无机分析试剂的性质与应用

刘　建　闫英桃　编著

陕西科学技术出版社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

内 容 提 要

本书系统介绍了无机分析试剂的分子结构、反应规律及溶液性质等方面的理论及其在分析测试中的应用。全书共分 10 章，内容涉及有关无机分析试剂的基础知识，并分章节着重介绍了螯合试剂、离子型试剂、氧化还原试剂、荧光试剂、化学发光试剂和表面活性剂。全书内容丰富、新颖、实用性强，列举了多种试剂的分子结构和分析实例。

本书可作为化工和化学类相关专业高年级本科和研究生教材。也可供环境监测、地质矿产、化工冶金及农业等科研和生产部门的专业人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机分析试剂的性质与应用/刘建，闫英桃编著. —
西安：陕西科学技术出版社，2003.8
ISBN 7-5369-3678-8

Ⅰ.无… Ⅱ.①刘… ②闫… Ⅲ.无机分析—分析试剂 Ⅳ.TQ421.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 075652 号

出 版 者	陕西科学技术出版社
	西安北大街 131 号 邮编 710003
	电话 (029)7211894 传真 (029)7218236
	http://www.snstp.com
发 行 者	陕西科学技术出版社
	电话 (029)7212206 7260001
	传真 (029)7257895
印 刷	长安大学雁塔印刷厂
规 格	787 mm×1 092 mm 16 开本
印 张	18
字 数	480 千字
印 数	1-1000
版 次	2003 年 9 月第 1 版
	2003 年 9 月第 1 次印刷
定 价	28.00 元

前　言

毋庸置疑，有关无机分析试剂的性质及应用知识是构成分析测试理论体系的重要组成部分。这些知识包括分析试剂的分子结构、反应规律、分析性能和应用特点。显然，作为从事分析专业工作者应该系统地具备这些知识。近年来，由于质量观念日益受到重视，尤其是中国加入 WTO 后，质量意识或分析计量被认为是与国际接轨的一个重要方面。另外，分析试剂的应用十分广泛，除分析化学外，环境监测与治理、农业与食品营养、医药质量、冶金过程、电镀与化学镀、腐蚀与防腐、化工与生物工程分离、地质物相分析等领域都涉及与分析试剂相同的试剂作用规律。这些都表明了高等学校有关专业把无机分析试剂的性质与应用作为一门专业课程开设的必要性。事实上，自 1990 年以来，高等工科院校的工业分析专业（998 年后该专业归并为化学工程与工艺专业）已相继开设了分析试剂应用类课程，通过教学，使学生获得系统的分析试剂性能、结构和应用方面的知识，力求达到能从结构角度认识、设计和开发新的分析工艺和程序的能力。由于该类课程设立时间不长，目前仍缺乏适应的教材，成为一件憾事。本书编著者自 1990 年起开始讲授无机分析试剂应用课程，通过十余年的教学实践，在课堂讲义的基础上，参阅有关资料，归纳整理，编写了这本教材。其目的就是为了弥补目前这类教材的匮缺，为工科工业分析专业（或方向）的师生提供一本系统的可阅读的教本。

无机分析试剂的性质和应用贯穿了分子结构、配位化学、无机化学、分析化学以及光化学和溶液化学等多门学科，也涉及生物化学、仿生学等方面知识，内容极为丰富。在教学中，我们深感无机分析试剂的性质和应用突出体现了‘结构反映性质’，‘性质决定应用’的规律。在本书中，按试剂的结构类型和应用特点共分为 10 章，其中第 1 章绪论，3～5 章为螯合试剂，6～10 章分别介绍离子型试剂、氧化还原试剂、荧光分析试剂、表面活性剂及化学发光试剂。每章内容均以结构——性质——应用为主线，并选常用试剂为例，力求使学习者能从中得到启发。即通过了解试剂结构，掌握试剂性质，从应用实例中得到验证。本书的另一个特点是从有关资料（均列入书末主要参考文献）引用和借鉴了已公认的试剂分子结构、试剂性能和分析特性；同时，也提出了编著者自己总结和概括的一些观点，如：螯合基团的构成规则、稠环螯合规则、互变异构质子迁移规则等。相信这些看法对读者系统了解试剂知识有所帮助。

在本书编写过程中，得到了陕西理工学院教授刘毓贤先生的支持和鼓励，并审阅了全部内容；长安大学环工学院应用化学系兰斌明副教授用自开发程序帮助制作了部分试剂分布曲线；应用化学系主任董岁明副教授、实验室主任李梦耀副教授给予了热情的帮助和提出了宝贵意见，在此一并表示感谢。

由于编著者水平有限，书中肯定存在很多不足之处，希读者不惜赐教，批评指正。

作者

2003 年 7 月

目　　录

第 1 章　绪论 …… (1)
1.1　本门课程的性质和任务 …… (1)
1.2　无机分析试剂的发展和研究 …… (3)
1.2.1　天然有机物时期 …… (3)
1.2.2　人工合成有机试剂应用时期 …… (3)
1.2.3　分析功能团时期 …… (4)
1.2.4　现代无机分析试剂的发展 …… (5)
1.3　无机分析试剂的分类和命名 …… (6)
1.3.1　无机分析试剂的分类 …… (6)
1.3.2　无机分析中有机试剂的命名 …… (7)
第 2 章　水溶液中的无机离子形态 …… (12)
2.1　无机离子的溶液化学性质 …… (12)
2.1.1　无机离子在水溶液的状态 …… (12)
2.1.2　影响无机离子在溶液中存在形式的因素 …… (15)
2.1.3　水溶液中无机离子常见的存在形式 …… (16)
2.2　水溶液中金属离子的水解形态分布 …… (17)
2.2.1　金属离子水解平衡与水解平衡常数 …… (17)
2.2.2　水溶液中金属离子水解存在形态的计算 …… (19)
2.3　离子形态对分析化学性能影响 …… (21)
2.3.1　对化学计量的影响 …… (21)
2.3.2　对反应速率的影响 …… (22)
2.3.3　对反应类型的影响 …… (23)
2.3.4　对溶液稳定性影响 …… (23)
第 3 章　螯合试剂的基础知识 …… (25)
3.1　螯合试剂的分子结构与分类 …… (25)
3.1.1　螯合试剂的基本结构 …… (25)
3.1.2　螯合试剂的结构特点 …… (27)
3.1.3　螯合物的类型 …… (28)
3.2　螯合物的稳定性——螯合效应 …… (35)
3.2.1　熵效应 …… (35)
3.2.2　环效应 …… (36)
3.3　螯合试剂的作用规律 …… (43)
3.3.1　配合物的形成与水溶液性质 …… (43)
3.3.2　酸式配合物、碱式配合物的形成与配位平衡 …… (50)

