

冶金分析

METALLURGICAL ANALYSIS

第 八 辑

Ⅰ

1983

冶 金 工 业 出 版 社

试验报告

- 电生五价钨作为库仑滴定剂的研究.....严辉宇 朱草斌(1)
 在硫酸—氯化铵—甲醛体系中铈的催化波.....舒柏崇 郑日云(4)
 稀土—氨基G酸偶氮胂—溴化十六烷基吡啶—乙醇多元络合物的研究及应用
蔡汝秀 李清香 陈震华 曾云鹗(7)
 闪锌矿单矿物中硫化亚铁的测定.....姚卿德(10)

经·验·交·流

- 0,0'-二羧基二苯胍分光光度法测定铜.....左伯莉 徐理阮(14)
 丙酮—水介质中偶氮氯膦—mA直接测定钢铁中稀土总量.....吴法先(16)
 应用紫外分光光度法测定电镀锡溶液中各种有机添加剂的含量.....王海舟 张谷梅(18)
 铁(II)—邻菲罗啉分光光度法测定化探样品中微量砷.....吴润身 郑荣显(21)
 在Triton X—100存在下用5—Br—PADAP分光光度法测定汞.....林喜田(23)
 钢铁中微量锆的分光光度测定法.....朱成德(25)
 矿样在重液沉选后以 γ -酸分光光度法测定微量钼.....任鸿钧(27)
 钛中微量钙的比色测定.....王积祥 何性珍(29)
 G 106耐热钢的相分析.....赵海荣(31)
 沸腾炉气中二氧化硫和三氧化硫的快速分析.....石志圣 谭清云(33)
 氢化物—无色散原子荧光法测定钢铁中痕量铋.....严致英(35)
 金属锌中稀土元素化学光谱测定.....程建华 张凤华(37)
 电感耦合等离子体发射光谱分析铜精矿中钙、镁、铝、锌、铋、银、钴、镍、锰、铅
宋国泰 江培海 郑龙广 李鸿珍(39)
 铜的吸附催化波的应用——工业纯铁、生铁和铸铁中微量铜的导数示波极谱测定
张进才(41)
 高温合金中痕量硒的催化极谱测定.....戴兆琛 顾斐斐 朱重庆(42)
 钾—二苯胍-18-冠-6-溴甲酚绿分光光度法测定矿石中钾
奚干卿 朱惠英 杨学忠 韩义文(44)
 低温焊膏中铋的快速测定.....张文明(46)
 ◆综述评论◆ 液相化学发光分析.....章竹君(49)

来稿摘登

- EDTA 络合滴定法测定镍钛记忆合金中钛.....金筱湘(58)
 钙色素光度法测定钙.....严康定 陈启定(58)
 PAN 光度法测定钢铁与矿石中微量铜.....王献科(59)
 电钴中微量镍的 PAN 快速光度法测定.....杨德恺(60)
 EGTA、EGTA-Ba 掩蔽钙铬黑T光度法测定石灰石中少量镁.....曹宏燕(61)
 锰铁中硅、磷的快速联合测定.....唐德华 吴太白(61)
 滴加氢氟酸光谱块样法测定钢中低硼.....潘友祥 黄瑜玲(62)

- ◆标准化动态◆ 新发布一批冶金分析国家标准.....(63)
 钢铁化学分析国际标准化第九次会议在日本召开.....(65)
 一批新标准出版.....(65)
 铁矿石、锰矿石、锡精矿、金属镭化学分析方法荣获“优秀国家标准”奖.....(封四)
 出版消息及新书介绍.....(48、封四)

电生五价钨作为库仑滴定剂的研究

严辉宇 朱草斌

(中国科学院环境化学研究所)

Lingane 等^(1, 2)早期对钨酸钠溶液电化学行为的研究表明五价钨可以由电化学还原钨酸钠溶液的方法来产生。后来, Tourky 等^(3, 4)曾在 10.5N 盐酸介质中电解还原钨酸钠溶液制得了 W(V) 的溶液, 经重铬酸钾标定后用于电位滴定。钨酸盐体系的标准氧化还原电位为 -0.03 伏⁽⁵⁾, 故 W(V) 是一种较强的还原剂。它在空气中很不稳定, 对于普通容量分析用作标准溶液很不方便。我们曾初步探讨过电解产生 W(V) 作为库仑滴定剂的可能性⁽⁶⁾。本文较全面地考查了各种实验因素对电生 W(V) 的影响, 确定了电生 W(V) 作为库仑滴定剂的最佳条件, 并以 W(V) 为滴定剂, 对锰、铬和钒进行了测定而获得了满意的结果。

实验部分

一、仪器装置

恒电流库仑测定仪, 见文献⁽⁷⁾。终点电位指示仪器: R.F.T 型 pH 计 (德国), 可测量 1000 毫伏以内连续变化的电压, 测量精度为 10 毫伏;

滴定池: 25 毫升烧杯, 发生阴极和指示电极均为铂片, 辅助阳极为铂丝, 它浸于盛有 3N 硫酸溶液的玻璃套管内而与阴极电解液隔开。饱和甘汞电极用作参考电极;

锰和铬的滴定采用双铂极定电流电位法指示, 钒的滴定则采用铂—饱和甘汞电极电流法指示, 铂电极保持结果很不理想。但若电位;

高纯氮 (沈阳环境科)。

用过氧化氢还原高锰酸钾溶液的方法配制二价锰标准溶液⁽⁸⁾。

二、试验方法

在电解池中分别加入一定体积的钨酸钠、磷酸和硫酸溶液后, 再视锰钒等含量加入一定体积的样品溶液使总体积为 15~20 毫升。氮气除氧几分钟后, 选择适当电流强度进行库仑滴定。终点到达后, 从滴定时间根据法拉第定律求得样品中锰、钒、铬的含量。

结果与讨论

因 W(V) 是一个较强的还原剂^(3, 5), 通过加入 Mn(VII) 标准溶液同电生的 W(V) 作用, 测定了电生 W(V) 对 Mn(VII) 的滴定效率。

根据法拉第定律, 该滴定效率 η_t 可由下式计算:

$$\eta_t = \left[\left(\frac{G_{Mn} \times 5}{54.938} \times \frac{96487}{I} \right) / t_m \right] \times 100\% \\ = 8781.4 \times \frac{G_{Mn}}{I \times t_m} \times 100\% \quad (1)$$

式中 I 为滴定电流 (毫安), t_m 为滴定时间 (秒), G_{Mn} 为所加入锰的量 (毫克)。

一、电解产生 W(V) 最佳实验条件的选择

1. 电解液的选择: 经试验, 发现在盐酸或盐酸—磷酸介质中, 结果很不理想。但若以硫酸和磷酸为介质, 当硫酸浓度在 6N 以上且有适量磷酸存在时, 钨酸钠浓度为 4N 亦可获得清亮溶液, 当硫酸浓度为

3N, 磷酸浓度为1N时, 钨酸钠浓度高至0.6N也不产生沉淀(此时形成可溶性杂多酸络离子即 $PW_{12}O_{40}^{3-}$)。因而选择了硫酸-磷酸电解体系并在极限浓度内再分别对各组份浓度作进一步比较。结果表明: 磷酸浓度的变化对电生 $W(V)$ 影响最大, 大于2N的磷酸会使滴定效率急剧下降, 而硫酸和钨酸钠浓度分别大于2.5和0.3N时, 在不产生沉淀的极限浓度内均可达到100%的滴定效率。最后确定的电解液组成为 $3NH_2SO_4 + 1NH_3PO_4 + 0.4NNa_2WO_4$ 。

