



Chapter 13

分析化学中的 分离与富集方法

内容

- ❖ **13.1 沉淀分离法（自学）**
- ❖ **13.2 溶剂萃取分离法**
- ❖ **13.3 色谱法**
- ❖ **13.4 现代分离技术简介（自学）**

概论(Brief introduction)

问题的提出

实际样品的复杂性

干扰的消除

控制实验条件

使用掩蔽剂

分离 separation

分析方法灵敏度的
局限性

满足对灵敏
度的要求

选择灵敏度高的
方法

富集enrichment

例：海水中 U (IV) 的测定

$C = 1 \sim 3 \mu\text{g} / \text{L}$

难以测定

富集为

$C = 100 \sim 200 \mu\text{g} / \text{L}$

可以测定

分离富集在分析化学中的作用：

- (1) 将被测组分从复杂体系中分离出来后测定；
- (2) 把对测定有干扰的组分分离除去；
- (3) 将性质相近的组分相互分开；
- (4) 把微量或痕量的待测组分通过分离达到富集的目的。

分离的指标：回收率 R_T

待测组分分离或富集前后所测得的含量之比

$$R_T = \frac{Q_T}{Q_T^0} \times 100\%$$

常量组分： $R_T > 99.9\%$ ；

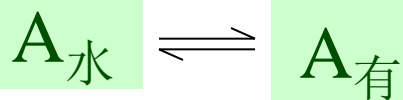
痕量组份： R_T 90%~110%之间；

§ 13.2 溶剂萃取分离法

13.2.1 分配系数，分配比和萃取效率，分离因数

1. 分配系数

萃取是溶质在两相中经过充分振摇，达到平衡后按一定比例重新分配的过程。分配系数：



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



讨论：

- (1) 不同溶质在不同的溶剂中具有不同的 K 值；
- (2) K 值越大表示该溶质在有机溶剂层中的溶解度越大
- (3) 当混合物中各组分的 K 值很接近时，须通过不断更新溶剂进行多次抽提才能彼此分离；
- (4) 分配系数与物质在两相体系中的溶解度有关，但分配系数不等于溶质在两种溶剂中溶解度的比值。溶解度是指饱和状态，萃取则常用于稀溶液；

2. 分配比和萃取效率

分配系数用于描述溶质为单一形式存在的情况，如果有多种存在形式，则引入分配比：

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

$c_{\text{有}}$ 、 $c_{\text{水}}$ 分配平衡后，溶质（包括所有的存在形式）分别在有机层、水层中的总浓度。

当溶质以单一形式存在时， $K_D = D$

萃取效率

当溶质A的水溶液用有机溶剂萃取时, 则萃取效率 E 应该等于:

$$E = \frac{\text{A在有机相中的总含量}}{\text{A在两相中的总含量}} \times 100\%$$
$$= \frac{c_{\text{有}} V_{\text{有}}}{c_{\text{有}} V_{\text{有}} + c_{\text{水}} V_{\text{水}}} \times 100\% = \frac{\frac{c_{\text{有}} V_{\text{有}}}{c_{\text{水}} V_{\text{有}}}}{\frac{c_{\text{有}} V_{\text{有}}}{c_{\text{水}} V_{\text{有}}} + \frac{c_{\text{水}} V_{\text{水}}}{c_{\text{水}} V_{\text{有}}}} \times 100\%$$

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有}}}} \times 100\%$$

萃取效率由分配比 D 和体积比 $V_{\text{水}}/V_{\text{有}}$ 决定。

多次间歇萃取的萃取效率(少量多次)

若 $D=10$ ，A 在水溶液 $V_{\text{水}}$ 中的浓度为 c_0 ，以有机溶剂($V_{\text{有}}$)萃取，平衡后 A 在水相中浓度 c_1 及在有机相中浓度 c_1' ，当 $V_{\text{水}}=V_{\text{有}}$ 时：



$$c_0 V_{\text{水}} = c_1 V_{\text{水}} + c_1' V_{\text{有}} = c_1 V_{\text{水}} + c_1 D V_{\text{有}}$$

