

贵金属分析进展

杨丙雨 主编

.25
7 11

西北大学出版社

贵金属分析进展

主编 杨丙雨
编者 程德润
施婉蓉

西北大学出版社

(陕)新登字011号

贵金属分析进展

主编 杨丙雨

编者 程德润 施婉蓉

西北大学出版社出版发行

(西安市太白路)

新华书店经销 西北工业大学印刷厂印刷

787×1092毫米 1/16开本 11印张 265千字

1993年12月第1版 1993年12月第1次印刷

印数: 1-1 000

ISBN7-5604-0649-1/O.35

定价 8.80 元

序

科技的进步，生产的发展，贵金属的需求量越来越大，这就推动了贵金属分析技术迅速发展。有关贵金属分析研究和应用的论文每年约以 600~700 篇的速度增长，这些文献涉及贵金属分析的各个领域，且散居在多种刊物和有关学术会议文集中。收集、整理、归纳、分类综述这些文献，是十分艰苦、细致、繁缛、严谨的工作。

近年来，除《分析实验室》杂志对贵金属分析在国内的进展情况定期发表评述外，许多学者或以贵金属元素为纲，或以分析、分离方法为纲，或以分析对象为纲，或以分析试剂为纲，或以新的分析技术为纲……发表了许多各具特色并有导向的评述和专题介绍文章。这对繁荣贵金属分析内容，传递科技信息，沟通科研和生产的联系，促进科研成果转化为生产力，无疑是非常有益的。

本书作者杨丙雨同志在贵金属分析第一线工作多年，深知广大基层分析工作者生产任务大，学习机会少，条件差，获得文献资料的困难。近年来他利用工余时间，收集了大量国内外文献，根据国情，撰写了多篇有关贵金属分析方面不同领域的综述和专题介绍，将其汇编成《贵金属分析进展》一书，填补了我国这方面的空白。该书介绍了贵金属分析方面一些新技术、新试剂、新成果，这对促进贵金属分析的发展、普及新成果、开拓新领域、启迪新思维、提供科技信息、加速科研成果迅速普及应用必将起到一定的积极作用。本书文字流畅，叙述深入浅出，结合我国基层分析工作者情况，易读易懂，是本书特色之一。本书除适用于广大第一线贵金属分析工作者外，还适用于从事贵金属科研、生产及有关科技人员参考。

中国科学院学部委员
西北大学终身教授
南京大学终身教授

1993年8月

前 言

我国建国前基本没有现代贵金属分析，建国后贵金属分析才从无到有，不断发展起来。80年代以前，有关贵金属分析在我国的研究应用情况已基本反映在蔡树型和黄超编写的《贵金属分析》一书中。改革开放以来，我国贵金属分析取得了长足的进展，这可从国内出版的有关贵金属分析的书籍和发表的论文数量看到进展的情况。

表1 贵金属分析译著

编著(译)者	书 名	出 版 社	出 版 年
ПлаксинИ.Н. (夏广智)	取样与试金分析	冶金工业出版社	1959
Bugbee E.E. (龚心若)	试金分析	地质出版社	1960
魏振久	矿石试金分析	冶金工业出版社	1960
龚心若	铂族金属分析	中国工业出版社	1965
高小霞等	铂族元素的极谱催化波	科学出版社	1977
蔡树型等	贵金属分析	冶金工业出版社	1984
张 帆等	贵金属分析中的有机试剂	科学出版社	1985
薛 光	金的分析化学	宇航出版社	1990
薛 光	泡沫塑料富集金	北京大学出版社	1990
杨 政	痕量金分析方法和金矿碎样技术	地质出版社	1992

除以上译著外，本书编者曾参与翻译《铂族金属和金的化学分析指南》(1965年初印，1988年再印)，《金的分析化学》(1975)，《银的分析化学》(1976)以及贵金属分析方面的许多论文；还编印了《金的分析化学文选》(1989)，《银的分析化学文选》(1990)等资料。这对推动贵金属分析事业的发展起到了一定的作用。

表2 不同年段论文发表的情况

年 段	1949~1966	1976~1981	1982~1986	1987~1989	1990~1992
文献篇数	~60	579	568	469	630
年均篇数	~4	96	113	156	210

由表2可以看出，从建国到1966年前的17年中，国内报刊上公开发表有关贵金属分析的论文约有60篇，其中包括部分译文，年均发表篇数不足4篇，说明当

时贵金属分析的落后状况。改革开放以来，贵金属分析获得了突飞猛进的发展。在1976~1992年的17年中，我国各类专业学术会议和刊物上共发表贵金属分析方面的研究和应用论文达2000多篇，年平均以100多篇的速度增加。这一期间，我国每年发表的贵金属分析论文数占全世界发表贵金属分析文献总数的 $1/5 \sim 1/4$ ，说明我国贵金属分析技术已步入世界先进行列，有些已处于世界领先地位。

