

陈同珍文集

海洋出版社

内 容 简 介

本文集收集了陈国珍同志多年来在分析化学方面的学术论文17篇。内容包括微量元素的分光光度法和荧光测定法,以及多种微量元素的分光光度联合测定法。同时还收集了他所主编的有关分析化学方面的著作的前言和后记8篇。该书可供从事分析化学方面的科技人员,以及高等院校、中等专业学校的师生参考。

责任编辑 朱志军

责任校对 俞丽华

陈 国 珍 文 集

海洋出版社出版(北京市复兴门外大街1号)

新华书店北京发行所发行 星城印刷厂印刷

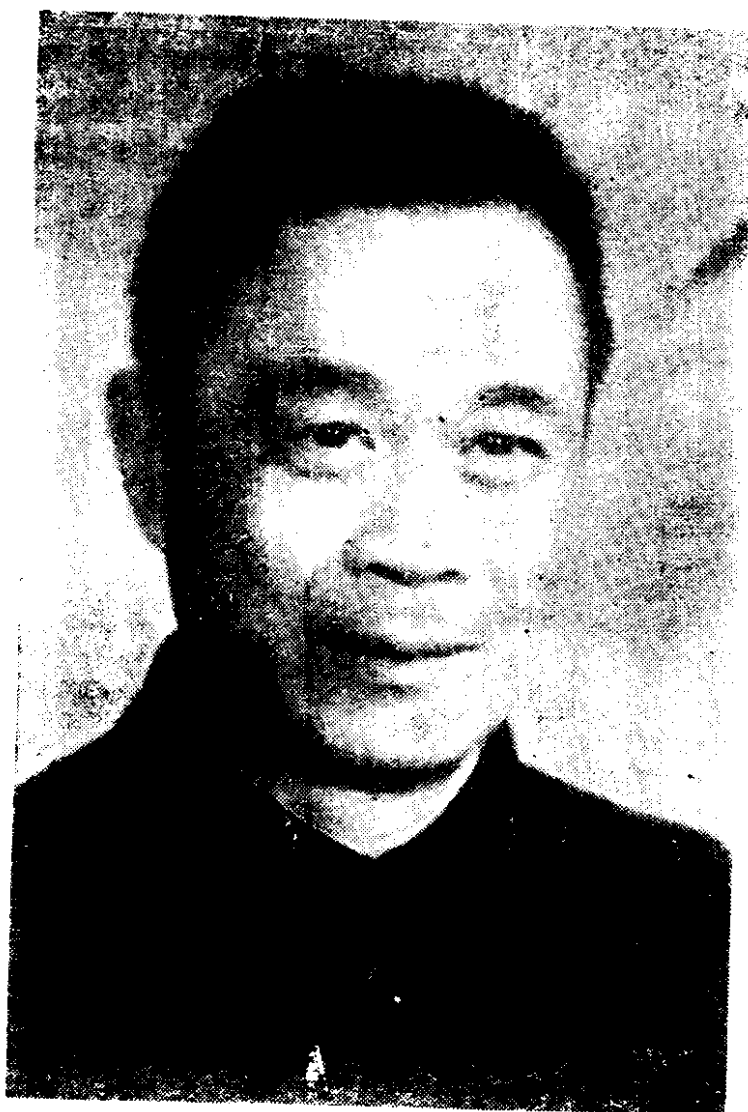
开本: 850×1168 1/32 印张: 8.125 字数: 300千字

1988年5月第一版 1988年5月第一次印刷

印数: 1—1100

ISBN 7-5027-0021-8/0.5

统一书号: 13193·0952 价: 5.00元



作者近照

自 传

余于1916年12月1日生于福建省厦门市。1934年中学毕业，考入厦门大学化学系，于1938年7月毕业。

在厦大学习期间，学校实行学分制，不设立专业。除系规定必修课程外，尚可按照自己的意愿选修其他各种课程，从而把知识面铺得较宽，为以后的工作打下了一个较好的基础。

1938年9月我由学校推荐至福建省政府建设厅任技术员。当时福建省所产连史纸玉扣纸品质优良，但性易透水，仅能供书写毛笔字之用，而钢笔书写与报纸印刷皆有赖于进口纸。厦门、汕头相继沦陷之后，纸张进口困难，而自产纸也难于外销，故福建省建设厅着手试制改良纸以代替进口纸，派出我和其他六名同事，集中在长汀县进行试制，然后派往全省产纸各县进行推广。我曾先后在长汀、连城、永安、宁化等四县进行改良纸生产工作。1941年5月湖南省邀我到该省参加改良纸生产工作，但在湘时间很短，在接厦大函聘后即于8月间返校任教。

