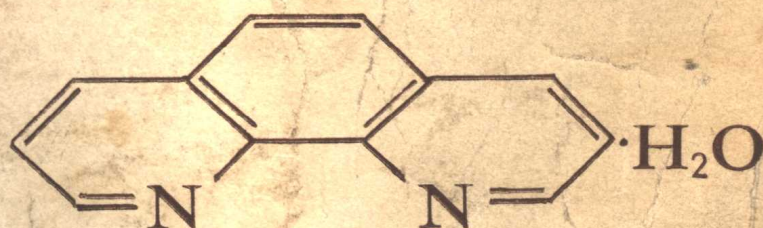


有机试剂 在分析化学中的应用

张 孙 玮
吴 水 生
刘 绍 璞
编 著



科学出版社

有机试剂在分析化学中的应用

张孙玮 吴水生 刘绍璞 编著

科学出版社

1981

内 容 简 介

本书系统地、简明扼要地叙述了有机试剂在分析化学中的主要领域,包括共沉淀、掩蔽、螯合树脂、萃取分离、重量、容量、光度、荧光分析及近代仪器分析中的应用和发展概况。为了帮助读者了解有机试剂的反应机理,书中对有机试剂与各种离子反应的基本特点和分析功能团的结构作了一般介绍。

本书可供从事化学分析的工作者及有关方面的工人、技术人员及高等院校分析化学专业师生参考。

有机试剂在分析化学中的应用

张孙玮 吴水生 刘绍璞 编著

责任编辑 赵世雄

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981 年 7 月第 一 版 开本: 787 × 1092 1/16

1981 年 7 月第一次印刷 印张: 22

印数: 0001—12,000 字数: 507,000

统一书号: 13031 · 1538

本社书号: 2110 · 13—4

定价: 3.40 元

前 言

有机试剂在现代分析化学中已广泛应用,特别是在分离、富集、标定、测定等各个分析环节中更离不开它。为了介绍有机试剂的性质及其应用的规律性,编写了本书。由于近年来介绍各种有机试剂的报道剧增,在编写过程中,作者深感难以用简略的文句恰到好处地进行叙述和概括,挂一漏万的地方在所难免,错误之处,恳请读者批评指正。

书中关于有机试剂的名称,基本上采用中国科学院编译出版委员会名词室编订的词汇。由于近年来各种新试剂不断出现,许多名词尚有待命名和统一,凡遇尚未命名或欠妥的名词,则自行拟定,并在首次出现时附以英文名称。

本书第一、三、五、六、九、十、十一章和索引由张孙玮同志编写;第七、八两章由吴水生、张孙玮同志合写;第二、四两章由张孙玮、刘绍璞同志合写。全书最后由张孙玮同志负责整理和定稿。

本书在编写过程中,承北京医学院王夔先生和杭州大学戚文彬、汤福隆等同志给予热忱帮助,在此表示衷心感谢。

编著者

绪 论

有机试剂的研究和应用是现代分析化学的重要课题之一。它不但可以克服仪器分析方法在某些方面的局限性,而且在化学方法的分离和富集中,起着重要作用。在分析化学中应用的有机试剂,按其用途不同,大致可以分为辅助试剂和分析试剂两大类。属于辅助性试剂的有:指示剂、缓冲剂、絮凝剂、基准物质以及各种有机溶剂等。这类试剂比较简单,不参与定量分析的基本反应,因此研究得不多。通常指的有机试剂,是指用于各种离子或化合物的分离和测定的分析试剂。如有机共沉淀剂、掩蔽剂、萃取剂、螯合离子交换树脂和各种类型的显色剂,以及配合各种仪器分析方法用的特殊性能的有机试剂等等。这些试剂用在分析化学的测定中,则表现出快速、准确、灵敏度高、适用范围广等优点;用于分离、富集中则表现出简便、有效、选择性好等优点,为克服常规的化学分析方法无法解决的困难开辟了有效途径。

定量分析的对象,通常是组分复杂的物质。试样中其他组分的存在,常直接影响定量测定结果的准确度,干扰严重时,甚至能使分析工作无法进行。因此,分析前必须根据试样的具体情况,选择适当的分离方法以消除各种干扰组分的影响。在这些方法中,有机试剂由于具有上述优点而被广泛应用。应该指出,分析工作者关注的不仅是测定方法本身,而且同样重视对于分离、富集手段的研究。为了直观地描述这种趋势,下面列举1969—1973年间各国发表的有关铈和稀土元素分析化学研究报告的统计数字,以剖析现代分析化学的发展概况。按照这些报告的研究主题分类,分布大致如下:

报 告 主 题	报 告 统 计 数	
	铈 ^[1]	稀土元素 ^[2]
1969—1973 年间报告总数	136	~300
综 述	3	3
专 著	3	1
络合、萃取和分离一般问题	14	17
富集分离方法		
萃 取	17	68
色 谱	28	70
离子交换	15	
沉 淀	20	6
定量测定方法		
光 度 法	33	101
滴 定 法	13	25
萤 光 法	2	25
重 量 法	8	5
动力学法	1	1
电化学方法	25	21

由此可见,研究分离、富集的专题报告与研究测定方法的报告相比,在数量上并不少。还应该指出,分析化学上应用的许多分离、富集方法,亦常常在工农业生产及现代科学技术上有着重要用途。例如应用有机试剂为基础的溶剂萃取、螯合离子交换树脂的分离富集方法等,远非仅在分析化学上应用,而且在生产实践及科学研究中、在治理三废、环境保护等领域中也已广泛应用,这是大家所熟知的。

