



§ 6-4 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
(水的纯化，去离子水的制备)。

一、树脂的种类和性质

离子交换树脂是一类高分子聚合物。

1、种类：

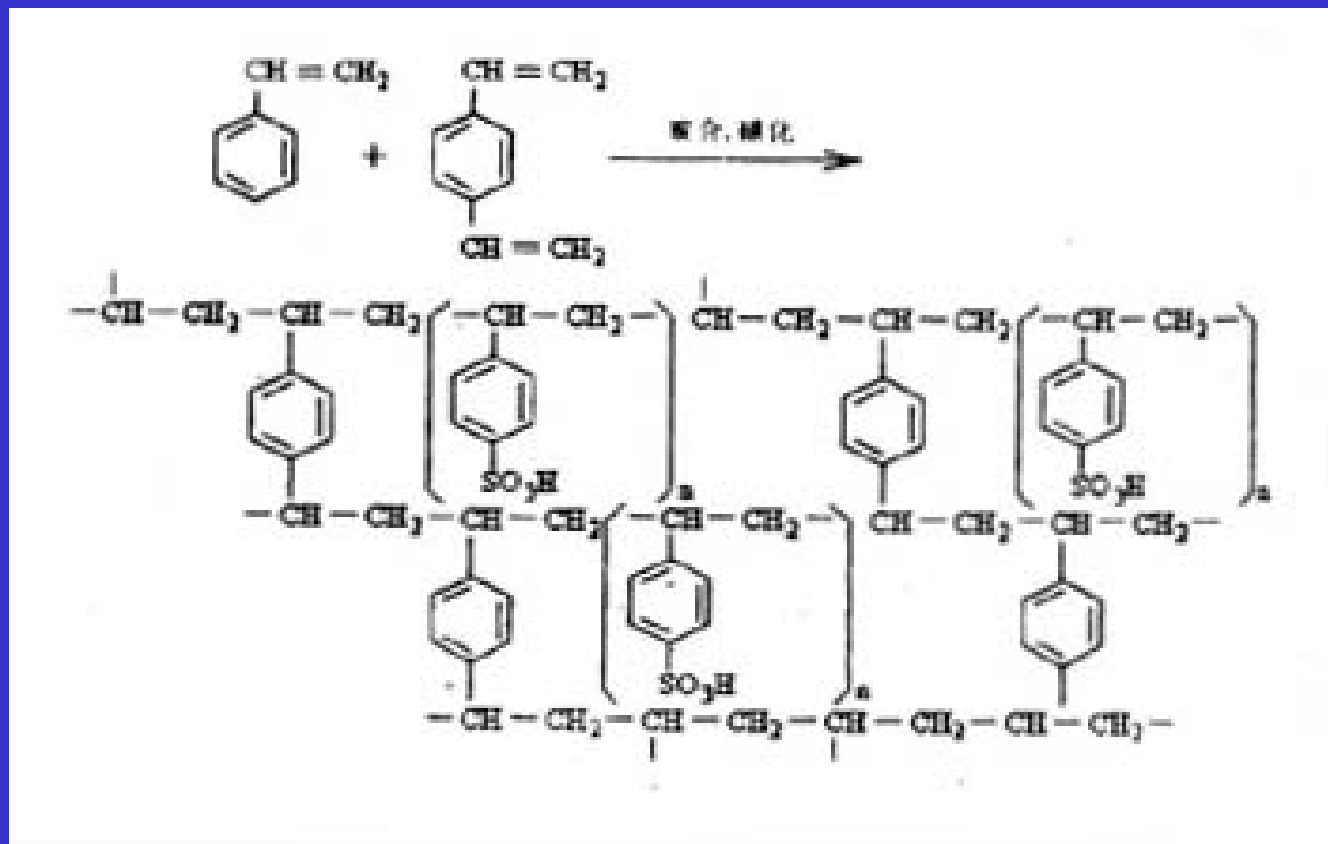
阳离子交换树脂：a、强酸型：活性基团 $-SO_3H$ ，在酸性，中性，碱性中都能使用。国产#732

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

阴离子交换树脂：a、强碱型：活性基团为季胺碱 $-N^+(CH_3)_3$ 在酸性，中性，碱性中均可使用。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#701

螯合树脂：含有特殊的活性基团，与某些金属离子形成螯合物。
如： $-N(CH_2COOH)_2$, #401



- (1) 碳链与苯环构成了树脂骨架。
- (2) 伸缩性的网状结构。
- (3) $-\text{SO}_3\text{H}$ 为活性基团， $-\text{SO}_3\text{H}$ 中 H^+ 与溶液中阳离子进行交换。
- (4) 网孔大小与二乙烯苯的量有关。

