

〔内容提要〕

本书收集了有发展前途的，用于分光光度和萃取分光光度测定贵金属的新有机试剂的参考资料。书中介绍了广泛应用的，具有较高分析价值的新试剂的合成方法、提纯要点和重要性质，给出了这些试剂与贵金属络合物的物理化学特性和常数，详细叙述了使用灵敏度高和选择性好的有机试剂进行各种物料中贵金属分析的操作规程。本书各节均附有参考文献。

本书可供冶金、地质、化工等部门的生产技术人员、分析化验人员以及科学研究单位的实验工作者使用，同时也可作为大专院校的冶金专业和分析化学专业师生的教学参考书。

引 言

在生产和科学研究中,由于贵金属价格昂贵,因此通常只能采用取样少的微量分析方法。在这些方法中,要保证有一定的准确度且操作方便、快速,当首推分光光度和萃取分光光度法。光度法的首要问题在于显色剂,因此研究工作者把主要注意力集中在寻找灵敏、特效和有良好分析化学性能的有机试剂。近年来,关于贵金属光度分析用的新有机试剂的报道层出不穷,日新月异,大大提高了贵金属分析技术水平,从而促进了贵金属的生产。

我国贵金属资源十分丰富,它的开发研究已列为国家重点研究项目。可是目前国内尚无专门介绍新有机试剂在贵金属分析中应用的书籍。我们收集了到1984年为止的国内外大量文献资料与专著,加以去粗取精,择优选编,以期向读者介绍贵金属分析用有机试剂的研究成果,俾使促进贵金属的研究、开发与生产。本书特别注重介绍在分析使用方面有发展前途的有机试剂以及近年来发展的快速、灵敏、选择性良好和可靠的分光光度和萃取一分光光度测定法,介绍了测定各个贵金属元素的灵敏度最高和选择性最好的有机试剂。

书中对每个铂族元素、金和银均单独设章;每章都讨论了试剂的性质;对于每个贵金属—有机试剂体系都列出了络合反应、萃取和光度分析的最适宜条件、反应组份比、络合物溶液遵守比耳定律的浓度范围、在分析特定的贵金属时

其他阴、阳离子和干扰物质的允许存在量以及分析操作规程。在讨论具体物料分析时，给出了试剂目录、分析规程和方法的相对误差等。

对于那些具有很高的分析价值和获得广泛实际应用的有机试剂，本书介绍了它们的合成方法和提纯要点。

由于本书篇幅有限，不可能对各个有机试剂进行详细的讨论。读者可以从文献目录中找到有关资料。

作者衷心地欢迎来自读者的批评和指正，并感谢福州大学分析化学研究生谢增鸿给本书提供文献资料的帮助。

張 帆 潘庆洪 樊祺泉

1985.1

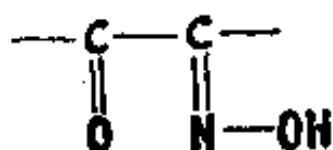
目 录

第一章	钨.....(1)
第二章	铈.....(16)
第三章	钼.....(37)
第四章	银.....(96)
第五章	钨.....(128)
第六章	铌.....(150)
第七章	铂.....(159)
第八章	金.....(175)

第一章 钨

在光度法测定钨的有机试剂中，其分析性能上较有价值的有如下一些试剂：脲基苯乙酮、对氯（或溴）苯甲酰丙酮脲、硫代草酰酮、2-硫代丙二酰脲、硫代安替比林、4,5-二氨基-2-巯基嘧啶-6-酚、2,4,6-三（2-吡啶基）-均三嗪以及罗丹明 6 G。

在上述有机试剂中，选择性良好的要算脲基苯乙酮，它含有分析功能团

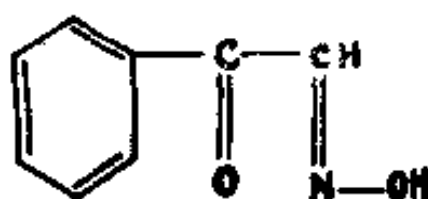


此试剂已成功地用于铂、钼、铌或铯存在下测定微量钨，于 90℃ 反应，加热只需 5 分钟。虽有选择性较好、灵敏度与脲基苯乙酮相当的其它有机试剂，如 2,4,6-三（2-吡啶基）-均三嗪，但需于 100℃ 长时间加热（35 分钟），显色才能完全，在操作上不如前者简便。

最近文献报导用罗丹明 6 G 与钨-硫氰酸根形成离子缔合物测定钨，为当前光度法测定钨的最为灵敏的方法（ $\epsilon = 1.43 \times 10^5$ ），且可在水溶液中进行光度测定，免去萃取手续，但仍需较长时间的加热。

现行的钨的光度分析法，几乎无例外地均需加热才能使反应完全，这是严重的缺点，同时亦尚未见有表面活性剂在光度测定微量钨上的文献报导。

肟基苯乙酮



isonitrosoacetophenone

无色结晶，熔点 $126\sim 128^{\circ}\text{C}$ ，易溶于 0.01N 氢氧化钠溶液和有机溶剂中。

钨(Ⅵ)与肟基苯乙酮生成的络合物，可用异戊醇萃取，其 $\lambda_{\text{max}} = 535\text{nm}$ 。当 pH 为 $4.5\sim 9$ ，在 $0.02\sim 0.2$ 克离子/升的醋酸根离子存在下，于 98°C 时加热5分钟便生成络合物。

校正曲线在 $0.5\sim 7.0$ 微克钨(Ⅵ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

100倍量的 Pt(Ⅱ) ， Pd(Ⅱ) ， Rh(Ⅲ) 和 Ir(Ⅲ) 不干扰钨(Ⅵ)的测定。

肟基苯乙酮建议用于在铂(Ⅱ)，钨(Ⅱ)，铈(Ⅲ)及铈(Ⅳ)存在下萃取分光光度法测定钨(Ⅵ)。

测定方法 在含有 Pd ， Pt ， Ir ， Rh (100微克)及 Ru (5微克)盐酸溶液的分液漏斗中，加入5毫升 $3.5\times 10^{-2}\text{M}$ 肟基苯乙酮在 0.01N 氢氧化钠中的溶液。用氢氧化钠溶液调节 pH 为2。用氯仿萃取铂和钨与肟基苯乙酮生成的黄色络合物沉淀(萃取两次，每次用氯仿10毫升)。弃去有机相，加入10毫升 $\text{pH}5.5$ 的醋酸根缓冲溶液到留下的水相中，将溶

液转入50毫升容量瓶，在冷处放置30分钟，再于98℃加热5分钟。然后让溶液冷至室温，转入分液漏斗，用两份异戊醇，每份10毫升萃取钼(Ⅵ)与肟基苯乙酮生成的络合物。在535nm处测量萃取液的吸光度。

肟基苯乙酮的合成

在装有汞封搅拌器的500毫升圆底三口烧瓶中，放入400克乙醇和20克(0.5摩尔)氢氧化钠。

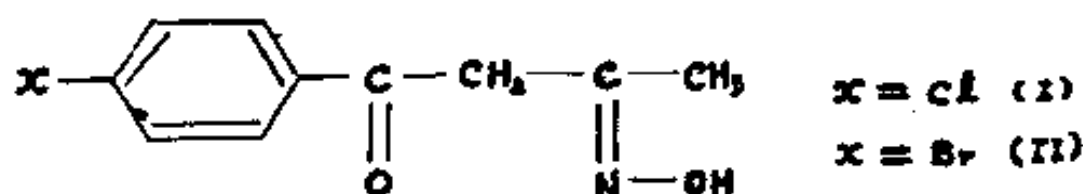
氢氧化钠溶解后，加入60克(0.5摩尔)苯乙酮，在搅拌下与0℃时(在液面下)通入干燥的亚硝酸乙酯。后者是用浓硫酸慢慢地注入到70克(1摩尔)亚硝酸钠、30克乙醇与220克水的混合物来制备的。反应是在500毫升蒸馏瓶中进行，蒸馏瓶的侧管连接氯化钙干燥管，再与导入烧瓶的管子相连。随着亚硝酸乙酯在烧瓶中通过，开始析出黄色的肟基苯乙酮的钠盐沉淀。反应结束后，把混合物置入冰中至次日，滤出沉淀，将滤液浓缩至50~100毫升，还可得到一些产物。合并沉淀，溶于100毫升冷水中，用40克90%醋酸酸化此溶液，以析出游离的酮。湿的肟基苯乙酮在空气中干燥后用氯仿重结晶。产量41~48.5克(55~65%理论量)。具有愉快气味的无色结晶，熔点126~128℃。

参考文献

1. Савостина В. М., Шпигун О. А., Климова Н. В., Пешкова В. М., ЖАХ, 32(8), 1574(1977).
2. Препаративная органическая химия/Пер. с польск, М.: Химия, 1964, с.244.

对氯苯甲酰丙酮肟(I)

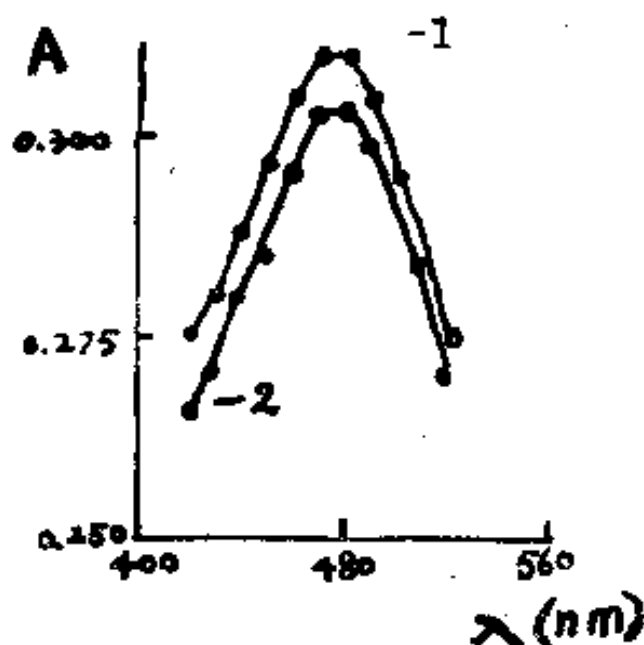
对溴苯甲酰丙酮肟(II)



p-chlorobenzoylacetoneoxime (I)

p-bromobenzoylacetoneoxime (II)

