

化学分析中的分离方法

HUAXUE
FENXI
ZHONG DE
FENLI
FANGFA

上海科学技术出版社

化学分析中的分离方法

〔美〕 J. M. 米勒 著

叶明吕 俞誉福 唐静娟 译

赵魁东 校

上海科学技术出版社

SEPARATION METHODS
IN CHEMICAL ANALYSIS

James M. Miller

Copyright© 1975, by John Wiley & Sons, Inc.

* * *

化学分析中的分离方法

〔美〕J. M. 米勒 著

叶明吕 俞誉福 唐静娟 译

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 11 字数 245,000

1981 年 7 月第 1 版 1981 年 7 月第 1 次印刷

印数: 1—34,000

书号: 13119·920 定价: (科四) 1.05 元

内 容 提 要

近年来各种分离方法迅速发展,以致形成了一门独立的分离学科。本书比较全面地阐述了分离科学的基本理论和最新发展的各种分离技术,对诸如液相色谱、气相色谱、液-液萃取、离子交换、蒸馏、沉淀、区带电泳、差示渗析等的基本原理、实验技术和实际应用都作了简要的叙述,特别是着重于用一种统一的研究方法对各种不同的分离方法进行研究和比较。

本书可作为高等院校有关化学专业人员的参考书。亦可供工农业、医药卫生及科研单位从事分析、有机、生物化学等工作的有关人员参考。

序 言

分离方法已成为分析化学中的一个重要组成部分，应该列入大学生的化学课程。从1970年起，德鲁大学开设了“分离和分析”课程，本书就是为该课程而编写的教材。对于没有单独设立分离课程的学校，本书也可供大学生和研究生在分析与仪器课程中使用。本书概述了分离科学的最新发展，所以对工业部门的化学工作者也将是有益的。

在1970年以前，许多分离方法已有很大的发展。气相色谱得到广泛应用，近代液相色谱开始出现。遗憾的是，每种分离方法都发展了自己的理论和专业术语，而对其它方法都不甚注意，因此就造成了各种方法之间进行比较的困难。1968年夏季，美国国家科学基金会在德鲁大学举办的“色谱理论——一种统一的研究方法”的讲座中，开始对这个问题给予相当的重视。通过讨论清楚地表明，使用一种统一的研究方法不仅对于色谱分离法，而且对于所有的分离方法，都是必要的和可能的。

本书拟对分析实验室中应用的主要分离方法作一个统一的概述，阐述分离科学的基本理论，并提出一种能适用于新的和其它的分离方法的分类方式。利用本书的概述，在一定程度上将会便于各种不同分离方法之间的比较，并且有助于为给定的分析问题选择最好的分离方法。

写作本书时，作者假定学生已具备了基本热力学、平衡原理和配位络合物生成的某些基础知识。因此，对这些问题仅

作十分简要的叙述。而且,学生可能在蒸馏、间断萃取、色谱(薄层或纸色谱)、沉淀和吸收光谱等方面已有某些实验操作经验。所以作者认为,在作详细讲述之前,是能够对这些方面进行讨论的。

本书收集了300多篇参考资料,其中大多数是原始文献,应鼓励学生查阅。一般说来,若某一问题在本书中没有进行讨论,那么总是列出一篇文献作为深入研究的开端。

由于各个领域之间所使用的符号缺乏统一性,因而一系列符号的选择是非常困难的。尽管如此,我仍尽力注意术语和符号引用的一致性。大多数符号引自气相色谱,因为在这个领域中的工作者已注意到符号的统一性。然而,在不同的教科书和文章中所用的符号有很大的差别,而且容易混淆,所以应提醒学生们,在阅读时要谨慎小心。

在本书编写期间,一本类似的书已经出版(Karger, Snyder 和 Horvath, “分离科学导论”, Wiley, New York, 1973)。此书内容较深,但是对各种分离方法进行统一研究而言,其目的与本书是一致的,因而在许多方面是相似的。因为时间关系,不可能把本书与卡格(Karger)等人的那本书广泛地进行参照比较,但是总的说来,“分离科学导论”这本书可作为一本更深的参考书。

.....

