

dingliang huaxue fenli fangfa

# 定量化学 分离方法

石 影 訾言勤 编

中国矿业大学出版社

dingliang huaxue fenli fangfa

# 定量化学分离方法

石 影 訾言勤 编

中国矿业大学出版社

责任编辑 褚建萍

责任校对 崔永春

### 图书在版编目(CIP)数据

定量化学分离方法/石影, 管言勤编. —徐州: 中国矿业大学出版社, 2001. 12

ISBN7 - 81070 - 456 - 7

I. 定... I. ① 石... ② 管... III. 定量分析-分离法 IV. O655.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 098684 号

中国矿业大学出版社出版发行

(江苏徐州 邮政编码 221008)

出版人 解京选

中国矿业大学印刷厂印刷 新华书店经销

开本 787×1092 1/16 印张 16 字数 424 千字

2001 年 12 月第 1 版 2001 年 12 月第 1 次印刷

印数 1~1100 册 定价:28.00 元

# 前 言

化学分离和富集技术,对于分析测试和许多生产过程来说,是非常重要的。由于分析对象绝大部分属复杂混合物,一个好的分离或富集方法,不仅可以提高分析质量,而且可以节省仪器设备投入,提高分析速度,收到事半功倍的效果。现代科学技术和工农业生产的发展,对物质的分离富集技术不断提出越来越高的要求。从20世纪80年代开始,人们将化学分离和物理分离、纯化原理与生物技术相结合,进行了大量的研究,开发了许多新技术、新材料和新设备,为化学和生物物质的分离、富集提供了大量的新鲜知识和内容。成为我国高等院校化学、生物专业的一门课程。为适应这一需要,我们编写了这本书。全书共八章,主要有沉淀和共沉淀、溶剂萃取、离子交换、层析、毛细管电泳、膜分离、浮选分离、电化学分离八大类分离、富集方法,简要叙述了方法原理和特点,讨论了其实际应用,并汇集了大量应用实例。内容以分析化学中的分离、富集为重点,部分章节选编了生物、工业应用实例。本书内容较为全面、系统、新颖,理论与实践有机结合,既适合各层次分析检测工作者的需要,也可供从事其他有关专业的工程技术人员和科研工作者参考。

全书由石影教授编写绪论和第一、二、四章;皆言勤教授编写第三、五、六、七、八章。作者力图结合自己多年来在科学研究和教学工作中的成果和经验,把这本书编写好,为新世纪化学、生物专业人才的培养做些有益的贡献,但是限于本人的水平,以及时间仓促,收集的资料有限,科学技术发展的突飞猛进,因而很可能难以如愿,书中误讹之处在所难免,恳切希望广大读者给予批评、指正。

作者还要特别感谢淮北煤炭师范学院化学系、院学术委员会将本书作为教材立项资助,并积极支持出版。

编 者  
2001.10

# 目 录

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 绪论                   | 1   |
| 第一章 沉淀和共沉淀分离法        | 3   |
| 第一节 沉淀分离法            | 3   |
| 第二节 共沉淀分离法           | 16  |
| 第二章 溶剂萃取分离法          | 30  |
| 第一节 萃取过程及其本质         | 30  |
| 第二节 溶剂萃取的基本参数        | 32  |
| 第三节 萃取体系的分类          | 36  |
| 第四节 中性络合萃取           | 42  |
| 第五节 酸性络合和螯合萃取        | 51  |
| 第六节 离子缔合萃取           | 66  |
| 第七节 协同萃取             | 77  |
| 第八节 萃取速率             | 79  |
| 第九节 双水相萃取            | 80  |
| 第十节 常用的萃取方法和装置       | 82  |
| 第三章 离子交换分离法          | 85  |
| 第一节 概述               | 85  |
| 第二节 离子交换剂的基本结构、分类和命名 | 85  |
| 第三节 离子交换树脂的性质        | 88  |
| 第四节 离子交换动力学          | 92  |
| 第五节 离子交换反应平衡选择性系数    | 93  |
| 第六节 离子交换分离操作方法       | 97  |
| 第七节 离子交换分离法的应用       | 100 |
| 第八节 螯合树脂简介           | 101 |
| 第四章 液相层析分离法          | 104 |
| 第一节 概述               | 104 |
| 第二节 柱层析法             | 105 |
| 第三节 纸层析法             | 122 |
| 第四节 薄层层析法            | 128 |
| 第五节 萃取色谱法            | 149 |
| 第五章 毛细管电泳分离法         | 158 |
| 第一节 概述               | 158 |
| 第二节 基本理论             | 159 |
| 第三节 毛细管电泳仪器装置        | 162 |
| 第四节 分离条件选择           | 177 |
| 第五节 应用               | 186 |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| <b>第六章 膜分离法</b> .....   | 190 |
| 第一节 概述.....             | 190 |
| 第二节 膜材料和膜的制备.....       | 192 |
| 第三节 膜分离理论和组件.....       | 201 |
| 第四节 膜分离技术.....          | 208 |
| <b>第七章 电化学分离法</b> ..... | 228 |
| 第一节 电解分离法.....          | 228 |
| 第二节 电渗析分离法.....         | 232 |
| 第三节 化学修饰电极分离富集法.....    | 232 |
| 第四节 溶出伏安法.....          | 233 |
| 第五节 控制电位库仑分离法.....      | 235 |
| <b>第八章 浮选分离法</b> .....  | 236 |
| 第一节 离子浮选.....           | 236 |
| 第二节 沉淀浮选.....           | 241 |
| 第三节 溶剂浮选.....           | 244 |
| <b>主要参考文献</b> .....     | 248 |

# 绪 论

近几十年来,分离方法的理论和技术的研究发展很快,取得了很大的进展,早已形成了一门独立的学科——分离科学。分离科学所包含的各种分离方法,按所依据的性质可以分为物理分离法和化学分离法两大类。物理分离法是依据被分离对象所具有的某物理性质的差异所建立的分离方法。如离心分离法、电磁分离法、质谱分离法、气体扩散法、热扩散法等。化学分离法则是依据被分离对象所具有的某化学或物理化学性质的差异所建立的分离方法。如沉淀法、共沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法、色谱分离法、蒸馏挥发法、气泡浮选法以及各种电化学分离法等。本书仅着重讨论在分析化学中常用的一些定量化学分离法的基本原理和应用。

