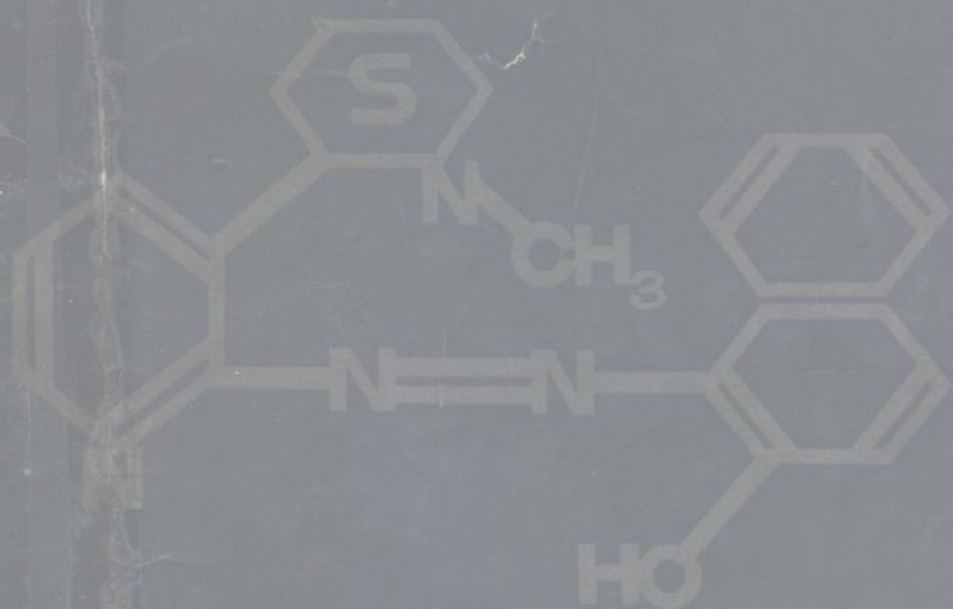


潘敏 陈亚森 严恒太

显色剂

及其在冶金分析中的应用



上海科学技术出版社

4.64657
48

显 色 剂

及其在冶金分析中的应用

潘教麦 陈亚森 严恒太

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书专门论述比色分析所使用的显色剂。第一至四章讨论显色反应的机理以及灵敏度、选择性、对比度等问题,并综合介绍几种常用的光度法研究络合物的方法。第五至十六章分类讨论各种显色剂的特性及应用,以表格形式列出了显色剂的结构、命名以及与金属离子(包括个别非金属元素)反应的有关光度数据,以在冶金分析中的应用作为实例,具体介绍了包括44个元素的112个测定方法(附有索引)。每章之后都列出所引文献,以利查考。

本书适合广大化学分析工作者、特别是冶金分析专业人员参考,也可作为高等院校化学系师生的教学参考书。

显 色 剂

及其在冶金分析中的应用

潘教麦 陈亚森 严恒太

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本787×1092 1/16 印张28.5 字数683,000

1981年10月第1版 1981年10月第1次印刷

印数1—8,000

统一书号: 15119·2125 定价: (科四) 2.65 元

36391/16

序

分析化学是化学学科的一个分支,渗透在许多科学领域里。如物理学、地质学、生物学、冶金学、考古学、海洋学以及化学学科的其他分支,都离不开分析化学。它与工农业生产、国防建设都有密切的关系。

冶金分析是冶金工业中的一个重要环节。金属及合金的化学组成,直接影响着金属材料的机械、电磁、化学等性能。因此在冶炼、加工或使用各种金属及合金材料的过程中,快速、准确地测定和控制其中的化学成分,极为重要。

比色分析法是使用仪器简单,操作方便、灵敏、快速的一种分析方法,在生产实践中应用很广。特别是近三十年来,由于有机合成的深入研究和高选择性、高灵敏度的新显色剂的不断出现,更进一步推动了比色分析的发展,所以对显色剂与比色分析原理的讨论,目前仍具有重要的实际意义。

《显色剂及其在冶金分析中的应用》是一本从显色剂角度阐明和介绍比色分析方法的原理及其在冶金分析中的应用的书籍。作者潘教麦、陈亚森、严恒太同志积累了一定的教学和实践经验,查阅了大量国内外有关资料,经过综合、分析,在书中别具一格地讨论了显色反应的机理、灵敏度、选择性和对比度等问题,对比色分析中应用的显色剂进行了比较全面、系统的归纳,以表格的形式列出了各种显色剂的结构、命名以及与金属离子形成有色络合物的有关光度数据,并对一些常用的显色剂进行了详细的讨论。这是一本内容丰富、数据比较齐全、具有自己特色的较好的比色分析参考书籍。相信这本书的出版不但对冶金分析工作者,而且对其他分析工作者及高等院校师生都会有一定的启发和帮助,产生有益的影响。

作者能在教学与工作的同时结合自己的实践,写成这样的作品,敢于提出自己的观点,勇于创新,是难能可贵的。期望今后能有更多的同志写出更多、更好的作品,相互交流经验,以丰富祖国的科学宝库。

方禹之

一九八〇年五月

36391

前 言

比色分析一般分两个步骤进行,即首先使被测离子与显色剂作用形成有色的化合物,然后对其颜色的深度进行测量。因此,不难理解,显色剂在比色分析中占有重要的地位。本世纪以来,随着有机试剂的不断发展,显色剂的种类日益增多,应用更为广泛,已逐步成为试剂中一个重要的类别。但是许多有关显色剂重要工作的论文至今还分散在浩如烟海的化学文献之中。本书的目的,即在于专门以显色剂为题,系统归纳、总结这方面的工作,使读者有可能在最短的时间里对这方面的资料有较全面的了解,以利于应用,并为今后进一步开展这方面的研究工作提供方便。

本书按显色剂的结构和功能团的特性将显色剂加以分类,并根据显色剂的类型对在冶金分析中所应用的一些主要比色分析方法进行归纳。同种类型的显色剂,由于其结构和功能团类似,所以与金属离子反应情况也相近。因此这样归类对于分析工作者掌握分析方法和了解其原理可能是有益的。