从1941至1946年我在福建长汀厦门大学化学系工作，当时化学系教师人数不多，且先后离去不少，故工作相当繁重，我曾先后担任过普通化学、分析化学、有机化学、有机分析、工业分析、化学文献等课程及其有关实验的教学工作。在这期间，除完成教学任务外，还在刘稼师指导之下完成了“土茯苓根的初步研究”的论文。忆在1937年四年级时，因学校迁徙，缺少实验室，是年毕业论文未能进行而代之以文献综述。故该论文是我从事的第一篇学术论文，虽然植物的分析手续相当繁杂，但自觉兴趣盎然。

1946年我除在厦大厦鼓两地校舍上课外，还兼任厦门双十中学教师，厦门大学校友会补习学校教务主任及教师，此外还参加

厦门大学的出国教师英语学习班学习。当时解放战争正在紧张进行，国民党政府法币日益贬值，教师月薪微薄，不兼外职难以养活数口之家。工作虽较繁重，好在年富力强，尚不觉得疲乏。

1947年初，由厦门大学推荐我申请英国文化委员会奖学金，1947年底蒙该会批准，于1948年夏赴英。当时在英国就学于伦敦大学帝国科学技术学院化学系，导师为 A. J. E. Welch 博士。研究工作采用 X 射线分析方法，分析反应产物的组成以研究各种固态金属化合物与碳酸盐在有否催化剂存在下的烧结反应以及某些矿物与碳酸盐的固态反应。于1951年1月获伦敦大学哲学博士 (Ph.D.) 学位，即乘船返国到厦门大学任教。

1953年暑假到青岛参加教育部召开的会议，会上讨论全国综合性大学化学系的专业设置，并制订有关的教学计划与教学大纲。这次会议之后，厦门大学化学系得到了一笔经费，购置了 X 光衍射仪，分光光度计，摄谱仪，荧光计及许多电子仪器，使化学系面貌一新，这在当时是一件大好事，对我们的研究工作的开展颇有促进作用。

1951至1959年间我任厦门大学化学系主任。在1953至1957年这段时间，我国第一个五年计划执行得很顺利，而在大学里教学工作也执行得很好，可谓欣欣向荣、生气勃勃了。我在担任教学与系行政职务之余，于1956年开始招收研究生。1958年因搞大跃进，学校停课参加大炼钢铁，化学系师生还大搞原子能、半导体、超声波、管道化等工作，而把正规学习置之度外，正常的教学、科研工作受到了一定的影响。

我从1954年开始进行分光光度分析与荧光分析的科研工作，建立了某些元素的新分析法，并编写《分光光度法》与《荧光分析法》两册讲义。这两本讲义以后经过补充修改，前后于1961年与1975年由科学出版社出版，填补了我国科技书籍在这些方面的空白。《分光光度法》一书且曾重写过，于1983年由原子能出版社出版。在分光光度分析研究方面，着重于个别元素的新方法与多种元素的联测方法的探索，虽然也取得一些成就，如五种元素

的分光光度联合测定在当时国内外尚属少见,曾携往国外交流,但分光光度法多元素联合测定总远不及光谱分析与中子活化分析之有利。对于合成新试剂及应用表面活性剂以提高方法的灵敏度,则自忖力量过于单薄,未遑注意及之。对于以分光光度法探研络合反应的变色机理,颇觉饶有兴趣。对荧光分析的研究工作,当时也只注意到个别元素分析方法的建立。

厦门大学因地处福建海滨,当时教育部指示厦大,文科应面对东南亚,理科应面向海洋。感于海水中各种元素的分析缺少一本介绍较为详尽的书籍,因倡议编写《海水分析化学》一书,对各种常量元素与营养盐,逐一介绍它们在海水中的含量,形态及其在海洋学上的意义,对文献上所载的各种分析方法进行综述评论,推荐出二三种方法并进行验证实验,然后列出操作步骤与应注意事项。此书由我主编,经数十位同志的共同努力,于1965年由科学出版社出版。在海水分析书籍中进行验证实验以供读者参阅,这在国内外尚属创举。此书的出版对我国海洋研究工作之开展,当有所帮助。

