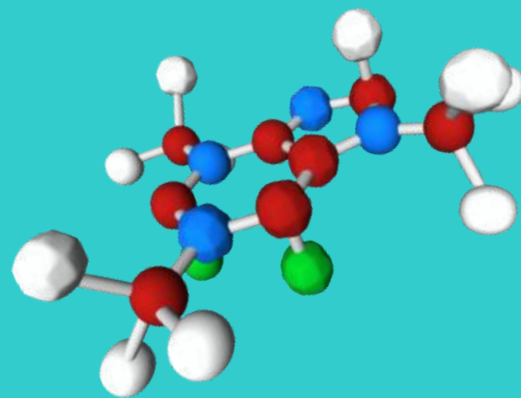
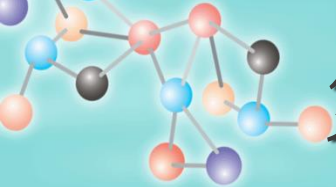


模块三 分离方法简介

化学





第十章 常用分离方法



知识目标

能力目标

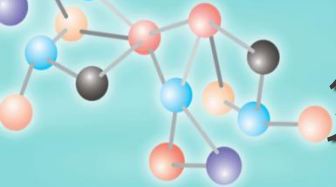
第一节 沉淀分离法

第二节 溶剂萃取分离法

第三节 离子交换分离法

第四节 色谱分离法





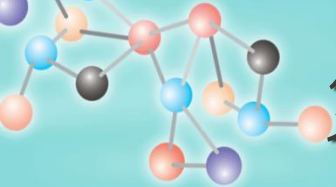
第十章 常用分离方法



知识目标

- ① 理解沉淀分离的基本原理及沉淀分离方法；
- ② 了解萃取过程的本质、分配系数、分配比、萃取率；
- ③ 了解萃取体系分类及溶剂萃取的操作步骤；
- ④ 掌握离子交换树脂的种类、性质，离子交换分离操作方法及离子交换分离法的应用；
- ⑤ 了解纸色谱法及薄层色谱法。





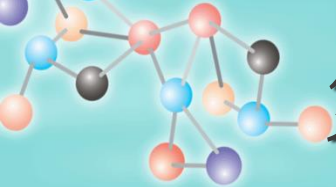
第十章 常用分离方法



能力目标

④能利用化学分离方法的基本原理及操作技术进行物质的分离。





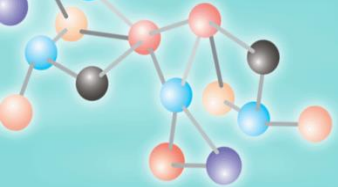
第十章 常用分离方法



第一节 沉淀分离法

- 第一节 沉淀分离法
- 一、沉淀分离的原理
- 沉淀分离法是一种经典的分离方法，通过向样品中加入沉淀剂，根据物质溶解度的不同，使其中某些组分生成沉淀，并将其过滤，洗涤，以达到与其他组分分离的目的。沉淀分离法操作简单，易于掌握，在常量分析中应用广泛。
- 沉淀分离法的理论依据是物质溶度积原理。沉淀分离法主要分为无机沉淀剂分离法、有机沉淀剂分离法和共沉淀分离法等。无机、有机沉淀剂分离法主要用于常量组分的分离（毫克量级以上）；而共沉淀分离法主要用于痕量组分的分离（小于 1mg/mL ）。





• 二、无机沉淀剂分离法

• 1. 氢氧化物沉淀分离法

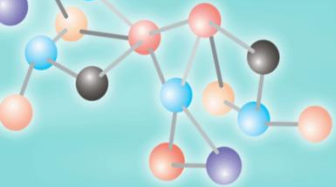
• (1) NaOH溶液

- 常用于两性金属离子和非两性金属离子的分离。通常控制 $\text{pH} \geq 12$ ，大多数非两性金属离子都生成氢氧化物沉淀，两性金属离子则生成含氧酸阴离子留在溶液中（除溶解度较大的钙、锶等离子部分沉淀外）。

• (2) 氨和氯化铵缓冲溶液

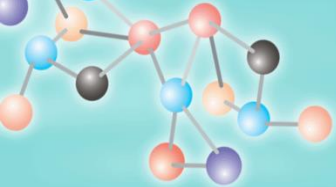
- 溶液 pH 控制在9左右，可使高价金属离子沉淀而与大部分一、二价金属离子分离。如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀， Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形成稳定的配合物而留在溶液中。





