

紫外—可见光

# 分光光度法

下 册

陈国珍 黄贤智 刘文远 郑朱梓 王尊本 编著

原子能出版社

紫外—可见光

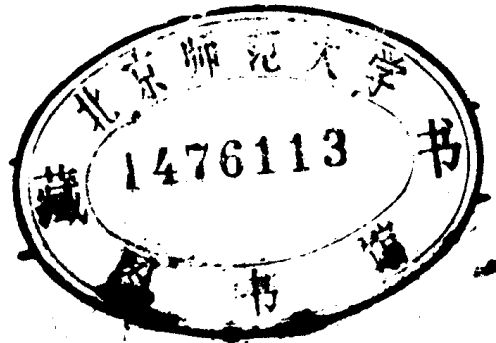
# 分光光度法

(下册)

陈国珍 黄贤智 刘文远 郑朱梓

许金钩 王尊本 编著

J211/37/03



原子能出版社

## 内 容 简 介

《紫外—可见光分光光度法》一书分上、下两册出版。

上册包括紫外—可见光分光光度法的原理、仪器、方法及应用等部分。

下册介绍 80 种金属与非金属元素的分光光度测定与分离浓集方法。除少数化学性质相似的元素合为一节外，绝大多数元素各自成一节以元素符号字母顺序排列。

对于每一元素，首先对与分光光度分析有关的化学性质进行简单介绍，继而对该元素的分离浓集方法与分光光度测定方法进行综合介绍，并推荐数种测定方法。所推荐的方法均列出所需的仪器、试剂及详细操作步骤。最后列出大量有实用价值的参考文献。

紫外—可见光分光光度法以其灵敏度高、设备价格低廉、操作简便、方法准确可靠而得到全世界分析工作者的广泛采用。

国内外出版有关紫外—可见光分光光度法的书籍不少，但多偏重于原理与仪器的介绍，而按元素作系统综合介绍并推荐有实用价值的方法者为数极少。这是因为有关分光光度法的文献卷帙浩繁，而编写数十种元素的分光光度测定与分离浓集方法，工作非常艰巨，非一二编者在短时间内所能完成。

本书可供地质、冶金、机械、轻工、化工、核工业、农业、商品检验、医药卫生、环境保护等部门以及科研、教育单位的广大分析工作者在实践应用时参阅选用。

### 紫外—可见光 分 光 光 度 法 (下册)

陈国珍 黄贤智 刘文远 编著  
郑朱梓 许金钧 王尊本  
责任编辑 刘进春

原子能出版社出版  
(北京2108信箱)

河西务印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/16·印张34.5·字数30千字

1987年8月北京第一版·1987年8月北京第一次印刷

印数1—2300·统一书号：15175·809

定价：8.35元

ISBN 7—5022—0072-x/O·10

## 目 录

第十章 元素的分光光度测定.....	( 1 )
§ 10·1 概述.....	( 1 )
§ 10·2 银 (Ag) .....	( 3 )
§ 10·3 铝 (Al) .....	( 11 )
§ 10·4 镅 (Am) .....	( 23 )
§ 10·5 砷 (As) .....	( 26 )
§ 10·6 金 (Au) .....	( 33 )
§ 10·7 硼 (B) .....	( 42 )
§ 10·8 铍 (Be) .....	( 51 )
§ 10·9 铋 (Bi) .....	( 57 )
§ 10·10 溴 (Br) .....	( 67 )
§ 10·11 碳 (C) .....	( 73 )
§ 10·12 钙 (Ca).....	( 80 )
§ 10·13 镉 (Cd).....	( 86 )
§ 10·14 铈 (Ce).....	( 94 )
§ 10·15 氯 (Cl).....	( 99 )
§ 10·16 钴 (Co).....	( 107 )
§ 10·17 铬 (Cr).....	( 122 )
§ 10·18 铜 (Cu) .....	( 129 )
§ 10·19 氟 (F) .....	( 148 )
§ 10·20 铁 (Fe).....	( 159 )
§ 10·21 镓 (Ga) .....	( 178 )
§ 10·22 锗 (Ge).....	( 186 )
§ 10·23 汞 (Hg).....	( 193 )
§ 10·24 碘 (I).....	( 201 )
§ 10·25 铟 (In) .....	( 210 )
§ 10·26 铱 (Ir) .....	( 216 )
§ 10·27 锂 (Li)、钠 (Na)、钾 (K)、铷 (Rb)、铯 (Cs) .....	( 220 )
§ 10·28 镁 (Mg) .....	( 226 )
§ 10·29 锰 (Mn) .....	( 233 )
§ 10·30 钼 (Mo) .....	( 245 )
§ 10·31 氮 (N) .....	( 256 )
§ 10·32 铌 (Nb).....	( 268 )
§ 10·33 镍 (Ni).....	( 277 )
§ 10·34 镎 (Np) .....	( 289 )
§ 10·35 氧 (O) .....	( 293 )
§ 10·36 铑 (Os).....	( 296 )
§ 10·37 磷 (P) .....	( 302 )
§ 10·38 铅 (Pb).....	(

§ 10·39	钯 (Pd)	( 322 )
§ 10·40	铂 (Pt)	( 322 )
§ 10·41	钷 (Pu)	( 343 )
§ 10·42	稀土元素 (RE)	( 346 )
§ 10·43	铼 (Re)	( 364 )
§ 10·44	铑 (Rh)	( 372 )
§ 10·45	钌 (Ru)	( 380 )
§ 10·46	硫 (S)	( 387 )
§ 10·47	锑 (Sb)	( 396 )
§ 10·48	钪 (Sc)	( 404 )
§ 10·49	硒 (Se)	( 411 )
§ 10·50	硅 (Si)	( 420 )
§ 10·51	锡 (Sn)	( 430 )
§ 10·52	锶 (Sr)、钡 (Ba)	( 440 )
§ 10·53	钽 (Ta)	( 444 )
§ 10·54	碲 (Te)	( 450 )
§ 10·55	碲 (Te)	( 453 )
§ 10·56	钍 (Th)	( 462 )
§ 10·57	钛 (Ti)	( 470 )
§ 10·58	铊 (Tl)	( 484 )
§ 10·59	铀 (U)	( 492 )
§ 10·60	钒 (V)	( 506 )
§ 10·61	钨 (W)	( 518 )
§ 10·62	锌 (Zn)	( 527 )
§ 10·63	锆 (Zr) 与铪 (Hf)	( 536 )



