

高等学校教材

现代分离方法与技术

丁明玉 等编著



化学工业出版社
教材出版中心

图书在版编目 (CIP) 数据

现代分离方法与技术/丁明玉等编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 6

高等学校教材

ISBN 7-5025-8753-5

I. 现… II. 丁… III. 分离-化工过程-高等学校-教材 IV. TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 071029 号

高等学校教材
现代分离方法与技术

丁明玉 等编著

责任编辑: 宋林青

文字编辑: 李姿娇

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 韩 飞

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京永鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 17¼ 字数 421 千字

2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8753-5

定 价: 29.80 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

分离科学是研究物质分离、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科学的进步。随着我国国民经济与科学技术的快速发展，分离技术也日新月异，在科学研究和工农业生产中扮演着越来越重要的角色。相应地，高校的化学专业也纷纷开设分离技术的必修课程，很多大学为了满足科研需要，还为相关专业的研究生开设了分离技术的选修课。尽管涉及分离技术的书籍不难找到，但大多是介绍单一分离技术的专著或是介绍少数几种分离技术的著作，或者是讨论化工分离过程的，而适合于兼作理工科各相关专业教材的、包括分离科学原理和多种主要分离技术的书则极少。很多大学开设分离课长期没有教材，清华大学化学系为本专业高年级本科生以及全校相关专业研究生开设分离课十几年，也一直没有教材。本书编著者丁明玉和陈德朴在清华大学化学系讲授分离技术课程多年，其他三位编著者也曾任清华大学化学系做过博士后研究，大家深感有必要编写一本分离技术的教材，但限于学术水平和时间，一直未敢贸然动笔。在化学工业出版社的多次鼓励下，终于鼓足勇气编写了这本书。

本书共10章。前4章为分离科学的概述和分离原理的简要介绍，主要包括分离过程中的热力学和动力学、分子间的相互作用与溶剂特性。第5章比较全面地介绍了多种萃取分离技术，除常规溶剂萃取外，还介绍了胶团萃取、双水相萃取、超临界流体萃取、固相（微）萃取、液相微萃取、微波辅助溶剂萃取、加速溶剂萃取、溶剂微胶囊萃取等新型萃取分离技术。第6、7两章介绍了色谱分离技术，书中没有展开讨论色谱分析技术中的各种分离模式，而是在第6章简要介绍了色谱分离的原理之后，在第7章专门介绍了目前在生物、医药和天然产物化学等领域应用非常广泛的制备色谱技术。第8章介绍了在分析样品前处理和工业上都有着广泛应用的膜分离技术。第9章介绍了电化学分离技术，虽然该分离技术的应用范围已经不很广泛，但在某些领域（如冶金）中仍然很有用。第10章简单介绍了分子蒸馏、分子印迹聚合物分离体系和超分子分离体系等三种新的分离技术以及泡沫吸附分离。

本书由清华大学化学系丁明玉副教授（编写第1~5章、第10章）、清华大学化学系陈德朴教授（参与第1~5章、第10章部分内容的编写）、天津大学药学院杨学东副教授（编写第6、7章）、青岛理工大学环境与市政工程学院马继平副教授（编写第8章）和北京化工大学理学院陈旭副教授（编写第9章）共同编写。天津大学药学院研究生郝英魁和丁小军参加了第6、7章的部分工作，特此致谢。

本书可作为化学、药学、化学工程、生命科学、材料科学等学科高年级本科生和研究生的教材，也可作为从事上述学科研究工作的科技人员的参考书。

仁者见仁，智者见智。由于编者的水平所限，书中难免存在不足和疏漏之处，衷心希望广大同仁多提宝贵意见。

编著者

2006年4月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 分离科学及其研究内容	1
1.2 分离科学的重要性	3
1.3 分离过程的本质	4
1.4 分离方法的分类	5
1.4.1 按被分离物质的性质分类	6
1.4.2 按分离过程的本质分类	6
1.5 分离方法的评价	8
1.6 分离技术的展望	9
复习思考题	9
参考文献	10
第 2 章 分离过程中的热力学	11
2.1 化学平衡	11
2.1.1 封闭体系中的化学平衡	12
2.1.2 敞开体系的化学平衡	15
2.1.3 有外场存在时的化学平衡	17
2.2 分配平衡	18
2.2.1 分配等温线	18
2.2.2 分配定律	20
2.3 相平衡	21
2.3.1 单组分体系的相平衡	21
2.3.2 双组分体系的相平衡	23
复习思考题	25
参考文献	25
第 3 章 分离过程中的动力学	26
3.1 分子迁移——费克第一扩散定律	26
3.2 流体的迁移与扩散	29
3.3 带的迁移——费克第二扩散定律	32
3.4 有流存在下的溶质输运	33
复习思考题	34
参考文献	34
第 4 章 分子间的相互作用与溶剂特性	35

