

第8章 分析化学中常用的分离和富集方法

教学目的：学习各种常用分离和富集方法的原理、特点及应用，掌握复杂体系的分离与分析；分离法的选择、无机和有机成分的分离与分析。

教学重点：掌握各种常用分离和富集方法的原理、特点及应用。

教学难点：萃取分离的基本原理、实验方法和有关计算。

8.1 概述

干扰组分指样品中原有杂质（溶解）或加入试剂引入的杂质，当杂质量少时可加掩蔽剂消除干扰，量大或无合适掩蔽剂时可采用分离的方法。

分离完全的含义：（1）干扰组分少到不干扰；（2）被测组分损失可忽略不计。

完全与否用回收率表示
$$\text{回收率} = \frac{\text{分离后测得的量}}{\text{原始含量}} \times 100\%$$

对回收率的要求随组分含量的不同而不同：

含量（质量分数）	回收率
1%以上	>99.9%
0.01—1%	>99%
0.01%以下	90—95%

常用的分离方法：沉淀、挥发和蒸馏、液—液萃取、离子交换、色谱等。

8.1.1 沉淀分离法

1. 常量组分的分离（自己看书：5分钟）

- （1） 利用生成氢氧化物
 - a. NaOH 法
 - b. NH₃ 法（NH₄⁺存在）
 - c. 有机碱法 六次（亚）甲基四胺 pH=5-6
 - d. ZnO 悬浮液法 pH=6
- （2） 硫化物沉淀
- （3） 有机沉淀剂

2. 痕量组分的共沉淀分离和富集

- （1） 无机共沉淀分离和富集
 - a. 利用表面吸附进行共沉淀 CuS可将 0.02ug的Hg²⁺从 1L溶液中沉淀出
 - b. 利用生成混晶
- （2） 有机共沉淀剂

灼烧时共沉淀剂易除去，吸附作用小，选择性高，相对分子质量大，体积也大，分离效果好。

a. 利用胶体的凝聚作用进行共沉淀：辛可宁，丹宁，动物胶 b. 利用形成离子缔合物进行共沉淀：甲基紫，孔雀绿，品红，亚甲基蓝 c. 利用“固体萃取剂”进行共沉淀。

8.1.2 挥发和蒸馏分离法

挥发法：选择性高 As 的氢化物，Si 的氟化物，As、Sb、Sn、Ge 的氯化物

蒸馏法：N—NH₄⁺—NH₃↑（酸吸收） 利用沸点不同，进行有机物的分离和提纯。

8.2 液—液萃取分离法

8.2.1 萃取分离法的基本原理

萃取：把某组分从一个液相（水相）转移到互不相溶的另一个液相（有机相）的过程。

反萃取：有机相→水相

- 优点：1.萃取分离法设备简单；2.操作快速；3.分离效果好；
- 缺点：1.费时，工作量较大；2.萃取溶剂常是易挥发、易燃和有毒的物质。

1. 萃取过程的本质

亲水性：易溶于水而难溶于有机溶剂的性质。金属离子在水中形成水合离子，具有亲水性，

常见亲水基团有：-OH，-SO₃H，-NH₂，NH。 疏水性：难溶于水而易溶于有机溶

剂的性质。常见疏水基团有：烷基，卤代烷基，芳香基萃取过程的本质就是将物质由亲水性转化为疏水性的过程。

2. 分配系数和分配比

一定温度下，溶质 A 在水相和有机相达平衡， $A(\text{水}) \rightleftharpoons A(\text{有机})$

$$K_D = \frac{[A]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}} \quad \text{--- 分配定律} \quad K_D \text{--- 分配系数，只与温度有关。}$$

分配定律适用条件：(1).稀溶液，可用浓度代替活度；

(2).溶质在两相中均以单一的相同形式存在，没有其他副反应。

$$\frac{c_{\text{有}}}{c_{\text{水}}} = D \quad D \text{--- 分配比。}$$

(1) 当 $D > 1$ 时，说明溶质进入有机相的量比留在水中的量多。在两相中以单一形式存在，溶液较稀时， $K_D = D$ 。

(2) 配比并不是常数，与溶液的酸度、溶质的浓度等因素有关。

3. 萃取百分率：表示萃取的完全程度

$$E = \frac{\text{被萃取物质在有机相中的总量}}{\text{被萃取物质的总量}} \times 100\%$$

$$E \text{ 和 } D \text{ 的关系} \quad E = \frac{c_o V_o}{c_o V_o + c_w V_w} = \frac{D}{D + V_w / V_o} \times 100\% \quad \text{等体积萃取, } E = \frac{D}{D+1} \times 100\% \quad (1) \text{ 当}$$

