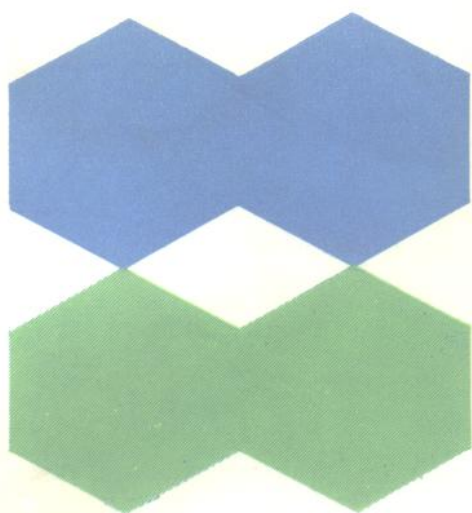


有机试剂与化探分析

YOUJI SHIJI YU HUA TAN FEN XI



王大佐 编著

地质出版社

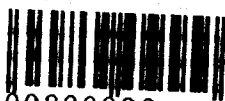


200350636

19659

有机试剂与化探分析

王大佐 编著



00290999



5Y45/18

地质出版社

有机试剂与化探分析

王大佐 编著

地质矿产部书刊编辑室编辑

责任编辑：关英

地质出版社出版

（北京西四）

地质出版社印刷厂印刷

（北京海淀区学院路29号）

新华书店北京发行所发行·全国新华书店经售

开本：850×1168¹/₃₂，印张：5⁷/₈，字数：152,000

1985年2月北京第一版·1985年2月北京第一次印刷

印数：1—6,430册 定价：1.60 元

统一书号：15038·新1065

序 言

化探分析是现代分析化学的一个新的分支，它（其化学分析部分）实质上是一种灵敏、快速、简易的微迹金属比色分析。

化探工作对分析技术的要求主要是：现场性、灵敏、快速、准确、经济、简便、再现性好、专属性强等。应用有机试剂对于满足这些要求，具有重大意义。

本书的写作目的，就是希望通过有机试剂及其在化探分析上的应用，对于化探分析理论的形成和发展；新分析方案的设计、研制；现有分析技术的改进、提高；以及为解决生产实践中提出的具体问题能够有所帮助。并以此为实现四个现代化提前准备好矿产资源贡献一份力量。

由于编著者经验不足，水平有限，书中的缺点错误，敬希读者批评指正。

编著者

一九八三年于青石咀

目 录

序 言

第一章 概 论.....(1)

第二章 显色反应.....(5)

第一节 生成盐类的反应.....(5)

第二节 生成络合物的反应.....(7)

第三节 碱性染料反应.....(23)

第四节 互变异构体型的反应.....(29)

第五节 其它类型反应.....(37)

第六节 反应趋势与酸度关系.....(42)

第三章 有机分子结构与试剂性能.....(45)

第一节 分析功能结构与助分析功能基.....(45)

第二节 影响颜色的因素.....(49)

第三节 影响溶解度的因素.....(55)

第四节 影响生成物稳定性的因素.....(60)

第四章 干扰和干扰的消除.....(72)

第一节 干扰的表现与来源.....(72)

第二节 消除干扰的方法.....(73)

第五章 掩蔽剂及其应用.....(82)

第一节 掩蔽作用的一般原理.....(82)

第二节 掩蔽剂的应用.....(86)

第三节 操作过程中影响掩蔽作用的因素.....(111)

第六章 溶剂萃取.....(115)

第一节 溶剂萃取的基本原理.....(115)

第二节 影响溶剂萃取的因素.....(118)

第七章 地球化学探矿分析方法.....(127)

一、铜的比色测定法.....(127)

二、冷提取比色法	(129)
I、钴的测定	(129)
II、铜的测定	(131)
III、铅的测定	(132)
IV、锌的测定	(133)
V、重金属总量的测定	(134)
三、现场特快分析法	(135)
四、银的物理显影法	(138)
五、金的测定	(140)
I、硫代米蚩酮的直接萃取比色法	(140)
II、催化比色法	(142)
III、塑料泡沫吸附——孔雀绿比色法	(144)
六、镉的环炉技术测定法	(145)
七、汞的测定	(146)
I、酸溶—碘化亚铜斑点法	(147)
II、气化分离—碘化汞铜比色法	(149)
八、砷的斑点测定法	(150)
九、铈的小体积比色法	(152)
十、钒的比色测定法	(153)
十一、铈的比色测定法	(155)
十二、钼的比色测定法	(158)
十三、铬的比色测定法	(159)
十四、钨的比色测定法	(160)
十五、碘的催化比色法	(162)
附 录	(164)
化探分析应用示例	(164)
参考资料及文献	(180)

