

阴离子测定手册

[英] W.J.威廉斯 著 曲长菱 齐大勇 陈乐恬 译

冶金工业出版社

阴离子测定手册

主编：陈仁、陈德明 副主编：陈德明、陈大德、陈德明、陈

化学工业出版社

阴离子测定手册

〔英〕 W.J.威廉斯 著

曲长菱 齐大勇 陈乐恬 译

洪水皆 周天泽 校

冶金工业出版社

内 容 简 介

本书是根据英国巴特沃兹公司 (Butterworths) 的《Handbook of Anion Determination》一书翻译的。

全书共分四篇, 系统地介绍了包括一般阴离子、卤素阴离子、磷氧阴离子和含硫阴离子在内的共70多种无机和有机阴离子的各种分离和测定方法及110多种实用操作步骤。对有关理论问题和较新进展也作了论述。介绍的分析方法有: 重量法, 滴定法, 光谱法 (紫外和可见分光光度法及红外光谱法等), 电化学分析法, 催化法, 动力学法, 纸色谱法, 薄层色谱法, 气相色谱法, 高效液相色谱法, 放射化学法及热分析法等。此外, 还介绍了自动分析法的一些内容。此书可供冶金、地质、化工、环保、水文、农业、食品和医药等方面的分析人员以及大专院校分析专业的师生参考。

阴离子测定手册

[英] W.J.威廉斯 著
曲长菱 齐大勇 陈乐恬 译
洪水皆 周天泽 校
责任编辑 许晓海

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

轻工业出版社印刷厂印刷

•

850×1168 1/32 印张 24 3/4 字数 658 千字

1987年9月第一版 1987年9月第一次印刷

印数00,001~3,100册

统一书号: 15062·4262 定价7.15元

译者的话

这是一本系统介绍阴离子测定的书，在国际上享有一定的声誉。作者在整理原始资料的基础上，讨论了70多种无机阴离子和有机阴离子的分离和测定方法，以及110多种阴离子的实用方法。论述了各种阴离子的离子状态、反应性能等理论问题及有关研究的新进展。

在分析化学中，阴离子测定是一个薄弱环节，但在许多科学技术领域中（例如冶炼、水文、环保、试剂、医药等行业）阴离子的测定却具有普遍性，特别是在冶金方面，许多稀有金属（如钨、钼、钒、钇、铈）常以阴离子的形态出现。然而，有关阴离子测定及其性质的专著却很少，资料也很分散，已发表的为数很少的几篇综述文献，其内容也很简略。本书正好填补了这一空白。这本书列举了许多方法的测定范围、准确度，以及干扰因素的有关数据和消除方法，因而具有实用价值。我们期望本书对发展我国阴离子的分析有所帮助。

本书第一篇1~22章由齐大勇译，第一篇23~29章及第二篇由曲长菱译，第三篇、第四篇由陈乐恬译。

在翻译过程中，我们对原文中的明显失误尽力作了更正，但由于水平有限，缺点、错误在所难免，切望读者批评指正。

序 言

本书对多种多样的阴离子在各种条件下所能被测定的情况提供资料。这样的书无疑是需要的。因为在许多科学和技术领域中，阴离子具有特定意义。所以其测定很重要。

作者在决定写这本书时考虑了几种因素。迄今还没有一本以阴离子测定为主要内容的教科书。有些一般教科书和专著只论述特定的几种阴离子，而且这些文章的中心议题通常是理论原理或专门技术，对阴离子只附带地提到一点。虽然已经发表了几篇测定某些阴离子的评述，但其中有的内容有限，有的则类似编目，简单地提点技术和很少一点评论。

本书最重要的特点就是介绍了各种阴离子的测定，而且对每种阴离子进行了单独叙述。其它都是次要的。每个阴离子论述篇幅的长短与它的重要性有关。这种安排的主要缺点是对相似的阴离子有某种程度的重复，但我认为这样编的优点远远胜过缺点。

帮助化学工作者和非化学工作者解决分析问题，使作者确信需要更加注意现代分析化学，以便能够有效地选择分析方法。以上就是写这本书的指导思想。当想选择最好的方法来解决一个特定问题时，也许要提出一些可能遇到的疑问：

方法在什么范围内使用？

它的准确度如何？

操作时间多长？

是否需要特别的技巧？

是否适合做大量样品？

要从现有的、漫无边际的方法中确定一个最好的分析方法，这些对化学家来说可能也有困难。至于对那些不熟悉化学的人就更难办了。目前分析化学已经超越了化学学科而应用到其它一些领域中。根据作者的经验，越来越多的生物学家、物理学家、冶