分配比不高时，可采用多次连续萃取的方法来提高萃取率。2.当 $D=1$ 时，萃取一次的萃取百分率为 50%；若要求萃取率大于 90%，则 D 必须大于 9；

- 设 V_w (ml) 溶液内含有被萃取物 m_0 (g)，用 V_o (ml) 溶剂萃取一次，水相中剩余被萃

取物 m_1 (g)，则进入有机相的质量是 $(m_0 - m_1)$ (g)，此时分配比为 $D = \frac{c_o}{c_w} = \frac{(m_0 - m_1)/V_o}{m_1/V_w}$

$$\text{故: } m_1 = m_0 \cdot \frac{V_w}{DV_o + V_w}$$

- 若用 V_o (ml) 溶剂萃取 n 次，水相中剩余被萃取物为 m_n (g): $m_n = m_0 \left[\frac{V_w}{(DV_o + V_w)} \right]^n$

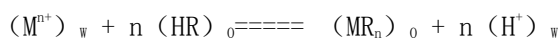
8.2.2 重要的萃取体系

1. 螯合物萃取体系
2. 离子缔合物萃取体系
3. 溶剂化合物萃取体系
4. 简单分子萃取体系

8.2.3 萃取条件的选择

(I) 萃取平衡

- 金属离子 M^{n+} 与螯合剂HR作用生成螯合物 MR_n 被有机溶剂所萃取，设HR易溶于有机相而难溶于水相，则萃取平衡表示：



平衡常数称为萃取平衡常数 K_{ex} ：

$$K_{ex} = \frac{[MR_n]_o \times [H^+]^n_w}{[M^{n+}]_w \times [HR]^n_o} \quad (8-8)$$

$$D = \frac{[MR_n]_o}{[M^{n+}]_w} = \frac{K_{ex} \cdot [HR]^n_o}{[H^+]^n_w} \quad (8-9)$$

由式(8—9)可见，金属离子的分配比决定于 K_{ex} ，螯合剂浓度及溶液的酸度。

(II) 萃取条件的选择主要考虑以下几点：

- 螯合剂的选择
- 溶液的酸度
- 萃取溶剂的选择
- 干扰离子的消除

a. 螯合剂的选择

- 螯合剂与金属离子生成的螯合物越稳定，即 K_{ex} 越大，萃取效率就越高；
- 螯合剂含疏水基团越多，亲水基团越少， $[HR]^n_o$ 越大，萃取效率就越高。
- 螯合剂浓度

b. 溶液的酸度

- 溶液的酸度越低，则D值越大，就越有利于萃取。
- 当溶液的酸度太低时，金属离子可能发生水解，或引起其他干扰反应，对萃取反而不利。
- 结论：必须正确控制萃取时溶液的酸度。
- 示例：用二苯基卡巴硫脲— CCl_4 萃取金属离子，都要求在一定酸度条件下才能萃取完全。萃取 Zn^{2+} 时，适宜pH为6.5—10，溶液的pH太低：难于生成螯合物 pH太高：形成 ZnO_2^{2-} 。

c. 萃取溶剂的选择

- 原则：
 - 金属螯合物在溶剂中应有较大的溶解度。通常根据螯合物的结构，选择结构相似的溶剂。
 - 萃取溶剂的密度与水溶液的密度差别要大，粘度要小
 - 萃取溶剂最好无毒、无特殊气味、挥发性小。

• 例如：

含烷基的螯合物用卤代烷烃(如 CCl_4 ， $CHCl_3$)作萃取溶剂

含芳香基的螯合物用芳香烃(如苯、甲苯等)作萃取溶剂

d. 干扰离子的消除

- 控制酸度：控制适当的酸度，有时可选择性地萃取一种离子，或连续萃取几种离子
示例：在含 Hg^{2+} ， Bi^{3+} ， Pb^{2+} ， Cd^{2+} 溶液中，控制酸度用二苯硫脲— CCl_4 萃取不同金属离子。

