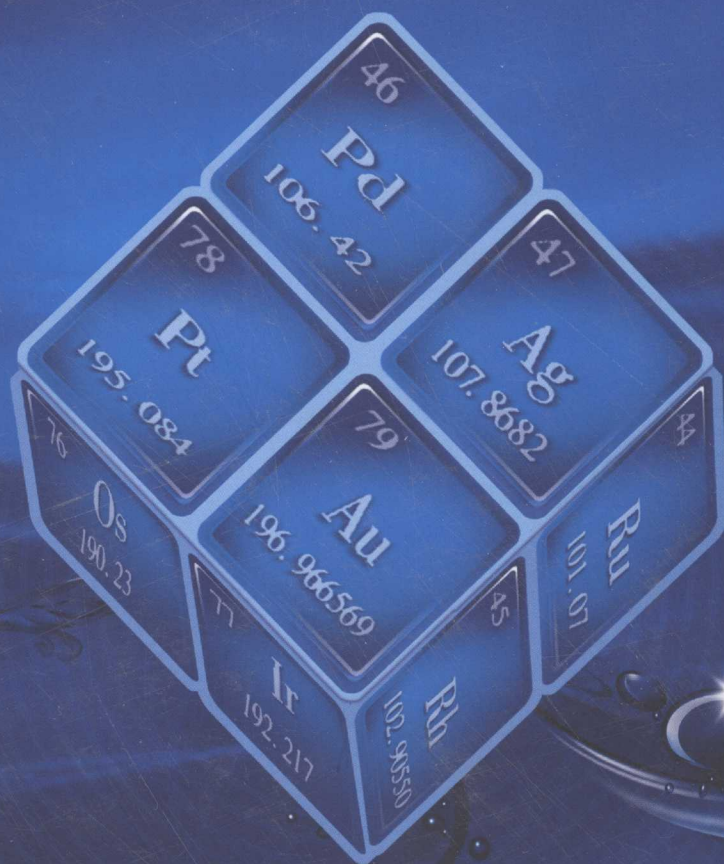


# 贵金属分析综览

杨丙雨 冯玉怀 编著



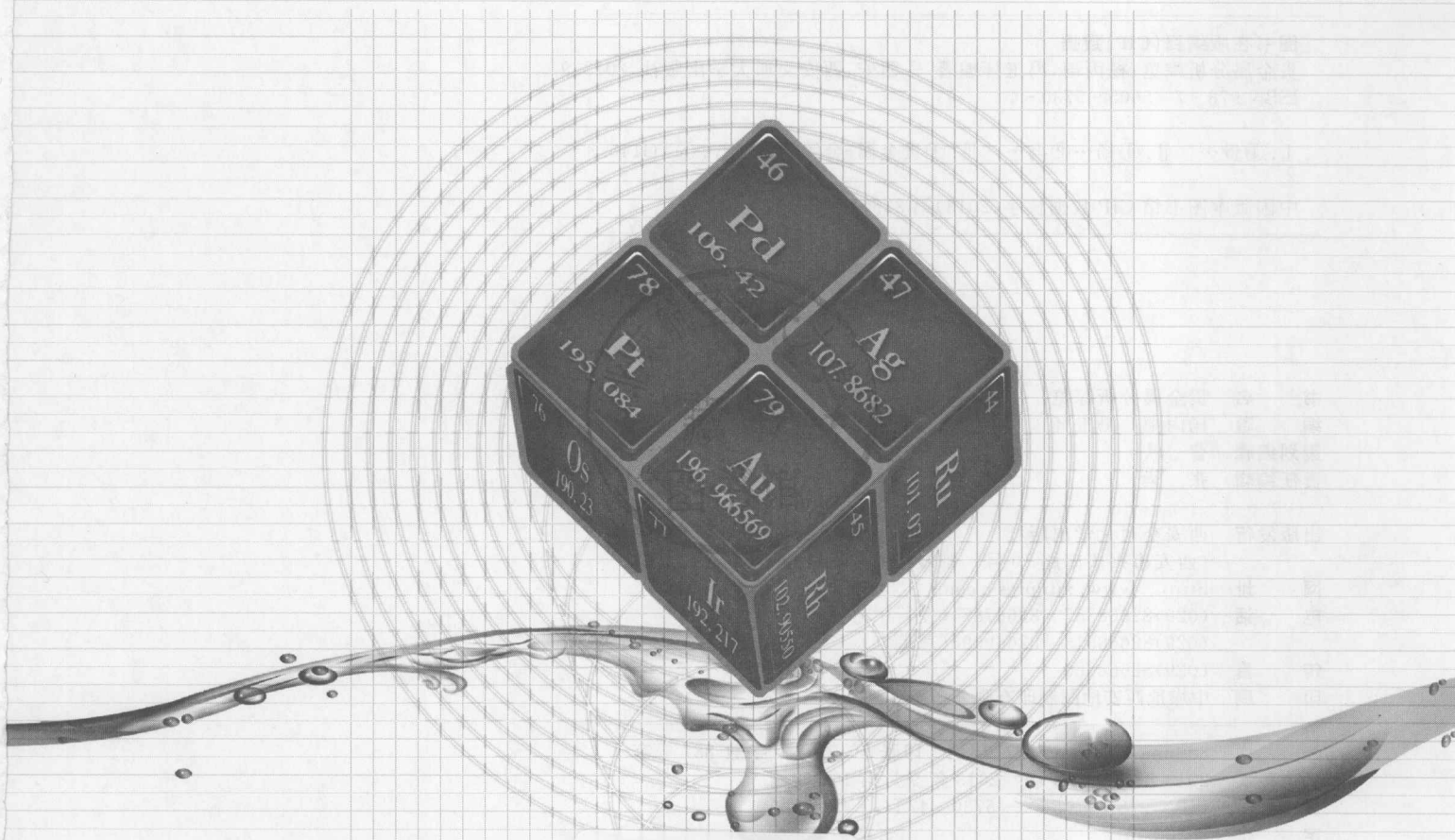
西安交通大学出版社  
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

014010633

TG146.3  
06

# 贵金属分析综览

杨丙雨 冯玉怀 编著



北航

C1696963



西安交通大学出版社  
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

TG146.3  
06



000010010

### 内容简介

本书是 50 年来中国现代贵金属分析不同领域在不同时期的进展状况综览。主要介绍了贵金属分析研究应用中的一些分析试剂(如碱性染料类、硫酮类、绕丹宁类、吡啶类、三羟基荧光酮类、三氮烯类、POLYORGS 类螯合吸附剂和四氢硼酸钠等)和分析方法(如浮选分离法、盐析萃取法、流动注射法、高效液相色谱法、催化光度法、化学发光法、共振瑞利散射法、ICP-MS 法、库仑分析法及火试金法等),同时对金银分析进展进行了逐年述评,还介绍了一些译文和实验。

读者通过本书不但能体味到我国贵金属分析进展的历史轨迹,还能看到一些适应中国国情、具有中国特色的较先进的贵金属分析检测方法。本书引用了 5000 多篇文献资料,展现了中国现代贵金属分析进展的全貌。

本书适合从事贵金属地质找矿、生产制造、加工工艺、提纯回收、研究、应用、管理人员参阅,对行业的分析检测人员及大中专院校分析检测专业的师生亦有重要参考价值。

贵金属分析综合

---

#### 图书在版编目(CIP)数据

贵金属分析综览/杨丙雨,冯玉怀编著. —西安:西安交通大学出版社,2013.9  
ISBN 978-7-5605-5730-4

I. ①贵… II. ①杨…②冯… III. ①贵金属-金属分析 IV. ①TG146.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 226019 号

---

书 名 贵金属分析综览  
编 著 杨丙雨 冯玉怀  
策划编辑 曹 映  
责任编辑 张 梁

---

出版发行 西安交通大学出版社  
(西安市兴庆南路 10 号 邮政编码 710049)

网 址 <http://www.xjtupress.com>  
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)  
(029)82668315 82669096(总编办)

传 真 (029)82668280  
印 刷 中煤地西安地图制印有限公司

---

开 本 880mm×1230mm 1/16 印张 30.75 字数 887 千字

版次/印次 2013 年 9 月第 1 版 2013 年 9 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5605-5730-4/TG·47

定 价 86.00 元

---

读者购书、书店添货、如发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。

订购热线:(029)82665248 (029)82665249

投稿热线:(029)82669097 QQ:8377981

读者信箱:lg\_book@163.com

版权所有 侵权必究

西安交通大学出版社  
XIAN JIAO TONG DA XUE CHUBAN SHE

## 前 言

中国近现代贵金属分析是随着新中国的建立而萌发成长的，其成长过程与中国的政治、经济发展同步前进。经过几十年的不懈努力，中国现代贵金属分析从无到有，不断发展壮大，特别是改革开放以来我国综合国力迅速提升，人们对贵金属独特性能认识的不断深化和研发利用，使贵金属的应用不但与人民生活息息相关，而且成为上天、入地、下海的重要战略物资。

