

# 第六章 分析化学中常用的分离方法

## § 6-1 概 述

干扰组分指样品中原有杂质（溶解）或加入试剂引入的杂质，当杂质量少时可加掩蔽剂消除干扰，量大或无合适掩蔽剂时可采用分离的方法。

### 分离完全的含义

- (1) 干扰组分小到不干扰
- (2) 被测组分损失可忽略不计。

### 完全与否用回收率表示

$$\text{回收率} = \frac{\text{分离后测得的量}}{\text{原始含量}} \times 100\%$$

## 对回收率的要求随组分含量不同而不同

含量	回收率
1%以上	99.9%
0.01-1%	99%
0.01% 以下	90%-95%

### 常用的分离方法:

- 沉淀
- 溶剂萃取
- 离子交换
- 色谱分离
- 挥发和蒸馏

## § 6-2 沉淀分离法

### 一. 常量组分的分离

#### 1. 利用生成氢氧化物

##### (1) NaOH 法:

以 NaOH 做沉淀剂，将两性与非两性氢氧化物分开，非两性氢氧化物沉淀下来，两性的留于溶液中。

$\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  不沉淀（以含氧酸根形式存在），其它的沉淀。

NaOH 含  $\text{CO}_3^{2-}$ ，使部分  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  碳酸盐沉淀。

## (2) $\text{NH}_3$ 法： $(\text{NH}_4^+$ 存在)

以  $\text{NH}_3$  做沉淀剂，利用生成氨络合物与氢氧化物沉淀分离，使高价离子与一、二价离子分离。

$\text{Ag}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$  生成络合物， $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$  成离子状态， $\text{Mn}^{2+}$  会有部分沉淀。

加  $\text{NH}_4^+$  的作用：

- ◇ 控制溶液的 pH 8-9, 防止  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀生成。
- ◇  $\text{NH}_4^+$  作抗衡离子，减小氢氧化物对其它金属离子的吸附。
- ◇ 电解质促进胶状沉淀的凝聚。

### (3) 有机碱法

六次甲基四胺加到酸性溶液中 pH : 5-6。

### (4) ZnO 悬浮液法

ZnO 加到酸性溶液中，ZnO 逐渐溶解使溶液 pH 值提高，可用此法控制 pH = 6。

## 2、硫化物沉淀

控制pH可使某些硫化物沉淀，因各硫化物的  $K_{sp, MS}$  不同。

$$[S^{2-}] = \frac{[H_2S]K_{a_1}K_{a_2}}{[H^+]^2}$$

$H_2S$ 饱和时  $[H_2S]=0.1\text{mol/L}$

$[S^{2-}]$ 只与 $[H^+]$ 有关  $[S^{2-}] \propto \frac{1}{[H^+]^2}$

当 $[H^+]=0.3\text{mol/L}$  通 $H_2S$ ，第二组阳离子  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sb^{2+}$ ,  $As^{2+}$  沉淀

当 $pH=8-9$   $NH_3-NH_4^+$  通 $H_2S$   $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  沉淀

### 3、有机沉淀剂

#### (1) 8-羟基喹啉 ( $C_9H_7ON$ )

8-羟基喹啉是具有弱酸弱碱性的两性试剂，除碱金属外，其他的金属离子几乎都能与8-羟基喹啉定量生成沉淀。各种金属离子生成沉淀的pH各不相同，因此控制酸度可使部分金属离子沉淀，另一部分金属离子不生成沉淀，从而达到分离的目的。

例如 在pH=5.0 的HAc-Ac<sup>-</sup>溶液中，Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>等能定量沉淀，而Be<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>等留于溶液中。

## (2) 铜铁试剂

在强酸介质中， $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{V(V)}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Nb(V)}$ 、 $\text{Ta(V)}$ 等能与此试剂定量析出沉淀。

在弱酸介质中，除上述离子外， $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Tl}^{3+}$ 也能与此试剂定量析出沉淀。



## 二、痕量组分的分离和富集

### 1、无机共沉淀分离和富集

#### (1) 利用表面吸附进行共沉淀

CuS沉淀可将 $0.02\mu\text{g}$   $\text{Hg}^{2+}$  从1L 溶液中沉淀出

#### (2) 利用生成混晶

载体 $\text{BaSO}_4$ 将少量 $\text{Pb}^{2+}$ 沉淀下来, 生成 $\text{BaSO}_4\text{-PbSO}_4$  混晶。

## 2、有机共沉淀剂

在灼烧时沉淀剂易除去，吸附作用小，选择性强， $M_r$ 大，体积大，分离效果好。

(1) 利用胶体的凝聚作用进行共沉淀：辛可宁、丹宁、动物胶

(2) 利用形成离子缔合物：甲基紫、孔雀绿、晶品红、次甲基兰。分子量大，在酸性中带正电荷，生成难溶的缔合物。

(3) 利用“固体萃取剂”

微量Ni不能用丁二酮肟沉淀，可用丁二酮肟二烷酯，不溶于水，在水中析出，将微量 $\text{Ni}^{2+}$ 带下来。