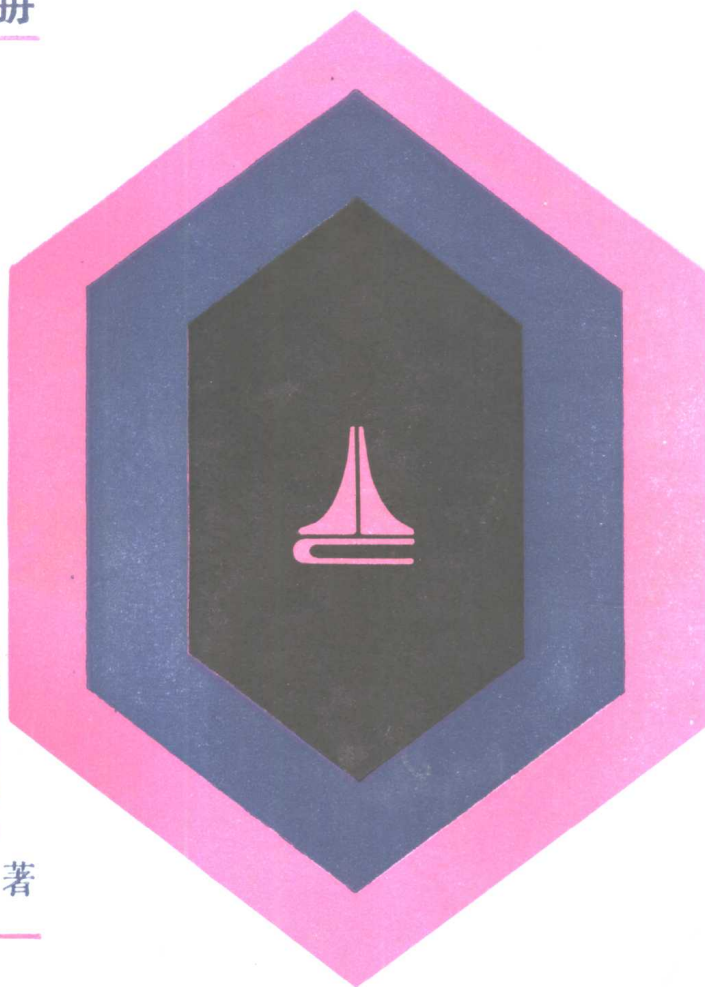


表面活性剂 与分析化学

下 册



著

浦炳寅

表面活性剂与分析化学

下 册

戚 文 彬 著
浦 炳 寅

中国计量出版社

内 容 提 要

《表面活性剂与分析化学》上册,首先介绍了表面活性剂溶液的基本分析特性,然后以表面活性剂在分光光度分析中的应用为重点,讨论了增敏机理和规律,并指出发展动向。

本书为上册的继续,以应用为主,第四和第五章分别介绍了表面活性剂在分离富集(以浮选法为主)和光分析、电化学分析等方面的应用,第六章介绍了表面活性剂的提纯方法以及测定表面活性剂存在的体系中一些络合反应基本参数的方法。书末附录1981—1985年在有关主要期刊上发表的表面活性剂分析应用的主要文献题录,供读者参考。

本书可供从事分析化学的专业人员及中等专业学校和高等院校有关师生参考用。

表面活性剂与分析化学

下 册

戚文彬 著
浦炳寅

—♦—

中国计量出版社出版

(北京和平里11区7号)

中国计量出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

—♦—

开本 787×1092 1/32

印张 9.125

字数 205 千字

印数 1—8 000

1987年4月第一版

1987年4月第一次印刷

统一书号 15210·686

定价 2.15 元

前 言

这本书是我近年对研究生讲授“多元络合物及其在分析分离中的应用”课的讲稿及外出讲学的讲稿的一部分，其中也有我们近年来科研工作的一些总结。为了与同行们交流，以便得到帮助，把它印出来，抛砖引玉，如果能对我国表面活性剂在分析化学中的应用和机理的研究有所裨益，这是我的另一希望。

为使本书早日与读者见面，征得出版社的同意，分上、下两册出版。上、下册各三章，上册的重点是表面活性剂的基本分析特性和光度分析。下册则为表面活性剂在其它分析分离方法中的应用简介。并介绍一些表面活性剂的提纯、分析方法以及表面活性剂存在下的化学反应的研究方法，供具体工作时参考。