灵敏度、选择性、对比度是研究和发展优良显色剂的几个重要指标,本书也进行了比较详细的讨论。

显色剂与无机离子的反应多数是络合反应。而光度法测定络合物的组成和稳定常数(或不稳定常数)的方法,对有色络合物来说是比较方便的,而且对研究显色剂也是必要的,所以书中还专章介绍几种常用的光度研究络合物的方法。

关于比色分析的一般原理,在许多有关比色分析著作中都有详细叙述,本书不予论及。

本书在编写过程中承华东师范大学化学系副主任方禹之副教授审阅和修改了全稿,刘恒椽副教授审阅和修改了全书中的有机试剂结构和命名,上海工业大学冶金系沈石年教授、漆德瑶副教授,华东师范大学化学系徐钟隽副教授,上海材料研究所吴诚工程师审阅和修改了部分章节,方禹之副教授还为本书作了序,谨在此致以深切的谢意。

限于我们的水平,本书错误之处在所难免,有些提法也不一定完善,敬希读者批评指正。

潘教麦、陈亚森、严恒太

1980年5月于上海

目 录

第一章 比色分析与显色剂	1
第一节 比色分析及其特点	1
第二节 显色反应与显色剂	2
第三节 显色反应的类型	3
一、络合反应	4
二、离子缔合反应	6
三、吸附显色反应	6
四、氧化还原反应	7
五、成盐反应	7
六、间接显色反应	7
七、消色反应	7
第四节 生色理论	7
一、 d 电子(或 f 电子)跃迁	8
二、荷移跃迁	10
三、 σ 键电子和孤对 p 电子的跃迁	11
四、 $\pi-\pi$ 共轭体系中 π 电子的跃迁	11
五、 $d-\pi$ 显色团中电子的跃迁	12
第二章 显色反应的灵敏度	15
第一节 灵敏度的表示法	15
一、摩尔吸光率(ϵ)	15
二、比吸光率	18
三、桑德尔(Sandell)表示法	18
四、Koch 表示法	19
第二节 提高显色反应灵敏度的方法	19
一、选择高灵敏度的显色剂	19
二、利用胶束增溶法提高灵敏度	22
三、选择适宜的介质组分以得到较高的灵敏度	22
四、选用不同的溶剂增加显色反应的灵敏度	22
五、利用“放大反应”提高比色分析测定的灵敏度	23
第三章 显色反应的选择性和对比度	24
第一节 显色反应的选择性	24
一、选择性与显色剂分子结构的关系	24
二、选择性与显色反应条件的关系	27
第二节 显色反应的对比度	35
第四章 光度法研究络合物的组成	38
第一节 连续浓度变更法	38
第二节 平衡移动法	42
第三节 摩尔比法	44
第四节 直线法	45

第五节 斜率比法	48
第五章 硫氰酸盐	51
第一节 硫氰酸盐有色络合物的一般特性及其测定条件	51
一、络合物的显著离解和逐级形成	51
二、有机溶剂对硫氰酸络合物的影响	53
三、酸度、还原剂对硫氰酸络合物形成的影响	53
四、氧化剂对硫氰酸盐显色反应的影响	56
五、温度的影响	56
第二节 应用	57
一、钼的测定	57
1. 硫氰酸盐-硫脲还原测定合金钢中钼	57
2. 硫氰酸盐-乙酸乙酯萃取测定钢中低含量钼	57
二、钨的测定	58
1. 硫氰酸盐测定矿石中三氧化钨	58
2. 氯化四苯腈-氯仿萃取硫氰酸盐测定钢中低含量钨	59
三、铁的测定	60
硫氰酸盐测定炉渣中氧化铁	60
四、铈的测定	61
硫氰酸盐测定合金中铈	61
第六章 杂多酸	63
第一节 杂多酸的一般特性及其测定条件	63
一、杂多酸生成的条件	63
二、杂多酸(12-钨)的构型	66
三、杂多酸的可被还原性	67
四、掩蔽剂在杂多酸分析中的应用	67
五、杂多酸的萃取	67
六、温度对杂多酸的影响	69
第二节 应用	69
一、硅的测定	69
1. 硅钨杂多蓝指示差比色法测定硅钢中硅	71
2. 钢铁试剂分离, 正丁醇萃取硅钨杂多蓝测定纯铁中微量硅	71
3. 硅钨杂多蓝测定矿石、煤砂、萤石中二氧化硅	73
4. 硅钨杂多蓝测定炉渣中二氧化硅	73
二、磷的测定	74
1. 氯化亚锡-氯化钠磷钨杂多蓝测定钢中磷	78

2. 正丁醇-氯仿萃取磷钼杂多蓝测定钢中磷	79
3. 抗坏血酸-钼盐磷钼杂多蓝测定生铁中磷	80
4. 乙酸丁酯萃取磷钼杂多蓝测定钢中磷	81
5. 乙醚萃取磷钼杂多蓝测定萤石中磷	82
三、砷的测定	83
1. 正丁醇-乙酸乙酯萃取砷钼杂多蓝测定钢中砷	84
2. 甲基异丁基酮萃取砷钼杂多蓝测定钢中砷	85
第七章 偶氮类显色剂	87
第一节 变色酸偶氮类显色剂	87
第二节 2-吡啶偶氮类显色剂	113
第三节 噻唑偶氮类显色剂	133
第四节 其他偶氮类显色剂	140
第五节 应用	141
一、铬变酸 2R	141
铬变酸 2R 测定铝合金中铈	143
二、偶氮氯膦 I	144
偶氮氯膦 I 测定铝合金中铈	144
三、偶氮胂 III, 偶氮硝羧	145
1. 对溴(氯)苦杏仁酸沉淀-偶氮胂 III 测定钢中铈	148
2. 偶氮胂 III 测定铝合金中铈	149
3. 偶氮胂 III 测定稀土合金中铈	150
4. 偶氮胂 III 测定镍铬合金中稀土	151
5. 磷酸三丁酯(TBP)-甲苯萃取分离, 偶氮胂 III 测定矿石中铈	152
6. 偶氮胂 III 和偶氮硝羧分别测定矿石中总稀土和铈组稀土元素	153
四、偶氮氯膦-m-K	155
偶氮氯膦-m-K 测定钢铁中铈组稀土	156
五、偶氮氯膦 III, 偶氮双安替比林, 达旦黄	157
1. 偶氮氯膦 III 测定球墨铸铁中稀土	161
2. 偶氮氯膦 III 萃取光度法测定球墨铸铁中稀土	162
3. 偶氮氯膦 III 或偶氮双安替比林测定钢中钙	162
4. 达旦黄和偶氮氯膦 III 分别测定矿石中铈和钙	164
六、氯磺酚 S	166
氯磺酚 S 测定钢中铈	166
七、5,5'-双羧基偶氮胂 III	168
5,5'-双羧基偶氮胂 III 测定合金钢中稀土	168
八、铍试剂 II	169
铍试剂 II 测定铝合金中铈	171
九、铍试剂 III	171
铍试剂 III 测定矿石中铈	172
十、PAR	173

