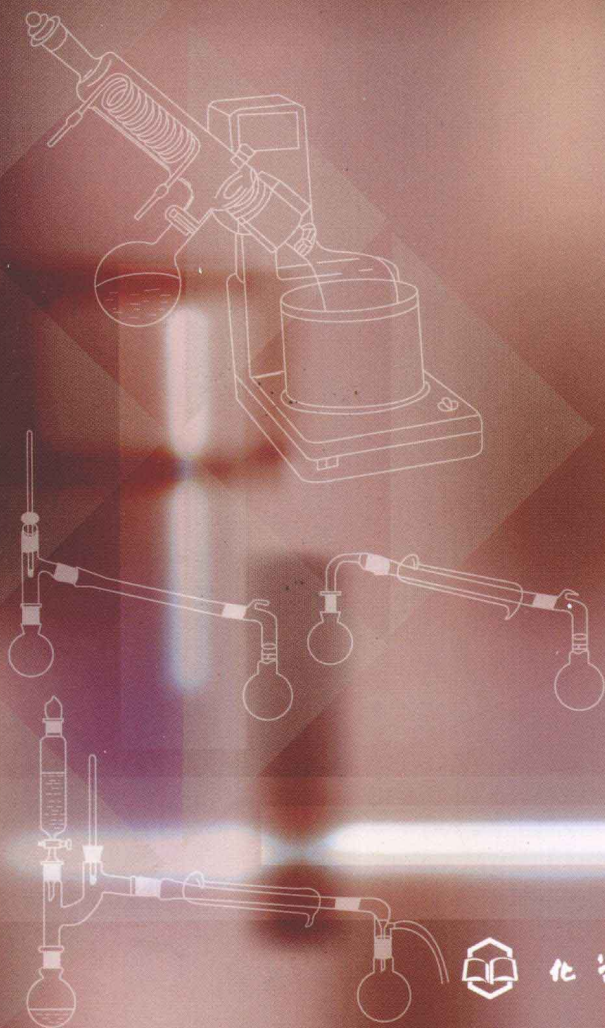


化学分离 提纯技术

于海涛 林 进 蔡文生 王风臣 编

HUAXUE FENLI
TICHUN JISHU



化学工业出版社

化学分离 提纯技术

于海涛 林 进 蔡文生 王风臣 编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书详细介绍了有机物分离提纯的基本知识和实验操作技巧。主要包括萃取、重结晶与沉淀、蒸馏、薄层色谱、纸色谱和柱色谱等分离技术。

本书既可作为高等院校化学、化工、医药和食品等专业高年级本科生和低年级研究生的参考书,也可供从事有机合成、石油化工、精细化工、医药、农药、染料以及新材料研发等领域的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学分离提纯技术/于海涛,林进,蔡文生,王风臣
编. —北京:化学工业出版社,2011.11

ISBN 978-7-122-12361-9

I. 化… II. ①于…②林…③蔡…④王… III. ①化
工过程-分离②化工过程-提纯 IV. TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 194381 号

责任编辑:成荣霞

文字编辑:林媛

责任校对:王素芹

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张11½ 字数173千字

2012年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00 元

版权所有 违者必究

前言

对于组分复杂的混合物，如果不能对其进行有效的分离纯化，就很难对其所含的组分进行准确的定性、定量分析和结构确证。分离提纯技术是化学实验的基础技术，在化学制备实验中发挥着十分重要的作用，有机物的分离提纯不仅需要有化学理论基础，而且更需要一些实验和经验技巧，学习分离提纯技术是培养与提高实验技能的重要内容。具有熟练的分离提纯操作技术，是进行医药、化工和化学研发的重要前提。

随着科技的进步，化合物分离仪器（例如气相色谱和高压液相色谱等）性能越来越完善，但在进行研发过程中分离提纯化合物时，萃取、蒸馏、重结晶、薄层色谱和柱色谱仍是难以替代的方法。因此，分离提纯技术不仅是化学学科，而且也是生命、环境和农业等学科必不可少的技术手段。