## 一、定量化学分离法在分析工作中的意义

定量化学分离法是分析化学重要的组成部分。当样品中共存物质干扰待测组分的测定时,用控制试液的酸度条件、络合掩蔽氧化还原掩蔽等手段仍不能解决问题时,就必须采取分离的方法。这不仅对化学分析法是必要的,对一些仪器分析法也是不可或缺的。如,铁与稀土共存时,不能直接用发射光谱法测定稀土的含量。因铁的谱线多,严重地干扰稀土的谱线,必须预先将铁与稀土元素进行分离。虽然由于近代仪器分析和放射化学分析法的发展,不少样品可用无损法进行分析,但这类方法所需要的仪器设备价格十分昂贵。一般分析化学实验室,用化学分离法排除干扰后,使用一般常规分析仪器,也能获得满意的分析结果,经济上要合算得多。

分析化学中现代意义上的分离技术包括两个方面:一是上面所述的将待测组分与干扰组分分开,以提高测定方法的选择性和准确度;再一方面是富集微痕量待测组分,以提高分析方法的灵敏度。例如用偶氮胂Ⅲ萃取光度法测定铀时,灵敏度约为  $0.1 \mu\text{g/mL}$  铀。若用于海水中铀含量的测定,由于海水中含量只有  $2\sim 3 \mu\text{g/L}$  铀,难以直接进行。但可用碱式碳酸铀共沉淀法分离富集  $\text{UO}_2^{2+}$ ,将沉淀过滤洗净后,溶于  $10 \text{ mL}$  稀  $\text{HNO}_3$  溶液中,如此既将铀从海水的复杂组分中分离出来,又将铀的浓度提高了 100 倍,这样便可容易地进行铀的测定了。

随着生命科学和环境科学的发展,需要对许多生物样品和环境样品中的微量元素和放射性核素进行分析,但由于它们含量很少、极分散,且又有较多的干扰物质共存。因此在进行测定前,用定量化学分离法将待测组分预先进行富集和分离,显得更为重要和不可缺少。

## 二、回收率和分离因数

化学分离法多数包含两相形成和组分在两相中的转移平衡两个过程。待测组分与干扰组分分别定量地处于两个相中,随着两相的分离而得以分离。如沉淀分离法,是利用溶解度的不同,将待测组分与干扰组分分别定量地处于水相和固相中,随沉淀的过滤而使两组分分开。溶剂萃取法则是利用待测组分与干扰组分在两个不相混溶的液相之间有不同的分配而达到分离之目的。再如离子交换分离法,则是利用各种离子在离子交换剂上亲和力的不同,使一些离子进入交换剂固相中,另一些离子留在水溶液中,而使离子之间得以分离的。

不论哪种化学分离法,组分在两相之间的转移都服从质量作用定律。当达到平衡时,任一组分在两相中都存在着保持平衡关系的浓度。因此随着相的分离,待测组分或多或少地仍留在另一相中。是否符合分析化学的定量分离的要求,可由测定回收率来判断。设待测组分 A 的回收率为  $R_A$ ,其计算公式如下:

$$R_A = \frac{Q_A}{Q_A^\circ} \times 100\%$$

式中,  $Q_A$  为分离出来测得的组分 A 的量;  $Q_A^\circ$  为样品中原含有的组分 A 的量。

回收率当然愈高愈好, 但达到多少才算符合分析化学的定量要求呢? 这要根据所允许的分析误差及样品中待测组分的含量而定。在一般情况下, 对于含量为 1% 以上的常量组分的分离, 回收率应大于 99%; 对于微量组分的分离, 回收率应大于 95%; 对于含量低于 0.01% 的痕量组分的分离, 回收率为 90% 也可认为已达到了定量回收的要求。

对于某分离方法, 虽然能将待测组分定量回收, 但在同一相中由于干扰组分也存在一定的平衡量, 那么组分之间的分离程度是否达到了消除干扰的要求呢? 可用分离因数来判断。设干扰组分为 B, 则其与待测组分 A 的分离因数  $S_{B/A}$  为:

$$S_{B/A} = \frac{Q_B/Q_A}{Q_B^\circ/Q_A^\circ} = \frac{R_B}{R_A}$$

式中,  $Q_B$  和  $Q_A$  为分离出来测得组分 B 和组分 A 的量;  $Q_B^\circ$  和  $Q_A^\circ$  分别为样品中原含有组分 B 和组分 A 的量。如果待测组分的回收率符合定量要求, 即可认为  $Q_A \approx Q_A^\circ$ , 则分离因数可由干扰组分 B 的回收率表示:

$$S_{B/A} \approx Q_B/Q_B^\circ = R_B$$

分离因数愈小愈好, 小到什么程度符合消除干扰的要求, 同样和测定方法的允许误差及待测组分在样品中的含量有关。一般在痕量分析中, 要求  $S_{B/A}$  在  $10^{-6}$  左右; 而在常量组分测定中,  $S_{B/A}$  接近于  $10^{-3}$  也就可以了。

### 三、直接分离和间接分离

无论选用哪种化学分离法, 一般总是将样品处理成水溶液, 然后使用一种新相(固相或另一液相)将待测组分和干扰组分分开。

所谓直接分离, 是将待测组分转入新相, 而将干扰组分留在原水相中, 也就是将待测组分从复杂的干扰组分中分离出来。间接分离则相反, 即将干扰组分转入新相, 而将待测组分留在原水相中。组分向新相的转移平衡受水相条件(如酸度、络合剂存在等)的影响, 因而要达到直接分离或间接分离的目的, 多需要借助于水相条件的控制。例如, 用铜试剂(二乙氨基二硫代甲酸钠)光度法测定铜时, 为消除  $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$  等的干扰, 可有两种方法: 一是用  $NH_3 \sim NH_4Cl$  使  $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$  等以氢氧化物沉淀, 过滤后, 在滤液中加铜试剂显色以测定  $Cu^{2+}$ —铜试剂螯合物的吸光度。另一方法是在柠檬酸和 EDTA 存在下, 用铜试剂— $CHCl_3$  溶液从水溶液中萃取  $Cu^{2+}$ , 使与  $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$  等(以络合离子留在水相)分离, 在有机相中直接测定  $Cu^{2+}$ —铜试剂的吸光度。很明显, 前一种方法为间接分离法; 后一种方法为直接分离法。从该例中不难看出: 直接分离法的优点除可保持一定的准确度外, 可与测定方法相结合, 简化了操作步骤; 还可与富集待测组分相结合, 提高了分析方法的灵敏度。而间接分离法则难以简化操作步骤, 不能富集待测组分, 且当干扰组分量较大时, 将其从微量待测组分中分离出来, 易将后者带走, 造成待测组分的损失, 而降低了分析方法的准确度。因而在实际工作中, 应尽可能地创造条件使用直接分离法。对于一些复杂的样品, 如环境和生物样品中微量元素和放射性核素的分析, 往往采用单一的化学分离方法不能解决问题。而常需要几种分离方法联合使用, 制订出分离程序, 将待测组分逐个富集和分离出来后, 再分别用适当的测定方法进行检测。

