

现代分离纯化 与分析技术

——在 高分子材料研究中的应用

高素莲 周宁国 编著

中国科学技术大学出版社

The background of the cover features a complex molecular structure. On the right side, there is a large, detailed lattice of atoms, likely representing a polymer or a crystalline material, with atoms shown as spheres of various colors (blue, purple, red) connected by white bonds. On the left side, there are several smaller, more distinct molecular models. One prominent model shows a central white sphere (likely Carbon) bonded to a yellow sphere (labeled 'CH3'), a red sphere (labeled 'HO'), and a blue sphere. Another similar model is positioned below it. The overall aesthetic is scientific and technical, with a dark blue and black color palette.

安徽大学“211 工程”学术专著出版基金资助出版

现代分离纯化与分析技术

——在 高分子材料研究中的应用

高素莲 周宁国 编著

中国科学技术大学出版社

2004·合肥

图书在版编目(CIP)数据

现代分离纯化与分析技术:在 高分子材料研究中的应用/高素莲,周宁国编著. —合肥:中国科学技术大学出版社,2004. 6

ISBN 7-312-01653-7

I. 现… II. ①高… ②周… III. ①高分子材料—化学加工—分离 ②高分子材料—化学加工—提纯 ③高分子材料—分析(化学) IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 023155 号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号,230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷

全国新华书店经销

开本: 850×1168/32 印张: 13.125 字数: 353 千

2004 年 6 月第 1 版 2004 年 6 月第 1 次印刷

印数: 1—2000 册

ISBN 7-312-01653-7/TB·9 定价: 25.00 元

前 言

现代分离纯化与分析技术是分析化学中一个最基本的研究领域,现代化学中的伟大成就无一不与其密切相关。因为它给人们提供了认识物质组成、结构信息等的有效方法,其范围包括无机到有机、成分到结构、常量到微量、宏观到微观、静态到动态等综合分析。在分析科学中,由于实验的目的、对象、规模不同,采用的方法、操作程序等彼此可能有很大的差别。目前,分析对象已从过去的成分分析和一般的结构分析发展到趋向于在微观和亚微观区两个层次上去寻找物质的功能与物质结构之间的内在关系,寻找物质分子间相互作用的微观反应规律,并要快速、准确地测定其成分和结构。如何获得物质的结构与成分信息,是解决分析测试问题的首要前提。现代科学仪器是信息的源头,它包含许多基础学科和应用学科方面的内容,也包含许多边缘科学、交叉科学。对于一个组分复杂的混合物,如果不能对其进行有效的分离纯化,就难以对所含的组分进行准确的定性、定量分析和结构鉴定。高分子材料通常是高聚物、低聚物、小分子有机物、无机物共存的复杂体系,其多样性、复杂性决定了分析过程和方法的综合性与灵活性。到目前为止,有关高分子材料分离分析的书籍甚少,远不能满足读者的需要。为此,作者结合多年来的科研和教学工作实践,并参阅最近十多年来高分子材料研究的大量国内外期刊、专著、资料及该领域里的最新进展,经综合提炼而著成本书,奉献给读者。

全书共分五章。第一章阐述了常规物理化学分离检测技术的原理及应用,包括萃取与提取、蒸馏与分馏、结晶-沉淀与离心分离、吸附分离、区域熔融提纯、泡沫分离、常规柱层析分离技术;第

二章为膜分离技术,主要介绍固膜、液膜和纳米膜的分离技术及应用;第三章论述了现代色谱分离技术的原理及应用,即高效液相色谱、薄层色谱、气相色谱和超临界流体色谱等;第四章将化学降解与色谱法结合应用于高聚物研究中;第五章讨论了化学法、色谱与波谱法(如红外、紫外-可见光、质谱、核磁共振)在 高分子材料研究中的综合应用。

本书涉及面广,内容新颖,系统性强,具有一定的理论深度和实用价值。作者力求由浅入深,图文并茂,达到综合性、知识性、科学性与可读性的统一。期望此书能对 高分子材料科学研究、开发、生产、教学工作等起到促进作用;本书可作为有机合成、石油化工、精细化工、医药、农药、染料以及新材料的研制等领域的科学工作者的参考书,还可作为高等院校 高分子材料专业、精细化工专业、应用化学专业的教材。