在pH5.0时，在沸水浴上加热10分钟，钌与两种试剂均能生成橙红色的络合物，络合物颜色在24小时内稳定，络合物可被乙酸乙酯萃取， $\lambda_{\text{max}} = 475\text{nm}$ ， $\epsilon_{\text{I}} = 3.9 \times 10^3$ ， $\epsilon_{\text{II}} = 3.8 \times 10^3$ 。络合物的组成比均为 $[\text{Ru}]:[\text{HR}] = 1:2$ 。 $K_{\text{不稳(I)}} = 1.9 \times 10^{-8}$ ， $K_{\text{不稳(II)}} = 1.48 \times 10^{-8}$ 。其吸收光谱图如下：



1. Ru与试剂 I 的吸收光谱
2. Ru与试剂 II 的吸收光谱

校正曲线在20~200微克钨/10毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量(毫克)共存离子不干扰钨的测定: Cu、Pb、Zn、Cd、Hg、Ag、U(VI)、La(Ⅲ)、Cl⁻、Br⁻、F⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、柠檬酸盐、酒石酸盐-5, Ni、Mn-12.5, Ir(Ⅲ)、Ce(IV)、Mo(VI)-2.5, V(V)-0.25, Au(Ⅲ)、Co-0.1。

Fe(Ⅲ)、Cr(Ⅲ)、Zr(IV)、Os(VIII)、EDTA、SCN⁻和草酸盐干扰测定。

测定方法 取含有20~200微克钨的20毫升试液, 加入5毫升2%试剂(I或Ⅱ)的乙醇溶液, 加入5毫升95%乙醇(避免试剂沉淀), 用稀NaOH/HCl溶液调节pH至5, 置于沸水浴上加热10分钟。冷却到室温并用10毫升乙酸乙酯萃取15秒钟。在475nm测量有机相橙红色络合物的吸光度。用校正曲线图计算钨的含量。

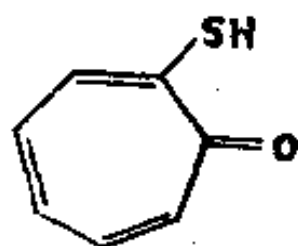
对氯苯甲酰丙酮肟的合成

把10克对氯苯甲酰丙酮或对溴苯甲酰丙酮溶于30毫升醋酸中并逐滴加入亚硝酸钠溶液(4.6克A·R级的亚硝酸钠溶于尽可能少量的水中), 保持反应混和物温度低于5℃, 滴加完后把反应混和物倒入冰水中, 收集析出的晶体, 用水洗涤并用甲醇重结晶, 熔点160℃。(对溴苯甲酰丙酮肟—164℃)。

参考文献

Yeole V. V., Langade A. D., Shinde V. M., Mikrochimica Acta(1—2), 117(1980, I)。

硫代葑酚酮



thiotropolone

橙红色结晶，熔点 $55\sim 56^{\circ}\text{C}$ ，易溶于N,N-二甲基甲酰胺和乙醇。

钌(Ⅱ)与硫代葑酚酮生成的络合物，其 $\lambda_{\text{max}}=560\text{nm}$ ， $\epsilon=1\times 10^4$ 。当pH5—7.5，试剂过量30倍，在沸水浴上加热1小时便生成络合物。

校正曲线在50%丙酮—水溶液中含钌(Ⅱ)0~5.71微克/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子及掩蔽剂不干扰钌(Ⅱ)的测定： F^- 、 Br^- 、 I^- 、 BO_3^- 、 SCN^- —1000， PO_4^{3-} —700， NO_3^- —250， SO_4^{2-} 、硫脲—125， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$ —25，Pb、In、Al、Ga—7，Zn、Cd、Hg(Ⅱ)—5，Cu(Ⅱ)、Ni、Co(Ⅱ)、Pd(Ⅱ)—2.5，Fe(Ⅱ)、Rh(Ⅱ)、Ir(Ⅳ)、Os(Ⅷ)—1。

CN^- 、EDTA、Pt(Ⅳ)干扰测定：Os(Ⅷ)可用硫氰酸盐掩蔽，Hg(Ⅱ)可用碘化物掩蔽；Pd(Ⅱ)、Fe(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)则可通过在冷时将它们与硫代葑酚酮的络合物进行萃取加以分离。

硫代葑酚酮建议用于分光光度法测定Ru(Ⅱ)。

测定方法：在一整份含有1~50微克钌(Ⅱ)的待测溶液

中，加入 3 毫升 0.01M 硫代草酚酮的丙酮溶液，调节 pH 为 5.5。将溶液在沸水浴上加热 1 小时，冷却，加入水—丙酮溶液至总体积为 10 毫升。以空白溶液为参比，在 560nm 处测量其吸光度。根据校正曲线计算钨的含量，此校正曲线是以标准溶液在与测定相同条件下绘制的。

硫代草酚酮的合成

将 0.42 克草酮在 9 毫升干燥苯中的溶液与 0.28 毫升氯化亚砷一起煮沸 1.5 小时。抽真空除去溶剂及过量的氯化亚砷，晶状的残留物 2-氯草酮于 90℃ 在抽真空 (4mm) 进行升华。淡黄色的 2-氯草酮的产量为 0.438 克，熔点 62~64℃。用 60~70 毫升异己烷将其重结晶，得无色长针状物，熔点 66~67℃，产量 0.366 克。

加入等摩尔的硫氢化钠乙醇溶液于所制得的 2-氯草酮的乙醇溶液中，在水浴上将混合物加热至溶液出现红色。

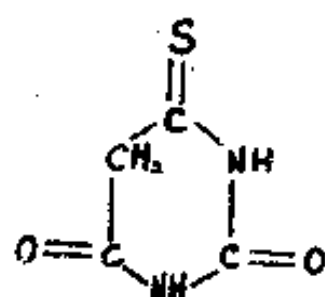
抽真空除去溶剂，往残渣中加入水，6N 硫酸，用氯仿萃取。抽真空除去氯仿，用石油醚（沸程为 60~80℃ 的馏份）将硫代草酚酮重结晶。产物为红色结晶，熔点 55~56℃。

参考文献

Sharma Jawahar Lal, Ann. Chim. (Ital.), 66(5~6), 329(1976)。

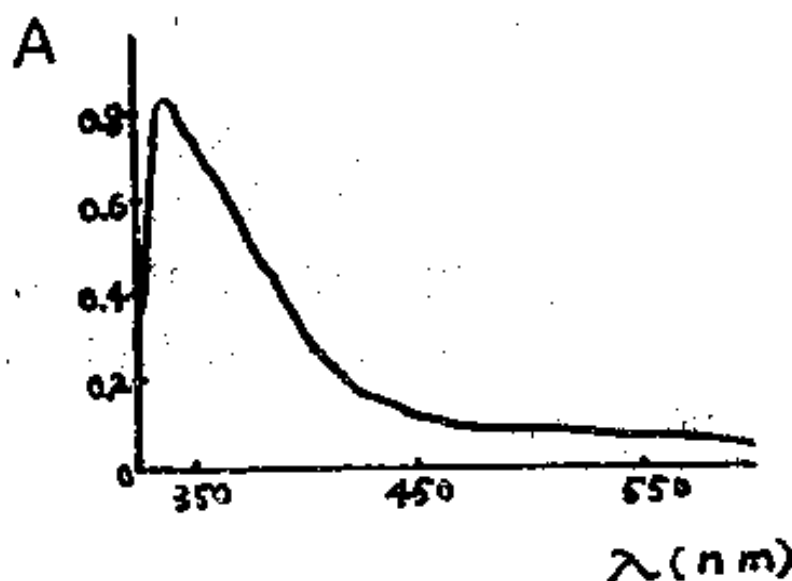
2-硫代丙二酰脲

(2-硫代巴比土酸)



2-thiobarbituric acid

在 $\text{pH} \leq 3$ 时, 钌与2-硫代丙二酰脲形成络合物,
 $\lambda_{\text{max}} = 338\text{nm}$, $\epsilon = 1.1 \times 10^4$, 络合物的组成比 $[\text{Ru}]$:
 $[\text{HR}] = 1:2$ 。其吸收光谱图如下:



39微克 $\text{Ru}(\text{II})$ /5毫升, 对试剂空白

校正曲线在0~28微克钌/毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰钌的测定: $\text{Ba}(\text{I})$ —500, $\text{Zn}(\text{I})$ —335.4, $\text{Cs}(\text{I})$ —143.7, $\text{Li}(\text{I})$ —141, $\text{K}(\text{I})$ —135.4, $\text{Ni}(\text{I})$ —127.1, $\text{Al}(\text{III})$ —104.2, $\text{Sb}(\text{III})$ —83.3, $\text{Sn}(\text{I})$ —82.9, $\text{Ca}(\text{I})$ —59.6, $\text{Co}(\text{I})$ —59.4, $\text{Rb}(\text{I})$ —53.3, $\text{Sr}(\text{II})$, $\text{La}(\text{I})$ —41.7, $\text{Cd}(\text{II})$ —39,

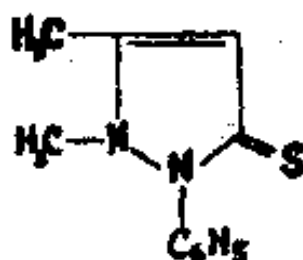
Cr(Ⅲ)—24.8, Ir(Ⅲ)—23.3, Mg(Ⅱ)—21.2, Os(Ⅷ)—17.7, Bi(Ⅲ)—15, Fe(Ⅲ)—12.5, Ag(Ⅰ)—10.4, As(Ⅲ)—8.1, Hg(Ⅱ)—6.3, Mn(Ⅱ)—6.0, Pd(Ⅱ)—4.1, Pt(Ⅱ)—3.6, Rh(Ⅲ)—2.1, Pb(Ⅱ)—1.6, Cu(Ⅱ)—1.4。

测定方法 在5毫升容量瓶中。加入2毫升 3.0×10^{-2} M的试剂水溶液，再加入几毫升 3.6×10^{-3} M的钌(Ⅲ)的标准溶液，加乙醇至刻度，在75℃水浴上将混合物加热35分钟，然后将溶液迅速地冷却至室温，在338nm处对试剂空白测量其吸光度。

参考文献

Morelli B., Analyst, 108, 386(1983)。

硫代安替比林



thioantipyrine

白色晶状粉末，熔点142℃，易溶于无机酸和醇类，在氯仿、二氯乙烷中的溶解度不大。加热时可溶于水(6.6×10^{-3} 摩尔/升)。

电离常数： $pK_{SH}=0.1 \pm 0.05$ 。

钌(Ⅲ)与硫代安替比林生成的络合物， $\lambda_{max}=700\text{nm}$ ， $\epsilon=5.5 \times 10^3$ 。当pH1.5~4.5，在80℃加热15分钟便生成络合物。络合物的组成比 $[\text{Ru}]:[\text{HR}]=1:6$ 。

