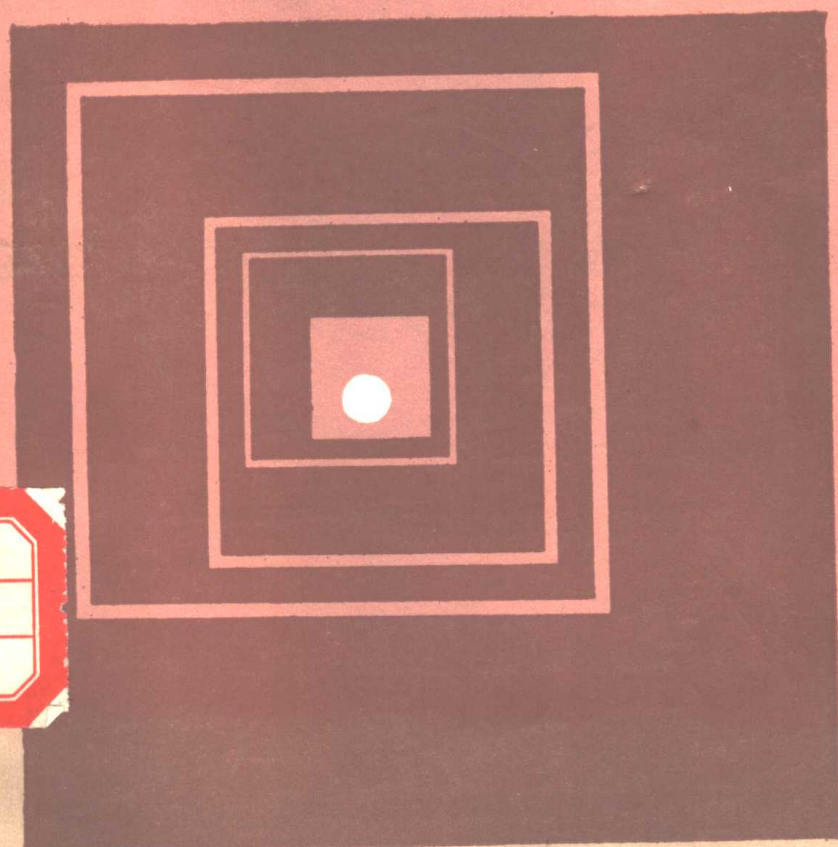


职工技术培训读物

络合物组成的测试方法

薛 光 丘星初 朱盈权等编著



11.662

四川科学技术出版社

0611.662

7

络合物组成的 测试方法

薛光 丘星初 朱盈权编著

四川科学技术出版社

责任编辑：崔泽海

络合物组成的测试方法

薛 光等

四川科学技术出版社出版 (成都盐道街三号)

新华书店重庆发行所发行 重庆新华印刷厂印刷

开本850×1168 毫米 1/32 印张7.5 字数179千

1985年4月第一版 1985年4月第一次印刷

印数：1—5,657册

书号：15298·62

定价：1.70元

内 容 简 介

本书分两部分：一部分为用吸光光度法测定溶液中有色络合物的组成、不稳定常数、摩尔吸光系数以及络合反应中释放的质子数，弱酸性有机试剂的离解常数与质子化常数，萃取光度法中的溶剂化分子数等，并对每一种测定方法，按方法原理、应用范围及应用实例的顺序作了较全面的介绍；另一部分系编译自马钦柯教授的“痕量元素的分光光度测定”，介绍了各种材料中52个痕量元素的测定方法。

本书可供冶金、地质、机械、化工、轻工、环保、医药、卫生、农业等部门从事分析的工作人员及大学、中专有关专业的师生参考。

序

显色剂在吸光光度分析中占有重要地位,成为目前用化学方法解决痕量物质分析问题的一条重要途径。由于显色剂与金属离子的反应多数是络合反应,故在制订吸光光度分析法、研究及了解显色剂与金属离子络合作用的机理、推断络合物的结构、寻找新的显色剂和新的显色体系时,经常要确定络合物组成中金属离子与配位体之间的络合比,测定络合物的摩尔吸光系数以及不稳定常数等。