本书由高素莲主编和统稿,周宁国承担第三章、第四章的撰写工作。

随着分析科学的发展,剖析技术在不断地提高和更新,而作者水平有限,因此不妥或错误之处在所难免,敬请分析界的同仁与读者批评、指正。

作 者

2003 年 12 月

目 录

前言	(I)
第一章 常规的物理化学分离纯化与检测技术及其应用 ...	(1)
第一节 引言	(1)
第二节 萃取与提取分离技术	(8)
一、溶剂萃取的最新进展	(11)
(一) 萃取剂的研制和新工艺的开发	(11)
(二) 研制高效、高通量而无澄清问题的萃取设备 ...	(11)
(三) 对热敏感的物质萃取技术的开发研究	(14)
二、溶剂萃取基础	(15)
(一) 有机萃取溶剂的分类	(15)
(二) 萃取剂	(15)
(三) 稀释剂	(16)
(四) 无机酸	(16)
(五) 盐析剂	(16)
(六) 络合剂	(16)
三、萃取体系	(17)
(一) 简单分子萃取体系	(17)
(二) 中性络合萃取体系	(17)
(三) 酸性缔合和螯合萃取体系	(17)
(四) 阴离子交换萃取体系	(24)
四、萃取分类及应用	(24)
(一) 萃取分类	(24)
(二) 溶剂萃取分离技术在高分子材料研究中的	

应用	(34)
(三) 溶剂萃取分离技术在 高分子复合材料研究 中的应用	(38)
第三节 蒸馏与分馏技术	(39)
一、蒸馏类型及原理	(40)
二、常规蒸馏	(41)
(一) 简单蒸馏	(41)
(二) 分馏	(42)
三、真空蒸馏	(42)
四、水蒸气蒸馏	(43)
五、共沸(恒沸)蒸馏和萃取蒸馏	(44)
六、升华	(45)
第四节 结晶-沉淀与离心分离技术	(46)
一、结晶过程的术语	(48)
二、过饱和溶液的形成	(48)
三、结晶形成过程	(49)
(一) 均匀成核	(50)
(二) 非均匀成核	(50)
(三) 结晶再繁殖成核	(51)
(四) 杂质浓度梯度成核	(51)
四、晶体生长动力学	(52)
(一) 成核速度	(52)
(二) 晶体生长界面过程	(53)
(三) 晶体生长输运过程	(53)
(四) 从溶液中生长晶体的机理	(54)
(五) 影响晶体生长速度的因素	(54)
五、结晶分离操作	(55)
(一) 无机盐和有机化合物的结晶提纯	(55)
(二) 分步结晶和分步沉淀	(56)

(三) 提高沉淀分离效果的一些措施	(56)
六、离心分离	(56)
第五节 吸附分离技术	(58)
一、吸附类型	(58)
二、常用吸附剂	(59)
三、影响吸附的因素	(62)
四、吸附分离技术的应用	(64)
(一) 吸附干燥的工业应用	(64)
(二) 吸附分离提纯氢气	(65)
(三) 吸附分离提纯一氧化碳和二氧化碳	(65)
(四) 吸附分离净化工业废气和废水	(65)
(五) 吸附分离技术在石油化工和化学工业中的 应用	(65)
第六节 区域熔融提纯技术	(66)
一、分凝现象	(66)
二、正常凝固	(69)
三、区域熔融提纯的基本原理	(70)
第七节 泡沫分离技术	(71)
一、泡沫分离技术的分类	(72)
(一) 泡沫分级法	(72)
(二) 离子或分子浮选法	(72)
(三) 泡沫浮选法	(72)
(四) 微粒子浮选法	(73)
(五) 泡渣浮选法	(73)
(六) 沉淀浮选法	(73)
二、泡沫分离技术的特点与分离原理	(74)
(一) 泡沫分离技术的特点	(74)
(二) 泡沫分离的基本原理	(74)
三、影响泡沫分离效率的因素	(75)

