

沉淀分离法

一、概述

二、沉淀分离的原理

三、沉淀分离法的分类

四、共沉淀分离富集法的应用与进展

一、概述

- **沉淀法**是最古老、经典的化学分离方法。
- 在分析化学中常常通过沉淀反应把欲测组分分离出来；或者把共存的组分沉淀下来，以消除它们对欲测组分的干扰。

沉淀分离的特点

- 方法简便，价廉，实验条件易于满足
- 操作量大，可用于制备规模
- 与重量法结合时准确度较高
- 加之近年来一些高选择性的有机沉淀剂和有机共沉淀剂的研究应用，使这类分离方法仍具有一定的生命力。

- ★ 经典沉淀分离需经过溶解、洗涤、过滤等手续，操作较繁琐费时；
- ★ 没有广泛的适应性，主要限于金属离子
- ★ 某些组分的沉淀分离选择性较差，分离不完全。
- ★ 样品用量大

二、沉淀分离的原理

(一) 溶解度和溶度积的概念

复习相关知识

相关知识

溶解度

当水中存在微溶化合物 MA 时，MA 溶解并达到饱和状态后，有下列平衡关系：



在水溶液中，除了 M^+ 、 A^- 外，还有未离解的分子状态的 MA。

- 根据 MA (固) 和 MA (水) 之间的沉淀平衡，得到：

$$\frac{\alpha_{\text{MA (水)}}}{\alpha_{\text{MA (固)}}} = S^0 \quad (\text{平衡常数})$$

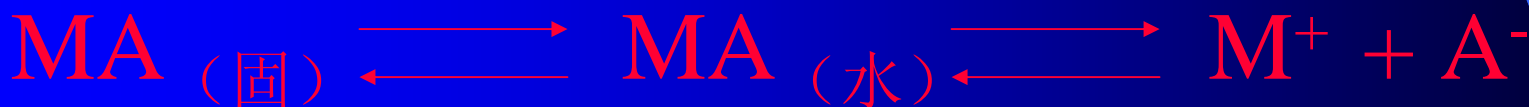
因纯固体物质的活度等于 1，故

$$\alpha_{\text{MA (水)}} = S^0$$

- S^0 称为该物质的固有溶解度或分子溶解度。

溶度积

- 在更复杂的沉淀平衡体系中，除了分子和离子对形式的化合物外，还有其它各种离子形式的化合物存在于溶液中，因此，一种微溶化合物的溶解度，应该是所有这些溶解出来的组分的浓度的总和。



- 根据MA在水溶液中的平衡关系得到：

$$\alpha_{M^+} \cdot \alpha_{A^-} =$$

$$K_{SP}^0$$

➤ K_{sp}^0 为该微溶化合物的活度积常数，
简称活度积。

又因为

$$\alpha_{M^+} \cdot \alpha_{A^-} = \gamma_{M^+} [M^+] \cdot \gamma_{A^-} [A^-] = \gamma_{M^+} \gamma_{A^-} K_{sp} = K_{sp}^0$$

故 $K_{SP} = [M^+] [A^-] = \frac{K_{sp}^0}{\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{A^-}}$

➤ K_{SP} 称为微溶化合物的溶度积常数，
简称溶度积

(二) 影响沉淀溶解度的因素

(1) 同离子效应

(2) 盐效应

(3) 酸效应

(4) 络合效应

(5) 其他因素

温度 溶剂 沉淀颗粒大小
形成胶体溶液 沉淀析出形态

(三) 沉淀条件的选择

1. 晶形沉淀的沉淀条件：

- (1) 沉淀应在适当稀的溶液中进行。
- (2) 在不断搅拌下，缓慢地加入沉淀剂。
- (3) 沉淀作用应在热溶液中进行。
- (4) 要经过陈化。

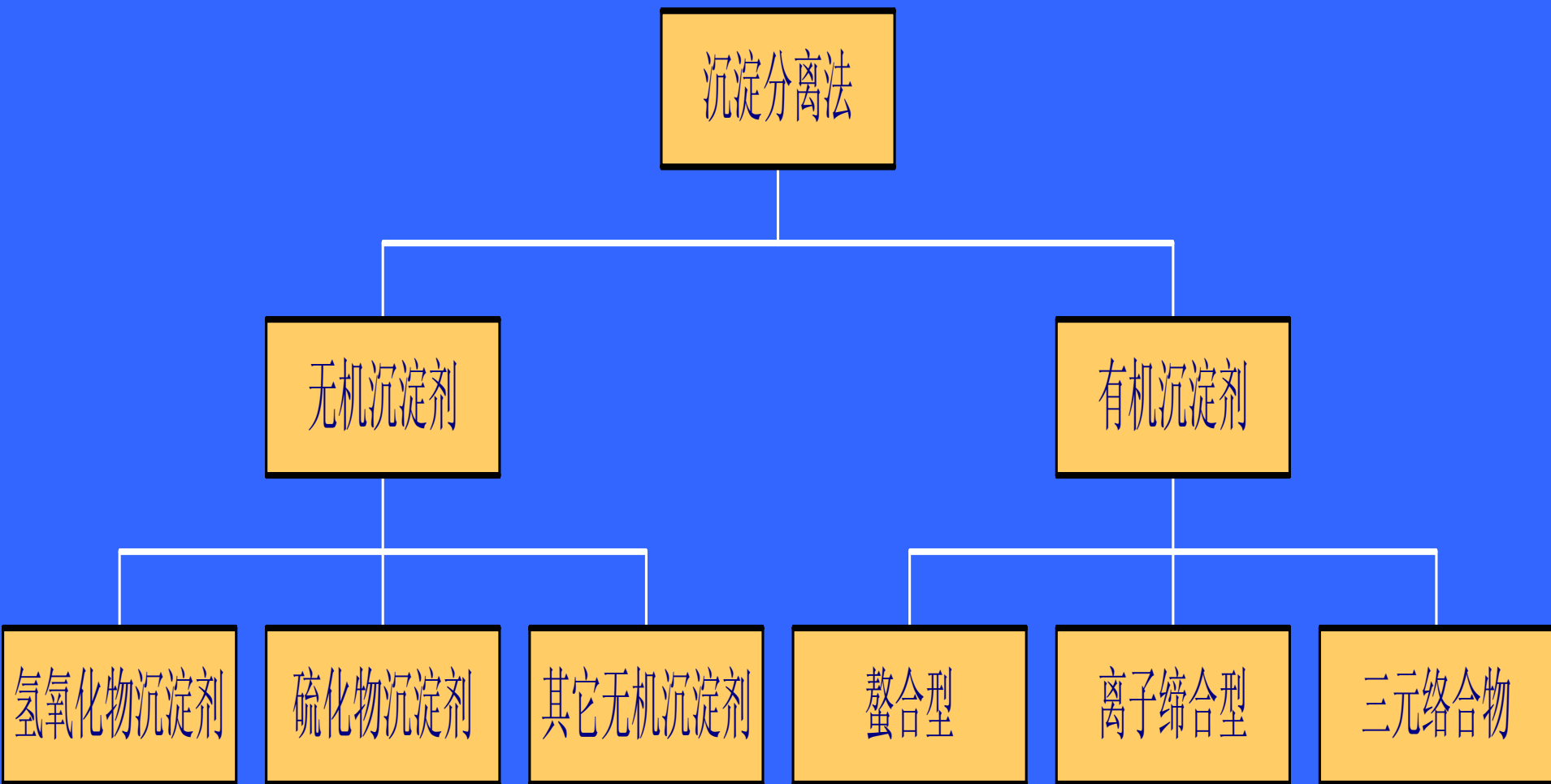
2. 无定形沉淀的沉淀条件

- (1) 沉淀应当在较浓的溶液中进行。
- (2) 沉淀应当在热溶液中进行。
- (3) 沉淀时加入大量电解质或某些能引起沉淀微粒凝聚的胶体。
- (4) 不必陈化。

