

吸 附 分 离 材 料

黄文强 主 编

李晨曦 副主编



化 学 工 业 出 版 社

材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

吸附分离材料/黄文强主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 5
ISBN 7-5025-7063-2

I. 吸… II. 黄… III. 吸附分离-化工材料
IV. TQ028.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 048384 号

吸附分离材料

黄文强 主 编

李晨曦 副主编

责任编辑: 李晓文

文字编辑: 王 琪

责任校对: 陈 静

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社
出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 18 $\frac{3}{4}$ 字数 341 千字

2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7063-2

定 价: 38.00 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

编写人员名单

主 编 黄文强

副主编 李晨曦

编写人员 (按照姓氏汉语拼音排列)

符若文 中山大学材料科学研究所教授、博士生导师

黄文强 南开大学化学学院教授、博士生导师

李晨曦 南开大学化学学院教授、博士生导师

史作清 南开大学化学学院教授、博士生导师

王槐三 四川大学高分子系教授

阎虎生 南开大学化学学院教授、博士生导师

袁 直 南开大学化学学院教授、博士生导师

左育民 南开大学化学学院教授、博士生导师

前 言

吸附分离过程是自然界中最基本的过程之一。尽管早在公元前 3000 年我们的先民就注意到土壤和木炭的吸附现象，公元前 300 多年亚里士多德注意到沙石层或岩层可以纯化海水和咸水，但直到 19 世纪 50 年代两位英国的科学工作者才首次观察到土壤能与铵、钙和镁离子等多种“碱”发生交换，并提出了“碱交换”（即后来人们称为的“离子交换”）的概念。1903 年俄国的植物学家发现了“色谱”现象。从此，作为物质分离基础的吸附分离材料便引起了广大科学工作者的兴趣。此后，人们发现许多天然矿物质，如沸石、木炭、纤维素等对复杂物质具有吸附分离作用。1905 年人们首次合成了实用的无机离子交换剂——人工沸石，用于锅炉给水的软化。20 世纪 40 年代合成有机离子交换树脂和随后的吸附树脂由于具有力学强度高、交换基团和形态的种类变化范围大、交换容量高、交换动力学性能好等优点，使它们在吸附分离领域得到了越来越广泛的应用。现在具有吸附分离功能的材料已形成了一个多学科交叉的功能材料领域。这些材料既有合成的也有天然的，既有有机材料也有无机材料，包括离子交换树脂、吸附树脂、活性碳纤维、聚合物载体等。这些材料已广泛应用于物质纯化和分离、分析、水处理、环境控制、色谱分离、有机合成、生物医学工程。吸附分离材料的研制和应用已涉及化学化工、环境科学、分析化学、合成化学、生物医药、电子工业等领域。

本书主要介绍了不同化学结构的吸附分离材料，包括离子交换材料、吸附树脂材料、活性碳纤维材料的合成和性能及主要应用，以及以应用领域分类介绍了环境治理用的分离材料、分子识别材料、色谱应用材料、有机合成中应用的分离材料、医用和药用分离材料等。本书是集体劳动的成果，参加编写的有黄文强（第 1 章、第 8 章）、阎虎生（第 2 章）、史作清（第 3 章、第 10 章）、符若文（第 4 章）、王槐三（第 5 章）、李晨曦（第 6 章）、左育民（第 7 章）、袁直（第 9 章），由黄文强和李晨曦统编全书。由于参编的人员较多，编写过程中的取材难免有所差别，但是，如果本书对读者了解吸附分离材料这一领域的主要研究成果和发展方向有所裨益，编者的目的就已基本达到。书中难免有错误之处，诚望广大读者给予指正。在本书成书之际，我们感谢化学工业出版社的热情支持和帮助。