1959年我光荣地加入中国共产党,并荣获福建省劳动模范称号,参加庆祝建国十周年福建劳模及先进工作者代表观礼团晋京观礼。是年除继续担任厦门市政协常委外,还被选为福建省人民代表、福建省人民委员会委员,并调任厦门大学校长助理。

1962年8月突接调令调到第二机械工业部(现称核工业部)工作,任生产局总工程师,并兼任原子能研究所研究员。当时因苏联撕毁合约,撤回专家,故由全国各地召集有关人员参加苏联专家撤走后留下的工作。因核材料中对于干扰杂质的允许量要求非常严格,急需建立各种测试方法以确保它们的质量。经过各方面人员十余个月的奋战,于1964年9月如期生产出合乎规格的产品,为祖国放一异彩。

鉴于核材料多具有放射性,在工厂生产过程中数量大而放射性强,如依一般工厂进行取样分析,恐工作人员深受伤害。所以自1963年开始与同志们致力于在线分析方法的建立。经过十余年

的努力，制成数十种在线分析仪器，其间曾召开四次流线分析会议，汇编三册《流线分析》资料，于1980年在生产线上实现全线在线分析。近年来，同志们将某些在线分析仪器用于民用生产获得显著成绩，因将一部分材料连同其他单位有关这一方面的成果，由我主编编成《生产过程自动分析》一书，以供生产部门参阅。

核工业主要以铀为原材料，它取自铀矿，我国于1970年开展海水提铀的研究工作，取得了一定的成绩，曾召开数次全国经验交流会议，编写一册《海水提铀》资料选编，且曾和日本进行交流，当时距离世界水平并不遥远。海水中铀含量极微，仅0.003克/吨，提取极为不易。目前这项工作进展不大。但日后核电站广为设立，需要众多铀材料，海水中铀总含量高达 4.5×10^9 吨，不失为一重要来源，似乎还须安排一定力量进行较为长期的研究工作。

1979年冬，设在厦门的国家海洋局第三海洋研究所商得第二机械工业部同意，聘我兼任该所研究员，主编《海水痕量元素分析》一书，其体制大致与《海水分析化学》相同，可谓该书的续篇。除列举25种痕量元素的分析方法外，还介绍五项多元素联合测定的方法。痕量元素的分析难度远远大于常量元素。该书得到许多单位众多同志的共同努力，终于1983年完成，由海洋出版社出版，这对我国海洋化学研究工作的开展将有一定的帮助。

1980年9月我调任国家海洋局副局长。1982年9月改任学术委员会、科学技术委员会主任职务，迄于今。在国家海洋局任职期间，曾率团到美国参加中美合作的长江口与东海大陆架沉积过程动力学调查研究工作第二阶段讨论会；到法国访问，并商讨合作研究事宜；到加拿大参加中加合作的海洋围隔生态系实验指导委员会；到意大利参加国际大洋痕量金属学术讨论会；到美国参加国际海洋二氧化碳监测会议。通过上述国际会议，深感地球上各大洋互相沟通，全球性问题息息相关，确有许多相同之处，但各地区环境不尽相同，又各具有其特殊之处，所以必须对广阔区域进

行调查研究，又须对不同地域进行调查研究。我国闭关自守、与外界隔绝三十年，我国海域数据颇为缺乏，许多国家愿与我国合作共同进行调查研究，这对我国海洋科学技术的提高是一个良好的机会。

关于海洋化学的研究，离不开海水分析化学作为其有力的手段。海水痕量元素分析已越来越引起人们的重视，至于其数据是否确切可靠，与取样、分样、分析时是否被沾污关系密切。近年来取样器的改进与洁净实验室的建立，使大洋水痕量元素的测得值大为降低。国家海洋局第三海洋研究所今年建立起洁净实验室，对于大洋水的分析工作将有一定的提高，希望国内多建些海水分析的洁净实验室，互相进行校验，并与国外实验室进行互校，以提高研究水平。

返观自1941年在厦门大学任教以来，四十余年间工作均未离开分析化学，初从事于分析化学的教学工作，解放后则致力于分析化学专业的设置，专门化课程的开设，并从事于分光光度分析与荧光分析的研究工作。调任第二机械工业部后，工作面大为放宽，除一般分析工作外，还涉及放射化学分析、质谱分析与在线分析等。近年来调任国家海洋局工作，则着重于海水痕量元素分析。

