

# 分离富集

王拥军 石香玉 主编



河南大学出版社

# 分离富集

主 编	王拥军	石香玉	
副主编	屈菊平	董春红	姚巧玲
	贺龙强	付金峰	刘中阳
	朱利霞		

河南大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

分离富集/王拥军, 石香玉主编. —开封: 河南大学出版社, 2008. 8

ISBN 978-7-81091-865-7

I. 分… II. ①王…②石… III. ①分析(化学)—分离—方法—高等学校—教材②分析(化学)—富集—方法—高等学校—教材 IV. 0652.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 140493 号

责任编辑 于兆文

封面设计 马 龙

---

出版发行	河南大学出版社		
	地址:河南省开封市明伦街 85 号	邮编:475001	
	电话:0378-2825001(营销部)	网址:www. hupress. com	
排 版	河南理工大学排版中心		
印 刷	河南理工大学印刷厂		
版 次	2008 年 9 月第 1 版	印 次	2008 年 9 月第 1 次印刷
开 本	787mm×1092mm 1/16	印 张	19.75
字 数	467 千字		
印 数	1—2000 册	定 价	38.00 元

---

(本书如有印装质量问题, 请与河南大学出版社营销部联系调换)

# 前 言

分离富集是研究物质分离、富集和纯化的一门学科。与化学相关的学科领域都离不开分离技术，许多学科的发展在不同程度上也依赖于分离技术的进步。随着国民经济和技术的快速发展，分离富集技术也日新月异，在科学研究与工农业生产中扮演着越来越重要的角色。特别是在分析化学中，面临的分析对象越来越复杂，浓度水平越来越低，对分离富集的要求也越来越高。对于一名分析化学工作者来讲，掌握一些常用的分离方法、原理、操作及技巧是十分必要的。

本书共分 11 章，第 1 章为绪论，概要介绍了分离富集的概念、发展、分离方法的分类、分离特征以及分离富集的发展趋势。第 2 章为分离原理的简要介绍，主要包括分离过程的热力学、动力学、分子间的相互作用与溶剂特征。第 3 章为沉淀分离法，主要内容包括常规沉淀分离法和共沉淀分离法，对均相沉淀方式进行了介绍。第 4 章为溶剂萃取分离法，除常规溶剂萃取外，还简要介绍了超临界流体萃取、胶团萃取、双水相萃取等新型萃取技术。第 5 章为色层分离分析法，主要介绍了经典的柱层析（包括吸附、分配柱层析）、纸层析以及薄层层析，介绍了薄层层析的最新发展以及凝胶层析法、超临界流体色谱法、萃取色谱法。第 6 章为离子交换分离法，包括离子交换分离和离子交换色层。第 7 章为膜分离，包括电渗析、超过滤、微滤、反渗透、渗透汽化以及液膜分离。第 8 章为电化学分离分析法，主要介绍电解分离法、电泳分离法、溶出伏安法、库仑分离法等，对毛细管分离技术作了简介。第 9 章为其他分离法，主要包括泡沫吸附分离法、火试金法、蒸馏与挥发。第 10 章为掩蔽，主要介绍了常用的掩蔽和解蔽方法以及分析过程中的计算问题。第 11 章为复杂样品分离系统的初步设计，通过几个实例作了具体介绍。

本书内容较全面、系统、新颖，注重理论与实践的结合，既适合各层次分析化学工作者的需要，又可供从事其他有关专业的工程技术人员和科研工作者参考，也可作为分析和商检专业的教学用书。

本书由焦作大学王拥军、石香玉主编，具体编写分工如下：王拥军，第 1、9 章；石香玉，第 2 章；屈菊平，第 5 章 1~4 节；董春红，第 3 章、第 5 章第 5 节；姚巧玲，第 7 章第 1~5 节；贺龙强，第 7 章第 6 节、第 8 章；付金峰，第 10、11 章；刘中阳，第 6 章；朱利霞，第 4 章。

