

# 元素的分光光度测定

[波] Z. 马钦科 著

地质出版社

# 元素的分光光度测定

[波] Z. 马钦科 著

郑用熙 任奇钰 译

冯克聪 刘长松

熊 功 乡 校

地质出版社

## 内 容 简 介

本书分两部分，一部分为通论，包括分光光度法原理、实用技术、比较重要的各类试剂以及预富集及分离元素的各种方法；另一部分则是提供各种金属及非金属的分光光度方法（包括分离它们的具体方法），系按元素分章论述的。书中各别元素的分离和测定的详细操作步骤，几乎全部由作者本人或其合作者在实践中检验过。书后附有7000余种参考文献目录及有机试剂中英文名称对照。

## Spectrophotometric Determination of Elements

**Zygmunt Marczenko**

Translation Editor (English)

Cameron G. Ramsay

1976

## 元素的分光光度测定

〔波〕Z. 马钦科 著

郑用熙 任奇钰 冯克聪 刘长松 译

熊功乡 校

地质矿产部书刊编辑室编辑

责任编辑：唐静轩、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：850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub>·印张：22<sup>1</sup>/<sub>8</sub>·字数：589,000

1983年7月北京第一版·1983年7月北京第一次印刷

印数：1—5,765册 定价：3.80元

统一书号：15038·新 845

## 英译本前言（节译）

在一百多年前就已经知道可以借助于某些反应所生颜色的强度来进行化学分析，所以，对发表了大量文献、采用过多得令人畏的试剂来测定周期表中绝大多数元素这一事实就用不着感到惊奇了。即使是对于该领域很有经验的工作者，为了某个特定的应用目的而选择一个最好的或最适宜的方法，通常也会有困难，人们由于时间的关系，不可能对各种步骤都去作比较。所以，特别可贵的是有那么一本书，它不但标出到达目的地的主要的（及很多次要的）道路，而且指出那些已被经验证明是最可信赖的方法。Marczenko 教授已经把他多年来从事比色分析的经验及研究心得提炼在本书中，现在将它翻译成英文出版。本书有很多有价值的点，其中之一是：本书引用了大量的苏联的和东欧的文献，这在西方世界往往是难于得到的。贯穿全书的特点是它的实践性，这是基于实验室中的细致检验，和本书作者的可贵的细心和殷勤。……。

**R. A. Chalmers**

（阿贝庭大学）

## 序 言 (节译)

可见分光光度法, 由于它有高的精密度和灵敏度, 而且它所用的仪器很普及, 所以它是一类广泛采用的仪器分析方法。分光光度法近乎能测定在任何物料中的、浓度范围很宽的、所有的元素。分光光度法 (尤其当它与预富集结合在一起) 在痕量分析、高纯物质检验、环境研究、生物化学及农业化学中都特别重要。

近年来, 各元素的分光光度法和分离方法得以迅猛发展, 这要感谢络合化学的全面研究, 尤其是对新的有机螯合试剂和它们与无机离子的反应的透彻研究。除了较老的试剂, 如二硫脲、8-羟基喹啉及二硫代氨基甲酸盐 (氨羧酸盐) 等以外, 很有希望的新的分析试剂如偶氮胂Ⅲ、PAN及二甲酚橙等, 现在都已变成通用的了。此外还有络阴离子和碱性三苯甲烷染料及咕吨 (氧杂蒽) 染料等的三元离子缔合络合物等等。

本书致力于在合理的范围内提供测定各种金属及非金属的分光光度 (比色) 方法, 以及分离它们的方法。其中有很多讨论是比较长的, 其余则是简要的总结, 尽可能地做到系统化。为了让本书能短小精悍些, 对于特定物料中各元素的测定, 将不作详尽的叙述, 作为一种补充的办法是列出世界各国文献中的适宜的参考资料。本书包括直到1974年初期的最近15年来的约7000篇参考文献。

在专述各别元素的各章节前, 是分光光度法通论, 涉及有原理, 实用技术, 比较重要的各类试剂, 以及预富集及分离这些元素的方法等。

**Z. Marczenko**

\* \* \* \*

本书译者分工, 第1—14章由郑用熙译, 第15—38章由任奇钰译, 第39—61章由冯克聪、刘长松译, 全书由熊功乡校。

# 目 录

英译本前言 (节译)

