

化学分离

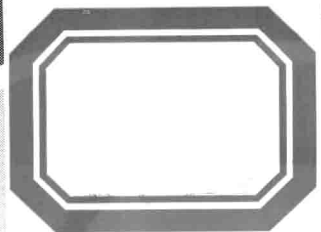
分析方法与技术研究

H UAXUE FENLI FENXI FANGFA YU JISHU YANJIU

罗杨合◎著



中国商务出版社
CHINA COMMERCE AND TRADE PRESS



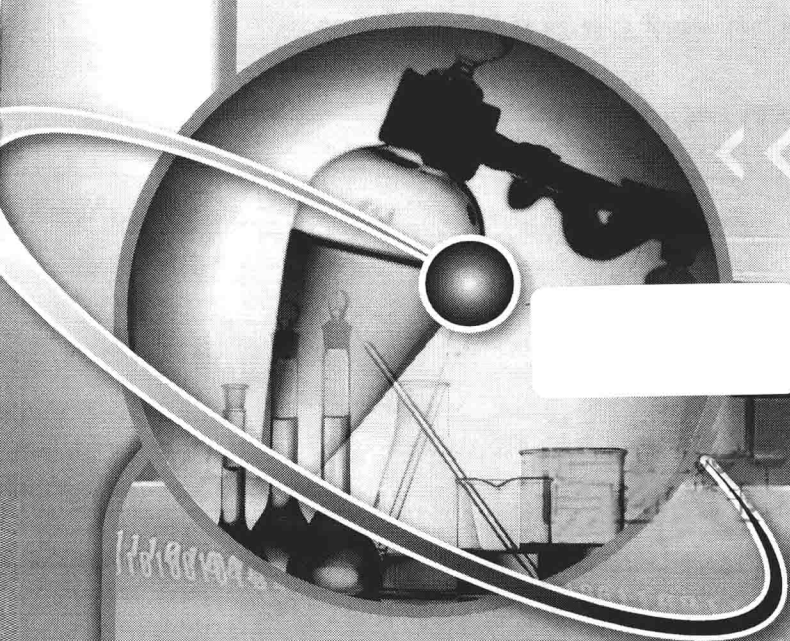
化学分离

分析方法与技术研究



QUAN GUO DONG XI WU KE XUE JI SHU YAN JIU

罗杨合◎著



中国商务出版社
CHINA COMMERCE AND TRADE PRESS

图书在版编目(CIP)数据

化学分离分析方法与技术研究/罗杨合著. --北京:
中国商务出版社, 2014. 1
ISBN 978-7-5103-1003-4
I. ①化… II. ①罗… III. ①化学分析—分离法—研
究 IV. ①O652.6
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 014609 号

化学分离分析方法与技术研究

HUAXUE FENLI FENXI FANGFA YU JISHU YANJIU
罗杨合 著

出 版: 中国商务出版社
发 行: 北京中商图出版物发行有限责任公司
社 址: 北京市东城区安定门外大街东后巷 28 号
邮 编: 100710
电 话: 010—64515141 (编辑三室)
010—64283818 (发行部)
网 址: www.cctpress.com
邮 箱: cctp@cctpress.com
照 排: 北京厚诚则铭印刷科技有限公司
印 刷: 北京厚诚则铭印刷科技有限公司
开 本: 787 毫米×1092 毫米 1/16
印 张: 12 字 数: 215 千字
版 次: 2014 年 1 月第 1 版 2014 年 1 月第 1 次印刷
书 号: ISBN 978-7-5103-1003-4
定 价: 36.00 元

版权专有 侵权必究

盗版侵权举报电话: (010)64515142

如所购图书发现有印、装质量问题, 请及时与出版部联系。电话: 010—64248236

前 言

分离科学是研究物质分离、富集和纯化的一门学科,在化学史上占有十分重要的地位,发展至今已形成一门相对独立的科学。其对化学化工、能源科学、材料科学、生命科学、环境科学等领域有着相当重要的科研、教学和应用价值,可以说,与化学相关的学科领域均离不开分离技术。

化学分离分析技术中,对于复杂体系样品的分离分析相当困难,不仅要结合多种分离方法,还要对提供的各种数据、信息进行综合分析才能得到样品中各组分的结构和组分信息。其中“复杂体系”不只是样品组分的多样性,更是指完全不同体系的物质共存于同一样品中,如无机物与有机物的共存。不同含量、不同性质的组分,要求不同的分离方法和分离过程。