(一) 表面活性剂(碳氢)链的长短的影响	(76)
(二) 表面活性剂的浓度的影响	(76)
(三) 溶液 pH 值的影响	(76)
(四) 离子强度的影响	(76)
(五) 络合剂浓度与螯合物稳定性的影响	(76)
四、泡沫分离技术的应用	(77)
第八节 常规柱层析分离技术	(78)
一、常规干柱层析分离技术	(78)
二、减压液相柱层析分离技术	(80)
三、装柱方法	(82)
(一) 湿法装柱	(82)
(二) 沉降法装柱	(82)
(三) 干法装柱	(83)
四、加样方法	(83)
(一) 湿式加样	(83)
(二) 干式加样	(83)
五、展开与洗脱	(83)
六、柱填料	(85)
(一) 硅胶填料	(85)
(二) 氧化铝填料	(86)
(三) 聚酰胺填料	(89)
(四) 离子交换剂	(90)
(五) 凝胶填料	(92)
第二章 膜分离技术	(94)
第一节 固膜分离技术	(95)
一、固膜分离类型	(97)
二、常用的固膜材料	(99)
第二节 液膜分离技术	(101)

一、液膜的类型	(103)
(一) 按液膜组成分类	(103)
(二) 按液膜传质机理分类	(103)
二、液膜分离机理	(104)
(一) 无流动载体的液膜分离机理	(104)
(二) 有流动载体的液膜分离机理	(106)
(三) 水/油/水(W/O/W)液膜分离机理	(107)
三、液膜的制备和液膜分离操作	(107)
(一) 液膜组分的选择	(107)
(二) 液膜分离操作	(110)
四、液膜分离技术的应用	(111)
第三节 纳米滤膜技术	(112)
一、纳米滤膜的分离机理	(113)
二、纳米滤膜的特性	(114)
三、纳米滤膜的制备方法	(115)
四、纳米滤膜技术的应用	(116)
第三章 现代色谱分离检测技术及其应用	(119)
第一节 高效液相色谱分离检测技术及其应用	(121)
一、高效液相色谱法的分类及其分离机理	(121)
(一) 高效液-固(吸附)色谱法	(122)
(二) 高效液-液(分配)色谱法	(122)
(三) 高效离子交换色谱法	(123)
(四) 高效凝胶色谱法	(123)
(五) 离子对高效液相色谱法	(127)
二、高效液相色谱类型的选择	(129)
三、高效液相色谱分离检测技术在高分子材料研究 中的应用	(130)
(一) 梯度洗脱技术	(130)

(二) 循环流动分离技术	(132)
(三) HPLC 法分离检测技术的应用	(137)
(四) 反相液相色谱法研究高分子膜材料的界面 性能及其亲水性	(155)
四、微量样品纯化与处理方法	(158)
第二节 薄层色谱分离检测技术及其应用	(160)
一、薄层色谱分离操作过程	(161)
(一) 吸附剂的选择	(161)
(二) 展开剂的选择	(162)
(三) 薄层板的制作	(166)
(四) 点样与展开	(166)
(五) 定性与定量	(167)
二、特殊薄层色谱技术	(170)
(一) 带浓缩区高效薄层色谱技术	(170)
(二) 旋转薄层色谱技术	(172)
(三) 半制备型级分分离柱的薄层层析技术	(173)
三、薄层色谱分离检测技术在 高分子材料研究中的 应用	(176)
(一) 薄层色谱分离测定苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯 无规共聚物	(176)
(二) 薄层色谱分离聚丁二烯橡胶的组分	(178)
(三) 薄层色谱法测定脂肪醇聚氧乙烯醚中 聚乙二醇的含量	(178)
(四) 苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯二元共聚物的 分离检测	(181)
第三节 气相色谱分离检测技术及其应用	(182)
一、气相色谱法的类型及其分离机理	(183)
(一) 气-固(吸附)色谱法	(183)
(二) 气-液(分配)色谱法	(183)

