

47

$4d^{10}5s^1$

Ag

107.868

银的分析化学文选

孙国学 杨丙雨编

江苏工业学院图书馆
藏书章

国家黄金管理局长春黄金研究所

1990

银的分析化学文选

出版: 长春黄金研究所

印刷: 西开电脑印刷厂

1990年12月

编者的话

《银的分析化学文选》是已出版的《金的分析化学文选》的姊妹篇，其选编宗旨、选编方法和收录内容与《金的分析化学文选》相似。国内公开发表有关银的分析测试论文明显少于金的分析测试论文，收录论文截止 1989 年底，入选的论文篇数约占已发表论文篇数 $1/3$ 。但筛选取舍难免有误，请专家和读者指正。编者在此对入选论文的作者表示感谢，由于你们的辛勤劳动，促使了本书的面世。对未入选论文的作者表示歉意，由于篇幅限制和编者的取舍失误，使许多优秀论文没有选入。

本书原打算 1990 年春出版，后因经费等问题直拖至年底出版，请读者鉴谅。对本书选编出版表示关心、支持、鼓励和帮助的领导和同志们，编者深表感谢。

1990 年 12 月于西安

目 录

定性检出与分离富集

银族阳离子快速分析法[中国科学, 1950, 1(2-4), 337]	(1)
3-甲氧基-4-羟基亚苄罗丹宁用作银离子试剂[化学学报, 1954, 19(1), 53]	(3)
新撒尔瓦散用作银试剂[化学学报, 1955, 21(4), 412]	(5)
银的分离与测定[黄金, 1985, 6(2), 57]	(8)
金银的分离富集[冶金分析, 1987, 7(4), 64]	(15)
纯银的分析[分析试验室, 1988, 7(1), 44]	(19)
用石油硫醚(PS_{501})从硝酸介质中萃取银的研究[黄金, 1985, 6(5), 60]	(22)
碳酸丙烯酯萃取银[贵金属, 1989, 10(2), 9]	(29)
整合树脂研究—以聚硫醚为主链的条状多乙烯多胺型整合树脂的合成及其吸附性能 [科学通报, 1988, (14), 1079]	(33)
用巯基棉分离微量金属的研究 1 银的分离条件探讨[分析试验室, 1985, 4(2), 16]	(36)
应用负载碳粉富集分离痕量银[痕量分析, 1985, (3,4), 126]	(37)

滴定法

铅阳极泥及浸出渣中高含量银的测定[有色矿冶, 1988, (2), 56]	(40)
Pt-Pd-Ag-合金中钯和银的测定方法[贵金属, 1987, 8(4), 41]	(43)
分光光度滴定法测定痕量银[痕量分析, 1985, (3,4)]	(44)
铜铅锌矿中银的测定—罗丹宁萃取滴定法[理化检验, 1976, 12(6), 18]	(46)
对二甲氨基苯叉绕丹宁萃取滴定法测定矿石中微量银[分析试验室, 1983, 2(5)]	(51)
铅锌矿石中银的双硫脲直接萃取滴定法[分析试验室, 1986, 5(9), 63]	(52)

比色法和分光光度法

铅锌矿中痕量银的比色测定[化学世界, 1956, 11(4), 180]	(53)
铜银合金中银的快速分析[理化检验, 1984, 20(6), 50]	(56)
微量银的快速分析[理化检验, 1974, 10(5), 20]	(57)
双硫脲—乳化剂 OP-10 双波长分光光度法测定痕量银[冶金分析, 1984, 4(1), 1]	(59)
钯中银的分离与测定[理化检验, 1982, 18(3), 36]	(62)
银的高灵敏增溶光度法测定[化学试剂, 1984, 6(6), 347]	(64)
乳化剂 OP-TMK 分光光度法测定银[郑州大学学报, 1985, (2), 59]	(67)
银(I)—磺代米蚰酮-OP 体系的分光光度法研究[地质实验室, 1984, 2(1), 56]	(70)
磺代米蚰酮乙醇—水溶液比色测定氯化物溶液中银[分析化学, 1984, 3(7), 40]	(72)

