

化学分析中的掩蔽理论及其应用

朱 昭 阳



— 贵 州 人 民 出 版 社 —

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

1911



THE UNIVERSITY OF CHICAGO

化学分析中的掩蔽理论及其应用

朱昭阳 编

贵州人民出版社

责任编辑 何伊德
封面设计 胡必成
技术设计 荀新新

化学分析中的掩蔽理论及其应用

朱 昭 阳 编

贵州人民出版社出版

(贵阳市延安中路5号)

贵州新华印刷厂印刷 贵州省新华书店发行
787×1092毫米 32开本 2.875印张 57千字
印数 1—3,000

1982年6月第1版 1982年6月第1次印刷

书号: K3115·36 定价: 0.30元

前 言

分析化学，无论是理论和应用都在迅速发展之中，尤其是仪器分析法的迅猛发展，更使得这门学科进入了一个崭新的阶段。但是，仪器分析并不能完全代替化学分析，至少在可以预见的相当一个时期是如此。从我国现有情况看，无论是在工矿企业、大专院校还是科研单位，化学分析仍比仪器分析占有更大的比重。因此，谋求化学分析法的发展、改革，或是建立新的分析方法，仍不失为一个极其重要的方面。利用掩蔽和解蔽技术提高化学反应的选择性和特效性，就是这个方面的重要内容之一，并已受到普遍重视。由于在这方面报道的文献比较零散，又没有系统化，因而有关人员深感不便。笔者在1976年6月写就的原稿基础上又重点参考了D·D·培林所著的第一部有关掩蔽和解蔽的专著（由邓新鉴翻译），写成现在这个册子，希望能对从事此项工作的同行们有所裨益。

本册子在编写过程中曾得到王铸青教授、焦云飞副教授、吴诚工程师、马安仁工程师、李相吉老师等人的帮助和指正，谨此致谢。

由于笔者业务水平有限，学识与经验不足，有错误和不当之处，恳请读者批评指正。

目 录

前 言

一、概论..... (1)

(一) 掩蔽与解蔽、掩蔽剂..... (2)

(二) 对掩蔽剂的要求..... (3)

(三) 掩蔽方式..... (4)

1. 沉淀掩蔽.....

2. 络合掩蔽.....

3. 动力掩蔽.....

4. 电化学掩蔽.....

(四) 解蔽方式..... (6)

1. 置换.....

2. pH的调节.....

3. 改变氧化态.....

4. 分解

二、掩蔽效力..... (8)

(一) 定性概念..... (8)

1. 掩蔽剂配位基团的络合能力

2.金属离子与掩蔽剂形成的化学形式	
3.金属离子与配位体的“融洽性”	
(二) 掩蔽效力的定量判别·····	(15)
1.选择性比	
2.pH对配位体形成络合物性能的影响	
3.络合滴定中的掩蔽效应判别式	
三、常用掩蔽剂的应用·····	(44)
(一) 概述·····	(44)
1.有机掩蔽剂	
2.无机掩蔽剂	
(二) 络合滴定之掩蔽·····	(49)
(三) 比色分析之掩蔽·····	(50)
(四) 沉淀反应之掩蔽·····	(51)
四、普通解蔽剂·····	(53)
附录一：络合滴定常用掩蔽剂 ·····	(55)
附录二：掩蔽剂在比色分析中的应用 ·····	(67)
附录三：沉淀反应中的常用掩蔽剂 ·····	(75)
附录四：阴离子和中性分子的掩蔽剂 ·····	(78)
附录五：常用掩蔽剂汇总表 ·····	(插页)

一、概 论

在化学分析中，提高反应的选择性和特效性，是从事化学分析的工作人员正在努力探讨的一项极其重要的课题。近二十年来，由于有机合成化学的迅速发展，先后出现了不少新的选择性试剂，为化学分析应用技术的发展提供了良好条件。但是，选择性试剂和所谓特效性试剂的分析反应终归还是有条件的。没有干扰就无所谓选择，没有共通性也就无所谓特效性。马克思主义哲学认为，对立统一规律是宇宙的根本规律，没有什么事物是不包含矛盾的。矛盾存在于统一体中。所以，没有任何干扰的分析反应，事实上是不存在的。然而，我们却可以在有干扰的分析反应中，利用选择性反应去排除干扰，以达到我们所预想的目的。