由于贵金属的身价特殊和高贵，所以在贵金属勘探、生产、制造、应用和回收的过程中，对贵金属分析检测的要求越来越高。各种分析对象中贵金属存在的量和形态差异很大，需要多种分析方法相互配合，才能完成分析检测任务。由于上述的要求和需要，大大地激励了贵金属分析的研究试验，使其发展速度突飞猛进，并取得了丰硕成果。从国内先后出版的 30 多部有关贵金属分析的专著（见附表）和 5000 多篇研究论文就可见一斑，这些专著和论文绝大部分都是改革开放后产生的。通过这些研究成果，我们对中国贵金属分析进展历程有了较深入的认识和理解，根据这些成果已制定出一整套适应各种分析对象，具有中国特色的贵金属分析检测方法和标准方法，使我国贵金属分析检测及研究应用步入了世界贵金属分析前沿。

我们在近几十年中，除亲自见证贵金属分析在中国成长、进展的同时，也利用业余时间，结合个人工作和兴趣，收集了大量有关贵金属分析的文献信息，翻译了许多贵金属分析方面的外文资料，从宏观上撰写了一批贵金属分析不同领域的综述和专题介绍文章。每篇文章都尽量按“循史溯源，查明现状，探索前沿”的原则编写。这些文章大部分已在国内有关刊物上发表，质量虽然不高，但它是编者集腋成裘的劳动成果，这些成果记录了不同年代贵金属分析某方面在中国研究应用的概况，对推动贵金属分析进展起到了一定的时效作用。为了回顾总结我们在贵金属分析领域的学习和耕耘情况，不揣冒昧把这些文章汇印成《贵金属分析综览》一书。

我们在编辑本书的过程中，对这些单篇文章作了重新校订，在保持原貌的基础上略有增删，因为每篇文章代表着发表当时的情景，具有一定的时代特征，不容乱改。以文章发表年代先后为序，仔细玩味文章内容，就能洞察和体味出我国贵金属分析进展的轨迹及其缩影。收入本书的个别文章虽与贵金属分析无关，但它可引起编者的一些历史记



忆。如“铀试剂Ⅲ和氯膦羧偶氮Ⅲ”这类文章，发表当时确实与贵金属无关，因为它们刚面世，人们还未研究它们与贵金属的反应，但以后这类试剂在贵金属流动注射光度法和催化光度法及其他分析方法中时有应用；“土法制造硝酸钾”与贵金属分析无关，但它是编者最早的一篇实际考察报告，也是处女作，它可引起编者对“大跃进”年代的回忆和遐想；“石灰史料初探”一文是编者研究石硫合剂提金历史的“副产品”。

本书是时间跨度为 50 多年的一部论文集，每篇文章都可独立成篇，难免篇与篇之间出现一些重复内容，为保持文章的完整性，也只能如此。现将内容相近的文章归在一起，粗略分为 4 大部分。

1. **分析试剂篇**：主要收集了光度法测定贵金属的一些显色剂，如碱性染料类、硫酮类、绕丹宁类、吡啶类、三羟基荧光酮类、三氮烯类等。这些显色剂与许多金属离子可发生颜色反应，并不是贵金属的“特效试剂”。只有深入研究贵金属在不同介质中形成的络合物，这些络合物在胶束介质中与显色剂进行多元络合反应，就有可能提高测定的灵敏度、选择性和稳定性。如贵金属络阴离子-碱性染料的缔合反应结合胶束增敏、浮选富集等过程，使有些体系的灵敏度大幅度提高，摩尔吸光系数  $\epsilon > 10^6$  L/mol·cm。根据贵金属的性质，探索合成一些新试剂，或改造原有试剂的结构，或变更修饰一些试剂的分析功能团，就有可能提高试剂的分析性能。除研究显色剂外，研究贵金属的分离富集试剂也很重要，书中介绍了 POLYORGS 类螯合吸附剂和四氢硼酸钠沉淀剂与贵金属离子在不同介质的反应。研究分析试剂是现代分析化学基础研究之一，其研究的深入程度也标志着分析化学的进步程度。缺乏基础研究，一切研究进展都成为“无本之木”。

2. **分析方法篇**：这部分主要介绍了贵金属的分离富集方法（如浮选分离技术、盐析萃取法和火试金法）及分析测定方法（催化光度法、化学发光法、流动注射法、高效液相色谱法、共振瑞利散射法、ICP-MS 法及库仑分析法等）。因为各种分析对象中贵金属存在分布状况及量和形态的差异特大，而且每种方法都有一定的局限性，所以必须根据分析对象的不同状态，选择适当的分析测定方法和仪器设备。古人云：“工欲善其事，必先利其器”。要完成一件事，必须选择好的方法和工具，才能达到事半功倍之效。目前分析化学的发展趋势是向仪器化、自动化、智能化方面发展，这是一种可喜的发展方向，一种新的分析仪器面世，可使分析测定大为改观，如 ICP-MS 法在贵金属测定中的应用，使贵金属分析测定向前跨了一大步。但分析仪器仅是一种分析工具，它不可能完全代替经典化学分析。仪器分析没有化学分析基础研究的支持，也将变成“无源之水，无本之木”。在分析方法的研究中，二者不可偏废，只有相互支持，扬长避短，才能共同进步，新的方法才能诞生。

3. **金银分析进展篇**：金分析在国内研究的最多，也最普遍，研究成果累累。金的分析测定文献占贵金属分析文献的一大半。我们曾对国内金的分析文献连续追踪了 20 多年，撰写了 20 多篇金分析进展年评，先后引用了近 2000 篇文献。通过这些文章，能了解这一时段（1989~2010）中国金分析进展的全貌。其主要成就是：建立了适合中国国情，具有中国特色的金分析全湿法流程、即王水溶样，活性炭或泡沫塑料富集分离金

后，用滴定法、光度法或原子光谱法进行测定。绝大部分分析对象，套用这一流程，或略加变通，就可完成多种多样的分析测定任务。

有关银分析，国内研究不多，银的分离和测定过去一直困惑着分析人员，现在采用树脂吸附法或固相萃取法分离银后，用原子光谱法进行测定，基本可满足一些常见分析对象中银的测定。通过书中几篇有关银分析测定进展的论述，就能了解中国当前银分析的现状。

4. **译文、实验及其他篇：**这部分的内容比较杂乱，将其编入本书对本书能增色添彩。我们翻译了几篇理论性和实用性较强的综述文章，如“非水溶液中无机物质的溶剂化和络合物形成”，“溶液中金化合物的新数据”，“杂多酸与碱性染料的反应及其分析应用”。这几篇文章对我国从事贵金属研究、生产、制造、回收及分析检测的人员均有开阔眼界、启迪思维及提高学术理论水平的指导作用。实验部分只收入几篇具有一定学术性和实用性的论文，摒弃了一些常见的、重复性的实验报告。还收入了几篇对贵金属分析较实用的短文。

最后我们还收集编写了一些有关贵金属性质的理化数据、应用状况，贵金属分析的标准分析方法的标准编号，以及一些轶闻趣事作为补白插入有关空白页码。

本书适合从事贵金属地质找矿、生产制造、加工工艺、提纯回收及有关研究应用的初中级人员翻阅，对各行业的分析检测人员及大专院校分析检测专业的师生亦有一定参考价值。

在编写本书的过程中，我们曾得到多位同志襄助，特表谢意。编写过程中虽经认真校订，但因学识和知识水平所限，纰漏仍所难免，请翻阅本书的同志批评指正，甚幸。

杨丙雨 冯玉怀

2013年春节前夕于西安



# 目 录

铀试剂Ⅲ及其应用(化学通报,1963) .....	1
新试剂——氯膦羧偶氮Ⅲ(化学通报,1964) .....	5
碱性有机染料在萃取光度分析中的应用(化学通报,1964) .....	9
杂多酸与碱性染料的反应及其分析应用(西北建筑工程学院译丛,1985) .....	13
碱性染料光度法测定金在我国的进展(黄金,1990) .....	23
碱性染料光度法测定银的进展(黄金,1992) .....	29
碱性染料溶剂浮选光度法测定贵金属的进展(黄金,1988) .....	33
碱性染料“胶束”光度法测定贵金属的进展(黄金,1991) .....	37
化学光谱分析过程中金富集时的损失(黄金,1981) .....	42
碱性染料测定贵金属在中国的新进展(黄金,2001) .....	43
碱性染料吸光光度法测定贵金属的超高灵敏显色体系研究应用概况(湖南有色金属,2011) .....	51
高价金的化合物(黄金技术信息,1988) .....	56
四氢硼酸钠及其在贵金属分析中的应用(贵金属,1986) .....	57
富集分离贵金属的新螯合吸附剂——POLYORGS V 和 VI(黄金,1985) .....	63
POLYORGS 型螯合吸附剂在贵金属分析中的应用(贵金属,1989) .....	65
POLYORGS 型螯合吸附剂富集贵金属的新进展(冶金分析,1995) .....	69
介绍一种富集水中微量重金属离子的螯合吸附剂(环境杂志,1993) .....	73
光度法测定金、银的新试剂——绕丹宁偶氮化合物(黄金,1982) .....	75
磺基氯酚偶氮绕丹宁在贵金属分析中的应用(贵金属,1990) .....	78
贵金属分析的新试剂——绕丹宁双偶氮化合物(黄金,1991) .....	83
绕丹宁衍生物分析贵金属在中国的应用(贵金属,2010) .....	85
我国研究应用绕丹宁衍生物测定贱金属的现状(化学分析计量,2011) .....	95
卟啉类显色剂测定贵金属的现状(地质实验室,1992) .....	100
卟啉类试剂测定贵金属在中国的进展(黄金,1999) .....	105