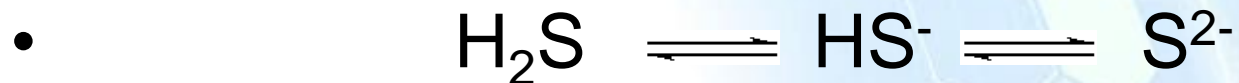
- **(3) ZnO悬浊液**
- 利用ZnO悬浊液控制溶液 $\text{pH} \approx 6$ ，适用于 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 等的分离。
- 氢氧化物沉淀分离法选择性较差，又由于氢氧化物是非晶形沉淀，共沉淀现象严重，所以为了达到分离的目的必须设法改善沉淀性能，减少共沉淀现象，故沉淀作用应在较浓的热溶液中进行，使生成的氢氧化物沉淀中含水分比较少，体积小，结构较紧密，吸附杂质的机会减小。沉淀完毕后加入适量热水稀释，使吸附的杂质离开沉淀表面转入溶液，从而获得较纯净的沉淀。





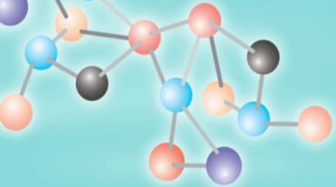
• 2. 硫化物沉淀分离法

- 大约有40多种金属离子能形成硫化物沉淀，而且各硫化物沉淀的溶解度相差较大，又由于硫化物沉淀分离所用的沉淀剂主要是 H_2S ，所以在溶液中存在着如下平衡。



- 因此可以通过控制溶液酸度来调节 S^{2-} 的浓度，以达到分离金属离子的目的。
- 硫化物共沉淀现象严重，分离效果不理想，并且 H_2S 气体有毒，有恶臭味，所以常用硫代乙酰胺代替 H_2S 气体。



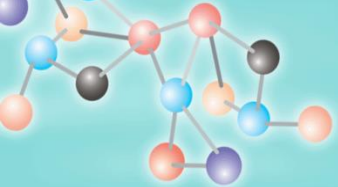


- 三、有机沉淀剂分离法

- 1. 形成螯合物沉淀

- 一般，形成螯合物沉淀的有机沉淀剂常具有 -COOH 、 -OH 、 =NOH 、 -SH 、 $\text{-SO}_3\text{H}$ 等官能团，这些官能团中的 H^+ 可以被金属离子置换，同时沉淀剂中另外一些官能团具有能与金属离子形成配位键的原子，因而，这种沉淀剂与金属离子形成具有五元环或六元环的螯合物。例如，8-羟基喹啉与 Mg^{2+} 反应，丁二酮肟与 Ni^{2+} 的反应等。而这些有机沉淀剂往往又是萃取剂。





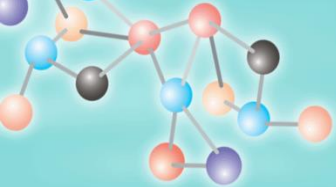
- **2. 形成缔合物沉淀**

- 此类有机沉淀剂在水溶液中解离成带正电荷或带负电荷的大体积离子，与带不同电荷的金属离子或金属配离子缔合，形成了不带电荷的相对分子量较大的难溶于水的沉淀。例如，氯化四苯肿、四苯硼钠等。

- **3. 形成三元配合物沉淀**

- 被沉淀组分与两种不同的配位体形成三元混配物或三元离子缔合物。例如，在HF溶液中，硼与F⁻和二安替比林甲烷及其衍生物生成三元离子缔合物。



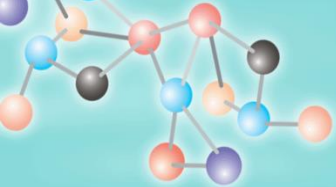


• 四、共沉淀分离法

• 1. 无机共沉淀剂

- 无机共沉淀剂主要是利用表面吸附作用和生成混晶进行共沉淀。在共沉淀分离过程中，无机共沉淀剂与其他金属离子共同构成共沉淀载体。
- 利用表面吸附进行共沉淀，常用的共沉淀剂有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等，它们是比表面大、吸附能力强的胶体状沉淀，有利于痕量组分的共沉淀，但选择性不高。
- 利用生成混晶进行的共沉淀，常用的混晶体系有 MgNH_4PO_4 - $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ ， BaSO_4 - PbSO_4 等。混晶中一种是被测物，另一种是共沉淀剂，该法比吸附共沉淀法选择性高。

