很有优越性。图 20.15 示出乙基苯的五种^{13}C-NMR 谱及其在解谱时的用途。

图 20.15a 是^{1}H 完全不去耦的^{13}C 谱。^{13}C 谱与^{1}H 谱有一个很大的不同点，是很强的 $^1J_{C-H}$ 耦合关系在^{1}H 谱中几乎看不到，而在^{13}C 谱中则非常明显。^{13}C 每条谱线按 $(n+1)$ 规则被直接键合的^{1}H 裂分成多重峰，加上裂距之大，使各谱线相互交错、重叠，显得很复杂。从图 20.15 中可看到 $\delta=8\sim25$ppm 处应属于烷基，而 $\delta\approx122\sim144$ppm 处是典型的苯环的谱峰。由于多重裂分等原因，谱线强度大为降低，因此它是不实用的。

有实用意义的常规^{13}C 谱是质子完全去耦谱，也称质子宽带（或噪音）去耦谱。由于观测核是^{13}C，而辐照核是^{1}H（通常记以^{13}C {^{1}H}），不同于同核去耦（^{1}H {^{1}H}），称为异核去耦。由于是对所有^{1}H 同时进行辐照并使它们处于饱和状态，致使^{13}C 与^{1}H 核间的耦合完全消除，^{13}C 谱线都呈“棒状”，见图 20.15b。它的优点是每一种基团中的碳相应出现一单峰，极大地简化了^{13}C 谱。它们的位置就是该种碳的化学位移。在碳谱中这是最为重要的信息。它大大提高了测量灵敏度，提高了工作效率。不过，由于辐照^{1}H 核时产生 NOE，使不同基团的^{13}C 的增强效应不同，因此它不能用以达到定量分析的目的。要进行碳的定量分析，应改用能尽量避免 NOE 的脉冲序列来实现。也还可加入弛豫试剂来减少实验时间。图 20.15c 是乙基苯的定量谱。





δ, p p m		
	CH_3	16.8
	CH_2	29.3
	C_1	144.1
	C_2, C_6	128.7
	C_3, C_5	128.4
	C_4	125.9

$^1J_{C-H}$ 125 Hz（烷基）
$^1J_{C-H}$ 158 Hz（芳基）

图 20.15　乙基苯的^{13}C-NMR 谱(22.5MHz)

a—不去耦谱；　b—质子完全去耦谱；　c—定量谱；
d—偏共振谱，B_2 中心频率在^{1}H 谱中 TMS 的右侧 250Hz 处；
e—偏共振谱，B_2 中心频率在^{1}H 谱中苯环峰之左侧 350Hz 处；
f—选择性去耦谱，B_2 只辐照在^{1}H 谱的 CH_3 基团上；
g—选择性去耦谱，B_2 只辐照在^{1}H 谱的 CH_2 基团上

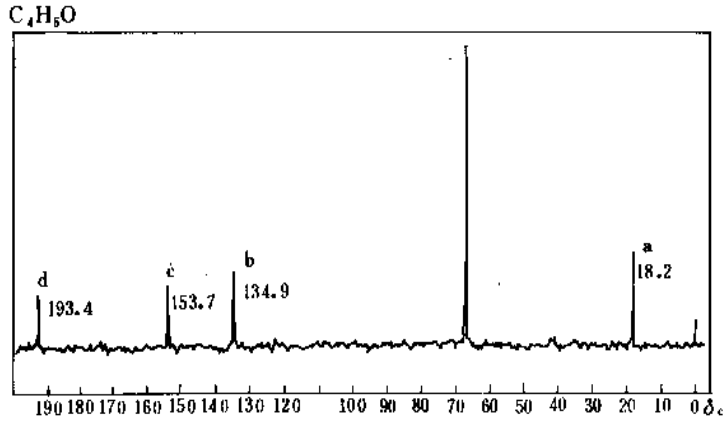


图 20.16　C_4H_6O 的^{13}C-NMR 谱

完全^1H 去耦的^{13}C 谱能根据化学位移值大体上估计化合物中碳原子个数及其所含基团，但却完全丧失了反映化学键键合的核间耦合信息。利用偏共振技术既能保留耦合信息，又不致影响获得化学位移的信息，是普遍采用的方法之一。实验时只需适当减小宽带辐照场 B_2 强度，且其中心频率从氢谱的中心频率位置移到氢谱两端的任何一端即可实现。图 20.15d 和 e 两图即是乙苯的偏共振谱。可看到$^{13}C-^1H$ 之间的耦合作用有不同程度的减小，且能容易地辨认四重峰的甲基碳，三重峰的亚甲基碳，二重峰是苯环上次甲基碳，另外一个季碳单峰。为了观测和弄清与特定氢核直接键合的碳，还可以采用选择性去耦方法。图 20.15f 和 g 两图是辐照场 B_2 分别选定^1H 谱中的 CH_3 和 CH_2 的共振频率时的^{13}C 谱。图中相应的四重裂分和三重裂分分别消失呈较强的单峰，而其它^{13}C 谱峰仍为耦合谱，很容易加以区别。这证明了^1H 谱、^{13}C 谱中 CH_3-与$-CH_2-$峰位的一一对应关系。

^{13}C 谱的解析方法类似于^1H 谱。事先要注意^{13}C 谱测试条件是否已充分估计到弛豫时间特长的可能的碳（如羰基碳，季碳等），以免丢峰。下面仅简单举两例说明。

已知分子式为 C_4H_6O 的^{13}C 谱（指质子完全去耦谱），如图 20.16，确定其结构。该谱除 TMS 和溶剂二噁烷（67.4ppm）两峰外，有四峰与四个碳对应，其不饱和度为 2。从化学位移值来分析，d 峰（$\delta=193.4$）为 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$，b、c 两峰必为烯烃碳峰，其中 c 必然与 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 相连。a 可能是 CH_3-，与烯碳 b 连接。因此结构式应为 $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=CH-CH_3$。按此结构式对谱峰一一核实合理。

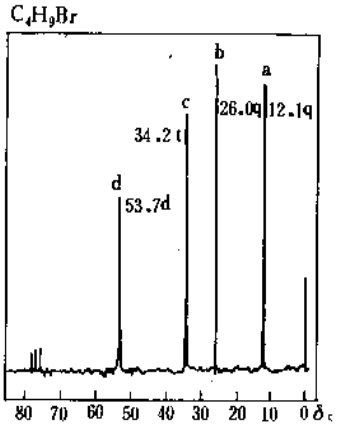


图 20.17　C_4H_9Br 的^{13}C 谱

已知 C_4H_9Br 的^{13}C 谱，如图 20.17，确定其结构，该谱中除 TMS 峰与 $CDCl_3$ 溶剂峰（$\delta=77.1$ppm 处的 D 耦合三重峰）外，有四“棒”与分子式相对应。通过偏共振已对各峰的多重性予以标明。符号 s，d，t，q 分别表示单、双、三、四重峰。考虑碳与^1H 键合，根据（$n+1$）规则，分别应该是季碳、$-\overset{|}{C}H-$、$-CH_2-$与CH_3-基团。故 a、b 峰皆为 CH_3-、c 为$-CH_2-$，d 为 $-\overset{|}{C}H-$。剩下的问题是如何将四个基团与 Br 连起来。显然 CH_3-、Br 必须处在端基位，将可能有结构式：

$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_2-Br \quad 和 \quad CH_3-CH_2-\overset{Br}{\overset{|}{C}}H-CH_3$$

前一结构式应将只出现三个峰。两个 CH_3 应有相同的化

学位移且其强度应高于其它两峰。况且$-CH_2-$峰将出现在其最低场。这与实测谱矛盾。后一结构式的

$$-\overset{|}{\underset{|}{CH}}-$$

直接受 Br 的影响，化学位移最大，一个 CH_3 与

$$-\overset{|}{\underset{|}{CH}}-$$

连接又靠近 Br，而另一个 CH_3 则与 $-CH_2-$ 相接，两者相距较大，符合实测谱。因此可确定结构式为 $CH_3-CH_2-CHBr-CH_3$。

总之，根据情况将 ^1H 谱与 ^{13}C 谱联合起来解谱，尤其对分子量大、结构复杂的有机分子是极为有利的。

20.3.7. ^{13}C 谱辨别 $-CH_3$，$-CH_2-$，$-\overset{|}{\underset{|}{CH}}-$ 与 $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ 各基团的方法

大多数有机化合物往往同时含有甲基、亚甲基、次甲基和季碳。分子越大，这些基团越多。它们的 ^{13}C 峰常常密集在一起互相交错，难予辨认。利用偏共振将使谱峰重叠交错更严重。这种情况下，可利用 J（耦合）调制的自旋回波（J modulated spin echo）脉冲序列，简称 SEFT，俗称 APT（attached proton test），进行 ^{13}C 谱实验。结果将 CH_n 基团中的 n 区分为奇、偶两组，予以区分。图 20.18a 是乙苯的 APT ^{13}C 谱。由图中可见，CH_3 与 CH 谱峰具有相同相位，并且谱峰皆向上，而 CH_2 与季碳谱峰反相都向下。再根据各基团的化学位移值可较容易地区分各 CH_n 基团。也可利用不畸变的极化转移增强（distortionless enhancement by polarization transfer，DEPT）脉冲序列作 ^{13}C 谱。它是不灵敏核极化转移增强（insensitive nuclei enhancement by polarization transfer，INEPT）方法的改进。改变 ^1H 辐照脉冲 θ_p 角度的三次实验，连同完全去耦谱一起进行谱"编辑"（类似于差谱），即可分别获得季碳亚谱（如用 b 与 e 相减），CH 亚谱 d，CH_2 亚谱和 CH_3 亚谱。各种 C_n 基团便可一目了然。

20.3.8. 二维核磁共振与解谱

二维核磁共振（two dimensional NMR，2D-NMR）是 70 年代中期发展起来的新技术，其发展极为迅猛，已派生出很多新的实验方法，用以简化极其复杂的图谱，并可获得更多的和新的结构信息，因此已成为有机化合物，特别是生物大分子结构分析的有力工具。所谓二维谱是指其二维都是以频率为坐标的图谱。其峰强度用立体山峰式的堆积图的峰高或用等高线图绘于平面上来表示。二维实验所设计的脉冲序列从总体上可划分成几个时间区域：准备期，时间 $t<0$，体系处于或恢复到热平衡状态；发展期，$0<t<t_1$，记以 t_1 区，在 $t=0$ 时刻给体系施加脉冲，如 90°脉冲或其它组合脉冲，随即体系各横向磁化强度因化学位移等不同按各自频率进动；检测期，$t_1<t<t_2$，记以 t_2 区。此时检测出以 t_2 为函数的总 FID，不过它的初相位与幅度与 t_1 密切相关。逐次等间隔地改变 t_1 几十次甚至几百次进行同样的实验，从检测期内可获得一组 FID。这一整套 FID 信号随着两个时间变量而变，是二维的时域信号 $S(t_1, t_2)$。将它分别对 t_2 与 t_1 作二次傅里叶变换，便得到二维频域信号 $S(\omega_1, \omega_2)$。信号强度随这两个频率变量而变化的图谱正是所说的二维谱。使用不同的脉冲序列，有时甚至在发展期与检测期之内再增加脉冲及等待时间，常称此为混合期。这时常常象 DEPT 实验那样产生极化转移，使不灵敏核（如 ^{13}C，^{15}N等）受灵敏核（如 ^1H 等）的影响而信号大大增加，或按其它需要和目的来获得各种 2D-NMR 谱。2D 谱种类很多，最常见的 2D 谱有二维 J-分解（J-resolved）谱，二维相关谱（correlated spectroscopy，COSY）及二维 NOE 谱（nuclear overhauser effect spectroscopy，NOESY）。

二维 J-分解谱是将一维谱中的化学位移 δ 与耦合常数 J 分别在两个频率 f_2、f_1 轴表现出来。它可使彼此交错或重叠的复杂多重峰得到分离，可同时确定 δ 和 J。图 20.19 是乙酸乙酯的二维同核（a，b）及异核（c）J-分解谱。

化学位移相关二维谱（COSY 谱）的二维坐标皆为化学位移。若均属同核，称同核相关谱；若属不同核，则称异核相关谱。同核相关谱的图形特点是以其对角线为轴呈对称分布，峰形轮廓往往呈小方形。一维谱中化学位移各不相同的谱峰皆应出现在对角线上。有耦合关系的峰在图上表现为以该两峰的化学位移为顶点的一对非对角峰，它们对称于对角线。因通过它可从核间的耦合关系寻找到核间的连接关系。蔗糖的 ^1H 谱是组分葡萄糖和果糖两个非常复杂的耦合体系的交错叠加。用高磁场（400MHz）仪器也难指认。用 ^1H 同核 COSY 谱可以一一找到各峰的归宿及各基团的连接关系，见图 20.20a。现仅取其最复杂的一角（图 20.20b）加以说明。蔗糖组分果糖（F）中 C_1 的氢（$\delta\sim3.72$ppm）在对角线 f_1 处，上下左右皆无峰，因此它无耦合关系。与一个氢直接键合的 C_3 至 C_6 可从 $^3J_{H-H}$ 耦合关系找到它们的联系：从 δ 最大的果糖 C_3 上的 ^1H（$\delta=4.23$ppm）f_3 出发，水平（或垂直）方向可找到对称的非对角峰 f_{4-3}，(f_{3-4})，继而从垂直（或水平）方向找到对角线上的 f_4 峰，说明 C_3 与 C_4 直接连接。C_3 和 C_4 的 H 的三键的耦合关系由 f_{3-4} 与 f_{4-3} 表示。类似地，从 f_4 找到 f_{4-5}，f_{5-4}，再推到 f_5；由 $f_6\rightarrow f_{5-6}$，$f_{6-5}\rightarrow f_5$，便又找出 $C_4-C_5-C_6$ 的连接关系。同理，可从葡萄糖（G）部分的 g_1，g_2 至 g_6 各对角峰和非对角的耦合峰推出 C_1 至 C_6 的连接关系。若设定 ^{13}C 与 ^1H 的化学位移为二维坐标的 COSY 谱，称为异核相关谱。凡直接耦合的 ^{13}C 与 ^1H 两核化学位移的交叉处将出现谱峰，这是它的特征。

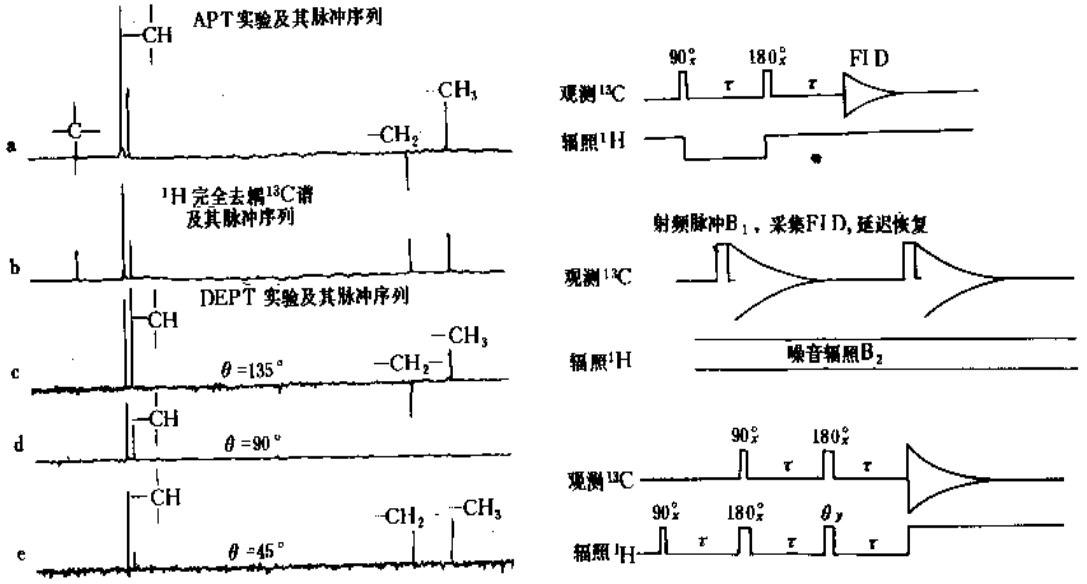


图 20.18　乙苯的 APT 实验（a），^1H 完全去耦（b）与 DEPT 实验（c，d，e）的 ^{13}C-NMR 谱及其脉冲序列

其中 τ 是与被测化合物中 $^{13}C-^1H$ 间耦合常数 J 有关的时间参数，$\tau=\frac{1}{2J}$；下标 x，y 表示施加射频脉冲的方向

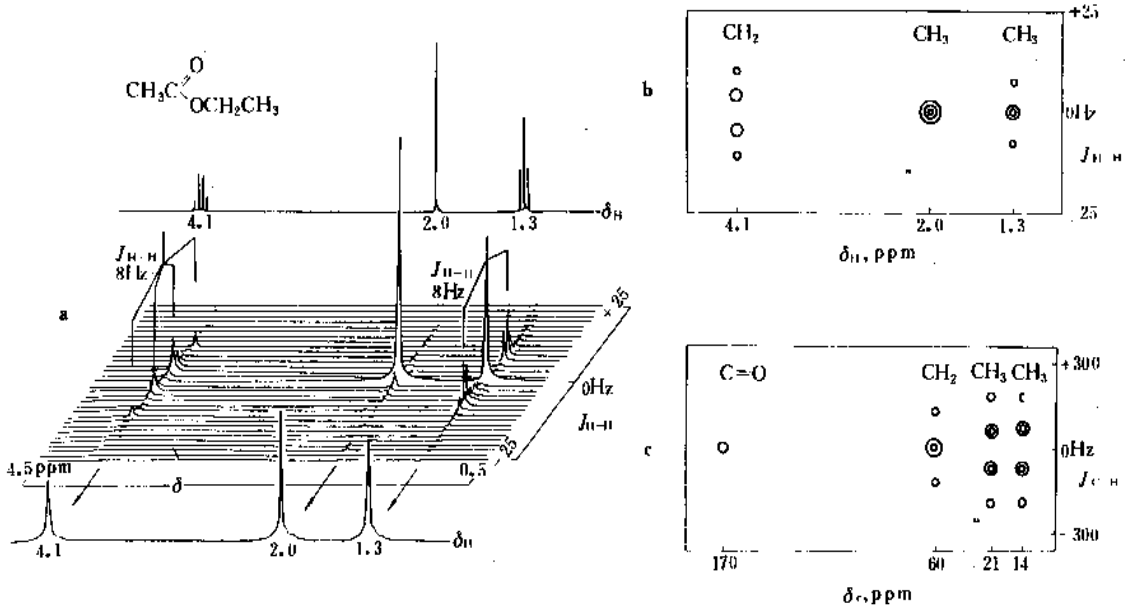


图 20.19　乙酸乙酯的二维 J-分解谱

a. 同核 J-分解谱，堆积图；b. 同核(^1H)J-分解谱，等高线示意图；c. 异核 J-分解谱

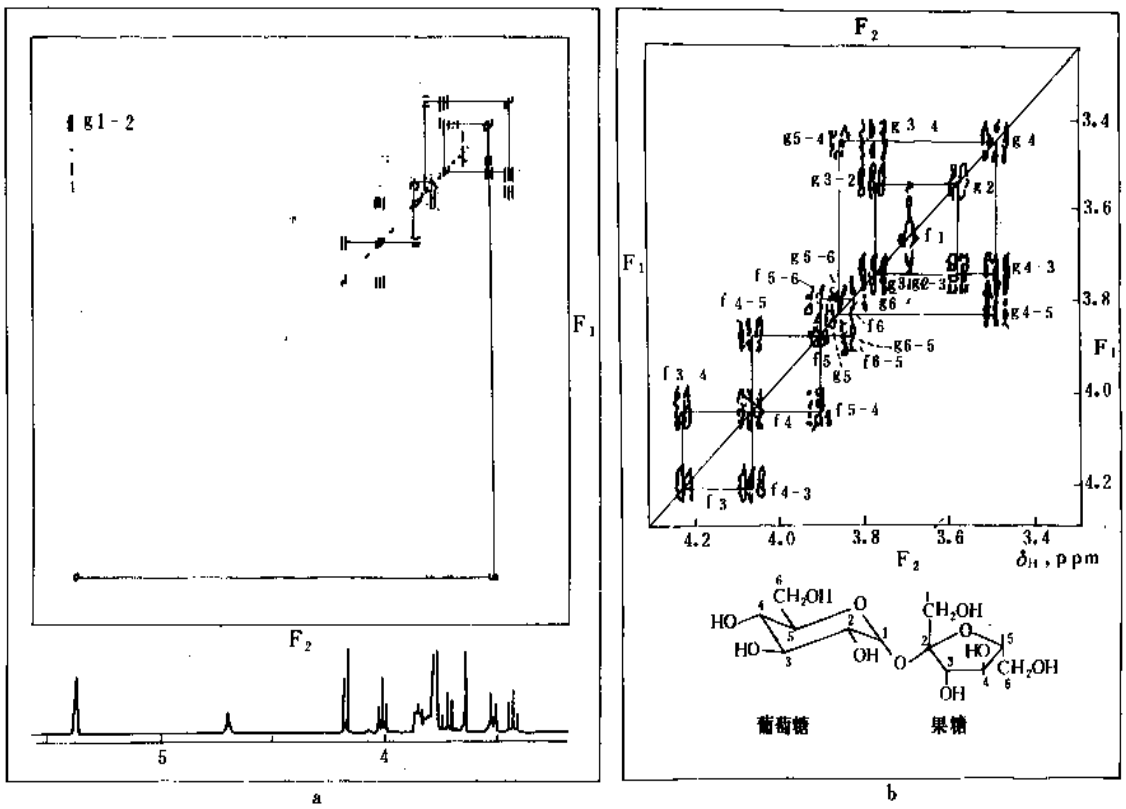
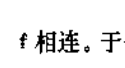


图 20.20　蔗糖的^1H 同核 COSY 谱（400MHz，溶剂：重水）

至于同核二维 NOE 谱（NOESY），它有同核 COSY 谱一样的对角线峰，但它的非对角线峰不仅有通过共价键传递的偶极作用的峰，而且还有全部通过空间偶极作用所呈现的峰。凡空间间距落入小于 0.5nm 范围的质子都将在 NOESY 谱中出现。当然其强度与质子间的空间距离的六次方成反比。将类似条件下的 COSY 谱与 NOESY 谱以对角线为界各取一三角区相拼在一起成为整体。比如 COSY 谱置于右下三角，而 NOESY 谱在左上三角。这就成 COCONSY 谱（combined correlated and nuclear overhauser enhancement spectroscopy）。象 COSY 谱的分析方法一样，利用它可逐一寻找出分子内及分子间邻近的氢原子，以确定分子内甚至分子间的整体结构。因此是判定蛋白质三维结构极其重要的手段。

另有一种称作“奇妙的稀核双量子转移实验”（incredible natural abundance double quantum transfer experiment，INADQUATE）的 2D 谱，可直接搞清有机化合物的骨架碳的连接方式。其特点是有直接连接关系的碳的谱峰在准对角线两侧成对地出现，而各自又呈双峰。图 20.21 是 L-薄荷醇的这种 2D 谱。分析时可先从最低场的 j 核（δ=71ppm）出发，能见到两个双峰，说明 j 核与另两个碳直接相连，从水平线段的另一端找到的分别是 i 与 h 核。随即由 i 核的峰向下看，便能找到 i 核位置处尚有另两个双峰。说明 i 核共与三个碳相连。同样地，从相应的水平线出发另两个是 e 与 d 核。再看 h 核，除与 j 相连外，应与 f 相连。于是便得到结构片断：



i－j－h－f 。继续照此处理所有图谱数据后，便可得该化合物的全部碳骨架。再利用碳谱各峰的多重性可将氢核一一填上，便得到其总体结构。再根据其它信息可确定 j 位碳连有 OH 基团。

以上只是最基本的 2D 谱。为解决结构分析中种种难题，至今已设计出不下数十种脉冲序列。因此已成为 NMR 中的一个极重要的专门分支。

20.3.9.　其它核的核磁共振

无机化合物、金属有机化合物或生物无机化合物的中心原子或活性中心、有机化合物中的杂原子都是碳、氢元素以外的核素，因此在结构分析中直接测量和研究其它核的 NMR 是必要的，有时是非常重要的。

^1H 核的 $I=\frac{1}{2}$，电四极矩 $Q=0$，天然丰度 99.98%，是 NMR 测量最灵敏的核。因此研究最多，资料积累也最多。类似这样性质的核有 ^{19}F、^{31}P 等，都属于 NMR 比较容易测量和研究的核。周期表中几乎所有元素都有一、两

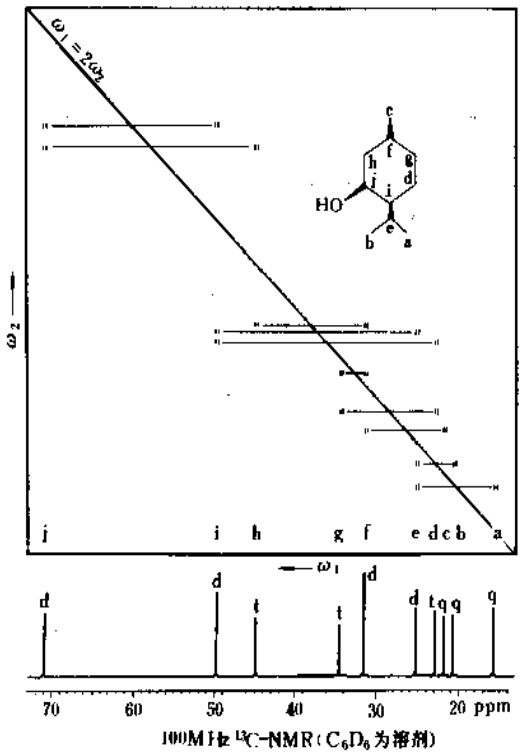


图 20.21　L-薄荷醇的 2D-INADE QUATE 谱
下图为^1H完全去耦的^{13}C谱，各谱峰标记了它的多重性

种同位素可供NMR研究。不过因为它们的 I 不同，丰度不同，以及核性质（如四极矩 Q，磁旋比 γ 等）不同，因而灵敏度有很大差异，研究时难易程度也有很大不同。通常 $I>\frac{1}{2}$ 的核，$Q\neq 0$。$|Q|$ 越大的核，弛豫得越快，致使谱峰过宽，而不便研究，这样的核有^{14}N ($I=1$)，^{127}I ($I=\frac{5}{2}$) 等。丰度低、γ 小、T_1 又较长的核，显然灵敏度较低。天然丰度的^{13}C ($I=\frac{1}{2}$) 核的可接收度只是^1H核的$\frac{1}{5680}$，而天然丰度的^{15}N($I=\frac{1}{2}$)只是^1H的$\frac{1}{260000}$，比^{13}C更难研究。不过与丰度高的^{14}N相比，^{15}N的核磁共振谱线要窄得多，因而常常用^{15}N核而不用^{14}N核来研究和测量氮的NMR。利用NOE和极化转移技术可使许多不灵敏核的信号大大增强，并缩短纵向弛豫时间 T_1，而使它们便于研究。表20.2列出了一些核的增强因子 η。

不同核的化学位移范围有很大的不同。各种核之间也同样存在着耦合关系。各种耦合常数的差异甚大。其大小与键的性质、传递这种作用的键的数目、空间结构等因素均有密切关系。

在分析NMR谱图时，应注意到由于不少元素存在天然丰度不同的多种同位素，当它们与被测核键联而耦合时将出现卫星峰，当它们自己相互耦合时，裂分峰变得更为复杂。

表 20.2　一些核的磁旋比 γ 值及在NOE与极化转移实验中最大信号增强因子 η

核	^1H	^{13}C	^{15}N	^{29}Si
$\gamma\times10^{-7}$, rad/ (T·s)	26.75	6.726	−2.71	−5.03
$\eta_{NOE}=\frac{\gamma_H}{2\gamma_X}$	0.5	1.99	−4.94	−2.52
$\eta_{PT}=\frac{\gamma_H}{\gamma_X}$	1	3.98	+9.87	+5.03
核	^{57}Fe	^{103}Rh	^{187}Os	
$\gamma\times10^{-7}$, rad/ (T·s)	0.864	−0.864	0.616	
$\eta_{NOE}=\frac{\gamma_H}{2\gamma_X}$	15.47	−15.89	21.71	
$\eta_{PT}=\frac{\gamma_H}{\gamma_X}$	30.95	31.77	43.42	

20.4.　固体核磁共振[20.15~20.17]

上述的核磁共振其实只限于对不太粘稠的液体或固体化合物的溶液的所谓液体的高分辨NMR，然而遇到欲研究的固体物质不能用适当的溶剂去溶解，或者当它熔化时已发生分解，或者研究目的本身就是寻求物质在固态与液态（或溶液）对分子内电子组态的差异，或者是直接研究固体物质内分子间的相互作用的种种信息，就必须用固体试样直接进行NMR测量。

20.4.1.　固体核磁共振谱的复杂性

在固体试样中分子排布得相当规整，况且各个核基本上是固定不动的，因此必须考虑其内部固有的许多相互作用。就两个偶极子的相互作用来分析，可使谱线产生裂分 $\Delta\nu$(Hz)：

$$\Delta\nu=C\frac{\gamma_1\gamma_2}{r^3}(3\cos^2\theta-1) \qquad (20.8)$$

式中　γ_1、γ_2——核1、核2的磁旋比；
　　r——核1与核2之间距；
　　θ——两偶极子连线方向与外加静磁场方向（z轴方向）的夹角；
　　C——常数。

在液体中，因为分子与分子之间或分子与溶剂分子之间作剧烈的布朗运动，分子的平移和翻转导致 θ 角是随机分布的。在液体NMR实验中，因这种偶极作用平均为零而观测不到，而只观测到单个分子内部的化学位移及核间的耦合，呈现谱的精细结构，常称作液体高分辨NMR。然而在固体中，其内部结构的有序性使被测核周

用核偶极子的取向角 θ 及距离 r 尽管不尽相同，但却是特定的，从而使谱峰大为加宽，通常有几 kHz、几十 kHz，淹没了化学位移、耦合常数等液体谱中出现的精细结构信息。于是通常看到的固体 NMR 谱是宽带谱。即使是这样，从宽谱线仍能获取核间相互作用及核与周围环境相互作用。由于不同成分、不同晶格和晶态及其内部分子运动的变化，将产生不同线形、线宽的固体核磁共振谱。核的电四极矩与分子内梯度电场的作用，有时会使谱线变宽，有时却导致谱线进一步裂分而得到四极裂分的精细结构。核外电子的各向异性及电子与核的 Fermi 接触将导致谱线的线形、线宽与位移的很大变化。此外，在固体和液体中核的弛豫有很大差别。通常液体中纵向弛豫时间与横向弛豫时间相近，即 $T_1 \approx T_2$。在固体中核能量转移很快，因而 T_2 很短，谱线就很宽，原子的热运动受到很大限制而 T_1 很长，一般 $T_1 \gg T_2$。总之，固体 NMR 谱尽管蕴藏着物质微观结构，电子云分布，金属中自由电子的状态，材料的相变、变形、缺陷，杂质，磁有序性，聚合物分子内部的链节运动等更为丰富的信息，但它们相互重叠不便分离，致使 NMR 对固态物质的研究远比对液体试样来得复杂艰难。

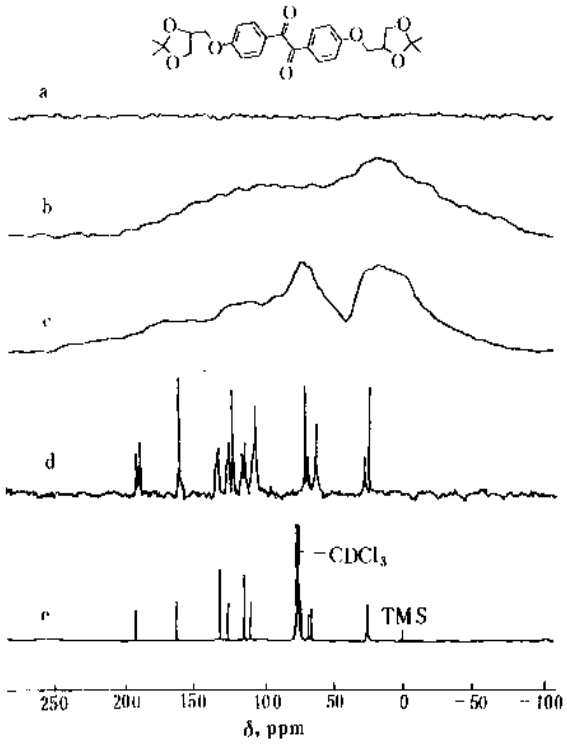


图 20.22 固态 4,4'-双(2,3-二羟丙基)氧联苯酰双丙酮缩合物的 ^{13}C-NMR 谱

a. 低功率去偶下，溶液测试条件下的固体谱；
b. 低功率去耦下，用交叉极化技术的固体谱；
c. 高功率去耦下，用交叉极化技术的固体谱；
d. 高功率去耦下，用交叉极化及魔角旋转技术的固体谱；
e. 低功率去耦下，溶液谱

20.4.2. 固体高分辨核磁共振

为了从固体试样直接获得象液体试样的结构信息，现已设计出一些实验方法使固体 NMR 宽谱线窄化。最重要的有魔角旋转法、高功率去耦与稀同位素的交叉极化。

魔角旋转法（magic angle spinning，MAS）是将试样制成近圆柱形或灌入近圆柱形的试样管中，然后放在偏离外磁场 B_0 方向 54°44′，即“魔角”的轴上作高速转动。由式（20.8）可知，当 θ 为魔角时，$\Delta\nu=0$，偶极加宽便消除了。不过为了使之有效，还必须让试样高速旋转，其旋转频率应该大于正常条件下的线宽。

对于稀自旋核，如 ^{13}C、^{15}N 等的固体 NMR，其线宽主要是由与它们直接键合的丰自旋核，如 ^{1}H、^{19}N 等的异核偶极作用所决定的。为了获得其高分辨谱，需要大功率的异核去耦，以便覆盖宽的频率范围。然而，因稀自旋核丰度低、磁旋比小，灵敏度低，加上纵向弛豫时间 T_1 长，更需要长的累加时间。为了克服此弱点，试将丰自旋核作为“热量库”，少量稀自旋核将能量不断地流给它而被冷却，而不断增加其低能自旋态的布居数。这就有效地提高了稀自旋核的信号强度，也提供了额外的弛豫途径而大大缩短了实验时间。交叉极化（cross-polarization，CP）实验就是根据这个原则设计的。比较固体联苯酰衍生物在各种不同实验条件下的 ^{13}C-NMR 谱（图 20.22），可知采取高功率去耦的 CP-MAS 方式几乎可获得能与溶液高分辨谱相媲美的高分辨固体核磁共振谱。

20.5. 特种核磁共振技术[20.18]

20.5.1. 核磁共振成像

核磁共振成像（NMR imaging，又称 ieugmatography 或 tomography）在医学诊断与病理学上有重要应用。核磁共振成像仪不同于前述的 NMR 技术，它有庞大的磁体，磁体的中心孔穴可容纳人体，它的场强较低（相应于 ^{1}H 核共振频率为 4～20MHz）。为获得稳定磁场，常用超导磁体。此外，再加上能控制的已知强度的梯度场，以便建立起质子共振频率与被测物在梯度场中位置间的对应关系。当梯度场扫过被测物体的不同截面时，相继记录每个截面的信号，经计算机重建图象处理后便可得到不同截面处的 ^{1}H 密度图。这就是被测物体的 ^{1}H 核磁共振像。主要用于诊断机体内是否存在肿瘤，以及肿瘤的部位及大小。图 20.23 是人脑的 NMR 成像图。由于正常的机体组织与癌变组织的弛豫时间是不同的，因此也有用弛豫时间来成像并确定机体内部的癌变组织的部位及大小。众所周知，X 射线成像能获得机体中骨骼的像，而

NMR 成像则可得到机体中^1H核密度的像，当前它已成为另一种极好的诊断手段。

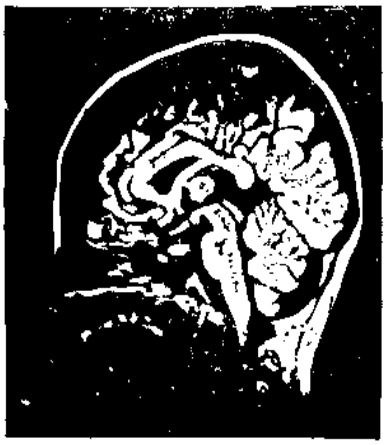


图 20.23 人脑纵向截面的 NMR 成像图

20.5.2. 定域核磁共振

定域核磁共振（topical magnetic resonance，TMR）是利用专门设计的磁体和射频线圈获取高分辨的 NMR 信息。这种磁体造成特定轮廓的梯度场，它使被测物体内部的一个小的区域产生均匀磁场。此区域的核产生尖锐的 NMR 信号，与其相邻区域的核因受不均匀磁场的作用，只能得到宽线信号而混在基线里，可用计算机技术除去。正是它能检测机体组织内部特定区域的 NMR 信息而得名。采用这种类型的磁场时，被测物外表紧贴着射频线圈，或者射频线圈放在人体的表面，改变线圈的直径以及射频功率将可在机体组织的不同深度采集 NMR 信息。它获取的是高分辨的 NMR 信号，因此在生物学上可以用来研究生物活体有关新陈代谢的过程。例如，可研究人体中如前臂内的各种无机磷、有机磷（如三磷酸腺苷-ATP）中^{31}P的转变；还可通过^{19}F NMR 来研究麻醉作用。

21. 电子自旋共振谱

电子自旋共振（electron spin resonance，ESR）也称电子顺磁共振（electron paramagnetic resonance，EPR），是研究物质中未成对电子在磁场中与微波的相互作用及其应用的学科。电子自旋共振是 1944 年由苏联 Е. К. Завойский 发现的[21.1,21.2]，现在已发展成为研究自由基、双自由基、三重态分子，具有两个以上不成对电子的分子，大多数过渡元素化合物或离子，包括稀土金属离子、半导体和固体中某些局部晶格缺陷（如 F、V 色心）等体系的结构、热力学及动力学性质的有力工具。

ESR 的发现尽管早于 NMR，但由于其研究对象的局限性等原因，发展速度远不如 NMR。随着生物和材料科学受到重视，已对 ESR 提出新的要求，预计 ESR 仪器和技术在某些方面将会有所突破[21.3,21.4]。

目前 ESR 正引进脉冲技术和傅里叶变换技术。引入脉冲技术使之向时域 ESR 发展。其中有电子自旋回波（electron spin echo，ESE）技术和饱和恢复技术，它们不仅从数量级上提高了检测灵敏度和分辨率，更重要的是从所测的弛豫参数可了解顺磁体系的动态性能，对研究许多动力学过程提供了新的可靠信息[21.5]。发展了电子自旋回波包络调制（electron spin echo envelop modulation，ESEEM）谱，可应用于研究金属酶中金属-配体的相互作用等。发展了 ESE-ENDOR，可供研究电子的迁移性和电子-电子相互作用[21.6,21.7]。另一方面已出现了傅里叶变换 ESR（FT-ESR）和二维 FT-ESR 技术。利用了双脉冲的（COSY）和三脉冲的（二维电子双共振 ENDOR）ESR 研究自旋标记的氮氧化合物[21.8,21.9]。为研究生物大分子体系，对自旋标记物的应用仍在发展中，当前已发展到合成研究蛋白质分子中各特定部位的各种自旋标记物[21.10~21.12]。已发展了许多 ESR 技术，如时间分辨的 ESR 和瞬时章动 ESR 技术。发展的光微扰 ESR，光检测磁共振（optical detected magnetic resonance，ODMR），反应产物检测磁共振（reaction yield detected magnetic resonance，RYDMR），这对在光合作用中了解光合成中光诱导的电荷分离及其电子转移过程有重要意义。

ESR 成像技术近来也有发展[21.13~21.15]。在生物学中的应用集中在对活体及离体器官和组织的成像[21.16~21.18]。也出现了扩散 ESR 的动态成像技术，用于测量正常液体、液晶和模拟膜[21.19~21.22]。

为了提高 ESR 的灵敏度，正设计新的共振腔，如桥式环隙共振腔。为配合瞬时实验，设计了带有原位的自由基的电化学发生器。总之，ESR 还在继续提高灵敏度、分辨率和瞬时检测技术，以发挥其特有的优势，将在推动生命和材料等学科的发展起到独特的作用。

21.1. 原 理

21.1.1. 电子自旋共振条件

电子是带有负电荷的粒子，具有自旋现象。描述电子自旋运动固有特征的是电子自旋量子数 s，其值为$\frac{1}{2}$。与电子自旋运动相联系的是具有矢量性质的自旋角动量与自旋磁矩。在无外加磁场时，尽管电子自旋有不同取向，却都具有相同能量。但在外加静磁场 B_0 中，电子受到一力矩作用，其自旋角动量 $\vec{P}$。与自旋磁矩 $\vec{\mu}_e$ 彼此以相反方向绕 $\vec{B}_0$ 方向作旋进运动，它们的取向是空间量子化的。$\vec{B}_0$ 对 $\vec{\mu}_e$ 的作用能为：

$$E=-\vec{\mu}_e\cdot\vec{B}_0=-|\mu_e|\cdot|B_0|\cdot\cos\alpha$$
$$=-\mu_{e,z}\cdot B_0 \qquad (21.1)$$

式中 α——$\vec{\mu}_e$ 与 $\vec{B}_0$（z 轴方向）之间的夹角；

$\mu_{e,z}$——$\vec{\mu}_e$ 在 $\vec{B}_0$（z 轴方向）的投影或分量。

$$\mu_{e,z}=-\gamma P_{e,z}=-\frac{h}{2\pi}\gamma M_J=-g\beta_e M_J \qquad (21.2)$$

式中 $P_{e,z}$——$\vec{P}_e$ 在 $\vec{B}_0$（z 轴方向）的投影或分量；

M_J——电子总角动量磁量子数［M_J 有从 J，$J-1$，…到$-J$ 共（$2J+1$）种取值。J——电子总角动量量子数］；

γ——电子的磁旋比；

h——普朗克（Planck）常数；

g——电子的朗德（Lande）因子，或电子的光谱分裂因子，简称 g 因子；

$\beta_e=\frac{h}{2\pi}\cdot\frac{e}{2m_e c}$，是玻尔（Bohr）磁子（$m_e$——电子质量；$c$——光速）。

自由电子的朗德因子 $g_e=2.00232$。由于电子质量比氢原子核小约 1836 倍，因此 β_e 要比 β_N 大 1836 倍。对于一个自由电子，若其角量子数 $L=0$，$s=\frac{1}{2}$，则 $J=\frac{1}{2}$。因此在外加磁场中 $M_J=\pm\frac{1}{2}$的简并态分别分裂成具有较低、较高能量 $E=\mp\frac{1}{2}g\beta_e B_0$（对应于自旋磁矩与外磁场方向平行与反平行）的两个状态。它们的能级差值 $\Delta E=g\beta_e B_0$。与核磁共振波谱类似，不同磁能级间跃迁选择定则是 $\Delta m_s=0,\pm1$。在磁场 B_0 垂直方向上施以某固定频率 ν 的微波区的电磁辐射，当连续改变磁场强度 B_0 而满足如下共振条件：

$$h\nu=\Delta E=g\beta_e B_0 \qquad (21.3)$$

时该电子吸收此微波辐射从低能态跃迁到高能态，产生电子自旋共振现象。大多数化合物，尽管存在许多电子，但按泡利（Pauli）不相容原理，通常其内部深层的原子轨道或分子轨道中的非键电子总是自旋配对的，而价电子则通过电子转移或电子共享自旋配对。自旋配对的电子对不会产生净自旋及其相应的磁矩，亦即不会产生电子自旋共振现象。当分子含有 n 个未成对电子，且它们的自旋方向都一致，又略去轨道磁矩的作用（这在许多情况下是允许的）时，其总角动量量子数 $J=\frac{n}{2}$，将有 $M_J=J$，$J-1\cdots\cdots$，$-J$ 共（$2J+1$）种简并状态。在磁场中这（$2J+1$）个状态出现等间距裂分的能级，通常称为塞曼（Zeeman）能级。因此正是这些未成对电子才有净的电子自旋及相应磁矩。电子自旋共振是检测与研究它们行为的非常灵敏的手段。

21.1.2. g 因子

通常化合物中电子总是参与原子或分子的成键。当对某一试样施加一外加静磁场时，体系即感生一局部内磁场并叠加到静磁场上。若选定一微波频率的辐射，在该体系未成对电子发生共振时的外加静磁场 B_0 仍然要使式（21.3）成立的话，此时电子 g 值便不同于只考虑自旋运动的自由电子的 g_e 值了。这个局部内磁场可看作是因为 g 因子的变化所致，或者说 g 因子是未成对电子所在分子的特征。因此测定体系的 g 值可以研究化合物的成键特性。

一般地说，g 因子是各向异性的，是一个二级张量，在笛卡尔轴系中有九个分量，但只有六个是独立的。往往能在分子中找到其主轴（xyz），便可得到 g 张量的三个主值（g_{xx}，g_{yy}，g_{zz}）。在高对称性（八面体，四面体，立方体）的分子中，x、y、z 三轴是等同的，所以 $g_{xx}=g_{yy}=g_{zz}=g$，即 g 因子是各向同性的。倘若分子处于气相或在粘度不大的溶液中因分子自由翻动，也会使 g 因子的各向异性平均化：$g_{平均}=\frac{1}{3}(g_{xx}+g_{yy}+g_{zz})$，而仍显示各向同性。若分子含有不低于三次对称轴（$z$），$x$ 与 y 相同，则 $g_{xx}=g_{yy}$，常记以 $g_\perp$，而 g_{zz}，常记以 $g_\parallel$，且 $g_\perp\neq g_\parallel$（下标 $\perp$ 与 $\parallel$ 分别表示垂直与平行于 z 轴方向）。若分子对称性更低，则 $g_{xx}\neq g_{yy}\neq g_{zz}$。这时必须用三个主值来表示。

通常顺磁性分子在磁场中的取向是随机的，g 因子的各向异性效应使电子自旋共振波谱呈现宽而无结构的谱线，从而不能获取 g 因子的主值。但当 g 因子主值差别非常显著时，方可观察到一定结构的谱线，理想的情况如图 21.1，从中可得到 $g_{zz}(g_\parallel)$及 g_{xx}，g_{yy}或 $g_\perp$的信息。

21.1.3. 精细结构

顺磁离子因受到一定对称性的晶体场的作用使自由状态顺磁离子的轨道简并的能级发生分裂，其裂距与晶体场的对称性及其强弱有关。对称性越低的晶体场将使其简并度解除得越多，但其自旋的简并性仍保留。一般需外加磁场方可解除自旋简并性。对于含有一个以上未成对电子的分子体系，比如电子结构为 d^3 组态的离子（原子）。其基态为^4F 谱项（$L=3$，$s=\frac{3}{2}$），它的轨道基态是七重简并态（$2L+1=7$）。在八面体晶体场（O_h 场）中，分裂成三个能级，其中两个是三重简并的，属$^4T_{1g}$与$^4T_{2g}$表示；另一能量较低的单重能级，属$^4A_{2g}$表示。但自旋-轨道耦合作用和八面体场未能使最低轨道的自旋四重简并态发生能级分裂，只在外加磁场 B_0 的作用下，自旋简并度被解除，产生等间距的裂分，按选律 $\Delta M_s=\pm1$ 的要求，尽管有三个跃迁，却因能量相同而仅能观察到一条电子自旋共振吸收谱线，见图 21.2a。倘若 d^3 离子处于轴对称的晶体场中，比如 D_{4h}对称性的晶体场中时，原

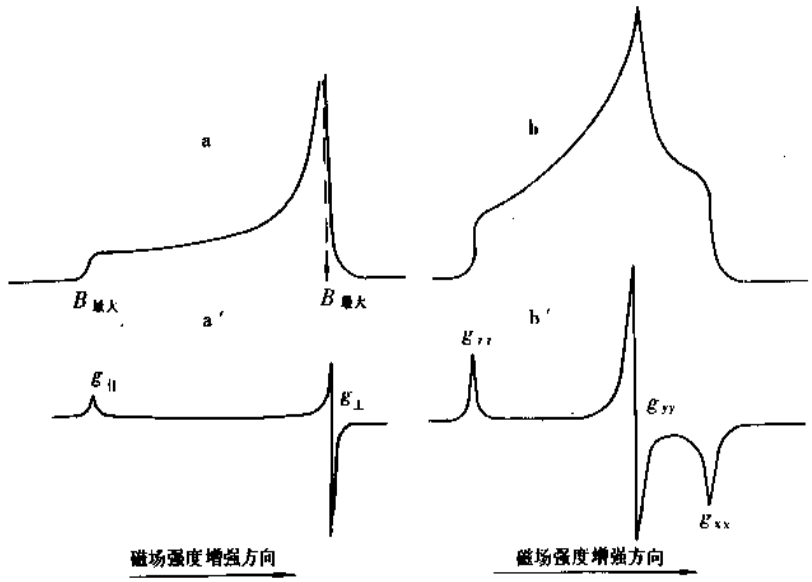


图 21.1　随机取向体系的理想化 ESR 谱
a，b——吸收谱；a′，b′——一次微商谱

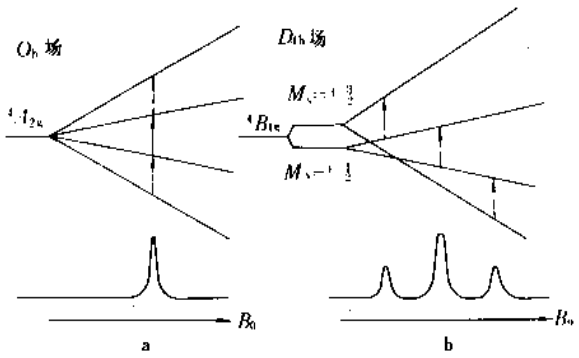


图 21.2　$s=\frac{3}{2}$ 离子在无零场分裂（a）及有零场分裂（b）情况下的 ESR 谱线

处于 O_h 场中的基态 $^4A_{2g}$ 便蜕化成 $^4B_{1g}$。此时自旋-轨道耦合作用会使自旋四重简并能级在未施加外磁场的情况下至少可部分消除其简并度，分裂成自旋磁量子数 M_s 分别为 $\pm\frac{1}{2}$ 与 $\pm\frac{3}{2}$ 的两个二重自旋简并能级，见图 21.2b。它们在外磁场作用下，自旋简并度完全解除而有四个能级。按选律，可观测到三条共振谱线。这种含有一个以上未成对电子的体系，由于电子之间的强自旋-轨道耦合、偶极-偶极相互作用、静电交换作用等，致使自旋能级在无外加磁场时，也会出现分裂的现象，称为零场分裂。电子的偶极-偶极耦合超过电子-核的偶极耦合作用约一千倍，所以由此而出现的多重裂分的间距往往很大，因而称作精细结构。

零场分裂常符合 Kramers 定理，即凡含有奇数未成对电子的体系，在任何对称性电场作用下，其任一能级至少保留二重自旋简并度。不过对于偶数未成对电子的体系，则有可能完全解除自旋简并度。在有些情况下，零场分裂的裂距会超出通常电子顺磁共振的跃迁能范围而观测不到，但往往却能观测到通常情况下是 $\Delta M_s=2$ 的禁阻跃迁。由于该线的 g 值接近于 4，恰好出现在 $g=2$ 的峰磁场强度的一半处，故称“半场线”。这是判断存在精细结构特征峰的重要标志。

零场分裂是各向异性的。精细分裂的多重谱线的裂距，除了与磁场强度 B_0 有关外，还随 B_0 方向与被测分子的主轴（z 轴）之间的夹角 θ 按函数（$3\cos^2\theta-1$）的变化而变化。至于它们的强度则是居中的最强而两旁的最弱。

21.1.4.　超精细结构

未成对电子除了受到分子内部电场及外磁场的作用外，还与其相邻近的核自旋量子数 I 的核磁矩有相互作用。这就是偶极-偶极超精细相互作用，由于它与相邻核自旋磁矩的取向有关，因而它也是各向异性的。暂且把它当作是各向同性的，则未成对电子能量为：

$$E=g\beta_e B_0 m_s+A\cdot m_s m_I \qquad (21.4)$$

式中　m_s 取值为 $\pm\frac{1}{2}$；

m_I 取值为 I，$I-1$，…，$-I$。计 $(2I+1)$ 个值；

A——各向同性超精细耦合常数。

若未成对电子相邻的核的 $I=\frac{1}{2}$，如^{1}H、^{31}P 等核，则顺磁能级进一步分裂，如图 21.3 所示。选律规定 $\Delta m_s=\pm 1$ 和 $\Delta m_I=0$ 才有允许的跃迁。因此可观测到两个共振峰，它们的跃迁能对应于：

$$\Delta E_1=g\beta B_0+\frac{1}{2}A;\quad \Delta E_2=g\beta B_0-\frac{1}{2}A \qquad (21.5)$$

而这两峰间距就恰恰是超精细耦合常数 A。由此可见，一个未成对电子与一个核自旋为 I 的核作用后可以产生 $(2I+1)$ 条间距和强度都相等的谱线。谱的这种分裂有别于精细结构而称作超精细结构。谱峰间距就是超精细分裂常数 A。

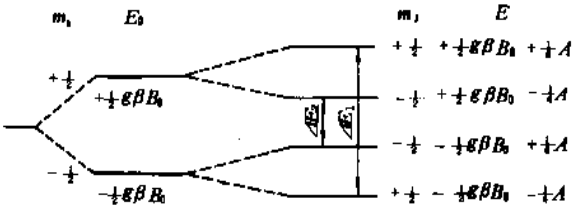


图 21.3　邻近的一个 $I=\frac{1}{2}$ 的核的各向同性作用对一个未成对电子能级产生的超精细分裂

推广之，当一个未成对电子若为分子中 n 个原子所共有，而这些原子又是等价的话，则该电子的 ESR 谱分裂成 $(2nI+1)$ 重谱峰。对于 $I=\frac{1}{2}$ 的核，则应观测到 $(n+1)$ 条谱线，且它们的强度符合二项式系数规律（见 20.3.2.）；若分子中有 n_1，n_2，……n_q 个核自旋分别为 I_1，I_2，……I_q 的等价核都与一未成对电子相耦合的话，则超精细结构的分裂峰总数 N 为：

$$N=(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1)\cdots\cdots(2n_qI_q+1) \qquad (21.6)$$

相应的超精细耦合常数为 A_1，A_2，……A_q。

通常由于电子在核上有非零的电子云密度，好似电子与核有接触，故称费米（Fermi）接触。超精细分裂主要取决于未成对电子自旋与核自旋的费米接触作用。A 的大小正比于未成对电子在核处出现的几率。因此通过 A 的测定便可分析分子微观结构及其性质。

21.1.5. 谱线的峰形与峰宽

由于未成对电子在特定能级具有有限的寿命，而使 ESR 谱线具有一定的自然线宽，随着实验操作条件和试样的物理状态及其本性的不同，线宽会有很大差别。固体试样由于分子间偶极子的强烈作用和自旋-轨道的耦合作用的加强，分别加速了自旋-自旋弛豫和自旋-晶格弛豫过程，都使谱线大为加宽（顺磁离子多晶的线宽 ΔB 在 0.01～0.05T），以致不能观察到精细结构。前者的加宽可将固体状态的自由基稀释于抗磁性固体基底中使其窄化，线宽可降为 10^{-4}～10^{-3}T。后者可通过降温来窄化。固体试样的线宽也常常因其 g 因子的各向异性及因晶体主轴与外磁场的取向角 θ 不同而异。图 21.4 是自由基 α，α-二苯基-β-苦基肼基（缩写为 DPPH）不同状态下的峰形和线宽。单晶状态呈一单峰（图 21.4a）。多晶粉末时，由于多晶取向角的统计平均结果使 $B_\perp$ 处的信号强度比 $B_\parallel$ 处的信号强（图 21.4b）。稀溶液中往往能较容易观察到具有超精细结构的高分辨谱。图 21.4c 和 d 是 DPPH 溶液不同浓度下的 ESR 微商谱。在较稀溶液中（图 21.4d）已可见到分子间的相互作用基本消除而呈现相对强度为 1∶2∶3∶2∶1 的五重峰的超精细结构。

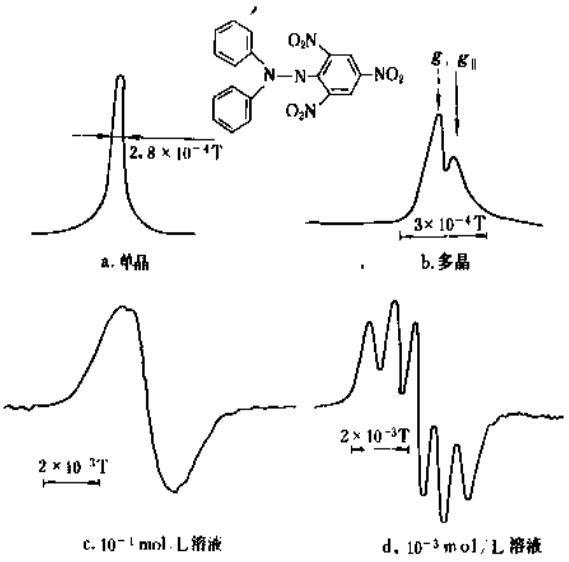


图 21.4　DPPH 的 ESR 谱

溶液试样中常常会发生各种交换过程。电子或质子在分子间的交换，分子的内旋转都会使谱线的结构、谱线位置发生变化。稀释及降温可减少其影响。

谱线的加宽还来自外加实验因素。如磁场不均匀性、微波功率过大而产生饱和加宽，其它顺磁性杂质，如氧气等的存在。因此务必仔细选择实验条件。

谱线的线型是和未成对电子与周围环境的作用有关，因而分析谱线的线形亦可得到不少有用的信息。

21.2. ESR 谱仪

ESR 谱仪主要由微波辐射源系统、磁场系统、腔系统、检测与控制系统四部分组成。图 21.5 是典型的 ESR（X 波段）波谱仪示意图。通常微波源是用速调管来产生

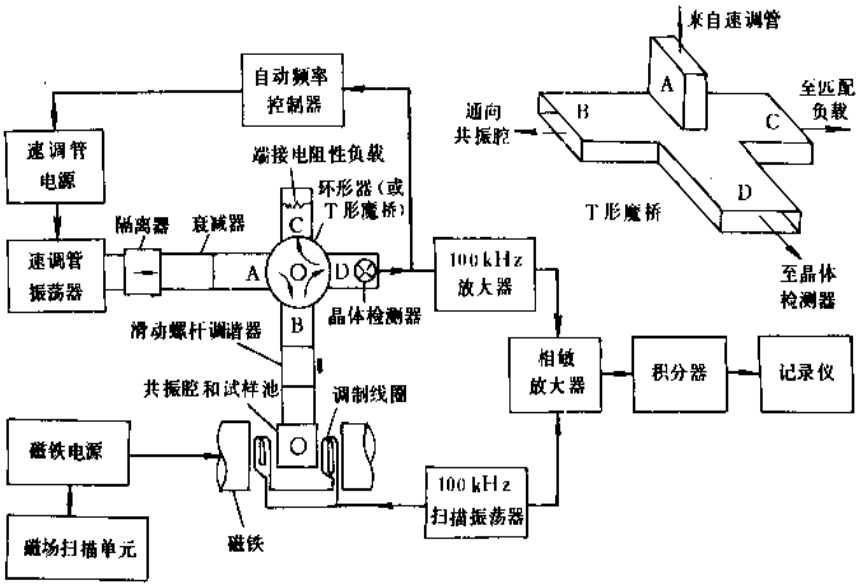


图 21.5　ESR 波谱仪示意图

固定频率 ν 的辐射。由于微波偏振波可以极有效地用矩形金属管——波导管（相当于电路中的导线）来传输，因此 ESR 谱仪由速调管发射的微波由波导管经隔离器（防止微波能量从波导管体系中反射回来），经衰减器（可改变微波的强度或功率），进入腔系统。腔系统中放置试样的共振腔（相当于谐振电路）不仅能富集微波辐射使它在试样位置产生一个高密度的微波磁场，并借助于驻波作用能使微波来回反射几千次，用以增加与试样的作用"光程"。腔系统中的微波电桥则既可将速调管输出的微波导入共振腔，又可将腔中反射回来的微波导向检测器，曾用 T 形魔桥（如图 21.5 右上方），现都已用四孔铁氧体环行器来完成。环行器是利用一个传输不可逆性的微波铁氧体芯棒使微波辐射的偏振面旋转，进入某臂的微波功率完全定向地发送到邻近的下一个臂而不致送到其它地方。在进行磁场扫描之前，调节微波电桥 C 臂端处的平衡负载使它与试样腔阻抗相等，这时来自 A 臂的微波对于 T 桥均匀进入 B、C 两臂，对于环行器则如图中箭头所示只允许单向地先进入 B 臂，继而 D 臂，最后到达不反射微波的终端 C 臂。微波电桥处于平衡状态，D 臂晶体检测器为零信号。当连续地细微改变均匀磁场强度时，如果试样吸收微波辐射发生共振，则 B 臂有阻抗变化，电桥失衡，检测器即有微波功率，经放大可在示波器或记录仪上进行观察与记录 ESR 谱。

为提高 ESR 灵敏度，原则上应采用尽量高的频率，但根据实际的可能，ESR 谱仪采用磁场强度在 0.114～1.25 T 范围内。即对应于 ESR 共振频率为 3200～35000MHz，都落在微波（雷达波）区域。其中比较成熟的微波分属四个波段，见表 21.1。用得最多的是 X 波段，它要求 $g=2$ 的顺磁场大致在 0.34T 场强附近工作。其次是 K 和 Q 波段。为进一步搞清光谱的细节和分裂的由来，常常可以改变微波波长来研究。

表 21.1　ESR 采用的典型频率、波长与磁场强度

波段	S	X	K	Q
频率 ν，Hz	3.2×10^9	9.5×10^9	25×10^9	35×10^9
波长 λ，cm	9.4	22	1.2	0.86
$g=2$ 时的共振磁场，$\times10^{-4}$T	1140	3390	8930	12500

为了提高仪器的灵敏度，ESR 谱仪常采用调制技术。在场扫描的同时又叠加一个音频或高频的调制磁场，则记录到的 ESR 信号，不是一般的吸收型谱线，而是它对磁场的一阶微商曲线。从图 21.6 可看到吸收曲线与相应的微商曲线的关系。吸收曲线中的肩峰处相应地在其微商曲线上出现极小值。肩峰数目（图中用 * 表示）可以由微商曲线中的极小值的数目决定。一般 ESR 谱常用微商曲线。在定量分析时，需将它进行二次积分就得到吸收曲线峰的面积。

试样经常装在高纯薄壁石英管（直径为 3～5mm）或毛细管内。对于高介电常数试样常用厚约 0.25mm 的平面试样皿。在研究单晶和固体试样内部的各向异性性质时，仪器具备能使其磁铁和试样腔分别在 xz 和 xy 平面内

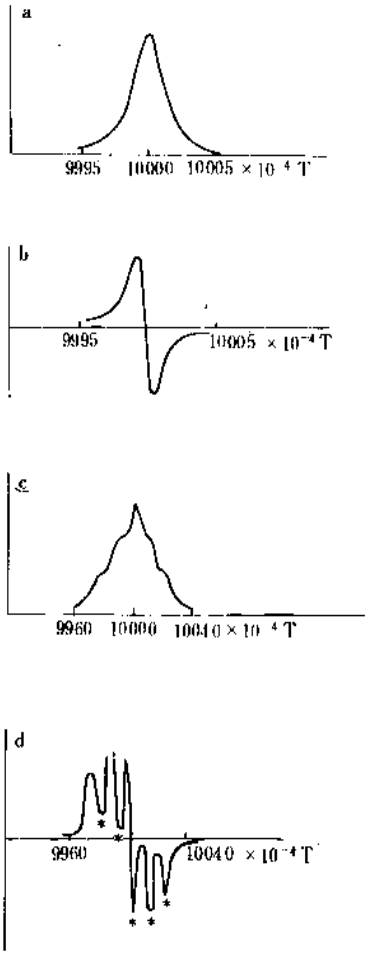


图 21.6　ESR 的吸收曲线（a，c）与其相应的一次微商曲线（b，d）

旋转的装置，从而可使试样对磁场方向以全方位取向角下进行测量。由于水对微波有较强的吸收，测量前应预先干燥去水。溶液试样应通入氮气驱赶掉溶解试样中的顺磁性氧气，避免引起谱线的加宽等不必要的干扰，甚至可保护自由基。

FSR 是一种非常灵敏的方法，可检出低达 2×10^{11} 个顺磁中心数或最低浓度为 3×10^{-8}mol/L。对介质损耗大的溶液（溶剂为水或其它溶剂）体系可低达 10^{-7}mol/L。当作结构测定和定量分析时，含未成对电子的体系的浓度约为 10^{-6}mol/L。测量时需要对谱仪的 g 值和磁场进行校准。常用已知 g 值的标准试样来代替绝对测量，如无溶剂 DPPH 粉末的 g 值为 2.0037+0.0002。当固定微波辐射频率情况下，从标准试样的共振峰即可校准磁场强度。另一方面，用 Mn^{2+} 在 MgO 中的稀固溶体，则出现以 9×10^{-3}T 裂距的六重谱线。可确定观察谱宽以及谱线间的间距。

21.3.　ESR 谱的分析

21.3.1.　ESR 谱的信息

通常在 ESR 研究中，由测得共振峰的位置 B 获得 g 值。实际上是测出未知物谱峰中心与某标准参比物（已知准确 g 值的 DPPH 等）谱峰中心位置的磁场强度，它们的场强间隔为 ΔB，未知试样的 g 因子之值用下式确定：

$$g=g_n\left(1-\frac{\Delta B}{B_n}\right) \tag{21.7}$$

式中　g_n——标准参比物的准确 g 因子值。

g 因子是一个无量纲的常数，自由电子的 g 因子为 2.002319。表 21.2 列出了一些自由基以及配合物中的 g 因子。由表 21.2 可见，有机自由基（奇数未成对电子）的 g 值接近于自由电子。当存在着杂原子时，由于电子轨道角动量的影响而使 g 值稍稍增大，一般不超过 0.5%。尽管 g 值的大小反映了未成对电子所处化学环境的差异，但往往变化不大，且又随实验条件与试样的状态有关，因而通常给出一个可能范围，说明它所能提供的结构信息还不够确切，所以很少用以作为鉴别手段。在过渡金属配合物中，由于存在自旋-轨道耦合与晶体场对轨道磁矩的猝灭两个因素，使它们的 g 因子不同程度地偏离自由电子的 g 值，通常偏离较大。对于八面体配合物分子体系可以通过实测的 g 值来了解配合物中心金属离子与配体轨道之间键合的共价性。

在 FSR 研究中，可获得峰形、峰宽与谱峰的精细结构和超精细结构。它们进一步反映体系的未成对电子与

表 21.2　一些物质的 g 因子数值

自由基	g 值	自由基	g 值	离子	g 值
甲基	2.00255	吡啉阳离子	2.0024～2.0028	Cu^{2+} 类	2.0～2.4
乙基	2.00260	苯并半醌	2.0040～2.0050	Fe^{2+}（低自旋）类	1.4～3.1
烯丙基	2.00254	含氮氧自由基	2.0050～2.0060	Fe^{3+}（高自旋）类	2.0～9.7
三苯基叔膦阳离子	2.00554	过氧化自由基	2.01～2.02	$K_2Ni(SO_4)_2\cdot6H_2O$ 中 Ni^{2+}	2.25
苯阴离子	2.00276	含硫自由基	2.02～2.06	$Dy(NO_3)_3$ 中 Dy^{3+}（T=4.2K）	$g_{\parallel}$ 4.28
					$g_{\perp}$ 8.92

其它的电子或晶格环境的相互作用，体系所含未成对电子的奇、偶个数，未成对电子在分子中的离域性以及分子的结构特性，金属的价态和键型特性等。因超精细耦合常数与所选用的微波辐射频率无关，如果使用不同频率微波测得的两峰间距是不同的话，应认为它们是相应于具有不同的 g 因子的两个跃迁，而不是与一个核自旋（$I=\frac{1}{2}$）的耦合所致。

ESR 研究可获取谱线积分强度，它是吸收型曲线下的峰面积 A。通常 A 与未成对电子的浓度成正比，因此可以利用它对自由基的浓度作定量分析。

21.3.2. 分析实例

现仅举一些最简单的典型例子说明 ESR 谱的分析。先分析解释 DPPH 在稀溶液中的超精细结构五重峰的形成（参见图 21.4d）。DPPH 分子中未成对电子主要集聚在分子中心的两个氮原子上。天然氮原子主要是 ^{14}N，核自旋量子数 $I=1$。未成对电子在磁场中即分裂成两个能级，如图 21.7 之左侧。它受到邻近的一个 ^{14}N 原子的核自旋的作用，两个能级都又产生三重分裂。其相邻能级裂距是这个电子与 ^{14}N 核的超精细耦合常数 A_{N1}，如图 21.7 之中部所示。考虑到该电子可通过共轭 π 键而在第

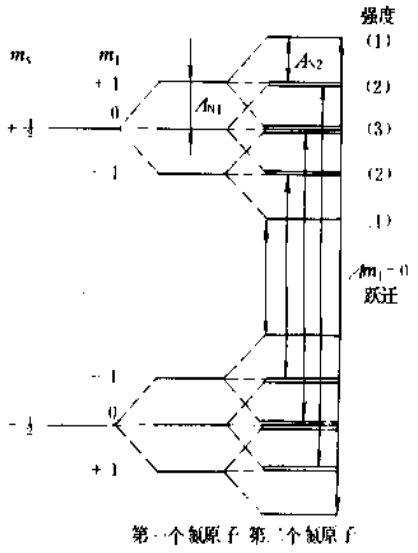


图 21.7　DPPH 在稀溶液中超精细能级分裂

二个氮原子上停留，因此再次三重分裂。由于其超精细耦合常数 A_{N2} 几乎与 A_{N1} 相等，将使 m_s 分别为 $-\frac{1}{2}$ 的与 $+\frac{1}{2}$ 的两支各分裂成五个能级，电子在各能级上出现几率按统计分布为 1∶2∶3∶2∶1；而不是几率皆等的九个能级。按选律 $\Delta m_s=\pm1$，$\Delta m_s=0$ 是允许跃迁的要求，结果便如图 21.7 右侧的五种间距相等的跃迁，而它们的强度又与电子在各能态上出现的几率成正比，因此这些峰相对强度为 1∶2∶3∶2∶1。倘若对 DPPH 再行稀释，并将试样作出氧处理，可进一步观察到来自环上质子对其超精细耦合的裂分。谱图说明了这两个 ^{14}N 原子基本上是等价的。

再分析一下用钾制得的萘阴离子自由基的 ESR 谱（图 21.8）。由谱线的间距可看出它是两组四个等价的质子耦合产生的 $(2\times4\times\frac{1}{2}+1)(2\times4\times\frac{1}{2}+1)=25$ 条超精细分裂谱线。对萘进行部分氘化，可进一步确定其超精细耦合常数 $A_\alpha=4.95\times10^{-4}T$，$A_\beta=1.865\times10^{-4}T$。分别对应于未成对电子与四个 α 位置（1，4，5，8 位）的质子及 β 位置（2，3，6，7 位）的质子间有不同的耦合。耦合常数之比 $A_\alpha/A_\beta=2.65$。说明了未成对电子在 α 位碳原子上出现几率是 β 位碳原子上出现几率的 2.65 倍。α 位与 β 位不等价。证实萘是个偶交替烃。

丁二酸单晶的 ESR 谱见图 21.9，经 γ 射线辐照后得到（HOOC—CH_2—CH—COOH）自由基。该谱各峰由等强度的八条谱线组成。从分子式可知其未成对电子应主要受中央两个碳原子上的氢耦合而分裂。因此惟有这二个氢都不等价，而且与未成对电子的耦合都不等才能呈现 $(2nI+1)^3=8$ 条谱线。可见从 ESR 谱可了解未成对电子在分子中的位置及其周围核的空间结构特性。

利用 ESR 的相当大量的工作是研究金属配合物。配合物双水杨醛亚胺合铜（Ⅱ）的 ESR 谱中[21,23] ^{63}Cu 核（$I=\frac{3}{2}$）和电子的超精细耦合应呈现四组峰。考虑到与两个等价的 ^{14}N 核与两个等价的氢核超精细耦合，每组峰应分裂成 $(2n_NI_N+1)(2n_HI_H+1)=5\times3=15$ 条谱线。但实验结果是呈 11 条谱线。其强度为 1∶2∶3∶4∶5∶6∶5∶4∶3∶2∶1，如图 21.10 所示。从图 21.10B 的分析不难看出是某些峰重叠所致。从只考虑与 ^{63}Cu 耦合的一个峰 a 开始。由于两个氮引起五个相对强度为 1∶2∶3∶2∶1 等间距裂分。用 s，d，t 标记，并分别指明它们相对强度为 1，2，3，如 b。由于两个质子的作用进而使 b 中每一条线再分裂成相对强度为 1∶2∶1 的三条线，而来自 s 线与 d 线的分裂峰有重叠，来自 d 线与 t 线的分裂峰也有重叠，因此有如此实验谱。断定该未成对电子只与 H′有耦合而不与 H″耦合的根据在于：一是当用氘取代 H″核后 ESR 谱不变。二是用 CH_3—取代 H′后的 ESR 谱与原谱比较，可见到此时只出现 ^{14}N 耦合的五重峰了。这两个取代实验的 ESR 谱表明 H″核与未成对电子的耦合小到不能观测到。这个配合物的 ESR 实验证明了该配合物中的未成对电子离域到了配位体，金属与配体之间键合有一定程度的共价性。

ESR 波谱法还可以用来测定配合物稳定常数[21,24]。一个 $VO(NCS)_3^{(3-n)+}$ 配合物的溶液体系中存在着四种配

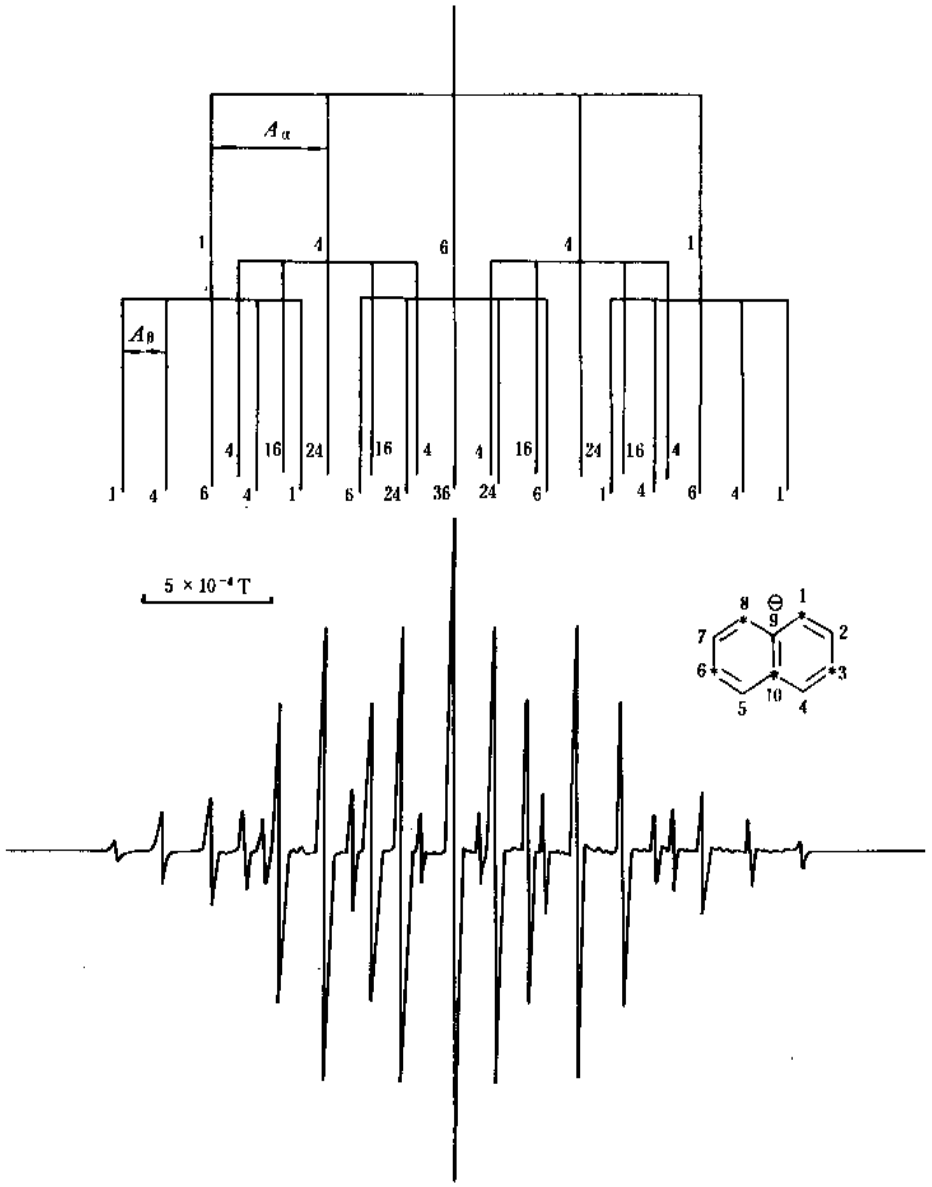


图 21.8 萘附离子自由基的 ESR 谱与解析谱的示意图

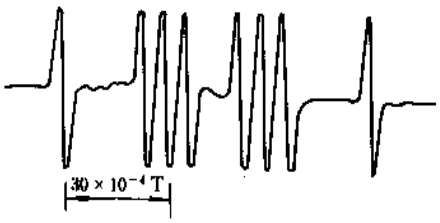


图 21.9 在25℃时用 γ 射线辐照丁二酸后得到的 ESR 波谱

离子 $VONCS^+$，$VO(NCS)_2$，$VO(NCS)_3^-$，$VO(NCS)_4^{2-}$。因此测得的 ESR 谱一般地是这四种组分的叠合谱，如图 21.11 的上图所示。由于^{51}V是$I=\frac{7}{2}$的核，加之 VO^{2+}具有轴对称性，因而呈现强度大小不等的两组八重峰，分别反映了体系各向异性的 $g_\perp$，$g_\parallel$及 $A_\perp$，$A_\parallel$值。随着配体与金属离子浓度比 C_L/C_M 变化，VO^{2+}对称轴平行于外磁场方向时，$M_I=\pm\frac{7}{2}$的两个吸收峰的变化最为灵敏。由图 21.10a～k 所示。当 C_L/C_M 逐渐增大时，低配位数配合物越少，高配位数配合物越多。在ESR谱上反映出 $M_I=$

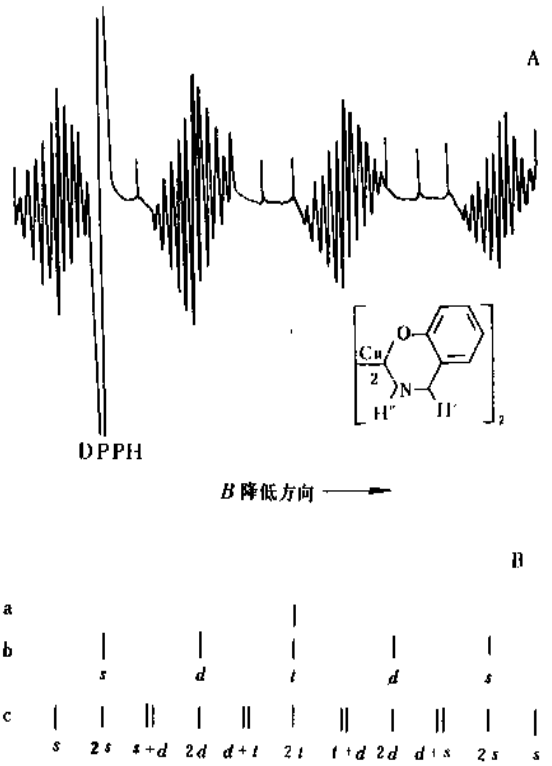


图 21.10　双水杨醛基亚胺合铜（II）的 ESR 谱
A. 微商谱；B. 理论解析
a—未被裂分时的跃迁；b—被两个等价^{14}N裂分，
s,d,t 表示相对强度 1,2,3；c—被两个等价^{1}H再裂分

$+\frac{7}{2}$的峰逐渐移向高场，而 $M_I=-\frac{7}{2}$的峰逐渐移向低场。这说明了超精细分裂常数 A 随着配位数增大而减小。相继选取图中 a，e，g，i，k 的实验值分别近似地代表 VO^{2+}，$VONCS^{+}$，$VO(NCS)_2$，$VO(NCS)_3^-$ 以及 $VO(NCS)_4^{2-}$ 单组分的波谱真实位置，可计算出它们的 $g_\perp$，$g_\parallel$，$\bar{g}$ 与 $A_\perp$，$A_\parallel$，$\bar{A}$ 值。再从 ESR 谱图上找出溶液配位数相差为 1 的两个组分浓度相等的平衡条件——等浓度点，也就是说相邻两配合物的峰高相等的 C_L，C_M 的浓度条件，与配合物的逐级的平衡关系式一起导出稳定常数的联立方程组，经叠代法或图解法可解出稳定常数为 K_n：$K_1=141.7$，$K_2=35.1$，$K_3=7.41$，$K_4=1.67$ $(mol/L)^{-1}$。

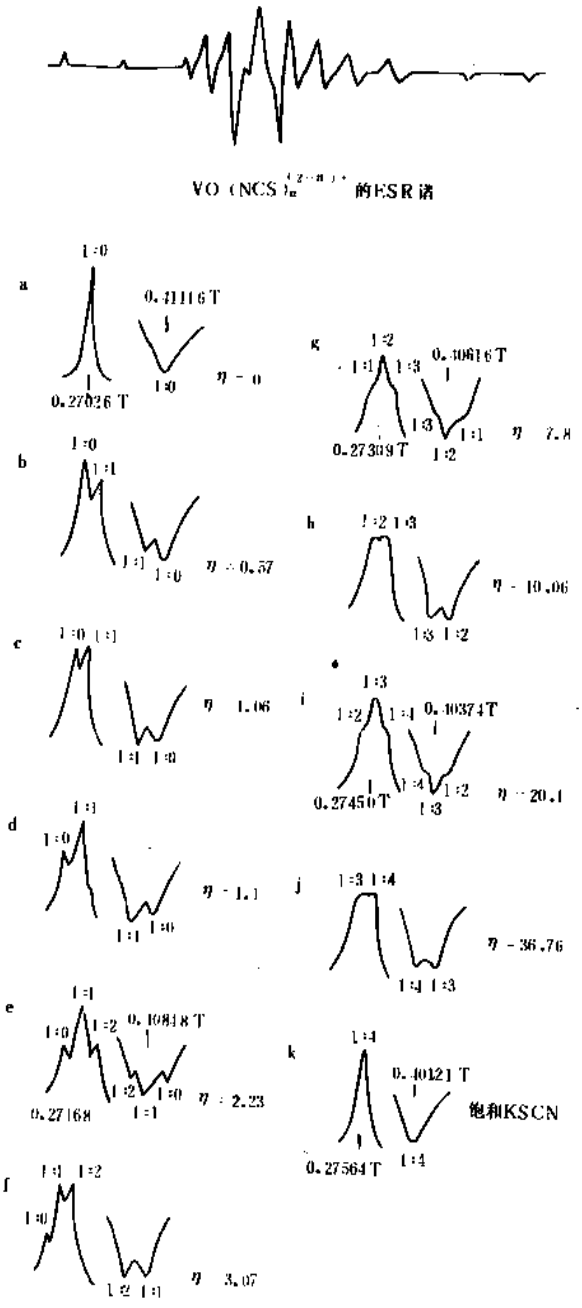


图 21.11　$VO(NCS)_4^{(2-n)+}$ 配合物的 ESR 波谱
$M_I=\pm7/2$ 吸收峰随摩尔比值 $\eta=C_L/C_M$ 的变化

无机材料受到高能辐照后会产生无机自由基。它的超精细张量主值可以作为鉴定自由基品种的主要线索。γ 辐照 KCl 单晶时的 ESR 谱见图 21.12。由于^{35}Cl、^{37}Cl 都是 $I=\frac{3}{2}$的核，因此可肯定它应由$^{35}Cl—^{35}Cl^-$，$^{35}Cl—^{37}Cl^-$，$^{37}Cl—^{37}Cl^-$ 产生。由^{35}Cl 与^{37}Cl 的天然丰度之比约为 3∶1 可知，这三种离子的相对浓度：$^{35}Cl—^{35}Cl^-$ 约为 57%，$^{35}Cl—^{37}Cl^-$ 约为 37%，而$^{37}Cl—^{37}Cl^-$ 约为 6%。因此对于$^{35}Cl—^{35}Cl^-$，应出现 $2nI+1=7$ 重峰，它们的强度应为 1∶2∶3∶4∶3∶2∶1（图 21.11a）。由于$^{35}Cl—^{37}Cl^-$中^{35}Cl与^{37}Cl 的磁旋比 γ 不同，分别为 0.26212 与 0.21818，因此应出现 $(2n_1I+1)(2n_2I+1)=4\times4=16$ 条线（图 21.11b），其强度都一样且只是最弱 a 线的$\frac{37}{57}=0.65$ 倍。而^{37}Cl所造成的超精细分裂值只有由^{35}Cl所造成的超精

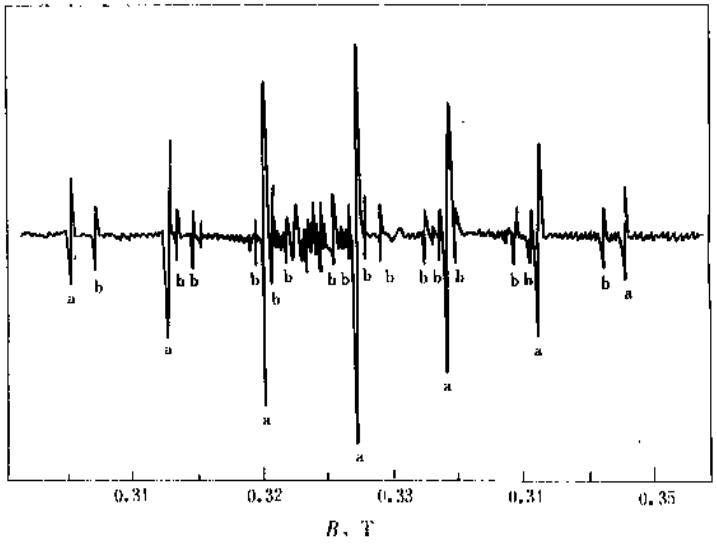


图 21.12 77K 温度时 KCl 的 V_K 心的 ESR 谱
磁场平行[100]方向[在(100)面中]，微波频率为 9263MHz
a—^{35}Cl—^{35}Cl；b—^{35}Cl—^{37}Cl

细分裂值的$\frac{0.21818}{0.26212}=0.83$倍。$^{37}Cl$—$^{37}Cl$ 由于只占 6% 而未能显示出来。这样完全确定了自由基的品种。可见，ESR 谱是研究固体色心、晶体缺陷、半导体中的掺杂等的有力工具。

21.3.3. 定量分析

由于 ESR 谱吸收峰面积 A 与被测体系的顺磁中心的数目 N 成正比，因此原则上可用作定量分析。由于试样的状态、实验条件等的影响作绝对测量往往是困难的。因此实际上总是采用比较法来测定。这时总是与已知标准物质作比较。若已知标准物质的自旋浓度为 N_n 的峰面积为 A_n，则当自旋为 S 的未知物的峰面积为 A 的自旋浓度 N 由下式算出：

$$N=\frac{A\cdot g_n^2B_n\cdot S_n(S_n+1)}{A_ng^2BS(S+1)}N_n \qquad (21.8)$$

常用的固体标准物质是 DPPH。每克 DPPH 含 1.53×10^{21} 个未成对自旋电子。它可准确称量，也可将它用炭黑稀释制成亚标准。亚硝基二磺酸钾[$K_2NO(SO_3)_2$]是溶液标准试样，常制成 10%Na_2CO_3 溶液，但只能稳定一日。还有用 $MnSO_4\cdot H_2O$ 和 $CuSO_4\cdot5H_2O$ 的，它们是很好的强度标准。为避免标准物质与试样在更换中带来误差，常采用双试样腔来测量。为提高准确度，最好采用标准物与未知物具有相同的线形，其它实验条件尽量相同时进行。

21.3.4. 多共振与解谱

ESR 谱常常是很复杂的，解谱并非容易。设法减少影响 ESR 谱的一些因素便可以使谱大大简化而变得容易分析。多重共振技术是常用的行之有效的方法。

ENDOR (electron-nuclear double resonance) 是电子-核双共振的简称。实验时在垂直于 B_0 方向上施加两个辐照场，一是相应于使顺磁电子共振的微波场，另一是相应于使核自旋态共振的强（几至几百瓦）的射频场。在进行射频场连续扫描的同时，用强功率微波场造成顺磁共振近似饱和的条件下连续观测 ESR 信号而获谱。当射频场频率接近某核共振频率时，诱导出核自旋态间的受激跃迁，使 ESR 共振的饱和程度削弱，ESR 线的强度有所增加，显出超精细结构，不过此时一组等价的耦合核只产生一条谱线，而与该组核的数目无关，谱线大为简化，尽管灵敏度降低，但却提高了分辨率。图 21.13a 是三苯甲基自由基的 ESR 谱。由于受到六个邻位氢、六个间位氢及三个对位氢的耦合会出现 $N=(2\times6\times\frac{1}{2}+1)^2(2\times3\times\frac{1}{2}+1)=196$条谱线，相当复杂。利用 ENDOR 实验的 ESR 谱只出现了与邻位、间位和对位的三种质子相关的非常简单的谱峰，如图 21.13b 所示。

类似于 ENDOR，已发展了电子-电子双共振 (electronelectron double resonance, ELDOR)，即电子-电子双共振波谱法。ELDOR 实验中，同时施加两个不同频率的微

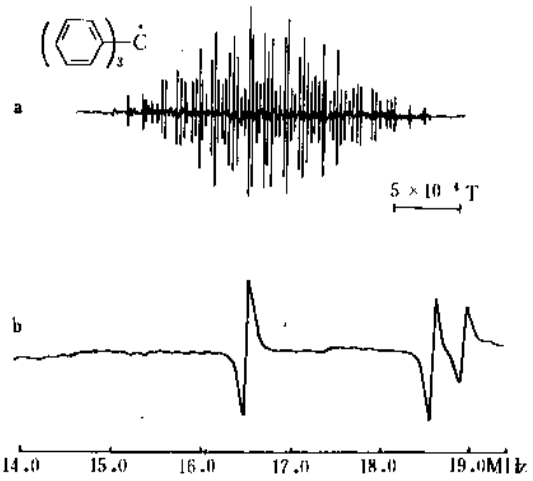


图 21.13　三苯甲基自由基的 ESR (a) 和 ENDOR (b) 谱

波场辐照试样。一个作观察用的微波频率是固定的，其功率未达到饱和；另一个微波频率是可变的，扫频范围约在观察微波频率的±350MHz 区域内，其功率强到使 ESR 跃迁饱和，因此使某一能级的电子不断跃迁到另一能级，起到抽运作用。当抽运频率满足后一跃迁的共振条件时，则在前一 ESR 跃迁处强度降低。这是由于核自旋-晶格弛豫作用而引起同一电子能级中核分支能级粒子数的反转程度减弱的缘故。同样地，此法可大大简化谱线。它可用于研究弛豫现象、自旋交换及化学交换过程，分子结构和固体动力学等。

此外，还发展了电子-核-核三共振 (electron-nuclear-nuclear triple resonance，EN^2TIR，简称为 TRIPLE)，是在 ENDOR 的基础上再增加第二个射频系统，于是可同时辐照两个与未成对电子相耦合的核，因此可进一步简化 ESR 谱，一一寻找出对某一超精细耦合常数有所贡献的核数。

21.3.5.　自旋捕捉与自旋标记

在许多反应，如热解、聚合，尤其是光化学反应等的历程中都会产生自由基。它们具有很高的活性，但不稳定，寿命往往极短。研究它的存在及其形态比较困难。利用自旋捕捉技术进行 ESR 研究是一种有效的方法。这是利用具有特定基团的抗磁性化合物 A 和某过程中所产生的自由基 R·反应生成较为稳定的自由基加成物 RA·，通过用 ESR 来研究 RA·的共振谱来推断 R·的结构的技术。用以捕捉自由基的抗磁性化合物为自旋捕捉剂。大多数自旋捕捉剂是氮氧化合物。

不含有未成对电子的抗磁性化合物，包括生物分子，有时也可以用 ESR 谱方法来研究。通常的方法之一是自旋标记法。只要设法使它们与一个稳定的自由基或其它顺磁性离子包括过渡金属离子键合起来，所引入的这个自由基的数量并不大，它对周围抗磁性环境的干扰也不大。这种自由基称为自旋标记物。它可产生尖锐简单的 ESR 波谱，能指示被标记分子中与自由基附着的那部分环境的细节信息。因此作为分子中那部分的运动情况的探针，选择恰当的自旋标记物和反应条件即可在一个分子中的特定位置加以标记。带有氮氧自由基的杂五环或六环分子是生物大分子（如蛋白质和核酸）很好的自旋标记化合物。用标记的磷脂引入大量未标记的分子中，就可以研究细胞壁、脂泡膜的平移和旋转运动，及具有生理意义的化学物质加入的影响。氮氧基 $\left(\begin{array}{c}\diagdown\\ \diagup\end{array}\!\!\!\!\!\!

的变化等来获取其它方法不易得到的一些快速反应，诸如光化学、自由基反应等的动力学常数，反应机理的信息。倘若再应用连续流动法、快速冷冻法，则可研究寿命短到10ms的不稳定自由基。

ESR可作金属离子的定量分析。如Ti(Ⅲ)、V(Ⅳ)、Cr(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)、Gd(Ⅲ)等离子的定量测定。如在石油产品中可快速方便地分析钒。钒的浓度范围在0.1～50mg/ml。该法用溶解于重油馏出物中的氧钒卟啉作为标准。采用流线分析法可连续测量水溶液中浓度范围在10^{-6}～0.1mol/L的Mn(Ⅱ)离子。

ESR可用于研究半导体成分、缺陷。如Si、Ge、In、Sb及其掺杂，如As、Sb对Si的掺杂以及它们的辐照性能。研究合金、导电材料、超导体的结构与性能。研究含有过渡金属的矿物如红宝石，有缺陷的矿物如石英。研究无机离子晶体化合物的辐照色心。

ESR在生物领域有大量应用。研究蛋白质，如血红蛋白、铜蛋白等，酶、核酸、脂质体、膜及DNA等的结构与性能。也用于光合作用机理的研究。由于自旋标记法的发展为ESR扩大了应用领域，尤其是在生物化学中的应用。

此外，ESR可研究辐照损伤，还可以用来测量在2×10^{-4}～100×10^{-4}T范围的磁场强度。

总之，ESR在结构化学、高分子、辐射化学、生物化学、光化学、分子物理、固体物理、材料科学等领域都有一定的应用，而且具有其独特的优点，但由于它的主要研究对象是顺磁性物质，而自然界多数稳定化合物是抗磁性的，因此ESR有很大局限性，应用范围很窄。况且，用ESR研究时往往只能给出体系中某个局部的结构信息，因此其重要性远不如核磁共振、X衍射及红外光谱等方法。

22. 气相色谱法

色谱法是1906年俄国植物学家C.Цвет首先提出的[22.1]。在任何色谱体系中均具有两相，即流动相和固定相，试样被加到固定相的顶端，由于不同物质在两相中具有不同的分配系数（或吸附能力），因而当两相作相对运动时，试样中各组分则在两相中进行反复多次分配（或吸附/解析），使各组分以不同的迁移速率经过固定相，从而得到了分离。这种分析方法称为色谱法。

在色谱体系中，如流动相为气体时，统称为气相色谱（gas chromatography，GC），流动相为液体时，统称为液相色谱（见23.）。在气相色谱中，如固定相为固体时，称气-固色谱，固定相为液体时称气-液色谱。随着气相色谱分析技术的不断丰富、发展和提高，其它类型的色谱也应运而生，如毛细管色谱的出现使气相色谱的分离效率得到了惊人的提高，裂解色谱的出现使对大分子量固体有机物的分析成为可能，对新型材料的研究起了重要的作用，衍生化色谱的出现，大大地扩充了气相色谱的分析范围。由于气相色谱体系具有灵活多变、适应性强等特点，因此气相色谱的类型还在不断地发展。

气相色谱法自从50年代[22.2]建立以来发展极其迅速，它的分析机理是，当一组气态混合物（液体试样需经汽化）在流动相——载气（H_2，N_2，He，Ar）的载带下，通过固定相——色谱柱（填充柱或毛细管柱）时，由于混合物中各组分分子与固定相分子之间作用力（静电力，诱导力，色散力，氢键力等）的不同，因而各组分分子在固定相上停留的时间亦不同，结果使各组分得到相互分离成为单个的纯组分，随即由连接在色谱柱后面的检测器进行检测定性，然后再由数据处理机进行定量计算。由于气相色谱法分离效能高、选择性好、分析速度快、试样量少，若配以适当的检测器时分析灵敏度高等特点，因而目前已广泛应用于石油、化工、材料、环境、生物、食品、医药等各个领域。

22.1. 类 型

22.1.1. 气-固色谱

气-固色谱（gas-solid chromatography）是指流动相为气体、固定相为固体的一类色谱系统。这种色谱主要用于永久性气体和低碳烃类的分析[22.3]。气-固色谱的分离原理是试样组分通过在活性固体上的选择性吸附作用而进行分离。活性固体有活性炭、硅胶、氧化铝、各种分子筛及多孔聚合物等，见表22.1。

由于固体活性吸附剂的来源和预处理不同，因而在分离性能上有所差别，不易保证分析的重复性，在吸附剂表面上存在一些“活性中心”，造成色谱峰拖尾。

22.1.2. 气-液色谱

气-液色谱（gas-liquid chromatography）是指流动相为气体，固定相为液体（称固定液）的一类色谱系统。固定液为高沸点的有机物，通过涂敷技术将其涂敷在载体颗粒上，形成一层液膜。气-液色谱的分离原理是利用被分离组分在载气和固定液膜之间进行反复多次的分配，由于组分间的分配系数不同而达到分离。组分间分配系数差别越大，越容易分离。可作为固定液的有机物达几百种之多，因此气-液色谱的选择性很强，分析对象十分广泛，是气相色谱中的主要色谱类型。

固定液必须由载体来承载，因此要求载体有较大的比表面，具有化学惰性。为保证色谱柱的渗透性好，要求载体有一定的粒度、机械强度和规则的形状，常用的载体如表22.2所示。

可用作固定液的有机物必须满足下列要求，即蒸气压低，热稳定性好，化学稳定性好，在使用温度下成液

表 22.1　气相色谱常用固体吸附剂及其性能

吸附剂	最高使用温度,℃	极性	比表面 m^2/g	分析对象
活性炭	<200	无	400～500	惰性气体,永久性气体
硅　胶	<400	氢键型	500～900	一般气体,C_1～C_4 烷烃
氧化铝	<400	中等	200～300	C_1～C_4 烷烃
分子筛	<400	强	500～1000	惰性气体,永久性气体
GDX-1 系列	270	弱	330～680	永久性气体,低碳烃
GDX-2 系列	270	很弱	480～800	通用型,高沸点化合物
GDX-301	250	弱	460	氯化氢·乙炔
GDX-4 系列	250	中等	280～370	水,甲醛,氨
GDX-5 系列	250	较强	80	CO,CO_2,C_1～C_4 烯烃
GDX-601	200	强	90	环己烷-苯
TDX-01	>500	无	800	稀有气体,永久性气体
Chromosorb-104	250	强	100～200	含氮、硫、氧的化合物
Chromosorb-105	250	中等	600～700	分离低级烷烃中乙炔、甲醛
Porapak-P	250	弱	120	烷烃,芳烃,醇,酮,酸
Porapak-Q	250	很弱	600～840	脂肪烃,用途广泛
Porapak-S	300	中等	536～470	极性气体

体状态。在气-液色谱中,固定液的选择是试样分离分析成败的关键,通常情况下可遵照相似相溶的原则,即选择的固定液与试样组分有某些相似性,如官能团、极性、化学性质相似,以使试样分子在固定液中有较大的溶解度。分子之间有较强的作用力,选择性就好,反之,溶解度小,作用力弱,选择性就差。利用相似相溶的原理选择固定液有一定的实际意义,但也有局限性。常用的几种固定液按极性均匀递增的顺序列于表 22.3 中[22.4]。

固定液的用量,对填充柱来说,一般为所用载体重量的 5～30%。对毛细管柱来说,固定液用量以液膜厚度表示,其膜厚一般为 0.3～1μm。

气-液色谱除了可以分析易挥发的有机试样之外,还可以分析难挥发物质的某些衍生物(沸点低,可汽化),如脂肪酸、氨基酸、糖类等的衍生物。

22.1.3.　毛细管柱色谱

毛细管柱气相色谱(open tubular column gas chromatography)是在填充柱色谱的基础上发展起来的一种色谱技术,与传统的填充柱色谱相比,明显的特点在于色谱柱的变化,由原来短而粗的填充柱改变为细而长的毛细管柱(见 22.3.2.),由于消除了造成谱带展宽的填充物,因而使毛细管柱色谱在分辨本领、分析速度以及试样需用量等方面都优于填充柱色谱[22.5]。

表 22.2　常用载体的性能

类型	载　体	特　点	用　途
红色载体	6201 载体 上试 201 载体	具有一般红色载体特点	分离非极性和弱极性物质
	釉化载体 上试 301 载体	性能介于红色和白色载体之间	分析中等极性物质
	C-22	比表面 4.1～6m^2/g	一般应用
	Chromosorb P	比表面 4.0m^2/g	分离非极性物质
白色载体	上试 101 载体 上试 102 硅烷化	一般白色载体 经硅烷化处理	宜于配制极性固定液,分析极性或碱性物质,氢键型化合物
	Celite 545	比表面 1.0m^2/g,极性小,与 Celite 545 类似	一般应用
	Chromosorb (A·W)		一般应用
非硅藻土型载体	Teflon-b	聚四氟乙烯载体,比表面 10.5m^2/g	强极性物质,腐蚀性气体
	Daiflon	聚三氟氯乙烯载体	强极性物质,腐蚀性气体
	玻璃球载体	比表面 0.02m^2/g	

在毛细管柱色谱中,固定相的选择仍然是解决分离分析复杂试样的关键,在填充柱色谱中使用的多种固定相,只有少数在毛细管柱色谱中得到成功的应用。由于在毛细管柱色谱中对柱效和检测性能要求极高,因而大多数商品固定相不能作成高效、惰性好和热稳定性好的毛细管柱。目前广泛使用的固定相是聚硅氧烷类型,如三氟丙基-、甲基-、苯基-、氰基丙基聚硅氧烷等,这类固定相可在毛细管内壁涂敷均匀且液膜稳定,可获得较高的柱效,基本上满足各种试样中主要组分的分析。聚乙二醇-20M 也是常用的极性较强并具有一定分离能力的固定相,另外还有手性试剂和液晶固定相,其分离原理是基于分子的几何参数。至于选取何种固定相,则取决于要分析的试样和试样所要求的分辨能力,在填充柱色谱中,基本遵循非极性固定液用来分析非极性组分,极性固定液则用来分析极性物质的原则,而在毛细管柱色谱中选择固定相时,其性能和稳定性要比选择性更为重要,其原因在于毛细管柱的柱效高,可以补偿固定相的选择性。实际

表 22.3 几种常用固定液的性能

名称	化学成分	极性(差异度 D)	最高使用温度,℃	溶剂	分析对象
角鲨烷	异三十烷	0	150	甲苯	低级烃(C_1～C_8)
SE-30	二甲基硅酮及硅橡胶	100	200～300	氯仿,二氯甲烷,甲苯	芳烃,高级脂肪酸,氨基酸
OV-3	含苯基的聚甲基硅氧烷(10%)	194	350	氯仿,二氯甲烷,甲苯	芳烃,甾族
OV-7	低苯基含量的聚甲基硅氧烷(20%)	271	350	氯仿,二氯甲烷,甲苯	各种高沸点化合物
OV 710	中等苯基含量的聚甲基硅氧烷(50%)	377	300	丙酮	各种高沸点化合物
OC-22	高苯基含量的聚甲基硅氧烷(65%)	488	300	丙酮	各种高沸点化合物
QF-1	氟烷基聚硅氧烷	709	250	丙酮,氯仿,二氯甲烷	从烷烃环烷烃分离芳烃和烯烃
XE-60	氰烷基聚硅氧烷	821	250～270	丙酮,氯仿,二氯甲烷	苯,苯酚,氯苯酚
PEG-20M	聚乙二醇 20M	1052	250	丙酮	饱和与不饱和烷烃与环烷烃
PEGA	聚乙二醇己二酸酯	1269	200	丙酮,氯仿,二氯甲烷	脂肪酸,水中醛、酮、氮化物
DEGS	聚二乙二醇丁二酸酯	1612	200	丙酮,氯仿,二氯甲烷	饱和与不饱和脂肪酸
TCEP	四氰乙氧基季戊四醇	1885	>180	二氯甲烷	极性化合物

上,在很多情况下,复杂的极性混合物可以在非极性固定相上得到较好的分辨。

在毛细管柱色谱中,进样方式对色谱峰形、分辨率和定量等色谱性能影响极大,常用的进样方式有:分流进样,不分流进样,快速汽化直接进样,裂解进样等,在选择进样器类型时应考虑到试样的浓度、挥发性、沸点以及热稳定性和化学稳定性。

毛细管柱色谱的优越性还表现在对痕量物质的分析上,色谱的谱带宽度尖而窄,提高了峰的分辨率,也提高了峰的强度,当与适当检测器配合使用时,其检测限可达到 pg 级的水平,使混合物中低浓度的组分有可能被分离和鉴定。

22.1.4. 衍生气相色谱

衍生气相色谱(derivatization gas chromatography)是利用衍生化反应,将一些难挥发、极性大、热不稳定性的试样转变成适合于气相色谱分析的物质[22.6]。对某些试样进行衍生化,其目的不仅仅是为了增大其挥发性和稳定性,有时还有助于未知物定性、提高检测灵敏度和增加定量可靠性的目的。

含羧基物质如脂肪酸类,其沸点随分子中碳原子数增加而升高,由于沸点高,不易直接进行气相色谱分析,因此在分析前必须进行衍生化——酯化反应,即将脂肪酸衍生化为甲酯或乙酯[22.7,22.8]。虽然酯的分子量比相应的脂肪酸高,但由于分子之间不能发生缔合作用,因而使其沸点比相应的脂肪酸要低,相差约 50℃左右,见表 22.4[22.9]。酯化反应可根据试样情况采用不同的酯化试剂和酯化方法[22.10]。

表 22.4 一些脂肪酸及其甲酯的沸点,℃

碳数	脂肪酸	甲酯	差值
C_1	100.6	32	68.5
C_2	117.9	55	63.0
C_4	163.5	102.3	60.2
C_6	205.8	151.5	54.3
C_8	239.1	193.5	45.6
C_{10}	269.3	224	45.3
C_{12}	297.1	141/15②	
C_{14}	326.2	156/7	
C_{16}	351.5	184/12	
C_{18}	376.1①	215/15	

① 常压下汽化时的分解温度。

② 真空下的沸点用分母表示残压,单位为 mmHg (1mmHg ≈133.322Pa)。

含有氨基、羟基、巯基等的试样由于极性太强,也不宜直接进行气相色谱分析,通常在分析前先进行衍生化——酰化反应,在该反应中以酰化试剂分子中的酰基(RCO)取代了欲测试样中的活泼氢原子,从而使试样的极性降低,挥发性增大,适于气相色谱分析[22.11,22.12]。

有时为了提高检测灵敏度,在欲测有机化合物试样中引入卤素[22.13]——卤化衍生法,因为试样经卤化后可生成适合于电子捕获检测器检测的物质,对微量分析尤为有效。在很多情况中,将欲测试样经卤化衍生处理后,

可改善其挥发性和稳定性，适合于气相色谱分析。

硅烷化衍生法最适于羟基化合物，也可用于含羟基、羧基、巯基、氨基等化合物的衍生处理，是应用最广泛的衍生法[22.14]。衍生反应所得衍生物一般比其母体化合物具有较大的挥发性和较好的稳定性，在硅烷化反应中各种化合物的反应活性顺序为：

醇类＞酚类＞羧酸类＞胺类＞酰胺类

除了上述的酯化法、酰化法、卤化法、硅烷化法之外，还有其它种类的衍生法如无机物衍生法等。由于衍生技术的发展，使气相色谱法的应用范围得到了多方面的发展。

22.1.5. 裂解色谱

裂解色谱（pyrolysis chromatography）主要用于高聚物等一些难挥发固体试样的分析[22.15]。裂解色谱是用一个裂解器作为进样器，高聚物或其它试样在裂解器中因高温而裂解成小分子碎片，再随载气进入色谱仪进行分离和鉴定。由于在一定的裂解色谱条件下，不同的高聚物可得到各自的指纹图，通过与标准谱图对照，可鉴别出高聚物的类型。根据裂解谱图还可测定共聚物组成；区分共聚物和共混物；测定某些高聚物端基，从而确定高聚物的分子量；测定某些高聚物链结构以及对高聚物的热稳定性、耐老化性等多种性能进行研究。

裂解色谱除用于高聚物分析之外，还广泛用于各种生物酶、微生物、中草药以及法医鉴定等分析工作中，是研究固体试样的重要手段。

22.2. 原　理

22.2.1. 基本参数

（1）保留值　用以描述色谱峰在色谱图上的位置，是色谱过程的重要数据，实质上它是组分分子与固定相分子之间作用力的表征。保留值可用时间、载气体积以及记录纸走过的距离表示。

保留时间 t_R 是指被分析组分从进样开始到出现峰极大值的时间。保留体积 V_R 指流动相载带试样进入色谱柱，从进样开始到出现峰极大值时所通过的流动相体积。保留体积与保留时间的关系为：

$$V_R=t_R \cdot F_C \tag{22.1}$$

式中　F_C——校正到柱温的载气出口体积流速。

死时间 t_M 是指不被固定相吸附或溶解的气体（如空气）进入色谱柱时，从进样到柱后出现峰极大值的时间。同样，死体积 $V_M=t_M \cdot F_C$

校正保留时间 t'_R 指组分的保留时间与死时间之差 $t'_R=t_R-t_M$。

相对保留值 α，也称选择性，数值上等于两相邻组分校正保留值之比，α 等于 1 时，说明两组分完全重叠，由 α 值可看出固定相的选择是否得当。

$$\alpha=\frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} \tag{22.2}$$

式中　t'_{R2}，t'_{R1}——分别为组分 2 和组分 1 的校正保留时间。

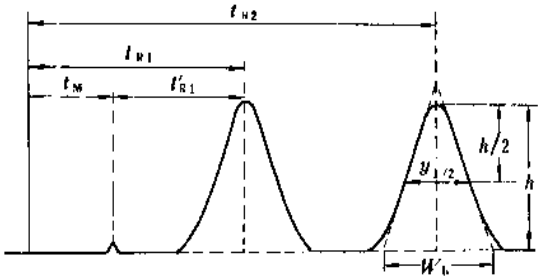


图 22.1　保留值的表示方法

保留值的表示方法见图 22.1，图中峰高 h 指峰顶到峰基的距离。半峰宽 $y_{1/2}$ 即峰高一半处的峰宽。基线宽度 W_h 是从峰两边的拐点作切线与基线相交部分的宽度。

（2）分配系数　分配系数 K 是指在一定温度和压力下，气、液两相达到平衡时，组分在气相中的平均浓度与组分在固定相中的平均浓度之比值：

$$K=\frac{C_L}{C_M} \tag{22.3}$$

式中　K——分配系数；

C_L——组分在固定相的浓度，g/ml；

C_M——组分在流动相的浓度，g/ml。

分配系数是无因次量，它与组分及固定液的热力学性质有关，并随柱温和柱压变化，而与气相、液相体积无关。

（3）分配比　分配比 k 是表示在一定温度、压力下，两相平衡时，组分在两相中的分配量，即组分在固定相和流动相中的重量比：

$$k=\frac{p}{q}=\frac{t'_R}{t_M}=\frac{V'_R}{V_M} \tag{22.4}$$

式中　p——组分在固定相中的重量分数；

q——组分在流动相中的重量分数。

k 值由组分及固定液的热力学性质所决定，不仅随柱温、柱压变化，而且与两相体积有关。

由分配系数和分配比公式可推导出保留值和分配系数的关系——色谱过程基本方程式：

$$V_R=V_M+KV_S \tag{22.5}$$

式中　V_R——保留体积；

V_M——色谱柱中流动相体积，即死体积；

V_S——色谱柱中固定相体积。

22.2.2. 塔板理论

(1) 塔板理论——流出曲线方程

$$C=\frac{\sqrt{n}\cdot W}{\sqrt{2\pi}\cdot V_R}C^{-\frac{n}{2}(1-\frac{V}{V_R})^2} \qquad (22.6)$$

式中 C——不同时间 t 时的组分浓度；

W——进样量；

V_R——保留体积；

n——理论塔板数；

V——载气体积。

塔板理论最早是由 A. J. P. Martin 等人提出的，试图用化工中描述分馏塔分离的塔板概念来描述色谱柱中的分离过程。塔板理论的基本设想是，把色谱柱分成若干小段，每一小段相当于分馏塔中的一块理论塔板，在每一小段中，一部分空间为固定相所占有，另一部分空间为流动相（载气）所占有。当组分随载气进入后，在两相间进行反复多次的分配——平衡，每平衡一次就相当于一块理论塔板。但实际上由于流动相在连续地流动，而固定相保持不动，显然，组分在两相间的分配平衡是不能达到的。为了简化起见，塔板理论作了以下四点假设：①把色谱柱分成若干段，每一段为一块理论塔板；②载气以脉冲方式进入色谱柱，每次进入一个塔板体积；③所有组分都注入在第零块塔板上；④在所有理论塔板上，分配系数均为常数。在上述假设的基础上，用概率论进行推导，得到了流出曲线方程，当塔板数足够多时是一正态分布方程，见图 22.2。由图中可看出，当 $N=5$ 时组分开始离开色谱柱进入检测器，随着 N 增加，得到一条近似对称的曲线。

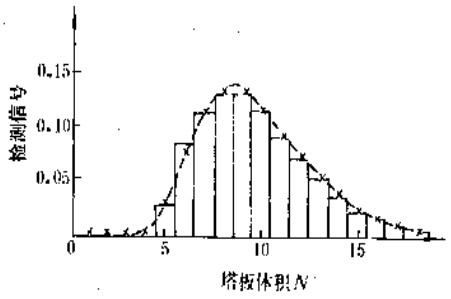


图 22.2　组分从 $N=5$ 柱中的流出曲线

从塔板理论方程可以看出，柱后流出组分的浓度 C（即色谱峰的高度）与进样量 W 成正比，进样量越大，峰越高；与理论塔板数 n 的平方根成正比，理论塔板数越多，峰越高；与保留体积 V_R 成反比。为了得到较高的色谱峰，必须使 V_R 减小，也即尽量早出峰，当 $V=V_R$ 时，C 达到最大值，也即峰高 h，这些结论都能与色谱实践相吻合。塔板理论的贡献在于提出了理论塔板和板高（平衡一次所需的柱长）的概念，从热力学的角度来研究色谱的分离过程。

(2) 理论塔板高度方程　理论塔板高度即相当于一块理论塔板的高度。

$$n=5.54\left(\frac{V_R}{y_{1/2}}\right)^2=16\left(\frac{V_R}{W_b}\right)^2 \qquad (22.7)$$

$$H=\frac{L}{n} \qquad (22.8)$$

式中 n——理论塔板数；

V_R——组分保留体积；

$y_{1/2}$，W_b——分别为色谱峰的半峰宽与基线宽度；

L——色谱柱长；

H——理论塔板高度。

理论塔板数计算方程是由流出曲线方程推导得来的，方程中的 V_R 可以由 t_R 代替，计算时保留值与峰宽的单位要保持一致，或是同取体积单位，或是同取时间单位。

理论塔板高度 H 或理论塔板数 n 常用来作为评价色谱柱分离效能的重要指标，H 和 n 在表示柱效上是等价的，n 值越大，柱效能越高，对于一定柱长的色谱柱来说，则 H 值越小，柱效能越高。n 值可以很容易地通过从色谱图上测量 t_R 和 $y_{1/2}$（或 W_b）而得到，再由色谱柱的长度求得 H 值，H 一般以 mm 为单位。

在 n 与 H 的计算中，由于 V_R 或 t_R 中包含了 V_M 和 t_M，所以不能完全反映柱效能，特别是对于较早出峰的组分更是如此，故采用有效塔板数 n_{ef} 或有效塔板高度 H_{ef} 来表示柱效能。

$$n_{ef}=5.54\left(\frac{V'_R}{y_{1/2}}\right)^2=16\left(\frac{V'_R}{W_b}\right)^2 \qquad (22.9)$$

$$H_{ef}=\frac{L}{n_{ef}} \qquad (22.10)$$

22.2.3. 速率理论

$$H=2\lambda d_p+\frac{2\gamma D_g}{u}+\left[\frac{0.01k^2d_p^2}{(1+k)^2D_g}+\frac{2kd_f^2}{3(1+k)^2D_l}\right]u \qquad (22.11)$$

式中 H——理论塔板高度；

d_p——柱中填料颗粒平均粒径，cm；

λ——固定相填充的均匀系数；

γ——与填料有关的路径弯曲因数；

D_g——组分在气相中的扩散系数，cm^2/s；

D_l——组分在液相中的扩散系数，cm^2/s；

u——载气的线速[22-16]，cm/s；

d_f——固定液液膜厚度，cm；

k ——分配比。

上式通常写成塔板高度与线速的简化形式：

$$H=A+\frac{B}{u}+Cu \qquad (22.12)$$

将上式微分，可求出最佳线速 $u=\sqrt{\frac{B}{C}}$，此时有最小塔板高度，$H=A+2\sqrt{BC}$，即最佳柱效率。

式（22.12）中的 A 项为涡流扩散项，是由于色谱柱中填料的不均匀性而引起的多路效应，即组分分子在移动距离上产生的偏差，引起了色谱峰的展宽。式中的 B 项为分子扩散项，在柱内由于组分浓度梯度的存在，分子的纵向扩散是不可避免的。式中的 C 项包括了气相传质阻力项和液相传质阻力项。气相传质阻力是由于组分从气相到气液界面进行浓度分配时形成的，液相传质阻力是由组分从气液界面扩散至固定液内，达到平衡后返回界面的传质过程所形成的。由于这些动力学因素影响峰的扩展，从而也就影响了塔板高度 H。当载气线速较低时，分子扩散项起主要作用，当载气线速较大时，传质项起主要作用，因而出现了最佳线速的存在。

速率理论方程是1956年由荷兰学者 Van Deemter 等人提出的，也称为范氏方程。速率理论方程是在塔板理论的基础上引进了影响塔板高度的动力学因素而导出的，塔板高度随着载气流速从低到高的变化而出现了极小值，见图 22.3。

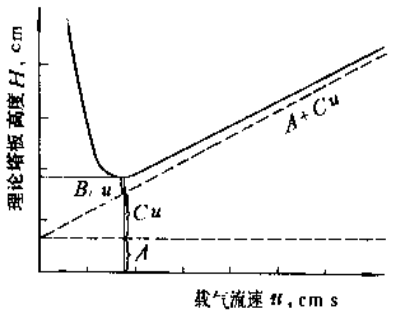


图 22.3　载气流速对柱效的影响

这一重要的色谱实践从塔板理论是无法得到解释的，而速率理论从扩散、传质等动力学方面给予很好的说明。

22.2.4. 分离度

（1）定义：

$$R=\frac{t_{R(2)}-t_{R(1)}}{y_{1/2(2)}+y_{1/2(1)}} \qquad (22.13)$$

或

$$R=\frac{t_{R(2)}-t_{R(1)}}{\frac{1}{2}(W_{b(1)}+W_{b(2)})} \qquad (22.14)$$

式中　R——分离度；

$t_{R(1)}$，$t_{R(2)}$——分别代表组分（1）和组分（2）的保留时间；

$y_{1/2(1)}$，$y_{1/2(2)}$——分别代表组分（1）和组分（2）的半峰宽；

$W_{b(1)}$，$W_{b(2)}$——分别代表组分（1）和组分（2）的基线宽度。

分离度是定量描述混合物中相邻两组分在色谱柱中分离情况的主要指标，它等于相邻两组分保留值之差与两组分色谱峰半峰宽之和或基线宽度总和之半的比值。由此可见，分离度 R 既概括了色谱过程的热力学特性，又概括了动力学特性，可以全面地评价柱效能。

（2）分离度与理论塔板数和相对保留值的关系

$$R=\frac{1}{4}\sqrt{n}\,\frac{\alpha-1}{\alpha}\,\frac{k}{1+k} \qquad (22.15)$$

式中　n——理论塔板数；

α——相对保留值（选择性）；

k——分配比。

式（22.15）明确地给出分离度与柱效、选择性以及分配比三者之间的数学关系，是色谱分析中的基本方程，通过调节 α，n 和 k 都可以起到改善分离度 R 的作用。

在色谱分析中，R 的取值是由分析任务的目的和要求来决定，对于相邻两个等面积的色谱峰来说，当 $R=1.5$ 时，两组分可达99.7%的分离，当 $R=1.0$ 时，两组分只有很少部分重合，可达95%的分离。从分析结果来看，R 值越大，两组分分离的越完全。

22.3. 气相色谱仪

气相色谱装置是由气瓶、载气调节装置、进样装置、汽化室、色谱柱、检测器以及记录装置所组成，有时还带有收集装置。色谱仪的组成如图 22.4 所示[22.17]。

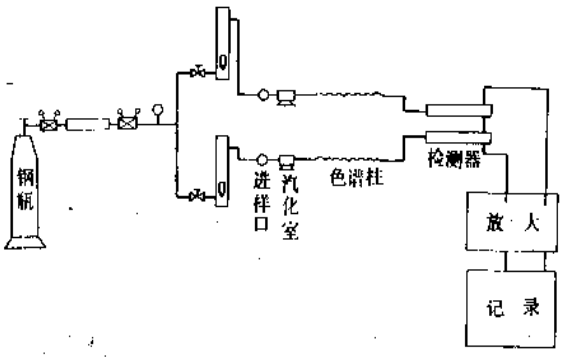


图 22.4　双气路气相色谱装置

由高压气瓶来的载气，通过压力、流量的调节，以稳压稳流的状态进入色谱系统。试样由进样口注入汽化室，汽化后进入色谱柱，分离后的各个组分由载气携带进入检测器，检测得到的讯号记录在记录仪上。

22.3.1. 进样系统

进样系统通常由进样设备和汽化室组成，试样可以是气体、液体和固体。气体试样可通过气体进样阀和注射器直接进样；液体试样可使用微量注射器，经汽化室瞬间汽化后由载气迅速带到色谱柱中。对于毛细管柱，由于允许的进样量非常有限，通常为 10^{-2}～$10^{-3}\mu l$，因此必须采用分流技术，即试样汽化后一部分被载气带入柱中，另一部分放空，放空部分与进入柱子部分之比称为分流比，分流比一般在 10～1000 之间。固体试样采用溶剂溶解或使用固体进样器直接汽化进样。目前许多色谱仪已经装配了自动进样装置，在提高工作效率和提高分析精确度方面都显示了很大的优越性。

22.3.2. 色谱柱

色谱柱是气相色谱仪的主要部分，试样混合物能否得到有效的分离，关键是对色谱柱的选择。色谱柱分为填充柱和毛细管柱。填充柱通常用不锈钢或玻璃等制成，内径一般为 2～6mm，柱长在 0.5～10m 之间，柱内填充选择好的固定相（固体吸附剂或涂有固定液的载体）。根据试样情况进行气-固色谱分析或气-液色谱分析。

毛细管色谱柱一般是中空的，也称开管柱，固定液可直接涂在空心管内壁上（WCOT 柱），也可先在空心管内壁上形成微孔层，再涂以固定液膜（SCOT 柱），或通过其它技术制成微孔层开管柱，统称 PLOT 柱。毛细管色谱柱通常是用不锈钢、玻璃、熔融石英制成，内径 0.2～0.5mm，柱长 30～300m，与填充柱相比，最明显的区别是柱容量小，柱效高，柱渗透率大。由于柱容量小，进样量就必须是微量的，因此毛细管柱色谱一般都带有分流装置。毛细管的柱效比填充柱高得多，其理论塔板数通常比填充柱高 10～100 倍，最高理论塔板数可达 10^6。毛细管柱的出现极大地提高了色谱的分离能力，为复杂有机混合物的分离开辟了广阔的前景。由于毛细管柱渗透率大，因此可使用较长的柱子和较高的载气线速，从而可实现快速分析。

不锈钢和玻璃拉制成的毛细管柱在涂渍与其表面极性相反的固定液时存在一定的困难，涂渍后的柱子柱效低，寿命短，且受表面活性中心的影响，使色谱峰拖尾严重，尤其是玻璃毛细管柱机械强度差，易碎，给使用带来不便。弹性熔融石英毛细管柱因其柔性而大大方便了使用，其惰性还改善了色谱性能，所以它在高效色谱领域中的作用与日俱增。特别是最近采用了各种交链和化学键合的技术来制备毛细管固定相，基本上消除了因固定相流失带来的影响，从而提高了色谱分析的稳定性和重复性[22.18]。

22.3.3. 检测器

检测器是气相色谱仪的重要组成部件，它的作用在于把由色谱柱分离后各组分的化学信号（如成分，含量）变成电的（如电压，电流）信号进行鉴定和测量。检测器的种类很多，各种检测器的设计思想都是基于被测组分与载气在性质上的差异。

（1）热导检测器　这是最常用的一种浓度型检测器，检测器的响应值与组分在载气中的浓度成正比，这种检测器的结构比较简单，如图 22.5 所示。在热导池内装有四个电阻值相等的铼-钨丝或其它热敏元件，分别作为惠斯顿（Wheatstone）电桥的四个臂接在桥路中，其中两臂只有载气流过，作为参比端，另两臂是载气和被分离组分的混合物流过，作为测量端。测量原理是，当没有试样时，参比端和测量端只有载气流过，桥路处于平衡状态，无信号输出；当有试样流过时，由于载气和被测组分的热导系数不同，因而从测量端和参比端带走的热量就不同，使热敏元件由于温度的变化引起了电阻值变化，桥路不再处于平衡状态，桥路 A、B 两端有电压信号输出，于是记录仪上绘出色谱图。

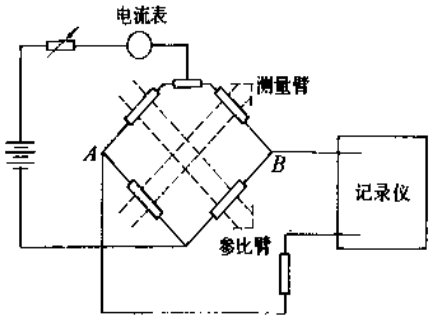


图 22.5　热导检测器原理图

热导检测器的灵敏度取决于载气与被测组分热导率的差值，差值越大越灵敏。氢气和氦气具有大的热导系数，因此常用做热导检测器的载气。

（2）氢火焰离子化检测器　这是一种质量型检测器，当载气把检测组分带入检测器时，其响应值与单位时间进入检测器的组分含量成比例。这种检测器是目前用于有机物微量分析的主要检测器，特点是灵敏度高（10^{-10}～10^{-11}g），线性范围宽，响应稳定可靠。氢火焰离子化检测器的结构如图 22.6 所示。氢气与载气（通常用氮气）混合通过不锈钢喷嘴，与空气混合后点火形成火焰。当载气将被测组分带入火焰时，发生热解产生一些

正离子，在外加电场的作用下形成了离子流，这种离子流的增加几乎与引入氢火焰中被测组分的速率成正比，离子流通过放大和高电阻以电压的信号在记录仪上显示出来。

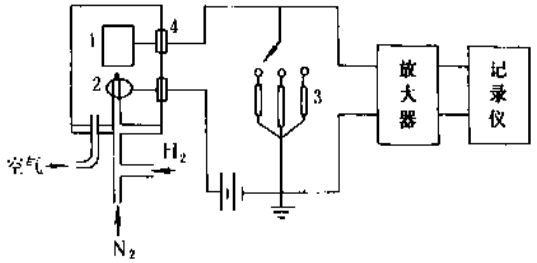


图 22.6　氢火焰离子化检测器的结构
1—收集极；2—极化极；3—高电阻；4—绝缘器

虽然氢火焰离子化检测器是一种接近通用型的检测器，但仍有一定选择性，它只能检测含碳氢的有机物，不能检测永久性气体以及 H_2S、H_2O 等气体。

(3) 电子俘获检测器　载气分子在电离室中被 β 射线电离，而在电极之间形成一定的基始电流（基流）。当电负性物质分子进入电离室时，自由电子会被此物质分子俘获而使基流降低，产生信号，见图 22.7。电子俘获检测器结构简单，使用方便，并具有高选择性和高灵敏度，如对烷基卤化物、共轭羰基化合物、腈类、硝酸酯类以及有机金属化合物等都具有极高的灵敏度，而对烃类、酸类、酮类等则不灵敏。由于电子俘获检测器对卤化物有选择性，因此常用于农药的分析，可检测到 pg 级 (10^{-12}g) 以下。

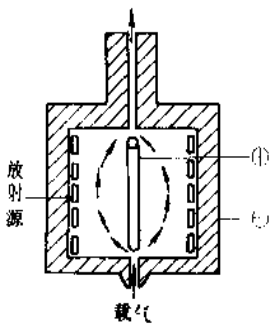


图 22.7　电子俘获检测器的结构

(4) 火焰光度检测器　也称硫、磷检测器，是对含磷、含硫的化合物有高选择性和高灵敏度的一种气相色谱检测器，结构见图 22.8。当试样在富氢火焰里燃烧时，含磷有机化合物主要是以 HPO 碎片的形式发射出波长为 526nm 的特征光，含硫化合物主要是以 S_2 分子形式发射出波长为 394nm 的特征光。这种特征光通过金属半透膜或介质型的滤光片选择后，由光电倍增管接收，转换成电信号，经微电流放大器放大后记录下来。对硫或磷可检测到 10^{-12}g/s。

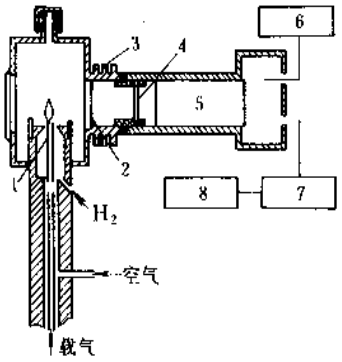


图 22.8　火焰光度检测器的结构
1—喷嘴；2—石英片；3—散热片；
4—滤光片；5—光电倍增管；
6—高压电源；7—放大器；8—记录仪

(5) 碱火焰电离检测器　又称热离子检测器，结构见图 22.9。是在一般的火焰电离检测器的上方或喷嘴上附加一个金属盐片。常用的碱金属盐有 NaF、Na_2SO_4、CsBr、Rb_2SO_4 等。检测机理是：在火焰里燃烧含电负性原子的有机物时，会增加碱盐的蒸发和化学离解，从而使收集到的离子流和所得信号大为增加。因此，这种检测器能选择性地检测含电负性原子，特别是磷、氮等的有机化合物，广泛用于有机磷农药的分析以及氮化合物的定性分析。

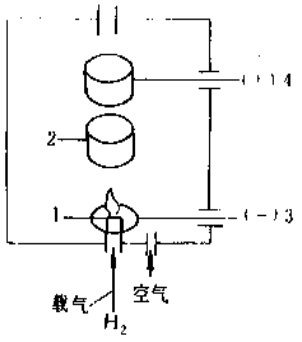


图 22.9　碱火焰电离检测器的结构
1—喷嘴；2—碱金属盐；3—极化电极；
4—收集极

表 22.5 常用检测器性能的比较

检测器	灵敏度	噪声	检出限①	线性范围	适用范围
热导池	10000(mV·ml)/mg	0.01mV	2×10^{-6}mg/ml	10^5	无机气体和有机物
氢火焰离子化	0.01(A·s)/g	10^{-14}A	2×10^{-12}g/s	10^7	火焰中可电离的组分
电子俘获(H+放射源)	800(A·ml)/g	8×10^{-18}A	2×10^{-14}g/ml	500	卤素及亲电子组分
氦离子化	100(A·s)/g	2×10^{-12}A	4×10^{-14}g/ml	5×10^3	无机气体的痕量分析
碱金属离子化	20(A·s)/g	3×10^{-14}A	3×10^{-15}g/s	10^3	含硫、氮、卤素化合物
火焰光度			10^{-12}g/s(P) 10^{-11}g/s(S)	10^3	含硫、磷化合物
截面积离子化			$10^{-7}\sim10^{-8}$g/s	10^5	有机物和无机气体

① (P)指测含磷化合物;(S)指测含硫化合物。

此外，还有氦离子化检测器、截面积离子化检测器及各种电化学检测器等。表 22.5 列出常用检测器性能的比较[22.19]。

22.3.4. 色谱控制与数据处理

色谱技术和计算机技术的联用已成为色谱技术发展的重要方面，对实现色谱分析自动化起着关键性的作用，通过计算机可以进行色谱峰的自动检测，保留时间的测定，基线的自动校正，不完全分离峰的检测，峰面积的积分以及各种复杂的定量计算等，除此之外，还可以利用计算机编制各种软件进行色谱控制，实验条件的优化以及色谱柱固定相的选择等。当今智能色谱的研究得到了人们的重视，并有了较大的发展，它是国际上公认的新一代色谱仪，所谓“智能色谱”就是利用计算机技术来解决色谱分析中主要技术关键，即最佳操作条件的选择和色谱定性问题。智能色谱具有色谱工作者的部分智能，是一种全盘自动化的色谱仪。

22.4. 分离操作条件的选择

22.4.1. 固定相

根据欲分离分析试样组分的沸点、极性、分子量、热稳定性等物化性质，正确选择色谱类型。各种固体吸附剂对分析惰性气体、永久性气体最为有效；液体固定相用途广泛，选择性强，在一定程度上决定了试样的分离效果以及分析水平的高低。长期以来，人们对各种固定液的特征进行了研究和总结[22.20]，但对于任一未知试样也难以断定采用哪一种固定液最为有效。一般来说，选择固定液的主要关键在于极性，实验时可先选择四种极性不同的固定液如 SE-30、DC-710、PEG-20M 和 DEGS 进行探索，在适当操作条件下做初步分离，然后进一步按极性程序进行适当调整和更换，以达到满意的分离效果。

各种固定液具有各自特定的分离效能，为了改善分离情况，往往把两种不同性质的固定液混合起来使用，其结果是，在单独一种固定液上不能进行的分离，在复合的固定液上却有可能得到分离。

22.4.2. 载气

载气的选择与检测器的类型有关。如选用热导检测器时，氮气作载气灵敏度高且安全，但价格高；氢气作载气灵敏度高，价格低，但不太安全。对于不同的分析对象，还可采用氩气、氦气。如果选用氢火焰离子化检测器时，氮气、氦气和氩气均可作为载气。

22.4.3. 最佳工作流速

根据试样中难分离物质对的色谱参数，可求出最小理论塔板高 H 对应的最佳线速 $u_{最佳}$，此时速度较慢，分析时间长，因此在实际操作中选用高于最佳线速的实用线速 $u_{实用}$。从范·第姆特（Van Deemter）方程可以看出，当线速比较高时，方程近似地呈线性 $H=C\bar{u}+A$，$u_{实用}$即为此直线与原曲线相切的切点横坐标。当然，由于流速不处于最佳值，而使柱效降低（约 20%），但这部分柱效的损失可通过增加柱长来补偿，而分析时间可缩短 5/8。

22.4.4. 柱温

在色谱分离过程中，柱温是一个重要的参数，也是一个复杂的因素[22.21]。它既影响分离度，又影响传质速度。一般选择柱温较试样中各组分的平均沸点稍低一些，低的柱温有利于改善分离和提高选择性，但分析时间增长，为了弥补这点不足，可减少固定液的用量以获得比较满意的结果。

柱温保持恒定时，低沸点的组分先馏出，色谱峰尖锐且靠近，高沸点的组分后馏出，色谱峰变宽且远离；谱峰分布很不均匀，采取程序升温的方法可以改善上述情况。设置一定的升温速率，逐步升高柱温，使宽沸点范围的试样组分都能得到尖锐对称的峰，而且分布均匀，尤其适用于微量分析。

22.4.5. 进样量

色谱柱的容量是有限的，随着进样量的增加，理论塔板数降低。理论上允许的色谱柱最大进样量是在塔板数下降不超过10%条件下的进样量，在正常情况下，组分峰的半峰宽或峰面积不随进样量改变而改变，也即峰高与进样量呈线性关系。经验数据是，当填充柱内径为4～6mm、柱长为2m、固定液含量在15～30%时，液体试样进样量约为10μl，气体试样为10ml。

22.5. 定性分析

由于色谱分析主要是按照特征性并不很强的保留值来定性，所以必须要用已知的纯物质做为标样，这就使定性工作受到很大限制，但当前可以与其它分析方法相结合，使之成为更有力的定性分析手段，如通常用色谱来分离试样，然后用质谱、红外光谱、核磁共振谱或其它方法来鉴定，其中以色谱-质谱联用定性最为成功。

(1) 利用保留值的方法　利用保留值定性的依据是，当固定相和操作条件严格不变时，任何一种物质都有一定的保留值，因此，比较已知物与未知物的保留值(保留时间，保留体积)就可以定性，也可将已知物加入未知物混合物中，观察相应的色谱峰高来定性。

(2) 采用极性不同的双柱方法　大量实验表明，同系物在极性不同的两根色谱柱上其保留值遵守下述关系式：

$$\lg V_{g(I)}=A\lg V_{g(II)}+C \qquad (22.16)$$

式中　$V_{g(I)}$——组分在柱Ⅰ上的比保留体积；

$V_{g(II)}$——组分在柱Ⅱ上的比保留体积；

A，C——与同系物性质有关的常数。

在实际应用中，一般都是采用一根非极性柱和一根强极性柱，根据组分的保留值，利用上述的关系式，通过作图法进行定性。

(3) 利用保留指数的方法　保留指数又称Kováts指数，是作为定性指标的各保留值中一种较为可靠的参数，用I表示。选择两个相邻的正构烷烃作为标准物来标定，被测组分的保留指数可通过下式进行计算：

$$I_X=100\left[\frac{\lg V'_{R,X}-\lg V'_{R,Z}}{\lg V'_{R,(Z+1)}-\lg V'_{R,Z}}+Z\right] \qquad (22.17)$$

式中　I_X——被测组分的保留指数；

V'_R——被测组分的校正保留体积。

X，Z，Z+1分别代表被测组分，及具有Z，Z+1碳原子数的正构烷烃。正构烷烃的保留指数规定为100Z。

根据色谱图上被测组分的保留值V'_R(或t'_R)，按式(22.17)计算出I_X，只要柱温、固定液相同，就可利用文献上发表的保留指数定性。

(4) 利用检测器选择性的方法　不同类型的检测器对同一种试样有不同的响应信号，例如可用氢火焰离子化检测器与电子俘获检测器联用，得到两种谱图，电子俘获检测器对电负性强的组分给出了明显的信号。

22.6. 定量分析

定量分析即测定混合物中各组分的百分含量。气相色谱定量的特点是简便、灵敏、准确度高。定量分析的依据是组分含量W_i与检测器的响应信号A_i成正比，即$W_i=f_iA_i$，其中f_i为定量校正因子。

(1) 校正因子　校正因子的引入是为了使检测器产生的响应信号能真实地反映出组分含量，因此需对响应值(峰面积或峰高)进行校正。在公式$W_i=f_iA_i$中，f_i是绝对校正因子，它受实验条件的影响很大，不易测量，因此通常使用相对校正因子(即某物质与一标准物质绝对校正因子之比)来进行定量计算。相对重量校正因子的定义为：

$$f_w=\frac{f_i\ (W)}{f_s\ (W)}=\frac{A_sW_i}{A_iW_s} \qquad (22.18)$$

式中　A_i，A_s——分别为被测组分与标准物质的峰面积；

W_i，W_s——分别为被测组分与标准物质的重量。

f_w的数值与检测器的类型有关，而与操作条件的关系不大。

(2) 分析方法　常用的定量方法主要有归一化法、内标法和校正曲线法。

A. 归一化法　是一种简便、准确的定量方法，但采用这种方法的条件是试样中各组分都得到良好的分离，且在检测器上有信号产生，其计算公式为：

$$W_i\%=\frac{A_if_i}{A_1f_1+A_2f_2+\cdots+A_nf_n} \qquad (22.19)$$

B. 内标法　是一种较准确的定量方法。首先选择一个试样中不存在的内标物，而且分离后内标物的峰要靠近被测组分的色谱峰，其计算公式为：

$$P_i\%=\frac{A_if_iW_s}{A_sf_sW_m}\times 100 \qquad (22.20)$$

式中　W_s，W_m——分别为内标和试样的重量；

A_i，A_s——分别为被测组分和内标的峰面积；

f_i，f_s——分别为被测组分和内标的重量校正因子；

P_i——被测组分的含量。

C. 校正曲线法(也称外标法)是一种绝对定量法，在一定的操作条件下，用已知纯样稀释配成不同含量(%)的标准样，定量进样，然后绘制成响应信号-百分含量校

正曲线。若从色谱图上测出未知物的响应信号，则可从校正曲线查出其百分含量。

23. 液相色谱法

液相色谱（liquid chromatography，LC）是以液体为流动相的色谱体系。在液相色谱中，当固定相为固体时，称为液-固色谱，又称吸附色谱，如薄层色谱、柱色谱等。当固定相为液体时，称为液-液色谱，又称分配色谱，如纸色谱等。对于离子型化合物，可通过离子交换树脂为固定相的液相色谱进行分离，这类色谱称为离子交换色谱。嗣后开发的离子对色谱，也是分离离子型化合物的有效手段。对于一些分子量较大且分子量相互间有一定差别的化合物，则可借助不同孔径的凝胶为固定相的液相色谱进行分离，这类色谱称为排阻色谱或凝胶色谱。排阻色谱若以水为流动相称凝胶过滤色谱，若以有机溶剂为流动相，则称凝胶渗透色谱，对于具有生物活性的抗原、抗体、酶等物质，可以键合有特异亲合剂的琼脂糖为固体相的色谱体系进行分离，这类色谱称为亲合色谱。除此之外，离子色谱的发展为液相色谱在无机化合物的分离、分析方面开拓了广阔的应用前景。

高效液相色谱的流动相是通过高压泵输送而不是靠溶剂的自重流动，这就为实现快速分析提供了保证，它的固定相由于研制出小颗粒多孔填料（5～10μm）并发展了与之相适应的装柱技术，因而在分离效能上获得了惊人的提高，这是经典液相色谱无可比拟的，事实上，高效液相色谱在速度和分离效能上已经可与气相色谱相媲美。

23.1. 类 型

23.1.1. 液-固色谱

液-固色谱（liquid-solid chromatography，LSC），也称吸附色谱，是应用比较广泛的一种色谱方法，其固定相为各种活性吸附剂，如硅胶、氧化铝及苯乙烯-二乙烯基苯及丙烯酰胺等高分子有机化合物，其中硅胶使用得最多，因为它对一切有机化合物都很少表现出化学活性，对溶质呈可逆吸附，对溶剂引起的溶胀和收缩也小，机械强度大，很适于作柱填料。

液-固色谱的分离原理是依据 L. R. Snyder 提出的“竞争模型”，即组分分子与流动相溶剂分子竞争吸附剂的表面活性中心，由于各组分对活性中心的吸附-解吸平衡能力不同，而使各组分得到分离。

在使用极性的硅胶和氧化铝为固定相时，具有极性基团的分子在固定相上滞留作用较大，因此，决定固定相吸附选择性的主要因素是官能团，液-固色谱适于分离官能团有差别的物质（包括官能团的种类和数目），各种官能团在硅胶吸附剂上的保留顺序为：

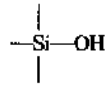
碳氟化合物＜烷烃＜烯烃＜芳烃，有机卤代物＜硫化物＜醚＜硝基化合物＜酯＜醛，酮＜醇，胺＜砜＜亚砜＜酰胺＜羧酸。

在液-固色谱中，流动相的选择是非常重要的[23.1]。采用不同溶剂，在给定的吸附剂上（氧化铝，硅胶等），通过对标准试样保留体积的测量得到溶剂强度的参数 ε^0 值，以正戊烷（$\varepsilon^0=0$）作为基准，按照 ε^0 值的增加将溶剂排列起来，得到各种溶剂的洗脱顺序，此顺序与介电常数增加的顺序相似。溶剂的 ε^0 值越大，也即溶剂的极性越强，试样在吸附剂上的保留越弱，一般常用容量因子 k' 值来衡量，若流动相溶剂洗脱强度太弱，则组分保留太强，这时 k' 值就大，反之，k' 值就小，通常所选择流动相溶剂的洗脱强度以在 $1\leqslant k'\leqslant 10$ 的范围内为宜。

在进行液-固色谱分析时，往往以薄层色谱为先导，探索流动相的选取，对于同样的溶剂，在液-固色谱中的 k' 值要比由薄层色谱中估出的约大 2～4 倍，所以液-固色谱中所用流动相的极性应比薄层色谱中最佳溶剂的极性弱一些，在相同的吸附剂和流动相的条件下，薄层色谱的 R_f 值与液-固色谱的 k' 值的关系为 $k'=\dfrac{1-R_f}{R_f}$（见 24.3.）。

23.1.2. 化学键合相色谱

化学键合相色谱（bonded phase chromatography，BPC）源于液-液分配色谱，但分离机理要复杂一些。它是以液体为流动相，以键合相填料为固定相的一种色谱体系，所谓键合相即通过某种特定的化学反应使固定液与载体表面的特定基团，例如硅胶表面的硅羟基



产生化学键合，起分离作用的就是这层键合相。采用键合固定相的优点是传质速率快，避免了由于流动相的冲洗而造成固定相的流失。键合相色谱是当前应用最广泛的色谱体系，约占高效液相色谱应用中的80%左右。

（1）正相键合色谱　如前所述，在色谱体系中若键合相的极性较强，而流动相的极性相对较弱，则属正相色谱。键合相大多以硅胶为基质，键合上不同的官能团。强极性的官能团如氨基[23.2,23.3]、二氨基；中等极性的官能团如氰基；弱极性的官能团如二醇基、醚基等，有时也称正相键合相填料为改性的硅胶。在分离某些极性化合物时，若利用氰基和氨基填料代替硅胶，不仅可以得到对称性较好的色谱峰，尤其在梯度洗脱或流动相组成改变时，可使色谱柱很快达到平衡。流动相的洗脱强度是以溶解度参数 δ 来表征，它表明溶剂作为正相键合色谱洗脱序列的相对强度指标，根据 δ 值选择适宜的流动相强度，以便控制 k' 值的大小。δ 值增大，流动相的溶剂强度就增强，组分的 k' 值就减小；反之，k' 值就增大。k'

值的最佳取值范围为 $1 \leqslant k' \leqslant 10$。一般说来，正相键合相色谱适用于分离极性或极性较强的化合物。表 23.1 中列出几种常见正相键合固定相的结构式与极性。

表 23.1　正相键合固定相的结构式与极性

官能团名称	结　构　式	极性
二　醇	$-(CH_2)_3OCH_2\underset{HO}{\overset{|}{C}}H\underset{OH}{\overset{|}{C}}H_2$	弱
醚　基	$-(CH_2)_3OCH_2\underset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{C}}HCH_2$	弱
氰　基	$-(CH_2)_nCN$　$n=2$ 或 3	中等
二甲氨基	$-(CH_2)_3N(CH_3)_2$	强
氨　基	$-(CH_2)_nNH_2$　$n=3$ 或 4	强
二氨基	$-(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$	强

(2) 反相键合色谱　反相键合色谱是以非极性或弱极性的键合相为固定相，以极性较强的溶剂为流动相的色谱体系。大多数的反相键合固定相都是以硅胶为基质，与有机氯硅烷反应而得到的烷基键合相填料，键合的烷基可以是长碳链，如十八硅烷，也可以是短碳链，如甲基硅烷、辛基硅烷，有时也键合上苯基、多环芳烃等基团，其中以十八硅烷键合相（简称 ODS 或 C_{18}）在反相色谱中应用最为广泛。键合烷基的链长对进样量、组分的 k' 值和选择性都有不同的影响，短链烷基（C_6，C_8 等）硅烷由于分子尺寸较小，与硅胶表面键合时可以有比长链烷基更高的覆盖度和较少的残余羟基，因此适用于极性试样的分析，而长链烷基键合相 C_{18}、C_{22} 等，因为有较高的碳含量和更好的疏水性，所以对各种类型的试样分子都有较强的适应能力。

在反相键合色谱中所采用的流动相为极性溶剂，常用的是水以及能与水互溶的有机溶剂，如乙腈、甲醇、乙醇、四氢呋喃等，这些溶剂的沸点适中，粘度小，化学稳定性好，紫外吸收本底小，而且对试样有较宽的溶解范围。最典型的反相键合色谱是以十八烷基硅烷键合相为柱填料，以甲醇/水混合溶剂为流动相，此色谱体系操作简单，灵活性大，通过改变流动相中甲醇/水的比例，得到很宽的溶剂洗脱强度，可满足各种不同类型分离的要求[23.4~23.6]。

23.1.3.　离子交换色谱

离子交换色谱 (ion-exchange chromatography, IEC) 是分离离子化合物的一种重要手段，特别是在许多生物化学物质的分离中得到了广泛的应用，离子交换分离是在带电荷官能团的固定相上进行，试样离子 (X) 和流动相离子 (Y) 在固定相离子基 (R) 上进行竞争交换：

$$X^- + R^+Y^- \rightleftharpoons Y^- + R^+X^-\quad (\text{阴离子交换})$$

$$X^+ + R^-Y^+ \rightleftharpoons Y^+ + R^-X^+\quad (\text{阳离子交换})$$

试样中组分离子与固定相作用力弱者首先被洗脱，而相互作用较强者则被保留较长时间，从而得到了分离。

所用固定相是高分子聚合物或者是以硅胶为载体，把离子官能团键合到载体上，常用的阳离子交换剂含有磺酸基 ($-SO_3^-$)，或者是羧酸基 ($-COO^-$) 的官能团，而阴离子交换剂是在载体上键合了季胺官能团 $[-\overset{+}{N}(CH_3)_3]$。

流动相是含水缓冲液，有时加入甲醇或乙腈。流动相的 pH 值、离子类型和浓度的选择对分离都是十分关键的。

23.1.4.　离子对色谱

离子对色谱 (ion-pair chromatography, IPC) 是分离离子化合物或可离子化物质的一种有力手段。对于离子性强、极性大的化合物，采用其它液相色谱类型，包括离子交换色谱，都难以分离，而使用离子对色谱，可得到较好的分离效果[23.7]。在离子对色谱中，流动相含有一种能与试样离子配对的反离子，从而可以生成中性离子对，然后，这种离子对在固定相和流动相之间经过正常的分配过程而得到分离。离子对色谱可以正相方式或者反相方式进行工作，反离子的选择见表 23.2。

表 23.2　反离子的选择

反离子的选择	应用对象
季胺类（如四甲胺，四丁胺，十六烷基三甲胺等）	强酸、弱酸、磺酸染料，羧酸，氢化考地松及其盐
叔胺（如三辛胺）	磺酸盐，羧酸等
烷基磺酸盐（如甲烷-、戊烷-、己烷-、庚烷-、樟脑磺酸盐）	强碱，弱碱，烷基二甲基苄基铵盐①，儿茶酚胺，肽，鸦片碱，烟酸，烟酰胺等
高氯酸	可与广范围的碱性物质（如有机胺，甲状腺碘代氨基酸，肽等）生成稳定的离子对
烷基硫酸盐（如辛烷-、癸烷-、十二烷基硫酸盐）	与烷基磺酸盐相似，选择性有不同

① benzalkonium。

23.1.5. 离子色谱

离子色谱(ion chromatography)是液相色谱的一个重要分支，从1975年被采用以来已经取得了卓有成效的发展，到目前为止，用离子色谱法测定的组分已达数百种之多。当前，对阳离子的分析已有一些快速、灵敏的分析方法，如原子吸收、高效电感等离子体发射光谱和X射线荧光分析法等；而对阴离子的分析仍沿用费时、费力、灵敏度低的经典分析方法。离子色谱的出现无疑是分析化学中一项新的突破，这项技术不仅实现了对阴离子的快速、灵敏及多组分的同时分析，而且在分析强极性或离子型有机化合物方面，离子色谱法更显示出独特的优越性。

在离子色谱系统中，固定相为带有离子交换官能团的固体微粒(各种阳离子或阴离子交换树脂)，流动相是各种电解质的水溶液。当试样注入后，阴离子（或阳离子）将置换固定相树脂上的流动相阴离子（或阳离子），如果试样中各组分的阴离子（或阳离子）对树脂交换位置具有不同的亲合力，那么流动相载带试样离子的速率将不同，从而得到了各种离子的分离[23.8,23.9]。试样阴离子和阳离子与树脂的离子交换平衡过程表示如下：

阴离子交换

$$A^- + (\text{流动相离子})^-\overset{+}{N}R_4-R \rightleftharpoons A^-\overset{+}{N}R_4-R\ (\text{流动相离子})$$

阳离子交换

$$C^+ + H^+\bar{O}_3S-R \rightleftharpoons C^+\bar{O}_3S-R + H^+$$

式中A 和C^+分别为试样中待测的阴离子和阳离子，R代表离子交换树脂。实质上，离子色谱是一种利用改变试样离子对固定相的相反电荷离子的亲合力的分离技术。

分离后的被测离子由流动相带入电导池，这时由于流动相的电导值干扰而不易直接测定试样中离子的浓度，为了对试样离子进行有效地检测，在离子色谱系统中采用了抑制柱，即在分离柱与检测器之间设置一个内装与分离柱电荷相反的离子交换树脂的柱子。抑制柱的作用一是将流动相转变成低电导成分，以降低背景电导，二是将试样离子转变成其相应的酸或碱，以增加其电导。例如，在阴离子的分离中，常以NaOH为流动相，在抑制柱上发生如下化学反应：

$$R-H^+ + Na^+OH^- \longrightarrow R-Na^+ + H_2O$$
$$R-H^+ + Na^+A^- \longrightarrow R-Na^+ + H^+A^-$$

式中R为离子交换树脂，A^-为试样离子。从上述两个反应看出，由抑制柱流出的洗脱液中流动相已被转变成电导值很小的水，试样离子则变成其相应的酸。在离子色谱中除了用电导检测器检测外，还可采用紫外-可见分光光度检测器，以及安培和脉冲安培检测方式、柱后反应衍生荧光光度检测方式等。随着检测技术、高效分离柱以及联用技术的发展，离子色谱已广泛地应用于生命科学、能源科学、环境科学、超纯分析价态和形态等有关

表23.3　离子色谱法可测定的无机物离子

电导检测		分光光度检测		电化学检测
阴离子	阳离子	阴离子	阳离子	阴离子
砷酸根	铵	亚磷酸银	镉	溴化物
亚砷酸根	钡	焦磷酸根	钴	氯化物
硼酸根	钙	硅酸根	铜	氰化物
溴化物	铯	三聚磷酸根	金	碘化物
碘酸根	锂		铱	硫化物
氯酸根	镁		铁(II),铁(III)	
亚氯酸根	铷		铅	
铬酸根	钠		汞	
连二亚硫酸根	锶		镍	
氟化物			钼	
碘酸根			锌	
碘化物				
硝酸根				
亚硝酸根				
高氯酸根				
亚磷酸根				
磷酸根				
亚硒酸根				
硫酸根				
亚硫酸根				
四氟硼酸根				
硫代硫酸根				
钨酸根				

表23.4　离子色谱法可测定的有机物离子

种　类	例　子
胺类	甲胺，二乙醇胺
氨基酸	丙氨酸，苏氨酸，酪氨酸
羧酸类	乙酸盐，甲酸盐，草酸盐，苯甲酸盐，三氯乙酸盐
螯合剂	乙二胺四乙酸，次氨基三乙酸，二亚乙基三胺五乙酸
季铵化合物	四丁铵，十六烷基吡啶
核苷	腺苷一磷酸，一磷酸胍
酚类	苯酚，氯酚
磷酸盐类	磷酸二甲酯
膦化合物	四丁基膦离子
硫酸盐类	硫酸十二烷酯
磺酸盐类	直链磺酸烷基苯，磺酸正己烷
有机四价硫化物	三甲基硫离子
维生素	维生素C

的分析领域[23.10]。

表 23.3 列出离子色谱法可测定的无机物离子，表 23.4 列出可测定的有机物离子。

23.1.6. 空间排阻色谱

空间排阻色谱（steric exclusion chromatography，SEC）主要用于大分子量化合物的分离，当流动相为有机溶剂时称为凝胶渗透色谱，当流动相为水系时称为凝胶过滤色谱。

空间排阻色谱的分离原理是基于试样中各组分分子大小和形状不同而引起在色谱柱内微孔填料上保留行为不同[23.11]。排阻色谱的柱填料都具有微孔性，且微孔的大小应与被分离组分分子尺寸相匹配，如果微孔尺寸太小，全部组分分子都不能扩散到微孔中而随流动相流出色谱柱，没有保留行为（这时分配系数 K 为 0），相反，如凝胶的微孔太大，全部组分分子都渗透到微孔中，其保留行为无区别，也达不到分离的目的（这时分配系数 $K=1$），排阻色谱与其它类型色谱不同，组分分子的分配系数在 0 和 1 之间。每种凝胶填料都有一个可分离的分子量范围，如图 23.1（纵、横坐标分别为分子量和淋洗容量）所示，只有处于 M_0 和 M_1 之间的分子量范围内的物质，才能用该种凝胶进行分离。如果试样的分子量范围很宽时，可以采用几根不同孔径的凝胶柱串联使用以实现分离。

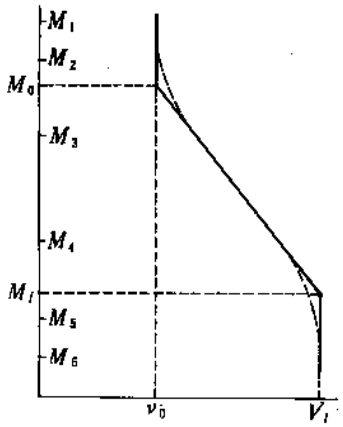


图 23.1　标定曲线

在排阻色谱中，首先要正确选择固定相——各种凝胶，其流动相必须能够适用于该种凝胶，但有些凝胶对溶剂是有限制的，如用水和醇作流动相时，某些凝胶就很容易出现吸附现象，有时溶剂使用不当也会使凝胶收缩，降低了柱的分离性能。

23.1.7. 亲合色谱

亲合色谱（affinity chromatography），也称生物亲合色谱或生物特异性亲合色谱[23.12]。亲合色谱是一种适用于分离生物活性物质的特殊方法，利用一种具有生物学特性的亲合剂特异地和可逆地结合某一组分来达到分离的目的。亲合剂实际上是一种通过化学键合的方法把具有特异性的“臂”连接到载体上——亲合胶，当含有某种欲分离的生物活性物质的溶液通过装有上述亲合剂的色谱柱时，所有对该亲合剂无亲合力的物质将通过柱子流出，而具有亲合力的物质亦即能与“臂”完全匹配的物质，如图 23.2 所示，在给定的条件下，由于存在着亲合力而被保留下来，通过用适当溶剂把被亲合的物质淋洗下来，便得到欲分离的物质。例如，以底物或辅助因子作为亲合剂分离酶、酶拟制物；以抗原作亲合剂分离抗体等。

亲合色谱中所用的载体多为琼脂糖或聚丙烯酰胺凝

表 23.5　有关琼脂糖及其衍生物的亲合色谱实例

分离的物质	亲　合　剂
酶	
来自米曲霉的碱性蛋白酶	卵抑制物
甘油醛-3-磷酸脱氢酶	烟酰胺腺嘌呤二核苷酸（辅酶）
木瓜蛋白酶	对氨基汞乙酸
RNA 聚合酶	脱氧核糖核酸
胰蛋白酶	对氨基苯脒（低分子抑制物）
小麦蛋白酶	血红蛋白（底物）
抑制物	
α-抗胰蛋白酶	伴刀豆球蛋白 A
卵抑制物	胰凝乳蛋白酶
肽类	
葡萄球菌核酸酶	
活性部位的肽	核酸酶
由抗 -硝基苯抗体所得的肽	抗体
含有硝基酪氨酸的肽	抗硝基酪氨酸的抗体
其它物质	
腺苷 3′ 5′磷酸	结合 AMP 的蛋白质
大豆中的凝集素	*N*-ε-氨基己酰-β-吡喃半乳糖胺
抗胰岛素之抗体	胰岛素
抗生物素蛋白	生物胞素
甲胎蛋白	抗体，伴刀豆球蛋白 A
类脂和脂蛋白	十二烷胺
能结合甲状腺素的蛋白	甲状腺素
血清白蛋白	脂肪酸
后叶加压素	后叶激素运载蛋白
病毒类	抗体

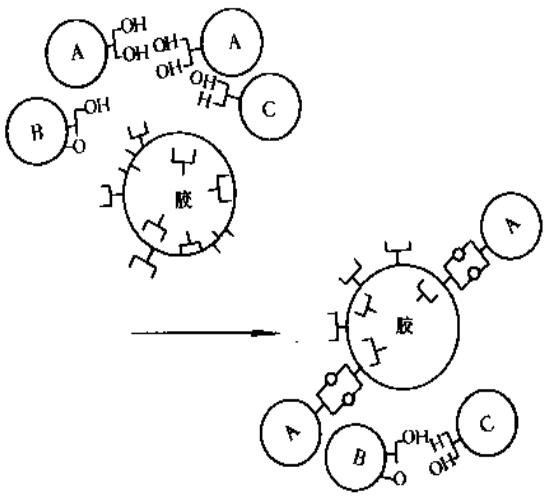


图 23.2 亲合色谱原理示意图

胶等，它们有足够数量的化学基团可以被键合上所需的“臂”，以一一对称的特异性来分离各种具有生物活性的物质，见表 23.5。

23.1.8. 制备色谱

制备色谱是利用色谱分离技术从混合物中制取一种或多种纯物质的有效手段，它与分析型色谱的最大差别，在于进样量大，由于试样量大，引起了色谱柱的超负荷，给分离带来一定的困难，因此在操作中必须调整实验条件，以求得合理的各项色谱参数和收集时间。

制备纯物质的量取决于其工作目的，如果只要求 mg 数量级，那么一般的标准分析型色谱仪，配备有内径 4～10mm 的色谱柱就可满足需要，如果需要制备较大量的纯物质(大于 100mg)，通常需要专用的制备液相色谱仪，它配备有大容量的贮液器，较高的流速能力，大容量色谱柱以及自动馏分收集系统。目前商品化的制备色谱仪已得到广泛的应用。

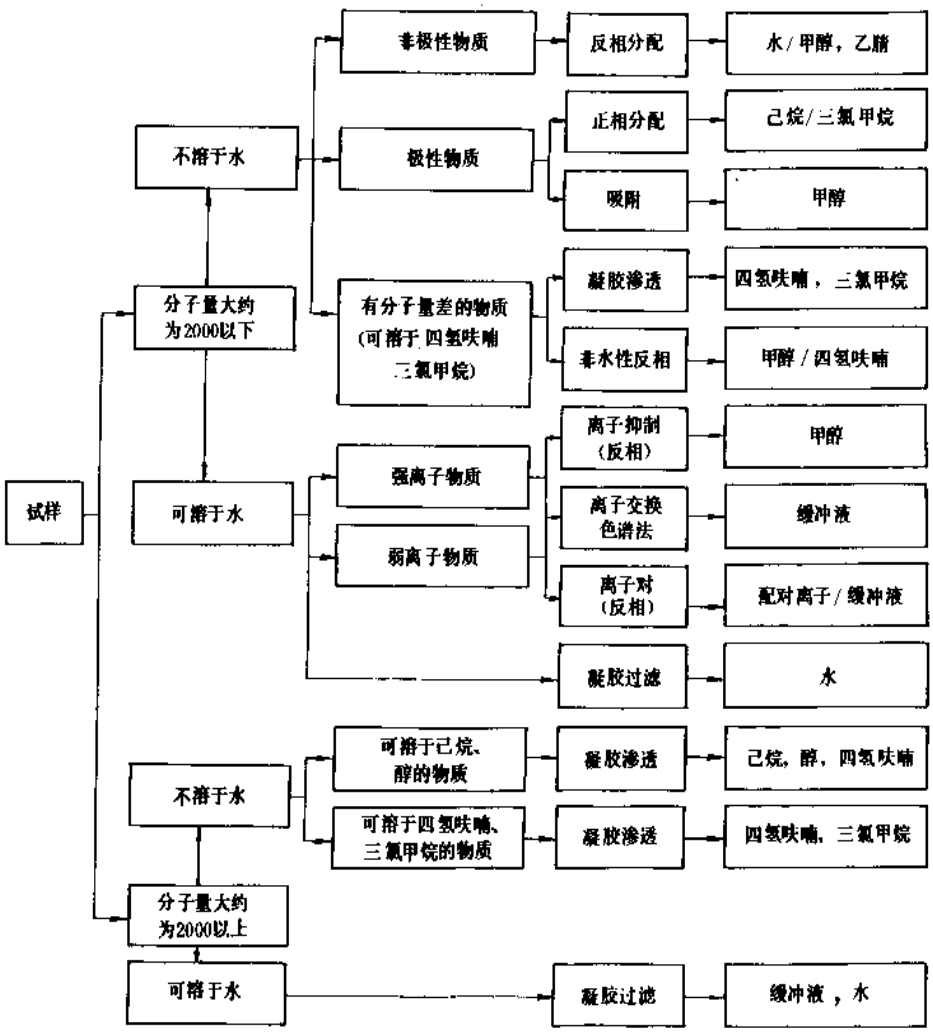


图 23.3 液相色谱分离方法的选择

23.2. 分离方法的选择

液相色谱分离方法的选择是以试样的特性为依据的，包括：试样的分子量，在水中的溶解度，极性，离子型的还是非离子型的，是否有生物活性等。同一个试样有时在不同类型的色谱法中，都可以得到较好的分离，因此，在一定程度上，液相色谱分离方法的选择取决于现有的仪器，尤其是色谱柱。反相键合相色谱使用的最为普遍，C_{18}柱填料属于弱极性固定相，以水/甲醇或加入有机改性剂为流动相组成的色谱体系，可适应大约 85% 以上试样的分离。其它色谱体系的选择见图 23.3。

23.3. 溶剂处理及性能

23.3.1. 溶剂的提纯

在液相色谱分离中重现性不良的一种最常见的情况，就是在作为流动相的溶剂中存在着杂质，即使痕量杂质也会由于它在柱子上的富集而造成不良的结果，尤其在使用紫外吸收检测器时，杂质的吸收往往会出现“假峰”，特别是在梯度洗脱时更应注意溶剂的纯度，因此在使用前必须对溶剂进行纯化。最常用的纯化手段是蒸馏，或者采用经典柱色谱法，即在柱内填充高活性吸附剂，如氧化铝或硅胶。

23.3.2. 溶剂的过滤

在液相色谱系统中，由于所用管路内径狭小，色谱柱内路径细微，容易造成堵塞，因此，为避免流动相中存有固体微粒，在使用前必须使用孔径为 0.45μm 的滤膜进行过滤。

23.3.3. 溶剂的脱气

溶剂在使用前必须经过脱气，否则，溶解在溶剂中的气体会在管道、高压泵或检测器中以气泡的形式逸出，逸出的气泡对检测器和高压泵的工作产生干扰，特别是在使用混合溶剂时，由于混合产生的气泡会严重影响测量的进行。脱气的方法有：用惰性气体（氦气，氮气等）驱除溶剂中的气体，加热回流，真空脱气，超声波脱气等多种，其中效果最好的是加热回流，但操作不太方便，目前商品仪器多采用惰性气体法。脱气效果与使用的溶剂性质有关，水和甲醇脱气较为困难。

23.3.4. 溶剂的性能

可作为液相色谱流动相的溶剂种类繁多，了解溶剂的性能，正确选择与固定相相匹配的溶剂系统是实现分离的关键[23.13]，一些常用溶剂的性能如表 23.6 所示。

表 23.6　用于液相色谱的溶剂性能

溶　剂	紫外截止波长 nm	折射率	沸点 ℃	粘度 mPa·s (25℃)	溶剂极性参数	水在溶剂中的溶解度	介电常数 ε (20℃)
正庚烷	195	1.385	98	0.40	0.2	0.010	1.92
正己烷	190	1.372	69	0.30	0.1	0.010	1.88
正戊烷	195	1.355	36	0.22	0.0	0.010	1.84
环己烷	200	1.423	81	0.90	−0.2	0.012	2.02
环戊烷	200	1.404	49	0.42	−0.2	0.014	1.97
四氯化碳	265	1.457	77	0.90	1.6	0.008	2.24
三乙胺		1.398	89	0.36	1.9		2.4
甲　苯	285	1.494	110	0.55	2.4	0.046	2.4
乙　醚	218	1.350	35	0.24	2.8	1.3	4.3
苯	280	1.498	80	0.60	2.7	0.058	2.3
二氯甲烷	233	1.421	40	0.41	3.1	0.17	8.9
1,2-二氯乙烷	228	1.442	83	0.78	3.5	0.16	10.4
正丁醇	210	1.397	118	2.6	3.9	20.1	17.5
正丙醇	240	1.385	97	1.9	4.0	混溶	20.3
四氢呋喃	212	1.405	66	0.46	4.0	混溶	7.6
乙酸乙酯	256	1.370	77	0.43	4.4	9.8	6.0
异丙醇	205	1.384	82	1.9	3.9	混溶	20.3
氯　仿	245	1.443	61	0.53	4.1	0.072	4.8
甲乙酮	329	1.376	80	0.38	4.7	23.4	18.5
环己酮		1.450	156	2.0	4.7		18.3
丙　酮	330	1.356	56	0.3	5.1	混溶	
乙　醇	210	1.359	78	1.08	4.3	混溶	24.6
乙　酸		1.370	118	1.1	6.0	混溶	6.2
乙　腈	190	1.341	82	0.34	5.8	混溶	37.5
N,*N*-二甲基乙酰胺	268	1.439	166	0.78	6.5		37.8
甲　醇	205	1.326	65	0.54	5.1	混溶	32.7
乙二醇		1.431	182	16.5	1.11	混溶	37.7
水		1.333	100	0.89	10.2		80

23.4. 基本参数和基本关系式

23.4.1. 理论塔板数及塔板高度[23.14]

色谱柱的分离效率可定量地用理论塔板数来表示（见 22.3.）。将色谱柱比拟为一个分馏塔的模式，引入理论塔板数作为描述色谱柱效能的一个指标，用 n 表示。

$$n=16\left(\frac{t_R}{W_b}\right)^2 \qquad (23.1)$$

或

$$n=5.54\left(\frac{t_R}{Y_{1/2}}\right)^2 \qquad (23.2)$$

式中　n——理论塔板数；

t_R——组分的保留时间；

W_b——组分的基线宽度；

$Y_{1/2}$——组分的半峰宽。

由于理论塔板数与色谱柱的长度有关，因此又提出了与柱长无关的理论塔板高度 H 的概念：

$$H=\frac{L}{n} \tag{23.3}$$

式中 H——理论塔板高度；

L——色谱柱长度。

理论塔板高度的物理意义是：假设试样组分通过色谱柱时，在一小段范围内在两相间达到平衡状态，则这一小段的长度就是理论塔板高度，显然，理论塔板高度越小，试样组分在两相间平衡的次数越多，分离就越好，也即柱效率越高。

23.4.2. 理论塔板高度与流动相速度

理论塔板高度 H 与流动相的平均线速度 $\bar{u}$ 之间的关系是很复杂的，它可以用范第姆特方程来描述，与气相色谱不同的是影响色谱峰展宽的因素更多了。

$$H=2\lambda d_p+\frac{2\lambda D_m}{\bar{u}}+q\frac{k'd_f^2\bar{u}}{(1+k')^2D_s}+\frac{Wf(k')d_p^2\bar{u}}{D_m}$$
$$+\text{滞留流动相的因素} \tag{23.4}$$

式中 λ——填料几何因子；

d_p——填料颗粒直径，cm；

D_m——溶质在流动相中的扩散系数，cm^2/s；

$\bar{u}$——平均线速，cm/s；

q——与柱填料性质有关的参数；

d_f——固定相膜的厚度，cm；

D_s——溶质在固定相中的扩散系数，cm^2/s；

W——与填料结构有关的常数；

$f(k')$——容量因子函数。

一般来说，理论塔板高度 H 或理论塔板数 n 的值取决于实验参数。当流速减小时，H 随之减小；当柱填料粒度减小时，H 随之减小；当柱温增加，流动相粘度减小时，H 随之减小；当被分离溶质分子较小时，H 也随之减小等等。总之，式（23.4）对选择最佳实验条件有着重要的指导意义。

23.4.3. 色谱分离的基本关系式

对于给定的体系所能达到的分离度可用下式计算：

$$R=\frac{\sqrt{n}}{4}\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)\left(\frac{k'}{k'+1}\right) \tag{23.5}$$

式中 R——相邻两峰的分离度；

n——理论塔板数；

k'——容量因子；

α——相对保留值或选择系数。

两个相邻色谱峰的分离度 R 是用峰顶之间的距离除以色谱峰的平均宽度来表示的（见 22.2.4.）。容量因子 k' 系指溶质分子在固定相中的数量与在流动相中的数量之比（见 22.3.1.），相对保留值 α 是以两个组分的分配系数之比来表示的。因此，相对保留值也必然是相应两个组分容量因子之比或校正保留时间 t'_R 之比：

$$\alpha=\frac{t'_{R(2)}}{t'_{R(1)}} \tag{23.6}$$

式中 $t'_{R(1)}, t'_{R(2)}$——分别为相邻组分（1）和（2）的校正保留时间。

分离度方程是色谱中一个重要关系式，从式（23.5）可以看出，增大 α 值可明显地改善分离状况，如果相邻两峰的 α 值已足够大，即使色谱柱的理论塔板数较小，也可以得到满意的分离。增加 α 值最简便而有效的方法，是通过改变流动相组成来实现，如图 23.4 所示。增加色谱柱的理论塔板数也是改善分离的一种方法，从式（23.5）可看到，R 与 $\sqrt{n}$ 成正比，即 n 增加到原来的 2 倍时，分离度只能增加到 1.4 倍，增大 n 的方法是增加柱长，或换用小颗粒柱填料，或适当减小流动相的流速。容量因子 k' 对分离的影响很大，k' 是指组分在固定相和流动相中的重量之比，$k'=0$ 时意味着组分分子在固定相中不被保留，因而分离不能实现，当 k' 加大时，R 也随之增加，不过当 k' 值足够大时，则 $\frac{k'}{k'+1}$ 项趋于 1，这时对分离度的改善就不起作用，k' 值的最佳范围为 $1\leqslant k'\leqslant 10$，$k'$ 的调节是通过改变流动相的洗脱强度来实现的。

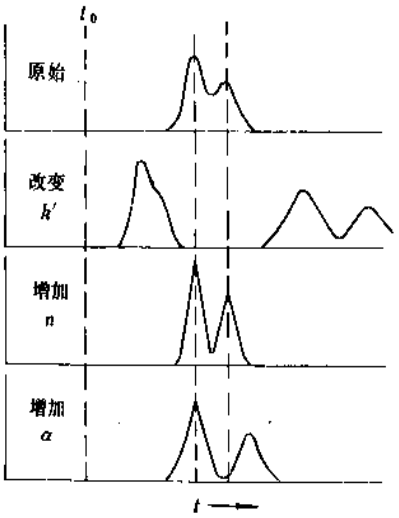


图 23.4　k'，n，α 变化对分离度的影响

23.5. 高效液相色谱仪

图 23.5 示出高效液相色谱仪流程图，其中高压输液泵、色谱柱和检测器是仪器的主要部件。

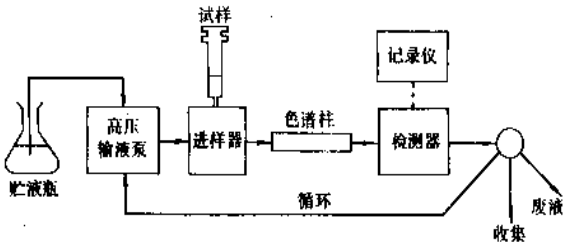


图 23.5　高效液相色谱仪流程图

23.5.1.　高压输液泵

高压泵是给色谱柱输送流速稳定的流动相，因此要求高压泵具有提供高压（通常在 250～450kg/cm²）、无脉动、流量稳定等性能，当前使用最广泛的是往复式柱塞泵，它是利用步进马达带动偏心轮，推动柱塞在泵室内往复运动，通过溶剂进口和溶剂出口处的单向阀来完成流动相的输运，如图 23.6 所示。这种泵能连续供给流动相，也适用于作梯度淋洗，但缺点是输出流动相有脉冲，影响了检测的稳定性。为了消除脉冲，有的仪器采用两头泵（相位差 180°）或三头泵（相位差 120°），或增设脉冲阻尼器来解决。

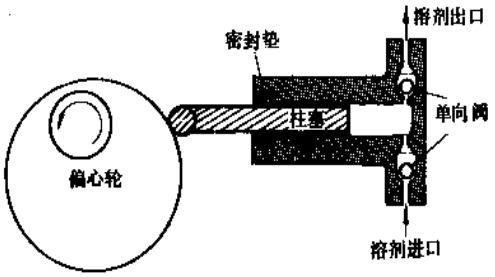


图 23.6　往复式柱塞泵

脉冲阻尼器通常安装在泵的出口和色谱柱入口之间，商品色谱仪都带有这种装置。最简单的脉冲阻尼器是一根长 5m 绕成螺旋状的不锈钢毛细管（内径 0.25mm），这种阻尼器结构简单，制造容易，但有一定的压力降损耗。另一种常用的是波纹管伸缩式阻尼器，如图 23.7 所示。该种阻尼器体积较大，更换流动相时不方便。

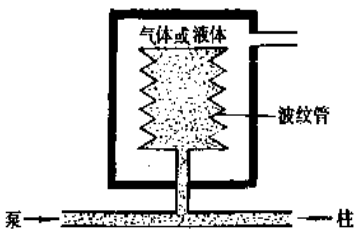


图 23.7　波纹管式阻尼器

23.5.2.　梯度洗脱装置

在高效液相色谱中，流动相溶剂对固定相上组分分子的洗脱方式有两种：一种是等强度洗脱，即在洗脱过程中自始至终使用同一种极性溶剂；另一种是梯度洗脱，即作为流动相的混合溶剂各自的比例随时间不断地变化，也即流动相的极性随时间变化。在分离多组分的复杂混合物时，采用等强度洗脱往往得不到满意的分离结果，出现不恰当的保留现象，表现在先馏出的组分峰拥挤在一起，而后馏出的组分峰 k' 值过大，峰形扁平，这种情况可以通过梯度地改变流动相组成而得到改善，称这种技术为梯度洗脱[23.15,23.16]。

梯度洗脱有两种方式，一是低压梯度洗脱，将所用溶剂在常压状态下按一定的程序以不同的比例和时间混合，然后经高压泵送至色谱柱中；二是高压梯度洗脱，由一台高压泵和几个时间比例阀或是两台高压泵将溶剂在高压状态下混合后输入色谱柱。低压梯度系统适用性较强，原因在于能使用一系列具有不同强度和选择性的溶剂，可分离更复杂的试样，而高压梯度由于受设备限制，一般只使用 2～3 种溶剂。低压梯度混合过程中所引起的任何溶剂体积的改变是在输入柱子之前完成的，因此不会引起流量的变化，可形成高精度的梯度。而高压梯度很难避免由于溶剂体积改变而引起的流量变化，现市售高效液相色谱仪多采用高压梯度，操作方便，梯度程序由微机控制，型式有线型、梯型、函数型等。采用梯度洗脱可以缩短分析时间，改善分离和检测灵敏度。

23.5.3.　色谱柱

色谱柱是高效液相色谱分析的核心部分，一般采用壁厚 1～1.5mm 耐压不锈钢管制成，柱内径 2～4.6mm（分析型）和 10～20mm（制备型），柱长 10～30cm，形状为直管式。

色谱柱内的填料多种多样[23.17]，但就其基材来说主要有两种：表面多孔型填料和全孔型填料，如图 23.8 所示。

表面多孔型填料（或薄壳填料）的结构是，中心为一个惰性的硬核（如实心玻璃珠），在硬核表面涂敷一层多孔的表面，如硅胶、氧化铝、离子交换树脂或聚酰胺

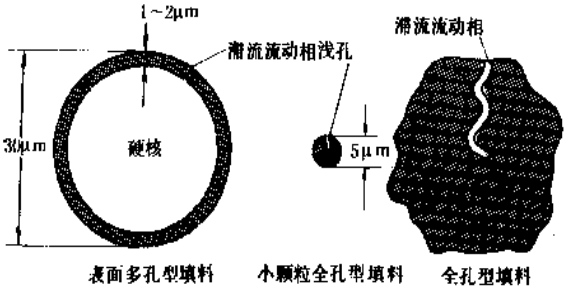


图 23.8　液相色谱填料类型

等，多孔层厚为1～2μm，粒径为25～50μm，比表面较小，约为1～25m²/g，故柱容量较小。而全孔型填料，尤其是粒径为5～10μm的小颗粒全孔型填料，由于孔较浅，因此使固定相和滞留流动相的传质得到大大改善。另外，小颗粒全孔型填料的比表面很大，故柱容量大。无论是在柱容量方面还是在柱效率方面，其它填料都无法与小颗粒全孔型填料相匹敌。

在小颗粒基质（硅胶，聚合物等）上通过涂敷、化学键合及其它改性手段可制得各种柱填料。

23.5.4. 检测器

检测器的作用是将色谱柱流出的试样各组分按顺序连续地转变成大小不同的电信号，输入到记录仪或数据处理器中，得到各组分的色谱图。

(1) 紫外检测器　是目前使用最广泛的一种检测器，有单波长、多波长和连续可变波长等型式，它的特点是检测灵敏度较高，最小检测量通常可达ng级，线性范围宽，受温度及流速变化的影响小，因此操作十分方便。紫外检测器是一种选择性检测器，只要被分离的组分在200～360nm波长范围内有特征吸收峰，就可利用这种检测器，为了扩大紫外检测器的应用，可采用化学衍生化的手段使无紫外吸收的物质带上“生色基”，以便进行紫外检测。

紫外检测器的基本原理是根据比尔-朗伯(Beer-Lambert)定律，即溶液的吸光度与溶液中试样的浓度C及溶液的厚度L成正比：

$$A=\lg\frac{I_0}{I}=\varepsilon CL \qquad (23.7)$$

在紫外检测器中，由光源发射强度相等的两束平行光，分别聚焦至吸收池（试样池和参比池），强度均为I_0，由吸收池透过的光束经透镜成为平行光束，作用于光电池上，分别为I_1（经试样池），I_2（经参比池），依据比尔-朗伯定律，可得：

试样＋流动相（试样池）　$A_1=\lg\frac{I_0}{I_1}$

流动相（参比池）　$A_2=\lg\frac{I_0}{I_2}$

试样吸光度为：　A_1-A_2

即　$A=\lg I_2-\lg I_1=\varepsilon CL$

式中　A——吸光度；

ε——摩尔吸光系数；

C——试样浓度，mol/L；

L——试样溶液厚度cm。

由于物质的摩尔吸光系数ε在一定波长下为一常数，在测量中试样池溶液厚度L也是常数，故吸光度A随浓度C而线性地变化，这就是紫外检测器用作定量分析的依据。

光电二极管列阵检测器（photodide array detector）是紫外检测技术的一种新发展[23.18]。图23.9给出了光电二极管列阵检测器光路系统示意图，它是由众多并列的光电二极管为检测元件，构成多通道的紫外/可见光检测器，可以同时得到多个波长的色谱图以及每个组分的紫外吸收光谱图，所以可以利用色谱保留规律及光谱特征吸收曲线，来综合地对被分离组分进行定性，并确定分离组分的纯度。

利用光电二极管列阵检测器检测时，可以得到三维的色谱-光谱图[23.19]，见图23.10。

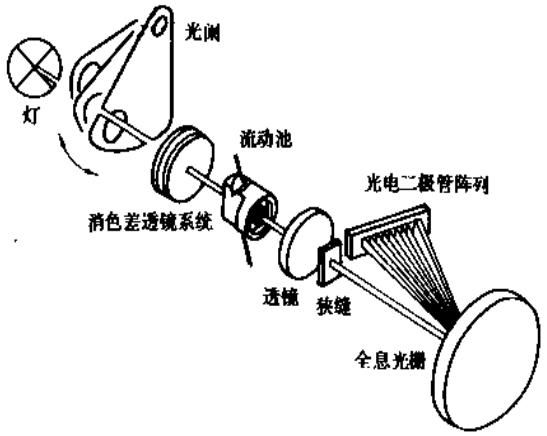


图23.9　光电二极管列阵检测器光路图

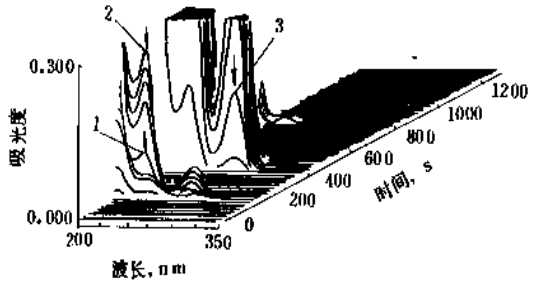


图23.10　有机胺分析三维谱图

1—对羟基苯基乙酰胺；

2—2,3-二羟丙氧基乙酰胺；

3—苯基氧化丙醇胺

(2) 示差折射率检测器　示差折射率检测器是一种通用型检测器。利用纯流动相和含有试样组分的洗脱液的折射率的差别进行检测，折射率之差即表示组分在流动相中的浓度差。由于折射率随温度而变化，因此该检测器要求恒温，最好能控制在±0.001℃以内，它的检测灵敏度不高（约10^{-5}g/ml），因此一般不用于痕量分析，而用于无紫外吸收的物质，如某些高分子和糖类化合物的检测。

(3) 荧光检测器　荧光检测器是一种高选择性检测

器，检测原理如图 23.11 所示。用紫外光照射在被分离的组分上，若被测组分具有荧光性能时就会有响应。荧光检测器除对发荧光的物质进行检测外，还可对那些使用化学衍生的办法带上荧光基团的无荧光物质进行检测，这种检测器的灵敏度很高，检出限可达 10^{-12}mg/ml。

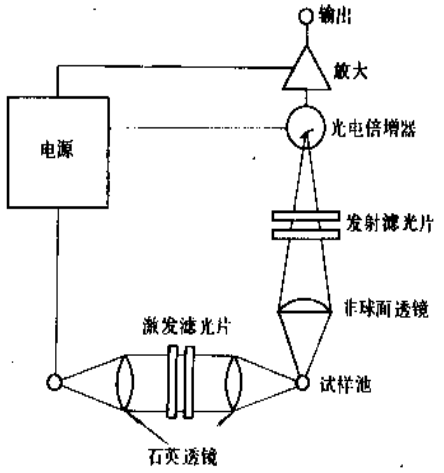


图 23.11　荧光检测器原理图

荧光的性质与分子结构有着密切的关系，能发射荧光的物质，如具有对称共轭体系的分子等，绝大多数为环状化合物，也有一些链状化合物，如硬脂酸盐等，在紫外光照射下也可产生荧光。

流动相的极性对被测组分产生的荧光强度有明显影响，一般是荧光强度随着溶剂极性的增大而增强，流动相的 pH 值对荧光强度也有很大影响，在用荧光检测器检测弱酸性和弱碱性的荧光物质时应当特别注意。

(4) 电化学检测器　电化学检测器主要用于无紫外吸收或不能发出荧光但具有电活性物质的检测，主要有极谱、安培、库仑和电导检测器四种类型，其特点是：① 灵敏度高，最小检测量一般为 ng 级，有时可达到 pg 级；② 选择性好，可测定大量非电活性物质中痕量的电活性物质；③ 线性范围宽，一般为 4～5 个数量级；④ 设备简单。但电化学检测器也存在一些缺点和限制，如需要一些盐类的缓冲液做流动相，电极表面的吸附以及不完全地再生，对温度和流速的变化比较敏感等，在液相色谱中使用最广泛和最成功的是安培检测器。尽管电化学检测器还存在上述的缺点和限制，可是它仍获得了广泛的应用，如检测各种有机和无机阴、阳离子，组织和体液中的代谢物，食品添加剂，环境污染物，生物制品及药物等。

23.6.　定性分析

定性分析的目的是鉴别试样混合中的各个组分，最简便的方法是利用保留值数据，以标准试样来对照分析试样的色谱图[23.20]，若标样保留时间与试样中某个组分的保留时间相同，那么该组分有可能与标样一致，必要时可采用其它方法如双柱法、保留指数法进一步定性（见 22.6.）。

利用化学反应和生物反应来定性，即用特定物质或有机试剂与试样进行反应，观察反应前后色谱峰的变化，从反应的情况来鉴定试样中的某一组分。

最可靠的方法是利用液相色谱高效的分离技术，把每个分离后的纯组分收集下来，应用其它仪器如紫外、红外、质谱、核磁共振等鉴定其化学结构。

23.7.　定量分析

试样各个组分的定量分析是通过和标样进行比较组分峰的峰高或峰面积，可以采用校正曲线或者通过标准添加物的方法，利用这两种方法时都应考虑检测器对不同试样组分响应能力的差别（即校正因子），还可采用添加内标物的所谓内标法、以及归一法来进行定量分析（见 22.6.）。

24.　薄层色谱和纸色谱法

薄层色谱和纸色谱都属于色谱分离分析法。就其分离机制而言，前者主要是利用吸附及其解吸性质的差异进行分离，属于吸附色谱；后者主要是利用分配系数的差异进行分离，属于分配色谱。薄层色谱和纸色谱无需特殊设备，简便易行，可分离分析 μg 量级的试样，并可同时分离分析多个试样。相比之下，薄层色谱分离试样量较大，分离效率高，斑点集中，分离精度较好，检测灵敏度高，不仅分离所需时间短，且可根据需要选择不同的吸附剂和展开剂，以完成吸附、分配、离子交换色谱分离，并能适应各种显色定位方法。因此，在许多工作中已有取代纸色谱的趋势。但对某些水溶性试样，如糖、苷、氨基酸等，纸色谱的分离效果常常优于薄层色谱法，加之纸色谱法不必经过铺板、活化等操作程序，所以仍被广泛采用。纸色谱法与薄层色谱法的操作步骤基本相同，都包括点样前准备（纸或薄层板的准备）、点样、展开、显色定位和定量分析等步骤。

24.1.　薄层色谱法

薄层色谱法（thin layer chromatography，简称 TLC）的出现可追溯到 19 世纪末，但得到普遍承认是在 1956～1958 年以后，特别在 E. Stahl 的《薄层色谱手册》一书❶于 1965 年问世之后，才被广泛使用，并正式使用薄层色谱法这一名称。

薄层色谱法通常是指以吸附剂为固定相的一种液相

❶ Stahl, E. "Thin Layer Chromatography-A Laboratory Handbook". 1st ed., Springer Verlag/Academic press, 1965; 2nd ed., 1969.

