

# 以離子交換樹脂分離離子， 並探討影響分離效果的因素

高中組化學科第二名

台北市立中山女中

作 者：張麗君、高淑芳

胡秋麟、陳麗香

指導教師：黃淑芽

## 一、研究動機

在化學實驗課中，曾應用陰離子交換樹脂分離  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  三個化性相近的離子，但是每組實驗的結果卻不盡相同，到底是那些因素造成這些結果的差異呢？且化性相近的離子，是否都可以離子交換樹脂予以分離？基於以上的問題產生，我們多方思考，設計下列實驗，期能獲致較為明確的影響因素。

## 二、研究目的

(一) 以離子交換樹脂分離化性相近的三系列離子：

1. 過渡金屬離子： $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$
2. IV族離子： $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$
3. 兩性金屬離子： $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$

(二) 就分離管柱的口徑，樹脂填充料的高度，及流速等因素對分離效果的影響作一探討。

## 三、原 理

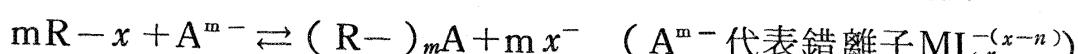
(一) 利用陰離子交換法分離離子時涉及兩個平衡：

◎ 第一個平衡是金屬離子和配位基間形成錯離子

$$\text{即： } \text{M}^{n+} + \text{X L}^- \rightleftharpoons \text{ML}_x^{-(x-n)} \quad K = \frac{[\text{ML}_x^{-(x-n)}]}{[\text{M}^{n+}][\text{L}^-]^x}$$

此平衡受錯離子的穩定度及配位基離子濃度的影響

◎ 第二個平衡是涉及被分離的錯離子和樹脂上離子間的交換。



根據勒沙特列原理 (Le chatelier Principle) 當  $[L^-]$  降低時，則平衡左移，錯離子漸轉移平衡，至形成水合陽離子，因為陽離子不為陰離子交換樹脂所吸附，故可被流洗液由樹脂中溶析出；愈穩定的錯離子則要至配位基離子濃度極低時才可被沖洗出。

(二) 利用陽離子交換法分離時，涉及分離的陽離子與樹脂上離子間的交換平衡： $nR-H + M^{n+} \rightleftharpoons (R-)_nM + nH^+$

溶離時，若逐漸增加  $[H^+]$  則平衡往左移，致使被樹脂吸附的離子因吸附力不同而先後被溶離出來。

## 四、研究設備器材

(一) 藥品： $HCl$ ， $Na_2SO_4$ ， $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ， $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ， $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ， $NH_3(aq)$ ， $K_4Fe(CN)_6$ ， $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ， $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ， $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ， $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ， $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ， $NH_4SCN$ ， $NH_4Cl$ ， $NaCl$ ， $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ， $Ba(NO_3)_2$ ， $Sr(NO_3)_2$ ， $Mg(NO_3)_2$ ， $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ， $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ， $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ， $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ， $K_2CrO_4$ ， $CH_3COOH$ ， $CH_3COONH_4$ ， $NaOH$ ， $Aluminon$  (鋁試劑)，丙酮，乙醇，DMG， $(CH_3CNOH)_2$ ， $NO_2-\text{C}_6\text{H}_4-N=N-\text{C}_6\text{H}_4(OH)_2$  (硝基苯偶氮間二酚)、Amber

lite IR A - 400， $Cl^-$ 型 Dowex anion resin No. 2，杜

衛陰離子交換樹脂第 2 號 Dowex 50，強酸性樹脂，AG2-X8

(二) 器材：燒杯、量筒、吸管、填充樹脂分離管、試管、天平、本生燈、白金絲、玻璃絨、計時器、鐵架、玻棒。

## 五、研究過程

(一) 配製試樣溶液：

1. 用  $Fe^{3+}$ ， $Ni^{2+}$ ， $Co^{2+}$ ， $Cu^{2+}$  的硝酸鹽各取 0.01 mole 溶於 12MHC1 成 0.2M 混合液。
2. 取  $Mg^{2+}$ ， $Ca^{2+}$ ， $Sr^{2+}$ ， $Ba^{2+}$  的硝酸鹽各 0.01 mole 溶於  $H_2O$

，成 0.1 M 的陽離子混合液。

3. 取  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  的硝酸鹽各 0.01 mole 溶於 6M NaOH 配製 0.1 M 的錯離子混合液。