作者结合多年来的科研和教学工作实践，并参阅了大量国内外期刊、专著及一些网络资料，经综合提炼编写而成本书，奉献给读者。本书注重实用性和可操作性，对理论部分尽量少涉及，旨在为广大读者提供较系统和较全面的分离提纯实验技巧和实用技能。本书共6章，其中第1章由于海涛和蔡文生共同编写，第2章由林进和蔡文生共同编写，第3、4章由林进编写，第5、6章由于海涛编写，王风臣负责有关资料的收集和整理，全书最后由于海涛统一修改并定稿。

在本书编写成稿过程中，得到了化学工业出版社相关编辑的热情鼓励 and 大力支持，在此深表感谢。

限于作者水平，书中不妥之处难以避免，敬希读者批评指正！

编者

2011年8月

目 录

第1章 萃取技术

1

1.1 液-液萃取	1
1.1.1 基本原理	1
1.1.2 萃取方法及操作技巧	3
1.1.3 萃取溶剂的选择	7
1.1.4 分液时会遇到的问题	8
1.1.5 液体的干燥及干燥剂的选择	10
1.2 固-液萃取	12
1.2.1 基本原理	12
1.2.2 萃取方法	13
1.3 固相萃取	15
1.3.1 基本原理	15
1.3.2 萃取方法	16
1.4 膜萃取	18
1.4.1 基本原理	18
1.4.2 萃取方法	19
1.5 超声波辅助萃取	20
1.5.1 基本原理	20
1.5.2 萃取方法	21
1.6 超临界流体萃取	23
1.6.1 基本原理	23
1.6.2 萃取方法	24
参考文献	25

第2章 重结晶与沉淀技术

26

2.1	溶剂的选择	27
2.2	固体的溶解与脱色	30
2.3	混合溶剂结晶法	37
2.4	晶体的形成和析出操作	38
2.5	结晶的滤集操作	39
2.6	晶体的干燥	40
2.7	小量及微量物质单晶的制备	41
2.7.1	溶液结晶法	42
2.7.2	界面扩散法	43
2.7.3	蒸气扩散法	44
2.8	沉淀分离法	44
2.8.1	溶剂沉淀法	45
2.8.2	沉淀剂沉淀法	46
	参考文献	51

第3章 蒸馏技术

52

3.1	常压蒸馏	52
3.1.1	基本原理	52
3.1.2	蒸馏装置和安装	55
3.1.3	蒸馏操作要点	59
3.2	减压蒸馏	61
3.2.1	基本原理	62
3.2.2	减压蒸馏装置	64
3.2.3	减压蒸馏操作要点	70
3.3	水蒸气蒸馏	74
3.3.1	基本原理	74
3.3.2	水蒸气蒸馏装置	77
3.3.3	水蒸气蒸馏的操作要点	80
3.4	分馏	82
3.4.1	基本原理	83
3.4.2	简单分馏	84
3.4.3	精密分馏	86

3.5	共沸蒸馏	89
3.5.1	基本原理	90
3.5.2	应用	90
3.6	分子蒸馏	91
3.6.1	基本原理	92
3.6.2	分子蒸馏装置	95
3.6.3	分子蒸馏的应用	97
3.7	升华	99
3.7.1	基本原理	99
3.7.2	升华装置	101
3.7.3	操作要点	101
	参考文献	103

第4章 薄层色谱技术

105

4.1	薄层色谱基本原理	105
4.1.1	比移值	106
4.1.2	相对比移值	108
4.2	常规薄层色谱	108
4.2.1	固定相及载体	109
4.2.2	黏合剂与添加剂	110
4.2.3	薄层板的制备技术	111
4.2.4	点样	113
4.2.5	展开剂的选择	115
4.2.6	薄层展开	117
4.2.7	检测方法	119
4.2.8	被分离物质的收集	122
4.2.9	常规薄层色谱的应用	123
4.3	离心薄层色谱	125
4.3.1	离心薄层色谱的技术原理	126
4.3.2	旋转薄层板的制备	127
4.3.3	色谱条件的选择	128
4.3.4	色谱分离操作	129

