

郑用熙
学术论文选集

一九九六年六月三日

郑用熙简历

郑用熙, 男, 汉族, 1927年7月30日生于浙江省台州市路桥区。
清华大学化学系教授, 有突出贡献的专家。

1933 - 1939	路桥河西小学毕业。
1939 - 1945	浙江省立台州中学毕业。
1946.02 - 1946.07	浙江路桥中学教务员。
1946 - 1950	清华大学化学系毕业。
1950 - 1952	清华大学化学系助教。
1952 - 1956	北京地质学院化学教研室助教、讲师。
1957 - 1960	北京大学化学系研究生毕业。
1961 - 1981	北京大学化学系讲师、副教授。
1981 - 1994	清华大学化学系副教授、教授。
1994 - 迄今	离休。家住清华大学南11楼5-302号。

邮编: 100084; 电话: 010-62785404

学会会员

中国化学会 (1950 -)
中国科学技术协会 (1980 -)
中国稀土学会 (1982 -)

兼职情况

山西大学化学系兼职教授。

下列各期刊的编委或顾问:

1. 分析化学
2. 理化检验化学分册
3. 分析试验室
4. 清华大学学报(自然科学版)
5. 冶金分析
6. 岩矿测试
7. 痕量分析(分析科学学报)
8. Rare Metals
9. 中国无机分析化学文摘

获奖情况

1. 国家标准局: 国家标准科技成果奖 (1982)
2. 北京市学术成果奖 (1986)
3. 国务院颁发的“做出突出贡献, 发给政府特殊津贴”的专家证书 (1992)
4. 《分析试验室》创刊十年来的优秀作者 (1992)
5. CAIA 奖 (第一完成人, 1993)
6. CAIA 奖 (第二完成人, 1993)
7. 清华大学第二届优秀教材奖 (1993)
8. CALA 奖 (1994)
9. 国家教委: 科技进步奖 (1995)

编著书籍

1. 郑用熙, 《胶束增溶分光光度法反应机理的探讨》, 地质出版社, 1980年, 北京。
2. 郑用熙, 《分析化学中的数理统计方法》, (分析化学丛书, 第一卷, 第七册), 科学出版社, 1986年10月第一版, 1991年4月第二次印刷, 北京
1993年5月11日, 本书获清华大学第二届优秀教材奖。
3. 童沈阳, 郑用熙, 孙德中, 《钢铁化学分析》, 北京大学, 1975, 北京。

译书

1. Z. 马钦科著, 郑用熙, 任奇钰, 冯克聪, 刘长松译, 《元素的分光光度法测定》, 地质出版社, 1983.7, 北京。
2. T. 福丁著, 卢玫(关英), 蔡小咸(郑用熙)译, 《室温磷光化学分析法》, 地质出版社, 1988.11, 北京。
3. Z. 马钦科著, 郑用熙, 关英, 冯克聪译, 《元素的分离和分光光度测定》, 山西高校联合出版社, 1992.3, 太原。
4. 阿历克谢耶夫著, 黄仕永, 黄彭年, 孙作为, 郑用熙等译, 《半微量定性分析》, 第二版, 商务印书馆, 1953, 北京。
5. 程广禄, 上野景平, 今村寿明著, 王镇浦, 王镇隼译, 郑用熙总校, 《有机分析试剂手册》, 第一版, 地质出版社, 1985, 北京。

学术论文题录

本选集页次

1. 均匀溶液中的沉淀作用——均匀沉淀,
郑用熙; 化学通报, 1956,(8),7-15 转 22;
北京地质学院院报, 1956,(1),102~144. 1-9 转 14
2. 用均匀沉淀法研究共沉淀现象,
高惠屏, 郑用熙; 分析手册, 1957, (1),81-94.
3. 钨锡矿中少量钍的快速测定,
孙德中, 容庆新, 顾志澄, 郑用熙; 北京大学学报, 1959,(3),237-240.
4. 用 8-羟基喹啉分离钛和铌钽及测定钛的研究, 10-14
郑用熙, 魏奎钧; 北京大学学报, 1963,(2),164-168.
5. 胶束增溶分光光度法,
北京大学学系分析化学教研室
(郑用熙执笔); 15-23
分析化学, 1974, 2(6), 481-489;
黑色冶金分析, 1973, (4), 9-24;
昆明冶金情报, 1973, (11), 1-25;
《全国岩矿分析经验交流会文集》, 科学出版社, 1976.6, 北京第 575-587 页。
6. 用正交设计选择砷还原为砷化氢的最宜条件,
北大化学系分析专业 72 级 1 班工农兵学员和部分教员
(联系人: 李世豫, 郑用熙); 《正交表试验成果汇编》,
中科院数学所概率统计室编, 第一辑, 第 26-28 页, 1974, 北京。

7. 碘绿萃取分光光度法测定钢铁中和纯二氧化钛中的微量钽.
刘长松, 郑用熙; 分析化学, 1975, 3(3), 175-180.
山西大学基础科学参考资料(十九), 1976年3月16日. 24-29
8. 污泥中微量砷的分光光度测定利用正交设计法选择最佳条件.
北大化学系分析专业72级1班工农兵学员和部分教员
(联系人: 李世豫, 郑用熙); 分析化学, 1976, 4(1), 9-16;
《正交设计》, 北大数力系编, 人民教育出版社, 1976, 第124-126页, 北京.
9. 关于磷钼酸铵沉淀组成的研究.
首钢钢铁研究所中心试验室, 北京大学化学系分析专业,
(联系人: 郑用熙); 钢铁分析, 1976, (2), 65-70
《修订铁矿石分析标准, 试验报告集》, 包钢编, 1977, 包头, 第172-178页.
10. 分析化学中应用杂多酸的新进展.
北大化学系分析专业, (联系人: 郑用熙)
理化检验化学分册, 1976, (4/5), 84-93 转 96.
11. 酸碱容量法测定磷的洗涤问题——中性水洗涤沉淀偏高的原因.
首钢钢铁研究所中心试验室, 北大化学系分析教研组, (联系人: 郑用熙);
理化检验化学分册, 1977, (3/4), 31.
《理化检验化学分册》编者按:
“本文提出了一个在生产实践上和理论上都是很有趣的问题, 其实质是关于磷钼酸铵沉淀的组成, 本文的发表, 希望引起大家的讨论.”
12. 污泥中微量砷的测定, 砷化氢-二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙基胺-氯仿体系分光光度法. 北京大学化学系分析化学专业 30-36
(联系人: 李世豫, 郑用熙); 《环境污染分析技术资料汇编》, 第77-83页, 建筑工业出版社, 1977, 北京.
13. 磷的测定, (一) 酸碱容量法.
首钢钢铁研究所中心试验室, 北京大学化学系分析化学专业,
(联系人: 郑用熙); 《修订铁矿石分析标准, 试验报告集》, 包钢中央试验室编, 1977, 包头, 第154-182页.
14. 铁矿石中磷量的测定, 酸碱容量法, GB1369-78.
首钢钢铁研究所中心试验室, 北京大学化学系, (联系人: 郑用熙);
《中华人民共和国国家标准 GB1361-1384-78》
技术标准出版社, 第45-50页, 1979, 北京.
15. 钢铁及铁矿石中磷的测定——磷钼酸喹啉滴定法.
郑用熙, 赵祥聪, 《中国化学会1978年年会论文摘要集(上海, 1978.9.)》
分析化学部分, 第14-18页.
16. 磷钼酸盐容量法及重量法测定磷.
郑用熙, 赵祥聪, 理化检验化学分册, 1980, 16(5), 1-3 转 52.
17. 阴、阳离子型表面活性剂在胶束增溶分光光度法中的应用之I.
溴化辛基三甲铵-硫酸辛酯钠-铬天青S-铝(III)体系的分光光度性质. 37-40
郑用熙, 李春艳; 分析化学, 1980, 8(5), 404-407.
18. 铁矿中磷的标准分析方法——磷钼酸铵沉淀组成的研究. 41-48
郑用熙, 《中国标准化协会第一次全国代表大会学术报告选集》
(杭州, 1979.6.28-7.4.)), 技术标准出版社, 第9-16页, 1980, 北京.
1982.8.全国制订修订国家标准经验交流和表彰先进大会(北京).
本文及 GB 1369-78 获国家标准局颁发的科技进步奖.
19. 胶束增溶分光光度法反应机理的探讨. 49-66
郑用熙; 地质出版社, 第1-32页, 1980, 北京.
20. 阳离子表面活性剂在胶束增溶分光光度法的应用.
郑用熙, 周始民, 徐一戎; 理化检验化学分册, 1981, 17(3), 11-15.
中国稀土学会第一次学术会议论文摘要汇编(1980.10.北京), 195-196.