(二) 管柱的填充：

1. 於燒杯中加入 5 g 的 IRA - 400 樹脂顆粒，加 20 ml  $H_2O$  攪拌並加入 5 ml 8 M HCl (若  $OH^-$  型則加 6M NaOH)。
2. 將樹脂倒入管柱中。
3. 加入 15 ml 12 M HCl 調整流速使液面降至與樹脂等高，但勿使樹脂與空氣接觸。

(三) 分離步驟：分別加入各種不同濃度的 HCl (NaCl, NaOH) 分離離子，並控制不同的流速、樹脂填充管柱的高度，改變管柱口徑的大小。

(四) 管柱再生：

1. 先用 10 ml 2 M  $HCl_{(aq)}$  ( $1 M Na_2SO_4$  或  $2 M NaOH_{(aq)}$ ) 流經管柱。
2. 再用 30 ml  $H_2O$  流洗樹脂至不存有任何一種離子。

(五) 離子的檢驗：

1.  $Fe^{3+}$ ：於乾淨試管中加入 6 ~ 10 滴的流出液，加 5 滴 1 M KSCN 若轉為血紅色溶液，即有  $Fe^{3+}$  的存在。
2.  $Cu^{2+}$ ：同上，但檢驗劑為 0.05 M  $K_4Fe(CN)_6$ ，若有紅棕色沈澱出現，即含有  $Cu^{2+}$ 。
3.  $Co^{2+}$ ：同上，檢驗劑為 10 %  $NH_4SCN$  (溶於丙酮中) 若顯現藍色，即流出液中含有  $Co^{2+}$ 。
4.  $Ni^{2+}$ ：乾淨試管中加入 6 ~ 10 滴的流出液，再加 5 ~ 10 滴 15 M  $NH_4OH$  至使溶液呈鹼性 (用石蕊試紙試之，當由紅 → 藍即可) 再加 3 ~ 5 滴 1 % DMG (溶於 95 % 乙醇中)，若顯現粉紅色膠狀沈澱即流出液中含有  $Ni^{2+}$ 。
5.  $Mg^{2+}$ ：於乾淨試管中倒入 0.8 ml ~ 1.0 ml 的流出液加入 2 M  $NaOH_{(aq)}$  同時加入染料——硝基苯偶氮間二酚若有深藍色沈澱，即流出液含有  $Mg^{2+}$ ，Flame test 為無色。

6.  $\text{Ca}^{2+}$  : 同上，但加入  $0.3 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4(aq)$ ，若有白色沈澱，而 Flame test 為橘紅色，即流出液含有  $\text{Ca}^{2+}$ 。
7.  $\text{Sr}^{2+}$  : 同上，但加入  $0.25 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(aq)$ ，數分鐘後有白色沈澱，而 Flame test 為深紅色，即流出液含有  $\text{Sr}^{2+}$ 。
8.  $\text{Ba}^{2+}$  : 同上，加入  $0.3 \text{ M } \text{K}_2\text{CrO}_4(aq)$  若有黃色沈澱而 Flame test 為黃綠色，即流出液含有  $\text{Ba}^{2+}$ 。
9.  $\text{Zn}^{2+}$  : 於乾淨試管中倒入  $0.8 \text{ ml} \sim 1.0 \text{ ml}$  的流出液，加入  $0.1 \text{ M } \text{Na}_2\text{S}(aq)$  若有白色沈澱即流出液中含有  $\text{Zn}^{2+}$ 。
10.  $\text{Cr}^{3+}$  : 同上，但加入  $\text{H}_2\text{O}_2(aq)$  若呈黃色溶液即流出液中含有  $\text{Cr}^{3+}$ 。
11.  $\text{Al}^{3+}$  : 同上，但加入  $15 \text{ M } \text{NH}_4\text{OH}(aq)$  再加入  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ，增加共同離子濃度，使其產生白色沈澱，因其膠狀沈澱不易見，所以加入 Alumion (鋁試劑) 以染色以便觀察。

## 六、研究結果

管徑  $1.5 \text{ cm}$ ，流速  $2 \text{ ml/min}$ ，樹脂填充高度： $15 \text{ cm}$ ，試樣液  $0.8 \text{ ml}$ 。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$\text{Ni}^{2+}$	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
$\text{Co}^{2+}$	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
$\text{Cu}^{2+}$	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	
$\text{Fe}^{3+}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	

限於篇幅故只列一表 (因為數據達 30 個之多)