2. 电流密度的影响: 在选定的电解液中, 进一步观察了电流密度对电生 $W(V)$ 的影响。结果表用, 当电流密度超过3毫安/厘米²后, 滴定效率显著下降, 而在0.5~3毫安/厘米²的电流密度范围内, 可获得100%的滴定效率。本文选用2毫安/厘米²。

二、对电生 $W(V)$ 电流效率的测定

上述实验中, 我们用以衡量电解产生 $W(V)$ 的量的指标是 $W(V)$ 对 $Mn(VI)$ 的滴定效率。但滴定效率和电流效率在库仑分析中是两个既不相同又有联系的概念。作为库仑滴定剂, 必须具有尽可能接近100%电流效率方可获得实际应用。因此有必要对电解产生 $W(V)$ 的电流效率进行直接测定。

1. 电生 $W(V)$ 电流效率的直接测定: 通过测定电解液的极化曲线, 对电解产生 $W(V)$ 的电流效率进行了直接的估算。若以 i_e 表示在某电位时含发生电解质(钨酸钠)的电解液电解电流, 以 i_b 表示在该电位时不含发生电解质的电解液电解电流, 则该电位时的电流效率可由下式计算:

$$\eta_p = \frac{i_e - i_b}{i_e} \times 100\% \quad (2)$$

将电流效率对电流密度作图, 则得到了图1所示的电流效率曲线。

从图1的曲线可看出, 在1和2电解液条件中, 电流密度分别小于2.5毫安/厘米²和2毫安/厘米²时, 电解产生 $W(V)$ 的电流

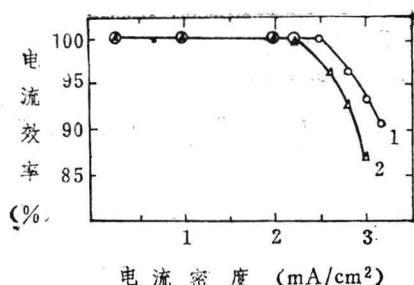


图1 极化曲线法求得的电生 $W(V)$ 的电流效率曲线

1. $3N H_2SO_4 + 1N H_3PO_4 + 0.4N Na_2WO_4$;
2. $2.4N H_2SO_4 + 1N H_3PO_4 + 0.34N Na_2WO_4$

效率均可达到100%。

2. 由预电解验证电生 $W(V)$ 的实际电流效率: 根据文献^(9, 10)所提出的验证电流效率的方法, 在本文选定的电解液中, 以不同电流密度电生一定量的 $W(V)$ 后, 加入比理论量约过量5%的 $Mn(VI)$ 标准溶液, 继续以恒电流滴定至终点。用滴定的总时间代替式(1)中的 t_m , 则类似地求得了电生 $W(V)$ 的实际电流效率, 将结果作图就得到了图2的电流效率曲线。

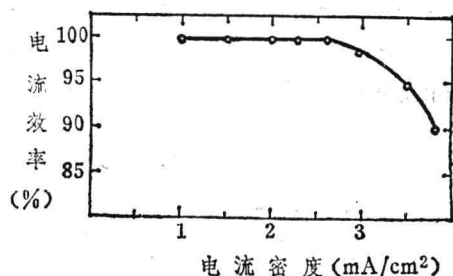


图2 预电解验证电生 $W(V)$ 的电流效率曲线

从图2的曲线可看出, 电流密度小于2.6毫安/厘米²时, 电生 $W(V)$ 的电流效率可达到100%。此结果与图1中曲线1是一致的。

三、电生 $W(V)$ 对 $Mn(VI)$ 、 $Cr(VI)$ 、 $V(V)$ 的滴定

在选定条件下, 用电解产生的 $W(V)$ 对毫克量以下的 $Mn(VI)$ 、 $Cr(VI)$ 、 $V(V)$ 溶液进行了库仑滴定, 结果列于表1。滴定结果表明, 用电解产生的 $W(V)$ 滴定 $Mn(VI)$ 、 $Cr(VI)$ 和 $V(V)$ 可获得准确结果。

电生W(V)对Mn(VII)、Cr(VI)和V(V)的滴定结果 表1

被滴元素	加入量 mg	测定值 mg	测定 次数	百分误差
Mn [KMnO ₄]	0.05219	0.05213	5	-0.11
	0.2088	0.2086	4	-0.10
	0.5219	0.5223	5	+0.08
Cr [K ₂ Cr ₂ O ₇]	0.09920	0.09943	4	+0.23
	0.2513	0.2514	4	+0.04
	0.4976	0.4978	4	+0.04
V [NH ₄ VO ₃]	0.3038	0.3049	4	+0.36
	0.6071	0.6088	4	+0.18
	1.0128	1.0133	4	+0.08

四、硝酸钠对锰的氧化及电生W(V)对Mn(III)的滴定

1. 硝酸钠对Mn(II)的氧化：由于银离子在阴极还原会降低电生W(V)的电流效率，对于Mn(II)的氧化，应采用硝酸钠氧化法。氧化步骤：先在低温下把含Mn(II)的磷酸溶液加热后，再提高温度（调节自耦变压器）加热至液面平静欲冒白烟时取下锥形瓶，迅速加入1~1.5克硝酸钠并激烈摇动锥形瓶，反应完毕后放置，冷却至手可接触时，加入约0.5克尿素除去反应中可能产生的亚硝酸根。待气泡冒出后，用水淋洗锥形瓶内壁，此氧化后的溶液再用于锰的测定。

2. 用电生的W(V)对Mn(III)的滴定：在选定的电解液中，采用与滴定Mn(VII)时同样的终点指示方法即定电流电压法指示，终点前指示电压恒定，当指示电压开始下降时即可判定为反应终点，终点过后电压

W(V)对NaNO₃氧化形成的Mn(III)溶液的滴定结果 表2

Mn(II)加入量 (mg)	Mn(II)测定值 (mg)		平均值 (mg)	百分误差
0.2693	0.2699	0.2681	0.2696	+0.10
	0.2704	0.2693		
0.5386	0.5380	0.5380	0.5384	-0.04
	0.5386	0.5389		
1.067	1.066	1.066	1.066	-0.07
	1.067	1.066		

急剧下降，结果如表2所示。

表2的结果表明经硝酸钠氧化形成的Mn(III)溶液，可以由电解产生的W(V)进行滴定，滴定误差小于0.1%。

我们还通过实验观察了某些离子对以上氧化和滴定的干扰情况。结果表明：铬和钴不能被硝酸钠氧化；由于存在磷酸，毫克量的铁不影响测定；因氧化中用过量的硝酸钠，少量的氯离子和硫离子也无明显影响；但低价铈和钒也能定量氧化到高价，在滴定中又能被W(V)还原而被同时滴定。然而，同锰相关的铈很少，一般可不予考虑，而钒的定量氧化和滴定对于锰钒样品来说，又正好可作为扣除锰后测定钒的基础。

样品分析

钨矿：用硫磷（1+4）混合酸溶解，溶解后继续加热至开始冒磷酸白烟时取下锥形瓶，按上述氧化步骤氧化和滴定。锰矿：用盐酸溶解后再加入几毫升磷酸继续加热以赶尽盐酸，待溶液开始冒白烟时再取下锥形瓶按上述步骤进行氧化和滴定。如前所述，因

样品分析结果 表3

样 品	测 定 值	平均值%	标准值%
HNB-1 钨矿	Mn%		
	7.846 7.842	7.843	7.845
	7.849 7.828		
	7.840 7.850		
BH0114-3 锰矿	Mn%	29.30	29.30
	29.29 29.29		
	29.28 29.32		
	V %	0.28	
	0.28 0.28		
	0.27 0.27		

钒也同时被氧化和滴定，取5毫升试液加入7毫升6N H₂SO₄-2N H₃PO₄溶液后，再加入1毫升盐酸（1+1）温煮1~2分钟还原锰后而单独测定了钒，从未加盐酸处理所测得锰钒含量中扣除钒则得到锰的量。对

