

新的金属络合剂—— 氨基二乙酸二硫代甲酸盐的合成和应用

上海市机械制造工艺研究所

1977.8.

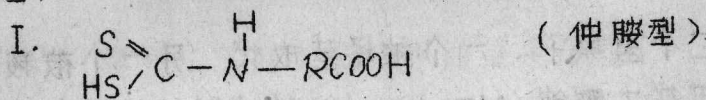
TG115.3

贵州省图书馆

氨基二乙酸二硫代甲酸盐的合成和应用

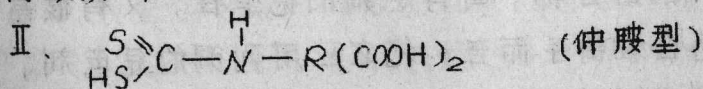
机械制造工艺研究所

在研究部份氨基酸的二硫代氨基甲酸衍生物时，了解到各种氨基甲酸的硫代衍生物的化学性能基本上是近似的，具有共同的通性，即它们都能和在水溶液中生成稳定硫化物的元素发生反应的倾向，这是由于它们的分子结构中含有共同基团($\text{HS} \searrow \text{C} = \text{N} -$)所决定。不同的氨基甲酸硫代衍生物与各种金属离子形成的络合物，在色调方面大致上也是相似的，所不同的是络合物的稳定性有所差异。络合物的稳定性与氨基酸的氨基上其它二个支链所结合的基团不同而不同。在我们工作中接触到的一些脂肪族氨基羧酸盐类中，归纳起来，有下列几种情况：



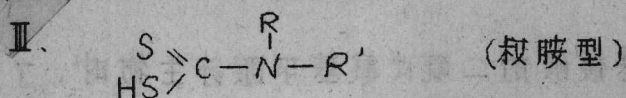
式中：R——烷基。

即氨基酸的氨基上尚由有一个氢原子未被取代，另一个氢原子被羧基酸(RCOOH)取代。这类试剂的铵盐或钠盐与金属离子形成的络合物均能溶于水，具有较好的掩蔽能力，但相对的不及(叔胺型)的稳定。它们对铅、镉、镍、钴有较强的络合能力，对锌络合能力比较弱，因此，在络合滴定中常被用作铅、镉、镍、钴的掩蔽剂而直接测定锌，如氨基乙酸铵(TCA)^[1]，β-氨基丙酸铵(β-DTCPA)^{[2],[3]}。

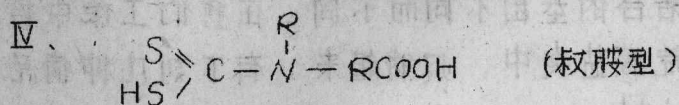


这类试剂与(I)不同处是一个支链的烷基上含有二个羧基酸，如谷氨酸含氨基羧酸(GDTC)，天冬氨酸含氨基羧酸(ADTC)，它们与金属离子形成的络合物均能溶于水，但稳定性较(I)差。对

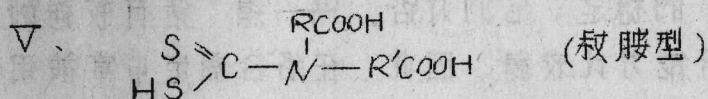
铅，镉有一定程度的掩蔽效果，对铈几乎无络合能力。在铈，镉或铈、镉、铅系统中作为镉，铈的掩蔽剂，直接用EDTA络合滴定铈，情况是良好的。



即氨基硫脲的氨基上二个氢原子都被烃基所取代。这类试剂的盐类与金属离子反应时，生成稳定的难溶于水的化合物，部分离子在酸性环境中，沉淀仍能定量形成，沉淀能被有机溶剂（氯仿、乙酸乙酯）萃取。它们的钠盐在金属分析中常被用作各种元素的分离以及有保护胶存在下在光度分析中作为铜的显色剂，如二乙胺硫代甲脲钠（DDTC）。



即氨基上二个氢原子，一个被烃基取代，另一个被羧基取代，如氨基甲基乙酸铵（MTCA）。这种试剂的特点在于与金属离子形成的络合物有较强的稳定性，且能溶于水，特别是对铜形成的络合物，在有EDTA存在的情况下，仍能定量络合。因此，我们曾提出把它用于铝合金中铜的光度测定的显色剂^[4]，以代替目前广泛采用的铜试剂（DDTC）。



