

化学分离富集方法及应用

《化学分离富集方法及应用》编委会编著

中南大学出版社

内 容 提 要

本书较系统地介绍了沉淀、蒸馏与挥发、溶剂萃取、离子交换与吸附、色谱、电化学、泡沫浮选、选择性溶解、膜分离、其它特殊方法等十大类分离富集方法。简述了方法基本原理和特点，详细讨论了其实际应用，列举了大量应用实例，书末还附有物质名称索引。该书内容全面、新颖，实用性强，可供科研、厂矿单位的分析测试工作者和有关专业工艺过程技术人员使用，也可供高等院校、中等专业学校的有关专业师生参考。

《化学分离富集方法及应用》

编委会

主 编：周春山

副 主 编（按姓氏笔画排列）：

丁长兴 严纪良 范 键 符 斌
裘立奋 蔡绍勤 薛潮明

编 委（按姓氏笔画排列）：

丁长兴 吴辛友 严纪良 范 键 周春山 周根林
符 斌 郭 鹏 赖志辉 裘立奋 蔡绍勤 熊兴安
薛汝弼 薛潮明

编写人员（按姓氏笔画排列）：

丁长兴 王 艳 吴辛友 严纪良 严规有 范 键
周春山 周根林 符 斌 郭 鹏 赖志辉 裘立奋
蔡绍勤 熊兴安 薛汝弼

序

凡是涉及化学的领域几乎都离不开化学分离。近年来物料的分离富集技术发展十分迅速，在生产实践和科学研究中的地位日益重要，已经形成一门学科分支，广泛应用于化学、化工、选矿、冶金、农业、医药、生命科学等各个领域，不仅有独特的工艺技术，而且有其基础理论体系。

分离富集方法种类繁多，而且随着科学技术的发展，不断有新方法问世。本书的作者们追踪分离富集方法的最新进展，并根据自己多年的实际工作经验，选取溶剂萃取、蒸馏与挥发、离子交换、色谱和膜分离等十一类常用的技术，构成本书内容。在对各类方法原理及有关仪器设备进行简要阐述的基础上，着重对实际应用深入讨论，力求详细介绍每类方法的有关内容，还汇入了部分比较新颖、全面、具有典型性的工业应用范例。本书不仅可以作为化学分析工作者制订分离分析方案的依据，也可供从事其它行业的科技人员作重要参考，对刚从事分离的工作人员可以起入门向导的作用，对已有一定实际经验的工作者进修提高也会有帮助。

我个人也曾从事过一点此领域的学习和研究，深感这方面资料不足和写出一本比较系统的专著实非易事，谨向读者推荐此书，并向作者们表示敬意。

王淀佐

前 言

化学分离和富集技术，对于分析测试和许多生产过程来说，是非常重要的。一个好的分离或富集方法，不仅可以提高分析或产品质量，而且可以节省仪器设备投入，提高工作速度，收到事半功倍的效果。现代科学技术和工农业生产的发展，对物质的分离富集技术不断提出越来越高的要求。为适应这一需要，中国有色金属分析信息网组织有关专家编写了这本书。

全书十二章，列举了沉淀、蒸馏与挥发、溶剂萃取、离子交换与吸附、色谱、电化学、泡沫浮选、选择性溶解、膜分离及其它特殊方法等十大类分离富集方法，简要叙述了方法原理和特点，详细讨论了其实际应用，并汇集了大量应用实例。内容以分析化学中的分离富集为重点，部分章节亦选编了工业应用实例。本书内容全面、系统、新颖，理论与实践有机结合，既适合各层次分析工作者的需要，也可供从事其它有关专业的工程技术人员和科研工作者参考。

本书按分离富集方法编排章节，为方便读者使用，书末列有物质名称索引，由此可以迅速查阅待研究物质的有关分离、测定方法。

全书由中南工业大学周春山主编，具体编写分工如下：丁长兴，第1，12章；薛汝弼，第2，8章；蔡绍勤，第3，9章；赖志辉、范健、严纪良，第4章；吴辛友，第5章，第6章第8节；周春山、熊兴安、王艳，第6章；严规有，第7章；裴立奋，郭鹏，第10章；符斌，周根林，第11章。