4.1 分子间的相互作用	35
4.1.1 静电相互作用	36
4.1.2 范德华力	37
4.1.3 氢键	39
4.1.4 电荷转移相互作用	39
4.1.5 分子间相互作用总能量	41
4.2 物质的溶解与溶剂极性	41
4.2.1 物质的溶解过程	41
4.2.2 溶剂的极性	43
4.3 疏水相互作用	45
复习思考题	48
参考文献	49
第5章 萃取分离法	50
5.1 溶剂萃取	50
5.1.1 萃取平衡	51
5.1.2 萃取过程热力学	54
5.1.3 主要萃取体系及其应用	55
5.1.4 影响溶剂萃取的因素	63
5.1.5 连续萃取实验技术	65
5.1.6 溶剂萃取新技术	67
5.2 胶团萃取	71
5.2.1 胶团的形成	71
5.2.2 胶团萃取机理	74
5.2.3 影响反胶团萃取的主要因素	76
5.2.4 反胶团萃取在生物样品分离中的应用	78
5.3 双水相萃取	79
5.3.1 双水相体系的形成与分配机理	79
5.3.2 双水相体系的相图	81
5.3.3 双水相萃取体系的影响因素	81
5.3.4 双水相萃取的应用	83
5.4 超临界流体萃取	85
5.4.1 超临界流体萃取的原理及其特性	85
5.4.2 超临界流体萃取过程与装置	87
5.4.3 影响超临界流体萃取的因素	88
5.4.4 超临界流体萃取的应用	90
5.4.5 超临界流体萃取联用技术	91
5.5 固相萃取	92
5.5.1 固相萃取的原理与类型	92
5.5.2 固相萃取仪器与操作	93
5.5.3 固相萃取的应用	97

5.5.4 固相微萃取	97
5.6 溶剂微胶囊萃取	100
5.6.1 溶剂微胶囊的制备	100
5.6.2 溶剂微胶囊萃取的特点	101
5.6.3 溶剂微胶囊萃取的应用	101
复习思考题	101
参考文献	102
其他主要参考文献	103
第6章 色谱分离原理	104
6.1 概述	104
6.2 色谱过程及其分类	104
6.3 区带迁移	107
6.4 色谱保留值	108
6.4.1 基本关系	108
6.4.2 分子间的相互作用能	111
6.4.3 气相色谱保留规律	111
6.4.4 液相色谱保留规律	112
6.4.5 洗脱的普遍性问题	114
6.5 谱带展宽	115
6.5.1 通过多孔介质的流动	117
6.5.2 速率理论	118
6.5.3 折合参数	122
6.5.4 柱外效应	124
6.5.5 等温线的影响	126
6.5.6 峰形模型	127
6.6 分离度	127
6.6.1 分离度与色谱柱特性	128
6.6.2 色谱分离条件的优化指标	131
6.6.3 色谱柱的峰容量	132
6.7 分离时间	133
复习思考题	134
参考文献	135
第7章 制备色谱技术	136
7.1 制备薄层色谱法	136
7.1.1 概述	136
7.1.2 常规制备薄层色谱法	136
7.1.3 加压制备薄层色谱法	139
7.1.4 离心制备薄层色谱法	140
7.2 常规柱色谱技术	141
7.2.1 概述	141

7.2.2	常规柱色谱法	142
7.2.3	干柱色谱法	152
7.2.4	减压柱色谱法	153
7.3	加压液相色谱技术	154
7.3.1	概述	154
7.3.2	加压液相色谱制备分离方法的建立	154
7.3.3	制备加压色谱对设备的要求	157
7.3.4	快速色谱法	159
7.3.5	低压和中压液相色谱法	160
7.3.6	高压制备液相色谱法	161
7.4	逆流色谱法	163
7.4.1	液滴逆流色谱法	163
7.4.2	旋转小室逆流色谱法	164
7.4.3	离心逆流色谱法	165
7.4.4	高速逆流色谱法	166
7.5	超临界流体色谱法	168
7.5.1	超临界流体色谱法的原理和仪器	169
7.5.2	超临界流体色谱法的色谱柱	169
7.5.3	超临界流体色谱法的流动相和改性剂	170
7.5.4	超临界流体色谱法的应用	171
7.6	模拟移动床色谱法	171
7.6.1	模拟移动床色谱法的基本原理	171
7.6.2	模拟移动床工作参数的选择	173
7.7	制备气相色谱法	174
7.7.1	仪器装置	175
7.7.2	色谱柱	175
7.7.3	操作	175
7.8	径向柱色谱法	177
7.9	顶替色谱法	177
7.9.1	填料类型	178
7.9.2	顶替剂的选择	178
7.9.3	操作参数	178
	复习思考题	179
	参考文献	179
第8章	膜分离	181
8.1	概述	181
8.1.1	膜分离技术的发展简史及膜分离的特点	181
8.1.2	分离膜和膜组件	182
8.1.3	膜分离过程	183
8.1.4	膜分离技术的应用及发展方向	187