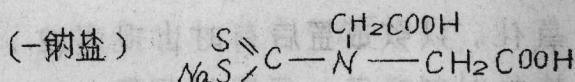
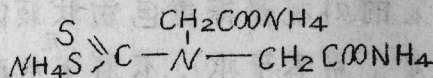
即氨基上二个氢原子均被羧基取代。这种试剂的钠盐或铵盐与金属形成的络合物，具有足够的稳定性，又有很高的灵敏度（对有色络合物离子而言），把它应用到铜的显色剂，无论在稳定性和灵敏度方面都较（IV）更显得优越性。亚氨基二乙酸二硫代甲酸盐（IDTC）即是这种试剂中之一。但事物总是一分为二的，由于它对铜络合的高灵敏度和稳定性，以致在某种场合需要破坏它与铜的络合物就显得困难。

以上列举五类型氨基酸盐类它们具有共同的通性，又存在各自的特性和用途。若考虑作为铜的显色剂，其中以IDTC最为理想。“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上”。我们曾推荐用MTCA作铝合金中铜的光度测定的显色剂⁽⁴⁾，但它存在着合成原料（肌氨酸）价格较贵的缺点，有时且不易购到。IDTC的合成原料（亚氨基二乙酸）的价格，只有肌氨酸的四分之一，而它对铜的灵敏度反较MTCA约高10%左右。因而有必要提出来供大家参攷和讨论。本篇报告中，我们专题对IDTC的合成步骤和化学性能作了初步的摸索和探讨，并把它应用于金属分析的实践中。

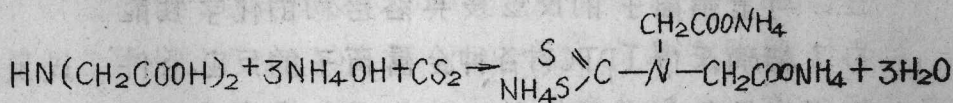
实 验 部 份

一、氨基二乙酸二硫代甲酸盐的合成。

氨基二乙酸二硫代甲酸盐，也可称氨基酸二乙酸盐，简称IDTC。其结构式、（铵盐）



亚氨基二乙酸溶解于氨水（或氢氧化钠）后，与二硫化碳作用，便生成氨基二乙酸二硫代甲酸盐（钠），其反应式：



（甲）. 铵盐的合成。称取亚氨基二乙酸15克，加氨水50毫升，微热溶介，冷却。另取无水乙醇150毫升，加二硫化碳20毫升溶介。将亚氨基二乙酸的氨性溶液在不断搅拌下徐徐注入二硫化碳的乙醇溶液。再补加无水乙醇150毫升，若搅拌后结晶未析出，再补加无水乙醇直至结晶全部析出为止。以小孔瓷漏斗（内铺滤纸）减压抽滤，用无水乙醇洗涤3~4次，移至表面

皿中，置干燥器中干燥。约得产品 24~25克，合成率约84%。

(乙). 一钠盐的合成。称取亚氨基二乙酸 25克，溶于 50 毫升 (20%) 氢氧化钠溶液中，加水 30 毫升，微热溶介，冷却后移入 500 毫升分液漏斗中。另取二硫化碳 30 毫升，溶于 200 毫升无水乙醇中。将二硫化碳的乙醇溶液，分次注入亚氨基二乙酸的碱性溶液中，同时将分液漏斗充分振荡。静置，候二相分层清澄后，将下层棕黄色液体移至 100 毫升量瓶中，加无水亚硫酸钠 1 克，加水稀至刻度，摇匀，密封保存。此溶液每毫升约合 IDTC——钠盐 0.35 克，合成率约 80%。

二、氨基二乙酸二硫代甲酸铵(钠)的外观和性状。

IDTC 的铵盐，纯品是无色无臭粉末状结晶，通常合成的产品往往混有少量硫化物杂质，以致外观呈不同程度的炒米色。易溶于水，不溶于无水醇，水溶液呈中性，空气中易潮介，须密封保存于棕色玻璃瓶中。

IDTC 的一钠盐，合成后脱水比较困难，通常以液体状态保存。它的外观是棕黄色油状液体，无特殊气味，放置后色泽渐渐转淡。易溶于水，不溶于^元水醇，水溶液呈碱性 (PH~8.5)，空气中易氧化，以致放置后有时出现混浊。有适量还原剂存在时，可保持长时间稳定，须密封保存。

IDTC 的二钠盐是白色固体结晶，其水溶液碱性更强 (PH~11)

三、与金属离子的反应及其络合物的化学性能。

为了精确获得 IDTC 对各种金属离子的反应条件，以及在光度分析中作显色剂的可能性，我们对部份金属离子逐个作了试验，结果如下：

1、铜。Cu²⁺ 在 PH 3~11 与 IDTC 形成棕黄色可溶于水的络合物。此络合物在 PH 7.5 以上，能被 EDTA 迅速破坏；在 PH 3~7 之间，其对 EDTA 的稳定性，随溶液中氢离子浓度的增加而减弱；在 PH 3，可被硫脲缓慢破坏，但不与硫代硫酸钠起反