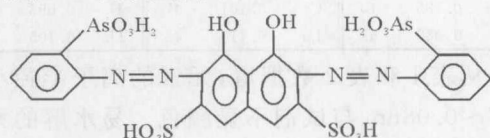
金试剂在贵金属分析中的应用(地质实验室,1993) .....	111
二安替比林甲烷选择性从氯化物——高氯酸盐溶液中分离金(Ⅲ)(黄金,1984) .....	114
杂环偶氮试剂在金属高效液相色谱-光度法中的应用(冶金分析,1996) .....	115
三羟基荧光酮类试剂光度法测定贵金属的现状(地质实验室,1999) .....	121
近 10 年国内光度法测定金的新显色剂(黄金,2002) .....	125
中国光度法测定金的显色剂溯源(黄金,2009) .....	129
吸光光度法测定银的高灵敏显色体系(黄金,2012) .....	134
三氮烯类试剂光度法测定贵金属的现状(贵金属,2012) .....	139
茶叶捕集金银等金属离子的研究现状(黄金,2004) .....	146
浮选分离技术在微量贵金属分析中的应用(分析试验室,1987) .....	151
催化动力学法在痕量金测定中的应用(黄金,1989) .....	158
碱性染料在贵金属催化光度法中的应用(黄金科学技术,2011) .....	163
库仑分析法测定金的进展(冶金分析,1991) .....	168
鲁米诺化学发光法测定贵金属元素(贵金属,1993) .....	172
化学发光分析法测定金的进展(黄金,1993) .....	176
流动注射技术在贵金属分析中的应用(贵金属,1994) .....	180
高效液相色谱法测定贵金属的进展(冶金分析,1997) .....	185
中国原子荧光分析 30 年(黄金,2007) .....	190
共振光散射技术在无机分析中的应用(冶金分析,2008) .....	194
共振瑞利散射法测定环境水中无机离子的现状(环境科学与技术,2009) .....	201
ICP-MS 法测定痕量贵金属在中国的应用(贵金属,2009) .....	205
盐析萃取在贵金属分析中的研究和运用(贵金属,2009) .....	213
中国古代的火试金法(贵金属,2009) .....	219
近代火试金分析在中国的传播(贵金属,2010) .....	223
试金石及其对贵金属的磨试(贵金属,1985) .....	227
中国古代对密度的认识和应用(西安联合大学学报,1999) .....	232
金、银等金属的密度测量史料初探(黄金,1999) .....	235
Compiling Classification of the Ancient Methods of Identification Gold and Silver in China (未发表,1993) .....	238
中国金分析 50 年(黄金,2000) .....	245
1989 年中国金分析测定的进展(黄金,1990) .....	251
1990 年中国金分析测定的进展(黄金,1991) .....	257
1991 年中国金分析测定的进展(贵金属分析进展,1993) .....	262
1992 年中国金分析测定的进展(贵金属分析进展,1993) .....	268
1993 年中国金分析测定的进展(地质实验室,1995) .....	273
1994 年中国金分析测定的进展(地质实验室,1996) .....	278
90 年代前 5 年中国金分析测定的成就(冶金分析,1996) .....	283
1995 年中国金分析测定的进展(地质实验室,1996) .....	287
1996 年中国金分析测定的进展(地质实验室,1997) .....	292
1997 年中国金分析测定的进展(地质实验室,1998) .....	297



1998年中国金分析测定的进展(地质实验室,1999) .....	302
1999年中国金分析测定的进展(黄金,2000) .....	307
2000年中国金分析测定的进展(黄金,2001) .....	313
2001年中国金分析测定的进展(黄金,2002) .....	318
2002年中国金分析测定的进展(黄金,2003) .....	323
2003年中国金分析测定的进展(黄金,2004) .....	328
2004年中国金分析测定的进展(黄金,2005) .....	333
2005年中国金分析测定的进展(黄金,2006) .....	338
2006年中国金分析测定的进展(黄金,2007) .....	343
2007年中国金分析测定的进展(黄金,2008) .....	347
2008年中国金分析测定的进展(黄金,2009) .....	351
2009年中国金分析测定的进展(黄金,2010) .....	355
2010年中国金分析测定的进展(黄金,2011) .....	359
国内光度法测定银的近况(1996~2000年)(黄金,2002) .....	364
2001~2006年国内光度法测定银的概况(黄金,2008) .....	368
2006年中国银分析测定概况(黄金,2008) .....	374
2007年中国银分析测定概况(黄金,2009) .....	379
2008年中国银分析测定的进展(黄金,2010) .....	383
2009年中国银分析测定概况(黄金,2011) .....	386
2010年中国银分析测定概况(黄金,2012) .....	391
非水溶液中无机物质的溶剂化和络合物的形成(西北建筑工程学院译丛,1985) .....	395
溶液中金化合物的新数据(黄金科学技术,1996) .....	417
国外硫脲提金概况(黄金技术,1977) .....	432
硫脲溶金机理的探讨——吸附络合物观点(黄金,1980) .....	435
溶解度法研究金(Ⅰ)与硫脲的络合物(化学学报,1980) .....	438
电势法研究金(Ⅰ)与硫脲的络合作用(科学通报,1980) .....	441
溶解度法研究铜(Ⅰ)与硫脲的络合物(西北建筑工程学院学报,1985) .....	443
溶解度法研究铈(Ⅲ)与亚硝酸根的配合作用(化学学报,1983) .....	445
铀试金富集地质样品中铂族元素的研究(未发表,2002) .....	448
地球化学样品中超痕量金、银、铂、钯的测定(未发表,2003) .....	450
矿石中金的湿法测定(王水溶样-汞捕集-碘量法)(未发表,1966) .....	454
石硫合剂的提金原理及应用(贵金属,1997) .....	457
黄金的腐蚀(黄金,1986) .....	460
由水合硝酸钇制备无水硝酸钇的试验(西北建筑工程学院学报,1986) .....	462
土法制造硝酸钾(化学世界,1958) .....	465
石灰史料初探(化工矿产地质,1997) .....	466
近两年《黄金》载文信息的统计分析(黄金,2007) .....	470
附录 .....	475
索引 .....	477

## 铀试剂Ⅲ及其应用

铀试剂Ⅲ (арсеназо Ⅲ) 是继铀试剂Ⅰ<sup>①</sup> (арсеназо Ⅰ)<sup>[1]</sup> 和铀试剂Ⅱ<sup>②</sup> (арсеназо Ⅱ)<sup>[2]</sup> 之后出现的一种更灵敏更特效的试剂。它是1959年由 Саввин 首先合成,并用于铀和钍的测定<sup>[3]</sup>。试剂学名为1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸-2,7-双[(偶氮)-2-苯胂酸],其结构式:



简称为铀试剂Ⅲ或胂偶氮Ⅲ。特别适用于铀、钍、钍等元素的测定,其灵敏度和特效性都超过已知的铀试剂和其他偶氮染料。近年来,铀试剂Ⅲ在苏联进行了深入的研究和广泛应用,曾有综述报道<sup>[4,5]</sup>。本文根据已发表的综述和论文,对铀试剂Ⅲ作一简单介绍。

### 1 铀试剂Ⅲ的合成<sup>[3~5]</sup>

试剂的合成是基于邻氨基苯胂酸同变色酸在碱性介质中相互作用而制得,其步骤为:

称取60g(0.276mol)邻氨基苯胂酸于微热下溶解在100mL水和60mL盐酸(比重1.18)中,冷却后待盐酸盐沉淀。加入150~200g碎冰块,在不断搅拌下加入40%亚硝酸钠溶液[20gNaNO<sub>2</sub>(0.29mol)溶于50mL水中]50mL。用碘淀粉试纸试验,有过剩的亚硝酸时,再补加一些邻氨基苯胂酸。

溶解26g(0.0717mol)变色酸二钠盐于100mL水中,加入几mL20%氧化钙溶液(20gCaO溶于100mL水中呈混浊状)。再加入300~400g碎冰块冷却,在不断搅拌下把上面制得的溶液慢慢地加入,并不断地加入氧化钙溶液使介质保持碱性。

