

# 分析化学手册

〔美〕 J.A.迪安 主编



科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

## 第 2 章 预分离方法

|                                                                   |      |
|-------------------------------------------------------------------|------|
| 2.1 络合物形成、掩蔽和解蔽反应 .....                                           | 2.4  |
| 2.1.1 包含金属的络合平衡 .....                                             | 2.4  |
| 表 2.1 有机配体金属络合物的总形成常数 .....                                       | 2.6  |
| 表 2.2 无机配体金属络合物的总形成常数 .....                                       | 2.10 |
| 2.1.2 掩蔽 .....                                                    | 2.13 |
| 表 2.3 用于不同元素离子的掩蔽剂 .....                                          | 2.14 |
| 表 2.4 用于阴离子和中性分子的掩蔽剂 .....                                        | 2.16 |
| 2.1.3 解蔽 .....                                                    | 2.18 |
| 表 2.5 常用解蔽剂 .....                                                 | 2.18 |
| 2.2 萃取方法 .....                                                    | 2.20 |
| 2.2.1 溶剂萃取体系 .....                                                | 2.20 |
| 表 2.6 常用溶剂的性质 .....                                               | 2.23 |
| 2.2.2 形成中性物质的萃取 .....                                             | 2.24 |
| 图 2.1 $\text{RCOOH}$ 型弱酸的 $\log D$ 与 $\text{pH}$ 的关系 .....        | 2.24 |
| 表 2.7 有机溶剂和水相中含有简单非极性物质体系的萃取 .....                                | 2.25 |
| 表 2.8 用含氧溶剂萃取金属氯化物的萃取率 .....                                      | 2.27 |
| 表 2.9 用乙醚从 $0.5 \text{ mol/L}$ $\text{HCl}$ 溶液中萃取硫氰酸盐的元素萃取率 ..... | 2.28 |
| 表 2.10 用磷酸三丁酯从盐酸溶液中萃取金属的萃取率 .....                                 | 2.29 |
| 表 2.11 用磷酸三丁酯从硝酸中萃取金属的萃取率 .....                                   | 2.30 |
| 表 2.12 用 5% 的三辛基氧膦甲苯溶液从盐酸溶液中萃取金属的萃取率 .....                        | 2.31 |
| 表 2.13 用 5% 的三辛基氧膦甲苯溶液从硝酸溶液中萃取金属的萃取率 .....                        | 2.31 |
| 表 2.14 用二(2-乙基己基)膦酸(50% 甲苯溶液)从盐酸溶液中萃取金属的萃取率 .....                 | 2.32 |
| 表 2.15 用二(2-乙基己基)膦酸从硝酸溶液中萃取元素的萃取率 .....                           | 2.33 |
| 2.2.3 金属螯合体系 .....                                                | 2.34 |
| 图 2.2 在 $\text{CCl}_4$ 中不同螯合剂浓度条件下锌的分配与水相氢离子浓度的关系 .....           | 2.35 |
| 表 2.16 用 $\text{CHCl}_3$ 对金属 8-羟基喹啉的萃取 .....                      | 2.36 |
| 表 2.17 $\text{CCl}_4$ 对二乙基二硫代氨基甲酸盐具有萃取能力的 $\text{pH}$ 范围 .....    | 2.37 |
| 表 2.18 用于元素分离的螯合溶剂萃取系统 .....                                      | 2.38 |
| 2.2.4 离子缔合体系 .....                                                | 2.40 |
| 表 2.19 用 $\text{CHCl}_3$ 对四苯基钾阴离子的萃取率 .....                       | 2.40 |

|                                                        |      |
|--------------------------------------------------------|------|
| 表 2.20 用 0.11 mol/L 三异辛基胺的二甲苯溶液从盐酸溶液中萃取金属的萃取率          | 2.42 |
| 2.2.5 螯合与离子缔合                                          | 2.43 |
| 2.2.6 元素萃取方法概览                                         | 2.44 |
| 表 2.21 元素萃取技术                                          | 2.44 |
| 2.2.7 实验室操作                                            | 2.56 |
| 2.2.8 连续液-液萃取                                          | 2.56 |
| 表 2.22 各种条件下溶剂萃取的回收率                                   | 2.57 |
| 图 2.3 高密度液体萃取器                                         | 2.57 |
| 2.2.9 固相的萃取                                            | 2.58 |
| 图 2.4 低密度液体萃取器                                         | 2.58 |
| 图 2.5 索氏萃取器                                            | 2.58 |
| 图 2.6 用 Soxtec® 系统萃取固体                                 | 2.59 |
| 表 2.23 固相萃取填料和极性分类                                     | 2.60 |
| 2.2.10 超临界流体萃取                                         | 2.61 |
| 表 2.24 常用超临界流体的性能                                      | 2.61 |
| <b>2.3 离子交换方法(常压,柱)</b>                                | 2.63 |
| 2.3.1 离子交换树脂的化学结构                                      | 2.63 |
| 表 2.25 离子交换树脂指南                                        | 2.64 |
| 表 2.26 离子交换树脂的转换                                       | 2.66 |
| 表 2.27 凝胶过滤介质                                          | 2.67 |
| 2.3.2 官能团                                              | 2.69 |
| 2.3.3 交换平衡                                             | 2.69 |
| 表 2.28 各种相反阳离子的相对选择性                                   | 2.70 |
| 表 2.29 各种相反阴离子的相对选择性                                   | 2.70 |
| 2.3.4 应用                                               | 2.72 |
| 表 2.30 盐酸溶液中金属离子在 AG 50W-X8 树脂上的分配系数( $D_g$ )          | 2.75 |
| 表 2.31 高氯酸溶液中金属离子在 AG 50W-X8 树脂上的分配系数( $D_g$ )         | 2.76 |
| 表 2.32 硝酸溶液中金属离子在 AG 50W-X8 树脂上的分配系数( $D_g$ )          | 2.77 |
| 表 2.33 硫酸溶液中金属离子在 AG 50W-X8 树脂上的分配系数( $D_g$ )          | 2.78 |
| 表 2.34 0.2mol/L 酸性溶液中金属离子在 AG 50W-X8 树脂上的分配系数( $D_g$ ) | 2.79 |
| 表 2.35 盐酸溶液中金属离子在 AG 1-10X 上的分配系数( $D_v$ )             | 2.80 |
| 表 2.36 硫酸溶液中金属离子在 AG 1-8X 上的分配系数( $D_g$ )              | 2.81 |
| 表 2.37 在离子交换剂上的金属分离                                    | 2.83 |
| 表 2.38 从其他元素或离子中分离特定元素的离子交换的有关应用                       | 2.85 |
| 表 2.39 用配位体交换色谱法的分离                                    | 2.94 |
| <b>2.4 蒸馏或蒸发法</b>                                      | 2.94 |
| 2.4.1 简单间歇蒸馏法                                          | 2.95 |