21. 在等摩尔的溴化辛基三甲铵和硫酸辛酯钠混合胶束存在下,
用铬天青S分光光度法测定痕量铈.
郑用熙, 周始民, 郝刚; 中国稀土学会第一次学术会议论文摘要汇编,
第196-197页(1980, 北京).
22. 阳离子表面活性剂的中文名称应统一.
郑用熙; 分析化学, 9(6), 705 (1981).
23. 阴、阳离子型表面活性剂在胶束增溶分光光度法中的应用之III,
铈-漂蓝6B-溴化辛基三甲铵-硫酸辛酯钠体系的光度性质. 66-71
郑用熙, 周始民; 分析化学, 1982, 10(3), 152-158.
24. 一种有实用价值的光度试剂——漂蓝6B.
郑用熙, 周始民, 王镇棟; 化学试剂, 4(2), 72-78 (1982)
25. 非离子表面活性剂在胶束增溶分光光度法中的作用(I). 72-75 转 80
郑用熙, 王镇棟; 理化检验化学分册, 1982, 18(3), 1-4 转 12;
中国化学会多元络合物光度分析讨论会论文摘要汇集,
第037号(1981.10.杭州).
26. 铈-漂蓝6B-乳化剂OP体系的分光光度性质研究.
郑用熙, 王镇棟; 化学通报, 1982(12), 12-16. 76-80
27. 在非离子表面活性剂存在下, 结晶紫-杂多酸光度法测定痕量磷和砷.
郑用熙, 王镇棟; 庆祝中国化学会成立五十周年学术报告论文摘要集
(1982.9. 南京), D-5, 385-387.
28. 非离子表面活性剂临界胶束浓度的两种快速测定法——漂蓝6B染料法及
紫外分光光度法. 81-85
郑用熙, 王镇棟; 冶金分析, 1982(4), 1-6.
29. 阴、阳离子型表面活性剂在胶束增溶分光光度法中的作用(II),
溴化辛基三甲铵-硫酸辛酯钠-铬天青S-铈体系的分光光度性质. 86-88 转 91
郑用熙, 周始民; 分析化学, 1983, 11(3), 210-213;
中国稀土学会第一次学术会议论文摘要汇编(1980.10. 北京), 196-197.
30. 表面活性剂在胶束增溶分光光度法中的作用机理.
郑用熙, 周始民, 王镇棟, 徐一戎, 姚凤姬; 冶金分析分册, 1983, 3(2), 108-113.
31. 在非离子表面活性剂存在下, 用结晶紫-砷钼杂多酸光度法测定微量砷.
郑用熙, 王镇棟; 化学试剂, 1983, 5(2), 70-76.
32. 溴化癸基三甲铵存在下, 用铬天青S分光光度法测定铝.
郑用熙, 姚凤姬; 理化检验化学分册, 1983, 19(3), 30-31.
33. 乳化剂OP存在下, 结晶紫-锗钼杂多酸光度法测定锗.
王镇棟, 郑用熙; 化学通报, 1983(7), 19-22.
34. 在非离子表面活性剂存在下, 结晶紫-磷钼杂多酸光度法测定微量磷.
郑用熙, 王镇棟; 分析化学, 1983, 11(8), 596-599.
35. 氯化十四烷基二甲基苄基铵存在下, 用漂蓝6B分光光度法测定痕量铈.
周始民, 郑用熙; 化学试剂, 1983, 5(4), 198-201; 中国化学会多元络合物光度
分析讨论会论文摘要汇集, 第035号(1981.10.杭州).
36. 阴阳离子混合表面活性剂的一种适宜搭配.
郑用熙, 李隆弟, 孙绍芹; 化学通报, 1983(10), 18 转 16.
37. 阳离子表面活性剂在胶束增溶分光光度法的作用(II).
郑用熙, 周始民; 理化检验化学分册, 1983, 19(6), 6-9 转 20.
中国化学会多元络合物光度分析讨论会论文摘要汇集, 第020号(1981.10.).
38. 结晶紫-磷钼杂多酸缔合物在不同介质中的组成及其光度性质的研究.
郑用熙, 王镇棟; 化学学报, 1984, 42(2), 156-162.

39. Tween-20 存在下, 用漂蓝 6B 测定钼的高灵敏度的增溶光度法.
李隆弟, 郑用熙; 冶金分析分册, 1984, 4(1), 7-10.
第三届全国分析化学年会文集 B-31, 131-133 (1983.9.大连).
40. 新显色剂 DMTAE 的合成、鉴定及性能试验. 89-91
郑用熙, 刘毅平; 化学世界, 1984, 25(5), 167-169,
中国试剂学会第七届学术交流会 (1983.9.九江) 上宣读.
41. 非离子表面活性剂在胶束增溶分光光度法中的作用 (II).
郑用熙, 王镇雄; 高等学校化学学报, 1984, 5(3), 327-332.
42. 漂蓝 6B 增溶光度法测定微量铍, 以不同主链长度阴、阳离子混合表面
活性剂作为增溶剂. 92-96
郑用熙, 李隆弟, 孙绍芹; 分析化学, 1984, 12(9), 828-832;
第三届全国分析化学年会文集 B-30, 128-130 (1983.9.大连);
43. The Effect of Nonionic Surfactant on Micelle Solubilization Spectrophotometry (II). 97-105
ZHENG Yongxi, WANG Zhendi; Chem. J. Chin. Univ. (English Ed.), 1984, 1(1), 36-44.
44. 不同主链长度阴、阳离子混合表面活性剂搭配, 在胶束增溶光度法
中的应用. 106-110
郑用熙, 李隆弟, 孙绍芹; 化学试剂, 1984, 6(5), 273-277;
全国冶金系统重金属化学分析经验交流会 (1983.10.苏州) 上宣读;
45. 评介“中国无机分析化学文摘”杂志.
郑用熙; 分析化学, 1984, 12(10), 882 转 917.
46. 表面活性剂和胶束分光光度法.
郑用熙; 分析实验室, 1984, (5), 1-7;
中国化学会第二届多元络合物光度分析法学术会议论文集, 第一卷,
A-2 (1984.9.济南).
47. 低压合成甲醇铜基催化活性物相的研究.
潘子昂, 郑用熙, 朱起明; 天然气化工, 1984, 9(2), 15-21.
48. 在阴离子表面活性剂存在下, 漂蓝 6B 分光光度测定矿石中的微量铍.
郑用熙, 陈德朴, 欧阳颀; 分析实验室, 1984 年, 第六辑, 1-3.
49. Studies on the Composition and Photometric Properties of the Heteropolyacid
ion-associate Crystal Violet Molybdophosphate in Various Media. 111-117
ZHENG Yongxi, WANG Zhendi; Acta Chimica Sinica, 1984(1), 46-52.
50. 乳化剂 OP 存在下漂蓝 6B 光度法测定铍.
郑用熙, 李隆弟, 褚津京; 清华大学科学报告, 1985, TH85005, (No.177);
中国化学会第二届多元络合物光度分析法学术会议论文集, 第二卷,
B-1 (1984.9.济南).
51. 胶束溶液中的荧光和磷光现象——有前途的痕量分析新领域.
李隆弟, 郑用熙; 分析化学, 1985, 13(7), 548-555.
52. 如何撰写分析化学论文.
郑用熙; 分析实验室, 1985, 4(7), 46-48.
53. 十二烷基硫酸钠对金属离子-漂蓝 6B 显色体系的胶束增溶作用. 118-122
郑用熙, 陈德朴; 化学学报, 1985, 43(6), 868-872.
全国冶金系统重金属化学分析经验交流会 (1983.10.苏州) 上宣读.
54. 表面活性剂的缩写符号.
郑用熙; 分析化学, 1985, 13(9), 718-719,
中国化学会第二届多元络合物光度分析法学术会议论文集, 第一卷,
A-19. (1984.9.济南).
55. UO_2^{2+} -菸酸-乙基紫三元离子缔合物萃取光度法测定痕量铀, 萃取
体系的研究.
吕耀忠, 刘长松, 孙海昆, 李建晴, 郑用熙; 痕量分析, 1985, (2), 65-66;