色谱法，它是将吸附剂在玻璃板、金属箔等光洁表面上均匀地铺成薄层，经活化处理、点样后，用流动相展开。在展开过程中，组分不断地被吸附剂吸附，又被流动相溶解解吸而向前移动，经过交替、连续地进行吸附、解吸、再吸附、再解吸的过程。由于吸附剂对不同组分有不同的吸附能力，流动相也有不同的解吸能力，因此，在流动相向前流动的过程中，不同组分随着移动的速度不同，在终止展开时，则因移动的距离不同，从而实现分离。图24.1是工业用α-氨基蒽醌在以中性氧化铝为吸附剂的薄层上，用四氯化碳-丙酮-乙醇（3∶1∶0.04）为展开剂时所得到的薄层分离结果，其中最主要的色斑是橙色的α-氨基蒽醌，并可观察到与各种杂质得到了很好的分离。

有时为了某些分离目的，也可以采用其它分离机制，如分配、离子交换、分子排阻等薄层色谱法，这主要取决于所用的固定相。例如，改用惰性材料（纤维素，硅藻土等）作载体铺层，而在铺好的薄层上均匀地涂以某种液体作固定相，则可进行分配色谱分离；若铺层材料改为离子交换剂或凝胶，则可进行离子交换薄层色谱或分子排阻色谱分离。

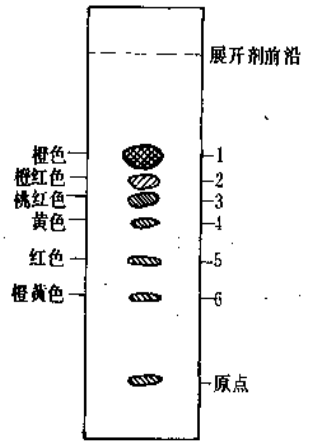


图24.1　工业用α-氨基蒽醌的薄层色谱
1—α-氨基蒽醌；2—1,5-二氨基蒽醌；3—1,8-二氨基蒽醌；4—β-氨基蒽醌；5—1,6-二氨基蒽醌；6—1,7-二氨基蒽醌

24.1.1.　薄层板的准备

（1）吸附剂（固定相）的选择　薄层色谱对吸附剂的基本要求是：

① 具有较大的吸附面积和足够大的吸附能力。既能吸附试样组分，又易于解吸。

② 不应与试样组分或展开剂和溶剂起化学反应。

③ 颗粒均匀，并具有一定粒度。最好是白色固体，以便于观察分离结果。

目前最常用的吸附剂是粒度为10～40μm的硅胶、氧化铝，其次是聚酰胺、硅酸镁等，参见表24.1。虽然吸附剂的选择，首先取决于试样成分的性质，例如它们的溶解性、酸碱性、极性等，但几乎任何类型的化合物都可首先考虑试用硅胶或氧化铝薄层。硅胶略带酸性，适用于酸性和中性物质的分离；而氧化铝一般呈碱性，适用于碱性和中性物质的分离（当然，可以根据需要制备中性，甚至酸性氧化铝）；有时可将硅胶与氧化铝按1∶1的量掺和应用，以得到中性的吸附剂；有时也可在硅胶或氧化铝中掺入不同比例的硅藻土或其它低吸附能力的物质，降低其吸附性，以适合某些化合物分离的需要。如被分离物质的极性基团相同或相似，但非极性部分（母体结构）的大小及构型不同，或被分离物质的溶解度相差较大或极性太强（水溶性很大），以硅胶或氧化铝为吸附剂的吸附色谱分离失效，可考虑以纤维素或硅藻土为载体的分配色谱，或基于其它分离机制的薄层色谱。吸附剂吸附性能的强弱通常用活度（从大到小分为Ⅰ～Ⅴ级或10个不同的级）来表征。

表24.1　主要吸附剂

吸附剂	适用的试样	特　征
硅胶	中性或酸性物质	活性随比表面积及含水量而变化
氧化铝	中性或碱性物质	活性随含水量而显著变化
硅藻土	亲水性物质，两性物质（氨基酸，糖类）	作为分配型的载体使用
纤维素	极性物质（羧酸，碳水化合物等）	作为分配型的载体使用
聚酰胺	极性物质（羧酸，硝基化合物，酚类，碳水化合物）	ε-聚己内酰胺和聚丙烯腈树脂等，同非极性吸附剂相比，吸附容量大
离子交换剂①	酸性、碱性物质的分离，核酸等特殊物质	除离子交换性外，还显示特异吸附效果

① 作为阳离子交换剂的有羧甲基纤维素（CM），阴离子交换剂的有二乙基胺乙基纤维素（DEAE）、环氧氯丙烷三乙醇胺纤维素（ECTEOLA）等。

（2）薄层板的制备　将吸附剂均匀地涂覆在一定尺寸、洁净的玻璃板或金属箔等平面上的过程，称为铺层或铺板。通常选用表面平滑、厚度均匀的玻璃板（20×5，10，20，40cm，厚度2.5～3mm），使用前，先在硫酸中浸渍，后经清洁剂、水清洗，最后烘干备用。

薄层板的制备分干法和湿法两种。通常多采用湿法

制板，即在吸附剂中加入少量粘合剂，如石膏，加水调成糊状（制浆）后制板。其优点是薄层较牢，可成批制备，展开后便于保存，且可用颗粒很细的吸附剂制板。由于细颗粒之间的空隙较小，毛细管作用较小，展开速度较慢、展开后斑点集中，分离效果好。这样制成的薄层板还需经阴干、活化后方可使用。表 24.2 是制作薄层板常用的配方和活化条件。

表 24.2　制作薄层板常用的配方和活化条件

薄层类别	吸附剂：水	活化条件
硅胶 G①	1：2 或 1：3	80℃或 105℃，30～60min
硅胶＋CMC-Na②	1：3（0.5～1.0% CMC-Na 水溶液）	80℃，20～30min 或阴干
硅胶 G＋CMC-Na	1：3（0.2% CMC-Na 水溶液）	80℃，20～30min 或阴干
氧化铝 G	1：2 或 1：2.5	110℃，30min
氧化铝＋硅胶（1：2）	1：2.5 或 1：3	80℃，30min
硅胶＋淀粉（100：5）	1：2	105℃，30min
硅藻土 G	1：2	110℃，30min
纤维素粉	1：5～6	
聚酰胺	1：5	

① 商品吸附剂中若已加粘合剂石膏时，在名称后面加符号 G 表示；不加粘合剂时通常加符号 H；加荧光剂者，在名称后面加符号 F。

② CMC-Na 为羧甲基纤维素钠。

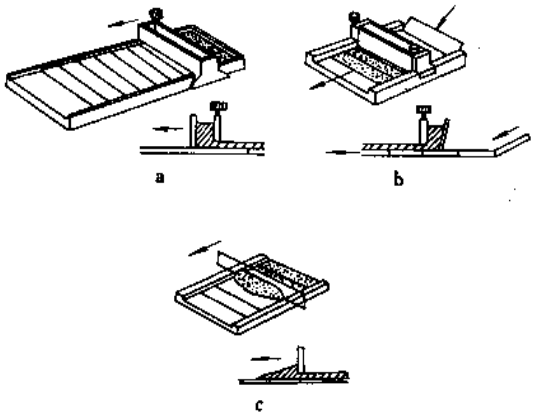


图 24.2　铺层方法

a. 移动型。玻璃板紧贴在台面上，水平排列，放置涂布器，调节间隙后，倒入匀浆液，以一定速度在玻璃面上移动；

b. 固定型。将玻璃板置于台面上，放置涂布器，调节间隙后倒入匀浆液，将玻璃板以一定速度依次推出；

c. 简易型。在台板的两侧放薄板，垫窄条调节高度，将玻璃板水平地排列，把匀浆液倒在上面，用玻璃板刮平

铺层可用手工完成，或者用图 24.2 所示的移动型、固定型或简易型涂布器来完成。铺层后排列在干燥架上（可用铝制，便于加热），经 10～20min 风干后，保存在干燥器或贮存箱内，或者经活化后再保存备用。至于是否需经活化和采用怎样的活化条件则视具体分离条件而定。在展开亲水性物质的分配色谱中，一般不需要活化；对于象烃类等极性较低、难于分离的化合物，甚至需要在更高的温度和较长的时间内进行强活化处理。干燥后的薄层厚度一般为 0.2～0.3mm。

24.1.2.　点　样

（1）试样溶液　应尽量避免用水作溶剂来溶解或稀释试样，因为用水作溶剂在点样时斑点易扩散，且不易挥发，因此一般用甲醇、乙醇、丙酮、氯仿等挥发性有机溶剂，最好用与展开剂极性相似的溶剂。一般配制成 0.5～1.0%的溶液。

（2）点样量　点样量的多少与薄层性能、厚度及定位时显色剂的灵敏度有关。点样量太少，展开后斑点模糊，甚至难以显示；点样量太多，展开后往往出现斑点过大或拖尾等现象，甚至使相邻斑点首尾连接起来，达不到分离目的。适宜的点样量要根据显色定位的灵敏度或定量测定方法的灵敏度而定。常用量为几 μg 到几十 μg，最小量为几 ng，制备型分离可达几 mg。

（3）点样方式　只有准确的点样，才能得到重现的结果。点样原点的大小对分离效果和定量测定有很大影响。如果原点太大，展开后斑点将不集中，影响分离效果和降低检出的灵敏度。最好是直径在 3mm 左右，甚至直径在 2mm 以下的圆点。根据需要可采用如图 24.3 所示的各种点样方式。使用径向薄层点样法，点样量可以适当加大，原点也可大一些，分离效果仍较好且可加快

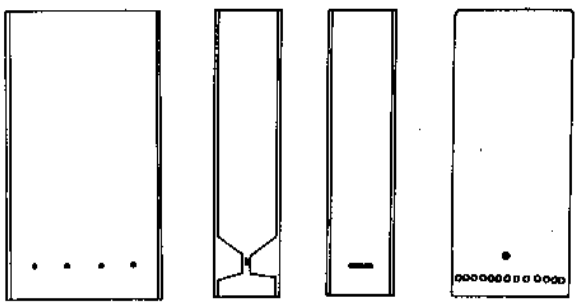
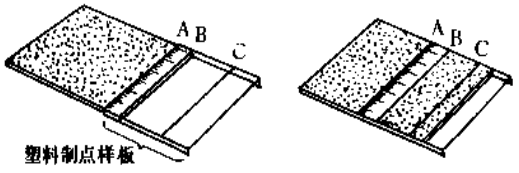


图 24.3　点样方式

点样速度；条状点样法可加大薄层载样量；线形小孔点样法能适当控制展开速度，使分离后的斑点呈圆形，改善分离状况，提高分离度。

最常用的是一般点样方式，可以用塑料制的点样板来完成（图 24.4）。方法是放好点样板，将 B 线对好薄层板下端，沿 A 线的刻度在两端各留 2cm 边缘，然后在板上按 1～2cm 的间隔作印痕开小圆穴，点样时使用定容微量毛细管或微量注射器，一次将 0.05～0.1ml 浓度为 0.5～1.0%的试样溶液加入圆穴中。应尽量使点样后溶剂能迅速挥发，并减少空气中水分对薄层吸附剂活度的影响。为使点样点尽可能小，可采用分次加样，以及每次加样后烘干的办法。对水溶液试样，则需视试样的稳定性，采用边点样边吹热风或冷风以加快点样速度。离基线 10cm 处两边的印记是为了比移值 R_f 测定的大致参考，亦可不做此印记。



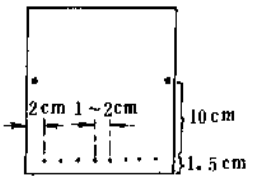


图 24.4　点样方法

为了使点样量准确、有重现性，便于定量工作，已有商品点样装置出售，如瑞士 Camag 公司的 Nanomat 点样器和 Linomat 线型点样器。

24.1.3.　展　开

(1) 展开剂的选择　在吸附薄层色谱法过程中当选定了吸附剂后，用作流动相展开剂的选择就成为分离成败的关键。由于吸附剂的吸附活性不同，试样中各组分因其极性的差异，在同一吸附剂表面的吸附能力亦不同，而展开剂在运移过程中还将与分离组分竞争吸附剂表面的吸附活性点位。即展开剂、被分离组分的极性和吸附剂的活性这三者是相互关联相互制约的。为了帮助人们作出合理的选择，Stahl 设计了一个选择薄层条件的简图（图 24.5）。当圆盘中心可转动的正三角形的两个顶点对准已选定的两个参数时，即可选定第三个参数。一般说来，使用吸附能力小的吸附剂来分离极性强的物质，选用极性大的展开剂易于展开；使用吸附能力大的吸附剂来分离极性弱的物质时，则宜选用极性小的展开剂。这只是选择展开剂的一般原则，至于选择哪种展开剂效果最好，则应由实验确定。



图 24.5　化合物的极性、吸附剂的活度及展开剂极性间的关系

单一溶剂的介电常数 ε 是其极性的标志。ε 越大，极性越大；极性越大，洗脱能力越强。即溶剂的洗脱能力随其介电常数 ε 的增大而增强，表 24.3 列出了主要的展开溶剂。

选择展开剂时，一般先用单一溶剂进行试验。单一溶剂作展开剂时，由于溶剂组分简单，分离重现性好。对于组分复杂难于分离的试样则常常需要二元、三元甚至多元溶剂组成的展开剂。在这种情况下，比例较大的溶

表 24.3　主要的展开溶剂

溶　剂	沸　点，℃	介电常数 ε①
正己烷	69.8	1.9
石油醚	35～60	2.0
环己烷	80.8	2.0
四氯化碳	76.8	2.2
苯	80.1	2.3
甲苯	110.6	2.4
二氯乙烯	86.9	3.4
二乙基醚	34.6	4.2
二氯甲烷	39.7	8.9
三氯甲烷	61.3	4.7
醋酸乙酯	77.2	6.0
吡啶	115.3	12.3
异丙醇	82.4	18.3
丙酮	56.2	20.7
乙醇	78.3	24.3
甲醇	64.7	32.6
乙腈	81.6	37.5
水	100.0	78.5

① 介电常数表示大致的极性，使用二元溶剂的时候，以两种溶剂的介电常数的平均值作为极性的标志。

剂起基本分离作用，一般选择不易形成氢键或比分离物质极性低的溶剂，以避免比移值 R_f 太大；比例较小的溶剂起调节、改善分离物质 R_f 值及对某些物质的选择性、调节展开剂粘度和 pH 等作用。例如，在硅胶薄层上分离生物碱时，可先试用环己烷、苯、氯仿等单一溶剂；再用混合溶剂，例如苯-乙醇（9∶1），或苯-氯仿（9∶1 或 1∶1 等）进行试验，如果分离效果仍不够理想，则可考虑三、四种组分的混合溶剂。如分离生物碱时所用较复杂的混合溶剂有：

环己烷-氯仿-二乙胺（5∶4∶1）

苯-醋酸乙酯-二乙胺（7∶2∶1）

苯-正庚烷-氯仿-二乙胺（60∶50∶10∶0.2）

氯仿-丙酮-二乙胺（5∶4∶1）

第三、四组分的加入大都是用以改变展开剂极性，调整展开剂酸碱性，增大试样溶解度，从而改善分离效果。

对于分配薄层色谱，展开剂选择的依据是分离物质在展开剂中的溶解度与在固定相和流动相中的分配系数。分配系数 K_d 的定义是：

$$K_d=\frac{C_s\text{（溶质在固定相的浓度）}}{C_m\text{（溶质在流动相的浓度）}} \qquad (24.1)$$

K_d 值越小，或分离物质在流动相中的溶解度越大，在分配薄层上得到的比移值 R_f 则越大。表 24.4 是以硅藻土、纤维素粉等作载体的分配薄层色谱中所用混合展开剂的配方举例。

表 24.4　分配薄层色谱中所用混合展开剂的配方举例

试　样	配方实例	备　注
亲水性物质	正丁醇∶醋酸①∶水（4∶1∶5） 异丙醇①∶氨水∶水（9∶1∶2） 苯酚∶水（4∶1）	（1）无论哪种，混合液成二层时，在分液漏斗中充分摇匀，除去水层后再使用
中等亲水性物质	三氯甲烷∶甲酰胺 三氯甲烷∶甲醇 醋酸乙酯∶甲醇	（2）各液体的配比根据试样的极性而变换使用

① 向混合溶剂中加入酸、碱，可促使展开系中解离进行或抑制，增大展开系极性。

(2)展开方法　薄层色谱多采用如图 24.6 所示的上行展开方式。将展开剂加到展开槽中，薄层板下端浸没 0.1～1cm，展开剂由下端借毛细作用上升进行展开。由于溶剂从薄层表面蒸发移动速度变大，会出现所谓“边缘效应”（同一组分在薄层板边缘处的比移值 R_f 大于中部的比移值 R_f），因此要在展开剂蒸气预先饱和的状态下展开。展开槽应保持密闭，最好在展开薄层板的同时，将一张滤纸贴于槽内壁（见图 24.6），借助展开剂在滤纸上的蒸发，以保持整个展开槽都处于展开剂蒸气的饱和状态。实验室中，较窄的板（如 5×20cm）一般采用圆形展开槽；较宽的板（如 20×20cm）多采用长方形的箱形展开槽。板要竖放或悬挂起来。

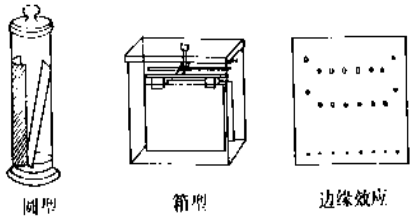


图 24.6　展开槽及边缘效应实例

实验室还常用一种双底（燕尾式）展开槽（图 24.7），它有如下优点：①可节约展开剂（图 24.7a）；②便于预饱和处理（图 24.7b）；③可在一侧沟槽中放一种展开剂，在另一沟槽中放另一种极性大的溶剂，以代替互溶程度低、容易脱混的混合展开剂（图 24.7c）。

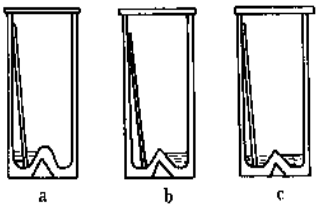


图 24.7　双底展开槽

对于成分复杂、性质又比较接近的难分离物质的分离，有时需要使用双向展开法，即在一个方向展开后，经过干燥，改变展开剂组成，再由直角方向进行第二次展开。双向展开法多用于定性分析，图 24.8 所示是 23 种氨基酸在硅胶薄层上的双向展开分离结果。

J. A. Perry 等在总结多种展开方式的基础上，提出了程序多次展开法（programmed multiple development，简称 PMD），获得了较好的分离效果。该法所用装置如图 24.9 所示。在薄层板上点样后，于三明治式（或称 S 型）展开槽中展开一定时间后，无需取出薄层板，而是打开展开槽上端，通过在薄层板背面辐射加热或是在薄层板正面通入氮气流，或者两者同时使用，使溶剂挥发逸去。然后停止加热和通气，再次进行展开，如此反复进行多次。这种展开方式分离效果较好，斑点面积较小，同时能节省展开时间。

24.1.4.　斑点的定性

(1) 斑点的显示　有色组分经展开后呈现明显的色

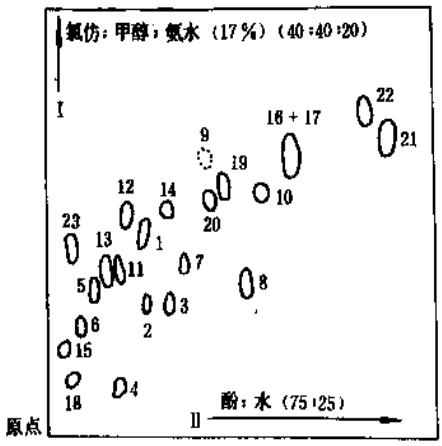
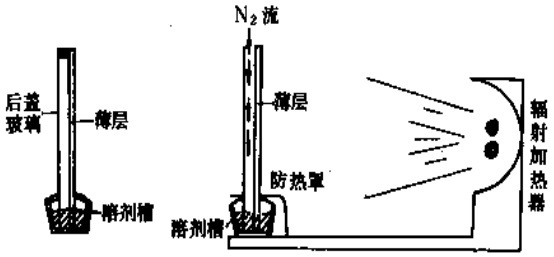


图 24.8 23种氨基酸的双向层析图谱

1—氨基丙酸；2—β-氨基丙酸；3—γ-氨基丁酸；4—精氨酸；5—丝氨酸；6—天门冬氨酸；7—羟基脯氨酸；8—脯氨酸；9—蛋氨酸；10—酪氨酸；11—谷氨酸；12—苏氨酸；13—甘氨酸；14—组氨酸；15—羧基赖氨酸；16—亮氨酸；17—异亮氨酸；18—赖氨酸；19—缬氨酸；20—蛋氨酸砜；21—色氨酸；22—苯丙氨酸；23—磺基丙氨酸

斑，极易辨认。对不显色的组分，通常采用如下方法使其显示：

① 组分为荧光物质时，在紫外灯照射下可显色；



a. S型展开槽侧面图　　b. 程序多次展开（PMD）装置图

图 24.9

② 喷显色剂使其显色；

③ 喷显色剂，在紫外灯下使其显色；

④ 预先在薄层吸附剂中添加荧光试剂，在紫外灯下使其显色。

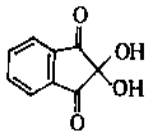
显色剂一般选用无机试剂，最常用的是硫酸和碘。有时也使用有机显色剂。显色剂的选择可参阅层析显色试剂手册[24.1]。该手册收集了近400种显色剂，可用于各类常见的基本有机化合物以及脂肪、糖类、氨基酸和蛋白质、维生素、杂环化合物、生物碱、核酸、萜类、甾类等数十种有机化合物的层析显色。同时还列举了20多种展开剂的应用实例。表24.5和表24.6仅列出了常用的一些无机和有机显色剂的使用方法及特性。喷雾显色剂时要离开薄层板一定距离，使显色剂呈细雾均匀地轻撒在薄层板上。对有毒性或腐蚀性的显色剂，应在通风橱中进行喷雾。

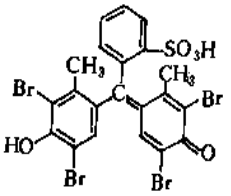
表 24.5 常用的无机显色剂

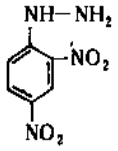
试　剂	制　法	用　法	特　征
浓 H_2SO_4	直接使用浓硫酸或有时稀释用	喷雾后，在通风橱加热到100～120℃（加热到120～300℃会使其炭化）	全部有机化合物（点呈褐色～黑色）
$KMnO_4$-H_2SO_4	将0.5g$KMnO_4$溶于15ml硫酸中（有爆炸性，在使用前少量制备）	将展开剂加热除去后，冷却到50℃喷雾	全部有机化合物（在蔷薇色地上呈白色点）
$Na_2Cr_2O_7$-H_2SO_4	将3g $Na_2Cr_2O_7$溶于3g水、10ml硫酸中	喷雾后，在100～110℃加热数分钟（也可在常温）	全部有机化合物（黑色）常温下在红地上呈绿点
碘	结晶（也可用0.5%碘的三氯甲烷溶液）	在密闭容器底部放少量结晶，由碘蒸气显色（喷雾碘溶液）	全部有机化合物（褐色）放置后退色
$SbCl_3$	25%的三氯甲烷溶液	喷雾后，在100～110℃加热数分钟	萜烯、甾族化合物、糖苷（配糖体）、维生素（根据试样呈独特颜色）放置时变色

表 24.6　常用的有机显色剂

试　剂	制　法	用　法	特　征
茚三酮①	将100%醋酸水溶液5ml加在95ml茚三酮的0.2%丁醇溶液中	喷雾后在120～150℃加热10～15min	氨基酸，氨基糖类（蓝色）；脂质（红紫色）；维生素（深紫色）
溴甲酚绿②	将0.3%溴甲酚绿溶解于80%甲醇水溶液中，加数滴30%的NaOH	用酸性溶剂时，应完全除去溶剂后再喷雾	羧酸（在绿色中呈黄色）
2,4-二硝基苯肼③	将0.5%2,4-二硝基苯肼溶解于2mol/L盐酸中	喷雾	醛、酮（黄色～红色）
Dragendorff 试剂④	(a) 将1.7g碱式硝酸铋($BiONO_3$)溶解于100ml 20%醋酸中 (b) 将40g碘化钾溶于100ml水中 使用时：(a) 20ml，(b) 5ml，加水70ml混合	喷雾，显色弱时稍加温	生物碱，有机碱（橙色）







$BiONO_3$

(2) 斑点的形状　展开后斑点的形状除与分离组分与吸附剂间的吸附特性本质有关外，与分离操作也直接有关。由斑点的形状可判断色谱分离的情况是否正常(图 24.10)。图中A、B、C属正常情况，若出现其它情况，则需进一步探讨分离条件。

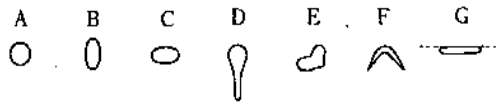


图 24.10　斑点形状

A—理想的；B—展开速度快；C—展开速度慢；D—试样过多，薄层过厚，再者就是发生水解等反应（称为拖尾）；E—薄层不均匀，展开溶剂流动混乱；F—添加试样时未充分吹散其溶剂；G—溶剂不合适，跑到了展开顶端

(3) R_f 的测定及定性　在薄层色谱（及纸色谱）法中，组分的移动情况通常以比移值 R_f 来表示，其定义为(见图 24.11)：

$$R_f=\frac{\text{原点至组分点中心的距离}}{\text{原点至流动相前沿的距离}} \qquad (24.2)$$

组分A的 $R_f=\frac{a}{c}$；组分B的 $R_f=\frac{b}{c}$

R_f 值在0～1之间。用折尺和比例尺测量，要求计算到小数后第二位。

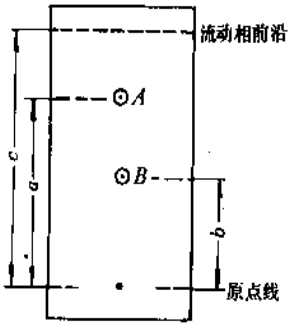


图 24.11　比移值的测量

在一定条件下，R_f 值是物质的特征值，故可以利用 R_f 值鉴定各种物质，即进行定性分析。但由于影响 R_f 值

的因素很多，如吸附剂的性质，薄层厚度，流动相的性质，展开时的温度，甚至展开距离等都会影响组分的 R_f 值。因此，在进行定性分析时，应在相同条件下，用已知的标准试样作对照确定。通常，组分的 R_f 值宜控制在0.1～0.7范围内，只要组分间的 R_f 值相差在0.02以上就能彼此分离。

24.1.5. 定量方法

薄层色谱斑点的定量方法可分为两大类。一类为洗脱测定法；另一类为直接测定法。定量测定结果与薄层质量、色谱分离好坏直接有关，故进行定量分析时，对色谱分离各步的要求更为严格。

(1) 洗脱测定法　洗脱测定法相对于直接测定法步骤较多，费时，但不需要贵重仪器，而且准确度也较好。进行时可将斑点用小刀直接刮下，或是用图24.12的吸集器吸下。然后可用洗脱剂将吸附剂上的化合物全部定量洗下。为了加快洗脱速度，也可用图24.13的装置进行减压洗脱。洗脱所得的溶液可根据所测化合物的性质，选择比色法、紫外-可见分光光度法、荧光法或电化学方法等进行测定。

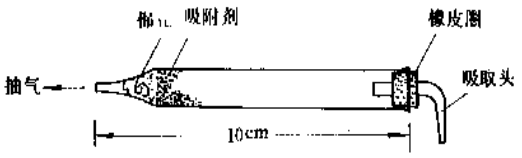


图24.12　吸集器

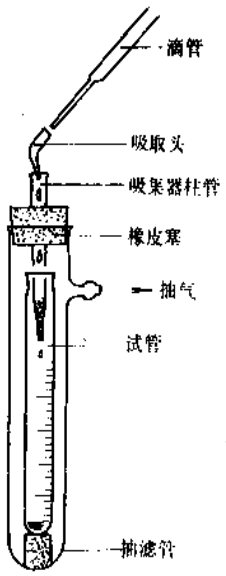


图24.13　减压洗脱

(2) 直接测定法　直接测定法可分为测面积法和仪器测量法。

A. 测面积法　利用展开后色谱斑点的面积与化合物含量间存在的某种关系进行定量。由于化合物的性质和色谱条件的不同，斑点面积 A 与含量 W 间的关系可符合下列线性关系中的一种，即 W　A；W—$\sqrt{A}$；$\lg W$—A；$\lg W$—$\sqrt{A}$ 或 $\lg W$—$\lg A$ 直线关系中的一种。究竟符合哪种线性关系，需要通过实验确定。用不同浓度的标准溶液点样、展开后，根据斑点的面积绘制工作曲线，根据相同条件下试样斑点的面积即可求得试样中该化合物的含量。为了免去绘制工作曲线的麻烦，实验室中也常用下述简化的定量方法。

取一定量已知浓度的标准溶液、试液、以及稀释 d 倍的试液，在同一块薄层板上点样、展开、显色后测定斑点面积，设分别为 A_s、A 及 A_d。若 $\sqrt{A}$ 与 $\lg W$ 成线性关系，则：

$$\text{试液：}\sqrt{A}=m\lg W+C$$

$$\text{稀释后试液：}\sqrt{A_d}=m\lg W_d+C$$

$$\text{标准溶液：}\sqrt{A_s}=m\lg W_s+C$$

式中：m、C 为常数；W、W_d、W_s 分别为试液、稀释 d 倍后的试液及标准溶液中该被测组分的含量，$W=W_d\cdot d$。将上述三式合并，得：

$$\lg W=\lg W_s+\frac{\sqrt{A}-\sqrt{A_s}}{\sqrt{A}-\sqrt{A_d}}\lg d \qquad (24.3)$$

W_s 和 d 为已知，将测得的 A、A_s、A_d 分别代入上式，可计算出试样含量 W。如同含量与斑点面积之间符合其它的线性关系，亦可导出类似的计算公式。

斑点面积可用测面积仪或用透明方格纸数其格数来完成。这种方法的准确度不高，误差在5～15%范围。

B. 仪器测量法　近年来，用薄层扫描仪扫描直接测定斑点中化合物含量已成为薄层定量的主要方法。薄层扫描仪能连续自动地依次扫描薄层板上的各个试样斑点，并由计算机自动处理和给出数据。已有多种商品薄层扫描仪。根据其测量原理可分类为紫外-可见光吸收测量法和荧光测量法等。当试样化合物本身或在展开后经适当显色剂显色，在紫外-可见光区（200～800nm）范围内有吸收时，可采用吸收测量法，即以一定波长和一定强度的单色光束扫描分离后的各个斑点，记录其吸光度的变化，得到如图24.14的扫描曲线。曲线上每个色谱峰相当于薄层上的一个斑点。可利用色谱峰的峰高或峰面积与标准试样峰高或峰面积进行比较来定量。当试样化合物本身或经适当处理后能在紫外光激发下产生荧光时，可测定其荧光强度来定量（薄层板本身无荧光），或者采用荧光薄层板分离后利用荧光猝灭法定量，此时薄

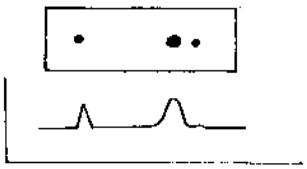


图 24.14　薄层扫描曲线

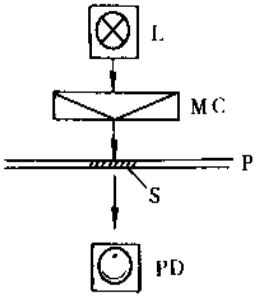


图 24.15　透射法扫描
L—光源；MC—单色器；P—薄层板或纸；
S—斑点；PD—光电检测器

层板本身产生背景荧光，而斑点处因化合物吸收紫外光，其荧光强度将弱于背景。荧光法灵敏度比吸收测量法的灵敏度高 10^2～10^3 倍，点样量可进一步减少，相应能改善分离效果，但干扰因素较多，误差较大。

以测量方式分类，薄层扫描又可分为透射光测定法（图 24.15）、反射光测定法（图 24.16）和透射-反射光同时测定法。薄层板采用玻璃板，对反射测定法无影响，不受波长的限制（普通玻璃板吸收紫外光，不宜用于透射测量），所以目前薄层扫描定量多采用反射测定法。透

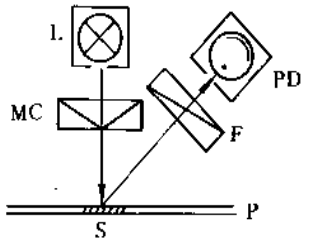


图 24.16　荧光反射法扫描
L—光源；MC—单色器；P—薄层；
S—斑点；F—二级滤光片；
PD—光电检测器

射-反射法由于同时测定反射光和透射光，然后将两种测量信号加和处理，从而可部分补偿由于薄层厚度不均匀造成的测量误差。当然，适于这种测定的仪器亦相应变得复杂。

图 24.17 是双波长薄层扫描仪的示意图。由光源钨灯（或氘灯）发出的光，经反射镜形成两束光线，通过斩波器 1 和单色器 M_R 和 M_S 得到两束不同波长的单色光，并交替地经反射镜 2 反射经过可变光阑 3，再经反射镜反射照射到薄层板 4 上。在薄层上下分别装有光电倍

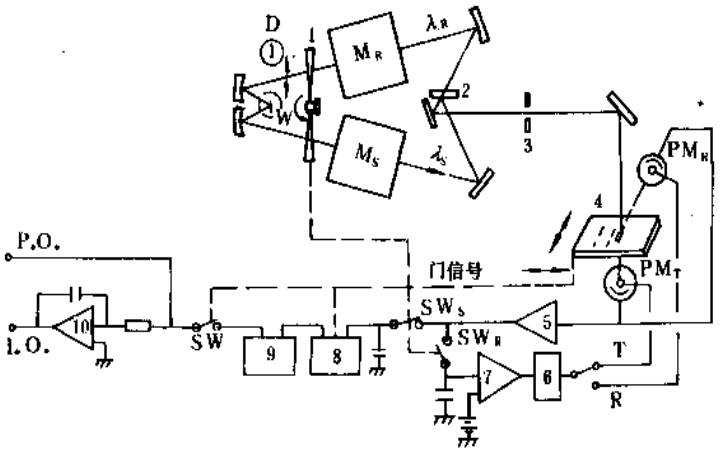


图 24.17　双波长薄层扫描仪示意图
D—氘灯；W—钨灯；M_R，M_S—光栅单色光器；PM_R，PM_T—光电倍增管；
SW—门开关；SW_R，SW_S—与斩波器联动的开关；
P.O.—图像输出；I.O.—积分输出；T，R—选择开关；
1—斩波器；2—半透明透镜；3—可变光阑；4—薄层板；5—对数放大器；
6—DC-DC 转换器；7—放大器；8—背景补偿器；9—线性化装置；10—模拟积分器

增管 PM_R 和 PM_T，以测量反射光和透射光的强度。光电管发出的信号经放大器5放大后，进入模拟积分器10转变为积分输出，然后由记录器记录。P. O. 则为图象输出。DC—DC转换器主要用来消除噪声，通过选择开关T和R，则可进行反射光测定或透射光测定。双波长法有利于消除薄层厚度不均、显色不匀或其它因素引起的背景信号不均、基线波动等影响。由于薄层是由许多细小颗粒组成的半透明物体，光照射在薄层板上会产生相当程度不规则的散射作用，从而使得测量信号与斑点中被测组分含量间并不遵循比耳定律，但商品薄层扫描仪中已备有能对这种散射作用进行校正的线性化装置。

24.2. 纸色谱法

纸色谱法（paper chromatography，简称PC）是以纸为载体的液相色谱法，按分离机制属于液-液分配色谱法。固定相为结合于滤纸纤维中的水分，以单一或混合的有机溶剂作流动相进行展开分离。纸本身是惰性的，不参与分离组分的过程，只起负载水分的作用。适用于纸色谱的滤纸，要求组成中的纤维素能吸收20～25%的水分，其中有6%左右的水分通过氢键与纤维素上的羟基相结合，形成液-液色谱中的固定相。所以纸色谱的分离过程是由组分在流动相（展开剂）和纸上水分之间分配不同所引起的。虽然滤纸纤维也有一些吸附作用和弱的离子交换作用，但起主导作用的仍是组分在两相中分配系数的不同。

在分配过程中，当固定相的极性大于流动相的极性时，称为正相分配色谱法；反之，则称为反相分配色谱法。纸色谱通常以极性很强的水分为固定相，所以多属于正相分配色谱法。但偶尔亦有将滤纸用极性较小的液体（如烃类）处理作为固定相，而以极性较大的含水溶剂为流动相进行分离操作，此时则属于反相纸色谱法。

纸色谱法是在长条滤纸的一端点上试样溶液，待溶剂挥发后，将其吊放在一个密闭的展开缸内，使滤纸被流动相的蒸气所饱和，然后使流动相自点样的一端通过毛细作用流向另一端，在此过程中各组分逐渐得到分离。操作方法与薄层色谱法极为类似。

24.2.1. 滤纸的选择

纸色谱所用滤纸是影响分离结果的重要因素之一，滤纸必须质地均一，纤维松紧度适中，有适宜厚度和有一定强度。要求滤纸纯度高而不含填充剂，灰分在0.01%以下，通常应保存在洁净的环境中。中国适于色谱分离用的滤纸为杭州新华造纸厂生产的各号色谱用滤纸（表24.7）。选择滤纸时，应考虑所用流动相的粘度。粘度大（如丁醇等），宜选用较薄的滤纸；粘度小（如己烷、氯仿等），则宜用较厚的滤纸。分离量较大或制备色谱也可用较厚的滤纸。在进行定性鉴定时，应将试样与标准样在同一张滤纸上进行展开，然后比较其 R_f 值，以避免滤纸来源不同引起的差别。

表24.7　新华造纸厂生产色谱用滤纸的型号与性能

型号	标重 g/m²	厚度 mm	吸水性 (30min内水上升的mm)	灰分 g/m²	展开速度
1	90	0.17	120～150	0.08	快
2	90	0.16	90～120	0.08	中
3	90	0.15	60～90	0.08	慢
4	180	0.34	120～150	0.08	快
5	180	0.32	90～120	0.08	中
6	180	0.30	60～90	0.08	慢

24.2.2. 展开剂的选择

纸色谱属于分配色谱，选择展开剂的原则与分配薄层色谱是相同的（参见表24.4）。在分配色谱中，展开剂需预先用固定相进行饱和，否则在展开过程中，展开剂流经固定相时，就会将固定相全部或部分带走，进而产生不良的分离后果。饱和的方法，是将展开剂在操作温度下与少量固定相一起在分液漏斗中充分振荡，放置分层后移去固定相，余下的作展开剂。例如，用正丁醇作展开剂时，先将正丁醇与少量水在分液漏斗中剧烈振荡，放置分层后，分出用水饱和的正丁醇层备用。

24.2.3. 展开方式

纸色谱法多采用下行展开法，其装置如图24.18所示。也可采用如前述的双向展开法。

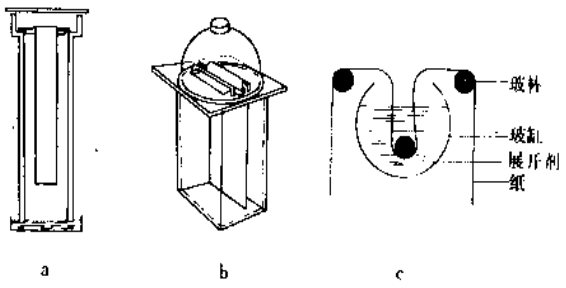


图24.18　下行展开装置示意图
a，b. 下行法仪器装置；
c. 下行法剖面示意图

纸色谱法中 R_f 的定义及测定方法与薄层色谱法相同，组分的 R_f 值与其分配系数直接有关，其关系式为：

$$R_f=\frac{V_M}{V_M+K_dV_S} \qquad (24.4)$$

式中　V_M——流动相体积；
　　V_S——固定相体积；

K_d——分配系数。

纸色谱的定性及定量方法与薄层色谱法相同。

24.3. 应　用

薄层(纸)色谱法已日益广泛地应用于生化制品、染料、天然产物提炼、临床检验、药物、农药和环保分析等诸多领域，而且是未知物剖析和鉴定的一种重要而有效的手段。同时，在应用中又不断丰富和促进着薄层色谱法本身的发展。在前述普通薄层色谱法基础上发展起来的，采用均匀、小颗粒吸附剂的高效薄层色谱法 (high performance thin layer Chromatography，HPTLC)，不仅进一步提高了分离效率，缩短了分析时间，提高了检出灵敏度，还促进了薄层色谱法从点样、展开到定量等各操作步骤的仪器化。为适应不同分离分析对象的要求，又开发了诸如混合薄层、络合薄层、具浓集区的薄层、铝箔薄层、棒状薄层及连续展开、多次展开、阶式展开、程序展开、梯度展开、分离-反应-分离展开等特殊的薄层和展开技术，以及某些特殊的上样技术。出现了与气相色谱、质谱、红外光谱、原子吸收、光声光谱等的联用技术。每年均有大量有关薄层色谱理论、设备、技术和应用的报道见诸于国内外期刊及书籍。美国分析化学杂志 (Analytical Chemistry) 每两年对此有专门的综述。据文献 [24.2] 报道，根据不完全统计，从 1987 年 12 月到 1989 年 11 月间，发表的研究报告就有约 4000 篇。

24.3.1. 医药、临床分析中的应用

关于薄层(纸)色谱法在中草药有效成分的分析；中、西药及制剂的质量评定；体液和组织中药物及其代谢产物的含量测定；毒品及兴奋剂的检查等方面的应用已有许多报道。国内已出版有薄层 (纸) 色谱法在中草药成分分析中应用的专著[24.3,24.4]。药物筛选中亦经常使用薄层色谱法进行鉴定。例如，为了从尿样中分离、鉴定滥用药物，可将被缓冲到 pH9.0 的尿液试样通过填以 Amoberlite XAD-2 树脂的柱子富集后，用二氯乙烷-醋酸乙酯 (6∶4) 混合溶剂洗脱。洗脱液经酸化和蒸干后，溶于少量甲醇，点样于薄层板上，用乙酰乙酸-甲醇-浓氨水 (170∶20∶10) 作为展开剂。展开后，经凉干后放在 75℃ 烘箱中干燥约 10min 以除去氨气。通过连续喷洒不同的显色剂，即可得到各种特有的颜色。通过用标准试样的结果进行对照，即可确定某种药物的存在，其结果可用图 24.19 表示。这种方法可解决滥用的大多数酸性、中性、碱性药物的分离问题。

环膦酰胺是常用的肿瘤化疗用药，为检查病人血浆中的药物浓度，可将血浆的提取液在硅胶薄层上点样、展开后，薄层在 230～260℃ 烘烤 10min，药物转变为荧光衍生物，再经荧光扫描 (激发波长＝254nm，发射波长＝360nm) 测定，其检出灵敏度为 50ng[24.5]。

文献 [24.6] 报道了一项有趣的法医检验实例：某人死于 1967 年，至 1976 年开棺检验是否因药物中毒致死。取死者棺内各脏器部分的泥土，经适当预处理和经乙醚提取后，点样于硅胶 G 薄层板上，分别用苯-乙酸乙酯 (7∶3) 和苯-二氧六环-二乙胺 (7∶2∶1) 作展开剂展开，并用硫酸汞-二苯卡巴腙显色，得到如图 24.20 所示的薄层色谱图，证明死者曾服用过苯巴比妥，为法庭的判断提供了依据。

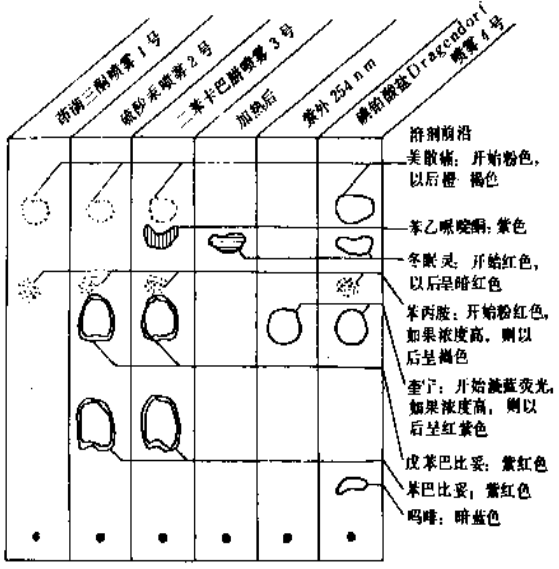


图 24.19　用薄层色谱分离药物时的喷洒顺序以及药物的近似位置和颜色

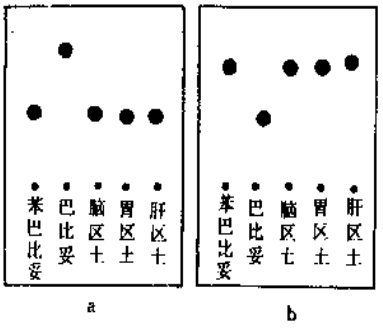


图 24.20　死者内脏区泥土的薄层色谱图

a. 展开剂　苯-二氧六环-二乙胺 (7∶2∶1)；

b. 展开剂　苯-乙酸乙酯 (7∶3)

24.3.2. 环保分析中的应用

薄层色谱法对环境试样中的残留农药、多环芳烃、酚及重金属元素的分析有着广泛的应用。有关薄层色谱法在农药残留量分析中的应用，国内已有专著[24.7]。近些年来，国外也有一些专著和综述对薄层色谱在这一领域的应用进行了总结和评述[24.8～24.10]。例如，提出了以硅胶作

吸附剂，正戊烷-丙酮（91∶9）为展开剂，邻联甲苯胺和硝酸银作为显色剂，分离筛选18种有氯农药和6种有机磷农药的方法[24.11]，用高效薄层色谱法分离检测100多种抑制胆碱酯酶农药[24.12]以及先经萃取，柱色谱吸收后，经硅胶板二维薄层色谱法测定苹果加工前后十八种杀虫剂、杀螨剂、杀霉菌剂的方法[24.13]。周振惠等[24.14]提出了22种农药在硅胶薄层上的斑点原位扫描吸收光谱与R_f值相结合的定性鉴定方法。表24.8是22种农药定性鉴定用的数据。

表24.8　22种农药在硅胶HF_{254}薄层上的R_f值及其最大吸收峰（λ_{max}）

农　药	R_f值	λ_{max} nm	农　药	R_f值	λ_{max} nm
甲基托布津	0.07	265	利谷隆	0.43	250
托布津	0.18	265	扑灭津	0.48	230
灭草隆	0.24	245	扑草净	0.50	240
伏草隆	0.26	240	对硫磷	0.52	280
西维因	0.29	275	倍硫磷	0.52	250
敌草隆	0.30	250	伏杀磷	0.55	285
亚胺硫磷	0.30	225	甲氧氯	0.55	245
杀虫畏	0.30	310	三硫磷	0.65	260
甲基对硫磷	0.42	280	除草醚	0.65	300
莠去津	0.42	230	p,p′-DDT	0.72	235
杀螟松	0.43	275	p,p′-DDE	0.77	260

注：薄层板HF_{254}(E. Merck)；展开剂：正己烷/丙酮(7∶3)。

水样中的多环芳烃可用环己烷萃取分离，在薄层板上用乙腈-二氯乙烷-水（9∶1∶1）展开后，在紫外灯(366nm)下，进行目视半定量测定[24.15]，其色谱图见图24.21。

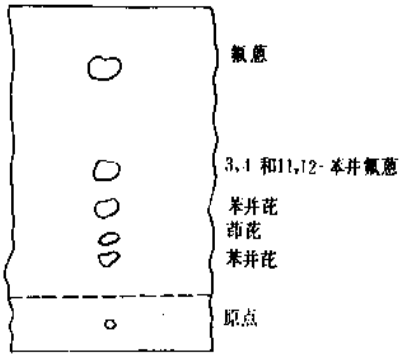


图24.21　紫外光下观察到的多环芳烃分离色谱图

环境试样，水、土壤、蔬菜作物中的有机污染物，通常可用适当的有机溶剂提取。提取液经净化、浓缩和薄层分离后，可利用化合物本身或经衍生反应后的斑点，对紫外-可见光的透射或反射，或所具有的荧光性质进行测定。荧光标记法能使本征无荧光的化合物产生荧光，从而提高测定的灵敏度。例如，已广泛使用的荧光标记试剂丹酰氯（5-二甲氨基萘-1-磺酰氯，Dns-Cl），能与伯胺、仲胺、咪唑或酚反应，生成相应的具有荧光的磺胺或酚酯，而某些有机磷酸酯农药水解后能产生酚。从而可利用两相反应系统，使农药在水相中水解，产生的酚与丹酰氯的衍生反应产物被萃取入有机相（苯）中，用薄层以苯、苯-己烷（20∶5）或苯-丙酮（100∶0.4）作展开剂，分离后即可利用荧光法扫描测定（激发波长＝356nm，发射波长＝495nm），线性范围为50～500ng/点，精密度10～15%[24.16]。又如，文献[24.17]报道了有关用薄层色谱法定量1～4pmol水平生物胺的丹酰化衍生物。

24.3.3.　无机物分析中的应用

虽然薄层色谱法在无机物分离分析中的应用远少于有机物，但仍有不少报道。其操作方式大致可分为两类：一类是在薄层板上直接分离金属离子，然后通过显色反应进行测定。文献[24.18]研究了48种金属离子在硅胶G薄层上的吸附行为，和用草酸-草酸盐系统为展开剂时，pH对R_f的影响。文献[24.19，24.20]用硅胶-淀粉-硝酸铵制板，分别研究了磷酸三丁酯系统对轻稀土，二甲亚砜、异丙醇系统对铅、铁、钴、镉、铜、锌等的分离情况。另一类是先将金属离子与适当的试剂反应，生成的络合物萃取入有机相，然后再对络合物进行薄层分离。例如，文献[24.21]用高效薄层硅胶板分离钴、镍、锌、汞的双硫腙络合物，以甲苯为展开剂，536nm扫描定量，检出限为0.08～0.2ng，也可用于肥皂及尿中上述元素的分析。

25.　质谱分析法

质谱法（mass spectrometry，MS）是通过对试样离子的质荷比（m/z）和强度的测定来进行成分和结构分析的一种分析方法。被分析的试样首先要离子化，然后利用离子在电场或磁场中的运动性质，把离子按质荷比分开。被分析离子按质荷比大小排列成的谱（质谱）记录下来，以实现对试样的成分和结构的分析。质谱分析所用的仪器称为质谱仪●。早在1912年，J. J. Thomson就制成了世界上第一台质谱仪，并用它发现了氖的两个同位素^{20}Ne和^{22}Ne。质谱法的早期工作主要是测定原子量，同时用来发现了许多稳定同位素。在30年代，出现了各种双聚焦质谱仪，40年代以后，质谱仪除用于实验室工作外主要用于原子能工业和石油工业。

● 早期质谱仪曾被分为质谱仪和质谱计，为了和色谱仪、光谱仪等分析仪器一致，质谱仪器应统称为质谱仪。

近 20 年来，质谱仪发展很快，其重要标志一是与计算机相连，由计算机控制操作和处理数据，使分析速度大大提高；二是出现了各种各样的联用仪器，如气相色谱-质谱联用（GC-MS），液相色谱-质谱联用（LC-MS），质谱-质谱联用（MS-MS）等。另外出现了很多新的电离技术。使质谱法在化学化工、环境科学、石油化工、医药卫生、食品工业、生命科学、原子能科学、地质科学等各方面，发挥着越来越大的作用。

质谱仪的种类很多。从用途上分有：有机质谱仪，无机质谱仪，同位素质谱仪和气体分析质谱仪；从质量分离原理上分有：单聚焦质谱仪，双聚焦质谱仪，四极质谱仪，飞行时间质谱仪，回旋共振质谱仪等。在各类质谱仪中，进行有机分析的质谱仪占大多数，因此，本文着重介绍有机质谱仪及其分析方法。

25.1.　质谱仪的结构及工作原理

一般质谱仪都是由进样系统、离子源、质量分析器、检测器，真空系统和数据处理系统组成。

25.1.1.　进样系统

进样系统的作用是使试样在不破坏真空的情况下进入离子源。有机质谱仪一般都和气相色谱相连组成气相色谱-质谱系统，气相色谱可以看作是质谱仪的进样系统。对于固体试样，可以使用直接进样探头进样。直接进样探头可以将试样直接送入离子源，将试样在很短的时间内加热气化。无机质谱仪没有专门的进样系统。

25.1.2.　离子源

离子源是把试样分子电离成离子的装置。质谱仪常用的离子源有电子电离源、化学电离源、场解吸及快原子轰击等。

（1）电子电离源　电子电离（electron ionization，EI）源的原理如图 25.1 所示。

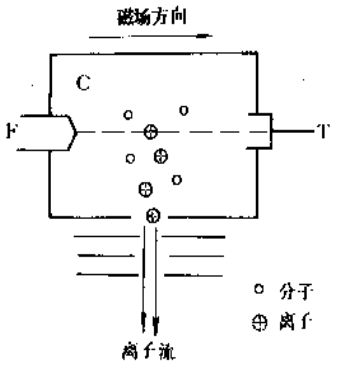


图 25.1　电子电离源原理图

F—阴极；C—电离室；T—电子接收器

由直热式阴极发射的电子，在正电位作用下进入电离室，最后到达电子接收器，电子在前进过程中，与垂直进入电离室的试样分子发生碰撞，如果电子的能量大于试样分子的电离电位，电子与试样分子碰撞的结果就导致试样分子的电离。碰撞产生的离子在弱电场作用下，在垂直于电子运动的方向被引出电离室，并在加速电压作用下进入分析器。通常，离子源中电子能量为 70eV。此能量下得到的离子流比较稳定，质谱的重现性较好。由于有机化合物分子的电离电位一般在 8～15eV 之间，因此，在 70eV 电子轰击下，有机化合物分子可能失去一个电子形成分子离子，也可能发生化学键断裂形成碎片离子。在电子能量一定的情况下，一定的有机化合物分子各碎片离子之间的相对强度是一定的，亦即化合物的质谱具有丰富的结构信息。通过对质谱的分析，可以得到化合物的结构。

在电子电离源中，通常在平行于电子运动的方向，附加一个强度为 0.01～0.02T 的弱磁场，在磁场作用下，电子实际上沿一条螺旋轨道前进，这样就增加了电子与试样分子碰撞的机会，可以提高仪器的灵敏度。

（2）化学电离源　对于一些热不稳定化合物，利用 EI 源不能得到分子离子，因此，在 60 年代中期发展了化学电离源。化学电离（chemical ionization，CI）源是利用电子束先使反应气体（如甲烷，异丁烷等）电离，生成反应气离子，然后反应气离子和试样分子碰撞生成试样离子。现以甲烷作为反应气为例，说明电离过程：

$$CH_4 + e \longrightarrow CH_4^+ + CH_3^+ + CH_2^+ + CH^+ + C^+$$

$$CH_4^+ + CH_4 \longrightarrow CH_5^+ + CH_3$$

$$CH_3^+ + CH_4 \longrightarrow C_2H_5^+ + H_2$$

$$CH_5^+ + HX \longrightarrow H_2X^+ + CH_4$$

$$C_2H_5^+ + HX \longrightarrow X^+ + C_2H_6$$

式中，HX 为试样分子，X^+、H_2X^+ 为试样的准分子离子。利用准分子离子，可以推出化合物的分子量。这样，有些化合物用 EI 源得不到分子量，用 CI 源可以得到。而且，还可以得到负离子质谱[25.1～25.3]。但是 CI 质谱结构信息少，没有标准质谱图，因此，目前 CI 质谱只是作为 EI 质谱的补充而不能代替 EI 质谱。在一般有机质谱仪中，同时装有 EI 源和 CI 源，通过简单的切换，就可以很容易地改变电离方式。

（3）场解吸[25.4,25.5]　场解吸（field desorption，FD）适用于热不稳定化合物和不易气化化合物的离子化。这种电离方式是将试样溶液涂在发射体钨丝微针上，溶剂挥发后，有机化合物分子就以范德华（Van der Waals）力吸附在发射体上，给发射体通以 mA 级电流使试样解吸，被解吸的试样分子立即扩散到高场强的场发射区进行离子化。由于解吸能比气化能小得多，所以 FD 是一种温和的电离方式，即使是热稳定性差的试样仍可得到很强的

分子离子峰。FD质谱几乎没有碎片离子，结构信息很少。

(4) 快原子轰击 快原子轰击 (fast atom bombardment, FAB)是80年代发展起来的一种新的电离技术。它是利用一束中性原子轰击试样，导致有机物分子电离而获得质谱的一种电离方法。它不需要加热气化试样，整个过程在室温下进行，特别适合于高极性、大分子量、低蒸气压、热稳定性差的试样。FAB电离装置由快速中性原子源和靶组成。快速中性原子源由氩离子枪放电产生氩离子，高能量的氩离子经共振电荷交换后得到高能量氩原子流，氩原子流打在试样上产生试样离子。试样通常置于涂有底物（如甘油）的靶上，靶材一般为铜。FAB广泛应用于低聚糖、肽类、天然抗生素、核苷酸、有机金属络合物等的分析[25.6,25.7]。

以上是质谱仪常用的几种电离方式。除此之外，还有火花电离源、表面电离源、激光电离源等。

25.1.3. 质量分析器

质量分析器的作用是将离子源产生的离子按质荷比(m/z)大小分开。质量分析器的种类很多，常见的有单聚焦质量分析器、双聚焦质量分析器、四极滤质器等。

(1) 单聚焦质量分析器 单聚焦质量分析器实际上是一个处在扇形磁场中的真空扇形容器，因此又称磁扇形分析器，图25.2是这种分析器原理图。质量为m，带

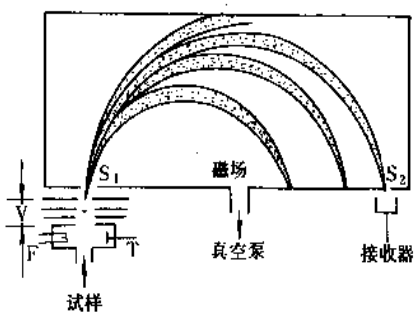


图25.2 单聚焦分析器原理图

V—加速电压；F—阴极；T—电子接收器；

S_1—入口狭缝；S_2—出口狭缝

有电荷z的离子，由离子源经入口狭缝进入分析器，设离子的初始能量为0，在加速电压的作用下，离子具有的动能为$eV=\frac{1}{2}mv^2$。离子进入磁场后，受到洛伦兹力作用而做圆周运动，圆周运动的离心力和洛伦兹力平衡，即$\frac{mv^2}{R}=Bev$，将两式合并，即得：

$$\frac{m}{z}=\frac{B^2R^2}{2V} \qquad (25.1)$$

如果将质量由g换算成amu，电荷由C换算成基本电荷单位，则式(25.1)可写成：

$$R=\frac{1.44\times10^{-2}}{B}\cdot\sqrt{\frac{m}{z}\cdot V} \qquad (25.2)$$

式中 R——离子运动半径，cm；

m——离子质量，amu；

V——加速电压，V；

B——磁感应强度，T；

z——离子电荷数，通常$z=1$。

由式(25.2)可以看出，离子的运动半径是由离子质量、加速电压和磁感应强度所决定。在加速电压和磁感应强度不变的情况下，离子质量越大，则离子运动半径也越大。这样，不同质量的离子经磁场后会彼此分开。对于一定的仪器，离子接收器位置是固定的，即R一定。在磁场一定的情况下连续改变加速电压，可以使不同质量的离子顺序通过出口进入检测器，可以记录到试样的质谱；同样，保持加速电压不变，连续改变磁感应强度，也可以得到试样的质谱。前者为电压扫描，后者为磁场扫描。磁场对不同质量的离子有色散作用；对相同质量但不同方向射入磁场的离子有会聚作用，即方向聚焦作用。因此，只依靠磁场进行质量分离的分析器称为单聚焦质量分析器。单聚焦分析器结构简单，操作方便，但是分辨率低，目前主要用于同位素质谱仪。

(2) 双聚焦质量分析器 由离子源产生的质量相同、初始能量相同的离子经过磁场后可以会聚在一起。但实际上离子的初始能量并不相同。质量相同、初始能量不相同的离子经磁场后会产生能量色散。由于能量色散作用，使得分析器的分辨能力降低。为了克服这一缺点，可以在磁场前或磁场后加一扇形静电场，扇形静电场对不同能量的离子也有色散作用，如果配合得当，可以使磁分析器的能量色散作用和静电分析器的能量色散作用大小相等，方向相反。这样，可以使离子源产生的质量相同、初始能量不同的离子，经过静电场和磁场后重新会聚在一起，实现了能量聚焦作用。再加上磁分析器的方向聚焦作用，即同时具有方向和能量聚焦作用，这种靠静电场和磁场配合实现能量和方向双聚焦的分析器叫双聚焦质量分析器。质量相同的离子，不管能量大小，经过双聚焦分析器，可以会聚在一起，改变磁场或电场强度，可以实现质量扫描。双聚焦分析器分辨率高，一般用于有机和无机质谱仪中。

(3) 四极滤质器 四极滤质器是由四根平行棒状电极组成的，棒的截面可以是圆形，也可以是双曲面，离子的质量分离在由电极形成的四极场中进行。图25.3是四极滤质器示意图[25.8]。

在一对电极上加电压$(V_{dc}+V_{rf})$，另一对电极上加电压$-(V_{dc}+V_{rf})$，形成四极场。其中$V_{rf}=V_0\cos\omega t$(V_0为射频电压最大值，ω为角频率)，当V_{dc}、V_0、ω值一定时，只有某一定质量的离子可以通过四极场到达接收器，其它

离子则碰在棒上被滤掉。改变V_{dc}和V_0的值，使V_{dc}/V_0保持不变，可以实现质量扫描。

四极滤质器扫描速度快，灵敏度高，特别适用于色谱-质谱联用仪器中。缺点是分辨率低，不能精确测定离子质量。

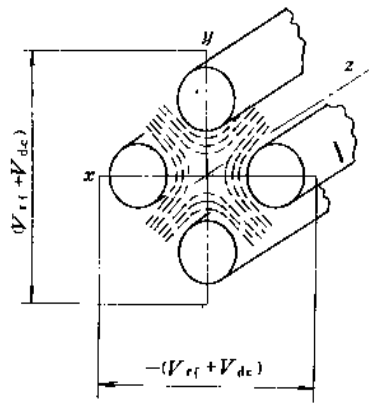


图 25.3　四极滤质器示意图

V_{rf}—射频电压；V_{dc}—直流电压

(4) 飞行时间质量分析器　飞行时间质量分析器的主要部件是一个离子漂移管[25.9]，其原理见图 25.4。试

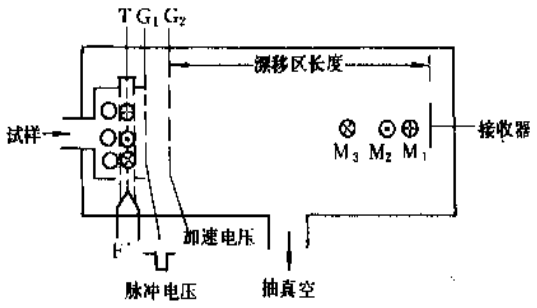


图 25.4　飞行时间质量分析器

T—电子接收器；G_1，G_2—栅极；

F—阴极；M_1，M_2，M_3—离子

样由电子轰击产生离子，离子被加有脉冲电压的栅极 G_1 引出，受到加在栅极 G_2 上的加速电压加速后进入无试场漂移区，并以恒定速度飞向离子接收器。假定离子质量为 m，带有电荷 e，加速电压为 V，离子运动速度为 v，则有：

$$\frac{1}{2}mv=eV \text{ 或 } v=\left(\frac{2eV}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{25.3}$$

假定漂移区长度为 L，离子在漂移区飞行时间为 T，则

$$T=L\cdot\left(\frac{m}{2eV}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{25.4}$$

由式 (25.4) 可以看出，离子在漂移管中的飞行时间与离子质量的平方根成正比。离子质量越大，到达接收器所用的时间越长，离子质量越小，到达接收器所用的时间越短。根据这一原理，可以把离子按质量大小分开。适当增加漂移管的长度，可以提高分辨率。这种分析器的特点是：

① 扫描速度快。记录一个完整质谱只需要几十 μs，因此可适用于研究极快的过程和用于色谱-质谱联用。

② 体积小，重量轻，结构简单，既不需要电场，也不需要磁场。

③ 分辨率低。其分辨率与初始离子的空间分布有关。因为离子不能全部在无限窄的平面上产生，初始位置有先有后，加之热运动速度也不可能为零，均对离子的时间分散有影响。采用时间延迟的能量聚焦技术，目前分辨率能满足色谱-质谱联用分析要求。

上述四种质量分析器，以双聚焦质量分析器和四极滤质器最为常见。前者主要用于高分辨有机质谱仪，后者主要用于色谱-质谱联用仪。单聚焦分析器主要用于同位素质谱仪中，飞行时间质量分析器相对少见。

(5) 离子回旋共振分析器　离子回旋共振分析器的工作原理，是利用离子在磁场中共振进行质量分离，假定质荷比为 m/z 的离子进入磁感应强度为 B 的磁场中，由于受磁场力的作用，离子做圆周运动。如果没有能量的损失和增加，则圆周运动的离心力和磁场力相平衡，即：

$$\frac{mv^2}{R}=Bzv \tag{25.5}$$

将上式整理后得：

$$\frac{v}{R}=\frac{Bz}{m} \tag{25.6}$$

或

$$\omega_c=\frac{Bz}{m} \tag{25.7}$$

式中　ω_c——离子运动的回旋频率，弧度·s^{-1}。

由上式可以看出，离子的回旋频率和离子的质荷比成线性关系，当磁感应强度 B 固定后，只需精确测得离子的共振频率，就能准确地得到离子的质量。测定离子共振频率的办法是外加一个射频辐射，如果外加射频频率等于离子共振频率，离子就会吸收外加辐射能量而改变圆周运动的轨道，沿着阿基米德螺线而加速，离子收集器放在适当位置就能收集到共振离子。改变辐射频率，就可以收集到不同质量的离子。普通的离子回旋共振质谱仪扫描速度很慢，因此灵敏度低，分辨率差。

傅里叶变换质谱仪是在此基础上发展的一种新型质谱仪，傅里叶变换质谱仪的核心是带 FT 程序的计算机

和捕获离子的分析室[25.9]。分析室是一个立方体结构(见图25.5)，离子的产生、分析和检测都在分析室进行。试样引入分析室后，由电子枪发射脉冲电子束，与试样碰撞产生离子，离子在强磁场作用下被迫以很小的轨道

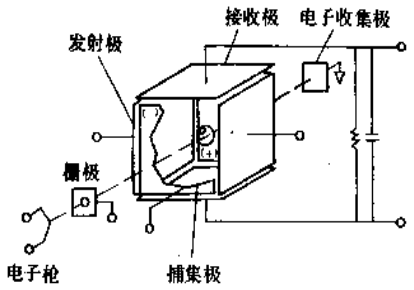


图25.5 傅里叶变换质谱仪分析室

半径运动，不产生可检出信号。如果在发射板上加上一个很快的扫频电压，当满足共振条件时，离子吸收射频能量，轨道半径逐渐增大，变成螺旋运动。经过一段短时间的相对作用以后，所有离子都作相干运动，产生可被检出的信号。这种信号是一种正弦波式的时间域信号，其频率与离子的固有回旋频率相同，振幅则与离子数目成正比。实际测得的信号是同一时间内作相干轨道运动的各种离子所对应的正弦波信号的叠加，将这种信号输入计算机进行快速傅里叶变换，便可检出各频率成分，然后利用频率和质量的已知关系，可以得到正常的质谱图。

傅里叶变换质谱仪有如下特点：

① 高分辨率，目前这种仪器分辨率最高可达100万以上。

② 高灵敏度，目前可达几十pg，而且在高分辨率下其灵敏度不降低。

③ 扫描速度快，适合于毛细管色谱-质谱联用。

④ 仪器结构简单，性能可靠。

25.1.4. 检测器

检测器通常使用电子倍增器。一定能量的离子打到打拿极(dynode)上产生二次电子，二次电子经过多级倍增后输出到放大器。电子倍增器通常有10～20级，电流放大倍数为10^5～10^8倍，利用电子倍增器作检测器可以实现高灵敏度和快速检测。

25.1.5. 真空系统

真空系统是质谱仪的重要附属部分，它为离子源和分析器提供所需的真空，质谱仪的真空度一般在10^{-6}～10^{-7}Torr(1Torr=133.322Pa)，它的真空系统由机械泵和扩散泵组成，有的也用涡轮分子泵。

25.1.6. 数据系统

数据系统的作用是进行仪器的控制，数据的采集、处理，打印等。被采集的数据经计算机处理后，可以得到总离子流色谱图、质量色谱图、质谱图等，还可以将未知化合物的质谱图在计算机的质谱数据库中进行检索，以求得可能的化合物。质谱数据库中一般存有数万个标准化合物的质谱图。检索结果可以给出几个可能性最大的化合物。此外，高分辨质谱仪的数据系统还可以根据精确的质量给出分子离子或碎片离子的元素组成。

以上是一般有机质谱仪的组成，它的工作程序是：一个有机物试样，经进样系统进入离子源，在离子源电离生成各种离子，经过质量分析器后，离子按质荷比排列并被检测器检测变为电信号，经计算机处理后即得试样质谱。图25.6是乙酸仲丁酯的质谱图。横坐标是质荷比，纵坐标是各种离子的相对强度。相对强度最大时为100，称为基峰。对于一定的化合物，各离子之间的相对强度是一定的。

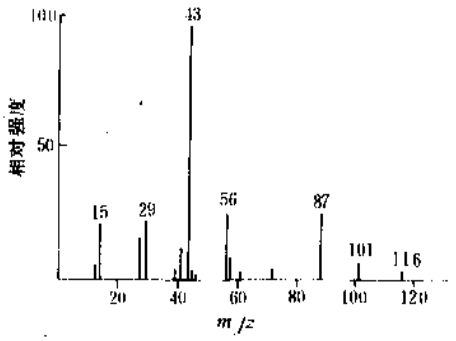


图25.6 乙酸仲丁酯的质谱图

25.2. 质谱仪的主要性能指标

25.2.1. 质量范围

质量范围是质谱仪所能测定的离子质荷比范围。对于单电荷离子，可测定的质荷比范围实际上就是可测定的分子量或原子量的范围。通常用原子质量单位(amu)表示。用于同位素或无机分析的质谱仪，质量范围一般为1～300amu。而用于有机分析的质谱仪，质量范围比较宽。目前，四极质谱仪可达2000amu，而双聚焦质谱仪可达几千甚至上万amu。

25.2.2. 分辨率

分辨率是指质谱仪对相邻两个质量分开的能力，通常用R表示。其定义是：如果某质谱仪能分开质量为M和$M+\Delta M$的两个质谱峰，则该质谱仪的分辨率为$R=$

$\frac{M}{\Delta M}$。例如，CO^+和N_2^+两离子的质荷比分别为27.9949和28.0061，若某质谱仪刚好能够分开这两个离子，则该质谱仪的分辨率为：

$$R=\frac{M}{\Delta M}=\frac{27.9949}{28.0061-27.9949}\approx 2500 \qquad (25.8)$$

一般规定，仪器的分辨率是在两峰间的峰谷高度为峰高的10%的测量值，用$R_{10\%}$表示。在实际测量时，如果两个质谱峰M_1、M_2的中心距离为a，峰高5%处的峰宽为b，则仪器的分辨率为：

$$R=\frac{M_1+M_2}{2\ (M_2-M_1)}\cdot\frac{a}{b} \qquad (25.9)$$

就分辨率而言，质谱仪可以分为中低分辨质谱仪和高分辨质谱仪。前者分辨率在3000以下，而后者分辨率为几万甚至几十万。气体、同位素和一般有机分析，可使用中低分辨质谱仪，需要精测质量时，必须使用高分辨质谱仪。

25.2.3. 灵敏度

质谱仪的灵敏度有绝对灵敏度和相对灵敏度两种。不同质谱仪灵敏度表示方式不同。有机质谱仪用绝对灵敏度表示，其含义是，对于一定的试样（如硬脂酸甲酯），在一定分辨率下，产生具有一定信噪比（如10∶1）的分子离子峰所需要的试样量。目前有机质谱仪的灵敏度可优于100pg。

同位素质谱仪灵敏度常采用丰度灵敏度，它表示某同位素可以测定的最小丰度。例如，某仪器的丰度灵敏度规定为：在^{237}U时为^{238}U的5ppm。即表示在测定^{237}U时，可以测定的^{237}U的最小含量为^{238}U的百万分之五。这是一种相对灵敏度表示方式。目前，同位素质谱仪的丰度灵敏度一般在ppm量级。无机质谱仪用相对灵敏度表示。一般在ppb量级。

25.3. 质谱联用技术

25.3.1. 气相色谱-质谱联用

色谱法是有机物的有效的分离分析方法，特别适于进行有机物的定量分析，但定性分析比较困难，质谱法则相反，它擅长定性分析，但对复杂的有机混合物分析却无能为力。如果把二者结合起来，则能发挥各自的优点。因此，目前所有的有机质谱仪都与气相色谱相联，组成气相色谱-质谱联用（GC-MS）系统。GC-MS技术是在50年代后期开始研究的。到60年代后期已经成熟并出现了商品仪器。色谱仪是在常压下工作，而质谱仪是在高真空下工作，因此必须有一个连接装置，将色谱流出的载气去掉，同时降低压强，使试样气进入质谱仪。这个连接装置种类很多，最常用的是喷射式分子分离器，见图25.7[25.10]。试样气和载气（He）由色谱柱流出，进入分子分离器，由于载气分子量小，扩散快，经过喷嘴后很快扩散开并被抽走；试样气分子量大，扩散慢，依靠惯性进入质谱仪。这样，经过分子分离器后气体压强由1.013×10^5Pa降到约0.013Pa（10^{-4}Torr）。载气被抽除，实现了载气和试样气的分离。如果色谱仪使用毛细管柱，由于毛细管柱载气流量很小，色谱流出物可以不必经过分子分离器而直接进入离子源。

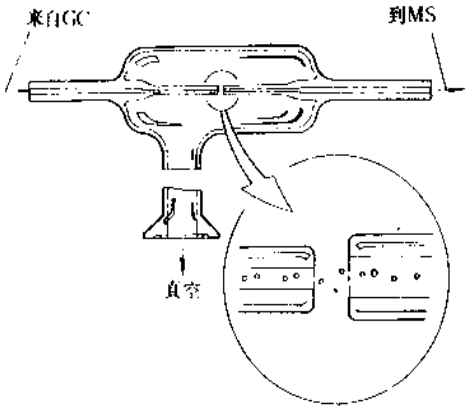


图25.7　喷射式分子分离器

目前GC-MS都配有数据系统，混合物试样可以同时进行分离和鉴定，并根据需要进行各种数据处理，快速地得到各种信息。因此，GC-MS已成为有机物分析的重要工具。

25.3.2. 液相色谱-质谱联用[25.11,25.12]

对于热稳定性差或不易气化的试样，使用GC-MS有一定的困难。因此，近年来又发展了液相色谱-质谱（LC-MS）联用技术。LC和MS连接的主要问题是如何去除溶剂。目前应用较多的接口装置有传送带式、热喷雾式和粒子束式三种。传送带接口是依靠不锈钢或高聚物的传送带将色谱流出物送入离子源。在传送过程中，溶剂被加热气化并被泵抽走。试样在离子源气化并被电离。热喷雾接口是使LC流出液通过一个加热的气化器并由喷嘴喷出。这种接口一般有三种电离方式，一种是在LC流动相中混有电解质，如醋酸铵。流动相由喷嘴喷出，变成微小雾滴，微小雾滴带有电荷，由于雾滴蒸发和电荷转移，使试样分子变成离子；另一种是依靠热电子使试样电离；另外，还可以通过放电电离产生试样离子。可以根据需要选择其中一种电离方式。

25.3.3. 质谱-质谱联用

80年代初，在传统的质谱仪基础上，发展了质谱-质

谱(MS-MS)联用技术。MS-MS 和 GC-MS 不同，GC-MS 是依靠 GC 将混合物分离，然后依靠 MS 进行定性分析；MS-MS 是靠第一个 MS 分离出特定的离子，经过碰撞活化后，再靠第二个 MS 进行定性分析。其过程可以表示为：

试样→[离子源]→[质量分析器]→[活化碰撞室]→
[质量分析器]→[检测器]→谱图

质谱-质谱联用方式很多，既有磁扇形质谱-质谱联用，如 BEB 型、EBE 型、BEBE 型、BEEB 型（B——磁场，E——电场）；又有四极质谱-质谱联用，如 QQQ 型（Q——四极场）；也有混合质谱-质谱联用，如 EBQQ 型。无论哪种类型的质谱-质谱仪中，都采用了碰撞诱导分解（CID）技术[25.13]。

质谱-质谱联用技术对于有机物结构研究是非常有用的，利用 MS-MS 可以进行子离子扫描、母离子扫描及中性丢失扫描。利用子离子扫描，可以研究某个化合物的结构；利用母离子扫描，可以研究一组相关的化合物；利用中性丢失扫描，可以在复杂的混合物中寻找具有相同官能团的系列化合物。同时，利用 MS-MS 技术还可以直接进行混合有机物的分析，由第一级 MS 选择复杂混合物中的特定离子，碰撞活化后，由第二级 MS 定性测定。另外，对于分子量大的、热不稳定的化合物，还可以利用场解吸-质谱-质谱（FD-MS-MS）或快原子轰击-质谱-质谱（FAB-MS-MS）联用的方法，充分发挥质谱-质谱联用的优势。

25.4. 应　用

25.4.1. 在无机物分析中的应用

进行无机物成分分析所用的质谱仪是火花源双聚焦质谱仪和离子探针微区分析仪。

火花源双聚焦质谱仪采用高频火花源作为离子源，用双聚焦质量分析器进行质量分离，利用照相感板记录，也可以利用电测方式记录。这种仪器所分析的试样，通常做成直径约为 2mm、长度约为 15mm 的棒状电极，将试样固定在电极夹上，在电极间施加高频电压，通过火花放电，试样即被电离。离子经过分析器使感光板曝光。曝光后的感光板经显影定影后即得试样质谱图。图 25.8 为利用照相法得到的质谱图。图中横坐标表示质荷比 m/z。定性分析方法有两种，一种是确定试样中是否含有某一种或几种指定元素，另一种是对未知谱线进行全分析。前者比较简单，因为质量数已知，因此，只要在该质量数的位置检查一下有无谱线，即可确定该元素是否存在。确定一个元素是否存在需要注意以下两点：①在仪器灵敏度范围内，该元素的几个同位素是否都能看到，同位素比是否符合；②待测元素谱线如果受到其它元素谱线干扰时，应找其多价离子进行确认。即在该质量的 1/2 和 1/3 质量处，寻找强度递减的双电荷和三电荷离子谱线。在进行元素的全分析时，首先要识别所有谱线，在质谱中存在下述各种谱线。

① 单电荷离子谱线　由试样中各元素的原子失去一个外层电子形成的。单电荷离子谱线是一个元素的谱线中最强的，其中主元素的单电荷离子谱线最强。例如主元素为 Fe，则最强谱线为 m/z54，56，57，58 等 Fe 的同位素谱线，其中又以 $^{56}Fe^+$ 的谱线最强。

② 多电荷离子谱线　原子电离过程中，除失掉一个电子外，还可能失掉两个、三个、四个……电子而形成多电荷离子，多电荷离子谱线比单电荷离子谱线要弱，对于一般元素，电荷每增加一个，其强度大约减小 5 倍。以 Fe 为例，其谱线除上述单电荷离子谱线外，在 m/z27，28，28.5，29 和 m/z 18，18.7，19，19.3 等处分别有双电荷和三电荷离子谱线。

③ 复合离子谱线　在电离过程中，生成的离子可以与没有电离的原子复合，形成复合离子。如 Fe_2^+、FeO^+ 等。复合离子没有多电荷离子。

④ 残余气体谱线　主要是 N_2^+、O_2^+、CO_2^+ 的谱线。

在进行元素全分析时，要由试样质谱中扣除各种类型的已知谱线，由剩余谱线逐一确定其所代表的元素。未知谱线的质量，通常由已知谱线来确定。

用火花源双聚焦质谱仪进行严格的定量分析是比较困难的，除了需要标准试样外，还需要一系列的校正，操作步骤比较麻烦。因此，在一般情况下，常用半定量分析代替定量分析。采用内标法进行半定量分析，内标元

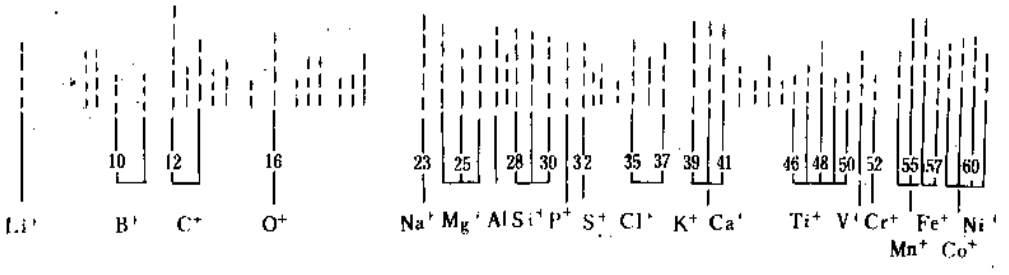


图 25.8　利用照相法得到的质谱图（部分）

素可以是外加的，也可以是试样本身含有的。利用多级曝光方式得到不同黑度等级的质谱图（图 25.9）。

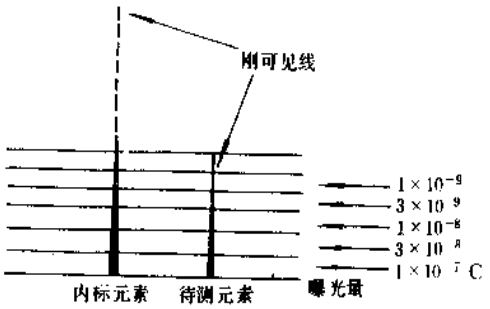


图 25.9　半定量分析用谱图

待测元素浓度可由下式计算：

$$C_i=C_s\cdot\frac{E_s}{E_i}\cdot\frac{I_s}{I_i}\cdot\frac{W_i}{W_s} \qquad (25.10)$$

式中　C_s，C_i ——内标和待测元素浓度；

E_s，E_i ——内标和待测元素刚可见线曝光量；

I_s，I_i ——内标和待测元素同位素丰度；

W_s，W_i——内标和待测元素平均原子量。

火花源双聚焦质谱仪主要用于金属、半导体、绝缘体等高纯材料分析，也可进行水溶液和生物体中无机元素的分析。

离子探针微区分析仪（ion microprobe mass analyser），简称离子探针。它是利用离子束作激发源轰击固体试样表面。依靠离子的溅射作用产生试样元素离子（即二次离子），分析所产生的二次离子，可以得到试样表面和深度的信息。图 25.10 是美国 ARL 离子探针原理图。由双等离子枪将工作气体（O_2，Ar，N_2，Xe 中任一种）电离，产生的离子由约 20kV 的加速电压加速后进入质量分析器，在质量分析器中离子得到分离和纯化，然后通过离子光学系统变成直径可调的细微离子束，轰击试样表面。所产生的二次离子经过双聚焦分析器打在闪烁体上，使闪烁体发光，经过光电倍增管产生电信号控制显像管亮度。如果双聚焦分析器调到特定质量数，并使一次离子束在试样表面进行 X-Y 扫描，同时显像管阴极射线在荧光屏上作同步扫描，用二次离子调制荧光屏亮度，荧光屏上的反差就反映了试样表面某个特定质量的元素分布情况。即可以测定不同元素的面分布。

把一次离子束固定在表面一点，同时使双聚焦分析器进行质量扫描，则可得到某一微区内试样成分的质谱图，从而可以确定微区成分。

如果将一次离子束固定在试样表面某一点，双聚焦分析器固定在某一质量，由于离子的溅射作用，可以使试样逐层剥离。这样可以得到某特定元素在试样不同深度处的分布情况，即可以进行深度分析。

一次离子束可以会聚成直径为 1～2μm 的束斑，可以在 μm 的范围内取样，信息深度为几 nm，因此，离子探针是一种微区和表面分析仪器。离子探针的灵敏度很高，相对灵敏度为 10^{-5}～10^{-9}，绝对灵敏度为 10^{-16}～10^{-19}g，而且能够分析从氢到铀的所有元素。离子探针的缺点就是定量分析比较困难，仪器比较昂贵。

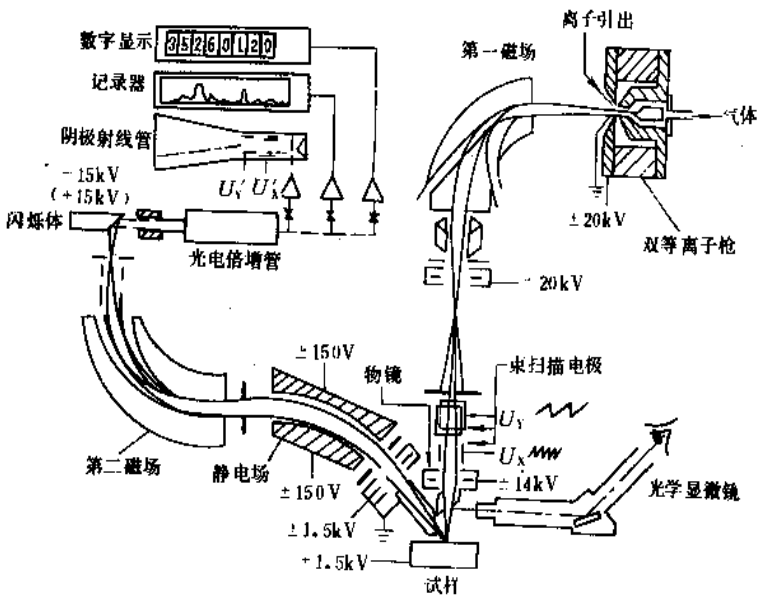


图 25.10　ARL 离子探针原理图

U_x—横向扫描电压；U_y—纵向扫描电压

25.4.2. 在有机分析中的应用

(1) 有机化合物质谱中的离子　目前有机质谱仪所用的离子源主要为EI源，为了解释质谱的方便，下面把EI质谱中出现的各种离子加以说明。

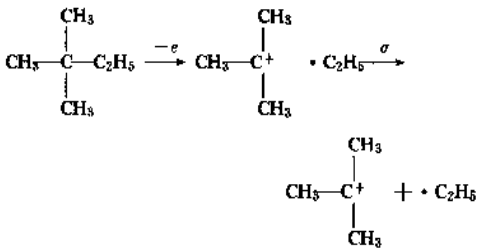
A. 分子离子　分子离子是有机化合物分子在电子轰击下失去一个电子所形成的离子：

$$M + e \longrightarrow M\cdot^{+} + 2e$$

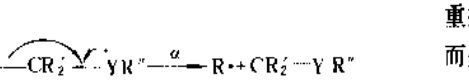
式中 $M\cdot^{+}$ 表示分子离子。分子离子的质荷比在数值上等于分子量，因此找到了质谱中的分子离子，就可以确定化合物的分子量。分子离子峰的强弱因化合物而异。一般的规律是化合物分子链越长，分子离子峰越弱，具有双键或苯环的分子，分子离子峰较强。酸类或支链烃分子离子峰较弱甚至不出现。并不是所有化合物的质谱都有分子离子峰。为了确定分子量，正确判断分子离子峰是非常重要的。

B. 碎片离子　碎片离子是分子离子碎裂产生的。由于不同结构的分子产生的碎片离子不同，因此，根据化合物的碎片离子可以推测化合物的结构。分子离子的断裂有以下几种情况。

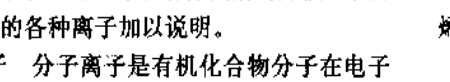
(a) σ键断裂　如果化合物分子具有σ键，如烷烃类，则产生σ键断裂。σ键断裂所需能量较大，当化合物中没有π电子和未配对电子时，σ键断裂才可能成为主要的断裂方式。断裂产物越稳定，断裂就越容易进行。阳碳离子的稳定性顺序为叔>仲>伯，因此，碳氢化合物最容易在分支处发生键的断裂，而且失去最大烷基的断裂最易进行。例如：

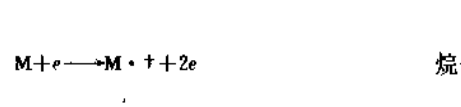


(b) 游离基中心引发的断裂（α断裂）　游离基中心对反应的引发是由电子强烈的成对倾向造成的。由游离基中心提供一个奇电子与相邻原子（称为α原子）形成一个新键，这个α原子的另一个键断裂，这种断裂通常称为α断裂。α断裂有如下几种情况：

饱和杂原子　 

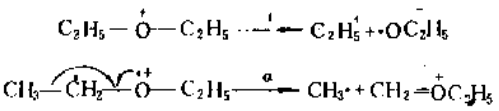
不饱和杂原子　 

烯烃　 

烷基苯　 

在这里，α键是指与电荷定位原子相邻的第一个碳和第二个碳之间的键。

(c) 正电荷引发的断裂（诱导断裂）　诱导断裂是由正电荷诱导、吸引一对电子而发生的断裂，其结果是正电荷的转移。诱导断裂常用i来表示。一般情况下，电负性强的元素，诱导能力也强。在有些情况下，诱导断裂和α断裂同时存在。例如：

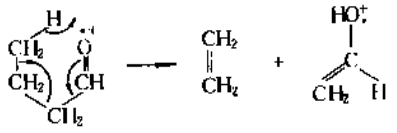


由于i断裂需要电荷转移，因此i断裂不如α断裂容易进行。

C. 同位素离子　组成有机物的大多数元素，如C、H、O、N、Cl、Br等，都是由具有一定丰度的同位素组成的。因此在质谱中会出现含有这些同位素的离子，这些离子称为同位素离子。例如，在天然碳中，存在^{12}C和^{13}C两种同位素，^{13}C的含量约为^{12}C的1.1%，如果由^{12}C组成的离子质量为M，那么由^{13}C组成的离子的质量则为$M+1$，$M+1$峰的强度为M几率的1.1%。同样，在天然氯中，含有^{35}Cl和^{37}Cl两种同位素，^{35}Cl和^{37}Cl两种同位素含量之比为3∶1。当离子中含有一个Cl时，由^{35}Cl组成的离子和由^{37}Cl组成的离子质量相差2，其强度之比约为3∶1。这样，根据离子的质量M、$M+1$、$M+2$的强度比，可以计算出离子中某种元素的原子个数。另外，因为组成分子的各元素的同位素丰度是一定的，当化合物为一定时，分子的M、$M+1$、$M+2$之比也是固定的，相反，如果M、$M+1$、$M+2$之比为已知，则可以确定该化合物的组成式。

D. 重排离子　重排离子是由分子离子重排产生的。重排与σ、α、i断裂不同，它不是一种简单的键的断裂，而是在发生键断裂的同时，又发生了原子的重排。重排的种类很多，最主要的是麦氏重排（McLafferty rearrangement）。当化合物中含有C=X基团（X为O，N，S或

C)，并且与这个基团相连的链上具有γ-H时，通过六元环过渡态，这个γ-H可以转移到X原子上，同时C=X基的β键断裂。例如：



m/z 72　　m/z 44

由于这种断裂反应是McLafferty于1956年首先发现的，因此称为麦氏重排。这种重排因为是同时发生两个键的断裂，所以产生的离子的质量为偶数，而且强度一般也比较大。

不同的化合物，由于其结构不同，因此会发生不同形式的断裂，所生成离子的质荷比和强度也不同，也即不同化合物的质谱不同。根据化合物离子断裂规则，可以知道哪类化合物容易发生哪种类型的断裂，容易生成哪些离子，反之，根据质谱中存在的特征离子及强度，也可以推测化合物的结构。

(2) 有机化合物质谱解释

A. 分子量的确定　化合物分子在电子轰击下产生分子离子和碎片离子。分子离子的质荷比在数值上等于化合物的分子量，因此，只要确定了分子离子即可得到化合物的分子量。分子量测定的关键是确定分子离子。通常带有双键和苯环的化合物分子离子峰较强，带有支链或酸类化合物分子离子峰较弱，有些化合物甚至不出现分子离子峰。有时会把碎片离子误认为是分子离子。此时需要慎重进行判断。识别分子离子峰的一般原则是：

① 分子离子峰处在质谱的最高质量端。

② 有合理的质量丢失，即在比分子离子质量小3～14个质量单位处不应有离子峰。

③ 必须满足氮规则。所谓氮规则的含义为：对于有机物分子，如果分子中含有偶数个氮或不含氮，分子量必定为偶数。分子中含有奇数个氮，分子量必定为奇数。分子离子符合这一规则，碎片离子不符合这一规则。

如果经上述判断后，仍不能确定分子离子或不存在分子离子，那么则需要用其它电离方式，如CI、FD、FAB等确定化合物的分子量。

B. 分子式的确定

(a) 利用低分辨质谱仪确定分子式　组成有机化合物的C、H、O、N等元素中，大多数都具有两种以上的同位素。各元素的同位素中最轻的同位素丰度最大。如果由轻同位素组成的化合物质量为M，则有重同位素参加的化合物的质量则应为$M+1$，$M+2$，……。在自然界中，各元素的同位素丰度是一定的，因此，只要化合物组成固定，那么化合物的M，$M+1$，$M+2$，……的比值也是固定的。Beynon将不同的C、H、O、N的组成式及其所对应的M、$M+1$、$M+2$之比列成表，得到"碳、氢、氮、氧的各种组合的质量和同位素丰度比表"[25.14]，这样，如果某化合物的名义质量M及M、$M+1$、$M+2$之比为已知，便可以查到该化合物的组成式。如果化合物中含有S、Cl、Br等元素，要先扣除这些元素的影响之后再查阅Beynon表。应该指出，用这种方法测定分子式往往不太可靠，尤其是分子离子峰较弱和分子量较大时更是如此。因此，用该法测定分子式已较少使用。

(b) 利用高分辨质谱仪确定分子式　所有同位素原子都有一定质量，由它们组成的分子离子或碎片离子也具有一定质量，而且不同的元素组成，其质量绝对不相同。如果仪器能精确测定其质量，就可以决定相应的元素组成。例如，$C_{11}H_{20}N_6O_4$和$C_{12}H_{20}N_4O_5$的整数质量都是300，但精确质量分别为300.154592au和300.143359au。

常用的精确测定质量的方法是峰匹配法[25.15]。该法是将待测试样和标准试样同时引入离子源，调节磁场强度，使某一标准峰显示在示波器上，这时相应有一个加速电压V_1，固定磁场强度，施加另一个加速电压V_2，使待测离子峰显示在示波器上。当V_1和V_2快速切换时，两个峰在示波器上同时出现。由两个加速电压的比值，可以求出两个质量之比，从而可以求得待测离子的精确质量。由测得的精确质量，通生查阅Beynon表或Lederbeg表，可得到相应的元素组成[25.16]。该法准确度较高，但操作比较费时间。利用计算机采样，通过标准试样的校准，也可以得到精确质量。然后，计算机可以根据测定的精确质量，计算出分子离子和碎片离子的元素组成式。该法速度快，精度高，是确定有机物分子式的理想方法。

C. 有机物分子结构的鉴定　有机化合物的质谱带有化合物的结构信息，解释化合物的质谱可以推断化合物的结构。当然，首先需要对化合物的来源、性质等有一定了解，在合适条件下得到一张纯化合物的质谱图。如果有可能，再设法得到该化合物的紫外、红外和核磁共振谱图，将更有利于质谱的解释。质谱解释的步骤大致如下：

① 由质谱的高质量端确定分子离子峰，得到化合物的分子量。

② 查看分子离子峰的同位素峰组，由M、$M+1$、$M+2$的丰度比，通过查表确定化合物组成式。也可以利用高分辨质谱仪测定化合物分子式。

③ 由化合物组成式计算化合物的不饱和度，也即确定化合物中环和双键的数目。计算方法为：

$$\text{不饱和度}=\text{四价原子数}-\frac{\text{一价原子数}}{2}+\frac{\text{三价原子数}}{2}+1$$

例如，苯的不饱和度$=6-\frac{6}{2}+\frac{0}{2}+1=4$。不饱和度的计算有助于推断化合物的结构。

④ 研究高质量端离子峰。质谱高质量端离子峰是由分子离子失去中性碎片产生的，从分子离子所失去的碎片，可以确定化合物中含有哪些官能团。常见的中性碎片丢失情况有：

M-15(CH_3)　M-16(O,NH_2)　M-17(OH,NH_3)

M-18(H_2O)　M-26(C_2H_2)　M-27(HCN)

M-28(CO,C_2H_4,N_2)　M-29(CHO,C_2H_5)

M-30(NO)　M-31(CH_2OH,OCH_3)

M-32(S,CH_3OH)　M-35(Cl)　M-43(C_3H_7,CH_3CO)

M-44(CO_2,CS)　M-45(OC_2H_5,COOH)

M-46(NO_2,C_2H_5OH)　M-79(Br)　M-127(I)

研究低质量端离子峰，由低端质量可以确定化合物的特征离子系列。例如饱和烃含有 m/z15，29，43，57…系列离子；苯及其衍生物含有 m/z39，65，77，91，105…等离子；醇含有 m/z31，45，59…等离子。由低端质量可以推测化合物类型。此外，有时还要参照亚稳离子谱和碰撞活化谱所得到的信息。通过上面的研究，通常可以提出未知化合物的结构单元，进而可以提出几种可能的结构，然后再分析哪种结构最符合所得到的质谱，同时再考虑试样的来源，物理化学性质以及由红外、紫外、核磁共振谱所得到的资料，最后提出化合物的结构。

在解析质谱的过程中，可以借助于已有的标准质谱数据手册[25.17,25.18]。在标准质谱数据手册中，分别有分子量、分子式、基峰等不同的索引，可以根据未知化合物质谱特征，查出它所代表的化合物。

解析质谱图是一件难度大、费时间的工作。为了便于确定未知化合物，现在的有机质谱仪数据库中，都贮存有几万甚至十几万个标准化合物的质谱。得到未知化合物质谱以后，可以用计算机进行检索，计算机可以很快给出与未知化合物谱图最相近的几种化合物谱图，并给出这些化合物的名称、分子式、分子量等。同时给出这几种化合物谱图与未知谱图的相似程度。根据给出的检索结果和其它资料进行综合分析，可以确定未知化合物。计算机检索法快速、方便，对于常见化合物，结果也比较可靠。

(3) 有机混合物的 GC-MS 分析　气相色谱和质谱联用，最大限度地发挥了色谱的分离和质谱的定性专长，加上计算机的应用，使得有机物的分离、鉴定可以同时进行。因此，GC-MS 联用分析已成为质谱分析中最兴旺发达的一个分支，同时也是进行有机混合物分析的强有力的工具。

A. 分析条件的设定　在 GC-MS 分析中，色谱的分离和质谱数据的采集是同时进行的。为了使每个组分都能得到很好的分离和鉴定，必须设置合适的色谱条件和质谱条件。色谱条件包括色谱柱类型（填充柱或毛细管柱），固定液种类，汽化温度，载气流量，进样量，柱温及程序升温情况等。质谱条件包括电离电压，发射电流，扫描速度，质量范围等。GC-MS 分析所做的试样，必须是在操作条件下能够气化的组分，否则需要对试样进行预处理。操作条件确定之后，即可进行分析。

B. 质谱数据的采集　有机混合物试样经过色谱柱分离后进入离子源，在离子源被电离成离子。离子经质量分析器和检测器即得质谱信号。由于试样由色谱柱不断地流入离子源被电离，质谱仪也不间断的扫描得到质谱，如果假定质谱仪的扫描时间为 1s，那么质谱仪每隔 1s 就得到一个质谱，一个色谱峰可以得到几个质谱，然后被一一送入计算机贮存起来。在没有试样进入离子源时，没有离子产生，计算机采集到的离子强度均为 0，总离子强度也为 0。进入离子源的样品增加时，计算机采集到的质谱各离子均成比例增加，总离子流强度也随之增加。随着流入离子源的样品浓度的变化，总离子流强度也同步变化。也即计算机得到的总离子流强度变化正是流入离子源的色谱组分浓度变化的反映，实际上就是混合物的色谱图。这样得到的色谱图叫总离子流色谱图（TIC）或重建离子流色谱图（RIC）。图 25.11 是某有机混合物试样的重建离子流色谱图。与一般色谱图不同的是，总离子流色谱图和重建离子流色谱图的每个峰都包含有质谱信息，计算机可以很方便地给出每个峰的质谱图。图 25.12 是扫描数为 237 的色谱峰的质谱图，通过对质谱图的解释或检索，可以对该化合物进行鉴定。

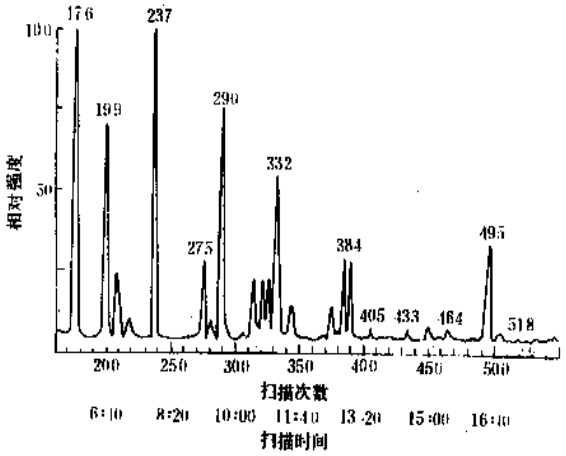


图 25.11　某有机混合物试样重建离子流色谱图

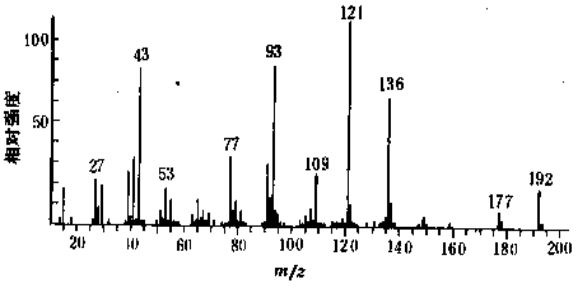


图 25.12　某化合物的质谱图

C. 质谱数据的处理　由 GC-MS 分析得到的总离子流色谱图与由普通色谱仪得到的色谱图形状大体相同，因此可以根据总离子流色谱图进行某组分的定量分析，分析方法与一般色谱法相似。

总离子流色谱图的每个峰表示一种化合物，由每个峰可以得到这种化合物的质谱图，由质谱图的解析可以得到其所对应的化合物。质谱的解析比较困难，因此，目前所用的色质联用仪的计算机中都有标准化合物的质谱数据库，有的数据库存有多达十几万个标准质谱。如果得到了未知物的质谱图，可以依靠计算机进行检索，能够快速、方便地得到未知物的鉴定结果。一个由几十个组分组成的混合物，可以边分离、边采集和处理数据，最后得到每个组分的鉴定结果。

在有些情况下，为了鉴别某物质是否存在，只要找到某物质的一个或几个特征离子即可，而不需要得到该化合物的完整质谱。这时，质谱扫描可以只选择性地扫一个或几个质量，而不必连续地扫整个质谱，这种技术叫多离子监测 (multiple ion monitoring)。多离子监测的灵敏度比正常扫描要高 1～2 个数量级，可以检测出 10^{-12}g 物质的存在，可以用来做定性鉴定和定量测定。对于一些含量低、制样困难的试样分析，如地质中生物标记物，昆虫激素等的分析，是一种常用的技术。

综上所述，GC-MS 分析有如下特点。

① 分析速度快。分离、鉴定同时进行。对于一个有几十个组分的试样，可望几小时完成分析。

② 需要试样量少。色谱和质谱都有很高的灵敏度。对含有 20～30 个组分的混合物进行分析，用 μg 级试样即可。如果采用多离子监测技术，试样用量还可大大减少。

③ 依靠色谱峰面积可以进行定量分析。

D. GC-MS 的应用　由于 GC-MS 分析有很多突出的优点，所以它在很多领域都得到了广泛的应用。

(a) 环境科学　利用 GC-MS 对大气、饮用水和污水中的有机污染物的分析，被认为是最理想的分析方法，试样经适当处理后，可利用 GC-MS 进行定性和定量测定，这种方法已成为美国环境分析的标准方法之一[25.19]。在中国环境科学中，GC-MS 的应用也相当普遍。

(b) 生物化学　利用 GC-MS 可以对氨基酸、肽类衍生物进行分析，确定氨基酸序列，对于一些生物大分子，可以利用 FAB、LC-MS 和 FAB 电离技术联用进行分析[25.20～25.23]。

(c) 兴奋剂检测　奥运会规定的兴奋剂检测项目虽然大多数为难挥发的有机物，但是多数可以通过衍生化进行 GC-MS 分析，有的还可以进行 LC-MS 分析。目前中国已经成为能进行这项检测的少数国家之一，进行这种检测的主要工具就是色质联用仪。此外，色质联用仪还用于临床药物检验及法医检验。

(d) 食品工业及香精香料　食品检验，食品添加剂测定，白酒与啤酒中挥发性成分的测定，均离不开色质联用仪。在人工香料的合成，天然香料香气成分分析，香精的调配等方面，色质联用仪也都发挥着重要的作用[25.24,25.25]。

(e) 其它方面的应用　化学工业中，原料、中间产品及成品的检验，石油工业中石油组成分析，地质中生物标记物的测定，化学中反应过程监测、未知物剖析等，都是色质联用仪发挥作用的重要领域。

25.4.3. 在同位素分析中的应用

(1) 同位素分析用质谱仪　同位素质谱仪和其它质谱仪一样，也是由离子源、分析器、检测器、数据系统和真空系统组成的。由于分析对象是测定同位素丰度，因此，在结构上与有机质谱仪有所不同。

同位素质谱仪的离子源主要有电子电离源和表面电离源两种，关于电子电离源前面已有叙述，它适合于气态和易挥发液态试样的分析。表面电离源适用于固体试样分析，固体试样涂在高功函数金属表面上，当金属表面温度足够高时，试样发生蒸发电离，利用这种原理制成的离子源称为表面电离源。蒸发电离试样的金属表面称为“带”，表面电离源又分为单带和多带电离源。表面电离源突出的优点是具有较强的选择性，对相当多元素具有较好的灵敏度，质谱比较简单。其缺点是离子流不稳定，适宜于进行固体同位素比测定。

同位素质谱仪的分析器一般为单聚焦分析器，依靠磁场进行质量分离。改变离子加速电压或磁场强度可以实现质量扫描。离子检测器一般为法拉第筒，离子打到法拉第筒产生电信号。由于法拉第筒可以抑制二次电子的产生，因而可以实现精确测定。法拉第筒分单接收和双接收两种，双接收检测器可以同时接收两种质量的离子，并根据补偿系数给出同位素比，而且可以消除离子流瞬间波动造成的测定误差，因而测定精度较高。当所测离子流相差悬殊时，可采用法拉第筒和二次电子倍增器联合测量。此外，同位素质谱仪也包括真空系统和数据处理系统。

(2) 同位素分析方法　同位素分析的基本内容是测量不同质荷比的离子流强度，由离子流强度求得某同位素的丰度。对于单原子分子，如 Ar 等，可直接由离子流强度求得各同位素的丰度。对于多原子分子，要考虑分子中各种同位素的组合。例如对氮分子可能有下面几种组合：

$^{14}N\,^{14}N$　　$m=28$

$^{14}N\,^{15}N$　　$m=29$

$^{15}N\,^{15}N$　　$m=30$

这样可计算出 ^{15}N 的丰度：

$$^{15}N\ 丰度=\frac{^{15}N\ 原子数}{^{14}N\ 原子数+^{15}N\ 原子数}$$
$$=\frac{^{14}N^{15}N+2\ ^{15}N^{15}N}{2\ ^{14}N^{14}N+^{14}N\ ^{15}N+2\ ^{15}N\ ^{15}N}$$
$$=\frac{I_{29}+2I_{30}}{2I_{28}+I_{29}+2I_{30}}$$
$$=\frac{1}{2\ (I_{28}/I_{29})\ +1} \qquad (25.11)$$

式中 I_{28}，I_{29}，I_{30}分别为 m/z 28、m/z 29、m/z 30 的离子流强度。由于两个^{15}N 组成氮分子的几率极微，式中 I_{30}近似为 0。由式（25.11）可知：如果测得 I_{28}/I_{29}值，即可求得^{15}N的丰度。

利用双接收器，可以直接得到两离子流强度之比，其测量精度比单接收器要好。对于某些元素的测定，有时需要使用标准试样。测定时，标准试样和待测试样进行交替测量。假定标准试样的标定同位素比值为 $R_{标}$，测定的同位素比值为 $R_{标测}$，待测试样测定的同位素比为 $R_{样测}$，这样可以求出校正的待测试样的同位素比值为：

$$R_{样}=\frac{R_{标}}{R_{标测}}\cdot R_{样测} \qquad (25.12)$$

C. 在同位素分析的应用　利用质谱法进行同位素分析，包括如下几方面的应用。

地质年龄测定　利用 U-Pb 法、K-Ar 法测定地质年龄。提供从时序上研究地质过程的资料。

核燃料、核材料生产　对 U、Pu、Li、B、T（氚）、D（氘）进行产品鉴定和生产过程分析。

同位素分离过程　研究不同分离方法的产率和浓缩因子。

自然界元素同位素丰度的变化　了解元素的地球化学循环，矿物的历史及形成机制。

同位素标记　研究化学反应机理，跟踪生物过程等。

26. 热分析法

热分析是在程序控制温度下测量物质的各类性质与温度关系的一门技术。热分析所研究的是物质受热或冷却所引起的各种物理变化和化学变化，比如以热量形式的能量被物质吸收与释放后，所引起物质重量的增加或减少，机械、光学、声学、电学和磁学性质的改变等。热分析可分为静态热分析和动态热分析，前者是在恒温下测量物质的物理性质对温度的依赖关系；后者是按一定程序改变温度来测量物质的物理性质对温度的依赖关系。但通常所说的热分析是单指动态热分析而言。热分析属于通用分析测试技术，在物质鉴定，材料结构和性能、热力学和动力学、热化学的研究，法医检验，产品质量控制等各方面都有广泛的应用。

26.1. 热重法

热重法（thermogravimetry，TG）是在程序控制温度下，测量物质质量与温度关系的一种技术，是人们最早发现和应用的热分析方法之一。1786 年，英国人 Wedgwood 在研究粘土时测得了第一条热重曲线，可以认为是热重法应用的开始。

26.1.1. 原理和实验装置

在程序控制温度下，实验得到的物质质量-温度（时间）曲线，称为热重曲线（即 TG 曲线）。在相同实验条件下，热重曲线对给定的化合物是特征的，能给出有关化合物各种化学反应热力学和动力学、反应机理和中间产物、最终产物、物质状态变化等信息。

热天平是用来连续记录质量与温度的函数关系曲线。日本本多光太郎首先提出了“热天平”这个词，并于 1915 年介绍了世界上最早的热天平。热天平主要由五部分组成：① 记录天平；② 炉子；③ 程序控温系统；④ 气氛控制系统；⑤ 记录仪。图 26.1 给出了近代热天平的原理图。

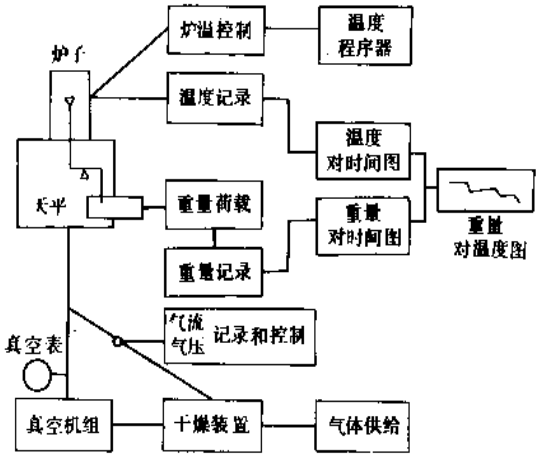


图 26.1　近代热天平的原理图

记录天平是热天平中最重要的组成部分，其作用是将物质质量随温度的变化转换成电信号。记录天平按其动作方式，分为指零型与偏转型两类。指零型仪器通过一个敏感元件检测天平梁离开零位位置的偏差，得到一个非零信号，经过放大后，驱动一个电动装置或机械装置，带动天平梁使之回复到零位。驱使天平梁回位的力与重量变化成正比。偏转型仪器是利用光学、或电学、或力学方法检测天平梁的偏转，其响应信号与重量成比例。目前热天平中广为采用的是线性差动变压器作为天平梁偏转检测器。在两种类型的记录天平中，指零型仪器应用较广。

炉子是用来获得所需要的温度。炉子需要很好绝热保护，炉丝材料的选择取决所要求的工作温度。最高工作温度在 1100℃以下，用康铜（使用温度可达 500℃）或

镍-铬合金丝；最高工作温度在1100～1550℃，用铂或铂-铑合金，如铂-铑合金中的铑含量为40%，则最高工作温度可达1750℃。如使用钨丝，最高工作温度可达2800℃。但必须在还原气氛中应用。并且要求炉子升温要快，炉温均匀。放置试验试样的样品座，可用玻璃、石英、氧化铝、石墨、铝、不锈钢、铂等材料制成，形状可根据试样特性和试样量而定。

程序控温系统是用来控制炉子温度和升温速率，升温速率视试验目的和试样量而定。试验时，一般常用的升温速率为5～10℃/min，要求在整个工作温度范围内升温速率保持恒定，且能使炉温在设计的温度上恒定。要满足上述要求，需依靠炉温本身的反馈信号来控制，目前使用最广的是伺服信号电路和机械驱动可变电位的方法。测量温度用热电偶，1100℃以下用镍铬-镍铝热电偶，铂-13%铑+铂热电偶使用温度可到1750℃，温度再高，则需用钨-铼热电偶。

气氛控制系统是为试验提供所需要的气氛。记录仪用来连续记录温度和重量，以温度信号记录为横坐标，重量记录为纵坐标，得到TG曲线。热重法的温度范围一般从室温到1200℃，试样重1～300mg，灵敏度为μg重量级。

26.1.2. 分析方法

(1) 普通热重法　普通热重法（TG）是基于试样重量W对温度T或时间t的函数关系，得到的是W-T或W-t形式的热重曲线。

在热重曲线上，对应于整个变化过程中各阶段的变化是相互衔接的。当试样量较大，且试样导热性差时，整个试样内的温度梯度较大，对中间化合物有时就分辨不出来，丢失了有用的信息。

(2) 导数热重法　导数热重法（derivative thermogravimetry，DTG），又称微商热重法，是W. L. Dekeyser于1953年首先提出的[26.1,26.2]。它是基于重量变化率dW/dT或dW/dt对温度T或时间t的函数关系，得到的是导数热重曲线（DTG曲线）。DTG曲线上出现的各峰，对应着TG曲线上各个重量变化阶段，峰下面积与试样对应的重量变化成正比。图26.2示出了一般热重曲线与导数热重曲线的比较。新型的热重分析仪能同时给出TG与DTG曲线。

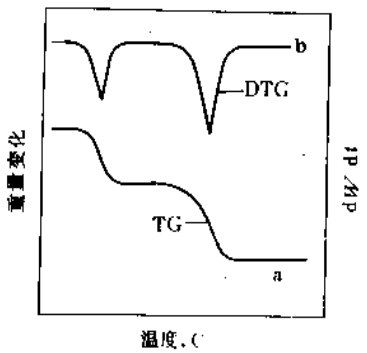


图26.2　热重（TG）曲线a与导数热重（DTG）曲线b的比较

DTG曲线能精确地显示各个重量变化阶段和微小重量变化的起始温度、相应最大变化率的温度和终止温度。曲线峰面积精确地对应着变化了的试样重量，能精确地进行定量分析。导数热重曲线与差热分析曲线具有可比性，比较这两种曲线能判断出是重量变化引起的峰还是热量变化引起的峰。

(3) 自发气氛热重法　自发气氛热重法（self-generated atmospheres thermogravimetry），是P. D. Garn和J. E. Kessler于1960年提出的[26.3,26.4]。它是使反应过程在恒定的由试样挥发性产物形成的气体压力（101.3kPa，即1 atm）下进行，避免反应过程受分压变化的影响，使所观察到的初始分解温度更接近于平衡分解温度，有利于分清各种重叠反应和鉴别中间产物。

自发气氛热重法的实验装置与普通热重法基本相同，差别只是试样座不同，在普通热重法中，试样是在敞口容器中加热，而在自发气氛热重法中，要求试样与由试样产生的气氛紧密接触，因此试样座需经特殊设计。试样座的体积应尽量小，以避免在试样中产生气压梯度，引起不同的反应。图26.3中示出自发气氛热重法分析$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$的热重曲线（B），为了进行比较，同时示出了它的普通热重曲线（A）。在普通热重法中，室温就开始失重，曲线的起始点难以确定，而在自发气氛热重法中，失水温度约为135℃，两个明显的失重阶段分别对应于失去键合水和无水盐分解。

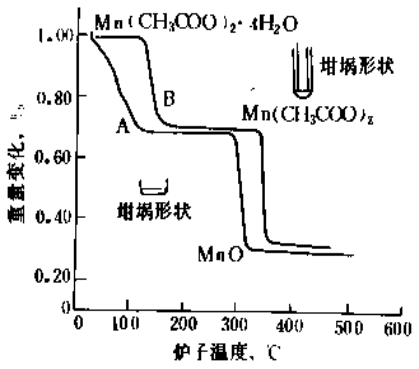


图26.3　$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$的热重曲线
A—浅盘，153.8mg，动态N_2；
B—活塞式坩埚，102.6mg，
空气（升温速率均为150℃/h）

仪器因素，试样因素与实验条件等都对热重曲线有影响。仪器因素包括浮力、试样座、温度测量误差、热天平的灵敏度。随着温度上升，试样周围的气体密度减

小，导致浮力减小，引起表观增重。试样座的材料、形状和大小，影响热传导和热扩散，进而影响试样的挥发速度。由于升温和反应产生的热效应使试样周围的温度分布发生改变，引起温度测量较大的误差，使得到的热重曲线上的特征分解温度不准确。热天平的灵敏度越高，所需试样量就越少，中间化合物的重量平台就越清晰，分辨率也就越高。试样因素包括试样的属性、试样质量、粒度及装填情况等。试样的反应热、热导性和比热容都对热重曲线有影响，如反应热，根据是吸热还是放热，会使试样温度高于或低于炉温，且这种温度偏差随试样量增加而增大。试样用量还影响热传导性和热梯度。试样的粒度不仅影响热传导，而且也影响气体的扩散。试样装填越紧密，热传导越好，但不利于气氛和样品颗粒的接触，阻碍分解气体产物的扩散和逸出。实验条件的影响包括升温速率、气氛和记录纸走纸速度等的影响。升温速率越大，产生的热滞后现象越严重，试样温度和炉温的差别也越大。若连续反应，升温速率过快，热重曲线上的拐点不明显，不利于中间产物的检出。气氛的性质、纯度和通入气氛的条件也都影响热重曲线。气氛对热重曲线的影响与反应类型、分解产物性质有关，如果通入惰性气体，有利于将气体分解产物带走；如果气氛内含有与反应放出的相同的气体，则对可逆反应有影响。记录纸走纸速率快，分辨率大，但速率过快，使失重速率的差别减小，一般选用走纸速率为15～30cm/h，升温速率为0.5～6℃/min。

热重法的主要特点是定量性强，能准确地测量物质的质量变化及其变化速率。热重法广泛应用于化学及与化学有关的领域，本世纪50年代，有力地推动了无机化学的发展，60年代又在聚合物科学领域内发挥了很大的作用，近年来在冶金学、材料科学、地球化学、生物医学等学科领域中发挥了重要作用。

热重法可用于矿物的组成研究[26.5]。进行矿物定量，矿物因受热而脱水、分解、氧化、升华而引起重量的变化，根据矿物中固有组分的脱出量可测定试样中矿物的含量[26.6]。研究矿物中水的存在形式，由于矿物中水的存在形式不同，使得结合能不同，脱出温度也不同，脱出吸附水和层间水温度一般在200℃以下，脱出结晶水温度一般在300℃以下，而脱出结构水的温度一般为500～800℃。热重法可用来进行矿物类质同晶的研究[26.7]，如碳酸盐矿物由于类质同晶成分的变化，CO_2的百分含量亦随之变化，因此，可根据矿物中CO_2含量来确定有无类质同晶成分存在及各类质同晶成分的含量。

共聚物的热稳定性总是介于两种均聚物热稳定性之间，随共聚物组成而变化。因此，从热重曲线可以估计共聚物的组分[26.8]，也可以估计出聚酰亚胺的环化程度[26.9]。

在生物医药领域，用热重法研究骨组织损伤后恢复的骨组织的切变强度和失重的关系，可以了解骨组织损伤后的变化[26.10]。用导数热重法也可以分析药物制剂的含量[26.11]。热重法和差热分析是研究炸药和推进剂的最好的方法，可用来测定各种常规数据，研究火药的点火和燃烧反应，评价含能材料的安定性[26.12～26.14]。表26.1和26.2分别列出了几种苦味酸盐和16种含能材料的安定性数据。

表26.1 几种苦味酸盐的安定性

化合物	最大分解速率时的温度，℃	熔点，℃（文献值）
联苯-苦味酸盐	115	201
N-甲基胍苦味酸盐	180	201
N-乙基胍苦味酸盐	195	180
苦味酸胍	222	333
苦味酸脒脲	190	265
氨基胍苦味酸盐	160	

表26.2 16种含能材料的安定性

化合物	开始失重温度℃	最大反应温度时
N-乙基胍硫酸盐	110	260℃失重12%
硫酸胍	270	295℃失重2%
2,4,6-三硝基间苯二酚脒脲	130	182℃爆轰
2,4,6-三硝基间苯二酚氨基胍	205	210℃爆轰
2,4,6-三硝基间苯二酚联氨	105	105℃爆轰
2,4,6-三硝基间苯二酚*N*-乙基胍	120	125℃爆轰
2,4,6-三硝基间苯二酚*N*-甲基胍	100	105℃爆轰
2,4,6-三硝基间苯二酚胍	130	185℃爆轰
苦味酸联氨	100	125℃分解
N-甲基胍苦味酸盐	150	190℃分解
N-乙基胍苦味酸盐	195	210℃分解
苦味酸胍	220	220℃分解
氨基胍苦味酸盐	160	175℃分解
苦味酸脒脲	150	280℃失重72%
硝基胍	100	250℃失重95%

此外，热重法在无机化学中评价沉淀物，测定金属离子含量和含水量，研究络合物的热稳定性方面，以及催化剂的研究方面，都有重要的应用。详情可参见基本参考文献26.1。

26.2. 差热分析法和差示扫描量热法

26.2.1. 差热分析法

差热分析（differential thermal analysis，DTA）是最早

使用的一种热分析技术，据说创始于法国人 Le Chatelier (1887 年)，1899 年英国人 Roberts—Austen 首先采用差示温差电偶。差热分析是在程序控制温度下测量物质与参比物之间温度差与温度关系的一种技术。物质由于相变或化学反应，伴随着热量的释放或吸收，引起温度的升高或降低，试样物质的温度变化可以与参比物之间的温度差的方式来加以检测，所得到的温差 ΔT 随温度或时间的变化关系曲线，称为差热曲线 (DTA 曲线)。

(1) 原理　差热分析的原理如图 26.4 所示。试样和参比物分别放在加热炉和均热器内，在相同的条件下加热或冷却。由外电源供给能量，通过容器将热传递到试样和参比物内。在程序控制下改变试样和参比物的温度，试样和参比物之间的温差通常用对接的两支热电偶进行测量。在以一定速度开始程序升温的瞬间，试样和参比物的温度 T_s 和 T_r 等于加热炉的温度 T_w。开始程序升温后，被测试样和参比物升温稍滞后于加热炉，随后即以同样速度随加热炉升温，温差 $\Delta T=T_s-T_r$ 大致上保持一致，此时记录仪不指示任何差示电动势，形成 DTA 曲线的基线。若试样与参比物的热容大致相等且不随温度而改变，则基线不会有大的变动。如果被测试样在加热过程中产生相变或发生化学反应，伴随发生吸热或放热效应，这时 $\Delta T=T_s-T_r$，差示电动势则小于或大于零，温差 ΔT 偏离基线。用 X-Y 记录仪便可以得到 $\Delta T=f(T)$ 的差热曲线。差热曲线发生显著变化时的温度，相应于被测试样发生相变或化学反应的温度。由于现代差热分析仪的检测灵敏度很高，因此可以利用 DTA 曲线来研究物质的相变过程与追踪化学反应。图 26.5 是高聚物的典型 DTA 曲线。其中峰的个数、形状和位置可用来定性鉴定，峰面积比例于热量变化和试样量，可用来定量测定。

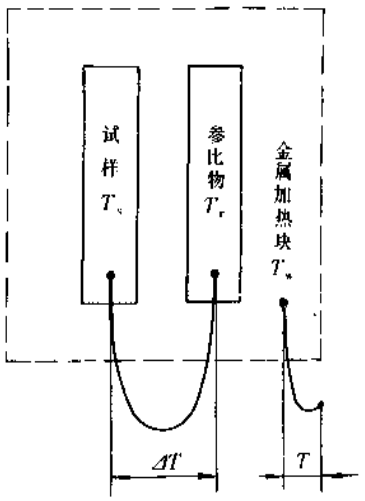


图 26.4　DTA 的原理

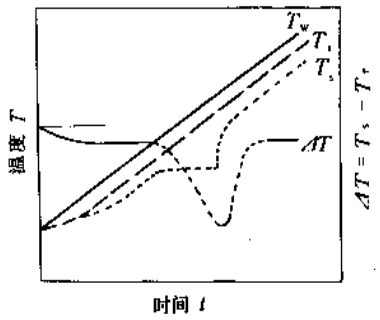


图 26.5　高聚物的典型 DTA 曲线
(包括吸热转变)

(2) 实验装置　典型的 DTA 实验装置如图 26.6 所示。一般由以下几个部分组成：炉子；温差检测器 (包括样品支持器)；程序温度控制系统；信号放大和记录系统；维持炉子和试样支持器适当气氛的控制系统。

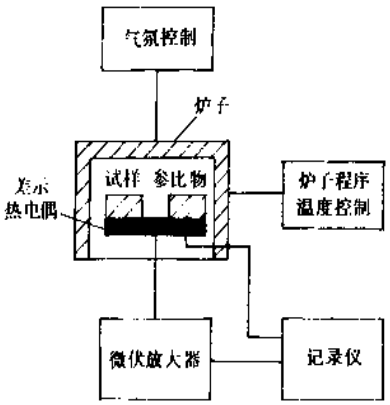


图 26.6　典型的 DTA 实验装置

炉子用来加热试样，加热元件和炉子类型的选择取决于所要求的工作温度范围，当前 DTA 工作温度可达 1180～2400℃，最广泛使用的炉子是电阻加热炉，炉内温度要求均匀。试样座是最重要的组件之一，可用氧化铝、氧化锆、石英、石墨、不锈钢、铂及其合金等材料制成。材料的选择取决于所要求的工作温度，适用于高温操作 (2200℃) 的试样座用钨-铼合金制成。一般说来，试样座影响热传递，对于吸热反应，低热导率材料试样座比高热导率材料试样座具有更好的峰分辨率；对于放热反应，低热导率材料试样座给出的峰分辨率差，由于 DTA 所研究的大部分反应是吸热反应，所以用低热导率材料制成试样座更好。但实际上，金属 (高热导率) 的试样座应用更广泛，这可能与它们易于加工和耐用有关。

温差检测的最常用方法是用热电偶，热电偶的两个接点分别与盛装试样和参比物的坩埚底部接触，或分别直接插入试样和参比物中。热电偶产生的电动势，粗约

地比例于两个接点之间的温差、当将一个接点（参比点）保持在恒定温度，就能很方便地进行绝对和相对温度的测量。铜-康铜热电偶应用的温度范围是－150～＋250℃，性能稳定；铂-铂铑热电偶在500～1200℃能进行温度的准确测量；钨-钨铼（26%）热电偶最高温度可达2200℃；碳化钽-石墨热电偶最高温度可达3000℃。热电偶导线引起热损失相当大，若两个热电偶热漏失不等，则温差将随温度增加而线性增加，漏热将导致升温速率降低，热量达到稳定的时间长。炉子的温度及升温速率受温度程序控制器控制，升温速率应该是线性的、可重复的，升温速率一般是10℃/min。仪器能够检测到的开始偏离基线的温度 T_i、峰顶温度 T_m、峰的最终温度 T_f 都增高。峰面积在多数情况下亦随升温速率增大而增大，但分辨率却降低了。

差示热电偶输出的电压，其数量级在0.1～100μV之间，需用低能级微伏直流放大器来放大，要求放大器的噪声小，漂移小，稳定性高。将温差作为温度或时间的函数用X-Y记录仪记录下来，直接得到DTA曲线。

气氛控制系统是维持所需要的气氛，气氛性质会改变峰的数目和位置，系统中气氛压力增加时，T_i、T_m 和 T_f 都将增高。

（3）定量差热分析　曲线峰面积正比于热量变化和试样量：

$$K=\frac{\Delta HmC}{A\Delta T_s} \qquad (26.1)$$

式中　A——曲线峰面积，in^2；

m——试样的质量，mg；

ΔH——转变热或反应热，cal/g；

C——走纸速率，in/min；

ΔT_s——温度灵敏度，℃/in；

K——校正系数，mcal/c·min。

（1 in＝0.0254m；1 cal＝4.1868J）

校正系数与试样座的几何形状和热导率有关，通常用已知固-固或固-液转变热焓值的标准化合物来标定。大部分标样是纯金属物质，通常用熔融热，这样可以避免由于化学反应而产生的分解产物所引起的任何麻烦。K 在升温速率2～40℃/min范围内与升温速率无关。曲线峰面积可用求积仪或其它方法来测定，但当基线在反应或相变过程中发生较大偏离时，积分会出现困难。

26.2.2. 差示扫描量热法

差示扫描量热法（differential scanning calorimetry，DSC）是在程序控制温度下测量输给物质和参比物的功率差与温度关系的一种技术。它的主要特点是使用的温度范围比较宽（－175～725℃），分辨率和灵敏度高。差示扫描量热法分为功率补偿式差示扫描量热法与热流式差示扫描量热法。

功率补偿式差示扫描量热法是将试样和参比物分别放在两个各自独立的加热器中，各有单独的温度检测装置，通常用热电偶或热敏电阻。整个仪器用两个控制系统进行监控。一个控制温度，使试样和参比物在设定的速率下升温或降温；另一个用来补偿试样和参比物之间产生的温差，通过功率补偿使试样和参比物的温度保持相同，这样便可以由补偿功率直接求得热流率。

热流式差示扫描量热法是利用康铜盘将热量输传给试样和参比物。康铜盘本身又作为测量温度的热电偶结点的一部分，与试样和参比物平台下的镍铬板构成镍铬-康铜热电偶。传输到试样和参比物的热流差，与试样和参比物之间的温差成正比。由镍铬-康铜热电偶进行监控。试样的温度由镍铬-镍铝热电偶直接监测。与功率补偿式差示扫描量热仪不同，热流式差示扫描量热仪中的试样和参比物是放置在同一个加热器内，并受同一个温度-时间程序控制。

DSC曲线与DTA曲线非常相似，但DSC曲线的纵坐标是表示试样相对不参比物能量吸收的比率，曲线的吸热峰用向上峰表示（热焓增加），曲线放热峰用向下峰表示（热焓减小）。差示扫描量热曲线的面积，正比于热焓的变化：

$$A=K\Delta Hm \qquad (26.2)$$

式中各符号的意义同（26.1）式。

表26.3　DTA和DSC在化学中的应用

材　料	研究的类型
催化剂	相组成，分解反应，催化剂鉴定
聚合材料	相图，玻璃化转变，降解，熔化和结晶
润滑脂	反应动力学
脂和油	固相反应
配位化合物	脱水反应
碳水化合物	辐射损伤
氨基酸和蛋白质	催化作用
金属盐水合物	吸附热
金属和非金属氧化物	反应热
木材和有关物质	升华热
天然产物	转变热
有机物	脱溶剂化反应
粘土和矿物	脱溶剂化反应
金和合金	固-气反应
铁磁性材料	居里点测定
土壤	固化点测定
液晶材料	转变热
生物材料	纯度测定，热稳定性，氧化稳定性，玻璃转变测定

表 26.4　DTA 和 DSC 在一些工业中的应用

测定或估计	陶瓷	冶金陶瓷	化学	弹性体	爆炸物	法医化学	燃料	玻璃	油墨	金属	矿物	油漆	药物	黄磷	塑料	石油	肥皂	土壤	织物
鉴定	√		√	√	√	√	√		√	√	√		√	√	√	√	√	√	√
组分（定量）	√	√	√	√	√	√			√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
相图	√	√	√					√		√	√			√	√	√	√		
溶剂保留			√	√	√	√			√			√	√	√	√	√	√		√
水化—脱水	√		√			√					√		√	√				√	√
热稳定			√	√	√		√		√		√	√	√	√	√	√	√		√
氧化稳定			√	√	√		√		√	√		√	√	√	√	√	√		√
聚合作用				√			√		√			√		√	√				
固化				√	√	√						√			√	√			
纯度			√			√							√				√		
反应性		√	√					√		√	√	√	√	√	√	√	√		
催化活性	√	√	√				√	√		√	√								
玻璃转变				√	√										√	√			√
辐射效应	√	√				√	√	√		√	√	√		√	√	√			√
热化学常数	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√

注：划勾者表示 DTA 或 DSC 可用于该测定。

差示扫描量热仪的最高工作温度只限于约 750℃，而差热分析仪可以在更高的温度下进行工作。对于定性而言，DTA 与 DSC 都很好，但在低的加热速度下，DSC 获得的结果较好。对于定量分析，DSC 较容易使用。

DTA 与 DSC 有着广泛的应用，表 26.3 和表 26.4 总结了 DTA 和 DSC 在化学和其它学科及某些工业中的应用。

热分析是获得热化学及热力学数据的重要途径。DSC 广泛用来测定物质的特征参数，如比热容[26.15]和各种反应的热焓[26.16]，方法的优点是试样用量少，获得数据的速度快。测定金属合金冷加工积蓄能，研究它们的释放方式或释放过程的活化能，能得到点阵缺陷的性质，了解位错进行位移和重排的过程，估计试样中的位错密度。加工积蓄能一般都较小，用 DSC 可以方便地进行测定，一些工作者还研究了铜材积蓄能的释放过程[26.17,26.18]。液态合金高速淬火可以得到亚稳态产物金属玻璃态，这种非晶态的金属合金相是一种具有某种特殊性能的新材料。用 DSC 或 DTA 法可以研究玻璃的转变过程[26.19,26.20]。DTA 在研究矿物组成、矿物有序度、矿物成因和进行矿物半定量与定量等方面都有重要应用[26.5,26.21]。

热分析是研究高聚物的有效手段，可用来研究高聚物的各类转变和反应，如高聚物玻璃化与结晶-熔融温度[26.22~26.24]，聚烯烃的热氧化和稳定性[26.25]等。在生物医药领域，用 DSC 法研究生物膜的热致相变[26.26,26.27]、蛋白质的热变性和稳定性[26.28,26.29]、药物配伍禁忌。用热分析法研究药物配伍禁忌，方法简便，对比热分析曲线，如果发现原有特征峰消失、峰变宽和峰移、出现新峰、熔融热焓变化等，说明相互之间发生了物理和化学变化，这时应充分注意配伍应用[26.30~26.32]。

26.3.　逸出气检测法和逸出气分析法

26.3.1.　逸出气检测法

逸出气检测法（evolved gas detection，EGD），是在程序控制温度下，测量从物质中逸出的挥发物与温度关系的一种技术。它是基于检测物质释放出挥发物的一种热分析方法。这种技术常用于热裂解研究，通常用热导池来检测挥发物，特别是 EGD 同其它技术如差热分析法，差示扫描量热法、热重法和质谱法联用时，效果更好。曾用 DTA-EGD 联用技术研究 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 的脱水过程，得到图 26.7 的曲线，每一个 DTA 峰都有一个对应的 EGD峰，证明确有挥发物水蒸气产生，其脱水过程可以

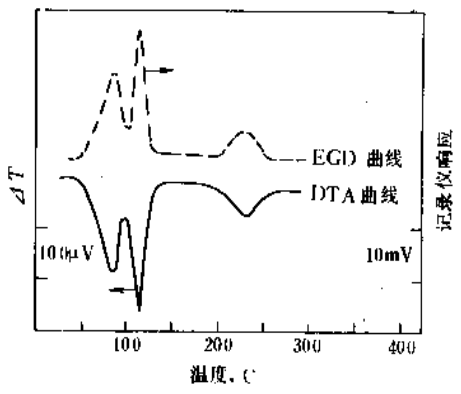


图 26.7　$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 的 DTA-EGD 曲线

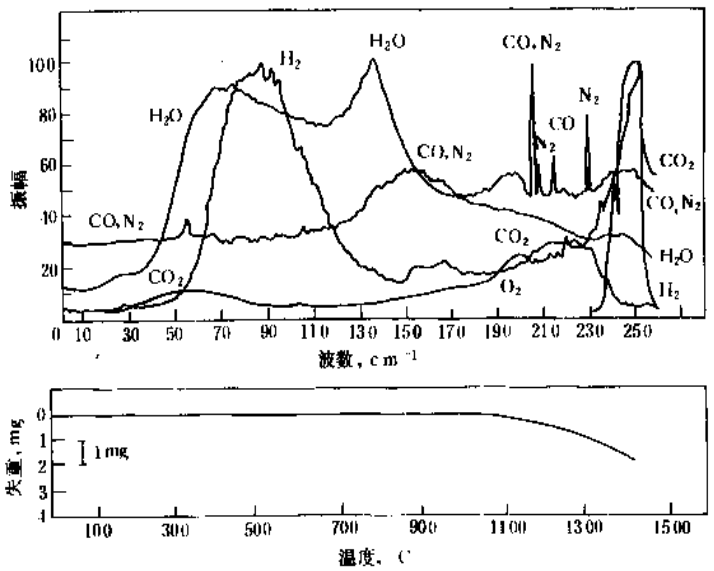


图 26.8 阿波罗 15 号对月球土壤分析的 TG-MS 曲线

表示为：

85℃峰

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \longrightarrow CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) + 2H_2O(l)$$

$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2O(g)$$

115℃峰

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \longrightarrow CuSO_4 \cdot H_2O(s) + 2H_2O(g)$$

230℃峰

$$CuSO_4 \cdot H_2O(s) \longrightarrow CuSO_4(s) + H_2O(g)$$

DTA-EGD 联用可以方便地检测出结晶相变及其它相变，确定各种峰所对应的反应过程的化学计量，有助于对 DTA 曲线的解释。

26.3.2. 逸出气分析法

另一种基于物质逸出的挥发物的热分析方法是逸出气分析法(evolved gas analysis，EGA)，它是在程序控制温度下，测量从物质中释放出的一种或数种挥发物的类别及分量与温度关系的一种技术。EGA 与 EGD 的差别在于，后者只是检测在热分析过程中是否形成了挥发物，而前者是要测定在热分析过程中所形成的挥发物的特性和数量。

EGA 可以连续或断续地分析逸出的气体，多数工作者倾向于使用连续分析方式。用来分析逸出气的方法有气相色谱法、火焰离子检测法(见 23. 气相色谱法)、红外光谱法(见 13. 红外吸收光谱分析法)、滴定法(即将气体从热解室引出，用一种水溶液吸收，而后进行滴定)、质谱法(见 25. 质谱分析法)等。在各种分析逸出气的方法中，以质谱法应用最广，它能直接鉴定热反应过程中逸出的气体，而且多数情况能测得每种化合物的量。质谱法和热分析法联用，能有效地测定反应的特性，这种联用技术曾成功地研究了地球和月球上土壤试样逸出的气体[26.33,26.34]，图 26.8 是阿波罗 15 号对月球土壤分析的 TG-MS 曲线。

EGD 与 DTA 及其它热分析技术联用，可以发挥各技术自身的优点，得到极为有价值的结果。如用这种方法研究了硝化甘油和火箭氧化剂氯酸铵的分解和放气过程[26.35,26.36]。DTA-EGD 联用技术已用来研究 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 的脱水过程[26,37]。EGA 和其它分析技术联用，相互补充和验证，可以获得更全面和更可靠的信息，关于 EGA 与其它分析技术联用的详情，可参见基本参考文献[26.1]中第三篇第十三章和十四章。

26.4. 温度滴定法

温度滴定法(thermometric titrimetry)是测量一个滴定体系温度与所加滴定剂之间关系的一种分析技术。其它滴定方法完全依赖于平衡常数 K，亦即完全依赖于反应的自由能：

$$-\Delta G^\circ = RT\ln K \qquad (26.3)$$

式中 ΔG°——反应的自由能；

R——气体常数；

T——温度；

K——平衡常数。

而温度滴定法则不同，只依赖于反应热 ΔH：

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \qquad (26.4)$$

式中 ΔS——熵变。

温度滴定法所用仪器是由电机驱动的滴定管、绝热滴定池、热敏电阻和桥式电路、记录器组成。滴定剂由恒

温滴定管以恒定速率(0.1～1ml/min)加入滴定池，由接入桥式电路一臂的热敏电阻温度计检测体系的温度变化。为避免容积变化过大和滴定剂与试液温差的影响，要求滴定剂浓度大于试液几十至上百倍，消耗滴定剂体积不超过1～3ml，滴定剂与试液之间的温差不大于0.2℃。滴定过程中体系温度变化范围为0.1～0.2℃，要求温度测量的准确度达到10^{-4}℃。

温度滴定法得到的滴定曲线，如图26.9所示。可滴定的浓度下限约为0.0001mol/L，测量准确度±1～2%。温度滴定法不需要普通滴定法中所用的有色指示剂，也不会出现电位滴定法中电极中毒引起的麻烦，同时能适用于非水溶剂滴定，特别对于解离常数很小的弱酸弱碱，甚至处于乳状和浆状，测温滴定法都能得到良好的终点。温度滴定法已用于中和滴定、氧化还原滴定、络合滴定、沉淀滴定等。

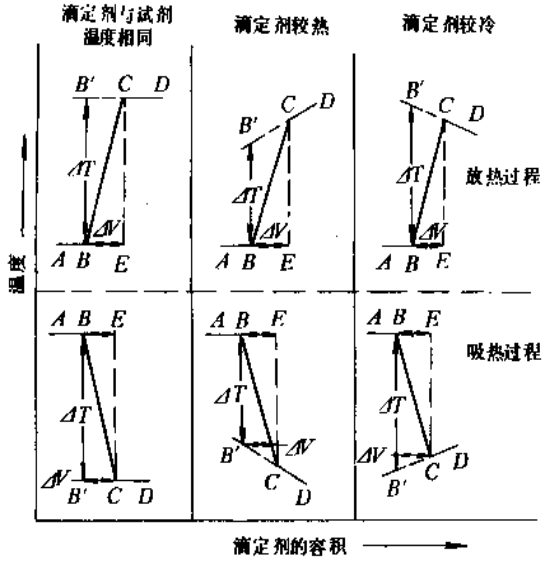


图26.9　滴定曲线

B—滴定开始；*C*—滴定终点；*AB*—滴定前阶段；*BC*—反应阶段；*CD*—稀释阶段；*ΔT*—温差；*ΔV*—体积差

26.5.　其它热分析方法

热机械分析(thermomechanical analysis)，是在程序控制温度下，测量物质在受到非振荡性的负荷下，所产生的形变与温度关系的一种技术。试样所受的力可以是压力、张力、弯力或扭力。在程序控制温度下测量物质在可忽略的负荷下尺度与温度关系的方法，称为热膨胀法。

热机械分析已广泛用于测定薄膜材料和纤维的延伸性能、膨胀系数，橡胶的脆折点，材料的软化、热收缩和热膨胀[26.38]等。

热电学法(thermoelectrometry)，是在程序控制温度下，测量物质的电学特性与温度关系的一种技术。被测量的电学特性有电阻、电导和电容。该方法在研究电绝缘材料和固态电子器件方面是很有用的。

热磁学法(thermomagnetometry)，是在程序控制温度下，测量物质磁化率与温度关系的一种技术。在升温过程中测定热磁曲线，是利用强磁体和不成对电子的自旋研究金属原子氧化状态等的重要方法。

在程序控制温度下，研究物质的光学特性或物质通过声波的特性与温度的关系，相应出现了热光学法(thermophotometry)、热声学法(thermoacoustimetry)。热光学法已用来研究高聚物的氧化过程，因为加热高聚物时出现微弱的化学发光，光强和氧浓度以及抗氧剂浓度有关，通过测量氧化发光随温度变化的曲线，可以了解氧化过程。高聚物的透明度随着结晶作用而显著降低，因而通过测量透射光强随温度的变化，可以研究高聚物的结晶现象。

27.　放射化学分析法

放射化学分析法(radiochemical analysis)，亦称活化分析，是基于测量放射性核素的核辐射的一种核分析方法。半衰期和射线能量是放射性核素的特征，通过测定半衰期以及所发出射线的性质和能量，可以进行定性分析，通过测定射线的强度，可以进行定量分析。此法具有极高的灵敏度，在冶金、地质、海洋学、生物学、宇宙化学、考古学等方面都有应用。

27.1.　放射性核素的衰变

27.1.1.　衰变过程

放射性核素能自发地改变核结构而转变为另一种核素，这种现象称为核衰变。在衰变过程中，放射性核素从核内放出各种粒子，称为核辐射。放射性核素的衰变方式，有α衰变、β^-衰变、β^+衰变、轨道电子俘获、γ衰变及内转换等。

(1) α衰变　主要发生在天然放射系中原子序数大于82的重核，可用下式表示：

$$^{A}_{Z}\mathrm{X}(\text{母核})\longrightarrow{}^{A-4}_{Z-2}\mathrm{Y}(\text{子核})+\alpha+Q$$

式中A为质量数；Z为质子数；Q为衰变能，其值等于母核质量与子核及α粒子质量和的差值。从原子核中放出来的α粒子是单能的，在α能谱上一般呈现出几个孤立的α能峰。放出的α粒子的能量一般在2～10MeV之间，半衰期长的核素放出α粒子的能量低，半衰期短的核素放出的α粒子的能量高。α衰变在中子活化的核中很少见，故其在中子活化分析中意义不大。

(2) β^-衰变　核反应生成的核素，其中子与质子比值比稳定的核素大时，发生β^-衰变，可用下式表示：

$$^{A}_{Z}X \longrightarrow {}^{A}_{Z+1}Y+\beta^{-}+\bar{\nu}+Q$$

式中 $\bar{\nu}$ 为反中微子。衰变能 Q 等于上式左右两边的质量差。放出的 β^{-} 射线是多能的，能量由零到最大能，呈现一个连续谱，最大能量为发生 β^{-} 衰变的核的两个能级之差，β^{-} 能谱的平均能量约为最大能量值的三分之一。

(3) β^{+} 衰变　核反应生成的核素，其中子与质子的比值比稳定的核素小时，则发生 β^{+} 衰变，可用下式表示：

$$^{A}_{Z}X \longrightarrow {}^{A}_{Z-1}Y+\beta^{+}+\nu+Q$$

式中 β^{+} 为正电子，ν 为中微子。衰变能 Q 等于上式左右两边的质量差。放出的 β^{+} 粒子的能谱与 β^{-} 能谱相似，但由于核的库仑斥力，低能部分强度较弱，而且平均能量向最大能量方向移动。

(4) 轨道电子俘获　中子与质子的比值比稳定核素小的核素，当子体核素的能级比母体核素的能级低时，可以俘获一个核外轨道电子，使核内一个质子转变为中子而进行衰变，其衰变过程为：

$$p^{+}+e^{-} \longrightarrow n+\nu$$

K层电子距核最近，被俘获的几率最大，此称为K电子俘获。K电子被俘获后，K层留下空位，外层电子可以跃迁到K层，两能级之差值以X射线形式释放出来。产生的X射线还可以将其能量传递给另一个外层电子，使其摆脱核引力，以自由电子释放出来，这种次级电子称为俄歇电子。X射线和俄歇电子是轨道电子俘获的次级辐射，它们的能量是单一的。

β^{+} 衰变和轨道电子俘获两种过程条件相同，因此，不少核素同时存在两种衰变方式。

(5) γ 衰变　γ 衰变经常伴随着 β 衰变。γ 射线是放射性核从较高能级退激到低能级或基态时发射出来的，是单能的。发射出 γ 射线后的核，其质量和电荷不变，因此，γ 跃迁又称为同质异能跃迁。子核激发态和基态之间退激可以通过发射出一个 γ 射线，也可以通过发射出若干较低激发态能级之间的级联 γ 射线。快速 γ 跃迁(时间一般为 $10^{-9}\sim10^{-13}$s)，无法测定激发态的半衰期；γ 跃迁为高度禁戒时，可以测定激发态的半衰期，这在利用短半衰期核素进行活化分析时具有重要意义，因绝大多数核素都有一个或几个 γ 跃迁可资利用。

(6) 内转换　受激核将能量传递给临近壳层的电子，使电子从原子内跑出，原子核从激发态退激到较低的激发态或基态，这一过程称为内转换，所放出的电子称为内转换电子，其电子能量等于激发能减去电子结合能。发生内转换过程后，在电子轨道中留下空位，随后导致X射线与俄歇电子的产生。

27.1.2. 衰变定律

放射性核素的衰变是一个完全随机的过程，衰变速率：

$$-\frac{dN}{dt}=\lambda N_t \qquad (27.1)$$

式中　N_t——在 t 时刻，试样中放射性核的数目；

λ——衰变常数。

若设在时间 $t=0$ 时放射性核的数目为 N_0，在时间 $t=0$ 与 $t=t$ 区间积分，得到：

$$N_t=N_0\exp(-\lambda t) \qquad (27.2)$$

放射性核素衰变受指数定律支配。放射性核衰变到原来数量一半所需要的时间，称为半衰期 $T_{1/2}$。当 $t=T_{1/2}$，$N_t=\frac{N_0}{2}$，则有：

$$T_{1/2}=\frac{0.693}{\lambda} \qquad (27.3)$$

27.2. 核辐射的测量

27.2.1. 核辐射与物质的相互作用

核辐射的检测是以其与物质的相互作用为基础的。核辐射与物质的相互作用与核辐射的类型、能量及物质性质有关。

(1) α 粒子与物质的相互作用　α 粒子通过物质，经与轨道电子直接碰撞或其静电场与轨道电子的相互作用，使原子和分子激发和电离而损失其自身一小部分能量。电离过程产生的电子，称为 δ 电子，具有很高的能量，足以引起次级电离。α 粒子在通过物质时逐步失去其能量，最后俘获两个电子而变为氦原子。

α 粒子的质量大，电荷多，在单位长度路径上形成数目相当多的离子对(称为比电离)，达到 $10^{4}\sim7\times10^{4}$ 个离子对/cm。因其电离本领高，故在物质中的射程短，而且同电子碰撞时只损失一小部分能量，使得从同一跃迁中所有 α 粒子在一物质内的射程几乎相同，而且散射不明显。一个能量为 MeV 的 α 粒子，在空气中的射程为16mm。根据 α 粒子与物质相互作用的性质，一般可用Au-Si面垒型半导体探测器、ZnS闪烁计数器、正比计数器、电离室、核乳胶等来探测。

(2) β 粒子与物质的相互作用　与 α 粒子类似，β 粒子与轨道电子碰撞引起激发和电离，只是电离本领较小，比电离仅为25个离子对/cm，但射程远大于同样能量的 α 粒子的射程。当 β 粒子靠近原子核时，受到核电磁场作用而减速，所损失的能量以X射线形式发射出，称为韧致辐射。其能量从零延续至入射 β 粒子的最大能量，是连续能谱。韧致辐射可用作 γ 光子活化分析的 γ 源。β 粒子能量较低时，通过非弹性碰撞损失能量，产生 δ 电子和次级电子。β^{+} 粒子与物质相互作用时，最后与一个自由电子起反应，$\beta^{+}+\beta^{-}\longrightarrow2\gamma$，两个粒子的质量转化为 γ 辐射，此种效应称为正电子湮没，所产生的 γ 辐射，称为湮

没辐射。β粒子可用Au-Si面垒型半导体探测器、G-M计数管、正比计数器、塑料闪烁体或液体闪烁体等来探测。

(3) γ辐射与物质的相互作用　当γ能量在10keV～10Mev范围内，γ辐射和物质的相互作用主要有三种方式：光电效应、康普顿(Compton)效应和电子对效应。

光电效应主要发生于低能γ光子与原子序数高的吸收物质之间，γ光子被吸收，产生一个光电子，其能量等于γ光子能量减去电子结合能。发射光电子之后，内层轨道留下空位，随后引起特征X射线发射和产生俄歇电子等次级效应。康普顿效应是指γ光子与电子相互作用，将其能量部分传递给电子，后者由原子中发射出，通过碰撞产生新的较低能量的光子，以改变了的方向飞行。康普顿电子是连续能谱。康普顿效应对轻元素和能量小于3MeV的γ射线是重要的。高能γ射线与重原子的核相互作用，产生正电子和电子的偶对，正电子与物质中的一个电子发生湮没作用时，产生湮没辐射，湮没光子能量为0.51MeV，又可以通过光电效应和康普顿效应进一步发生作用，或者逃逸出去，因此在探测高能γ射线时，可以观察到比全能峰小0.51MeV和1.02MeV的单逃逸峰和双逃逸峰。

27.2.2.　核辐射探测器

根据核辐射与物质相互作用的过程，探测器可以分为四类：基于气体电离作用的探测器；基于固体电离作用的探测器；基于荧光作用的探测器和基于化学作用的探测器。

(1) 基于气体电离作用的探测器　这类探测器包括电离室、正比计数器、G-M计数器等。工作原理是：在一个容器内，充以适当的计数气体。对电离室探测α粒子充以空气；探测γ辐射充以加压的氪或氙；对正计数器充以甲烷或氪气(90%)加甲烷(10%)；对G-M计数器一般充以80mm氩气加20mm甲烷或乙醇或0.1%的氯气。放置两个电极，并在两个电极之间施加电压。当核辐射进入计数器时，计数气体的原子发生电离，电子向阳极移动，正离子向阴极移动，在电路中产生电流。通过电子学仪器记录电信号，便能判明核辐射的种类和强度。图27.1给出了充气计数器中产生的脉冲高度与电极上所施加电压的关系。图27.2是正比计数器的结构示意图。

(2) 基于固体电离作用的探测器　这类探测器包括Au-Si面垒型、Ge(Li)、Si(Li)、高纯Ge、HgI_2等半导体探测器。工作原理是：如果将一块n型Ge晶片与一块p型Ge晶片相接触，形成一个p-n结，n型Ge中的自由电子穿过p-n结界面，填充p型Ge中的空穴，于是在p-n结周围形成一个没有多余电子和空穴、电阻相当高的区域，此称为耗尽区。若在n型区一端施加正电压，p型区一端施加负电压，将使耗尽区厚度d增加：

$$d=0.5\sqrt{\rho V} \qquad (27.4)$$

式中　ρ——电阻率，Ω·cm；

V——外加反向电压，V。

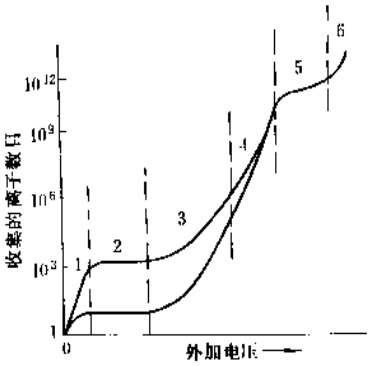


图27.1　充气计数器中产生的脉冲高度与电极电压的关系

1—复合区；2—电离室区；3—正比区；4—有限正比区；5—G-M区；6—连续放电区

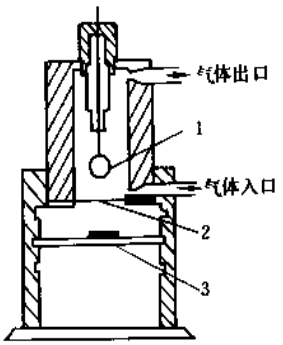


图27.2　正比计数器的结构示意图

1—环状不锈钢阳极丝(直径9.5mm)；2—薄膜；3—试样架

当核辐射进入耗尽区，通过电离方式使价带中产生空穴，导带中产生自由电子，在电场作用下，电子向n区方向迁移，空穴向p区方向迁移，于是在半导体器件输出端产生电信号。

(3) 基于荧光作用的探测器　这类探测器包括NaI(Tl)、液体闪烁计数器、ZnS闪烁计数器等。主要部件是闪烁体和光电倍增管。闪烁体是一种磷光体，将入射粒子的能量转移给电子，电子使分子激发或电离，受激分子退激时发出荧光，光电倍增管将荧光转换为电子，经多级倍增极放大，最后被阳极收集，得到电输出信号。

(4) 基于化学作用的探测器　这类探测器有自动射线照相和核乳胶。其原理是：核辐射使乳胶活化，显影后变黑，变黑的程度可以用作强度的量度。

关于核辐射测量的详细叙述，可参阅文献

[27.1~27.5]。

27.3. 分析方法

27.3.1. 同位素稀释法

同位素稀释法是应用放射性同位素或稳定同位素进行化学分析的一种方法。将一定量已知放射性比度(或比丰度)的同位素或标记化合物加入试样中,与被测元素化合物均匀混合之后,再用化学方法分离出被测元素或化合物,测定其放射性比度(或比丰度),根据其放射性比度(或比丰度)的改变,可以计算出试样中被测元素的含量。该法的优点是不需定量地分离出被测元素或化合物,对成分复杂的试样分析是有利的。

1932年,Hevesy首先用同位素稀释法测定了矿物中的Pb,奠定了同位素稀释法的基础[27.1]。

若在被测元素含量为W_x的试样中,加入已知重量为W_0、放射性比度为S_0的放射性标准溶液,混匀之后,测得放射性比度为S_x。由于标准溶液和混匀之后的试样中的放射性强度相等,于是:

$$(W_0+W_x)\cdot S_x=W_0\cdot S_0 \tag{27.5}$$

$$W_x=W_0\left(\frac{S_0}{S_x}-1\right) \tag{27.6}$$

假定a_0和a_x分别为从放射性标准溶液和经过放射性同位素稀释的试样溶液中分离出来物质m_0和m_x的放射性强度,则它们的放射性比度分别为:

$$S_0=\frac{a_0}{m_0} \tag{27.7}$$

$$S_x=\frac{a_x}{m_x} \tag{27.8}$$

若$m_0=m_x$,则$\frac{a_0}{S_0}=\frac{a_x}{S_x}$,于是式(27.6)成为:

$$W_x=W_0\left(\frac{a_0}{a_x}-1\right) \tag{27.9}$$

因此,只要知道加入到分析溶液中的放射性标准溶液中所含元素的重量和试样溶液同位素稀释前后的放射性相对强度,而不需测定放射性比度,即可求得被测元素的含量。

同位素稀释法由于实验方式不同,分为直接放射性同位素稀释法、反同位素稀释法、双同位素稀释法、多同位素稀释法以及取代同位素稀释法等。关于这些方法的详情,可参见基本参考文献27.1。

同位素稀释法应用相当广泛,用活化分析能够测定的元素达70余种,用萃取同位素稀释法可测定高纯无机酸中的痕量Cu[27.2],用离子交换分离同位素稀释法可测定稀土元素Ho和Tm[27.3]。Померанцева等研究了用四苯硼酸钠、Mg-二苦胺盐分离同位素稀释法测定玻璃中的Cs[27.4,27.5]。李炳林等用同位素稀释质谱法测定了八氧化三铀中的Mo、Cu、Fe、Ca、Pb、Ba、K和Zn,用于U_3O_8标准物质的定值[27.6]。该法也用于土壤环境试样中U的测定[27.7]。

同位素稀释法的优点是灵敏度高,多数元素能达到10^{-6}g以下,有些元素能达到10^{-10}g水平。该法方法简便快速,易于掌握和实现自动化,适合大量试样的常规分析。在活化截面较小、放射性核素半衰期很短或有干扰核反应存在、不便使用活化分析时,可用同位素稀释法进行高灵敏度的测定。放射性同位素稀释法不是一种多元素同时分析的方法,但同位素稀释质谱法可以实现多元素同时分析。同位素稀释法的主要缺点是要用试剂分离待测的痕量物质,主要的限制是有些元素没有合适的放射性同位素作指示剂。至今同位素稀释法只能分析大约40种元素,适于分析高纯材料和液体试样。

27.3.2. 活化分析法

(1) 活化分析所应用的核反应 活化分析所应用的核反应可分为三类,相应的活化分析也分为三类:中子活化分析,光子活化分析和带电离子活化分析。

a. 中子活化法 1936年,匈牙利放射化学家Hevesy和Levi首先用中子活化法测定了稀土元素Dy和Eu,创建了中子活化分析法。该法主要利用的核反应有(n,γ),(n,p),(n,α)。热中子($E\simeq0.25$eV)反应几乎都是(n,γ)反应,反应截面σ值一般比较大,而且很少有副反应产生。因此热中子活化分析法一直在活化分析中占重要地位。特别是反应堆热中子活化法,因供给的中子流大(10^{10}~10^{13}n/cm$^2\cdot$s),灵敏度高,应用极为广泛。快中子活化法,由于大多数元素的反应截面σ都很小,应用受到限制。由高压倍加器加速的氘子打在氚靶上。通过$T(D,n)\alpha$反应,产生单色的14MeV高能中子,在活化分析中占有极为重要的地位,核反应(n,γ)的几率相当小,主要的反应是$(n,2n)$,(n,p)和(n,α),其中以$(n,2n)$反应最为有利。

b. γ光子活化分析 γ光子引起的核反应要比中子核反应复杂。低能光子与原子序数低的核起反应时,光子直接打在核内的某个核子上,γ光子将其能量全部转移给这个被打中的核子,并使它从核中飞出。γ光子能量高时,与一个质子和一个中子起作用,从而使这两个核子同时被打出的几率增加。原子序数增加,光子能量完全被核吸收,并分配在所有核子上。随后蒸发出一个或n个粒子。在γ粒子反应中,(γ,n)反应是根据光核反应进行活化分析的主要方式。对原子序数小的轻元素,(γ,p)反应也是同等重要的。(γ,d)和(γ,np)反应,由于截面小,没有什么实用价值。

与热中子活化分析相比,用γ光子活化分析测定C、N、O、F和某些中等质量元素或重元素如Fe、Ti、Zr、Tl

和 Pb 等的灵敏度相当高，与带电粒子活化分析相比，干扰反应较少。

C. 带电粒子活化分析　带电粒子活化分析利用的核反应有(p,n),(d,n)(d,p)(α,n)、(^{3}H, p)、(^{3}H, n) 和 (^{3}He, n) 等。用带电粒子活化时，在多数情况下，相同能量的带电粒子的反应截面随靶核不同变化不大，但活化反应比较复杂，同时诱发许多核反应。带电粒子的射程有限，引起的核反应基本上发生在试样的表面，适宜于作表面分析。带电粒子活化与 γ 光子活化和中子活化还有一个不同之处是，在照射过程中，带电粒子反应截面不是常数，而是随穿透距离而变。此外，被轰击的试样吸收带电粒子能量几乎全部转化为热能，一般需采用水冷却等办法带走反应中产生的热量。带电粒子活化分析需使用价格昂贵的加速器，也使得它不易推广。带电粒子对元素的反应截面比慢中子小，但它有一个优点，能解决轻元素的活化分析的问题，而中子活化法对轻元素是无法测定的。

(2) 活化方程式　当用核辐射辐照靶元素时，产生核反应，核反应的速度$\frac{dN}{dt}$与入射粒子在单位时间和单位表面中的粒子数（即粒子通量）f、发生核反应的几率（即核反应截面）σ 及靶核数目 N 成正比：

$$\frac{dN}{dt}=f\sigma N \tag{27.10}$$

核反应产生的放射性核素从它产生起就不断发生衰变，其衰变速度由 (27.1) 式决定，因此，放射性核素净生长速度为：

$$\frac{dN_t}{dt}=f\sigma N-\lambda N_t \tag{27.11}$$

当 N 比 N_t 大得多时，N 可视为常数，积分上式得到：

$$N_t=\frac{f\sigma N}{\lambda}(1-e^{-\lambda t}) \tag{27.12}$$

放射性 A_t 相当于在照射了 t 时间以后形成的 N_t 个放射性核素每秒衰变的数目，即 λN_t，于是有

$$A_t=\lambda N_t=f\sigma N(1-e^{-\lambda t}) \tag{27.13}$$

根据式 (27.3)，上式可以写成：

$$A_t=f\sigma N(1-e^{-0.693t/T_{1/2}}) \tag{27.14}$$

当照射时间为 $T_{1/2}$ 的 5 倍时，放射性接近饱和：

$$A_t=A_\infty=f\sigma N \tag{27.15}$$

式中 A_∞ 称为饱和放射性，将 $(1-e^{-0.693t/T_{1/2}})$ 称为饱和因子，以 S 表示，则：

$$A_t=f\sigma NS \tag{27.16}$$

在活化分析中，一般是将照射过的试样放置一段时间之后才进行放射性测量，在照射结束 t' 时间后的放射性强度 A'_t 为：

$$A'_t=f\sigma N(1-e^{-\lambda t})e^{-\lambda t'}$$
$$=f\sigma N(1-e^{-0.693t/T_{1/2}})e^{-0.693t'/T_{1/2}} \tag{27.17}$$

因靶核数目 $N=6.023\times10^{23}\theta\frac{W}{M}$，θ 为靶核天然丰度，$W$ 为靶元素重量，M 为靶元素的原子量，故

$$A'_t=6.023\times10^{23}\theta f\sigma\frac{W}{M}(1-e^{-0.693t/T_{1/2}})e^{-0.693t'/T_{1/2}} \tag{27.18}$$

式 (27.18) 是活化分析的基本关系式——活化方程式。

从原理上讲，活化分析是一种绝对分析法，但 A'_t 的绝对测量比较困难，通常采用相对测量法. 所谓相对测量法，即配制含有已知量 W_s 被测元素的标准样，与试样在相同条件下进行照射，经过同样的化学处理后，在相同条件下分别测量标准样和试样的放射性，根据式 (27.13)，分别有：

$$A_{x,t'}=N_x\sigma f(1-e^{-\lambda t})e^{-\lambda t'}$$
$$A_{s,t'}=N_s\sigma f(1-e^{-\lambda t})e^{-\lambda t'}$$

则
$$N_x=\frac{A_x,\ t'}{A_s,\ t'}N_s \tag{27.19}$$

或
$$q=\frac{C_x,\ t'W_s}{C_s,\ t'W_x} \tag{27.20}$$

式中　q——每克试样中被测元素的含量，g；

C_x, t'——试样中被测放射性核素的计数率；

C_s, t'——标准样中被测放射性核素的计数率；

W_x——试样重量，g；

W_s——标准样重量，g。

式 (27.20) 是相对法活化分析的基本关系式。

(3) 活化分析的特点和应用　活化分析基本上是一种痕量元素分析方法，它的优点是：

① 灵敏度高。活化分析对大多数元素的灵敏度在 10^{-6}～10^{-13}g。因此，取样量可以很小。

② 准确度、精密度好。活化分析精密度一般在 ±5%，有时可以达到 ±1%。

③ 专属性。各元素生成的放射性核素都具有各自专属的半衰期和辐射能量。

④ 操作比较简单。可以使用载体，避免了微量化学操作，照射之后也不必担心沾污，无需定量分离。有时可以完全不进行化学处理，实现无破坏分析。

⑤ 可进行多元素同时分析。可在同一份试样中同时测定30～40种元素，最多可达56种元素。可实现自动化分析。

⑥ 可测定同位素组成。进行活化分析的元素的某一同位素必须具有足够大的活化截面，经过核反应所产生的放射性核素必须具有足够长的半衰期，以便于测量。试样中不能含有核反应截面大的其它杂质，活化分析不能测定元素的化学状态、型态和结构，试样受照射后常常引起分解和化学结构改变。活化分析的时间较长。需用比较昂贵的仪器设备。

活化分析是一种具有广泛应用价值的分析方法，可测定原子序数从1到83之间的所有元素，广泛应用于原子能工业材料、半导体材料、生物医学、环境科学、地球化学和宇宙化学等各个领域。金立云等采用80%TBP-KelF色谱柱预分离除去U，杂质元素辐照后用BPHA萃取分离W和Mo，先用PMBP萃取浓集总稀土元素，实现了W、Mo、稀土元素等21种元素的联合测定[27.8]。研究地球、月球和陨石的化学组成，可为探索地球、太阳和宇宙的演化过程，了解各种矿物形成和分布规律提供基础资料。要深入研究各种元素特别是痕量元素的地球化学和宇宙化学行为，需要灵敏、准确的分析方法，由于活化分析具有很高的灵敏度，又是非破坏分析方法，这对于珍贵的试样如月岩、陨石的分析尤为重要，因此，它在地球化学和宇宙化学的研究中得到了广泛的应用[27.9]。用中子活化分析法测定了月岩和月球土壤中的多种元素[27.10,27.11]，测得北京猿人第一个头盖骨的埋藏年龄为578000a[27.12]。在生物医学中，活化分析用于钙在骨、牙中的代谢作用研究及地方病的防治[27.13]。测定人乳和牛乳中的痕量元素[27.14]。在环境科学中，用中子活化分析确定环境背景值，检验环境标准物质的均匀和用于标准物质定值[27.15～27.18]。马建国等应用可活化稳定同位素示踪法研究了汕头外拦江沙的来源[27.19]。周期表中从H到Bi的81种元素中，有44种元素适合于可活化示踪研究之用，在医学上很有用的同位素是^{2}H、^{13}C、^{15}N、^{18}O、^{26}Mg、^{35}S、^{41}K、^{46}Ca、^{50}Cr、^{58}Fe、^{64}Ni、^{70}Zn、^{74}Se、^{84}Sr、^{129}I、^{199}Hg和^{204}Pb等[27.20]。稳定同位素是一种安全的示踪剂，先将其引入体系中，然后用活化技术对示踪试样进行定性定量，这种可活化示踪技术在人体实验、环境污染示踪实验中有着重要的应用。

活化分析的灵敏度因元素而变化很大，对铅的测定灵敏就很低。用中子活化分析的元素必须满足三个条件：其某一同位素有足够大的活化截面；产生的放射性核素具有足够长的半衰期；产生的放射性同位素发出射线和粒子应易于测量。此外，活化分析所需设备价格昂贵，分析所需时间较长。这些使活化分析在应用上受到一定的限制。

27.3.3. 放射性标记分析法

放射性标记分析法是采用放射性标记试剂进行分析的一类方法，如放射滴定法、放射沉淀法等。放射滴定法是以放射性同位素为指示剂，根据滴定过程中溶液中放射性强度改变来确定终点。例如，用^{110}Ag标记的$AgNO_3$滴定Cl^-和Br^-，在滴定过程中，每加入一份滴定剂后，经过离心或过滤，取出一定量的清澈试液来测量放射性。过了等当点之后，加入过量的滴定剂，导致放射性骤增，从放射性滴定曲线的交点或通过公式计算，可以确定终点。放射性沉淀法，是先测定放射性同位素加载体的放射性与重量之间的比值，再加放射性标记试剂和被测物质进行沉淀反应，取出一定溶液蒸干，测定残余物的放射性，由此算出溶解度。例如，用^{32}P标记的磷酸钠放射沉淀法测定Al、La、Ce、Zr等元素。

27.4. 安全与防护

放射性辐射对人体有危害，这种危害作用既可能由体外照射引起，亦可能由体内照射引起。因此，使用放射性同位素时，必须特别注意安全，熟知使用放射性同位素的规则以及辐射防护方法。

放射性操作必须在专门的放射化学实验室内进行，所用的仪器与器皿，应与非放射性工作所用的仪器和器皿严格分开。

在未开始使用放射性同位素之前，必须穿戴与该实验室的放射性水平相当的防护服和工作鞋、防护帽，有时还必须戴上手套。应把装有放射性物质的器皿和仪器用防护屏屏蔽起来，以使实验人员受到的辐射剂量减少到安全的程度。一切放射性化学操作都应当事先进行"冷"实验，即用非放射性物质按照有放射性的实验的全部细节进行操作，只有熟练地掌握了全部实验操作技术，才能使用放射性物质进行"热"实验。进行一切敞开式放射性物质操作（如蒸发、煮沸、灼烧、烘干等）时，放射性物质有可能进入空气中，因此必须在通风柜中进行，为了预防放射性溶液溅射污染桌面和地面，应在瓷盘内进行操作。一旦发现有放射性物质污染仪器、工作台面、地面和工作服，应立即进行清除。放射性废物务必收集于专门的容器内，短寿命同位素的低放射性废液允许倒入下水道中，长寿命的放射性废液，则需转化为不溶性状态，保存在指定的地方。

放射性实验室里绝对禁止吸烟或存放食物。实验人员受伤时，应用清水充分冲洗伤口，当手或脸上有伤口时，应禁止从事放射性实验工作。为避免污染，工作记录本不得放在工作桌面上。实验工作结束后，必须用剂量仪检查手和衣服，确认没有污染时才能离开实验区。

除了遵守一切有关放射性操作的规程外，还必须对从事放射性工作的人员实施严格的医疗监督，检查他们

在全部工作时间里所受到的辐射剂量，定期为他们检查身体，经常检查实验室，盛放放射性物质房间周围的辐射水平等。

28. 流动注射分析法

流动注射分析（flow injection analysis，简称 FIA）是 J. Ruzicka 等于 1974 年首先提出的一种分析测试技术，他们是在前人连续流动比色分析系统，特别是在 L. T. Skeggs 的工作基础上，用短促的注射进样法代替在管道中引入气泡的方法。流动注射分析的特点是分析速度快，每小时至少可分析 100～200 个试样；由于进样和反应物间混合的高度再现性，分析精度高，相对标准偏差可达到 1%；同时易于实现与其它分离、测试技术的联用和自动在线分析，因此流动注射分析技术的发展十分迅速，应用也日益广泛[28.1,28.2]。

图 28.1 和图 28.2 是最简单的 FIA 测试系统和用于测定氯化物的实际流程及记录曲线。图 28.3 是 FIA 用最基本的微管路系统。

FIA 过程可简单地概况为：把一定体积的液体试样间歇地注入到一个密闭的、运动着的、由适当液体组成（反应试剂或水）的连续载流中，形成的试样带由载流推动进入反应管道，在向前运动过程中因对流和扩散作用被分散成具有浓度梯度的试样带。经与载流中的某些试剂发生化学反应，形成某种可以检测的物质，再由载流带入检测器中去检测，由记录仪连续地记录出吸光度、电极电位或其它信号。Ruzicka 等在《流动注射分析》一书（见基本参考文献 28.1）中，将 FIA 重新定义为："注入一个明确的流体带，在连续非间隔的载流中分散而形成浓度梯度，并从此浓度梯度获取信息的技术"。FIA 不需要试样与试剂完全混合，亦不需要反应达到化学平衡，而是在非平衡的动态条件下完成的分析过程。所以，可以把 FIA 归结为试样注入、受控分散和高精度的时机（恒定留存时间）重现三者有机的结合。

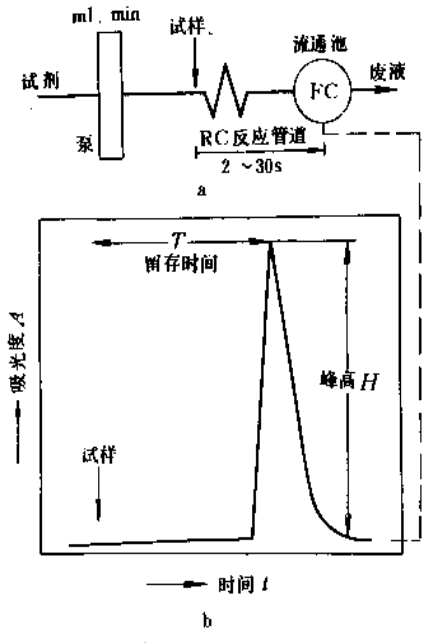


图 28.1　最简单的 FIA 流路 a 及输出的记录曲线 b

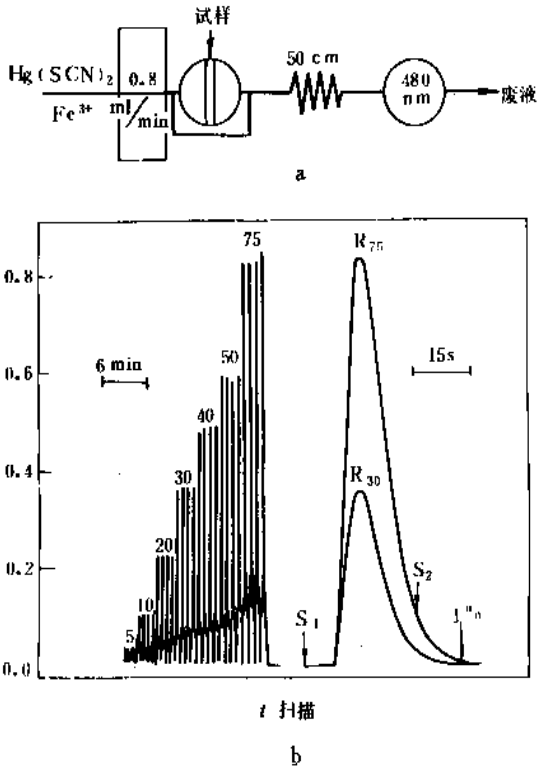


图 28.2　FIA 分光光度法测定氯化物的流程图 a 及记录曲线 b

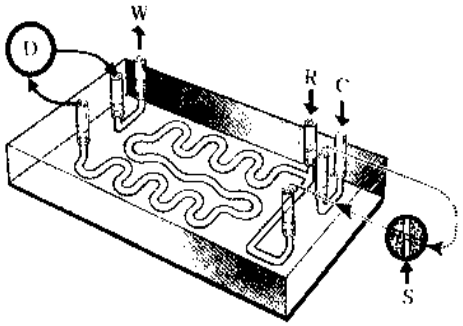


图 28.3　FIA 用最基本的微管路系统
R—试剂入口；C—载流入口；S—进样阀；D—检测器；W—废液排放口

28.1. 原　理[28.3]

流动注射分析是基于细管道液流中受控的分散（扩散与对流）过程来实现试样与试剂间的混合和相互作用的，不要求反应达到平衡状态，即属于非平衡状态下的测定。从而只有在进样时保持完整的试样区域，使试样与试剂间的混合和相互作用，由扩散过程控制在试样与试剂的接界面，才可能得到高度重复的混合状态，亦才能得到高度重现的测定结果。

夹在液流中的试样带在输送过程中，除因扩散作用外，还会因液流中的对流作用发生一定的物理分散。对流作用的产生是由于管道中心部分与靠近管壁处液体流速的差异所致。从注射口到检测器，扩散与对流以及随之而产生的化学反应同时进行，检测器检测的信号（峰形）就是这些过程的综合反应。对流与扩散两种作用哪种占优势将直接影响信号峰的形状，见图 28.4。

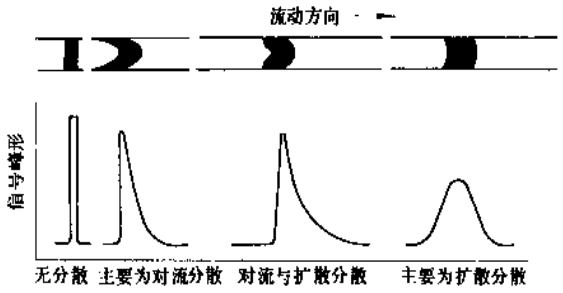


图 28.4　对流与扩散对试样浓度轮廓及信号峰形的影响

为了描述试样带与载流之间的分散混合程度，引入了总分散度 D_t 的概念：

$$D_t=\frac{C_0}{C_{max}} \qquad (28.1)$$

式中　C_0——被测试样溶液的原始浓度；

C_{max}——相当于溶液浓度的峰高值。

当 $D_t=2$ 时，表示试样被载流以 1∶1 比例稀释。FIA 系统的总分散度 D_t 是系统各部分引起的分散度的乘积。当注入口和检测器等设计合理时，可以认为 D_t 是由反应管道的分散度所决定，即可以通过控制反应管道中的分散度来控制总分散度。FIA 中的分散度分为低、中、高三个等级范围。研究表明，不同检测方法要求采用不同分散度的 FIA 系统，见表 28.1。当仅需要测定试样溶液本身的性质而不涉及更多的化学反应时，要求试样区尽可能集中，例如使用离子选择电极作检测器测定 pH，pCa 时，采用低分散度；如果试样必须与几种试剂进行反应才能转变为另一种可检测的化合物，例如使用比色法、分光光度法和荧光法检测时，则采用中分散度；高分散度通常只用于高浓度试样或 FIA 滴定分析中。

表 28.1　各种检测方法对分散度的要求

分析对象	检测方法	分散类型
pCa	Ca 电极	低分散　($1<D_t<2$)
pH	玻璃电极	
硫酸根	比浊法	中　分　散　($2<D_t<10$)
硝酸离子	紫外光度计	
全　钙	分光光度法	
磷酸根，氯离子	分光光度法	
溶剂萃取	分光光度法	
硝酸根	硫酸根电极	
尿　素	玻璃电极(酶法)	
维生素 C	电位法	
氨基酸	荧光法	
镁，钾，钙	原子吸收法	
酸　碱	比色滴定法	高分散　($D_t>10$)
全　钙	电位滴定	

FIA 系统的分散度受进样体积 S_v，反应管道半径及长度、载流平均流速等因素的影响。根据有关理论推导和实验验证，在细管道中分散度与流速成正比，与管道长度或在管道中的留存时间的平方根成正比，增大试样体积则降低分散度。在具体选择实验参数时，要从对分散度的要求和尽可能提高进样频率综合考虑上述诸因素。图 28.5 为进样体积与峰高及分散度的关系。从中可见，$D_t=2$ 时的进样体积 $S_{1/2}$（达到稳定信号 50%时的进样体积）条件下，可获得较高的进样频率。由于在 FIA 中不是测定稳定状态信号，对于低分散度系统，进样量最

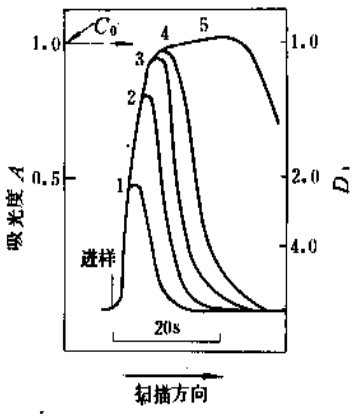


图 28.5　进样体积与峰高及分散度的关系

1～5 注射量依次分别为 59，108，206，403，795μl 的染料溶液浓度曲线。

C_0 为未稀释染料溶液的吸光度

大不超过 $S_{1/2}$的两倍（相当于 $D_i=1.33$）。在中分散度和高分散度系统的进样体积一般也应小于 $S_{1/2}$的值。

流动注射分析的要点是[28.4]：

a. 改变进样体积是改变分散度和峰高的有效途径。在一定范围内增加进样体积，峰高增大，灵敏度增高；反之则降低。另一方面，对高浓度试样溶液的稀释最好是通过减少进样体积来实现。

b. 在保证分析灵敏度的同时要求试样的分散度尽可能低。可取小于 $S_{1/2}$的进样体积及尽可能短的反应管道（如采用集成微管道块）来控制试样带的扩散。

c. 若欲得到低的分散度和增加留存时间，则应减小管道长度和降低泵速。增加留存时间以提高分析灵敏度的最有效方法是采用停流技术。

d. 任何带有混合室的 FIA 系统都将产生高分散度，导致测量灵敏度和进样频率降低，同时也增大试样和试剂消耗量。因此，除 FIA 滴定分析外，应尽量避免在管路和管路连接器中出现或大或小的混合室。

e. 欲获得最高的灵敏度，则应尽可能提高化学反应产率和降低分散度；若生成的可测物质太多，为保持检测器的线性响应，则宁肯增加分散度而不降低化学反应产率，产率低于 10%时 FIA 重现性变坏。

f. 如果待测物质与干扰物质之间存在反应速率差，可利用其进行选择性分析。

g. 如果被测物质的标准曲线截距太高（本底太高），可采用多管路汇合的 FIA 系统。

至今，有关 FIA 的理论阐述尚不成熟，曾提出多种数学模型企图定量描述试样带在载流推动下的分散过程，但大多是针对各具体情况进行的推导，只适用于特定的条件。文献[28.5]提出一种称之为容积分数的指标来描述 FIA 中任意时刻流体微元的组成，该文作者认为，这是一个描述 FIA 试样分散程度的更具有一般意义的参数。继而，文献[28.6]又提出称之为矩分析的方法，使用修正高斯曲线描述了各种 FIA 流路中试样带的分散行为。

28.2. 仪　器

FIA 分析仪一般由流体驱动单元、进样阀、管道（反应器）、流通检测器及记录仪等组成。

28.2.1. 流体驱动单元

FIA 流体输送广泛采用各类蠕动泵（见图 28.6），在蠕动泵中，沿圆周转动的一系列滚筒压迫具有一定孔径的弹性塑料管道，当滚筒向前滚动时，管道中的试剂或载体流即被提升上来，并以一定的流速在管道中向前流动。液体的流速取决于滚筒滚动的速度和塑料管道的孔径。FIA 多使用多通道泵，流速一般为 0.5～20ml/min，当前总的趋势是选用低试剂流速。

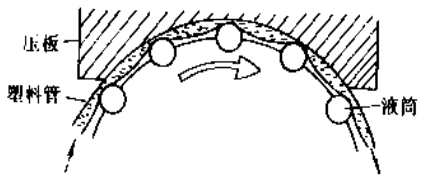


图 28.6　蠕动泵示意图

28.2.2. 进 样 阀

在 FIA 中，试样溶液必须以完整的试样带挤入载流中，试样与试剂间的混合完全由以后的扩散过程和运动中的对流来实现。所以必须避免在进样过程中两者的混合。最先是使用医用注射针筒，通过橡皮膜注射口快速将试样注入载流中，继而采用盖膜阀或电磁阀进样。当前，由于 FIA 技术的微量化，已日益广泛使用类似液相色谱使用的多通道旋转式进样阀，其工作示意图见图 28.7。

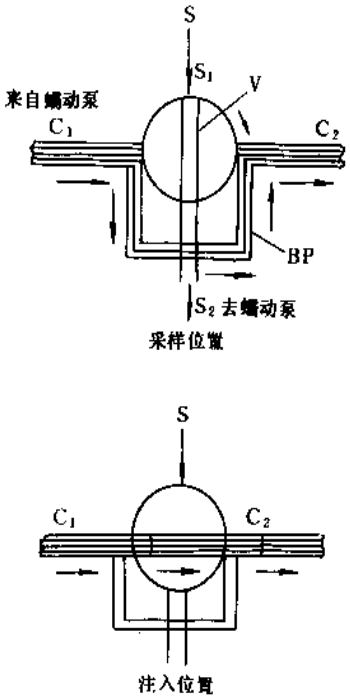


图 28.7　进样阀采样、注入示意图
S_1—试样入口；S_2—试样出口；C_1—载流入口；C_2—载流出口；BP—旁路管；V—取样孔

28.2.3. 管　道

FIA 中的管道，除了担负输送流体的作用外，还具有

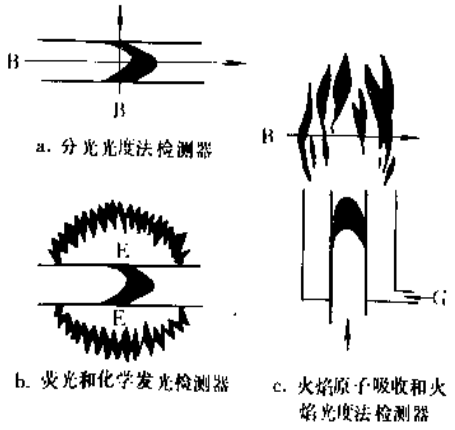


图 28.8　光学检测器的各种检测方式
B—光束；E—发射光；G　气体入口

反应器的功能。管道材料有聚乙烯、聚丙烯、不锈钢及聚四氟乙烯等。内径一般为 0.4～1mm。无论从理论上还是从实验结果来看，内径 0.5mm 的管道都是最适宜的。现在为了同时满足多种 FIA 流程的需要，还研制出多种流路分支集合装置，由有机玻璃或聚四氟乙烯制成的多功能组合块。

28.2.4.　检 测 器

FIA 中使用的检测手段异常广泛，几乎现有定量分析仪器的检测器都可用作 FIA 的检测器。文献[28.7]对 FIA 中的各类检测器有专门介绍。FIA 中使用的一些检测方法可参见表 28.1，图 28.8 和图 28.9 给出了光学检测器和电化学检测器在 FIA 中的各种检测方式示意图。

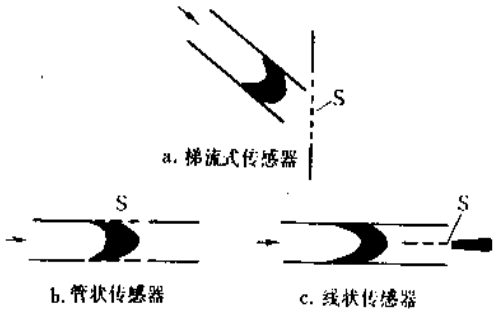


图 28.9　电化学检测器的各种检测方式
S 为每类传感器的敏感面

28.3.　分析技术

FIA 技术问世以后，由于它具有许多突出的优点，很快被应用于各种分析领域。同时，FIA 技术亦在实际应用中不断得到发展、完善和创新。其中包括各种新的采样注入技术，分离富集技术，流动注射梯度技术和同时测定技术，新型化学转化装置和集成微管道化的设计等。

28.3.1.　FIA 合并带技术

合并带(merging zones)法是 Bergamin 等人于 1978 年首先提出来的一种采样注入技术。在此之前的 FIA 系统中，都是用试剂作载流。试剂在整个分析过程中始终在管道内流动着，两个试样带之间的试剂有相当一部分被浪费掉，这在使用贵重试剂（如酶）时尤其显得不经济。合并带法改变了试剂的引入方式，把原试剂载流改为蒸馏水、缓冲液或清洗剂之类的廉价溶液，而试剂则以一种受控方式注入与试样带相汇，这样大约能节约 90% 的试剂，既克服了原 FIA 系统试剂消耗相对较高的缺点，还能带来某些分析性能的改善。

(1) 双通道注入阀合并带法　使用一台双通道蠕动泵，试样和试剂同时以带状注入各自的载流中，经一段管路后在某点汇合，合并成一个试样试剂混合带。只要两载流流速、管道长度及内径相同，可保证试样带与试

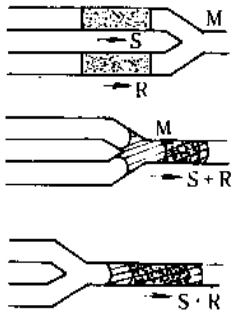


图 28.10　合并带示意图
S—试样带；R—试剂带

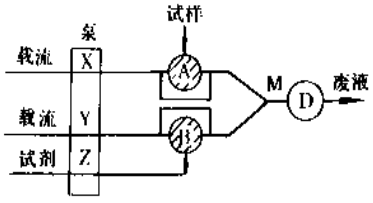


图 28.11　对称的合并带 FIA 系统
X、Y、Z—载流或试剂流量；
A，B—进样阀；D—检测器

剂带在汇合点准确合并。图 28.10 和图 28.11 给出了这种对称合并带法的原理示意和 FIA 系统流程。

(2) 间歇泵合并带法　用两台蠕动泵来进行带合并。一台输送载流，另一台输送试剂。使用时间程序控制器控制泵的启、停时间，从而可根据需要改变试样带的长度(即试剂量)。图 28.12 和图 28.13 给出了这种合并带法的原理示意和 FIA 系统流程。

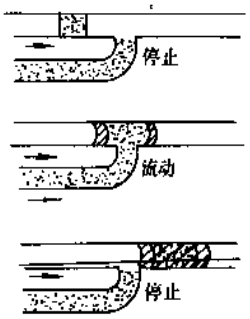


图 28.12　双泵合并带法示意

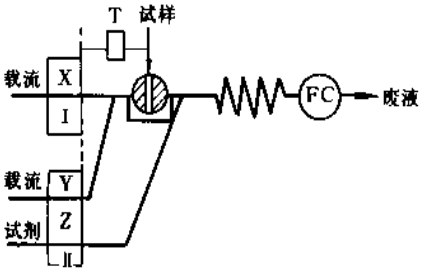


图 28.13　基于双泵的合并带 FIA 流路
I、II—蠕动泵；X，Y，Z—流量；
T—时间程序控制器；FC—流通池

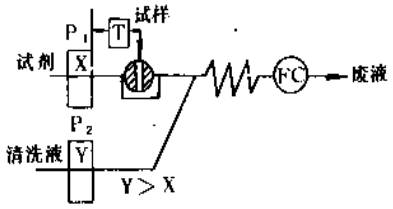


图 28.14　间歇泵转换试剂法 FIA 流路
P_1、P_2—蠕动泵 1 和泵 2；X，Y—流量；
T—时间程序控制器；FC—流通池

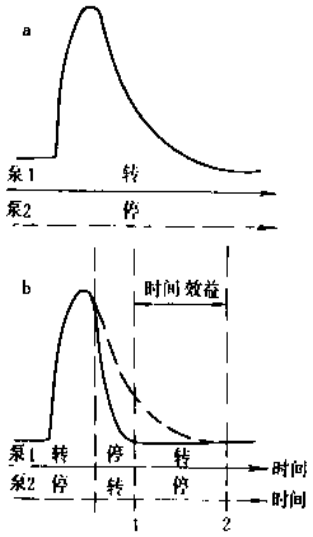


图 28.15　间歇泵转换试剂法的输出曲线
a. 采用一台泵时的响应曲线；b. 虚线响应曲线的下降过程是未加入清洗液时曲线返回基线的路径，实线下降过程是加入清洗液后曲线返回基线的路径

实验表明，这种方法能在一定范围内改变分析灵敏度，并可在试样、试剂和载流交界面处产生所需要的浓度梯度。

以上两种合并带法没有实质性区别，只是试剂注入的手段不同。

(3) 间歇泵转换试剂法　使用两台蠕动泵，其中一台输送载流，另一台输送清洗液（或另一种特殊试剂），如图 28.14 和图 28.15 所示。

分析时，先启动泵 1，待试样的响应曲线达到峰值时，泵 1 停止，启动泵 2，进行管路清洗，使试样带流经管路内的残余浓度梯度被迅速清除，响应曲线尽快回到基线。此时泵 2 停止，再重新启动泵 1。这种技术可使分析速度提高将近一倍。

28.3.2.　FIA 停流技术

FIA 停流技术是继 FIA 滴定法以来应用最多的一种梯度技术。当某一化学反应速度很慢，改变其它 FIA 参数，如管道长度、泵速、试剂浓度等都不能达到足够的分析灵敏度时，则可采用停流技术，通过增加留存时间来提高灵敏度。此技术是采用时间控制器控制间歇泵的启、停时机和停泵时间，当试样带流入流通检测器时停止蠕动泵转动，使试样带静止在流通检测器内，此时化学反应继续进行，但分散度变化不大。根据记录曲线的变化监视化学反应的程度，当记录信号的强度达到要求时，再启动泵，将试样带排出，再进行下一试样的分析。

只要能保证从样品注入到停泵的时间间隔，即延迟时间和停流（停泵）时间间隔不变，就能获得很好的重现性。改变延迟时间和停流时间可得到一系列具有不同陡度、不同线性范围、不同灵敏度和不同反应速度的响应曲线。见图 28.16 中的曲线 1 和曲线 2，图中的虚线是未停流时的记录曲线。停流技术的关键是要保证试样带的同一断面出现在检测器流通池的瞬间要准确停流。

图 28.17 是停流法用于酒中 SO_2 含量的流路和实验记录曲线。

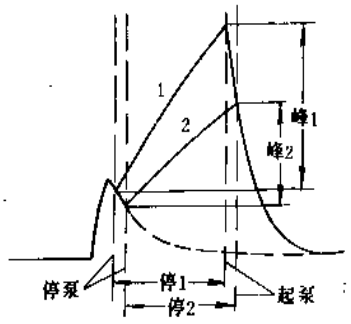


图 28.16　停流法示意

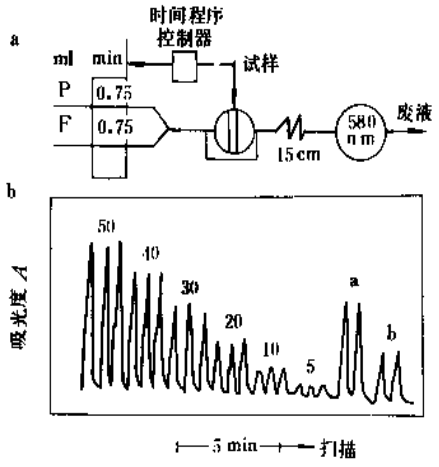


图 28.17　停流法测定酒中 SO_2 含量的流路和实验记录曲线

a. P—副品红试剂；F—甲醛催化试剂。停流时间 15s

b. 左侧为 50～5ppm SO_2 的标准曲线；右侧 a 和 b 为两种酒样的实测曲线

28.3.3.　FIA 溶剂萃取技术

FIA 溶剂萃取分析流路见图 28.18。分析时，一定体积的试样注入到水相载流中被带到 a 处，被 a 处加入的有机相分割成水相和有机相相间的小段。在萃取盘管 b 处萃取后，水相和有机相在相分离装置 c 处分离。含试样的有机相最后由分光光度计或原子吸收等检测器进行监测。

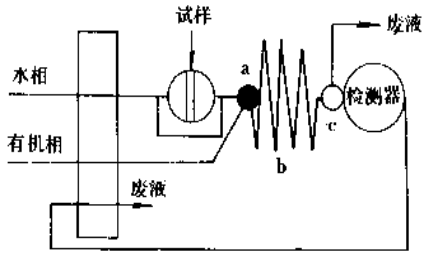


图 28.18　FIA 溶剂萃取分析流路

a—有机溶剂加入装置；b—萃取盘管；c—相分离装置

实现 FIA 溶剂萃取分析的主要问题是如何将有机相和水相混合，以及如何完成萃取液的相分离。前者可采用相分隔器（图 28.19 a），后者可采用比重差相分离器（图 28.19 b）或膜相分离器（图 28.19 c）。

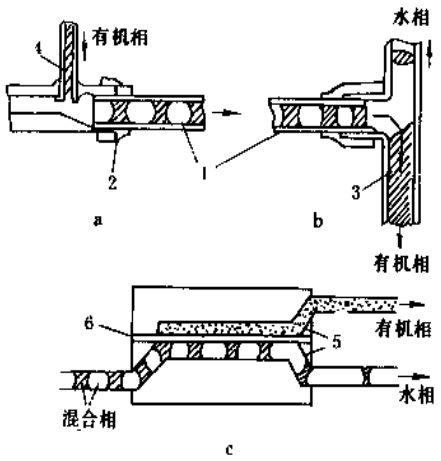


图 28.19　相分隔和相分离单元

1—聚四氟乙烯萃取管；2—接头；3—憎水性 T 型三通管；4—有机相注入管；5—流通沟槽；6—聚四氟乙烯膜

28.4.　应用举例

FIA 能采用多种检测技术。当前与 FIA 结合的检测技术有分光光度法（比色法）、原子吸收（发射）光谱法、

电感偶合等离子体发射光谱法、荧光法、化学发光法，浊度法、安培法、伏安法、离子选择电极法、化学敏感场效应管电极法、热镜分析法、电导法、极谱法、焓热法和色谱法等。下面仅介绍其中几种常用的方法。

28.4.1. FIA 分光光度法

FIA 分光光度法是 FIA 技术与分光光度检测技术结合起来的一种测试技术，同时亦是 FIA 技术应用最为广泛的领域。图 28.20 是 FIA 分光光度法所用的流通池。

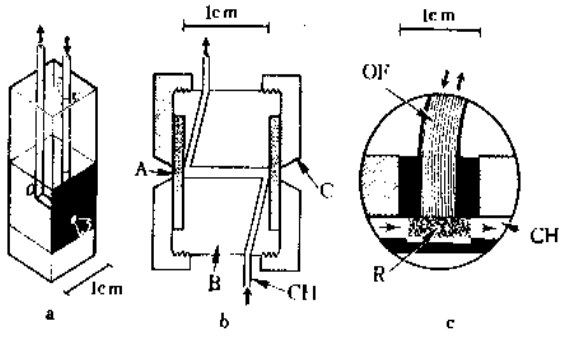


图 28.20　FIA 分光光度法所用的流通池

a. 适于大多数分光光度计的流通池；b. Z 形池。A—透射窗；B—聚四氟乙烯制池体；C—池室；CH—通道；c. 光敏光纤反射池。CH—通道；R—具化学活性的反射材料；OF—光导纤维

文献[28.1，28.2]中介绍了 FIA 分光光度法的多种应用。表 28.2 是 FIA 分光光度法的应用举例。近几年，FIA 分光光度法应用领域已从工业、农业、环保、地质方面逐渐拓宽到贵金属和药物[28.8]等方面。文献[28.9]报道，基于 Pd (Ⅱ) -金橙 G-溴化十六烷基吡啶 (CPB) 显色体系的 FIA 分光光度法可在数倍贵金属离子及较大量常见金属离子存在下，不经分离直接在水相测定矿石中的钯含量，检出限为 0.8μg/ml，线性范围 1.0～10.0μg/ml，进样频率 70 次/h。图 28.21 是该流程简图和管道参数。

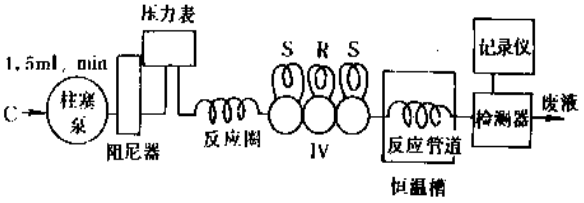


图 28.21　FIA 测定钯的流程和管道参数

C—载流 0.2mol/L H_2SO_4+0.18% CPB 混合水溶液；S—样品；R—0.060%金橙 G 水溶液；Ⅳ—三通道同步注入法

FIA 催化动力学分光光度法由于有较高的灵敏度及选择性一直受到重视。文献[28.21]其于 Ru (Ⅲ) 对 KIO_4 氧化 α-萘酚酞退色的显著催化作用，建立了精矿中 Ru (Ⅲ)的快速而灵敏的分析方法。文献[28.22]报道了在 Subba 反应测定 Ag (Ⅰ) 时加入邻菲绕啉作活化剂，使原催化反应的速度提高 2～3 个数量级，方法的检出限由原来的 1μg/ml 降至 5ng/ml。利用 FIA 中反应无需达到平衡状态的特点，进行动力学分析，有效地提高了分析方法的选择性。例如，文献[28.23]利用 Cu (Ⅱ)、Co (Ⅱ)、

表 28.2　FIA 分光光度法应用举例

被测成分	基　体	反应体系或试剂	测量波长 λ,nm	进样体积 μl	采样频率 次/h	文　献
Cr(Ⅵ)和总铬	环境水和含铬废水	二苯碳酰二肼	540	100	Cr(Ⅵ):200；总铬:120	[28.10]
Fe(Ⅱ)	雨水、湖水	邻菲罗啉	512	100	250	[28.11]
SiO_3^{2-}	电厂炉水	硅钼蓝	780	100	60	[28.12]
Sn(Ⅱ)	钢　铁	苯基荧光酮	505	300	100	[28.13]
Pb(Ⅱ)	陶瓷,发样	*meso*-四-(4-三甲基氨苯)卟啉	465	170	60	[28.14]
卵磷脂	鸡蛋黄	Fe(Ⅲ)-铬天青 S	688	100	120	[28.15]
Cl	牛　奶	$Hg(SCN)_2$	480	70	90	[28.16]
α-氨基酸	茶　叶	硫酸肼、茚三酮	570	100	80	[28.17]
Pd(Ⅱ)	二次阳极泥和氯化渣	DBC 偶氮氯膦①	620	100	62	[28.18]
Os(Ⅷ)	精矿,氯化渣	高碘酸钾-α-萘酚酞	640	100	75	[28.19]
曲　酸	纤维粗蛋白	2,6-二氯吲哚酚钠	525	100		[28.20]

① 2-[(4-氯-2-膦酸基苯)偶氮]-7-(2,6-二溴-4-氯苯偶氮)-1,8-二羟基 3,6-萘二磺酸(简称 DBC-偶氮氯膦)。

Ni (Ⅱ) 的反应速度差，在200倍量 Co (Ⅱ)、Ni (Ⅱ) 存在下测定了试液中的 Cu (Ⅱ)。近年来新发展起来的离子交换剂相分光光度法[28.24~28.26]与 FIA 相结合的方法，极大地提高了测定的灵敏度。该法将一种特定的离子交换树脂填充在 FIA 检测器流通池的光路中，待测离子与相应试剂反应的产物被树脂相吸附，直接完成测定，吸附富集与测定同步。该法用于天然水中 Mo (Ⅵ) 的分析时，检出限可达 15pg[28.27]，用于 Cr (Ⅵ) 的分析，检出限达 0.5ng，比一般方法提高160倍[28.28]。文献 [28.29~28.31]还报道了不稳定试剂的应用，它们是基于 FIA 不要求反应达到平衡以及反应时间和混合状态高度重现的特点。

28.4.2. FIA-ISE 分析法

应用离子选择电极 (ISE) 作为检测手段时，由于不涉及更多的化学反应，可将离子强度调节缓冲液、试剂及掩蔽剂等一起作为载流，从而，常常只需要采用单管路或双管路流程，结构简单，易于装备，已用于 NH_4^+、K^+、Na^+、Cl^-、NO_3^-、F^- 及 pH 等的测定。图 28.22 是 FIA-ISE 分析中使用的流通传感器。图 28.23 是用于测定 pH 的流路系统和记录曲线。有时还可以插入多种指示电极，同时测定同一试液中的多种组分。文献 [28.32, 28.33]还介绍了微管路系统中离子选择性电极及其在生态系统中的应用。

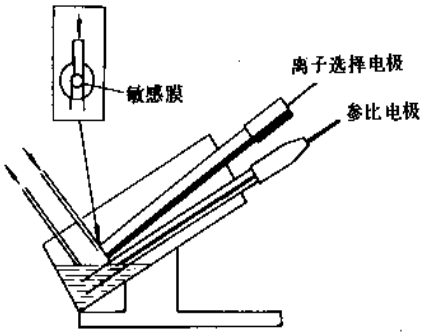


图 28.22　FIA-ISE 的流通传感器

理论分析和实验表明，由于 FIA-ISE 涉及到试样带在电极表面逐渐取代载流溶液，因此要限制试样带的分散。流通电极的尺寸要尽量小，管道要尽可能短，以尽量减小分散度 D_i (<2)。流动池的设计应注意载流对电极膜的冲击角度。角度的大小，应使载流沿切线方向横过电极膜活性表面，其覆盖面积要始终保持一致。同时应保证试样流经电极膜有较高的线速度。经验证明，液体的流线要从电极上部边沿流过电极膜至下部边沿落下，并使其流柱与废液面形成一通路，电极与废液面之间的距离要适当。还应注意流动池进、出液量保持平衡，液面保持固定高度。表 28.3 列出了 FIA-IEC 分析应用的某些例子。关于 FIA 与其它电化学检测器联用分析技术的应用，可参阅文献 [28.1, 28.2, 28.33]。

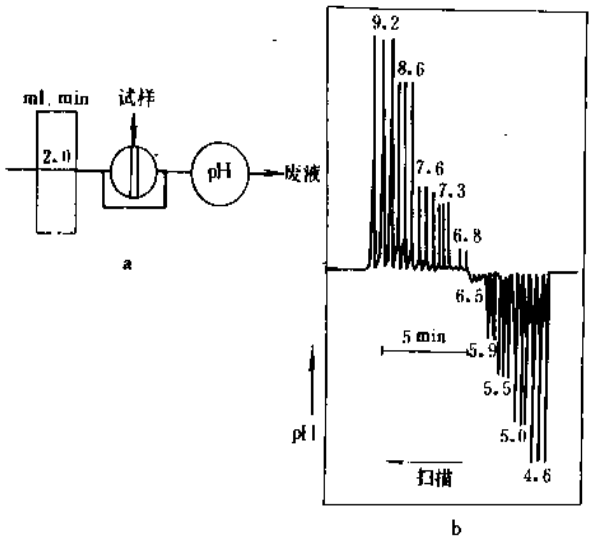


图 28.23　FIA 测定 pH 的流路系统 a 及记录曲线 b

表 28.3　FIA IEC 分析应用举例

被测组分	基　体	进样体积 μl	采样频率 次/h	文　献
Na (Ⅰ)	超纯水	300		[28.34]
辛可宁	试　剂	300	60~120	[28.35]
Ag (Ⅰ)	全同阳极板	300	80~100	[28.36]
奎　宁	医药注射液	300	60~120	[28.37]
硫酸阿托品	药　剂	300	100	[28.38]

28.4.3. 流动注射原子光谱法

FIA 与火焰原子吸收 (FAAS) 或电感耦合等离子光谱 (ICP) 联用多采用单管路 FIA 流程 (图 28.24)。一定体积的试样通过注入口被注入流向雾化器的载流中，数

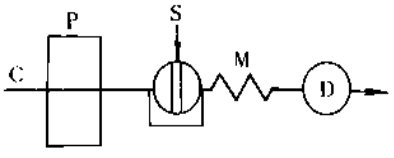


图 28.24　用于原子光谱分析的 FIA 采样系统
P—蠕动泵；S—采样阀或注入口；M—混合盘管；
D—FAAS 或 ICP 雾化器；C—载流

秒钟后即得到一瞬变的峰形信号。

FIA 原子光谱法有如下特点[28.39]：

(1) 试样消耗量显著低于传统进样方式。每次测定注入体积一般为 10～300μl，注样体积 100μl 时峰高可达稳定状态的 50%。

(2) 在基本保持原有分析精度(变异系数 1～2%)的情况下，分析速度可达 500 次/h 以上。

(3) 由于峰值信号低于稳定状态值，且易受噪声的影响，多数元素的相对检出限高于传统进样方式的数倍，但因进样量少，其绝对检出限却低约一个数量级。

(4) 由于进样量小，进入雾化器的时间很短，两次进样间不断有载流（通常为去离子水），起到洗涤作用，所以可用来直接测定高盐分溶液试样，且不会堵塞雾化器或燃烧器，一定程度避免了稀释试样造成的灵敏度降低。

(5) 多数情况下只需用一台蠕动泵来推动载流和试样，因而能减少因试样粘度变化对提升量的影响，从而降低基体效应。

(6) 试样由载流连续输入火焰或等离子体中，中间不会引入空气，火焰及等离子体的状态都会更稳定，有利于提高分析的精密度，从而部分抵消峰高读出方式所带来的精密度损失。若采用峰面积读出方式，分析精密度甚至能超过传统进样方式的精密度。

(7) 通过控制进样体积和管道的长度，即可调节试样在载流中的分散程度(即稀释度)，从而可随意稀释浓度过高的试样，而不必事先稀释。

(8) FIA 与原子光谱技术相结合，最大的优点很可能是 FIA 体系能被用于被测物质的预富集和/或基体改进方面。由于 FIA 进样系统的引入，可以把耗时的脱线操作处理过程（如萃取，离子交换，沉淀，基体分离等）变为几十秒钟的自动在线操作，不仅极大地提高分析速度，减少试剂消耗，还能减少因脱线操作而产生污染的机会。这方面发展很快，就富集而言，已从离子交换发展到在线固相萃取（或称吸着萃取）[28.40,28.41]和共沉淀预浓集[28.42,28.43]。例如，方肇伦等[28.44]就用键合硅胶吸附剂 C-18 微型柱固相萃取 DDC（二乙基二硫代氨基甲酸）螯合物的 FIA-FAAS 方法测定了海水中的 Cd、Pb、Cu，在 120 样/h 的测定速度下，提高灵敏度 19～25 倍；用于石墨炉法测定海水中 Pb 时[28.45]，检出限达 0.003 ng/ml。在线共沉淀预浓集和基体分离的方法已用于自来水中的 Pb[28.46]、Cu[28.47]和 Co[28.48]的测定。FIA-原子光谱分析近期的一些应用实例，可参阅文献 [28.1，28.2，28.39]。

参考文献

[1.1] 赵匡华编著，《化学通史》，第十八章，高等教育出版社，北京，1990 年。

[1.2] Eckschlager, K., Štěpánek, V., "Information Theory as Applied to Chemical Analysis", pp. 1～24, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.

