

〔苏联〕 Г. В. 薩姆索諾夫 著

抗菌素吸着及层离法

鄔行彥譯 陈瀟庆校

中国工业出版社

抗菌素吸着及层离法

郝行彦译 陈瀟庆校

中国工业出版社

本书共分两部分。第1~2章是理論部分，闡述吸着有机物质离子的靜力学和动力学理論；其余各章是应用部分，詳細地介紹吸着法在抗菌素提炼和精制中的应用。本书主要讀者对象是从事抗菌素生产和科研的工作人員及高等学校抗菌素专业的师生，对从事大分子有机化合物的提取、分离、精制，尤其是天然有机化合物和生物化学方面的工作者，也有一定参考价值。

Г. В. Самсонов

СОРБЦИЯ И ХРОМАТОГРАФИЯ АНТИБИОТИКОВ

Издательство Академии Наук СССР Москва—Ленинград 1960

* * *

抗菌素吸着及层离法

郎行彦 譯

陈瀟庆 校

*

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张5·字数121,000

1965年9月北京第一版·1965年9月北京第一次印刷

印数0001—1,400·定价(科五) 0.70元

*

統一书号: 15165·3822 (化工-362)

目 次

引 言	1
第一章 吸着过程的静力学定律	4
1. 离子的极性吸着剂吸着	4
2. 一价或多价同名离子的交换规律	7
3. 离子的吸着选择性	15
4. 离子的取代, 溶液的中和、脱盐和“分子筛”的方法	20
5. 偶极离子的吸着作用	25
6. 以氢型弱酸性阳离子交换树脂吸着离子	31
7. 分子吸附	38
8. 离子的非极性吸着剂吸着	42
文献	44
第二章 吸着过程的动力学定律 (色层分离定律)	48
1. 物料衡算方程式和平衡色层分离的基本定律	50
2. 在分子吸附时的前流层离过程和柱过滤法	52
3. 在分子吸附时的置换层离法	55
4. 在离子交换吸着时的置换层离法	58
5. 洗脱层离过程	67
6. 在移动容量梯度条件下的洗脱层离法	71
7. 在离子交换层离中各组份的运动次序	73
文献	76
第三章 抗菌素吸着和层离的目的、手段及方法	78
1. 抗菌素的提取和精制	78
2. 辅助的吸着过程	79
3. 分析 (吸着和色层分离) 方法	79
4. 吸着剂	80
5. 吸着柱和辅助设备	89
文献	93

IV

第四章 鏈霉素	96
1. 分子吸附	97
2. 在人造沸石上的吸着与色层分离	100
3. 以羧酸树脂吸着	106
4. 分子篩或离子篩的方法	115
文献	117
第五章 四环素族抗菌素	119
1. 以分子吸附剂吸附	121
2. 以阳离子交换树脂吸着四环素族抗菌素	124
3. 以酸的非水溶液洗脱	130
4. 以碱性溶液洗脱	133
5. 以阴离子交换树脂吸着	135
文献	137
第六章 青霉素	138
1. 分子吸附	139
2. 以阴离子交换树脂吸着	140
3. 高分子吸着剂不以电价鍵吸着青霉素	144
文献	148
第七章 其它抗菌素	150
文献	154

引 言

抗菌素的研究工作和生产的发展，在很大程度上是以利用生物方法和化学方法为基础的。化学方法一方面用于抗菌素的化学合成，另一方面用于从发酵液中提纯生物合成过程中所生成的抗菌素。

在发酵液中，除具有抗菌能力的生物活性物质外，还含有大量的其他物质，这些物质有的是原先就掺杂在培养基中，有的是抗菌素产生菌的代谢产物。此外，为了沉淀蛋白质、改善过滤条件或其他目的，在发酵液中还加入其他物质。发酵液中无机和有机杂质的含量可达到百分之几，超过抗菌素浓度十倍、百倍，有时甚至千倍，而且其中很多杂质的理化性质与此溶液中的抗菌素很接近。因此要从溶液中去掉这些杂质，以制取纯粹的抗菌素制品，需要非常仔细地工作。尤其是毒性物质和组胺物质的允许含量应非常低，在很多情况下，成品中含量不应超过万分之一。所有这一切，就使抗菌素的提取和精制成为一个复杂的工艺过程。