五十年代在厦门担任市政协常务委员，对厦门市生产建设措施，多所接触。担任福建省人民代表、人民委员时间不长，接触不多。调京后于1964年担任全国政协第四届委员，以后继任第五、第六届委员至今。以往因工作较忙，参加政协学习时间较少，自卸任行政职务后，时间上允许得以较常参加政协召开的有关经济建设与科学技术的报告会议，获益良多。近年来还参加了全国政协组织的黑龙江、贵州、吉林学习视察团。广开眼界，看到祖国大好河山，资源丰富，大有作为，当然也看到某些浪费与落后现象，曾在座谈会中提出意见，希望加以改进。

在学术团体方面，曾担任中国化学学会理事，中国核学会理事，现任中国海洋学会常务理事，中国核学会名誉理事，中国海

洋化学学会理事长。谨将数十年来所作所为，胪列于上，请读者
不吝指教。

陈国珍

1985年6月4日于北京

目 录

土茯苓根的初步研究.....	(1)
X射线粉末照相定性 分析法.....	(5)
分光光度法在有机化学上的应用.....	(17)
微量镁的荧光测定法.....	(33)
微量钨的荧光测定法.....	(42)
在钪离子和EDTA的滴定中邻苯二酚紫指示剂颜色改变 的机理.....	(51)
海水中硝酸根离子的紫外光分光光度法测定.....	(59)
微量铜的紫外分光光度动力学测定法.....	(68)
分光光度法同时测定微量铈、铅和铋.....	(79)
微量汞的紫外分光光度测定法.....	(88)
微量铈、铅、铜、铋、铁的分光光度联合测定.....	(97)
微量铈和铋的分光光度联合测定.....	(105)
微量铈的荧光测定法.....	(111)
《海水分析化学》编后记.....	(118)
铀和钍的流线分析.....	(121)
超铀元素的分离与测定.....	(159)
微量铈、铈的荧光法联合测定.....	(198)
《荧光分析法》编后记.....	(209)
《气相色谱分析》前言.....	(212)
《金属铀分析》前言.....	(214)
《流线分析》前言.....	(216)
海水中微量元素的分析.....	(218)
《紫外-可见光分光光度法》前言.....	(235)
《海水痕量元素分析》前言.....	(237)

《生产过程自动分析》前言..... (244)

土茯苓根的初步研究

土茯苓根在李时珍所著《本草纲目》中曾记述过。它可供食用，可增强体质，在夜间旅行时服用可使人醒着不睡。它被认为是一种滋补药物，收敛剂，可用以治疗腹泻。Stuart⁽³⁾将它分类为 *Smilax pseudo-china*。

本文系对土茯苓根进行一次化学检验，结果胪列于后。

实 验

本文所用土茯苓系购自福建省长汀县一中药铺。

初步试验

取出10克研细样品，加入稀盐酸，置水浴上浸提。滤液经浓缩后，进行下列试验。

1. Mayer 试剂： 白色絮凝状沉淀，
2. Hager 试剂： 黄色沉淀，
3. Wagner 试剂： 红棕色沉淀，
4. Nessler 试剂： 红棕色沉淀，随后变成深灰色，
5. Sonnenschein 试剂： 棕色沉淀。

提取试验

各取干燥粉末状样品20克，置于Soxhlet抽提器中，分别用下列溶剂提取，结果如下：

石油-醚提取：	0.82%
乙醚提取：	1.08%
氯仿提取：	3.56%

本文录自中国化学会会志 (Journal of Chinese Chemical Society) 第32卷，122-126页，1945年。本文作者还有刘椽同志。

乙醇 (95%) 提出 4.98%

水提取: 36.8%

挥发性组分的提取与检验

取4.25公斤研细样品, 用乙醇以渗滤法提取, 然后用减压法除去溶剂, 得到一红棕色粘滞物质。

乙醇提取液与水混合, 蒸汽蒸馏。馏出物以氯化钠饱和, 然后用乙醚萃取。除去溶剂之后, 得到少量的浅棕色油状物质。因该油状物数量太少, 未能作进一步检验。

不挥发性组分的检验

乙醇提取液经蒸气蒸馏之后, 在烧瓶中遗留下一定数量的棕色树脂状物质 (A) 和一棕红色水溶液 (B)。用过滤法把两者分离。

不溶于水的树脂状物质 (A) 的检验

用乙醚对该树脂状物质进行提取, 提取液为一深红棕色油状物质。提取液与过量0.5*N*氢氧化钾-乙醇溶液共热13小时。随后将乙醇除去, 用乙醚进行萃取。待将乙醚完全除去之后, 得到一黄色晶状物质。