测定溶液中络合物的组成和不稳定常数等,有吸光光度法、电位滴定法、极谱法、离子交换法、离子选择性电极法、萃取法等多种方法。但对有色络合物来说,应用吸光光度法来测定是比较方便的。

本书就是为应用吸光光度法来研究溶液中的有色络合物而编著的。

书中分别介绍了测定络合物的组成和不稳定常数的若干种方法;分别介绍了用吸光光度法测定有色络合物的摩尔吸光系数及络合反应中的质子释放数;最后还分别简要介绍了萃取光度法中溶剂分子数的测定及弱酸性有机试剂离解常数的测定。作者对每一种方法,均较全面而系统地介绍了它的原理、进展、应用范围

和应用实例。书中还附有插图若干，它们对研究光度分析的人员来说，是最感兴趣的、有用的资料。

本书虽字数不多，但内容丰富，文字简炼，由浅入深，通俗易懂，有不少方法的材料新颖，具有自己的特色。可供高等院校化学系学生以及从事化学分析工作的科技人员参考。

沈 乃 葵

一九八三年八月于中国科技大学

目 录

第一章 痕量分析的吸光光度法(1)

- 一、 导言(1)
- 二、 灵敏度与测定极限(2)
- 三、 痕量元素的富集(4)
- 四、 污染与空白试验(5)
- 五、 精密度, 准确度和选择性(5)

第二章 有色络合物组成的测定方法(8)

- 一、 概述(8)
- 二、 斜率比法(8)
- 三、 摩尔比法(12)
- 四、 等摩尔连续变化法(20)
- 五、 平衡移动法(28)
- 六、 直线法(34)
- 七、 曲线交叉法(43)
- 八、 Jimenez Sanchez 法.....(45)
- 九、 三元相图法(53)
- 十、 Lewis-Skoog法(62)

十一、双波长分光光度法	(65)
十二、其它方法	(68)

第三章 络合物不稳定常数的测定(72)

一、概述	(72)
二、等摩尔连续变化法	(72)
三、平衡移动法	(77)
四、摩尔比法	(80)
五、Carcia-Vargas法	(80)
六、稀释法	(82)
七、计算法	(84)
八、Тармацева法	(86)
九、McConnell 法	(89)
十、Frank 法	(92)
十一、对应溶液法	(95)
十二、何锡文-Poe法	(100)
十三、等色点卡隆函数法	(104)
十四、三元络合物稳定常数的测定	(109)

第四章 络合反应中质子释放数的测定(119)

一、概述	(119)
二、平衡移动法	(119)
三、Ганаго 法	(123)
四、Конькова 法	(124)
五、Назаренко 法	(127)

第五章 弱酸性有机试剂离解常数与质子化常数的测定 ... (131)

一、离解常数的测定	(131)
-----------------	-------

二、质子化常数的测定	(137)
第六章 萃取光度法中溶剂分子数的测定	(145)
一、方法原理	(145)
二、应用实例	(146)
第七章 有色络合物摩尔吸光系数的测定	(148)
一、饱和法、工作曲线法或吸收曲线法	(148)
二、Тагмацева 法	(151)
三、Комарь 法	(153)
第八章 在吸光光度法中采用的显色体系	(159)
一、概述	(159)
二、与有机试剂形成的二元体系	(160)
三、与有机试剂形成的三元体系	(166)
四、无机显色体系	(175)
五、间接法和倍增法	(176)
六、基于其它反应的方法	(176)
第九章 各个元素的灵敏的吸光光度法	(178)
一、碱金属和碱土金属	(178)
二、钪、稀土、钍和铀	(182)
三、钛、锆和铅	(185)
四、钒、铌和钽	(185)
五、铬、钼和钨	(187)
六、锰和铈	(188)
七、铁、钴和镍	(189)
八、铂系金属	(190)