中国化学会第二届多元络合物光度分析法学术会议论文集, 第一卷, A-11 (1984.9.济南).

56. Ga(III)- 桑色素 - SLS 荧光光度法测定痕量镓.

范文标, 周惠文, 董川, 阎亚平, 郑用熙; 冶金分析与测试, 1985, 5 (6), 1-4.

57. 十一烷基荧光酮 - CTMAB 增溶光度法测定微量铈.

郑用熙, 李晓强;

全国化学分析与分离方法学术讨论会论文汇编, 025号, (1985.12.上海).

58. 在非离子表面活性剂存在下, 结晶紫-杂多酸分光光度法同时测定痕量硅、磷、硫、砷的研究.

123-129

王镇棟, 郑用熙; 分析化学, 1986, 14(1), 15.-22.

59. 在非离子表面活性剂存在下, 孔雀绿-磷钼杂多酸缔合物分光光度法测定微量磷.

刘长松, 白小红, 刘鲁娜, 郑用熙; 分析化学, 1986, 14(3), 218-219 转191;

中国化学会第二届多元络合物光度分析法学术会议论文集, 第二卷, B-14 (1984.9.济南).

60. 镍 - DMTAE - 表面活性剂增溶光度法测定矿石中的痕量镍.

130-132

郑用熙, 刘毅平; 冶金分析, 1986, 6(1), 9-12.

61. 在十二烷基硫酸钠存在下, 用新显色剂 DMTAE 分光光度法测定矿样中钴.

133-136

郑用熙, 刘毅平, 分析试验室, 1986, 5(4), 7-10;

中国化学会第二届多元络合物光度分析法学术会议论文集, 第二卷, B-2, (1984.9.济南).

62. The Interaction between Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Eriochrome Azurol B (ECAB) or Chromazurol S (CAS).

ZHENG Yong-xi, CHU Jin-jing; Book of Abstracts, 192nd American Chemical Society National Meeting, Coll. 62, (1986, 09, 08, Anaheim, California).

全国化学分析与分离方法学术讨论会论文汇编, 024号, (1985.12.上海).

63. 十一烷基荧光酮-溴化十六烷基三甲铵增溶光度法测定微量锆.

137-140

郑用熙, 李晓强; 分析化学, 1986, 14(11), 838-841.

64. 第192届美国化学会全国会议提供的一些信息.

郑用熙; 化学通讯, 1986, (6), 23-24.

65. 在非离子表面活性剂存在下, 结晶紫-硅钼杂多酸光度法测定痕量硅.

王镇棟, 郑用熙; 高等学校化学学报, 1986, 7(9), 775-782.

66. 胶束增溶光度法反应机理讨论(一).

141-150

郑用熙; 岩矿测试, 1986, 5(3), 169-179;

全国第三届难熔金属及钛合金分析学术讨论会 (1985, 10.28.桂林).

67. 胶束增溶光度法反应机理讨论(二) 非离子表面活性剂的作用机理.

151-156

郑用熙; 岩矿测试, 1986, 5(4), 253-258.

68. 胶束增溶光度法反应机理讨论(三).

157-165

郑用熙; 岩矿测试, 1987, 6(1), 1-9.

69. 十年来, 噻唑偶氮染料及其在分析化学中应用的进展.

刘毅平, 郑用熙; 化学试剂, 1987, 9(1), 21-28.

70. 十一烷基荧光酮-溴化十六烷基三甲铵分光光度法测定微量锆.

郑用熙, 李晓强; 稀有金属, 1987, 6(3), 222-226;

中国有色金属分析情报网1985年度分析会议, (1985.11.成都).

71. 几种室温磷光法的回顾和展望.

郑用熙, 王志刚; 分析化学, 1987, 15(9), 852-860.

72. Scanning Electron Microscopic Study of Filter Paper Acting as Room-Temperature Phosphorescence Substrate. 166-167
ZHENG Yong-Xi, XU Ya-Ping, ZHANG Su-She, LIU Chang-Song;
Proc. 2nd BCEIA, 133-134, (1987.10. Beijing).
73. The Interaction between SDS and ECAB or CAS. 168-171
ZHENG Yong-xi, CHU Jin-jing; Chem. J. Chinese Univ., 1989, 5(2), 195-198.
74. 分光光度法及拉曼光谱法联合研究碱性染料-磷钼杂多酸-表面活性剂体系. 172-177
郑用熙, 许亚萍; 分析化学, 1989, 17(11), 994-999;
全国第二届无机微量及痕量分析学术讨论会论文摘要集,
上册, B-34, (1988.9. 西安).
75. 均相沉淀.
郑用熙; 中国大百科全书, 化学 I, 615-616; 百科全书出版社, 1989, 北京.
76. 分析实验设计.
郑用熙; 中国大百科全书, 化学 I, 256-257; 百科全书出版社, 1989, 北京.
77. 试样分解.
郑用熙; 中国大百科全书, 化学 II, 911; 百科全书出版社, 1989, 北京.
78. 试样准备.
郑用熙; 中国大百科全书, 化学 II, 911-912; 百科全书出版社, 1989, 北京.
79. 核磁共振法研究三苯甲烷类酸性染料与非离子表面活性剂的相互作用.
褚津京, 阙家洵, 郑用熙; 高等学校化学学报, 1989, 10(11), 1144-1146.
80. 碳氟表面活性剂在光度分析中的应用 II, 铝(III)-漂蓝 6B-全氟辛酸钠-溴化十六烷基三甲胺体系.
郑用熙, 李敏; 分析试验室, 1989, 8(6), 5-9;
中国化学会第三届多元络合物光度分析法学术会议论文集, 第一卷, A-2
(1987.9. 宁波).
81. Application of Silver-Surfactant Colloid in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. 178-183
Yaping Xu, Yongxi Zheng; Anal. Chim. Acta, 1989, 225(1), 227-232.
82. 非离子表面活性剂的结构对络合物吸收光谱的影响.
褚津京, 郑用熙; 分析测试通报, 1990, 9(1), 35-38.
83. 胶束增溶作用(上). 184-190
郑用熙, 李隆弟; 分析化学, 1989, 17(8), 760-766;
中国化学会第三届多元络合物光度分析法学术会议论文集, 第一卷,
A-1 (1987.9. 宁波).
84. 胶束增溶作用(下). 191-198
郑用熙, 李隆弟; 分析化学, 1990, 18(3), 292-299.
85. 碳氟表面活性剂在光度分析中的应用 I, 钨-ECAB-SPFO-碳氟正离子表面活性剂体系光度性质的研究. 199-203
臧慕文, 郑用熙; 中国稀土学报, 1990, 8(1), 74-78.
86. 碳氟表面活性剂在光度分析中的应用 III, SPFO-CTAB 混合胶束微环境性质的研究. 204-210
李敏, 郑用熙; 化学学报, 1990, 48(4), 365-371;
中国化学会第三届多元络合物光度分析法学术会议论文集,
第一卷, A-3 (1987.9. 宁波).
87. 发光量子产额的测量.
李隆弟, 郑用熙; 分析试验室, 1990, 9(3), 46-54.
88. 固体基质室温磷光法测定 L-色氨酸.
冯克聪, 李文友, 周惠文, 郑用熙; 分析化学, 1990, 18(11), 1048-1051.