第一章 概 论

化探工作要求通过发现元素的含量异常与对异常的评价来发现矿床，所以化探分析是直接为找矿服务的。对化探分析方法，要求具有下列特点：

1. 灵敏度●要足够高：通常元素在地壳中的平均含量（即克拉克值）相当于（或接近于）“正常场”的含量（即背景值），所以化探对分析灵敏度的要求，一般不应低于该元素的克拉克值。但由于实际工作中，元素的“正常场”含量是因地而异的，所以往往与相应的克拉克值出入较大，因而分析灵敏度仍需根据工作地区的地质和地球化学特点以及具体的工作目的来确定。

2. 再现性好：在化探分析中，再现性可采用各种不同的方式来表示。在野外大规模生产中，通常按色阶计算较为方便。即用同一分析方法重溶（熔）样测定同批样品，密码（注意含量的代表性）检查结果不超过一个色阶的样品数占检查数的80%以上者为合格。

在标准色阶中，相邻色阶的阶差通常可用相对误差来控制。设 C_1 与 C_2 分别表示同一样品两次溶（熔）样测定结果，且 $C_1 >$

C_2 ，则相对误差 $\Delta = \frac{C_1 - C_2}{C_1 + C_2} \times 100\%$ ●为此，相邻阶差的安排

一般应满足：相对误差为20—33.3%（即 $C_1 = 1.5C_2 - 2C_2$ ），最低为50%（即 $C_1 = 3C_2$ ，个别低色阶有时会出现这种情况）。这样就把相对误差和按色阶计算两种表示方法统一起来了。

衡量化探分析方法的精密度除了再现性以外，还要考虑方法

● 本书灵敏度的表示方法系按原始资料 $nr/g = n \times 10^{-4}\%$ ，其中 $n = 1, 2, 3, \dots$

● 亦可以最大百分偏差 $\Delta = \frac{C_1 - C_2}{C_2} \times 100\%$ 表示。方式不同，效果一样。

对元素含量变化的识辨率。识辨率以 $D = \frac{\Delta C}{C} \times 100\%$ 来表示。其

中 ΔC 为方法在浓度 C 时恰可分辨的两个浓度的差别。例如某分析方法在测定含量为 100r/g 时，可以区分出 100r/g 和 120r/g ，则此方法的识辨率约为 20% 。通常对识辨率的要求为 $10-25\%$ ，最低要求为 50% 。

可见，再现性高的方法不一定识辨能力也高，同时再现性较低的方法，强求过高的识辨率也是不切实际的。

在化探工作中，发现异常只是第一步。更重要的是要根据分析数据弄清异常与矿的关系，区分矿致异常与非矿致异常。因此，要求分析数据的可靠程度要达到能反映出微小变化的迹象，即分析结果必需是定量的或近似定量的，这样，才能检出清晰度较差的异常。有时当异常下限及背景值（因为它们决定着是否存在异常以及异常规模的临界限）难以区分而又必须区分清楚时，更要采用定量分析。目前为了发现和研究那些在背景起伏中隐藏很深的异常，亦逐步使用了各种定量分析方法。^[1]

近年来找矿实践证明：微量定量分析所提供的成果，对于化探数据处理和成图，了解区域地球化学场的特征，研究地球化学模式，异常评价，资料的对比和长期使用，都是十分重要的。

对不同地区之间，或同一地区不同分析方法之间，需要建立统一标准，互相外检，并尽量向标准样（国际上有 GI 、 WI 等六七种，国内有 $GSD1-8$ 种）取齐。它们彼此之间的分析结果如出现差别，除可用上述两种方法来消除外，还可用批次之间的对比分析法来检查。

化探分析方法的准确度可以这样衡量：即选择一定数量的不同性质和不同含量的样品进行定量测定，然后以定量分析结果为横座标，以化探分析结果为纵座标，在双对数纸上绘出点子散布图。根据点子的分布情况，可以明显地反映出化探分析方法在不同含量级次内的准确度来。