本书系统、全面地介绍了化学分离分析方法与技术。全书共分8章。第1章为绪论,介绍了化学分离科学的相关基础知识、方法与技术展望;第2~8章主要介绍了新型萃取分离法、膜分离法、层析分离法、电化学分离法、色谱分离法、泡沫分离技术、新型分离分析技术的基本原理、基本方法、基本工艺、操作要点、影响因素等。

本书及时地吸纳行业的新知识、新工艺、新技术和新方法。在加强介绍普遍应用的分离技术的同时,也注重介绍新的分离技术。

本书的特点是内容丰富、全面系统、使用范围广。

本书在撰写过程中得到了许多同行专家的支持和帮助,在此表示衷心的感谢;撰写时参考了大量的相关著作和文献资料,在此向有关作者表示感谢。

分离科学正在飞速发展,原有技术经常有新的突破,新的技术不断涌现,经常会出现书未印出又有了新发展的情况;再加上作者水平有限,虽然多次修改,错误与缺点仍在所难免。热忱欢迎同行们和广大读者批评指正。

作 者

2013年11月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 化学分离的研究内容	1
1.2 化学分离分析方法与技术的分类	3
1.3 化学分离分析方法与技术展望	7
第 2 章 新型萃取分离法	9
2.1 双水相萃取法	9
2.2 反胶团萃取法	14
2.3 超临界流体萃取法	22
2.4 超声波萃取法	32
2.5 微波萃取法	35
第 3 章 膜分离法	39
3.1 固膜分离法	39
3.2 液膜分离法	42
3.3 纳米滤膜法	57
第 4 章 层析分离法	63
4.1 亲和层析法	63
4.2 凝胶层析法	71
4.3 吸附层析法	76
4.4 分配层析法	81
第 5 章 电化学分离法	87
5.1 电解分离法	87
5.2 电泳分离法	94

5.3	电渗析分离法	103
5.4	溶出伏安法	107
第 6 章	色谱分离法	113
6.1	柱色谱法	113
6.2	加压液相色谱法	117
6.3	气相色谱法	123
6.4	逆流色谱法	136
6.5	超临界流体色谱法	143
第 7 章	泡沫分离技术	148
7.1	泡沫分离技术概述	148
7.2	泡沫分离技术的分类	153
7.3	泡沫分离技术的应用	158
第 8 章	新型分离分析技术	163
8.1	分子蒸馏技术	163
8.2	分子印迹分离技术	172
8.3	超分子分离体系	179
参考文献		184

第 1 章 绪论

化学的每一个重要的进展都离不开分离技术,物质的分离是科学研究的关键步骤之一。分离科学作为一门科学,其研究的内容包括分离、浓集和纯化物质等。近年来,精细化工、生命科学和材料科学等新兴学科的发展,促使现代分离手段被广泛应用于各领域,由此分离科学的基础理论和技术水平也得到了不断的提高。分离技术是科技工作者,特别是从事化学相关领域研究和生产的科技人员应该充分掌握,并能够灵活运用的一种重要的科学手段。

1.1 化学分离的研究内容

分离(separation)就是利用适当的装置或方法,将混合物中存在物理性质或化学性质方面差异的各组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。

常用的分离有两种形式:组分离和单一分离。

(1)组分离

组分离也称为族分离,是一个从复杂的混合物体系中分离出性质相近的一类组分的过程。对于多数的单一分离来说,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是比较快速的分离方式。

(2)单一分离

单一分离是一个从混合物中分离出某种化合物的纯物质形式的过程。

常见的单一分离形式有:多组分相互分离,使混合物中所有组分都得到相互分离,全部成为纯组分,该分离过程会涉及多种分离技术,需要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;特定组分分离,从混合物中分离出某一种感兴趣的物质来,该过程往往涉及多种分离方法分几步才能实现;部分分离,将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。

富集、浓缩和纯化是与分离紧密相关的几个概念。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。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。纯化(purification)是通过分离操作使目标产物纯度提高的过程,该操作可以是同一分离方法反复使用,也可以是多种分离方法的合理组合。纯度(purity)是用来表示纯化产物主组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。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。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。