- 89.微环境性质与发光及吸光现象. 211-217
 郑用熙; 化学通报,1991,(5), 1-7;
 中国化学会第四届多元络合物光度分析法学术会议
 (1990.5.17-22.兰州)大会发言.
- 90.光度分析.
 郑用熙; 分析试验室, 1991,10(4),1-28.
- 91.固体基质室温磷光法测定对-氨基苯甲酸.
 李文友, 冯克聪, 郑用熙; 山西大学学报(自然科学版), 1991,14(3),263.
- 92.在 β -CD-SDS水溶液中,荧光光度法测定硒.
 路丹红, 郑用熙; 分析化学,1991, 19(9), 1023-1026.
- 93.Fluorometric determination of trace selenium in β -CD/SDS aqueous solution. 218-222
 LU Dan-hong, ZHENG Yong-xi; Chinese J. of Chemistry,1991,9(5), 430-434;
 Changchun International Symposium on Analytical Chemistry, (Aug.7-11, 1990).
- 94.The Microenvironment Properties of the Mixed Micelle of SPFO and CTAB. 223-233
 ZHENG Yong-xi, LI Min; J.of Surface Science and Technology, 1991,7(1), 81-91.
 本文是7th International Symposium on Surfactants in Solution
 (Oct. 2-7,1988, Ottawa)会议总主席 K. L. Mittal的特邀稿.
- 95.Synergistic Enhancement of the Fluorescence Intensity of 4,5-Benzopiaselenol
 by Surfactants and Cyclodextrin in Aqueous Solution. 234-240
 ZHENG Yong-xi, LU Dan-hong; Mikrochim. Acta, 1992, 106, 3-9;
 PACIFICHEM '89, (Dec. 17-22, 1989, Hawaii), Section of Surfactents in Anal. Chem.
 在Mikrochim. Acta上发表的该组论文专刊, 本文列为首篇.
- 96.The Effect of Media Properties on the Dissociation and Fluorescence of 1-Naphthol.
 Yong-Xi Zheng, Miao-Xin Wu; 6th International Cyclodextrin Symposium
 Book of Abstracts, p83. (Apr. 21-24, 1992, Chicago);
 Minutes Int. Sympos. Cyclodextrins, 6th,166-9, Edition de Sante, 1992, Paris.
- 97.光度分析.
 郑用熙; 岩矿测试, 1992, 11(1~2), 42-49.
- 98.介质环境性质对1-萘酚的酸碱平衡及荧光光谱的影响. 241-246
 郑用熙, 巫森鑫; 分析化学, 1992, 20(9), 1013-1018;
 第四届分析化学年会论文摘要集,下册, C149a,b. (1991. 5. 20-24, 天津).
- 99.纸基质室温磷光法测定磺胺的研究. 119-122.
 李文友, 冯克聪, 郑用熙; 山西大学学报(自然科学版),1992, 15(Suppl.),
- 100.Micelle Sensitized Fluorometric Determination of Zirconium and Its Application.
 ZHENG Yong-Xi, FAN Ying-Xin; Proceedings of International Symposium of
 Overseas Chinese Scholars on Analytical Chemistry, B-12.(1992, 10, 20, Wuhan).
- 101.第六届国际环糊精学术讨论会简介.
 郑用熙; 岩矿测试, 1992, 11(3),265.
- 102.Sc(III)-Morin-SDS体系荧光性质的研究和应用. 247-251
 郑用熙, 范映辛, 李隆弟, 分析试验室, 1993, 12(2), 8-12.
 本文在分析试验室创刊十周年学术报告会上获优秀论文奖,
 同时郑用熙被评为十年来该刊的优秀作者.
- 103.光度分析.
 郑用熙, 童爱军; 分析试验室, 1993,12(3),80-109.
- 104.The Effect of Cationic Micelle on the Fluorescence of Zirconium-Morin Complex. 252-259
 Ying-Xin FAN, Yong-Xi ZHENG; Anal. Chim. Acta, 1993, 281(2), 253-360.
105. β -环糊精与1,2-二溴乙烷对喹啉和异喹啉的酸碱平衡及室温发光
 的影响.
 郑用熙, 巫森鑫; 化学试剂 1993, 15(2), 65-67.

106. 向超分子化学进军.
郑用熙; 国际学术动态, 1993, No.2, 100 转 98.
107. Characteristics of Paper Substrate-RTP of Promethazine - HCl.
DING Sheng-Feng, ZHENG Yong-Xi; Proc. 5th BCEIA. Spectroscopy,
C171-172, (Oct. 9-12, 1993, Beijing).
108. 光致发光和分子有序组合体.
郑用熙; 云南大学学报自然科学版, 1993, 15(增刊), 1-2;
第四届发光分析学术会议(1993, 11, 26-30, 昆明).
109. 胶束增敏荧光法测定砷.
郑用熙, 范映辛; 高等学校化学学报, 1994, 15(1), 35-38.
110. β -环糊精对分子型体和离子型体 2-萘酚及喹啉包结作用的研究.
巫森鑫, 郑用熙; 分析科学学报, 1994, 10(1), 10-14.
111. 荧光法测定 β -CD 与萘酚负离子包结物的解离常数和 β -CD 与分子
型萘酚包结物的酸式离常数. 260-264
巫森鑫, 郑用熙; 分析科学学报, 1994, 10(2), 11-15.
112. 用三维光谱确定胶束增稳室温磷光同步扫描法测定茚和菲的
最佳波长差.
高莹, 郑用熙; 分析化学进展, C40, 299-300. 南京大学出版社, 1994, 南京.
113. β -环糊精增敏荧光法分别测定 1-萘酚和 2-萘酚混合物中各自含量.
巫森鑫, 郑用熙; 江苏石油化工学院院报, 1994, 6(3-4), 42-46.
114. 序(戚文彬, 戚志红著《新分析增效试剂》一书的序),
郑用熙; 杭州大学出版社, 1994 年, 杭州.
115. 光致发光和分子有序组合体的研究. 265-271
郑用熙; 分析实验室, 1995, 14(3), 1-7.
116. The Nature of Aqueous Surfactant Two Phases (AS2P) and its Applications.
GAO Ying, ZHENG Yong-Xi; ISWCSAC '95 (Nov. 15-18, 1995, Shengzhen).
117. 纸基质室温磷光法测定水杨酸.
李文友, 冯克聪, 郑用熙; 山西大学学报(自然科学版), 1995, 18(4), 429-431.
118. 表面活性剂双水相的性质及其应用, I 表面活性剂双水相的微环境性质. 272-277
高莹, 郑用熙; 化学学报, 1996, 54(5), 491-496.
119. 表面活性剂双水相的性质及其应用, II 表面活性剂双水相在生物活性
物质中的应用. 278-284
高莹, 郑用熙; 化学学报, 1996, 54(5), 504-510.
120. 分子吸收分光光度计.
郑用熙; 分析仪器手册, 化工出版社, (排印中).