4.4	加压薄层色谱	129
4.4.1	基本原理	130
4.4.2	加压色谱板的制备	131
4.4.3	加样与色谱分离操作	131
	参考文献	132

第5章 纸色谱技术

134

5.1	纸色谱原理	134
5.2	滤纸的选择	136
5.2.1	纸色谱所用滤纸	136
5.2.2	纸色谱用滤纸形状的选择	138
5.3	固定液相与移动液相系统的选择	140
5.4	纸色谱操作技术	141
5.4.1	样品溶液的制备	141
5.4.2	点样	142
5.4.3	展开	143
5.4.4	显色	146
5.4.5	R_f 值的测量	147
5.4.6	色谱分离后斑点的剪洗技术	148
5.5	纸色谱的应用实例	149
	参考文献	153

第6章 柱色谱分离技术

154

6.1	常压柱色谱分离技术	156
6.1.1	分离条件的选择	156
6.1.2	色谱柱的制备	158
6.1.3	样品的制备与上样	160
6.1.4	洗脱与分离操作技术	161
6.2	干柱色谱分离技术	163
6.2.1	分离条件的选择	164
6.2.2	色谱柱的制备	164
6.2.3	样品的制备与上样	165

6.2.4	层带的定位与分离	166
6.3	减压柱色谱制备分离技术	168
6.3.1	色谱条件的选择	168
6.3.2	色谱柱的制备	169
6.3.3	样品的制备与上样	169
6.3.4	洗脱与分离操作	170
6.4	快速柱色谱分离技术	171
6.4.1	色谱条件的选择	172
6.4.2	色谱柱的制备	172
6.4.3	样品的制备与上样	173
6.4.4	洗脱与分离操作	174
	参考文献	175

第 1 章 萃取技术

萃取 (extraction) 是从固体或液体混合物中分离所需有机化合物最常用的操作。萃取是人类较早掌握的一种分离提纯技术, 大家习以为常的泡茶、熬中药, 实际上都是一种萃取操作。萃取广泛用于天然产物中各种生物碱、脂肪、蛋白质、芳香油和中草药的有效成分的分离。萃取技术也可以用于有机产品的纯化, 如有机反应产物的分离, 通过萃取从混合物中分离提纯得到单一产品, 这是在有机实验室中非常普遍的实验操作。

萃取技术按其方法可分为液-液萃取、液-固萃取、固相萃取、膜萃取、超声波辅助萃取、微波辅助萃取和超临界流体萃取。

1.1 液-液萃取

1.1.1 基本原理

设溶液由有机化合物 X 溶解于溶剂 A 而成, 现要从其中萃取 X, 可选择一种对 X 溶解度极好, 而与溶剂 A 不相混溶和不起化学反应的溶剂 B。把溶液放入分液漏斗中, 加入溶剂 B, 充分振荡。静置后, 由于 A 与 B 不相混溶, 混合物分成两层。此时 X 在 A、B 两相间的浓度比, 在一定温度下, 为一常数, 叫做分配系数, 以 K 表示, 这种关系叫分配定律。用公式表示 (注意: 分配定律是假定所选用的溶剂 B, 不与 X 起化学反应时才适用的) 为:

$$\frac{\text{X 在溶剂 A 中的浓度}}{\text{X 在溶剂 B 中的浓度}} = K \text{ (分配系数)}$$

分配定律是萃取方法最主要的理论。物质在不同的溶剂中有着不同的溶解度。一定温度下, 在两种互不相溶的溶剂中, 物质的分子在此两种溶液中不发生分解、电离、缔合和溶剂化等作用时, 则此物质在两种溶液内

浓度的比是一个定值，不论所加物质的量是多少都是如此。

液-液萃取就是利用有机化合物在两种不相溶（或微溶）的溶剂中的溶解度或分配比不同而得到分离。可用与水不互溶的有机溶剂从水溶液中萃取有机化合物来说明。在一定温度下，有机物在有机相中浓度比为一常数。若 c_o 表示有机物在有机相中的浓度（mol/mL）， c_a 表示有机物在水中的浓度（mol/mL）。温度一定时， $c_o/c_a=K$ ， K 是一常数，称为“分配系数”。它可以被近似地认为是有机物在两溶剂中的溶解度之比。由于有机物在有机溶剂中溶解度比在水中大，因而可以用有机溶剂将有机物从水中萃取出来。