3.4 配位试剂作用规律——软硬酸碱规则 …… (62)
3.4.1 软硬酸碱原理 …… (62)
3.4.2 软硬酸碱规则的应用 …… (66)
3.4.3 关于软硬酸碱的定量标度 …… (69)
3.5 螯合试剂与金属螯合物的颜色 …… (68)
3.5.1 物质颜色的本质 …… (68)
3.5.2 有机化合物及螯合试剂的生色机理 …… (71)
3.5.3 水溶液中无机金属离子的生色机理 …… (78)
3.5.4 螯合物的生色机理 …… (80)
第4章 螯合试剂及螯合物的分析特性 …… (85)
4.1 螯合试剂的异构体现象及对螯合物形成影响 …… (85)
4.1.1 位置异构 …… (85)
4.1.2 立体异构 …… (86)
4.1.3 互变异构 …… (86)
4.2 螯合试剂的结构对螯合物稳定性及分析性能的影响 …… (88)
4.2.1 试剂的空间结构和取代基位阻效应 …… (88)
4.2.2 试剂酸碱性质与螯合性能 …… (92)
4.3 螯合剂及螯合物的溶解性能 …… (95)
4.3.1 螯合剂的溶解性 …… (95)
4.3.2 螯合物的溶解性 …… (97)
4.4 螯合物的氧化还原反应性能 …… (99)
第5章 螯合试剂的性能与应用 …… (102)
5.1 氧螯原子螯合试剂 …… (103)
5.1.1 邻二羟基类试剂 …… (103)
5.1.2 羟基酮类试剂 …… (106)
5.1.3 羟基酸 …… (110)
5.1.4 β-二酮类试剂 …… (115)
5.1.5 胲类试剂 …… (118)
5.2 氮螯原子螯合剂 …… (121)
5.2.1 乙二胺及其同系物 …… (121)
5.2.2 芳基邻二胺类试剂 …… (122)
5.2.3 联吡啶、联喹啉、邻二氮菲类螯合剂 …… (124)
5.2.4 α-二肟类螯合试剂 …… (127)
5.2.5 邻氨基吡啶偶氮类螯合剂 …… (129)
5.3 氧、氮螯原子螯合剂 …… (131)
5.3.1 氨羧螯合试剂 …… (131)
5.3.2 邻亚硝基酚类螯合剂 …… (136)

需要全本请访问 www.ertongbook.com

5.3.3 8－羟基喹啉及其衍生物 …… (38)
5.3.4 邻羟基芳基偶氮类螯合剂 …… (41)
5.3.5 邻羟基杂环偶氮类螯合剂 …… (47)
5.3.6 苯胂酸偶氮类螯合剂及类似物螯合剂 …… (53)
5.3.7 邻氨羧酚类螯合剂 …… (57)
5.4 含有硫螯原子螯合剂 …… (63)
5.4.1 硫螯原子螯合剂 …… (64)
5.4.2 硫、氮螯原子螯合剂 …… (69)
5.4.3 硫、氧螯原子螯合剂 …… (82)
5.5 大环螯合剂 …… (85)
5.5.1 卟啉类试剂 …… (85)
5.5.2 冠醚类大环螯合剂 …… (90)
第6章 离子型试剂与离子缔合型配合物 …… (97)
6.1 离子缔合型配合物组成与特征 …… (97)
6.1.1 离子缔合型配合物的类型与组成 …… (97)
6.1.2 离子型试剂的应用特征 …… (97)
6.2 缔合染色类型离子试剂 …… (98)
6.2.1 碱性染料缔合染色作用试剂 …… (98)
6.2.2 酸性染料缔合染色作用试剂 …… (105)
6.3 非染色离子型试剂 …… (106)
6.3.1 安替比林类试剂 …… (106)
6.3.2 镓盐 …… (110)
6.3.3 二苯胍 …… (111)
6.3.4 四苯硼酸钠 …… (113)
6.3.5 2－氨基卩定 …… (114)
第7章 氧化还原试剂 …… (115)
7.1 用做指示剂和显色剂的氧化还原试剂 …… (116)
7.1.1 二苯胺类氧化还原试剂 …… (116)
7.1.2 芳胺类氧化还原试剂 …… (118)
7.1.3 吩嗪衍生物类氧化还原试剂 …… (119)
7.1.4 5,5′－靛蓝二磺酸钠 …… (120)
7.1.5 吩噻嗪衍生物类氧化还原试剂 …… (121)
7.2 其他分析作用的氧化还原试剂 …… (122)
7.2.1 二苯基碳酰肼 …… (122)
7.2.2 氯胺T …… (123)
7.2.3 抗坏血酸 …… (124)
7.2.4 氢醌 …… (125)