在硫酸—氯化铵—甲醛体系中铈的催化波

舒柏崇 郑日云

(冶金工业部地质研究所)

在探讨铈在酸性的六次甲基四胺体系中的催化波机理时^(1,2),我们曾推断催化波的产生是由于六次甲基四胺的水解产物甲醛的作用。指出只要铈以氯络阴离子 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 形式存在,在各种酸性介质中(如 H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl , HClO_4 , HBr , HI 等)引入甲醛均可产生高灵敏度的铈催化波,并注意到在这些体系中微量铂并不产生催化波。

本文在上述实验基础上,对各种酸性甲醛介质中铈的催化波作了比较,提出了产生铈催化波的新体系:硫酸—氯化铵—甲醛。它验证了我们以前工作的推论^(1,2),而且有更高的灵敏度(在本文确定的条件下可检出0.001ppb铈),当铈的浓度在0.001~0.02ppb范围内,浓度与波高有良好的线性关系。对其它共存离子的干扰试验表明方法有较高的选择性。方法已初步应用于纯试剂中痕量铈的测定。

一、试剂与仪器

HNB—1钨矿和BHO114—3锰矿中的锰钒测定结果列于表3。

另外,采用标准加入法对HNB—1钨矿样品做了锰的回收实验,0.25~1克锰的回收率为99.77~100.5%。

以上结果表明,采用硝酸钠对锰钒进行氧化后,用电解产生的 W(V) 进行库仑滴定,可以获得准确结果,误差小于0.1%。

参 考 文 献

[1] J. J. Lingane et al., J. Amer. Chem.

JP—1A示波极谱仪,滴汞电极作阴极,饱和甘汞电极作参比电极;

硫酸、氯化铵、甲醛均为一级品或二级品,由于市售甲醛溶液(含36~38%甲醛)常有聚合物析出,为准确配制实验时所需甲醛浓度,应进行标定;

混合底液(甲):称取20克氯化铵溶于水,转入1000毫升容量瓶中,加入250毫升硫酸(1+1),0.38毫升36~38%甲醛溶液,用水稀释至刻度,摇匀;

混合底液(乙):将混合底液(甲)用水稀释一倍;

铈标准溶液:按常规方法配制1毫升含100微克铈标准溶液(盐酸介质)。上述溶液用1N盐酸稀释至1毫升含0.1和0.005微克铈。

二、试验方法

分取0.0005微克(或0.00025微克)铈标准溶液于一组10毫升比色管中,用改变一种组分浓度固定其余组分浓度方法加入一定

Soc., 71, 973(1949).

[2] J. H. Kennedy, *ibid.*, 82, 2701(1960).

[3] A. R. Tourky, et al., *Anal. Chim. Acta*, 10, 168(1954).

[4] A. R. Tourky et al., *Anal. Chim. Acta* 16, 81(1957).

[5] J. Cihalik, "Potenciometrie", Praha, 613(1961).

[6] 严辉宇, 徐少玲, 科学通报, 6, 548(1965).

[7] 李雨仙, 褚宝珠, 雷志芳, 张琴, 马志勤, 严辉宇, 环境科学, 4, 34(1980).

[8] 桂林冶金地质研究所, "矿物原料分析方法", 17页, 1971年.

[9] J. J. Lingane et al., *Anal. Chim. Acta* 16, 165(1957).

[10] J. J. Lingane et al., *ibid.*, 15, 465(1956).

量的硫酸、氯化铵和甲醛，用水稀释至刻度，摇匀。于-1.05伏起始作铑的示波导数极谱图，记录波高。

结果与讨论

1. 底液组份的选择

图1、2、3分别表示体系中各组分浓度的变化对铑催化电流的影响。

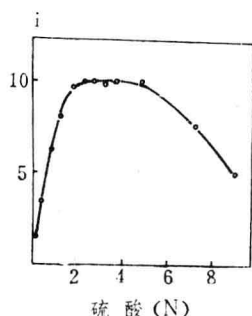


图1 H_2SO_4 浓度对Rh催化电流的影响
Rh:0.0005 $\mu\text{g}/10\text{ml}$

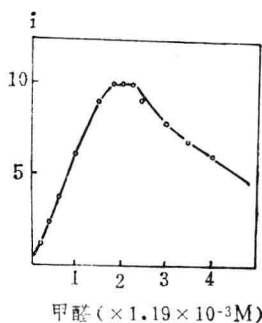


图2 甲醛浓度对Rh催化电流的影响
Rh:0.0005 $\mu\text{g}/10\text{ml}$

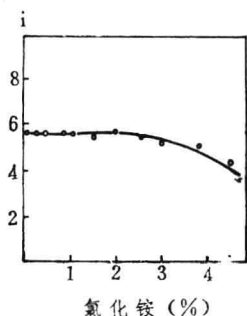


图3 NH_4Cl 浓度对Rh催化电流的影响
Rh:0.00025 $\mu\text{g}/10\text{ml}$

根据试验结果选择了2N硫酸- $2 \times 10^{-3}\text{M}$ 甲醛-1%氯化铵作为测定底液。

2. 铑催化波特性

由于体系中各组分性质稳定，铑的催化电流值不随底液放置时间而变化。从图1看出铑催化波与体系中氢离子浓度有很大关系，随酸度加大电流值增加，至2N酸度趋于稳定，此时在汞滴表面有肉眼能观察到的气泡，说明此波属氢催化波。图2表明甲醛也是产生铑催化波的关键因素。我们注意到甲醛对铑催化波的影响规律与六次甲基四胺体系中六次甲基四胺对催化波的影响规律⁽²⁾很吻合。

在示波极谱上铑催化波高随汞柱高度的增加（带敲击器，汞滴周期7秒）而增加。表面活性物质的存在（大于0.001%的动物胶、聚乙稀醇或TritonX-100）均使催化波高降低直至完全消失。测量时温度在12~22℃范围内催化波高不受温度影响，小于12℃时催化电流值随温度升高而增加，大于22℃时却随温度升高而降低。所有这些现象均表明铑氢催化波的表面吸附特征。前文^(1, 2)的工作已详细探讨铑与甲醛之间的关系，指出甲醛与 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 形成混合配位络阴离子 $[\text{Rh}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{1-}$ 催化氢离子放电形成氢催化波。

3. 催化电流与铑浓度之间的关系

表1列出在本文提出的体系中铑催化电流与铑浓度之间的关系。作*i*-*C*曲线有良好的线性关系。当铑的浓度大于0.02 ppb时，曲线将向下弯曲。

Rh 的浓度与催化电流之间的关系 表1

Rh $\mu\text{g}/\text{ml}$	0.0000125	0.000025	0.000050
	0.000075	0.00010	0.000125
	0.00015	0.00020	
<i>i</i> _{Rh} (h $\times$ s)	0 $\times$ 0.025	4 $\times$ 0.025	16 $\times$ 0.025
	43 $\times$ 0.025	41 $\times$ 0.04	38 $\times$ 0.06
	47 $\times$ 0.06	34 $\times$ 0.10	47 $\times$ 0.10

