

痕量元素的分光光度测定

Z. 马钦柯 著
丘星初 译
朱盈权 校

江西省赣州地区农业科学研究所

中译本序

欣悉我的专著《痕量元素的分光光度测定》译成了中文——一个伟大民族的语言。对此，我深感荣幸！

我希望这本著作，对中国分析化学家们，适当地选择分光光度方法，特别是痕量元素的测定方法，有所帮助。

我相信，我的专著将使读者们在有关：最有前途的有机试剂，导致最灵敏的方法体系以及它们应用于各个领域等方面，得到启示。

我祝愿中国分析化学家，在化学分析中，在研究和利用分光光度法方面，取得巨大的成就！

作者



Z. Marczenko

1983. 6. 25. 于华沙

目 录

中译本序

| | |
|-----------------|--------|
| I、绪言 | (1) |
| II、痕量分析的分光光度法 | (2) |
| A、灵敏度,测定极限 | (2) |
| B、痕量元素的富集 | (4) |
| C、污染,空白试验 | (5) |
| D、精密度,准确度和选择性 | (6) |
| III、分光光度法的显色体系 | (8) |
| A、概述 | (8) |
| B、与有机试剂形成的二元体系 | (9) |
| 1.双硫脲及有关试剂 | (9) |
| 2.偶氮试剂 | (11) |
| 3.三苯甲烷和咕吨试剂 | (15) |
| 4.其他有机螯合试剂 | (17) |
| a.8-羟基喹啉及其衍生物 | (18) |
| b.二硫代氨基甲酸盐 | (18) |
| c.胍类 | (18) |
| d.亚硝基萘酚类 | (19) |
| e.羟胺取代物 | (19) |
| f.葱醌衍生物 | (20) |
| g.羟基黄酮类 | (20) |
| h.邻菲罗林及有关试剂 | (20) |
| C、与有机试剂形成的三元体系 | (21) |
| 1.碱性非螯合染料 | (21) |
| 2.酸性非螯合染料 | (29) |
| 3.与表面活性剂形成的显色体系 | (32) |
| 4.其他显色体系 | (37) |
| D、无机显色体系 | (38) |

| | |
|------------------|---------|
| E、间接法和放大法 | (39) |
| F、基于其他反应的方法 | (40) |
| IV、各个元素的灵敏的分光光度法 | (41) |
| A、碱金属和碱土金属 | (41) |
| B、钪, 稀土, 钍和铀 | (42) |
| C、钛, 锆和铪 | (44) |
| D、钒, 铌和钽 | (45) |
| E、铬, 钼和钨 | (46) |
| F、锰和铈 | (47) |
| G、铁, 钴和镍 | (48) |
| H、铂族元素 | (49) |
| I、铜, 银和金 | (5) |
| J、锌, 镉和汞 | (52) |
| K、铝, 镓, 铟和铊 | (53) |
| L、锗, 锡和铅 | (54) |
| M、铋和铊 | (55) |
| N、硼, 碳和硅 | (56) |
| O、氮, 磷和砷 | (57) |
| P、硫, 硒和碲 | (58) |
| Q、卤素, 氧 | (59) |
| V、各种材料中痕量元素的测定 | (69) |
| A、环境痕量分析(水和空气) | (69) |
| B、生物材料, 植物, 食品 | (74) |
| C、地质样品 | (80) |
| D、金属和合金 | (84) |
| E、半导体材料 | (95) |
| F、化学试剂的痕量分析 | (96) |
| VI、结论 | (98) |
| 符号和缩写 | (100) |
| 参考文献 | (101) |

I. 绪 言

痕量分析迅速不断的进步，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，成了主要动力。尽管微量元素的概念，在生物学、农产品加工学和地质学研究以及仲裁分析中早已应用。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。就目前的认识而论，许多痕量的金属和非金属，是正常的生物过程所必须的。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，痕量分析现已成为现代分析化学的主要问题。