|                                                      |       |
|------------------------------------------------------|-------|
| 表 2.40 在各种酸条件下, 200~220℃ 范围蒸馏 20~100 mg 挥发元素的近似百分比 … | 2.95  |
| 2.4.2 无机应用                                           | 2.96  |
| 2.4.3 二元液体混合物的蒸馏                                     | 2.99  |
| 2.4.4 分馏                                             | 2.100 |
| 表 2.41 根据沸点差及 $\alpha$ 进行分离所需要的理论塔板数                 | 2.101 |
| 表 2.42 有机化合物二元混合物的蒸馏行为                               | 2.102 |
| 表 2.43 共沸数据                                          | 2.107 |
| 表 2.44 二元混合物的蒸气压比                                    | 2.112 |
| 2.4.5 共沸蒸馏                                           | 2.115 |
| 2.4.6 蒸馏柱设计                                          | 2.116 |
| 图 2.7 分馏柱填料                                          | 2.116 |
| 图 2.8 特氟隆旋带分馏柱                                       | 2.117 |
| 2.4.7 全回流部分接取头馏分法                                    | 2.118 |
| 图 2.9 全回流部分接取头馏分法                                    | 2.118 |
| 2.4.8 减压蒸馏                                           | 2.118 |
| 2.4.9 水蒸气蒸馏                                          | 2.119 |
| 2.4.10 分子蒸馏                                          | 2.119 |
| 2.4.11 升华                                            | 2.120 |
| 2.5 载体共沉淀和化学还原方法                                     | 2.121 |
| 2.5.1 共沉淀和收集                                         | 2.121 |
| 表 2.45 通过共沉淀和收集进行预浓缩                                 | 2.121 |
| 2.5.2 金属还原                                           | 2.127 |
| 参考文献                                                 | 2.127 |

## 2.1 络合物形成、掩蔽和解蔽反应

络合物形成的重要性体现在两个方面:一是可以产生一种物质,它具有对于特定化学分离方法更为有用的特性,二是可以降低特定物质的浓度,以使其不干扰分离其他分子或离子的反应.

### 2.1.1 包含金属的络合平衡<sup>[1]</sup>

实际上,每种金属均可形成某种类型的络合物.某些金属形成的络合物比其他金属的络合物数量更多,且更稳定,但是在分析化学的反应中,必须始终考虑形成络合物的可能性.络合物的形成过程起码包含两组平衡,在溶剂分子和金属离子的配体之间存在竞争,在质子和金属离子配体之间存在同时竞争.水溶液中的金属离子在其主溶剂化层中具有溶剂分子.它们之间的吸引力往往是较弱的,紧挨每个金属离子周围的溶剂分子数目也是不等的.然而,对于过渡金属离子和较高价态的金属离子,水溶液中存在有明确结构的络合物,如  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  和  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .在水溶液中形成络合物的首要原因实际上是一个取代过程,其中金属离子周围配位层中的溶剂分子被其他配体逐步取代.

反应速率也是必须考虑的.在银盐溶液中加入氨的水溶液就会将水合银离子转换为氨络合物,所用时间比溶液混合时间还短.如果加入酸,该银氨络合物将分解变成水合银离子.另一方面,尽管我们知道  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在形成后是很稳定的,但因  $\text{Fe}(\text{III})$  和  $\text{CN}^-$  的直接反应速度太慢而用处不大.显然,反应方程仅表明初始和最终状态,而不能反映中间过程.

Taube<sup>[2]</sup>根据络合物的形成速率和取代反应速率对大量的络合物进行了分类.能与其解离产物很快达到平衡的络合物被称为活性络合物,分解速率很慢且永远不能与其组分达到平衡的络合物被称为惰性络合物.惰性络合物的结构特征是其所有内部 d 轨道均被起码一个电子所占据.这包括  $\text{V}(\text{II})$ ,  $\text{Cr}(\text{III})$ ,  $\text{Mo}(\text{III})$ ,  $\text{Co}(\text{III})$  的络合物,以及  $\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{Fe}(\text{III})$  的某些络合物.相对少量的包含外部轨道构型的惰性络合物是以高价态中心离子为特征的,如  $\text{SiF}_6^{2+}$ .

#### 2.1.1.1 单核络合物

在以下简单的理论处理中,我们只讨论产生单核络合物  $\text{ML}_n$  的反应,这里, M 代表中心金属离子, L 表示络合配位体. Ringbom<sup>[3]</sup>详细研究了单核化合物及多核化合物的问题.

$n = 1$  时,络合反应为最简单的形式



为简化此处及以下的讨论,我们将省略电荷,就像处理溶剂化物质一样.反应的稳定常数,即形成常数  $K_f$  为

$$K_f = \beta_1 = [\text{ML}]/[\text{M}][\text{L}] \quad (2.2)$$

在以前的文献中,采用倒数值,即不稳定常数或解离常数.当络合物的形成是逐步发生时,每步都用  $\beta'$  表示.络合物  $\text{ML}_n$  的总稳定常数为各步稳定常数之乘积:

$$K_f = \beta_1 \beta_2 \cdots \beta_n \text{ 或 } K_n = k_1 k_2 \cdots k_n \quad (2.3)$$

Rossotti 和 Rossotti<sup>[4]</sup>论述了分步稳定常数和总稳定常数的测定方法.

具有一定配位体的各种络合物分布可用一组分数  $\Phi_0$  至  $\Phi_n$  表示,每个分数代表金属-配位体浓度与中心金属离子的总浓度  $C_m$  之比,即

$$\Phi_0 = [\text{M}]/C_m \quad (2.4)$$

$$\Phi_1 = [\text{ML}]/C_m \quad (2.5)$$

...

$$\Phi_n = [\text{ML}_n]/C_m \quad (2.6)$$

$$\Phi_0 + \Phi_1 + \cdots + \Phi_n = 1 \quad (2.7)$$

若已知每步的稳定常数  $k_n$ ,则可由配位体浓度计算出各种络合物的分布:

$$\Phi_0 = 1/(1 + k_1[\text{L}] + k_1 k_2[\text{L}]^2 + \cdots + k_n[\text{L}]^n) \quad (2.8)$$

$$\Phi_1 = k_1[\text{L}]/(1 + k_1[\text{L}] + k_1 k_2[\text{L}]^2 + \cdots + k_n[\text{L}]^n) \quad (2.9)$$

...

$$\Phi_n = k_n[\text{L}]^n/(1 + k_1[\text{L}] + k_1 k_2[\text{L}]^2 + \cdots + k_n[\text{L}]^n) \quad (2.10)$$

在这一系列的表达式中,分母中的每项反过来成为分子.若配位体浓度小,则小于金属离子配位数的  $[\text{L}]$  的次幂项起主导作用,反之,若配位体浓度大,则大于金属离子配位数的  $[\text{L}]$  的次幂项起主导作用.总的阳离子浓度对分布分数的影响相对较少.兰氏化学手册 (Lange's Handbook of Chemistry)列出了金属离子络合物的每步稳定常数<sup>[5]</sup>.表 2.1 和表 2.2 给出了部分数据.