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

萃取一次后水溶液中
A 的浓度 c_1 ：

$$c_1 = \frac{c_0 V_{\text{水}}}{V_{\text{水}} + D V_{\text{有}}} = \frac{c_0 (V_{\text{水}} / V_{\text{有}})}{V_{\text{水}} / V_{\text{有}} + D} = c_0 \left(\frac{1}{1 + D} \right) = c_0 \left(\frac{1}{11} \right)$$

第二次萃取时，以有机溶剂($V_{\text{有}}$)萃取，平衡后A在水相中浓度 c_2 及在有机相中浓度 c_2' ，当 $V_{\text{水}}=V_{\text{有}}$ 时：萃取二次后水溶液中A的浓度 c_2 ：

$$c_1 V_{\text{水}} = c_2 V_{\text{水}} + c_2' V_{\text{有}} = c_2 V_{\text{水}} + c_2 D V_{\text{有}}$$

萃取两次后：
$$c_2 = \frac{c_1 (V_{\text{水}} / V_{\text{有}})}{V_{\text{水}} / V_{\text{有}} + D} = c_1 \left(\frac{1}{1+D} \right) = c_0 \left(\frac{1}{1+D} \right)^2 = c_0 \left(\frac{1}{121} \right)$$

萃取三次后：
$$c_3 = \frac{c_2 (V_{\text{水}} / V_{\text{有}})}{V_{\text{水}} / V_{\text{有}} + D} = c_2 \left(\frac{1}{1+D} \right) = c_0 \left(\frac{1}{1+D} \right)^3 = c_0 \left(\frac{1}{1331} \right)$$

萃取n次后，水中剩余的待分析物的浓度为：
$$c_n = c_0 \left(\frac{V_{\text{水}} / V_{\text{有}}}{V_{\text{水}} / V_{\text{有}} + D} \right)^n$$

萃取n次后，萃取效率为：
$$E = \frac{C_0 - C_n}{C_0} = \frac{C_0 - C_0 \left(\frac{V_{\text{水}} / V_{\text{有}}}{V_{\text{水}} / V_{\text{有}} + D} \right)^n}{C_0} = 1 - \left(\frac{V_{\text{水}} / V_{\text{有}}}{V_{\text{水}} / V_{\text{有}} + D} \right)^n$$

仍设 $D = 10$ ，若取 $V_{\text{有}} = 10V_{\text{水}}$ ，但仅萃取一次。

萃取后水溶液中A的浓度 c_1 ：

$$c_1 = \frac{c_0 \frac{1}{10}}{10 + \frac{1}{10}} = \frac{c_0}{101}$$

少量多次比单纯增加萃取液体积的效率高的多。

用分离因数 β 来表示分离效果。 β 是两种不同组分分配比的比值，即：

$$\beta = \frac{D_A}{D_B}$$

例13.1 25°C时，Br₂在CCl₄和水中的分配比为29.0，水溶液中的溴用（1）等体积的CCl₄萃取；（2）1/2体积的CCl₄萃取；（3）1/2体积的CCl₄萃取两次时，萃取效率各为多少？

解：已知：
$$D = \frac{[\text{Br}_2]_o}{[\text{Br}_2]_w} = 29.0$$

(1) 当 $V_o = V_w$ 时，

$$E = \frac{D}{D+1} = \frac{29.0}{29.0+1} = 96.7\%$$

(2) $V_w : V_o = 2 : 1$ 时，

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_w}{V_o}} = \frac{29.0}{29.0 + \frac{2}{1}} = 93.5\%$$

(3) $V_w : V_o = 2 : 1$, 萃取两次后, 水溶液中待测物的浓度为 c_2 , Br_2 初始总浓度为 c_0 , 则

$$c_2 = c_0 \times \left(\frac{V_w / V_o}{D + V_w / V_o} \right)^2$$

$$E_2 = \frac{c_0 - c_2}{c_0} \times 100\% = \frac{c_0 - c_0 \times \left(\frac{V_w / V_o}{D + V_w / V_o} \right)^2}{c_0} \times 100\%$$

$$= 1 - \left(\frac{2}{29 + 2} \right)^2 = 99.6\%$$

例13.2某弱酸HA的 $K_a=2 \times 10^{-5}$ ，它在某种有机溶剂和水中的分配系数为30.0，当水溶液的（1） $pH=1$ ；（2） $pH=5$ 时，分配比各为多少？用等体积的有机溶剂萃取，萃取效率各为多少？