4. 共存离子的影响：本文所提出的新

体系中铑具有很高的灵敏度,其背景电流比六次甲基四胺体系低,为了使本体系能在超纯分析中得到应用,考察了某些共存离子对铑催化电流的影响。实验表明在10毫升底液中含有0.0001微克铑时,可允许2毫克Fe(III),1毫克Cu(II),Pb(II),0.2毫克Ni(II),0.1毫克Zn(II)、 IrCl_6^{3-} 、Pd(II)、Ag(I),10微克Au(III),1微克Ru(III),0.25微克Os(III)和0.1微克Pt(IV)的存在。虽然铂在本体系中不产生与六次甲基四胺体系相似的催化电流,但当铂量大于0.1微克时,铑催化波前面的甲醛波却随铂量增加而逐渐增高,以至于影响铑的催化电流。对0.0001微克/10毫升铑而言,可允许1000倍铂的存在,而在铑铂连测体系中⁽²⁾只允许200倍铂共存。据此似定了应用于测定某些试剂(如光谱纯 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 、钯片、铂丝)中痕量铑的简便分析流程。由于铂量大于铑量1000倍时干扰铑的测定。分析高纯铂中痕量铑时仍须把大部份铂除去。我们按资料⁽³⁾所述方法预先将铂分离后测定其中痕量铑。

样品分析

1. 光谱纯 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 、金属钯片中痕量铑的测定

称取一定量样品按常规方法配制,使每毫升含100微克铑(或钯)溶液。吸取10~100微克铑(或钯)于10毫升比色管中,加入5毫升混合底液(甲),用水稀释至刻度,摇匀。于起始电位-1.05伏(对S.C.E)处作示波导数极谱图,记录波高。

工作曲线绘制:分别取0、0.000025、0.000050、0.000075、0.00010、0.000125、0.000150、0.00020微克铑于10毫升比色管中,以下操作同前。

2. 铂丝中微量铑的测定

称取一定量金属铂按常规方法配制1毫升含1毫克铂溶液。吸取1~5毫克铂于15毫升圆筒形分液漏斗中,加入6N盐酸至约

5毫升,加入4滴氢碘酸,放置10分钟左右,加入5毫升TBP- CCl_4 混合溶剂(3:7),萃取振荡1分钟,分层后放出有机相。水相中补加1滴氢碘酸,1毫升0.5%DDO—丙酮溶液,用5毫升TBP- CCl_4 混合溶剂(3:7)萃取,放出有机相。水相先后再用5毫升四氯化碳和5毫升石油醚各洗一次,然后把水相放入25毫升容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

分取部分溶液(相当于100~500毫克铂量)于25毫升烧杯中,滴加1滴20%氯化钠和5滴硫酸,在电炉上蒸发至冒硫酸烟时移到高温电炉上加热至冒尽硫酸烟,取下冷却至室温,加入5(或10)毫升混合底液(乙)摇匀。于起始电位-1.05伏(对S.C.E)作示波导数极谱图,记录波高。

工作曲线绘制:取0、0.000025、0.000050、0.000075、0.00010、0.000125、0.00015微克铑于一组25毫升烧杯中,加入1滴20%氯化钠,5滴硫酸,以下操作同前。

注意事项:本文所提出的催化体系中各组分的试剂纯度没有特殊要求,但由于是超微量分析,实验过程中发现所用容器对微量铑的吸附足以影响测定结果,并使工作曲线混乱。因此保持容器清洁极其重要。如发现上述现象,可将容器先用热氢氧化钠溶液浸泡,再用硝酸(1+1)浸泡即可洗净。加入标准溶液于比色管后应立即加入底液操作,切忌放置一段时间后再加底液。

3. 样品分析结果

按上述分析流程对光谱纯 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 、光谱纯钯片和英国产光谱纯金属铂丝进行多次分析。

铂丝分析结果含铑量为 $0.3 \times 10^{-4}\%$ 。对 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 分析时每次取样由25微克至100微克不等,以32次分析结果进行统计,铑平均含量为0.00014%,标准偏差为0.000013%。对钯片进行26次分析,铑平均含量为0.00021%,标准偏差为0.00002%。

稀土-氨基 G 酸偶氮胂-溴化十六烷基吡啶-乙醇多元络合物的研究及应用

蔡汝秀 李清香 陈震华 曾云鄂

(武汉大学分析化学研究室)

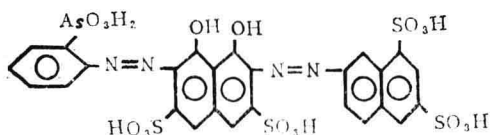
近年来国内外对以三苯甲烷染料为配位体的三元及多元络合物研究得十分活跃^(1, 2), 尤其是应用于水相直接比色的胶束络合物, 这主要是由于它能显著的提高分析方法的灵敏度, 使摩尔吸光系数达 1×10^5 以上, 但这类试剂大多在碱性范围内显色, 因而方法的选择性仍有待提高。

偶氮胂类试剂灵敏度高, 选择性好, 是在酸性溶液中显色的优良试剂, 目前已发展成为重要稀土显色剂, 如能以偶氮胂类试剂为配位体, 寻找在酸性溶液中显色的多元体系, 可以预料, 其反应的选择性和灵敏度将会有较大改善和提高。

有关偶氮胂类试剂与阳离子表面活性剂的相互作用, 文献报导较少。

本文在水-乙醇介质中研究了稀土元素与氨基 G 酸偶氮胂和阳离子表面活性剂的多元络合物显色反应。

氨基 G 酸偶氮胂是一种新合成的稀土显色剂 (以下简称 ArG), 其结构式为:



参考文献

- [1] 舒柏崇, 全国岩石分析经验交流会文集, 347页, 科学出版社, 1976年。
- [2] 舒柏崇, 郑日云, 超微量铂、铑连续催化极谱测定条件的选择及其催化波机理的探讨1980年。
- [3] 桂林冶金地质研究所编, 矿物原料分析方法, 232页, 1971年。

试剂为暗红色粉末, 敏度较低, 而在水-弱酸和碱性溶液中, 试剂为八元酸, 在弱酸性溶液中呈紫红色, 与稀土形成兰绿色络合物, 二元显色反应的灵敏度较低, 而在水-乙醇介质中, 加入溴化十六烷基吡啶时, 显色反应灵敏度剧增, 轻稀土络合物的摩尔吸光系数均在 1×10^5 以上 (见表1, 2), 最大吸收波长红移了32纳米, 显色酸变由 pH 3 移至 pH 1.3, 方法的选择性得以改善, 许多干扰元素的允许量均优于偶氮胂Ⅲ, 尤能允许较大量铝存在, 可用于直接光度法测定铝合金中稀土元素, 方法的标准偏差为0.44, 相对标准偏差为3.11%, 用斜率比法和体积因素平衡移动法测得络合物组成比为: 铈: 氨基 G 酸偶氮胂: CPB = 1: 1: 2。

实验部分

1. 仪器与试剂

氨基 G 酸偶氮胂 (以下简称 ArG): 0.1% 水溶液;

溴化十六烷基吡啶 (CPB): 0.1% (20% 乙醇溶液);

聚乙稀醇辛基苯基醚 (乳化剂 OP): 1% 水溶液;

单个稀土标准溶液: 均用光谱纯稀土氧化物用盐酸溶解配制 (溶解二氧化铈时, 加 1 滴氢氟酸)。配制成 1 毫克/毫升、10 微克/毫升 (pH = 1) 溶液;

盐酸-柠檬酸钠缓冲液 (pH 1.3): 15.9 毫升 0.1M 柠檬酸钠, 用 0.1N 盐酸稀至 100

毫升;

UV—300型分光光度计;

XG—125型分光光度计。

2. 试验方法

取 10 微克的稀土氧化物标准溶液于 25 毫升容量瓶中, 加入 4 毫升乙醇, 1.75 毫升 0.1% 显色剂, 1 毫升 1 % 乳化剂 OP, 2 毫升 0.1% CPB, 放置 10 分钟后用 pH1.3 盐酸—柠檬酸钠缓冲液稀至刻度、摇匀, 于 700 纳米处用 1 厘米比色皿, 以试剂空白为参比, 测量吸光度。