表 2.1 有机配体金属络合物的总形成常数

| 金属离子   | $\log K_f$ | 金属离子        | $\log K_f$ | 金属离子                    | $\log K_f$ |
|--------|------------|-------------|------------|-------------------------|------------|
| 乙酸根    |            | 乙酰丙酮        |            | 柠檬酸                     |            |
| 铈(III) | 3.18       | 铀(IV)       | 29.5       | 氧钒根(VI)(2+)             | 10.8       |
| 铬(III) | 4.72       | 铀酰(2+)      | 14.19      | 铟                       | 11.4       |
| 铜(II)  | 3.20       | 氧钒根(IV)(2+) | 15.79      | 4,5-二羟基苯-1,3-二磺酸(Tiron) |            |
| 铁(II)  | 8.3        | 钒(II)       | 14.7       | 铝                       | 33.5       |
| 镉(III) | 9.08       | 钇           | 13.9       | 钡                       | 14.6       |
| 镧      | 2.95       | 铉           | 8.81       | 钙                       | 5.80       |
| 铅(II)  | 8.5        | 铈           | 30.1       | 镉                       | 13.29      |
| 汞(II)  | 8.43       | 金精三羧酸       |            | 钴(II)                   | 14.4       |
| 钛(III) | 15.4       | 铍           | 4.54       | 铜(II)                   | 23.7       |
| 钇      | 3.38       | 铜(II)       | 8.81       | 铁(III)                  | 46.9       |
| 乙酰丙酮   |            | 铁(III)      | 4.68       | 镧                       | 12.9       |
| 铝      | 15.5       | 钪           | 5.04       | 铅(II)                   | 18.28      |
| 铍      | 14.5       | 铀酰(VI)(2+)  | 4.77       | 镁                       | 6.9        |
| 镉      | 6.66       | 柠檬酸         |            | 锰(II)                   | 8.6        |
| 铈(III) | 12.65      | 铝           | 20.0       | 镍(II)                   | 14.90      |
| 铬(II)  | 11.7       | 钡           | 2.98       | 铈                       | 4.55       |
| 钴(II)  | 9.54       | 铍           | 4.52       | 铀酰(VI)(2+)              | 15.90      |
| 铜(II)  | 16.34      | 钙           | 4.68       | 氧钒根(IV)(2+)             | 15.88      |
| 铁(II)  | 8.67       | 镉           | 11.3       | 铉                       | 16.9       |
| 铁(III) | 26.7       | 铈(III)      | 9.65       | 2,3-二巯基丙醇(BAL)          |            |
| 镓      | 23.6       | 钴(II)       | 12.5       | 铁(II)                   | 15.8       |
| 铈      | 28.1       | 铜(II)       | 14.2       | 铁(III)                  | 30.6       |
| 镉      | 15.1       | 铁(II)       | 15.5       | 锰(II)                   | 10.43      |
| 镧      | 11.90      | 铁(III)      | 25.0       | 镍                       | 22.78      |
| 镁      | 6.27       | 镧           | 9.45       | 铉                       | 23.3       |
| 锰      | 7.35       | 铅(II)       | 6.50       | 丁二酮肟                    |            |
| 镍      | 13.09      | 铈           | 3.29       | 镉                       | 10.7       |
| 钡      | 27.1       | 锰(II)       | 3.67       | 钴(II)                   | 18.94      |
| 钪      | 34.1       | 镍(II)       | 14.3       | 铜(II)                   | 33.44      |
| 稀土元素   | 约 13.9     | 稀土元素        | 约 9.8      | 铁(II)                   | 7.25       |
| 铈      | 15.2       | 银           | 7.1        | 镧                       | 12.5       |
| 钪      | 26.7       | 铈           | 2.8        | 镍                       | 11.16      |

续表

| 金属离子     | $\log K_f$ | 金属离子                       | $\log K_f$ | 金属离子                       | $\log K_f$ |
|----------|------------|----------------------------|------------|----------------------------|------------|
| 丁二酮肟     |            | 乙二胺- <i>N,N,N',N'</i> -四乙酸 |            | 乙二胺- <i>N,N,N',N'</i> -四乙酸 |            |
| 铅        | 7.3        | 铝                          | 16.11      | 钡(II)                      | 18.5       |
| 锌        | 13.9       | 镉(III)                     | 18.18      | 铈(III)                     | 18.12      |
| 2,2'-联吡啶 |            | 钡                          | 7.78       | 铈(IV)                      | 17.66      |
| 镉        | 10.47      | 铍                          | 9.3        | 铈(VI)                      | 17.66      |
| 钴(II)    | 17.59      | 铋                          | 22.8       | 镨                          | 16.55      |
| 铬(II)    | 14.0       | 钙                          | 11.0       | 铈(III)                     | 17.45      |
| 铜(I)     | 14.2       | 镉                          | 16.4       | 镥                          | 7.4        |
| 铜(II)    | 17.08      | 铈(III)                     | 16.80      | 钐                          | 16.43      |
| 铁(II)    | 17.45      | 铜(III)                     | 19.09      | 铈                          | 23.1       |
| 铅        | 3.0        | 镨(III)                     | 23         | 银                          | 7.32       |
| 锰(II)    | 11.47      | 钴(II)                      | 16.31      | 铈                          | 8.80       |
| 汞(II)    | 19.54      | 钴(III)                     | 36         | 铈                          | 17.6       |
| 镍(II)    | 16.46      | 铜(II)                      | 18.7       | 铈                          | 19.49      |
| 银        | 7.15       | 铜(III)                     | 18.45      | 锡(II)                      | 22.1       |
| 钛(III)   | 25.28      | 镉                          | 18.0       | 钛(III)                     | 21.7       |
| 钒(II)    | 13.1       | 铈                          | 18.15      | 钛(IV)                      | 17.3       |
| 锌        | 13.63      | 铈                          | 17.99      | 铈(IV)                      | 17.50      |
| 乙二胺      |            | 钐                          | 17.2       | 钐(II)                      | 12.70      |
| 镉        | 12.09      | 钐                          | 17.2       | 钐(III)                     | 25.9       |
| 钴(II)    | 13.94      | 镨                          | 20.25      | 钐(IV)                      | 18.0       |
| 钴(III)   | 48.69      | 钐                          | 18.1       | 钐(V)                       | 18.05      |
| 铬(II)    | 9.19       | 铈                          | 24.95      | 铈                          | 18.70      |
| 铜(I)     | 10.8       | 铁(II)                      | 14.33      | 钐                          | 18.32      |
| 铜(II)    | 20.00      | 铁(III)                     | 24.23      | 铈                          | 16.4       |
| 铁(II)    | 9.70       | 镨                          | 16.34      | 铈                          | 19.40      |
| 锰(II)    | 5.67       | 铅(II)                      | 18.3       | 氨基乙酸                       |            |
| 汞(II)    | 23.3       | 铈                          | 2.79       | 铈                          | 4.95       |
| 镍        | 18.33      | 镨                          | 19.83      | 镨                          | 8.60       |
| 钡(II)    | 26.90      | 铈                          | 8.64       | 钴(II)                      | 10.76      |
| 银        | 7.70       | 锰(II)                      | 13.8       | 铜(II)                      | 16.27      |
| 钐(II)    | 8.8        | 钐(V)                       | 6.36       | 镨                          | 12.2       |
| 铈        | 14.11      | 铈                          | 16.6       | 铈                          | 12.7       |
|          |            | 镍(II)                      | 18.56      |                            |            |