应；在氨性介质中， Cu-IDTC 络合物也可被巯基乙醇褪色。 Cu^+ 与IDTC的反应情况与 Cu^{2+} 相似。

2、镍： Ni^{2+} 在 $\text{PH}_3 \sim 7$ 与IDTC形成黄绿色可溶于水络合物，此络合物能被EDTA缓慢破坏，如溶液中先加EDTA，则 Ni-IDTC 络合物不形成；在氨性介质中($\text{PH} > 7.5$)， Ni 与IDTC首先形成棕黄色络合物，放置后逐渐转化为绿色(镍的原有色泽)。如加入EDTA溶液，则迅速被破坏。在 $\text{PH} 8 \sim 9$ ，IDTC可掩蔽 Ni 与紫脲酸铵的显色反应。

3、锌： Zn^{2+} 与IDTC络合能力较弱，在 $\text{PH} 5 \sim 6$ 时， Zn^{2+} 与 XO 和PAN的显色反应，不能完全被IDTC破坏；在氨性介质中($\text{PH} = 10$)，IDTC对锌无掩蔽能力。

4、铅： Pb^{2+} 在 $\text{PH} 5 \sim 6$ 与IDTC形成稳定的无色络合物，IDTC可掩蔽 Pb 与 XO 的显色反应；在 $\text{PH} 10$ ，有酒石酸存在下，IDTC可抑制铅与铬黑T的显色反应。所以在氨性环境中，它有可能作为铅的掩蔽剂。

5、锰： Mn^{2+} 与IDTC络合能力很弱。在 $\text{PH} 5.5$ ，不能完全掩蔽 Mn 与 XO 的显色反应，只有在大量过量IDTC存在下，才能抑制 Mn 与 XO 的显色反应；在氨性环境中($\text{PH} = 10$)，IDTC对 Mn 无络合能力。

6、铁： Fe^{3+} 在 $\text{PH} 3 \sim 7$ 与IDTC形成酒红色可溶性络合物，放置后色泽渐渐褪却。氟化物和EDTA可迅速破坏 $\text{Fe}^{3+}-\text{IDTC}$ 络合物。在氨性介质中($\text{PH} > 7.5$)，IDTC与 Fe^{3+} 不发生反应。 Fe^{2+} 在 $\text{PH} 4$ 以上与IDTC反应情况类似 Fe^{3+} ，但其络合物的稳定性相对地较差。

7、镉： Cd^{2+} 在 $\text{PH} 5 \sim 10$ 与IDTC形成稳定的无色络合物，它可掩蔽($\text{PH} 5 \sim 6$) Cd^{2+} 与 XO 的显色反应，也可掩蔽($\text{PH} 8 \sim 10$) Cd^{2+} 与铬黑T的显色反应。在氨性环境中， $\text{Cd}^{2+}-\text{IDTC}$ 络合物可被EDTA夺取。

8、锡、 Sn^{4+} 在 $\text{pH } 5 \sim 6$ 与 IDTC 形成稳定的无色络合物，IDTC 可掩蔽 Sn^{4+} 与 XO 的显色反应。 Sn^{2+} 的反应情况类似 Sn^{4+} 。

9、银、 Ag^+ 在 $\text{pH } 3 \sim 10$ 与 IDTC 形成稳定的微黄色络合物，其色泽强度随 pH 逐步升高而相应减弱，络合物勿为 EDTA 所破坏，在微酸性介质中，IDTC 能使 AgCl 溶介。

10、钴、 Co^{2+} 在微酸性 ($\text{pH} < 3$) 介质中，与 IDTC 形成灵敏度很高的亮绿色络合物，在 $\text{pH } 3 \sim 7$ 之间，随着 pH 的升高共色调逐渐趋向黄绿色；在碱性环境中 ($\text{pH} > 7.5$)，IDTC 与钴络合能力较弱，络合物呈淡黄色。 Co^{2+} —IDTC 络合物勿被 EDTA 所破坏， Co^{2+} —EDTA 络合物也勿被 IDTC 所置换，两者强度相当。

11、钼、 MoO_4^{2-} 在 $\text{pH } 2 \sim 3$ 与 IDTC 形成黄色络合物，色泽强度随 pH 升高而逐渐减弱，当 pH 升高至 5 左右，已不再显色。络合物勿被 EDTA 和硫脲所破坏，加入巯基乙醇能使络合物色泽显著加深，这可能是形成三元络合物。

12、铋、 Bi^{3+} 在 $\text{pH } 3 \sim 10$ 与 IDTC 形成淡黄色络合物，络合物在微酸性环境中较稳定，勿被 EDTA 置换；碱性介质中能迅速被 EDTA 和半胱氨酸破坏。