结果与讨论

1. 吸收光谱

在水—乙醇介质中, pH1.3 时试剂的 λ_{max} 为 556 纳米。铈—ArG—CPB—乙醇多元络合物的 λ_{max} 为 699 纳米, 铈—ArG 二元络合物的 λ_{max} 为 667 纳米, 多元络合物比相应的二元络合物不仅最大吸收红移了 32 纳米, 改善了显色反应的对比度, 而且摩尔吸光系数由 5.6×10^4 剧增 1.6×10^5 , 表明形成了新

的多元络合物 (图 1)。

从铈—铈均可形成多元络合物, 铈以后不形成多元络合物, 因此可用于混合稀土中轻稀土元素的测定。

2. 乙醇浓度的影响

从图 1 可看出, 乙醇的存在是形成多元络合物的必要条件, 在铈—ArG—CPB 体系中不形成络合物, 仅只有乙醇存在, 而无 CPB 时, 只是吸收峰强度的增大, 并不改变最大吸收峰的位置, 说明没有形成新的络合物, 只有当乙醇和 CPB 同时存在才能形成新的多元络合物。乙醇的存在还增大了 CPB 的可溶性, 使体系变得更清亮, 不易析出沉淀。随着乙醇用量的增加, 络合物的吸光度逐渐增大, 3.0~6.0 毫升范围内, 络合物的吸光度保持恒定。本实验选用 4.0 毫升。

3. 缓冲介质及酸变的影响

在醋酸、盐酸—柠檬酸钠、邻苯二甲酸氢钾等缓冲介质中均可形成多元络合物, 其中以盐酸—柠檬酸钠体系灵敏度较高, 考虑到对干扰元素的掩蔽效果, 本文选用盐酸—柠檬酸钠介质, pH 在 1.1~2.0 范围内吸光度保持最大且恒定, 本文选用 pH1.3, 由于此时缓冲溶液的缓冲能力较弱, 故采用此溶

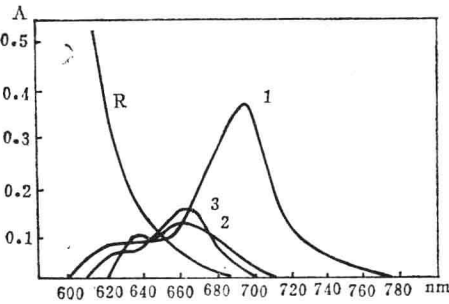


图 1 试剂及络合物吸收曲线

1. Ce^{4+} —ArG—CPB—乙醇; 2. Ce^{4+} —ArG;
3. Ce^{4+} —ArG—乙醇

多元络合物的某些光学特性 表 1

络 合 物	pH	$\lambda_{max}(nm)$ 试剂络合物	$\Delta\lambda$	ϵ
Ce—ArG	1.3	556 667	111	5.6×10^4
Ce—ArG—乙醇	1.3	556 667	111	6.87×10^4
Ce—ArG—CPB	1.3	564 不形成络合物		
Ce—ArG—CPB—乙醇	1.3	564 699	135	16.0×10^4

不同铈系元素多元络合物的特性

表 2

元 素	络 合 物 $\lambda_{max}(nm)$	$\Delta\lambda$ (nm)	ϵ	元 素	络 合 物 $\lambda_{max}(nm)$	$\Delta\lambda$ (nm)	ϵ
La	699	135	1.35×10^5	Eu	699	135	1.35×10^5
Cc	699	135	1.60×10^5	Gd	699	135	1.13×10^5
Pr	698.5	134.5	1.53×10^5	Tb	700	136	6.35×10^5
Nd	698	134	1.53×10^5	Dy	自 Dy 后不形成多元络合物		
Sm	699	135	1.43×10^5				

液稀释。

4. CPB浓度的影响

对于氧化铈，CPB 在 $1.5 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ M浓度范围内（相当于0.1%CPB1.5~2.5毫升/25毫升），络合物的吸光度最大且恒定，当 $[CPB] > 2.5 \times 10^{-4}$ M时，吸光度略有降低趋势，故选用 2.0×10^{-4} MCPB(相当 0.1%CPB2.0 毫升/25毫升)。

5. 非离子型表面活性剂(乳化剂OP)的增溶作用

加入非离子型表面活性剂可增加络合物稳定性及可溶性。偶氮胂类试剂与溴化十六烷基吡啶形成的有色多元络合物在水—乙醇介质中溶解度较小，易析出沉淀，需加入乳化剂OP作增溶剂，但OP用量不能太多，否则使吸光度明显下降，本文选用1%的 加1 毫升。

6. 显色剂用量的影响

显色剂用量在1.5~3.0毫升之间络合物吸光度不变，3.0毫升以后，吸光度 虽 有所增加，但溶液易变浑浊，同时显色剂用量较少，空白值也较低，本文选用1.75毫升。

7. 络合物的稳定性

多元络合物显色后吸光度立即达到最大值，40分钟内吸光度基本稳定，然后逐渐降低。

8. 工作曲线

准确量取0,5.0,10.0,15.0, 20.0 微克 CeO_2 于25毫升容量瓶中，按上述试验方法显色和测定， CeO_2 从 0 ~15微克/毫升范围内符合比尔定律，当含量低于 2 微克/25 毫升时，放置时间应适当增长，否则容易引起结果偏低。

9. 络合物组成的测定

用体积因素平衡移动法⁽³⁾和 斜 率 比 法测定，试剂纯度经薄层色谱分离鉴定 约 为 70%左右，测得络合物中铈:ArG=1:1, 铈:CPB=1:2, 故 多 元 络 合 物 的 组 成 比 应 为 铈:ArG:CPB=1:1:2。

10. 共存元素的影响

由表 3 可看出，大部份共存元素的允许量均在毫克级以上，其选择性优于一般偶氮胂类试剂，唯 Ti(IV)、Zr(IV)、Fe(III)有严重干扰，Fe(III)的干扰可采用抗坏血酸还原。

共存元素的允许量(10 μ gCeO₂) 表 3

共存元素	允许量 mg	CeO ₂ : 共存元素	共存元素	允许量 (mg)	Ce:O ₂ 共存元素
Al(III)	4	1:400	V(V)	0.1	1:10
Ca(II)	1	1:100	Nb(V)	0.1	1:10
Cu(II)	2	1:200	Ti(IV)	0.005	1:0.5
Ni(II)	2	1:200	Zr(IV)	0.005	1:0.5
Co(II)	1.5	1:150	Mo(VI)	0.05	1:5
Mn(II)	20	1:2000	硝酸根	20	1:2000
Mg(II)	10	1:1000	磷酸根	10	1:1000
Pb(II)	0.1	1:10	Fe(III)	0.005	1:0.5
Zn(II)	20	1:2000			加抗坏血酸可 允许1mgFe(III)

样 品 分 析

铝合金中稀土元素的测定：称取0.2000 克试样于250毫升烧杯中，加入 25毫升 20% NaOH溶液，加热溶解，待合金碎块分解完毕后（溶液中尚有细小黑色碎块）稍冷，加水约20毫升，煮沸，冷却过滤。用 2% 氢氧化钠溶液洗涤后再用热水 洗涤数次，用 1 N 盐酸溶于 100 毫 升容量瓶中，用水 稀 至 刻 度，摇匀。吸取 1 毫升试液于25毫升容量瓶中，加入 3 毫升1%抗坏血酸溶液，然后按试验方法操作，进行测定。

加入回收试验：以非稀土铝合金为基体试样进行加入回收，结果 表明：回收率为 95~106.6%。

试样分析结果对照见表 4。

试样分析结果对照 表 4

样品编号	光谱法** %	化学法** %	本法* %
328(2)	ΣRE_2O_3	$\Sigma RE_2O_3 \Sigma CeO_2$	ΣCeO_2
	1.05 1.03	1.0 0.98	0.96