续表

| 金属离子   | $\log K_f$ | 金属离子   | $\log K_f$ | 金属离子     | $\log K_f$ |
|--------|------------|--------|------------|----------|------------|
| 氨基乙酸   |            | 次氨基三乙酸 |            | 草酸       |            |
| 钆      | 11.9       | 镉      | 15.2       | 铁(II)    | 5.22       |
| 铁(II)  | 7.6        | 铈      | 18.67      | 铁(III)   | 20.2       |
| 铁(III) | 10.3       | 铬(III) | >10        | 铅        | 6.54       |
| 镧      | 11.2       | 钴(II)  | 14.5       | 镁        | 4.38       |
| 铅      | 8.92       | 铜(II)  | 13.10      | 锰(II)    | 19.42      |
| 镁      | 6.46       | 镉      | 15         | 汞(II)    | 6.98       |
| 锰(II)  | 6.6        | 铁(II)  | 8.84       | 铈        | >14        |
| 汞(II)  | 19.2       | 铁(III) | 24.32      | 铈(III)   | 28         |
| 镍      | 15         | 镧      | 17.60      | 铈(IV)    | 27.50      |
| 钇(II)  | 11.5       | 铅(II)  | 11.8       | 铈(VI)    | 11.4       |
| 镨      | 11.5       | 镁      | 10.2       | 银        | 2.41       |
| 钐      | 11.7       | 锰(II)  | 11.1       | 钍        | 24.48      |
| 铈      | 13.0       | 汞(II)  | 12.7       | 铈(I)     | 2.0        |
| 钇      | 12.5       | 镍      | 16.0       | 钍(IV)    | 2.67       |
| 铈      | 9.96       | 稀土元素   | 约 21       | 铈(VI)    | 10.57      |
| 8-羟基喹啉 |            | 铈      | 6.73       | 钍(II)    | 约 2.7      |
| 镉      | 13.4       | 铈      | 3.44       | 钍(IV)    | 9.80       |
| 钴(II)  | 17.2       | 钍      | 12.4       | 铈        | >14        |
| 铜(II)  | 23.4       | 铈      | 13.45      | 钇        | 11.47      |
| 铁(II)  | 22.23      | 铈      | 3.6        | 铈        | 8.15       |
| 铁(III) | 33.9       | 草酸     |            |          | 21.15      |
| 镧      | 16.95      | 铝      | 16.3       | 1,10-菲咯啉 |            |
| 钐      | 19.50      | 钡      | 2.3        | 镉        | 14.31      |
| 铈      | 6.08       | 铈      | 4.90       | 钴(II)    | 19.90      |
| 钍      | 38.80      | 钙      | 3.0        | 铜(II)    | 20.94      |
| 钍(II)  | 23.6       | 镉      | 5.77       | 铁(II)    | 21.3       |
| 钍(IV)  | 20.19      | 铈(III) | 11.3       | 铁(III)   | 23.5       |
| 钇      | 20.25      | 钴(II)  | 9.7        | 铅        | 9          |
| 次氨基三乙酸 |            | 钴(III) | 约 20       | 锰(II)    | 10.11      |
| 铝      | >10        | 铜(II)  | 8.5        | 汞(II)    | 23.35      |
| 钡      | 5.88       | 铈      | 10.03      | 镍(II)    | 24.80      |
| 钙      | 11.61      | 钆      | 7.04       | 银        | 12.07      |

续表

| 金属离子                 | $\log K_f$ | 金属离子    | $\log K_f$ | 金属离子                        | $\log K_f$ |
|----------------------|------------|---------|------------|-----------------------------|------------|
| 1,10-菲咯啉             |            | 5-磺基水杨酸 |            | 巯基乙酸                        |            |
| 钒(IV)                | 9.69       | 铬(II)   | 12.9       | 锰(II)                       | 7.56       |
| 锌                    | 17.55      | 铬(III)  | 9.56       | 汞(II)                       | 43.82      |
| 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN) |            | 钴(II)   | 9.82       | 镍                           | 13.53      |
| 钴(II)                | >12        | 铜(II)   | 16.45      | 稀土元素                        | 约 3.1      |
| 铜(II)                | 16         | 铁(II)   | 5.90       | 锌                           | 15.04      |
| 锰(II)                | 18.9       | 铁(III)  | 32.12      | 硫脲                          |            |
| 镍                    | 26.0       | 镧       | 9.11       | 铋                           | 11.9       |
| 钪                    | 4.8        | 锰(II)   | 8.24       | 镉                           | 4.6        |
| 钛(III)               | 4.23       | 镍       | 10.24      | 铜(II)                       | 15.4       |
| 铈                    | 23.5       | 铌(V)    | 7.7        | 铅                           | 8.3        |
| 水杨酸                  |            | 铀(VI)   | 19.20      | 汞(II)                       | 26.8       |
| 铝                    | 14.11      | 锌       | 10.65      | 银                           | 13.1       |
| 铍                    | 17.4       | 酒石酸     |            | 三乙醇胺                        |            |
| 镉                    | 5.55       | 钡       | 1.62       | 钴(II)                       | 1.73       |
| 铬(II)                | 15.3       | 铋       | 8.30       | 铜(II)                       | 4.30       |
| 钴(II)                | 11.42      | 钙       | 9.01       | 汞(II)                       | 13.08      |
| 铜(II)                | 18.45      | 镉       | 2.8        | 镍                           | 2.7        |
| 铁(II)                | 11.25      | 钴(II)   | 2.1        | 银                           | 3.64       |
| 铁(III)               | 36.80      | 铜(II)   | 4.78       | 锌                           | 2.00       |
| 锰(II)                | 9.80       | 铈(III)  | 8.11       | 3-(2'-噻吩甲酰)-1,1,1-三氟丙酮(TTA) |            |
| 镍                    | 11.75      | 铁(III)  | 7.49       | 钡                           | 10.6       |
| 钪                    | 11.60      | 镧       | 3.06       | 铜(II)                       | 13.0       |
| 钛(IV)                | 6.09       | 铅       | 3.78       | 铁(III)                      | 6.9        |
| 铀(VI)                | 13.4       | 镁       | 1.38       | 镍                           | 10.0       |
| 钒(II)                | 6.3        | 铈       | 9.0        | 锆                           | 9.53       |
| 锌                    | 6.85       | 铈       | 8.32       | 铈(III)                      | 9.53       |
| 5-磺基水杨酸              |            | 巯基乙酸    |            | 铈(IV)                       | 8.0        |
| 铝                    | 28.89      | 铈(III)  | 3.03       | 钪                           | 8.1        |
| 铍                    | 20.81      | 钴(II)   | 12.15      | 铀(IV)                       | 7.2        |
| 镉                    | 29.08      | 铁(II)   | 10.92      |                             |            |
|                      |            | 铅       | 8.5        |                             |            |