每章均附有大量参考文献，便于读者进一步探索。

脱稿与出版时间相距较远，而表面活性剂在分析分离中的应用和理论研究的发展很快，因此书中某些内容或已落后于新发展。为了补救这一缺陷，除每章有相应的参考文献外，下册的最后将附录最新文献的题录。

在讲课和讲学时，曾先油印发给听课同志及向部分有关同志征求意见，得到不少学生和同行专家们的帮助。此外，朱利中同志协助查最新文献。特在此向这些专家和同志们致以衷心的感谢。

因限于水平，书中缺点和错误在所难免，热诚欢迎读者批评指正。

戚文彬

1985年7月

目 录

第四章 表面活性剂在分离富集方面的应用	(1)
〔一〕浮选分离法	(1)
§ 4-1 浮选分离技术在分析中的应用及其特点	(1)
§ 4-2 浮选分离法的分类	(3)
一、离子浮选法和泡沫分离法	(4)
二、沉淀和共沉淀浮选法	(6)
三、吸着胶体浮选法	(8)
四、溶剂浮选法	(10)
§ 4-3 浮选分离法的基本原理	(13)
一、泡沫的形成	(13)
二、固-液或气-液界面的扩散双电层	(14)
三、润湿现象及气泡与颗粒的粘附	(16)
§ 4-4 影响浮选效率的因素	(20)
一、捕集剂的选择及其用量	(20)
二、介质的 pH	(27)
三、离子强度和中性盐的影响	(29)
四、络离子的生成	(30)
五、有机溶剂的影响	(31)
六、其它	(31)
§ 4-5 利用离子浮选法测定络合物的组成比	(32)
〔二〕表面活性剂在溶剂萃取法中的应用	(35)
§ 4-6 表面活性剂在溶剂萃取中的应用及其特点	(35)
§ 4-7 关于表面活性剂在溶剂萃取和萃取-分 光光度分析有关机理及影响因素的讨论	(43)
一、离子络合物的萃取	(44)

二、液体离子交换剂	(18)
三、油溶性表面活性剂用于溶剂萃取的机理	(52)
四、配位饱和以及高配位络合物的形成	(55)
〔三〕表面活性剂在色谱分析中的应用	(57)
§ 4-8 假相液相色谱法	(58)
一、假相液相色谱法的基本原理	(58)
二、逆胶束的应用	(62)
三、影响假相液相色谱的外界因素	(64)
§ 4-9 液体离子交换剂在色谱法中的应用	(66)
参考文献	(68)
第五章 表面活性剂在其它分析方法中的应用	(78)
§ 5-1 表面活性剂在滴定分析中的应用	(78)
一、用作指示剂体系, 终点变色快, 色变敏锐, 并可扩 大原有指示剂的应用范围	(78)
二、改善某些络合滴定的条件	(83)
三、表面张力滴定法	(84)
四、表面活性剂在酸碱滴定中的应用	(85)
§ 5-2 表面活性剂在荧光分析中的应用	(86)
一、以荧光染料及其同系物为荧光试剂的研究	(89)
二、我国分析化学工作者的工作	(92)
三、表面活性剂对荧光反应增敏作用机理的探讨	(94)
四、表面活性剂在荧光分析中应用的发展	(103)
§ 5-3 表面活性剂在其它光分析法中的应用	(104)
一、胶束催化作用的利用	(105)
二、表面活性剂在原子吸收分光光度法中的应用	(107)
三、表面活性剂在化学发光法等方面的应用	(109)
§ 5-4 表面活性剂在电化学分析中的应用	(110)
一、极谱分析	(111)
二、离子选择电极	(113)
参考文献	(114)

二、Elexser 法 (188)

参考文献 (193)

附录 表面活性剂在分析分离中的应用

文献题录 (1981—1985年) (197)

第四章 表面活性剂在分离富集方面的应用

表面活性剂在分离富集方面的应用亦渐广泛，其中包括浮选分离、溶剂萃取以及色谱分析等。特别以利用浮选法以分离富集微量组分发展最快，并已与多种测定方法联用，取得明显的效果。本章即以介绍此法为重点，也简介表面活性剂在溶剂萃取和色谱分析方面的应用。