各种定量化学分离法, 都有其优缺点。在实际工作中选用何种方法, 主要取决于样品组成及待测组分的性质, 以及实验室的具体条件, 如化学试剂和仪器设备等。



# 第一章 沉淀和共沉淀分离法

沉淀分离法是在样品溶液中加入沉淀剂,通过沉淀反应使某些组分以固相化合物析出,而达到与不析出沉淀的组分分离的目的。化合物能否从溶液中析出,决定于它在反应条件下的溶解度或溶度积。沉淀分离法是一种沿用已久的方法,其优点是:操作简单,易于掌握;适用于常量组分的分离和大批试样的分析;可结合试样的分解除去某些干扰组分(如以碱熔法分解试样后,用水浸取,就等于进行了一次氢氧化物沉淀分离),故在常量分析中应用较广。但沉淀分离法的缺点是:需要进行过滤、洗涤等费时间的操作;且由于沉淀有一定的溶解度以及产生共沉淀现象,影响回收率的提高。故在微量分析中的应用有一定的局限性,仅在有适当的方法可避免共沉淀时将基体组分沉淀,以间接分离待测组分。

共沉淀现象,在重量分析和沉淀分离法中,是应当力求避免的消极因素。但共沉淀现象,在一定的条件下可以使微量组分定量地转入大量的沉淀固相中,这一点可被用来分离和富集微量组分,使其转化为积极因素,以此为基础建立了共沉淀分离法。

## 第一节 沉淀分离法

用于沉淀分离法的沉淀剂的选用,主要依据待测组分与干扰组分的性质和相对含量,以及沉淀剂本身对以后测定的影响。为了提高沉淀分离的选择性,还要考虑结合使用适当的掩蔽剂。

所使用的沉淀剂,可分为无机沉淀剂和有机沉淀剂两大类。有机沉淀剂具有生成的沉淀物溶解度小、分子量大、易于过滤和洗净,以及沉淀反应具有较好的选择性和分离效果等优点,故有机沉淀剂被越来越多的使用和研究。

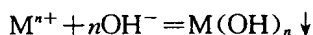
### 一、无机沉淀剂分离法

一些金属的氢氧化物、硫化物、碳酸盐、草酸盐、硫酸盐、磷酸盐和卤化物等具有较小的溶解度,可被用于沉淀分离。其中以氢氧化物沉淀法和硫化物沉淀法用得较多。

#### (一) 氢氧化物沉淀分离法

##### 1. 溶液 pH 值的估算

根据溶度积原理,可估算出金属离子氢氧化物开始析出沉淀和沉淀完全时溶液的 pH 值。



设金属离子的初始浓度为  $c_M$  mol/L,则开始析出沉淀时溶液的 pH 值可用下式估算:

$$[OH^{-}] = \sqrt[n]{\frac{K_{sp}}{c_M}}$$

一般当金属离子浓度降至  $10^{-5}$  mol/L 时,误差已可小于 0.1%,沉淀的析出符合定量要求,故沉淀完全时的溶液 pH 值可用下式估算:

$$[OH^{-}] = \sqrt[n]{\frac{K_{sp}}{10^{-5}}}$$

应该指出,这种估算所得到的 pH 值与实际所需控制的 pH 值有一定的出入。这主要是由于:一是沉淀的析出和沉淀的条件有关(如温度、速度、沉淀的形态和颗粒大小等);二是没考虑溶液

中金属离子可能与  $\text{OH}^-$  或其他阴离子形成络离子；三是所用文献上的  $K_{sp}$  是适用于稀溶液中的活度积，实际溶液都有离子强度的影响。由于以上原因，故所估算的 pH 值只能作参考。

表 1-1 和表 1-2 所列各种氢氧化物沉淀的 pH 值，虽然是结合了某些实际因素所得，但在使用时，也还应考虑被沉淀离子的浓度、共存的阴离子、溶液的温度以及影响沉淀作用的其他因素。

表 1-1 某些氢氧化物沉淀和溶解时所需的 pH 值

| 氢氧化物                                              | pH 值          |                  |      |             |             |
|---------------------------------------------------|---------------|------------------|------|-------------|-------------|
|                                                   | 开始沉淀          |                  | 沉淀完全 | 沉淀开始<br>溶 解 | 沉淀完全<br>溶 解 |
|                                                   | 原始浓度(1 mol/L) | 原始浓度(0.01 mol/L) |      |             |             |
| $\text{Sn}(\text{OH})_4$                          | 0             | 0.5              | 1.0  | 13          | >14         |
| $\text{TiO}(\text{OH})_2$                         | 0             | 0.5              | 2.0  |             |             |
| $\text{Tl}(\text{OH})_3$                          |               | 0.6              | ~1.6 |             |             |
| $\text{Ce}(\text{OH})_4$                          |               | 0.8              | 1.2  |             |             |
| $\text{Sn}(\text{OH})_2$                          | 0.9           | 2.1              | 4.7  | 10          | 13.5        |
| $\text{ZrO}(\text{OH})_2$                         | 1.3           | 2.3              | 3.8  |             |             |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3$                          | 1.5           | 2.3              | 4.1  |             |             |
| $\text{HgO}$                                      | 1.3           | 2.4              | 5.0  |             |             |
| $\text{In}(\text{OH})_3$                          |               | 3.4              |      | 14          |             |
| $\text{Ga}(\text{OH})_3$                          |               | 3.5              |      | 9.7         |             |
| $\text{Bi}(\text{OH})_3^*$                        |               | 4                |      |             |             |
| $\text{Al}(\text{OH})_3$                          | 3.3           | 4.0              | 5.2  | 7.8         | 10.8        |
| $\text{Tb}(\text{OH})_4$                          |               | 4.5              |      |             |             |
| $\text{Cr}(\text{OH})_3$                          | 4.0           | 4.9              | 6.8  | 12          | >14         |
| $\text{Cu}(\text{OH})_2^*$                        | 5.0           |                  |      |             |             |
| $\text{Be}(\text{OH})_2$                          | 5.2           | 6.2              | 8.8  |             |             |
| $\text{Zn}(\text{OH})_2$                          | 5.4           | 6.4              | 8.0  | 10.5        | 12~13       |
| $\text{Ce}(\text{OH})_3$                          |               | 7.1~7.4          |      |             |             |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2$                          | 6.5           | 7.5              | 9.7  | 13.5        |             |
| $\text{Co}(\text{OH})_2^*$                        | 6.6           | 7.6              | 9.2  | 14          |             |
| $\text{Ni}(\text{OH})_2^*$                        | 6.7           | 7.7              | 9.5  |             |             |
| $\text{Cd}(\text{OH})_2$                          | 7.2           | 8.2              | 9.7  |             |             |
| $\text{Ag}_2\text{O}$                             | 6.2           | 8.2              | 11.2 |             |             |
| $\text{Pb}(\text{OH})_2^*$                        |               | 7.2              | 8.7  | 10          | 13          |
| $\text{Mn}(\text{OH})_2^*$                        | 7.8           | 8.8              | 10.4 | 14          |             |
| $\text{Mg}(\text{OH})_2$                          | 9.4           | 10.4             | 12.4 |             |             |
| 稀土                                                |               | 6.8~8.5          | ~9.5 |             |             |
| $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$           |               | ~0               | ~0   |             | ~8          |
| $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$          |               | <0               |      | 7.5         |             |
| $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ |               | <0               |      | ~14         |             |
| $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ |               | <0               |      | ~14         |             |
| $\text{PbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$          |               | <0               |      | 12          |             |