3. 专属性强②：专属性系指试剂在多数离子存在下，单独检

出某种离子的能力。如果方法的专属性差,就会由于干扰而使测定结果产生假象。所以专属性是决定分析结果真实程度的重要因素。

实践表明:若要专属性强,显色反应产物就必须是稳定的。如果不稳定,就会出现干扰,不但分析结果的再现性差,而且灵敏度亦随之下降。

4. 快速简便:鉴于化探普查、勘探需要进行大量样品分析(样品少了难以说明问题)才能减少偶然性,得出统计规律。因此,必需采用快速简便的分析方法。

为此,可将操作步骤合理地加以合并和简化。如:取样用量取勺;样品分解尽可能在试管中酸溶,必要时可采用冷提取;过滤用放置澄清代替;消除干扰采用掩蔽剂和溶剂萃取;测定结果时用目视比色等。

此外,开展现场分析,也是目前化探找矿所必须的,它包括下述几种常用的分析方法。

属于定性方面的有:

1. 点滴分析^[2]即利用试液与有机试剂反应产生颜色或沉淀。此种反应可在滤纸(有时亦可在点滴板)上进行。所用试液与试剂只需一两滴,而且结果不用光学仪器就能分辨。

2. 粉末研磨分析法:为固体物质间的反应。方法基于微量试样与化学试剂相互作用生成有色产物。

属于半定量方面的有:

1. 冷提取分析技术^[3]。其特点是:

用柠檬酸铵等类络合剂或稀酸的冷溶液作溶剂,使之在常温下处理样品,测出的金属仅是以吸附或离子交换形式存在的那一部分易溶状态的含量,因此具有部分提取的性质。

冷提取技术在国外是本世纪五十年代开始使用的。最初仅是铜和重金属(即以Zn为主的Cu、Pb、Zn)总量的测定,近来美

● 目前在化探比色测定中,专属性一词比选择性更常用一些。因为除少数情况外,就同一分析方法而言,往往局限测定样品中某一元素,而不是同时测定诸元素。

国已能分析铜、铅、锌、铝、钴、镍、汞、银、金、铀、锡、钨等12个元素。国外设计了野外用冷提取分析箱，一般都小型轻便，并向多元分析发展。

在国内，物探研究所先后研制过LT-1型、LT-2型和LT-3型冷提取分析箱。采用了更多的聚乙烯塑料制品代替玻璃和木制品。可分析铜、重金属总量、钴、镍、砷、铝等。

2. 现场特快分析法^[4]

该法的典型例子是应用68-1野外快速分析箱于铜、铝、镍、砷及重金属总量的测定。它与冷提取方法相同之处在于：化学反应原理一样，且不需分离样品残渣，因而稀释和分液两步可省去。不同之处在于：测定铜、铝、镍三元素的样品需预先灼烧除去有机物，并用少量热酸煮解，提高提取率和加速样品的分解，继而采用人工标准色阶进行比色。

如条件许可，配备汽车分析室，随化探人员进行现场分析。

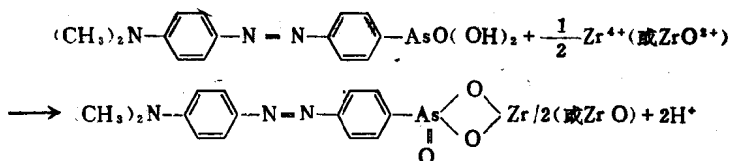
第二章 显色反应

显色剂与待测金属离子反应，形成的有色产物分两种：一种是可溶性的，另一种是难溶性的。前者一般用于液相比色；后者除在多数情况下经萃取进行有机相比色外，还可用于斑点比色或纸色层法。显色反应按反应类型分述如下：

第一节 生成盐类的反应

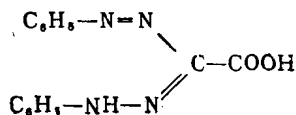
这一类有机试剂包括有机酸和有机碱两种。有机酸分子中含有酸性基团，如 $-\text{COOH}$ ， $-\text{OH}$ ， $=\text{N}-\text{OH}$ ， $-\text{SH}$ ， $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ 等，其阴离子与金属离子成盐。有机碱分子中含有碱性基团，如：氨基、氮杂环等，它们有的还能以分子状态直接参与成盐反应。这些试剂的酸性或碱性都很弱，它们相应的盐类都易水解，因此使用这些试剂时，应注意调节溶液的pH，以防水解。这类反应如，