中南工业大学、北京有色金属研究总院、北京矿冶研究总院、株洲冶炼厂、株洲硬质合金厂等单位对本书的编写给予了大力支持。在成书过程中，始终得到中国有色金属工业总公司科技开发局的指导和关心，有色金属系统和其他行业的兄弟单位亦给予了许多鼓励、关心和支持。株洲冶炼厂苏德教授高工参与了编书的策划工作，并提出了许多指导性意见。中国科学院和中国工程院院士王淀佐教授应编委会之邀，欣然为本书作序。趁本书的出版，在此一并表示衷心谢意。

我们希望本书的出版，将能对分离学科的发展，对涉及分离学科的行业和领域的振兴与发展作出有益的贡献。

限于作者的学识水平，书中错漏在所难免，恳请广大读者指正。

《化学分离富集方法及应用》
编委会

目 录

1 概论	(1)
1.1 分离富集在分析化学中的作用	(3)
1.2 分离富集方法	(4)
1.3 分离方法的评价	(7)
1.4 分离富集技术的发展趋势	(9)
2 沉淀	(13)
2.1 沉淀生成的条件	(13)
2.1.1 溶度积和同离子效应	(13)
2.1.2 盐效应	(14)
2.1.3 氢离子浓度及络合剂的影响	(14)
2.1.4 有机溶剂的影响	(15)
2.1.5 温度的影响	(15)
2.2 沉淀生成过程	(16)
2.2.1 核的生成和过饱和状态	(16)
2.2.2 沉淀的生成速度和颗粒大小	(17)
2.2.3 陈化	(17)
2.3 晶形沉淀与胶体	(18)
2.4 分级沉淀	(18)
2.5 共沉淀	(19)
2.5.1 共沉淀机理	(19)
2.5.2 影响共沉淀的因素	(20)
2.6 均相沉淀	(21)
2.7 沉淀操作条件的选择	(22)

2.8	常量组分的沉淀分离	(23)
2.8.1	无机沉淀剂沉淀法	(23)
2.8.2	基体沉淀法	(28)
2.8.3	有机沉淀剂沉淀法	(30)
2.9	微量元素的共沉淀分离富集	(38)
2.9.1	利用无机共沉淀剂分离富集	(40)
2.9.2	利用有机共沉淀剂分离富集	(58)
3	蒸馏与挥发	(68)
3.1	蒸馏	(69)
3.1.1	相对挥发度	(70)
3.1.2	理论塔板数和芬斯克(Fenske)方程	(71)
3.1.3	应用实例	(72)
3.2	挥发分离	(78)
3.2.1	痕量组分的挥发	(78)
3.2.2	主要组分的挥发	(91)
3.2.3	有机基体的灰化	(101)
4	溶剂萃取	(112)
4.1	溶剂萃取过程及特征参数	(112)
4.1.1	分配常数	(112)
4.1.2	分配比	(114)
4.1.3	萃取率	(114)
4.1.4	分离系数	(117)
4.2	溶剂萃取体系类型	(117)
4.2.1	螯合物萃取体系	(117)
4.2.2	离子缔合物萃取体系	(121)
4.2.3	酸性磷类萃取	(127)
4.3	提高萃取率及选择性的方法	(127)

4.3.1	提高螯合物萃取率及选择性的方法	(128)
4.3.2	提高离子缔合物萃取率及选择性的方法	(133)
4.4	常用萃取体系及应用实例	(134)
4.4.1	乙酰丙酮	(135)
4.4.2	噻吩甲酰三氟丙酮	(138)
4.4.3	1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基代吡唑酮	(150)
4.4.4	8-羟基喹啉	(155)
4.4.5	二甲基乙二肼	(159)
4.4.6	铜铁试剂	(163)
4.4.7	N-苯甲酰基-N-苯基羟胺	(168)
4.4.8	双硫脲	(172)
4.4.9	二乙基二硫代氨基甲酸钠	(180)
4.4.10	吡咯烷二硫代氨基甲酸铵	(186)
4.4.11	二安替比林甲烷	(193)
4.4.12	二-(2-乙基己基)磷酸	(201)
4.4.13	三正辛胺	(212)
4.4.14	大环多元醚	(223)
4.4.15	硫氰酸盐	(230)
4.4.16	氯化物	(237)
4.4.17	溴化物	(251)
4.4.18	碘化物	(260)
5	离子交换与吸附	(279)
5.1	离子交换剂	(279)
5.1.1	离子交换树脂的化学结构	(280)
5.1.2	离子交换树脂的类型	(281)
5.2	离子交换平衡	(284)
5.2.1	离子交换反应	(284)
5.2.2	离子交换的亲合力	(284)