(b) 使用掩蔽剂：当控制酸度不能消除干扰时，可采用掩蔽方法。

示例：用二苯硫脲— CCl_4 萃取 Ag^+ 时，若控制pH为2，并加入EDTA，则除了 Hg^{2+} ， Au(III) 外，许多金属离子都不被萃取。

8.2.4 萃取分离技术

1. 萃取方式

在实验室中进行萃取分离主要有以下三种方式。

- a. **单级萃取** 又称**间歇萃取法**：通常用60—125mL的梨形分液漏斗进行萃取，萃取一般在几分钟内可达到平衡，分析多采用这种方式。
- b. **多级萃取** 又称**错流萃取**：将水相固定，多次用新鲜的有机相进行萃取，提高分离效果。
- c. **连续萃取**：使溶剂得到循环使用，用于待分离组分的分配比不高的情况。这种萃取方式常用于植物中有效成分的提取及中药成分的提取研究。

- 萃取时间，一般从30s到数分钟不等。

2. 分层

- 萃取后应让溶液静置数分钟，待其分层，然后将两相分开。

- 注意：在两相的交界处，有时会出现一层乳浊液

产生原因：因振荡过于激烈或反应中形成某种微溶化合物

消除方法：增大萃取剂用量、加入电解质、改变溶液酸度、振荡不过于激烈

3. 洗涤

- 所谓洗涤：就是将分配比较小的其它干扰组分从有机相中除去。

- 洗涤方法：洗涤液的基本组成与试液相同，但不含试样。将分出的有机相与洗涤液一起振荡。

- 注意：此法使待测组分有一些损失，故适用于待测组分的分配比较大的条件下，且一般洗涤1—2次。

4. 反萃取

- 反萃取：破坏被萃物的疏水性后，将被萃物从有机相再转入水相，然后再进行测定。

- 反萃取液：酸度一定（与原试液不同），或加入一些其它试剂的水溶液。

- 选择性反萃取：采用不同的反萃液，可以分别反萃有机相中不同待测组分，提高了萃取分离的选择性。

8.3 离子交换分离法

利用离子交换树脂与溶液中的离子发生交换反应而进行分离的方法。

此法可用于：(1) 分离 (2) 富集微量物质 (3) 除去杂质，高纯物质的制备（去离子水）

8.3.1 离子交换剂的种类和性质

离子交换树脂是一种高分子聚合物。

1. 种类：

阳离子交换树脂：a. 强酸型：活性基团- SO_3H ，在酸性、中性和碱性溶液中都能使用。国产#732树脂。

b. 弱酸型：活性基团- COOH ， $-\text{OH}$ ，在中性、碱性中使用。国产#724

阴离子交换树脂：a. 强碱型：活性基团为季胺基[- $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$]，在酸性、中性和碱性溶液中都能使用。国产#717

b. 弱碱型：活性基团为伯、仲、叔胺基，在中性和酸性中使用。国产#707

螯合树脂：含有特殊的活性基团，可与某些金属离子形成螯合物。- $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ，国产#401

大孔树脂：氧化还原树脂：萃淋树脂：纤维交换剂：

2. **结构**: 离子交换树脂为具有网状结构的高分子聚合物。例如, 常用的聚苯乙烯磺酸型阳离子交换树脂, 就是以苯乙烯和二乙烯苯聚合后经磺化制得的聚合物。
3. **交联度**: 指树脂中含交联剂(二乙烯苯)的质量分数。是树脂的重要性质之一。
交联度小: 网眼大, 对水膨胀性好, 交换速度快, 选择性差, 机械性能差。
交联度大: 网眼小, 对水膨胀性差, 交换速度慢, 选择性好, 机械性能高。
树脂的交联度一般以 4—14% 为宜。
4. **交换容量**: 指每克干树脂所能交换的一价离子的物质的量(mmol)。是树脂性质的另一指标。
它决定于树脂网状结构内所含活性基团的数目。一般树脂的交换容量为 3-6mmol/g。

8.3.3 离子交换分离操作

1. 树脂的处理和装柱
先浸泡在水中—溶胀后—盐酸浸泡—洗至中性
2. 交换: 以一定速度由上向下经柱交换, “交界层”下移, 几种离子中亲和力大的在上层, 每种离子集中在柱的某以区域。
3. 洗脱: 洗脱(淋洗)就是将交换到树脂上的离子, 用洗脱剂(或淋洗剂)置换下来的过程, 是交换过程的逆过程。
4. 树脂再生:

8.3.4 离子交换分离法的应用

1. 水的净化
2. 微量组分的富集
3. 阴阳离子的分离
4. 相同电荷离子的分离

8.4 液相色谱分离法

何为色谱法?