三、沉淀分离法的分类

- 沉淀法中主要包括：沉淀分离法
共沉淀分离法
- 两种方法的区别主要是：
 - ❖ 沉淀分离法主要用于常量组分的分离（毫克数量级以上）
 - ❖ 共沉淀分离法主要用于痕量组分的分离（小于1mg/mL）

沉淀分离法



实例

大学化学实验, P195

实验十五 混合离子的分离与鉴定

Ba^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+}

1、无机沉淀剂

(1) 氢氧化物沉淀分离

I. 类型:

① NaOH溶液

- 可使两性的氢氧化物溶解而与其他氢氧化物沉淀分离。

② 氨水加铵盐

- 氨水加铵盐组成的pH值为8~10，使高价离子沉淀而为一、二价的金属离子分离；另一方面 Ag^+ ， Cu^{2+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} 等离子因形成氨络离子而留于溶液中。

③ ZnO悬浊液

- ZnO为一难溶碱，用水调成悬浊液，可在氢氧化物沉淀分离中用作沉淀剂。

④ 有机碱

- 六亚甲基四胺、吡啶、苯胺、苯胍等有机碱，与其共轭酸组成缓冲溶液，可控制溶液的pH，使某些金属离子生成氢氧化物沉淀，达到沉淀分离的目的。

II. 氢氧化物沉淀分离的特点：

- ① 金属氢氧化物沉淀的溶度积有些相差很大，通过控制酸度使某些金属离子相互分离。
- ② 氢氧化物沉淀为胶体沉淀，共沉淀严重，影响分离效果。

III. 氢氧化物沉淀分离操作条件的选择

- ① 采用“小体积”沉淀法—小体积、大浓度且有大量对测定没有干扰的盐存在下进行沉淀。如：在大量NaCl存在下NaOH分离 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 。
- ② 控制pH值选择合适的沉淀剂：不同金属形成氢氧化物的pH值、及介质不同。如： Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 $\text{Ti}(\text{IV})$ 与 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 的分离。
- ③ 采用均匀沉淀法或在较热、浓溶液中沉淀并且热溶液洗涤消除共沉淀。
- ④ 加入掩蔽剂提高分离选择性

(2) 硫化物沉淀分离

- 硫化物沉淀分离法所用的主要沉淀剂是 H_2S 。
- H_2S 是二元弱酸，溶液中的 $[\text{S}^{2-}]$ 与溶液的酸度有关，随着 $[\text{H}^+]$ 的增加， $[\text{S}^{2-}]$ 迅速降低。
- 因此，控制溶液的pH值，即可控制 $[\text{S}^{2-}]$ ，使不同溶解度的硫化物得以分离。

硫化物沉淀分离的特点

- ① 硫化物的溶度积相差比较大，通过控制溶液的酸度来控制硫离子浓度，而使金属离子相互分离。
- ② 硫化物沉淀分离的选择性不高。
- ③ 硫化物沉淀大多是胶体，共沉淀现象比较严重，可以采用硫代乙酰胺在酸性或碱性溶液中水解进行均相沉淀。
- ④ 适用于分离除去重金属（如 Pb^{2+} ）

硫代乙酰胺水解 在酸性溶液中：



在碱性溶液中：



(3) 其它无机沉淀剂

沉淀剂	沉淀介质	适用性与沉淀的离子
稀HCl	稀HNO ₃	Ag ⁺ 、Pb ²⁺ (溶解度较大)、Hg ²⁺ 、Ti (IV)
稀H ₂ SO ₄	稀HNO ₃	Ca ²⁺ 、Sr ²⁺ 、Ba ²⁺ 、Pb ²⁺ 、Ra ²⁺
HF或NH ₄ F	弱酸介质	Ca ²⁺ 、Sr ²⁺ 、Th (IV)、稀土
H ₃ PO ₄ 或 NaH ₂ PO ₄ 或 Na ₂ HPO ₂ 或 Na ₃ PO ₄	酸性介质 弱酸性介质 氨性介质	Zr (IV), Hf (IV), Th (IV), Bi ³⁺ 、Al ³⁺ 、Fe ³⁺ 、 Cr ³⁺ 、Cu ²⁺ 等过渡金属及碱 金属离子

2、有机沉淀剂

- 根据形成沉淀反应机理的不同，一般可将有机沉淀剂分为螯合物型、离子缔合物型、三元络合物等类型。

I. 类型:

(1) 螯合物型有机沉淀剂

- 螯合物型的沉淀剂种类最多，8-羟基喹啉及其衍生物、丁二酮肟、铜铁灵、新铜铁灵、铜试剂、苯胼酸及其衍生物，芳香族氨基酸、苯异三唑等。

(2) 离子缔合型有机沉淀剂

- 缔合型有机沉淀剂有：苦杏仁酸及其衍生物，二苦胺，四苯硼酸钠及联苯胺，氯化四苯胍等。

(3) 三元络合物有机沉淀剂

- 能形成三元络合物沉淀的有机沉淀剂较少，例如：吡啶在 SCN^- 存在下，可与 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子形成三元络合物沉淀；在 Cl^- 存在下，1,10—邻二氮杂菲与 Pd^{2+} 形成三元络合物沉淀。