本书在编写过程中参考了大量的相关文献和著作，在此一并表示感谢。

限于编者的学识水平，书中错漏在所难免，恳请读者批评指正。

编 者  
2008 年 9 月

## 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	(1)
1.1 概述 .....	(1)
1.1.1 分离富集的概念 .....	(1)
1.1.2 现代分离科学 .....	(2)
1.2 分离方法分类 .....	(5)
1.3 分离方法的分离特征 .....	(7)
1.3.1 回收率( $R_T$ ) .....	(7)
1.3.2 富集倍数( $F$ ) .....	(7)
1.3.3 分离因数(或分离系数) .....	(7)
1.3.4 适应性 .....	(8)
1.3.5 满载容量 .....	(8)
1.3.6 分数容量 .....	(8)
1.3.7 官能基选择性 .....	(8)
1.3.8 分子量选择性 .....	(8)
1.3.9 粒子大小 .....	(8)
1.3.10 分离速度和方便性.....	(8)
1.4 分离富集技术的发展趋势 .....	(9)
1.4.1 经典的分离富集技术在理论和实践上不断完善、发展 .....	(9)
1.4.2 色谱——当今研究最活跃、发展最快的分离技术.....	(10)
1.4.3 各种分离技术相互渗透, 发展新的分离富集方法.....	(10)
1.4.4 分离富集技术与测量方法的有机结合.....	(11)
1.4.5 分离富集技术的机械化和自动化.....	(11)
1.4.6 发展化学形态分析的分离富集方法.....	(11)
<b>第 2 章 分离过程原理</b> .....	(13)
2.1 分离过程中的热力学 .....	(13)
2.1.1 化学平衡.....	(13)
2.1.2 分配平衡.....	(20)
2.1.3 相平衡.....	(22)
2.2 分离过程中的动力学 .....	(27)
2.2.1 分子迁移——费克第一扩散定律.....	(27)
2.2.2 流体的迁移与扩散.....	(30)
2.2.3 带的迁移——费克第二扩散定律.....	(33)
2.2.4 有流存在下的溶质输运.....	(34)
2.3 分子间的相互作用与溶剂特性 .....	(35)

2.3.1	分子间的相互作用	(35)
2.3.2	物质的溶解与溶剂的极性	(42)
2.3.3	疏水相互作用	(46)
<b>第3章</b>	<b>沉淀分离法</b>	<b>(51)</b>
3.1	常规沉淀分离法	(51)
3.1.1	沉淀的类型和沉淀的形成过程	(51)
3.1.2	无机沉淀剂	(56)
3.1.3	有机沉淀剂	(62)
3.1.4	均相沉淀法(均匀沉淀法)	(70)
3.2	共沉淀分离法	(73)
3.2.1	无机共沉淀剂	(73)
3.2.2	有机共沉淀剂	(76)
3.2.3	提高共沉淀选择性的途径	(78)
<b>第4章</b>	<b>溶剂萃取</b>	<b>(80)</b>
4.1	溶剂萃取的基本参数	(80)
4.1.1	分配系数和分配比	(80)
4.1.2	萃取百分数和分离系数	(82)
4.1.3	萃取百分数与萃取次数的关系	(83)
4.2	萃取过程和萃取体系的分类	(84)
4.2.1	萃取过程	(84)
4.2.2	萃取体系的分类	(85)
4.3	形成内络盐的萃取体系	(91)
4.3.1	萃取平衡	(91)
4.3.2	萃取条件的选择	(93)
4.4	形成离子缔合物的萃取体系	(96)
4.4.1	用氯化四苯肿为萃取剂萃取镓酸根离子	(96)
4.4.2	用乙醚萃取三氯化铁——铎盐萃取	(97)
4.5	有机物的萃取	(100)
4.6	萃取操作、设备和注意事项	(102)
4.6.1	间歇萃取法	(102)
4.6.2	连续萃取法	(104)
4.7	溶剂萃取应用示例	(106)
4.7.1	应用溶剂萃取分离干扰物质	(106)
4.7.2	萃取光度分析	(107)
<b>第5章</b>	<b>色层分析法</b>	<b>(109)</b>
5.1	概述	(109)

5.2 柱层析 .....	(110)
5.2.1 吸附柱层析 .....	(110)
5.2.2 分配柱层析 .....	(115)
5.2.3 柱层析的操作 .....	(116)
5.3 纸层析 .....	(117)
5.3.1 一般介绍 .....	(117)
5.3.2 层析条件的选择 .....	(118)
5.3.3 点样和展开 .....	(119)
5.3.4 显色和应用示例 .....	(120)
5.4 薄层层析法 .....	(120)
5.4.1 概述 .....	(120)
5.4.2 薄层层析用的吸附剂和薄层 .....	(122)
5.4.3 薄层层析中展开剂的选择、点样和展开 .....	(129)
5.4.4 薄层层析的定性检出 .....	(135)
5.4.5 薄层层析的定量测定 .....	(137)
5.4.6 薄层层析的应用 .....	(142)
5.5 其他色层法 .....	(145)
5.5.1 凝胶色谱法 .....	(145)
5.5.2 超临界流体色谱 .....	(147)
5.5.3 萃取色谱 .....	(148)
<b>第6章 离子交换分离法 .....</b>	<b>(154)</b>
6.1 离子交换树脂的性能、作用和分类 .....	(155)
6.1.1 离子交换树脂的性能和作用 .....	(155)
6.1.2 离子交换树脂的分类 .....	(157)
6.2 离子交换的基本理论 .....	(162)
6.2.1 唐南理论 .....	(162)
6.2.2 离子交换平衡 .....	(162)
6.2.3 离子交换动力学 .....	(167)
6.3 离子交换分离操作方法 .....	(168)
6.3.1 离子交换树脂的选择 .....	(168)
6.3.2 离子交换树脂的处理 .....	(170)
6.3.3 仪器装置 .....	(170)
6.3.4 柱上操作 .....	(171)
6.4 柱上离子交换分离法 .....	(172)
6.4.1 交换过程及交换条件的选择 .....	(172)
6.4.2 洗脱过程及洗脱条件的选择 .....	(175)
6.5 离子交换分离应用示例 .....	(176)
6.5.1 去离子水的制备 .....	(176)