1. 锆试剂与锆盐在盐酸溶液中生成棕色沉淀^[7,8]的反应。



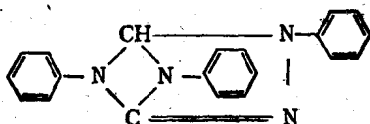
灵敏度 $n \times 0.1 \mu\text{g}/\text{g}$ 锆

2. 测定银的反应



与 Ag^+ 在醋酸溶液中取代试剂羧酸基的氢生成猩红色沉淀。这是银的一个特效反应。^[9]

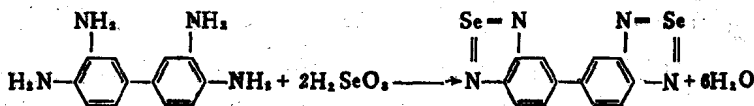
3. 硝酸试剂是个有机碱



与硝酸生成难溶盐^[6]

4. 3,3'-二氨基联苯胺(硒试剂)与亚硒酸在 $\text{pH}=2-3$ 的甲酸溶液中生成联苯二氮唑黄色化合物。在 $\text{pH}=6-8$ 时,用甲苯萃取比色。

反应产物虽然含有五原子环,但它既不是络合物,又不是内络盐,而是有机碱与酸作用生成的盐类化合物。

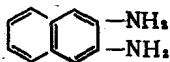


灵敏度 0.4r/g 硒^[3]

Fe^{3+} 、 Au^{3+} 与显色剂生成紫色氧化产物,钒(V)超过一定量能产生红棕色沉淀,进入甲苯层影响比色。当大量硫酸盐存在时与试剂生成不溶性二氨基联苯胺硫酸盐。其它强氧化剂如 Ce(IV) 、 MnO_4^- 、 CrO_4^{2-} 及强还原剂均干扰测定。加入EDTA、柠檬酸铵(或酒石酸钾钠)、三乙醇胺及磷酸作掩蔽剂,有助于消除各种干扰。

3,3'-二氨基联苯胺为致癌物质,要防止与皮肤接触。

2,3-二氨基萘(简称DAN)



适于荧光法测定(生物中的)微量硒,灵敏度可达 $n \times 0.0017\text{r/g}$

第二节 生成络合物的反应

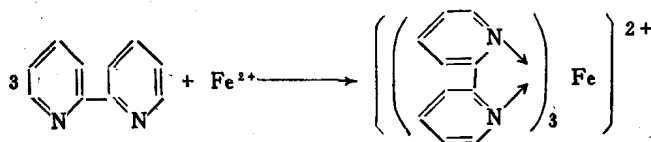
有机试剂的绝大部分是络合剂。而络合剂又可分为中性络合剂与内络盐生成剂两大类。〔10〕

I、中性络合剂

中性络合剂是电中性分子，它与金属离子形成络合物时，生成物的电荷与金属离子的电荷相当。〔10〕在生成的络合物中，金属离子作为中心离子，而有机试剂则成为内配位体。〔6〕

常见的中性络合剂是胺的衍生物，类型不多，但有些却很重要。〔10〕如：

1. α, α' -联吡啶与 Fe^{2+} 生成红色络合物，它是最好的 Fe^{2+} 试剂之一。〔6, 7〕

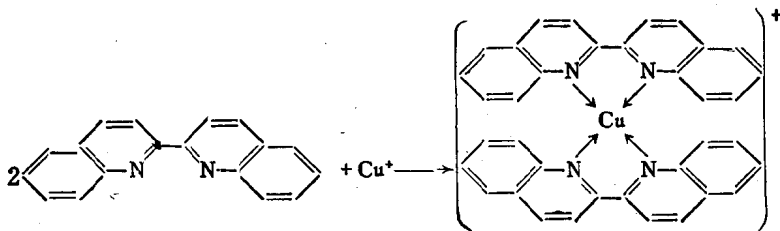


反应产物稳定， Fe^{3+} 不干扰。

灵敏度 $n \times 0.02 \text{ r/gFe}^{2+}$ (斑点试法)

$n \times 0.5 \text{ r/gFe}^{2+}$ (液相比色)

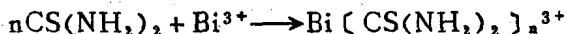
2. 无色的 2, 2'-联喹啉与 Cu^+ 在酸性溶液中生成紫红色的络合物。〔8〕