校正曲线在0~20微克钨(Ⅵ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰钨(Ⅵ)的测定: Zn、Pb、Ni、Co(Ⅱ)、Al、As—15, Re、Cd—14, Pd(Ⅱ)、Ag、Hg(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)、Cr(Ⅲ)、Sb(Ⅲ)—13, Sn(Ⅳ)、Mo(VI)、Pt(Ⅳ)、Au(Ⅲ)—12, Rh(Ⅲ)、Bi(Ⅲ)、Te(V)—10, Ir(Ⅳ)、Cu(Ⅱ)、V(V)—5。

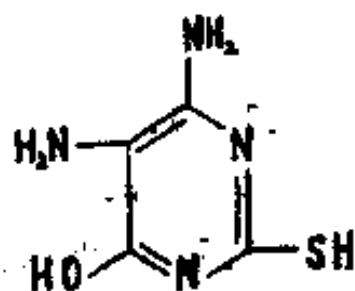
Os(VI)干扰测定。

测定方法 用任何适当的分解方法将分析样品转入溶液。在一份10毫升的溶液,其中含有 ≤ 1000 微克钨(Ⅵ)在1~2N盐酸中,加入15毫升2.5%硫代安替比林溶液,4毫升冰醋酸,并加入2M醋酸钠溶液调节pH1.5~4.5,在80℃加热溶液15分钟。冷至室温后,将溶液稀释至50毫升,以水为参比,在700nm处测量其吸光度。根据与测定同样条件下绘制的校正曲线来计算钨的含量。

参考文献

Tanaka tomoo., Bunseki kagaku, 26(9), 597 (1977)。

4,5-二氨基-2-巯基嘧啶-6-酚



4,5-diamino-2-mercapto pyrimidine-6-ol

黄色结晶状粉末，易溶于碱、氨，难溶于水和乙醇。

钌(Ⅱ)与试剂生成的络合物， $\lambda_{max}=540nm$ ， $\epsilon=9.6 \times 10^3$ 。当pH2.2~3.3并于100℃加热45分钟时便生成络合物。络合物的组成比 $[Ru]:[HR]=1:2$ 。

校正曲线在2~6微克钌(Ⅱ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

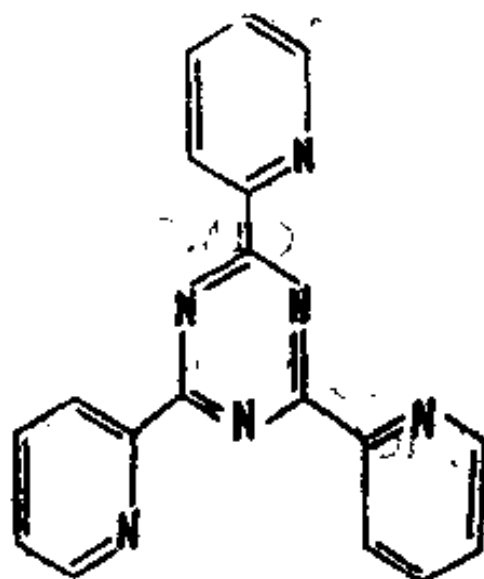
包括铂族金属在内的许多元素都不干扰钌(Ⅱ)的测定。

测定方法 在含有20~60微克钌(Ⅱ)的一整分份待测溶液中，加入3毫升0.01M的试剂在10%醋酸中的溶液，用0.1N氢氧化钠溶液中和，再用醋酸缓冲溶液调节pH为2.2~3.3，在沸水浴中加热45分钟。冷却后，将溶液用水稀释至10毫升，以空白溶液作参比，在540nm处测量吸光度。

参考文献

Singh A.K., Katyal. Mohau, Singh R.P.,
Indian. J. Chem. Sec. A, 14(5), 367 (1976).

2,4,6-三(2-吡啶基)-均-三嗪



2,4,6-tri(2-pyridyl)-S-triazine

钨(Ⅵ)与试剂生成的络合物,其 $\lambda_{max}=505nm$, $\epsilon_{535}=2.4 \times 10^4$ 。络合物是在水—甘油溶液中,当pH3~4于100℃加热35分钟生成的。可用硝基苯从0.5M高氯酸溶液萃取络合物。 $\epsilon=2.7 \times 10^4$ 。络合物的组成比 $[Ru]:[HR]=1:2$ 。

校正曲线在4~40微克钨(Ⅵ)/10毫升(硝基苯中)及10~100微克钨(Ⅵ)/25毫升(水为介质)的浓度范围内遵守线性关系。

大量的Ni, Zn, Co(Ⅱ), Cr(Ⅲ), Fe(Ⅲ), Pb, Cu(Ⅱ), Pt(Ⅱ), Rh(Ⅲ), Ir(Ⅳ), Au(Ⅲ), Pd(Ⅱ)不干扰钨(Ⅵ)的测定。

2,4,6-三-(2-吡啶基)-均-三嗪可用于分光光度法测定镀钨黄铜中的钨。

黄铜镀层中钨的测定

试 剂

1. 氢氧化钠。
2. 盐酸 化学纯(密度1.19)。
3. 高氯酸 化学纯, 60%。
4. 乙醇。
5. 甘油。
6. pH4的缓冲溶液(1MCH₃COONa溶液和1MCH₃COOH以1:3的混合物)。
7. 2,4,6-三-(2-吡啶基)-均-三嗪, 0.01M溶液(将试剂称样溶于数滴的HClO₄中, 用33%甘油水溶液稀释至500毫升)。

分析规程

将0.01~1克的黄铜试样在加热时用2毫升如下配制的溶液处理，即溶解10克氢氧化钠于50毫升10%高氯酸钠溶液中。在此溶液中加入10毫升乙醇，7毫升浓盐酸，并加热除去氯。用水将残留物稀释至25毫升。

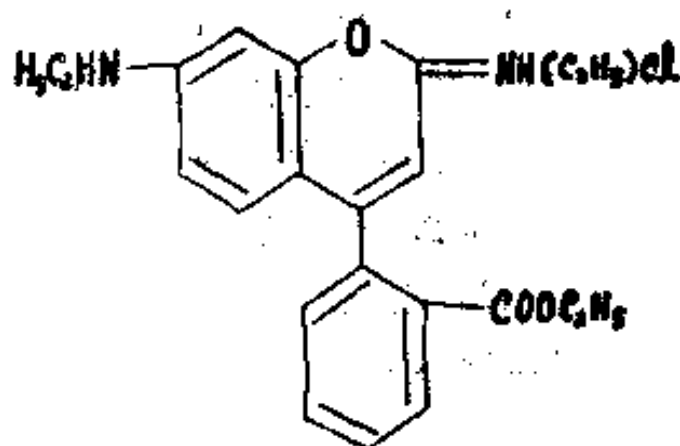
在含有10~100微克钨(Ⅱ)的一整份待测溶液中，加入7毫升试剂溶液和3~5毫升pH4的缓冲溶液。将混合物用水稀释至20毫升，在沸水浴上加热35分钟，冷却后，加入2.5毫升60%高氯酸溶液，用水稀释至25毫升，以空白溶液为参比，在535nm处测量络合物的吸光度。

校正曲线应在黄铜样品中加入标准钨溶液，并在与测定相同条件下绘制。

参考文献

Sasaki Yoshimi., Anal. Chim. acta, 98(2), 335 (1978)。

罗丹明 6G



Rhodamine 6 G

红色或黄棕色粉末，溶于水为猩红色带绿黄色的荧光，醇溶液具有黄红色带绿黄色的荧光。

在pH约为3时，罗丹明6G与钌、硫氰酸离子形成桃红色的离子缔合物。 $\lambda_{\max}=565\text{nm}$ ， $\epsilon=1.43\times 10^5$ ，络合物的组成比 $[\text{Ru}]:[\text{HR}]:[\text{SCN}^-]=1:3:6$ 。

校正曲线在1~7微克钌/25毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存阴离子不干扰钌的测定： Br^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 PO_4^{3-} —500， Ir(V) —25。

在磷酸存在下，下列重量倍数的共存阳离子不干扰钌的测定： Ca 、 Sr 、 Ba 、 Mg 、 Be 、 Pb 、 Zn 、 Cd 、 Mn 、 Ni 、 Fe(II) 、 Fe(III) 、 Cr 、 Al 、 Bi 、 La 、 Tl(III) 、 As(III, V) 、 Th 、 Ce(V) 、 Se(V) 、 Sb(V) 、 U(VI) —500。

如在试剂加进之前，先加入氟化钠溶液，下列重量倍数的阳离子不干扰钌的测定： Zr(V) 、 W(VI) —500。

离子缔合物生成以后，加入硫脲溶液，可以消除下列重量倍数的阳离子对测定钌的干扰： Cu(II) 、 Hg(II) 、 Co(II) 、 Pd(II) 、 Pt(V) —400。

25倍重量的 Rh(III) 、 Os(VI) 、 Os(VII) 干扰钌的测定。

测定方法 在含有1~17微克钌的15毫升整分份溶液中加入2.5毫升2%硫代氰酸钾的水溶液和2.5毫升缓冲溶液*。如果需要的话，调节pH至3并在沸腾的水浴上加热20分钟。让溶液冷至室温后转移到25毫升容量瓶中，加入5毫升0.005%罗丹明6G的水溶液，混匀，再加入1毫升胶溶液。用水稀释到刻度，用 $l=1\text{cm}$ 比色皿在565nm处对试剂空白测量其吸光度。

参考文献

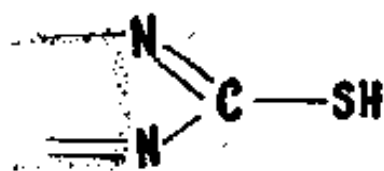
Jaya S., Ramakrishna T. V., Analyst, 107, 828 (1982).