为了反映80年代以来我国贵金属分析研究的主要成果，介绍国外贵金属分析的先进技术，我们编写了《贵金属分析进展》一书。本书为作者1985年后从不同角度对贵金属分析中涉及的新方法、新技术、新试剂或对单个贵金属元素的分离分析方法进行的综述和专题介绍，其中绝大部分已在国内有关刊物上发表，这次收入本书时，对所有内容进行了修订补充，文献截止1992年底。本书为读者提供了大量的文献信息，并对贵金属分析某一领域的研究发展方向提出了建议和导向，尽量全面反映我国分析工作者在该领域的贡献，但由于条件限制，难免有偏废和遗漏之处。

本书虽未全面论述贵金属分析进展情况，但已涉及贵金属分析的许多领域。如在分离富集方面，介绍了浮选分离技术、流动注射技术、液相色谱技术、螯合吸附剂及四氢硼酸钠的还原沉淀技术在贵金属分析中的应用情况；在微量分析方面，介绍了罗丹宁偶氮化合物、碱性染料、卟啉类试剂及金试剂测定贵金属的应用和研究情况；在痕量分析方面，介绍了催化光度法和化学发光法测定贵金属的情况；对高含量金的准确测定，介绍了库仑分析法；还对1989~1992年金分析测定在我国进展的情况进行了年评；最后还介绍了我国古代鉴定金银的方法，这对断承和借鉴优秀文化遗产，弘扬中华民族文化有一定的现实意义。

由于作者水平的限制，本书内容就有很大的局限性，贵金属分析的许多领域并未涉及，所介绍的领域也未必完整准确，旨在抛砖引玉，希望在贵金属分析方面，有更好的著作面世。

目 录

四氢硼酸钠及其在贵金属分析中的应用	1
一 制法及提纯.....	1
二 一般性质.....	1
三 化学分析特征.....	2
四 在贵金属分析中的应用.....	5
五 结束语.....	8
参考文献.....	8
浮选分离技术在贵金属分析中的应用	9
一 浮选分离的基本方法.....	9
二 影响浮选分离的主要因素	10
三 浮选分离贵金属的研究概况	14
四 结束语	16
参考文献	16
流动注射技术在贵金属分析中的应用	18
一 FIA的特点及基本方法	18
二 FIA在贵金属分析中的应用	19
参考文献	24
贵金属的液相色谱分析简况	26
参考文献	27
POLYORGS 型螯合吸附剂在贵金属分析中的应用	29
一 吸附剂的性质	29
二 分离贵金属的基本方法	30
三 影响富集贵金属的因素	30
四 复杂物料中贵金属的测定	33
参考文献	35
POLYORGS 型螯合吸附剂富集贵金属的新进展	36
一 吸附剂的合成	36
二 吸附剂的通性	37
三 富集贵金属的条件	38
四 富集测定贵金属	39
参考文献	40
磺基羧酚偶氮罗丹宁在贵金属分析中的应用	41
一 试剂的合成	41
二 试剂的性质	41

三 与金属离子的反应及应用	41
四 结束语	47
参考文献	47
贵金属分析的新试剂——罗丹宁双偶氮化合物	48
一 试剂的合成	48
二 试剂的性质	48
三 与贵金属的颜色反应	49
四 结束语	51
参考文献	51
叶啉类显色剂测定贵金属的现状	52
一 试剂的结构及特性	52
二 测定贵金属的叶啉类试剂	52
三 影响贵金属测定的主要因素	54
四 测定贵金属的现状	56
参考文献	58
金试剂测定贵金属的应用	60
一 试剂合成	60
二 试剂的性质与分析特征	60
三 影响贵金属测定的因素	60
四 共显色反应	62
五 应用	62
六 结束语	64
参考文献	64
催化动力学法测定痕量金的概况	65
一 测定痕量金的基本方法	65
二 测定痕量金的一些指示反应	65
三 影响测定金的主要因素	66
四 动力学法测定金的进展	68
五 结束语	71
参考文献	71
鲁米诺化学发光法测定贵金属的进展	73
一 Lm 的结构及分析特征	73
二 Lm 的合成及提纯	73
三 Lm 化学发光法的基本原理	74
四 Lm 化学发光的机理	74
五 Lm 测定贵金属的概况	75
六 结束语	76
参考文献	77

化学发光分析法测定金的进展	79
一 基本原理	79
二 发光试剂	79
三 影响因素	80
四 发光法测定金的进展	82
五 结束语	84
参考文献	85
库仑分析法测定金的进展	86
一 控制电位库仑法	86
二 库仑滴定法	87
三 测定金的其他库仑法	90
参考文献	91
碱性染料光度法测定银的进展	92
一 萃取光度法	92
二 荧光光度法	95
三 浮选光度法	95
四 “胶束”光度法	96
五 其他光度法	96
六 结束语	97
参考文献	97
碱性染料光度法测定金在我国的进展	99
一 我国测定金采用的碱性染料	99
二 测定金的基本方法	100
三 碱性染料光度法测定金	102
四 结束语	106
参考文献	107
碱性染料浮选光度法测定贵金属的进展	109
一 基本方法	109
二 分析条件选择	109
三 贵金属碱性染料浮选光度法	111
参考文献	114
碱性染料“胶束”光度法测定贵金属的进展	116
一 基本方法和灵敏度	116
二 “胶束”的作用	117
三 影响测定的主要因素	117
四 测定贵金属的进展	119
五 结束语	121
参考文献	121

