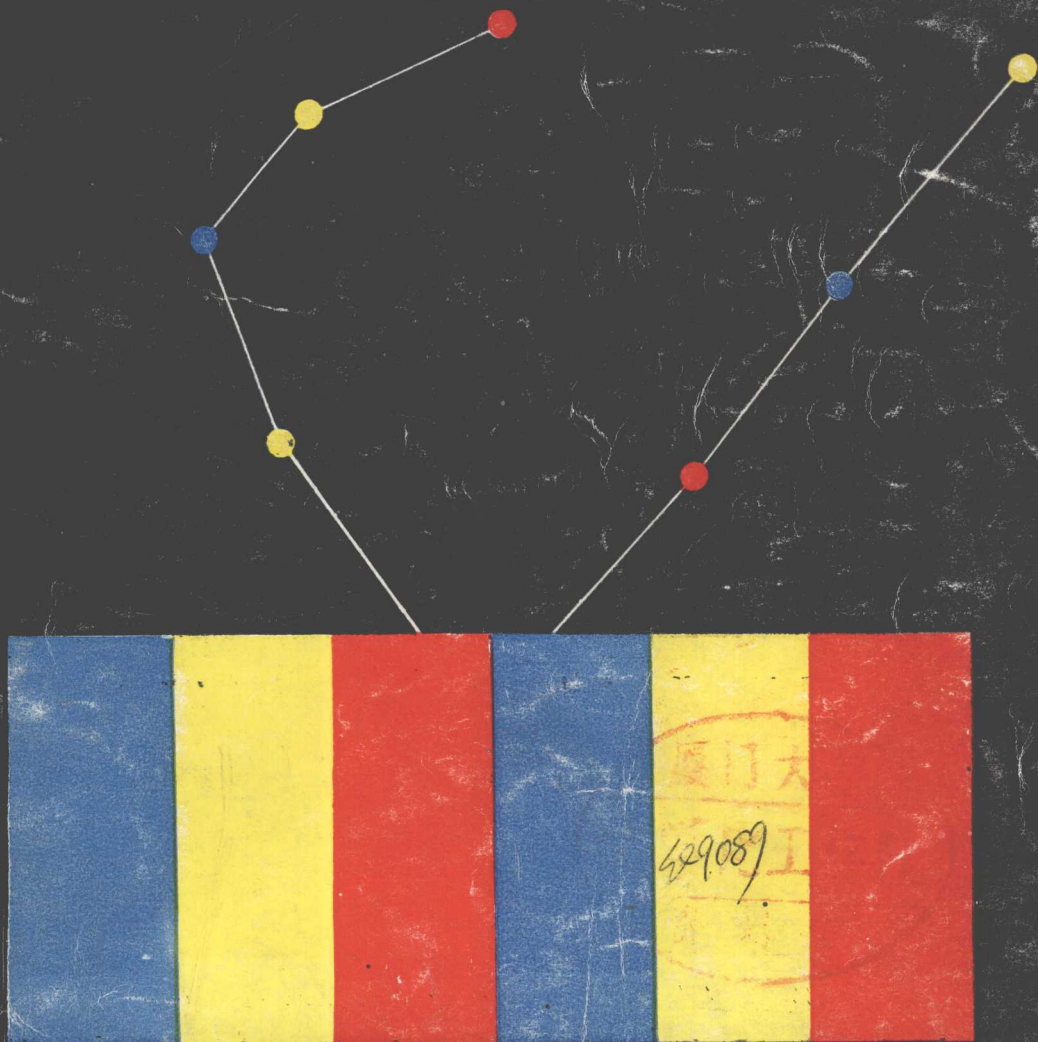


元素的分离和 分光光度测定

马钦科 (波) 著

郑用熙 等 译



山西高校联合出版社

元素的分离和分光光度测定

[波] Z· 马钦科 著
· 郑用熙 关 英 冯克聪 译
郑 用 熙 校

山西高校联合出版社

(晋)新登字8号

元素的分离和分光光度测定

郑用熙 关 英 冯克聪 译

山西高校联合出版社出版发行(太原南内环街31号)
太原机械学院印刷厂印刷

开本: 787×1082 1/16 印张: 27 字数: 824 千字
1992年3月第1版 1992年3月太原第1次印刷
印数: 1—850 册

ISBN 7-81032-118-1

0·12 定价: 14.50 元

序 言 (节译)