• 缓冲溶液的配制：溶解34克 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 于水中，并用盐酸调节溶液pH至3，加入10克六聚磷酸钠，搅拌溶解并用水稀释至25毫升。

第二章 铈

用于光度法测定铈的有机试剂，研究得不够充分。现有的有机试剂中值得介绍的有：1-苯基-3-硫代苯甲酰硫脲、N-苯基-N-(α -吡啶基)硫脲、苯基四唑-5-硫酮、1,2,4-三唑-3-硫酚、2,3-二巯基-1-丙烷磺酸钠、5-磺基-8-巯基喹啉烯丙基醚、绕丹宁偶氮氯磺酚、2-(2-吡啶偶氮)对甲基苯酚、1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚、 α -安息香肟、铬菁 R 和罗丹明 B 等。

最近文献报导的1-苯基-3-硫代苯甲酰硫脲，含有如下分析功能团：



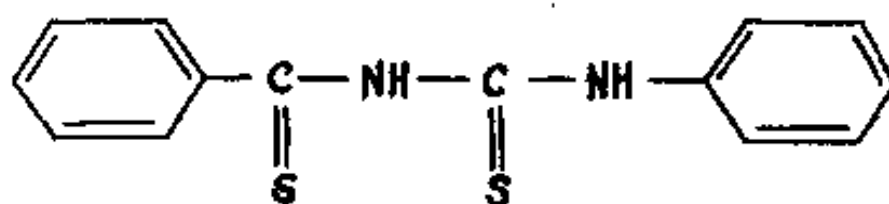
用它进行铈的萃取光度法测定，其灵敏度($\varepsilon = 3.1 \times 10^4$)和选择性均较好，大量的常见离子和同倍量的Pt(IV)、Ir(III)、Pd(II)不干扰测定，可贵的是该显色反应是唯一的可在室温下定量进行的反应，而其它的有机试剂均需在沸水浴上长时间加热，可惜该方法尚未见有实际样品分析的研究报导，值得进一步研究。

基于形成Rh(III)—SnCl₂—罗丹明离子缔合物的方法是当今最灵敏的光度测定铈的方法， ε 值达 1.46×10^5 ，但需在沸水浴加热20分钟且铂族元素干扰严重。

目前，现有光度测定铈的方法，无论在灵敏度和选择性

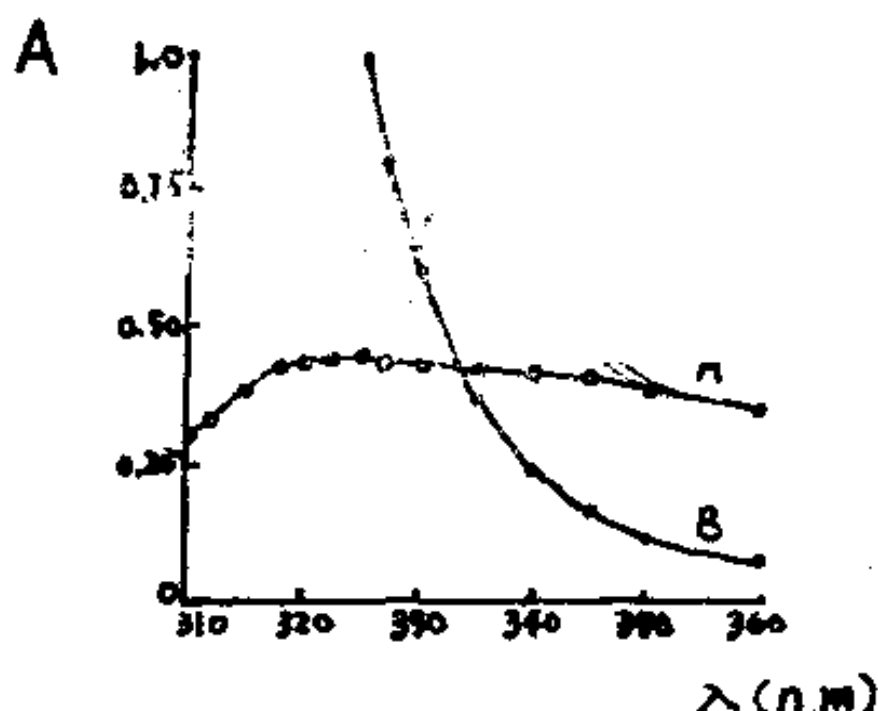
上都理想，在这方面的研究，可以说还未取得突破性的进展。

1-苯基-3-硫代苯甲酰硫脲



1-phenyl-3-thiobenzoylthiocarbamide

当氯化亚锡存在时，在2M盐酸介质中，室温(28℃)下，铑与试剂形成络合物，并可被乙酸乙酯定量地萃取。 $\lambda_{max} = 325\text{nm}$ ， $\epsilon = 3.1 \times 10^4$ 。其吸收光谱图如下。



- A 络合物对试剂空白 Rh(III)15微克，1ml 3% SnCl₂，5ml 3 × 10⁻⁴M 试剂丙酮溶液
- B 试剂空白对溶剂

下列重量倍数的共存离子不干扰铍的测定：Pb(Ⅱ)、Ir(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)、Mg(Ⅱ)、Al(Ⅲ)、Fe(Ⅲ)、Ga(Ⅲ)、In(Ⅲ)、Te(Ⅳ)、 S^{2-} —30。其它常见阳离子和阴离子70倍不干扰。铁和铜的干扰，可在分析前，预先用四甲基秋蓝姆化二硫（TMTD, tetramethylthiuramdisulphide, 一种杀虫剂）分离除去。铜与TMTD在pH3.5时形成可被萃取的络合物，铁可在7M盐酸介质中用TMTD和甲苯萃取。

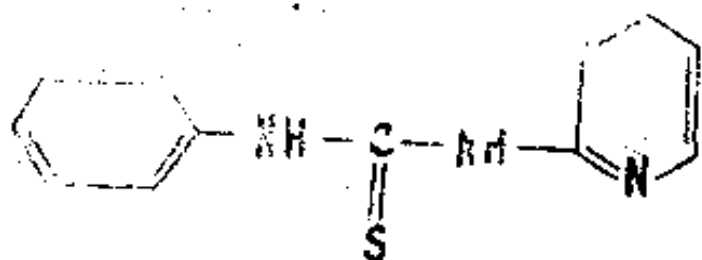
校正曲线在0~5微克铍/毫升浓度范围内遵守线性关系。

测定方法 把含有5~50微克铍的待测溶液装入125毫升分液漏斗中，连续加入18毫升2M盐酸，1毫升3%的氯化亚锡溶液（溶于3M盐酸），5毫升 3×10^{-4} M试剂的丙酮溶液。然后再加入10毫升乙酸乙酯。把混和物激烈振荡1分钟，把有机层分离出来，转移到10毫升容量瓶中并稀释至刻度。放置1.5小时。在325nm处对试剂空白测定吸光度。

参考文献

Uttarwar R. M., Joshi A. P., J. Indian Chem. Soc., 58(9), 898(1981).

N-苯基-N'-(α -吡啶基)硫脲



N-phenyl-N'-(α -pyridyl)thiourea

浅黄色结晶，易溶于丙酮—水的介质、丁醇、氯仿，并溶于无机酸。

铍(Ⅱ)与N-苯基-N'-(α -吡啶基)-硫脲生成的络合物， $\lambda_{max} = 355\text{nm}$ ， $\varepsilon = 1.98 \times 10^4$ 。

当pH 5 ~ 7时(醋酸缓冲溶液)，在100℃加热90分钟，便生成络合物。

校正曲线在1~100微克铍(Ⅱ)/5毫升丁醇的浓度范围内遵守线性关系。

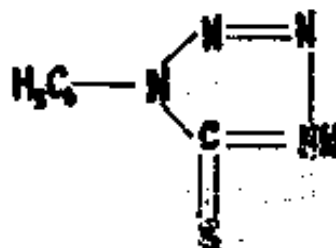
5倍量的铀和4倍量的铂和钨不干扰铍(Ⅱ)的测定。

测定方法 取出一份盐酸酸化的试液，其中含有近100微克/5毫升的铍及不多于5倍重量的铀。然后加入15毫升pH 5 ~ 7的缓冲溶液和10毫升 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ 的试剂丙酮—水溶液。搅匀后，将溶液在恒温器中100℃加热90分钟。冷却，用10毫升丁醇萃取，以空白溶液为参比，在335nm处测量吸光度。

参考文献

Мещвякова Н. Р., Усатенко Ю. И., Вкн.:
Новые методы инструментального анализа материалов. М: МДНТП, 1979, с. 86—89.

苯基四唑-5-硫酮



phenyltetrazole-5-thione

白色结晶，熔点 150°C ，易溶于有机溶剂，水中溶解度不大。 $\lambda_{\text{max}}=236\text{nm}$ 。

电离常数： $\text{pK}_{\text{SH}}=3.65$ 。

铑(Ⅲ)与苯基四唑-5-硫酮生成可被氯仿萃取的络合物； $\lambda_{\text{max}}=335\text{nm}$ ， $\epsilon=1.76\times 10^4$ 。在 $0.1\sim 3\text{N}$ 盐酸介质中，当试剂过量60倍时，在沸水浴上加热10分钟便生成络合物。络合物的颜色在2小时内稳定。

校正曲线在 $2.5\sim 20$ 微克铑(Ⅲ)/4毫升萃取液的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰铑(Ⅲ)的测定： Ni 、 Co 、 Mn(Ⅱ) 、 $\text{Cr(Ⅲ)}—5000$ ， $\text{Fe(Ⅲ)}—500$ ， $\text{Ir(Ⅳ)}—20$ ， $\text{Au(Ⅲ)}—5$ ， Pt(Ⅳ) 、 Pd(Ⅳ) 、 Te(Ⅳ) 、 $\text{Cu(Ⅱ)}—1$ ， Ru(Ⅳ) 干扰测定。

测定方法 将含有 $2.5\sim 20$ 微克铑(Ⅲ)的一份试液置于50毫升烧瓶中，加入14毫升 1N 盐酸，1毫升1%试剂在 0.2N 氢氧化钠中的溶液。

将溶液在沸水浴上加热20分钟。冷却后用4毫升氯仿萃取2分钟。分出有机相，以空白溶液为参比，用 $l=1\text{cm}$ 的比色皿，在 340nm 处测量萃取液的吸光度。根据校正曲线确定 Rh(Ⅲ) 的含量。

苯基四唑-5-硫酮的合成

在装有回流冷凝管的烧瓶中，将 0.05 摩尔异硫氰酸苯酯($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NCS}$)、 0.075 摩尔叠氮化钠和 100 毫升水的混合物煮沸4小时，冷却，滤去不溶物。

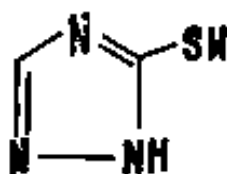
用两份乙醚将未反应的异硫氰酸苯酯从滤液中萃取出来。冷却水相，用浓盐酸酸化至pH3。过滤析出的产物，水洗，用乙醇重结晶提纯。产率为96%，熔点150℃。

参考文献

1. Radusev A.V., Prochorenko S.N., Z.Chem., 27(11), 2209(1972)。

2. Бусев А.И. Синтезы новых органических реагентов для неорганического анализа, М.: Изд-во МГУ, 1972. 153 с.