8.2 微滤、超滤和纳滤	187
8.2.1 微滤	187
8.2.2 超滤	195
8.2.3 纳滤	198
8.3 反渗透	201
8.3.1 反渗透膜	201
8.3.2 反渗透分离技术的应用	202
8.4 透析(渗析)	203
8.5 膜蒸馏	204
8.5.1 膜蒸馏的特点	204
8.5.2 膜蒸馏用膜	204
8.5.3 膜蒸馏的应用	205
8.6 膜萃取	206
8.7 液膜分离	207
8.7.1 液膜的形成	207
8.7.2 液膜分离的机理	208
8.7.3 液膜分离的应用	209
8.8 亲和膜分离	210
8.8.1 亲和膜的分离原理	210
8.8.2 亲和膜	210
8.8.3 亲和膜分离方式	212
8.8.4 亲和膜的应用	212
复习思考题	213
参考文献	213
第9章 电化学分离法	215
9.1 自发电沉积	215
9.1.1 基本原理	215
9.1.2 自发电沉积法的应用	216
9.2 电解分离法	217
9.2.1 基本原理	217
9.2.2 电解分离法的分类和应用	219
9.3 电泳分离法	223
9.3.1 分离原理	223
9.3.2 电泳分离法的分类	224
9.3.3 电泳分离法的应用	225
9.4 电渗析分离法	227
9.4.1 基本原理	227
9.4.2 电渗析膜的制备	227
9.4.3 电渗析法的应用	227
9.5 化学修饰电极分离富集法	228

9.5.1	分离原理	228
9.5.2	修饰电极的应用实例	229
9.6	溶出伏安法	231
9.6.1	基本原理	231
9.6.2	溶出分离法的应用	232
9.7	控制电位库仑分离法	233
9.7.1	基本原理	233
9.7.2	控制电位库仑分离法的应用	233
	复习思考题	234
	参考文献	234
第 10 章	其他分离技术	236
10.1	分子蒸馏	236
10.1.1	分子蒸馏技术原理	236
10.1.2	分子蒸馏装置	237
10.1.3	分子蒸馏技术的应用	239
10.2	分子印迹分离	240
10.2.1	分子印迹技术	240
10.2.2	分子印迹技术在分离中的应用	242
10.3	超分子分离体系	244
10.3.1	小分子聚集体超分子包接配合物在分离中的应用	244
10.3.2	冠醚、穴醚在分离中的应用	246
10.3.3	杯芳烃及其衍生物在分离中的应用	248
10.3.4	环糊精及其衍生物在分离中的应用	256
10.4	泡沫吸附分离	258
10.4.1	泡沫吸附分离的概念与类型	258
10.4.2	泡沫吸附分离机理	260
10.4.3	泡沫吸附分离实验流程与应用	261
	复习思考题	262
	参考文献	262

第 1 章 绪 论

从古代的铜铁冶炼到现代的基因工程技术，从居里夫人发现放射性元素镭到人类分离出 SARS 病毒（一种引起非典型肺炎的冠状病毒，曾在 2003 年春天肆虐全球），都需要从一个复杂的样品中将所感兴趣的物质分离出来。化学的每一个重要进展都离不开分离技术的贡献，而几乎自然科学研究和工农业生产的所有领域都离不开化学。因此，可以说物质的分离是科学研究的关键步骤，分离科学是一门涉及多学科知识反过来又推动其他学科发展的重要学科。分离技术是科技工作者，特别是从事与化学相关领域研究和生产的科技人员应该充分掌握和灵活运用的一种重要科学手段。

1.1 分离科学及其研究内容

分离 (separation) 是利用混合物中各组分在物理性质或化学性质上的差异，通过适当的装置或方法，使各组分分配至不同的空间区域或者在不同的时间依次分配至同一空间区域的过程。通俗地讲，就是将某种或某类物质从复杂的混合物中分离出来，使之与其他物质分开，以相对纯的形式存在。实际上，分离只是一个相对的概念，人们不可能将一种物质从混合物中百分之百地分离出来，例如电子工业中所使用的高纯硅，即使它的纯度达到了 99.9999%，其中仍然含有 0.0001% 的其他物质。

分离的形式主要有两种：一种是组分离；另一种是单一分离。

组分离有时也称为族分离，它是将性质相近的一类组分从复杂的混合物体系中分离出来。例如，中药中起某种药效作用的往往是某一类物质，将这类成分一起分离出来就有可能开发成先进的中药制剂。又如，石油炼制中的轻油和重油的分离也属于组分离。对于多数的单一分离，往往也是先采用比较简单快速的方法进行组分离，然后在同一组物质内进行单一分离。