子所组成的络合物亦具有很高的灵敏度。

用于分光光度分析的无机试剂为数颇少，常用的仅有硫氰酸盐、钼酸盐、碘化物、氯化亚锡及  $K_2HgI_4$  等。

无论有机试剂或无机试剂与各元素形成的二元络合物，其灵敏度一般均不甚高，如以摩尔吸光系数表示，其值约在  $10^2$  至  $10^4$  升·摩尔<sup>-1</sup>·厘米<sup>-1</sup> 范围内，只适宜于 ppm 级的测定。自六十年代后期以来，人们致力于新试剂新方法的研究，建立了三元络合物包括混合配位络合物、离子缔合物、胶束增溶络合物等方法，从而使灵敏度大为提高。例如，锆-邻苯三酚-亮绿、锆-二硝基邻苯二酚-亮绿、铈-碘离子-罗丹明 B、银-碘化物-罗丹明 B、铊-氯化物-结晶紫、铋-溴化物-罗丹明 6G、磷钼酸-罗丹明 B、硅钼蓝-丁基罗丹明 B、硅钼酸-孔雀绿、硅钼酸-甲基绿、硅钼酸-次甲基蓝等体系所组成的离子缔合物，其  $\epsilon$  值均在  $10^5$ 。采用带有长碳链的季铵盐的胶束增溶法，因季铵盐胶束增强酸性染料在水中的溶解能力，有些显色反应的灵敏度提高至  $\epsilon$  值达  $10^5$ 。常用的显色剂有铬天青 S、铬菁 R、苯芴酮、水杨基萤光酮、滂铬天青蓝 B、二甲酚橙、偶氮氯膦 III、偶氮氯膦 mA 等，长链季铵盐有溴化十六烷基三甲基铵 (CTMAB)、氯化十六烷基三甲基铵 (CTMAC)、溴化十六烷基吡啶 (CPB)、氯化十四烷基二甲基苄基铵 (Zeph) 等，此外，也有采用非离子型表面活性剂如 OP、Triton X-100 的。这些方法近年来已广泛应用于痕量元素的测定。

痕量元素的存在常对某些氧化还原反应起催化作用，其浓度与催化反应速度有关，因而在一定时间测定反应产物或反应物的吸光度可以计算出该痕量元素的浓度。此类催化动力学分光光度法的灵敏度颇高，例如 Cr 对  $H_2O_2$ -邻二茴香胺、Fe (III) 对  $H_2O_2$ -二苯胺磺酸钠、I<sup>-</sup> 对  $H_2O_2$ -儿茶酚紫的催化动力学法均可测至 ppb 级。至于差示动力学法还可用于混合物中两种元素的测定，例如，Pu (IV)、U (VI)-DCTA-偶氮膦 III 体系可用于混合物中 Pu (IV) 与 U (VI) 的同时测定。

间接分光光度法与不加显色剂的直接测定法在分光光度分析中应用不多。沉淀间接测定法只用于不易与显色剂发生显色反应的元素，如碱金属元素、I<sup>-</sup>、高氯酸根离子的测定。褪色法常用于非金属离子如 F<sup>-</sup>、I<sup>-</sup> 及草酸根离子的测定。不加显色剂法则用于样品贵重且不便引入显色剂的试样如 Am、Pu 等。

同一试剂可用于一试剂中几种元素的联合测定，例如，Fe-Cu、Fe-Al、Fe-V、Pt-Pd、Zn-Cu、Ti-V 等二组分，Bi-Sb-Pb、Zn-Cd-Hg 等三组分、Sb-Pb-Cu-Bi-Fe 五组分的同时测定。多组分元素的同时测定因须在数个波长处测定吸光度，而后解联立方程式，手续较为烦杂，虽然可利用计算机进行计算，但实际工作中不大使用。

本章各节所推荐的方法及其操作步骤，因人力所限，未能进行验证试验，仅供读者参考。至于所推荐的方法，因作者们长期在学校工作，接触生产实践不多，推荐的方法不一定恰当，尚祈读者见谅。下册所载方法因仅限于分光光度法在各元素定量分析方面的应用，至于双波长法，导数分光光度法及其它方法在其它领域的应用均未涉及，亦希读者见谅。

在本书下册编写之际，获读 Z. Marczenko 著 “Spectrophotometric Determination Elements” 的英译本 (C. G. Ramsay, Ellis Horwood, Chichester, 1976) 及其中 (郑用熙等，地质出版社，北京，1983)。该书编写简单明了，对分光光度法的原

理、实验技术，分析试剂，各元素的分离富集与测定方法均一一给予介绍，尤其难能可贵的是所推荐的方法均经过作者及其工作人员核对过。这两种译文本的出版对本书的编写有不小的帮助。但该作者远处东欧，文献中引用我国刊物者很少，又该译本文献仅查阅至1974年，而1975年以后分光光度法文献为数颇多，这尚有待于该书的增补工作。

本书下册于1984年6月完稿，各节完稿时间不一，所附的参考文献，基本上均查阅至1982年底，偶有摘用1983及1984年文献。所引用的文献共约7千余条，其中1949年以前者约占1%，五十年代16%，六十年代34%，1970年以后约占49%。由此可见，分光光度法在五十年代已广泛应用于世，六十年代颇有进展，而目前仍在继续发展之中。分光光度法的灵敏度虽不及中子活化分析、电感耦合等离子体发射光谱、原子吸收分光光度法等法，也不如前两种方法常见用于多种元素的联合测定，但它精密度高，灵敏度也不太弱，加以设备简单，操作方便，所以应用极广。随着新试剂的探索，新方法的建立以及与电子计算机的联用，分光光度法必然有其更加光辉的前途。

(陈国珍)

## § 10.2 银 (Ag)

### 一、银的化学性质简介

银的原子序数为47，原子量为107.868，它的化学性质与金和铜相近。化合物中，银通常为一价，少数为二价，如AgO和AgF<sub>2</sub>，但很不稳定。Ag<sup>+</sup>离子与S<sup>2-</sup>、X<sup>-</sup>（卤素）、SCN<sup>-</sup>和CN<sup>-</sup>离子生成难溶的化合物，与氨水，S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>和CN<sup>-</sup>（过量）离子分别生成稳定的Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>，Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup>和Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>络离子。痕量的Ag<sup>+</sup>离子与过量的X<sup>-</sup>和SCN<sup>-</sup>离子生成可溶性的AgX<sub>2</sub><sup>-</sup>和Ag(CNS)<sub>2</sub><sup>-</sup>络合阴离子。

### 二、银的分离方法

银的分离方法可分为萃取法，离子交换法和沉淀法三类。

#### 1. 萃取法

从pH 0—4的稀硝酸介质中，以二巯基丙醇的丁醇溶液萃取银，随后用0.1摩尔/升的NaOH溶液把银反萃出<sup>(1)</sup>；从0.05摩尔/升NaNO<sub>3</sub>介质中，以乙基甲基丙酮的二氯乙烷溶液萃取<sup>(2)</sup>；在微酸性介质中，让Ag<sup>+</sup>离子与CN<sup>-</sup>离子及亚甲蓝生成离子对，而后用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>萃取该离子对<sup>(3)</sup>；在pH 4—11介质和EDTA掩蔽剂的存在下，以二乙基荒酸盐的CHCl<sub>3</sub>溶液萃取银<sup>(4)</sup>；毫克量的银和铜，曾用0.6摩尔/升的环己基-18-冠-6的CHCl<sub>3</sub>溶液萃取，尔后用5% NH<sub>4</sub>OH反萃，银的萃取率达97%，铜<0.5%<sup>(5)</sup>；让银与丁胺和水杨酸形成离子缔合物，而后用MIBK萃取<sup>(6)</sup>；用40% TBP的丁醇溶液从1摩尔/升HNO<sub>3</sub>+2摩尔/升LiNO<sub>3</sub>介质中萃取银<sup>(7)</sup>。