这本专著和我十二年前所写的那本比较起来,有很大不同。很多过时的见解和参考文献已摒弃;另一方面,又介绍了大批新的方法。截至1985年初的文献均已涉及,某些方面还添加了更新的文献。

因为分离在提高分光光度测定元素的选择性和灵敏度上都起重要作用,所以本书更加注重分离方法。

最近几年已提出很多灵敏的分光光度方法。提高分光光度测定灵敏度的主要进展在于广泛应用三元显色体系。首先值得提及的是可萃取的或可浮选的和碱性染料生成的离子缔合络合物,以及很多金属和显色试剂及阳离子表面活性剂所生的三元化合物。另外,还引进了一些新的试剂,如5-Br-PADAP、硫代米蚩酮及呈色的大环化合物等。当然,很多较老的试剂(如双硫脲、PAN、偶氮胂Ⅲ、硫氰酸盐)在元素的分光光度测定中仍在起重要作用。

由于主要在灵敏度和选择性方面的这些新成就,使分光光度法在痕量分析中很有用,分光光度法在环境研究、生物学、地质学、很多工业分支、以及其它分析领域中都是很重要的。……

作 者

· 华沙, 1985年7月

英译本前言

马钦科教授原先所写的在无机试样中元素的分光光度测定的书，声誉很高，已译成英文、中文等各种文字出版，他现在编著的这本新书，完全不负前书的盛名。一如既往，本书的特色仍在于完善的文献工作，对该领域中已经作过(和还在继续进行)的大量工作进行批判性的评价，完全赶上时代的全面评述，以及对经受过考验的方法的挑选。有幸继续和他协作，本人深感荣幸。

R. A. Chalmers
(阿贝庭大学)

中译本译者的话

五年前，当马钦科教授著：《元素的分光光度测定》中文版出版后，在很短的时间内，就销售一空，足见该书在我国深受读者的欢迎。很多读者纷纷来信要求重印。由于种种原因，未能使读者如愿。

1986年，马钦科教授又出了新的英文版本：《元素的分离和分光光度测定》，在国际上很快就获得好评。这一新版本，不但突出了分离方法，还用周期表图示各种分离方法及各种显色试剂的适用范围，成为该书的一大特色。新书和前书相比，在其它方面，也都作了更新、增删和修订，删去很多过时的见解，增补了很多新的方法，例如具有高灵敏度的胶束增溶分光光度法及其它三元显色体系，介绍了新的高选择性、高灵敏度的试剂，同时用直到1986年初为止的新参考文献，更新掉大批旧文献，使本书赶上时代。

我们希望，现在奉献给广大读者的这份新的中文版本，将在更高的层次上满足大家的需求。

遵照马钦科教授的来信嘱托，“希望在中译版中增补相应的中文文献”，因我国学者近年来在元素的分离和分光光度测定方面的著作很多，限于本书篇幅，仅在第一、二、三章，列出我国学者编著的专著。