其利用物质在两相中的分配系数(由物理化学性质: 溶解度、蒸汽压、吸附能力、离子交换能力、亲和能力及分子大小等决定)的微小差异进行分离。当互不相溶的两相做相对运动时, 被测物质在两相之间进行连续多次分配, 这样原来微小的分配差异被不断放大, 从而使各组分得到分离。

8.4.1 纸上色谱分离法

1. 方法原理

- 原理: 纸上色谱分离法是根据不同物质在固定相和流动相间的分配比不同而进行分离的。
- 固定相: 滤纸——利用纸上吸着的水分(一般的纸吸着约等于自身质量20%的水分)
- 流动相: 有机溶剂
- 简单装置如图8—5所示
- 操作: 点样、展开、干燥、显色得到如图8 — 6所示的色谱图、测定(定性和定量)

展开方式

- 上行法: 展开速度慢、容易达到平衡, 分离效果好
- 下行法: 展开速度快、适用于易分离的组分分离
- 双向法: 使用两种展开剂、90度展开、适用于难分离的混合物的分离

2. 比移值

- 比移值 (R_f): $R_f = a / b$
 - a为斑点中心到原点的距离cm
 - b为溶剂前沿到原点的距离cm
- (1) R_f 值最大等于1, 最小等于零。
- (2) R_f 值是衡量各组分的分离情况的数值
- (3) R_f 值相差越大, 分离效果越好
- (4) 使用 R_f 值定性

3. 应用

- (1) 甘氨酸、丙氨酸和谷氨酸混合氨基酸的分离
 - 展开剂: 正丁醇: 冰醋酸: 水=4: 1: 2
 - 显色: 三茚酮
- (2) 葡萄糖、麦芽糖和木糖混合糖类的分离
 - 展开剂: 正丁醇: 冰醋酸: 水=4: 1: 5
 - 显色: 用硝酸银氨溶液喷洒, 即出现Ag的褐色斑点。
 - 定性: 由 R_f 值可判断是哪种糖; 葡萄糖的 R_f 为0.16, 麦芽糖的 R_f 为0.11. 木糖的 R_f 是0.28。

8.4.2 薄层色谱分离法

1. 方法原理

原理: 薄层色谱分离法是将固定相吸附剂均匀地涂在玻璃上制成薄层板, 试样中的各组分在固定相和作为展开剂的流动相之间不断地发生溶解、吸附、再溶解、再吸附的分配过程。不同物质上升的距离不一样而形成相互分开的斑点从而达到分离。

操作方法: 同纸上色谱法

展开方法:

1. 固定相:

- (1) 硅胶: 微酸性极性固定相, 适用于酸性、中性物质分离 (可以制备成酸度不同或碱性硅胶扩大使用范围)
- (2) 氧化铝: 碱性极性固定相, 适用于碱性、中性物质分离 (可以制备成中性或酸性氧化铝扩大使用范围)
- (3) 聚酰胺: 含有酰胺基极性固定相, 适用于酚类、醇类化合物的分离
- (4) 纤维素: 含有羟基的极性固定相, 适用于分离亲水性物质

- 根据制备方法不同, 吸附剂又可以分为不同的活性, 如: 硅胶和氧化铝可以分为五级

2. 展开剂:

- (4) 展开剂对被分离物质有一定的解吸能力和溶解度。
- (5) 极性比被分离物质略小。

吸附剂和展开剂的一般选择原则是:

- 非极性组分的分离选用活性强的吸附剂, 用非极性展开剂; 极性组分的分离, 选用活性弱的吸附剂, 用极性展开剂。实际工作中要经过多次实验来确定。

8.5 气浮分离法

8.5.1 方法原理

何谓气浮分离法:

- 采用某种方式, 向水中通入大量微小气泡, 在一定条件下使呈表面活性的待分离物质吸附或粘附于上升的气泡表面而浮升到液面, 从而使某组分得以分离的方法, 称气浮分离

法或气泡吸附分离法。(浮选分离或泡沫浮选)。

- 分离和富集痕量物质的一种有效方法。

一. 方法原理

- 原理: 表面活性剂在水溶液中易被吸附到气泡的气-液界面上。表面活性剂极性的一端向着水相, 非极性的一端向着气相(如图8—9), 含有待分离的离子、分子的水溶液中的表面活性剂的极性端与水相中的离子或其极性分子通过物理(如静电引力)或化学(如配位反应)作用连接在一起。当通入气泡时, 表面活性剂就将这些物质连在一起定向排列在气-液界面, 被气泡带到液面, 形成泡沫层, 从而达到分离的目的。

二. 分离的类型

1. 离子气浮分离法

- 在含有待分离离子(或配离子)的溶液中, 加入带相反电荷的某种表面活性剂, 使之形成疏水性物质。通入气泡流, 表面活性剂就在气-液界面上定向排列。同时表面活性剂极性的一端与待分离的离子连结在一起而被气泡带至液面。