[1.3] 朱贵云、杨景和编著，《激光光谱分析法》，第二版，科学出版社，北京，1989 年。

[1.4] Hieftje, G. M., Vieker, G. H., *Anal. Chim. Acta*, **216**, 1 (1989).

[1.5] Karsten, V. et al., *Anal. Biochem.*, **77**, 464(1972).

[1.6] Foglesong, P. D., *Anal. Biochem.*, **182**, 284(1989).

[1.7] "Kirk Othmer", 3rd ed., vol. 2, pp. 593～598, 1980.

[1.8] 赵藻藩等，《仪器分析》，绪论，高等教育出版社，北京，1990 年。

[2.1] 水池敦著，李记欣译，《无机痕量分析的富集技术》，66～78 页，中国环境科学出版社，北京，1986 年。

[2.2] J. 明切斯基等著，陈永兆等译，《无机痕量分析的分离和预富集方法》，45～60 页，地质出版社，北京，1986 年。

[3.1] 张锡瑜等编著，《化学分析原理》，1～72 页，科学出版社，北京，1991 年。

[3.2] 林树昌、曾泳淮，《酸碱滴定原理》，162～332 页，高等教育出版社，北京，1989 年。

[3.3] I. M. 柯尔索夫等著，南京化工学院分析化学教研组译，《定量化学分析》，中册，945～976 页，高等教育出版社，北京，1987 年。

[3.4] L. 休哈、S. 柯特尔里著，周锡顺、李俊义译，《分析化学中的溶液平衡》，88～180 页，人民教育出版社，北京，1980 年。

[3.5] A. 林邦著，戴明译，《分析化学中的络合作用》，3～160 页，高等教育出版社，北京，1987 年。

[3.6] 同[3.1]，107～186 页。

[3.7] J. Inczédy 著，刘士斌译，《络合平衡的分析应用》，162～284 页，吉林大学出版社，长春，1987 年。

[3.8] 同[3.1]，248～304 页。

[3.9] 皮以凡编，《氧化还原滴定法及电位分析法》，38～86 页，高等教育出版社，北京，1987 年。

[3.10] 同[3.3]，1076～1084 页。

[3.11] 同[3.1]，234～247 页。

[3.12] Swift, E. H. et al., *Anal. Chem.*, **22**, 306(1950).

[4.1] 赵藻藩、周性尧，高等学校化学学报，**1**(2)，113 (1980)。

[4.2] Gran, G., *Analyst*, **77**(920), 661(1952).

[4.3] Macca, G., Bombi, G. G., *Analyst*, **114**(4), 463(1989).

[4.4] 李衡，化学通报，(3)，48(1990)。

[4.5] Kolthoff, I. M., *Anal. Chem.*, **26**(11), 1685(1954).

[4.6] Selig, W., *Talanta*, **26**(11), 1061(1979).

[4.7] 高鸿等，分析化学，**7**(5)，329(1979)。

[4.8] 卡达明，分析试验室，**6**(5/6)，84(1987)。

[4.9] Solsky, R. L., *Anal. Chem.*, **62**(12), 21R(1990).

[4.10] 殷晋尧、周锦帆，分析试验室，**10**(4)，45(1991)。

[4.11] 林文如，分析化学，**18**(7)，633(1990)。

[4.12] 王孙准、杨俊英，分析化学，**18**(3)，275(1990)。

[4.13] Motonaka, J. et al., *Anal. Chem. Acta*, **105**, 417(1979).
[4.14] 李习纯、曾斌礼，分析化学，**19**(12)，1464(1991)。
[4.15] Frazer, J. W. et al., *Anal. Chem.*, **47**, 869(1975).
[4.16] 冯钢，化学传感器，**9**(2)，79(1989)。
[4.17] Neves, E. F. A., *Anal. Lett.*, **12**(A7), 741(1979).
[4.18] Бердин, В. В. и др. *Ж. аналт. хим.*, **42**(10), 1808 (1987).
[4.19] Bishop, E., *Analyst*, **83**, 212(1958).
[4.20] 陈兆鹏等，分析化学，**20**(2)，173(1992)。
[4.21] 谢远武、高鸿，高等学校化学学报，**9**(12)，1233 (1988)。
[4.22] 韦茹等，理化检验(化学分册)，**25**(6)，377(1989)。
[4.23] 谢尤勤，分析测试通报，**5**(3)，3(1986)。
[4.24] Jagner, D., *Anal. Chem.*, **51**, 342(1979).
[4.25] 周端赐等，暨南大学学报(自然科学版)，(1)，43 (1981)。
[4.26] 张祖训，分析试验室，**5**(1)，38(1986)。
[4.27] Кинский, В. В. и др. *Завод. лаб.*, **55**(1), 15(1988).
[4.28] 朱元保等，化学传感器，**9**(2)，44(1989)。
[4.29] 邓炳炎，日用化学工业，(4)，37(1989)。
[4.30] 梁秀凤等，中国环境监测，**7**(1)，30(1991)。
[4.31] Lingane, J. J., *Anal. Chem.*, **39**(8), 881(1968).
[4.32] Lingane, J. J., *Anal. Chem.*, **40**(6), 935(1969).
[5.1] Heyrovský, J., *Chem. Listy.*, **16**, 256(1922).
[5.2] Heyrovský, J., Ilkovic, D., *Collection*, **7**, 198(1935).
[5.3] Ilkovic, D., *Collection*, **6**, 498(1934).
[5.4] Randles, L. E. B., *Trans. Faraday Soc.*, **44**(5), 327(1948).
[5.5] Lingane, J. J., Loveridge, B. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1), 483(1950).
[5.6] Sevcik, A., *Collection*, **13**, 349(1948).
[5.7] Müllar, R. H. et al., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 339 (1938).
[5.8] Barker, G. C., Jenkins, I. L., *Analyst*, **77**, 685(1952).
[5.9] Barker, G. C., Gardner, A. M., *Z. Anal. Chem.*, **173**, 79 (1960).
[5.10] 高小霞，高等学校化学学报，**1**(1)，121(1980)。
[5.11] 高小霞、姚修仁，《铂族元素的极谱催化波》，科学出版社，北京，1977年。
[5.12] 高小霞等，科学通报，(15)，921(1981)。
[5.13] 水池敦，*Rev. Polarography*, **21**(1/6), 2(1975)。
[5.14] 高小霞等编著，《分析化学丛书·第五卷第一册·电分析化学导论》，185～218页，科学出版社，北京，1986年。
[5.15] 高鸿等，分析化学，**7**(5)，329(1979)。
[5.16] 李南强，分析试验室，**8**(5/6)，62(1987)。
[5.17] 殷晋尧、周锦帆，分析试验室，**10**(4)，45(1991)。
[5.18] 王敬清等，分析化学，**18**(6)，530(1990)。
[5.19] 莫健伟、赵藻藩，分析化学，**18**(7)，691(1990)。
[5.20] Dewolfs, R., Verbeek, F., *Z. Anal. Chem.*, **269**, 349 (1974).
[5.21] 李南强、高小霞，分析化学，**1**(4)，351(1973)。
[5.22] 李南强、高小霞，分析化学，**2**(6)，459(1974)。
[5.23] Hansen, B. H., Dryhurst, G., *J. Electroanal. Chem.*, **30**, 407 (1971).
[5.24] 曾棠明，化学通报，(7)，35(1963)。
[5.25] 李瑞梁、高小霞，高等学校化学学报，**2**(1)，25(1981)。
[5.26] 丁建文，理化检验(化学分册)，**28**(2)，119(1992)。
[5.27] 牟柏林，理化检验(化学分册)，**28**(2)，73(1992)。
[5.28] 战永复，分析化学，**20**(2)，199(1992)。
[5.29] 张祖训、黄文裕，南京大学学报，(2)，26(1980)。
[5.30] 汪乃兴等，分析化学，**18**(3)，233(1990)。
[5.31] Cox, J. A., Przyjazony, A., *Anal. Letter*, **10**, 113](1977).
[5.32] Paleček, E. et al., *Electroanal. Chem.*, **75**, 471(1977).
[5.33] Hanna, S., Diana, F. et al., *J. Pharm. Sci.*, **67**, 1723 (1978).
[5.34] Barttosek, I., *J. Pharm. Sci.*, **67**, 1160(1978).
[5.35] Каплин, А. А. и др. *Ж. аналт. хим.*, **43**(11), 1968 (1988).
[5.36] Берегард, И. Б., Каплан, Б. Я. *Завод. лаб.*, **52**(3), 11 (1986).
[5.37] 彭图治等，分析化学，**18**(4)，373(1990)。
[5.38] 公淑珍等，分析化学，**18**(1)，65(1990)。
[5.39] 漆德瑶等，分析化学，**18**(3)，219(1990)。
[5.40] 鞠熀先、陈洪湖，分析化学，**18**(12)，1175(1990)。
[5.41] Mckinnon, A., Scollary, G., *Analyst*, **111**(5), 589 (1986).
[5.42] 吴敦虎等，分析化学，**18**(6)，557(1990)。
[5.43] 孙长林等，分析化学，**18**(2)，167(1990)。
[5.44] Kalvoda, R. et al., *Anal. Chim. Acta*, **50**, 93(1970).
[5.45] 魏显有，岩矿测试，**10**(1)，6(1991)。
[5.46] 阮传民等，岩矿测试，**10**(2)，111(1991)。
[5.47] 肖铨盛，分析化学，1，22(1973)。
[5.48] 韦桂珍、陆宗鹏，分析化学，**18**(1)，20(1990)。
[5.49] 郑清四、王宅中，分析化学，**18**(6)，525(1990)。
[5.50] 高志强、赵藻藩，分析化学，**18**(7)，623(1990)。
[5.51] 徐光宪等，化学学报，**22**，445(1956)。
[6.1] 唐恢同等，药学学报，**16**(6)，440(1981)。
[6.2] 李南强，分析试验室，**8**(5/6)，62(1987)。
[6.3] 殷敬尧、周锦帆，分析试验室，**10**(4)，45(1991)。
[6.4] 吕深山，分析试验室，**8**(6)，28(1989)。
[6.5] 徐伯兴等，分析试验室，**10**(2)，35(1991)。
[6.6] 吴诚，分析化学，**7**(6)，457(1979)。
[6.7] 李顺玉、王富权，分析化学，**20**(3)，352(1992)。
[6.8] Mizuike, A. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 253(1969).
[6.9] Willard, H. H. et al., "Instrumental Methods of Analysis", 5th ed., p. 683, Nostrand, New York, 1974.
[6.10] Majumdar, A. K., Bhowal, G., *Anal. Chim. Acta*, **66**, 156 (1973).
[6.11] 马光正、郑会翊、陈进生，光学与光谱技术，(1)，1 (1987)。

[7.1] 高小霞等编著,《分析化学丛书·第五卷第一册·电分析化学导论》,86～109页,科学出版社,北京,1986年。
[7.2] Lingane, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1916(1945).
[7.3] Page, J. A., Lingane, J. J., *Anal. Chim. Acta*, **16**, 175(1957).
[7.4] Coulson, D. M., Cavanagh, L. A., *Anal. Chem.*, **32**(10), 1245(1960).
[7.5] Scott, F. A., Peckema, R. M., Connally, R. E., *Anal Chem.*, **33**(8), 1024(1961).
[7.6] Eckfeldt, E. L., *Anal. Chem.*, **31**(9), 1453(1959).
[7.7] Bessette, R. R., Olver, J. W., *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 327(1968).
[7.8] 武藤义一,河口敏雄,分析化学,**20**,180(1971).
[7.9] Sivaramaiah, G., Kirshnan, V. R., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **231**, 192(1967).
[7.10] Su, Y. S., Canpbell, D. E., *Anal. Chim. Acta*, **47**, 261(1969).
[7.11] Beamish, F. E., *Anal. Chim. Acta*, **44**, 253(1969).
[7.12] 董守安,分析试验室,**10**(5),19(1991)。
[7.13] Milner, G. W. et al., *Talanta*, **15**, 1241(1968).
[7.14] Dyke, J. M., Hush, N. S., *J. Electroanal. Chem.*, **36**, 337(1972).
[7.15] Fardon, J. B., McGowan, I. R., *Talanta*, **19**, 1321(1972).
[7.16] Karrman, K. J., Karlson, R., *Talanta*, **19**, 67(1972).
[7.17] Harrar, J. E., *Anal. Chem.*, **35**, 893(1963).
[7.18] 费洪庆,分析试验室,(2),10(1982)。
[7.19] Яковлев, П. Я. и др., *Завод. лаб.*, **33**, 425(1967).
[7.20] Hibbs, L. E., Wilkins, D. H., *Anal. Chim. Acta*, **20**, 344(1959).
[7.21] 饭沼弘司,吉森孝良,分析化学,**10**,826(1960).
[7.22] Groot, G., Greve, P. A., *Anal. Chim. Acta*, **79**, 279(1975).
[7.23] Martin, R. L., Grant, J. A., *Anal. Chem.*, **37**, 644(1965).
[7.24] Sundberg, O. E. et al., *Anal. Chem.*, **30**, 1842(1958).
[7.25] Coulson, D. M., Cavangh, L. A., *Anal. Chem.*, **32**, 1245(1960).
[7.26] 魏子栋等,分析化学,**18**(3),260(1990)。
[7.27] Chylkova, J. et al., 分析化学文摘,**6**(7),7B223(1990)。
[7.28] 董玲等,分析仪器,(4),8(1979)。
[7.29] 严辉宇、朱祥岩,环境科学,(3),24(1982)。
[7.30] Lindqvist, F., *Analyst*, **97**, 549(1972).
[7.31] 华惠珍、江子伟,分析化学,(4),314(1980)。
[7.32] 严辉宇、刘秀娣,环境科学参考资料,(4),41(1976)。
[7.33] Fleet, B. et al., *Analyst*, **97**, 312(1972).
[7.34] Dubois, J. E., Ropars, M., *J. Chim. Phys.*, **65**, 2000(1968).
[7.35] Einset, D. W. et al., *Anal. Chem.*, **28**, 408(1956).
[7.36] Solon, E., Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1926(1964).
[8.1] 南开大学化学系《仪器分析》编写组编,《仪器分析》,上册,337～338页,人民教育出版社,北京,1978年。
[8.2] 上钢一厂中心试验室,理化检验,(5),45(1968)。
[8.3] 北京环境监测站等编,《环境污染分析技术资料汇编》,第二集,1～22页,中国建筑工业出版社,北京,1978年。
[8.4] 兰州化学工业公司石油化工厂,《烯烃生产分析》,298页,燃料化学工业出版社,北京,1974年。
[8.5] 同[8.1],343～346页。
[8.6] Kolthoff, I. M. et al., "Treatise on Analytical Chemistry", part 1, vol. 4, pp. 2569～2627, Interscience Publishers, New York-London-Sydney, 1963.
[8.7] 钱人元,化学学报,**21**,273(1955)。
[9.1] 高鸿主编,《分析化学前沿》,147,234～243页,科学出版社,北京,1991年。
[9.2] Cohen, A. S., Karger, B. L., *J. Chromatogr.*, **397**, 409(1987).
[9.3] 竺安等,色谱,7(4),193(1989)。
[9.4] Karger, B. L., Cohen, A. S., Guttman, A. J., *J. Chromatogr.*, **492**, 586(1989).
[9.5] 颜刚等,生物化学与生物物理进展,**16**(1),64(1989)。
[9.6] 姜淮春,生物化学与生物物理进展,**16**(3),180(1989)。
[9.7] 刘毅、沈岩等,生物化学与生物物理进展,17(3),226(1990)。
[9.8] 陶钧,生物化学与生物物理进展,17(6),485(1990)。
[9.9] 方向东等,分析化学,**18**(6),578(1990)。
[9.10] Werner, G. K., *Anal. Chem.*, **62**(12), 403R(1990).
[9.11] 陈义、竺安,生物化学与生物物理进展,17(5),390(1990)。
[9.12] 吕建德等,分析化学,**20**(3),251(1992)。
[9.13] 郭尧君,生物化学与生物物理进展,**18**(1),32(1991)。
[9.14] 陈义、竺安,色谱,7(4),209(1989)。
[9.15] 李碧晴、曹金鸿,分析化学,**18**(1),6(1990)。
[10.1] Cresser, M. S., Keliher, P. N., Wohlers, C. C., *Anal. Chem.*, **45**(1), 11(1973).
[10.2] Kelihers, P. N., *Research Develop.*, **27**(6), 26(1976).
[10.3] Kelihers, P. N., Wohlers, C. C., *Anal. Chem.*, **48**(3), 333A(1976).
[10.4] 《发射光谱分析》编写组,《发射光谱分析》,272～287页,冶金工业出版社,北京,1979年。
[10.5] Зайдель, А. Н. и др., "Эмиссионный Спектральный анализ атомных материалов," стр. 32～39, Государственное Издательство физико-математической литературы, Москва, 1960.
[10.6] Введекский, Л. Е. *Завод. лаб.*, **5**(11), 1349(1936).
[10.7] 顾国英,原子光谱分析,(5),1(1981)。
[10.8] 陈新坤,光谱学与光谱分析,**4**(6),1(1984)。
[10.9] 陈新坤编著,《电感耦合等离子光谱法原理与应用》,1～52页,南开大学出版社,天津,1987年。

[10.10] 不破敬一郎，原口紘炁主编，王小如、李玉珍译，《ICP发射光谱分析》，1～42页，化学工业出版社，北京，1987年。
[10.11] 任玉林、金钦汉，光谱学与光谱分析，6(4)，56(1986)。
[10.12] Green, R. B. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 29(11), 727(1976).
[10.13] Green, R. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 8517(1976).
[10.14] 金国广，分析化学，11，72(1983)。
[10.15] 金国广，激光与光学，2，20(1981)。
[10.16] Brech, F. et al., *Appl. Spectrosc.*, 16, 59(1962).
[10.17] Brech, F., *Chem. Eng. News*, 40, 52(1962).
[10.18] 吉林市联合研制组，分析化学，4，243(1976)。
[10.19] 朱贵云、杨景和编著，《激光光谱分析法》，第二版，387～388页，科学出版社，北京，1989年。
[10.20] Holcombe, J. A., Hassell, D. C., *Anal. Chem.*, 62(12), 169R(1990).
[10.21] 黄本立等，分析化学，7(5)，378(1979)。
[10.22] 陈新坤，分析试验室，10(4)，29(1991)。
[10.23] 同[10.4]，227～228页。
[10.24] 同[10.9]，17～18页。
[10.25] Garbarino, J. R., Taylor, H. E., *Appl. Spectrosc.*, 33, 220(1979).
[10.26] 内田弘等，分析化学(日)，28，244(1979).
[10.27] Kerfood, W. B., Crawford, R. L., *ICP Information Newsletter*, 2, 289(1977).
[10.28] Chaplygin, V. I. et al., *Talanta*, 30, 505(1983).
[10.29] Чапыгин. В. И, *Ж. аналит. хим.*, 38, 802(1983).
[10.30] Scott, R. H., Kokot, M. L., *Anal. Chim. Acta*, 75, 257(1975).
[10.31] Thompson, M. et al., *Analyst*, 103, 568(1978).
[10.32] Tompson, M. et al., *Analyst*, 103, 705(1978).
[10.33] Hiroshi Uchida et al., *Anal. Chim. Acta*, 123, 57(1981).
[10.34] Allain, P. et al., *Anal. Chem.*, 51, 2089(1979).
[10.35] 刘天富，分析化学，13，525(1985)。
[10.36] Aziz, A. et al., *Spectrochim. Acta*, 37B, 369(1982).
[10.37] 同[10.10]，268～279页。
[10.38] 同[10.9]，347～356页。
[10.39] 孙雅如等，分析化学，11，140(1983)。
[10.40] Merryfield, R. N. et al., *Anal. Chem.*, 51, 1965(1979).
[10.41] Fassel, A. F. et al., *Anal. Chem.*, 48, 516(1976).
[10.42] Tong, W. G., Yeung, E. S., *Talanta*, 31, 659(1984).
[10.43] Batz, L. et al., *Spectrochim. Acta*, 39B, 993(1984).
[10.44] Lin, K. C. et al., *Chem. Phys. Lett.*, 90, 111(1982).
[10.45] 同[10.9]，378～388页。
[11.1] Walsh, A., *Spectrochim. Acta*, 7(2), 108(1955).
[11.2] L'vov, B. V., *Spectrochim. Acta*, 17, 761(1961).
[11.3] Slavin, W. et al., *Perkin-Elmer Atomic Spectroscopy*, 2(5), 1(1981).
[11.4] Slavin, W., 分析化学译刊，3(1～2)，1(1986)。
[11.5] 刘纪麟，分析测试通报，4(2)，1(1985)。
[11.6] 王鹤泉、邓勃，分析仪器，(3)，5(1987)。
[11.7] 邓勃，分析通讯，(5)，1(1983)。
[11.8] Smith, S. B., Hieftje, G. M. Jr., *Appl. Spectrosc.*, 37(5), 419(1983).
[11.9] 马治中，分析化学，12(11)，992(1984)。
[11.10] 刘绪函、黄慧明，分析化学，12(4)，303(1984)。
[11.11] 魏复盛、齐文启编著，《原子吸收光谱及其在环境分析中的应用》，152页，中国环境科学出版社，北京，1988年。
[11.12] 吴廷照等，分析化学，7(5)，385(1979)。
[11.13] 吴廷照、高英奇，分析试验室，6(5～6)，118(1987)。
[11.14] 郭小伟，分析试验室，10(4)，69(1991)。
[11.15] Holcombe, J. A., Hassell, D. C., *Anal. Chem.*, 62(12), 169R(1990).
[11.16] 武内次夫、铃木正巳著，《原子吸收分光光度分析》，145～211页，科学出版社，北京，1975年。
[11.17] Angino, E. E., Billings, G. K. 著，《原子吸收光谱翻译组》译，《原子吸收分光光度法在地质上的应用》，49～108页，科学出版社，北京，1973年。
[11.18] Christian, G. D., Feldman, F. J., "Atomic Absorption Spectroscopy. Application in Agriculture, Biology and Medicine", John Wiley & Sons, New York, 1970.
[11.19] 李玉珍、邓宏鸾编著，《原子吸收分析应用手册》，北京科学技术出版社，1990年。
[11.20] 范健编著，《原子吸收分光光度法·理论与应用》，128～356页，湖南科学技术出版社，长沙，1981年。
[11.21] J. E. 坎特尔编，黄德玲译，《原子吸收光谱分析》，47～326页，科学技术文献出版社，北京，1990年。
[11.22] Willis, J. B., *Anal. Chem.*, 47, 1753(1975).
[11.23] Schweizer, V. B., *At. Absorption Newslett.*, 14, 137(1975).
[11.24] 陈友祎、李家熙，分析化学，7(1)，7(1979)。
[11.25] 郑民奇、刘敬华，地质实验室，5(6)，336(1989)。
[11.26] 黄慕琼，分析化学，10(11)，661(1982)。
[11.27] 同[11.11]，189页。
[11.28] Manning, D. C., Slavin, W., *Appl. Spectrosc.*, 37(1), 1(1983).
[11.29] Welz, B., Wiedeking, E., *Z. Anal. Chem.*, 264, 110(1973).
[11.30] 李锦霞等，环境科学，7(6)，75(1986)。
[11.31] 韩恒斌、倪晢明，环境化学，2(2)，44(1983)。
[11.32] 邓勃、王建平，中国环境监测，7(1)，17(1991)。
[11.33] 王建平、邓勃，分析测试通报，11(1)，40(1992)。
[11.34] Furr, A. K. et al., *J. Agric. Food Chem.*, 27, 135(1979).
[11.35] 罗淑梅、王春杰，分析化学，17(10)，937(1989)。
[11.36] 张灿中、周利仁，光谱学与光谱分析，7(5)，27(1987)。
[11.37] 陈淑怡、宋力，分析测试通报，7(3)，56(1988)。
[11.38] 黄慧明等，分析化学，8(3)，233(1980)。

[11.39] 孙世铭等,分析测试通报,2(2),45(1983)。
[11.40] 半导体理化室原子吸收组,原子光谱分析,(2),24(1981)。
[11.41] 蔡绍勤、潘书慧,分析试验室,6(2),1(1987)。
[11.42] 宋文元、殷梓南,理化检验(化学分册),25(4),202(1989)。
[11.43] 李绍南、潘永祺,分析试验室,1(1),31(1982)。
[11.44] Hall,G. et al. ,*Talanta*. ,20,755(1973).
[11.45] Reeves,R. D. et al. ,*Anal. Chem.* ,44,2205(1972).
[11.46] Robbins,W. K. ,*Anal. Chim. Acta*,65,285(1973).
[11.47] 杨欣常,分析测试通报,5(5),59(1986)。
[11.48] 王仲华,光谱仪器与分析,(1),12(1989)。
[11.49] 关宏武,理化检验(化学分册),26(4),230(1990)。
[11.50] Fuller,C. W. ,*Anal. Chim. Acta*,62,261(1972).
[11.51] Olivier,M. ,*Z. Anal. Chem.* ,248,145(1969).
[11.52] Cross,J. D. et al. ,*Forensic Sci. Int.* ,13,25(1979).
[11.53] Goleb,J. A. ,Midkiff,C. R. ,*Appl. Spectrosc.* ,28,44(1975).
[11.54] Hughes,M. J. et al. ,*Archaeometry*,18,19(1976).
[11.55] Соломатин В. Т. и др,*Ж. аналит. хим.* ,32(2),302(1977).
[11.56] Kirkbright,G. F. ,Johnson,H. N. ,*Talanta*,20(5),433(1973).
[11.57] 陈耀祖等,化学学报,40,1066(1982)。
[11.58] Oles,P. J. et al. ,*Anal. Chem.* ,46,911(1974).
[11.59] Chapman,J. F. ,Dale,L. S. ,*Anal. Chim. Acta*,87,91(1976).
[11.60] Manning,D. C. ,Slavin,W. ,*At. Absorpt. Newslet.* ,1,39(1962).
[11.61] Goleb,J. A. ,*Anal. Chim. Acta*,36,130(1966).
[11.62] Goleb,J. A. ,*Anal. Chim. Acta*,34,135(1966).
[11.63] Winefordner,J. D. ,Vickers,T. J. ,*Anal. Chem.* ,36(1),161(1964).
[11.64] 王小如、凌东、林跃河、黄本立,光谱学与光谱分析,10(6),31(1990)。
[11.65] 金学根,光谱学与光谱分析,10(4),67(1990)。
[11.66] Bolshov,M. A. ,Zybin,A. V. et al. ,*Spectrochim. Acta*,38B,4,345(1981).
[11.67] Bolshov,M. A. ,Zybin,A. V. et al. ,*Spectrochim. Acta*,41B,5,487(1986).
[11.68] 索有瑞、黄雅丽,光谱学与光谱分析,12(2),87(1992)。
[11.69] 金泽祥、汤志勇、周俊明、龚育,光谱学与光谱分析,12(4),75(1992)。
[11.70] Braun,K. ,Slavin,W. et al. ,*Spectrochim. Acta*,37B,8,721(1982).
[11.71] Gelbwachs,J. A. ,Klein,C. F. et al. ,*Appl. phys. Lett.* ,30(9),489(1977).
[11.72] 张锐,光谱学与光谱分析,8(1),67(1988)。
[12. 1] Strong,F. C. ,*Anal. Chem.* ,24(2),338(1952).
[12. 2] 杜治坤、杨素卿,理化检验(化学分册),16(4),5(1980)。
[12. 3] 王淑仁等,《双波长分光光度法》,山东科学技术出版社,济南,1986 年。
[12. 4] 郑用熙,分析试验室,3(5),1(1984)。
[12. 5] 郑用熙、李隆弟,分析化学,17(8),760(1989)。
[12. 6] 郑用熙、李隆弟,分析化学,18(3),292(1990)。
[12. 7] 何锡文、杨万龙,分析试验室,6(5~6),1(1987)。
[12. 8] Howell,J. A. ,Hargis,L. G. ,*Anal. Chem.* ,62(12),155R(1990).
[12. 9] 郑用熙,分析试验室,10(4),1(1991)。
[12. 10] 陈国树等,分析试验室,11(2),40(1992)。
[12. 11] 王建华等,分析试验室,11(2),43(1992)。
[12. 12] 赖晓绮、徐勉懿,分析试验室,11(1),48(1992)。
[12. 13] 吴桂玉等,岩矿测试,10(1),71(1991)。
[12. 14] 孙文涛等,分析试验室,11(1),29(1992)。
[12. 15] 王尊本等,分析试验室,11(1),44(1992)。
[12. 16] 朱玉伦、邵济馨,岩矿测试,10(1),17(1991)。
[12. 17] 石井 一,高英吕,日本化学会誌,2,203(1980).
[12. 18] Jones,R. et al. ,*J. Pharm. Pharmacol.* ,33,458(1981).
[12. 19] Fell,A. F. ,*Proc. Anal. Div. Chem. Soc.* ,15,260(1978).
[12. 20] Izumi,T. et al. ,*Anal. Chem.* ,53(6),782(1981).
[12. 21] 钱和生,分析测试通报,11(1),44(1992)。
[12. 22] 陆晓华等,分析化学,19(12),1415(1991)。
[12. 23] 李梦龙等,高等学校化学学报,11(7),693(1990)。
[12. 24] 马立群等,分析化学,20(3),339(1992)。
[12. 25] Krug,F. J. et al. ,*Anal. Chim. Acta*,161,245(1984).
[12. 26] 徐圣、袁秀顺,分析化学,20(3),319(1992)。
[12. 27] 胡之德、赵正风编著,《分光光度分析法》,第二部分,宁夏人民出版社,银川,1987 年。
[12. 28] 慈云祥、周天泽编著,《分析化学中的配位化合物》,410~468 页,北京大学出版社,1986 年。
[12. 29] 魏永巨等,分析化学,19(9),997(1991)。
[12. 30] 李志良等,高等学校化学学报,11(8),825(1990)。
[12. 31] Heineman,W. R. ,*Anal. Chem.* ,50,390A(1978).
[12. 32] 邓子峰等,分析化学,19(8),949(1991)。
[12. 33] 张哲等,分析化学,18(4),325(1990)。
[12. 34] Rosencwaig,A. ,*Anal. Chem.* ,47(6),592A(1975).
[12. 35] 宋贵云、杨景和编著,《激光光谱分析法》,第二版,第四章,科学出版社,北京,1989 年。
[12. 36] 陈少波、郑朱梓,分析化学,19(1),1(1991)。
[12. 37] 祝大昌等译,《分析化学译丛·分子发光分析法(荧光法和磷光法)》,复旦大学出版社,上海,1985 年。
[12. 38] 同[12. 35],第七章。
[12. 39] 金继红等,岩矿测试,10(1),47(1991)。
[12. 40] 耿征等,岩矿测试,10(2),92(1991)。
[12. 41] 姚永进、洪水皆,干旱环境监测,6(1),10(1992)。
[12. 42] 庞志功等,分析化学,19(4),440(1991)。
[12. 43] 郑永红、王怀公,分析化学,19(12),1424(1991)。
[12. 44] 李建中等,分析化学,20(3),281(1992)。

[12.45] 双少敏等,分析化学,19(4),409(1991)。
[13.1] 杭州大学化学系分析化学教研室,《分析化学手册》(第三分册),598～647页,化学工业出版社,北京,1983年。
[13.2] 李长治,《分子光谱新技术》,82～96页,科学出版社,北京,1986年。
[13.3] 卢涌泉、邓振华编,《实用红外光谱解析》,113～118页,148～153页,电子工业出版社,北京,1989年。
[14.1] Anthony, T. T., "Raman Spectroscopy in Biology", p. 36, John Wiley & Sons, Inc., 1982.
[14.2] 潘家来编,《激光拉曼光谱在有机化学上的应用》,103页,化学工业出版社,北京,1986年。
[14.3] Schrader, B., Hoffman, A., Simon, A., *J. Mol. Struct.*, **217**, 207～220(1990).
[14.4] Gerrard, D. L., Bowley, H. J., *Anal. Chem.*, **60**(12), 368R(1988).
[15.1] 袁汉章,光谱学与光谱分析,6(3),72(1986)。
[15.2] Kumar, A., *X-Ray Spectrometry*, **2**, 77(1980); **1**, 25(1981); **4**, 167(1982).
[15.3] Urch, D. S., *X-Ray Spectrometry*, 1, 9(1978).
[15.4] 住田成和,鉄と鋼,**65**,107(1979).
[15.5] 孙平薰、陈远盘、李声辉,光谱学与光谱分析,10(3),32(1990)。
[15.6] 白友兆,硅酸盐学报,13,(1),1(1985)。
[15.7] 高树桢等,光谱学与光谱分析,4(3),35(1984)。
[15.8] Wheller, B. D. et al., *Adv. X-Ray Anal.*, **20**, 423(1976).
[15.9] 袁汉章,理化检验(化),18(2),15(1982)。
[15.10] 稀有金属编辑部,稀有金属,11(1),72(1987)。
[15.11] 陈远盘,光谱学与光谱分析,4(1),28(1984)。
[15.12] Robson, N. S., *World Cem.*, **22**(4), 126(1991).
[15.13] Fretcher, G., *Anal. Chem.*, **51**(7), 957(1979).
[15.14] 袁汉章,分析化学,14(1),40(1986)。
[15.15] Fletcher, W. W., *Glass Technology*, 17(6), 226(1976).
[15.16] 朱成新,理化检验(化),21(6),339(1985)。
[15.17] 王淑丽等,石油化工,12(10),620(1983)。
[15.18] Stojic, D. L. et al., *Glas. Hem. Tehnol. Maked*, **7**, 129(1989).
[15.19] 王淑丽等,石油化工,13(7),471(1984)。
[15.20] 茅祖兴,光谱学与光谱分析,6(2),56(1986)。
[15.21] 杨乐山等,光谱学与光谱分析,5(6),73(1985)。
[15.22] Bellar, V. P. et al., *Anal. Chem.*, **309**(5), 380(1981).
[15.23] 孙平薰等,光谱学与光谱分析,5(4),47(1985)。
[15.24] Hideki Tanaka et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 1790(1975).
[15.25] 戴昭华等,理化检验(化),21(2),85(1985)。
[15.26] 黄衍初等,环境化学,7(4),34(1988)。
[15.27] 潘莺金等,土壤通报,19(5),234(1988)。
[15.28] Piorek Stanislaw, *Adv. X-Ray Anal.*, **33**, 639(1990).
[15.29] 许力等,环境化学,8(6),69(1989)。
[15.30] 乌光祖等,分析试验室,6(5～6),131(1987)。
[15.31] 马光祖等,分析试验室,8(4),62(1989)。
[15.32] 吉昂,分析试验室,10(4),133(1991)。
[16.1] 黄胜涛主编,《固体X射线学(一)》,235页,高等教育出版社,北京,1985年。
[16.2] 马世良编著,《金属X射线衍射学》,120页,西北工业大学出版社,西安,1987年。
[16.3] 拉施柯、叶烈明著,《奥氏体钢的相分析及其组织》,26页,冶金工业出版社,北京,1956年。
[16.4] 同[16.1],228页。
[16.5] 范雄主编,《金属X射线学》,138页,机械工业出版社,北京,1989年。
[16.6] 梁志德等,理化检验(物理分册),16(3),276(1981)。
[16.7] 何崇智等编著,《X射线衍射实验技术》,245页,上海科学技术出版社,1988年。
[16.8] 王英华主编,《X光衍射技术基础》,258页,原子能出版社,北京,1987年。
[16.9] 叶大年、金成伟编著,《X射线粉末法及其在岩石学中的应用》,145页,科学出版社,北京,1984年。
[16.10] 胡恒亮、穆祥祺编著,《X射线衍射技术》,23页,纺织工业出版社,北京,1988年。
[16.11] 周贵恩编著,《聚合物X射线衍射》,193页,中国科学技术大学出版社,合肥,1989年。
[16.12] 吴人洁主编,《材料科学丛书·现代分析技术——在高聚物中的应用》,322页,上海科学技术出版社,1987年。
[16.13] D. 舍伍德著,范世藩译,《晶体、X射线和蛋白质》,530页,科学出版社,北京,1985年。
[16.14] 许顺生,冯端主编,《X射线衍衬貌相学》,255页,科学出版社,北京,1987年。
[16.15] R. B. 安德森、P. T. 道森编,尹元根等译,《催化研究中的实验方法·第三卷·表面和吸附物种的表征》,149页,科学出版社,北京,1986年。
[17.1] Moseley, N. G. J., *Phil. Mag.*, **26**, 1024(1913).
[17.2] 徐萃章编著,《电子探针分析原理》,6～9页,科学出版社,北京,1990年。
[17.3] 张宜,《第二届全国微束分析学术会议论文集》,A16～20,武汉,1988年。
[17.4] 刘永康、叶先贤、林卓然、李德忍编译,《电子探针X射线显微分析》,181～183页,科学出版社,北京,1973年。
[17.5] 刘永康等编译,《电子探针X射线显微分析》,174页,科学出版社,北京,1973年。
[17.6] 李香庭等,电子显微学报,8(4),73～77(1989)。
[17.7] 章一鸣、姜新力、杨绍晋,电子显微学报,10(2),137～141(1991)。
[17.8] 陈丽卿、刘祖钦、张伟,电子显微学报,9(3),209(1990)。
[17.9] Albee, A. L., Chodos, A. A., *Amer. Mineral.*, **55**, 491(1970).
[17.10] 木间一宏,木村隆,分析化学(日),23(6),591

(1974).
[17.11] 蔡丽英等,《全国超导学术会议论文集》,142～145页,宝鸡,1988年。
[18.1] 王仁卉,电子显微学报,6(2),76(1987)。
[18.2] 郭可信,电子显微学报,1(2),1(1982)。
[18.3] Hashimoto,H. ,Kumao,A. ,Endoh,H. ,"Electron Microscopy,Proceedings 9th International Congress", vol. 3,p. 244,Toronto,1978.
[18.4] Crewe,A. V. ,*Chem. Scr.* ,**14**(1),17(1978～1979).
[18.5] 黄孝瑛编著,《透射电子显微学》,107～143页,上海科技出版社,1987年。
[18.6] Cai Liying,Zhao Gangkai,Zhao Meijuan,Zhang Xiaowen,*Modern Phys. Lett.* ,*B*,1(11/12),433(1988).
[18.7] 蔡丽英、越钢凯、赵梅娟、张美珍、张孝文,科学通报,(5),355(1988)。
[18.8] 植田夏、刘维,物理通报,(2),48(1981)。
[18.9] 郭可信、叶恒强主编,《高分辨电子显微学》,397～422页,科学出版社,北京,1985年。
[18.10] 高永敏、蔡海林、谢炳炎,《第六届全国化学、化工、纺织电子显微学会议论文集》,50页,长沙,1991年。
[18.11] Qiao,G. W. ,Zhou,J. ,Kuo,K. H. ,"Proc. of the 8th Intern. Congr. on Catal. ",III 93,Berlin,1984.
[18.12] 乔桂文、周敬、郭可信,电子显微学报,**3**(4),12(1984)。
[18.13] Geil,H. ,"Polymer Single Crystals",Interscience Publishers,New York,1963.
[18.14] F. W. 毕尔梅耶著,中国科学院化学研究所七室译,《聚合物科学教程》,179页,科学出版社,北京,1980年。
[18.15] 陈寿馥、蔡丽英、吴永昇、金永泽等,科学通报,(14),1284～1287(1992)。
[18.16] 蔡丽英、毛智彪、李敏慧、周啸,电子显微学报,**6**(4),52～56(1987)。
[18.17] Vyeda,N. ,Kobayashi,T. ,Ishizuka,K. ,Fujiyoshi,Y. ,*Chem. Scr.* ,**14**(1),47(1978～1979)。
[18.18] 郭可信、叶恒强主编,《高分辨电子显微学》,330～356页,科学出版社,北京,1985年。
[19.1] 杨宝珍、朱孟钦、杨静波、蔡丽娟,《第六届全国化学、化工、纺织电子显微学会议论文集》,18页,1991年。
[19.2] 金桂晖,电子显微学报,**9**(3),234(1990年)。
[19.3] 王维、祝勋、漆字能,电子显微学报,**8**(3),26～30(1989年)。
[19.4] Chen Shouxi,Tin Yongze,Qian Renyuan,Cai Liying,*Makromol. Chem.* ,**188**,2713(1987).
[19.5] 张权、黎渝、施用晦、李洋,电子显微学报,**9**(3),218(1990年)。
[19.6] 张桂甲、黄新元、杨纪元、潘子昂,电子显微学报,**7**(3),253(1988年)。
[20.1] Purcell,E. M. ,Torrey,H. C. ,Pound,R. V. ,*Phy. Rev.* ,**69**,37(1946).
[20.2] Bloch,E. ,Hansen,W. W. ,Packard,M. F. ,*Phy. Rev.* ,**69**,127(1946).
[20.3] Knight,W. D. ,*Phys. Rev.* ,**76**,1259(1949).
[20.4] Dickinson,W. C. ,*Phys. Rev.* ,**77**,736(1950).
[20.5] Proctor,W. G. ,Yu,F. C. (虞福春),*Phys. Rev.* ,**77**,717(1950);**81**,20(1951).
[20.6] Arnold,J. T. ,Dharmatti,S. S. ,Packard,M. F. ,*J. Chem. Phys.* ,**19**,507(1951).
[20.7] Clore,G. M. ,Gronenborn,A. M. ,*Progress in NMR Spectroscopy*,**23**(1),43～92(1991).
[20.8] Gricsinger,G. ,Sørensen,O. W. ,Ernst,R. R. ,*J. Magn. Reson.* ,**84**,14(1989).
[20.9] Rehder,D. ,*Coordination Chemistry Reviews*,**110**(1),16]～210(1991).
[20.10] Lauterbur,P. C. ,*Nature*,**242**,190(1973).
[20.11] Mansfield,P. ,Blamire,A. M. ,Coxon,R. ,Gibbs,P. ,Guilfoyle,D. N. ,Harvey,P. ,Symms,M. ,*Phil. Trans. R. Soc. Lond.* ,**A333**(1632),495～506(1990).
[20.12] Radda,G. K. ,*Phil. Trans. R. Soc. Lond.* ,**A333**(1632),545～559(1990).
[20.13] Bowtell,R. W. ,Brown,G. D. ,Glover,P. M. ,McJury,M. ,Mansfield,P. ,*Phil. Trans. R. Soc. Lond.* ,**A333**(1932),457～467(1990).
[20.14] Jezzard,P. ,Attard,J. J. ,Carpenter,T. H. ,Hall,L. D. ,*Progress in NMR Spectroscopy*,**23**(1),1～41(1991).
[20.15] Passaglia,E. ,Bunshah,R. F. ,"Measurement of Physical Properties:Magnetic Properties and Mossbauer Effect", vol. 6,part 2,pp. 165～504,John Wiley & Sons. ,New York,1973.
[20.16] Paulder,W. W. ,"Nuclear Magnetic Resonance—General Concepts and Applications",pp. 260～262,John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1987.
[20.17] 孟庆安,波谱学杂志,1(2/3),221(1984)。
[20.18] 冯义濂,波谱学杂志,**4**(4),369(1987)。
[21.1] Al'tshuler,S. A. ,Lozyrev,B. M. (USSR),"Electron Paramagnetic Resonance",pp. 21～22,Academic Press,New York,1964.
[21.2] Завойский,E. K. ,*Физика*,**9**,211,245(1945).
[21.3] 陈贤鎔,波谱学杂志,1(2/3),297(1984)。
[21.4] Dalton,L. R. ,Bain,A. ,Young,C. L. ,*Annu. Rev. Phys. Chem.* ,**41**,389～407(1990).
[21.5] Young,C. L. ,Whitney,D,Vistnes,A. I. ,Dalton,L R. ,*Annu. Rev. Phys. Chem.* ,**37**,459～491(1986).
[21.6] Mehring,M. ,Grupp,A. ,Hofer,P. ,Kass,H. ,*Synth. Met.* ,**28D**,399～406(1989).
[21.7] Mehring,M. ,Hofer,P. ,Grupp,A. ,*Phys. Rev.* ,**A33**,3523～3526(1986).
[21.8] Crepeau,R. H. ,Dulcic,A. ,Gorcester,J. ,Searinen,T. R. ,Freed,J. H. ,*J. Magn. Resm.* ,**84**,184～190(1989).

[21.9] Gorcester, J., Freed, J. H., *J. Magn. Resun.*, **78**, 292～301(1988).
[21.10] Gaffney, B. J., "The Chemistry of Spin Labeling", vol. 2, p. 183, Academic Press, New York, 1976.
[21.11] Keana, J. F. W., "The Aspects of Nitroxide Chemistry in Spin Labeling", vol. 2, p. 15, Academic Press, New York, 1979.
[21.12] Marsh, D., "Electron Spin Resonance Spin Labels, in Membrance Spectroscopy", p. 51, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
[21.13] Ohno, K., *Magn. Reson. Rev.*, **11**, 275～310(1987).
[21.14] Eaton, G. R., Eaton, S. S., *Bull. Magn. Resun.*, **10**, 22～31(1988).
[21.15] Eaton, G. R., Eaton, S. S., in Kevan, L. (eds), "In Advances in Pulsed and Continuous Wave Electron Spin Resonance", Wiley, New York, 1990.
[21.16] Woods, R. K., Dobrucki, J. W., Glockner, J. F., Morse, P. D., Swartz, H. M., *J. Magn. Reson.*, **85**, 50～59 (1989).
[21.17] Dobrucki, J. W., Walczak, T., Swartz, H. M., *Biophys. J.*, **53**, 199(1988).
[21.18] Demsar, F., Walczak, T., Morse, P. D., Bacic, G., Zolnai, Z., Swartz, H. M., *J. Magn. Resun.*, **76**, 224～231(1988).
[21.19] Cleary, D. A., Shin, Y. K., Schneider, D. J., Freed, J. H., *J. Magn. Resun.*, **79**, 474～492(1988).
[21.20] Moscicki, J. K., Shin, Y. K., Freed, J. H., *J. Magn. Resun.*, **84**, 554～572(1989).
[21.21] Hornak, J. P., Moscicki, J. K., Schneider, D. J., Freed, J. H., *J. Chem. Phys.*, **84**, 3387～3395(1986).
[21.22] Shin, Y. K., Freed, J. H., *Biophys. J.*, **55**, 537～550 (1989).
[21.23] Maki, A. H., McCarvey, B. R., *J. Chem. Phys.*, **29**, 35(1958).
[21.24] 郭金梁、陈贻盾、徐元植，中国科学，B辑(9)，785 (1984)。
[22.1] Tswett M., *Ber. Deut. Botan. Ges.*, **24**, 316(1906).
[22.2] Robert, L. G., "Modern Practice of Gas Chromatography", p. 3, Wiley-Interscience Publication, New York, 1985.
[22.3] Cowper, C. J., Derose, A. J., "The Analysis of Gases by Chromatography", p. 82, Pergamon Press, New York, 1983.
[22.4] 金鑫荣著，《气相色谱法》，151页，高等教育出版社，北京，1987年。
[22.5] M. L. 李、F. J. 杨、K. D. 巴特尔著，王其林译，《毛细管柱气相色谱法》，31页，化学工业出版社，北京，1988年。
[22.6] 詹益兴等著，《衍生气相色谱及应用》，17页，湖南大学出版社，长沙，1988年。
[22.7] 许白超、李国光等，色谱，**5**, 283(1992)。
[22.8] 胥照平、周方等，色谱，**6**, 382(1991)。
[22.9] 顾良荧编，《合成脂肪酸化学及工艺学》，153页，轻工业出版社，北京，1984年。
[22.10] 钟小芬、孔忠富，食品科学，**3**, 41(1992)。
[22.11] 吴昌贤、李铁林，色谱，**3**, 175(1986)。
[22.12] 何平、殷恭宽，色谱，**2**, 111(1987)。
[22.13] 顾可权、朴吉文，《有机合成化学》，153页，上海科学技术出版社，1987年。
[22.14] 欧阳政等，色谱，**4**, 205(1985)。
[22.15] 汪昆华、罗传秋等，《聚合物近代仪器分析》，123页，清华大学出版社，北京，1991年。
[22.16] L. S. 艾特利著，云希勤等译，《气相色谱基本关系式》，19页，石油工业出版社，北京，1984年。
[22.17] 赵藻藩、周性尧等，《仪器分析》，377页，高等教育出版社，北京，1990年。
[22.18] Shen, T. C., *J. Chromatogr. Sci.*, **30**, 239(1992).
[22.19] Robinson, J. W., "Undergraduate Instrumental Analysis", p. 383, Marcel Dekker Inc., New York, 1982.
[22.20] 原昭二等著，印宗朝等译，《现代色谱分析法·原理和实际应用》，116页，科学技术文献出版社重庆分社，1988年。
[22.21] Skoog, D. A., "Principles of Instrumental Analysis", p. 765, Saunders College Publishing, 1984.
[23.1] Scott, R. P. W., Kucera, P., *J. Chromatogr.*, **149**, 93 (1978).
[23.2] Majors, R. E., *J. Chromatogr. Sci.*, **15**, 334(1977).
[23.3] Abbott, S. R., *J. Chromatogr. Sci.*, **18**, 540(1980).
[23.4] Krstulović, A. M., Brown, P. R., "Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography", p. 87, Wiley Interscience Publication, New York, 1986.
[23.5] 方积年、魏远安，色谱，**2**, 103(1991)。
[23.6] 陈清轩、Rosik, L. O.，色谱，**2**, 101(1992)。
[23.7] Ng, C. L., Lee, H. K., *J. Chromatogr. Sci.*, **30**, 167 (1992).
[23.8] 吴宏、彭中贵，《离子色谱及其应用》，48页，重庆出版社，1988年。
[23.9] Smith, R. E., "Ion Chromatography Applications", p. 25, CRC Press, Florida, 1988.
[23.10] Smith, R. E., Macquarrie, R. A., Jope, R. S., *J. Chromatogr. Sci.*, **29**, 528(1991).
[23.11] 汪昆华、罗传秋等，《聚合物近代仪器分析》，162页，清华大学出版社，北京，1991年。
[23.12] 奥·米克斯主编，杨文澜、马廷林、王文高、蒋中华译，《色谱及有关方法的实验室手册》，352页，机械工业出版社，北京，1986年。
[23.13] Skoog, D. A., "Principles of Instrumental Analysis", p. 802, CBS College Publishing, 1985.
[23.14] Snyder, L. R., Dolan, J. W., Gant J. R., *J. Chromatogr.*,

165,3(1979).
[23.15] Dolan,J. W. ,Gant,J. R. ,Snyder,L. R. ,*J. Chromatogr.* **165**,31(1979).
[23.16] 朱彭龄、云自厚等,《现代液相色谱》,73页,兰州大学出版社,1989年。
[23.17] Burgess,C. ,Mieleng,K. D. ,"Advances in Standards and Methodology in Spectrophotometry",p. 303,Elsevier Science Publishing Company,New York,1987.
[23.18] Owino,E. ,Clark,B. J. ,Fell,A. F. ,*J. Chromatogr. Sci.* , **29**,450(1991).
[23.19] 卢佩章、戴朝政,《色谱理论基础》,13页,科学出版社,北京,1989年。
[23.20] Sewell,P. A. ,Clarke,B. ,"Chromatographic Separations",p. 155,John Wiley & Sons,London, 1987.
[24.1] 曹治权编著,《层析显色试剂手册》,中国商业出版社,北京,1986年。
[24.2] Sherma,J. ,*Anal. Chem.* ,**62**,371R~381R(1990).
[24.3] 林启寿编著,《纸上色谱及其在中草药成分分析中的应用》,66~511页,科学出版社,北京,1983年。
[24.4] 中国医学科学院药物研究所编著,《薄层层离及其在中草药分析中的应用》,97~436页,科学出版社,北京,1978年。
[24.5] Vecchia E. G. ,*Anal. Letters*,**16**(B1),57(1983).
[24.6] 徐婉等编著,《常见毒物的微量分析》,316~317页,群众出版社,北京,1982年。
[24.7] 商振群编著,《农药残留量薄层层析法》,中国财政经济出版社,北京,1976年。
[24.8] Touchstone,J. C. ,"Advance in Thin-Layer Chromatography",pp. 439~456;483~494,Wiley-Interscience, 1982.
[24.9] M. E. 盖茨著,吴湘澍、于会亭译,《环境毒物的纸上和薄层色层分析》,人民卫生出版社,1~100页,1984年。
[24.10] Sherma,J. ,*Anal. Chem.* ,**63**(12),118R~130R(1991).
[24.11] 同[7],pp. 451~456.
[24.12] Zoun,P. E. F. ,Spierenburg,T. J. ,*J. Chromatogr.* , **482**,448~453(1989).
[24.13] Neicheva,A. ,Kovacheva,E. ,*J. Chromatogr.* , **509**,263~269(1990).
[24.14] 周振惠、王惠菊,分析化学,**8**(3),209~214(1980)。
[24.15] Gurkin,M. ,in Touchstone,J. C. ,(ed.),"Advance in Thin-Layer Chromatography",pp. 21~25,Weley-Interscience,1982.
[24.16] Lawrence,J. F. ,Renault,C. ,Frei,R. W. ,*J. Chromatogr.* ,**121**,343(1976).
[24.17] Eaton,J. L. ,Mullins,D. E,*Anal. Biochem.* ,**172**,484~487(1988).
[24.18] Qureshi,M. ,Sethi,B. M. ,Sharma,S. D. ,*J. Lig. Chromatogr.* ,**7**,1345(1984).
[24.19] 陈永熙、郑可秋、罗焕光、程介克,分析化学,**11**(2),101~106(1983)。
[24.20] 罗焕光、王辉,武汉大学学报(分析化学专刊),25,(1985)。
[24.21] Bruno,P. ,Caselli,M. ,Fracassi,F. ,Traini,A. ,*Anal. Letters*,17(B5),397(1984).
[25.1] Fales,H. M. ,Milne,G. W. A. ,Vestal,M. L. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**91**,3682(1969).
[25.2] Hunt,D. F. et al. ,*Anal. Chem.* ,**48**,2098(1976).
[25.3] Hansen,G. et al. ,*Anal. Chem.* ,**52**,245(1980).
[25.4] Beckey,H. D. et al. ,*Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* , **3**,169(1969).
[25.5] 松尾武清等,质量分析,**28**,1(1981)。
[25.6] Rinehart,K. L. Jr. ,*Science*,**218**,254(1982).
[25.7] 上尾正彦,大橋守,上野民夫,質量分析の新展開,現代化学・増刊,**15**,28(1988).
[25.8] "Finnigan MAT 4500 Series GC/MS Operator's Manual",1982.
[25.9] 祝大昌译,国外分析仪器,**4**,75~82(1988)。
[25.10] Wiley,W. C. et al. , *Rev. Sci. Instr.* ,**26**,1150 (1955).
[25.11] Hardin,E. D. et al. ,*Anal. Chem.* ,**56**,2(1984).
[25.12] Finnigan MAT,"TSP Report",p. 1,1987.
[25.13] 同[25.7],90~99(1988).
[25.14] Beynon,J. H. et al. ,"Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry",Elsevier,Amsterdam,1963.
[25.15] Smith,L. G. et al. ,*Phys. Rev.* ,**90**, 324(1953).
[25.16] 洪山海,《光谱解析法在有机化学中的应用》,附录Ⅱ,科学出版社,北京,1980年。
[25.17] Mass Spectrometry Data Centre,"Eight Peak Idex of Mass Spectra",The Royal Society of Chemistry,UK, 1983.
[25.18] Heller,S. R. ,Milne,G. W. A. ,"EPA/NIH Mass Spectral Date Base",U. S. Government Printing Office, Washington,1978.
[25.19] Finnigan MAT 质谱公司,*Spectra*(中文版),**4**,11~69 (1986)。
[25.20] Burliugame,A. L. et al. ,*Anal. Chem.* ,**54**,363R(1982).
[25.21] Takeuchi,Y. I. ,Ishii,D. ,Goto,M. ,*J. Chromatogr.* , **391**,296(1987).
[25.22] Gaskell,S. J. (ed.). ,"Mass Spectrometry in Biomedical Research",Wiley,New York,1986.
[25.23] McNeal,J. C. (ed.). ,"Mass Spectrometry in the Analysis of Large Molecules",Wiley,New York,1986.
[25.24] 卜欣、黄爱今、孙亦樑、刘密新、吴筑平,北京大学学报(自然科学版),(6)53~59(1987)。
[25.25] 黎光、郑瑶青、孙亦樑、刘密新、吴筑平,分析测试通讯,**10**(2),12~18(1991)。
[26.1] Dekeyser,W. L. ,*Nature*,**172**,364(1953).
[26.2] Dekeyser,W. L. ,*Bull. Soc. France Ceram.* ,**20**,1(1953).

[26.3] Garn, P. D., Kessler, J. E., *Anal. Chem.*, **32**, 1563 (1960).
[26.4] Garn, P. D., Kessler, J. E., *Anal. Chem.*, **32**, 1900 (1960).
[26.5] 辽宁省地质局中心实验室,《矿物差热分析》,23～235页,地质出版社,北京,1975年。
[26.6] 黄克隆,地球化学,(4),332(1979)。
[26.7] 黄克隆,地球化学,(3),310(1982)。
[26.8] Wendlandt, W. W., Brabson, J. A., *Anal. Chem.*, **30**, 61(1958).
[26.9] Liu Zhenhai, et al., *Thermochimica Acta*, **70**, 71(1983).
[26.10] Civjan, S., et al., *J. Dent. Res.*, **51**, 539(1972).
[26.11] Wesolowski, M., *Int. J. Pharm.*, **11**, 35(1982).
[26.12] Maycock, J. N., *Thermochim. Acta*, 1, 384(1970).
[26.13] Campbell, C., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 2221(1959).
[26.14] Fauth, M., *Anal. Chem.*, **32**, 655(1960).
[26.15] O'Neill, M. J., *Anal. Chem.*, **38**, 1331(1966).
[26.16] Predel, B., et al., *Thermochim. Acta*, **22**, 211(1978).
[26.17] Clarebrough, L. M. et al., *Proc. Roy. Soc.* (London), Ser. A, **232**, 252(1955).
[26.18] Gordon, P., *Trans. AIME*, **203**, 1043(1955).
[26.19] 刘振海主编,《热分析导论》,234～238页,化学工业出版社,北京,1991年。
[26.20] Chen, H. S., Turnbull, D., *Acta Met.*, **17**, 1021(1969).
[26.21] 陈国玺,矿物学报,(2),97(1981)。
[26.22] Boyer, R. F., *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, **10**, 313(1970).
[26.23] De Boer, G. O. R. et al., *Polymer*, **16**, 930(1975).
[26.24] Doddi, N. et al., *Macromolecules*, 4, 648(1971).
[26.25] 刘振海等,高分子通讯,(3),188(1986);(6),463(1986)。
[26.26] Steim, J. M. et al., *Adv Chem. Series*, **84**, 259(1968).
[26.27] Wallace, B. A. et al., *J. Mol. Biol.*, **107**, 255(1976).
[26.28] Velicelebi, G. et al., *Biochemistry*, **18**(7), 1180(1979).
[26.29] Uedana, H. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2451(1980).
[26.30] 郑颖,医药工业,**10**,361(1983)。
[26.31] 郑颖,上海第一医学院学报,**9**,143(1982)。
[26.32] Jacobson, H. et al., *J. Pharm. Sci.*, **58**, 631(1969).
[26.33] Gibson, E. K., Johnson, S. M., *Thermochim Acta*, **4**, 49 (1972).
[26.34] Gibson, E. K., *Thermochim Acta*, **5**, 243(1973).
[26.35] Vassallo, O. A., *Anal. Chem.*, **33**, 1823(1961).
[26.36] Ayres, W. M., Bens, E. M., *Anal. Chem.*, **33**, 568 (1961).
[26.37] Wendlandt, W. W., *Anal. Chem. Acta*, **27**, 309(1962).
[26.38] Machin, D., Rogers, C. E., *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 300 (1970).
[27.1] Hevesy, G., Hobbie, R., *Z. Analyt. Chem.*, **88**, 1(1932).
[27.2] Kudo, K., *Radioisotopes* (Tokyo), **15**, 209(1966).
[27.3] Prasilova, J., *Talanta*, **13**, 1567(1966).
[27.4] Померанцева, А. В., и др., *Ж. аналит. хим.*, **26**, 43 (1971).
[27.5] Померанцева, А. В., и др., *Ж. аналит. хим.*, **28**, 189 (1973).
[27.6] 李炳林等,原子能科学技术,**25**(2),66(1991)。
[27.7] 李恩林、侯淑彬,原子能科学技术,**25**(3),68 (1991)。
[27.8] 金立云等,核技术,**4**,65(1982)。
[27.9] Brunfelt, A. O., Steinnes, E., *Talanta*, **18**, 1197(1971).
[27.10] Brunfelt, A. O., Steinnes, *Talanta*, **18**, 1179(1971).
[27.11] Brunfelt, A. O. et al., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **28**, 181(1977).
[27.12] 金嗣炤、梁任又、黄培华,核技术,**14**(2),66(1991)。
[27.13] 丁锡祥等,《第一次全国活化分析会议资料选编》,45页,原子能出版社,北京,1982年。
[27.14] 陈建洲、李凤翔,营养学报,**10**(2),180(1988)。
[27.15] Maunhaut, W., Zoller, W. H., *J. Radioanal. Chem.*, **37**, 637(1977).
[27.16] Guzzi, G. et al., *J. Radioanal. Chem.*, **39**, 263(1977).
[27.17] 袁玲等,原子能科学技术,**2**,211(1985)。
[27.18] 韩恒斌等,环境化学,7(6),17(1988)。
[27.19] 马建国等,核技术,**13**(10),612(1990)。
[27.20] 张维成,核技术,**12**(11),633(1989)。
[28.1] 方肇伦、范世华,分析试验室,**10**(4),116(1991)。
[28.2] 方肇伦、徐淑坤等,分析试验室,**8**(4),75(1989)。
[28.3] 董慧如,化学通报,(3),32(1989)。
[28.4] 李永生、承慰才著,《流动注射分析》,95～96页,北京大学出版社,1986年。
[28.5] Zagatto, E. A. G., Beisetal, B. F., *Anal. Chim. Acta*, **226**, 129(1989).
[28.6] Brooks, S. H., Dorsey, J. G., *Anal. Chim. Acta*, **229**, 35(1990).
[28.7] 殷晋尧,分析仪器,(3),1(1989)。
[28.8] 马广慈、江德元,药物分析杂志,**8**(4),248(1988)。
[28.9] 马立群等,分析化学,**20**(3),339(1992)。
[28.10] 魏庆洵、王胜天等,高等学校化学学报,**11**(2),140 (1990)。
[28.11] 徐圣、袁顺秀,环境化学,**9**(4),35(1989)。
[28.12] 李永生,理化检验(化学分册),**26**(1),41(1990)。
[28.13] 杨建南、刘刚等,冶金分析,**10**(1),58(1990)。
[28.14] 毛群楷、张传铀等,分析化学,**18**(10),952(1990)。
[28.15] 陈兴国、刘满仓等,理化检验(化学分册),**25**(3),157(1989)。
[28.16] 范世华,食品与发酵工业,(5),76(1990)。
[28.17] 徐逸云、孙小平等,高等学校化学学报,11(8),822 (1990)。
[28.18] 蔡亚歧、何星存等,高等学校化学学报,**10**(12),1194 (1989)。
[28.19] 何星存、蔡亚歧等,化学通报,(10),4(1988)。
[28.20] 马惠昌、傅德贤,分析仪器,(2),20(1988)。
[28.21] 蔡亚歧、何星存,分析化学,17(3),213(1989)。

[28.22] 杨建男、史乃波等,分析测试通报,9(3),39(1990)。
[28.23] 孙慧珠、王子江等,兰州大学学报(自然科学版),26(1),40(1990)。
[28.24] Yoshimura,K.,Waki,H.,*Talanta*,32,345(1985).
[28.25] Yoshimura,K.,Waki,H.,*Talanta*,34,239(1987).
[28.26] Yoshimura,K.,*Anal. Chem.*,59,2924(1987).
[28.27] Yoshimura,K.,*Anal. Chim. Acta*,225,313(1989).
[28.28] Yoshimura,K.,*Analyst*,113,471(1988).
[28.29] Schothorst,R.C.,Den Boef,G.,*Anal. Chim. Acta*,169,99(1985).
[28.30] Schothorst,R.C.,Schmitz,O.O. et al.,*Anal. Chim. Acta*,179,299(1986).
[28.31] Van der Linden,W.E.,Den Boef,G. et al.,*Anal. Chim. Acta*,211,99(1988).
[28.32] 崔洪波、孙君燕等,化学传感器,9(3),31(1989)。
[28.33] 崔洪波、孙君燕,应用生态学报,1(4),349(1990)。
[28.34] 邹爱民、文艺,分析化学,17(12),1147(1989)。
[28.35] 宴哲、刘万忠等,化学传感器,10(2),76(1990)。
[28.36] 张继志,分析试验室,8(5),59(1989)。
[28.37] 刘万忠、宴哲,药物分析杂志,10(5),261(1990)。
[28.38] 崔洪波、孙君燕等,药物分析杂志,9(6),347(1989)。
[28.39] 方肇伦,分析化学,14(7),549(1986)。
[28.40] Tyson,J.F.,*Anal. Chim. Acta*,214,57(1988).
[28.41] Periera Garcia,M.R.,Diaz Garcia,M.E.,*J. Anal. At. Spectrom.*,2,699(1989).
[28.42] Koropchak,J.,Allen,L.,*Anal. Chem.*,61,1410(1989).
[28.43] Adeeyinwo,C.E.,Tyson,J.F.,*Anal. Prog.*,26,58(1989).
[28.44] Zhaolun Fang,Tiezheng Guo et al.,*Talanta*,38,613(1991).
[28.45] Zhaolun Fang,Sperling,M. et al.,*J. Anal. At. Spectrom.*,5,639(1990).
[28.46] Martinez Jiminez,P.,Gallego,M. et al.,*Analyst*,112,1233(1987).
[28.47] Santelli,R.E.,Gallego,M. et al.,*Anal. Chem.* 61,1427(1989).
[28.48] Santelli,R.E.,Gallego,M. et al.,*J. Anal. At. Spectrom.*,4,547(1989).

基本参考文献

1.1. 高鸿主编,《分析化学前沿》,科学出版社,北京,1991年。
1.2. 俞汝勤著,《现代分析化学的信息理论基础》,湖南大学出版社,长沙,1987年。
2.1. 张锡瑜等编著,《化学分析原理》,科学出版社,北京,1991年。
2.2. L.休哈、S.柯特尔里著,周锡顺等译,《分析化学中的溶液平衡》,人民教育出版社,北京,1980年。
2.3. Gordon, L. et al., "Precipitation from Homogeneous Solution", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.
2.4. I.M.科尔索夫等著,南京化工学院分析化学教研组译,《定量化学分析》,中册,高等教育出版社,北京,1987年。
2.5. Salutsky,M.L.,"Preciptates;Their Formation,Properties and Purity",chapt. 18,in Kolthoff,J.M.,Elving,P.J. (eds),"Treatise on Analytical Chemistry",part 1, vol. 1,Wiley,New York,1959.
3.1. 陈永兆著,《络合滴定》,科学出版社,北京,1986年。
3.2. R.薛希比著,李焕然等译,《实用络合滴定法》,中山大学出版社,广州,1987年。
3.3. 杨德俊著,《络合滴定的理论和应用》,国防工业出版社,北京,1965年。
3.4. I.M.柯尔蜀夫等著,梁树权译,《容量分析》,第1卷,科学出版社,北京,1959年。
3.5. 同3.4.,第3卷,1963年。
3.6. Kolthoff,J.M.,Elving,P.J. (ed.),"Treatise on Analytical Chemistry",2nd ed.,part 1,vol. 3,John Wiley & Sons Inc.,New York,1983.
4.1. D.A.斯科格、D.M.韦斯特著,金钦汉译,《仪器分析原理》,上海科学技术出版社,1988年。
4.2. Willard,H.H. et al.,"Instrumental Methods of Analysis", 7th ed.,Wadsworth Publishing Company,California,1988.
4.3. 邓勃等,《仪器分析》,清华大学出版社,北京,1991年。
4.4. 谢声洛编著,《离子选择电极分析技术》,化学工业出版社,北京,1985年。
4.5. 高小霞等编著,《分析化学丛书·第五卷第一册·电分析化学导论》,科学出版社,北京,1986年。
4.6. 加里D.克里斯琴著,王令今、张振宇译,《分析化学》,化学工业出版社,北京,1988年。
5.1. 高小霞等编著,《分析化学丛书·第五卷第一册·电分析化学导论》,科学出版社,北京,1986年。
5.2. 薛子文、俞德先编,《极谱分析新技术及其应用》,冶金工业出版社,北京,1981年。
5.3. 杨孙楷等编,《分析仪器丛书·电化学式分析仪器》,机械工业出版社,北京,1983年。
5.4. D.A.斯科格、D.M.韦斯特著,金钦汉译,《仪器分析原理》,上海科学技术出版社,1988年。
5.5. Willard,H.H. et al.,"Instrumental Methods of Analysis", 7th ed.,Wadsworth,Inc.,California,1988.
5.6. 邓勃等,《仪器分析》,清华大学出版社,北京,1991年。
5.7. 罗伯特D.布朗著,北京大学化学系等译,《最新仪器分析技术全书》,化学工业出版社,北京,1990年。
5.8. 高鸿、张祖训著,《分析化学丛书·第五卷第四册·极谱电流理论》,科学出版社,北京,1986年。
6.1. 高小霞等编著,《分析化学丛书·第五卷第一册·电分析化学导论》,科学出版社,北京,1986年。
6.2. 邓勃等,《仪器分析》,清华大学出版社,北京,1991年。
6.3. 戴树桂主编,《仪器分析》,高等教育出版社,北京,1985年。
6.4. Willard,H.H. et al.,"Instrumental Methods of Analysis", 7th ed.,Wadsworth Publishing Company,California, 1988.

6.5. 加里 D. 克里斯琴著，王令今、张振宇译，《分析化学》，化学工业出版社，北京，1988 年。

7.1. 严辉宇编著，《库仑分析》，新时代出版社，北京，1985 年。

7.2. D. A. 斯科格、D. M. 韦斯特著，金钦汉译，《仪器分析原理》，261～271 页，上海科学技术出版社，1988 年。

7.3. 邓勃等，《仪器分析》，53～64 页，清华大学出版社，北京，1991 年。

7.4. 张金锐编著，《微库仑分析原理及应用》，石油工业出版社，北京，1984 年。

8.1. 高小霞等编著，《分析化学丛书·第五卷第一册·电分析化学导论》，科学出版社，北京，1986 年。

8.2. 李启隆等编，《仪器分析》，北京师范大学出版社，北京，1990 年。

8.3. Willard, H. H. et al., "Instrumental Methods of Analysis", 7th ed., Wadsworth, Inc., Colifornia, 1988.

8.4. 戴树桂主编，《仪器分析》，高等教育出版社，北京，1985 年。

8.5. 杨孙楷等，《分析仪器丛书·电化学式分析仪器》，机械工业出版社，北京，1983 年。

9.1. Andrews, A. T., "Electrophoresis: Theory, Techniques, and Biochemical and Clinical Applications", Clarendon Press, Oxford, 1981.

9.2. F. M. 埃弗雷特斯、J. L. 贝克尔、Th. P. E. M. 维尔海琴著，陶宗晋、方继康译，《等速电泳·理论、仪器和应用》，科学出版社，北京，1984 年。

9.3. 中山大学生物系生化微生物教研室编，《生物技术导论》，人民教育出版社，北京，1979 年。

10.1. Willard, H. H. et al., "Instrumental Methods of Analysis", 7th ed., Wadsworth, Inc., California, 1988.

10.2. 马成龙等，《分析仪器丛书·光学式分析仪器》，机械工业出版社，北京，1981 年。

10.3. 《摄谱仪器》编写组编著，《光学仪器丛书·摄谱仪器》，机械工业出版社，北京，1978 年。

10.4. 邓勃等，《仪器分析》，清华大学出版社，北京，1991 年。

10.5. 马成龙等，《近代原子光谱分析》，辽宁大学出版社，沈阳，1989 年。

10.6. 魏维中，《光谱化学分析》，内蒙古人民出版社，呼和浩特，1978 年。

11.1. 邓勃编著，《原子吸收分光光度法》，清华大学出版社，北京，1981 年。

11.2. Kirkbright, G. F., Sargent, M., "Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy", Academic Press, London, 1974.

11.3. B. 威尔茨著，李家熙等译，《原子吸收光谱法》，地质出版社，北京，1989 年。

11.4. 马怡载等编著，《石墨炉原子吸收分光光度法》，原子能出版社，北京，1989 年。

11.5. 李果、吴联源、杨忠涛编，《原子荧光光谱分析》，地质出版社，北京，1983 年。

12.1. 陈国珍等编著，《紫外-可见光分光光度法》，上册，原子能出版社，北京，1983 年。

12.2. Willard, H. H. et al., "Instrumental Methods of Analysis", 7th ed., Wadsworth, Inc., California, 1988.

12.3. 邓勃等，《仪器分析》，清华大学出版社，北京，1991 年。

12.4. Kolthoff, I. M. et al., "Treatise of Analytical Chemistry", part 1, vol. 5, John Wiley & Sons Inc., New York, 1964.

12.5. D. A. 斯科格、D. M. 韦斯特著，金钦汉译，《仪器分析原理》，上册，第二版，上海科学技术出版社，1987 年。

12.6. 周名成、俞汝勤编，《紫外与可见分光光度分析法》，化学工业出版社，北京，1986 年。

13.1. 中西香尔、P. H. 索罗曼著，王绪明译，《红外光谱分析 100 例》，科学出版社，北京，1984 年。

13.2. 董庆年，《红外光谱法》，石油化学工业出版社，北京，1977 年。

13.3. 王宗明、何欣翔等，《实用红外光谱学》，石油化学工业出版社，北京，1978 年。

13.4. Kendall, D. N., "Applied Infrared Spectroscopy", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1966.

13.5. Lambert, J. B. et al., "Organic Structural Analysis", Macmillan Publishing Co., New York, 1976.

14.1. Long, D. A., "Raman Spectroscopy", McGraw-Hill, New York, 1977.

14.2. Dollish, F. R., Fateley, W. G., Bentley, F. P., "Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds", John Wiley, New York, 1974.

14.3. 中本一雄著，黄德如等译，《无机和配位化合物的红外和拉曼光谱》，化学工业出版社，北京，1986 年。

15.1. Bertin, E. P., "Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis", 2nd ed., Plenum, New York, 1975.

15.2. 谢忠信、赵宗铃、张玉斌、陈远盘、鄂梁恒编著，《X 射线光谱分析》，科学出版社，北京，1982 年。

15.3. Jenkins, R. J., De Vries, L. "Practical X-Ray Spectrometry", 2nd ed, Springer Verlag, New York, 1975.

15.4. L. S. 勃克斯编，高新华等译校，《X 射线光谱分析》，冶金工业出版社，北京，1973 年。

15.5. Bertin, E. P. 著，李瑞成等译，《X 射线光谱分析的原理和应用》，国防工业出版社，北京，1983 年。

15.6. 刘立行编，《仪器分析》，烃加工出版社，北京，1990 年。

15.7. 赵藻藩等编，《仪器分析》，高等教育出版社，北京，1990 年。

15.8. H. H. 威拉德等著，李树田译，《仪器分析》，机械工业出版社，北京，1984 年。

16.1. 王英华主编，《X 光衍射技术基础》，原子能出版社，北京，1987 年。

16.2. H. P. 克鲁格、L. E. 亚历山大著，盛世雄等译，《X 射线衍射技术·多晶体和非晶质材料》，第 2 版，冶金工业出版社，北京，1987 年。

16.3. 何崇智等编著，《X 射线衍射实验技术》，上海科学技术出版社，1988 年。

16.4. 鼓志忠主编,《X射线分析简明教程》,地质出版社,北京,1982年。
16.5. 许顺生,《金属X射线学》,上海科学技术出版社,1962年。
16.6. 周公度编著,《晶体结构分析》,科学出版社,北京,1980年。
16.7. Klug, H. P. et al, "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", 2nd ed., Wiley, New York, 1974.
16.8. Warren, B. F., "X-Ray Diffraction", Addison-Wesley, 1969.
16.9. Cullity, B. D., "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley, 1978.
16.10. H. H. 威拉德、L. L. 小梅里特、J. A. 迪安著,李树田译,《仪器分析法》,机械工业出版社,北京,1982年。
17.1. 刘永康、叶先贤、林卓然、李德忍编译,《电子探针X射线显微分析》,科学出版社,北京,1973年。
17.2. 徐萃章编著,《电子探针分析原理》,科学出版社,北京,1990年。
18.1. 陈世朴、王永瑞编,《金属电子显微分析》,机械工业出版社,北京,1982年。
18.2. Hirsch, P., Howie, A., Nicholson, R. B., Pashley, D. W., Whelan, M. J., "Electron Microscopy of Thin Crystals", Robert E. Krieger Publishing Company, Huntington, New York, 1977.
18.3. 郭可信、叶恒强、吴玉琨编,《电子衍射图》,科学出版社,北京,1983年。
18.4. 郭可信、叶恒强主编,《高分辨电子显微学》,科学出版社,北京,1985年。
18.5. 朱静、叶恒强、王仁卉、温树林、康振川编著,《分析电子显微学》,科学出版社,北京,1987年。
19.1. Reimer, L., "Scanning Electron Microscopy", Berlin-Heidelberg, 1985.
19.2. 廖乾初、蓝芬兰编著,《扫描电镜分析技术与应用》,机械工业出版社,北京,1990年。
20.1. 梁晓天编著,《核磁共振·高分辨氢谱的解析和应用》,科学出版社,北京,1982年。
20.2. Becker, E. D., "High Resolution NMR Theory and Chemical Applications", 2nd ed., Academic Press, New York, 1982.
20.3. Harris, R. K., "Nuclear Magnetic Spectroscopy —— A Physicochemical View", Pitman, London, 1983.
20.4. Bovey, F. A., "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Academic Press, New York, 1969.
20.5. 徐广智编著,《高分辨核磁共振波谱解析》,科学出版社,北京,1974年。
20.6. 洪山海编著,《光谱解析法在有机化学中的应用》,科学出版社,北京,1981年。
20.7. 易大年、徐光满编著,《核磁共振·在药物分析中的应用》,上海科学技术出版社,1985年。
20.8. 王金山编,《核磁共振波谱仪与实验技术》,机械工业出版社,北京,1982年。
20.9. M. L. 马丹、G. J. 马丹、J. J. 戴尔布什著,蒋大智、苏邦瑛、陈邦钦译,《实用核磁共振波谱学》,科学出版社,北京,1987年。
20.10. 沈其丰、徐广智编著,《^{13}C-核磁共振及其应用》,化学工业出版社,北京,1986年。
20.11. Beitmaier, E., Voelter, W., "^{13}C NMR Spectroscopy Methods and Applications in Organic Chemistry", 3rd ed. Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1987.
20.12. Harris, R. K., Mann, B. E., "NMR and the Periodic Table", Academic Press, London, 1978.
20.13. Mason, J. (ed.), "Multinuclear NMR", Plenum Press, New York, 1987.
20.14. Kemp, W., "NMR in Chemistry —— A Multinuclear Introduction", Macmillan Education LTD, London, 1986.
20.15. Akitt, J. W., "NMR and Chemistry —— An Introduction to the Fourier Transform Multinuclear Era", 2nd ed., Champman and Hall, London, 1983.
20.16. Jardetzky, O., Roberts, G. C. K., "NMR in Biology", Academic Press, New York, 1981.
20.17. Mooney, E. F., Webb, G. A. (eds), "Annual Review of NMR Spectroscopy", vol. 1~2, "Annual Reports on NMR Spectroscopy", vol. 3, Academic Press, New York, 1968.
20.18. Diehl, P., Fluck, E., Kosfeld, R. (eds), "NMR: Basic Principles and Progress", vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1969.
20.19. Emsley, J. W., Feeney, J., Satcliffe, L. H. (eds), "Progress in NMR Spectroscopy", vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1966.
20.20. Sadtler Research Laboratories Division of Bio-Rad Laboratories, Inc., "Sadtler Standard Nuclear Magnetic Resonance Spectra", 1969, "Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra", 1976, Sadtler Research Laboratories Division of Bio-Rad Laboratories, Inc. Philadelphia.
20.21. Mann, B. E., Taylor, B. F., "^{13}C·NMR Data for Organometallic Compounds", Academic Press, New York, 1981.
20.22. Gadian, D. G., "Nuclear Magnetic Resonance and Its Applications to Living Systems", Clarendon Press, Oxford, 1982.
20.23. Crossmun, W. R., Carlson, R. M. K., "Two-Dimensional NMR Spectroscopy Application for Chemists and Biochemists", VCH Publication Inc., 1987.
20.24. Martin, G. E., Zektzer, A. S., "Two-Dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity, A Chemist's Guide to Experiment Selection, Performance and Interpretation", VCH Publication Inc., 1988.
20.25. Sanders, J. K. M., Hunter, B. K., "Modern NMR Spectroscopy —— A Guide for Chemists", Oxford University

Press, New York, 1987.

20.26. Ernst, R. R., Bodenhauson, Geoffrey, Wokaun, A., "Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions", Oxford University Press, New York 1987.

20.27. Bax, A., "Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids", D. Reided Publishing Co., 1984.

21.1. Atherton, N. M., "Electron Spin Resonance —— Theory and Applications", Ellis Horwood Limited, New York, 1973.

21.2. Poole, C. P., Jr., "Electron Spin Resonance —— A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques", 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1983.

21.3. 裘祖文编著,《电子自旋共振波谱》,科学出版社,北京,1980年。

21.4. 徐广智编著,《电子自旋共振波谱基本原理》,科学出版社,北京,1978年。

21.5. H. M. 斯沃茨、J. R. 博尔顿、D. C. 博格编,《电子自旋共振的生物学应用》翻译组译,《电子自旋共振的生物学应用》,科学出版社,北京,1978年。

21.6. D. W. 琼斯主编,江丕栋等译,《生物聚合物波谱学导论》,科学出版社,北京,1983年。

21.7. Dalton, L. R., "EPR and Advanced EPR Studies of Biological Systems", CRC Press, Boca Raton, 1985.

21.8. Hoff, A. J. (ed.), "Advanced EPR Applications in Biology and Biochemistry", Elsevier, Amsterdam, 1989.

21.9. 陈贤鎏编著,《电子自旋共振实验技术》,科学出版社,北京,1986。

22.1. 中国科学院大连化学物理研究所,《气相色谱法》,科学出版社,北京,1989年。

22.2. 孙传经,《气相色谱分析原理与技术》,化学工业出版社,北京,1979年。

23.1. L. R. 斯奈德等著,高潮等译,《现代液相色谱法导论》,第2版,化学工业出版社,北京,1988年。

23.2. 金恒亮编,《高压液相色谱法》,原子能出版社,北京,1987年。

24.1. 周同惠等编著,《纸色谱和薄层色谱》,科学出版社,北京,1989年。

24.2. 章宵中、郭希圣编著,《薄层层析法和薄层扫描法》,中国医学出版社,北京,1990年。

24.3. 芝哲夫等主编,赵裕蓉译,《仪器分析导论》第二册,化学工业出版社,北京,1988年。

24.4. Freied, B., Sherma, J., "Thin-Layer Chromatography, Techniques and Applications" (Chromatographic Science, A Series of monographs vol. 35) 2nd ed., Revised and Expanded, Marcel Dekker, Inc., New York, 1986.

25.1. 季欧,《质谱分析》,上册,原子能出版社,北京,1978年。

25.2. Beynon, J. H., "Mass Spectrometry and Its Applications to Organic Chemistry", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1960.

25.3. Bieman, K., "Mass Spectrometry —— Organic Chemical Applications", McGraw-Hill International Book Company, Inc., New York, 1962.

25.4. Howe, I. et al., "Mass Spectrometry —— Principles and Applications", 2nd ed., McGraw Hill International Book Company, Inc. New York, 1981.

25.5. Watson, J. T., "Introduction to Mass Spectrometry", Raven Press, New York, 1985.

25.6. F. W. 麦克拉弗蒂著,王光辉、姜龙飞、汪聪慧译,《质谱解析》,第三版,化学工业出版社,北京,1987年。

25.7. W. H. 麦克法登著,周自衡等译,《气相色谱-质谱联用技术在有机分析中的应用》,科学出版社,北京,1983年。

25.8. 季欧、李玉桂编,《质谱分析法》,下册,原子能出版社,北京,1988年。

25.9. Ahearn, Arthur, J., "Trace Analysis by Mass Spectrometry", New York, Academic Pr., 1972.

25.10. 从浦珠编著,《质谱学在天然有机化学中的应用》,科学出版社,北京,1987年。

25.11. 刘炳寰等编著,《质谱学方法与同位素分析》,科学出版社,北京,1983年。

26.1. 陈镜泓、李传儒编著,《热分析及其应用》,科学出版社,北京,1955年。

26.2. 神户博太郎编,刘振海等译,《热分析》,化学工业出版社,北京,1982年。

26.3. 李余增,《热分析》,清华大学出版社,北京,1987年。

26.4. Duval, C., "Inorganic Thermogravimetric Analysis", 2nd ed., Elsevier, London, 1963.

26.5. 刘振海主编,《热分析导论》,化学工业出版社,北京,1991年。

26.6. J. 巴特尔著,翟宗玺译,《温度滴定法》,科学出版社,北京,1986年。

27.1. 罗文宗、陈连仲等编著,《分析化学丛书·第六卷第一册·放射化学分析》,科学出版社,北京,1988年。

27.2. Frielander, G., Kennedy, J. W., Miller, J. M., "Nuclear and Radiochemistry", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.

27.3. A. H. 布洛茨基著,杨承宗、郭挺章等译,《同位素化学》,科学出版社,北京,1956年。

27.4. 柴之芳编著,《活化分析基础》,原子能出版社,北京,1982年。

27.5. J. 霍斯特、D. 德索埃脱、R. 吉布尔斯著,伍任译,《中子活化分析》,原子能出版社,北京,1978年。

27.6. 罗伯特 D. 布朗著,北京大学化学系等译,《最新仪器分析技术全书》,化学工业出版社,北京,1990年。

27.7. Willard, H. H. et al., "Instrumental Methods of Analysis", 7th ed., Wadsworth, Inc., California, 1988.

28.1. Ruzicka, J., Hanson, E. H., "Flow Injection Analysis", 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1988.

28.2. Valcareel, M., Luque de Castro, M. D., "Flow-Injection Analysis Principles and Applications", John Wiley & Sons,

New York, 1987.

28.3. Karlberg, B., Pacey, G. E., "Flow Injection Anatysis, A Practical Guide", Elsevier, Amsterdem, 1989.

28.4. J. 斯奇卡、E. H. 汉森著，方肇伦、徐淑坤等译，《流动注射分析》，科学出版社，北京，1986年。

28.5. Takashima, Y. et al., "Flow Injection Analysis", Hiroka-Wa, Tokyo, 1989.

28.6. 李永生、承慰才著，《流动注射分析》，北京大学出版社，1986年。

fenzishai

分子筛 Molecular Sieves

梁　娟　中国科学院大连化学物理研究所
张盈珍　中国科学院大连化学物理研究所

1. **分类**…… 804
1.1. 天然沸石分子筛…… 804
1.2. 合成分子筛…… 806
1.2.1. 沸石分子筛…… 806
1.2.2. 磷酸铝分子筛…… 809
2. **结构与性质**…… 811
2.1. 结构…… 811
2.1.1. 沸石分子筛结构…… 811
2.1.2. 几种工业上应用的沸石分子筛结构…… 812
2.1.3. 磷酸铝分子筛结构…… 818
2.2. 性质…… 818
2.2.1. 离子交换性…… 818
2.2.2. 吸附性质…… 820
2.2.3. 催化性质…… 821
3. **合成**…… 823
3.1. 原理…… 823
3.2. 工艺过程…… 824
3.3. 影响因素…… 826
3.3.1. 反应混合物的组成…… 826
3.3.2. 溶液 pH 值…… 826
3.3.3. 原料性质…… 827
3.3.4. 温度…… 828
3.3.5. 阳离子…… 828
3.4. 分子筛生成机理…… 829
3.5. 经济概况…… 829
4. **改性**…… 829
4.1. 阳离子交换改性…… 829
4.1.1. 交换方法…… 830
4.1.2. 交换容量和交换度…… 830
4.1.3. 离子交换选择性…… 831
4.1.4. 离子交换改性分子筛的性质…… 831
4.2. 骨架元素改性…… 832
4.2.1. 骨架脱铝或脱铝补硅…… 832
4.2.2. 骨架铝化…… 833
4.2.3. 骨架杂原子改性…… 834
4.3. 其它改性方法…… 834
4.3.1. 极性分子预吸附…… 834
4.3.2. 硅烷化和磷烷化…… 834
4.3.3. 选择中毒…… 835
4.3.4. 金属盐类浸渍改性…… 835
5. **应用**…… 835
5.1. 离子交换剂…… 835
5.2. 吸附分离剂…… 836
5.3. 催化剂…… 837
5.4. 分子筛的其它应用…… 840
参考文献…… 840
基本参考文献…… 844

分子筛是一类具有均匀微孔的物质，其孔径相当于一般分子大小，由 J. W. McBain 命名[1]。用分子筛筛分大小不同的流体分子的作用称分子筛作用。具有分子筛作用的物质很多，其中应用最广泛的是沸石分子筛，一般化学表达式为：

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O \qquad (1)$$

式中　M——金属阳离子；

n——其价态；

x——硅铝比；

y——饱和水分子数。

沸石分子筛的名称很不统一，有称为沸石 (zeolites)，分子筛 (molecular sieves)，晶体铝硅酸盐 (crystalline aluminosilicates)，分子筛沸石 (molecular sieve zeolites) 及沸

石分子筛（zeolite molecular sieves）等。

根据分子筛的来源不同，有自然界形成的天然沸石分子筛和人工合成的分子筛两大类，合成分子筛又可分为以硅、铝骨架为主的沸石分子筛和磷、铝骨架为主的磷酸铝分子筛。沸石分子筛骨架中引入非硅、铝元素及磷铝分子筛中引入非磷、铝元素统称为杂原子分子筛（hetro atom molecular sieves），最近文献上将非硅、铝骨架分子筛统称为“类沸石”（zeotypes）。

目前沸石分子筛在国防、航天、化工、电子、建材、轻工、农业、能源开发和环境保护等部门以及现代科学技术的研究中的实际应用日益广泛，已成为一种重要的不可缺少的新材料。

随着分子筛研究工作的蓬勃开展，成立了国际沸石协会（International Zeolite Association），并于1967年在英国伦敦召开了第一届国际沸石会议，中国在分子筛学术讨论交流的基础上，于1988年成立分子筛研究、生产、应用协作委员会，简称中国分子筛协会。

约2000年前就利用沸石分子筛作建筑材料[2]。直到1756年A. F. Coronstedt才认识到沸石是类新的矿物[3]，它具有完整的结晶，当灼热时晶体内部水分逸出同时出现类似起泡沸腾的现象，因而得名。

1840年A. Damour发现沸石具有可逆的吸-脱水性质[4]，1858年H. Eichnron发现沸石的可逆离子交换性能[5]，1896年G. Friedei观察到脱水沸石可以吸附乙醇、苯、四氯化碳、二硫化碳、汞等物质[6]，1925年O. Weigel和E. Steinhoff发现菱沸石能迅速吸附水、甲醇、乙醇和甲酸蒸气而几乎不吸附丙酮、乙醚和苯，证实了沸石的分子筛作用[7]。本世纪30年代R. M. Barrer开始对沸石的结构、性质进行系统的研究[8]，于1945年首次用菱沸石在低温下分离氧和氢，取得了良好的结果。在第二次世界大战期间天然菱沸石还应用于石油的精炼和纯化，促进了汽油的生产，解决了一些国家的能源问题，因此对沸石的需要量大增。1940年R. M. Barrer用低温水热法合成出沸石，促进了沸石分子筛生产的工业化[8]。1954年A型及X型沸石分子筛在美国联合碳化物公司（Union Carbide Corporation，简称UCC）开始试生产[9]，1957年移交工业生产。1960年P. B. Weise提出分子筛规整结构的“择形催化”概念，继而发现它对催化裂化的高活性[10]，1962年X型沸石分子筛首次用于催化裂化过程[9]，此阶段所发展的低、中硅铝比（$SiO_2/Al_2O_3 \leqslant 10$）的A型、X型、Y型、丝光沸石等称为第一代分子筛。

70年代美国飞马石油公司（Mobil Oil Co.）开发的以ZSM-5为代表的高硅三维交叉直通道的新结构沸石分子筛称为第二代分子筛[11]。这些高硅沸石（硅铝比＝20～∞），水热稳定性高，亲油疏水，绝大多数孔径在0.6nm左右，对甲醇及烃类转化反应有良好的活性及选择性，这种类型分子筛的开发，活跃了新型分子筛的合成研究。

80年代UCC公司开发了非硅、铝骨架的磷铝系列分子筛[12]，这是第三代分子筛。此类分子筛的开发，其科学意义在于给人们以启示，其它非硅、铝元素只要条件合适，也可形成沸石分子筛的结构。

由于分子筛新品种的不断出现，人们提出分子筛的品种几乎是无限的看法，W. M. Meier认为沸石化学不应局限于晶体铝硅酸盐骨架[13]，如传统地表达式（1），推荐应用扩展式（2）。

$$M_x M'_y N_z[T_m T'_n \cdots O_{2(m+n\cdots)-e}(OH)_{2e}](OH)_{hr}(aq)_p qQ \quad (2)$$

式中　T，T′——骨架元素；

M——可交换阳离子；

M′——不可交换阳离子；

N——非金属阳离子（可以加热脱除）；

$(aq)_p$——化学结合水（或T原子的其它强配位体）；

Q——吸附质分子（不一定是水）；

q——吸附分子数目；

$(OH)_{hr}$——桥连羟基；

[　]——四面体为结构单元连结成的骨架，通常带负电荷；

x,y,z——分别代表每个单胞中，上述各类阳离子数目；

m,n——分别代表每个单胞中上述各种骨架元素的原子数；

e——终端羟基数。

1. 分　类

1.1. 天然沸石分子筛[14,15]

本世纪60年代以前，尚未发现适于工业开采的天然沸石矿床，因此工业上基本使用合成沸石分子筛。60年代初，美国和日本相继发现了沸石化火山凝灰岩矿床，并开始大规模开采利用。虽然合成沸石分子筛纯度高，各项使用性能优良，但由于许多天然沸石矿床处于地表附近，容易开采与加工，故价格较低，其富矿及贫矿成本约为合成沸石的1%及5%。因此人们转而试图用天然沸石代替合成沸石分子筛。迄今为止，世界上已有40多个国家发现沸石矿床，总数已达一千个以上，其分布情况如图1所示。中国也是沸石资源丰富的国家之一，自1972年首次在浙江缙云发现丝光沸石和斜发沸石为主的沸石矿床以来，相继在山东、安徽、江西、江苏、辽宁、黑龙江、吉林、山西、内蒙、河南、湖北、广东、广西、新疆等21省、自治区内发现有150多个沸石矿点。

目前，发现的天然沸石分子筛达40多种，列于表1、

天然沸石种类很多，但在工业上仅采用几种，即丝光沸石、斜发沸石、菱沸石和毛沸石。天然沸石的应用和潜在应用范围主要是作为离子交换剂、吸附剂和催化剂，同时也可作为填料（各种纸张和塑料等）、家禽与家畜饲料的添加剂、土壤改良剂，特别是在环境保护方面的应用有着广阔的前景。

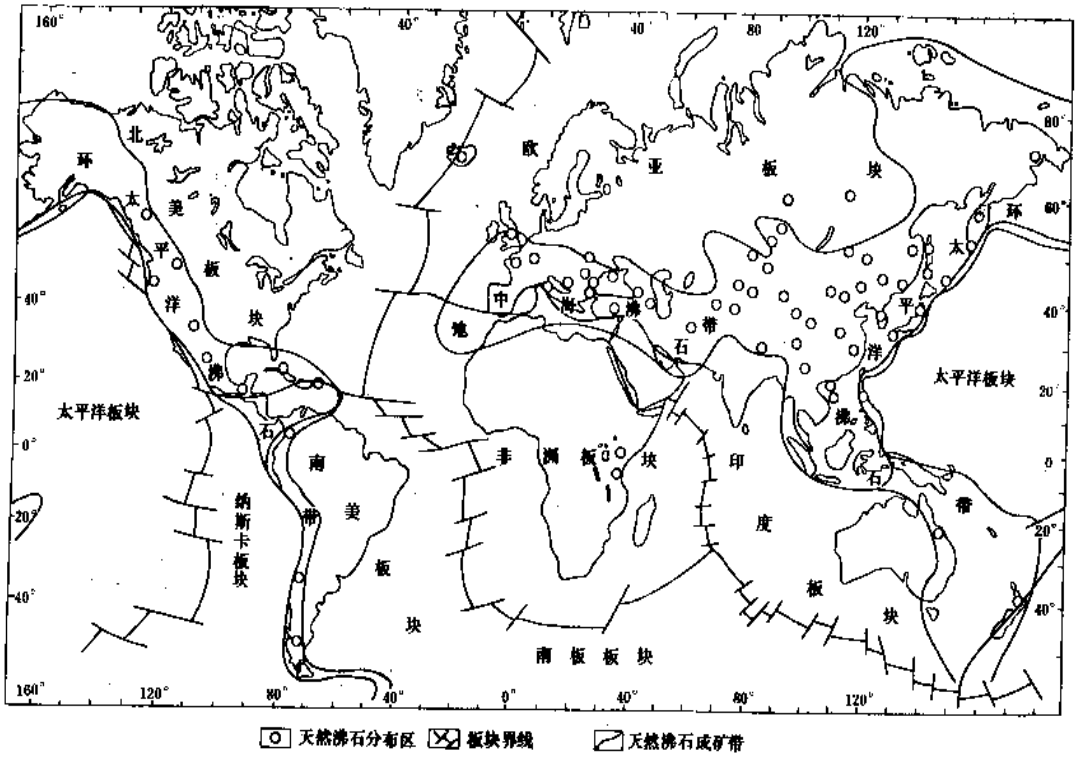


图1　世界天然沸石分布示意图

表1　天然沸石分子筛

矿　物	CAS登录号	结构组	发现年代	发现产地、产状	沉积岩内产地
辉沸石(stilbite)	[12399-58-5]	3	1756年	冰岛玄武岩	中国吉林省
钠沸石(natrolite)	[1318-95-2]	4	1758年	爱尔兰玄武岩	中国浙江省青田、吉林等地
菱沸石(chabazite)	[12251-32-0]	2	1772年	爱尔兰玄武岩	美国亚利桑那、内华达；意大利、中国的海南岛等
交沸石(harmotome)	[53801-73-3]	4	1775年	苏格兰玄武岩	
方沸石(analcime)	[1318-10-1]	1	1784年	爱尔兰玄武岩	美国西部怀俄明等地，深海底；中国新疆、吉林等地
浊沸石(laumontite)	[12251-34-2]	5	1785年	美国新科舍岛玄武岩	新西兰、苏联、美国加利福尼亚，中国新疆
片沸石(heulandite)	[1318-63-4]	3	1801年	冰岛玄武岩	新西兰、中国吉林
钙沸石(scolecite)	[1319-20-6]	4	1801年	冰岛玄武岩	
杆沸石(thomsonite)	[12399-54-1]	4	1801年	苏格兰玄武岩	
钠菱沸石(gmelinite)	[12251-35-3]	2	1807年	意大利玄武岩	
中沸石(mesolite)	[12005-30-0]	4	1813年	美国新科舍岛玄武岩	
水钙沸石(gismondine)	[12251-23-9]	4	1816年	意大利白堊玄武岩	
锶沸石(brewsterite)	[12197-41-0]	3	1822年	苏格兰玄武岩	
柱沸石(epistilbite)	[1318-50-9]	3	1823年	冰岛玄武岩	
钙十字沸石(phillipsite)	[12174-18-4]	4	1824年	冰岛玄武岩	美国西部，非洲，太平洋之海底，中国西沙群岛

续表

矿　物	CAS登录号	结构组	发现年代	发现产地、产状	沉积岩内产地
插晶菱沸石(levynite)	[1318-83-8]	2	1825年	冰岛玄武岩	
钡沸石(edingtonite)	[12252-36-7]	4	1825年	苏格兰玄武岩	
碱菱沸石(herschelite)	[12416-44-3]		1825年	意大利西西里玄武岩	美国亚利桑那
八面沸石(faujasite)	[12173-28-3]	1	1842年	西德玻基辉橄岩	
丝光沸石(mordenite)	[12173-98-7]	3	1864年	美国新科舍岛暗色岩	美国西部，日本，前苏联地区、中国等
纤沸石(gennardite)		4	1896年	法国玄武岩	
斜发沸石(clinoptilolite)	[12321-85-6]	3	1890年	美国怀俄明玄武岩	美国西部，日本，前苏联地区，保加利亚，中国等
钾毛沸石(offretite)	[12417-81-1]	2	1890年	法国玄武岩	
毛沸石(Erionite)	[12150-42-8]	2	1890年	美国俄勒冈流纹凝灰岩	美国内华达，俄勒冈，前苏联地区
钡交沸石(wellsite)	[12425-84-2]		1897年	美国北加罗来纳橄榄岩片麻岩接触带	
环晶沸石(dachiardite)	[12414-93-6]	3	1905年	意大利爱尔巴岛花岗伟晶岩	
淡红沸石(stellerite)	[1319-24-0]		1909年	加拿大玄武岩	
铯沸石(poltucite)	[1308-53-8]		1915年	意大利爱尔巴岛花岗伟晶岩	
镁碱沸石(ferrierite)	[12173-30-7]	3	1918年	加拿大不列颠哥伦比亚玄武岩	美国犹他、内华达
钾杆沸石(ashcroftine)	[12413-73-9]	4	1932年		
磷方沸石(viseite)	[12425-69-3]		1942年		中国北京附近
汤河原沸石(条沸石)(yugawaraiite)	[12343-47-4]	3	1952年	日本性河源热泉的安山凝灰岩中发现	
斜钙沸石(wairakite)	[12042-71-6]		1955年	新西兰凝灰砂岩凝灰角砾岩	日本
锂沸石(bikitaite)	[12003-53-1]	3	1957年		
方碱沸石(paulingite)	[12174-12-8]	1	1960年	美国华盛顿州玄武岩	
十字沸石(garronite)	[12377-07-0]	4	1962年	爱尔兰玄武岩	
镁钾沸石(mazzite)	[52932-44-2]	2	1974年	法国橄榄玄武岩	
钠红沸石(钠淡红沸石)(barrerite)	[57657-02-0]		1975年	意大利撒丁岛安山岩、流纹岩	
刃沸石(cowlesite)	[58391-10-9]		1975年	美国俄勒冈玄武岩	
异光沸石(Ashtonite)			1976年		
钾丝光沸石(svetlozarite)	[61046-80-8]		1976年		
钡十字沸石(merlinoite)	[65098-35-3]		1977年		

1.2. 合成分子筛

1.2.1. 沸石分子筛[16,17]

文献报道的合成沸石分子筛已有200多种，但由于在国际上尚没有统一命名的原则，使得同一结构类型的分子筛，由于合成的单位不同而名称各异，如美国飞马石油公司的ZSM系列；ICI公司的Zeta，Nu，Fu及Eu系列；美国UCC公司的LZ系列；日本新燃料油开发技术组合（New Fuel Oil Development Technology Research Association）的ISI系列；联邦德国BASF公司；美国埃克森研究开发公司（Exxon Research and Development Company）的ECR系列；英国石油公司（British Petroleum Corporation 简称BP公司）的Thata系列，美国壳牌公司（Shell Research and Company）的Ks系列等，其中ZSM-5沸石结构类型的就有Zeta-1，Nu-4，Nu-5，ISI-3，ZBM-10，LZ-105，CZM，TP-1，AMS-1B，TSZ，TRS-57，TS-1，AZ-1，MB-28，USI-10B及NKF等。可以看出70年代以后，分子筛表示的符号是多种多样的，难以确切统计。本文仅从目前公认的第三代分子筛中挑选出部分有代表性的列表，如第一代的低、中硅铝比沸石分子筛（表2），第二代以高硅为主的ZSM系列（表3）及杂原子为主的沸石分子筛（表4）。

杂原子分子筛在第一代分子筛中有：含镓八面沸石；含铬A、X、R、P和丝光沸石；含磷A、B、C、G、L、R和W型沸石；含锑方沸石；含钼A及X型沸石；含钒八面沸石；含铁A、X及P型沸石；含镁A、X及Y型沸石分子筛等。杂原子高硅沸石分子筛除表4所列一些代表

表 2　中、低硅铝比分子筛

名　称	结构类型	阳离子	孔径，nm	SiO_2/Al_2O_3	结构破坏温度，℃
3A	A	K，Na	0.3	2	<700
4A	A	Na	0.4	2	<700
5A	A	Ca，Na	0.5	2	<700
NA	A	TMA①，Na	0.43	2.5～6.0	<700
α	A	TMA，Na	0.43	4～7	
AW-300	丝光沸石	Na	0.4	10～11	800
AW-400	毛沸石	K，Na	0.43	6	750
AW-500	菱沸石	K，Na	0.47	4	700
B	水钙沸石	Na	0.26	2～5	<375℃
C	方沸石	Na	<0.3	2～6	<700
D	菱沸石	K，Na	0.4	4.6～5.0	700
F	未知	K.	0.36	2	500
G	菱沸石	K	<0.4	2.3～4.0	700
J	未知	K	<0.28	2～2.3	350
丝光沸石	丝光沸石	Na	0.7	10	800
L	L	K	0.71	6～7	800
N	未知	TMA，Na	0.26	2	
O	菱钾沸石	TMA，K，Na	0.6	6.8～8.5	965
P	方沸石	Na	0.35	3.3	<530
R	菱沸石	Na	0.35	3.4～3.6	700
S	钠菱沸石	Na	0.35	4.6～5.9	340
T	菱钾沸石-毛沸石	K，Na	0.4	6.4～7.4	700
U	未知	Na	0.4	4.3～5.5	
W	钙十字沸石	K	0.28	2.3～4.9	350
10X	八面沸石	Na	0.7～0.8	2～3	700
13X	八面沸石	Ca，Na	0.8～0.9	2～3	700
Y	八面沸石	Na	0.7～0.8	3～6	760
Z	未知	K	0.26	4	>300
ZK-4	A	TMA，Na	0.43	2.5～4	<550
ZK-5	ZK-5	$C_8H_{18}N_2^{2+}$，Na	0.43	4～6	
ZK-20	插晶菱沸石	$C_7H_{16}N_2^{+}$，Na	0.35	4～5	340
ZK-21	A	TMA，Na	0.43	2～4	<700
ZK-22	A	TMA，Na	0.43	4～7	<700

① TMA 四甲基胺 $(CH_4)_4N^+$ (tetramethylammonium)。

表 3　ZSM 系沸石分子筛

名　称	结构类型	无机阳离子	有机胺	SiO_2/Al_2O_3	孔径，nm	对称性	空间群	晶胞参数，nm	文　献
ZSM-2		Li		3.8～4.0	0.6	正方		$a=2.74, c=2.81$	[18]
-3	八面沸石	Li，Na		2.8～4.5	0.8				[19]
-4	镁钾沸石	Na	TMA①	3～20	0.6	等轴		$a=2.22$	[20]
-5	ZSM-5	Na	TPA②	5～∞	0.54×0.56	斜方		$a=2.01, b=1.99, c=1.34$	[21]
-6		Na	TMA	25～130	～0.6				[22]
-8		Na	TEA③	5～100	0.5	斜方			[23]
-10		K	DDO④	5～7	0.6↑				[24]
-11	ZSM-11	Na	TBA⑤	20～∞	～0.6	四方	$D_{2d}^9 I\bar{4}m2$	$a=b=2.01, c=1.34$	[25]
-12	ZSM-12	Na	TEA	20～∞	0.57×0.61	单斜	C_2/m	$a=2.49, b=0.50, c=1.28, \beta=107.7$	[26a, 26b]

续表

名　称	结构类型	无机阳离子	有机胺	SiO_2/Al_2O_3	孔径,nm	对称性	空间群	晶胞参数,nm	文　献
ZSM-14		Na		50～∞					[27]
-18		Na	TQA⑥	2～100	0.7～0.8	六方		$a=1.32, b=1.58$	[28]
-20	八面沸石	Na	TEA	7～10	0.6	六方			[29]
-21	镁碱沸石	Na	Ed⑦,P⑧	8～50	0.6				[30]
-22	ZSM-22	Na	MP⑨	50～250	0.45×0.55	斜方	*Cmcm*	$a=1.39, b=1.74, c=0.50$	[31a,31b]
-23	ZSM-23	Na	P	40～250	0.45×0.56	斜方	*Pmnn*	$a=0.50, b=2.15, c=1.11$	[32a,32b]
-25	BETA	Na	TEA	6～10	～0.6				[33]
-34	毛沸石/菱钾沸石	Na,K	C	8～50	0.45				[34]
-35	镁碱沸石	Na,	Ed,P	8～50	0.5				[35]
-38	镁碱沸石	Na,	HTA	8～50	0.5				[32]
-39		Na	P,TMA	100～1000	<0.3				[36]
-43		Na,Cs	C	10～16					[37]
-45	插晶菱沸石	Na	MEA	>8					[38]
-47		Na	TMA	15～50					[22]
-48	ZSM-48	Na,	C_3-C_{12}二胺	100～∞	0.53×0.56	假斜方	*Pnnn*	$a=1.12, b=2.01, c=0.84$	[39a,39b]
-50		Na	Diquat-6						[40]
-51		Na	DMP	14～∞					[41]
-57		Na							[42a,42b]
-58		Na	甲基托品	50～1000					[43]
硅沸石-1	ZSM-5	Na	TPA	纯 Si	～0.6				[44]
氟硅沸石	ZSM-5	Na	TPA	纯 Si	～0.6				[45]
硅沸石-2	ZSM-11	Na	TBA	纯 Si	～0.6				[46]
TEA 硅沸石	ZSM-12	Na	TEA	纯 Si	～0.6				[47]

① TMA 四甲基铵$(CH_4)_4N^+$(tetramethylammonium)。

② TPA 四丙基铵$(C_3H_7)_4N^+$(tetrapropylammonium)。

③ TEA 四乙基铵$(C_2H_5)_4N^+$(tetraethylammonium)。

④ DDO 1,4 二甲基-1,4 二重氮二环(2,2,2)辛烷(1,4dimethyl-1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octane)。

⑤ TBA 四丁基铵$(C_4H_9)_4N^+$(tetrabutylammonium)。

⑥ TQA 三季铵碱$(C_{18}H_{36})^{3+}$(tris-quaternary ammonium)。

⑦ Ed 乙二胺(ethylenediamine)。

⑧ P 吡咯烷(pyrrolidine)。

⑨ MP n-甲基吡咯(n-methyl pyrrolidine)。

表 4　杂原子沸石分子筛

名称	结构类型	阳离子 R	化　学　式	骨架元素 X	骨架元素 Y	文　献
Nu-1	ZSM-6	Na,TMA				[48]
-2		Na,TEA	$(0.5\sim1.8)R_2O \cdot Y_2O_3 \leqslant 10XO_2 \cdot 0\sim100H_2O$	Si 和/或 Ge	Al,Fe,Cr,V,Mo,As,Mn	[49]
-3	ZSM-45	Na,MMO①	$(0.5\sim1.5)R_2O \cdot Y_2O_3 > 5XO_2 \cdot 0\sim400H_2O$	Si 和/或 Ge	Al,Fe 或 Ga	[50]
-4	ZSM-5	*N*,*N'*-二乙基乙烯二胺	$(0.1\sim7.5)R_2O \cdot (0.2\sim2.5)Y_2O_3 \cdot 100XO_2 \cdot 0\sim50H_2O$	Si 和/或 Ge	Al,Fe,Cr,V,Mo,As,Sb,Mn,Ga 或 B	[51]

续表

名称	结构类型	阳离子 R	化　学　式	骨架元素 X	骨架元素 Y	文献
Nu-5	ZSM-5	Na,季戊四醇	$(0.5\sim1.5)R_2O\cdot Y_2O_3\cdot\geqslant10XO_2\cdot0\sim2000H_2O$	Si 和/或 Ge	Al,Fe,Cr,V,Mo,As,Mn,Ga 或 B	[52]
-6			$(0.5\sim1.5)R_2O\cdot Y_2O_3\leqslant10XO_2\cdot0\sim2000H_2O$	Si 和/或 Ge	Al,Fe,Cr,V,Mo,Sb,As,Mn,Ga 或 B	[53]
-10	ZSM-22	Na,TETA②	$(0.5\sim1.5)R_2O\cdot Y_2O_3\geqslant20XO_2\geqslant4000H_2O$	Si 和/或 Ge	Al,Fe,Cr,V,Mo,As,Sb,Mn,Ga 或 B	[54]
-13	ZSM-12	Na,哌嗪	$(0\sim4)R_2O\cdot(0.1\sim2.5)Y_2O_3\cdot100XO_2\cdot0\sim35H_2O$	Si 和/或 Ge	Al,Ga,B,Fe,Cr,V,Mo,As,Sb 或 Mn	[55]
-23	ZSM-21	Na,环己胺	$(0.5\sim1.5)R_2O\cdot Al_2O_3\geqslant5SiO_2$(产品)	Si	Al	[56]
-27		Na,四甲基二胺		Si	Al	[57]
-32			$(1.0\sim0.1)R_2O\cdot Y_2O_3\cdot15\sim70XO_2\cdot5\sim25H_2O$	Si 和/或 Ge	Al,Fe,Cr,V,Mo,As,Sb,Mn,Ga 或 B	[58]
Fu-1		Na	$0.04Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot23.6SiO_2$(产品)	Si	Al	[59]
-9	ZSM-35	Na,TMA	$(0.5\sim1.5)R_2O\cdot Y_2O_3\cdot(15\sim30)XO_2\cdot0\sim500H_2O$	Si 和/或 Ge	Al,Fe,Cr,V,Mo,Sb,Mn,Ga 或 B	[60]
Eu-1	ZSM-23	Na,diquat-6③	$(0.5\sim1.5)R_2O\cdot Y_2O_3\cdot\geqslant10XO_2\cdot0\sim100H_2O$	Si 和/或 Ge	Al,Fe,Ga 或 B	[61]
2	ZSM-48	Na,二季铵	$(0.5\sim1.5)R_2O\cdot Y_2O_3\geqslant70XO_2\cdot0\sim100H_2O$	Si 和/或 Ge	Al,Fe,Cr,V,Mo,As,Sb,Mn,Ga 或 B	[62]
4	ZSM-23	Na,三甲基丙基胺	$(0\sim9)R_2O\cdot(0\sim9)Y_2O_3\geqslant100XO_2\cdot0\sim35H_2O$	Si 和/或 Ge	Al,Fe,Cr,V,Mo,As,Sb,Mn,Ga 或 B	[63]
7		Cs,丁二胺	$SiO_2/Al_2O_3=34$(产品)	Si	Al	[64]
11	ZSM-48	Na,己二胺	$SiO_2/Al_2O_3=60\sim\infty$(产品)	Si	Al	[65]
12		Rb,TMA	$(0.5\sim2)R_2O\cdot Y_2O_3\geqslant5XO_2\cdot0\sim1000H_2O$	Si 和/或 Ge	Al,Fe,Cr,V,Mo,As,Sb,Mn,Ga 或 B	[66]
13	ZSM-23					[67]

① MMO *N*-甲基-1-氮二环(2,2,2)辛烷。

② TETA 三亚乙基四胺。

③ diquat-6$(CH_3)_3N^+(CH_2)_nN^+(CH_3)_3$　$n=6$。

类型外，最近尚有二种以上杂原子引入骨架结构的有关报道如：Fe，B、Ga、Al 及 Si 元素构成的 ZSM-5，ZSM-11 或 ZSM-12 骨架结构分子筛[68]；Ti、B 和 Si[69]；Fe、B 和 Si 骨架元素分子筛[70]；Fe、Ti 和 Si[71]；Ga、B 和 Si[72]；Fe、Si、Ti 及 V、Mn、Zn、Sr 或 Mo 等元素 ZSM-5 骨架结构分子筛[73]。

中国于 1959 年成功的合成出 A 型和 X 型分子筛，随后又合成出 Y 型、丝光沸石及毛沸石，超稳 Y 型分子筛。1980 年首次在无有机胺体系中合成出 ZSM-5 沸石分子筛[74]，并迅速投入工业生产。70 年代末期相继合成 3Q[75]、AG_4[76]、Fu-9[77]、TZ01[78]大孔丝光沸石[79]、L 型[80]、β 型[81]、ZSM-11[82a,82b]、ZSM-12[83]、ZSM-35[84a,84b]、新结构 CF-2[85]、硅沸石、氟硅沸石[86]，含 Fe、Ga、B、Cr、Ti、Zr 等杂原子的 ZSM-5 结构[87a,87b]，含 B、Ga、In 及 Tl 的 ZSM-11[82]，含 B、Fe 的 ZSM-12[68]以及 B-β 结构的分子筛。

1.2.2. 磷酸铝分子筛[86~90]

磷酸铝分子筛是一类新型分子筛，其表达式为

$$(El_xAl_yP_z)\ O_2 \qquad (3)$$

式中　El——元素；

x，y，z——各骨架元素组成的摩尔分数。

磷酸铝分子筛的名称以组成骨架元素的英文缩写字母表示，如图 2 所示。图中 El′，Me′和 Me″表示骨架中可同时结合两类以上的元素（El′）或金属元素（Me′，Me″），n 表示结构类型序号。

目前发表的此类分子筛已将从＋1 到＋5 价元素引入骨架，构成 20 余种结构，如表 5 所列。总计有 200 余种组成，最多可以同时有六种元素组成骨架结构，孔径一般在 0.3～0.8nm 之间，新近发表的超大孔分子筛 VPI-5 孔径可达 1.2～1.3nm。美国飞马石油公司[91a,91b]合成的磷酸铝分子筛则以 MCM-n（n 表示结构类型）表

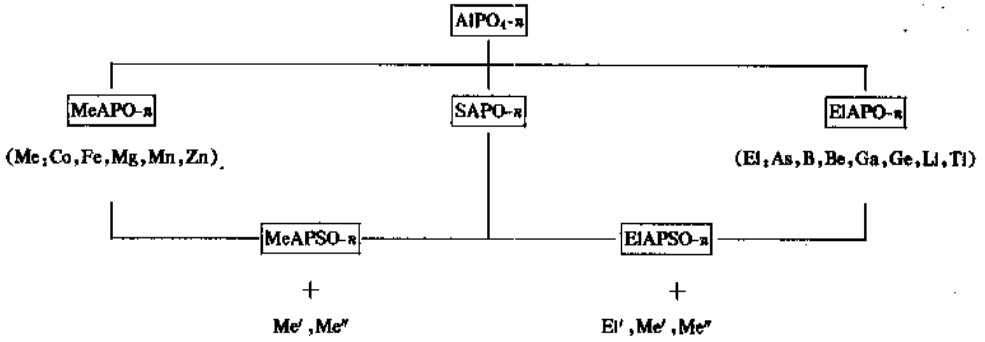


图2　新 $AlPO_4$ 系分子筛

示，已报道的有 MCM-1～21，其中 MCM-2 为菱沸石结构，其余都有各异的 XRD 谱，未见有关结构测定的报道。

中国合成的磷酸铝型分子筛有 $AlPO_4$-5 和 SAPO-5[92a,92b,92c]，AlPO-11[93]，SAPO-11，SAPO-17，SAPO-34，SAPO-20[94a,94b]，$CaPO_4$-C_n（$n=1\sim2$），BPO_4-C_n（$n=4$），$TiPO_4$-C_n（$n=1\sim2$）（n 为式中金属元素和磷之比）[95]，以及含 Mg，Co，Zn，Mn，Fe，Ga，In，Ti，Sn 等杂原子磷酸铝分子筛[96a,96b,96c,96d]。

表5　磷酸铝分子筛的种类

结构类型	$AlPO_4$	SAPO	MeAPO (Me为金属)	MeAPSO (Me为金属)	ElAPO (El为元素)	ElAPSO (El为元素)
大孔						
5	X①	X	X (Co,Fe,Mg,Mn,Zn)	X (Co,Fe,Mg,Mn,Zn)	X (Be,Ga,Ge,Li,Ti)	X (Be,Ga,Ti)
36			X (Co,Mg,Mn,Zn)	X (Co,Mg,Mn,Zn)	X (Be,Ga)	
37		X	X	X		
40		X				
46		X	X	X (Co,Fe,Mg,Mn,Zn)		
50			X			
中孔						
11	X	X	X (Co,Fe,Mg,Mn,Zn)	X (Co,Fe,Mg,Mn,Zn)	X (As,Be,Ti)	X (As,Ge,Ti)
31	X	X	X	X (Co,Fe,Mg,Mn,Zn)		
41	X	X	X	X		X (B)
小孔						
14	X		X (Mg,Zn)			
17	X	X	X (Co,Fe,Mg)	X (Co)	X (Ga,Ge)	
18	X				X (As,Ga,Ge,Ti)	
26	X					
34	X	X	X (Co,Fe,Mg,Mn,Zn)	X (Co,Fe,Mg,Mn,Zn)	X (Be,Li)	X (As,B,Be,Ga,Ge,Li,Ti)
35		X				X (As,B,Ge,Ti)
42		X				
44		X	X (Co,Fe,Mg,Mn,Zn)	X (Co,Fe,Mg,Mn,Zn)		
47		X	X (Co,Mg,Mn,Zn)	X (Co,Mg,Mn,Zn)		
极小孔						
16	X	X				
20	X	X	X (Mg)	X (Co,Fe,Mg,Mn,Zn)	X (Be,Ga,Ge,Li,Ti)	X (Be,Ga)
25	X					
28	X					

注：X 表示已获得的分子筛。

2. 结构与性质

2.1. 结　构[97]

2.1.1. 沸石分子筛结构

构成沸石分子筛骨架的最基本单元是硅（铝）氧四面体，四面体的中心是硅（铝）原子，其周围与四个氧原子相连，(Si—O,Al—O 键长相应为 0.161,0.175nm) 如图 3 所示。硅（铝）氧四面体通过共用顶点氧原子连接，而共用四面体及棱和面，二个铝氧四面体一般不直接相连。几个硅（铝）氧四面体相互连结在一起形成首尾相接的多元环，W. M. Meier[98]归纳为 9 类次级结构单元（secondary building units 简称 SBU）。如由 4 个四面体连结成的环称单四元环 (S_4R) 如图 4 所示，两个四元环联结成的立方体称双四元环 (D_4R)，余类推如图 5 所示。图中多边形的顶点都代表一个硅（铝）原子，氧原子位于每条边接近中点处，故有“氧桥”之称。多元环的当中是孔，由于构成环的元数不同，孔的直径亦有差异，其最大直径列于表 6。

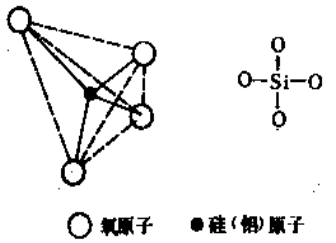


图 3　硅（铝）氧四面体的示意图

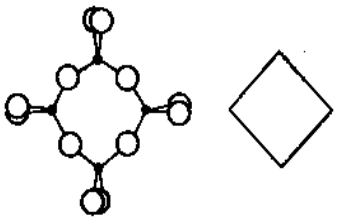


图 4　四元环示意图

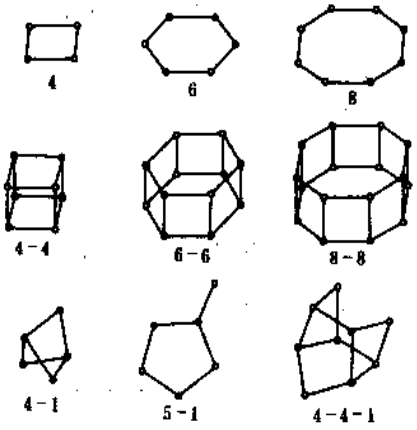


图 5　次级单元结构

表 6　多元环的最大直径①

环的元数	四	五	六	七	八	十二
最大孔径，nm	0.115	0.196	0.28	0.45	0.63	0.80

① 以氧原子直径为 0.28nm 计算。

实际上，由于这些多元环大多不是处于同一平面上（如图 6 所示），随着环的元数增加，环的扭曲和褶皱的趋势也愈来愈大，其中只有 A 型分子筛的八元环被认为是平面的，八面沸石中的十二元环比较接近于平面结构。

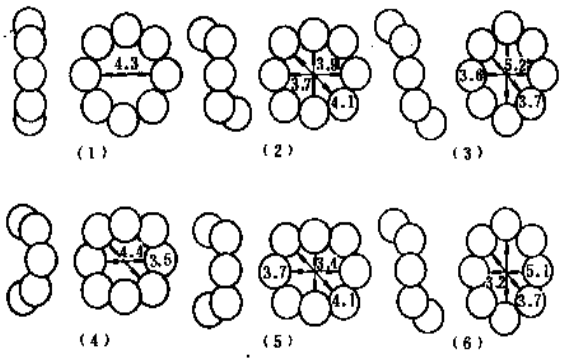


图 6　几种含水沸石中八元环的形状和大小
（图中圆圈代表氧原子，数字为各八元环的有效孔径，单位为Å即 0.1nm）
(1) A 型沸石；(2) 菱沸石；(3) 毛沸石；(4) NaP 型沸石；(5) 钠菱沸石；(6) 插晶菱沸石

如前所述，硅（铝）氧四面体通过氧桥相互联结起来，可形成多元环，而各种不同的多元环通过氧桥相互联结，又可形成具有三维空间的多面体，叫作晶穴，由于这些多面体呈中空的笼状，一般又称作“笼”（如图 7 所示），其特征示于表 7。晶穴与外部或与其它晶穴相通的部位叫晶孔。分子筛中主晶穴之间相通的部位，是围成主晶穴的最大多元环，称为该分子筛的主晶孔。各种离子及流体分子能否进入晶穴，是由主晶孔的有效孔径控制，通常简称为分子筛的孔径。分子筛的晶体骨架是由晶穴按照一定的规则堆积而成，相邻的晶穴之间通过晶孔相互连通，这样，在晶体内部就由晶穴和晶孔相互连成无数条通路，叫作孔道。由主晶穴和主晶穴构成的孔道，称为主孔道，简称为分子筛的孔道。孔道能连通的空间，以孔道的空间体系维数表示，具有三维孔道的如 A，X，Y 及 ZSM-5 型分子筛等以Ⅲ表示，具有二维孔道的如丝光沸石以Ⅱ表示，一维孔道的如方沸石、ZSM-12，ZSM-22，ZSM-23 及 ZSM-48 等以Ⅰ表示。图 8 为几类沸石分子筛的孔道示意图。

表7　沸石各种笼的结构特征

笼	面　数	组成的环	硅（铝）氧四面体个数	晶　穴		窗口直径，0.1nm即1Å（环元数）	组成的典型结构
				有效直径，Å	体积，Å³		
立方体笼	6	六个四元环	8				A型沸石
六方柱笼	8	两个六元环 六个四元环	12			2.8（6）	八面沸石，ZK-5
八角柱笼	10	两个八元环 八个四元环	16			4.5（8）	方碱沸石
β　笼	14	八个六元环 六个四元环	24	6.6	160	2.6（6）	方钠石，A型，八面沸石
α　笼	26	六个八元环 八个六元环 十二个四元环	48	11.4	760	4.5（8）	A型沸石，ZK-5
八面沸石笼（超笼）	26	四个十二元环 四个六元环 十八个四元环	48	11.8	850	7.4（12）	八面沸石，方碱沸石
γ　笼	18	六个八元环 十二个四元环	32			3.9（8）	方碱沸石，ZK-5

注：1Å＝0.1nm。

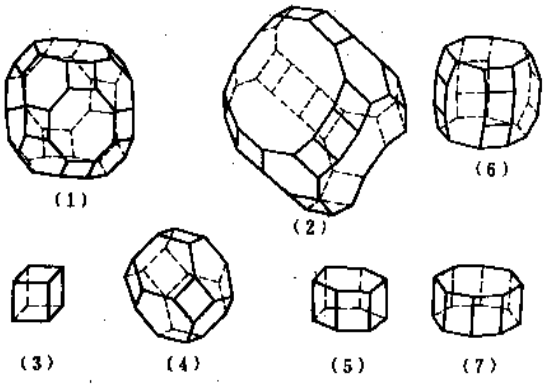


图7　沸石中几种晶穴的结构

(1) α笼；(2) 八面沸石笼；(3) 立方体笼；(4) β笼；(5) 六角柱笼；(6) γ笼；(7) 八角柱笼

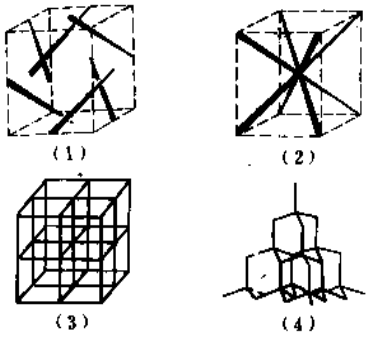


图8　几种沸石的孔道示意图

(1) 方沸石；(2) 方钠石；(3) A型沸石；(4) 八面沸石

在沸石的晶穴和孔道中，有金属阳离子和水分子存在。目前，只搞清楚具有小晶穴的沸石分子筛中的阳离子和水的情况，它们有比较确定的位置。随着沸石晶穴的增大，它们的位置就愈来愈不确定。在一些具有大晶穴的沸石中，阳离子可以占据的位置上并不都有阳离子存在，并且由于双晶或晶体不完整性，使用XRD法不易完全确定它们的位置。近年来，利用核磁共振和红外光谱等方法配合研究，对于沸石分子筛中阳离子和水的分布情况，有了进一步的了解。

中国科技工作者按照沸石分子筛的结构特点，把沸石分子筛分为五个结构组见表8[97]。第一组是由四元环和六元环组成骨架，并可划分出立方单元的沸石分子筛，它们都属于立方晶系。第二组是由四元环和六元环组成骨架，并可划分出六方单元的沸石，它们都属于三方或六方晶系。第三组沸石分子筛是由五元环构成骨架，它们大多为正交和单斜晶系。第四组是由四元环和八元环组成骨架而不含五元环和六元环的沸石分子筛。它又可分为两个亚组：钠沸石亚组和钙十字沸石亚组。第五组是不具有上述四类特征的沸石，只有浊沸石一种。

2.1.2.　几种工业上应用的沸石分子筛结构

（1）A型沸石分子筛　A型沸石分子筛如图9所示，是由8个β笼通过立方体笼连结，围成一个大的α笼，α笼和β笼通过六元环互相沟通，α笼通过八元环与相邻的α笼相通，八元环就是A型沸石的主孔道，孔道沿三个轴向贯通。

表 8　沸石分子筛的分类结构特征

组别	名称	结构类型符号	理想的晶胞组成	结晶学数据				1000Å中硅和铝原子数	孔道体系		
				晶系	空间群	晶胞常数，Å			空间体系	孔道方向	孔径，Å（环元数）
第一组	A型沸石	LTA	$Na_{96}[Al_{96}Si_{96}O_{384}]\cdot 216H_2O$	立方	$Fm3$	$a=24.61$		12.9	Ⅲ	$\parallel a$	4.1(8)
	八面沸石（X型和Y型沸石）	FAU	$Na_{64}[Al_{64}Si_{128}O_{384}]\cdot 256H_2O$	立方	$Fd3m$	$a=24.7$		12.7	Ⅲ	$\parallel$[111]	7.4(12)
	ZK-5型沸石	KFI	$Na_{24}[Al_{24}Si_{72}O_{192}]\cdot 90H_2O$	立方	$Im3m$	$a=18.7$		14.7	Ⅲ	$\parallel a$	3.9(8)
	方碱沸石	PAU	$(K_2,Ca,Na_2)_{76}[Al_{152}Si_{520}O_{1344}]\cdot(\sim 700)H_2O$	立方	$Im3m$	$a=35.1$		15.5	Ⅲ	$\parallel a$	3.9
	方钠石	SOD	$Na_6[Al_6Si_6O_{24}]\cdot 4H_2O$	立方	$P\bar{4}3m$	$a=8.88$		17.2	Ⅲ	$\parallel$[111]	2.6(6)
	方沸石	ANA	$Na_{16}[Al_{16}Si_{32}O_{96}]\cdot 16H_2O$	立方	$Ia3d$	$a=13.73$		18.6	Ⅰ	$\parallel 3$	2.6
第二组	钙霞石	CAN	$Na_8[Al_6Si_6O_{24}]\cdot 24H_2O$	六方	$P6_3$	$a=12.75$	$c=5.14$	16.7	Ⅰ	$\parallel c$	6.2(12)
	菱钾沸石	OFF	$(K_2,Ca,Mg)_{2.5}[Al_5Si_{13}O_{36}]\cdot 15H_2O$	六方	$P6m2$	$a=13.291$	$c=7.582$	15.7	Ⅲ	$\parallel c,\perp c$	6.4(12),3.6～5.2(8)
	毛沸石	ERI	$Ca_{4.5}[Al_9Si_{27}O_{72}]\cdot 27H_2O$	六方	$P6_3/mmc$	$a=13.26$	$c=15.12$	15.7	Ⅲ	$\perp c$	3.6～5.2(8)
	插晶菱沸石	LEV	$Ca_3[Al_6Si_{12}O_{36}]\cdot 18H_2O$	三方	$R\bar{3}m$	$a=13.32$	$c=22.51$	15.6	Ⅲ	$\parallel c$	3.3～5.1(8)
	钠菱沸石	GME	$Na_8[Al_8Si_{16}O_{48}]\cdot 24H_2O$	六方	$P6_3/mmc$	$a=13.75$	$c=10.05$	14.6	Ⅲ	$\parallel c,\perp c$	6.9(12),3.6～3.9(8)
	菱沸石	CHA	$Ca_2[Al_4Si_8O_{24}]\cdot 13_2O$	三方	$R\bar{3}m$	$a=13.17$	$c=15.06$	14.6	Ⅲ	$\perp c$	3.6～4.2(8)
	L型沸石	LTL	$K_6Na_3[Al_9Si_{27}O_{72}]\cdot 21H_2O$	六方	$P6/mmm$	$a=18.04$	$c=7.5$	16.4	Ⅰ	$\parallel c$	7.1(12)
	Ω沸石	MAZ	$Mg_2(Ca,K_2)_3Al_{10}Si_{26}O_{72}\cdot 28H_2O$	六方	$P6/mmc$	$a=18.4$	$c=7.6$	16.1	Ⅰ	$\parallel c$	7.4(12)
	E沸石	EAB	$[(CH_3)_4N]_2Na_7Al_9Si_{27}O_{72}\cdot 26H_2O$	六方	$P6_3/mmc$	$a=13.3$	$c=15.2$	15.4	Ⅰ	$\perp c$	3.7～4.8(8)

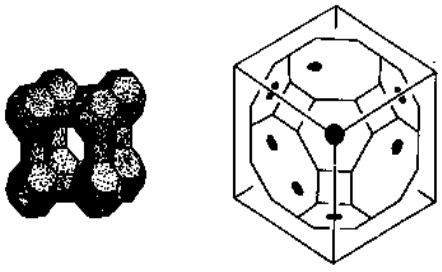
续表

组别	名称	结构类型符号	理想的晶胞组成	结晶学数据				1000Å³中硅和铝原子数	孔道体系		
				晶系	空间群	晶胞常数，Å			空间体系	孔道方向	孔径，Å（环元数）
第三组	丝光沸石	MOR	$Na_8[Al_8Si_{40}O_{96}]\cdot 24H_2O$	正交	*Cmcm*	$a=18.13$	$b=20.49$	17.2	Ⅰ	$\parallel c$，$\parallel b$	5.8～7.0(12)
						$c=7.52$					2.9～5.0(8)
	环晶石	DAC	$Na_6[Al_6Si_{19}O_{46}]\cdot 12H_2O$	单斜	*C2/m*	$a=18.73$	$b=7.54$	17.3	Ⅱ	$\parallel b$，$\parallel c$	3.7～6.7(10)
						$c=10.3$	$\beta=107.9°$				3.6～4.8(8)
	镁碱沸石	FER	$Na_2Mg_2[Al_6Si_{30}O_{72}]\cdot 18H_2O$	正交	*Immm*	$a=19.16$	$b=14.23$	17.7	Ⅱ	$\parallel c$，$\parallel b$	4.3～5.5(10)
						$c=7.49$					3.4～4.8(8)
	柱沸石	EPI	$Ca_3[Al_6Si_{12}O_{48}]\cdot 16H_2O$	单斜	*C2/m*	$a=8.92$	$b=17.72$	18.0	Ⅱ	$\parallel a$，$\parallel c$	3.2～5.3(10)
						$c=10.21$	$\beta=124.3°$				3.7～4.4(8)
	粒硅铝锂石	BIK	$Li_2[Al_2Si_4O_{12}]\cdot 2H_2O$	单斜	$P2_1$	$a=8.61$	$b=4.96$	20.2	Ⅰ	$\perp b$	3.2～4.9(8)
						$c=7.61$	$\beta=114.4°$				
	钡沸石	BRE	$Ba_{0.5}Sr_{1.5}Al_4Si_{12}O_{32}\cdot 10H_2O$	单斜	*P2/m*	$a=6.77$	$b=17.51$	17.5	Ⅱ	$\parallel a$，$\parallel c$	2.3～5.0(8)
						$c=7.74$	$\beta=94.3°$				2.7～4.1(8)
	辉沸石	STI	$Na_2Ca_4[Al_{10}Si_{26}O_{72}]\cdot 28H_2O$	单斜	*C2/m*	$a=13.64$	$b=18.24$	16.9	Ⅱ	$\parallel a$，$\perp c$	4.1～6.2(10)
						$c=11.27$	$\beta=128°$				2.7～5.7(8)
	片沸石	HEU	$Ca_4[Al_8Si_{28}O_{72}]\cdot 24H_2O$	单斜	*Cm*	$a=17.71$	$b=17.84$	17.0	Ⅱ	$\parallel a$，$\parallel c$	2.4～6.1(8)
						$c=7.46$	$\beta=116.3°$				3.2～7.8(10)
	斜发沸石	HEU	$Na_8[Al_8Si_{40}O_{96}]\cdot 32H_2O$	单斜	*I2/m*	$a=7.64$	$b=17.84$	16.6			
						$c=15.88$	$\beta=91.4°$				
	汤河原沸石	YUG	$Ca_2[Al_4Si_{12}O_{32}]\cdot 8H_2O$	单斜	*Pc*	$a=6.73$	$b=13.96$	18.2	Ⅱ	$\nparallel a$，$\parallel c$	3.1～3.5(8)
						$c=10.02$	$\beta=110.5°$				3.2～3.3(8)
	ZSM-5	MFI	$Na_nAl_nSi_{96-n}O_{192}\cdot 16H_2O$	正交	*Pnma*	$a=20.1$	$b=19.9$	17.9	Ⅱ	$\parallel a$，$\parallel c$	5.4～5.1(10)，
							$c=13.4$				5.1～5.5(10)
	ZSM-11	MEL	$Na_nAl_nSi_{96-n}O_{192}\cdot 16H_2O(n=0\sim 27)$	四方	*I4m2*	$a=20.12$	$c=13.4$	17.7	Ⅱ	$\nparallel a$，$\parallel c$	5.1～5.5(10)

续表

组别	名称		结构类型符号	理想的晶胞组成	结晶学数据				1000Å³中硅和铝原子数	孔道体系		
					晶系	空间群	晶胞常数，Å			空间体系	孔道方向	孔径，Å（环元数）
第四组	钠沸石亚组	钠沸石	NAT	$Na_{16}[Al_{16}Si_{24}O_{80}]\cdot 16H_2O$	正交	*Fdd*2	$a=18.30$ $c=6.57$	$b=18.63$	17.8	Ⅱ	$\perp c$，$\parallel c$	2.6～3.9(8) 3(8)
		纤沸石		$Na_4Ca_2[Al_8Si_{12}O_{40}]\cdot 14H_2O$	正交	—	$a=13.35$ $c=6.65$	$b=13.35$	16.9			
		钙沸石	NAT	$Ca_8[Al_{16}Si_{24}O_{80}]\cdot 24H_2O$	单斜	*Cc*	$a=18.53$ $c=6.56$	$b=18.99$ $\beta=90.5°$	17.33	Ⅱ	$\perp c$，$\parallel c$	2.6～3.9(8)
		中沸石	NAT	$Na_{16}Ca_{16}[Al_{48}Si_{72}O_{240}]\cdot 64H_2O$	正交	*Fdd*2	$a=18.43$ $c=6.55$	$b=56.45$	17.6	Ⅱ	$\perp c$，$\parallel c$	2.6～3.9(8)
		钡沸石	EDI	$Ba_2[Al_4Si_6O_{20}]\cdot 8H_2O$	正交	$P2_12_12$	$a=9.56$ $c=6.53$	$b=9.68$	16.7	Ⅱ	c，$\parallel c$	3.5～3.9(8) 3(8)
		杆沸石	THO	$Na_4Ca_8[Al_{20}Si_{20}O_{80}]\cdot 24H_2O$	正交	$P2nn$	$a=13.0$ $c=13.2$	$b=13.0$	17.7	Ⅱ	$\perp c$，$\parallel c$	2.6～3.9(8) 3(8)
	钙十字沸石亚组	钙十字沸石	PHI	$K_{2.0}Ca_{1.65}Al_{5.3}Si_{10.7}O_{32}\cdot 12H_2O$	单斜	$P2_1/m$	$a=9.86$ $c=8.67$	$b=14.3$ $\beta=124.2°$	15.8	Ⅱ	$\parallel a$，$\parallel b$，$\parallel c$	4.2～4.4(8)，2.8～4.8(8)3.3(8)
		交沸石	PHI	$Ba_2[Al_4Si_{12}O_{32}]\cdot 12H_2O$	单斜	$P2_1$	$a=9.87$ $c=8.72$	$b=14.14$ $\beta=124.8°$	16.0	Ⅱ	$\parallel a$，$\parallel b$，$\parallel c$	大于4(8)，3～4(8)～3(8)
		十字沸石	GIS	$NaCa_{2.6}[Al_6Si_{10}O_{32}]\cdot 13.5H_2O$	四方	—	$a=10.01$	$c=9.87$	16.2			
		水钙沸石	GIS	$Ca_4[Al_8Si_8O_{32}]\cdot 16H_2O$	单斜	$P2_1/c$	$a=10.02$ $c=9.84$	$b=10.62$ $\beta=92.4°$	15.3	Ⅱ	$\parallel a$，$\parallel b$	2.8～4.9(8) 3.1～4.4(8)
		P型沸石	GIS	$Na_8[Al_6Si_{10}O_{32}]\cdot 15H_2O$	假立方	$I4/amd$	$a=10.01$		16.0	Ⅱ	$\parallel a$	3.5(8)
第五组	浊沸石		LAU	$Ca_4[Al_8Si_{16}O_{48}]\cdot 16H_2O$	单斜	*Am*	$a=7.57$ $c=14.75$	$b=13.10$ $\beta=111.5°$	17.6	Ⅰ	$\parallel a$	4.0～5.6(10)

注：1Å＝0.1*nm*。



a 晶体结构　　b 晶胞中钠离子分布

图 9 A 型沸石分子筛

A 型沸石的理想晶胞组成为：$Na_{96}(Al_{96}Si_{96}O_{384}) \cdot 216H_2O$，相当于 8 个 β 笼。由于 A 型沸石中硅与铝原子比为 1，晶胞中的 8 个 β 笼完全相同，因此也常使用 $Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \cdot 27H_2O$ 作为晶胞组成。以晶胞中有 12 个钠原子计，其中有 8 个分布在晶胞的 8 个六元环上偏 α 笼一侧，每个六元环中有一个钠离子，其余 4 个分布在 3 个八元环上如图 9b，挡住了八元环的一部分，使有效孔径为 0.4nm（4Å），故 NaA 型也叫作 4A 型沸石分子筛。当 NaA 分子筛中钠离子被钙离子交换后，有效孔径增至 0.5nm（5Å）左右，称为 5A 分子筛。用离子半径较大的钾离子交换钠离子使孔径缩小至 0.3nm（3Å）左右，称为 3A 分子筛。

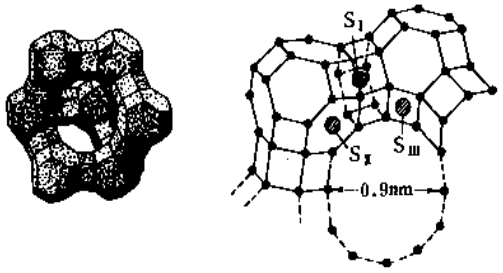
（2）八面沸石分子筛　X 型和 Y 型沸石与天然八面沸石有相同的晶体结构，合成沸石按其硅铝比的不同而区分为 X 型及 Y 型分子筛，其典型组成为：

$$\text{X 型}\quad Na_{86}(Al_{86}Si_{106}O_{384}) \cdot 264H_2O \qquad (4)$$

$$\text{Y 型}\quad Na_{56}(Al_{56}Si_{136}O_{384}) \cdot 264H_2O \qquad (5)$$

二者每个晶胞硅和铝原子的总数都是 192，相当于 8 个 β 笼（或 8 个八面沸石笼）。

八面沸石的结构单元和 A 型沸石一样如图 10a，也是 β 笼，每个 β 笼通过 8 个六元环中的 4 个形成六角柱笼与其它 β 笼相连，从而围成超笼，称为八面沸石笼。它是八面沸石的主晶穴。八面沸石笼之间通过十二元环连通，这就成为八面沸石笼的主通道，其孔径为 0.8nm。



a. 晶体结构　　b. 晶胞中钠离子分布
（Ⓝ表示钠离子）

图 10 八面沸石分子筛

八面沸石中的阳离子常分布在一定的位置上，对钠八面沸石来说，阳离子有三个位置（S_I，S_{II}，S_{II}）如图 10b 所示，S_I 位于六角柱笼内，S_{II} 位于 β 笼的六元环附近，S_{II} 位于 β 笼的四元环上，典型的 X 型和 Y 型沸石的钠离子分布如表 9 所列。

表 9 八面沸石晶胞中不同位置上钠离子的数目

沸石分子筛类型	S_I	S_{II}	S_{II}
X 型	16	32	38
Y 型	16	32	8

在用其它金属离子交换八面沸石中钠离子的过程中，发现这类沸石的结构中有更多的阳离子分布位置，这些位置处在立方晶胞的对角线上，以 S_1、S_2、S_3、S_4、S_5 和 U 表示如图 11 所示，S_5 在八面沸石笼中，图中未画出。也有人把 S_1 和 S_2 分别表示 S_I 和 $S_{I'}$，或总称 I，把 S_3 和 S_4 分别表示为 S_{II} 和 $S_{II'}$，或总称 II。表 10 列出了这些阳离子位置的名称及数目。

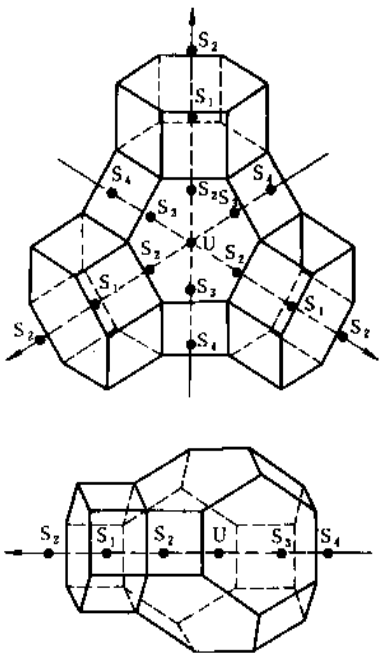


图 11 八面沸石中阳离子分布的位置
（·表示阳离子位置）

表 10 八面沸石中阳离子位置的分布

位置名称	晶胞中位置的数目	在结构中的位置
S_1（S_I）	16	六角柱笼的中心
S_2（$S_{I'}$）	32	β 笼中，距六角柱笼的六元环中心约 0.1nm（1Å）

续表

位置名称	晶胞中位置的数目	在结构中的位置
S_3 (S_1)	32	β笼中，距八面沸石笼的六元环中心约 0.1nm（1Å）
S_4 (S_1)	32	八面沸石笼中，距 S_3 所指的六元环中心约 0.1nm（1Å）
S_5	16	十二元环的中心
U	8	β笼的中心

(3) 毛沸石分子筛　毛沸石结构示于图 12，毛沸石是由毛沸石笼和带六角柱笼的钙霞石笼组合而成，它的两个端面为六元环，孔径较小，其侧面为六个八元环呈椭圆形，孔径为 0.36～0.52nm (3.6～5.2Å)，毛沸石笼的空腔体积较大，在上下连接的两个毛沸石笼中，体积稍大的离子或气体分子虽不能通过六元环的孔口，但可以通过它们侧面的八元环孔口。

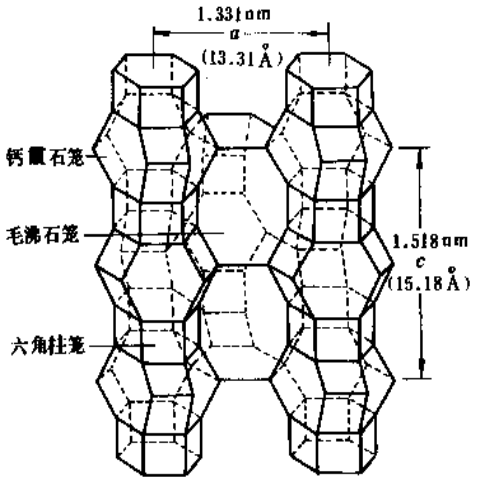
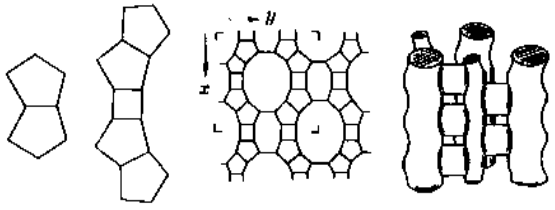


图 12　毛沸石结构图

(4) 丝光沸石分子筛　在丝光沸石的结构中，含有大量的成对联结的五元环，两对五元环通过氧桥形成四元环连结，继而围成八元环和十二元环形成如图 13b 的平面透视图，许多这样的层重叠在一起，通过适当的方式联结而形成许多互相平行的直孔形通道如图 13c 所示。其中孔径最大的通道由十二元环组成，谓主通道。但由于丝光沸石中的十二元环扭曲形成椭圆形，其长轴向与短轴向直径相应为 0.70nm 和 0.58nm，平均为 0.66nm，实际上各层重叠时有一定的位移而使得平均孔径小于 0.66nm，常降至 0.4nm 左右。在主孔道之间，虽有八元环孔道相沟通，但因八元环排列很不规则，孔径约为 0.28nm，一般分子不易通过，流体分子主要在主孔道出入。



a. 五元环连接方式　b. 平面透视图　c. 通道

图 13　丝光沸石分子筛结构图

丝光沸石的理想晶胞组成为：

$$Na_8(Al_8Si_{40}O_{96})\cdot 24H_2O \qquad (6)$$

由上式可知，丝光沸石晶胞中有 8 个钠离子，其中 4 个位于主孔道周围的八元环组成的孔道中，另外 4 个钠离子的位置不固定。

(5) ZSM-5 型沸石分子筛　ZSM-5 是一类新结构沸石分子筛，其基本单元结构由八个五元环组成如图 14a 所示，通过共用边相连成链状，再连结成片如图 14b，c 所示，进而连接成三维骨架结构如图 14d 所示。

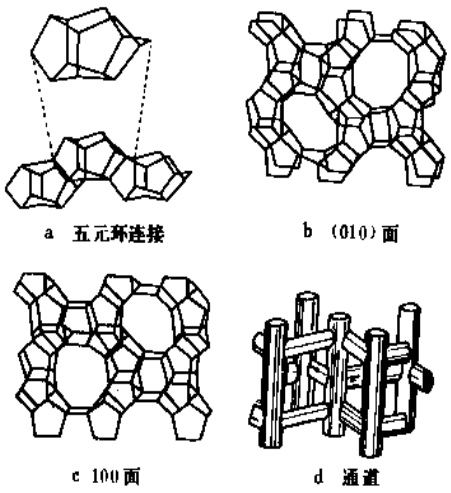


图 14　ZSM-5 沸石分子筛结构

ZSM-5 沸石具有两种交叉的孔道体系，其一为平行于 (001) 面的正弦形十元环孔道，大拐角为 150℃左右，孔径为 0.54×0.56nm，另一为与 (010) 面平行的十元环直通道，呈椭圆形，孔径为 0.51×0.55nm。ZSM-5 分子筛属正交体系，但经过处理，如焙烧后会由正交晶系转变为单斜晶系，对称性由 D_{2h}^{16}-P_{nma} 降为 D_{2h}^{5}-$P_{21/n}$，甚至在高温下可变成 C_{2v}^{9}-P_{n21a}。这是由于随着温度的升高，平行于 a 轴方向的五元环链会产生扭动，从而失去了垂直于 bc 片的对称面，降低了骨架结构的对称性。ZSM-5 沸石的晶胞组成可表示为：

$$Na_n Al_n Si_{96-n} O_{192} 16H_2O \quad (7)$$

每个晶胞中的铝原子数可以在很大范围内变化，但硅铝原子总数恒定为96个。

2.1.3. 磷酸铝分子筛结构[88~89]

磷酸铝分子筛的基本单元结构亦为TO_4四面体(T=Al、P或其它元素)，它们以不同的方式连结成各种结构，已报道的如表11所示，其中有16种新结构，已测定的有7种；9种和已知沸石分子筛结构相同。就孔道大小而论有超大孔(>1.0nm)，大孔(0.7~0.8nm)，中孔(0.6nm)，小孔(0.4nm)，超极小孔(0.3nm)之分，以饱和水测得的孔体积除超大孔外为0.16~0.35ml/g，与沸石分子筛相当。

表11 磷酸铝分子筛的结构类型

编号	结构类型	孔径nm	饱和水孔体积ml/g	编号	结构类型	孔径nm	饱和水孔体积ml/g
超大孔				$AlPO_4$-18	新型	0.43	0.35
VPI-5	新型①	1.2~1.3	0.5 (ml/ml)	-26	新型	0.43	0.23
大孔				-33	新型①	0.4	0.23
$AlPO_4$-5	新型①	0.8	0.31	-34	菱沸石	0.43	0.3
-36	新型	0.8	0.31	-35	插晶菱沸石	0.43	0.3
-37	八面沸石	0.8	0.35	-39	新型	0.4	0.23
-40	新型	0.7	0.33	-42	A型	0.43	0.3
-46	新型①	0.7	0.28	-43	水钙沸石	0.43	0.3
中孔				-44	类菱沸石	0.43	0.34
$AlPO_4$-11	新型①	0.6	0.16	-47	类菱沸石	0.43	0.3
-31	新型	0.65	0.17	极小孔			
-41	新型	0.6	0.22	$AlPO_4$-16	新型①	0.3	0.3
小孔				-20	方钠石	0.3	0.24
$AlPO_4$-14	新型①	0.4	0.19	-25	新型	0.3	0.17
-17	毛沸石	0.43	0.28	-28	新型	0.3	0.21

① 结构已测定。

$AlPO_4$-5分子筛每个单位晶胞中含24个TO_4四面体，12个铝和12个磷是严格交替排列的，其基本的结构单元可以看作由两个六元环与两个四元环组成如图15a，b所示[90]其六元环和四元环是交替连接的，从而形成十二元环的主孔道，其孔道为圆筒形，孔径约0.8nm。$AlPO_4$-5属于六方晶系，晶胞参数$a=1.72$nm，$c=0.847$nm，其化学组成为：

$0.08(Pr_4N)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 0.98P_2O_5 \cdot 13H_2O$ (Pr为丙基)

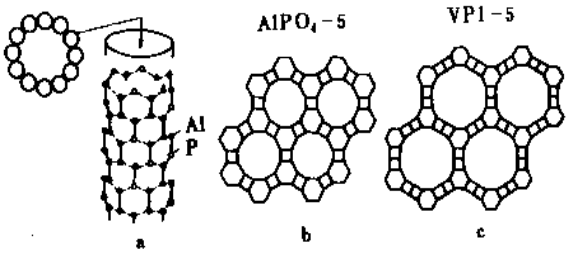


图15 $AlPO_4$-5和VPI-5分子筛结构

1983年美国芝加哥大学P. B. Moore和中国武汉地质学院沈今川[100]发表了天然黄磷铁矿(cacoxenite)的结构，是人们发现的一种大于十二元环孔径的超大孔非硅铝类分子筛化合物，它含有Fe(Ⅲ)-O八面体，分子式为：

$$[AlFe^{3+}_{24} O_6 (OH)_{12} (PO_4)_{17} (H_2O)_{24}] \sim 51H_2O \quad (8)$$

孔道为槽型，孔径0.1142nm。属于六方晶系，空间群为$P_{63/m}$，晶胞参数为$a=2.7559$nm，$c=1.055$nm。

1988年M. E. Davis[101~102]首次合成了三维结构，十八元环孔径的磷酸铝分子筛，命名为VPI-5。VPI-5和$AlPO_4$-5同属六方晶系。所不同的是在围成主孔道时，有成对的四元环和六元环相间排列，如图15c，从而形成了十八元环，孔径为1.2~1.3nm，空间群P_{63cm}($P_{6/63m}$)。晶胞参数为：$a=1.8989$nm，$c=0.8112$nm。

2.2. 性 质

合成分子筛一般为白色晶体粉末，其粒度范围为1~10μm，平均颗粒大小为1~5μm。用天然矿物作原料或在合成过程中混入杂质时，产品有时略带颜色。含水沸石分子筛的密度范围一般为2.0~2.3g/cm³，密度与其结构、骨架元素及阳离子种类有关，随着骨架元素及阳离子的分子量的增加而增加。合成沸石分子筛的平均比热容为0.84J/(g·K)[0.2cal/(g·K)]，在不同温度下稍有变化，沸石分子筛还呈现一种离子型的电导性，这是由于阳离子通过孔道移动所致，阳离子携带电流的能力决定于离子的淌度、电荷大小及其在结构中的位置。

分子筛具有与一般物质分子大小数量级相当的均匀微孔，空旷的骨架结构，孔体积占总体积的30~50%，大的表面积(300~1000m²/g)和小的外表面(约为总表面积的1%)及高热稳定性。

2.2.1. 离子交换性

平衡分子筛骨架负电荷的阳离子可逆交换能力是分

子筛的一个重要性质，利用它可以改变分子筛的孔径大小，分子筛的性质等，从而调节其吸附和催化性能。

分子筛的阳离子交换反应一般是在水溶液中进行，用金属盐的溶液如氯化物、硫酸盐、硝酸盐等在室温至100℃下进行。阳离子交换反应也可在有机溶剂中进行或采用熔融盐交换，但在实际工业生产中很少应用。

在分子筛的离子交换过程中，通常用离子交换度（简称交换度，以钠离子为例即交换下来的钠离子量占分子筛中原有钠离子重量的百分数），离子交换容量（简称交换容量即每100g分子筛中交换阳离子的毫克当量数，以$mN/100g$分子筛表示），以及交换后分子筛中剩余氧化钠（或钠）的重量百分数表示离子交换反应的结果。交换效率（溶液中的阳离子交换到分子筛上的重量百分数）表示溶液中阳离子的利用效率，也称为交换率。

分子筛在离子交换过程中呈现有选择性，这种选择性之所以产生，其本质尚不十分清楚，其中“离子筛”(ionic sieve)效应所呈现的选择性已被实验证实。在研究NH_4^+，甲胺（$Me\ NH_3^+$），三甲胺（$Me_3\ NH^+$），乙胺（$E^+NH_3^+$），丙胺（$Pr\ NH_3^+$），异丙胺（$i\text{-}Pr\ NH_3^+$）和丁胺（$Bu\ NH_3^+$）离子交换斜发沸石中Na^+的过程中，在60℃时，Me_3NH^+，$i\text{-}Pr\ NH_3^+$和$Bu\ NH_3^+$只能部分地交换或不能交换Na^+，其余烷基胺离子都可以完全交换Na^+，呈现“离子筛”效应。斜发沸石有两种晶孔，十元环和八元环，其最大和最小直径相应分别为0.79，0.35和0.44，0.30nm。$Bu\ NH_3^+$为椭圆形分子，在X、Y、Z三个轴向的直径分别为0.842，0.488和0.400nm，可以通过十元环而不能进入八元环称为“单离子筛”效应。Me_3NH^+为球形离子，三个轴向的直径分别为0.642，0.610和0.622nm，它完全受阻不能交换斜发沸石中的Na^+，称做“双离子筛”效应。

沸石分子筛中的钠离子都是以相对固定的位置分布于沸石结构中，不同位置上的钠离子不但能量不同，而且有不同的空间位阻。因此，在离子交换过程中，离子交换反应速度主要受扩散速度控制，位于小笼中的钠离子就很难被交换出来。但是在使用过程中，常常要求分子筛中的残余钠含量降至一定量以下，因此根据各类阳离子的特性，结合使用上的要求不断的改进交换技术，发展新的交换方法以提高交换度。例如为提高X型及Y型等分子筛的钠离子交换度，在离子交换过程中加入中间焙烧，使位于六方棱柱和方钠石笼中的钠离子重新分转移到容易交换的位置上，然后再进行交换的方法以及高温加压交换方法等都可提高离子交换的效率。

(1) 分子筛孔径　通过阳离子交换可得到分子筛全范围的孔径孔道，如CsA (0.2nm) 是最小孔径的沸石分子筛，KA (0.3nm)，NaA (0.4nm)，CaA (0.5nm) 及NaX (0.8nm)，NaX为目前具有最大孔径通道的沸石分子筛。

分子筛孔径的变化与离子交换度密切相关，NaA型分子筛中8个Na^+分布在六元环附近的S_1位上（见图9a），NaA分子筛脱水后位于S_1位的8个Na^+向α笼中心位移0.04nm，位于八元环附近的3个Na^+移至八元环面，阻塞分子通道使孔口缩小至4Å，此现象称为“哨兵”效应(Sentinel effect)。当8个Na^+被Ca^{2+}交换后，Ca^{2+}优先占据S_1位，($4Ca^{2+}+4Na^+$)位于S_1位，八元环孔口全部空出，接近晶体中八元环平面的直径0.48nm (4.8Å)，亦就是说当70%左右的Na^+被Ca^{2+}交换后，孔口从4Å (0.4nm) 转变为5Å (0.5nm)。而K^+交换Na^+时，K^+仍位于八元环中Na^+的位置，即约25%的Na^+ (3/12Na^+) 被K^+交换后即呈现3Å分子筛的性质。

但是除了阳离子的几何因素外，阳离子的电荷大小、电子结构以及与离子半径有关的各种特性都影响着分子筛的物理化学性质；这些影响因素是很复杂的。

(2) 吸附性质　经过离子交换后，分子筛的吸附速度、吸附选择性以及吸附容量等都可发生变化。

不同的阳离子可以改变吸附质分子在分子筛中的有效扩散系数，从而影响它们的吸附速度。典型的例子如气体在不同阳离子丝光沸石上的相对吸附速度（见表12）。

表12　丝光沸石上某些气体的相对吸附速度

气　体	温度，℃	相对吸附速度
Kr	−78	NH_4>Li>Na>K
	20	NH_4>Li>Na>Ba>K>Ca
Ar	−78	Li>NH_4>Na>Ba>Ca
	20	Li>NH_4>Na>Ba>Ca
Ne	−185	Li>Ba>K>Ca
N_2	−185	Li>NH_4>Ba>Ca，K
	−78	NH_4，Ba>Ca
	20	NH_4，Ba>Ca
O_2	−185	NH_4，Li，Ba>Ca>K
	−78	Li>Ba>NH_4>Ca>K
H_2	−185	Na，Li>Ba>Ca>NH_4>K
	−78	Li>NH_4>K

阳离子半径大小影响分子筛中电场的均匀性，半径小的阳离子，可使分子筛与含π-电子及没有永久偶极矩的分子相互作用增大，而半径大的阳离子，则可使分子筛与含π-电子和永久偶极矩的分子相互作用减弱。饱和烃与半径大的阳离子分子筛之间的弥散力可以引起它的极化度增加，因而吸附力增加。从不同阳离子X型沸石分子筛上吸附C_1～C_4烃和CO的吸附热数据可以看到阳离子的影响。不饱和烃和CO的吸附热顺序为：LiX>NaX>KX>RbX，而饱和烃的吸附热顺序为：LiX<NaX<KX<CsX，AgX和CdX型分子筛有相似性，对不饱和烃和CO分子有强的吸附能力。

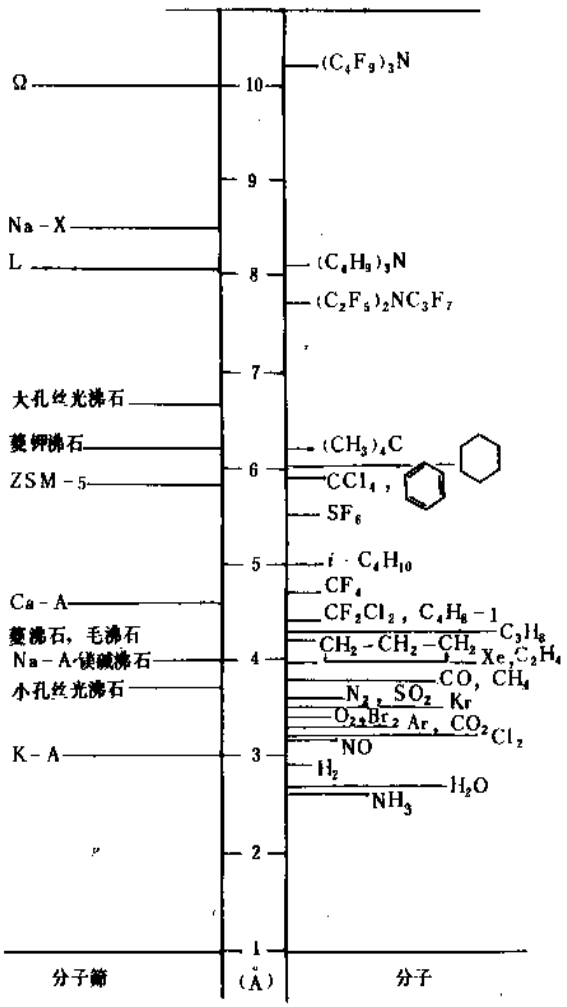


图 16　分子直径和分子筛孔径[104]

1Å＝0.1nm

用 Li^+、K^+、Rb^+、Cs^+、Ag^+、Cu^{2+}、Mg^{2+}、Sr^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}和 Mn^{2+}等阳离子交换的 A 型和 X 型分子筛的吸水量有随阳离子半径减小而增加的趋势。交换 Li^+、Ca^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}和 Mg^{2+}等离子随着交换度的增加吸水量增加，而 PbA、AgA、CrA 及 AgX 等分子筛随交换度的增加吸水量则下降。

(3) 稳定性　阳离子交换钠型分子筛后大多数情况是表面积稍有减小，有时在离子交换后分子筛表面积显著地下降，这常是交换后引起分子筛结构破坏所致。

分子筛的热稳定性一般用差热分析法测定晶体结构破坏的温度表示。分子筛的热及水热稳定性随硅铝比的增加而提高，硅铝比大于 3 时，在 410℃经水蒸汽处理，对分子筛的结构几乎没有影响。

交换某些阳离子如 Ba^{2+}，Cu^{2+}、Ni^{2+}及 Fe^{3+}等可引起分子筛稳定性下降，突出的表现在硅铝比低的分子筛中，如 Ba^{2+}交换 A 型分子筛，在 90℃时结构已开始破坏。差热分析表明 Ni^{2+}交换的 A 型分子筛的放热峰自 840℃降至 640℃，X 型分子筛由 850℃降至 700℃，而 Y 型分子筛变化就很小。

对 A 型分子筛来说，水热稳定性随所交换的一价阳离子的半径增大而提高，交换二价阳离子则相反，如 Cs^+和 Mg^{2+}交换的 A 型分子筛水热稳定性都明显提高，多价阳离子交换后，多数分子筛的热及水热稳定性都有所提高，ZSM-5 沸石分子筛的水热稳定性为：$La^{3+}>Ca^{2+}>Na^+$ $(>H^+)$[103]。稀土金属交换的 Y 型和 ZSM-5 型分子筛有很好的热及水热稳定性，这种特性被广泛地应用在分子筛催化剂的制备中。