\* 析出氢氧化物沉淀之前，先形成碱式盐沉淀。

表 1-2

从酸性溶液和碱性溶液析出氢氧化物的 pH 顺序

|                 | 开始沉淀的 pH 值 | 沉淀离子(初始浓度 0.01~1 mol/L)                                                                                                                                                                             |
|-----------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 从酸性溶液提高 pH 析出沉淀 | ~0         | $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{WO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ge}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$                                                             |
|                 | ~1         | $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$ (0.6)、 $\text{Ce}^{4+}$ (1.2)、 $\text{Ti}^{3+}$                                                                                                                 |
|                 | ~2         | $\text{Os}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ (2.3)、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ (NaCl 存在下)                                                  |
|                 | ~3         | $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ (3.5)                                                                                                                   |
|                 | ~4         | $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{U}^{4+}$ 、 $\text{Ir}^{6+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}$                                                                                                                            |
|                 | ~5         | $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$                                                                                                                         |
|                 | ~6         | $\text{Cu}^{2+}$ (5.5)、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ (5.9)、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ru}^{3+}$ 、 $\text{Rh}^{3+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ (成氯络合物,此时 $\text{Pt}^{2+}$ 成 $\text{PtCl}_4^{2-}$ 不沉淀) |
|                 | ~7         | $\text{Y}^{3+}$ (6.8)、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ (7.4)、 $\text{Pb}^{2+}$ (7.8)                                                   |
|                 | ~8         | $\text{Ag}^+$ (8.0)、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$                                                                                                                                            |
|                 | ~9         | $\text{Mn}^{2+}$ (8.7)                                                                                                                                                                              |
|                 | ~10        | $\text{Mg}^{2+}$                                                                                                                                                                                    |
|                 | >12        | $\text{Ca}^{2+}$ (12)、 $\text{Sr}^{2+}$ (14)、 $\text{Ba}^{2+}$ (14, 浓度大时)                                                                                                                           |
|                 | >12        | $\text{NbO}_5^-$ 、 $\text{TaO}_5^-$ (12.6)、 $\text{Pb}^{2+}$ (13.0)                                                                                                                                 |
| 从碱性溶液析出沉淀       | ~12        | $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Be}$ (12.0)                                                                                                                                                               |
|                 | ~11        | $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ (12.0)                                                                                                                                                          |
|                 | ~10        | $\text{Ga}^{3+}$ (9.7)                                                                                                                                                                              |
|                 | ~9         | $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{WO}_4^{2-}$ (9)                                                                                                                                                        |

由表 1-1 和表 1-2 可见,不同金属离子氢氧化物沉淀析出的 pH 值是不相同的,因此通过控制溶液的 pH 值可使金属离子相互分离。但在某一 pH 值范围内,往往有数种金属离子同时析出氢氧化物沉淀,故用于分离金属离子的选择性并不高。此外由于金属氢氧化物为无定形沉淀,共沉淀现象较为严重,所以分离效果也不够理想。若与掩蔽剂相结合,并采用小体积、大浓度、高电解质,在加热条件下进行沉淀,使得到的沉淀含水量小且较紧密,以减小吸附共沉淀现象,氢氧化物沉淀分离法还是有一定实用意义的。

## 2. 常用于控制 pH 值的试剂

① NaOH 溶液——NaOH 是强碱,可使两性氢氧化物溶解与其他氢氧化物沉淀分离。分离情况列于表 1-3。

由于 NaOH 溶液易吸收  $\text{CO}_2$  而含微量的  $\text{CO}_3^{2-}$ ,使部分  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  形成碳酸盐沉淀。当 NaOH 浓度较大和  $\text{Ca}^{2+}$  含量高时,也能析出部分  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  沉淀。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  沉淀会共沉淀部分  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。当溶液中  $\text{WO}_4^{2-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  共存时,会生成相应的钙盐沉淀,使分离不完全。

在进行 NaOH 沉淀分离时,可在溶液中加入三乙醇胺、EDTA、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、乙二胺等络合剂,以改善分离效果。如在上述溶液中, $\text{Mg}^{2+}$  和稀土离子可析出氢氧化物沉淀,而  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等因形成络离子而留在溶液中。

② 氨水加铵盐——氨水加铵盐可调节溶液的 pH 值为 8~9,使高价金属离子沉淀而与大部分一、二价金属离子分离。同时  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  因形成氨络离子而留于溶液中。

分离情况也列于表 1-3 中。

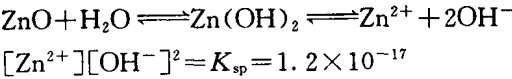
表 1-3 几种试剂进行氢氧化物沉淀分离的情况

| 试剂         | 定量沉淀的离子                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 部分沉淀的离子                                                                                                                                                                                                       | 留在溶液中的离子                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氢氧化钠(过量)溶液 | $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Au}^+$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、稀土       | $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ (以碳酸盐形式沉淀)、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$                                                                                                        | $\text{AlO}_2^-$ 、 $\text{CrO}_2^-$ 、 $\text{ZnO}_2^{2-}$ 、 $\text{PbO}_2^{2-}$ 、 $\text{SnO}_3^{2-}$ 、 $\text{GeO}_3^{2-}$ 、 $\text{GaO}_2^-$ 、 $\text{BeO}_2^{2-}$ ；<br>$\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{WO}_4^{2-}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{VO}_3^-$ 等                         |
| 氨水加氯化铵     | $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ 、稀土 | $\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ (有氧化剂存在时可定量沉淀)<br>$\text{Pb}^{2+}$ ( $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 共存时可共沉淀析出)                                                                                       | $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等 |
| 氧化锌悬浊液     | $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{W(V)}$ 、 $\text{U(N)}$ 、 $\text{Nb(V)}$ 、 $\text{Ta(V)}$ 、 $\text{V(N)}$ 等                                                        | $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Au}^{3+}$ 、 $\text{Mo(V)}$ 、 $\text{V(V)}$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ 、稀土等 | $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等                                                                                                                                                                                                          |