解：
$$\frac{[HA]_o}{[HA]_w} = K_D = 30.0$$

因水溶液中HA发生解离，所以

$$D = \frac{[HA]_o}{[HA]_w + [A]_w} = \frac{K_D}{1 + \frac{[A]_w}{[HA]_w}} = \frac{K_D}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}$$

(1) 当pH = 1时,

$$D = \frac{30.0}{1 + \frac{2 \times 10^{-5}}{0.1}} = 30$$

$$E = \frac{D}{D + 1} = \frac{30}{30 + 1} = 0.968 = 96.8\%$$

(2) 当pH = 5时,

$$D = \frac{30.0}{1 + \frac{2 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-5}}} = 10$$

$$E = \frac{D}{D + 1} = \frac{10}{10 + 1} = 0.909 = 90.9\%$$

13.2.2 萃取体系的分类和萃取条件的选择

可直接用有机溶剂萃取的无机物质较少：如 HgI_2 、 HgCl_2 、 GeCl_4 、 AsCl_3 、 SbI_3 等。

如何萃取难溶于有机溶剂的无机离子？

水中加入某种试剂(萃取剂)，使被萃取物与试剂结合成不带电荷的、难溶于水而易溶于有机溶剂的分子。

萃取体系：形成内络盐的萃取体系

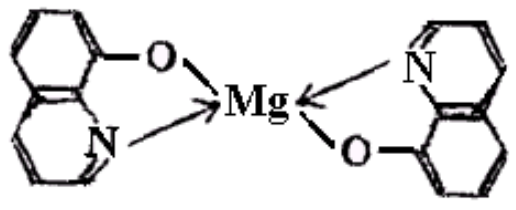
形成离子缔合物的萃取体系

形成三元配合物的萃取体系

1. 形成内络盐的萃取体系