用于测定的有机试剂种类繁多,除通常在重量、容量及光度、荧光等分析方法中用的有机沉淀剂、络合剂、指示剂及显色试剂外,特别应该提及的是近几年来迅速发展的、配合现代仪器分析应用的各种特殊性能的有机试剂。这类有机试剂品种虽不能与用于常规分析的有机试剂相比,但其重要性却是不可忽视的。例如合理选择的有机试剂与极谱催化波配合使用时,可以应用普通极谱仪测定微量元素,灵敏度较常规极谱方法提高一至几个数量级,是现代化极谱分析研究的课题之一。又如寻找低沸点、高热稳定性的金属螯合物的有机螯合剂是无机离子实现气相色谱分析的基础,这种方法对于实现自动、遥控分析痕量无机物质有着重大意义。

有机试剂的产生与发展是与生产的发展相联系的。它最早出现在十九世纪末,当时人们在生产实践中已经积累了相当多的化学知识,随着生产的迅速发展,迫使人们去研究物质的组成、结构、性质以及它们相互间的关系,原有的分析化学知识便不能满足需要,促使人们努力去寻找新的分析方法来为生产服务。加上人们对于有机化合物知识的逐步积累,为人们开始应用有机化合物作为分析试剂创造了客观条件,因而产生了有机试剂。由于有机试剂的应用,使得许多经典的分析方法得到改进,新的分离和分析技术更加完善。此外,应用有机试剂常常增加以普通仪器进行微量甚至超微量分析的可能性,从而可部分地避免某些大型贵重仪器的使用。

为了介绍有机试剂在分析化学各个领域中的应用的概况,从生产建设的实际需要出发,本书将内容分为三种类型进行叙述:一、对一般分离和分析方法作综论性的介绍,尽量结合分析实践,并列出参考文献备查阅;二、鉴于有机试剂在光度分析中占有重要地位,结合应用有机试剂的重量分析和滴定分析方法在生产实践中已被广泛应用,为此以元素为对象作了较详细的介绍,并叙述了试剂和标准溶液的制备方法、简略的测定步骤,供分析工作时参考;三、为了帮助读者了解有机试剂的反应机理,本着理论与实践、普及与提高相结合的原则,对于有机试剂与各种离子反应的主要特征和部分离子的分析功能团的结构作了一般介绍。

参 考 文 献

- [1] Л. И. Харламова, Т. А. Борчева, В. Т. Соломатин, *Зав. Лаб.*, **40**, 1169 (1974).
- [2] Они же, *ЖАХ*, **31**, 143 (1976).

目 录

绪论	vii
第一部分 有机试剂在分析化学中的应用	
第一章 有机共沉淀剂及其应用	1
I-1 有机共沉淀剂的特点和反应机理	1
I-1-1 有机共沉淀剂概述(1) I-1-2 有机共沉淀剂的共沉淀机理(2) I-1-3 常用的有机共沉淀剂(5)	
I-2 某些元素的共沉淀分离和富集方法	8
I-2-1 Th(8) I-2-2 U(9) I-2-3 贵金属(10) I-2-4 海水中微量元素(11)	
第二章 掩蔽及掩蔽剂	13
II-1 掩蔽的概念和掩蔽反应的类型	13
II-2 掩蔽剂的掩蔽能力及其判断方法	15
II-3 常用的有机掩蔽剂	17
II-3-1 EDTA及其他氨羧络合剂(17) II-3-2 多元醇、羟基羧酸及羧酸类化合物(18)	
II-3-3 胺及羟胺化合物(20) II-3-4 巯基化合物(21)	
II-4 掩蔽剂的选择性及其应用	24
第三章 螯合树脂	32
III-1 概述	32
III-2 螯合树脂的主要类型	33
III-2-1 螯合树脂的结构特征(33) III-2-2 树脂成螯基团中的配位原子(35)	
III-3 螯合树脂的分析特性	38
III-3-1 树脂的交换容量(38) III-3-2 螯合树脂的选择性(40)	
III-4 螯合树脂的分析用途	40
III-5 某些元素的螯合树脂交换分离富集方法	45
III-5-1 Cu(45) III-5-2 贵金属(46) III-5-3 重金属(47) III-5-4 U(47)	
第四章 萃取分离	50
IV-1 溶剂萃取发展概况	50
IV-2 几种常用的萃取络合剂	52
IV-2-1 8-羟基喹啉(52) IV-2-2 8-巯基喹啉(53) IV-2-3 二硫脲(54) IV-2-4 二乙基二硫代氨基甲酸钠(56) IV-2-5 铜铁试剂(57) IV-2-6 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(58) IV-2-7 乙酰丙酮(60) IV-2-8 噻吩甲酰三氟丙酮(61) IV-2-9 N-苯甲酰-N-苯羟胺(62)	
IV-3 萃取分离	63
IV-4 萃取浓缩	66
第五章 有机试剂在仪器分析中的应用	71