〔一〕浮选分离法

§ 4-1 浮选分离技术在分析中的应用及其特点

浮选分离技术，是在一定的条件下，向试液鼓入空气或氮气使发生气泡，将溶液中存在的欲分离富集的微量组分（分子、离子、胶体或固体颗粒）吸着或吸附在其上面而随着气泡浮到液面，然后收集起来，而达到分离和富集的方法。要使欲分离富集的组分吸着或吸附在气泡上，必须加入浮选剂（表面活性剂），称为捕集剂（collector，或称捕收剂），浮选后的浮起物，称为浮选分离物或浮起物（sublate）。

浮选分离技术用来精选矿石，已有六十年以上的历史，但至1959年才由Sebba^[1]提出应用于分析分离技术，而真正发展还只是最近十年左右的事。至今已对近四十种元素及一些有机物的浮选分离和富集作过了较广泛的研究。作为一种高效分离富集手段，已广泛应用于环境保护、冶金、化工、农业、食品、医药等各个领域，最近已向连续化发展，可以

连续监测水体中低浓度的重金属离子^[2]。不仅可作为分离富集的手段，而且还可利用有关原理来研究络合物的组成和溶液中离子存在状态。

最近在分析化学中，又发展了溶剂浮选法。此法不必鼓入气泡，其原理和操作技术与溶剂萃取法相似，故又称萃取浮选法。

浮选分离富集技术作为一种有效的分离富集手段，已广泛与分光光度法、原子吸收分光光度法及电感耦合等离子体原子发射光谱法等^[3,4]联用，以进一步发挥在微量和痕量分析中的作用，其在原子吸收分光光度法方面的应用，已有较系统的研究^[6]。

与其它分离法相比，浮选分离技术具有下列两大特点：

1. 设备简单，操作简便

仪器的主要部件为浮选池，一般可用适当孔径（例如 G_4 或 G_5 ）的烧结玻璃漏斗作气体分布器，接上长为 20cm 左右的玻管即成，例如文献^[6]的浮选装置如图 4-1。

而溶剂浮选法所用主要仪器是分液漏斗。

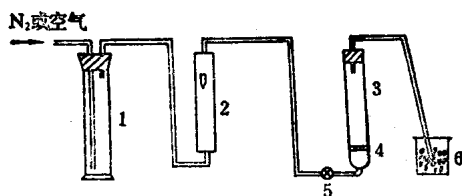


图 4-1 浮选装置示意图

- | | | |
|---------|---------|-------|
| 1—缓冲瓶 | 2—转子流量计 | 3—浮选池 |
| 4—气体分布器 | 5—三通活塞 | 6—烧杯 |

2. 分离效果好，浓缩倍数高

泡沫浮选分离效果，通常用浓缩系数表示。

$$\text{浓缩系数 } (c, f) = (Q_B/Q_A)/(Q_B^0/Q_A^0)$$

式中： Q_B^0 和 Q_A^0 分别为分离前试液中待分离物和基体的量； Q_B 和 Q_A 分别为分离后试液中待分离物和基体的量。

由于 Q_B^0 在分离前对试样的基体所占比例甚微，分离后从基体 A 中分离并得以富集，而分离物中所含 A 应极少，故分离效果越好， Q_B/Q_A 应越大。在泡沫浮选法中，通常浓缩系数可达 10^4 ，一般可从 500 ml 试液中富集 $0.5 \mu\text{g}$ 以上的物质，即富集 ppb 数量级的组分。

分离效果有时也用分离系数来衡量，其关系式则为：

$$\text{分离系数 } (s, f) = (Q_A/Q_B)/(Q_A^0/Q_B^0)$$

故分离系数实质上即为浓缩系数的倒数。分离系数越小，说明分离效果越好。

由于浮选分离技术在分析化学中应用有较大的优越性，故近年来在这方面的研究十分活跃。除 Sebba 的专著^[7]外，还有不少有关的综述和书籍^[8-31]，可供参阅。