双硫脲萃取法亦常用来分离银，详见双硫脲法测银。

#### 2. 离子交换法



使含  $\text{Ag}^+$  离子的溶液通过氯型强碱性阴离子交换树脂柱，银即被吸附，随后可用氨水<sup>(8,9)</sup> 或丙酮-氨水混合液<sup>(10)</sup> 洗脱银。

让含有 0.02—0.4 摩尔/升  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的样品溶液通过 Dowex 1-18 (Cl 型) 阴离子交换柱，Ag 和 Cu、Zn、Cd、Pb 被吸附，而大部分阳离子被分离去<sup>(11)</sup>。

让含有 0.1 摩尔/升 HCl 的样品溶液通过含有巯基丙氨酸的螯合树脂柱，Ag、Hg、Au、Pt 被吸附，随后可用 0.5 摩尔/升 HCl 洗脱 Pt、6 摩尔/升 HCl-2 摩尔/升  $\text{HClO}_4$  洗脱 Hg 和 Ag，最后用 0.1% (0.1 摩尔/升 HCl) 洗脱 Au<sup>(12)</sup>。

先使干扰离子 (Fe、Th、Zr) 转化为络合阴离子，而后使其溶液通过 Dowex-50 阳离子交换树脂柱，此时 Ag、Pb、Hg 被吸附，随后用硝酸洗脱 Ag<sup>(13)</sup>；或先用 0.25 摩尔/升醋酸铵洗脱 Pb，而后用 0.5 摩尔/升醋酸铵洗脱 Ag<sup>(14)</sup>。

### 3. 沉淀法

碲共沉淀法系在 2 摩尔/升 HCl 介质中，用  $\text{SnCl}_2$  把  $\text{Ag}^+$  还原为游离态 Ag。在碲化合物存在下，Ag 与游离态碲一起共沉淀出，但 Pt、Pd、Hg 亦一起沉淀出，在选择分光光度法时应予注意<sup>(15,16)</sup>。

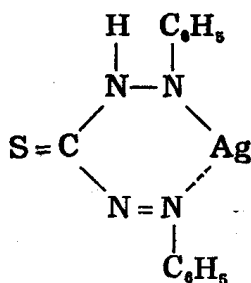
值得一提的还有用 Ag 与硫化汞、硫化铜、硫化铅的共沉淀作用来分离银<sup>(8,17)</sup>；用锌粉把化合态银还原为游离态银，或加入若丹宁 (或双硫脲) 使银与之生成难溶的若丹宁盐 (或双硫脲盐) 沉淀<sup>(18-20)</sup>。

## 三、银的测定方法

双硫脲法测银具有选择性好、灵敏度与准确度亦不错的优点，因此为多数分析工作者所推荐。本文除推荐双硫脲法外，另推荐灵敏度较高的曙红-邻菲罗啉-曲通 X305 法和 KI-罗丹明 B 法。

### 1. 双硫脲法

在酸性的介质中 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HClO}_4$ )，双硫脲与银离子生成可萃于苯、四氯化碳和其他惰性溶剂的橙黄色络合物  $\text{AgHD}_2$ ，其结构式为：



该络合物的  $\lambda_{\text{max}}$  位于 460—462 nm,  $\epsilon = 3.05 \times 10^4$  ( $\alpha = 0.28$ )。

在 pH 值较高或银含量较高时，双硫脲与银生成紫色的  $\text{Ag}_2\text{D}_2$  盐。此时若加入过量的双硫脲并把溶液酸化，则紫色的  $\text{Ag}_2\text{D}_2$  转化为橙黄色的  $\text{AgHD}_2$ 。相反，当  $\text{AgHD}_2$  一旦生成，即使加入 5% NaOH，对它亦不产生明显的影响。

$\text{Cl}^-$  离子抑制  $\text{AgHD}_2$  络合物的生成和萃取<sup>(21)</sup>。在 0.12 摩尔/升  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 0.25 摩尔/升  $\text{HNO}_3$  介质时， $\text{Cl}^-$  离子的允许量为 25 微克。当从不含  $\text{Cl}^-$  离子的酸性介质中用双

硫脲萃取时, Au、Pt、Pd、Hg、Cu 和 Ag 一起被萃取<sup>(22)</sup>, 用含 1 摩尔/升 HCl 的水溶液进行反萃时, 则 Ag 以氯络合阴离子的形式转入水相<sup>(21)</sup>。若于 pH 为 4—5 的微酸性介质中用双硫脲萃取银, 则 Cl<sup>-</sup> 离子容许量较大。此时 Pb、Cu、Ni、Fe 和 Mn 亦被萃取, 干扰测定, 但可加入 EDTA (pH 4.7) 掩蔽之。在 EDTA 存在下进行萃取, 仅有 Hg、Pd、Pt 和 Ag 一起被萃取出。用 NaCl-HCl 溶液进行反萃时, Ag 转入水相而 Hg 等元素仍留于有机相。

若试样用 NH<sub>4</sub>Cl 高温分解, 则汞在试样分解时挥发除去, 金的干扰可加入 EDTA 煮沸, 使金还原为游离态金。在大量 NaCl 存在下, 则银转化为 AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup> 络阴离子被水浸取。加入 EDTA 掩蔽干扰离子, 然后于 pH 4.7 用双硫脲-苯萃取并进行测定<sup>(16)</sup>。

在避光的情况下, AgHD<sub>2</sub> 有机溶剂萃取液的颜色可稳定 4 小时以上。用苯作溶剂时, 其方法的线性范围为 0—2.5 ppm Ag。

双硫脲法曾用来测定铂、金、钯、铜、铅、镉、钴、镍、锰、铁、锡、铋、铊、氧化铊、铜矿、铀化合物和水中的银<sup>(7,16,23—31)</sup>。

双硫脲法测定银的步骤<sup>(16)</sup>

仪器

分光光度计。

试剂

(1) 双硫脲-苯溶液 称取 0.012 克双硫脲, 溶于 50 毫升四氯化碳中, 用干滤纸过滤于 300 毫升的分液漏斗中, 加入 150 毫升 2% 氨水, 萃取至有机相无绿色, 弃去有机相。水相用 1:1 硫酸调节至呈酸性, 加入 100 毫升苯和少许 EDTA, 萃取一分钟, 弃去水相。转移有机相于 250 毫升的容量瓶中, 用苯稀释至其吸光度约为 0.7 (吸收池 1 厘米, 波长 570—620 nm)。