序 言 (节译)

**第一部 通 论** ..... 1

1. 分光光度分析的原理和实践 ..... 1

2. 分光光度试剂 ..... 37

3. 元素的预浓集和分离 ..... 67

**第二部 各别元素的分离和测定方法** ..... 98

4. 碱金属.....	100	24. 铟.....	251
5. 铝.....	104	25. 碘.....	257
6. 铈.....	112	26. 铀.....	262
7. 砷.....	120	27. 铁.....	265
8. 铍.....	129	28. 铅.....	279
9. 铋.....	136	29. 镁.....	285
10. 硼.....	145	30. 锰.....	293
11. 溴.....	154	31. 汞.....	303
12. 镉.....	158	32. 钨.....	309
13. 钙.....	164	33. 镍.....	317
14. 碳.....	172	34. 铈.....	326
15. 铈.....	178	35. 氮.....	334
16. 氟.....	183	36. 钨.....	344
17. 铬.....	191	37. 氧.....	348
18. 钴.....	200	38. 钡.....	351
19. 铜.....	211	39. 磷.....	358
20. 氟.....	224	40. 铂.....	365
21. 镓.....	235	41. 稀土元素.....	370
22. 锗.....	240	42. 铈.....	378
23. 金.....	245	43. 铈.....	386

44. 钨.....	390	53. 铈.....	447
45. 铀.....	395	54. 钍.....	454
46. 硒.....	400	55. 锡.....	461
47. 硅.....	406	56. 钛.....	469
48. 银.....	413	57. 钨.....	478
49. 铈和钡.....	421	58. 铀.....	484
50. 硫.....	425	59. 钒.....	496
51. 钽.....	436	60. 锌.....	506
52. 碲.....	440	61. 铪和铅.....	512
参考文献 .....			522
附录: 有机试剂的中英文名称对照.....			673

# 第一部 通 论

## 第一章 分光光度分析的原理和实践

### 1.1 引言

本书的目的是对元素的分光光度测定法，亦即基于可见光的吸收的方法，作系统的陈述。直到最近，可见区域的分光光度法还常常被称为比色法，即使在现在，文献中除使用分光光度法这个名词以外，有时仍在同一的意义上使用着像比色法、光度法或吸光法这些名称。

分光光度法的基础是溶液对光辐射的吸收和溶液中有色型体\*的浓度之间有着简单的相互关系。为了用分光光度法（比色法）测定一种型体（被测物），通常是把它转变成一个有色的络合物，而很少利用被测物本身的颜色。当被测物是无色的，或不生成有色化合物时，则可用间接分光光度法测定之。

分光光度法的显著特点是它的多方面适用性、灵敏度和精密程度。几乎所有都是直接测定的，并且能用于所有的元素，只有惰性气体除外。它所适用的浓度范围是很宽广的，从常量（1—50%）（尤其是使用示差法）到痕量（ $10^{-8}$ — $10^{-6}$ %）（在预富集以后）。分光光度法属于最精密的仪器分析方法。

而且，所需的基本仪器，分光光度计或光电比色计现在已相

---

\* 型体(Species) 一词是根据梁树权教授的译法，表示物质的各种存在形态。



当便宜，肯定要比大多数其它作分析用的仪器便宜得多。

好多种书都在探讨分光光度测定法和测定各种元素的分光光度分析法，它们都被列为重要的专著<sup>[11-13]</sup>。对于实际搞化验的人来说，最有用的书本之一，肯定也是最引人入胜的，是 Edisbury 写的那本书<sup>[11a]</sup>。

## 1.2 发展史纲要

企图利用物质的颜色作它们的定量估计，这可追溯到古代及中世纪，有些报告就已这样提出来过。但是某些作者<sup>[12-14]</sup>相信比色法起始于1852年，在那一年，Beer参考Bouguer和Lambert的更早些时的著作，提出了比色法（分光光度法）的基本定律。在天然水中所用的各种比色法，如借助于氧化作用，并把所得的溴用乙醚萃取以测定溴，用硫氰酸盐或亚铁氰化物法测铁，用Nessler法测氨，用过氧化氢法测钛，借硫氰酸盐法测钼，全都是约在十九世纪中叶就已提出的方法，而且一直到现在全都在应用。