6.5.2	试样中总盐量的测定 .....	(177)
6.5.3	干扰组分的分离 .....	(178)
6.5.4	痕量组分的富集 .....	(179)
6.6	离子交换层析法 .....	(179)
6.6.1	离子交换层析分离的原理 .....	(179)
6.6.2	操作技术 .....	(180)
6.6.3	应用示例 .....	(181)
6.6.4	离子交换薄层层析 .....	(182)
<b>第7章</b>	<b>膜分离</b> .....	<b>(185)</b>
7.1	概述 .....	(185)
7.1.1	膜的概述 .....	(185)
7.1.2	膜分离技术发展的历史 .....	(185)
7.1.3	膜分离过程的特点 .....	(186)
7.1.4	分离用膜的分类 .....	(187)
7.2	电渗析 .....	(187)
7.2.1	电渗析基本原理 .....	(188)
7.2.2	离子交换膜 .....	(189)
7.2.3	电渗析过程中的极化和结垢问题 .....	(195)
7.2.4	电渗析的应用 .....	(198)
7.3	超过滤、微孔过滤和反渗透 .....	(200)
7.3.1	概述 .....	(200)
7.3.2	超过滤与微孔过滤 .....	(201)
7.3.3	反渗透 .....	(203)
7.4	渗透汽化 .....	(212)
7.4.1	渗透汽化过程的基本原理 .....	(212)
7.4.2	渗透汽化膜 .....	(214)
7.4.3	渗透汽化的应用 .....	(214)
7.5	其他膜分离过程 .....	(215)
7.5.1	膜蒸馏 .....	(215)
7.5.2	膜萃取 .....	(216)
7.5.3	膜分相 .....	(217)
7.6	液膜分离 .....	(218)
7.6.1	液膜的结构及分类 .....	(219)
7.6.2	液膜分离的机理 .....	(221)
7.6.3	液膜分离的过程 .....	(226)
7.6.4	液膜的应用 .....	(229)
<b>第8章</b>	<b>电化学分离</b> .....	<b>(233)</b>
8.1	电解分离法 .....	(233)



8.1.1 基本原理 .....	(233)
8.1.2 电解分离法的分类和应用 .....	(236)
8.2 电泳分离法 .....	(240)
8.2.1 原理 .....	(240)
8.2.2 分类 .....	(241)
8.2.3 应用 .....	(242)
8.3 电渗析分离法 .....	(243)
8.3.1 基本原理 .....	(243)
8.3.2 电渗析法的应用 .....	(244)
8.4 化学修饰电极分离富集法 .....	(244)
8.4.1 原理 .....	(244)
8.4.2 修饰电极的应用实例 .....	(244)
8.5 溶出伏安法 .....	(245)
8.5.1 原理 .....	(245)
8.5.2 溶出分离法的应用 .....	(246)
8.6 控制电位库仑分离法 .....	(247)
8.6.1 基本原理 .....	(247)
8.6.2 控制电位库仑法的应用 .....	(248)
<b>第9章 其他分离法简介 .....</b>	<b>(249)</b>
9.1 泡沫吸附分离技术 .....	(249)
9.1.1 泡沫吸附分离原理 .....	(250)
9.1.2 泡沫吸附分离的流程及影响因素 .....	(256)
9.2 火试金法 .....	(261)
9.2.1 试金器皿 .....	(262)
9.2.2 火试金法中的常用试剂 .....	(263)
9.2.3 熔炼 .....	(265)
9.2.4 铅试金法 .....	(267)
9.2.5 铋试金法 .....	(270)
9.2.6 镍铈试金法 .....	(270)
9.2.7 锑试金法 .....	(271)
9.2.8 其他试金法 .....	(271)
9.3 挥发和蒸馏分离法 .....	(272)
<b>第10章 掩蔽 .....</b>	<b>(274)</b>
10.1 常用的掩蔽方法 .....	(274)
10.1.1 络合掩蔽法 .....	(274)
10.1.2 氧化还原掩蔽法 .....	(275)
10.1.3 沉淀掩蔽法 .....	(275)