铝、镁、钙、钨、稀土、钍、锆、钛、锆、钒与 IDTC 无明显反应。为了便于光度测定的条件选择，兹将七种带色络合物和有关试剂反应情况列表如下。（见第 7 页）

四、在光度分析中作为铜的显色剂的条件试验。

仪器和试剂：

72 型分光光度计。

铜标准溶液。取纯铜 0.5 克，加硝酸 (1:1) 10 毫升，加热溶介，煮沸除去氮的氧化物，冷却，移入 1 升量瓶中，以水稀至刻度，摇匀。吸取上述溶液 50 毫升于 250 毫升量瓶中，以水稀至刻度，摇匀。此溶液 1 毫升相当于 $100 \mu\text{g Cu}$ 。

乙酸钠溶液。50%。取 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 250 克，溶介后稀

带色络合物与有关试剂反应情况

(表1)

离子	络合物 颜色	PH值	反 应 试 剂						备 注
			EDTA	氟化物	硫脲	巯基 乙醇	半胱 氨酸	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	
Cu^{2+}	棕 色	3	X	☆	××	☆	☆	☆	Cu^{2+} 与IDTC反 应情况类似 Cu^{2+}
		5.7	☆	☆	×	☆	☆	☆	
		10	××	☆	☆	××	××	☆	
Ni^{2+}	黄绿色 近于无色	3	×	☆	☆	☆	☆	☆	
		5.7	×	☆	☆	颜色加深	☆	☆	
		10							
Fe^{3+}	酒红色 无反应	3	××	××	☆	☆	×	☆	Fe^{2+} 与IDTC反 应情况类似 Fe^{3+}
		5.7	×	××	☆	☆	☆	☆	
		10							
Co^{2+}	亮绿色 黄绿色 黄 色	3	☆	☆	☆	☆	☆	☆	
		5.7	☆	☆	☆	☆	☆	☆	
		10	×	☆	☆	☆	☆	☆	
MoO_4^{2-}	黄 色 无反应	3	☆	××	×	颜色加深	颜色加深	☆	
		5.7							
		10							
Bi^{3+}	淡黄色	3	☆	☆	颜色加深	颜色加深	☆	☆	
		5.7	☆	☆	"	"	☆	☆	
		10	××	☆	"	"	☆	☆	
Ag^{+}	微黄色 无反应	3	☆	××	××	混浊	☆	☆	
		5.7	☆	×	××	"	☆	×	
		10							

表中、☆——络合物勿被该试剂破坏。

X——络合物被缓慢破坏成无色。

××——络合物即刻转变成无色溶液。

至 500 毫升。

EDTA 溶液, 0.1M。取乙二胺四乙酸二钠 37.23 克, 以水溶介后稀至 1 升。

IDTC 溶液, 0.4%。取 IDTC 铵盐 2 克 (或 IDTC—钠盐溶液 6 毫升), 加无水亚硫酸钠 1 克, 加水溶介后移入 500 毫升量瓶中, (如有白色不溶物可过滤除去), 以水稀至刻度, 密封保存。

1. Cu —IDTC 与 Cu —DDTC 吸收曲线对比。

取铜标准溶液 ($1\text{ ml} \doteq 100\text{ }\mu\text{g}$) 5 毫升于 100 毫升量瓶中, 加乙酸钠溶液 5 毫升, 摇匀后加 IDTC 溶液 10 毫升, 以水稀至刻度, 摇匀。于 72 型光度计, 1 公分比色皿, 以水作参比, 在不同波长测定显色液的吸光度。同样情况在 PH 10, 以 DDTC 作显色剂, 与 IDTC 作灵敏度对比。结果见图 1)