溶液开始为红紫色,随后呈蓝紫色。于室温下静置1~2h。为了检查上述反应是否完全,取一滴溶液于50~200mL蒸馏水中。搅匀后取5~10mL该溶液于试管中,加入几滴浓盐酸,再加1~2滴钍盐溶液(10~20mg/mL Th)。溶液呈现翠绿色或蓝绿色(钍同铀试剂Ⅲ的络合物)。

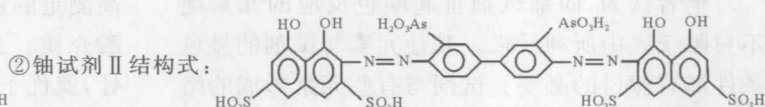
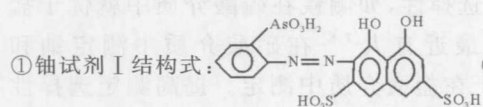
把检查钍后剩余的溶液分成两份,向其中一份加入5~10滴浓硫酸,摇匀并冷却试管。假若反应完全,当加入硫酸后其颜色为深绿色(与未加硫酸的另一份很易区别)。若反应不完全,加入硫酸后则呈红紫色、深红色或混浊的絮状物出现。这时就必须再加邻氨基苯胂酸重氮化的溶液于变色酸的溶液中,并相应加入氧化钙溶液使其保持碱性,静置,再按以上所述进行检查。

向制得的混合液中加入2~3L沸水,400~500mL盐酸(比重1.18),不断搅拌使钙盐完全溶解,并静置过夜。把得到的黑色沉淀过滤,用150~200mL盐酸(1:5)洗涤,再用水洗,弃去滤液。把得到的产物溶于2L2%NaOH溶液中,滤去不溶的杂质,酸化滤液至微酸性后再加150~160mL盐酸(比重1.18)。静置沉淀后过滤,用200~300mL水洗涤,再用50mL乙醇洗涤。为了精制可重复沉淀几次,得到的铀试剂Ⅲ约53g。

### 2 铀试剂Ⅲ的性质

通常制得的试剂多为其二钠盐,呈晶状暗红色粉末。稍溶于水和弱酸中,易溶于NaHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及其他碱溶液中。不溶于浓酸及用NaCl饱和过的丙酮、乙醇和乙醚的溶液中。试剂的晶体或溶液均很稳定。长期保存性质不变。氧化剂和强还原剂对试剂有破坏作用。

试剂在水溶液中的颜色决定于溶液的pH,



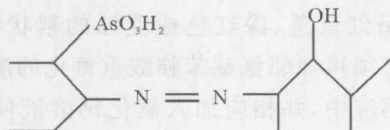


当溶液  $pH \leq 3$  时,为玫瑰色。 $pH \geq 4$  时,呈现紫色;继续提高  $pH$  则紫色增强。当加入  $NaHCO_3$ ,  $NH_4OH$  或  $Na_2CO_3$  时,则玫瑰色转变为蓝绿色。加入氢氧化钠则呈蓝色。在  $pH=3$  到  $12mol/L$  盐酸、硝酸、硫酸中,都具有玫瑰色。在波长  $545nm$  时,溶液有最大的吸收光谱。

试剂在浓硫酸中呈现绿色,稀释时则经过蓝色变为紫色。硫酸浓度降至  $15mol/L$  时则显玫瑰色,再继续稀释,则颜色不变。试剂保存于硫酸和盐酸中则不变化;但在硝酸中则为无色,由于硝酸中含有  $N_2O_3$  和  $HNO_2$  对试剂有氧化作用。一般铀试剂Ⅲ溶液浓度为  $0.01\% \sim 0.1\%$  的水溶液。

### 3 铀试剂Ⅲ同元素的颜色反应

蔭文指出<sup>[6]</sup>,铀试剂Ⅲ的分析功能团为:



虽然试剂分子中含有两个分析功能团,但同元素形成络合物时,仅与其中的一个反应。试剂能同许多元素在不同的酸度下起颜色反应(表 1)。

表 1 铀试剂Ⅲ同元素的颜色反应

元素	络合物颜色	显色酸度范围 /(mol·L <sup>-1</sup> )	最高灵敏度的反应条件		摩尔吸光系数 $\epsilon/10^4$
			酸度 /(mol·L <sup>-1</sup> )	$\lambda_{max}$ /nm	
Th	绿色	0.01~10 HCl	8 HCl	665	13
Zr	绿色	0.2~11 HCl	9 HCl	665	12
Hf	绿色	0.2~11 HCl	9 HCl	665	9.5
Pa	绿色	1~10 HCl 或 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	660	2.2
U(IV)	绿色	0.05~10 HCl	4 HCl	670	10
U(VI)	绿色	pH1~4	pH2	665	5.3
Sc	紫色	pH1~4	pH1.7	675	1.9
Y	绿色	pH3~4	pH3	655	5.5
Ce	绿色	pH3~4	pH3	655	4.7
La	绿色	pH3~4	pH3	655	4.5
Gd	绿色	pH3~4	pH3	655	5.8
Tb	绿色	pH3~4	pH3	655	6.2
Yb	绿色	pH3~4	pH3	655	4.9
Zn	绿色	pH3~4	pH3	655	4.3
Ca	蓝色	pH4~5	pH5	655	1
Pb	蓝色	pH4~5	pH5	655	1
Ba	蓝色	pH4.5~5			
Bi	紫色	pH1.5~4.5			
Cu	紫色	pH4.5~5			
Fe(III)	紫色	pH1.5~3			

笔者认为,同铀试剂Ⅲ起颜色反应的元素绝不只限于表中所列元素。其他元素与试剂的显色条件尚有探讨的必要。试剂与有些元素形成的络合物颇为牢固,不被氟化物、羟基酸、EDTA 等

破坏。

经研究认为<sup>[6]</sup>,二价和三价金属与试剂形成络合物的摩尔比为 1:1 和 1:2。由实验看来,试剂同元素的颜色反应还决定于元素的离子半径( $r$ )。在  $665nm$  下测定了离子半径不同的元素同试剂所成络合物的  $\epsilon$ 。结果见表 2。

表 2 离子半径( $r$ )与摩尔吸光系数( $\epsilon$ )的关系

二价元素	$r$ /nm	$\epsilon$ /10 <sup>3</sup>	三价元素	$r$ /nm	$\epsilon$ /10 <sup>3</sup>	四价元素	$r$ /nm	$\epsilon$ /10 <sup>3</sup>
Be	0.031	~0	Al	0.050	~0	Ge	0.053	~0
Zn	0.074	~0	Ga	0.062	~0	Ti	0.068	~0
Pb	0.084	10	In	0.081	~0	Sn	0.075	~0
Ca	0.099	10	Sc	0.081	19	Hf	0.077	95
Sr	0.113	10	Y	0.093	55	Zr	0.080	120
Ba	0.135	10	Ce	0.101	47	U	0.093	150
UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.083	53	La	0.115	45	Th	0.105	130

从表 1 和表 2 数据看,元素的离子半径小于  $0.07 \sim 0.08nm$  与试剂不显颜色。易水解的元素同试剂在高酸度下易显色;一般在溶液中较稳定的元素同试剂在弱酸性介质中即可显色。从已有的资料知,试剂同一些四价元素(Th, Zr, U 等)显色的灵敏度高于同其他元素的显色反应,因而试剂广泛的用于铀、钍、钷等元素的测定中。其他元素的测定有待研究。

### 4 铀试剂Ⅲ测定元素的选择性

已知,试剂可与许多元素呈现颜色,而对任何元素都无专一性。为了在其他元素存在下测定某一元素,有必要采取特殊手段来提高测定选择性。最简单的方法是调整溶液的酸度,如铀、钍、钷等元素在高酸度下可与试剂显色,而钙、铅、钡等元素只能在弱酸性或中性溶液中显色,所以在高酸度下测定前者就无须分离后者。除改变酸度外加入掩蔽剂亦能提高其选择性。如测定钍时,有钷存在可加入草酸消除之;测定铀时,加入 EDTA 可消除许多元素的干扰。寻找合适的掩蔽剂是提高测定选择性的途径之一。

铀试剂Ⅲ同许多元素在不同的酸度下都可显色,这就有可能提高测定的选择性,如钷、铍同时存在时,测定钷就无须分离铍,在  $4mol/L$  的盐酸溶液中,钷同试剂的吸光度最大而铍急剧下降,这样就避免了铍对钷的干扰。变换测定介质也可提高测定的选择性,如测钷在硫酸介质中就优于盐酸介质。最近有人<sup>[7,8]</sup>在硝酸介质中测定铀和钍,就优于在盐酸介质中测定。提高测定选择性最有成效的途径是萃取光度法,这个方法的应用