本书译者分工，第一~十四章由郑用熙译，第十五~三十八章由关士英译，第三十九~六十一章由冯克聪译。全书由郑用熙校。我们恳切希望读者对译文提出批评指正。

郑用熙 1988. 10. 20. 于清华大学

常用略语

BPHA	N-苯甲酰-N-苯胺
BPR	溴连苯三酚红
5-Br-PADAP	2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚
CAS	铬天青 S
CP	十六烷基吡啶鎓离子(或它的盐)
CTA	十六烷基三甲铵离子(或它的盐)
CV	结晶紫
DAM	二安替比林甲烷
DAPM	二安替比林基丙基代甲烷
DCTA	1,2-二氨基环己烷-N,N,N',N'-四乙酸; 氨羧配位剂IV; DCyTA; CyDTA
DDTC	二乙基二硫代氨基甲酸盐; 二乙基氨羧酸盐
DMF	二甲基甲酰胺
DMSO	二甲亚砜
DTPA	二亚乙基三胺五乙酸
EDTA	乙二胺四乙酸; 氨羧配位剂I; 或其二钠盐, 又名氨羧配位剂III
EGTA	乙二醇双乙胺醚-N,N,N',N'-四乙酸
HDEHP	二(2-乙基己基)磷酸
HTTA	噻吩甲酰三氟丙酮
MB	亚甲基蓝
MIBK	甲基异丁基(甲)酮; 4-甲基戊酮-2
NTA	氨三乙酸; 氨羧配位剂I
oxine	8-羟基喹啉; 醒星
PAN	1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚
PAR	4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚
phen	1,10-菲洛林
PV	邻苯二酚紫
REE	稀土元素
SPADNS	2-(4-磺酸苯偶氮)铬变酸
TAM	2-(2-噻唑偶氮)-5-二甲氨基苯酚
TAN	1-(2-噻唑偶氮)-2-萘酚
TAR	4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚
TBP	磷酸三(正)丁酯
TEA	三乙醇胺
TEHPO	三(2-乙基己基)膦化氧

TMK	硫代米蚰
TOA	三辛胺
TOPO	三(正)辛基磷化氧
TPPO	三苯基磷化氧
TPTZ	2, 4, 6-三(2-吡啶基)-对称-三嗪
XO	二甲酚橙
zeph	十四烷基二甲基苄基铵离子(或它的盐)

目 录

第一部 通 论

第一章	元素的分离和预浓集	(1)
1.1	溶剂萃取	(1)
1.2	沉淀法	(9)
1.3	挥发法	(15)
1.4	离子交换剂和其它吸附剂	(18)
	参考文献	(23)
第二章	分光光度分析的原理和实践	(34)
2.1	导言	(34)
2.2	颜色和分子结构	(35)
2.3	吸收定律	(36)
2.4	光电仪器	(38)
2.5	分光光度法	(40)
2.6	分光光度法的灵敏度	(42)
2.7	分光光度法的精密度和准确度	(45)
2.8	分光光度法的选择性	(46)
2.9	在分光光度法中采用的显色体系	(49)
2.10	分光光度测定	(51)
	参考文献	(54)
第三章	分光光度试剂	(61)
3.1	双硫脲及其相关试剂	(61)
3.2	偶氮试剂	(65)
3.3	三苯甲烷试剂	(70)
3.4	吡吨试剂	(71)
3.5	非螯合型有机试剂	(72)
3.6	二硫代氨基甲酸(氨羧酸)盐类	(76)
3.7	8-羟基喹啉及其衍生物	(77)
3.8	其它有机试剂	(79)
3.9	无机试剂	(80)
	参考文献	(82)

第二部 个别元素的分离和测定方法

第四章	碱金属	(89)
-----	-----	------

4.1	碱金属的离析和分离	(90)
4.2	锂的测定	(90)
4.3	钠的测定	(91)
4.4	钾的测定	(91)
4.5	铷和铯的测定	(92)
	参考文献	(92)
第五章	铝	(95)
5.1	分离方法	(95)
5.2	测定方法	(96)
	参考文献	(100)
第六章	镨	(104)
6.1	分离方法	(104)
6.2	测定方法	(105)
	参考文献	(109)
第七章	铈	(112)
7.1	分离方法	(112)
7.2	测定方法	(113)
	参考文献	(118)
第八章	铈	(122)
8.1	分离方法	(122)
8.2	测定方法	(123)
	参考文献	(126)
第九章	铈	(129)
9.1	分离方法	(129)
9.2	测定方法	(130)
	参考文献	(134)
第十章	硼	(137)
10.1	分离方法	(137)
10.2	测定方法	(138)
	参考文献	(143)
第十一章	溴	(147)
11.1	溴和溴化物的分离	(147)
11.2	溴和溴化物的测定	(147)
11.3	溴酸盐和高溴酸盐的测定	(149)
	参考文献	(149)
第十二章	镉	(151)
12.1	分离方法	(151)
12.2	测定方法	(152)
	参考文献	(156)