表 2.2 无机配体金属络合物的总形成常数

| 金属离子   | $\log K_f$ | 金属离子   | $\log K_f$ | 金属离子                | $\log K_f$ |
|--------|------------|--------|------------|---------------------|------------|
| 氨      |            | 氯化物    |            | 氟化物                 |            |
| 镉      | 7.12       | 汞(II)  | 15.07      | 钍                   | 17.97      |
| 钴(II)  | 5.11       | 钼(II)  | 15.7       | 铀(IV)               | 18.0       |
| 钴(III) | 35.2       | 铂(II)  | 16.0       | 铀(VI)               | 11.84      |
| 铜(I)   | 10.86      | 银(I)   | 5.04       | 钇                   | 12.14      |
| 铜(II)  | 12.86      | 铊(III) | 18.00      | 锆                   | 21.94      |
| 铁(II)  | 2.2        | 锡(II)  | 2.03       | 氢氧化物                |            |
| 锰(II)  | 1.3        | 锡(IV)  | 4          | 铝                   | 33.03      |
| 汞(II)  | 19.28      | 氟化物    |            | 铋(III)              | 38.3       |
| 镍      | 8.74       | 镉      | 18.78      | 砷( $\text{AsO}^-$ ) | 21.20      |
| 铂(II)  | 35.3       | 铜(I)   | 30.30      | 铍                   | 15.2       |
| 银      | 7.05       | 金(I)   | 38.3       | 镅                   | 8.62       |
| 锌      | 9.46       | 铁(II)  | 35         | 铈(IV)               | 26.42      |
| 溴化物    |            | 铁(III) | 42         | 镨(III)              | 29.9       |
| 铋(III) | 9.70       | 汞(II)  | 41.4       | 铜(II)               | 18.5       |
| 镉      | 3.70       | 镍      | 31.3       | 镓                   | 40.3       |
| 铜(I)   | 5.89       | 银(I)   | 21.1       | 铟                   | 28.7       |
| 金(I)   | 12.46      | 锌      | 16.7       | 碘                   | 11.24      |
| 汞(II)  | 21.00      | 氟化物    |            | 铁(II)               | 9.67       |
| 钼(II)  | 13.1       | 铝      | 19.84      | 铁(III)              | 29.67      |
| 铂(II)  | 20.5       | 铍      | 12.6       | 铅(II)               | 61.0       |
| 铈(III) | 17.2       | 铈(III) | 3.20       | 锰(II)               | 8.3        |
| 银(I)   | 8.73       | 镨(III) | 10.29      | 镍                   | 11.33      |
| 铊(III) | 31.6       | 钪      | 3.46       | 铀(IV)               | 12.39      |
| 氯化物    |            | 镓      | 5.08       | 铀(VI)               | 20.9       |
| 铋(III) | 4.72       | 铟      | 9.70       | 铈(IV)               | 72.0       |
| 铋(III) | 5.6        | 铁(III) | 12.06      | 铈(III)              | 25.37      |
| 镉      | 2.80       | 锰(II)  | 5.48       | 铀(III)              | 12.71      |
| 铜(I)   | 5.7        | 铀(III) | 6.77       | 铀(IV)               | 41.2       |
| 金(II)  | 9.8        | 钪      | 17.3       | 铀(VI)               | 32.4       |
| 铟      | 3.23       | 铈(III) | 6.44       | 钒(III)              | 21.6       |

续表

| 金属离子  | $\log K_f$ | 金属离子   | $\log K_f$ | 金属离子   | $\log K_f$ |
|-------|------------|--------|------------|--------|------------|
| 氢氧化物  |            | 焦磷酸根   |            | 亚硫酸根   |            |
| 钒(IV) | 25.8       | 钇      | 9.7        | 铜(I)   | 9.2        |
| 钒(V)  | 58.5       | 锆      | 6.5        | 汞(II)  | 22.06      |
| 锌     | 17.66      | 硫酸根    |            | 银      | 7.35       |
| 锆     | 55.3       | 铈(III) | 3.40       | 硫氰酸根   |            |
| 碘化物   |            | 铒      | 3.58       | 铋      | 4.23       |
| 铋     | 18.80      | 钪      | 3.66       | 镉      | 3.6        |
| 镉     | 5.41       | 钽      | 3.58       | 铬(III) | 2.98       |
| 铜(I)  | 8.85       | 铈      | 2.36       | 钴(II)  | 3.00       |
| 碘     | 5.79       | 铁(II)  | 2.98       | 铜(I)   | 5.18       |
| 铅(II) | 4.47       | 镧      | 3.64       | 金(I)   | 42         |
| 汞(II) | 29.83      | 铈      | 3.64       | 铈      | 4.63       |
| 银(I)  | 13.68      | 铈      | 2.4        | 铁      | 3.36       |
| 铈(II) | 31.82      | 铈(IV)  | 3.66       | 汞(II)  | 17.47      |
| 焦磷酸根  |            | 锆      | 3.62       | 银      | 9.08       |
| 钡     | 4.6        | 钪      | 3.66       | 硫代硫酸根  |            |
| 钙     | 4.6        | 钪      | 5.50       | 镉      | 6.44       |
| 镉     | 5.6        | 铈(IV)  | 5.42       | 铜(I)   | 13.84      |
| 铜(II) | 9.0        | 铈(VI)  | 3.30       | 铅      | 6.35       |
| 铅     | 5.3        | 钇      | 3.47       | 汞(II)  | 33.24      |
| 镁     | 5.7        | 铈      | 3.58       | 银      | 13.46      |
| 镍     | 7.8        | 锆      | 7.77       |        |            |
| 铈     | 4.7        |        |            |        |            |

## 2.1.1.2 条件常数

配位体常常是一种阴离子或者是一种具有碱性的中性分子,所以在足够低的 pH 条件下,它在很大程度上变成质子化状态,结果是降低了其络合物形成的能力.可以方便地定义一个条件形成常数  $K'$ ,它实际上不是常数,而是取决于实验条件:

$$K' = K_{ML'} = [ML]/[M'][L'] \quad (2.11)$$

式中,  $[M']$  代表溶液中未与某种络合试剂反应的所有金属的浓度.相应地,  $[L']$  代表在给定的实验 pH 值条件下游离配位体的浓度,此处

$$[L] = \alpha C_L \quad (2.12)$$

形式为  $\text{H}_2\text{L}$ ,  $\text{HL}^-$  和  $\text{L}^{2-}$  的配位体分数  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  分别由下式表示:

$$\alpha_0 = [\text{H}_2\text{L}]/C_L = [\text{H}^+]^2 / ([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2) \quad (2.13)$$

$$\alpha_1 = [\text{HL}^-]/C_L = K[\text{H}^+] / ([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2) \quad (2.14)$$

$$\alpha_2 = [\text{L}^{2-}]/C_L = K_1K_2 / ([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2) \quad (2.15)$$

这样,条件常数就给出了实际感兴趣的被分析物的量,即所形成产物  $[\text{ML}]$  的浓度、未络合(就主反应而言)金属  $[\text{M}']$  的总浓度和未络合配位体的总浓度  $[\text{L}']$  之间的关系。

