

无机痕量分析的分离和 预富集方法

〔波〕 J. 明切斯基 等著

地质出版社

Jy11/212/114

无机痕量分析的分离和预富集方法

[波] J.明切斯基 J.查斯托斯卡

R.戴齐斯基 著

陈永兆 李焕然
陈惠凤 陈焕光 译

陈永兆 校

地 质 出 版 社

Separation and Preconcentration Methods
in Inorganic Trace Analysis

J. MINCZEWSKI

(Professor of Analytical Chemistry, Warsaw
Technical University)

J. CHWASTOWSKA

(Institute of General Chemistry and Inorganic Technology,
Warsaw Technical University)

R. DYBCZYŃSKI

(Department of Analytical Chemistry, Institute of
Nuclear Research, Warsaw)

Translation Editor:

MARY R. MASSON

(University of Aberdeen)

1982

无机痕量分析的分离和预富集方法

[波] J. 明切斯基 J. 查斯托斯卡 R. 戴齐斯基 著

陈永兆 李焕然 译
陈惠凤 陈焕光

陈永兆 校

*

责任编辑: 关英

地质出版社出版

(北京西四)

妙峰山印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本: $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张: $18 \frac{1}{8}$ 字数: 479,000

1986年6月北京第一版·1986年6月北京第一次印刷

印数: 1—3,075册 定价: 3.05元

统一书号: 13038·新100

前 言

痕量分析方法的发展要求人们进一步研究分离和富集痕量组分的合适方法和操作技术。

络合、萃取、层析和共沉淀所达到的成就，实质上已扩大了痕量分析的可能性，所以现今在任何一个样品中，元素的浓度在 $10^{-5} \sim 10^{-6}\%$ 的数量级，有时甚至更低的浓度，都可以不使用昂贵的和一般不易得到的特别适于痕量分析的仪器（例如质谱和中子活化法），就可以测定出来。

当我们在核研究所和华沙技术大学分析化学研究室研究这些课题时，我们得出结论，认为写一本适于分离和富集痕量组分的方法的书是有用的（适当涉及在痕量分析中所应用的操作技术的基本原理），这将作为从事这个领域有经验的或未入门的分析工作者的指南。

我们感到这本书不可能包括全部的分离和富集方法，所以这本书仅涉及到沉淀和共沉淀、组分的挥发、萃取、离子交换和反相层析法——这些方法已应用于上述所提到的实验室。

本书不包括详细的操作步骤，这样不致使本书的篇幅太大。实质上本书所包括的内容是进行痕量分析不可缺少的一般知识——作者的看法，并且汇编了很多有文献容易查索的应用实例，提供对感兴趣的问题的直接解答或者对类似解答的指南。

我们也认为有必要介绍一些理论原理作为讨论方法的基础，使广度能与正确应用所需的知识的深度相称。在萃取和离子交换这两章的理论部分实际上是增加了，正是以这种目的来考虑的。

每章附上的文献是精心挑选出来的参考资料，对于所讨论的课题来说相信是不可缺少的。

作者

本书译者分工：第1章由陈永兆译，第2-4章由陈焕光译，第5、7章由李焕然译，第6章由陈惠凤译，全书由陈永兆校。

目 录

前 言

第一章 痕量分析的基本问题	1
1.1 引言.....	1
1.2 痕量分析的浓度范围.....	2
1.3 痕量的分离和预富集——一般论述.....	3
1.4 掩蔽.....	5
参考文献.....	7
第二章 痕量分析的操作技术	9
2.1 痕量分析的一般原理.....	9
2.2 被分析的物料.....	11
2.2.1 无机物.....	11
2.2.2 有机物料.....	11
2.2.3 其它物料.....	12
2.3 取样.....	12
2.3.1 金属和合金.....	12
2.3.2 地质物料.....	15
2.3.3 粉末物料.....	15
2.3.4 液体物料.....	15
2.3.5 有机物料.....	16
2.3.6 其它物料.....	16
2.4 来自大气的污染.....	16
2.4.1 污染的避免.....	18
2.4.2 实验室的设备.....	21
2.5 样品的粉碎.....	21
2.6 实验室的容器和贮存器.....	23
2.6.1 玻璃.....	25