氨水常与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  合用,除控制溶液的 pH 值为 8~9,防止  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀和减小  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的溶解外, $\text{NH}_4\text{Cl}$  是电解质,可促进胶状沉淀的凝聚。同时  $\text{NH}_4^+$  被氢氧化物吸附,可减少沉淀对其他阳离子的吸附。

在溶液中同时存在氧化剂,则  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  易被氧化而以  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  形式定量析出沉淀, $\text{UO}_2^{2+}$  以  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  形式沉淀, $\text{Pb}^{2+}$  易被  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀吸附而共沉淀下来。这些都将影响分离的效果。若采用小体积沉淀分离法,可改善分离效果。该法常被用于  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  等的分离。

③ 碱性氧化物或碳酸盐的悬浊液——如  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{PbCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$  等为一类难溶碱,用水调成悬浊液,也能控制溶液的 pH 值处于一定范围,使某些金属离子生成氢氧化物沉淀。例如  $\text{ZnO}$  在水溶液中存在下列平衡:



当  $\text{ZnO}$  加到酸性溶液中,则  $\text{ZnO}$  中和溶液中的酸而溶解;当溶液中碱性较强时, $\text{OH}^-$  与  $\text{Zn}^{2+}$  结合成  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。因而只要溶液中有过量的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  存在, $\text{Zn}^{2+}$  浓度在 0.01~1 mol/L 范围内变化,pH 值可控制在 6 左右,变化较小。氧化锌的溶解度与 pH 值的关系如图 1-1 所示。

$\text{ZnO}$  悬浊液进行氢氧化物沉淀分离的情况也示于表 1-3 中。用其他氧化物或碳酸盐悬浊液能控制的 pH 值各不相同,见表 1-4。

④ 有机碱——如吡啶、六次甲基四胺、尿素等有机碱,与其共轭酸组成的缓冲溶液可以控制溶液的 pH 值,使某些金属离子析出氢氧化物沉淀,故它们也可用作氢氧化物沉淀分离法的试剂。

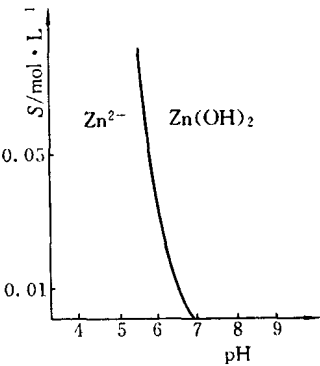


图 1-1 氧化锌的溶解度与 pH 值的关系

表 1-4

用于氢氧化物沉淀分离的碱性氧化物和碳酸盐

| 试剂                | 沉淀方法和条件                                     | 可控制的 pH 值 |
|-------------------|---------------------------------------------|-----------|
| ZnO               | 试液与 ZnO 悬浊液一起搅拌                             | 6         |
| MgO               | 同 ZnO 沉淀法                                   | 10.5      |
| HgO               | 同 ZnO 沉淀法                                   | 7.4       |
| BaCO <sub>3</sub> | 在试液中加入新配制的 BaCO <sub>3</sub> 悬浊液, 在冷却或加热下搅拌 | 7.3       |
| CdCO <sub>3</sub> | 同 BaCO <sub>3</sub> 沉淀法                     | 6.5       |
| CaCO <sub>3</sub> | 同 BaCO <sub>3</sub> 沉淀法                     | 7.5       |
| PbCO <sub>3</sub> | 同 BaCO <sub>3</sub> 沉淀法                     | 6.2       |

如吡啶加入到酸性溶液中, 与生成的吡啶盐构成缓冲体系  $\left[ \text{Py} \sim \text{PyH}^+ \right]$ , 可控制溶

液的 pH 值为 5~6.5。此时  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等的氢氧化物沉淀定量析出, 而与可和吡啶形成可溶性络合物的  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等离子分离。用有机碱控制溶液 pH 值比用氨水加氯化铵分离效果好, 因所得氢氧化物沉淀颗粒大, 表面吸附作用小, 易过滤洗净。实验证明, 加入过量的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  可得到更好的分离效果。

六次甲基四胺也被较多地使用。当将其加入酸性溶液中, 可形成控制溶液 pH 值为 5~6 的缓冲体系。常被用于沉淀  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  等, 而与  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  等离子分离。

## (二) 硫化物沉淀分离法

除碱金属和碱土金属外, 许多重金属离子能生成硫化物沉淀。由于它们的溶解度不同, 故沉淀所需要的  $\text{S}^{2-}$  浓度不同。由于  $\text{S}^{2-}$  是弱酸根, 在水溶液中以  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{HS}^-$  和  $\text{H}_2\text{S}$  三种型体存在。当总浓度  $c_s = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$  时, 其中沉淀剂  $\text{S}^{2-}$  的浓度与溶液的酸度有关:



$[\text{S}^{2-}]$  随着  $[\text{H}^+]$  增加而降低, 其关系可用酸效应系数表示:

$$\alpha_{\text{S(H)}} = \frac{c_s}{[\text{S}^{2-}]} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2}}$$

根据金属硫化物的溶度积, 可计算出某一金属离子开始沉淀和沉淀完全时所需要的  $[\text{S}^{2-}]$ ,  $c_s$  固定已知时, 即可由上式计算出所需控制的酸度。因此, 可用控制溶液的酸度来控制  $[\text{S}^{2-}]$ , 使硫化物溶解度不同的金属离子得以分离。

和氢氧化物沉淀分离一样, 实际上各金属硫化物沉淀所需控制的酸度与计算值有一定的出入。这也是因为所使用的  $K_{sp}$  未考虑离子强度的影响以及各种副反应的影响等。《分析化学》基础课论述过将常见金属离子可分成硫化氢和硫化铵两组。现根据实验结果, 将其进一步分离情况示于表 1-5 中。

用控制溶液酸度进行硫化物分别沉淀, 只能在  $\text{HCl}$  溶液中进行。不能用  $\text{HNO}_3$  或  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 因为  $\text{HNO}_3$  会氧化  $\text{S}^{2-}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  会使  $\text{BaSO}_4$  和  $\text{SrSO}_4$  等混入沉淀。