单一分离是将某种化合物以纯物质的形式从混合物中分离出来。如工业上纯物质的制备、化学标准品的制备、药物对映异构体的分离等。单一分离又包括多组分相互分离、特定组分分离和部分分离等几种主要形式。

多组分相互分离是使混合物中所有组分都得到相互分离，全部成为纯组分。在实际分离中，往往要使用多种分离技术，经过反复多次的分离操作，才可能使一个混合物体系实现多组分相互分离。例如，对于一个复杂的天然产物提取物，可以先采用溶剂萃取的方法使某类物质实现组分离，然后再用制备液相色谱的方法使该组化合物相互分离。

特定组分分离是将某一种感兴趣的物质从混合物中分离出来，其余物质仍然混合在一起。从一个复杂的混合物体系中选择性地分离出某一种物质往往是难以做到的，可能需要采

用多种分离方法分几步才能实现,也可能需要采用同一分离方法分多次才能达到要求的纯度。如首先将大部分或大量其他组分与特定组分分开,此时的目标组分中还含有多种特定组分之外的其他组分,还需采用后面将提到的各种分离纯化操作,才能最终得到相对纯的某种物质。

部分分离是指每种物质都存在于被分开的几个部分中,对每一个部分而言,是以某种物质为主,还含有少量其他组分。

与分离紧密相关的几个概念是富集、浓缩和纯化。

富集(enrichment)是指在分离过程中使目标化合物在某空间区域的浓度增加。如从大量基体物质中将欲测量的组分集中到一较小体积的溶液中,从而提高其检测灵敏度。富集与分离的目的不同,富集只是分离的目的之一。富集需要借助分离的手段,富集与分离往往是同时实现的。

浓缩(concentration)是指将溶液中的一部分溶剂蒸发掉,使溶液中存在的所有溶质的浓度都同等程度提高的过程。浓缩过程也是一个分离过程,是溶剂与溶质的相互分离,不同溶质相互并不分离,它们在溶液中的相对含量(摩尔分数)不变。而富集则涉及目标溶质与其他溶质的部分分离。不过,富集往往伴随着浓缩,这是因为以富集为目的的分离最终都会设法使溶液体积减小。

纯化(purification)是通过分离操作使目标产物纯度提高的过程,是进一步从目标产物中除去杂质的分离操作。纯化操作可以是同一分离方法反复使用,如重结晶就是最常用的纯化无机化合物的方法;也可以是多种分离方法的合理组合,如天然产物标准品(或对照品)的制备,可以先采用溶剂萃取将含目标物质从植物总提取物中分离出来,然后采用其他溶剂萃取体系或制备液相色谱进行纯化。

纯度(purity)是用来表示纯化产物主组分含量高低或所含杂质多少的一个概念。纯是相对的,不纯是绝对的。纯度越高,则纯化操作成本越高。物质的用途不同,对纯度的要求也不同。

根据目标组分在原始溶液中相对含量(摩尔分数)的不同,可以将富集、浓缩和纯化三个概念进行大致的区分。富集用于对摩尔分数小于0.1的组分的分离,特别是对痕量组分的分离,如海水中贵金属的富集,这时海水中的主要溶质是常见无机阴、阳离子,经过富集后,产物中贵金属的相对含量提高。浓缩用于对摩尔分数在0.1~0.9范围内的组分的分离,这时的目标组分是溶液中的主要组分之一,但它们在溶液中的浓度都处于很低的水平,如万分之一以下。纯化用于对摩尔分数大于0.9的组分的分离,这时,样品中的主要组分已经是目标物质,纯化只是为了使目标组分的摩尔分数进一步提高。

于是,可以对分离科学(separation science)作如下的表述:分离科学是研究从混合物中分离、富集或纯化某些组分以获得相对纯物质的规律及其应用的一门学科。

分离的目的主要有以下几方面。

① 分析操作的样品前处理。对于组成复杂的样品,所选用的分析方法的选择性或灵敏度可能不够,很难直接进行分析。因此,在进行分析操作前,需要先消除对目标分析物质有干扰的共存物质,提高分析方法的可靠性和准确性;或者是对被测样品进行浓缩或富集,以适应分析方法的检测灵敏度。