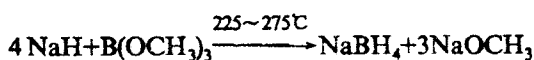
1989 年金分析测定在我国的进展	123
一 综述及专题介绍.....	123
二 试样处理.....	123
三 分离富集.....	123
四 测定方法.....	124
参考文献.....	130
1990 年金分析测定在我国的进展	132
一 综述及专题介绍.....	132
二 试样处理.....	132
三 分离富集.....	133
四 测定方法.....	134
参考文献.....	137
1991 年金分析测定在我国的进展	139
一 综述、专题介绍和会议论文.....	139
二 试样加工与处理.....	140
三 分离富集.....	141
四 分析测定方法.....	142
参考文献.....	146
1992 年金分析测定在我国的进展	148
一 综述及专题介绍.....	148
二 试样加工与处理.....	148
三 分离富集.....	148
四 测定方法.....	150
参考文献.....	154
试金石及其对贵金属的磨试	156
一 历史梗概.....	156
二 器材与试剂.....	157
三 应用范围及测试准确度.....	159
四 磨试方法.....	159
五 结束语.....	160
参考文献.....	160
我国古代鉴定金银的方法	161
一 物理鉴定法.....	161
二 化学鉴定法.....	163

四氢硼酸钠及其在贵金属分析中的应用

金属的四氢硼酸盐最早是 Stock 发现和研究的, 这反映在他的总结性专著中⁽¹⁾。此后 Schlesinger 和其同事们又进行了大量的工作⁽²⁾, 促进了这类化合物的发展, 广泛用于有机化学、无机化学、工艺化学等领域中, 其中较普遍的为四氢硼酸钠 (NaBH_4), 它在分析化学中的应用国外有不少报道^(3, 4), 国内则很少看到。现对 NaBH_4 的制法和性质及在贵金属分析中的应用作简要介绍。

一 制法及提纯

制取 NaBH_4 的方法很多, 较简单的是文献 (5) 的方法, 主要反应如下:



具体操作参看文献 (6, 7)。此法制得的 NaBH_4 纯度为 90~96%, 分析应用时必须提纯。最简便的提纯方法是在 NaOH 水溶液中重结晶⁽⁸⁾, 即把 NaBH_4 的粗制品在 36°C 下溶于 1 mol/L NaOH 溶液中至饱和。然后在氩气或其它惰气气氛下迅速滤去热溶液中的不溶杂质, 得到的透明无色溶液于 $2 \sim 4^\circ\text{C}$ 下静置 $12 \sim 14 \text{ h}$ 使其重结晶。把沉出的结晶在惰性气流下滤出, 用少量异丙醇洗涤 $4 \sim 5$ 次。得到 NaBH_4 置于旋转蒸发器中, 在室温下真空蒸发 $30 \sim 40 \text{ min}$, 以除去异丙醇和部分结晶水。然后升温至 100°C , 保持 $1.5 \sim 2 \text{ h}$, 以除去剩余结晶水, 即得 NaBH_4 纯品。作为商品出售的 NaBH_4 目前有两种形式, 一种为含 98% NaBH_4 粉

末或片剂, 另一种为含 12% NaBH_4 的 40% NaOH 水溶液 (商品名为 Vensil)。

二 一般性质

NaBH_4 是白色结晶状, 密度 1.074, 立方晶系, 400°C 分解, 有吸湿性, 在干空气中稳定, 在湿空气中分解, 有很强的还原性。是明显的盐型 (离子型) 化合物, 含有由 Lewis 碱 H^- 与酸 BH_3 键合成的配阴离子 BH_4^- 。 BH_4^- 离子为正四面体, $\text{B}-\text{H}$ 键距为 $0.1255 \pm 0.002 \text{ nm}$ 。根据 BH_3 和 H^- 生成 BH_4^- 离子, 计算其形成热、焓变化和自由能分别为: $\Delta H_{298}^\circ = -316.1 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S_{298}^\circ = 105.6 \text{ J/mol}$; $\Delta F_{298}^\circ = -280.5 \text{ J/mol}$ 。由此可以看出 BH_4^- 有较高的稳定性。 NaBH_4 在碱溶液中很稳定, 在中性溶液中微分解, 而在酸性溶液中迅速水解。在水中的溶解度与温度有关:

温 度 $^\circ\text{C}$	0	25	60
溶解度 (g/100 g 水)	25	55	88.5

NaBH_4 的一些物化性质数据如下:

热稳定性	400°C
分解热	-90.4 kJ/mol
溶解热 (25 $^\circ\text{C}$ 水)	-2.97 kJ/mol
热容 (25 $^\circ\text{C}$)	$86.9 \text{ J/mol}^\circ\text{C}$
晶格能	-703.4 kJ/mol
折射率	1.574

三 化学分析特征

1 在水中的稳定性

NaBH₄ 水溶液的稳定性与溶液的 pH、浓度、碱浓度、温度、时间诸因素有关。溶于水时部分水解并随着 pH 升高，升高值与其初始浓度有关。在常温下放出氢，先快后慢，因形成碱性偏硼酸根离子 (BH₄+2H₂O → BO₂⁻+4H₂) 而使溶液 pH 升高，对水解作用有抑制作用。文献〔3〕曾对不同纯度的 NaBH₄ 在碱溶液 (0.01~4.0 mol/L NaOH) 中于室温 (21±1℃) 下随时间变化的情况进行研究，结果见图 1。

由图可知，工业制剂的稳定性比纯试剂的稳定性差，这是因杂质对分解起催化作用

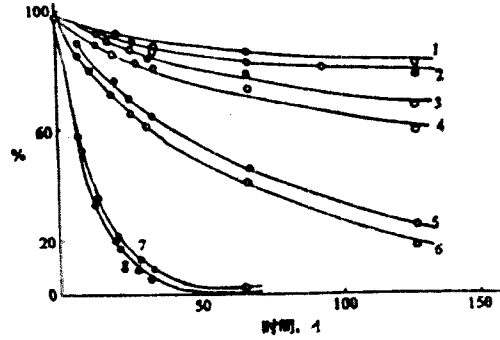


图 1 21±1℃时纯度与时间的关系

曲线 1, 3, 5, 7 为重结晶 NaBH₄;

2, 4, 6, 8 为工业 NaBH₄

(曲线 1, 2 是在 2.38; 3, 4 是在 1.04; 5, 6 是在 0.12; 7, 8 是在 0.012 mol/L NaOH 中)

所致。

四氢硼酸钠在水溶液中的稳定度与碱浓度和温度的关系见表 1。

表 1 温度、OH⁻ 浓度对稳定度的影响 (加热速度为 5℃/min, C_{BH₄}⁻ = 0.15 mol/L)

级 别	C _{OH⁻} mol/L	C _{BH₄} ⁻ 为原浓度的百分率 (%)				
		20	40	60	80	100 (°C)
工业制剂	0.1	100	96.9	92.3	89.2	84.6
	0.5	100	100	100	99.6	91.2
	1.0	100	100	100	100	100
重结晶制剂	0.1	100	100	99.8	97.6	95.2
	0.5	100	100	100	100	99.0
	1.0	100	100	100	100	100

在硼酸盐缓冲溶液中的稳定性，文献〔9〕用下述方程描述：

$$\lg \tau_{1/2} = \text{pH} - 0.032 t - 7.19$$

式中 $\tau_{1/2}$ 为半变化期， t 为温度℃。用此式作图即可确定 BH₄⁻ 在溶液中的变化情况。其稳定性与杂质催化作用有一定关系，文献〔10〕给出在杂质存在下 NaBH₄ 水溶液中有效氢释出一半的时间 (表 2)。文献〔3〕还提出催化分解 BH₄⁻ 的一些近期研究工作。

BH₄⁻ 离子与水作用是一个复杂的过程，

表 2 释出一半有效氢的时间

杂质	时间 (min)	杂质	时间 (min)
FeCl ₃	38	PdCl ₂	8.0
CoCl ₃	9	OsO ₄	18.5
NiCl ₃	18	IrCl ₄	28
RuCl ₃	0.3	H ₂ PtCl ₆	1
RhCl ₃	0.3		

其水解反应分级进行并能生成许多中间产物，如 B₂H₆、BH₂OH、BH(OH)₂、

BH_3OH^- 、 $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$ 、 $\text{BH}(\text{OH})_3^-$ 等。

2 在非水介质中的状态

因 NaBH_4 为离子型化合物，所以它易溶于极性溶剂中，难溶于非极性溶剂中。它的溶解度与溶剂的介电渗透性有关（溶解度见表 3^(3, 7)）。

表 3 NaBH_4 在各种溶剂中的溶解度

溶剂	沸点 °C	溶解 °C	溶解度 g/100g 溶剂
液氨	-33.3	25	104
甲胺	-6.5	-20	27.6
乙胺	16.6	17	20.9
丙胺	48.7	28	9.7
异丙胺	34.0	28	6.0
丁胺	77.8	28	4.9
乙二胺	118	75	2.2
环己胺	134	28	1.8
苯胺	184	75	0.6
吡啶	115.3	25	3.1
乙睛	82	28	0.9
甲醇	64.7	20	16.4 (反应)
乙醇	78.5	20	4.0 (反应)
异丙醇	82.5	20	0.25
四氢糠醇	177	20	0.88
二甲基二丙醇	82.9	25	14
四氢呋喃	65	20	0.11
二甲基甲酰胺	153	20	0.1
二甲亚砜		25	18
甲醚	-24.5		5.8
乙醚	34		不溶解
二缩乙二醇二甲醚		25	不溶解
乙二醇二甲醚	85	0	5.5
二乙二醇二甲醚	162	0	2.6
三乙二醇二甲醚	216	0	0.8
四乙二醇二甲醚	275	0	1.9
		50	6.5
		50	8.4
		50	8.5
		50	8.7
		50	8.4