用一定量的溶剂一次或分几次从水中萃取有机物，并比较其萃取效率。根据分配定律，即可求出每次提取出的物质的量，也可算出经萃取后的剩余量。

例如：计算 8g 溶质溶于 500mL 水中，用 500mL 乙醚萃取的情况（在常温下，溶质在该体系的分配系数是 3.0）。

如果用 500mL 乙醚一次萃取，设 x 为留在水相中的溶质质量：

$$K=c_o/c_a=3.0=\frac{(8.0-x)/500}{x/500}$$

由上式，可得 $x=2.0$ 。这说明用 500mL 乙醚一次萃取后，留在水相中的溶质为 2.0g，萃取到乙醚层的溶质为 6.0g。

如果用 500mL 乙醚分两次萃取，每次用 250mL，设 x_1 为第一次萃取后留在水相中的溶质质量； x_2 为第二次萃取后留在水相中的溶质质量：

$$K=c_o/c_a=3.0=\frac{(8.0-x_1)/250}{x_1/500} \quad K=c_o/c_a=3.0=\frac{(x_1-x_2)/250}{x_2/500}$$

由上式，可得 $x_1=3.20$ ，这说明用 250mL 乙醚萃取后，留在水相中的溶质为 3.20g，萃取到乙醚层的溶质为 4.80g。 $x_2=1.28$ ，这说明用 250mL 乙醚第二次萃取后，留在水相中的溶质为 1.28g，已有 6.72g 溶质被萃取到乙醚层。

如果用 500mL 乙醚分五次萃取，每次用 100mL，经过计算可以知道：7.54g 溶质会被萃取到乙醚层。说明当用同样多的溶剂分多次萃取比一次萃取的效果要好，这一点十分重要，它是提高分离效率的有效途径。一般的化合物经过三次萃取，基本上就可以得到较充分的分离。

简单萃取过程为：将萃取剂加入到混合液中，使其互相混合，因溶质在两相间的分配未达到平衡，而溶质在萃取剂中的平衡浓度高于其在原溶液中的浓度，于是溶质从混合液向萃取剂中扩散，使溶质与混合液中的其他组分分离，因此，萃取是两相间的传质过程。用萃取方法分离混合液时，混合液中的溶质既可以是挥发性物质，也可以是非挥发性的物质。

另一类液-液萃取原理是利用它能与被萃取物质起化学反应。这种萃取常用于从化合物中移去少量杂质或分离混合物，这类萃取剂一般用5%氢氧化钠、5%或10%的碳酸钠、碳酸氢钠溶液、稀盐酸、稀硫酸等。碱性萃取剂可以从有机相中移出有机酸，或从有机溶剂（其中溶有有机物）中除去酸性杂质（成盐溶于水）。反之，酸性萃取剂可从混合物中萃取碱性物质（杂质）等（实验方案如图1-1所示）。例如：苯甲酸、苯酚、苯胺和萘的混合物的分离。

将这四种有机物溶于乙醚，所得醚溶液和饱和的碳酸氢钠（弱碱）溶液振摇。只有苯甲酸（强酸）发生反应形成苯甲酸钠（盐），这种盐可以溶于水被除去。现在醚层就剩下苯酚、苯胺和萘，加入10%氢氧化钠水溶液并振摇此混合物，只有苯酚（弱酸）能够和氢氧化钠（强碱）发生反应，生成能够溶于水的苯酚钠，分去水层后，醚层就只含有苯胺和萘。向醚层加入稀盐酸并充分混合，苯胺就会形成盐酸盐溶于水层。将醚层旋干，就得到萘（中性化合物）。另外三种化合物可以通过向苯甲酸钠水溶液、苯酚钠水溶液加酸和向苯胺盐酸盐的水溶液加碱的方法得到苯甲酸、苯酚和苯胺。

1.1.2 萃取方法及操作技巧

常用提取方法有多次提取方法和连续萃取方法。多次提取为小量萃取，可在分液漏斗中进行，是实验室中最常用的操作萃取法；如系中量萃取，可在较大的适当的下口瓶中进行，在工业生产中大量萃取，多在密闭萃取罐内进行，用搅拌机搅拌一定时间，使二溶液充分混合，再放置令其分层，有时将两相溶液喷雾混合，以增大萃取接触，提高萃取效率；连续萃取在连续萃取仪中进行，主要用于提取某些在溶液中溶解度极大的物质。