V-1 电重量及电容量分析	71
V-2 极谱分析	74
V-3 光化学分析法	75
V-4 色谱分析法	76
V-5 放射化学分析法	80
第六章 有机沉淀剂和重量分析	83
VI-1 概述	83
VI-1-1 重量分析中应用有机沉淀剂的优点(83) VI-1-2 有机沉淀剂的反应类型(84) VI-1-3 有机沉淀剂及其金属螯合物的溶解度(85) VI-1-4 沉淀条件的选择(86) VI-1-5 均相沉淀法(86) VI-1-6 干扰元素的消除方法(87)	
VI-2 重要的有机沉淀剂	88
VI-2-1 α -甲氧基苯乙酸(88) VI-2-2 邻氨基苯甲酸(88) VI-2-3 有机胂酸试剂(89) VI-2-4 安息香肟(89) VI-2-5 水杨醛肟(90) VI-2-6 丁二肟(90) VI-2-7 8-羟基喹啉(90) VI-2-8 铋试剂 II(91) VI-2-9 硫酰胺(91) VI-2-10 巯基苯腈噻唑(92) VI-2-11 硝酸试剂(92) VI-2-12 苯并三唑(92) VI-2-13 四苯硼酸钠(92)	
VI-3 某些元素的重量测定方法	93
VI-3-1 Ag(93) VI-3-2 Al(94) VI-3-3 Au(94) VI-3-4 B(95) VI-3-5 Be(95) VI-3-6 Bi(97) VI-3-7 Cd(98) VI-3-8 Co(99) VI-3-9 Cu(99) VI-3-10 Fe(100) VI-3-11 Ga(101) VI-3-12 Hg(102) VI-3-13 In(103) VI-3-14 Ir 和 Rh(103) VI-3-15 K(104) VI-3-16 Mg(104) VI-3-17 Mn(105) VI-3-18 Mo(105) VI-3-19 Na(106) VI-3-20 Nb(106) VI-3-21 Ni(107) VI-3-22 Os 和 Ru(107) VI-3-23 Pb(108) VI-3-24 Pd(108) VI-3-25 Pt(109) VI-3-26 Sb(109) VI-3-27 Sc(110) VI-3-28 Sn(110) VI-3-29 Ta(111) VI-3-30 Th(111) VI-3-31 Ti(112) VI-3-32 Tl(113) VI-3-33 U(113) VI-3-34 V(114) VI-3-35 W(114) VI-3-36 Zn(115) VI-3-37 Zr(115)	
第七章 有机试剂在容量分析中的应用	120
VII-1 概述	120
VII-2 作为基准物质使用的有机试剂	126
VII-3 选择性滴定试剂	130
VII-3-1 EDTA 及其类似化合物(130) VII-3-2 基于氧化还原反应的选择性滴定剂(132) VII-3-3 其他滴定剂(136)	
VII-4 个别元素的分析方法	139
VII-4-1 Ag 和 Au(140) VII-4-2 As(140) VII-4-3 Ba(141) VII-4-4 Cl, Br, I(141) VII-4-5 F(142) VII-4-6 Na(142) VII-4-7 P(143) VII-4-8 R. E. (144) VII-4-9 SO_4^{2-} (145)	
第八章 有机显色剂与光度分析	148
VIII-1 光度分析的基本特性	148
VIII-1-1 光度分析的重现性和准确度(148) VIII-1-2 灵敏度(149) VIII-1-3 对比度(151) VIII-1-4 选择性(152) VIII-1-5 光度显色试剂的选择依据(153)	
VIII-2 重要的有机显色剂	154

VIII-2-1 偶氮试剂(154)	VIII-2-2 氧蒽酮及三苯甲烷类试剂(159)	VIII-2-3 含硫试剂(162)	VIII-2-4 形成三元络合物的显色试剂(164)
VIII-3 某些元素的光度测定方法 166			
VIII-3-1 Ag(166)	VIII-3-2 Al(167)	VIII-3-3 As(170)	VIII-3-4 Au(171)
VIII-3-5 B(173)	VIII-3-6 Ba(176)	VIII-3-7 Be(177)	VIII-3-8 Bi(178)
VIII-3-9 Ca(181)	VIII-3-10 Cd(182)	VIII-3-11 Ce(183)	VIII-3-12 Cl(184)
VIII-3-13 Co(186)	VIII-3-14 Cr(188)	VIII-3-15 Cu(190)	VIII-3-16 F(192)
VIII-3-17 Fe(194)	VIII-3-18 Ga(197)	VIII-3-19 Ge(198)	VIII-3-20 Hg(200)
VIII-3-21 I(201)	VIII-3-22 In(203)	VIII-3-23 Ir(204)	VIII-3-24 K(204)
VIII-3-25 Mg(204)	VIII-3-26 Mn(207)	VIII-3-27 Mo(209)	VIII-3-28 Nb(210)
VIII-3-29 Ni(212)	VIII-3-30 O(214)	VIII-3-31 Os(215)	VIII-3-32 P(216)
VIII-3-33 Pb(216)	VIII-3-34 Pd(217)	VIII-3-35 Pt(219)	VIII-3-36 Re(221)
VIII-3-37 Rh(222)	VIII-3-38 Ru(222)	VIII-3-39 S(223)	VIII-3-40 Sb(225)
VIII-3-41 Sc(228)	VIII-3-42 Se(229)	VIII-3-43 Si(230)	VIII-3-44 Sn(230)
VIII-3-45 Sr(233)	VIII-3-46 Ta(233)	VIII-3-47 Te(234)	VIII-3-48 Th(235)
VIII-3-49 Ti(238)	VIII-3-50 Tl(240)	VIII-3-51 U(241)	VIII-3-52 V(243)
VIII-3-53 W(245)	VIII-3-54 Zn(246)	VIII-3-55 Zr(248)	VIII-3-56 稀土元素(249)

第九章 有机试剂在荧光分析中的应用	255
IX-1 荧光分析一般介绍.....	255
IX-2 荧光试剂.....	257
IX-2-1 席夫碱类化合物(257) IX-2-2 羟基偶氮化合物(259) IX-2-3 8-羟基喹啉及其衍生物(260) IX-2-4 黄酮类试剂(260) IX-2-5 二氨基化合物(261) IX-2-6 碱性染料和酸性染料(261)	
IX-3 个别元素的荧光分析方法.....	262
IX-3-1 Al(262) IX-3-2 B(263) IX-3-3 Be(264) IX-3-4 Zr(265)	