1,2,4-三唑-3-硫酚



1,2,4-triazole-3-thiol

白色结晶，熔点221—223℃，易溶于有机溶剂，水中溶解度不大。试剂在干燥状态及水溶液中均稳定。

铑(Ⅲ)与1,2,4-三唑-3-硫酚生成的络合物， $\lambda_{max}=310\text{nm}$ ， $\epsilon=3.2\times 10^4$ 。在1~4N盐酸介质中，当试剂的浓度为 $5\times 10^{-2}\text{M}$ ，在沸水浴上加热20~25分钟便生成络合物。络合物的组成比 $[\text{Rh}]:[\text{HR}]=1:3$ 和 $1:4$ 。

校正曲线在0.04~2微克铑(Ⅲ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

Pd(Ⅱ), Pt(Ⅳ)与1,2,4-三唑-3-硫酚生成络合物，因而干扰铑的测定，当加热并降低溶液的酸度至pH3.0~4.5时，

铂与试剂生成黄色络合物转变为橙黄色，其 $\lambda_{max}=485\text{nm}$ ，铑与试剂所生成的络合物在此范围内实际上不吸收光。因此可在50~100倍量的铂(Ⅳ)存在下测定铑(Ⅲ)。

1,2,4-三唑-3-硫酚建议用于在Pt(Ⅳ)存在下分光光度法测定铑(Ⅲ)。

测定方法 将酸度为3N盐酸的试液置于25毫升的容量瓶中，加入3N盐酸至其总体积为10毫升，再加2.5毫升5%试剂溶液，用水稀释至刻度，搅匀，在沸水浴上加热30分钟。冷却后，以空白溶液为参比，用 $l=5\text{cm}$ 的比色皿在310nm(A_{Σ})处测量其吸光度。

将第二份15毫升试液置于25毫升容量瓶中，加入7毫升4M醋酸钠溶液，用水稀释至刻度，在沸水浴上加热30分钟，冷却后用密纹滤纸过滤溶液，以空白溶液为参比，用 $l=5\text{cm}$ 的比色皿，在485nm处($A'_{Pt,R}$)测量Pt(Ⅳ)络合物的吸光度，按照 $A'_{Pt,R}$ 的值，在校正曲线求得铂的含量，然后再求出它在310nm($A''_{Pt,R}$)处相应的吸光度。

按 $A_{\Sigma} - A''_{Pt,R} = A_{Rh,R}$ 的差值，计算铑(Ⅲ)络合物在310nm处的吸光度并根据校正曲线来确定它的含量。

绘制铑(Ⅲ)的校正曲线时，将含有1~15微克铑(Ⅲ)的(RhCl_3) \cdot 3N盐酸溶液倒入25毫升容量瓶中，再加入2.5毫升5%的试剂溶液，用水稀释至刻度，搅匀，在沸水浴上加热30分钟，冷却后，以空白溶液为参比，用 $l=5\text{cm}$ 的比色皿在310nm处测量其吸光度。

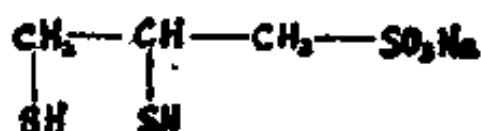
铂(Ⅳ)的校正曲线是在20~180微克/毫升的浓度范围于310及485nm处绘制的。在310nm处测量时，是按测铑(Ⅲ)

的条件进行的。而在485nm处测量用的溶液，则按上述第二份试液操作方法来配制的。

参考文献

Рабушев А.В., Прохоренко Е.Н., ЖАХ, 27 (11), 2209(1972).

2,3-二巯基丙烷磺酸钠



Sodium 2,3-dimercaptopropanesulfonate

白色晶状粉末，熔点229℃（分解）。易溶于水，在乙醇中溶解度不大。

铈(Ⅱ)与2,3-二巯基丙烷磺酸钠生成的络合物，其 $\lambda_{\text{max}} = 315\text{nm}$ ， $\epsilon = 1.45 \times 10^4$ 。在2~8 M醋酸介质中，当试剂过量70倍时，于沸水浴上加热45分钟便生成络合物。络合物的组成比 $[\text{Rh}] : [\text{HR}] = 1 : 3$ 。

校正曲线在10~200微克铈(Ⅱ)/25毫升的浓度范围内遵守线性关系。

4倍量的Ir(Ⅱ)以及在pH0.8~1.5时，Mg、Al、Ni不干扰铈(Ⅱ)的测定。

2,3-二巯基丙烷磺酸钠用于分光光度法测定镀铈电解液中的铈(Ⅱ)。

分光光度法测定电介液中的铈(Ⅱ)

试 剂

1. 硫酸 化学纯, 稀释为1:3。
2. 醋酸 化学纯, 2~3 M的溶液。
3. 2,3-二巯基丙烷磺酸钠, 5×10^{-2} M水溶液。

分析规程

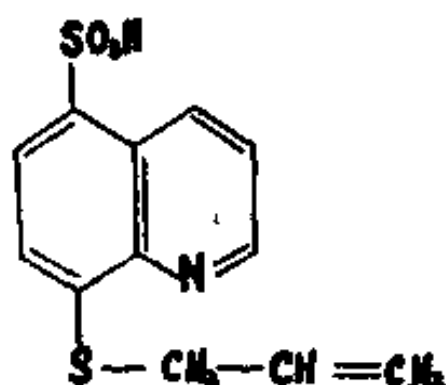
将一份 5 毫升的待测电解液放入 50 毫升烧杯中, 注入 10 毫升硫酸 (1:3), 煮沸至体积减少一半。冷却后, 将溶液定量地转入 200 毫升容量瓶中, 加水至刻度并搅匀之。

为了测定铍(II), 将含有 10~200 微克铍(II)的 1~5 毫升待测溶液注入 25 毫升容量瓶中, 加入 10 毫升 2~3 M 醋酸和 2.5 毫升 5×10^{-2} M 的 2,3-二巯基丙烷磺酸钠水溶液。于沸水浴上加热混和物 45 分钟。冷却后, 加水至刻度, 在 315 nm 处测量其吸光度, 所用的参比溶液含有与待测溶液相同的组份, 但不要加热。校正曲线应在测定条件下绘制。

参考文献

1. Усатенко Ю.И., Климкович Е.А., Мачульский Б. М., Укр. хим. журнал, 42(4), 425(1976).
2. Климкович Е. А., Крюкова Л. В., Мачульский Б. М. — В кн.: Атомно-абсорбционный анализ промышленных материалов и сырья. М.: МДНТП, 1976, с. 161—164.

5-磺基-8-巯基喹啉烯丙基醚



5-sulfo-8-mercaptoquinolineallylether

黄色结晶，易溶于水，并溶于水—乙醇混合溶液及酸中， $\lambda_{max}=320\text{nm}$ 。

铈(Ⅰ)与试剂生成的络合物，其 $\lambda_{max}=430\text{nm}$ ， $\varepsilon=7.4 \times 10^3$ 。在0.1~1.5N硫酸或0.25~0.7N硫酸介质中，在60℃加热1.5小时便生成络合物。络合物的组成比[Rh]:[HR]=1:2。

校正曲线在0.04~0.08微克铈(Ⅰ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

当有4毫克/毫升抗坏血酸，2毫克/毫升EDTA，1~10毫升乙醇及5毫升0.1%本试剂在50%丙醇中的溶液存在时，下列重量倍数的元素不干扰铈(Ⅰ)的测定：Zn—5000，Ni—1500，Co—800，Ir、Au—30，Fe、Cu—10，Pt—1。Pd(Ⅰ)干扰测定。

5-磺基-8-巯基喹啉烯丙基醚建议用于铂合金及天然物料中铈(Ⅰ)的分光光度测定。

测定方法 将样品用任何合适的方法转入溶液中。在一

份含有1~20微克铈(I)的试液中, 注入2.5毫升5N硫酸, 用水稀释至约15毫升, 搅匀, 注入1毫升10%抗坏血酸溶液, 1毫升5%EDTA溶液, 1毫升丙醇和5毫升0.1%试剂在50%丙醇中的溶液, 用水稀释至25毫升。搅匀, 在60℃的水浴上加热1.5小时。冷却后, 以空白溶液为参比, 用 $l=5\text{cm}$ 比色皿在430nm处测量其吸光度。

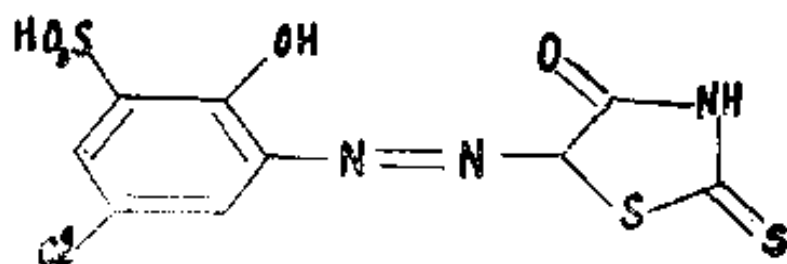
5-磺基-8-巯基喹啉烯丙基醚的合成

试剂由5-磺基-8-巯基喹啉钠与烯丙基氯相互作用而制得。在装有密封搅拌器、迴流冷凝管和滴液漏斗的三口烧瓶中, 加入25克(0.08摩尔)5-磺基-8-巯基喹啉钠, 250毫升30%乙醇和5克碳酸钠。在水浴上将混和物加热至40℃, 然后在不断搅拌下滴加7.6毫升(0.125摩尔)烯丙基氯在40毫升乙醇中的溶液。在反应过程中, 溶液由砖红色变为黄色。再将烧瓶加热半小时, 把溶液转入克氏烧瓶中, 在弱真空度下蒸出乙醇及多余的烯丙基氯, 而水溶液则倒入结晶皿中并在空气中蒸发至约50毫升, 滤出析出的5-磺基-8-巯基喹啉烯丙基醚。用乙醇洗涤, 在空气中干燥, 产量约25克(78%理论产量)。产物为钠盐, 含一分子结晶水。

参考文献

1. Дедков Ю. М., Спотинцева М. Г., ЖАХ, 28(12), 2367(1973).
2. Дедков Ю. М., Спотинцева М. Г., В кн.: Новые методы выделения и определения благородных металлов. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1975, с. 105—109.