詹姆斯·M·米勒 麦迪逊, 新泽西州

1974年8月

目 录

第一章 引言	1
分离与分析之间的关系	3
第二章 定义与分类	5
基本定义	5
主要分离方法的叙述	9
分离方法的分类	18
第 I 组方法的数据表示法	23
分离效率的度量	25
第三章 非均相平衡与热力学	35
基本定义与方程	35
分配平衡	38
物态的变化	39
与理想状态的偏差	43
第四章 动力学	48
扩散定律	48
通过薄膜的扩散	51
色谱中的扩散和质量传递	53
电扩散	58
慢速动力学过程	59
第五章 分离中的物理力与机械力	61
分配	62
机械过程	72
第六章 化学反应与过程	78
配位络合物	78
沉淀法	84

[2] 目 录

离子交换	91
第七章 蒸馏	96
一些术语和定义	96
仪器	97
理论	99
实际应用	107
专门技术	107
评价	110
升华和区域精炼	110
第八章 多级过程的区带增宽	112
平衡过程的研究方法(如液-液萃取)	113
带和峰之间的区别	127
非平衡过程的研究方法(如色谱过程)	130
第九章 区带的分开与分离的实现	142
区带迁移速率	143
分离的实现	146
第十章 液-液萃取	149
萃取方法的分类	149
萃取效率的量度	155
理论	157
实际考虑	158
第十一章 色谱 通论	163
方法的分类	163
线性与理想体系	168
定义、方程和理论	170
气相色谱与液相色谱之间的一些比较	173
共同特性	177
特殊技术	179
第十二章 气相色谱	182
理论	182

符号与定义	183
仪器	187
保留参数与定性分析	201
液相的分类	206
温度效应	211
最优化	217
定量分析	223
其它	226
评价	227
第十三章 液相柱色谱 通论	234
经典液相色谱法	235
高压液相色谱仪	236
理论	248
其它	254
第十四章 液相柱色谱 专门技术	259
液-固色谱	259
液-液色谱	272
离子交换色谱	280
凝胶-渗透色谱	288
第十五章 平板色谱	298
理论	299
仪器与技术	303
薄层色谱和纸色谱的比较	307
柱式和板式液相色谱分离的比较	307
摘要	312
第十六章 区带电泳	316
理论	317
仪器与技术	321
摘要和评论	324
第十七章 差示渗析	326

[4] 目 录

理论	327
仪器与方法	328
摘要	330
第十八章 分离方法的选择	331
十项准则	331
处理一个问题	335
附 录 典型的色谱计算	337

第一章 引言

气相色谱法是一种效率高而成本较低的分离方法。主要是由于它的出现，使得分离方法成了分析化学中发展最迅速的领域之一。气相色谱法出现于五十年代，它的发展使得有可能建立许多新的分析方法，并且使其它一些方法获得了改进。气相色谱法的发展使人们对许多分离方法产生了愈来愈大的兴趣，这些方法的内容亦大大丰富了。举几个气相色谱最新成就的例子，就足以说明分析化学中分离方法发展的情况。

气相色谱法最初广泛应用于石油工业，而且不久就成了工业上最重要的分析方法。在气相色谱的第一篇研究论文发表后仅仅十一年，就有人报道，沸点为 $28\sim 114^{\circ}\text{C}$ 馏分中的39种碳氢化合物几乎全部得到了完全的分离和鉴定^[1]。到1968年为止，证明了在普通汽油中含有240种左右的化合物，其中的180种已经得到了鉴别^[2]。从前用于石油分离的分馏法在许多场合下很快地被气相色谱法代替了。事实上，气相色谱法甚至已用作模拟蒸馏了^[3]。

气相色谱法对于其它领域的影响同样给人以深刻的印象。环境污染常常是用气相色谱法来研究的。研究的范围从空气中ppb级硫化物的分析^[4]，到残留量为毫微克(10^{-9} 克)级的多氯联苯(PCB)农药的分析^[5]，海面与海湾中污染的碳氢化合物成分亦用气相色谱法作了鉴定^[6]。气相色谱法还用于人身的研究，用它分析经过人体的气体流出物，获得的“色

1104645

谱图”具有足以区别男性与女性的特征^[7]。分析尿中提取的挥发性物质可得到另一些色谱图,从中可检出的化合物有300种左右,已被鉴定的有40种^[8]。我们期望在不久的将来,上述二类色谱图有助于疾病的早期诊断。