起始，比色测定是在比色管中进行的。到上世纪末，开始使用带滤光片的目视比色计。到本世纪三十年代，光电比色计及分光光度计才被引入实验室。自那以后，基于光电效应的仪器持续不断地得到改进。

最近25年，有机试剂及络合物化学的发展已经使得各种分光光度方法的数目极大地增长起来，这些方法的适用范围几乎把整个周期表都包括在里面了<sup>[15-18]</sup>。

起初，比色法一词是指一种分析方法，该法是借在试管或目视比色计（比较器）中比较或估计试样溶液及标准溶液的颜色来测定元素。在光电比色计中，则既不是测量也不是比较颜色；而是测量被显色溶液所吸收的那一部份入射光辐射。所以，“分光光度法”、“吸光度法”或“光度法”已成为更恰当的名词。

## 1.3 颜色和分子结构

表 1.1 指示出可见光的颜色。可见光是电磁波谱中的很小的

表 1.1 可见光的颜色

观察到的颜色	互补色, 滤光片的颜色 (被吸收的光辐射, nm)
绿黄	紫 (380—420)
黄	紫蓝 (420—440)
橙	蓝 (440—470)
红	蓝绿 (470—500)
紫红	绿 (500—520)
紫	黄绿 (520—550)
紫蓝	黄 (550—580)
蓝	橙 (580—620)
蓝绿	红 (620—680)
绿	紫红 (680—780)

一部分, 通常认为其范围是自 380 至 780nm。一溶液或一物体, 当它只透过或只吸收可见光谱中的一部分光辐射时, 它就显示出颜色。物质的光学特征是它的吸收光谱。用颜色名称 (例如, 黄、红) 来描述颜色是刻划颜色特征的一种很粗略的办法。图 1.1 示出在紫外区及可见区都有吸收的一份黄色溶液的吸收光谱。紫外和可见两个区域之间的分界线只是近似的。

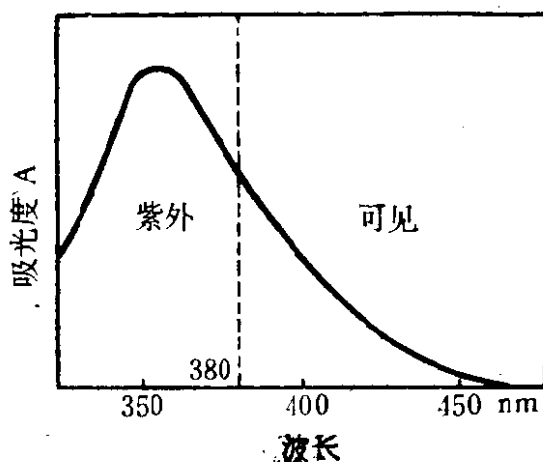
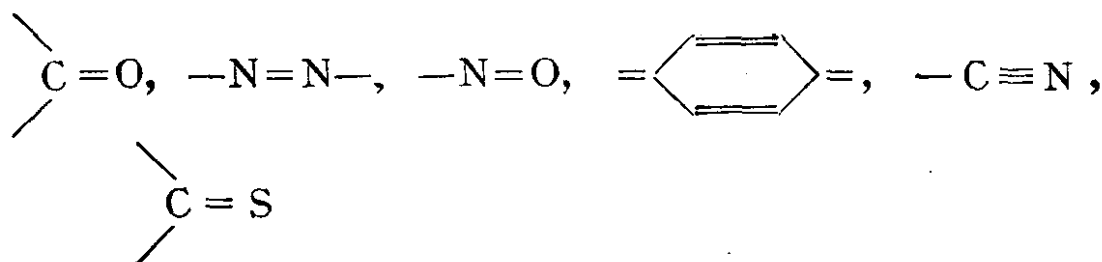


图 1.1 黄色溶液的吸收光谱  
(最大吸收在近紫外)

物质的颜色和它的电子结构有密切的联系<sup>[19-22]</sup>。当辐射(光子)引起电子跃迁使分子(或离子)从基态上升到激发态时, 分子(或离子)就会在可见区或紫外区呈现吸收。颜色的发生或变化是和分子的正常电子结构的变形相联系的。分子中如含有 1 个或更多的生色基团亦即具有不饱和键的原子基团, 则辐射会引起分子中电子能量的改变。比较常见的生色团 (文献上有称色承