② 确认目标物质的结构。只有先通过分离纯化,得到目标物质的纯物质,然后根据该物质的物理特性值或经过进一步的结构鉴定,才能最终确认该物质的种类及其化学结构。例

如，有机合成中目标产物的鉴定，就需要先将目标产物与副产物和残留原料分离，才能通过核磁共振和质谱等方法进行目标产物的结构分析。

③ 获取单一纯物质或某类物质以作他用。如获得某物质的纯品，用作标准品或用作化学试剂等；又如，获得某类物质用作药物。

④ 除掉有害或有毒物质。如矿山和一些工厂污水中含有高浓度的有害重金属，在排放到环境中之前，需要采用选择性吸附或沉淀分离等技术除去有害重金属元素。

分离技术具有以下几方面的特点。

① 分离对象物质种类繁多。几乎所有天然的和合成的化学物质都可以经过适当的分离技术从混合物样品中分离出来。

② 分离的目的各不相同。多数情况下是为了后续的分析 and 得到相对纯的物质以作他用。

③ 分离规模差别很大。从以结构鉴定为目的的微克级物质的分离制备到工业生产中吨级以上的大规模分离纯化。

④ 分离技术形形色色。根据样品的特性、待分离物质的物理和化学性质、后续用途的要求，仅常用的分离技术就有数十种之多。同一样品可以采用几种不同的分离技术，需要根据具体情况，综合考虑后选择最佳分离方法。

⑤ 应用领域极为广泛。几乎所有的学科、所有的工农业生产领域都离不开分离技术。分离技术的进步往往是推动其他学科发展的动力。

分离科学研究的主要内容有两方面。一方面是研究分离过程的共同规律，主要包括用热力学原理讨论分离体系的功、能量和热的转换关系，以及物质运输的方向和限度；用动力学原理研究各种分离过程的速度与效率；研究分离体系的化学平衡、相平衡和分配平衡。另一方面是研究基于不同分离原理的分离方法、分离设备及其应用。

理论上讲，人们对分离的原则性要求是：分离因子应尽可能高；所需分离剂或能量尽可能少；产品纯度尽可能高；设备尽可能便宜；操作尽可能简单；分离速度尽可能快。在实际分离操作中则需根据具体情况，选择最合适的方法。

1.2 分离科学的重要性

从以下几方面我们可以认识到分离科学的意义和重要性。

(1) 分离是认识物质世界的必经之路 人们从自然界发现或从实验室合成一种新的物质，都必须通过分离得到它的纯品，才有可能进一步研究该物质的物理和化学性质，认识它的作用，从而丰富人们对物质世界的认识。例如，元素周期表中每一种元素的发现，无论是在自然界中存在的，还是人造的，都必须先分离制备出它们的纯物质，然后进行结构鉴定、理化性质测试，才能最终为人们所承认，才能为人们进一步认识物质世界打下基础。

(2) 分离是各种分析技术的前提 随着科学的发展，人们研究的对象越来越复杂，研究的内容越来越细致和深入。有时需要进行分析的对象往往处于一个复杂的样品基体中，共存物质干扰目标物质的测定。有时还会因为目标物质在样品中的含量极微或分布不均匀，没有合适的标准参考物质，样品的物理、化学状态不适合于直接测定，样品本身有剧毒或具有强放射性等。因此，需要在分析之前采用适当的分离技术对样品进行前处理。

(3) 富集和浓缩延伸了分析方法的检出下限 尽管现代分析技术的检测灵敏度越来越

高,但随着人们对微量或痕量物质的分析需求,还会经常遇到分析方法检测灵敏度达不到要求的情况,这时就需要对样品进行富集或浓缩。富集能使各种分析方法的检测下限降低几个数量级,即检测灵敏度提高几个数量级。

(4) 分离科学是其他学科发展的基础 无论是物理和化学的基础研究,还是环境、医学、药学、生物、材料、化工、食品和石油工程的应用研究,它们的每一个发展的里程碑都离不开分离科学的贡献。有时,正是因为分离科学的发展才使得其他学科获得进步的机会。例如,没有现代色谱分离技术的发展,人们就难以从天然产物中分离出各种活性成分,用于药物、保健品和食品中。

(5) 分离科学大大提高了人类的生活品质 纯净水、色拉油、脱盐酱油、精盐、各种服用方便的药剂等都是经过各种精细的分离工艺才生产出来的。

1.3 分离过程的本质

先看看以下几个实例。

实例 1: 将食糖放入盛水的杯中,糖溶解后会形成均匀的糖水溶液,溶解后的糖在水中趋于均匀分布,这是一个混合过程。当要从水溶液中将糖取出时,则需要对体系做功,如加热蒸发溶剂(水),这是一个分离过程。在这个实例中,糖与水的混合过程是自发进行的,从水溶液中取出糖的分离过程则不能自发进行。这是因为糖分子与水分子的混合过程是一个熵增加的过程,而分离过程是一个熵减少的过程。