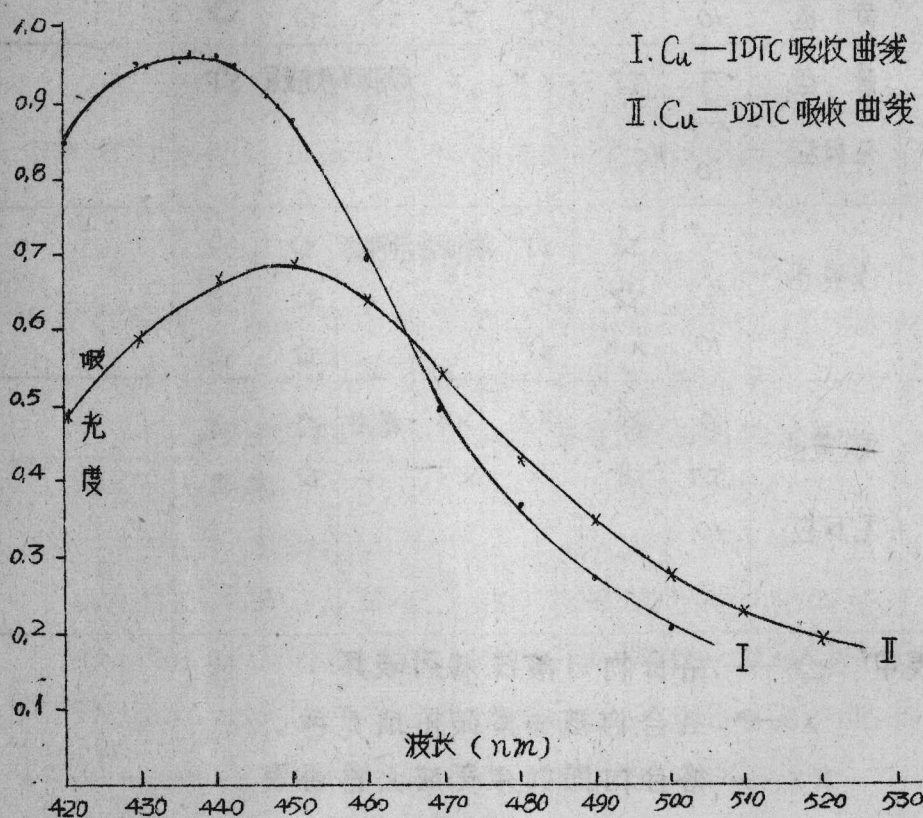


图 1

图1表明： Cu-IDTC 络合物的吸收峰值在435~440毫微米处，其灵敏度较DDTC约高39%。DDTC吸收峰值在450毫微米。

2. 酸度对络合物的影响。

试验条件同上，只改变溶液的PH值，然后在440毫微米波长，测定各溶液的吸光度，结果见（图2）。

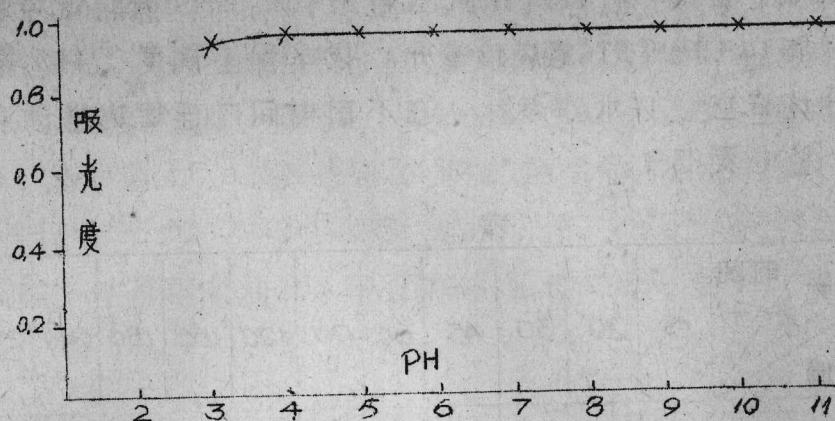


图2

图2表明，在PH4~11范围内吸光度稳定不变； $\text{pH} < 4$ ，吸光度略有下降。

3. 显色剂用量试验：

条件同(I)，只改变显色剂用量，然后在440毫微米波长，测定各显色液的吸光度。结果见（表2）。

表2表明，500微克铜加入10毫克IDTC已足够，显色剂大量过量对吸光度无影响。考虑到IDTC与 Cu 形成的络合物的稳定性在具体应用中，须适量多加。

表 2

IDTC 0.4% (ml)	吸光度
1	0.89
2	0.96
5	0.96
10	0.96
20	0.96

4. Cu-IDTC 在各种PH值的稳定性。

试验条件同(2),显色后在不同时间内,测定络合物的吸光度,结论如下:Cu—IDTC络合物,在PH3~11范围内,显色后吸光度在24小时内勿变;36小时后,吸光度稍有下降。

5、EDTA在不同酸度下,对Cu—IDTC的破坏作用。

取铜标准溶液($1\text{ml} \pm 100\text{ug}$)5毫升者四份,分别置于100毫升量瓶中,各加(0.1M)EDTA 5毫升和不同PH值的缓冲溶液10毫升,加(0.4%)IDTC溶液10毫升,以水稀至刻度,440毫微米,1公分比色皿,以水作参比,在不同时间内连续测显色液的吸光度,见(表3)。

表 3

吸光度 时间 (分) PH值	5	20	30	45	60	90	120	165	180	240	300	360
3	0.93	0.93	0.91	0.90	0.88	0.86	0.82		0.77			
4.5	0.96	0.96	0.96	0.96	0.95	0.94	0.91		0.88			
5.7	0.96				0.96		0.96	0.96	0.95	0.92	0.90	0.89
6.5	0.96				0.96		0.96	0.96	0.95	0.93	0.92	0.91

表3表明,Cu—IDTC络合物的稳定性随溶液中氢离子浓度的增加而减弱。在PH4.5时,络合物在45分钟内吸光度勿变;当PH提高到5.7~6.5范围内,络合物可稳定3小时左右。这说明当显色液的酸度接近中性时,EDTA的存在,所起破坏作用可勿于考虑。