灵敏度 $n \times 0.05 \text{ r/gCu}^+$

这是亚铜离子的灵敏而特效的反应。

3. 硫脲与 Bi^{3+} 生成可溶性的黄色络合物。



灵敏度 4r/g 铋

Sb^{3+} 的干扰可以酒石酸与 F^- 消除，铁的干扰以抗坏血酸掩蔽。

4. 对亚硝基二甲苯胺与钼离子在微酸性介质中生成有色络合物。络合物的组成为：

$\text{M}:\text{R} = 1:2$

灵敏度 0.05r/g 钼

Te的干扰以酒石酸消除。

此外，络盐的形成亦是生成络合物的反应。（例见P145）

II、内络盐生成剂

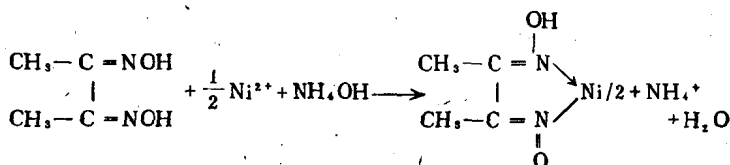
有机试剂分子中，如成盐基团（其中含有可被金属置换的活泼氢原子），和成络基团（它拥有一个给电子原子）同时并存，并且其相对位置合适时，它们就可能和某种金属离子作用形成内络盐。⁹ 即试剂分子中可以游离的氢原子，被金属离子取代成“盐”后，该金属元素再与试剂的另一给电子基团络合，同时满足金属离子的配位数和化合价，生成电荷为零的螯合物（环状）^[1] 称之为内络盐。“内络盐”这个词可以这么理解：“内”表示环的形成，“络”表示有配价键产生，“盐”则用以表示金属元素取代了试剂所含酸性基（如羧基，酚羟基等）上的氢原子。螯合物比一般的络合物具有更大的稳定性。

形成内络盐的有机试剂分子中，常见的成盐基团有： $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $=\text{N}-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SH}$ ，此外还有 $-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{As}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $=\text{POH}$ 、 $=\text{PO}(\text{OH})$ ；常见的成络基团为： $>\text{C}=\text{O}$ 、 $>\text{C}=\text{S}$ 、 $-\text{N}<$ 及 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{N}-\text{OH}$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 等。^[10] 这类试剂占有机试剂的大部分，对分析化学具有重要的意义。

内络盐一般是有色或难溶的，但也有少数无色、易溶的。这些我们将在第五章“掩蔽剂及其应用”中有关部分讨论。在这里我们主要是讨论生成有色及难溶的有色内络盐的反应。下面根据金属元素螯合两端的元素分为NN、NO、OO、及螯端含S的四类进行叙述。

一、NN型。例如：

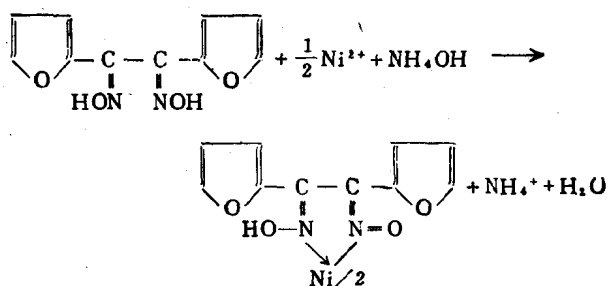
1. 丁二肟与 Ni^{2+} 在微碱性溶液中生成红黄色沉淀。[1,2]



此沉淀可借氯仿等有机溶剂萃取比色，灵敏度为20r/g镍，亦可进行斑点比色，灵敏度为7.5r/g镍。

Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 及钴有干扰，可以酒石酸钾钠消除之[7]。其中 Cu^{2+} 的干扰用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 掩蔽，铁含量高于10%时用氟化物掩蔽。为了防止 Ni^{2+} 氧化及消除大量锰的干扰，可加入 NH_2OH 、 HCl 。

2. α -联糠肟与 Ni^{2+} 在碱性溶液中生成粉红色沉淀，被苯或氯仿等有机溶剂萃取，可得黄—橙黄色溶液。[3]