译文

1. 用阳离子交换剂测定铁矿中的钙和镁
Ю.Ц.Усатенко, О.В.Даченко; 郑用熙译;
化学世界, 1955, 10(8), 370-372 转 381.
2. 分光光度分析中的胶束反应
С.Б.Саввини др.; 郑用熙译;
分析化学译文集, 52-60, 地质出版社, 1981, 北京.
3. 在非离子表面活性剂的存在下, 用铬天青 S 测量微量铝
С.Б.Саввини др.; 郑用熙译;
分析化学译文集, 61-66, 地质出版社, 1981, 北京.

4. 作为分光光度试剂的铬天青S的若干特性
А.А.Немодрук и др.; 郑用熙译;
分析化学译文集, 67-72, 地质出版社, 1981, 北京.
5. 非离子型表面活性剂与酚羧酸三苯甲烷类染料的相互作用
С.Б.Саввин и др.; 郑用熙译;
分析试验室, 1982, 第三辑, 108-112.

附录

- | (霸, 小咸, 敬之都是郑用熙的笔名) | 本选集页次 |
|---|---------|
| 1. 霸: 记清华的一个集会
文汇报, 1947.3.3;
《观察》(上海), 1947年, 第二卷第三期;
清华《校友文稿资料选编》第四辑, 175-178,
清华大学出版社, 1996年, 北京. | 285-288 |
| 2. 小咸: 南归渡岁记
清华旬刊, 1948(5), 15-16. | |
| 3. 郑敬之: 清华园里的追悼会
文讯, 1948, 9(3), 147-148
张守常编,《最完整的人格》; 171-174, 北京出版社, 1988, 北京. | |
| 4. 郑用熙: 我是怎样通过加强业务进修来改进教学的
北京地质学院校刊, 1954(3), 16-18. | |
| 5. 郑用熙, 关英: 人类·祖国·事业——一位家长的信
中国医学生, 1984, 3(3), 2-3. | |
| 6. 郑用熙: 深切悼念魏娱之学长.
清华校友通讯, 复21期, 173-175, 清华大学出版社, 1990, 北京. | |
| 7. 郑用熙: 记冯新德老师二三事——恭贺冯老师八秩大寿.
清华校友通讯, 复32期, 183-185, 清华校友总会, 1995, 北京.
又曾以“颠簸万里北上行, 赤诚一片报国情”为篇名, 刊于
《继往开来, 再展宏图, 庆祝清华大学化学系成立七十周年
(1926-1996)》, 第43-44页, 1996, 北京. | |

均匀溶液中的沉淀作用——均匀沉淀

鄭 用 熙

(北京地質学院化学教研室)

沉淀操作通常是把一种合适的沉淀剂加到一个欲沉淀物質的溶液中,使生成沉淀。即使加入試剂的速度很慢,而且同时还不时的攪拌,但無論如何,每次加入的試剂必須經過一定的時間后,才能分佈到整个溶液中去,所以在兩種溶液相混的瞬間,在相混的地方,仍然不免有局部过濃現象。这就是說,在一般的沉淀操作中,整个溶液並不是到处均匀的,而是在不均匀情况中进行的,簡称为不均匀沉淀。

有时,在不均匀溶液中进行沉淀所發生的局部过濃現象,對於分析並無甚妨碍。但通常,这种局部过濃現象会引起不良的后果。

首先,它会引起溶液中其它物質的共沉淀,使物質分离不清楚,使沉淀玷污。这些玷污物質,当沉淀剂是均匀地分佈在整个溶液中时,由於溶解度的关系,它們是不会沉淀的。但局部过濃現象,使得这一小部分地区的离子濃度积,超过玷污物的溶度积,玷污物於是就沉淀下来。当玷污物已經形成沉淀后,它們是不会在溶液攪勻时,就能完全溶解的,它們大都被主要沉淀吸附住而留在其上。这种局部过濃現象对沉淀性質有不利影响。今就兩種不同的情况分別加以說明:

(1) 晶态沉淀 我們都知道晶态沉淀的顆粒的大小,決定於沉淀时的条件和以后对沉淀的进一步处理,如陈化作用等。在这些条件中,濃度(严格地說是过饱和程度)是起很重要的作用的。溶液越稀,沉淀速度越慢,則沉淀顆粒越大,反之則越小。在不均匀溶液中进行沉淀,由於局部过濃現象,会促使晶态沉淀成細小的顆粒,造成沉淀穿过滤紙的危險,並

不易洗淨。

(2) 無定形沉淀 無定形沉淀很蓬松,既难过濾,又难洗滌。不仅如此,由於它們表面大,常比晶态沉淀引起更严重的吸附現象,造成分析誤差。如果我們在均匀溶液中进行沉淀,既避免局部过濃現象,又获得紧密沉重的沉淀,則不仅大大减少玷污現象,使所得沉淀更純淨,还可以更好地和其它物質相分离,而且也便於过濾和洗滌,非常有利。

怎样才算是在均匀溶液中进行沉淀呢?这就是說,我們加到欲沉淀物質的溶液中去の試剂能逐漸生成起沉淀作用的离子,使得整个溶液,均匀地、徐緩地生出沉淀。所以在均匀沉淀时,兩種溶液相混仍然是澄清的溶液。然后,再用适当的方法,例如將溶液加热,使試剂逐漸水解,以生成沉淀剂,这时,沉淀剂是完全均匀地分佈在整个溶液中,徐緩地析出紧密的、沉重的、大顆粒的沉淀。

例如,我們希望把 Fe^{+++} 离子沉淀为碱式鹽或氫氧化物,一般是直接在 Fe^{+++} 溶液中加入氨水;如果我們在鉄鹽溶液中加入尿素,加入时,溶液仍然是澄清的;然后把混合液加热,尿素就逐漸水解,生成 NH_3 和 CO_2 。所生的氨使混合液的 pH 逐漸升高,鉄的碱式鹽於是逐漸在整个溶液中生成,这叫做均匀沉淀。

一、氫氧化物或碱式鹽沉淀

現在我們先看一下金屬氫氧化物或碱式鹽沉淀的情形:任何給定金屬的氫氧化物或碱式鹽必須先达到一定的氫离子濃度才开始沉淀。請參閱 Britton 等的研究^[1,2]。

当溶液的pH逐渐升高时,各种金属离子是依次地沉淀出氢氧化物或碱式盐。只要两种金属离子的氢氧化物或碱式盐沉淀时的pH值相隔颇远,就可以分别沉淀出来。但在实际上,由于上述局部过浓现象的存在,如果我们採用在酸性溶液中直接加碱的办法,它們是很难互相分离干净的。