硫代米蚰酮-吐温-80 分光光度法测定废水中微量银[分析试验室, 1986, 5(10), 25]	(75)
矿石中银的 TMK 光度测定法[冶金分析, 1989, 9(4), 55]	(76)
利用 4,4'-二(二乙氨基)苯硫酮和 Triton X-100 分光光度法测定银	
[北京大学学报, 1985, (6), 21]	(78)
在非离子表面活性剂存在下银与 TEDAT 显色反应的研究[冶金分析, 1986, 6(3), 13]	(82)
非离子表面活性剂存在下以 4,4'-四乙基二胺二苯甲硫酮分光光度测定微量银	
[痕量分析, 1985, (3,4), 150]	(84)
银与碘化物和罗丹明 B 在水溶液中显色反应的研究[分析化学, 1983, 11(9), 641]	(86)
碘化物-罗丹明 B-银离子缔合物测定铅基合金中银[冶金分析, 1984, 4(5), 12]	(89)
银碘络阴离子与亮绿水相缔合显色反应的研究[地质实验室, 1986, 2(1), 39]	(92)
在阴离子表面活性剂存在下以 2-(5'-氯-2'-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺分光	
光度测定银[化学学报, 1982, 40(2), 251]	(94)
在非离子表面活性剂存在下用 5-C1-PADAB 光度法测定矿石中银	
[分析化学, 1984, 12(1), 61]	(98)
在阴、非离子表面活性剂 AES 存在下 Ag^+ 与 5-C1-PADAB 显色反应的研究	
[杭州大学学报, 1985, 12(3), 359]	(100)
新显色体系的研究 II, $Ag(I)$ -3,5-C1 ₂ -PADAT-SDBS-Triton X-200 体系	
[分析化学, 1985, 13(3), 205]	(103)
5-Br-PADAP 光度法测定黄铁矿中微量银[岩石矿物及测定, 1985, 4(1), 84]	(107)
双波长分光光度法测定微量银的研究[长春地质学院学报, 1988, 18(3), 357]	(109)
银-5-Br-PADAP-三乙醇胺-十二烷基硫酸钠多元络合物显色反应的研究	
[分析化学, 1986, 14(1), 50]	(112)
$Ag(I)$ -phen-TPPS ₄ 水溶液体系中显色反应的研究[分析化学, 1989, 17(3), 204]	(115)
$Ag(phen)_2^+$ -溴邻苯三酚红非离子表面活性剂分光光度测定银[贵金属, 1989, 10(2), 41]	(118)
泡沫浮选-分光光度测定水中微量银离子[吉林大学学报, 1988, (4), 79]	(121)
曲通 X-305-曙红-邻菲罗啉多元络合物分光光度法测定银[分析化学, 1983, 11(2), 130]	(125)
十五烷基磺酸钠-曙红-银-邻菲罗啉光度法测定镁合金中微量银[理化检验, 1986, 22(1), 24]	(127)
分光光度法测定银氰电镀液中的含银量[理化检验, 1983, 19(2), 11]	(129)
银-1, 10-菲罗啉-曙红-十六烷基三甲基溴化铵多元络合物显色反应的研究	
[分析化学, 1989, 17(5), 450]	(131)
$Ag(I)$ -镉试剂 A-吐温-80 体系[分析化学, 1983, 11(7), 524]	(133)
吐温 80-镉试剂 2B 高灵敏度分光光度法测定微量银[兰州大学学报, 1983, 19(化学增刊), 97]	(135)
银(I)-镉试剂 2B-OP 胶束增溶光度法测定纯银及铅基合金中银	
[分析试验室, 1986, 5(5), 59]	(138)
以银-1,10-菲罗啉-镉试剂三元络合物萃取光度法测定痕量银	
[分析化学, 1983, 11(3), 221]	(140)
纸上吸光光度法研究 II, 双波长吸光度差值法测定水中痕量银	
[河北大学学报, 1985, (2), 37]	(142)
废水中银的流动注射-吸收光度法测定[黄金, 1989, 10(2), 38]	(148)

喹哪啶红萃取比色测定银[分析化学, 1974, 2(6), 418]	(151)
用新铜试剂-甲基橙萃取分光光度法测定微量银[分析化学, 1983, 11(4), 279]	(156)
电解银中银的测定方法的改进[理化检验, 1984, 20(6), 19]	(158)
银-邻菲罗啉-荧光桃红 B 胶束增溶分光光度法测定微量银[贵金属, 1986, 7(1), 29]	(159)
用新亚铜灵和荧光桃红光度法测定银[兰州大学学报, 1983, 19(1), 65]	(162)
用 4, 4'-二硝基偶氮氨基苯分光光度测定微量银[化学试剂, 1983, 5(6), 370]	(167)
萃取-分光光度测定微量银[矿冶工程, 1984, 4(1), 48]	(171)
2,2'-二氯-4,4'-二硝基重氮氨基苯与银的分光光度研究及其分析应用 [分析试验室, 1985, 4(11), 11]	(175)
3,6-二氯-2',4',5',7'-四溴荧光素光度法测银的研究[化学试剂, 1987, 9(4), 235]	(179)

催化光度法

催化动力光度法测定水中痕量银—银(I)- α, α' -联吡啶-过硫酸钾-还原型酚酞体系

[痕量分析, 1985, (3,4), 56]	(181)
催化光度法测定痕量银[贵金属, 1987, 8(3), 38]	(185)
催化光度法测定痕量银[分析化学, 1988, 16(2), 138]	(188)
动力学分析法研究 II, 过硫酸钾-银(I)-溴酚蓝体系催化光度法测定痕量银 [分析化学, 1988, 16(10), 927]	(191)
污水中痕量银的催化动力光度测定法[冶金分析, 1987, 7(2), 16]	(193)
催化光度法测定化探样中痕量银—($S_2O_8^{2-} + Mn^{2+}$)体系[分析试验室, 1986, 5(10), 14]	(195)
利用银对锰(II)的催化效应测定痕量银[冶金分析, 1987, 7(1), 68]	(197)
催化动力学法测定矿石中微量银[冶金分析, 1989, 9(1), 52]	(197)
催化动力学法测定高纯碳酸锂中痕量银[分析试验室, 1988, 7(8), 22]	(199)
利用 Ag(I)对过硫酸铵氧化还原型罗丹明 B 的催化效应光度法测定痕量银 [分析试验室, 1988, 7(2), 18]	(201)
利用新的指示反应催化光度测定痕量银[高等学校化学学报, 1986, 7(9), 783]	(203)
利用催化与阻抑作用光度法测定银[贵金属, 1988, 9(2), 41]	(205)
痕量银的催化光度测定法[分析试验室, 1988, 7(4), 20]	(208)
催化分光光度—流动注射分析法测定痕量银[痕量分析, 1986, (4),]	(210)