痕量分析的范围，包括元素浓度由 $1 \times 10^{-2}\%$ 至 $10^{-10}\%$ 甚至更低。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) 则称超痕量，这些浓度通常用 ppm 和 ppb 作单位来表示 ($1 \text{ ppm} = 1 \times 10^{-4}\%$ ， $1 \text{ ppb} = 1 \times 10^{-7}\%$)。

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，常用分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（火焰的和电热的）。由于种种原因，极谱法、库仑法、萤光法、原子萤光分光光度法、X-射线萤光分光光度法、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。

分光光度法，或确切地说分子吸收分光光度法，广泛用于痕量分析中〔1~7〕。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,分光光度法是最“化学”的。它们在制订标准分析方法中,也是特别重要的。此时,方法的高精密度和高准确度比耗时的分析手续更为重要。

分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、高可靠的最佳方法。

II. 痕量分析的分光光度法

A. 灵敏度, 测定极限

分光光度法的灵敏度用摩尔吸光系数 ϵ 来表示

$$\epsilon = \frac{A}{C \times l}$$

式中A是浓度为C(摩尔/升)的显色液在光程长度为l(厘米)时,在最大吸收波长下的吸光度。

摩尔吸光系数($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)的数值是灵敏度的指标。通常 $\epsilon > 6 \times 10^4$ 就认为是灵敏的*,而 $\epsilon < 2 \times 10^4$ 则认为是不灵敏的〔8〕。以下要讨论的特殊高灵敏度的方法通常是基于三元体系或放大反应。

比较原子量不同的、元素的分光光度法的灵敏度,用比吸光系数 a 〔9〕来表示是很方便的。它是 ϵ 被原子量乘1000后所除而得的商。

* 按照量子理论的观点,直接分光光度法(基于简单络合物或螯合物)的摩尔吸光系数不大于 1.5×10^5 。而某些间接法(如放大法,离子络合物体系)可有更高的摩尔吸光系数(表现的)。

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

a 值 ($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 相当于 $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ ($= 1 \text{ppm}$) 的被测溶液在 1 厘米光程比色皿中的吸光度。用此值比较时, 它与元素的原子量无关。

分光光度法的灵敏度也常用桑德尔 (Sandell) 灵敏度来表示 (2)。它相当于具有 0.001 吸光度的每毫升溶液在光程 1 厘米时所测得的微克数。桑德尔灵敏度 S 的单位为 微克·厘米⁻²。

$$S = 10^{-3}/a$$

分光光度法可测定的最低浓度由下式计算:

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

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

$$C = \frac{0.05}{2 \times 50000} = 5 \times 10^{-7} \text{M}$$

对于原子量为 100 的元素则相当于:

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

若吸光度用 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平均为 10%, 那末 10 毫升饱和溶液则相当于 1 克溶质。如果在 1 克分析样品中被测元素为 0.5 微克, 则它在样品中的浓度为 $5 \times 10^{-5}\%$ 。因此, 一般分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须富集, 痕量元素的浓度小于 $10^{-4} \sim 10^{-5}\%$ 时,

则低于大多数分光光度法的灵敏度。

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 Fe^{+3} -硫氰酸盐显色体系中加入丙酮。为使分光光度法的灵敏度有较大的提高，预先富集（浓缩）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1,2或更多个数量级。在上述操作中，测定的“正常”极限提高至 10^{-8} ~ $10^{-7}\%$ 。

减少测定所需要的最低量来进一步提高灵敏度也是可行的。这可借助于光程长为5~20厘米的微量比色皿来完成，且显色液仅需0.1~1毫升（10.512）。

B. 痕量元素的富集

在痕量分析中，富集有两个作用（11~14），一是提高被测元素的相对浓度，从而提高了方法的灵敏度；二是从干扰测定的大量组份（基体）中分离出被测的痕量元素。

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份，留下痕量元素。

痕量元素的富集（1.3.4）可借助于溶剂萃取、离子交换、共沉淀或挥发作用来实现；基体的分离可利用挥发作用、溶剂萃取或沉淀作用（13）来完成。电解作用能用于微量或大量的某些金属的分离。

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 ， AsI_3 ），与磷酸三丁酯（TBP）、三

正辛基腓化氧 (TOPO)、胺、铵、磷和钾等离子形成能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。