大家知道，1945年在分析化学领域中就开始应用络合定量分析，特别是广泛采用 EDTA 作为络合剂以来，分析化学有了迅速而重大的发展，收到了快速、简便、节省、准确等多种效果。但是，它的最大弱点就是专属性低（也就是选择性差）。除惰性气体和其它组的个别元素外，几乎所有门捷列夫周期表的元素都可以用络合滴定法（直接滴定、反滴定或间接滴定）进行定量测定。为什么专属性低的分析反应又能发展得如此之快并应用得如此广泛呢？最重要的一点就是广大化学工作者大量开展了掩蔽理论和掩蔽剂应用方面的科学研究。在一个干扰很多的分析反应中，加入某一种或某

几种掩蔽剂，可以大大降低干扰离子的浓度，以致不再发生干扰，从而提高了被检测离子定量分析的选择性。例如，在0.1~0.8N的HClO₄介质中，Zr、Hf、Mo、Nb都能与二甲酚橙形成红色或紫色的络合物，当加入H₂O₂后，Zr、Mo、Nb均被H₂O₂所掩蔽，而Hf与二甲酚橙的有色络合物却只是略微降低了一些颜色深度。因而，用H₂O₂作掩蔽剂可在有限的Zr存在下测定Hf。这一突出事例就是利用掩蔽剂提高分析反应选择性的极好的例证。由于Zr、Hf的化学性质极其相似，要分别测定它们或者把它们分离开来，都是很困难的。近年来，一般都采用纸色层法分离测定，或是用TTA（噻吩甲酰三氟丙酮）的二甲苯溶液萃取分离。上述掩蔽事例告诉我们，如果掩蔽剂选用得当，一个存在严重干扰因素的分析方法就完全可能改进成为一个高选择性的分析方法。由此不难理解，许多高选择性的分析反应通常都是以非选择性试剂作掩蔽剂建立起来的。因此，对掩蔽剂应用和掩蔽理论的研究具有极其重要的意义。在这一节里，首先介绍一些基本概念和有关基础知识。

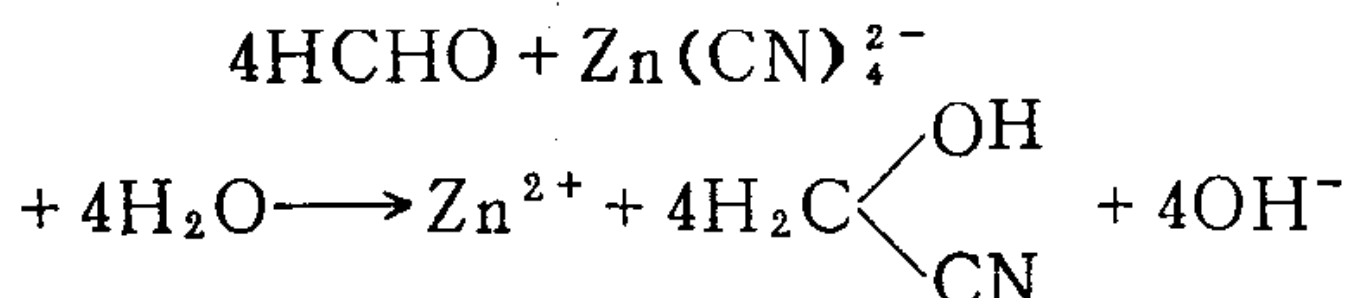
（一）掩蔽与解蔽、掩蔽剂

有掩蔽必有解蔽。掩蔽与解蔽这一对矛盾存在于统一体中。

掩蔽——是指一种使某物质或其反应产物，不经物理分离而发生某种变化，从而能够阻止它的某一反应的过程。例如，在含Zn²⁺的氨溶液中加入氰化物便形成极其稳定的锌氰络离子[Zn(CN)₄]²⁻，从而可以阻止锌与EDTA或EBT

的反应。

解蔽——是指被掩蔽物质从其掩蔽形式中释放出来，恢复其参与某种反应的过程。例如，在含有 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的溶液中加入甲醛， $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 络离子便被破坏而游离出 Zn^{2+} ，并且恢复了 Zn^{2+} 与 EDTA 或 EBT 发生反应的能力。