1. PAR 测定钢中铈	175
2. PAR 测定矿石中铈	176
3. PAR 测定铁矿石中钒	178
十一、5-Cl-PADAB	179
5-Cl-PADAB 测定钢中铈	180
十二、二甲苯胺蓝 II	181
二甲苯胺蓝 II 测定球墨铸铁中铈	182
十三、DSPCF	183
DSPCF 测定钨钼铁矿渣中氧化铈	183
十四、钍试剂	184
钍试剂测定铈中铈	185
十五、苦胺 E	185
苦胺 E 测定炉渣中铈	186
第八章 三苯甲烷类显色剂	190
第一节 碱性显色剂	190
一、显色剂的性质	190
二、显色剂同元素的显色反应及其测定条件	191
第二节 酸性显色剂	196
一、含羧酸酚酞类	196
二、羧基酚酞类	198
三、酚酞吡喃类	199
第三节 应用	203
一、结晶紫	203
1. 结晶紫测定铈铁中铈	204
2. 结晶紫测定矿石中铈	205
3. 结晶紫测定高纯金属铈中微量铈	206
二、乙基紫	207
乙基紫测定银中金	208
三、孔雀绿	208
1. 孔雀绿测定铈中铈	210
2. 孔雀绿测定铜合金中铈	210
四、亮绿	211
1. 亮绿测定高纯铈中铈	212
2. 亮绿测定铈中铈	212
五、罗丹明 B	213
罗丹明 B 测定金属铈中铈	214
六、丁基罗丹明 B	215
丁基罗丹明 B 测定矿石中铈	215
七、铬天青 S	216
铬天青 S 测定钢中铈	218
八、三甲基玫红三羧酸	219
1. 三甲基玫红三羧酸测定钢中铈	220
2. 三甲基玫红三羧酸测定镍基合金中铈	221
九、二甲酚橙	221
二甲酚橙测定铈铁中铈	223
十、茜素紫	224
茜素紫测定钢中铈	224
十一、副品红	225
副品红测定铈中铈	225
第九章 酰亚胺类显色剂	232

第一节 概述	232
第二节 应用	233
一、亚甲蓝	233
亚甲蓝-二氯乙烷萃取测定铜中硼	237
二、碱性藏花红	239
碱性藏花红测定高纯铜中铈	239
第十章 含肟基和亚硝基类显色剂	243
第一节 概述	243
第二节 应用	249
一、丁二酮肟	249
1. 碘氧化-丁二酮肟测定铜中镍	251
2. 过硫酸铵氧化-丁二酮肟测定铝合金中镍	252
3. 丁二酮肟-氯仿萃取测定矿石中镍	252
二、甲醛肟	253
甲醛肟测定铜合金中锰	254
三、亚硝基 R 盐	254
1. 氧化锌分离-亚硝基 R 盐测定铜中钴	255
2. 亚硝基 R 盐测定矿石中钴	256
四、亚硝基-DMAP	257
亚硝基-DMAP 测定钢铁中微量钴	258
第十一章 安替比林类显色剂	261
第一节 概述	261
第二节 应用	265
一、二安替比林甲烷(DAM)	265
1. 二安替比林甲烷测定铜中铈	266
2. 二安替比林甲烷测定矿石中铈	267
二、二安替比林丙基甲烷	268
二安替比林丙基甲烷测定矿石中铈	269
第十二章 含巯基类显色剂	272
第一节 概述	272
第二节 应用	278
一、双硫脲	278
1. 双硫脲测定碲中汞	281
2. 双硫脲测定锡中铋	282
3. 双硫脲测定钴中铅	283
4. 双硫脲测定矿石中微量银	284
5. 双硫脲测定矿石中锡	285
二、二乙氨基二硫代甲酸钠(铜试剂)	286
铜试剂测定矿石中铜	288
三、甲苯-3,4-二硫酚	289
甲苯-3,4-二硫酚-四氯化碳萃取测定钨中钼	290
四、铈试剂 II	291
铈试剂 II 测定矿石中铈	292
五、二硫代二安替比林甲烷(DTPM)	293
二硫代二安替比林甲烷测定锡精矿中铋	295
第十三章 邻啡罗啉类显色剂	298
第一节 概述	298

第二节 应用	308
一、邻啡罗啉	308
1. 邻啡罗啉测定铜合金中铈	309
2. 邻啡罗啉测定铋铈及铈合金中铈	310
二、新亚铜灵	310
新亚铜灵-氯仿萃取测定铜中铜	311
第十四章 氧化还原类显色剂	314
第一节 概述	314
第二节 应用	319
一、高锰酸法	319
1. 高碘酸盐氧化测定铜中锰	320
2. 过硫酸铵-银盐氧化测定铁矿石中锰	320
二、二苯基碳酰二肼	321
1. 二苯基碳酰二肼测定炉渣中三氧化二铬	323
2. 二苯基碳酰二肼测定铜中铬	324
三、对氨基二甲苯胺盐酸盐	325
对氨基二甲苯胺测定铜中硫	325
四、2,2'-二羧基二苯胺	328
2,2'-二羧基二苯胺测定钢铁中钒	328
五、二苯胺磺酸钠	330
二苯胺磺酸钠测定钢铁中钒	330
六、3,3'-二氨基联苯胺	331
3,3'-二氨基联苯胺测定锑中砷	331
第十五章 其他类型的显色剂	333
第一节 概述	333
第二节 应用	343
一、钼试剂(BPHA)	343
钼试剂氯仿萃取测定炉渣中五氧化二钒	345
二、磺基水杨酸	346
磺基水杨酸测定石灰石、石灰或白云石中三氧化二铁	347
三、1-羟基-4-对甲苯胺基-蒽醌(HPTA)	348
HPTA 测定铜中硼	349
四、1,1'-二蒽羧亚胺	350
1,1'-二蒽羧亚胺测定铜中硼	351
五、乙二醛双(GBHA)	352
乙二醛双测定硅酸盐矿石中氧化钙	353
六、双环己酮草酰双脲(BCO)	354
双环己酮草酰双脲测定矿石中铜	355
七、变色酸	356
变色酸测定炉渣中二氧化钛	356
八、双十二烷基二硫代乙二酰二胺(DDO)	357
DDO 测定贵金属合粒中钨和钼	358
九、过氧化氢	359
过氧化氢测定粘土质耐火材料中二氧化钛	361
十、乙二胺四乙酸(EDTA)	361
EDTA 测定铬青铜中铬	363
十一、碘化钾	363
碘化钾测定锑青铜中锑	364