第二部分 有机试剂与金属离子作用的主要特征

第十章 离子性质的影响	267
X-1 影响离子性质的因素	267
X-2 金属离子价键的角度配布	268
X-3 金属离子与有机试剂的反应能力及其在周期系中的位置	271
第十一章 分析功能团的主要特征	283
XI-1 各种分析功能团的反应特性.....	283
XI-2 某些离子的分析功能团.....	285
XI-2-1 Ag(285) XI-2-2 Al(288) XI-2-3 B(289) XI-2-4 Bi(291) XI-2-5 Cd	
(292) XI-2-6 Co(295) XI-2-7 Cu(297) XI-2-8 Fe(II)(298) XI-2-9 Fe(III)	
(299) XI-2-10 Ge(300) XI-2-11 In(303) XI-2-12 K(309) XI-2-13 Mg(311)	
XI-2-14 Ni(314) XI-2-15 Pd(315) XI-2-16 Ru、Os(317) XI-2-17 Sb(III)(319)	
XI-2-18 Th(320) XI-2-19 Ti(321) XI-2-20 Tl(I)(323) XI-2-21 V(324)	
XI-2-22 W(326) XI-2-23 Zn(328) XI-2-24 Zr、Hf 和 Sn(331)	

索引 335

第一部分 有机试剂在分析化学中的应用

第一章 有机共沉淀剂及其应用

I-1 有机共沉淀剂的特点和反应机理

I-1-1 有机共沉淀剂概述

在沉淀分离中,凡化合物未达到溶度积,而由于体系中其他难溶化合物在形成沉淀时引起该化合物同时沉淀的现象称为共沉淀。如果这里所析出的难溶化合物是被分离组分的话,那么共沉淀现象便是污染沉淀的主要因素,共沉淀现象则必须加以克服。而本节所讨论的,是共沉淀现象可利用的一方,即以溶液中一种沉淀(这种沉淀称为载体)析出的同时,将共存于溶液中的某些微量组分一起沉淀下来的方法,称作为共沉淀分离法。

众所周知,沉淀分离的方法只适用于常量组分的分离,对于微量元素的分离和富集,则必须用微量组分分离、富集的方法进行,而共沉淀方法便是适用于大量成分中的一些微量元素分离、富集的有效方法之一。例如海水中的微量元素测定是分析化学中的难题之一,这是因为海水是由五十种以上的元素所组成的复杂盐溶液,这些元素的总量约占海水重量的3%,其中除了Na、Ca、Cl、Mg、S、K六种常量元素占溶解盐总量的94.2%以外,其余元素中约有三十种含量在 10^{-4} — $10^{-8}\%$ 范围内,其他均在 $10^{-8}\%$ 以下,如Au、Ag、Co、Ni、Mo、V、U等金属的含量便都在1微克/升以下。显然,在含量如此低的溶液中,这些元素的量是难以用光度法、极谱法、光谱法等手段进行直接测定的。为了克服这一困难,可以在测定前应用共沉淀方法富集被测元素,然后再配合应用其他方法(如光谱法等)进行含量测定^[1],这便是共沉淀分离、富集方法应用实例。

在共沉淀分离方法中使用的共沉淀剂,有无机共沉淀剂和有机共沉淀剂两类。近二十年来,随着有机试剂的发展,有机共沉淀剂的应用资料逐渐积累^[2,3],为解决许多生产实践中的具体问题(如天然水、浓盐溶液、矿石、无机材料,金属以及高纯物质等对象中的微量组分的分离、富集和测定)提供了有效而简捷的方法。迄今至少有五十种以上离子的有机共沉淀剂已被研究,这些离子如图 I-1 所示。

有机共沉淀剂的优点主要有三个方面:

第一,是它的有效性(见表 I-1)。从中可看出即使当被分离或被富集浓缩的对象含量低至 1×10^{-10} 克/毫升甚至更低的情况下,应用有机共沉淀剂往往得到满意的效果。

第二,有机共沉淀剂的选择性较好,在共沉淀过程中几乎完全不会吸附不相干的离子。经共沉淀分离后在与作为载体的被沉淀离子的相对含量提高的同时,则与其他离子实现了有效的分离。仍以铀的共沉淀为例,这一情况从表 I-2 中十分清楚地反映出来。

第三,是利用有机共沉淀法所得到的沉淀不易被污染。通常只需在马弗炉中灼烧后便可将有机载体从沉淀中除去,操作比较简便。正是由于这样,近年来有机共沉淀剂的应用和研究更引人注目。

H																						
Li	Be																	B	C	N	O	F
Na Mg																Al	Si	P	S	Cl		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pf	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At						
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											

图 I-1 有机共沉淀剂的应用及研究对象^[4]

□——已有成熟方法者； □——已有一般方法者。

表 I-1 铀的共沉淀效率与溶液稀度的关系^[5]

(溶液体积 100 毫升, pH4.5, 1 毫升 0.05% 偶氮胂溶液, 2 毫升 20% 二苯基胍的氯化物溶液和 1 毫升 20% 二苯胺乙醇溶液)

溶液稀度	共沉淀效率 (U%)	测定方法
1:2×10 ⁶	88, 93	} 光度法
1:2×10 ⁷	86, 89	
1:5×10 ⁸	96, 93	} 放射分析方法
1:2×10 ⁹	84, 88	
1:2×10 ¹⁰	90, 88	
1:5×10 ¹¹	84, 93	