### 2.1.1.3 配位体的络合能力

一个配位体的最重要的特性是其配位原子的性质和碱性。

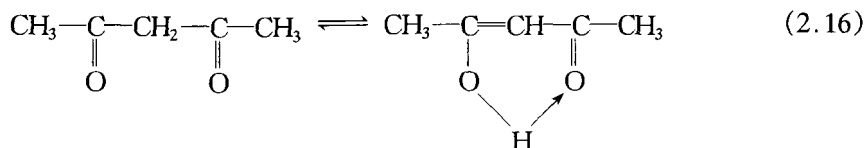
1. 氧供体和氟化物是常见的络合试剂,它们能与任何电荷数大于一的金属离子形成络合物。

2. 乙酸根、柠檬酸根、酒石酸根和  $\beta$ -二酮一般可与所有金属螯合。纯静电现象起主要作用。与中心金属离子形成的配位键的强度随着金属离子电荷的增加而显著增加,随着金属离子半径的增加而降低。通过比较各种氧供体发现,键的稳定性随配位原子的碱性(通过加入质子测定)增加而有规律地增加。

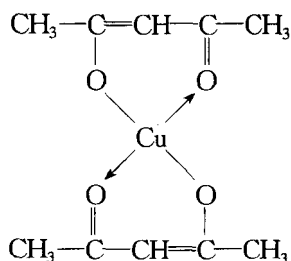
3. 氰化物、重卤化物、硫供体、以及在较小程度上氮供体是比氧供体更具选择性的络合试剂。这些配位体并不与元素周期表中 A 族金属的阳离子结合。只有 B 族金属和过渡金属阳离子与碳、硫、氮、氯、溴、碘相络合。络合物的键主要是共价键。键的强度随金属离子接受电子的容易程度和配位体原子给予电子的容易程度而增加。决定性的因素是金属离子和供体原子的电磁性差异。高度可极化的配位体更为有利,特别是如果这些配位体具有适当的空轨道可与金属离子的某些 d 电子形成“反键(back-bonded)”。这一条件有利于含硫配位体。

### 2.1.1.4 螯合<sup>[6]</sup>

很大一部分,也是重要的一组金属络合物包含多个配位体,配位体的数目为所含金属离子配位数的一半。这些有机配位体具有双重特性。配位体一般是弱的多官能团有机酸。它还必须在其可用于络合的氧、氮和硫原子上具有未共享电子对。而且,配位体中酸性和碱性基团的位置必须合适,以便可以不受链的相对影响而与金属离子形成环状结构。2,4-戊二酮(具有互变异构平衡)就是一例,



通过取代酸性质子与  $\text{Cu}(\text{II})$  离子反应而形成螯合物



实际上,所有的螯合物都具有五元或六元环结构.一般来说,当环是完全饱和的时候,五元环更稳定,但当环上有一个或多个双键时,六元环更稳定一些.与给定金属离子形成的多元环体系显著提高了稳定性.当两个或多个供体基团连结在一起以形成另一个螯合环,但实际上并不改变这些供体基团时,螯合物增加的稳定性几乎完全来自熵的增加.这是由于增加了金属配位体周围螯合配体所占据的位置数目,且有助于抑制中心金属原子所受溶剂水合作用的影响.稳定性与螯合物可写出的共振结构数相对应.立体结构、金属离子的大小、配位体和配体位点之间可利于的空间决定了是否可形成给定的金属螯合物.

可形成中性络合物的试剂是沉淀剂和萃取剂.其中纯的氧供体,如 $\beta$ -二酮和铜铁灵,是通用试剂.8-羟基喹啉给每个金属提供一个氧和一个氮,它几乎没有选择性.另一方面,氮和硫供体,如双硫脲和二乙基二硫代氨基甲酸盐,对B族金属和稀土过渡金属有很高的选择性.

可形成带电络合物的试剂是掩蔽(螯合)剂.纯的氧供体(草酸根、酒石酸根和柠檬酸根)是非选择性的.与氨基多羧酸可形成更稳定的络合物,因为氨基多羧酸的配体原子中有比氮更多的氧.多胺也是很有选择性的试剂,它仅与B族金属和过渡金属相结合.硫供体,如硫脲、二硫代氨基甲酸盐和二硫代磷酸盐具有更高的选择性.

### 2.1.2 掩蔽<sup>[7,8]</sup>

掩蔽在广义上讲是要防止正常情况下会发生的化学反应.Cheng<sup>[9]</sup>和Hulanicki<sup>[10]</sup>的研究阐明了在分析工作中应用掩蔽剂的理论基础.假设正常的反应分子或离子为A,掩蔽剂为Ms,那么,每个掩蔽反应都可用下面的可逆反应通式来表示



掩蔽反应的平衡点,即A在平衡中所减少的浓度决定了掩蔽效率.过量的Ms有利于提高掩蔽的完全程度.掩蔽(和解蔽)技术广泛应用于分析化学中,这是因为它们常常能提供方便而巧妙的防止反应体系中干扰组分的方法,而不必进行物理分离.掩蔽技术可以增强许多分析方法的选择性.作为掩蔽剂的最好的配位体是那些化学稳定的、无毒的,且可与要掩蔽的离子快速反应形成结合力强的无色络合物,而与同时存在的其他离子只形成结合力较弱的络合物.表2.3和表2.4可作为选择很可能适合于特定分析问题的掩蔽剂类型的定性指南.虽然最佳工作条件经常需要通过计算来确定,但仍然需要通过实验来验证所计算条件的适用性.

强化掩蔽剂选择性的重要措施是基于对反应的抑制.如果所选试剂将要发生几个类似的反应,则平衡点在不同程度上依赖于pH.调节反应环境的pH到一定的值或者某一范围就可以防止不希望的反应的发生.这一策略特别适用于有机试剂.另一个阻止反应发生的措施是不用稀释而降低离子或分子的浓度,这样某些颜色和沉淀反应就不会再发生.当加入适当的反应试剂能够导致发生不同类型反应的化合物时,这是可能的.通过结合pH的调节,常常可用掩蔽技术将选择性较低的沉淀和颜色反应提高为高选择性的反应,或者有时甚至能变成专属性反应.实际上,掩蔽剂可以有机的,也可以是无机的.在后一

种情况下,某些基团的性质以与沉淀和显色试剂同样的方式起着重要的作用.另一方面,未发现的掩蔽剂的存在可能会阻碍或阻止采用本来可以毫无疑问使用的试验或方法.

