

水溶液痕量化学

〔捷〕 P. Beneš V. Majer 著



原子能出版社

水溶液痕量化学

[捷] P. Beneš

V. Majer

著

陆志仁 译

杨 滢 校

原子能出版社

内 容 简 介

本书是一本最早论述水溶液中痕量(约 10^{-5} M 以下)物质的物理化学性质和行为的书。内容包括:痕量化学的一些基本概念和数量关系;痕量物质在均相和微非均相水溶液中与在常量非均相体系(水溶液—固相)中的物理化学性质;研究痕量物质性质的方法。书中引用了大量的参考文献。本书可供从事无机和物理化学、放射化学和核化学、生物化学和生物学、医学、农业、地质和地球化学、海洋学、工艺学等的科技工作者和有关专业的大专院校学生参考。

水溶液痕量化学

[捷] P. Beneš 著
V. Majer

陆志仁 译

杨 滢 校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

北京顺义燕山印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 787×1092 1/32·印张10.375·字数220千字

1987年7月北京第一版·1987年7月北京第一次印刷

印数1—2200·统一书号: 15175·787

定价: 2.55元

前 言

现代科学和技术为更广泛和深入地了解微量和低浓的物质世界提供了研究工具。在短短几十年的时间里，在这个领域中涉及的知识和特殊问题如此之多，以至于根据它的科学特性和分类法的观点有理由把“痕量物质化学”或“痕量化学”作为一个科学分支。因为它在许多极其重要领域中都起作用（见第一章§1.5节），所以近年来，它在应用科学和理论科学，以及技术和经济方面的重要性都在迅速增长着。

虽然已出版的许多著作涉及到了痕量化学，但所得到的这些知识还没有被概括和统一起来，也没有得到理论上的解释，因而未能将痕量化学作为一门独立学科来介绍，至今也没有出版过基于这种概念的书。关于物质在痕量时与常量条件时行为上的差别、微量与低浓时所服从的规律以及含有痕量物质的个别特殊体系等方面的知识都分散在有关文献中。关于这个问题的几篇评论（见第一章§1.6），其中包括Starik的专题评论在内（Starik的专题评论，虽然只把该问题狭义地作为放射化学的一部分，但从他论述的范围和详尽的程度来看，则是无与伦比的），都不能满足要求。

因此，编写本书的意图在于填补专门文献方面的空白，尽管还不能十分完善。作者原来打算对痕量化学作完整的论述，后来发现，在当时现有条件和有限时间内，这是不可能的。所以，本书的论述仅限于非常重要的、研究得最为充分的水溶液体系。由于篇幅有限，关于痕量物质的电化学生

为，本书将不予介绍，这是因为对此进行严格的剖析肯定要涉及到更为广泛的知识面。如果本书受到读者欢迎，那么，本书中没有提到的那部分内容只能列入将来的出书计划中。

根据上述要求，本书的重点是水溶液中痕量物质的一般化学问题，即讨论影响痕量物质状态、性质和行为的主要因素，指出它们在痕量条件下(与常量条件下相比较)的特性和差别。因为实验方法学在痕量化学中显得特别重要(所用方法的差异和缺陷，是难以解释和比较由不同学者所得结果的最常见原因)，因而，详尽研究痕量浓度物质的状态和行为时，对所用方法的讨论应持非常慎重的态度。痕量物质的特殊化学问题，即关于在痕量浓度的情况下单个元素行为的最重要实验数据的评述，在本书中仅列成几个表予以部分地介绍。

必须强调指出，本书的目的不是详尽无遗地列出和论述所有发表过的资料。知识在爆炸性地增加，在任何一个科学领域中，要满足上述要求是困难的，而在痕量化学方面，则(特别困难，因为关于痕量物质的资料分散在许多科学和技术领域的、而且往往是专门的杂志中。另外，在那些从主题根据标题)上看并不属于研究低浓物质或微量物质的论文中，也经常论及这方面的问题。从而，要找出这方面的所有资料是非常困难的。承认痕量化学为一门独立学科，无疑会有助于改进这方面资料的收集和分类。

本书是在我们长期从事的教学和科研实践中逐渐形成的。其中，V. Majer早就把痕量放射化学作为他的核化学讲稿中一部分来讲授了，第一次讲授是1950年在布拉格的化工研究所，后来，1958年在布拉格的技术和核物理学院则是系统地讲授。而P. Beneš研究痕量化学和放射化学已超过15年。

