

论沉淀污染离子的相对解脱量 与洗涤效率的关系

魏 合 长

(应用化学系)

摘 要

本文通过对几种不同构型的沉淀所受的污染,分别进行了其相对解脱量与洗涤效率的几十次试验探讨。提出并论证了它们之间所存在的污染与解脱在量上的平衡程度的关系问题。同时对Бунзена方程式提出了有实验根据的新的不同见解。

从异相或匀相进行沉淀,由于产生共沉淀和后沉淀现象,引起了所生成沉淀的污染。^[1-3]此等污染除了必须考虑进行沉淀反应时,溶液中所存在的有关离子的性质、浓度及分散度 $(Q-S)/S$,等化学因素和物理条件的改变而改变其污染的程度外,就是按照常规对沉淀进行洗涤,以期达到生产上或分析化学上的规格要求。

按照Бунзена方程式^[4]和以往人们的概念,对沉淀进行洗涤,其目的是要洗去留存于沉淀中的母液。据Бунзена方程式

$$x_n = \left(\frac{a}{a+m} \right)^n x_0$$

式中, x_0 是在一定量体积的母液中杂质原始的浓度,通常指1ml母液中杂质的量; a 是过滤时留存于沉淀中母液的体积(ml); m 是洗涤时所增加的洗涤液的体积(ml); n 是洗涤次数; x_n 是洗涤 n 次后溶质的浓度。

由上式可见,Бунзена方程式的得来,是将 x_0 作为恒定值的条件下,对 a 、 m 作具体定容,然后根据质量守恒,对 x_0 进行不断的稀释,从而推演而得出此方程式。该方程式的推导和概念,忽视了有沉淀与母液共存的体系中,具有化学问题的复杂性,它并不符合本文所提出的有关生产上和实验上的实际结果。通过对几种不同构型的沉淀分别做了几十次的洗涤试验,论证了对沉淀进行洗涤的目的不仅是单纯地对母液进行不断的稀释,而且随着洗涤次数的增加,亦改变了沉淀中污染离子的相对量;在一定范围内,不断进行污染与解脱的异相之间的动态平衡,从而达到洗涤效果的预期目的。

现将几种不同构型的沉淀,其污染离子的相对解脱量与洗涤效率的关系,通过试验进行分述。

本文1987年6月14日收到。

一、实验部分

1. 铬绿 (PbOCr_4 与 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 的混合物) 沉淀

配制1.0M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (化学纯)、0.5M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (化学纯)、1.0M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (化学纯)和0.5M $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (工业纯)等四种试剂溶液。将 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 制成普鲁士兰水浆后,再使铬酸铅在其中进行沉淀(湿法)。将这四种试剂溶液在室温($\sim 25^\circ\text{C}$)下,按表1顺序以不同的体积(ml)在不断搅拌下,得到了不同色泽的四种铬绿沉淀。

表 1

样号	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
I	10	30	50	50
II	10	30	75	75
III	10	30	50	50
IV	10	30	100	100

沉淀混合物放置约16 h, 去大量母液后, 按常规分别每次用100ml蒸馏水进行洗涤(Ⅲ、Ⅳ样号用自来水), 相隔一定洗涤次数, 各收集滤液100ml。从中取50ml蒸干, 用重量法测定50ml滤液中残渣总量, 作为其有关离子(污染)的相对总量, 它在指定洗涤次数时, 包括沉淀中残留的母液中的杂质和沉淀被洗涤解脱的杂质及洗涤液所引入的杂质总量, 以此量度其污染离子的相对解脱量(以下各实验均以50ml滤液同此测定), 其与洗涤次数的相应关系列于表2。

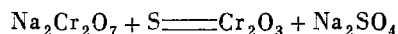
表 2 四种铬绿沉淀其污染离子的相对解脱量 ($\text{mg}/50\text{ml}$) 与洗涤次数 (n) 的相应关系

样号	洗 涤 次 数 n							
	5	10	13	15	17	20	25	30
I	229.3	12.5	5.5	4.1	3.8	3.2	2.4	1.7
II	169.7	12.3	4.4	3.8		2.2	2.8	2.2
III *	171.4	23.3	11.3	8.6		5.8	6.3	6.5
IV *	353.7	26.7	8.8	7.1	5.1	4.9	5.1	3.9