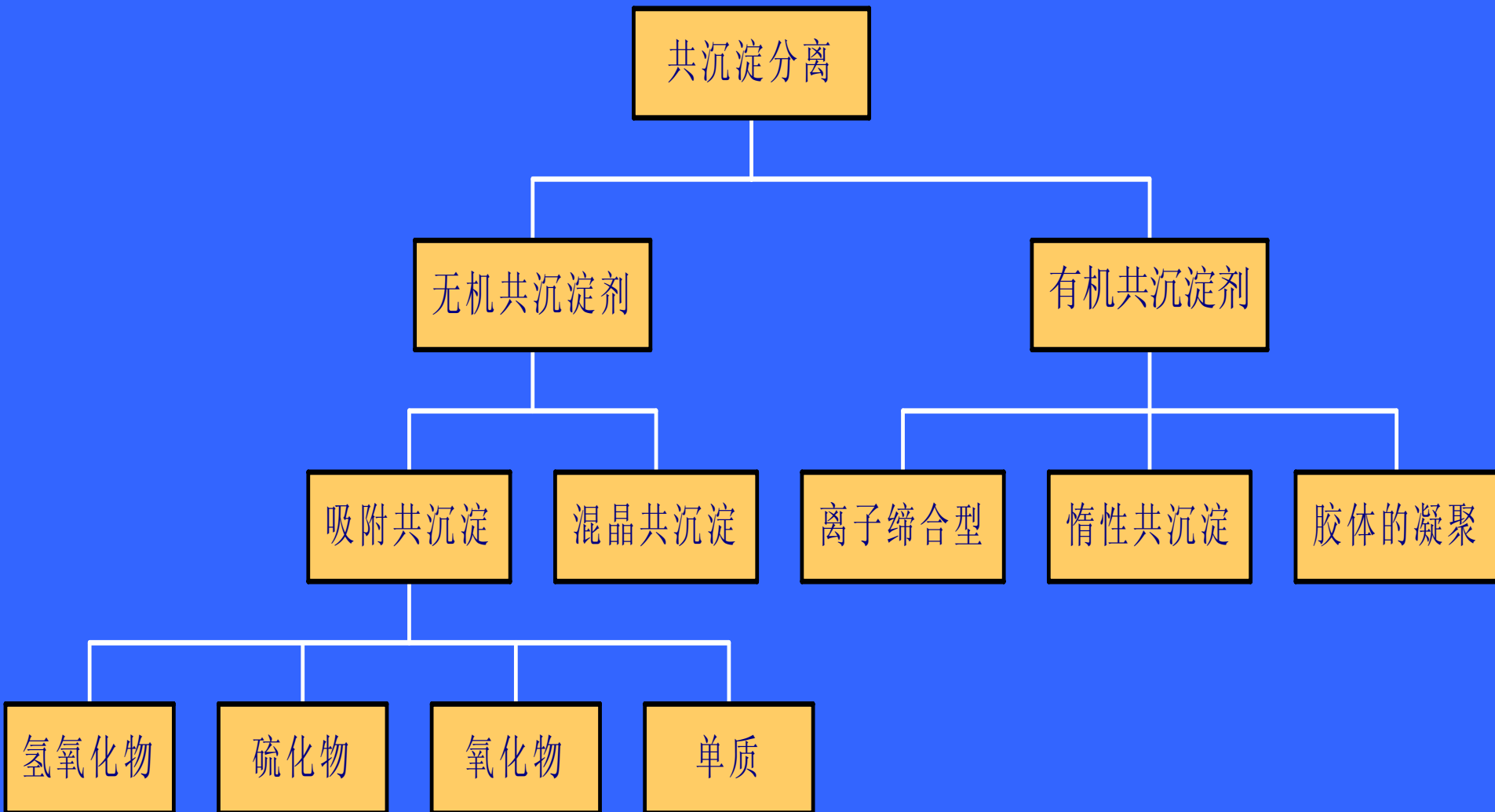
II. 常用有机沉淀剂

沉淀剂	沉淀介质	适用性与沉淀的离子
草酸	pH=1~2.5	稀土金属离子
	pH=4~5+EDTA	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺
铜试剂(二乙基胺二硫代甲酸钠, 简称DDTC)	pH=5~6	Ag ⁺ 、Pb ²⁺ 、Cu ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Bi ³⁺ 、Fe ³⁺ 、Co ²⁺ 、Ni ²⁺ 、Zn ²⁺ 、Sn(IV)、Sb(III)、Ti(III)
	pH=5~6+EDTA	Ag ⁺ 、Pb ²⁺ 、Cu ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Bi ³⁺ 、Sb(III)、Ti(III)
铜铁试剂(N-亚硝基苯胍铵盐)	3mol/L H ₂ SO ₄	Cu ²⁺ 、Fe ³⁺ 、Ti(IV)、Nb(IV)、Ta(IV)、Ce ⁴⁺ 、Sn(IV)、Zr(IV)、V(V)

(二) 共沉淀分离

- 所谓共沉淀是指在一种难溶化合物（载体）从溶液析出的同时，由于表面吸附等原因，溶液中某些可溶性杂质被沉淀下来而混杂于沉淀中的现象。
- 利用共沉淀作用，可以对痕量组份主要是无机离子进行分离富集。这种富集方法具有快速、简便、富集倍数高等特点。因而广泛用于各种样品中痕量元素的分离、富集及分析。
- 共沉淀剂可分为无机共沉淀剂和有机共沉淀剂两大类。

共沉淀分离



1、无机共沉淀剂

(1) 分类:

- 无机共沉淀剂可分为： 吸附共沉淀
混晶共沉淀
- 用得较多的是具有吸附作用的氢氧化物、硫化物的沉淀。
- ❖ 如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 PbS 、 CdS 、 SnS_2 、 CuS 等，都是常用的无机共沉淀剂。

(2) 特点:

- 无机共沉淀剂，比表面积大，因而吸附富集效率高。
- 选择性不高，但由于痕量组份经富集后可用原子光谱法分析，因而不影响测定效果。

(3) 常用无机共沉淀剂

共沉淀方式	载体		共沉淀的离子或化合物
吸附共沉淀	氢氧化物	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$	Be^{2+} 、 $\text{Ti}(\text{IV})$ 、 $\text{Zr}(\text{IV})$ 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 AsO_4^{3-} 、 PO_4^{3-}
	硫化物	CuS	Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^+ 、 Bi^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+}
		PbS	Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^+ 、 Bi^{3+} 、 Zn^{2+}
	氧化物	MnO_2	$\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Sb}(\text{V})$ 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 、 Bi^{3+} 、 Fe^{3+}
	单质	Te 或 Se	$\text{Au}(\text{III})$ 、 $\text{Pd}(\text{II})$ 、 $\text{Pt}(\text{IV})$ 、 Ag^+ 、 Hg^{2+}
混晶共沉淀	BaSO_4		Ra^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+}
	SrCO_3		Cd^{2+}
	MgNH_4PO_4 ($\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$)		AsO_4^{3-}
	LaF_3		$\text{Th}(\text{IV})$

2、有机共沉淀剂

(1) 分类:

有机共沉淀剂可分为：离子缔合物
惰性共沉淀
胶体的凝聚

(2) 特点:

- ① 富集效率高。可富集PPb级的痕量元素
- ② 选择性高。
- ③ 有机载体可借灼烧而挥发除去，因而不存在基体元素对痕量元素测定的干扰问题。

(3) 常用有机共沉淀剂

共沉淀方式	载体	共沉淀的离子 或化合物
离子缔合物	甲基紫（甲基橙、 结晶紫、酚酞）的 NH_4SCN 溶液	Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mo(VI)
惰性共沉淀	二苯硫脲+酚酞1-亚 硝基-2-萘酚+萘酚	Ag^+ 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+}
胶体的凝聚	动物胶 辛可宁 单宁	硅胶 钨酸 铌酸、钽酸

四、共沉淀分离富集法的应用与进展

I. 新共沉淀剂的研究与应用

(1) 新的金属氢氧化物和其它无机共沉淀剂

- 金属氢氧化物作为共沉淀捕集剂以其不需有机试剂、易于离心分离以及回收率高等优点而得到广泛应用，最早使用和用得最多的是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

- 进入80年代以后，新的无机共沉淀捕集剂不断涌现。
- 对 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Hf}(\text{OH})_4$ 做了较多的研究。另外，专门研究了 $\text{In}(\text{OH})_4$ 的共沉淀性能和应用。
- 日本学者还对 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 作为共沉淀捕集剂进行了应用研究。

➤ 无机捕集剂具有以下优点:

- ① 载体离子对被测元素的电热原子吸收测定 (ETAAS) 具有增感效应
- ② 某些稀土元素作为载体离子可以避免光谱干扰

pH 9.0~ 11.3的样品溶液中用Y (OH)₃ 定量共沉淀锰，用石墨炉原子吸收测定，由于钇的存在使锰的原子吸收提高了 3倍。

(2) 有机共沉淀捕集剂

- 许多性能优良的有机沉淀剂至今仍广泛应用于共沉淀分离富集中，如二乙基硫代氨基甲酸盐 (DDTC)，吡咯烷二硫代甲酸胺 (APDC)，8羟基喹啉，和1(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)。
- 近年来又出现了一些新的有机试剂，主要具有以下两方面的特点：

① 能应用于酸性溶液中

无机共沉淀捕集剂大多是载体离子的水解产物，它们一般不能应用于酸性溶液中。近年出现了一些有机试剂，能适用于酸性甚至强酸性溶液中。

② 不需要载体离子

如含—SH基团的有机螯合剂，既能螯合溶液中的多种痕量元素，同时其氧化产物又能将金属螯合物共沉淀下来，这一特性应用于分离富集取得了成功，是一类不加载体离子的共沉淀捕集剂。