综上所述,我们可以将分离科学(separation science)定义为: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^①。

分离科学与人类生活、社会发展、科学技术进步及工农业生产密切相关。进入 21 世纪,许多国家都将科学目标定为人类科学,分离科学的现代化便是实现这一目标的重要手段。

作为一门以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为主的学科,分离过程往往伴随着分离与混合(或定向迁移与扩散)、浓集与稀释。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。因此,从某种意义上说“分离科学是一门不断地与热力学第二定律所描述过程做斗争的科学”,这是有一定道理的。

通过上面的分析,我们可以将现代分离科学所研究的内容总结为:

① 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。

① 丁玉明等. 现代分离方法与技术. 北京:化学工业出版社,2006

- ②寻找各种表面上看来毫无联系的各分离方法之间的共同规律。
- 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。
- ④将各种分离方法联用,研究最优化的分离条件。
- ⑤寻求新的分离原理及方法等。
- ⑥分离出迄今尚未发现的新物质。

1.2 化学分离分析方法与技术的分类

化学分离的一般过程如图 1-1 所示。分离装置的设计是基于不同分离原理和分离要求的,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。^①

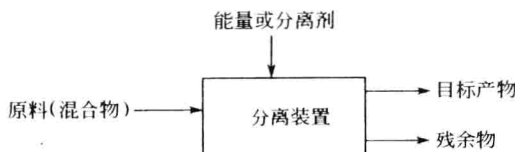


图 1-1 分离过程示意图

基于各物质间的物理、化学或生物学性质的差异,不同物质之间能相互分离。通常用于分离的物质性质包括物理性质、化学性质和生物学性质。在物理和化学性质中,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。

一个分离体系往往会设计不同的相,保证物质在不同相之间转移使不同物质在空间上分离开。通常,多数分离过程会选择两相体系,以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。另外,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。

^① 丁玉明. 现代分离方法与技术(第2版). 北京:化学工业出版社,2012

化学分离方法的种类很多,在实际应用中常常是几种分离方法结合使用,这就给分离方法的分类带来了一定困难。一般来说,从不同的角度可将分离方法分成若干各有特色的类型。

1.2.1 按分离过程的本质分类

1. 平衡分离过程

平衡分离过程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。分离媒介可以是能量媒介如热和功,或物质媒介入溶剂和吸附剂,有时也可以两种同时应用。常见的平衡分离方法如表 1-1 所示。

表 1-1 典型的平衡分离过程

名称	原料相态	分离剂	产物相态	分离原理	应用实例
闪蒸	液	热-减压	液+气	相对挥发度	海水脱盐
蒸馏	液或气	热	液+气	相对挥发度	酒精增浓
吸附	气或液	固体吸附剂	液或气	吸附平衡	活性炭吸附苯
离子交换	液	树脂吸附剂	液	吸附平衡	水软化
萃取蒸馏	液	热+萃取剂	气+液	挥发度、溶解度	恒沸物分离
结晶	液	热	液+固	溶解平衡	糖液脱水
蒸发	液	热	液+气	物质沸点	稀溶液浓缩
热泵	气或液	热或压力	气或二液	吸附平衡	CO ₂ /He 分离
萃取	液	不互溶萃取剂	二液相	溶解度	芳烃抽提
吸收	气	液体吸收剂	液+气	溶解度	碱吸收 CO ₂

2. 速率分离过程

速率分离是依据被分离组分在均相中的传递速率差异而实现组分的分离,其所处理的原料和产品通常属于同一相态,仅有组成上的差别。典型的速率分离过程如表 1-2 所示。

表 1-2 典型的速率分离过程

名称	原料相态	分离剂	产物相态	分离原理	应用实例
膜电解	液	(膜)电场	液	电位差	液碱生产
气体渗透	气	压力、膜	气	浓度差、压差	富氧、富氮
反渗透	液	膜、压力	液	克服渗透压	海水淡化
渗透	液	多孔膜	液	浓度差	血液透析
渗透汽化	液	致密膜、负压	液	溶解、扩散	醇类脱水
泡沫分离	液	表面能	液	界面浓度差	矿物浮选
电渗析	液	电场、膜	液或气	电位差	氨基酸脱盐
热扩散	气或液	温度	气或液	温度差引起浓度差	气态同位素分离
区域熔融	固	温度	固	温度差	金属锗提纯
色谱分离	气或液	固相载体	气或液	吸附浓度差	难分体系分离