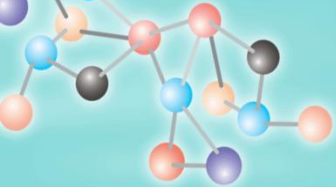




• 2. 有机共沉淀剂

- 有机共沉淀剂的作用机理和无机共沉淀剂不同，其主要作用类型有：利用胶体凝聚作用进行共沉淀，如：辛可宁，丹宁，动物胶等；利用形成离子缔合物进行的共沉淀，如：甲基紫，孔雀绿，品红，亚甲基蓝等；利用“固体萃取剂”进行的共沉淀。
- 通常，有机试剂既是沉淀剂也可作为载体使用，想要得到更好的分离效果，有时需要加入其他有机共沉淀惰性载体。
- 有机共沉淀剂一般是非极性或极性很弱的分子，其吸附杂质离子的能力较弱，因而选择性较好。又由于其分子量一般都比较较大，形成沉淀的体积也比较大，有利于痕量组分的共沉淀。另外，有机共沉淀剂可借灼烧除去，不会影响以后的测定。





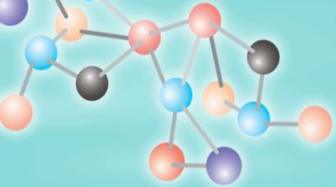
第二节 溶剂萃取分离法

一、溶剂萃取的基本原理

1. 萃取过程的本质

• 将物质易溶于水而难溶于有机溶剂的性质称为“亲水性”，易溶于有机溶剂而难溶于水的性质称为“疏水性”。一般无机物具有“亲水性”，而许多有机化合物具有“疏水性”。例如， Ni^{2+} 是亲水性的，在水溶液中以水合离子 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 形式存在，如果用氨水调节试液的pH为9左右，加入疏水性的丁二酮肟，生成的丁二酮肟镍(II)螯合物是电中性的，而且Ni的周围被两个有机分子所笼罩，其中拥有4个疏水基团(- CH_3)，因而有较强的疏水性，能被有机溶剂三氯甲烷、四氯化碳等萃取，所以萃取过程的本质就是将物质的亲水性转化为疏水性。常见的亲水基团有-OH、- SO_3H 、- NH_2 、= NH 等，常见的疏水基团有烷基、芳香基等。亲水性或疏水性强弱由所含基团数量决定。





• 2. 分配系数和分配比

- 当被萃取的某种物质A同时接触到两种互不相溶的溶剂时，分配在两种溶剂中，当达到平衡时，溶质A在两相的平衡浓度和的比值为分配系数，用 K_D 表示为

$$K_D = \frac{[A]_{\text{有}}}{[A]_{\text{水}}}$$

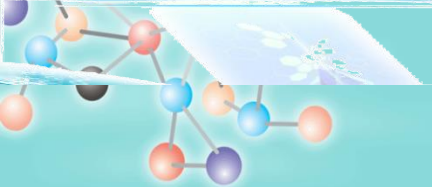
- K_D 仅与溶质、溶剂的特性、温度等有关。

- 对于分析、测定来说，更应考虑的是总浓度或总量。某物质在两相中的总浓度之比称为分配比，用 D 表示。

$$D = \frac{c_{\text{有}}}{c_{\text{水}}}$$

- 若A在两相中只有一种存在形式，则 $D=K_D$ ，但在实际工作中，常发生副反应，因此 K_D 和 D 常常不是一样的。





• 3. 萃取率

- 在实际工作中，人们往往关注萃取过程的完全程度，也就是萃取的效率，一般用萃取率E表示。

$$E = \frac{\text{物质A在有机相中总量}}{\text{物质A在两相中的总量}} \times 100\%$$

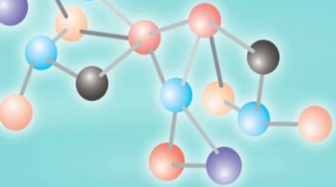
溶质A的水溶液用有机溶剂萃取，如已知水溶液的体积为 $V_{\text{水}}$ ，有机溶剂的体积为 $V_{\text{有}}$

$$E = \frac{c(\text{A})_{\text{有}} \cdot V_{\text{有}}}{c(\text{A})_{\text{有}} \cdot V_{\text{有}} + c(\text{A})_{\text{水}} \cdot V_{\text{水}}} \times 100\%$$