II. 共沉淀分离富集技术与 固体进样仪器的联用

- 近年来，共沉淀分离富集技术与一些固体进样的仪器分析法相结合，极大地发挥了沉淀法固有的优点，提高了富集倍数，改善了分析灵敏度，使被测样品检出限降低若干数量级。

(1) 与使用内置微型杯及杯型石墨炉固体进样技术的原子吸收光谱法联用

- 这是一种新的灵敏而准确的固体进样技术
- 用 DMG-Ni-PAN 络合物作为捕集剂共沉淀湖水和海水中亚 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ 级镉、铜、锰、铅和锌，再用配有内置微型杯固体进样装置的 ETAAS 进行测定，使分析灵敏度提高至少 1×10^3 倍，富集倍数可达 1.8×10^4 。

- 用 8-羟基喹啉-Mg 定量共沉淀后，在一特殊设计的杯型石墨炉中直接用ETAAS测定水样中 $\leq \mu \text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 级铜和锰，检出限分别为12和14 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，水样体积为300 ml。
- 用 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 共沉淀自然水样中的痕量铍、铬、铁、钴、镍、铜、镉和铅，所得沉淀在电炉600°C下焙烧，在衡重的微型石墨杯中称1.0 mg 沉淀并直接用ETAAS测定，铍和铬的检出限可达0.23 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和1.4 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 与中子活化分析法 (NAA) 联用

- 在中子活化分析法前采用的痕量元素预富集方法有许多种，但NAA对富集后得到的固相的纯度和所用的化学试剂有较高的要求和较多的限制，与其它方法相比，共沉淀方法似乎最具吸引力。
- 用碲共沉淀NAA法测样品中的钷、金、砷、铋、铂、银、硒和锑，检出限在 $5 \sim 1 \times 10^4 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内。
- 用萃取与共沉淀相结合NAA法测定水中的 As(III) 和 As(V)

(3) 与X射线荧光分析法 (XRF) 联用

- XRF是与共沉淀法结合最早的固体进样分析法，它对共沉淀法广泛应用于分离分析起了很大的推动作用，至今仍被普遍采用。
- 用 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 在pH 9.4~9.5下共沉淀富集铜中锑、锡、铋、铅、砷、铁，再用XRF测定。相对标准偏差小于3%。

III. 沉淀富集在线流动注射分析

- 1975年丹麦的 Ruzicka 等提出了一种新型的连续流动分析法——流动注射法（FIA），由于它具有分析速度快、分析精度高、试样与试剂消耗少、结构简单等优点。在短短的20年间，已成为分析化学最为活跃的领域之一。
- 通过预分离富集以提高仪器分析方法的灵敏度、选择性以及消除干扰是一种行之有效的手段。但预分离操作较复杂、耗时多，与快速的检测不相匹配
- 最近几年发展起来的流动注射预富集技术将两者结合起来，为解决上述矛盾迈出了有效的一步。

(1) 用于金属离子的分析

- 在流动注射系统上以 Fe(II)–DDTC为捕集剂在线共沉淀地球样品消解液中的痕量银，沉淀不经过滤直接收集在一球型反应器中并溶于甲基异丁基酮，再引入火焰原子吸收 (FAAS) 雾化燃烧器系统测定，样品溶液检出限为 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，相对偏差为2.1%。
- 对痕量钴、镍和镉的流动注射在线共沉淀预富集进行了研究。
- 共沉淀预富集FIA法还被应用于Cu(II)、Cd(II)、Ni(II)和 Pb(II)的分离富集与测定。

(2) 用于非金属元素或阴离子的分析

- 用氢氧化镧或氢氧化锆在线共沉淀预富集流动注射氢化物发生原子吸收光谱法测定超痕量 As(II),
- 用于磷酸盐以及氯化物和碳酸盐的富集测定。

IV. 沉淀剂的联合使用和辅助络合剂的加入

- 为了提高分离富集的效率，两种甚至数种沉淀剂联合使用屡有报道。

(1) 两种有机试剂的联合使用：

- ❖ 用酚酞和二苄基二硫代氨基甲酸盐联合共沉淀水中Se(IV)
- ❖ 用邻菲咯啉—曙红体系共沉淀吸光光度法测自来水中的铁，检出限为 $1.5 \times 10^{-3} \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

(2) 有机和无机沉淀剂的联合使用:

- 采用8-羟基喹啉-丹宁酸-硫化钠(HTS)体系共沉淀水样中的铅, 检出限可达 $2.84 \times 10^{-5} \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 。
- 在硫脲存在下用氢氧化铟定量共沉淀天然水中镉、钴、铜、铬、铁、锰、镍和铅等痕量重金属离子。

(3) 无机沉淀剂的联合使用:

- MgCl_2 和 $\text{Ga}(\text{II})$ 在 pH 9.0 时共沉淀预富集海水中的痕量金属, 用ICP-AES测定。
- 用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 共沉淀预富集水样中的痕量磷酸盐, 用吸光光度法测定。检出限为 $3.0 \times 10^{-3} \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

(4) 辅助络合剂

- 辅助络合剂是以一种沉淀剂为主要捕集剂，再以一种螯合剂为辅助络合剂，用以提高共沉淀法的选择性。
- 以DMG为主沉淀剂，镍为载体离子，PAN为辅助络合剂定量共沉淀海水中的多种痕量元素。

V. 在高纯材料和其它特殊材料分析中应用

- 共沉淀以其优异的分选功能越来越多地应用于高纯材料和其它特殊材料中微量元素的分选富集。

(1) 铜和铜合金的分析

- 用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分选富集高纯铜中的硒，用催化极谱法测定。
- 用 $\text{La}(\text{OH})_3$ 在 pH 9~10 时共沉淀高纯铜中砷、铈、铋、锡和铅，再用 ICP—AES 测定。
- 用 MnO_2 共沉淀铜中锡、铈和、再用 AAS 测定

(2) 铝和铝合金的分析

- 用 $\text{Hf}(\text{OH})_4$ 在pH 9.5下共沉淀铝中铍，然后将溶液 pH值用 NaOH 调至13~13.5以消除大量铝的干扰，再用GFAAS测定，铍的存在使铍的原子吸收增强1.5倍，检出限为 $6.25 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$
- 用AMPDC为沉淀剂， $\text{Cu}(\text{II})$ 为载体离子，在pH 2.5时共沉淀铝盐中的痕量铅，再用FAAS测定，消除了基体干扰。

(3) 高纯锌和锌合金的分析

- 用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀分离高纯锌中的，再用 ETAAS 测定。
- 用硫代乙酰胺处理 pH 5 试样溶液，以生成的 ZnS 共沉淀高纯锌化物中的银、汞、金、铜、铅等 13 种痕量杂质，继以直流电弧 AES 测定。
- 用 MnO_2 共沉淀分离富集锌及锌合金中的铅，沉淀用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶解，再用 ICP-AES 测定。

(4) 其他高纯材料的分析

- 用 $\text{La}(\text{OH})_3$ 共沉淀高纯氧化硅中的钡、钙、铁、镁、锰、镍、锶、钛、锌、铝和铬等杂质，用ICP-AES测定，检出限为 $0.1 \sim 0.6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
- 在pH 11下用 $\text{La}(\text{OH})_3$ 共沉淀高纯钼及三氧化钼中的痕量钴、镉、铜、铁、锰、镍、钛、钒、锌和锆，用ICP-AES测定。
- 用APDC在 $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 介质中共沉淀高纯氧化镧、氧化钇中痕量钴和镍，其检出限分别为 $9.6 \times 10^{-10} \text{g}$ 和 $9.9 \times 10^{-10} \text{g}$ 。