## 七、討 論

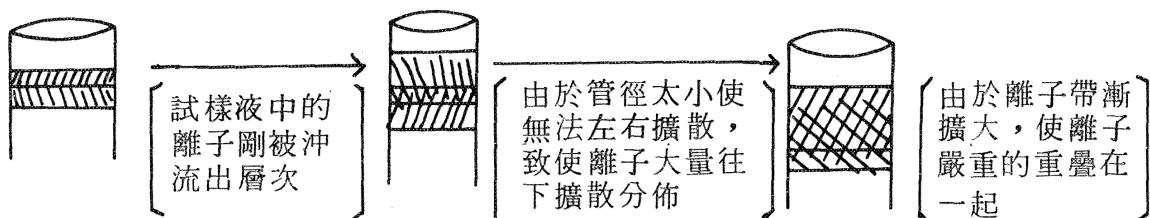
- (一) 比較結果中的 1、2、3 在本實驗用  $0.8 \text{ ml}$  試樣液，用較大的口徑較佳。
- (二) 比較結果中 4、5 較長的管柱可將離子分離得較好。
- (三) 比較結果 5、6、7 流速較慢，分離效果較佳，但太慢 (結果 10) 却使離子分佈太廣，且同時出現 2 個離子的機會增加；而太快

(結果 6) 離子交錯的情形相當嚴重，故分離效果不佳。

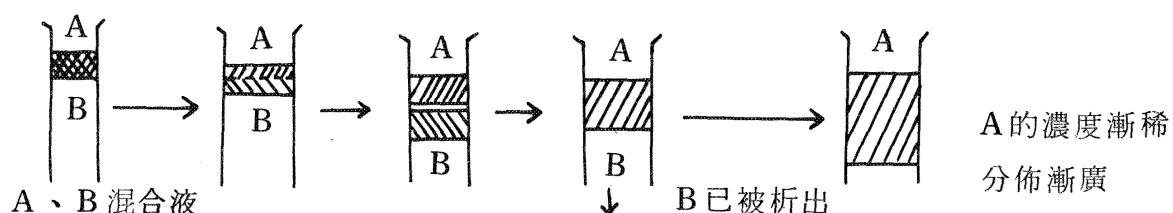
(四) 結果中的 21、22 知  $\text{HCl}$  的濃度以  $9\text{ M} \rightarrow 6.5\text{ M} \rightarrow 4\text{ M} \rightarrow 2\text{ M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  的順序加入能使分離的結果較好。由結果 23、24 知以  $11\text{ M}$  的  $\text{HCl}$  尚無法沖析出  $\text{Ni}^{2+}$ 。

(五) 當減少試樣液量（由  $0.8\text{ ml} \rightarrow 0.4\text{ ml}$ ）分離效果較良好，但是試樣液量減少太多，會使離子濃度太稀而致無法測得。

(六) 少量的試樣液通常用口徑小的管柱，以免試樣液被樹脂「吃掉」。大口徑管柱試樣液被樹脂「吃掉」的情形較為嚴重，且較浪費填充物（樹脂），而試樣液量太多時，通常用大口徑管柱，若使用小口徑者，會產生：



(七) 同一離子帶被流洗時，流得愈遠，其離子帶逐漸增寬。不同離子帶愈慢被沖洗出來，其帶愈寬，也就是其分佈愈廣，當然濃度也被稀釋較多，故愈慢沖洗出來的離子出現的管數愈多。



(八) 在 II A 族中以  $\text{NaCl}_{(aq)}$  沖洗樹脂，並非良好，因為在 Flame test 時會發生困擾，因  $\text{Na}^+$  呈黃色而  $\text{Sr}^{2+}$  深紅色  $\text{Ca}^{2+}$  為橘紅色，使得焰色難以辨認，所以使用  $\text{HCl}$  來沖洗樹脂，在焰色試驗上效果較佳。

(九) 檢驗離子，不能只憑沈澱來判斷，應再以焰色來輔助判斷，因為 II A 族中沈澱大致很相近。

(十) 有些沈澱須等上數分鐘，所以在檢驗沈澱時，不能馬上就加以判斷，否則導致實驗的誤差相當大。

- (亃) 在 Flame test 中白金絲在沾離子前須先洗淨以 Flame test 為無色時，始可。
- (亄)  $\text{Al}^{3+}$  離子不容易檢驗出，因為  $\text{Al}^{3+}$  的濃度相當稀，加上其沈澱不易見，所以在檢驗的當時必須控制好  $\text{OH}^-$  的濃度，並加入 Aluminon 幫助識別。
- (亅)  $\text{OH}^-$  型的離子交換樹脂很容易浮在高濃度  $\text{NaOH}$  上，可能由於比重間的關係，若樹脂浮在  $\text{NaOH}$  上層則會影響到混合液與樹脂吸附效果，嚴重者使混合離子皆無法與樹脂吸附住，全部流到下層，所以為避免樹脂的上浮，須在填充樹脂後加上一層玻璃絨，一方面又可避免上層的樹脂接觸到空氣。