多数抗菌素的稳定性较差，参与化学变化时就有可能失去活性，因此提取和精制抗菌素时，只宜采用不会使抗菌素分子发生激烈化学变化的物理化学分离方法，如吸着、萃取和结晶等。

可以将分离物质的物理化学方法分成平衡法和动力学法两种。

要将混合物分离，须使一个组份集中在系统的一部分，而使另一组份集中在其他部分。最常用的平衡法是应用由两个相组成的非均相系统，物质在这两相间分配时就可达到使之分离的目的。属于非均相平衡方法的有蒸发（精馏）、萃取、结晶和吸着。采用吸着方法时，可以在两体相（объемная фаза）间，也可以在一体相与一表面相（поверхностная фаза）间达到平衡。平衡法

也可以建立在利用均相系統的基础上，在此系統中，物质系处在某一力場的作用下。例如，在平衡的离心机中，欲分离物质处于平衡状态，而这种平衡状态决定于粒子向一方的沉降速度和向反方向的扩散速度。

动力学法分离物质系基于在均相系統中的各組份受力場作用而发生移动的原理。属于这种方法的有利用沉降（离心分离）、扩散或組份在電場中移动（电泳）等方法的各种过程。在个别情况下，动力学过程也可以在非均相系統中进行，这是依靠組份从一相轉移到另一相的速度、蒸发和結晶的速度等不同而进行分离。

抗菌素的分离、提取和精制可以用平衡法，也可以用动力学法。但是从制剂，尤其从生产角度来看，平衡法較为經濟，而且效率也較高。其中以吸着和萃取尤为重要。平衡法可以是单級的（одностадийный）和多級的（многостадийный）。单級的蒸发、萃取或吸着过程常常不能够将两种或几种物质完全分离。这种过程的多次重复能大大提高分离或精制的程度，例如以精餾代替简单蒸发，以塔式多級萃取或配布层析法代替单級萃取，以吸着层析法代替吸着等。在非均相系統中分离物质的多級过程方法对研究抗菌素性质，也很有用处。

萃取方法对抗菌素有特別重要的意义。但从制备的目的來說，萃取常常不如吸着。吸着方法的优点是工艺过程比較經濟，且操作方便。

利用吸着方法（分子吸附、离子交换）能使溶液体积在第一步提炼时，就縮小到几十分之一，因为每克吸着剂对抗菌素的吸着容量可达到几十克到几百克。对物质有特殊选择吸着能力的离子交换树脂的制得、离子交换剂的多样性和它們定向合成的可能性使得提取和精制各种物质的吸着方法，有多种多样的方式。吸着和层析理論的发展，对选择提炼抗菌物质的有效方法，提供了新的途径。因此，有系統地討論吸着和层析的理論基础和这些方法对提炼抗菌素的应用是很重要的。

由于各种抗菌素分属于不同种类的有机物质，因此有必要在

理論部分較為詳細地討論吸着有机物质的一般問題。如所周知，大多数有实用价值的抗菌素都具有酸性或碱性功能团，在溶液中能以离子状态存在；所以有机物质的离子交换問題对研究抗菌素的吸着，有特別重要的意义。