VI. 非金属元素和有机物的分离富集

- 随着共沉淀分离富集技术的不断发展，其应用已从痕量金属元素的分离富集扩展到非金属元素甚至有机物。

(1) 磷的分离富集

- ❖ 用氢氧化锆在pH 8时共沉淀并以AAS测定自来水和井水中的磷。
- ❖ 高纯金属中痕量磷的测定亦有报道。用氢氧化铍共沉淀分离磷钼蓝光度法测定高纯铬、镍、铜及铬铁合金中的痕量磷
- ❖ 用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀捕集高纯难熔金属钨和钼中痕量磷。
- ❖ 在铜试液中加入铝及氨溶液，铜生成氨络离子，磷与氢氧化铝共沉淀，用油酸钠及十二烷基苯磺酸钠浮选，经处理后用光度法测定铜中磷含量

(2) 砷和硒的分离富集

- 用 MnO_2 共沉淀铁、铜和镍中的砷，再用金属炉AAS测定。
- 在pH 8.5时将水样中的砷与 $\text{La}(\text{OH})_3$ 共沉淀经处理后用吸光光度法测总砷。
- 在氨性介质中用 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 共沉淀分离氢化物发生砷钼酸还原吸光光度法测高纯铁中砷，检出限为 $0.3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，30倍量磷不干扰测定。
- 用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀水中痕量砷，然后用Ag—DDC比色法测定，检出限 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，用于环境水样中砷的分离。

(3) 腐殖酸及其它有机物的分离富集

- 腐殖物是河水、湖水和池水中的主要有机成分，是由土壤中的生物组织经化学或生物过程降解而形成的，它通常由三部分组成：(1)腐殖酸;(2)灰黄酶酸;(3)腐黑物。其中腐殖酸常与金属离子、水合金属离子等形成有毒化合物。
- 用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在pH 7时从灰黄酶酸中共沉淀分离 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级腐殖酸，然后用阴离子表面活性剂浮选的方法测定。
- 用氢氧化铟共沉淀河水中 $\text{Cu}(\text{II})$ —腐殖酸络合物。

思考题

1. 请归纳沉淀分离法的应用范围.
2. 举例比较无机沉淀剂分离与有机沉淀剂分离的优缺点.
3. 有机沉淀剂的沉淀反应分为哪几类, 分别举例说明.
4. 举例说明各种无机共沉淀作用的机理, 并讨论它们的作用机理.
5. 今欲分离下列试样中的某种组分, 分别应选用哪种沉淀分离方法? (1) 镍合金中较大量的镍; (2) 低碳钢中的微量镍; (3) 大量 Cu^{2+} , Fe^{3+} 存在下的微量铈; (4) 海水中的痕量 Mn^{2+}

相关知识

相关知识

沉淀的溶解度及其影响因素

- 利用沉淀反应进行分离时，要求沉淀反应尽可能进行得完全。
- 沉淀反应是否完全，可以根据反应达到平衡后，溶液中未被沉淀的被测组份的量来衡量，即根据沉淀溶解度的大小来衡量。

1、影响沉淀溶解度的因素

(1) 同离子效应

- 组成沉淀的离子称为构晶离子
- 当沉淀反应达到平衡后，如果向溶液中加入某一构晶离子的试剂或溶液，则沉淀的溶解度减小。

(2) 盐效应

- 加入强电解质而增大沉淀溶解度的现象称为盐效应。
- 构晶离子的电荷愈高，影响也愈严重。

(3) 酸效应

- 溶液酸度对沉淀溶解度的影响
- 对于不同类型的沉淀，酸效应影响情况不同

(4) 络合效应

- 进行沉淀反应时，若溶液中存在能与构晶离子生成可溶性络合物的络合剂，则反应向沉淀溶解的方向进行，影响沉淀的完全程度，甚至不产生沉淀，这种影响称为络合效应。

(5) 影响沉淀溶解度的其他因素

① 温度的影响

- 沉淀的溶解反应绝大部分是吸热反应，因此，沉淀的溶解度一般随温度的升高而升高。

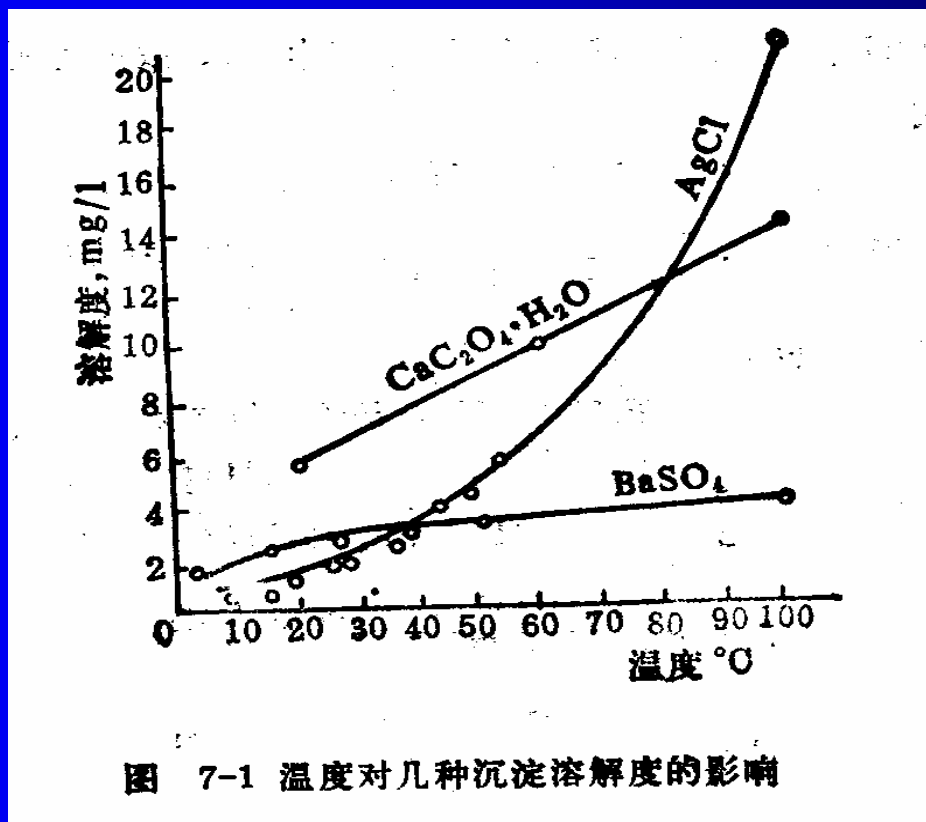


图 温度对几种沉淀溶解度的影响

②溶剂的影响

- 无机物沉淀大部分是离子型晶体，它们在水中的溶解度比在有机溶剂中大一些。
- 在分析化学中，经常于水溶液中加入乙醇、丙酮等有机溶剂来降低沉淀的溶解度。
- 但采用有机沉淀剂时，所得沉淀在有机溶剂中的溶解度一般较大。

③沉淀颗粒大小的影响

- 实验证明，当晶体颗粒非常小时，可以观察到颗粒大小对溶解度的影响。同一种沉淀，晶体颗粒大，溶解度小；晶体颗粒小，溶解度大。
- 在实际工作中常通过陈化作用，即将沉淀置溶液中放置一段时间，将小晶体转化为大晶体，以减小沉淀的溶解度。