实例 2: 己烷与水的混合实验。将己烷与水放在一个烧杯中,它们不能自发混合形成均匀的溶液,当剧烈搅拌(做功)时,则相互分散,短时间内形成均匀的溶液,一旦放置(停止搅拌),则己烷和水又自发分离为互不相溶的两相。在这个实例中,可以看到混合过程不能自发进行,而(做功使之混合后的)分离过程可以自发完成。在这个实例中同样也存在熵效应使体系趋向混合,之所以不能自发混合,是因为体系中除浓度差(熵效应)外,还有水分子和己烷分子间的疏水相互作用势能、水和己烷的密度差(重力势能)以及水分子间的亲水相互作用势能,这些势能都是对抗混合的,它们的总势能要比驱使混合的熵效应大得多,所以,混合过程不能自发进行。

实例 3: Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 的混合实验。如图 1-1 所示,箭头左边表示隔板两边分别是 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 的水溶液,溶液中盐酸的浓度均为 6mol/L ; 箭头右边表示抽掉隔板后 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 自发混合均匀的情形。这是因为体系中除浓度(严格地讲为活度)差外不存在其他势场,浓度差对化学势的贡献属熵的贡献,熵增势能驱使 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 在整个体系范围内从有序向无序变化,最后在整个空间内浓度达到一致。如果将这个实验换成如图 1-2 所示的情形,隔板的一边是含 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 的 6mol/L 的盐酸水溶液,另一边是乙醚。当抽掉中间的隔板后,乙醚和水因互不相溶而形成两相,达到平衡后, Ti^{4+} 留在下面的水相,而 Fe^{3+} 进入了上面的乙醚相中。这是一个非均相体系,因为在非均相体系中,除了浓度差外,还存在其他势能的作用。对于 Ti^{4+} 而言,主要存在两个作用方向相反的势能,一个是 Ti^{4+} 的亲水作用势能驱使 Ti^{4+} 留在水相,另一个是 Ti^{4+} 的浓度差产生的化学势(熵效应)驱使 Ti^{4+} 均匀分布在空间。由于 Ti^{4+} 的亲水作用势能远大于浓度差化学势,所以, Ti^{4+} 最终留在了水相。而 Fe^{3+} 在盐酸水溶液中生成的 $[\text{FeCl}_4]^-$ 配阴离子可以与质子化的乙醚阳离子

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}^+$ 生成离子缔合物 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}]^+[\text{FeCl}_4]^-$ 。对于 Fe^{3+} ，同样也存在两个作用方向相反的势能，一个是 Fe^{3+} 的浓度差产生的化学势（熵效应）驱使 Fe^{3+} 均匀分布在整个空间，另一个是 Fe^{3+} 生成的离子缔合物 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}]^+[\text{FeCl}_4]^-$ 的亲溶剂（疏水）势能驱使 Fe^{3+} 进入乙醚相。由于亲溶剂势能远大于浓度差化学势，所以，最终 Fe^{3+} 进入了乙醚相。

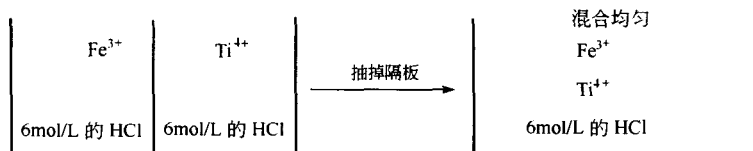


图 1-1 均相体系中 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 的混合实验



图 1-2 非均相体系中 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 的混合实验

综上所述，宏观上看到的分离过程有时是自发的过程，混合有时也不能自发进行。如何判断一个混合或分离过程是否能自发进行呢？这就要看整个过程的（吉布斯）自由能的变化。体系总的自由能为：

$$G_{\text{总}} = \text{势能项} + \text{熵项} = \mu_i + RT \ln a_i \quad (1-1)$$

式中，势能项包括了多种可能的化学相互作用。均相体系中只存在浓度差，熵效应驱使体系自发混合，形成整体均匀的体系。而非均相体系中除浓度差外，还存在各种相互作用（势能），各组分趋向于分配在低势能相（自由能降低）。即如果混合或分离过程体系总自由能降低，则混合或分离可以自发进行。

1.4 分离方法的分类

分离的一般过程可以用图 1-3 粗略地表示出来。分离装置是基于不同分离原理和分离要求而设计的，从简单价廉的分液漏斗、离心机等到复杂昂贵的超临界流体萃取仪、全自动固相萃取仪等。待分离混合物在分离装置中，通过加入能量（如蒸馏分离中的加热）或分离剂（如沉淀分离中加入的沉淀剂），使从分离装置出来的物质是达到一定纯度的目标产物。