10.1.4	生成“假盐”或稳定产物的掩蔽法	(276)
10.2	掩蔽剂的选择	(276)
10.2.1	选择掩蔽剂的原则	(276)
10.2.2	单基配位体和多基配位体	(277)
10.2.3	软硬酸碱理论简介	(278)
10.3	络合掩蔽条件的选择	(281)
10.3.1	酸效应系数	(281)
10.3.2	条件常数	(282)
10.3.3	掩蔽比和掩蔽指数	(284)
10.4	常用的掩蔽剂	(286)
10.4.1	各种类型的络合掩蔽剂	(286)
10.4.2	各种阳离子、阴离子及中性分子的掩蔽剂	(289)
10.5	解蔽	(292)
10.5.1	调节酸度	(293)
10.5.2	置换反应	(293)
10.5.3	将掩蔽剂变为不反应的物质或将其破坏	(294)
<b>第 11 章</b>	<b>复杂样品的多步分离系统</b>	<b>(296)</b>
11.1	多步分离系统的初步设计	(296)
11.1.1	个别方法的选择	(296)
11.1.2	分离系统中各种方法的顺序安排	(298)
11.1.3	分离规模	(299)
11.1.4	其他因素	(299)
11.2	分离系统实例	(300)
11.2.1	从钨酸钙矿中提取钨产品	(300)
11.2.2	水果汁的浓缩与脱水	(300)
11.2.3	从玉米穗虫粪便中分离生物激素	(301)
11.2.4	中药质量的控制	(301)
<b>参考文献</b>		<b>(304)</b>

# 第1章 绪论

## 1.1 概述

物质的分离富集是化学学科的重要研究内容之一。回顾化学的发展历史便可发现：化学的发展离不开分离富集。元素周期表中各个元素的发现，经典的化学分离和提纯方法都曾起过重要作用。从20世纪开始，各种天然放射性元素的逐个发现，人工放射性元素的获得，原子核裂变现象的最终确证，几乎都离不开各种化学分离技术。近年来生命科学的许多重要成就，也都与分离科学有着紧密联系。

在应用科学方面，各种分离技术的应用对于开发宝贵的地下资源起着重要的作用。与能源密切相关的石油工业，其中每一重要生产环节，几乎都离不开分离科学技术。原子能的利用是在解决了作为核燃料的铀和钚的提取以及铀同位素分离获得成功之后，才得以蓬勃发展的。近代材料科学(包括电子材料、光纤材料、超导材料、功能材料等)的研究，诸如超纯硅、锗及化合物半导体砷化镓、磷化镓的制备提纯和分析，高纯稀土及其化合物的分离提取和分析等等，均与精馏、区域熔融、溶剂萃取、离子交换、色谱等分离技术密切相关。稀有、稀散、稀贵金属的分离提取和分析，亦需采用各种先进的分离富集技术。由此可见，分离富集技术内容极其丰富，已广泛应用于化学工业、选矿冶金、农业、医学等领域，并形成一门独立的新学科——分离科学，成为自然科学和应用科学中的一个重要分支。

### 1.1.1 分离富集的概念

对物质的分离，罗尼(Rony)曾提出这样的定义：“分离是一种假设的状态，在这种状态下，物质被分开了。就是说，含有  $m$  种化学组分的混合物被分成  $m$  个常量范围。换言之，任何分离过程的目的就是要把  $m$  个化学组分分成  $m$  种纯的形式，并把它们置于  $m$  个独立的容器中”，可以表示为：



式中( )表示一定的空间区域，字母 A、B、C、…代表不同的组分。

这里用一种“假设的状态”，是因为从理论上讲，把一个混合物的组分进行完全的分离是不可能的。所谓的已被分离的化合物或组分实际上并没有完全的分开。即使是99.9999%的纯硅，也意味着含有0.0001%的其他组分。因此，分离过程大致有两种情况，即组分离——把性质相似的组分一起分离；单一分离——把某一组分以纯物质形式分离。工业上纯物质的分离提取、分析化学上纯基体的制备或某一组分的分离分析均属后者。一般分离过程见图1-1。

在实际分析工作中，遇到的样品往往含有多种组分，进行测定时彼此发生干扰，不

仅影响分析结果的准确度，甚至无法进行测定。为了消除干扰，比较简单的方法是控制分析条件或采用适当的掩蔽剂。但是，在许多情况下，仅仅控制分析条件或加入掩蔽剂，不能消除干扰，还必须把被测组分与干扰组分分离以后才能进行测定。所以定量分离是分析化学的重要内容之一。