④形成胶体溶液的影响

- 进行沉淀反应时，特别是对于无定形沉淀的沉淀反应，如果条件掌握不好，常会形成胶体溶液，甚至使已经凝聚的胶体沉淀因“胶溶”作用而重新分散在溶液中。胶体颗粒很小，极易通过滤纸而引起损失，因此应防止形成胶体溶液。
- 将溶液加热和加入大量电解质，对破坏胶体和促进凝胶作用甚为有效。

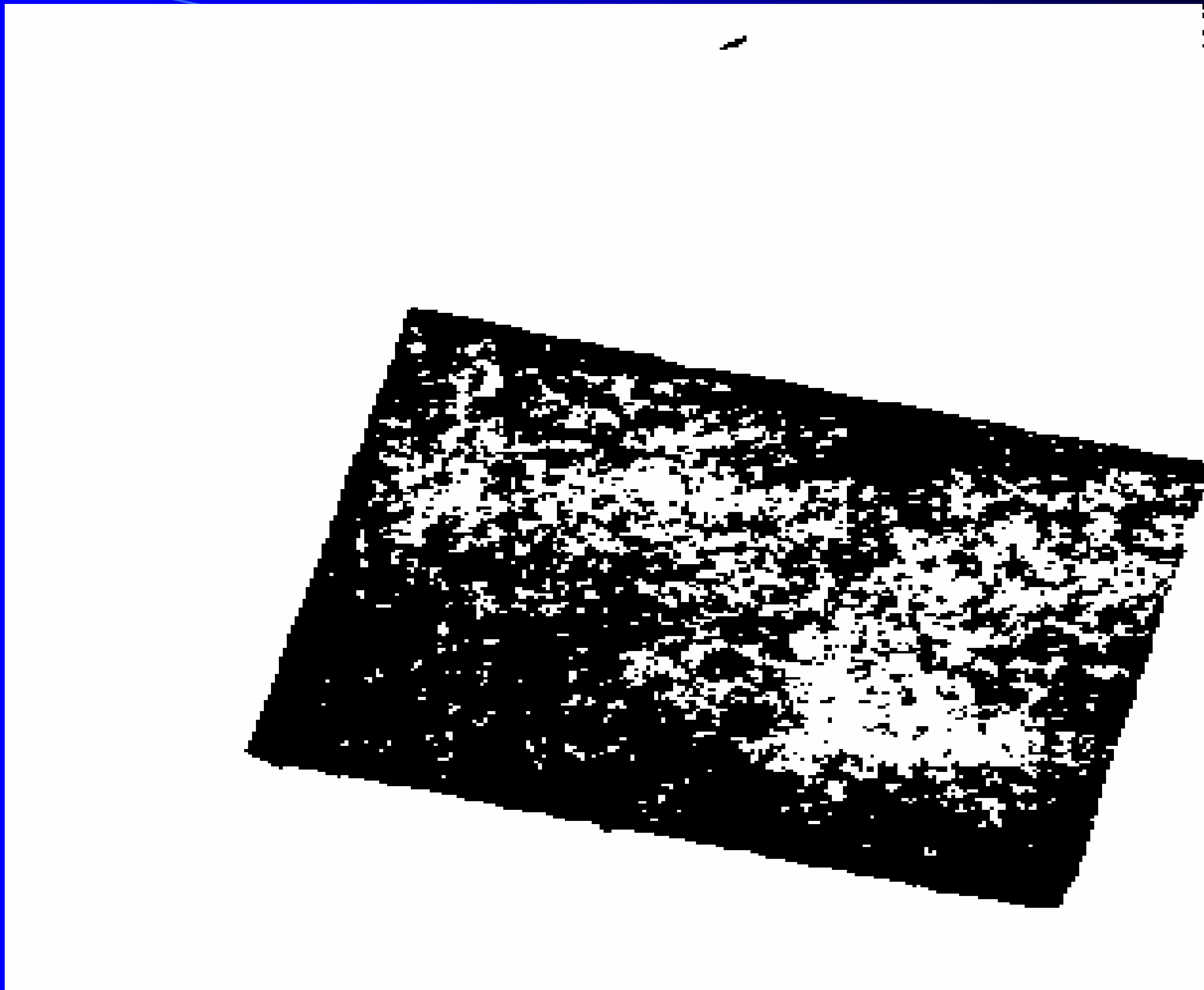
⑤沉淀析出形态的影响

- 有许多沉淀，初生成时为“亚稳态”，放置后逐渐转化为“稳定态”。亚稳态沉淀的溶解度比稳定态大，所以沉淀能自发地由亚稳态转化为稳定态。

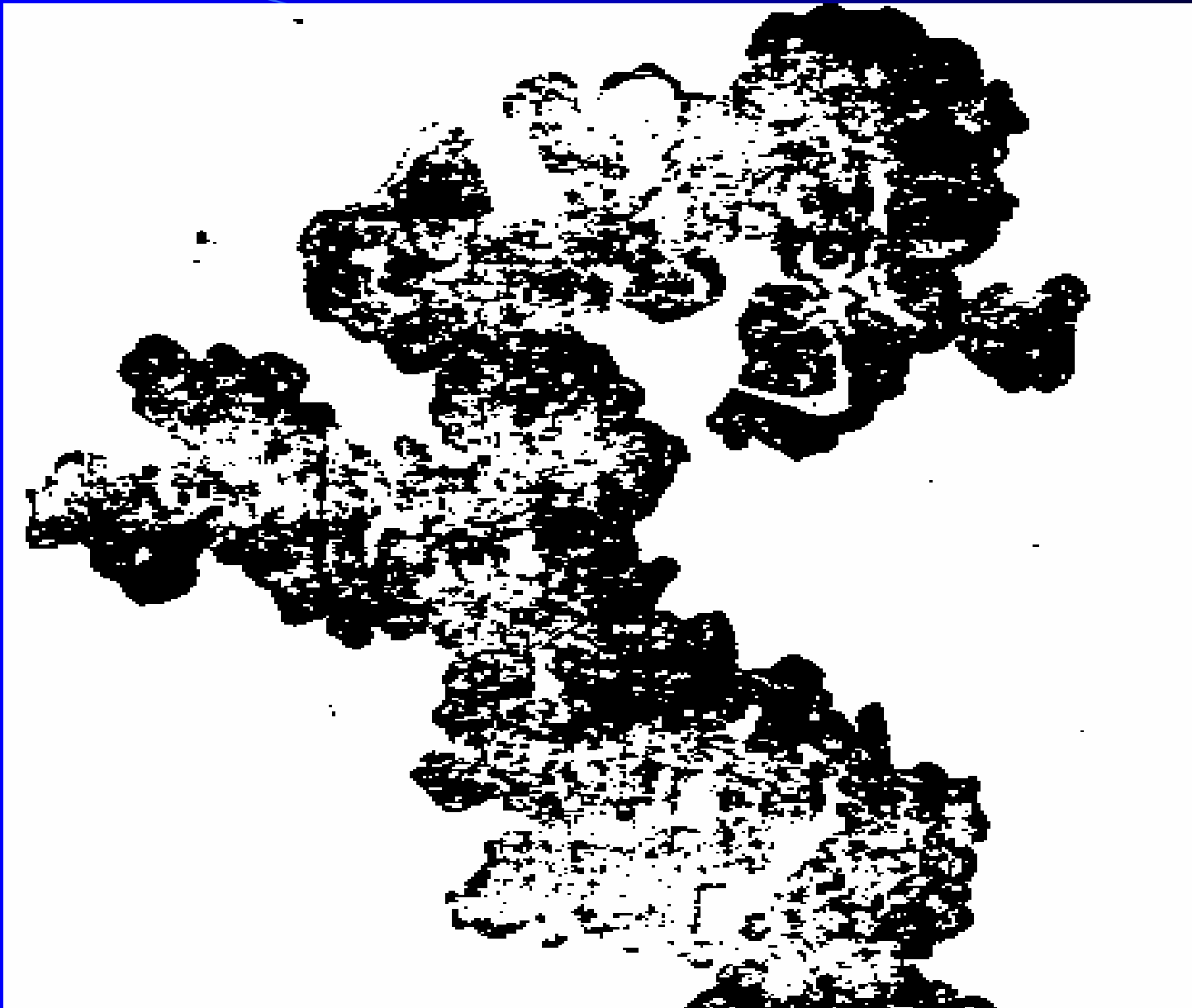