化学发光法和荧光光度法

银(I)催化鲁米诺-过硫酸钾体系化学发光反应的研究—矿石中痕量银的流动注射

化学发光分析法[分析试验室, 1986, 5(9), 4]	(210)
鲁米诺-铜-氰体系抑制化学发光法测定矿石中痕量银[冶金分析, 1988, 8(5), 1]	(214)
荧光熄灭法测定茶叶中微量银[理化检验, 1986, 22(4), 253]	(217)
在 APDC 和 Triton-305 存在下荧光光度法测定微量银[冶金分析, 1988, 8(6), 47]	(218)

非离子表面活性剂存在下曙红 B-邻菲罗啉荧光光度法测定银的研究

- [分析化学, 1986, 14(10), 773] (220)
- Ag(I)-phen-TPPS₄ 荧光体系的研究及痕量银的测定[厦门大学学报, 1989, 28(4), 391] (222)
- 表面活性剂对 Ag⁺-H₂QS-K₂S₂O₈ 荧光体系的增敏作用及其分析应用
- [高等学校化学学报, 1988, 9(8), 786] (226)
- 泡沫浮选-X 线荧光光度法测定水中微量银的研究[黄金, 1989, 10(5), 49] (229)
- ICP / AFS 同时测定矿石中银、镁、镉、锌[岩矿测试, 1983, 5(4), 266] (232)

电化学分析法

- 银离子选择电极测定矿石中的银[分析化学, 1982, 10(5), 297] (235)
- 用银离子选择电极测定铝合金中的银[理化检验, 1981, 17(5), 30] (238)
- 银离子在碳毡电极上的富集与洗脱[分析试验室, 1987, 6(9), 30] (240)
- 离子选择性电极动力学分析法测定银[高等学校化学学报, 1989, 10(9), 926] (242)
- 化学修饰电极在分析化学中的应用研究 I, 聚丙烯酰胺脲电极及用于银的测定
- [分析化学, 1986, 14(2), 85] (244)
- 金球电极阴极伏安法测定阳极泥中的银[分析化学, 1981, 9(2), 193] (248)
- 玻璃碳电极阳极溶出伏安法测定银[分析化学, 1978, 6(5), 374] (250)
- 阳极溶出伏安法测定土壤中的银[吉林大学学报, 1983, (4), 59] (253)
- 电位溶出分析测定银[冶金分析, 1985, 5(5), 29] (256)
- 晶体管振荡电路压电频移法测定微量银[分析化学, 1988, 16(11), 1018] (259)

原子吸收光谱法

- 双硫脲-甲基异丁酮萃取原子吸收光谱测定矿石中微量银[分析化学, 1974, 2(4), 304] (262)
- 双硫脲-泡沫塑料富集原子吸收光谱测定化探样品中的银[分析测试通报, 1983, 2(1), 20] ... (264)
- 双硫脲-聚氨酯泡沫塑料吸附银性能的研究及微量银的测定[黄金, 1986, 7(2), 54] (271)
- 铜精矿中银的原子吸收快速测定[分析试验室, 1986, 5(7), 61] (274)
- 巯基棉色谱分离-原子吸收分光光度法测定水系沉积物中痕量银
- [岩石矿物及测定, 1983, 2(3), 211] (275)
- 玫瑰红银试剂吸附原子吸收光谱法测定矿石中微量银[黄金, 1987, 8(3), 51] (277)
- ZcPh 萃取富集原子吸收法测定矿石中微量银[分析化学, 1985, 13(3), 203] (281)
- 萃取色层分离-原子吸收分光光度法测定岩石中痕量银[岩石矿物及测定, 1984, 3(3), 276] ... (283)
- TOA-MIBK 萃取火焰原子吸收法测定化探样品中银、镉、铜和铅
- [地质实验室, 1985, 1(2), 155] (284)
- 碳酸盐样品中微量银的萃取火焰原子吸收法测定[地质实验室, 1986, 2(3), 224] (288)
- TOPO 萃取-火焰原子吸收法测定岩石及土壤中痕量银[分析试验室, 1986, 5(3), 32] (290)
- 原子捕集-火焰原子吸收光谱法测定水中 PPb 级的银[分析化学, 1985, 13(9), 703] (291)
- 原子捕集原子吸收光谱法测定银的研究[分析化学, 1988, 16(11), 1006] (294)