## 八、結論

- (一) 此項實驗說明了化性相近的金屬離子，只要選擇適當的離子交換樹脂，並控制沖洗液的濃度即能將之分離。
- (二) 由以上實驗得知分離各系列離子的原理及結果如下：
- 過度金屬離子：係利用其氯錯離子的穩定度不同而加以分離，當  $[\text{Cl}^-]$  逐漸降低時，愈不穩定的氯錯離子首先被溶離出來，此四種過度金屬離子之氯錯離子的穩定度為： $\text{FeCl}_6^{3-} > \text{CuCl}_4^{2-} > \text{CoCl}_4^{2-} > \text{NiCl}_4^{2-}$ 。
  - $\text{IIA}$  族離子：因為離子的半徑大小不同，而電荷相同，致使其電荷密度不同，電荷密度愈大者和樹脂吸附力愈大，而最後被溶離出來。故  $\text{IIA}$  族離子被溶離的先後順序為  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$
  - 兩性金屬離子：係利用其氫氧錯離子的穩定度不同而加以分離，其穩定度大小分別為： $\text{Al}(\text{OH})_4^- > \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} > \text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 。

(三) 金屬離子的分離效率與離子的分佈係數 D 有密切的關係：

分佈係數  $D = \frac{(\text{M}^{n+})}{[\text{M}^{n+}]}$  式中  $(\text{M}^{n+})$  表  $\text{M}^{n+}$  在樹脂上的平衡濃度  $[\text{M}^{n+}]$  表  $\text{M}^{n+}$  在溶析液中的平衡濃度。而 M、N 兩金屬離的分

離效率因子  $K_d = \frac{D_N}{D_M}$  當  $K_d$  愈大則分離效率愈佳，離子之分佈係數  $D$  值與離子和樹脂間的吸附力有關，而吸附力的大小又與離子之電荷密度有密切關係。

(四)以離子交換樹脂分離離子時管徑大小，填充料的高度，流速等因素，均會影響分離效果。

1. 顆粒小時所須管柱長度比使用大顆粒的樹脂所填充管柱高度為短，因為顆粒較小，其接觸面積已增大很多，所以填充高度較短，其大約為  $15 \sim 20$  cm 為佳，而顆粒較大時，約  $23$  cm ( 口徑  $2.2$  cm ) 效果較佳。

2. 管徑小時，填充高度可較短，因為太長其離子幾乎交錯在一起，如結果 11、12、13，所以最好控制在  $15 \sim 20$  cm 。

3. 所用試樣液的用量為  $0.5$  ml  $\sim 1.0$  ml 較適當。

4. 由整個實驗觀之，流速分別為：

(1)粗管 ( 口徑為  $2.2$  cm ) 其流速以  $0.8 \sim 1.0$  ml / min 為佳。

(2)細管 ( 口徑為  $1.5$  cm ) 其流速以  $1.5 \sim 2.0$  ml / min 為佳。

5.

試樣液 $0.8$ ml	$\xrightarrow{+ 10M\ HCl_{(aq)},\ 16ml}$	$\xrightarrow{\text{Ni}^{2+}_{(aq)}\ (\text{以DMG檢驗，呈粉紅色})}$ $\xrightarrow{\text{Co}^{2+}_{(aq)}\ (\text{以NH}_4\text{SCN溶於丙酮中檢驗，呈藍色})}$ $\xrightarrow{\text{Fe}^{3+}_{(aq)}\ (\text{以KSCN}_{(aq)}\ 檢驗，溶液呈血紅色})}$
--------------	--	---

$K_4Fe(CN)_6$  檢驗有紅棕色 ppt )

$HCl_{(aq)}$   $20$  ml

$\rightarrow Fe^{3+}_{(aq)}$  ( 以  $KSCN_{(aq)}$  檢驗，溶液呈血紅色 )