沉淀的形成

沉淀从形态上分为：

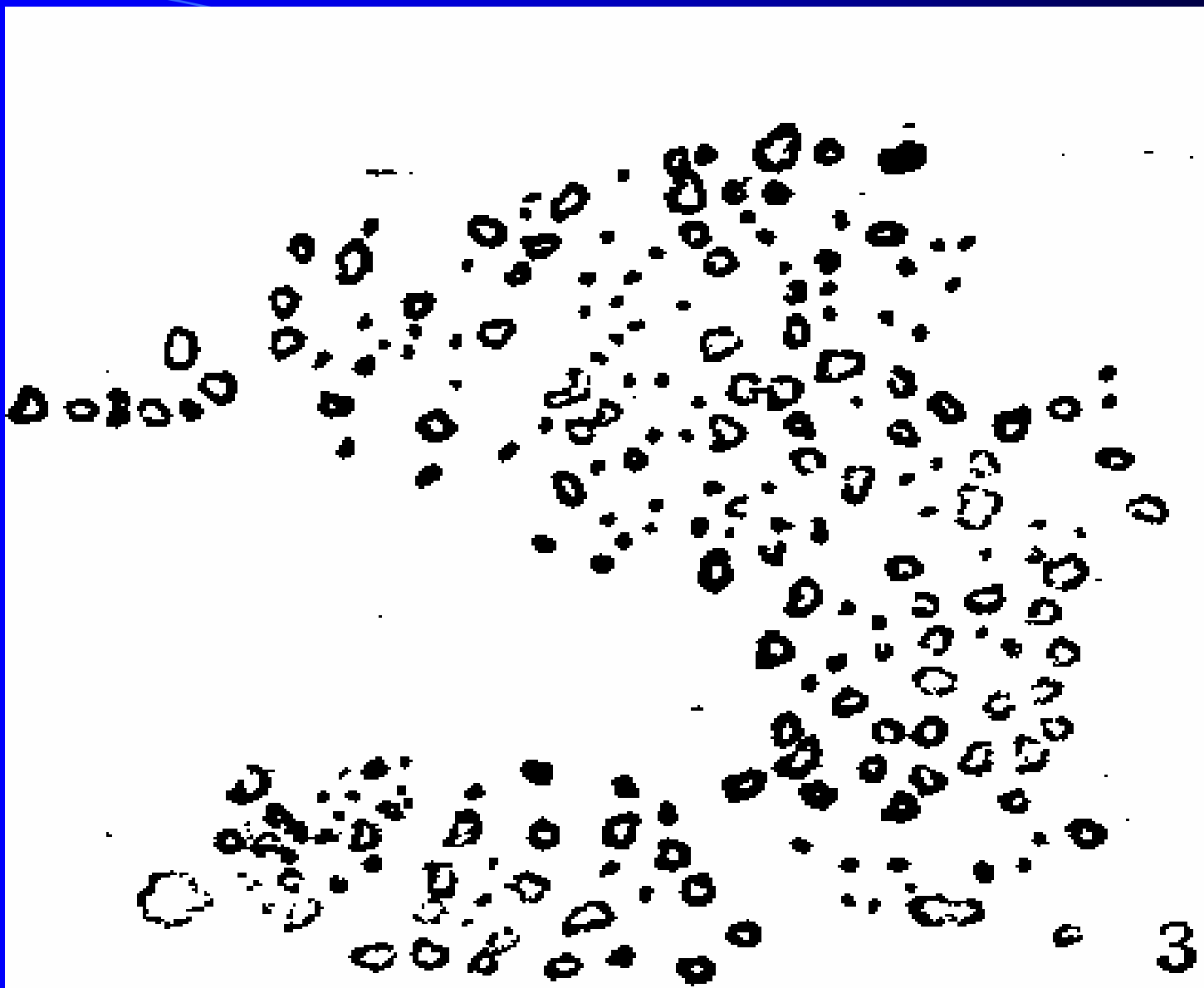
- **晶形沉淀：**
颗粒直径约0.1~1 微米
- **无定形沉淀（非晶形沉淀或胶状沉淀）**
颗粒直径小于0.02 微米
- **凝乳状沉淀**
颗粒大小介于两者之间



电子显微镜观察到的典型晶形沉淀 BaSO_4



电子显微镜观察到的典型凝乳状沉淀AgCl



电子显微镜观察到的典型无定形沉淀 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Von Weimarn经验公式