乙二醇二甲醚和聚乙二醇二甲醚是 NaBH_4 的特效溶剂，随着温度的升高溶解度增加，当增至一定量时，又随着温度的升高而下降（见图 2）。

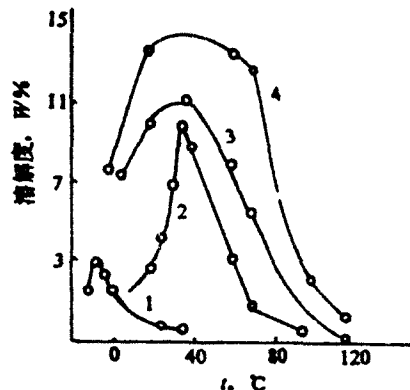


图 2 溶解度与温度的关系

- (1. 乙二醇二甲醚, 2. 二乙二醇二甲醚, 3. 三乙二醇二甲醚 (3), 4. 四乙二醇二甲醚)

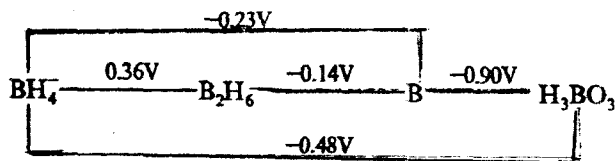
文献〔8〕研究了它在二氧六环-水混合溶液中的行为，认为有水存在， BH_4^- 的水解速度和在纯水中一样。他还研究了 BH_4^- 在水-乙醇和水-甲醇中的稳定度下降，是因为它除了水解反应外，还有被醇氧化的反应。文献〔11〕研究表明： NaBH_4 在含水和二硝基酚的二甲亚砜溶液中的分解速度比在水中还快。认为有 3% 水存在时， NaBH_4 在二缩乙二醇二甲醚中比较稳定⁽¹²⁾。

3 在水溶液中的反应能力

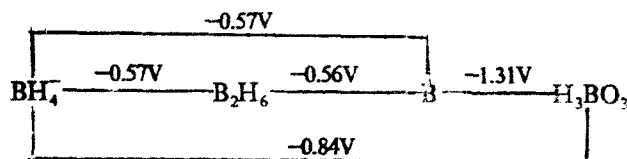
NaBH_4 具有很强的反应能力，但受溶剂介质的影响。因通常的化学反应是在水溶液中进行，所以这里只讨论它在水介质中的反应性能。根据 BH_4^- 在水介质中的热力学函数值和硼酸的电离常数，计算了有 BH_4^- 参与的体系的还原电位⁽¹³⁾（见下页）。

由此可见， BH_4^- 在很宽的 pH 范围内为活性还原剂，有可能用于各种氧化还原过程中。用 NaBH_4 还原金属离子，一部分可还原成元素状态，一部分则不能。前者有铁、钴、镍、银、金、铂族金属、硒、镉、汞、

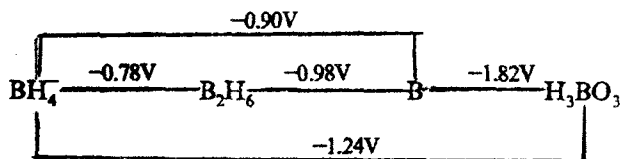
酸性介质:



中性介质:



碱性介质:



铅、铋、铜、锡、锑、砷、碲。后者有碱金属和碱土金属、铍、镁、镧和稀土元素、钛、锆、铪、铌、钽、铟、铊、铝、镓、铷系元素。有些元素除形成单质沉淀外，还可形成硼化物沉淀，如 $6\text{Fe} \cdot \text{B}$ 、 $2\text{Co} \cdot \text{B}$ 、 $2\text{Ni} \cdot \text{B}$ 、 Co_2B 、 Ni_2B 、 Ni_3B 等。在 0°C 时与 CuSO_4 反应，则生成 Cu 与 CuH 混合物。有些元素 (Sn 、 Se 、 Te 、 Ge 、 Sb 、 As) 的化合物与 NaBH_4 反应，可生成这些元素的挥发性氢化物，同时还生成 Sn 、 Se 、 Te 、 Sb 、 As 的单质沉淀。与 Co(II) 、 Ni(II) 、 Cu(II) 、 Pd(II) 、 Pt(II) 的氯化物在叔膦存在下反应时，可生成一价金属的配合物。利用这些性质，就可分离和富集元素。 NaBH_4 的氧化还原反应与介质的 pH 有关， pH 低反应速度快， pH 高反应速度慢。