2.2.2.　吸附性质

由于分子筛晶穴内部有强大的库伦场和极性作用，而晶穴又不会宽阔到使流体分子能够避开晶格中场的作用，所以脱水分子筛使气体分子液化的趋势更为明显，对于烃类和小的极性吸附质，在低温时，有迫使其强烈吸附和成为准液态的倾向。因此，分子筛作为吸附剂不仅具有筛分分子的作用，而且同其它类型吸附剂相比，即使在较高的温度和较低的吸附质分压下，仍有较高的吸附容量等特点。

(1) 分子筛作用　分子筛的孔径大小决定了可以进入晶穴内部的物质分子。图 16 为一些物质的分子尺寸和分子筛孔径的近似值。和其它类型吸附剂对比如表 13，可看出分子筛对不同物质分子的吸附具有择形选择性。

表 13　烃和醇类吸附①

吸附质	压　力 kPa	吸附量，%（重量）		
		5A	硅　胶	活性炭
正丁烷	6.266	9.8	3.4	24
异丁烷	13.066	0.5	4.8	26
苯	6.666	0.5	35	44
正丁醇	0.267	12.6	27	39
仲丁醇	0.400	1.4	21	21
异丁醇	0.200	0.3	25	24

① 吸附温度 25℃。

(2) 吸附特点　Si/Al 比接近 1 的低硅铝比沸石分子筛如 A 型及 X 型，按照 Loewenstein 规则[105]，其骨架中铝含量为分子筛的最高极限，因此具有最大量的平衡骨架负电荷的可交换阳离子，暴露于骨架中形成了高的电场梯度 (Field gradient) 及表面最大的不均性，使其对水、极性及可极化的分子具有高选择的吸附性能，具有接近 0.5cm³/cm³ 最大的孔体积及三维通道体系，特别适用于干燥及净化过程[106]。

中硅铝比 (Si/Al＝2～5) 沸石分子筛如 L 型、丝光沸石、毛沸石及 Ω 型沸石等仍为非匀性表面可选择吸附水及极性物质，直至 Si/Al＝7.5 时，分子筛表面和水、极

性分子的作用才减弱，表面选择性由极性向非极性转变，趋向于亲油憎水选择性，憎水性于 Si/Al＝10 时开始显示，如图 17 所示。当丝光沸石脱铝至 Si/Al 比达 40 高硅沸石分子筛范围时，几乎不再具有吸水性，此时仍有少量的铝可通过离子交换产生酸性羟基。

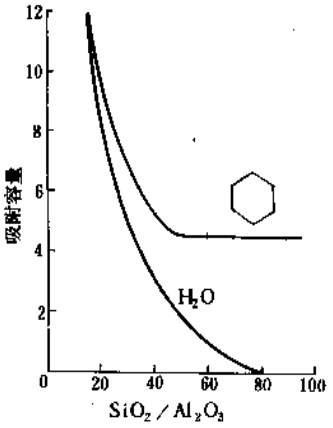


图 17　脱铝丝光沸石的吸附性能

硅沸石 (silicalite) (Si/Al→∞) 表面完全不存在由于铝及阳离子静电场提供的亲水性，表面呈现憎水性（见图 18)，可用于水溶液中物质的分离。然而它还具有体外或缺陷羟基，因此，有小量与水和极性分子作用的中心。含氟硅沸石 (F-silicate) 表面完全无羟基，几乎完全憎水，在 2.7×10^3Pa，水分压下，25℃时吸水量<1%（重量)，晶体密度为 1.7g/cm³ 仍可浮在水面上。

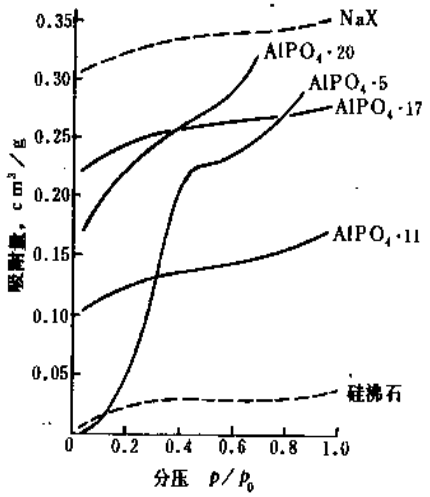


图 18　水吸附等温线 (25℃)

从低硅铝比向高硅沸石分子筛过渡时，分子筛性质随之变化可归纳为：稳定性增加（从低于 700→1300℃)，表面选择性从亲水转至憎水，表面酸强度增加，阳离子浓度减小，次级结构单元从四、六和八元环过渡到五元环为主。

在理想状态下，磷酸铝分子筛可认为晶体由 AlO_2^- 和 PO_2^+ 组成。它和硅沸石分子筛同属于骨架中性，无骨架外阳离子，但从图 18 中可看出磷酸铝分子筛具有中等的亲水性，S. F. Wilson[107]认为沸石分子筛的亲水性是由于阴离子骨架和平衡阳离子静电场与水分子的偶极矩间的相互作用，而磷酸铝分子筛的亲水性是 Al (1.5) 和 P (2.1) 之间电负性的差别引起的，其间亲水性机理不同。当 P、Al 元素进入骨架后，如 Si 可取代 P 或 2Si，取代 (Al＋P) 使骨架带负电荷[89]，从而保持相应的阳离子。

(3) 吸水性　水是极性很强的小分子 [偶极矩 $\mu=6.17\times10^{-30}$C·m (1.85D)，直径 0.267nm]，因此，低硅铝比沸石分子筛对水有极大的亲和力，与其它干燥剂比较，有其突出的特点，在较低的水分压，较高的温度、较大的线速下，它仍具有一定的吸水能力，且吸水效率高，可在较广的范围使用。

2.2.3.　催化性质

(1) 择形选择性　多相催化反应是在催化剂表面上进行，催化活性与催化剂的活性表面大小有关，对分子筛来说，99%左右的表面是在晶体内部，因此，分子筛作催化剂或催化剂载体时，催化反应受分子筛晶孔大小的控制。只有比晶孔小的分子可以出入，表现为对反应物和产物分子的“筛”效应，这种催化作用称为“择形选择性” (shape selectivity) (见图 19)。

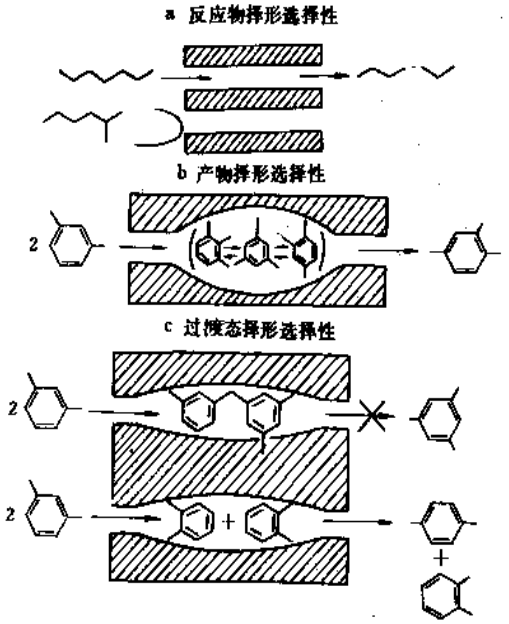
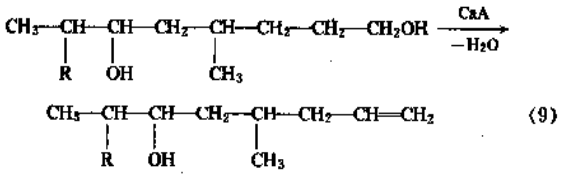


图 19　分子筛择形选择性的分类

某些较为复杂的分子，可利用其不能全部进入分子筛晶穴内部条件，使其局部进入晶穴内部的基团进行择形选择反应。如含二个以上羟基的高级醇分子，处于直链一端的羟基可以进入 CaA 型分子筛晶穴，发生脱水反

应，而其它羟基则不能，如式（9）所示：



(9)

由于分子筛晶穴形状的差异，在催化反应中呈现“笼”效应（cage effect），所谓“笼”效应是与反应分子的链长有关。如长链烷烃（如$C_{22}H_{46}$）在毛沸石上的裂解反应，产品分布中以C_{11}，C_6和C_3～C_4较多，而C_1～C_2，C_7～C_9以及>C_{12}的分子很少。毛沸石是直筒状孔道，两个窗间的距离据计算为1.54nm，这和C_{10}～C_{12}烷烃分子的长度（1.53～1.79nm）相当，因此，产品中C_{11}特别多，认为是由于它容易从毛沸石窗口逸出的结果，>C_{12}和C_7～C_9烷烃由于继续进行二次反应形成C_3～C_4，因而产品中很少。另一方面发现毛沸石上烷烃的碳数和扩散系数的变化和$C_{22}H_{46}$烷烃裂解产品分布有很好的对应关系。这种扩散系数随分子碳数而变化的现象与一般的气相扩散以及努森（Knudsen）扩散规则是不相一致的。有人认为这种变化可以用烷烃分子通过毛沸石窗口时分子构型的变化来解释，当分子的大小和毛沸石的窗口相差不多时，不仅分子的长度、大小和扩散有关，而且分子内部的运动（转动、振动）和扩散也有密切联系，这种扩散P. B. Weisz称为构型扩散[108]（configuration diffusion）（见图20）。在构型扩散区，当分子筛孔径有微小的差异，扩散速率可有数量级的变化，因此可使某些反应速率大大下降，从而提高产物的选择性。如甲苯歧化和甲醇-甲苯烷基化反应在ZSM-5分子筛催化剂上可得到98%对二甲苯的超平衡产品[109]。在构型扩散区，烷烃裂解反应速率因受控于构型扩散，不服从碳烯离子机理（或分子活度）的规律，在无择形选择作用时，相同碳数烷烃的裂解速率随支链数增加而加速，而在ZSM-5分子筛上则相反（伯>仲>叔碳化合物），如己烷在HZSM-5上的相对裂解速率常数为正己烷>2-甲基戊烷>3-甲基戊烷>2,3-二甲基丁烷>2,2-二甲基丁烷[110]。

近年来，在高硅铝比、中孔分子筛上又发展了反应过渡态受限的择形作用（restricted transition state type selectivity）如图19c所示，分子孔道大小限制了大分子中间态的形成。ZSM-5和硅沸石分子筛的结构表明单位晶胞的孔体系总长度为0.88nm，直的椭圆通道长度为0.59nm，按照吸附量计算[111]，直链烷烃排列长度和总通道长相当，而单环芳烃排列长度和椭圆形通道相当，因此，认为ZSM-5孔道大小只能进行分子间的端-端反应，很少有转移烃化反应的可能，当然多聚芳烃的生成就更困难，因而结焦过程也受到择形选择控制。

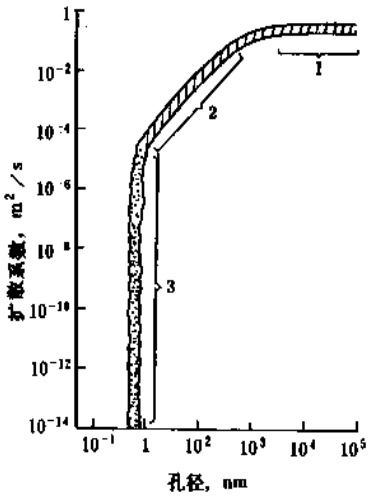


图20　孔径大小和扩散系数的关系
1—一般气相扩散；2—努森扩散；3—构型扩散

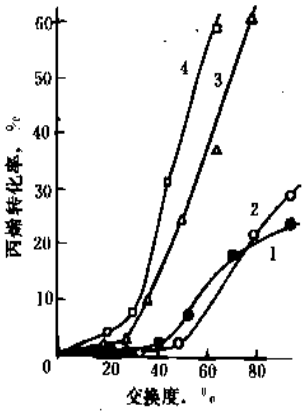
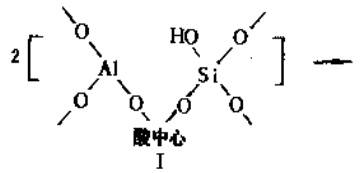


图21　Y型沸石上的阳离子交换度对丙烯-苯烷基化活性的影响
1—Ca^{2+}；2—Cd^{2+}；3—Ni^{2+}；4—Nd^{3+}

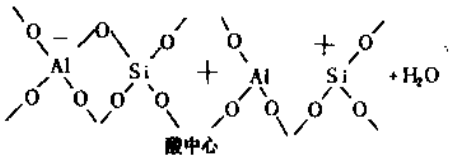
（2）阳离子交换的分子筛催对于碳鎓离子反应来说，分子筛中的钠离子含量是一个重要参数，钠离子会降低酸催化反应催化剂的活性、选择性及稳定性，因此，催化性质与分子筛中阳离子交换度有关，许多实验中发现，X型及Y型分子筛中钠含量降到一定数值后，催化活性会有一个突变，虽然这个转折点的交换度对不同的金属阳离子、不同的催化反应及不同的反应条件有一定的差异，但都有转折点这个共同的规律（见图21），此转折点的交换度称为“阈值”（threshold），说明分子筛中的钠离子被交换达到阈值时，才失去原来钠型分子筛的性质。若将上述实验现象和分子筛的结构因素关联，催化活性突增时“阈值”的交换度约相当于X型及Y型分子

筛 S_I 位置充满两价阳离子的量，实验结果证明脱水沸石分子筛中二价阳离子首先充满 S_I 位，但 S_I 位于六方棱柱体内，一般烃类分子进不去，这部分阳离子对反应没有贡献，待大笼中的钠离子被二价离子交换后，才会有反应活性，此时出现活性突增的现象。

(3) 表面酸性　分子筛经 NH_4^+ 或多价金属阳离子交换后，通过 NH_4^+ 分解或多价阳离子的水合解离（$M^{2+}+H_2O \rightleftharpoons (MOH)^+ + H^+$，$RE(H_2O)_2^{3+} \rightleftharpoons RE(OH)_2^+ + 2H^+$，RE 为 3 价稀土离子），在铝氧四面体附近留下质子正电荷以中和铝氧四面体的负电荷，由于质子很小，有很强的极化能力，可和硅铝骨架中的氧形成羟基，如式 (10) Ⅰ所示。O. Freude[112]利用高分辨 $^1H_{MASNMR}$ 谱区分了骨架上的非酸性羟基，即所谓终端羟基［对四甲基硅烷 (TMS) 化学位移 1.8ppm］和表征 B 酸中心 (Bronsted acid sites) 的骨架羟基 (3.9～4.6ppm)。J. W. Ward[113]用红外光谱鉴别了连在分子筛骨架与阳离子上的 OH 伸缩振动。温度升高时 (>400℃) H^+ 很不稳定容易结合成水分子放出，这时 B 酸开始转变为 L 酸中心 (Lewis acid sites)，见式 (10) Ⅱ。



Ⅰ



Ⅱ　(10)

各种分子筛的催化性能不仅与它们的结构有关，阳离子的类型、电荷、尺寸、电子层的结构以及在分子筛晶体中的分布，都有重要的影响。不同性质的阳离子分子筛晶体中的电场分布不同，酸性亦不同，因而对正碳离子反应的活性也不同，当分子筛作为催化剂载体时，阳离子的性质对催化作用的影响就更为显著，如分子筛的阳离子位置交换了过渡金属阳离子，则可形成金属-酸双功能催化剂。

3. 合　成

3.1. 原　理

目前分子筛的合成技术仍然是以合成化学方法为主，即以创始人 R. M. Barrer 于 1940 年所开创的非平衡状态合成方法为基础。多数分子筛都是在非平衡条件下生成的亚稳相，因此虽然合成实验步骤很简单，但由于 (a) 过渡胶态相的生成；(b) 亚稳相的转化；(c) 反应物溶解速度的影响；(d) 晶核的敏感性等原因，使得合成化学变得非常复杂。在新型分子筛的合成中人们仍不能摆脱传统的经验方式。

分子筛合成要求的基本条件：(a) 原料的反应活性要高，如新鲜共沉淀凝胶或无定形固体；(b) 阳离子结构选择的合适；(c) 反应混合物均匀；(d) 有助于提高凝胶过饱和度以利于晶核形成的条件。

沸石分子筛一般是由 Al_2O_3，SiO_2，碱和水制成的凝胶状混合物，在密封容器系统中，自生压力下水热合成。根据均匀成胶的需要选择适宜的成胶温度，一般都采用室温。晶化温度范围为 100～200℃。一般认为，结构对称性高，基础结构单元简单的沸石如 A、X、Y 和 P 型沸石等，容易在低温下成核和结晶，而比较复杂的结构如丝光沸石及高硅沸石分子筛等则需要较高的温度才能结晶出来。

常用的硅源为水玻璃、硅溶胶、硅胶及正硅酸酯等。常用铝源为铝酸钠［$NaOH+Al(OH)_3$］，硫酸铝。也可使用天然的铝硅酸盐矿物作为原料，常用的矿物有粘土、高岭土、浮石及天然沸石等。无机碱主要为碱金属氢氧化物。有机碱通常采用季铵盐，如四甲基铵 (TMA)，四乙基铵 (TEA)，四丙基铵 (TPA) 及四丁基铵 (TBA) 等的盐类，目前采用的有机碱种类已达数十种[114]。

磷酸铝分子筛的合成步骤基本上类似于沸石分子筛，铝源多采用活性水合氧化铝，如拟薄铝石，磷源多采用磷酸。二者混合形成溶胶后加入有机模板剂 (Template)。目前尚未见有不加有机模板剂成功地合成磷铝分子筛的报道，所用的有机模板剂已达 85 种之多[88,114]。

非 Si、Al 原子进入沸石分子筛骨架及非 P、Al 原子进入磷酸铝分子筛骨架所形成的杂原子分子筛，当晶体结构不变时，骨架元素的改变过程称为骨架元素的同晶置换。杂原子分子筛的水热合成过程，如上所述，所用杂原子化合物可以是氧化物，含氧酸盐、络合物等。杂原子分子筛的形成，一般认为与该元素 (M) 和氧生成四面体的稳定性有关。按 Pauling 规则[115]估计，形成 M-O 四面体的条件为 M^{n+} 与 O^{2-} 的半径比在 0.225～0.414 范围内，此类离子包括 Al^{3+}、Ge^{4+}、V^{5+}、Cr^{6+}、Si^{4+}、P^{5+}、Se^{6+} 和 Be^{2+} 等。然而非正常四面体结合，如 Li^+，Co^{2+}，Mg^{2+}、Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 等也能进入分子筛骨架。对此 E. M. Flanigen[88]认为这是由于多孔结构的可塑性，有机模板剂的特殊相互作用以及合成过程中弱酸性胶体化学性质所造成。弱酸性胶体有利于易水解的金属阳离子进入骨架、阻抑它们生成貌似氧化物或氢氧化物的沉淀[116] (spurious hydroxide or oxide)。R. Weiss[88]指出 Pauling 的半径比的概念是基于球的紧密堆积适合于致密相结构，可能不能直接应用于多孔结构。R. M. Barrer 对杂原子分子筛的合成进行了系统的总结。

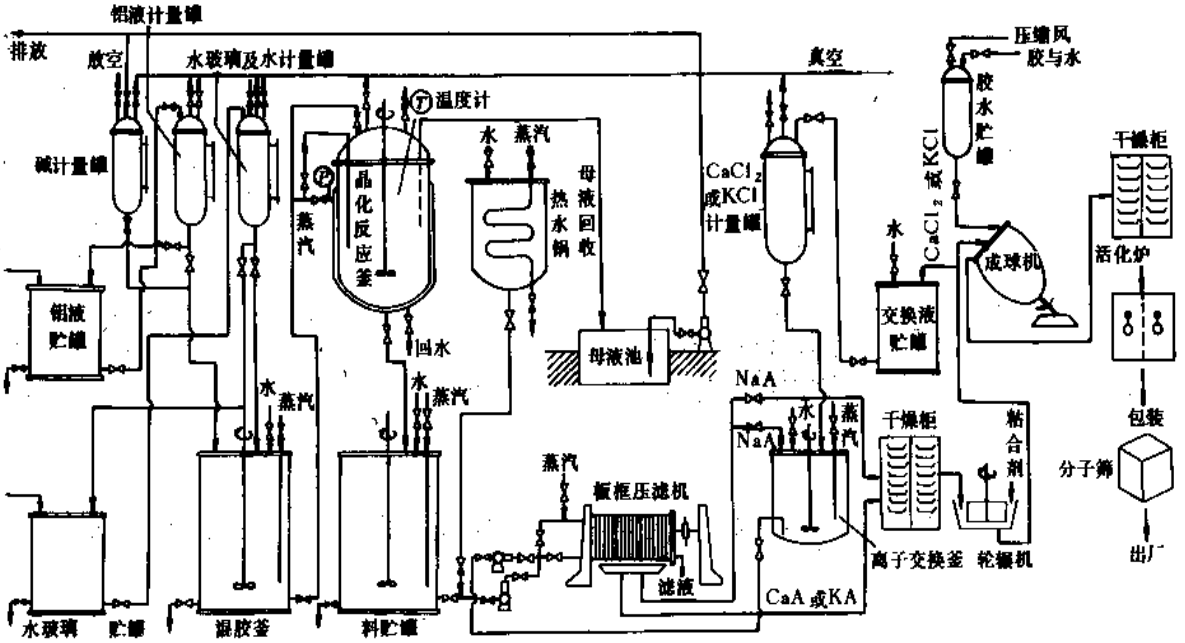


图 22 合成 A 型沸石的工艺流程图

3.2. 工艺过程

按照一定比例配制成的反应混合物，混合均匀后成为白色不透明的凝胶，将此反应混合物送入反应釜中，在工业生产中，反应釜的材质一般为不锈钢或碳钢。加热需用均匀热源避免局部过热，通常使用蒸汽或某些热媒，水热合成反应温度在 25～150℃之间的，通常称为低温水热反应，反应温度高于150℃者称为高温水热合成。较低的温度有利于使较多的水结合到沸石中，从而得到孔径比较大的沸石，骨架结构紧密的如高硅沸石多在高温下合成。

晶化完成以后，沸石下沉于反应釜底部，上部为澄清的溶液（称为母液）。沉淀物经过滤、洗涤、干燥等步骤即得到白色沸石晶体粉末，其晶粒尺寸大部分在 1～10μm 之间。改变操作条件如加速搅拌，延缓升温速度或加入非晶态的晶种，可以使晶粒控制至 1μm 左右。采取适合晶粒生长的条件亦可获得＞200μm 的单晶。

随着合成沸石大规模生产的发展，合成技术也在不断的改进，早期合成技术的改进，主要是原料的加入顺序、混合方式以及搅拌和升温速度等方面，随后提出一些技术改进，如老化步骤，即反应混合物在进行水热反应之前，先在某个温度静置一定时间，然后再升温到晶化温度，进行晶化反应，这样，就可使晶化时间缩短，晶化度提高，在早期合成 X 型和 Y 型沸石时，都采用了老化操作。

合成技术的进一步发展，是使用非晶态物质作为晶种，即按照一定配比配制成胶体溶液，老化一定时间后作为晶种使用，这种物质实际上是已含晶胞的过渡态，它是 0.01～0.1μm 的胶体颗粒。这种非晶态的晶种技术用于以水玻璃为原料合成高硅 Y 型分子筛的工艺中使晶化时间大为缩短，提高了产品的稳定度及纯度。

到目前为止，工业上生产的各种沸石以碱金属铝硅酸盐（主要是钠和钾）为主，有些合成品种的组成中含有烷基胺离子如表 14 所示。至于含有其它各种阳离子的沸石分子筛，大多不直接合成，而用离子交换法制备。

表 14 工业上应用的分子筛种类

名 称	类 型
天然沸石分子筛	
丝光沸石，毛沸石	
菱沸石，斜发沸石	
合成分子筛	
A	Na，K，Ca 型
X	Na，Ca，Ba 型
Y	Na，Ca，NH_4，稀土型
L	K，NH_4 型
Ω	Na，H 型
丝光沸石	Na，H 型
F	K 型
W	K 型
ZSM-5 型	Na，烷基胺（或无）

分子筛的合成方法基本上相同，只是由于合成的分子筛种类不同而改变配料组分，使用水热合成温度不同，

表 15　工业上应用的几种类型分子筛的合成

类型	反应物	反应物典型组成 mol/Al_2O_3				合成条件		分子筛组成 mol/Al_2O_3				骨架密度 g/ml	孔体积 ml/g	热重失水量 %(重量)	结构破坏温度 ℃
		$(R_4N)_2O$	Na_2O	SiO_2	H_2O	温度,℃	时间,h	$(R_4N)_2O$	Na_2O	SiO_2	H_2O				
A	$NaAlO_2$，硅酸钠，胶态 SiO_2，NaOH		2	2	35	20～175			1	2	4.5	1.27	0.30	22.5	＜700
X	$NaAlO_2$，硅酸钠，胶态 SiO_2，NaOH		3.6	3	144	20～120			1	2～3	6	1.31	0.36	26.2	700
Y	Na_2AlO_2，硅酸钠，胶态 SiO_2，NaOH		8	20	320	20～175			1	＞3～6	9	1.25～1.29	0.34	26.0	760
L	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$，硅凝胶，胶态 SiO_2，KOH，硅酸钾		8 (K_2O)	20	200	100～150			1 (K_2O)	6	6	1.61	0.20	16.7	800
Ω	$Al(OH)_3$，胶态 SiO_2，NaOH，TMAOH	1.40 (TMA)	5.6	20	280	100	64	0.36 (TMA)	0.71 (K_2O)	7.3	6.3	1.65	0.20	22.8 (485℃)	＜700
Zeolon	$NaAlO_2$，硅酸，硅酸钠		1.2	10.7	53	260	24		1	9～10	6～7	1.70		16.0	800
ZSM-5	$NaAlO_2$，SiO_2，TPAOH	8.6 (TPA)	10	27.7	453	150	5～87		0.89	31.1	～9		0.10		
F	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$，硅胶，胶态 SiO_2，KOH，硅酸钾		2 (K_2O)	1	20	100			1 (K_2O)	2	2.9		0.16	13.4	500
W	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$，硅胶，胶态 SiO_2，KOH，硅酸钾		3 (K_2O)	5	75	100			1 (K_2O)	3.6	5.1		0.22	18.0	350

要求反应釜的耐压强度有差异，因此以A型沸石分子筛的工艺过程（见图22）为例展示分子筛具体制造方法并将已经在工业上应用的几种类型的分子筛的原料配比及合成条件等参数举例列于表15。

3.3. 影响因素

3.3.1. 反应混合物的组成

反应混合物的组成是决定凝胶性质进而影响分子筛结构形成的最主要因素。常以四元体系组成来表示如图23所示，当体系中水含量给定时可以简化为三元体系组成图，图24为合成几种分子筛的Na_2O-Al_2O_3-SiO_2三元体系凝胶组成范围，各组分均以%（重量）计。图中任意点都代表三组分的含量，如欲知某点的硅铝比（图中的Y值），则可连接顶点Na_2O与该点，并延长之，与对边交点的硅铝比值，即该点的硅铝比，因在这条线上所有各点的硅铝比都相同，应注意换算成%（摩尔）。若以混合物组分间的比值作图，可得二元体系图如图25所示。L. O. Rollman将反应混合物中各组分的作用归纳如表16所示[117]。

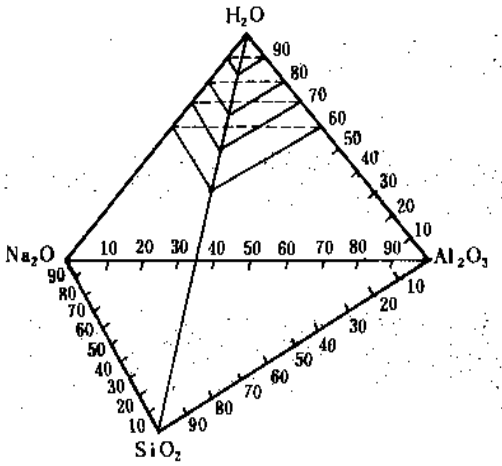


图23　Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O四元体系组成图

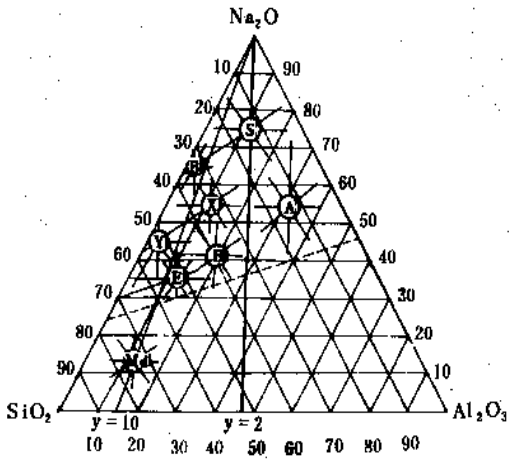


图24　合成某些沸石的初始凝胶组成范围

沸石S、A、X、Y、B、E、Md型沸石的硅铝比分别为2.0，2.0，2.2～3.0，3.0～5.0，2.8～3.6，4.0～5.8，10.0

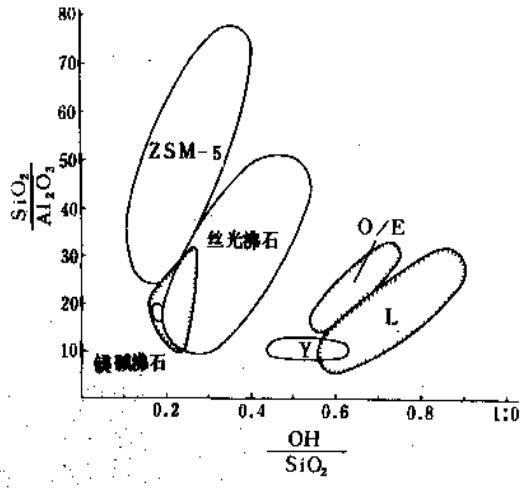


图25　原料混合物组成和生成分子筛类型的关系

（体系中未加有机物，带斜线者为Na+K共存体系）

O—菱钾沸石；E—毛沸石

表16　反应混合物中各组分的作用

组分（摩尔比）	作　用
SiO_2/Al_2O_3	骨架组成
H_2O/SiO_2	粘度 硅酸盐分子量 } OH^-浓度
OH^-/SiO_2	阳离子分布
Na^+/SiO_2	模板作用
R_4N^+/SiO_2	骨架铝含量

凝胶的硅铝比限定了一个给定组成的混合物能够得到几种分子相，当然由于新沸石相还在继续发现，确实的数目是未知的，在多数情况下（4A分子筛除外）产品的硅铝比总是低于反应物的。

3.3.2. 溶液pH值

沸石分子筛大多在碱介质（pH>12）中生成，而磷酸铝分子筛则在弱酸或中性介质（pH=6～7）中结晶。

硅铝骨架的形成速率决定于体系的OH^-浓度如图26所示[118]，随着凝胶pH的增加，诱导期缩短，晶体生长加快，当pH增至13.3时，丝光沸石转变至稳定的方沸石晶相。H_2O/SiO_2和OH^-/SiO_2两个互相有关联的比值决定反应混合物中硅酸根物种的分子量分布和其反应

速度。可溶性硅酸根阴离子，随着溶液碱性的降低，阴离子的聚合度逐渐增大，从硅铝比由低到高逐次生成碱式方沸石、A 型、钙十字沸石、菱沸石、八面沸石和丝光沸石，这是由于构成这些沸石分子筛的结构单元在不同的碱性条件下有不同的稳定性。如碱式方钠石的结构单元β笼是通过四元环相互联结的，它在碱度较高的介质中稳定；钙十字沸石的结构单元虽然也是通过四元环用氧桥相互联结，但环中铝氧四面体数较少，故在碱度低的介质中稳定，在丝光沸石的结构单元中，每五个硅氧四面体平均仅有一个铝氧四面体，它只能在碱度很低的介质中稳定。

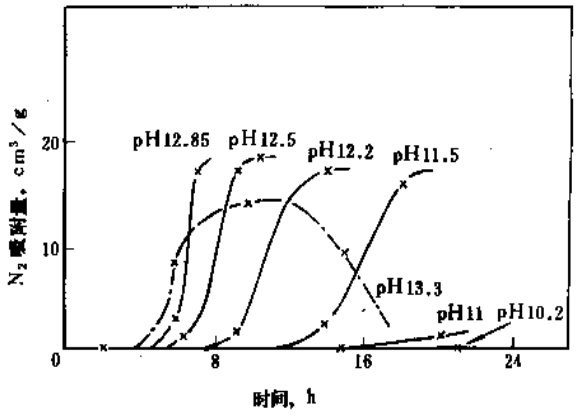


图 26　凝胶 pH 对丝光沸石晶化速率的影响
（晶化温度 300℃）

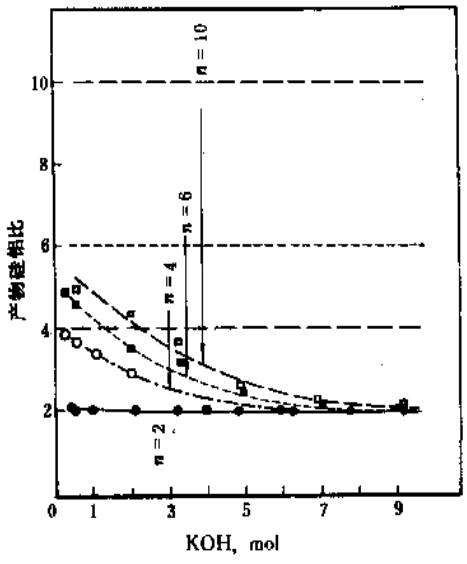


图 27　KOH 溶液浓度与生成分子筛
硅铝比的关系

当 OH⁻/SiO_2 比增加，遗留在溶液中的硅酸根愈多，产品的硅铝比下降，直至趋于 2 如图 27 所示。另外硅酸根阴离子的聚合度还与溶液的浓度及温度有关。

在磷酸铝分子筛合成中[92a,94a]，当固定 $H_2O/Al+P+Si=12.5$，$Al:P:Si=1:1:1$，200℃，晶化 24h 的条件下，仅改变体系的胺/P_2O_5 比（R），分子筛的结构就随之改变，当 $TPAOH/P_2O_5=1.0\sim1.25$ 时，生成纯 SAPO-5 相，R 增至 2.0～3.0 时则出现 SAPO-34 晶相。当 $TMAOH/P_2O_5=1.25\sim3.75$ 时为纯 SAPO-20，R>5 时生成纯 SAPO-42 晶相。当 TEA 作为 $AlPO_4$-5 和 $AlPO_4$-18 的模板剂时，加入 Si 后，则生成 SAPO-34。

在杂原子分子筛的合成中，E. G. Derouane[116]等认为低 pH 介质中合成杂原子 ZSM-5 结构沸石的方法颇有应用潜力。例如，在制备杂原子（如 Fe、Cr、Ti 等）沸石分子筛时，可在中性或酸性介质中成胶时加入该元素的可溶性化合物，有利于该元素进入骨架。

3.3.3.　原料性质

在分子筛的合成中常出现仅改变原始物质就可以改变产品的结构。不同的水玻璃由于其中阴离子的聚合度不同而影响生成沸石分子筛的类型，在相同的合成条件下，使用聚合度小的水玻璃可得到类似八面沸石，而使用聚合度大的水玻璃则得到类似菱沸石的产品，如用无定形 SiO_2 为原料易形成 Y 型，而用水玻璃则易在 Y 型中产生 P 型。如在 $AlPO_4$ 的合成中用异丙醇铝取代薄水铝

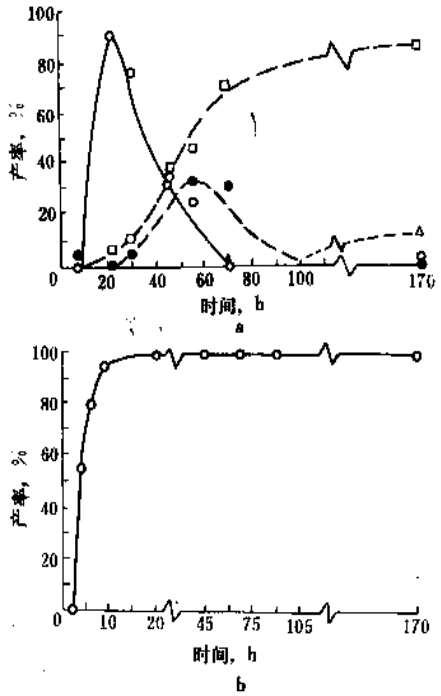


图 28　ZSM-5 晶化曲线[120]
原料配比　$40SiO_2 \cdot 2.5Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.5B \cdot 100H_2O$
a. B=（TPA）$_2O$，b. B=Na_2O
○—ZSM-5；□—α SiO_2；●—丝光沸石；△—方沸石

石易生成无定形，如用有机卤化物代替氢氧化物易生成无定形和致密相。

在ZSM-5沸石分子筛的合成中，所用有机阳离子以及硅源的性质都可影响到产品的硅铝比范围[119]，或在晶化过程中转变晶体结构如图28所示。

3.3.4. 温　度

分子筛的晶化过程一般分为两个阶段见图28，即诱导期（即曲线与横轴交点的坐标）和晶化期。在第一阶段，凝胶中开始生成晶核，并成长到一定的临界大小，此时用X-射线衍射分析不能检出有晶体存在。当晶核成长为超过一定临界大小的晶体时，即进入晶化期。由于沸石的晶化过程如同自催化过程，因此常出现在骤然间生成大量晶体的现象如图28中曲线所示。

一般说来，升高温度，自生压力升高，可以促进凝胶中固相溶解及液相浓度增加，从而加速生成晶核，进而生成沸石晶体。因此，提高温度不仅缩短了诱导期，而且提高了晶化速度如图29中丝光沸石晶化在200℃需2d，而300℃只需8h即可完成。但是如果温度过高或晶化时间延长都会导致杂晶的生成。如延长Y型的晶化时间至63h可形成ZSM-4[121]。从各类沸石的温度-晶化时间关系曲线可以计算出诱导期和晶化过程的活化能，为深入了解晶化过程提供基础数据。

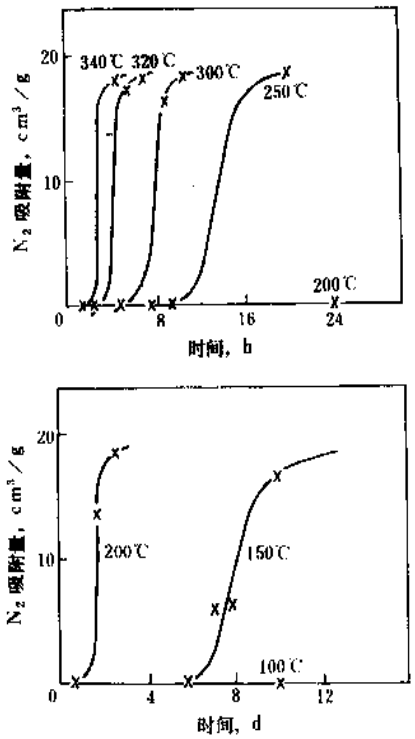


图29　温度对丝光沸石晶化速度的影响（pH=12.6）

3.3.5. 阳离子

沸石分子筛一般在碱性条件下合成，向反应体系中引入OH^-离子同时必然要引入相应的阳离子，阳离子除用于平衡分子筛骨架的负电荷外，碱金属阳离子有稳定可溶性硅酸盐和硅溶胶的作用，可用作硅酸盐或硅溶胶的稳定剂或聚合抑制剂，对于铝硅酸盐凝胶，碱金属阳离子也有同样的稳定作用，可使胶团中的某些结构单元稳定，如采用H^+或其它某些阳离子取代这些碱金属阳离子，则胶团可发生“脱稳化”而导致沉淀或固化。

分子筛阴离子骨架的几何排列对于反应介质中存在的阳离子种类很敏感，如在含钠的硅酸盐体系中通常合成A型、X型、Y型、S型、方沸石、钠菱沸石及P型沸石等，A、X及S型沸石分子筛不能在K_2O体系中生成，而F、L及K-I型沸石不能在纯Na_2O体系生成。在钠钾混合体系中通常生成L型沸石、菱沸石及毛沸石。阳离子这种控制作用可能是由于水合阳离子的大小不同，从而使阴离子骨架的排列也有不同造成的，人们称为模板作用（template effect）或结构导向作用（structure directing effect）。

有机阳离子引入分子筛的合成的推动力是企图合成大于八面沸石孔径的分子筛以利于重油裂化及提高硅铝比以提高水热稳定性。R. M. Barre用四甲基胺化物合成出了高硅A（N-A）、X（N-X）及Y（N-Y）沸石分子筛，而C. T. Kerr则发现有机阳离子的引入增加了新型结构的形成几率，首先合成出ZK-4和ZK-5沸石分子筛[122]。R. L. Wedlinger等用四乙基胺化合物，将低硅铝比换成高硅铝比凝胶合成出一类新沸石，β沸石，硅铝比达2000，开辟了高硅沸石合成新的一页，使分子筛的合成出现了崭新的局面[123]。有机模板剂的研究成为分子筛合成中的前沿课题。

开始提出有机阳离子模板作用的根据是从菱钾沸石的结构可知[124]单晶胞中含有一个以六元环（0.28nm）连接的钙霞沸石笼和一个以八元环（0.45nm）连结的钠菱沸石笼，钠菱沸石笼为12元环（0.74nm），TMA直径为0.6nm，水合TMA离子为0.73nm，合成的TMA菱钾沸石每个单晶胞中含1个位于钠菱沸石笼中不可被交换的TMA，因此当笼形成时TMA必然已经在笼中。Ω型沸石单晶胞有二个钠菱沸石笼，分析每个单晶胞含1.6个TMA离子，差不多每个钠菱沸石笼有一个[125]，方钠石笼和TMA离子大小极相符合，成为笼型模板作用的有力支持。

L. D. Rollman提出通道模板作用[117]，实验证明所采用有机聚合物的单位重复周期和通道长度很吻合，按照钠菱沸石单晶胞长度应可包含二个季胺离子，丝光沸石中应略小于2。

根据差热-热重（DTA-TG）和核磁共振分析[126]，给

出了 TPA 完整保留在 ZSM-5 沸石通道内，且每个单晶胞包含 4 个 TPA 离子的结果，提出 TPA 中的 N^+ 位于两个通道的交叉处，而 4 个 (C_3H_5) -基团伸向通道如图 14d，从而形象地描绘出模板效应。

3.4. 分子筛生成机理

近年来对有机物分子结构导向作用的广泛研究，人们观察到一种模板剂可以导向多种结构，相反一种结构又可被多种模板剂导向生成的事实。典型的例子为：ZSM-5 和 $AlPO_4$-5 分子筛可以相应在 30 及 20 余种有机物存在下合成[127a~131]，ZSM-5 甚至不用有机模板剂也可合成[74]。对于 $AlPO_4$-5 合成所用有机胺的直径可在 0.6～0.8nm 范围。这些事实说明分子筛的结构形成不是用单独的模板作用所能解释的。人们认为分子筛结构的形成同时受控于阳离子的模板作用及其它变数，如温度、模板剂浓度、凝胶组成、OH 浓度及凝胶的化学性质。

直接研究凝胶性质也就是成核过程，可能是最终揭示分子筛结构形成的途径。很难想象在成核过程中复杂的分子筛结构可直接从简单的硅（铝）氧四面体形成，一般认为可能在成核阶段它们先进行反应生成具有一定的方式，继而连接成特定的分子筛骨架。因此，一些学者在探索次级结构单元形成方面已开展了有益的尝试[132~134]，得到了一点很有兴趣的结果，但由于分子筛的晶化体系是一个复杂的体系，如以沸石分子筛来看，其中有固相和液相，固相又含有无定形凝胶相和晶相，液相中含有不同聚合态的硅酸根、铝硅酸根，且合成沸石分子筛多处于介稳相，不稳定，容易相变，以及繁多的影响因素，尚没有相应的测定凝胶结构、晶核形成阶段的手段，给分子筛生成机理的研究带来很多困难。早期根据不同的实验结果提出固相晶化[135a,135b]及液相晶化机理[136a,136b,136c]。近年来，E. G. Derouane 等人利用两种硅源[137]，在 Na_2O-$(TPA)_2O$-AbO_3-SiO_2-H_2O 体系合成 ZSM-5 分子筛，发现利用活性 SiO_2 为硅源时，晶化过程符合液相晶化机理，而以水玻璃为硅源时，则符合固相晶化机理。进而发现两种转变机理可以同时出现在同一体系中[138]，因此认为晶化机理表现的差异可能与原始混合物，如有机和无机阳离子的种类、Si 源、其它盐类的加入以及合成条件等有关。虽然对分子筛晶化过程的认识逐渐深入，但对揭开控制分子筛结构形成的谜可以说还只是刚刚开始。

3.5. 经济概况

分子筛为无臭、无味、无毒的白色晶体粉末。在生产过程中分子筛晶体分离后的母液含有过剩的碱以及生产高硅沸石分子筛时所用的有机胺类膜板剂会造成水质污染，一般采用母液循环使用减少排放量以及在分子筛产品洗涤过程中用大量洗涤水稀释以降低排放废水的碱度，若超过排放标准时，可采用活性炭吸附处理或适当的中和方法解决。

1989 年有关资料报道[139]见表 17 及表 18。合成沸石分子筛全世界消费量达 600kt，约 1000 亿元。

表 17　世界沸石分子筛估计销售量

用　途	销　售　量，t				
	北　美	欧　洲	日　本	其　它	总　计
吸附剂 (1987)	22000	13000	4000	3000	42000
催化剂 (1987)	60000	13000	4000	13000	90000
洗涤剂 (1988)	80000	300000	100000	20000	500000

表 18　沸石分子筛估计需求量

类　别	需　要　量，t	百　分　比
A　型	537000	85
X　型	5000	1
Y　型	88000	14
ZSM-5	2000	0.3

4. 改　性

对于水热合成的分子筛或天然沸石分子筛，可以采用下列各种方法，使其在骨架结构和骨架内、外表面加以改性，得到组成、结构、物理化学性质与原始分子筛不同的所谓改性分子筛。分子筛的改性，不仅是其学科内容的一个组成部分，而且是使其得到实际应用的一个重要手段。

4.1. 阳离子交换改性

对于具有阴离子骨架的分子筛，其骨架外有阳离子使之电荷平衡。当这种分子筛与金属盐溶液相接触时，分子筛中的阳离子与溶液中的阳离子发生交换反应。可用通式（11）表示。

$$Z_A B_Z^{Z_B^+} + Z_B A_S^{Z_A^+} \rightleftharpoons Z_A B_S^{Z_B^+} + Z_B A_Z^{Z_A^+} \qquad (11)$$

式中　A，B——阳离子；

Z_A，Z_B——阳离子的化合价；

Z，S——分别代表分子筛相和溶液相。

分子筛与溶液之间进行的阳离子交换，也可用离子交换等温线来描述，如图 30 所示。

阳离子交换性质是分子筛的一个基本性质。阳离子的性质、离子半径、化合价及其在分子筛中的定位分布

等情况，影响到分子筛的各种性质，因而，分子筛阳离子交换改性，是制备分子筛吸附分离剂和催化剂的基本步骤。

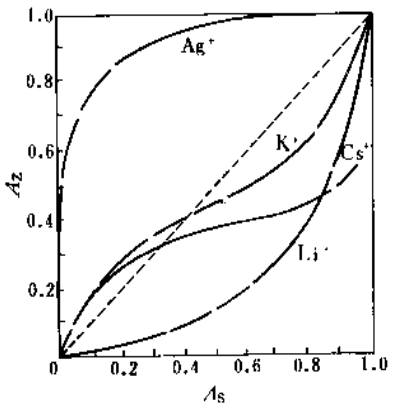


图 30　NaX 上离子交换等温线

4.1.1.　交换方法

分子筛的阳离子交换，通常是在水溶液中进行。如向金属硫酸盐、硝酸盐、卤化物等的水溶液中，加入欲交换的分子筛，搅拌、加温，然后水洗、干燥、焙烧。

熔盐交换法可以消除溶剂效应的干扰。具有高离子化性质的熔盐如碱金属的卤化物、硫酸盐、硝酸盐都可采用。

当所需要交换的金属处于阴离子中，或是不溶于水的金属盐，或者虽溶于水，但溶液呈强酸性如 $AlCl_3$、$FeCl_3$ 等，易于破坏分子筛骨架结构，这时，可采用非水溶液离子交换法，例如用有机溶剂来配制交换溶液。

某些盐类在较低的温度下就升华为气态，分子筛可在这种气态环境中进行离子交换。例如氯化铵在 300℃ 即升华，可与分子筛进行离子交换。

分子筛的阳离子交换也可以在固态中进行。Beyer 及 Karge 等用碱金属、碱土金属、稀土金属氯化物为交换剂，对 Y 型、M 型、ZSM-5 型及 Silicalite 分子筛进行了固态离子交换反应[140~142]。例如，加热处理氯化镧与 NH_4Y，得到镧交换的 Y 型分子筛及 HCl 气体。交换反应于低温及高温下分步进行。在 400℃ 进行交换反应，几乎可以完全取代骨架羟基。对于 HM/$LaCl_3$ 和 HZSM-5/$LaCl_3$ 体系，固态离子交换反应不易达到完全的程度。用此法制备的 LaY，与常规水溶液离子交换法制备的相比，在乙苯歧化反应试验中显示出更高的活性。

4.1.2.　交换容量和交换度

分子筛的类型和骨架组成决定其离子交换容量，见表 19。交换度是指实际交换量与分子筛交换容量的相对值。离子交换时，应以不破坏分子筛的晶体结构为前提，寻找最适宜的交换条件，简化交换步骤，最有效的达到预定的交换度。

表 19　离子交换容量与分子筛[①]种类

分　子　筛	Si/Al	mN[②]/g
菱沸石	2	5.0
丝光沸石	5	2.6
毛沸石	3	3.8
斜发沸石	4.5	2.6
A	1	7.0
X	1.25	6.4
Y	2	5.0

① 干基。

② N＝mol/离子价数（下同）。

由式（11）看到，阳离子交换反应是一个平衡反应，当要求高交换度时，可进行多次交换。然而分子筛中的阳离子都以相对固定的位置分布在结构中，不同位置上的阳离子能量不同，空间位阻也不同，例如在 Y 型分子筛中，处于 β 笼或六方柱笼中的钠离子是比较稳定的，而且只能通过直径较小的六元环（0.28nm 即 2.8Å）与之发生交换。况且，许多阳离子，特别是多价阳离子，在水溶液中往往以水合离子状态存在，这就给进入六元环造成了困难，例如 La^{3+} 的离子半径仅 0.1016nm（1.016 Å），但水合离子的半径为 0.396nm（3.96Å），因而，经 2～3 次交换后，交换度提高甚微，即交换效率很低。一般情况下，离子交换温度为室温至约 100℃。如果提高交换温度，可以加速交换反应，也有利于脱除阳离子水合水，从而提高交换效率。在密闭容器中，交换温度可以提高到 150～300℃，使交换过程强化。不过，这种办法实际上很少采用。如果将离子交换和高温焙烧交替进行，则可以收到很好的效果。工业上应用最广的稀土 Y 型分子筛就是这样制备的。

通常，交换溶液的浓度在 0.1～1N，浓度过大，影响阳离子在溶液中的解离度，对于强酸性盐类，溶液浓度高，易引起晶体结构破坏，但溶液浓度太稀，降低了交换过程的强度；一般来说，增加交换剂用量，即提高交换当量比，交换度得到提高，但当交换剂用量超过当量交换比以后，交换度提高趋于缓慢。除了高硅铝比的耐酸沸石分子筛外，一般沸石分子筛的结构可为强酸强碱所破坏，因而离子交换溶液的 pH 值应在 4～12 之间。Pd、Pt 等贵金属盐类的水溶液呈强酸性，常常将其转化为中性络离子 $Pd(NH_3)_4^{2+}$、$Pt(NH_3)_4^{2+}$ 等，这样仍可在水溶液中交换。交换溶液的 pH 值和交换剂的阴离子性质，有时对交换度也会有一定的影响。

4.1.3. 离子交换选择性

在进行离子交换时，有些阳离子容易交换到分子筛上，而另一些阳离子则比较不容易交换到分子筛上，这是由于分子筛的离子交换选择性不同造成的。比较各种阳离子交换等温线上各对应点的交换度大小，可以得到分子筛对不同阳离子的交换选择性规律，也可以通过计算离子交换平衡常数来表示选择性，当交换达到平衡时，从式（11）可以写出下列关系式（12）

$$K_B^A=\frac{A_Z^{Z_B}B_S^{Z_A}}{B_Z^{Z_A}A_S^{Z_B}} \qquad (12)$$

式中 K_B^A——考虑了离子电荷的选择性系数，即为离子交换平衡常数；

A_Z——分子筛相的阳离子 A 的浓度。

余类推或同式（11）。

K_B^A 值越大，表明溶液相 A 取代分子筛相 B 的倾向越大。

离子交换选择性取决于阳离子尺寸、阳离子电荷、水合离子半径、阳离子在分子筛中的分布状况等因素。在不同交换度时，阳离子交换次序往往不同。简单来说，在 A 型（Si/Al 比为 1）及 X 型（Si/Al 比为 1.2）分子筛中，1 价阳离子的 K_B^A 的次序是 Na>K>Rb>Cs，在 Y 型（Si/Al 比为 2.8）分子筛中，次序相反，为 Cs>Rb>K>Na>Li。1、2 价阳离子交换时，A、X 型分子筛优先交换 2 价阳离子，而对于 Y 型分子筛则情况相反。

4.1.4. 离子交换改性分子筛的性质

离子交换使分子筛的孔口尺寸得到调整。NaA 型分子筛的孔径为 0.4nm（4Å）。直径 0.49nm（4.9Å）的正丁烷及 0.56nm（5.6Å）的异丁烷都不能进入，当 Na^+ 离子被 Ca^{2+} 离子交换约 30% 之后，分子筛孔径变为 0.5nm（5Å），正丁烷吸附量急剧上升，异丁烷仍不被吸附；当 Na^+ 被 K^+ 交换 25% 以后，孔径缩小，多数吸附质的吸附量均急剧下降，只有水分子能被很好吸附。见图 31，32。

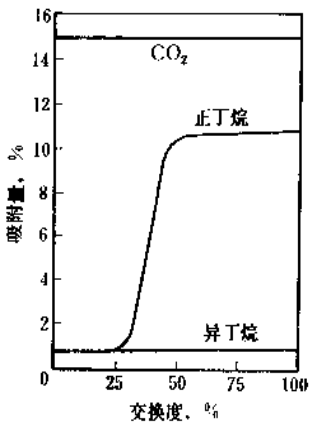


图 31　Ca^{2+} 离子交换度对 NaA 吸附量的影响
吸附条件：25℃，93.3kPa（700mmHg）

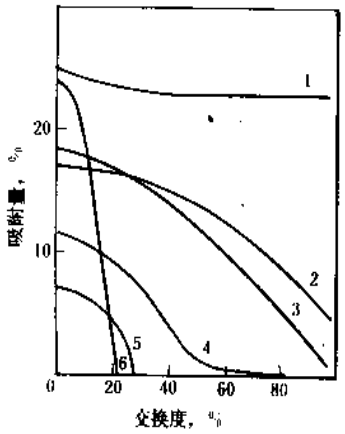


图 32　K^+ 离子交换度对 NaA 吸附量的影响
1　H_2O（0.6kPa 即 4.5mmHg 25℃）；2—CH_3OH（0.53kPa 即 4mmHg 25℃）；3—CO_2（700mmHg 25℃）；4—C_2H_4（93.3kPa 即 700mmHg 25℃）；5—C_2H_6（93.3kPa 即 700mmHg 25℃）；6—O_2（93.3 kPa 即 700mmHg，−183℃）

离子交换使分子筛的吸附性能，包括吸附容量、吸附速度和吸附选择性发生变化。例如半径小的阳离子使分子筛对含 π 电子及具有永久偶极矩的分子的相互作用增大，而半径大的阳离子使这种作用减弱；分子筛对饱和烃类的吸附作用力主要是弥散力，它随分子筛中的阳离子半径增大而增大。表 20 给出不同阳离子 X 型分子筛上 C_1～C_4 烃类及 CO 的吸附热数据。

表 20　X 型分子筛上 C_1～C_4 烃类和 CO 的吸附热，kJ/mol(kcal/mol)

分子筛	交换度，%	CH_4	CO	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_4	正 C_4H_{10}
LiX	94.0	17.2 (4.1)	37.7 (9.0)	23.8 (5.7)	44.8 (10.7)	32.2 (7.7)	59.0 (14.1)	39.7 (9.5)
NaX	100	18.8 (4.5)	28.9 (6.9)	25.9 (6.2)	37.7 (9.0)	33.5 (8.0)	46.4 (11.1)	37.7 (9.9)
KX	83.5	18.8 (4.5)	20.1 (4.8)	26.7 (6.4)	29.3 (7.0)	34.3 (8.2)	38.1 (9.1)	41.4 (9.9)
RbX	54.0	20.9 (5.0)	20.1 (4.8)	27.6 (6.6)	28.5 (6.8)	34.7 (8.3)	37.2 (8.9)	43.9 (10.5)
CsX	53.5	21.8 (5.2)	20.9 (5.0)	29.3 (7.0)	30.5 (7.3)	35.6 (8.5)	37.7 (9.0)	45.2 (10.8)
AgX	90.0	24.3 (5.8)		34.7 (8.3)		41.4 (9.9)		

离子交换改变分子筛表面酸性[143]，可用以改变其酸催化活性。对于 X 型和 Y 型分子筛，Na 型及其它 1A 族

阳离子交换的分子筛是非酸性的，碱土族交换的Y型分子筛的质子酸浓度随分子筛电场强度增加而增加，次序是Mg>Ca>Sr>Ba。X型分子筛尽管具有比Y型分子筛更多的可交换中心，但酸性中心数量比相应的Y型分子筛低得多。含稀土的X型和Y型分子筛比碱土分子筛酸性中心数量为多。HY是这些分子筛中酸性最高的，HX则由于结构崩塌的缘故而使酸浓度很低。用过渡金属离子改性的分子筛，具备加氢脱氧性质，离子交换法所载的金属组分分散度高，因此常常具有高的活性和抗中毒能力。

离子交换能有效地改变分子筛的物化性质。例如分子筛为多价阳离子交换后，其热稳定性往往有所提高，如稀土金属离子交换的Y型分子筛就是很好的例子。这种特性被广泛地用在分子筛催化剂中。

Townsend在新近发表的文章中评论了分子筛离子交换理论的发展[144,145]，例如预指多组分的交换平衡等；强调了交换平衡研究中，需要严格进行分析测定工作；强调了离子交换实践中应予重视的问题，如避免分子筛发生水解和结构破坏等。对于分子筛离子交换理论和实践很有指导意义。

4.2. 骨架元素改性

分子筛的骨架元素无疑是决定其性质的最基本因素之一。水热合成法是改变分子筛骨架元素的主要方法，被称为分子筛二次合成及同晶取代等骨架元素改性方法，是水热合成法的补充。近年来，骨架元素改性方法发展较快，出现了一些新方法，制备出一些水热合成法所不能制备的新品种，因此，可以认为，它为分子筛制备另辟了一条广阔的途径。

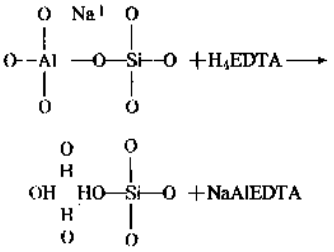
4.2.1. 骨架脱铝或脱铝补硅

对于多数类型的分子筛，用水热合成法，其骨架硅铝组成受到限制。现已有下列诸多方法，可在很宽范围内剪裁骨架组成。

(1) 酸处理　可用无机酸或有机酸处理分子筛，使其骨架脱铝。可使用的酸有盐酸、硫酸、硝酸、甲酸、乙酸、乙二胺四乙酸(H_4EDTA)、乙酰丙酮等。根据分子筛耐酸性的差异，采用不同强度的酸来进行骨架脱铝。

a. 酸抽提　起初，用盐酸漂洗天然斜发沸石及合成毛沸石，使其骨架脱铝[146~147]。至今仍用此法处理某些在酸作用下骨架结构稳定的分子筛，例如丝光沸石等。处理过程在室温至100℃进行，用6～12mol的盐酸，采用多次处理，可抽走50%以上骨架铝，结构仍保持完好，在骨架脱铝的同时，孔道中某些非晶态物质也被溶解，减少了孔道阻力。

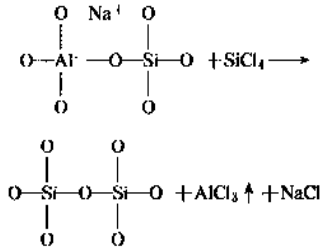
b. H_4EDTA脱铝　水热法合成的NaY，其硅铝比难以超过2.75 (Si/Al)。Kerr[148]首先用H_4EDTA使NaY的骨架脱铝。EDTA是一种很强的铝的络合剂，几乎可按化学计量将骨架铝脱除。式(13)表示EDTA与NaY的脱铝反应。过程大约在100℃进行。但脱铝程度在约50%以上，分子筛的结晶度明显下降，同时有无定形SiO_2出现，脱铝程度更高时，分子筛的晶体结构完全破坏。



(13)

(2) 超稳化　McDaniel等[149]首先在1967年制备出超稳Y (USY)沸石。随后Kerr[150]提出了超稳化反应机理和沸石结构。这是在有水蒸气或氮气气氛存在的高温下进行的。由于超稳Y沸石的催化活性好，稳定性高，引起人们广泛注意。如今工业上大规模采用超稳Y沸石[151]。超稳化方法也适用于其它类型分子筛。超稳化反应过程中骨架铝因水解而迁离骨架，形成支撑骨架或占据阳离子位的非骨架铝基团，脱铝后的骨架则经原子重排，由硅原子填补了部分脱铝空位，由于超稳化过程中进行了分子筛骨架的“破坏和重建”，因而可以得到高结晶度的产物。

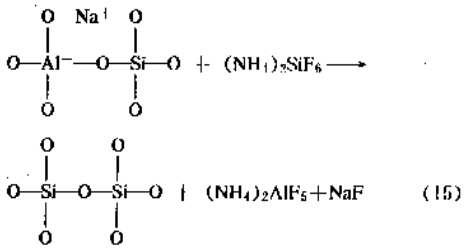
(3) 用$SiCl_4$蒸气气固相脱铝补硅　80年代初，发表了用$SiCl_4$蒸气对Y型分子筛的气相脱铝补硅新方法[152~153]。用该方法制成了硅铝比由2.5左右逐渐增加到150左右 (Si/Al)的结晶度完好的高硅Y沸石系列[154]。此法的化学反应如式(14)所示。过程大约在500℃进行，由于Si—O键的稳定性大于Al—O键，当$SiCl_4$蒸气与分子筛接触后，骨架铝可以为硅所取代，生成的$AlCl_3$以蒸气形式离开分子筛。此同晶取代法还在许多类型分子筛上得到实现，如HM、HZSM-5等，只是如果分子筛的孔径较小，反应速度较慢。按照此法原理进行的骨架杂原子同晶取代，也已引起人们很大兴趣。



(14)

(4) 用$(NH_4)_2SiF_6$水溶液的液固相脱铝补硅　Skeels和Breck[155]在1983年提出了用$(NH_4)_2SiF_6$对分子筛在温和条件下的液固相脱铝补硅新方法。这方法在1985年获得专利[156]。用这个方法制备的高硅Y沸石几乎没有晶格缺陷，从拓扑学角度，与水热合成的相近，因而这

个方法又被称为二次合成法。用该方法，得到了硅铝比由2.5左右逐渐增加到9左右（Si/Al）的结晶度高的高硅Y沸石系列[157a]。此法的化学反应如式（15）所示。比较理想的反应温度是60～90℃。$(NH_4)_2SiF_6$是理想的取代剂[157a,157c]，它在水溶液中逐步水解，生成水合氢离子、自由氟化物及羟基硅的单聚物种。氟离子是铝的理想络合剂，单聚硅物种则可以在水溶液中与骨架脱铝空位即刻发生作用，实现了分子筛的同晶取代。利用此法制备的高硅Y沸石已经得到工业应用。此法还在多种合成的和天然的分子筛上得到验证。按照相同原理进行的骨架杂原子同晶取代，也已得到一些很好的结果。



(15)

（5）比较骨架改性分子筛的结构和性质　分子筛骨架改性后，其结构和性质均发生了变化。改性方法不同，结果不同。下面是研究工作者所最关注的Y型分子筛的改性结果。

a. 结构　EDTA与分子筛骨架铝发生络合反应，络合产物是水溶性的，故脱铝分子筛中存在脱铝空位而不存在八面体骨架外铝（EFAL）；水热法和$(NH_4)_2SiF_6$处理的分子筛中残留羟基铝或氟化铝物种；$SiCl_4$处理的也包藏一些含铝物种，但后处理可以使之大部分除去；后二种改性分子筛的骨架都得到不同程度"重建"，因而骨架中留有部分脱铝空位或极少脱铝空位。这些，已为近代方法如红外光谱法和高分辨固体核磁共振谱所证实[158]。

用快速原子轰击质谱或二次离子质谱[159]（简称FABMS/SIMS）方法，有助于对各种脱铝方法的机理的阐明。EDTA首先抽走分子筛表面的铝，造成富硅表面；水热法处理的分子筛，其内外组成一致，经进一步处理，铝迁至外表面；$SiCl_4$处理的分子筛，外表面有铝聚集；$(NH_4)_2SiF_6$处理的分子筛，其内外组成均一，但处理条件苛刻时，表面是富硅的[158,160]。

从吸附等温线，观察到水热法和EDTA处理后的分子筛有亚孔结构形成，而$SiCl_4$和$(NH_4)_2SiF_6$处理后的没有亚孔结构[159]。由透视电子显微镜（简称TEM）观察各种改性分子筛的外貌，唯独$(NH_4)_2SiF_6$处理后的分子筛表面是光洁的，其它三种方法处理的分子筛的晶粒都显现斑驳，这是>50Å的亚孔或空洞[161]。

b. 性质　分子筛的亲水、疏水性，热、水热稳定性，吸附、扩散性，酸性及催化活性、选择性、稳定性等，均随其骨架硅铝比而变化，也随不同的骨架改性方法而有所不同。分子筛骨架硅铝比提高，其亲水性下降，疏水性提高；分子筛骨架稳定性随骨架硅铝比提高而提高，以EDTA法测定的晶格崩塌峰温度来表示结构稳定性，NaY（化学SiO_2/Al_2O_3 4.84）为940℃，EDTA改性Y（化学SiO_2/Al_2O_3 9.50）为980℃，USY（化学SiO_2/Al_2O_3 5.15，晶胞参数a_0为2.4282nm即24.282Å）为1004℃，$(NH_4)_2SiF_6$改性Y（化学SiO_2/Al_2O_3 9.50）为1061℃[22]，$SiCl_4$改性Y（骨架Si/Al 5.00）为1071℃[154b]。

分子筛的总B酸酸量随骨架脱铝而降低。对于Y型分子筛，其骨架铝被化学试剂抽出量在约30%以下时，仅使弱酸酸量下降[162]。而分子筛的强B酸酸量却随骨架脱铝而呈现最高点，对于$SiCl_4$改性的Y型分子筛和$(NH_4)_2SiF_6$改性的Y型分子筛都有这样的结果，其拐点约在骨架Si/Al比为6～9附近[154c,157b]。Barthomeuf测定了酸性中心有效系数与骨架铝含量之间的关系，计算了已知拓扑结构的各种沸石分子筛的极限铝含量（无次邻铝位时最大铝含量），从理论上得出不同分子筛、不同酸强度的有效酸性中心数与骨架铝含量之间的关系是火山型分布。对于Y型分子筛，其极限值在Si/Al比5.8处[163～164]。

Y型分子筛的催化活性最高点出现在骨架铝原子分数在0.11～0.20之间（Si/Al 4～8）[163]。B酸中心转化频率TON（Turn Over Number）随骨架脱铝而上升，直至骨架铝原子分数接近0.1，然后TON几乎不变[161]。这些正与上述脱铝改性分子筛的酸性变化相对应。在相近的骨架硅铝比时，不同方法脱铝改性的分子筛的催化活性不同。例如EDTA改性的Y型分子筛，其正庚烷裂化活性低于水蒸气和$(NH_4)_2SiF_6$改性的[159]。Corma[165]等的结果表明，对于不同原料，不同脱铝改性分子筛的活性次序不同。对于大分子反应物如瓦斯油，在上述几种改性分子筛中，以水蒸气改性的活性最高，并在单胞骨架铝原子数为20时呈现最高点（Si/Al为8.6）。因为不仅是分子筛的B酸，而且L酸、亚孔结构、骨架外铝及其型式、表面元素分布等都对催化性能产生影响。

4.2.2.　骨架铝化

骨架铝化正与上述骨架脱铝或脱铝补硅相反，是使分子筛增铝或脱硅补铝。骨架铝化工作主要针对高硅沸石ZSM-5来进行。

（1）骨架铝化方法　骨架铝化可用$AlCl_3$蒸气处理分子筛，通过气固反应来实现[166～168]。铝化过程有两种机理，在较低的温度例如350℃，$AlCl_3$蒸气与分子筛的骨架空位羟基相作用，在较高的温度例如650℃，$AlCl_3$蒸气则主要与分子筛骨架硅发生同晶取代反应。不论哪种机理，铝化过程均增加了骨架铝含量和降低硅铝比。对于硅铝比高的分子筛，铝化过程比较易于实现，对于硅铝比低的分子筛，如硅铝比为20的ZSM-5，不易达到增铝效果。铝化过程中有相当数量的铝留存在非骨架部位。

对于水热作用后脱铝分子筛，铝化反应将铝重新补入骨架，基本上恢复其原始铝含量[169]。可考虑利用铝化过程的增铝作用，使受到水热作用而脱铝失活的分子筛催化剂得到补铝再生。

骨架铝化也有采用 $(NH_4)_3AlF_6$[168]或 $NaAlO_2$[169]的液固反应来实现。将高硅 ZSM-5 分子筛与 Al_2O_3 压混[170~171]，在密闭系统中经 160~170℃的水热作用，铝能插入高硅沸石骨架，使其催化活化，由此可见，粘结剂能够对分子筛起到催化活化作用。干的水蒸气处理压混后的高硅 ZSM-5 和 Al_2O_3，几乎没有作用。ZSM-5 骨架中含硼，Al_2O_3 对之活化程度增强，这是由于骨架硼的水热稳定性低，易于被铝同晶取代。

(2) 骨架铝化分子筛的酸性和催化活性　分子筛铝化后其酸量增大，增大程度超过骨架铝化程度，其中 B 酸酸量的增加相当于骨架铝化程度，分子筛原有 L 酸是很低的，铝化后 L 酸酸量显著增加，而且 L 酸酸强度很高，这是铝化过程产生的非骨架铝的贡献。铝化分子筛的 B 酸强度超过相应的水热合成的，这可能是邻近的 L 酸作用的结果。因而铝化分子筛的强酸度，酸量对总酸量的比例增大[166]。水热脱铝再行铝化的分子筛的骨架铝量与其酸量变化有对应关系，而且在骨架铝量基本恢复原始值时，其酸量亦得到恢复[167]。铝化分子筛的催化活性得到明显提高[168~171]。

4.2.3. 骨架杂原子改性

骨架杂原子改性是将分子筛骨架元素以外的其它元素植入骨架，改变骨架元素组成。采用的改性方法，几乎与上述骨架硅铝组成改性相同，只是改性剂中含有改性用的杂原子元素。

(1) 气固相骨架杂原子改性　Beyer 等最早采用的以 $SiCl_4$ 蒸气改变骨架硅铝组成的方法，被扩展到用于骨架杂原子改性。采用多种无机氯化物，诸如 $SnCl_4$、PCl_3、$GeCl_4$ 等，用以处理 NaY，得到了部分成功的结果[172]。用 $TiCl_4$ 制成骨架含钛的〔Ti〕Y、〔Ti〕ZSM-5、〔Ti〕Silicalite[173]。用 $SbCl_5$ 制成骨架含锑的〔Sb〕ZSM-5[174]，用 $ZnCl_2$ 制成骨架含锌的〔Zn〕ZSM-5[175]。此法也用于取代磷酸铝分子筛骨架的铝或磷，例如用 $SiCl_4$ 处理 AlPO-5，制得 SAPO-5，在低于 550℃时，硅只取代骨架磷，600℃以上，硅同时取代磷、铝。按照此法的原理，制成了多种杂原子磷酸铝分子筛，除 SAPO-5 以外，还有 TAPO-5、BAPO-5 等，其中硼杂原子磷酸铝分子筛在水热体系中难以合成。磷铝组成相当的 AlPO-5 的骨架破坏温度是 1375℃，上述杂原子磷铝分子筛的结构破坏温度依次是 1270、1230 及 1130℃[176]。

(2) 液固相骨架杂原子改性　在液固相中 $(NH_4)_2SiF_6$ 与分子筛发生同晶取代的二次合成方法，已被扩展到包含 Fe^{3+}、Ti^{4+}、Sn^{2+}、Cr^{3+}[161,177]及 B^{3+}[178]的杂原子分子筛体系。例如采用 $(NH_4)_2TiF_6$ 或 $(NH_4)_2FeF_5$，进行杂原子钛或铁与骨架 Al 的同晶取代，制备骨架含钛或含铁的杂原子分子筛。这种方法对于多种合成的或天然的分子筛都适用。在理想情况下，改性分子筛的结晶度保持 90%，晶格缺陷很少。采用 NH_4SnF_3 或 CrF_3 及 NH_4F 制备了骨架含锡或铬的杂原子分子筛。一次合成方法只能将少量上述元素引入骨架，而二次合成方法提供了一种新技术，能将上述元素较多的引入分子筛骨架。用 NH_4BF_4，对 ZSM-5 改性，制成了骨架含硼的〔B〕ZSM-5，在相同的条件下，却只能使 Y 型分子筛发生骨架脱铝，没有硼进入骨架。

以含有镓酸盐的碱性水溶液作为镓源，对分子筛实现了骨架镓化，生成的硅镓酸盐分子筛保持原有骨架特点，制备出某些用水热合成法难于得到的分子筛。与上面用 $NaAlO_2$ 对分子筛进行骨架铝化相似，镓酸根阴离子与骨架硅进行同晶取代。还可以用此法实现分子筛骨架钛化。此法不仅对高硅沸石有效，也适用于一些低硅铝比的天然的或合成的沸石分子筛[179]。

(3) 固固相骨架杂原子改性　用 H_3BO_3 浸渍含铝的高硅沸石，然后焙烧，硼与沸石骨架硅或铝发生同晶取代。这与 Al_2O_3 能使分子筛骨架铝化相似。硼改性的分子筛的酸性下降，酸催化活性下降，过剩的硼尚增加了分子筛孔道的扩散阻力，使甲苯烷基化产物对二甲苯的选择性显著增加[180]。

4.3. 其它改性方法

4.3.1. 极性分子预吸附

小量极性分子例如水或氨，在分子筛上预吸附后，引起第二吸附质的吸附量剧降。这是分子筛阳离子与极性分子的强偶极矩相互作用，致使分子筛孔道的可交换阳离子周围形成极性分子扩散层的缘故。

4.3.2. 硅烷化和硼烷化

(1) 内部及外部表面改性[181~183]　硅烷及二硼烷对分子筛的羟基有较强的反应能力，据此可将反应产物植于分子筛内部及外部表面，使分子筛的性质发生永久性变化。它们与分子筛的作用分为二步，第一步是发生化学吸附，第二步是水解作用，如式 (16)，(17) 所示。

$$\equiv Si-OH + SiH_4 \longrightarrow \equiv Si-O-SiH_3 + H_2 \quad (16)$$

$$\equiv Si-O-SiH_3 + 3H_2O \longrightarrow \equiv Si-O-Si(OH)_3 + 3H_2 \quad (17)$$

二硼烷由于其缺电子性质，尚能和分子筛结构中的氧桥 $\equiv Si-O-Si\equiv$ 作用；二硼烷与分子筛的羟基发生化学吸附后，进一步的水解作用也能和 CH_3OH 等物质进行。

硅烷、硼烷等改性物质可以用通式 X_nR_m 表示，其中 X 为 Si、B、Ge 等，R 为 H、Cl 等。从丝光沸石随 Si、B 改性程度与相对 Kr、Xe 吸附量的关系，可清楚地看到孔的窄化效应，见图 33。用这种方法，可对分子筛的孔径大小加以‘工程化’，即使其得到控制窄化，使之适用于混合气体的精细分离，例如从 Kr+N_2、Kr+Ar、O_2+Kr、N_2+O_2+Kr 中制取纯 Kr。

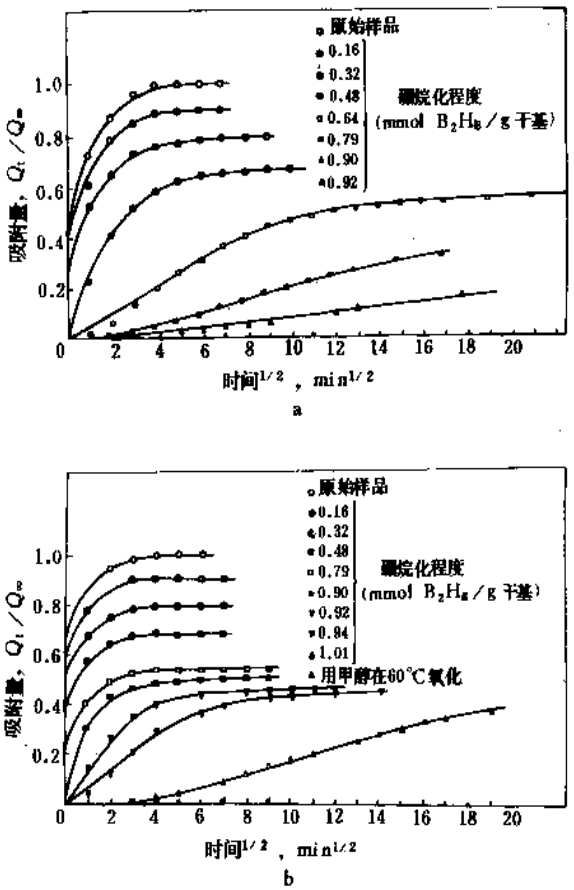


图 33　丝光沸石硼烷化对吸附量的影响
273°K，a. Xe，b. Kr[183]

再有，在分子筛中控制地植入不同量的硼-氮化合物，也能对孔径大小加以‘工程化’。这是对硼化的分子筛（水解反应前），在室温下加入 NH_3，形成氨硼烷，如式（18）所示，用以改变筛分性质。随 NH_3 改性温度提高，形成了聚合氨硼烷（$H_2N{=\!=}BH_2$）$_n$ 和 $B_3N_3H_6$，可进一步改变筛分性质。

$$\equiv Si-O-BH_2 + NH_3 \longrightarrow \equiv Si-O-BH_2 \leftarrow NH_3 \quad (18)$$

（2）外部表面改性[183~184]　如果改性用的分子大于分子筛孔径尺寸，例如 $Si(OCH_3)_4$，它仅与分子筛外表面羟基作用，其结果是外表面为没有活性的 SiO_2 所覆盖，减小了孔径尺寸和改变了外表面性质，而不改变孔径和内表面性质。这可用化学蒸汽沉积法（C. V. D.）来实现。用甲基氯硅烷改性剂也能得到相似的结果。这种改性作用对分子筛的择形催化和吸附性质极为重要。

4.3.3.　选择中毒

这也是一种分子筛外部表面改性方法。例如，采用大于 ZSM-5 孔径的 4-甲基喹啉使分子筛外表面的酸性中心选择中毒，可避免芳烃转化过程中从孔内扩散出来的对位烷基芳烃进一步向平衡产物方向转化。

4.3.4.　金属盐类浸渍改性

这是用金属盐类溶液浸渍分子筛，经烘干、焙烧分解，即得改性分子筛。这是一种复合改性方法，包含了分子筛阳离子位置改性，也在分子筛内外表面沉积覆盖改性，某些组分在焙烧过程中甚至进入骨架位置。其结果不仅改变了分子筛的物理化学性质，也修饰了孔道和孔径尺寸，近年来成为一种重要的型择催化的改性手段。例如 HZSM-5 分子筛经磷改性后，对于苯和乙醇烷基化制乙苯的反应有很好的活性、选择性和稳定性[185]。HZSM 5 分子筛经镁、磷改性，其总酸量及酸分布发生显著变化，对于甲醇转化为烯烃反应，可以通过控制酸性及反应条件来达到选择性地制造烯烃、甚至高产乙烯或高产丙烯的目的[186]；如对于芳烃和烯烃烷基化反应，改性前对位烷基芳烃的选择性接近热力学平衡值 38%，改性后可提高到 96%以上[187]。

5.　应　用

5.1.　离子交换剂

（1）放射性同位素离子净化剂　一般离子交换树脂不能承受强辐射，而分子筛在辐射条件下结构稳定，因此分子筛是一种理想的放射性同位素离子交换剂。核工业废水中的 ^{137}Cs 特别难以处理，某些分子筛对它的交换度却很高，交换容量大，交换饱和的分子筛便于隔离贮存，也可作为放射源使用，因而分子筛用于核工业废水处理。除 ^{137}Cs 外，还能脱除放射性废液中的 ^{90}Sr、^{95}Zr、^{106}Ru、^{144}Ce 等。

（2）铵离子脱除剂　分子筛对铵离子的交换选择性很高，工业上用于含铵废水处理。第一个工厂用天然斜发沸石为离子交换剂，用石灰水溶液使之再生，通过调节 pH 值和鼓入空气，将氨气赶出。

（3）洗涤剂助剂　传统用磷酸盐（三聚磷酸钠）为洗涤剂助剂，它的主要作用是通过络合反应，降低洗涤水中硬离子 Ca^{2+}、Mg^{2+} 的活性。而分子筛具有良好的硬水软化作用，它是通过其软阳离子 Na^+ 与洗涤水中的硬阳离子 Ca^{2+}、Mg^{2+} 发生交换，因而也可用作洗涤剂助剂。近年来，由于环境保护原因，用分子筛代替磷酸盐得到迅速发展，个别国家的洗涤剂已基本上实现了无磷

化[1xB]。在诸多分子筛中，NaA（4A）型分子筛具有最大的Ca^{2+}、Mg^{2+}离子交换容量，价格较便宜，因而多以NaA（4A）型分子筛作为洗涤剂助剂。全世界有大量分子筛作此用途。

5.2. 吸附分离剂

分子筛有很强的选择吸附能力，能将混合物中各组分高效分离，或将其中杂质彻底脱除；分子筛也能利用分子大小的差异，甚至是极小的差异，将混合物按分子大小筛分分离。有一些困难的分离过程，要求经过数百传质单元才能完成，除了分子筛以外，其它任何吸附剂是难以胜任的。尚且，分子筛的单位处理能力是极高的，也是其它任何吸附剂所不及。因此，用分子筛作吸附分离剂，比其它吸附分离剂或其它分离方法更具有竞争力。早在60年代和70年代，分子筛吸附分离剂已被广泛地用于工业过程，并牢固地确立了它在吸附分离过程中的地位。

分子筛吸附分离剂可呈球状、片状、粒状，很少用粉末状的。可一次性使用，也可经再生后多次反复使用。在后一种情况下，在吸附分离装置中一般备有两个或多个吸附塔，连续地进行吸附-再生周期操作。分子筛吸附分离剂的再生方法与一般吸附分离剂的再生方法相似，有温度变换法、压力变换法、冲洗解吸法等，而常用上述方法的混合法。

（1）气体或液体的脱水和净化　脱水和净化指的是脱除气体或液体中百分之几乃至痕量的水分或杂质。分子筛脱水有很多特点：脱水后气体的露点可以低达−90℃，通常使气流中残余水量降至0.1ppm以下；在水的分压很低时，分子筛仍有很大的吸附容量；在高温时仍有很强的吸水性能；其吸水速度快；分子筛可以选择吸水而不吸附其它物质，或者在吸水的同时共吸附其它需要脱除的杂质等。因而分子筛用作气体或液体的脱水净化剂是极理想的。

分子筛最早用于空气及天然气的脱水干燥。用深冷分离法从空气中生产氧、氮和稀有气体，或从天然气分离回收液态轻质烃，均要求原料气的露点低于−60℃，分子筛能够很好地满足这样深度脱水的要求。电子工业和核工业用的稀有气体和永久性气体，也可以用分子筛作脱水干燥剂，使其达到很高的脱水深度。KA（3A）型分子筛用作裂解气的干燥剂，可以避免裂解气中的乙烷也被吸附。当气体中含有较多的酸性的或腐蚀性的杂质时，仍可选用分子筛作脱水剂。

分子筛亦广泛用作液体的脱水剂，通常使液流中的水含量降至10ppm以下。典型的例子是用于制冷剂的干燥和纯化。这是将适量的专用分子筛置于制冷剂的循环回路中，用以吸附水分及酸性分解产物，使制冷剂系统畅通并防止受到腐蚀。

分子筛脱水的工作压力可以在任意压力，工作温度可以从液氮温度至数百度。

分子筛用于纯化含CO_2的气流，脱除CO_2后，气流才能进行冷冻操作，例如空气分离工厂和天然气液化工厂等，都在分子筛脱水的同时将CO_2脱除。

分子筛用于纯化含硫化物的气流，例如天然气脱硫、炼厂氢气脱硫、重整催化剂再生用惰性气体脱硫等。在用分子筛脱水时，硫化物同时被脱除，避免装置受到腐蚀和催化剂为硫化物中毒。

利用CaA（5A）型分子筛在液氮温度下不吸氢气，而吸附氢气中杂质如氧、氮、氩、二氧化碳等的特性，可以制得纯度高达7个9的超纯氢气，这是用分子筛制备超纯气体的一个很好的例子。

改性分子筛最近成功的用于脱除低氟硫化物杂质，如SOF_2、SF_4、SO_2F_2等。这些杂质是在电弧作用下产生的剧毒、腐蚀性物质，存在于新一代高压电器开关用的介质SF_6中。石蜡净化是分子筛净化液体的一个例子。采用八面沸石分子筛，可脱除石蜡中所含硫、氮、多环芳烃等化合物，使之适宜各种用途，甚至使之符合食品工业用蜡的要求。

（2）气体或液体混合物的吸附分离　永久性气体和稀有气体混合物，如N_2、O_2、H_2、He、Ne、Ar、Kr、Xe、CH_4和CO_2等，都可用分子筛进行吸附分离。表21是在CaA（5A）型分子筛上一些气体混合物的分离系数。5A分子筛用于N_2—H_2分离，氢气纯度可达99.95%，回收率达99%以上。5A分子筛吸附空气中氮气，再利用压力变换，可以制取富氧空气，提供工业需要，也可以制取纯度为95%的氧气，空气中的惰性气体是其中的主要杂质。从表21看到，在5A分子筛上，稀有气体和永久性

表21　一些永久性气体和稀有气体混合物在5A分子筛①上的分离系数α②

组分A	Xe	CH_4	Kr	N_2	O_2	H_2	Ne
温度范围，℃	80～120	20～50	10～40	10～40	−50～−10	−135～−110	−185～−150
选定温度，℃	100	20	20	20	−40	−130	−183
组分B							
Kr	约3.65						
N_2		1.37					
O_2	约7.8		3.25	2.75			
Ar				2.95	1.15		
H_2		10		7.75			
Ne				10.15		约2.5	
He		16		11.7		约6.5	4.55

① 球状（直径1.6mm），填充柱死体积1.05ml/g。

② 压力0.1MPa（760mmHg）时，在选定温度的实际分离系数。

气体混合物的分离系数较大，用5A分子筛，可以从空气分离装置提供的含稀有气体混合物的粗气中，将稀有气体分离出来，其纯度和收率均很高。

从油品中分离正构烷烃是分子筛最早应用的工业过程之一。5A分子筛只能吸附正构烷烃，其它烃类分子均不能进入其孔道而不被吸附，据此可实现油品脱蜡、正与异构烷烃分离等过程。所制取的正构烷烃的纯度很高，是很有价值的化工产品。

对二甲苯是聚酯纤维的重要原料。二甲苯异构体的沸点很相近，难以用分馏方法分离。经Ba^{2+}、K^+改性的八面沸石，对于对二甲苯的吸附选择性最高，借此可以实现二甲苯的分离。在70年代，UOP以上述分子筛为吸附剂；采用模拟移动床工艺，发展了Parex二甲苯分离过程，其应用最广，所生产的对二甲苯的纯度达99.5%以上。

5.3. 催化剂

60年代初期，发现用八面沸石作裂化催化剂，比传统的无定形硅酸铝催化剂的活性高得多。对汽油选择性和稳定性亦很高，因而迅速得到广泛应用，成为催化剂发展史上的一个里程碑。70年代，出现了以ZSM-5为代表的、具有十元环通道的中孔高硅沸石分子筛，由于它优异的型择作用，开发了许多新的过程，使沸石催化剂又进入到一个新阶段[189]。现在，分子筛的催化应用[190]，已扩展到包括石油炼制、合成燃料、石油化学品制造及氧化氮消除等方面。据1987年资料，沸石催化剂的估计年耗量为300kt[151]。在已有的数百种天然和合成分子筛中，现在至少有7种分子筛具有工业催化价值，按分子筛孔径分类，这7种分子筛涉及大孔、中孔、小孔三类分子筛。大孔分子筛：八面沸石（X型和Y型），丝光沸石，L沸石。中孔分子筛：ZSM-5型分子筛；合成镁碱沸石。小孔分子筛：毛沸石[191]。分子筛催化剂主要用于以下几方面。

（1）流化床催化裂化　催化裂化过程是炼油工业中举足轻重的过程。分子筛催化剂绝大部分用于该过程。流化催化裂化过程通常以350℃以上的宽馏分油、甚至渣油为原料，目的产物是汽油、轻柴油和液化石油气（LPG）。反应在常压、约500℃进行。

分子筛对烃类裂化的活性很高，为保证催化剂的传热和强度要求，工业催化剂中只含10～40%作为活性组分的分子筛，其余部分作为催化剂基质，是合成的、半合成的无定形硅酸铝或天然白土等。工业催化剂中的分子筛，主要是经稀土阳离子交换改性的Y型分子筛。近年来，已有相当部分的工业催化剂，改用经骨架改性的高硅Y沸石。最近有在稀土改性Y沸石或高硅Y沸石中添加少量中孔高硅ZSM-5分子筛的催化剂，或者单独用ZSM-5作为催化剂的活性组分[192]。这些新的作法，都是旨在改进催化剂的选择性，如提高气体烯烃产率、提高汽油辛烷值、减少焦炭量等，以及适应催化裂化原料油日益变重的趋势。

（2）加氢裂化　加氢裂化分子筛催化剂是第二个重要的分子筛催化剂，加氢裂化过程用于加工各种原料，使其提高品质、或用以生产各种优质燃料、或用以制取进一步加工用的原料油。

加氢裂化催化剂为具有裂化和加氢、脱氢活性的双功能催化剂。通常是在酸性载体上载以少量贵金属如Pt、Pd等，或混入相当数量的金属如Ni或Co的硫化物，并以W或Mo为促进剂。分子筛载体与无定形硅酸铝相比，其最突出的优点是使催化剂抗硫、氮中毒能力增强。常采用X型、Y型及丝光沸石等大孔分子筛。丝光沸石适宜于石脑油的加氢裂化。对于较重的原料，工业上主要采用稀土阳离子交换改性的Y型分子筛，或者骨架改性的高硅Y沸石分子筛[193]。这类催化剂的寿命可达2～6年之久。

加氢裂化过程一般的操作条件是250～450℃，3～20MPa。典型的加氢裂化过程采用固定床两段流程。第一段是加氢精制，第二段是油品的加氢裂化。由于分子筛催化剂的抗硫、氮能力增强，两段流程可以直接串联，无需经过中间分离，节省了投资和操作费用。

（3）催化重整　催化重整过程采用双功能催化剂，主要以直馏汽油或其窄馏分为原料，以提高其辛烷值或生产芳烃。传统的重整催化剂对正己烷、正庚烷等低辛烷值组分的芳构化能力较差。而一般的分子筛的酸性很强，历来不作重整催化剂载体。最近美国奇弗龙化学公司（Chevron Chemical Company）发展了以Pt/BaKL沸石为催化剂的重整过程，能使正己烷、正庚烷有效地转化为苯、甲苯。但催化剂对硫甚为敏感[194]。

（4）烷烃临氢异构化　近年来，许多炼厂扩大了正戊烷、正己烷异构化工业装置的生产能力，以弥补汽油中减少四乙基铅添加量所造成的辛烷值下降。为避免裂化反应和达到高的异构化平衡转化率，低温下反应是有利的。为此，采用酸性很强的大孔的无定形硅酸铝或分子筛作为催化剂载体，并用少量贵金属组分作为催化剂加氢脱氢活性组分，以保证这种双功能催化剂的低温活性。反应在氢压下进行。催化剂有较长的寿命。代表性的过程有美国壳牌石油公司（Shell Company）用Pt/丝光沸石为催化剂的Hysomer过程。

（5）选择裂化

a. 低分子烷烃选择裂化　将汽油中正戊烷、正己烷等低辛烷值组分，转化为石油液化气的选择裂化过程，是采用小孔分子筛毛沸石为催化剂载体。原料中只有小的正构烷烃分子进入分子筛孔道，发生裂化，使其余辛烷值较高的组分浓缩。这就是利用分子筛的所谓反应物择形性。典型反应条件是1.3～4MPa，300～500℃，H_2/烃

摩尔比为2/1。

b. 馏出油脱蜡　ZSM-5分子筛可选择裂化馏出油中的长链烷烃，使之转化为汽油和石油液化气。裂化馏出油经进一步加氢处理，成为高品质的喷气燃料。工业过程如美国飞马石油公司的馏出油脱蜡过程(MDDW)[195]。典型条件是2～5MPa，260～430℃，H_2/油体积比为250～450/1，采用滴流床工艺。

c. 润滑油脱蜡　ZSM-5分子筛亦可作为选择裂化润滑油馏分中的长链烷烃，如飞马石油公司的润滑油脱蜡过程(MLDW)[196]。该过程可处理各种润滑油原料，从重质馏出油直到溶剂提取残渣油。该过程在经济上比传统的溶剂脱蜡过程有利。典型的操作条件是1.5～14MPa，260～360℃，H_2/油体积比为250～700/1。采用滴流床工艺。

(6) 低碳链烃转化

a. 低碳链烃转化为芳烃　在ZSM-5型分子筛上，低碳链烃可以直接转化为单环芳烃。现在已有这样的工业过程，如飞马石油公司的MZ-forming过程。涉及反应很复杂，包括：(a)烷烃及烯烃分子在酸性催化剂上进行裂化和氢转移反应，生成小分子烯烃；(b)经过变换、齐聚、异构化、裂化反应，生成C_2～C_{10}烯烃；(c)经过环化和氢转移反应，生成单环芳烃。在X型、Y型、L型及丝光沸石等大孔分子筛上也能进行上述反应，可是很快为炭沉积而失活，中孔的ZSM-5分子筛有独特的优越性[197]。图34表明孔径大小与反应历程的关系。MZ-forming催化剂需周期再生。过程用石油液化气或高温裂解汽油为原料，主要副产物是H_2、CH_4、C_2H_6。典型的反应条件是370～575℃，0.1MPa。

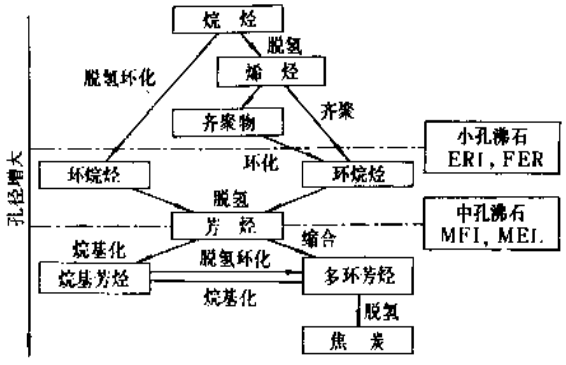


图34　孔径大小与反应历程的关系[197]

b. 烯烃转化为汽油和馏出油　用ZSM-5型分子筛，在反应温度较低时，裂化反应受到抑制，而烯烃的齐聚反应很易进行，再经过异构化、裂化、聚合反应，便生成了中等碳数的产物[198～199]。随反应进程的产物组成如图35所示。由于择形作用，产物的异构程度受到限制，而产物分子长度可以通过反应温度、压力、时间加以控制。在1982年飞马石油公司建立了烯烃转化为汽油和馏出油过程(MOGD)，生产的喷气燃料和馏出油燃料品质极佳，典型的反应条件是200～500℃，0.1MPa。

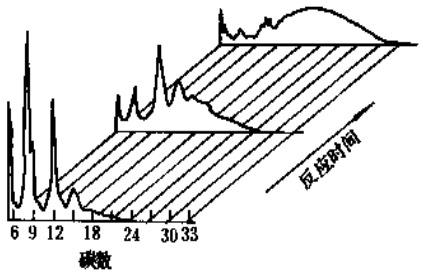


图35　MOGD产物随时间的分布[198]

(7) 二甲苯异构化　世界上一半以上的对二甲苯是由二甲苯异构化过程制取。现在工业上已绝大部分采用Pt/ZSM-5催化剂，代替沿用的Pt/SiO_2-Al_2O_3催化剂。在生产石油化学品用的分子筛催化剂中，该催化剂的用量居首。新催化剂活性高，稳定性高，歧化反应受到限制，因而提高了过程效率。有人认为二甲苯歧化反应受到控制是ZSM-5分子筛的所谓反应中间态择形作用的结果。过程的原料是重整油或高温裂解汽油的8碳芳烃馏分，反应在氢压下进行，催化剂有较长寿命。

(8) 甲苯歧化　甲苯歧化是工业上制取对二甲苯的重要途径之一。近年来，发展了选择性甲苯歧化(STDP)过程[200]，使产物中对二甲苯浓度达80%以上，远远超过热力学平衡值(24%)。STDP催化剂不仅是产物择形的典型例子，而且是“分子工程”催化剂的典型例子。这是对ZSM-5分子筛进行：(a)调整酸性(活性)；(b)调整孔径和孔道尺寸，也可采用大晶粒分子筛，使间、邻二甲苯从分子筛孔口扩散逸出速度低于转化为对二甲苯的速度；(c)中毒分子筛外表面，避免在外表面上产物对二甲苯的异构化反应。这样，对催化剂内外表面的催化活性和扩散特性都经过分子设计，并使之达到理想匹配[198,201,202]。图36是烷基芳烃择形扩散反应动力学图式。

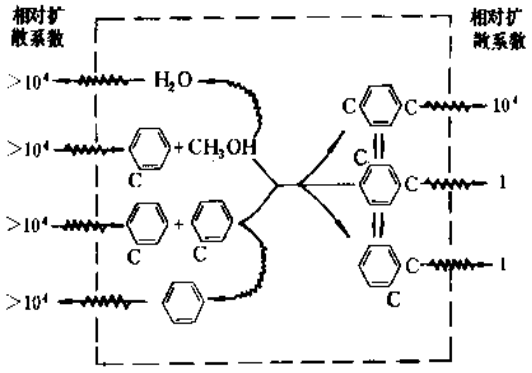


图36　烷基芳烃择形扩散反应动力学模型[202]

(9) 芳烃烷基化

a. 苯与乙烯烷基化　世界上乙烯需求量较大，从石油中直接得到一些，但其90%系通过苯与乙烯合成制取。1976年的飞马-巴杰尔(Mobil-Badger)工业过程，采用酸性的ZSM-5分子筛为催化剂，取代沿用的$AlCl_3$或BF_3催化剂，有原料利用率高、副产物少、环境污染少、产物纯度高、产物分离提纯费用低等优点，是一项重大的生产技术改革。反应在350～400℃、0.5～2MPa条件下进行。原料乙烯可以是纯的，也可以是稀释的。采用过量苯为稀释剂，抑制乙烯聚合反应，催化剂需周期再生。

b. 烷基苯与乙烯选择对位烷基化　与甲苯歧化制取对二甲苯相类似，采用经"分子工程"设计的ZSM-5型分子筛作催化剂，甲苯与乙烯反应产物含对甲基乙基苯97%以上，远远超过热力学平衡值(约38%)。乙苯与乙烯反应[203]的对位选择性也在90%以上，该烷基化过程已实现工业化。

c. 烷基苯与醇的选择对位烷基化　采用某些阳离子改性八面沸石为催化剂，甲苯与甲醇烷基化产物中含约50%对二甲苯，采用ZSM-5型分子筛为催化剂，产物中对二甲苯浓度高于90%。乙苯与乙醇的烷基化反应，采用ZSM-5型分子筛为催化剂时，对二乙苯的浓度高达95～99%[204]，该过程也已实现工业化。

(10) 合成燃料

a. 甲醇转化为汽油(MTG)　飞马石油公司最早发现在酸性ZSM-5分子筛催化剂上，甲醇等含氧有机化合物能够转化为不含氧的烃类。在70年代，成功开发了甲醇制汽油过程。自从稀土交换八面沸石裂化催化剂发展以来，没有任何一个过程像MTG这样受到重视。这是首次改变了40年来从煤或天然气生产液体燃料的方法。MTG过程中，甲醇最初形成的烯烃以极快速度进一步与甲醇或烯烃反应，使分子增长，最后生成汽油。见图37、图38。中孔分子筛如ZSM-5用作催化剂是最好的，小孔分子筛作催化剂时，无芳烃生成及需严格控制条件，大孔分子筛使产物中重质芳烃含量较高，催化剂失活很快[201,205]。1985年新西兰建立了第一座MTG工厂[206]，甲醇用天然气生产，该厂年产汽油约600kt，采用固定床工艺，反应热借低沸点组分循环携走。反应温度是350～450℃。压力2MPa，液时空速为$1.0h^{-1}$。MTG过程无重于汽油的产物，汽油中异构烷烃和烷基芳烃含量高，多环芳烃受到限制，因此质量特别好，收率达80%，由于新西兰天然气资源丰富，石油资源缺乏，依赖进口，因而在新西兰，MTG合成汽油与炼油厂汽油的价格大致相同。

b. 改进的费-托[Fischer-Tropsch，简称(F-T)]合成过程　在70年代，南非又开始应用F-T工业过程。F-T合成产物主要是由直链烷烃和烯烃构成，产物沸程很宽，其性质不符合产品规格。现在已有两种改进的F-T合成过程。一种是一步法，这是将传统的F-T合成催化剂与ZSM-5沸石分子筛组成复合催化剂，使F-T合成产物中直链烷烃和烯烃进行催化裂解、异构化和芳构化作用，得到以汽油为主的烃类产品，产品性质也得到改进。这是F-T合成研究的一项重大突破。但反应温度很受限制。另一种是二段法，这就是将F-T合成催化剂与沸石分子筛催化剂分别置于两个反应器中，便于各自控制最佳操作条件。

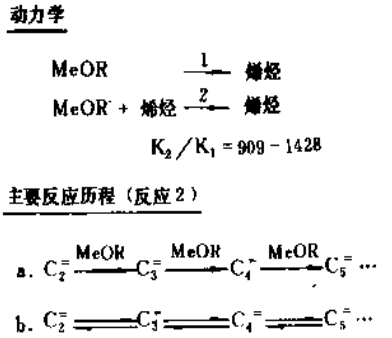


图37　甲醇转化机理[201]

R—H或CH_3

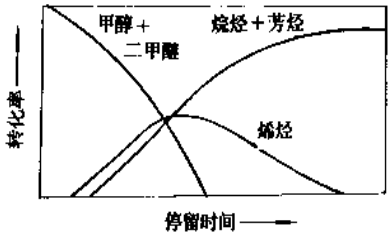


图38　简化的MTG反应途径[205]示意图

(11) 甲醇制低碳烯烃(MTO)　甲醇制汽油(MTG)反应历程中低碳烯烃中间产物是非常有价值的化工原料。高的反应温度、短接触时间、低酸性催化剂、低的反应压力，可以降低低碳烯烃进一步转化为芳烃和烷烃的速度，有利于生成低碳烯烃[207]。用ZSM-5型分子筛为MTO催化剂，主要产物是丙烯，也可以调整到主要产物是乙烯，总低碳烯烃(C_2^-～$C_4^=$)为80%。用小孔分子筛毛沸石，产物以乙烯为主。但催化剂极易积炭失活。最近美国联合碳化物公司宣布了一个用SAPO分子筛的新的MTO过程，烯烃产率高达90%以上。无芳烃生成。

(12) 氧化氮消除　采用丝光沸石或Y型分子筛进行的一氧化氮及二氧化氮选择催化还原(SCR)，是消除氧化氮的竞争方法之一。SCR过程中，氨气被作为还原剂，氧化氮转化为氮气和水。分子筛催化剂比其它催化剂有更高的效率和抗中毒能力，反应温度是200～

450℃。固定床或移动床工艺均可。代表性的过程是德国迪高沙(Degussa)公司的Desonox过程。日益严格的氧化氮排放限制，使该过程将会成为分子筛催化应用中发展最快的过程之一。

(13) 制造有机中间物及精细化学品　分子筛催化剂用于制造有机化学品的研究和应用发展十分迅速。文献报道[208]骨架含钛的具有Pentasil结构的TS-1分子筛是一种有效的选择氧化催化剂，可用含40%H_2O_2的水溶液为氧化剂。进行的反应如：芳烃氧化为酚，酚氧化为邻苯二酚或氢醌，烯烃氧化为相应的环氧化物，伯醇氧化为醛，仲醇氧化为酮等，这为醛、酮合成开辟了新路，上述反应的选择性几乎都在80%以上，其中酚的氧化过程已实现工业化。醇醛缩合反应(adol condensation)是一类重要的有机反应，因为某些缩合产物具有重要工业价值。分子筛具有可调的酸碱性，适宜作为缩合反应催化剂。例如丙酮在强酸性ZSM-5分子筛催化剂作用下，生成二缩物异丙烯基丙酮及三缩物均三甲苯，而在强碱性催化剂上，例如含碱金属的X、Y、L型分子筛上主要产物是异丙烯基丙酮及异佛尔酮[209]。由甲醇与氨制造甲胺是脂肪族化合物的亲核取代反应，工业上通常用Al_2O_3或SiO_2-Al_2O_3为催化剂，可是三种甲胺产物的比例与市场需求正相矛盾。资料表明[210]经脱铝处理和碱金属阳离子调变的丝光沸石有较理想的产物选择性，现在甲胺工业生产中已有采用这种新催化剂来实现的。苯、酚、杂环芳烃等与羧酸发生的酰化反应是芳烃的亲电取代反应，习用弗瑞德-克来福特(Freidel-Crafts)反应用的$AlCl_3$或液体强酸为催化剂。研究表明[211]用CeY为催化剂的液相反应，可从芳烃制造芳酮，其对位选择性在94%以上，C_{12}酸为酰化剂时芳酮的产率最高，达到96%。研究表明在多官能团的有机分子的选择催化作用中，具有弱酸性的骨架含硼的Pentasil沸石起重要作用，例如醛脱水制造双烯[212]，缩醛(acetals)脱醇生成烯醚(enol ethers)及烯醛(alkenals)等[213]。

5.4. 分子筛的其它应用

分子筛用作土壤改良剂，可以提高土壤的阳离子交换容量，从而提高土壤保持肥效的能力；分子筛用作农药和催熟剂的载体，可以延长药效。

分子筛用于消除环境污染，如用于：脱除硫酸厂尾气中的氧化硫；脱除氯碱厂的氢中汞及污水中各种有害离子和重金属离子。

分子筛用于食用油脂的纯化，纸张的填料，改进塑料的抗静电性；载有各种硫化物和促进剂的沸石，已广泛用于橡胶工业，改善产品的抗张强度和弹性系数。

分子筛用于现代科学技术，如：不同型号的分子筛多是良好的色谱分离担体；分子筛泵用于高真空技术以保持系统的真空度；分子筛作为CO_2吸附剂，用于宇宙飞船密封舱或潜艇中；分子筛用作干燥剂，用在火箭导弹系统，纯化火箭的液氢燃料。

参考文献

[1] McBain, J. W., "The Sorption of Gases and Vapors by Solids", Chap. 5, Rutledge and Sons, London, 1932.

[2] Mumpton, F. A., Short Course Notes, *Mineral Soc. Amer.*, **4**, 177(1977).

[3] Cronstedt, A. F., *Akad. Handl. Stockholm.*, **18**, 120(1756).

[4] Damour, A., *Ann. Mines*, **17**, 191(1840).

[5] Eichhorn, H., *Poggendorf Ann. Phys. Chem.*, **105**, 126 (1858).

[6] Friedel, G., *Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr.*, **19**(14), 96 (1986).

[7] Weigel, O., Steinhoff, E. Z., *Kristallogr*, **61**, 125(1925).

[8] Barrer, R. M., *J. Soc. Chem. Ind.*, **64**, 130(1945).

[9] Milton, R. M., "Molecular Sieves", pp. 199～203, Soc. Chem. Ind., London, 1968.

[10] Weisz, P. B., Golden, R. L., *J. Catal.*, **1**, 301(1962).

[11] US 3702886(1972), Argauer, R. J., Landolt, G. R. (Mobil Oil Co.)

[12] US 4310440(1982), Wilson, S. T., Lok, B. M., Flanigen, E. M. (Union Carbide Co.)

[13] Meier, W. M., in Murakami, Y., Lijima, A., Ward, J. W. (eds), "New Developments in Zeolite Science and Technology", pp. 13～22, Elsevier, New York, NY, 1986.

[14] 钱祖康，蒋威，《沸石》，河北地质局，1985年。

[15] 蔡惠兰，《天然沸石文集》，浙江省地质矿产情报室，浙江省科技情报研究所编，1984年。

[16] 井川一成，ゼオライト，**2**(4), 9(1985).

[17] 高津幸三，长谷川隆平，松本道雄，表面，**23**, 371 (1987).

[18] US 3441874(1968). Ciric, J. (Mobil Oil Co.).

[19] US 3415736(1968), Ciric, J. (Mobil Oil Co.).

[20] US 3923639(1972), Ciric, J. (Mobil Oil Co.).

[21] US 3702886(1972). Argauer, R. J., Landolt, G. R. (Mobil Oil Co.).

[22] US 4187283(1980), Kokotailo, G. T., Garwood, W. E. (Mobil Oil Co.).

[23] US 3700585(1972). Chen, N. Y., Lucki, S. W., Garwood, W. E. (Mobil Oil Co.).

[24] US 3692470(1972), Ciric, J. (Mobil Oil Co.).

[25] US 3709979(1973), Chu, P. (Mobil Oil Co.).

[26a] US 3832449(1974), Rosinski, E. J., Rubin, M. K. (Mobil Oil Co.).

[26b] Lapierre, R. B., Rohrman, A. C. et al., *Zeolite*, **5**(6), 346 (1985).

[27] EP 157522(1985). Derouane, E. G., Valyocsik, E. W. (Mobil Oil Co.).

[28] US 3950496(1976). Ciric, J. (Mobil Oil Co.).

[29] US 3972983(1976),Ciric,J. (Mobil Oil Co.).
[30] US 4046859(1977),Plank,C. J. ,Rosinski,E. J. ,Rubin,M. K. (Mobil Oil Co.).
[31a] US 4556477(1985),Dwyer,F. G. (Mobil Oil Co.). US 4481177(1984),Valyocsik,E. M. (Mobil Oil Co.).
[31b] Kokotailo,G. T. ,Schelenker,J. L. ,et al. ,*Zeolite*,5(6),349(1985).
[32a] US 4076842(1978),Plank,C. J. ,Rosinski,E. J. ,Rubin,M. K. (Mobil Oil Co.).
[32b] Rohrman,A. C. ,Lapierre,R. B. et al. ,*Zeolite*,5(6),352(1985).
[33] US 4247416(1981),Doherty,H. G. ,Plank,C. J. ,Rosinski,E. J. (Mobil Oil Co.).
[34] US 4086186(1978),Rubin,M. K. ,Rosinski,E. J. ,Plank,C. J. (Mobil Oil Co.).
[35] US 4016245(1977),Plank,C. J. ,Rosinski,E. J. ,Rubin,M. K. (Mobil Oil Co.).
[36] US 4259306(1981),Pelrine,B. P. ,Dwyer,F. G. ,Jenkins,E. E. (Mobil Oil Co.).
[37] US 4209499(1980),Rubin,M. K. ,Rosinski,E. J. ,Plank,C. J. (Mobil Oil Co.).
[38] EP 107370(1984),Rosinski,E. J. ,Rubin,M. K. (Mobil Oil Co.).
[39a] US 4397827(1981),Chu,P. (Mobil Oil Co.).
[39b] Schlenker,J. L. ,Rohrbaugh,W. J. et al. ,*Zeolites*,5(6),355(1985).
[40] EP 127399(1984),Chu,P. ,Vartati,J. C. ,Herbst,A. J. (Mobil Oil Co.).
[41] US 4568654(1986),Valyocsik,E. W. (Mobil Oil Co.).
[42a] EP 174121(1985),Valyocsik,E. W. ,Page,N. M. (Mobil Oil Co.).
[42b] Schlenker,J. L. ,Higgins,J. B. ,Valyocsik,E. W. *Zeolites*,10,235(1985).
[43] US 4709114(1987),Rodewald,P. G. ,Valyocisk,E. W. (Mobil Oil Co.).
[44] US 4061724(1977),Grose,R. W. ,Flanigen,E. M. (Union Carbide Co.).
[45] US 4073865(1978),Flanigen,E. M. ,Putton,R. L. (Union Carbide Co.).
[46] Bibby,D. M. ,Milestone,N. B. ,Aldridge,L. P. ,*Nature*,280,664(1979).
[47] US 4104294(1978),Grose,R. W. ,Flanigen,E. M. ,(Union Carbide Co.).
[48] DE-OS 2643928(1978),Whittam,T. V. (ICI).
[49] EP 55046(1982),Whittam,T. V. (ICI).
[50] EP 40016(1981),Short,G. D. ,Whittam,T. V. (ICI).
[51] EP 65401(1982),Whittam,T. V. (ICI).
[52] EP 54386(1982),Whittam,T. V. (ICI).
[53] EP 54364(1982),Whittam,T. V. (ICI).
[54] EP 65400(1982),Hogan,P. T. ,Stewart,A. ,Whittam,T. V. (ICI).
[55] EP 59059(1982),Whittam,T. V. (ICI).
[56] EP 103981(1984),Whittam,T. V. (ICI).
[57] EP 131390(1985),Whittam,T. V. (ICI).
[58] GB 2158056(1985),Whittam,T. V. (ICI).
[59] US 4209498(1980),Whittam,T. V. (ICI).
[60] EP 55529(1982),Seddon,D. ,Whittam,T. V. (ICI).
[61] EP 42226(1981),Casci,J. L. ,Lowe,B. M. ,Whittam,T. V. (ICI).
[62] GB 2077709(1981),Casci,J. L. ,Lowe,B. M. ,Whittam,T. V. (ICI).
[63] EP 63436(1982),Casci,J. L. ,Lowe,B. M. ,Whittam,T. V. (ICI).
[64] EP 107908(1984),Araya,A. ,Lowe,B. M. (ICI).
[65] Araya,A. ,Lowe,B. M. ,*J. Catal.* ,85,135(1985).
[66] EP 105679(1984),Araya,A. ,Lowe,B. M. (ICI).
[67] EP 108486(1984),Araya,A. ,Lowe,B. M. (ICI).
[68] EP 223888(1987),Kuehl,G. H. (Mobil Oil Co.).
[69] EP 104107(1984),Kee Kwee,L. S. L. (Centre de Rocherche Industrielle du Qubec).
[70] CA,1197498(1985),Kee Kwee,L. S. L. ,Chang,J. R. (Centre de Rocherche Industrielle du Qubec).
[71] CN 85103816(1985),Lammes,S. (Union Carbide Co.).
[72] EP 184927(1986),Derouane,E. G. ,Dessan,R. H. (Mobil Oil Co.).
[73] JP 8565714(1985),(Agency of Industrial Science and Technology).
[74] 李赫暄,项寿鹤等,高等学校化学学报,2(4),577(1987)。
[75] 须沁华等,石油化工,9(1),20(1980)。
[76] 须沁华等,石油化工,9(11),646(1986)。
[77] 李赫暄,王敬中等,催化学报,8(4),373(1987)。
[78] 王敬中,潘履让等,高等学校化学学报,8(3),219(1986)。
[79] 徐文旸、李文渊等,石油化工,12(3),146(1983)。
[80] 张惠良、朱建华等,石油学报(石油加工),4(3),52(1988)。
[81] 潘履让、李赫暄等,石油学报(石油加工),4(3),61(1988)。
[82a] 李宏愿、梁娟等,石油化工,15(7),405(1986)。
[82b] 刘新泰、梁娟等,催化学报,9(2),173(1988)。
[83] 南开大学化学系催化教研室,《第一届石油化工会议论文集》,上海,1980年。
[84a] 徐文旸、李文渊等,石油化工,11(7),472(1982)。
[84b] 龙英才、黄寅春,化学学报,45,439(1987)。
[85] 龙英才,科学通报,7,517(1985)。
[86] 窦涛、徐文旸,石油化工,13(11),722(1984)。
[87a] 庞文琴、徐如人、林炳雄,ゼオライト,3(3),1(1986)。
[87b] 王敬中、郭振亚等,催化学报,10(2),165(1989)。
[88] Flanigen,E. M. , Lok,B. M. et al. ,in Murakami,Y. ,

Iijima, A., Ward, J. W. (eds), "New Developments in Zeolite Science and Technology", pp. 103～112, Elsevier, New York, 1986.

[89] Flanigen E. M., Patton, R. L. Wilson, S. T., in Grobet, P. J., Mortier, W. J. et al. (eds), "Innovation in Zeolite Material Science", pp. 13～27, Elsevier, Amsterdam, 1987.

[90] US 4738837(1988), Flanigen, E. M., Lok, B. M. T. et al. (Union Carbide Co.).

[91a] EP 146385～146390(1985), Derouane, E. G., Van Ballmons, R. (Mobil Oil Co.).

[91b] EP 237212(1987), Chang, C. D., Chu, C. T. W. (Mobil Oil Co.).

[92a] 李宏愿、梁娟等，催化学报，8(1)，87(1988)。

[92b] 严爱珍、徐开俊等，催化学报，9(1)，32(1988)。

[92c] 马淑杰、陆玉芹，催化学报，9(4)，389(1988)。

[93] Xu Qinhua, Dong Jialu, et al., "Proceeding of the International Symposium on Zeolite Catalysis", p. 99, Siofox, Hungary. 1985.

[94a] 李宏愿、梁娟等，催化学报，9(1)，87(1988)。

[94b] 张武阳、尹德新等，化学学报，9(8)，838(1988)。

[95] 庞文琴、赵大庆等，石油化工，18(1)，60(1988)。

[96a] 李宏愿、梁娟等，催化学报，9(4)，438(1988)。

[96b] 李宏愿、梁娟等，石油化工，18(1)，34(1989)。

[96c] 王敬中、潘履让、项寿鹤、李赫昕，石油学报(石油加工)，5(1)，103(1989)。

[96d] 韩淑芸、周建容等，高等学校化学学报，9(8)，871(1988)。

[97] 北京大学化学系物质结构小组，化学学报，4，49(1974)。

[98] Meier, W. M., Olson, D. H., "Atlas of Zeolite Structure Types", p. 9, Structure Commission of the International Zeolite Association, Zurich, 1978.

[99] Bennett, J. M. et al., *Zeolite*, 6, 351(1986).

[100] Moore, P. B., Shen Jinchuan, *Nature*, 306(24), 356(1983).

[101] Davis, M. E., Saldarriaga, C. et al., *Zeolite*, 8(5), 362(1988).

[102] Davis, M. E., Saldarriaga, C. et al., *Nature*, 331(6158), 698～699, (1988).

[103] 汪树军，硕士论文，中国科学院大连化学物理所，1988。

[104] 有家润 ?，井川一成，ゼオライト，1(2)，1(1984).

[105] Loewenstein, W., *Amer. Mineral*, 39, 92(1942).

[106] Breck, D. W., in Townsend, R. P. (ed.), "Properties and Applications of Zeolites", pp. 391～422. The Chemical Society, London, 1979.

[107] Wilson, S. T., Lok, B. M., Messina, O. A., Cannan, T. R., Flanigen, E. M., in Stuchy, G. D., Dwyer, F. G. (eds), "Intrazeolite Chemistry", ACS Symp. Series, 218, pp. 79～106, Amer. Chem. Soc., Washington, 1983.

[108] Weisz, P. B., *Chem. Tech.*, 3, 498(1973).

[109] Weisz, P. B., *Pure and Appl. Chem.*, 52(9), 2098(1980).

[110] Chen N. Y., Garwood, W. G., et al., *J. Catal.*, 52, 453(1978).

[111] Walsh, D. E., Rollmann, L. D., *J. Catal.*, 56, 195(1979).

[112] Freude, D. et al., *Chem. Phys. Lett.*, 105, 472(1984).

[113] Ward, J. W., *J. Catal.*, 13, 321(1969).

[114] Lok, B. M., Carran, T. R. et al., *Zeolite*, 3, 282(1983).

[115] Ione, K. G., Vostrikove, L. A. et al., *J. Mol. Catal.*, 31, 355(1985).

[116] Derouane, E. G., Gabelica, Z., *J. Solid State Chem.*, 64, 296(1986).

[117] Rollman, L. D., *Adv. Chem. Ser.*, 173, 387(1979).

[118] Barrer, R. M., *Zeolite*, 1, 130(1981).

[119] Van der Gaag, F. J. et al., *Appl. Catal.*, 17, 261(1987).

[120] Van Santen, R. A. et al., in Murakami, Y., Iijima, A., Ward, J. W., (eds), "New Developments in Zeolite Science and Technology", pp. 169～176 Elsevier, New York, 1986.

[121] Dwyer, F. C., Chu, P., *J. catal.*, 59, 263(1979).

[122] Kerr, C. T. et al., *Amer. Chem. Soc.*, 83, 4675(1961).

[123] US 3308069(1967), Vedlinger, R. L., Kerr, G. T., Rosinski, E. J. (Mobil Oil Co.).

[124] Gard, J. A., *Acta Crystallogr.*, B28, 825(1972).

[125] Rinaldi, R., *Acta Crystallogr.*, B31, 1603(1975).

[126] Nagy, J. B., Gabelica, Z. et al., *Zeolites*, 3, 43(1983).

[127a] 王福生、程文才等，催化学报，2(4)，282(1981)。

[127b] 李宏愿、梁娟等，天然气化工，5，16(1986)。

[128a] 秦关林、武传吕、周健生、石油炼制，2，18(1978)。

[128b] 戴逸云、朱淑英，石油化工，14(11)，641(1985)。

[128c] 应慕良、赵素琴等，天然气化工，5，16(1986)。

[129] 王清遐、蔡光宇等，催化学报，3(4)，284(1981)。

[130] JP 84026914(1984), (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.).

[131] Patista, J., Drzaj, B., Zajc, A., in Draja, B., Hocevar, S., Pejovnik, S. (eds), "Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application", Elsevier, Amsterdam, pp. 97～104, 1985.

[132] McCormick, A. V. et al., *Zeolites*, 7, 183(1987).

[133] Boxhoorn, G. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1416(1983).

[134] Groenen, E. J. J. et al., *Zeolites*, 6, 403(1986).

[135a] Breck, D. W., Flanigen, E. M. (eds), "Molecular Sieves", P. 49, Soc. Chem. Ind. London, 1968.

[135b] McNicol, B. D. et al., *Adv. Chem. Ser.*, 121, 152(1973).

[136a] Kerr, G. T., *J. Phys. Chem.*, 70, 1046(1966).

[136b] Ciric, J., *J. Colloidal Interface Sci.*, 128, 315(1968).

[136c] Zhdanov, S. P., *Adv. Chem. Ser.*, 101, 20(1971).

[137] Derouane, E. G. et al., *Appl. Catal.*, 1, 201(1981).

[138] Gabelica, Z., Cavez-bierman, B. et al., in Drzaj, B., Hocever, S., Pejovnik, S. (eds), "Zeolites : Synthesis,

Structure, Technology and Application", pp. 55～63, Elsevier, Amsterdam, 1985.
[139] 小山田 晃雄, ゼオライト, 6(3), 1(1989).
[140] Beyer, H. K., Karge, H. G., Borbely, G., *Zeolites*, 8, 79 (1988).
[141] Karge, H. G., Beyer, H. K., Borbely, G., *Catalysis Today*, 3, 41(1988).
[142] Karge, H. G., Borbely, G., Beyer, H. K., Onyestyak, G., in "Proc. 9th Inter. Congr. Catal.", 1, p. 396, Chem. Inst. Canada, 1988.
[143] Ward, J. W., in "Amer. Chem. Soc. Monograph", 171, p. 118, ACS, Washington, 1976.
[144] Franklin, K. R, Townsend, R. P., *Zeolites*, 8, 367(1988).
[145] Townsend, R. P., in "Proc. 7th Inter Zeolite Conf.", p. 273, Kodansha, Elsevier, Tokyo, 1986.
[146] Barrer, R. M., Makki, M., *Can. J. Chem*, 42, 1481(1964).
[147] Zhdonov, S. P., Npvipov, B. G., *Dokl. Akad, Nauk SSSP*, 166, 107(1966).
[148] Kerr, G. J., *J. Phys. Chem.*, 72, 2594(1968).
[149] Mcdaniel, C. V., Maher, P. K., in "Molecular Sieves", P. 186, Soc. Chem. Ind., London, Monograph, 1968.
[150] Kerr, G. T., *J. Phys. Chem.*, 71, 4155(1967); *J. Catal.*, 15, 200(1969).
[151] Chen, N. Y., Degnan, T. F., *Chem. Eng. Prog. February*, 32 (1988).
[152] Beyer, H. K., Belenykaja, I., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 5, 203 (1980).
[153] US 4273753(1981), Chang, C. D. (Mobil Oil Co.).
[154a] 徐恒泳, 张盈珍, 古世銳, 郑禄彬, 催化学报, 9, 358 (1989)。
[154b] 徐恒泳, 张盈珍, 李淑莲, 郑禄彬, 催化学报, 10, 49 (1990)。
[154c] 张盈珍, 徐恒泳, 臧奎华, 郑禄彬, 催化学报, 9, 366 (1989)。
[155] Skeels G. W., Breck, D. W., in "Proc. 6th Inter. Zeolite Conf.", p. 87, Butterworths, Guildford, 1984.
[156] US 4503023(1985) Breck, D. W., Skeels, G. W. (Union Carbide Co.).
[157a] 唐颐, 高滋, 石油化工, 19, 808(1990)。
[157b] 高滋, 唐颐, 化学学报, 48, 632(1990)。
[157c] 谢鹏, 张盈珍, 郑禄彬, 催化学报, 12, 32(1991)。
[158] Akporiaye, D., Chapple, A. P., Clark, D. M., Dwyer, J., Elliott, I. S., Rawlence, D. J., in "Proc. 7th Inter. Zeolite Conf", p. 351, Kodansha, Elsevier, Tokyo, 1986.
[159] Dwyer J., Fitch, F. R., Qin Guanlin, Vickerman, J. C., *J. Phys. Chem.*, 86, 4574(1982).
[160] Van Broekhoven, E. H., Daamen, S., Smeink, R. G., Wijngaards, H., Nieman, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49, 1291(1989).
[161] Skeels, G. W., Flanigen, E. M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49, 331(1989).
[162] Beaumont, R., Barthomeuf, D., *J. Catal.*, 27, 45(1972).
[163] Barthomeuf, D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 38, 177(1987).
[164] Barthomeuf, D., *Materials Chemistry and Physics*, 17, 49 (1987).
[165] Corma, A., Fornes V., Martinez, A., Melo, F., Pallota, O., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37, 495(1988).
[166] Yashima, T., Yamagishi, K., Namba, S., Nakata, S., Asaoka, S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37, 175(1988).
[167] 汪树军, 梁娟, 郭文珏, 赵素琴, 汪荣慧, 催化学报, 13, 38(1992)。
[168] Dessau, R. M., Kerr, G. T., *Zeolites*, 4, 315(1984).
[169] Chang, C. D., Chu, Cynthia, T. W., Miale, J. N., Bridger, R. F., Calvert, R. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 106, 8143 (1984).
[170] Shihabi, D. S., Garwood, W. E., Chu, P., Miale, J. N., Lago, R. M., Chu, Cynthia, T. W., Chang, C. D., *J. Catal.*, 93, 471(1985).
[171] Chang, C. D., Hellring, S. D., Miale, J. N., Schmitt, K. D., J. *Chem. Soc., Faraday Trans.* 1, 81, 2215(1985).
[172] Anderson, M. W., Klinowski, J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1, 82, 1449(1986).
[173] 庞文琴, 石丽华, 裘式纶, 高等学校化学学报, 9, 4 (1988)。
[174] Yamagishi, K, NAMBA, S., Yashima, T., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49, 459(1989).
[175] Liang, J., Tang, W. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 69, 207(1991).
[176] 徐如人、庞文琴、屠昆岗等, 《沸石分子筛的结构与合成》, 413 页, 吉林大学出版社, 1987 年。
[177] CN 85-1-03816 A(1986 年 11 月 5 日), 斯基尔斯, 拉莫斯, (美国康涅狄格联合碳化物公司)。
[178] Zhang Yingzhen, Xue Zhiyuan, Xiao Denming et al., in "International Symposium Zeolite Chemistry and Catalysis", Recent Research Report, p. 10, Prague 1991.
[179] Liu, X., Thomas, J. M., *J. Chem. Soc. Chem. Comman.*, 1544 (1985).
[180] Coudurier, G., Vedrine, J. C., in "Proc. 7th Inter. Zeolite Conf.", p. 843, Kondansha, Elsevier, Tokyo, 1986.
[181] Barrer, R. M., Vansant, E. F., Peeters, G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1, 74, 1871(1978).
[182] Thijs, A., Peeters, G., Vansant, E. F., De Bievre, P., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1, 79, 2821(1983).
[183] Vansant, E. F., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37, 143(1988).
[184] Niwa, M., Kato, S., Hattori, T., Murakami, Y., *J. Chem, Soc., Faraday Trans.*, 1, 80, 3135(1984).
[185] 潘履让, 郝玉芝、李赫恒, 燃料化学学报, 16, 199 (1988)。
[186] Juan Lian, Guoquan Chen et al., *Chemistry Express*, 1, 729 (1986).

[187] 王清遐、蔡光宇、周春丽、杨力、陈国权，石油化工，17，288(1988)。
[188] Izumi, Y. et al. , in "Proc. 7th Inter. Zeolite Conf. ", p. 991, Kodansha, Elsevier, Tokyo, 1986.
[189] Chen, N. Y. , Garwood, W. E. , *Catal. Rev. Sci. Eng.* , **28**, 185 (1986).
[190] US 3702866(1972), Argauer, R. J. , Landolt, G. R. (Mobil Oil Co.).
[191] Derouane, E. G. , *Stud. Surf. Sci. Catal.* , **19**, 1(1986).
[192] Anderson, C. D. , Dwyer, F. G. , Koch, G. , Niiranen, P. , in "Proc. 9th Iberoamerican Symp, on Catalysis", 1, p. 247, Lisbon, 1984.
[193] Ward, J. W. , *Stud. Surf. Sci. Catal.* , **18**, 587(1983).
[194] Hughes, T. R. , Buss, W. C. , Tamm, P. W. Jacobson, R. L. , in "Proc. 7th Inter. Zeolite Conf. "p. 725, Kodansha, Elsevier, Tokyo, 1986.
[195] Chen, N. Y. et al. , *Oil & Gas J.* , **75**(23), 165(1977).
[196] Smith, K. W. , Starr, W. C. , Chen, N. Y. , *Oil & Gas J.* , **78**(21), 75(1980).
[197] Derouane, E. C. , *Stud. Surf. Sci. Catal.* , **20**, 221(1985).
[198] Meisel, S. L. , *CHEMTECH*, January, 32(1988).
[199] Garwood, W. E. , in "Amer. Chem. Soc. Symp. Series", **218**, p. 383, ACS Washington, 1983.
[200] Olson, D. H. , Haag, W. O. , in "Amer. Chem. Soc. Symp. Series", **248**, p. 275, ACS, Washington, 1984.
[201] Haag, W. O. , in "Proc. 6th Inter. Zeolite Conf. ", p. 466, Butterworths, Guildford, 1984.
[202] Weisz, P. B. , in "Proc, 7th Inter. Cong. Catal. ", A, p. 3, kodansha, Elsevier, Tokyo, 1980.
[203] 王桂茹，王祥生等，石油化工，**16**，616(1987)。
[204] CN 90101436·2(1990)，潘履让，李赫恒(南开大学化学系)。
[205] Chang, C. D. , Silvesti, A. J. , *J. Catal.* , **47**, 249(1977).
[206] Bern, J. Z. , *CHEMTECH*, January, 42(1988).
[207] Chang, C. D. , Chu, C. T. W. , Socha, R. F. , *J. Catal.* , **86**, 289(1984).
[208] Notari, B. , *Stud. Surf. Sci. Catal.* , **37**, 413(1988).
[209] Hoelderich, W. F. , *Stud. Surf. Sci. Catal.* , **41**, 83(1988).
[210] Ashina, Y. , Fujita, T. , Fukatsu, M. , Niwa, K. , Yagi, J. , in "Proc. 7th Inter. Zeolite Conf. ", p. 779, Kodansha, Elsevier, Tokyo, 1986.
[211] Chiche, B. , Finiels, A. , Gauthier, C. , Geneste, T. , Graille, J. , Pioch, D. , *J. Org. Chem.* , **51**, 2128(1986).
[212] Hoelderich, W. F. , in "Proc. 7th Inter. Zeolite Conf. ", p. 827, 1986.
[213] Hoelderich, W. F. , *Stud. Surf. Sci. Catal.* , **49**, 69(1989).

基本参考文献

1. Breck, D. W. , "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, 1974.
2. Barrer, R. M. , "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press. London, 1982.
3. 大连化学物理研究所分子筛组，《沸石分子筛》，科学出版社，北京，1978年。
4. 徐如人，庞文琴，屠昆岗等，《沸石分子筛的结构与合成》，吉林大学出版社，吉林，1987年。
5. Jacobs, P. A. , Martens, J. A. , "Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites", Elsevier, New York, NY, 1987.
6. Flanigen, E. M. , in Rees, L. V. C. (ed.), "Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites", pp. 760～780, Heyden, London, 1980.
7. Dyer, A. , "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, 1974.
8. Breck, D. W. , "Zeolite Molecular Sieves", Wiley, New York, 1974.
9. 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组，《沸石分子筛》，科学出版社，北京，1978年。
10. Chen, N. Y. , Degnan, T. F. , *Chem. Eng. Prog.* , February, 32 (1988).

fenqin

吩 嗪 Phenazine

见抗氧剂和抗臭氧剂；酸性染料；硫化染料。

fensaiqin

吩 噻 嗪 Phenothiazine

见酸性染料；精神药物。

fenmi

酚 醚 Phenolic Ethers

见醚。

fenquan shuzhi

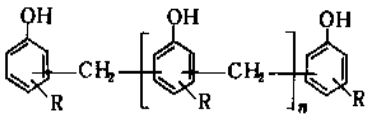
酚醛树脂　Phenolic Resins

殷宣初　上海太平洋化工（集团）公司合成树脂研究所

1. **概述**…… 845
2. **物理性质**…… 846
3. **化学性质**…… 846
4. **制造方法**…… 846
4.1. 原料…… 846
4.2. 缩聚反应机理…… 847
4.2.1. 酚与醛用量的摩尔比…… 847
4.2.2. 催化剂性质及介质的pH值…… 847
4.3. 制造…… 849
4.3.1. 热塑性树脂…… 850
4.3.2. 热固性树脂…… 850
5. **酚醛模塑料**…… 851
5.1. 组成…… 851
5.2. 制造…… 851
5.3. 成型加工…… 852
6. **产品规格及分析测试方法**…… 852
7. **毒性、安全及环境保护**…… 854
8. **经济概况**…… 855
9. **用途**…… 855
参考文献…… 859

1. 概　述

以酚类与醛类缩聚而成的树脂统称为酚醛树脂。随其工艺配方不同又分为热塑性酚醛树脂（novolak）和热固性酚醛树脂（resole）。其结构通式可简略地写成（1）。



（1）

R＝H，CH_2OH，CH_3，$C(CH_3)_3$等

n＝3～12

式中R为H时，基本上属于热塑性酚醛树脂。而R为CH_2OH时，基本上属于热固性酚醛树脂。R为CH_3、$C(CH_3)_3$等的支链型结构酚醛树脂是由甲酚、叔丁基苯酚等原料合成。

早在1872年，德国有名的有机化学家拜耳（Bayer）首先报道过用苯酚和甲醛进行反应可获得树脂状物质，但这仅是合成染料研究的副产物，还不是真正进行酚醛树脂的研究。虽然在以后二三十年中仍有不少化学家进行过苯酚和甲醛的缩聚反应，并获得树脂状物质，但都没有实用价值。直到1907年，比利时裔美国人贝克兰（Baekeland）提出关于酚醛树脂加压加热固化法的专利[1]，才实现了酚醛树脂工业化生产。该专利的突出贡献是贝克兰将苯酚和甲醛加成缩合反应而得的酚醛树脂和木粉、纸或纤维等填料混合，再加压加热固化为制品。当时正是电气通讯工业急速成长的时代，由于酚醛塑料制品具有电气绝缘性和尺寸稳定性好、耐热、难燃、价格便宜等特点而得到广泛应用。第一家酚醛树脂工厂在1910年5月25日创建于德国柏林附近，它是世界上第一家合成树脂厂。为此，人们认为1910年是一个值得纪念的年份，因为人类在这一年首次开始了合成高分子化合物的工业化生产，有人提议将这一年称为合成高分子元年。

1990年世界酚醛树脂总产量估计已近2500kt，在合成树脂中占第6位。用于酚醛模塑料制造者约400kt。用模塑料加工成的酚醛塑料制品已成为电子、电器、仪表、纺织、机械、建筑、交通运输等工业部门不可缺少的材料。此外酚醛树脂还可直接用于涂料、木材加工、胶粘剂、铸造、耐火材料等工业，其消费量也很大。

80年代后期以来酚醛树脂和塑料在生产工艺和设备、基础理论研究和测试手段方面有了很大的改进和突破，已开发出一系列新品种和成型加工新技术。例如在原有耐热难燃的性能上通过改性和纤维增强制成复合材

料，大幅度提高了制品的强度，开辟了它在汽车、宇航、军工等工业部门新的应用领域；此外，注射成型新技术和模具设计的革新，也大大提高了生产效率，节约了能源。预料酚醛树脂及其制品将会以工程塑料和先进复合材料的崭新面貌出现在下一世纪中。

2. 物理性质

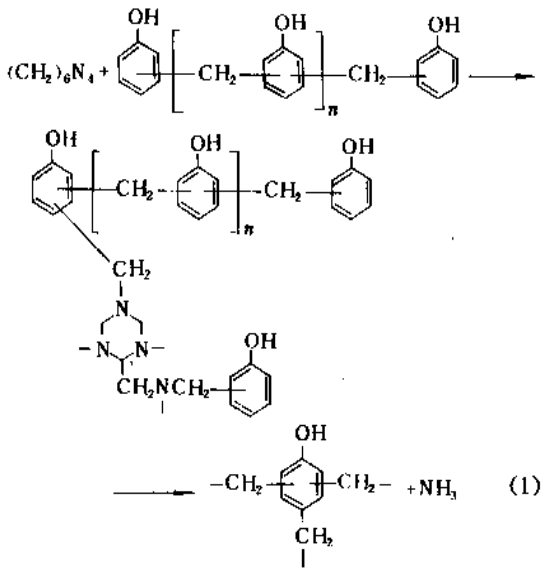
酚醛树脂可制成固态或液态。固态产品可部分或全部溶解于醇、酮等溶剂中，可配制成水溶性、醇溶性和油溶性树脂。

以苯酚和甲醛为原料合成的典型热塑性酚醛树脂，其外观为近似于松香状的固体，室温下具有脆性，容易粉碎。刚制出的产品应呈透明浅黄或浅红色，放置一定时间后逐渐氧化转为深色。各类酚醛树脂分子结构各不相同，不同结构的树脂，其物理性质也不尽相同，分子量高的树脂一般说来滴落温度（熔点或软化点）和融熔粘度也相应增高，凝胶化时间则降低。此外，树脂分子中苯环上羟基与亚甲基的相对位置和支链结构的变化都会影响其物理性质。

3. 化学性质

(1) 酚醛树脂的固化　热固性酚醛树脂由于反应中甲醛过量，苯酚环上具有足够的活性羟甲基基团，通常不需要加入其它化合物，只要加热就可直接交联，故也称为一步法树脂或甲阶树脂。

热塑性酚醛树脂的固化则必须加入固化剂，如六亚甲基四胺、多聚甲醛、三聚甲醛等。其中六亚甲基四胺用作固化剂最为普遍，用量为树脂的8～15%。固化反应如式 (1)。



(1)

(2) 耐酸碱性　固化后的酚醛树脂为网状结构，较为稳定，能耐任何浓度的盐酸、稀硫酸、大部分的有机酸以及酸性气体及pH<7的酸性溶液。然而由于结构中存在苯环，能发生硝化和磺化反应，因此它不能耐浓硫酸和硝酸等强氧化性介质。

酚醛树脂的耐碱性差，即使在室温，稀碱也能将它破坏，这是因为结构中含有酚基。这些苯环上的羟基具有弱酸性，羟基上的氢能被钠取代生成水溶性的酚钠产物。

(3) 热稳定性和燃烧性　从热力学方面看，经固化的酚醛树脂中亚甲基键是比较稳定的，其制品一般可在120℃下长期使用，具有良好的耐热性能。其耐热性能优于环氧树脂和不饱和聚酯树脂。

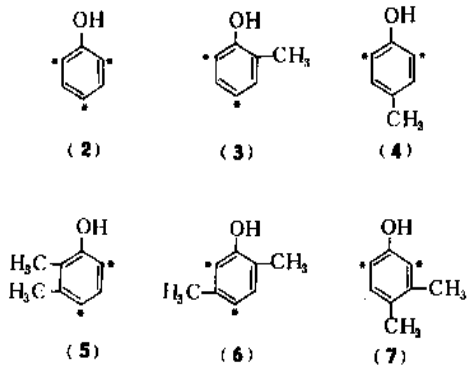
实验证明酚醛树脂在300℃以下加热燃烧时其分子结构基本上是完整的，没有可燃性低分子气体分解出来。在350℃左右，交联密度的增大和氧化降解同时进行。直到350℃以上伴随着分子链断裂，才开始分解出少量一氧化碳、二氧化碳、甲烷、水以及苯、甲苯等，并因碳化反应成为热稳定性更好的类似萘、蒽等更高级的多环化合物。再经1000℃以上的高温热分解后，树脂逐渐变为无定形的玻璃状石墨[2]。

由于酚醛树脂优良的耐热难燃性，近年来在高科技领域中已作为尖端材料应用，如飞机内饰板材、核反应堆部件、火箭导弹外壳耐烧蚀材料等。

4. 制造方法

4.1. 原　料

热塑性酚醛树脂由三官能度及双官能度的酚，如苯酚 [108-95-2] (2)、邻甲酚 [95-48-7] (3)、对甲酚 [106-44-5] (4)、2,3-二甲酚 [526-75-0] (5)、2,5-二甲酚 [95-87-4] (6)、3,4-二甲酚 [95-65-8] (7) 与醛作用而生成。结构式中 * 号表示反应点。

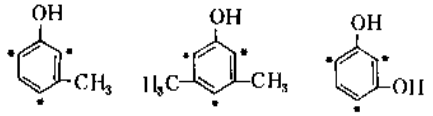


(2)　(3)　(4)

(5)　(6)　(7)

热固性酚醛树脂由三官能度的酚，如苯酚 (2)、间甲酚 [108-39-4] (8)、3,5-二甲酚 [108-68-9] (9)、间

苯二酚［108-46-3］(10) 等与醛作用而生成[3,4]。



(8)　　(9)　　(10)

不同结构的酚，由于取代基的不同，其反应速度也不同，如3,5-二甲酚在间位上有取代基，会加速与醛的缩聚反应，又如邻位、对位上有取代基，则会减慢反应速度。以苯酚反应速度为1，不同结构的酚的相对反应速度如表1。

表1　不同结构的酚的相对反应速度

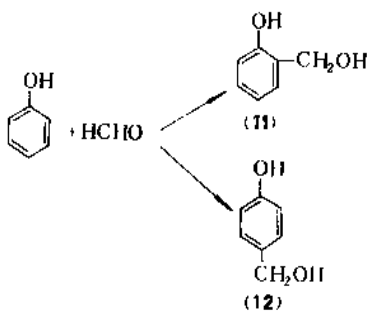
酚　类	相对反应速度
3,5-二甲酚	7.75
间甲酚	2.88
苯酚	1
3,4-二甲酚	0.83
2,5-二甲酚	0.71
对甲酚	0.35
邻甲酚	0.26
2,6-二甲酚	0.16

在醛类中以甲醛［50-00-0］和糠醛［98-01-1］应用最广。因为这两种醛与酚的反应速度较快，固化时间较短，副反应也比较少。乙醛由于活性较低，位阻较大，而且本身还可形成树脂，从而降低了最后成品的性能，故极少采用。

4.2.　缩聚反应机理

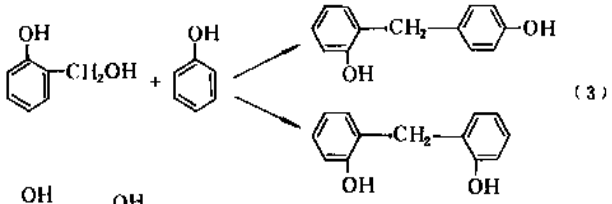
4.2.1.　酚与醛用量的摩尔比

缩聚反应最初生成物的性质，取决于酚与醛的摩尔比。例如苯酚与甲醛以等摩尔比反应时，初期产物为邻羟甲基苯酚［90-01-7］(11) 与对羟甲基苯酚［623-05-2］(12)，见式 (2)。

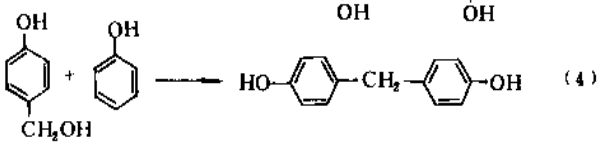


(11)　　(12)　　(2)

一羟甲基苯酚中的羟甲基，能与苯酚反应形成二羟苯基甲烷（以下简称DPM）的各种异构体。见式 (3) 及式 (4)。

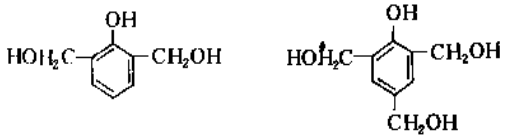


(3)



(4)

苯酚与甲醛的摩尔比为1∶2以上时，在反应初期形成多羟甲基苯酚，如2,6-二羟甲基苯酚［2937-59-2］(13)，2,4,6-三羟甲基苯酚［2937-61-3］(14)。



(13)　　(14)

后者经过进一步的缩聚，即成为不溶不熔的树脂。

4.2.2.　催化剂性质及介质的pH值

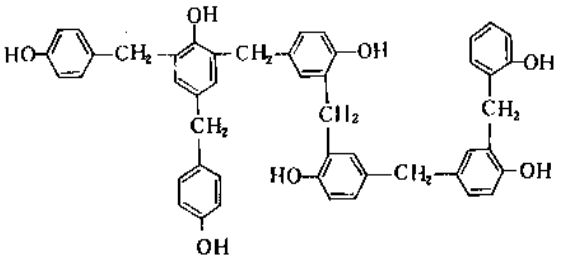
酚醛树脂的合成必须在酸性或碱性催化剂存在下进行。当甲醛水溶液［含甲醛37～40%（重量）］和纯苯酚以等体积混合时，所得的溶液pH值为3.0～3.1，这样的酚醛混合物即使加热至沸，在数日内仍不会发生反应。若在上述混合物内加入酸使pH<3.0，或加入碱使pH>3.0时，则反应立即发生。因此苯酚与甲醛进行缩聚反应时，介质的pH值对反应历程有很大的影响。

(1) 酸性催化　若用酸性催化剂，并且使反应介质pH<3，而酚与醛的摩尔比大于1时，可得到热塑性酚醛树脂。

常用的酸性催化剂有盐酸、草酸、硫酸等。其中盐酸催化效率高，价格低廉，但对设备腐蚀性大。草酸作催化剂反应较缓和，缩聚进程容易控制，制得的产品颜色较浅。

苯酚和甲醛首先发生加成反应形成羟甲基苯酚。在酸性介质中，羟甲基苯酚很活泼，很快与另一个苯酚分子上的邻位、对位的氢原子发生缩合反应，以亚甲基桥连接成不同的DPM异构体。DPM与另一羟甲基酚缩合，又形成三环化合物，如此反应反复进行，随着环的增加，形成线型缩聚物。由于苯酚过量，所以不会产生二羟甲基或三羟甲基化合物。加成缩合反应结束后，大致可得

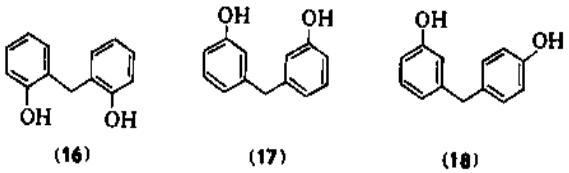
到分子量为 300～1300 之间的带支链或不带支链的线型酚醛树脂。其结构示意如（15）。



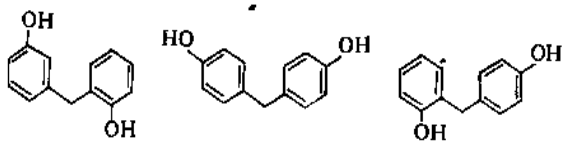
(15)

这种线型缩聚物如果不加像六亚甲基四胺[100-97-0]之类的能提供甲醛的固化剂，即使长期反复地加热也不会变成体型结构的大分子，因而称为热塑性酚醛树脂，也称为线型酚醛树脂，由于它必须加固化剂才能交联固化，所以也可称为二步法树脂。

（2）微酸性催化（pH＝4～7）　50 年代初，班特（Bender）首先发现酚醛预聚体中二环或三环化合物的亚甲基与羟基处于邻位还是对位，其反应活性有很大差异[5,6]。以 DPM 来说，*o*,*o*′-DPM(16) 要比其它 DPM 异构体(17)～(21)的凝胶化时间要快得多(见表 2)。



(16)　(17)　(18)



(19)　(20)　(21)

用二价金属盐为邻位定向催化剂在 pH 为 4～7 的反应条件下制成的酚醛树脂大都具有邻-邻位的独特结构。这种高邻位线型酚醛树脂(high ortho novolak，下称 HON)比用酸性催化剂制成的普通线型酚醛树脂(general purpose novolak，下称 GPN)的凝胶化时间短得多。

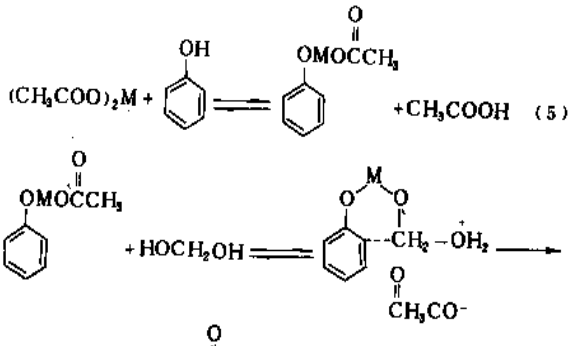
酚醛树脂合成中起邻位定向作用的主要是二价金属离子，以锰、锌等金属盐的催化效果最好。各种二价金属离子邻位定向效果顺序如下：$Mn^{++}>Zn^{++}>Cd^{++}>Mg^{++}>Ca^{++}>Ba^{++}$。

HON 合成反应机理如式(5)及(6)。

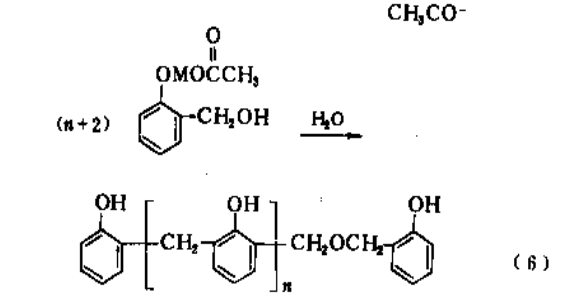
表 2　DPM 异构体的反应活性

DPM 异构体	CAS 登录号	亚甲基与羟基位置	凝胶化时间①,s
(16)	[2467-02-9]	*o*,*o*′	60
(17)	[10193 50-7]	*m*,*m*′	120
(18)	[78480-27 0]	*m*,*p*′	130
(19)	[78480-26-9]	*o*,*m*′	140
(20)	[620-92-8]	*p*,*p*′	175
(21)	[2467-03-0]	*o*,*p*′	240

① 与六亚甲基四胺混合后在 160℃测定。



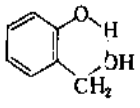
(5)



(6)

式中 M 为二价金属离子；$n=1\sim10$。在上述反应中可见到二价金属离子在苯酚和甲醛加成反应中形成螯合物中间体所起到的邻位定向作用[7]。

HON 所显示的独特性能是固化速度和流变特性。从邻羟甲基苯酚结构（22）可看到一边是空着的带有活性的对位，而另一边是邻位羟甲基基团与羟基连接成的内部分子氢键，因此邻羟甲基酚比相应的对位异构体显示更大的酸性。



(22)

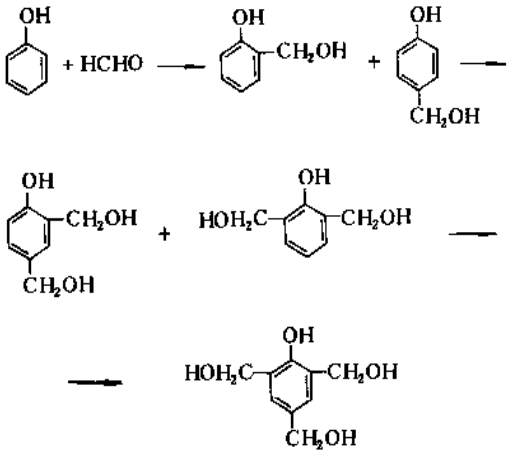
HON 结构中羟基邻位的亚甲基桥越多，空着的带活

性的对位越多，酸性越大，这样在固化时就能更快地交联。HON 比 GPN 制成的制品固化速度要快一倍以上，已在模塑料、涂料、铸造用树脂中得到应用。

(3) 碱性催化　若用碱性催化剂，并且使反应介质 pH>7，而酚与醛的摩尔比小于 1 时，可得到热固性酚醛树脂。

常用的碱性催化剂有钠、钙、钡、镁的氢氧化物，氨或有机胺等。其中氢氧化钠催化作用最强，使用时浓度较低，约 0.1%。但其缺点是所合成的树脂游离碱含量高，必须在干燥脱水过程中用弱酸进行中和，否则会降低树脂的性能，如色泽、耐水性、介电性能等。

在上述条件下反应时苯酚和甲醛首先发生加成反应，大部分加成产物为羟甲基苯酚和部分二羟甲基苯酚。当过量的甲醛存在时，最后产物为三羟甲基苯酚，见式(7)。



(7)

但羟甲基与苯环上氢原子会进行脱水反应，羟甲基与羟甲基之间也会进行脱水和脱甲醛反应而进一步缩合。为此必须严格控制反应过程，不得任苯酚与甲醛充分加成和缩合，以致在反应釜中生成无用的不溶不熔的树脂。贝克兰曾将反应过程分为 3 个阶段，它们是：

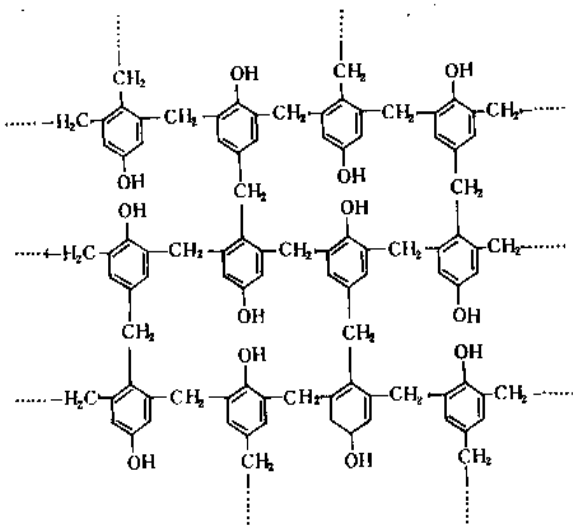
甲阶树脂——能溶解于酒精、丙酮及碱的水溶液中，加热后能转变为不溶不熔的固体。

乙阶树脂——不溶解在碱溶液中，可以部分或全部溶解于丙酮或酒精中。加热后能转变为不溶不熔的产物。

丙阶树脂——为不溶不熔的固体物质。不含有或很少含有能被丙酮抽提出来的低分子物。

受热时，甲阶树脂逐渐转变为乙阶树脂，然后再变成不溶不熔的体型结构丙阶树脂。

丙阶树脂的结构可表示如 (23)。



(23)

在碱性介质中，如果酚与醛的摩尔比大于 1 时，显然，醛的量太少不足以构成体型结构，但在实际反应中，得到的仍然是多羟甲基苯酚。这是因为在碱性介质中羟甲基苯酚中的羟甲基与苯酚上的氢的反应速度小于甲醛与苯酚中邻位、对位上氢的反应速度，因此羟甲基苯酚间不容易进一步缩聚，而只能生成多羟甲基苯酚，以致使一部分苯酚没有反应，而以“游离酚”形式存在，因此产物是多羟甲基苯酚缩聚物的苯酚溶液。

4.3. 制　造

根据不同需要，酚醛树脂可制成不同的物理形态，如粉状、片状，或含有溶剂或水的树脂溶液。固体树脂制造过程主要包括两个阶段，即树脂的合成与干燥。如制造树脂溶液可省略干燥阶段。

酚和醛的缩聚反应可在加压、常压和减压下进行，最常用的是常压缩聚，这一方法所需的设备简单，工艺过程也容易控制。

图 1 是一种典型的单釜法制造热塑性酚醛树脂的生产装置。热固性酚醛树脂也可用这样的装置制造，但必须配备快速出料装置和专用的冷却容器。通常固体热固性酚醛树脂是在 10m³ 反应釜内进行，而热塑性酚醛树脂则可在 30～40m³ 反应釜内制造，主要是前者放热反应激烈，容积过大不易控制缩聚进程。制造液态酚醛树脂反应釜的容积可大到 60m³。

酚醛树脂也可用双釜法制造，酚和醛先在一个反应釜内缩聚，然后将反应后的混合物放至一澄清器中进行冷却澄清，分出树脂上层的水溶液，树脂的干燥在另一釜内进行，该法的优点是能充分利用设备潜力，缩短工时和节约能源。通常双釜法只适用于热塑性酚醛树脂的制造。

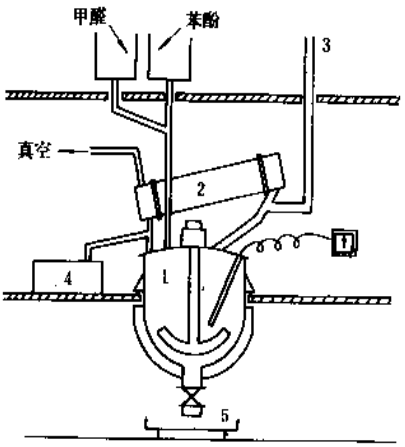


图1　酚醛树脂生产装置简图
1—反应釜；2—冷凝器；3- 安全排出管；
4—蒸出物容器；5—放料盘

4.3.1.　热塑性树脂

这种树脂一般是在碳钢制成的反应釜中生产的。如需制造浅色或低铁含量的树脂则要用不锈钢反应釜。通常反应釜配备有锚式或涡轮式搅拌器、冷凝器及真空系统。它还带有可控温的外夹套或内盘管。真空系统用来控温，并在反应后期降低苯酚和挥发物的含量。

制造用于模塑料的热塑性酚醛树脂的一般配方是：

苯酚或其它酚（以100%计）	100份
甲醛（以100%计）	26.5～27.5份
盐酸（以100%计）	0.065份

先将熔融的苯酚和37%左右的甲醛溶液于60～65℃加入反应釜，在搅拌的同时逐步加入30%的盐酸，调整pH值在1.9～2.3之间。将混合物缓缓加热，使料温缓慢地升到85℃左右，停止夹套蒸汽加热，因此时放热反应已开始，所放出的热量足以使反应混合物自行升温到沸腾阶段。当开始沸腾时，应立即往夹套内通入冷却水，以防止反应猛烈，物料从反应釜内冲出，甚至造成爆炸事故。

当物料开始沸腾时，温度逐渐上升到100℃左右，数分钟内冷凝器下出现回流液。回流液中除水外，还会有一部分苯酚和甲醛。缩聚反应初期苯酚和甲醛的含量较多，回流液出现浑浊，以后回流液中苯酚和甲醛含量减少，逐渐变为澄清液体。回流约5～10min补加盐酸，盐酸应按配比核算计量后，用冷水稀释到含量约10%左右分次加入，以防止沸腾过激。盐酸加完后，约隔5min，反应物开始变成乳白色浑浊物。此时可根据釜内沸腾及回流情况，通入少量蒸汽，以保持沸腾。随着反应的进行，反应物的分子量逐渐升高，并难溶于水中，开始分为两层，上层为水，下层为酚醛树脂。整个回流反应自浑浊开始计算，保持反应30min后取样测粘度，在4号涂料杯中于60℃测试，到达20～40s时，缩聚即告完毕。

当粘度达到要求后，开始脱水干燥，除去树脂中所含水分以及未反应的甲醛和苯酚。调整管路阀门，使回流液改道至蒸出物容器。然后开动真空泵在10～20min内减压到40～53kPa(300～400mmHg)。此时温度下降到80℃左右。从夹套通入蒸汽，以保持脱水温度在80±2℃。待水分蒸发将完时，釜内温度逐渐升高，当内温升到95℃左右，视釜内树脂透明和粘度情况取样测滴落温度，如到达95～100℃左右，即停止加热，消除真空，用不锈钢流延冷却输送带放料。

4.3.2.　热固性树脂

热固性酚醛树脂可制成固体、水乳液或酒精与水的溶液。通常采用的设备与生产热塑性酚醛树脂者相同，多以单釜法生产，但选用的反应釜较热塑性酚醛树脂所用者小。表3介绍了生产模塑料用热固性酚醛树脂的类别。

表3　生产模塑料用热固性酚醛树脂类别

名　称	催化剂	外　观
苯酚甲醛树脂	氨　水	乳　液
甲酚甲醛树脂	氢氧化钡	乳　液
甲酚甲醛树脂	氨　水	固　体
苯酚甲酚甲醛树脂	氧化镁、氢氧化钠	固　体
苯酚苯胺甲醛树脂	氨　水	固　体
苯酚苯胺甲醛树脂	氧化镁	固　体

(1) 固体状树脂　以氨水为催化剂制取固体热固性苯酚苯胺甲醛树脂的一般配方是：

苯酚（以100%计）	100份
苯胺（以100%计）	55份
甲醛（以100%计）	52份
氨水（以100%计）	1.5份

按配比将苯酚、苯胺和氨水加至反应釜内，开动搅拌，夹套通蒸汽使釜内温度在50℃左右，最后将甲醛吸入。在5～10min左右使物料温度缓缓加热到85℃，停止通蒸汽，酚和醛在氨水和温度影响下，立即开始放热反应，约在5～10min后釜内温度上升到92～97℃，出现沸腾和回流。保持60min，反应物由透明液体变为乳白色，此时表示反应物已起缩合作用。达到缩合时间后，调整管道阀门，使回流液改道到蒸出物容器。开真空泵，在10～15min内减压到53～59kPa (400～440mmHg)，通入

蒸汽，保持80±2℃，使其大量脱水，当温度升到90～94℃时，根据釜内树脂粘度的大小，取样测凝胶化时间。停止抽真空，加入冷水，在常压下搅拌3～5min。然后再抽真空，当温度下降到85℃左右时，可向夹套通入微量蒸汽，直至釜内温度又开始回升为止。当温度再升到90℃左右时，取第二次样测凝胶化时间，或再加3～4kg冷水，这样反复多次，直至凝胶化时间达到要求为止。树脂最终温度不得超过104℃（注意，超过104℃有可能冲料，甚至引起爆炸事故）。如果超过，则加入10～15kg冷水，搅拌后，关真空泵，立即放料。放料要快，每盘厚度不宜大于3cm，并迅速移到通风处冷却。树脂产率以苯酚苯胺量计为110%。树脂应符合下列技术指标：

滴落温度≥75℃，凝胶化时间60～90s，游离酚含量≤6%。

如需制造热固性酚醛树脂的溶液时，则可在树脂干燥结束后加入酒精使其溶解。酒精加入过程中应不断搅拌，使均匀溶解。浓度50%左右的溶液可用于酚醛层压塑料，涂料和胶粘剂等。

(2) 树脂乳液　热固性酚醛树脂乳液为经过部分脱水的粘稠状缩聚物。部分脱水可用澄清后分离的方法或蒸发法。液体状树脂的优点是不需干燥工序，可减少酒精耗量。缺点是稳定性小，贮存时粘度增加很快，游离酚及低分子羟甲基缩聚物的含量较高等。

制造时可根据最终产品的不同用途，采用不同的催化剂，如氨水或钠、钡、钙的氢氧化合物等。不同的催化剂和酚醛摩尔比不仅影响产率、分子结构、分子量分布，也影响树脂最终制品的性能，如电气性能、耐湿性、颜色等。

以下是一种热固性酚醛树脂乳液的配方：

苯酚（以100%计）	100份
甲醛（以100%计）	40.5份
氢氧化钠（以100%计）	1.0份

先将苯酚、甲醛及氢氧化钠水溶液加入反应釜内，然后进行搅拌并加热到60℃，当反应液温度上升到96～98℃时，开始沸腾。保持沸腾100min，当取样测定的物料粘度达到150～250mPa·s（cP）以后，在40kPa（300mmHg）的真空下将物料冷却到70～80℃，而使缩聚反应停止，此时物料的粘度达到800～1000mPa·s(cP)。然后冷却和消除真空，并将物料放入澄清槽中，澄清时间不少于12h，分离出树脂上层水后，即可用来浸渍填料。这种树脂的游离酚含量小于9%，在150℃时的凝胶化时间为75～95 s。它主要用来浸渍纤维状填料（木粉、棉纤维、石棉纤维、布等）生产模塑料、层压板、胶合板等。

此外，美国联合碳化物公司（UCC）还首先开发成功悬浮法生产酚醛树脂。与传统缩聚方法比，该方法具有传热好，可采用大容量反应器，易进行连续操作和实现自动化控制，能耗低，反应时间短，树脂质量稳定，树脂牌号变换容易等优点[8,9]。中国北京化工学院也在开发悬浮法酚醛合成工艺。

5. 酚醛模塑料

5.1. 组　成

酚醛模塑料通常由树脂、填料、固化剂、润滑剂、着色剂和塑化剂等组成。树脂大多采用固体热塑性酚醛树脂，也有少量用热固性酚醛树脂者。在模塑料中树脂含量通常为35～55%，其主要技术指标如下[10]：

滴落温度	95～110℃
凝胶化时间	40～60 s
游离酚	≤6%
粘　度	35～55 s
水　分	≤3%

填料在酚醛模塑料中起着骨架作用，其性质影响制品的机械强度，耐热性、电性能、吸水性等。填料在模塑料中的含量为30～60%，分为有机填料和无机填料两大类。有机填料主要是木粉、竹粉、棉纤维等，无机填料主要是碳酸钙、滑石粉、云母粉、石英粉等。

固化剂通常以六亚甲基四胺为主，它在树脂热熔过程中分解出亚甲基而起交联作用，同时放出的氨又能作为促进树脂固化的催化剂。六亚甲基四胺加入量通常为热塑性酚醛树脂的8～15%。

固化促进剂通常采用氧化镁和氢氧化钙，它们一方面可以中和树脂中剩余的酸；另一方面可促进树脂的固化，提高制品的耐热性和机械强度。其加入量为0.5～4%。

润滑剂的作用主要是消除模塑料在压制时对模具的粘附性，也可以增进模塑料的可塑性和流动性。润滑剂主要有硬脂酸及其盐类（硬脂酸锌等）。

着色剂常用的有苯胺黑（或油黑）、氧化铁红、酞菁绿、酞菁蓝、大红粉等。

塑化剂通常用水、糠醛、二甲苯、苯乙烯等，其用量为1～3%，主要用于注射型模塑料配方中，以提高成型时的流动性。

5.2. 制　造

制造酚醛模塑料有干法和湿法两种。干法是以固体热塑性酚醛树脂为基材，加入固化剂，填料等在干态下进行生产。湿法是以热固性酚醛树脂溶液为基材，与填料等在湿态下进行生产。工业生产中最常用的是干法生产。

(1) 干法　干法生产酚醛模塑料一般配方是：

热塑性酚醛树脂	42.5份
木　粉	42.75份

六亚甲基四胺　5份
氧化镁　0.75份
氢氧化钙　0.25份
碳酸钙　6.45份
苯胺黑（或其它着色剂）　1:45份
硬脂酸　0.85份
干法生产工艺流程见图2。

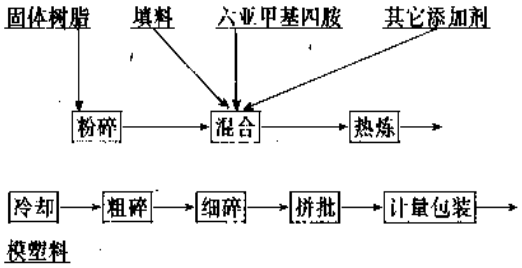


图2　酚醛模塑料的干法生产工艺流程

流程中，混合一般在混合机中进行。热炼可用双辊机或螺杆挤出机。中国最大的酚醛模塑料专业生产单位，上海塑料厂已采用双阶式螺杆挤出机和混炼造粒机组，哈尔滨绝缘材料厂也采用了ZSK90组合式双螺杆挤出机，均可自动连续密闭操作，改变了原来双辊机生产连续性差，劳动强度大，粉尘多，质量不均的缺点。

(2) 湿法　用湿法制造模塑料是将热固性酚醛树脂溶液与填料和各种添加剂等相混合。因是热固性树脂，所以不必加或少加固化剂。湿的混合物在Z型混合机中混合后即送入真空烘箱中烘干，去除溶剂，研细，即为模塑料。烘干的时间和温度影响成品的流动性。

热固性酚醛模塑料湿法生产的一般配方为：

热固性酚醛树脂　40～50份
木　粉　40～50份
无机填料　0～10份
六亚甲基四胺　0～2份
氢氧化钙　0～5份
颜　料　0～1.5份
油　酸　少量

5.3. 成型加工

酚醛模塑料成型加工技术的发展经历了3个阶段：

第一阶段是压缩成型（compression molding），起始于1910年，也即酚醛塑料工业化生产之时。这种方法成型周期长，劳动强度大，生产效率低。然而由于设备制造费用低，模具结构简单，原料损耗少等优点，这种成型方法至今还在中国一些塑料制品厂采用。

第二阶段是40年代末开发的传递成型（transfer molding）。该方法使成型周期加快，效率有所提高。同时又采用了高频预热方法，因此被预热的模塑料温度均匀。此外，由于高频加热很快，成型时模塑料粘度显著下降，流动性增大，固化时间缩短。

第三阶段是60年代初开发的注射成型（injection molding），其效率比压缩成型高5～10倍。这种新技术被称为酚醛塑料工业发展史上的一次革命。日本采取了“料、机、模”（即注塑料、注射机和模具同时开发）三位一体的开发技术政策，使近年来酚醛塑料的注射成型占80%以上[11]。

但注射成型最大的缺点是残留在流道和浇口中的已固化的物料无法回收而只能作为废料抛弃。这种废料损失平均为20%。据统计，日本年产60kt酚醛模塑料，其中80%为注塑料，每年将白白浪费近万吨物料。再加上环保法规很严格，处理这些废料的费用损失是相当惊人的。

为减少或消灭流道废料，国外曾研究过多种无流道注射成型（runnerless injection molding）。这种新技术是控制物料所经模具流道部分的温度，使之与注射机料筒出口处相近（100℃左右），这样，其中物料会有一定的流动性，在下一次注射时，仍能顺利进入模腔，固化为制件。发展无流道注射成型的意义不仅仅限于节约原材料，它还能解决全自动注射成型中的流道自动脱模问题。无流道注射成型的制件上不带流道赘物，不需要为之进行后加工，可以降低制件成本。酚醛塑料无流道注射成型主要有延伸式喷嘴、隔热衬套和温流道注射模3种形式。前二者模具结构改动不大，废料损失为5～15%，温流道模具结构复杂，造价高，废料损失可减少至0～3%。

日本和美国已开发出速固化注塑料、超速固化注塑料、无流道注塑料及耐热难燃注塑料[12]。中国上海塑料厂、原上海合成树脂研究所等单位也已开发出FJ系列高邻位速固化酚醛注塑料、无流道注塑料及其成型技术和模具，以及热变形温度可达170℃的耐热酚醛注塑料。

6. 产品规格及分析测试方法

酚醛树脂的规格随合成所用原料、配比及催化剂的不同而有较大差异。前苏联关于热固性及热塑性酚醛树脂均有国家标准[13,14]。表4为ГОСТ 18694－80中部分酚醛树脂的规格。

表4中前4个牌号为novolak型，后4种为resole型，其中СФ-010А用于电缆工业，与橡胶混合使用，СФ-011用于胶粘剂，СФ-018用于模塑料，СФ-051用于光刻胶。而resole型的СФ-3021С则用于层压塑料及耐腐蚀涂料，СФ-312用于石棉制品，СФ-361用于模塑料，СФ-341为铸造用材料。表中各项指标的分析测试方法可见同一标准。酚醛树脂的滴落温度一般用特定仪器，在一定的升温速度下测定第1滴试料滴下的时间。凝胶化时间系在保持一定温度的加热板上测定。粘度是用特定粘度计于

表4　部分酚醛树脂的原苏联国家标准

指标名称	指标							
	СФ-010А	СФ 011	СФ-018	СФ-051	СФ-3021С	СФ-312	СФ-361	СФ-341
外观	粉状，碎片或鳞片状，无杂物	粉状，碎片，鳞片或不规则块状（重量不超过1kg），浅黄至深棕色，无杂物		不规则块状，浅棕色至棕色	粉状，碎片，鳞片或重量不超过1kg的不规则块状，浅黄至深棕色，无杂物			除颜色为黄至棕色外，其它与СФ-361同
不溶性杂质含量，% ≤	0.02			0.10				
树脂溶液的动力粘度，mPa·s	90～150	35～95	80～120	120～170	≥40			12～25
游离苯酚含量，% ≤	7.0	5.0	8.5		16.0	11.0	8.5	5.0
滴落温度，℃	95～105	116～125	95～105	110～125		80～110	85～110	90～110
凝胶化时间，s					300～550	60～120	60～100	50～80
水含量，% ≤					5.0	2.0	3.0	2.0

一定温度下测定树脂溶液的流出时间。游离苯酚则用一般溴化法测定[15～17]。

此外国内外还有一些先进的分析测试方法，如：

(1) 液相色谱法　高效液相色谱（HPLC）可对化合物进行分离鉴定。反相HPLC可以分离苯酚类、烷基苯酚类和二羟基苯酚类，其抽提洗涤次序恰恰与用极性固定相的色谱法相反。固定相为载于二氧化硅（5～10μm）上的二氯二丁基硅烷，洗脱剂为甲醇或乙腈或两者的混合物与水。本法被认为是测定苯酚和羟甲基苯酚的最佳和最快的方法。

(2) 凝胶渗透色谱　用凝胶渗透色谱（GPC）测定酚醛树脂的分子量分布是快速而简便的方法。它是一种按溶质分子大小进行的淋洗色层法。测定时将一定浓度的酚醛树脂试样的稀溶液连续地通过五根色谱柱，并用溶剂淋洗。柱内装有一定孔隙率和一定粒度要求的交联型聚苯乙烯凝胶粒。淋洗液为四氢呋喃，检测器为示差折光仪，溶剂流速为1ml/min。标定物质是分子量为12000的聚乙二醇，样品浓度为0.8%。

(3) 核磁共振光谱　用核磁共振光谱（NMR）可分析形成树脂时产生的瞬变分子结构以及酚醛预聚物的结构。它可以定量测出邻位、对位羟甲基比例和双酚类的对对位和邻邻位亚甲基联结键的比例。在NMR光谱中可明显地区别出热塑性和热固性酚醛树脂结构，同样，NMR也可清楚地指出烷基取代基。

(4) 红外光谱　用红外光谱（IR）可测出各种官能团显示的特征吸收峰及酚醛树脂结构中的邻对位比（o/p），如果亚甲基桥处在苯核羟甲基的邻位（2,6-），则红外光谱图上显示的吸收峰位置在760cm^{-1}附近，如处于对位（2,4-），则吸收峰在825cm^{-1}附近。可用邻甲酚、对甲酚、2,6-二甲酚、2,4-二甲酚作为标准物质以校正该定量分析测定。

酚醛树脂试样必须为水蒸气蒸馏除去酚后的干燥树脂，并配制成3～10%溶液进行测定。计算公式为：

$$\frac{o}{p}=\frac{D_{760}}{D_{825}}\times K$$

式中　D——吸光度；

K——校正系数。

(5) 热失重分析、差热分析和差示扫描量热法　热失重分析（TGA）是在恒定的升温速率下测定样品随温度升高而产生的失重。酚醛树脂及复合材料在固化过程中和固化后的失重表现了树脂加工的动力学特性，并提供了收缩、空隙生成和密度变化等信息。从TGA可测出酚醛树脂在氮气中约350℃时开始分解。当加热速率为6℃/min时，在450℃下热失重为10%。与之对比，多环酚树脂如萘、对苯基酚或双酚类则表现出较低的稳定性。通过TGA还可测出酚醛树脂经高温裂解会产生较高的残碳率。

差示扫描量热法（DSC）已用于酚醛树脂反应动力学的研究，当甲醛苯酚摩尔比较低，由酸催化进行缩合反应时总摩尔焓是98.3kJ/mol。当甲醛苯酚摩尔比为1时，反应摩尔焓是82kJ/mol。由燃烧数据测得的羟甲基化的摩尔焓是20kJ/mol。研究表明，树脂在固化过程中出现3个阶段：在20～100℃吸热熔融并成为液态，在110～180℃初步发生交联，在180～230℃固化放出气态副产物。DSC还可用来研究液态树脂的反应动力学和焓。此外也可用DSC研究催化剂、添加剂、分子量和官能度对反应的影响。DSC测得的熔融焓可用于确定固体热塑性酚醛树脂和热固性酚醛树脂的玻璃化温度（T_g），而T_g与树脂的分子量、分子结构、游离酚等有直接关系。

至于酚醛模塑料的规格则如表5所示[18]。检验方法可见GB 1404—86，GB 2547—81，GB 5741—85等中国国家标准。

表5　酚醛模塑料的中国国家标准

性能		指标												
		通用(A)							耐热(C)		电气(E)			
		PF2 A1	PF2 A2	PF2 A3	PF2 A4	PF2 A5	PF2 A6	PF1 A2	PF2 C3	PF2 C4	PF2 E2	PF2 E3	PF2 E4	PF2 E5
对模塑料测试的性能														
体积系数	≤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0	3.0	3.0	4.0	3.0	3.0
流动性		由供需双方商定												
对试样测试的性能														
弯曲强度,MPa	≥	70	70	70	70	70	60	60	60	50	45	50	80	70
冲击强度(缺口),kJ/m²	≥	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.8	1.3	2.0	1.0	1.0	1.3	1.5	1.5
热变形温度,℃	≥	140	140	120	140	140	140	120	155	150	140	140	120	140
耐炽热									①					
绝缘电阻,Ω	≥		10^8	10^{10}	10^9	10^9	10^8	10^{10}	10^8	10^8	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{12}
介电强度(90℃),MV/m	≥		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	2.0	2.0	5.8	5.8	7.0	5.8
介质损耗因数(tgδ)(1MHz)	≤		0.1	0.08	0.1			0.08			0.020	0.020	0.020	0.020
耐漏电痕迹,V	≥								175		175	175	175	175
游离氨,%	≤							0.02						
收缩率,%		由供需双方商定												
吸水性,mg	≤	60	50	50	40	40	50	50	40	30	15	15	10	15
吸酸率,%	≤					0.5								

① 3min后使炽热棒离开试样,在30 s内试样上不应有可见的火焰。

7. 毒性、安全及环境保护

苯酚是酚醛树脂中的主要原料，毒性较大，具有腐蚀和刺激作用，可通过皮肤、粘膜的接触吸入或经口而侵入人体，它能使蛋白质变性。皮肤接触苯酚时，首先变为白色，继之变成红色并起皱，有强烈的灼烧感，较长时间接触会破坏皮肤组织，大量地接触能麻痹中枢神经系统而导致生命危险。空气中苯酚蒸气的最大允许浓度为0.005mg/L[19]。当皮肤受到侵害时，可先用大量水冲洗，用酒精洗，再擦3%丹宁溶液并敷樟脑油，侵害比较严重时应立即送医院治疗。

生产酚醛树脂所用的甲醛大都为37%左右的水溶液，甲醛能刺激眼睛和呼吸道粘膜。当空气中有0.00125mg/L甲醛时，就能刺激视觉器官，甲醛在空气中的最大允许浓度为0.003mg/L[19]。为了安全和劳动保护，应加强车间排风系统和反应器及管道的密闭性。

酚醛树脂本身毒性很小，甚至可用来制食品罐内壁涂料。但模塑料用的酚醛树脂往往含游离酚较多，在使用时应注意安全。在反应后期提高真空或用水洗等方法可降低游离酚含量。

在酚醛树脂的制造过程中产生大量的废水，其中包括脱水干燥时所得的冷凝液和澄清树脂时分离出来的水。据统计，每生产1t热塑性酚醛树脂上层水液约650kg左右。生产1t热固性酚醛树脂约900kg左右。废水中主要是酚、醛和醇等物质。其中酚类达16～440g/L，醛类达20～60g/L，醇类达25～272 g/L。

含酚废水不经处理任意排放，对人体、水质、鱼类以及农作物都会带来严重危害。长期饮用被酚污染的水会引起头晕、脱发、失眠，并能使人的神经、肝、肾受到损害。水体遭受含酚废水污染后，水体氧的平衡将受到严重破坏。水中含酚量即使在0.01mg/L以下，在加过氯的水中也会导致氯酚恶臭，使水有可憎的气味而影响饮用。水体含酚0.1～0.2mg/L时在其中捕获的鱼肉有酚味，浓度高时，会引起鱼类大量死亡，对鱼类的毒性极限为4～15mg/L。用未经处理的含酚大于50～100mg/L的废水直接灌溉农田，会使农作物枯死和减产。

由于工业的迅速发展，中国的许多江湖及地下水也受到含酚废水的污染，并已被列为重点治理的项目。中国在“化学工业环境保护管理暂行条例”中已明确规定一切环境保护装置必须与生产装置同时运行，以防止污

染事故。中国工业污水二级排放标准为酚<0.5mg/L，COD<100mg/L，pH6～9。

美国、前苏联、日本、联邦德国等工业发达的国家也都十分重视含酚废水的治理。在美国废水中的苯酚容许浓度1977年规定为0.1mg/L，1983年降到0.02mg/L，在联邦德国规定废水一定要符合下列要求才能容许流入市内水道：游离酚最大含量为0.5mg/L，最高温度30℃，pH6.5～8.0[20]。

目前常采用的几种回收和净化处理技术有生物氧化法、有机溶剂萃取法、化学沉淀法、化学氧化法、蒸汽气提法、物理化学吸附法等。近几年来又发展了大孔径吸附树脂和液膜分离法等新技术，它们既能从废水中回收酚，又能使废水净化达到排放标准。中国一些酚醛树脂及模塑料生产厂采用萃取、吸附、液膜分离等治理方法已取得比较成功的经验。

8. 经济概况

据国外统计资料表明，80年代以来西方主要塑料生产国家酚醛树脂的产量还是呈逐年增长趋势（见表6）[21]。1990年前苏联酚醛树脂生产能力已达400kt，估计近年世界总产量约2500kt[22,23]。美国和日本酚醛树脂的用途分配分别列于表7和表8[24,25]。

表6　1981～1988年西方主要塑料生产国酚醛树脂产量

国家或地区	产量，kt					产量变化，%（1981年/1988年）
	1981年	1983年	1985年	1987年	1988年	
美　国	950	1115	1195	1300	1400	+47
日　本	259	306	336	360	370	+25
西　欧	470	480	500	560	570	+21
（其中联邦德国）	190	195	205	220	230	+21

美国酚醛树脂用于胶合板和纤维板的量最大，约占酚醛树脂总量的60%，而日本用于木材加工及装饰板材者远小于此。这是因为美国对高级胶合板和纤维板需用量大，酚醛树脂制成的板材耐水性，耐久性和力学性能都很优良，而日本则主要以氨基树脂来满足。但日本层压制品用量较大，约占23%，这是因为日本电子电气工业发展较快，特别是酚醛复铜板，除满足国内需要外，大量出口国外之故。美国用于电子电气层压制品仅1%左右，大大低于日本。模塑料主要用于电器仪表，在日本约占18%，而美国只占6%左右。美国、日本和西欧近年来正大力开发酚醛树脂的新应用领域和模塑料的新成型技术；努力发展耐高温、难燃、高强度的新品种，并研究成功了酚醛工程塑料和复合材料，使它在飞机和航天工业等高技术领域中也得到应用。

表7　美国酚醛树脂的用途分配，kt

用　途	1990年	1991年
粘结用		
研磨材料	12	10
纤维木屑板	130	116
摩擦材料	20	18
壳模树脂	36	36
绝热材料	192	171
层压制品		
建　筑	32	27
电　气	14	13
家　具	12	10
其　它	32	27
胶合板	690	586
模塑料	76	71
涂　料	8	7
输　出	10	6
其　它	73	65
总　计	1337	1163

表8　日本酚醛树脂的用途分配，t

用　途	1988年	1989年	1990年	1991年（1～6月）
模塑料	65042	66545	66992	33234
层压制品	86179	87320	89343	46267
装饰板材	15019	16600	16517	7664
铸型树脂	36754	42030	44547	22471
木材加工	36565	34706	32088	14814
其　它	117469	127016	135392	68159
总　计	357028	374217	384879	192609

中国酚醛树脂于40年代开始工业化生产，主要用途为模塑料、涂料和木材加工。模塑料大部分用于电器、电子通讯和仪表，约占65%，而模塑料中又以通用级和用于模压成型者较多，牌号有40多种，中国自1967年开始对注射成型用酚醛模塑料进行研究，近年注塑料产量已占模塑料的5%左右，但与日本相比，无论数量、品种和质量还存在较大差距。

9. 用　途

（1）模塑料　酚醛树脂中加入填料、固化剂及其它助剂可制成模塑料，详见本文5.。中国已于1986年重新修订了酚醛模塑料国家标准GB 1403—86及GB 1404—86，并于1987年10月实施。其中对酚醛模塑料的类别、牌号和用途作了规定（见表9）。

表9 酚醛模塑料的类别、牌号和用途

类别	牌号	用途
通用(A)	PF2A1-131	通用，用于制造日常生活用品
	PF2A1-132	
	PF2A1-133	
	PF2A1 136	
	PF2A1-137	
	PF2A1-138	
	PF2A2-131	通用，改进了电性能，用于制造低压电器绝缘结构件
	PF2A2-133	
	PF2A2-141	
	PF2A2-151	
	PF2A3-1501	通用，电性能高于PF2A2，用于制造电讯，仪表和交通电器的绝缘结构件
	PF2A3 165	
	PF2A4-161	类似于PF2A2，改进了吸水性能，用于制造湿热地区使用的低压电器和仪表的绝缘结构件
	PF2A5-5802	类似于PF2A4，改进了耐酸性能，用于制造低压电器和蓄电池的绝缘结构件
	PF2A6-1503	通用，改进了冲击强度，用于制造低压电器和仪表的绝缘结构件
	PF2A6-9603	
	PF1A2-1501	无氨，用于制造电讯和仪表的绝缘结构件
耐热(C)	PF2C3-431	耐热，用于制造低压电器绝缘件
	PF2C3-631	
	PF2C4 631	耐热，无石棉，用于制造低压电器绝缘件
电气(E)	PF2E2-3301	低介质损耗，改进了吸水性能，用于制造无线电绝缘零件
	PF2E3-7301	低介质损耗，冲击强度高于PF2E2，用于制造无线电绝缘零件
	PF2E4-2304	低介质损耗，介电强度高于PF2E3，用于制造无线电绝缘零件
	PF2E5-2301	低介质损耗，冲击强度高于PF2E3，用于制造无线电绝缘零件

此外，用短切玻璃纤维或填料增强的酚醛塑料（纤维最高加入量可达70%）是一种工程塑料。由于能耐高温蠕变、阻燃、低烟、强度好、价格低，在代替金属和其它工程塑料方面大有前途。美国酚醛工程塑料的产量已占模塑料总产量的15%，约14kt。随着它在汽车部件上应用的不断开拓，预计酚醛工程塑料将在90年代得到较大的发展。目前正开发高冲击性能和高耐热性能的产品[26]。

(2) 木质人造板 木质人造板是指胶合板、碎料板、纤维板、薄片板和包括横梁、拱门一类的大型木材制品。需要在潮湿状态下耐用的制品最好采用苯酚或间苯二酚为基体的树脂。一般情况下也可用脲醛树脂、三聚氰胺、甲醛树脂、聚氨酯、磺化木质素和聚醋酸乙烯乳液等[27]。

胶合板是将原木旋切成单板，用酚醛树脂于热压下粘结成3层或多层单板制成的。一般是采用固体含量为45%的氢氧化钠催化制成的水溶性热固性酚醛树脂，树脂配方根据采用湿法还是干法制造工艺而有所不同。如果采用碱性较强的催化剂，制成树脂的特点是可在100℃下于20～30min内快速凝胶。较高分子量树脂的储存稳定性少于1个月，分子量较低者可达1年。一般采用填料和稀释剂与树脂配合调节湿润性和防止过分的渗透性。对于中等厚度的胶合板来说，以苯酚为基体的热固性酚醛树脂在140～150℃时固化时间约5min，对厚度不大于10mm的木板，其固化时间约每毫米1～1.5min。而以间苯二酚为基体的树脂则在室温时就可固化。

碎料板也叫木屑板，由木碎片、刨花、木粉制成，液态热固性酚醛树脂也是主要原料之一。固化温度和压力取决于最终制品所要求的相对密度，但略高于胶合板，而压制周期则略低。由于胶合板、碎料板和薄片板热导性低，因此产生较宽的温度分布层次，各层次具有不同的固化速率，故压制结束后，尚须使制品继续固化，排热。

薄片板也叫华夫板(wafer board)是木质人造板中最新的品种，可用价格便宜的小径速生材切削成厚约0.5mm长约5mm的薄片。再用细粉状固体树脂粘结。这种薄片的表面积小于木碎片、刨花及木粉。与碎料板相比，薄片板只要较少的酚醛树脂用量和压力，因而它在成本方面更有竞争力。

(3) 纤维绝热隔音材料 用低分子量水溶性热固性酚醛树脂粘结玻璃纤维或其它矿物纤维制成的绝热隔音材料已成为畅销商品。其制造过程是先将含固量为10～15%的树脂稀溶液喷于刚从喷丝头出来的纤维上，再将其收集在成毡室内，赶去纤维上树脂中水分，同时在脱水过程中进一步缩合为较高分子量的树脂。然后将纤维毡送入固化炉内进行热压使树脂固化，并成为一定厚度和相对密度的制品。最近发展的树脂改进工艺采用低分子量、高甲醛苯酚配比的树脂，可达到减少空气污染的效果。此外，也可用具有低挥发物含量的水溶性悬浮法酚醛树脂[28]。

还有一种干法工艺是先将玻璃纤维或有机纤维预制成毡状物，将粉状酚醛树脂喷在其上并进行叠层。然后送入固化炉中热压到所需相对密度。这种工艺最好采用高邻位树脂或者用一步法和二步法两种树脂混配成的树脂。这种材料除用于绝热隔音外，还可用于地毯衬垫等。

(4) 层压制品 酚醛层压制品的填料是纸、棉布或玻璃纤维织物等，它既用于装饰板也用于线路板等工业领域。层压制品可为不同厚度的平板，也可制成管、棒等。装饰板大多用于家具贴面和墙壁贴面。近年来三聚氰胺甲醛树脂已逐步取代酚醛树脂制装饰板，主要原因

是前者具有色浅、耐磨的优点。线路板是电子电器工业中的重要绝缘材料，通常用苯酚和烷基酚混合物制成的热固性酚醛树脂生产，它们在潮湿环境下使用时仍具有优良的抗湿性和电气性能。为了使线路板能经受冲压、打眼、切割等后道工序，应提高它们的伸长率和韧性，一般是在层压工艺配方中加入松香、桐油等增塑剂。低分子量的树脂通常在酮类、醇类或甲苯等低沸点有机溶剂中制造，选用钡、钙、镁的氢氧化物为催化剂，反应后期用硫酸进行中和，滤去不溶物。如要求制品内金属离子杂质含量极少时，可采用有机胺催化剂，因它可在树脂反应或溶剂蒸馏时除去。

层压制品的生产过程分为浸胶和热压成型两部分。先将纸或布在浸胶机上通过盛有树脂溶液的浸渍槽，浸以一定量的树脂后，进入烘箱使溶剂挥发，同时使树脂进一步进行缩聚。树脂含量一般控制在30～70%范围内。再将浸渍并干燥过的纸或布切成所需尺寸，重叠到一定厚度，送进多层液压机内，在140～160℃及5～40N/mm² 压力下进行压制。压制时间根据制品厚度而定，等树脂固化完善后，在保持上述压力情况下冷至50℃以下取出，以防起泡。经切边修整，即得到层压板。

(5) 复合材料　纤维增强塑料 (fiber reinforced plastics)简称FRP早先是用环氧树脂和不饱和聚酯为母体树脂与玻璃纤维或其它纤维(长丝或织物)用手工成型法、喷涂成型法、真空成型法制造成的，俗称玻璃钢，已广泛应用于建筑、凉水塔、卫生洁具、大型容器等。80年代以来开发了片状模塑料 (sheet molding compound，简称SMC) 及其成型法。由于SMC制成的板材比上述成型法所得制品强度高，外表光洁，更适用于汽车外壳的制造，从而又开发了质量更高的A级汽车用SMC。近年来酚醛SMC的问世引起国外FRP行业界的重视，因为这种材料既有较高的弯曲强度和冲击强度，又有耐高温难燃的特性，特别适用于车辆、船舶、飞机、建筑等防火要求严格的结构件。当发生火灾时由于酚醛树脂的难燃、烟密度低和发生毒气少，它比其它高分子材料更为安全可靠。据报道欧美各国已开发出拉挤成型 (pultrusion)，长丝缠绕 (filament winding)、树脂传递成型 (resin transfer molding) 等方法制成的酚醛复合材料并达到了实用阶段，如英国伦敦的地铁车厢结构件及内壁已大量用酚醛复合材料以保证防火安全。法国和美国的几家公司还开发出专用于拉挤法和树脂传递成型法的新型酚醛树脂，成型时不用酸固化，这样可避免腐蚀模具。美国Plastics Engineering公司也开发出一种不用酸固化的酚醛树脂提供给最大的建筑材料商——Weyerhauser公司——用拉挤法生产异型结构材料[29~38]。

此外，美国Allied Signal公司开发了用于复合材料的新耐高温树脂酚醛三嗪 (phenolic triazine)[39,40]，它既具有与聚酰亚胺类似的力学性能和热性能，又有酚醛树脂的阻燃低烟性能，而且固化时不产生挥发物质，比聚酰亚胺易加工，价格便宜，据称它将是聚酰亚胺在飞机内部结构材料应用的竞争对手。

(6) 泡沫塑料　由于酚醛泡沫塑料耐热性好、难燃、自熄、低烟雾、耐火焰穿透，价格低廉，为聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯等泡沫塑料所不及，因此越来越受到人们的重视[41]。1968年以前世界消费量还不到1kt，1976年已达32kt。前苏联的酚醛泡沫塑料产量已占合成泡沫塑料总产量的23.6%，年增长率高达38%；美国1980年酚醛泡沫塑料产量为5kt，1985年已达50kt，年增长率20%。美国建筑行业所用的隔音保温材料中，酚醛泡沫塑料已占40%。

(7) 铸造用树脂　铸造工业需要酚醛树脂作为型砂粘结剂，虽然用量仅为2～3%甚至更少，但总的消耗量还是很大。在用树脂粘结的砂模中倒入熔融金属可铸成各种最终部件，例如机器壳体，汽车变速装置、汽缸头和各种复杂的金属部件。除酚醛树脂外、糠醇、脲醛、聚氨酯等树脂也可用于制作粘结剂。较重要的铸造工艺有壳模法、热芯盒法、冷芯盒法等。其中冷芯盒法已受到铸造工业越来越多的重视，它具有高的芯砂质量和快速固化等优点。冷芯盒法采用高邻位酚醛树脂和聚氨酯作主要组分。配方大致如下：100kg H31石英砂，0.8kg酚醛树脂(含固量65%)和0.8kg二异氰酸酯(87～88%)。催化剂可用三乙胺或二甲胺。用量约为砂重量的0.05%。由于固化反应在冷的情况下就能较快进行，所以造型机具可用木材一类不太贵的材料制成。冷芯盒法既适于大量生产，也适于临时小批量生产，近年来在欧美颇为流行。

(8) 研磨材料　以酚醛为基料的研磨材料分为两大类：一是粘结研磨料如砂轮等；一是涂层研磨料如砂纸、砂布、砂带等。

砂轮主要成分是磨料、填料和粘结剂。粘结剂可采用液体和粉状两种酚醛树脂。液体树脂是磨料、填料、和粉状树脂的湿润剂，最好用以氢氧化钠做催化剂制成的低粘度、高含固量的液体热固性酚醛树脂。粉状树脂最好用高分子量、低游离酚含量、高熔点、高粘度的线型热塑性酚醛树脂，另外还要加入4～14%六亚甲基四胺作固化剂。磨料主要有氧化铝晶粒、碳化硅等。填料主要有氧化铝、氧化铁、硅酸盐、石棉等。

制造砂轮有两种方法，即冷模塑法和热压塑法。前者首先做成生料轮，然后放入炉内固化，而后者是热压固化一次成型。不论何种方法事前都先要进行混合，一般用两台混合器，磨料与液体树脂在第一台中混合，固体树脂和填料在第二台中混合，然后将第一台中湿润过的磨料投入第二台再一起混合。热压塑法制成的砂轮密度大，强度高，使用寿命长。

砂纸、砂布、砂带等涂层研磨料主要是用粉碎过的

玻璃、不纯的氧化铝晶粒和碳化硅等作为磨料。如拟用于高温或高湿环境，则最好用热固性酚醛树脂做粘结剂。涂层研磨料一般有两种生产工艺，老工艺为重力撒布法，系将磨料从料斗靠重力撒在涂有树脂的基材上。另一种新工艺为静电附着法，系使涂有树脂的基材上产生静电作用，再使磨料竖立于基材上，这样就可使它具有高研磨效果。不论何种工艺，当磨料粘结在基材上后，均先在100℃低温下部分干燥，再涂第二层低粘度液体树脂，然后进一步在120～130℃干燥并固化3～4h。加第二层树脂可增加粘结力，降低收缩率。

(9) 摩擦材料　汽车内的刹车片、离合器衬片是摩擦材料中酚醛树脂用量最大的部件，此外飞机、火车、钻井等也需用此类材料。在汽车刹车片的制造方面，近年出现了两种重要的改革，一是将鼓形刹车片改为盘形刹车片，一是无石棉刹车片的研制和开发应用。这两种改革对材料中用作粘结剂的树脂的纯度和耐热性要求更高，并且还要求在较宽的使用温度范围内不影响原来的摩擦系数，稳定性系数和材料的耐磨性。此外，当以半金属添加物取代有害的石棉制造新材料时，粘结剂应该具有更优良的粘结力。

根据不同的摩擦部件种类，其制造工艺主要有浸渍、挤出、料团模塑或干燥混炼。酚醛树脂既可用二步法树脂加六亚甲基四胺，也可用一步法液体或固体树脂。用量一般为材料的10～20%。其它组分还有20～30%的填料和40～60%的摩擦细粒，其中包括从漆树果壳提炼出来的酚类与甲醛缩聚成全部交联结构的不熔树脂细粒、石棉或半金属纤维等。不同添加物以及酚醛树脂的类型、浓度、交联程度等都会影响材料的摩擦性能、耐磨性能、噪音程度和耐热性能[42]。

(10) 涂料和胶粘剂　大多数涂料及胶粘剂的生产应用都与酚醛树脂及其它热塑性或热固性聚合物组成有关。在涂料方面，汽车及船舶底漆、罐头涂料、铁桶内壁涂层、抗蚀涂料、印刷油墨、漆包线漆和各种油漆都是以酚醛树脂为主的产品。由于固化好的酚醛树脂具有网状结构，因此以它制成的涂料具有优良的化学性能和耐磨、耐温性能。但未改性的酚醛树脂漆层较脆，为此常用较柔软的疏水性树脂如环氧树脂、醇酸树脂、干性油、聚乙烯醇缩丁醛等组合改性。如需要使之易溶于芳香族化合物时，可采用烷基酚醛树脂。当要求较好的颜色稳定性和很低的萃取性时，则最好用双酚A甲醛树脂或对苯基苯酚甲醛树脂。其固化温度为160～200℃。实质上所有改性酚醛树脂用于涂料方面时都显示出下列一种或几种性能：良好的耐溶剂性、热稳定性、抗蚀性、绝缘性和符合食品卫生安全的萃取度。

胶粘剂中用酚醛树脂与其它聚合物组合而成的品种也很多，例如由丁腈橡胶与酚醛树脂或氯丁橡胶与酚醛树脂混合物组成的胶粘剂具有较高的撕裂强度，热稳定性及耐湿性。聚乙烯醇缩甲醛与酚醛树脂的混合物显示出热稳定和韧性二者兼优的性能。聚乙烯醇缩醛可用于改性酚醛树脂，酚醛聚乙烯醇缩醛胶粘剂具有力学强度高，柔软性好，耐寒，耐大气老化性能极好的优点。所以它很早就用作金属结构胶。目前它是最通用的飞机结构胶之一，可用来胶接蜂窝结构材料，广泛用于各种民航机和运输机的制造，此外还可用于汽车刹车片，轴瓦以及印刷电路用覆铜板的胶接。此外，酚醛树脂用作橡胶增粘剂将越来越引起人们的重视，它用于橡胶辊轮、软管和轮胎等制造方面时，能获得起始增粘性，但却不会损害硫化好的橡胶制品性能。

(11) 酚醛纤维　酚醛纤维是将线型酚醛树脂进行熔融纺丝制成的合成纤维（另见酚醛纤维）。将纤维用掺有浓盐酸的甲醛进行热处理时，浸渍到纤维上的甲醛便与酚醛树脂分子发生交联反应而产生强度。这种纤维即使加热也不会软化、熔融或收缩。为此很适宜做消防人员及装甲兵衣服、剧场、饭店、宾馆、飞机、客轮等的窗帘，阻燃的地毯、毛毯、电热毯，电焊工的工作服、安全手套等。

将这种纤维和纺织物进行碳化，所得产物虽然强度不太高，不能像聚丙烯腈等做成的碳纤维用来制作复合材料的增强材料，然而利用其导电性能可在板式发热体、静电消除、电磁波屏蔽材料等特殊产品上应用。此外，燃料电池的极板和隔膜等方面也使用这种纤维材料。

(12) 耐火材料和碳化酚醛树脂　普通酚醛树脂制品在200℃以下大体能够长期稳定地使用，若超过200℃，便明显地发生氧化及热分解现象。从340～360℃起，正式进入热分解领域。到600～900℃时释放出一氧化碳、二氧化碳、水、苯、酚等物质，其中至少有50%以无定形碳的形式残留下来，在这种高温情况下仍然保持着较高的强度。如进一步在空气中加热，当升至1500～2000℃时，这种碳就慢慢地被氧化。利用以上这种性质，近年来耐火材料和铸造行业用之为粘结剂的比重越来越大。值得一提的是：在火箭导弹上已用改性酚醛树脂作为高温燃烧发射时的烧蚀材料。据报道"阿波罗"号飞船重返大气层时的保护材料就是用改性酚醛树脂作耐高温粘结剂制成的。

近年报道，碳纤维增强的酚醛树脂碳化后可以制成黑色透明的板状制品，适合做高温反应炉的窥视窗、贵重金属熔解用坩埚、放射线与原子反应堆用的零部件等。以酚醛树脂为粘结剂，将天然石墨成型，进而烧成石墨砖，可建筑原子反应堆，也可做中子减速材料。

(13) 无碳复写纸用显色剂　无碳复写纸是将结晶紫内酯这种酸性显色的无色染料溶液封入微型胶囊里，然后在第一张纸的背面涂上这种溶液，在第二张纸的表面涂上酸性物质，将它们重叠后用圆珠笔书写，靠笔尖压破胶囊，无色染料和酸性物质接触，在第二张纸上就

显出书写的字体。开发之初，作为酸性物质曾用过酸性白土，但因显色后的稳定性差，近来改用酚醛树脂微粉效果较好。一般是采用高级烷基酚或苯基苯酚等为原料制成的高软化点热塑性酚醛树脂。

(14) 感光性树脂　过去采用照相技术制作印刷平版，主要是与明胶或聚乙烯醇或铬酸铵等组合使用，这种版灵敏度低，保存性差，而且使用铬盐又牵涉到公害处理等问题，所以最近几乎都已改用新工艺即预增感平版印刷版 (presensitized plate，简称 PS 版) 法。以热塑性酚醛树脂为主成分的光致抗蚀材料可用于该种印刷平版的制作。

最近，酚醛树脂已进一步被用于半导体印刷电路。

(15) 半导体封装材料　用高纯度酚醛树脂改性环氧树脂制成的封装材料对金属配件或电子元件的腐蚀性小，可经受苛刻的蒸煮，并且耐湿耐热性和尺寸稳定性都很优异。这种酚醛树脂要求杂质少，可采用高温(160℃以上)，高真空度蒸馏数小时以去除二聚体和三聚体等杂质。

参 考 文 献

[1] US 942699(1907), Baekeland, L. H..