6、共存离子的影响及消除。

从个别离子试验和(表1)得出,IDTC与Cu, Ni, Co, Fe, Mo, Ag, Bi七种元素形成有色络合物,相互影响光度测定。其它常见元素如:Zn, Mn, Cd, Al, Sn, Mg, Ca, W, Re, Th, Ti, Zr等离子,有些与IDTC形成无色络合物,抑或勿起反应,它们的存在不干扰铜的光度测定。带色离子及其EDTA络合物。

如, Cr^{3+} , VO_3^- , Ni-EDTA 络合物, 超过一定含量时, 须作同条件空白溶液加以补偿。铅对 Cu-IDTC 络合物有抑制作用, 它削弱显色液的吸光度, 加入 EDTA 可消除其影响。氧化剂, H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, CrO_4^{2-} , VO_3^- 使络合物缓慢褪色, 不宜存在。 CrO_4^{2-} , VO_3^- 经抗坏血酸还原后不干扰测定。阴离子: NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , ClO_4^- , 酒石酸, 柠檬酸, BO_3^{3-} , CH_3COO^- , $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$, NO_2^- , SO_3^- 不干扰测定; F^- 不破坏 Cu-IDTC 络合物, 但能与 Al 生成沉淀, 对测定铜基合金是干扰的; 在 100 毫升显色液中, 氨水(比至 0.9)超过 0.6 毫升, 六次甲基四胺超过 0.3 克, 使吸光度下降, 故不宜用作方法中的缓冲剂。(表 4)是几种干扰离子及其消除方法的试验结果。操作条件同(1), 在加乙酸钠之前, 补加 (0.1 M) EDTA 5 毫升。

表 4

元 素	加入量 (ng)	吸光度	元 素	加入量 (ng)	吸 光 度
	0	0.96	MoO_4^{2-}	50000	0.96
Ni^{2+}	2500	0.96	VO_3^-	1000	0.96
Ni^{2+}	10000	0.97	VO_3^-	5000	0.99
Ni^{2+}	10000	0.96 ☆	VO_3^-	5000	0.96 ☆
Co^{2+}	1000	0.96	VO_3^-	5000	0.96 *
Co^{2+}	10000	0.98	Bi^{3+}	2000	0.96
Co^{2+}	10000	0.96 ☆	Bi^{3+}	10000	0.98
Fe^{3+}	1000	0.96	Ag^+	2000	0.96
Fe^{3+}	2000	0.97	Cr^{3+}	1000	0.96
Fe^{3+}	10000	1.01	Cr^{3+}	2000	0.97
Fe^{3+}	10000	0.96 ☆	Cr^{3+}	10000	1.00
Fe^{2+}	10000	1.00	Cr^{3+}	10000	0.96 ☆
Fe^{2+}	10000	0.96 ☆			

☆ — 同条件试剂作空白

* — 加入抗坏血酸 (5%) 5 毫升。

表 4 表明: 下列离子加入 EDTA 掩蔽后不干扰 (括号内为

微克量), Ni (2500), Co (1000), Fe^{3+} (1000), MoO_4^{2-} (5000), VO_3^- (1000), Bi (2000), Ag (2000), Cr^{3+} (1000), 超过上述含量须作同条件空白溶液作补偿。

EDTA 既是干扰离子的掩蔽剂, 也是基体金属的络合剂, 共用量须略略超过显色溶液中基体金属的毫克分子量。

7. 校正曲线的波长选择。

于七只 100 毫升量瓶中, 依次加入铜标准溶液 ($1\text{ml} \approx 100\text{ ng}$) 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 毫升, 各加乙酸钠 5 毫升, 立即加入 IDTC 溶液 10 毫升, 以水稀至刻度, 摇匀。72 型光度计, 1 公分比色皿, 以 0 毫升作空白, 在 440 和 460 毫微米分别读取各显色液的吸光度, 绘制曲线, 见图 3。