植物甾醇的分离

用等体积的乙醇 (80%) - 醋酸乙酯混合物对该黄色晶状物质进行重结晶以便纯化。经过数次重结晶之后, 得到一白色叶状固体。其熔点为132.5—133.5℃。将它溶解于氯仿, 加入少许醋酸酐和1滴浓硫酸, 它呈现出具有植物甾醇特性的颜色反应。⁽²⁾

将该植物甾醇与醋酸酐共热以制备它的乙酰衍生物, 继用乙醇纯化。该纯化物的熔点为119.5—120.5℃。

该物质经鉴定为一植物甾醇, 因上述结果与Hesse⁽³⁾所提供的完全符合。

脂肪酸的检验

将上述经乙醚萃取以除去不皂化物质的碱性溶液用酸酸化, 则分离出一些棕色树脂状物质。将其过滤, 用水洗涤。将滤液蒸汽蒸馏, 馏出物仅含有痕量低挥发性酸类物质。

将上述棕色树脂状物质进行蒸汽蒸馏，在馏出物表面上凝结着少许白色固体。将该白色固体在乙醇中进行重结晶，其熔点为44—44.5℃。这种白色固体可能为月桂酸，但量甚微，未能进行其他试验以便确证。

用乙醚对遗留在蒸馏瓶中的不挥发性物质进行萃取，将萃取液中乙醚蒸发除去，得到一深色油状物质。

用醋酸铅法把固态脂肪酸与液态脂肪酸加以分离。

固态酸

固态酸用乙醇进行重结晶纯化，其熔点为54.5—57℃，中和值为298。固态酸可能为含有硬脂酸、花生酸及其他酸类的混合物。

液态酸

将液态酸混合物溶于醋酸-乙醚混合液(1:2)中，再以溴-醋酸溶液(1:2)处理。蒸发除去一部分乙醚后，并没有得到任何东西。将该乙醚溶液倾入冰水中，沉淀出一些棕色固体物。将该固体物溶于热的石油醚，在冷却时有少许淡黄色固体析出。它的熔点为180℃。在把溶剂除去之后，得一白色晶体和一红橙色粘液。用石油醚重结晶法对该白色晶体进行纯化，测其熔点为113.2—114.0℃，对该晶体进行分析，结果如下：

该物质0.0668克给出AgBr 0.0841克，

该物质0.0443克给出AgBr 0.0559克，

求出 $\text{Br} = 53.6; 53.7\%$ ，

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Br}_4$ 计算值 $\text{Br} = 53.33\%$ 。

上述结果表明该晶体为 α -亚油酸。

将该红橙色粘液进行分析，结果如下：

该物质0.1688克给出AgBr 0.1697克，

该物质0.0741克给出AgBr 0.0752克，

求出 $\text{Br} = 42.8; 43.2\%$ ，

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Br}_4$ 计算值 $\text{Br} = 53.33\%$ ，

$C_{18}H_{34}O_2Br_2$ 计算值 $B_r = 36.18\%$ 。

从上述结果看出，该溴化产物由 β -亚油酸的四溴化合物与二溴化合物的混合物所组成。

水溶液 (B) 的检验

用乙醚对该水溶液进行萃取，将乙醚除去之后，得到少许棕色油状物。因其量过于微少，未能进一步进行研究。

用碱性醋酸铅溶液对该水溶液进行处理，得到红色沉淀。该沉淀经水洗涤后，将其悬浮于水中，通入硫化氢使其分解。把硫化铅过滤除去，滤液在减压下进行浓缩，用 $FeCl_3$ 、 $HgCl_2$ 、 $PbCl_2$ 进行试验，发现它含有丹宁。

对于经碱性醋酸铅溶液处理并过滤后的滤液，先用硫化氢处理以除去过量的铅，再过滤，然后在减压下进行浓缩，得到糖浆状液体。它对 Fehling 溶液呈现红色沉淀，这表明它含有还原糖。它对间苯二酚与盐酸呈现红色，这表明它含有己糖。此外，它还对生物碱存在的试验显示肯定的结果。

参 考 文 献

- [1] Allen, *Commercial Analysis*, Vol. II, p.483.
- [2] Haas and Hill, *Chemistry of Plant Products*, Longmans, 1928, p.47-49.
- [3] Stuart, *Chinese Material Medica*.