[2] 殷宜初，"酚醛树脂及其制品的难燃性评价"，载于《建所二十五周年纪念论文专集》，5 页，上海市合成树脂研究所，上海，1985 年。

[3] 赵德仁主编，《高聚物合成工艺学》，227 页，化学工业出版社，北京，1981 年。

[4] 成都工学院主编，《塑料工艺学》，226 页，中国工业出版社，北京，1961 年。

[5] Knop, A., "Phenolic Resins", p. 49, Springer-Verlag, Berlin, 1985.

[6] Bender, H. L., *Modern Plastics*, **30**, 136(1953); **31**, 115 (1954).

[7] Fraser, D. A., *J. Appl. Chem.*, 676(Dec., 1957).

[8] US 3823103(1974), Harding, J..

[9] Brode, G. L., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 142(1982).

[10] 殷荣忠，《酚醛树脂及其应用》，126 页，化学工业出版社，北京，1988 年。

[11] 殷宜初，化工科技动态，(9)，8(1988)。

[12] 吉住文成，プラスチックス，**41**(3)，105(1990)。

[13] ГОСТ 18694—80.

[14] ГОСТ 20907—75.

[15] 同[10]，86 页。

[16] Klopfer, W., "Introduction to Polymer Spectroscopy", Springer Verlag, Heidelberg, 1984.

[17] Bain, D. R., *Polymer*, **25**, 403(1984).

[18] GB 1404—86。

[19] 上海医药工业设计院编，《化工工艺设计手册》，21 页，化学工业出版社，北京，1989 年。

[20] *Chem. Eng. News*, 14(Aug. 19, 1982).

[21] Piechota, H., *Kunststoffe*, **79**(10), 43(1989).

[22] プラスチックスエージ，**37**(446)，194(1991).

[23] プラスチックス，**42**(6)，23(1991).

[24] *Modern Plastics, Inter.*, **22**(1), 51(1992).

[25] 松崎清一郎，プラスチックスエージ，**37**(446)，151 (1992).

[26] 王丽川、殷宜初，北京汽车，(6)，35(1989)。

[27] Deppe, H. J., *Holz-Zentralblatt*, **109**(49), 677(1983).

[28] Tomita, B., *ACS Polymer Preprints*, **24**(2), 165(1983).

[29] 殷宜初，高分子材料，(3)，52(1991)。

[30] Gupta, M. K., "42nd RP/Composite, SPI", 11-A(1987).

[31] Forsdyke, K. L., "43rd RP/Composite, SPI", 18-C (1988).

[32] Forsdyke, K. L., "44th RP/Composite, SPI", 3-C(1989).

[33] Arimond, J., "44th RP/Composite, SPI", 6 A(1989).

[34] Dailey, T. H., "44th RP/Composite, SPI", 16 A(1989).

[35] Gupta, M. K., "31st Inter. SAMPE Symposium", p. 1480, 1986.

[36] Daspet, Y., *Reinforced Plastics*, 182(July, 1988).

[37] 葛西正美，プラスチックス，**41**(5)，85(1990).

[38] 西野建一，プラスチックス，**41**(5)，90(1990).

[39] US 4831086(1989), Das, S..

[40] Das, S., *Modern Plastics, Inter.*, **20**(6), 64(1990).

[41] 岩崎和男，プラスチックス，**38**(2)，50(1990)。

[42] US 4395498(1983), (3MCo.).

fenquan xianwei

酚醛纤维　Phenolic Fibre

顾小春　上海市纺织科学研究院
罗益锋　北京化学工业集团经济技术信息研究所

1. **制造工艺**…… 862
1.1. 熔纺法…… 862
1.2. 湿纺法…… 862
1.3. 熔喷法…… 863
1.4. 离心纺丝法…… 863
1.5. 中空纤维与粘合用纤维的制法…… 863
1.6. 乙酰化白色纤维的制法…… 863
1.7. 原液染色纤维的制法…… 864
1.8. 含氟酚醛纤维的制法…… 864
1.9. 新型酚醛纤维…… 864
2. **纤维性能**…… 864
2.1. 一般性能…… 864
2.2. 阻燃性…… 865
2.3. 氧化降解性…… 865
2.4. 耐热性…… 865
2.5. 自持链锁反应…… 865
2.6. 绝热性…… 865
2.7. 耐化学腐蚀性…… 866
2.8. 其它性能…… 866
3. **织物、毡及纸类性能**…… 866
4. **毒性**…… 866
5. **应用**…… 866
5.1. 防灾安全领域…… 866
5.2. 复合材料…… 866
5.2.1. 热固性树脂复合材料…… 867
5.2.2. 热塑性复合材料…… 867
5.2.3. 橡胶复合材料…… 867
5.3. 电线及光缆材料…… 867
5.4. 石棉代用品…… 867
5.4.1. 石棉织物代用品…… 867
5.4.2. 摩擦材料和密封材料…… 868
5.5. 酚醛碳纤维…… 868
5.6. 酚醛活性炭纤维…… 868
参考文献…… 869

酚醛纤维是一种三维交联的阻燃有机纤维，交联度≥85%，呈金黄色。属诺沃洛伊德（novoloid）类纤维。它采用低分子量的线型酚醛树脂熔融纺丝，或借助于合适的成纤性聚合物溶液湿法纺丝，然后交联成不溶不熔的纤维。酚醛纤维可应用于需要高度阻燃、耐腐蚀、绝热及隔音等领域，还可作为活性炭纤维及低强低模碳纤维的原丝和复合材料的增强剂等。

酚醛纤维是于1968年由美国金刚砂（Carborundum）公司的J. Economy博士在研究宇宙开发所需的廉价碳纤维时首次研制成功的，当时聚丙烯腈基等碳纤维价格昂贵，碳化收率低，为此他们希望通过酚醛原丝制备碳化收率高的廉价碳纤维[1]，然而通过试验发现酚醛基的碳纤维机械强度不足，无法满足航天的需求，但酚醛纤维本身的阻燃等特性却颇有开发前景，而且该纤维的问世打破了以往认为三维交联树脂无法成纤的传统观念，从而被评为1969年度世界合成纤维十大发明之一。1970年开始小批量投产，商品名为“Kynol”，1971年的生产能力为230t/a，1972年该公司与日本钟纺公司和三菱化成工业公司一起投资30万美元成立“日本凯诺尔公司（カイノール株式会社），建起了0.8～1.0 t/d的中试装置，1973年开始试售产品，并中止在美国金刚砂公司的生产[2]。1979年上述三家公司在美国成立美国凯诺尔公司（Kynol Co.），但随后由于成本偏高影响销售，美日两家凯诺尔公司决定将其基本专利和应用专利转让给世界第二大酚醛树脂生产厂日本群荣化学工业公司，实现从原料到纺丝的配套生产[3]。1991年生产能力为700t/a，并在联邦德国成立了欧洲分公司。由于这些年来其年销售量以30%左右的速度递增[1]，今后拟将生产能力扩大

至3600t/a[4]。中国上海市纺织科学研究院自1971年开始研究酚醛纤维，现设备能力为15t/a。株洲化工研究所曾于1973～1976年研究过熔纺的酚醛纤维。

1. 制造工艺

生产酚醛纤维所用树脂一般是热塑性线型酚醛树脂(novolac)，但也可采用热固性酚醛树脂(resole)。纺丝工艺有熔纺和湿纺两种。

1.1. 熔纺法

由于低分子量的线型酚醛树脂熔纺出的初生丝脆性大，纺丝前一般要混入少量的热塑性成纤聚合物，以改善可纺性。其工艺流程如下。

热塑性酚醛树脂 / 5～15%尼龙6 ——熔融混合纺丝——(盐酸-甲醛 交联反应)→

水洗、中和→上油、干燥→酚醛纤维

所用酚醛树脂的平均分子量为800～1000左右，加入的成纤性聚合物除尼龙6外，还可采用尼龙12、尼龙1010、尼龙6/66共聚物(1∶1)、聚氧乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、氯乙烯-乙烯醇共聚物等。纺成可溶可熔的白色纤维后，在盐酸-甲醛交联浴中浸泡，从室温逐渐升温至沸腾态，整个过程约需7h，经水洗干燥后即形成柔软的金黄色不溶不熔纤维，其分子结构式如(1)所示[5]。

1972年美国Rohm & Haas公司指出，甲醛和氯化氢气体混合后，在通常的湿空气中就可自然生成二氯甲醚，该产物已被证实对小鼠有致癌作用。为此，美国职业安全卫生管理局(OSHA)于1973年4月提出了一项紧急安全措施，认为二氯甲醚属致癌化学品，禁止在容器和反应器中敞口使用[6]。因此上述交联浴的反应器须有良好的密封性。

在交联浴中，交联反应是在羟甲基基团间进行的，从皮层逐渐向芯层扩展，反应温度须逐步升高，否则会造成纤维间互粘接或变形。当然纤维越细交联速度就越快。交联的程度，视于反应条件，通常是在85%左右，但如果把固化纤维的交热温度升高到180℃，交联程度还可进一步提高，这时纤维内部的羟甲基基团会随之进一步减少。由以上交联结构可见，其三维网络结构是通过亚甲基和二甲醚桥键连接的。纺出的纤维纤度一般为1.1～5.6dtex(1～5den)，长度可从100μm至连续长丝束。

帝人公司曾研制过一种磷改性的热塑性线型酚醛树脂，与25%的尼龙6混纺和交联后，纤维强度可望提高，其中磷的作用是为弥补由于混入较大量尼龙而使阻燃性下降的不足[7]。群荣化学工业公司也曾选用由对苯二酚与苯磷酸二酰氯缩聚而得的芳族磷化物聚合体，以3～10%的比例混入酚醛树脂中熔纺，可改进酚醛纤维的强度和降低静电，使纺织过程不产生碎丝和飞毛[8]。

如果预先将热塑性酚醛树脂混入少量的固化剂如六亚甲基四胺或多聚甲醛制成模塑树脂，则经熔纺后可制得自固化酚醛纤维，只需通过热处理就可在短时间内固化，从而可使纺丝和固化处理连续化。例如将湿含量小于0.3%的酚醛树脂与8%的六亚甲基四胺在双螺杆挤压机中熔融混合，在低于125℃直接熔纺，所得纤维在含20～100%BF_3气体的固化室中热处理10min，最高温度为180℃，所得酚醛纤维适于作塑料、橡胶及水泥的增强材料[8]。

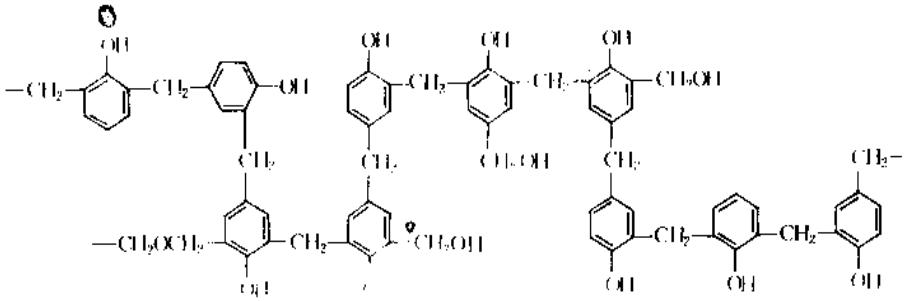
1.2. 湿纺法

湿纺所选用的树脂为热固性酚醛树脂，分子量8000～12000，成纤性载体多为15～50%的聚乙烯醇(PVA)水溶液，其工艺流程如下：

热固性酚醛树脂 / 15～50%PVA水溶液 ——湿法纺丝——多级拉伸→

(引入钛元素)→水洗→固化→上油干燥→酚醛纤维

日本Exlan公司以40～50%PVA水溶液为载体，湿纺凝固浴为含约3%硼酸的50℃饱和硫酸钠水溶液，冷拉伸后进行交联处理[7]。中国上海市纺织科学研究院则选用15～25%PVA水溶液为载体，在拉伸后期将过渡元素钛引入纤维中，这一催化体系可加速纤维的固化，使分子链增长和部分交联与拉伸过程相结合，这样可提高初生纤维的强度和耐水性，防止纤维发生溶胀现象。经过钛和硼处理的纤维热固化时间较短，只要15～30min即可获得金黄色的固化酚醛纤维。



1.3. 熔喷法

熔喷法是将热塑性线型酚醛树脂在熔融态下用热的高速空气流微纤化，并铺集成毡状或散纤状。经固化后，纤维直径为2～15μm，长度不一。该法是唯一可制成2～5μm直径的超细纤维和直接制得无纺织物或毡的方法。

日本可乐丽化学公司(クラレケミカル株式会社)选用分子量800、熔点70℃的酚醛树脂为原料，经熔喷后制得直径7～8μm的纤维，铺集成无纺织物后，在盐酸-甲醛浴中固化，水洗干燥后，抗张强度为412MPa，模量0.98GPa，断裂伸长4.4%，断裂能11.47cm·N/10^5 μm²(1.17cm·gf/100 μm²)。也可将酚醛树脂与中压聚乙烯共熔喷，制得力学性能相仿的不熔纤维。这些纤维及毡制品极适于进一步碳化及活化成相应的碳纤维与活性炭纤维制品[9]。

1.4. 离心纺丝法

该法宜采用含固化剂的热塑性酚醛树脂为原料，经熔融后借助高速旋转所产生的离心力，将聚合物熔体捧成纤维状，并靠高速热空气流使纤维取向，接着在酸性气体如氯化氢或BF_3中迅速固化，这种方法目前未见有工业化的报道。

1.5. 中空纤维与粘合用纤维的制法

酚醛中空纤维与粘合用纤维的制法较特殊，可通过部分固化酚醛纤维制取，即将熔、湿法纺制的酚醛纤维在固化反应早期就中止进行，形成在交联的外鞘内含有可溶可熔的芯部，可用有机溶剂如甲醇把它从纤维中萃取而形成中空纤维。另外，未交联的部分可留在纤维的某个部位，以便在尔后使用时可通过热机械手段除去，例如在制备酚醛纤维纸时作为自含粘合剂使用。

1.6. 乙酰化白色纤维的制法

酚醛纤维的本色是金黄色，而且会随着存放时受光和热的作用而变深，影响进一步染色，要想获得白色的纤维，可用冰醋酸等处理而乙酰化为白色的纤维。其原理是由于苯酚上的羟基乙酰化后，可导致空间诱导效应阻碍亚甲基桥上形成过氧化物，从而可避免氧化降解和形成变色基团，使热稳定性有所提高，但纤维强度和抗燃性有所下降。乙酰化纤维的成本虽然会有所增加，但可进行广色谱范围的染色。乙酰化酚醛纤维的结构如式(2)所示。

表1示出线型酚醛树脂、交联酚醛纤维及乙酰化酚醛纤维的元素分析值及经验分子式。图1为酚醛纤维乙酰化前后的示差热分析图，而表2为乙酰化前后的热分解试验值。

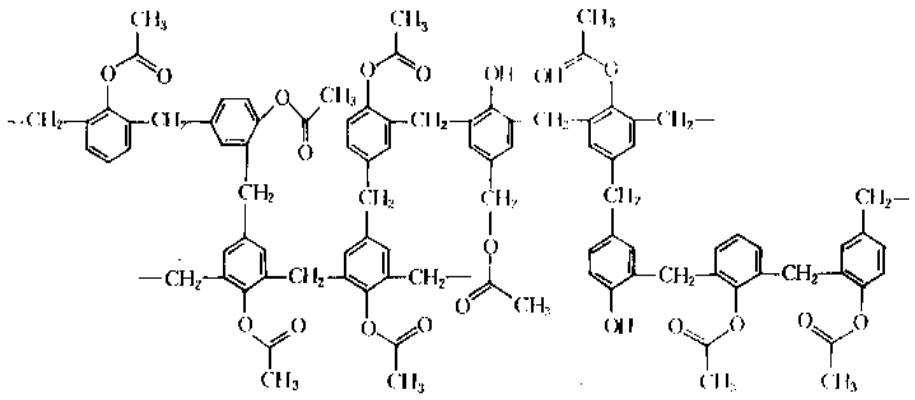
表1　酚醛材料经验分子式与元素分析

材　料	经验式(近似)	元素分析，%（重量）		
		C	H	O
线型酚醛树脂	$C_{50}H_{50}O_{10}$	78.3	5.6	15.4
交联酚醛纤维	$C_{63}H_{55}O_{11}$	75.8	5.5	17.9
乙酰化线型酚醛纤维	$C_{61}H_{56}O_{14}$	72.0	5.5	22.5

表2　乙酰化前后酚醛纤维的热解试验

时间，min	介质温度 ℃	纤维在球体内温度，℃	
		乙酰化前	乙酰化后
0	200	室　温	室　温
5	[illegible]	112	144
10	[illegible]	190	188
25	200	348	
45	200		200

乙酰化纤维在80℃左右出现小吸收峰，说明酚醛纤维大分子链中的羟基并没有100%被乙酰化，但在100～200℃温度范围内，已不呈现放热反应，用红外光谱检测



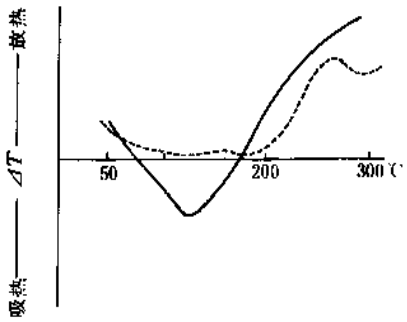


图1　乙酰化前后的酚醛纤维
示差热分析谱图
——乙酰化前；…… 乙酰化后

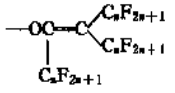
发现在1750cm^{-1}处出现强吸收峰，说明 $\rangle C{=}O$ 的存在，从而说明酚醛纤维的乙酰化反应已完成。

1.7. 原液染色纤维的制法

酚醛纤维的染色较为困难，因此可通过在线型酚醛树脂中添加入所需颜料经熔纺或湿纺直接制备有色纤维，常用的颜色为鲜红、酱紫色、棕色及黑色，耐热老化性能极好，但纤维强度略有下降。

1.8. 含氟酚醛纤维的制法

日本奈奥斯公司（株式会社ネオス）用结构式（3）的全氟链烯氧基部分取代酚醛纤维中的—OH，可以提高纤维的疏水性、防污性（非附着性）、耐化学品性、耐热性及滑动性等。



（式中 $n=1\sim10$）

（3）

具体方法是将酚醛纤维或其织物浸在二甲基甲酰胺（DMF）和三乙胺溶液中，在搅拌下慢慢滴加入六氟丙烷二聚体，在80℃反应约2h即得含氟酚醛纤维，置换率约2～10%[10]。

1.9. 新型酚醛纤维

上述酚醛纤维的结构中，苯环和次甲基是在主链上，由于起始树脂的分子量低，制得的交联纤维强度低。日本丸善石油化学公司发明了一种新型的聚乙烯基苯酚-甲醛交联纤维，由于其主链为C—C键，而苯环位于侧链上，因此机械强度较高。具体优点是：

（1）可采用平均分子量高达数千乃至数万的树脂，因此不存在普通酚醛初生丝发脆的问题，熔融粘度也适当，易进行纺丝；

（2）由于其主链属乙烯类，分子容易通过纺丝和拉伸而取向，可制得细直径的高强纤维，而且可选用熔纺、熔喷、湿纺和干纺成纤；

（3）以往的酚醛树脂由于苯环的邻、对位已为亚甲基所结合，因此每个苯环上再导入一个以上的取代基是很困难的，反应性低，而乙烯基苯酚聚合物中的邻、对位皆未被亚甲基所结合，因此纺丝后易进行交联，同时利用其易反应性，可进行改性或变性处理，以提高染色性能等；

（4）纤维的固化条件较缓和。这种新型纤维的强度可高达6.0CN/dtex（6.8gf/den）[7]。

2. 纤维性能

2.1. 一般性能

表3列出熔纺酚醛纤维产品的一般特性，表4示出湿纺酚醛纤维产品的基本性能。

表3　Kynol的一般特性[1]

项　　目	指　　标
纤度，dtex	1.7～5.6（羊毛为3.3）
拉伸强度，CN/dtex	1.14～1.58（相当于粘胶和醋酸纤维素纤维）
伸度，%	30～70（与一般合纤相仿）
环扣强度，CN/dtex	1.94～2.73（与腈纶相仿）
结节强度，CN/dtex	0.97～1.32（与粘胶和醋酸纤维素纤维相仿）
伸长3%的弹性恢复率，%	92～96（与腈纶相仿）
表观模量，GPa	3.43～4.41（与腈纶和醋酸纤维素纤维相仿）
密度，g/cm^3	1.27（与合纤相仿，为玻璃纤维的一半）
回潮率（20℃、65% RH），%	6（近似棉花）
染色性	可用分散染料和阳离子染料染色
色泽	金茶色

表4　上海市纺织科学研究院酚醛纤维基本物性[11]

项　　目	熔纺纤维	湿纺纤维	乙酰化纤维
纤度，dtex	1.7～2.2	1.9～2.4	（17μm）
拉伸强度，CN/dtex	1.06～1.41	1.58～1.94	1.14～1.50
伸度，%	10～20	20～30	39～51

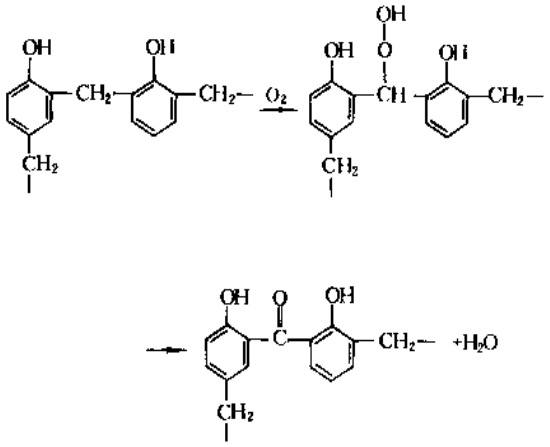
2.2. 阻燃性

材料的阻燃性可用极限需氧指数（LOI）来表示，即维持该物质续燃所需的氧浓度，酚醛纤维的 LOI 值随其不同产品形式如布、毡、纸等而有所差异，Kynol 纤维为 30～34，因此在通常的空气中不燃，湿纺的酚醛纤维其 LOI 值略低于熔纺纤维，但仍高于大多数合成纤维和天然有机纤维。由于它具有三维交联结构，在火焰中不熔融，作为防护服不会融伤皮肤，但纤维要发生碳化而保持原有的形态，碳化收率一般为 50～60%。此外，它收缩小、冒烟少，且由于纤维结构仅由 C、H 和 O 组成，不会产生诸如氮的氧化物和卤素等有害气体，只放出水蒸气和二氧化碳，但在一定条件下会产生少量一氧化碳，因此燃烧时它属低毒产品[12]。

一般有机物燃烧时不仅包括表面的氧化断裂，更重要的是内部分解和可燃气体的逸出。然而从酚醛纤维的热重量分析和差示热分析看，在 250℃以上纤维逐渐失重，到 700℃时纤维完全碳化[13,14]，由于起始碳含量较高，限制了可燃性挥发物质的产生（失重 40～45%）。这证实了纤维的交联结构逐渐使苯核连接成一种稳定的无定形碳，而较低的导热性能又可缓解燃烧过程。纤维表面的无定形碳结构则有助于纤维的热量辐射，并阻止可燃物的挥发，同时织物表面的被碳化纤维非定形纺织结构还可提供防护性的绝缘屏障，阻止热和氧渗透入织物内部，而少量的收缩又增强了该屏障的机械稳定性；此外，裂解和燃烧的产物 H_2O 和 CO_2 还可提供烧蚀时的冷却效果。Kynol 在瞬时间可耐高达 2500℃的高温[1]。

2.3. 氧化降解性

酚醛纤维在日光下曝晒或在热氧作用下，色泽会逐渐变深，强度逐渐下降，其原因就是连接酚环的亚甲基桥被氧化成过氧化基团，而后分解成羰基，它与酚式羟基结合就形成发色的酮-烯醇基，这就是酚醛纤维呈金黄色的原因，其反应式如下：



氧化降解的过程相对是较缓慢的，在常温下仅仅在纤维的表层颜色变深，对性能没有明显的影响，然而随着温度的上升，氧化加剧，如果温度达到 200℃，则强度和重量会明显下降，仅暴露 5min 强度保持率为 60%。为此，其长期使用温度为 150℃左右。

2.4. 耐热性

酚醛纤维具有高度阻燃性，但它却不是耐高温纤维。其 290g/m² 的织物在 2500℃的氧乙炔火焰喷枪下经 12s 或稍多点时间也不会穿透，但它在空气中长期使用的实际温度极限只有 150℃，在隔绝空气的条件下，到 250℃也不会劣化[1]。

2.5. 自持链锁反应

在亚甲基键桥处所形成的过氧化物的分解是一种放热反应，在某种条件下，它会形成自持链锁反应的现象（punking），这种现象在所有含容易形成过氧化物的亚甲基键的材料中都可能发生，导致大面积的氧化，反应热的去除速率低。对于具有优良绝热性、紧密堆积的酚醛纤维来说，这些条件容易被满足，譬如提供足够供形成过氧化物的氧量、酚醛纤维材料具有有效的绝热性、起始温度足以使过氧化物分解所产生的热大于通风或其它手段所消除的热量，这时材料的内部温度可上升至 570～580℃，并可导致纤维起火，这种闷烧会持续到酚醛纤维耗尽为止，为此使用时应十分注意。然而，只要适当控制贮存和使用条件，这种现象还是容易避免的。例如避免酚醛纤维材料在高温下大规模堆积贮存，或在高于 120℃无适当通风的情况下长时间热处理，而且在热处理或高温使用后务必冷却至 60℃以下，上述现象即可防止出现。总之，使用时切忌长期经受高温而不采取散热措施，例如蒸汽管道的绝热就应加注意。

在无氧的条件下，例如纤维被包覆在母体材料中就不会发生上述链锁反应现象。

2.6. 绝热性

酚醛纤维的导热性较低，绝热性优于其它常用的绝热材料。表 5 对比各种材料的导热系数。

表 5　Kynol 与各种绝热材料的导热系数比较[7]

种　　类	导热系数(38℃)	
	W/(m·K)	kcal/(m·h·℃)
Kynol 无纺织物(3mm)	0.026	0.022
Kynol 毡(18mm)	0.035	0.030
玻璃毛无纺织物	0.036	0.031
泡沫聚苯乙烯	0.036	0.031
羊毛无纺织物	0.037	0.032
软木碳化板	0.042	0.036
火山岩纤维无纺织物	0.038	0.033
牛毛毡	0.047	0.040

例如密度为 10kg/m³ 的酚醛无纺织物，在 20℃的导热性为 0.04W/(m·K)，而在－40℃低于 0.03W/(m·K)。在极低温度下的性能保持率是非常好的。

2.7. 耐化学腐蚀性

酚醛纤维对非氧化性的强酸包括氢氟酸和磷酸及有机溶剂具有较强的抵抗性，在 150℃下可耐 96%的硫酸，在有机溶剂中于其沸点温度以下长时间浸泡后，强度几乎不变，在 148℃磷酸中放置 100h 后仍很稳定，但在极浓或很热的硫酸和硝酸及强碱中会遭侵蚀，在热碱中会缓慢分解而变色。

2.8. 其它性能

酚醛纤维的吸声效果显著，是良好的隔音材料。紫外光虽可使其颜色加深，但对纤维性能却只有少许影响。它对 γ 射线也有较高的抵抗性。酚醛纤维的耐摩性较差，但可通过以下途径加以改进：

(1) 严格控制纤维的交联密度，可使其耐摩性达到腈纶的水平；

(2) 掺入 1～2%的氯丁二烯处理剂；

(3) 与耐摩性较高的纤维混织，如混入 20～40%的 Nomex（聚间苯二甲酰间苯二胺）纤维或羊毛等[7]。

3. 织物、毡及纸类性能

酚醛纤维由于机械强度适中偏低，而且缺少纺织加工所需的固有卷曲性，因此加工时须适当改进传统的纺织工艺，特别是酚醛短纤维梳棉时，为了防止纤维发生过多的断裂，更需采取一定的措施，如适当降低车速等。当然酚醛纤维的卷曲性是可加以改进，如用日本凯诺尔公司发明的方法可使总纤度为 1100dtex～11ktex、长度为 10～150mm 的短纤维获得良好的卷曲，使纤维的抱合性和膨松性良好，而基本上不影响其强度和伸度，可制备有特殊风度的织物、毡、室内装饰用品及工业材料[15]。

经改良的毛纺系统设备适用于酚醛纤维的纺纱，若与其它纤维如芳酰胺纤维混纺能改善加工速度，提高纱线强度。100%酚醛粗支纱（300tex）较易纺得。适当改进纺纱设备可常规生产 100%的 30tex 的酚醛纤维纱线及 20tex 的混纺纱线。

酚醛纱线可进行机织或针织，规格为 100～500g/m² 以上。它可用阳离子或分散染料染色，但由于受到纤维本色的影响，限制了色谱的范围和牢度，而且在日照及受热情况下会逐渐变深。

采用无纺织物制造技术包括针刺法或其它成毡技术、可生产干法成形网片或毡。用湿式成形法则可制备酚醛纤维纸。抄纸时，纤维一般要同粘合剂如聚氯乙烯、聚酯或环氧化物混合，而制备 100%酚醛纤维纸时，则可加入适当比例的部分固化纤维，然后再在热压或热轧使未固化的酚醛树脂传递并交联至纤维表面，促进了粘合。采用熔喷法则可直接生产超细纤维毡[16]。

酚醛纤维的交联度可通过裂解色谱法计算苯酚和水的特征峰面积来确定[17]。

4. 毒 性

按照美国联邦危险品条例（Federal Hazardous Substance Act），酚醛纤维是没有毒性的。与口腔、皮肤接触时也是无毒的，对眼睛和皮肤并无刺激性，但吸入物有较低的危害[18]。

如前所述，酚醛纤维的燃烧产物能逸出少量烟雾并有低毒性，这点在贮存中应该注意。表 6 示出其燃烧气体的毒性试验数据[7]，可见其毒性比棉花燃烧气还小。

表 6 Kynol 纤维与棉花的燃烧气毒性试验对比

指 标	Kynol	棉花	备 注
老鼠死亡数	0	2	
最大烟浓度	0.002	0.81	用光电管法测其消光系数

5. 应 用

根据酚醛纤维的特性，目前它已应用于以下六大领域[19]：(1) 防灾安全；(2) 复合材料；(3) 电线材料；(4) 石棉代用品；(5) 碳纤维；(6) 活性炭纤维。在 Kynol 纤维开发初期第一方面的用途是主力，其后逐步扩展到其它五个应用领域。

5.1. 防灾安全领域

利用其阻燃、不溶不熔和耐腐蚀等特性，现已用作各种防护服如船员耐热服、赛车服、高温炉前工作服、消防服（与芳酰胺纤维 Conex 混纺）、围裙、手套、安全罩布、耐酸服、防寒服和特种军服等。还可用于混纺毛料和室内装饰用品，例如，用 20%Kynol、20～30%毛型涤纶、60～50%羊毛或 20%Kynol 和 80%羊毛混纺，制成具有一定耐燃性的高级毛料，也已用作混纺床上用品、窗帘和地毯等。

5.2. 复合材料

酚醛纤维与树脂或橡胶复合制成的材料，近年来有长足进步。由于纤维和复合物之间可直接发生交联反应，纤维中的亚甲基在交联过程中能起着桥键作用，使其复合物性能有明显改善，典型的例子就是酚醛纤维与热固性酚醛树脂及聚氯乙烯的复合物，它们可用作航天飞行器的隔热防护层。

酚醛纤维在树脂母体中容易均匀分散，且有极好的

吸湿和粘着性，使复合材料的耐热性、不渗透性、压缩强度、耐冲击性、尺寸稳定性和硬度等均获得提高。但是，由于纤维本身的强度相对较低，一般说来复合材料的拉伸强度不会明显增加，但纤维的密度较低，可减轻复合材料的重量。

5.2.1. 热固性树脂复合材料

酚醛纤维由于在化学结构上与酚醛树脂有很大程度的相似性，因此极适宜用作填充料。在酚醛树脂母体中加入70%的纤维，复合材料的热稳定性可提高到230℃，隔热性、耐高温冲击性、耐化学品性及绝缘性都比用其它纤维作树脂填充料为好。酚醛纤维和热固性酚醛树脂之间不仅有极好的相容性，而且还有较好的增效作用，例如酚醛纤维的碳化得率为55～57%，而单独的酚醛树脂为50～52%，50/50复合的材料碳化得率则可提高到65～70%。

该纤维与环氧树脂或其它反应性树脂复合可获得同样的结果。

酚醛纤维增强热固性树脂的应用实例有：汽车用部件、音响制品、槽罐防腐材料、火箭喷嘴及防护涂层等，例如利用直径2～10μm、长度5～30mm的柔软酚醛短切纤维不仅可制备抗燃纸，而且已用作涂料防淌剂和熔融沥青流动调节剂。

酚醛纤维增强酚醛树脂所制成的耐烧蚀材料，烧蚀时的绝热性能已超过惯用的碳纤维或硅纤维制成的复合材料[20]。将碳纤维、硅纤维和酚醛纤维分别与酚醛树脂捏合，制成直径19.1mm、厚度12.7mm的板材，分别与2500℃氧乙炔火焰接触，测其背面温度，结果如图2所示。

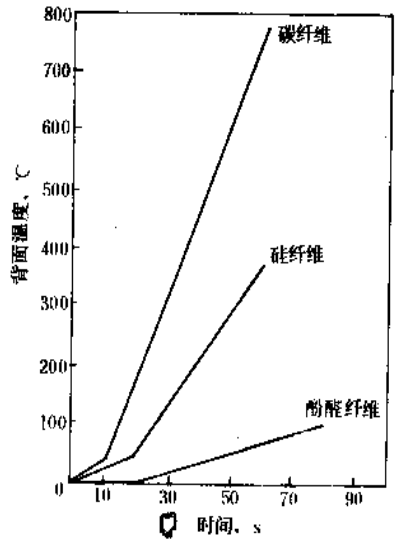


图2　各种复合材料耐高温烧蚀性能

由图中可看出，酚醛纤维板材的背面温度最低。与火焰接触50s后，其背面温度仍低于100℃。

5.2.2. 热塑性复合材料

热塑性的聚氯乙烯树脂里若加入15%（重量）的酚醛纤维，则当温度达到树脂的熔点后，复合材料也不会熔融。加入聚氨酯中也会产生同样的效果，它们可用作印刷线路板和配电板。酚醛纤维与聚氨酯复合不仅可使材料变轻，而且易进行机械加工，制成的管道及类似产品具有良好的耐寒性。酚醛织物与薄型纸用聚酯粘合后，可用作盐酸或氢氟酸类腐蚀品贮槽的内衬材料。此外，这类复合材料还可用作滑动材料、电磁波屏蔽材料和隔音材料等。

5.2.3. 橡胶复合材料

它主要用作耐热橡胶制品和电磁波屏蔽橡胶制品。酚醛纤维制成的耐焰橡胶制品，经烧蚀后发现其碳化层具有完整、坚硬和绝热性优良等优点，现已应用于导弹防热结构件，并取得了满意的结果。表7列举了耐焰橡胶制品的烧蚀性能。

表7　耐焰橡胶制品的烧蚀性能

试片厚度 mm	烧蚀时间 s	背面温度 ℃	线烧蚀率 mm/s
6.3	70	93	0.038

注：热气流：711.8kJ/m²（170kcal/m²），火焰温度：3000K。

5.3. 电线及光缆材料

利用其直接暴露于火焰中不熔融、不放出有毒气体和形成碳纤维保护层的特点，酚醛纤维现已用作电缆防延燃用涂料、油灰、地下电缆防火搭接材料、原子能发电站用电缆介入丝和光缆用垫材等，用于隧道、高层建筑及地铁等领域[19]。

5.4. 石棉代用品

由于石棉对人的呼吸器系统有致癌影响，欧美和日本等国都在强化非石棉化的进程。酚醛纤维由于耐热性、柔软性、与树脂或橡胶的亲和性好，又易于加工，是石棉的良好代用材之一。现已应用于以下两类用途。

5.4.1. 石棉织物代用品

目前的代石棉织物有三种材料，酚醛纤维、玻璃纤维和聚丙烯腈预氧化丝。酚醛纤维的商品特点是：具有高度阻燃性、由于运输时重量轻及操作方便、耐屈折性强、没有刺痛感、冒烟和有毒气体逸出量少，所不足的

是价格偏高。较厚的酚醛代石棉织物，还可进行表面镀铝或其它涂层，获得更好的阻燃、热辐射性能并达到防止熔融金属溅落时沾附的目的。

5.4.2. 摩擦材料和密封材料

该领域的石棉代用材有酚醛纤维、芳酰胺纤维、陶瓷纤维、聚丙烯腈预氧化丝、碳纤维、矿物棉和玻璃纤维等。石棉所特有的耐热性、摩擦性、补强效果、分散性和低价格，酚醛纤维只能满足其中一部分特性，因此进一步改进性能仍是今后的课题。目前主要采取与其它纤维复合使用来达到取长补短的目的。酚醛纤维在该领域的商品特点是：与树脂的亲和性好、摩擦系数稳定、耐水蒸气好、强度相对较高、对接触对象的损伤性小，因此有一定竞争性，价格则偏高。

5.5. 酚醛碳纤维

酚醛纤维在惰性气体中逐渐加热到900℃左右，便可制得酚醛碳纤维，收率为55～57%，湿纺法所获得的酚醛纤维碳化收率约为48～50%左右，在碳化过程中不需要经过不熔化处理和施加张力。碳化速率取决于炉子的结构和气体逸出的速度。碳化时收缩率小，碳化工艺简单且稳定，可以采用长丝束、毡、布和无纺织物等前驱体。

酚醛碳纤维具有非晶质（各向同性）碳素结构。即使在2000℃温度下进行石墨化处理，也不会出现有序的石墨分子结构。为此，酚醛碳纤维与聚丙烯腈基碳纤维相比，后者为高强度高模量型的硬质纤维，而它为低强度、低模量型的软质纤维。

然而，酚醛纤维也可制备有序的高纯度酚醛碳纤维。将它在惰性气体里于800℃左右处理，就能得到含碳量约95%的碳纤维。进一步加热至2000℃，就得到99.8%或更高的碳含量。

表8示出两种酚醛碳纤维的基本性能，并与通用级聚丙烯腈及沥青基碳纤维相比较。当处理温度超过1000℃时，酚醛碳纤维的密度明显下降，但迄今没有适当的解释。尽管原子间隔 d_{002} 有显著减少，X射线峰仍较宽，然而材料从本质上讲仍是无定型的。有趣的是在600℃碳化的纤维，它的横截面是椭圆形的，而在2000℃处理的则趋向于成为圆形。

酚醛碳纤维是柔软的，加工过程中会产生少量的飞尘，具有良好的润滑性。它保留了酚醛纤维起始母体材料的良好分散性和亲合力，所以混炼性和操作性好。另外，其导电性、耐热性和耐化学品性都不比其它碳纤维逊色。因此它不适用于结构材料，而适用于要求柔软和非攻击性的耐热材料领域，例如编织大型密封填料、无油轴承或其它摩擦力低的材料，既可浸渍也可不浸渍处理。还可以作消静电电刷、碳-碳复合材料、大型蓄电池电极和电磁波屏蔽材料。作为特殊用途有宇宙火箭的喷气口绝热材料，由于该处的温度极高，母体树脂会发生热分解，就得靠纤维将烟尘进行捕集。通过酚醛纤维的特殊编织组织，可提高捕获效率。

表8　碳纤维的性能[19]

项目 \ 种类	酚醛基（普通品）	酚醛基（高纯品）	聚丙烯腈基	沥青基
密度，g/cm³	1.5～1.6	1.3～1.4	1.7～1.8	1.6～1.7
纤维直径，μm	11～12	11～12	7～8	12～14
拉伸强度，MPa	490～686	294～392	1960～2450	588
拉伸模量，GPa	19.6～29.4	14.7～19.6	196～294	29.4～34.3
含碳率，%（重量）	95.0	99.9	92.6	95.3
热重分析（TGA）	430	576	486	416
开始减量温度，℃				
空气中的减重率，%（重量）				
350℃，3h	0	0	0	0
400℃，3h	2.8	2.2	2.4	3.1
比电阻，$10^{-2}\Omega\cdot cm$	1～3	0.5～1	0.8～1	2～3

合成橡胶中若含有该碳纤维，可提高电导系数，适合于做耐高温、耐腐蚀的垫料和薄板材。由短切碳纤维制成的纸，适合于浸渍树脂做静电积集的电极片。酚醛碳纤维的纱线、织物和毡均可用作防护帘、真空电炉隔热层和静电消除刷。

5.6. 酚醛活性炭纤维

酚醛纤维的碳化和活化可一步完成，是在惰性气体保护下于900℃通入含氧的水蒸气或二氧化碳，即可获得酚醛活性炭纤维。被活化的材料可以是长丝束、织物或毡等形式。活化程度通过BET法测定，它主要取决于温度及时间两个因素。

以酚醛纤维为原丝的活性炭纤维，由于起始原料为非晶质，在碳化赋活过程强度损失极少，而由粘胶、聚丙烯腈和沥青等强度、模量和结晶性较高的原丝所制得的活性炭纤维，由于在碳化过程容易发生结晶破裂，使强度损失较显著。酚醛系活性炭纤维的比表面积一般为1500～2500m²/g，最高可达3000m²/g，为此，其外表面积约为粒状炭的1000倍。因此，在吸附性能和强度两方面，它优于其它活性炭材料。表9示出三种活性炭纤维的综合性能，并与粒状活性炭对比[19]。

由于酚醛系活性炭纤维的孔径分布窄（一般集中于几nm的范围），有85%的孔径集中在1.5～1.8nm，随着活化的加剧，孔径和孔容积随之增加。与颗粒状活性炭相比，它具有较好的孔结构、比表面积和孔容积，使它

表9　活性炭纤维的性能

项目 \ 种类	酚醛系	粘胶系	聚丙烯腈系	粒状活性炭
纤维直径,μm	9～11	15～20	6～8	
比表面积,m^2/g	1500～2500	1400	900	800
外表面积,m^2/g	1.0～1.2	0.2～0.7	1.5～2.0	0.001～0.1
微孔径,nm	1.5～3.5	1.4	1.0	1.5～2.5
拉伸强度,MPa	294～392	49～98	294	—
拉伸模量,GPa	9.8～14.7	—	68.6～78.4	—
苯吸收率,%	30～80	30～60	20～45	30～35
甲基蓝脱色率,ml/g	310～380	—	100～150	70～80

具有极快的吸附和脱附速度，适合于气相吸附[20]。另外，酚醛系活性炭纤维毡或织物可用中等强度的电流直接加热，使之迅速方便地获得再生[21]。

酚醛活性炭纤维的强度和柔软特点，使之得以与牛皮纸浆混合进行湿法抄纸，无需外加粘合剂，最终的纸片有效表面积接近所含活性炭纤维表面积的计算值。

这种活性炭纤维有以下两大用途：

(1) 作为吸附材料，可用作溶剂回收装置、脱色、毒气和废气的吸附、家庭用脱臭材料、卫生材料、鞋底脱臭材料、化学兵器防护服、空气净化、水净化、口罩、静电复印机的臭氧吸附分解装置、医疗用恶臭创伤的绷带等；

(2) 作为电子和电极材料，已用于高性能电容器和大型电气贮藏装置、燃料电池和电容器的电极等，这种电极与金属电极不同，由于起不可逆的电极反应，可作为特殊的电极。此外，它还可用作电敏感元件的防护罩和富集式个体采样管，其织物则可用作隔膜分离设备。

参考文献

[1] 宫下雄次・饭塚登志，化学装置，(2)，50～51(1987)。

[2] 罗益锋，化工技术(合成纤维专辑)，(1)，31～33(1974)。

[3] 化学工業時報，9，(1982.1.25)。

[4] 繊維工業雑誌，(2)，40(1987)。

[5] Economy, J., "Phenolic Fibers", vol. 2, pp. 203～228, 1978.

[6] Henrich Follinger, *Textile Chemists Colorists*, (5), 96(1977).

[7] 罗益锋，《国外特种纤维》，77～83页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1980年。

[8] 罗益锋，《世界化学工业进展》，148页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1983年。

[9] 公開特許公報平　2－289117(1990)，田中栄治(クラレケミカル株式会社)。

[10] 公開特許公報　平1－306674(1989)，能間勤，伊藤孝治郎(株式会社ネオス)。

[11] 许哲生、顾小春、杨庙祥，纺织特品技术，(2)，(1984)。

[12] Larry Tewell, *Journal of Coated Fabrics*, 9(4), 217(1980).

[13] Economy, J., Wohrer, L. C., Freciette, F. J., Lei, G. Y., *Applied Polymer Symposium*, 21, 81(1973).

[14] Economy, J., Wohrer L., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol, 15, pp. 370～373, 1971.

[15] 特許公報　昭57－23009(1982)，小関勇，福原由雄(カイノール株式会社)。

[16] US 4321221(1982), Theodore, R. Blackeslee et al. (Union Carbide Co.).

[17] Federkina, S. G., Koziorova, T. N., Chikalo, L. P., *Khimicheskie Volokna*, 6, 15(1982).

[18] "Industrial Health Foundation Inc. Report to the Carborundum Company", 1972.9.

[19] 松井储，加工技術，26(9)，608(1991)。

[20] US 3714111(1973), Economy, J. (The Carborundum Company).

[21] Economy, J., Lin, R. Y., *Applied Polymer Symposium*, 28, 199 (1976).

fenmo tuliao

粉末涂料　Powder Coatings

见涂料。

fenmo yejin

粉末冶金　Powder Metallurgy

马福康　中国有色金属总公司
夏志华　北京有色金属研究总院

1. **概述**…… 872
2. **粉末的性能及检测方法**…… 874
2.1. 物理性能…… 874
2.1.1. 颗粒形状…… 874
2.1.2. 粉末粒度及粒度组成…… 875
2.1.3. 比表面…… 875
2.1.4. 颗粒密度…… 875
2.1.5. 显微硬度…… 875
2.2. 化学成分…… 875
2.3. 工艺性能…… 875
2.3.1. 自然堆积角…… 875
2.3.2. 松装密度与摇实密度…… 875
2.3.3. 流动性…… 876
2.3.4. 压制性…… 876
3. **粉末的制备**…… 876
3.1. 机械法…… 876
3.1.1. 机械粉碎法…… 876
3.1.2. 熔融金属雾化法…… 876
3.2. 物理化学法…… 876
3.2.1. 还原法…… 876
3.2.2. 电解法…… 876
3.2.3. 金属羰基化合物热离解法…… 877
3.2.4. 蒸发-冷凝法…… 877
3.2.5. 晶界腐蚀法…… 877
3.2.6. 类金属化合物粉末的制备方法…… 877
4. **粉末成形**…… 877
4.1. 模压成形…… 878
4.2. 特殊成形工艺…… 879
4.2.1. 冷等静压成形…… 879
4.2.2. 热等静压成形…… 879
4.2.3. 热压…… 880
4.2.4. 粉末轧制…… 880
4.2.5. 挤压成形…… 881
4.2.6. 粉浆浇注…… 881
4.2.7. 高能成形…… 881
4.2.8. 粉末锻造…… 882
4.2.9. 振动成形…… 882
5. **烧结**…… 882
5.1. 固相烧结…… 883
5.1.1. 单元系烧结…… 883
5.1.2. 多元系烧结…… 884
5.2. 液相烧结…… 884
5.3. 活化烧结…… 885
5.4. 加压烧结…… 885
5.5. 熔渗…… 885
6. **烧结制品的后续处理**…… 886
6.1. 重压和烧结…… 886
6.2. 浸油…… 886
6.3. 热处理和化学热处理…… 886
6.4. 电化学镀层…… 886
6.5. 氧化处理…… 886
6.6. 精整…… 886
7. **安全与防护**…… 886
8. **粉末冶金材料**…… 887
8.1. 机械零件…… 887
8.2. 减磨材料…… 888
8.3. 摩擦材料…… 889
8.4. 多孔材料…… 889
8.5. 电工材料…… 890
8.5.1. 触头材料…… 890
8.5.2. 焊接电极材料…… 890
8.5.3. 电刷材料…… 890
8.6. 磁性材料…… 890
8.6.1. 软磁材料…… 890
8.6.2. 硬磁材料…… 891
8.7. 难熔金属…… 891
8.7.1. 钨…… 891
8.7.2. 钼…… 892

8.8. 粉末合金钢 …… 892
8.8.1. 粉末高速钢 …… 892
8.8.2. 粉末不锈钢 …… 892
8.9. 硬质合金、陶瓷和超硬工具材料 …… 893
8.9.1. 硬质合金 …… 893
8.9.2. 陶瓷刀具材料 …… 893
8.9.3. 超硬工具材料 …… 894
8.10. 航空航天用粉末冶金材料 …… 894
8.10.1. 镍基合金 …… 895
8.10.2. 钛合金 …… 895
8.10.3. 铝合金 …… 896
8.10.4. 弥散强化合金 …… 897
8.11. 原子能工程用粉末冶金材料 …… 897
参考文献 …… 898
基本参考文献 …… 899

1. 概 述

粉末冶金是制取金属粉末，并用金属粉末或其与非金属粉末的混合物作为原料制备金属材料、复合材料以及各种类型制品的工艺技术[1~3]。

粉末冶金既是一项新兴的，也是一项古老的技术。考古发现，早在远古即已采用金、银、铜及青铜粉末作为陶瓷的装饰涂料和绘画的颜料。据考证，公元前3000年埃及人已用碳还原氧化铁得到海绵铁，并用之制成锻打的器件；公元3世纪时印度铁匠已用此法制造了“德里柱”，重达6.5t；19世纪初相继在俄国和英国将铂粉经冷压、烧结再热锻制得致密铂币，被认为现代粉末冶金工艺的开端。到1909年W. D. Coolidge用粉末冶金制取的电灯钨丝问世后，粉末冶金获得了迅速的发展。

现代粉末冶金的发展有三个重要的阶段：第一是1909年克服了高熔点金属，如铂、钨、钼等熔铸的困难，制造出电灯用钨丝，迈出了粉末冶金工业应用的第一步，而后在1923年又成功地开发出硬质合金；第二是20世纪30年代用粉末冶金方法制取了多孔含油轴承，并很快在汽车、航空、纺织等工业上得到了广泛的应用，继之，粉末冶金工艺在制取铁基机械零件方面也展现了无切削和少切削的优势；第三是向更高级的新材料、新工艺发展阶段，从本世纪40年代开始粉末冶金成为研制高性能新材料的重要方法，从金属陶瓷、弥散强化材料到粉末高速钢、粉末超合金乃至复合材料相继出现，相应地制粉、成型及固结的手段在现代科技的基础上也有了重大的发展，如粉末轧制、冷热等静压工艺，粉末锻造以及电火花烧结乃至急冷制粉与微波烧结等。

总之，从第二次世界大战之后，尤其是伴随空间技术及原子能工业的兴起，难熔金属，包括钨、钼、钽、铌、钛以及核能用金属如铍、铀、锆以及钍等之粉末冶金取得显见的新发展。与此同时常规的铜及铁之粉末冶金机械零件及结构型材的生产规模亦逐年增长。以美国为例，目前铜粉的年消耗量已达27kt以上，铁及铁基粉末的年消耗量已达180kt以上。80年代末期发达资本主义国家粉末冶金制品产量的年增长率估计为10%[4]。

粉末冶金既是一项技术，又是一门科学。作为一项技术，其主要工艺环节为制取金属粉末、合金粉末、金属化合物粉末及包覆粉末以及将原料粉末成形为压坯、压坯的烧结及烧结后的处理制得成品。成形及烧结又可纳入习惯称之为固结工艺的内容。图1示出基本可能的工艺方案[5]。从中可以看出在具备了合格的原料粉末之后成形及烧结乃最基本的工序。

粉末冶金作为一门科学有其基本的理论体系，主要是粉末成形的理论及烧结理论。前者主要研究压制压力与密度和密度分布的关系；后者主要研究烧结发生的原因，即烧结的原动力或热力学问题以及烧结进行的方式，即烧结的机构及动力学问题。相对而言，成形理论较为成熟，而烧结机制的研究尚处在对不同阶段的个别机制的分析水平，远未形成完整的理论。

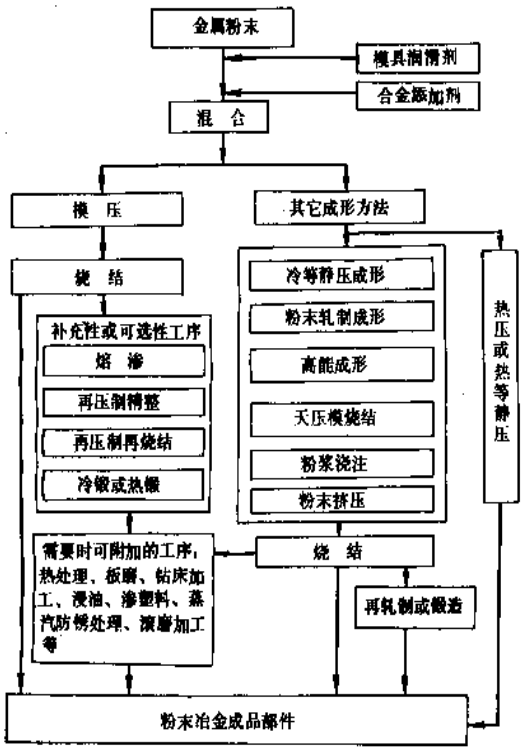


图1 粉末冶金工艺的基本工序

粉末冶金技术的发展及应用是与其工艺的特点分不开的。

(1) 粉末冶金能生产用常规熔炼方法不能制备的具有特殊性能的材料，可以制备孔隙度可控的产品，如各种多孔材料、多孔含油轴承等；能生产金属与金属或非金属的组合材料，如钨-铜假合金型的电触头材料和摩擦材料等；能生产各种复合材料，如由难熔化合物及粘结金属组成的硬质合金和金属陶瓷、弥散强化及纤维强化复合材料等。

(2) 粉末冶金方法生产的某些材料与普通熔炼方法相比性能优越。

a. 高合金化的粉末冶金材料的性能比熔铸法生产的好，如粉末高速钢、粉末超合金可防止成分偏析、保证合金具有均匀的组织和稳定的性能，而细晶组织又改善了材料的热加工性能。

b. 难熔金属材料和制品基本仍以粉末冶金方法生产为主，如钨、钼、铼、钽、铌等，即使可用熔炼法制造所得材料的晶粒要粗、性能要差。

(3) 粉末冶金工艺是一种无切削或少切削的制备方法，可以提高原材料的利用率，有节约能源，节省劳力的长处。

(4) 粉末冶金方法还有利于环境保护的优点。

粉末冶金工艺亦有其自身的局限和不足，如粉末成本高、粉冶制品的尺寸形状受到一定的限制以及烧结零件韧性较差等。但这些问题随着粉末冶金技术的发展正在逐步得到解决，相应地粉末冶金工艺的应用范围和产品的规格不断发展扩大。表1和表2[1]示出现代粉末冶金材料和制品的分类及应用的基本情况。可以肯定粉末冶金将作为材料科学与工程领域中的一门重要学科和新材料研制的重要方法在高科技发展的年代将会发挥日益明显的重要作用。

表1　粉末冶金材料和制品的分类

类　别	材料和制品名称		
机械零件和结构材料	减摩材料	多孔含油轴承	铁基含油轴承
			铜基含油轴承
			铝基含油轴承
		金属塑料减磨材料	
		致密减磨材料	
	机械零件		铁基机械零件
			有色金属机械零件
	摩擦材料		铁基摩擦材料
			铜基摩擦材料
	多孔材料	过滤器	
		其它多孔材料	
		流体分布元件，多孔电极，发散与发汗材料	
		吸音材料	
		密封材料等	
工具材料	硬质合金	含钨硬质合金	Wc-Co硬质合金
			Wc-TiC-Co硬质合金
		无钨硬质合金	碳化钛基硬质合金
			碳化铬基硬质合金
		钢结硬质合金、镍结硬质合金	
	超硬材料	立方氮化硼	
		金刚石工具材料	
	陶瓷工具材料		
	粉末高速钢		
磁性材料和电工材料	磁性材料	软磁材料	
		硬磁材料	
		高温磁性材料	沉淀硬化型高温转子材料
			弥散强化型高温转子材料
			纤维强化型高温转子材料
		矩磁铁氧体、旋磁铁氧体	
	电接触材料	电触头材料	金属-金属触头
			金属-石墨触头
			金属-金属化合物触头
		集电器	
	电热材料		金属电热材料
			难熔金属化合物电热材料
	电真空材料		难熔金属化合物吸气剂材料
耐热材料	粉末超合金		粉末镍基超合金
			粉末钴基超合金
	难熔金属及其合金		粉末钛合金

续表

类别	材料和制品名称		
耐热材料	金属陶瓷	高温金属陶瓷	氧化物基金属陶瓷
			碳化钛基金属陶瓷
	弥散强化材料		氧化物弥散强化材料
			碳化物、硼化物、氮化物
			弥散强化材料
	纤维强化材料		
原子能工程材料	核燃料元件		铀合金、钚合金核元件
			化合物核元件
			弥散强化型复合核元件
	其它原子能工程材料	反应堆结构材料	
		减速材料	
		反射材料	
		控制材料	
		屏蔽材料等	

表2 金属粉末和粉末冶金材料、制品的应用

工业部门	应用举例
采矿	硬质合金，金刚石金属组合材料
机械加工	硬质合金，陶瓷刀具，粉末高速钢
汽车制造	机械零件，摩擦材料，多孔含油轴承，过滤器
拖拉机制造	机械零件，多孔含油轴承
农业机械	机械零件，多孔含油轴承
纺织机械	多孔含油轴承，机械零件
缝纫机制造	多孔含油轴承
造船	摩擦材料，油漆用铝粉
冶金矿山机械	多孔含油轴承，机械零件
电机制造	多孔含油轴承，铜-石墨电刷，粉末永磁材料
精密仪器	仪表零件，软磁材料，硬磁材料
电气和电子工业	电触头材料，电真空电极材料，电容器材料
无线电和电视	磁性材料
计算机工业	记忆元件
五金和办公用具	锁零件，缝纫机零件，打字机零件
医疗器械	各种医疗器械，粉末形状记忆合金
化学工业	过滤器，防腐零件，催化剂
石油工业	过滤器
军工	穿甲弹头，炮弹箍，军械零件

续表

工业部门	应用举例
航空	摩擦片，过滤器，防冻用多孔材料，粉末超合金，陀螺仪表
航天和火箭	发汗材料，难熔金属及合金，纤维强化材料，宇航仪表材料
原子能工程	核燃料元件，反应堆结构材料，控制材料

2. 粉末的性能及检测方法

粉末冶金用的原料粉末基本上属于粉末体的范围内(粒度在500μm～0.1μm)，但有些情况下也采用毫米级以上的粗颗粒，即颗粒冶金[6]，和0.5～0.1μm以下的超细粉[7]。粉末冶金工艺方案及工艺参数的选择乃至最终产品的性能均与粉末性能有直接的关系。由于粉末是颗粒以及颗粒与颗粒间的空隙所组成的分散体系，因此研究粉末体时应分别考虑属于单颗粒、粉末体及粉末体内的孔隙等的一切性质。但在实际工作中通常主要考察粉末物理性能、化学成分及工艺性能[1,2,8]。

2.1. 物理性能

粉末的物理性能包括颗粒形状、颗粒尺寸和粒度组成、比表面、颗粒密度及颗粒显微硬度等。

2.1.1. 颗粒形状

粉末颗粒形状直接影响粉末的流动性、松装密度、气体透过性和压坯及烧结体的强度。观察颗粒形状可以采用光学显微镜、电子透射与电子扫描显微镜，但定量的分析及测定比较困难，通常采取定性的称谓，如球形、近球形、多孔海绵状、多角形、树枝状、片状、不规则状及碟状等以表叙颗粒的外形，见图2[1,8]。同时也采用形状因子或形状系数作为描叙粒形的参数，如延伸度、扁平度、球形度、不等轴系数及表面发展度因子等[1,2,8]。颗粒形状主要取决于制取方法，同时也与物质分子或原子排列的结晶几何学因素有关。

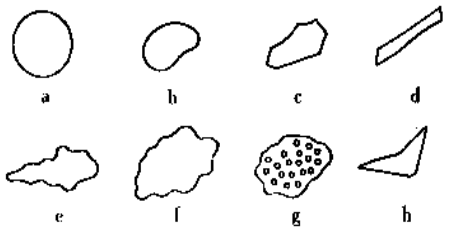


图2 各种形状的金属粉末

a—球形；b—近球形；c—多角形；d—针状；e—树枝状；f—不规则形；g—多孔海绵状；h—碟状

2.1.2. 粉末粒度及粒度组成

由于粉末体由无数颗粒组成，通常通过粉末的平均粒径及具有不同粒径的颗粒占全部粉末的百分含量，即粒度组成或粒度分布表示粉末粒度。根据平均粒径的范围，粉末可以划分成粗粉（150～500μm）、中粉（40～150μm）、细粉（10～40μm）、极细粉（0.5～10μm）及超细粉（<0.5μm）。为测定粉末平均粒度可选用四种不同的粒径基准，即几何学粒径、当量粒径、比表面粒径及衍射粒径，相应的测定方法列入表3中[1]。粒度分布主要以频度分布及重量分布方法应用最广。粉末粒度测试方法中以筛分（>37μm），费氏粒度分析仪（Fisher subsieve analyzer），离心沉降以及显微图像测定仪等方法应用比较广泛。

表3　粒度测定主要方法一览表

粒径基准	方法名称	测量范围，μm	粒度分布基准
几何学粒径	筛分析	>40	重量分布
	光学显微镜	500～0.2	个数分布
	电子显微镜	10～0.01	个数分布
	电阻（库尔特计数器）	500～0.5	个数分布
	重力沉降	50～1.0	重量分布
	离心沉降	10～0.05	重量分布
	比浊沉降	50～0.05	重量分布
当量粒径	气体沉降	50～1.0	重量分布
	风筛	40～15	重量分布
	水筛	40～5.0	重量分布
	扩散	0.5～0.001	重量分布
比表面粒径	气体吸附	20～0.001	比表面积平均径
	气体透过	50～0.2	比表面积平均径
光衍射粒径	光衍射	10～0.001	体积分布
	X光衍射	0.05～0.0001	体积分布

2.1.3. 比表面

1g粉末的表面积以 cm^2/g 表示即为比表面。粉末比表面对粉末参予的反应条件及速率有着重要的影响。作为一般规律比表面的增加与粉末粒度的变细相呼应，但具有同一平均粒径而采用不同方法制备的粉末，其比表面积可以有很大的差异、如粒度为6μm的还原铁粉之比表面为 $516\times10^3cm^2/g$，而基本相同粒度的羰基铁粉之对应值为 $346\times10^3cm^2/g$。比表面的测定主要采用吸附法及空气透过方法。

2.1.4. 颗粒密度

由于粉末颗粒常是有孔的，包括开孔、半开孔及闭孔，因而颗粒的实际密度并不等于粉末材料的理论密度。在粉末冶金学中区别三种颗粒密度：真密度（即材料的理论密度）；似密度（含闭孔体积在内测定的密度值）及有效密度（开孔、闭孔体积均纳入粉末体积之内测定的密度）。在生产实践中颗粒的似密度应用价值较大，常用比重瓶法测定。

2.1.5. 显微硬度

反映粉末中杂质及合金元素含量及晶体缺陷的多少，代表粉末的塑性。测试样品先与树脂类的配粉混合，加压加热固化并制成金相试样后再测定。

2.2. 化学成分

粉末的化学成分应包括主体金属含量和杂质的含量。杂质主要指与主体金属结合形成固溶体或化合物的元素；从原料和在粉末生产过程中带入的夹杂，如 SiO_2、Al_2O_3、硅酸盐、难熔金属或碳化物等颗粒，粉末表面吸附的气体、水分及由之而生成的氧化物。

金属粉末除采用常规的化学分析方法外，氢损法是常用的一种测定粉末氧含量的简便方法、适用于工业铁、铜、钨、钼、镍、钴等粉末。

2.3. 工艺性能

粉末的工艺性能包括自然堆积角、松装密度、摇实密度、流动性、成形性及压坯强度等。

2.3.1. 自然堆积角

为自然松散之粉体锥面与基面之间的角度，随粉末之流动性提高而降低，一般在25～70°之间。球形粉末的自然堆积角最小。

2.3.2. 松装密度与摇实密度

松装密度是粉末试样自然地充填规定容器时，单位容积内粉末的质量，单位为 g/cm^3；松装密度的倒数称松装比容，以 cm^3/g 表示，而松装密度与粉末材料理论密度之比值的百分数称松装比。这是一组对粉末成形时模具设计所必需的参数。松装密度的测定方法已标准化。摇实密度是将松装粉末经振动或敲击使之紧密充填规定容积后所测得的密度，一般比松装密度高20～50%。粉末这一工艺性能的另一表现形式为粉末的孔隙度 Q，代表孔隙体积与粉末体表观体积之比，粉末的孔隙度包括了颗粒之间的空隙体积及颗粒内的更小孔隙的体积在内。若以 d 表示粉末体的密度（松装或振装密度），d_m 为粉末材料的理论密度或颗粒的真密度，则 $Q=1-d/d_m$。粉末体的孔隙度或密度是与颗粒形状、颗粒的密度和表面状态、粉末粒度和粒度组成有关的一种综合性质。原则上说，粉末粒度越细，比表面越大，颗粒形状越不规则，粉末的密度越低。

2.3.3. 流动性

粉末流动性是50g粉末从标准的流速漏斗中流出所需的时间，单位为s/50g，其倒数是单位时间内流出的粉末重量、俗称流速，流动性采用测松装密度的漏斗来测定，流动性与粉末体和颗粒的性质有关，其中颗粒形状对流动性的影响最为突出，等轴状粉末、粗颗粒的粉末流动性好。流动性是直接影响自动压形时的压件密度的均匀性的重要工艺性能。

2.3.4. 压制性

压制性是压缩性和成形性的总称。压缩性代表粉末在压制过程中被压紧的能力，以在标准模具中，粉末在规定的压力和润滑条件下所达到的压坯密度来表示。成形性是指粉末压制后压坯保持既定形状的能力、用粉末得以成形的最小单位压制压力表示、或用压坯的强度表示。实验测定粉末的成形性可用圆柱压坯的抗压强度(即压坯开始出现裂纹的压力值)或通过转鼓试验测定压坯的重量损失之相对百分数表示。影响粉末密度的一切因素均影响压缩性、颗粒的塑性或显微硬度，对压缩性也有影响。而颗粒形状和结构对成形性影响最明显。

3. 粉末的制备

制取粉末是粉末冶金的第一步。为适应不同成分和性能的要求，采用多种多样制粉方法。但依过程的实质可大体分成机械法及物理化学法[1,2,9]。

3.1. 机械法

3.1.1. 机械粉碎法

机械粉碎是靠压碎、击碎和磨削等作用，将块状、粒状金属或合金粉碎成粉末。在制粉过程中原料的化学成分基本不发生实质性的变化。这种方法既是一种独立的制粉方法，又常作为某些制粉方法不可缺少的补充工序，因此在粉末生产中占有重要的地位。根据物料的性状及粉碎程度的要求可以分成粗碎及细碎两类。根据粉碎作用的机制，可以区分出以压碎为主的碾碎、辊轧、颚式破碎等；以击碎为主的锤磨；属于击碎和磨削等多种作用的球磨、棒磨等。机械粉碎法原则上主要适用于脆性材料，如硅、铍、锑、铬、锰、铁合金及铝镁合金等。机械粉碎法中旋涡研磨、冷流制粉可用于塑性金属和合金的粉末制取。新近发展起来的机械合金化法(MA)是一种利用高速球磨机直接制取超合金、弥散强化材料和复合材料粉末的机械制粉法[10,11]。

3.1.2. 熔融金属雾化法

是直接击碎液体金属或合金而获取粉末的方法。应用较为广泛、生产规模仅次于还原法。可用于制取铅、锡、铝、锌、铜、镍、铁等金属，也可以制取黄铜、青铜、合金钢、高速钢、不锈钢乃至钛合金粉末。雾化法包括：二流雾化法，即金属液流为高速气流或高压水流所击碎的方法；离心雾化法，包括旋转圆盘雾化、旋转电极雾化、旋转坩锅雾化等及其它的如超声雾化、转辊雾化等[1,12]。雾化法既作为常规金属和合金粉末的工业生产方法，又可作为特种金属及合金粉末以及微晶、非晶粉末的制备手段，如快速冷凝制粉法(rapid solidification technology)[2,11]。

3.2. 物理化学法

是指在粉末制备工艺中由于所产生的物理化学过程而使原料的化学组成产生了明显变化的方法。与机械法相比，物理化学法适用性更强，有的粉末性能要求只有通过物理化学法方能满足。

3.2.1. 还原性

是将金属氧化物或其盐类通过与不同形态的还原剂的化学反应还原成金属粉末的方法。这是一种应用最广泛的制粉方法，特别是直接以矿石或冶金工业废料如轧钢铁鳞作原料时，还原法最经济。用固体碳和氢还原制取钨、钼、铁、铜、钴、镍等粉末；用钠、钙、镁等金属作还原剂可以制取钽、铌、钛、锆、钍、铀等稀有金属粉末。归纳而言，不但还原剂可呈固态、气态乃至液态，而且被还原的物料也可处于固态、气态及液态(见表4)[1]。

表4 还原法的使用范围

被还原物料	还原剂	举例	备注
固体	固体	$FeO+C\longrightarrow Fe+CO$	固体碳还原
固体	气体	$WO_3+3H_2\longrightarrow W+3H_2O$	气体还原
固体	熔体	$ThO_2+2Ca\longrightarrow Th+2CaO$	金属热还原
气体	固体	——	
气体	气体	$WCl_6+3H_2\xrightarrow{\Delta} W+6HCl$	气相氢还原
气体	熔体	$TiCl_4+2Mg\longrightarrow Ti+2MgCl_2$	气相金属热还原
溶液	固体	$CuSO_4+Fe\longrightarrow Cu+FeSO_4$	置换
溶液	气体	$Me(NH_3)_nSO_4+H_2\longrightarrow Me+(NH_4)_2SO_4+(n-2)NH_3$	溶液氢还原
熔盐	熔体	$ZrCl_4+KCl+Mg\longrightarrow Zr+$产物	金属热还原

3.2.2. 电解法

在粉末生产中具有重要作用，其应用规模在物理化学法中仅亚于还原法，实质上也算一种特定条件的还原法，其优点是适用性广而所得产品的纯度较高，压制性

能好，粒度可控，但耗电较多，不如还原及雾化所得粉末经济，电解制粉可分成水溶液电解、有机电解质电解、熔盐电解和液体金属阴极电解，其中应用较多的为水溶液电解和熔盐电解。水溶液电解可制备铜、镍、铁、银、锡、铅、铬、锰等金属粉末，在一定条件下也可使几种元素同时还原沉积而制得如 Fe—Ni、Fe—Cr 等合金粉末。熔盐电解法主要用于制取某些稀有难熔金属粉末，如钛、锆、钽、铌、钍、铀、铍等纯金属粉末。熔盐电解制取大多数粉末的电解质是氯化物或氟化物，并在低于金属的熔点温度下进行电解[1,2]。

3.2.3. 金属羰基化合物热离解法

周期表Ⅴ-Ⅷ族过渡金属性与一氧化碳生成金属羰基化合物〔$Me(CO_n)$〕。这些羰基化合物是易挥发的液体或易升华的固体，同时很容易分解生成金属粉末和一氧化碳。如 $Ni(CO)_4$ 为无色液体，熔点－25℃，沸点 43℃；而 $Fe(CO)_5$ 为琥珀色液体，熔点－21℃，沸点 103℃。羰基物热离解法原则上由合成金属羰基化合物与热离解两个步骤组成。羰基法的主要优点在于可适用制备各种不同的金属粉末，同时粉末粒度可以通过工艺条件的调整在较宽范围内加以控制，实际应用价值最大的是用羰基法制取镍粉及铁粉，间或也用于制取钴、钨、钼和铂族金属粉。所得的粉末纯度高，如羰基铁粉一般不含硫、磷、硅，若不计算碳和氧是铁粉中最纯的，经过退火处理碳和氧的总量亦小于 0.03%。再有可以制备合金粉末和包覆粉末，如 Fe-Ni、Ni-CO、Fe-CO 及在 Al、SiC 粉末上沉积 Ni 的包覆层等。但羰基法的不足是成本高，而且金属羰基化合物挥发时均有不同程度的毒性，必须采取防护措施[1,13]。

3.2.4. 蒸发-冷凝法

是将金属加热转化成蒸气，然后再将之冷凝于低于该金属熔点的表面上形成沉积的粉末，主要适用于蒸气压较高的金属如锌、镉、铍等。电子束及离子束熔炼方法的发展，难熔金属的粉末也可用此法制备。由于金属的蒸发速度较低，所以限制了这一方法的大规模应用。所得粉末的粒度可在小于 0.1μm 及 10～20μm 之间，粒形依沉积的条件不同可获得球形及鳞片状的。在真空条件下进行蒸发-冷凝，可得到高纯金属粉末[1,2]。

3.2.5. 晶界腐蚀法

是采用专门的溶液将合金晶界层溶解而制成粉末。主要适用于无法或难以用其它方法制成粉末的合金、同时存在价廉的合金机加废料。典型的用例为制备不锈钢粉末。为了提高合金对晶界腐蚀的敏感性，应进行淬火及退火的热处理，以促进碳化铬在晶界的析出，造成晶界附近的贫铬区，然后以含 10%H_2SO_4 及 11%$CuSO_4$ 的水溶液处理即可得到不锈钢粉。粉末的粒度依淬火的加热温度及时间而定，一般可小于 0.5μm。晶界腐蚀法的应用因所得粉末的价格偏高而受到限制[2]。

3.2.6. 类金属化合物粉末的制备方法

由于过渡族金属的氢化物、碳化物、氮化物、硼化物及硅化物大多均具有高硬度和高熔点，因而作为金属陶瓷材料的组成成分在粉末冶金领域的作用日益突出，其粉末的制备方法主要有元素直接合成法、还原化合法及自蔓燃合成法[2]。元素直接合成法是对所有类金属化合物应用最为广泛，而且简易可行的方法。如钛、锆、铪、钒、铌、钽及铬和锰的氢化物的制备；Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ族过渡金属的碳化物也可用直接合成法制备；直接合成氮化物可用氮、氨作用于金属粉末或氢化物；而硅化物及硼化物的直接合成多采用热压法。还原化合法是最为经济的制备类金属化合物粉末的方法，应用最普遍的是以碳还原金属氧化物制备碳化物的方法，同样也可以用碳还原法在氮气中制备氮化物。在生产规模下可以用碳化硼与金属氧化物反应制备硼化物。难熔金属的硅化物可用碳还原金属氧化物及氧化硅制备。高温自蔓燃合成法是利用大多数金属元素与硼、碳、氮、硅反应的放热性，以及这类化合物的高生成热和非金属原子在金属中扩散的高活化能。因而合成反应可在引发之后于一狭窄的不断移动的区间内进行。自蔓燃合成反应的概括化学式为：

$$\sum_{i=1}^{m} a_i X_i + \sum_{j=1}^{n} b_j Y_j = Z$$

式中 X ——为金属粉末，如 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W 等；

Y ——作为氧化性元素，如 B、C、N、Si 等可在粉末、液体或气体状态使用；

Z ——反应产物，一般处于固态，如硼化物、碳化物、氮化物及硅化物等。

根据反应物的状态自蔓燃合成反应可有三种类型：即 X 与 Y 均以粉末状态在真空或惰性气体介质中燃烧，如制备碳化物、硼化物、硅化物；X 粉末在气体 Y 中燃烧，如氮化物的制备；最后为粉末 X 在液体状态下的 Y 中反应，如金属在液氮中反应生成氮化物。高温自蔓燃合成反应的温度在 1500～3500℃之间，反应速度为 0.1～15cm/s。这种方法由于设备简单、产品质量好、反应速度快而且基本没有能耗，并能合成金属间化合物，因而作为制粉方法具有广阔的应用前景[2,14]。

4. 粉末成形

是使金属粉末密实成具有一定形状、尺寸、孔隙度和强度的坯块的工艺过程，是粉末冶金工艺的第二道基本工序。成形方法可分成普通模压成形和特殊成形两大

类。粉末成形前均应经过必要的预处理，包括退火、筛分、混合、制粒以及添加润滑剂等[1,2,9]。

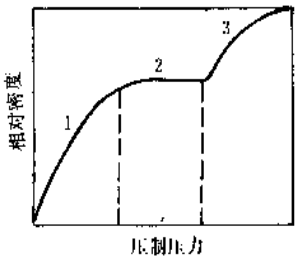


图3 可塑性金属粉末成形过程中三阶段示意

通常作为理想状态可将压制过程区分为三个阶段[2]。第一阶段主要是粉末发生位移、充填孔隙、密度随压力增加较快的滑动阶段；第二阶段为压缩阻力增大，虽压力增加而孔隙度不见减少的阶段；而当压力继续升高超过粉末的临界应力后粉末开始塑性变形则进入第三阶段。见图3。实际操作中这三个阶段是互相重叠的，粉末成形理论的研究始于本世纪20年代，至今已形成了众多的压制理论公式或经验公式，其中以前苏联巴尔申(Бальшин)[3]及我国的黄培云方程最为重要[1]。巴尔申在假设虎克定律亦适用于粉末的塑性变形和颗粒不发生加工硬化的条件下推导出：

$$\lg P = m\lg V + \lg P_m$$

式中 P_m——将粉末压成致密无孔压坯的压力；

P——实际压制压力；

V——压坯的相对密度；

m——压制指数。

黄培云压制方程是将粉末作为非线性弹滞体对待导出双对数方程[15]：

$$\ln\ln\frac{(d_m-d_0)\ d}{(d_m-d)\ d_0} = n\ln P - \ln M$$

式中 d——压坯密度；

d_0——压坯原始密度；

d_m——致密金属密度；

P——压制压强；

n——硬化指数的倒数；

M——压制模量。

根据实验验证黄氏方程在较宽的压力范围内对软硬粉末的适用情况均较良好，而巴尔申公式用于硬粉较软粉好。总之，成形理论及成形工艺的研究是现代粉末冶金最活跃的领域。

4.1. 模压成形

是制取粉末冶金制品应用最为广泛的成形方法，可分为单向模压和双向模压两种。浮动模压同样可以达到双向压制的效果[1,2,6]。双向压制有利于改善压坯密度分布的不均匀性见图4，在批量生产的条件下模压多采用自动压机，简单形状的小件压制速度可达200件/min，压制大件根据压坯的尺寸、形状复杂程度以及粉末的流动性不同，压制周期需时5～25min。自动模压成形的周期一般包括充粉、压制及脱模三道程序。表5中示出常见的金属粉末的压制压力数据[5]。

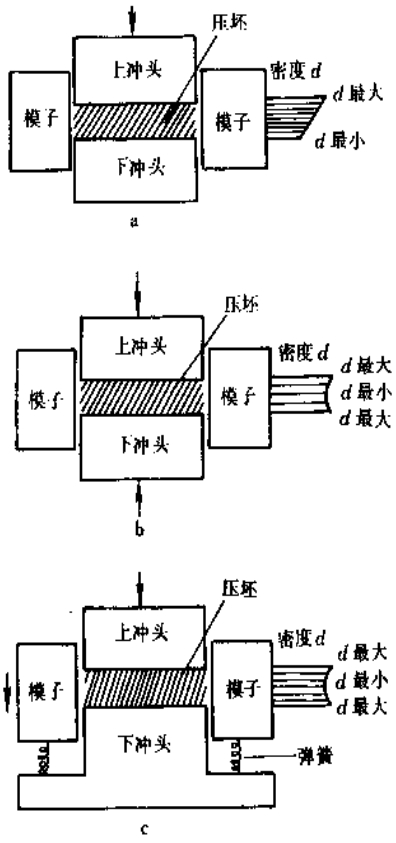


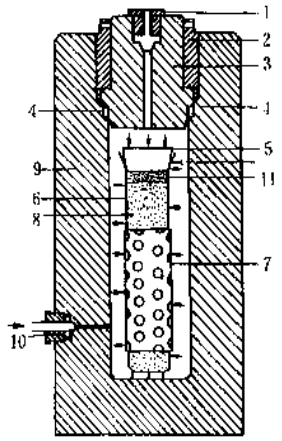
图4 压制方式和压坯密度分布示意

a. 单向压制；b. 双向压制；c. 浮动压制

表5 各种粉末模压成形所需压力及压缩比

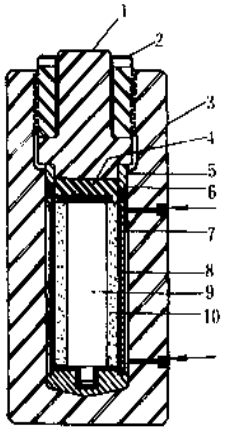
压坯类型	成形压力，MPa	压缩比①
黄铜零件	413～690	2.4～2.6∶1
青铜轴承	207～276	2.5～2.7∶1
碳素制品	138～165	3.0∶1
碳化物	138～414	2.0～3.0∶1
铁粉制轴承	207～345	2.2∶1
铁粉制零件		
低密度	345～483	2.0～2.4∶1
中等密度	483～552	2.1～2.5∶1
高密度	483～828	2.4～2.8∶1
铁粉磁芯	138～690	1.5～3.5∶1
钨制品	69～138	2.5∶1
钽制品	69～138	2.5∶1

① 压缩比指充填在模腔的粉末压前与成形后的高度比。



a. 湿袋模具成形

1—排气塞；2—压紧螺帽；3—压力塞；4—金属密封圈；5—橡皮塞；6—软模；7—穿孔金属套；8—粉末料；9—高压容器；10—高压液体；11—棉花



b. 干袋模具成形

1—上顶盖；2—螺栓；3—筒体；4—上垫；5—密封垫；6—密封圈；7—套板；8—干袋；9—模芯；10—粉末

图5　冷等静压成形原理图

模压成形用的模具设计和制作是保证成形工艺效果的重要环节，应根据待成形的粉末松装密度、压坯要求密度和弹性后效等因素设计模具。模具材质可选择热处理合金钢或硬质合金，后者适用于成形大批量尺寸精度高的产品。

4.2.　特殊成形工艺

4.2.1.　冷等静压成形

是利用液体作为传压介质将放在高压容器中密封于塑性包套内的金属粉末施加各向均一的压力达到成形的目的。关于冷等静压的报道始见于1913年，并于1936年开始用于钨钼条材的成形[1,16]。与钢模成形相比等静压成形，具有能够压制复杂形状，尤其是长径比大的坯料和由于摩擦损耗小单位压制压力低、压坯密度均匀、模具材料成本低廉等优点，因而近20年来已发展成为粉末冶金和陶瓷工艺中十分重要的成形方法。冷等静压按粉料装模及其受压形式可分成湿袋法及干袋法（见图5）[1]。其主要区别在于：湿袋法是将装好粉末的塑性包套自由放入高压容器之内成形，装粉与脱模均在高压缸外；而干袋法是将模具固定在高压容器内，装粉及脱模均在压机上进行。湿袋法较为灵活，一次可压制几种不同形状的坯料，但效率偏低；干袋法适用于批量生产，易于自动化，生产率可达10～15个/min。等静压成形的坯料尺寸可由几cm到2m长，直径亦可达到1m。等静压高压容器根据结构形式之不同可分成螺纹式及框架式两种。近10多年来等静压设备设计及制造方面的进步，尤其是预应力缠绕式缸体及受力框架的发明，即瑞典的Quintus式压机的问世为制作大型的操作安全的等静压设备创造了条件[16,17]。

4.2.2.　热等静压成形

将抽空密封于特制容器内的粉末体或粉末压坯，在热等静压机高压容器内通过气体压力介质（通常为氩气），同时加热加压，以达到成形和致密化的工艺称之为热等静压（见图6）[16]。它的主要优点是可以直接成形出形状复杂乃至中空的部件，而近净形成形工艺的开发，使这一长处更为突出，同时由于成形温度低于热压温度，可以获得致密的细晶结构，从而提高了材料的综合性能水平（见表6）。热等静压方法自本世纪50年代由美国Battelle研究所创建以来，经过工艺及设备方面的不断改进，已成为制取粉末冶金大型复杂形状制品及高性能材料的先进工艺。热等静压除了作为单纯的成形手段之外，还可以发挥消除金属材料中的缺陷以及疲劳损伤和热扩散粘结手段的作用[16～18]。热等静压工艺的主要不足是设备投资高，工艺要求严格。尽管如此，对难熔稀贵金属及高温合金和高速钢等重要领域热等静压工艺已成为重要的成形方法。另外，80年代以来根据热等静压原理相继开发了大气压力烧结法、冲压成型法、陶瓷颗粒压结法、快速多向成型法等准热等静压成形方法（Preudo HIP）[17]。

热等静压工艺由包套的设计制备与粉末的处理、充

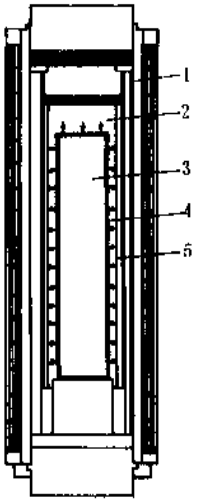


图6　热等静压成形原理图
1—压力容器；2—气体压力介质；3—压坯；
4—包套；5—炉子

表6　热等静压与热压之工艺参数与制品密度对比

材　料	压制温度，℃		压制压力，MPa		相对密度，%	
	热等静压	热压	热等静压	热压	热等静压	热压
铁	1000	1100	97.5	9.81	99.9	99.4
铝	1350	1700	97.5	27.5	99.8	90.0
钨	1485～1590	2100～2200	68.7～137.4	27.5	99.0	96～98.0
W-Co硬质合金	1350	1410	97.5	22.5	99.999	99.0
氧化锆	1350	1700	146.2	27.5	99.9	98.0
石墨	1595～2315	3000	68.7～103	29.5	93.5～98.0	89～93.0

填、热等静压及包套的脱除三个基本环节组成。包套材质的选择以及可靠的真空封焊十分重要。热等静压过程根据加热及加压方式的组合差异，可划分成先打压后升温、先升温后打压以及热装炉三种。以第一种最为常见，适于试验及小批量生产；第二种适于玻璃包套材料的成型；第三种是粉末高速钢的生产方法。目前热等静压设备已有系列化的规格：从试验室的微型压机到直径超过1m、长度2m左右的工业压机，工作温度及压力亦已达到2000℃及200MPa[16,17]。

4.2.3.　热　压

在加热条件下的普通模压成形法，将成形和烧结组合成一道工序的压制方法[1,8]。热压温度应选择在粉末主体组元的再结晶温度之上，依压制材料的不同，约在熔点的0.5～0.9的范围内。保压的时间要在几十秒到几分钟。从能耗及生产效率方面比较，热压不如模压而后烧结的工艺，但热压能提高压坯的密度，从而保证产品具有良好的机械物理性能，同时热压也是制备某些难熔金属、碳化物、硼化物、氮化物、硅化物及难熔氧化物的大型致密压坯的唯一方法[2]。纤维强化复合材料也多用此法制备。常用的模具材料为石墨。热压的加热方式可采用直接经上下冲头通电的电阻加热方式、感应加热及模子组合体在炉内加热方式（见图7）。热压工艺大多作为试验研究的手段，但金属铍及有些摩擦材料是以热压为工业生产方法的[2,6,9]。近10年来将高温自蔓燃合成与热压工艺结合直接生产超硬材料的技术受到各国的重视[19]。

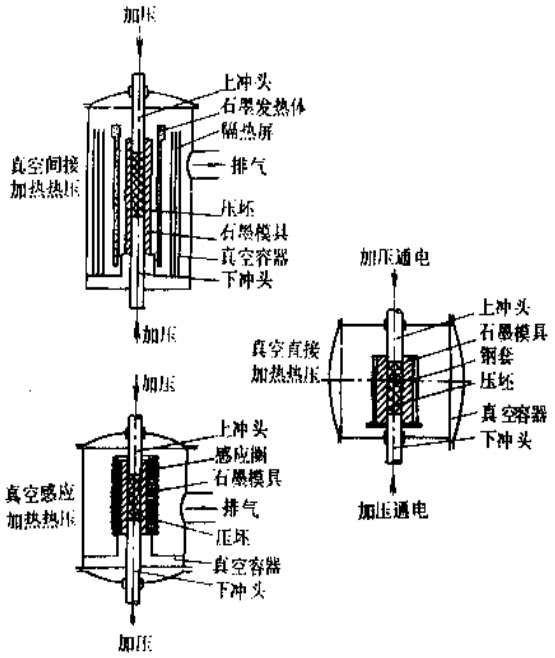


图7　真空热压加热方式示意

作为热压工艺的一种改进，发展了所谓“电火花烧结”的成形方法，其原理为在作为电极的热压模具上下冲头上导入叠加的直流及交流电，造成粉末颗粒之间的放电，从而加速致密化过程，这一工艺已在铍及钛合金粉末和硼纤维强化铝合金的固结上得到应用[6]。

4.2.4.　粉末轧制

是将金属粉末装在一个特制的漏斗中并保持给定的料柱高度，当轧辊转动后由于粉末与轧辊的外摩擦力及粉末体内摩擦力的作用，粉末连续不断地被咬入到变形区内，受到轧辊的轧压，从而成形具有一定强度和密度的连续板带坯料[1,2,9]。这些坯料经过预烧结和烧结处理，然后再经轧制，热处理等工序即可制成一定孔隙度或致密的粉冶板带材（见图8）[20]。粉末轧制属粉末冶金连续成形工艺范畴，原始构思产生在1902年的德国西门子专利，到60年代已发展成为工业规模的方法，用于生

产不锈钢、镍、钴等合金粉末带材，被誉为最重要的粉末冶金工艺之一[2,6]。与铸锭轧制方法相比，其优点是：能够生产一般轧制法难以或无法生产的板带材，如各种双金属或多层金属带材、多孔过滤材料等；能够生产成分比较精确的带材，避免成分偏析；轧制出板带具有各向同性；工艺流程简短，节约能源，而且成材率高。但粉末轧制板材的厚度受轧辊直径的限制，一般不能超过10mm，只能制取简单形状的板带。粉末轧制可分为冷轧及热轧法两种。热轧法是将粉末预热后再轧制，这样可以提高轧制速度，在同样的辊径条件下获得较厚的板坯。热轧铜粉可以得到100%密度的带材。铝及铝合金喷雾颗粒热轧成为致密板带是粉末轧制工艺的最新应用成果。

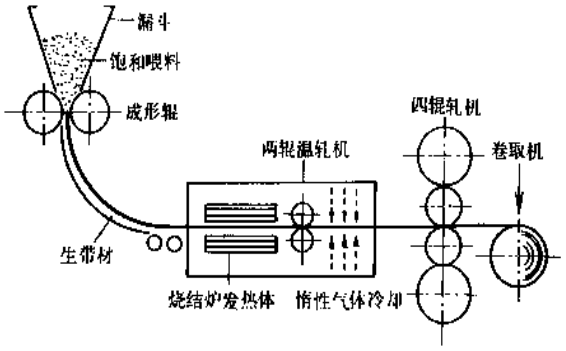


图8　粉末轧制工艺方案示意

4.2.5.　挤压成形

指粉末体或粉末压坯在压力作用下，通过规定的压模模孔挤成要求断面形状的制品成形方法。挤压成形可分为冷挤压法和热挤压法[1,2]。粉末冷挤是将金属粉末与一定量的有机粘结剂混合，然后在较低的温度下（40～200℃）以较低的压力（7MPa左右）挤压成形，通常称做粉末增塑挤压成形或注射成形。增塑剂应具有良好的可塑性质、较强的粘结能力、不与粉末物料产生化学反应，并能在制品烧结过程中全部挥发除去。石蜡及塑料为经常选用的增塑剂。硬质合金的挤压成形多用石蜡，其用量根据合金牌号及挤压模具孔型的大小一般为6.0～9.0%。注射成形镍、蒙乃尔合金、不锈钢多孔过滤器时石蜡的加入量为4～11%。注射成形可以制取难以压制成形材料（如难熔金属和化合物、碳化物、硬质合金以及氧化物为基的金属陶瓷等）的管、棒、型材及长度很大的制件。所得的压坯密度均匀。注射成形工艺可以分成预压及注射两个阶段，预压压力的提高有利于改善注射成形所得产品的性能。注射成形后的坯料，应根据粉末材质的不同选择氧化、惰性或还原性和真空气氛进行烧结。收缩率一般在20～25%的区间。热挤压是将加热后的粉末或压坯加压使之流经模具的型孔的工艺过程。热挤压综合了热压及热机械加工，可提供完全致密的产品。热挤压的坯料可以是粉末、模压或冷等静压乃至热压坯，为了防止氧化，往往采用金属包套，或玻璃及陶瓷包套。热挤压方法已成功地用于铝、镁、铍和弥散强化材料和粉末不锈钢管材的制备。

4.2.6.　粉浆浇注

是陶瓷工业采用了200多年的成形技术，从本世纪30年代移植成为金属粉末及碳化物、氮化物和硼化物的成形方法，到60年代这一方法已被公认为制取复杂形状大件粉冶制品的有效方法[1,2]。随着热等静压技术的发展，可以结合粉浆浇注法制取某些新型特殊材料如钨纤维强化的镍基高温合金。粉浆浇注工艺原理如图9所示。首先将粉末与水（或其它液体如甘油、酒精等）制成一定浓度的悬浮粉浆，注入具有所需形状的石膏模中，多孔石膏模吸收粉浆中的水分，而粉浆物料则在模内得以致密，并形成与模具内腔形面相应的成形注件，所得的浇注坯料需经干燥后再烧结成最终成品。此方法的设备简单、工艺费用低，但周期长、效率低、故只能作为通用成形方法的一种必要的补充。

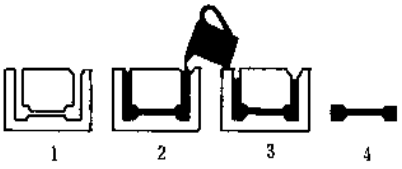


图9　粉浆浇注工艺原理图
1—组合石膏模；2—粉浆浇注入模；
3—吸收粉浆水分；4—成形注件

4.2.7.　高能成形

指利用高压冲击波的作用使粉末或粉坯在1秒钟内压缩致密的成形方法，也叫做冲击成形[1,2]。高能成形工艺中以利用炸药作为能量载体，即爆炸成形最有实用价值。爆炸时所产生的冲击压力可达10^6MPa，比一般模压成形压力大几百到上千倍，故可以直接压制超硬粉末材料和常规压机无法压制的大型预成形件。爆炸成形的坯料相对密度可达到92～95%。其实施方案可分为直接加压式及间接加压式（见图10）。后者是利用液体介质传递爆炸产生的冲击波，类似等静压制。爆炸成形已用于成型真空电弧熔炼的钛电极，压坯密度可达97%以上[1]，利用爆炸成形压制B_4C、Si_3N_4及LaB_6等脆性高温材料的工作成为粉冶领域的一个重要方向[2]。

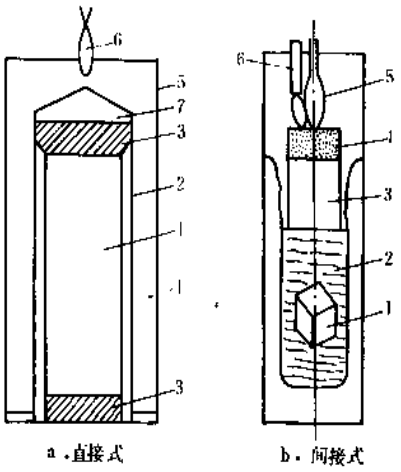


图10　爆炸成形装置示意

a. 1—粉末；2—钢管；3—钢垫；4—炸药；5—硬纸壳；6—爆炸器；7—木塞

b. 1—粉末；2—液体；3—冲头；4—炸药；5—点火装置；6—缓冲装置

4.2.8. 粉末锻造

通常是将粉末、粉末预成形坯或烧结的预成形坯经加热后在闭式模中锻造成零件的方法，是将传统粉末冶金和精密模锻结合起来的一种工艺[1,2,8]。它兼有两者的优点，可以制取相对密度98%以上的零件，获得均匀的细晶组织，从而显著提高强度和韧性，使粉末锻件的物理机械性能接近，达到甚至超过熔铸锻件水平。同时可以保持粉末冶金少、无切屑工艺的长处，为制取高密度、高强度、高韧性粉末冶金部件开辟了广阔的前景，成为现代粉冶技术最重要的发展方向之一。

常用的粉末锻造方法有粉末热锻和粉末冷锻。而粉末热锻又可分为粉末直接锻造、烧结锻造和锻造烧结三种，其基本工艺流程如图11所示。锻造后的补充工序是为了进一步提高粉末锻件的性能和精度，包括精整、机加工及热处理等。锻造后的热处理可使组织均匀、孔隙球化、颗粒间联结加强，从而有利于锻件性能的稳定和提高。粉末锻造的最早工业应用始于1910年，即粉末可锻钨的研制，而粉末锻钢的迅速发展是从60年代起步的。汽车工业是粉末钢铁锻件的主要用户，主要作传动零部件及引擎零件，另外工具行业及农机行业也采用粉末锻造制品。目前，不仅粉末锻造的材质和应用范围在不断扩大，而且粉末锻造方法也不断发展，如两次锻造法、松装锻造法、喷雾锻造法（osprey process）、球团锻造法及摇摆模冷锻等。其中喷雾锻造法特别受到粉末冶金界的重视，具有发展前景[21]。

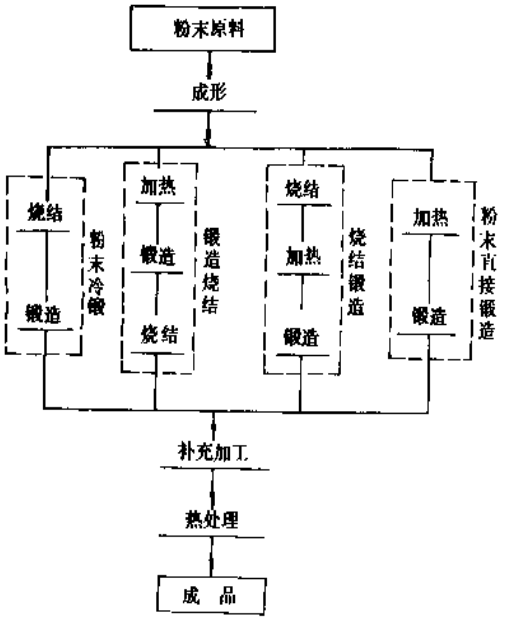


图11　粉末锻造的基本工艺流程

4.2.9. 振动成形

多作为其它成形方法的预备工序，特别是成形大尺寸工件时，如等静压成形高速钢、金属铍粉等。若作为直接成形手段，粉末放在模子中或专门的容器中经振动密实成形之后转入烧结工序。二氧化铀的颗粒可用此法成形固结达到95%的理论密度。石墨电极也用振动成形法制备。

5. 烧　结[1,9,22,23]

粉末经压制成形后的压坯，粉末颗粒间呈机械咬合，并存在相当数量的孔隙，强度很低。为了达到粉末冶金材料和零件所要求的最终组织状态、物理和机械性能，压坯必需进行烧结处理。也有一些粉末冶金零件如多孔材料，为达到较高的孔隙率和一定的强度，粉末也可不经压制而直接进行烧结。因此，烧结是粉末冶金生产过程中的重要工序，对粉末冶金制品的生产和最终产品的组织和性能起着决定的作用。烧结即是使压坯或松装粉末进一步结合起来，以提高强度及其它性能的一种高温处理工艺。在烧结过程中粉末颗粒发生相互流动、扩散、溶解、再结晶等物理化学过程，消除粉末体中的部分或全部孔隙，使粉末体进一步致密[23]。

烧结体的组成种类很多，有纯金属、固溶体或化合物组成的单元系，也有由金属-金属、金属-非金属或金属-化合物等组成的多元系。按照烧结体的组成和烧结过程中有无明显的液相出现，以及是否采取了强化烧结手段，在粉末冶金生产中有许多不同的烧结方式，包括固相烧结（单元系和多元系），液相烧结，活化烧结和加压烧结等。

5.1. 固相烧结

5.1.1. 单元系烧结

烧结体是由纯金属、固溶体或化合物组成的单元系，是在低于组元熔点的温度下进行的固相烧结。一些难熔金属、α黄铜或奥氏体不锈钢的烧结即属单元系烧结，它也多用于进行烧结机理的模型研究。烧结是一个复杂的过程，其中烧结体将发生一系列物理和化学变化，如水分或有机物的蒸发或挥发，吸附气体的排除，粉末颗粒表面氧化物的还原。烧结过程中烧结体内通过原子或分子的运动而发生的物质迁移，使烧结体的组织结构发生复杂变化，诸如孔隙的收缩和消失，粉末体应力的消除、再结晶和晶粒长大等。这些变化最终导致烧结体的收缩、致密和性能的改善。

(1) 烧结体组织和性能的变化　压坯中存在的孔隙约占体积的 10～40%，并且孔隙间相互连通。在烧结过程中，首先粉末颗粒间的接触面扩大，同时颗粒间形成的孔隙发生收缩，连通孔隙逐渐收缩成闭孔，孔隙变圆。孔隙也由原来微细分散的变成较大集中的，而数量越来越少，最后趋于消失。随着颗粒间接触面的扩大，总孔隙体积的减少，颗粒间距离的缩短，烧结体尺寸收缩，密度增加。

在压制过程中，粉末颗粒承受不同程度的变形，因此，在烧结过程中会发生回复、再结晶和晶粒长大的现象，并且再结晶晶粒穿过原始颗粒间界生长，颗粒间界消失，从而烧结体由颗粒聚集体变成晶粒聚集体。烧结体的晶粒组织具有晶粒细小、晶粒取向不明显的特点。

在烧结过程中，随着烧结体组织结构的变化，烧结体的性能也发生变化，见图 12。随着烧结温度的升高和时间的延长，烧结体的电阻率降低，强度增加。烧结体的性能与密度有关，一般的粉末冶金烧结制品当密度接近理论密度时，其强度可达到或相当于同类熔炼加工材料的水平，但塑性和冲击强度则较低，仅相当或优于铸造材料的水平。

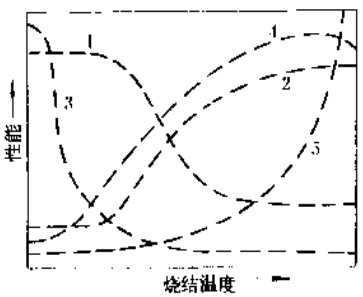


图 12　烧结对性能的影响[5]

1—孔隙率；2—密度；3—电阻率；4—强度；5—晶粒大小

(2) 烧结机理　粉末压坯中存在大量颗粒接触界面和孔隙表面，具有较高的表面能，粉末颗粒因加压成形又存在畸变能。因此，粉末压坯处于高能量状态。从热力学条件看，烧结是系统自由能减小的过程。烧结的动力即来自烧结体内自由能的降低，它包括在烧结过程中因颗粒接触界面（烧结颈）的增大和颗粒表面平直化引起的粉末体的总表面积和表面自由能的减小，因孔隙的圆化、收缩和数量的减少，造成的孔隙总表面能的减小，以及颗粒内部畸变能的消除。

在烧结过程中，颗粒接触面（烧结颈）的增大和孔隙的圆化、收缩和减少都是物质迁移的结果。烧结时物质迁移的几种机构有蒸发与凝聚，粘性流动，扩散流动，塑性流动。对于蒸气压高的物质，如 NaCl 的烧结、蒸发与凝聚机构是重要，但对于大多数金属来说，这一机构不起重要作用，因为大多数金属在接近它们的熔点温度时的蒸气压都是低的。粘性流动机构在金属晶体的烧结中很难进行，但对于玻璃一类非晶体的烧结这种机构还是重要的。塑性流动机构是建立在位错运动的基础上，在加压烧结中是重要的物质迁移机构。在金属材料的烧结过程中扩散流动是十分重要的，扩散流动的方式有表面扩散、体积扩散（晶格扩散）和晶界扩散。扩散流动主要以空位扩散机制为基础。

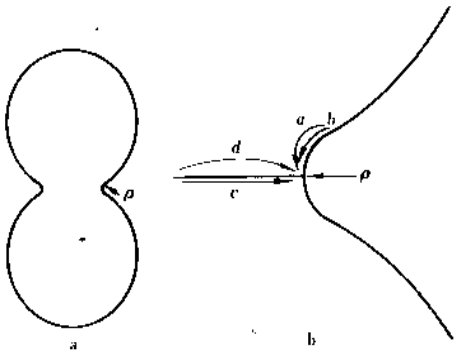


图 13　两个球形颗粒的连接模型[22]

图 13a 是两个球形颗粒的连接模型。ρ 为烧结颈的曲率半径。图 13b 为烧结颈部分的放大图。假设相连二球形颗粒为具有不同取向的单个晶粒，颗粒的连接界面亦是晶粒界面。由于缩颈处的曲率比相邻表面处的大，因而缩颈处具有较高的化学势和空位浓度，相邻表面处的化学势和空位浓度则较低，它们的空位浓度差将导致空位从缩颈处向相邻表面的流动，即原子从相邻表面向缩颈处的反向流动，这种原子迁移有两个途径，即图 13b 中所示的 b 途径—表面扩散和 a 途径—体积扩散。此外，晶界可看成是空位阱，处于张应力状态的缩颈处的空位也向处于压应力状态的晶界流动，即原子由晶界向缩颈处流动，这种原子迁移也有两个途径，即图 13b。所示的 c

途径—晶界扩散和d途径—体积扩散。通过这四个扩散流动途径，导致了烧结颈的长大，孔隙的球化和收缩，以及烧结体的致密化。

实际上，烧结是十分复杂的过程。不同的烧结体系，不同的烧结条件以及在不同的烧结阶段，其物质迁移方式都可能不同，并且通常不只是一种机构起作用。因此，许多研究者提出了综合作用的烧结理论，如体积扩散与晶界扩散的混合扩散机构，扩散、流动及物理化学反应的综合作用机构等。

5.1.2. 多元系烧结

由两种或两种以上组元组成的多元系，在低于低熔点组元熔点温度进行的固相烧结。这些组元可以是纯金属、固溶体或化合物粉末。在烧结过程中组元之间可能互溶，如Cu-Ni、Fe-Ni、Fe-C等合金，也可能不互溶，如W-Ag、W-Cu、Cu-C等合金，组元间即不互溶又无反应的合金称为“假合金”，这类合金是熔铸法不能制造的。

(1) 互溶系合金烧结 互溶系合金的烧结比单元系烧结复杂得多，烧结时，除了同种组元颗粒之间的粘结外，还发生异种组元颗粒之间的溶解、反应和均匀化过程，即扩散合金化过程。互溶系合金在烧结时，通过扩散合金化生成固溶体或化合物。

扩散合金化过程是依靠不同组元粉末颗粒之间的相互扩散所发生的物质迁移而实现的。影响扩散合金化过程的主要因素有烧结温度、烧结时间、颗粒尺寸、压坯密度等。

烧结温度与不同组元间的互扩散系数有关，其关系式为 $\tilde{D}=D_0e^{-Q/RT}$，D_0 为扩散常数，Q 为扩散激活能，R 为气体常数，T 为热力学温度。扩散系数随温度快速增加，在通常烧结温度下扩散系数是足够大的，这可以在一般工业用的烧结时间内获得合金均匀化。

在相同的烧结温度下，烧结时间越长，扩散越充分，合金化越均匀。

粉末颗粒尺寸决定了扩散距离，它对扩散合金化起着重要作用。关系式 $t=kL^2/\tilde{D}$ 反映了烧结时达到合金均匀化所需的时间 t 与组元颗粒的平均直径 L 之间的关系，式中 k 为常数。粉末颗粒尺寸越小，扩散距离越短，越容易达到合金均匀化。

压坯密度高，意味着粉末颗粒间接触更紧密，所以这样可加快合金均匀化过程。

在互溶系合金的烧结过程中，组元间互扩散速率是不会一致的，一种组元的扩散速率会比另一组元快，这种现象就是Kirkendall效应。由于扩散速率的不一致，在扩散速率较大的组元这一侧将堆积过剩的空位，如果这些空位未能溶解于晶界和位错中，则将聚集形成孔隙，致使烧结体发生长大。图14为Cu-Ni混合粉末压坯在烧结时的密度变化。由图看出，未合金化前Cu-Ni压坯迅速收缩，密度增加，但随着合金均匀化的进行，烧结体发生长大，密度反而降低，到合金均匀化完成时，密度的变化趋于平缓。

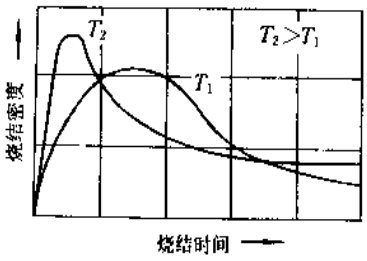


图14 Cu-Ni粉末压坯烧结密度的变化[22]

在互溶系合金的烧结过程中，除了发生扩散合金化过程，同时还存在如同单元系烧结中描述的自扩散流动造成的孔隙收缩和消失过程，因此，互溶系合金烧结时密度的变化比单元系复杂，它同时受到Kirkendall效应和自扩散流动造成的孔隙收缩的影响。

(2) 不互溶系合金烧结 在粉末冶金材料中，由互不相溶组元组成的合金很多，如电触头合金、金属陶瓷、弥散强化和纤维增强合金等。它们通常兼有两种不同组元的性质，具有良好的综合性能。

互不溶系合金能否实现固相烧结，取决于系统表面能的降低，它必须满足如下条件：

$$\sigma_{AB}<\sigma_A+\sigma_B$$

即组元A和B间的表面能必须小于A、B组元各自总表面能之和。否则，即使A-A或B-B间可以烧结，但A-B间却不能烧结。在满足如上条件下，当 $\sigma_{AB}>|\sigma_A-\sigma_B|$ 时，二组元颗粒间形成烧结颈。当 $\sigma_{AB}<|\sigma_A-\sigma_B|$ 时，烧结过程则是一种组元通过表面扩散包围另一组元颗粒，而后进行如同单元系一样的烧结。

5.2. 液相烧结

多元系固相烧结难以获得高密度制品。如果在烧结温度下，多元系中高熔点组元形成固体骨架，低熔点组元或组元间生成的低熔共晶物熔化，生成的液相会使烧结过程中的扩散加快，并填充烧结体中的孔隙，从而获得高密度和高性能的制品，这种在烧结过程中存在液相的称为液相烧结。液相烧结应用十分广泛。典型制品有W-Cu、W-Ag电触头材料，高密度（习称高比重）钨合金和硬质合金等。

液相烧结得以顺利进行的条件是，液相对固相颗粒具有良好的湿润性，湿润角 $\theta<90°$；固相在液相中有一定的溶解度；适当的液相数量，一般占烧结体体积的13～35%。

液相烧结过程可分成三个阶段，即液相生成和粉末

颗粒重排阶段；固相的溶解和析出阶段；固相烧结阶段。粉末压坯在液相烧结过程中密度的变化示意见图15。在第一阶段液相生成后，固相颗粒在液相的毛细管力作用下彼此靠拢，重新排列，达到紧密堆积，烧结体急剧收缩，烧结密度迅速增加。在第二阶段中，细小的颗粒和颗粒表面凸出的部分在液相中溶解，达到饱和后又向大颗粒表面上析出。这个过程使固相颗粒形状发生变化，颗粒长大，颗粒间进一步靠拢，密度稍有增加但变化不大。在第三阶段中，随着颗粒重排和靠拢达到彼此接触，颗粒形成连续固相骨架，在此阶段颗粒间发生固相烧结而彼此粘结，形成坚固的固相骨架，液相填充于骨架中的孔隙。此阶段烧结体密度的变化趋于平缓。

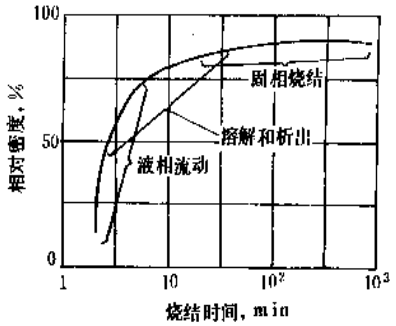


图15　在液相烧结过程中粉末压坯密度的变化[22]

5.3.　活化烧结

采用化学或物理的方法，使烧结温度降低，烧结过程加快，或使烧结体密度和其它性能提高的烧结方法称为活化烧结。任何降低烧结活化能的措施均可达到活化烧结的目的。活化烧结的方法可分成化学法和物理法。

化学法活化烧结是以还原和离解的化学反应为基础，通过在粉末或烧结气氛中添加活化物质来实现的。最简单的方法是应用氧化-还原反应的烧结。如钼在含有一定水汽的湿氢中烧结时，反复进行可逆的氧化-还原反应，使钼粉颗粒表面原子活性增大，扩散加快，致使钼在1500～1700℃的温度下即可完成烧结。铁在氢气中烧结时，气氛中加入氯化氢气体，这类卤化物气体形成高蒸气压的卤化铁分子，加速了烧结时通过气相的物质迁移过程，提高了烧结制品的强度和塑性。难熔金属粉末加入少量镍等铁族元素，使烧结致密化速度显著增加，钨粉中加入0.5%的Ni，使钨在1100℃经16h烧结后的密度可达18.78g/cm³。氢化锆、氢化钛在真空烧结时，由于它们离解生成活性强的锆、钛原子，它们的烧结比纯钛、纯锆的烧结强烈得多。

物理法活化烧结有机械振动、温度周期变化、交变磁场、声波和超声波、辐照等物理的活化方法。如钛、铝在相变点上下周期变化烧结温度，使烧结体内产生内应力，结果发现烧结收缩明显增加。烧结时辐照可使烧结体内产生大量空穴，加速了烧结时物质的扩散流动，促进了烧结过程。

5.4.　加压烧结

热压是一种典型的加压烧结技术，它是使压制和烧结同时进行的过程。热压的工艺特点是大大降低成形压力和缩短烧结时间，可以制得高密度、细晶粒和性能优良的制品，但该方法生产率低，制品的形状受到限制。这种方法对于一些不易压制或不易烧结的材料特别适用，如在硬质合金、铍、陶瓷等制品的生产中应用广泛。近年来发展起来的真空热压技术，又是制备高性能粉末冶金材料，如钛合金、镍基合金等的有效工艺。从广义上说，热等静、电火花烧结等热固结技术也是热压方法的发展，同属于加压烧结一类。

热压过程中，粉末同时承受压力和热的作用，致密化过程要比一般的压制和烧结过程要激烈得多，热压致密化过程被认为受塑性流动和扩散流动机构的支配。塑性流动是指大量原子伴随着位错运动如滑移而发生迁移，扩散流动则是靠空位自扩散来实现的。塑性流动和扩散流动均会引起蠕变，也就是相应于蠕变的位错机构和低应力下的扩散蠕变机构，它们都将导致在外加应力不变情况下的塑性变形。至于是哪种机构或哪种蠕变占优势，将取决于温度和应力范围，热压温度较高和时间较长时，扩散流动或扩散蠕变对致密化过程是主要的。在热压过程的中期或者对于金属等塑性好的材料，塑性流动对致密化过程则是主要的。在热压的早期阶段，当温度和压力都不高时，也像一般压制过程一样，粉末颗粒发生破碎、塑性变形、位移和重排，对致密化过程亦有重要作用。

5.5.　熔　渗[24]

将粉末压坯与浸润它的液态金属或合金接触，液态金属或合金就会填满粉末坯块的孔隙，即发生熔渗。熔渗作为一种烧结方式可以制得基本不收缩和无孔隙的烧结制品。为了使固相粉末坯块能够被液态金属熔渗，要求固-液相接触角或润湿角$\theta<90°$，即液态金属应能很好地润湿固相粉末坯块。另外，亦要求固相骨架材料与熔渗金属的熔点相差大，两相之间不反应，不互溶或溶解度很小。

熔渗的方法有接触法、即将熔渗金属块放在被熔渗的粉末坯块上面或下面，置于高温炉内，使熔渗金属熔化。也可将粉末坯块部分或全部置于熔融金属中进行熔渗。

熔渗工艺用于生产电触头材料，铁基机械零件，火箭喷嘴，金属陶瓷和复合材料等。

6. 烧结制品的后续处理[9,25~27]

在许多情况下烧结制品需要进行后续处理，其目的是，进一步提高烧结制品的物理和机械性能；防止制品的表面腐蚀；修饰制品的表面和使制品达到最终尺寸和形状。常用的后续处理工艺有重压和烧结、浸油、热处理和化学热处理、化学处理、氧化处理、整形、机械加工等。

6.1. 重压和烧结

使制品获得更高的密度、强度、塑性和其它性能指标。重压是在粉末成形的压模中或在尺寸与制品接近的压模中加压。重压后制品的致密程度取决于施加压力的大小、金属的硬度和塑性、烧结体的密度、材料的组织和制品的大小和形状。为了达到制品材料的理论密度，通常需要进行带有中间退火的多次压制，但这种做法不经济。生产中一般只重压一次。重压后烧结或者不烧结，需视制品的要求而定。重压烧结处理在生产机械结构零件时应用广泛。

6.2. 浸 油

为保证多孔材料具有高减摩性能，需进行浸油处理。浸油操作通常是将烧结多孔制品浸入加热到70～140℃的油槽中，油对孔隙的充填率可达90～95%。若采用真空浸油可达到更高的充油程度，其操作是先将制品置于浸油室中，抽真空，然后将预热过的油通入浸油室，直至覆盖制品，再使浸油室与大气连通，达到完全浸油。

6.3. 热处理和化学热处理

对于调整和改善烧结制品的性能来说，热处理有着重要意义。主要的热处理方法有退火、淬火、时效、均匀化和化学热处理等。原则上，烧结制品的热处理和相同成分的铸造和变形加工制品的热处理是相同的，但由于烧结制品内部存在一定量的孔隙，烧结制品的热处理也有其特点。如孔隙的存在使它在加热时容易氧化，在淬火时淬火液易浸入孔隙使制品容易腐蚀，因此，烧结制品的淬火介质多用油。制品中的孔隙常起切口作用，因此，易出现淬火裂纹。

在难熔金属线材和板材的生产中，以及在用重压或轧制方法生产铁、铜和其它金属粉末的致密材料和制品时，都必须进行中间退火。退火显著地降低材料的强度，提高塑性，使进一步冷变形容易进行。对于热压制品，因热压一般保温时间较短，造成成分和组织不够均匀，而热压后扩散退火，可保证制品获得均匀的成分、组织和性能。

为提高时效硬化型合金制品的强度，应采用时效处理，属于这类合金的有铝基、铜基和铁-铜基等。

为提高铁基制品的表面硬度，常采用化学热处理方法进行表面渗碳。渗碳处理包括固体和气体渗碳。对于大批量小尺寸的烧结制品，采用固体渗碳是不经济的，实际上更多采用的是气体渗碳。在处理多孔制品时，由于气体渗入孔隙内，渗碳过程进行得更快。当采用固体和气体渗碳时，900℃加热1h，其渗碳层厚度分别为0.2～0.23mm和0.3～0.35mm。如在气体渗碳的气氛中引入氨气，加热时氨分解成新生态氮，它和碳一起渗入铁基制品表面，形成碳氮共渗。这种碳氮共渗可以在比碳化温度更低的温度（至少低55℃）和更短的时间（至少短0.5h）的条件下完成。碳氮共渗也是铁基制品常用的表面硬化方法。其它化学热处理方法还有渗氮、渗铬、渗硫、渗硼等。

6.4. 电化学镀层

当烧结制品中的孔隙少时，几乎所有在致密金属中应用的表面处理方法都适用于烧结制品。这些方法主要是电化学镀层，包括镀镍、镀铬、镀锌等。其目的是使制品表面干净、光洁、美观、耐蚀或耐磨。当孔隙度大于10%时，必须采取措施封闭表面的孔隙，以免处理时电解液渗入孔隙内，导致烧结制品内部腐蚀。封闭表面孔隙的方法有研磨与抛光、喷砂、钢丸磨光、重压等机械方法，以及含浸树脂等。

6.5. 氧化处理

为提高烧结铁基机械零件的硬度、耐蚀性、耐磨性及气密性，水蒸气处理是一种既简单又便宜的方法。通过水蒸气处理在烧结铁基制品表面生成一层硬且致密，粘结牢固的以Fe_3O_4为主的氧化物层。水蒸气处理方法是将制品置于中性气氛中加热，再通入蒸气保温一定时间，然后冷却后浸入油中或冷却到一定温度浸入油中淬火。

6.6. 精 整

当烧结制品的尺寸与规定尺寸的偏差要求不超过±0.025mm时，就必须进行精整。精整是在专门的压模和在压制或冲压装置中，将烧结制品再压缩一次。经精整后制品的尺寸精度可达0.01～0.005mm。

7. 安全与防护

粉末冶金行业就其工艺性质而论，兼有冶金及加工工业的特点，因而对冶炼厂及金属材料压力加工企业的安全防护常规的要求，亦应为粉末冶金工厂所遵循。由于粉末的比表面积大大超过致密金属，作为安全与防护的特殊要求应考虑的是粉末的易燃、易爆及毒性问题。关于金属粉末的可爆性国内外的实验研究，已形成了对工业用金属粉末相当完整的数据，包括爆炸浓度极限、燃

点温度、粉尘最低起爆温度，最大爆炸压力及压力升高的速度等。作为常规，金属粉末颗粒如果细化至10～30nm（100～300Å）则会自燃[9]。操作金属粉末时若严格遵循规定的程序，包括在适宜的容器中盛装和保存粉末、操作场所的良好的通风条件、选用防止火花产生的设备和工具，避免金属粉末接触明火以及尽量消除产生粉尘气溶胶的可能性等，则伴随细粉所可能发生的火、爆、毒问题均可控制或防止。当然每一种具体的金属粉末均有其特定的要求，如操作铝粉主要是防爆的问题，而铍粉主要是防毒的问题。接触有毒粉尘作业的粉末冶金车间、厂区以及生活区均应定期根据国际公认的有毒粉尘最低允许剂量标准职业安全及保健条例（OSHA）进行监测以保证操作人员及周围居民的健康。表7给出了厂房工作间的空气中有毒粉尘的最大允许浓度。免除有害物质的毒害作用，以保证试验和生产顺利进行的有效措施主要有：生产过程的高度自动化和设备的密封化；建立局部通风及采取整体通风系统；个人应采用保护呼吸道的工具，穿着专用工作服；使用润滑油保护皮肤；经常检查工作间及环境的空气中有害元素的含量等。表8示出了粉末冶金工业生产和实验工作中可能涉及的可燃气体与空气混合时的爆炸极限数据，其中氢作为经常采用的还原气氛，对用氢的安全操作规程尤应注意。

表7　厂房工作间有毒粉尘最大允许浓度

粉尘和悬空微尘	最大允许浓度 mg/m³
人造刚玉、人造金刚砂	5.0
无毒粉尘	10.0
铝及其合金、氧化铝	2.0
铍及其化合物	0.001
钒及其化合物	
五氧化二钒烟	0.1
五氧化二钒粉尘	0.5
钒铁	1.0
钨、碳化钨	6.0
含有氧或锰的化合物的氧化铁	4.0
氧化镉	0.1
钴（氧化钴）	0.5
锰（换算成 MnO_2）	0.3
钼（可溶性化合物）	4.0
钼（不可溶的化合物）	6.0
镍（氧化镍）	0.5
铅及其无机化合物（PbS除外）	0.01
钽的氧化物	10.0
钛的氧化物	10.0
钍	0.05
铀（可溶性化合物）	0.15
铀（不可溶性化合物）	0.15
铬酐、铬酸盐、重铬酸盐换算成 Cr_2O_3	0.1
氧化锌	5.0
锆	5.0

续表

表8　各种气体与空气混合物的爆炸极限

气体	化学式	爆炸极限（气体在空气中的含量，%体积）		气体与空气混合物的自燃温度 ℃
		下限	上限	
苯	C_6H_6	1.41	6.75	720～770
丁烷	C_4H_{10}	1.86	8.41	475～550
丙烷	C_3H_8	2.37	9.50	510～580
乙炔	C_2H_2	2.50	81.00	335～500
乙烷	C_2H_6	3.22	12.45	530～605
甲烷	CH_4	5.0	15.0	530～605
氢	H	4.0	74.20	530～590
焦炉煤气	—	5.60	30.40	
照明煤气	—	8.0	24.50	
一氧化碳	CO	12.50	74.20	600～658
氨	NH_3	12.50	27.00	—
高炉煤气	—	35.00	74.00	—

从机械操作的安全角度考虑，成形工序应予特别关心，压机上应附设防止操作人员免受损伤的装置；另外涉及到应用高压的设备，如等静压机等亦应在设计中考虑超压保护、误操作保护并按有关规程定期检查管道、阀门以及高压容器的工况，防止发生爆破事故。

8. 粉末冶金材料

8.1. 机械零件[25,28,29]

粉末冶金机械零件是机械制造工业中的一类通用性基础零件。它们包括机械结构零件、减摩零件和摩擦零件。采用粉末冶金法生产机械结构零件具有节约能源，提高材料利用率和减少加工工序等优点，故又称粉末冶金法为少切削无切削加工工艺。

粉末冶金机械结构零件主要有铁基、铜基和70年代发展起来的铝基零件。

铁基合金主要有Fe-C、Fe-Cu和Fe-Cu-C，其应用最广。此外，还有Fe-Ni-C、Fe-Ni-Cu-C、Fe-Cu-Ni-Mo-C以

及 Fe-P、Fe-P-C 等。合金化元素 Ni、Cu 的加入，使合金的机械性能达到可锻铸铁的水平，抗拉强度可达 400MPa，Fe-Ni-Cu-Mo 烧结合金的抗拉强度达 600MPa，热处理后可达 1000～1100MPa。加入合金化元素 Cr、Mn、V 等的烧结钢，经热处理后的抗拉强度可达 1400MPa。

粉末冶金铁基合金零件的生产工艺是将铁粉和元素粉末或母合金粉末混合制成混合粉，经模压、烧结成零件，烧结后的零件通常需要后续处理，以达到最终零件的要求。用这种元素混合法生产的材料和零件往往因烧结时合金元素扩散不充分、组织不均匀或存在较多孔隙，性能较差。因此，发展了预合金粉末生产技术，即采用水雾化或气体雾化方法制取合金粉末，经烧结锻造或热等静压、挤压等工艺生产高性能的材料和零件。这种方法用于制造低合金钢锻造零件、粉末高速钢和不锈钢材料和零件等。

粉末冶金铜基机械零件的应用仅次于铁基零件。烧结铜合金主要有青铜、黄铜和镍黄铜等，它们的标准机械性能见表 9。

表 9 烧结铜合金的标准机械性能[25]

材料	成分，%	密度 g/cm³	抗拉强度 MPa	延伸率 %	抗压屈服强度 MPa	硬度 HRH
青铜（ASTH B255—70）	Cu87.5～90.5，Sn9.5～10.5，C<1.75，Fe<1.0，其它<0.5	6.4	93.2	1	75.5	45
		6.8	110.8	2	104.0	55
		7.2	138.3	3	138.3	65
黄铜（ASTH B282—70）	Cu77.0～80.0，Pb1.0～2.0，Zn 余量	7.2	139.3	9.0	69.5	64
		7.7	159.9	10.0	80.4	70
		8.0	190.3	13.0	100.1	85
镍黄铜（ASTH B458—70）	Cu62.5～65.5，Ni16.5～19.5，Zn 余量	7.5～8.0	207.0	10	109.8	75
		>8.0	255.1	12	123.6	85
	Cu62.5～65.5，Ni16.5～19.5，Pb1.25～1.75，Zn 余量	7.5～8.0	207.0	10	109.8	75
		>8.0	242.3	12	116.7	85

烧结铜基结构零件的制造是采用元素粉末混合或喷雾法制取合金粉末，然后经模压成形烧结制成零件。

烧结铝基结构零件主要有三种牌号的合金，即 201AB(Al-Mg-Si-Mn-Cu)，601AB(Al-Cu-Si-Mg)和 MD76(Al-Cr-Cu-Mg-Zn)。它们的性能见表 10。

表 10 烧结铝合金的典型性能[28]

牌号	状态	密度 g/cm³	抗拉强度 MPa	屈服强度 MPa	延伸率 %	硬度
201AB	烧结	2.62	210	180	0.7	75HRE
	烧结，淬火，人工时效	2.62	330	320	0.7	90HRE
601AB	烧结	2.52	125	65	1.2	65HRH
	烧结，淬火，人工时效	2.52	250	240	1.2	80HRE
MD76	烧结	2.51	205	150	—	90HRH
	烧结，淬火，人工时效	2.51	300	275	—	80HRE

烧结铝基机械零件的制造是将雾化铝粉和合金元素粉末或母合金粉末混合制成混合粉，然后经模压烧结成零件。铝粉粘附和擦伤模具的倾向严重，因此，在混合粉末中添加约 1.5%润滑剂（酰胺蜡 C），或采取模壁润滑。烧结后的铝制品通常需进行复压，以改善机械性能和改进烧结零件的尺寸公差，也可采取热锻。

粉末冶金机械结构零件的力学性能一般低于铸锻机加工生产的零件，主要原因是孔隙的存在，为提高粉末冶金机械结构零件的力学性能，关键是消除孔隙，提高致密度。重压、重烧和溶浸等工艺都是提高烧结零件密度的有效方法，而粉末热锻技术作为一种生产高密度高性能机械零件的新工艺，使孔隙率降至 2%以下，相对密度可达 99.5%，力学性能可达到或超过同类铸锻零件的水平。粉末热锻技术促进了粉末冶金机械结构零件的发展，特别是汽车用高强度结构零件的生产和应用，如传动齿轮、连杆等。

粉末冶金机械零件是粉末冶金制品中产量最大、应用最广的一类产品，60～70%的机械结构零件用于汽车工业，此外用于农机、办公机械、家用电器、仪器仪表、纺织机械、电动工具等。

8.2. 减磨材料[25,30]

减磨材料是一类具有低摩擦系数的金属与金属或非金属组成的复合材料。主要用作轴承、轴瓦或轴套，应用于家用电器、纺织机械、食品机械、农业机械以及汽车、飞机等制造业。与铸造合金轴承材料比较，烧结金属轴承材料的力学性能与铸造材料相当，但它的磨合性和耐磨性较好，摩擦系数较低。在现代机械运转速度和负荷不断增高的条件下，粉末冶金烧结减磨材料居重要地位。

粉末冶金减磨材料可分为自润滑轴承、固体润滑轴承（致密减磨材料）和双金属轴承。

自润滑轴承于本世纪 20 年代中即获得应用，至今仍

为广泛生产应用的粉末冶金产品。它的特点是材料中存在12～30%的孔隙构成储油空间，当轴颈在含油轴承中转动时，温度上升，由于油的膨胀系数比金属大，和轴颈与轴承间油膜中的流体压力差，油从储油孔中溢出而起润滑作用。当轴颈停止转动时，轴承冷却，在毛细管力作用下油又被吸回储油孔中，从而起到长期润滑作用。

自润滑轴承有烧结铁基、铜基和60年代末出现的铝基轴承。烧结铁基轴承材料主要有Fe-C和Fe-Cu合金，其应用面最广，产量最大。烧结铜基轴承主要有青铜，它是使用最早现仍有一定市场的轴承；铝青铜轴承，摩擦系数减小，摩擦状况改善，适用于高负荷含油轴承；青铜石墨轴承，石墨的加入使轴承在液体润滑的同时起固体润滑作用。烧结铝基轴承应用较多的是Al-Cu、Al-Cu-Si合金轴承，其特点是比重轻，耐蚀性好，尺寸精度高，被认为是烧结青铜轴承有希望的代用材料。为改善铝基轴承的烧结、耐磨、耐热和减磨性能，在铝基体中添加Cu、Si、Pb、Mg、Sn等合金元素。

自润滑轴承的生产方法是将金属和合金化元素粉末混合，经压制、烧结成多孔轴承，烧结轴承都要进行精整以保证要求的尺寸精度，精整后轴承用润滑剂，一般用油浸渍。

固体润滑轴承材料主要由金属（铁或铜基合金）和石墨组成，主要在干摩擦或低粘性流体润滑条件下使用。它们的性能与用途和石墨含量有关，含3～6%（重量）石墨的金属石墨轴承适用于低滑动速度和高负荷，含7～10%（重量）石墨的金属石墨轴承适用于低、中滑动速度和中等负荷，含12～16%（石墨）的金属石墨轴承适用于较高滑动速度和低负荷。

它们的制造方法是将金属粉末和石墨粉末混合，经成形、烧结、再热压，然后机加工成要求的形状和尺寸，或采取烧结-复压的方法生产。

双金属轴承材料主要有钢-烧结铜铅合金、钢-烧结铜镍铅合金、钢-烧结青铜-塑料以及70年代出现的钢-烧结铝铅合金等。由于它们的负载能力高和生产的经济性，而日益广泛地应用于汽车、拖拉机、飞机及机械制造部门。

它们的制造方法是将预合金粉末或元素混合粉末均匀撒布在钢带上，然后轧制成复合带，再烧结成双金属复合带材，或将合金粉末直接轧制成带材，再与钢带一起轧成复合带，然后烧结。所制得的复合带材可加工成各种形状的双金属轴承。

8.3. 摩擦材料[25,31]

是一类具有高摩擦系数和高耐磨性的金属和非金属组成的复合材料。主要用于制造汽车、飞机、船舶、拖拉机以及工程机械的制动和传动机件，如闸衬片和离合器摩擦片。粉末冶金摩擦材料比起非金属摩擦材料、单体金属摩擦材料，具有摩擦系数稳定、耐磨、耐高温、啮合平稳和机械强度高等优点。

粉末冶金摩擦材料主要由基体、润滑和摩擦三类组元组成。基体组元是以Cu或Fe为基体添加其它合金元素，如Zn、Sn、Cu、Fe等强化基体或提高摩擦系数。润滑组元一般是Pb和石墨，它们起润滑作用，改善材料的抗粘结、抗卡滞性。摩擦组元一般为SiO_2、Al_2O_3、SiC等非金属物质，其作用是提高材料的摩擦系数和耐磨性。

粉末冶金摩擦材料主要有铜基和铁基两类。它们的典型成分范围见表11。铜基摩擦材料具有良好的工艺性能、导热性、抗粘结和抗卡滞性，适用作湿式离合器。铁基摩擦材料在高温和高负荷条件下更显优良的摩擦性能和强度，适用作干式高负荷条件下的制动器。

表11　铜基和铁基摩擦材料的成分，%[31]

材料	Cu	Fe	Pb	Sn	Zn	SiO_2	石墨
Cu基	65～75	—	2～5	2～5	5～8	2～5	10～20
Fe基	10～15	50～60	2～4	2～4	—	8～10	10～15

粉末冶金摩擦零件的制造是，将混合粉末压制成形，然后复合在钢背上加压烧结，或将混合粉末直接压制在钢背上，再加压烧结而成。

8.4. 多孔材料[6,32,33]

粉末冶金多孔材料是一类以材料内具有连通孔隙为特征的材料，其孔隙率一般大于15%，纤维多孔材料和泡沫金属也属此类，它们的孔隙率可高达95%以上。

金属多孔材料比较其它种类的多孔材料，如玻璃、塑料、陶瓷、纸、布织物等，具有高的强度、良好的耐热性和耐蚀性、抗热震、可塑性加工等优良特性，因而可满足各种工程使用要求。金属多孔材料有铜及铜合金、镍及镍合金、不锈钢、钛、铝和钨等。

在粉末冶金多孔材料的生产中，以球形或不规则的金属或合金粉末为原料，首先将原料粉末进行筛分，选择一定粒度范围的原料粉末。用球形粉末生产的多孔材料孔径均匀，过滤效率高，不规则粉末制成的多孔材料具有较高的机械强度。粉末的成形烧结工艺，视使用条件和零件形状及尺寸的不同，选择不同的工艺，通常有松装烧结和模压、等静压、粉末轧制、粉浆浇注等成形方法。粉末冶金多孔材料的成形压力和烧结温度，一般低于致密材料。纤维多孔材料以金属纤维为原料，制成毡状并进行烧结，或将金属丝编织成网状，通过压制或轧制在一起并进行烧结。泡沫金属是在金属中添加发泡剂产生大量孔隙，可通过熔炼法或粉末冶金法生产。

金属多孔材料在工业上的应用，主要有自润滑轴承，

流体（液体和气体）过滤器，气体或液体的分布器以及碱性电池和燃料电池的多孔电极。其它用途还包括医用人体多孔表层的植入物，多孔表层有不锈钢、钴合金和钛合金等，因为人体组织向多孔表层的孔隙内生长，而增强了肌体组织与植入物间的结合强度，镍基合金多孔材料也被用作密封旋转叶片与发动机框架之间的间隙，此外还可用作阻燃器、减振器和消音器等。

8.5. 电工材料[6]

粉末冶金电工材料包括触头、焊接电极、电刷以及阴极、电热、热偶材料等。

8.5.1. 触头材料[34]

是分断和接通电流的元件。触头材料要求具有良好的导电性、低的接触电阻、抗电弧浸蚀和抗粘合，并具有一定的强度。因此，它们主要是由导电良好的金属如Ag、Cu以及难熔金属W、Mo等组成。触头材料主要有银基、铜基、钨基、钼基和铂族金属。

银基触头材料有Ag-Ni（40～90%Ag），Ag-C（90～99.75%Ag），Ag-WC（35～65%Ag）和Ag-CdO（85～90%Ag）。它们适用于低、中等电负荷工作条件，工作电压220～240V，工作电流5～4000A。

银基触头材料的生产是将粉末混合物压制、烧结、复压，随后热轧或冷轧成板，或者拉拔成丝，然后冲压或切割成触头制品，也可将混合粉末压制、烧结和复压直接制成触头。

钨、钼基触头材料包括纯钨、W-20～50%Cu、W-25～50%Ag和Mo-30～50%Ag等。钨和钼提供了良好的耐磨性和抗电弧性，而银和铜则保证了优良的导电和导热性能，因此，这类触头能承受更高的工作电压和电流，并具有更好的抗电弧、抗浸蚀和抗粘合性。

钨、钼基触头的制造方法根据不同的成分而不同，当钨、钼含量较少（60%以下）时，采用混料、压制、烧结和复压的工艺方法生产，这类合金可以进行冷轧、锻打或热挤。当钨、钼含量高时，则采用熔浸法生产，即将压制和烧结的钨、钼压坯，熔浸金属银或铜。

铂族金属（Au、Pt、Pd、Ru等）触头材料主要用于弱电条件下的频繁操作，要求长期使用性能稳定。

Cu-Cr作为高压真空开关触头材料的应用，发展迅速，它的制造方法可采用压制、烧结、复压工艺生产或采用熔浸法生产。

8.5.2. 焊接电极材料[35]

在电焊中用来导电的电极即焊接电极，它的作用是传导焊接电流和传递压力，并迅速消散焊接区热量。对焊接电极材料要求具有高导电率、导热率，低接触电阻，在工作温度和应力条件下具有一定的强度、硬度和抗变形能力。焊接电极材料有铜基合金和难熔金属。弥散强化铜合金Cu-1.1%Al_2O_3和Cu-Cr焊接电极，广泛用于汽车工业和仪表工业，焊接镀锌钢和冷轧钢等。难熔金属电极有纯钨、纯钼、钨-铜、钨-银和碳化钨-铜等。用作凸出焊接、火花对焊、缝焊、锻接焊等的电极。

8.5.3. 电刷材料[36]

电刷是在电动机和发电机中用来转换和传导电流的零件。金属-石墨是一种常用的电刷材料，它的额定容量为195～230kA/m²（125～150A/in²）金属-石墨电刷材料的成分是：5～70%石墨，0～10%Sn，0～12%Zn，0～10%Pb，其余为Cu。采取混料、成形、烧结工艺生产。

8.6. 磁性材料[6,37,38,39]

在磁性材料的生产中，采用粉末冶金工艺，适合生产体积小，形状复杂的小型磁体，减少机加工和研磨量。粉末冶金生产的磁体晶粒细、强度大、无偏析，可以获得优异的磁性能。虽然大部分磁性材料用熔炼法生产，但有的磁性材料则完全采用粉末冶金法生产，如铁氧体，稀土永磁材料等。

8.6.1. 软磁材料[40]

用粉末冶金法生产的金属软磁材料主要有纯铁，铁硅，铁磷，铁镍和铁铝等，其中以纯铁软磁材料的应用最广泛。它们可用来制造极靴、衔铁、继电器铁芯和计算机打印机等磁体。粉末磁体生产采用的铁粉原料，可以是雾化铁粉，电解铁粉或羰基铁粉，粉末经混合、成形和烧结成磁体，如有必要可采用复压复烧工艺。几种典型的粉末冶金金属软磁材料的性能列于表12。

表12 几种典型粉末冶金金属软磁材料的性能[37]

材料	纯铁	Fe-3Si	Fe-0.75P	Fe-50Ni
最大导磁率（μ_m）	3000	5000	6000	40000
矫顽力（Hc）Oe	1.4	0.9	1.3	0.2

坡莫合金是一类导磁率很高的镍基软磁合金，它们一般用熔炼法生产。但是，成分为Ni-14Fe-4Mo-5Cu的坡莫合金也用粉末法生产，它们是将元素粉末混合，经压制成形烧结成坯锭，再经锻造、轧制成带、棒和线材。和熔炼法比较，其合金成分易于控制，材料表面不会生成细晶结构，从而获得优良的磁性能。此外，也用粉末法生产Fe-50Ni合金带材。

8.6.2. 硬磁材料[41,42]

Alnico是一类性能优良、用途广泛的硬磁材料。这种合金太脆，一般是在砂模中铸造，经研磨制成磁体，并且在铸造磁体时常出现开裂、冷焊和偏析等弊病。因此，粉末冶金成为生产小型异形Alnico磁体的适宜方法，它生产的磁体比铸造磁体晶粒小，强度高，磁通量分布均匀。但由于烧结磁体含有一定孔隙，其性能通常低于铸造磁体，矫顽力为铸造磁体的92～96%，最大磁能积为铸造磁体的70～90%，烧结Alnico磁体的生产是将元素粉末和母合金粉末混合，经成形烧结成磁体，亦可采取复压复烧工艺生产。

60年代初$ReCo_5$硬磁体的出现(Re代表稀土金属)，以其极高的磁晶各向异性和高的磁饱和和居里温度引起人们极大兴趣，稀土钴硬磁材料迅速发展成为继Alnico和铁氧体之后的高性能硬磁材料。这类材料具有极高的磁能积，有利于仪器仪表的小型化和轻量化，因此它们在通讯、雷达、航空和宇航等方面有广阔的应用。$SmCo_5$是最早研究成功的稀土钴硬磁体，它是一类1：5型单相磁体。为降低成本，用其它稀土金属或稀土合金代替部分钐，生产出一系列稀土钴硬磁体。另一类稀土钴硬磁体是Re_2Co_{17}沉淀硬化磁体。表13列出几种$ReCo_5$和Re_2Co_{17}磁体的性能。$SmCo_5$和Re_2Co_{17}型磁体的理论最大磁能积分别为50和60MGs·Oe，而表中所列磁体的最大磁能积仅达理论值的一半，可见提高稀土钴硬磁体的性能还有很大潜力。

目前稀土钴硬磁材料主要采用粉末冶金工艺生产，首先通过熔炼制取合金锭，然后机械破碎成粉，在磁场中成形，烧结成磁体。

80年代初钕铁硼稀土硬磁材料问世，成为迄今性能最好的硬磁体，且成本比稀土钴硬磁材料便宜，其基本组成为$Nd_{14}B_8Fe_{78}$，亦可添加其它稀土金属取代Nd，或添加Co、Al等金属取代Fe。这类磁体的最大磁能积已达45MGs·Oe，矫顽力为15kOe其制造方法与稀土钴磁体基本相同。

铁氧体是一类非金属磁性材料，包括软磁和硬磁铁氧体。它们是以Fe_2O_3为主，与其它金属氧化物组成的复合氧化物。软磁铁氧体主要有锰锌和镍锌铁氧体，硬磁铁氧体有锶和钡铁氧体。铁氧体磁性材料比金属磁性材料电阻率高因此涡流损耗极小。它们普遍用于高频电讯、无线电、扬声器、小型直流电机等的磁性元件。铁氧体磁体采用粉末冶金压制烧结工艺生产。

8.7. 难熔金属[6,43,44]

难熔金属中钨、钼及其合金是一类重要的粉末冶金材料。早在1909年就成功地采用粉末冶金工艺生产出钨丝。至今，钨丝的生产基本上仍沿用该工艺，虽然钨和钼可以熔化，但铸锭晶粒粗大，熔融金属中的氧以氧化物沉淀在晶界上，使铸锭不能热加工。因此，粉末冶金是生产钨、钼及其合金的重要工艺。

8.7.1. 钨

钨丝和棒用于白炽灯丝、焊接电极、电子发射极和电触头等。其生产工艺是将钨粉模压或等静压成方形或圆形条坯，经预结和电阻高温烧结后，通过轧制、旋锻和拉拔等热加工，制成各种规格的棒材和丝材。

为解决钨丝高温变形下垂问题，在钨中加入硅铝钾掺杂物，这种掺杂钨丝由于钾泡的存在，阻碍了加工钨丝的正常再结晶，使加工钨丝的纤维组织可保持到2150℃，再结晶晶粒组织呈细长晶粒，从而阻止了钨丝的高温变形和下垂，延长了钨丝的使用寿命。

钨钍丝是在钨中加入1～2%ThO_2组成的弥散强化合金。该合金具有高的再结晶温度和抗高温蠕变性能，比纯钨丝具有更高的高温强度和电子发射能力，是优良的电子发射材料。

在钨铼合金中铼的加入可大大降低钨的脆性-韧性转变温度，改善合金的加工性能。含有3、5、25、26% Re的W-Re合金广泛用作测温热电偶材料，也用作X射线旋转靶。

高比重钨合金是一种密度范围为16.8～18.5g/cm³的钨合金，组成为W-Ni-Fe或W-Ni-Cu，其钨含量为90～97%。此类合金是由钨、镍和铁(铜)等粉末混合，压制成形，通过液相烧结成坯锭，再经热处理和塑性加工提高性能，然后机械加工制成零件。高比重钨合金用于

表13　稀土钴硬磁材料的性能[1,6]

材　料	$SmCo_5$	$Sm_{0.4}Pr_{0.6}Co_5$	$Sm_{0.2}MM_{0.8}Co_5$①	Sm_2 (Co、Fe、Tm)$_{17}$
剩磁 (Br)，kGs	10.0	16.3	8.0	11
矫顽力 (Hc)，kOe	38	16.6	16	7
最大磁能积 [$(BH)_{max}$]，MGs·Oe	24.6	26.0	16	30

① MM为富铈稀土合金。

放射性防护、陀螺转子、配重和加重、控制仪表以及穿甲弹弹芯材料等。

以烧结的多孔钨作难熔骨架，熔浸金属铜或银所制成的材料可用作火箭喷管和电触头等。

8.7.2. 钼

钼带、板、棒和丝的粉末冶金生产工艺与钨相似。由于钼粉压坯的强度比钨压坯大得多，因而不需要进行预烧结。由于钼的熔点比钨低，钼压坯一般采用间接加热烧结，而不用电阻烧结。钼烧结坯可经锻造、轧制、挤压和拉拔等加工生产各种规格的板、棒、带和丝材。纯钼材和制品可用于制造白炽灯和电子管用的丝、棒和板，电炉的加热元件和热屏蔽材料，电加热玻璃熔炉的电极等。

TZM是一种重要的钼合金，成分为Mo-0.5Ti-0.07Zr-0.02C，该合金比纯钼具有更高的再结晶温度、强度和硬度，而且有良好的延展性。它的主要用途是做高温合金的等温锻造模具和无缝钢管的穿管顶头。

8.8. 粉末合金钢

8.8.1. 粉末高速钢[25,45~47]

高速钢广泛用于切削工具、成形模具和耐磨零件。熔炼法生产高速钢，铸锭时易产生成分偏析，显微组织不均匀，晶粒粗大，导致材料的韧性和磨削性降低，热处理时变形严重。70年代初，粉末高速钢工艺问世，克服了上述缺陷，很快形成工业生产规模。其工艺是采用喷雾法制取合金粉末，雾化的熔融金属液滴以很快的速度冷却(10^2～10^4K/s)，而熔炼法生产的合金铸锭冷却速度为10^{-2}～10K/s，快速冷却后的合金粉末，使成分的不均匀性缩小到粉末颗粒尺寸范围内，从而消除了合金宏观成分的偏析，避免了碳化物的聚集，形成了精细的显微组织，合金材料显示出优异的强度、韧性和磨削性，由于偏析造成的畸变和开裂现象大为减少，热处理时尺寸稳定性得到改善。此外，粉末冶金工艺还可生产熔炼法不能生产的成分的合金。

粉末高速钢的生产工艺，首先是采用水雾化或惰性气体雾化制取合金粉末，前者为不规则形状粉末，后者为球形粉末。水雾化粉末经模压或冷等静压成形，再真空烧结成零件，该工艺适合于直接生产形状复杂的零件。另一种工艺是将气体雾化粉末经冷等静压成形，再热等静压成合金坯锭，或直接热等静压成合金坯锭，然后将坯锭进行挤压、锻造和轧制加工成材，再机加工成制品。

T15是一种优秀的耐磨、耐热和耐用的高速钢，但熔炼法生产的T15合金偏析严重，生产困难，应用受到限制。用粉末冶金工艺生产，这些问题大大减少，其性能显著优于熔炼加工合金，它们的性能比较于表14和15。

表14 几种高速钢的性能[46]

合金	生产方法	冲击值 J lbf·ft	抗弯强度 MPa(KSi)	硬度 HRc	磨削比
CPM T15	粉末法	19(14)	4675(678)	67	2.2
	熔炼法	5(4)	2151(312)	66	0.6
CPM T4	粉末法	43(32)	5350(776)	64	—
	熔炼法	14(10)	3585(520)	64	1.1

表15 高速钢的车削性能①[46]

工具材料	T15 (熔炼法)	CMP T15 (粉末法)	碳化钨	碳化钛
工具寿命 min	30	180	50	80

① 车削加工Armco铁机械零件的螺纹。

粉末高速钢的发展，还为用熔炼法不能生产的高碳高合金高速钢提供了可能性。表16为两种粉末高速钢的化学成分。CPM Rex76是一高钴高速钢，合金含量高达32.5%，用熔炼法生产不可能锻造。而用粉末法生产，该合金具有良好的红硬性和耐磨性，切削难切削加工的材料时工具寿命大大增加。CPM-10V是一种高钒高速钢，这种高速钢已成功用于制造粉末冶金压模及其它工模具，取代了大量的硬质合金工具。

表16 CPM Rex76和CPM-10V高速钢的成分[6]

合金	成分,%							
	C	Cr	V	W	Mn	Mo	Si	Co
CPM Rex76	1.50	3.75	3.0	10.0	—	5.25	—	9.0
CPM 10V	2.40	5.3	9.8	0.3	0.5	1.3	—	—

8.8.2. 粉末不锈钢[25,47,48]

70年代以来，粉末不锈钢结构零件和材料的生产、应用，特别是粉末不锈钢管的生产工艺，显示出良好的经济性和材料的优良特性而引人注目。用粉末冶金工艺生产不锈钢管，材料的收得率大于70%，而一般熔炼加工生产的材料收得率小于50%；生产工艺的能耗仅为熔炼加工工艺的一半；钢管材料具有精细、均匀的显微组织，它的压吸强度、断裂强度和延伸率等均可达到不锈钢的技术标准规范，抗腐蚀性相当或超过一般的熔炼加工不锈钢。

粉末不锈钢的生产工艺是用惰性气体雾化制取不锈钢粉末，然后装填到低碳钢包套中，密封焊接，经冷等静压成形得到管坯，再热挤压制成不锈钢管。生产的不锈钢管的合金牌号有316L、316Ti、304L、304Ti和低间隙铁素体不锈钢。

粉末不锈钢零件，如金属器具、螺母、绞链、扣口

等，已用于食品、医疗器械、化工、造船等部门。它们的生产方法是采用水雾化制取不锈钢合金粉末，经成形烧结制成零件。成形时粉末中需加入润滑剂，成形后的压坯经预烧去除润滑剂，然后在氢气或真空中烧结。烧结的不锈钢零件由于存在一定量残留孔隙，故机械性能和耐蚀性不及一般的熔炼加工不锈钢。

8.9. 硬质合金、陶瓷和超硬工具材料

硬质合金是由难熔金属化合物和粘结金属组成的高硬度耐磨材料。它具有硬度高、耐磨损、较高的强度和韧性、耐热和耐腐蚀等优良特性。因此，广泛用于制造切削工具、矿山工具、模具及耐磨耐腐蚀零件，是粉末冶金的典型产品之一。早在1926年 WC 基硬质合金即已实现工业规模生产，迄今，硬质合金品种规格繁多，世界共有硬质合金牌号约2000种。随着机械制造工业的发展，又相继出现陶瓷工具材料以及立方氮化硼和金刚石超硬工具材料。

8.9.1. 硬质合金[5,49,50]

硬质合金由硬质相和粘结相组成，硬质相有 WC、TiC、TaC、NbC 和 Cr_3C_2 等难熔金属化合物，粘结相有 Co、Ni、Mo 和合金钢等。硬质合金就成分而言可分为 WC 基、TiC 基、Cr_3C_2 基和钢结硬质合金等。

碳化钨基硬质合金包括 WC-Co、WC-TiC-Co、WC-TaC-Co、和 WC-TiC-TaC (NbC) -Co 等系列。WC-Co 系硬质合金的产量最大，含 Co 量3～25%。这类合金切削刀具主要用于加工铸铁、有色金属材料等，但不适合加工钢材。在 WC 中加入 TiC 可提高合金的耐磨性、热硬度、抗热变形能力以及改善合金的抗月洼磨损能力。加入 TaC 可提高合金的热硬度、抗热变形能力和抗月洼磨损能力，但降低合金的耐磨性和强度。随着 Co 含量的增加，合金的耐磨性、热硬度、抗热变形能力和抗月洼磨损能力降低，强度增加。这些复合碳化物硬质合金刀具适合加工钢材，如碳钢、合金钢和不锈钢等。

碳化钛基硬质合金是以 TiC 为硬质相，以 Ni 和 Mo 为粘结相组成的合金。它与 WC 基硬质合金比较，切削速度快（100～350m/min）、加工精度和光洁度高、并有更长的切削使用寿命。此类合金适于加工钢材和铸铁。70年代，在 TiC-Ni-Mo 合金的基础上，发展了 TiCN-Ni-Mo 金属陶瓷刀具，它们的切削性能与 TiC-Ni-Mo 相同，但抗月牙洼磨损性能更优越，被认为是界于 WC 基硬质合金和陶瓷刀具之间的理想刀具材料。

碳化铬基硬质合金是以 Cr_3C_2 为硬质相，以 Ni、W 为粘结相组成的合金，它即有优良的耐磨性，又有良好的耐蚀性和抗氧化性，特别适合在腐蚀条件下应用，如用作阀部件和柱塞。这类合金由于韧性较差一般不用做切削工具。

钢结硬质合金是以 TiC（也可以 WC）为硬质相，以合金钢为粘结相组成的合金，粘结相可占体积的一半以上。粘结金属可以是碳素钢、合金工具钢、不锈钢或高锰钢等。这类合金的特点是具有可加工性，如切削、锻造、焊接和热处理等。主要用作模具和耐磨零件。

超细晶粒硬质合金中 WC 晶粒尺寸在0.2～1μm 之间，绝大多数在0.5μm 以下，钴含量9～15%，此类合金的硬度达 HR_A90～92.6，抗弯强度为1962～3433MPa，是一种高强度、高韧性、高耐磨的合金。超细晶粒硬质合金可用于加工高强度钢、耐热合金和不锈钢等，并可通过挤压或注射成形制成各种复杂异形硬质合金零件。制取超细晶粒硬质合金，首先要制备超细 WC 粉末，粉末粒度0.01～1μm。制粉方法有冷冻干燥、化学沉淀、气相还原和等离子法等。为防止工艺过程中晶粒长大可添加抑制剂。

在硬质合金中添加适量稀土元素，能使合金组织中晶界净化，改变粘结相 Co 相的结构，改善与被加工材料间的摩擦特性，从而提高了合金的强度和耐磨性、延长刀具的使用寿命。

随着机夹不重磨刀片的发展，涂层硬质合金在70年代获得迅速发展，它是在硬质合金基体上涂覆一层3～12μm 厚的耐磨涂层，主要有 TiC、TiN、TiCN、TiC-TiN 和多层组合涂层，以及 Al_2O_3 涂层等。由于涂层硬度高、抗氧化性能好，减小了切削摩擦，因而显著提高了刀片的耐磨性和抗月洼磨损性能，切削速度和切削寿命也大大提高。硬质合金刀片的涂层工艺有化学气相沉积，物理气相沉积等。

硬质合金的生产工艺以 WC-Co 系为例，将 WC 和 Co 粉混合和研磨制成混合料，研磨通常是在加有润滑剂石蜡的有机液体中进行，研磨后的混合料经喷雾干燥去除有机溶剂，并制得团粒状粉末颗粒，这种团粒流动性好，有利于供自动压机模压成形，成形后的压坯在氢气中预烧去除润滑剂，最终烧结是采用氢气保护或真空烧结，烧结体以液相烧结方式达到致密。大型硬质合金零件，如模具、轧辊等，多采用热压或热等静压工艺生产。异形硬质合金零件可采用挤压或注射成形工艺生产，复合碳化物为基的硬质合金的生产，首先是制备复合碳化物粉末，它们是由 W、TiO_2、Ta_2O_5 粉末和碳黑的混合料，在真空中约2000℃加热碳化，制得 WC-TiC-TaC 复合碳化物，其它工序与 WC-Co 系合金基本相同。

8.9.2. 陶瓷刀具材料[50～52]

陶瓷材料基于如下特性，高的室温和高温硬度，优良的热稳定性、抗氧化性和耐磨性，被认为是一类很有发展前途的刀具材料。早在1913年，烧结氧化铝作为刀具和模具等耐磨材料申报了专利。50年代，氧化铝陶瓷刀具达到工业生产和应用的程度。直到70年代，仍然是以烧结

Al_2O_3和Al_2O_3-TiC陶瓷为主体。80年代，一类新型的Si_3N_4和Sialon陶瓷刀具问世，并迅速实现工业生产和应用，同时，还开展了陶瓷涂层刀片和SiC纤维增强Al_2O_3和Si_3N_4陶瓷刀具的研究。目前，陶瓷刀片在整个不重磨刀片中所占比例约为4～5%。陶瓷材料由于强度和韧性较差，陶瓷刀具的应用仍存在一定的局限性。表17列出了硬质合金和Al_2O_3、Sialon陶瓷刀具材料的典型性能。

表17 硬质合金和几种陶瓷刀具材料的性能[61]

性 能	硬质合金	烧结Al_2O_3	Al_2O_3-TiC	Sialon
硬度,GPa	12.3～15.1	15.3～15.9	17.0～17.4	12.2～15.2
HRA	91～92	93.2～93.6	94.0～94.4	90.8～93.5
热膨胀系数 $10^{-6}K^{-1}$	4.5～7.2	7.5	7.6	3.2
杨氏模量 GPa	520～660	440	420	300
抗弯强度(25℃),MPa	1000～2400	700～840	840～940	830
断裂韧性K_H $MNm^{-3/2}$	15	2.2～2.5	3.1～3.5	3.6～5.2
密度,g/cm^3	12.0～15.1	3.8～3.9	4.2～4.3	3.35

Al_2O_3陶瓷刀具材料主要有烧结Al_2O_3、Al_2O_3-TiC和Al_2O_3-ZrO_2。烧结Al_2O_3陶瓷是在细颗粒Al_2O_3粉末（1～3μm）中添加少量MgO、Cr_2O_3、TiO_2或NiO等烧结助剂，它们的作用是促进烧结和阻止晶粒长大。这种混合粉末经模压成形，大气中烧结制成刀片。烧结Al_2O_3-MgO陶瓷呈白色，故称“白陶瓷”。Al_2O_3和20～40%TiC组成的陶瓷称为“黑陶瓷”，它比“白陶瓷”的组织更精细，强度高、导热率高和耐磨性好。Al_2O_3-TiC陶瓷刀片采用热压法生产。Al_2O_3和10～20%ZrO_2组成的陶瓷比其它Al_2O_3陶瓷断裂韧性和抗热震性能有所改善，这是由于应力诱发ZrO_2相变而导致增韧的结果。Al_2O_3陶瓷刀具材料至今仍是使用最为广泛的陶瓷刀具材料。Al_2O_3对大多数金属，特别是铁及其合金，化学稳定性很好，因此，适合于铁、钢及高温合金的高速精加工。它们的切削速度最高可达1300m/min。

Si_3N_4和Sialon陶瓷因其较高的强度和韧性而引人注目。Si_3N_4是一种共价键化合物，自扩散系数低而难于烧结致密。因此，要得到致密的Si_3N_4陶瓷，必须添加烧结助剂，诸如Y_2O_3、MgO、Al_2O_3等氧化物。Si_3N_4陶瓷由两相组成，即β-Si_3N_4基体相和由烧结助剂组成的晶界玻璃相。Sialon是由Si_3N_4和Al_2O_3、AlN、Y_2O_3等的混合物制成的一类陶瓷，也是由两相组成，基体β'相，它的组成为$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$（z=0～4.2），是一种硅和铝的氧氮化物，其结构和β-Si_3N_4相同，为六方结构，另一相是晶界玻璃相，它是由Y_2O_3，部分Al_2O_3和存在于Si_3N_4粉末表面的SiO_2组成，玻璃相中还可能有一定氮存在。Si_3N_4和Sialon陶瓷刀片通常采用无压烧结或热压工艺生产，因与钢发生化学作用，不适用于加工钢，而适用于铸铁和高温合金的高速切削，其速度可达1500m/min。

8.9.3. 超硬工具材料[50,52,53]

金刚石的硬度是所有物质中最高的，达Hv78.48GPa。立方氮化硼（CBN）的硬度仅次于金刚石，达Hv39.24～46.11GPa。80年代初以来，金刚石和立方氮化硼作为超硬工具材料发展迅速。

金刚石刀具具有高硬度、高耐磨性、低摩擦系数和膨胀系数以及良好的导热性，但因其耐热性、强度和韧性较差，只适用于精加工。切削速度可达硬质合金的两倍，为300m/min。在钢的切削中，由于金刚石的碳原子与铁反应，故扩散磨损严重，因此不能使用。适合加工有色金属、塑料、陶瓷和玻璃等。

立方氮化硼有优良的红硬性、耐热性和耐磨性，不与黑色金属反应，直到1400℃仍保持良好的热稳定性。因此，立方氮化硼刀具适合加工硬化钢（HRc>55）、铸造铁合金、镍基合金和钴基合金等。

金刚石和立方氮化硼刀具的制造方法是，将金刚石或立方氮化硼粉末（1～30μm）在高温高压下烧结并冶金结合在硬质合金基底上，硬质合金为硬且脆的金刚石或立方氮化硼表面层提供弹性支撑体，金刚石或立方氮化硼表面层的厚度约0.5～1.5mm，为使金刚石和立方氮化硼烧结致密，并使它们与硬质合金基底形成牢固的冶金结合，在金刚石和立方氮化硼中需添加少量粘结金属，最常用的是金属钴，为提高金刚石和立方氮化硼的韧性，还可添加TiB_2、TiC和TiN等，但其合金的硬度会有所降低。

8.10. 航空航天用粉末冶金材料

粉末冶金材料在航空航天技术中的应用是现代粉末冶金技术发展的重要标志和突出成就。它充分反映了当代粉末冶金技术的发展水平。70年代以来，预合金粉末生产技术，如惰性气体喷雾、离心雾化、真空雾化、机械合金化以及快速凝固技术；粉末热致密化技术，如粉末锻造、粉末挤压、真空热压和热等静压等粉末冶金新工艺新技术的发展，使高性能粉末冶金材料和制品的生产从技术上成为可能，粉末冶金这一近成品形状的成形技术又可为航空航天材料和零部件的生产节省大量昂贵金属，降低生产成本。从而有力地推动了航空航天用粉末冶金材料的发展和应用，包括镍基合金、钛合金、铝合金和弥散强化合金等。

8.10.1. 镍基合金[54~56]

镍基合金通常采用铸造或铸造加工方法生产，随着合金元素种类和含量的增加，合金的成分偏析和组织不均匀问题日益严重，致使材料的加工性能和机械性能变差，而粉末冶金方法可以将偏析和不均匀性限制在单个粉末颗粒的范围内和晶粒细化，从而使粉末冶金镍基合金的性能可超过同类熔炼加工合金的水平。目前粉末冶金法生产的镍基合金成分接近铸造和熔炼加工合金牌号的成分，主要有 Rene95、IN-100、IN-792、Astoloy 等。表18列出了几种典型的粉末冶金镍基合金的性能。图16为粉末冶金和熔炼加工工艺生产的 Rene95合金的性能。

表 18　几种粉末冶金镍基合金的性能①

合　金		屈服强度 MPa	抗拉强度 MPa	延伸率 %	面缩率 %
IN-100	室温	1097	1591	26.1	28.0
	704℃	1046	1266	19.1	23.2
Rene95	室温	1268.5	1668.3	20.4	21.2
	649℃	1142.7	1494	16.1	15.7
MERL76	室温	1190.6	1673.8	21.6	20.9
	高温	1135.4	—	18.4	17.7
Astrolog	室温	965.2	1378.8	—	—
	538℃	896.2	1275.4	—	—

① HIP+等温锻造。

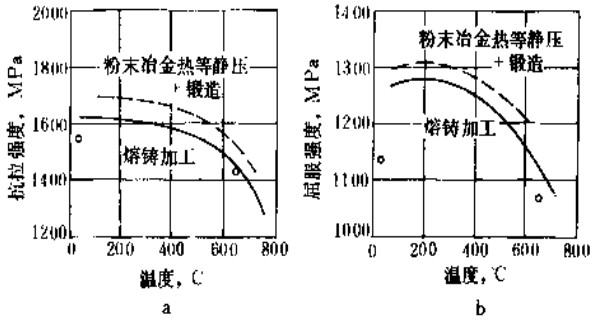


图 16　粉末冶金和熔炼加工生产的 Rene95合金的性能[54]
a. 抗拉强度；b. 0.2%屈服强度

粉末冶金镍基合金的生产工艺是，首先制备球形镍基合金粉末，制粉方法有氩气雾化、溶氢真空雾化和离心雾化法等，氩气雾化工艺是主要生产方法。雾化后的粉末经分级、去除不良粉末和陶瓷杂质、脱气等一系列净化处理。镍基合金粉末致密化工艺主要有热等静压成形、热等静压加锻造或粉末挤压加等温锻造等，通过这些工艺可获得各种致密的、近成品形状的镍基合金零部件。

粉末冶金镍基合金已用于制造喷气发动机的压气机盘、涡轮盘、叶片、燃烧室部件和高压涡轮盘轴套等关键部件。如 Rene95用于制造 T-700发动机涡轮盘，CF_6发动机的高压涡轮轴套和 CFM_{56}涡轮发动机的5～9级压气机盘等。Incoloy MA754合金用于制造喷气发动机叶片。

8.10.2. 钛合金[54,57~60]

钛及其合金具有低密度、高强度和良好的耐蚀性，是一种理想的航空航天用材料。通常，航空用钛合金部件的制造是将合金锭锻造成毛坯，然后机加工成零件，从锻锭到零件，材料的利用率相当低，大约为16%。对于钛这样昂贵的金属来说，其生产成本太高。而采用粉末冶金工艺生产航空钛合金部件，则大大提高材料利用率，降低生产成本。表19列出了分别用熔锻锭和热等静预成形件制造的某些钛合金部件的重量。

表 19　熔锻锭和热等静预成形件的重量比较[54]

部　件	熔锻锭 kg	HIP 预成形件 kg	最终部件 kg
平衡梁	25	14	9.5
枢轴	67	24	14.5
压气机盘	66	29	6.8
脱落连杆	52	25.5	6.4
龙骨拼接板	3	0.4	0.2
制动箍	82	25	13
风扇盘	54	29	12
压气机旋转轴	14.5	2.8	1.6

粉末冶金钛合金零部件的生产工艺有元素混合法、氢化-脱氢法和离心雾化法。

元素混合法是将钛和母合金粉末混合，混合粉末经模压或冷等静压成形，压坯的相对密度达88～91%，然后真空烧结，再机加工制成零件。烧结零件的相对密度可接近99%，此工艺多用于生产耐腐蚀零件和航空用的非关键部件。

氢化-脱氢工艺是将钛合金经氢化、破碎、脱氢等工序制成合金粉末，然后经真空热压或热等静压制成预成形件。其性能可达到同类熔炼加工合金的水平。

离心雾化法中的离心雾化是制造高性能航空钛合金零部件的主要工艺。它包括旋转电极（REP）、旋转坩埚（CSC）、电子束旋转电极（EBRE）和电子束旋转盘（EBRD）等，制取高质量的球形钛合金粉末；然后采用热等静压、真空热压以及锻造加工等工艺制成致密的高性能的产品。表20列出了粉末冶金法和通常的熔炼加工工艺生产的 Ti-6Al-4V 合金的性能。两者水平相当，粉末冶金生产的钛合金除 Ti-6Al-4V 外，还有 Ti-6Al-6V-2Sn 合金等。

表 20 Ti-6Al-4V 合金的性能[60]

工 艺	屈服强度 MPa	抗拉强度 MPa	延伸率 %	断裂韧性 $MPam^{1/2}$
元素混合粉末+冷压+烧结	868	951	15	61
旋转电极粉末+热等静压	923	985	17	85
熔炼加工板+软化退火	923	978	17	50

粉末冶金钛合金在航空中的应用有用元素混合工艺制造的非关键部件，如陀螺框架；也有用离心雾化工艺制造的关键结构部件，如机身支撑拉杆、发动机固定支承物、发动机框架、压缩机叶轮和卷筒以及风扇盘等。

8.10.3. 铝合金[61~64]

快速凝固技术与粉末冶金工艺相结合有力地推动了航空用粉末冶金铝合金的发展。液态金属在极快的冷却速度下凝固，可增加合金元素的固溶度，从而提高合金元素的含量和生成新的亚稳相；可以获得精细的微晶或非晶显微组织；避免合金成分和组织的偏析。快速凝固带来合金成分和组织的这些变化将导致合金力学性能的改善和发展新合金。快速凝固铝合金粉末的制备工艺，主要有气体雾化法或通过熔融金属拉制丝带，然后将急冷的合金丝带破碎成粉末。粉末冶金铝合金的加工工艺通常是将这些快速凝固制取的合金粉末首先冷压成形，使压块的相对密度控制在50～80%，然后真空脱气，再通过热压或热等静压制成完全致密的坯锭，热固结的合金锭再经锻造、挤压或轧制等加工成材。

航空用粉末冶金铝合金的发展主要有三类；高强度耐腐蚀合金、低密度高模量合金和高温铝合金。

7090和7091是两种高强度耐腐蚀合金，它们的成分分别为Al-7.3/8.7Zn-2.0/3.0Mg-0.6/1.3Cu-1.0/1.9Co和Al-5.8/7.1Zn-2.0/3.0Mg- 1.1/ 1.8Cu-0.2/0.6Co，其性能见表21。这类合金比熔炼合金具有更高强度、韧性和抗应力腐蚀开裂能力。7090和7091合金粉末已工业生产，并有锻锭和挤压锭出售。7090锻锭制造波音757的主起落架支撑梁和起落架门的操作机构。

表 21 粉末冶金铝合金的性能[61]

合金	加工	屈服强度 MPa	抗拉强度 MPa	延伸率 %
7090	挤压	586	627	10
	锻造	579	613	10
7091	挤压	545	593	12
	锻造	7531	579	13

铝合金中加入合金元素Li可降低合金密度15%以上，提高弹性模量10%，弹性模量/密度比增加约30%。因此，Al-Li合金作为一类低密度高模量铝合金受到了人们极大注意，得到了迅速发展。目前，Al-Li合金采用熔炼法和粉末冶金法生产。采用熔炼法生产，当Li含量大于2.7%时易产生成分偏析和铸锭开裂，塑性和断裂韧性亦降低。而采用快速凝固工艺制取Al-Li合金则容易解决这些问题，加入5%Li也不会产生有害的粗大第二相。表22和23是几种典型的快速凝固工艺制取的Al-Li合金的成分和性能。这些合金具有良好的强度和塑性，比熔炼法生产的2×××和7×××系列铝合金有更好的抗疲劳裂纹扩展能力，比熔炼法生产的Al-Li合金有更良好的抗应力腐蚀开裂能力。

表 22 几种 Al-Li 合金的成分[64]

合金	合金元素，%			
	Li	Cu	Mg	Zr
641	2.9	1.5	0.8	0.4
643	3.4	0.8	0.4	0.5
644	3.0	0.9	0.4	0.4

表 23 几种 Al-Li 合金的性能[64]

合金	时效处理	屈服强度 MPa	抗拉强度 MPa	延伸率 %	断裂韧性 K_{IC} $MPam^{1/2}$	密度 g/cm^3
641	130℃4h	460	598	8.1	26	2.52
643	130℃16h	458	582	6.5	24	2.47
644	130℃15h	431	534	6.7	32	2.50

一般熔炼加工的铝合金在150℃强度即衰失，但采用快速凝固法制取的高温铝合金在高达345℃的温度仍能保持足够高的强度，它们的使用温度范围可达到120～345℃。高温铝合金是一类由铝与过渡元素和稀土元素组成的合金。通常过渡元素在铝中的固溶度是很小的，但快速凝固可提高合金元素的固溶度，如铁在铝中的固溶度可由0.05提高到约10%。粉末冶金高温铝合金主要有Al-Fe系，如Al-8Fe-2Mo，Al-8Fe-3.4Ce和Al-12Fe-1V-2Si，和Al-Cr系，如Al-5Cr-1.5Zr-1Mn。表24为Al-Fe-Mo和Al-Fe-Ce合金的性能，与熔炼加工铝合金性能的比较，高温铝合金显示出优良的高温强度和热稳定性。此外，高温铝合金Al-12Fe-1V-2Si在230℃的比强度可与钛合金相媲美。快速凝固高温铝合金是一类很有发展前途的航空用材。

表 24　高温铝合金的性能[61]

性能	温度 T	合金		
		Al-Fe-Ce	Al-Fe-Mo	2024-T8①②
屈服强度 MPa	室温	456.8	414.1	399.6
	300	447.8	373.4	323.8
	450	390.6	330.7	158.5
	600	224.6	237.7	—
抗拉强度 MPa	室温	562.9	518.1	454.7
	300	483.8	434.0	365.2
	450	423.7	370.0	234.3
	600	270.7	279.0	

① 熔炼加工铝合金。

8.10.4.　弥散强化合金[65~68]

弥散强化合金是在金属或合金基体中加入高度弥散的第二相硬质点而组成的一类复合材料。由于高温稳定的第二相硬质点的作用，弥散强化合金具有高的再结晶温度，良好的高温强度和高温蠕变性能，因此，它们比时效硬化合金可在更高的温度下使用。为了达到弥散强化的目的，要求弥散相具有高的化学稳定性、高的熔点，弥散相一般选择氧化物、碳化物、氮化物、硼化物等。其中，以氧化物最好，如 Al_2O_3、ThO_2、ZrO_2、Y_2O_3、MgO、BeO 和 SiO_2等。要求弥散相粒子细、粒子间距小以及弥散相粒子在金属基体中高度均匀、弥散分布。一般粒子大小范围为0.01～0.1μm，粒子间距为0.01～0.3μm。

弥散强化合金的生产关键是在金属或合金基体中加入高度弥散的粒子，一般只能用粉末冶金的方法产生，因为很难在熔融金属中使极细的固体粒子呈高度弥散分布。弥散强化合金粉末的制备方法主要有内氧化法、化学法和机械合金化等。特别是70年代初出现的机械合金化工艺已成为目前生产航空用弥散强化合金的重要方法。该方法是将基体金属或合金粉末和弥散粒子在高能搅拌球磨机中研磨，在研磨过程中基体金属粉末和弥散粒子反复经过塑性变形、破碎、焊合等过程，使超细的弥散粒子均匀分布于基体金属粉末之中。上述方法制得的弥散合金粉末可通过各种加工工艺制成弥散强化合金材料或零件，如等静压成形-烧结-热变形加工，热压-热挤压，热挤压-轧制，热等静压-热变形加工等。

自1949年弥散强化铝合金SAP(Al-Al_2O_3)问世以来，各种弥散强化合金相继出现，如铜基、镍基、钴基、铁基、银基、铂基、金基和铅基等弥散强化合金。70年代以来，氧化物弥散强化高温合金作为航空用粉末冶金材料的发展引人注目。表25列出三种弥散强化高温合金的成分。

表 25　三种弥散强化高温合金的名义成分，%

合金	Ni	Fe	Cr	Al	Ti	Mo
Incoloy MA754	余	—	20	0.3	0.5	—
Incoloy MA956E	—	余	20	4.5	0.5	—
MA6000E	余	—	15	4.5	2.5	2.0
合金	**W**	**Ta**	**Zr**	**C**	**B**	**Y_2O_3**
Incoloy MA754	—	—	—	0.005	—	0.6
Incoloy MA956E	—	—	—	—	—	0.5
MA6000E	4.0	2.0	0.1	—	0.01	1.1

它们都是用机械合金化方法生产的。MA754和 MA6000E 是镍基合金，以 Y_2O_3作为弥散相。MA956E 是以 Fe-Cr-Al 为基体，以 Y_2O_3为弥散相的铁素体合金。弥散强化镍基合金的使用温度达到1000℃以上，MA6000E 与定向凝固的 MAR-M247铸造镍基合金比较，在相等的断裂强度(138MPa)下，其工作温度提高了80℃。MA6000E 合金可用作发动机叶片材料。

机械合金化工艺也用来制造和发展弥散强化铝合金，包括高强度铝合金，如 Al-4Mg-1.1C-0.80、Al-1.5Mg-4Cu-1.1C-0.80；低密度铝合金，如 Al-4Mg-1.3Li-1.2C-0.50；以及高温铝合金，如 Al-Ti 系合金等。弥散强化铝合金中的弥散相为 Al_2O_3、Al_4C_3、或 Al_3Ti 等。表26列出几种机械合金化铝合金的性能。机械合金化工艺和快速凝固，复合材料工艺一起成为发展高性能铝合金的重要工艺途径。

表 26　机械合金化铝合金的机械性能[68]

性能	Al-4Mg-1.1-C-0.80	Al-1.5Mg-4-Cu-1.1C-0.80	Al-4Mg-1.5-Li-1.2C-0.40
屈服强度①，MPa	542	613	468
抗拉强度①，MPa	577	634	525
延伸率①，%	8	12	9
断裂韧性 K_{IC}，$MPam^{1/2}$	44	—	32
弹性模量，GPa	76	—	80

① 纵向性能。

8.11.　原子能工程用粉末冶金材料[1,69]

原子能工程用粉末冶金材料主要包括核燃料元件、减速材料和控制材料。

核燃料元件中的裂变物质是金属铀或钚的化合物，最常用的是氧化铀。它可以制成化合物燃料元件或弥散型核燃料元件。弥散型核燃料元件是将化合物燃料 UO_2

均匀弥散在金属基体中，对基体金属的要求是中子俘获截面小、导热性好和强度高。常用的基体金属有铝和不锈钢，其它还有钨、钼、铬和铌等。弥散型核燃料是用粉末冶金方法生产的，即将核燃料粉末和基体金属粉末的混合物，冷压烧结或冷压、热轧制成。目前广泛应用的是化合物核燃料元件，它们是由 UO_2 核燃料粉末冷压烧结成核燃料柱，然后将核燃料柱装入长的薄壁包套管中组成。

金属铍在所有金属中热中子吸收截面最小，且密度低、热容量大、熔点和弹性模量高，是一种极好的热中子减速材料。铍是难于铸造加工的金属，铸态铍形成粗大的柱状晶、质脆，而粉末冶金是生产细晶粒铍产品的唯一方法，其生产工艺有冷压-烧结、热压、热等静压和电火花烧结等。

反应堆控制材料是一种吸收中子的材料，用来控制反应堆活性区的反应速度。要求控制材料具有大的中子吸收截面、抗腐蚀、稳定的结构和一定的机械性能。目前使用比较广泛的控制材料之一是 B_4C，将烧结的碳化硼块以不锈钢作包套，或将 B_4C 弥散于金属基体 Cu、Al、Zr 或不锈钢中组成控制元件。一些稀土元素如钐、铕、钆也有很高的中子吸收截面，因此，也常用这些稀土元素的氧化物与金属 Ni、Ti 或不锈钢组成弥散型控制材料。它们的生产方法是将 B_4C 或 Eu_2O_3 等稀土氧化物与金属粉末混合，然后冷压-烧结，或经热挤压加工制成。

参考文献

[1] 黄培云主编，《粉末冶金原理》，冶金工业出版社，北京，1982年。

[2] Мимин Б. С.，"Порошковая Металлургия и Напыленные Покрытия"，Мемаллургия Москва，1987.