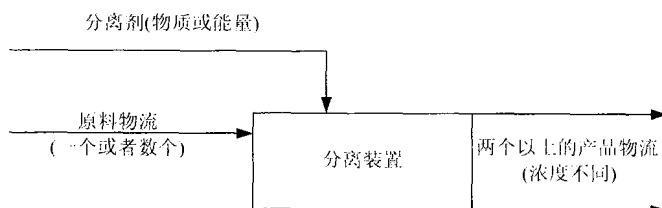


图 1-1 一般分离过程示意图

在痕量分析中，试样中的被测组分含量很低，例如饮用水中  $\text{Cu}^{2+}$  的含量不能超过  $0.1 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Cr(VI)}$  的含量不能超过  $0.65 \text{ mg/L}$  等。这样低的含量直接用一般方法来进行测定，往往由于分析方法灵敏度所限，使测定结果误差太大，甚至无法测定。鉴于这种情况，我们就必须采取合适的分离方法，在保证回收率的前提下，把被测组分富集起来，使其含量达到分析方法检测限以上，以保证分析结果具有较高的准确性。所以，对痕量组分来说，分离的过程同时也是富集的过程。

### 1.1.2 现代分离科学

分离科学是研究分离、浓集和纯化物质的一门学科。近年来，由于精细化工、生命科学和材料科学等新兴学科的发展，加之计算机和现代分离手段的广泛应用，促使分离科学的基础理论日臻完善，技术水平不断提高，使其逐渐发展成为一门相对独立的学科。

#### 1. 现代分离科学的发展过程

分离科学是一门与人类生活、社会发展、科学技术进步及工农业生产联系十分密切的学科。分离技术应用已有悠久的历史，我国几千年前就出现了炼铜、冶铁技术(将在矿石中以化合物形式存在的铜和铁经冶炼变成单体的铜和铁，铜和铁与矿石中的其他组分及其伴生矿物的分离，实质上就是分离科学中的第二类化学平衡与相分离的结合)，中药熬煎是水萃取的例子，古代航海人在海水中捞出冰块作为淡水是冷冻分离的例子，明朝宋应星所著的《天工开物》中早已记载了我国古代在酿酒和制糖中采用蒸馏、结晶等分离技术。几百年来，分离技术经历了手工作坊和单元操作两个阶段。在有机合成、石油炼制、化工、冶金、食品及制药工业中逐渐形成了蒸馏、吸收、萃取、吸附等传统的分离单元操作。

随着现代工业的发展和科学技术的不断进步，人们对分离技术提出了越来越高的要求，促进了分离理论及新技术的研究，逐步掌握了分离理论及技术的规律，建立了接近于实际情况的数学模型，使各种新的现代分离技术不断涌现，形成了崭新的现代分离科

学。

“现代”意味着：(1) 分离过程使用最新的技术，例如：激光、计算机、微生物及电子技术等；(2) 分离的对象为生物工程及现代化工业产品，如生命科学中蛋白质、核酸、酶及多糖等的分离和纯化，原子能科学中同位素的分离，材料科学中新材料的制备等；(3) 提出新的分离原理，发展新的分离方法和技术；(4) 对分离技术观念上的更新。经典分离法评价分离方法的优劣，仅从宏观效果，如对有关物质的回收率、分离度等指标进行评估。而现代分离科学对某些体系，如蛋白质药物的分离，除上述指标外，还要对其分离过程中微观变化、分子构象等进行评估，它将直接影响蛋白质药物的生物活性。有时为了满足这个指标，不得不放弃高的质量回收率和高分离度。其次，对传统分离科学而言，提高或降低1%的回收率，往往是不予考虑的，然而现代分离的对象有些是十分昂贵的，若回收率降低1%，损失就十分惊人，如对某些稀贵蛋白质而言，若回收率提高1%，则收益就相当可观。

## 2. 现代分离科学的重要性

发展现代分离科学是以高效、节能为核心的对传统分离操作进行技术改造的需要。能源开发、石油产品的深度加工、煤化工的重新振兴、精细化工的持续发展都带来了多样化产品分离和高纯物质的再提纯任务。蒸馏、吸收、萃取、吸附等传统的分离单元操作都是不可缺少的。即便在21世纪初，以上传统的分离单元操作仍会占据重要的地位。因此，采用现代分离技术、提高分离效率、降低能耗、降低成本、提高质量，是促使这类传统分离技术不断进步的重要任务。