第 8 章　荧光分析试剂…… (127)
8.1　荧光发生机理和荧光物质的结构特点 …… (127)
8.1.1　荧光发生机理 …… (127)
8.1.2　荧光试剂的结构特点 …… (130)
8.2　金属螯合物的荧光和螯合荧光试剂 …… (134)
8.2.1　金属螯合物的荧光 …… (134)
8.2.2　螯合荧光试剂 …… (136)
8.3　离子型荧光试剂 …… (139)
第 9 章　表面活性剂…… (142)
9.1　表面活性剂的结构与分类 …… (142)
9.2　表面活性剂的水溶液基本性质 …… (146)
9.2.1　表面活性 …… (146)
9.2.2　表面活性剂的临界胶束浓度 CMC …… (147)
9.3　表面活性剂的分析特性与应用 …… (149)
9.3.1　增溶作用 …… (149)
9.3.2　表面活性剂的增敏作用 …… (150)
9.3.3　表面活性剂的增稳作用 …… (154)
9.3.4　褪色作用 …… (154)
第 10 章　化学发光分析试剂简介 …… (155)
10.1　化学发光分析原理概述…… (155)
10.1.1　化学发光试剂的结构特征…… (155)
10.1.2　化学反应激发能…… (157)
10.1.3　化学发光分析的一般方法…… (158)
10.2　化学发光试剂简介…… (159)
10.2.1　酰肼类化学发光试剂…… (159)
10.2.2　光泽精化学发光试剂…… (161)
10.2.3　芳基咪唑类化学发光试剂…… (162)
10.2.4　其他化学发光试剂…… (163)
参考文献…… (165)
附录一　酸的硬度的键参数标度值…… (166)
附录二　酸的软硬度…… (170)
附录三　碱的软硬度…… (172)
附录四　三元配合物在荧光分析中的应用…… (173)

第 1 章　绪　　论

1.1　本门课程的性质和任务

在分析测试工作中，分析试剂起着不可忽视的重要作用。它在被测组分的分离、富集，干扰组分的掩蔽、去除，以及测定过程的反应中都有着广泛的应用，并且还可克服仪器分析方法在某些方面的局限性。因此，学习分析试剂的基本结构，了解试剂的反应规律及结构与试剂分析性能之间的关系，掌握试剂在分析化学各个方面的应用，进一步研究、开发分析试剂的新用途，利用分析试剂的特性，解决不断出现的分析测试新问题，对于从事分析化学工作的工程技术人员来说是十分必要的，也是非常有意义的。

现代定量分析化学测试工作，内容非常丰富，从被测对象而言可以主要分为无机物分析、有机分析和生化分析三大部分。它广泛地服务于国民经济的各个部门，包括工农业生产过程、环境监测与保护、计量与质检、卫生与药品、司法及军事工业等各个领域并起着重要的作用。无机定量分析针对各种被测物质中金属和非金属元素的化合物、单质及离子的含量测定。对于被测物质而言，无机分析的对象不仅是无机物质，也常用于有机物质中的元素含量、功能基团定量以及生化样品中蛋白质含量、酶分析及微量生命元素含量测定等方面。除了应用广泛外，由于元素种类众多，无机定量分析方法因此而浩繁。在无机定量分析中，无论化学分析法还是仪器分析方法，都离不开分析试剂的作用。正因为如此，无机分析试剂的合成、研究和应用因之而得到了迅速的发展。

应用于无机定量分析的分析试剂，有无机化合物，也有有机化合物，但绝大多数是有机化合物。通常把这些用于分析的有机化合物称为有机试剂。在本书中所叙述的各类试剂主要是有机试剂，并通称无机分析试剂。有机化合物种类数量十分庞大，总数超过 600 万种（972 年统计达 600 万种），在实践中能够应用的有机试剂约为 5500 余种，可用于无机分析的试剂数量统计说法不一，大约千余种。一般认为有机化合物只有具备良好的选择性和灵敏性及其他分析性能时，才能成为用于分析的有机试剂。在无机分析中，有机试剂利用功能基团在水溶液中与无机离子反应，把无机物性质与有机物性质联系在一起，并起到分析化学的作用。根据这些有机试剂的功能基团的作用，又可分为螯合试剂和非螯合试剂两大类型。在非螯合试剂中又可分为离子缔合型试剂、氧化还原试剂、荧光试剂、化学发光试剂、表面活性剂等。这些反应分属于不同的化学分支，如配位化学、电化学、光化学、表面化学，等等。这些分支学科的研究和发展，是无机分析试剂发展的基础。在用于无机分析的有机试剂中，螯合试剂占绝大多数，这就使配合物化学的发展与分析化学的发展产生了密切的关系。仅从螯合试剂而言，螯合物的形成可直接用于容量法、重量法及光度法测定，有关的螯合物反应平衡与氧化还原、中和及沉淀等反应性质成为无机分析化学的基础，并应用于分离和测定的各个方面。以至于现今分析化学中应用很多的新试剂、新体系、

新方法、新理论都与配合物的研究分不开。如在近期出版的《岩石矿物分析》中就收录了多种螯合剂参与反应测定无机物的方法。另一方面,配合物反应规律理论对螯合试剂的分析应用也有指导作用,如配合物反应的软硬酸碱规则就成功地解释了螯合剂与金属离子的配位反应规律,并对分析测定的选择性、灵敏性以及掩蔽及解蔽作用都有很好的概括性。在非螯合试剂中,离子极化理论,氧化还原反应规律的研究对离子型试剂、氧化还原试剂的性能研究和应用发展都有很重要的意义。而荧光试剂、化学发光试剂的应用和开发则依赖于光吸收化学的理论基础,探索试剂结构与发光现象的规律,从而促进因试剂作用为基础的这些发光技术在无机分析中的应用。表面活性剂则是表面化学在分析应用中的一个体现。