缝管捕集-火焰原子吸收光谱法研究—测定矿石中微量银[黄金, 1988, 9(4), 59]	(296)
原子吸收测定锰矿中的银[理化检验, 1983, 19(3), 33]	(298)
原子吸收法连续测定矿石中微量银和镉[理化检验, 1984, 20(4), 40]	(299)
原子吸收法测定矿石中银时钙干扰的消除[理化检验, 1985, 21(3), 180]	(300)
原子吸收法测定矿石中的银[分析化学, 1981, 9(1), 66]	(302)
硫脲介质火焰原子吸收光谱法测定银的探讨[分析试验室, 1985, 4(12), 13]	(304)
硫脲为络合剂原子吸收法测定银[理化检验, 1981, 17(2), 42]	(306)
火焰原子吸收光谱法测定锑精矿中微量银[冶金分析, 1986, 6(3), 32]	(308)
原子吸收分光光度法测定矿石中的银[化工冶金, 1983, 4(4), 49]	(310)
TOA 富集—石墨炉原子吸收法测定岩石矿物中痕量银[冶金分析, 1984, 4(1), 30]	(313)
雨水中微量银的萃取无焰原子吸收光谱测定[分析测试通报, 1982, 1(1), 70]	(315)
基体改进剂效应塞曼无火焰原子吸收光谱法测定化探样品中痕量银	
[分析化学, 1985, 13(11), 858]	(317)
石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中微量银、镉、铊[分析测试通报, 1987, 6(6), 27]	(320)
恒温平台石墨炉(STPF)原子吸收测定地球化学试样中痕量银[分析化学, 1987, 15(8), 739] ...	(322)
固体进样—石墨炉原子吸收法直接测定镍基高温合金中痕量银	
[理化检验, 1986, 22(5), 276]	(325)
V 型舟石墨炉原子吸收法测定矿石中微量银[地质实验室, 1989, 5(4), 187]	(328)
痕量银的交变塞曼平台石墨炉原子吸收法测定[地质实验室, 1989, 5(3), 146]	(330)
巯基棉分离富集石墨炉原子吸收法测定痕量银[地质实验室, 1989, 5(4), 189]	(332)

发射光谱法及其他

巯基棉色谱分离发射光谱法测定水系沉积物中的痕量银和秘

[岩石矿物及测定, 1985, 4(3), 270]	(335)
区域化探样品中银的光谱分析[黄金, 1988, 9(3), 59]	(337)
用激光显微光谱分析仪定量分析方铅矿中的银[分析化学, 1984, 12(8), 718]	(339)
MIP-AES 测定银的研究[黄金, 1989, 10(7), 33]	(341)
碲共沉淀-X 射线荧光光谱法测定矿石中的银[理化检验, 1982, 18(4), 17]	(345)
化学光谱法测定化探试样中痕量银[分析试验室, 1985, 4(4), 62]	(346)
中子活化法测定阳极泥中金银铋[分析试验室, 1986, 5(11), 19]	(347)

橙紅色；放冷後過濾。濾液即是紫尿酸銨的飽和溶液。不溶物中尚含有不少紫尿酸銨的結晶，可以用熱水抽出，過濾以提取之。

2. 各種離子的溶液：除鐵、亞錫及亞砷為氯化物外，皆為硝酸鹽。濃度為 0.1M。

3. 鉻酸鉀溶液：1M。

(二)銀族離子分析法：

將一張 $2 \times 2\text{cm}$ 的方濾紙平放在磁板上。以藥用滴管滴紫尿酸銨的飽和溶液於其上；立刻擴散成一個黃色斑點。這時應當注意紙下不能留有空氣，同時磁板要放平。另用一滴管吸入含有等量銀、亞汞及鉛離子的溶液 (0.1M 的溶液各一滴混合所成的溶液)。把滴管的管口用力按在紙上，然後慢慢使溶液流出，即有不同之色圈生成。以蒸餾水 1—2 滴加在色圈的中心，可以更使色圈擴散分離，如此更易辨認。用同樣方法，作銀—鉛、銀—汞、鉛—汞之鑑定試驗，其結果列下：

Ag—Pb	紫紅色點(Ag)—粉紅色圈(Pb)
Ag—Hg_2^{++}	紫色點(Hg_2^{++})—無色—紫紅色圈(Ag)
Pb—Hg_2^{++}	紫色點(Hg_2^{++})—無色—粉紅色圈(Pb)
Ag—Pb—Hg_2^{++}	紫色點(Hg_2^{++})—無色—濃度大時有紫紅色細圈(見光變黑)(Ag)—粉紅色圈(Pb)

註：表中所列顏色，自中心向外順序排列。

作者又利用混合顯色劑法，使分析結果更靈敏而準確。其方法與上述相同，但在濾紙上滴加鉻酸鉀溶液(1M)一滴在紫尿酸銨的黃色斑點之近傍，擴散後應使兩個斑點的邊緣重合。然後把未知溶液如上法滴在重合處。如此可以得到兩組色圈，可以互相對照。在兩種不同的顯色劑中，亞汞離子始終位於中心，銀離子居中而鉛離子在外。在鉻酸鉀斑點中亞汞成橙色斑，銀成棕色斑，而鉛不見(除非溶液中不含亞汞離子)。