(三) 裂解气相色谱法	(183)
(四) 反相气相色谱法	(184)
(五) 反应气相色谱法	(184)
二、气相色谱实验技术	(185)
(一) 色谱柱的选择	(185)
(二) 操作参数的选择	(187)
(三) 检测器	(188)
(四) 特殊进样方式	(188)
三、裂解气相色谱法的实验技术	(191)
(一) 裂解气相色谱法的特点	(191)
(二) 裂解气相色谱法的实验技术	(192)
四、气相色谱分离检测技术在高分子材料研究中的应用	(196)
(一) 裂解气相色谱法检测聚合物的组成	(196)
(二) 毛细管气相色谱法测定硅丙树脂中的残余单体	(203)
(三) 裂解气相色谱法对聚氯乙烯-红泥塑料的结构表征	(205)
(四) 反相气相色谱法在 高分子聚合物研究中的应用	(207)
第四节 超临界流体色谱分离检测技术及其应用	(210)
一、超临界流体的物理性质	(211)
二、超临界流体萃取分离的特点	(212)
三、超临界流体色谱法及速率理论	(213)
(一) 超临界流体色谱的基本概念	(213)
(二) 超临界流体色谱的速率理论方程	(214)
(三) 影响板高的因素	(215)
四、超临界流体色谱仪	(216)
(一) 流动相输送系统	(217)

(二) 进样系统	(218)
(三) 色谱炉、流量限制器	(219)
(四) 检测系统	(220)
五、超临界流体色谱法操作条件的选择	(221)
(一) 色谱柱和固定相	(222)
(二) 流动相及其线速的选择	(222)
(三) 温度的选择	(224)
(四) 流动相的压力和密度的选择	(225)
(五) 柱径、柱长、阻力器的选择	(225)
六、超临界流体色谱分离技术在 高分子材料研究 中的应用	(226)
(一) 超临界流体作为聚合反应的介质	(227)
(二) 超临界二氧化碳技术在 高分子加工中 的应用	(227)
(三) 超临界流体色谱法分离萃取聚合物中 的齐聚物	(228)
(四) 超临界流体色谱法分离检测聚合物添加剂 ..	(229)
(五) 超临界流体色谱法分离聚苯醚低聚物	(229)
(六) 高分子的超临界流体分级	(230)
第五节 复杂样品组分的分离方法选择	(235)
一、样品的体系、组成、性质与分离方法的关系	(236)
二、分离的目的、要求与分离方法的关系	(236)
三、样品分离的一般程序与方法	(237)
第六节 现代分离检测技术的新进展	(238)
一、高效毛细管色谱柱	(238)
二、超临界流体色谱法与波谱法联用技术	(239)
(一) 超临界流体色谱与质谱联用技术	(239)
(二) 超临界流体色谱与傅里叶红外光谱联用技术	(240)

三、电泳分离技术	(240)
(一) 区带电泳与圆盘电泳	(240)
(二) 毛细管电泳	(241)
第四章 化学降解-色谱法在聚合物研究中的应用	(242)
第一节 溶液降解法及其应用	(242)
一、酸降解法	(243)
(一) 酸降解机理	(243)
(二) 酸降解试剂	(243)
(三) 酸降解-色谱法分离检测高聚物	(243)
二、碱降解法	(253)
(一) 碱降解机理	(253)
(二) 碱降解试剂	(254)
(三) 碱降解-色谱法分离检测高聚物	(254)
第二节 熔融降解法及其应用	(267)
一、熔融试剂	(267)
(一) 碱熔试剂	(268)
(二) 酸熔试剂	(268)
二、碱熔反应气相色谱法在聚合物研究中的应用	(268)
三、封管内真空熔融反应色谱法在聚合物研究中 的应用	(270)
第三节 臭氧化分解法及其应用	(277)
一、实验方法	(277)
二、应用实例	(278)
第五章 综合分离鉴定技术在高分子材料研究中的应用 	(283)
第一节 高分子材料综合分析的准备工作	(284)
一、对样品性能的了解	(284)