气相色谱法的另一个用途是尿中的药物分析。在1972年慕尼黑召开的奥林匹克运动会上,曾对任意选择的2500多名运动员进行了检查,以确定他们在比赛中是否用过刺激性药物。结果查出了约30种禁用药品,其中包括麻黄素,但没有发现咖啡因。麻黄素是一种抗阻胺的一般成分,一位美国游泳运动员按其医生的嘱咐服用了这种药物。当在他的尿中检出这一药物后,这位年青人获得的优胜奖章被取消与剥夺了,对此事曾发生很大的争议^[9]。当时检验的方法就是目前正在使用的高级气相色谱法,因为这种方法分析速度快,灵敏度高。

在最近廿年期间,色谱的理论也有了迅速的发展,从而为促进色谱法的实际应用打下了基础。气相色谱理论在其它色谱技术中几乎都能应用,而且在其它非色谱分离法中甚至也能应用。因此,分离领域不再只是一种技术,而是成了一门科学。新的专著,论文和杂志的出版发行传播了这方面的知识,形成了所谓“分离科学”。在分离科学的形成时期,用一致的符号来强调各种分离方法之间的相似性和差异性,以统一的基础来论述各种分离过程,这一点显得特别重要。只有统一的论述才便于各领域之间情报资料的交流。

本书为分析实验室中最常用的分离技术提供一个统一的研究方法。它着重于材料的组织并提出一种适用于各种分离方法的分类大纲。第二章介绍分类大纲以及着手研究时所需要的定义。因为专门的分离技术要在以后的章节中进行介绍,所以这一章对于全书有较大的影响,可以认为是一篇很好

的概述。

第三章至第六章论述了与所有分离方法有关的共同的基本原理。第七章开始讨论专门的分离方法,共有九章篇幅。第十章至第十七章也是讨论专门分离方法的,但在它们前面排了第八、九章,用来讨论后面八章所共有的另一些基本原理。最后,在第十八章中对各种方法进行了比较,并为给定问题如何选择最好的分离方法提出建议。在本教科书中所讨论的各种分离法的重要性,大致按下列次序递减:

1. 气相色谱法
2. 液相柱色谱法
3. 液相平板色谱法
4. 蒸馏法
5. 液-液萃取法
6. 区带电泳法
7. 渗析法
8. 沉淀法
9. 包含化合物生成法
10. 掩蔽法

分离与分析之间的关系

在有些分析中,无论是定性还是定量分析,都可以直接用样品来进行测定。然而,为了能在没有任何干扰的介质中进行测定,分离步骤往往是必不可少的。在这种情况下,分离过程常常是分析中最困难的一步。

在定量分析中,分离步骤对于整个分析过程的关系可从下述的步骤中看出:

1. 样品的选择与制备

2. 样品的计量
3. 样品的溶解
4. 预处理(如调节 pH)
5. 待测组分的分离
6. 待测组分的测定
7. 数据的分析与报告

在某些色谱技术中,特别是气相色谱法,测量步骤与分离步骤是紧密相连的,色谱仪同时具有这两个方面的功能。正是由于这个原因,在十二章中列了一节定量分析方面的内容,但是在其它分离方法的讨论中,测定方面的内容是没有的。总的说来,将分离与测定之间明确地分开来是比较有益的。

最后,本书讨论了实验室规模的分离方法,重点是在分析化学中的应用。工艺过程与生产规模的操作不在本书中叙述,这些过程需要作更广泛的论述。

参 考 文 献

1. R. D. Schwartz and D. J. Brasseaux, *Anal. Chem.* **35**, 1374 (1963).
2. W. N. Sanders and J. B. Maynard, *Anal. Chem.* **40**, 527 (1968).
3. L. E. Green, L. J. Schmauch, and J. C. Worman, *Anal. Chem.* **36**, 1512 (1964).
4. F. Bruner, A. Liberti, M. Possanzini, and I. Allegrini, *Anal. Chem.* **44**, 2070 (1972).
5. E. J. Bonelli, *Anal. Chem.* **44**, 603 (1972).
6. E. B. Adelard, L. F. Creaser, and P. H. D. Matthews, *Anal. Chem.* **44**, 64 (1972).
7. *Chem. Eng. News*, November 6, 1972, p. 60; December 18, 1972, p. 40.
8. A. Zlatkis, paper presented at the 164 th ACS Meeting, New York, August 29, 1972.
9. *Anal. Chem.* **44**, [12], 77A (1972); *New York Times*, November 10, 1972, p. 27.