现代科学的发展对分离科学提出了更高的要求。现代工业的发展和科学技术的进步，对产品分离纯度的要求很高、难度也在不断加大。如生命科学的基础研究——蛋白质的分离和纯化——以及在基因工程产品的纯化过程中，有时就会出现回收率低的现象，其主要原因或是分离过程中发生了部分生物大分子失活，难以得到一定量的目标产品，或是在从大肠杆菌提取液中分离及蛋白复性过程中形成沉淀致使大部分蛋白损失。如前所述，有些产品往往是很昂贵的，因此，发展现代分离科学也是形成新兴的高利润、高技术产业的需要。当前，某些重要的生物制品，如某些标准蛋白或激素由于提取困难，价格竟高达每毫克数万美元。一些发达国家正在或已放弃了一些劳动力密集型企业，转向技术密集型的高利润产业。许多国家都把本世纪的科学目标定为人类科学。而分离科学的现代化便是实现这一目标的重要手段。

现代分离科学对于治理现代化工业带来的“三废”，防止环境污染也是一种有效的工具。治理“三废”，变废为宝是与现代化建设同步发展的事业。近年来利用现代科学分离手段治理“三废”已取得长足进展。泡沫吸附分离技术、微生物技术，如降解塑料消除白色污染等已经用于工业废水及垃圾的处理中并取得良好效果就是很好的事例。

现代分离科学还是发现和探索新物质及探索宇宙奥秘的重要手段。众所周知，元素周期表上每种元素的发现，都经历了制得纯物质，确定其结构，测定其所具有的性质才能得以承认的过程。要确定月球或火星上是否有过生命，必不可少的工作就是对所采集的样品进行分离，测定其中是否含有生命的遗迹氨基酸和水。因此，分离科学又是一门基础学科，是人类在生产活动、科学研究中必不可少的重要手段。

### 3. 分离富集在分析化学中的作用

随着科学技术的发展,现代分析化学的分析对象越来越复杂,待检测组分含量越来越低,在地球和宇宙科学、环境科学、生命科学、材料科学以及医学和考古学中,经常要求检测  $\mu\text{g/g}$ ,  $\text{ng/g}$ ,  $\text{pg/g}$  甚至更低含量的组分。目前虽然有许多灵敏度和选择性很高的仪器分析方法,但在分析实践中,常常由于存在基体效应以及其他各种干扰而难以得到准确的结果,因此,分离富集仍然是分析方法中不可缺少的重要环节。在以下几种情况下,一般都必须采用适当的分离富集技术,才能保证获得准确可靠的分析结果:

- (1) 样品中存在干扰物质;
- (2) 待测组分在样品中分布不均匀;
- (3) 待测痕量组分的含量低于测定方法的检测限;
- (4) 没有合适的标准参考物质;
- (5) 样品的物理、化学状态不适于直接进行测定;
- (6) 样品本身剧毒或具有强放射性等等。

显而易见,分离富集的目的在于消除干扰,并提高待测痕量组分的含量。它不仅可以延伸待测痕量组分的检测下限,而且对于提高化学分析和近代仪器分析结果的精密密度、准确度、扩展仪器分析的应用领域,均有重要作用。表 1-1 列出了分离富集对延伸分析方法检出限的作用,一般可使分析方法的检出限降低 1~3 个数量级。

回顾分析化学发展的历史,可以清楚地发现,20 世纪 70 年代以来,化学和化学反应在分析化学中的重要性又被人们所重视,正如著名分析家 Laitinen 在 1980 年预言的:“信不信由你,化学正在回到分析化学”。事实正是如此,以化学和化学反应为基础的分离富集技术在分析化学中正发挥着重要作用。在大多数分析实验室中,对复杂物料的分析或痕量、超痕量分析一般均采用样品制备-分解-分离富集-测定-数据处理的分析流程,也就是说,分离富集是分析流程中必不可少,而且往往是相当困难而又关键的环节。从分析仪器的研制和发展趋势看,分离富集技术与测量技术紧密结合是仪器分析的必然趋势。目前最有成效的是气相色谱仪、高效液相色谱仪、离子色谱仪以及测汞仪等,它们都是集分离-检测于一体的高效能、自动控制、灵敏的多机联用分析检测仪器,例如流动注射(FIA)-等离子体发射光谱(ICP-AES)、流动注射(FIA)-等离子体质谱(ICP-MS)、流动注射(FIA)-原子吸收(AAS)等等。此外,还有气相色谱与高灵敏度质谱仪联用(GC-MS)、高效液相色谱与等离子体质谱联用(HPLC-ICP-MS)等等,这些技术都在迅速发展。

表 1-1 富集对改善分析方法检测限的作用

分析方法	检出限, $-\log(\text{g/g})$		
	未经富集	富集	相差
光度法	6.9	9.8~10.5	2.9~3.6
发射光谱法	7	10~10.5	3~3.5
极谱法	7.1	9.9	2.7
火花源质谱	10	12~13	2~3
中子活化法	11~12	12~13	1