*未扣减50ml自来水中所包含的残渣量3.6mg。

2. 氧化铬绿沉淀 (样号 V)

采用空气-乙炔焰顶吹法生产氧化铬绿时, 经实验室用200g红矾钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 工业纯)与25g硫磺(工业纯)共热后, 其反应:



将生成物捣碎后放入约450ml自来水中, 搅拌均匀并放置约2小时, 过滤并每次用400ml自来水洗涤(与生产上一致), 每次收集滤液400ml, 洗涤相隔一定次数, 取其50ml滤液同上实验测定其残渣量。沉淀污染离子的相对解脱量与洗涤次数的相应关系列于表3。

表 3 氧化铬绿沉淀污染离子的相对解脱量与洗涤次数的相应关系

洗涤次数n	5	10	15	20
相对解脱量(mg/50ml)*	127.6	3.9	2.8	1.9

*未扣减50ml自来水中所包含的残渣量3.6mg(测定方法同上)。

3. 硫酸钡(BaSO_4)沉淀

对两种不同规格要求的硫酸钡沉淀进行了试验, 其一是作为X光透视显影剂之用; 其二一是作为定量分析之用。现将其试验分述如下。

(1) X光透视显影剂 BaSO_4 (沉淀样号Ⅶ):

在生产此产品时曾用30kg工业纯 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 经溶解和阶段处理合格后, 与过量约20%的工业纯 H_2SO_4 进行沉淀, 生成的 BaSO_4 沉淀符合药典的主要规格要求后, 每次用约120kg井水(加热约60℃)进行洗涤, 每隔一定洗涤次数, 取其滤液50ml同上测定其残渣量, 其沉淀污染离子的相对解脱量与洗涤次数的相应关系列于表4。

表 4 X-光透视显影剂 BaSO_4 沉渣污染离子的相对解脱量与洗涤次数的相应关系

洗涤次数n	5	10	15	20	25	28	30
相对解脱量(mg/50ml)*	71.4	34.7	29.6	28.9	27.1	26.1	25.5

*未扣减50ml井水所包含的残渣量29.7mg。

(2) 作定量测定(BaSO_4)沉淀:

称取两份一定量的分析纯 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (样号ⅦⅧ), 分别溶解后, 与过量约20% H_2SO_4 (化学纯)按常规进行沉淀, 并陈化后过滤, 在室温~25℃分别每次用60ml蒸馏水洗涤(样号Ⅶ用自来水), 每相隔一定洗洗涤次数, 各取其50ml滤液同上测定其残渣量。其沉淀污染离子的相对解脱量与洗涤次数的相应关系列于表5。

表 5 BaSO_4 沉淀污染离子的相对解脱量($10^{-1}\text{mg}/50\text{ml}$)与洗涤次数的相应关系*

样 号	洗 涤 次 数 n						
	5	10	13	15	20	25	30
Ⅶ	4	5	5	3	4	4	4
Ⅶ**	32	33	34	30	30	34	42

*均未扣减50ml蒸馏水中总残量 $2 \times 10^{-1}\text{mg}$ 。

**自来水中为3.6mg。

根据表2—5实验所测数值, 以洗涤每相隔5次, 各计算其洗涤效率(即倍数关系值)列于表6。

表 6 实验1—3测定结果所计算的洗涤效率(倍数关系值)

样号	X_5/X_{10}	X_{10}/X_{15}	X_{15}/X_{20}	X_{20}/X_{25}	X_{25}/X_{30}
I	18.4	3.1	1.3	1.3	1.4
II	13.8	3.2	1.7	0.8	1.3
III	7.4	2.7	1.5	0.9	1.0
IV	13.2	3.7	1.4	1.0	1.3
V	7.1	1.4	1.5		
VI	2.1	1.2	1.0	1.0	1.0
VII	0.8	1.7	0.8	1.0	1.0
VIII	1.0	1.1	1.0	0.9	0.8

根据各实验 a 与 m 的体积, 按实验顺序分别为: $a \approx 10 \text{ ml}$, $m \approx 100 \text{ ml}$, $a \approx 20 \text{ ml}$, $m \approx 400 \text{ ml}$; $a \approx 10 \text{ L}$, $m \approx 120 \text{ L}$ 和 $a \approx 4 \text{ ml}$, $m \approx 60 \text{ ml}$. 将以上数值分别代入 Бунзена 方程式, 计算其方程式中 x_n 与 n 的相应值, 列于表 7.