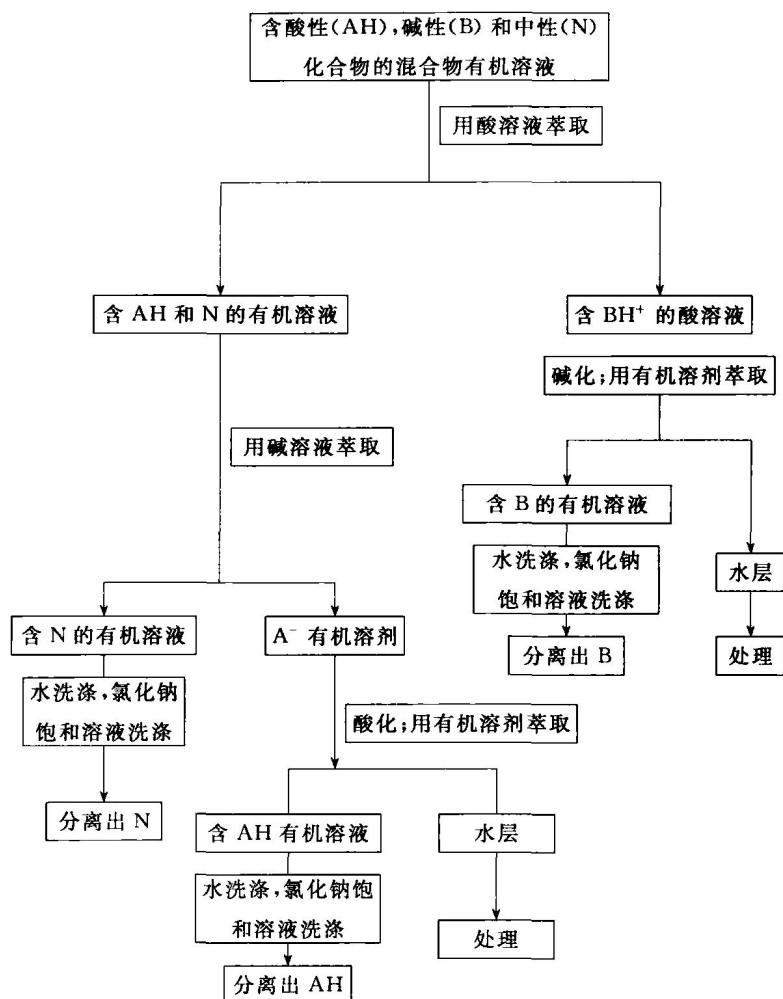


图 1-1 混合有机溶液的分离

1.1.2.1 多次提取方法

使用前须在分液漏斗下部玻璃活塞上涂凡士林（凡士林通常会溶于所用的萃取剂，如果被萃取物量比较少的话，凡士林会污染被萃取物，这时应避免使用凡士林，可用萃取溶剂润滑玻璃塞或是使用带有聚四氟乙烯活塞的分液漏斗），然后于分液漏斗中放入水摇荡，检查两个塞子处是否漏水，确认不漏时，再使用。萃取进行时，先将分液漏斗置于固定在铁架台上的铁圈中，关好活塞。取下塞子，从分液漏斗的上口将被萃取的溶液倒

入分液漏斗中，然后加入萃取剂（一般为溶液的 $1/3$ ）。塞紧塞子，取下漏斗。右手握住漏斗口颈，并用右手的手掌顶住塞子；左手握在漏斗活塞处，拇指压紧活塞。然后，把漏斗放平或向下倾斜，小心振荡。开始振荡时要慢，振荡几次后把漏斗下口向上倾斜，开启活塞排气。几次摇荡、放气后，把漏斗架在铁圈上，并把上口塞子上的小槽对准漏斗口颈上的通气孔（如果上口塞子上无小槽，应把塞子取下），见图 1-2。