第十三章 钙	(159)
13.1 分离方法	(159)
13.2 测定方法	(160)
参考文献	(163)
第十四章 碳	(167)
14.1 氰化物的分离	(167)
14.2 氰化物的测定	(167)
14.3 其它含碳化合物的分离和测定	(169)
参考文献	(170)
第十五章 铈	(174)
15.1 分离方法	(174)
15.2 测定方法	(174)
参考文献	(176)
第十六章 氟	(178)
16.1 氯化物和氟的分离	(178)
16.2 氯化物和氟的测定	(178)
16.3 其它氟化合物的测定	(182)
参考文献	(183)
第十七章 铬	(186)
17.1 分离方法	(186)
17.2 测定方法	(187)
参考文献	(191)
第十八章 钴	(195)
18.1 分离方法	(195)
18.2 测定方法	(196)
参考文献	(203)
第十九章 铜	(209)
19.1 分离方法	(209)
19.2 测定方法	(210)
参考文献	(217)
第二十章 氟	(223)
20.1 分离方法	(223)
20.2 测定方法	(224)
参考文献	(229)
第二十一章 镓	(233)
21.1 分离方法	(233)
21.2 测定方法	(234)
参考文献	(237)

第二十二章 锆	(241)
22.1 分离方法	(241)
22.2 测定方法	(242)
参考文献	(245)
第二十三章 金	(248)
23.1 分离方法	(248)
23.2 测定方法	(249)
参考文献	(251)
第二十四章 钨	(255)
24.1 分离方法	(255)
24.2 测定方法	(256)
参考文献	(259)
第二十五章 碘	(262)
25.1 碘和碘化物的分离	(262)
25.2 碘和碘化物的测定	(262)
25.3 碘酸盐和高碘酸盐的测定	(264)
参考文献	(265)
第二十六章 铀	(267)
26.1 分离方法	(267)
26.2 测定方法	(267)
参考文献	(270)
第二十七章 铁	(272)
27.1 分离方法	(272)
27.2 测定方法	(273)
参考文献	(281)
第二十八章 铅	(287)
28.1 分离方法	(287)
28.2 测定方法	(288)
参考文献	(291)
第二十九章 镁	(294)
29.1 分离方法	(294)
29.2 测定方法	(295)
参考文献	(299)
第三十章 锰	(302)
30.1 分离方法	(302)
30.2 测定方法	(303)
参考文献	(308)
第三十一章 汞	(311)
31.1 分离方法	(311)

31.2	测定方法	(312)
	参考文献	(315)
第三十二章	钼	(319)
32.1	分离方法	(319)
32.2	测定方法	(320)
	参考文献	(324)
第三十三章	镍	(330)
33.1	分离方法	(330)
33.2	测定方法	(331)
	参考文献	(336)
第三十四章	铌	(340)
34.1	铌和钽的分离	(340)
34.2	测定方法	(341)
	参考文献	(345)
第三十五章	氮	(350)
35.1	以氨的形式分离氮的方法	(350)
35.2	氨的测定方法	(350)
35.3	亚硝酸盐测定方法	(353)
35.4	测定硝酸盐的方法	(354)
35.5	其它氮化合物的测定	(356)
	参考文献	(357)
第三十六章	钨	(362)
36.1	分离方法	(362)
36.2	测定方法	(363)
	参考文献	(364)
第三十七章	氧	(367)
37.1	氧的测定	(367)
37.2	臭氧的测定	(367)
37.3	过氧化氢的测定	(368)
	参考文献	(368)
第三十八章	钇	(371)
38.1	分离方法	(371)
38.2	测定方法	(372)
	参考文献	(376)
第三十九章	磷	(381)
39.1	正磷酸根的分离方法	(381)
39.2	正磷酸根的测定方法	(382)
39.3	其它磷化合物的分离和测定	(385)
	参考文献	(385)