表 7 Бунзена方程式中的 x_n (表中数值的 x_0 倍) 与 n 的相应值

样号*	洗 涤 次 数 n					
	5	10	15	20	25	30
I	6.2×10^{-6}	3.9×10^{-11}	2.4×10^{-16}	1.5×10^{-21}	9.3×10^{-27}	5.8×10^{-32}
II	6.2×10^{-6}	3.9×10^{-11}	2.4×10^{-16}	1.5×10^{-21}	9.3×10^{-27}	5.8×10^{-32}
III	6.2×10^{-6}	3.9×10^{-11}	2.4×10^{-16}	1.5×10^{-21}	9.3×10^{-27}	5.8×10^{-32}
IV	6.2×10^{-6}	3.9×10^{-11}	2.4×10^{-16}	1.5×10^{-21}	9.3×10^{-27}	5.8×10^{-32}
V	2.5×10^{-7}	6.0×10^{-14}	1.5×10^{-20}	3.6×10^{-27}		
VI	2.7×10^{-6}	7.2×10^{-12}	1.9×10^{-17}	5.2×10^{-23}	1.4×10^{-28}	3.8×10^{-34}
VII	9.2×10^{-7}	8.4×10^{-13}	7.8×10^{-19}	7.2×10^{-25}	6.6×10^{-31}	6.1×10^{-37}
VIII	9.2×10^{-7}	8.4×10^{-13}	7.8×10^{-19}	7.2×10^{-25}	6.6×10^{-31}	6.1×10^{-37}

* 样号 I 至 IV 中各 x_0 不同, 样号 VII 与 VIII 中各 x_0 不同.

再根据表 7 的数值, 以洗涤每相隔五次, 分别以 Бунзена 方程式各计算其洗涤效率 (即倍数关系值) 列于表 8.

表 8 按 Бунзена 方程式计算的洗涤效率

样号	x_5/x_{10}	x_{10}/x_{15}	x_{15}/x_{20}	x_{20}/x_{25}	x_{25}/x_{30}
I	1.6×10^5	1.6×10^5	1.6×10^5	1.6×10^5	1.6×10^5
II	1.6×10^5	1.6×10^5	1.6×10^5	1.6×10^5	1.6×10^5
III	1.6×10^5	1.6×10^5	1.6×10^5	1.6×10^5	1.6×10^5
IV	1.6×10^5	1.6×10^5	1.6×10^5	1.6×10^5	1.6×10^5
V	4.1×10^6	4.1×10^6	4.1×10^6		
VI	3.7×10^5	3.7×10^5	3.7×10^5	3.7×10^5	3.7×10^5
VII	1.1×10^6	1.1×10^6	1.1×10^6	1.1×10^6	1.1×10^6
VIII	1.1×10^6	1.1×10^6	1.1×10^6	1.1×10^6	1.1×10^6

二、结果与讨论

从本文上述实验所得结果, 可以得出下列几点看法.

1. 对沉淀进行洗涤, 其目的不仅是单纯除去留存于沉淀中的母液, 即不能按照 Бунзена 方程式的推导和概念, 单纯地从质量守恒 (以 x_0 为恒定值) 和对 x_0 不断稀释的物理意义去考虑问题. 此点可由实验所得的表 2—5 的数值, 与由 Бунзена 方程式计算所得的表 7 中的 x_n 与 n 的相应数值相比较, 可以明显的看出, 随着洗涤次数的增加, 其相应的数量级相差愈为悬殊; 再由实验测定计算所得的洗涤效率的数值 (表 6), 与由 Бунзена 方程式计算所得的洗涤效率的相应数值 (表 8) 比较, 更可明显地看出, 前者 (除表 6 中样号 VII、VIII 外) 其洗涤效率 x_5/x_{10} 至 x_{10}/x_{15} 改变较大, x_{10}/x_{15} 至 x_{15}/x_{20} 改变较小, 而 x_{20}/x_{25} 至 x_{25}/x_{30} 则改变不大, 后者 (表 8) 则均为恒定值, 且均为 10^5 — 10^6 倍, 此与实验结果相差的数量级甚为悬殊, 即相差 10^5 — 10^6 倍, 说明不能忽视在有沉淀与母液共存的体系中, 洗涤时具有化学问题的复杂性.