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 吸附作用	1
1.2 吸附分离材料的分类	2
1.3 吸附分离材料的发展前景	5
参考文献.....	6
第 2 章 离子交换分离材料	7
2.1 概述	7
2.1.1 离子交换分离原理	7
2.1.2 离子交换反应的类型	9
2.2 无机离子交换材料.....	11
2.2.1 沸石.....	11
2.2.2 其他无机离子交换材料.....	15
2.3 离子交换树脂.....	16
2.3.1 离子交换树脂的分类.....	17
2.3.2 离子交换树脂的合成.....	19
2.3.3 离子交换树脂的应用.....	27
参考文献	32
第 3 章 吸附树脂分离材料	34
3.1 吸附树脂概述.....	34
3.2 吸附树脂的形态结构.....	35
3.2.1 吸附树脂的孔结构.....	36
3.2.2 吸附树脂的比表面积.....	36
3.2.3 吸附树脂的孔径分布和平均孔径.....	37
3.2.4 孔体积.....	40
3.3 吸附树脂的合成.....	41
3.3.1 悬浮聚合法.....	41
3.3.2 后交联法.....	45
3.3.3 极性吸附树脂的合成方法.....	47

3.4	吸附树脂的性能及吸附分离的原理	48
3.4.1	吸附平衡	48
3.4.2	吸附动力学	52
3.4.3	吸附树脂的吸附选择性	54
3.4.4	吸附树脂分离方法	55
3.5	吸附树脂的应用	58
	参考文献	58
第4章	纤维吸附分离材料	60
4.1	概述	60
4.2	离子交换与螯合纤维	61
4.2.1	离子交换纤维的制备方法	61
4.2.2	离子交换纤维的性能	66
4.2.3	螯合纤维的制备及性能	68
4.2.4	螯合纤维的氧化还原特性	70
4.3	活性炭纤维	71
4.3.1	活性炭纤维的制备工艺	71
4.3.2	化学活化法制备活性炭纤维	72
4.3.3	活性炭纤维的结构与性能	73
4.3.4	活性炭纤维的氧化还原特性	78
4.4	纤维状吸附分离材料的应用	79
4.4.1	在废气处理和空气净化方面的应用	79
4.4.2	在废水处理和净化方面的应用	82
4.4.3	在贵金属和稀有金属的提取和回收方面的应用	83
4.4.4	在分析测试方面的应用	84
4.4.5	在生物医学方面的应用	84
4.4.6	在电子和能源方面的应用	85
4.4.7	其他应用	85
	参考文献	85
第5章	环境控制吸附分离材料	90
5.1	环境控制材料概述	90
5.1.1	环境控制材料	90
5.1.2	选择吸附分离材料的一般原则和规律	91
5.2	大气污染控制	92
5.2.1	烟气脱硫	93

5.2.2	含二硫化碳废气和废水的吸附处理	93
5.2.3	低浓度有机物废气的吸附处理	94
5.3	水污染控制材料的应用	95
5.3.1	水污染的类型	95
5.3.2	水污染控制概述	96
5.3.3	工业废水中无机污染物的去除	96
5.3.4	化工废水中有机污染物的去除	102
	参考文献	112
第6章	分子印迹聚合物	114
6.1	引言	114
6.2	分子印迹技术的基本理论	115
6.2.1	分子印迹技术的基本原理	115
6.2.2	分子印迹技术的分类	116
6.2.3	分子印迹聚合物识别机制的探索	122
6.2.4	分子印迹聚合物母体的性质	123
6.2.5	分子印迹聚合物的特性	123
6.3	分子印迹技术和分子印迹聚合物的应用	127
6.3.1	色谱分离和色谱分析	127
6.3.2	MIP 用作化学仿生传感器	130
6.3.3	固相萃取剂	134
6.3.4	临床药物分析	135
6.3.5	选择性催化剂	136
6.3.6	膜分离技术	137
6.3.7	印迹孔穴内的选择性反应	138
6.4	分子印迹技术的现存问题及其发展趋势	138
6.4.1	分子印迹技术的现存问题	138
6.4.2	分子印迹技术的发展趋势	139
	参考文献	140
第7章	色谱填料和固定相	142
7.1	概述	142
7.2	气相色谱填料和固定相	143
7.2.1	气液色谱填料的制备与应用	143
7.2.2	气固色谱填料的制备与应用	146
7.3	高效液相色谱填料	151