Colour-bearing的), 举例如下:



分子中有两个或更多的生色团常常能互相增强彼此的效应, 使最大吸收 ( $\lambda_{\max}$ ) 移向更长的波长方面 (从紫外移向红), 使颜色加深。这叫作红移。最大吸收从红移向紫外则叫作紫移。

分子的颜色可以被一些称之为助色团的取代基所加强。这些助色团也有红移效应。例如将下列基团取代到苯基、萘基、呋喃基或吡啶基 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-$ ) 的环上, 它们就都是助色团:



在很多分子中, 决定颜色的因素是把电子给予体和 (或) 电子受体引进到共轭双键中去。

当pH升高时, 显色试剂就电离了, 它们的电子结构就变形了, 这常常引起最大吸收的红移。电离导致生色体系的极化。螯合物的生成会扰动有机分子的电子状态, 一般是发生红移, 虽然已知也有发生紫移的。

绝大多数过渡金属都具有一个不完全的d-电子亚层, 也有生色性质。这些金属可能处于不同的氧化态。它们会和不含生色团的无色试剂发生显色反应。

## 1.4 吸收定律

当一束具有强度为  $I_0$  的辐射能射到一层有色溶液上, 则有些能量 ( $I_a$ ) 被吸收, 有些 ( $I_t$ ) 被透过, 有些 ( $I_r$ ) 被液槽壁所反射和散射:

$$I_0 = I_a + I_t + I_r$$

因为测量总是和一个类似的液槽中的参比溶液作比较来进行的, 所以  $I_r$  通常认为是个常数而被略去。

辐射能的吸收依赖于有色层的厚度及溶液的浓度<sup>[23-26]</sup>。1729

年, Bouguer 建立了吸光度和吸收介质厚度之间的关系式。这个关系式在1760年被Lambert用更准确的数学方法表达出来。

接着, Beer(1852)确定了辐射能的吸收和溶液中吸光组份的浓度之间的相互关系。他所推导出来的公式(Bouguer-Lambert-Beer定律)把吸光度和溶液的浓度及液层厚度联系起来。

当一束强度为  $I$  的平行单色光入射到厚度为  $dl$  的溶液层上, 一部分光能被吸收。当液层厚度增加时, 光被吸收的部份就按指数式直线地增加:

$$\frac{dI}{I} = -kdl$$

式中  $k$  是个常数; 负号表示透射光的强度随着液层厚度的增长而减弱。

将该式积分, 得

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = kl$$

式中  $I_0$  是光束的原始强度 (亦即  $l = 0$  时的强度)。

转换成常用对数, 得

$$\log \frac{I_0}{I_t} = 0.434 \ln \frac{I_0}{I_t} = 0.434kl = Kl = A$$

式中  $K$  是一个新的常数, 而  $A$  被叫作吸光度。这个公式(Bouguer-Lambert定律)表示吸光度对于液层厚度的依赖关系。

倘若将溶液中吸光型体的浓度  $c$  加倍, 而液层厚度则除以 2, 换句话说, 倘若吸光中心的总数目保持不变的话, 则吸光度  $A$  亦将保持不变。所以吸光度是在光路中吸光中心的数目, 亦即  $c \cdot l$  的相乘积的函数, 而吸光度方程式可表达如下:

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon \cdot c \cdot l$$

这里,  $\epsilon$  是一个新的常数叫做摩尔吸光度 (或摩尔吸光系数);  $c$  是有色型体的浓度 mole/l;  $l$  是吸收层的厚度 (cm)。当浓度用 g/l 表示时, 该常数叫作比吸光系数。这个等式是分光光度法