金学家和工程师也需要进行化学分析。本书的水平既适用于具有专门分析知识的化学家，也适用于上述各行各业的专家。

我们力求避免使这本书成为种类繁多但内容空洞的方法目录，因而从范围、干扰和准确度等方面选择了许多方法。决定内容的取舍是不容易的，同时还存在一个究竟应该引用多少文献的问题。不过由于历史的关系，大多数老文章与现代的分析实践没有多大关系，看来没有必要把它们再搬来纳入新的著作中去。想要参考早期文献的人靠引用的文献评论也能找到这些资料。

每个阴离子章节都是以同样的结构、格式进行编写的。其顺序是：分离、重量法、滴定法、光谱法、电化学分析法、催化法、动力学方法、放射化学法和热分析法。采用这样的编排顺序是为了统一格式，便于查找有关资料，因而没有按重要性的顺序编排。重量法的内容需要加以说明：一些化学家对重量分析还没有取消感到奇怪和可疑，但有证据表明在其它方法不适用的场合下，重量法仍可发挥一些作用，例如纯化学药品的高精密度分析以及钨酸盐和硅酸盐的分析。

鉴于无机样品^[1]和有机样品^[2]分解技术的一些优秀专著已出版，因此有关阴离子测定中的这一部分内容从略，故本书编写时就假设样品已是溶液状态了。这样，书中就详细地讨论了各种分离方法，因这部分仍是分析的基本内容。

本书共包括110多个实用方法。在迅速变化的学科中，对各种方法加以推荐是不容易的。最近十年或十五年以来，在阴离子测定方面已经引进一些新技术，例如，离子选择性电极、原子吸收光谱和气相色谱等。这些新技术无疑已经对许多标准方法的现状产生了影响。方法的广泛适用性为分析工作者所认可，是本书选择实用方法的指导原则。

方程式与结构式是分析化学的重要特征，因此二者在本书各章节中都被采用。由于越来越多地用摩尔浓度不用当量浓度，所以在计算结果时就必须将方程式配平。原来用当量浓度的实用方法均已折算成相应的摩尔浓度。

在编写这本书时，作者充分利用了英国化学会的“分析文摘” (Analytical Abstracts)。在引用的参考文献中，有些杂志是较难得到的。

我衷心地感谢各方面所给予的帮助和鼓励。R. 威蒂 (R. Witty) 先生和 S. 格林菲尔德 (S. Greenfield) 先生分别对柠檬酸根和正磷酸根各章提出了宝贵的意见。我加入以有才干的 D. C. 加勒特 (D. C. Garratt) 博士为会长的分析方法委员会 (英国化学协会，分析化学分会) 已有九年，这对我撰写本书有间接帮助。西部地区 (美国) 分析化学分会我的同事们对本书的写作有重要的影响，他们为许多分析方法提供了丰富的经验，并对阴离子测定的好多方面提出了中肯的意见。不用说，书中如有错误，当然完全由作者本人负责。

R. A. 查默斯 (R. A. Chalmers) 博士以极大的热情促使这项写作计划开始进行，在此深表谢意。最后，我还要特别感谢我的妻子安妮 (Anne)，她不惜宝贵时间，始终热情而耐心，积极地帮我搜集各种阴离子的资料。

参 考 文 献

1. DOLEZAL, J., POVONDRA, P. and SULCEK, Z., *Decomposition Techniques in Inorganic Analysis* Iliffe, London (1966)
2. GORSUCH, T. T. *The Destruction of Organic Matter*, Pergamon Oxford (1970)

目 录

译者的话	I
序言	II

第一篇 一般阴离子

第一章 乙酸根	1
第二章 砷酸根和亚砷酸根	5
第三章 硼酸根	28
第四章 碳酸根和碳酸氢根	50
第五章 铬酸根和重铬酸根	62
第六章 柠檬酸根	79
第七章 氰酸根	87
第八章 氰化物	90
第九章 氟硅酸根	114
第十章 甲酸根	116
第十一章 亚铁氰根和铁氰根	122
第十二章 连二次硝酸根	133
第十三章 钼酸根	136
第十四章 硝酸根	157
第十五章 亚硝酸根	191
第十六章 草酸根	205
第十七章 高锰酸盐	213
第十八章 高铈酸盐和高镨酸盐	223
第十九章 高钨酸盐	230
第二十章 硒酸根和亚硒酸根	233
第二十一章 硒氰酸根	255
第二十二章 硅酸根	257