(三)其他離子之干涉：

作者曾以含不同離子之銀族離子溶液，用上法鑑定，發現在任何濃度下除以下之離子外皆不干涉：

干 涉 之 離 子	干 涉 之 最 低 濃 度
能與之成不溶性鹽的各種陰離子	S^{--} , CrO_4^{--} , I^- , $\text{Fe}(\text{CN})_5^{--}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$ 不能存在。 OH^- , SO_4^{--} 及 Cl^- : $\text{Hg} = 1:1$
Hg^{++}	不能存在，低於一滴中含 3γ 時似無干涉，但亞汞即不能決定是否存在。
Bi^{++}	$\text{Bi}:\text{Hg} = 1000:1$; $\text{Bi}:\text{Pb} = 1:1$; $\text{Bi}:\text{Ag} = 1:1$

3 甲氧基 4 羥基亞苄羅丹寧 用作銀離子試劑

王 夔

(燕京大學化學系)

羅丹寧 (rhodanine) 之用作銀離子試劑，在多年前已經發見了。這個化合物在稀硝酸溶液或中性溶液中生成淡黃色沈澱。因為在其分子中，具有一個次甲基連接於一個羰基上，所以能與許多有機化合物縮合；縮合物分子中羅丹寧部分的 $\begin{array}{c} \text{—C—NH—C—} \\ \parallel \qquad \parallel \\ \text{S} \end{array}$ 結構未受影響，故仍不失其作銀試劑的效能；同時又因加重效應

(weighting effect) 等關係，使靈敏度增高，並顏色變為鮮明。其中以芳香醛類縮合所成的亞苄羅丹寧化合物的試劑性能為最佳；尤以對二甲氨基亞苄羅丹寧 (p-dimethylaminobenzylidene rhodanine) 為最靈敏，並且選擇性最高⁽¹⁾。它的鑑定限度為 0.02γ^(3,4)。作者鑒於該試劑之在水或乙醇中的溶解度較小，因而擬在芳香環上加入其他基以改善其在水或乙醇中的溶解度，同時可以觀察對靈敏度是否亦可能有所改進。作者曾試用下列芳香醛與羅丹寧的縮合物：糠醛 (furfuraldehyde)、水楊醛 (salicylaldehyde)、對羥基苯甲醛 (p-hydroxybenzaldehyde)、2,4 二硝基苯甲醛 (2,4-dinitrobenzaldehyde) 及 3 羥基 4 甲氧基苯甲醛 (3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde)。在中性或酸性溶液中，其試劑性能皆不如對二甲氨基亞苄羅丹寧。但其中 3 羥基 4 甲氧基亞苄羅丹寧在含氮溶液中與銀離子生成紫色沈澱，鑑定限度為 0.01γ⁽¹⁾，較對二甲氨基亞苄羅丹寧為靈敏。它在乙醇中的溶解度亦較大。但 3 羥基 4 甲氧基苯甲醛製備困難，價格昂貴，不適應用。最近發見 3 甲

撮 要

以雙顯色劑吸收顯色及離法作銀族離子之快速鑑定。鉍酸鉀及紫尿酸鋅用作顯色劑。在鉍酸鉀斑點內橙色斑示有亞汞，棕色圈示有銀，鉛之存在除在沒有亞汞離子時可以見黃色圈外不能決定。在紫尿酸鋅斑點內紫色斑示有亞汞，外圈之粉紅色圈示有鉛，銀之濃度稍大時在亞汞及鉛之間有一細紫圈見光變黑，濃度小時則無，故其存在的決定應當看鉍酸鉀斑中是否有褐色圈。

研究進行時，作者蒙張滂先生指導，謹此致謝。

參 考 文 獻

[1] Deniges, G., 1921: Zinc purpurate as a reagent for Mercury Salts. Ann. Chim. anal., 3, 251—252.

氧基 4 羟基苯甲醛，它的分子中的羟基及甲氧基雖然比了上述物質互變位置，但它和羅丹寧的縮合物與各金屬離子的作用，以及在乙醇中的溶解度和靈敏度，均不受影響。但是，3 甲氧基 4 羟基苯甲醛（即香荚蘭素 vanillin）是一種普通商品，價格甚低，足以代之。

按對二甲氨基亞苄羅丹寧有一優點為雖在酸性溶液中，其靈敏度尚能達 0.02 γ 。在此情況下，金屬氫氧化物不致沈澱，故其選擇性高。但本試劑在酸性溶液中的靈敏度不佳（鑑定限度為 1 γ ；濃度限度為 1:50,000）。

一、實驗之部

1. 試劑的製備

在一圓底燒瓶中，將 3 克 3 甲氧基 4 羟基苯甲醛及 3 克羅丹寧，溶解於 2.5 毫升的冰醋酸中，加入 1 克新熔過的無水乙酸鈉粉末。按裝回流冷凝管，在油浴上保持 120—130°C，加熱 15 分鐘。反應物放冷之後，即有大量結晶析出。吸氣濾過。然後用 95% 乙醇或冰醋酸再結晶，得橘紅色針狀晶體，融點 226—228°C。Bargellini⁽⁵⁾ 曾用 3 甲氧基 4 羟基苯甲醛與羅丹寧在濃鹽酸中縮合製備此化合物；所得融點為 227—230°C。溶於乙醇，易溶於丙酮，而微溶於水。