表 2.3 用于不同元素离子的掩蔽剂

| 元 素 | 掩 蔽 剂                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ag  | $\text{Br}^-$ 、柠檬酸根、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、硫脲、巯基乙酸、二乙基二硫代氨基甲酸根、氨基硫脲、双(2-羟基)二硫代氨基甲酸根                                                                                                                                                                                                                     |
| Al  | 乙酸根、乙酰丙酮、 $\text{BF}_4^-$ 、柠檬酸根、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、EDTA、 $\text{F}^-$ 、甲酸根、8-羟基喹啉-5-磺酸、甘露糖醇、2,3-巯基丙醇、 $\text{OH}^-$ 、水杨酸根、磺基水杨酸根、酒石酸根、三乙醇胺、钛试剂                                                                                                                                                                                                                      |
| As  | 柠檬酸根、2,3-二巯基丙醇、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{S}_2^{2-}$ 、酒石酸根                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Au  | $\text{Br}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、硫脲                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Ba  | 柠檬酸根、环己烷二胺四乙酸、 <i>N,N</i> -二羟乙基甘氨酸、EDTA、 $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、酒石酸根                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Be  | 乙酰丙酮、柠檬酸根、EDTA、 $\text{F}^-$ 、磺基水杨酸根、酒石酸根                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Bi  | 柠檬酸根、 $\text{Cl}^-$ 、2,3-二巯基丙醇、双硫脲、EDTA、 $\text{I}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{SCN}^-$ 、酒石酸根、硫代硫酸根、硫脲、三乙醇胺、硫脲                                                                                                                                                                                                                           |
| Ca  | $\text{BF}_4^-$ 、柠檬酸根、 <i>N,N</i> -二羟乙基甘氨酸、EDTA、 $\text{F}^-$ 、多磷酸根、酒石酸根                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Cd  | 柠檬酸根、 $\text{CN}^-$ 、2,3-二巯基丙醇、二巯基丁二酸、双硫脲、EDTA、甘氨酸、 $\text{I}^-$ 、丙二酸根、 $\text{NH}_3$ 、1,10-菲咯啉、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、酒石酸根                                                                                                                                                                                                                            |
| Ce  | 柠檬酸根、 <i>N,N</i> -二羟乙基甘氨酸、EDTA、 $\text{F}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、还原剂(抗坏血酸)、酒石酸根、钛试剂                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Co  | 柠檬酸根、 $\text{CN}^-$ 、二乙基二硫代氨基甲酸根、2,3-二巯基丙醇、二甲基乙二胺、乙二胺、EDTA、 $\text{F}^-$ 、甘氨酸、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、1,10-菲咯啉、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、酒石酸根                                                                                                                                   |
| Cr  | 乙酸根、(还原)抗坏血酸 + KI、柠檬酸根、 <i>N,N</i> -二羟乙基甘氨酸、EDTA、 $\text{F}^-$ 、甲酸根、 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 、氧化至 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、磺基水杨酸根、酒石酸根、三乙醇胺、钛试剂                                                                                                                                                                                |
| Cu  | 抗坏血酸 + KI、柠檬酸根、 $\text{CN}^-$ 、二乙基二硫代氨基甲酸根、2,3-二巯基丙醇、乙二胺、EDTA、甘氨酸、六氰基钴(III)(3-)、胍、 $\text{I}^-$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、1,10-菲咯啉、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SCN}^- + \text{SO}_3^{2-}$ 、磺基水杨酸根、酒石酸根、巯基乙酸、氨基硫脲、硫代对称二氨基脲、硫脲                                                                        |
| Fe  | 乙酰丙酮、(还原)抗坏血酸、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、柠檬酸根、 $\text{CN}^-$ 、2,3-二巯基丙醇、EDTA、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 、 $\text{OH}^-$ 、8-羟基喹啉、1,10-菲咯啉、2,2'-联吡啶、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、氨基磺酸、磺基水杨酸根、酒石酸根、巯基乙酸、硫脲、钛试剂、三乙醇胺、三硫代碳酸根 |
| Ga  | 柠檬酸根、 $\text{Cl}^-$ 、EDTA、 $\text{OH}^-$ 、草酸根、磺基水杨酸根、酒石酸根                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Ge  | $\text{F}^-$ 、草酸根、酒石酸根                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Hf  | 参见 Zr                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Hg  | 丙酮、(还原)抗坏血酸、柠檬酸根、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、2,3-二巯基 1-丙醇、EDTA、甲酸根、 $\text{I}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、酒石酸根、二乙基二硫代氨基甲酸根、硫脲、三乙醇胺                                                                                                                                                                                                                           |
| In  | $\text{Cl}^-$ 、EDTA、 $\text{F}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、酒石酸根、硫脲、三乙醇胺                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Ir  | 柠檬酸根、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、酒石酸根、硫脲                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| La  | 柠檬酸根、EDTA、 $\text{F}^-$ 、草酸根、酒石酸根、钛试剂                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |

续表

| 元 素      | 掩 蔽 剂                                                                                                                                                                 |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Mg       | 柠檬酸根、 $C_2O_4^{2-}$ 、环己烷-1,2-二胺四乙酸、 <i>N,N</i> -二羟乙基甘氨酸、EDTA、 $F^-$ 、乙二醇、六偏磷酸根、 $OH^-$ 、 $P_2O_4^{4-}$ 、三乙醇胺                                                          |
| Mn       | 柠檬酸根、 $CN^-$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 、2,3-二巯基丙醇、EDTA、 $F^-$ 、 $Na_5P_3O_{10}$ 、氧化至 $MnO_4^{2-}$ 、 $P_2O_4^{4-}$ 、用 $NH_2OH \cdot HCl$ 或肼还原至 Mn(II)、磺基水杨酸根、酒石酸根、三乙醇胺、三磷酸根、钛试剂、 |
| Mo       | 乙酰丙酮、抗坏血酸、柠檬酸根、 $C_2O_4^{2-}$ 、EDTA、 $F^-$ 、 $H_2O_2$ 、肼、甘露糖醇、 $Na_5P_3O_{10}$ 、 $NH_2OH \cdot HCl$ 、氧化至钼酸根、 $SCN^-$ 、酒石酸根、钛试剂、三磷酸根                                   |
| Nb       | 柠檬酸根、 $C_2O_4^{2-}$ 、 $F^-$ 、 $H_2O_2$ 、 $OH^-$ 、酒石酸根                                                                                                                 |
| Nd       | EDTA                                                                                                                                                                  |
| $NH_4^+$ | HCHO                                                                                                                                                                  |
| Ni       | 柠檬酸根、 $CN^-$ 、 <i>N,N</i> -二羟乙基甘氨酸、二甲基乙二胺、EDTA、 $F^-$ 、甘氨酸、丙二酸根、 $Na_5P_3O_{10}$ 、 $NH_3$ 、1,10-菲咯啉、 $SCN^-$ 、磺基水杨酸根、巯基乙酸、三乙醇胺、酒石酸根                                   |
| Np       | $F^-$                                                                                                                                                                 |
| Os       | $CN^-$ 、 $SCN^-$ 、硫脲                                                                                                                                                  |
| Pa       | $H_2O_2$                                                                                                                                                              |
| Pb       | 乙酸根、 $(C_6H_5)_4AsCl$ 、柠檬酸根、2,3-二巯基丙醇、EDTA、 $I^-$ 、 $Na_5P_3O_{10}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $S_2O_3^{2-}$ 、酒石酸根、钛试剂、氯化四苯钾、三乙醇胺、巯基乙酸                                           |
| Pd       | 乙酰丙酮、柠檬酸根、 $CN^-$ 、EDTA、 $I^-$ 、 $NH_3$ 、 $NO_2^-$ 、 $SCN^-$ 、 $S_2O_3^{2-}$ 、酒石酸根、三乙醇胺                                                                               |
| Pt       | 柠檬酸根、 $CN^-$ 、EDTA、 $I^-$ 、 $NH_3$ 、 $NO_2^-$ 、 $SCN^-$ 、 $S_2O_3^{2-}$ 、酒石酸根、脲                                                                                       |
| Pu       | 用氨基磺酸还原至 Pu(IV)                                                                                                                                                       |
| 稀土元素     | $C_2O_4^{2-}$ 、柠檬酸根、EDTA、 $F^-$ 、酒石酸根                                                                                                                                 |
| Re       | 氧化至高铈酸根                                                                                                                                                               |
| Rh       | 柠檬酸根、酒石酸根、硫脲                                                                                                                                                          |
| Ru       | $CN^-$ 、硫脲                                                                                                                                                            |
| Sb       | 柠檬酸根、2,3-二巯基丙醇、EDTA、 $I^-$ 、 $OH^-$ 、草酸根、 $S^{2-}$ 、 $S_2^{2-}$ 、 $S_2O_3^{2-}$ 、酒石酸根、三乙醇胺                                                                            |
| Sc       | 环己烷-1,2-二胺四乙酸、 $F^-$ 、酒石酸根                                                                                                                                            |
| Se       | 柠檬酸根、 $F^-$ 、 $I^-$ 、还原剂、 $S^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、酒石酸根                                                                                                                |
| Sn       | 柠檬酸根、 $C_2O_4^{2-}$ 、2,3-二巯基丙醇、EDTA、 $F^-$ 、 $I^-$ 、 $OH^-$ 、用溴水氧化、磷酸根、酒石酸根、三乙醇胺、巯基乙酸                                                                                 |
| Sr       | 柠檬酸根、 <i>N,N</i> -二羟乙基甘氨酸、EDTA、 $F^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、酒石酸根                                                                                                             |
| Ta       | 柠檬酸根、 $F^-$ 、 $H_2O_2$ 、 $OH^-$ 、草酸根、酒石酸根                                                                                                                             |
| Te       | 柠檬酸根、 $F^-$ 、 $I^-$ 、还原剂、 $S^{2-}$ 、亚硫酸根、酒石酸根                                                                                                                         |
| Th       | 乙酸根、乙酰丙酮、柠檬酸根、EDTA、 $F^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、4-磺基苯酚、磺基水杨酸根、三乙醇胺                                                                                                           |
| Ti       | 抗坏血酸、柠檬酸根、 $F^-$ 、葡糖酸根、 $H_2O_2$ 、甘露糖醇、 $Na_5P_3O_{10}$ 、 $OH^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、磺基水杨酸根、酒石酸根、三乙醇胺、钛试剂                                                                  |
| Tl       | 柠檬酸根、 $Cl^-$ 、 $CN^-$ 、EDTA、HCHO、肼、 $NH_2OH \cdot HCl$ 、草酸根、酒石酸根、三乙醇胺                                                                                                 |
| U        | 柠檬酸根、 $(NH_4)_2CO_3$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 、EDTA、 $F^-$ 、 $H_2O_2$ 、肼 + 三乙醇胺、磷酸根、酒石酸根                                                                                       |