§ 4-2 浮选分离法的分类

浮选分离法的分类方法很多，但除溶剂浮选法因其作用机理类似于溶剂萃取外，其它各法不外是：加入表面活性剂于溶液中，与溶液中存在的无表面活性的（或亦具有表面活性的）溶质或质点积聚在气泡-液体界面而得到分离，表面活性剂与这些溶质或质点的相互作用，包括离子-离子间的作用（例如长碳链硫酸盐或磺酸盐与阳离子作用，形成溶解度和溶解度小的化合物）、例如长碳链硫酸盐与高浓度的 Ca^{2+} 反应； $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附 MoO_4^{2-} 形成 Fe^{3+} - MoO_4^{2-} 化合物），螯合反应（例如长碳链有机酸与过渡金属阳离子的反应）以及与有机化合物形成共价化合物等。

本书根据分析化学中的应用，按下列分类方法叙述。

一、离子浮选法 (Ion flotation) 和泡沫分离法 (Foam fractionation)

此法是在含有待分离离子或其络合物的溶液中，加入带有相反电荷的表面活性剂，使成微溶的离子缔合物，通入氮气或空气进行浮选，一般在浮选后液面上生成不溶性皮膜，称为浮渣 (scum)，或形成相当厚的泡沫（大量气泡相互聚集形成与液体薄膜隔开的状态），微量被分离物就分离浓集于其中。

有时将被浮选的离子与带异电荷的表面活性剂形成可溶性的离子缔合物或络合物，而吸附和浓集在气泡上而得到分离富集，文献上常称为泡沫分离法，以示与一般离子浮选法相区别，实际上，我们只要明了其本质，可不必细分。

水池敦等^[32]最先研究过从基体元素 (Na^+ 、 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 0.5—3g) 共存的 200 ml 溶液中浮选分离富集 0.1— $1\mu\text{g}$ 的 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 或 Au^{3+} ，在 pH 3—13 时，加入草酸、氰化钾或硫代硫酸钠使被浮选离子形成相应的络阴离子，然后加入阳离子表面活性剂氯化苄基二甲基铵使成相应的离子缔合物而进行浮选，经二次浮选后，其分离系数约在 10^{-8} 左右。

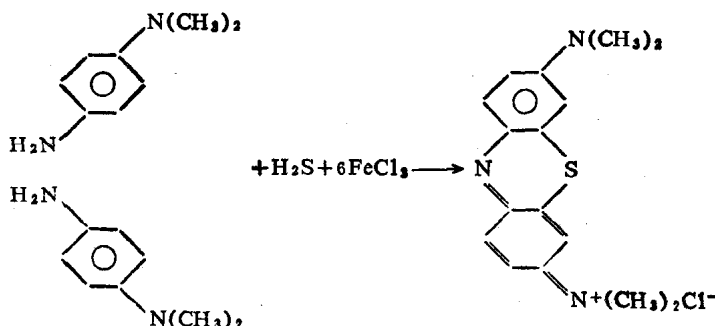
保母敏行等^[33]在用气相色谱法测定有机汞时，曾在 pH9 时用丁基黄原酸钾与氯化甲基汞反应，然后加入 CTMAB 并通氮气浮选富集，回收率为 95%，浓缩系数为 150—300。

在浮选分离法中，发展最快的是离子浮选法，保母敏行等首先创建了连续浮选法，用于分离水溶液中极微量的铜，在 pH9 时用丁基黄原酸钾和 CTMAB 与 Cu^{2+} 反应生成 $[\text{Cu}(\text{BuX}_n)]^+[\text{CTMAB}^-]$ 缔合物 (BuX_n 代表丁基黄原酸)，浮选率可达 96%^[2]，其后他们又以连续法富集水中

ppb 级的 Cr(VI) ，以 CTMAB 为捕集剂，连续法的回收率可达 94.5%^[34]。又以十二烷基硫酸钠 (SDS) 浮选 Cr(VI) 与二苯基碳酸二肼 (DPCO) 反应所成的络合物 Cr(DPCO)^{2+} ，被浮选的 Cr(DPCO)^{2+} 溶液定容后，在 540 nm 进行光度测定^[35]。最近^[36]又设计了将浮选技术和分光光度法联用的快速而灵敏的方法，连续浮选所得浮选物，用丁醇消泡并溶解后，流入分光光度计中的流动比色皿中，可测出水中 ppb 级的 Cu^{2+} ，其连续浮选器如图 4-2 所示。

