

无机光谱分析法

乔治·施韦特著

中国环境科学出版社

无机光谱分析法

乔治·施韦特 著
贺尊诗 李青山 译
聂铁铮 校

中国环境科学出版社

1990

内 容 简 介

本书从三个方面对无机色谱法进行了评述。主要包括不同元素和化合物的各种色谱分析法；适应专门检测的检测器；色谱法在无机痕量分析的应用。引用资料广泛，图表多，简明扼要，内容丰富。对无机色谱工作者是一本很好的工具性参考书。

可供分析工作者、高等院校有关专业师生参考。

Georg Schwedt

Chromatographic Methods in Inorganic Analysis

Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg 1981

无 机 色 谱 分 析 法

贺尊诗 李青山 译

聂铁铮 校

责任编辑 宇明礼

中国环境科学出版社出版

北京崇文门东兴隆街89号

北京朝阳区新源印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

1990年6月第一版 开本：787×1092 1/32

1990年6月第一次印刷 印张：8¹/₄ 插页：

印数：1—2,800 字数：183千字

ISBN7-80010-501-6/X·276

定价：3.50元

译 序

近年来，色谱分析法在无机分析领域中的应用得到了迅速的发展。国外关于无机色谱分析的文献在迅速增长；国内在无机色谱分析领域的工作也有很多进展。我们所译的这本书是关于无机色谱分析的一本重要的专著，对于国内从事无机色谱分析的工作者来说，无疑是很有参考价值的。

本书原文为德文，我们是从英译本译出的。作者施韦特主要从三个方面对无机色谱法进行评述。首先，介绍适用于不同元素、化合物的各种色谱分析方法；然后，介绍所适应的专门检测方法；再次，介绍了色谱分析在无机分析领域的实际应用。所引用的参考文献814篇（到1979年）。书末附有按周期表分类和按色谱分析方法与技术分类的详细索引。本书的特点是引用的资料丰富，图表多，既简明扼要，又内容丰富，对无机色谱工作者来说是一本很好的工具性参考书。本书不仅可供研究工作者，而且可供高等院校有关专业师生参考。由于我们的水平有限，不当之处在所难免，请读者不吝指正。本书承东北师范大学聂铁铮同志作了细详校阅，在此谨向他表示衷心的感谢。

译 者

1988年11月于长春

作者前言

色谱分析法已经在许多学科领域内（包括医学在内）被广泛地用于有机物质的常规分析，而且日益显示出其重要作用。

在无机分析中，色谱法与光谱法和电化学法相比，使用得还很不普遍。尽管由于有机化合物的特性，使色谱分离法在无机分析中比在有机分析中用得少；尽管在无机化学中遇到的分离问题不那么复杂，但是，在近期内还是发表了将一系列灵敏的选择性检测器应用于无机分析方面的文章，特别是在痕量分析方面。

由于习惯势力，无机分析工作者往往缺乏色谱技术经验，对于色谱分析手段在解决所从事专业的特殊问题中的潜力则了解得更不够。

所以，作者编写本书的目的是在于提供一个全面的综述（尽管由于篇幅所限，难以收全），其中包括适用于由各种元素组成的形形色色化合物的各种色谱分离方法（第一章），适用于各种色谱技术的专门检测方法（第二章），以及色谱法在无机分析中的实际应用（第三章）。

在第三章中着重于简要地介绍样品的制备、定量数据的获得，以及色谱法与常规无机分析法的比较。本书所附详细索引是按周期表分类和按色谱方法与技术排列的，既有利于查找书中所述分析方法，也便于分析工作者探讨所遇到的特定问题的答案。

作者考虑到色谱原理、方法和技术的一般知识在标准教科书中能够找到，所以在编写本书时没有包括这方面的内容。

乔治·施韦特

绪 论

色谱法和有机分析几乎是不可分的。当前，在分析测定有机物质的过程中，如果不采用色谱法是难以想象的。可是，色谱法只能提供一种分离手段，却不能进行鉴定。因此，一个完整的分析程序需要色谱法与鉴定方法相结合。

无机化合物的分析，通常是进行元素分析，基本上是采用光谱法（如光度测定法或原子吸收光谱法）和电化学分析法（如伏安法、极谱法）来完成的。由于无机化合物远远少于有机化合物，所以需要采取的分方法也少得多。

不过，色谱法对无机分析也是相当重要的；它在解决一些特殊问题时，尤其是在痕量分析中占有重要的地位。目前，常规分析实验室通常都配备气相色谱仪和液相色谱仪。在把这些色谱技术应用于有机物分析的日常工作中，分析工作者所获得的一整套方法和经验，能够便利地应用在元素的色谱分析方面。因为，对一个给定的问题来说，选择一种方法主要取决于这个实验室所积累的经验 and 专门技术。所以，在这样的实验室里，色谱分析法不仅能应用于有机分析，而且能够特别成功地应用于无机分析领域。