如果大量组份能挥发除去,则毋须引入大量试剂,而痕量元素就可以大大浓缩(如挥发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,也是利用挥发作用分离主要组份的例子。

对一些材料,如镉(874)、金(701,703)、铂(702)、硝酸和氢氟酸(726)等,在用分光光度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,大多数痕量元素都可只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,特别是在用其他操作来测定常见元素时尤其如此。

C. 污染, 空白试验

在痕量分析中,当被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(1.15.16)。故在样品分析的同时应作一空白试验。被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 $X = \bar{X} + 3S$)才是合理的(11)。

为了能够测定较低含量的元素(这对常见元素如硅、镁、钙、铝、铁、锌、铜、铅等是特别困难的)则必需降低空白值。这可借助于试剂的提纯,用石英、聚乙烯和聚四氟乙

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，试剂是最大的污染来源。所用水〔17〕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〔18〕可用石英器皿缓慢蒸馏来纯化。氢氟酸则需用铂或钯器皿分级蒸馏。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低于被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〔19,20〕。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（最好是纯硅做的）直接稀释之。

D. 精密度，准确度和选择性

分光光度法的精密度取决于所测定的浓度〔21〕。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。可是，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。全部测定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误差的总和。在这些操作过程

中，每一操作步骤的误差可由外部引入系统，也可以相互抵消。一个准确的空白测定也是重要的。

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。在约为 $10^{-3} \sim 10^{-4}\%$ 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 $10^{-6} \sim 10^{-7}\%$ 时，误差则增至约 $\pm 30\%$ 〔22〕。

用一给定的方法来测定一个元素的含量时，其误差可用与视为真值的结果比较来估计。对于痕量分析有许多参考的标样〔23〕；如无被测元素的标样，则测定的准确度可借分析加与不加已知量被测元素的样品来估计。所加入的被测元素的量，应接近于样品中它本身的含有量。且加入的被测元素的形式，亦应与其在样品中的形式相类似。

分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和掩蔽剂。如果无视利用这些因素，某些元素可能干扰测定。此时必须从干扰元素中分离被测元素；或者相反，从被测元素中分离干扰元素。

对一给定的元素的反应，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(N)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。

提高分光光度法的选择性，主要靠掩蔽干扰离子。有关掩蔽的细节可参见培林(Perrin)的著作〔24,25〕。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。应该注意的是萃取本身也可提高选择性。一般说来，萃取分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分光光度法相结合，是利于分析混合溶液的一个例子。

Ⅲ. 分光光度法的显色体系

A. 概述

灵敏的分光光度法是基于被测元素的反应所形成的有色体系。多数是络合反应，也有很少其他类型的反应。因此，在痕量分光光度分析中，有机络合剂有极其重要的作用(1, 8, 26)。在有机试剂中的某些发色基，如偶氮基、对醌基的存在下，被测元素便与这些试剂生成高灵敏度的螯合物。加入的螯合试剂有其显色型体(Color-forming)。它们与被测元素生成络阴离子或络阳离子，生成的络离子与有机非螯合试剂，即碱性染料与酸性染料，形成离子缔合物。越来越多的较灵敏的分光光度法，多是基于含有碱性染料或某些表面活性剂的三元体系。

无机分光光度试剂很难得到较灵敏的方法。但是，它们在灵敏的放大反应中有重要作用。在某些情况下，显色体系是氧化还原或无机反应。

在灵敏的分光光度法中，使用适宜纯度的试剂是重要的。众所周知，当试剂质量高时，某些试剂(如1,5-二苯

卡巴脲、 α -吡喃二脲)与金属离子的反应能达到较高的灵敏度。当然,加入组份的顺序对显色反应的影响也是应该注意到的。一般说来,最适宜的加入方式导致最大的吸光度值和最好的重现性(27)。