* 9 次测定平均结果 ** 管理样品结果

闪锌矿单矿物中硫化亚铁的测定

姚 卿 德

(冶金部江苏省冶金地质勘探公司研究所)

闪锌矿单矿物中的硫化亚铁是以分子类质同象进入闪锌矿的晶格的^[1],当闪锌矿作为地质温度计和地质压力计时,闪锌矿与黄铁矿和磁黄铁矿处于平衡体系中。

闪锌矿单矿物中硫化亚铁的测定目前使用的方法是: X射线衍射法和电子探针法^[2],用化学物相分析方法测定闪锌矿单矿物中的硫化亚铁,尚未见报道。本文采用磷酸为选择性溶剂,使ZnS和FeS溶解,而与黄铜矿、黄铁矿及磁黄铁矿分离,从而达到用比色法测定闪锌矿中硫化亚铁的目的。

试 验 部 分

一、单矿物

闪锌矿: 粒度-200目,有黄铁矿、微量磁黄铁矿,还有磁铁矿和黄铜矿微细包裹体,纯度>98%;

黄铁矿: 粒度-200目,纯度>98%;

黄铜矿: 粒度-200目,经化学方法^[4]提纯,有少量黄铁矿与之连生,纯度>98%;

磁铁矿: 粒度-200目,有少量碳酸铁

和赤铁矿,物相分析结果附后;

磁黄铁矿: 经磁选和化学方法^[3]提纯,只含痕量石英,粒度-200目。

二、Fe(II)和Fe(III)的测定

从250毫升母液中分液20毫升,放入事先盛有40毫升水,10毫升0.4%邻菲罗啉,10毫升醋酸-醋酸钠缓冲液(pH4.7),3毫升氨水(1+1)的100毫升容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。放置1小时后用PM7型分光光度计,于530纳米波长处,用1厘米比色皿比色,测得亚铁含量。然后加入约50毫克抗坏血酸固体,摇动至全部溶解,放置15分钟后比色,此结果为Fe(II)与Fe(III)的含量。

三、条件试验

1. 磷酸浓度的确定: 称取20.0毫克各种单矿物,按分析方法处理,测定各种单矿物的溶解率,结果列入表1中。结果说明,在磷酸的起始浓度为10M,最终浓度为15.6M时,闪锌矿可基本分解完全,而黄铁矿、黄铜矿在此条件下基本不溶解;磁黄铁矿的溶解率仅达3.68%,在允许限度内;磁铁矿、赤铁矿和碳酸铁等则完全溶解。

2. 用碱中和时亚铁的稳定性: 分取各种单矿物在磷酸中的溶解率 表1

单 矿 物	试样重 (mg)	磷酸浓度 (M)		溶 解 率 (%)
		起始浓度	最终浓度	
闪 锌 矿	20.0	10	15.6	97.5
黄 铁 矿	20.0	10	15.6	0.08
黄 铜 矿	20.0	10	15.6	0
磁 铁 矿	20.0	10	15.6	100
磁黄铁矿 (Fe ₇ S ₈)	30.0	10	15.6	3.68

10微克氧化钪组稀土加入2毫克铝合金中,经7次测定,其平均值为10.39微克,标准偏差为0.441,相对标准偏差4.11%($t=2.34$, $\alpha=0.95$)。

参 考 文 献

- [1] 慈云祥,胡可人等,化学通报,(19),879(1979).
- [2] 史慧明,何锡文等,分析化学,9(2),127(1981).
- [3] А. И. Лазарев и др., Зав. Лаб., 41(5), 534(1975).

5.0毫升硫酸亚铁铵的稀溶液于100毫升容量瓶中，加10毫升0.4%的邻菲罗啉溶液，摇匀，加入2.0毫升10M磷酸，加蒸馏水至60毫升。两份用8%氢氧化钾中和，两份用3毫升氨水（1+1）中和，分析结果见表2。

用碱中和时亚铁的稳定性 表2

未用碱中和的溶液测得的铁量		用碱中和的溶液中测得的铁量		
Fe(Ⅱ), μg	Fe(Ⅱ)+ Fe(Ⅲ), μg	中和用碱	Fe(Ⅱ) μg	Fe(Ⅱ)+ Fe(Ⅲ), μg
279.9	279.9	NaOH	274.8	279.8
		8%	279.8	279.8
		氨水	280.2	280.1
		(1+1)	281.0	281.1

表2结果说明氨水（1+1）中和可避免亚铁氧化。

3. 亚铁在磷酸介质（10~15.6M）中的氧化率：取5.0毫升（3.025mg）亚铁溶液于一系列100毫升烧杯中，加入0.1克邻菲罗啉和25.0毫升磷酸（10M），摇匀，盖上表皿，在低温电炉上煮沸不同时间，取下，注入预先加有150毫升水的250毫升容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，分液20毫升，测定Fe（Ⅱ）和Fe（Ⅲ），计算氧化率。结果说明，煮沸时间保持20分钟是适宜的。

另取一组，加入不同量的邻菲罗啉，其余步骤同前，沸腾时间保持20分钟，测定亚铁氧化率。结果说明，取0.5克邻菲罗啉用量是合适的。

再取一组，分别加入0.175，0.200，0.142，0.869，1.762，3.025，3.462毫克的亚铁，20毫克硫化锌（人工合成），0.5克邻菲罗啉，25.0毫升磷酸（10M），其余步骤同前，测得亚铁氧化率和亚铁总量的关系列入图1中。

4. 在1M磷酸介质中邻菲罗啉—Fe（Ⅱ）的稳定性和不溶残渣的溶解性：取

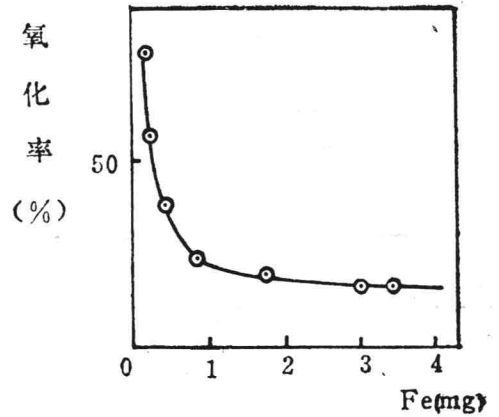


图1 亚铁氧化率与亚铁总量的关系

20毫克闪锌矿单矿物，按分析方法溶解试样，取下后将浸取液连同残渣一起注入含150毫升水的250毫升容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。立即分液20.0毫升发色和放置24小时后发色，测得Fe（Ⅱ）和Fe（Ⅲ）的量列入表3中。

邻菲罗啉—Fe（Ⅱ）络合物的稳定性 表3

时 间	测得Fe(Ⅱ), μg			测得Fe(Ⅱ)+Fe μg		
2月18日14时	22.0	24.7	23.3	40.0	44.8	46.6
2月19日14时	22.0	25.0	23.2	40.6	45.0	46.5

上表说明，邻菲罗啉与Fe（Ⅱ）的络合物是稳定的，残渣（主要是黄铁矿和黄铜矿）在1M磷酸介质中，24小时内基本不溶，因而可免除滤出残渣的分离步骤，消除了亚铁在过滤过程中氧化不均的现象，提高了分析结果的重现性和准确度。

5. 磁铁矿干扰的消除：本矿区闪锌矿单矿物中，有微细的磁铁矿包裹体，而磁铁矿的溶解率为100%，能否根据磁铁矿的组成，以测得磁铁矿中Fe（Ⅲ）量，计算出磁铁矿中Fe（Ⅱ）量，从测得的全部Fe（Ⅱ）量中扣除磁铁矿中Fe（Ⅱ）量，进而求得FeS中的Fe（Ⅱ）量。为此本文取20.0毫克01*磁铁矿单矿物做试验（经物相分析，碳酸铁类中Fe%=0.69，赤铁矿中Fe%=