绕丹宁偶氮氯磺酚



Rhodazole—CS

橙红色粉末, $\lambda_{max} = 430\text{nm}$, 易溶于水、20%乙醇和N, N-二甲基甲酰胺中。用这些溶剂配成的试剂溶液可稳定一昼夜。

当 $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, $\mu = 0.1$ 时, 离解常数 $\text{pk}'_{OH} = 8.14$, $\text{pk}''_{OH} = 12.74$ 。

铍(Ⅱ)与试剂生成的络合物, 其 $\lambda_{max} = 510\text{nm}$, $\epsilon = 6.5 \times 10^4$ 。在 $14\text{N H}_2\text{SO}_4 - 6\text{N CH}_3\text{COOH}$ 或 $6\text{N H}_3\text{PO}_4 + 6\text{N CH}_3\text{COOH}$ 介质中, 当试剂过量25~30倍时, 在 $65 \sim 75^\circ\text{C}$ 加热30~60分钟便生成络合物。

校正曲线在0.05~1.4微克铍(Ⅱ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰铍(Ⅱ)的测定: Fe(Ⅱ)—1500, Cu(Ⅱ)—1300, Ni—400, Co—250。Pd(Ⅱ)干扰测定。

测定方法 往25毫升容量瓶中注入19.5毫升混合液(10毫升浓硫酸加9.5毫升冰醋酸), 含有2~35微克铍(Ⅱ)的整分份溶液(以铍—氯化物的络合物形式存在)及3.5毫升

0.3%的试剂水溶液，加水至刻度，在70℃加热1小时，冷却，以空白溶液为参比，用 $l=1\text{cm}$ 比色皿，在510nm处测量其吸光度。

绕丹宁偶氮氯磺酚的合成

在容积为1升的烧杯中，将92克(0.4摩尔)2-羟基-3-氨基-5-氯苯磺酸和400毫升水捣成悬浮液，然后注入120毫升浓盐酸。将物料仔细地搅拌，冷却至0℃，并在不断搅拌和冷却下，在2小时内将28.4克(0.412摩尔)亚硝酸钠溶于80毫升水的溶液加入其中。随着重氮化作用的进行，物料完全转入溶液中。接着将溶液过滤。加入50克 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中和至 $\text{pH}5\sim 6$ 。

同时，在容积为2升的烧杯中，将39.9克(0.3摩尔)绕丹宁*溶于300毫升3%的氨溶液中。在激烈搅拌并冷至0~5℃的情况下，在1小时内将重氮化溶液加入。此时，反应溶液呈现橙红色。

(*绕丹宁由一氯乙酸与硫氰酸铵加热至70℃制得。)

将混合物在0~5℃再搅拌2小时。为了使产物完全析出，用稀(1:1)盐酸把反应混合物酸化至刚果红试纸呈酸性反应。过滤沉淀，并用250毫升经盐酸酸化了的乙醇溶液洗涤之，在60~70℃干燥沉淀。

绕丹宁偶氮氯磺酚的产量为100克。试剂纯度用纸层法检验，其主成份测定方法见文献[5]。

参考文献

1. А.с. 472282 (СССР)/Р.Ф.Прописцова, С.Б.Саввин, Г.Н.Чернецкая., Оpubл.в Б.И., 1975, №

20, с.93.

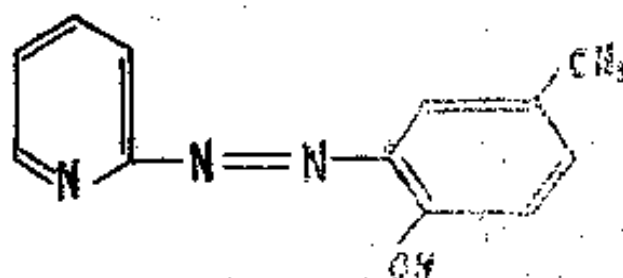
2. Пропусцова Р.Ф., Саввин С.Б., ЖАХ, 28
9), 1768(1973),

3. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., В кн.:
Методы получения химических реактивов и особо
чистых веществ., М.: НИИТЭХИМ, 1975, вып. 2(28),
с.41—43.

4. Баранов С.Н., Гришук А.П., ЖПХ, 32(11),
2601(1959).

5. Басаргин Н.Н., Новикова К.Ф., ЖАХ, 21
(4), 473(1966).

2-(2-吡啶偶氮)-对甲基苯酚



2-(2-pyridylazo)-p-methylphenol

无定形黄色化合物，溶于水、乙醇、丙酮、N, N-二甲
基甲酰胺。

电离常数: $pK_{NH}^+ = 2.60$, $pK_{OH} = 9.15$ 。

铈(Ⅲ)与试剂生成的络合物, 其 $\lambda_{max} = 590\text{nm}$, $\epsilon = 8.5 \times 10^4$ 。当pH为 5.4 ± 0.3 时, 在沸水浴上加热 30 分钟便有络合物生成。铈(Ⅲ)与试剂生成的络合物可溶于水, 并可

被非极性有机溶剂所萃取。试剂过量时，络合物的组成比 $[Rh]:[HR]=1:2$ 。

校正曲线在0.04~1微克铑(Ⅲ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰铑(Ⅲ)的测定：Ir(Ⅲ)—20，Pt(Ⅲ)—2，Pd(Ⅲ)—1。伴生的贱金属则对测定有相当大的干扰。

试剂用于贵金属合金中铑(Ⅲ)的分光光度法测定。

试 剂

1. 盐酸 化学纯（密度1.19）；稀释为(1:1)。
2. 硝酸 化学纯（密度1.4）。
3. 氯化钠 化学纯。
4. 碘化钠 4%水溶液。
5. 15%和50%的磷酸三丁酯己烷溶液。
6. 己烷。
7. pH5.4±0.3的乙酸—丙醇的缓冲液(0.1M乙酸缓冲溶液与丙醇4:1的混合物)。
8. 2-(2-吡啶偶氮)-对甲基苯酚，0.1%乙醇溶液。

分析规程

将含有贵金属的合金或精矿试样溶于盐酸（密度1.19）与硝酸（密度1.4）混合酸（3:1）中。将溶液与盐酸（密度1.19）在有数毫克氯化钠存在下蒸发数次，直至出现润湿的盐。溶解残留物于(1:1)盐酸中，并用同样的酸稀释至一定的体积。

将含有1~25微克铑(Ⅲ)的一份上述溶液，转入分液漏

斗中，加5~10毫升4%碘化钠溶液并放置10分钟，然后二次萃取碘铂和碘钼络合物，每次用15~20毫升预先用6M盐酸饱和了的15%磷酸三丁酯的己烷溶液摇荡1分钟。

把含有铈和铀的水相用10毫升己烷洗涤两次，浓缩至出现润湿的盐，滴入数滴硝酸，然后在氯化钠存在下与盐酸一起蒸发多次。把干渣溶于10毫升6M盐酸，转入分液漏斗中，用10毫升50%的磷酸三丁酯己烷溶液萃取六氯铀酸盐。再重复萃取，用10毫升己烷洗涤水相，合并有机相。

将水相与盐酸一起蒸发两次至出现润湿的盐，稀释残留物至5毫升，中和至pH5，用本试剂分析铈的含量。

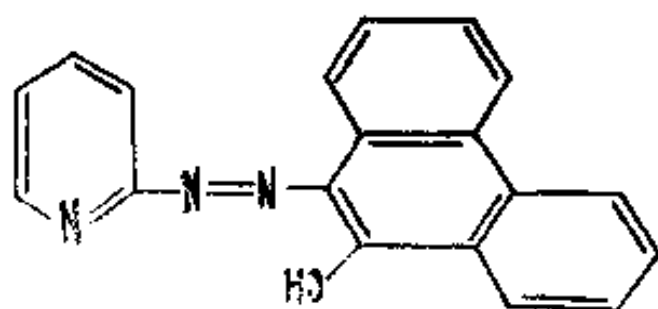
为此，于待测试液中加入20毫升pH为 5.4 ± 0.3 的乙酸—丙醇缓冲溶液和0.2毫升0.1%试剂乙醇溶液，在沸水浴上加热30分钟。冷却后，用缓冲混合液稀释至50毫升，在585nm处测量其吸光度。

校正曲线是用标准溶液，按分析规程绘制。

参考文献

Горошко Г. Г., Деаков Ю. М., Ермаков А. Н., ЖАХ, 33(6), 1114(1978)。

1-(2-吡啶偶氮)-2-菲酚



1-(2-pyridylazo)-2-phenanthrol

红色无定形粉末，易溶于有机溶剂和碱，不溶于水。

铑(Ⅲ)与试剂生成可被氯仿萃取的络合物，其 $\lambda_{max}=665nm$ ， $\epsilon=3.15 \times 10^4$ 。当pH为4~8时，过量10倍的试剂存在下，在沸水浴上加热50分钟便生成络合物。络合物的组成比 $[Rh]:[HR]=1:2$ 。

校正曲线在0~4.12微克铑(Ⅲ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

Ru(Ⅱ)、Pd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、U(Ⅵ)、Fe(Ⅱ、Ⅲ)、Co、Os(Ⅷ)、Ni、Cd、Zn、Ir(Ⅲ)、V(V)、Mn(Ⅱ)干扰Rh(Ⅲ)的测定。

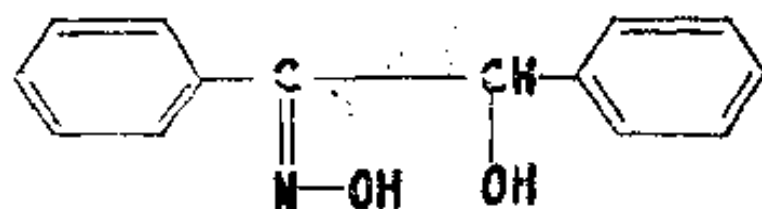
1-(2-吡啶偶氮)-2-菲酚建议用于铑(Ⅲ)的萃取光度法测定。

测定方法 在含有5~40微克铑(Ⅲ)的一份待测溶液中，加入1毫升0.03%试剂在甲醇中的溶液，用醋酸缓冲溶液调节pH为4.0~8.0，于沸水浴上加热50分钟。然后让溶液冷却，用10毫升氯仿振荡1~2分钟以萃取所生成的络合物，以空白萃取液为参比，在665nm处测定其萃取液的吸光度。

参考文献

Garg B.S., Singh R.P., Indian J. Chem., A 15 (4), 367(1977)。

α-安息香肟



α-benzoin oxime

白色晶状粉末，熔点149~152℃，溶于乙醇、丙酮、乙醚，微溶于水。

铈(Ⅲ)与α-安息香肟生成的络合物，其 $\lambda_{max} = 390\text{nm}$ ， $\epsilon = 2.9 \times 10^3$ ，络合物可被氯仿萃取。当pH为2~8，在水浴上加热40分钟时，便生成络合物。络合物的组成比[Rh]:[HR]=1:3。

校正曲线在5~35微克铈(Ⅲ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰铈(Ⅲ)的测定：U(VI)、As(Ⅲ)、Ba、Ca、Sr、Pb、Mg、Li、Pd(Ⅱ)、Br⁻、SO₄²⁻、F⁻—10，V(V)—4，Cd(Ⅱ)、Ni、Co(Ⅱ)、Al—1。Th(Ⅳ)、Zn(Ⅱ)、W(VI)、Os(VI)、Ru(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)干扰测定。