在许多情况下，特别是对一些特殊的分析问题（特殊的分析样品或特殊的元素）来说，由于有效地采用了和色谱分离过程直接结合的选择性好而且灵敏度高的检测方法，往往使得色谱法比元素的仪器分析方法优越。比如，无论在样品的制备和分析所需时间方面，还是在检测限和选择性方面，

都比原子吸收光谱法或伏安法优越。

目前，能用色谱法完成的无机分析任务可以分为以下几个方面：

- 用一种方法同时鉴定和测定若干个元素（多元素分析）。

- 在分析测定指定元素之前，应除去干扰物质，或者在痕量分析的情况下应除去全部基体。

- 对于非常微量的元素，在定量测定之前，必须将其从复杂的基体中富集出来。否则，现有测定方法的灵敏度就达不到测定的要求。

- 灵敏度高但选择性差的检测器，象气相色谱的氢火焰离子化检测器和液相色谱的紫外光度检测器，也能应用于元素的分析，不过要把被测元素转变成有机衍生物，并且对样品混合物应预先进行色谱分离，以排除检测时的干扰。

• 近年来，对于色谱技术在无机分析方面的应用，开展了许多崭新的工作。现在，人们越来越注意环境中各种元素的化合物（主要是不同状态的各种毒物）的迁移转化问题。比如，现在要把自然界中的无机汞和有机汞区别开来，如果不用色谱分析法是根本不可能的。关于元素的不同价态问题，也可以采用色谱分离法解决。

虽然，上述这些方法总是不能普遍应用，而且常常只能应用于很特殊的问题，甚至仅仅用于个别的元素分析。但是，在最近十年到二十年内，在上述这些领域里都取得了相当大的进展。

人们抱最大的希望想利用色谱法进行多元素分析，然而，这种希望是最不容易实现的。上面列举的一些问题和实例表明，色谱法只有在与其它分析方法结合使用时，才有

可能充分发挥它的潜力，才有可能对无机分析起到特别重大的作用。

除了研究一种元素（同种元素）的不同化合物的检测和定量测定之外，进行色谱检测时常常必须进行化学反应，把所测物质变成有利于色谱法检测的衍生物（金属螯合物，把阴离子及其酸类变成有机衍生物，或变成能用薄层法检测的化学反应产物等等）。由此可见，元素的组成和化学性质在色谱分离检测中具有非常重要的作用。

本书以下各章节，将用从近代文献中摘录的许多图表，来说明色谱技术在无机分析中应用的发展水平。

在进行必要的分离时，无机物的色谱分析通常与有机物色谱分析的情形没有多大差别。因此，现有的一些专著作为无机色谱法和有关的实验技术的入门书是适宜的。表1列出的都是从新近的英文书和德文书中精选出来的，其中有一些书研究了在无机分析方面的应用。

表 1 有关色谱分析的一些专著

一般教科书和手册

E.Heftman (ed.) ,《色谱法. 色谱法与电泳法实验手册》第三版, Van Nostrand—Reinhold, New York (1975) .

O.Mikes编,《色谱法及有关方法实验手册》, Horwood, Chichester ('979) .

G.Zweig和J.Sherma,《色谱法手册》, CRC Press, Cleveland (1972) .

G.Schwedt, 《色谱分离方法、理论基础、技术与分析应用》, Thieme, Stuttgart (1979) .

(可参看专著中的另外一些参考文献)

薄层色谱法

F.Geiss, 《薄层色谱法参数》, Vieweg, Braunschweig (1972) .

E.Stahl编,《薄层色谱法(实验手册)》, Springer, Berlin—Heidelberg—New York (1969) , 第二版。

J.Gasparic和J.Churacek, 《纸色谱和薄层色谱实验手册》, Horwood, Chichester (1978) .

J.C.Touchstone和M.F.Dobbins, 《薄层色谱实验》, Wiley, New York(1978).

柱色谱法

H.Engelhardt, 《高压液相色谱法》, Springer, Berlin—Heidelberg—New York(1978), 第二版。

L.R.Snyder和J.J.Kirkland, 《现代液相色谱入门》, Wiley, New York(1980), 第二版。

气相色谱法

R.L.Grob, 《气相色谱现代实践》, Wiley, Chichester (1977) .

R.Kaiser, 《气相色谱》, 1—4卷, Bibl. Institut, Mannheim(1969/1973/1975), 第二版和第三版, Respectively.

G.Schomburg, 《气相色谱法》, Verlag Chemie, Weinheim(1977).