磁铁矿干扰消除试验结果

表 4

实 测	实 测	按15.5%氧化率校正后的	实际测得	碳 酸 铁	Fe ₂ O ₃	归相处理后Fe ₃ O ₄ 中		
Fe(Ⅰ)	Fe(Ⅱ)	Fe(Ⅰ)	Fe(Ⅱ)	Fe(Ⅰ)	Fe(Ⅱ)	Fe(Ⅰ)	Fe(Ⅱ)	Fe(Ⅲ)/ Fe(Ⅰ)
(μg)	(μg)	(μg)	(μg)	(μg)	(μg)	(μg)	(μg)	
73	272	86.4	185.6	2.75	14.48	83.65	171.12	2.04

Fe(Ⅱ) 的 回 收 试 验

表 5

单 矿 物 (mg)	加入Fe(Ⅰ) (μg)	回 收 Fe(Ⅰ) 量 (μg)		回 收 率 (%)
		实测Fe(Ⅰ)	按15.5%氧化率校正后Fe(Ⅰ)	
磁铁矿 01* 20.0	85.76	73.0	86.1	100.4
闪锌矿 20.0	311.3	260.6	308.4	99.1

注 $01^* \text{Fe(Ⅰ)加入量} = 20 \times \frac{5}{250} \times \left(\frac{0.6225}{3} + 0.0069 \right) \times 10^3 = 85.76 \text{ (μg)}$

3.62, 磁铁矿中Fe% = 62.25)。分析手续同闪锌矿单矿物中FeS的测定手续, 测定结果及归相处理结果列入表4中。

由磁铁矿中Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)为2.04, 可见磁铁矿中Fe(Ⅲ)干扰可从测得的Fe(Ⅲ)中经计算消除。由于ZnS的溶解产生的S²⁻能否将溶液中Fe(Ⅲ)还原成Fe(Ⅱ), 实验结果证明, 30毫克ZnS在10~15.6M磷酸介质中释放出的S²⁻不能将有0.5克邻菲罗啉存在下的2.78毫克Fe(Ⅲ)还原成Fe(Ⅱ)。

分 析 方 法

称取0.0200克闪锌矿单矿物于100毫升烧杯中, 加入0.5克邻菲罗啉, 25.0毫升10M磷酸, 盖上表皿, 在低温电炉上加热至沸腾, 并保持20分钟(注意最终体积控制在16毫升, 切勿使磷酸冒烟), 取下稍冷后, 立即把上层清液注入含150毫升水的250毫升容量瓶中, 迅速摇匀, 吹洗表皿、烧杯壁及烧杯底部的残渣, 待残渣沉降后, 把清液并入主液中, 如此洗涤残渣3~4次, 用蒸馏水将容量瓶稀释至刻度, 摇匀, 备用。其余步骤同Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)的测定方法。由于磷酸中含有铁, 应带试剂空白。

如需要, 烧杯中的残渣可进行第二次浸取, 但沸腾时间只要保持5分钟即可。

计算:

$$\text{FeS}\% = \frac{\left[A \div (1-f) - \frac{B-A \div (1-f)}{3} \right] \times 10^{-3}}{20 \times \frac{20}{250}} \times 100 \times 1.5741 \div C$$

式中:

A——分液中测得的Fe(Ⅱ)量(μg);

B——分液中测得的Fe(Ⅱ)+Fe(Ⅲ)量(μg);

C——闪锌矿单矿物的纯度(应包括FeS);

f——在氧化率曲线上查得的氧化率。

方法的验证

一、加入回收

用磁铁矿单矿物及闪锌矿单矿物加入已知量的Fe(Ⅱ), 测其回收率, 测定结果列入表5中。

二、闪锌矿单矿物中FeS测定结果的重现性

取同一个单矿物, 分别测定6次, 其FeS%分别为3.62、3.46、3.62、3.48、3.57、3.48, 可见测定结果的重现性较好。

矿 物 量 平 衡 情 况

表 6

编 号	ZnS%	FeS%	CuFeS%	PbS%	Fe ₃ O ₄ %	FeS ₂ %	合 量
820228	87.93	2.66	5.17	0.67		3.95	100.08
820231	87.94	0.33	2.19	1.93		2.20	99.59
820233	87.94	0.56	1.90	5.54	0.24	2.21	98.89
820234	90.92	5.04	1.49	0.48	0.87	1.84	100.64

闪锌矿单矿物中铁的分布

表 7

单矿物	称样重	FeS	Fe ₃ O ₄	FeS ₂	CuFeS ₂	合 量	闪 锌 矿
		Fe%	Fe%	Fe%	Fe%	ΣFe%	TFe%
闪锌矿	20.0 (mg)	1.725	0.315	5.964	0.186	8.19	8.23

三、矿物量的平衡

对闪锌矿单矿物中主要矿物进行矿物量测定，其矿物量平衡情况见表 6。

又对闪锌矿单矿物中铁的主要矿物进行测定（光片鉴定，磁黄铁矿痕量），各矿物中铁的合量和单矿物中的总铁量分析结果吻合。分析结果列入表 7。

四、成矿温度的测定

用本方法对某矿区若干闪锌矿单矿物中 FeS 进行测定，结果符合地质要求，在较大地区范围内，剖面上成矿温度从东到西，从上部到下部显示了明显的规律性。

结 语

1. 拟定了一个测定闪锌矿单矿物中 FeS 的化学物相分析方法。

2. 本法对测定的亚铁进行校正是为了消除某矿区磁铁矿包裹体的干扰，如闪锌矿

单矿物中不含有包裹体，或虽含包裹体，但对硫化亚铁的测定无干扰，那末只要对本法稍加变动：即在测定亚铁前加 50 毫克抗坏血酸还原，此时所测得的亚铁即为硫化亚铁相中的亚铁量。这就免去了对测亚铁进行校正的步骤。

3. 本法对闪锌矿单矿物纯度的要求一般为 98%，稍低亦可。单矿物中如含有可溶于 10.0~15.6M 磷酸介质的含铁矿物，如赤铁矿、磁铁矿、斑铜矿等，可选用磁选、重液分离和选择性溶剂等方法对单矿物进行提纯，并经岩矿鉴定后方可用本法进行硫化亚铁的测定。

参 考 文 献

- (1) 卢焕章 地质地球化学 (2), 6(1975)
- (2) 张 师 国外地质 (1), 6(1976)
- (3) 卢荫陈 矿石分析译文 17 页 1979 年。
- (4) 朱月英 铜矿石中辉铜矿、斑铜矿和黄铜矿的分别测定，江苏省地质局实验室，1979 年。

(上接第 57 页)

- (50) A.K.Babko et. al., Ukr.Khim.Zh., 29, 527 (1963).
- (51) S.Musha.et.al., Nippon Kagaku Zasshi 80, 1285 (1959).
- (52) N. M. Lukovskaya, et. al., J. Anal. Chem, USSR, 24, 1512 (1969).
- (53) V. N. Kachibaya, et.al., ibid, 26, 1654 (1971).
- (54) A. Burr and. D. Mayzerall Biochem. Biophys. Acta., 153, 614 (1968).
- (55) Zhuravleva. Q. S. et. al., Izr. Akad. Nauk, USSR. 8, 1755 (1978).
- (56) S. Scott et. al., Anal. Chem, 49, (9) 1322 (1977).
- (57) D.C. Williams et. al., Anal.Chem, 48, 1478 (1976).
- (58) D. C. Williams, et. al., ibid 48, 1003 (1976).
- (59) R.T.Li.et.al., ibid 46, 916 (1974).
- (60) J.Kubal Chem.Listy.62, 1478 (1968).