2. 将表2至表4的数值分别绘制其污染离子的相对解脱量与洗涤次数的相应关系曲线时, 便可发现它们具有一个共同的相类似的曲线特性: 其一, 可以非常明显的看出一个有趣的问题, 当它们绕横轴(x)转动 180° 时, 则相似于吸附等温线^[5], 其吸附明显的增量, 则反向相似于解脱明显的减量, 其吸附暂趋于饱和量, 则反向相似于解脱暂趋于恒定量。据此, 可以用一个实验数学公式来表示其污染离子的相对解脱量 C_d 随着洗涤次数 n 的增加而改变的关系, 以简式表示为

$$\sqrt{C_d} = \bar{K} \frac{1}{\sqrt{n}}$$

它与Freundlich吸附等温性的数学表达简式 $C_s = K \cdot \sqrt{C_l}$ 的关系 $C_d \approx C_l$, 所以 $\bar{K} = (C_s/K) \cdot \sqrt{n}$ 。式中 C_s 为沉淀所吸附溶质的浓度(即单位重量的沉淀所吸附溶质的重量), C_l 为溶液中溶质的浓度(亦即在洗涤时污染离子的相对解脱量 $C_d \approx C_l$), 常数 K 取决于沉淀及被吸附物质的性质。实验上的洗涤效率与计算所得曲线的 $(n+4)$ 的效率相同。其论证见曲线图1。

在既定条件下, C_d 对 n 画得的洗脱等温线,

一般外观如图1所示。从图中可看出洗脱程度对洗涤次数的变化率在 $5 \geq n \geq 1$ 时很大, 在 $n > 5$ 时比较小, n 越大变化越小。如果将横坐标 n 向左移动4时, 图1则与上述所得的曲线图(略)很相似。所以, 实验上的洗涤效率与计算所得的洗脱等温线的 $(n+4)$ 效率相同。其二, 对本文有关生产上的沉淀来说, 可以明显的预示洗涤效率问题, 当沉淀洗涤次数在第5—10次时其相对解脱量具有非常明显的突降, 此说明若要使所得沉淀或产品少受污染, 从洗涤效率角度而言至少要洗涤10次, 此是必要的条件, 也是最有效的; 在第10—15次时, 其相对解脱量降低得较为缓慢, 而在第10次(或其附近)则为其

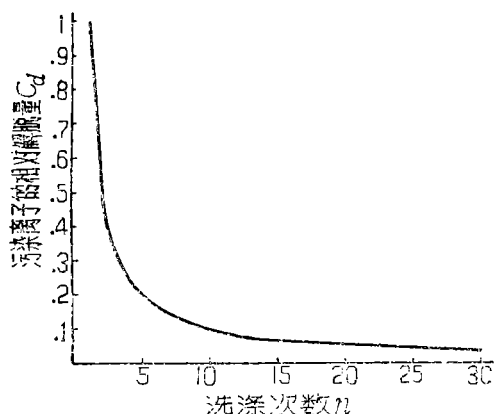


图1 实验上的洗涤等温线的数学简式 $\sqrt{C_d} = \bar{K} n^{-1/2}$ 的近似曲线

转折点, 此说明若要使沉淀得到相对比较纯净时, 应该进行等11次(表2、3)或第15次(表4)的洗涤, 此是充分的条件。笔者以实验结果应用于生产实际时亦得到了证实, 此两项生产的沉淀洗涤在第10次时, 其滤液尚可定性地检验出有微量的 SO_4^{2-} 离子, 而绝大部分样号的洗涤是在第11至13次区间内, 其滤液就检验不出有 SO_4^{2-} 离子, 所以实验与生产上的结果是一致的; 在第15次以后, 其相对解脱量降低得最为缓慢, 故若再盲目进行洗涤, 其效果则适得其反(讨论4), 且将会浪费时间和洗涤液, 对生产而言还将拖长生产周期。所以从其结果亦可以得到有益的启示, 则可以防止洗涤的盲目性。

3. 表5的数值与表2至表4的数值相比较, 可以看出, 在污染离子的相对解脱量上及其曲线特性方面则有所不同。其原因是由于试剂或原料的纯度及其浓度不同所引起, 即由于存在沉淀与母液体系中污染离子的种类及其浓度的多寡不同而异, 亦即受污染程度的不同而异。由实验可知, 前者所受污染甚少(洗涤至第5次已达洗涤效果), 后在受污染程度则较