的基本定律 (Bouguer-Lambert-Beer定律) 的数学表达式, 它说明: 光辐射的吸收依赖于吸光中心的总数目, 亦即依赖于浓度和光路长度的相乘积。

在有些国家, 吸光度  $A$  也叫作消光  $E$  或光密度  $D$ 。

透射过来的辐射能和入射的辐射能之比 ( $I_t/I_0$ )、表示透过溶液的辐射的分数, 称为透射率  $T$ 。所以

$$A = \log \frac{1}{T}$$

很遗憾的是, 在分光光度法的文献上, 无论对于专用名词以及所用符号, 迄今都没有统一<sup>[5, 27]</sup>。

通常在分光光度测量中, 对试样溶液及参比溶液采用相同的光路长度, 只有这样吸光度对溶质浓度的关系式才具有实用意义。

倘若溶液中含有不止一种吸光型体, 则总吸光度等于所有各组份的吸光度的总和。这个加和定律 (要求光路长度保持定值) 表达如下:

$$A = (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_n c_n) l$$

当有色型体服从 Beer 定律时, 则在吸光度和浓度对画的图形中, 会得到一条通过原点的直线。图 1.2 曲线 1, 表示对 Beer 定律发生正偏差, 曲线 2 则是负偏差。从实用观点看来, 溶液服从 Beer 定律的浓度范围, 希望能达到相应的吸光度至少在 1.0 以上。

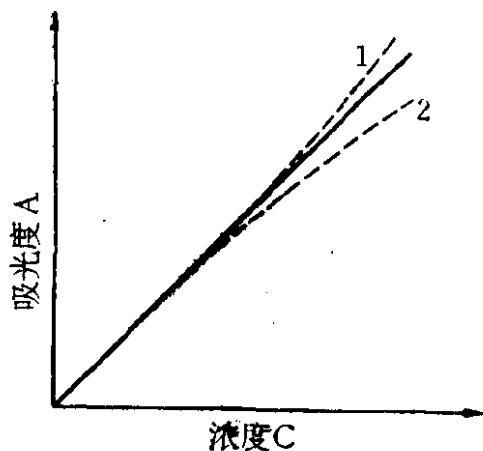


图 1.2 Beer 定律的偏离:  
1. 正的, 2. 负的。

偏离 Beer 定律的原因, 既有化学的, 也有物理的<sup>[28-30]</sup>。当被测组份的浓度增加时, 溶液中的诱导反应会引起化学偏离。这些反应可包括缩合, 聚合或水解。例如, 当溶液稀释时棕色重铬酸根离子就转变成黄色的铬酸根离子:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ 。当一份弱络合物的溶液被稀释时, 络合物就离解, 这会

导致在较高浓度时对Beer定律发生正偏离。当采用萃取体系时，由于在有机相中或在水相中发生聚合作用，这就可能，会对Beer定律发生正的或负的偏离<sup>[30a]</sup>。

在逐级生成络合物的体系中，通常是不服从Beer定律的。反应的平衡状态以及所形成的各种络合物的浓度比，依赖于反应物的浓度比也依赖于溶液的pH。

偏离Beer定律的最重要的物理原因是光辐射的多色性。在用滤光片装备起来的光电比色计上进行测量时，大多数显色体系都不服从Beer定律，但在改用分光光度计进行测量时就符合Beer定律。这个现象可用参考图1.3作解释，在图1.3中B和C两条曲线分别代表同一有色物质的两份溶液（B更稀一些，而C则较浓些）的吸收光谱和（阴影部分

则是）通过测量吸光度所用的滤光片透射过来的光辐射的谱带宽度。在吸收曲线B之下的1-2-2'-1'区域，位于滤光片所透射过来的光辐射的谱带宽度范围之内。而吸收曲线C之下的1-3-3'-1'区域中的2-3-4分区和2'-3'-4'分区就都落在滤光片所透射过来的谱带宽度范围的外边去了。结果，吸光度的增长就比有色物质的浓度的增长要慢一些，显然，它就不会遵循Beer定律。

当通过滤光片透射过来的光束，围绕着有色物质谱图中的最大吸收部分，这时就不会发生上述现象。当采用滤光片以测量黄色溶液的吸光度时，就经常会发生由于未能采用单色光而引起的对Beer定律的偏离。