O,O'-二羧基二苯偕肼分光光度法测定铜

左伯莉 徐理阮

(中国科学技术大学化学系)

光度法测定铜的有机显色剂很多,从灵敏度和选择性综合考虑,其中新亚铜灵^[1]和双环己酮草酰二脒^[2]认为比较满意。特别是后者,可直接在水溶液中发色,广泛用于合金钢分析^[3, 4],许多国家还推荐作为标准方法。

我们合成了一系列二苯偕肼类试剂^[5],其中发现O,O'-二羧基二苯偕肼与Cu(II)能形成极稳定的蓝紫色水溶性络合物,多种金属离子都不与试剂起显色反应,因此有可能作为测定低含量铜的显色剂。为此我们较详细地研究了试剂与铜的显色条件,并试图用于测定合金钢和铝合金中的微量铜。

O,O'-二羧基二苯偕肼是加热通光气到邻羧基苯肼的碳酸钠溶液中而得到,后者是邻羧基苯胺重氮盐用亚硫酸钠还原的产物。试剂为淡黄色粉末,不溶于水、酸,微溶于乙醇、丙酮、乙醚,易溶于碱及二甲基甲酰胺。试剂在酸性介质中稳定,碱性介质中易氧化成橙红色。在室温下,试剂与Fe(III)反应成紫红色,与Cr(VI)显蓝色,其它多种常见离子均未发现有显色反应。

一、仪器与试剂

72型分光光度计;

ZD-2型酸度计;

铜标准溶液:含铜10微克/毫升;

0.2%O,O'-二羧基二苯偕肼溶液:称取0.1克O,O'-二羧基二苯偕肼溶于8毫升二甲基甲酰胺,用无水乙醇稀释至50毫升;

醋酸-醋酸铵缓冲溶液:1M醋酸与1M醋酸铵以1:2体积比混合,用酸度计调至pH

为5.0。

二、条件试验

1. 试验方法:往25毫升比色管中加入5毫升缓冲溶液,15微克铜,1毫升O,O'-二羧基二苯偕肼,用水稀释至近刻度,摇匀。在80~90℃水浴上加热2分钟,取出立即在流水中冷却至室温,用水稀至刻度。用1厘米比色皿,以水为参比,在570纳米处测量吸光度。

2. 吸收曲线:O,O'-二羧基二苯偕肼与Cu(II)生成蓝紫色水溶性络合物,其最大吸收在570~580纳米处,试剂在此波长范围内吸光度极低,可以忽略不计。

3. 酸度的影响:试剂与Cu(II)在很宽的pH范围内都能发生显色反应,但在不同pH显色反应的速度和程度,以及有色络合物的稳定性差别很大。酸性介质中在室温反应进行缓慢,甚至放置较长时间,反应也并不完全,而加热却有利于显色反应的进行,并使灵敏度显著提高。随着酸度降低,发色速度逐渐加快,pH>9.0时,颜色立即出现,但颜色较浅,在室温半小时后就开始褪色。图1的曲线中,测定pH3.0~8.5时的吸光度是加热2分钟后进行的,而pH9.0~10.5时的吸光度是室温放置20分钟后测得

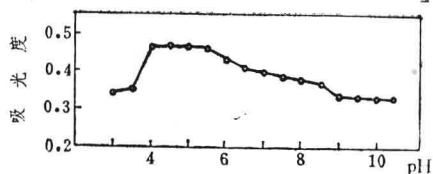


图1 酸度的影响

的。由图可见 pH4.0~5.5 吸光度最大，并且基本不变，故我们以pH5.0作为测定的酸度条件。

4. 试剂用量：试剂量在0.8~1.4毫升间吸光度不变，试验中选用1毫升。

5. 温度的影响：温度对发色的影响比较大，20~30℃发色，吸光度较低，随着温度升高，颜色不断加深。50~60℃时加热10分钟发色趋于完全，而且在实验的加热时间内未发现变化。80~90℃加热2分钟发色完全，但7分钟后开始消退，继续加热可使颜色全部消失。但在发色完全后立即用流水冷却，颜色可长期保持不变（室温下放18天吸光度未变化）。我们选择80~90℃水浴上加热2分钟。

6. 工作曲线：按上述选定的条件绘制工作曲线，铜浓度0.04~1微克/毫升范围内符合比尔定律，摩尔吸光系数 $\epsilon_{570nm} = 4.7 \times 10^4$ ，桑德尔灵敏度 $S = 0.0013$ 微克/厘米²。

7. 共存离子的影响：按上述试验方法，当铜含量为15微克时，1.5毫克 F^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 $C_2H_5O_7^{3-}$ 、 Ac^- 、 $C_4H_4O_6^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、 CNS^- 、 $Na(I)$ 、 $NH_4(I)$ 、 $Pb(II)$ 、 $La(III)$ 、 $Mg(II)$ 、 $Ca(II)$ 、 $Mo(VI)$ 、 $Cd(II)$ 、 $Ba(II)$ 、 $Th(IV)$ 、 $Hg(II)$ 、 $Sr(II)$ 、 $Mn(II)$ 、150微克 $Co(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 、50微克 $Bi(III)$ 、20微克 $Sn(IV)$ 、 $Sn(II)$ 、10微克 $Cr(III)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Cr(VI)$ 、 $V(V)$ 均不干扰测定。 $Al(III)$ 与 $Fe(III)$ 和试剂反应呈紫红色有干扰，但加入2毫升20%氟化铵，溶液中即使存在2毫克 $Fe(III)$ 、 $Al(III)$ 、 $Cr(III)$ ，1毫克 $Sn(IV)$ ，500微克 $Sn(II)$ ，150微克 $Fe(II)$ 、30微克 $Ni(II)$ 、 $Cr(VI)$ ，以及15微克 $V(V)$ 亦不干扰测定。氟化铵用量1.5~2毫升之间不影响测定。

三、样品分析

1. 钢铁：称取0.1000克钢样，用10毫升盐酸（1+1），2毫升硝酸加热溶解，赶尽氮氧化物，冷却后，稀释到100毫升。于25毫升比色管中加入5毫升缓冲溶液，2毫升待测试液，2毫升20%氟化铵溶液，1毫升显色剂溶液，按上述步骤，测量吸光度。

工作曲线以含铁99.98%的基准铁粉，酸溶后加不同量的铜标准溶液，按所述方法绘制。

空白液：采用不含铜的基准铁粉溶液。

2. 铝合金：称0.1000克铝合金，缓缓加入5毫升20%氢氧化钠溶液，加热使试样溶解，然后用硝酸中和至氢氧化铝沉淀复溶，并用水稀至100毫升。移取2毫升试液，按上述操作显色、测量吸光度。

工作曲线以基准铝粉（99.99%）经溶解后，加不同量的铜标准溶液绘制。

空白液：采用不含铜的基准铝粉溶液。

测定结果见表1。

样品中铜的测定 表1

样品名称	测 得 值		标准值 (%)	误差 (%)
	单次结果 (%)	平 均 (%)		
标 钢 BH0504—2(2—108)	0.349 0.334 0.351	0.344	0.388	+1.8
40cr 合金结构钢	0.088 0.096 0.096 0.083	0.091	0.087	+4.6
20cr 合金结构钢	0.092 0.085 0.102 0.09	0.092	0.090	+2
铝合金702	0.225 0.23 0.237	0.231	0.23	+0.5

参 考 文 献

(1) Smith, G. F et al., Anal Chem, 23, 371(1952)
(2) Haywood, L. J et al., Analyst, 81, 651(1956)