使测定的灵敏度和选择性都有提高,并使方法简化。这方面研究得还不够深入,进一步寻找更好的萃取剂也是努力方向之一。试剂用量的多少,对选择性也有影响,在实际工作中亦应注意。为了提高选择性,根据实际情况,结合以上方法进行试验,就可无须分离直接测定,能使分析程序简化。

## 5 元素的测定方法

铀试剂Ⅲ目前已实际用于钍<sup>[3~5,7,9~17]</sup>、铀<sup>[3~5,8,11,17~20]</sup>、钼<sup>[5,21]</sup>、锆<sup>[4,5,17,22~25]</sup>、钷<sup>[4,5,26]</sup>、稀土<sup>[4,5]</sup>及其他元素的测定。应用最广,收效最好的是钍、铀、锆的测定,其他元素有待继续研究。

### 5.1 钍的测定

测定钍是在4~10mol/L盐酸中使钍同铀试剂Ⅲ形成有色络合物,在波长665nm下测定,用草酸掩蔽锆和钽的干扰<sup>[3]</sup>。用铀试剂Ⅲ测定含铀矿物中的钍,是在3mol/L盐酸溶液中,于草酸存在下测定<sup>[13]</sup>。在此条件下还测定了岩石中的钍<sup>[12]</sup>。铀试剂Ⅲ在6mol/L盐酸下以光度法测定了锆英石中的钍,用草酸掩蔽锆的干扰而无须分离,这就解决了大量锆存在下钍的测定<sup>[9]</sup>。为了测定矿物岩石中微量的钍,应用离子交换法预先富集钍后再用铀试剂Ⅲ测定<sup>[10]</sup>。在硝酸介质中对钍和铀试剂Ⅲ反应的光度测定作了详尽的研究,由于硝酸破坏试剂颜色,加入尿素消除影响<sup>[7]</sup>。在不同的酸度下,铀试剂Ⅲ同钍可形成各种形式的络合物。当pH1.5~3.0时,钍与试剂之比为1:1及1:2;当酸度高于3.5mol/L时,则钍与试剂之比为1:1、1:2和1:3。在大量过剩试剂存在下,络合物可逐渐转变成1:4。由于低酸度时, $\text{Th}^{4+}$ 离子水解,则有 $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ 离子出现;高酸度下溶液中只有 $\text{Th}^{4+}$ 离子存在。经研究确定,铀试剂Ⅲ测钍的最好条件是在3.5~6mol/L硝酸或盐酸的酸度范围内。铀试剂Ⅲ同钍的摩尔比不小于7.5,形成的络合物组成为1:3,试剂的加入量要超过理论计算量的1.5倍。当在硝酸溶液中进行测定时,1mol/L硝酸须加1g尿素防止它对试剂的氧化。于665nm下测其吸光度, $\epsilon$ 为 $1.27 \times 10^5$ 。铀试剂Ⅲ和钍的络合物在0.1mol/L盐酸或硫酸介质中可被氯代二苯基胍的丁醇或戊醇溶液萃取<sup>[11]</sup>,可提高测定的灵敏度(可测0.01~0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钍)。

除上述外,文献<sup>[4,5,14,15,17]</sup>中都叙述了用铀试剂Ⅲ测定钍的方法,并拟定了操作手续,这些方法基本相同。

### 5.2 铀的测定

用铀试剂Ⅲ测定 $\text{UO}_2^{2+}$ 时,较合适的条件是在pH=3的缓冲溶液中进行<sup>[3]</sup>。允许相当量的磷酸盐存在,测定前须预先分离钍、锆、钷、铝、铬和稀土。把六价铀还原至四价测定时,可在5~6mol/L盐酸介质中进行,用草酸掩蔽锆、钷和钽的干扰。除钍外其他元素无严重干扰。文献<sup>[18]</sup>曾用铀试剂Ⅲ测定了微量铀。在高酸度下测定六价铀<sup>[8]</sup>,拟定的方法是在6mol/L的硝酸(用尿素处理后)中进行。在此介质中允许大量的Al, Fe(Ⅲ), Mg, Zn, Ca, Ba, Cr(Ⅲ), Mn(Ⅱ), Ni, Co和许多其他元素存在,于656nm下测定, $\epsilon$ 为60000,铀与试剂之比为1:1。该法对六价铀的测定在灵敏度和选择性方面都有所提高。以萃取光度法用铀试剂Ⅲ测定铀,是在酸度为pH=3至0.2mol/L盐酸介质中,在二苯基胍和EDTA存在下用丁醇萃取 $\text{UO}_2^{2+}$ 和铀试剂Ⅲ的络合物,然后于660nm的波长下测定有机层的吸光度。在此情况下二价阳离子和 $\text{Fe}^{3+}$ , Al,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 及 $\text{Cl}^-$ 不干扰 $\text{UO}_2^{2+}$ 的测定<sup>[19]</sup>。用20%磷酸三丁酯的四氯化碳溶液萃取铀,硝酸铵为盐析剂,EDTA掩蔽水相中的干扰离子。然后用铀试剂Ⅲ溶液从有机相中反萃取铀后光度测定。由于铀在萃取和反萃取过程中得到富集和净化,所以可用该法测定溶液中含痕量铀的任何物质。方法简便迅速,适用于复杂物质中铀的测定<sup>[20]</sup>。

### 5.3 锆的测定

文献<sup>[22]</sup>在2mol/L盐酸介质中用铀试剂Ⅲ比色测定锆,少量的铜、铬、铁、钨、钼、铋、锡、铝及硫酸盐和酒石酸对测定无干扰;钍、铀、磷酸盐及氟化物干扰测定。测定采用红色滤光片,并实际用于钍、铁、铜、钷、铝、镁和锰基合金中锆的测定<sup>[20]</sup>,得到满意结果。用该法测定矿石中的锆,已拟定了详尽的操作手续<sup>[17]</sup>。在锆的分析化学专著中<sup>[23]</sup>也提到用铀试剂Ⅲ比色法测定锆的方法。用铀试剂Ⅲ以光度法测定了金属铈中少量的锆,是基于锆和铈同铀试剂Ⅲ在1mol/L盐酸溶液中都具有很大的吸光度,但当盐酸增至4mol/L时,铈络合物的吸光度急剧下降,而锆络合物的吸光度变化甚微<sup>[25]</sup>。基于此,在4mol/L

盐酸介质中无须进行锆铪分离,可直接测定锆;但钍、铀、钽、铁干扰测定。该法也能用于锆、铪的同时测定。

#### 5.4 镨的测定

用铀试剂Ⅲ萃取光度法测定五价镨<sup>[21]</sup>是在3.5mol/L硫酸介质中用异戊醇萃取镨同铀试剂Ⅲ的络合物,再用3.5mol/L硫酸中含0.5mol/L草酸的溶液洗涤之,然后于660nm处测定有机相吸光度。方法允许大量的铝、铁、镍、锰、铬、钨和微量的铀、钍、钽存在下测镨。当镨的浓度范围为0.3~3.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,服从比尔定律,其 $\epsilon$ 为 $2.2 \times 10^4$ 。

#### 5.5 钷的测定

用铀试剂Ⅲ测定钷研究得不多。文献<sup>[26]</sup>用铀试剂Ⅲ以光度法和络合滴定法测定钷。光度法测定是在 $\text{pH}=1.1$ ,波长680nm下进行,在10mL溶液中可测定5~30 $\mu\text{g}$ 钷。当钷量在2~400 $\mu\text{g}$ 时,以铀试剂Ⅲ为指示剂, $\text{pH}1.1$ 时,用EDTA进行滴定,铈存在无干扰。

#### 5.6 稀土元素测定

稀土元素在 $\text{pH}1.5 \sim 3.5$ 介质中,同铀试剂Ⅲ形成蓝绿色络合物,灵敏度为0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,Th, Zr, U, Bi, Cu 干扰测定;少量的Al, Fe, Mg, Na, K, 硫酸盐,氯化物和磷酸盐不干扰测定。方法只适用于用纸层法或离子交换法分离稀土元素后进行个别元素的测定<sup>[4,5]</sup>。

#### 5.7 其他元素的测定

除上述元素测定外,还对许多元素(见表1)和铀试剂Ⅲ的颜色反应条件作了研究<sup>[4,5]</sup>。该试剂有可能定量测定这些元素。可惜这方面的研究还不够深入,有待进一步的探讨。

在许多研究工作中都提到了氟对锆、钽的测定有干扰作用,这样就有可能用铀试剂Ⅲ与锆或钽的络合物作氟的比色测定试剂。但这方面的研究还未看到。基于此,也可能用铀试剂Ⅲ间接测定 $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和其他阴离子,这都有进一步研究的必要。