第二十三章	酒石酸根	279
第二十四章	碲酸根和亚碲酸根	283
第二十五章	四氟硼酸根	296
第二十六章	四苯硼酸根	300
第二十七章	硫氰酸根	302
第二十八章	钨酸根	317
第二十九章	钼酸根	332

第二篇 卤族阴离子

第一章	溴酸根	346
第二章	溴化物	354
第三章	亚溴酸根	370
第四章	氯酸根	374
第五章	氯化物	383
第六章	亚氯酸根	431
第七章	氟化物	437
第八章	次溴酸根	482
第九章	次氯酸根	489
第十章	碘酸根	496
第十一章	碘化物	505
第十二章	高溴酸根	525
第十三章	高氯酸根	528
第十四章	高碘酸根	539

第三篇 磷氧阴离子

第一章	焦磷酸根	546
第二章	六氟磷酸根	552
第三章	连二磷酸根	555
第四章	次磷酸根	558
第五章	偏磷酸根：三偏磷酸根、四偏磷酸根、六偏	

	磷酸根.....	564
第六章	一氟磷酸根.....	567
第七章	正磷酸根.....	572
第八章	亚磷酸根.....	619
第九章	聚磷酸根：三磷酸根、四磷酸根和高聚磷酸根.....	624

第四篇 硫 阴 离 子

第一章	焦亚硫酸根.....	637
第二章	连二硫酸根.....	639
第三章	连二亚硫酸根.....	648
第四章	过氧络二硫酸根.....	651
第五章	多硫化物.....	658
第六章	连多硫酸根.....	664
第七章	硫酸根.....	676
第八章	硫化物.....	724
第九章	亚硫酸根和二氧化硫.....	747
第十章	硫代硫酸根.....	766

第一篇 一般阴离子

第一章 乙酸根

第一节 分 离

乙酸及其它挥发性脂肪酸可用水气蒸馏法分离^[1]。在用气相色谱法测定乙酸前,可用此法进行预处理^[2]。莱斯特(Lester)^[3]用真空蒸馏法首先将乙酸从生物材料中分离出来,然后用气相色谱法测定。

气相色谱法目前广泛地用于乙酸的分离与测定。此法的一些实验资料列于表 1。

表 1 分析乙酸的气相色谱法

同乙酸分离的物质	实 验 条 件	参考文献
丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸和异戊酸	10%SP-1200涂在80~100目的Chromosorb W担体上;汽化温度为150℃	[4]
甲酸、丙酸和丁酸	10.5%己二酸乙二醇酯和1.75%磷酸涂在120目的Anakrom-110担体上;汽化温度为100℃,氩作载气	[2]
乙醛、丙酮、乙酸乙酯、三聚乙醛、乙酸酐和双乙酸乙叉酯	四正戊基硅烷涂在Celite545担体上;汽化温度为95℃;氮作载气	[5]
生物材料	20%丁二酸-2,2-二甲基-1,3-丙二醇酯和1.7%磷酸作固定液;汽化温度为165℃;氮作载气	[6]

迪特曼 (Dittman)^[7]发现,甲酸、乙酸、草酸、酒石酸和柠檬酸可用纤维素薄层色谱 (TLC) 法与其它羧酸分离。有关此法的溶剂体系及其相应的 R_f 值的资料,见柠檬酸根一章。纸色

谱法可用于乙酸根和甲酸根的分离^[8]。

在pH1~2.4, 以苯作溶剂, 使用三苯基锡离子 (Ph_3Sn^+) 可百分之百地萃取乙酸根^[9]。

另一种分离技术是扩散法。伦德奎斯特 (Lundquist) 等^[10]研究了该法, 并将此法用于血液和生物组织的分析。此分离法费时。

第二节 测 定

英国标准研究所已经出版了乙酸及其分析的规范^[11]。

乙酸根一经与干扰物分离, 就可用好几种方法测定。究竟选择哪种方法, 取决于乙酸根的含量和所要求的准确度。有几种方法具有一定程度的选择性, 可在其它羧酸存在下测定乙酸根。

一、滴定法

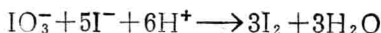
1. 酸-碱滴定法

同其它几种羧酸一样, 乙酸可在水溶液中用标准氢氧化钠溶液滴定, 等当点为pH8.23。酚酞、百里酚蓝或四溴酚酞均可作指示剂。此法选择性不好。

厄尔迪(Erdey)等^[12]推荐了一些混合化学发光指示剂。例如, 荧光黄 (fluorescein) 和光泽精 (lucigenin, 二硝酸 10, 10'-二甲基-9, 9'-二吡啶鎓)。若在60°C下开始滴定, 此指示剂的作用是可逆的。