I-1-2 有机共沉淀剂的共沉淀机理

关于有机共沉淀剂的共沉淀机理尚未有定论, 有人^[6]曾认为其机理相似于“固体萃取剂的萃取”。然而尚缺乏系统的研究来证实上述这种观点。尽管如此, 这一说法对于解释有机共沉淀的现象及选择和控制共沉淀的条件是有一定意义的, 因此仍被采用^[7]。

有机共沉淀实质上是在其溶液中由于加入某种共沉淀剂后形成难溶沉淀。这种沉淀具有诱导痕量元素沉淀析出的能力, 只是被共沉淀的痕量元素(离子)绝不是以简单离子的形态进入载体的, 而必须首先转变成一定形态的化合物后才能得以共沉淀。因此, 有机共沉淀剂的选择原则取决于被共沉淀的离子在共沉淀时所呈现的化合物形态和性质。一般来说, 这些化合物必须符合三个基本要求: 即溶解度小、难离解和在所生成的化合物分子中具有一个较大的有机基团。那么, 被共沉淀的微量元素将形成怎样的化合物而后进入载体的呢? 根据至今的研究表明, 这类化合物大致可以分为以下三种形式:

1. 络合物的形式

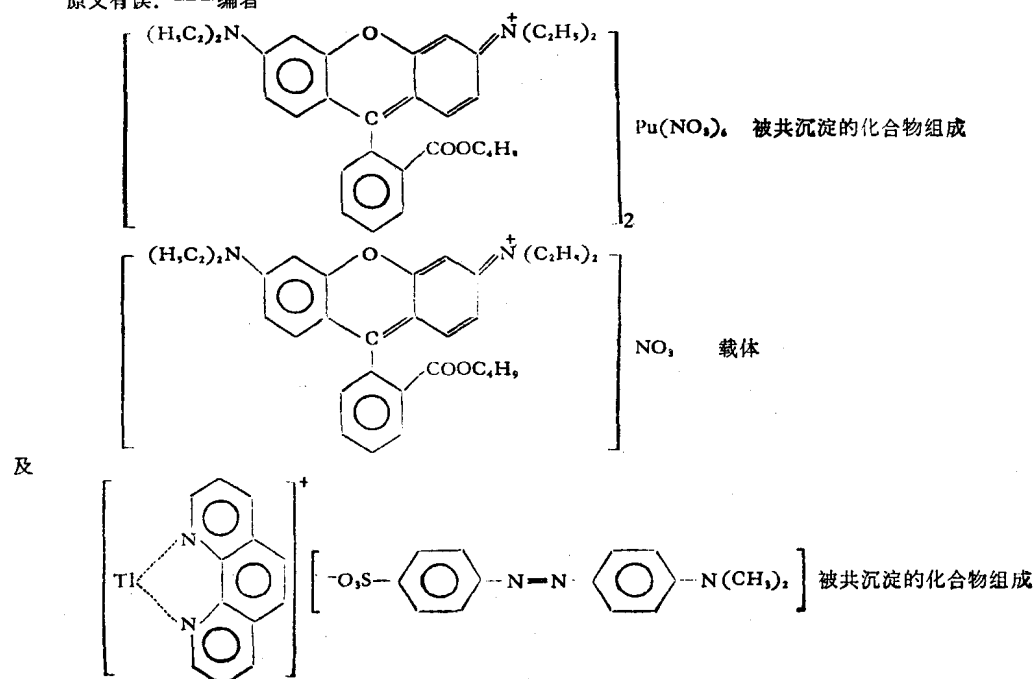
某些离子能与中性络合剂或阴离子配位体形成稳定的络离子, 这种络离子能与带有相反电荷的有机体生成难溶盐形式的离子络合物, 进入具有相似结构的载体而被共沉淀析出。例如铀和钍的共沉淀便是如此。

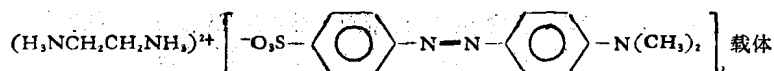
表 I-2 在 EDTA 存在下某些元素对于铀的共沉淀分离的影响^[1]

(溶液体积 200 毫升 pH4.0—5.0 溶液中含铀 40 微克)

干 扰 离 子	引入量(毫克)	铀与干扰元素比	被共沉淀的铀	
			微 克	%
Al	1	1:25	39	98
	5	1:125	37	92
	15	1:375	33	82
	20	1:500	26	66
	15	1:375	36	90
Fe(III)	20	1:500	32	80
	25	1:625	28	70
	30	1:750	23	57
Ca	10	1:250	40	100
	80	1:200	40	100
	400*	1:10000	38	96
	10	1:250	37	92
Mg	20	1:500	36	91
	200	1:5000	36	90
	400	1:10000	32	79
Mn	4	1:100	37	92
	8	1:200	34	84
P(以 K ₂ HPO ₄ 形式)	3	1:75	39	98
	45	1:1125	37	92
S(以 Na ₂ SO ₄ 形式)	1	1:25	36	91
	30*	1:750	36	90
F(以 NH ₄ F 形式)	1	1:250	30	75
	5	1:125	23	57*