很多学者採取了种种不同办法来沉淀金属氢氧化物:

甲、在不均匀溶液中沉淀

(1) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ 法。这是沉淀铝鉄最常用的方法。

(2) 塔納那也夫的改进^[3]。塔氏建議用濃溶液进行反应,沉淀完畢后再加水稀釋。所得沉淀較紧密。

(3) 陈四箴的改进^[4]。陈氏在極濃溶液中加入固体氯化铵及濃氨水,調成糊狀,反应完全后,再加少量水。所得沉淀就更紧密。該法能使 Fe^{+++} 和 Cu^{++} 定量地分离。

(4) 固体氧化物、碳酸鹽或有机碱法。採用 ZnO , MgO , CaCO_3 , BaCO_3 , CdCO_3 , PbCO_3 等悬液或苯胺、吡啶、苯胍等,和欲分析溶液共搖,可用作分离,但沉淀不能用於測定。

乙、在均匀溶液中沉淀*

(1) 碱式醋酸鹽法。利用醋酸鉄等在低温时不水解,但加热时水解而生沉淀。

(2) 碱式苯甲酸鹽法^[5,6]。能使鉄、铝、鉻与其它第三分析組和鹼土金属各离子更好地分离。經改进后^[75],可用以測定鎂合金中的铝。最近,又有人提出在大量鉄存在下,用該法測定铝的办法^[76]。

(3) 楊光弼、雷孝勤法^[7]。楊、雷二氏用水楊酸鉍使铝沉淀成碱式水楊酸铝以測定铝,証明比当时通用的两个方法(氨法和铝酸鉍法)都更好些。

虽然上述各法都有好处,但没有一个方法能同时滿足下列要求: 1) 溶液均匀; 2) 沉淀緩慢; 3) 易控制最后的pH值於完全滿意的地步上。这就使我們不能不特別提出我国学者唐宁

康的工作了。

二、Willard-唐宁康的尿素均匀

沉淀法^[8-10]

1930年,唐宁康在 H. H. Willard 的实验室工作,曾系統地总结了前人在均匀沉淀方面作过的工作,同时深入地研究了利用尿素水解以提高溶液的pH,而使铝离子沉淀为碱式硫酸鹽或碱式琥珀酸鹽的方法。他和前人的不同点是不仅考虑了避免局部过浓现象,更重要的是他考虑了陰离子对沉淀的紧密性的影响,找到制取紧密沉淀的方法,这是过去学者所沒有注意到的。所以严格地說,均匀沉淀法首先由他的工作开始的。

甲、用尿素作沉淀剂的优点

尿素水解是最有成效的均匀地提高溶液pH值的反应之一。这是由于它具有下列几种优点。

(1) 尿素易精制且易溶于水,它本身的碱性可忽略($K_b = 1.5 \times 10^{-14}$)。

(2) 只要把溶液加热,它就能水解而生二氧化碳和氨。但只有在 $90 \sim 100^\circ$ 时,它的水解速率才足够快。如果冷却到室温时,水解就不能觉察。所以只要控制温度和加热時間,就可以随心所欲地控制溶液的pH,使它在任何时候都可以停止在所需的pH值上。

(3) 与氨同时釋出的 CO_2 , 能起攪拌溶液的作用,这样就防止了漏澱现象。

(4) 能达到的最高pH值决定於溶液中鉍鹽的濃度,因为到最后,在溶液中,由水解生成的氨,和蒸發損失的氨之間將到达平衡。如果沒有鉍鹽,則最高pH能达到9.3。此外,pH改变的速率可由調节尿素和緩冲剂的用量的比率来控制。

(5) 尿素对大多数試剂來說是惰性的。过量的尿素也很容易破坏。这样,如果还需測定

* 这里所述的三类方法, 都是在下节所述的 Willard-唐宁康的工作發表以前提出的。就广义說來, 这些方法, 也可称为均匀沉淀; 但嚴格說來, 和下面所討論的均匀沉淀法, 仍稍有不同。詳見以下各节。

滤液中其他成分时,就很方便。

乙、紧密沉淀的生成

由上述可见,若在一个酸性溶液中加入尿素,把混合物加热,则氢氧化物或碱式盐(通常是后者)就会均匀沉淀出来。生成碱式盐有两个好处:首先是因为和氢氧化物比较起来,碱式盐是在比较低的 pH 时就开始生成,使沉淀能与其它离子更好地分离。其次,却是更重要的,是某些碱式盐比另一些盐式盐要更紧密些。由此可见,欲得紧密沉重的沉淀,阴离子很有关系。

如果紧密沉淀所需的阴离子是有机酸根,那么还有优点:1)本身即能起缓冲剂的作用,能帮助控制 pH 的改变;2)沉淀中的有机阴离子在灼烧时容易除去,故可直接称量该金属的氧化物而测定之。

还有值得提起的是离子之间的相互影响。

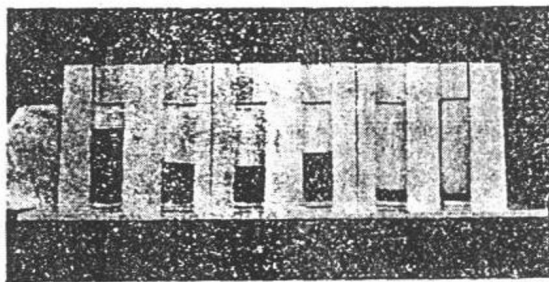
(1) 阳离子之间的影响^[29]:——当 pH 在 1.5~2 时,使 Ti^{++++} 成碱式硫酸盐沉淀,效果很好,但当有 Al^{+++} 存在时, Ti^{++++} 沉淀的性质,会受很大的影响。而其他阳离子则并无这种效应。

(2) 阴离子方面的影响:——前已述及,紧密沉淀的生成,除需在均匀溶液中进行沉淀外,同时还必须有合适的阴离子存在。只要该阴离子的浓度到达一定数值,那么虽然溶液中还有大量的其它阴离子,并不影响紧密沉淀的生成。不同的阳离子需要不同的阴离子以便获

得紧密沉淀。在研究了各种阴离子效应,所得的结果,有些是出乎意料以外的。例如,当铝在甲酸盐存在下,所得沉淀紧密;但在乙酸盐存在下,则沉淀为蓬松的绒毛状。

(3) 拿氯化铵-氨法和均匀沉淀法作比较,可以发现一些有兴趣的事实。根据唐宁康研究的結果,用滴定管把极稀的氨水(0.002M),以数天时间,逐滴加到不断搅拌着的、含有硫酸根的铝盐热溶液中,同样也可获得紧密的沉淀,而且组成也和尿素法所得的很类似。但是,如果用较浓的氨水时,所得沉淀则是蓬松的、绒毛状的。可是在另一方面,根据陈四箴的工作^[5]及附图所示,若用极浓的溶液和固体氯化铵及浓氨水相作用,却又能得很紧密的沉淀。由此可见,紧密沉淀的生成是颇为奇怪而有趣的。

下图和表 I 的数据,是作者根据上述各种不均匀法和均匀法沉淀出来的铁(III)的氢氧化物或碱式盐的结果。



用不同方法沉淀出来的铁(III)的
氢氧化物或碱式盐

表 I 用不同方法所得铁(III)的氢氧化物或碱式盐沉淀的比较

(各管的内径都是 26 毫米。每管中所含 $Fe=0.2560$ 克)