7.3.1	硅胶基质 HPLC 填料的制备与应用	151
7.3.2	聚合物基质 HPLC 填料的制备与应用	155
7.3.3	其他氧化物基质 HPLC 填料的制备与应用	162
7.3.4	高效离子色谱填料的制备与应用	164
参考文献		168
第 8 章 有机合成中的分离功能聚合物材料		170
8.1	概述	170
8.2	聚合物载体	172
8.2.1	聚苯乙烯树脂的功能基化	173
8.2.2	聚合物载体的形态结构、反应性能和微环境效应	176
8.2.3	聚合物载体的微环境效应	182
8.3	聚合物支载的固相有机合成	192
8.3.1	固相肽合成	192
8.3.2	聚合物支载的固相有机合成	200
8.4	聚合物支载的试剂	210
8.4.1	聚合物支载的维蒂希试剂	211
8.4.2	卤化剂	213
8.4.3	聚合物支载的氧化剂	215
8.4.4	聚合物支载的还原剂	217
8.4.5	聚合物支载的酰基转移试剂	218
8.4.6	聚合物支载的亲核试剂	220
8.4.7	聚合物支载的烷基化剂	220
8.4.8	聚合物支载的有机金属化合物	221
8.5	聚合物支载的清除试剂	221
8.5.1	清除树脂	222
8.5.2	聚合物支载的“捕获与释放”试剂	228
参考文献		229
第 9 章 血液灌流吸附材料		233
9.1	血液净化疗法概述	233
9.1.1	血液灌流发展简史	233
9.1.2	血液灌流系统	234
9.1.3	血液灌流机理	235
9.2	血液灌流材料种类	236
9.2.1	概述	236

9.2.2	活性炭	237
9.2.3	琼脂糖	238
9.2.4	壳聚糖	241
9.2.5	纤维素	242
9.2.6	聚甲基丙烯酸甲酯	244
9.2.7	高交联聚苯乙烯载体	245
9.2.8	交联聚乙烯醇	245
9.2.9	免疫吸附材料	246
9.3	血液灌流法在医学上的应用	247
9.3.1	人体中外源性毒物的清除	247
9.3.2	治疗系统性红斑狼疮	247
9.3.3	治疗类风湿关节炎	248
9.3.4	胆红素及胆汁酸的清除	249
9.3.5	内毒素的清除	250
9.3.6	低密度脂蛋白的清除	251
9.3.7	治疗 IgA 肾病	253
9.3.8	治疗重症肌无力	253
9.4	血液净化材料发展展望	253
	参考文献.....	254
第 10 章	药用吸附分离材料	257
10.1	概述.....	257
10.1.1	制药工艺过程中的脱色和纯化材料.....	257
10.1.2	用于中草药有效成分提取分离的吸附树脂.....	257
10.1.3	中药提纯分离膜.....	258
10.1.4	固定化酶载体.....	258
10.2	抗生素的提取.....	259
10.2.1	青霉素的提取.....	259
10.2.2	链霉素的提纯.....	260
10.2.3	其他抗生素的提取.....	261
10.3	吸附树脂提取分离维生素.....	261
10.4	中药有效成分的吸附分离.....	262
10.4.1	黄酮类成分的提取.....	263
10.4.2	皂苷类成分的提取.....	269
10.4.3	生物碱的提取.....	272