## 6 铀试剂Ⅲ的发展

随着铀试剂Ⅲ的出现,苏联学者相继合成了

一系列类似于铀试剂Ⅲ的双偶氮变色酸试剂。如用 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$ 等基团取代 $-\text{A}_3\text{O}_3\text{H}_2$ ;还在偶氮的对位、间位或邻位引入 $-\text{OH}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ 等基团。先后曾研究了50多种试剂,并用于许多元素的测定。其中有些试剂从灵敏度和特效性上已超过了铀试剂Ⅲ,这些试剂也是值得注意的。

## 参考文献:

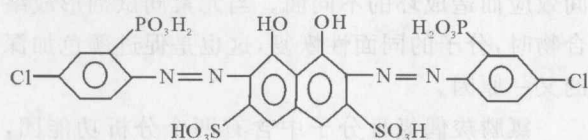
- [1] Кузнецов В. И. ДАН, 1941, 31: 895.
- [2] Кузнецов В. И. ЖАХ, 1959, 14: 7.
- [3] Саввин С. Б. ДАН СССР, 1959, 127: 1231.
- [4] Savvin S. B. Talanta, 1961, 8: 673.
- [5] Саввин С. Б. Зав лаб, 1963, 29: 131.
- [6] Саввин С. Б. ЖАХ, 1962, 17: 785.
- [7] Немодрук А. А., Кочеткова Н. Е. ЖАХ, 1962, 17: 330.
- [8] Немодрук А. А., Глухова Л. П. ЖАХ, 1963, 18: 93.
- [9] Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В. Зав лаб, 1959, 25: 1155.
- [10] Волюнец М. П. Зав лаб, 1960, 26: 1110.
- [11] Кузнецов В. И., Саввин С. Б. ДАН СССР, 1961, 140: 125.
- [12] Саввин С. Б., Багреев В. В. Зав лаб, 1960, 26: 412.
- [13] Владимиров В. И., Давидович Н. К. Зав лаб, 1960, 26: 1210.
- [14] Кузнецов В. И., Саввин С. Б. Радиохимия, 1961, 3: 79.
- [15] Кузнецов В. И., Акимова Т. Г., Елисеева О. П. Радиохимия, 1962, 4: 188.
- [16] Лукьянов В. Ф., Никольская И. В., Козлова Е. С. Радиохимия, 1961, 3: 329.
- [17] "Метод определения и анализа редких элементов", Изд-во АН СССР, Москва, 1961: 329, 355, 391, 392.
- [18] Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В. ЖАХ, 1960, 15: 311.
- [19] Кузнецов В. И., Саввин С. Б. Радиохимия, 1960, 2: 682.
- [20] Палей П. Н., Немодрук А. А., Давыдов А. В. Радиохимия, 1961, 3: 181.
- [21] Пальшин Е. С., Мясоедов Б. Ф., Палей П. Н. ЖАХ, 1962, 17: 471.
- [22] Горюшина В. Г., Романова Е. В. Зав лаб, 1960, 26: 415.
- [23] Елинсон С. В., Петров И. П. "Цирконий химические и физические методы анализа", Атомиздат, Москва, 1960.
- [24] Горюшина В. Г., Романова Е. В., Арчакова Т. А. Зав лаб, 1961, 27: 795.
- [25] Елинсон С. В., Мирзоян Н. А. Зав лаб, 1961, 27: 798.
- [26] Кузнецов В. И.,倪哲明, Мясоедова Т. В., Оханова Л. А. 化学学报, 1961, 27: 74.

原载《化学通报》, 1963, (9): 56-59.



## 新试剂——氯磷羧偶氮Ⅲ

含磷羧基— $\text{PO}_3\text{H}_2$  的有色有机试剂合成的还不多,除氯磷羧偶氮Ⅰ<sup>①</sup>(хлорфосфоназоⅠ)外<sup>[1]</sup>,就是氯磷羧偶氮Ⅲ(又名偶氮氯磷Ⅲ)(хлорфосфоназоⅢ)。首先由 Немодрук 和 Лукин 等人<sup>[2]</sup>合成并用于铀的测定中。试剂学名为 2,7-双-(4-氯-2-磷羧苯偶氮)-1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸,其结构式为



氯磷羧偶氮Ⅲ为其简称,它同已述的铀试剂Ⅲ(арсеназоⅢ)<sup>[3]</sup>在结构上极为相似,其差异就是用— $\text{PO}_3\text{H}_2$ 基代替了— $\text{AsO}_3\text{H}_2$ 基,并在偶氮的对位上引入了一— $\text{Cl}$ 基。因而,试剂与铀试剂Ⅲ比较能在更强的酸性溶液中同一些金属离子发生颜色反应。关于氯磷羧偶氮Ⅲ的研究和应用已报道的工作还不多,本文根据已发表的论文对该试剂作一简单介绍。

### 1 试剂的合成<sup>[2]</sup>

氯磷羧偶氮Ⅲ的合成,同其他偶氮染料合成相似,基于氨基氯苯磷酸同变色酸在碱性介质中相互作用而得。其步骤为:

称取 4.55g(0.022mol)2-氨基-5-氯苯磷酸溶于 60mL 水中,加入 4mL 浓盐酸,用冰冷却至 0~7°C,并在搅拌下滴加 10mL 17% 亚硝酸钠水溶液,使其重氮化。再取 4.5g(0.01mol)变色酸溶解于 50mL 10% 的氢氧化钠溶液中。然后混合两溶液,调整 pH 为 9,连续搅拌 2h,并经常补加氢氧化钠溶液使混合溶液保持在 pH8~9 范围。反应完毕后向溶液中加入浓盐酸使刚果试纸呈酸

性。这时黑紫色沉淀析出,过滤后并用 25% 盐酸洗沉淀两次。将沉淀再溶于 100mL 2% 氢氧化钠中,用盐酸酸化后滤出沉淀,洗涤后在 80°C 下烘干。得到的产品中含有 4 个结晶水分子。

### 2 试剂的性质

氯磷羧偶氮Ⅲ为紫红色结晶粉末。易溶于水,但不溶于苯、氯仿、四氯化碳和乙醚中。微溶于丙酮和酒精中。

试剂在  $\text{pH} < 3.0$  的水溶液中呈玫瑰色,当  $\text{pH} = 3$  时玫瑰色中略带紫色, $\text{pH} \geq 4$  时则溶液转为紫色。在浓盐酸和浓硫酸溶液中呈亮绿色。浓硝酸对试剂有破坏作用,使亮绿色很快消失,但在低于 3mol/L 的硝酸中,试剂具有稳定的玫瑰色。试剂在乙酸钠和碳酸氢钠溶液中呈现浅绿色,在氢氧化铵和碱金属碳酸盐溶液中呈浅蓝色,在强碱溶液中则呈蓝色。

Алимарин 等人<sup>[4]</sup>对试剂的物理化学性质作了进一步的研究,认为试剂在水溶液中的颜色变化是同溶液的酸度有关,在 8mol/L 盐酸中为绿色,在 0.1~2mol/L 盐酸中为紫红色, $\text{pH} 1.5 \sim 7$  为紫色, $\text{pH}$  高于 7 时就显蓝色。并指出试剂为八元酸,在不同的  $\text{pH}$  下游离出的  $\text{H}^+$  离子不同,则试剂的变化形式不同: $\text{pH} 0 \sim 1.5$  时,试剂磺酸基上的  $\text{H}^+$  离子释出(相应的常数为  $K_1$  和  $K_2$ ); $\text{pH} 1.5 \sim 4.0$  时,磷酸基进行一级离解( $K_3$  和  $K_4$ ); $\text{pH} 5 \sim 9$  时,磷酸基则进行二级离解( $K_5$  和  $K_6$ );当  $\text{pH} 9.5 \sim 12$  时,则羟基上的  $\text{H}^+$  离子释出( $K_7$  和  $K_8$ )。并以电位滴定法和分光光度法求得了试剂的离解常数  $K$  和  $\epsilon$  (表 1)。在  $\text{pH} = 1$  时,试剂在 550nm 波长下有最大吸收波峰  $\lambda_{\text{max}}$ ,而在  $\text{pH} 10$  时,有两个吸收波峰分别出现在 620 和 670nm。

①氯磷羧偶氮Ⅰ结构:

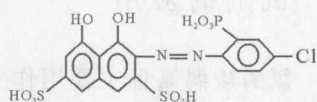
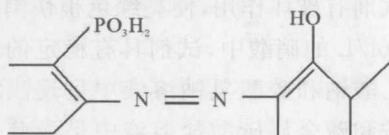