[3] Бальшин М. Ю.，"Порошковое Металловедение"，Мемаллургиздат，Москва，1948.

[4] Чипкасов В. Н.，"Технология и Экономика Порошковой Металлургии"，Наука，Москва，1989.

[5] Roll K. H.，"Encyclopedia of Chemical Technology"，3rd ed.，vol. 19，pp28～62，John Wiley & Sons，Inc.，1982.

[6] Lenel F. V.，"Powder Metallurgy Principles and Applications"，MPIF，Princeton，1980.

[7] 梁焕珍，毛铭华，材料导报，2，13～17(1992)。

[8] Hausner H. H.，"Handbook of Powder Metallurgy"，2nd ed.，Chemical Publishing Co.，Inc.，New York，1982.

[9] U. M. 弗多尔钦科等著，北京钢铁学院粉末冶金教研室译，《粉末冶金原理》，冶金工业出版社，北京，1974年。

[10] 同[7]，17～21页。

[11] Роман О. В.，Арунвачалам В. С.，"Актуальные Проблемы Порошковой Металлургии"，Металлургия Москва，1990.

[12] H. A. 库恩、A. 劳利编著，任崇信译，《粉末冶金工艺新技术及其分析》，冶金工业出版社，北京，1982年。

[13] Sittig M.，"Toxic Metals"，Noyes Data Corporation，New Jersey，1976.

[14] Имин В. Н.，Найбороденко Ю. С.，"Высоко-температурный Синмез Нитер-Металлических Соединений."，Издательство Томского Университета，Томск. 1989.

[15] 黄培云，"粉末压型问题"，中南矿冶学院粉末冶金研究所，长沙，1980。

[16] 马福康主编，《等静压技术》，冶金工业出版社，北京，1992年。

[17] 小泉光惠、西原正夫编："等方加压技術"，日刊工業新聞社，東京，1987。

[18] "Hot Isostatic Pressing，MCIC Rep.，No77-34"，1977。

[19] 任铁梅、马文源译，《高温自蔓延合成》，北京有色金属研究总院，1991年。

[20] 郭株、周志德编著，《金属粉末轧制》，冶金工业出版社，北京，1984年。

[21] Leatham A.，Ogilvy A.，et al.，*Metals and Materials*，*March*，140～143(1989).

[22] Lenel F. V.，et al.，"Metals Handbook"，9th ed.，vol. 7，pp. 308～321，powder Metallurgy，ASM，Ohio，1984.

[23] 赖和怡，《中国大百科全书·矿冶卷》，143～145页，中国大百科书出版社，北京，1984年。

[24] Lumpkins E. R.，*Powder Metallurgy International*，17(3)，120～123(1985).

[25] 韩凤麟，《粉末冶金机械零件》，80～113页，机械工业出版社，北京，1987年。

[26] Boyer H. E. 同[22]，pp. 451～462.

[27] P/M88 Seminars，*Metal Powder Report*，43(7/8)，520～521(1988).

[28] *Metal Powder Report*，35(5)，187～191(1980).

[29] Pease L. F.，Potter V. C. 同[22]，pp. 463～479.

[30] Arnold N. A.，同[22]，pp. 704～709.

[31] Ozsever S.，同[22]，pp. 701～703.

[32] Snyder J. J.，同[22]，pp. 696～770.

[33] Morgan V. T.，*Metal Powder Report*，41(1)，39～43(1986).

[34] Hoyer N. S. 同[22]，pp. 630～634.

[35] Nadkarni A. V.，Woodruff J. R.，同[22]，pp. 624～629.

[36] Farago C. P.，同[22]，pp. 634～636.

[37] Lenel F. V.，同[22]，pp. 638～645.

[38] Bas J. A.，Puig J.，*Metal Powder Report*，43(11)，732～736(1988).

[39] Silberstein J. M.，*Metal Powder Report* 41 (1)，34～38(1986).

[40] Bas J. A.，*Metal Powder Report*，43(6)，435(1988).

[41] Gorham Advanced Materials Institute，*Metal Powder Report*，44(11)，738(1989).

[42] Ormerod J.，*Powder Metallurgy*，32(4)，244～249(1989).

[43] Leber S.，et al. 同[22]，pp. 629～630.

[44] Lambert J. B.，Droegkamp R. E.，同[22]，pp. 765～772.

[45] Stevenson R. W.，同[22]，pp. 784～793.

[46] Kasak A.，Dulis E. J.，*Powder Metallurgy*，21(2)，114～123(1978).

[47] Carlson E. A. ,et al. ,"Modern development in powder Metallurgy", vol. 13, pp. 121～136, Washington, D. C. , 1980.

[48] Aslund C. ,"Fifth European Powder Metallurgy Symposium", vol. 1, pp. 278～283, Stockholm, 1978.

[49] Stevenson R. W. ,同[22], pp. 773～781.

[50] Pastor H. ,*International Journal of Refractory and Hard Metals*, 6(4), 196～210(1987).

[51] Whitney E. D. ,*Powder Metallurgy International*, 15(4), 201～205(1983).

[52] Komanduri R. ,*International Journal of Refractory and Hard Metals*, 8(2), 125～132(1989).

[53] Nakai T. ,*Metal Powder Report*, 46(12), 14～17(1991).

[54] Ferguson B. L. ,同[22], pp. 646～656.

[55] Bartos J. L. ,"Powder Metallurgy in Defence Technology", vol. 5, pp. 81～113, Yuma, Arizona, 1980.

[56] Rizzo F. J. ,*Metal Powder Report*, 38(1), 7～13(1983).

[57] Kelto C. A. ,Kosmal B. A. ,et al. ,"Powder Metallurgy of Titanium Alloys", pp. 1～19, The Metallurgy Society of AIME, 1980.

[58] Froes F. H. ,Eylon D. ,*Powder Metallurgy International*, 17(4), 163～167(1985).

[59] Froes F. H. ,Eylon D. ,*Powder Metallurgy International*, 17(5), 235～238(1985).

[60] Froes F. H. ,Eylon D. ,同[22], pp. 748～755.

[61] Froes F. H. ,*Metal Powder Report*, 40(10), 541～549(1985).

[62] Ünal A. ,*Powder Metallurgy*, 33(1), 53～64(1990).

[63] Couper M. J. ,Luster J. W. ,Thumann M. ,*Powder Metallurgy International*, 23(1), 7～15(1991).

[64] Das S. K. ,Davis L. A. ,*Materials Science and Engineering*, vol. 98, 1～12(1988).

[65] Gilman P. S. ,Benjamin J. S. ,同[22], pp. 722～727.

[66] Froes F. H. ,*Metal Powder Report*, 44(1), 59～61(1989).

[67] Mino K. ,*Metal Powder Report*, 44(9), 612～615(1989).

[68] Sundaresan R. ,Froes F. H. ,*Metal Powder Report*, 44(3), 195～200(1989).

[69] Kilp G. R. ,Ray W. E. ,同[22], pp. 664～666.

基本参考文献

同参考文献 [1], [2], [4], [6], [8], [9], [22]。

fensui

粉　碎　Size Reduction

任德树　冶金工业部北京冶金设备研究所

1. **概述**…… 901
1.1. 术语…… 901
1.2. 物料的粉碎性质…… 902
1.3. 物料的粒度分布…… 903
1.4. 粉碎的物理过程和粉碎能耗…… 905
1.5. 粉碎函数和选择函数…… 907
2. **破碎机**…… 908
2.1. 颚式破碎机…… 908
2.1.1. 简摆型颚式破碎机…… 908
2.1.2. 复摆型颚式破碎机…… 908
2.1.3. 冲击型颚式破碎机…… 909
2.2. 旋回破碎机和圆锥破碎机…… 909
2.2.1. 旋回破碎机…… 909
2.2.2. 圆锥破碎机…… 910
2.3. 锤式破碎机和冲击式破碎机…… 912
2.4. 辊式破碎机…… 914
3. **磨碎机**…… 915
3.1. 磨碎效率…… 915
3.2. 球磨机、棒磨机和管磨机…… 916
3.3. 自磨机、砾磨机和半自磨机…… 918
3.4. 振动磨…… 918
3.5. 立磨…… 919
3.6. 锤磨机…… 921
3.7. 射流磨、胶体磨、搅拌磨和其它磨机…… 922
3.7.1. 射流磨…… 922
3.7.2. 胶体磨…… 923
3.7.3. 搅拌磨…… 924
3.7.4. 丐粉磨、盘式剪切磨和辊子磨…… 926
4. **辊压机、助磨剂和深冷粉碎**…… 926
4.1. 辊压机…… 926
4.2. 助磨剂…… 927
4.3. 深冷粉碎…… 927
5. **粉碎流程、设备选型和应用**…… 928
5.1. 粉碎流程…… 928
5.2. 设备选型…… 928
5.3. 应用…… 928
5.3.1. 矿石的粉碎…… 928
5.3.2. 肥料和磷酸盐矿…… 930
5.3.3. 水泥、石灰和石膏…… 930
5.3.4. 煤炭、焦炭和碳素制品…… 931
5.3.5. 化学制品和肥皂…… 931
5.3.6. 有机聚合物…… 931
参考文献…… 932
基本参考文献…… 933

1. 概　述

粉碎是将物料——矿物原料及其加工的中间或最终产品，用机械方法粉碎为小粒度物料的过程，它大量应用于化工、轻工、矿冶等对物料颗粒有一定要求的工艺过程中。

粉碎可以使物料的比表面增加，增大物料同周围介质的接触面积和反应速度；在水泥工业中对水泥熟料及石膏，磨碎的粒度越细，则比表面越大，水泥的标号就越高；在选矿时，使矿石中有用成分同紧密嵌布在一起的杂质通过粉碎而达到"解离"；物料粉碎成粉末或料浆，可以用风力或水力输送；在粘合剂、涂料、造纸、医药、颜料、染料、橡胶、油墨等工业部门中，通过粉碎可以使聚合体或颗粒变细、松散、均匀地分散于液体中。

1.1. 术　语

a. 粉碎产品的粒度在10mm以上的作业，称为破碎，在10mm以下称为磨碎。

b. 物料的粒度常以80%或95%能通过的方形筛孔的边长来表示。在破碎作业中常用前者，即给料粒度以

D_{80}表示，破碎产品的粒度以d_{80}来表示；在磨碎作业中常用后者，给料和磨碎产品粒度分别以D_{95}和d_{95}来表示。

c. 破碎比或磨碎比i，是破（磨）碎以前的粒度同破（磨）碎产品粒度之比值，即$i=D_{80}/d_{80}$，或D_{95}/d_{95}。

d. 按粉碎要求，使物料依次经过一系列粉碎、筛分和分级机械，构成所谓的粉碎流程（见图1），以得到最终的粉碎产品。

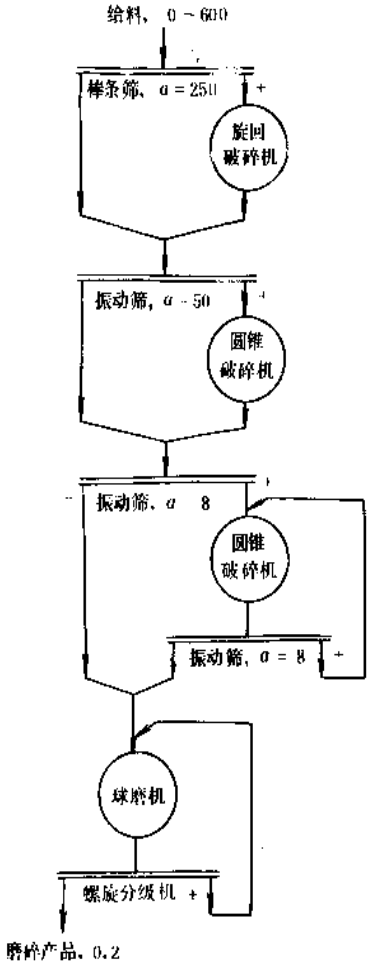


图1 破碎和磨碎流程

a—粒度，mm

e. 在粉碎流程中，物料每经过一次破碎机或磨碎机，称为一个破碎段或磨碎段，图1中有3个破碎段和1个磨碎段。

f. 坚硬物料的破碎常由2～4个破碎段完成，分别称为粗碎、中碎和细碎。粗碎的给料粒度和排料粒度分别为<1500和>100～350mm，中碎分别为<100～350和>40～100mm，细碎分别为<40～100和>5～30mm。有时还将粗碎分为一段粗碎和二段粗碎，将破碎产品<10mm的细碎作业称为超细碎。

g. 磨碎段常为1～2个，即粗磨（磨碎产品粒度<0.3～0.1mm）和细磨（磨碎产品粒度<0.1mm）。

1.2. 物料的粉碎性质

（1）可碎性 表示破碎物料的难易程度。由于物料性质和破碎的物理过程很复杂，可碎性仅近似地同待破碎物料的抗压强度、硬度和冲击强度等有关。抗压强度大于245MPa（2500kgf/cm²）者称为坚硬物料，39～245（400～2500）者称中硬物料，<39（400）者为软物料。岩石的平均抗压强度列于表1。可碎性还用物料的普氏硬度系数f（М. М. Протодьяконов）表示，物料的f值大致等于抗压强度的1/100。中国一些金属矿石的f值列于表2。常用的物料硬度分类列于表3。

表1 岩石的平均抗压强度

类 别	矿 石	密度，g/cm³	抗压强度，kgf/cm²
侵入火成岩	花岗岩	2.63	1760
	正长岩	2.71	1890
	闪长岩	2.87	700
	辉长岩	2.93	2940
喷出火成岩	流纹岩	2.61	2740
	粗面岩	2.66	1760
	安山岩	2.63	1200
	玄武岩	2.84	3310
硅质沉积岩	砾石	2.64	1400
	砂岩	2.48	1620
	页岩	2.66	700
钙质沉积岩	石灰石	2.63	1230
	白云石	2.71	1500
	碳酸钙	2.71	377
接触变质岩	片麻岩	2.68	1680
	页岩	2.74	—
	大理石	2.71	960
	蛇纹石	2.63	3030
	板石	2.74	1540
区域变质岩	石英岩	2.68～2.71	1620～2180

1kgf/cm²=98.0665kPa。

表2 中国一些金属矿石的普氏硬度系数f

矿 石	系数f
大孤山赤铁矿	12～18
大孤山磁铁矿	12～16
东鞍山铁矿	12～18
南芬铁矿	12～16
海南铁矿	12～15
大冶铁矿	10～16
大吉山钨矿	10～14
通化铜矿	8～12
桓仁铅锌矿	8～12
新冶铜矿	8～10

续表

矿　石	系数 f
水口山铅锌矿	8～10
市城子铅锌矿	8
凹山铁矿	8～12
铜民铜矿	8～10
双塔山铁矿	9～13

表3　常用的物料硬度分类

软质物料	中硬物料	坚硬物料	最坚硬物料
石棉矿	石灰石	花岗岩　石英岩	铁燧岩　硬质石英岩
石膏矿	白云石	铁矿石　暗色岩	花岗岩　硬质暗色岩
板石	砂岩	砾　石　玄武岩	花岗岩砾石
软质石灰石	泥灰石	斑麻岩　辉绿岩	刚玉
烟煤	岩盐	辉长岩　金属矿石	碳化硅
褐煤	杂有石	矿　渣　电石	硬质熟料
粘土	块的粘土	烧结产品　韧性化工原料	烧结镁砂

(2) 冲击强度　决定物料是韧性物料（冲击强度高）还是脆性物料。冲击强度可用摆锤法测定的 Bond 冲击功指数来表示。

(3) 可磨性　表示磨碎物料的难易程度，通常用可磨性试验装置测出的 Bond 功指数 W_i 来表示[1,2]，其中 W_i 是将粒度假定为无限大的 1t 物料，磨碎至粒度为 100μm 时所消耗的能量。煤炭的可磨性用 Hardgrove 试验机测定的 HGI 可磨性系数表示。煤炭的 HGI 通常在 45～55 之间，系数越高，表示可磨性越好。

(4) 磨蚀性　表示物料对粉碎工具（齿板、板锤、钢球、衬板等）在粉碎时产生的磨损，粉碎工具的磨损以钢耗 (g/t) 表示。钢耗是粉碎 1t 物料时粉碎工具的金属消耗量 (g)，物料的磨蚀性同岩石中的自由石英含量，煤炭中的灰分含量，石灰石中的燧石球粒含量，矿物颗粒大小和表面粗糙度等因素有关，可以用磨蚀性试验机测定。

1.3.　物料的粒度分布

散状物料由大小不同的颗粒组成，称为粒度分布或粒度组成。如某组颗粒可以通过筛孔为 a 的筛子而被筛孔为 b 的筛子截留 ($a>b$)，则称该组颗粒的粒度或粒级为 a～b。使物料在一系列不同筛孔的筛子上进行筛分，并测定各粒级的重量或折算为百分数（称为产率），列成的表格（表4）或用细粒累积产率为纵坐标画成的曲线（图2和图3），可用来表示物料的粒度分布。

表4　粒度表格

粒级，mm	重量，g	粒级含量 β，%	细粒级累积含量 β_-，%
12～16	225	15	100
8～12	300	20	85
4～8	450	30	65
2～4	225	15	35
0～2	300	20	20
共计	1500	100	

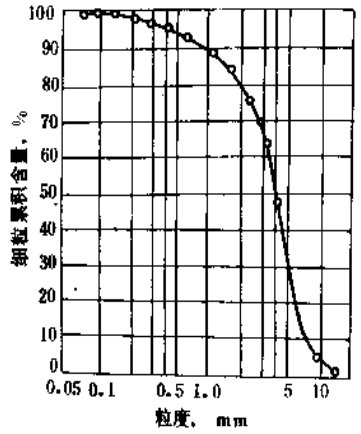


图2　横坐标为对数坐标的粒度曲线

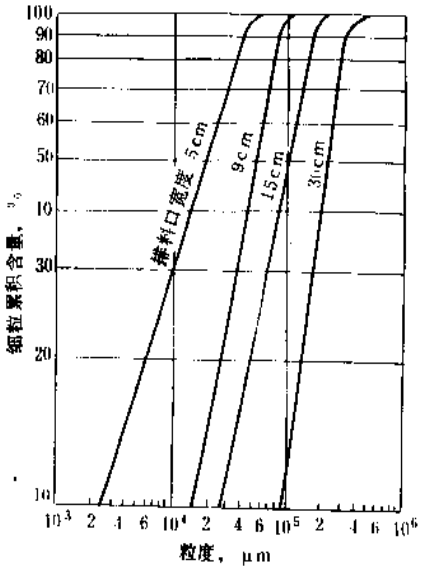


图3　全对数坐标的粒度曲线

图4的横坐标为对数坐标，纵坐标为双对数坐标，用这种坐标画出的曲线称作 Rosin-Rammler 坐标的粒度曲线。当物料的粒度分布符合 Rosin-Rammler 粒度公式时，则物料的粒度曲线画在该坐标上呈直线。Rosin-Rammler

粒度公式为：

$$\beta_1 = 100e^{-bd^n} = 100e^{-(d/d^1)^n}$$

式中 β_+——相当于粒度 d 的粗累积含量，%；

d^1——名义粒度（不难证明，即相当于 $\beta_1 = 36.82\%$ 的粒度）；

n，b——常数（$b = 1/d^{1n}$）。

测定细粒物料的粒度分布时，使用标准筛（套筛）进行筛分试验。表5和表6是主要的标准筛系列[3]。表6中的网目（简称“目”）是筛面上每1in（25.4mm）长度上的正方形筛孔数目，其中以200目最为常用，其筛孔的边长为74μm或75μm。

对于粒度小于37～40μm的物料，可以用微目筛（电沉积法制成，筛孔尺寸为37μm～2μm）、利用颗粒在水或空气介质中的沉降规律的各种分级或沉降仪器、光学和电子显微镜、比浊仪、图像分析仪、X光小角度散射仪、Coulter尘埃计数器、全息照相、透气法（Blaine）或吸附法比表面测定仪（颗粒群粒度越小，比表面则越大）等进行粒度测定。

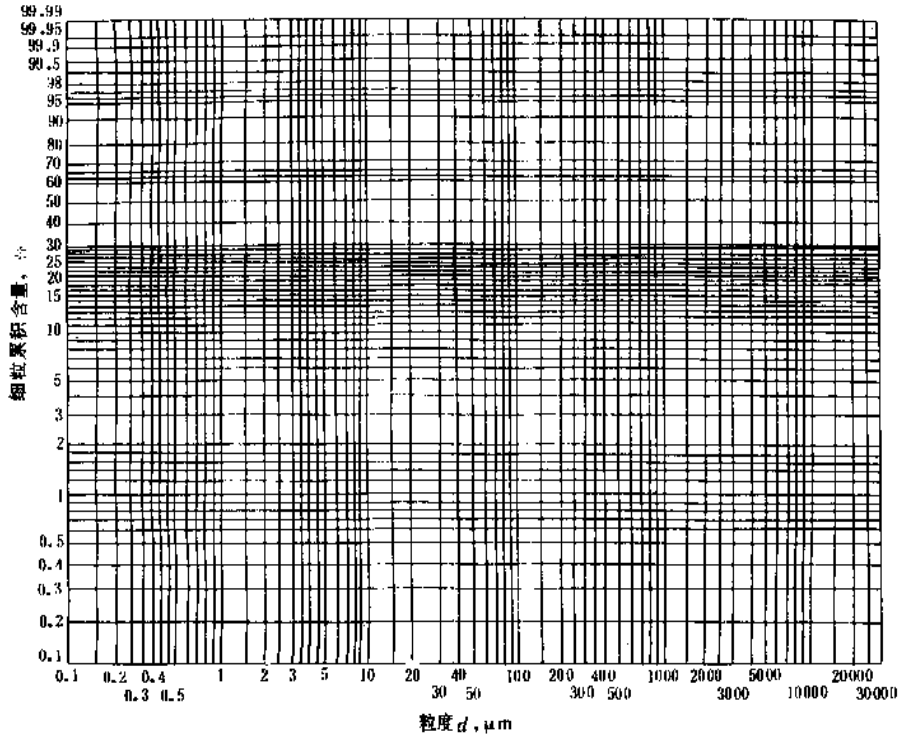


图4 Rosin-Rammler坐标纸（供绘制粒度曲线用）

表5 国际标准筛（ISO 565—1983E）的筛孔尺寸，μm

主系列 R20/3	4000	2800	2000	1400	1000	710	500	355	250	180	125	90	63	45
补充系列 R20	4000	2800	2000	1400	1000	710	500	355	250	180	125	90	63	45
	3550	2500	1800	1250	900	630	450	315	224	160	112	80	56	40
	3150	2240	1000	1120	800	560	400	280	200	140	100	71	50	
补充系列 R40/3	4000	2800	2000	1400	1000	710	500	355	250	180	125	90	63	45
	3550	2360	1700	1180	850	600	425	300	212	150	106	75	53	38

表6 美国标准筛的网目和筛孔尺寸的关系

ASTM①E11-70（ANSI②Z23-1）标准筛						Tyler 标准筛					
网目	μm	网目	μm	网目	μm	网目	μm	网目	μm	网目	μm
3½	5600	20	850	120	125	2½	7925	14	1168	80	175
4	4750	25	710	140	106	3	6680	16	991	100	147

续表

ASTM①E11 70（ANSI②Z23-1）标准筛						Tyler 标准筛					
网目	μm	网目	μm	网目	μm	网目	μm	网目	μm	网目	μm
5	4000	30	600	170	90	3½	5613	20	833	115	124
6	3350	35	500	200	75	4	4699	24	701	150	104
7	2800	40	425	230	63	5	3962	28	589	170	88
8	2360	45	355	270	53	6	3327	32	495	200	74
10	2000	50	300	325	45	7	2794	35	417	250	61
12	1700	60	250	400	38	8	2362	42	351	270	53
14	1400	70	212			9	1981	48	295	325	43
16	1180	80	180			10	1671	60	246	400	38
18	1000	100	150			12	1397	65	208		

① 美国材料和试验学会。

② 美国国家标准协会。

1.4. 粉碎的物理过程和粉碎能耗

物料的粉碎过程可用物料受力时的应力应变曲线表示（图5）。曲线上在 *AB* 段，应变正比于应力；在 *BC* 段虽然不是直线，但应力仍随应变增加；在 *CD* 段，随着应变的继续增加，应力可瞬时下降；在 *DE* 段，应力基本恒定，物料在 *E* 点发生粉碎。在 *B* 点或 *E* 点的应力为物料的强度，在 *E* 点和 B 点的应变之差越小，物料的脆性越大，或称为脆性物料。反之，称为韧性物料。

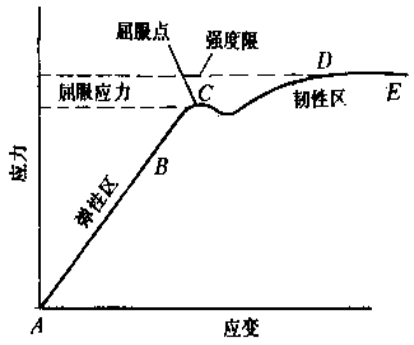


图5　物料受力时的应力与应变曲线

用断裂力学方法，根据物料受力及边界条件，可以求出固体内各点的应力和产生粉碎的理论强度，或求出固体内有小圆孔或小椭圆孔等缺陷时的最大应力，即应力集中情况。但由于物料不是均质的，内部存在一些天然裂纹或缺陷，颗粒形状不是规则的以及粉碎工具的形状、作用点和施力方向是随机的等原因，理论强度不能代表物料的可碎性或可磨性。

Griffith 认为，物料内部有类似于三维小椭圆孔的大量裂纹，称为 Griffith 裂纹[4~7]。在这些裂纹处发生应力集中现象，使物料在远低于理论强度下粉碎。具体过程是：

a. 在裂纹端部产生应力集中；

b. 物料的变形和应力集中随外力的增加而增加；

c. 达到粉碎应力后，聚积的应变能使裂纹以高速向外扩展；

d. 裂纹到达颗粒边缘，粉碎发生。

在拉伸应力下，裂纹沿其长轴方向扩展，这种粉碎方式称作脆性粉碎。当施力速度高，较容易发生脆性粉碎。另一种粉碎方式是非脆性粉碎，即在剪切应力作用下，物料各分子平面相互滑动，产生塑性变形，最终导致粉碎。

物料粒度减小时，单位体积内的 Griffith 裂纹数目减少，脆性粉碎的强度增加。当温度升高时，除在裂纹处产生微观塑性区使脆性粉碎的强度增加外，位错的移动也更容易，特别是韧性较高的物料，这时将产生非脆性粉碎。与脆性粉碎不同的是，由于位错的尺寸远远小于颗粒的粒度，非脆性粉碎的强度同粒度无关。

在工业上，利用粉碎机的粉碎工具（齿板、锤头、钢球等）对物料施力产生粉碎。施力的种类有压力、弯曲、研磨、剪切和冲击等，往往是若干种施力作用同时存在。为了咬住物料，减少粉碎阻力和过粉碎，粉碎工具制成具有不同尖锐程度的齿。施力后，物料在同粉碎工具接触之处首先局部粉碎，然后产生较大的裂缝并最终导致粉碎（图6）。在利用打击或冲击等高速施力时，粉碎工具或物料的动能迅速转变为物料的变形功和向四方传播的应力波和应力集中，使物料沿着其内部缺陷、裂纹、晶粒界面等产生粉碎[8~12]。

为了产生粉碎，外力必须对物料做功，称作粉碎功耗。研究工作者曾对某球磨机的功耗进行测定，发现粉碎功耗多以热量损失形式消耗掉，其能量平衡表如表7所示。

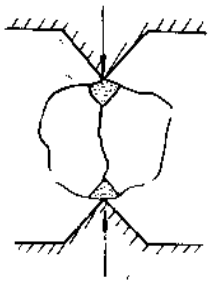


图6　物料粉碎过程示意

表7　粉碎的能量平衡表

	功耗项目	功耗 kW·h	占总功耗的百分数,%
1	轴承、齿轮等机械传动的损失功	57	12.3
2	单位时间内粉碎产品带走的热	222	47.6
3	单位时间内筒体辐射的热	30	6.4
4	单位时间内气流带走的热	144	31.0
5	单位时间新生表面的表面能	3	0.6
6	其它损耗		
	磨介的摩擦	5	2.1
	磨介的温升和散热	2	
	振动、水分蒸发和其它	3	
	总　计	466	100.0

粉碎功耗有以下三种常用的假说。

a. 表面积假说　此假说由 P. R. von Rittinger 提出。鉴于粉碎后物料的比表面（单位物料重量各颗粒的表面积之和）增加，粉碎产品粒度越细，比表面越大，功耗也越多。因此，雷廷尔提出粉碎功耗与粉碎后物料的新生表面积成正比的假说，即粉碎单位重量物料的功耗，与新生的比表面成正比。或用下列公式表示：

$$A \propto \Delta S$$

$$A = K_1 \cdot \Delta S$$

式中　A——粉碎功耗；

ΔS——物料粉碎后增加的表面积；

K_1——比例常数。

设粉碎前后物料的粒度分别为 D 和 d，不难证明，粉碎单位重量物料的功耗 A 为：

$$A = \frac{K}{\delta}\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right)$$

式中　K——同颗粒形状有关的比例常数；

δ——物料密度。

由于物料由大小不同的颗粒组成，令 $\overline{D}$ 和 $\overline{d}$ 分别表示物料粉碎前后的调和平均粒度[8]，则按 Rittinger 假说，粉碎功耗（kW·h/t）为：

$$A = \frac{K}{\delta}\left(\frac{1}{\overline{d}} - \frac{1}{\overline{D}}\right)$$

调和平均粒度的计算较复杂，实用中常以相当于细累积产率为95%的给料粒度 D_{95} 和粉碎产品粒度 d_{95} 代入公式中的 D 和 d。另一种用法是从一组已知的 D_{95}、d_{95}、δ 和 A 值，代入公式求出 K 值。用公式和该 K 值可计算出在另一组 D_{95} 和 d_{95} 下的粉碎能耗。

Rittinger 假说中关于粉碎功耗同物料在粉碎时的比表面增加成正比的关系，并不意味粉碎功耗等于物料新生比表面的表面能。

b. 体积假说　此假说由 Kick 和俄国 Кирпичев 先提出的，认为粉碎功耗同颗粒体积成正比。设物料粉碎前和粉碎后的粒度分别为 D 和 d，则粉碎功耗 A 为：

$$A = K\lg\frac{D}{d}$$

式中的 D 和 d 可分别用物料的几何平均粒度或相当于细累积含量分别为 D_{80} 和 d_{80} 的粒度代入。

实践表明，当破碎产品粒度大于 10mm 时，该式同实际情况较吻合。这时，表面能，局部粉碎和由于表面性质及颗粒内部结构的变化所消耗的功相对较少，而物料的变形功和粉碎机械传动机构摩擦等功耗，与物料体积近似成正比，故体积假说适用于计算破碎作业时的功耗。

c. Bond 裂缝假说　此假说认为粉碎功耗同物料裂缝长度成正比，并用下式表达物料粉碎前后的粒度同功耗之间的关系：

$$A = 10W_i\left(\frac{1}{\sqrt{d_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{D_{80}}}\right)$$

式中　A——粉碎 1t（短吨）物料的功耗，kW·h/t；

W_i——功指数，视物料性质等而异，kW·h/t；

D_{80}、d_{80}——物料在粉碎前和粉碎后相当于细累积含量为80%的粒度，μm。

Bond 认为，粉碎发生之前，外力对物料做的变形功聚集在物料内部的裂纹处，产生应力集中，使裂纹扩展成裂缝，到一定程度时产生粉碎，粉碎功耗则同裂缝长度成正比，并导出上述公式。公式中的功指数 W_i，可设想为从粒度为无限大（$D_{80} \to \infty$）破碎至粒度 $d_{80}=100\mu m$ 时每单位重量物料所消耗的功。功指数 W_i 在一定程度上表示物料的可碎性或可磨性。表8列出一些物料的 W_i 值。

表8　物料的功指数 W_i

物料	密度 g/cm³	功指数 W_i kW·h/t	物料	密度 g/cm³	功指数 W_i kW·h/t
长石	2.59	11.67	安山岩	2.84	22.13
铬铁	6.75	8.87	重晶石	4.28	6.24
锰铁	5.91	7.77	玄武岩	2.89	20.41
硅铁	4.91	12.83	铝矾土	2.38	9.45
燧石	2.65	26.16	水泥熟料	3.09	13.49
锌矿	3.68	12.42	水泥生料	2.67	10.57
镍矿石	3.32	11.88	铬矿石	4.06	9.60
油母页岩	1.76	18.10	粘土	2.23	7.10
磷肥	2.65	13.03	煅烧粘土	2.32	1.43
磷酸盐矿石	2.66	10.13	煤	1.63	11.37
钾碱矿石	2.37	8.88	焦炭	1.51	20.70
浮石	1.96	11.93	石油焦	1.78	73.80
黄铁矿	3.48	8.90	铜矿石	3.02	13.13
磁黄铁矿	4.04	9.57	珊瑚	2.70	10.16
石英岩	2.71	12.18	闪长岩	2.78	19.40
石英	2.64	12.77	白云石	2.82	11.31
金红石矿	2.84	12.12	刚玉	3.48	58.18
砂岩	2.68	11.53	铅锌矿石	3.37	11.35
石灰石	2.69	11.61	炭石	2.98	9.76
锰矿	3.74	12.46	辉长岩	2.83	18.45
云母	2.89	134.50	方铅矿	5.39	10.19
钼	2.70	12.97	柘榴石	3.30	12.37
页岩	2.58	16.40	玻璃	2.58	3.08
硅石	2.71	13.53	片麻岩	2.71	20.13
石英砂	2.65	16.46	金矿	2.86	14.83
碳化硅	2.73	26.17	花岗岩	2.68	14.39
银矿	2.72	17.30	石墨	1.75	45.03
烧结矿	3.00	8.77	砾石	2.70	25.17
高炉渣	2.39	12.16	石膏岩	2.69	8.16
板石	2.48	13.83	钛铁矿	4.27	13.11
硅酸钠	2.10	13.00	赤铁矿	3.76	12.68
正长岩	2.73	14.90	磁铁矿	3.88	10.21
锡岩	3.94	10.81	铁燧岩	3.52	14.87
钛矿	4.23	11.88	蓝晶石	3.23	18.87
暗色岩	2.86	21.10	铅矿石	3.44	11.40
铀矿	2.70	17.93			

注：表中 t 为短吨＝2000lb＝907.185kg。

1.5.　粉碎函数和选择函数

粉碎作业可看成是将某一粒级的颗粒群，转变为由该粒级以下的各粒级颗粒群的一种作业。它包括3个阶段：(a) 颗粒群被送入粉碎区；(b) 颗粒群在该区遭到粉碎，但各颗粒遭到粉碎的概率不相等；(c) 粉碎后颗粒群排出。

设颗粒群由若干个窄范围粒级的颗粒所组成。令单位时间内或输入单位能量时粒级 j 遭受粉碎的产率 S_j 为选择函数（或称机遇函数），令从粒级 j 粉碎至粒级 i 的产率（分数）b_{ij} 为粉碎函数（或用从粒级 j 粉碎至粒级小于 i 的累积产率 B_{ij} 来表示），一组 S 值将反映粉碎的动力学过程，即颗粒受力的频度和受力后产生粉碎的概率，b 值或 B 值反映粉碎过程，即单体颗粒粉碎后的产品粒度分布。图7是粒级为1和2的给料粉碎至粒级为1至5的粉碎产品的示意图。

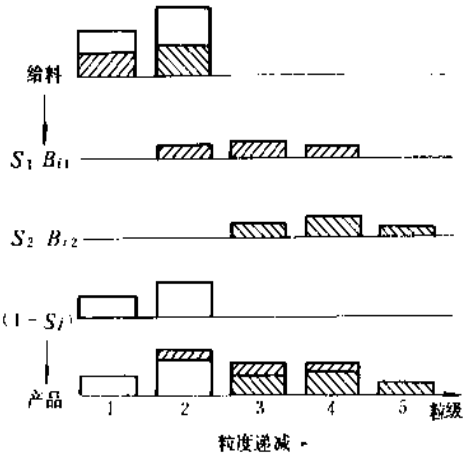


图7　粉碎过程和产品粒度分布

今假设颗粒群遭受粉碎的概率为一阶函数（同一阶化学反应速度相似，此假设对于实际粉碎过程仅是近似的），即某一粒级的粉碎概率同粉碎区内该粒级的数量成正比，设颗粒群的粒度分布为 M_i（即粒级 i 的产率为 M_i），则一阶模型可用下列方程式表示（从最大粒级1至最小粒级 n）：

粒级1

$$\frac{dM_1}{dt}=-S_1M_1$$

粒级 $i=2$ 至 $n-1$

$$\frac{dM_i}{dt}=\sum_{j=1}^{i-1}S_jb_{ij}M_j-S_iM_i$$

粒级 n

$$\frac{dM_n}{dt}=\sum_{j=1}^{n-1}S_jb_{nj}M_j$$

上述方程组为断续粉碎模型的通用形式。自1965年Reid首次提出方程式的解析解法以来，科技工作者提出了各种粉碎过程模型的基本方程式。

上述函数用来建立粉碎作业的模型便于在实际工作中应用。一阶模型对于球磨机是适用的，因为输入的能量恒定，而且各因素之间相互影响较小。对于生产条件同选择函数和破碎函数的关系也做过大量研究。

在实际粉碎系统的设计和生产中，可用粉碎模型代替惯用的经验方法，并且用于粉碎流程的模拟和优化设计。现在已搞出一些模拟程序，但流程中各设备性能参

数的资料仍在不断积累。

2. 破碎机

破碎机的类型较多，有颚式、旋回和圆锥破碎机，适用于坚硬大块物料；对于中硬和软质物料，有锤式、冲击式和带齿辊碎机等；锤式和冲击式破碎机的粉碎比较大，例如将粒度为<1300mm和<300mm的给料分别破碎至<70和<10mm以下，从而兼有粗碎和中碎、或中碎和细碎的双重作用。

破碎机受力大，磨损高，其构造必须坚固，工作部件如衬板、齿板、锤头、板锤、筛条等选用强度高、抗磨损性能好的材质制造，常用的有高锰钢、高铬铸铁、硬镍铸铁、中锰球铁、高碳钢、镍铬合金钢等，并合理设计磨损件的形状，一方面要求拆装方便、可靠，另一方面提高材料利用率。如冲击式破碎机的板锤，材料利用率可达70%以上，即报废时板锤的残余重量小于新板锤重量的30%。

2.1. 颚式破碎机

颚式破碎机按动颚运动轨迹分为简摆型（又称双肘板型）和复摆型（又称单肘板型）两大类。

2.1.1. 简摆型颚式破碎机

简摆型颚式破碎机（见图8），是用偏心轴带动连杆运动，使动颚产生前后的摆动。当动颚靠近固定颚时，破碎物料，当动颚移后时，物料靠重力排出，动颚每一个摆动周期，物料受到一次压碎并向下排送一段距离，通常在受到三、四次压碎和排送后由破碎腔下部排出，排料口的宽度一般可调。衬板的表面上制成具有三角形（顶部有小圆弧或平头）断面的齿，固定颚衬板的齿峰与动颚衬板的齿谷相对，以产生应力集中和弯曲应力作用。

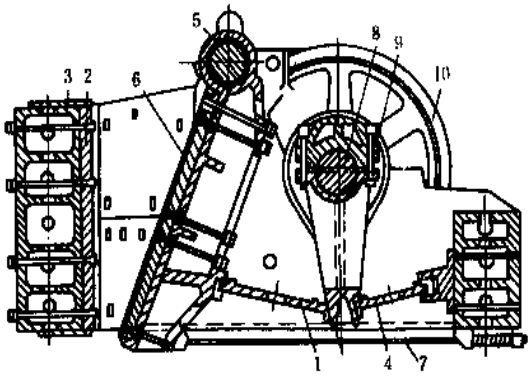


图8 简摆型颚式破碎机

1—前推力板；2，6—衬板；3—压板；4—后推力板；5—动颚；7—拉杆；8—偏心轴；9—连杆头；10—皮带轮

2.1.2. 复摆型颚式破碎机

复摆型颚式破碎机（图9）同简摆式相比，减少了连杆、后推力板及动颚心轴等部件，机重及尺寸减少很多（对于相同处理能力，机重减少约20～30%），但动颚不是以心轴为中心的往复摆动，其运动轨迹很复杂，在动颚上部轨迹近似为圆形，在下部为椭圆形，在上部和下部交替进行压碎和排料，从而功率消耗较均匀。动颚下部的垂直行程较大，使衬板磨损较多，但有利于排料（特别对于粘性和潮湿物料），使用复摆型颚式破碎机的产量比同规格简摆型增加约30%。

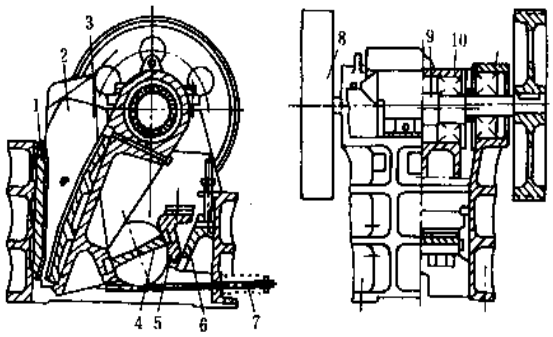


图9 复摆型颚式破碎机

1—固定颚衬板；2—侧衬板；3—动颚衬板；4—推力板；5—前楔铁；6—后楔铁；7—拉杆；8—飞轮；9—偏心轴；10—动颚

颚式破碎机在破碎腔下部有时产生所谓“堵塞现象”，主要因为物料碎成若干小块时，由于小块之间出现一些空隙，使总的松散体积增加；另外破碎腔断面形状上大下小，呈楔形，物料在经过破碎腔下部时可能发生堵塞。为了克服这缺点，可将衬板的下端制成曲线形（图10），使动颚与固定颚之间的夹角（称为啮角）逐渐变小。随着动颚每产生一次闭合和开启的动作时，越靠近排料口，物料向下排送的距离越大，堵塞越少。

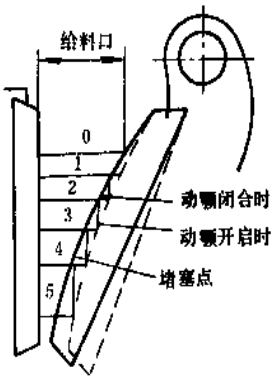


图10 改进的衬板示意图

图 11 是颚式破碎机在各种排料口宽度下近似的产品粒度曲线。

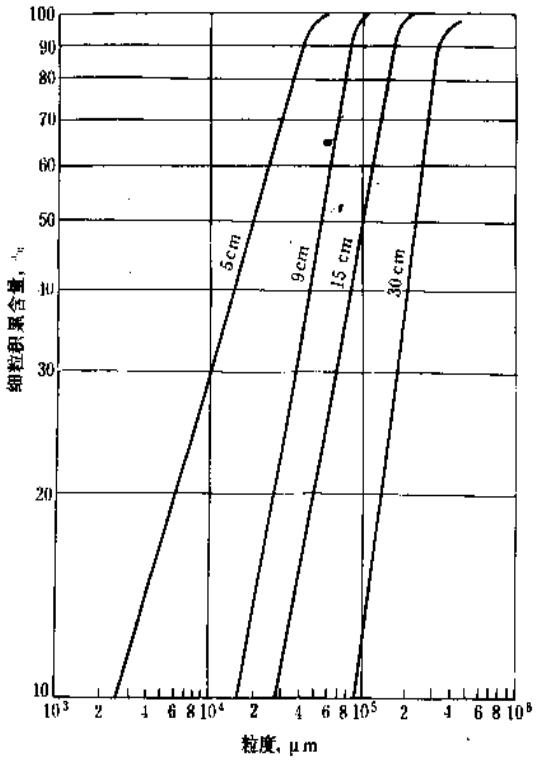


图 11　颚式破碎机产品的粒度曲线

2.1.3.　冲击型颚式破碎机

冲击型颚式破碎机（图 12）的偏心轴通过机器两侧的连杆带动横梁，使倾斜安置的动颚往复摆动[13]。动颚的行程比一般颚式破碎机大若干倍，偏心轴转速也较高，使物料受到冲击力的作用。此外，动颚在开启行程中物料呈悬空状态，动颚在闭合时使物料获得向排料口方向的分速度，且动颚上各点的倾斜角不同，越靠近排料口，角度越大，这将有助于减少堵塞现象，提高产量和破碎比，降低能耗和衬板磨损。当硬杂物进入破碎腔时，盘形保险弹簧可以向后退让，以保护机器。由于排料通畅且利用冲击力的作用，破碎产品中块状颗粒较多。

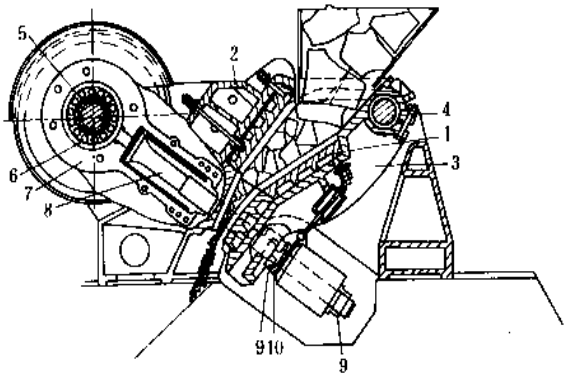


图 12　冲击型颚式破碎机（Friedrich Krupp）
1—动颚衬板；2—固定颚衬板；3—动颚；4—心轴；5—偏心轴；6—自调位滚子轴承；7—连杆体；8—连杆；9—调节螺钉；10—楔块

中国生产的颚式破碎机的技术数据列于表 9。其它国家生产的最大规格简摆型和复摆型颚式破碎机的给料口尺寸分别为 3000×2000mm 和 2100×1500mm。

中国一些厂家近年来研制成功细碎用颚式破碎机和破碎坚硬物料的重载颚式破碎机。在破碎机腔形方面，研究了深破碎腔和曲线腔形，提出利用工态啮角的新概念对腔形优化设计。国外一些厂家研制了负支承复摆颚式破碎机（衬板朝动颚方向不是向下倾斜而是向上倾斜），使动颚在压碎行程中有一个向下的运动分量，有利于排料[14,15]。

2.2.　旋回破碎机和圆锥破碎机

2.2.1.　旋回破碎机

旋回破碎机（图 13），它的破碎机理是利用动锥和定锥之间的位置变化来破碎物料的。动锥和定锥之间的空间是破碎腔。动锥装在主轴上，上端有悬挂装置。当偏心套转动时，动锥即产生以悬挂点为中心的旋摆运动。物料由上部给入破碎腔，当动锥靠近定锥时使物料破碎，远离时使物料向下排卸。动锥和定锥的表面敷以衬板或齿板，磨损后可以更换。

表 9　颚式破碎机的技术数据

项　目	简摆型			复摆型				
给料口宽度×长度，mm	1500×2100	1200×1500	900×1200	900×1200	600×900	400×600	200×400	150×250
排料口宽度，mm	170～220	130～180	150～180	100～200	75～200	40～100	20～80	10～40
最大给料粒度，mm	1100	850	650	750	480	350	210	125
产量，t/h	460～600	170	140～180	150～300①	35～120①	8～20①	4～14①	1～3①
电动机功率，kW	260～280	180	110	95～110	75～80	30	15～17	5.5

① 单位为 m^3/h。

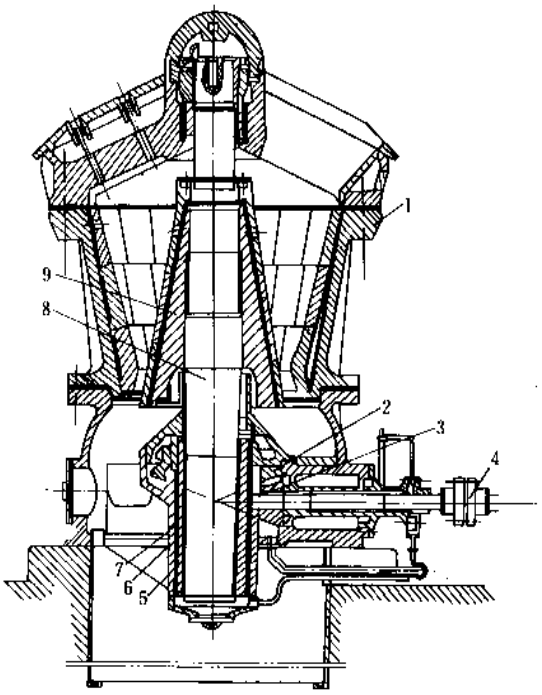


图13　旋回破碎机

1—固定锥；2—大圆锥齿轮；3—小圆锥齿轮；4—联轴器；5—偏心轴；6—衬套；7—中心套筒；8—主轴；9—定锥

表10列出旋回破碎机的主要技术数据。

新型旋回破碎机利用液压缸支承动锥和主轴，称作液压旋回破碎机。液压缸内柱塞的升降还用于调节排料口宽度和作为硬杂物落入破碎腔时保护机器的装置。

表10　旋回破碎机的技术数据

型　号	给料口宽　度 mm	排料口宽　度 mm	最大给料粒度 mm	产量 t/h	主电机功　率 kW	机重 t
P500/75	500	75	400	170	130	42
P700/130	700	130	550	300	145	83.5
P900/150	900	150	750	500	180	139.8
P1200/180	1200	180	1000	1000	310	224

2.2.2.　圆锥破碎机

圆锥破碎机，有标准型（用于中碎）、中型和短头型（用于细碎）如图14所示。与旋回破碎机相似，物料从上部给料口进入动锥与定锥之间的破碎腔，在该处受到挤压、冲击、弯曲而破碎后，从破碎腔下部排出。圆锥破碎机的动锥由装在它下方的球面支承托住，因此没有上部横梁，且动锥锥角较大。越近排料口，破碎腔的环形断面的直径越大，齿板之间的啮角越小，从而堵塞现象减少。

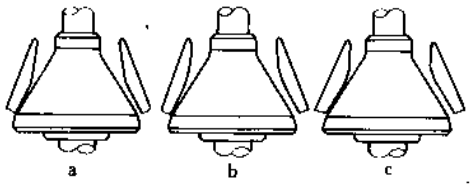


图14　标准型、中型、短头型圆锥破碎机

a. 标准型；b. 中型；c. 短头型

圆锥破碎机的转速高，动锥的摆动角大，分别为旋回破碎机的2.5～4倍，对物料产生一定的冲击作用。

物料从给料箱落至给料盘上，并均匀地给入环形破碎腔内，受到绕球面支承中心旋摆运动的动锥的冲击性破碎作用。定锥衬板固定在调整环上。调整环外侧借螺纹与支承环连接。支承环不能转动，拧动调整环即改变支承环的高度位置，从而调节排料口的宽度。

圆锥破碎机的技术数据列于表11。

由于动锥行程大，转速高，在动锥一个旋摆周期内，物料大部分时间（约占95%）处于松开并向下排料状态，只在很少时间遭受破碎作用。其结果一是排料时间较长，排料通畅，产量增加，二是在任一瞬间，破碎腔内只有大约5%的物料正在破碎，使机器的全部功率作用于较小的面积上，产生较高的单位面积压力，有利于破碎坚硬物料。

圆锥破碎机通常是干法操作。但破碎含泥量高的矿石，可以向破碎腔喷水。喷水除了有助于排料顺畅外，还减少颗粒之间以及颗粒与锥体之间的摩擦，使能耗降低。

表11　圆锥破碎机的技术数据

型　号	给料口宽度 mm	最大给料粒度 mm	排料口调节范围 mm	动锥摆动速度 次/min	弹簧压力 kN (tf)	产　量 t/h	电动机功率 kW	机　重 t
PYB600 标准型	75	65	15～25	356	3.9 (40)	40	28	5.5
PYD600 短头型	40	35	3～15	356	3.9 (40)	23	28	5.5
PYB900 标准型	135	115	15～50	333	6.86 (70)	50～90	55	9.6

续表

型　号	给料口宽度 mm	最大给料粒度 mm	排料口调节范围 mm	动锥摆动速度 次/min	弹簧压力 kN (tf)	产　量 t/h	电动机功率 kW	机　重 t
PYZ900 中型	70	60	5～20	333	6.86 (70)	20～65	55	9.6
PYD900 短头型	50	40	3～13	333	6.86 (70)	15～50	55	9.7
PYB1200 标准型	170	145	20～50	300	14.7 (150)	110～168	110	24.7
PYZ1200 中型	115	100	8～25	300	14.7 (150)	42～135	110	25.0
PYD1200 短头型	60	50	3～15	300	14.7 (150)	18～105	110	25.3
PYB1750 标准型	250	215	25～60	245	29.4 (300)	280～480	155	50.3
PYZ1750 中型	215	185	10～30	245	29.4 (300)	115～320	155	50.3
PYD1750 短头型	100	85	5～15	245	29.4 (300)	75～230	155	50.3
PYB2200 标准型	350	300	30～60	220	39.2 (400)	590～1000	260～280	80
PYZ2200 中型	225	200	10～30	220	39.2 (400)	200～580	260～280	81
PYD2200 短头型	130	100	5～15	220	39.2 (400)	120～340	260～280	81

图15是开路工作时在各种排料口宽度下圆锥破碎机破碎产品的典型粒度曲线。圆锥破碎机的排料口宽度通常指当动锥靠近定锥时在排料口处两者间的距离。

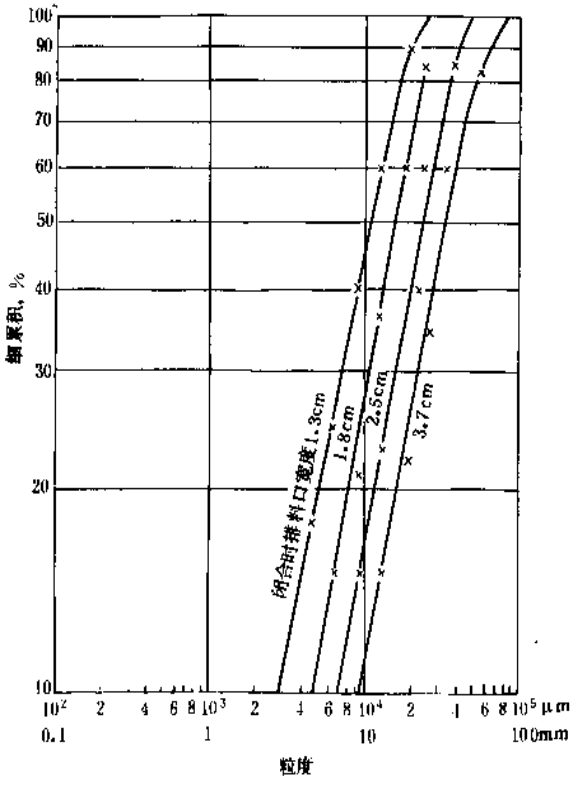


图15　圆锥破碎机开路破碎时的粒度曲线

德国 KHD Humboldt Wedag 公司的 Calibrator 型圆锥破碎机（图16）的定锥同机器底座连在一起，不能升降，动锥的球面支承下面有一组环形弹簧，环形弹簧装于主轴内。手轮通过下部圆锥齿轮调节球面支承的升降，用指针和刻度盘读出动锥的高度位置及排料口宽度。当硬杂物进入破碎腔时，环形弹簧受压变形，动锥及球面支承下移，排出硬杂物。其后，由于弹簧的阻尼较大，动锥及球面支承较缓慢地回复到原始位置，从而减少冲击和衬板的磨损。另一种结构是用液压缸和柱塞来代替弹簧，机器的高度减小。由于拆装工作从机器上部进行，维修方便。

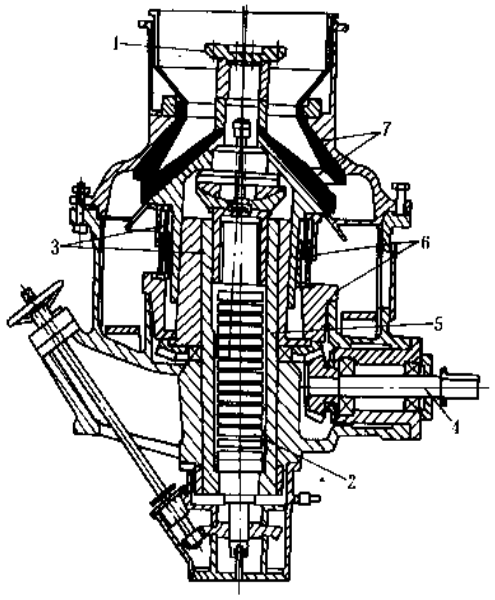


图16　Calibrator 型圆锥破碎机
1—给料盘；2—环型弹簧；3—滑动瓦；4—传动轴；5—主轴；6—迷宫式密封；7—衬板

美国 Rexnord 的旋盘式圆锥破碎机（Gyradisc 型）和日本神户制钢的 Autofine 型圆锥破碎机的衬板及破碎腔形状比较特殊（图17）。破碎腔可分作缓冲区和平行区两部分：缓冲区的作用是使物料均匀地给入平行区，平行区宽度较大，可容纳若干层物料，在动锥作用下，物料通过颗粒之间互相挤压而粉碎，称为料层破碎（interparticle crushing），其优点一是在同样排料口宽度下能得到粒度较细的破碎产品，二是由于破碎多在颗粒相

互之间进行，衬板的磨损较低。这种破碎机在砂石工业中应用较成功，其控制系统和自动调节给料量和排料口宽度的装置较完善。机器有36、48、54、66和84英寸等规格，还有一种机器结构加强、弹簧力和电机功率都加大的重载型。

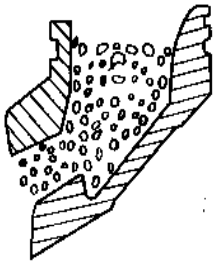


图17　Gyradisc（摆盘）型圆锥破碎机的破碎腔

衬板同动锥和定锥之间应注入充填材料使两者结合良好。除了用熔化的锌或混凝土等外，美国Rexnord公司研制用固体环氧树脂等制成Nordbak衬板充填材料，浇在用高锰钢或高铬铸铁等耐磨材料制成的衬板背面。

前苏联有用矿物加工研究院（Механобр）研制了惯性圆锥破碎机。圆锥的摆动由装在心轴上的一个旋转偏心锤产生。试验表明，这种破碎机的破碎比大，达8～22。动锥底部直径为300mm的КИД-300型惯性圆锥破碎机，开路破碎时产量达0.8～2t/h，产品粒度为80%<6mm。

2.3. 锤式破碎机和冲击式破碎机

锤式破碎机和冲击式破碎机是以打击力或冲击力粉碎物料的高转速型破碎机。按锤头或板锤端部的圆周速度（线速度）v，可分为慢速（v=17～25m/s）、中速（v=30～40m/s）和高速（v=40～70m/s）；按转子的数目可分为单转子型和双转子型。这两种破碎机用于破碎中等硬度以下的物料。

锤碎机的锤子以铰链装于转子上。按给料和锤头运动方向的关系，可分为承击式、平击式和仰击式锤碎机。单转子锤碎机的旋转方向有的是可逆的，有的是不可逆的；图18是单转子不可逆式锤碎机。电动机驱动机器的转子（包括主轴、圆盘、销轴、锤子和飞轮等）。圆盘装在主轴上，4个销轴安在圆盘外圈的销孔内，锤头则悬挂在销轴的轴套上，共40个锤头，在销轴上可自由摆动，主轴另一端装有飞轮。

当硬杂物进入破碎腔时，在锤头的打击下排至筛板的末端，并定期从特设的孔中排出。锤子在旋转时向外伸开，一旦遇到硬杂物则往后退让，起着保险装置的作用。

锤碎机是高速机械，各锤头的重量必须相等，以防发生振动，更换锤头时，应将对面位置上的锤子成对地更换。锤头的形状、尺寸、重量必须设计合理，除要求能有效破碎物料外，还要在锤头磨损后能够上下调头或前后调头，提高金属利用率。筛板或筛条同转子构成破碎腔以破碎物料外，还控制破碎产品的粒度。

冲击式破碎机如图19所示。物料经链幕进入破碎腔后，在板锤和冲击板之间受到多次的冲击和反弹后，抛向第二段冲击板。第二段冲击板与转子之间构成第二段破碎腔，重复上述破碎过程，物料最终从下部排出机外。板锤与转子之间是刚性连接，利用整个转子的惯性向物料冲击。物料除与板锤和冲击板的冲击作用外，物料颗粒之间也互相冲击，产生粉碎。

另一类冲击式破碎机是将主轴垂直安置，转子使物料高速抛向圆周挡板，产生撞击破碎[16]。

中国生产的锤式破碎机和冲击式破碎机的技术数据分别列于表12和表13。

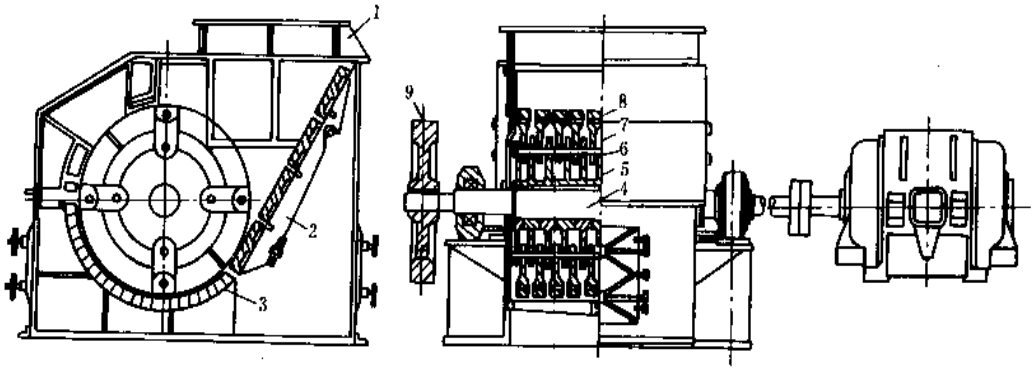


图18　ϕ1600×1600锤式破碎机

1—进料口；2—衬板；3—筛板；4—主轴；5—圆盘；6—销轴；7—轴套；8—锤子；9—飞轮

表 12　中国制的锤式破碎机的技术数据[11]

项　目	不可逆式						可逆式		
	φ400×175	φ600×400	φ800×600	φ1000×800	φ1300×1600	φ1600×1600	φ1000×1000	φ1430×1230	φ1430×1306
给料口尺寸,mm	300×170	450×295	570×350	800×550	1720×590	1720×1200	1000×300	1320×300	1320×450
最大给料粒度,mm	50	100	200	200	300	350	80	80	100
破碎产品粒度,mm	<3	<3	<13	13～45	<10	<20	<3	<3	<3
机器转速,r/min	955	1000	980	975	740	590	740	735	985
产量,t/h	0.2～0.5	12～15	18～24	34～100	150～200	300	100	200～250	400
锤子总数,个	16	20	36	48	120	40	54	27	70
锤子重量,kg/个	1	5	5.5	11.4	11.4	50	8.2	7.3	11.3
电动机功率,kW	5.5	17	55	115	200	430～480	200	370	550
机器重量(不包括电动机),t	0.7	1.2	2.53	6.0	10.75	26.6	12.18	17.2	18.0

表 13　中国制的冲击式破碎机的技术规格[12]

型　号	最大给料粒度,mm	产品粒度 mm	产　量 t/h	电动机功率,kW	机　重 t
φ1000×700	300	≤10	30～50	30～55	9.5
φ1000×1050	350	≤20	50～80	55～90	12.0
φ1250×1050	350	≤20	70～120	110～160	14.0
φ1250×1400	350	≤20	95～145	130～180	17.0

德国 O & K 公司的 Mammut 锤碎机是单转子、下部有筛条并在给料端有冲击板的新型破碎机。其冲击板与冲击式破碎机的作用相似，也可以称为“锤式冲击破碎机”(见图 20)。当物料水分较高或含泥较多时，冲击板设有加热装置使其升温，以减少粘连。该机适用于破碎石灰石、泥灰石、白云石、岩盐等中硬及韧性物料，其最大规格是 112/150 型，装 112 个重量为 150kg 的锤子，最大给料粒度达 2m，产量达 2200t/h。中国冀东水泥厂装有 Mammut 锤碎机，于 1983 年投产。北京重型机器厂引进了该机的制造和检验技术。

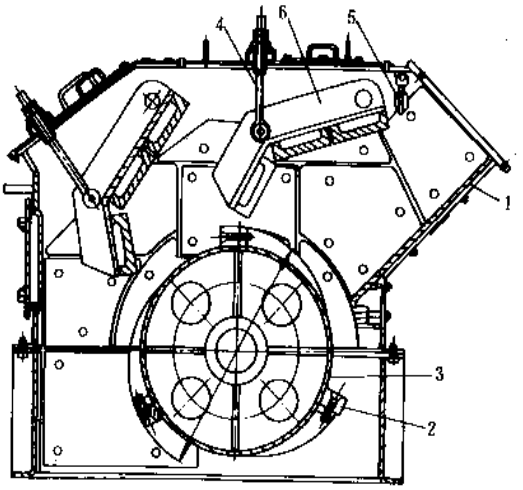


图 19　φ1000×700 冲击式破碎机
1　给料口；2—板锤；3—转子；4—拉杆；
5　链幕；6—冲击板

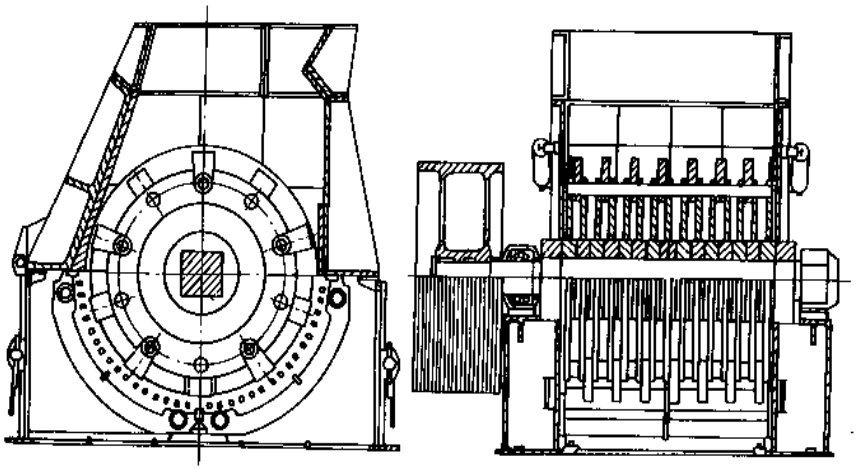


图 20　Mammut 锤碎机

德国KHD公司的Hardopact型冲击式破碎机（见图21）能够比一般冲击式破碎机破碎更为坚硬的物料，从而扩大了应用领域并降低了生产费用。该机上壳能够向外翻转，使冲击板和板锤暴露在外，便于维修和更换。板锤从侧面推入转子的凹槽内，利用板锤的特殊形状使板锤与凹槽的支承块之间呈三点接触，拆装方便，板锤的金属利用率高达2/3左右[18,19]。

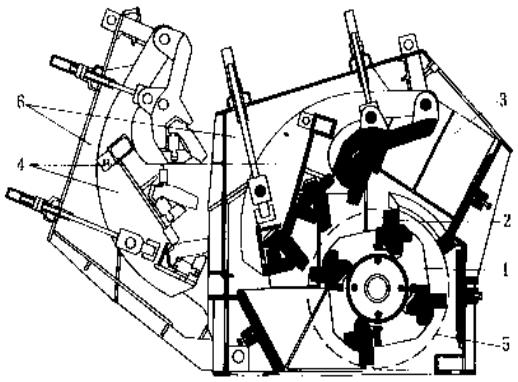


图21　Hardopact型冲击破碎机
（KHD Humboldt Wedag公司）
1—转子；2—板锤；3—侧衬板；4—冲击板体；
5—下机架；6—上机架

图22是锤碎机破碎产品的粒度曲线（使用Rosin-Rammler粒度坐标纸）。

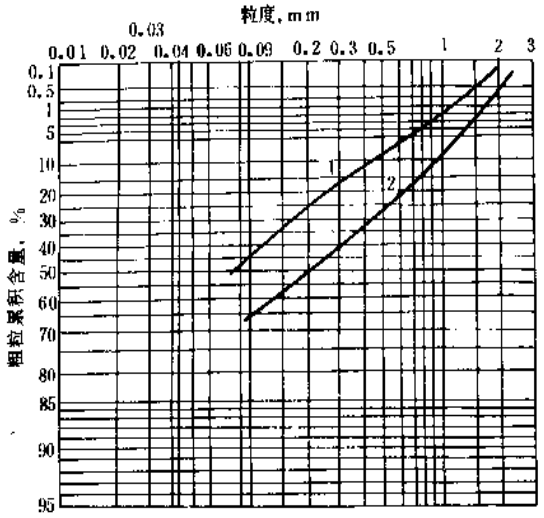


图22　锤碎机破碎石灰的产品粒度曲线
1—线速度75m/s；2—线速度38m/s

2.4. 辊式破碎机

在图23的单辊破碎机中，物料给入转动的带齿辊子和砧板之间（辊子与砧板构成破碎腔），遭受压力、剪切、劈碎等联合受力作用而破碎，破碎产品自下部排出。

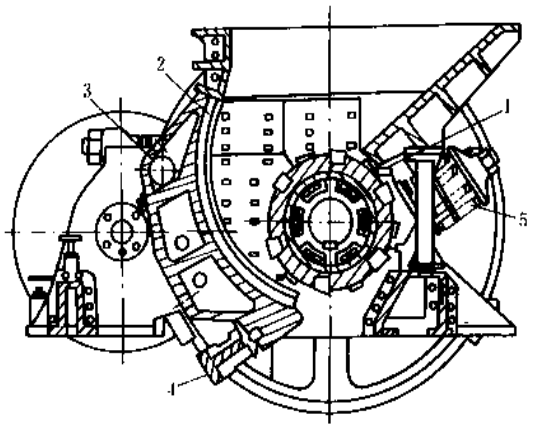


图23　单辊破碎机
1—辊子；2—砧板；3—心轴；4—支座；5—弹簧

双辊破碎机具有相向旋转的两个光面或带齿的辊子。在图24所示的带齿双辊破碎机中，物料从上部给入两辊子间的楔形空间，经辊齿咬住并破碎后，随辊子的旋转自下部排出。中国产单辊和双辊破碎机的技术数据分别列于表14和表15。

德国KHD公司的带齿双辊破碎机（见图24）适用于破碎水分含量在20%以下的中硬物料。辊子支承于铰链

表14　中国产单辊破碎机的技术数据

辊子直径×长度，mm	1500×2800	1500×2140	1000×1300
辊子转速，r/min	6	5.2	4.44
最大给料粒度，mm	1000	—	750
排料粒度，mm	200	—	100～130
电动机功率，kW	55	40	13
机重，t	32.2	27.1	8.1
产量，t/h	400	250～300	60

表 15　中国产双辊破碎机的技术数据

辊子直径×长度 mm	光面			齿面		
	1200×1100	600×400	400×250	900×900	750×600	450×500
辊子转速 r/min	122.2	120	200	37.5	50	64
最大给料粒度，mm	40	36	32	800	600	200
排料粒度，mm	2～12	2～9	2～8	100～150	50～125	25～100
电动机功率，kW	40	20	10	28	20～22	8～11
机重，t	—	2.55	1.3	13.27	6.7	3.7
产量，t/h	15～90	4～15	5～10	125～180	60～125	20～55

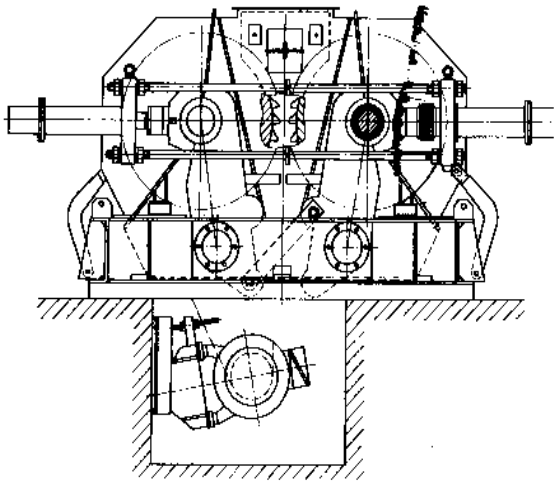


图 24　德国 KHD 公司的双辊破碎机

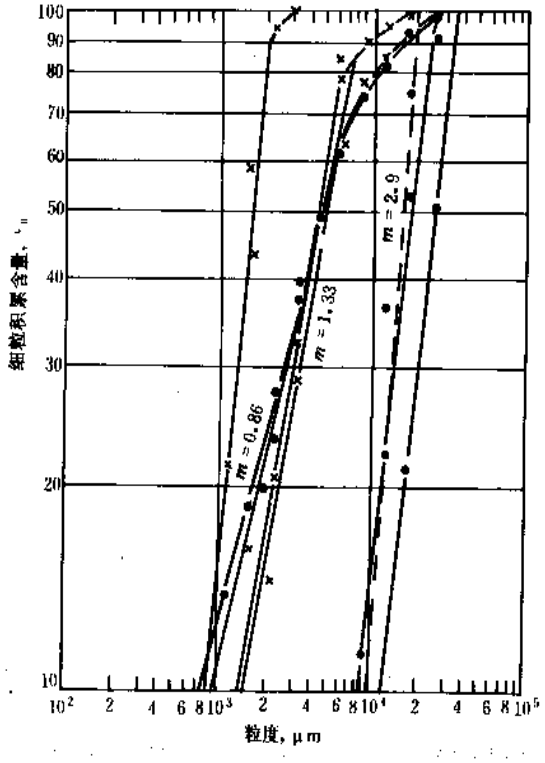


图 25　辊碎机产品粒度曲线

上，铰链借弹簧或液压装置使两个辊子处于调节好的位置。物料自上部给入两个辊子之间，在相向移动的辊子作用下遭到破碎。每个辊子由电动机经减速器和三角皮带传动。由于电动机在下方，辊子移动（调节排料口或硬杂物进入破碎腔）时三角皮带张力勿需调节。图 25 是典型的辊碎机破碎产品粒度曲线，斜率 m 取决于物料性质和破碎条件的参数。

3. 磨碎机

将物料粉碎至 0.1～5mm 以下称为磨碎。常用的磨碎机有球磨机、砾磨机、棒磨机、管磨机、自磨机、锤磨机、立磨和振动磨等。

3.1. 磨碎效率

磨碎机的磨碎效率无统一的定义，常用的有以下几种表示方法。

a. 当磨碎机的产量恒定时，以磨碎产品的细度来表示磨碎效率；或者当磨碎产品的细度恒定时，以磨机产量来表示磨碎效率。

b. 以磨碎 1t 物料至规定细度时所消耗的能量（kW·h/t）表示磨碎效率。由于各种物料的可磨性不同，这种表示方法只在不同磨机磨碎同一物料至相同细度时进行比较之用。

c. 磨碎效率用磨碎后每增加 1t＜0.074mm（200 目）的细产品所消耗的能量来表示。这种表示方法可用于对比同一物料磨碎至不同细度时的磨碎效率。

d. 综合考虑既要磨碎至要求的细度，又要减少过粉碎的表示方法，可按下式：

$$E=\left(\frac{\beta_P-\beta_F}{100-\beta_P}\frac{\beta'_P-\beta'_F}{100-\beta'_F}\right)\cdot 100$$

式中　E ——磨碎效率，%；

β_F、β_P ——分别为给料和磨碎产品中小于要求细度的粒级含量，%；

β'_F、β'_P ——分别为给料和磨碎产品中小于过粉碎粒度的粒级含量，%。

3.2. 球磨机、棒磨机和管磨机

球磨机的结构如图 26 所示。筒体内装入直径 50～100mm 的钢球（称为磨介），其装入量为整个筒体有效容积的 25～45%。当筒体转动时，磨介随筒体上升至一定高度后，呈抛物线抛落或呈泻落下滑。

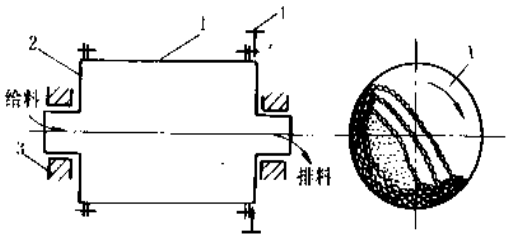


图 26　球磨机的示意图

1—筒体；2—端盖；3—轴承；4—大齿圈

物料从左方的中空轴颈给入筒体，逐渐向右方扩散移动，在移动过程中，遭到抛射或泻落下来的磨介的冲击和研磨而粉碎，最后从右方的中空轴颈排出机外。如果是干的物料给入磨机，就是干法磨碎；如果物料同水混合一起以料浆形式给入磨机，则为湿法磨碎。

筒体内壁装有衬板，以保护筒体并影响磨介的运动状态。惯用的筒体衬板有单波形、双波形、凸板形、压条形、船舵形，还有角螺旋自动分级衬板、沟槽衬板和磁性衬板等（见图 27）。衬板由耐磨损的铸钢、铸铁或橡胶制成。当磨机转动时，形状较平滑的衬板对磨介向上推举的作用力相对较小，磨介同衬板之间的相对滑动较大，产生较多的研磨作用，凸起部较高的衬板对磨介的推举作用强，使磨介升至较高位置抛射，产生较多的冲击作用。橡胶衬板（图 27 的 h 和 i）耐磨损、重量轻、拆装方便、噪音小。

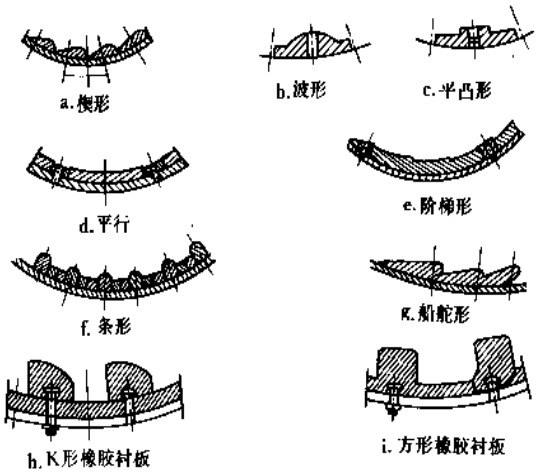


图 27　衬板

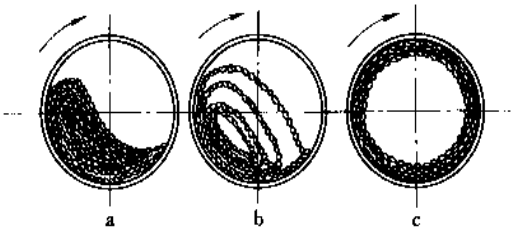


图 28　磨介的运动状态

a. 泻落状态；b. 抛落状态；c. 离心状态

磨介视磨机直径、转速、衬板类型等因素，以泻落式、抛落式或离心式状态运动（图 28）。当磨介的充填率（磨介的松容积占筒体内部有效容积的百分数，以 μ 表示）较高（达 40～45%），且转速较低时，磨介随筒体升高至 40～50°倾角后，一层层往下滑滚，称为泻落状态。若转速较高，磨介随筒体提升至一定高度后（至脱离点），将离开圆形运动轨迹而沿抛物线轨迹呈自由落体下落，则为抛落状态。若转速进一步提高，离心力使磨介停止抛射，整个磨介形成紧贴筒体内壁的圆环随筒体一起旋转，从而磨介与筒体、或磨介之间无相对运动，对物料的粉碎作用也停止，这种状态即离心状态。不难导出，出现离心状态的筒体转速 n_c 为：

$$n_c=\frac{42.3}{\sqrt{\phi}}$$

式中　ϕ——筒体内壁直径，m；

n_c——称为“临界转速”，r/min。

通常把临界转速乘以一个小于 1 的系数（称作转速率，以 ψ 表示）作为球磨机的工作转速。实践中，转速率 ψ 通常在 0.65～0.78 之间。

对于球（棒）机的工作原理，包括物料性质和粒度，转速，磨介级配和充填系数，衬板，料浆浓度、功率以及与分级机等配用等问题，长期以来，科学工作者做过大量的工作，并在优化球（棒）磨机工作方面取得一定成果[19～24]。但球（棒）磨机毕竟能量利用率偏低，能耗偏高，这是由其本身的工作原理和结构所决定的。

磨机筒体通过端盖上的中空轴颈支承在滑动轴承上。轴瓦由高铅巴氏合金或磷青铜制成。润滑方式有低压喷淋、高压悬浮（又称静压润滑）和混合式（仅在启动、停车和维修时用静压式）。静压润滑是将高压油注入中空轴颈下部，使中空轴颈悬浮在油膜上，优点是摩擦和启动电流小，启动快，轴瓦寿命长。润滑油经过滤冷却后循环使用。

球磨机的传动可以采用低速同步电动机、小齿轮和大齿圈（图 29a），异步电动机和减速器（图 29b），或环形电动机的无齿轮传动（见图 29c）。环形电动机的转子

部分装在球磨机筒体上，静子则套在筒体外面，其传动效率高，可调速[25]。

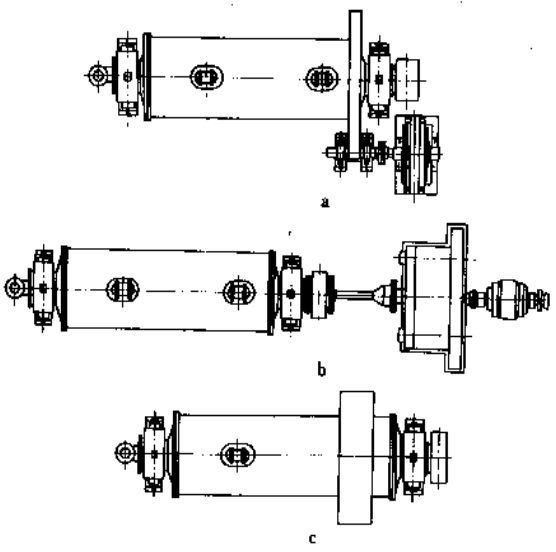


图 29　球磨机的传动

a. 同步电动机传动；b. 异步电动机和减速器传动；c. 环形电动机无齿轮传动

球磨机使用直径 50～100mm 的锻造或铸造钢球作磨介。为降低磨损，一般使用碳钢或含铬、钨、锰的合金钢衬板的材质有高锰钢，中碳耐磨马氏体铸铁，高铬铸铁，硬镍铸铁，中锰球铁等。比利时的 Magotteaux 公司用含铬 12、17、21 和≥30%的高铬铸铁制造钢球和衬板[26,27]。橡胶衬板比钢衬板重量轻(为锰钢衬板的 1/8)，噪音小，耐磨损，便于拆装。装有橡胶衬板的磨机的重量和能耗较小。橡胶衬板首先由瑞典 Skega 和 Trelleberg 公司研制推广，中国也已生产并推广各种类型的橡胶衬板。

根据给料和产品粒度、磨机直径和转速率等因素，用经验方法确定磨机内各种尺寸钢球的比率，称为级配，例如按一定比例装直径为 50、60、70、80 和 90mm 的钢球。由于钢球不断磨损，每隔一定时间要补球（如每半月至 1 月），或挑出尺寸过小的球或碎球（如每半年），重新进行级配。

球磨机的直径同长度的比值通常为 0.5～1（细磨用的球磨机取小比值）。常用的球磨机规格（直径×长度，mm）是：ϕ600×900，ϕ900×900，ϕ900×1800，ϕ900×2400，ϕ1200×1200，ϕ1200×2400，ϕ1500×1500，ϕ1500×3000 等。大型厂采用超大规格（如直径>4m）球磨机更为经济，如江西永平铜矿用 ϕ5.03×6.4m、功率 2600kW（3500hp）的球磨机，德兴铜矿用 ϕ5.03×6.4m 和 ϕ5.5×8.53m，功率 4100kW 的球磨机，美国布干维尔和昆塔那铜矿用 ϕ5.5m 球磨机等[28～31]。

北京重型机器厂引进法国 Stein 公司 BBD 型双进双出球磨机，用于在大型电站磨碎煤粉（图 30），其性能见表 16。从给煤机送入两端的中空轴颈和设于其内部的风管之间的环形空间，环形空间内装有螺旋叶片，将煤送入磨机。磨碎的煤粉由一次风经环形空间和排料管排入双锥形风力分级机，分级机的细粒产品直接吹入锅炉，粗粒产品则经返砂管返回磨机再度细磨。低负荷运转时，只从一侧中空轴颈给煤和给入一次风，因此调节灵活，风煤比和煤粉浓度波动小，火焰稳定性好。以磨机内的负压和噪音作为调节变量，负荷变化时只需要调一次风的风门开度。

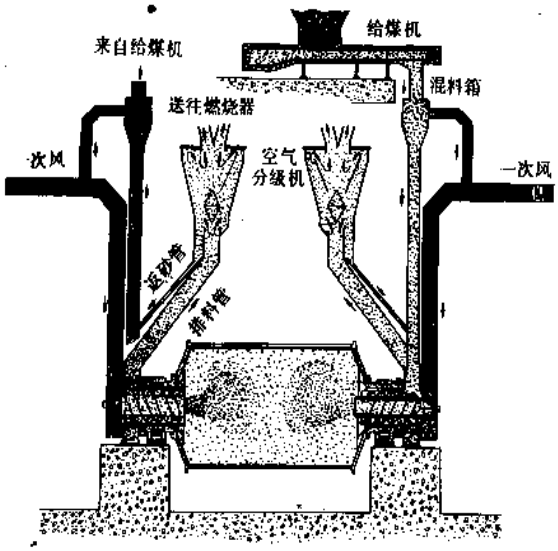


图 30　Stein 公司双进双出球磨机

如果筒体内装以直径为 50～100mm 的钢棒作磨介，则为棒磨机。棒磨机筒体长度与直径之比为 1.5～2（以 2 较常用）。

棒磨机利用钢棒的冲击和研磨来粉碎物料。由于钢棒之间是线接触，首先遭到粉碎的是粗颗粒，所以产品的粒度较均匀，过粉碎较少。且由于钢棒作用力大，适

表 16　Stein 公司双进双出磨煤粉用的球磨机

筒体内径 m	筒　长 m	煤粉产量 t/h	电机功率 kW	装球量 t	给煤粒度 mm	煤粉粒度 mm	全水分 %	Hardgrove 可磨性系数 HGI
3.35～4.65	4.94～7.34	35～105	830～2550	48～127	0～30	75～85%<200 目	8～20	40～70

用于粗磨（给料和产品粒度较大）。

在排料方式上，棒磨机除了从中空轴颈排料外，还有中部周边排料棒磨机（见图31），物料从筒体两端的中空轴颈给入，而排料从设在筒体中部的一圈排料孔排出。

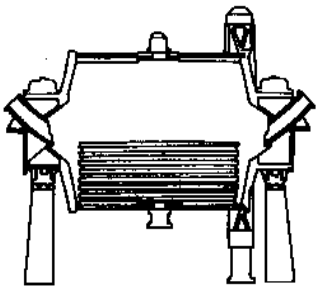


图31　中部周边排料棒磨机

管磨机的筒体长度 L 远远大于其直径 ϕ，通常 $L=(3\sim6)\phi$。由于长度大，物料通过筒体的时间较长，磨碎产品的粒度较细。还可以将管磨机用隔仓板分作2或3个仓室，称为多仓管磨机或分室磨（见图32）。图中在第1、2、3三个仓之间及第3仓的末端，装有隔仓板，物料可以自由通过隔仓板的孔眼，但磨介不能通过。第1仓的磨介级配是大直径钢球，比例较大，充填率低，以冲击为主。衬板压条的高度较大，约为30～50mm；第2仓装有中等直径、充填率的数值中等的钢球，衬板压条的高度约为20～25mm；第3仓装入小直径的钢球为主，或装入尺寸约为40×15×10mm的扁块或 ϕ24×24mm的小圆柱（称为钢段），其充填率较高，适于细磨。多仓磨的优点是给料在第1仓受到大钢球的粉碎。随着其粒度逐渐减小，物料在第2和第3仓将受到中、小钢球或钢段的粉碎。如果采用“分级衬板”（衬板的突起部或沟槽在筒体内形成螺旋状），筒体转动时螺旋状突起筋或沟槽使较大钢球向给料端聚集，则第2和第3仓之间的隔仓板可取消，成为两仓管磨机。在水泥厂，生料磨通常为2～3仓，水泥磨通常为3～4仓[32]。

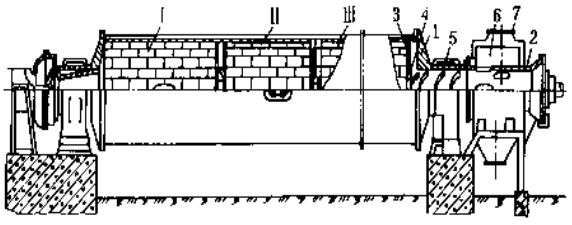


图32　多仓管磨机

1—排料端的端盖；2—传动接管；3—隔仓板；4—举板；5—排料螺旋；6—调筒筛；7—出料罩；Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ—分别为第1、2、3仓

棒球磨也是一种两仓管磨机，第1仓的磨介是钢棒，起细碎或粗磨作用，第2仓的磨介是钢球，起细磨作用。

3.3.　自磨机、砾磨机和半自磨机

自磨机，也称无介质磨机，没有钢球或钢棒作磨介，只是利用筒体内物料之间的相互作用，即大块物料对小块物料进行冲击和研磨使其粉碎，同时大块物料本身也遭到破碎和粉碎[33]。

自磨机按给料粒度分为一段自磨机（简称自磨机）和砾磨机，可以干法或湿法操作。一段自磨机直径很大，从矿山开采的大块原料可以直接或仅经过粗碎后给入自磨机（见图33）。其优点：a. 流程简化，设备减少；b. 不需要钢球作磨介（常规磨碎作业的生产费用主要是能耗与钢耗，钢耗又主要是钢球或钢棒的消耗）；c. 可以处理含泥量高的物料。缺点：a. 比能耗大，较球磨机的比能耗约高出20～35%；b. 对物料的性质和粒度分布有严格的要求；c. 产量波动较大。一段自磨机直径达5m，最大的8.7m。

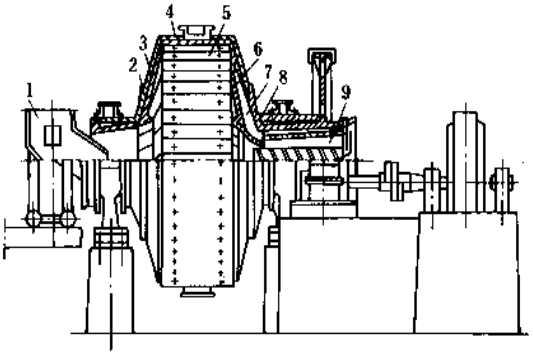


图33　湿法自磨机

1—给料部；2—进料端盖；3—衬板；4—筒体；5—筒体衬板；6—格子板；7—举板；8—排料端盖；9—自返装置

砾磨机在机械结构上同球磨机相似，只是筒体较长（长径比在1～2之间）。砾磨机不用钢球，而用中等粒度（约38～200mm）的原料作为磨介。原料磨介在砾磨机工作过程中不断磨碎。

半自磨机除了用大粒度物料作磨介外，还添加少量钢球（达筒体容积1.5～2.5%）作辅助磨介，以磨碎其中难碎颗粒（顽石）以防粒级积累。

3.4.　振动磨

振动磨的筒体内装有大量磨介和物料，利用筒体的运动使磨介对物料产生冲击和研磨作用。同球磨机等相比，区别一是筒体不是回转而是产生振动。磨介的填率较高，在60～70%之间。德国KHD公司的Palla型振动

磨（见图 34）具有支承于弹簧上的管形筒体。主轴和偏心重由电动机带动高速回转，偏心重的离心力使筒体和磨介产生振动，产生抛射、研磨等作用，使物料磨碎。

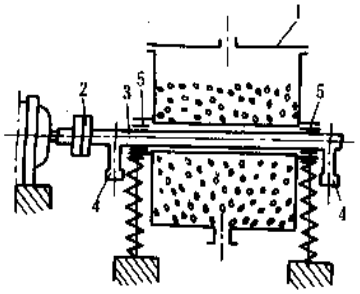


图 34　Palla 型振动磨

1—筒体；2—横构件；3—橡胶弹簧；4—主轴；5—偏心重

振动磨可以干法或湿法工作。由于振动频率高，磨介之间极为频繁的相互作用提高了磨碎效率。

磨介除了抛射、冲击与旋转运动外，就磨介整体而言，还产生一个同振动轨迹方向相反的转动（公转），转动的频率大致等于振动频率的百分之一。磨介和物料在筒体内的整体缓慢转动有利于将物料混匀并使工作稳定。在管式振动磨内，物料呈螺旋形轨迹从筒体一端向另一端运动。

PALLA 型振动磨的连接系统（串连或并连）影响物料的磨碎时间和细度。图 35a 是串联系统，物料运动的路程最长，磨碎时间视机器规格可长达 1h，适用于物料可磨性差和磨碎产品粒度细的场合。图 35b 是并联系统，磨碎时间短且产品粒度较粗。磨碎时间同产品粒度（以比表面表示）的关系示于图 36。

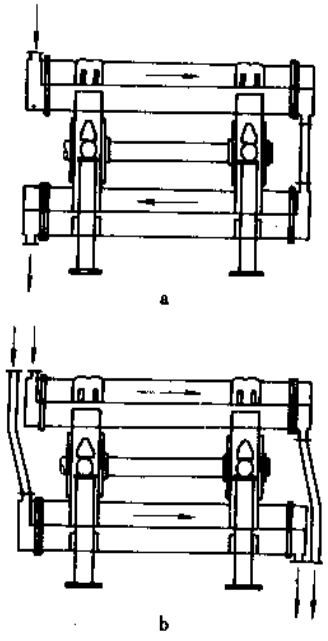


图 35　振动磨连接系统

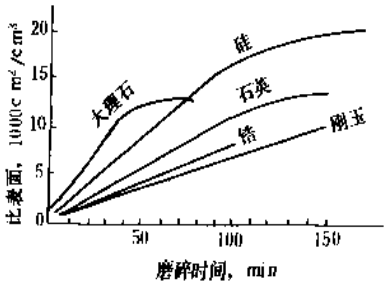


图 36　比表面积同磨碎时间的关系

用钢球作磨介时，钢球直径在 10～15mm 之间（给料最大粒度通常应小于钢球直径的 1/10）。振动磨的振动频率在 1000～1500 次/min、振幅在 3～20mm 之间，则加速度系数

$$\omega^2 A/g \text{ 约} \leqslant 10。$$

式中　ω——角速度，rad/s；

A——振幅，mm；

g——重力加速度，9800mm/s²。

振幅约为最大给料粒度的（1～2）倍。

对于某些物料，振动磨可磨至较高细度（细磨或超细磨），如云母、橡胶工业的填料，电极原料，涂料等，可用软管使机器同给料和排料装置实现密封连接，充以惰性气体以防爆炸或化学反应，充以液氮进行低温磨碎（磨碎韧性或热敏性物料）。但大规格振动磨对机器零件（弹簧、轴承）的要求高。

振动磨主要用于硅酸盐和非金属矿等部门。例如，以氧化铝球作磨介以防铁污染，用钢棒作磨介可将焙烧的白云石磨碎至较高的细度（减少软垫作用），以及磨碎 $ZrSiO_4$；SiO_2，TiO_2，Al_2O_3 等。在磨碎褐煤和焦炭时，由于振动磨的给料和排料可以实现密闭连接，且磨介的充填率高，筒体内空气少而减少爆炸危险[34]。

3.5. 立　磨

立磨的类型较多，基本上是装有一组辊子或钢球紧紧压在圆盘或圆环上滚动，并将送入其间的物料磨碎的一种磨碎机。

图 37 是 Loesche 或称 Lopulco 型辊子式立磨。机中 2～4个锥面辊子利用油压紧压在磨盘上。物料经过密封给料装置给在快速转动的磨盘上，受到磨盘上各辊子的压力和研磨而粉碎。气流自下方送入，并将已磨细的物料借风力排送至设在机器上部的风力分级机。风力分级机将磨碎产品分为粗粒产品和细粒产品，前者返回磨盘再度磨碎，后者排至集尘装置，同气流分离成为最终产品。

由于辊子利用液压装置压向磨盘，在起动、更换辊套或混入硬杂物时，液压装置使辊子抬起，离开磨盘。正常工作时辊子同磨盘之间的磨碎压力可利用液压装置进行调节。为了抗磨损，磨盘上砌有衬板。

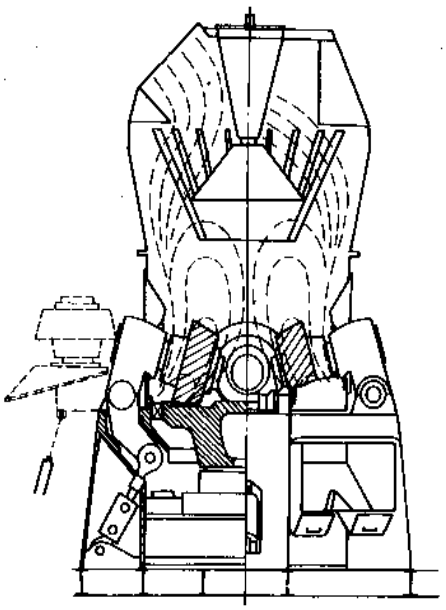


图 37　Loesche 或 Lopulco 型辊子式立磨

风力分级机置于机器内部：一种是由变速电动机驱动叶轮，利用改变转速来调节分级粒度；另一种设有弯折叶片，改变叶片角度可调节分级粒度。

MPS 型辊子立磨（见图 38）在工作原理上与前者相似，装有 3 个车轮状的辊子，磨盘由下面的电动机驱动，辊子由一组弹簧压向磨盘。磨盘周边处有一圈孔口，气流经这些孔口夹带磨细物料送至上部的风力分级机。MPS 型立磨也是密封的，可以是正压或负压操作，其规格很多，最大规格的功率达 2700kW。

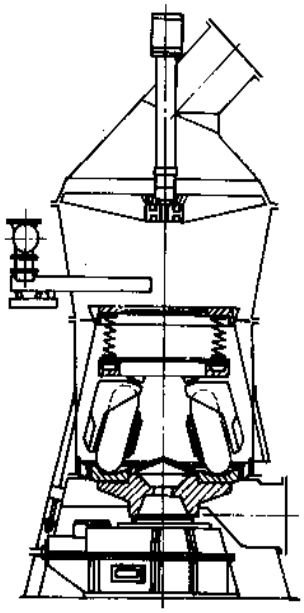


图 38　MPS 型辊子盘磨机

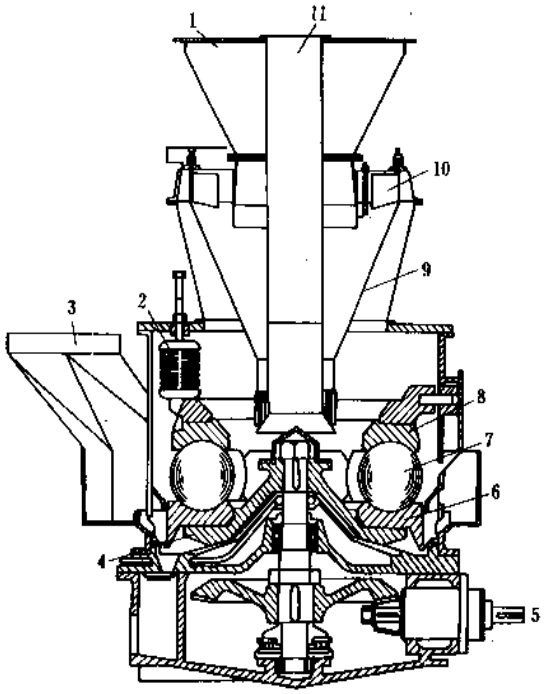


图 39　E 型磨

1—磨碎产品出口；2—弹簧；3—热风入口；4—机架；5—传动轴；6—磨盘；7—钢球；8—上磨盘；9—分级机；10—叶片；11—给料入口

Babcock & Wilcox 公司生产的 E 型磨（见图 39）由 10 个左右钢球（最多 14 个）作磨碎工具，钢球处于两个磨盘之间，上磨盘不动，借弹簧或液压装置施力于钢球上，过载时上磨盘可略为升起。下磨盘由电动机驱动。风力分级机在机器上方，其弯折板的角度可调，用以调节分级粒度。E 型磨常用于磨碎煤粉。

福建顺昌水泥厂选用丹麦 F. L. Smith 公司的 ATOX-35 型立磨[35]。3 个圆柱辊借液压装置压在直径为 3.5m 的磨盘上。启动时液压装置使辊子升起，当磨机进出口压差达 5.5～6kPa 时，辊子降下。为降低温度，磨机出口风温升至 70～75℃时，喷水装置起动。ATOX 立磨系统有调节给料量、磨机风机出口风门开度，循环风门开度和电收尘风机的风门开度等 4 个自动控制回路，使压力、温度、风量等恒定，其技术特征列于表 17。

立磨适用于磨碎 Hardgrove 可磨性系数 HGI 大于 45 的煤炭或莫氏硬度小于 4～5 的其它中硬物料。同球磨机或管磨机相比，立磨的能耗省，占地小，产量大。可以送入热风以磨碎并干燥潮湿物料，例如将水分高达 22% 的给料磨碎为水分＜1%的产品。还具有调节反应快的优点。由于机内物料量少，当产品粒度或给料量变化时，起动后在 1 分钟左右可达稳定操作状态。缺点是磨碎磨蚀性较强的物料时，磨损较快，维修费用高。

表 17　ATOX 35 型立磨

产　量 t/h	电机功率 kW	进口处风温 ℃	物料水分 %	进口处风压（负压），kPa	出口处风温 ℃	进口处和出口处风压差，kPa	料层厚度 mm	研磨压力 MPa
140～165	825～847	145～246	0.4	0.531～0.6	86～87	5.5～7.1	47～52	8.75～10.79

3.6.　锤磨机

锤磨机类型很多，用于磨碎莫氏硬度小于 1.5 磨蚀性弱的软质物料，如煤炭，石灰石，榨过油的豆饼，豆粉，木薯或土豆等淀粉类物料，滑石，云母，石棉，肥料，颜料，树脂，胶，杀虫剂，六氯化苯等，其给料粒度通常≤20mm，产品粒度<200 目。锤磨机装有水平的或垂直的高速转子，转子上有固定的或铰接的 T 形、框形、棒形、环形等锤子，周围装有筛板，但其筛孔尺寸远大于产品粒度，不起检查筛分的作用，常另设筛子或风力分级机以实现闭路工作。也有将风力分级装置并入机内的锤磨机。

KSG 风扇磨（见图 40）用于电厂粉碎煤炭。磨碎工具是一个快速旋转的冲击轮，轮上装有若干个径向板锤。煤从给料部送至冲击轮的中心部分，受到各板锤的冲击与研磨作用。冲击轮和蜗壳区实际上也是一个风扇。烟气或热风同煤一起给入机内，并在冲击轮的鼓风作用下同粉碎后的煤粉一起排至同风扇磨相连接的分级机，分出的粗粒级产品送回风扇磨再度细磨，细粒级为合格产品排出。对于某些煤质，风扇磨设有前置锤进行初步破碎，前置锤的排数和锤子数目因原料性质和磨碎条件而异，其旋转方向可以和冲击轮的旋转方向相同或相异。图 40 的风扇磨设有三排前置锤，由一台电动机带动，与冲击轮的旋转方向相反。

烟煤中含有一定的水分（达 40～70%），风扇磨除将煤磨碎外，必要时还同时将其干燥，供锅炉燃烧之用。烟气温度最高达 650℃。潮湿的煤给入后立即同热气密切接触，干燥过程很迅速，仅几分之一秒，而排气温度可降至 120℃。

板锤的圆周速度高达 70～90m/s，磨碎能耗取决于煤的可磨性和产品粒度，约在 11～25kW·h/t 之间。风扇磨的给料粒度通常为 60mm，磨碎产品的粒度约在 40～52%>0.09mm之间。

用于细磨和超细磨的锤磨机的锤头线速度很高，达 100～130m/s，机器结构差别很大，有一段的或多段的，卧式的或立式的，带干燥装置或不带的，带风力分级机或不带的，等等。

浙江省冶金研究所研制了 ZYF420 型和 300 型锤磨

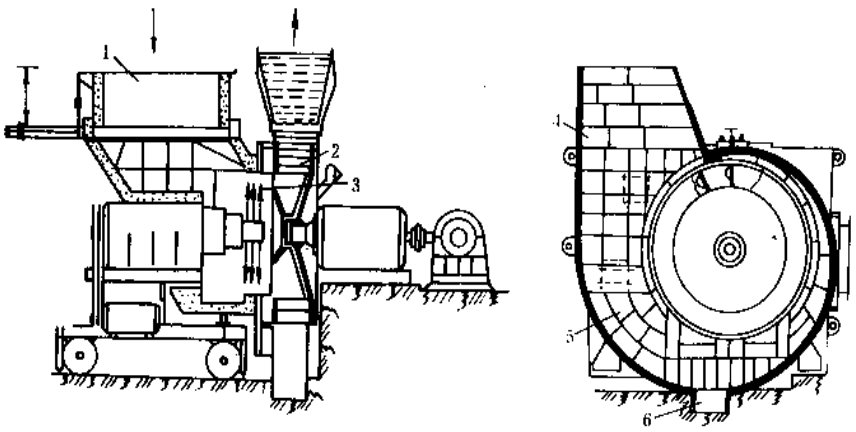


图 40　KSG 型风扇磨

1—给料部；2—冲击轮；3—前置锤；4—机壳；5—蜗壳区；6—硬杂物捕集坑

表 18　Mikro-Atomizer 磨机的技术特征

转子直径 mm	最高转速 r/min	功　率 kW(hp)	给料粒度 mm	糖		聚氯乙烯		碳酸钙		碳酸镍		氧化铝		干颜料	
				A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
203～610	14000～3450	3.7～56 (5～75)	≤19	19	227	10～12	56.8	5	273	2.5～5	136～295	2	568	4	227

注：A—磨碎产品粒度。

B—产量，kg/h。

机，高速旋转转子上装有粉碎锤头和分级与鼓风叶片，其给料粒度≤10mm，产品粒度20～400目，产量180～1000kg/h，用于磨碎铸铁粉、硅粉、酚醛树脂粉等物料。

美国Mikropul公司的Mikro-Atomizer（见图41）的水平转子上装有T形锤头，分级轮和鼓风叶片。物料经给料螺旋送入机内，在锤头打击作用下以螺旋线轨迹向两侧运动。叶片使气流经环孔进入机内后，将分级轮分出的细粒级经排料口排出，送袋收尘器或旋风收尘器，分级轮分出的粗粒则返回去再度磨碎。Mikro-Atomizer磨机的技术特征列于表18。

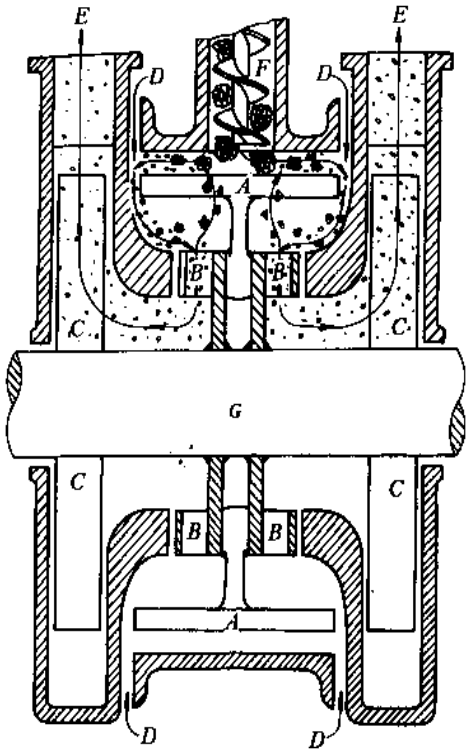


图41　Mikro-Atomizer锤磨机

A—锤板；*B*—分级轮；*C*—鼓风轮；*D*—环形气流入口；*E*—产品排出；*F*—给料螺旋；*G*—转子轴

美国Raymond立式锤磨机（见图42）具有一个由锤头、双盘式风力分级机和鼓风叶片组成的转子，锤头端部的圆周速度达127m/s，鼓风叶片使气流经研磨区和分级区向上流动，将分级盘分出的细粒夹带向上排入旋风集尘器和布袋集尘器，分出的粗粒沿筒壁返回研磨区。集尘器使气流同细粒级分离，一部分气流返回锤磨机。该机的转子直径有457和889mm两种规格，其电动机功率分别为15和110kW，转速分别为6000和3600r/min，产品粒度达99%＜15～44μm。规格为457mm的磨机磨碎某化学药剂至＜15μm时，产量达227kg/h，电耗13.4kW；规格为889mm的磨机磨碎某滑石至325网目时，产量达2250kg/h，电耗110kW。

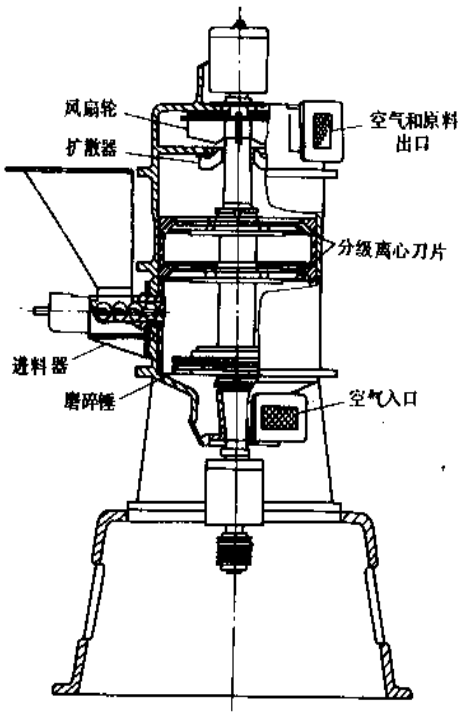


图42　Raymond立式锤磨机

著名的锤磨机还有Micro-ACM Pulverizer（Pulverizing Machinery公司），Pulvocron（Strong Scott Mfg. 公司），Supermicron Mill（Vibra Screw公司），Raymond Imp Mill（Raymond公司），Alpine Kolloplex（Alpine American公司），Imp. Pulversizer和Automatic Pulverizer（均为Combustion Engineering公司产品）等。

3.7. 射流磨、胶体磨、搅拌磨和其它磨机

3.7.1. 射流磨

射流磨利用蒸汽或压缩空气等介质高速射入磨机时产生的高度紊流及能量转换流，机内的物料颗粒之间由于发生多次碰撞、冲击和研磨而粉碎。

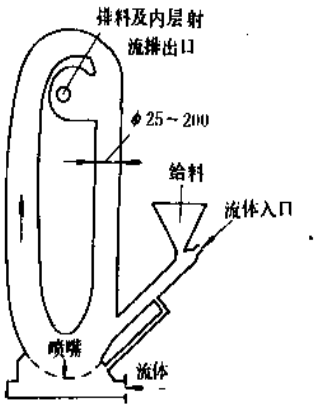


图43　跑道式射流磨

在 Jet-O-Mizer 跑道式射流磨（见图 43）中，物料自右下方给入跑道形管道，管道下方有一系列喷嘴，高速射流经喷嘴射入管道，夹带颗粒沿跑道运动；如将射流分为外、中、内三层，由于各层射流的运动速度不等，使夹带的颗粒之间产生研磨和碰撞。外层射流的运动路程最长，该层内的颗粒受到的碰撞和研磨作用最强，而且经喷嘴射入的流束首先作用于外层颗粒群，粉碎主要在这里发生。在中层射流处的颗粒群，除粉碎作用外在旋转过程中产生一定的分级作用：粗粒级在离心力作用下进入外层射流，细粒级在射流的径向分速度下向内层射流聚集，最后从排料口排出。跑道式射流磨的管道直径和高度分别在 25～200 和 1000～2500mm 之间。

Micronizer 圆盘式射流磨（见图 44）的射流喷嘴同圆周切线成 45°角。射流进入机内后产生旋转运动，但各层射流的流速不相等，使夹带的颗粒群的速度有差别，产生碰撞和研磨。达到要求细度的颗粒自圆盘中部向下方排出，而射流本身从上方排出。

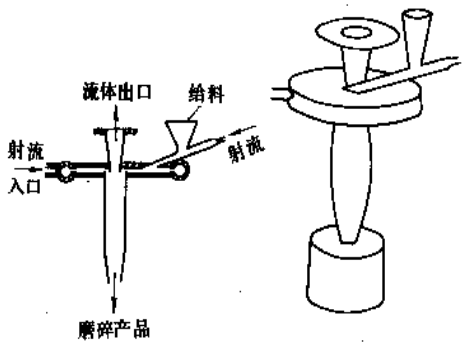


图 44　圆盘式射流磨

该射流磨的给料粒度通常小于 0.15mm（最大不得超过 6mm），用于磨碎滑石、硫黄、重晶石、云母、石墨、冰晶石、软质锰矿等。磨碎滑石时，粒度可达 0.2～5μm，其比表面达 300000m²/g，用于油漆、造纸，塑料等工业部门。工作介质可以用压缩空气或压力为 6.9～34.3kPa（7～35kgf/cm²）的过热蒸汽。

美国 Majac 对喷式射流磨（图 45）的下部有两个对立的喷嘴，物料经螺旋给料机给入，受到由对立的方向射入机内的射流产生的紊流的冲击和研磨作用。射流夹带粉末向上运动至风力分级机进行分级：粗粒级在经过环形空间向下运动中受到上升气流的淘洗作用后，经两个溜槽返回至磨碎区。磨碎产品的粒度由射流压力、喷嘴之间距离、扇风机的风量及分级机叶轮转速等进行控制。Majac 对喷式射流磨制成 33 种规格，空气耗量为 0.6～135m³/min，产品粒度为 200～325 目。

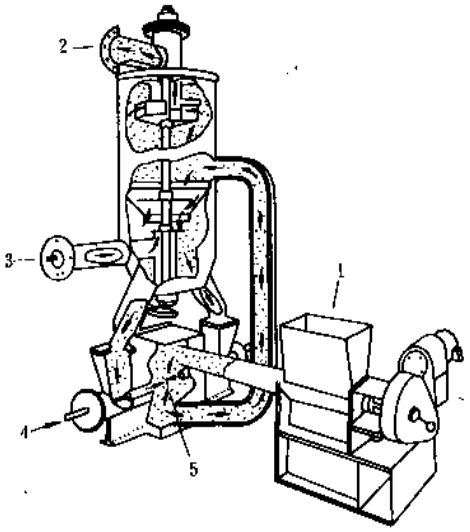


图 45　对喷式射流磨

1—给料；2—磨碎产品出口；3—供风入口；4—压缩空气或蒸汽入口；5—磨碎区

在前苏联 PJM 系列射流磨中，固气混合物通过超声喷嘴射入机内，经磨碎的物料通过分级室将分出的粗粒级送回粉碎管，分出的细粒级随气流排出。空气耗量视磨机规格为 3.2～16m³/min，气压为 588.8kPa（6kg/cm²），电耗 22～110kW。辽宁海城滑石矿引进意大利造的射流磨，产品细度<10μm。中国空气动力技术开发中心研制了以干燥空气作介质的 CP 系列射流磨，其技术特征列于表 19。

表 19　CP 系列射流磨的技术特征

型　号	给料粒度 网　目	工作压力 MPa	气流流量 m³/min	气流喷射速度 m/s
CP-1	200	0.7～1.0	<6	>1000
CP-1A	200	0.7～1.0	<6	>1000
CP-4	200	0.7～1.0	15	>1000

型　号	产品平均粒度，μm	产量，kg/h	噪音，dB
CP-1	10	20～50	<80
CP-1A	10	30～60	<80
CP-4	10	50～200	<80

3.7.2.　胶体磨

胶体磨又称分散磨（colloid or dispersion mill）。固液混合物以高速排入机内窄小的空隙，利用液流产生的巨大剪切力（液流剪切作用）使聚合体的颗粒分散为单体颗粒，或是使轻度粘连的颗粒集合体分散于液相中（如将颜料分散于液体载体成为油漆）以及将液体分散为粒

度约为1μm的液滴（如糖浆、油膏、沥青等）。按胶体磨的结构，可分为盘式、锤式、透平式和孔口式等。

盘式胶体磨由一个高速旋转盘和一个固定盘组成，两盘之间有0.02～1mm的间隙，盘的形状有平的、带槽的或锥形的。由钢、氧化铅或石料等制成、转速为3000～15000r/min。粒度小于0.2mm的物料以料浆形式给入圆盘之间，盘的外缘速度达40m/s，速度越高，产品粒度越小，可达微米级。

美国Morehouse-Cowles公司的M型胶体磨，物料是从上部给入，在高速旋转盘与固定盘的楔形空间进行磨碎并分散后自外缘排出。

图46是沈阳新光机械厂生产的JTM120型立式胶体盘。自漏斗给入机内的物料，在高速旋转盘与固定盘的研磨齿之间受到研磨、剪切、冲击和高频振动等作用力而粉碎。两盘的研磨齿之间的间隙可由调节套调节（最小间隙为0～0.03mm），套上有表明间隙大小的刻度。研磨齿经过精细研磨。该机有4种规格，产量达20～3000kg/h。

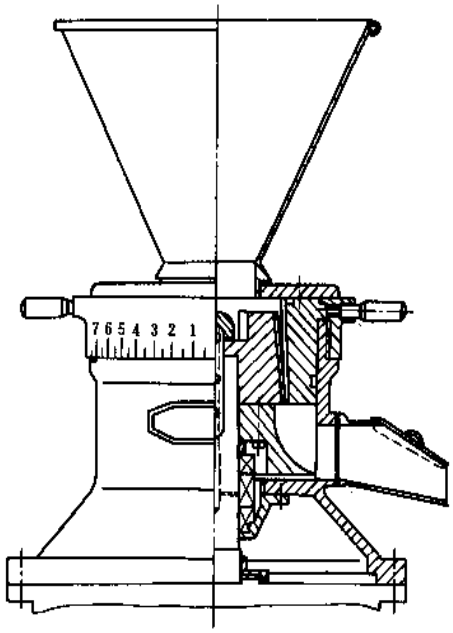


图46　JTM120型立式胶体磨

图47是透平式胶体磨的示意图，机内有一直径150mm、厚度25mm的高速旋转盘（>40000r/min，盘外缘速度达300m/s），其与机体间有0.5mm的间隙。夹带物料的气流自机器的一侧给入机内，在盘的作用下产生涡流。气流中的物料之间产生的研磨、冲击、剪切等作用使物料粉碎。产品的粒度下限达1μm。

Premier磨（美国Premier Mill公司）具有截锥形光滑转子，其直径为150～380mm，转速3600r/min，最大功率75kW，它与静子之间的最小间隙为25μm。静子外部有一供调温用的水套。转子与静子的工作部分由热膨胀系数较小的殷钢制成，转子表面敷以钨铬钴合金或碳化硅耐磨层。

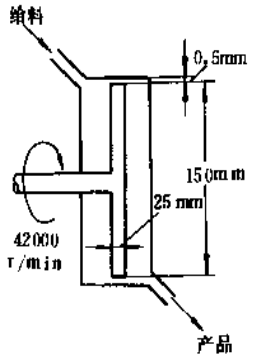


图47　透平式胶体磨

Charlotte磨（美国Chemiolloid公司）具有一副带槽的转子和静子。转子的转速为3600r/min，与静子之间的间隙可调，并从外面的标尺上读出间隙值。在工作时，槽内产生的涡流使物料受到剪切和冲击。该磨机的工作部分由不锈钢、镍、镍铜合金、青铜或铸铁制成。该机的产量和功率如表20。

表20　Charlotte磨产量与功率

功率,kW	2	3	15	37	56	93
产量 L/min	1.3～3.2	3.2～6.3	6.3～25	25～63	63～315	190～440

Tri-Homo disperser-homogenizer型胶体磨装有光面或带各种槽形的高速转子。Gaulin型胶体盘装有光滑的盘形转子，转子与机壳之间的间隙可调（≥25μm）。转子由不锈钢制成，转速为3600r/min。机壳上设有调温用的水套。

Manton-Gaulin分散磨使料浆以声速通过阀门的狭窄通道射向冲击板，产生的冲击和高度紊流提供物料分散所需的功。

3.7.3.　搅拌磨

搅拌磨的筒体内装满介质（小钢球、砂、皂石球等）和物料，在搅拌器（臂、盘、环等）作用下，物料与介质和搅拌器之间的相对运动和研磨使物料粉碎。在湿法磨碎时，料浆的固体含量约为25～70%，介质尺寸≤6mm，物料重约为介质量的⅓～⅙。图48是Attritor型搅拌磨（美国Union Process公司），其磨碎作用较弱，适合于磨碎呈集合体状的物料，及染料，粘土，$CaCO_3$等易磨物料，并常在高粘度液体中工作。有些搅拌磨装入较大的钢球，搅拌臂的转速较高，用于干法磨碎金属以制

备物理合金（mechanical alloys）。日本的塔式磨在工作原理上也属于搅拌磨。该磨机（见图 49）在立式筒体内装入磨介、物料和水。磨介靠螺旋叶片的转动而发生同物料之间的研磨，使物料粉碎为泥浆，排入水力分级机分为细产品（最终产品）和粗产品（用砂泵通过管路送回筒体再度细磨）。南昌化验制样机厂，冀东黑色冶金矿山

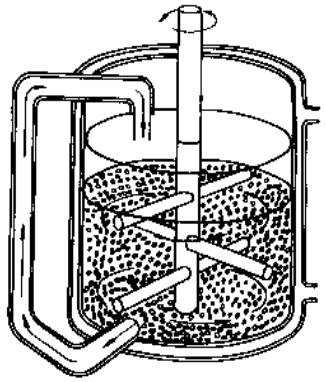


图 48　搅拌磨

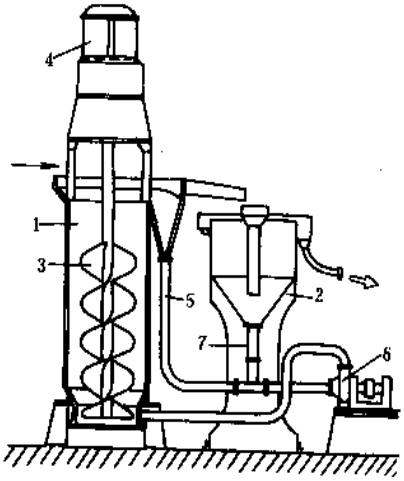


图 49　塔式磨

1—磨介；2—水力分级机；3—螺旋叶片；4—电机；5—管道；6—砂泵；7—管道

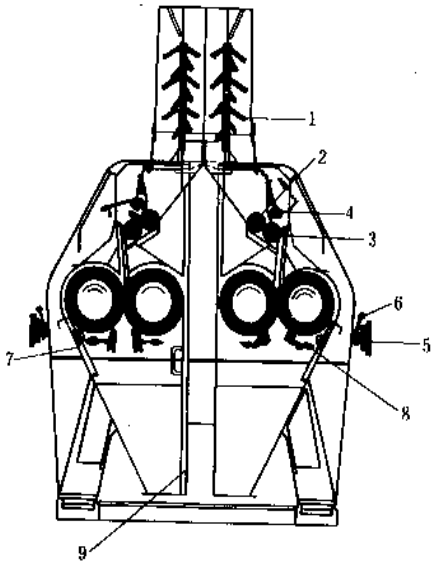


图 50　Airtronic 弓粉磨

1—脉冲变送器；2—分配辊；3—前给料辊；4—给料块；5—调磨隙手轮；6—锁把；7—刮刀；8—刮刷；9—磨隙处吸风装置

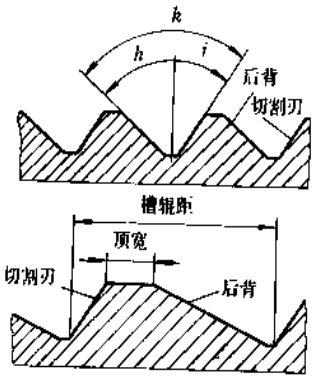


图 51　槽辊的剖面形状

h—后角；i—切割角；k—槽角

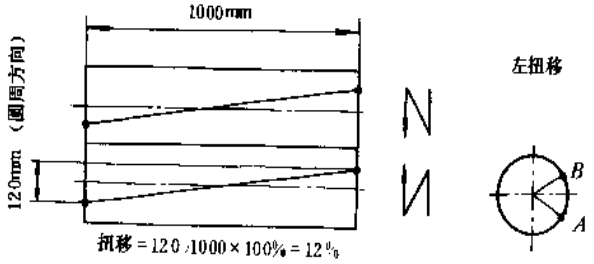


图 52　辊槽的扭移

设计院，常州矿山机械厂和新乡第二工具厂等研制了小型和中型搅拌磨。

3.7.4. 丐粉磨、盘式剪切磨和辊子磨

瑞士 Buehler 公司生产的 Airtronic 丐粉磨在世界上享有盛誉，中国一些丐粉厂装有这类磨机（如图 50）。给料通过测定给料量并按测值发出脉冲信号的装置、分配辊，前给料辊和扇形块给入相向旋转的一对辊子之间。物料在辊子之间受到压碎和剪切粉碎后，从下部漏斗排出。辊子有光辊（用于破碎）或槽辊（用于研磨）之分。槽辊的剖面形状示于图 51。从辊面展开图看，辊槽同辊子轴线之间错开一个角度，称为扭移（图 52）。两个槽辊要有同向的扭移（同为左扭移或右扭移），扭移值通常在 4～14%之间。光辊的表面在磨光后经过粗糙化处理。两个辊子的转速不相等，两辊的转速比对于槽辊约为2.5∶1，光辊约为 1.25∶1。槽辊的 4 种组合方式示于图 53，图中双箭头表示转速高的辊子。槽辊的切割作用示于图 54。在工作时，作用于辊子上的巨大压力使辊子中部出现少许弯曲，为补偿起见，光辊的中部隆起 20～40μm。Airtronic 丐粉磨还设有调节辊隙的风力调节装置。

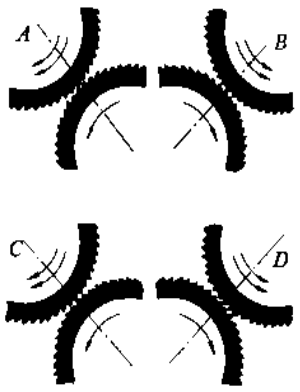


图 53　槽辊的 4 种组合方式

A. 尖对尖；*B*. 钝对尖；*C*. 尖对钝；*D*. 钝对钝

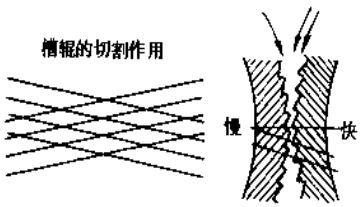


图 54　槽辊的切割作用

4. 辊压机、助磨剂和深冷粉碎

4.1. 辊压机

辊压机是 80 年代发展起来的新技术。它利用两个辊子之间巨大的作用力，将以填满方式给入的密实的物料层压实并使颗粒内部产生裂纹、微观缺陷并粉碎，如图 55 所示。

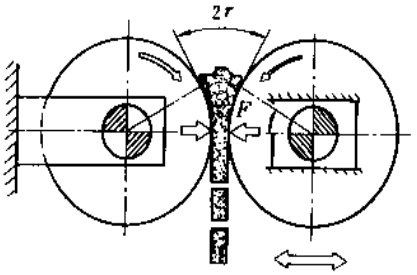


图 55　辊压机的工作原理

在外力作用下，颗粒的固有裂纹或缺陷处产生应力集中，当应力超过物料的强度限时，发生粉碎。因此，裂纹或内在缺陷越多，粉碎就越容易发生，且破碎后的产品粒度越小。物料经过辊压机的高压作用后，除粉碎外还产生大量的内部裂纹，使这些产品在下一步磨碎工序中易于被磨碎，即辊压机使物料的可磨性得到改善，实践证明，其节能可达 20～50%[35~38]。

辊压机必须“填满给料”，即在辊子间形成“料柱”堆集起来，保证有足够物料被辊子咬住并在随辊面向下运动过程中压实。除此之外，给料的粒度组成对于造成压实条件也很重要。物料通常应受到 50MPa 以上的压力，才能取到较好的效果，如图 56 所示。

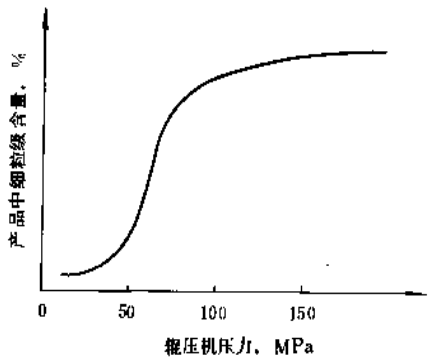


图 56　辊压机压力与粉碎效率的关系

德国 KHD 公司生产的辊压机，其辊子是由液压缸施力。每个辊子由单独的电动机通过行星齿轮减速器驱动。机器有 4 种规格：100-40、100-63、115-100 和 140-100

(分别表示辊子的直径和宽度，以 cm 计)，产量为 60～200t/h，功率从 2×110 至 2×500kW。使用辊压机的典型磨碎流程示于图 57。该流程的磨机产量较常规流程提高约 30%，总的比能耗降低约 25%。给料的水分通常限制在 15%以下，辊面圆周速度在 0.43～1.7m/s 之间。

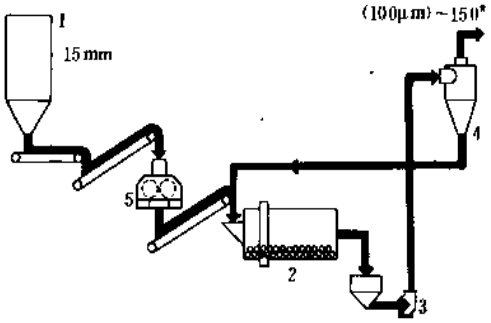


图 57　KHD 公司带辊压机的磨碎流程

1—料仓；2—球磨机；3—砂泵；4—水力旋流器；5—辊压机

4.2. 助磨剂

磨碎是一个包括多种因素的物理以及化学作用相互交织的复杂工艺过程，与物料的固有强度，晶体结构，裂纹，位错以及料浆的 pH 值，离心强度，吸附，表面张力，ζ 电位，絮凝和分散，矿浆的流变学特性等有关。助磨剂就是在磨碎过程中为促进粉碎而添加的化学品，其添加量一般占物料量 1%以下，按其物态可分为固体、液体和气体或蒸汽助磨剂，按其作用可分为助磨剂、降粘剂(或称减阻剂)，及分散剂等，但统称助磨剂。

助磨剂在磨碎时的作用如下。

a. 降低颗粒的表面自由能，药剂吸附于裂纹表面使裂纹扩大。

b. 在湿法磨碎时某些助磨剂（如三乙醇胺）能改善颗粒的分散度；在干法磨碎时三乙醇胺等助磨剂减少团聚粒的粘附，避免所谓“软垫”作用。

c. 降低料浆的内摩擦力（如聚丙烯酰酯）并提高流动性，从而使料浆粘度减小，或在较高料浆浓度下进行湿法磨碎。

d. 在超细磨碎时添加具有多价离子的无机盐或络阴离子。颗粒吸附后使其间的电斥力增强，在表面生成易碎或腐蚀性的表面薄膜，从而提高磨碎效率。

e. 在选择性磨碎时，添加 NaOH 能提高菱镁矿的磨碎效率，而对白云石无影响，而烷基皂类有利于磨碎白云石而对碳酸镁影响很小。当 NaCl 含量约 1g/L 且 pH 值在 4～8 时，石英的可磨性随 pH 的增加而改善，方解石则随 pH 的增加而恶化。

f. 湿法磨碎时，钢球的磨损严重。阻蚀剂（亚硝酸钠、铬酸钾、氢氧化钠等）有减少磨损的作用。

磨碎水泥（特别是高标号水泥）时，使用的助磨剂有醇类（如乙二醇和丙二醇），醇胺类（如三乙醇胺）、木质素磺酸盐（取自纸浆废液）和有机硅等。磨碎石英时用 Flotigam P，磨碎铝土矿用有机硅、磨碎铁燧岩用 XF-4274，磨碎锆石时用三乙醇胺以及磨碎煤粉时用炭黑等作助磨剂，均有一定效果。

选用助磨剂时，除了磨碎的技术和经济效果外，还要考虑对磨碎物料的使用性能和后续作业（选矿、团矿、烧结、沉淀、过滤等）的影响。例如，水泥的助磨剂不应对钢筋混凝土的钢筋有腐蚀作用，三乙醇胺的用量超过 0.2%时，会使水泥的早期强度下降，等等。又如助磨剂的分散作用将影响沉淀和过滤作业的效果，有时需要在沉淀和过滤之前添加絮凝剂以抵消助磨剂的作用[39]。

4.3. 深冷粉碎

深冷粉碎利用物料低温脆性进行粉碎。在金属材料中，除面心立方晶格的金属与合金外，在低温下通常出现所谓“低温脆性”，表现为抗拉强度、硬度及密度增高，而塑性、韧性和抗冲击强度降低。大部分非金属材料在低温下具有独自的脆化点和玻璃化转移点。

深冷粉碎以液氮、液化天然气作冷却剂，以喷雾、浸渍或喷雾与浸渍的混合方法使物料和磨碎机冷却。液氮在－196℃时潜热为 200kJ/kg(47.7kcal/kg)，气化后为惰性气体，应用较广，但费用较高。液化天然气主要含甲烷，几乎不含硫，有利于环境保护，在－162℃气化时潜热为 510kJ/kg (122kcal/kg)。表 21 列出气体的沸点和潜热。

表 21　气体的沸点和潜热

液化气	沸点，℃	标准状态下气体容重，kg/Nm³	液态时容重 kg/L	潜热，kJ/kg (kcal/kg)
O_2	－183	1.43	1.118	213 (50.9)
N_2	－196	1.25	0.808	200 (47.7)
空气	－194	1.293		203 (48.5)
CH_4	－161	0.717	0.415	510 (122.0)

德国 KHD 公司的 Cryopalla 深冷粉碎装置(见图 58)是由振动磨和液氮组成的系统。由于振动磨便于同外界隔绝密封，因此绝热性能好，用途极广泛，如粉碎尼龙、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、低密度和高密度聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚氨酯、醋酸纤维素、酚醛树脂、聚酯树脂、环氧树脂、橡胶、药品和化妆品的原料、食品、烟草、有机和无机染料、铁合金、粉末冶金原料等。

深冷粉碎的特点是：a. 提高粉碎机的产量，通常可提高 3～20%；b. 降低粉碎能耗；c. 可粉碎在常温下不能或极难粉碎的粘性或柔性物料，d. 可粉碎发热变质及挥发出含醚的油质或油性香料的动植物；e. 保持物料的营养成分及色、香、味；f. 粉碎产品的粒度分布窄，立

方体颗粒多，粉末的流动性好；g. 对混合物进行选择性粉碎并将各成分互相分离；h. 减少粉碎时发生爆炸危险；i. 用于粉碎与冻结脱水（干燥）联合过程，缩短干燥时间且干燥效果好。

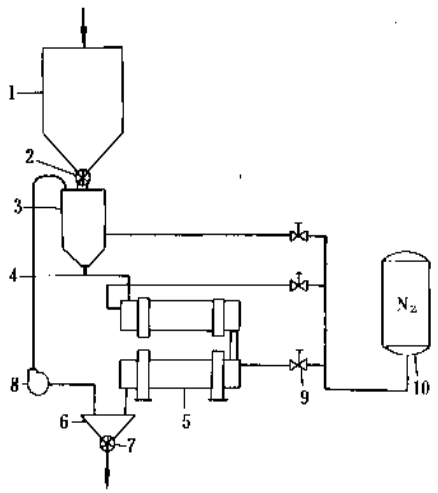


图58　Cryopalla深冷粉碎装置

1　料仓；2—密闭式叶轮阀门；3—预冷仓；4—螺旋运输机；5—振动磨；6—产品仓；7—密闭式叶轮阀门；8—鼓风机；9—液氮分配阀；10—液氮贮槽

5. 粉碎流程、设备选型和应用

粉碎作业的给料粒度变化较大，矿山或采石场开采的原料，最大粒度可达1500mm（露天开采）或500mm（井下开采）。粉碎产品的粒度视用途而异，金属矿石通常磨碎至200目以下使有用成分解离，速硬水泥需磨碎至比表面达4500cm²/g以上。各种粉碎机同筛子、风力分级机、水力旋流器或机械分级机等按粉碎作业要求组合起来构成粉碎流程，其组合方式对粉碎作业的效率关系很大。实践中，粉碎还要同选矿作业或其它加工作业灵活地组合，以优化工艺流程[40,41]。

5.1. 粉碎流程

图59是粉碎的基本流程，图中a是给料经粉碎机（破碎机或磨机）粉碎后直接得出最终产品的开路粉碎流程；b是用预先筛分或预先分级将给料中的细粒首先分出而仅将粗粒送入粉碎机的粉碎流程。这类流程可减少粉碎机的负荷（给料量），减少能耗和过度粉碎，并且当给料中水分高时，改善物料在破碎机内的运动和防止结块。c是闭路粉碎流程，利用检查筛分或检查分级将粉碎机排出的产品中的粗粒分出，称作返砂，送回粉碎机再度粉碎；d是兼有预先和检查筛分或分级的流程，预先分级可将给料中的原生矿泥单独分出处理（图中虚线所示）；e是预先和检查筛分或分级合而为一的流程；f是磨粹机排出的产品进行两次分级的流程，用于磨碎产品粒度较细的场合。

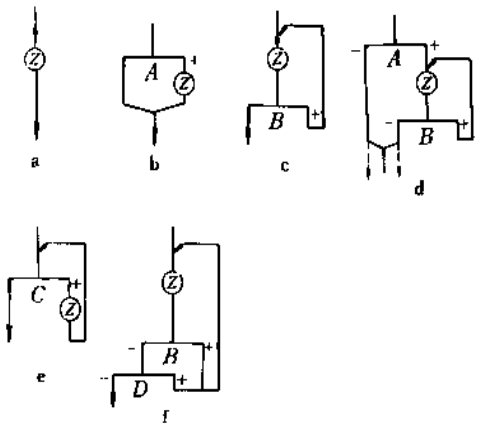


图59　粉碎的基本流程

5.2. 设备选型

粉碎坚硬物料时，如果分三段流程，则第一段选用旋回或颚式破碎机，第二段选用圆锥、旋回、颚式或辊式破碎机，第三段选用圆锥、颚式、辊式或旋盘式圆锥破碎机。流程中仅用一段磨碎时，可选用棒磨机或球磨机，流程中需两段磨碎时，则第一段选用棒磨机或球磨机，第二段选用球磨机。

对于中硬和软质物料，破碎选用锤式、冲击式或齿辊式破碎机，磨碎选用立磨，锤磨机、球磨机、搅拌磨（塔式磨）等。

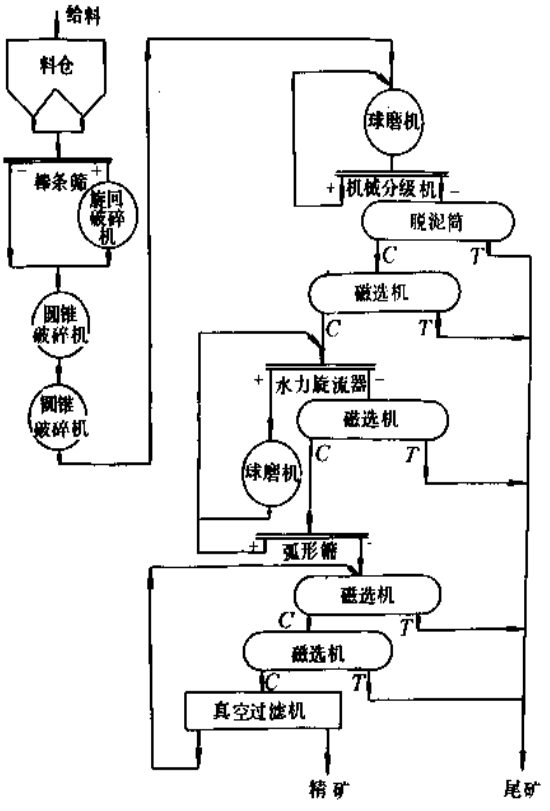
超细磨碎视物料性质和磨碎要求选用胶体磨、射流磨、高速锤磨和搅拌磨。坚硬物料超细磨碎时，选用振动磨和球磨机。

5.3. 应　用

5.3.1. 矿石的粉碎

(1) 金属矿石　中国某铁矿选矿厂采用的三段破碎和两段磨碎的流程示于图60。原矿从料仓送至筛孔为100mm的棒条筛预先筛分后，送入粗碎的1000×1200mm的旋回破碎机，中碎配有三台ϕ2200mm标准型圆锥破碎机，细碎配有6台ϕ2200mm短头型圆锥破碎机。粗磨段用ϕ2700×3600mm球磨机和机械分级机的闭路磨碎流程，细粒级产品送至直径为ϕ3000mm的脱泥筒分选为粗精矿C和尾矿T，粗精矿则送至预先和检查分级合并的闭路细磨流程，得出的细粒级磨碎产品（粒度为80%<200目）送二次磁选机，二次磁选机再丢弃一部分尾矿后，粗精矿送筛孔为0.2mm的弧形筛上筛分，得到的粗粒级（筛上产品）返回细磨段，细粒级产品再

经过两次磁选，经真空过滤机脱水后得出最终精矿产品[42]。



C—精矿；T—尾矿

图60　铁矿选矿厂的粉碎流程

(2) 粘土和高岭土　粘土可以用干法或湿法磨碎，使细小的粘土颗粒从大块或集合体内分散出来。湿法的分散效果比干法好。

在干法中，开采出来的粘土含水分约22%，在冲击破碎机破碎至<50mm并在回转窑内干燥至水分含量为8～10%后，在引入热风的立磨内磨碎。

在湿法中，先用搓捏磨将粘土块打碎，然后用水和分散剂搅拌成固体含量约40%的低浓度料浆。粗砂在料浆中沉淀，粘土送入水力分级机或离心机内分为两个粒级：<1μm的细粒级用作颜料或纸张的涂层，>1μm的粒粒级用作造纸填料。

高岭土可以用介质搅拌磨磨碎，且使层状粘土颗粒分离成小片，可对用作纸张涂层纸的表面质量起到改善作用。

(3) 滑石和皂石　除了某些叶状和纤维状结构的滑石外，这类物料通常较易磨碎。如果物料水分高，产量将大幅度下降(最多可下降30%)。因此，采出的矿石经粗碎和中碎至粒度<12.5mm后，可进行预干燥。

易于磨碎的滑石，用立磨或带内部风力分级的高速锤磨进行细磨。可磨性差的纤维状滑石，先用颚式、圆锥和旋盘式破碎机配合16目筛子进行三段闭路破碎后，用砾磨同风力分级机闭路进行粗磨(砾磨内装的是塑料磨介)，再用射流磨进行细磨。

滑石有三个等级的产品：98%<200目，98.5%<325目或99.5%<325目。用射流磨可将滑石磨至很高的细度，其平均粒度和比表面分别达5μm和300000 cm^2/g，用于颜料，造纸，塑料和橡胶等工业部门。

(4) 碳酸盐和硫酸盐　碳酸盐包括石灰石，方解石，大理石，泥灰岩，白垩，白云石和菱镁矿等。硫酸盐主要包括重晶石，天青石，石膏和硬石膏。它们在颜料、造纸和橡胶工业中用作填料。可用立磨或配合分级机的球磨机进行磨碎。

(5) 硅石和长石　这类物料用装有石英玻璃衬里、以燧石球作磨介的砾磨机磨碎。在美国伊利诺斯州Cairo地区一个硅石矿山，用装有硬质合金环形锤头的冲击式破碎机和砾磨机进行破碎和磨碎。

用于陶瓷和化工的长石比用于玻璃工业的长石磨碎细度高，可用装有石英玻璃衬里、以燧石作磨介的砾磨机磨碎后，产品送入风力分级机和细筛得出20～250目的各粒级产品。

玻璃工业用的晶石，经颚式破碎机(排料口宽度调至12.5mm)破碎后，用辊式破碎机配合Hummer型(筛面振动式)振动筛进行三段破碎，<20目的细粒级送入风力分级机中分离粉尘。石英、板岩、大理石、刚玉、碳化硅、硅藻土、浮石、火山灰等物料也用类似的粉碎系统处理。

(6) 石棉和云母　粉碎石棉时，要求尽可能多地保护长纤维，可用多段粉碎或干法自磨机来实现。

多段粉碎时采用颚式或旋回破碎机粗碎和采用颚式、圆锥式、冲击式或带齿辊式破碎机中碎，有时还加上一段细碎。许多石棉矿(如贵橄榄石)中的脉石易碎，而石棉有柔性和强度，多段粉碎时每次破碎后先用细筛分出细粉，然后从筛上粒级中用风力将纤维吸走，成为石棉精矿，送纤维筛分车间处理。

干法自磨机，可将矿石的粗碎、中碎和分离纤维的缓和细碎一次完成。达到要求细度的矿石借风力从磨机中排出后，用风力分级机和细筛分出纤维。纤维筛分车间用摇动筛和圆筒筛等将石棉精矿分为各种长度的石棉纤维。生产抖松的石棉产品时，采用圆筒式打碎机、高速锤磨机和盘磨等设备，视纤维类型和长度而定。生产模压石棉产品时，采用带筛板高速锤磨机将石棉磨碎。

除了片岩云母(云母呈小片形态存在)外，云母通常很难磨碎成细粉。废弃的片岩云母板及冲压的云母边角废料，通常用风扫式锤磨机磨碎成云母粉后，用旋风集尘器回收。干法磨碎的产品的细度可达100目；湿法磨碎的产品的细度较高，产品的片状、光泽度和润滑性也较好。高压蒸汽的射流磨可磨至最高细度。

(7) 耐火材料　耐火砖由磨碎的耐火粘土、氧化

铝、菱镁矿、镁橄榄石和硅石矿等制成。为了达到最高的密（实）度，粉碎产品要求有一定的级配，例如粗粒级和中等粒级各占40%，细粒级占20%。通常用颚式、旋回或辊式破碎机以及开路系统球磨机或立磨进行粉碎。如果用同一台磨机磨碎不同的物料，由于立磨在物料改变时易于清理，它较球磨机更为适用。

（8）石料　造路用的石料和混凝土的骨料，除了足够的强度外，还要求一定的级配和颗粒的形状（块状）。通常，粉碎产品不能直接满足要求的级配。这时，可选用适当的破碎流程多生产某些不足的粒级（将机器的破碎比调小或用闭路流程）来补充。

在产品颗粒形状方面，高功率锤碎机或冲击式破碎机的破碎产品中，片状或条状颗粒较少，但细粒含量增加。旋回破碎机比颚式破碎机的片状产品少。颚式破碎机产品中，最粗和最细粒级含有较多的片状颗粒，并且在破碎比较大或采用平滑颚板时，片状颗粒较多。曲线形颚板产生较少的细粒级，但片状颗粒增多。破碎硬物料和含有较多细粒级的给料时，产品中片状颗粒将增多。

5.3.2. 肥料和磷酸盐矿

一些含钙、磷、钾、氮等元素的肥料的原料需要粉碎。最常用的含石灰的物料是石灰石、牡蛎壳、泥炭岩、石灰和石膏。石灰石通常用锤磨机、立磨或球磨机磨至10目至75%<100目的细度。牡蛎壳和石灰用锤磨机磨碎。

磷酸盐矿用球磨机或立磨磨碎后可直接用于农田，或在制造肥料过程中同矿物酸进行酸化处理。直接用于农田时，磨碎细度为40～70%<200目；用于生产标准的或浓缩的超级磷酸盐时，磨碎细度为55～85%<200目。

硫酸铵或硝酸钠不需要磨碎至较高的细度，但易于结块。它们用鼠笼式磨碎机或锤磨机（带粗孔筛板或不带筛板）磨碎或碎散。钾盐肥料可直接使用，或经过磨机磨碎并碎散后使用。

碱性渣也是含磷的物料。经慢速冷却的渣用球磨机、管磨机或分仓磨并配用风力分级机进行闭路磨碎。

5.3.3. 水泥、石灰和石膏

在惯用的粉碎系统中，用锤碎机、旋回破碎机、颚式破碎机或带齿辊式破碎机将水泥生料（石灰石、粘土、页岩等）破碎后，用立磨或球磨机磨碎。水泥熟料用多仓磨、管磨或立磨磨碎。

水泥生料可用干法或湿法磨碎。用干法时，将水分干燥至1%以下的物料磨碎至75～95%<200目。用湿法时，石灰石和水在球磨机中被磨成细度约为85%<200目的料浆。页岩可用溢流型棒磨机磨至同样细度后按比例同石灰石生料浆混合并送入窑内。水泥熟料在掺合石膏后用多仓磨或配有风力分级机的立磨磨至比表面积达3200～6000cm²/g的水泥。

80年代，由于辊压机的出现，使水泥原料和熟料的磨碎系统发生了变化。辊压机使整个磨碎系统的能耗降低20～50%，产量提高和占地面积减小，经济效益显著。在水泥原料方面，石灰石用锤碎机从原矿粒度破碎至<30mm后，给入由辊压机、风力分级机，有时还有球磨机和打碎机组成的辊压机磨碎系统（见图61）。图中a是预碎磨流程：原料经辊压机粉碎后，一部分产品返回辊压机再度粉碎，另一部分产品送球磨机磨至最终粒度。b是半终碎磨流程：经辊压机粉碎的产品送至带打碎机Sepmaster SKS型风力分级机，其中达到要求粒度的产品成为最终产品排出，粗产品则部分返回辊压机，部分送球磨机磨至最终粒度。c是终碎磨流程：由辊压机排出的产品送风力分级机，将达到要求粒度的产品作为最终产品排出。粗粒产品返回辊压机，这种流程的优点是省去球磨机。最新的研究结果是以这种流程为基础，但另设一台小球磨机磨碎粗粒。

石灰的磨碎可用立磨或球磨机，其产品送入风力分级机，分出砂、过烧或欠烧的成分以及心部等杂质。

用焙烧锅焙烧石膏之前，先用立磨将其磨碎至比表面积>3000cm²/g的细度并导入热风将物料干燥；用回转窑焙烧石膏时，在焙烧后用管磨机，或先用立磨然后用管磨机磨碎焙烧产品。石膏灰泥（Stucco）用Raymond Imp Mill型锤磨机磨碎。

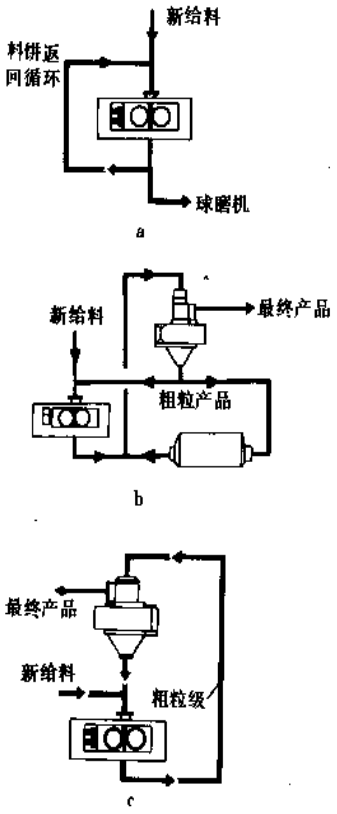


图61　辊压机磨碎系统

5.3.4. 煤炭、焦炭和碳素制品

动力煤通常用下列方法将磨碎的煤粉供应锅炉燃烧：a. 直喷式，即直接将煤粉喷入锅炉；b. 煤仓式，煤粉先存入煤仓，然后从煤仓取出喷入锅炉。前者使用较广。磨碎动力煤可以用球磨机、立磨和锤磨机等。

双进双出球磨机和 E 型磨可用于直喷式磨碎煤炭和煤粉燃烧系统，磨碎的煤粉同空气密切混合并借风力排送至锅炉的煤粉喷嘴。当煤炭水分较高（4～25%）时，可向磨机内导入温度达 300～600℃的热风兼作干燥之用。

无烟煤较烟煤的可磨性差，用球磨机或锤磨机配用风力分级机闭路磨碎后作铸造涂料用。磨碎经过焙烧的无烟煤（用于生产电极）时，通常用球磨机、管磨机或立磨并配用风力分级机磨碎。

各种焦炭的可磨性相差悬殊。石油焦炭较烟煤焦炭易磨。立磨配用风力分级机用于磨碎石油焦炭，作为生产电极的原料。

蒸馏焦炭坚硬且磨蚀性强。某些铸造用的焦炭的可磨性很差。用棒磨机或球磨机同筛子闭路对其磨碎以减少过粉碎。

沥青磨碎后可用作燃料或其它用途。对于前者，磨碎系统同磨碎煤炭时相似。沥青的熔点在 50～175℃之间，其可磨性视熔点而定。

天然石墨按可磨性可分为三类：鳞片、结晶或无定形。鳞片石墨的可磨性最差，结晶石墨的磨蚀性最强。石墨用球磨机、管磨机、立磨和射流磨开路或同风力分级机闭路磨碎，当产量较大时，鳞片或结晶石墨用球磨机或管磨机磨碎。一台用压力 0.7MPa、温度 21℃空气作介质的 Majac 对喷式射流磨，磨碎石墨时产量为 22kg/h，空气耗量 2.2m³/min。

人造石墨用球磨机配风力分级机闭路磨碎。用作润滑剂的石墨在水或油中磨碎。石墨颜料用胶体磨磨碎。

含有大量碳素的石墨页岩，磨碎后用作颜料充填剂。骨炭用管磨机磨至很高细度后，借风力排至一组串连的旋风筒分为若干粒级，供颜料、墨汁或化学工业使用。

植物型脱色炭的磨碎粒度较粗，通常在 100%介于 30 目至 50 目之间，用球磨机、锤磨机和辊磨机配筛子闭路磨碎。如果用作过滤介质，其粒度力求均匀。

木炭用锤磨机配合筛子或风力分级机闭路磨碎。用于吸收气体时，木炭的磨碎细度约 16 目。磨碎时应采取防燃烧的措施。

黑沥青（沥青的代用品）的可磨性较好，用锤磨机配合风力分级机将其磨碎。

炭黑的粒度要求很细。用风力使炭黑各粒级在经过有挡板的室或风道时沉淀下来，其中细粒级经磨碎后用于碳刷工业，使用球磨机、锤磨机、立磨、射流磨开路或配风力分级机闭路磨碎。

5.3.5. 化学制品和肥皂

（1）颜料和染料　具有粗结晶结构的某些染料用高速锤磨机或射流磨配风力分级机磨碎。易分散的染料不需要磨至较高细度时，可在液体介质中用砾磨机或胶体磨磨碎。也可先加分散剂磨碎，然后干燥并再磨碎，使其较好地分散于载体中。

白颜料（主要是钛白）通常用配有风力分级机的磨机将其磨碎。致密的品种用立磨或砾磨机，疏松的品种用锤磨机或射流磨，也可以综合这两类磨机的作用。

合成的矿物颜料通常是集合体，用锤磨或射流磨打碎或分散。对于分散于油漆中的颜料，用球磨机配风力分级机闭路磨碎。

（2）氧化铅　生产蓄电池铅板含 25～30%游离铅的铅质密陀僧，用锤磨机磨碎。一台 Raymond Imp Mill 型锤磨机在磨碎低密度（1.1～1.3g/cm³）密陀僧时，产量为 860kg/h，电耗 56kW。

（3）化学制品　岩盐和化学制品用高速锤磨磨碎。有些物料的磨碎粒度要求严格，如粒状磷酸一钙除要求粒度为 100%＜50 目外，对于＞200 的粒度含量也有规定。硅藻土、碳酸氢钠、磷酸一钙等物料用由一系列辊子组成的专用磨并配用筒筛来磨碎并分散。

（4）硫黄　用充以惰性气体的立磨，可将硫黄磨至较高的细度（90～99.9%＜325 目）。

（5）皂类　皂粉可用带筛板锤磨机磨至 12 目至 16 目的细度。磨碎硬脂酸、棕榈酸、油酸、十二烷酸和芥酸的金属盐时，需要使物料处于流动状态，且不发热；如磨碎细度高，则不能用断续磨碎，否则将产生结块。油酸皂由于有塑性和糊状倾向，磨碎较困难。按可磨性递增的顺序依次是铅、银、锌、铜和镍的硬脂酸盐，铅和铜的棕榈酸盐，铅、铜和锌的十二烷酸盐，银、汞和铅的芥酸盐，最后是银和铅的油酸盐。它们用锤磨机或多段笼式磨碎机，有时还配用风力分级机进行磨碎。

5.3.6. 有机聚合物

树脂、树胶、蜡、硬橡胶和模型粉等物料的可磨性，在很大程度上取决于其软化温度，常用带冷却水套或带风力分级装置的锤磨机或笼式磨碎机磨碎，以防过热。软化点低的树脂同 15～50%干冰混合后磨碎。向锤磨机导入经过冷却的空气可防止物料软化或成团。

用于油漆或塑料工业的天然或人造树胶和树脂的磨碎细度通常不高，可用锤磨机、笼式磨碎机或辊磨机磨碎。某些酚醛树脂用带冷却水（或盐水）套的砾磨机配风力分级机闭路磨碎至很高的细度。热塑性或热固性树脂在固化之前可磨至很高的细度。

硬橡胶通常用蒸汽加热的辊磨机磨碎，两个辊子的

直径不相等，分别为33和43cm，辊长51cm，辊子之间有差速。如硬橡胶由于发热而烧焦，则应停机冷却，清理烧焦的残渣。

模型粉的细度在介于8～60目之间，且对介于100～200目之间的产率也有规定，通常用带筛板锤磨机或锤磨机配风力分级机磨碎。

琥珀，黄蓍胶，乳香，安息香胶，没药，愈创木脂，褐煤蜡等用锤磨机或盘磨机配用筛子或风力分级机进行闭路磨碎。

参考文献

[1] Bond, F. C., *Brit. Chem. Engng.*, **6**, 378～391, 534～548 (1960).

[2] Yap, R. F., Sepulveda, J. L., Jauregui, R., "Determination of the Bond Work Index Using an Ordinary Laboratory Batch Ball Mill", in Mular, A. L., Jergensen, G. V. (eds), "Design and Installation of Comminution Circuits", 1st ed., pp. 176～203, AIME, New York, 1982.

[3] 湖南常德市仪器厂样本，试验筛，湖南常德武德山。

[4] Blumenauer, H., Pusch, G., "Technische Bruchmechanik", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982.

[5] Rumpf, H., *Aufbereitungs-Technik*, **14**(2), 59～71(1973).

[6] Rumpf, H., *Chemie-Ing.-Technik*, **37**(3), 187～202(1965).

[7] Schubert, H., *Aufbereitungs-Technik*, **28**(5), 237～246 (1987).

[8] Schonert, K., "Limits of Energy Saving in Milling", in "Preprint 1. Word Congress Particle Technology"; "Part I. Comminution (6. European Symp. Comminution)", 1986.

[9] Schonert, K., "About the Particle Breakage and the Possibilities and Limits for Improving Size-reduction Processes", in "Proceedings Int. Symp. Powder Technology'81, Kyoto 1981, pp, 331～345. Society of Powder Technology (Japan)", 1982.

[10] Baumgardt, S., Buss, B., May, P., Schubert, H., "On the Comparison of Results in Single Grain Crushing under Different Kinds of Load", in "Proceedings XI. Int. Mineral Processing Congr., Cagliati", pp. 3～32, 1975.

[11] 王宏勋，"粉碎机理"，粉碎工程，(2)，1～10(1990)。

[12] Schonert, K., "Verfahren Zur Fein-ind Feinstzerklenerung von Materialien Sproden Stoffverhaltens Patentschrift DE 2708053 C 3(BRD)", Anmeldetag: 22. 02. 77.

[13] 王振贵，母福生，"冲击颚式破碎机研制的体会"，水泥技术，(1)，14～18，天津，1990年。

[14] 王宏勋，"粉碎工程工艺和机械进展"，粉碎工程，(3～4)，1～14，北京，1990。

[15] Motek, H., *Aufbereitungs-Technik*, **25**(2), 80～87(1984).

[16] 吴建明，国外金属矿选矿，(7～8)，9～16，北京，(1991)。

[17] Christianus, D., Konig, R., Motz, J. M. u. a., *Aufbereitungs-Technik* **25**(6), 324～334(1984).

[18] Rakemann, W., *Aufbereitungs Technik* **23**(3), 125～133 (1982).

[19] 陈道铭，水泥技术，(6)，31～33页，天津，(1990)。

[20] Heegn, H., "Concerning Some Fundamentals of Fine Grinding". in Leschonski, K., (ed.), "Preprint 1st. World Congress Particle Technology, Part Ⅱ Comminution", pp. 63～77, Nurnberg 16～18 April 1986.

[21] Surmann, W., *Zement-Kalk-Gips*, **15**(3)89～97(1962).

[22] Rowland, C. A., Kjos, D. M., "Rod and Ball Mills in Mineral Processing Plant Design", 2nd ed., AIME, New York, pp. 239～278, 1980.

[23] Austin, L. G., *Ind. Engng. Chem. Process Design.*, (28)83～90 (1973).

[24] Austin, A. L., Klimpel, R. P., Luckie, P. T., "Ball milling", p. 236, AIME, New York, 1984.

[25] Meintrup, W., Kleiner, F., *Mining Engineering*, **34**(9), 1328～1331(1982).

[26] 覃照成，"浅谈铬系耐磨材料的应用"，粉碎工程，(1)18～25，北京，(1990)。

[27] Durman, R. W.，林万琼译，国外金属矿选矿，(6)1～9，北京，(1990)。

[28] Burns, R. S., Erskine, J. G., *Miner. and Metall Process.*, **1**, (1)15～22(1984).

[29] Sacris, E. M., Cawagdan, V. G., *Miner. and Metall. Process.*, **1**(3), 204～209(1984).

[30] Gao, M. W., Prof. Dr. -Ing. Forssberg, E., *Aufbereitungs Technik*, (3), 113～121(1989).

[31] Magdellinovic, N. M.，欧阳坚译，国外金属矿选矿，(4)，33～35，北京，(1990)。

[32] 江维祥，水泥技术，(6)，19～21，天津，(1990)。

[33] Macpherson, A. R.，黄风战译，国外金属矿选矿，(10)，16～27，北京，(1990)。

[34] Podmore, H. L., Beasley, E. S. G., *Chemistry and Industry*, (34), 1443～1450, (1967).

[35] Schonert, K., *Zement-Kalk-Gips*, **38**(12), 728～730(1985).

[36] Schonert, K., Knobloch, O., *Zement-Kalk-Gips*, **37**(11), 563～568(1984).

[37] Clarke, A. J.，郑甘茂译，国外金属矿选矿，(7)，37～39，北京，1990。

[38] 黄圣生，"高压辊磨料层粉碎研究"，(博士学位论文)，中南工业大学矿物工程系，长沙，1990，12。

[39] Schubert, H., *Aufbereitungs-Technik*, **29**(3), 115～120 (1988).

[40] De Mult, J. J.，谢龙水译，国外金属矿选矿，(6)，38～45，(1990).

[41] Kjos, D. M., "Grinding Circuits: Current Status and Projected Future Development", in "52nd. Annual Meeting of the Minnesota Section, AIME", pp. 3. 1～3, 28, Duluth, Minnesota, Jan 10～12, 1979.

[42] Rowland, C. A., "Selection of Rod Mills, Ball Mills, Pebble

Mills and Regrind Mills", in Mular A. L., Jergensen, G. V. (Eds). "Design and Installation of Comminution Circuits", 1st ed., pp. 393~437, AIME, New York, 1982.

基本参考文献

1. 中国选矿科技情报网粉碎工程网等,《第四届全国粉碎工程技术研讨会专题报告及论文》,北京,1988年10月。
2. 中国选矿科技情报网等,《第五届全国粉碎工程学术会议论文集》,北京,1990年5月。
3. 中国金属学会选矿学会粉体工程学术委员会等,《第一届全国粉体工程学术会议论文集》,北京,1989年10月。
4. 中国有色金属学会选矿学术委员会等,《第二届选矿设备学术会议论文集》,北京,1989年11月。
5. 任德树,《化学工程手册》,第23篇,化学工业出版社,北京,1985年。
6. Perry, R. H., "Chemical Engineers Handbook", Mc Graw-Hill, Inc., 1973.
7. 胡荣泽等,《粉末颗粒和孔隙的测量》,冶金工业出版社,北京,1982年。
8. Schubert, H., Heidenreich, E., Liepe, F., Neesse, "Mechanische Verfahrenstechnik", 3. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1989.
9. Rose, H. E., Sullivan, R. M. E., "Vibration Mills and Vibration Milling", Constable and Co., Ltd., London, 1961.

feng he huandingfeng

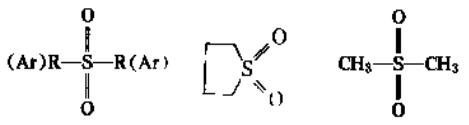
砜和环丁砜　Sulfones and Sulfolanes

田麟钧　河北工学院化工新产品开发中心

1. **概述**…… 935
2. **环丁砜**…… 935
2.1. 物理性质…… 935
2.2. 化学性质…… 936
2.3. 生产方法…… 937
2.4. 检验方法…… 938
2.5. 毒性和安全…… 939
2.6. 用途…… 939
2.6.1. 净化气体——Sulfinol 法 …… 939
2.6.2. 萃取芳烃——环丁砜法…… 939
2.6.3. 回收…… 939
2.6.4. 有机合成溶剂…… 940
2.6.5. 分离…… 940
2.6.6. 在高聚物方面的应用…… 940
2.6.7. 制备半渗透膜…… 941
2.6.8. 配制墨水和记录液…… 941
2.6.9. 将气态硫化氢及二氧化硫转变为单质硫 …… 941
2.6.10. 其它用途…… 941
2.7. 衍生物…… 941
3. **其它砜**…… 942
参考文献…… 942

1. 概　述

砜(sulfones)是指硫酰基$-SO_2-$与烃基结合而成的化合物，结构式为(1)。例如工业上最重要的环丁砜(sulfolane)[126-33-0](2)以及二甲基砜(3)、对甲苯基二碘甲基砜等。



(1)　　(2)　　(3)

(1)中Ar和R分别代表芳基和烷基。

不同的砜化合物有着不同的用途，就环丁砜来说其最大用途是用作高效、低毒、低挥发性的稳定溶剂。早在1916年环丁砜第一次在化学文献中出现，是由俄国的Гришкевич-Трохимовский用高锰酸钾水溶液氧化四氢噻吩得到环丁砜[1]。由于环丁砜是优良的工业溶剂，在40年代开发了环丁砜的工业生产方法。1961年英国壳牌公司在英国的Stanlow建厂投产[2]。中国锦州石油六厂在1967年也建成了环丁砜工业生产装置。环丁砜是砜类化合物中产量最大、用途最广的化合物。工业上通过1，3-丁二烯与二氧化硫进行Diels-Alder反应生成3-环丁烯砜[77-79-2]，再催化加氢成环丁砜。

2. 环丁砜

环丁砜(2)又名四氢噻吩-1，1-二氧化物(tetrahydrothiophene-1，1-dioxide)、四亚甲基砜(tetra methylene sulfone)，$C_4H_8O_2S$，分子量120.17。是一种无色、无臭的固体。熔点为26.45℃。工业上主要作为难分离物系的溶剂，广泛用于化工、制药、轻工及纺织工业。

2.1. 物理性质

环丁砜的物理性质见表1[3,4]。各种有机化合物在环丁砜中的溶解度见表2[5]。

表1　环丁砜的物理性质

性　质	数　据
沸点，℃	
760mmHg	287.3
18mmHg	158
11mmHg	141
6.5mmHg	130
4mmHg	121
2mmHg	116

续表

性　质	数　据
熔点，℃	28.45
1.3%（重量）水	19
2.5%（重量）水	10
5.0%（重量）水	5
折射率	
30℃	1.481
40℃	1.4778
粘度，mPa·s	
30℃	10.34
100℃	1.4
200℃	0.97
闪点（开杯法），℃	176.7
密度（15℃），g/cm³	1.276
相对密度	
30℃	1.261
100℃	1.201
200℃	1.116
表面张力，mN/m	
50℃	3.7
120℃	2.0
比热容，kJ/（kg·℃）	
30℃	1.34
100℃	1.46
200℃	1.67
熔解热（26℃），kJ/kg	11.42±0.13
蒸发潜热，kJ/kg	
100℃	523
200℃	514.6
偶极矩（25℃，苯），D	4.69
介电常数	
30℃	44
50℃	42
蒸气压，MPa（mmHg）	
150℃	0.0019(14.53)
200℃	0.0114(85.23)
250℃	0.44(333.7)
气化热，kJ/mol	−0.139
SO_2 在环丁砜中的溶解热(25℃)，kJ/mol	−30.54[6]
不同温度下 C_2H_6、CO_2、H_2S 在环丁砜中的溶解度	[7]
微波谱	[8]
IR(棱镜)	[9]
^1H NMR	[9]
^{13}C、^{17}O NMR	[10]
负离子质谱	[11]
轻油重整产物与环丁砜的相平衡关系	[12]

表2　各种有机化合物在环丁砜中的溶解度

化合物	溶解度	化合物	溶解度
乙酐	M	甘油	M
丙酮	M	苯乙烯	M
乙腈	M	亚麻子油	M
喹啉	M	2-甲基-2,4-戊二醇	M
93% 硫酸	M	吗啉	M
甲苯	M	1-硝基丙烷	M
三甘醇	M	癸二酸二丁酯	MH
苯甲醛	M	乙醚	MH
苯	M	月桂醇	MH
氯丁烯醇	M	亚油酸	MH
二噁烷	M	蓖麻醇酸	MH
正丁醇	M	滴滴涕	S
丁基溶纤剂	M	乙酰胺	SH
四氯化碳	M	苯磺酸	SH
蓖麻油	M	玫红酸	SH
氯仿	M	苯甲酰胺	SH
邻苯二酚	M	苯甲酸	SH
环己酮	M	樟脑	SH
邻二氯苯	M	丁四醇	SH
二乙醇胺	M	萘	SH
一乙醇胺	M	尿素	SH
苯胺	M	硫脲	SH
2-硝基丙烷	M	庚烷	SM
吡啶	M	二硫化碳	I
氨水 30%NH_3	M	环己烷	I
乙酸乙酯	M	二环戊二烯	I
氯乙醇	M	十二硫醇	I
乙二胺	M	氢氧化钾(50%)	I
甲酰胺	M	氢氧化钠(10%)	I

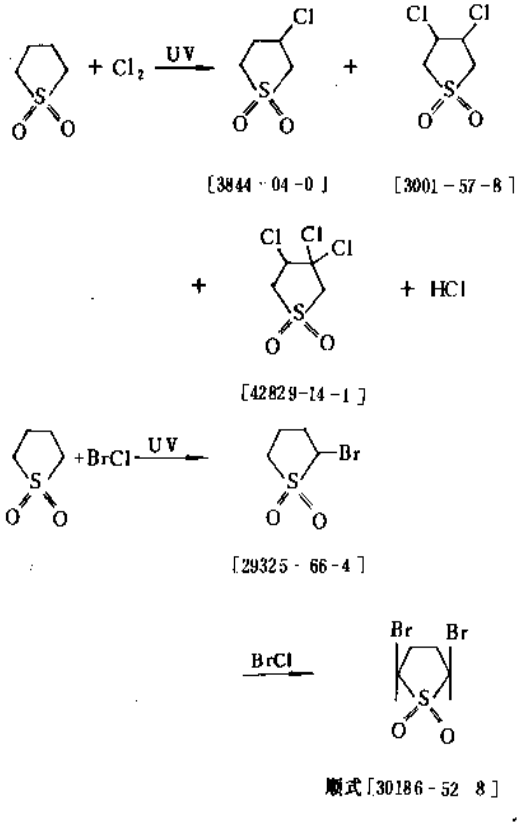
注：M——完全混溶（室温下）；
MH——完全混溶（100℃下）；
S——溶（溶解度大于5%，室温下）；
SH——溶（溶解度大于5%，100℃下）；
SM——微溶（溶解度小于5%，室温下）；
I——不溶（室温下）。

2.2. 化学性质

环丁砜的化学性质与其结构有关，硫的价电子层构型与氧相似，所不同的是氧原子的价电子处于第二能层（L层），而硫原子的价电子则在第三能层（M层）。与氧相比，硫原子体积较大，电负性较小，价电子离核较远。因此，砜分子中具有较大的偶极矩。

环丁砜是一种含硫有机溶剂。常温时与硝酸、硫酸、氢氧化钠、氢氧化钾不起反应。与碳酸钾、醋酸钠、25%的氢氧化钠水溶液、铜棒、铁棒一起回流5小时也不反应。在140～150℃时，环丁砜与93%的硫酸反应，与三氯化铝有明显的作用并放出氯化氢[2,3]。

环丁砜能发生卤化反应[2]：



[3844-04-0]　[3001-57-8]

[42829-14-1]

[29325-66-4]

顺式[30186-52-8]

环丁砜在紫外光照射下与 Cl_2 反应生成3-氯、3,4-二氯和3,3,4-三氯的取代物。与BrCl反应生成的顺-2,5-二溴环丁砜继续用紫外光照射时，顺式体转变为反式体[30186-54-0]。反式体进一步用紫外光照射时，先生成反-2,4-异构体[30186-53-9]，然后得到反-3,4-异构体[15091-30-2]。

环丁砜难于还原成环状硫化物。如与锌-醋酸，锌-盐酸不反应。但与四氢铝锂作用，可得到75%的硫化物。在350℃和1.06MPa压力下，以硫化钼为催化剂，将环丁砜气相加氢时，硫化物转化率为42%。氢化锂与四氯化钛在四氢呋喃中回流生成的络合物能把环丁砜还原为四氢噻吩[13]。溴化氢的环丁砜溶液呈褐色是由于存在下面的平衡反应[14]：

$$C_4H_8SO_2+2HBr \rightleftharpoons C_4H_8SO+Br_2+H_2O$$

该反应的平衡常数 $K=2.4\times10^{-5}$（20℃），焓变 $\triangle H$ 为−55kJ/mol，熵变 $\triangle S$ 为−0.275kJ/（mol·K）。

环丁砜在以下三种条件下都发生开环反应[2]：(1)在二甲苯溶液中有Na或K，66～140℃；(2) −33℃氨基钠的液氨溶液中；(3) 240～250℃下与乙醇钠反应。

在氨基钠存在下，环丁砜与氯化三丁基锡作用得到2,5-二（三丁基锡）环丁砜[41392-14-7]；在钠存在下，环丁砜与苯乙烯作用，得到苯乙烯环丁砜，与异戊二烯也发生相类似反应[2]。

环丁砜能发生Grignard反应，如与溴化乙基镁（C_2H_5MgBr）在苯，乙醚，四氢呋喃中反应生成2-环丁砜基溴化镁[82770-58-9][2]和2,5-环丁砜基二溴化镁[82770-59-0]。

环丁砜能与Lewis酸形成络合物。如与三氧化硫形成的络合物可用作三氧化硫源[15]。与三氟化硼在室温时以1∶1摩尔比生成白色吸湿性固体，37℃熔化[2]。

环丁砜不发生阳离子聚合（$BF_3\cdot Et_2O$，$HClO_4$，CF_3CO_2H，$SnCl_4$，$TiCl_4$，H_2SO_4）、阴离子聚合（Na，丁基锂，萘基钠，芴基钠）、自由基聚合和光化学聚合。究其原因，除因环张力较小外，$-CH_2SO_2CH_2-$的稳定性则是更主要的原因[16]。

环丁砜具有很好的热稳定性。在200℃时，约以每小时0.002%的速率分解。240℃时，一部分分解放出二氧化物和不饱和烃，后者可能发生聚合，使产品呈褐色。

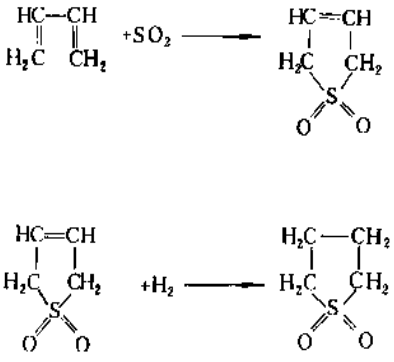
环丁砜对光照也是稳定的，但在真空下能被紫外光分解成二氧化硫、环丁烷、1-丁烯和乙烯，但没有顺-2-丁烯生成。

虽然环丁砜对于热解和光解是稳定性的，但在等离子体中却很活泼，产物为烃和二氧化硫。

环丁砜几乎没有腐蚀性。对碳钢的腐蚀速率一般约为0.01mm/a以下。

2.3. 生产方法

工业上环丁砜的生产方法是用二氧化硫与1,3-丁二烯进行Diels-Alder反应，生成环丁烯砜，然后将环丁烯砜催化加氢为环丁砜。其反应式为：



生产过程主要分为三个部分。

(1) 合成环丁烯砜　将原料液态丁二烯、二氧化硫（分子比为1∶1～1.6）送入合成釜，进行Diels-Alder反应，生成3-环丁烯砜（1,1-二氧化2,5-二氢噻吩）。要求原料丁二烯和二氧化硫的纯度不小于99%。用纯度99%以上的对苯二酚为阻聚剂，反应温度为37～125℃，压力为0.69～4.12MPa，反应时间为2～6h。反应后，用热空气吹除未反应的丁二烯和二氧化硫，以防加氢催化

剂中毒。粗产品经活性炭处理，水中重结晶，醇洗精制。

若采用加压乳化法，环丁烯砜的生成几乎是定量的[17]。反应温度最好不超过125℃，否则环丁烯砜容易分解为丁二烯和二氧化硫[16]。

为抑制反应条件下丁二烯聚合及生成聚砜，常加入抑制剂，如连苯三酚、叔丁基邻苯二酚、对苯二酚、苯基-β-萘胺等。烯基胺如二烯丙基胺是一种有效的聚砜抑制剂，不仅能大大减少在合成环丁烯砜过程中生成的聚砜，而且可使产品3-环丁烯砜基本上是无色的。抑制剂的用量较少，一般为丁二烯的0.1～5%（重量）。此外，产品中少量的二烯丙基胺存在不影响环丁烯砜加氢过程[19]。

(2) 环丁烯砜的加氢　将精制的环丁烯砜配制成水溶液，送入加氢釜，以120目的骨架镍（Raney Ni）为催化剂，催化加氢为环丁砜，催化剂用量为原料的1～5%（重量）。反应温度为25～70℃，压力0.69～3.43MPa，反应时间1～6h。所用氢气纯度大于95%，一氧化碳含量不大于0.2%，二氧化碳含量不大于0.4%，甲烷含量不大于3%。

环丁烯砜的加氢催化剂活性组分有Ni、Co、Cu、Pt、Pd，其它金属如Fe、Zn、Cr、Cd可作为助催化剂。例如，在镍催化剂中加入0.1～2.0%（重量）的铂，能增加抗硫性；用氯化钯的盐酸溶液浸渍γ-三氧化二铝制成的催化剂有较好的活性；在钯催化剂中添加5～10%的锰或铂族金属也可提高活性，添加Sr、V、Mo、Cr或Ag则降低其活性，添加钾不影响活性，添加硼能提高活性，添加B、K则可增大稳定性[20]；用$PdCl_2$ (H_2O) [P $(C_6F_5)_3$]为催化剂，能定量地将3-环丁烯砜加氢为环丁砜。原料中有丁二烯存在不影响活化，有二氧化硫则使催化剂中毒[21]。文献中还报道了其动力学和反应历程[22]；当以骨架镍为催化剂，用含2%吡啶的1∶1环丁砜水溶液为溶剂时，也能几乎定量地将3-环丁烯砜加氢为环丁砜。环丁砜加氢的第八族金属催化剂活性以下列顺序降低：Rh>Pd>Pt>Ir>Ru>Ni，二氧化硫和硫化氢能使这些催化剂中毒[23]。

当环丁烯砜中含有少量的二氧化硫和聚合物时，可采用以下方法：

A. 用过氧化氢处理，使二氧化硫转变为三氧化硫。

B. 减压脱除二氧化硫，再用钙或镁的氧化物或氢氧化物处理，将剩余的二氧化硫转变为亚硫酸盐过滤除去。

C. 用碱金属过氧化物将二氧化硫转变为可溶性硫酸盐。

D. 加催化剂前，在环丁烯砜中加入叔胺，如1，3，5，7-四氮三环[3.3.1.$1^{3,7}$]癸烷，能减少加氢时聚合物的生成，延长催化剂寿命，提高环丁砜产率，产品无色。叔胺的加入量为环丁砜的0.05～2%（重量）[24]。

近年来，Phillip石油公司提出下列四种方法：

A. 加催化剂前，用碱金属或碱土金属的次氯酸盐处理，其用量不超过5.5×10^{-3}mol/（mol环丁烯砜），环丁砜的产率可达99.6%。次氯酸钠为5.25%（重量）的溶液，过量的次氯酸钠会降低环丁砜的产率[25]。

B. 在氢气中混入氨，可除去二氧化硫，提高产品的产率和质量，减少加氢过程中聚合物的生成。其用量为10～1000ppm。如添加1,3,5,7-四氮三环[3.3.1.$1^{3,7}$]癸烷，效果更好，环丁砜产率可达99.7%[26]。

C. 于50～65℃，250～400KPa压力下用使用过的废骨架镍催化剂和氢气预处理环丁烯砜0.5～1h。每100份重量的环丁烯砜需用2.5～20份废催化剂。环丁砜的产率可达99.7%以上。该法的优点是不加入合成环丁砜所不需要的物质，因此使工艺简单并避免产品污染[27]。

D. 用过硫酸氢钾、硫酸处理环丁烯砜（以除去杂质二氧化硫）后，催化加氢为环丁砜，其加氢速率为用过氧化氢时的2倍多[28]。

(3) 加氢液的分离和蒸馏　加氢反应完成后，通常要经过冷却，过滤除去催化剂，分馏出溶剂和未反应的环丁烯砜等步骤，最后分馏出产品环丁砜。

工业上是将加氢液送入沉降罐沉降，过滤除去粉末催化剂。滤液先进入第一薄膜蒸发器加热，经旋风分离除去环丁砜中的溶剂水。分离液再进入第二常压蒸发器，加热到160℃，使未反应的环丁烯砜全部分解为二氧化硫和丁二烯，经旋风分离后排出，将余下的环丁砜送入减压薄膜蒸发器，减压蒸出产品环丁砜。

工业品环丁砜为无水环丁砜或含3%（重量）去离子水的环丁砜。工业品环丁砜含有一些杂质，如水、3-环丁烯砜、2-环丁烯砜、异丙基环丁砜基醚。有的商品可能还含有吡啶、噻吩、亚砜等[29]，为得到纯度更高的环丁砜，通常采用下列方法：

A. 用活性氧化铝处理工业环丁砜[29]。

B. 将工业环丁砜进行两次减压蒸馏（第二次加固体氢氧化钠），经该法处理后，产品的电导率为$2\sim5\times10^{-9}/\Omega\cdot cm$，水分小于$5\times10^{-3}$M[29]。

C. 为除去二氧化硫和酸、碱性杂质，将工业环丁砜用固体氢氧化钠在170～180℃处理24h，同时通氮气，以分解环丁烯砜和脱除二氧化硫等挥发性杂质。产物呈红褐色，经活性炭脱色、离子交换、减压蒸馏得到纯环丁砜[29]。

2.4. 检验方法

环丁砜的纯度可通过以下方法确定：

(1) 测定电导率。

(2) 测定含水量。用Karl Fischer法滴定。近来报道用质子等浓度技术直接电位分析环丁砜中的残留水[30]。

(3) 通过测定其它物理常数（表1）。

(4) 酸、碱杂质的测定。电位滴定法。工业环丁砜含酸、碱性杂质分别为 4×10^{-3}mol/L 和 2×10^{-4}mol/L。纯环丁砜分别为 5×10^{-6}mol/L 和 1×10^{-5}mol/L[29]。

生产过程中控制分析采用气相色谱法。

烃中微量环丁砜可用气相色谱法测定，最低测定量为 1μg/ml[31]。从汽油重整产物中萃取芳烃时，萃取液中的环丁砜也可用气相色谱法检出，其检出限 2～5ppm。

2.5. 毒性和安全[32~36]

环丁砜毒性较小，当其在空气中的浓度为 20mg/m³ 时，对鼠、狗、猴没有明显的毒性。浓度为 11000mg/m³ 时，鼠的平均生存时间为 19.4h，所有的鼠都发生痉挛。环丁砜对眼和皮肤仅有轻微和瞬间刺激。

一般注入皮肤的环丁砜对大鼠、小鼠及兔子的 LD_{50} 分别为 1.606；1.360 和 1.9～3.5g/kg 动物体重。试验动物的口服 LD_{50} 为 1.9～5.0g/kg 动物体重。腹腔注射时直接排出环丁砜或以 3-羟基环丁砜排出。在大多数情况下试验动物均是因缺氧而导致痉挛致死。

2.6. 用　途

2.6.1. 净化气体——Sulfinol 法

1963 年首次报道了该法用于净化天然气、氢气及合成气，以脱除其中的酸性组分。该法是将酸性组分通过选择性的物理与化学作用同时吸收到一个有机溶剂中，然后在接近常压和较高温度下将酸性组分放出。该有机溶剂由二异丙醇胺或其它烷醇胺、环丁砜和水组成，Sulfinol 法是在乙醇胺法的基础上发展起来的，因添加大量的环丁砜（30～64%），故也称环丁砜法或砜胺法。

Sulfinol 法的经济优越性主要是由于环丁砜对于酸性气体具有一些特殊性能，如高溶解性、高选择性及与烷醇胺互溶性等。由于该法具有明显优点，已被许多工厂采用。中国第一套砜胺法脱二氧化碳的合成氨装置已于 70 年代初投产。中国还开发了环丁砜-二异丙醇胺溶剂一次脱除合成氨原料气中硫化物的净化技术，具有明显的经济效益。

Sulfinol 法的主要优点是：

(1) 在高负荷下，Sulfinol 溶剂的泡沫少，阻力降小，操作稳定。

(2) Sulfinol 溶剂具有对热和化学降解的稳定性。氧硫化碳和硫化氢实际上不会使其化学降解。二氧化碳能逐渐地使二异丙醇胺降解为 5-甲基-3-(2-羟基丙基)-2-噁唑烷酮，不继续转化为其他物质。每处理 1000m³ 二氧化碳，仅有 0.4～1.2kg 的二异丙醇胺转化为此物质，这比乙醇胺法的变质速度要低得多。

(3) 即使在高酸性气体负荷下，Sulfinol 溶剂对碳钢的腐蚀也很轻。

(4) Sulfinol 溶剂挥发性很低，因此蒸发损失及夹带损失很小。

(5) 与乙醇胺法不同，Sulfinol 法几乎能完全脱除硫醇。

(6) Sulfinol 溶剂对热交换器表面的污染小，因此热传导系数高。

(7) Sulfinol 溶剂与水不同，它凝固时不膨胀。因此，溶剂在系统中凝固时，热交换器、管线和设备没有破裂的危险。

Sulfinol 法也有缺点，如 Sulfinol 溶剂价格较高，它能吸收原料气中的重质烃（特别是芳烃）等。

Sulfinol 法的净化效果见表 3[37]，流程见文献[38]。

表 3　Sulfinol 法的净化效果①

	H_2S	COS	CH_3SH
		ppm	ppm
净化前	1.5%（重量）	600	300
净化后	0.5ppm	3	5

① 二异丙醇胺：环丁砜：水＝45：40：15　2MPa，40～45℃

2.6.2. 萃取芳烃——环丁砜法

环丁砜法是采用环丁砜为溶剂来萃取芳烃 B. T. X.，具有流程简短，产品收率高、纯度高，经济（与相同规模的 Udex 法相比，建设费用降低约 20%，产品价格降低约 10%）等优点，在 1959 年 5 月召开的第五届世界石油会议上，首次报道了这一方法。由于它具有许多优点而引人注目。到 1968 年国外就建造了 20 套这样的装置，一年后增加到 40 套，到 1980 年国外已建成了 55 套以上，有些还在建设或设计中。我国也引进了该法。

环丁砜法近年来作了很多研究与改进，例如采用混合溶剂[39~40]、采用新工艺[41~47]，从而节省了能量，提高了芳烃收率及纯度。

2.6.3. 回　收

环丁砜还可以用于各种回收系统，例如：

(1) 回收 1,3-丁二烯

C_4 烃的混合物用环丁砜（60～90%（重量））和丙酮或甲乙酮作选择性溶剂进行萃取蒸馏，丁二烯回收率大于 95%[48]。

(2) 从不纯的甲酸水溶液中回收甲酸[49]。

(3) 氧化回收钯，钯回收率达 100%[50]。氧化回收乙酸或三氟乙酸溶液中的钯催化剂[51]。

(4) 从 oxo 反应产物中回收钴[52]。

2.6.4. 有机合成溶剂

(1) α-蒽醌磺酸的合成

在硫酸汞存在下，以发烟硫酸为溶剂，用三氧化硫磺化蒽醌时，副产物多。而用环丁砜为溶剂时，产物为α-蒽醌磺酸和β-蒽醌磺酸，α-蒽醌磺酸的最高选择性为80%。若用硫酸钯-环丁砜-三氧化硫时，α-蒽醌磺酸的选择性为97%以上[58]。

(2) 合成酞青染料

用环丁砜代替其它溶剂制造的酞青染料，纯度高(99.8%)、收率高(99.1%)、质量好(鲜明、着色力强)[54]。

(3) 合成醇类

用强酸性离子交换树脂作催化剂，在60～100℃，0.69～1.77MPa压力下，将含异丁烯的C_4烃混合物与环丁砜水溶液(60～95%(重量))反应1h，得叔丁醇。异丁烯的转化率和叔丁醇的选择性分别为76%(摩尔)和99%(摩尔)。如不加环丁砜，则异丁烯的转化率和叔丁醇的选择性分别为68%(摩尔)和43%(摩尔)[55]。

环丁砜还可用于由甲醇和合成气合成乙醇[56]，由合成气合成乙二醇[57]。

(4) 制造氰尿酰氯[58]。

(5) 在二甲醚钴催化还原羰基化中，环丁砜用作具有高介电常数($\varepsilon>25$)的惰性溶剂[59]。

(6) 合成三氟乙醇[60]。

2.6.5. 分 离

(1) 分离邻二甲苯、苯乙烯

邻二甲苯(b. p. 144℃)、苯乙炔(b. p. 142～143℃)和苯乙烯(b. p. 145℃)的沸点相近，用一般精馏方法难于分离，邻二甲苯和苯乙烯的相对挥发度为1.008，如加入环丁砜，其相对挥发度为1.35，容易分离。用萃取精馏分离苯乙烯和苯乙炔不经济。为此，在环丁砜存在下，以钯为催化剂将苯乙炔选择加氢为苯乙烯。如不加环丁砜，则有三分之二以上的苯乙烯将被加氢为乙苯[61]。

(2) 分离二氯苯异构体

邻二氯苯(b. p. 179℃)的沸点比间二氯苯(b. p. 173.0℃，m. p. −24.8℃)及对二氯苯(b. p. 173.9℃，m. p. 53℃)的沸点高，可用精馏分离。但间二氯苯与对二氯苯的沸点差很小，精馏分离很不经济。用结晶法和分子筛吸附法也有困难。加入环丁砜进行萃取精馏，可得到高纯度的间二氯苯及对二氯苯[62]。

(3) 苯乙烯和C_8烃的分离

以环丁砜为溶剂，采用萃取精馏可由C_8烃的混合物中分离出苯乙烯[63]。

(4) 从烃中分离3-甲基-1-丁烯[64]。

(5) 叔丁基乙苯和叔丁基苯乙烯的分离

叔丁基乙苯氧化脱氢产物叔丁基苯乙烯用含2～10%(重量)水的环丁砜萃取。叔丁基苯乙烯在萃取液中，叔丁基乙苯在萃余液中[65]。

(6) 乙酸甲酯和甲醇的分离(萃取精馏)[66]。

(7) 分离苯并噻吩和萘[67]。

(8) 分离乙酸正丁酯与丁醇[68]。

(9) 分离异丙醚和丙酮[69]。用环丁砜-二甲基亚砜为溶剂分离异丙醚和甲乙酮[70]。

(10) 环己烯与环己烷或苯的分离[71]。

2.6.6. 在高聚物方面的应用

环丁砜可用作高聚物溶剂、高聚物增塑剂和聚合溶剂。

(1) 提高聚氨酯橡胶的性能

由于环丁砜能增加扩链剂的溶解度，提高了聚氨酯橡胶的性能，见表4[72]：

表4 聚氨酯橡胶的性能

	无溶剂 12%胺	3%环丁砜 25%胺
肖氏硬度	55	90
拉伸强度，MPa	5.5	17.2
伸长率，%	200	450
撕裂强度，kg/m	低①	8.27

① 太低而无法测量。

(2) 合成聚酰胺亚胺

近年来，聚酰胺亚胺由于具有优越的耐热性、机械性能和电性能而引人注目。用环丁砜、二甲基乙酰胺、硝基苯作溶剂时，所得到的聚酰胺亚胺的物理性质见表5[73]：

表5 聚酰胺亚胺的物理性质

溶 剂	膜 厚 mm	抗张强度 MPa	伸长率 %
环丁砜	0.08	83.16	74
二甲基乙酰胺	0.07	76.39	55
硝基苯	0.03	63.35	32

(3) 制备无色高分子量芳香聚酰胺[74]。

(4) 合成含磺共聚物[75]。

(5) 制造芳香聚酰胺纤维，它具有优越的机械性能、热性能和电性能[76]。

(6) 脱除聚合物中的污垢[77]。

(7) 乙烯基酯聚合溶剂。以环丁砜为溶剂时所得产物具有低间同立构规整度，低结晶度，并且其水溶液(对凝胶作用)稳定[78]。

(8) 4，4′-二氯二苯基砜与4，4′-二羟基联苯或对苯二酚在环丁砜中缩合，生成具有韧性、耐热、防腐的热塑性聚合物膜[79]。

2.6.7. 制备半渗透膜

由100份(重量)三醋酸纤维素(聚合度360～370)，40份环丁砜，20份聚乙二醇(平均分子量400)制成的54mμ厚的半渗透膜，具有超滤速率2.3ml/(m²·h·mmHg)(纯水)、抗张强度为0.11MPa、伸长率88%、杨氏模量2.23kg/mm²[80]。

由14份聚砜树脂(Victrex 3000p)、40份*N*-甲基吡咯烷酮、46份环丁砜制成的聚砜半渗透膜，具有透水率5800ml/[min·m²·(kgf/cm²)](水温25℃，水量125ml/min，压力0.049MPa)。如不加环丁砜，透水率为980ml/[min·m²·(kgf/cm²)]，为前者的六分之一[81]。

2.6.8. 配制墨水和记录液

含3～60%(重量)环丁砜的墨水具有耐水性，颜色好。特别是摘掉笔帽后，笔尖墨水不蒸发，具有优越的耐干燥性[82]。

含有20%(重量)环丁砜的记录液具有长期保存性(在－30℃～60℃保存6个月，没有沉淀析出，颜色也不改变)、流出稳定性(在室温、5℃、40℃连续流出24h记录质量仍很高)，记录清晰、质量高[83]。间歇使用时不堵塞打印机喷口[84,85]。

2.6.9. 将气态硫化氢及二氧化硫转变为单质硫

将含有硫化氢及二氧化硫的混合气通入含15%氧化三甲基膦(或氧化三乙基膦)的环丁砜溶液(70℃)中，得到结晶很好的单质硫，纯度99.8%。

2.6.10. 其它用途

(1) 用作双层电容器电解质组分[86]。

(2) 含环丁砜的干电池，在相同条件下，氢气逸出只及不加环丁砜的5.4%。在电池贮存时，还可免除电解质泄漏[87]。

(3) 润滑油分散剂[88]。

(4) 免疫诊断剂[89]。

(5) 吸收氮氧化物溶剂[90]。

(6) 纸施胶剂组分，该施胶纸的墨水渗透时间为未施胶纸的1000倍[91]。

(7) 用于提高采油率[92]。

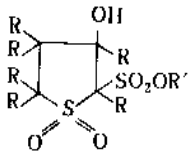
(8) 从废水中萃取酚。在二甘醇、*N*-甲酰吗啉、环丁砜等萃取剂中，环丁砜最佳[93]。

(9) 水解有机过氧化物[94]。

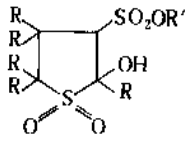
(10) 环丁砜还用于快速硫化氟橡胶而不影响机械性能；电位滴定弱碱；合成农药；研究反应动力学和反应历程；分离正异构烷烃；此外，还用于造纸工业，油脂工业，电子工业和纺织印染工业等。

2.7. 衍生物

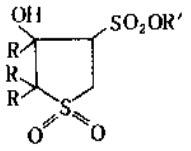
1. 羟基环丁砜磺酸酯[15]



(4)



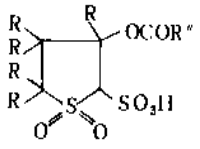
(5)



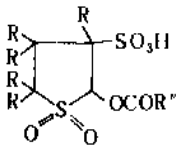
(6)

羟基环丁砜磺酸酯是一种有效的非离子型表面活性剂，

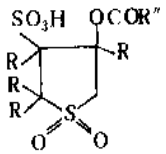
2. 酰氧基环丁砜磺酸[15]



(7)



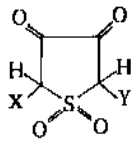
(8)



(9)

酰氧基环丁砜磺酸用作阴离子表面活性剂。

3. 2,5-二苯基-3,4-二氧环丁砜[95]

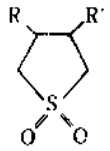


(10)

X、Y为苯基或其它基团。2，5-二苯基-3，4-二氧环丁砜用作聚碳酸酯热稳定剂。

4. 卤代烷氧基环丁砜用作织物的防缩、防皱剂[96]。

5. 3,4-二取代环丁砜



R=OH，Cl，Br
R′=OH，Cl，Br，H，I

(11)

30%（重量）的(11)与N-甲基吡咯烷酮的混合物用于萃取芳烃[97]。

6. 3-羟基-4-丁基磺酰基环丁砜

3-羟基-4-丁基磺酰基环丁砜(HBSS)用于萃取芳烃比环丁砜更有效[98]。

7. 4-羟基-3-甲氧基环丁砜

4-羟基-3-甲氧基环丁砜、3，4-二甲氧基环丁砜等几十种3，4-二取代环丁砜具有消炎作用。

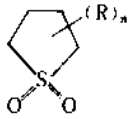
8. 2,4-二甲基环丁砜

2,4-二甲基环丁砜可用作分离芳烃溶剂[26]。

9. 2,3,4,5-四氯环丁砜

2,3,4,5-四氯环丁砜是一种杀虫剂[99]。

10. 烷基（或芳基）环丁砜



R=H，C_1～C_{15}烷基或C_6～C_{15}芳基
n=0～4

(12)

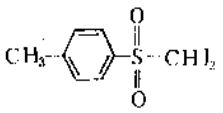
烷基（或芳基）环丁砜用作电池电极溶剂[100]。

3. 其它砜

其它砜中比较有发展前途的有：

(1) 二甲基砜(dimethyl sulfone)[67-71-0]，又名砜基二甲烷(sulfonyl bismethane)，$C_2H_6SO_2$。二甲基砜可用作极性溶剂，萃取精馏的选择性溶剂，电镀浴溶剂，墨水及粘合剂溶剂等。

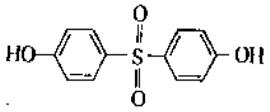
(2) 对甲苯基二碘甲基砜(diodmethyl-p-tolyl sulfone)[20018-09-1](13)，



(13)

$C_8H_8I_2O_2S$，主要用作真菌的防腐剂。

(3) 4,4-二羟基二苯基砜(4,4 dihydro-xydiphenyl sulfone)[80-09-1]，又名双酚S(bisphenol S)。



(14)

$C_{12}H_{10}O_4S$。主要用作电镀浴溶剂、耐洗剂，也可用作酚醛树脂的组分。

参考文献

[1] Трохимовский, Г. Р., Ж. русс. хим. общества, **48**, 880(1916); "Beilstein Handbuch der organischen Chemie", I, 17, 5.