萃取剂：8-羟基喹啉、二硫脲、乙酰丙酮、丁二酮肟N-亚硝基苯胍铵(铜铁试剂)。

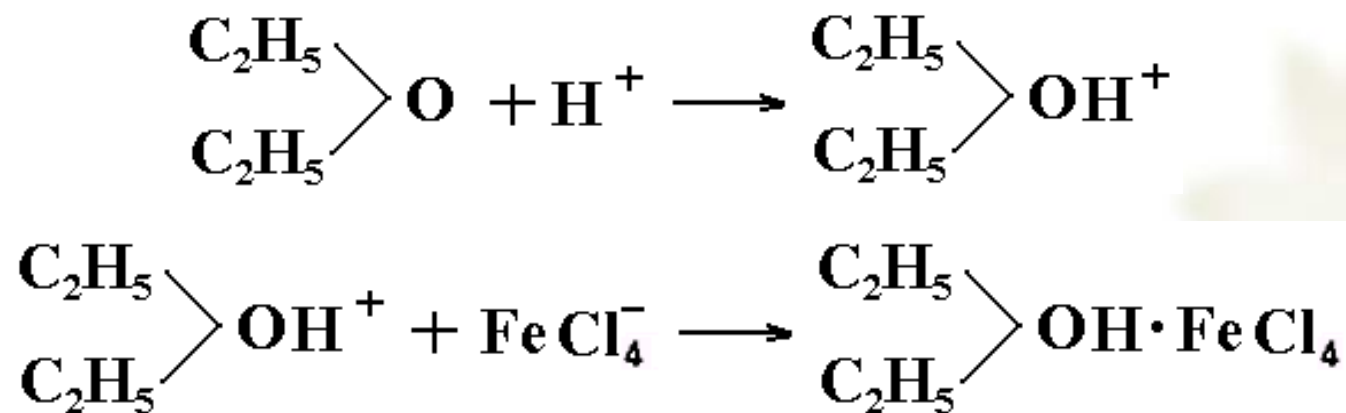
例：8-羟基喹啉与 Mg^{2+} 螯合：



2. 形成离子缔合物的萃取体系

属于这一类的是带不同电荷的离子，互相缔合成疏水性的中性分子，而被有机溶剂所萃取。

例：用乙醚从HCl溶液中萃取Fe³⁺时：

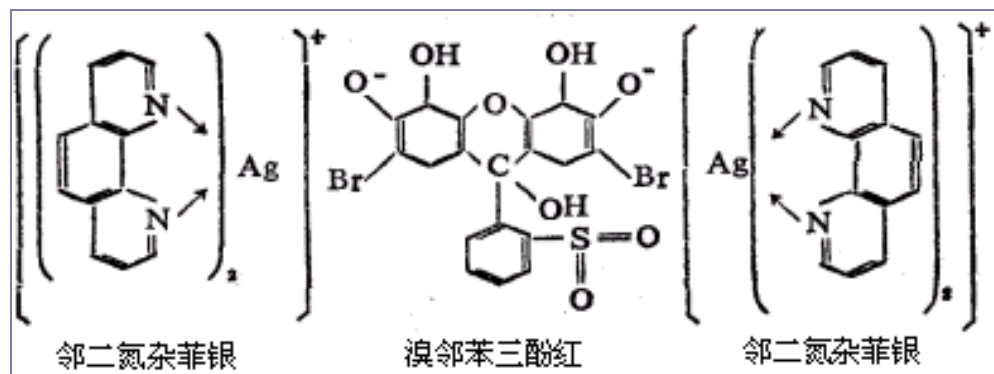


对于这类萃取体系，加入大量的与被萃取化合物具有相同阴离子的盐类，可显著地提高萃取效率，这种现象称盐析作用。

3. 形成三元配合物的萃取体系

具有选择性好、灵敏度高的特点。

例：萃取 Ag^+ 。使 Ag^+ 与邻二氮杂菲配合成配阳离子，并与溴邻苯三酚红的阴离子缔合成三元配合物：



在pH为7的缓冲溶液中，用硝基苯萃取，然后就在溶剂相中用光度法进行测定。该体系非常适用于稀有元素分离和富集。

13.2.3 有机物的萃取分离

“相似相溶”原则

例：丙醇和溴丙烷的混合物，用水萃取极性的丙醇。

用弱极性的乙醚可从极性的三羟基丁烷中萃取弱极性的酯。

用苯或二甲苯非极性溶剂可从马来酸酐和马来酸的混合物中萃取马来酸酐，这样就可以方便地测定马来酸酐中的游离酸，而不受马来酸酐的影响。

分配系数较小物质的萃取，采用连续萃取器。

§ 13.3 色谱法

13.3.1 薄层色谱法

具有分离速度快、分离清晰、灵敏度高、可以采用各种方法显色等特点。

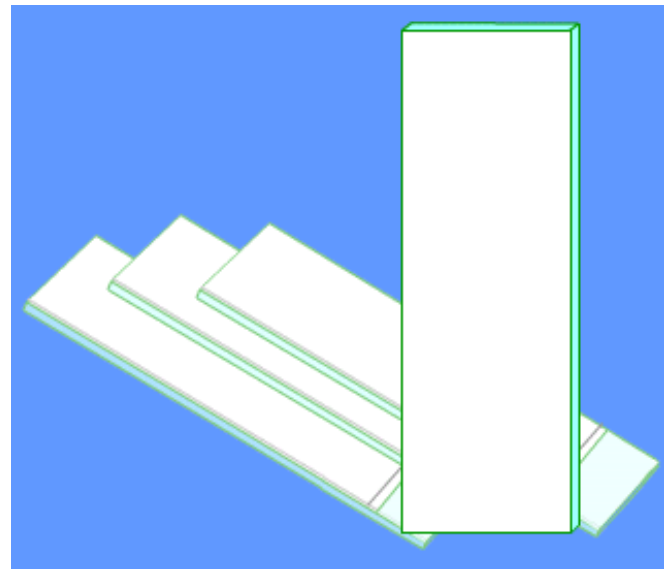
固定相：层析板

流动相：展开剂



层析板通常是在玻璃板上涂敷一层吸附剂。吸附剂一般以150~250目较合适。使用前需要在一定温度下烘焙以驱除水分进行“活化”，在薄层色谱中用得最广泛的吸附剂是氧化铝和硅胶。