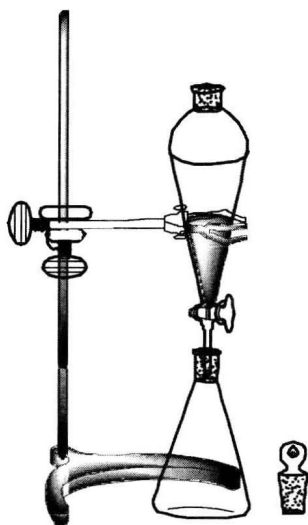


图 1-2 分液漏斗分离有机物

振摇后，要充分静置。完全分层后再分离（若有乳化现象出现，破乳后，再分离）。将两层液体分开时，按照下层液体由下部支管放出，上层液体应由上口倒出的原则。如果上层液体也经过活塞放出，则漏斗下口部所附着的残液就会把上层液体污染。

如果产物有水溶性（含有较多极性基团），就应该用乙醚或乙酸乙酯反向萃取水层，以避免过多产物流失在水相中。可以使用 TLC 检测是否所有产物已经从水相中被萃取出。

洗涤萃取液以除去杂质，洗涤相的体积通常是有机相体积的 $1/10 \sim 1/2$ 。最好重复洗涤 2~3 次。酸洗（通常用 10% HCl）可以除去胺，碱洗（通常用饱和 NaHCO_3 或 10% NaOH）可以除去酸性杂质。大多数情况下，当杂质既非酸性又非碱性时，可用蒸馏水洗涤，以除去各种无机杂质。在结束阶段进行盐洗（饱和 NaCl 溶液），可以除去溶于有机相中的

水，起到“干燥”有机层的作用。

合并所有萃取液，并加入微过量的干燥剂，干燥之。用叠好的滤纸和大漏斗（或布氏漏斗）将溶液滤入大的圆底烧瓶（不能用减压吸滤）。如果使用了沸点较高的溶剂，旋转蒸发浓缩溶液，然后将产物溶解在少量低沸点溶剂中，并将其转入一个稍小的圆底烧瓶中，再次旋转蒸发浓缩溶液。通过浓缩、加入溶剂，然后重复几次操作，高沸点的溶剂可被有效地除去。除溶剂后，根据所得化合物的性质可通过蒸馏、重结晶的方法进一步纯化。

萃取操作应注意：萃取时，应选择一个比被提取溶液体积大1~2倍的分液漏斗。分液漏斗中的溶液和溶剂不可太满，否则，振摇时不能使溶液和溶剂充分接触，影响了物质在两相中的分配，降低了萃取效率；一定要确认已将漏斗下部活塞关严后，再装溶液，以免溶液流失，影响产率，同时，溶液倒入前，或在静置过程中，应在漏斗下方，置一烧瓶作为接收瓶，以备搞错时，补救；振荡时，用力要小，时间要短，应边摇边及时排气，否则，分液漏斗内压过高，液体会冲出，或欲静置时，塞子跳落打碎，造成损失。特别注意用碳酸钠溶液洗涤酸性液体，因有二氧化碳产生，更应及时排气，以免液体冲出而造成事故。使用乙醚等易燃、易挥发溶剂萃取时，应特别注意周围不要有明火。在分液漏斗放出液体之前，记住首先应打开塞子。萃取或洗涤过程中，上下两层液体都应保留至实验完毕时，否则，如果中间的操作失误，便无法补救。

1.1.2.2 连续萃取方法

实验室中亦常用连续提取方法，主要用于提取某些物质在溶液中的溶解度极大，用分次提取效率很差的情况。它是利用一套仪器，使溶剂在进行提取后，自动流入加热器中。蒸发成为气体，遇冷凝器复成液体，再进行提取，如此循环，即能提出绝大部分的物质。此法的提取效率甚高，溶剂用量很少。该法不适用于因受热分解或变色的物质。

选择连续提取方法时，需视所用溶剂的密度大于或小于被提取溶液密度的情况，而采用不同式样的仪器，但都是基于同一原理。图1-3(a)为用轻溶剂连续提取的装置，图1-3(b)为用重溶剂连续提取的装置。