九、铜、银和金	(191)
十、锌、镉和汞	(193)
十一、铝、镓、铟和铊	(194)
十二、锗、锡和铅	(195)
十三、铋和铊	(197)
十四、硼、碳和硅	(197)
十五、氮、磷和砷	(198)
十六、硫、硒和碲	(200)
十七、卤素、氧	(201)
第十章 各种材料中痕量元素的测定	(204)
一、环境痕量分析(水和空气)	(204)
二、生物材料, 植物, 食品	(206)
三、地质样品	(211)
四、金属和合金	(213)
五、半导体材料	(216)
六、化学试剂的痕量分析	(225)
后 记	(228)

第一章 痕量分析的吸光光度法

一、引言

微量元素的概念，在生物学、农产品加工学、地质学研究以及仲裁分析中，早已应用。但痕量分析的广泛应用，则是与第二次世界大战后，若干新技术和新兴工业的发展相联系的。它们对高纯材料的需求，成了其主要动力。痕量分析也是食品工业、环境污染和考古学研究中的一种极好的分析工具。就目前的认识而言，许多痕量的金属和非金属，都是正常的生物过程所必需的。另一方面，某些元素，如浓度过高，却是有毒害的。在人们关心的许多领域和应用上，痕量分析现已成为近代分析化学的主要课题。

痕量分析的范围，包括元素浓度由 $1 \times 10^{-2}\%$ 至 $10^{-10}\%$ 或更低。浓度达 $1 \times 10^{-4}\%$ ($1 \sim 100$ 微克/克) 有时叫痕量，而低于 $1 \times 10^{-4}\%$ (<1 微克/克) 则叫超痕量。这些浓度，通常用ppm和ppb作单位表示之 ($1\text{ppm} = 1 \times 10^{-4}\%$; $1\text{ppb} = 1 \times 10^{-7}\%$)。

许多仪器分析方法可用于痕量元素的测定。痕量分析的初期，常用吸光光度法和发射光谱法。近年来，又引入了原子吸收分光光度法。由于种种原因，极谱法、库仑法、荧光法、原子荧光分光光度法、X-射线荧光分光光度法、质谱法及中子活化分析等应用较少。它们因特殊的技术要求而不能普遍应用，但可作为别的方法的补充。

吸光光度法，广泛用于痕量分析中。它所需的仪器简单而价

廉，且可用于任何材料中的金属和非金属的准确测定。但它也常需要富有经验的操作者。在所有的仪器分析方法中，吸光光度法是最“化学”的。它们在制订标准分析方法中，也是特别重要的。吸光光度法应用于痕量分析的某些困难，是和选择适宜的、灵敏的方法有关的。但随着大量的新试剂和新方法的发表，这种选择却不是容易的。因此，本书的目的在于：对痕量分析中的方法进行评论，进而推荐一些高灵敏度、高可靠性的最佳方法。

二、灵敏度与测定极限

吸光光度法的灵敏度，用摩尔吸光系数(ϵ)表示之，即

$$\epsilon = \frac{A}{Cl}$$

式中 A 是浓度为 C (摩尔/升)的显色液，在 l 厘米的比色皿中，在最大吸收波长处的吸光度。摩尔吸光系数($l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)的数值，是灵敏度的指标。通常 $\epsilon > 6.0 \times 10^4$ 认为是灵敏的，而 $\epsilon < 2 \times 10^4$ 则认为是不灵敏的。

比较原子量不同的元素的吸光光度法的灵敏度，用比吸光系数(a)来表示是很方便的。它是 ϵ 被原子量乘1000后所除而得的商。

$$a = \frac{\epsilon}{\text{原子量} \times 1000}$$

a 值($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)相当于1微克/毫升($= 1 \text{ ppm}$)的欲测溶液，在1厘米比色皿中的吸光度。用此值进行比较时，就和原子量无关。

吸光光度法的灵敏度，还常用Sandell提出来的术语——灵敏度指数来表示。它相当于具有0.001吸光度的每毫升溶液，在光程长度为1厘米时所测得的微克数。Sandell灵敏度(S)的单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

$$S = \frac{10^{-3}}{a}$$

吸光光度法可测定的最低浓度，可由下式计算：

$$A = \epsilon Cl$$

如测定的最小吸光度是0.05， l 为2厘米，摩尔吸光系数取为 5×10^4 ，则相应的浓度为：

$$C = \frac{0.05}{2 \times 5 \times 10^4} = 5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