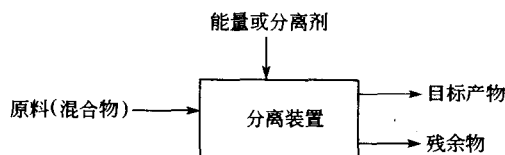


图 1-3 分离过程示意图

不同物质之所以能相互分离,是基于各物质之间的物理、化学或生物学性质的差异,通常用于分离的物质性质列于表 1-1。在表 1-1 中列出的物理和化学性质中,有的属于混合物平衡状态的参数,如溶解度、分配系数、平衡常数等;有的属于目标组分自身所具有的性质,如密度、迁移率、电荷等。而生物学性质则源于生物大分子的立体构型、生物分子间的特异相互作用及复杂反应。这些性质差异与外场能量可以有多种组合形式,能量的作用方式也可以有变化,因此,衍生出来的分离方法也就多种多样。例如,利用物质沸点(挥发性)的差异设计的蒸馏分离,因为加热方式或条件的改变,就可以有常压(加热)蒸馏、减压(加热)蒸馏、亚沸蒸馏等不同的蒸馏技术。

表 1-1 通常用于分离的物质性质

物理性质	力学性质	密度、摩擦因素、表面张力、尺寸、质量
	热力学性质	熔点、沸点、临界点、蒸气压、溶解度、分配系数、吸附
	电磁性质	电导率、介电常数、迁移率、电荷、淌度、磁化率
	输送性质	扩散系数、分子飞行速度
化学性质	热力学性质	反应平衡常数、化学吸附平衡常数、离解常数、电离电势
	反应速率	反应速率常数
生物学性质		生物亲和性、生物吸附平衡、生物学反应速率常数

在一个分离体系中,通常必须设计不同的相,物质在不同相之间转移才能使不同物质在空间上分离开。多数分离过程选择两相体系。寻找适当的两相体系,使各种被分离组分在两相间的作用势能之差增大,从而使它们选择性地分配于不同的相中。在分离体系中引入两相还可以减少由于熵效应使分开的组分再混合,避免分离效率降低。

分离方法的种类很多,分类方法也很多,从不同的角度可将分离方法分成若干各有特色的类型。下面简单介绍按被分离物质的性质和按分离过程的本质所进行的分类。

1.4.1 按被分离物质的性质分类

(1) 物理分离法 按被分离组分物理性质的差异,采用适当的物理手段进行分离。如离心分离、电磁分离。

(2) 化学分离法 按被分离组分化学性质的差异,通过适当的化学过程使其分离。如沉淀分离、溶剂萃取、色谱分离、选择性溶解。

(3) 物理化学分离法 按被分离组分物理化学性质的差异进行分离。如蒸馏、挥发、电泳、区带熔融、膜分离。

1.4.2 按分离过程的本质分类

(1) 平衡分离过程 平衡分离过程是一种利用外加能量或分离剂,使原混合物体系形成新的相界面,利用互不相溶的两相界面上的平衡关系使均相混合物得以分离的方法。如溶剂萃取,就是向含有待分离溶质的均相水溶液中加入有机溶剂(多数情况下还含有萃取剂),形成互不相溶的有机相-水相两相体系,利用溶质在两相中分配系数的差异,当达到平衡后,目标溶质进入有机相,共存溶质留在水相。表 1-2 给出了常见的平衡分离方法。

(2) 速度差分离过程 速度差分离过程是一种利用外加能量,强化特殊梯度场(重力梯度、压力梯度、温度梯度、浓度梯度、电位梯度等),用于非均相混合物分离的方法。当样品是由固体和液体,或固体和气体,或液体和气体所构成的非均相混合物时,就可以利用力学的能量,如重力或压力进行分离。如在液-固混合样品中,如果固体颗粒足够大,在重力

表 1-2 常见的平衡分离方法

第二相	第一相			
	气相	液相	固相	超临界流体相
气相	—	汽提、蒸发、蒸馏	升华、脱附	—
液相	吸收、蒸馏	液-液萃取	区带熔融、固相萃取	超临界流体吸收
固相	吸附、逆升华	结晶、吸附	—	超临界流体吸收
超临界流体相	—	超临界流体萃取	超临界流体萃取	—

场中放置较短时间就可自然沉淀而分离；而当固体颗粒很小、颗粒密度也不高时，颗粒下沉速度就会很慢，这时就需要外加离心力场，甚至高速或超速离心力场，或者采用过滤材料等形成不同物质移动的速度差，从而实现分离。又如，将电解质溶液置于直流电场中，并以阳离子交换膜作为分离介质，在电位梯度的作用下，溶液中的带电离子就会定向移动，由于阳离子交换膜只允许阳离子通过，这样就可以从溶液中分离出阳离子。

能够产生速度差的场包括均匀空间和存在介质的非均匀空间。均匀空间是指整个空间性质均一，如真空、气相和液相。非均匀空间通常指多孔体，如多孔膜和多孔滤材。多孔体的孔径大的可到毫米级，小的可到分子尺寸。将各种速度差分离方法按能量与场的组合整理于表 1-3 中。