表 1 离解常数和摩尔吸光系数

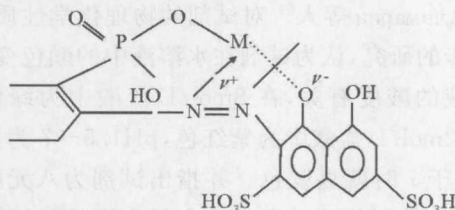
620 nm		670 nm	
	$\epsilon_0 = (3.6 \pm 2.7) \times 10^3$		$\epsilon_0 = (0.6 \pm 0.3) \times 10^3$
$K_1 = (9.3 \pm 5.4) \times 10^{-1}$	$\epsilon_1 = (8.4 \pm 0.5) \times 10^3$	$K_1 = (7.2 \pm 4.4) \times 10^{-1}$	$\epsilon_1 = (3.5 \pm 1.3) \times 10^3$
$K_2 = (8.7 \pm 4.0) \times 10^{-3}$	$\epsilon_2 = (1.2 \pm 0.5) \times 10^4$	$K_2 = (8.8 \pm 2.2) \times 10^{-3}$	$\epsilon_2 = (5.5 \pm 1.1) \times 10^3$
$K_3 = (9.1 \pm 6.0) \times 10^{-3}$	$\epsilon_3 = (1.3 \pm 0.5) \times 10^4$	$K_3 = (8.5 \pm 3.0) \times 10^{-3}$	$\epsilon_3 = (6.2 \pm 1.8) \times 10^3$
$K_4 = (1.6 \pm 0.6) \times 10^{-3}$	$\epsilon_4 = (1.4 \pm 0.2) \times 10^4$	$K_4 = (1.6 \pm 0.6) \times 10^{-3}$	$\epsilon_4 = (7.7 \pm 1.8) \times 10^3$
$K_5 = (4.2 \pm 3.0) \times 10^{-6}$	$\epsilon_5 = (1.7 \pm 1.5) \times 10^4$	$K_5 = (1.5 \pm 0.6) \times 10^{-6}$	$\epsilon_5 = (1.3 \pm 0.9) \times 10^4$
$K_6 = (6.8 \pm 4.0) \times 10^{-8}$	$\epsilon_6 = (3.1 \pm 1.5) \times 10^4$	$K_6 = (7.1 \pm 5.2) \times 10^{-8}$	$\epsilon_6 = (4.0 \pm 1.8) \times 10^4$
$K_7 = (6.1 \pm 5.2) \times 10^{-11}$	$\epsilon_7 = (3.4 \pm 2.9) \times 10^4$	$K_7 = (7.4 \pm 4.0) \times 10^{-11}$	$\epsilon_7 = (3.5 \pm 1.7) \times 10^4$
$K_8 = (9.5 \pm 4.5) \times 10^{-12}$	$\epsilon_8 = (2.1 \pm 1.5) \times 10^4$	$K_8 = (2.6 \pm 2.0) \times 10^{-12}$	$\epsilon_8 = (1.1 \pm 0.9) \times 10^4$

### 3 同元素的颜色反应

关于氯膦羧偶氮Ⅲ同元素颜色反应的机理研究得还不多。但铀试剂(арсеназо)和钍试剂(Торон)类试剂研究得相当多<sup>[5]</sup>,由于氯膦羧偶氮Ⅲ同这类试剂极为相似,因而可由这类试剂推知氯膦羧偶氮Ⅲ的分析功能团为:



它同元素(M)形成的络合物结构为:



在偶氮染料中,生色团通常认为是一N=N—基,更确切的说,整个分子就是一个带 $\pi$ 键的统一共轭体系。假若和分子总的共轭体系直接联结的原子团(例如OH基)参加络合物的生成过程,此时也应观察到颜色反应。再由于“分子和生色中心”(偶氮基)上感生了一些正电荷和试剂苯核的羟基上感生了一些负电荷而使生成络合物的颜色急剧加深。 $M^{r+}-O^{-}$ 键有局部电离性质,可用 $M \cdots / \cdots O$ 符号表示。在共价键体系的两端所形成的偶极子会使试剂的颜色发生剧烈的变化,即产生颜色反应。因此,金属阳离子在此起了特殊的、十分强烈的正助色团作用。并且形成两个六元环,加强了络合物的稳固性。

由铀试剂Ⅲ的生色机理<sup>[6]</sup>也可推知氯膦羧偶

氮Ⅲ在游离状态是对称的,由于 $-PO_3H_2$ 基的空间效应而造成环的不同面。当元素同试剂形成络合物时,分子的同面性恢复,这也是促进颜色加深的又一原因。

氯膦羧偶氮Ⅲ分子中含有两个分析功能团,它们之间相互作用力很弱,几乎不发生作用。当同元素形成络合物时,仅有其中的一个起作用。这就破坏了分子的对称性,并在可见光范围内络合物有两个吸收波峰<sup>[2]</sup>,这一点也同铀试剂Ⅲ极为相似。

氯膦羧偶氮Ⅲ较铀试剂Ⅲ具有更强的成盐基团 $-PO_3H_2$ ,因而形成的络合物有很高的牢固性,并能在更强的酸性溶液中存在。如在pH1.75时,用铀试剂Ⅲ测铀时,2.5mg EDTA就有很大的影响,而在同样条件下用氯膦羧偶氮Ⅲ时,就允许100mg EDTA存在。

Немодрук 等人<sup>[2]</sup>指出,试剂在酸性溶液中能同许多元素起颜色反应。当 $Al^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ti^{4+}, VO_2^{2+}$ 和稀土元素存在时,试剂可由玫瑰红色变成蓝色; $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Be^{2+}, Ni^{2+}$ 和 $Pb^{2+}$ 存在时显青色; $Cr(III)$ 盐存在,试剂逐渐变成青色,加热可促使颜色反应; $Ce(IV), Ti(IV), Zr, Hf, Th, U(IV)$ 和 $U(VI)$ 同试剂作用则呈绿色。试剂同最后这些元素的反应最为灵敏。虽然试剂能同上列许多元素起颜色反应,但至目前,详细研究的仅有表2中所列的几个元素。其他元素尚待进一步研究。

### 4 试剂的应用

氯膦羧偶氮Ⅲ主要用作元素的光度测定,它同元素形成络合物的牢固性大、颜色反应灵敏度

高,此为试剂的主要特点。试剂目前主要用于铀<sup>[2]</sup>和钍<sup>[10]</sup>的测定;对锆、钛、钪、镱和镨的颜色反应进行了光度研究。

表 2 氯膦羧偶氮Ⅲ同元素的颜色反应

元素 (M)	络合物组成 M:试剂	最高灵敏度的反应条件			文献
		酸度 /(mol·L <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max}$ /nm	$\epsilon/10^4$	
Th	1:2	1~2	690	4.31	[7]
Zr	1:2	2	690	3.3	[7]
Ti	1:1	pH1~2	690	1.08	[7]
Sc	1:1	pH2~3	690	1.25	[7]
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1:1	pH1	670	7.86	[2]
NpO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1:1	pH4	672	5.86	[8]
Pa(V)	1:1	1	630	3.08	[9]

#### 4.1 铀的测定

试剂同 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 在 pH4 至 0.5mol/L 盐酸溶液中生成有色化合物的吸光度恒定不变,这说明测铀时酸度要求不严,不必仔细调节酸度和应用缓冲溶液。有色络合物瞬时生成,并能稳定 48h 以上。络合物组成的摩尔比为 1:1,  $\epsilon$  为  $7.86 \times 10^4$ 。用氯膦羧偶氮Ⅲ测铀最大的优点是掩蔽物质的干扰很小。如用铀试剂Ⅲ在 pH1.75 时于 50mL 溶液中测定 48.75 $\mu$ g 铀时,2.5mgEDTA 有明显的干扰,但在同样条件下用氯膦羧偶氮Ⅲ测定铀时,EDTA 量达 100mg 时也无显著干扰。酒石酸钠不干扰氯膦羧偶氮Ⅲ测铀,但用铀试剂Ⅲ测铀时,50mg 酒石酸钠存在,可使溶液吸光度降低 5%。50 倍量的氟化物和 500 倍量的磷酸盐存在对氯膦羧偶氮Ⅲ测铀也无影响。

在 pH1 时,用氯膦羧偶氮Ⅲ测定铀时,其他元素的干扰情况见表 3。

表 3 氯膦羧偶氮Ⅲ测铀时其他元素干扰情况

干扰元素	允许存在量 (干扰元素与铀的质量比)
Th, Zr, Hf, Ce(IV)	0.05~0.1
Ti(IV)	0.15
Bi, 稀土元素	0.2~0.3
Fe(III)	0.35
Sn(IV)	0.5
Pb	1
Cu, Nb, Ta, VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2~5
Ca, Sr, Ba, Be, Al	5~10
Fe(II)	15
Cr(III)	20
Zn, Ni, Hg(II)	75~100
Ti(III)	150
Co, Cd, Mn(II), Mg, Sn(II)	200~250

为了消除干扰,提高测定铀的选择性,可适当提高酸度和加入掩蔽剂。如在 pH3 时,Co, Ni, Cd, Mn, Zn 和试剂生成有色化合物,但在 pH1 时,这些元素的量很大时才同试剂发生颜色变化。