2. 與離子的作用

作者用本試劑千分之二在丙酮中的溶液，觀察它與各離子的作用。試法為在反應磁板上行斑點試驗。其結果與 3 羟基 4 甲氧基亞苄羅丹寧極相似。今將反應結果表列於下：

離 子 ¹	中性溶液中的反應	含氮溶液中的反應
Li ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ⁺⁺ , Ca ⁺⁺ , Sr ⁺⁺ , Ba ⁺⁺ , Al ⁺⁺⁺ , Cr ⁺⁺⁺ , Cr ⁺⁺⁺ , UO ₂ ⁺⁺ , Mn ⁺⁺ , Co ⁺⁺ , Pd ⁺⁺ , Pt ⁺⁺⁺⁺ , Au ⁺⁺⁺ , Zn ⁺⁺ , Cd ⁺⁺ , Sn ⁺⁺ , Sb ⁺⁺⁺⁺ , As ⁺⁺⁺ , Sb ⁺⁺⁺ , Bi ⁺⁺⁺ ,	黃色	橘黃色 ²
Cu ⁺⁺	黃色	棕色沈澱
Ag ⁺	橘黃色沈澱	棕紫色沈澱
Fe ⁺⁺⁺	黃色	紅棕色沈澱 ³
Fe ⁺⁺	黃色	綠色沈澱 ⁴
Ni ⁺⁺	棕色	棕色變紫
Hg ⁺⁺	橘黃色沈澱	棕紫色沈澱較銀離子的反應稍顯紅色而淡
Hg ₂ ⁺⁺	橘黃色沈澱	同上
Pb ⁺⁺	黃色	橘紅色沈澱

1. 離子濃度: 0.1M 各種鹽類的水溶液。除 Pd^{++} , Pt^{++++} , Au^{+++} , Sn^{++} , Sn^{++++} , As^{+++} , Sb^{+++} 爲氯化物及 UO_2^{++} 爲乙酸鹽外, 其他都是硝酸鹽。

2. 本試劑溶液在含氨溶液中即變橘黃色。 3. 氫氧化鐵。 4. 氫氧化亞鐵。

本試劑與銀離子的作用非常靈敏。在斑點試紙上檢定銀離子, 其鑑定限度爲 0.01 γ , 濃度界限爲 1:5,000,000; 校對二甲氨基亞苄羅丹寧爲靈敏。

普通陽離子中除汞及亞汞外皆不干擾; 但在未知液中先加氨水, 然後過濾, 即可將汞鹽及其他氫氧化物能沈澱的金屬除去, 自其濾液中即可試銀。鐵鹽的存在濃度過高時, 亦影響銀鹽的檢定。

普通陰離子皆無反應, 但溶液中不得含有能與銀離子生成沈澱的陰離子。

二、摘 要

3 甲氧基 4 羥基亞苄羅丹寧可以用作銀離子的斑點試劑。其千分之二丙酮溶液與銀離子在含氨溶液中生成棕紫色沈澱。鑑定限度爲 0.01 γ , 濃度界限爲 1:5,000,000。普通離子除汞外皆不干擾。鐵鹽在濃度高時, 才妨碍銀的鑑定。

參 考 文 獻

1. 王鑾, 科學 32, (增刊號) 63 (1951).
2. Feigl, Z. anal. Chem. 74, 380 (1928).
3. Feigl, "Qualitative Analysis by Spot Tests", 3rd ed. (1946), p. 31.
4. Feigl, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 401 (1936).
5. Bargellini, "Beilsteins Handbuch der organischen Chemie" 4. Aufl., Bd 27 (1957), S. 310.

無機分析用有機試劑的分析

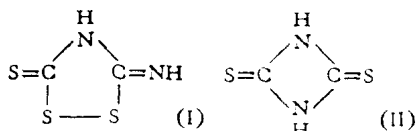
功能團的研究 I. 新撒爾瓦散用作銀試劑

王 夔

目前最常使用的銀離子試劑是含有 $\begin{array}{c} \text{C}-\text{N}-\text{C} \\ || \quad | \\ \text{S} \quad \text{H} \end{array}$ 分析功能團的化合物, 如羅丹

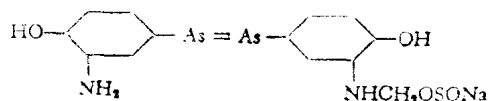
寧衍生物^[1]等。這些化合物對銀離子的靈敏度是相當高的, 但是它們在水中的溶解度太小而且干擾離子較多。作者除了找到了一些新的含上述功能團的化合物, 如 I

和 II^[2]以外, 還在找尋其他銀試劑的分析功能團。



由於 Ag^+ 對以氮原子作給電子原子 (donor atom) 的化合物有相當強的絡合能力, 所以作者試圖以與氮同族的砷作爲給電子原子使其與 Ag^+ 成絡合物, 以找尋溶於水的, 比較專屬的銀試劑。

作者找到新撒爾瓦散 (neosalvasan, III)



(III)

是一個較好的銀離子試劑。在紙上進行點滴試驗時,其檢定限度為 2γ ,濃度限25,000。雖然靈敏度不夠好但專屬性較好。表1中列出與一般陽離子的作用。用0.1%水溶液在點滴板上進行(各離子溶液濃度為每毫升含各該離子10毫克):