经常要处理含有被测元素的有色络合物和由过剩显色剂产生的颜色的溶液。为此,所用体系的两种颜色具有很大的对比度($\Delta\lambda$)是特别重要的。亦即络合物(MR)和试剂(R)吸收光谱中的最大吸收波长之间要有很大的差别。

$$\Delta\lambda = \lambda_{\max}^{\text{MR}} - \lambda_{\max}^{\text{R}}$$

按惯例,如 $\Delta\lambda > 80\text{nm}$,是高对比度。资料(8)讨论了提高显色反应的对比度的方法。

分光光度法中所用的催化方法,也具有很高的灵敏度。这些方法是基于被测元素是某些显色氧化还原反应的催化加速剂。催化法本书不予讨论。

应当说,分光光度法在分析实践中日趋自动化操作,这方面的某些内容在第V部分叙述。

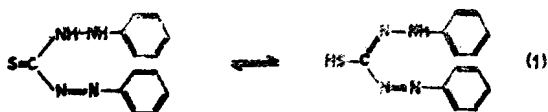
B. 与有机试剂形成的二元体系

1. 双硫脲及有关试剂

双硫脲(Diphenylthiocarbazone)(H. Fischer, 1925.)是个很重要的经典的分光光度试剂。它为一些重金属,诸如Pb、Zn、Cd、Hg、Ag、Cu和Bi提供了灵敏方法的基础。双硫脲也用于测定Pd、Pt、Au、In、Tl、Sn、Te和Se。Irving(28)和Ivantscheff(29)的著作,是有关双硫脲的理论和分析应用的优秀专著。

在有机溶剂中,双硫脲(H_2Dz)以酮式和烯醇式两种互

变异构体存在:



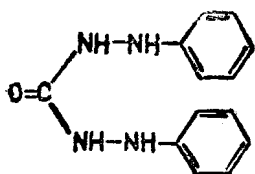
在适宜的pH下,一个给定的金属离子的水溶液与绿色的双硫脲溶液(在 CCl_4 或 CHCl_3 中)一起振摇,则形成有色(最常见的为粉红色)螯合物 $\text{M}(\text{HDz})_n$ 。最近的研究表明,金属与硫原子成键,烯醇基上的氢则被置换,金属也与一个氮原子同等成键。

金属双硫脲盐的 CCl_4 、 (CHCl_3) 溶液呈现强烈的颜色。它们的颜色与双硫脲有很大差别,但灰绿色的双硫脲钼除外。金属双硫脲盐的摩尔吸光系数在 $3 \sim 9 \times 10^4$ 范围内。最稳定的金属双硫脲盐(Pt 、 Pd 、 Au 、 Ag 、 Hg 、 Cu)可自强酸溶液中萃取。考虑到它们的热力学稳定性,某些金属(Ag 、 Hg 、 Pb 、 Cd)的双硫脲盐的萃取是快速的,而其余金属(Pd 、 Cu 、 Zn)则需用双硫脲的有机溶液长时间振摇,这在双硫脲盐形成的动力学上是可以解释的。

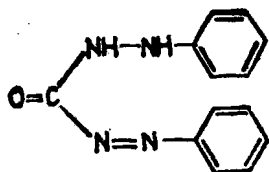
用双硫脲分光光度法测定金属,控制水相的pH,用硫代硫酸盐、碘化物和EDTA作掩蔽剂能获得很高的选择性。

配制的双硫脲常被污染,是因为大气中的氧将双硫脲氧化成二苯基硫代卡巴二脲及其他化学活性差的氧化产物。双硫脲试剂的活性随贮藏时间增长而减小。

与双硫脲有关的试剂是1,5-二苯卡巴肼(2)和二苯基卡巴脲(3):



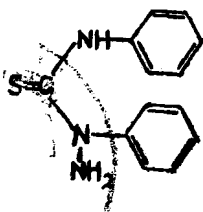
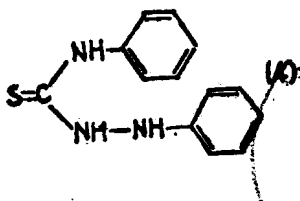
(2)



(3)