(2) 银标准溶液 10 微克银/毫升。溶解 0.1575 克 AgNO<sub>3</sub> 于水中, 加入 1—2 毫升 HNO<sub>3</sub>, 用水稀释至 1 升。此溶液每毫升含有 100 微克银。用时移出稀释 10 倍, 即为每毫升含有 10 微克银的标准溶液。

(3) 醋酸钠-HNO<sub>3</sub> 缓冲溶液, pH 4.7 溶解 250 克醋酸钠于水, 稀释至 1 升, 加入 1 升 0.5 摩尔/升 HNO<sub>3</sub> 溶液, 混匀。

(4) NaCl-HCl 溶液 溶解 100 克 NaCl 于 1 升 0.02 摩尔/升 HCl 中。

标准曲线的绘制

移取含有 0、5、10……25 微克银的标准溶液, 加水至近 10 毫升, 加入 0.5 毫升 1:1 HNO<sub>3</sub>, 4 毫升 25% NaCl, 1—2 克 EDTA 二钠盐和 30 毫升缓冲液, 煮沸 1—2 分钟, 冷后转入分液漏斗中, 加入 10 毫升双硫脲-苯溶液, 萃取 1 分钟, 弃去水相, 加入 10 毫升 NaCl-HCl 溶液, 反萃 1 分钟, 水相定量放入 100 毫升烧杯中。有机相再用 3 毫升 NaCl-HCl 溶液反萃一次, 水相合并, 弃去有机相。加入 0.5 克 EDTA 和 30 毫升 HNO<sub>3</sub>-醋酸钠缓冲溶液, 煮沸 1—2 分钟。冷后转入分液漏斗中, 准确加入 10 毫升双硫脲-苯溶液, 萃取 1 分钟, 放去水层。有机相经小团棉花过滤去水雾, 于 1 厘米吸收池, 以水为参比, 于 462 nm 处测量吸光度。

称取 0.5 克样品, 用少许水润湿, 加入 10 毫升 HNO<sub>3</sub>, 10 毫升盐酸, 加热溶解并蒸发至干, 取下, 用 1:1 氨水中和至氢氧化铁沉淀, 滴加 1:1 HNO<sub>3</sub> 至沉淀刚好溶解并过

量 0.5 毫升。而后按标准曲线的绘制步骤进行。

用双硫脲-苯萃取时，苯层应呈现有剩余双硫脲的绿色，否则应添加双硫脲-苯溶液。

### 2. 曙红-邻菲罗啉-曲通 X-305 法

在微酸性介质中， $\text{Ag}^+$  离子与曙红（又称 2, 4, 5, 7-四溴荧光素）及邻菲罗啉形成玫瑰色的三元络合物，可用于银的分光光度测定。该法于 550 nm 处测量吸光度， $\epsilon = 2.5 \times 10^4$ ，线性范围 0—0.80 ppm。

El-Ghamry<sup>(32)</sup> 对该法进行过详细探讨，随后不少分析工作者<sup>(33—38)</sup> 对该法进一步研究并应用于各种样品分析。

范存忠等<sup>(39)</sup> 对该法进行改进。他们加入非离子型表面活性剂曲通 X-305 于该反应体系，使方法的灵敏度提高 2 倍多， $\epsilon$  值达  $7.6 \times 10^4$ 。

在以 EDTA 为掩蔽剂的情况下，该法的主要干扰来自  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  和  $\text{S}^{2-}$  离子。对于 20 微克  $\text{Ag}^+$  的测定， $\text{Hg}^{2+}$  离子允许量为 100 微克， $\text{Pt}^{4+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  离子各允许 30 微克。该法已用于铜、铅、锌矿、铅阳极泥和污水中银的测定<sup>(39)</sup>。

曙红-邻菲罗啉-曲通 X-305 法测定银的步骤<sup>(39)</sup>

仪器

分光光度计。

试剂

(1) 银标准溶液，100 微克/毫升：溶解 0.1575 克  $\text{AgNO}_3$  于水中，加入 2 毫升硝酸，转入 1 升容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液每毫升含银 100 微克。使用时稀释成 10 微克/毫升。

(2) 邻菲罗啉， $10^{-3}$  摩尔/升水溶液。

(3) 曲通 X-305 溶液，3% 水溶液。

(4) 曙红溶液， $10^{-3}$  摩尔/升水溶液。

(5) EDTA 溶液，0.1 摩尔/升水溶液。

(6) 醋酸-醋酸钠缓冲溶液：pH 5.2。

标准曲线的绘制

称取含有 0、5、10……40 微克银的标准溶液于一系列 50 毫升容量瓶中，用水稀释至近 30 毫升，加入 1 毫升 EDTA 溶液，4 毫升醋酸-醋酸钠缓冲溶液，1 毫升曲通 X-305，3 毫升曙红溶液，1 毫升邻菲罗啉溶液，用水稀释至刻度，摇匀，用 1 厘米吸收池，于 545 nm 处以试剂空白为参比测量吸光度。

样品分析

称取样品 0.1—1 克，用王水溶解，加入少许浓硫酸，加热至冒白烟，转入 100 毫升容量瓶中，用水稀释至刻度（铁含量高时采用  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $\text{NH}_4\text{OH}$  小体积沉淀分离）。

移取 1 至 10 毫升澄清溶液（移取量视银含量而定）于 50 毫升容量瓶中，加水至近 30 毫升，然后按标准曲线的绘制步骤进行显色和光度测量。

### 3. KI-罗丹明 B 法

在聚乙烯醇存在下的酸性或中性水溶液介质中， $\text{Ag}^+$  离子与  $\text{I}^-$  离子生成的络阴离子与罗丹明 B 形成离子对缔合物，同时溶液的颜色发生变化。可直接在水相测定银含量，该法的最大吸收位于 600 nm，灵敏度很高， $\epsilon = 1.6 \times 10^5$ 。铁的干扰可用抗坏血酸消除。

$Pb^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Sb^{3+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  有干扰。加入适量硫脲和柠檬酸铵时，对于 10 微克  $Ag^+$  的测定，干扰的允许存在量分别为  $Cu^{2+}$  200 微克， $Bi^{3+}$ 、 $Hg^{2+}$  各 10 微克， $Sb^{3+}$  5 微克。该法曾用来测定钢中的微量银。其不足之处是，溶液吸光度的稳定度随温度升高而降低，低于  $15^{\circ}C$  时，吸光度可稳定 40—60 分钟， $20^{\circ}C$  时约可稳定 30 分钟；高于  $30^{\circ}C$  时色泽不稳，再现性差。因此要求在  $20^{\circ}C$  以下进行显色与测定<sup>(41)</sup>。