第二章 定义与分类

当一种分离方法发展的时候，对于定义和符号的说明通常没有给以足够的重视。因此每一种方法都有它自己的术语和符号，这些术语和符号对于其它方法来说是没有什么意义的。更糟的是，同样的术语在不同的技术中甚至会有不同的含义。

如果能建立一种统一描述的方法，这种混乱状况必定会减至最小程度。但是术语和符号的选择是非常困难的，因为，有人认为不正确的而在其他人看来正好是正确的，而且对于个人的意见和偏爱来说，其差别也是很大的。

除少数例外，我在本书中采用的是气相色谱的符号与定义。因为它们在美国似乎是得到最广泛的应用。另一些符号与定义的选择依据是这样的，这些依据按照我的目标看来似乎是合乎逻辑的。由于与普通实践中所选用的符号和定义有出入，因此不少地方会有不一致。由于上述原因，对书中所使用的定义和符号应当仔细考虑。有些含义可能与你所熟悉的不同。在阅读其它专著和论文时也得同样地谨慎，虽然这样会造成某些困难，但是这将会使你意识到科学中的语义学的问题。

基本定义

分离

因为“分离”(Separation)是一个熟悉的词，因此应用于

化学分析时未必会产生任何混乱。尽管如此,考虑一个准确而普遍的定义是有一定好处的。罗尼(Rony)曾提出这样的定义^[1]:“分离(separation)是一种假设的状态,在这种状态下,物质完全被分开(isolation)了,就是说,含有 m 种化学组成的混合物被分隔成 m 个常量范围。换言之,任何分离过程的目的就是要将 m 个化学组分分隔成 m 种纯的形式,并把它们置于 m 个独立的容器中(如玻璃瓶或聚乙烯瓶),”在这里用了一个形容词“假设的(hypothetical)”有两点理由,其一,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,这在后面的讨论中会明白的。其二,常有的情况是,所谓已被分离的化合物实际上并没有真正分开,不过是一个记录分离程度如何的资料(如在图纸上的记录)。

例如, A 和 B 两个组分共存于一个均匀的相中。为了分离 A 和 B , 必须加入第二相或者有第二相的形成, 结果是在一相中包含了 A , 在另一相中包含了 B 。所以一个分离体系通常是由两相组成的。(在更复杂的体系中, 可以存在附加的相, 但对当前的讨论意义不大。) 通常组分在两相间的分配会达到平衡, 这种平衡在理论上是用平衡常数来表示的。平衡达到之后, 相被机械地分开, 过程就此完成了。

例如在液-液萃取中(LLE), 两相是互不混溶的液体, 而样品组分被分开或者分配于两相之间。分配的程度主要取决于样品组分在两相中的相对活度(溶解度)。然后, 用分液漏斗或处理过的滤纸来分相, 因此, 组分就可被回收和(或)测量。对于所有分离过程来说, 机械分离步骤通常是简单而明白的, 毋需作广泛的论述。

相

为了简单起见, 两相以 1 和 2 编号。但是, 在有些技术中,

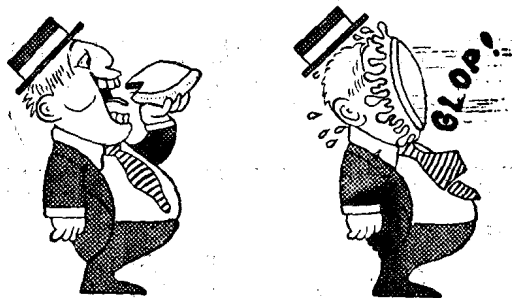
它们有专门的名称,为了指出它们的相似性,将它们一起列于表1中。例如色谱法中固定相的作用与萃取法中的萃取液和渗析法中的保留液相类似。

表1 某些分离方法中相的名称

分 离 方 法	相 (1)	相 (2)
色谱法	固定相	流动相
液-液萃取法	萃取液	萃取剂
渗析	保留液	渗出液

其它的术语

尽管许多作者认为术语“partition”和“distribution”之间有区别,但在本书中它们是同义地用来描述一个体系达到平衡的一般过程。“吸附作用”与“吸收作用”是两个细分类(subclassification)的术语,前者描述发生于界面上的分配过程,而后者描述发生于相内部的分配过程*,两者之间的区别可用图1所示的滑稽图形来说明。



吸收作用

吸附作用

图1 吸收作用和吸附作用之间的区别

* 那些熟悉气相色谱的人会发现,这些定义在气相色谱中一般是不用的。在气相色谱中吸附的含义是一样的,但在气-液色谱中是用“分配”(不用“吸收”)来描述相内部的分配过程的。