2、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。

3、交换容量：

指每克干树脂所能交换的一价离子的物质的量（毫摩尔）。是树脂性质的另一指标。

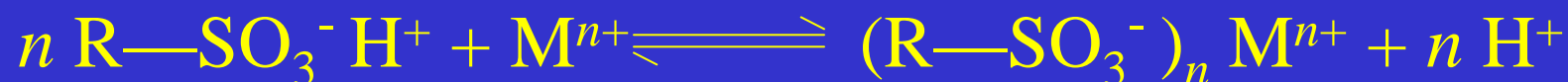
交换容量大小决定网状结构中活性基团的数目，可用实验方法测得。干树脂一般为 3-6mmol /g。

<例> 称取1.062g H⁺型阳离子交换树脂于锥形瓶中，用NaCl 溶液浸泡一昼夜。滤去树脂，滤液以M·O为指示剂，用0.1000 mol /L NaOH 标准溶液滴定至黄色，用去28.26mL，计算树脂的交换容量。

$$\frac{0.1000 \times 28.26}{1.062} = 2.661 \text{ mmol /g}$$

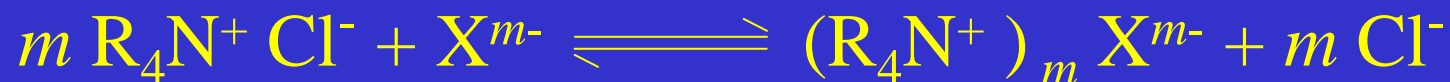
二、离子交换的选择性：

氢型阳离子交换树脂的交换



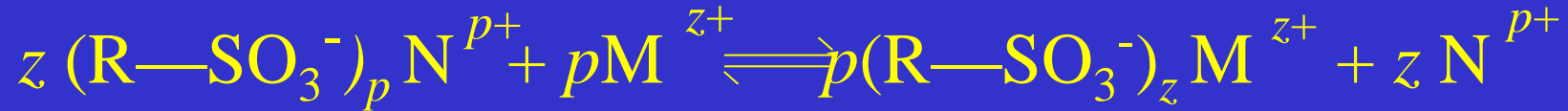
$$K_{x, \text{MH}} = \frac{[\text{M}^{n+}]_r [\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}] [\text{H}^+]_r^n}$$

氯型阴离子交换树脂的交换



$$K_{x, \text{XCl}} = \frac{[\text{X}^{m-}]_r [\text{Cl}^-]^m}{[\text{X}^{m-}] [\text{Cl}^-]_r^m}$$

其它离子型树脂的交换常数



$$K_{x, MN} = \frac{K_{x, MH}}{K_{x, NH}^{z/p}}$$

<例> 已知DOWEX-50 × 8型阳离子交换树脂的 Na^+ - H^+ $K_x = 1.4$, Cu^{2+} - H^+ $K_x = 4$, 求 Na^+ - Cu^{2+} 的 K_x 。

解：

$$K_{x, \text{CuNa}} = \frac{K_{x, \text{CuH}}}{K_{x, \text{NaH}}^2} = \frac{4}{1.4^2} = 2.04$$

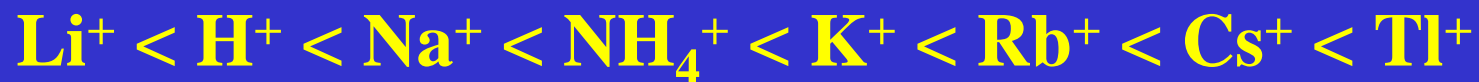
离子交换平衡常数 K_x 亦称选择性系数，

K 值大小表示树脂对金属离子的亲和力的大小

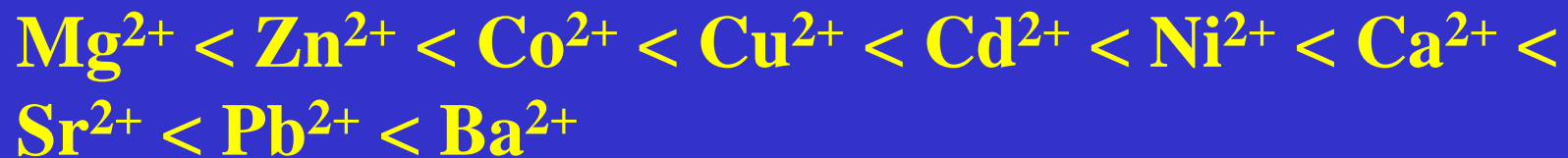
不同离子的交换能力不同，交换能力的大小可以用树脂对离子的亲和力大小衡量。亲和力大易交换。亲和力的大小与离子的性质、树脂的种类及溶液的组成有关。