#### KI-罗丹明 B 法测银的操作步骤<sup>(41)</sup>

##### 仪器

分光光度计。

##### 试剂

- (1) 硝酸，4 摩尔/升及 1 摩尔/升水溶液。
- (2) KI-抗坏血酸溶液：溶解 100 克 KI 和 5 克抗坏血酸于水，用水稀释至 500 毫升。
- (3) KI-抗坏血酸-柠檬酸三铵溶液：溶解 100 克 KI，20 克抗坏血酸和 12 克柠檬酸三铵于水中，用水稀释至 500 毫升。
- (4) 硫脲溶液，3%。
- (5) 聚乙烯醇（聚合度  $1750 \pm 50$ ）1% 溶液。
- (6) 罗丹明 B，0.05% 水溶液。
- (7) 银标准溶液：溶解 0.1000 克纯银于 5 毫升 1:1  $HNO_3$  中，转入 1 升棕色容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液每毫升含有 100 微克银。置于暗处，使用时移出，用水稀释 10 倍，即得每毫升含 10 微克银的标准溶液。

##### 标准曲线的绘制

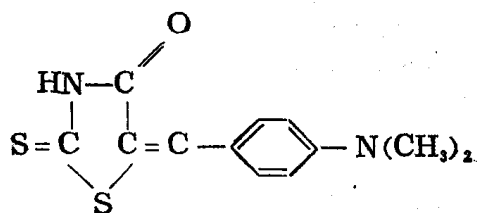
移取含有 0、2.5、5.0……12.5 微克银的标准溶液于一系列 25 毫升容量瓶中，加水至近 10 毫升，加入 4 毫升 KI-抗坏血酸溶液，2 毫升聚乙烯醇溶液，2.5 毫升罗丹明 B 溶液，用水稀释至刻度，摇匀。用 1 厘米吸收池于 600 nm 处以试剂空白为参比测量吸光度。

##### 钢样中微量银的分析

称取 0.500 克钢样，加入 15 毫升 4 摩尔/升  $HNO_3$ ，温热溶解，煮沸以赶走氮氧化物，冷后转入 100 毫升容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。移出 10 毫升于 25 毫升容量瓶中，依次加入 4 毫升 KI-抗坏血酸-柠檬酸三铵溶液，2 毫升硫脲溶液，2 毫升聚乙烯醇溶液，2.5 毫升罗丹明 B 溶液，用水稀释至刻度，摇匀。用 1 厘米吸收池于 600 nm 处测量吸光度。

#### 4. 其他方法

(1) 若丹宁法 在酸性的介质中，对二甲胺基苯叉若丹宁与银离子生成一微溶于水的络合物。该法常采用加入过量的若丹宁，使它与  $Ag^+$  离子生成红色的胶体溶液<sup>(42—45)</sup>。该络合物的最大吸收峰位于 450 nm， $\epsilon = 2.0 \times 10^4$ 。



该法的吸光度与介质的酸度、若丹宁的浓度、环境的温度有关，要加以控制。Au、Pt、Pd及Hg有干扰。

Borisova等<sup>(46)</sup>曾以同样的试剂用为Ag和Pd的分光光度测定。

该法曾用来测定矿石、土壤、植物、生物、氧化铅和照片中的银<sup>(47-51)</sup>。

(2) 铜-铜试剂法<sup>(52-53)</sup> 在微碱性介质中， $\text{Cu}^{2+}$ 离子与铜试剂生成可溶于 $\text{CCl}_4$ 和乙酸乙酯等有机溶剂的棕黄色螯合物，其最大吸收峰位于458 nm。 $\text{Ag}^+$ 离子能取代该螯合物中的铜，并生成更加稳定的Ag-铜试剂螯合物， $\text{Ag}^+$ -铜试剂螯合物于458 nm处对光没吸收，可根据铜-铜试剂的褪色程度来间接测定银，测定范围0.5—5 ppm。该法用EDTA掩蔽Ni、Co、Mn、Zn的干扰。但Hg、Au、Pd仍干扰测定。

类似于铜-铜试剂的方法有：铜-四乙基秋兰姆<sup>(54,55)</sup>和铜-四甲基秋兰姆化二硫法<sup>(56)</sup>。

(3) 硫代米蚩酮 (TMK) 法<sup>(57-59)</sup> 硫代米蚩酮与 $\text{Ag}^+$ 离子生成可萃于异戊醇或正己醇中的红色络合物。该法采用pH 2.8—3.2的介质，于540 nm处测量吸光度。方法灵敏度较高， $\epsilon = 9.4 \times 10^4$ ，其缺点是溶液颜色对光敏感，操作要求较严格。

(4) 溴邻苯三酚红 (或邻苯三酚红)-邻菲罗啉法  $\text{Ag}^+$ 离子与邻菲罗啉形成阳离子络合物后，可与溴邻苯三酚红形成一种可萃于硝基苯的离子缔合物，可于590 nm处测量吸光度， $\epsilon = 3.2 \times 10^4$ <sup>(60,61)</sup>。该法曾用来测定矿石<sup>(62,63)</sup>、碲<sup>(64)</sup>、电镀液<sup>(65)</sup>和非铁金属<sup>(66)</sup>中的银。

(5)  $\text{AgX}_2^-$ -碱性染料法 卤素(X)离子与 $\text{Ag}^+$ 离子形成的络阴离子能与碱性染料组成离子缔合物，可作为银的分光光度测定法。Шестидесятная等<sup>(67)</sup>报告了 $\text{AgBr}_2^-$ 与某些碱性染料(如乙基紫、耐尔蓝、次甲蓝等)的缔合作用，指出用不同的染料和不同的萃取条件时，其灵敏度不同，一般 $\epsilon = (3.4-10.3) \times 10^4$ 。Koh等<sup>(3)</sup>采用 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 与亚甲蓝生成离子缔合物并萃于二氯乙烷的方法来测银。测定于657 nm测量吸光度， $\epsilon = 9.95 \times 10^4$ ，线性范围为0.03—1.08 ppm，方法有选择性。

(6) 卤化偶氮染料-表面活性剂法 洪水皆等<sup>(68,69)</sup>采用在阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠存在下，使 $\text{Ag}^+$ 离子与3,5-二溴-PADAP一起显色， $\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$ ， $\epsilon = 7.7 \times 10^4$ ；采用5-Cl-PADMA为显色剂时适宜的pH为6—10.5， $\lambda_{\text{max}} = 500$ ， $\epsilon = 6.7 \times 10^4$ ，曾用来测定铀和铝样品中的银。高薇薇<sup>(70)</sup>在非离子表面活性剂OP存在下以5-Cl-PAD-AB为显色剂测银，适宜的pH为6，于513 nm测量吸光度， $\epsilon = 1.19 \times 10^4$ 。朱有瑜等<sup>(70a)</sup>则改用在阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠和非离子表面活性剂平平加 (Peregal O)存在下，以5-Cl-PADAB为显色剂测定银， $\epsilon = 4.7 \times 10^4$ 。