2. 碘量法

根据反应



直接进行碘量滴定是不可能的。由于乙酸不含羟基, 无论加入钙盐、钡盐、镁盐还是锌盐, 都不能象柠檬酸或酒石酸那样提高酸度。但是, 可以在含有碘酸钾 (KIO_3) 和碘化钾 (KI) 的乙酸溶液中加入过量硫代硫酸盐^①, 经适当时间后滴定此过量物。

① 一般均用硫代硫酸钠, 下同。——译者注

乙酸根的碘量法测定

步骤

在约20毫升0.1M乙酸溶液中加入1克碘化钾、5毫升3%碘酸钾溶液和25毫升0.1M硫代硫酸盐溶液。15~30分钟后用标准碘溶液滴定过量的硫代硫酸根。

3. 其它方法

用铜(Ⅱ)煮沸30分钟,可氧化乙酸和甲酸。贾斯韦尔(Jaiswal)和钱德拉(Chandra)^[14]利用这个事实测定共存的乙酸和甲酸。未消耗的铜(Ⅱ)可用砷(Ⅲ)和碘测定。在铬(Ⅲ)存在下回流一个半小时,只有甲酸可被铈(Ⅳ)氧化。剩余的铈(Ⅳ)以N-苯基-邻氨基苯甲酸作指示剂用铁(Ⅱ)进行滴定。

最近有人建议用溴甲酚紫作指示剂,用磷酸氢铵钠来滴定毫克量乙酸根^[15]。

科齐(Coetzee)和弗里塞(Frieser)^[16]基于将甲基三辛酰铵的适宜的盐溶于正癸醇,制成阴离子液-液薄膜电极。在测乙酸根时,发现其响应值近似于能斯特值($\text{mv}/\log C = 53.0$)。电极的有效使用期为一个月,若无机械缺陷,使用时间会更长。

在需要测定亚微量乙酸根时,可采用催化法^[17]。此法取决于过氧化氢存在下乙酸对酸性靛蓝(商品名:靛蓝胭脂红, Indigo Carmine)的褪色作用。

在鸽子肝酶(Pigeon-liver enzyme)存在下,乙酸根与对氨基苯磺酰胺能发生反应。基于这个反应,可先用前述扩散法分离,然后用酶催化法测定乙酸根。未反应的对氨基苯磺酰胺用N-萘基-乙二胺和氨基磺酸于540nm处比色测定。此法适于测定在小于3毫升体积内含1~15微克的乙酸根,并且看来似乎是特效的。

关于比色测定法已有文献报道^[18,19]。

参 考 文 献

- [1] *Official Methods of Analysis of the Association of official Agricultural Chemists*, Washington U.S.A., 10th edn, 274(1965).
- [2] SHELLEY, R.N., SALWIN, H. and HOROWITZ, W.J. *Ass. off. agric. Chem.*, **46**, 486(1963).
- [3] LESTER, D., *Analyt. Chem.*, **36**, 1810(1964).
- [4] OTTENSTEIN, D.M. and BARTLEY, D.A., *Analyt. Chem.*, **43**, 952(1971).
- [5] SMITH, B. and DAHLEN, J., *Acta chem. scand.*, **17**, 801 (1963); *Analyt. Abstr.*, **11**, 1001 (1964).
- [6] MEDZIHRADSKY, F. and LAMPRECHT, W., *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.*, **343**, 35(1965); *Analyt. Abstr.*, **14**, 2702(1967).
- [7] DITTMAN, J., *J. Chromat.*, **34**, 407(1968).
- [8] JONG, E. DE and MCCULLOUGH, T., *Chemist Analyst*, **56**, 80(1967).
- [9] BOCK, R., NIEDERAUER, H-T. and BEHREND, K., *Z. analyt. Chem.*, **190**, 33(1962).
- [10] LUNDQUIST, F., FUGMANN, U. and RASMUSSEN, H., *Biochem. J.*, **80**, 393(1961).
- [11] British Standard 576; (1969) London.
- [12] ERDEY, L., PICKERING, W.F. and WILSON, C.L., *Talanta*, **9**, 371(1962).
- [13] KOLTHOFF, I.M., *Chem. Weekbl.*, **23**, 260(1926).
- [14] JAISWAL, P.K. and CHANDRA, S., *Microchem. J.*, **14**, 289 (1969).
- [15] SAXENA, A.K., *Microchem. J.*, **15**, 171 (1970).
- [16] COETZEE, C.J. and FREISER, H., *Analyt. Chem.*, **40**, 2071 (1968).
- [17] KRAUSE, A. and SLAWEK, J., *Chemia analit.*, **13**, 1329 (1968); *Analyt. Abstr.*, **18**, 2500(1970).
- [18] BRADA, Z., *Chemike Listy*, **37**, 289(1943); *Chem. Abstr.*, **44**, 5762d (1950).
- [19] KIMURA, K., IKEDA, N. and NOMURA, M., *Bull. chem. Soc. Japan*, **26**, 119(1953); *Chem. Abstr.*, **48**, 3201c(1954).