X射线粉末照相定性分析法

X射线粉末照相定性分析法在分析化学中独具一格，因为它能确切指出试样中含有哪些化合物，能够分辨同一化合物的不同晶态，这是古典分析方法和一些仪器分析方法所不能或不容易办到的。虽然它也有些缺点，但瑕不掩瑜，它对于复杂化合物的鉴别是有很大大用处的。因之，它对于矿石的分析，陶瓷工业的改进，较复杂反应机构的研究，相图的构成，都起了不小的作用。

祖国经济建设飞跃发展，科学研究工作必然应用于工业建设，X射线分析法在这伟大事业中，将会起其应有的作用。兹将此分析法的原理及分析方法作一简单介绍。

1. X射线的发生

X射线为频率高波长小（约1埃左右）的电磁波，当快速运动的电子撞击一金属原子时，该原子内层的电子被逐出，外层电子跑进去填补腾空了的位置，电子由高能级降至低能级，因而发生具有一定波长的特性X射线。如被逐出的电子原属K层，则所发生的X射线波长最短，称为K系射线，如被逐出的电子原属L层，则称为L系射线。电子由L层进入K层，得K_α射线，由M层进入K层，得K_β射线，由M层进入L层得L_α射线如图1所示。

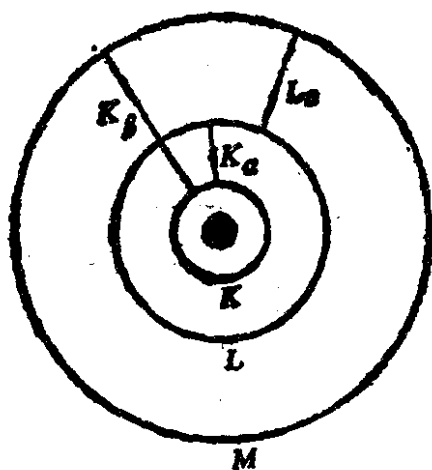


图1 电子能级转换发生特征X射线示意图

K_{α} 为双线，称为 K_{α_1} 和 K_{α_2} 。因为L层含有三个不同能级， $2^2s_{\frac{1}{2}}$ ， $2^2p_{\frac{1}{2}}$ 和 $2^2p_{\frac{3}{2}}$ ，由于选律的限制，只有后面二个能级的电子能够进入K层，所得射线的波长当然有一些差异，所以显示双线（ K_{α_1} 的波长小于 K_{α_2} ）。

快速电子所撞击的金属称为对阴极或靶，其原子序数越高，所得X射线能量越大，波长越短，穿透力越强，也就是术语所谓该射线越“硬”。几种常用的对阴极和所得K射线的波长（KX单位，每单位等于1.002埃）如下：

波 长 （KX）					
对 阴 极	K_{α_1}	K_{α_2}	K_{α} 平 均	K_{β_1}	最低激发 电势kV
Cr	2.28962	2.29352	2.2909	2.08479	5.98
Fe	1.93597	1.93991	1.9373	1.75654	7.10
Co	1.78890	1.79279	1.7902	1.62073	7.71
Ni	1.65783	1.66168	1.5591	1.50008	8.29
Cu	1.54050	1.54434	1.5418	1.39217	8.86
Mo	0.70926	0.71354	0.7107	0.63225	20.0

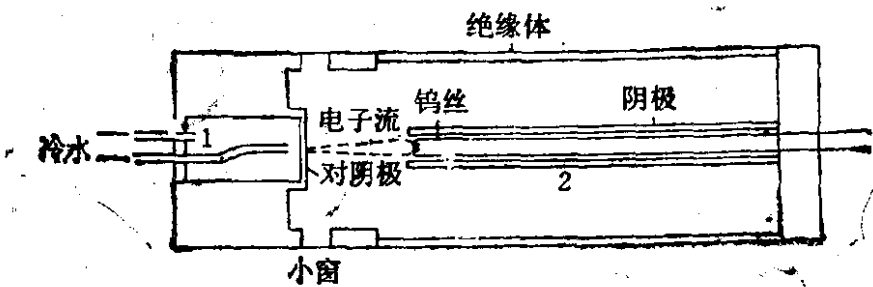


图 2 热阴极X射线管图

如阴极及对阴极间的电位差达不到上表所列的最低电势，则不能射出特征X射线，但在高速电子碰撞对阴极而急剧停止时，仍会产生X射线，这便是连续性X射线或白色X射线。