第一章 吸着过程的靜力学定律

1. 离子的极性吸着剂吸着

研究极性吸着剂上的离子交换吸着作用是从研究土壤中离子交换現象开始的。在这方面，格德罗茨 (Гедройц) 院士^[1]作过很多工作。依历史发展的次序，研究非均相系統中离子交换現象的第二个方向是水的軟化^[2]。应用人造沸石类的鋁硅酸盐和天然鋁硅酸盐 (如海碌石)，能使溶液中的一些阳离子被另一些阳离子所取代。将河水或其它来源的水通过預先用食盐溶液处理过的鋁硅酸盐，就能使其中鈣、鎂等离子 (这类离子使水具硬性) 被鈉离子所取代。对鋁硅酸盐和各种土壤 (如粘土) 中所进行的离子交换吸着現象，进行深入的理論研究以后表明：在溶液中和在吸着剂上的离子是以等当量进行交换的。同时确定：由于溶液中的交换过程，鋁硅酸盐上的鈉、鉀、鈣离子能全部被其它碱金属、碱土金属或銨离子所取代。鋁硅酸盐类型的离子交换树脂，其内部的孔隙度 (пористость)，足以使整个树脂中都能发生小离子的交换^[3]。換句話說，鈉、鈣和其它相仿大小的离子能扩散进入鋁硅酸盐的晶格中。

吸着大离子的情况就完全不一样。例如鏈霉素阳离子只能从人造沸石类鋁硅酸盐中取代約5%的鈉离子^[4]。大离子不能扩散进入孔隙度低的离子交换树脂顆粒的内部。大离子的吸着，只能在树脂表面，或表面附近，或能为大离子达到的其它区域，这些区域的形成是由于树脂顆粒有某些較大的空隙存在，而空隙則是因晶格有不規則結構或顆粒发生破損 (裂縫、孔道) 所致。

在最近二十年来，合成离子交换树脂的成功，为应用离子交换吸着現象，开辟了一条嶄新的途径。离子交换树脂是具有酸性

或碱性功能团的高分子化合物。具有酸性功能团的称为阳离子交换树脂，能交换阳离子；具有碱性功能团的称为阴离子交换树脂。离子交换树脂的定向合成使制得的树脂含有各种酸性和碱性基团，且这些基团不仅能以盐，并能以酸或碱的形式存在；也能制得不同交换容量（包括交换容量很大）的树脂。以有机合成及聚合和缩聚过程为基础，可以制得具有高度吸着选择性的树脂。制造选择性树脂的原理之一，是以某一离子的分析试剂（例如沉淀剂）作为合成树脂的单体。例如曾合成了一种树脂，它能选择地吸着钾离子，而不吸着钠离子〔5〕。含有巯基的树脂对重金属离子^①有选择性吸着作用〔6〕。在树脂结构中引入氨羧络合剂是合成选择性树脂的一条新的、有希望的途径〔7〕。

但是，不应当以为只有利用这种有高度选择性的树脂，才能以单级吸着过程把各种离子完全分离。如在下面理论部分和实验部分所指出的，在很多场合下，利用最普通的离子交换树脂，单级吸着就有可能将离子完全分离。

离子交换树脂的出现，对发展以吸着法提取抗菌素和一般的有机离子，提供了很大的可能性。除上述原因外，对吸着抗菌素有决定性意义的是高膨胀度（即分子内部孔隙度很高）树脂的合成。合成离子交换树脂是体型高聚物。它们的合成包括两个阶段：线型高聚物的合成及其交联成体型大分子。引入一定量的交联剂（如缩聚过程中的甲醛和聚合过程中的二乙烯苯）能形成一定孔隙度的高聚物。当将树脂浸泡在水中或其它溶剂中时，孔隙度表现为膨胀程度。树脂的膨胀是和其分子中含有的酸性-碱性基团或其它亲水基团有关的。这些化合物的亲水性质会使溶剂分子扩散到树脂颗粒内部后，发生溶合作用。树脂如含有大量的酸性或碱性基团时，在水溶液中会大大膨胀，而形成分子内部孔隙度很高的结构。例如羧酸树脂（карбоксильные катиониты）的交换容量很大，其膨胀系数的值也很大，因而其孔隙度也很

① 可用于从稀溶液中提取汞、铜、银、金等。——译者注

高。

各种树脂的孔隙度可以借加入不同量的交联剂而改变之。含交联剂量很少的树脂，开始是激烈膨胀，接着便溶解。增多交联剂的量会使树脂的膨胀程度和分子内部孔隙度降低。膨胀度小的树脂不会吸收大量的水分（尽管维持其亲水性），因为键很难移动。最紧密的、低孔隙度的离子交换树脂的膨胀系数和无机阳离子交换剂——铝硅酸盐相接近。高膨胀度的离子交换树脂能吸着大量的抗菌素，例如以阴离子交换树脂吸着青霉素^[8]，以阳离子交换树脂吸着链霉素、金霉素和地霉素^[9,10]。对于高度膨胀的羧酸阳离子交换树脂，每克干树脂能吸着1克或1克以上的链霉素。每克高度膨胀的磺酸阳离子交换树脂（сульфокатионит）能吸附2克地霉素或金霉素。