[2] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 19, p. 250, 1969; 3rd ed., vol. 21, p. 961, 1983.

[3] 清田達彦，石油学会誌，**12**(7)，544(1969).

[4] 吉岡晴雄，ケミカルエンジニアリング，**13**(4)，18(1968).

[5] Jordan, T. E., Kipnis, F., *Ind. Eng. Chem.*, **41**(11), 2635(1949).

[6] Benoit, R. L., Milanova, E., *Can. J. Chem.*, **57**, 1319(1979).

[7] Rivas, O. R., Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **25**(6), 975(1979).

[8] Alono, J. L., *J. Mol. Struct.*, **73**, 71(1981).

[9] "Standrad Spectra Collection", Sadtler Research Laborotories, 1980.

[10] Block, E., Bazzi, A. A., *J. Org. Chem.*, **45**(23), 4807(1980).

[11] Фурлеи, И. И., Мевродиев, В. К., Шулц, Е. Е., и т. д., Изв. Акад. наук СССР, Сер. Хим., (11), 2477～2482(1985).

[12] Hassan, M. S., Fahim, M. A., Mumford, C. J., *J. Chem. Eng. Data*, **33**(2), 162～165(1988).

[13] Джемилев, У. М., Губайдуллин, Л. Ю., Толстиков, Г. А., Зеленова, Л. М., Изв. Акад. наук СССР, Сер. Хим., (3), 734(1980).

[14] Emsley, J, Gold, V., Jais, M. J., *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, (10), 2028(1980).

[15] US 4267351(1981), Vives, V. C., Mahan, J. E. (Phillips Petroleum Co.).

[16] Kingston, S. B., Plesch, P. H., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**(12), 749(1980).

[17] US 3998845(1976), Goldstein, H. J., Li Hsiao-Jun (Texas U. S. Chemical Co.); *CA* **86** 139834$_u$.

[18] Lewis, F. H., Matar, S., *Hydrocarbon Process.*, **57**(8), 164(1978).

[19] US 4256903(1981), Macdonell, G. D. (Phillips Petroleum Co.).

[20] Кулишкин, Н. Т. , Машкина, А. В. , Кинет. Катал. , **16**(4), 1099(1975).

[21] Одяков, В. Ф. , Матвеев, К. И. , Супилова, Н. Н. , Машкина, А. В. , Кинет. Катал. , **15**(1), 76(1974).

[22] Одяков, В. Ф. , Матвеев, К. И. , Кинет. Катал. , **15**(2), 349 (1974).

[23] Машкина, А. В. , Кулишкин, Н. Т. , Корнилова, В. Н. , Кинет. Катал. , **16**(3), 697(1975).

[24] US 3928385(1975), Huxley, E. E. (Phillips Petroleum Co.).

[25] US 4188327(1980), Kubicek, D. H. (Phillips Petroleum Co.).

[26] US 4275218(1981), Huxley, E. E. , Nash, M. E. (Phillips Petroleum Co.).

[27] US 4286099(1981), Nash, M. E. , Huxley, E. E. (Phillips Petroleum Co.).

[28] US 4558138(1985), Johnson, M. M. (Phillips Petroleum Co.).

[29] Coetzee, J. E. , *Pure Appl. Chem.* , **49**(2), 211(1977).

[30] Karim, M. R. O. , *Analyst*, **111**(10), 1211～1213(1986).

[31] Awwad, A. M. , *J. Chromatogr. Sci.* , **17**(10), 562(1979).

[32] Brown, V. K. H. , Ferrigan, L, W. , Stevenson, D. E. , *Br. J. Industr. Med.* **23**, 302(1966).

[33a] Smyth, H. F. , et al. , *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* , **30**, 470 (1969).

[33b] Andersen, M. E. et al. , *Toxicol. Appl. Pharmacol.* , **40**, 463 (1977).

[34] Roberts, J. J. , Warwick, G. P. , *Biochem. Pharmacol.* , **6**, 217 (1961).

[35] Middleton, G. R. , Young, R. W. , Jenkins, L. J. , Jr. , "Annual Research Report Armed Forces Radiobiology Research Institute", National Technical Information Service, Springfield, Va. , 1974, pp. 77～79.

[36] Filippova, Z. K. , *Khim. Serorg. Soedin, Sodersh. Neftyakh. Nefteprod*, **8**, 701(1968).

[37] 公開特許公報 昭 56-5106(1981), Petrus Franciscus Antonius, Van Grinsven (Shell International Research).

[38] GB 2072525(1981), Cornelisse, R. (Shell International Research).

[39a] Mukhopadhyay, M. , *J. Chem. Tech. Biotechnol.* , **29**(10), 634(1979).

[39b] SU 757509(1980), Щербина, Е. Н. , Грушова, Е. И. , Тененбаум, А. Э. (Белорусский технологический институт имени. С. М. Кирова).

[39c] SU 895975(1982), Щербина, Е. Н. , Долинская Р. М. , Щербина, А. Э. (Белорусский технологический институт имени. С. М. Кирова).

[39d] SU 859344(1981), Щербина Е. Н. , Грушова, Е. И. Тененбаум. А. Э. (Белорусский технологический институт имени. С. М. Кирова).

[39e] SU 882983(1981). Щербина, Е. Н. , Долинская, Р. М. , Щербина, А. Э. (Белорусский технологический институт имени. С. М. Кирова).

[39f] Щербина, А. Е, Гурарий, Л. Л. , Щербина, Е. А. , Капоронский, Л. , М. , Нефтехимия, **22**(1), 144(1982).

[40] 公開特許公報 昭 56-59720(1981), 船久保英一, 山本耕造, 岩本昌夫, 渡辺弘行, 藤崎稔 (富士デゲイソン化学株式会社).

[41] 特許公報 昭 56-45439(1981), 諏訪多長治, 久保田幸, 山田紘司(三菱化成工業株式会社).

[42] 公開特許公報, 昭 56 45420(1981), 助川照夫, 松岡正喜, 片岡新治, 佐伯定信, 馬屋原篤(住友化学工業株式会社).

[43] US 4353794(1982), Winter, G. R. , Haier, W. H. , Srinivas, K. H. (UOP Inc.).

[44] Lee, F. M. , Coobms, D. M. , *Ind. Eng. Chem. Res.* , **26**(3), 564～573(1987).

[45] Lee, F. M. , *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* , **25**(4), 949～957(1986).

[46] SU 1268556(1986).

[47] 公開特許公報, 昭 62-246992(1987).

[48] US 4166771(1979), Haskell, D. H. , Houser, C. G. , Sherk, F. T. (Phillips Petroleum Co.).

[49] US 4735690 (1988), Berg, L. .

[50] 公開特許公報, 昭 62-149345(1987).

[51] 公開特許公報, 昭 62-225251(1987).

[52] 公開特許公報, 昭 61-20345(1986).

[53] 林輝幸, 飯田博子, 織方郁映, 日本化学会誌, **50**(2), 274 (1976).

[54] 公開特許公報, 昭 57 135866(1982), 岡崎弘幸, 藪田彰彦, 鈴木康之, 山田英二, 加川恵治(住友化学工業株式会社).

[55] 公開特許公報, 昭 56-34643(1981), 奥村義治, 金子勝三(東亜燃料工業株式会社).

[56] GB 2036739(1979), Gane, B. R. , Stewart, D. G. (The British Petroleum Company Limited).

[57] US 4188335(1980), Kaplan, L. , Cotton, F. A. (Union Carbide Corporation).

[58] DE OS 3727973(1988), Hungerbuehler, K. (Ciba-Geigy A. G.).

[59] Batek, R. , Habib, M. M. , Pretzer, W. R. , *J. Mol. Catal.* , **33** (2), 245～258(1985).

[60] 公開特許公報, 昭 61 69741(1986).

[61] 特許公報, 昭 55 35368(1980), 竹原貞夫, 山崎昌夫, 横川晃(丸善石油株式会社).

[62] 公開特許公報, 昭 54-160322(1979), 橋本真, 吉田範和(日本化薬株式会社).

[63] 公開特許公報, 昭 49-70930(1974), 和田徹, 安井昭夫(クラレ株式会社).

[64] US 4629533(1986), Drake, C. A. (Phillips Petroleum

Co.).
[65] US 4543438(1985),Henery, J. D. ,Edwards, C. L. McHaney, S. C. (El Paso Products Co.).
[66] US 4543164(1985),Berg, L., Yeh, An I.
[67] Зарецкий,М. И. ,Таиц,С,З. ,Усышкина,И. В. ,и. т. д. , Кокс и Хим. ,(10),28～32(1986).
[68] US 4525245(1985),Berg,L., Yeh, An I.
[69] US 4459179(1984),Berg, L., Yeh, An I.
[70] US 4459178(1984),Berg, L., Yeh, An I.
[71] 公開特許公報，昭 58-164525(1983).
[72] US 4155894(1979),Gajewski, V. J., Karoly, G. (M & T Chemicals Inc.).
[73] 公開特許公報，昭 57-133126(1982)，本田善彦(日本メケトロン株式会社).
[74] DE-OS. 3526622(1987),Bartmann, M. (Huels A. G.).
[75] SU 1219588(1986).
[76] 公開特許公報，昭 61-10431(1986).
[77] 公開特許公報，昭 62-81408(1987).
[78] 公開特許公報，昭 60-141704(1985).
[79] 公開特許公報，昭 59-30822(1984).
[80] 公開特許公報，昭 57～135009(1982)，古賀政博，長谷川俊三，種田信夫(帝人株式会社).
[81] 公開特許公報,昭 57-94310(1982),木田善次郎,津ワ谷仁(ダイセハ化学工業株式会社).
[82] 特許公報,昭 56-15438 (1981),朝日又彦,上野健,浜本秀俊,清水隆(べんてろ株式会社).
[83] 公開特許公報，昭 56-90865(1981)，太田徳也，松藤洋治，春田昌宏，栄田毅，矢野泰弘(キヤノン株式会社).
[84] DE-OS 3410855(1984).
[85] DE-OS 3443508(1985).
[86] 公開特許公報，昭 63-12，122(1988).
[87] 公開特許公報，昭 62-213067(1987).
[88] US 4695390(1987),Koch, F. W., Pialet, J. M. (Lubrizol Corp.)
[89] 公開特許公報，昭 61-159169(1986).
[90] Бикбаева,Г. Г. ,Исянгилдина,А. Х. ,Барановская,Е. М. , и. т. д. ,ж прикл. хим. ,59(4),900～904(1986).
[91] US 4551201(1985).
[92] US 4485872(1984),Stapp, P. R. (Phillips Petroleum Co.).
[93] Попов Н. ,хим. технол. воды,6(1),56～58(1984).
[94] US 4147726(1979),Wu Yulin(Phillips Petroleum Co.).
[95] US 4362829(1982),Coope, S. M., Shafer, S. J., Tyrell, J. A. (General Electric Company).
[96] SU 787409(1980),Дорофеева,Р. А. ,Безменова,Т. Э. , Архипова,Т. Н. ,Пискунова,Т. И. ,(АН Украинской ССР и Центральный научно-исследовательский институт хлопчато-бумажной промышленности).
[97] SU 681035(1979),Хазипов,Р. Х. ,Новицкая,Н. Н. , Биккулов,А. З,Толстиков,Г. А. ,Письменная,В. В. , Флехтер,В. В. (Уфимский нефтяной институт и Институт химии башкирского Филиала АН СССР).
[98] Мухамедова,Л. А. ,Габитова,Р. К. ,Куршева,Л. И. , Витдергауз,М. С. ,Нефтехимия,21(4),630 (1981).
[99] ES 549317(1986),Contizoch, M. A. (Laloratorios Miret S. A.).
[100] 公開特許公報，昭 59-42784(1984).

fenghexian

缝合线 Sutures

朴东旭　中国康复研究中心

1. **概述**…… 945
2. **各种缝合线所用原材料及特点**…… 946
2.1. 吸收性缝合线…… 946
2.1.1. 肠线及再生胶原纤维线…… 946
2.1.2. 聚乙醇酸纤维…… 946
2.1.3. 乙醇酸乳酸共聚纤维…… 946
2.1.4. 聚二噁烷酮纤维…… 947
2.1.5. 聚乙烯醇纤维…… 947
2.1.6. 其它可吸收性缝合线…… 947
2.2. 非吸收性缝合线…… 947
2.2.1. 蚕丝线…… 947
2.2.2. 棉线和麻线…… 947
2.2.3. 聚酯纤维…… 947
2.2.4. 聚酰胺纤维…… 947
2.2.5. 其它非吸收性缝合线…… 948
3. **物理-机械性能**…… 948
4. **产品规格**…… 948
5. **组织反应**…… 951
6. **灭菌**…… 951
7. **缝合针**…… 951
8. **染色**…… 952
参考文献…… 952

1. 概　述

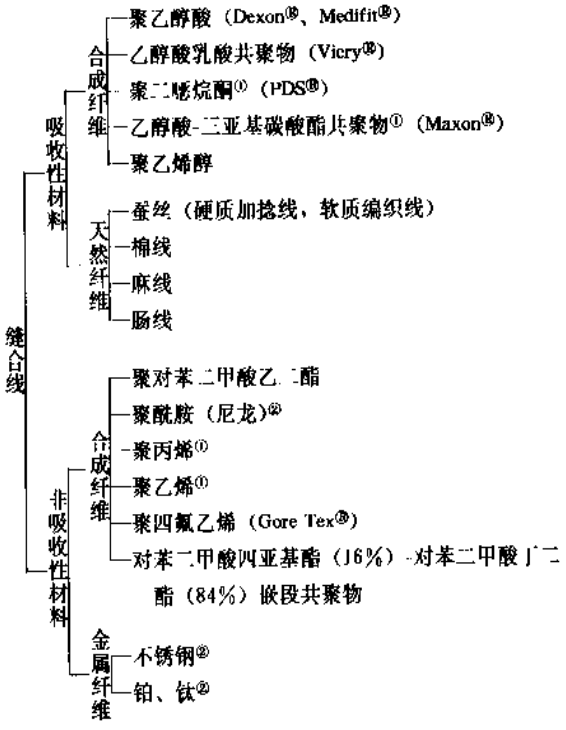
缝合线（简称缝线）是一种在外科手术中用于缝合创伤组织的丝条状材料制品。在医用材料中，缝合线是使用最广泛的体内植入性材料。目前世界缝合线使用量约有100亿根[1]。其产品品种繁多，近达2000种。如表1所示，缝合线可分为吸收性和非吸收性两大类，亦可分为天然纤维、合成纤维及金属纤维三类。

应用缝合线缝合创伤组织的要求较为严格，它要求：(1) 具有一定的拉伸强度；(2) 激起最小的组织反应；(3) 通过组织容易，引起组织损伤最小；(4) 易于灭菌而不变质并可保持无菌；(5) 无致癌性和非过敏性；(6) 容易结扎，结扣牢固而不易发生松动；(7) 可吸收性缝线在伤口愈合期间保持强度而后被吸收掉；(8) 无毛细管作用；(9) 价格经济。

缝合线有单丝、加捻丝及编织线三种。单丝制品的组织通过性优良，但有些纤维材料刚性大，不宜制成单丝，通常采用编织线或加捻线等复丝制品，使缝合线保持柔软。缝合线有带针和不带针两类制品。

早在4000年前，人类已经用天然材料缝合伤口。有记载，公元前约1000年时人们已将纤维状材料应用于医

表1　各种缝合线的分类



注：①单丝；②单丝、编织线

疗。公元200年时，肠线和蚕丝线已被使用。本世纪30年代以来，随着无菌技术与合成纤维制造技术的进步，使缝合线的研究得到更大发展[2a]。

缝合线的制造和发展各国情况不一。目前，美国缝合线销售额每年约2亿美元左右。美国吸收性缝合线的销售额已超过非吸收性缝合线。日本缝合线销售额每年约为80亿日元，其中吸收性缝合线为22亿日元，占27.5%[1]。总的发展趋势是[2b~2d]，肠线和蚕丝线等天然材料缝合线将逐渐减少，而各类合成材料缝合线逐渐增加。特别是，吸收性的合成缝合线增长更快。不用缝合线的组织粘合法及器械缝合技术将在部分领域内迅速地普及和发展。

2. 各种缝合线所用原材料及特点

2.1. 吸收性缝合线

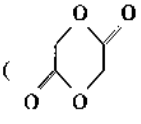
2.1.1. 肠线及再生胶原纤维线[3,4]

肠线（catgut）是用羊肠或牛肠组织制成的单丝状纤维产品，组织通过性较好。但对人体是异种蛋白质，组织反应性强，不能用于皮肤缝合，适用于消化道管腔内层缝合或深层组织埋植缝合，或是创面有污染，可能感染的伤口部位。为了改善强度等性能，通常用重铬酸盐进行处理，称为改性铬制肠线（chromic catgut），较普通肠线（plain catgut）的拉伸强度大，吸收较慢。肠线的主要成分是胶原，人体内的蛋白酶可促使其分解吸收。其分解速度随着不同组织而异。另外，肠线在体液中容易发生膨润，强度与打结性能都会显著下降。尽管如此，长期以来肠线在外科手术缝合中一直仍被广泛使用。在聚羟基羧酸类合成缝合线出现前，它是唯一的可吸收性缝合线。

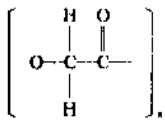
再生胶原纤维线，所用胶原是用牛的深屈肌腱经酶处理使之溶化，挤压成胶原缝线。它比肠线分解吸收速度慢，组织反应小，均匀性强。

2.1.2. 聚乙醇酸纤维

聚乙醇酸（PGA）的化学结构如下式所示。缝合线原料用PGA树脂，通常由乙醇酸环状二聚体-乙交酯



（ ）熔融开环聚合制取，一般采用路易斯酸



或其他金属盐为催化剂，少量醇和二水合氯化亚锡为引发剂和分子量调节剂。PGA聚合物的熔点为225℃左右。通过熔融纺丝及热拉伸制取强度较高的复合长丝，然后编织加工成各种规格的缝合线。70年代，美国氰胺公司（American Cyanamid Co.）生产的PGA缝合线——Dexon®是世界首创的可吸收性合成缝合线[5]。早期产品强度很低，以后经过改进，能在机体内保留较长时期的强度。埋植于家兔皮下时，强度在2~3周时[6]，减低1半（图1）。PGA纤维刚性大，不宜作单丝，只能用编织线。Dexon®编织线表面涂有一层促滑剂，以利组织通过。其打结稳定性相对较差。日本メディカル・サプライ公司自1987年开始出售商品名为Medifit®的PGA缝合线[7]。其强度和Dexon®差不多，但是由于采用特殊的热处理及编织方法，使其具有适度的伸缩性，其打结稳定性显著优于Dexon®。由PGA或其它合成高分子制成的可吸收性缝合线，在物理-机械性能及生物学性能上都比肠线均匀得多。

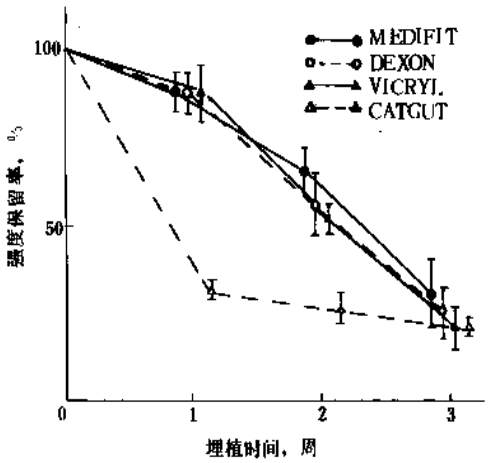
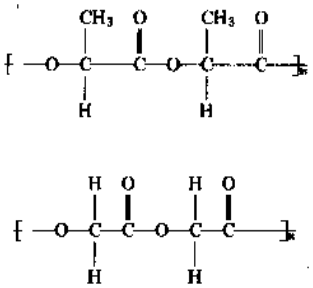


图1 吸收性缝合线埋植于家兔皮下时的强度变化[6]

2.1.3. 乙醇酸乳酸共聚纤维

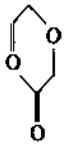
乙醇酸（GA）和乳酸（LA）的共聚物，其化学结构如下式所示。美国Ethicon公司以Vicryl®的商品名生产

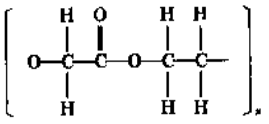


这种共聚物的缝合线[8]。其共聚组成比为GA：LA=9：1，故亦可称为Polylactin 910。其力学性能和生物学性能与Dexon®大致相同。80年代初改进的Vicryl®是用等量的硬脂酸钙和Polylactin370（GA：LA=3：7）的混合物

进行涂布处理的，其组织通过性比 Dexon®好，打结牢固性也显著增强[1,9]。

2.1.4. 聚二噁烷酮纤维

对二噁烷酮  在二乙基锌存在下进行开环聚合得到聚二噁烷酮，其化学结构如下式所示。这种纤维的缝合线是



近年由美国 Ethicon 公司生产，商品名[10]PDS®。PDS®不同于 Dexon®或 Vicryl®，是用单丝做的缝合线。它在辐照灭菌时强度损失少[11]，而且在机体内埋植时强度下降亦较缓慢，如图 2 所示[12]。

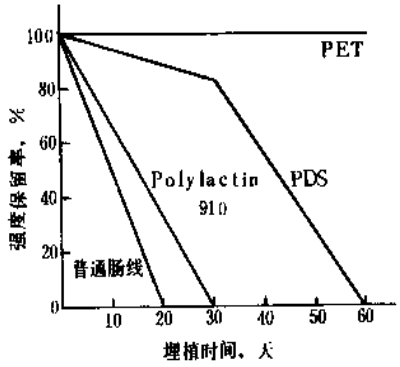


图 2　PDS®及其它可吸收性缝合植入机体内的强度变化[12]

2.1.5. 聚乙烯醇纤维

聚乙烯醇（PVA）是由聚醋酸乙烯酯（PVAc）水解而得，其化学结构式为 $\{CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}\}_n$。日本曾以合成肠线 SCS 的俗名生产过 PVA 缝合线[3,13]，其外观颇似尼龙线，体内吸收时间慢，常需要几个月时间，可用于皮肤缝合。

2.1.6. 其它可吸收性缝合线

有美国氰胺公司研制的 Mexon®是由乙醇酸和三亚甲基碳酸酯的共聚物制成的单丝缝合线，组织通过性良好，机体内强度减低也比 Dexon®慢[14,15]。美国 Ethicon 公司正在研究开发一种由乙醇酸和二噁烷酮的共聚物制成的缝合线[16]。日本ユニチカ公司通过湿法纺丝制取甲壳质的缝合线，缺点是柔软性较差。此外，还有聚 β-羟基酪酸（PHB）是靠微生物进行生产的天然高分子[17]。由于分解吸收太慢，未能获得应用。

2.2. 非吸收性缝合线

2.2.1. 蚕丝线

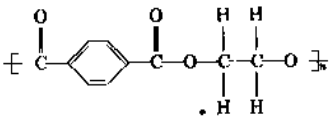
这是蛋白质纤维构成的缝合线。蚕丝线有两种：含有丝胶的硬质丝线（加捻丝）和除去丝胶后用聚硅氧烷涂布处理的软质丝线（编织线）。早在本世纪初人们已开始使用蚕丝缝合伤口。其优点是强度大、打结牢固，至今一直仍被广泛使用。蚕丝线尤其是硬质丝线，组织反应很大，这是由钻入于纤维间隙的血液或者纤维表面的丝胶等异种蛋白质引起的。软质丝线的组织反应较小，但打结后易发生松动，采用三次打结较牢固。

2.2.2. 棉线和麻线

这两种均为植物性纤维素组成。棉线的加工操作性好，打结牢固稳，在机体内强度保持性优于蚕丝线。但其短纤维容易脱落，残留于组织内引起不良反应。麻线的强度大于棉线，但均匀性较差。可用于胃肠吻合手术。

2.2.3. 聚酯纤维

非吸收聚酯缝合线材料是聚对苯二甲酸乙二酯（PET），其化学结构如下式所示。它与脂肪族聚酯不同，其强度在体内变化甚微。PET 纤维刚性很大，不能采用单



丝，都加工成编织线，用有机硅、聚己二酸四亚甲基酯或碳氟聚合物涂布，使打结稳定和改善组织通过性。在非吸收性缝合线中，PET 线是使用最广泛的缝合线，尤其是心血管手术。最近 D & G 公司以 Novafil®的商品出售一种聚酯单丝缝合线[18]，它是由对苯二甲酸四亚甲基酯（16%）-对苯二甲酸丁二酯（84%）嵌段共聚物制成的。

2.2.4. 聚酰胺纤维

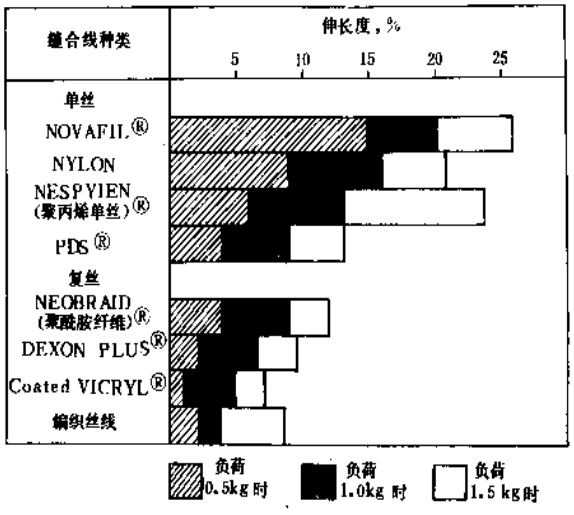
聚酰胺（又称尼龙）是含有酰胺基的高分子，用于缝合线的尼龙纤维有以下两种。尼龙 66 $\{CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH\}_n$ 与尼龙 6 $\{NH(CH_2)_5CO\}_n$。聚酰胺缝合线强度高，伸度大，质柔软，组织通过性良好，大部分是单丝线，多用于脑神经外科。特别是显微外科手术常用的是带有无创伤针的尼龙单丝缝合线[19]。

2.2.5. 其它非吸收性缝合线

聚丙烯单丝缝合线的组织通过性优良，强度高、打结性好，而且组织反应较微。多用于心血管手术[20]。聚乙烯单丝缝合线伸度较大，实际应用甚少。聚四氟乙烯单丝缝合线商品名 Gore Tex®特点是纤维直径方向的弹性较大[21]。还有不锈钢缝合线强度高，机体组织反应性小，但缺乏柔软性。

3. 物理-机械性能

评价缝合线除了安全性外，还有机械强度、打结稳定性、组织通过性及伸长特性[22~25]。其中打结强度比拉伸强度更为重要。缝合线的强度与材料种类有关。金属线的强度最高，合成纤维线次之，蚕丝线、棉线、肠线等天然纤维线相对较低。缝合线的打结稳定性至今尚无统一合理的评价方法。影响打结稳定性的因素很多，如材料的摩擦系数、纤维的尺寸结构、韧性、打结方式、打扣次数，吸湿程度及埋入组织的不同等。金属线的打结稳定性好。未经涂布处理的 PGA 或 PET 缝合线的打结稳定性也较好。有些缝合线即使用蜡或合成涂料进行处理也难以改善打结效果。肠线在干燥时打结比较牢固，但是浸渍在体液中时易发生滑脱。在实际手术操作中增加打结次数可防止脱扣。

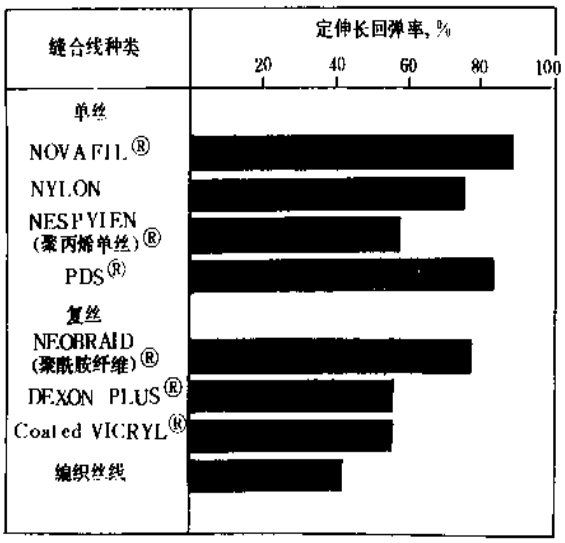


测定条件：丝号数 USP3-0，试样长度：100mm，
拉伸速度 50mm/min

图 3 各种缝合线在干态下的伸长度比较

伸长特性也是缝合线的一个重要评价指标。图 3 和图 4 分别表示各种缝合线伸长度和回弹特性[25]。单丝与复丝相比，伸长度高回弹性也大。若是打结时缝合线受到 1.0kg 的负荷，蚕丝线伸长 3~6%，而聚丙烯单丝却伸长 10~15%。这表明，手术操作者必须根据缝合线的不同材质，进行打结操作的用力程度。

缝合线的组织通过性与材料的表面形态、摩擦系数以及组织内界面的物理化学性能有关。目前只能借助经验进行评价。测定结果表明 PGA、PET 的编织线及蚕丝线经过涂布处理后组织通过性大为改善[26]。



测定条件：丝号数：USP3-0，试样长度：100mm；
拉伸速度：10mm/min；定伸度：10%；
放置时间 0min

图 4 各种缝合线在干态下的定伸长回弹率

4. 产品规格

各国的各类缝合线规格及标准收录于各国国家药典中，如美国、英国等。美国将缝合线分成胶原线、可吸收合成缝合线、非吸收性缝合线三类，规定了其主要尺寸及机械性能的标准[26]。在美国，过去将缝合线归属于药品由食品和药物管理局(FDA)制定标准并控制其生产及销售，1976 年由医疗器材局 (Bureau of Medical Devices 简称 BMD) 控制[27]。在日本，肠线、蚕丝线及合成纤维缝合线的规格标准分别收录于日本工业标准 (JIS) 及厚生省标准[26]。缝合线是根据强度规定粗细规格，因此，号数值即使相同，材料不同的缝合线其粗细也不相同，如肠线粗而尼龙线细。各国药典的规定也有差别。通常以 0 为准，粗线按 1 0，2 0，3 0 的顺序；细线则按 1，2，3 的顺序排列[3]。粗细不同的缝合线应用于不同的用途。如，4—0，5—0，6—0 号线用于皮肤缝合；10—0，11—0 用于显微外科手术。某些国家的可吸收性缝合线规格及标准列于表 2~5[3]，非吸收性缝合线的规格标准列于表 6~10[3]。

表2　肠线规格　日本工业标准（JIS）T4102
（1951年制订，1960年修改）

号数	直径，mm				标准长度①m	拉伸强力≥，kgf②	结节强力≥，kgf②
	可煮		免煮				
	最小	最大	最小	最大			
0000	0.15	0.20	0.18	0.24	1.5	0.90	0.45
000	0.20	0.25	0.24	0.32	1.5	1.36	0.90
00	0.25	0.33	0.32	0.41	1.5	2.27	1.36
0	0.33	0.41	0.41	0.50	1.5	3.17	2.27
1	0.41	0.48	0.50	0.58	1.5	4.54	3.17
2	0.48	0.56	0.58	0.67	1.5	5.89	4.08
3	0.56	0.64	0.67	0.76	1.5	7.25	4.99
4	0.64	0.71	0.76	0.86	1.5	9.07	5.90
5	0.71	0.81	0.86	0.98	1.5	11.34	7.71
6	0.81	0.91	0.98	1.11	1.5	13.60	9.52

① 根据用途可以改变长度。

② 1kgf=9.80665N。

表3　胶原线　USP①XX（1980年）

USP号数	公制尺寸号	直径，mm		结带强力kgf②
		最小	最大	
	0.01	0.001	0.009	
	0.1	0.010	0.019	
	0.2	0.020	0.029	
9-0	0.3	0.030	0.039	0.023
	0.4	0.040	0.049	0.034
8-0	0.5	0.050	0.069	0.045
7-0	0.7	0.070	0.099	0.07
6-0	1	0.10	0.149	0.18
5-0	1.5	0.15	0.199	0.38
4-0	2	0.20	0.249	0.77
3-0	3	0.30	0.339	1.25
2-0	3.5	0.35	0.399	2.00
1-0	4	0.40	0.499	2.77
1	5	0.50	0.599	3.80
2	6	0.60	0.699	4.51
3	7	0.70	0.799	5.90
4	8	0.80	0.899	7.00

① USP：The Pharmacopeia of the United States of America，美国药典。

② 1kgf=9.80665N。

表4　可吸收性合成缝合线　USPXX（1980年）

USP号数	公制尺寸号	直径，mm		结节强力kgf①
		最小	最大	
12-0	0.01	0.001	0.009	
11-0	0.1	0.010	0.019	
10-0	0.2	0.020	0.029	
9 0	0.3	0.030	0.039	0.045
8-0	0.4	0.040	0.049	0.07
7-0	0.5	0.050	0.069	0.14
6-0	0.7	0.070	0.099	0.25
5-0	1	0.10	0.149	0.68
4-0	1.5	0.15	0.199	0.95
3 0	2	0.20	0.249	1.77
2 0	3	0.30	0.339	2.68
1-0	3.5	0.35	0.399	3.90
1	4	0.40	0.499	5.08
2	5	0.50	0.599	6.35
3 and 4	6	0.60	0.699	
5	7	0.70	0.799	

① 1kgf=9.80665N。

表5　灭菌后的吸收性缝合线　BP①（1980年）

号数	直径，mm				结节强力，kgf②（单打扣）	
	A最小	B最大	a最小	b最大	C	D
0.1	0.010	0.019		0.025		
0.2	0.020	0.029	0.015	0.035		
0.3	0.030	0.039	0.025	0.045	0.010	0.005
0.4	0.040	0.049	0.035	0.060	0.025	0.007
0.5	0.050	0.069	0.045	0.085	0.040	0.010
0.7	0.070	0.099	0.060	0.125	0.070	0.025
1	0.100	0.149	0.085	0.175	0.150	0.040
1.5	0.150	0.199	0.125	0.225	0.350	0.070
2	0.200	0.249	0.175	0.275	0.650	0.150
2.5	0.250	0.299	0.225	0.325	0.850	0.350
3	0.300	0.349	0.275	0.375	1.250	0.650
3.5	0.350	0.399	0.325	0.450	1.60	0.850
4	0.400	0.499	0.375	0.550	2.25	1.25
5	0.500	0.599	0.450	0.650	3.0	1.6
6	0.600	0.699	0.550	0.750	3.75	2.25
7	0.700	0.799	0.650	0.850	4.75	3.0
8	0.800	0.899	0.750		6.25	3.75

① BP：British Pharmacopoeia，英国药典。

② 1kgf=9.80665N。

表 6 医疗用蚕丝线 JIS T4104

(1950年制订，1965年修改)

号数	一根丝的长度，m①	一根丝的重量，g	直径 mm	拉伸强力 ≥，kgf	结节强力 ≥，kgf②
1	10+0.5～0	0.11±0.03	0.10～0.15	0.3	0.15
2	10+0.5～0	0.22±0.03	0.15～0.20	0.6	0.3
3	10+0.5～0	0.49±0.05	0.20～0.27	1.2	0.6
4	10+0.5～0	0.67±0.07	0.27～0.34	1.8	0.9
5	10+0.5～0	0.97±0.10	0.34～0.41	2.4	1.2
6	10+0.5～0	1.31±0.13	0.41～0.48	3.0	1.5
7	10+0.5～0	1.87±0.19	0.48～0.56	3.9	1.95
8	10+0.5～0	2.62±0.26	0.56～0.64	6.0	3.0
9	10+0.5～0	3.19±0.32	0.64～0.74	7.2	3.6
10	10+0.5～0	4.87±0.49	0.74～0.86	10.5	5.25

① 根据用途可以改变长度，但长途的容许误差为+0.5m～0m。

② 1kgf=9.80665N。

表 7 非吸收性缝合线 USP XX (1980年)

USP号数	公制尺寸号数	直径，mm		结节强力①，kgf③		
		最小	最大	第Ⅰ类	第Ⅱ类	第Ⅲ类②
12-0	0.01	0.001	0.009	0.001	0.002	—
11-0	0.1	0.010	0.019	0.005	0.017	0.004
10-0	0.2	0.020	0.029	0.016	0.05	0.012
9-0	0.3	0.030	0.039	0.036	0.06	0.024
8-0	0.4	0.040	0.049	0.06	0.11	0.04
7-0	0.5	0.050	0.069	0.11	0.16	0.06
6-0	0.7	0.070	0.099	0.20	0.27	0.11
5-0	1	0.10	0.149	0.40	0.54	0.23
4-0	1.5	0.15	0.199	0.60	0.82	0.46
3-0	2	0.20	0.249	0.96	1.36	0.66
2-0	3	0.30	0.339	1.44	1.80	1.02
1-0	3.5	0.35	0.399	2.16	3.40	1.45
1	4	0.40	0.499	2.72	4.76	1.81
2	5	0.50	0.599	3.52	5.90	2.54
3，4	6	0.60	0.699	4.88	9.11	3.68
5	7	0.70	0.799	6.16	11.4	
6	8	0.80	0.899	7.28	13.6	
7	9	0.90	0.999	9.04	15.9	
8	10	1.00	1.099		18.2	
9	11	1.100	1.199		20.5	
10	12	1.200	1.299		22.8	

① 表中数值是杀菌后的结节强力；未杀菌者比此值高25%（第Ⅰ类和第Ⅱ类）。第Ⅰ类是蚕丝线和合成线，第Ⅱ是棉线、麻线及涂布处理的天然线或合成线；第Ⅲ类是钢线。

② 就第Ⅲ类的1－0号以上的单丝而言，表中值不是结节强力，而是直拉强力。

③ 1kgf=9.80665N。

表 8 灭菌后的非吸收性缝合线 (BP 1980年)①

号数	直径，mm				结节强力，kgf②（单打扣）									
					苎麻线		尼龙单丝		尼龙编织线		聚酯编织线		蚕丝编织线	
	A	B	a	b	C	D	C	D	C	D	C	D	C	D
0.1	0.010	0.019	—	0.025										
0.2	0.020	0.029	0.015	0.035										
0.3	0.030	0.039	0.025	0.045			0.04	0.020	0.04	0.020				
0.4	0.040	0.049	0.035	0.060			0.05	0.025	0.05	0.025				
0.5	0.050	0.069	0.045	0.085			0.08	0.040	0.08	0.040	0.10	0.05	0.05	0.025
0.7	0.070	0.099	0.060	0.125			0.12	0.05	0.12	0.05	0.17	0.085	0.10	0.050
1	0.100	0.149	0.085	0.175			0.14	0.08	0.20	0.08	0.20	0.10	0.20	0.05
1.5	0.150	0.199	0.125	0.225	0.50	0.35	0.30	0.12	0.35	0.12	0.40	0.17	0.37	0.10
2	0.200	0.249	0.175	0.275	0.80	0.40	0.60	0.14	0.65	0.20	0.80	0.20	0.70	0.20
2.5	0.250	0.299	0.225	0.325	1.10	0.50	0.80	0.30	1.0	0.35	1.2	0.40	1.1	0.37
3	0.300	0.349	0.275	0.375	1.30	0.80	1.3	0.60	1.4	0.65	1.7	0.80	1.4	0.70
3.5	0.350	0.399	0.325	0.450	1.75	1.1	1.65	0.80	1.8	1.00	2.23	1.2	1.85	1.1
4	0.400	0.499	0.375	0.550	2.2	1.3	2.0	1.30	2.2	1.4	2.9	1.7	2.3	1.4
5	0.500	0.599	0.450	0.650	3.5	1.75	2.7	1.65	3.5	1.8	4	2.23	3.5	1.85
6	0.600	0.699	0.550	0.750	4.5	2.2	3.5	2.0	4.5	2.2	5	2.9	4	2.3
7	0.700	0.799	0.650	0.850	6	3.5	5	2.7	6	3.5	7	4	5	3.5
8	0.800	0.899	0.750		6.8	4.5			7	4.5	9	5	6.5	4

① 表中A，B，C，D，a，b的两义与表5相同。

② 1kgf=9.80665N。

表 9　杀菌后的吸收性缝合线　EP①（1971年）

号数	直径，mm		结节强力 kgf②（单打扣）				
	最小	最大	蚕丝编织线	聚酯编织线	尼龙单丝	尼龙编织线	苎麻线
0.1	0.01	0.029					
0.3	0.03	0.049			0.05	0.05	
0.5	0.05	0.069	0.05	0.10	0.08	0.08	
0.7	0.07	0.09	0.10	0.17	0.12	0.12	
1	0.10	0.14	0.20	0.2	0.14	0.20	
1.5	0.15	0.19	0.37	0.4	0.3	0.35	0.5
2	0.2	0.24	0.7	0.8	0.6	0.65	0.8
2.5	0.25	0.29	1.1	1.2	0.8	1	1.1
3	0.3	0.39	1.4	1.7	1.3	1.4	1.3
4	0.4	0.49	2.3	2.9	2.0	2.2	2.2
5	0.5	0.59	3.5	4	2.7	3.5	3.5
6	0.6	0.69	4	5	3.5	4.5	4.5
7	0.7	0.79	5	7	5	6	6
8	0.8	0.89	6.5	9		7	6.8

① EP：European Pharmaco poeia，欧洲药典。

② 1kgf=9.80665N。

表 10　高分子缝合线，日本厚生省通告 444 号（1970年）

号　数	直　径，mm	拉伸强力，kgf①
10-0	0.013～0.025	0.020
9-0	0.025～0.038	0.045
8-0	0.038～0.051	0.08
7-0	0.051～0.076	0.14
6-0	0.076～0.102	0.23
5-0	0.102～0.152	0.45
4-0	0.152～0.203	0.68
3-0	0.203～0.254	1.13
2-0	0.254～0.330	1.59
1-0	0.330～0.406	2.27
1	0.406～0.483	3.17
2	0.483～0.559	3.85
3	0.559～0.635	4.54
4	0.635～0.711	5.67
5	0.711～0.813	7.26
6	0.813～0.914	9.1
7	0.914～1.016	11.3

① 1kgf=9.80665N。

5. 组织反应

人体组织接触外来人工材料将引起不同程度的组织反应[26~30]。不同材料及成分的缝合线所引起的组织反应也不相同。一般来源于动物组织的缝合线异物反应较强，合成高分子制成的缝合线较好。蚕丝缝合线通常是由复丝加捻或编织而成，血液渗入纤维间隙，易引起组织反应，另外蚕丝纤维的丝朊周围的丝胶是一种胶质蛋白，也会引起异种蛋白刺激反应[3]。如丝胶用硅油涂布的软质蚕丝缝合线，可明显减轻组织反应。经重铬酸钾处理的肠线的组织反应比未处理者弱。合成纤维中聚酯缝合线比聚酰胺材料反应强。可吸收性合成缝合线（例如聚乙醇酸纤维，dexon）在植入初期可出现异物反应，但是比较轻微。可吸收性合成缝合线在材料的合成及成形加工过程中，往往带进低分子杂质，也会引起各种不良反应。

6. 灭　菌

缝合线的灭菌方法有高压蒸汽法、干热法、气体法、辐射线法及药液法，根据缝合线材料化学特性而定[31]。

（1）高压灭菌及干热法　借助 121～132℃的热能使蛋白质和核酸等发生变性，杀死微生物。由于操作简便，效果良好，只要是耐热性材料，均可采用此法。但聚交酯类或聚乙烯醇纤维不适于用加热法。

（2）辐射灭菌　常用剂量为 2.0～2.5Mrad 的^{60}Coγ射线。辐射线使某些细胞内物质发生物理或化学变化，或者细胞中生成自由基，因而阻碍代谢和增殖[31]。γ射线的贯透力很强，杀菌效果极好，成本也低[32]，因此只要是耐辐照的材料均可采用。然而，除了金属线外，缝合线都是各种高分子材料制成，而某些高分子材料在辐照下要发生分解或劣化。目前，可以采用辐照法消毒的有：肠线、PET 线、尼龙-66 线及蚕丝线。

（3）气体灭菌法　最常用的气体是环氧乙烷[32~34]。制品中残留环氧乙烷可能引起致癌或神经毒性，因此美国 FDA 严格限定其残留量[31]。

7. 缝合针[3,35,36]

缝合针的长度至今没有统一的标准或规定，通常以大、中、小表示。例如，长度 25mm 左右者称为小针。但是，有些微细的缝合采用 11～13mm 长度的针，甚至有的小针只有 7mm。

根据针的总体形状，可分为直针和弯针。弯针通常有两种：即强弯针 1/2 圆（circle）和弱弯针 3/8 圆（circle）。前者用于皮下缝合，后者用于皮肤缝合。另外还有 1/4 圆（circle），5/8 圆（circle）的针用于特殊情况。

按尖端断面形状缝合针可分为圆针和角针。圆针用于皮下组织、血管、胃肠等的缝合；角针用于皮肤等的缝合。长期以来角针都是刃部位于弯曲内侧的普通角针（regular cutting）。后来又有刃部位于弯曲外侧者，称为反向角针（reverse cutting），用于细线小针。角针的断面一般是三角形的，但也有断面为六角形的，用于坚硬组织的缝合。

缝合针针鼻的孔眼有两种形式，即裂口孔和普通孔。裂口孔穿线容易，但易损伤组织，尤其挂肠线时易断线，容易脱落。普通孔在穿线时不如裂口孔方便，但无上述

缺点。此外尚有针鼻带线的无创伤针，用于血管外科、整形外科及小儿外科。由于组织损伤小，不伤针将逐渐取代传统的带孔针。各种缝合针的形状如图5所示。

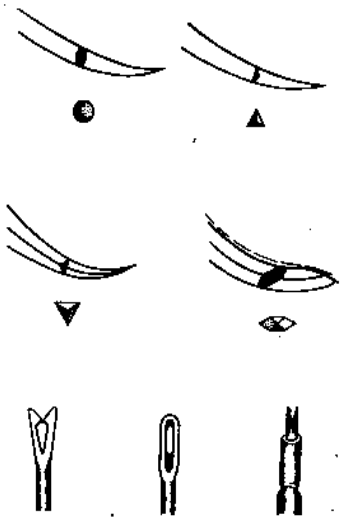


图5 缝合针的尖端和后端的形状[3]

8. 染 色

为了手术中容易辨认，缝合线通常制成带有蓝色、绿色或紫色的制品。在美国，这种着色剂必须经过FDA的食品局染料技术部的承认才能使用。已经获得FDA许可的着色剂与相应的缝合线材料如表11所示。

表11 经FDA承认的着色剂及相应的缝合线材料

着色剂	染料索引号	缝合线材料
铬钴铝氧化物		直链聚乙烯[68071-35-2]
柠檬酸铁铵-焦酚苏木	CI75290	普通肠线及铬处理肠线 蚕丝线，尼龙66[32131-17-2]，尼龙-6[25038-54-4]
铜(Ⅱ)酞花青	CI74160	聚丙烯[9003-07-0]
FD&C blue no. 2	CI73015	尼龙6，尼龙66
FD&C blue no. 6	CI73000	PET[27353-50-7]，普通胶原线及铬处理骨胶原线，聚丙烯
FD&C blue no. 9	CI69825	棉线或蚕丝线
FD&C green no. 5	CI61570	尼龙66，尼龙6
FD&C green no. 6	CI61565	PET，PGA[26009-03-0，26124 68-5]
FD&C green no. 7	CI60725	乙醇酸乳酸共聚物[26780-50-7]

参考文献

[1] Ikada, Y., "Biomaterials", p. 18, Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo, 1988.

[2a] Goldenberg, I. S., *Surgery*, **46**, 908(1959).

[2b] Hirashima, T. et al., *Am. J. Surg.*, **150**, 381(1986).

[2c] 佐藤博信，医器学，**57**(10)，485(1987).

[2d] 筏義人，"バイオマテリアル"，p. 23，日刊工業新聞社，東京，1988.

[3] 福田修，"Encyclopedia of Medical Science"，vol. 40，pp. 115～116，講談社，東京，1983.

[4] 同[3]，小林寛，p. 222.

[5] Ikada Y., in Menachem, L. (ed.), "High Technology Fibres, Part B", p. 264, Marcel, INC, New York, 1989.

[6] 山根修治，土谷太郎，人工臓器，**15**(4)，1751(1986).

[7] Ikada, Y., "Biomaterials", p. 20, Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo, 1988.

[8] US 3636956(1972), Schneider, A. K. (Ethicon, Inc.).

[9] Craig, P. H. et al., *Surg. Gyn. Obstet.*, **141**, 1(1975).

[10] JP-Kokai 145905(1978)(Ethicon, Inc.).

[11] Ray, J. A., et al. *Surg. Gyn. Obstet.*, 153, 497(1981).

[12] Henpee, R., Kairies, U., *Zentralblatt für Chirurgie*, 109, 641(1984).

[13] 秋山太一郎，临床外科，**22**，30(1967).

[14] Karz, A. R., Mukherjee, D. P., Kaganov, A. L., Gordon, S., *Surg. Gyn. Obstet.* **161**, 213(1985).

[15] 原利光等，医器学，**58**，(1)，17(1988).

[16] 中島正治，澁美和彦，"第5回日本バイオマテリアル学会大会論文集"，p. 29，大阪，1983.

[17] US 3044942(1962), (W. R. Grace & Co.)

[18] Rodeheaver, G. T. et al., *Surg. Gyn. Obstet.*, **164**, 230(1987).

[19] 同[3]，福田修，vol. 43(83040)).

[20] 筏義人，"バイオマテリアル"，p. 22，日刊工業新聞社，東京(1988).

[21] 原利光，卯野新二，医器学，**58**(1)，16(1988).

[22] Taylor, F. W., *Surgery*, **5**, 498(1939).

[23] Herrmann, J. B., *Ann. Surg.*, **37**(4), 209(1971).

[24] Thacker, J. G. *Am. J. Surg.*, 133, 713(1977).

[25] Tera, H., Aberg, C., *Acta Chir. Scand.*, **142**, 1(1976).

[26] 原利光，卯野新二，張替洋子，医器学，**58**(1)，16(1988).

[27] Kodansha, *Fed. Regist.*, **36**(218), 21612(1971).

[28] Postlethwait, R. W. et al., *Ann. Surg.*, **181** (21), 144(1975).

[29] Salthouse, T. N., *Otolaryngol. Head Neck Surg.*, **88**, 658(1980).

[30] Postlethwait, R. W., *Trans. South. Surg. Assoc.*, **81**, 229(1970).

[31] G. Briggs Phillips, 医器学，**58**，(2)，74～81(1988).

[32] Artanidi, C., "Proceedings of the U. S. P. Conference on Radiation Sterilization", p. 9, Jacob Slonim Publishing Ltd., Tel-Aviv, Israel, Washington, D. C., Oct. 9, 1972.

[33] Brush, C. W., "Proceedings of International Symposium on Industrial Sterilization", p. 49, Duke University Press, Durham, N. C., 1973.

[34] Forester, J. C., *Br. J. Hosp. Med.*, 578(Nov. 1972).

[35] 同[3], 草間 悟, **43**, p. 206.

[36] 同[3], 綿貫喆, **21**, p. 114.

funan jiqi yanshengwu

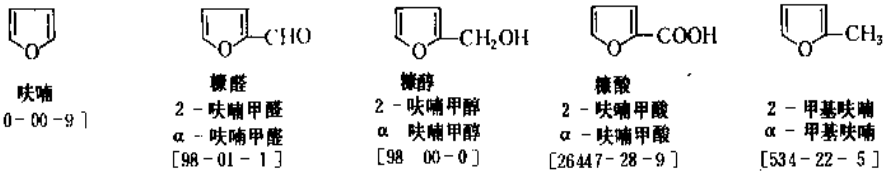
呋喃及其衍生物　Furan and Its Derivatives

徐成治　上海医科大学

1. **综述**…… 956
1.1. 物理性质…… 956
1.2. 化学性质…… 956
1.3. 产品规格和分析方法…… 959
1.4. 贮运…… 960
1.5. 经济状况…… 961
1.6. 毒性和职工保健…… 961
2. **呋喃**…… 962
2.1. 化学性质…… 962
2.2. 生产方法…… 963
2.3. 用途…… 963
3. **糠醛**…… 963
3.1. 化学性质…… 963
3.1.1. 氧化还原反应…… 963
3.1.2. 缩合反应…… 963
3.1.3. 水解反应…… 963
3.1.4. 聚合反应…… 963
3.1.5. 光聚合反应…… 964
3.1.6. 共聚反应…… 964
3.1.7. 取代反应…… 964
3.2. 生产方法…… 964
3.2.1. 生产原理…… 964
3.2.2. 生产工艺…… 965
3.3. 用途…… 966
3.3.1. 溶剂…… 966
3.3.2. 合成树脂…… 966
3.3.3. 合成其它呋喃衍生物…… 966
4. **糠醇**…… 967
4.1. 化学性质…… 967
4.1.1. 伯醇反应…… 967
4.1.2. 还原反应…… 967
4.1.3. 聚合反应…… 967
4.1.4. 羟甲基化…… 967
4.1.5. 烷氧基化…… 968
4.2. 生产方法…… 968
4.3. 用途…… 968
4.3.1. 金属铸造芯模…… 968
4.3.2. 耐腐蚀纤维增强塑料(FRP)…… 968
4.3.3. 防火泡沫(塑料)…… 968
4.3.4. 水泥和胶泥…… 969
4.3.5. 其它…… 969
5. **糠酸**…… 969
5.1. 生产方法…… 969
5.2. 用途…… 969
6. **2-甲基呋喃**…… 969
6.1. 化学性质…… 969
6.2. 生产方法…… 969
6.3. 用途…… 969
7. **2,5-双(羟甲基)呋喃**…… 969
7.1. 化学性质…… 969
7.2. 生产方法…… 969
7.3. 用途…… 969
8. **四氢呋喃**…… 970
8.1. 化学性质…… 970
8.2. 生产方法…… 970
8.2.1. 1,4-丁二醇脱水法…… 970
8.2.2. 糠醛脱羰和催化氢化法…… 970
8.2.3. 顺丁烯二酸酐氢化法…… 970
8.2.4. 产品回收和脱水…… 970
8.3. 用途…… 970
9. **四氢糠醇**…… 970
9.1. 化学性质…… 970
9.2. 生产方法…… 971
9.3. 用途…… 971
9.3.1. 溶剂…… 971
9.3.2. 共聚单体…… 971
9.3.3. 其它…… 971
10. **2-甲基四氢呋喃**…… 972
11. **其它衍生物**…… 972
参考文献…… 974

1. 综 述

呋喃及其衍生物是指含有呋喃环的化合物。呋喃及常见衍生物的命名、结构及CA号如下所示：



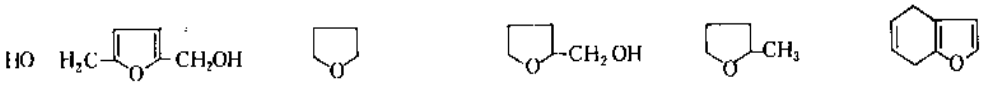
呋喃
[110-00-9]

糠醛
2-呋喃甲醛
α-呋喃甲醛
[98-01-1]

糠醇
2-呋喃甲醇
α-呋喃甲醇
[98-00-0]

糠酸
2-呋喃甲酸
α-呋喃甲酸
[26447-28-9]

2-甲基呋喃
α-甲基呋喃
[534-22-5]



2,5-双羟甲基呋喃
[1883-75-6]

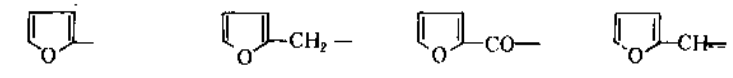
四氢呋喃
[109-99-9]

四氢糠醇
四氢呋喃甲醇
[97-99-4]

2-甲基四氢呋喃
[96-47-9]

苯并呋喃
[271-89-6]

典型的呋喃基团及命名如下：



2-呋喃基
α-呋喃基
(1)

糠基
2-呋喃甲基
α-呋喃甲基
(2)

2-呋喃甲酰基
α-呋喃甲酰基
(3)

亚糠基
2-呋喃亚甲基
α-呋喃亚甲基
(4)

呋喃及其衍生物是工业上一类重要的杂环化合物。它们聚合或共聚成树脂，具有耐热、耐酸碱、耐化学腐蚀、耐有机溶剂等特点，广泛应用于化学工业、建筑工业、电气工业、铸造工业、汽车工业，用以制造树脂涂料、除漆溶剂、模芯、砂轮、电极、铅笔芯、精制溶剂、粘合剂、防水剂、食品香料等。呋喃衍生物又是合成药物的一种原料，在医药工业、农药工业中用以制造杀虫剂、杀菌剂和防腐剂等。

1832年Döbereiner将硫酸和二氧化锰与蔗糖反应时首先观察到糠醛的生成[1]。1840年Stenhouse使硫酸与面粉或锯屑作用得到较多量的糠醛[2]。1845年Fownes使硫酸与糠麸（furfur）反应，将产物定名为糠醛(furfural)[3]。糠醛的分子式是1860年Schwanert[4]确定的。直到1922年美国Quaker麦片公司用农业副产物植物纤维为原料，水解脱水制取，糠醛才有工业规模的生产[5]。

1860年Ullrich从糠醛制得糠醇。现在工业上生产糠醇仍采用糠醛加氢还原法。

呋喃是Rohde首先合成的。1870年Limpricht作了报道[6,7]，称它为四酚（tetraphenol）。同年，Baeyer确定其结构[8,9]，称之为糠呋喃（furfuran）。1886年Schiff简称呋喃（furan）[10]。1880年Atterberg从干馏赤松木材所得木馏油中分离得到呋喃[11]，并从银杉的木馏油中分离出2-甲基呋喃，称为银烷（silvan）。1892年Harris确定了2-甲基呋喃的结构[12]。1907年Podoa和Porti从糠醇制得甲基呋喃[13]。

天然植物中提炼的油中常含有糠醛。1902年Erdmann从焙烘咖啡的精油中分离得糠醇[14,15]。1907年Aschan从芬兰松脂油中找到糠醛、呋喃和甲基呋喃[16]。1909年Masson从丁香油中发现糠醇[17]。1943年Guenther等从苦橙叶的精油中发现糠醛[18]。1981年宫沢三雄等从蓼科羊蹄中找到糠醛、糠醇和糠酸[19]。在精油中，简单呋喃衍生物大多呈游离状态，很少结合成配糖物。

1870年Schelle发现糠酸。1892年Demjanow将硝酸银与1,4-丁二胺盐酸盐作用，从产物中发现四氢呋喃，1908年Bourguignon用镍催化加氢呋喃再次制得[20]。

1.1. 物理性质

常见简单呋喃衍生物的物理性质见表1。

1.2. 化学性质

呋喃核是一种环状双烯醚，因共振稳定，具有若干芳香性[21,22]。氢化后，即失去芳香性。呋喃环芳香性比苯弱，其稳定能为94±4kJ/mol（23±1kcal/mol），而苯为155±4kJ/mol（37±1kcal/mol）[23,24]，因而有较大的反应活性，可进行各种加成反应，如Diels-Alder反应[25]。

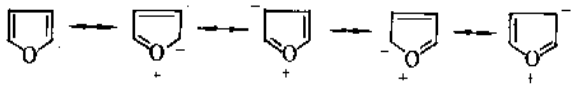
呋喃核的反应活性和它环上原子的电子密度有直接关系[26~31]。环α位的高电子密度中心有利于亲电取代反应。

表 1　呋喃及其衍生物的物理性质

	呋　喃	糠　醛	糠　醇	糠　酸	2-甲基呋喃	2-甲基四氢呋喃	2,5-双(羟甲基)呋喃	四氢呋喃	四氢糠醇	备　注
一般性质										
分子量	68.08	96.08	98.10	112.08	82.11	86.14	128.13	72.1	102.13	
沸点(常压),℃	31.36	161.7	170	230～232	63.2～65.6	80.2	76.5～77	66	178	
熔点,℃	−85.6	−36.5		134	−88.7	−13.6	162	−108.5	<−80	
亚稳结晶态			−29							
稳定结晶态			−14.6							
折射率 n_D^{20}	1.4214	1.5261	1.4868		1.4320	1.4025		1.4073	1.4520	
相对密度 d_4^{20}	0.9378	1.1598	1.1285		0.913	0.854		0.888	1.0511	
蒸气压,kPa										
−15℃	13.00							7.07		
0℃	27.70							18.00		
20℃	65.79							40.00		
40℃			0.24							
50℃	197.98									
60℃		2.10	0.85					81.99	1.00	
80℃		5.60	2.51						2.80	
100℃		13.20	6.80						6.80	
120℃		28.00	16.44					462.63	15.60	
140℃		56.70	36.00						32.40	
170℃			101.19							
蒸气相对密度(空气=1)	2.36	3.3	3.4					2.5	3.5	
临界压力 P_c,MPa	5.34	5.52						5.98		
临界温度 T_c,K	214	397						265.7		
外观	无色液体,有强烈醛臭,在空气中成棕色	带杏仁样醛类无色液体	无色无臭液体在空气中变黄至棕红色	无色小叶片状结晶			无色结晶	中性水状液体,有缩醛气味	无色高沸点液体略有愉快气味	

续表

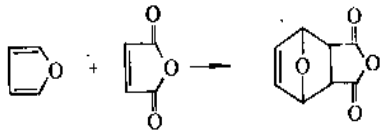
	呋 喃	糠 醛	糠 醇	糠 酸	2-甲基呋喃	2-甲基四氢呋喃	2,5-双(羟甲基)呋喃	四氢呋喃	四氢糠醇	备 注
溶解度(水中),%(重量)										
20℃		8.3	∞	3.6					∞	
25℃	1		∞		<0.3	15.1			∞	
溶解度(乙醇,乙醚中),%(重量)	∞	∞	∞						∞	
与水共沸物										
共沸点,℃		97.9						62.0		
含水量,%		18.4						6		
热力学性质										
蒸发热,kJ/mol	27.1	38.6						30.62		
比热容(液),J/(kg·K)	1699(20℃)	1750(15℃)	2100(25℃)					1758(20℃)	1774(20～27℃)	
比热容(气),J/(kg·K)	1021(31.4℃)									
燃烧热(热),kJ/mol	2092	2344	2548					2479	2965	
液体性质										
粘度,mPa·s	0.38(20℃)	1.49(25℃)	4.62(25℃)					0.48	6.24(20℃)	
表面张力,mN/m		40.7(29.9℃)	38(25℃)						37(25℃)	
电学性能										
介电常数		41.9(20℃)						7.75(20℃)	13.6(23℃)	
可燃性										
爆炸界限(空气中)										
%(体积)	2.3～14.3	2.1～19.3	1.8～16.3					1.8～11.8	1.5～9.7	
闪点,℃										
闭杯	−35.3	61.7	65		−27	11.1		−14.5		
开杯	−40							−20	83.9	
燃点,℃		315	391					321	282	



进入基团的定位与苯系类似。如 α 位尚有未取代位置，则亲电子取代基进入 α 位。例如 3-甲基呋喃硝化得 2-硝基-3-甲基呋喃（邻位取代），3-呋喃甲醛硝化得 2-硝基-4-呋喃甲醛（间位取代）[32,33]。

呋喃系衍生物的还原反应也和苯系化合物相似。但呋喃核的开环是其特性，苯系化合物则无此性质。通常适当控制温度可避免开环，温度高则趋向开环；由于呋喃环对酸敏感，化学还原剂的选择也受到限制，一般采用催化氢化。

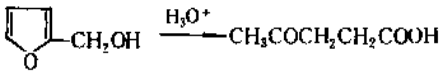
呋喃衍生物存在芳香性和脂肪性的平衡，受到取代基的明显影响。例如，呋喃同系物在 Diels-Alder 反应中作为双烯，呋喃与顺丁烯二酸酐容易形成 7-氧双环庚-5-烯-2,3-二羧酸酐（5），其反应收率较高[34]。



7-氧双环庚-5-烯-2,3-二羧酸酐
[5926-09-5]
（5）

卤代呋喃、烷氧基呋喃、糠醇酯和糠醛二醋酸酯情况相似。而带有吸电子取代基的如糠醛、糠酸和 2-硝基呋喃，即使用最强的亲二烯试剂也不产生此类二烯反应。

呋喃同系物易被酸催化水解成开环的二羰基化合物，这是合成呋喃同系物的逆反应。例如 2,5-二甲基呋喃水解成 2,5-己二酮，收率很高。某些取代基改变了裂解反应过程，生成 γ-酮酸类化合物，例如糠醇生成 γ-戊酮酸（乙酰丙酸）（6）。

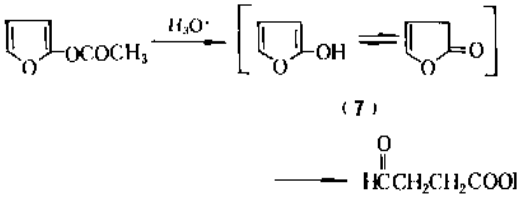


（6）

阴性基取代的呋喃衍生物由于吸电子基使环钝化，对酸解比较安定。若受亲核攻击则相当脆弱。例如 2-硝基呋喃抗非氧化酸明显，却易被强碱裂解成组分未确定的醛树脂产物。

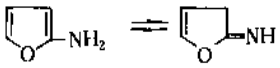
鉴于呋喃核裂解和（或）聚合的敏感性，要达到所需产物的合理收率，须小心选择试剂和反应条件。

呋喃衍生物的芳香性较弱还表现在缺乏羟基和胺基的取代物。游离的呋喃酚或呋喃胺是不存在的。任何认为可生成它们的反应得到的是异构的二氢衍生物或其分解产物。例如 2-乙酰氧基呋喃不生成相应的 2 呋喃酚，而是裂解成 β-甲酰基丙酸。这可能是从 2-呋喃酚（7）的异构体 3-丁烯羟酸内酯水解得到的，类似脂肪族酮—烯酮互变平衡。



（7）

同样



（8）　　（9）

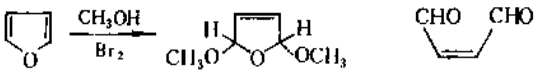
有两类局部饱和的呋喃类化合物：2,3-和 2,5-二氢呋喃。



2,3-二氢呋喃
[1191-99-7]
（10）

2,5-二氢呋喃
[1708-29-8]
（11）

2,3-二氢呋喃是 γ-羟基羰基化合物的环烯醇醚。缓和酸解可得 γ-羟基羰基化合物。由顺 2-丁烯-1,4-二醇类生成相应的 2,5-二氢呋喃类比 2,3-二氢呋喃不易酸解。用甲醇或醋酸控制氧化加成制取的 2,5-二氢呋喃没有负电取代基[35]。这些 2,5-二氢呋喃类是 1,4-二羰基化合物的环缩醛或环酰醛，在弱酸中容易水解成 1,4-二羰基化合物。例如由呋喃和甲醇制得的 2,5-二甲氧基-2,5-二氢呋喃（12），水解成有商业价值的顺丁烯二醛（13）。



2,5-二甲氧基-2,5-二氢呋喃　　顺丁烯二醛
（12）　　（13）

工业上重要的呋喃衍生物的化学性质是连接在呋喃核上的官能团的性质。但在许多情况下由于呋喃环的高度活性，改变了这种性质。

1.3.　产品规格和分析方法

呋喃及其衍生物的产品规格均无国家标准。表 2 为

表 2　呋喃及其衍生物的产品规格

	呋　喃[36]	糠　醛[37]	糠　醇	2-甲基呋喃	四氢糠醇[37]	2-甲基四氢呋喃
外观		淡黄色澄清透明液体	淡黄色透明流动液体		无色透明液体	
密度，g/cm³		1.157～1.159	1.1280～1.1350		1.054～1.056	
组分，%	呋喃 ≥99	糠醛≥98.7	糠醇≥98	2-甲基呋喃≥97.0	四氢糠醇>98.0	2-甲基四氢呋喃>99
	甲基呋喃<0.2		有机酸≤0.05	呋喃≤0.5	糠醇<0.1	
	四氢呋喃<0.05			对苯二酚（抑制剂）0.01	1，2-戊二醇<1.6	2-甲基呋喃<0.05
	糠醛<0.05					
	过氧化物（以 H_2O_2 计）<0.015			其它<0.25		戊二醇<0.50
	丁基化羟甲苯 0.025～0.040					
折射率 n_D^{20}		1.524～1.526			1.449～1.453	
水分，%	<0.2	<0.2	<1	<0.25		
馏出量，%		150～170℃ 98.5 158～164℃ 92			175～179℃ ≥95	
残醛，%			<1		<1	
灰分，%		<0.008	<0.01			
酸分（以醋酸计），%		≤0.04				
色度 APHA					50	
浊点，℃			<10			
其它					纯品与20%盐酸加热，不得变棕色	

一些企业呋喃及其衍生物的产品规格。

呋喃、糠醛、糠醇、2-甲基呋喃、2-甲基四氢呋喃、四氢糠醇均可用气相色谱进行分析，水中糠醛可用紫外光谱取 276nm 吸收值定量[38]，折光指数及密度可用于糠醇的定性。

化学法对糠醛的定性定量是利用糠醛在酸性溶液中反应后产物的颜色，如糠醛在醋酸溶液中与苯胺、甲苯胺、β-萘胺呈深红色，与联苯二胺呈紫色，与酚在浓硫酸作用下也呈深色，如 α-萘酚呈红紫色，苔黑酚（二羟基甲苯）尤其灵敏，将盐酸酸化加苔黑酚处理的含糠醛溶液加热至沸，加戊酸提取蓝色，灵敏度达 1∶600000，并可用比色法定量[39,40]，用巴比妥、苯胺和醋酸测定灵敏度更高（1∶1000000）[41]。

含糠醛的溶液加入经氯化钠饱和的 13%盐酸或氢溴酸[42]同煮，蒸出糠醛，馏出液用间苯三酚或溴化盐-溴酸盐溶液加钼酸铵催化剂滴定是糠醛的化学定量法之一，其它还有用巴比妥、硫巴比妥、醋酸苯胺等方法[43,44]，用各种硝基苯肼化合物可进行糠醛的微量分析[45]。

糠醇还可借制备 2，5-二硝基苯甲酸酯（熔点 80～81℃）和蒽醌-2-羧酸酯（熔点 160～161℃）[46]加以鉴别。

1.4.　贮　运

呋喃、2-甲基呋喃为易燃液体，沸点、闪点低，易燃，应避开热源和明火，并在低温下贮存。为了避免蒸气浓度集结到危险状态，工作场地还应注意通风。当呋喃被卷入着火或爆炸时，可用 CO_2、CCl_4 熄灭。当呋喃从容器中溢出时，仅允许穿着防护眼和呼吸设备的工作人员在

场，并迅速将泄漏容器移至通风良好场所和将呋喃转移到未损害的容器中。

呋喃和2-甲基呋喃以罐包装上船，呋喃亦可装入槽车。在美国，呋喃和2-甲基呋喃必须遵照美国州际贸易委员会（Interstate Commerce Commission，ICC）规定进行包装和船运，每个容器上必须标有红色标签并有明显的标志。

为保证安全，贮罐必须接地以防静电，呋喃和2-甲基呋喃用手泵或带有防爆电动机的电泵从贮罐中安全卸空，不得使用重力泵或压力泵。

未加稳定剂的呋喃暴露在空气中逐渐形成不稳定的过氧化物，蒸馏呋喃时注意勿使蒸干。

糠醛和糠醇的危险在于它们的良好溶解性能和渗透性，必须保证所有的接头是紧密的，泵和阀门的填料应处于良好状态以防止泄漏的可能，运输糠醇推荐采用与聚乙烯、氯碳化合物、乙丙橡胶或丁苯橡胶交联的材料制作的软管。

糠醛、糠醇均以钢槽车、铝槽卡车和钢贮槽船运。地面存贮时糠醛在钢、铁贮槽中贮存数月物理性质无明显变化，但如贮槽被开启或移出部分产品增加了糠醛与空气的接触，则产品颜色变深，酸度增加，且形成一些聚合物，如在无氧的空气下贮存可防止自动氧化，故要求在氮气下封存。糠醇在环境无明显变化下可贮存六个月，可贮于衬有烘干酚醛类涂料的容器中，但不得放在衬环氧树脂涂料的容器中，因它是这种涂料的极好溶剂。糠醇长期贮存则颜色变黑，水溶解度下降，暴露在空气、酸下或加热会自动氧化和脱水，加入少量有机或无机碱（例如0.1%正丁胺，吡嗪或0.5～1%尿素）及氮封可以延缓和防止。Quaker公司的商品糠醇不含抑制剂。

糠醛、糠醇的可燃性与1#燃料油或煤油相当，糠醛不应与强酸或强碱混合或靠近强氧化剂贮存，糠醇不允许在明火边贮存和使用。如糠醇着火，可用水、泡沫、CO_2和干化学品扑灭。

四氢糠醇以桶、铝槽卡车和标准钢槽车包装船运，为防止蒸气逸出可贮存在装有球形保护件的软钢贮槽中，由于四氢糠醇对许多树脂和有机材料都是极佳溶剂通常采用钢管运输，要防止工作人员的皮肤和眼睛暴露。商品四氢糠醇的贮存安全操作可按低毒化学试剂常规。

四氢呋喃以一般易挥发有机物对待，可贮于普通钢容器，管道运输宜用焊接管。泵、阀门要注意密闭。

与其它醚类如乙醚、异丙醚相同，四氢呋喃在空气中未加稳定剂会生成过氧化物，过氧化物的浓度超过0.1%时，蒸馏物剧烈分解严重时可发生爆炸。四氢呋喃可采用丁氧基甲苯作为稳定剂，不加稳定剂的四氢呋喃应在惰性气体下贮藏[47]。

1.5. 经济状况

在呋喃及其衍生物中，用量大的是糠醛和糠醇两个产品。

糠醛最初主要用于松香和润滑油的精制，1936年后由于石油和裂解气处理采用糠醛作为选择性溶剂，Quaker公司的产量增加了三倍，随着产量增加和生产技术的改进，糠醛的价格也从1922年的950旧马克/kg降到1950年的0.85～0.90西德马克/kg(约合美元0.09～0.10美元/kg)。

60年代以来，糠醛的需求量始终低于生产能力，表3为1965年、1978年和1985年世界糠醛、糠醇生产能力与消耗量的对比。80年代糠醛消耗量的降低是由于世界市场的不景气和产品需求下降，主要是丁二烯和润滑油精制两个方面。

表3　世界糠醛、糠醇的生产能力与消费量，kt

		1965年	1978年	1985年
糠醛	生产能力	100	204（230～239）①	（199～213）
	产量	91	159	
	消费量	91	136（145）	（133）
糠醇	生产能力		112～116	（96）
	消费量		（72～77）	（79）

① 括号内数字见文献[48]。

1985年世界主要国家糠醇生产能力见表4，由于其主要需求在铸造工业，消耗集中在工业发达国家，糠醇树脂在金属铸造中用于制造砂芯和铸模，由于砂与树脂在常温和酸性催化剂下硬化结合，不需烘干而具有优势。

80年代初期由于美国和其它国家铸造生产减少了对糠醇的需求，1985年销售价普遍较原价下降。

表4　世界主要生产糠醇国家的生产能力，kt

国家	比利时	巴西	法国	匈牙利	日本	土耳其	美国	合计
生产能力	40	6	6	4	13	2	25	96

1.6. 毒性和职工保健

呋喃具有双乙烯醚的微弱麻醉性，毒性比其它呋喃衍生物大得多，且因高挥发性构成更大危险，工作场所需适当通风。液体呋喃可经皮肤吸收。循环系统紊乱、肝脏不正常和患有慢性肠胃病的人不能从事与呋喃接触的工作。与呋喃接触后的症状是：疲劳、头痛和肠胃失调，

呋喃的 LD_{50}值为 7mg/kg（小鼠，腹腔）和 5200mg/kg（大鼠，腹腔），LC_{50}为 3464ppm（大鼠，吸入 1h）。人类暴露常规浓度控制在 10ppm 以下。呋喃是烟草的一种挥发成分，对人体肺部的毒性和代谢正在研究中。

据报道[49]，糠醛有侵害多种组织的毒性，对神经系统和肝脏有原发性效应，与许多不饱和醛一样，糠醛蒸气对粘膜有强刺激性，空气中低浓度（含醛<0.1%容量）已可催泪，浓度较大时可引起发炎并最终导致肺水肿，应避免 5ppm（20mg/m³）以上浓度的长期接触。糠醛能渗透皮肤，但兔试验高达 500mg/kg 无致命效应。由于糠醛广泛存在于自然界食物和饮料中，美国国立癌症研究所对五种标准伤寒杆菌（Samonella typhimurium）菌株诱变研究证明，糠醛、呋喃衍生物、四氢呋喃衍生物都没有活化的证据。

糠醛可迅速代谢并在尿中以呋喃甲酰甘氨酸和一小部分（0.5～5%）以 2-呋喃丙烯酸[50]状态排出体外。

糠醛的 LD_{50}值为 149mg/kg（大鼠，口服），950 mg/kg（狗，口服），LC_{50}为 90～260ppm（大鼠，吸入），260～370ppm（小鼠，吸入）。

糠醛能抑制酒精酵母发酵。2%浓度时酵母生长终止，故木材水解含糠醛时要先用水蒸气蒸去糠醛[51]，或加亚硫酸盐使其还原后方可发酵[52,53]。含 0.6～1.5%糠醛可用面包酵母作植化还原或歧化成糠醇和糠酸[54]，其杀菌作用约达酚的 1/4。

糠醇的毒性比糠醛小，可渗透皮肤，引起眼睛及皮肤发炎，动物试验高浓度略有麻醉性，其 LD_{50}值为 160mg/kg（小鼠，经口），275mg/kg（大鼠，经口），650 mg/kg（大鼠，腹腔）和 650 mg/kg（兔，静脉），LC_{50}为 592ppm（大鼠，吸入 1h），职业暴露极限为 50ppm。

对可产生含糠醇气溶胶的操作，必须提供工程通风，其他毒性资料可见文献 [55]。

按美国材料运输署运输部（Department of Transportation-materials Transportation Bureau，DOT）的规定，2-甲基呋喃在吸入毒性上不属毒物[56]，过多地暴露在 2-甲基呋喃下的症状是恶心和暂时血压下降，其 LD_{50}为 169 mg/kg（大鼠，经口），LC_{50}为 1485ppm（大鼠，吸入 1h）。

2,5-双（羟甲基）呋喃低毒。LD_{50}为 2500～5000 mg/kg（雄性大鼠，经口）和 5000～10000mg/kg（雌性大鼠，经口），对兔皮肤和眼刺激微弱，试验未见有诱变效应。

四氢糠醇毒性低，不考虑作为环境有害物，对兔皮肤和眼睛略有刺激，以 0.08%浓度食物喂狗，饲食 90 天无影响。四氢糠醇可完全溶于水，在 0.5mg/L(0.5ppm) 即可生物降解，按洛杉矶城市 66 号法规，它未被考虑为光化学氧化剂。大量的蒸气剂量对动物有麻醉效应，其 LD_{50}为 2300mg/kg（小鼠，经口），2500mg/kg（大鼠，经口）和 3000mg/kg（猪，经口）。

四氢呋喃有弱麻醉作用，是有机溶剂中毒性最低的。

每天在 1000ppm 四氢呋喃气氛下暴露 6h，每周 5 次，一年后猫、家兔、大鼠均无毒性症状出现，每天在 3000ppm 气氛下暴露 8h，二年后中毒症状比同时间同剂量的丙酮为小。但 1000ppm 或 3000ppm 浓度对人有强粘膜刺激作用，已达到不能忍受的程度，更高的浓度则会引起类似乙醚的麻醉性。四氢呋喃还能减低有机体的活动能力。

2. 呋 喃

2.1. 化学性质

呋喃对热稳定。但在 670℃无催化剂或 360℃镍催化下分解成含一氧化碳、氢和烃类为主的混合物[57]。烃类包括乙炔、乙烯、丙烯、甲烷、丁二烯。呋喃蒸气和氢通过 425℃活性炭床层，丁二烯收率达 16～20%。

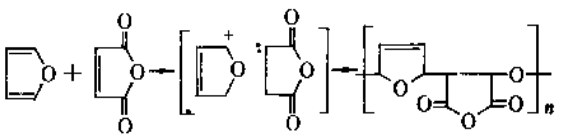
呋喃氧化生成顺丁烯二酸。气相氧化用含氧气体催化得顺丁烯二酸酐[58]，呋喃对氧化剂极敏感，硝酸能使开环，硝化需用醋酐为溶剂[59]。

呋喃催化氢化成四氢呋喃，用钯或镍液相或气相催化可得定量收率[60]，但贵金属催化常伴有氢解。

取代反应和加成反应可控制在 2，5 位上发生，因 α 位电子密度较高，弗里德尔-克拉夫茨（Friedel Crafts）反应比苯容易。反应在苯溶液中进行[61]。

呋喃有两个共轭双键，和顺丁烯二酸酐进行 Diels-Alder 反应生成三环 1∶1 加成物(5)[62,63]。其它亲二烯试剂也可和呋喃加成[64]，虽然开始形成内外两种异构体，但前者在室温下的溶液中即可迅速异构化为后者。已经证明，体系中存在传荷络合物[65,66]。

呋喃和顺丁烯二酸酐用游离基催化聚合生成 1∶1 呋喃-顺丁烯二酸酐共聚体已有报道[65～67]。等分子产物结构已由 NMR 分析所证实，是一种激发态给-受络合物均相聚合所得的不饱和的相间共聚体（14）[67,68]。



（14）

顺丁烯二酸酐的双呋喃叠加物脱水成相应的芳香族二酐，继与芳香二胺或四胺反应合成耐温的芳香聚合物[69]。此处呋喃衍生物的作用完全是为合成，最终产物中无呋喃环结构。

呋喃和氨[60]、伯胺[70,71]或 H_2S[72]在氧化铝上 350～450℃气相反应可分别生成低收率的吡咯、*N*-取代吡咯或噻吩。

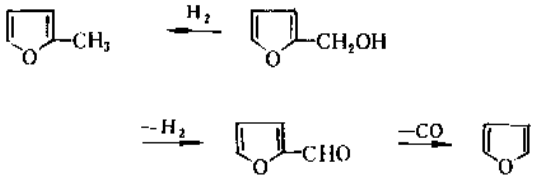
2.2. 生产方法

松科含松脂木材和山毛榉木材的木馏油最先蒸出部分中含有呋喃[11,16]。呋喃可用丁二醛[12]、琥珀酸钙盐[73]、顺丁烯二酸钡盐[7]等为原料合成。

糠醛蒸气在700℃石英反应器中滞留5s非催化热解可生成低产率的呋喃，如和水蒸汽在催化剂[74]（石灰或亚铬酸锌、亚铬酸锰混合物）作用下400℃脱羰可得较高收率。工业上将糠醛蒸气通过镍或钴催化剂在280℃催化分解成呋喃和一氧化碳。在糠醛中加入2/3分子氢，可提高产率至65%左右并延长催化剂的寿命[75~81]，副产物有甲基呋喃、正丁醛和丙烯等。

糠醛的其它脱羰生产呋喃的方法有：与碱金属的碱性盐在提高温度和贵金属催化下的气相反应[81~83]、液相反应[84]和140~180℃在钯催化剂作用下的反应等[85]。

糠醇蒸气用雷尼镍150℃热裂得到糠醛、呋喃和2-甲基呋喃的混合物。裂解时甲基呋喃所需的氢来自糠醇。



糠酸在260~270℃和痕量氧化铜存在下脱羧得呋喃，收率达85%[86]。

用丁二烯高温催化氧化制取呋喃已见报道，据报道以钼-铋催化剂有较高的选择性[87]，也有报道丁二烯氧化同时生成呋喃和顺丁烯二酸酐的[88,89]。

2.3. 用　途

呋喃本身在工业上尚无很大用途，而是作为化学合成原料来生产其它产品，如四氢呋喃、药物、除草剂、稳定剂、洗涤剂等。

呋喃用镍催化氢化可得理论收率的四氢呋喃，故为商品四氢呋喃的原料。呋喃以氧化铝为催化剂，400℃下与硫化氢反应生成噻吩。

呋喃和强亲二烯化合物起Diels-Alder反应，这样可由带有呋喃基的线性聚咪唑或聚噻噁啉和末端为烯的芳香族化合物得到交联聚合物[90,91]。这些聚咪唑和聚噻噁啉的聚合物在整个聚合物中具有重复的非环氧的交联，是由呋喃成分和芳香烯基经Diels-Alder反应生成的，非环氧链继而加热芳构化生成高性能聚合物，可适用于400℃以下温度使用。

其它线性聚合物之适于作耐高温薄片结构者有得自双（呋喃甲基）亚胺的Diels-Alder反应[92,93]，据报道这些聚合物在空气中的稳定性高达500℃。预聚物带有苯取代基，可溶于有机溶剂，是一种重要的工艺改进。

呋喃和乙烯的聚合物是用2mol以上呋喃和1mol乙烯在120~250℃高压下反应，继而分级提取的固体物[94]。这些聚合物具有有趣的物理和化学性质，它们看来是高度结晶性的(X-射线)，显示了良好的热稳定性，并随分子量的增加而增加其稳定性。醚桥可供转变成其它化合物而保留其双烃键（梯状）结构，并可带各种官能团，如羟基或卤素，双键或共轭双键。这些化合物设想用作絮凝剂，农用杀虫剂和药物。

含有顺丁烯二酸-呋喃共聚物盐的洗涤剂与碱土离子生成络合物[95]，这些洗涤剂不含磷或氮的成分，用于金属、食物和洗碟机洗物。

3. 糠　醛

糠醛是最早发现的呋喃系化合物，也是呋喃系化合物中产量最大的产品。其物理性质见表1。

3.1. 化学性质

糠醛具有芳香醛的通性和呋喃环的特点。在无氧条件下糠醛对热十分稳定。

3.1.1. 氧化还原反应

糠醛氧化成糠酸，氢化还原成糠醇、四氢糠醇、甲基呋喃、聚醇或烃类，具体情况要视温度、压力和催化剂而定，也可选择催化剂脱羰成呋喃，与浓碱进行Cannizzaro反应同时生成糠醇和糠酸盐。

3.1.2. 缩合反应

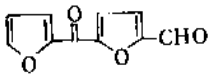
糠醛和其它醛类一样可与具有活性亚甲基的化合物如脂肪羧酸酯、酐、酮、醛、腈和硝基烃缩合，糠醛或糠醇和酚类生成树脂。

3.1.3. 水解反应

由于醛基的吸电子性，使糠醛难于水解，即使在高温和加入稀酸下，也需要长时间暴露才能使糠醛大量分解[96]。反应生成黑色聚合物，其生成速率视氢离子浓度和温度而定。如在160℃加热3h，1/10N H_2SO_4处理，糠醛有17%分解，同样条件下以1/10N HCl处理，可分解32%，生成物是甲酸和一种树脂残渣。

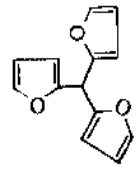
3.1.4. 聚合反应

加热和酸引发的糠醛树脂化的机理已有许多解释[96~102]。由于聚合反应的复杂性，关键的中间体尚未被分离出来。聚合条件中如有无水分，惰性气体或氧气都能影响聚合物的组成。70年代基于分离鉴定了两种中间产物而有了新的见解，特别是在100~250℃，无空气存在下的热反应，设想最后的树脂结构为[103]



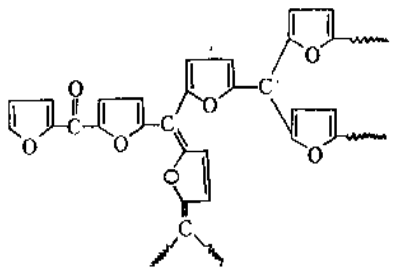
[57583-51-4]

(15)



[72918-23-1]

(16)



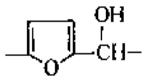
(17)

最终缩聚产物中因观察到 (17) 的痕量存在，并对苯乙烯热聚合有强抑制作用而确认其中存在着稳定的游离基。

3.1.5. 光聚合反应

糠醛被紫外光光聚合还未引起重视。糠醛热聚合的产物为有支链高度共轭结构的缩聚体，而光聚合物是线性聚合加成产物[104]。糠醛气相光解的同时，进行 $\pi\rightarrow\pi^*$ 和 $\pi\rightarrow\pi^*$ 转移，并生成 CO、呋喃和 C_3 烃[105]，还有一定量的树脂产生（约有 5%量子收率激发 $\pi\rightarrow\pi^*$ 转移）。

紫外线在室温真空液相光解生成树脂。这些聚合物的平均聚合度 $\overline{DP}_n$ 只有约五个 (18) 单元。

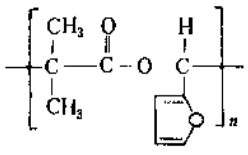


(18)

观察到低聚分子中有一个羰基，分离得到糠偶姻的事实证实了这个设想机理。

3.1.6. 共聚反应

糠醛和二甲烯酮阴离子引发在羰键上低温共聚[106]，生成有规则的聚酯结构，显示两种单体的交互加成。设想聚合物分子的重复结构单元为 (19)。



(19)

在酸催化下糠醛和聚乙烯醇的羟基进行醛醇缩合反应[102,107]，聚乙烯基糠醛具有高分子量，制备时收率高。糠醛与顺丁烯二酸酐的加成聚合产物已见报道[102,108]。

糠醛和丙酮在碱性介质中生成交联树脂[109,110]。

3.1.7. 取代反应

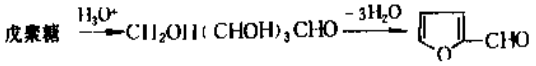
糠醛在严格控制下也可硝化和卤代，取代基引入空 5 位[111,112]。

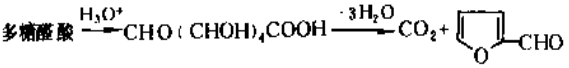
3.2. 生产方法

自然界游离存在的糠醛很少[18,19]，工业上都是利用农林废料中戊聚糖水解得戊糖后脱水制取的。

3.2.1. 生产原理

植物原料用强酸激烈处理时（糖化），聚糖可全部糖化成水溶性单糖。单糖溶液和强酸加热，戊糖和已糖醛酸生成糠醛，已糖生成 5-羟甲基糠醛、戊聚糖比纤维容易糖化，纤维分子的键比戊聚糖约强 1000 倍[113]，故可控制水解条件只使戊聚糖和多糖醛酸甙水解，并使其转变为糠醛。

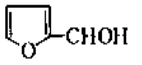


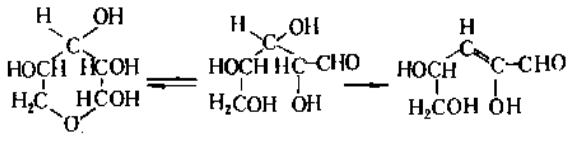


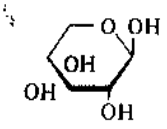
最先研究用含戊聚糖原料制取糠醛的是 La Forage[114,115]。他用水蒸气在 180℃水解玉米芯，经多次处理，糠醛收率仅达 7.76%。获得最佳收率的条件为：水蒸气和玉米芯的重量比为 4∶1、蒸气温度 180℃、水解时间 2h。如提高温度至 200℃，糠醛的生成很快。

燕麦麸含 32～35%戊聚糖和 35%纤维。在稀无机酸 130～140℃作用下，只有戊聚糖水解。此法实验室收率 14～15%，而工业生产最高 10～11%，提高产率要大量水蒸气，经济意义不大。

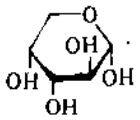
戊聚糖（木聚糖、阿聚糖）和纤维在自然界的分布几乎同样广泛，戊糖则很少。稻草、米糠、玉米芯、棉籽壳、甘蔗渣、阔叶树（如山毛榉）的木材等农林原料的戊聚糖，其主要成分木聚糖是一种具有 1→4 连接 β-D-木糖吡喃基残基骨架链的多糖[116]。它和小量阿聚糖（一种 1→3 和 1→5 连接 α-L-阿糖吡喃基单元的高分枝多糖[117]）占谷草谷类的 25～30%，约占落叶树木材的 15～25%，松柏木材的 5～15%（以植物干材计算）。理论上 100 份（重量）的戊聚糖可得 72.7 份（重量）的糠醛。但只有木糖制糠醛是近乎定量的（88～90%）[118]，其它

戊糖收率很低。这是因为各种戊糖构型不同，脱水需要的能量也不同，且戊糖生成糠醛也不是单纯的脱水反应。由于五氧化二磷、氯化锌或 4*N* 磷酸不能代替稀无机酸使木糖水解生成糠醛[119]且赤藓糖以同法处理不生成呋喃，说明 *β*-羟醛的存在是必要的条件；同样己糖只生成 5-羟甲基糠醛，没有异构的  ，说明成环可能是脱水形成的，否则两者都应生成。





木糖 *β*-D-吡喃糖甙
(20)



阿糖 *α*-L-吡喃糖甙
(21)

3.2.2. 生产工艺

工业规模生产糠醛以美国 Quaker 麦片公司最早[5]，其制备方法是[120,121]：在平卧的直径 2.4m，长 37 米的钢制慢转速压力釜中，装入用 630kg 水和 45kg 浓硫酸润湿的 2250kg 麦麸。通水蒸气至蒸汽压达 4kg 时，打开排气口，继续通水蒸气 (0.4MPa，即 4atm) 6～8h。糠醛生成后随水蒸气蒸出。糠醛水蒸气混合物含糠醛 10%以下，导入大型汽提塔，分去带出的麦麸，进入装有砂砾的铁制精制柱，分离成三部分，第一部分含水和微量有机酸；第二部分为含有乙醛的低沸物；第三部分含糠醛 90～98%，并含少量水和醋酸杂质，可进一步处理纯化（见图 1）。

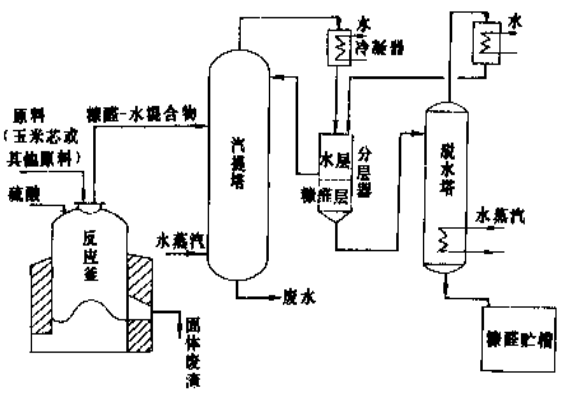


图 1　糠醛生产流程示意

并不是任何含戊聚糖的原料都适于生产糠醛，实际只有少数（玉米、麦麸、米糠和蔗渣）可大量获得的，才有工业生产价值[97]，由于副反应，生产实际收率与理论收率相差很大。因此糠醛的生产价格须视戊聚糖的含量、可利用率、原料价格及原料的收获、运输、处理的费用而定。

表 5　各种原料的糠醛最佳收率和工业生产收率，% (干品)

	糠醛最佳收率	工厂收率
玉米芯	23～24	10～11
燕麦	21～23	10～11
棉籽壳	20～23	9.6
荞糠	12～13	6.1
甘蔗渣	19～20	9.6
橄榄油饼	14～16	6～8

Quaker 公司原用硫酸催化，温度 120～150℃，提高蒸汽压力可促进反应。如用盐酸催化，可在较低温度下进行，并在常压下连续操作。收率达 70～80%[122,123]，反应时仅有少量盐酸带出。

Quaker 公司曾将许多加压釜依次连接，装入麦麸，用稀酸润湿。水蒸气从最后一釜通入，水蒸气和糠醛从第一釜蒸出，当最后一釜无戊糖时放出[124]，此法因设备腐蚀而予废弃，70 年代有报道各种戊聚糖农林废料用 0.5～2.5%硫酸、0.2～1%盐酸常压水解后，用 5～15%盐酸煮沸，戊糖脱水成糠醛，视原料不同糠醛收率以水解物干品计，达 22～42%[125,126]。

还有报道以高沸点有机悬浮剂如石蜡油加热以代替高压水蒸气[127]。

前苏联里加木材化学研究所对桦木屑反应条件及设备作了较多的探索，最高收率达 7.62%[128] (干木屑计)。

稀糠醛水溶液可用 Escher-Wyn 和 Rosenlew 连续法回收[129]，将稀溶液注入汽提塔，通蒸汽富集后在冷凝器冷凝，流入倾析器分层，富糠醛层含水约 6%，进一步处理得工业糠醛，富水层含糠醛约 8%，再循环至汽提塔。

糠醛精制可用氯化钠在－5～－10℃处理[130]，或用转盘塔脱除粗糠醛中的醋酸、丙酮和甲醇，脱除率分别为 83、85 和 77%[131]。

水解后残渣曾用于制活性炭压缩板填料等，但效果不理想，故大部分均烧毁，也有用其回收醋酸或制磷钾复合肥料[132～135]。

有人设想将纤维生产和糠醛制备结合，即将多树脂木材或一年生植物用水或稀酸，高温和加压下“预水

解”其戊聚糖，再用硫酸盐水解制纤维，但均未获得工业化成果[136~145]。

3.3. 用 途

3.3.1. 溶 剂

呋喃衍生物包括糠醛、糠醇、四氢糠醇、四氢呋喃在工业上均可作溶剂。糠醛分子有醛基、两个双键和环醚的结构，它和糠醇都属反应性溶剂，可作为一种选择性溶剂，主要用于精制石油、汽油、柴油、润滑油，从不饱和化合物中分离出饱和化合物[146~148]；精制和分离动植物油，如将豆油分成干性油和优质食用油[150]，将低价松香溶于汽油，加糠醛加热以除去松香色质[151,152]，C_4馏份分离中以糠醛为溶剂萃取蒸馏丁二烯和其它C_4烃[153~155]，精制蒽和鱼肝油浓缩维生素A等时均可作为溶剂。

虽然糠醛和酚都是最常用的萃取溶剂，两者在工业和经济上各有优缺点[156]，但趋向于采用糠醛是从职工健康和环境方面考虑[156]。

用转盘萃取器（rotating disk contactors，RDC_s）代替填充柱进行糠醛萃取可调节转子速度，控制混合程度能力以达到最佳状态，效率较高，生产能力增加[156]。

溶剂回收的优化，溶剂循环中杂质的控制，溶剂损耗的减少和腐蚀的控制可使作业可靠、费用降低。

很早就已知道纤维酯易溶于糠醛。糠醛适用于硝酸纤维炸药[157,158]和人造纤维酯[159]。它是蜡和树脂的良好溶剂，用于制漆、洗漆剂[160~162]，作皮革染料的溶剂，使染料渗入皮革深处[163,164]。

糠醛用作冷混沥青的反应性溶剂，在炭化温度下相互作用成为树脂性浸透剂。这些树脂沥青的结合，其固化和碳化性能优于其各个成分。冷混法大大改善了接触沥青的环境，为工业提供了与加热作业不同的方法。

3.3.2. 合成树脂

用糠醛和（或）糠醇制造的热固树脂具有耐腐蚀、高碳收率、耐高温、防火、机械强度好等优点。铸造工业中用于制砂芯和铸模[165,166]，也作为石墨电极[167]、铅笔芯[168~171]等的粘合剂。

在无氧环境中，用粘性的糠醛吡咯共聚体热解制取高性能碳纤维[172]，它表面光滑，空隙率3%，收率66%。与石墨纤维相比，机械强度有改进，抗氧化能力高，比重较小。

糠醛和酚作用得到重要的热固树脂。酸碱对反应都可催化。糠醛和酚作用的另一大用途是制造用作砂轮、砂纸、砂布、胶泥、水泥粘结的树脂和绝缘泡沫塑料[173,174]。

糠醛和酮类反应生成交联树脂。所谓亚糠基丙酮单体系亚糠基甲基丙酮（22）、双（2-亚糠）丙酮（23）、异亚丙基丙酮和其它低聚物的混合物，由糠醛和丙酮在碱性介质中缩合而得[110]，再以酸催化处理生成低分子量的聚合物，最后交联成黑色不溶耐热树脂[109,110]。据报道其性能很好[175]，但除苏联外这些树脂实际尚无商业用途，其结构和聚合机理见文献［103］。

糠醛和尿素、甲醛、蜜胺、芳胺、酚类等也可缩合成树脂，可加入适当粘合剂和填料以改善性能[103]，这些交联体系在特殊热固应用方面范围很广。

3.3.3. 合成其它呋喃衍生物

糠醛用作糠醇、四氢糠醇、呋喃、四氢呋喃、聚（氧四亚甲基）乙二醇和各种合成树脂的原料。其它合成量较少的有甲基呋喃、甲基四氢呋喃、二及四氢吡喃、乙酰丙酸、γ-戊内酯、吡咯、吡咯烷、吡啶、六氢吡啶及赖氨酸等。

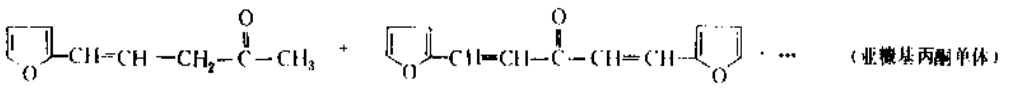
不少呋喃衍生物是糠醛的氢化产物，视反应的温度、压力和催化剂的不同而决定反应产物[176,177]。

这些反应产物用作溶剂或中间体，四氢糠醇水解得二氢吡喃[178]。

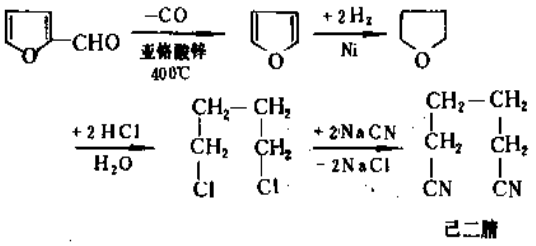
表6 糠醛的氢化产物

温度，C	压力，MPa	催化剂	反应产物
175	7.23~10.33	亚铬酸铜	糠醇
170~180	7.23~10.33	雷尼镍	四氢糠醛
200~250		亚铬酸镍或铜	甲基呋喃
160	7.23	含水酸	1,4-戊二醇和1,2,5戊三醇
330~350	15.495	硫化钼(MoS_2)	烃和萘

糠醛是尼龙生产的重要原料。1948年Quaker公司将10kt糠醛经呋喃、四氢呋喃、1,4-二氯丁烷合成己二腈，然后氢化成己二胺或皂化成己二酸。



亚糠基甲基丙酮（22）　双（2-亚糠）丙酮（23）　（亚糠基丙酮单体）



糠醛氧化成糠酸的意义不大[179]，较重要的是氧化制顺丁烯二酸，糠醛与空气的混合气体在300～400℃通过钒酸催化剂可得好收率[58,180]。

以糠醛为原料合成的药物有呋喃西林、呋喃唑酮(痢特灵)、呋喃妥因(呋喃旦啶)、呋喃丙胺(F-30066)、速尿等。此外还可制除草剂、除果虫剂、保存剂、消毒剂、香料、麦芽酚[181]、塑料防老剂、软化剂、汽油柴油的抗爆剂等[182]。

4. 糠　醇

糠醇是一种伯醇，是除了糠醛以外最重要的呋喃衍生物。

4.1. 化学性质

4.1.1. 伯醇反应

糠醇具有羟甲基的特性。但呋喃环的反应性因酸催化强化了阳碳离子的生成而复杂化。因此糠醇在氧化、酯化、醚化等典型伯醇反应时受到条件的限制。例如酯化须在中性或碱性条件下或在碱催化下进行酯交换；醚化最好在碱缩合条件下进行，以抑制呋喃环的聚合。

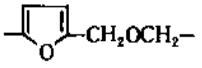
4.1.2. 还原反应

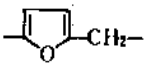
糠醇还原氢化生成四氢呋喃、四氢糠醇、甲基四氢呋喃或直链化合物。通常当适当控制温度可避免开环。

4.1.3. 聚合反应

糠醇加痕量浓矿物强酸，可爆炸性地全部聚合成黑色树脂[183](糠醇和稀强酸加热则开环得乙酰丙酸[35,184]，在乙醇介质中得乙酰丙酸乙酯)。也可和酚类如间苯二酚，糠醛、甲醛、乙二醛等醛类，环氧化物，尿素等共聚成树脂。

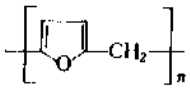
酸催化树脂化是糠醇工业上最重要的反应。糠醇因热、酸、氧化铝引起聚合。聚合中间体已经现代光谱及层析技术鉴定[185]，聚合动力学[186,187]和聚合物结构的阐明又增加了对聚合机理的了解[188]。根据积累的资料，认为糠醇是一种双官能团单体，在引发阶段和它"正常"反应时得到线性链或主要含有两类重复单元(24)，(25)的低聚物，而以后者为主。

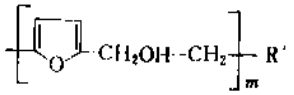
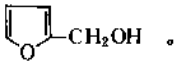

(24)


(25)

糠醇聚合或树脂化时放出大量热，放热量视所用催化剂的活性和浓度而定，因此必须控制反应温度，通常用回流溶剂和（或）冷凝液来达到，过于激烈时应立即中和催化剂以免失控。

聚合需要达到的程度以粘度测定，达到适当粘度时，调pH至5～8以终止反应，所得液状树脂可贮藏六个月以上。

液体树脂呈线性结构。由一个分子的羟基和另一分子的α-氢原子脱水而成。产品混合物主要成分是糠醇二聚体和较高级的同系物，薄层层析和比重分析证明还有相当量的其它形式，即  ，

 。这些低聚物的末端基团R、R′是H，CH_2OH，  ，  。

反应中检出的气体副产物甲醛是末端醇基和（或）内醚桥释出的[189]。薄层层析证明这种树脂95%以上是二官能团成分（末端羟甲基），而通常糠醇聚合时的树脂仅为28%。

4.1.4. 羟甲基化

在适当条件下糠醇可羟甲基化成2，5-双羟甲基呋喃。后者也可由5-羟甲基糠醛氢化制取。糠醇与甲醛进一步合成双羟甲基呋喃低聚物也见报道[190]。

表 7　液状呋喃树脂组成，%

	糠醇同系物	双呋喃甲烷及同系物	双呋喃甲基醚及同系物	双官能团	OH占重量
糠醇树脂	25	12	35	28	4～7
2,5-双羟甲基呋喃树脂			5	95	16～18

在该反应条件下，羟甲基化在动力学上比糠醇聚合有利，单体可得好收率。如用双羟甲基呋喃为原料，改

变反应条件，生成含羟基16～18%的双官能团低聚物，其组成见表7。羟基含量较高可增加树脂的反应性。

4.1.5. 烷氧基化

糠醇乙氧基化、丙氧基化得醚醇类，用于涂料、印墨、除漆处方。

4.2. 生产方法

烘咖啡水蒸气蒸馏所得精油除去有机酸后含有50%糠醇[14,15]，丁香油[17]和羊蹄的根和茎中也含有糠醇。

糠醇可用糠醛液相或气相催化氢化制取。用氧化铬为催化剂，如氢化停止在吸收一分子当量的氢，可定量地生成糠醇[191]。工业上可用1～2%亚铬酸铜为催化剂在120～175℃反应，视催化剂活性和氢压（4.04～20.26MPa，40～200atm），收率在95%以上[178,192～201]。氢化宜在尽可能高的温度下进行，以减少羰基还原成甲基和树脂化[202～204]，气相用大过量的氢气或溶剂稀释以减少副反应和聚合[203,205,206]。镍催化剂能使环氢化，故不适用，只有在60℃以上时可能有好收率[202,204,207,208]。其它催化剂如铝、铁、镍合金[209]、镍铜[210]、铜[211～213]、铁铬硅[214]、铁钴[215]等也有报道。

苛性碱作用于糠醛生成糠醇和糠酸盐[178,216～218]，作用于糠醛和甲醛的水溶液生成糠醇[219]，糠醛和乙醇铝在二甲苯中加热也可生成糠醇[220]。

4.3. 用 途

用糠醇衍生的呋喃树脂在工业上的用途和用量都很大，它最终的交联产物突出表现了对化学、热、酸碱、溶剂的稳定性和机械性能。

糠醇可单独或与其它溶剂配制洗涤剂和除漆剂[221]，糠醇是冷模砂轮生产中酚树脂的反应增塑剂，它改进砂粒和酚树脂间的粘性，并与酚树脂固化砂轮。

糠醇树脂的主要用途是生产金属铸模和铸芯[222～225]，耐腐蚀玻璃纤维增强塑料（FRP）、耐腐蚀水泥和胶泥等。防火泡沫的应用正在开发中。

4.3.1. 金属铸造芯模

糠醇树脂粘结剂在铸造工业中很重要。免烘树脂（Furan Non-Bake）和许多竞争的化学粘结剂已被世界范围所接受。它在生产砂芯和铸模时不需加热是很突出的优点[226,227]，锭模铸造也已有改用免烘呋喃树脂的[228,229]。免烘呋喃法是用活性呋喃树脂粘结剂以强有机酸或磷酸催化，免去费时的炉烘环节。其它节约处还有：减少或无需强力搅拌、模具消耗少、铸件尺寸精确、倾注后芯砂易摇出、清洁铸件极少费力，最重要的是操作简单、制芯步骤少、半熟练工人也可操作。

加热箱呋喃树脂在铁和非铁金属铸造中都用[230,231]。此法系将树脂、催化剂和砂密切混和后吹入加热的金属箱，内有需要的芯型空隙。数秒钟内砂块表面变硬，一旦芯模固化尺寸已定，便可开箱取出芯模。

用以制造尺寸精度好和高强度的机芯经历了卅年上述方法，低能固化技术在难以获得天然气和天然气价高的地区得到采用并获得发展，但仍以热箱制芯法每吨混合砂的成本最低。

还可以利用呋喃树脂进行冷箱固化[232]，冷箱固化芯有很多优点，耗能少、芯尺寸精密度的重复性高、模具价廉、芯生产快。冷箱法用二氧化硫气使箱中混合砂在常温下硬化[233]。与热箱法相比，后者需要昂贵的铁芯箱和加热箱及固化树脂混合砂的能量。冷箱混合砂由呋喃树脂（1.0～1.5%重量）和过氧化物（树脂的20～40%，重量）组成。通气前不硬化，混合砂可在普通的研磨机中制备，芯箱用木、塑料、金属制均可操作，通二氧化硫气只要几秒钟即下剥下芯，此法铸造质量很高。

用糠醇共聚树脂有不少专利[234～241]，还有用微波固化的[242]。

4.3.2. 耐腐蚀纤维增强塑料（FRP）

玻璃纤维用糠醇热固性树脂粘结增强，使塑料具有独特性能，其耐腐蚀、耐热畸变性良好，加以火焰扩散性小、冒烟少，这就使玻璃纤维树脂薄片成为宝贵的材料[178,243,244]，用手工、喷雾、绕线技术用其制成一系列耐腐蚀设备、管道、贮槽、烟囱等。

增强呋喃树脂已多年用于制造管道、地下沟渠或废物处理系统的有关设备。它耐酸范围大、耐溶剂性能好。呋喃树脂可用于油酸分离器的防腐贴衬[245,246]。

呋喃树脂可高度交联，故其耐腐蚀能力比其它玻璃纤维增强塑料强。因此呋喃纤维增强塑料被推荐用于含氯芳香族化合物，高氧有机溶剂和其它有机物与非氧化性侵蚀性水介质混合物的高性能化工生产设备。

呋喃纤维强化塑料被用来装置汽车前端的管帽，当发生撞车失火时可减少隧道和烟囱效应，文献[247～249]报道了一种呋喃树脂-催化剂系统，该系统火焰扩散少、烟少，不需协同剂或填充剂，经美国ASTM E84隧道试验，适当固化的呋喃-玻璃纤维丝符合火焰扩散<2s和生烟常数<50的要求。

呋喃树脂强化炭纤维也有报道[250]。

4.3.3. 防火泡沫（塑料）

泡沫板NF_2是一种改良的糠醇泡沫树脂[251]，它具有高压强和低脆性，其绝热的显著特点是遇火时不易着火，无火焰表面扩散和跳火（蒸气着火）趋势。

刚性多孔异氰酸酯改良泡沫[252,253]是一种有机聚氰酸酯在促进碳二亚胺链形成的化合物，在糠醇聚合物存

在下催化缩合制得的，它减少了聚异氰酸酯泡沫的脆性、延迟着火，并改善了炭化性质[254]。

聚氨基甲酸酯泡沫用糠醇聚合物改良也已有报道[265]。

还报道了一种具有高强度和防火性比尿素树脂和呋喃树脂为强的尿素、甲醛、糠醇共聚泡沫[256]。由于呋喃环的存在，使炭化表面高速生成。

4.3.4. 水泥和胶泥

呋喃树脂可配制胶泥。薄胶泥用于砌砖石[257~259]，涂衬烟囱，广泛用于暴露于腐蚀介质，尤其是浓酸的结构部分，碱性清洁剂或其它腐蚀性化学介质部分砌砖[260]。对耐氟化氢、氟化物或需浓碱清洁溶液加热时宜用炭粉（煤炭粉或其它非石墨非活性炭）作填料。

4.3.5. 其 它

糠醇树脂可用于制耐火砖[261]、铅笔芯[168~171]、电极[262~265]、录音磁头[266]、粉笔[267]等的粘合剂，硅胶发泡剂[268]、涂料和磁性涂料[269]、防水剂[270]，糠醇是合成香料[271]和食品的原料[272]，可制树脂渗透膜[273,274]，松木浸渍糠醇后可防木纤维冷冻结晶[275]。

5. 糠 酸

糠酸（2-呋喃甲酸）像苯甲酸一样可硝化、磺化、酯化和生成酰氯。它的呋喃环特别稳定，羧基反应时不影响杂环，氧化时开环继脱羧基。

5.1. 生产方法

糠酸可用苛性碱作用于糠醛制取，副产糠醇[217]。在稀硫酸中用高锰酸钾或重铬酸钾氧化糠醛[276]，糠酸收率达75%；用次氯酸盐氧化，收率60%[277]；在碱溶液中用氧化铜、氧化银为催化剂通氧氧化，在50~55℃时收率为86~90%[278,279]、糠酸精制困难，最好在50~60mmHg，130~140℃下真空升华提纯。

5.2. 用 途

作杀菌剂、防腐剂、硬化剂，漆工用它代替苯甲酸抛光。其低级醇酯如正丁酯（沸点1mmHg 67~68℃）、正戊酯（沸点1mmHg 95~97℃），异戊酯（沸点11mmHg 111℃）[280]具有果香，在香料工业中长期作为定香剂。此外，还可制阳离子交换树脂[281]。

6. 2-甲基呋喃

通常，2-甲基呋喃类似于呋喃，在酸性催化聚合下，烷基呋喃较呋喃更为敏感。

6.1. 化学性质

2-甲基呋喃同样也在甲基上进行取代反应，如与溴化琥珀酰亚胺（NBS）反应，得到溴化糠醛。

在控制条件下，2-甲基呋喃开环成1，4-二官能化合物，最完全的开环反应包括氢解作用。2-甲基呋喃在醋酸中通过铂催化剂生成2-戊醇，产率达90%，在镍催化剂下[282]2-甲基呋喃与氢反应生成2-戊酮[263]。

6.2. 生产方法

工业上用糠醛在铜催化剂存在下气相加氢生产2-甲基呋喃。

6.3. 用 途

用作选择性溶剂并在含氮和含硫杂环化合物和功能性取代脂肪族化合物的生产中用作原料。

7. 2,5-双（羟甲基）呋喃

7.1. 化学性质

2,5-双（羟甲基）呋喃为二元醇，可酯化（由碱催化的酯交换）、烷氧化、生成环氧丙烷甲基醚、氰乙基化、醚化、生成氨基甲酸酯和碳酸酯等[247,248,284~286]。

酸催化树脂化生成的树脂有两个羟甲基官能团。与糠醇树脂相比酸催化的反应性较强，它们转变成高度交联的热固聚合物具有独特的性质，包括炭化时的高炭产率、烟少、火蔓延小，抗腐蚀，超高温下的稳定性等。

7.2. 生产方法

2，5-双（羟甲基）呋喃单体及其低聚树脂由糠醛和甲醛制取。单体也可由5-羟甲基糠醛化学或催化还原制取[287,288]。

7.3. 用 途

2,5-双（羟甲基）呋喃可制线性聚合物，继而在酸催化、加热、Diels-Alder加成等各种条件下交联。

在结构骨架上有呋喃环的线性聚酯、聚氨（基甲酸）酯和聚酰胺，可用双（羟甲基）呋喃和2,5-呋喃二羧酸制取[247,248,284~286]。

2,5-双（羟甲基）呋喃及其饱和衍生物—2,5-双（羟甲基）四氢呋喃用作浇铸型聚氨酯弹性体时的二元醇扩链剂和环氧树脂的组分。

2,5-双（羟甲基）呋喃低聚物在铸造工业作为加热箱树脂[289]。据报道粘结水平低的芯固化温度为149~177℃。温箱树脂与热箱树脂制芯速率相等。从而明显改善了工作环境。由于2,5-双（羟甲基）呋喃低聚物在聚合物链上有两个以上的羟甲基，它们对改性氨基甲酸酯

和异氰酸酯泡沫塑料特别有效，可提供低脆性、高压缩强度和良好的绝缘性，经美国ASTM隧道试验，火焰蔓延小、烟少。

用小麦秆水解氢化相结合制取的糠醇-双（羟甲基）呋喃树脂具有良好的耐热性，可耐温175～200℃[290]。

8. 四氢呋喃

四氢呋喃为中性水样液体，有缩醛气味，不皂化。与水、乙醇、乙醚和一般有机溶剂可任何比例混溶，并可溶解许多树脂。

8.1. 化学性质

四氢呋喃可进行各种反应，如聚合、取代、开环等，其氧原子可被氮或硫替代。开环反应如脱水成丁二烯、氧化成丁二酸。它与氯化物和硫化物生成四氢吡咯衍生物和四氢噻吩衍生物。四氢呋喃和各种无机和有机化合物形成四氢呋喃配位复合物，通常很稳定，可催化格氏反应，其它合成反应和立体专一的聚合反应。

8.2. 生产方法

四氢呋喃主要有三种生产方法：1,4-丁二醇脱水法；糠醛脱羰后催化氢化；顺丁烯二酸酐催化氢化。此外丙烯醇与CO和H_2加压（10.13～20.26MPa）催化也可生成四氢呋喃。

最有经济价值的是1,4-丁二醇脱水法。顺丁烯二酸酐氢化法70年代以来找到了较好的催化体系而有所发展，但因副产γ-丁内酯而受到限制。

8.2.1. 1,4-丁二醇脱水法[291～294]

1,4-丁二醇脱水环化合成四氢呋喃，放热13.4kJ/mol，在脱水催化剂如强无机酸、酸性离子交换树脂、碱土金属氧化物存在下容易进行。四氢呋喃进一步脱水成1,3-丁二烯是吸热反应。因此在常压下连续作业，将生成的四氢呋喃从反应物中蒸出，可得到定量收率的四氢呋喃[293]，避免进一步脱水反应。

在衬铅釜中加入纯1,4-丁二醇与其重量2～3%的硫酸（稀释液），加热至110～120℃，在蒸出生成的四氢呋喃-水混合物的同时，不断加入新鲜的1,4-丁二醇以使反应持续进行。一次加硫酸量可处理近理论量的大量丁二醇。

蒸出液继续用精制塔共沸蒸馏（5.3%水，共沸点62.3℃），共沸物加苛性钾处理[294]，最后蒸馏得无水四氢呋喃（含水0.02%以下）。

8.2.2. 糠醛脱羰和催化氢化法

糠醛蒸气和约等分子量氢气在常压下通过含钯催化剂，300℃时得收率95～100%的四氢呋喃[77,78,80～82]。

呋喃加入0.01%以上胺类（例如二丁胺），在85℃蒸气态常压下在用特殊方法还原镍的催化剂下进行氢化，四氢呋喃的收入可达100%[295～297]。

8.2.3. 顺丁烯二酸酐氢化法[298～304]

将顺丁烯二酸酐溶入γ-丁内酯中，在12MPa（120bar），220～250℃下通入各种活化剂特别是带铼的镍催化剂上，从反应物中分出定量的γ-丁内酯，大部分γ-丁内酯仍在系统中循环。四氢呋喃选择性以顺丁烯二酸酐计在90%以上[301～304]。

8.2.4. 产品回收和脱水

空气中四氢呋喃蒸气可用活性炭吸附，再用蒸汽解吸，有效率达98～99%。四氢呋喃浓度较高时也可用水吸收。蒸馏出的四氢呋喃-水共沸物可减压蒸出无水四氢呋喃（含水0.05%）[305]。

用与水不相混的溶剂从含水混合物中提取四氢呋喃，分层后将有机相分馏是一种进一步大量工业干燥的方法，产品含水可少于0.1%[306]。

从水和有机溶剂（如甲苯）分馏分离四氢呋喃也有报道[307]。

任何脱水方法都必需防止过氧化物生成的危险。

8.3. 用 途

四氢呋喃是天然和合成树脂的溶剂，首先是用于聚氯乙烯，此外，在制漆和薄膜工业、印泥和粘合剂等方面均有应用。

四氢呋喃开环聚合成各种分子量的聚氧四亚甲基乙二醇，是弹性体和纤维的有价值成分，商品名为Polymeg（Quaker）和Teracol（Du Pont）。

9. 四氢糠醇

四氢糠醇是无色高沸点液体，略有愉快气味。

9.1. 化学性质

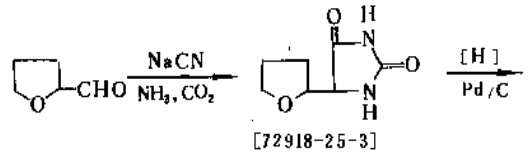
四氢糠醇具有醇和醚两种官能团的性质，作为伯醇，可通过取代或缩合反应得到卤代物，酯、烷氧化物、醚、胺等。作为环醚，水解、氢解得各种开链化合物。这些开链化合物可重新环合成杂环化合物。

四氢糠醇的一元酸酯[308]和二元酸酯[309]均可用一般常用的酯化法制备。其二元酸酯对聚乙烯有明显的一级和二级增塑剂的性能。四氢糠醇的丙烯酸酯是一种特殊单体，可将四氢糠醇羰基化（以羰基镍为催化剂）[310]或酯交换[311]法制取。

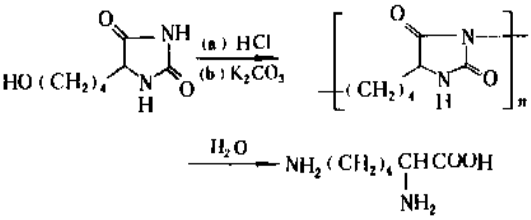
视反应条件不同，四氢糠醇和氨反应得各种含氮化合物：在氢氧化钡改性的镍铝骨架催化剂下生成2-四氢呋喃甲胺[312]；在钯-氧化铝催化剂作用下气相反应，250

～270℃时生成吡啶[313]；在还原镍催化剂下，低压，200℃反应得六氢吡啶[314]。

四氢糠醇容易自氧化，但颜色不变。如加稳定剂，久置后生成羰基物不多，过氧化物积累也少且可经蒸馏除去。四氢糠醇和空气、水蒸气在500℃通过银网可氧化成2-四氢糠醛，收率达100%[315]，四氢糠醇和一种碱金属氰化物和碳酸铋反应得5-(2-四氢呋喃基)-乙内酰脲，是赖氨酸生产的中间体[316]。



[72918-25-3]



四氢糠醇难于氢解，但在剧烈条件下可开环或脱掉侧链[317～322]。

通过200～500℃温度范围的各种含氧化铝催化剂，四氢糠醇脱水扩环成2,3-二氢吡喃。它是合成1,5-二官能团脂肪族开链化合物的主要中间体[177,323～325]。与此类似，2,3-二氢硫代吡喃用相似方法以四氢糠醇和硫化氢在300℃氧化铝上反应制取[326,327]。

9.2. 生产方法

工业上四氢糠醇用糠醇氢化制取。1928年Quaker公司最先生产[328,329]。用1～2%雷尼镍或将镍沉淀在硅藻土、氧化镁或炭上作催化剂，将糠醇进一步氢化；也可用糠醛在120～180℃下用雷尼镍或用亚铬酸铜与雷尼镍混合催化剂直接一步氢化制取，收率达85%[330]。有报道用WRC-11型催化剂可降低反应压力和温度，收率提高10～20%[331]。

反应副产物为2-甲基四氢呋喃、亚丁醇、1,2-和1,5-戊二醇、甲基和二甲基环戊醇，可分馏除去。

9.3. 用　途

9.3.1. 溶　剂

四氢糠醇是中等质子溶剂，既能和水又能和有机溶剂相混溶，是许多有机物的良好溶剂，且毒性低、挥发性小，多年来应用增长较快。可用来配制谷物喷雾剂、洗涤剂、除漆剂、水基质涂料、织物皮革染料等的溶剂。它的环境污染最少。

作为除漆剂配方组分是四氢糠醇的一个主要用途，广泛应用于汽车工业，在最后喷漆整修前除去保护膜、漆和污秽。含四氢糠醇的除漆剂也可剥除环氧涂膜。

四氢糠醇用于工业和商品洗涤剂配方作溶剂和载体，用于机械、船舶和车辆的清洁并清洗机床冲模。

四氢糠醇用作杀虫剂的溶剂或载体。利用其特殊的溶剂性能和挥发性小的优点，可配制杀虫纸，以避免有效成分析出，在低温作业时效果尤为显著。四氢糠醇是磷酸酯型杀虫剂的溶剂和络合剂，用来控制舞毒蛾，四氢糠醇的酯也用于配制驱虫剂。四氢糠醇可与水完全相溶，并能被生物所降解，这促进了它在农业喷雾剂上的应用，既可控制害虫、杂草，亦可延缓植物生长。

四氢糠醇无色，可用于配制任何颜色的色漆和清漆。它是多数色素的湿性分散剂，具有较高沸点、较高的甲苯稀释比，对油类如亚麻油、豆油具有良好混合性，且是酰基、烃基和硝基纤维，酚甲醛树脂，虫胶、松香等树脂的良好溶剂。它对染料有较高的溶解力，因此允许较高的染料浓度，较大幅度的溶解温度。通过对合成纤维的膨胀作用和有关皮革的极性，有利于将染料较深地渗透入被染底物。鉴于其有助于颜色的均匀，故用作染料的匀染剂。

四氢糠醇用作纯化油脂的选择性溶剂。在口红生产中四氢糠醇的酯作为品红的溶剂[332,333]。

9.3.2. 共聚单体

四氢糠醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯是活泼的不饱和单体，在热、过氧化物催化或紫外光照射下容易发生交联聚合。

四氢糠醇丙烯酸酯用作末端为乙烯基的环氧树脂类共聚的降粘剂。还可用于紫外熟化墨水、涂料、油墨和粘结剂的配方中。四氢糠醇甲基丙烯酸酯用于以过氧化物催化剂生产的含腈橡胶作为反应性固化剂。单体在电缆涂布时作为增塑剂，在固化时聚合变硬。四氢糠醇甲基丙烯酸酯还可用于制磁性涂料[269]。

四氢糠醇用于合成橡胶生产中，在氯醇橡胶生产中用作催化剂的溶剂。此外在各种用途的环氧树脂配方中作为催化剂的溶剂-活化剂和反应性稀释剂。当在户外应用需要特别防潮时，在环氧树脂粘合剂处方的糠醇中要加入四氢糠醇。

四氢糠醇的酯类，尤其是油酸酯用作增塑剂。它是沸点高、稳定、色浅的增塑剂，可和许多纤维素衍生物、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、天然树脂、橡胶和氯代衍生物相配。它使聚氯乙烯薄膜低温发脆性得到改善，提供内润滑，给薄膜和片材良好的褶皱性。

9.3.3. 其　它

四氢糠醇还可用作冷冻保护剂、水压液体和制动液[334]，制润湿剂，火箭喷气液等。

10. 2-甲基四氢呋喃

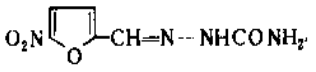
2-甲基四氢呋喃的化学性质类似于四氢呋喃，开环生成二官能戊烷衍生物，与溴氢酸反应得1,4-二溴戊烷，催化加氢得1,3-戊二烯。

有报道2-甲基四氢呋喃-六氟砷酸钡络合物用作二级电极的较好电解质。

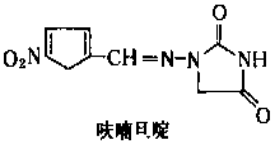
11. 其它衍生物

呋喃丙烯酸、苯并呋喃等均是呋喃的衍生物。

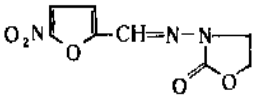
不少药物具有呋喃结构，下面列出主要的中、英文名称和其CAS登录号。



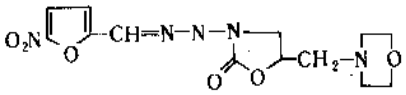
呋喃西林
[59-87-0]



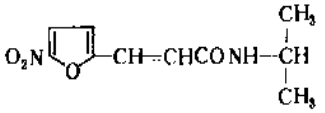
呋喃妥啶
[67-20-9]



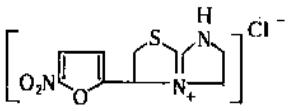
呋喃唑酮
[67-45-8]



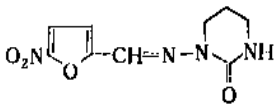
呋呜唑酮
[139-91-3]



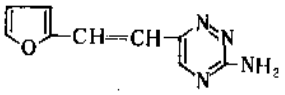
呋喃丙胺
[1951-56-0]



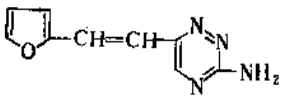
氯化呋噻咪唑
[5118-17-2]



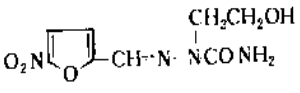
呋喃嘧酮
[75888-03-8]



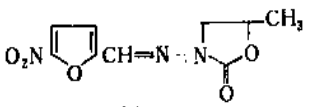
硝呋啶嗪
[1614-20-6]



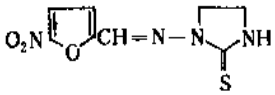
硝呋三嗪
[556-12-7]



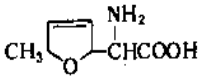
硝羟脲
[405-22-1]



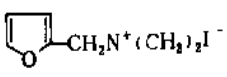
呋氨唑酮
[6281-26-1]



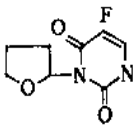
[2240-21-3]



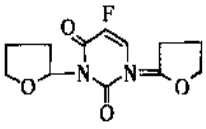
呋喃氨酸
[18455-25-9]



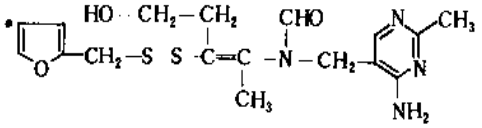
溴三甲胺
[7618-86-2]



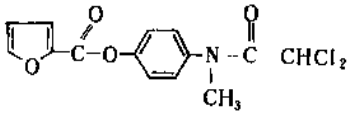
喃氟啶
[17902-25-7]



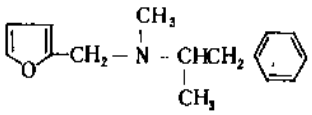
双呋啶
[62987-05-7]



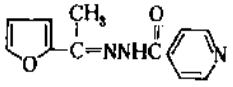
呋喃硫胺
[804-30-8]



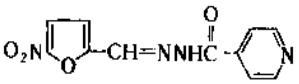
菲拉米特
[3736-81-0]



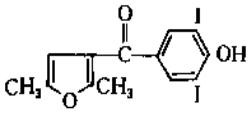
呋甲苯丙胺
[3776-93-0]



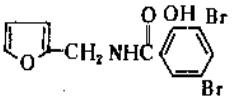
甲呋烟胺
[3460-67-1]



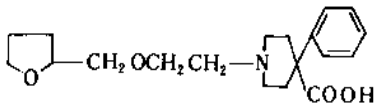
糠烟胺
[156-47-8]



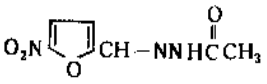
呋碘苯酮
[4662-17-3]



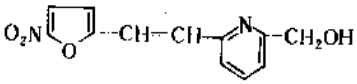
糠溴柳胺
[15686-77-8]



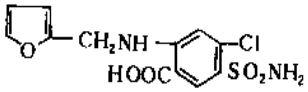
呋乙啶
[2385-81-1]



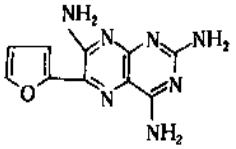
硝呋胺
[67-28-7]



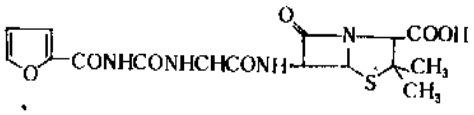
硝呋吡醇
[13411-16-0]



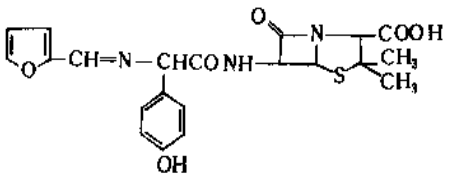
速尿
[54-31-9]



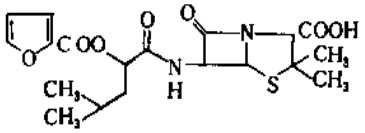
呋氨喋呤
[7761-75-3]



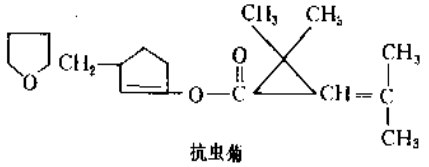
呋苄青霉素
[25673-17-0]



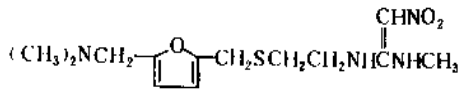
呋羟苄青霉素
[78186-33-1]



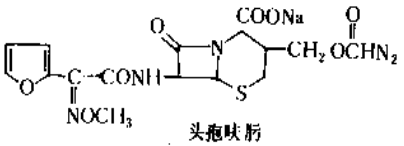
呋异丁青霉素
[54340-65-7]



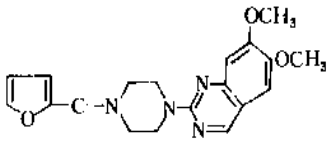
抗虫菊
[17080-02-3]



胃安太定
[66357-35-5]



头孢呋肟
[55268-75-2]



哌唑嗪
[19237-84-4]

参考文献

[1] Döbereiner, J. W., *Liebigs Ann. Chem.*, **3**, 141(1832).

[2] Stenhouse, J., *Liebigs Ann. Chem.*, **35**, 301(1840).

[3] Fownes, G., *Liebigs Ann. Chem.*, **54**, 52～66(1845).

[4] Schwanert, H., *Liebigs Ann. Chem.*, **116**, 257(1860).

[5] GB 203691(1923); DE 486293(1923), Quaker Oats Co.; *CA*, **18**, 692.

[6] Limpricht, H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **3**, 90(1870).

[7] Limpricht, H., *Liebigs Ann. Chem.*, **165**, 281(1873).

[8] Baeyer, A. & Emmerling, A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **3**, 514, 517(1870).

[9] Baeyer, A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **10**, 1358(1877).

[10] Schiff, H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **19**, 2153(1886).

[11] Atterberg, A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **13**, 879(1880).

[12] Harris, C., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **31**, 37(1898).

[13] Padoa, M., Ponti, U., *Atti R. Accad. Lincei*, (5)15II, 611(1906); *Gazz. Chim. Ital.*, **37**, II, 109(1907); *Chem. Zentrbl.*, 1907II, 570.

[14] Erdmann, E., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **35**, 1846～1851(1902).

[15] Erdmann, E., *Angew. Chem.*, **13**, 108(1900).

[16] Aschan, O., *Angew. Chem.*, **20**, 1813(1907).

[17] Masson, H., *C. R. Hebd. Acad. Sci.*, **149**, 630(1909).

[18] Guenther, E. S. & Langenau, E. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 959(1943).

[19] 宮沢三雄等, 薬学雑誌, **101**, 660～662(1981).

[20] Bourguignon, A., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **22**, 87(1907).

[21] Cook, M. J. et al., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **17**, 255～356(1974).

[22] Jug, K., *J. Org. Chem.*, **48**, 1344～1348(1983).

[23] Schomaker, V. & Pauling, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1769(1937).

[24] Адамская, Е. В. и Олейник, А. Ф., *Хим. Гетер. Соед.*, **1985**, 1299～1315.

[25] Albert, A., "Heterocyclic Chemistry; Introduction", 2nd ed., Oxford Univ. Press, New York, 1968.

[26] Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond and the Z Structure of Molecules and Crystals", 3rd ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1960.

[27] Wheland, G. W., "Resonance in Organic Chemistry", 1955.

[28] Gleiter, R. et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **57**, 856(1984).

[29] Beach, J. Y., *J. Chem. Phys.*, **9**, 54～55(1941).

[30] Wellington, C. A., Khowaiter, S. H., *Tetrahedron*, **34**, 2183～90(1978).

[31] Kozyrev, A. K. et al., *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim.*, Ser., **1986**(3), 342～352; *CA*, **106**, 32109.

[32] Горб, Л. Г. и др. *Н. А. Н. СССР(Физ.)*, **1983**, 1981～1987.

[33] Barton, D., Ollis, W. D. (edk), "Comprehensive Organic Chemistry", vol. 4, pp. 693～744, Pergamon Press Ltd., Oxford, Eng., 1979.

[34] Diels, O., Alder, K., *Ber Dtsch. Chem. Ges.*, **62**, 554～562(1929).

[35] Clauson Kaas, N. et al., *Acta Chem. Scand.*, **2**, 109(1948).

[36] "Ullmann", vol. A. 12, p. 121, 1989.

[37] 上海市化轻公司第二化工供应部编,《化工产品应用手册·有机化工原料》, 上海科学技术出版社, 上海, 1988年。

[38] Stone, J. E., Blundell, M. J., *Can. J. Res.*, **28B**, 676～682(1950); *CA*, **45**, 2370.

[39] Fleury, P., Poirot, G., *J. Pharmac. Chim.*, **26**, 87～96

(1922).
[40] Fleury, P., Poirot, G., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **4**, 252～266 (1922); *CA*, **16**, 4159.
[41] Akabori, S., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **66**, 139(1933).
[42] Jayme, G., Sarten, P., *Biochem. Z.*, **308**, 109(1941); *CA*, **37**, 1348.
[43] Dox, A. W., Plaisance, G. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2156 (1916).
[44] Adams, G. A., Castagne, A. E., *Can. J. Res.*, **26B**, 314～324 (1948); *CA*, **42**, 5377.
[45] Blanksma, J. J., Wackers, M. L., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **55**, 655～660(1936); *CA*, **38**, 7104.
[46] Reichstein, T., *Helv. Chim. Acta*, **9**, 799～803(1925).
[47] *Org. Synth. Coll.*, V, 976(1973).
[48] "Ullmann", vol. A. 12, p. 215, 1989.
[49] Danilov, V. B., Melnikova, Ye V., *Probl. Gig. Organ. Zdravookhr, Vib.*, **5**, 55～58(1976); *CA*, **90**, 146950x.
[50] Flek, J., Sedivec, V., *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **41** (3), 159～158(1978).
[51] Leonhard, R. H., Hajug, G. J., *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 390 (1945).
[52] US 2307644(1943), (Comm. Solvent Corp.).
[53] Heines, S. V., Nord, F. F., *Arch. Biochem.*, **11**, 521～530 (1946); *CA*, **41**, 1385.
[54] Neuberg, C. et al, *Arch. Biochem.*, **19**, 163～169(1948).
[55] "Criteria for a Recommended Standard: Occupational Exposure to Furfuryl Alcohol", DHEH(NIOSH)Publ. 79～142, Government Printing Office, Washington, D. C. 1979.
[56] QO Chemicals Report, Hazelton Laboratories American Inc., Angest 26, 1987.
[57] Hund, C. D., Goldsby, A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2558 (1932).
[58] Milas, N. A., Walsh, W. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1389 (1935).
[59] Marquis, R., *Ann. Chim. Phys.*, **4**, (8)196～288(1905).
[60] Starr, D., Hixon, R. M., *Org. Synth.*, **16**, 77(1936); *Coll.*, II, 566(1943).
[61] Reichstein, T., *Helv. Chim. Acta*, **13**, 356～360(1930).
[62] Diels, O., Alder, K., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **62**, 554(1929).
[63] Woodward, R. B., Baer, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1161 (1948).
[64] Norton, J. A., *Chem. Rev.*, **31**, 319(1942).
[65] Butler, G. B. et al., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **4**, 51～60 (1970).
[66] Kamo, B. et al., *Polym. J.*, **6**(2), 121(1974).
[67] Gaylord, N. G. et al., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **6**, 1459～1480(1972).
[68] Gaylord, N. G. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1527～1537(1978); *CA*, **89**, 130001.
[69] Berlin, A. A. et al., *Vysokomol. Soedin.*, Ser. A, **18**(4), 926～935(1976); *CA*, **85**, 94712.
[70] Юрьев, Ю. К., *Ж. О. Х.*, **8**(6), 6(1949).
[71] Юрьев, Ю. К. et al, *Ж. О. Х.*, **11**, 1128～1134(1941).
[72] Юрьев, Ю. К., Тропова, В. А., *Ж. О. Х.*, **10**, 31～34 (1940).
[73] Jurjew, J. K., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **69**, 1002(1936).
[74] US 2374149(1945), Whitman, G. M.; *CA*, **40**, 366.
[75] Paul, R. M., *Bull. Soc. Chim. France*, **5**(5), 1592(1938).
[76] Paul, R. M., *Bull. Soc. Chim. France*, **8**(5), 507～519(1941).
[77] Paul, R. M., *Compt. Rend.*, **206**, 1028～1030(1938); *CA*, **32**, 4981.
[78] US 2846449(1958), Banford, W. H., Manes, M. M.; *CA*, **53**, 2251.
[79] SU 118510(1959), Moshkin, P. A. et al.; *CA*, **53**, 22016.
[80] SU 184875(1966), Moshkin, Yu. P. et al.; *CA*, **66**, 115587.
[81] US 3021342(1962), Manly, D. G. (Quaker); *CA*, **56**, 15489.
[82] US 3223714(1965), Manly, D. G., O'Halloran, J. P. (Quaker); *CA*, **64**, 6618.
[83] US 3007941(1961), Copelin, H. B., Garnett, D. I. (Du Pont); *CA*, **56**, 7281.
[84] US 3257417(1966), Dunlop, A. P., Huffman, G. W.; *CA*, **65**, 5441.
[85] EP 96913(1983), Lejemble, P. et al.; *CA*, **100**, 120867.
[86] Wilson, C. L., *Org. Synth. Coll.*, **1**, 274(1941).
[87] US 3238225(1966), Brill, W. F., Besozzi, A. J.; *CA*, **64**, 15844.
[88] JP 7338292(1973), Inoue, H. et al; *CA*, **79**, 70644.
[89] US 4268421(1981), Garnett, D. I., Peterson, M. L.; *CA*, **95**, 97572.
[90] US 3904584(1975), Jones, R. J., O'Rell, M. K.; *CA*, **84**, 18333.
[91] US 3905941(1975), Jones, R. J.; *CA*, **84**, 18054.
[92] US 3927027(1975), Jones, R. J., Green, H. E.; *CA*, **84**, 90750.
[93] US 3951902(1976), Jones, R. J. et al.; *CA*, **85**, 65004.
[94] GB 1402705(1975); DE 2420875(1974), Stigliani, G. et al.; *CA*, **82**, 44068.
[95] US 3850832(1974); DE 2162673(1973), Wegemund, B. et al; *CA*, **79**, 93754.
[96] Williams, D. L., Dunlop, A. P., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 239(1948).
[97] Dunlop, A. P., Peters, F. N., "The Furans", ACS Monograph 119, Reinhold Publ. Co., New York, 1953.
[98] Dunlop, A. P. & Peters, F. N., Jr., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1639(1940).
[99] Marcusson, J., *Angew. Chem.*, **32** I, 113～115(1919).
[100] Illari, G., *Gazz. Chim. Ital.*, **77**, 389～398(1947); *CA*, **42**, 2959.

[101] 中村儀郎,齋藤实,工業化学雜誌,62,1178～1180(1959).
[102] Каменский,И. В. et al.,*Пласт. Масс.*,(5),5～8(1973).
[103] Gandini,A.,*Adv. Polym. Sci.*,25,47(1977).
[104] Galego,N.,Gandini,A.,*J. Polym. Sci.,Polym. Chem. Ed.*,15,1027～1028(1977).
[105] Gandini,A. et al.,*Can. J. Chem.*,54,3095(1976).
[106] Natta,G. et al.,*J. Polym. Sci.*,58,1201～1210(1962).
[107] Гирдюк,В. В. et al.,*Ж. прик хим.*,39,2601～2604(1966);40,1386(1967).
[108] Шелкунов,Н. Г. et al.,*Хим. гетер. соед.*,5,755～757(1969).
[109] Каменский,И. В. et al.,*Пласт. масс.*,12,9～13(1960).
[110] Isacescu,D. A. et al.,*Rev. Roum. Chim.*,10,219～231(1965).
[111] Chute,W. J.,Wright,G. F.,*J. Org. Chem.*,10,541(1945).
[112] Gilman,H.,Wright,G. H.,*J. Am. Chem. Soc.*,52,2550(1930).
[113] Husemann,E.,Schulz,G. V.,*Z. Phys. Chem.*,(B)52,23～49(1942).
[114] LaForge,F. B.,*Ind. Eng. Chem.*,13,1024(1921).
[115] LaForge,F. B.,Mains,G. H.,*Ind. Eng. Chem.*,15,823(1923).
[116] Pigman,W. & Horton,D. (eds),"The Carbonhydrates",vol. IIA,pp. 447～467,Academic Press Inc.,New York,1970.
[117] Browne,R. I.,"Handbook of Sugar Analyses",John Wiley & Sons,Inc.,New York,1912.
[118] Stone,W. E.,*Ber. Dtsch. Chem. Ges.*,24,3019～3021(1891).
[119] Hund,C. D.,Isenhour,L. L.,*J. Am. Chem. Soc.*,54,317(1932).
[120] Brownlee,H. J.,*Ind. Eng. Chem.*,19,422(1927).
[121] Brownlee,H. J.,*Ind. Eng. Chem.*,40,201(1948).
[122] US 2689250(1954),Natta,G..
[123] 樊醒民、吕小虎,山西化工,(4),15～17(1983)。
[124] US 1919877(1927);1919878(1928),Brownlee,H. J. (Quaker).
[125] CS 218738(1985),Rendos,F. et al.;*CA*,105,193248.
[126] SU 1225841(1986),Mukhin,B. P. et al.;*CA*,105,190898.
[127] Hottenroth,B.,Purr,A.,*Chem. Eng. Techn.*,25,81～88(1953).
[128] Бутина,А. Я. et al.,*Хим. древ.*,3,75～78,79～84;4,100～102;5,73～76(1986);3,18～21;5,65～71(1987).
[129] 何源禄等,林产化学与工业,6(3),159～161(1986).
[130] SU 1279986(1986),Asmolova,R. E. et al.;*CA*,106,138245。
[131] 马宝岐,石油化工,14(2),97～100(1985)。
[132] 马作恕、王敬民,化工环保,6(3),159～161(1986)。
[133] 马宝岐、韩玻,化工环保,4,365～367(1984)。
[134] 马宝岐、张晓文,陕西化工,(4),6～9(1984)。
[135] 寇喜寿,化学世界,27(12),558～561(1986)。
[136] DE 719704(1942),Groth,B. S. (Henkel & Cie);*CA*,37,5420.
[137] DE 719890(1940),Jayme,G.,Sarten,P.;*CA*,37,5420.
[138] BE 445268(1942),Phrix,A. G.;*CA*,38,618.
[139] Marpillero,P.,*Papier fabrikant*,40,9～13(1942);*CA*,37,3599.
[140] DE 493480(1926),Kübler,Niethammer,Leupold,C. W.;*CA*,24,2884.
[141] Ogait,A.,*Papier*,6,7～9(1952);*CA*,46,4792.
[142] DE 707638(1941),Rieche,A. et al. (I. G.);*CA*,37,2936.
[143] DE 742147(1943),Voss,W.,Ringel,J. (I. G.);*CA*,40,466.
[144] DE 726432(1942),Scholz,P.,Kassner,H. (Metallgesellschaft);*CA*,37,6279.
[145] FR 878611(1942),Thüringische Zellwolle.
[146] Bryant,G. B. et al,*Oil Gas J.*,33,50(1935);CA,29,6412.
[147] Kemp,L. C. et al.,*Ind. Eng. Chem.*,40,220(1948).
[148] FR 2595370(1987),Chopinet,A.;CA,108,115562.
[149] CN 85100437(1986),丁健樽等。
[150] Gloyer,S. W.,*Ind. Eng. Chem.*,40,228(1948).
[151] US 1715084(1928);US 1715088(1928);*CA*,284983(1928),Kaiser,H. E. & Hancock,R. S.;*CA*,23,3588.
[152] US 4643847(1987),Sanderson,T. F.;*CA*,106,158190.
[153] Buell,C. K.,Boatright,R. G.,*Ind. Eng. Chem.*,39,695(1947).
[154] US 1882978(1928),Schmidt,O.,Grossinsky,O. (I. G.);*CA*,27,737.
[155] GB 319025(1928),(I. G. Farben Ind. A-G);*CA*,24,2468.
[156] DiPerna,C. J. et al.,*Chem. Technol.*,8,750(1978);*CA*,90,139860.
[157] DE 307075(1917),Steimmig,F..
[158] DE 302460(1917),(Chem. Fabrik Heyden);*CA*,15,177.
[159] US 1558442(1924),Ellis,C.;*CA*,20,290.
[160] Coffignier,C.,*Bull. Soc. Chim. France*,27(4),865～867(1920);*CA*,15,766.
[161] US 1381485(1920),Mains,G. H.;*CA*,15,3560.
[162] US 1483587(1924),Mains,G. H.;*CA*,18,1210.
[163] US 1760076(1930),Miner,C. S. (Quaker);*CA*,24,3654.
[164] 袁锡铭,皮革科技,(4),30(1984)。
[165] 特許公報 8688141(1986),石川潔,神田浩.
[166] SU 1208043(1986),Fatkhullaev,E. et al.;*CA*,105,

25473.
[167] SU 1240778(1986),Loladze,T. N. et al. ,*CA*,**105**,135179.
[168] JP 84213782(1984),Honma,N. ;*CA*,**102**,168439.
[169] JP 84197475(1984),Honma,N. ;*CA*,**102**,133760.
[170] JP 84204671(1984),Honma,N. ;*CA*,**102**,115315.
[171] JP 84215371(1984),Honma,N. ;*CA*,**102**,133769.
[172] JP 7819693(1978),Futamono,M. et al. ;*CA*,**89**,112119.
[173] Siegfried,K. J. ,"Furan Polymers",in Bikales,N. M. (eds),"Encyclopedia of Polymer Science and Technology",vol. 7,pp. 432～445,John. Wiley & Sons. Inc. ,New York,1967.
[174] SU 1224289(1986),Popova,O. et al. ;*CA*,**105**,28876.
[175] 肖伟梁、焦扬声,玻璃钢/复合材料,(5),6～12(1987)。
[176] Komatsu,S. ,Masumoto,M. ,*Bull. Chem. Soc. Jpn.* ,**5**,241～248(1930).
[177] Paul,R. ,*Bull. Soc. Chim. France,Mem.* ,**14**(5),158～176(1947).
[178] Wojcik,B. H. ,*Ind. Eng. Chem.* ,**40**,210(1948).
[179] US 2041184(1932),Isenhour,L. L. (Quaker);*CA*,**30**,4515.
[180] DE 178726(1927),Boehringer,C. H. ,Sohn.
[181] Baizer,M. M. ,"Proc. BIO Exp. ";*CA*,**108**,121756.
[182] GB 461671(1935),Fleming,A. H. ;*CA*,**31**,5542.
[183] Marcusson,J. ,*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* ,**58**,869(1925).
[184] Pummerer,R. ,Gump,W. ,*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* ,**56**,999～1008(1923);*CA*,**17**,3163.
[185] Barr,J. B. ,Wallon,S. B. ,*J. Appl. Polym. Sci.* ,**15**,1079(1971);*CA*,**75**,37095.
[186] Rathi,A. K. A. ,Chanda,M. ,*J. Appl. Polym. Sci.* ,**18**,1541～1548(1974);*CA*;**81**,64103.
[187] Krishnan,T. A. ,Chanda,M. ,*Angew. Makromol. Chem.* ,**43**,145～156(1975);*CA*,**82**,171525.
[188] Wewerka,E. M. et al. ,*J. Appl. Polym,Sci.* ,**15**,1437(1971);*CA*,**75**,49791.
[189] Leitheiser,R. H. et al. ,"Proceedings ACS Meeting",Apr. 2～6,1979;*CA*,**92**,59846.
[190] 李国莱等,华东化工学院学报,**13**(1),67～75(1987)。
[191] Kaufmann,W. E. ,Adams,R. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**45**,3029(1923).
[192] Calingaert,G. ,Edgar,G. ,*Ind. Eng. Chem.* ,**26**,878～881(1934).
[193] Adkins,H. ,Connor,R. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**53**,1091～1095(1930).
[194] US 2094975(1937),Adkins,H. ,Connor,R. (Quaker);*CA*,**31**,8549.
[195] Brown,H. D. ,Hixon,R. M. ,*Ind. Eng. Chem.* ,**41**,1382(1949).
[196] Moshkin,P. A. ,"Voprosy Ispol'zovan,Pentozan-soderzhashchego Syr'ya,Trudy Vsesoyuz",Soveshchaniya Riga,1955,pp. 225～254(Pub. 1958);*CA*,**53**,15048.
[197] Scipioni,A. ,*Atti Ist. Veneto*,**116**,113～122(1958);*CA*,**54**,8774.
[198] BR 8401914(1985),Barbe,C. E. et al. ;CA **105**,116971.
[199] DE 3425758(1985),Hinnekens,H. ;CA,**102**,168657.
[200] JP 84190984(1984),(Kao Corp.);CA,**102**,166603.
[201] US 2754304(1956),Swadesh,S. (Quaker).
[202] SU 175978(1964).
[203] Bremmer,J. G. M. & Keeys,K. F. ,*J. Chem. Soc.* ,1947,1068～1080.
[204] SU 282332(1969),Sokol'skii,D. V. et al. (Kazakh Chem. Technology Inst);*CA*,**74**,87815.
[205] US 2754304(1952),Swadesh,S. (Quaker);*CA*,**50**,14810.
[206] FR 1419759(1964),Usine de Melle;*CA*,**65**,7142.
[207] US 2487054(1946),(Du Pont);*CA*,**44**,3029.
[208] GB 710447(1952),Huillard,E. ;*CA*,**49**,11719.
[209] Sultanov,A. S. et al. ,*Khim. Khlopchabuka*,Akad. Nauk Usbek SSR,Inst. Khim. Rastitel Veshchester,pp. 146～150,1959;*CA*,**55**,11385.
[210] Lukes,R. M. ,Wilson,C. L. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**73**,4790～4791(1951).
[211] DE 835148(1944),(BASF).
[212] DRBP,*Org. Chem.* ,**6**,2295(1950～1951).
[213] Jadot,J. ,Braine,R. ,*Bl. Soc. Roy. Sci. Liege*,**25**,52～78(1956);*CA*,**50**,16651.
[214] Beisekov,T. et al. ,*Gidroliz Lesukhim. Prom-st*,(5)9～11(1984);*CA*,**102**,45714.
[215] Erzhanova,M. S. et al. ,*Tezr. Ova. Pererab. Miner. Org. Syr'ya*, **3**,153(1976);*CA*,**91**,56726.
[216] Lintner,C. J. ,V. Liebig,H. J. ,(Hoppe Seyler)Z. ,*Physiol. Chem.* ,**72**,449～454(1911);*CA*,**5**,3297.
[217] Wilson,W. C. ,*Org. Synth. Coll.* ,I,276～280(1941).
[218] US 1906873(1933),Peters,F. N. ,Jr. (Quaker);*CA*,**27**,3485.
[219] Беркенгейм,А. М. ,Данкова,Т. Ф. , *Ж. О. Х.* , **9**,924(1939).
[220] Салчинкин,А. П. ,Данкова,Л. В. ,*Ж. прик. хим.* , **31**,1902(1958).
[221] US 4666626(1987),Francisco,R. L. ;*CA*,**107**,98367.
[222] JP 8671154(1986),Unosaki,N. et al. ,*CA*,**105**,83718.
[223] JP 8678533(1986),Unosaki,N. et al. ,*CA*,**105**,83719.
[224] JP 8652954(1986),Kawakatsu,Y. ,Takahashi,S. ;*CA*,**105**,47373.
[225] JP 8652955(1986),Kawakatsu,Y. ,Sakai,M. ,*CA*,**105**,47374.
[226] Wakefield,B. D. ,*Production*,(10),72～76(1976).
[227] US 4644022(1987),Iyer,R. ;*CA*,**106**,218135.
[228] Thomas,A. & Allen,D. V. ,*Met. Australas*,(July 10),8～11(1978);*CA*,**89**,201331.

[229] JP 84227943(1984),(Kao-Quaker Co. Ltd.);*CA*,**102**,207968.
[230] Buell,W. H.,*Foundry*,**89**(2),64(1961).
[231] Dorfmueller,A.,Jr.,*Foundry*,**90**(4),54～59(1962).
[232] Schaum,J. H.,*Mol. Cast.*,**68**(12),50(1978).
[233] Briggs,K.,Armistead,B.,*Foundry Trade J.*,**152**,641～647(1982);*CA*,**97**,201859.
[234] JP 8716845(1987),Sawa,M.,Takahashi,S.;*CA*,**106**,218133.
[235] CN 86104949(1987),胡清等。
[236] 沈雁,铸造,(5),13～15(1987)。
[237] US 4694905(1987),Armbruster,D. R.;*CA*,**108**,39795.
[238] US 4713294(1987),Armbruster,D. R.,Johnson,C. K.;*CA*,**108**,136200.
[239] JP 86158853(1986),Hasegawa,S. et al.,*CA*,**105**,210162.
[240] 尚淑珍等,铸造,(8),8～12(1987)。
[241] JP 87179847(1987),Nakane,S. et al.;CA,**108**,9590.
[242] SU 1321510(1987),Matveenko,I. V. et al;CA,**107**,221688.
[243] Launikitis,M. B.,*Manag. Corros. Plast.*,Series 3,190～202(1977),CA,**89**,164208.
[244] 高上英,强化塑料,(22),4～7(1984)。
[245] 袁石权,化工机械,**12**(5),60～61(1985)。
[246] JP 8522973(1985),Mitsubishi Heavy Industries Ltd.,;*CA*,**102**,205586.
[247] JP 642096(1964),Izumi,M. et al.;*CA*,**61**,789.
[248] JP 6424730(1964),Izumi,M.;*CA*,**64**,5850.
[249] Leitheiser,R. H. et al.,*Fire Prevention Science and Technology*,**22**,21～27(1979);*CA*,**92**,164622.
[250] JP 87212262(1987),Tadokoro,M. et al.,*CA*,**107**,241531.
[251] US 4016111(1977);DE 2514542(1975),Wolff,P. L.,Gent,J. A. G..
[252] US 4029611(1977),Cenker,M. et al.;*CA*,**87**,69190.
[253] US 3922238(1975);DE 2523029(1975),Narayan,T. L.,Cenker,M.;*CA*,**84**,45436.
[254] DE 2546183(1976);BE 834168(1976),Cenker,M.,Narayan,T. L.;*CA*,**85**,109389.
[255] Thoini,A. K. et al.,*J. Cell. Plastics*,7,294～301(1971);CA,**76**,8656.
[256] Покровский,С. Л. и др.,*Пласт. масс.* **3**,40～41(1987).
[257] DE 3614111(1987),Hahn,H. et al.;*CA*,**108**,76719.
[258] CS 239830(1987),Slanicka,S.,Janotka,I.;*CA*,**107**,182287.
[259] FR 2583411(1986),du Pont,D.;*CA*,**106**,200747.
[260] 黄明光,腐蚀与防护,(3),42～43(1985)。
[261] DE 3414153(1985),Flessner,G. et al.,*CA*,**104**,69978.
[262] JP 86186209(1986),Marumo,C. et al.;*CA*,**106**,105431.
[263] JP 86232568(1986),Yoshida,M. et al.;*CA*,**106**,105452.
[264] JP 86836l2(1986),Okabayashi,H.;*CA*,**105**,104680.
[265] DE 3545793(1986),Ono,T.,Murayama,N.;*CA*,**105**,101695.
[266] EP 121781(1984),Imamura,T.;*CA*,**102**,38440.
[267] DE 3319505(1984),Frenichs,F.;*CA*,**102**,63109.
[268] JP 8500722(1985),(Japan Synthetic Rubber Co. Ltd.);*CA*,**102**,196463.
[269] JP 86126182(1986),Yokomori,Y.,Hayakawa,S.;*CA*,**106**,51799.
[270] Katselbogen,V. A. et al.,*Stroit. Mater. Konstr.*,(1),14;(1987);*CA*,**107**,82805.
[271] Nowicki,J.,Maciejewski,Z.,*Przem. Chem.*,**64**,20～22(1985);CA,**102**,203813.
[272] 张学敏,薛靖,食品科学,**95**,14～16(1987)。
[273] JP 87110706(1987),Nakagawa,Y. et al.;*CA*,**107**,42200.
[274] JP 87262711(1987),Goto,M.;*CA*,**108**,133120.
[275] Alvarez,A. et al.,*Sobre Deriv. Cana Azucar*,**19**(3),30～32(1985);*CA*,**107**,9088.
[276] Hunt,C. D. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,**55**,1082～1084(1933).
[277] DE 908023(1954),Meyer,G. (Farbenfabriken Bayer A·G);*CA*,**52**,10201.
[278] Harrisson,R. J.,Moyle,M.,*Org. Synth. Coll.*,**4**,493(1963).
[279] US 2041184(1936),Isenhour,L. L. (Quaker);*CA*,**30**,4515.
[280] Zanetti,J. E.,Beckmann,C. O.,*J. Am. Chem. Soc.*,**48**,1067(1926).
[281] 周朝华、李颜锋,兰州大学学报(化学专辑),**21**(1),40～47(1985)。
[282] Smith,H. A.,Fuzek,J. F.,*J. Am. Chem. Soc.*,**71**,415～419(1949).
[283] Wilson,C. L.,*J. Am. Chem. Soc.*,**70**,1313～1315(1948).
[284] Moore,J. A.,Kelly,J. E.,*Macromolecules*,**11**,568～573(1978).
[285] Moore,J. A.,Kelly,J. E.,*J. Polym. Sci.*,*Polym. Chem. Ed.*,**16**,2407～2409(1978).
[286] JP 7340763(1973),Matsumoto,I. et al.;*CA*,**79**,66157.
[287] Newth,F. H.,Wiggins,L. F.,*Research*(London),**3**(Suppl.),50～51(1950);*CA*,**44**,6848.
[288] US 3083236(1963),Utne,T. et al.,*CA*,**59**,9985.
[289] Kottke,R. H.,Bloomquist,A. E. (Quaker),*Am. Foundrymen's Soc.*,**86**,215(1978);*CA*,**90**,172761.
[290] FR 2556344(1985),(Societe Francaise des Petroles);*CA*,**104**,131944.
[291] DE 696779(1940),Reppe,W. et al(I. G.);*CA*,**35**,5915.
[292] DE 850750(1943),(BASF).
[293] DE 1043342(1957),(BASF).
[294] DE 713565(1939),Reppe,W.,Trieschmann;*CA*,**38**,

1533.
[295] Cloke, J. B., Ayers, O., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2144～2145(1932).
[296] GB 851692(1960), (Quaker Oats Co.); *CA*, **55**, 10469.
[297] GB 855225(1960), (Quaker); *CA*, **55**, 19955.
[298] US 2772291(1956), McShane, H. F., Jr., Gilbert, W. W.; *CA*, **51**, 10584.
[299] US 2772292(1956), McShane, H. F., Jr., Ramsey, R. B., Jr.; *CA*, **51**, 10585.
[300] US 2772293(1956), Gilbert, W. W., Howk, B. W. (du Pont); *CA*, **51**, 10585.
[301] DE 1593073(1966); GB 1149784; US 3492314(1966); *CA*, **68**, 49113.
[302] DE 1901870(1960); FR 200070; *CA*, **72**, 12552.
[303] Mitsubishi Petrochemical, *Ind. Eng. Chem.*, **62**(4), 24～32(1970).
[304] Mitsubishi Petrochemical, *Hydrocarbon Process.*, **49**(11), 176～178(1970).
[305] CA 546591(1957), (du Pont).
[306] US 2790813(1957), Bente, P. F., Jr. (du Pont); *CA*, **51**, 14819.
[307] US 3074968(1968), Hemker, H. W.; *CA*, **58**, 8141.
[308] Wragg, R. T., *J. Chem. Soc.*, 7162～7165(1965).
[309] Brown, L. H., Hill, J. W. (Quaker), *J. Chem. Eng. Data*, 5(1), 56～58(1960); *CA*, **54**, 16898.
[310] Johnson, J. R., *Org. Synth.*, **20**, 55(1940).
[311] Baeyer, A., *Ber Disch. Chem. Ges.*, **10**, 357(1877).
[312] US 2636902(1953), Taylor, A. W. C. et al.; *CA*, **48**, 3991.
[313] US 3238214(1966), Manly, D. G. et al., *CA*, **64**, 17551.
[314] US 3163652(1964), Manly, D. G. et al., *CA*, **62**, 7732.
[315] GB 593617(1947), Bremner, J. G. M., Coats, R. R.; *CA*, **42**, 1969.
[316] US 2557904(1951), Britton, E. C. et al.; *CA*, **46**, 1586.
[317] Goodings, E. P., Wilson, C. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4801(1951).
[318] GB 571418(1945), Wilson, C. L., Bagnall, W. H.; *CA*, **41**, 1711.
[319] Wilson, C. L., *J. Chem. Soc.*, 52(1945).
[320] Goodings, E. P., Wilson, C. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4798～4800(1951).
[321] US 2768978(1956), Robertson, J. A.; *CA*, **51**, 5114.
[322] Landa, S., Mostecky, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **20**, 430～435(1955); *CA*, **50**, 771.
[323] Cass, O. W., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 216(1948).
[324] Cass, O. W., *Chemurgic Dig.*, **8**(6), 6(1949).
[325] US 3518281(1970), Holtman, D. C..
[326] Naylor, R. F., *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2749～2755.
[327] Юрьев, Ю. К. & Вендельштейн, *Ж. О. Х.* **22**, 687～691(1952).
[328] US 1903850(1927), Peters, F. N., Jr. (Quaker); *CA*, **27**, 3224.
[329] US 1906873(1928), Peters, F. N., Jr. (Quaker); *CA*, **27**, 3486.
[330] Burdick, H. E. & Adkins, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 438(1934).
[331] 马兴仑, 陕西化工, (4), 14～16(1985)。
[332] US 2506921(1950), Gottfried, S.; *CA*, **44**, 8066.
[333] Lowes, E. S., *Perfumer. Essent. Oil Rec.*, **53**, 121(1949).
[334] US 2171490(1937), Endres, R..