2.6.2	石英	26
2.6.3	铂	26
2.6.4	塑料	27
2.6.5	清洁	30
2.7	痕量分析中使用的试剂	31
2.7.1	水	31
2.7.2	重要的试剂	32
2.7.3	溶液	36
2.8	物质的挥发	36
	参考文献	37
第三章	沉淀和共沉淀	40
3.1	一般原理	40
3.2	理论	40
3.2.1	晶形沉淀	40
3.2.2	胶状沉淀	41
3.2.3	共沉淀	42
3.3	沉淀和共沉淀在痕量分析中的应用	45
3.3.1	用沉淀法分离样品的主要成分(基体)	45
3.3.2	用无机收集剂共沉淀痕量元素	48
3.3.3	用有机收集剂共沉淀痕量组分	56
3.3.4	痕量分析中的电解沉积	60
	参考文献	63
第四章	物质的挥发	71
4.1	总论	71
4.2	样品基体的直接蒸馏	74
4.3	样品基体的蒸馏	75
4.4	痕量组分的分离	82
4.5	有机基体的灰化	85
4.5.1	简单的干法灰化和用添加剂改良的干法灰化	91
4.5.2	湿法灰化(湿法煮解)	93
4.5.3	结论	97
	参考文献	100

第五章 液-液萃取	106
5.1 萃取的基础物理化学	106
5.1.1 萃取的参数特性	106
5.1.2 无机萃取体系	111
5.1.3 萃取体系的分类	112
5.2 螯合体系	112
5.2.1 络合物	112
5.2.2 化学反应的萃取	115
5.2.3 影响分配系数数值的因素	118
5.2.3.1 金属离子的影响	119
5.2.3.2 pH 的影响	121
5.2.3.3 发生在水相的反应的影响	123
5.2.3.4 螯合剂的影响	126
5.2.3.5 溶剂的影响	129
5.2.3.6 温度的影响	135
5.2.4 萃取动力学	136
5.2.5 协同效应	142
5.2.6 共萃取	153
5.3 离子缔合萃取体系	154
5.3.1 基本原理	154
5.3.2 萃取过程中元素间的相互作用（共萃取和萃取的抑制）	160
5.3.3 配位溶剂化盐的萃取	161
5.3.4 利用高分子胺的萃取	170
5.4 萃取在分离过程中的应用	173
5.4.1 用 β -二酮类萃取	191
5.4.1.1 乙酰丙酮 (AA)	191
5.4.1.2 噻吩甲酰三氟丙酮 (TTA)	191
5.4.1.3 二苯甲酰甲烷 (DBM)	192
5.4.1.4 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑酮 (PMBP)	192
5.4.2 用8-羟基喹啉及其衍生物的萃取	193
5.4.2.1 8-羟基喹啉 (HOx, 喔星)	193

5.4.2.2	8-羟基喹啉衍生物	193
5.4.3	用亚硝基芳基羟胺类萃取	210
5.4.3.1	铜铁灵(铜铁试剂)	210
5.4.4	用氧肟酸类萃取	213
5.4.4.1	N-苯甲酰-N-苯胍(BPHA)	213
5.4.5	用二苯硫脲萃取(H_2D_2)	217
5.4.6	用二硫代氨基甲酸盐的萃取	224
5.4.6.1	二乙基二硫代氨基甲酸钠 (Na-DDTC)	224
5.4.7	用有机磷化合物萃取	227
5.4.7.1	有机磷酸	227
5.4.7.2	三烷基磷酸酯和磷化氧	231
5.4.8	用高分子胺的萃取	232
5.4.9	用卤化物和拟卤化物的萃取	252
	参考文献	268
第六章	离子交换层析法	310
6.1	导论	310
6.2	离子交换剂的一般知识	310
6.2.1	有机离子交换剂	311
6.2.1.1	阳离子交换剂	311
6.2.1.2	阴离子交换剂	314
6.2.1.3	选择性离子交换剂	334
6.2.1.4	两性离子交换剂	335
6.2.1.5	亲油性离子交换剂	335
6.2.2	无机离子交换剂	335
6.2.2.1	沸石	335
6.2.2.2	杂多酸盐	336
6.2.2.3	含水氧化物及不溶性盐	336
6.2.2.4	其它无机离子交换剂	337
6.2.3	液体离子交换剂	337
6.2.4	离子交换纸	338
6.3	离子交换剂的基本特性和鉴定方法	338
6.3.1	一般介绍	338