- 若 $V_{\text{水}} = V_{\text{有}}$

$$E = \frac{D}{D + 1} \times 100\%$$





• 二、萃取体系的分类

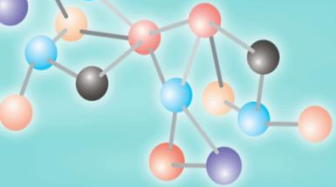
• 1. 形成螯合物

- 所用萃取剂是有机弱酸，也是螯合剂，它可以与金属离子作用生成稳定的螯合物，这种螯合物可溶于有机溶剂中，而将金属离子带出。如氯仿不能直接萃取 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 、 Co^{2+} 等离子，但8-羟基喹啉可与上述离子螯合，生成的螯合物难溶于水，易溶于氯仿而被萃取。

• 2. 形成离子缔合物

- 这一类型的萃取机理是比较复杂的，所谓离子缔合物是指所形成的金属配离子以静电引力与其他异电性离子相吸引，而形成不带电的缔合物，这种缔合物可溶于有机溶剂中而被萃取。例如， Cu^{2+} 与2,9-二甲基-1,10-二氮菲的螯合物带正电荷，能与 Cl^- 生成可被 $CHCl_3$ 萃取的离子缔合物 $[CuL_2]Cl$ 。

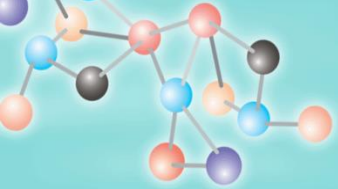




• 三、溶剂萃取操作步骤

- 在分析工作中，萃取操作一般采用间歇萃取法，其主要过程为：
 - (1) 萃取
 - 将被萃取溶液与萃取剂同时放入比溶液总体积大1倍的梨形分液漏斗中，振荡一定时间，达到平衡，萃取过程中需放气数次。
 - (2) 分层
 - 振荡萃取后，将溶液静置，待溶液分层后，将两相分开，分开时不能使被测组分损失，也不能让干扰组分混入，若两相交界处出现乳浊混合液，不易分离时，则可通过增加萃取剂用量、加入电解质、改变溶液酸度、减小振荡强度、增加静置时间等方法加以消除。
 - (3) 分离和洗涤 分开两相时不应使被测组分损失，根据需要，重复进行萃取或洗涤萃取液。

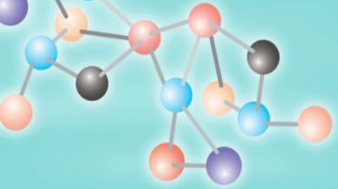




第三节 离子交换分离法

- 离子交换分离法是利用离子交换剂与溶液中的离子之间发生交换反应进行分离的方法。这种分离方法不仅可以用来分离带相反电荷的离子，也可以分离带相同电荷的离子，还可以富集微量或痕量组分以及纯物质制备。
- 离子交换剂种类很多，按其基体成分主要分为无机离子交换剂和有机离子交换剂。目前，应用较多的是有机离子交换剂，即离子交换树脂。