10.4.4 酸性中药成分的提取..... 280

10.4.5 其他中药成分的提取..... 281

参考文献..... 284

第 1 章 概 论

吸附是自然界存在的最常见的现象之一。在历史上人类很早就能够利用吸附作用来达到将某些混合物分离的目的。例如，在《圣经》中记述了一段关于摩西将苦水变成甜水的故事。当时摩西带领以色列人经过一处叫玛啦（Marah）的地方，那里到处是苦咸水。为了解决人们的喝水问题，摩西向上帝祈祷，结果上帝赐给他一棵树，当他把树投进水中时，水就变甜了，玛啦的苦水就变得可饮用了。据此推测，所谓上帝赐予的“神木”很可能是一棵腐朽的树干。现在知道，腐朽的木质纤维素对镁离子有很好的吸附作用（离子交换），因为水中的苦味主要是由镁离子引起的。公元前我国古代的人们就知道利用沙层或岩石层将水纯化以供饮用。吸附作用与人们的日常生活密切相关，例如，肥皂、去污剂、乳化剂、染色、印刷等都是由于表面活性吸附作用的结果。

1.1 吸附作用

从科学的角度说，吸附（adsorption）作用是两个不可混合的物质相（固体、液体或气体）之间的界面性质，在这种两相界面上一相的组分得到浓缩，或者两相互相吸附形成界面薄膜。吸附作用基本上是界面上分子间或原子间作用力所产生的热力学性质所决定的。吸附体系由吸附剂（adsorbent）和吸附质（adsorbate）组成。吸附剂一般是指固体或能够进行吸附的液体，吸附质一般是指能够以分子、原子或离子的形式被吸附的固体、液体或气体。吸附过程分为物理吸附（physisorption）和化学吸附（chemisorption）两大类。物理吸附是一种只通过弱相互作用进行的可逆性吸附；吸附剂和吸附质之间是非共价的，物理吸附作用的能量一般小于 $63\sim 84\text{kJ/mol}$ 。在物理吸附过程中，液体或气体中的分子通过范德华引力、偶极-偶极相互作用、氢键等在固体材料的表面上结合。化学吸附一般涉及吸附剂和吸附质之间的强相互作用，包括吸附质内或吸附质之间原子的重排，吸附剂表面和吸附质之间发生化学反应形成共价键、配合键或离子键。化学吸附过程的能量一般超过 $84\sim 126\text{kJ/mol}$ 。

通过设计出能与吸附质具有特定相互作用的吸附剂，就可以将一定的吸附质从混合物中高选择性地分离出来。吸附作用的这种选择性在科学技术与工业生产

的许多方面具有重要应用价值。例如，具有特殊吸附能力的吸附剂通过专一性的吸附作用可以实现从复杂的生物混合物体系中对某种物质的快速检测，从而实现疾病的快速诊断；利用物理或化学吸附作用可以组装和合成具有光、电、磁等功能的元器件。由这类吸附作用选择性发展起来的分离科学是现代工业的技术基础之一。石油化工、冶金、化工、微电子、核能、制药、环境工程、食品等工业领域都涉及各种各样的分离技术。

1.2 吸附分离材料的分类

按照材料分类学原则，通常根据材料性能和使用目的的不同，可以将各种材料归类于结构材料和功能材料两大类，前者通常以材料自身的力学性能作为其使用依据和最终目的，而后者则以材料所具有的某些独特的非力学“功能”作为其使用依据和最终目的。本书重点介绍的材料就是那些具有吸附分离功能的一类材料。