(7) 磺基偶氮硫代丙酰若丹宁法<sup>(71,72)</sup> 在有机溶剂的存在下， $\text{Ag}^+$ 离子可在较大的酸度范围内与该试剂生成1:2的络合物。该法于470 nm处测量吸光度， $\epsilon = 5.4 \times 10^4$ ，方法有较好的选择性。

(8) 催化动力学法 这类方法有：溴焦赝酚红- $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (邻菲罗啉为活化剂)体系，该法系利用 $\text{Ag}^+$ 离子对 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化溴焦赝酚红的反应起催化反应来测定银。测定于420—500 nm处测量吸光度，可测定0.2—20 ppb Ag<sup>(73-75)</sup>；水杨酸- $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (2,2'-二吡啶为活化剂)体系，该法 $\epsilon = 1.8 \times 10^6$ <sup>(76)</sup>；2,2'-二吡啶- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 体系， $\epsilon = 6.5 \times 10^4$ <sup>(77)</sup>；五氟氨铁离子-ferrozine [3-(2-吡啶基)-5,6-双(4-苯磺酸)-1,2,4-

噻] 交换反应体系<sup>(78)</sup>和葡萄糖氧化酶促催反应体系<sup>(79)</sup>。

(9) 其他试剂与方法 用过的试剂还有: 新铜试剂-甲基橙 (pH 6—7, 三元络合物, 萃于  $\text{CHCl}_3$ , 于 384 nm 测量吸光度,  $\epsilon = 3.1 \times 10^4$ )<sup>(80)</sup>; 4-羟基苯-若丹宁 (490 nm 测量吸光度,  $\epsilon = 1.47 \times 10^4$ )<sup>(81)</sup>; 邻菲罗啉-镉试剂 (三元络合物, 萃于  $\text{CHCl}_3$ ,  $\epsilon = 5.7 \times 10^4$ , 曾用来测定污水中银)<sup>(82)</sup>; 邻菲罗啉-硫代噻吩甲酰三氟丙酮 (萃于二甲苯, 360 nm 测量吸光度, 线性范围 0.2—4.5 ppm)<sup>(83)</sup>; 酚藏花红 (离子缔合物, 萃于苯-环己酮, 于 530 nm 处测量吸光度)<sup>(84)</sup>; 罗丹明 B 乙酯<sup>(85)</sup>; 二硫酚<sup>(15)</sup>; 二烯丙基二硫代脲胍 (dalzin)<sup>(86)</sup>; 2-氨基-6-甲硫基-4-噻啉羧酸<sup>(87)</sup>; 结晶紫- $\text{CN}^-$  (萃于苯)<sup>(88)</sup>; 2-氰基-3-亚氨-二硫代丁酸铵 (pH 4.0—6.0, 565 nm 测量吸光度,  $\epsilon = 1.27 \times 10^4$ )<sup>(89)</sup>; 硫代噻吩三氟丙酮<sup>(90)</sup>; 2, 3-萘三氮杂茂<sup>(91)</sup>; 尼尔蓝<sup>(92)</sup>; 苯二胺<sup>(93)</sup>; P-QAP<sup>(94)</sup>; 3-巯基-1-苯-2-丁烯-1-酮<sup>(95)</sup>和 2-(巯基乙酰胺基) 吡啶<sup>(96)</sup>, 喹哪啶红<sup>(97)</sup>。

间接法。用过的试剂有:  $\text{SCN}^-$ , 加入过量  $\text{SCN}^-$  使之与  $\text{Ag}^+$  离子生成沉淀, 过量的  $\text{SCN}^-$  与  $\text{Fe}^{3+}$  离子生成红色络合物, 据此可间接测定银<sup>(98)</sup>; 四苯硼酸三 (2, 2'-二吡啶)  $\text{Fe}(\text{I})$ 。加入该固体试剂, 则  $\text{Ag}^+$  离子与之反应而释放出有色的阴离子于水, 可于 552 nm 测量吸光度, 从而测出  $\text{Ag}^+$  离子含量<sup>(99)</sup>。

此外, 还曾用  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  把  $\text{Ag}^+$  氧化为  $\text{Ag}^{2+}$ , 接着用吡啶-2,6-二羧酸<sup>(100)</sup>或 2, 2'-二吡啶 (或三吡啶)<sup>(101)</sup>与之络合, 而后进行吸光度测量。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Majumdar, J. C. et al., *Radiochem. Radial. Lett.*, **49**, 293 (1981) .
- [ 2 ] Beaupre, D. W. et al., *Mikrochim. Acta* **I**, (56) 485 (1982) .
- [ 3 ] Koh, T. et al., *Anal. Chim. Acta*, **109**, 107 (1979) .
- [ 4 ] Bode, H., *Z. Anal. Chem.*, **144**, 165 (1955) .
- [ 5 ] Абашкин, В. М., *Ж. анал. Химии*, **37**, 1713 (1982) .
- [ 6 ] Betteridge, D. et al., *Anal. Chim. Acta*, **26**, 101 (1962) .
- [ 7 ] Yadav A. A. et al., *Mikrochim. Acta*, **464** (1971) .
- [ 8 ] Pierce, T. B., *Analyst*, **85**, 166 (1960) .
- [ 9 ] Kemula, W. et al., *Chem. Anal. (Warsaw)*, **5**, 225 (1960) .
- [ 10 ] Chao, T. T. et al., *Anal. Chim. Acta*, **47**, 187 (1969) .
- [ 11 ] Eusebius, L. C. T. et al., *Analyst*, **105**, 52 (1980) .
- [ 12 ] Liu, Cheren-Ying, et al., *Anal. Chim. Acta*, **132**, 187 (1981) .
- [ 13 ] Rangnekar, A. V. et al., *Mikrochim. Acta*, **642** (1965) .
- [ 14 ] De, A. K. et al., *Talanta*, **10**, 201 (1963) .
- [ 15 ] Sandell, E. B. et al., *Anal. Chem.*, **23**, 1863 (1951) ; *Anal. Chim. Acta*, **445** (1951) .
- [ 16 ] 岩石矿物分析编写小组, 岩石矿物分析, 地质出版社, 1973, pp 621-633.
- [ 17 ] Süpfle, K. et al., *Mikrochimie*, **36/37**, 866 (1951) .
- [ 18 ] Zagórski, Z. et al., *Chem. Anal. (Warsaw)*, **4**, 422 (1959) .
- [ 19 ] Mizuike, A. et al., *Anal. Chim. Acta.*, **44**, 193 (1969) .
- [ 20 ] Fukuda, K. et al., *ibid.*, **51**, 77 (1970) .
- [ 21 ] Marczenko, Z. et al., *ibid.*, **10**, 449 (1965) .
- [ 22 ] Friedeberg, H., *Anal. Chem.*, **27**, 305 (1955) .
- [ 23 ] Mareček, J. et al., *Z. Anal. Chem.*, **203**, 336 (1964) .
- [ 24 ] Cyrankowska, M., *Chem. Anal. (Warsaw)*, **6**, 649 (1961) .
- [ 25 ] Marczenko, Z. et al., *ibid.*, **14**, 1277 (1969) .
- [ 26 ] Jones, P. D. et al., *Analyst*, **87**, 66 (1962) .
- [ 27 ] Типцова-Яковлева, В. Г. и др., *Ж. анал. химии*, **24**, 1141 (1969) .