无机分析中的有机试剂结构是决定试剂性质的根本原因。掌握和了解有机试剂的结构特点有助于在分析中正确使用试剂,并得到反应规律的解释。同所有有机化合物一样,有机试剂由母体结构、功能基团和取代基团构成。功能基团直接作用于被测无机离子,其反应性能是试剂具体分析作用的依据,如螯合试剂中的螯合基团的组成决定了螯合物的类型,这些类型被应用到沉淀作用、掩蔽作用、显色作用、容量分析等分析方法中。离子型试剂中的功能基团则在溶液中形成带电荷离子而能形成离子缔合物,可被应用于萃取光度法测定和萃取或沉淀分离中。因此,对功能基团的结构及反应性能的认识,往往是掌握试剂应用性能的关键。有机试剂结构通常比较复杂,对学习和掌握试剂性能带来困难,但其规律性是明显的。每一种有机试剂都有其母体结构和取代基,母体往往是复杂的环状结构,如碳原子构成的稠环和多环芳烃和芳杂环,这些母体结构的复杂性反映出试剂的结构复杂性。但相同母体结构的试剂又常构成同类型试剂并表现出相同规律性。取代基在试剂中的作用各异,取代基种类、位置、数目不等产生了品种繁多的同类试剂衍生物,极大地丰富了无机分析试剂内容,同时又产生了许多有趣的分析特性。在本门课程中,我们将通过对有机试剂结构的了解,掌握试剂反应性能和分析作用的内在原因,得到有机试剂在无机分析应用中的反应规律性和目的性的统一。

在实际分析工作中,分析仪器和分析试剂应用是进行分析测定的两个最主要的手段。对于从事分析工作的工程技术人员而言,两者都很重要,相互不能取代。有些初学者往往忽视分析试剂在分析中的重要作用,造成其在基础知识和基本技能方面的缺陷,很难在实际工作中得心应手。实际上有机试剂不仅广泛地用于重量、容量以及光度、荧光等分析方法中,使这些分析方法表现出快速、准确、灵敏度高、适用范围广等优点。而特别值得指出的是最近几年来迅速发展的、配合现代仪器分析应用的各种特殊性能的有机试剂。这些有机试剂用于仪器分析中,能使测定的灵敏度和准确度得到有效的提高。例如:合适的有机试剂与极谱催化波配合使用,可用普通极谱仪测定微量元素,使其灵敏度较常规极谱法提高一至几个数量级;在光谱分析中,为了富集痕量元素、简化操作、缩短分析周期,可用有机溶剂萃取试样,并将得到的萃取浓缩物直接涂在电极上摄谱,可使分析时间缩短 1/3~1/2,并能提高结果的准确度和重现性;原子吸收分光光度法目前被认为是测定许多岩石、矿物样品中痕量金属元素的合适的方法之一,事实证明,用有机试剂萃取富集金属离子,直接雾化有机相,可提高测定的灵敏度 2~8 倍,由于同时起到富集被测元素的作用,相对灵敏度又可提高 1~2 个数量级;又如有机螯合剂用于薄层色谱法中,对于提高分离效果和进行定性、定量测定来说,是非常有效的。另外,可形成低沸点、高稳定性的金属螯合物和螯合剂,是无机离子实现气相色谱分析的基本条件。从以上有机试剂在仪器分析中的重要作用,可以看出仪器方法和试剂反应间的相互联系和促进,两者均是分析过程的重要方面。

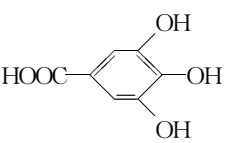
1.2 无机分析试剂的发展和研究

无机分析试剂的产生和发展是与生产实践紧密联系的，生产和研究的需要促进了分析试剂的发现和发展，同时，也是分析化学与其他学科间相互发展的结果。用于无机分析的有机试剂的发展大体可以分为四个阶段：①从有文献记载到19世纪中叶，利用动物和植物及其他天然物质的提取液应用到物质的定性鉴别上，这一阶段被称为天然有机物时期，所经历的年代漫长，但试剂应用发展缓慢；②从19世纪下半叶到20世纪20年代，人工合成的有机化合物应用到无机分析中，一些复杂结构的有机试剂用于无机定性及定量测定，但试剂反应的规律性并不明显，试剂的分析特性也多是实验的结果；③从20世纪20年代以来，在配位化学理论和物质结构理论的推动下，分析功能团概念形成并得到广泛应用，有机试剂与无机离子间的反应规律及配合物结构得到阐释，有机试剂分析性能的理论研究开始深入；④20世纪50年代以后，现代结构理论，量子化学方法和计算机技术以及仿生学等学科渗透入有机试剂研究，用于无机分析的有机试剂类别更加清晰，新的有特殊性能的试剂有目的的合成出来，极大地丰富了分析化学内容。

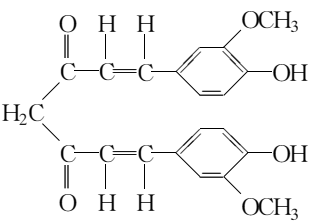
1.2.1 天然有机物时期

据文献记载，最早将有机试剂用于分析化学的是古罗马的普林（Pling），约在公元初就曾用五棓子提取液浸泡过的纸检验醋和胆矾中的铁；17世纪（680年）著名化学家波义耳（Boyle）提出用多种动植物的提取液作酸碱指示剂，如紫罗兰、矢车菊、胭脂虫和姜黄等；1815年沃格尔（Vogel）提出用姜黄提取液浸泡过的纸检出硼，姜黄至今仍是光度法测定硼最灵敏的螯合试剂之一。天然靛蓝和茜素也都曾作为指示剂和沉淀剂。