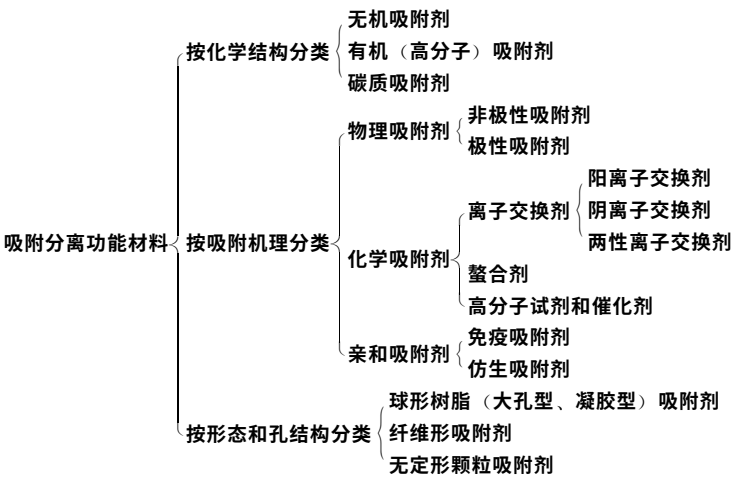
吸附分离功能材料是功能材料的重要领域，是一个涉及多学科的交叉领域。通过不同学科专家的广泛研究，吸附分离功能材料在数十年内获得了突飞猛进的发展，材料新品种不断出现，应用范围日益扩展。吸附分离功能材料包括无机材料和有机高分子材料两大类。但是，在吸附分离材料的分类上有许多种方法。最近我们参考了有关的文献，对吸附分离材料进行了较系统的分类^[1]。按照这种分类法，吸附分离材料可以从不同的角度进行分类，例如，从材料的化学结构角度分类，可以分为无机吸附剂、高分子（有机）吸附剂和碳质吸附剂三类；按材料的吸附机理进行分类，可以分为化学吸附剂、物理吸附剂和亲和吸附剂三类；还可按材料的形态和孔结构进行分类，可以分为球形颗粒（大孔和微孔型，后一种也称凝胶型）吸附剂、纤维形吸附剂、无定形颗粒吸附剂三类。吸附分离功能材料分类系统可见表 1.1。

吸附分离材料按化学结构分类，可分为无机吸附剂、高分子吸附剂以及碳质吸附剂三类。无机吸附剂是指具有一定晶体结构的无机化合物，大多数是天然的无机物，往往具有离子交换性质，因此通常称为无机离子交换剂（见第 2 章）。例如，沸石、蒙脱土等，其中应用最为广泛的无机分离材料要数合成的硅胶和分子筛，常用作高选择性吸附剂（色谱的固定相）和催化剂载体。

有机高分子吸附分离材料是由烯类单体聚合制得的。通过改变聚合单体的组成和聚合的方法可以制得不同结构的吸附材料，这类材料还可以进一步用化学的方法功能基化从而制得带有各种功能基团的吸附材料，因而种类更多，应用范围更广。这类材料不但能像无机吸附剂那样通过阳离子交换机理和孔径选择性机理

吸附分离物质，而且吸附作用包括螯合、阴离子与阳离子间的电荷相互作用、化学键合、范德华引力、偶极-偶极相互作用、氢键等，是无机吸附材料不可比拟的（见第 2 章、第 3 章）。

表 1.1 吸附分离功能材料分类系统



碳质吸附剂是一类介于无机吸附剂和有机吸附剂之间的一类吸附材料，包括活性炭、活性碳纤维以及炭化树脂（见第 4 章）。制备活性炭的原料来源广泛且成本低廉，例如，木屑、泥煤、褐煤、沥青以及其他有机工业废品等，因此活性炭在工业领域受到广泛欢迎。

按照吸附机理，吸附材料可以分为化学吸附材料、物理吸附材料和亲和吸附材料三类。在吸附过程中通过生成化学键的吸附称为化学吸附。能够生成化学键进行吸附的材料又称化学吸附剂。化学吸附剂一般都是有机高分子材料为基础的吸附材料。吸附过程形成的化学键可以是离子键、配位键和容易经过一定的化学反应发生裂解的共价键，相应的吸附剂分别为离子交换剂、螯合剂、高分子试剂或高分子催化剂。对于有机高分子离子交换剂来说，又有阳离子交换剂、阴离子交换剂以及两性离子交换剂（例如一些热再生树脂和蛇笼树脂）。螯合吸附剂属于特殊的离子交换剂，吸附金属离子除了形成离子键之外还形成若干配位键，例如，含有氨基二乙酸基、膦酸基、氨基膦酸基等的聚合物树脂^[2]。高分子试剂是一类通过一定的化学键，包括离子键和共价键，与小分子的试剂或反应底物结合形成的高分子材料。这种材料经历进一步化学反应之后，生成的产物通过温和的条件从高分子材料上解脱释放出来。在 高分子试剂上进行有机合成，通过简单的过滤方法就可以实现反应中间体或反应产物的分离，可大大简化合成的操作过程。利用高分子试剂成功地实现了固相肽（低聚核苷酸、多糖）的合成并实现了