离子交换树脂对抗菌素的吸着容量和其膨胀度有很大关系。将阴离子交换树脂 Amberlite IRA-400^① 的交联剂量增加到8倍，它对青霉素的吸着容量便减少到原来的1/32。用羧酸树脂 KФУ、KMT、KMД 等吸着链霉素也有类似的情况。以磺酸型树脂吸着四环素族抗菌素时，膨胀度的改变对抗菌素吸着容量的影响更为显著。如膨胀系数由1.2增至5时，树脂对金霉素的吸着容量即增加几十倍。可以认为，有机化合物的大离子在一定程度上，是沿着大的孔道扩散到树脂颗粒内部。例如，树脂颗粒磨碎后，对链霉素的吸着容量就增大^[11]便可证明了这点。

金属离子对交联度很高的阳离子交换树脂也能透过，这不会产生吸着有机化合物大离子时所遇到的困难。金属离子能够透入到树脂的任何部分，而能和树脂中任何酸性基团发生作用。要证实这点，可将金属离子相互间的或金属离子对氢离子的交换容量同阳离子交换树脂中磺酸基含量相比较，后者可由分析树脂的硫含量而决定^[12]。树脂对金属离子的交换容量和它的磺酸基含量很相吻合。少量过剩的硫（相对于磺酸基中的硫）应当归因为在

① 原文为 Amberlite IR-400，恐有誤。參見 R.Kunin and R.J.Meyers, Discussions Faraday Soc., 7, 114 (1949)。——譯者注

树脂中形成了磺酸桥 (сульфоновый мостик $\text{>S}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$)。阴离子交换树脂中氮的含量与对小离子的交换容量之间也存在着类似的关系[12]。

由上可见树脂的交换容量(它等于树脂对某种离子的最大吸附量)和离子的大小有关, 对大离子的交换容量小于对小离子的交换容量。因此, 引入相对交换容量的概念是合适的, 它等于树脂对大离子交换容量与对小离子交换容量之比。

按照抗菌素的化学与工艺性质, 在提炼的不同阶段分别采用高膨胀度、高孔隙度的树脂和孔隙度低、不会吸着抗菌素的树脂。第一类树脂(即分子内部孔隙度高者)用于提取抗菌素, 第二类树脂用于从抗菌素溶液中吸附杂质和生产制备上的其它辅助操作(水的软化和脱盐、溶液的中和等)。

离子交换树脂的多样性, 以及用吸着离子交换过程提取、精制和分离抗菌素的多种方式, 使得目前广泛地将离子交换法用于抗菌素。但是, 这也要求对各个具体问题作理论研究, 以便在短期内将它顺利地解决。因此有必要建立离子交换理论, 尤其是有机化合物离子的交换理论, 以及建立离子交换吸着动力学的理论, 后一理论可以最有效地指导吸着实验的进行。

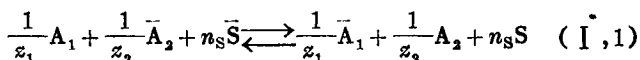
2. 一价或多价同名离子的交换规律

如上所指出, 吸着抗菌素最好利用多孔性的、高膨胀度的离子交换树脂。仅在有特别要求时, 才应用膨胀度小的树脂。因此研究树脂对抗菌素离子的交换时, 应该同时研究在高膨胀度和低膨胀度树脂上离子交换的规律。过去对离子交换等温线的理论研究仅限于在土壤、黑土、铝硅酸盐等不膨胀的吸着剂上进行的过程。同时阐明了在膨胀树脂上离子交换的一般理论后, 可以把在不膨胀树脂上的离子交换看作为它的一个特例。