5.2.3	离子交换反应的平衡常数	(286)
5.2.4	分配系数和分离因子	(286)
5.3	离子交换分离方式	(287)
5.3.1	静态法	(287)
5.3.2	动态法	(288)
5.4	离子交换实验技术	(290)
5.4.1	洗提剂	(290)
5.4.2	离子交换柱	(291)
5.5	离子交换分离的应用	(293)
5.5.1	一般离子交换分离	(293)
5.5.2	螯合树脂分离富集	(307)
5.6	吸附分离及应用	(310)
5.6.1	巯基棉吸附	(311)
5.6.2	黄原酯棉吸附分离	(320)
5.6.3	泡沫塑料吸附分离	(323)
5.6.4	无机吸附剂吸附分离	(328)
6	色谱法	(334)
6.1	概述	(334)
6.1.1	色谱法基本原理	(334)
6.1.2	色谱理论	(337)
6.2	气相色谱	(339)
6.2.1	气相色谱原理与仪器	(339)
6.2.2	气相色谱分离系统选择	(345)
6.2.3	气相色谱常用检测器	(351)
6.2.4	气相色谱的应用	(358)
6.3	高效液相色谱	(365)
6.3.1	高效液相色谱流程和设备	(365)
6.3.2	液相色谱分离类型的选择	(369)

6.3.3	色谱柱和固定相的选择	(370)
6.3.4	流动相的选择	(388)
6.3.5	高效液相色谱分离法的应用	(392)
6.4	离子交换色谱、离子色谱和离子对色谱	(411)
6.4.1	方法原理	(411)
6.4.2	应用	(421)
6.5	薄层色谱	(436)
6.5.1	方法原理	(436)
6.5.2	应用	(438)
6.6	凝胶色谱法	(440)
6.6.1	原理和分类	(440)
6.6.2	应用	(443)
6.7	超临界流体色谱	(444)
6.7.1	方法原理	(444)
6.7.2	应用	(445)
6.8	萃取色谱	(447)
6.8.1	原理和特点	(447)
6.8.2	萃取色谱实验技术	(448)
6.8.3	常用的萃取色谱体系	(452)
6.8.4	萃取色谱分离的应用	(462)
7	电化学分离	(481)
7.1	电解分离法	(481)
7.1.1	基本原理	(481)
7.1.2	电解分离法的分类和应用	(485)
7.2	电泳分离法	(491)
7.2.1	原理	(491)
7.2.2	分类	(493)
7.2.3	应用	(495)

7.3	电渗析分离法	(496)
7.3.1	基本原理	(496)
7.3.2	电渗析法的应用	(498)
7.4	化学修饰电极分离富集法	(499)
7.4.1	原理	(499)
7.4.2	修饰电极的应用实例	(499)
7.5	溶出伏安法	(501)
7.5.1	原理	(501)
7.5.2	溶出分离法的应用	(502)
7.6	控制电位库仑分离法	(504)
7.6.1	基本原理	(504)
7.6.2	控制电位库仑法的应用	(505)
8	浮选分离	(508)
8.1	装置与操作	(510)
8.2	离子浮选	(510)
8.2.1	影响无机离子浮选效率的主要因素	(510)
8.2.2	在无机酸或络合剂溶液中的离子浮选	(515)
8.2.3	在有机试剂溶液中的离子浮选	(518)
8.3	沉淀浮选	(520)
8.3.1	影响沉淀浮选的主要因素	(520)
8.3.2	无机捕集沉淀剂浮选分离	(522)
8.3.3	有机捕集沉淀剂浮选分离	(524)
8.4	溶剂浮选	(526)
8.4.1	通气浮选	(527)
8.4.2	振荡浮选	(529)
9	选择性溶解	(534)
9.1	恒电位电解法	(534)