#### 4. 现代分离科学研究的对象

分离科学是研究被分离组分在空间移动和再分布的宏观和微观变化规律的一门学科。分离过程中伴随着分离与混合(或定向迁移与扩散)、浓集与稀释。从热力学观点出发,以上这两种过程的后者为自发过程,分离科学实质上是研究如何将热力学第二定律所说的自发过程,以相反方向进行到最大限度的科学。即如何给体系增加能量和降低体系的熵值以便增强分离效果。从这种意义上讲,有人形象地讲“分离科学是一门不断地与热力学第二定律所描述过程作斗争的科学”是有一定道理的。现代分离科学所研究的内容有:(1)各种表面上看来毫无联系的各分离方法之间的共同规律,例如,组分在相及界面迁移过程中发生了什么变化,它对分离产生了什么样的影响,如何强化对分离有利的因素和抑制那些不利的因素;(2)如何将现代科技中最先进的技术和材料应用于分离技术中;(3)选择现代科学技术中对分离和纯化要求最迫切的对象进行研究,以提高经济效益,解决生产中的关键问题;(4)将各种分离方法联用,研究最优化的分离条件;(5)分离出迄今尚未发现的新物质;(6)寻求新的分离原理及方法等。

## 1.2 分离方法分类

分离方法种类繁多,特别是近20年来,随着科学技术的进步,各种方法互相渗透,分离富集技术取得很大进展,经典的分离技术不断完善,新技术、新方法不断涌现。限于篇幅,本书只能重点讨论实验室规模的分离方法,并以分析化学的应用为主,也兼顾其他方面。虽然分析化学中的分离富集方法与工业生产规模的工艺流程有所区别,但所依据的分离原理是完全一致的,常常可以互相借鉴、引用。可以认为:分析化学中分离富集方法是缩小了的化学工艺流程,只要适当地调整某些因素,就可将分析化学中分离方法用于化工、湿法冶金,稀贵金属的提取、分离和纯化,环境治理等领域。因此,研究和应用分离技术是具有重要的理论和经济价值的,对推动分析化学的进步,以及化工、冶金工艺过程的改进乃至高新技术的研制、生命科学的研究都有着重要的意义。

分离是以广泛的物质为对象,依据不同原理而进行的技术,而且根据不同规模、不同目的,分离技术的实施也有所区别。因此,要把涉及这样大范围的问题,进行归纳分类是极为困难的。本书介绍的分离富集方法将以实验室规模的分离技术为主,对于工艺过程与生产规模的分离技术不作为重点介绍。

物质的分离常依据分离方法的性质分为物理分离法和化学分离法两大类。物理分离法是以被分离组分所具有的不同物理性质为依据,采用适宜的物理手段进行分离。这类方法中常用的有:气体扩散法,离心分离法,电磁分离法以及喷嘴射流法等。化学分离法主要是按被分离组分在化学性质上的差异,通过化学过程使其分离的方法,这类方法包括:沉淀和共沉淀、溶剂萃取、离子交换、色谱法、电化学分离、泡沫浮选、选择性溶解等等。还有一些分离方法基于被分离组分的物理化学性质:如沸点、熔点、离子电荷和迁移率等性质,属于这类分离方法的有蒸馏与挥发、区域熔融、电泳和膜分离法等。习惯上这些分离方法通常也归属于化学分离法。现将主要的分离富集方法及其原理列于表1-2中。

表 1-2 分离方法及原理

分离原理	方法或所用试剂
分子大小与几何形状(或电荷)	分子筛, 凝胶渗透色谱, 气体扩散, 膜渗析, 包留(包结化合物, 冠醚等), 电泳
表面活性(吸着)	浮选, 吸附色谱, 气固色谱, 高效液相色谱, 活性炭吸附, 纤维素及改性纤维素吸附等
挥发性	蒸馏与挥发, 升华, 冷冻干燥, 有机物灰化
溶解度	沉淀, 共沉淀, 选择溶解, 汞齐作用, 火试金
分配平衡	溶剂萃取, 固液萃取, 分配色谱, 纸色谱, 薄层色谱等
离子交换平衡	无机和有机离子交换剂, 液态离子交换剂
离子在溶液中的性质	汞阴极电解, 电沉积, 掩蔽和解蔽