2. 沉淀气浮分离法

- 在含有待分离离子的溶液中, 加入一种沉淀剂(无机或有机沉淀剂)使之生成沉淀, 再加入表面活性剂并通入氮气或空气, 使表面活性剂与沉淀一起被气泡带至液面。

3. 溶剂气浮分离法

- 在水溶液上覆盖一层与水不相混溶的有机溶剂, 当采取某种方式使水中产生大量微小气泡后, 已显表面活性的待分离组分就会被吸附和粘附在这些正在上升的气泡表面。溶入有机相或悬浮于两相界面形成第三相, 从而达到分离溶液中某种组分的目的。

三. 影响气浮分离效率的主要因素

- a. 溶液的酸度
- b. 表面活性剂浓度
- c. 离子强度
- d. 形成络合物或沉淀的性质
- e. 其他因素

一般要求气泡直径在0.1—0.5mm之间, 气泡流速为1—2mL/cm²•mm为宜。气体通常用氮气或空气

四. 应用

- 特点:

气浮分离法富集速度快, 比沉淀或共沉淀分离快得多, 富集倍数大, 操作简便。

- 应用: 环境治理、痕量组分的富集等。沉淀气浮分离法已成功地用于给水净化和工业规模的废水处理等。离子气浮分离法和溶剂气浮分离法目前在分析化学上应用较多。如用于环境监测中富集。

8.6 其它分离富集方法

8.6.1 固相微萃取分离法

固相微萃取分离法属于非溶剂型萃取法。其中直接固相微萃取分离法是将涂有高分子固相液膜的石英纤维直接插入试样溶液或气样中, 对待分离物质进行萃取, 经过一定时间在固相涂层和水溶液两相中达到分配平衡, 即可取出进行色谱分析。

1. 压杆
2. 筒体
3. 压杆卡持螺钉
4. Z形槽
5. 筒体视窗
6. 调节针头长度的定位器
7. 拉伸弹簧
8. 密封隔膜
9. 注射针管
10. 纤维联结管
11. 熔融石英纤维

8.6.2 超临界流体萃取分离法

1. 超临界流体是介于气液之间的一种既非气态又非液态的物态。它只能在物质的温度和压力超过临界点时才能存在。

2. 超临界流体的密度较大，与液体相仿。所以它与溶质分子的作用力很强，像大多数液体一样，很容易溶解其他物质。另一方面，它的粘度较小，接近于气体，所以传质速率很高；加上表面张力小，容易渗透固体颗粒，并保持较大的流速，可使萃取过程在高效、快速又经济的条件下完成。

3. 二氧化碳与氨

8.6.3 液膜萃取分离法

由浸透了与水互不相溶的有机溶剂的多孔聚四氟乙烯薄膜把水溶液分隔成两相—萃取相与被萃取相；其中与流动的试样水溶液系统相连的相为被萃取相，静止不动的相为萃取相。试样水溶液的离子流入被萃取相与其中加入的某些试剂形成中性分子(处于活化态)。这种中性分子通过扩散溶入吸附在多孔聚四氟乙烯上的有机液膜中，再进一步扩散进入萃取相，一旦进入萃取相，中性分子受萃取相中化学条件的影响又分解为离子(处于非活化态)而无法再返回液膜中去。其结果使被萃取相中的物质——离子通过液膜进入萃取相中。

8.6.4 毛细管电泳分离法

电泳分离是依据在电场中溶质不同的迁移速率。毛细管电泳分离法是在充有合流动电解质的毛细管两端施加高电压，利用电位梯度及离子淌度的差别，实现流体中组分的电泳分离。对于给定的离子和介质，淌度是该离子的特征常数，是由该离子所受的电场力与其通过介质时所受的摩擦力的平衡所决定的。

8.6.5 微波萃取分离法

微波萃取分离法是利用微波能强化溶剂萃取的效率，使固体或半固体试样中的某些有机物成分与基体有效地分离，并能保持分析对象的原本化合物状态。微波萃取分离法包括试样粉碎、与溶剂混合、微波辐射、分离萃取等步骤，萃取过程一般在特定的密闭容器中进行。微波萃取分离法具有快速、节能、节省溶剂、污染小、仪器设备简单廉价，并可同时处理多份试样等优点，所以应用很广。

本章作业

P₃₀₅ 4 P₃₀₆ 9 , 10 , 12 , 15