9.2	溶剂法	(536)
9.3	选择性溶解方法的应用	(539)
9.3.1	选择性溶解基体	(539)
9.3.2	部分溶解基体	(542)
9.3.3	选择性溶解痕量元素	(544)
10	膜分离	(555)
10.1	概述	(555)
10.2	膜分离方法	(560)
10.2.1	微孔过滤	(560)
10.2.2	反渗透	(565)
10.2.3	超过滤	(574)
10.2.4	液膜	(577)
10.2.5	其它膜分离方法	(585)
10.3	膜分离方法的应用	(591)
10.3.1	水处理	(591)
10.3.2	元素的分离、富集	(595)
10.3.3	金属、物质的分离、回收	(598)
10.3.4	气体分离	(599)
10.3.5	其它方面	(600)
11	其他分离方法	(603)
11.1	火试金法	(603)
11.1.1	试金器皿	(604)
11.1.2	火试金法中的常用试剂	(605)
11.1.3	熔炼	(609)
11.1.4	铅试金法	(611)
11.1.5	铋试金法	(617)
11.1.6	镍铈试金法	(618)

11.1.7	铋试金法·····	(619)
11.1.8	其它试金法·····	(619)
11.2	包结化合物·····	(621)
11.2.1	基本结构·····	(621)
11.2.2	几类包结化合物·····	(622)
11.2.3	包结化合物在分离上的应用·····	(625)
11.3	冠醚化合物·····	(627)
11.3.1	结构与命名·····	(627)
11.3.2	冠醚化合物的主要化学特性·····	(632)
11.3.3	冠醚化合物在金属离子分离方面的应用·····	(637)
11.4	环炉技术·····	(643)
11.4.1	基本原理·····	(643)
11.4.2	环炉·····	(643)
11.4.3	操作方法·····	(646)
11.4.4	环炉分析方法及其特点·····	(646)
11.4.5	应用·····	(647)
11.5	区域熔融·····	(650)
11.5.1	基本原理·····	(650)
11.5.2	区域提纯技术·····	(653)
11.5.3	区域提纯的应用·····	(656)
12	分离方法的选择·····	(663)
12.1	分离方法选择准则·····	(663)
12.2	影响分离方法选择的因素·····	(664)
12.2.1	样品的性质·····	(664)
12.2.2	分析的要求·····	(666)
12.3	处理问题的方法·····	(667)
	索引·····	(669)

1 概 论

物质的分离富集是化学学科的重要研究内容之一。回顾化学的发展历史便可发现：化学的发展离不开分离富集。元素周期表中各个元素的发现，经典的化学分离和提纯方法都曾起过重要作用。从本世纪开始，各种天然放射性元素的逐个发现，人工放射性元素的获得，原子核裂变现象的最终确证，各种超铀元素的制备和合成，几乎都离不开各种化学分离技术。近年来生命科学的许多重要成就，也都与分离科学有着紧密联系。

在应用科学方面，各种分离技术的应用对于开发宝贵的地下资源起着重要的作用。与能源密切相关的石油工业，其中每一重要生产环节，几乎都离不开分离科学技术。原子能的利用是在解决了作为核燃料的铀和钚的提取以及铀同位素分离获得成功之后，才得以蓬勃发展的。近代材料科学（包括电子材料，光纤材料，超导材料，功能材料等）的研究，诸如超纯硅、锗及化合物半导体砷化镓、磷化镓的制备提纯和分析；高纯稀土及其化合物的分离提取和分析等等，均与精馏、区域熔融、溶剂萃取、离子交换、色谱等分离技术密切相关。稀有、稀散、稀贵金属的分离提取和分析，亦需采用各种先进的分离富集技术。由此可见，分离富集技术内容极其丰富，已广泛应用于化学工业、选矿冶金、农业、医学等领域，并已形成一门独立的新学科——分离科学，成为自然科学和应用科学中的一个重要分支。