水合离子半径越小，电荷越高，极化度越大，则亲和力越大。

强酸型阳离子交换树脂



二价阳离子



强碱型阴离子交换树脂



<例> K^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 溶液通过强酸型阳离子交换树脂后，用稀HCl洗脱，它们洗出的顺序是什么。

亲和力 $Cs^+ > Rb^+ > K^+$

洗出顺序 $K^+ \quad Rb^+ \quad Cs^+$

同族元素的离子半径 \uparrow 、水合离子半径 \downarrow

例如 强酸型离子交换树脂对不同价态的亲合力

$Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^+$

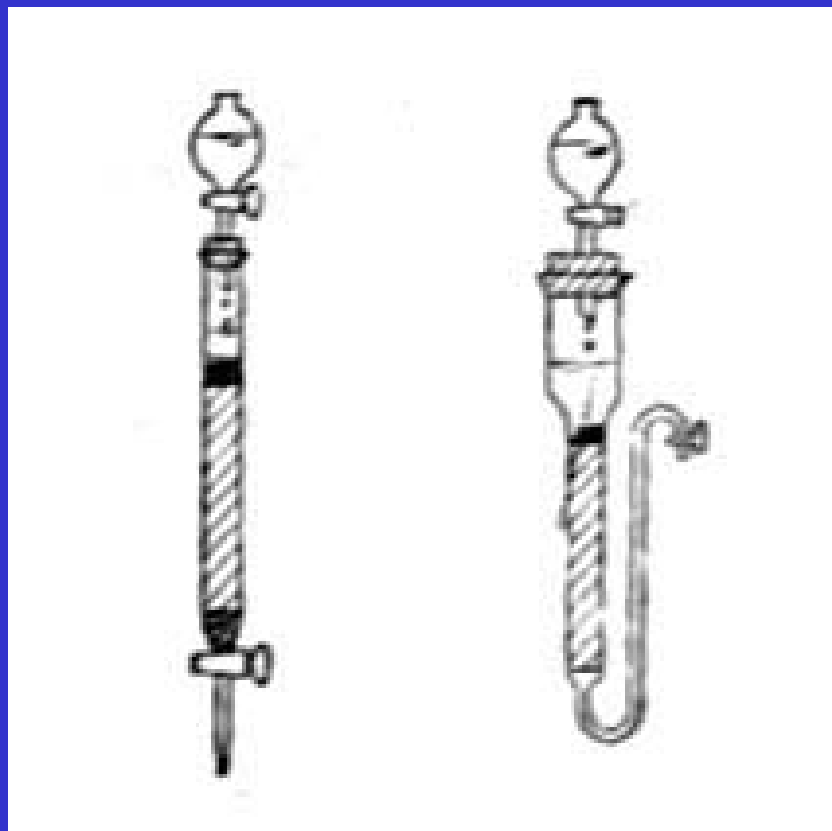
<例> 用酸碱滴定法测定硼酸试样的纯度，欲用离子交换法除去对滴定有干扰的重金属离子，应选用何种离子交换树脂。

- ❖ $-COOH$ （中性中使用，中性中重金属水解）
- ❖ $-NH_2$ 型 阴离子交换树脂
- ❖ $-N(CH_3)_3$ 型
- ❖ $-SO_3H$ 应选择此种离子交换树脂