掩蔽剂——是指不分离干扰离子而能消除干扰作用的试剂。现在常用的掩蔽剂有几十种之多。大家最熟悉的掩蔽剂有如氰化物、酒石酸盐、柠檬酸盐、三乙醇胺、铜试剂等等。

(二) 对掩蔽剂的要求

最优良的掩蔽剂应该具备下述条件：

1. 掩蔽效率高。这一指数是相对的，与主反应的性质和被掩蔽物质的性质有直接关系。所谓主反应，是指在分析体系中被测物质与主试剂所发生的反应，这种反应或多或少都是有选择性的。

2. 掩蔽剂溶液有较高的稳定性。

3. 与被掩蔽物质形成的新物质是无色的或是颜色很淡。

4. 无毒。

要完全满足这些要求是不容易的。氰化物本来应该算是比较理想的掩蔽剂，它对周期表中 I_B 、 II_B 和 VIII 族元素均能

发挥高效能的掩蔽作用，而且形成的络合物是无色的。但是，它却是剧毒试剂，并且在酸性介质中会分解并产生剧毒的氰氢酸，因而大大降低了它的使用价值。现在不少实验室正在逐步淘汰它。最新发展起来的合成试剂，其掩蔽效率一般都比较高的，而且有很多都是无毒的。例如，双硫脲、二巯基丙醇、巯基乙酸等等。但是，它们与若干金属离子所形成的络合物却具有很深的颜色。例如，二巯基丙醇（BAL）与 Cu、Mn、Fe、Co、Ni，巯基乙酸（TGA）与 Co、Cu、Mn 所形成的络合物都有很深的颜色。双硫脲与二十多种金属离子发生络合作用也形成有色的络合物。因此，要根据分析对象的特殊性和所采用的分析方法选用合适的掩蔽剂，并不是都要具备了上述所有条件才能使用。对于一个事物的认识过程来说，“总是由认识个别的和特殊的事物，逐步地扩大到认识一般的事物”，“普遍性存在于特殊性之中”。我们从个别的具体的事物着手分析认识它，也就能逐步地认识到掩蔽作用的普遍规律。

（三）掩 蔽 方 式

分析化学中的掩蔽方式，最常见的有下列几种：

1. 沉淀掩蔽 加入掩蔽剂使干扰物质形成沉淀，这种方式，称为沉淀掩蔽。例如：在 AgNO_3 催化作用下氧化低价锰为 HMnO_4 的容量法，借加入 Cl^- 使 Ag^+ 沉淀，从而防止在滴定过程中由于游离 Ag^+ 的存在而使被还原的 Mn^{2+} 重新氧化而导致结果偏高。又如：在 pH12 以上， Mg^{2+} 以氢氧化物形式沉淀以后，便可用 EDTA 直接滴定 Ca^{2+} 。

2. 络合掩蔽 借加入掩蔽剂使干扰物质形成比它和主试剂稳定度更高的络合物，这种掩蔽方式称为络合掩蔽。这是最常用和最重要的一种掩蔽方式。例如：在碱性介质中加入氰化物使 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Fe^{2+} 等二价金属离子形成比金属—EDTA 稳定度更高的络合物，从而可以直接测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。又如，在碱性介质中，加入氯化铵和三乙醇胺掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ，用 EDTA 直接滴定 Mg^{2+} 。这样的例子很多。

3. 动力掩蔽 基于降低干扰物质在主试剂存在下的作用速度而起到掩蔽作用的这一类掩蔽，称为动力掩蔽。包括改变干扰物质浓度；控制反应温度；在催化剂作用下加速主反应过程等等。这一类掩蔽方式也是使用得比较广泛的。例如：在室温时， Cr^{3+} 与 EDTA 的反应要几天才能完成，因此可以在 Cr^{3+} 存在下直接用 EDTA 滴定 Fe^{3+} 或 Sn^{4+} 。改变干扰离子价态从而减缓或消除干扰离子的干扰作用，最常见的有 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ， Cu^{2+} 还原为 Cu^{+} ， Hg^{2+} 还原为 Hg^{+} 或 Hg° ，等等。加入抗坏血酸或羟胺常常可以达到这一目的。再一个明显的例子就是在 pH2，室温 5°C 时，用铋盐可以在含有 Cu 、 Zn 、 Cd 、 Co 、 Mn^{2+} 的溶液中间接测定 Ni（或 Al），因为 Ni（或 Al）的 EDTA 络合物在此条件下实际上不与铋盐作用，用铋盐滴定过剩的 EDTA 和与上述干扰离子相结合的 EDTA 以后，未被铋盐滴定的那一部分便是与 Ni（或 Al）相结合的 EDTA，从而能够间接测出 Ni（或 Al）的含量。