对物质的分离，罗尼（Rony）曾提出这样的定义：“分离（Separation）是一种假设的状态，在这种状态下，物质被分开（isolation）了。就是说，含有 m 种化学组分的混合物被分成 m

个常量范围。换言之，任何分离过程的目的就要把 m 个化学组分分成 m 种纯的形式，并把它们置于 m 个独立的容器中”。这里用一种“假设的状态”，是因为从理论上讲，把一个混合物的组分进行完全的分离是不可能的。所谓的已被分离的化合物或组分实际上并没有完全的分开。即使是 99.9999% 的纯硅，也意味着含有 0.0001% 的其它组分。因此分离过程大致有两种情况，即组分离——把性质相似的组分一起分离；单一分离——把某一组分以纯物质形式分离。工业上纯物质的分离提取、分析化学上纯基体的制备或某一组分的分离分析均属后者。

分析化学中的分离是以定量分析为目的，分离干扰组分，以提高方法的专一性。富集是从大量基体物质中将欲测量的组分集中到一较小体积溶液中，从而提高检测灵敏度。在分析化学中常把测定之前进行的分离过程称之为预富集。分离与富集在分析过程中往往是同时实现的。也就是说，通常在分离干扰组分的同时，待测组分也得到富集，若直接分离待测组分，分离过程当然也是富集过程。

分离方法种类繁多，特别是近 20 年来，随着科学技术的进步，各种方法互相渗透，分离富集技术取得很大进展，经典的分离技术不断完善，新技术、新方法不断涌现。限于篇幅，本书只能重点讨论实验室规模的分离方法，并以分析化学的应用为主，也兼顾其他方面。虽然分析化学中的分离富集方法与工业生产规模的工艺流程有所区别，但所依据的分离原理是完全一致的，常常可以互相借鉴、引用。可以认为：分析化学中分离富集方法是缩小了的化学工艺流程，只要适当地调整某些因素，就可将分析化学中分离方法用于化工、湿法冶金，稀贵金属的提取、分离和纯化，环境治理等领域。因此研究和应用分离技术是具有重要的理论和经济价值的，对推动分析化学的进步，以及化工、冶金工艺过程的改进乃至高新材料的研制、生命科学的研究都有着重要的意义。

1.1 分离富集在分析化学中的作用

随着科学技术的发展，现代分析化学的分析对象越来越复杂，待检测组分含量越来越低，在地球和宇宙科学、环境科学、生命科学、材料科学以及医学和考古学中，经常要求检测 $\mu\text{g/g}$, nm/g , pg/g 甚至更低含量的组分。目前虽然有许多灵敏度和选择性很高的仪器分析方法，但在分析实践中，常常由于存在基体效应以及其它各种干扰而难以得到准确的结果，因此分离富集仍然是分析方法中不可缺少的重要环节。在以下几种情况下，一般都必须采用适当的分离富集技术，才能保证获得准确可靠的分析结果：

- (1) 样品中存在干扰物质；
- (2) 待测组分在样品中分布不均匀；
- (3) 待测痕量组分的含量低于测定方法的检测限；
- (4) 没有合适的标准参考物质；
- (5) 样品的物理、化学状态不适于直接进行测定；
- (6) 样品本身剧毒或具有强放射性等等。

显而易见，分离富集的目的旨在消除干扰，并提高待测痕量组分。它不仅延伸待测痕量组分的检测下限，而且对于提高化学分析和近代仪器分析结果的精密度、准确度、扩展仪器分析的应用领域，均有重要作用。表 1-1 列出了分离富集对延伸分析方法检出限的作用，一般可使分析方法的检出限降低 1~3 个数量级。

回顾分析化学发展的历史，可以清楚地发现，70 年代以来，化学和化学反应在分析化学中的重要性又被人们所重视，正如著名分析家 Laitinen 在 1980 年预言的：“信不信由你，化学正在回到分析化学”。事实正是如此，以化学和化学反应为基础的分离富集技术在分析化学中正发挥重要作用。在大多数分析实验室