规模生产（见第 8 章）。高分子催化剂是将有催化活性的功能基或小分子，通过共价键、配位键或离子键结合到高分子的载体上形成的固相催化剂。高分子催化剂的特点是用简单的过滤方法就可以实现与反应溶液体系分离，重复使用。通过形成共价键的化学吸附，也可以实现物质的分离。随着组合化学的发展，这类吸附分离功能高分子材料作为清除树脂已在溶液相组合合成过程中广泛用于清除过量的反应物和副产物。化学吸附剂的再生或吸附质的解吸一般都需要采用化学试剂（通常为酸或碱）来完成。

物理吸附剂是一类通过弱相互作用，包括范德华引力、偶极-偶极相互作用、氢键等作用力进行吸附的吸附剂。其中，具有典型的弱相互作用的吸附分离材料是高分子吸附剂（通常称为吸附树脂）（见第 3 章）。这类材料的极性分为非极性、中极性、强极性三类。非极性吸附剂是以二乙烯基苯交联的聚苯乙烯大孔树脂以及由低交联聚苯乙烯用后交联的方法制备的大网树脂为代表。这些树脂化学结构类似，只是孔径和比表面积不同，从而对吸附质的分子大小呈现出不同的选择性。这些树脂吸附剂主要通过范德华引力从水溶液中吸附具有一定疏水性的物质。交联聚丙烯酸甲酯、交联聚甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸酯与苯乙烯的共聚物，由于树脂内含有极性的酯基属于中极性吸附剂，这类吸附剂从水中吸附物质时，除了范德华引力作用之外，氢键也起一定作用。带有强极性功能基团的树脂，包括树脂内含有亚砷基团的吸附树脂、含有酰氨基团的聚丙烯酰胺树脂、脲醛树脂、两种功能基团和多种功能基团的复合吸附树脂，例如南开大学的 S-8、S-038 树脂等，属于一类强极性的吸附分离材料。这些吸附剂对吸附质的吸附主要是通过氢键作用和偶极-偶极相互作用进行的，因此其中的一些品种也称为氢键吸附剂。这类吸附剂在天然产物和中草药成分的分离纯化中有重要的应用价值（见第 10 章）。按极性大小对物理吸附剂很难进行严格分类，例如，有的聚合物吸附剂含有少量酯基的中极性基团作交联剂（如双丙烯酸乙二醇酯）的聚苯乙烯树脂，其性质介于非极性与中极性吸附剂之间。

亲和吸附剂是根据生物亲和原理，利用氢键、范德华引力、偶极-偶极相互作用等多种作用力的空间协同作用，对目标物质的吸附呈现专一性或高选择性（见第 6 章），在生化物质分离、临床检测、血液净化治疗等方面具有重要作用（见第 9 章）。这类吸附剂将诸如抗原-抗体、药物（或激素）-受体、酶-底物、互补 DNA 链等这些互相识别的主客体中的主体分子或客体分子固定在高分子载体上，形成亲和吸附剂，对客体分子或主体分子专一性地结合。亲和吸附剂由于抗原、抗体、酶、受体、DNA 均为生物大分子，在固定化过程中容易失活，因此人们多采用识别部位的某一片断或其中的一个或几个基团共价结合在高分子载体上，合成出具有较高选择性的吸附剂，这类吸附剂也称为仿生吸附剂。仿生吸附