α-安息香肟建议用于铈(Ⅲ)的萃取光度法测定。

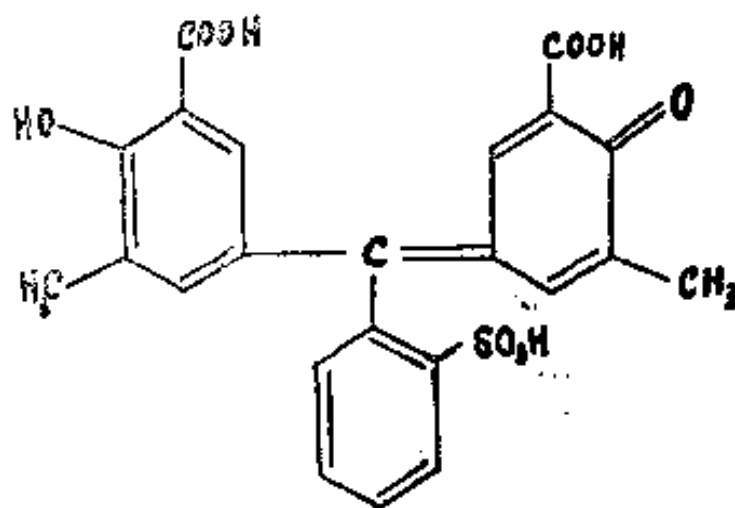
测定方法 将1份1毫升待测溶液加入到15毫升pH6.0的标准缓冲溶液中，再加入2毫升1%的α-安息香肟乙醇溶液。在水浴上加热混合物40分钟。冷却后，用10毫升氯仿萃取所生成的络合物5分钟。分出萃取液，加入氯仿至25毫

升，在390nm处测量吸光度。测量的误差约为1.7%。

参考文献

Paria Praphulla K., Majudar Santosh K.,
Indian J. Chem., A15 (2), 157(1977)。

铬菁 R



Eriochrome cyanine R

棕红色粉末，溶于水和乙醇。

电离常数： $pK'_{COOH}=1.8$, $pK''_{COOH}=5.7$, $pK_{OH}=11.8$ 。

在溴化十六烷基吡啶 (CPB) 存在下，铈(Ⅲ)与铬菁R生成的络合物，其 $\lambda_{max}=630nm$, $\epsilon=1.2 \times 10^4$ 。当pH3.2~3.6时，在水浴上加热45分钟便生成络合物。络合物组成比 $[Rh]:[HR]:[CPB]=1:2:4$ 。

校正曲线在0.2~3.2微克铈(Ⅲ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰铈(Ⅲ)的测定：Ni、Co、

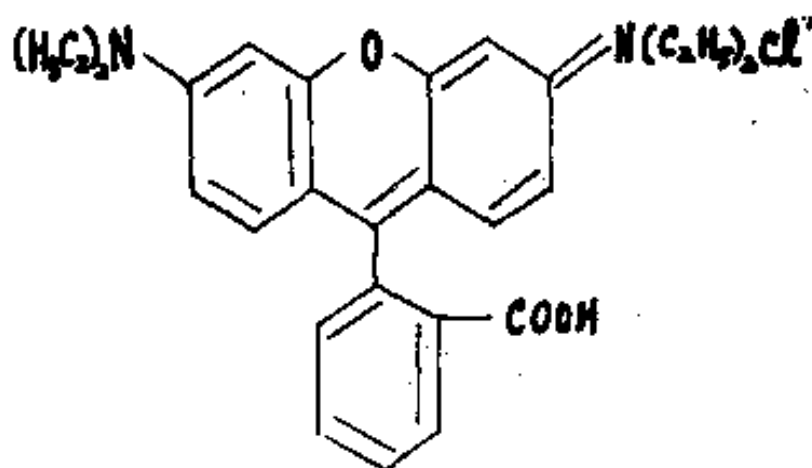
Au(Ⅲ)、Ag(Ⅰ)、 SO_4^{2-} —100, Cu(Ⅱ)—2, Fe(Ⅲ)、Ru(Ⅲ)、
Pd(Ⅱ)、Os(Ⅳ)、Ir(Ⅲ)、Pt(Ⅳ)—0.2, NO_3^- 、 Cl^- 、
 CO_3^{2-} —1000。Al, Be和U(Ⅵ)干扰严重。

测定方法 向一份含有10~160微克铈(Ⅲ)的试液中, 加入5毫升 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 的铬菁R溶液、1毫升 $1 \times 10^{-2}\text{M}$ 溴化十六烷基吡啶、10毫升pH3.2~3.6的醋酸—醋酸盐缓冲溶液, 用水稀释至约40毫升, 将混合物在水浴上加热45分钟, 冷却, 在容量瓶中将溶液稀释至50毫升, 在630nm处测量其吸光度。

参考文献

Duchkova H., Cermakova L., Malat M., Anal. Lett., 8(2), 115(1975).

罗丹明 B



Rhodamine B

绿色结晶或红紫色粉末, 易溶于水、醇, 微溶于盐酸。

在0.8~2.0M盐酸溶液中,在聚乙烯醇存在下,铊与三氯化锡反应形成的络阴离子与罗丹明B生成离子缔合物的显色反应, $\lambda_{\text{max}} = 575\text{nm}$, $\varepsilon = 1.46 \times 10^5$ 。离子缔合物的组成比 $[\text{Rh}]:[\text{Sn}]:[\text{HR}] = 1:2:4$ 。

校正曲线在1~10微克铊/25毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰铊的测定: Mn(II) —30000, SO_4^{2-} —15000, Ni(II) —12500, Co(II) 、 Br^- 、 I^- —5000, Cu(II) —900, Fe(II) —475, NO_3^- —250, Cr(II) —200, Ti —125, Ag(I) —17.5, Au(III) —3.5。

Pt(IV) 、 Ir(III) 、 钼(IV) 、 Ru(III) 严重干扰测定。

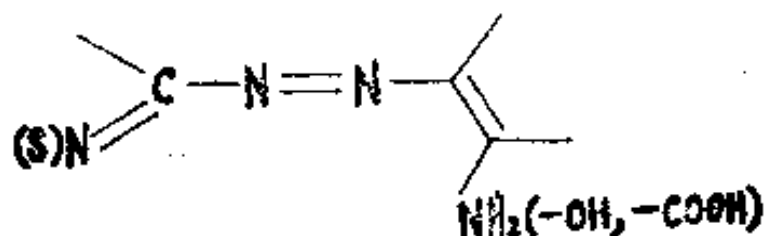
测定方法 取4微克铊溶液于25毫升容量瓶中,加入1M0.6毫升三氯化锡,加盐酸至溶液体积约13毫升左右且调整酸度为1.2M,然后于沸水浴上加热20分钟,取下流水冷却,加入0.5%聚乙烯醇1.5毫升,摇匀,再加入0.02%罗丹明B水溶液2.5毫升,2.4M盐酸4毫升,最后用1.2M盐酸稀释至刻度,摇匀,显色30分钟,用 $l=1\text{cm}$ 比色皿,在575nm测量吸光度。

参考文献

程书麟、李万、夏萍芳,中国化学会第二届多元络合物光度分析法学术会议论文集(1984年,山东济南),第二卷, B—49。

第三章 钡

用于测定钡的有机显色剂颇多，近来研究得较为活跃，好的光度分析方法时有报导。最为成功的有下列各类有机试剂：杂环偶氮化合物，含硫有机化合物，含羟基有机化合物，有机染料以及脲类等，其中选择性和灵敏度均较好的首推杂环偶氮化合物，它们含有如下分析功能团



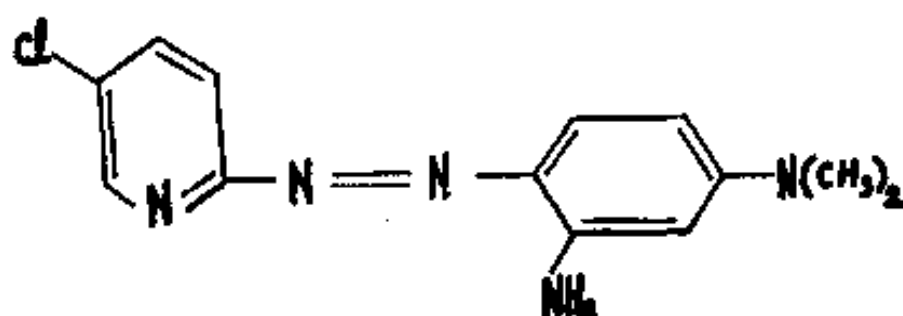
使用3,5-diCl-PADAB光度测定钡时，可允许在室温下，于强酸性介质（甚至高达5M的HCl）中进行显色反应，因而选择性好，且灵敏度也较高（ $\epsilon=1.48 \times 10^5$ ）。这类试剂品种繁多，有的试剂一旦和钡(Ⅱ)生成络合物后，不被强酸所分解（惰性络合物），而钴等金属离子和试剂形成的络合物在此酸度下却被分解。利用这个性质，大量的Co、Pt、Au等干扰可被消除。最近我国学者的研究指出4,4'-双(二乙氨基)二苯基甲硫酮（含有分析功能团—C—）是很有前



途的钡的显色剂，在表面活性剂TritonX—100存在下，钡和试剂能形成红色络合物。 ϵ 值达 2.1×10^5 ，选择性很好而又不需要加热，操作方法较为简便，已用于阳极泥中微量钡的测定。文献报导许多有机染料能和钡(Ⅱ)络阴离子形成灵

敏度很高的离子缔合物，其中值得提到的是我国学者提出的钯(Ⅱ)－碘化钾－丁基罗丹明B－阿拉伯胶－TritonX－100缔合显色反应体系具有特别高的灵敏度， ϵ 值高达 1.4×10^6 ，只是方法稳定性不够理想，精密度较差，实际应用尚有限制。

2-(5-氯-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺



2-(5-chloro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline

试剂为红棕色结晶粉末，易溶于乙醇。水中的溶解度随pH不同而有差别，在酸性溶液中，水溶性较好；在近中性和碱性介质中，水溶性较差。

在加热条件下，在0.6N HCl介质中，Pd(Ⅱ)与试剂形成络合物， $\lambda_m = 610\text{nm}$ ， $\epsilon = 8.1 \times 10^4$ 。络合物的组成比 $[\text{Pd}]:[\text{HR}] = 1:2$ 。