在分析化学中, 物质状态(相)的转变常常用以提供物质的鉴定或纯度方面的信息。几乎所有的分离技术都是以研究组分在两相之间的分布为基础的, 因此, 状态(相)的变化常常用来达到分离的目的。例如, 沉淀分离就是利用欲分离物质从液相进入固相而进行分离的方法。溶剂萃取则是利用物质在两个不相混溶的液相之间的转移来达到分离纯化的目的。概言之, 绝大多数分离方法都涉及到第二相, 而这第二相可以是在分离过程中形成, 也可以是外加的, 如蒸发、沉淀、结晶、电解沉积、泡沫分离、包结化合物、区域熔融等, 是在分离过程中欲分离组分自身形成第二相; 而另一些分离方法, 如色谱法、溶剂萃取、电泳、电渗析等等, 第二相是在分离过程中人为地加入的。因此, 可按分离过程中初始相与第二相的状态进行分类(见表 1-3)。

表 1-3 按分离过程相的类型对分离方法的分类

初始相	第二相		
	气 态	液 态	固 态
气态	热扩散	气液色谱	气固色谱
液态	蒸 馏	溶剂萃取	液固色谱
	挥 发	液液色谱	沉 淀
		渗 析	电 解 沉 积
		超 过 滤	结 晶
			包结化合物
固态	升 华	区 域 熔 融	
		选 择 性 溶 解	

此外, 还有按分离过程的类型(机械的、物理的、化学的)的分类法; 有按推动力(平衡和动力学)类型的分类法; 有按样品性质(水溶液或水溶液离子或非离子)的分类法等等。

掩蔽虽然不是一种分离反应, 但是通过加入某种试剂(掩蔽剂), 使与干扰离子发生某种反应, 使这些离子失去正常性质而消除干扰, 从而提高选择性, 甚至变为“专一性”。因此掩蔽也可以达到“分离”之目的, 是常用的“分离”方法之一。



## 1.3 分离方法的分离特征

分离富集方法的分离特征可用下述诸因素表示:

### 1.3.1 回收率( $R_T$ )

在分离富集过程中, 欲分离组分的回收率定义为

$$R_T = Q_T/Q_T^0 \times 100\%$$

式中,  $Q_T^0$  和  $Q_T$  分别为富集前和富集后欲分离组分的量;  $R_T$  表示被分离组分回收的完全程度。在分离过程中,  $R_T$  越大(最大接近于 100%)分离效果越好。 $R_T$  通常小于 100%, 因为在分离和富集过程中, 由于挥发、分解或分离不完全, 器皿和有关设备的吸附作用以及其他人为的因素会引起欲分离组分的损失。众所周知, 在分析化学、化工、冶金工艺过程中对回收率要求不尽相同。在分析化学中, 对回收率的要求随被测组分的含量不同而不同, 与分析要求的准确度相一致。在一般情况下, 对质量分数大于 1% 的常量组分, 回收率应大于 99.9%; 对质量分数为 0.01%~1% 的微量组分, 回收率应大于 99%; 质量分数低于 0.01% 的痕量组分, 回收率为 90%~95%, 有时更低一些也允许。不过在同位素稀释分析中允许较低和可变的回收率。在化工、冶金工艺过程中, 回收率要根据分离目的、分离组分的浓度和价值而定, 它不仅是一个定量分离的概念, 而且也是经济价值的概念。

放射性示踪技术是研究欲分离组分的回收率和损失的最好方法。在分离富集之前, 将欲分离组分的放射性同位素作为示踪剂加到样品中, 随后进行放射性示踪测量, 这样可对欲分离组分在分离富集过程中的行为进行跟踪。在分析化学中, 若找不到合适的放射性同位素时, 可采用标准参考物质, 如标准样品、检测过的标准物质、人工合成样品、分析过的样品或采用标准加入法来测量回收率。

### 1.3.2 富集倍数( $F$ )

富集倍数定义为欲分离组分的回收率与基体的回收率之比

$$F = \frac{Q_T/Q_M}{Q_T^0/Q_M^0} = \frac{R_T}{R_M}$$

式中,  $Q_M^0$  和  $Q_M$  分别为富集前和富集后基体的量,  $R_M$  为基体的回收率。

富集倍数的大小依赖于样品中待测痕量元素的浓度和所用的测定技术。有时要求富集倍数大于  $10^5$ , 若采用一些高效、选择性好的富集技术, 这一指标是可以实现的。然而随着现代仪器测定技术的发展, 分析仪器已具有很高的选择性和很低的检测限, 因此在多数的分析过程中, 要求富集倍数为  $10^2 \sim 10^3$  就够了。当欲分离的组分在分离富集过程中没有明显损失时, 适当地采用多级分离方法可有效地提高富集倍数。

### 1.3.3 分离因数(或分离系数)

为了将物质 A 与物质 B 分离开来, 则希望两者分离得越完全越好, 其分离效果可