第十六章 三元络合物在比色分析中的应用

.....	368
第一节 三元络合物的特性及其在比色分析中的意义	368
第二节 三元络合物的类型	371
一、三元异配位络合物	371
二、离子缔合物(离子对化合物)	372
三、含有表面活性剂的三元络合物	372
四、三元杂多酸络合物	374
五、两种金属离子 (Me' , Me'') 与一种配位体 (R)形成的三元络合物	374
六、多元络合物	375
第三节 应用	375
一、铁(III)-EDTA- H_2O_2 三元络合物	375
EDTA- H_2O_2 测定铝合金(或铜合金)中铁	376
二、钒-PAB- H_2O_2 三元络合物	377
PAB- H_2O_2 测定球墨铸铁中钒	377
三、钛-变色酸-DAM 三元络合物	378
变色酸-DAM 测定钛铁、高钛矿中钛	379
四、锆-苯酚酮-CTMAB 三元络合物	380
苯酚酮-CTMAB 测定矿渣中锆	380
五、铝-铬青 R-TPB 三元络合物	381
铬青 R-TPB 测定矿石中铝	381
六、铝-铬天青 S-Triton X-100 三元络合物	383
铬天青 S-Triton X-100 测定铜中铝	383
七、钨-邻苯二酚紫-CTMAB 三元络合物	385
邻苯二酚紫-CTMAB 测定铜中钨	385
八、铋-马钱子碱-碘化钾三元络合物	386

马钱子碱-碘化钾测定金中铋	386
九、磷钼钨杂多酸	387
磷钼钨杂多酸测定硅钨矿中磷	388
十、钨-硫氰酸盐-孔雀绿三元络合物	389
硫氰酸盐-孔雀绿测定纯铁中微量钨	389
十一、铜-茜素络合剂-钒离子三元络合物	390
铜-茜素络合剂测定矿石中钒	391

附录

一、元素的摩尔吸光率	394
二、常见络合物的不稳定常数	421
三、冶金分析中标准溶液的配制	429
四、常用萃取溶剂的物理常数	435
五、用铜试剂(二乙氨基二硫代甲酸钠, DDTC)萃取某些金属离子的条件	436
六、用铜铁试剂(N-亚硝基-苯胺胺)萃取某些金属离子的条件	436
七、用噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)萃取某些金属离子的条件	436
八、用甲基异丁基酮(MIBK)萃取某些金属离子的条件	437
九、用 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5 (PMBP)萃取各种金属元素的最佳条件	437
十、酸碱指示剂	440
十一、常用缓冲溶液	444
十二、金属氢氧化物沉淀 pH 值	444
十三、原子量表	445
元素分析方法索引	446

第一章 比色分析与显色剂

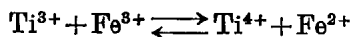
第一节 比色分析及其特点

1729年 Bouguer 首先发现溶液对光的吸收与液层厚度之间关系。此后 Lambert 就此基本规律进行了数学运算,并于 1760 年确立了相应的关系式。1852 年 Beer 在上述两人的研究基础上建立了比色分析的基本定律,遂使比色分析作为一种新的测试手段应用于生产中。方法主要是利用一些离子本身的颜色或离子与一些试剂作用产生的颜色来测定某元素。例如将 Mn^{2+} 氧化为紫红色的 MnO_4^- 来测定锰,使氨与奈氏试剂作用形成黄色络合物来测氮,用硫氰酸盐与 Fe^{3+} 形成血红色的硫氰酸铁来测定铁等。上世纪末至本世纪初,由于冶金工业得到很大的发展,为了配合生产,迫切需要对钢铁、矿石中一些微量元素进行快速、简便的分析。而经典的重量分析和容量分析方法已不能满足这一要求,因此比色分析更得到迅速的发展。本世纪以来,特别最近 40 年来,随着有机显色剂和络合物化学及化学分离技术的发展,比色分析已能测定周期表中几乎所有元素。其检测量不仅在微量范围有了较大发展,而且在高含量区域也有所突破,可用于中量甚至大量的组分测定。另一方面测量色泽深度的仪器也获得相应的发展。例如,上世纪中期比色均在试管内进行,上世纪末开始应用带滤色片的比色计,随着电子工业的迅速发展,于 1930 年出现了光电比色计,使比色分析的准确度得到进一步提高。现在应用的光电比色计及分光光度计不仅可以准确地测定色泽强度,而且把比色分析扩大到紫外和红外吸收光谱部分。

比色分析同其他分析方法比较,主要有下列特点:

一、灵敏度高

比色分析测定的溶液浓度下限一般为 $10^{-5} \sim 10^{-6} M$,个别的灵敏还可以更高。这是重量分析和容量分析所不能及的。例如,某钢样含钛 0.01%,如果用重量法来测定,当称取 1 克钢样,溶解后使钛沉淀,然后灼烧,称重,所得 TiO_2 沉淀只有 0.17 毫克,这在一般分析天平上是无法称量的。如用容量法进行测定,同样称取 1 克钢样,溶解后,将钛还原为 Ti^{3+} ,加到 Fe^{3+} 的溶液中:



然后用 $0.01 N \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液进行滴定,只消耗 0.2 毫升,很难准确测定。但是如果采用二安替比林甲烷 (DAM) 比色法测定,同样称取 1 克钢样,溶解后体积为 25 毫升时,仍能得到明显的适合于比色测定的颜色。如再采用适当的富集方法,还可以测定更低含量的钛。