- [28] 严熙, 理化检验, 18 (3), 36 (1982) .
- [29] Krasiejko, M. et al., *Chem. Anal. (Warsaw)*, 24, 1037 (1979) .
- [30] Kowalczyk, M., *Zesz. Nauk. Politech. Slask. Chem.*, 639 (93) (1980) ; *Anal. Abstr.*, 41, 2B 142 (1981) .
- [31] Krasiejko, M. et al., *Mikrochim. Acta*, 664 (1972) .
- [32] El-Ghamry, M. T. et al., *Anal. Chem.*, 40, 1986 (1968) .
- [33] Столяров, К. П. и др., *Ж. анал. химии*, 26, 1731 (1971) .
- [34] 森逸男等, 分析化学 [日], 22, 1202 (1973) .
- [35] Tamanaiko, M. M. et al., *Ukr. Khim. Zh.*, 40, 275 (1974) .
- [36] 范崇阳等, 化学通报, (4), 20 (1980) .
- [37] Pancl, J., *Chem. Prum.*, 31, 421-424 (1981) ; *Anal. Abstr.*, 42, 3B 56 (1982) .
- [38] Idriss, K. A. et al., *Proc. - Indian Acad. Sci., Sect. A.*, 89, 519 (1980) ; *Anal. Abstr.* 41, 6B 47 (1981) .
- [39] 范存忠等, 分析化学, 11, 130 (1983) .
- [40] Столяров, К. П. и др., *Ж. анал. Химии*, 26, 1494 (1969) .
- [41] 刘绍璞等, 分析化学, 11, 641 (1983) .
- [42] Allen, J. A. et al., *Nature*, 166, 274 (1950) .
- [43] Cave, G. C. et al., *Anal. Chem.*, 24, 1503 (1952) .
- [44] Castagna, M. et al., *Bull. Soc. Chim. France*, 1165 (1961) .
- [45] Navra'til, O. et al., *Collection Czech. Chem. Commun.*, 30, 2736 (1965) .
- [46] Borisova, R. et al., *Talanta*, 22, 791 (1975) .
- [47] Stephen, W. I. et al., *J. Chem. Soc.*, 3788 (1965) .
- [48] Ringbom, A. et al., *Anal. Chim. Acta*, 9, 80 (1953) .
- [49] Bhattathiripad, K. M. et al., *Z. Anal. Chem.*, 32, 574 (1968) .
- [50] Dicker, E. S. et al., *Analyst*, 82, 285 (1957) .
- [51] Шишкина, Н. Н., *Ж. анал. Химии*, 15, 431 (1960) .
- [52] Креймер, С. Е. и др., *Ж. анал. Химии*, 17, 674 (1962) .
- [53] Hattori, T. et al., 分析化学 [日], 11, 723 (1962) .
- [54] Michal, J. et al., *Z. Anal. Chem.*, 160, 277 (1958) .
- [55] Patrovsky, V., *Chem. Listy*, 57, 268 (1963) .
- [56] Shakhtakhtinskaya, N. G., *Azerb. Khim. Zh.*, 91 (1976) ; *Chem. Abstr.* 87, 1931 24w (1977) .
- [57] Cheng, K. L., *Mikrochim. Acta*, 820 (1967) .
- [58] 无机应用比色分析编集委员会编, 无机应用比色分析, 第一册, p 14, 共立出版株式会社, 1973.
- [59] Pilipenko, A. T. et al., *Ukr. Khim. Zh.*, 47 751 (1981) ; *Anal. Abstr.* 42 2B46 (1982) .
- [60] Dagnall, R. M. et al., *Talanta*, 8, 711 (1961) .
- [61] Dagnall, R. M. et al., *ibid.*, 11, 1533, 1627 (1964) .
- [62] 华方侠, 分析化学, 6, 322 (1978) .
- [63] 邱志明, 分析化学, 10, 635 (1982) .
- [64] Dobrowolski, J. et al., *Chem. Anal. (Warsaw)*, 15, 1033 (1970) .
- [65] 宋汉玠等, 理化检验, 19 (2) 11 (1983) .
- [66] Лукашенкова, Н. В. и др., *Зав. Лаб.*, 39, 541 (1973) .
- [67] Шестидесяная, Н. Л. и др., *Ж. анал. Химии*, 30, 1303 (1975) .
- [68] 洪水皆等, *Talanta*, 29, 85 (1982) .
- [69] 洪水皆等, 化学学报, 40, 251 (1982) .
- [70] 高薇薇, 分析化学, 1, 61 (1984) .
- [70a] 朱有瑜等, 分析化学, 5, 369 (1984) .
- [71] Гурьева, Р. Ф. и др., *Ж. анал. Химии*, 33, 632 (1978) .
- [72] Саввин, С. Б. и др., *Ж. анал. Химии*, 34, 1493 (1979) .
- [73] Müller, H. et al., *Talanta*, 21, 581 (1974) .
- [74] Müller, H. et al., *Chimia analit.*, 20, 43 (1975) ; *Anal. Abstr.*, 29, 4B 45 (1975) .
- [75] Kwiatkowska, I. et al., *Chem. Anal. (Warsaw)*, 24, 987 (1979) .
- [76] L. Hainberger S. J. et al., *Mikrochim. Acta*, 23 (1977) .
- [77] 陈国树, 高等学校化学学报, 3, 35 (1982) .