为严重,因而决定了产生共沉淀和后沉淀的现象,在量的程度上亦完全不同,因此当进行洗涤时,其污染离子的相对解脱程度,在量的关系上也有所不同,此时说明受污染严重性与否,决定了是否能形成如上所述曲线特性的先决条件问题。其次是沉淀吸附污染离子是否达到在量上趋于饱和的程度,决定了其能否形成该曲线特性的充分条件问题。以上见解是从实验上与Freundlich公式及其相应的吸附等温线的关系上得到验证的。但是从理论上深入地加以解释,尚有待进一步探索研究,因为沉淀及其污染的形成是一个比较复杂的过程。

4. 沉淀用洗涤液在一定洗涤次数范围内,其污染离子与洗涤液中有关离子产生了吸附解脱交换现象,如表3、4所示,系采用自来水和井水作为外参相对标准量,进行洗涤试验时,当其达到吸附解脱交换在量上的饱和时,即污染与解脱在量上达到了平衡时,若再进行洗涤便出现了负量值,则分别少于50ml自来水和井水中的残渣量,此则说明沉淀污染离子与自来水、井水中某些离子(例如 Ca^{2+} 等抗衡离子)进行了交换,而使沉淀又产生了污染,其洗涤效果则适得其反。在表5中Ⅷ样号用自来水洗涤时,在第26—27次前均出现负量值,此亦同上得到了论证,而Ⅷ样号用蒸馏水洗涤时则未发现此现象,其相对解脱量均在 $2 \times 10^{-1} \text{mg}$ 上下变动 $\pm 0.1 \text{mg}$,则在万分之一分析天平称量误差的范围之内。据此,同样论证了如讨论1、2所述不能忽视具有化学问题的复杂性,及防止洗;的盲目性,並说明了对于某一定型的沉淀的污染,除了来源于与其接触的母液所含的有关离子(可溶性杂质)及其浓度外,而洗涤液的成分及其浓度,也将决定是否使污染离子得以解脱,或适得其反产生了吸附交换而受污染的重要因素。另一方面亦证实了在重量分析时,欲测成分在被沉淀分离之前,需考虑试样或原料的纯度,必要时需进行干扰定量结果的成分的分离,並创造使沉淀能得到纯净的介质及沉淀条件,然后按常规对沉淀进行有效的洗涤,洗涤液的成分及其浓度应注意选择,以期达到几乎完全除去污染离子,获得合乎重量分析(或产品)要求的沉淀。

以上几点见解,其特点是从量的概念关系上分别进行了几十次的实验探讨,它指出了关于沉淀污染离子的相对解脱量与洗涤效率的关系,及其所涉及的有关бульона方程式等问题的看法,论证並符合了有关此方面理论和实验的问题。到目前为止,尚未见到如本文方面的报导。特别是对本课题从机理上的探讨,目前尚缺乏成熟的理论,尚有待人们进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Laitinen, H.A., *Chemical Analysis*, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, (1960), 165—181.
- [2] 武汉大学主编, 分析化学, 高等教育出版社, (1982), 397—422.
- [3] Salutsky, M.L. and Willard, H.H. *Precipitation From Homogeneous Solution*, John Wiley & Sons, Inc. New York, (1959), 107—112.
- [4] Крешов, А.Л., *Основы Аналитической Химии*, Книга II, Госхимиздт Москва, (1961), 350—351.
- [5] Hamiltom, L.E. And Simpson, S.G. *Quantitative Chemical Analysis*, 12th ed. The Macmillan Company, New York, (1964), 324—326, 353—355.

The Relation between Relative Trip Amount of Ions Contaminating the Precipitates and Washing Efficiency

Wei Hechang

Abstract

This paper demonstrates, based on dozens of respective experiments, the relation between relative trip amount of ions contaminating the precipitates of various configurations and washing efficiency.

It also demonstrates the quantitative extent of balance between contaminated ions and tripping ions, and thus poses a new view which is based on experiments and differs from that of Бунзена equation.

This paper will be helpful for those worked in the fields of chemical engineering, medicinal production, and quantitative analysis.