4 固相反应

无溶剂存在下，当加热时， NaBH_4 可还原各种镍、铬、钨、钴、钨的化合物，根据反应物的性质可生成金属硼化物 (Ni_2B 、 CoB_2 、 CrB_2) 和金属单质 (Mo 、 W)。温度不高时， NaBH_4 与 V_2O_5 反应，可生成 V_2O_3 。与硫反应时可生成 NaBS_2 或 NaBH_2S_2 型化合物。 NaBH_4 的固相反应，似可用于矿

石的熔样、难溶物质的转化、贵金属试金分析等方面，但其研究甚少有待开发。

5 金属离子反应的灵敏度和选择性

NaBH_4 对某些金属离子的反应比较灵敏，有可能用于定性分析和微量测定中。在 $\text{pH} 1 \sim 3$ 的溶液中，与各种金属离子反应情况列于表 4。为了提高还原金属离子的选择性，

表 4 与离子反应的灵敏度

离子	检出限量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	离子	检出限量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)
Pb (I)	1	Ag (I)	5
Sb (III)	84	Au (III)	10
Bi (III)	2	Rh (III)	10
Fe (III)	1	Pd (II)	10
Sn (II)	100	Pt (IV)	20
Cd (II)	10	V (V)	250
Co (II)	1	Mo (VI)	200
Ni (II)	1	Re (VII)	100
Cu (II)	10	Os (VIII)	50
Hg (II)	1	As (III)	50
Hg (I)	10	W (VI)	20

表5 BH₄⁻与配位离子的反应

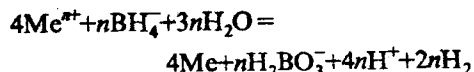
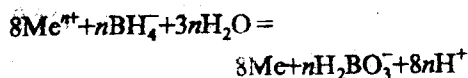
中心原子	配位基	留在溶液中离子	沉淀
Co, Ni, Cd, Ag, Au, Cu, Pt族	NH ₃	Ni, Cd, Ir(III)	Cu, Co, Ag, Au, Pt族
Co, Ni, Cd, Cu, Hg, Sn, Ti, Fe, Mo, W, Ag, Au, Pt族	EDTA	Co, Ni, Cd, Ti(III), Sn(II), Fe(II), Ir(III)	Cu, Hg, Mo(V), W(IV), Ag, Au, Pt族
Fe, Ag, Au, Pt族	二甲基乙二肼	Fe(II), Ir(III)	Ag, Au, Pt族
Fe, Re, Ag, Au, Pt族	SCN ⁻	Re(V), Fe(II), Ir(III)	Ag, Au, Pt族
Fe, Pb, Co, Ni, Cu	CH ₃ COO ⁻	Fe, Pb	Co, Ni, Cu
Fe, Cd, Cu	CN ⁻	Fe, Cd	Cu
Sn, As, Sb, Pt族, Te, Se, Ag, Au	OH ⁻	Sn, As, Sb, Te, Se	Pt族, Ag, Au
W, Mo, Fe, Pb, Cu	柠檬酸根	Mo, Fe	W(IV), Pb, Cu
Fe, Pb, Cu	酒石酸根	Fe	Pb, Cu
Ir(IV), Rh(III)	Cl ⁻	Ir(III)	Rh
Ir(IV), Rh(III)	丙酮肼	Ir(III)	Rh

可向溶液中加入不同的配合剂(见表5)。

由表4和5可知,利用NaBH₄的还原性质,可建立一些分离和测定元素的方法,有关分析应用可参看文献(3)。此外,它能还原许多有机基团,故可测定醛、酮、醌、羧基等基团。

四 在贵金属分析中的应用

NaBH₄可作为贵金属分析的组试剂,在贵金属分析中,主要作为还原剂分离和富集贵金属,继而后用已知的化学法或仪器法进行测定。其反应式如下⁽¹⁷⁾:



NaBH₄作为滴定剂直接对贵金属滴定分析或在动力学分析法中作为测定微量贵金属的指示物质,则非常有限,但后者是有发展前途的方法。

文献(26)试验了NaBH₄还原1g贵金属所需的量(表6)。

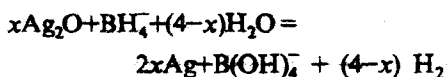
表6 还原1g贵金属所需NaBH₄的量

金属离子	理论需要量, g (ml)	
	Vensil	NaBH ₄ 粉末
Au (I)	0.20 (0.143)	0.0245
Ag (I)	0.365 (0.260)	0.0447
Pt (IV)	0.808 (0.576)	0.0990
Pd (II)	0.741 (0.528)	0.0908
Rh (III)	1.150 (0.821)	0.141
Ir (IV)	0.820 (0.584)	0.100