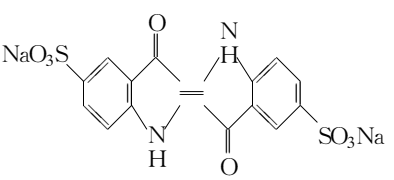
这些早期曾使用过的动植物提取液中能起分析性能的有效成分，经研究表明许多就是现在仍在使用的螯合试剂，它们与金属离子的反应，就是形成螯合物的反应。这些螯合剂的结构如下：



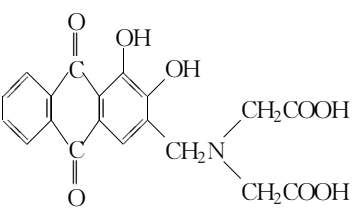
没食子酸（存在于五棓子提取液中）



姜黄（来自姜黄提取液）



靛蓝



茜素

1.2.2 人工合成有机试剂应用时期

19世纪下半叶，采矿业和冶金业的发展和有机化学的兴起，在无机分析中开始应用人工合成的有机试剂。例如：人工合成的酚酞和甲基橙用作酸碱指示剂（Luck，Lunge，1878年）；用乙黄

原酸钾检验 Ni、Cu 和 Mo（Sievent，1864 年）；1884 年耶林斯基（Ilinskii）提出用 1－亚硝基－2－萘酚与钴的沉淀反应鉴定钴；1905 年秋加叶夫（Chugaev）发现了合成试剂丁二酮肟作为镍的沉淀显色剂，检出镍的最低浓度为 $1:4\times10^6$ 水杨酸、乙酰丙酮、巯基乙酸、α，α′－联吡啶和 1，10－邻二氮菲等都是在这一时期提出的 Fe（Ⅱ）及 Fe（Ⅲ）的显色试剂。人工合成有机试剂在无机分析中的应用，为无机分析试剂的迅速发展开辟了广阔的道路。

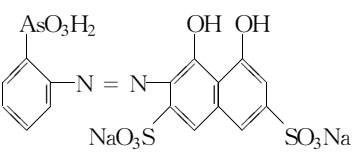
人工合成有机试剂在无机分析中的应用，应是实验选择的结果，"发现"了这些试剂的分析性质，但其反应机理和分析作用规律尚未得到系统解释。

1.2.3 分析功能团时期

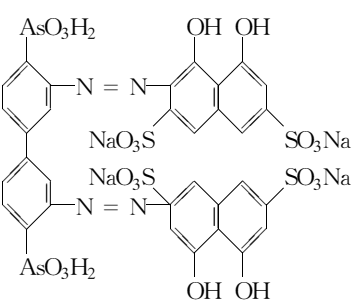
从 20 世纪 20 年代起，为了寻找高灵敏、高选择性的无机分析试剂，在配合物结构理论的启发下，人们对有机化合物配体结构和配体与无机离子反应性能之间的关系，进行了全面的研究，菲格（Feigl）于 1928 年最早提出特效基团（specific group）概念，1950 年库利别尔格（П. М. кулъберг）的补充下，明确地在分析试剂结构中引入了分析功能团（analytical funcitional group）概念，这对用于无机分析的有机试剂的发展起了极其重要的作用。分析功能团概念的提出，不仅使有机试剂结构和反应性能关系的认识发生了深刻变化，而且为新试剂的合成以及试剂应用提供预见性依据。例如，继分析功能团概念提出后，相继出现了许多高选择性的具有良好无机分析性能的有机试剂，如铜试剂、铜铁试剂、钍试剂、铋试剂、铝试剂等。

从试剂分子结构上说，分析功能团就是在有机试剂分子中存在着一些基团，这些基团在不同的试剂分子中，但与一定的金属离子反应时，表现出一致的共性，这样的反应基团就称为这种离子或这些离子的分析功能团。如果有机试剂是形成配合物的配体，构成分析功能团的基团就是该配体的配位基团（或螯合基团），它们与金属离子配位结合，并满足其配位数，形成相同类型的配合物。如果有机试剂不属于配位体（或螯合配体），分析功能团则为分子中的反应基团，例如离子型试剂中离子化基团，荧光试剂中的生荧团等。

在对有机试剂结构和反应性能之间关系的认识上，分析功能团概念概括了无机分析试剂的反应规律，使分析试剂研究系统化，并可对新试剂的制备提供一定的预见。例如偶氮胂类试剂的分子结构变化及分析功能团的共性反应，能够说明同类分析功能团在不同试剂中所起到的相同反应性质。

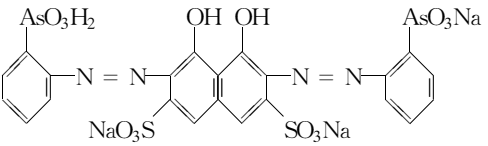


偶氮胂Ⅰ



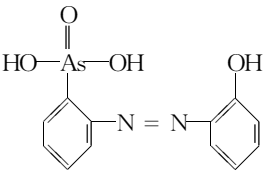
偶氮胂Ⅱ

需要全本请访问 www.ertongbook.com

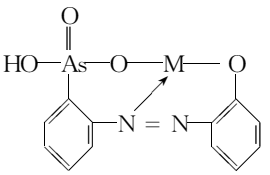


偶氮胂Ⅲ

这三种试剂中都含有相同的分析功能团,即邻羟基偶氮苯胂酸:



可与钍、铀、锆及稀土等金属离子生成具有一定通式结构的金属螯合物:



从结构上看,偶氮胂Ⅱ的结构是将两分子偶氮胂Ⅰ在胂酸基对位连接,偶氮胂Ⅲ则是变色酸的 2,7 位双偶氮苯胂酸衍生物。两者以不同形式构成双偶氮胂的分析功能团,在分析性能上有明显改变,尤其偶氮胂Ⅲ比偶氮胂Ⅰ、Ⅱ在螯合物的稳定性、对比度和灵敏度等有显著提高。说明分析功能团大体上决定了一类试剂所作用的金属离子,体现了配位基团中配原子的反应性能。但分子结构不同也显示了分析特性,说明相同分析功能团结构的不同试剂分子的分析作用的共性和特性。