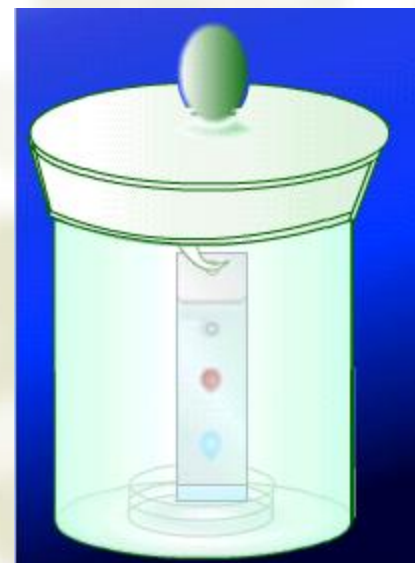
氧化铝制备的层析板称“软板”；
硅胶制备的称“硬板”。



操作过程：(1) 点样； (2) 展开； (3) 显色

薄层色谱分离原理：

由于毛细现象，展开剂将沿着层析板上升。经过样品时，展开剂携带试液中的各组分上升，并在两相间进行反复多次分配。在流动相中溶解度较小，在固定相中溶解度较大的物质，将沿着层析板向上移动较短的距离，停留在层析板的较下端。反之，则停留在层析板的较上端。