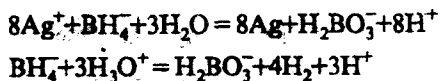
注:实际需要量为理论量的1.1倍(在碱性介质中)和~2.0倍(在酸性介质中)。

1 银和金

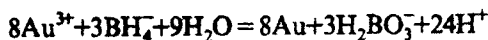
在水溶液中,用NaBH₄可使银还原成金属,还原与介质酸度和配位基的性质无关。在1mol/L NaOH溶液中,氧化银还原成金属时不析出氢,在pH11~14范围内的反应:



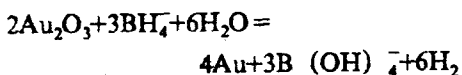
当 $\text{pH} > 13.5$ 时, 式中 $x=4$, 介质碱性低时, 则 $4 > x > 2$. 在 $\text{pH} < 10$ 介质中, 与 Ag_2SO_4 反应时有氢析出, 当还原完成后仍有氢析出. 这是因反应中生成的 H^+ 而促使 BH_4^- 分解所致. 可用反应方程式表示:



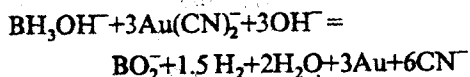
NaBH_4 还原 $\text{Au}(\text{III})$ 可得到纯金, 还原反应与金的配位基无关, 反应可在 0.1 mol/L HCl 、 H_2SO_4 、弱酸性、中性、弱碱性、 $0.5 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ NaOH 溶液中进行⁽¹⁴⁾:



新沉出的金, 可催化分解 BH_4^- , 还能吸附因 BH_4^- 水解而析出的氢. 所以, 在上述反应中, 同时有几个反应进行, NaBH_4 的耗量要比上述反应式中的计量多. 在强碱溶液 (5 mol/L NaOH) 中还原金的氢氧化物或氧化物时, 有氢析出⁽¹⁵⁾:



常温下 NaBH_4 与 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 在 0.2 mol/L KOH 中无反应, 当加热至 40°C 时, 才有金析出⁽¹⁶⁾. 因这时 BH_4^- 部分水解生成 BH_3OH^- , 有下面反应发生:



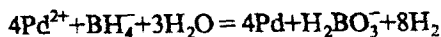
银与金就是基于以上还原反应与有些元素分离后以重量法测定. 还原溶液中加入配合剂可增加还原金银的选择性. 如在氨性介质中可使 Au 、 Ag 从 Co 、 Ni 、 Ir 中沉出; 有 EDTA 存在时, 可从 Co 、 Ni 、 Cd 、 Ti 、 Sn 、 Fe 、 Ir 中分出 Ag 和 Au . 在 $\text{pH} > 12$ 的碱性溶液中, 可使 Ag 和 Au 沉出, 这时 Sn 、 As 、 Sb 、 Te 、 Se 留在溶液中. 有硫氰化物存在, 可从 Re 和 Fe 中分出贵金属. 在所有情况下, Ag 和 Au 均能定量分离, 不过在

柠檬酸溶液和六氰铁酸盐溶液中沉淀 Au 时, 需加热至 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 并保持 $2 \sim 12 \text{ h}$ 才使 Au 沉淀完全.

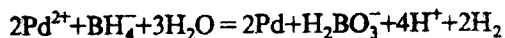
用 NaBH_4 碱性溶液以电位法直接滴定 AgNO_3 效果不佳. 但在二甲基甲酰胺中滴定, 则结果令人满意.

2 钯和铂

NaBH_4 与氯化钯在 $\text{pH} 0 \sim 10$ 的溶液中反应时, 可看到溶液立即变黑, 然后有金属钯沉出, 反应式为⁽¹⁷⁾:



或者为



这时沉出的钯中含硼 3%, 但加热还原时可降低硼含量, 能以重量法测定钯. 在 $\text{pH} > 12$ 的溶液中沉淀钯, 则不含硼. EDTA 、羟胺、乙酸盐、碘化物、氨、乙二醇等存在下, NaBH_4 沉淀钯时反应进行缓慢, 为使反应进行完全, 应热至 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 并保持 $30 \sim 40 \text{ min}$.

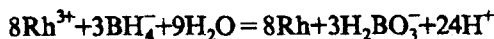
在 $\text{pH} 0 \sim 10$ 的溶液中 NaBH_4 与铂化合物的反应与还原钯时一样. 生成的粉末状铂中吸附有氢并夹杂有硼. 在强碱溶液中还原铂时无氢析出. 在热沸溶液中沉淀铂时, 可减少硼含量, 沉淀能较好的凝聚.

用 NaBH_4 以重量法测定铂和钯时, 加入 EDTA 可消除 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cd 、 Sn 的影响. 在盐酸、硫酸、硝酸溶液中还原, 均可得到准确结果. 当用它富集铂、钯、铑总量时^(14, 18), 可用 MnO_2 作凝聚剂. 在室温下于 $\text{pH} 4 \sim 10$ 时进行还原, 为使沉淀较好凝聚, 沉淀后应加热至 $60 \sim 70^\circ\text{C}$. EDTA 、乙酸盐、羟胺、乙二醇、氨存在下均可进行还原富集.