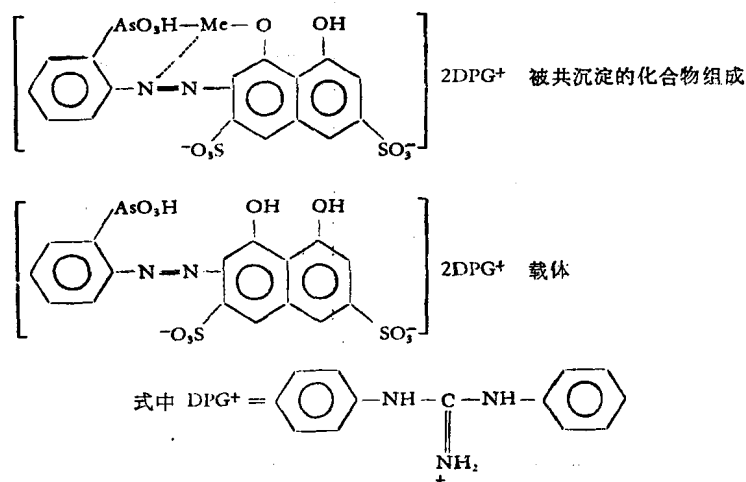
* 原文有误。——编者





2. 生成螯合物的形式

金属离子大都具有与螯合剂形成螯合物的能力,许多离子便能以金属螯合物的形式进入载体而被共沉淀。这种螯合物既可以是不溶于水的,也可以是水溶性的,只是凡生成溶于水的螯合物在共沉淀时需要加入憎水性有机阳离子,如二苯胍等形成呈电中性的离子缔合物,然后随着过量的有机试剂,或者随着加入的惰性共沉淀剂(如 β -萘酚,酚酞等)析出时被共沉淀带下。例如可溶于水的金属偶氮胂盐的共沉淀机理便是如此。水溶性的螯合物与两份二苯胍首先形成中性的缔合物后,再被过量的螯合剂与二苯胍形成的缔合物所共沉淀:



此外如8-羟基喹啉(喔喔)、8-巯基喹啉、二乙基二硫代氨基甲酸盐、二硫脲、铜铁试剂等螯合剂都能与金属离子生成不溶于水的螯合物,这时除螯合剂外通常还须加入惰性共沉淀剂如酚酞、萘、 β -萘酚等作为载体来进行共沉淀。例如应用8-羟基喹啉及二乙基二硫代氨基甲酸钠等螯合剂共沉淀海水中的Ag、Co、Cu、Fe、Mn、Ni、V、Zn等离子时,由于上述离子含量极微,实际上沉淀并不能生成,只有加入酚酞的酒精溶液时,则这些离子的螯合物才能被酚酞的析出所诱导,被一起沉淀下来形成固溶体。这里的酚酞本身并不会和其他物质络合,所以称作“惰性共沉淀剂”。这类共沉淀剂的选择性较高,其效果与螯合剂的量有关。螯合剂过量程度是按照与所有金属离子按化学计量化合所需要量超过多少来计算的。螯合剂的量与共沉淀效果的关系如图 I-2。当然,倘若不加入螯合剂而只加入载体的话,则共沉淀也不会发生。

3. 以胶体质点或水解聚集阳离子形式

这类共沉淀剂与金属离子间并不形成固定形式的化合物,而可理解形成“胶体化学机理”的共沉淀,作为这类共沉淀剂应用的例子是丹宁和一些碱性染料等。

前已提及,共沉淀现象在形式上相似于溶剂萃取,惟液相换作为固体。有人^[8]曾对此进行了进一步的研究,表明影响这些金属螯合物与有机共沉淀剂如 β -萘酚或酚酞等惰性载体进行共沉淀的因素,与影响它们溶剂萃取的因素极为相似。如能很好地被氯仿等有

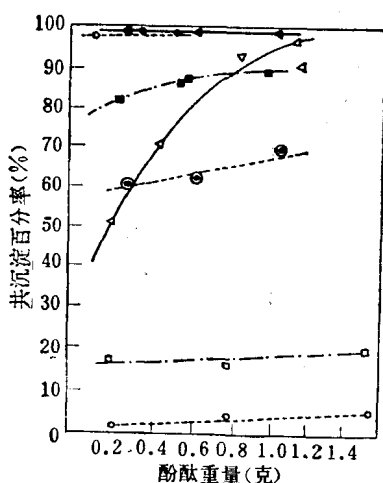


图 I-2 螯合剂的过量与共沉淀百分率的关系^[4]

- △——Co 与 10 倍 8-羟基喹啉;
- Mo 与 10 倍 8-羟基喹啉;
- Cd 与 10 倍 8-羟基喹啉;
- ▽——Co 与 200 倍 8-羟基喹啉;
- Mo 与 1000 倍 8-羟基喹啉;
- Cd 与 1000 倍 8-羟基喹啉;
- ⊙——Cd 与 200 倍 8-羟基喹啉。

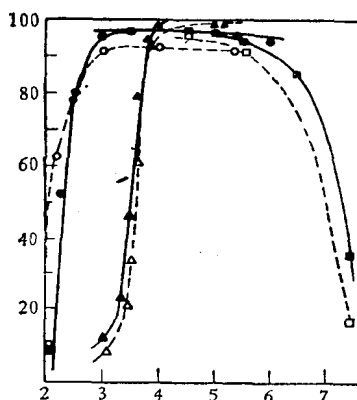


图 I-3 溶液酸度对共沉淀及萃取百分率的影响

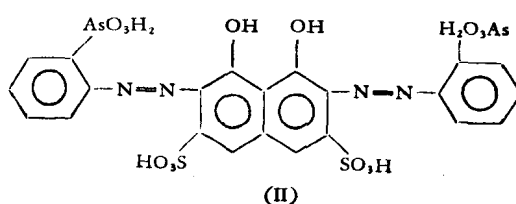
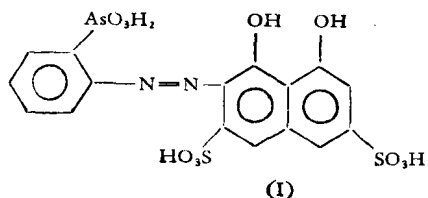
- 铜的共沉淀曲线;
- 铜的萃取效率曲线;
- 钼的共沉淀曲线;
- 钼的萃取效率曲线;
- ▲——钴的共沉淀曲线;
- △——钴的萃取效率曲线。