对于原子量为100的元素，则相当于：

$$\frac{5 \times 10^{-7} \times 100}{1000} = 5 \times 10^{-8} \text{ g/ml} = 0.05 \text{ } \mu\text{g/ml}.$$

如吸光度用2厘米比色皿测定，能用于测定的最小体积为10毫升，其中所含元素为0.5微克，同时又假定易溶盐的饱和溶液的平均浓度为10%，则10毫升饱和溶液相当于1克溶质。如果在1克分样样品中，欲测元素为0.5微克，则它在样品中的浓度为 $5 \times 10^{-5}\%$ 。所以，一般吸光光度法的测定极限为 $5 \times 10^{-5}\%$ 。换言之，浓度不低于 $5 \times 10^{-5}\%$ 时，痕量元素可直接测定而毋需富集；痕量元素的浓度小于 $10^{-4} \sim 10^{-5}\%$ 时，则低于大多数吸光光度法的灵敏度。

有色化合物的萃取，可提高此极限3~4倍。在水介质中引入有机溶剂，有时也能提高灵敏度。例如，在 $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$ 、 $\text{Cu}^{2+} - 5 - \text{Br} - \text{PADAP}$ 等显色体系中加入丙酮。为使吸光光度法的灵敏度有较大的提高，预先富集是必要的。根据样品类型和称取量的多少，如10克，100克或更多，这一操作可使灵敏度提高1或2个或更多数量级。用这种办法，吸光光度法测定的“正常”极限就可低达 $10^{-6} \sim 10^{-7}\%$ 。

借减小欲测物的最小绝对必需量来进一步提高灵敏度，也是可行的。这可借助于光程长度为5~20厘米的微量比色皿来完成。且显色液仅需0.1~1毫升。

三、痕量元素的富集

在痕量分析中，富集有两个作用：一是提高欲测元素的相对浓度，从而提高了方法的灵敏度；二是从干扰测定的大量组分，即基体中分离出欲测的痕量元素。

这基体有时是单一的元素，如高纯金属、半导体和反应器材料的分析；而更为常见的是化合物、混合物、合金、地质和生物材料。

有两种情况是能区别的：从基体分离痕量元素；反过来，在母液中除去大量组分，留下痕量元素。

痕量元素的富集，可借助于溶剂萃取、离子交换、共沉淀或挥发法来实现。基体的分离，可利用挥发法、溶剂萃取或沉淀法来完成。电解法，则可用于分离某些微量或大量的金属。

在最常用的萃取分离(富集)中，简单的共价键分子，如 GeCl_4 、 OsO_4 和 AsI_3 ，与磷酸三丁酯(TBP)、三正辛基磷化氧(TOPO)、胺、铵、磷和钾等离子形成可被萃取的螯合物或各种离子缔合物。当在强酸性介质中进行操作时，基体沉淀是允许的。

如果大量组分能挥发除去，则毋需引入大量试剂，痕量元素就可以大大浓缩，如挥发无性无机酸的痕量分析。测定有机样品中的痕量元素前，先将其湿矿化或干灰化，也是利用挥发法分离主要组分的实例。

对一些材料，如镉、金、铂、硝酸和氢氟酸等，在用吸光光度法测定其中的某些痕量元素之前，亦可用溶剂萃取、共沉淀及离子交换将其分离富集。这样，大多数痕量元素，均可用同一份样品进行测定。这可节约被分析的材料(常是很贵重的)和降低测定极限，因可根据每一痕量元素在样品重量中的总含量来测定它；但不利的是增加了空白值，特别是在用其它操作来测定常见元素时，尤其如此。

四、污染与空白试验

在痕量分析中，当欲测元素的含量很低时，来自试剂、实验室空气、设备、仪器和器皿的污染影响是很大的，故在样品分析的同时应作一空白试验。欲测的痕量元素的含量，必须大于总空白值和空白值的变差。有人认为，测定的结果(X)，至少应大于空白值的平均值($\bar{X}$)加上三倍空白值的标准偏差，即 $X = \bar{X} \pm 3S$ 才是合理的。为了能够测定较低含量的元素，则必须降低空白值。这可借助于试剂的提纯，用石英、聚乙烯或聚四氟乙烯器皿代替玻璃器皿。为了防止样品与实验室空气接触，某些化学操作可以在用过滤过的空气或惰性气体充分净化过的密封室，如箱、柜等中进行。原则上，样品制备的所有阶段，包括取样、运输、贮藏和处理过程，都应估计其误差来源。