从热力学的观点看来, 在膨胀的树脂上进行离子交换时, 由于下列各项原因, 会引起自由能或热力势的改变: 离子 A_1 从溶液

中移至树脂上，而同时有等当量的离子 A_2 从树脂上移至溶液中，以及有一定数量的溶剂从溶液移入树脂中或按相反方向移动。羧酸树脂吸着氢离子或高价金属离子后，会使树脂收缩、体积缩小，这是由于树脂吸着了与树脂中功能团化学亲和力（энергия взаимодействия）较大的离子后，其亲水性降低了。凡是吸着了选择性较高的离子后，树脂就会发生收缩。

根据上述，离子交换过程可用下面方程式来表示：



式中 $\bar{A}_1$ 和 $\bar{A}_2$ ——吸着在树脂上的离子；

z_1 和 z_2 ——离子的价数；

n_S ——当有 1 毫克当量的离子发生交换时，转移的溶剂的克分子数；

S 和 $\bar{S}$ ——在溶液和树脂中（与树脂相结合）的溶剂。

上述方程式 (I, 1) 适用于当树脂上 A_2 离子为 A_1 离子取代后，树脂发生收缩的情况②。

当有 1 毫克当量（或克当量）的离子发生交换后，热力势的改变等于

$$\Delta\Phi = \frac{1}{z_1}\bar{\mu}_1 + \frac{1}{z_2}\mu_2 - \frac{1}{z_1}\mu_1 - \frac{1}{z_2}\bar{\mu}_2 + \Delta\Phi_n \quad (I, 2)$$

式中 μ_1 和 μ_2 ——溶液中离子的化学位；

$\bar{\mu}_1$ 和 $\bar{\mu}_2$ ——吸着在树脂上的离子的化学位；

$\Delta\Phi_n$ ——由于树脂膨胀程度改变而引起的热力势的变化。

在方程式 (I, 2) 中，把膨胀的热力势单独列为一项的原因在于：一方面由于需要单独分析在吸着时树脂膨胀的作用；另一方面也由于有可能用实验单独地测定其值。溶液中离子的化学位与

① 原文为 S_1 和 S_2 ，似有誤。——譯者注

② 对树脂发生膨胀的情况，则在方程式 (I, 1) 中，应将 n_SS 列在等式的左端，而将 $n_S\bar{S}$ 列在右端。——譯者注

活度的关系为:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{I}, 3)$$

可以把树脂上的离子看作固体溶液的一个组份, 并考虑到它们在树脂上的可移动性, 则对吸着离子也可列出类似于 (I, 3) 的方程式:

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^0 + RT \ln \bar{a}_i \quad (\text{I}, 4)$$

式中 $\bar{a}_i$ ——吸着在树脂上的离子活度。

当平衡时 ($\Delta \Phi_{T,P} = 0$), 利用方程式 (I, 3) 和 (I, 4), 方程式 (I, 2) 可变成:

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_1} \bar{\mu}_1^0 + RT \ln \bar{a}_1^{z_1} + \frac{1}{z_2} \mu_2^0 + RT \ln a_2^{z_2} - \frac{1}{z_1} \mu_1^0 - RT \ln a_1^{z_1} - \\ - \frac{1}{z_2} \bar{\mu}_2^0 - RT \ln \bar{a}_2^{z_2} + \Delta \Phi_H = 0 \end{aligned} \quad (\text{I}, 5)$$

上面的方程式可改写成:

$$RT \ln \frac{\bar{a}_1^{z_1} a_2^{z_2}}{a_1^{z_1} \bar{a}_2^{z_2}} = r - \Delta \Phi_H \quad (\text{I}, 6)$$

或

$$\frac{\bar{a}_1^{z_1}}{\bar{a}_2^{z_2}} = \frac{a_1^{z_1}}{a_2^{z_2}} e^{\frac{r - \Delta \Phi_H}{RT}} \quad (\text{I}, 7)$$