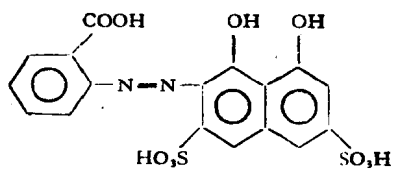
机溶剂萃取的金属螯合物常常亦能很好地随着某些有机载体沉淀共沉淀带下; 共沉淀百分率与溶液 pH 的依赖关系亦与溶剂萃取的情况相似。仍以钴、铜、钼的 8-羟基喹啉盐用酚酞为载体的共沉淀为例, 溶液酸度与共沉淀效率的相互关系和用氯仿萃取的情况如图 I-3^[8]。

I-1-3 常用的有机共沉淀剂

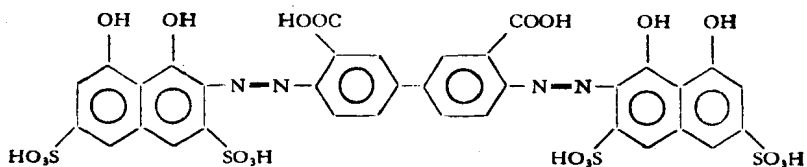
一般来说, 应用共沉淀方法, 微量元素从其极稀的溶液中能否充分地分离完全取决于这样两个因素: 微量元素必须完全结合成被共沉淀的化合物以及该化合物从溶液中转入固相载体中的百分率。从后一个因素来看, 共沉淀过程实际上并不是完全定量地进行的, 而是一个分配平衡的过程。其分配系数在一般情况下并不取决于被共沉淀离子的浓度, 而取决于被共沉淀化合物的结构、性质以及操作的方法等等。

从极稀溶液中金属离子共沉淀完全程度的研究表明, 试剂分子中含有多个被共沉淀离子的分析功能团的试剂为最好, 而只有一个这种分析功能团的试剂则较差。因此凡在特别稀的溶液中或在不利条件下便应该使用相应的“双分析功能团”或“多分析功能团”的试剂^[9]。例如选用试剂 (II)、(IV)、(VI) 则通常比 (I)、(III)、(V) 为佳。

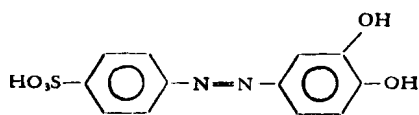




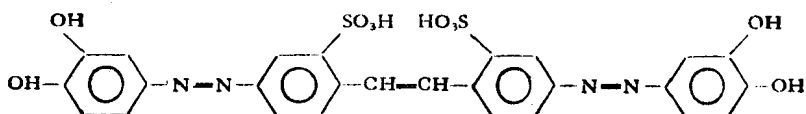
(III)



(IV)



(V)



(VI)

表 I-3 共沉淀化合物形式及常用的共沉淀剂

共沉淀化合物形式		一般式	常用共沉淀剂
缔合物	金属络阳离子同有机离子生成的盐	$[\text{Me}(\text{X})_n][\text{CAT}]$	(1) $[\text{CAT}]\text{X}$ (2) $[\text{CAT}][\text{AH}]$ (3) 惰性共沉淀剂
	金属离子和有机阴离子生成的缔合物	(1) $\text{Me}[\text{AH}]$ (2) $[\text{MeY}][\text{AH}]$	(1) $\text{NH}_4[\text{AH}]$ (2) $[\text{CAT}][\text{AH}]$ (3) 惰性共沉淀剂
螯合物	金属螯合物与有机阳离子缔合物	$[\text{MeR}][\text{CAT}]$	(1) $[\text{CAT}]\text{R}$ (2) $[\text{CAT}][\text{AH}]$ (3) 惰性共沉淀剂
	金属螯合物	MeR	惰性共沉淀剂
胶体化合物		Me-丹宁盐	$[\text{CAT}]\text{-丹宁盐}$

Me ——共沉淀元素离子;
 R ——有机螯合基;
 CAT ——有机阳离子;
 AH ——有机阴离子;
 X —— SCN^- , I^- , Br^- , Cl^- , NO_3^- 等阴离子配位体;
 Y ——吡啶、非咯啉等配位体。

此外, 不难理解, 理想的共沉淀剂应该是试剂既参与组成共沉淀化合物, 而过量的试剂又是共沉淀载体的那样一类试剂。有机共沉淀剂可以是各种不同类型的化合物, 常用的有机共沉淀剂有如下三类:

1. 有机阳离子 CAT 和有机阴离子 AH 组成的盐——以 [CAT][AH] 表示。
 2. 有机阳离子 CAT 和卤素阴离子 X 等组成的盐——以 [CAT]X 表示。
 3. 难溶的简单有机化合物, 这类有机化合物沉淀时具有将痕量元素诱导沉淀的特性。各种离子被共沉淀时所形成的化合物及各类化合物适宜的共沉淀剂如表 I-3。
- 现将各种共沉淀剂和被共沉淀元素列于表 I-4, 供具体工作时参考。