二、手续简便快速

由于比色分析的操作过程主要是试样的溶解,欲测组分的显色,颜色深度的测量等,因此不象重量分析需要冗长的过程,而且干扰离子常常可以不用预先分离,而借加入掩蔽剂来消除,所以完成一个比色测定一般只需要几十分钟。如果结合仪器的改进,分析速度更快,

如以比色分析为基础的锰、磷、硅三元素分析仪,在1分钟内即可完成这三种元素的分析。

三、适用范围广泛

近年由于有机显色剂的迅速发展,多数元素离子都可用显色剂进行显色,所以比色分析几乎可测定周期表中的所有元素(见表1-1)。

表1-1 比色法可测定的元素

H □																	He
Li □	Be □											B □	C △	N □	O □	F □	Ne
Na □	Mg □											Al □	Si □	P □	S △	Cl △	Ar
K □	Ca □	Sc □	Ti □	V □	Cr □	Mn □	Fe □	Co □	Ni □	Cu □	Zn □	Ga □	Ge □	As □	Se □	Br □	Kr
Rb △	Sr □	Y □	Zr □	Nb □	Mo □	Tc □	Ru □	Rh □	Pd □	Ag □	Cd □	In □	Sn □	Sb □	Te □	I □	Xe
Cs △	Ba □	La* □	Hf □	Ta □	W □	Re □	Os □	Ir □	Pt □	Au □	Hg □	Tl □	Pb □	Bi □	Po □	At	Rn
Fr	Ra	Ac** □															
La* □	Ce □	Pr □	Nd □	Pm □	Sm □	Eu □	Gd □	Tb □	Dy □	Ho □	Er □	Tm □	Yb □	Lu □			
Ac** □	Th □	Pa □	U □	Np □	Pu □	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

注: □—直接比色;
△—间接比色。

四、仪器简单,便于掌握

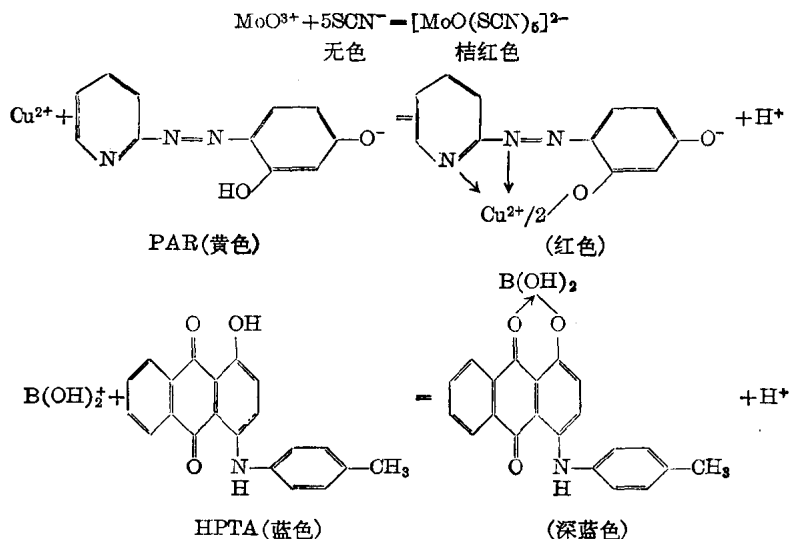
随着现代工业的发展,虽然出现了多种微量组分的测定方法,如光谱分析、原子吸收光谱、极谱分析等,但由于比色分析应用的仪器较为简单,容易普及,而且易为广大化验人员掌握,所以比色分析仍是目前微量组分测定的主要手段。

尽管比色法有许多优点,但也有一定的局限性。比色分析目前用于高含量组分的测定还不多(测定高含量组分时,一般来说比色分析的相对误差要大于容量法和重量法)。对于超纯物质的分析,比色法也还不够灵敏。某些元素(如一些碱金属和非金属元素)尚无合适的显色剂。有些显色反应的选择性还比较差,等等。这些问题都有待今后进一步研究。

第二节 显色反应与显色剂

比色分析法主要是基于比较溶液颜色的深浅来进行定量测定的方法。要比较颜色,首先要有颜色,而多数元素的离子是无色或者颜色比较浅的,不能满足比色分析的要求。所以

在比色分析中,总是首先利用显色反应把欲测组分转化为有色化合物(或络合物),然后进行测定。所谓显色反应,一般是指被测元素在试剂(显色剂)的作用下,转变成有色化合物的反应,或被测元素使显色剂颜色发生改变或加深的反应。例如:



反应中 SCN^- (产生颜色)、PAR (颜色改变)、HPTA (颜色加深) 均是显色剂。

从显色反应中,我们不难理解显色剂的重要性。显色剂中有一些是无机化合物,如硫氰酸盐[测定铁(III)、钼、钨、铌、钽、铈等元素],钼酸铵(测定磷、硅、砷、锗、钒等元素),过氧化氢(测定钛、钒、铌、钽、铬、钼、钨等元素),氨水(测定铜),过硫酸铵(测定锰)等。但无机显色剂的灵敏度一般比较低,有时选择性不够理想,而且无机显色剂的数目也有限。随着有机试剂合成的发展,有机显色剂的应用日益增多,特别是有机显色剂可根据人们的要求和愿望去改造和合成新的试剂,所以目前发展比较迅速,多数元素可与有机显色剂发生显色反应。现将比色分析中常用的几类显色剂归纳如下:

- | | | | |
|-----|---|---------|--|
| 显色剂 | { | 无机显色剂 { | 硫氰酸盐(NH_4SCN , NaSCN , KSCN) |
| | | | 钼酸铵(杂多酸) |
| | | 有机显色剂 { | 偶氮类显色剂: 如偶氮胂 III, PAR, TAR |
| | | | 三苯甲烷类显色剂: 如二甲酚橙, 铬天青 S, 结晶紫, 罗丹明 B |
| | | | 醌亚胺类显色剂: 如亚甲蓝, 碱性藏花红 |
| | | | 含脲和亚硝基类显色剂: 如丁二酮脲, 亚硝基 R 盐 |
| | | | 安替比林类显色剂: 如 DAM |
| | | | 含巯基类显色剂: 如双硫脲 |
| | | | 邻啡罗啉类显色剂: 如邻啡罗啉, 新亚铜灵 |
| | | | 氧化还原型显色剂: 如二苯基碳酰二肼, 二苯磺酸钠 |
| | | | 其他有机显色剂: 如 8-羟基喹啉, 钼试剂(BPHA), 磺基水杨酸 |