浮选显色反应产物，并直接与分光光度测定相联合，是浮选分离法在分析化学中应用的一大发展。

青山伟和保母敏行等^[37]还利用下列反应形成亚甲蓝



然后用 SDS 浮选亚甲蓝阳离子，以分离和分光光度测定 S^{2-} ，可测出 1L 水样中 $2 \mu\text{g S}^{2-}$ ，每升含有 $30 \mu\text{g S}^{2-}$ 的水样测定结果，其相对偏差仅 1.3%，所浮选的亚甲蓝的颜色至少可稳定三小时，经适当修改后，也可能用此法测定大气中的硫化物。

他们^[38]还应用 NO_2^- 与对氨基苯磺酰胺和萘基乙二胺生成偶氮染料反应，在酸性介质中，此偶氮染料的氨基氮质子化而成阳离子，然后用 SDS 浮选此偶氮染料阳离子，并

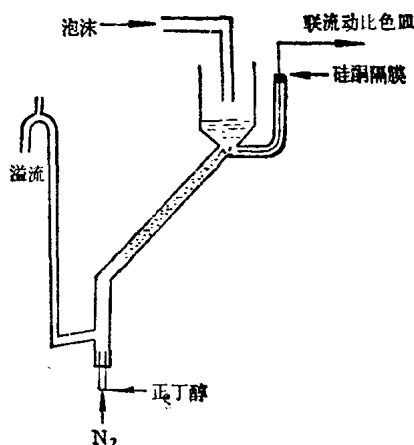


图 4-2 连续浮选器示意图

进行分光光度测定，可测定 1L 水样中 $1\mu\text{g}$ 的 NO_3^- ，并认为亦有可能利用于测定大气中的氮氧化物的含量。

近年来，用离子浮选分离富集或离子浮选一分光光度法测定钼、钨、铀、金等贵金属的工作，亦十分活跃^[39—44]。

离子浮选法还可以应用来研究金属络阴离子的组成和逐级稳定常数，将于 § 4-5 中讨论。

二、沉淀和共沉淀浮选法 (precipitate flotation and coprecipitation flotation)

这两类浮选法是：用少量无机沉淀剂或有机沉淀剂或控制溶液的 pH 将欲分离的离子发生沉淀或共沉淀，然后加入与沉淀表面相反电荷的表面活性剂（也有不加表面活性剂的方案），使其亲水基团定向于沉淀表面，而增加沉淀的憎水性并吸附于气泡上面而被浮选，其浮选机理与矿物浮选相同。

目前应用的无机载体大多为金属氢氧化物。平出正孝

等^[45]曾系统地研究过金属氢氧化物的浮选行为(表4-1),并总结出已建立了氢氧化物沉淀浮选法的金属有Al, Bi, Cd, Cr(Ⅲ), Cu, Fe(Ⅱ、Ⅲ), In, Mg, Ni, Pb, Sb(Ⅲ), Sn(Ⅳ), Th, Ti, Zn 和 Zr 等。

表4-1 适于做浮选载体的金属氢氧化物^[45]

金属离子 (mg/200ml)	pH	表面活性剂 ^①
Ti(Ⅳ) (20)	5—9	{ 油酸钠 氯化十四烷基二甲苄铵
	7—11	
Zr(Ⅳ) (20)	5—9	{ 油酸钠 氯化十四烷基二甲苄铵
	7—9	
In(Ⅲ) (20)	7—11.5	{ 油酸钠 氯化十四烷基二甲苄铵
	11—11.5	
Sn(Ⅳ) (20)	3—4.5	{ 十二烷基苯磺酸钠 氯化十四烷基二甲苄铵
	4.5—6	
Fe(Ⅱ) (30)	8	油酸钠
Ni(Ⅱ) (30)	11	{ 油酸钠 氯化十四烷基二甲苄铵
Sb(Ⅲ) (30)	2	十二烷基苯磺酸钠

①表面活性剂浓度: 1mg/ml的70%乙醇溶液1ml

除表4-1所列者外,迄今已知可用作浮选载体的金属氢氧化物还有 $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $Th(OH)_4$ 、 $Cr(OH)_3$ 、 $Co(OH)_2$ 、 $Cu(OH)_2$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 $Bi(OH)_3$ 等,主要用于富集痕量金属离子。