三、交换操作

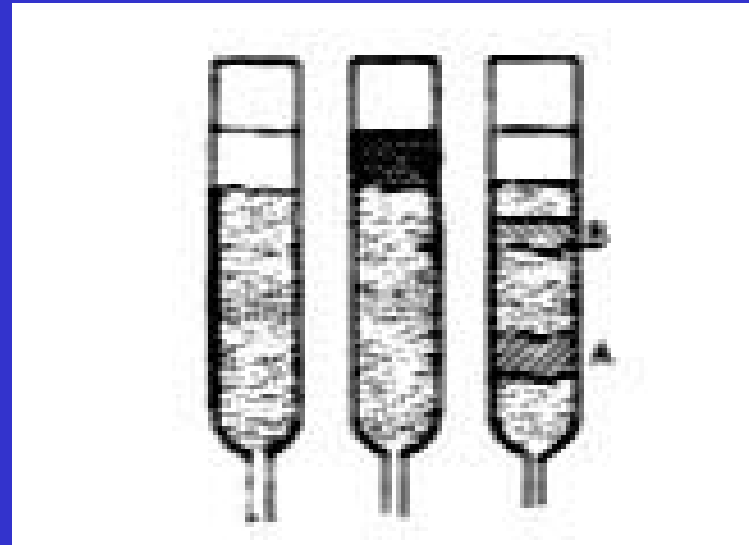
1、树脂的处理和装柱

先浸泡在水中——溶胀后——盐酸浸泡——洗至中性。



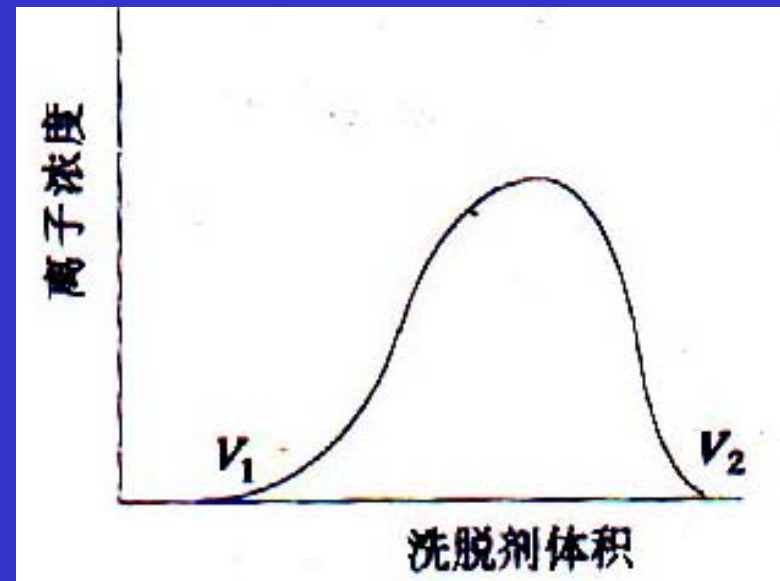
2、交换：

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一区域。



3、洗脱：

用洗脱剂(淋洗剂)，将交换到柱上的离子置换下来，是交换过程的逆过程。 H^+ 浓度大、最上层的离子被 H^+ 置换下来，流向柱下层，又与未交换的树脂进行交换。亲和力最小的离子最先被洗拖下来。



4、树脂再生：

再生即恢复到交换前的形式。一般阳离子交换树脂用3 mol/L HCl 处理，阴离子交换树脂用1 mol/L NaOH 处理。

四、应用

1. 去离子水的制备

阳离子柱、阴离子柱、混合柱

2. 微量组分的富集

PtCl_6^{2-} , PdCl_4^{2-} ,

3. 分离干扰组分

4. 组分间分离

§ 6-5 层析分离法

层析法又称色谱法或色层法，是一种物理化学分离法，利用混合物各组分的物理化学性质的差异，使各组分不同程度地分布在两相中，一相为固定相，另一相为流动相。由于各组分受固定相所产生的阻力(吸附)和受流动相所产生的推动力(溶解能力)不同，从而使各组分以不同的速度移动达到分离。