其中常数 r 的值完全决定于离子的标准化学位。

方程式 (I, 6) 和 (I, 7) 是非均相系统离子交换等温线的一般表示式^[13]。假如考虑较简单的场合——等价离子交换——并假定它们和树脂的化合能全部反映在活度系数中 ($r=0$), 则方程式 (I, 6) 成为:

$$RT \ln \frac{\bar{a}_1 a_2}{a_1 \bar{a}_2} = -\Delta \Phi_H \quad (\text{I}, 8)$$

如果再假定离子交换时由于膨胀而引起的热力势的变化等于

树脂膨胀或收缩时弹力所作之功，则方程式 (I, 8) 变成格雷戈 (Gregor) 方程式^[14]，

$$RT \ln \frac{\bar{a}_1 a_2}{a_1 \bar{a}_2} = p(V_2 - V_1) \quad (\text{I}, 9)$$

式中 p —— 膨胀压力；

V_1 和 V_2 —— 离子在树脂中的克分子体积。

对于不膨胀的离子交换树脂或在交换时膨胀度不发生变化的其它场合 ($\Delta \Phi_H = 0$)，方程式 (I, 6) 和 (I, 7) 变为尼科尔斯基 (Никольский) 方程式^[15, 16]，

$$\frac{\frac{1}{\bar{a}_1} \frac{1}{\bar{a}_2}}{\frac{1}{a_1} \frac{1}{a_2}} = k \frac{\frac{1}{a_1} \frac{1}{a_2}}{\frac{1}{\bar{a}_1} \frac{1}{\bar{a}_2}} \quad (\text{I}, 10)$$

式中 k —— 离子交换常数。

尼科尔斯基^[15]① 从统计学的观点出发，讨论了吸着离子与树脂及周围介质之间相互作用的特点后，认为在树脂中离子的活度系数可以忽略。在这种情况下，方程式 (I, 10) 可以进一步简化，

$$\frac{\frac{1}{m_1} \frac{1}{m_2}}{\frac{1}{m_1} \frac{1}{m_2}} = k \frac{\frac{1}{a_1} \frac{1}{a_2}}{\frac{1}{\bar{a}_1} \frac{1}{\bar{a}_2}} \quad (\text{I}, 10a)$$

(m_1 和 m_2 —— 吸着离子的量)。

对于稀溶液，溶液中离子的活度可以用浓度代替，方程式 (I, 7)、(I, 10) 和 (I, 10a) 都可以简化。方程式 (I, 7) 成为：

$$\frac{\frac{1}{\bar{a}_1} \frac{1}{\bar{a}_2}}{\frac{1}{a_1} \frac{1}{a_2}} = \frac{c_1}{c_2} e^{\frac{r - \Delta \Phi_H}{RT}} \quad (\text{I}, 11)$$

① 尼科尔斯基的见解如下：吸着在树脂上的离子相互间距离较大，在它们中间又有电介质分子存在。因此当其周围离子为另一离子取代时（当量交换），不会使该离子能量有很显著变化，所以可以认为吸着离子的活度系数为一常数（和交换程度，即 $\frac{m_1}{m_2}$ 之比无关）而可令其值等于 1。参阅 Б. П. Никольский, хроматография, сб. ст. ЛГУ (1956), стр. 10. —— 译者注

方程式 (I, 10) 成为:

$$\frac{\frac{1}{\bar{a}_1^{z_1}}}{\frac{1}{\bar{a}_2^{z_2}}} = k \frac{\frac{1}{c_1^{z_1}}}{\frac{1}{c_2^{z_2}}} \quad (\text{I}, 12)$$

方程式 (I, 10a) 成为:

$$\frac{m_1^{\frac{1}{z_1}}}{m_2^{\frac{1}{z_2}}} = k \frac{c_1^{\frac{1}{z_1}}}{c_2^{\frac{1}{z_2}}} \quad (\text{I}, 13)$$