他把上述讲稿扩充成一门独立的科目，并自1967年开始在布拉格技术大学的核科学和物理工程学院讲授。所以，本书的概念和结构，可以说早在几年以前我们之间不断的探讨中就逐步形成了。然而，本书中各主题的论述是由P. Beneš写的（但第一章除外，这一章的大部分是由V. Majer写的）。

自然，本书的论述反映了我们自己在放射化学方面的研究工作。本书论述的重点是放射化学的研究方法（这些方法对于痕量物质的化学来说也总是非常有效的——见第一章§1.2）和把放射性核素作为痕量物质的实验资料。但是讨论和结论并不仅仅局限于痕量物质的放射化学，而有着更为广泛的意义。因此，本书也适用于非放射化学方面工作人员阅读。

我们感谢 M. Štulíková 博士和 K. Stulík 博士参加了本书大部分内容的英文翻译和修改，也感谢 E. Hykmanavá 夫人在整理原稿和制图方面给予的很大帮助。

P. Beneš

V. Majer

重要符号

- a —— (热力学)活度
 A —— 相对放射性活度或痕量物质的量
 c —— 浓度
 C —— 吸附容量
 d —— 直径
 D —— 扩散系数; 分配比
 e —— 自然对数的底
 E —— 电位; 电位梯度
 f —— 活度系数
 $f()$ —— 函数
 F —— 法拉弟常数
 g —— 引力常数
 G —— 吉布斯自由能
 i —— 电流
 I —— 离子强度
 k —— (文中具体指明的)常数
 k —— 波尔兹曼常数
 k, α_s —— 吸附系数
 k_s —— 有效分配系数
 K —— (热力学)平衡常数
 K_D —— 分配常数
 K_s —— 交换常数
 K_{ex} —— 萃取常数

K_{so} —— 溶度积
 K_w —— 水的离子积
 $K_{x,y}$ —— (共沉淀)分离因子
 L —— 络合配位体的通用符号
 m —— 质量; (以重量表示的)量
 m_s —— 吸附量
 M —— 分子量
 M —— 摩尔或每升摩尔
 Me —— 痕量元素的通用符号
 n —— (以基本单位数表示的)离子电荷数
 N —— 分子数
 N_A —— 阿佛加德罗常数
 p —— 几率
 P —— (蒸汽)压力
 q —— 浓度比; 分配系数
 Q —— 吸附热
 r —— 粒子半径或泛指粒子大小
 R —— 气体通用常数
 R —— 滞留率
 s —— 溶解度; 沉积常数
 S —— 表面积, 过饱和度
 t —— 时间
 T —— 绝对温度; 溶液或固相的陈化时间
 u —— 电泳迁移率
 v —— 速度
 V —— 体积
 x —— 距离; 共沉淀的微量组分的量

- X ——微量组分
 $[X]$ ——物质 X 的浓度
 y ——沉淀的常量组分量
 Y ——常量组分
 z ——离子电荷数
 α ——离解常数
 β_b ——络合物 MeL_b 的稳定常数
 γ ——表面张力
 δ ——某些物质的相对比例(单位分数); 相对误差(平均偏差)
 ϵ ——介电常数(电容率)
 χ ——比电导
 $\lambda_{Me^{n+}}$ ——离子 Me^{n+} 的极限当量电导
 λ ——对数分配系数
 μ ——化学势
 ω ——角速度
 ψ ——表面电位; 配分函数
 η ——粘度
 ρ ——密度(比重)
 ν ——分子离解后形成的离子数
 ζ ——zeta电位

目 录

前言	(1)
第一章 绪论	(1)
§ 1.1 痕量化学中的基本概念和数量关系	(1)
§ 1.2 放射化学和指示剂方法在痕量化学中的重要性	(4)
§ 1.3 处于痕量状态时物质的特殊性质	(8)
1.3.1 平衡态的改变可确定性和再现性	(9)
1.3.2 电解质水溶液中的平衡	(12)
1.3.3 吸附	(15)
1.3.4 沉淀和难溶性	(15)
1.3.5 反应速率	(17)
1.3.6 痕量元素的普遍存在性	(18)
§ 1.4 痕量化学的发展及其定义	(21)
§ 1.5 痕量化学与其他化学学科之间的关系以及它在其他学科和技术领域中的重要性和应用	(24)
§ 1.6 痕量化学的分类和重要文献评述	(27)
第二章 在均相和微非均相水溶液中的痕量物质	(30)
§ 2.1 痕量物质的离子态和分子态	(30)
2.1.1 测定痕量元素离子(分子)态和氧化态的方法	(31)
2.1.2 痕量物质的离子和分子与溶液的pH和组成的关系	(59)
2.1.3 其他因素的影响	(63)
§ 2.2 痕量物质胶体	(68)