目 录

译序

作者前言

绪论

第一章 分离方法与分离体系.....	(1)
1. 液相色谱法.....	(1)
1.1 薄层色谱法 (TLC)	(3)
1.1.1 吸附薄层色谱法(TLC)	(3)
1.1.2 分配薄层色谱法 (TLC)	(5)
1.1.3 反相薄层色谱法 (TLC)	(16)
1.1.4 离子交换薄层色谱法(TLC)	(20)
1.2 柱色谱法 (CC)	(23)
1.2.1 吸附柱色谱法 (CC)	(24)
1.2.2 分配柱色谱法 (CC)	(26)
1.2.3 反相柱色谱法(CC)	(28)
1.2.4 离子交换柱色谱法与离子色谱法 (CC)	(32)
1.2.5 凝胶柱色谱法.....	(39)
2 气相色谱法 (GC)	(41)
2.1 吸附气相色谱法 (GC)	(42)
2.2 分配气相色谱法 (GC)	(48)
2.2.1 无机物质.....	(48)
2.2.2 有机金属化合物.....	(50)
2.2.3 金属螯合物	(56)

2.2.4	阴离子衍生物	(71)
第二章	检测方法	(76)
1.	薄层色谱法	(76)
1.1	目测法	(76)
1.1.1	有色物质	(76)
1.1.2	板上显色反应	(77)
1.2	定量方法	(77)
2.	柱色谱法	(87)
2.1	光谱检测器	(87)
2.2	电化学检测器	(99)
2.3	化学反应检测器	(101)
2.4	特殊检测器	(104)
3	气相色谱法	(106)
3.1	常规检测器: TCD, FID, ECD	(106)
3.2	特殊电离检测器	(107)
3.3	火焰光度检测器	(109)
3.4	电化学检测器	(115)
3.5	放射性检测器	(116)
3.6	各种检测器的比较	(116)
第三章	色谱法在无机痕量分析中的应用	(118)
1.	无机样品	(119)
1.1	纸色谱法	(119)
1.2	薄层色谱法	(122)
1.3	柱色谱法	(125)
1.4	气相色谱法	(131)
2.	有机、生物和特殊环境样品	(136)
2.1	纸色谱法	(137)

2.2 薄层色谱法	(140)
2.3 柱色谱法	(144)
2.4 气相色谱法	(148)
3 色谱富集法	(157)
4 元素状态的色谱分析	(160)
5 色谱分析法与光谱及电化学分析法的比较	(161)
参考文献	(168)
索引 各种元素的色谱分析方法 (文献) 索引	(238)

第一章 分离方法与分离体系

1. 液相色谱法

气相色谱法 (GC) 只能分析那些不分解的挥发性样品, 液相色谱法则不同, 它用液体作为流动相, 可以分离离子型化合物或不挥发的极性和非极性化合物等许多无机物质。

根据物质的种类, 并力求达到最好的分离效果, 可以采取下列不同的液相色谱技术:

- 吸附色谱法: 用于分离金属螯合物。
- 分配色谱法: 主要用于分离各种离子, 较少用于分离金属螯合物。
- 反相色谱法: 主要用于分离各种离子和离子对, 近来也用于分离金属螯合物。
- 离子交换色谱法: 用于分离一些简单离子、络离子和无机盐类。
- 凝胶色谱法: 用于分离元素有机络合物和无机盐类。

利用离子的分配纸色谱技术, 最先成功地完成了无机化合物的色谱分离。这种色谱技术也可以用纤维素做薄层材料的薄层色谱法 (TLC) 来代替。

J. Michal 在《无机色谱分析》(1973) 一书中, 提供了截至1970年的约700篇参考文献, 全面地综述了上述方法 (包括TLC和柱色谱法)。

纸色谱体系主要分为三大类:

1) 固定相: 纤维素 (加水)。

流动相: 有机溶剂的混合物 (主要是醇和酮, 一部分是与水互溶的有机溶剂, 例如丁醇等) 以及无机酸、无机碱、有机盐类的水溶液。在Michal所著一书的附录中, 对 45 个阳离子的分离提供了80多种这样的分离体系。

2) 固定相: 有机络合剂 (如 8-羟基喹啉, 4-羟基苯并噻唑, 双硫脲等) 浸渍过的纤维素。

流动相: 有机溶剂的混合物或水溶液体系。

3) 固定相: 有机离子交换剂或无机离子交换剂, 如高分子胺类 (季胺盐类) 或磷酸锆浸渍过的纤维素。

流动相: 无机酸 (或无机酸的水溶液)。

纤维素主要用来作载体, 这是离子交换色谱的一种主要方法。

有关纸色谱法在无机分析中应用的一些书刊, 主要起源于1950年至60年代中期, 接着, 采用纤维素材料又建立了薄层色谱法。本章只研究薄层色谱法, 纸色谱法的一些定量应用将在第二章和第三章中介绍。