- [78] Gadia, M. K., *Microchem. J.*, 23, 278 (1978) .
- [79] 叶率官, 第三届全国分析化学年会文集, 中国化学会, 1983, 大连, pp 70—72.
- [80] 肖永球, 分析化学, 11, 729 (1983) .
- [81] 田中善正等, 分析化学 [日] 28, 381 (1980) .
- [82] 沈乃葵等, 分析化学, 11, 221 (1983) .
- [83] Deguchi, M. et al., *Hiroshima Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku*, 25, 91 (1976), *Chem. Abstr.*, 88, 202503u (1978) .
- [84] Sanchez Pedreno, C. et al., *An. Quim, Ser. B.*, 78 252 (1982) .
- [85] Бочкарева, И. А. и др, *Ж. анал. Химии*, 30, 874 (1978) .
- [86] Dutt, N. K. et al., *Z. Anal. Chem.*, 177, 7 (1960) .
- [87] Chung, O. K. et al., *Anal. Chem.*, 39, 383 (1967) .
- [88] Markham, J. J., *Anal. Chem.*, 39, 241 (1967) .
- [89] Muraoka, M. et al., *Analyst*, 104, 87 (1979) .
- [90] Soloniewicz, R. et al., *Z. Anal. Chem.*, 283, 304 (1977) .
- [91] Wheeler, G. L. et al., *Anal. Chim. Acta*, 46, 239 (1969) .
- [92] Likussar, W. et al., *ibid.*, 50, 173 (1970) .
- [93] Rebertus, R. L. et al., *Anal. Chem.*, 40, 2053 (1968) .
- [94] Barua, S. et al., *Analyst*, 105 996 (1980) .
- [95] Murti, M. et al., *Chem. Era.*, 13, 404 (1978) .
- [96] Mathus, S. P. et al., *Chem. Anal. (Warsaw)*, 24, 921 (1979). *Chem. Abstr.*, 92, 157217y (1980) .
- [97] 奚干卿, 分析化学, 2, 418 (1974) .
- [98] 三浦恭之等, 分析化学 [日], 31, 432 (1982) .
- [99] Mehra, M. C. et al., *Microchem. J.*, 19, 384 (1974) .
- [100] Hartkamp, H., *Z. Anal. Chem.*, 184, 98 (1961) .
- [101] Gagliardi, E. et al., *Mikrochim. Acta*, 1175 (1964) .

(黄贤智)

## § 10.3 铝 (Al)

### 一、铝的化学性质简介

铝的原子序数为 13, 原子量为 26.9815。它在溶液中只以 + III 氧化态存在。铝具有两性, 当介质的 pH 值处于 3—12 之间时则形成氢氧化铝沉淀。当 pH 值大于 12 时, 它能化为可溶性的四羟基铝酸根阴离子  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 。  $\text{Al}^{3+}$  离子能与许多有机试剂形成有色的络合物, 从而成为分光光度法测定铝的基础。

### 二、铝的分离方法

#### 1. 沉淀法

在 pH 5 左右的介质中, 可以用氨水使铝以  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的形式沉淀, 从而使铝与其它在较高 pH 值下才能生成氢氧化物沉淀的金属分离开来。由于在过量氢氧化钠中铝会形成可溶性的  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  络阴离子, 因而可与铬、铜、铁、钛等不溶于过量氢氧化钠的金属分离<sup>(1-4)</sup>。

此外, 还可用 8-羟基喹啉<sup>(5)</sup> 或吡啶<sup>(6)</sup> 使铝沉淀出来。刘毅等<sup>(7)</sup> 为了测定稀土氧化物中的微量铝, 采用草酸沉淀大量稀土而与铝分离。也有人采用铜铁试剂使铁、钛和锆从



酸性介质中沉淀出来从而与铝分开<sup>(8)</sup>。还可以采用汞阴极电解法使少量铝与大量的铁、镍、钴、铜、锌、锰、铬、钼、铅等元素分离<sup>(8,9)</sup>。

## 2. 萃取法

8-羟基喹啉与铝形成的螯合物可用氯仿、四氯化碳、三氯乙烯等萃取而与其它干扰元素分离<sup>(10-14)</sup>。也有人在 pH 9.2 的介质中用苯萃取8-羟基喹啉铝<sup>(15)</sup>。5,7-二溴-8-羟基喹啉与铝的络合物可用异丁醇萃取<sup>(16)</sup>。

组成比为 1:2:3 的铝-邻苯二酚紫-溴化乙基三(十二烷基)铵(简称 ETDA)三元络合物,可用乙酸正丁酯、苯、甲苯和二甲苯等有机溶剂萃取。用乙酸正丁酯萃取的 pH 值为 6.0, 萃取的分配比为  $1.27 \times 10^2$ <sup>(17)</sup>。

组成比为 1:2:4 的铝-茜素红 S(简称 ARS)-二苯基胍(简称 DPG)络合物可用甲基异丁酮(简称 MIBK)萃取<sup>(18)</sup>。

组成比为 1:1:2 的铝-酸性铬暗蓝-二苯基胍三元络合物,在 pH 为 5.8—6.3 的介质中,可用丁醇萃取<sup>(19)</sup>。

铝与  $\alpha$ -羟基- $\alpha$ -(二丁基磷基)丙酸形成的络合物可用氯仿萃取,从而与铁、镍、钛、铬、锰、钨、铜、钴等元素分离<sup>(20)</sup>。

铝与铜铁试剂形成的络合物可用氯仿从 pH 大约 3.5 的介质中萃取出来<sup>(21,22)</sup>。

铝与乙酰丙酮形成的络合物可用苯从 pH 为 6—7 的介质中萃取出来<sup>(23)</sup>,或用氯仿从 pH 6.5 的醋酸铵-过氧化氢介质中萃取出来<sup>(24)</sup>。

用氯仿可以从用醋酸盐缓冲的、pH 为 4.5—5.5 的介质中萃取出铝与三氟乙酰丙酮形成的络合物,萃取率为 99.7%<sup>(25)</sup>。

还可以利用苯从碳酸铵溶液中萃取铝与 N-苯甲酰-N-苯胍(简称 BPHA)形成的络合物<sup>(26)</sup>。

在己酸存在下,铝与8-羟基喹哪啶形成的络合物可用磷酸正丁酯萃取出来<sup>(27)</sup>。

## 3. 离子交换法

丁建权<sup>(28)</sup>采用上海试剂厂生产的强碱 201×8 型阴离子交换树脂使铝与铈、钼分离,以 5 摩尔/升 HF-1 摩尔/升 HNO<sub>3</sub> 作为铝的混合淋洗液。

强盐酸介质中的铝流经强碱型阴离子交换柱时不会被吸附,而铁、铜、锌、钴、镉和钇等则会被吸附,从而达到分离的目的<sup>(29-31)</sup>。

当 0.06 摩尔/升 HCl—0.8 摩尔/升 HF 溶液中的铝和锆流经 Dowex-1 型阴离子交换树脂柱时,锆被吸附而铝则不会<sup>(32)</sup>。

含有铝和铁酸性硫氰酸盐溶液流经 Amberlite IRA-400 型树脂时,铁被吸附而铝流出<sup>(33,34)</sup>。

当含有铝、镓和铟的 2-甲氧基乙醇-6 摩尔/升 盐酸溶液流经阴离子交换树脂柱时,三者都会被吸附,然后可用 1 摩尔/升 HCl 将它们分别淋洗下来<sup>(35)</sup>。

Oberhauser<sup>(15)</sup>先使铝吸附在 Dowex 50W-X8 型阳离子交换树脂柱上,而后再用 3 摩尔/升 HCl 淋洗出铝来,而铁等干扰元素则用 5% NH<sub>4</sub>SCN 溶液淋洗出来,从而达到分离的目的。

如将铝吸附在阳离子交换树脂上,则可与不会被吸附的磷酸根等干扰阴离子分离<sup>(30)</sup>。也可以采用氟化物溶液和磺基水杨酸盐溶液从阳离子交换树脂柱上淋洗出铝,从而与不会