2.2.1	关于痕量胶体性质和形成的基本假设·····	(68)
2.2.2	研究痕量物质胶体的方法·····	(82)
2.2.3	痕量胶体的形成和性质与溶液pH和组成的关系·····	(113)
2.2.4	胶体的形成和性质与痕量元素浓度的关系·····	(126)
2.2.5	痕量物质胶体随时间的变化以及温度对它的影响·····	(132)
2.2.6	溶液中痕量胶体存在的概况和测定它们性质的方法·····	(138)
第三章 常量非均相(水溶液-固相)体系中的痕量物质·····		
		(163)
§ 3.1	分配现象的本质、分类和重要性·····	(163)
§ 3.2	痕量元素在溶液和就地新生成的固相之间的分配·····	(166)
3.2.1	共沉淀现象的分类·····	(166)
3.2.2	生成混晶(固溶体)的共沉淀·····	(168)
3.2.3	结晶沉淀中的其他共沉淀机理·····	(187)
3.2.4	无定形沉淀的共沉淀·····	(191)
3.2.5	有机化合物共沉淀·····	(193)
3.2.6	研究共沉淀的方法·····	(196)
§ 3.3	痕量元素在溶液和预制固相之间的分配·····	(204)
3.3.1	研究痕量元素吸附的方法·····	(204)
3.3.2	吸附现象的物理-化学本性·····	(215)
3.3.3	影响痕量物质吸附的主要因素·····	(220)
3.3.4	痕量物质的解吸·····	(274)
参考文献·····		(285)

第一章 绪 论

§ 1.1 痕量化学中的基本概念 和数量关系

很难确定是什么时候在化学文献中首次出现“痕量”这个名词，又是谁第一次把它作为一个专门术语，以便尽可能简单明了地表达相对于“大量”(即常量)而言的一个“小量”物质的概念。“痕量”这个词具有对定量分析粗略分类的特征，并且早就被W. Böttger^[1]和F. Emich^[2]所使用。当然，“小”这个词是个不确定的概念，它的相对含义随着时间的推移已有了相当大的变化。

早期，在化学上对物质进行观察和实验的传统方法，所需物质的量是直接能够看得见和称得出的；对物质进行观察的主要依据是光被所研究的物质反射和吸收，或者光通过物质时波长(颜色)的变化，以及一个特定的相形成或消失时，物质的几何形状的变化。把在生物学上早已应用的显微镜用于化学研究，观察到的物质的量有了变化，尽管还不是根本的。早在十八世纪中叶，显微镜就开始用于研究物质的化学性质，迄今，在化学上用它观察到的物质的量，最小范围可达毫克级到微克级。与此发展的同时，建立起了一个新的化学领域——微量化学。直到二十世纪，由于使用了物理—化学方法和现代化仪器的实验技术，观察和研究非常少量的物质才有了可能。例如 Fe^{3+} (作为柏林蓝)的检测下限清

楚地说明了这一点。 Fe^{3+} 的检测下限有以下几个值：1907年， 10^{-5} 克(N. School)；1926年， 10^{-9} 克(F. Emith)；1940年， 10^{-13} 克(A. A. Benedetti—Pichler)^[3]。这样，能够直接观察和操作的物质的量达到了纳克(ng)或皮克(pg)量级，而用间接的观察方法和特别灵敏的方法，即使再少的量(对放射性物质，甚至单个原子)也能检测到，即检测量为 10^{-22} —— 10^{-24} 克的量级(见本章§1.2)。

然而，“痕量”这个术语通常不能理解为某种物质的一个孤立的微小量，而应理解为某个体系中所含的一个“小”量。广义地说，即在其他一种或几种“大量”物质中的一个“小”量^[2]。换言之，它是一个表示浓度概念的术语^[4]。一般说来，采用“痕量浓度(微浓)”一词比较确切。物质的痕量可以是元素的痕量、核素的痕量或化合物的痕量。在实际体系中，除了所研究的痕量物质(微量)外，通常还有其他物质(常量)，所以，还要区分体系的微量组分和常量组分。