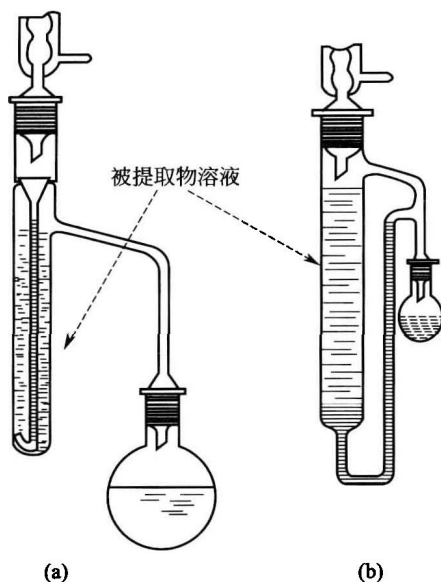


图 1-3 连续提取装置

1.1.3 萃取溶剂的选择

有机物的溶解规律：极性有机化合物，包括易形成氢键的化合物或盐类，通常溶于水而不溶于非极性或弱极性有机溶剂；非极性或弱极性有机化合物则不溶于水，但可溶于非极性和弱极性有机溶剂。极性和非极性有机混合物，如丙醇和溴丙烷混合物，可加入水萃取丙醇；马来酸酐和马来酸混合物，可加入苯萃取马来酸酐。对于极性相差不大的混合物（如羧酸、酚、胺和酮的混合物），应选择合适的萃取条件，使混合物中某些组分与其他组分性质有较大的差别，同时选择合适的溶剂进行萃取。溶剂对萃取分离效果的影响很大，溶质在溶剂中的溶解符合“相似相溶”规律，待提取成分与溶剂的分子极性越相似，其溶解度越大。

被分离物质在萃取剂与原溶液两相间的平衡关系是选择萃取剂首先应考虑的问题。一般从水中萃取有机物，要求溶剂在水中溶解度很小或几乎不溶；被萃取物在溶剂中要比在水中溶解度大；对杂质溶解度要小；溶剂化学稳定性好，不易分解和聚合，与水 and 被萃取物都不反应；溶剂沸点不宜过高，萃取后溶剂应易于与溶质分离和回收；溶剂的分配系数要大，这

样被萃取组分在萃取相的组成高，萃取剂用量少，溶质容易被萃取出来；一般宜选择使萃取体系的界面张力较大的溶剂，细小的液滴比较容易聚结，有利于两相的分离；选择黏度低的溶剂有利于两相的混合与分层。此外，价格便宜、操作方便、毒性小、密度适当也是应考虑的条件。

一般地讲，难溶于水的物质用石油醚提取；较易溶于水的物质，用乙醚或苯萃取；易溶于水的物质则用乙酸乙酯或其他类似溶剂萃取效果较好。经常使用的溶剂有乙醚、苯、四氯化碳、氯仿、石油醚、二氯甲烷、氯乙烷、正丁醇、醋酸酯等。其中乙醚效果较好，使用乙醚的最大缺点是容易着火，在实验室中可以小量使用，但在工业生产中不宜使用。乙醚在室温时，按质量计能溶入 1.5% 的水，而水则能溶入 7.5% 乙醚。然而，乙醚从饱和氯化钠水溶液中溶入的水量要少得多。因此，在乙醚中的大部分水，或水中的乙醚，均可通过与饱和氯化钠水溶液一起振摇予以除去。任何盐都有与此相似的作用，但并非都像氯化钠这样便宜或极易溶于水。一种高离子强度的溶液通常不能与有机溶剂相溶，从而促使有机层与水层分离。

1.1.4 分液时会遇到的问题

(1) 分液漏斗中液体发暗，看不清界面 如果遇到这种情况，可以把分液漏斗拿到正对阳光的地方或在分液漏斗后放置一个台灯，以便能够观察到液体的分界面。如果这样还不行的话，那就将液体从分液漏斗下口慢慢放出，注意观察液体流的变化，由于液体表面张力的不同或黏度的不同，上下两层液体流出时会有所不同。

(2) 分液漏斗中液体是清澈的，但观察不到界面 这可能是由于两种液体的折射率相似，它们看起来一样。这时可以向分液漏斗中加入少量活性炭，振荡分液漏斗后，活性炭会浮在密度较大的液体上面，这样就很容易看清界面了。

(3) 分液漏斗中液体界面观察到不溶物 这是很常见的现象，分液时不可避免地会将这些不溶物带入其中一层或两层都会有，这时可以在后面处理过程中通过过滤除掉。

(4) 分液时出现乳化现象 乳浊液是一种液体分散在另一种液体形成