Fulideer-Kelafuci fanying

弗里德尔-克拉夫茨反应　Friedel-Crafts Reaction

叶秀林　北京大学化学系

1. **概述** …… 981
2. **Friedel-Crafts 反应的一般原理** …… 981
3. **Friedel-Crafts 烷基化反应** …… 983
4. **Friedel-Crafts 酰基化反应** …… 988
5. **与 Friedel-Crafts 反应相关的一些反应** …… 992
5.1. Jacobsen 烷基迁移反应 …… 992
5.2. Fries 酚酯重排反应 …… 993
5.3. Gattermann-Koch 反应 …… 996
5.4. Gattermann 反应 …… 997
5.5. Hoesch 反应 …… 999
5.6. Vilsmeier 反应 …… 1000
5.7. Kolbe-Schmitt 反应 …… 1002
5.8. Reimer-Tiemann 反应 …… 1004
6. **不饱和脂肪烃的烷基化反应和酰基化反应** …… 1006
6.1. 烷烯离子对烯烃的烷基化反应 …… 1006
6.2. 酰氯和酸酐对烯烃的加成反应及酰基化反应 …… 1008

参考文献 …… 1010

1. 概　述

1877 年，C. Friedel 和 J. M. Crafts 可能是为了改变 Wurtz 反应的条件，试验用铝粉与氯戊烷反应[1]。开始时，即使在加热下也看不出有明显的反应，但随着一个引发阶段之后，当生成的氯化铝达到一定量时，即发生一个冒出氯化氢气体的反应。由此推测氯化铝可能是引起该反应的催化剂，并通过实验证实了这个推测。仔细地研究了这个反应的产物，得知产物是戊烯的聚合物和戊烯与氯戊烷的缩合物。这个结果导致了直接用一个烃与氯戊烷进行实验。于是发现：在氯化铝的作用下，氯戊烷可与苯温和地发生反应，而生成戊苯。后来，Friedel 和 Crafts 以及其他研究者发现，几乎所有的氯代烷和溴代烷都能与芳烃在卤化铝的作用下，生成不同类型的烷基取代的芳烃，而成为一个通用的合成反应[2]。如下：

$$Ar—H+RX \longrightarrow Ar—R+HX$$

Friedel 和 Crafts 随即发现，上述反应中的卤代烷可以替换成酰氯，而发生芳烃被酰基化成为含芳基的酮的反应[3]：

$$Ar—H+RCOX \longrightarrow Ar—COR+HX$$

因此，Friedel-Crafts 反应包含两个反应，烷基化反应和酰基化反应。两者的差别是 Friedel-Crafts 烷基化反应在一个芳烃环系上通常可以发生多元的烷基化反应，而 Friedel-Crafts 酰基化反应一般只发生一元的酰基化反应。催化剂如氯化铝的用量，前者相对于烷基化试剂是催化量的，而后者相对于酰基化试剂是超过等当量的或更大量过量的。

Friedel-Crafts 反应，无论是其烷基化反应还是酰基化反应，通常都比较容易进行，要求的条件不算苛刻，主要的要求是干燥和无水，所以可以广泛应用，是制备各种烷基芳烃和含芳基的酮的常用反应。

2. Friedel-Crafts 反应的一般原理[2~4]

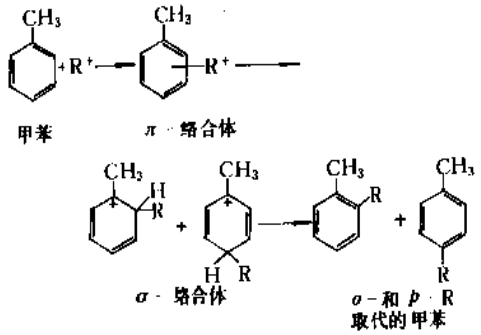
Friedel-Crafts 反应属于对芳香环系的亲电取代反应，所以像一般的芳香族的亲电反应，如硝化反应、磺化反应和卤代反应那样。当环系上原先含有给电子的基团时，使环系的电子密度增大，反应比较容易进行，而原先含有吸电子的基团时，则反应比较难进行，但对于 Friedel-Crafts 反应却通常不进行或难进行。

据研究，芳香环系的亲电取代反应，像脂肪族化合物的烯键的亲电加成反应一样，都是亲电试剂，对于 Friedel-Crafts 烷基化反应是 R^+，酰基化反应是

$R-\overset{+}{C}=O$，先与芳香化合物的π-电子体系松弛地结合，形成π-络合体。此π-络合体发生重排，亲电试剂R^+或$R-\overset{+}{C}=O$转而与π-体系的一个碳原子结合，其倾向当然是与电子密度较大的碳原子结合。所形成的带正电荷的体系，被称为σ-络合体，应当具有尽可能稳定的结构。然后，再自该σ-体系中失去一个H^+，即完成整个芳香取代反应的过程。这些过程可与脂肪族化合物的烯键的亲电加成反应进行比较，并显示其差别如上。

烯烃的亲电加成反应[5]见式（1）。

芳烃的亲电取代反应：

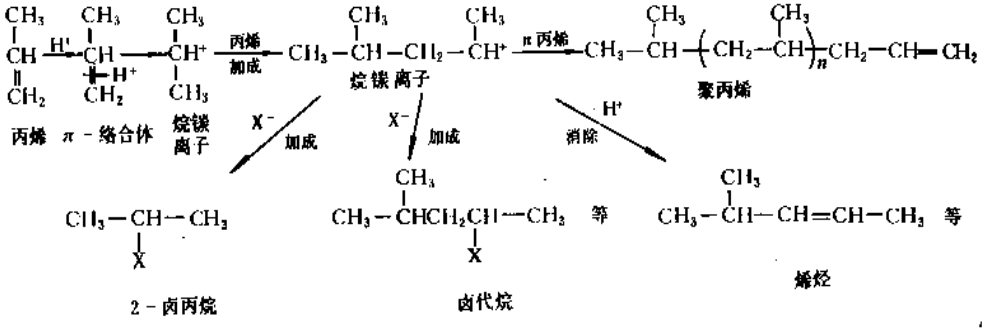


这两类化合物在亲电反应的差别，可以归纳如下两点：

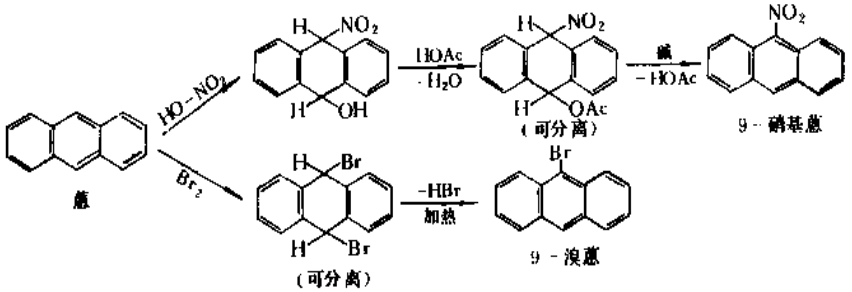
（1）芳香环系表现具有保持其完整的芳香结构的特殊倾向性，即在反应中很难分离出，但在特定的例子中可以分离，证明其过程中存在的σ-络合体，不像脂肪族烯烃那样容易得到加成的饱和产物。这种σ-络合体更倾向于在进一步的反应中，从体系中失去一个H^+离子，并恢复其特有的芳香结构，而保持其六元环共轭体系芳香性。即共轭大π-体系，因π-电子离域，释出大量离域能，使体系的能量下降而趋于稳定的表现和结果。脂肪族化合物缺乏这个条件，所以倾向于再加入一个负离子，故成为加成反应，而在反应条件较强烈的情况下，如温度偏高，也可以发生消除一个H^+离子的反应，生成双键改变了位置的一个新的烯烃。

为了证实芳香族化合物的亲电取代反应和脂肪族化合物烯键的亲电加成反应有一定的类似性。可以例举J. Meisenheimer等人早在1902年进行的关于蒽的一些加成-消除机理的取代反应的研究。他们取得了一系列可分离的中间加成物，后者经过加热或碱的处理才发生消除反应，而得到最后的取代产物[6]，如式（2）所示。

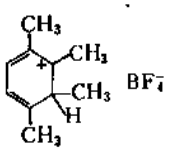
用这样的方法来类推芳香化合物的亲电取代反应，当然不能算严格。后来，在1951～1959年，有另外一些人，自多甲基苯和四氟硼酸（无水HF+BF_3）在较低的温度（−80～−20℃）下反应，制得了真正的对芳香环系的σ-络合加成物[1]。如下：



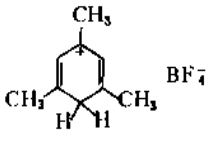
(1)



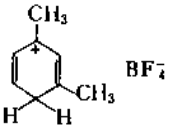
(2)



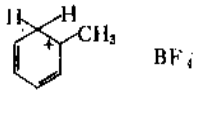
橙色，mp −10℃



黄色，mp −15℃

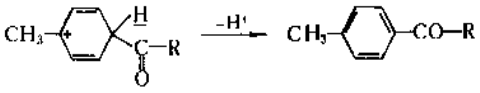


黄色，mp −55℃



黄绿色，mp −64℃

这些化合物具有像盐类那样的导电性，并且不溶于有机溶剂，在加热下即失去 HBF_4（成为 BF_3 和 HF）变回原来的芳香烃。这些加成物所以比较稳定，主要的原因之一，显然是因为它们是比 $AlCl_3$ 等常用的 Friedel-Crafts 反应催化剂强得多的超强酸 HBF_4 的盐。对于相同的一个"碱"来说，它与越强的酸生成的盐，原则上应当越稳定。这一类的盐的存在，显示了作为 Friedel-Crafts 烷基化反应所形成的中间体的可能结构，差别只在于稳定性不同。Friedel-Crafts 酰基化反应的中间体，从可能的结构上看，应当更不稳定，因为例如：



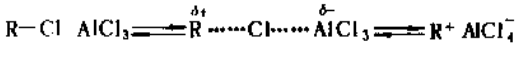
其中所示的H，除受 C^+ 的活化之外，它还是羰基 C=O 的 α-H，双重的活化作用，使这个 H更容易以 H^+ 的形式失去，而成为具有六隅共轭结构的稳定的大 π-体系。

(2) 环系上的取代基对芳香环系在化学反应性上的影响[1]。Friedel-Crafts 反应属于对芳香环系的亲电取代反应。R^+ 与 $R-\overset{+}{C}=O$ 相比，前者是较弱的核，所以 R^+ 通常只能在一些芳烃上或含有强给电子基团，如羟基和氨基的芳环上反应。动力学控制的反应，反应主要发生在先在基团的邻、对位，而如果反应呈现可逆性，如烷基苯类，则产物多为间位类型的热力学控制的，如 1,3,5-三甲苯等。

酰基 $R-\overset{+}{C}=O$ 是比 R^+ 电性强的核，所以卤代苯类也能被酰基化，因为卤素基团的定位效应决定于它们的非共用 p-电子对的共轭效应，所以反应主要发生在邻、对位上，但反应速度慢一些。酰基化反应多数都停止在一元酰基化上，因为所生成的产物是芳基酮，其羰基对芳香环系的母核呈钝化效应，同时因为酰基化反应不呈现可逆性，所以生成的产物在反应体系中不会发生改变取代基位置的异构化作用。正是由于这些原因 Friedel-Crafts 酰基化反应比其烷基化反应容易控制，因而也更为有价值。

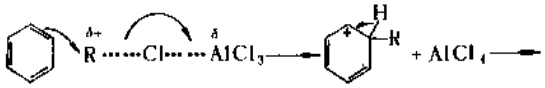
3. Friedel-Crafts 烷基化反应[2]

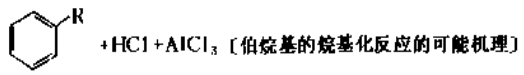
氯化铝等配位酸能使一般的卤代烷发生如下方式的极化作用和解离作用[4]：



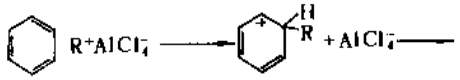
（配位复合体）　　（离子对）

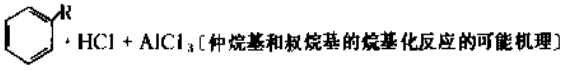
因此有可能对芳香体系进行亲电的烷基取代反应，即烷基化反应：





〔伯烷基的烷基化反应的可能机理〕





〔仲烷基和叔烷基的烷基化反应的可能机理〕

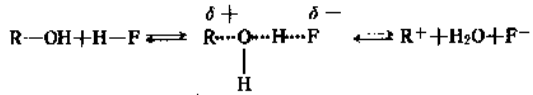
虽然氯化铝是最常用的有效催化剂，但是还有许多其它较弱的配位酸也是可用的，它们的作用强弱大致呈如下的顺序[1,2]：

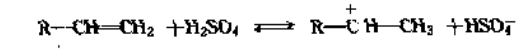
$AlCl_3$ > $SbCl_3$ > $FeCl_3$ > $SnCl_4$
178℃升华　mp2.8℃　mp282℃　bp114℃
bp140℃　bp315℃

> BF_3 > $TiCl_4$ > $ZnCl_2$
bp −101℃　bp136℃　mp262℃
bp732℃

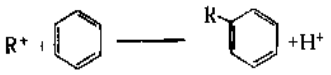
92℃/30mm Hg

由于阐明了 Friedel-Crafts 烷基化反应是烷鎓离子对芳香环系发生的亲电取代反应，所以为通过其它方法产生烷鎓离子而进行烷基化反应提供了可能性。例如，用醇或烯烃在某些强质子酸的作用下对芳香环系的烷基化反应：





在有芳香体系同时存在的情况下，即可能进行如下的反应：



常用的质子酸有：

HF ＞ H_2SO_4 (96%) ＞ P_2O_5 ＞ H_3PO_4

bp19.4℃ bp330℃ (分解) 347℃升华 213℃，$-\frac{1}{2}H_2O$

多种多样的烷基化试剂和催化剂，使进行 Friedel-Crafts 反应有可能选择比较合适的反应条件和得到较好的反应结果。

根据在一般实验中观察到的现象和得到的结果，完全无水的配位酸，如氯化铝，并不比稍稍受潮气侵染的催化剂更有利于反应的进行[7]。经过研究，表明由于水解作用而产生的卤化氢对于催化作用是必要的。因此，认为在反应中起作用的十分可能是在如下反应中生成的所示类型的质子酸：

$$HX+AlCl_3 \longrightarrow H^+AlX_4^-$$

所以用过于干燥的催化剂进行催化，反应的起始作用就显得很慢。应当指出，这些催化剂的强弱排列顺序并不总是合宜的，因为催化剂的活性还受反应条件和反应物的影响。此外，除去上面涉及的各种催化剂，后来还找到许多有效的和有特效的催化剂，这些将在有关的实例中提及。

根据烷鎓离子的产生的难易程度，被用作烷基化试剂的各级卤代烷和醇的反应性，大致呈如下的顺序[7]：

叔级 RX ＞ 仲级 RX ＞ 伯级 RX

叔级醇 ＞ 仲级醇 ＞ 伯级醇

同时，由于卤素原子越大，和催化剂如氯化铝的铝原子的配位越困难，所以各种卤素的卤代烷的反应性大致是[18]：

RF ＞ RCl ＞ RBr ＞ RI

这个顺序与卤代烷在其亲核取代反应中的反应性顺序刚好相反。因为在亲核的反应中所表现的反应性强弱决定于卤代烷中卤素基团的可极化性的大小，可极化性大的反应性强。

应当注意，在配位酸的作用下产生的伯级烷鎓离子具有异构化成为仲级和叔级烷鎓离子的倾向性，所以用伯级卤代烷或伯级醇作为烷基化试剂进行的 Friedel-Crafts 烷基化反应，得到的经常是异构烷基取代的产物。

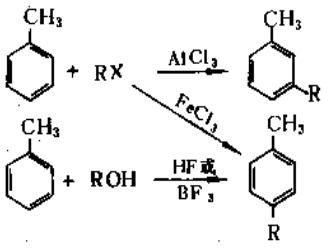
另外，由于所用烷基化试剂的不同，催化剂的用量也应当随之变动。一般用卤代烷和烯烃作为烷基化试剂只要用催化量的（约 1/10 摩尔比）催化剂就已足够，而用醇作为烷基化试剂，则至少要用等摩尔的催化剂。因为醇作为烷基化试剂，在反应中产生的等摩尔的水将使这些催化剂失去催化活性。

在烷基化反应中形成的产物烷基芳烃，因为烷基是活化芳香环系的取代基团，所以比未发生烷基化反应的原来的芳香族化合物，更容易发生进一步的烷基化反应。从而容易导致多烷基化反应产物的生成。因此，如果需要获得一元烷基化产物，就必须用大量过量起始的原料芳香族化合物。

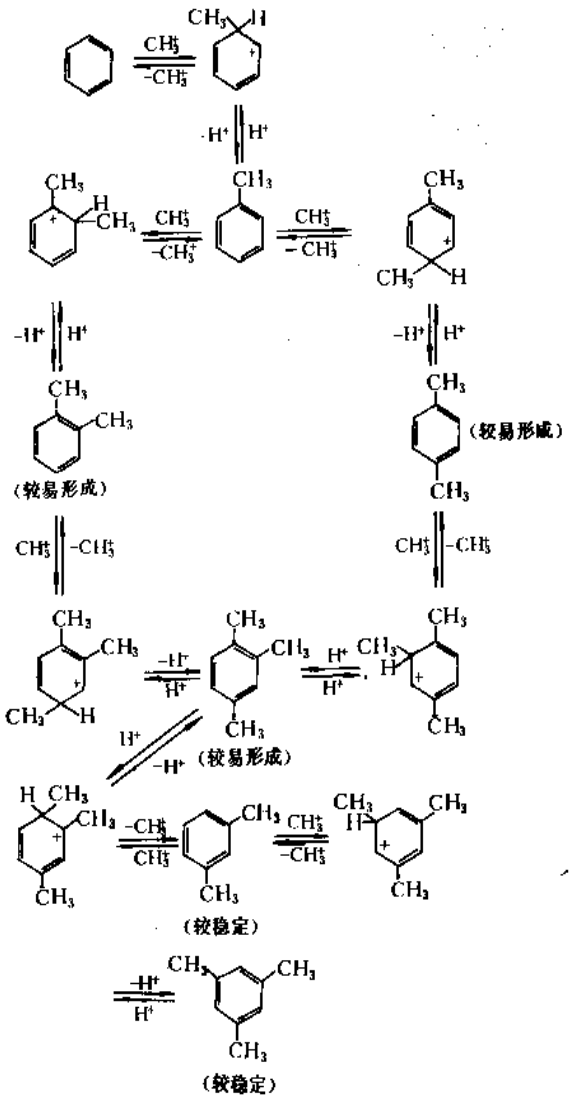
Friedel-Crafts 烷基化反应是可逆性反应。即烷基取代的芳香族化合物在配位酸催化剂，尤其是较强的催化剂，如氯化铝等的作用下，可发生脱烷基反应和再烷基化反应。而且，烷基芳烃，尤其是多烷基芳烃在高活性催化剂的作用下，还发生芳烃烷基的异构化反应和烷基转移的芳烃异构化等反应。

烷基是邻、对位定位基，能提高邻、对位的电子密度，而 Friedel-Crafts 烷基化反应是亲电取代反应，所以烷基化反应主要先在烷基的邻、对位进行，得到的产物多半是邻二烷基苯、对二烷基苯或 1,2,4-三烷基苯等等。即得到的产物多半是动力学控制的产物。然而，也是因为烷基能提高邻、对位的电子密度，所以处于互为邻、对位的烷基，也比较容易发生脱烷基反应和烷基转移反应以及烷基的异构化反应等等。处于互为间位的烷基，因为得不到大的活化作用，则比较稳定。因此，增加催化剂的用量，延长反应时间和提高反应温度，将有利于间二烷基苯或 1,3,5-三烷基苯的生成，而成为反应的主要产物。即得到的产物主要是热力学控制的产物。而如果希望获得互为邻、对位取代的二烷基苯或多烷基苯作为反应的产物，就应当尽量缩短反应时间，降低反应温度和少用催化剂。这些情况可示意地借助于苯的甲基化反应表示为反应式 (3)。

由于催化剂的强弱不同，所表现出来的反应可逆性也有差别。在对于较强的催化剂能促使热力学控制产物生成的条件下，较弱的催化剂有利于正常的产物，即互为邻、对位产物的生成[2,8]。例如：



当苯环上有间位定位基，如硝基、羰基或羧基等时，由于这些基团能降低芳香环系的反应性，而难于发生 Friedel-Crafts 烷基化反应（同样，也不发生 Friedel-Crafts 酰基化反应）[2~4]。因此，时常可以用硝基苯作为 Friedel-Crafts 反应的溶剂。硝基苯是一种很好的溶剂，对许多有



机化合物有较大的溶解度，与催化剂氯化铝等没有反应，而且沸点较高（211℃），可使反应控制在较高的温度下进行。但是，在运用得不合适时，硝基苯的优点也能转化为缺点，它对其它有机物的溶解度大，容易导至产物难以分离，它的沸点偏高，使它难于被蒸出，以浓缩法取得产物。溶剂的选择与反应的条件有关，如用 $AlCl_3$ 等金属卤化物为催化剂，并在较低的温度下即能进行反应，则 CS_2（bp　46.3℃）是合适的溶剂，而当用质子酸为催化剂时，无水乙酸时常被选为溶剂。

1990～1991 年，中国的化学家 Y. S. Shen（沈）等人[104]发现硝基苯、苯甲醛、苯甲酸乙酯、苯乙酮和二苯酮等含间位定位基取代的苯，是有可能发生 Friedel-Crafts 烷基化反应的。其具体的实验步骤，以硝基苯的乙基化反应为例，大致如下：使 20ml 浓硫酸、1.84g（40 mmol）乙醇和 2.46 g（20 mmol）硝基苯混合后，在 100℃ 加热 6h，然后将反应物倾于水，用氯仿提取产物。浓缩提取液，产物进行气相色谱-质谱分析鉴定。得出其中未反应的起始物和邻、间、对硝基乙苯等的含量，结果如表 1 所示。

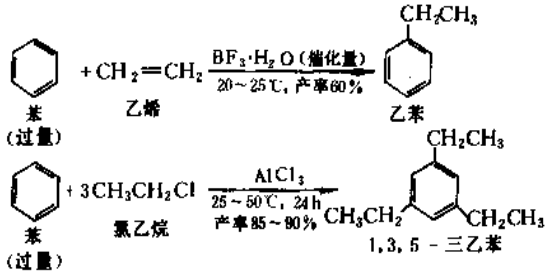
表 1　硝基苯、苯甲醛、苯甲酸乙酯、苯乙酮和二苯酮的 Friedel-Crafts 乙基化反应的产物和组分，%

反应物	硝基苯	苯甲醛	苯甲酸乙酯	苯乙酮	二苯酮
未反应的反应物，%	51.85	71.12	24.20	36.75	66.59
邻乙基化的产物，%	9.51	4.71	2.22	0.62	1.49
间乙基化的产物，%	28.19	15.09	38.15	27.17	19.69
对乙基化的产物，%	4.62	4.99	8.36	5.65	4.74
二乙基化的产物，%	5.20	1.00	15.96	10.26	5.75
三乙基化的产物，%	0.58		2.70	0.56	0.27
四乙基化的产物，%	0.04		0.44		

Y. S. Shen 等还发现：所用的醇，除乙醇外，还可以是正丙醇、异丙醇和正丁醇，正丙醇和正丁醇在反应中，其烷基均发生重排，但甲醇和叔丁醇不反应；所用的酸，除硫酸外，还可以是多聚磷酸（PPA）和 85%磷酸。苯腈在同样的条件下，烷基化反应发生在氰基的 N 原子上。

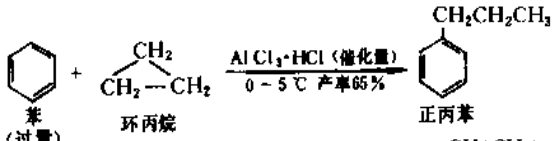
然而，当芳香环系上取代有烷基以外的其它邻、对位定位基时，如卤代芳烃、酚醚、酚、芳胺等，与烷基取代的芳烃相似，均能发生芳香环系上的烷基化反应，但情况也比较复杂，容易生成多种异构体和多烷基取代的混合产物。而对于卤代芳烃，甚至可发生脱卤反应和卤素基团转移反应；对于酚醚，则可发生脱邻烷基的反应等等。

下面举一些实际的例子。

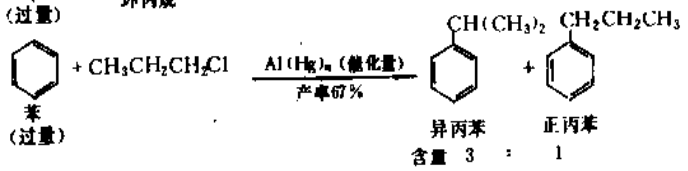


[9]

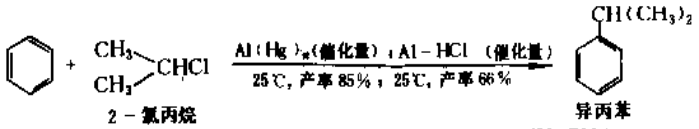
[10]



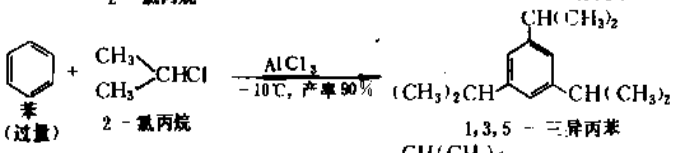
[11]



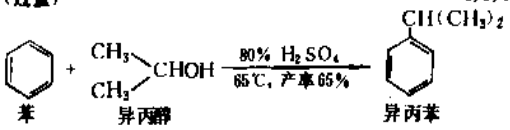
[12]



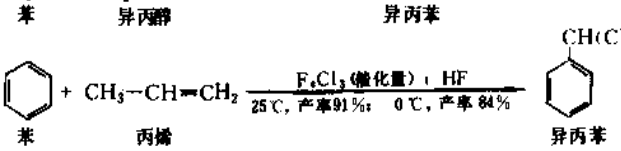
[12～13]



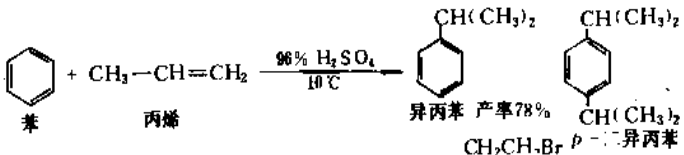
[14]



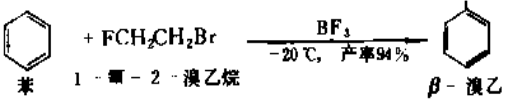
[15]



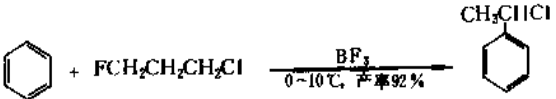
[16]



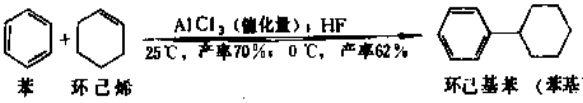
[17]



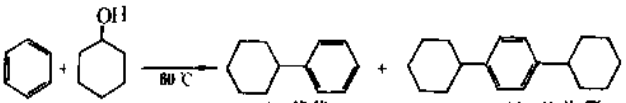
[18]



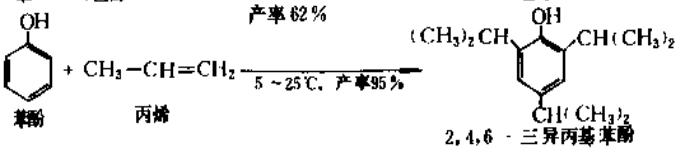
[18]



[19]



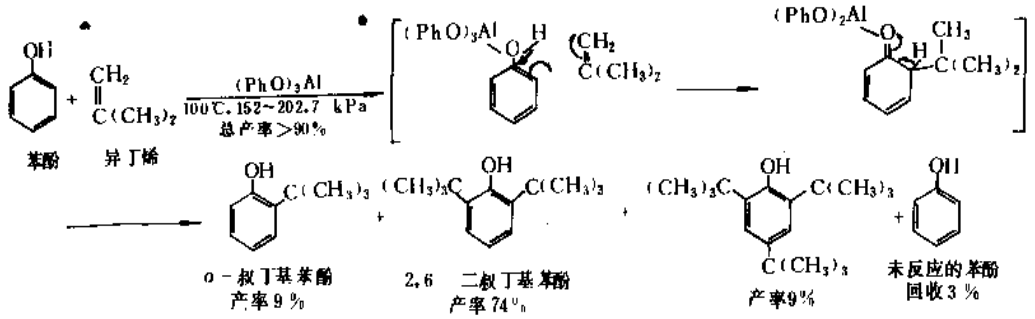
[20]



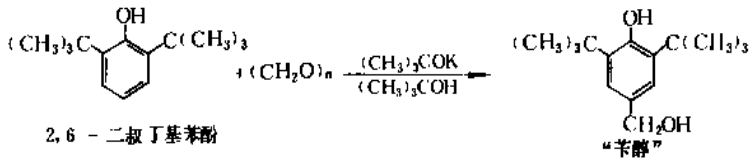
[16]

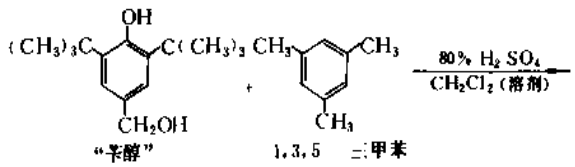


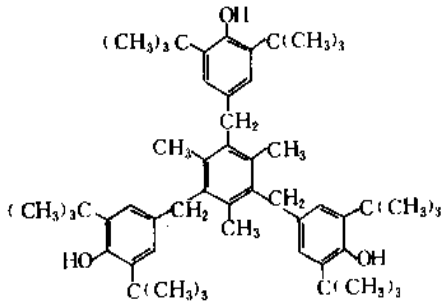
[16]



[21]





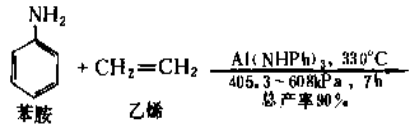


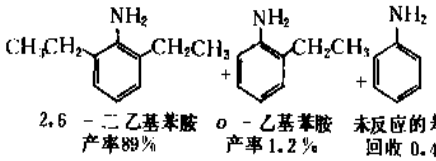
抗氧剂"330"

最后面的例子，所用的烯也可以是丙烯或乙烯，但反应的产率趋于下降（相应的总产率为 60%和 30%左右）。从所示的反应式可以看出，该反应倾向于首先在酚羟基的邻位进行，所以这个反应又常被称为"邻位烷基化反应"。但是，这个反应象一般的 Friedel-Crafts 烷基化反应一样，也是可逆的，所以在偏高的温度下，这些邻烷基可以转移至对位，而成为比较稳定的对烷基化产物。2,6-二叔丁基苯酚是合成多种型号的抗氧剂的重要原料。在叔丁醇钾的作用下，它与甲醛反应，可在酚羟基的对位发生羟甲基化反应，生成取代的苄醇，后者在 80%的 H_2SO_4 的存在下与 1,3,5-三甲苯缩合，即得到抗氧剂"330"，等等。

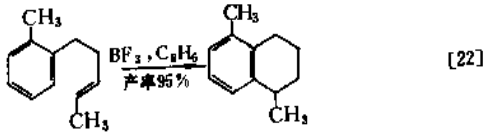
这类抗氧剂可用作塑料等高分子产品的无毒的抗老化剂。

苯胺通过其铝化合物也能发生类似的反应，但只有用乙烯作为烷基化剂才能获得较好的产率，丙烯和异丁烯的反应结果都很差[21]。

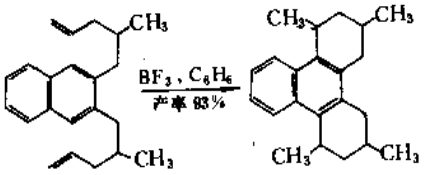




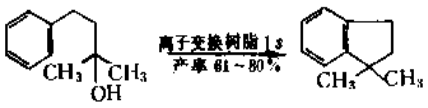
列举几个分子内 Friedel-Crafts 烷基化反应的例子：



[22]

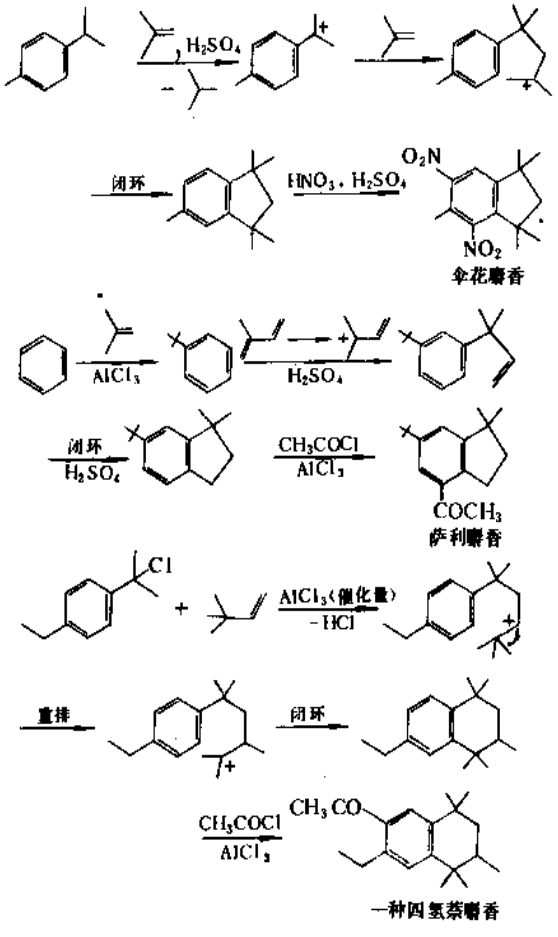


[22]



[23]

这是利用含甲基的仲级和叔级碳离子，以及五员环和六员环容易形成而进行的反应。类似的反应是合成某些苯型人造麝香的环系的基本反应。例如[24]：



4. Friedel-Crafts 酰基化反应[3,25]

如果将 Friedel-Crafts 烷基化反应中的烷基化试剂更换成脂肪族的或芳香族的酰卤、酸酐或羧酸等，那么所得到的将是芳香环系发生酰化反应，而生成相应的酮，所以是合成芳香族酮的重要方法：



因为所生成的酮，酮羰基直接与芳香环系相连而起钝化作用，所以在一般情况下，Friedel-Crafts 酰基化反应只能在芳香环系上引入一个酰基。由于该酰基化反应也是对芳香环系的亲电取代反应，所以反应的方向符合先在基团的定位效应。与 Friedel-Crafts 烷基化反应相反，Friedel-Crafts 酰基化反应不是可逆的，同时 $R-\overset{+}{C}=O$ 基团本身也不像 R^+ 基团那样可发生异构化作用，因此在 Friedel-Crafts 酰基化反应中不发生取代基团转移位置的作用和取代基的异构化作用。这些情况使 Friedel-Crafts 酰基化反应有可能成为实验室和生产中十分有用的反应。

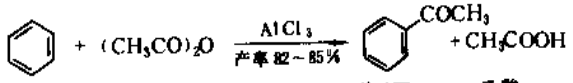
由于在一般的条件下，在 Friedel-Crafts 酰基化反应中，酰卤的反应性呈如下的顺序：

RCOI > RCOBr > RCOCl > RCOF

这个顺序刚好与 Friedel-Crafts 烷基化反应中的相应卤代烷的反应性的顺序相反。这表明在酰基化反应中，配位酸 Friedel-Crafts 催化剂的作用是与酰卤或酸酐的酰羰基氧原子。但是，在普通的反应条件下，按照第一种反应机理进行反应的可能性应当更大一些。因为：

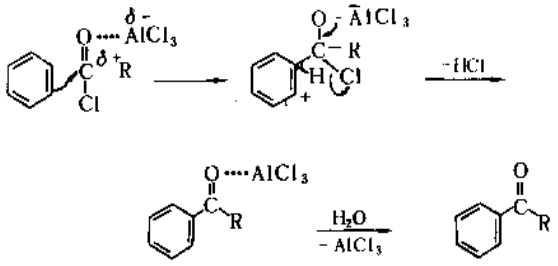
(1) 卤代烷和酰卤比较。由于烷基和酰基的诱导效应和共轭效应的差别，所以它们的卤素原子的电子密度也必定有差别。当然，一般是卤代烷的卤素原子的电子密度较大，而酰卤的卤素原子的电子密度较小，所以在 Friedel-Crafts 烷基化反应中，$AlCl_3$ 能够与卤代烷的卤原子配位而进入反应，并不意味着在酰基化反应中，也一定是与酰卤的卤原子配位而进入反应。事实上，根据卤素互异的酰卤的反应性强弱差别，可以判定在酰卤分子中，酰羰基氧原子比卤原子容易与配位酸结合。

(2) 酸酐在氯化铝的作用下发生酰基化反应，除 $AlCl_3$ 的用量较多之外，其情况与酰氯发生的酰基化反应是很相像的[26,28]：

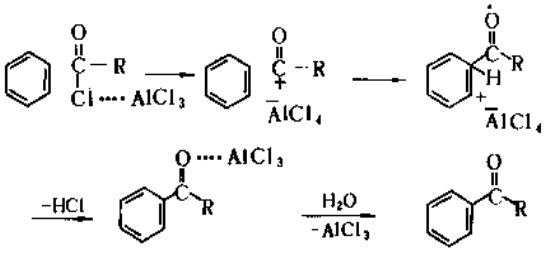


苯（过量） 乙酸酐 苯乙酮 乙酸

很难设想，在这个反应中，$AlCl_3$ 不是与酰羰基氧原子(=O)，而是与酸酐基氧原子(—O—)配位。因配位，使酰羰基得到活化而进入反应。因为显然酰卤的酰羰基氧原子的电子密度大小和与催化剂配位的容易程度是符合上面的顺序的。因此，Friedel-Crafts 酰基化反应的机理可以表示为[26]：



然而，酰卤的卤素与催化剂 $AlCl_3$ 等配位，而后酰卤断裂，成为 $R\overset{+}{C}=O$ 和 $[AlCl_4]^-$ 离子，再由酰基正离子与芳香环系发生反应而生成酮的可能性的例证也是存在的。例如，用含有放射性氯的氯化铝作为催化剂，使乙酰氯和苯作用生成苯乙酮的反应，在反应中产生的氯化氢所具有的放射性与反应后残留的氯化物的放射性相等。这被作为在反应中有 $[AlCl_4]^-$ 形成的证明，并认为从而使所有的卤素都均等化了[27]。如下：



上述的两种反应机理看来都是可能存在的。为后者与两个酰羰基之间的 p,π-共轭作用的可能性，必然使其电子密度大为下降。关于这一点可与一般的二酰亚胺比较。

(3) 卤化铝和酰卤之间的卤素原子的"均等化"，并不一定要经过上述的第二个反应机理才能实现。例如，在 Friedel-Crafts 酰基化反应中，一开始就产生的 HX，或者本来就存在于 $AlCl_3$ 和 RCOCl 之中的 HX，都能促使这些卤化物之间的卤素相互交换。如下：

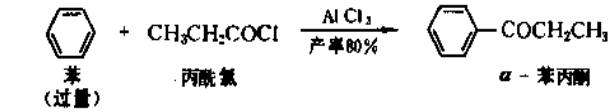
$$AlCl_3+HX \rightleftharpoons H^+AlCl_3X^- \rightleftharpoons AlCl_2X+HCl$$

$$RCOCl+HX \overset{AlCl_3}{\rightleftharpoons} RCOX+HCl$$

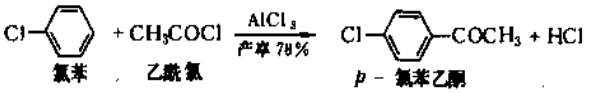
而卤素的这种相互交换，其效果与前面所说的"卤素的均等化"是相同的。这些反应显然比 Friedel-Crafts 酰基化反应更容易发生。

卤化铝除去能与酰基化试剂(主要是酰氯和酸酐)形成复合物之外，还能与羰基化合物，如酮和羧酸，形成在反应条件下稳定的复合物。因此，在 Friedel-Crafts 酰基化反应中，如果以酰卤作为酰基化试剂，至少要加等摩尔的卤化铝，而以酸酐作为酰基化试剂，则至少要用两摩尔比的卤化铝。由于反应的产物酮在反应之后，与卤化铝形成了复合物，所以必须用冰和盐酸的混合物处理，使之分解以释出产物。

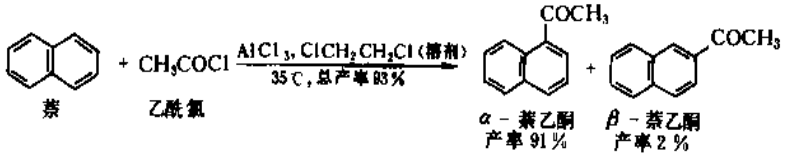
间位定位基取代的芳烃，除去一些特殊的例子外，通常很难发生 Friedel-Crafts 反应，包括烷基化反应和酰基化反应。但是，取代有邻、对位定位基的芳烃却都能反应，除卤代芳烃的反应性较弱之外，其它的都比相应的母体芳烃容易反应。因此，这些化合物进行的 Friedel-Crafts 酰基化反应，常选用较弱的催化剂[28]，例如，对于多羟基的酚类可用氯化锌，而对于酚醚则可用多磷酸(PPA.，polyphos phoric acid)等等。芳香胺，由于与呈酸性的 Friedel-Crafts 催化剂能形成不溶性的复合物，使反应难以进行，但如果使氨基用酰基保护，成为例如乙酰氨基，则可顺利地进入反应。下面举一些具体的例子。



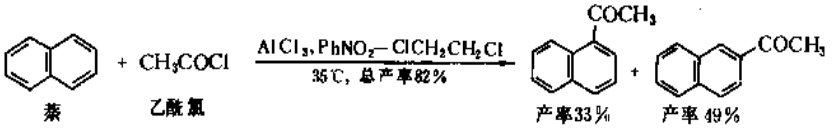
[30]



[28]



[31]

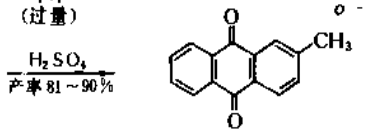


[31]



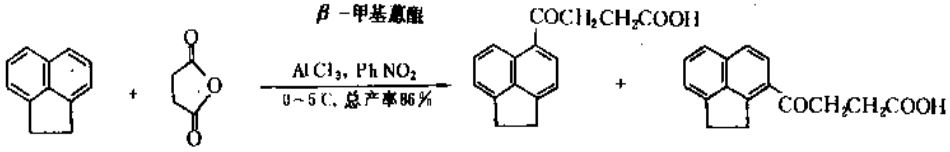
[32]

邻-苯二甲酸酐　甲苯（过量）　邻-(对′-甲苯甲酰基)-苯甲酸



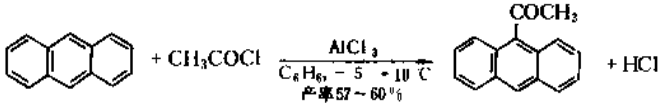
[32]

β-甲基蒽醌



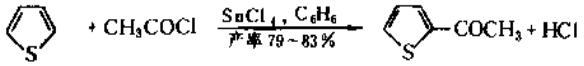
[33]

苊　丁二酸酐　β-(3-苊甲酰基)丙酸　β-(1-苊甲酰基)丙酸



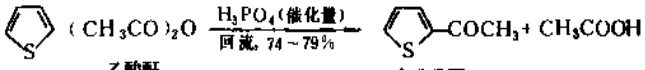
[34]

蒽　乙酰氯　9-蒽乙酮



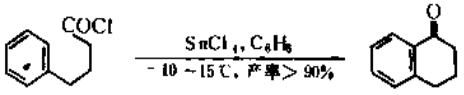
[35]

噻吩　乙酰氯　α-噻吩乙酮



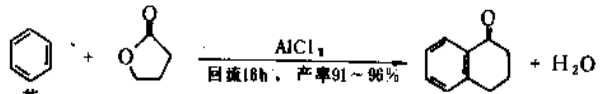
[36]

乙酸酐　α-噻吩乙酮



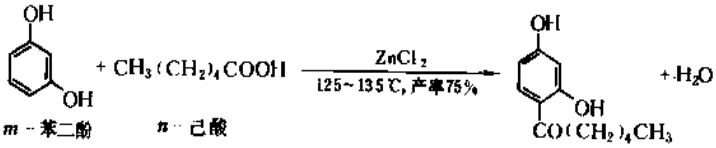
[37]

γ-苯基丁酰氯　α-四氢萘酮



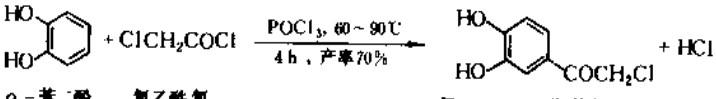
[38]

苯（过量）　γ-丁内酯　α-四氢萘酮



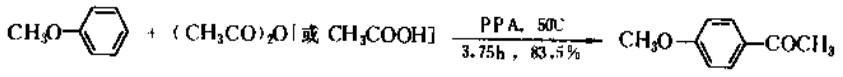
[39]

间-苯二酚　正-己酸　4-正-己酰基-1,3-苯二酚



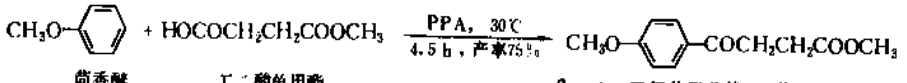
[40]

邻-苯二酚　氯乙酰氯　α-氯-3,4-二羟基苯乙酮



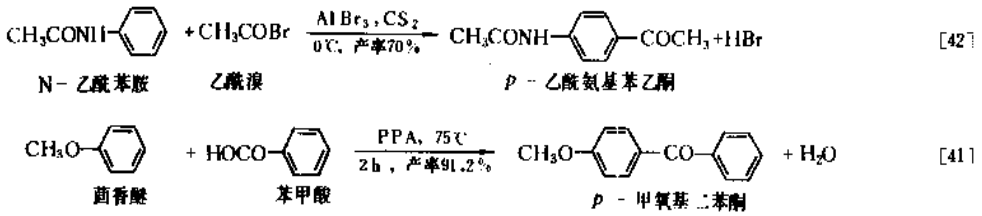
[41]

茴香醚　乙酸酐　乙酸　对-甲氧基苯乙酮



[41]

茴香醚　丁二酸单甲酯　β-(对-甲氧苯甲酰基)丙酸甲酯

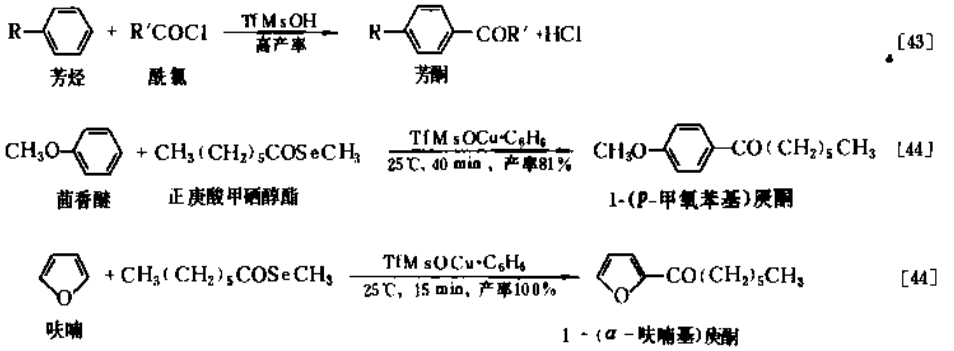


[42]

[41]

以上均为利用 Friedel-Crafts 酰基化反应合成各种芳香酮的一些典型例子，可供作一般合成的参考。例如，当所用的芳香体系是易得的液体时，如苯、甲苯、氯苯等，即可过量使用，能起溶剂的作用和有利于提高产物的收率；当反应物为不易得的化合物或固体时，则可以选用惰性的溶剂，如硝基苯、二硫化碳等，或反应性低于反应物的液体化合物作为溶剂，如苯（低于例子中的噻吩和 γ-苯基丁酸）、1,2-二氯乙烷和氯仿等（低于各种酰卤）；而当反应物均很活泼时，则可以用活性弱的或特适性的催化剂，如 $ZnCl_2$、PPA 等[39]。当然，所有的这些反应都应当控制于与反应性相适应的温度，按有机反应的一般操作规程，使反应被控制在能缓和均匀地进行的条件范围之内较好。

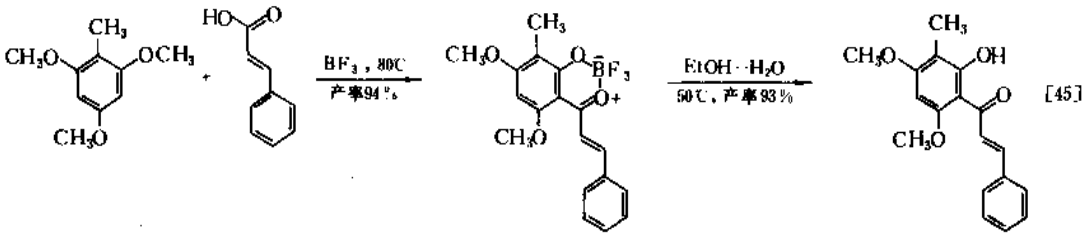
例子 [43, 44] 的三个反应是用三氟甲烷磺酸（TfMsOH，Trifluoro—methane sulfonic acid）或其亚铜盐（TfMsOCu）作为催化剂的。用羧酸的硒醇酯作为酰基化试剂，其它的亚铜化合物，如 Cu_2O 和 CuCl 等是不表现有催化活性的，这个催化剂对于呋喃或许可以被认为是特适的催化剂。



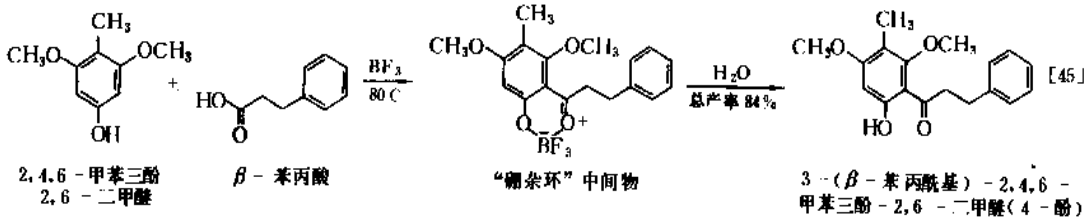
[43]

[44]

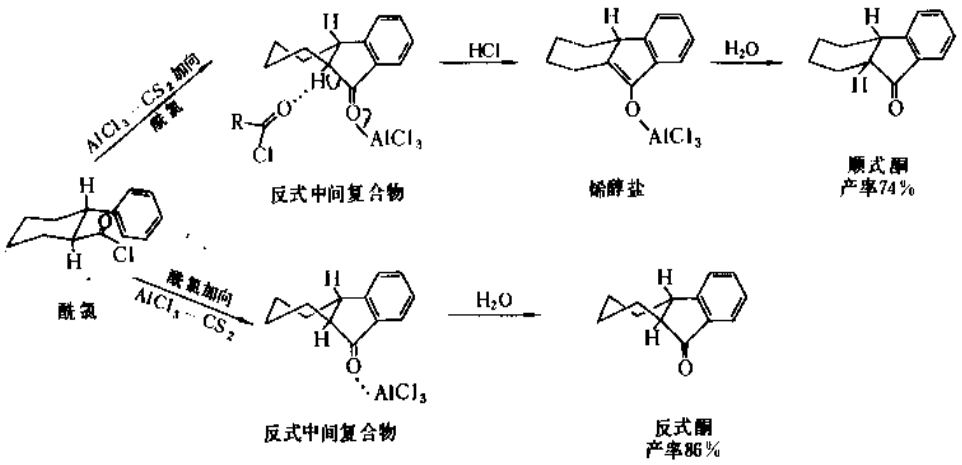
[44]



[45]



[45]



(4)

两个产物，一个 2-酚、一个 4-酚，后者是前者二氢化物的异构体。所以会有这样的结果是因为较拥挤的 2-甲氧基被脱去其甲基而生成“硼杂环”，可减轻拥挤的程度和降低分子的能量。因此，如果要得到 4-酚，在起始反应物中的这个相应的酚基必需是非醚化的，可使“硼杂环”作用导向化，而消耗去能脱甲基的 BF_3[45]。

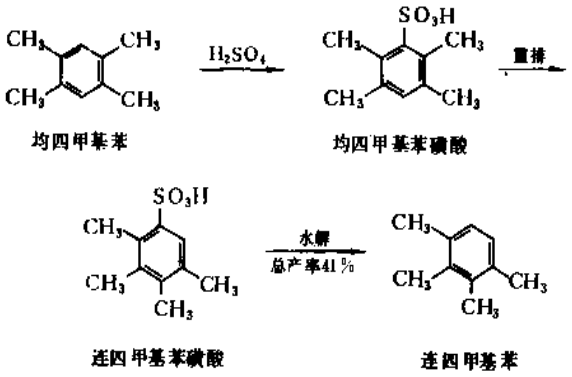
经过 Friedel-Crafts 酰基化反应制备酮，如果酮羰基的 α-碳是含 H 的不对称碳原子，则有可能得到 α-位为差向异构的两种产物[46]，见式（4）。

根据 H. O. House 的解释，当使 $AlCl_3$ 逐步加向酰氯时，在反应体系中酰氯是过量的，而过量的酰氯在此情况下可以起碱的作用，促使生成的反式中间复合物烯醇化，然后在水的分解下发生差向异构化作用，得到较稳定产物顺式-酮。如果使酰氯加向 $AlCl_3$，则反应过程中没有过量的酰氯，即没有能起碱的作用的化合物促使烯醇化作用发生，所以得到反式-酮产物[46]。其实这是一个比较特殊的可以用改变投料次序先后的方法来控制产物的立体结构的例子。通常，含 H 的 α-不对称碳原子，受酮基的影响，无论在酸或碱的作用下，都是很容易通过烯醇化作用，而达成以较稳定异构体为主要组分的平衡体系。

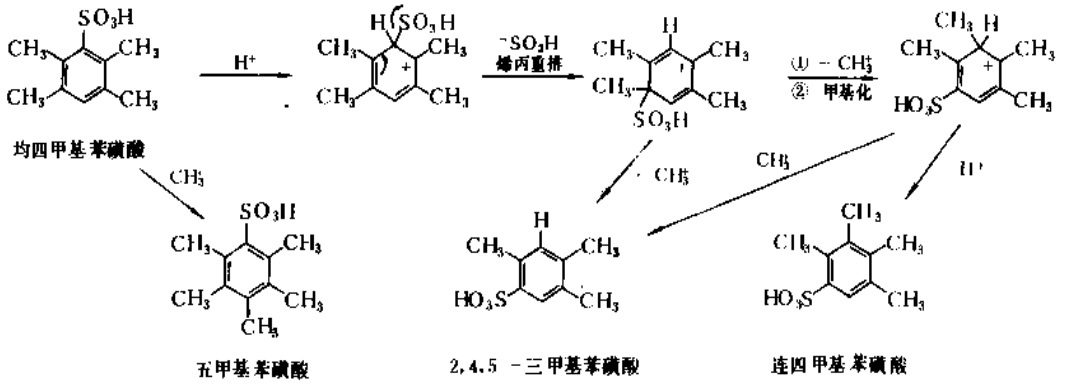
5. 与 Friedel-Crafts 反应相关的一些反应[25,98]

5.1. Jacobsen 烷基迁移反应[47]

1886 年，O. Jacobsen 发现均四甲基苯和五甲基苯的磺化产物在硫酸的作用下，可发生甲基迁移反应。例如，均四甲基苯磺酸在此反应中，即主要重排成连四甲基苯磺酸。后者经水解脱磺酸反应，可获得 41%产率的连四甲基苯，如下：

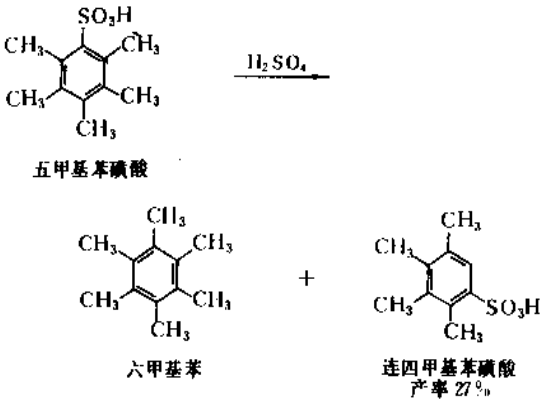


Jacobsen 反应只适用于含邻位或连位的四烷基苯或五烷基苯（烷基为甲基或乙基）的磺酸，这一烷基迁移反应可以是分子内的或分子间的。异构的三个三甲基苯的磺酸不发生这一反应。这个反应的机理与芳烃的 Friedel-Crafts 烷基化反应的可逆性及芳烃的磺酸化反应的可逆性密切有关，多烷基的取代可增大芳环的电子密度，有利于 H^+ 对芳环加成，而形成 π-络合体和转变成 σ-络合体，从而可以导致烷基以烷鎓离子的形式脱去和迁移发生分子内的或分子间的烷基化反应。最后形成比较稳定的连位多烷基苯磺酸，后者再经脱磺酸反应则可获得连位的多烷基苯。L. F. Fieser 在其著名的《高等有机化学》中，对 Jacobsen 烷基迁移反应提出了一个合理的解释[48]。见式（5）。

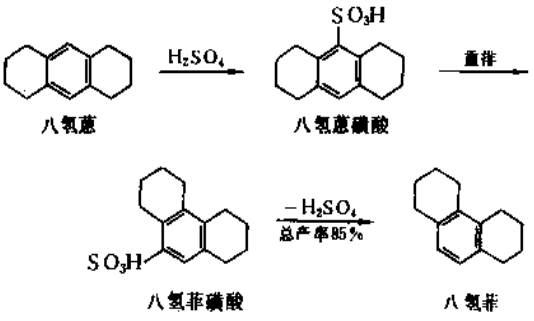


(5)

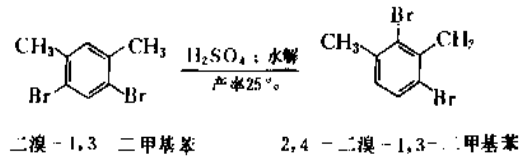
五甲基苯磺酸也能发生 Jacobsen 反应但只能是分子间的迁移反应。如下：



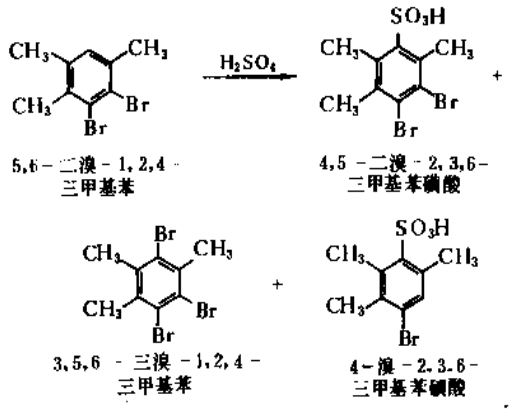
由八氢蒽经过八氢蒽磺酸的 Jacobsen 重排反应，成为八氢菲磺酸，再经过脱磺酸基反应，可高产率地获得八氢菲：



芳环上取代有氨基、甲氧基或硝基、羧基的多烷基芳香系都不能发生类似的反应，因为 H^+ 倾向于与氨基和甲氧基结合，而硝基和羧基具有降低芳环的电子密度的效应，不利于 H^+ 对芳环的加成和进一步发生反应。但是，卤素取代的多烷基苯却能发生类似于 Jacobsen 的重排反应。例如：

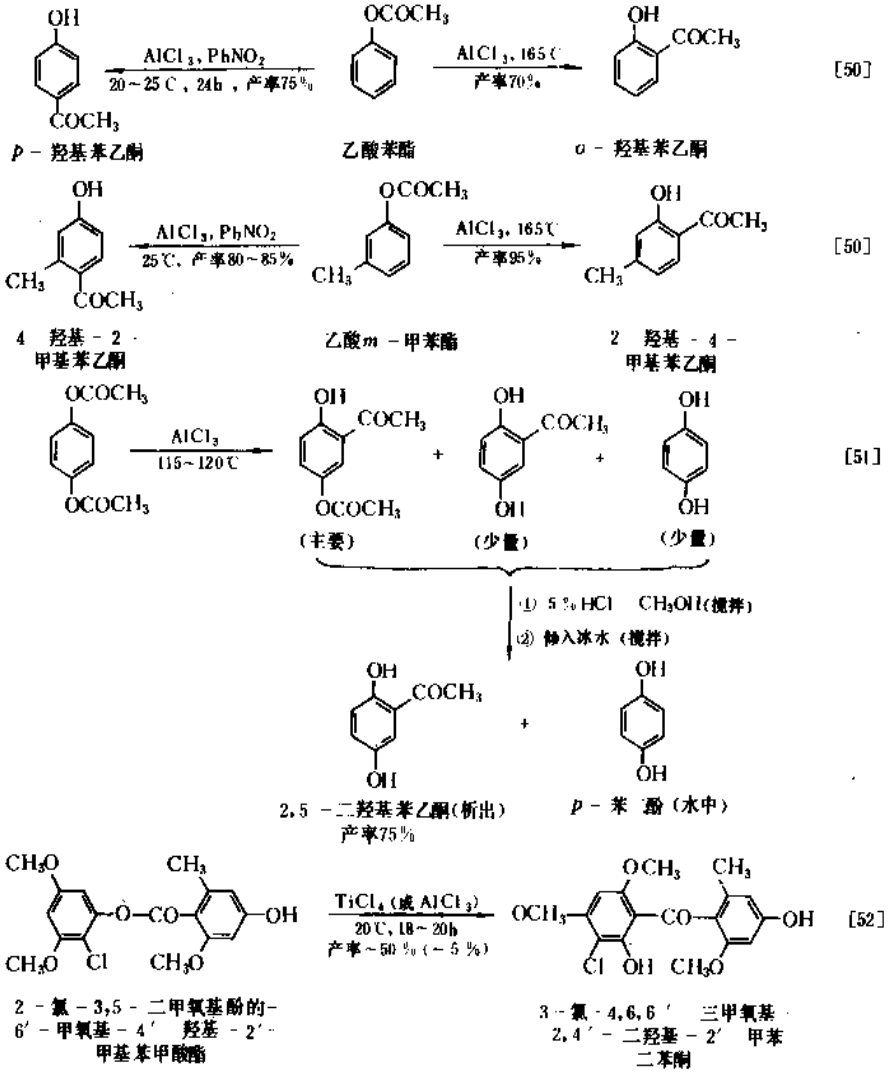


然而，这个重排反应更像是卤素原子的重排。因为：



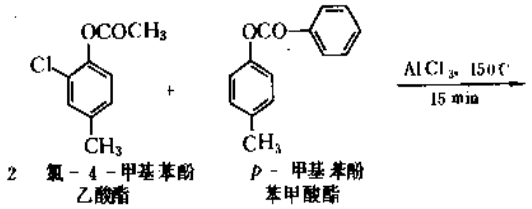
5.2. Fries 酚酯重排反应[49]

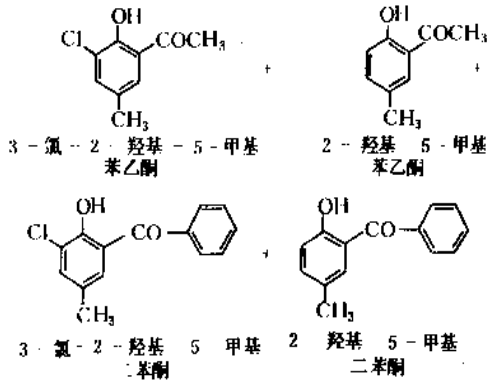
Fries 重排反应是与酚类化合物的 Friedel-Crafts 酰基化反应关系极密切的反应。它是酚类的脂肪酸酯或芳香酸酯，在或不在溶剂中，和在不同的温度条件下，受氯化铝（也常用其它催化剂）的作用，发生重排而生成 *o*-或 *p*-羟基苯酮的反应。它比直接的酰基化反应，在操作的手续上多一步制备酚酯的程序，但它的产率在多数情况下却较高，而且通过反应温度的控制和溶剂的选择等等，经常可以使所需要的化合物成为反应的主要产物例如反应 [50～52]。



3-氯-4,6,6′-三甲氧基-2,4′-二羟基-2′-甲基二苯酮是灰黄霉素全合成中的一个中间化合物。从这个例子可以看出，尽管 $AlCl_3$ 通常是被认为理想的催化剂，但并不适用所有场合，所以在进行这类反应效果不佳时，不妨试验一些其它催化剂。

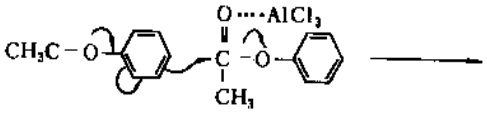
根据一些 Fries 重排反应的实验结果，例如，使 2-氯-4-甲基苯酚的乙酸酯和 *p*-甲基苯酚的苯甲酸酯混合一起，在氯化铝的作用下发生重排反应，得到的产物是四种 *o*-羟基苯酮的混合物[53]。如下：

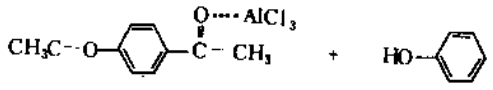




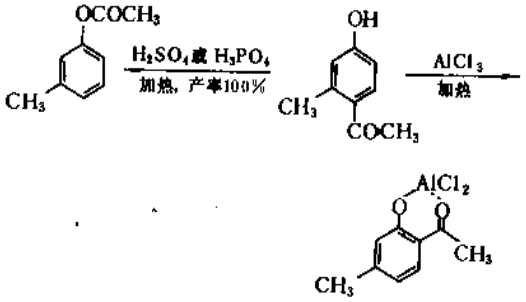
这表明了 Fries 重排反应是分子间的重排反应。同时正是因为是分子间的反应，所以在偏低的温度下，酰基倾向于进入酚羟基的空间阻碍较小的对位，而且更可能是按双

分子型的机理发生反应的。

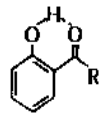




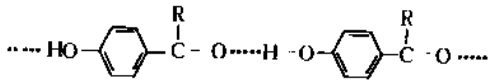
Fries 重排反应，在较高的温度下酰基倾向于进入酚羟基的邻位，是因为 Fries 重排反应具有可逆性，较高的温度能加快这种逆向反应的速度。同时，所形成的邻羟基芳酮与氯化铝能形成环状的螯合复合物，而这将提高分子的稳定性，于是导致邻异构体的积累[49]。例如：



Fries 重排反应通常并不单一地形成一种产物，而是形成不同比例的 *o*-和 *p*-异构体混合物。但是，由于 *o*-羟基芳酮能形成环状的分子内氢键，而 *p*-羟基芳酮只能形成分子间氢键，所以前者的熔点和沸点都比后者的低得多。因此，通过重结晶和减压分馏的方法等，可比较容易地将它们彼此分开。



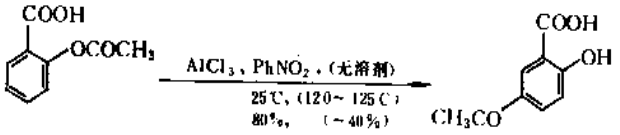
o - 羟基芳酮



p - 羟基芳酮

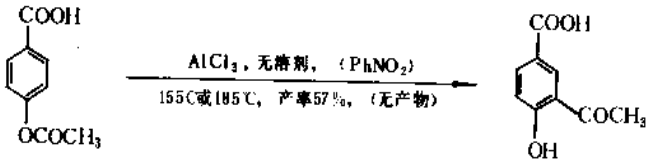
苯酚的三个羧化的异构衍生物，*o*-羟基苯甲酸(水杨酸)、*p*-羟基苯甲酸和 *m*-羟基苯甲酸，其乙酸酚酯的 Fries 重排反应是很有意义的例子[54]。

这些研究结果表明：a. 酰基只重排到羟基的邻、对位，但这些位置不能同时是羧基的邻、对位，因为羧基对其邻、对位呈钝化效应；b. 溶剂对重排的结果，因反应物的结构和反应条件不同而异。



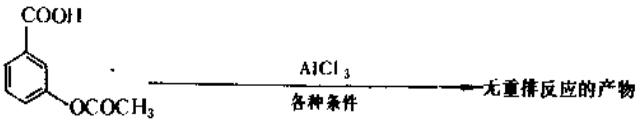
o - 乙酰氧基苯甲酸
(阿斯匹灵)

5 - 乙酰基 - 2 - 羟基苯甲酸

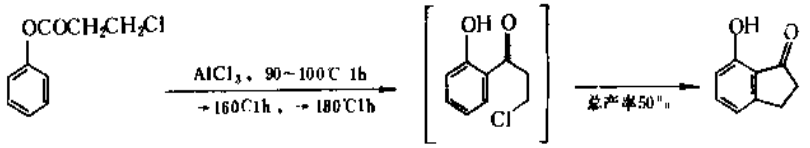


p - 乙酰氧基苯甲酸

3 - 乙酰基 - 4 - 羟基苯甲酸

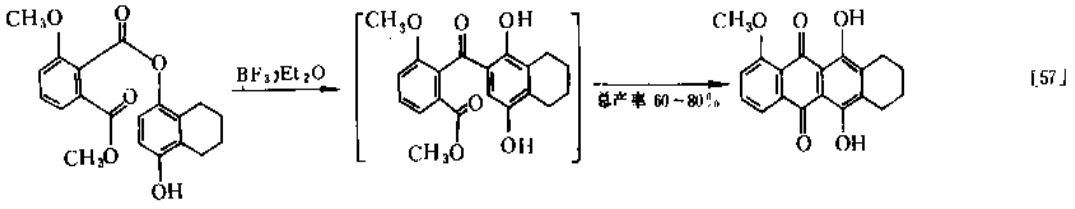


m - 乙酰氧基苯甲酸



[56]

β-氯丙酸苯酯　　7-羟基二氢茚

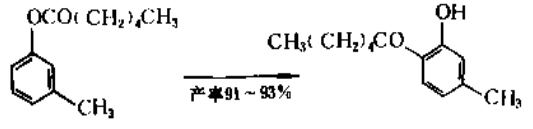


[57]

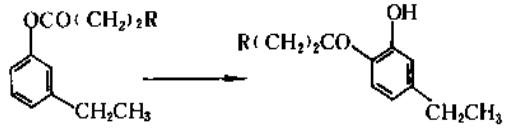
3-甲氧基苯-1 甲酸甲酯-2-甲酸四氢萘-5,8-二酚单酯

1,2,3,4-四氢 7-甲氧基并四苯-5,12-二酚-6,11-醌

间烷基苯酚的长链脂肪酸酯，由于空间阻碍的关系，酰基一般只重排到酚羟基的6-位，而不到2-和4-位[55]。例如：



m-甲基苯酚己酸酯　　6-己酰基-3-甲基苯酚



m-乙基苯酚脂肪酸酯　　6-酰基-3-乙基苯酚

由于与Friedel-Crafts反应要求的条件十分相近，某些酚酯所具有的结构在发生了Fries重排反应之后，可进一步发生分子内的Friedel-Crafts反应，对此经常可令之连续"一锅"完成反应，不必予以分步进行。例如[56,57]反应。

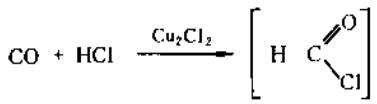
若分离出Fries重排的中间产物，再使之发生Friedel-Crafts反应，有时会使总产率锐减[58]。

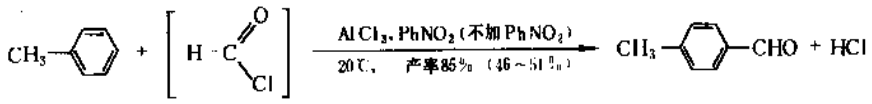
5.3. Gattermann-Koch反应[59]

通过Friedel-Crafts酰基化反应，将芳香环系甲酰基化成为芳香醛，只有很难得的甲酰氟HCOF(bp.—29℃)可以直接应用[60]，甲酰氯HCOCl在很低的温度(—190℃)下才稳定，不便于使用。甲酰溴和甲酰碘是未知的化合物。但是，一氧化碳和氯化氢的混合气体在氯化铝-氯化亚铜催化剂的作用下，却能使一些比较活泼的芳香环系被甲酰基化成为芳香醛。用氯磺酸和无水甲酸反应是同时获得CO和HCl两种气体最方便的方法[59]：

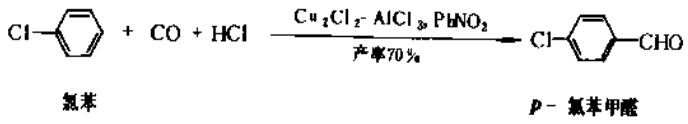
$$HCOOH + ClSO_3H \longrightarrow CO + HCl + H_2SO_4$$

将CO和HCl的混合气体导入反应体系。催化剂组分之一的CuCl被认为是CO的载体，其作用是与CO形成松弛的复合体，而提高进入反应的CO浓度和增大CO的反应性，加速CO和HCl之间的加成。所形成的不稳定的中间物"甲酰氯"随即在$AlCl_3$的作用下发生酰基化反应，而生成芳香族醛类化合物。这即所谓的Gattermann-Koch反应[59]。例如：

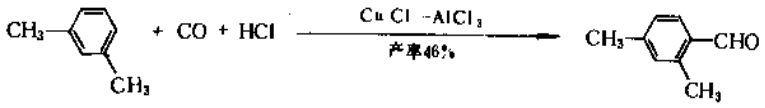




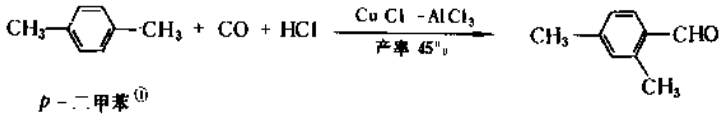
甲苯　　*p*-甲基苯甲醛



氯苯　　*p*－氯苯甲醛



m－二甲苯　　2,4－二甲基苯甲醛



p－二甲苯①　　2,4－二甲基苯甲醛

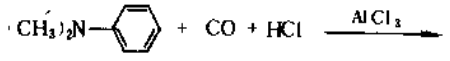
① 在 $AlCl_3$ 的作用下，先发生了异构化反应。

反应完后，用冰水分解芳香醛和 $AlCl_3$ 生成的复合物并进行分离，即得产物。Gattermann-Koch 反应也可以在压力下进行，在压力下的反应不必加一氧化碳的载体氯化亚铜。

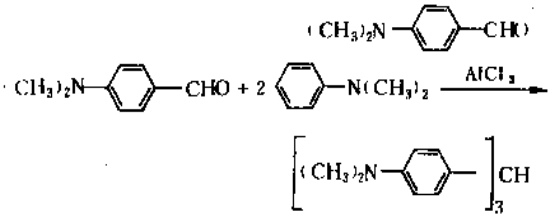
苯在相同的条件下，不容易发生反应，但如果用 $AlBr_3$ 代替 $AlCl_3$，或在压力 202.7～709.3kPa(20～70 atm)下进行反应，或用硝基苯作为溶剂，也可以得到较高产率(85～90%)的苯甲醛。

多烷基苯的 Gattermann-Koch 反应，由于 $AlCl_3$ 的存在，芳烃常有发生异构化作用的可能，因此时常得不到预期的产物。因为苯比烷基苯难发生反应，所以一烷基苯的反应可以用苯作为溶剂，这样可以避免多烷基苯甲醛的生成。

酚和酚醚在上列的条件下不发生甲酰基化反应，据说是由于氯化亚铜不溶解的缘故。蔡等稠环芳香烃的反应，得不到相应的芳香醛。*N*,*N*-二甲基苯胺的反应也得不到 *p*-二甲氨基苯甲醛，而得到结晶紫的隐色碱：



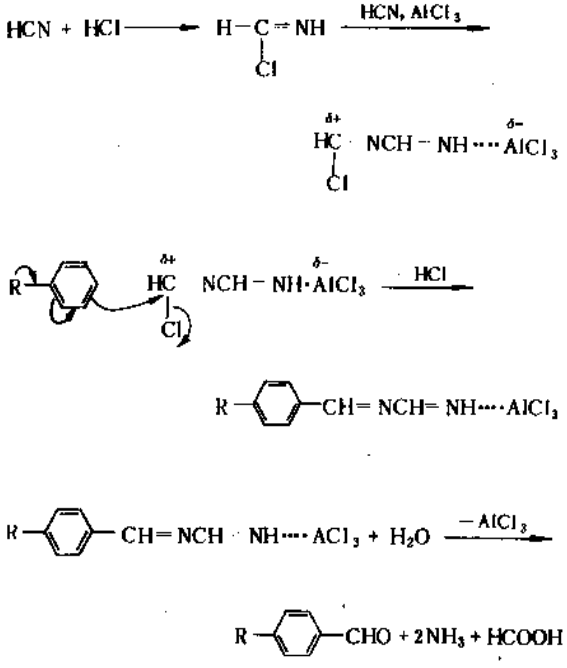
N, N－二甲基苯胺



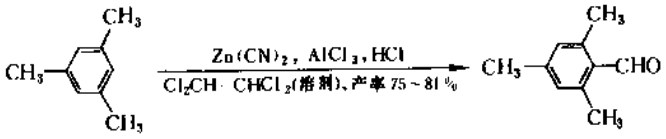
结晶紫的隐色碱

5.4. Gattermann 反应[61]

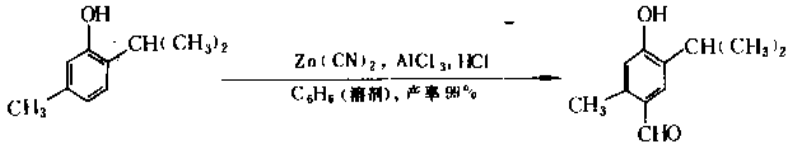
后来，在 1907 年 Gattermann 改用无水氢氰酸(bp26℃)和氯化氢与芳香烃、酚类或酚醚在氯化铝或氯化锌(但不加氯化亚铜)的作用下发生反应，也可以得到芳香族醛类化合物。这是一个相当复杂的反应，其过程可表示如下[62]：



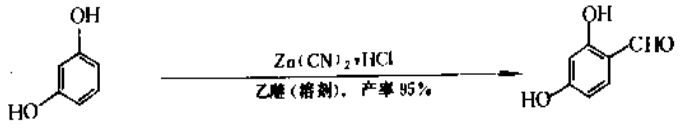
为了避免使用性质极毒的又不容易掌握的气体氰化氢，后来改用磨细的氰化钠和氯化铝悬浮在相应的芳烃、酚或酚醚等的溶液中，然后再在合适的温度(60～100℃)下



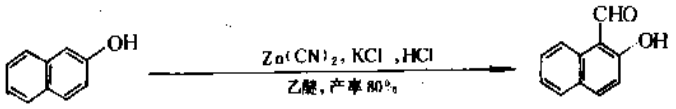
1,3,5-三甲基苯　　2,4,6-三甲基苯甲醛



百里香酚　　*p*-百里香酚甲醛



m-苯二酚　　2,4-二羟基苯甲醛



β-萘酚　　2-羟基-1-萘甲醛

通入氯化氢气体进行反应。用这个改进的方法，自几种芳香烃制备相应芳香醛，其结果列于表2。

表2　芳香烃制芳香醛的产物组成及产率

芳香烃	产　物	产率,%
苯	苯甲醛	11～39
甲苯	*p*-甲基苯甲醛	39
乙苯	*p*-乙基苯甲醛	22～27
蒽	9-蒽甲醛	60
1,3,5-三甲基苯	2,4,6-三甲基苯甲醛	83

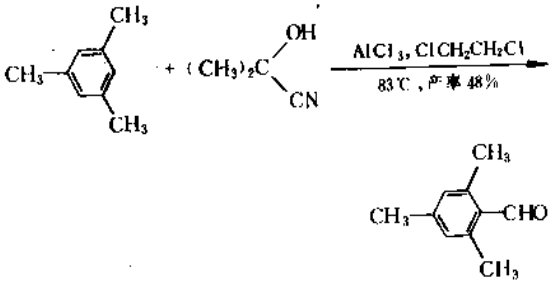
1923年，R. Adams使酚类或酚醚和氰化锌与无水乙醚（或无水苯）混合在一起，然后通入氯化氢反应，获得了很好的结果[63]。HCl与$Zn(CN)_2$反应，既产生试剂HCN，又产生催化剂$ZnCl_2$，对于反应性较弱的反应物，还可以在反应混合物中加适量的强催化剂$AlCl_3$[63,64]。见上反应。这个改进的反应又被称为Gattermann-Adams反应。

1982年，有人使丙酮和HCN加成产生的“*α*-氰醇”发生逆向的反应：



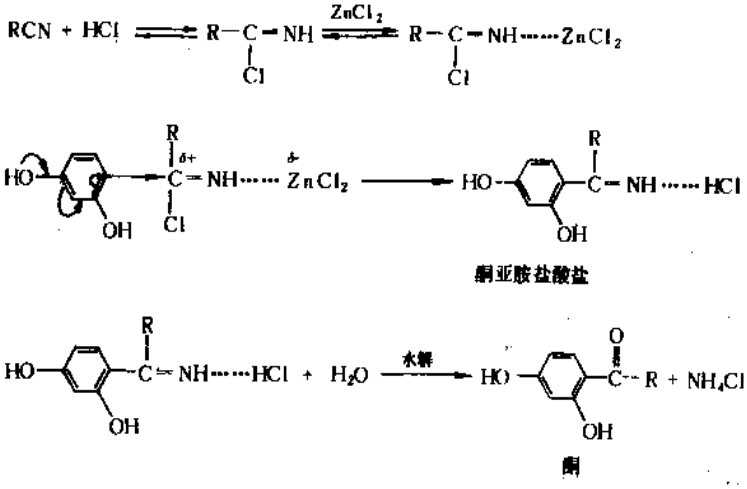
α-氰醇　　丙酮

以释放出的HCN作为Gattermann甲酰基化反应的试剂[65]。例如：

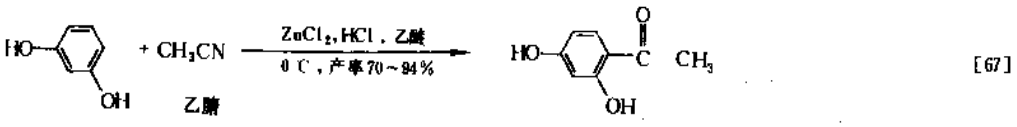


由丙酮制得的“*α*-氰醇”（bp. 82℃）是大量生产的有机玻璃的单体*α*-甲基丙烯酸酯的重要中间物，所以比较容易获得。这个方法不很适合于某些高反应性的芳香环系的甲酰基反应，释放出的另一组分丙酮与例如酚类之间能发生缩合反应。

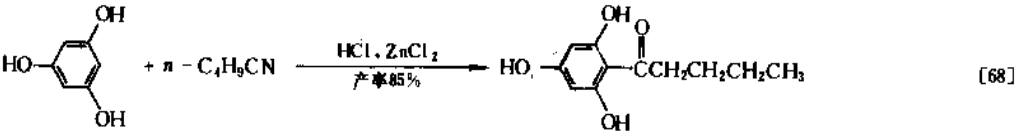
应当注意，无论进行何种形式的Gattermann反应，



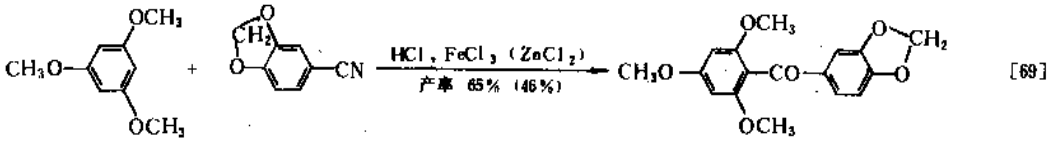
(6)



[67]



[68]



[69]

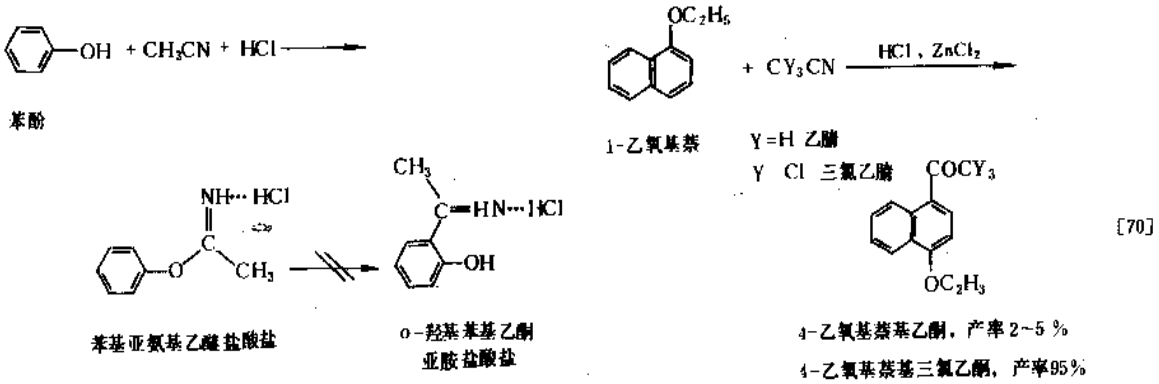
在反应中都有极毒的氰化氢气体产生，因此必需在十分高效的通风橱中操作，并戴防毒面具。

5.5. Hoesch 反应[66]

Hoesch 反应是 Gattermann 反应的一个扩展。它是使酚类或酚醚与一个腈（脂肪族腈或芳香族腈）在无水乙醚中，于无水 $ZnCl_2$ 或 $AlCl_3$ 的存在下，通入氯化氢气体发生反应，先生成酮亚胺盐酸盐，再经加热水解，而生成相应的酮的反应。这个反应的操作和过程都类似于 Gattermann 反应，但由于用腈代替氰化氢，所以最后产物是酮而不是醛。见式 (6)。

实验结果表明 Hoesch 反应是制备 2,4-位或 2,4,6-位含有羟基的多羟基苯基酮和某些多甲氧基苯基酮的好方法，通常产率较高。见反应 [67～69]。

羟基互为 *o*-或 *p*-的多元酚进行 Hoesch 反应却不顺利。例如，*o*-苯二酚和 *p*-苯二酚都不发生该反应，1,2,3-苯三酚和 1,2,4-苯三酚的反应产率多数偏低。各种酚醚的反应，一般也不如其母体酚的反应效果好。一元酚类的反应产物是亚氨基醚盐酸盐，而亚氨基醚盐酸盐在加热下，有或没有催化剂，都不能重排成 Hoesch 反应的中间产物酮亚胺盐酸盐，于是无从得到相应的酮[66]。例如：

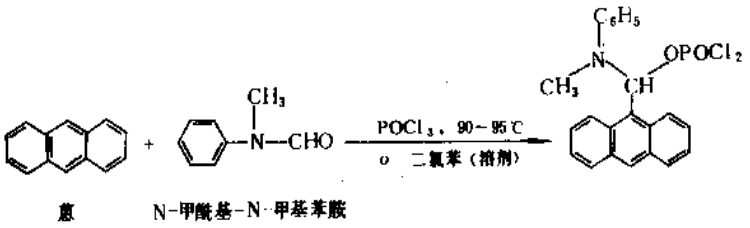


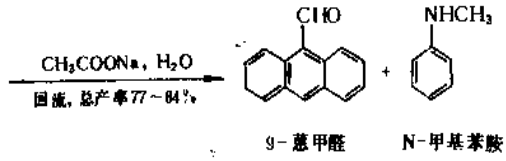
[70]

使腈的α-碳原子多氯代以增强其氰基碳原子的核的性质，则某些反应性差的芳环也能较大地提高其Hoesch反应的产率。例如反应[70]。

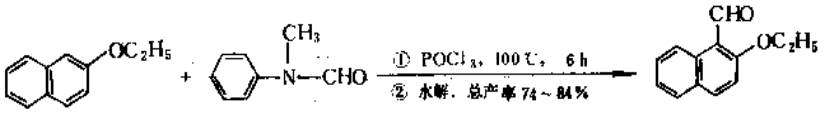
5.6. Vilsmeier 反应[71]

1927年，A. Vilsmeier发现比较活泼的芳香环系、杂

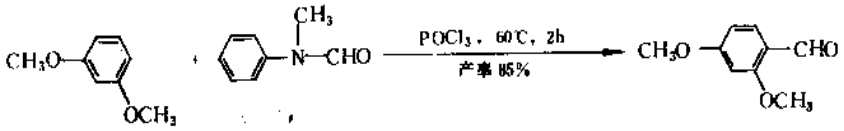




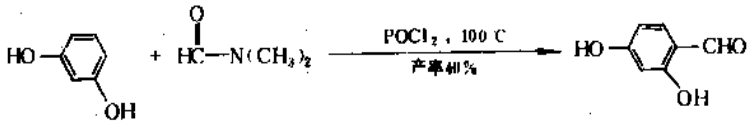
[72]



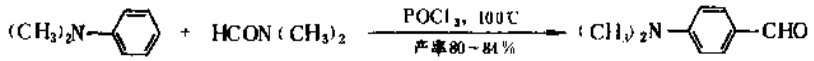
[72]



[72]

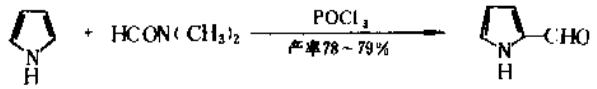


[72]



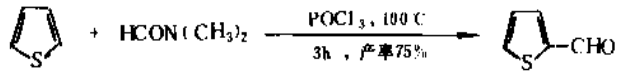
[73]

N, N-二甲基苯胺　　(过量)　　*p*-二甲胺基苯甲醛



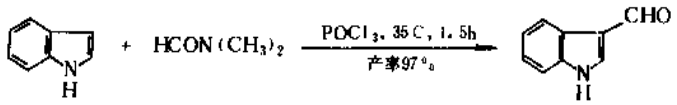
[74]

吡咯　　吡咯-α-甲醛



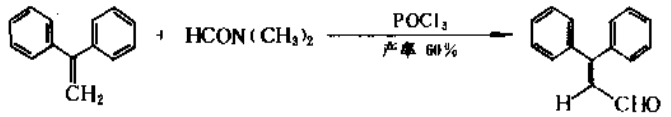
[75]

噻吩　　噻吩-2-甲醛



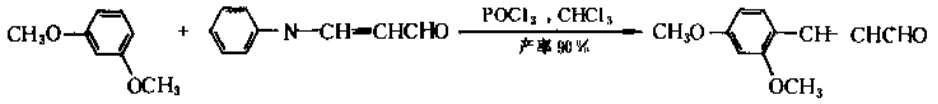
[76]

吲哚　　吲哚-3-甲醛



[77]

1,1-二苯基乙烯　　*β*-苯基肉桂醛

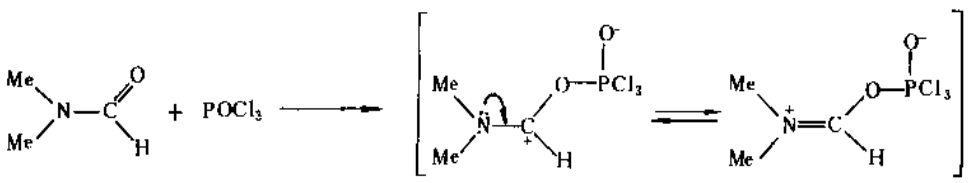


[78]

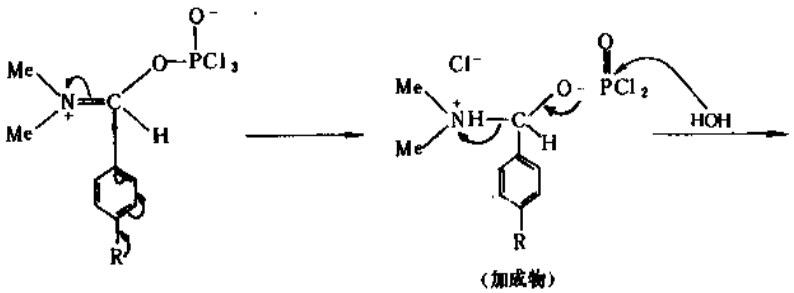
m-二甲氧基苯　　2,4-二甲氧基肉桂醛

环或烯类化合物等，与 *N*-甲酰基-*N*-甲基苯胺-三氯氧磷（1∶1）或 *N*,*N*-二甲基甲酰胺-三氯氧磷（1∶1）一起加热，发生反应之后再经过水解，即可被甲酰基化成为醛。例如：

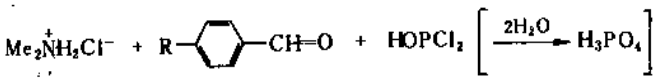
从上面举出的例子可以看到，Vilsmeier 反应比 Gattermann-Koch 反应和 Gattermann 反应的适应性广得多，可以用于多种类别芳香族化合物的甲酰基化成为醛的反应。关于 Vilsmeier 反应的机理有几种表示方式，下面提出的一种可供参考：



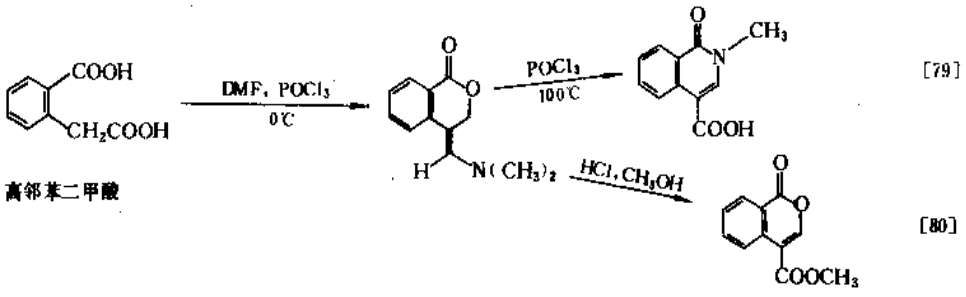
Vilsmeier 试剂



（加成物）



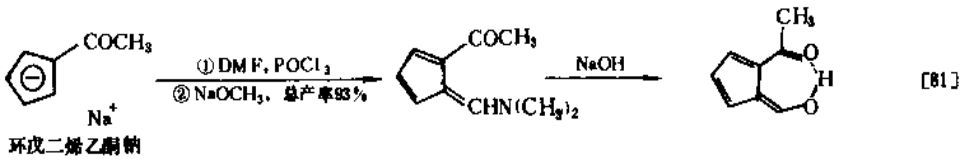
（产物）



[79]

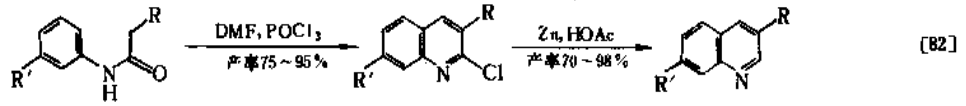
邻苯二甲酸

[80]



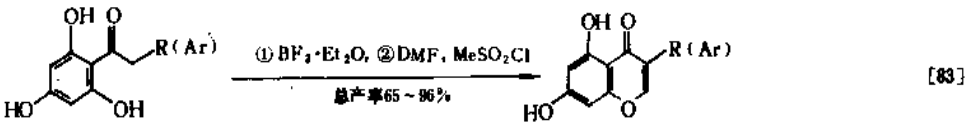
[81]

环戊二烯乙酮钠



[82]

N-酰基苯胺类

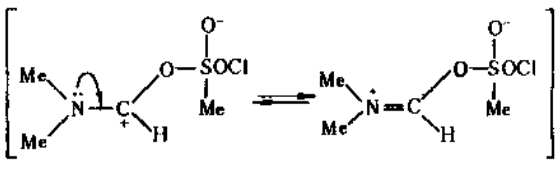


[83]

2,4,6-三羟基苯基-α-酮类

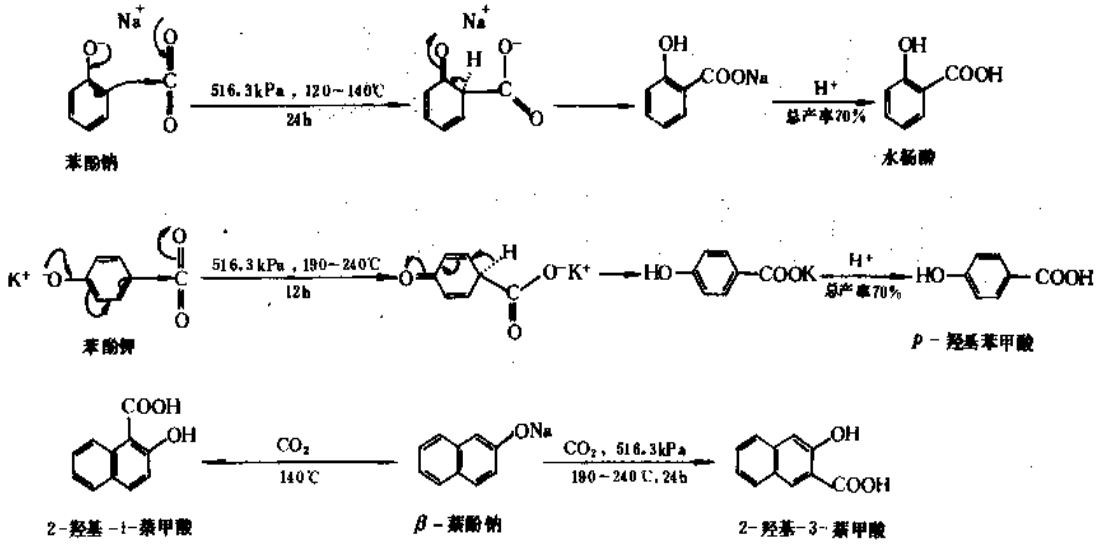
近十多年来发现，被活化的苄位亚甲基和烯丙位亚甲基或羰基的α-亚甲基，也能与 Vilsmeier 试剂反应，通过形成烯胺型的中间物（烯醇和甲酰基化合物的对应物），以及进一步的反应，可以生成多种类型的产物。例如反应 [79～83]。

在最后面的例子中，加入 $BF_3 \cdot Et_2O$ 的作用是使之与含多羟基的芳环配位钝化，避免 Vilsmeier 反应在此芳环上发生[84]。甲烷磺酰氯 $MeSO_2Cl$ 和 $POCl_3$ 的作用类同，都是与 DMF 生成 Vilsmeier 试剂：



5.7. Kolbe-Schmitt 反应[85]

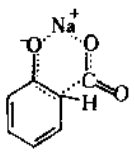
酚的碱金属盐负离子的芳香环系在亲电取代反应中



具有最大的反应性。在适当的条件下，亲电性很弱的二氧化碳也能对它们发生亲电反应，生成相应的羧基取代的酚类化合物。或者反过来说，亲核性很强的酚类负离子的芳香环系对 CO_2 的很弱的核也能发生亲核反应，生成相应的酚基羧酸。这即所谓的 Kolbe-Schmitt 羧基化反应。羧基化反应通常是含有最大亲核性的基团的有机金属化合物才能进行的反应，由此可见酚类负离子的芳香环系的亲核性之大。但是，一元酚要求用其干燥钠盐或钾盐的粉末在较高的温度和较大的压力下反应，才能获得较好的产率[86](1)。例如上面反应。

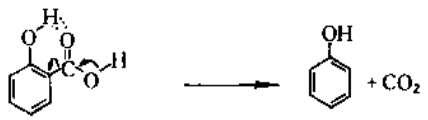
上面举的 3 个例子是酚类的羧基化反应最有代表性的例子。在芳香环系上的这一反应，羧基进入的位置与所用的酚盐的碱金属离子有关。用酚钠和在偏低的温度，有利于在酚羧基的邻位上发生羧基化反应，而用酚钾和偏高的温度，则有利于在酚羟基的对位上发生羧基化反应。这是由两个原因促使的[86]：

(1) 随着 Li^+—Na^+—K^+ 离子半径的增大，使酚盐和二氧化碳之间的螯合越益困难，而螯合有利于酚的邻位碳原子与 CO_2 碳原子在空间上接近：

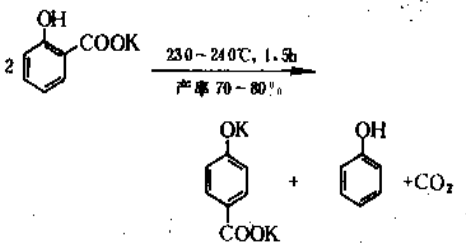


同时，金属离子半径增大，酚盐的可极化性和酚羟基的对位被活化的程度也都随之增大，于是有利于对位的羧基化反应。

(2) 邻羟基苯甲酸（水杨酸）和对羟基苯甲酸相比，水杨酸由于含有分子内的氢键，所以其酸性比较强，也比较容易发生脱羧反应而分解：



这样，在较高的温度下进行羧基化反应，就容易导致在反应中形成的水杨酸发生分解，和转变成较为稳定的对羟基苯甲酸。用水杨酸钾干粉末和 $KHCO_3$ 共热，使羧基转位，事实上是制备对羟基苯甲酸的一个可用的方法[87]：



α-萘酚的羧基化反应产物是 1-羟基-2-萘甲酸。

β-萘酚的钠盐和 CO_2 在压力下加热到 140℃，主要生成 2-羟基-1-萘甲酸的钠盐。自由的 2-羟基-1-萘甲酸很不稳定，非常容易脱羧。β-萘酚的钠盐在较高的温度（190～240℃）进行羧基化反应，则生成稳定得多的 3-羟

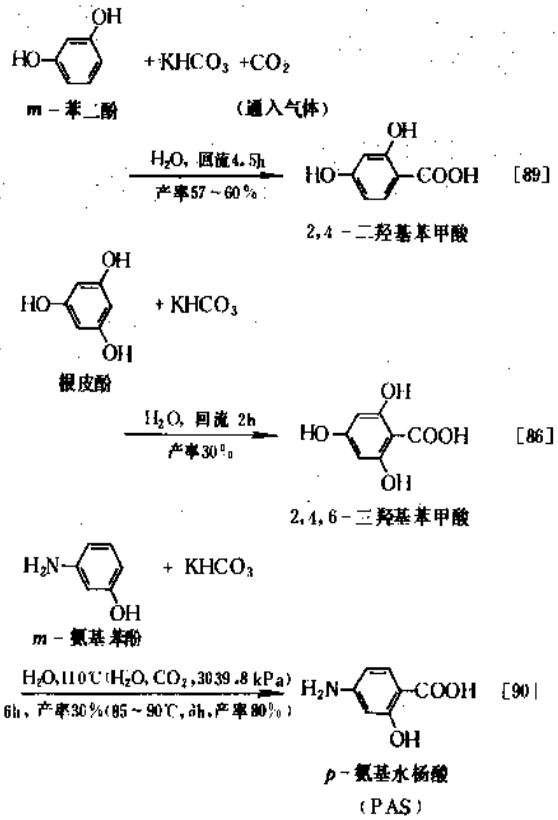
基-2-萘甲酸。

3-羟基-2-萘甲酸比2-羟基-1-萘甲酸稳定，与萘的结构以及与取代基所处的位置有关[88]。萘的C_1—C_2键长0.1365 nm，具有较多C=C双键（0.1339 nm）的成分；而萘的C_2—C_3键长0.1404 nm，接近但稍长于苯的C—C键长（0.1396 nm）。参与羧基化反应的“烯醇”部分，C C键含C=C双键的成分越多，六员环型的过渡态越容易形成，也越容易完成羧基化反应，同理，也越容易发生脱羧的逆反应。反之，则均不容易。另一个原因是发生脱羧反应，羧基首先必需电离。1-萘甲酸（pKa 3.7）的酸性比2-萘甲酸（pKa 4.15）的强，后者与苯甲酸（pKa 4.17）相近，即萘的1-位羧基比2-位羧基容易电离，也较容易脱羧。所以，几个邻位的羟基甲酸的稳定性大致可排成如下的顺序：

$$\xrightarrow[\text{稳定性下降}]{\text{3-羟基-2-萘甲酸}>\text{水杨酸}>\text{1-羟基-2-萘甲酸}>\text{2-羟基-1-萘甲酸}}$$

多元酚、二元酚和氨基酚，尤其是羟基互为间位异构体，能较大程度地提高其芳香环系进行羧基化反应的反应性，一般只要和过量的碳酸氢钾在水中，于一定的温度下加热回流，即可得到羧基化反应的产物。当然，倘若使反应在压力下进行，可以得到较高的产率。但是，由于羟基的增多，特别是邻位羟基的增多，将显著地降低产物的稳定性，即更容易发生脱羧反应，于是反应性的提高并不一定表现为产率的提高。例如：[89～90]反应。

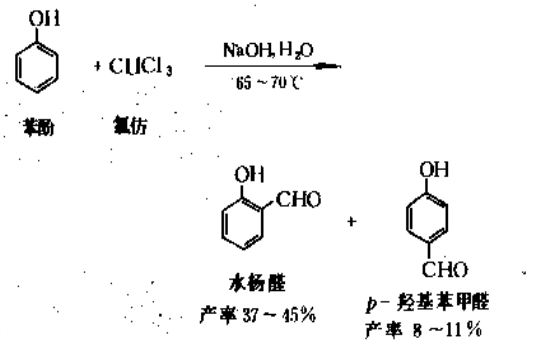
水杨酸是医药工业的重要原料，它的许多衍生物都是有名的药物，例如，阿斯匹灵（Aspirin）是水杨酸的酚羟基被乙酰化的产物。水杨酸甲酯是“冬青油”的主要成分，也是很有名的。癣药“杀烈癣”是水杨酰苯胺。*p*-氨基水杨酸是结核病的一种化学治疗剂，等等。3-羟基-2-萘甲酸是染料工业比较重要的原料。



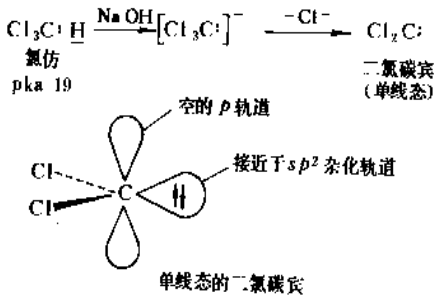
5.8. Reimer-Tiemann 反应[91]

Reimer-Tiemann反应不属于酰基化类型机理的反应。但该反应的产物，一些芳香族的羟基醛和杂环的芳香性醛，却与Gattermann反应、Vilsmeier反应，以及羧基化反应等的产物有类似性，所以也在此作些简单介绍。

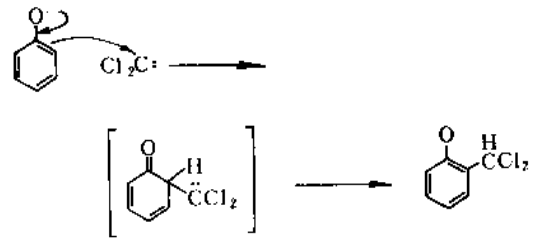
因为苯胺在强碱的存在下与氯仿反应生成苯基异腈，这引起了Reimer的兴趣：探索一下，使苯酚代替苯胺，以之与氯仿在强碱存在下的反应情况。后来，在Tiemann的协作下，使这个反应发展成为制备酚醛的一个方法。这个反应的最为人们熟知的例子就是苯酚的反应[92]：



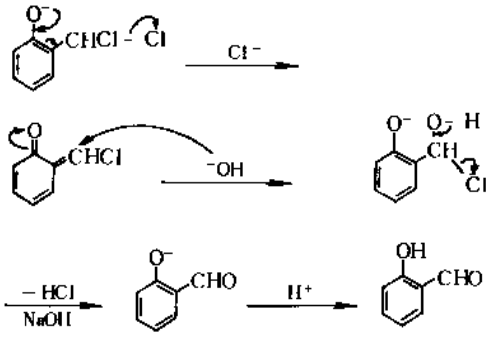
在这个反应中，试剂氯仿在强碱NaOH的作用下，首先生成单线态的二氯碳宾[93]。如下：



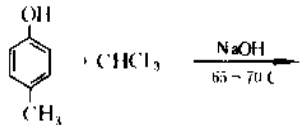
然后是单线态的二氯碳宾，以其空的*p*-轨道，和苯酚的电子密度较大的*o*-位或*p*-位发生亲电的加成反应：



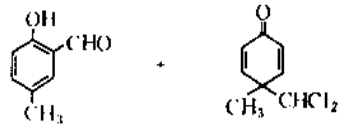
所生成的二氯甲基苯酚负离子（钠盐），继续在碱的作用下，即被水解成为相应的醛：



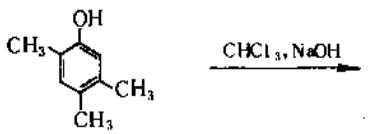
上列的反应机理，借助于一些“反常的”反应和其产物，可以得到阐明[92]：



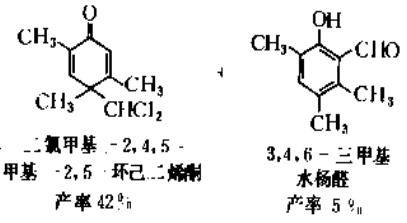
对-甲苯酚



4-甲基水杨醛　产率 35%　　4-二氯甲基-4-甲基-2，5-环已二烯酮　产率 12%



2,4,5－三甲基苯酚

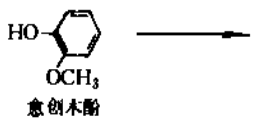


4－二氯甲基－2,4,5－三甲基－2,5－环已二烯酮　产率 42%

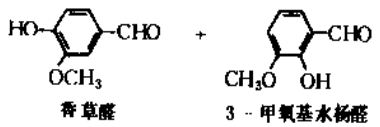
3,4,6－三甲基水杨醛　产率 5%

这些“反常的”反应和产物，不仅表明了在“正常的”反应中，反应经过了环已二烯酮的中间过程，而且也提示了在“正常的”反应中，二氯甲基容易被水解成为醛基，必定是经过了一个特殊的过程，这个过程很可能就是前面所示的：消除（Cl^-）-加成（^-OH）-消除（HCl）的过程。

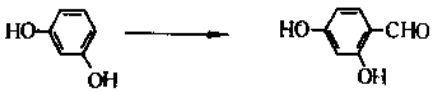
无论是“正常的”还是“反常的”Reimer-Tiemann 反应，在合成上都是有价值的。下面举几个例子：



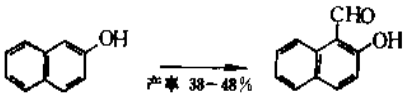
愈创木酚



香草醛　3－甲氧基水杨醛　[92]



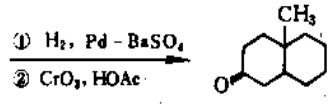
树脂酚　β－树脂酚醛　[92]



β－萘酚　产率 38－48%　2－羟基－1－萘甲醛　[94]

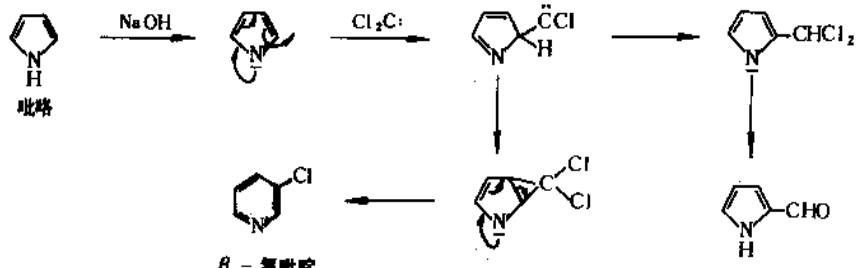


2－四氢萘酚　10－二氯甲基六氢萘－1(9),3－二烯－2－酮

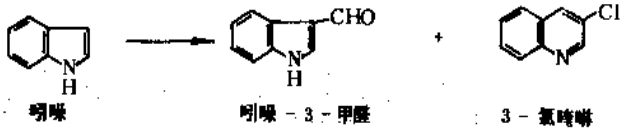


10－甲基－2－十氢萘酮　[92]

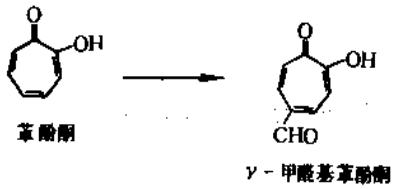
10-甲基-2-十氢萘酮的这个合成是 R. B. Woodward 在 1940 年进行的，这是含角甲基的最简单的代表化合物之一，对于含有这种结构单位的天然产物的研究，如甾族化合物，具有重要的意义。



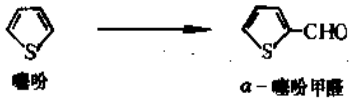
[96]



[96]



[97]



[91]

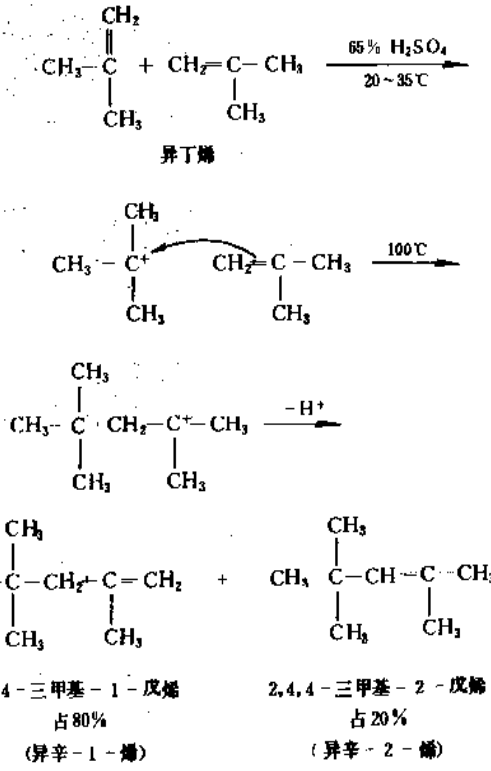
最后面的这几个例子表明，用 Reimer-Tiemann 反应，除可以在芳香族的酚的苯环上引入醛基之外，还可以在具有高活性的杂环和非苯芳香环上引入醛基。

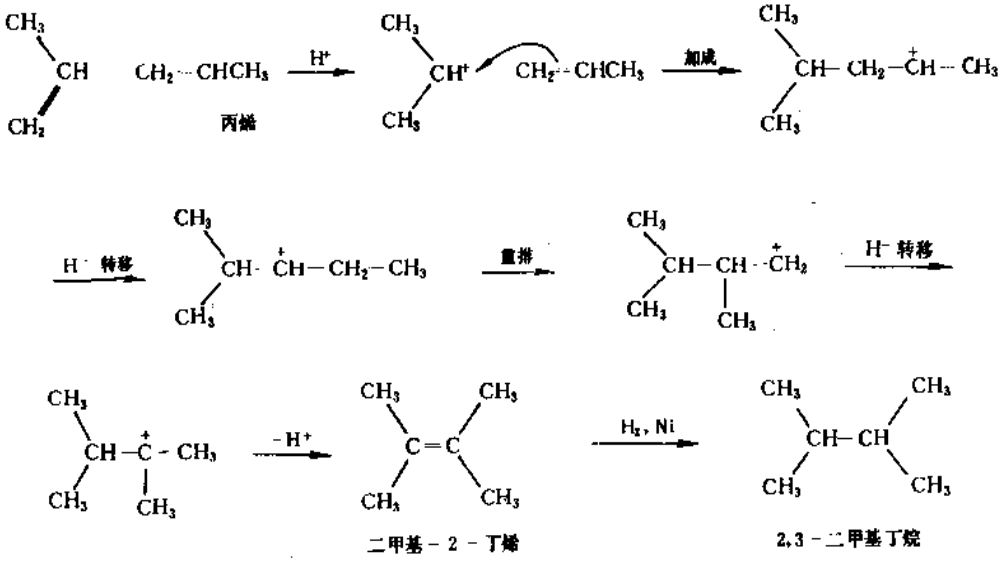
6. 不饱和脂肪烃的烷基化反应和酰基化反应[5,98,99]

在关于 Friedel-Crafts 反应的一般原理的叙述中，已经对烷鎓离子对烯烃和芳烃的烷基化反应之间的类似性，作了一些简单的对比。其实，这种可类比性也存在于烯烃和芳烃的酰基化反应之间。现将烯烃的烷基化反应和酰基化反应分别简介于下。

6.1. 烷鎓离子对烯烃的烷基化反应[100]

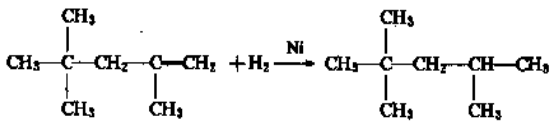
石油化工从热裂解石油气和催化裂化石油气，可以分离出相当纯的乙烯和 C_3（丙烷-丙烯）、C_4（丁烷-丁烯）馏分。这些都是重要的有机化工原料，可以用来合成高辛烷值的汽油。例如，将 C_4 馏分在 20～35℃通至 65%硫酸中，由于硫酸对异丁烯进行加成反应的倾向大于对 1-丁烯和 2-丁烯的加成反应，所以能有选择地吸收异丁烯而溶解之，其它的丁烯和丁烷则可以被放出回收。然后将吸收了异丁烯的硫酸溶液，在 100℃的温度下加热片刻，即完成了异丁烯的二聚合过程，生成异辛烯混合物（辛烷值为 90）。其反应如下：[1,98]：





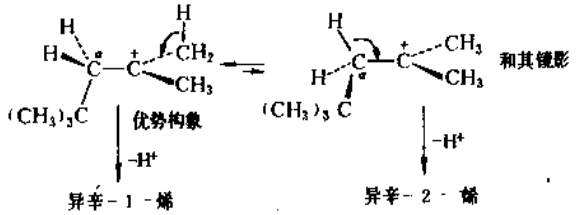
(7)

将异辛烯混合物进行催化氢化反应，即得异辛烷（辛烷值等于 100）：



2,2,4-三甲基戊烷
（异辛烷）

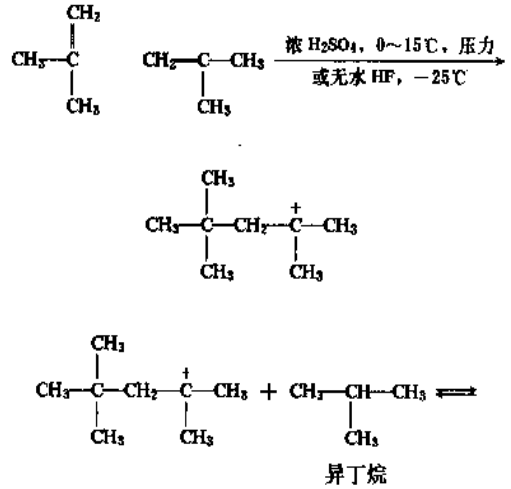
在所生成的异辛烯混合物中，1-辛烯占 80%，而 2-辛烯占 20%。这一不符合 Sayzteff 成烯定向规则的情况，是由于中间烷镓离子 $(CH_3)_3CCH_2\overset{+}{C}(CH_3)_2$ 在其 α-亚甲基上结合着一个具有很大空间阻碍的基团叔丁基，从而使 $CH_2-\overset{+}{C}$ 之间的单键的旋转受到颇大的阻碍，于是整个烷镓离子倾向呈如下的优势构象：

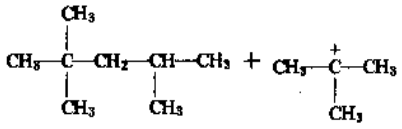


这个优势构象不利于其 "α C—H" 的失 H^+ 作用，因为此 "α C—H" 的两个 H 都不与 $-\overset{+}{C}<$ 平面处于另一垂直平面上。但是，这个优势构象并不妨碍 $\overset{+}{C}<^{CH_3}_{CH_3}$ 部分 $\overset{+}{C}$ 和甲基之间的 C—C 单键的旋转，于是两个甲基上的 H 很容易达到失 H^+ 离子所需要占据的空间向位。因此，更多地形成了 1-异辛烯。

异丁烯和丙烯、异丁烯和乙烯、丙烯和丙烯、以及丙烯和乙烯等，在不同的催化剂的作用下，也能发生类似的 "二聚合反应"，所得到的各种产物（烯烃的混合物），经催化氢化之后，多数是很好的汽油。见反应式 (7)。

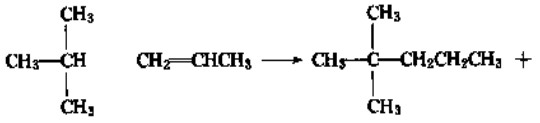
倘若改变反应的条件，如在比较低的温度和施加压力下，用浓硫酸或无水氟化氢催化，使 C_4 馏分裂化石油气保持液态（即不把异丁烷放出回收）进行反应，则由于能发生镓离子交换的氧化-还原反应的缘故，而可以直接得到异辛烷。如下：



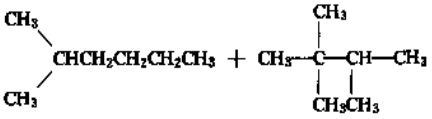


异辛烷

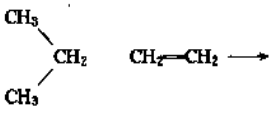
这即所谓的“烷烃的烷基化反应，是利用石油气合成汽油更好的方法。乙烯和丙烷、乙烯和异丁烷或丙烯和异丁烷等等，也能发生类似的反应。例如：



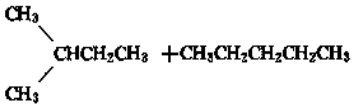
异丁烷　丙烯　2,2-二甲基戊烷



2-甲基己烷　三甲基丁烷



丙烷　乙烯

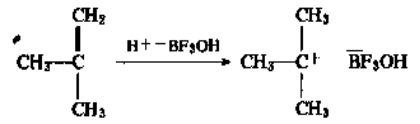


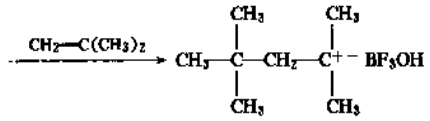
异戊烷　正戊烷

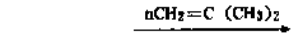
以上的汽油合成法中，具有决定意义的一步反应，实际上是烷镓离子对烯烃的加成，以构成汽油分子的碳架，这与芳烃环系的 Friedel-Crafts 烷基化反应是一致的，都是对 π 键的亲电加成。

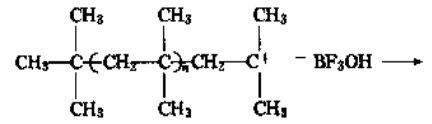
如果烷镓离子对烯烃加成，生成的新的烷镓离子能重复地对烯烃加成，而得到高分子量的产物，则成为烯烃的酸催化聚合反应。例如，异丁烯不发生自由基型的聚合反应，但在配位酸，如 $AlCl_3$、$SnCl_4$ 或 BF_3 等的作用下，于−100℃能迅速地聚合，生成聚异丁烯。聚异丁烯是气密性优良的橡胶，商品名称为“丁基橡胶”。异丁烯在三氟化硼（需含微量的水作为助催化剂）作用下也发生聚合反应生成聚异丁烯[7](1)。

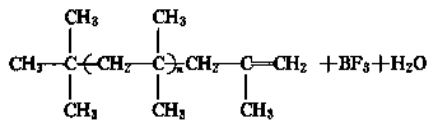
$$BF_3+H_2O \rightleftharpoons HBF_3OH \rightleftharpoons H^+ {}^-BF_3OH$$











聚异丁烯（丁基橡胶）

所得到的聚异丁烯的末端是一个亚甲基。

酸催化的聚合反应，虽然并不限于异丁烯，如丙烯、苯乙烯、丁二烯和乙烯基醚等在强酸的作用下都能聚合，但由于种种原因，以工业规模进行酸催化生产的，主要只有聚异丁烯一个品种。

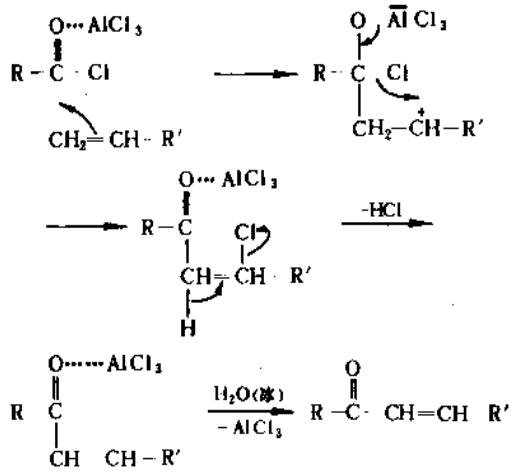
异丁烯也能发生络合催化聚合反应，但产物的分子量偏低，不及配位酸催化反应的产物的品质优良。

6.2. 酰氯和酸酐对烯烃的加成反应及酰基化反应[99]

在较低的温度下（−15～0℃左右）和惰性溶剂中，烯烃和酰氯或酸酐，在无水氯化铝等 Friedel-Crafts 催化剂的作用下，即发生对 C═C 双键的加成反应，而得到 β-氯代酮或 β-酰氧基酮。而在升高温度和延长反应时间的情况下，则失去氯化氢或羧酸，变化成为 α，β-不饱和酮。结果等于在烯碳原子上取代一个酰基，于是这一反应更常地被称为“烯烃的酰基化反应”。见反应［99～100］。

除无水的氯化铝和氯化锡是常用的催化剂之外，无水的氯化锌（$ZnCl_2$）、氯化铁（$FeCl_3$）、和三氯化锑（$SbCl_3$）等也可用作催化剂。所用的溶剂，早期常用二硫化碳（CS_2）（bp 46.3℃），这个溶剂毒性大，气味臭，又极易着火，所以很不理想。后来发现，以二氯甲烷（bp 40.8℃）和 1,2-二氯乙烷（bp 83.5℃）作为溶剂，效果比 CS_2 好得多，产率一般都有所提高，并且 CH_2Cl_2 和 $ClCH_2CH_2Cl$ 不易着火，但这后两种溶剂仍有毒性，操作时也应当注意。

烯烃的酰基化反应的机理，可表示如下：



因此，各基团在反应中的加成方向均符合著名的 Markownikoff 规则，具体的例子如下：

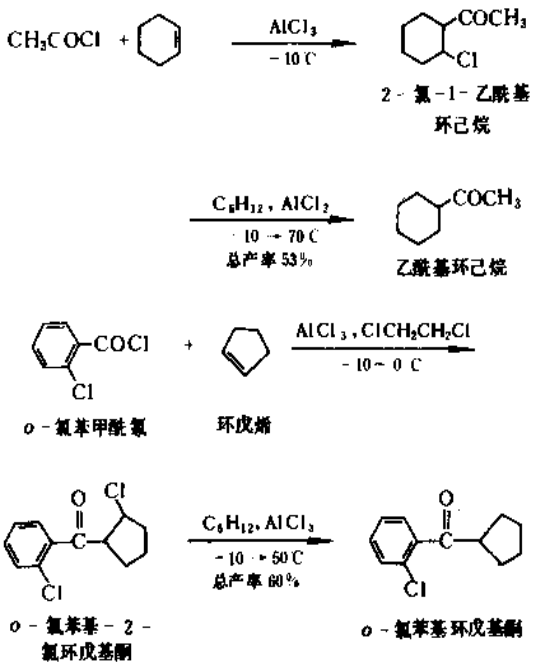
$CH_3CH_2COCl + CH_3CH{=}CH_2$

丙酰氯　　丙烯

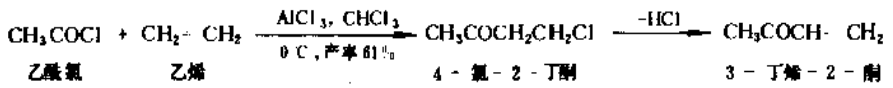
$\xrightarrow[\text{产率 72\%}]{AlCl_3} CH_3CH_2COCH{=}CHCH_3$

4-己烯-3-酮　　[99]

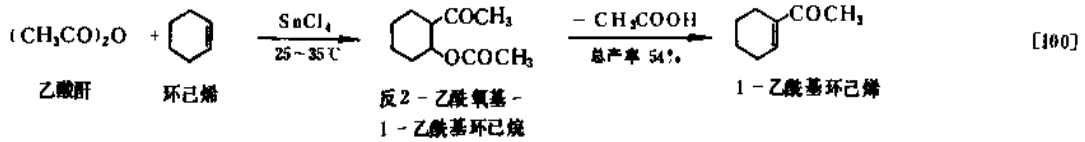
如果用环己烷作为反应的溶剂，于－10℃左右，进行酰氯对烯烃的加成反应，以及在完成加成反应之后，逐渐升高反应混合物的温度达到 50～70℃，则在失去 HCl 的同时，还发生还原反应，而得到饱和酮作为反应的产物。环己烷在最后的反应中是 H 的提供者，起还原剂的作用；被脱去 H 的环己烷，在 $AlCl_3$ 等的存在下，则相互间可发生各种类型的反应，而生成分子量大小不等的烃类化合物。这个由两个反应，酰氯对烯烃的加成反应和继而被还原成饱和酮的反应，结合起来制备饱和酮的方法是由 C. D. Nenitzescu 发现的，所以常被称为"Nenitzescu 烯烃的酰基化-还原反应"[102]。例如：



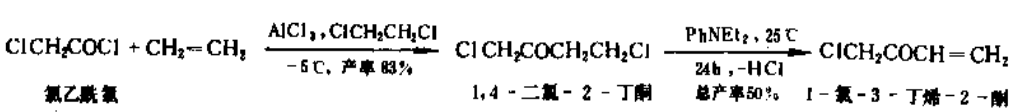
用环庚烯和酰氯进行这一酰基化-还原反应，往往得不到饱和的环庚基酮，因为环庚烷的衍生物在升高的温



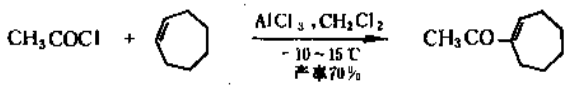
[99]



[100]

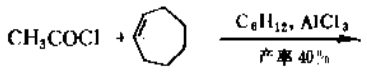


[99]

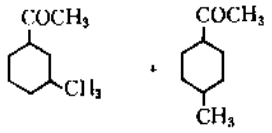


[101]

度下，受氯化铝等的作用，容易发生异构化反应，变化成比较稳定的例如甲基环己烷的衍生物[98]。例如：

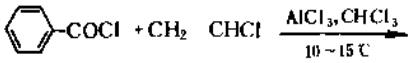


环庚烯

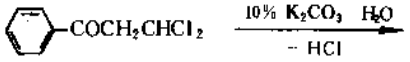


3-甲基-1-乙酰基环己烷　4-甲基-1-乙酰基环己烷

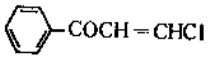
卤代烯烃和炔烃也发生这一酰氯对不饱和键的加成反应[103]。例如：



苯甲酰氯　氯乙烯



β, β-二氯乙基苯酮



β-氯乙烯基苯基酮

$CH_3COCl + HC \equiv CH$

乙炔

$$CH_3COCH{=}CHCl \xleftarrow[0\,^\circ C,\ 产率62\%]{AlCl_3,\ CCl_4}$$

4-氯-3-丁烯-2-酮

无论是饱和酮、β-氯代酮，或是α，β-不饱和酮，还是β-氯乙烯基酮都是有机化学研究和化工生产的重要对象，因为它们都具有高度的化学反应性，从它们可以合成许许多多各种类型的有用的化合物。

参考文献

[1] Fieser L. F. ,Fieser, M. "*Advanced Organic Chemistry*", p. 649, 620,623,628,651,1961.

[2] Price, C. C. ,*Organic Reactions*, **3**,1(1946); Baddeley, G. *Quart. Rev.* ,**8**,,355(1954); Olah, G. A. Friedel-Crafts and Related Reactions, **2**, pt. 1~2, 1964.

[3] Johnson, W. S. ,*Organic Reactions*, **2**, 114(1944); Berliner, E. ,*Organic Reactions*, **5**, 229(1949).

[4] Gould, E. S. , "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", p. 447, 449, 1959.
Ingold, C. K. , Structure and Mechanism in Organic Chemistry", 2nd ed. , p. 360, 370. 1969.

[5] Thompson, R. B. ,*Ind. Eng. Chem.* ,**42**,1265(1948).

[6] Meisenheimer, J. , Connerade, E. ,*Ann.* ,**330**,133(1904).

[7] Pine, S. H. , Hendrickson, J. B. , Cram D. J. , Hammond, G. S. , "Organic Chemistry", 4th ed. , p. 949, 636, 1980.

[8] Streitweiser, A. Jr. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**81**,1110 (1959).

[9] Ipatieff V. N. , Corson, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* ,**59**,1417 (1937).

[10] Norris J. F. , Rubinstein D. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**61**,1163 (1939).

[11] Ipatieff V. N. , Pines H. , Schmerling, L. *J. Org. Chem.* ,**5**, 253(1940); Grosse A. V. , Ipatieff, V. N. ,*J. Org. Chem.* , **2**,447(1937).

[12] Diuguid L. L. ,*J. Am. Chem.* ,*Soc.* ,**63**,3527(1941).

[13] Radziewanowski, C. ,*Ber.* ,**28**,1137,1139(1895).

[14] Gustavson, G. ,*Compt. rend.* ,**140**,940(1905).

[15] Mayer, H. , Bernhauer K. ,*Monatsh.* ,**53~54**,721(1929).

[16] Potts, W. M. , Carpenter, L. L. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**61**,663 (1939); Calcott, W. S. , Tinker J. M. , Weinmayr, V. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**61**,1010(1939).

[17] Ipatieff, V. N. , Corson, B. B. , Pines, H. ,*J. Am. Chem. Soc.* , **58**,919(1936).

[18] Olah, G. A. , Kuhn, S. J. ,*J. Org. Chem.* ,**29**,2317(1964).

[19] Corson, B. B. , Ipatieff, V. N. ,*Org. Syn.* , Coll. Vol. **2**,151 (1943); *J. Am. Chem. Soc.* ,**59**,645(1937);
Simons, J. H. , Archer, S. , *J. Am. Chem. Soc.* , **60**, 2952 (1938).

[20] Tsukervanik, I. P. , Sidorova, N. G. ,*J. Gen. Chem.* , USSR, **7**, 641(1937).

[21] Kolka, A. J. ,*J. Org. Chem.* ,**22**,642(1957); **21**,712 (1956).

[22] Canonne, P. , Regnault A. ,*Canad. J. Chem.* ,**47**,2837 (1969).

[23] Harms, W. M. , Eisenbraun, E. J. ,*Org. prep. proc. Int.* ,**3**,239 (1971).

[24] Theimer, E. T. , "Fragrance Chemistry-The Science of the Sense of Smell", Academic Press, 1982.
陈祖福等译，《香味与香料的化学》，352页，科学出版社，北京，1989年。

[25] Olah, G. A. , "Friedel-Crafts and Related Reactions", vol. **3**, Part 1, 1964.

[26] Fieser, L. F. , Fieser, M. , "Advanced Organic Chemistry", p. 656, 1961;
House, H. O. , "Modern Synthetic Reactions", 2nd Ed. , 1971.
花文廷等译，《现代合成反应》，第二版，北京大学出版社，634页，1985年。

[27] Fairbrother, F., *J. Chem. Soc.*, 503(1937). Baddeley, G. J., Voss, C. S., *J. Chem. Soc.*, 418(1954).
[28] Adams, R., Noller, C. R., *Org. Syn.*, *Coll.* vol. 1, 111 (1941).
[29] Rinechart, K. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3263(1962); Dominguez, X. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5150 (1954).
[30] Hartung, W. H., Crossley, K., *Org. Syn.*, *Coll.* vol. 2, 364 (1943).
[31] Baddeley, G., *J. Chem. Soc.*, S. 99(1949).
[32] Fieser, L. F., *Org. Syn.*, *Coll.* **1**, 517(1941).
[33] Fieser, L. F., *Org. Syn.*, *Coll.* **3**, 6(1955).
[34] Merritt, C., Jr., Braun C. E., *Org. Syn.*, *Coll.*, **4**, 8(1963).
[35] Johnson, J. R., May G. E., *Org. Syn.*, *Coll.* vol. **2**, 8(1943).
[36] Kosak, A. I., Hartough, H. D., *Org. Syn.*, *Coll.* vol. **3**, 14 (1955).
[37] Olson, C. E., Bader, A. R., *Org. Syn.*, *Coll.*, **4**, 900(1963).
[38] Olson, C. E., Bader, A. R., *Org. Syn.*, *Coll.*, **4**, 898(1963).
[39] Dohme, A. R. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 1688(1926).
[40] Stolz, F., *Ber.*, **37**, 4149(1908).
[41] Gardner, P. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4550(1954).
[42] Cram, D. J., Hammond, G. S., "Organic Chemistry", 1st Ed., p. 376, 1959.
[43] Effenberger, F., Epple, G., *Angew. Chem.*, Internat. Ed., **11**, 300(1972).
[44] Kozikowski, A. P., Ames, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 860 (1980).
[45] Schiemenz, G. P., Schmidt U., *Ann.*, 1509(1982).
[46] House, H. O. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1457(1960); Gutsch., C. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 786(1951); **68**, 2239 (1946).
[47] Smith, L. I., *Organic Reactions*, **1**, 370(1942). Marvell, E. N., Graybill M., *J. Org. Chem.*, **30**, 4014 (1965).
[48] Fieser, L. F., Fieser, M., "Advanced Organic Chemistry", p. 666 1961.
[49] Blatt, A. H., *Organic Reactions*, **1**, 342(1942).
[50] Rosenmund, K. W., Schnurr W., *Ann.*, **460**, 56(1928).
[51] Bruce, D. B. et al., *J. Chem. Soc.*, 2403(1953); Reynolds, D. D. et al., *J. Org. Chem.*, **18**, 1709(1953).
[52] Cullinane, N. M. et al., *J. Chem. Soc.*, 3894(1954); 3016 (1957); 3842(1961).
[53] Rosenmund, K. W., Schnurr, W., *Ann.*, **460**, 96(1927).
[54] Shah, D. N., Shah, N. M., *J. Indian Chem. Soc.*, **26**, 235 (1949).
[55] Coulthard, C. E. et al., *J. Chem. Soc.*, 280(1930). Baltzly, R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4292(1933); Sen, A. B., Tiwari, S. S., *J. Indian Chem. Soc.*, **29**, 357 (1952)。
[56] Wakatsuma, S. et al., *Org. prep. proc. Int.*, **5**, 65(1973).
[57] Miller, D. G. et al., *Tetra. Lett.*, 1637(1976).
[58] Meyer, F., von Zutphen, L., *Ber.*, **57**, 201, 618(1924).
[59] Crounse, N. N., *Organic Reactions*, **5**, 290(1949).
[60] Fieser, L. F., Fieser, M., "Advanced Organic Chemistry", p. 820, 1961; Olah, G. A., Kuhn, S. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2380(1960).
[61] Truce, W. E., *Organic Reactions*, **9**, 37(1957).
[62] Hinkel, L. E. et al., *J. Chem. Soc.*, 184(1936); 674(1935); 3343(1931).
[63] Adams, R., levine, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2373(1923); Arnold, R. T. et al., *J. Am. Chem., Soc.*, **60**, 1699(1938).
[64] Fuson, R. C. et al., *Org. Syn.*, *Coll.* vol. **3**, 549(1955).
[65] Rahm, A., Guilhemat, R., Pereyre M. *Syn. Comm.* **12**, 485 (1982).
[66] Spoerri, P. E., DuBois, A. S., *Organic Reactions*, **5**, 387 (1949).
[67] Cooper, S. P., *Org. Syn.*, *Coll.*, **3**, 761(1955).
[68] Gulati, K. C. et al., *Org. Syn.*, *Coll.* vol. **2**, 522(1943).
[69] Houben, J., Fischer, W., *J. prakt. Chem.*, 2 **123**, 89(1929).
[70] Houben, J., Fischer, W., *Ber.*, **60**, 1759(1927).
[71] Ferguson, L. N., *Chem. Rev.*, **38**, 230(1946).
[72] Fieser, L. F. et al., *Org. Syn.*, *Coll.*, **3**, 98(1955).
[73] Campaigne, F., Archer, W. L., *Org. Syn.*, *Coll.* vol. **4**, 331 (1963).
[74] Silverstein, R. M. et al., *Org. Syn.*, *Coll.*, **4**, 831(1963).
[75] Weston, A. W., Michael, R. J., Jr., *Org. Syn.*, *Coll.* vol. **4**, 915(1963).
[76] James, P. N., Snyder, H. R., *Org. Syn.*, *Coll.*, **4**, 539 (1963).
[77] Lorenz, H., Wizinger, R., *Helv.*, **28**, 600(1945).
[78] Jatz, C, *Ber.*, **91**, 850(1958).
[79] Belgaonkar, V. H., Usgaonkar, R. N., *Chem. Ind.*, 954 (1976).
[80] Idem, *Tetra. Lett.*, 3849(1975).
[81] Fujisawa, T., Sakai K., *Tetra. Lett.*, 3331(1976).
[82] Meth-Cohn, O. et al., *Tetra. Lett.*, 4885(1979).
[83] Bass, R. J., *J. Chem. Soc.*, Comm., 78(1976).
[84] Fieser, M., Fieser, L. f., *Reagents for Organic Synthesis*, **7**, 423 (1979).
[85] Hazzard, B. J., *Organicum*, p. 346 1973.
[86] 同[85], p. 348, 347 1973.
[87] Buehler, C. A. et al., *Org. Syn.*, *Coll.*, **2**, 341(1943).
[88] 朱永、韩世纲、朱平仇,《量子有机化学》(上),上海科学技术出版社,75 页,1983 年。
Fieser, L. F., Fieser, M., "Advanced Organic Chemistry", p. 889, 1961.
[89] Nierenstein, M. et al., *Org. Syn.*, *Coll.*, **2**, 557(1943).
[90] Erlenmeyer, H., et al., *Helv.*, **31**, 988(1948).
[91] Ferguson, L. N., *Chem.. Rev.*, **38**, 229(1946).
[92] Fieser, L. F., Fieser M., "Advanced Organic Chemistry",

p. 825,826,828～829,1961.

[93] IeNoble, W. J., "Highlights of Organic Chemistry", 1974. Chapter 16.

[94] Von Auwers, K. et al., *Ber.*, **35**, 465(1902); **36**, 3902 (1903); **38**, 1693(1905); **53**, 2301(1920).

[95] Russell, A. et al., *Org. Syn.*, *Coll.*, **3**, 463(1955).

[96] Boyd, W. J., Robson, W., Biochem J., **29**, 555(1935).

[97] Cook, J. W. et al., *J. Chem. Soc.*, 4416(1952).

[98] Fieser, L. F., Fieser, M., "Advanced Organic Chemistry", 1961. pp. 255～257; Hazzard, B. J., "Organicum", pp. 283～284 1971.

[99] Olah, G. A. "Friedel-Crafts and Related Reactions", vol. **3**, Part 2, 1964; Balaban, A. T. *Tetra. Lett.*, 4643(1968).

[100] House, H. O. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **83** 3980(1961). Royals, E. E. et al., *J. Org. Chem.*, **15**, 1147(1950).

[101] Jones, N. et al., *J. Chem. Soc.*, 2354(1963); 1342, 1345 (1961).

[102] Nenitzescu, C. D. et al., *Ann*, **510**, 269(1943); *Ber.*, **69B**, 1820(1936). Friess, S. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3512(1951).

[103] Price, C. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2613(1950); *Org. Syn.*, *Coll.*, **4**, 186(1963).

[104] Shen, Y. S. et al., *J. Org. Chem.*, **55**, 3961(1990); **56**, 7150(1991).

fu

氟 Fluorine

戴行义　中国科学院上海有机化学研究所

1. **概述** …… 1013
2. **物理性质** …… 1013
3. **化学性质** …… 1014
3.1. 与其它元素的反应 …… 1014
3.2. 与无机化合物的反应 …… 1015
3.3. 与有机化合物的反应 …… 1015
4. **资源** …… 1015
5. **生产方法** …… 1015
5.1. 生产流程 …… 1016
5.2. 电解质 …… 1017
5.3. 电解槽 …… 1018
5.3.1. 简况 …… 1018
5.3.2. 槽体与槽盖 …… 1019
5.3.3. 阳极与极化 …… 1019
5.3.4. 冷却 …… 1019
5.4. 生产安全 …… 1019
6. **规格与分析方法** …… 1020
7. **毒性与安全** …… 1020
8. **贮运** …… 1020
9. **经济概况** …… 1021
10. **用途** …… 1021
参考文献 …… 1022
基本参考文献 …… 1023

1. 概 述

氟[7782-41-4]，原子序数 9，原子量 18.998403，原子的电子层结构 $1s^2 2s^2 2p^5$。氟是第Ⅶ主族(卤族)的第一个元素，电负性最大，原子半径最小，也是化学活性最强的非金属元素，在化合物中的氧化态总是−1。

地球地壳中氟的含量为 0.06～0.07%(重量)，在元素丰度表上列第 13 位。由于氟的强化学活性，在自然界中不存在单质氟。尚未发现天然的同位素，但用人工方法可得到几种寿命很短的有放射性的氟同位素[1]。

氟在自然界中最重要的化合物是氟化钙 CaF_2，俗称萤石或氟石(fluorite，fluorspar)，这种矿石具有助熔能力，在冶炼业中早已有应用，因此英文中氟的名称是 fluorine，来自拉丁文 fluere，是流动之意。俄文为 фтор，出自希腊文 phthoros，意为毁灭，这是法国科学家安培(Ampere)早在 1816 年提出的，暗示当时尚未发现的新元素有强腐蚀性质[2]。

从氟化合物中分离出单质氟，经历了漫长和艰巨的过程，直到 1886 年法国化学家 Moissan 首先成功地用电解方法制得氟[3]。随后半个多世纪内氟的制取仅限于实验室，供少量研究工作所需。第二次世界大战期间才开始有工业生产。以后由于原子能的发现，提炼核燃料必需用单质氟，才发展到大规模的工业生产[4]。

2. 物理性质

在标准状况下，氟是双原子分子 F_2，为淡黄色带刺激臭味的气体[5]。气态分子内核间距离为 0.1435nm (1.435Å)，因此共价半径为 0.072nm(0.72Å)[6,7]。

氟的主要物理性质列于表 1[8]。由于氟是非常难以处理的物质，因而所测定的数据常有差异。

表 1　氟的主要物理性质

项　　目	数　据
熔点，℃	−220
沸点，℃	−188
临界温度，℃	−129
临界压力，MPa	5.571
密度	
固体，g/cm³	1.900
液体(−207℃)，g/cm³	1.633

续表

项　　目	数　据
(−188℃),g/cm³	1.512
气体(标准状态),g/L	1.696
粘度,mPa·s(cP)	
液体(−204℃)	0.414
(−188℃)	0.257
气体(标准状态)	0.0218
表面张力(液体,−192℃),mN/m	14.60
折射率	
液体(沸点)	1.2
气体(标准状态)	1.000214
热导率(气体)mW/(cm·K)	0.251
摩尔熔融热,J/mol	510
摩尔蒸发热,J/mol	6544
摩尔熵(标准),J/(mol·K)	203
摩尔热容(标准),J/(mol·K)	31.3
蒸气压,kPa	
53.56K	0.22
63.49K	2.79
72.56K	18.62
83.06K	80.52
89.40K	162.11
介电常数(液体,−202℃),F/m	1.54

分子氟和原子氟在理想气体状态下的热力学函数可在文献[9]中查到。有人曾建议用内推法来计算氟的热容[10]:

$$C_{P(F)}=5.39394-3.71332\times10^{-4}T+8.27010\times10^{-8}T^2$$

$$C_{P(F_2)}=7.986085+9.60946\times10^{-4}T-15.8418\times10^{-8}T^2$$

氟的标准电极电位只是根据 HF 在水溶液中的生成热计算而得,为 2.85±0.04V[11]。对工业生产更为有用的还是 HF 的最低分解电压,较可靠的数据是按工业生产条件算得的 2.901V[12]。

3. 化学性质

氟的氧化性非常强,能与大多数无机物或有机物在室温或低于室温下反应,且释放较多的热量,常导致燃烧或爆炸。氟有着最高的电负性,原子半径最小,能与所有的元素反应,且能将许多元素氧化至最高价态。氟原子体积又小,可以较多地围在其它较大原子的周围,形成许多简单和复杂的氟化合物。有机化合物中的氢原子大多可被体积相差不大的氟原子所取代,形成一类数量众多的含氟有机化合物。

氟是卤族元素第一个成员,但性质和其它卤素有许多不同。氟只有一种氧化态−1。而其它卤素可形成从−1到+7的多种氧化态。氟与其它原子的键合强度也比较大。表2列出4种卤素以及氢、硼、铝、碳的各种卤化物的键能,由此也反映出氟化反应释出的热量要比其它卤化反应大得多[13]。

表2 卤素和卤化物的键能,kJ

	XX	HX	BX_3	AlX_3	CX_4
F	157.8	569	645	582	456
Cl	243.7	431	444	427	327
Br	193.0	368	368	360	272
I	151.1	297	272	285	239

注:X 代表卤素。

3.1. 与其它元素的反应

氟的独特反应能力在于能和较重的惰性气体(氪、氙、氡)化合。在室温和紫外线照射下氟和氙生成二氟化氙[13709-36-9],XeF_2;如氟过量,并热至 400℃时,得四氟化氙[13709-61-0],XeF_4;压力升至 6.08～7.09MPa(60～70atm),又可形成六氟化氙[13693-09-9],XeF_6[14]。

氟与氯、溴、碘均可直接化合生成多种氟化物,如 ClF_3[7790-91-2]、ClF_5[13637-63-3]、BrF_3[7787-71-5]、BrF_5[7789-30-2]、IF_5[7783-66-6]和 IF_7[16921-96-3]等。ClF_3 是比氟更强的氟化剂,IF_5 则较为温和。

氟与氧在通常条件下不直接反应,已知的氟氧化合物,除氟与适量碱水在一定条件下生成二氟化氧 OF_2 外,还有 O_2F_2、O_3F_2、O_4F_2,它们是在超低温和放电条件下形成的[15]。

氟与硫也生成多种化合物,根据不同温度和操作条件可得 S_2F_2,S_2F_{10},SF_4 等。在低于 300℃时主要生成六氟化硫[2551-62-4],SF_6,它是一极为稳定而毒性低的气体[16]。

氟与氮可用放射辐照、辉光放电或等离子体合成方法使之化合,生成三氟化氮[7783-54-2],NF_3。氟与磷、砷、锑直接反应,通常得到相应的高价氟化物,PF_5[7647-19-0]、AsF_5[7784-36-3]和 SbF_5[7783-56-4][17]。

氟与无定形碳直接反应的最终产物是一种非常稳定的四氟化碳[75-73-0],CF_4,它是气体。氟与高纯碳或石墨在精确控制的高温下可得到灰色或白色的粉末,这是聚氟化碳,$(CF_x)_n$[18]。硅和硼在氟中燃烧生成 SiF_4[7783-61-1]和 BF_3[7637-07-2]气体,它们都是易水解的氟化物。

氟与氢直接反应,且极为剧烈,所以在电解制氟过程中,需要特别注意,尤其在电解槽内,如两种气体相混会发生爆炸。

氟与大多数金属即使在常温条件下也会剧烈反应。

有些金属(如铝、铜、铁、镍)由于表面形成氟化物保护层，进一步反应就需提高温度，反应程度还与金属的物理形态有关。如块铜在692℃时燃烧，而絮状铜的着火温度则低得多。有些金属氟化物形成致密的保护层，可阻止进一步氟化，因此铜、镍及其合金和低碳钢可作为制氟电解槽、管道和容器的材质。

有些不易氧化的金属(如铂)虽在低温下对氟具有抗蚀作用，但升至一定温度就迅速反应，生成挥发性的PtF_6。

一些非离子型高价金属氟化物包括UF_6[7783-81-5]、WF_6[7783-82-6]、ReF_6[10049-17-9]等具有挥发性，这一特性在核燃料制造和高纯金属化学气相沉积(CVD)工艺中被利用。

3.2. 与无机化合物的反应

氟与水作用生成HF，OF_2和O_2，在过量的苛性钠稀溶液(5%)中，OF_2又被还原生成氧和氟化物：

$$2F_2+2NaOH\longrightarrow OF_2+2NaF+H_2O$$

$$OF_2+2NaOH\longrightarrow 2NaF+O_2+H_2O$$

利用上述反应，控制反应条件，是处理含氟废气的实用方法。

过量氟与氨相混是一很难控制的放热反应，生成N_2、HF、NF_3、N_2F_2和NH_4F。如在熔融的氟化氢铵中进行氟与氨的反应，NF_3的产率可达60%[19]。

氟与含氧酸盐类在水溶液中的反应一般是一复杂的氧化过程，并使其成为最高价态，如氯酸盐ClO_3^-被氧化成为高氯酸盐ClO_4^-。许多非金属含氧化合物与氟反应生成加成产物，如$ClO_2\rightarrow ClO_2F$，$NO\rightarrow NOF$，$NO_2\rightarrow NO_2F$，$COF_2\rightarrow CF_3OF$，产物均为气体。氟与干的氯酸盐作用生成ClO_3F，与高氯酸、硝酸作用生成相应的ClO_4F和NO_3F[20]。

3.3. 与有机化合物的反应

氟与有机物作用通常伴有着火燃烧或猛烈爆炸。由于反应释放大量的热，有机物分子结构遭到破坏。为使反应缓和，可用大量惰性气体(如氮)加以稀释，降低反应温度(≤78℃)，或加入分散得很细的金属填料以利于热量传散。这种受控制的有机化合物直接氟化方法可参见氟化合物 2. 有机氟化合物。

氟与饱和烃类在控制条件下反应，可得到所有氢原子都被氟取代的全氟烃类，通常还伴生部分聚合和降解反应。芳香环在氟气作用下，除降解产物外，可得到高氟化的环己烷衍生物，但不生成含氟芳香族化合物。

聚合物(如聚乙烯)及其加工制品可在特定条件下，用稀释的氟气进行表面氟化处理，以改变其原有性能[21]。

4. 资　源

最重要的含氟天然资源有三种：冰晶石(cryolite)[15096-52-3]，Na_3AlF_6；萤石(fluorspar)[7789-75-5]，CaF_2；氟磷灰石(fluorapatite)[1306-05-4]，$Ca_5(PO_4)_3F$。

冰晶石含氟45%，因炼铝工业的需要而大量开采，这一资源已基本耗尽，反而需人工合成(见氟化合物 1. 无机氟化合物)。

氟磷灰石含氟量虽低(3～4%)，但分布极广，因此所含氟的总储量估计高达789Mt，美国矿务局1978年测算可以回收利用的为341Mt[22]。由于这一来源必须和磷肥工业中的废气处理相结合，目前在经济上还不能和直接利用萤石相比。

萤石含氟49%，是当前氟化工的主要矿物原料。高品位(酸级)萤石含$CaF_2$97%以上，用以制造氢氟酸和一系列含氟无机和有机产品。品位较低的萤石大量用于冶炼业作助熔剂(见氟化合物 1. 无机氟化合物)。

萤石分布甚广，据1984年资料[23]一些国家和地区探明的总储量(100%CaF_2)约为260Mt，见表3。1984年产量估计为6.5Mt。中国、南非、墨西哥等国开采较多，苏联、蒙古也有较大的储量。萤石在中国的浙江、江西、湖南、湖北等省蕴藏丰富，且品位高，适于化工生产需要，目前除满足本国外，还大量出口[24]。

表3　1984年一些国家和地区探明的萤石储量

国家和地区	原矿量,kt	CaF_2成分,%	CaF_2量,kt
中　国	79119	61	48307
南　非	330502	25	82089
墨西哥	99756	40	39919
肯尼亚	50820	41	20785
西班牙	57614	32	18409
意大利	40436	37	14965
法　国	34965	42	14768
英　国	21202	37	7840
纳米比亚	9029	51	4595
泰　国	5987	50	2975
美　国	5131	24	1217

氟化工产品与国防军工关系密切，特别是核燃料的生产。但是有开采价值和高品位的萤石矿日益减少，因此在资源利用上必须加以节制。美国早已于第二次世界大战后就把萤石列为战略物资储备[23]，日本发展氟化工所需萤石原料全部依赖进口。

5. 生产方法

无论是实验室或工业生产，制取元素氟的唯一方法

是电解无水氢氟酸，并添加氟化物（主要是氟化钾）以改善电解质的导电能力。电解反应：

$$2HF \longrightarrow H_2 + F_2$$

1886年Moissan电解制氟成功，在科学上是一重大突破，同时也带给化学家们一种误解，认为氟的制取十分困难和昂贵。Moissan采用铂制电极和铂铱合金电解槽，虽在低温下操作，但腐蚀严重，每制1g氟气，铂的消耗高达5g。所以以后30年中很少研究和进展，只发表过有关论文6篇。

美国Argo等的研究[25]给制氟方法作了重大改进。他以熔融的氟化氢钾KHF_2为电解质，在铜质电解槽中用石墨阳极代替了铂阳级，电解温度250℃，因此制备条件较为方便。这种方法一般称为高温法。在1919～1939的20年中，研究工作增多，论文计25篇，另有专利9项。其中1925年法国Lebeau和Damiens发表了重要的研究成果[26]，电解质组分是KF·3HF，于65.8℃熔融，采用镍制阳极，电解温度范围为50～150℃，一般称为中温法。随后Fredenhagen又认为KF：HF比例不超过1.8（即HF重量不超过38.3%），可用石墨代替镍作阳极[27]，这对后来工业制氟技术的发展有很大作用。

第二次世界大战期间，德国研制纵火剂ClF_3，美国利用可挥发的UF_6，经扩散法分离生产铀235，都要求工业规模提供氟气。但当时的技术进展都是保密的，战后才陆续公开[28]。关于氟的工业生产技术已有若干专著和综述文献。中国也有这方面的资料介绍[29]。

工业制氟装置均采用中温电解。中温法的优点在于：液面上HF蒸气压较低；组成容许变化范围较宽；可用温水冷却或保温电解质；腐蚀减轻。

5.1. 生产流程

中温电解是工业制氟普遍采用的方法。由于氟的化学性质非常活泼，多数工厂都是以生产其它氟化物（如六氟化铀和六氟化硫）为最终产品。电解制氟只是整个生产的一个组成部分，产生的氟气是现制现用，但这一生产工艺仍然是一复杂过程[30]。图1是介绍一个法国工厂的制氟工艺流程。

配制好的电解质经预电解脱水后，添加LiF并转移至电解槽。新的电解槽（6kA）先从低电流（1kA）开始，再逐步增加至额定电流。由低压整流器供应直流电，如果是串联设计，分供每一电解槽的电压约为12V。

通常工作电压是8.5～10.5V，电流效率90～95%，但能耗是理论值的4倍，达17kW·h/kgF_2，这是由于过高的阳极超电压造成的损失。当电流为6kA时，需要散去的热量为142.3MJ/h，用75℃水冷却，保持电解质温度为95～105℃。

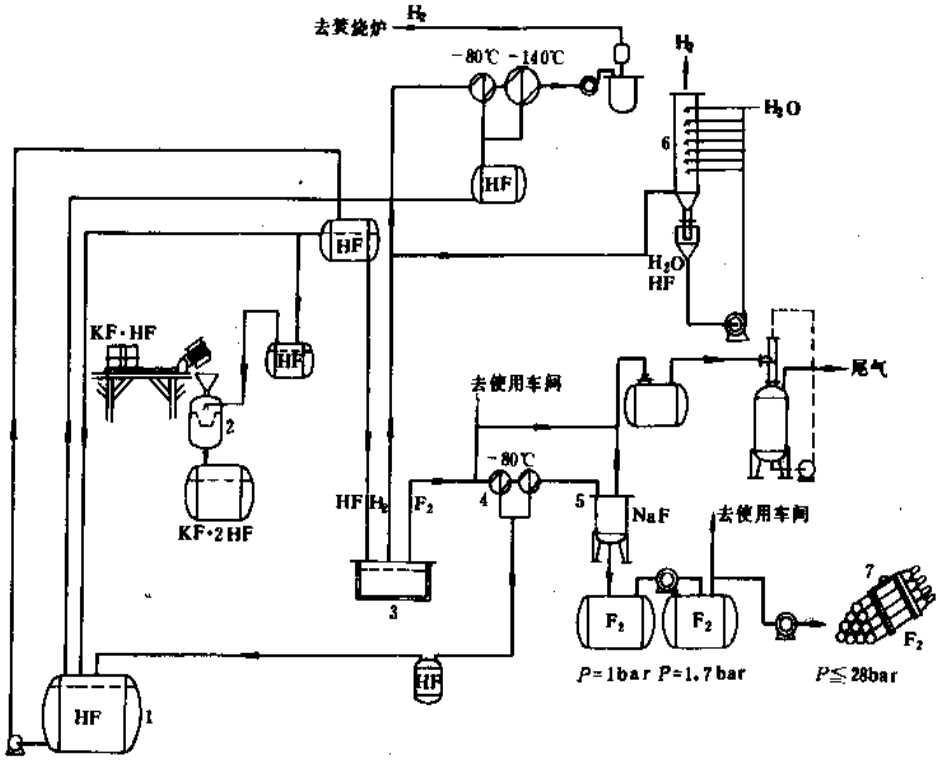


图1 制氟的工艺流程

1—HF贮柜；2—电解质配制罐；3—电解槽；4—除雾器；5—填充塔；6—淋洗塔；7—氟气钢瓶；1bar=10^5Pa

电解初期常因电解质中残存的水分和其它杂质使生成的氟含有气体杂质（OF_2，O_2，CO_2 和硫、硅氟化物等）。如果补充的 HF 纯度高，这些气体杂质会很快消失。但氟气中常会有低浓度的 CF_4（≤30ppm）及其同系物，这是由于阳极面上形成的氟化石墨不断受热分解所致[31]：

$$xCF_x \longrightarrow aC + bCF_4 + cC_2F_6 + \cdots$$

CF_4 浓度可用红外光谱监测，如浓度超过 50ppm，应降低电压，防止阳极恶化。

从电解槽产生的氟气和氢气都夹带少量固体电解质和 7～10%HF，应分别进行纯化处理，先通过除雾器除去电解质，再回收 HF。如果下一步可直接使用含 3%HF 的氟，可以采用物理方法将气体冷却至－80℃，冷凝析出的 HF 可再利用。要求 HF 含量更低时，还需进一步使气体通过 NaF 填充塔。NaF 能吸收 HF 形成氟化氢钠 $NaHF_2$。这样氟气中 HF 浓度可降至 0.5%。使用粉状 NaF 时，由于表面会结膜，气体不易进入吸收剂内层，纯化效果较差。压成片状或粒状的 NaF，在吸收 HF 后，因晶格变化而体积增大，容易碎裂，堵塞通道。因此最好用无水氟化氢钠先压片再煅烧除去 HF，形成多孔的吸收剂，然后装入填充塔内，纯化效果很高。

氢气可经除雾器分离出 HF 后去焚烧炉；或经水淋洗除 HF 后排空。

5.2. 电解质

电解质的组成是 KF·2HF（HF 的重量为 40.8%），由氟化氢钾 KHF_2 和 HF 配制而成。电解质的质量与产品纯度有关，因此原料规格必须控制。以法国 Comurhex 工厂为例，所采用的原料规格如表 4、表 5 所示。

表 4　氟化氢钾规格

成　　分	含量，%（重量）
KF·HF	>99.0
K_2SiF_6	<0.1
H_2O	<0.3
SO_4^{--}	<0.01
Na^+	<0.3
Cl^-	<0.001

配制方法是将气态或液态氢氟酸通入盛有氟化氢钾的容器中，混合时放热，可采用冷却夹套降温。电解质如含有杂质（尤其是水分）会在阳极室生成 OF_2 和 CO_2，可以采用镍阳极预电解或通入氟气脱水。硫酸根会腐蚀碳电极并生成 SO_2F_2 [2699-79-8][32]，氯离子和氟硅酸根会生成氯的氟化物及 SiF_4，因此这些杂质含量应尽可能低。

表 5　无水氢氟酸规格

成　　分	含量，%（重量）
HF	>99.9
H_2SO_4	<0.05
H_2SiF_6	<0.05
SO_2	<0.005
H_2O	<0.05

氟化氢浓度和温度对电解质的比电导 K 值的变化已作了测定，范围是 $0.12<K<0.21\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$[33]HF 成分过高，电解时腐蚀和极化现象加重，氟气中夹带的 HF 量增加。HF 浓度过低又会造成导电性下降，工作电压上升[34]。

根据 Cady 对 KF-HF 系的相图研究，电解质中 HF 的含量对熔融温度有影响[35]，见图 2。当组成为 KF·2HF 时，熔点为 71.7℃。

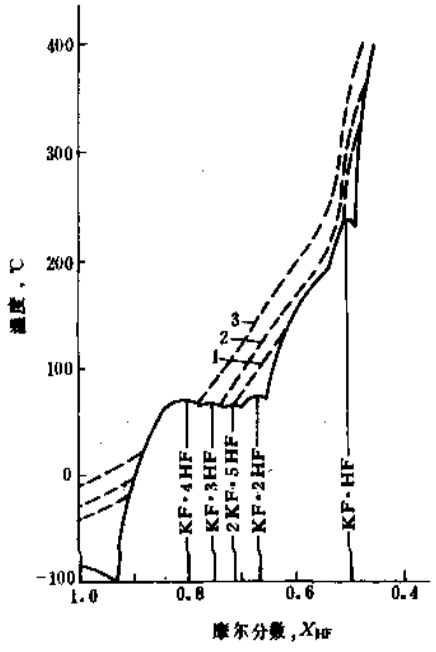


图 2　KF·xHF 体系的相图

虚线表示液面上 HF 蒸气压等压线；

1—6.7kPa（50mmHg）；2—13.3kPa（100mmHg）；

3—33.3kPa（250mmHg）

每生产 $1kgF_2$ 大约消耗 1.1kgHF，在电解过程中，电解质的组成不断改变，因此要连续补充 HF，同时也保持液面恒定。一般可用带有自动控制的装置间歇地往电槽中通入气态 HF。HF 的弥散能力很高，不必对电解质熔体再采取循环或搅拌措施。氟化氢钾单耗很小，只需在检修时作适量补充。

5.3. 电解槽

5.3.1. 简　况

电解槽一般采用长方形，主要组件包括槽体，槽盖，阳极，阴极，气体分隔罩和密封件。早期的工业电解槽设计是由美国原子能委员会(AEC)主持的，作为六氟化铀总体生产的一个组成部分。以后这种设计被若干制造商采用，流通于工业界。

80年代制氟电解槽及工艺的进步多见于专利文献[36]，包括电极设计及制造技术、电极材质的改进、防极化和耐腐蚀的添加剂、降低能耗和延长电解槽使用寿命等。

图3为Hooker电解槽；图4为Union Carbide电解槽。表6为4种典型电解槽的主要特征[37]。

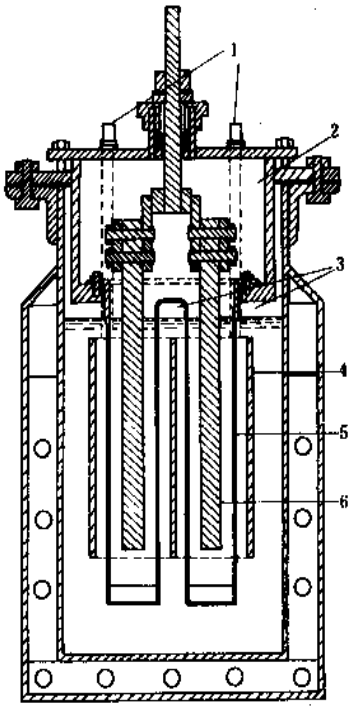


图3　Hooker电解槽（1kA）

1—阴极极棒；2—F_2气室；3—H_2气室；4—钢制阴极；5—钢制网状隔膜；6—碳阳极

表6　4种典型电解槽的主要特征

结构特征和操作条件	美 Union Carbide	英 ICI	法 Comurhex	意 Montecatini
电解质中HF,%	40～42	40～41.5	40	39～41
电解质用量,t	1.55	1.73	2.4	1.25
电解温度,℃	88～104	80～85	85～100	95～100

续表

结构特征和操作条件	美 Union Carbide	英 ICI	法 Comurhex	意 Montecatini
槽体尺寸,m	2.26×0.96×1	3×0.7×0.56	2.3×0.9×0.85	2×1×0.6
构件材质				
槽体	镍合金	低碳钢	镍合金	镍合金
阴极	低碳钢	低碳钢	钢	铁
碳阳极	非石墨化碳	多孔碳	非石墨化碳	无定形碳
分隔罩	镍合金	镍合金	镍合金	镍合金
隔膜网	镍合金	无	无	镍合金
阳极极板数	32	24	32	32
电流强度,kA	4～6	5～6.5	6	5
电流密度,A/dm²	10～15	18	13	7
电流效率,%	90～95	93	90～96	90～95
氟产量,kg/h	2.54(4kA) 3.47(6kA)	3.3	4	3.3
工作电压,V	8(4kA) 12(6kA)	10(5kA)	8.5～10	8.5～9.5

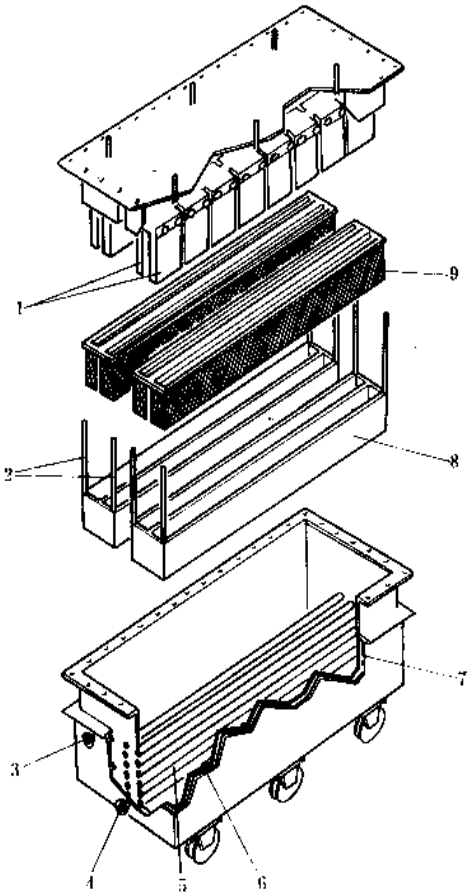


图4　Union Carbide电解槽

1—碳阳极；2—阴极极棒；3—冷却水出口；4—冷却水进口；5—冷却套管；6—钢制冷却夹套；7—镍合金槽体；8—阴极；9—隔膜

制造电解槽要求良好的焊接质量。如果采用镍基合金作为主要结构材料，由于其对电解质、氟化氢和氟有很高的耐腐蚀性，可大大地延长设备的寿命。表7列有电解槽中各种金属部件的腐蚀速度[38]。

表7　电解槽结构材料的腐蚀速度，mm/a

材　料	外壳	分隔罩	阴极	阴极导电部件		阳极	阳极导电部件
				电解质中	气体中		
镍基合金	0.06	0.03		2.4	0.0024	17	0.24
钢	0.3	9.5	0.24	7.0	0.15	3.6	0.95
镍							70
钢	1.8	9.5	2.0	7.5	2.4	9.7	0.18
镁	0.68	0.39		0.27	0.3	0.39	

5.3.2. 槽体与槽盖

槽体大小根据电流强度而异。早期设计的电解槽最大额定电流为1或2kA，现已增至6kA。槽体材质可用低碳钢板，如用镍合金，耐腐能力更强。由于电解过程释出热量，因此槽体外应焊有水冷夹套或槽内有水冷套管。槽体本身有时还可作为阴极。

槽盖可用厚2.54cm的钢板，盖上开有氟和氢的出口、HF注入口、排放口，还有极板导电排、安装孔等。槽盖下面焊有用镍合金制成的气体分隔罩，其作用是形成一个阳极室，使电解产生的氟气不致与氢气相混而引起爆炸，因此罩的下缘要垂直浸入至电解液液面以下10～15cm。阳极材料是用镍板或碳板，阴极一般用低碳钢板制成，平行排列于分隔罩的两侧，阴阳极导电铜棒从槽盖伸出。电槽的各种绝缘和密封件要考虑能经受气体的严重腐蚀。阴阳极极棒出口应采用聚四氟乙烯制成的圆环密封圈。槽体和槽盖之间的密封可以用橡胶材料。

5.3.3. 阳极与极化

阳极材质的选择对中温法电解制氟甚为重要[39]。最初选用金属镍板，它在电解过程中会受腐蚀并生成沉渣，在经济上也不合算。石墨阳极只适用260℃高温电解，在中温法使用会因膨胀而碎裂。只有非石墨化的硬碳阳极可用于70～105℃的电解条件。这种阳极碳板是特制的，要求低电阻，高强度、耐腐蚀等特点。由石油焦制成的非石墨化碳最为满意。碳板的尺寸一般为50×200×500mm，16～32块组装一个电槽。

碳板与导电部件要有良好的接触，如果因长期受到腐蚀性气体的作用造成接触不良，在生产中就非常麻烦。导电铜支架与碳板可用螺栓扣紧，有时将阳极颈部渗铜可改进导电性能，但电解时部分铜溶出，会沾污电解质。由于不断改进阳极的结构设计，阳极寿命已从起初的几kA·h提高到几MA·h[40]。

在电解槽开始工作或运转过程中，有时发现电压骤然上升，而电流下降，只有少量或没有氟气产出，这便是极化[41]。极化现象又称阳极极化（anode polarization），是与阳极表面形成一层不导电的气膜有关。许多实例表明因极化而使局部阳极表面电流密度升高，导致极板碎裂，导电接触受损和阳极有效面积缩减等事故。

电解产生的氟气在阳极表面上有一吸附-脱附过程。吸附的速率取决于所施电流的大小，而脱附则与阳极表面的可润湿性有关。如果吸附速率超过脱附速率，造成氟气在阳极表面的积聚，减少了极板与电解质的接触面积，局部区域电流密度升高，就会发生极化。对氟气形成机理的研究，认为阳极表面性质的改变是与电解过程中碳板上生成一层氟化碳（CF_x）有关[42]。

为了防止极化，曾建议采用多孔的碳板，使得氟气易于通过孔隙逸散，但极板强度稍差，导电性能也不好。另一方法是在电解质中添加少量氟化锂，使低渗透性的硬质碳板被更好地润湿[43]。还有人认为不需添加盐类，所用镍基合金材料腐蚀后成为少量镍盐也起到同样的效果[44]。此外，对电解质的预电解脱水以及新槽开始运行时采取逐步加大电流的措施，对防止早期极化也能奏效。

电解中一旦发生极化，可先切断电流，然后施以高电压3～5min而予以排除。若非阳极有效面积因碎裂而明显缩小。一般经这种处理可使电解恢复正常。

5.3.4. 冷　却

每产出1kg氟气，放出约为34.8MJ的热量，因此需要向电解槽夹套通水冷却，进水温度不宜低于58℃，以防电解质部分凝固。总的热导率U取决于工作电流和水温。例如当电流量为4kA，水温为57℃时，算得平均$\overline{U}$值为1.776W/（m^2·K）。电解槽由于腐蚀而产生的沉渣会影响熔体流动使导热效能下降。为了增大冷却面积，可在槽内增置镍基合金冷却套管，这样可提高额定电流容量。在停止电解时还要靠夹套供热以保持电解质处于熔融状态。

5.4. 生产安全

电解制氟存在腐蚀、燃烧、毒性等诸多安全问题，以下几点特别要加以重视。

（1）接近电解槽时必须穿戴防护手套、面罩和防护服，避免与电解质、氟化氢或氟气直接接触。生产车间应备有应急的防毒面具。

（2）防止电解槽内发生混合气体爆炸，例如阴极室漏入空气，由于电解质液面波动导致氟气或氢气从分隔罩下缘穿越互混等。

（3）在制氟系统严禁使用油脂等有机物，要注意管

道内的清洁。否则会引起燃烧、放热、导致金属材料熔化破裂、毒气冲出等事故。

(4) 除设有隔离的仪表控制室外，生产车间还应有良好的通风，为工作人员在检修时提供新鲜空气和安全环境。

6. 规格与分析方法

氟作为商品，市场很小。大多数厂商都将氟作为中间原料，用以生产其它产品。美国空气产品和化学品公司 (Air Products and Chemicals, Inc.) 有钢瓶装的氟气供应，一种是纯氟气，另一种是用氮气稀释，氟气含量为10%的混合气体。纯氟气的规格见表8。

表8 氟气的规格

项 目	指标	项 目	指标
F_2,% (摩尔)	98	HF,% (摩尔)	0.2
O_2,% (摩尔)	0.5	CO_2,% (摩尔)	0.1
N_2,% (摩尔)	1.0	H_2O, ppm	1.0
CF_4,% (摩尔)	0.1	露点,℃	40
SF_6,% (摩尔)	0.1		

氟气由于反应活性高，不宜用通常方法直接分析。普遍采用先将氟定量地转化为氯的间接方法[45]，这也适用于电解槽氟气的质量控制。如果所采集的样品含有HF，先通过氟化钠床吸收，否则可以省去这步。随后通过粒状氯化钠管，使氟与氯化钠反应而释出等当量的氯：

$$F_2+2NaCl \longrightarrow 2NaF+Cl_2$$

再用碘量法定量。

O_2、N_2、CF_4、SF_6 和 CO_2 等杂质可用通常的气体色谱方法测定。

大气中微量氟的测定也是利用上述以卤化物取代出卤素的原理。再将气体通入KI溶液，然后测定游离碘。根据这一反应和电化学方法还设计了一种氟气连续监测仪[46]。

7. 毒性与安全

氟对人体的伤害比氟化氢更厉害。吸入低浓度的氟会引起呼吸道炎症；吸入高浓度的氟则使肺部严重充血，美国政府工业卫生学者会议 (ACGIH) 规定允许浓度为1ppm/m³ 空气，而氟化氢为7ppm/m³ 空气[48]。由于氟在很低浓度时就可感到明显的刺激臭味，因此不致有人会大意地吸入氟气至有害浓度。对氟的忍受能力和伤害程度的研究还表明眼睛对氟最敏感，皮肤也会感到刺痛和烧伤。ACGIH规定在紧急情况下，暴气极限 (EEL) 为25ppm5min，忍受极限 (ETL) 为15ppm10min。

由于吸入氟要引起腐蚀与不适，不会产生慢性中毒。但在若干年内多次接触或摄入氟化物，至集存量较大时会出现慢性中毒。如每天吸收20～80mg或更多的氟化物，10～20年后最终会严重致残[48]，骨骼中氟含量的积聚导致骨组织退化变质。

皮肤接触氟气的烧伤往往当时感觉并不明显。如认为可疑时，应立即用已配好的水溶液药物浸洗。这一水溶液药物的配方如下[49]：

硫酸镁	20%	甘 油	18%
氧化镁	6%	盐酸普罗卡因	1.2%

氟气烧伤较氟化氢引起的灼伤复愈要快得多。

即使是短时间使用低压氟气，操作人员也必须有适当的防护，要戴安全眼镜和干净的橡胶手套。接近稍高压力的氟气阀门或钢瓶时，一定要戴防护面罩，还应备好供氧面具。高压氟装置如发生泄漏，氟与金属反应会引起燃烧，所以还应有屏蔽保护。钢瓶应安放在离操作岗位一定距离，采用延伸的手柄操纵阀门。

销毁氟气或含氟尾气可以将其转化为无毒的氟碳化物或含氟盐。可用下列方法：a. 苛性碱溶液淋洗；b. 通过矾土、石灰石、石灰或碱石灰填充塔；c. 与焦炭反应；d. 与甲烷或丙烷燃烧。工业实践中可行的尾气处理方法是与焦炭燃烧和碱液淋洗。碱液用苛性钾更好，因为生成的氟化钾溶解度较大[50,51]。

8. 贮 运

多数工厂生产氟气是现制现用，要求贮存和运输的量不多。工厂内部氟气用管道输送。

输送氟气的管道都采用不含硅的钢管，也可用铝管或铜管。使用前必须彻底清洗，去除一切有机物，保持干燥。管线上的阀门应是无填料的薄膜或弹簧箱式阀门。

氟气的压缩工艺要求较高。由于没有合适的材料制造汽缸和活塞，密封和润滑材料的选择也很困难，所以工业上可采用膜式压缩机，其构造如图5所示。薄膜是用特殊型号的镍基合金制成。通过液体介质 (全氟油和五氟化锑) 传递压力，使膜片前后振动，将氟气增压。工作压力为0.2MPa (2atm) 时，用一张膜片。稍高的工作压力 [如1.52MPa (15atm)] 时，考虑到膜片的压强限制和可靠性，应采用双层膜片[50]。

管道和设备上所需仪表可采用标准的工业仪表，如压力检测可用波登型表，但直接与氟接触的部件要用不锈钢或镍基合金制成。温度测量仪表也是如此。

如用钢瓶贮运，氟气应先纯化除去HF。单个钢瓶储量限于2.7kg，21℃时压力不得超过2.86MPa。用氮气稀释的含10%氟的混合气，贮运比较安全，压力可升至16.65MPa，除钢瓶外，还可采用容量为250kg氟气的大型槽车。容器和管道均应选用耐氟的金属或合金，并预先用氟气作内表面钝化处理[49,52]。

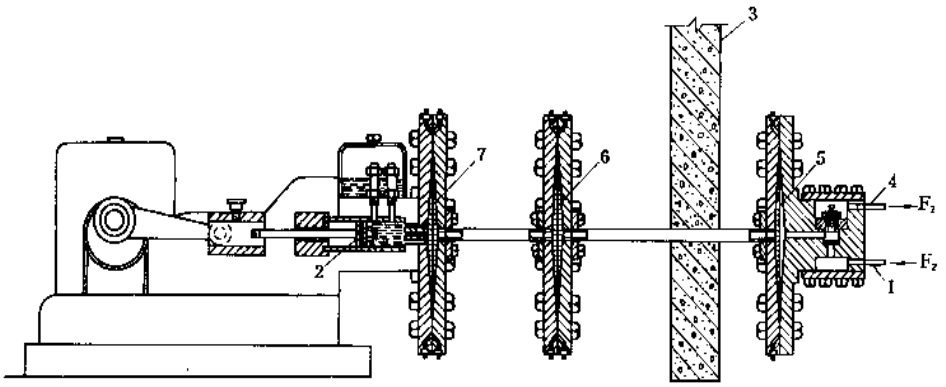


图 5　膜式压缩机

1—氟气进口；2—活塞泵；3—防护壁；4—氟气出口；5—工作膜片；6，7—压力传递膜片

实验室或小型试验需用氟气还可采用小型电解槽自行制取，这样可以避免钢瓶贮运的麻烦。英国 ICI 公司设计并销售这种小型电槽，规格为 10A 和 60A[53]。

如需输送液态氟，则在深冷液化前需先经 300～400℃热处理以消除会引起爆炸的微量含氧氟化物杂质。装运液态氟的槽车是专门设计的，容量达 2270kg，钢制贮罐还配以液氮保温夹套，再外加绝热层。整车装运订有严格的安全审批手续。但由于实用性差，很少使用液态氟。

9. 经济概况

氟的工业生产规模与核燃料关系密切，因此世界上制造铀核燃料的国家均设有相应的制氟工厂。全世界氟的生产能力，除计划经济国家以外，总共约 17kt/a。主要用于：(1) 制六氟化铀，年产量 18～21kt 时，消耗氟气 6～7kt，(2) 制六氟化硫，年产 5.1～7.7kt 时，消耗氟气 4～6kt。

中国于 50 年代末期为配合原子能工业发展，开始有自行设计的氟电解槽和氟生产厂。中国科学院上海有机化学研究所长期从事有机物氟化研究和制备各种氟化试剂，配有专用的氟电解槽，并小批量供应钢瓶装的氟气。

其它国家的主要制氟工厂有：

美国	Allied Chemical Corp.
	Kerr-McGee chemical Corp.
	Air Products and Chemicals, Inc.
加拿大	Eldorado Nuclear
德国	Kali Chemie AG
法国	Comurhex
英国	British Nuclear Fuels
	Imperial Smelting Corp.
意大利	Montedison Group
日本	大金工业公司
	旭化成工业公司
	关东电化工业公司

工业制氟的投资较高，产品价格还取决于 HF 的价格、电力成本、劳动力成本、电解槽保养检修费用和固定资产折旧。按工厂内部使用氟气价格为 5～8 美元/kg。钢瓶装的气体，由于贮运技术要求严格，成本大大提高。

10. 用　途

(1) 制六氟化铀　这是氟的最主要用途。从天然铀分离出铀 235 同位素是原子能工业的起点。六氟化铀可以气化，适于气体扩散法分离和浓缩铀同位素工艺。而六氟化铀生产的最后一步反应必须使用氟：

$$UF_4+F_2 \longrightarrow UF_6$$

二次世界大战后各国对核燃料的需求不断扩大，六氟化铀和氟生产也相应地持续增长。

(2) 制六氟化硫　这是氟的另一重要用途。它是一种用于电器和电子设备上的气态绝缘介质。六氟化硫具有良好的耐热和化学稳定性，非常高的电绝缘性，而且容易操作，因此应用面日益扩大，使得许多电器设备，特别是大型变电设备的尺寸、重量和成本降低。

(3) 制氟化石墨　这是一类非化学计量组成的固态氟碳化物，通式为 $(CF_x)_n$ $(0<x\leqslant 1.24)$，可由各种碳在 300～600℃直接氟化制得，产物的组成和晶体构造与所用原料及反应条件相关。氟化石墨是优良的固体润滑剂和高能蓄电池的阴极材料[18]。

(4) 作氟化剂　利用氟可制成多种强氧化性的氟化剂。由于它们较易贮存，有时可代替氟进行氟化反应，如活性高的 ClF_3 和 BrF_3 以及比较温和的 IF_5。某些金属氟化物具有高低二种价态。用氟先制成高价氟化物，作为固态形式的氟载体，常用于有机物的氟化。例如普遍使用的三氟化钴 CoF_3，反应后变成二氟化钴 CoF_2，再可用

氟重新氧化到高价而循环使用。

(5) 制氟化有机物 最初用氟对烃类进行彻底氟化制成的全氟油或全氟脂，曾是核燃料生产中关键的特种材料[54]。后来使用氮或氦稀释的氟气，活性降低，反应更易控制。例如抗癌药物5-氟尿嘧啶 $C_4N_2H_3FO_2$ [51-21-8]可在90℃时向尿嘧啶的1%水溶液中通入稀释氟气而制得[57]。

(6) 聚合物的表面氟化 以低浓度的氟-氮混合气代替空气吹制聚烯烃塑料容器，这样得出的制品内壁形成一层氟碳化合物膜，对有机溶剂的透过率可降至原先的1/500[58]，可用作机动车油箱，减少损耗，美国已有这类商品（Airopak）进入市场。

无机氟化合物和有机氟化合物的用途分别参见*氟化合物 1. 无机氟化合物、氟化合物 2. 有机氟化合物*。

参考文献

[1] Wethington, J. A., Jr., in Simons, J. H. (ed.), "Fluorine Chemistry", vol. 5, p. 238, Academic Press, New York, 1964.

[2] Banks, R. E., *J. Fluorine Chem.*, **33**, 11(1986).

[3] Moissan, H., *Comp. Rend.*, **102**, 1534(1886); **103**, 202, 256(1886).

[4] Cady, G. H., in Simons, J. H. (ed.), "Fluorine Chemistry", vol. 1, p. 293, Academic Press, New York, 1950.

[5] Burdon, J. et al., *J. Fluorine Chem.*, **34**, 471(1987).

[6] Rogers, M. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2610(1941).

[7] Andrychuk, D., *Can. J. Phys.*, **29**, 151(1951).

[8] 同[4], p. 315.

[9] Бутков, К. В., Розенбаум, Р. Б., Ж. физ. хим., **24**, 706(1950).

[10] Рысс, И. Г., "Химия фтора и его неорганических соединений", Госхимиздат, Москва, 1956.

[11] Latimer, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2868(1926).

[12] Devilliers, D. et al., *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **76**, 428(1979).

[13] Stamper, I. G., Barrow, R. F., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1592(1958); Johnson, D. A., "Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry", p. 158, Cambridge University Press, New York, 1968.

[14] Holloway, J. H., *J. Fluorine Chem.*, **33**, 149(1986).

[15] Streng, A. G., *Chem. Rev.*, **63**, 607(1963).

[16] Meshri, D. T., *J. Fluorine Chem.*, **33**, 199(1986).

[17] 同[16], p. 221.

[18] Watanabe, N., Nakajima, T., in Banks, R. E. (ed.), "Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds", chap. 9, Ellis Horwood, Chichester, 1982.

[19] US 4108966(1978), Woytek, A. J., Lileck, J. T. (Air Products and Chemicals, Inc.).

[20] Shreeve, J. M., *J. Fluorine Chem.*, **33**, 179(1986).

[21] US 4020223(1977), Dixson, D. D., Hayes, L. J. (Air Products and Chemicals, Inc.).

[22] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 10, p. 631, 1980.

[23] Pelham, L., *J. Fluorine Chem.*, **30**, 1～17(1985).

[24] 胡宏武"氟石资源及其应用"，《中国化学会第四届全国氟化学讨论会论文摘要》，1页，中国化学会，杭州，1986年。

[25] Argo, W. L. et al., *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **35**, 335(1919).

[26] Lebeau, P., Damiens, A., Hebd, C. R., *Seances Acad. Sci.*, **181**, 917(1925).

[27] Fredenhagen, K., Krefft, O., *Zeit. Electrochim.*, **35**, 690(1929).

[28] McBee, E. T., Simons, J. H. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 235～434(1947).

[29] 中国科学院情报研究所编，《氟的工业制造技术》，科学出版社，北京，1958年。

[30] Jacobson, J. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 878(1955).

[31] Devilliers, D. et al., *Anal. Chim. Acta*, **153**, 69(1983).

[32] Rudge, A. J., *Chem. Ind.* (London), 482～488(1966).

[33] Schumb, W. C. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 244(1947).

[34] Downing, R. C. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 259(1947).

[35] Cady, G. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1431(1934).

[36] Ellis, J. F., May, G. F., *J. Fluorine Chem.*, **33**, 144(1986).

[37] "Ullmann", 5th ed., vol. A 11, p. 297, 1985.

[38] Н. П. 加尔金等著，严氧等译，《铀氟化合物的化学及工艺学》，第八章，226页，中国工业出版社，北京，1965年。

[39] Rudge, A. J., in Kuhn, A. T. (ed.), "Industrial Electrochemical Processes", pp. 1～69, Elsevier, Amsterdam, 1971.

[40] Powell, C. A. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **52**, (7), 42A(1960).

[41] Ellis, J. F., May, G. F., *J. Fluorine Chem.*, **33**, 139～141(1986).

[42] Rudge, A. J. et al., *Nature*, **160**, 504(1947); Watanabe, N. et al., *J. Electrochem. Soc. Japan*, **29**, 110(1961); Watanabe, N. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 1633(1975).

[43] Watanabe, N. et al., *J. Electrochem. Soc. Japan*, **29**, 177(1961).

[44] Rudge, A. J., *Chem. Ind.* (London), 247(1949).

[45] Simons, J. H. (ed.), "Fluorine Chemistry", vol. 2, p. 59, Academic Press, New York, 1950.

[46] Kaye, S., Griggs, M., *Anal. Chem.*, **40**, 2217(1968).

[47] Keplinger, M. L., Suissa, L. W., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **29**, 10(1968); Lyon, J. S., *J. Occup. Med.*, **4**, 199(1962).

[48] Eagers, R. Y., "Toxic Properties of Inorganic Fluorine Compounds", p. 43, Elsevier, Amsterdam, 1969.

[49] Landau, R., Rosen, R., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 281(1947).

[50] Turnbull, S. G. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 286(1947).

[51] Landau, R., Rosen, R., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1239(1948).

[52] 同[38],231页。

[53] Rudge, A. J., "The Manufacture and Use of Fluorine and Its Compounds", p. 36, Oxford University Press, Inc., New York, 1962.

[54] Goldwhite, H., *J. Fluorine Chem.*, **33**, 113(1986).

[55] US 3954758(1976), Schuman, P. D., et al. (PCR. Inc.).

[56] Gentilecore, J. F. et al., *Plast. Eng.*, **34**(9), 40(1978).

基本参考文献

1. 中国科学院科学情报研究所编,《氟的工业制造技术》,科学出版社,北京,1958年。

2. H. H. 加尔金等著,严氢等译,《铀氟化合物的化学及工艺学》,第八章,"氟的化学及工艺学",中国工业出版社,北京,1965年。

3. Slesser, C., Schram, S. R., "Preparation, Properties, and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds", McGraw-Hill, New York, 1951.

4. Simons, J. H. (ed.), "Fluorine Chemistry", vol. 1, Academic Press, New York, 1950.

5. Banks, R. E., Sharpe, D. W. A., Tatlow, J. C. (eds), "Fluorine——the First Hundred Years", Elsevier, Sequoia, Lausanne, 1986; *J. Fluorine chem.*, **33**, 1～399(1986).

fuguisuanmei

氟硅酸镁 Magnesium Silicofluoride

见氟化合物 1. 无机氟化合物。

凡　例

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

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

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

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

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

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

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

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1 (CI 53050) [1326-49-4]

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

用于构成十进倍数和分数单位的词头

词头符号	词头名称	所表示的因数	词头符号	词头名称	所表示的因数
E	艾［可萨］	10^{18}	d	分	10^{-1}
P	拍［它］	10^{15}	c	厘	10^{-2}
T	太［拉］	10^{12}	m	毫	10^{-3}
G	吉［咖］	10^{9}	μ	微	10^{-6}
M	兆	10^{6}	n	纳［诺］	10^{-9}
k	千	10^{3}	p	皮［可］	10^{-12}
h	百	10^{2}	f	飞［母托］	10^{-15}
da	十	10^{1}	a	阿［托］	10^{-16}

常见非法定计量单位和换算系数

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
长度			
英寸	in	0.025 4m	
英尺	ft	0.304 8m	12in
英里	mile	1 609.344m	1.609km
密耳	(mil)	25.4×10^{-6}m	10^{-3}in
埃	Å	10^{-10}m	0.1nm
面积			
平方英寸	in^2	$6.451\ 6\times10^{-4}m^2$	$144in^2$
平方英尺	ft^2	$0.092\ 903m^2$	
平方英里	$mile^2$	$2.589\ 99\times10^{6}m^2$	$2.590km^2$
体积			
立方英寸	in^3	$1.638\ 71\times10^{-5}m^3$	
立方英尺	ft^3	$0.028\ 316\ 8m^3$	$1\ 728in^3$
英加仑	UK gal	$4.546\ 09dm^3$	
美加仑	US gal	$3.785\ 41dm^3$	
石油桶	bbl	$158.987dm^3$	42US gal
温度			
华氏度	°F	$x°F=\frac{5}{9}(x-32)℃$	
质量、重量			
磅	lb	0.453 592 37kg	
短吨		907.185kg	2000 lb
长吨		1016.05kg	2240 lb
线密度			
旦尼尔，旦	(den)	1/9 tex	1 tex=1g/km
力、重力			
达因	dyn	10^{-5}N	$1\ g\cdot cm/s^2$

续表

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

续表

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

常见缩略语

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

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯化学和应用化学联合会
JIS	Japanese Industrial Standard 日本工业标准
Kirk-Othmer	Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Brisbane-Toronto Kirk-Othmer 化学工艺大全
l-	levo-, levorotatory 左旋（的）
LC_{50}	concentration lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死浓度
LD	lethal dose 致死剂量
LD_{50}	dose lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死量
m-	meta- 间（位）
max	maximum 最大
Me	methyl 甲基
MIC	minimum inhibiting concentration 最小抑制浓度
min	minimum 最小
MLD	minimum lethal dose 最小致死量
MS	mass scpctrum 质谱
N	normal concentration 当量浓度
N-	表示与氮原子连接
n-	normal 正
NMR	nuclear magnetic resonance 核磁共振
O-	表示与氧原子连接
o-	ortho- 邻位
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries 欧佩克（石油输出国组织）
OSHA	Occupational Safety and Health Administration 劳工部职业安全卫生管理局（美国）
O/W	oil in water 水包油
p-	para- 对位
Ph	phenyl 苯基
PMR	proton mangnetic resonance 质子核磁共振
ppb	parts per billion (10^{-9}) 十亿分率
ppm	parts per million (10^{-6}) 百万分率
Pr	propyl 丙基
R	一价烃基
S-	表示与硫原子连接
sec-	secondary 仲
sym-	symmetric (al) 对称的，均
t-, *tert-*	tertiary 叔
TLC	thin layer chromatography 薄层色谱
TLV	threshold limit values 阈极限值，允许浓度
trans-	反式
Ullmann	Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft Ullmann 工业化学大全
UV	ultroviolet 紫外
WHO	World Health Organization (United Nations) 联合国世界卫生组织
W/O	water in oil 油包水

专利文献中的国家、地区和组织缩写

AT	Austria	奥地利
AU	Australia	澳大利亚
BE	Belgium	比利时
BG	Bulgaria	保加利亚
BR	Brazil	巴西
CA	Canada	加拿大
CH	Switzerland	瑞士
CN	China①	中国
CS	Czechoslovakia	前捷克斯洛伐克
DD	German Democratic Republic	前德意志民主共和国
DE	Federal Republic of Germany (and Germany Before 1949)②	德意志联邦共和国（以及1949年前的德国）
DK	Denmark	丹麦
EP	European Patent Office②	欧洲专利组织
ES	Spain	西班牙
FI	Finland	芬兰
FR	France	法国
GB	United Kingdom	英国
GR	Greece	希腊
HU	Hungary	匈牙利
ID	Indonesia	印度尼西亚
IL	Israel	以色列
IN	India	印度
IT	Italy	意大利
JP	Japan③	日本
LU	Luxembourg	卢森堡
NL	Netherlands②	荷兰
NO	Norway	挪威
NZ	New Zealand	新西兰
PL	Poland	波兰
PT	Portugal	葡萄牙
RO	Romania	罗马尼亚
SE	Sweden	瑞典
SU	Soviet Union	前苏联
US	United States of America	美国
WO	World Intellectual Property Organization	世界知识产权组织
YU	Yugoslavia	南斯拉夫
ZA	South Africa	南非

① 中国发明和专利分为发明专利、实用新型专利和外观设计专利三种，其表示方法分别为CN-ZL（专利申请授权），CN-GK（专利申请公开），CN-SD（专利申请审定）和CN-GG（专利申请公告）。

② 欧洲、德国和荷兰专利的表示方法分别为：EP（专利），EP-A（申请）；DE（专利），DE-OS（公开），DE-AS（展出）；NL（专利），NL-A（申请）。

③ 西文中出现的日本专利的表示方法为：JP（特許公報）；JP-Kokai（公開特許公報）。