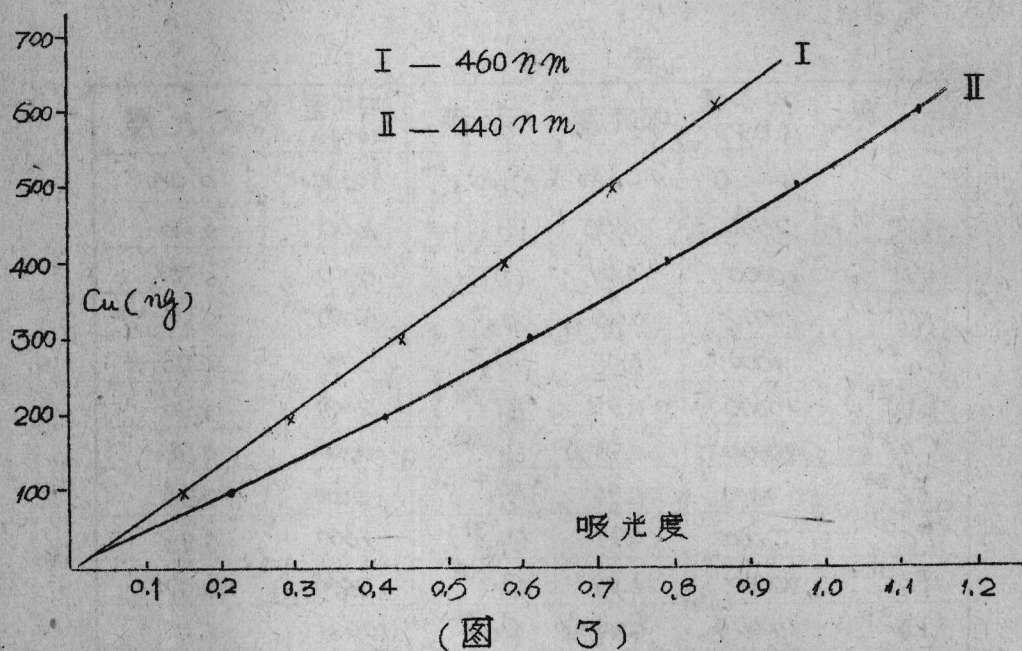


图 3 表明, 440 nm 吸光度灵敏, 但曲线弯曲; 460 nm 线性规律较好, 在日常工作中, 采用 460 比较方便。

各种合金中铜的分析方法

(甲)、有色金属、

I、铝合金、

称试样0.5克，置于300毫升烧杯中，加入氢氧化钠4克及水10毫升，待剧烈作用完毕，加热溶介，滴加过氧化氢(30%)使样品完全溶介，加热煮沸至溶液呈浆状，稍冷，小心缓慢加入硝酸(1:1)35毫升，加热使盐类溶介，如有锰的混浊出现，滴加亚硝酸钠(2%)1~2滴，继续煮沸，迅速以流水冷却，移入200毫升量瓶中，以水稀至刻度，摇匀。

吸取此溶液5~20毫升^(注1)，置于100毫升量瓶中，加入等体积的(0.1M)EDTA溶液，加乙酸钠溶液(50%)10~20毫升^(注2)，加IDTC(0.4%)溶液10毫升，以水稀至刻度，摇匀。1公分比色皿，460毫微米，以水作参比，在72型光度计上读测显色液的吸光度。

(注1)含Cu(5%)以上，取2.5毫升，1~5%取5毫升，1%以下取20毫升。

(注2)试液10毫升以下，加乙酸钠10毫升，试液10~20毫升加乙酸钠20毫升。

II、锡基合金、

称取试样0.1克，置于150毫升锥形瓶中，加入盐酸5毫升及硝酸2毫升，加热溶介后，移入于100毫升量瓶中，以水稀至刻度，摇匀。

吸取5毫升(含Cu 5%以上)或10毫升(含Cu 5%以下)于100毫升量瓶中，加(0.1M)EDTA 2毫升，乙酸钠(50%)10毫升，IDTC(0.4%)10毫升，以水稀至刻度，摇匀。460毫微米，1公分比色皿，以水作参比，读测显色液的吸光度。

III、铅基合金、

称取试样0.5克于150毫升锥形瓶中，加入混合酸(酒石酸15克及柠檬酸15克，用水溶介，加入硝酸20毫升，以水稀至100毫

升), 25毫升, 加热使试样溶介, 煮沸除黄烟, 冷却, 移入100毫升量瓶, 以水稀至刻度, 摇匀。

吸取此溶液10~20毫升^{于100毫升}量瓶中, 加入EDTA (0.1M) 5~10毫升, 乙酸钠(50%) 20毫升, IDTC (0.4%) 10毫升, 以水稀至刻度, 摇匀。460毫微米, 1公分比色皿, 以水作参比, 读测显色液的吸光度。

四、铈及共合金。

称取试样1克于150毫升锥形瓶中, 加盐酸10毫升, 待剧烈作用停止后, 滴加过氧化氢(30%)数滴, 煮沸1分钟, 冷却, 移入50毫升量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀。

吸取试液10毫升于100毫升量瓶中, 加EDTA (0.1M) 30~35毫升, 乙酸钠(50%) 20毫升, IDTC (0.4%) 10毫升, 以水稀至刻度, 摇匀。1公分比色皿, 460毫微米, 以水作空白, 读测显色液的吸光度。