在这方面应注意的是，“痕量”和“微量组分”两个术语的含义一般并不完全相同。微量组分这个术语通常用来表示一个体系中的一些组分，与其他组分相比，这些组分的相对量是小的，或浓度是低的，但相对说来绝对量是比较大的(如1毫克或0.01M)。因此，不能把这些组分称为“痕量”。从这一点上说，“微量组分”或“掺合物”的含义比“痕量”的广。

微量分析化学主要涉及小量至痕量(以质量单位表示)物质的检测和测定，而在痕量化学中，表示痕量浓度大小的量具有更加重要的意义，因此，应当特别注意，这些浓度的表示方法和认为是“痕量”的浓度的定义。

在常量组分液体、固体或气体中的微量组分的浓度，一般用摩尔浓度(摩尔/升)，或重量百分浓度(%)，或微量组

分的重量与所有组分的总重量比的百万分之一(ppm)或十亿分之一(ppb)来表示。如果是水溶液体系, 并且痕量物质的相对分子量接近 100, 那末, 下式近似成立

$$1\text{ppm} = 10^3\text{ppb} = 10^{-4}\% \approx 10^{-5}\text{M} \quad (1)$$

与痕量一样, 痕量浓度的概念有不同的定量含义。通常分析的结果用百分含量表示, 对于浓度较低的组分, 即 $<0.01\%$ 或 $<0.001\%$ 的组分, 在经典分析化学中称为痕量物质^[1.5.6]。现在, 用这种依据进行判别是不够的。时代向我们提出的要求不断增高。随着分析方法和测量技术灵敏度的不断提高, 能够测定的浓度达到了 10^{-5} — $10^{-9}\%$ 或更低的量级。于是, 痕量浓度范围的下限值已经变得愈来愈低了。因此, 一直在设法区分“各种小量”的痕量。于是, 已经建议除了简单的痕量外, 还采用如“超痕量”或“微痕量”一类含糊的术语; 或能比较精确地指明范围的术语, 如痕量(10^{-1} — $10^{-3}\%$), 微痕量(10^{-3} — $10^{-6}\%$), 超微痕量(10^{-6} — $10^{-9}\%$)和亚微痕量($<10^{-9}\%$); 或类似的术语^[4], 如微浓度(10^{-3} — 10^{-6}M), 超微浓度(10^{-6} — 10^{-9}M)和亚微浓度($<10^{-9}\text{M}$)。

从分析化学观点来说, 可以把痕量和痕量浓度的概念理解为接近于某一物质的检测极限^[1004]或极限浓度的一个量或浓度。因为这样的值的大小取决于各个痕量物质和含有痕量物质的常量物质的物质特性, 以及在检测和测定中所用的化学反应、方法和仪器技术, 有时还取决于观察者的主观意断。因此, 从这个意义上说, 显然不能把术语痕量定义成是泛指或特指某一浓度的量级^[4.5.7.762]。

痕量化学的基本概念和普通化学相比有很大差别。经验告诉我们, 物质在其量或浓度减少到一定大小时, 将表现出某些在常量条件下不会遇到或者是可以忽略的新现象和性质。

例如,人的眼睛通常观察不到小于10微克的物质,即使用显微镜,也难于观察到小于0.1微克的物质^[8]。研究溶液中的物质性质和它们的化学反应规律,通常是在浓度大于 10^{-5}M 的情况下进行的。在日常的化学操作中,很少用到比这更稀的溶液。这是因为比这更稀的溶液,它的浓度(滴定度)随时间而不断变化;溶解的微量组分在相界面上的吸附变得严重起来;痕量组分无法沉淀出来(只能生成一种胶体溶液,或者根本不能生成固相);已溶解物质的个性会消失等等。另一方面,非常稀的真实溶液的物理化学性质接近于理想溶液的性质。例如,所溶解的组分,它的活度接近于它们的浓度,扩散和电泳迁移率几乎变得与浓度无关等等。因此,可以把浓度小于 10^{-5}M 的溶液看成是无限稀的。所有这些特殊性质将在本章§1.3节中加以讨论。

根据所有这些观察可以得出结论,即粗略地说,当物质的量小于1微克(10^{-6} 克),或其浓度小于 10^{-5}M (对于相对原子量为100的物质来说,则相应的浓度为1微克/1毫升)时,物质的性质和行为将发生迅速而又连续的变化。因此,把1微克量和 10^{-5}M 浓度作为普通化学的下限^[9],或者粗略地作为痕量化学的上限是合适的^[10, 824]。正如物理化学定律所证明了的那样,在痕量化学中物质的浓度是一个比物质的量更为重要的判断依据。