由于光敏元件不能同照射到它上面的光呈严格的线性关系，也可以发生对Beer定律的偏离，这种情况有时发生在质量差的吸

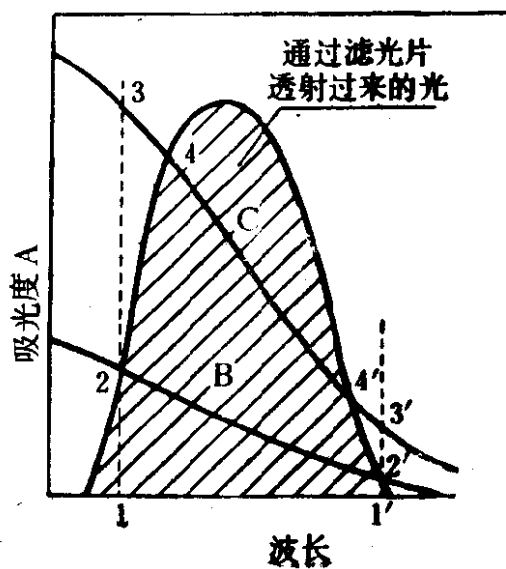


图 1.3 由于所用的光辐射的多色性所引起的对Beer定律的偏离。

光光度计中，有时则发生在入射光的强度很强的时候。

在吸光度较高的情况下，杂散光也可引起对 Beer 定律的偏离。这时测量的是  $A = \log \frac{(I_0 + I_{\text{杂散}})}{(I_t + I_{\text{杂散}})}$ ，倘若  $I_{\text{杂散}}$  和  $I_t$  同数量级，那么测得的  $A$  就会显著地减小。只有当  $I_t$  很小，亦即吸光度  $A$  较大时，才比较容易发生上述这种情况。

光学介质必须是均匀的。混浊溶液会散射光线而引起偏离 Beer 定律。当保护胶体不足以使两相体系充分均一化时，即可发生这种偏离。

如果在双色体系中，在选定的测量络合物溶液吸光度的波长下，参比溶液的吸光度也相当可观时也会发生表观上不遵循 Beer 定律的情况。当被络合金属的浓度增加时，溶液中游离试剂的浓度就减少，所以游离试剂的吸光度将会低于它在参比溶液中的吸光度。倘若采用足够大量过量的显色试剂，这种现象就不会发生。

尽管在为分析的目的而实际感兴趣的吸光度范围内，有那么多偏离 Beer 定律的可能性，但显色体系不遵循 Beer 定律的情况还是较少发生的，（假如使用分光光度计或使用具有适当选择的滤光片的光电比色计的话。）

## 1.5 目视比色法

目视比色法是借人眼来比较试样与标准的颜色的。目视测量是主观的，也不十分准确。倘若一个挨一个地作很多次测量，那么人眼很快就会疲倦，准确性就降低了。

简单的比色可在 Nessler 比色管中进行。这些是细长、平底的玻璃管，常量分析用的其体积为 50 或 100ml，较小规模测定则用 5 或 10ml 的。Hehner 管是具有更精细的刻度并在底部的边上配有活塞的比色管，现在已不再使用了。

在标准系列法中，比色管中的试样溶液的颜色是和装在完全相同的比色管中的标准溶液系列进行对比的。标准系列是这样制备的：在各比色管中，依次递增地加入被测元素的标准溶液，并

以相同的顺序和数量加入处理试样溶液所需的各种试剂。各份溶液都稀释到同样的高度，并混合均匀。对着良好而均匀照亮的白色背景，沿轴向比较试样溶液和标准溶液的颜色。假如体系服从Beer定律，因为 $c_1 \times l_1 = c_2 \times l_2$ ，将溶液调整到相等高度就不是必需的。

标准系列法是简单而快速的，特别是当标准在长时间内是稳定的，可以被保存的和或多或少可供持久使用时更是如此。假如反应产物放久了就不稳定的话，可以使用人工合成标准，这是用稳定的有色物质配成的，例如在盐酸中的铁(Ⅲ)溶液(黄色)， $\text{CoCl}_2$ 溶液(粉红色)和 $\text{CuSO}_4$ 溶液(蓝色)。标准系列法的精密度依赖于色阶中的标准的数目(3—6)及其所包括的浓度范围。

在比色滴定法中，试剂和试样溶液所起的颜色反应是在一个比色管中进行的，而在第二个比色试管中，所有试剂都像前一试管那样按相同的比例加进去。然后用滴定管滴加进去被测元素的标准溶液直到两支比色试管中的颜色非常接近时为止。每当滴定管加入标准溶液后，每次都需将此比较溶液混匀。比较颜色是在良好照明的场所对着白色背景进行的。假如显色体系不服从Beer定律，两份溶液的高度还应相同。只有当显色反应进行很快时，才能采用比色滴定法。