第三节 显色反应的类型

显色反应是比色分析的基础,所以对显色反应过程的研究,有助于对显色反应机理的了解。目前显色剂品种繁多,但就其与元素离子的反应来说可分为:络合反应,离子缔合反应,吸附显色反应,氧化还原反应,成盐反应,间接显色反应,消色反应等。其中以络合反应占绝大多数,其次为离子缔合反应。其他反应的应用虽然为数不多,但并非不重要。

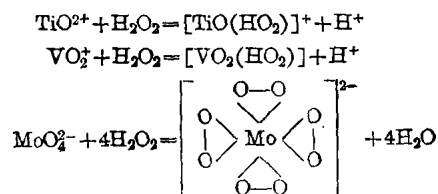
一、络合反应

显色剂与离子的络合反应与显色剂本身的结构及性质有关,大致可分以下几类:

1. 离子与无机显色剂的络合反应

在比色分析中,无机显色剂的应用范围远不如有机显色剂广。但某些无机显色反应灵敏度高,选择性好,成本低,所以还被有效地应用着。

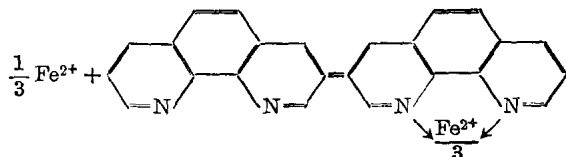
在无机试剂中与离子反应产生颜色的有氢氧化铵、卤氢酸、过氧化氢、硫氰酸盐、钼酸铵等。其中氢氧化铵能与 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等产生有色的氨络离子,但灵敏度较低,目前一般不采用。卤氢酸中仅 HI 所组成的有色化合物仍有一定的实用价值。例如 BiI_4^- (黄), PtI_6^{2-} (棕红), PdI_6^{2-} (棕), TeI_6^{2-} (橙黄), SbI_4^- (黄色)。过氧化氢在酸性溶液中能与钛、钒、钼、铌、钽、钨、铬形成有色络合物。钛^[1]、钒^[1]、钼^[2]与过氧化氢的反应式可表示如下:



硫氰酸盐、钼酸铵与离子的显色反应目前在比色分析中仍被广泛地使用,其反应情况将在以后有关章节专门讨论。

2. 金属离子与中性(或碱性)有机络合剂的反应

属于这类试剂的通常是含氮杂环化合物和有机胺类。在比色分析中应用得较多的是邻啡罗啉衍生物, 2, 2'-联吡啶, 2, 2'-联喹啉类化合物。它们与金属离子作用时,是由试剂分子中两个配位原子各把一对孤对电子供给金属离子而组成配位键,最后形成一个带有电荷的络阳离子。如邻啡罗啉与铁(II)的反应:



这类络合剂实际上具有碱性,在水溶液中与质子结合成 RH^+ , 定量反应时,溶液的酸度是一个重要因素,因为:



反应(1-2)说明酸度不可太大,太大了反应难以完成。

由于这类试剂形成的络合物带有正电荷,故在一定条件下,可以与某些阴离子形成复合的离子缔合物而被有机溶剂萃取。

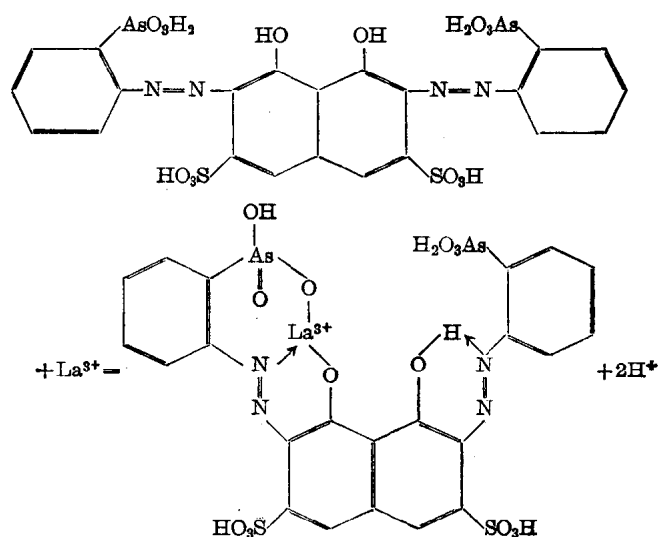
3. 金属离子与酸性络合剂的反应

这类络合剂是有机显色剂应用最多的一种,它们都是弱酸。在与金属离子反应时释放出质子而生成电价的主键。同时金属离子又与试剂分子中另一含有孤对电子的元素(氮、氧或硫等元素)形成配位键,而构成相当稳定的有色络合物。

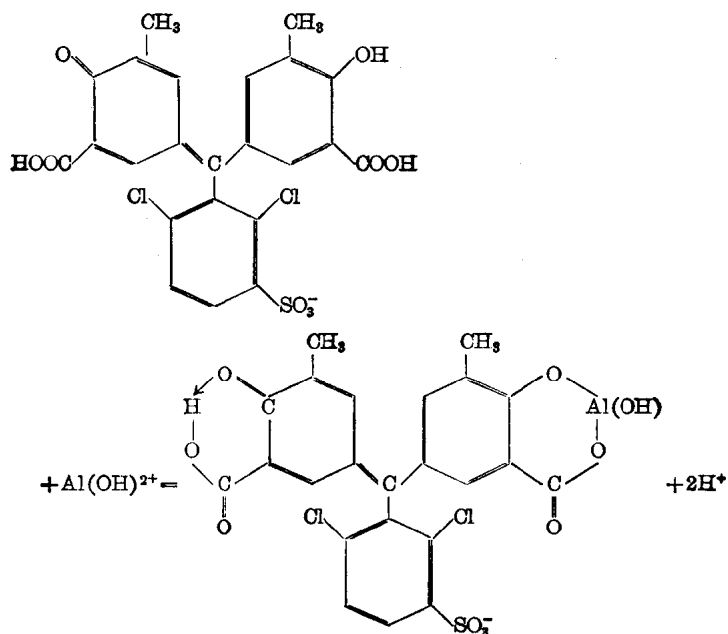
属于酸性络合剂的有偶氮类显色剂、酸性三苯甲烷类显色剂、肟及亚硝基化合物、含硫

基的显色剂等, 现就其反应各举一例于下:

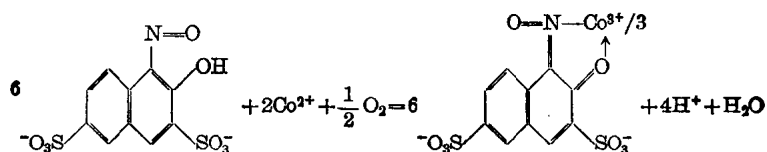
偶氮类显色剂(偶氮胂 III-镧)^[3]:



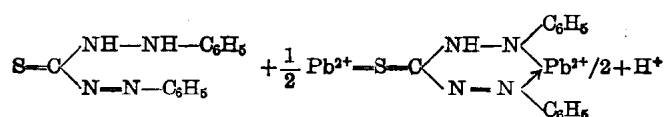
酸性三苯甲烷类显色剂(铬天青 S-铝)^[4]:

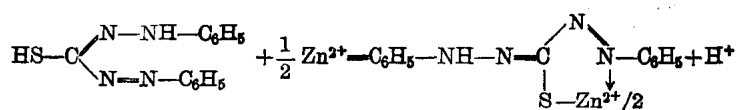


脞和亚硝基类化合物(亚硝基 R 盐-钴)^[5]:



含巯基的显色剂(双硫脲-铅、锌)^[6]:





从上述反应中看到, 此类显色剂在反应中均放出氢离子, 所以对显色反应来说, 溶液的酸度是一个重要因素。此外该类显色剂与金属离子作用形成五原子环或六原子环的络合物, 故络合物均比较稳定。有的甚至在很强的酸性介质中也能形成如偶氮胂 III 与锆、钽、铀(IV)的络合物(9 N HCl), 氯磺酚 S 与铈的络合物(1~3 N HCl), 双硫脲与汞的络合物(6 N H₂SO₄)等。

二、离子缔合反应

金属离子(Me)-负电性配位体(R)-有机碱(B) 相互间作用的一类反应多属于离子缔合反应。其中金属离子在络阳离子部分者称为胺合型 [MeB_m]⁺ [R_n]⁻, 如 [Cu(吡啶)₂]·[水杨酸], [Sn(8-羟基喹啉)₂]·[甲基橙], [Fe(邻啡罗啉)₃]·[甲基橙]₂ 等缔合物; 金属离子在络阴离子部分者称为铵盐型 [BH]_m⁺ [MeR_n]⁻, 如 [二苯胍]₃·[Al(邻苯二酚紫)₃], 孔雀绿·[SbCl₆], [四苯胂]·[W(OH)₂(SCN)₄], [亮绿]·[AgI₂], [亚甲蓝]·[BF₄], [孔雀绿]·[Co(SCN)₄], [三正辛胺]₂·[In(二甲酚橙)₂] 等缔合物。现将组成这两种型式的试剂列表如下:

离子 缔合物	[MeB _m] ⁺ ·[R _n] ⁻ (胺合型)	R { F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , ClO ₄ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , SCN ⁻ 邻苯二酚, 邻苯三酚, 水杨酸, 四溴荧光素, 橙黄 II
		B: 二安替比林衍生物, 8-羟基喹啉, 吡啶, 邻啡罗啉, 喹啉,
	[BH] _m ⁺ ·[MeR _n] ⁻ (铵盐型)	R { F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , ClO ₄ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , SCN ⁻ 邻苯二酚, 邻苯三酚, 水杨酸, 四溴荧光素 含有磺酸基的(或含酚基的)偶氮型试剂 胂及亚硝基化合物
		B { 三苯甲烷酸性显色剂 { 羧基酚酞类: 二甲酚橙 羧基酚酞类: 铬天青 S 酚酞吡喃类: 茜素紫, 邻苯三酚红 胺类及鎓类化合物: 氯化三正辛基甲基铵, 三正辛基甲胺(DOMA), 氯化正丁基三苯基磷(BTPP), 二正辛胺(DOA), 十六烷基三甲基 溴(氯)化铵(CTMAB, CTMAC), 二苯胍(DPG), 羟十二烷基三 甲基溴化铵(DTM), 三正丁胺(TBA), 氯化四苯胂(TPAC), 十四 烷基二甲基苄基铵(Zeph) 三苯甲烷碱性显色剂 { 孔雀绿, 结晶紫, 甲基紫, 亮绿, 乙基紫等 罗丹明 B, 丁基罗丹明 B 等 酞亚胺类显色剂: 亚甲蓝 安替比林衍生物(酸性介质)

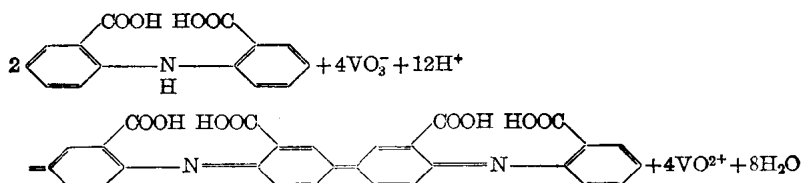
三、吸附显色反应

此反应的原理是利用金属离子在一定条件下形成胶体物质, 当此胶体吸附某种显色剂后, 由于它们之间的极化作用而使显色剂颜色发生改变。如达旦黄测定镁即属此类反应。在 pH 12 的氢氧化钠介质中, 加入保护胶体使 Mg(OH)₂ 胶粒悬浮于溶液中, 同时使 Mg(OH)₂ 胶粒吸附达旦黄而呈现红色, 借此进行镁的比色测定。

四、氧化还原反应

某些元素在一定价态时呈特征的深颜色，因此可以用氧化剂或还原剂使其发色成为可测型，例如 MnO_4^- 、 CrO_4^{2-} 、 I_2 等（后者可在有机溶剂中进行比色）。有时也可用还原剂将易还原的金属离子还原为胶体，例如金、硒等。