分配系数
$$K_D = \frac{c_S (\text{固定相中总浓度})}{c_L (\text{流动相中总浓度})}$$

按其操作可分：

- 柱层析（固定相固定在柱上）
- 纸层析（固定相固定在纸上）
- 薄层层析（固定相固定在板上）

一、柱层析法

1. 固液吸附柱层析

固定相： 吸附剂如 Al_2O_3 或硅胶

流动相： 有机溶剂

原理： 吸附——溶解平衡

吸附能力小的吸附剂，分离极性大的组分，
用极性大的流动相。

2. 液—液分配柱层析

载体： 硅胶、纤维素

固定相： 水（水被粒状硅胶吸附，硅胶含
本身质量 70% 的水）

流动相： 有机溶剂

二、纸层析法：

载体：滤纸

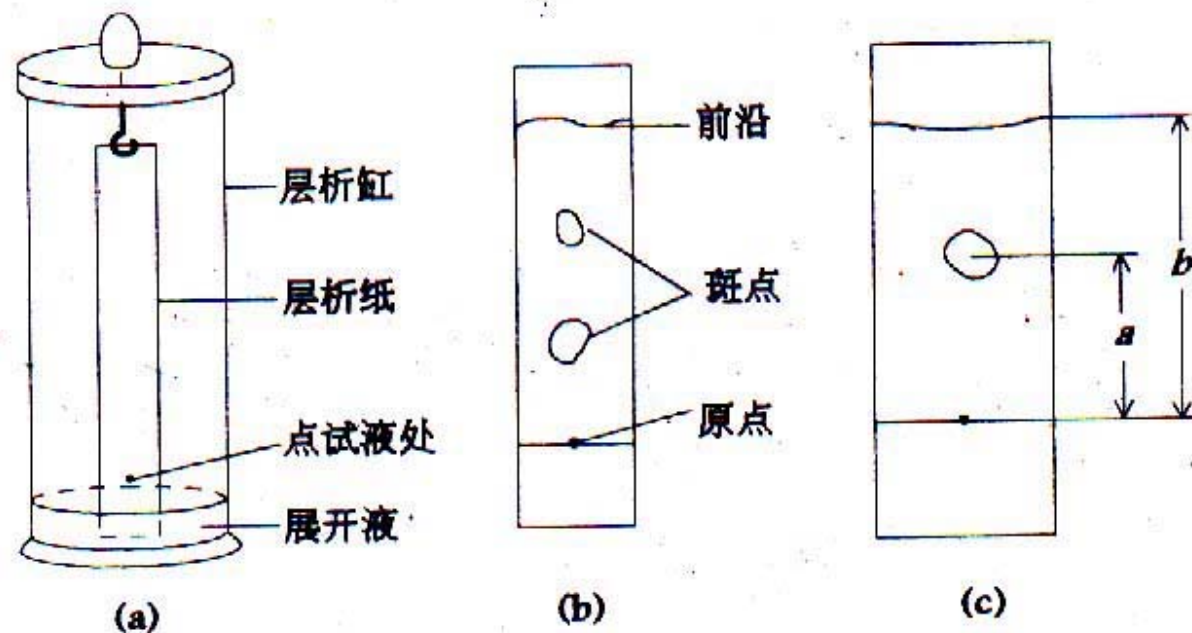
固定相：水（纸吸收一定的水分）

流动相：有机溶剂（展开剂）

原理：液—液 分配

定性用薄纸、定量用厚纸。

操作：点样、展开、显斑。



纸层析法设备装置示意图

比移

值：
$$R_f = \frac{a}{b}$$

a — 原点到层析点中心的距离。

b — 原点到溶剂前沿的距离。

R_f 为定性鉴定的标准，每种物质都有一个 R_f 值。

定量法：

剪 洗 法：剪下斑点，以适当溶剂浸泡、洗脱、测定。

直接比色法：用层析扫描仪、光密度计等直接测斑点颜色深浅。

标准系列法：将未知样与标准系列点于一张纸上，可比较面积、或颜色深浅，用目视比色。

三、薄层层析法：

吸附剂（硅胶或 Al_2O_3 等）与粘合剂混合成糊状，均匀地涂在玻璃板上作为固定相（硅胶一般200目左右），在 105°C 活化（烘干去水）半小时。然后点样、展开、显斑、 R_f 与纸层析一样计算。

固定相：吸附剂

流动相：有机溶剂

其机理与液-固吸附柱层析相同，薄层层析与柱层析的主要区别是固定相的粒度不同。其操作与纸层析相同。

优点：

快速 10-60分钟
分离效果好
灵敏度高

定量法：

(1) 标准系列法

(2) 洗脱法：先将斑点用刮刀刮下

(3) 斑点面积计算法。

将等体积的试样，标准样品，试样稀释液同时点在一块板上。

$$\lg m = \lg m_s + \frac{\sqrt{A} - \sqrt{A_s}}{\sqrt{A_d} - \sqrt{A}} \lg d$$

§ 6-6 其它分离方法简介

一、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

Ge，As，Sn，Sb 的氯化物

蒸馏法：



利用沸点不同，进行有机物的分离和提纯

二、浮选分离法

采用某种方式通入水中大量微小气泡，使呈表面活性的待分离物质吸着在上升的气泡表面而浮于溶液表面。

应用：矿物工业
分离富集痕量组分
环境治理

三、毛细管电泳分离法

以高压电场为驱动力，以毛细管为分离通道，利用电位梯度和样品中各组分淌度的差异实现分离。

毛细管电泳分离法是近年来发展最快的分离技术，操作模式：

毛细管区带电泳

毛细管凝胶电泳

毛细管胶束电动色谱

毛细管等电聚焦

毛细管等速电泳

毛细管电色谱

特点：高效（高分辨率、高灵敏度）
快速（几十秒）
微量（nL级）
自动化

应用：无机离子
有机小分子
生物：氨基酸、肽、蛋白质、
核酸、糖、手性分子