1.2.4 现代无机分析试剂的发展

从上世纪 50 年代末起,在有机结构理论的推动下,有机试剂开始向分子设计水平发展。例如,在茜素的含酚基苯环上引入氨羧螯合基团,合成了茜素氨羧螯合剂,大大提高了原有试剂的选择性;在仿生学的启发下,人们模拟叶绿素和血红素的结构及其螯合效应,合成了卟啉类化合物。目前已确认卟啉类试剂对 Cu^{2+}、Pb^{2+} 等一系列过渡金属离子有着极高的灵敏度,其摩尔吸光系数可达 $(1\sim5)\times10^5$ 数量级,被誉为"超高灵敏显色剂"。除卟啉类化合物外,冠醚是另一类重要的大环类螯合剂,对碱金属有良好的选择性。如,二苯基-18-冠-6 及其衍生物可用于碱金属的分离;4'-苦胺基苯-15-冠-5 能直接比色测定痕量钾离子;三苯甲烷型冠醚偶氮染料可与 Ba^{2+} 螯合,变色明显。冠醚形成的螯合物亦可用于荧光光度法,如穴醚[2,2,2B]可用于荧光法测定痕量 Pb^{2+}。近年来又合成了一类笼型季铵盐,对阴离子有很好的配合能力,这对阴离子的分析化学以及阴离子选择性电极的制备有着重要的意义。

高聚物试剂近年来亦发展很快,其中螯合树脂是一类新型的重要试剂,几乎所有的分析功能团和螯合剂基团都可引入高分子骨架而成为螯合树脂。如将 Au(Ⅲ)的高选择性螯合剂乙二醛-双-(邻-巯基缩苯胺)引入高聚合物后,可富集金;丙二胺四乙酸型树脂对铀、钍、锆有着很好的分离效果;偶氮氯磷Ⅲ螯合剂形成树脂对富集微量稀土离子有着极高的选择性;冠醚型螯合树脂如苯并-15-冠-5 树脂可分离轻重稀土;苯并咪唑酮 18-冠-6 树脂可分离碱金属和碱土

金属。

多元配合物和离子缔合物在无机分析中的作用已引起人们的极大重视。多元配合物是由两种或两种以上配体与金属离子形成的混合配合物 或由两种或两种以上金属离子形成的杂多核配合物。离子缔合物是由体积大的阴离子和体积大的阳离子间构成的难溶于水的缔合型化合物。这些化合物比一般配合物有更好的分析性能。因此近十多年来在该类试剂及反应规律和结构方面的研究有很大发展,开拓了广泛的分析应用。另外,有机试剂和各种分离手段以及仪器测试手段结合,并渗入到各个学科分支,是现代试剂发展的一大动力,获得了许多有意义的应用。通过对试剂性质的系统研究,人们已逐渐认识到,试剂结构决定有机试剂的反应性能。目前已将配合物的基本理论和结构化学方法用于试剂性能研究,取得了许多有意义的工作,如试剂的异构化现象,光学性质以及螯合反应规律,等等。所有这些研究和进展,都更深入的解释了试剂在无机分析中的反应机理,促进了试剂合成和新的应用。

1.3 无机分析试剂的分类和命名

1.3.1 无机分析试剂的分类

前已述及,目前用于无机分析的试剂主要是有机化合物通称为有机试剂。这类化合物种类繁多,用途广泛,结构复杂且有多种性能。它们不同于一般有机化合物,不能用有机化合物分类法分类,如分为烃、醇、醛、酮等。故应用于分析的有机试剂的分类是无机分析中的一个重要课题,适当的分类,往往能反映出有机试剂之间的联系和各自的特点。有机试剂有多种分类方法,由于着眼点不同,分类方法也不同。根据无机分析的应用和特点,可按下列方法分类。

1. 按试剂的用途分类

这是最常用和方便的一种分类方法。根据试剂在无机分析中的不同用途可分为两大类,也就是:

(1)分析试剂 包括沉淀剂、掩蔽剂、指示剂、显色剂、萃取剂、荧光试剂、发光试剂、表面活性剂、螯合树脂以及配合各种仪器分析法用的具有特殊性能的有机试剂等。

(2)辅助试剂 包括有机溶剂、缓冲剂、絮凝剂、保护胶以及某些基准物质等。

分析试剂是指在无机分析中与无机离子在分离、测定及其他过程中起直接作用的试剂,通常所说的无机分析试剂即指这一类试剂。辅助试剂比较简单,一般不参与定量分析的基本反应,这一类试剂研究较少,一般不看做分析试剂。

按用途对有机试剂分类比较笼统,不能反映试剂的结构类型和反应类型。

2. 按试剂的结构分类

从理论研究和机理探讨来说,以试剂结构为特征来分类比较合理。一般常根据试剂的母体(骨架)结构或功能基团(或螯合原子)来进行分类。

(1) 根据试剂的母体结构分类,按照试剂的母体结构可分为三苯甲烷类试剂、醌亚胺类试剂、安替比林类试剂、邻二氮菲类试剂、偶氮类试剂、偶氮胂类试剂、二苯胺类试剂、大环类试剂、卟啉类试剂以及离子型试剂和表面活性剂等。

(2) 根据功能基团或螯合原子分类,按照功能基团可以分为邻羟基酸类试剂、邻羰基酸类试剂、邻二羟基类试剂、邻二胺类试剂、多烯多胺类试剂、巯基乙酸类试剂, 等等;在螯合试剂中还可以用螯原子分类, 如氧原子螯合试剂、氮原子螯合试剂、氧和氮原子螯合试剂、硫原子螯合试剂等。

3. 按反应特征分类

按无机离子与有机试剂发生的反应特征对试剂进行分类,可分为以下类型:

(1) 螯合试剂　试剂是一种螯合配体,其特点是试剂与金属离子生成二元配合物。这类试剂占无机分析试剂中的绝大多数。由于种类繁多,螯合试剂还可按上面提到的按母体结构或螯合原子(或螯合基团)分类。

(2) 离子型试剂　试剂在溶液中形成一种体积大的阴离子或阳离子,其特点是试剂与无机离子或金属配离子形成离子缔合物。表面活性剂也可形成类似的增敏型配合物。离子缔合物属于三元混配型配合物。离子型试剂多用于分离及萃取光度分析中。

(3) 氧化还原试剂　试剂具有氧化还原性能,其特点是在与无机离子反应中能发生氧化还原反应。其反应的性质与试剂的电极电位有关,或由氧化型转变为还原型,或由还原型转变为氧化型,转变过程中试剂结构和颜色的变化作为分析应用的依据。

(4) 发光试剂　包括荧光试剂和化学发光试剂,其特点是试剂与无机离子作用过程中,伴随荧光或化学发光现象。这些现象与试剂的结构有直接关系。这两类试剂品种较多,根据结构还有一些别的分类方法,例如可产生荧光的罗丹明类试剂等。

(5) 直接合成试剂　这类试剂的反应特点是欲测成分与加入的物质进行反应,其产物是一种新试剂,可用以测定待测成分。例如在酸性介质中,亚硝酸与胺类发生重氮偶联反应,生成紫红色染料;硫化氢与对 – 二甲氨基苯胺生成次甲基蓝　酚红与溴作用生成溴酚红的反应均可归入这一类。

除了以上分类法外,还有一些特殊的试剂或反应现象有一些特殊的称呼。如光学异构体试剂(互变异构现象表明试剂的异构结构),又如色谱试剂、生化试剂、特效试剂(如测定水分的卡尔·费休试剂)则是按学科或特殊用途定义分类的,这里不再详述。

1.3.2　无机分析中有机试剂的命名

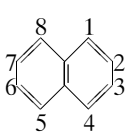
无机分析中的有机试剂命名比较复杂。从有机化合物角度命名是系统命名,从分析作用出发则有其分析专属性的习惯用名。另外,由于有些试剂的系统名很长,则常用英文缩写命名等。下面对这几种命名法做以简单的介绍。在后面章节中所涉及的试剂名称,均给出几种命名法名称,如系统名、商品名、别名、简称等,以利于在查阅资料或使用试剂中避免因名称而引起的混乱。

1. 系统命名法

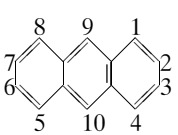
也即化学命名法。随着有机试剂的迅速发展,用于无机分析的新试剂层出不穷,新试剂的结构也更加复杂。尽管有机试剂应用在无机分析的各个方面,但试剂仍属有机化合物,因此有机试剂最基本的命名法是国际上一致采用的有机化合物系统命名法。即对其命名遵循"有机化学命名原则",与其他有机化合物命名别无二致,但因其结构复杂而其系统名也很复杂。

采用系统命名法命名时,其主要规则如下:

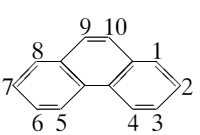
(1) 首先确定试剂的母体,然后以数字确定各取代基团在母体上的位置。有机试剂的母体除开链烃及其衍生物外,最常见的是苯、萘、菲、蒽以及一些杂环化合物。开链烃及苯环上各取代基位置以选用最小的数字为原则,而萘、菲、蒽及其他杂环上的取代基位置按下列规则排列:



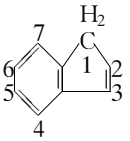
萘(naphthalene)



蒽(anthracene)

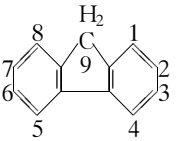


菲(phenanthrene)



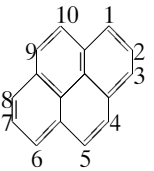
茚

(indene)



芴

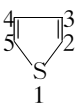
(fluorene)



芘

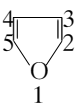
(pyrene)

杂环化合物上各取代基的位置从杂原子开始排列：



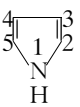
噻吩

(thiophene)



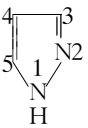
呋喃

(furan)



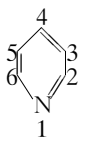
吡咯

(pyrrole)



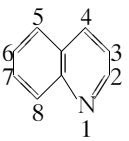
吡唑

(pyrazole)



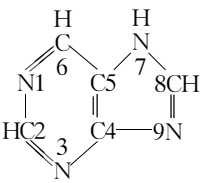
吡啶

(pyridine)



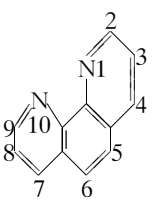
喹啉

(quinoline)



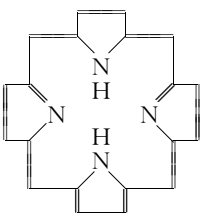
嘌呤

(purine)



菲咯啉（1,10 位）

(phenanthroline)



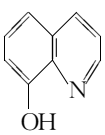
卟吩

(porphine)

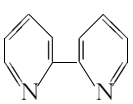
15－**冠**（醚）－5

(15－crown－5)