表 1-5

硫化物沉淀分离法的分离情况

| 溶液条件                                                             | 定量沉淀的离子( $c_{\text{HCl}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 部分沉淀的离子                                                                                                                                                                    |
|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0.3 mol/L HCl                                                    | $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ (7.0)、 $\text{Bi}^{3+}$ (2.5)、 $\text{Cd}^{2+}$ (0.7)、 $\text{Pb}^{2+}$ (0.35)、 $\text{Hg}^{2+}$ (7.5)、 $\text{Os}^{4+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Rh}^{3+}$ 、 $\text{Ru}^{3+}$ 、 $\text{As}^{3+}$ (12)、 $\text{Sb}^{3+}$ (3.7)、 $\text{Sn}^{4+}$ (2.3)、 $\text{Ge}^{4+}$ 、 $\text{Au}^{3+}$ 、 $\text{Ir}^{4+}$ 、 $\text{Pt}^{4+}$ 、 $\text{Se}(\text{N})$ 、 $\text{Te}(\text{N})$ | $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Tl}^{3+}$ 、 $\text{Mo}(\text{N})$ (胶体溶液) $\text{W}(\text{N})$ (被还原成钨蓝) $\text{V}(\text{V})$ (被还原成 $\text{V}(\text{N})$ 后部分沉淀) |
| $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \sim \text{NH}_4\text{Cl}$ | $\text{Zn}^{2+}$ (0.02)、 $\text{Co}^{2+}$ (0.001)、 $\text{Ni}^{2+}$ (0.001)、 $\text{Fe}(\text{III})$ (0.0001)、 $\text{Mn}^{2+}$ (0.00008)、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Tl}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、稀土                                                                                               | $\text{Ga}^{3+}$                                                                                                                                                           |

注:① 括号内为完全沉淀的 HCl 浓度(mol/L);

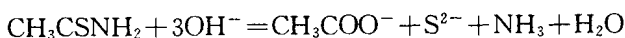
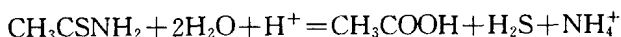
②  $\text{Se}(\text{N})$ 、 $\text{Te}(\text{N})$  被还原以元素形式沉淀;

③  $\text{Fe}^{3+}$  被还原后以  $\text{FeS}$  形式沉淀;

④  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、稀土以氢氧化物形式沉淀。

从定量分离角度来看,硫化物分离的选择性也是不高的。此外,硫化物沉淀大多是胶状沉淀,共沉淀现象比较严重,而且还存在后沉淀现象(如  $\text{ZnS}$  在  $\text{CuS}$  表面上的后沉淀等),故分离效果不理想。尽管如此,硫化物沉淀对于分离和除去某些重金属离子仍是很有效的方法,在一些试剂生产工艺中也常被采用。

如果用硫代乙酰胺代替  $\text{H}_2\text{S}$  作沉淀剂,则分离效果会得到改善。硫代乙酰胺在酸性溶液加热时,发生水解而产生  $\text{H}_2\text{S}$ ;在碱性溶液中加热产生  $\text{S}^{2-}$ :



由于  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{S}^{2-}$  是缓慢析出,沉淀作用属于均相沉淀,又在热溶液中进行沉淀,故可得到性能较好的硫化物沉淀。且沉淀易于过滤和洗净,减小了共沉淀现象,因而分离效果比直接用  $\text{H}_2\text{S}$  或  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  要好。

### (三) 其他无机沉淀剂分离法

**硫酸盐法**——可用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  沉淀  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ra}^{2+}$ ,以与其他金属离子分离。其中  $\text{CaSO}_4$  溶解度较大,可加入适量的乙醇以降低溶解度。 $\text{PbSO}_4$  可用 3 mol/L 的  $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶解,以进一步与其他几个难溶硫酸盐分离。

**氟化物法**——可用  $\text{HF}$  或  $\text{NH}_4\text{F}$  作沉淀剂以沉淀  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{U}^{4+}$  和稀土等,而与其他金属离子分离。另外在  $\text{pH}=4.5$  的溶液中,有大量的  $\text{K}^+$  或  $\text{Na}^+$  时,  $\text{Al}^{3+}$  可与  $\text{NaF}$  或  $\text{KF}$  作用生成  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  或  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  沉淀,可用于  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{V}(\text{V})$ 、 $\text{Mo}(\text{VI})$  等的分离。

**磷酸盐法**——随介质的酸度不同,不少金属会析出磷酸盐沉淀。如在稀酸溶液中,有  $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  等;弱酸溶液中有  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{U}^{4+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等;弱碱溶液中有  $\text{Mn}^{2+}$  和碱土金属离子等。实际应用的例子,如在 2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中,有  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在,可用磷酸沉淀  $\text{Zr}^{4+}$  和  $\text{Hf}^{4+}$  而与  $\text{Ti}^{4+}$  分离( $\text{Ti}^{4+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成可溶络合物)。又如在稀  $\text{HNO}_3$  介质中,  $\text{BiPO}_4$  能定量沉淀,可使  $\text{Bi}^{3+}$  与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等分离。

**草酸盐法**\* ——在稀  $\text{HCl}$  溶液中,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  可沉淀  $\text{Th}^{4+}$ 、稀土和碱土金属离子,而与

\* 草酸虽是有机酸,但它的沉淀反应更类似于无机沉淀剂,故放在此处介绍。

$\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Nb(V)}$ 、 $\text{Ta(V)}$ 等分离。后者多数与  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  形成可溶性络合物而留于溶液中。生成的草酸盐沉淀可用 10% 的  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液处理,使钍生成  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$  而溶解,可进一步与其他沉淀物分离。

另外还有碳酸盐用于沉淀分离碱土金属离子,氯化物用于沉淀分离  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$  等。