表1 新撒爾瓦散與陽離子的作用

Sb ⁺⁺⁺ , Sn ⁺⁺ , As ⁺⁺⁺ , Zn ⁺⁺ , Cd ⁺⁺ , Ni ⁺⁺ Bi ⁺⁺⁺ , Al ⁺⁺⁺ , Mn ⁺⁺ , Pb ⁺⁺ , Co ⁺⁺ ,	黃色混濁*
Ag ⁺	深棕色沉澱
Cu ⁺⁺	橙黃色沉澱
Fe ⁺⁺⁺	紫色沉澱
Hg ₂ ⁺⁺	黑色沉澱**
Hg ⁺⁺	棕綠色沉澱,但不顯著

*試劑與酸性溶液混合時就生成黃色混濁,因此可認為這些離子無作用。

**或由於還原反應。

與 Ag⁺ 生成的沉澱不溶於酸及氨水。

關於 Ag⁺ 與撒爾瓦散生成的絡合物的結構雖經有人研究^[3],似尚未能定論。作者用 Job 變更濃度法^[4],得到光吸收-組成曲線(如圖1),曲線最高點相當於新撒爾瓦散:銀=3:2。進行實驗時取 0.0001 M 新撒爾瓦散及 0.0001 M 硝酸銀溶液以不同比例混合,在光電比色計上求得光吸收率。限於設備生成物的吸收光譜沒有得到,所以沒有根據 λ_{max} 選擇濾光鏡。但曾經用不同波長的濾光鏡,取得一系列光吸收-組成曲線,所有最高點都符合 2/3 之比。圖中所繪係不用濾光鏡時的情況。目前,還很難解釋銀離子與該試劑如何以 2/3 之比結合成絡合物。

從反應的靈敏度來看,它不是很好的銀試劑;但是它的反應以及其他含偶砷基化合物亦能與銀離子作用的事實指出,偶砷基可能是一個銀離子的分析功能團。進一步地合成含偶砷基的化合物,適當地改變助色團及能够水化的原子團,可以找到新的銀離子試劑。

本實驗中所用的新撒爾瓦散為市售備注射用者,未經精製。

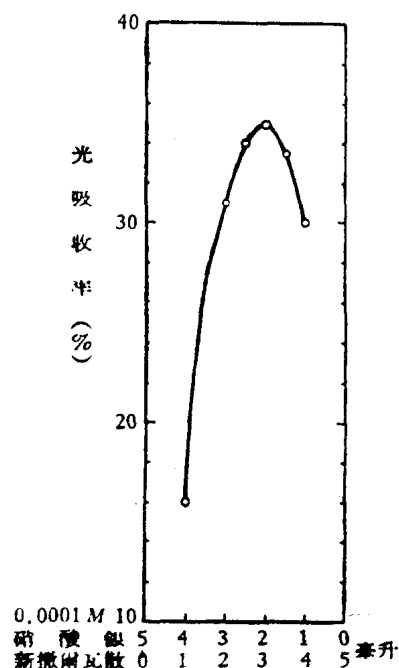


圖1

摘 要

- (1) 新撒爾瓦散可以用作銀離子試劑,與銀離子生成棕色絡合物沉澱。I. L. 2γ C. L. 1 : 25,000 一般陽離子中只 Cu^{++} 生成橙黃色沉澱, Fe^{+++} 生成紫色沉澱, Hg^{++} 生成少量棕綠色沉澱, Hg_2^{++} 還原成黑色沉澱。
- (2) 由 Job 變更濃度法製得光吸收-組成曲線,最高點相當於銀離子與新撒爾瓦散之比為 2:3。
- (3) 茲建議偶砷基為銀離子的分析功能團。

參 考 文 獻

- [1] Feigl, *Z. anal. Chem.* 74, 380 (1928) (二甲氨基亞苧羅丹寧); 王鑾, *化學學報* 19, 53 (1952) (4-羥基-3-甲氧基亞苧羅丹寧)。
- [2] 王鑾, 尚未發表。
- [3] Friend, "*A Text-book of Inorganic Chemistry*", Vol. 11, part 2, 377-379, Griffin, London, 1930.
- [4] Job, *Ann. Chim.* 9, 113 (1928).

紙層析分離-雙硫脲分光光度法 測定岩石、礦物及合金中的銀

馬 國 中

目前,用雙硫脲比色法測定岩石、礦物、合金中的銀是較常用的方法。此法在大量掩蔽劑存在下受汞、金、銅、鐵等元素的干擾。本文介紹利用紙上層析法,將銀固定到原點上與其干擾離子分離,然後在一定量的乙二胺四醋酸存在下,用雙硫脲法進行測定。這樣不僅能消除與雙硫脲作用的元素干擾,而且方法簡單。本方法適用於辰砂、含金石英脈、斑銅礦、褐鐵礦等單礦物以及多金屬硫化礦、精礦、陽極泥、各種合金中銀的測定,能分析含銀為千分之几以上的樣品。