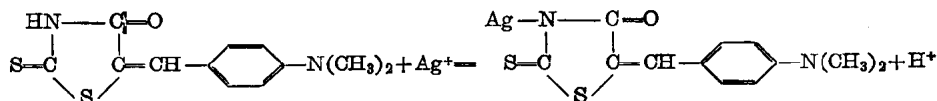
一些高价的离子与有机试剂的氧化还原反应一般有两种情况。一种是离子与有机试剂发生氧化还原反应，此时被还原的离子与被氧化的有机试剂生成有色络合物。如六价铬与二苯基碳酰二肼的反应就属此例。另一种是根据有机试剂被氧化生成有色物质进行测定。如五价钒与 2, 2'-二羧基二苯胺起氧化还原反应，钒从高价还原为低价，2, 2'-二羧基二苯胺被氧化成紫红色的产物：



又如高锰酸与 4, 4'-双(二甲氨基)-三苯甲烷的氧化还原反应，最后试剂被氧化成孔雀绿显蓝色，蓝色深浅与高锰酸量成正比，可用于锰的比色测定。

五、成盐反应

成盐试剂与金属离子反应时生成有色的正盐，如银与对-二甲氨基亚苄罗丹宁的反应：



在极稀溶液中，所生成的胶体即可比色，若浓度稍大则可借助于保护胶使其稳定。

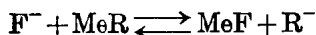
六、间接显色反应

间接显色反应大都利用催化反应，有时亦用诱导反应。例如用 Os 或 Ru 催化 $\text{Ce(IV)}-\text{As(III)}$ 的反应可以间接测定低至 1 微克的 Os 或 Ru。

七、消色反应

许多阴离子不产生有色化合物，但可利用某些有色络合物与该阴离子的消色反应，然后根据颜色的减弱程度来进行比色。在这类方法中最具有意义的是氟离子的测定。

比色测定氟离子的通式可以表示如下：



式中 MeR 为金属的有色络合物，如钛的双氧水络合物、硫氰酸铁络合物、锆-铬青 R、锆-茜素、锆-苦胺 E 等络合物。

第四节 生色理论

光作用于物质而呈现颜色的现象，与该物质对光的选择吸收有关。在日常生活中我们可看到下列情况：如果可见光全部通过物体则该物体是透明无色的；如果可见光全部被物体

所反射, 则该物体是白色的; 如果可见光全部被物体所吸收, 则该物体是黑色的。只有当可见光中某一部分波长的光线被物体选择地吸收了, 而其余波长的光线同时被反射或透射, 我们看到的便是这一部分被反射或透射出来的光的颜色。例如, 丁二酮肟-镍络合物选择性地吸收了蓝色光线, 而其他光线吸收得很少, 故呈酒红色。

物质能对光有选择地吸收是由于该物质分子中有恰当能量差的能级, 可供电子在它们之间跃迁的缘故。当物质在可见光的照射下, 处在基态(E_0)的电子可跃迁到较高的能量状态(E_1 ——称为激发态)。从基态到激发态所需的能量等于可见光某一波长光线的能量, 即

$$\Delta = E_1 - E_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = h\bar{\nu}$$

式中: h 为普朗克常数 (6.6256×10^{-27} 尔格·秒); ν 为频率 (赫兹); c 为光速 (在真空中等于 2.9979×10^{10} 厘米/秒); λ 为波长 (厘米); $\bar{\nu}$ 为波数 (厘米^{-1})。

因此, 当分子中跃迁电子所处的基态和激发态之间的能量差相当于可见光中某一波长的能量时, 一旦有白光照射该物质, 即可使分子中的电子实现跃迁, 同时使物体呈现一定的颜色 (或一定的吸收谱线)。

分子 (或离子) 中电子的跃迁主要是价电子的跃迁。这种跃迁可大致分为下面几类:

一、 d 电子 (或 f 电子) 跃迁

此类跃迁是指一些含有 d 轨道的元素离子, 在配位场的影响下, 发生 d 轨道的能级分裂, 这样在光的作用下, 处在能量较低的 d 轨道上的电子可跃迁到能量较高的空的 d 轨道上, 所以这种跃迁亦称“ $d-d$ ”跃迁。多见于过渡元素、稀土元素及铜系元素的金属络离子。它们的水化离子有一部分有色 (见表 1-2)。

表 1-2 过渡元素和稀土元素的水化离子颜色

未成对电子数	过 渡 元 素	稀 土 元 素
0	Sc^{3+} (无色), Ti^{4+} (无色), Cu^+ (无色), Zn^{2+} (无色)	La^{3+} (无色), Lu^{3+} (无色)
1	Ti^{3+} (紫), V^{4+} (蓝), Cu^{2+} (蓝)	Ce^{3+} (无色), Yb^{3+} (无色)
2	V^{3+} (绿), Ti^{2+} (黑), Ni^{2+} (绿)	Pr^{3+} (黄绿), Tm^{3+} (淡绿)
3	V^{2+} (蓝紫), Cr^{3+} (蓝紫), Co^{2+} (桃红)	Nd^{3+} (红紫), Er^{3+} (淡红)
4	Cr^{2+} (蓝), Mn^{3+} (蓝紫), Fe^{2+} (绿)	Pm^{3+} (淡红), Ho^{3+} (淡黄)
5	Fe^{3+} (黄)	Sm^{3+} (淡黄), Dy^{3+} (淡黄绿)
6		Eu^{3+} (近无色), Tb^{3+} (近无色)
7		Gd^{3+} (无色)

在这些络离子的形成过程中, 简并态的 d 轨道在配位体的影响下, 引起分裂, 使它们不再在同一能量级上 (见图 1-1)。如五个 d 轨道, 原来能级相同, 而在配位数等于 6、几何构型为正八面体的络离子中, 六个配位体分别沿着 XX' , YY' , ZZ' 轴向中心金属离子接近时, 在轴上的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 电子比在各轴间的 d_{xy} , d_{yz} 及 d_{zx} 电子所受的影响要大。这样, d 轨道分裂为两组: $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 为一组, d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 为另一组。前者比后者的能量高。假如 d 轨道未全充满, 那么在低能级轨道上的电子吸收了一定波长的光辐射能时, 就可使电子跃迁到