在氨性介质中, NaBH_4 可从镍和镉中分出铂和钯. 在乙酸盐溶液中, 能从铁和铅离子中分出铂和钯. 在 $\text{pH} > 13$ 的强碱介质中, 可从锡、砷、碲、硒中分出铂和钯.

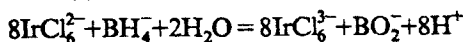
3 铑和铱

NaBH_4 与氯化铑(III)在 pH1~3 的溶液中反应, 有金属铑沉淀生成, 其中夹杂有硼并吸附大量氢, 反应中溶液的 pH 下降。



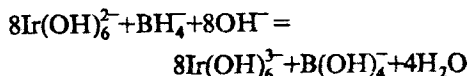
在碱性溶液 (0.1~1.0 mol/L NaOH) 中的反应与组分浓度、pH、温度有关, 当其大大过量时, 还原反应在 1~2 min 内即可完成, 生成沉淀凝聚快易过滤, 可用重量法测定铑。温度低 (0~10℃) 时, 则不能定量还原铑(III), 因此时铑(III)生成氢氧配合物。

NaBH_4 与 Ir(IV) 的酸性溶液反应时, 不能生成沉淀, 因在 HCl、 H_2SO_4 、 HClO_4 介质中, 还原只能进行至 Ir(III)⁽¹⁹⁾。



有过量 NaBH_4 存在时, 加热至 80~90℃, 保持 40~60 min, 仅有部分金属铱生成。

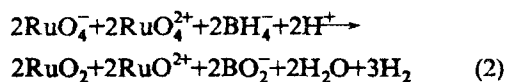
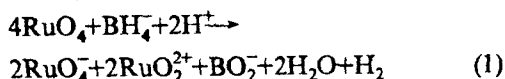
在碱性介质中反应时, 有部分 $\text{Ir}(\text{OH})_4$ 沉淀生成, 无氢析出。



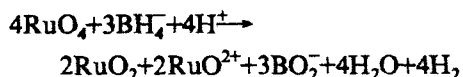
但在铁盐、钴盐或镍盐存在下, 与铱的氯化物或硫酸盐反应时, 铱全部被还原成金属⁽¹⁹⁾。在 pH3~11, 温度 60~70℃ 时, 10~15 min 即可完成反应, 该法用于重量法测定铱。为了分离铑和铱, 先把它们转变成高氯酸盐, 在丙酮脲存在下用 NaBH_4 还原, 铑以金属形式沉淀而铱留在溶液中, 分离也可在 1~4 mol/L HCl 或 H_2SO_4 溶液中进行, 但溶液中不应有配位试剂存在, 这时 Ir(IV) 只能还原成 Ir(III), 不共沉淀。

4 钌和铱

在 0.5~2 mol/L H_2SO_4 溶液中, NaBH_4 与 RuO_4 的反应是分阶段进行的⁽²⁰⁾。



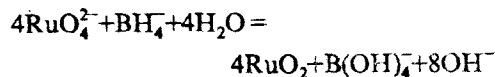
合并 (1) 和 (2) 得:



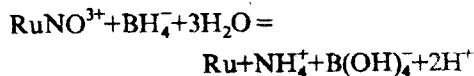
在 pH1~10 的溶液中, 反应进行快速⁽²¹⁾, 可生成二氧化钌的二水合物, 能作为称量形以重量法测定钌。



钌在 pH>10 的溶液中稳定, 在 1 mol/L NaOH 溶液中 RuO_4^{2-} 能还原至 RuO_2 , 且无气体析出⁽²¹⁾。



当碱度增至 2 mol/L NaOH 时, 反应速度变慢, 一昼夜内只能生成约 20% 钌(IV), 当增加 NaBH_4 量和提高温度时, 反应可继续进行, RuO_2 可还原至金属钌。在 1 mol/L NaOH 溶液中, $\text{RuNO}(\text{OH})_3$ 可还原到金属状态。



OsO_4 与 NaBH_4 既可在强酸溶液, 又可在强碱溶液中进行反应, 能生成一系列不同价态的铱离子, 但最终产物均为 $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽²²⁾。

在 0.1~5 mol/L H_2SO_4 溶液中还原 OsO_4 时, 可立即生成 OsO_2 的悬浮胶体溶液⁽²²⁾。加热溶液至 90~100℃ 并保持 1~2 h 后, 沉淀可完全凝聚沉下。在稀盐酸溶液中进行还原时, 可立即生成 $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 它是重量法测定铱的称量形。

NaBH_4 的碱溶液 (0.1~2.0 mol/L) 可电位滴定 OsO_4 的碱溶液 (0.1~4.0 mol/L), 等当点时电位突跃明显, 测定准确度高。方法可用于天然对象和工业对象中铱的测定^(23, 24)。一定量的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 ReO_4^- 、 VO_3^- 、 WO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} 、 TeO_4^{2-} 、 SeO_4^{2-} 、 RuO_4^{2-} 不干扰测定。