4. 电化学掩蔽 大家知道，表面活性剂吸附于滴汞电极表面之后，可以抑制极谱波的极大现象。然而有时也会

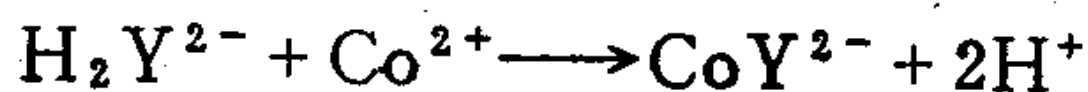
阻碍电极反应，使极谱波成为不可逆波或扰乱波。这种现象对通常的定量分析来说是不受欢迎的。因此，为了抑制极大现象，只允许加入微量的表面活性剂，其加入量应该控制在对电极反应的阻碍作用达到可以忽略不计的程度。与此相反，利用加入足够量的一种表面活性剂，如动物胶，则可以使干扰物质的还原波完全消失。例如：在含有 Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 的 EDTA 介质中，首先出现 Bi—EDTA 的正常波，而 Pb^{2+} 的还原波受到干扰（在 $2M \cdot \text{NaAc}$ 介质中，Bi—EDTA $E_{\frac{1}{2}} = -0.7V$ ，Pb—EDTA $E_{\frac{1}{2}} = -1.1V$ ）。这是因为 Bi—EDTA 在阴极还原以后释放出来的 EDTA 从滴汞表面扩散回来，以致使铅波大为缩减或消失。这时，如果加入足够量的动物胶则可掩蔽 Bi—EDTA 的还原波，使 Pb—EDTA 还原波正常出现。这种现象称为电化学掩蔽。它被应用于极谱分析和安培滴定等领域中。

以下着重介绍化学分析当中的掩蔽作用，即前三类掩蔽。

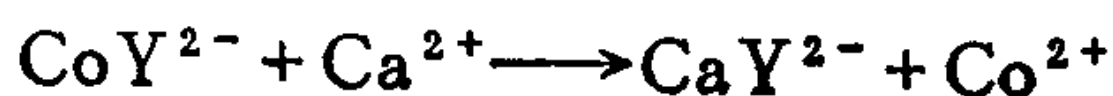
(四) 解 蔽 方 式

最常见的解蔽方式有下列几种：

1. 置换 例如：在碱性介质中当有 EDTA 存在时， Co^{2+} 被 EDTA 所掩蔽而不能和铜试剂发生反应。



如欲使 Co^{2+} 解蔽出来，则可加入大量钙盐将 Co^{2+} 从 EDTA 络合物中置换出来。



这时 Co^{2+} 即可与铜试剂发生反应。

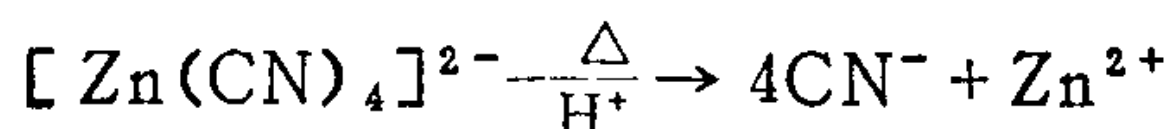
又如：当二甲酚橙和 Zr^{4+} (或 Hf^{4+}) 的显色反应被氟化物所掩蔽时，加入铍或大量铝，便能置换出 Zr^{4+} (或 Hf^{4+})，从而恢复 Zr^{4+} (或 Hf^{4+}) 与二甲酚橙的成色反应。

2. pH的调节 络合物的稳定性受 pH 的影响很大。降低或升高 pH 可达到解蔽的目的。例如，在 $\text{pH} > 7$ 时，在 EDTA 存在下， Ba^{2+} 不被硫酸盐所沉淀，将 pH 降到 5， Ba^{2+} 即从 Ba—EDTA 络合物中释放出来而与硫酸盐形成沉淀。