表 I-4 常用的共沉淀剂和共沉淀元素

共沉淀化合物形式	共沉淀剂	共沉淀元素
[Me(SCN) _n][CAT]	甲基紫硫氰酸盐 丁基罗丹明硫氰酸盐 二苯基胍硫氰酸盐 孔雀绿硫氰酸盐	Cu, Zn, Mo, V, Co V, Mo, W Nb, Bi, Re, Fe, Co Co
[Me(I) _n][CAT]	甲基紫碘化物 二苯基胍碘化物	Cu, Cd, Hg, In Tl(III)
[Me(Br) _n][CAT]	二氨基偶氮苯溴化物	Tl(III)
[Me(Cl) _n][CAT]	对-二甲胺基偶氮苯-甲基橙盐 对氮蒽蓝氯化物	Tl(III), Au, Sb(V) Ga, Pa, Au, Tl(III)
[Me(NO ₃) _n][CAT]	丁基罗丹明硝酸盐	Pu
[Me(C ₂ O ₄) _n][CAT]	1, 8-二氨基萘草酸盐	Am
Me[AH]	双苦胺铵盐 双苦胺四甲铵盐 四苯硼酸铵	K, Rb, Cs Cs K
[MeY][AH]	甲基橙合乙二胺 酚酞 萘	Tl(I) (1, 10-菲咯啉) Fe(II)(1, 10-菲咯啉)及 β-萘磺酸 Fe(II)(1, 10-菲咯啉)
[MeR][CAT]R	偶氮肿 I 偶氮肿 II 偶氮肿 III 偶氮芪 铬黑 T 2, 7-二氯铬变酸	Sc, 稀土, Am, Pm, Pa Pa, Cm Th, Cm, Pa 稀土 W, Pu Cr, Am Ti
[MeR][CAT]R	4-二甲胺基偶氮苯-4'-肿酸 亚硝基 R 盐	Zr, Hf Co
MeR	茜素 邻氨基苯甲酸 Антрахас*	Pu Zn Sn
N-苯甲酰苯基羟胺	喹啉-(8-偶氮-1'2'-萘酚 对-二甲胺基苯叉罗丹宁 二苯酰甲烷 2-巯基邻苯并咪唑铜 2-巯基苯并噻唑 α-亚硝基-β-萘酚 8-羟基喹啉	Cu, Fe, Co, Ni Pa Ag, Au Ce, U Ag, Au, Hg, Sn, Ta Au Zn, Ce, Zr, U, Fe, Co, Ru, Pu, Co Ce, Pr, Pu, Zn, Cd

续 表

共沉淀化合物形式	共沉淀剂	共沉淀元素
MeR (两性共沉淀剂) R: 二巯脒	巯基乙酰胺	Au, Ag, Hg, Zn, Tl, In, Hf, Sn Ta, W, Cr, Mn, Co, Os, Ru, Ir
	十六烷基原磷酸钾	Cd, Tl(I), Pb
	2, 4-二硝基苯胺	Cu, Au, Ag, Zn, In, Sn, Pb, Co, Ni Ni
	酚酞	Ag, Cd, Co, Ni
	二苯基胍	Cu
	2, 4-二硝基苯胺	V
	酚酞	Ag, Cd, Co, Ni, V, Mo, Al 等
	β -萘酚	Ag, Cd, Co, Ni, U
	萘	Ni
	联苯	Ag, Cd
DDTC-Na 盐 8-羟基喹啉 MeR (两性共沉淀剂) R: 8-羟基喹啉	对硝基甲苯	Ag, Cd, Ni
	酚酞	Ag, Cd
	2, 4-二硝基苯胺	Ni
	萘	Ni
	二苯胺	U
	酚酞	Sn
	甲基紫-丹宁盐	Be, Ge, Ti, Sn, Zr, Hf Nb, Ta, Th, Mo, W, U
	次甲基蓝丹宁盐	Nb, W
	丁基罗丹明丹宁盐	Ge
	对氮蒽蓝丹宁盐	Ge Pa
巯基乙酰胺 α -呋喃乙二脒	丹宁+动物胶	Ca, Ba, Ra, Pb, U
	栲酸(铜盐)	Ge
	鞣酸(铜盐)	Ce
	偶氮胂 III	
	N-苯甲酰甲苯胺	
	Me-丹宁盐	
	(胶体化合物)	

* Антрахас 系蒽醌- α -萘酸铵试剂的别名。

I-2 某些元素的共沉淀分离和富集方法

I-2-1 Th (钍)

稀溶液中钍的浓缩可选用共沉淀的方法进行, 且如恰当地选择载体及共沉淀剂则可简化操作步骤。例如由钍-偶氮胂 III-二苯胍组成的三元络合物, 可与作为载体的二苯胍的硫酸盐、高氯酸盐、三氯乙酸盐、芳基磺酸盐等一起共沉淀析出^[10]。由于此方法应用的载体没有颜色, 而要比常用作为载体的具有很深颜色的甲基紫为好, 沉淀经溶解后可以直接作光度测定。

海水中含钍量约为 5×10^{-8} 克/升, 要直接测定如此低含量的钍是不可能的, 因此海水或河水中钍的测定必须预先浓缩富集。共沉淀是富集海水中钍的有效方法之一。过去常用的共沉淀凝集剂为无机物^[11], 若改用有机凝集剂是颇理想的^[12]。例如丹宁(有机阴离子)和甲基紫(有机阳离子)形成的胶体质点可有效地吸附共沉淀天然水中的以水化状态存在的钍, 只是该共沉淀法不具有选择性, 在 pH 4—8 时除能定量地共沉淀钍外, 胶体质