通常在空白试验中，试剂是最大的污染源。所用的水，应先用离子交换剂处理后再在石英器皿中蒸馏之。挥发性酸，可用石英器皿缓慢蒸馏来纯化。氢氟酸则需用铂或钽器皿分级蒸馏。高纯氨水，是在聚乙烯容器中，用纯化过的氨气来饱和特纯水而制得的。通常许多试剂溶液的纯化，可用溶剂萃取，如用双硫脲、8-羟基喹啉，或用载体共沉淀法。试剂中，污染元素的浓度，如低于欲分析样品两个数量级以下，就符合要求。

痕量分析的一个重要问题，是各种很稀的元素标准溶液的贮藏与稳定性。此外，来自容器壁的吸附现象和解吸作用、细菌的作用、光和热的影响，都是应当考虑的。保存适当浓度的贮备标液，而较稀的工作标液可于使用前，用校正过的吸管或容量瓶直接稀释之。

五、精密度，准确度和选择性

吸光光度法的精密度，取决于所测定的浓度。在适宜的测定

条件下，大致在0.5~2%之间变动。可达到的精密度，是测得的吸光度的函数。如测得的吸光度在0.2~1.0之间时，则其测量误差较小。但在痕量元素的测定中，测得的吸光度常小于0.2，显然，结果有较大的测量误差。

一般吸光度的测量误差，比测定中的各项化学操作的误差要小。测定全过程的总误差，是每一个测定步骤，如取样、溶解、富集、痕量元素的分离和光度测定的误差的加和。在这些操作过程中，每一个操作步骤的误差，可能由外部引入体系，也可以相互抵销。一个准确的空白值测定，是很重要的。

在痕量分析中，良好的重现性当然是需要的。但是，对于浓度很低的测定，其准确度较差，也是应该承认的。在含量约为 10^{-3} ~ 10^{-4} %的痕量元素的测定中，其误差通常可达 $\pm 10\%$ 而用富集痕量元素至 10^{-6} ~ 10^{-7} %时，误差则增至约 $\pm 30\%$ 。

用一给定的方法来测定一种元素的含量时，可将测得值与被认为是真值的值进行比较来估计误差。对于痕量分析，有许多参考的标样。如无欲测元素的标样，则测定的准确度，可借分析加与不加已知量欲测元素的样品来估计。所加入的欲测元素的量，应接近于样品中本身的含有量，其形式也要类似于它在样品中的形式。

吸光光度法的选择性，一般取决于所用试剂的性质、元素的氧化态、介质的pH值和掩蔽剂。如果无视利用这些手段，某些元素可能干扰测定。此时必需从干扰元素中分离欲测元素；或者相反，从欲测元素中分离干扰元素。

对一种给定的元素的反应，其最佳的pH范围与元素和试剂的性质有关。对于ROH型试剂，显色反应与给定元素的水解作用有关，易水解的元素的阳离子，如Zr、Hf、Ti、Th、U(VI)等，在强酸溶液中，发生呈色反应。在酸性介质中，硫化氢组金属离子与RSH型试剂反应，生成很稳定的硫化物。

提高吸光光度法的选择性，主要靠掩蔽干扰离子。有关掩蔽的细节，可参见Perrin的著作。最常用的掩蔽剂是：EDTA、氰化物、柠檬酸盐、酒石酸盐、氟化物、碘化物和硫代硫酸盐。

高选择性，可借掩蔽剂的适当组合、pH的控制和适宜的氧化剂或还原剂来获得。应注意的是，萃取本身也能提高选择性。一般说来，萃取吸光光度法比在水介质中进行的方法的选择性高。选择性的萃取法，与选择性差的、灵敏的吸光光度法相结合，是利于分析混合溶液的一个实例。