从表 3 得知 Th, Zr, Hf, Ce(IV) 和 Ti(IV) 的干扰最大,但利用 NH<sub>4</sub>F 可掩蔽 Zr, Hf; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 掩蔽 Ti(IV); Ce(IV), Fe(III), Sn(IV), 还原成低价状态即可消除其干扰。并拟定了铀锆合金中铀的光度测定法:0.1g 试样于铂皿中,加 10mL 盐酸(1:1)和 0.5gNH<sub>4</sub>F 在水浴上加热溶解,待试样溶完后加入 20mL 0.1mol/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 溶液以除去 HF。溶液转入 250mL 容量瓶中并稀至刻度。吸取 1mL 于 100mL 容量瓶中,加入 5mL 氯乙酸盐的缓冲溶液(10g ClCH<sub>2</sub>COONa 和 20g ClCH<sub>2</sub>COOH 溶解后稀至 1L), 2.5mL 0.1mol/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 溶液, 12.5mL 0.1mol/L NH<sub>4</sub>F 溶液和 2mL 0.001mol/L 氯膦羧偶氮Ⅲ溶液,用水稀至刻度,在 670nm 下用 10mm 液槽测其吸光度。由标准曲线求出铀量。标准曲线的配制同上手续。

#### 4.2 钪, 锆, 钛, 钍的测定

Фадеева<sup>[4]</sup>对这四个元素同氯膦羧偶氮Ⅲ的颜色反应进行了详细的光度研究。在指出的酸度范围内(参看表 2), Th 和 Zr 存在时,试剂由红色变至绿色, Ti 和 Sc 可使试剂由红变蓝。反应瞬时完成,并能稳定一昼夜。锆络合物放置时颜色减弱,应用动物胶作稳定剂。形成的络合物有很高的牢固性,允许在强酸溶液中测定元素,但由于酸度的增加,试剂本身颜色加深,因而降低了方法的灵敏度,特别是 Th。试剂同元素形成络合物的组成同氢离子浓度有关,如 1~2mol/L 酸度下, Th:H<sub>8</sub>R=1:2; 但当 pH3 时 Th:H<sub>8</sub>R=1:1。再如 pH2~3 时 Sc:H<sub>8</sub>R=1:1; 但当 pH4 时 Sc:H<sub>8</sub>R=2:1(H<sub>8</sub>R 代表试剂分子)。其解释是由于金属离子水解之故, Th 在 pH3 时有 50% Th(OH)<sup>3+</sup> 形式出现, Ti 在 pH1 时可形成 TiO<sup>2+</sup>。

形成的络合物有高度稳定性,允许在硫酸根、磷酸根、草酸根和其他干扰离子存在下测定元素。在 50 000 倍量草酸、酒石酸和 EDTA; 10 000 倍量磷酸根和 100 倍量的氟化物存在下用氯膦羧偶氮Ⅲ能够测定钪。100~1 000 倍量氟化物和磷酸根不干扰锆、钛和钍的测定。试剂对钪和锆最有选择性;二价和三价元素实际不干扰。当用掩蔽剂时,在大量的 Zr, Ti, Sc, Ce(IV) 和其他元素存在下可以测钪。用草酸可消除 Zr, Ti 和 Sc 的干扰; EDTA 可消除 Ti 和 Sc 的干扰。

测 Sc 时用酒石酸可掩蔽 Zr, Ti, Fe 和 Al; 在 pH2~2.5 时, 20 000 倍量的酒石酸不干扰 Sc 的测定。用氯膦羧偶氮Ⅲ测定 Th, Zr, Ti 和 Sc 时,



其他元素允许存在量见表 4。

表 4 干扰元素允许存在量

干扰元素	元素与 Th 和 Zr 之质量比	干扰元素	元素与 Sc 和 Ti 之质量比
Ba, Sr, Mg, Ca, Zn, Cd, Co, Mn, Be, Pb, Fe(II), Al, Bi	1000~5000	Th, UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Ti, Ce(IV)	0.04~0.1
Mo, Ni, Cu	100	Bi, 稀土元素	0.2
Fe(III), Sc, Ta, 稀土元素	5	Zr, Al, Fe(III)	1
Ce(IV), Ti	1	Fe(II), Mo, Nb, Ta, Pb	5
Nb, Zr, UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.1	Cu	10
		Ca, Sr, Ba, Mg, Co, Cd, Mn, Zn, Ni	100

Алимарин 和 Фадеева<sup>[10]</sup> 在此研究的基础上拟定了用氯膦羧偶氮Ⅲ测定钨钼铁矿中钨的光度法: 试样用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在铂坩埚熔融后, 用水浸出, 过滤, 滤液蒸干并用浓硫酸处理干渣, 加水溶解并滴加甲醛使钨还原, 过滤除去不溶残渣。用氨沉淀氢氧化物, 沉淀滤出, 用盐酸溶解后在沙浴上蒸至湿盐状, 然后用 30mL 0.1mol/L 盐酸溶解并移入分液漏斗, 向其中加入 30g NH<sub>4</sub>SCN 和少许抗坏血酸以还原铁, 再用乙醚萃取两次, 醚层并入烧杯中, 蒸干并用硝酸处理, 然后用 0.1mol/L 盐酸溶解后移入一定量的容量瓶中以备比色。

吸取部分溶液于 25mL 容量瓶中, 调至 pH 为 2.5, 加入 5mL pH2.5 的乙酸缓冲溶液, 5mL 10% 酒石酸, 1mL pH2.5 的乙酸缓冲溶液, 5mL 10% 酒石酸, 1mL 0.05% 氯膦羧偶氮Ⅲ溶液, 用水稀至刻度, 然后在 690nm 下测其吸光度, 以标准曲线求得钨量。用该法测钨, 得到的结果同光谱法测得的结果一致。

### 4.3 铈和镨的测定

Чудинов 和其同事者<sup>[8,9]</sup> 研究了铈和镨同氯膦羧偶氮Ⅲ形成的有色络合物。当 pH4 时, 试剂同五价铈生成绿色络合物, 在 672nm 处有最大吸收波峰。形成的络合物同溶液的酸度有关, 酸度增高, 络合物的吸光度下降, 当酸度增至 1mol/L 时, 有色化合物则不形成。测定铈时, 下列阴离子不干扰: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (<0.5mol/L), F<sup>-</sup> (<0.05mol/L), PO<sub>4</sub><sup>3+</sup> (<0.5mol/L), CN<sup>-</sup> (<0.5mol/L), EDTA (<0.1mol/L), C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> (<0.05mol/L)。关于阳

离子对测定的干扰情况见表 5。

表 5 用氯膦羧偶氮Ⅲ测定铈时的干扰元素

干扰元素	允许存在量 (元素与铈之质量比)	干扰元素	允许存在量 (元素与铈之质量比)
U(VI)	0.1	Al(III)	800~1000
稀土	50~75	Fe(III)	800~1000
Th(IV)	270~300	Ba, Sr, Mg	800~1000
Pu(IV)	250~300	Zn, Ni, Hg	500~800
Cr(III)	50~60	Mn	900~1100

氯膦羧偶氮Ⅲ同五价铈可形成蓝绿色络合物, 在 630 和 680nm 有最大吸收波峰。铈同试剂可在较强的酸中相互作用, 此点不同于铈。从 pH4 至 5mol/L 硝酸中, 络合物的吸光度基本不变。所以测铈时无须仔细调节酸度。络合物的颜色在 3h 内不变。

## 5 结 语

氯膦羧偶氮Ⅲ从出现至今仅三年之久, 从其珍贵的分析性能和发展趋势来看, 试剂在分析测定方面还有很大的潜力, 尤其在原子能工业方面的分析测定。如试剂对六价铈的测定在灵敏度上就超过了包括铈试剂Ⅲ在内的其他含胍基的偶氮染料。可惜对试剂的深入研究和广泛应用工作进行的还不多。作者希望通过这篇短文起个“抛砖引玉”的作用, 使这类试剂在我国能引起研究和推广应用。

## 参考文献:

- [1] Немодрук А А, Новикова Ю П, Лукин А М. и др. ЖАХ, 1961, 16: 292.
- [2] Немодрук А А, Новикова Ю П, Лукин А М. и др. ЖАХ, 1961, 16: 180.
- [3] 杨丙雨. 化学通报, 1963(9): 56-59.
- [4] Фадеева В И, Алимарин И П, Иванов В М. Вести Моск. ун-та сер химии, 1963, (5): 44.
- [5] Саввин С Б. Успехи химии, 1963, 32: 195.
- [6] Саввин С Б. Зав лаб, 1963, 29: 131.
- [7] Фадеева В И, Алимарин И П. ЖАХ, 1962, 17: 1020.
- [8] Чудинов Э Г, Яковлев Г Н. Радиохимия, 1962, 4: 601.
- [9] Чудинов Э Г, Яковлев Г Н. Радиохимия, 1962, 4: 605.
- [10] Алимарин И П, Фадеева В И. Вести Моск ун-та сер химии, 1963(4): 67.

原载《化学通报》, 1964, (12): 49-52.