如上所指出, 研究抗菌素的离子交换规律, 应该首先讨论膨胀树脂上的离子交换现象, 即应利用方程式 (I, 6) 或 (I, 7)。但是在复杂系统中 (抗菌素溶液), 要把这些方程式中的所有变量都考虑在内是十分困难的; 因此在研究膨胀树脂上的离子交换现象时, 最好选择较简单的等温线能适用的场合。这种为了摸索一般规律的研究工作, 应当首先以简单系统作为对象, 以避免因有机化合物离子的大小和其它性质而使情况复杂化。

实验表明^[17], 在不同膨胀度的羧酸树脂上, 钠离子和钙离子的交换, 在很大的浓度范围内服从方程式 (I, 13) (图 1)。在该实验中, 还研究了在膨胀的磺酸树脂上, 钠离子和钙离子的交

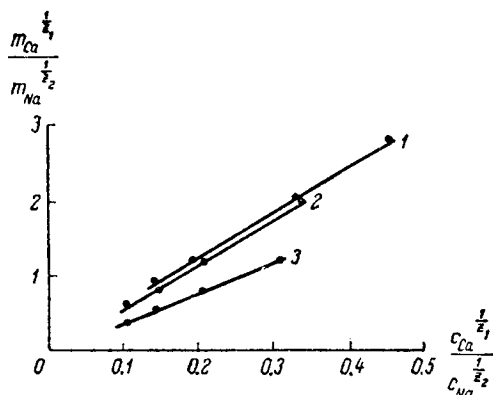


图 1 在不同膨胀度的羧酸树脂 KΦY 上, 钙离子和钠离子的交换
树脂的膨胀系数: 1—2.0; 2—3.3; 3—11.0

換。此時，只有在稀溶液中，方程式 (I, 13) 才是正確的 (圖 2)。當為濃溶液時，方程式 (I, 13) 中的 k 值大大增加 (圖 3)。在羧酸樹脂上的離子交換，不論對稀溶液或濃溶液方程式 (I, 13) 都能適用，這一事實和上述只能在稀溶液中適用的概念有矛盾。在這樣大的濃度範圍內 (0.1~1N)，離子的活度係數以及它們相應次方的比值不可能是一常數。此處方程式 (I, 13) 之所以能適用，是由於溶液中的離子與樹脂上的離子的活度係數相互間存在着下列關係：

$$\frac{\bar{\gamma}_1^{\frac{1}{z_1}}}{\bar{\gamma}_2^{\frac{1}{z_2}}} = M \frac{\gamma_1^{\frac{1}{z_1}}}{\gamma_2^{\frac{1}{z_2}}} \quad (\text{I, 14})$$

(帶一短劃的代表吸着離子的活度係數， M 是常數，與濃度無關)。

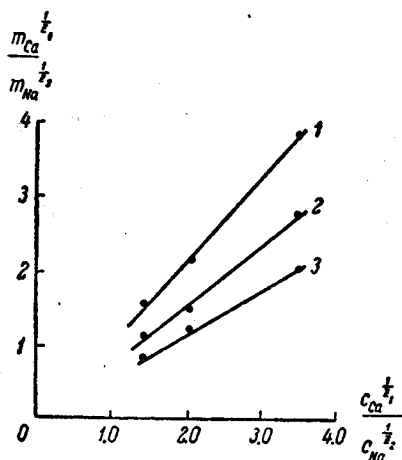


圖 2 在不同膨脹度的磺酸樹脂 $\text{CH}\Phi$ 上，鈣離子和鈉離子的交換
樹脂的膨脹係數：1—2.6；2—4.4；3—10.0

。如后所述，在羧酸樹脂上，鏈霉菌離子與金屬離子的交換也服從同一規律，但抗菌素離子比較大，情況要比較複雜些。

如上所述，在膨脹的磺酸樹脂上，鈉離子與鈣離子的交

可以認為，此時在膨脹的羧酸樹脂上，離子交換等溫綫的特性服從方程式 (I, 13) 和 (I, 14)，是和下面的情況有關的：被吸着離子對樹脂的亲和力比較小，使這些離子處在溶劑化層和屏蔽離子層的包圍之中。所以被吸着離子與周圍介質之間的作用關係和溶液中離子與其周圍介質之間的作用關係相類似。當然這種情況也可以在膨脹的樹脂上發生。