6.3.2	粒度大小	33 ⁹
6.3.3	离子交换容量和多功能性	339
6.3.4	pK的测定	341
6.3.5	机械和化学稳定性	342
6.3.5.1	热稳定性	343
6.3.6	膨胀作用	344
6.3.7	离子交换树脂密度和床密度	345
6.3.8	其它性质	346
6.4	离子交换平衡	346
6.4.1	基本定义	347
6.4.2	选择性	351
6.4.2.1	选择性的表示方式	351
6.4.2.2	选择性的根源	353
6.4.3	浓电解质溶液中的离子交换	375
6.4.3.1	反常的吸附	378
6.4.4	极稀溶液中的离子交换	379
6.4.5	非水和混合溶剂中的离子交换	380
6.4.6	从主要数据判断选择性	382
6.5	离子交换动力学	385
6.6	柱过程	386
6.6.1	层析技术的类型	387
6.6.2	穿透曲线理论	389
6.6.2.1	离子交换平衡的影响	392
6.6.2.2	柱过程的动力学影响	393
6.6.3	洗脱展开技术	395
6.6.3.1	塔板理论	396
6.6.3.2	速度理论	399
6.6.4	层析分离的分析	400
6.6.4.1	分辨率	400
6.6.4.2	表示分离特性的其它方法	426
6.7	离子交换层析技术	427
6.7.1	离子交换剂的预处理	427
6.7.2	装置	430

6.7.3	流出液的分析	433
6.7.4	洗脱展开技术	435
6.7.4.1	简单洗脱	435
6.7.4.2	分步洗脱	435
6.7.4.3	梯度洗脱	437
6.8	应用和实例	439
6.8.1	痕量元素的预富集	439
6.8.1.1	痕量离子的选择吸附	450
6.8.1.2	主体元素的选择保留	455
6.8.2	痕量元素间的分离	457
6.8.2.1	成组的分离	458
6.8.2.2	混合物中个别成分的分离	463
6.8.3	利用逆转洗脱顺序的方法	478
6.8.4	定性分析	480
6.8.5	定量分析	482
	参考文献	506
第七章	萃取层析法	537
7.1	概要	537
7.2	理论	539
7.2.1	分配反应平衡	539
7.2.2	柱分离方法	543
7.3	萃取层析技术	550
7.4	应用	551
	参考文献	565

第一章 痕量分析的基本问题

1.1 引言

当今痕量分析这个词没有新鲜的概念了，虽然大约25年前这个分析的分支还不显著。在近代意义来说，痕量分析这个词的来源是与测定植物中的痕量元素以解释它们在植物生理学上的作用有关。

在环境保护和法医分析中，对一些物质的痕量浓度的测定早已引起关注。负责公共卫生的机构早已制订一些毒性物质的极限值，这个极限值在家用物品和食物中或者工业或实验室的空气中其浓度是不能逾越的。可是，只有少数物质的极限值目前来看是在痕量浓度范围内；而这些物质的测定方法是专门为这些特殊情况制定的，它们还不成为分析化学的独立分支。

一个痕量分析的早期例子是测定痕量砷的Gutzeit法^[1]，它是根据1936年提出的Marsh定性检验法^[2]而来的。这个方法是一个稀罕的例子，它是容易应用而又有特效性，检出限量低至 $10^{-5}\%$ 。

虽然在植物灰分中痕量元素的工作是在痕量分析中最先系统研究的领域，但这个新的分析分支只是在近代技术需要大量高纯材料的时候才得到必要的推动力。

由此可见，整个分析化学——它实在是应用科学——的发展，直接与技术的需求有关。相反，分析化学的成就提供的物质和溶液的组成更准确的信息，又使科学和技术得到进一步发展。

技术的首要领域需要制造反应堆的核材料，这使痕量分析比分析的其他分支更为重要。在《曼哈顿计划的分析化学》^[3]文集

中，首先广泛综述核材料的实用痕量分析。这套书总结了在美国1940年代的工作。

生物学家对痕量元素的兴趣也已扩展到包括这些元素在动物和人类生理学上的作用。1955年，纽约的药物学院主持了痕量分析的首次讨论会，并将其论文汇编为‘痕量分析’^[4]发表于1957年。

大约在此期间，开始了应用高纯材料的新时代，感兴趣的浓度范围从 $10^{-8} \sim 10^{-5} \%$ (核材料)移到 $10^{-8} \sim 10^{-8} \%$ 或更少 (半导体)。