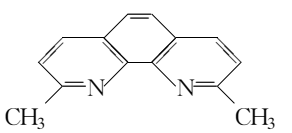
按上述规定下列试剂可命名为：



8－**羟基喹啉**

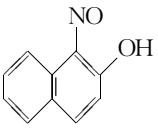


2,2′－**联吡啶**

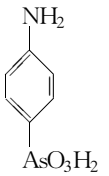


2,9－**二甲基**－1,10－**邻二氮菲**

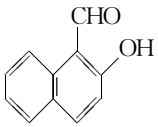
(2)当取代基为硝基(—NO_2)、亚硝基(—NO)、氨基(—NH_2)、烷基(—R)、卤素(—X)时,命名时取代基的名字放在母体前面。而羟基(—OH)、醛基(—CH=O)、酮基(>C=O)、羧基(—COOH)、磺基(—SO_3H)、胂基(—AsO_3H_2)、膦基(—PO_3H_2)等取代基则放在后面,称作酚、醛、酮、酸、磺酸、胂酸、膦酸等。例如:



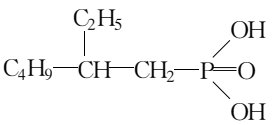
1-亚硝基-2-萘酚



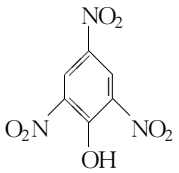
4-氨基苯胂酸



2-羟基-1-萘甲醛

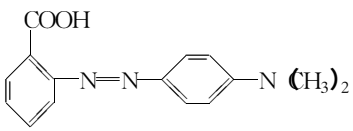


单-2-乙基己基膦酸



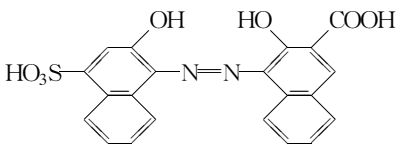
2,4,6-三硝基-苯酚

(3)当试剂为偶氮化合物时,则在偶氮基前后以数字表明两端偶联的位置,必要时在一端的取代基位置的数字上标记“′”符号,以示区别。例如:



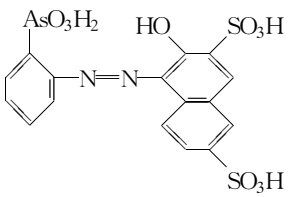
(4)

苯-2-甲酸-[(1′-偶氮)-4′-N,N-二甲基苯胺]



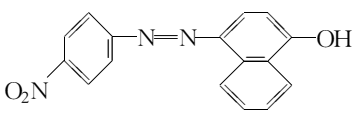
(5)

2-羟基-萘-4-磺酸-[(1′-偶氮)-2′-羟基萘-3-甲酸]



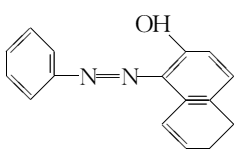
(6)

苯-2′-胂酸-[(1′-偶氮)-2-羟基萘-3,6-二磺酸]



(7)

4-硝基苯-[(1′-偶氮)-4′-萘酚]



(8)

吡啶-[(1′-偶氮)-2′-萘酚]

对偶氮化合物命名时，也可以偶氮为取代基放在母体前面命名。例如上例中各试剂也可命名为：

(A)：1－(4－二甲胺基苯－1－偶氮)－2－苯甲酸

(B)：2－羟基－1－(2－羟基－4－磺酸萘－1－偶氮)－3－萘甲酸

(C)：2－羟基－1－(2－苯胂酸－偶氮)－3,6－二磺酸萘

(D)：1－(4－硝基苯－1－偶氮)－4－萘酚

(E)：1－(2－吡啶偶氮)－2－萘酚

系统命名法的优点是由试剂的名称即可知道其组成和结构。但其主要缺点是当试剂复杂时名字往往很长，使用不便，同时没有突出试剂的特性和用途。在实际应用中较少使用系统名，但在一般手册和资料中往往均给出系统名。

2. 以试剂的特性和用途命名

为了克服系统命名法使用上的不便，并突出试剂的分析特性和用途。对有些试剂则可根据其用途的专属性进行命名。例如：

试剂名称	英文名对照	组成或系统命名
铝试剂	Aluminon	玫红三羧酸铵
铍试剂Ⅱ	Beryllon Ⅱ	8－羟基萘－3,6－二磺酸－(－偶氮－2′)－1′,8′－二羟基萘－3′,6′－二磺酸,四钠盐
钽试剂	Tantalon	N－苯甲酰－N－苯基羟胺
钛铁试剂	Tiron,Tifferon	二磺基邻苯二酚
钍试剂	Thorin,Thoron	苯－2′－胂酸－(′－偶氮－1)－2－萘酚－3,6－二磺酸
新铜试剂	Neocuproin	2,9－二甲基－1,10－邻二氮菲
铜铁试剂	Cupfferon	亚硝基苯胲胺
镓试剂	Gallion	2－羟基－3－氯－5－硝基苯－(－偶氮－2′)－8′－氨基－1′－萘酚－3′,6′－二磺酸
镁试剂	Magon	1－偶氮－2－羟基－3－(1,4－二甲基苯酰胺)－萘－1′－(1′－羟基苯－2′－磺酸)
镉试剂	Cadion	4－硝基苯重氮氨基偶氮苯
锌试剂	Zincon	2－羧基－2′－羟基－5′－磺基苯胂基苯
锆试剂	Zirconon	2－羟基－5－甲基－4′－偶氮苯磺酸

以试剂特性和用途来命名，虽然名称简单、明确，但从名称上不能知其组成和结构。同时，新试剂不断出现，相近和相似的名称愈来愈多，颇难区分。

3. 商品和习惯名称

一些有机试剂，在用做分析试剂以前便有了人们所习惯了的名称，作为有机试剂应用后，仍常常沿用其习惯名称。例如，茜素、安息香肟、甘油、水杨酸、双硫腙、甲基橙、甲基红、茜素红等试剂便是这样。特别是一些常用的指示剂和显色剂，往往是由有机染料演变来的，因此使用习惯名称更感到方便。

4. 英文名称缩写表示法

一些常用的有机试剂，由于系统命名的名称很长，在使用上和书写上都很不方便，于是人们

需要全本请访问 www.ertongbook.com