号 碼	方 法	沉 淀 顏 色	放 置 日 期	沉 淀 高 度	比	率
1	一般的 NH_4Cl -氨法	深 棕	18天	63毫米	14	100
2	碱式醋酸盐法	深 黄	18天	29毫米	6.5	46
3	碱式苯甲酸盐法	浅 黄	12天	26毫米	5.8	42
4	塔纳那也夫法	深 黄	18天	33毫米	7.5	56
5	陈四箴法	深 棕	18天	9毫米	2	14
6	Willard 甲酸-尿素法	深 黄	12天	4.5毫米	1	7
7	MacNevin 等 EDTA 法*	黄	11天	8毫米	1.8	13

* EDTA 法见下文“络合物的分解”。

丙、紧密沉淀的组成和性质

关于紧密沉淀的组成，其中所含的铝和硫酸根的比例，主要决定于沉淀的 pH 值，很少受原始溶液中 SO_4^{2-} 离子浓度的影响。

同一阳离子但不同阴离子的碱式盐，完全沉淀时所需的 pH 值是不相同的。唐宁康曾测定碱式硫酸铝的最适宜的 pH 为 6.5 至 7.5；而碱式琥珀酸铝的最适合 pH 值却在 4.2 到 4.6。

关于紧密沉淀的性质，唐宁康用显微镜观察碱式硫酸铝或碱式琥珀酸铝的结果证明，它们是一些大小几乎一致的、无尖锐的边或角的、球形的颗粒；用 X-射线衍射法得不到晶体结构的图样。

Рязанов^[11]发表了应用物理化学分析来研究铁的碱式盐的结果。他证明硫酸铁(III)和氢氧化钠作用所得的沉淀是无定形的，且不含硫酸钠。而和氢氧化钾作用所得的沉淀，却是微小的结晶体，它含硫酸钾，且有固定的化学组成(碱式盐)，已经证明该碱式盐中有稳定的多核心络离子。Рязанов 并没有研究均匀沉淀所得的铁的碱式盐沉淀的性质，但他的工作启发我们，要更好地解决紧密沉淀的组成和性质问题，似乎可借助于物理化学分析。

丁、均匀沉淀的分离效能

均匀沉淀的效能可以用铝和其它离子的分离作例子。由于铝是两性的，故铝的分离比

表 II 铝和其他元素的分离
(每次用铝 0.1 克)

其他金属 含量(克)	沉淀中的其他金属(毫克)			
	用 NH_4OH 沉淀 1 次	用 NH_4OH 沉淀 2 次	用尿素琥珀 酸沉淀 1 次	用尿素琥珀 酸沉淀 2 次
Mn 1.0	1.7	0.02	0.2	0
Cu 1.0 0.05	 21.1	 7.7	0.05	0
Ni 1.0 0.05	 0.6	 0	1.0	0.2
Co 1.0 0.05	 4.1	 1.2	1.2	0.1
Zn 1.0 0.05	 21.6	 10.8	1.4	0.5

Fe^{+++} 更困难些。表 II 是根据唐宁康用尿素-琥珀酸法所得的结果，同时还与美国国家标准局人员所作的氢氧化铵法的结果相比较^[20]。

由表 II 可见，虽然在有锰、镍时改进不大，但在铜、钴、锌的例中则改进很多。

三、关于尿素法的进一步发展

自从 Willard-唐宁康的工作于 1937 年发表以后，1943 年，Boyle 等^[12]进一步改善了他们的尿素-琥珀酸盐定铝法的分析步骤，使它更快速而准确。能用作例行分析和仲裁分析。

最近，印度 Bhaduri^[13]在铝的中性溶液中，加入过量的尿素和磷氨基苯甲酸以测定铝。也有人在均匀溶液中借尿素水解，使铝沉淀成 8-羟基喹啉络合物，所得沉淀的性质，也很适合作分析用^[67]。这些都是在唐氏工作基础上的推广。

前面已经提到，利用尿素能随意地控制溶液的 pH 值。Willard 和 Sheldon^[14]创造了一个新的“两步沉淀法”，这使尿素沉淀分离法又向前迈进了一步。

根据实验，知 $\text{pH}=1.8$ 时，铁、钴、镍、铜、锌、镉等离子的分离是最好的。但这时还有约 1~5 毫克的铁残留在溶液中，直到 $\text{pH} \geq 2.9$ 时，铁才能沉淀完全。当 pH 升高时，共沉淀的量却迅速增加。这时可使用两步法，第一步，先使 pH 上升到约 1.8 左右，使大部分铁沉淀。然后，冷却溶液，尿素即不再分解，沉淀作用于是暂时停顿。把沉淀滤去。然后，第二步，在滤液中再加入尿素，再加热，直到 $\text{pH} \geq 3$ ，使残留在溶液中的少量铁也沉淀出来。在第二步所得的沉淀的量很少，由于共沉淀的量和沉淀的量是有关的，所以不可能带下很多杂质。所得的沉淀比一次完全沉淀所得的（在较高的 pH 时进行）纯净得多。

把尿素应用在镓^[15,16]、钪^[17]等元素的氢氧化物或碱式盐沉淀上，结果也都很好。

锆^[18]和锡(IV)^[19,20]也能以沉重紧密的碱式盐分出。但现在尿素沉淀锆法已因共沉淀干涉的元素太多而不能应用。用尿素法沉淀锡成

为碱式硫酸锡(IV)^[20]是最紧密、最沉重的,但它容易倾向于生成薄膜而牢固地粘着在烧杯壁上,很难取下;更不幸的是,铁、锰、镍等离子的共沉淀现象很严重。所以不用尿素法作测定锡的方法,但可以利用它做为研究共沉淀过程的载体。

用均匀沉淀法来研究共沉淀现象,是非常方便而有利的。均匀沉淀法能降低沉淀速率到极慢的程度,例如,沉淀150毫克氯化银需8整天。这样,沉淀过程的各个不同阶段都可随意加以考察,痕跡量物质在固液系统中分配的研究,就变得和它们在液-液系统中分配的研究相类似。此外,用均匀沉淀法来研究共沉淀现象,还能创造出游离的沉淀离子在溶液中的浓度,不仅不因沉淀的生成而减少,相反地,竟能随着沉淀的生成而逐渐增大。此外,还能使溶液中主要沉淀离子的浓度小于玷污物离子的浓度^[57,58]。Gordon 等在这方面的作品^[21-24, 57-63]和成就都总结在一篇评述中^[57]。

我们知道,除了碱式盐以外,很多其它盐类也可借中和而制得。下面就是一些例子:

1932年, F. L. Chan (詹?)^[25]指出在甲酸-甲酸鹽所成的缓冲液中,用尿素使钙成草酸钙沉淀的测定方法,所得草酸钙的结晶颗粒很粗大^[18]。1949年为 Ingols 及 Murray^[26]所改进,成为一个快速测定钙的方法,而且能使钙很好地与镁或铝分离。

在唐宁康的学位论文^[8]中,有均匀沉淀铬酸银的建议,即应用尿素徐徐地增加 pH,使生成大颗粒的,易过滤,易洗涤的结晶,并减少共沉淀。该法后来为 Gordon 和 Firsching^[27,23]所实现并改进,成为使各碱土金属互相分离的一个步骤。Salutsky 等后又证明,利用尿素或氰酸钾水解,使银、镉生成铬酸盐,从均匀溶液中进行分级沉淀,是从二者混合物中浓集镉的一个快速方法^[64]。