Von Weimarn 根据有关实验现象，综合了一个经验公式，指出，沉淀的分散度（表示沉淀颗粒大小）与溶液的相对过饱和程度有关，即：

$$\text{分散度} = K \times \frac{Q - s}{s}$$

式中Q为加入沉淀剂瞬间沉淀物质的浓度

S为开始沉淀时沉淀物质的溶解度

Q-S为沉淀开始瞬间的过饱和度，它是引起沉淀作用的动力。

$\frac{Q - s}{s}$ 为沉淀开始瞬间的相对过饱和度

分母中的s表示对沉淀作用的阻力，即使沉淀重新溶解的能力

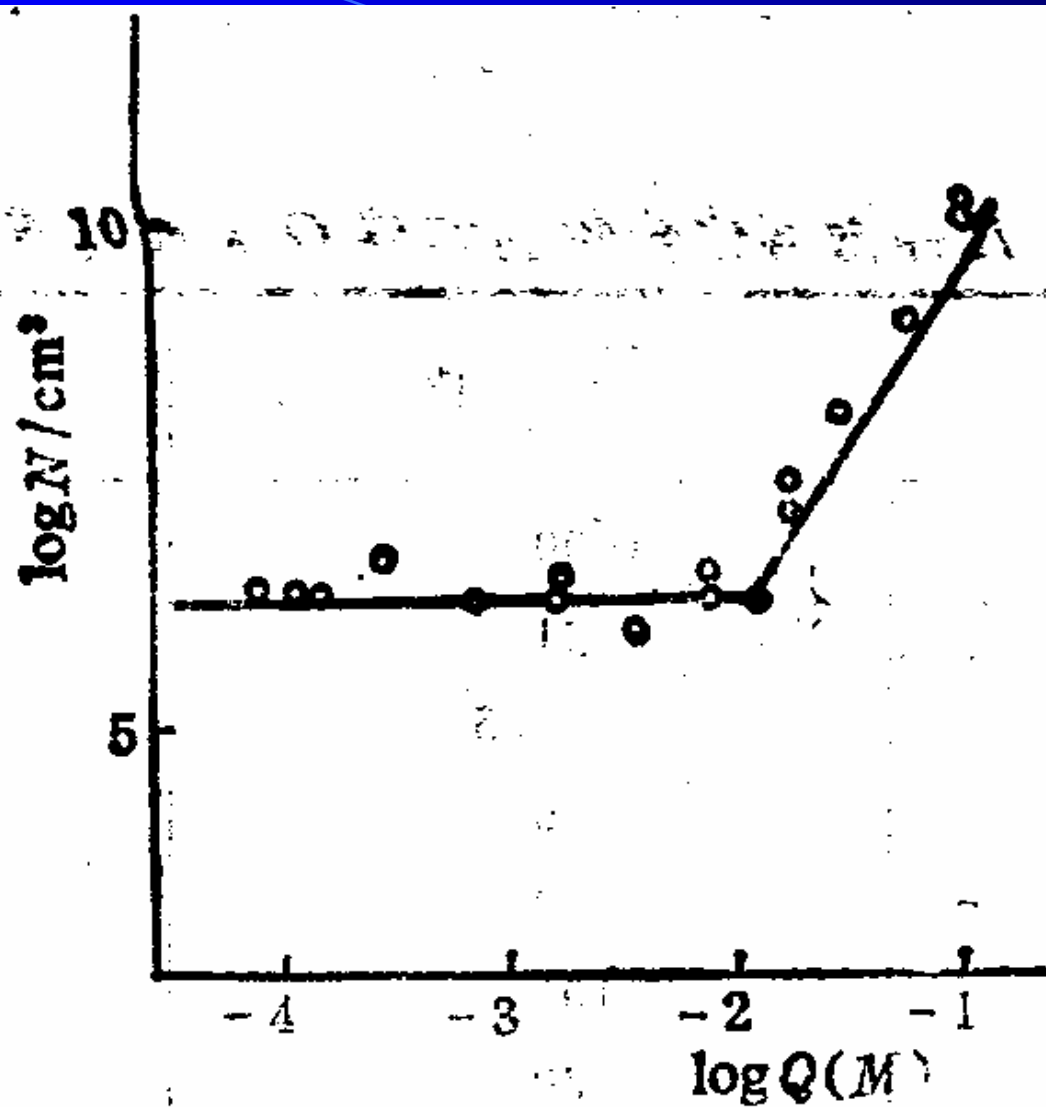
K为常数，与沉淀的性质、介质及温度等因素有关。

(一) 晶形沉淀

1、成核过程

- 这一阶段对于沉淀的性质有重大的影响
- 进行沉淀时形成许多晶核，则所得沉淀为细晶体，难于过滤且污染严重。
- 进行沉淀时形成的晶核较少并且沉淀的生长又较缓慢时，所得沉淀为粗晶体，容易过滤且通常很少沾污。

- 晶体的形成与溶液中过饱和的程度有关。
- 在稍微过饱和的条件下，所生成的晶核数目少，沉淀的结晶过程缓慢。若过饱和达到了某种较高的程度，则沉淀过程迅速地进行。



7-3 沉淀 BaSO_4 时, 溶液浓度 (M) 与晶核数目 (N) 的关系

2、晶体成长

- 成长过程至进行到过饱和现象不再存在为止。即使在这种情况下，沉淀与溶液之间的平衡实质上仍然动态地继续着，由于小晶体比大晶体更易溶解，因此那些与母液保持接触的原始沉淀会发生变化。小晶体不断地溶解，大晶体由此不断生长。

3、沉淀的陈化

- 在分析化学中，把结晶的这一阶段看作沉淀的第三阶段，称为沉淀的陈化（长时间地保持和母液的接触）

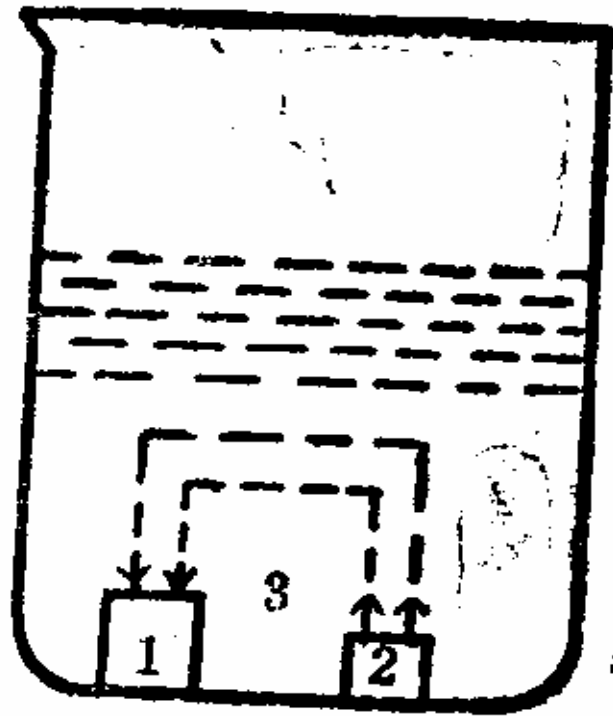


图 7-5 陈化过程

1—大晶粒； 2—小晶粒；
3—溶液

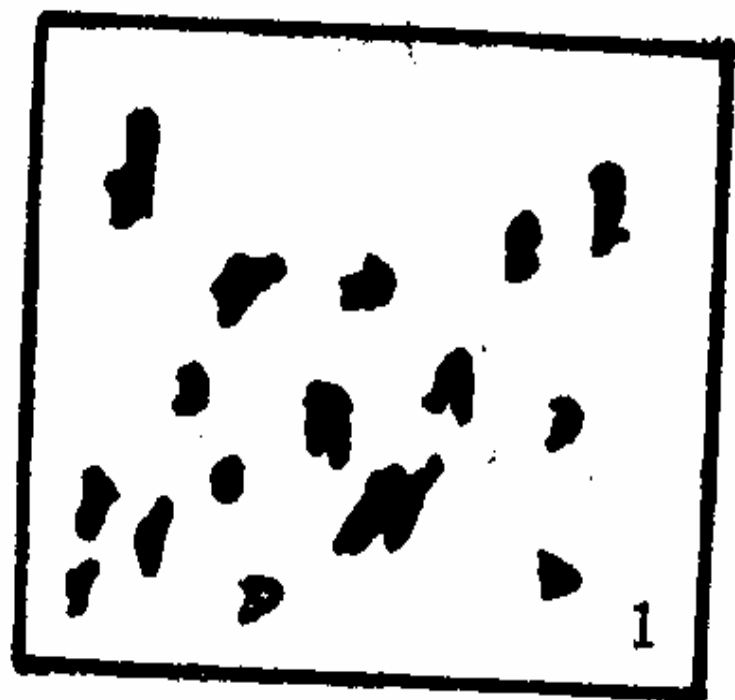


图 7-6 BaSO_4 沉淀的陈化效果
1—未陈化； 2—室温下陈化四天

BaSO_4 沉淀的陈化效果

（二）无定形沉淀（胶体沉淀）

- 在胶体沉淀中，存在着一个从真分子溶液所特征的颗粒到宏观聚集体的连续转变，其中要经过一些只能用超过滤法分离的颗粒。
- 胶体溶液和胶体沉淀的稳定性取决于两种相反作用力的关系：
 - 范德华力使分子间彼此吸引
 - 分子周围的双电层力使分子间相互排斥

- **无定型沉淀类型：** 亲水胶体
疏水胶体

1、亲水胶体

- 对水具有强的亲和力，不易絮凝，洗涤困难，易与许多物质掺和，难以用过滤法分离。
- 亲水胶体有：水合氧化铝、氧化锡、氧化硅

2、疏水胶体

- 对水具有弱的亲合力，并产生聚集体。加入少量合适的电解质时，容易产生絮凝物。因此疏水胶体沉淀纯净得多，且容易过滤。
- 疏水胶体有：氧化银、硫化亚砷