剂成本低，可实现化学合成进行制备。

吸附分离材料的形态可以分为球形（有时称珠状）、纤维形和无定形三类。活性炭和天然沸石多为无定形吸附剂；人工合成的高分子吸附剂和分子筛主要是球形的；根据一些特殊的要求可以加工为条状或纤维状。在不同类型的吸附分离材料中，孔结构是限制吸附选择性的一个重要因素。无机吸附剂、碳质吸附剂中，微孔结构起重要作用，对于气体吸附更是如此。对于高分子吸附剂（吸附树脂）而言，其孔结构可以是微孔（凝胶型）、中孔（良溶剂致孔）、大孔（非良溶剂致孔）、特大孔（高分子致孔剂致孔）、均孔（又称大网树脂，由后交联技术制备）等。在某一种具体的应用实例中，可以选择适当孔结构的吸附剂使用。

对于吸附材料尽管进行了以上的分类，对于一种材料而言，很难将它归为某一固定的类型中。例如，活性炭材料在对气体的吸附中主要是通过其上的孔结构性质进行的物理吸附，而在用作脱色的场合中则除了孔结构吸附作用外还可能有化学吸附作用。此外需要说明的是，在环境科学和工程领域中，常常需要使用多种吸附分离材料同时进行处理才能达到预期的目的（见第 5 章）。因此，需要根据处理对象的成分组成和组分的化学结构和性质合理地选择吸附分离材料。在色谱分离材料方面更是利用了吸附材料的多种吸附力的综合作用结果（见第 7 章）。

1.3 吸附分离材料的发展前景

自从发现“碱交换”（即后来人们称为的“离子交换”）概念的 150 年和发现“色谱”现象的 100 年来，作为物质分离基础的吸附分离材料引起了广大科学工作者的兴趣。此后人们开发了许多天然矿物质，例如沸石、木炭、纤维素，用于复杂物质的吸附分离作用。1905 年，人们首次合成了实用的无机离子交换剂硅酸铝钠盐，称为人工沸石，后来合成的磺化煤用于锅炉给水的软化。20 世纪 40 年代合成有机离子交换树脂和随后的吸附树脂的出现使吸附分离功能材料的发展进入了一个新阶段，这些材料在吸附分离领域得到了更为广泛的应用。通用的离子交换树脂和吸附树脂吸附分离材料已在物质纯化和分离、水处理、环境污染控制、色谱分离方面实现了工业规模的应用。

现在具有吸附分离功能的材料，既有合成的也有天然的，既有有机材料也有无机材料，包括离子交换树脂、吸附树脂、活性碳纤维、聚合物载体等。这些材料已广泛应用于物质纯化和分离、水处理、环境控制、色谱分离、有机合成、生物医学工程。吸附分离材料的研制和应用已涉及化学化工、环境科学、分析化学、合成化学、生物医药、电子工业等领域。主要的研究领域如下。

① 母体形态 单分散的有机聚合物颗粒由于具有优异的流体动力学特性，

因此越来越受到广泛重视。粒径增大至数毫米的聚合物颗粒由于单个球状体上的功能基负载量高,因此在组合合成上有实际意义。另一方面纳米化的聚合物微球由于极高的比表面积和反应活性,使得这类聚合物微球成为吸附分离领域在胶体晶体和纳米模板制备新型材料极为活跃的方向之一。纤维形的吸附分离材料由于具有高的表面吸附活性和低的扩散效应,因此在许多领域得到重视。