梁树权及盧国仪则利用尿素水解,使 Pb^{++} 均匀沉淀为磷酸铅,所得沉淀呈晶态,紧密易过滤,可满意地测定微量的 Pb^{++} ,最小量达5

毫克^[65]。Сырокомский 及 Меламед 曾在含有铋盐和高磷酸的溶液中,加入尿素进行均匀沉淀,得晶状易过滤的 $Zn_5(IO_6)_2$ ^[66]。用尿素和硫酸能将铜沉淀成硫化物^[63]。

四、其它均匀沉淀法

显然,均匀沉淀不仅限于中和,即使在中和反应,适用的试剂也决不仅只有尿素一种。例如,在 $pH=1.5\sim 2$ 时,用乙酰胺水解生成乙酸铵使 Ti^{++++} 成碱式硫酸盐分离,似乎就比尿素法更好^[29]。

除中和外,在均匀溶液中获得所需离子的办法,比较最重要的反应,还有下面三大类:

(1) 酯类或其它有机化合物的水解。(2) 络合物的分解。(3) 氧化-还原作用。

(甲) 酯类或其它有机化合物的水解

Elving 和 Caley^[30]曾建议在85%乙酸溶液中沉淀镁为草酸盐,然后用重量法或滴定法测定。该法后经 Gordon 等数次改进^[31,32],先利用草酸乙酯在85%乙酸液中缓慢分解逐渐析出草酸根的办法^[31]作均匀沉淀,结果得沉重的、大颗粒的、易过滤洗涤的草酸镁。后又改用草酸甲酯^[32]在缓冲的水溶液中进行。赵博泉和 Elving^[33]利用了这些研究成果,设计了一个测定硅酸盐及其类似物质中的碱金属的分析步骤。

利用酯类或其它有机物分解,以控制阴离子的释出速率而徐缓沉淀碱土金属,并使之互相分离的方法,还有好几种。有人建议^[34]在水-甲醇混合液中,利用硫酸甲酯分解以沉淀银、镉、钙,并使之互相分离。用 KCH_3SO_4 ^[19,21]或用氨基磺酸 (NH_2SO_3H) ^[35]水解生成硫酸根以沉淀银。氨基磺酸亦可用来作镉和银的分级分离用^[60]。

最近在苏联又提出 在水-丙三醇混合液中或在20%蔗糖水溶液中用硫酸甲酯沉淀 Ba^{++} ^[37]。

类似的办法推广到测定别的元素。例如:借草酸乙酯水解以沉淀铋,然后以容量法测定^[36]。在水-甲醇混合液中借草酸甲酯水解以

沉淀鉛^[37]。在50%異丙醇中,用磷酸胆碱(Choline Phosphate)使鋰沉淀成磷酸鹽,称重。据说用这种方法測定鋰^[38],即使有大量鉀、鈉也無碍。在酸性液中用草酸甲酯分离鈦和希土元素,是一个分离並測定独居石中的鈦的一个快速而准确的方法^[17]。草酸甲酯还用来分离鐳和鉍^[40];鐳和鐳^[40];鐳和鐳^[57,63];希土和鈾^[61,70]。磷酸三乙酯^[41]或磷酸三甲酯^[42]則用来作鉛和鐳的分步分离或測定鐳用。

Quill 等曾利用三氯乙酸鹽能水解生成羧仿及碳酸根的反应,使鐳和鐳^[43]以及鐳、鈾、鈾^[39]成碳酸鹽,这样可使鐳和鐳以及鐳、鈾、鈾很好地分离开。Flaschka 等則指出用硫代乙酰胺使鐳、鈾、鐳均匀沉淀成硫化物^[71,73]。在 pH=4.8—5.2 时用苦味酸鉍,或用 2,4 二硝基苯酚的鉍鹽,都能在均匀溶液中使 Tb(IV) 沉淀。两种試剂在独居石矿砂的分析中都得到好的結果^[74]。

(乙) 絡合物的分解

顧翼东等^[44],在 1950 年把均匀沉淀法应用于沉淀鎢酸。他們的工作,不仅推广了均匀沉淀法的应用范围,更重要的,是他們为控制金屬离子釋出速率以进行均匀沉淀作用,开辟了一条新的道路。顧汪二氏設計了两种均匀沉淀鎢酸的步驟,詳細請閱原文。最近顧翼东和謝高陽^[45]进一步改进了上述方法。

和顧汪二氏的工作相近的,还有一些別的方法,如用过量偏磷酸,使与 ZrO^{++} 离子生成可溶性的偏磷酸絡合物,然后在室温时,讓磷酸鐳氧慢慢沉淀出来^[42]。

乙二胺四醋酸(EDTA)自1945年由Schwarzenbach 提出,証明它能和很多离子形成絡离子,在目前已广泛使用。有人把它应用在均匀沉淀法中。如利用 EDTA 可使鉍組希土元素互相分离,也能使鉍組希土和鈾(Y)組希土互相分离^[46],分离的效能都相当好。有人使 EDTA 与鉍成絡离子,然后降低溶液的 pH,使硫酸鉍均匀沉淀^[47]。也有使 EDTA 和鉄(III)成絡合物,然后用 H_2O_2 徐緩氧化以破坏 EDTA,使鉄

成紧密沉重沉淀^[48]。

控制金屬离子釋出速率进行均匀沉淀的方法还有很多工作可做。而且,因为像 EDTA 等新的有机絡合剂,目前正不断地介紹到分析化学中,我們相信这是均匀沉淀法中的新方向之一。

(丙) 氧化还原

利用氧化还原反应产生所需的沉淀离子,也是均匀沉淀的一个重要方法。有在亞砷酸鈉的硫酸溶液中,加硝酸作氧化剂,使亞砷酸徐緩氧化为砷酸,而將鐳均匀沉淀成沉重的、結晶狀的砷酸氧鐳^[49]。

用 ClO_3^- 氧化碘成 IO_3^- ^[19,21],可使鈦沉淀成沉重的、粒狀的碘酸鈦沉淀。应用同一办法以均匀沉淀鐳,也得良好結果^[21,50]。 IO_3^- 离子的生成,除氧化碘外,也可由高碘酸还原而得^[51]。

蔡淑蓮曾用碘酸鹽在均匀溶液中沉淀和測定鉍^[52,53]。她使鉍沉淀成碘酸高鉍。根据她的研究,如果用控制 IO_3^- 的办法,則無論由碘氧化,或由高碘酸还原,以产生 IO_3^- ,都存在着缺点。不是沉淀不完全,就是反应太慢。所以她决定在有 IO_3^- 的溶液中,將 Ce^{III} 徐緩氧化成 Ce^{IV} 。这样在均匀溶液中沉淀的碘酸高鉍,性質紧密,便於過濾和洗滌,灼燒成为氧化物后,适合於作为鉍的定量分析。用該法可使鉍和其它希土很好地分离。

(丁) 其 他

Gordon 和 Willard 等曾做了一个很別致的工作^[54],其反应历程还没有弄清楚。这是在冷的鈦鹽溶液中加入四氯代苯二甲酸。加入时並無作用。但加热到 70° ,即获紧密晶狀沉淀。該法能使独居石矿砂中的鈦很好地和希土元素分离。

五、总结和一些希望

虽然在很早以前,就有碱式醋酸鹽法等方法,但是如果同时还使所得沉淀沉重紧密,或成粗大晶体,以适合於分析的要求,那就是 H. H. Willard 和唐宁康在 1930 年所首先进行的了。到 1950 年,我国顧翼东及汪善增兩人,