表中的分离剂大多为压力或者温度。在液—固混合样品中,当固体颗粒足够大,在重力场中放置较短时间就可自然沉淀而分离;当固体颗粒较小,两相密度接近时,颗粒上浮或下沉速率会很低,需要借助离心力,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实现分离;当粒子尺寸小到与分子的大小相当时,还必须采用其他特定推动力。再如,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。

膜分离技术是近年来研究较多、发展较快的一种速率控制分离过程。此外,还有用场作为分离剂的速率控制过程,如超速离心分离、电沉降、高梯度磁分离、色谱分离等。

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。典型的反应分离过程如表 1-3 所示。

表 1-3 典型的反应分离过程

分离种类		原料相	分离剂	代表性技术	应用实例
可逆反应		可再生物	再生剂	离子交换、反应萃取	水软化
不可逆反应		一次性转化物	催化剂	反应吸收、反应结晶	烟道气中 SO ₂ 吸收
分解反应	生物分解反应	生物体	微生物	生物降解	废水厌氧生物处理
	电化学分解反应	电反应物	电、膜	双极膜水解反应	湿法精炼
	光分解反应	光反应物	光	—	烟道气 CO ₂ 生物转化

化学反应的种类很多,包括可逆与不可逆反应、均相与非均相反应、热化学反应、电化学反应、催化反应等。当然,并不是所有的化学反应都能用于以分离为目的的过程。一般情况下,可逆反应、不可逆反应、分解反应三大类可以考虑选用,但也要根据具体的混合物分离的要求来筛选。

利用反应进行分离操作的方法很多,如利用离子交换树脂的交换平衡反应的离子交换分离法;通过微生物进行生物反应,就溶解于水中的有机物质(BOD)分离出去的方法等都可以认为是反应分离操作。

通常,反应分离操作可以分为利用反应体分离和不利用反应体的分离。其中反应体又可以分为再生型反应体、一次性反应体和生物体型反应体。再生型反应体在可逆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,使其活化作用得到再生。在对再生型反应体进行再生操作时,要用到再生剂。此时,再生剂在制造时所吸纳的能量就有一部分转移到了反应体上,分离反应时,就会利用这部分能量。一次性反应体在与被分离物质发生反应后,其化学构造也会发生不可逆的改变。例如,在利用微生物进行污水处理时,溶解于水中的有机物最后会被分解为 CO₂ 和水,并被分离。

不可逆反应过程中所需要的能量有的是来自于一次性反应体在制造时所吸纳的能量,有的来自于通过其他手段从外部向反应场补充的能量。在生物学反应中,是使用光能或者是原料中所含有机物的资质来推进反应的。

电化学反应是不需要反应体而进行反应分离,它使用电能作为反应所需的能量。

1.2.2 按被分离物质的性质分类

1. 物理分离法

根据被分离组分物理性质的不同,对其进行分离时可采用适当的物理手段,如离心分离、电磁分离。

2. 化学分离法

根据被分离组分化学性质的不同,对其进行分离时可采用适当的化学过程,如溶剂萃取、色谱分离、沉淀分离、选择性溶解。

3. 物理化学分离法

根据被分离组分物理化学性质的差异进行分离,如电泳、区带熔融、蒸馏、膜分离、挥发。

1.3 化学分离分析方法与技术展望

进入 21 世纪,工业发展科学技术的进步对产品的纯度要求越来越高,难度点不断加大,对化学分离提出了更高的要求,除对原有的分离方法进行改进之外,人们更多地探寻无污染分离材料和分离方法,以产生更好的经济效益。目前,国外愈来愈多的大学设立了“现代分离科学”课程。国际上每年多次召开以分离科学为内容的学术会议,其中以“毛细管电泳”以及“高效液相色谱”命名的会议每年就有十多次。可见化学分离已成为化学领域内最富有活力的学科之一。

分离技术作为一门独立的新科学,其发展呈现出以下几个显著的特点。

1. 色谱分离技术成为应用最为广泛的技术之一

在几乎所有学科和工业应用领域,色谱技术都成为一类非常重要的分离手段。色谱固定相制备技术的进步,促使色谱分离模式不断增加和优化,固定相修饰技术的创新,使得色谱技术几乎可以分离所有无机的和有机的、