分析步驟如下:準確稱取0.5g試樣于100cm³燒杯中,用水浸潤後加10cm³硝酸(1:1),蓋上表皿加熱至小體積(2~3cm³),取下轉入25cm³容量瓶中。搖勻澄清後吸取清液0.02cm³于層析濾紙下端1.5cm處,用鉛筆將擴散的圓點圈住並放入烘乾箱內烘乾後取出,再放入盛有約10cm³、用2Mol/L鹽酸

飽和過的正丁醇燒杯中,蓋上表皿進行層析,待層析劑前沿上升到離濾紙上端1cm處取出濾紙。經徹底烘乾後將圓點剪下放入100cm³燒杯內,加入10%氯化鈉溶液5cm³、100~150mg乙二胺四醋酸,加熱使之溶解後將溶液轉移到25cm³分液漏斗中,加醋酸-醋酸钠緩沖液2cm³(pH=5)、0.0003%雙硫脲-四氯化碳溶液5cm³(使用時配制)萃取振蕩後于721型分光光度計上的620nm處,使用1cm液槽,以空白溶液作參比進行退色法光度測定消光值。

標準系列配制:于10cm³容量瓶分別加入0.0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0、5.0mg標準液,用水稀釋至刻度。分別吸取0.02cm³銀標準液于層析濾紙下端1.5cm處,待溶液擴散後用鉛筆圈住,其它操作與試樣分析步驟相同。由標準曲線圖上求出銀的含量。

银的分离与测定

范 健

随着对贵金属研究及应用的日益重视,对贵金属分析也提出了高灵敏度,高准确度以及快速的高要求。从而使贵金属分析的研究在近几年发展较快。

对于银的分离与测定,作者曾对1977年前的工作作过评介^[1]。本文是对1978—1982年文献的述评。

一、分离富集方法

(一) 溶剂萃取

在银的分离富集方法中仍以溶剂萃取为主。其文献占分离方法总文献的60%。

二苯基硫脲氯仿萃取体系仍有报导。从 10^6 倍量镉、钴、铜、铁、锰、镍及锌中分离富集了0.2纳克/毫升银^[2]。还从1~1.5M盐酸中分离富集了地质样品中微量银^[3]。

从1M盐酸中用0-异丙基甲基硫代氨基甲酸酯甲苯溶液可分离富集硫化矿及岩样中低至5ppb的银。^[4]三苯膦的苯液曾用于分离富集铜矿中微量银,^[5]还从0.1M盐酸中萃取分离了高纯铂中痕量银^[6]。

甲基三辛基胺的乙酸乙酯溶液于0.2M氢溴酸介质中萃取分离了铜、铅、锌、硒及铜铅合金中的银^[7],在抗坏血酸及碘化钾存在下,该萃取剂的MIBK溶液还可富集地质样品中银及铋、镉、铜、铅、锌等^[8]。

对烷基酮肟萃取银曾进行研究,发现乙基甲基酮肟的二氯乙烷溶液从0.05M硝酸钠介质中萃取银的效果最好^[9]。利用庚烷-4-酮肟也可从0.7M硝酸中定量萃取银^[10]。

冠醚已被用于富集银,二苯唑-18-冠醚-6的氯仿溶液从1M硝酸中可定量萃取银^[11]。利用二环己烷-18-冠醚-6的氯仿液从1.2~1.4M硝酸中萃取银,可与铜定量分离^[12]。还有研究表明,二环及多环冠醚较单

环冠醚萃取银的效率更高^[13]。此外还用硫化石油甲苯溶液从盐酸介质中分离富集了锑铅合金中银^[14]。还有一些萃取后直接光度法测定的报导。

(二) 色层分离

利用充填1,5-二(2-氯苯基)甲膦衍生物的AG1- $\times$ 2树脂定量交换银,可与1000倍量铜分离^[15]。用2-氨基-1-环戊烯-1-二羧酸处理的硅胶也能定量分离银^[16]。还曾用吸附4-二甲氨基苯亚甲基绕单宁的硅胶柱从海水中富集了0.1~100微克/升银,0.026~100微克/升金及2.5~20微克/升钯,均可用0.1%硫脲洗脱,可与重金属元素分离^[17]。充填磷酸三丁酯的PTFE柱可分离矿石中银,其他元素以0.1M硫氰酸钠的0.1M盐酸液洗脱,银则以1.5M硫氰酸钠的0.01M盐酸液洗脱^[18]。

利用Dowex 1- $\times$ 8树脂可从含0.02~0.4M硫代硫酸钠的中性或碱性试液中交换银及镉、铜、铅、锌,而与钡、钙、钴、铁(II)、镁、锰(II)、镍、铈、镧及铈等分离^[19]。此外,还报导了利用乙基黄原酸铅在pH3~5介质与银进行离子交换的特性,分离了银铜焊剂、银铜锌合金中银^[20]。

纸上色层也用于分离银,以10%丙三醇作展开剂在Cu-DDTC滤纸上层析,可与50倍量铅及25倍量钡、钙、镉、铜及镁分离^[21]。还曾报道以三正辛胺液体阴离子交换剂作展开剂纸上层析银、金、铂及钯的行为^[22]。

(三) 沉淀分离

在4M盐酸介质中用二氯化锡还原以碲共沉淀,可分离富集矿石及选冶样品中0.1~xxx克/吨银^[23]。