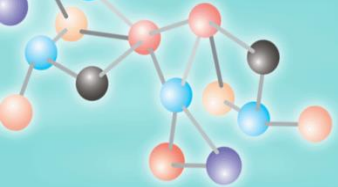




• 一、离子交换树脂

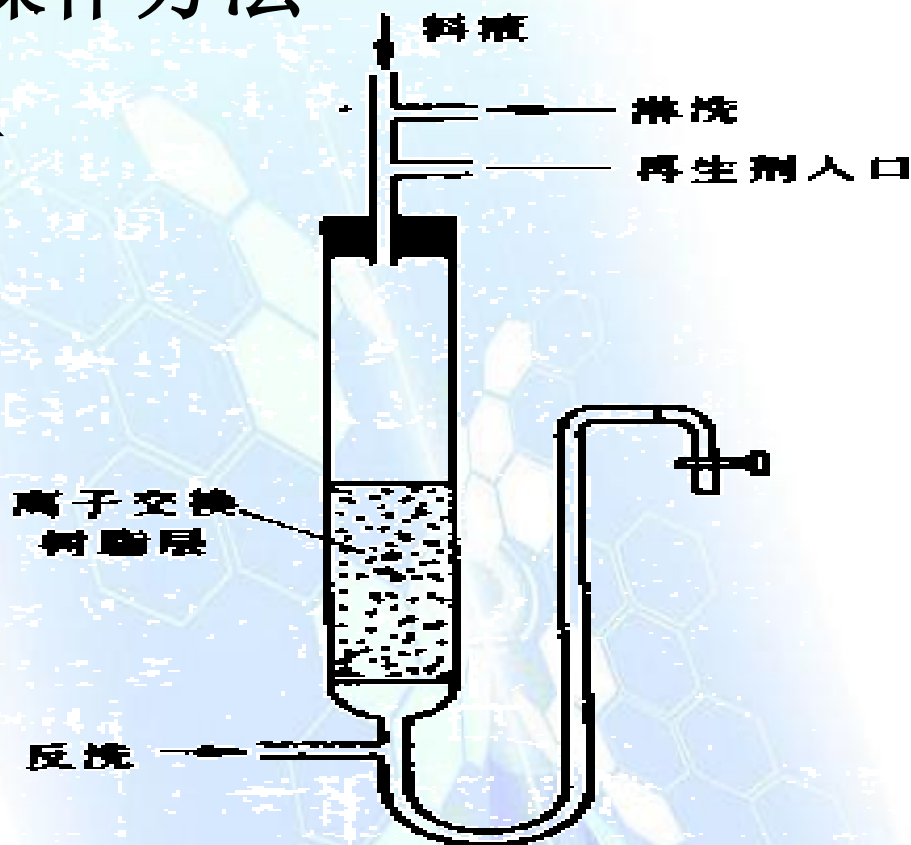
- 离子交换树脂是一类具有网状结构的高分子聚合物，在水、酸和碱中难溶，对有机溶剂、氧化剂、还原剂和其他化学试剂都有一定的稳定性。在网状结构的骨架上有许多活性基团，这些活性基团可以和外界进行交换反应，根据活性基团的性质不同，可将离子交换树脂分为阳离子交换树脂、阴离子交换树脂和螯合型离子交换树脂。

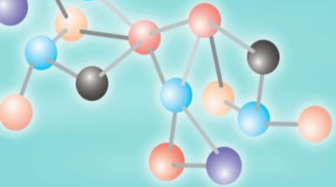




• 二、离子交换分离操作方法

- (1) 树脂的预处理
- (2) 装柱
- (3) 交换
- (4) 洗涤
- (5) 洗脱
- (6) 再生



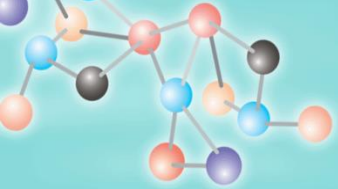


- 在纸色谱分离中，各组分在谱图中的分离移动情况，可用比移值来衡量。比移值是指某组分在载体板面上，由原点移动到斑点中心的距离与展开剂由原点移动到溶剂前沿的距离之比。

$$R_f = \frac{\text{原点移动到斑点中心的距离}}{\text{原点到溶剂前沿的距离}}$$

- 当 $R_f=0$ ，表示该组分基本停留在原点没有动，表示该组分在流动相中的分配比极小； R_f 最大值为1，即该组分在流动相中分配比很大。在一定条件下，即一定的层析用纸，一定组成的固定相和流动相，对于一定组分， R_f 值是一定的。因此根据 R_f 值可以进行定性分析。





• 二、薄层色谱法

- 薄层色谱法（TLC法）也称薄层层析法或板层法，是将吸附剂氧化铝或硅胶均匀地铺在平滑的玻璃板或塑料板上，作为固定相，做成薄层层析板。用毛细滴管将试液点滴在薄层板一端（离边缘有一定距离），并把薄层层析板斜靠在色谱分离缸中，使点有试样的一端浸入流动相（注意，原点不可浸入展开剂），如图所示。

• 由于薄层板上固定相的毛细作用，促使流动相（展开剂）上升，当展开剂沿着吸附剂薄层向上迁移时，试液中的各组分沿着薄层在固定相和流动性之间不断发生吸附、溶解、再吸附、再溶解的分配过程，当层析到流动相接近薄层板上端即可停止。由于固定相和流动相对待测组分的吸附（或溶解）能力不同，使得不同待测物质在两相中的移动速率也不相同，易被固定相吸附的物质移动速度慢，难以吸附的物质移动速率快，从而形成彼此分开的斑点。