1,5-二苯卡巴肼与某些金属反应的产物是测定 Cr、Os、Cu 和 Re 的灵敏的分光光度法的基础。二苯基卡巴肼则用于测定 Hg、Zn、Pb 和间接测定氯化物、碘化物和氰化物。

属于同族试剂的还有 1,4-二苯基硫代半卡巴肼 (4) 和 2,4-二苯基硫代半卡巴肼 (5)；

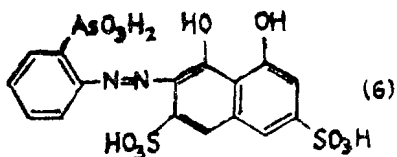


(5)

它们也是测定 Ru、Re、Se 和 Ta 的有价值的分光光度试剂。

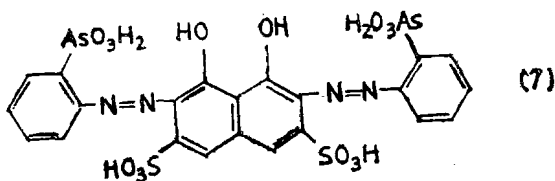
2. 偶氮试剂

偶氮肼类试剂是这组分光光度试剂中最重要的。其特征是在偶氮基的邻位上有一个肼酸基。偶氮肼 I (6) 是这组试剂中最先知道的。



它可用于分光光度测定U、Th、Zr、Al、Ti、稀土(REE)及其他金属元素。

对于痕量分析,偶氮胂Ⅱ(30)是一个更重要的试剂,其结构式如(7)所示。



这个双偶氮胂试剂能在强酸性溶液(1~10M HCl)中,与Th、Zr、Hf和U(V)反应。偶氮胂Ⅱ法对前列金属是很灵敏的。其摩尔吸光系数约为 10^5 。在pH 1~4时,偶氮胂Ⅱ与U(VI)、Fe(III)、Bi、Sc和REE反应形成有色的螯合物,其灵敏度较低(ϵ 约为 5×10^4)。

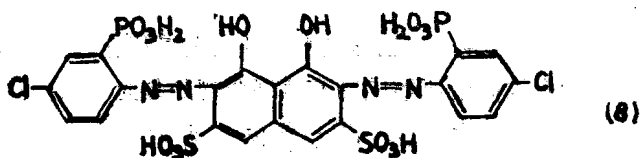
在强酸性介质中应用偶氮胂Ⅱ,便克服了高价金属水解或聚合的困难。在测定Th、Zr、Hf和U(V)时,高的酸度可提高试剂的选择性。硫酸盐和磷酸盐的干扰,在强酸性溶液中大大降低。

在金属络合物的最大吸收波长($\lambda_{\max} = 655 \sim 675 \text{ nm}$)处,偶氮胂Ⅱ游离试剂的吸光度($\lambda_{\max} = 525 \text{ nm}$)是很小

的。偶氮胂Ⅲ及其与金属的络合物在最大吸收波长的差别是很大的。

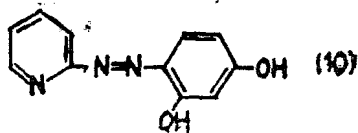
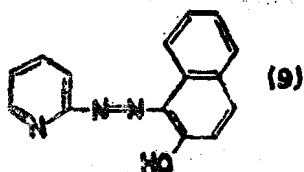
还提出过许多其他的分光光度偶氮胂试剂(30)。

与这组试剂有关的还包括含有磷酸基的偶氮染料。偶氮氯胂Ⅲ(8)是这类试剂的一个熟知的例子。它使Ca、Sr、Ba、Mg、Ti和其他金属的灵敏的分光光度测定成为可能。



偶氮胂和磷试剂与某些金属的络合物，在有机碱如二苯胍、三正辛胺或三苄胺存在下，可被有机溶剂萃取。

主要的吡啶偶氮试剂(31)有1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)(9)和4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚(PAR)(10)



PAN在pH 3~11时，呈中性分子HR，溶于甲醇(乙醇)而呈现黄色。PAN与许多金属形成络合物，后者微溶于水而溶于三氯甲烷或苯中。这就有可能用萃取分光光度法