天然的和合成的化合物；色谱固定相高效的分离性能也使得许多复杂样品实现了分离；高效的色谱分离与各种灵敏的或高选择性的检测技术结合，使分析效率大大提高，使分析过程更易于自动化；多维色谱的出现，提高了色谱的分离能力；色谱分离与其他分析技术的联用提高了色谱方法的灵敏度和定性分析能力；色谱仪器的小型化和微型化，使色谱技术与其他分析技术联用时具有更好的兼容性。基于各种液相色谱分离模式的制备液相色谱已经成为天然产物、生物医药产品制备与纯化的最有力的工具。

2. 微分离技术的崛起

为了适应微量样品的分离，近年来微分离技术得到了迅速发展。例如，固相微萃取固定相部分可以是仅仅不到 1 cm 长的一段高分子涂层纤维毛细管，同时可以与多种色谱分析技术在线联用。再如，在微芯片的微通道中原位合成整体固定相用于微量生物样品的分离以及在线液相色谱-质谱分析。

3. 新的分离方法的出现

不同分离技术相互渗透，就形成了各种新的分离方法，且在分离科学领域已显示出活力。萃取色谱法(extraction chromatography)就是溶剂萃取技术与色谱技术相结合的产物。目前，萃取色谱法已被成功地用于阳离子的高效和高选择性分离。

4. 分离富集技术的自动化

现在全自动的溶剂萃取仪和固相萃取仪的面世，取代了以往的分离富集操作多以人工为主的操作，如溶剂萃取中有机溶剂的加入、振荡、分相等操作基本上都是手工进行的。

5. 在线分离技术大有可为

以往分析之前的样品前处理基本上都是离线操作后再用合适的方法分析。近年来样品前处理的在线自动处理的发展趋势十分明显，如将膜分离技术用于色谱分析样品的在线前处理。分离富集操作的在线化、自动化不仅快速，节省了时间和人力，而且提高分析结果的重现性。

6. 其他学科对分离技术的促进作用

复杂基体中痕量组分的分析、天然产物研究(特别是中药现代化研究)的热潮，加上分子水平的生物学、医学研究，使得分离技术迅速发展。

第 2 章 新型萃取分离法

萃取是一种初级分离技术,萃取过程本身并没有完成目标产物的分离任务,萃取的产物是均相混合物,需要配合其他的操作单元来完成最终的任务。即萃取是将难以分离的混合物,借助萃取剂的作用,将其转化为较为容易分离的混合物的单元操作。

萃取技术是利用溶质在互不相溶的两相间分配系数的不同,而使溶质得到纯化或浓缩的技术,是工业生产中常用的分离、提取的方法之一。

2.1 双水相萃取法

双水相体系是某些高分子有机物之间或高分子有机物与无机盐之间,在水中以适当的浓度溶解后形成互不相溶的两相或多相水相体系。

表示双水相形成条件和定量关系经常采用三角形相图或直角坐标相图。典型的高聚物-高聚物-水双水相体系的直角坐标相图如图 2-1 所示,两种聚合物按照适当比例溶于水就会分别形成有不同组成、密度的两相,用 T 点表示上相组成,用 B 点表示下相组成,由图 2-1 可知上下相所含高聚物有所偏重,上相主要含 B ,下相主要含 A 。 C 点为临界点。曲线 TCB 为结线,直线 TB 为系线。双相区在结线上方,单相区在结线下方。因此组成在系线上的点,分为两相后,其上下相组成分别为 T 和 B , T 、 B 量服从相图的杠杆定律。也就是说, T 和 B 相质量之比等于系线上 MB 与 TM 的线段长度之比。又因为两相密度相差十分小,所以上下相体积之比也近似等于系线上 MB 与 TM 线段长度之比。^① 系线长度常采用如下公式计算:

$$\text{系线长度} = \sqrt{(\omega_{1\text{上}} - \omega_{1\text{下}})^2 + (\omega_{2\text{上}} - \omega_{2\text{下}})^2}$$

① 谭平华,林金清,肖春妹等. 双水相萃取技术研究进展及应用[J]. 化工生产与技术,2003,10(1):19~23