直到本世纪60年代, 液相色谱法还几乎局限在纸色谱法和薄层色谱法范围内 (离子交换色谱法除外)。其原因可以从许多检测实例中看出, 特别是对各种离子, 总是在各式各样的薄层材料上分离后, 把要测定的物质从薄层板上洗脱下来, 再用不同的定量方法检测 (见第二章)。

只不过在近年来, 柱色谱才在技术上发展为现代高效液相色谱法 (HPLC)。由于高效液相色谱法分离效能较高, 分析时间较短, 尤其是可用各种高选择性和高灵敏度检测器连续检测柱后流出物, 所以高效液相色谱法在无机分析中所起的作用也越来越大 (见第二章)。

关于无机分析中的薄层色谱法有如下一些人作了论述：
Lesigang—Buchtela, 1966, Senf, 1966; Lederer,
1967; Nickless, 1968; Brinkman, 1973。

根据所采用的技术，下面各节把液相色谱法再细分成薄层色谱法和柱色谱法列表进行介绍。

1.1 薄层色谱法 (TLC)

1.1.1 吸附薄层色谱法 (TLC)

实践证明，螯合剂不仅已经应用于各种萃取—光度测定法和痕量元素的富集，而且可以用于元素的薄层色谱分析。

对二硫代氨基甲酸盐类和双硫脲盐类来说，已进行过深入细致的研究（见表2）许多书刊不仅论证了分离的方法及其应用范围（见第三章2.2节），而且还讨论了由于螯合物的光敏性、一种元素能形成几种产物、不能完全分离以及诸如此类的问题所引起的各种困难。

上述基础研究的分析意义，只能根据以后几年中所发表的实际应用文章的数量来评价。已发表的这些应用文章是针对一些特殊问题，特别是针对毒性物质的（针对有毒元素—重金属的鉴定和定量测定）。因此，利用上述金属螯合物的色谱法是十分重要的，尤其是因为用高效液相色谱法首次成功地分离了这些金属螯合物。

然而，尽管流动相体系有许多种，却不能把所有与双硫脲或取代的二硫代氨基甲酸盐起反应生成的金属螯合物完全分离开。

使用二硫代氨基甲酸盐时，取代基的变化（用四亚甲基、二丁基、二乙氧基乙基或氟代烷基等基团替代二乙基）在一些情况下能改变分离元素的范围，并且通常能改善色谱分离

性能（减少拖尾等）。

表 2 还搜集了对元素的薄层色谱分离起重要作用的其它一些螯合剂，如 8-羟基喹啉、乙酰丙酮等。在大多数情况下，用硅胶作固定相，有时也用氧化铝作固定相。1973 年 Brinkman 在他的综述中，详尽地摘录了截至 1972 年所发表的文献中的色谱分离条件和 R_f 值（无论 R_f 是何时何处公布的）。

图 1 和图 2 列举了用金属螯合物的薄层吸附色谱法成功

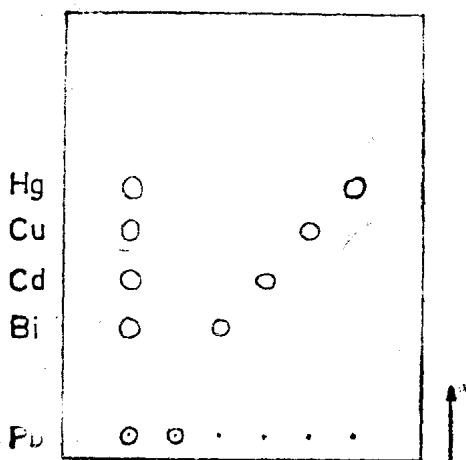


图 1 二乙基二硫代氨基甲酸金属盐 (DDTC 络合物) 的薄层色谱分离图，引自 Senf [348]。

固定相：硅胶 D (VEB Chdmiewerk Greiz-Dörlau, GDR)。

流动相：正己烷-氯仿-二乙胺 (20:2:1, V/V)。

展开距离：9 厘米。

展开时间：20 分。

检测：硫酸铜水溶液作为喷显剂（首先加热除去二乙胺），Cu-DDTC（中心原子的取代物）呈褐色斑点。

样品制备：把样品从 pH8 的柠檬磷/磷酸盐缓冲剂 (McIlvain) 中萃取到氯仿中。

R_f 值：Pb, 0.00; Bi, 0.27; Cd, 0.34; Cu, 0.44; Hg, 0.56。