§ 1.2 放射化学和指示剂方法在痕量化学中的重要性

前面提到,痕量或痕量浓度的下限取决于给定条件下所用的分析方法的检测极限或极限浓度。除了那些最灵敏的分

析方法外，在水溶液中这个极限接近于 10^{-10}M 量级(表 1)。因此，用非核检测方法研究水溶液中的痕量物质，其浓度只能比上面定义的痕量浓度的上限低很少几个数量级。因此，研究非常稀的痕量物质，则不管是经典方法还是近代的非核方法都不能胜任。

放射性核素本身或作为相应非放射性同位素的放射性指示剂，为研究在量或浓度方面比所有其他化学和物理方法的检测极限低好几个数量级的物质首先开辟了新的途径(表1)。

表1 几种痕量分析灵敏度(大概的数量级)的比较

方 法	检测极限* (克)	被分析溶液 体积(厘米 ³)	水溶液中的灵 敏度** (M)
非 放 射 性 物 质			
一般化学分析	10^{-6}	10	10^{-6}
特殊的超微量分析	10^{-12}	0.001	10^{-8}
分光光度	10^{-8}	1	10^{-7}
发射光谱	10^{-10}	0.01	10^{-7}
气相色谱	10^{-13}	0.001	10^{-9}
质谱	10^{-12}	0.01	10^{-9}
原子吸收光谱	10^{-13}	0.01	10^{-10}
电化学溶出分析	10^{-10}	10	10^{-10}
亚化学计量分离 的同位素稀释	10^{-11}	1	10^{-10}
中子活化分析	10^{-13}	1	10^{-12}
放 射 性 物 质			
电离法	10^{-19}	—	—
直接计数和闪烁法	10^{-22}	1	10^{-21}

- 在最佳条件和顺利情况下得到的检测极限
- • 除非预浓集是方法本身不可缺少的一部分，否则样品不要预浓集。
以相对分子量接近100的物质进行计算

表2 放射性活度为10贝可(=0.27纳居)的一些
放射性核素的绝对量和浓度

放射性核素	半衰期	质量(克)	溶解在1厘米 ³ 中 浓度(M)
²²⁶ Ra	1602年	2.7×10^{-10}	1.2×10^{-9}
⁶⁰ Co	5.26年	2.4×10^{-13}	4.1×10^{-12}
²¹⁰ Po	138.4天	5.9×10^{-16}	2.7×10^{-15}
³⁵ S	87.9天	6.5×10^{-15}	1.9×10^{-13}
³² P	14.28天	9.5×10^{-16}	3.0×10^{-14}
²⁴ Na	14.96天	3.0×10^{-17}	1.2×10^{-15}
¹³⁹ Ba	82.9分钟	1.6×10^{-17}	1.2×10^{-16}
²⁰⁸ Tl	3.1分钟	9.5×10^{-19}	4.6×10^{-18}

例如, 对于只有每秒 10 个蜕变数, 即活度为 10 贝克勒尔 (Bq) [= 0.27 纳居里(nCi)]的放射性痕量物质, 仍能容易地进行检测和研究。放射性活度为 10 贝克勒尔的一些放射性核素的绝对质量和浓度列在表 2 中。表 2 清楚地表明, 原子的放射性使得我们能够研究其量和浓度分别低于 10^{-7} 克和 10^{-7} M 的痕量物质。当用放射性核素作同位素指示剂时, 便能涉及到这样微小的物质的量和浓度。有时把这样微小的物质的量和浓度称为“指示剂量”和“指示剂浓度”^[11]。

利用放射性这一特性分析标记原子具有重大意义, 它不仅极大地使所研究的痕量范围向下延伸了很多, 从而能够对更低浓度的物质进行研究, 而且由于放射性辐射容易测定, 给分析工作带来了极大的便利, 即使对那些能够用非核方法测定的较大量或较高浓度的物质也是如此。

在极端情况下, 能够检测和研究的放射性核素的原子数小至几十或几。有时把这个范围内的物质的量和浓度称为“原子数量”和“原子浓度”。痕量化学中相应的这个领域可以类比地称为“指示剂标度”和“原子标度”的化学^[12]。