第四十章 铂	(391)
40.1 铂系金属的离析和分离方法	(391)
40.2 测定方法	(393)
参考文献	(395)
第四十一章 稀土元素(镧系元素及钇)	(399)
41.1 分离方法	(399)
41.2 测定方法	(400)
参考文献	(404)
第四十二章 铈	(410)
42.1 分离方法	(410)
42.2 测定方法	(411)
参考文献	(414)
第四十三章 铈	(418)
43.1 分离方法	(418)
43.2 测定方法	(419)
参考文献	(421)
第四十四章 钇	(424)
44.1 分离方法	(424)
44.2 测定方法	(425)
参考文献	(428)
第四十五章 铈	(431)
45.1 分离方法	(431)
45.2 测定方法	(432)
参考文献	(434)
第四十六章 铈	(437)
46.1 分离方法	(437)
46.2 测定方法	(438)
参考文献	(440)
第四十七章 硅	(444)
47.1 分离方法	(444)
47.2 测定方法	(445)
参考文献	(448)
第四十八章 银	(452)
48.1 分离方法	(452)
48.2 测定方法	(453)
参考文献	(456)
第四十九章 铟和铊	(459)
49.1 分离方法	(459)
49.2 铟的测定	(460)

49.3	钡的测定	(460)
	参考文献	(461)
第五十章	硫	(464)
50.1	分离方法	(464)
50.2	测定方法	(464)
	参考文献	(471)
第五十一章	钼	(476)
51.1	分离方法	(476)
51.2	测定方法	(476)
	参考文献	(478)
第五十二章	碲	(481)
52.1	分离方法	(481)
52.2	测定方法	(482)
	参考文献	(485)
第五十三章	铊	(489)
53.1	分离方法	(489)
53.2	测定方法	(490)
	参考文献	(493)
第五十四章	铋	(496)
54.1	分离方法	(496)
54.2	测定方法	(497)
	参考文献	(500)
第五十五章	锡	(504)
55.1	分离方法	(504)
55.2	测定方法	(505)
	参考文献	(509)
第五十六章	钛	(513)
56.1	分离方法	(513)
56.2	测定方法	(514)
	参考文献	(519)
第五十七章	钨	(524)
57.1	分离方法	(524)
57.2	测定方法	(525)
	参考文献	(528)
第五十八章	铀	(531)
58.1	分离方法	(531)
58.2	测定方法	(532)
	参考文献	(533)

第五十九章 钒	-----	(542)
59.1 分离方法	-----	(542)
59.2 测定方法	-----	(543)
参考文献	-----	(550)
第六十章 锌	-----	(556)
60.1 分离方法	-----	(556)
60.2 测定方法	-----	(557)
参考文献	-----	(560)
第六十一章 锆和铪	-----	(564)
61.1 分离方法	-----	(564)
61.2 测定方法	-----	(565)
参考文献	-----	(570)

第一部 通论

第一章 元素的分离和预浓集

分光光度测定特定元素，通常要先把它们从试样的主要组份（基体）和其它元素中分离出来，在高纯物质中作痕量分析，在和基体分离的同时，还包括将痕量组份浓集（富集）。分离的方法通常能使溶液中被测的特定元素，在不含干扰元素的情况下被测定。预浓集和分离元素的一般方法，已经在一些出版物^[1-13]中简要地介绍过。

本章讨论下列分离方法及预浓集方法：溶剂萃取、沉淀及用收集剂共沉淀、挥发法、离子交换分离。这些方法不仅可用于分光光度法，还可以与其它测定方法联用。

1.1 溶剂萃取

为分离及预浓集元素用的萃取过程及萃取方法，在若干种专著^[14-20]和评述文章^[20-33]中都有叙述。已经出版了一本自1945年至1972年间无机化合物萃取的详尽无遗的文献目录集^[76]。

溶剂萃取分离是基于元素及其化合物在两个互不混溶的液相中溶解度的差别。通常原始相是水，而第二相是一种和水互不混溶的有机溶剂。较常见的有机溶剂的某些性质列于表1-1。萃取通常是快速而简便的方法，它仅需要十分简单的仪器。

溶出（重萃取，反萃取，洗涤）包括把元素从有机萃取液中萃取回到水相中。

萃取率，亦即，一种型体自水相转移到有机相中去的程度，是用分配（或萃取）系数 D ，这个名词来定义的。 D 是萃取到达平衡时元素在有机相中的总浓度（ $\sum C_o$ ，亦即所有存在形式的浓度的和）和在水相中的总浓度（ $\sum C_{aq}$ ）的比值。

$$D = \frac{\sum C_o}{\sum C_{aq}}$$

萃取率（ E ）的表达式为：

$$E = \frac{100 \cdot D}{D \cdot (V_{aq}/V_o)} \%$$