文献^[3]报道了在pH9.5用 $In(OH)_3$ 共沉淀 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等痕量重金属离子后用电感耦合等离子体原子发射光谱定量测定的方法。

中岛进^[5](46—51)]系统地考查了用氢氧化铁共沉淀砷

(Ⅲ、V)、硒(Ⅳ)、锡(Ⅱ、Ⅲ)、铋(Ⅲ)和铈(Ⅲ、V)等的 pH, 发展了一套浮选分离——氢化物发生原子吸收分光光度测定能生成氢化物的元素的方法。所用表面活性剂为油酸钠 ($\text{pH} > 7$) 或十二烷基硫酸钠 ($\text{pH} < 7$) 的乙醇溶液。

有机试剂共沉淀浮选法与通常的有机共沉淀法相似, 所不同的是: 在含有微量待测离子的溶液中, 加入过量的不溶于水的有机沉淀剂, 所生成的沉淀将待测离子共沉淀而捕集后, 再加入与沉淀表面带相反电荷的表面活性剂进行浮选。

例如, 加对二甲氨基亚苄罗丹宁的乙醇溶液于含 Ag^+ 或 Hg^{2+} 的微硝酸性溶液中, Ag^+ 或 Hg^{2+} 被共沉淀捕集后, 再加入十二烷基硫酸钠浮选, 随后可用光度法测定高纯铜中 ppm 级的银^[52]。Hiraide 等^[53]曾用 2-巯基苯并噻唑丙酮溶液捕集海水中 0.09 ppb 的银。

又例如^[54], 在弱酸性溶液中的 Co^{2+} , 可加入 1-亚硝基-2-萘酚的丙酮溶液捕集浮选, 对于 3g 锌的分离系数为 5×10^{-5} , 适于富集高纯锌中 ppb 级的钴用原子吸收法测定。

朱锡海等曾用松香为共沉淀剂富集水中痕量 Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 等十多种重金属离子^[6(b)]。

共沉淀浮选法与共沉淀分离法相比, 有分离效果好, 影响因素少, 共沉淀剂用量少及方法简便, 适于单元素和多元素同时分离等优点, 故近年来应用亦较广; 特别是有机试剂共沉淀浮选法, 用得更多。

三、吸着胶体浮选法 (Adsorbing colloid flotation)

此法也称为胶体吸着浮选法, 是将被分离离子被胶体粒子吸附, 然后加入与胶粒相反电荷的表面活性剂进行浮选的方法。

胶体吸附剂多为氢氧化物和硫化物。此类浮选法实质上同离子浮选法一样，也是离子对浮选法，所不同的是：离子浮选法是所加表面活性剂与被测离子同试剂所成的络离子成离子缔合物，而本法是表面活性剂与胶体吸附剂成离子缔合物，或使电性中和，而被测离子吸着在胶体吸附剂上而被带下。

另一方面，吸着胶体浮选法又与无机沉淀浮选法或共沉淀浮选法相似。

表 4-2 举出一些实例。

表 4-2 吸着胶体浮选法示例

被浮选离子	胶体吸附剂	文 献
Ag^+	PbS	[55]
As(II, V)	Fe(OH)_3	[46, 47], [56]
Bi^{3+}	Fe(OH)_3	[56]
Cd^{2+}	CuS	[57]
Cu^{2+}	Fe(OH)_3	[58]
F^-	Al(OH)_3	[59]
Hg^{2+}	CuS	[57]
	CdS	[60]
PO_4^{3-}	Fe(OH)_3	[56]
Sb^{3+}	Fe(OH)_3	[51]
Se(IV)	Fe(OH)_3	[48]
Sn(II, IV)	Fe(OH)_3	[49]
U(VI)	Th(OH)_4	[61]
Zn^{2+}	Fe(OH)_3	[57]
	Al(OH)_3	[62]

此类浮选法的特点是：介质的 pH 值对浮选率的影响极大，因为介质的 pH 影响胶体吸附剂的带电性质，从而影响其浮选效率。例如文献[63]，以 0.1MFeCl_3 溶液用 NaOH 调节酸度以产生氢氧化铁，然后加入月桂醇硫酸酯钠通氮浮选海水中的钒，在 pH 5.0 时对 $50\text{ }\mu\text{gV}/500\text{ ml}$ 回收率为 86.1%。