## 二、有机沉淀剂分离法

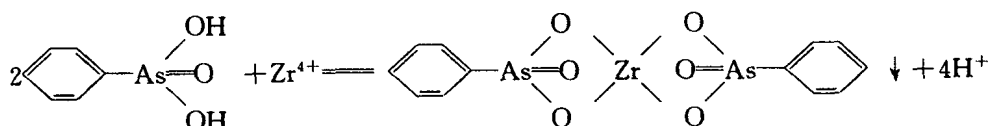
### (一) 有机沉淀剂的类型

有机沉淀剂品种较多,按与无机离子反应的机理,可以分成如下三类。

#### 1. 生成简单盐的沉淀剂

这类试剂为有机酸或有机碱,它们可以与无机离子以电价键方式生成盐。

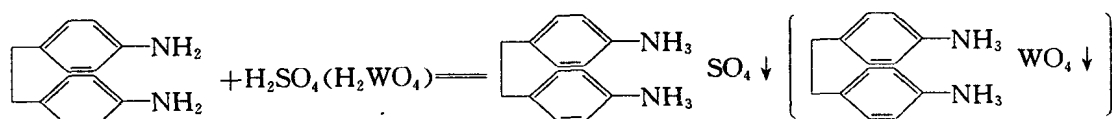
① 与阳离子生成盐的有机酸——这种试剂分子中含有一  $\text{COOH}$ 、 $\text{—OH}$ 、 $\text{—AsO(OH)}_2$ 、 $\text{=NH}$  等酸性基因,其中氢原子在一定条件下可被阳离子取代生成盐。如苯胂酸沉淀  $\text{Zr}^{4+}$  的反应:



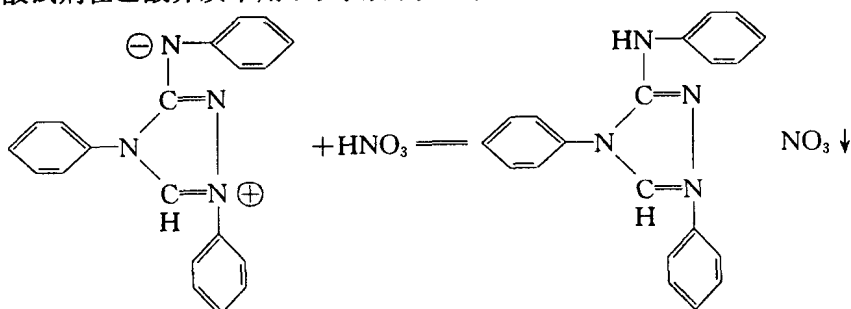
在 1 mol/L HCl 介质中沉淀  $\text{Zr}^{4+}$ ,可与  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  及稀土离子分离。

又如在含铀、钍和稀土混合物的溶液中,可调  $\text{pH}=2.2\sim 2.6$ ,用苯甲酸进行反应,仅  $\text{Th}^{4+}$  生成苯甲酸盐沉淀,可与仍留在溶液中的铀和稀土分离。

② 与阴离子生成盐的有机碱——这类试剂多为氨基化合物。如联苯胺可用于沉淀分离  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{pH}=2.5\sim 3$  的溶液中)和沉淀分离  $\text{WO}_4^{2-}$  (0.005 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中):



又如硝酸试剂在乙酸介质中用于沉淀分离  $\text{NO}_3^-$ :

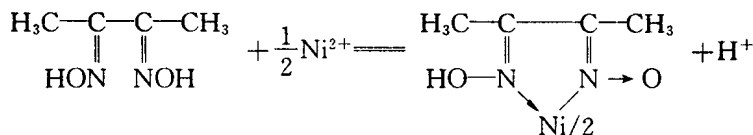


#### 2. 生成螯合物的沉淀剂

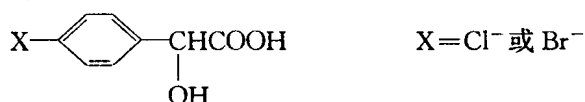
这类有机沉淀剂是 HL 型或  $\text{H}_2\text{L}$  型 ( $\text{H}_3\text{L}$  型很少)螯合剂。分子中至少含有两个基团,一个是酸性基团,如  $\text{—OH}$ 、 $\text{—COOH}$ 、 $\text{—SO}_3\text{H}$ 、 $\text{—SH}$  等;另一个是碱性基团,如  $\text{—NH}_2$ 、 $\text{=NH}$ 、 $\text{=N—}$ 、 $\text{=CO}$ 、 $\text{=CS}$  等。金属离子取代酸性基团的氢,并以配位键与碱性基团作用,形成环状结构的螯合物。由于整个分子无电荷,且具有较大的疏水基(烃基),故螯合物溶解度很小,而从水溶液中析出沉淀,借此与不和螯合剂反应的金属离子分离。

这种螯合剂是有机沉淀剂中最多的一种。其中有些选择性较高,如丁二酮肟,只与  $\text{Ni}^{2+}$ 、

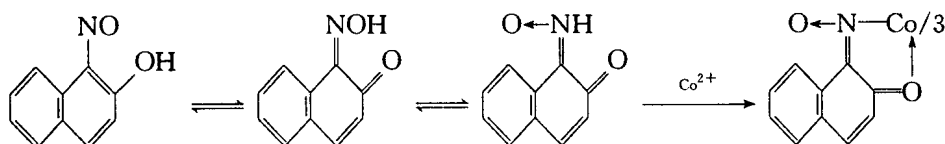
$\text{Pt}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  生成沉淀, 与  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等虽然也反应, 但生成的螯合物是水溶性的。在氨性溶液中, 有柠檬酸或酒石酸存在(可防止  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等水解沉淀)下, 丁二酮肟沉淀分离  $\text{Ni}^{2+}$  几乎是特效的。



又如苦杏仁酸及其衍生物:

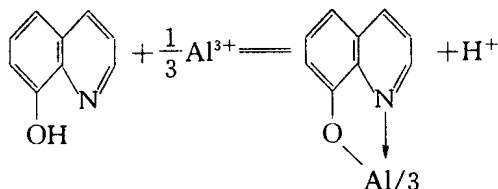


是锆和铪选择性很高的沉淀剂。在浓度大于 6 mol/L HCl 溶液中沉淀  $\text{Zr}^{4+}$  和  $\text{Hf}^{4+}$ , 几乎所有的元素都不干扰。再如  $\alpha$ -亚硝基- $\beta$ -萘酚, 可在 pH=6~8 介质中沉淀  $\text{Co}^{2+}$ :

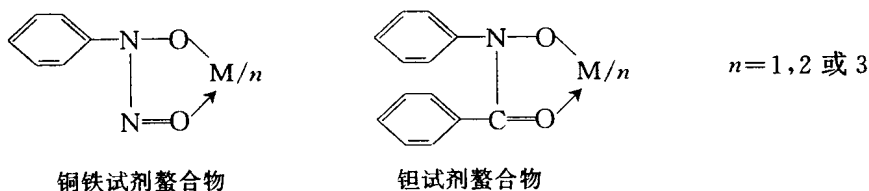


此时虽然  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$  等也生成沉淀, 但当沉淀生成后, 可用 HCl 酸化至 2 mol/L HCl 溶液, 则其他金属离子的沉淀都被分解而转入溶液, 但生成的钴螯合物沉淀并不因酸化而分解。因此, 该方法可将  $\text{Co}^{2+}$  与大多数元素分离。