6. 最良好的分離條件如表：

加 $\text{HCl}_{(aq)}$ 的順序	$16\text{ml}$ of $10\text{M} \rightarrow 16\text{ml}$ of $6.5\text{M} \rightarrow 20\text{ml}$ of $4.5\text{M} \rightarrow 20\text{ml}$ of $3\text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
管徑與填充 管柱高度	管徑 $2.2\text{ cm}$ 時，填充管柱高度為 $23\text{ cm}$ 管徑 $1.5\text{ cm}$ 時，填充管柱高度為 $15\text{ cm}$
流速	管徑 $2.2\text{ cm}$ ，則 $0.8 \sim 1.0\text{ ml/min}$ 管徑 $1.5\text{ cm}$ ，則 $1.5 \sim 2.0\text{ ml/min}$

## 九、參考資料

(一)書：

1. 車乘會等人編著高中化學實驗及高中化學課本上、下冊，東華書局出版。
2. 科學圖書大庫 定量化學分析 譯者：朱文聰
3. 東華書局印行 定量分佈 楊寶旺譯
4. 大學叢書 定性分析化學 特勒威爾 著 曾廣曲、陳善、晁重譯（台灣商務印書館發行）
5. 分析化學 魏明通著 三民書局印行
6. 定性分析 陳壽南著 科學技術叢書 / 三民書局印行
7. 配位化學 吳紹起、蔡萬福 編著 淡江大學出版部出版
8. A. B. GARRETT H. H. SISLER J. BONK  
R. C. STOUFFER “Seminizro Qualitative Analysis”  
淡江書局

(二)雜誌：

N. Foster B. Pestel and B. Meace J. CHEM EDUC

附：

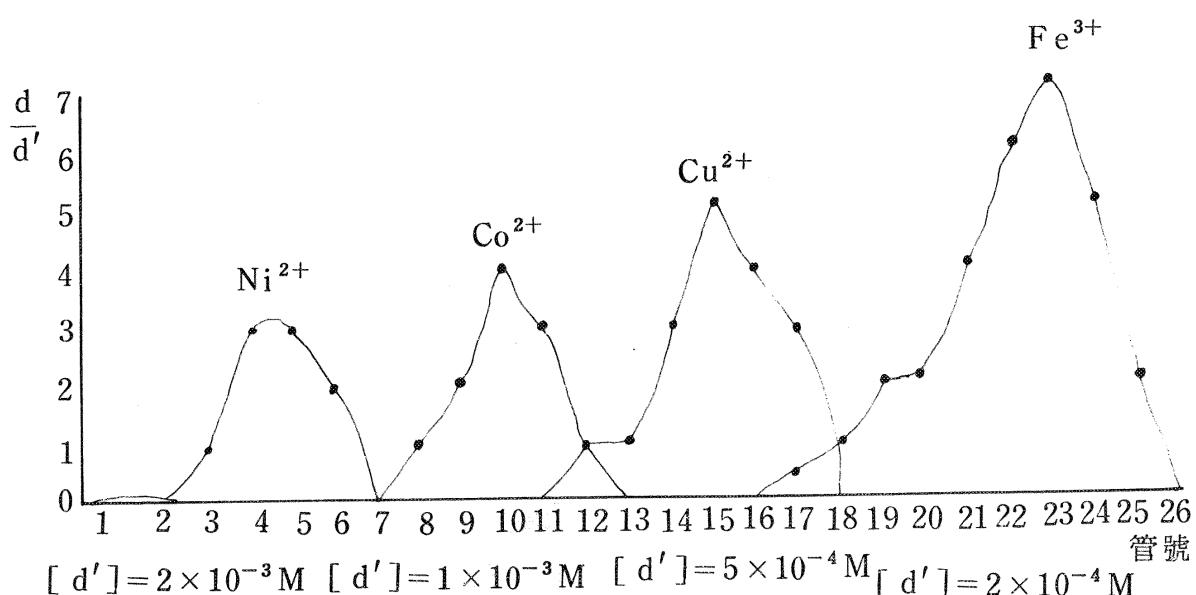
離子定量的操作法：

先以較佳的分離條件分離混合液；在乾淨兩試管中分別滴入同量的檢驗試劑，再分別加入分離出來的離子，及某濃度的同種離子液，致使

兩試管的色度相同，求其滴數比值： $(\frac{d}{d'})$

$d$ ：表示被析出之離子液所加入試管中之滴數。

$d'$ ：表示已知濃度離子液所加入試管中之滴數。



限於篇幅只到過渡金屬離子部分！

## 評 語

本件作品嘗試改進高中化學實驗中以離子交換樹脂分離三類化性相近的離子的效果並探討影響分離效果的一些因素。離子的檢驗方法甚為恰當時離子在管柱中吸附能力大小的改變均能適當選擇分離條件唯探討影響分離效果的因素與條件尚未能十分有系統地加以分析與確定。