② 吸附专一性 常规的吸附分离材料在解决一般的大规模分离方面相对于其他类型的材料已显示出很大的优越性,但是常规分离材料缺乏对分离物质的选择性。为了克服这一不足之处,人们在如何提高吸附分离材料的选择性方面进行了大量的研究工作,例如,在基质材料上设计具有与吸附质能够专一结合的(物理的和化学的)功能基团;通过模板分子印迹的方法合成对吸附质具有专一吸附特性的分子印迹材料。不管在什么领域,吸附分离材料的专一性都是值得研究的重要课题。真正针对吸附质做到“量体裁衣”,想要分离什么物质就专门合成能够用于该类物质分离的材料,这仍然是吸附分离研究工作者想要实现的愿望。

③ 应用领域的开拓 前面已经述及,吸附分离材料已经广泛应用于水的处理和净化、环境控制、医用的有毒物质分离净化和药物的分离纯化等。生物活性物质在吸附分离材料上固定化进行蛋白质、核酸的分离纯化,在生物工程和生物技术领域具有重要的意义;利用化学键结合的吸附分离材料进行固相有机合成和反应混合物的分离、产物的纯化,在新型药物的研制中起到非常关键的作用,但是新型聚合物载体的开发和高通量筛选结合仍然是组合化学领域研究的课题;微量和痕量物质在吸附分离材料上的富集和分析、鉴定是吸附分离材料具有广泛应用前景的新技术;利用吸附原理制备具有光电功能的新材料也在迅速发展。随着技术的发展,吸附分离材料也必将有更加广阔的发展前景。

参 考 文 献

- 1 马建标, 黄文强. 吸附分离功能高分子材料的合成与应用. 见: 何天白, 胡汉杰主编. 功能高分子与新技术. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 2 何炳林, 黄文强主编. 离子交换与吸附树脂. 上海: 上海科技教育出版社, 1995

第2章 离子交换分离材料

2.1 概述

离子交换剂一般是指含可解离成离子基团的固态物质（液体离子交换剂则是液态的）。当离子交换剂与含有其他离子的溶液接触时，溶液中的离子与离子交换剂上可解离的抗衡离子发生交换，即离子交换现象。除了可发生离子交换的离子外，离子交换剂上的任何组分或基团都不会进入或溶解于发生交换的溶液中。离子交换过程是自然界中最基本的过程。早在公元前 3000 年人们就注意到土壤中的离子交换现象。公元前 384~322 年，亚里士多德注意到海水和咸水经过沙石层或岩层后得到一定的纯化。但真正观察到离子交换现象并给予了合理解释的是在 19 世纪 50 年代，Thompson^[1]和 Way^[2]报道了耕种过的泥土能与铵离子、钙离子和镁离子等多种碱发生交换，提出了“碱交换”的概念。现在一般认为离子交换现象的发现时间为 1850 年，此后发现了许多天然矿物质（如沸石）具有离子交换作用。最引人注目的离子交换现象是，用 NaCl 溶液可把白榴石（ KAlSi_2O_6 ）转化成方沸石（ $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ）。反过来，用 KCl 溶液处理又可把方沸石转化成白榴石。由于当时发现的天然沸石矿很少，1905 年，Gans 首次合成了实用的无机离子交换剂——凝胶型的硅酸铝钠盐，称为人工沸石^[3]，用于锅炉给水的软化。由于人工沸石具有产品形态重复性差和不耐酸的缺点，使用了近 40 年后逐渐被后来发展起来的性能优异的合成有机离子交换树脂所取代。离子交换树脂具有力学强度高、交换基团的种类变化范围大、交换容量高、交换动力学性能好等优点。20 世纪 40 年代合成晶形沸石的出现，使无机离子交换剂再度受到人们的重视。这主要得益于沸石作为洗涤剂助剂和在污水处理方面的大量使用（主要优点是沸石的廉价），以及无机离子交换剂的一些特殊的耐辐射和耐高温等性能。目前，离子交换树脂的应用领域、范围远比无机离子交换剂广，但无机离子交换剂的使用吨位超过前者。

2.1.1 离子交换分离原理

离子交换体系是由离子交换剂和与之接触的溶液组成的。离子交换作用即溶