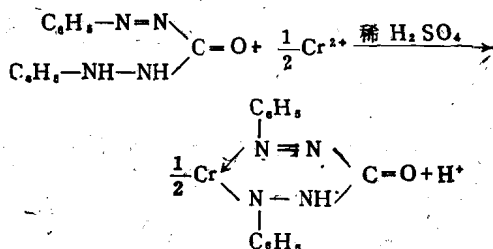


灵敏度 12.5r/g镍

有机溶剂还可采用1,2-二氯苯、乙醚、甲苯、及醋酸乙酯等。

铜的干扰用硫代硫酸钠掩蔽。为了防止 Ni^{2+} 氧化，可加入盐酸羟胺；但同时 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ，并引起干扰（在两相界面集中呈紫色），可加大酒石酸的用量消除之。

3. 二苯氨基脲与铬(VI)在酸性溶液中生成紫红色水溶性化合物，进行水相比色测定。反应过程是 CrO_4^{2-} 将二苯氨基脲氧化，然后二苯缩二氨基脲呈酮式异构体与 Cr^{2+} 反应



测程 200—15000r/g 铬

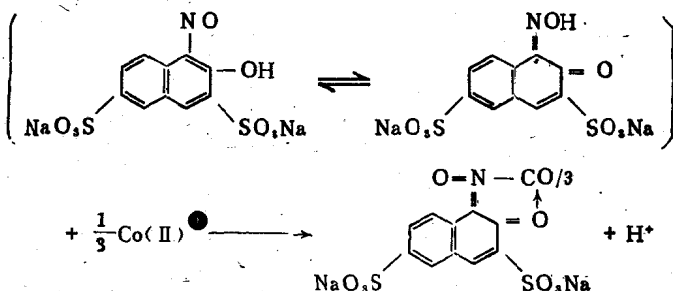
用异戊醇萃取，灵敏度还可提高。

高锰酸根有干扰，可用KBr消除。草酸与钼酸根形成 $\text{H}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 而消除钼的影响。 $^{[7]}$ 大量 Fe^{3+} 能与试剂生成黄—黄红色干扰，可用 NaH_2PO_4 掩蔽。

二、NO型

这类显色剂比NN型多，较常用的反应有：

1. 亚硝基R盐与钴在酸性溶液中生成可溶性的红色内络盐。 $^{[17]}$



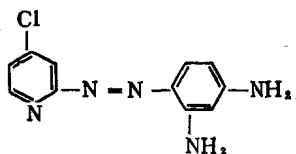
① 反应物为 Co(II) ，它被显色剂或空气氧化至 Co(III) 作用，产物为 Co(III) 的内络盐。

灵敏度 $1.5r/g$ 钴

显色剂也能与镍生成棕黄色，与 Fe^{2+} 生成绿色的内络盐。但不如与 $Co(III)$ 形成的内络盐稳定。

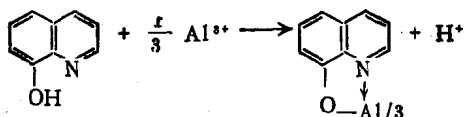
另一种高灵敏度、高选择性的测钴试剂是

4-[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-1,3-二氨基苯



它与钴在弱酸性、中性或碱性介质中均能生成稳定的红色络合物。往往不经分离就可直接测定。

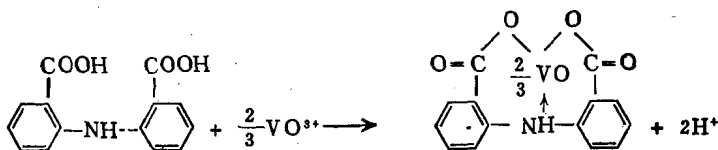
2. 8-羟基喹啉及其衍生物与铝在弱酸性或弱碱性介质中生成溶于 $CHCl_3$ 或 CCl_4 的黄色内络盐。极少量的铝亦能产生很强的荧光。[17, 18]



灵敏度 $n \times 0.2r/g$ 铝

Cu 、 Ni 、 Co 、 Zn 、 Cd 有干扰，可在碱性溶液中用 KCN 消除。[9]

3. 2,2'-二羧基二苯胺与钒的反应。



灵敏度 $n \times 0.08r/g$ 钒

用于强酸性介质中测定微量钒，其选择性和灵敏度比常用的钒试剂好。唯当 $Ce:V > 2:1$ 时， $Ce(IV)$ 有干扰。

4. 镁试剂 I 与 Mg^{2+} 在碱性溶液中生成天蓝色沉淀。