在同一时期，有关痕量分析和分离与预富集的综述^[5-19c]和专论^[20-25b]，以及许多有特别见解的论文开始问世。West和West^[15]在发表于1968年的一篇综述中统计出1966至1967年微量和痕量无机分析工作的论文约为5000篇。这样大的数目显示对此领域的兴趣和需要。

痕量分析和分离与预富集方法的问题曾经在许多科学会议和讨论会上^[6, 9, 13, 26-30a]讨论过。

目前应用痕量分析的最重要领域有高纯材料的物理学与工艺学(反应堆材料、半导体、铁磁体、发光体等)，地球化学，植物与动物生理学，生态学(与研究空气有关)，水和土壤的污染与法医分析。

1.2 痕量分析的浓度范围

所谓‘痕量浓度’的浓度范围是任意的，它随痕量技术的发展而改变。在第二次大战前的标准书籍(Berl-Lunge的《化学和技术的研究方法》^[31])痕量定为 10^{-1} ， 10^{-2} 和只有少数为 $10^{-3} \%$ 的范围。在Rodden^[3]的第一版书中，认为痕量浓度是在 $10^{-8} \sim 10^{-5} \%$ 的范围，可是，1965年Alimarin^[21]认为浓度要低至 $10^{-6} \sim 10^{-8} \%$ 。Kaiser^[30]对痕量分析的命名和特性提出一些有趣的评论。

痕量浓度以百万分之几(ppm)或十亿分之几(ppb)来表示已成为习惯,分别相当于 $10^{-4}\%$ 和 $10^{-7}\%$ 的浓度。不幸的是‘billion’这个词在美国为 10^9 ,而在欧洲则为 10^{12} ,用‘milliard’这个词比较好(也是十亿,用符号M代表)。

有用微、超微和低微这几个前缀以表示下列的浓度范围[32]:

痕量(traces)	$10^{-1} \sim 10^{-3}\%$
微痕量(micro traces)	$10^{-4} \sim 10^{-6}\%$
超微痕量(ultramicro traces)	$10^{-7} \sim 10^{-9}\%$
低微痕量(submicro traces)	$10^{-10} \sim 10^{-12}\%$

这个分类与痕量分析的主要应用是一致的。对于一般工艺的原材料,痕量杂质常在‘痕量’范围内,对反应堆材料主要在微痕量,对半导体则是超微痕量,至于污染环境的放射性物质以重量百分浓度计算,落入低微痕量范围。

1.3 痕量的分离和预富集——一般论述

通常,分离物质的方法是利用混合物的每个组分在两相中不同的分配系数。表1.1是根据物质在不同相的分配而拟定的分离方法的图表。

痕量分析是涉及样品物质中痕量组分的测定。分离方法可能有三种情况[33]。

(1)主要组分从样品中分离出来,痕量组分留于溶液中——大量—微量分离。

(2)痕量组分从固态或溶解的样品中分离出来,主要组分留于溶液中——微量—大量分离。

(3)各种痕量组分经离析后彼此分离——微量—微量分离。

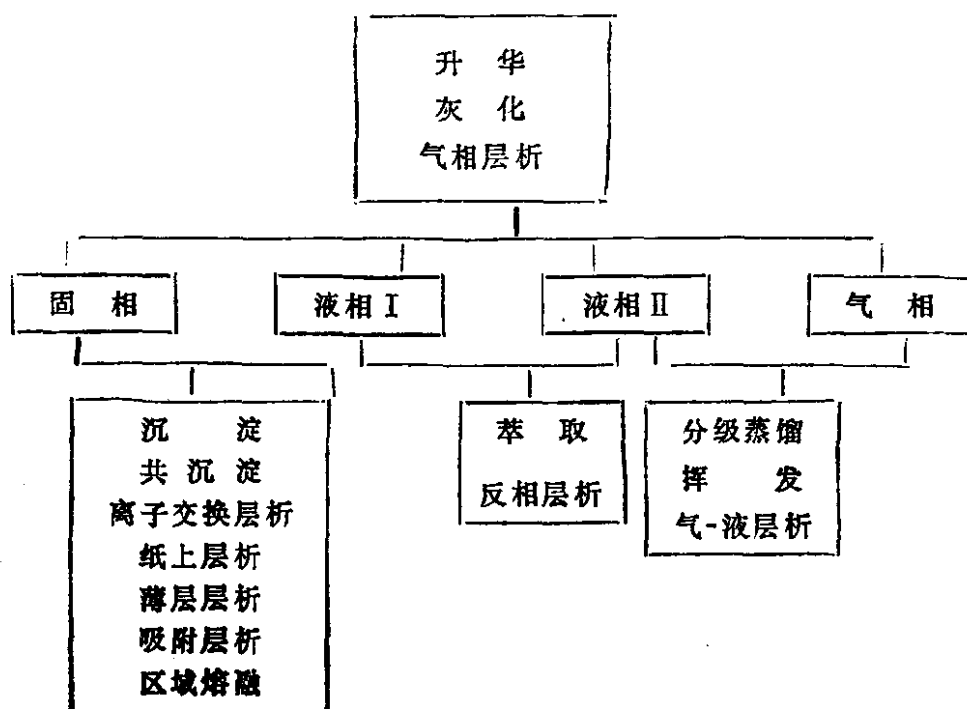
分离方法由下列因素主宰:

(a)待分析的混合物各组分的分离因素,

(b)方法的特效性与选择性,

- (c) 操作步骤的速度,
- (d) 容易操作和设备易得,
- (e) 从组分中分离出待测部分适宜于进一步处理,
- (f) 富集系数。

表 1.1 两相间的分布—主要以下的分离方法



这些参数随所用的方法和待分析的化合物与元素而变动。因此，尽可能多掌握分离技术，使能为一特定分析工作制订最好的分离方案。

从另一角度看，分离过程可分为两类，一是从混合物专门分离某一组分，另一类是将全部有关元素整组分离出来。第一类通常与大量一痕量分离有关，此时大量组分分离出来而没有带下痕量元素（如在铅材料的痕量分析中分离铅）。它也可能会只需要专门分离某一痕量元素，尤其是它是唯一待测元素。一个好例子是已介绍的Gutzeit法，它可使砷在任何样品中与其他痕量元素分离而用极简单的方法测定。另一例子是从水溶液中用无机离子交换剂如亚铁氰化铜或亚铁氰化锆分离铯^[34]。

痕量组分的成组分离（第二类）通常是同时将所有待测的痕量元素分离出来，而样品的基体（即主要组分）留下而未受影响。例

如从海水中以8-羟基喹啉、巯乙酰替萘胺和单宁酸的混合物沉淀分离痕量元素^[35]，这时，水和氯化钠就是基体。另一例是在盐酸介质中以阳离子交换剂从铂基体中分离痕量组分^[36]。当被分离的痕量元素能以光谱法或原子吸收分光光度法测定时，经常采用痕量元素的成组分离方法。

前言中曾提及，本书只论述痕量元素的分离和预富集方法，不讨论有机痕量方法。同时，有关方法的介绍只限于最常用的，如沉淀法和共沉淀法，利用物质的挥发性的方法，萃取法，离子交换层析法和反相萃取层析法。

1.4 掩蔽

在讨论分离组分的各种方法之前，在分析过程（不限于痕量分析）值得提到的是经常应用那些能使分离更加甚至完全特效的步骤。这就是掩蔽样品的某些可能干扰分离的组分。

掩蔽剂是一种能与一些组分形成稳定络合物的物质，而这些组分可能干扰待分离或待测定的组分的主反应。例如，如果使铀与有关组分分开，碳酸盐可用作掩蔽剂，使铀转为可溶的碳酸盐络合物，其余的元素沉淀成氢氧化物或碳酸盐。

为了明瞭掩蔽过程，当主反应在进行时必须知道溶液里的各种化学平衡。Cheng^[37]和Hulanicki^[38]曾提出在某一介质中，加入掩蔽剂后计算平衡的方法。所得的数据能理论上预见掩蔽反应的效果。有关掩蔽的详细论述可参考Perrin^[39]的专著。

Marczenko^[40]整理了在日常分析工作中最常用的主要掩蔽剂并列出为极有用的表(表1.2)。某些络合剂有相似的性质也列于表内。氧和羟基，氰化物和氨，柠檬酸盐和酒石酸盐等络合物一起排列。应该记着，柠檬酸络合物通常在酸性溶液中更稳定，而酒石酸的则在碱性介质，可是柠檬酸盐和酒石酸盐常常形成相当稳定的混合金属络合物。

表1.2所列的数据，与现有的稳定常数和理论推断^[38, 39]相