在出现光电仪器以前，目视比色计<sup>[6]</sup>很流行，但是现已很少采用。Duboscq比色计(比较器)是借调节标准溶液或试样溶液的液层厚度来比较这两种溶液的颜色。更精密的目视比色计Pulfrich光度计，不调节液层深度而是借适当地调节光阑来改变被比较的两束光的强度进行比色。目视比色计有时也配有滤光片，滤光片使光有可能部分单色化。

## 1.6 光电仪器\*

用来测量有色溶液的吸光度的基本仪器，有分光光度计和配

---

\* 从Świetosławska[5]和Kortüm[6]所写的书中可以找到详尽的叙述。



有滤光片的光电比色计。这两类仪器的操作原理都是基于光电效应。它们的方框图如图 1.4 所示。

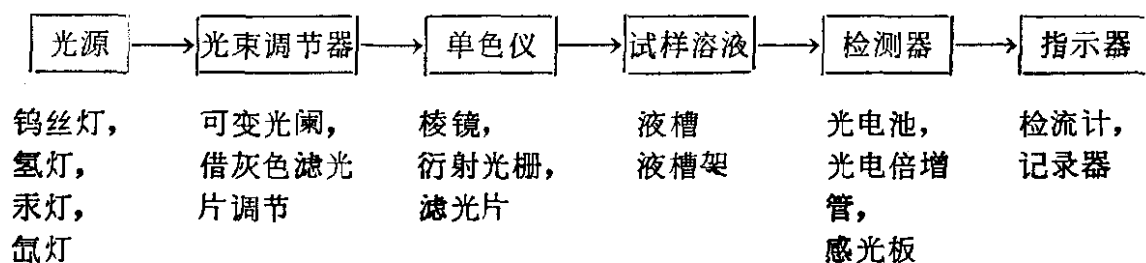


图 1.4 分光光度计或光电比色计的方框图。

光电池(阻挡层光电池), 如图 1.5 所示, 是由金属(例如铁)片构成的, 金属片上沉积有半导体(通常是氧化铜或氧化硒)涂层。这个半导体涂层用很薄的半透明的银箔或金箔覆盖好, 使其导电。光辐射照射到半导体涂层上, 就在金属片和半导体涂层间产生电势差, 半导体涂层荷负电。这样形成一个电池, 产生一个电动势, 此电池与检流计联结成一个回路, 其电动势和照射到电池表面的光辐射强度成比例。对硒光电池敏感的波长范围是从 300 至 800nm, 最灵敏的范围是从 500 至 600nm。这类光电池的缺点是, 随入射光能量(波长)的改变, 其灵敏度有所不同。它们有疲劳效应, 经老化后就逐渐不灵敏了。它们通常只用于可见光区域。

图 1.6 是光电发射管(光电管)的示意图, 它由密封在真空玻璃外壳或真空石英外壳中的两个金属电极所组成, 其阳极靠一个辅助电池维持一个正电位。

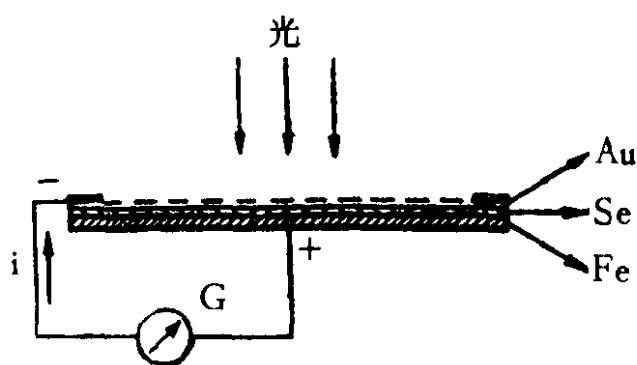


图 1.5 硒光电池示意图

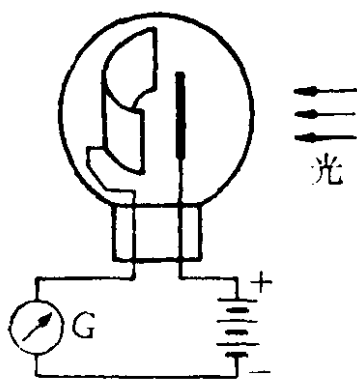


图 1.6 光电发射管的电路图