(注1)上述方法适用于铜含量0.25%以下。

(注2)如铜含量在0.25%以上, 则须将试样溶液稀释5倍或10倍, 然后再吸取10毫升显色, EDTA加入量, 亦应相应减少, 乙酸钠溶液加入10毫升已足够。

(乙) 黑色金属:

V、生铁:

称取试样0.5克, 加混合酸(每升中含硫酸50毫升, 硝酸8毫升) 85毫升及过硫酸铵(30%) 4毫升, 加热至近沸点之温度溶介, 溶介完毕后, 再加过硫酸铵4毫升, 煮沸2~3分钟, 如有二氧化锰析出或溶液呈褐色, 则滴加亚硝酸钠(10%)按高价锰恰好还原, 继续煮沸 $\frac{1}{2}$ ~1分钟, 冷却, 于100毫升量瓶中, 稀至刻度, 干滤。

吸取试样溶液10毫升(Cu 含量在1%以上, 吸5毫升)者2份, 置于100毫升量瓶中。

空白溶液、加抗坏血酸(5%)10毫升，摇匀至兰色消除，加 EDTA (0.1M) 10 毫升，乙酸钠(50%) 20 毫升，以水稀至刻度，摇匀。

显色溶液、加抗坏血酸(5%)10毫升，摇匀至兰色消除，加 EDTA (0.1M) 10 毫升，乙酸钠(50%) 20 毫升，IDTC (0.4%) 溶液 10 毫升，以水稀至刻度，摇匀。1 公分比色皿，460 毫微米与空白液比较，读测吸光度。

Ⅴ、普通钢。

称取试样 0.5 克于 150 毫升锥形瓶中，加入硝酸(1:3) 25 毫升，加热溶解，煮沸除黄烟，加入过硫酸铵(15%) 10 毫升，继续煮沸 1 分钟，流水冷却，于 50 毫升量瓶中，稀至刻度，摇匀。

吸取试样溶液 5 毫升者 2 份，置于 100 毫升量瓶中。以下按生铁操作步骤进行。

Ⅵ、铬钢。

称取试样 0.5 克于 150 毫升锥形瓶中，加(1:5) 硫酸 30 毫升，加热溶解，试样溶解后滴加硝酸氧化，煮沸除黄烟，冷却，移入 100 毫升量瓶中，稀至刻度，摇匀。

吸取 10 毫升者 2 份，置于 100 毫升量瓶中，以下按生铁操作步骤进行。

Ⅶ、不锈钢。

称取试样 0.5 克于 150 毫升锥形瓶中，加混合酸(盐酸 2 份，硝酸 1 份混合) 10 毫升，加热溶解，加高氯酸 5 毫升，(硅含量高者，滴加氢氟酸数滴)，加热蒸发至冒白烟并维持约 1 分钟，至铬氧化为高价。冷却，用少量水溶解盐类，移至 50 毫升量瓶中，以水稀至刻度，摇匀。

吸取 5 毫升(Cu 含量大于 1% 者取 2 毫升) 两份于 100 毫升量瓶中。以下按生铁操作步骤进行。

Ⅷ、高速钢。

称取试样 0.5 克于 150 毫升锥形瓶中，加混合酸（硫酸 150 毫升，注入 500 毫升水中，加磷酸 300 毫升，稀至 1 升）20 毫升，加热溶介，加硝酸 2~3 毫升，然后蒸发至冒白烟。冷却，加水约 50 毫升，移至 100 ml 量瓶中，稀至刻度，摇匀。

吸取 10 毫升者 2 份于 100 毫升量瓶中。以下按生铁操作步骤进行。

五、镍铬合金。

（甲）不含铌和钨。

称试样 0.5 克于 150 毫升锥形瓶中，加高氯酸 8 毫升，滴加氢氟酸 5~6 滴，加热溶介，冒烟使铬氧化至高价。稍冷，加水 30 毫升，冷却，移至 100 毫升量瓶中，以水稀至刻度，摇匀。

吸取 10 毫升 2 份于 100 毫升量瓶中。以下按生铁操作步骤进行。

（乙）含铌和钨的试样。

称取试样 0.5 克于 150 毫升锥形瓶中，加高氯酸 8 毫升，滴加氢氟酸 5~6 滴，加磷酸（1:1）12 毫升，加热溶介，候试样全溶后，冒高氯酸白烟至溶液体积约存 6~7 毫升，冷却。加水 30 毫升，煮沸至盐类溶介，冷却，移至 100 毫升量瓶中，以水稀至刻度，摇匀。

吸取 10 毫升 2 份于 100 毫升量瓶中。以下按生铁操作步骤进行。

（注）：如试样中含钛量大于 1% 者，在加 EDTA 后须补加柠檬酸铵（50%）5 毫升。

标 样 分 析 结 果

以各种标准试样，按规定分析法操作，检验了方法的准确度，结果良好（表 5）。