表 1-3 速度差分离方法

场		能量种类		化学能 (浓度差)	机械能			电能
		热能			压力梯度	重力	离心力	
均匀空间	真空	分子蒸馏	分离扩散			沉降	超速离心、旋风分离	质谱、电集尘
	气相	热扩散				沉降	旋液分离、离心	电泳
	液相					浮选	超速离心	磁力分离
非均匀空间	多孔滤材	气相			气体扩散、过滤集尘			
		液相			过滤	重力过滤	离心过滤	
	多孔膜	凝胶相	渗透汽化	透析	气体透过			电泳
		固相			反渗透			电渗析

(3) 反应分离过程 反应分离过程是一种利用外加能量或化学试剂，促进化学反应达到分离的方法。表 1-4 是按反应类型归纳的常见的反应分离方法。反应分离法既可以利用反应体，也可以不利用反应体。反应体又可分为再生型反应体、一次性反应体和生物体反应体。再生型反应体在可逆反应或平衡交换反应中利用反应体进行分离反应，当其分离作用逐渐消失时，需要进行适当的再生反应，使其活化再生。一次性反应体在与被分离物质发生反应后，其化学结构也会发生不可逆的改变。如烟道气脱硫工艺中，欲除去的 SO_2 气体与作为反应体（吸附剂）的石灰水作用后形成石膏被分离掉。在利用生物体（微生物）作为反应体进行污水处理时，溶解在污水中的有机物质（BOD）被微生物分解为 CO_2 和水而分离。

表 1-4 常见的反应分离方法

反应体	反应体类型	反应类型	分离方法
有反应体	再生型	可逆反应或平衡交换反应	离子交换、螯合交换、反应萃取、反应吸收
	一次性	不可逆反应	反应吸收、反应结晶、中和沉淀、氧化、还原（化学解析）
	生物体	生物反应	活性污泥
无反应体		电化学反应	湿式精炼

1.5 分离方法的评价

一种分离方法的好坏,理论上可以用方法的分离度、回收率、富集倍数、准确性和重现性等加以评价,但在实际使用过程中,还需考虑更多的问题,如设备成本、有无环境污染、使用成本、对被分离物质是否有破坏等。

(1) 回收率 回收率是分离中最重要的一个评价指标,它反映的是被分离物在分离过程中损失量的多少,是分离方法准确性(可靠性)的表征,其计算公式如下:

$$R = \frac{Q}{Q_0} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中, R 为回收率; Q 为实际回收量; Q_0 为理论回收总量。

对回收率的要求要根据分离目的或经济价值来决定。通常情况下对回收率的要求是:1%以上的常量组分的回收率应大于99%,痕量组分的回收率应大于90%或95%。回收率也可以表示成回收因子,即 $R = Q/Q_0$ 。

测定回收率的方法很多,通常采用标准加入法和标准样品法。标准加入法是在样品中准确加入已知量的目标分离物质的标准品,用待检验的分离方法分离该加标后的样品,计算出该分离方法对目标组分的回收率。如果样品本身含有目标分离物质,需同时测定其含量,并从加标样品的测定结果中扣除目标物质的原含量值。标准样品法是用待检验的分离方法分离标准样品,计算出该分离方法对目标组分的回收率。所谓标准样品是指与待分离样品具有相似基体组成、待分离物质的含量已知(如不同实验室采用不同方法进行过准确测定)的样品。

(2) 分离因子 分离因子表示两种物质被分离的程度,它与这两种物质的回收率密切相关,回收率相差越大,分离效果越好。假设 A 为目标分离组分, B 为共存组分,则 A 对 B 的分离因子 $S_{A,B}$ 定义为

$$S_{A,B} = \frac{R_A}{R_B} = \frac{Q_A/Q_B}{Q_{0,A}/Q_{0,B}} \quad (1-3)$$

从式(1-3)可知,分离因子既与分离前样品中 A 与 B 的比例相关,也与分离后二者的比例相关。在定量分离中,目标组分的回收率接近100%,即回收因子 $Q_A/Q_{0,A}$ 接近1,这时分离因子等于 B 的回收因子的倒数。分离因子的数值越大,分离效果越好。

(3) 富集倍数 富集是通过分离将目标组分在样品中的摩尔分数提高的一个过程,反过来说就是基体组分摩尔分数减少的过程。在富集操作过程中分离出的目标组分比例越高或基体组分比例越低,则富集后的样品中目标组分的摩尔分数越大。因此,富集倍数定义为目标组分和基体组分的回收率之比,即

$$\text{富集倍数} = \frac{\text{目标组分的回收率}}{\text{基体组分的回收率}} \quad (1-4)$$

富集的对象通常都是含量在百万分之几以下的微量和痕量组分,对富集倍数的大小视样品中组分的最初含量和后续分析方法中所用检测技术灵敏度的高低而定。高灵敏度和高选择性的测定方法有时不仅无需富集,相反还要将样品进行适当的稀释。高效和高选择性的分离