续表

| 元 素 | 掩 蔽 剂                                                                                                                                                                                                                                      |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| V   | (还原)抗坏血酸、肼或 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 、 $\text{CN}^-$ 、EDTA、 $\text{F}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、甘露糖醇、氧化至钒酸根、三乙醇胺、钛试剂                                                                                                       |
| W   | 柠檬酸根、 $\text{F}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、肼、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 、草酸根、 $\text{SCN}^-$ 、酒石酸根、钛试剂、三磷酸根、氧化至钨酸根                                                                    |
| Y   | 环己烷-1,2-二胺四乙酸、 $\text{F}^-$                                                                                                                                                                                                                |
| Zn  | 柠檬酸根、 $\text{CN}^-$ 、 $N,N$ -二羟乙基甘氨酸、2,3-二巯基丙醇、双硫脲、EDTA、 $\text{F}^-$ 、丙三醇、乙二醇、六氰高铁酸根(II)、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{NH}_3\cdot\text{OH}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、酒石酸根、三乙醇胺                                                |
| Zr  | 偶氮胂、碳酸根、柠檬酸根、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、环己烷-1,2-二胺四乙酸、EDTA、 $\text{F}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、1,2,3-苯三酚、醌茜素磺酸、水杨酸根、 $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2$ 、磺基水杨酸根、酒石酸根、三乙醇胺 |

表 2.4 用于阴离子和中性分子的掩蔽剂

| 阴离子或中性分子               | 掩蔽剂                                                                                                            |
|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 硼酸                     | $\text{F}^-$ 、乙二醇、甘露糖醇、酒石酸根、其他羟酸                                                                               |
| $\text{Br}^-$          | $\text{Hg(II)}$                                                                                                |
| $\text{Br}_2$          | 苯酚、磺基水杨酸根                                                                                                      |
| $\text{BrO}_3^-$       | 还原至砷酸根(III)、肼、亚硫酸根或硫代硫酸根                                                                                       |
| 铬酸根(VI)                | 还原至砷酸根(III)、抗坏血酸、肼、羟胺、亚硫酸根或硫代硫酸根                                                                               |
| 柠檬酸根                   | $\text{Ca(II)}$                                                                                                |
| $\text{Cl}^-$          | $\text{Hg(II)}$ 、 $\text{Sb(III)}$                                                                             |
| $\text{Cl}_2$          | 亚硫酸根                                                                                                           |
| $\text{ClO}_3^-$       | 硫代硫酸根                                                                                                          |
| $\text{ClO}_4^-$       | 肼、亚硫酸根                                                                                                         |
| $\text{CN}^-$          | $\text{HCHO}$ 、 $\text{Hg(II)}$ 、过渡金属元素离子                                                                      |
| EDTA                   | $\text{Cu(II)}$                                                                                                |
| $\text{F}^-$           | $\text{Al(III)}$ 、 $\text{Be(II)}$ 、硼酸、 $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Th(IV)}$ 、 $\text{Ti(IV)}$ 、 $\text{Zr(IV)}$ |
| $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ | 砷酸根(III)、抗坏血酸、肼、羟胺、硫代硫酸根                                                                                       |
| 锑酸                     | 葡萄糖、丙三醇、甘露糖醇                                                                                                   |
| $\text{I}^-$           | $\text{Hg(II)}$                                                                                                |
| $\text{I}_2$           | 硫代硫酸根                                                                                                          |
| $\text{IO}_3^-$        | 肼、亚硫酸根或硫代硫酸根                                                                                                   |
| $\text{IO}_4^-$        | 砷酸根(III)、抗坏血酸、钼酸根(VI)、亚硫酸根、硫代硫酸根                                                                               |
| $\text{MnO}_4^-$       | 还原至砷酸根(III)、抗坏血酸、叠氮化物、肼、羟胺、草酸、亚硫酸根或硫代硫酸根                                                                       |
| $\text{MoO}_4^{2-}$    | 柠檬酸根、 $\text{F}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、草酸根、硫氰酸根 + $\text{Sn(II)}$                                        |
| $\text{NO}_2^-$        | $\text{Co(II)}$ 、氨基磺酸、磺胺酸、脲                                                                                    |
| 草酸根                    | 钼酸根(VI)、高锰酸根                                                                                                   |
| 磷酸根                    | $\text{Fe(III)}$ 、酒石酸根                                                                                         |