3. 改变氧化态 一种掩蔽剂常与处于某一氧化态的某种金属离子形成很强的络合物，但在其它氧化态则不能。例如，在酸性溶液中硫代硫酸盐可将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ，并形成很稳定的硫代硫酸盐络合物，因而可以掩蔽 Cu^{2+} 与 PAN 的反应。但碱化溶液时，此络合物便很容易被氧化为不稳定的二价铜盐络合物，因此当 $\text{pH} > 7$ 时，虽有硫代硫酸盐存在， Cu^{2+} 也能与 PAN [1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚] 发生反应。

4. 分解 或者是将掩蔽剂变成不反应的型体；或者是用化学与物理的方法破坏掩蔽剂，都能起到解蔽作用。大家最熟悉的就是甲醛分解氰络合物的反应，由于它是一种不可逆反应，所以解蔽效果很好。

氰络合物与氟络合物在强酸性介质中加热煮沸时，它们自身就会分解（形成沉淀者除外）。



二、掩蔽效力

在给定的主反应中，要正确的选择一种合适的掩蔽剂，通常都是靠实验方法解决的，这种方法快速、简便。但是，这种方法却不能立即看出一种掩蔽方法的效力，特别是对几种掩蔽剂的掩蔽效力进行比较时更难于立即作出判断。如果想要预先知道不同掩蔽剂的掩蔽效力，或者从理论上推断在给定的主反应中使用某一掩蔽剂能否掩蔽干扰离子，并且计算掩蔽剂加入量以多少为最适宜，既能掩蔽干扰离子，又不影响被测离子的主反应，那就需要在理论上加以探讨。

下面介绍一些比较简便的识别掩蔽效力的方法：

(一) 定性概念

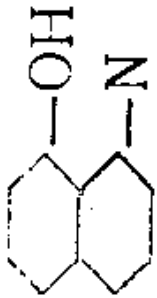
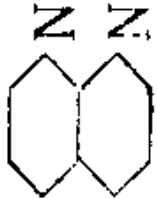
1. 掩蔽剂配位基团的络合能力 在水溶液体系中作为金属离子掩蔽剂的物质，通常都是含有氧、氮或硫原子电子对的一些基团。它们之间的络合能力列于表 1 中。

当变价金属离子与含硫或含氮的配位基团成键时，低价金属离子的络合物比高价金属离子的络合物更稳定。而配位基团是含氧原子时则恰恰相反，即高价金属离子的络合物比低价金属离子的络合物更稳定。如邻二氮菲与 Fe^{2+} 的络合物比它与 Fe^{3+} 所形成的络合物要稳定得多，而柠檬酸与 Fe^{3+} 的络合物又比它与 Fe^{2+} 所形成的络合物要稳定得多。

表 1 掩蔽剂配位基团的相对络合能力

类 别	基 团	络合能力	例
含氧原子	羧酸根 —COOH	强	如柠檬酸 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$
			酒石酸 $\begin{array}{c} \text{CH(OH)} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{CH(OH)} \cdot \text{COOH} \end{array}$
			乳酸 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
烯醇根	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}=\text{C}-\text{O}- \\ \end{array}$	次 强	如抗坏血酸 $\begin{array}{c} \text{OH OH} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{OH OH OH} \end{array}$
羰基 >O=O 醛 —CHO 酮 C=O 酯 RCOOR 酰胺 >CONH ₂		较 弱	如乙酰丙酮 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

续表

类 别	基	团	络合能力	例
含氮原子	胺基	$R-NH_2$ R_2-NH R_3-N	强	如三乙醇胺 $N(C_2H_4OH)_3$ 丁二脲 $CH_3-C(=O)-C(=O)-CH_3$ $HO-N$ $N-OH$
	环状物中的氮		次 强	如 8-羟基喹啉  联吡啶 
	硫醇根 (即巯基) —SH		强	如 二巯基丙醇 CH_2-SH $ $ $CH-SH$ $ $ CH_2-OH
含硫原子	硫醚 $R-S-R$		次 强	如 乙硫醚 $C_2H_5-S-C_2H_5$
	—S—S—		较 弱	