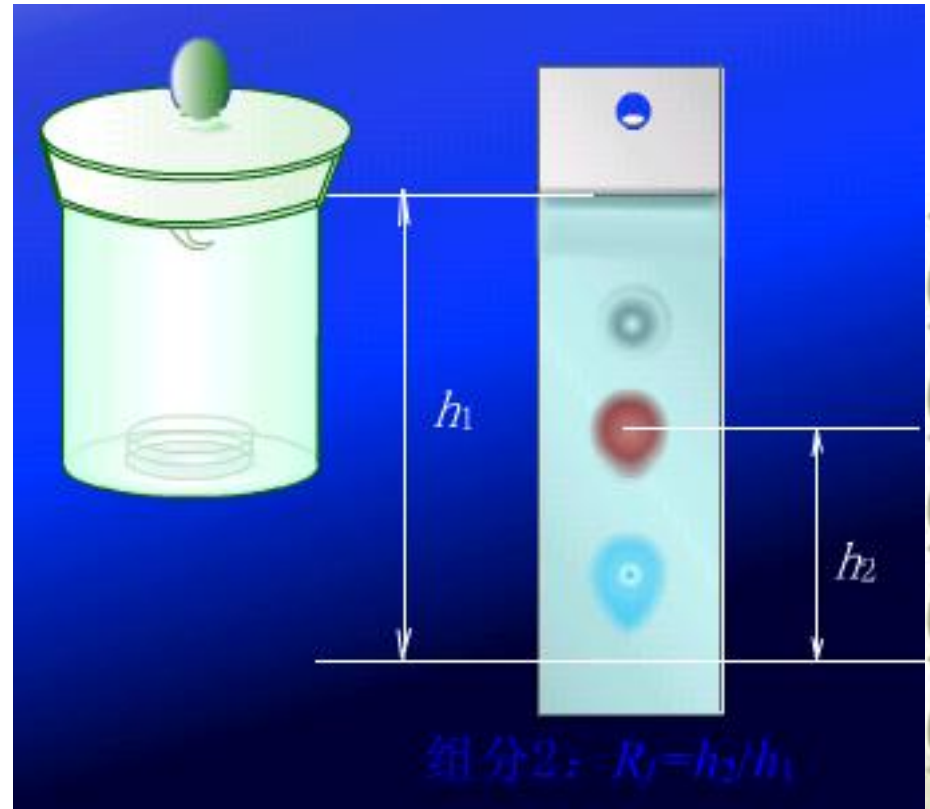


相对比移值 R_f

$$R_f = \frac{\text{斑点中心移动距离}}{\text{溶剂前缘移动距离}}$$

R_f 值与溶质在固定相和流动相间的分配系数有关。在一定条件下，某组分的 R_f 值一定。可以进行定性鉴定。

简单、方便，在药物、染料等的分析方面较多应用。



应用：无机离子分离

Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Hg^{2+} 的分离，

层析板：硅胶G板。

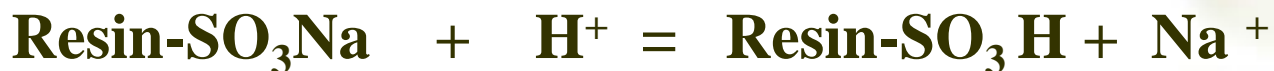
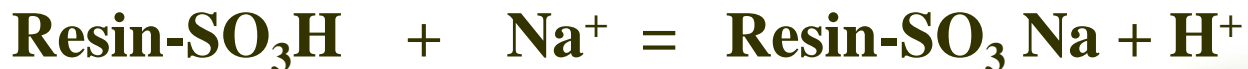
展开剂：正丁醇， $1.5\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$ ，乙酰基丙酮
100:20:0.5混合。

显色：展开后喷以KI溶液，待薄层干燥后以氨熏，再以 H_2S 熏。棕黑色CuS斑、棕色PbS斑、黄色CdS斑、棕黑色 Bi_2S_3 和棕黑色HgS斑。 R_f 值依上述次序增加。

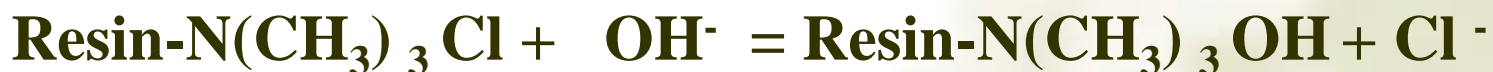
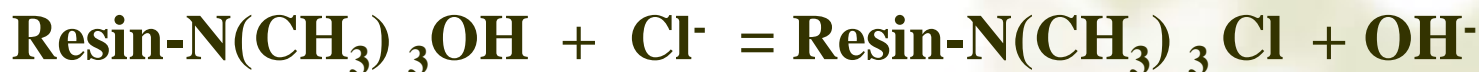
§ 13.3.2 离子交换分离法