第二章 砷酸根和亚砷酸根

在溶液中,砷可能形成非离子化的分子,也可能以阴离子形式(砷酸根、亚砷酸根或络阴离子)存在。在样品预处理后,它通常以砷(V)存在。如以砷(Ⅲ)化合物进行分离和测定,则需预先还原。将二氧化硫通入溶液即可。过量的二氧化硫用二氧化碳除去。若溶液中有盐酸存在,应注意不要将溶液煮沸,否则三氯化砷挥发使砷损失。

第一节 分离与富集

一、蒸馏

以三氯化砷或三溴化砷形式蒸馏仍然是分离砷的最重要的方法之一。三氯化砷的沸点是130℃,但在110℃时就显著挥发。在蒸馏前,有多种试剂都可用来将砷还原成三价状态。其中硫酸肼最好,其优点是能同时除去可能影响随后测定砷的各种氮氧化物。

硝酸根离子干扰砷的蒸馏法分离,其它氧化剂也如此。

许多元素,如锑、锆、锡、碲、硒、汞、铈和钼等,均可生成挥发性氯化物。四氯化锆的沸点是86℃,四氯化锡115℃,三氯化锑220℃,但在130℃时即显著挥发。如果在108℃以下进行蒸馏,砷可与大多数元素分离,但锆、汞和硒仍有干扰。将样品与亚硫酸和盐酸肼一起煮沸回流,硒和碲可以还原成单质。将此沉淀滤去后,可用二氧化碳气流带出三氯化砷。

曾报道此蒸馏法屡经改进,以适应诸如有机物^[1]、食品^[2]和农药^[3]的各种特定情况。这套仪器的主要装置如图1所示。第二个接受瓶可连接到第一个接受瓶上去。

蒸馏法分离常量的砷

步骤

在 500 毫升烧瓶中，往含砷量约达 0.4 克的样品中加入约 6 克的溴化钠和 1~2 克硫酸肼。加浓盐酸使浓度成 1:1，并加 1:1 盐酸至总体积约为 200 毫升。

馏出液收集到 130~150 毫升时，再向蒸馏瓶中加入 1:1 盐酸（约 80 毫升），继续蒸馏至馏出液总体积约 240 毫升（直到蒸馏瓶内的溶液体积减少到约 40 毫升）。冲洗冷凝管，将洗涤液并入上述馏出液中。将溶液调到已知体积以供分析。若使用两个接受瓶，则将两个接受瓶中的馏出液合并后再进行分析。

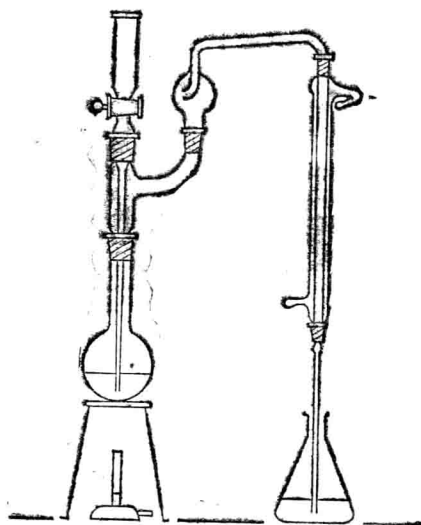


图 1 用于分离砷的主要蒸馏装置（第二个接受瓶可连接到第一个接受瓶上）

为分离包括粮食在内的有机物中的小量砷，推荐使用如图 2 所示的仪器^[1]。1~25 微克砷可以三溴化砷形式蒸出，然后用钼蓝分光光度法进行测定。

二、溶剂萃取法

在第三篇第七章中，将详细叙述溶剂萃取分离磷、砷、硅和