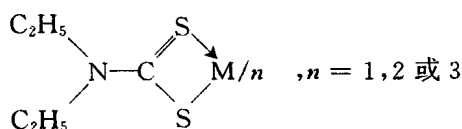
也有一些螯合沉淀剂选择性不好。如 8-羟基喹啉可以与 50 多种金属离子反应, 生成不溶于水的螯合物。如与  $\text{Al}^{3+}$  的反应



又如铜铁试剂和钽试剂在中性和弱酸性介质中能与周期表中大部分金属离子生成螯合物沉淀:



再如二乙胺基二硫代甲酸钠(铜试剂, DDTC)在 pH>4 时, 可与 30 多种金属离子反应生成不溶于水的螯合物:



这些试剂能与较多的元素反应, 虽选择性较差, 但仍然具有应用广泛的特点。如借助于控制介质的酸度、选用适当的络合掩蔽剂, 或其他分离方法(如萃取、离子交换分离法等)联合使用



等,对一些金属离子仍能获得较好的分离效果。表 1-6 列出了铜试剂在不同介质条件下的分离情况。表 1-7 列出了铜铁试剂和钽试剂用于沉淀分离的示例。铜试剂常用于沉淀除去重金属离子,而使其与  $\text{Al}^{3+}$ 、稀土和碱土金属离子分离。铜铁试剂和钽试剂则常用于酸性介质中沉淀分离  $\text{Ti}(\text{N})$ 、 $\text{Zr}(\text{N})$ 、 $\text{Hf}(\text{N})$ 、 $\text{Ta}(\text{V})$ 、 $\text{Nb}(\text{V})$  等。其他螯合沉淀剂的应用性能,可参阅有关书籍。\*.\*.\*

表 1-6 铜试剂在不同介质中的沉淀分离情况

| 介 质      | 能沉淀的离子                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 有掩蔽剂存在时能沉淀的离子                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                  |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | EDTA                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | KCN                                                                                                                                                                                              |
| pH=5~6   | $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 、 $\text{Tl}(\text{III})$ 等<br>沉淀不完全的有: $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Au}(\text{III})$ 、 $\text{Ga}(\text{III})$ 、 $\text{Pt}(\text{IV})$ 等 | $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Tl}(\text{III})$ 、 $\text{Sb}(\text{III})$ 等<br>沉淀不完全的有: $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 、 $\text{In}(\text{III})$ 、 $\text{Pt}(\text{IV})$ 、 $\text{Au}(\text{III})$ |                                                                                                                                                                                                  |
| pH=8~9   | $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Tl}(\text{III})$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 、 $\text{In}(\text{III})$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 等<br>沉淀不完全的有: $\text{Pt}(\text{IV})$ 、 $\text{Au}(\text{III})$   | $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Tl}(\text{III})$ 、 $\text{Bi}^{3+}$<br>沉淀不完全的有: $\text{Pt}(\text{IV})$ 、 $\text{Au}(\text{III})$                                                                                                                                                                                                  | $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Tl}(\text{III})$ 、 $\text{Sb}(\text{III})$<br>沉淀不完全的有: $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ |
| pH=10~11 | $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Tl}(\text{III})$ 、 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 等<br>沉淀不完全的有: $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{In}(\text{III})$ 、 $\text{Pt}(\text{IV})$ 、 $\text{Au}(\text{III})$                                         | $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Tl}(\text{III})$<br>沉淀不完全的有: $\text{Pt}(\text{IV})$ 、 $\text{Au}(\text{III})$                                                                                                                                                                                                  | $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Tl}(\text{III})$<br>沉淀不完全的有: $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$                                                                 |

表 1-7 铜铁试剂和钽试剂沉淀分离示例

| 试剂               | 被沉淀金属离子                                                                                       | 条 件                                                                                      | 分 离 情 况                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 铜<br>铁<br>试<br>剂 | $\text{Ga}(\text{III})$                                                                       | 1 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$                                                          | 与 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{U}(\text{V})$ 、 $\text{Zn}$ 、稀土元素分离                                                                                                                                                                                                                                                          |
|                  | $\text{Hf}(\text{N})$                                                                         | 6%~10% (V/V) $\text{H}_2\text{SO}_4$                                                     | 与 $\text{Al}$ 、 $\text{Be}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{U}$ 分离, $\text{Th}$ 被沉淀                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                  | $\text{Ti}(\text{N})$                                                                         | $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、酒石酸、EDTA                                                        | $\text{Si}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{U}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 干扰                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                  | $\text{U}(\text{V})$                                                                          | pH=7, EDTA, 酒石酸                                                                          | $\text{Be}$ 和大量的 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 干扰                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|                  | $\text{Nb}(\text{V})$ 、 $\text{Ta}(\text{V})$ 、 $\text{Zr}(\text{N})$ 、 $\text{Ti}(\text{N})$ | 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、酒石酸                      | 从 $\text{Al}$ 、 $\text{U}$ 及稀土元素中分离 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 钽<br>试<br>剂      | $\text{Ta}(\text{V})$ 、 $\text{Nb}(\text{V})$                                                 | pH=1, HF                                                                                 | 从 $\text{Al}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 、 $\text{V}(\text{N})$ 中分离 $\text{Ta}$ 和 $\text{Nb}$                                                                                                                                                                                             |
|                  | $\text{Nb}(\text{V})$                                                                         | pH=3.5~3.6, 酒石酸, EDTA                                                                    | 与 $\text{Al}$ 、 $\text{Be}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Th}$ 、 $\text{U}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Mg}$ 、稀土元素、 $\text{PO}_4^{3-}$ 分离 |
|                  | $\text{Ti}(\text{N})$                                                                         | 0.01~0.25 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、酒石酸, EDTA                                       | 从 $\text{Al}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Th}$ 、 $\text{U}$ 、 $\text{V}(\text{N})$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 中分离 $\text{Ti}$                                                                                                                            |
|                  | $\text{Ta}(\text{V})$                                                                         | pH=1.0                                                                                   | 与 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 分离                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|                  | $\text{Zr}(\text{N})$                                                                         | 2.4 mol/L $\text{HCl}$ 或 1.8 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、酒石酸 | 与 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}(\text{V})$ 、稀土元素分离                                                                                                                                                                                                                              |

\* 张孙玮, 吴水生, 刘绍璞编著. 有机试剂在分析化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1981  
\* \* 石影. 有机试剂概论. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2000