利用离子交换剂与溶液中的离子之间发生交换反应来进行分离的方法。

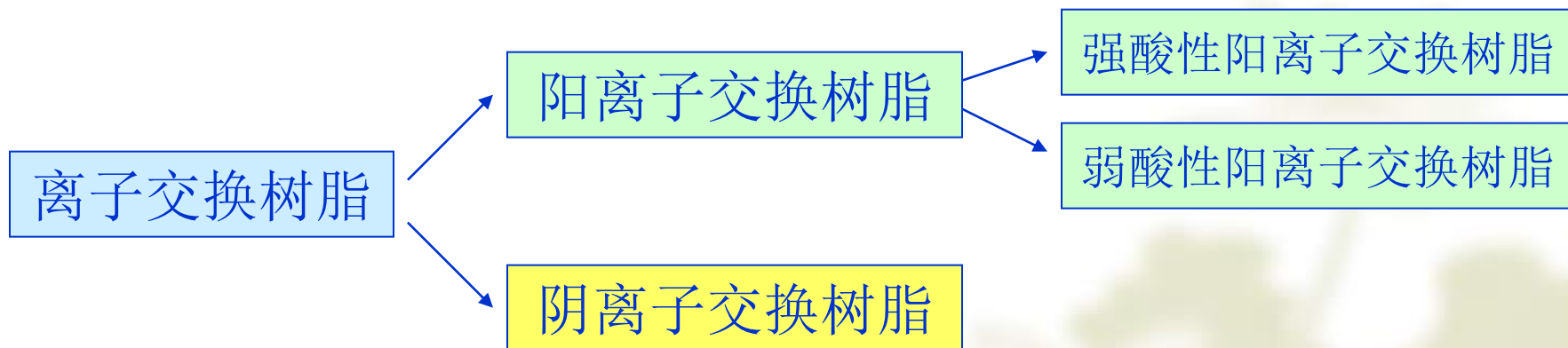
阳离子交换反应：



阴离子交换反应：



离子交换树脂是由高分子聚合物为骨架(苯乙烯-二乙烯苯共聚物小球)，反应引入各种特性活性基团构成。根据活性基团的不同分类。



阳离子交换树脂

保存时：Na 型

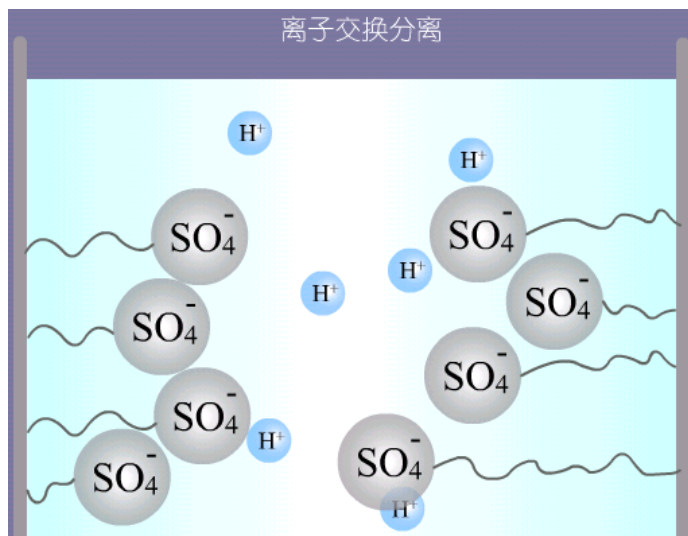
使用前：酸淋洗转变成H型

含有活性酸基的树脂。

酸性基团上的 H^+ 可以和溶液中的阳离子发生交换作用

如：**磺酸基- SO_3H** ； **$R-COOH$** 及 **$R-OH$**

使用后经“再生”，可反复使用。



阴离子交换树脂

含有碱性基团的树脂。

伯氨基- NH_2

仲胺基- $\text{NH}(\text{CH}_3)$

叔胺基- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$,

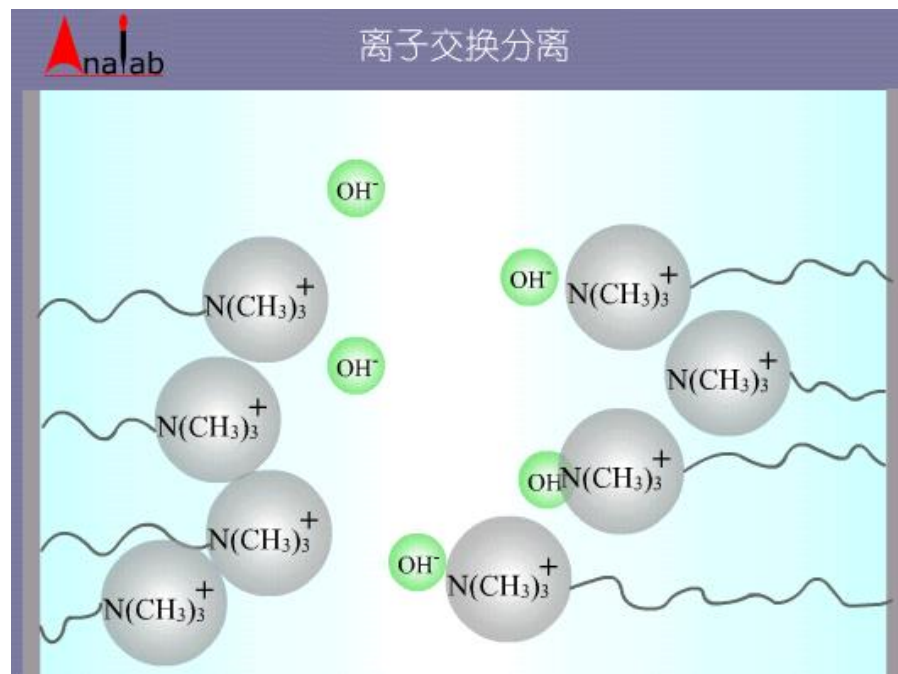
强碱性阴离子交换树脂:

季铵基- $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$ 。

保存时: Cl 型

使用前: 碱淋洗转变成OH型。

使用后经“再生”, 可反复使用。



离子交换分离操作法

通常将离子交换树脂装入玻璃管内组成离子交换柱；

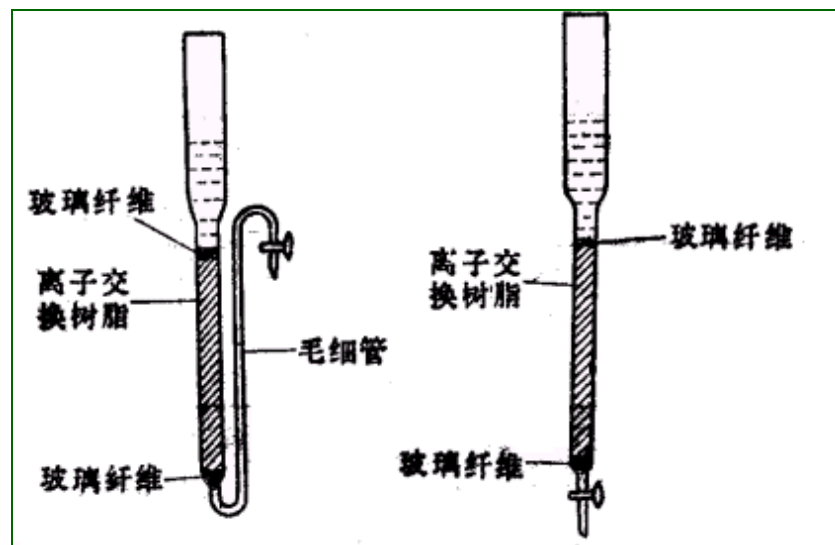
用 $4\sim 6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液浸泡一两天，使树脂溶胀。

洗涤至中性，浸泡于去离子水中，装柱。

将试样溶液加到柱上端，用淋洗液淋洗；

阳离子交换树脂：**HCl** 溶液为洗脱液；

阴离子交换树脂：则常用**NaCl**或**NaOH**溶液作洗脱液。



离子交换分离原理

离子交换反应是一可逆反应，被交换离子随淋洗液 pH 不同而在分离柱中移动，由于不同离子与树脂之间的作用力不同，流出分离柱的时间不同而被分离。

离子交换树脂在交换反应中可交换离子的数目用交换容量表示，单位 $\text{m mol} / \text{g}$ 干树脂。

离子交换分离中的分配系数是组分离子在树脂上的浓度与在溶液中的浓度之比。

$$K_P = \frac{C_{R-M}}{C_{M^{n+}}}$$

离子交换亲和力

$$K_p = \frac{C_{R-M}}{C_{M^{n+}}}$$

分配系数 K_p 反映了离子与树脂的亲和力大小。

不同离子对树脂的亲和力大小具有如下规律：

(1) 稀溶液中，离子电荷越大，亲和力越大；

(2) 相同电荷时，水合半径越小，亲和力越大；



例13.3 将含有 Na^+ , NO_3^- , Ba^{2+} , FeCl_4^- , Ag^+ , Co^{2+} 和 NH_4^+ 等离子的溶液加入到阳离子交换柱的顶部，它们的洗脱顺序是怎样的？

解：首先流出的是阴离子 NO_3^- 和 FeCl_4^- ，然后洗脱的先后顺序是 Na^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Co^{2+} , Ba^{2+}

应用示例

1. 去离子水的制备

实验室用去离子水及锅炉用水的软化。采用串联的阳离子交换柱和阴离子交换柱。

2. 干扰组分的分离

如测定矿石中的铀时，为了除去其他金属离子的干扰，将矿石溶解后处理成 0.1 mol L^{-1} 的硫酸溶液，U(VI) 形成 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ 或 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ ，在通过强碱性离子交换树脂时，被留在树脂上，金属离子则流出。之后，将其破坏成为 UO_2^+ 形式洗脱，回收率可达98%

3. 痕量组分的富集

天然矿石中痕量钍的富集：钍在盐酸溶液中难以形成稳定的配位离子，保留；共存的稀土则形成稳定的配位离子，被洗脱。