二、样品的初步检测实验	(285)
(一) 燃烧实验	(285)
(二) 溶解性实验	(286)
(三) 密度测定	(292)
(四) 杂元素分析	(292)
三、样品的预处理	(298)
第二节 化学反应法鉴定高分子材料中的聚合物	(299)
一、通用的显色反应法鉴定聚合物	(299)
(一) Liebermann-Storch-Morawski 显色试验	(299)
(二) Burchfield 显色试验	(301)
(三) Shirlastain A 着色试验	(301)
(四) Gibbs 靛酚试验	(302)
(五) 甲醛试验	(303)
二、化学反应法鉴定聚合物	(303)
第三节 红外光谱法在高聚物结构分析中的应用	(304)
一、聚合物红外光谱的分类	(307)
(一) 谱带的位置、形状和相对强度	(307)
(二) 特征谱带	(307)
(三) 红外光谱的分类	(308)
二、试样的制备方法	(315)
(一) 薄膜法	(315)
(二) 溴化钾压片法	(316)
(三) 涂卤化物芯片法	(316)
(四) 裂解法	(316)
(五) 液体吸收池法	(317)
(六) 溴化钾三角富集试样法	(317)
三、聚合物的红外光谱图的解析	(318)
(一) 聚乙酸乙烯酯的 IR 光谱图特征	(318)
(二) 聚丙烯酸丁酯的 IR 光谱图特征	(319)

(三) 聚氯乙烯的 IR 光谱图特征	(320)
(四) 聚乙二醇的 IR 光谱图特征	(320)
(五) 聚酰胺的 IR 光谱图特征	(321)
(六) 聚乙烯的 IR 光谱图特征	(321)
(七) 天然橡胶的 IR 光谱图特征	(322)
(八) 双酚 A 型环氧树脂的 IR 光谱图特征	(322)
(九) 苯基甲基硅树脂和乙烯基甲基硅树脂的 IR 光谱图特征	(323)
(十) 二甲基硅树脂的 IR 光谱图特征	(323)
(十一) 三聚氰酰胺-甲醛树脂的 IR 光谱图特征	(323)
(十二) 脲-甲醛树脂的 IR 光谱图特征	(324)
四、定量分析	(324)
(一) 工作曲线法	(325)
(二) 归一法	(325)
(三) 子谱拟合法	(325)
第四节 紫外-可见光谱法及其应用	(326)
一、紫外-可见光谱的产生	(326)
二、紫外-可见光谱的分类和吸收谱带类型	(328)
(一) 紫外-可见光谱的分类	(328)
(二) 吸收谱带类型	(329)
三、有机化合物的紫外-可见吸收光谱特性	(330)
四、紫外-可见光谱法在高分子材料研究中的应用	(334)
(一) 紫外-可见光谱法的定性分析	(334)
(二) 紫外-可见光谱法的定量分析	(336)
(三) 紫外-可见光谱法的结构分析	(337)
(四) 紫外光谱在高分子领域中的应用实例	(338)
第五节 核磁共振波谱法在高聚物结构分析中的应用	(340)
一、氢核磁共振波谱法	(342)

(一) $^1\text{H-NMR}$ 波谱法的特点	(342)
(二) 化学位移与分子结构的关系	(342)
(三) 自旋偶合与自旋分裂	(343)
(四) 样品溶液的准备	(343)
(五) 氢核磁共振波谱法的应用	(344)
二、碳核磁共振波谱法	(352)
(一) $^{13}\text{C-NMR}$ 波谱的特点	(353)
(二) 实验操作条件	(353)
(三) 碳核磁共振波谱法的应用	(354)
第六节 质谱法在 高分子材料研究中的应用	(361)
一、质谱分析原理及特点	(362)
二、分析样品的裂解过程及质谱图中主要离子峰 的类型	(363)
三、质谱法的应用	(365)
(一) 相对分子质量的测定	(365)
(二) 分子式的测定	(368)
(三) 结构式的确定	(368)
(四) 定量分析	(369)
四、电子离子源质谱法	(369)
(一) EI-MS 法鉴定 高分子材料中的助剂	(370)
(二) EI-MS 法鉴定 共聚物	(373)
五、化学离子源质谱法	(375)
六、场离子源质谱法	(375)
七、场解吸离子源质谱法	(377)
(一) FD-MS 法鉴定 橡胶中的硫化促进剂	(377)
(二) FD-MS 法鉴定 增塑剂	(377)
(三) FD-MS 法鉴定 聚氨酯中的低聚体	(379)
(四) FD-MS 法鉴定 环氧树脂	(380)