校正曲线在0.1~1.4微克钯(Ⅱ)/毫升浓度范围内遵守线性关系。

钯(Ⅱ)与试剂在0.3N盐酸中进行反应时，Cu(Ⅱ)，Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)和Ag(Ⅱ)均不发生颜色反应，选择性高。

下列重量倍数的共存离子不干扰钯的测定: Al、Cd、Co(Ⅰ)、K、Mg、Nb、Ni、Pb—1000, Ba、Sr、U(Ⅵ)、Zn—500, Cd、Fe(Ⅰ)、Fe(Ⅲ)、Sc、Y—400, Ag、Au(Ⅲ)、Bi(Ⅲ)、Cu(Ⅰ)、Hg(Ⅰ)、La、Mn(Ⅵ)、Pt(Ⅳ)、Sb(Ⅲ)、Te、Th、Ti(Ⅳ)、V(Ⅴ)、Zr(Ⅳ)—200, Ir(Ⅲ)—20, In—10, NO_2^- 、 ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 Br^- 、 F^- 、 SO_3^{2-} 、柠檬酸根, 酒石酸根, 醋酸根—1000。

SCN^- 、 I^- 和EDTA有负干扰。

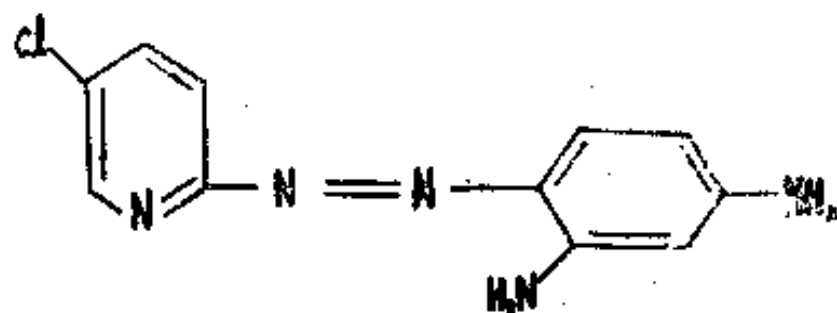
由于试剂在较强酸性介质中与钯的反应是特效的, 其灵敏度较高, 可望用于测定钯矿石、合金和催化剂中的钯。该试剂测钯有发展前途。

测定方法 取适量的钯离子 ($\text{Pd} < 14$ 微克) 试液, 置于10毫升容量瓶中, 加入1.0毫升1:1 HCl溶液, 0.8毫升试剂的乙醇溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 先打开容量瓶塞子并置于80~85℃水浴中加热3分钟, 取出流水冷却约1分钟后, 再在室温下放置10~15分钟, 用 $l=1\text{cm}$ 比色皿, 以试剂空白作参比, 在610nm处测量吸光度。

参考文献

洪水皆, 曲长菱、吴水生, 化学试剂, (5), 17(1981)。

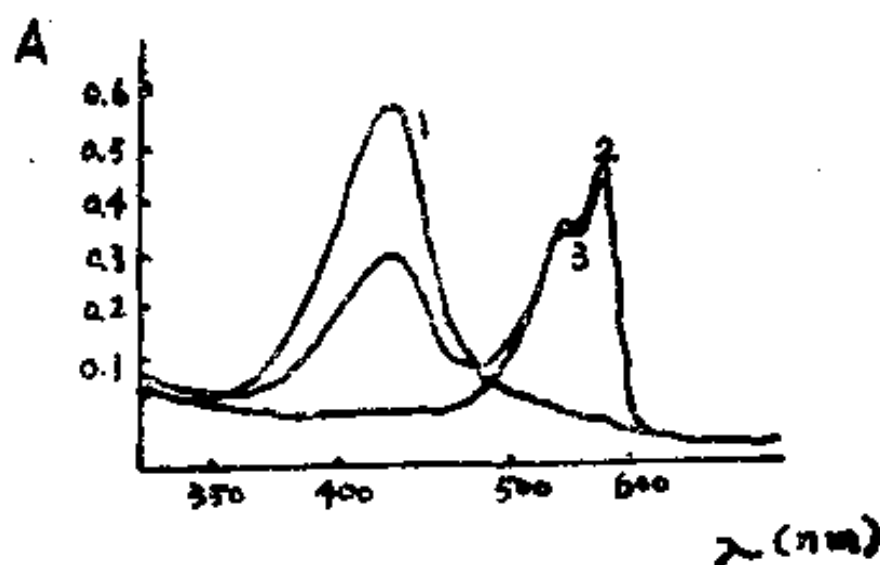
4-(5-氯-2-吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯



4 - (5-chloro-2-pyridylazo) -1,3-diaminobenzene

试剂难溶于水，但溶于各种有机溶剂，如乙醇、二噁烷、3-甲基丁醇和三丁基磷酸酯。

在 1 M 盐酸溶液中，试剂的吸收峰位于 425 nm，而铈与试剂生成有色络合物的吸收峰位于 530 nm 及 570 nm，对照性好， $\epsilon = 6.3 \times 10^4$ 。吸收光谱图如下：



1 $C_R = 1.5 \times 10^{-5} M$

$$2. C_R=1.5 \times 10^{-5} M, \quad C_{Pd}=7.5 \times 10^{-6} M$$

$$3. C_R=7.5 \times 10^{-5} M, \quad C_{Pd}=1.5 \times 10^{-5} M$$

在 1 M 盐酸介质中，钯与试剂显色反应缓慢，但于 70～80℃ 加热 10 分钟，发色即可完全。络合物一旦生成，就非常稳定，甚至在浓酸中也不会分解（或分解速度很慢）。

钯与试剂的络合物的组成比 $[Pd]:[HR]=1:1$ 。

校正曲线在 0～32 微克钯/25 毫升浓度范围内遵守线性关系。

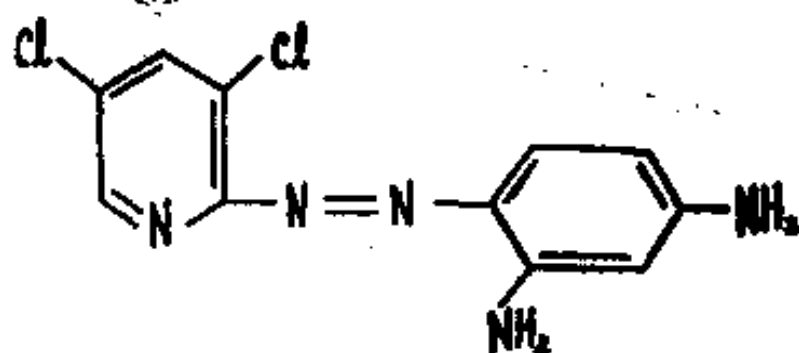
下列重量倍数的阳离子不干扰钯的光度法测定：Mg、Mn、Fe(Ⅰ)、Fe(Ⅱ)、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb、Al、Cr(Ⅵ)、V(Ⅴ)、Pt(Ⅳ)、Ir—500，Au(Ⅲ)—250。大量 Co、Pt、Au 不干扰测定，是本法的优点。

测定方法 移取一定量的含钯试液至 25 毫升容量瓶中，加入 2 毫升盐酸及 20 毫升水，加入 0.4 毫升 0.08% 试剂的乙醇溶液。在 70～80℃ 水浴上加热 10 分钟，冷水中冷却至室温，以水稀释至刻度。以试剂作空白在 570nm 测量吸光度。

参考文献

童沈阳，赵风林，化学试剂，4(1)，11(1982)。

4-(3,5-二氯-2-吡啶偶氮)-1,3-
二氨基苯



4-(3,5-dichloro-2-pyridylazo)-1,3-
diaminobenzene

在室温下，铈与试剂在强酸性介质中生成紫色络合物， $\lambda_{max}=594\text{nm}$ ， $\varepsilon=1.48 \times 10^5$ 。络合物在48小时内稳定。络合物的组成比 $[\text{Pd}]:[\text{HR}]=1:2$ 。

校正曲线在0.05~1.33微克铈/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰铈的测定：Ca(Ⅰ)，Ba(Ⅰ)—1000，V(Ⅴ)、Fe(Ⅰ，Ⅱ)、Cd(Ⅰ)、Pr(Ⅲ)、Nd(Ⅲ)、Sm(Ⅲ)—600，Na(Ⅰ)、K(Ⅰ)、Ti(Ⅳ)、Ce(Ⅲ)、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- —500，Be(Ⅱ)、Al(Ⅲ)、 NO_3^- (Ⅲ)、Cr(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、As(Ⅲ)、Sr(Ⅱ)、Mo(Ⅵ)、In(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)、Bi(Ⅲ)—300，Sb(Ⅲ)—240，Te(Ⅳ)—200，Pt(Ⅳ)、Hg(Ⅱ)—150，Rh(Ⅲ)、Au(Ⅲ)—100，Cu(Ⅱ)、Ag(Ⅰ)—50。

过量 (>100 倍量) 铜的干扰可在强酸 ($>1\text{ M}$ 盐酸) 介质中消除, 过量银的干扰可以形成氯化银沉淀避免。

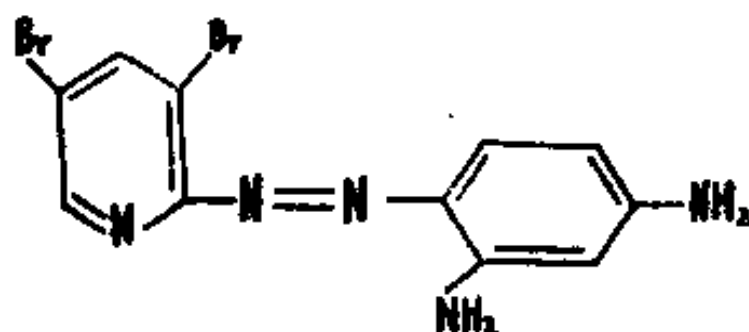
200 倍量的硫代氰酸根离子干扰测定。

测定方法 在 10 毫升试管中放入 $2.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ 待测的 Pd(II) 的整份溶液。加入 2 毫升 $5.0 \times 10^{-6}\text{ M}$ 试剂的乙醇溶液和 1 毫升 1 M 的盐酸溶液。用去离子水将混和物稀释至 4 毫升并摇匀, 5 分钟后, 用 $l=1\text{ cm}$ 的比色皿在 594 nm 处对水空白测量其吸光度。

参考文献

Kai F., Sakanashi Y., Anal. Lett., 16(A13), 1013(1983).

4-(3,5-二溴-2-吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯



4-(3,5-dibromo-2-pyridylazo)-1,3-diaminobenzene

在 $0.5 \sim 6\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 介质中, 钯与试剂形成络合物, $\lambda_{\text{max}} = 595\text{ nm}$, $\epsilon = 7.35 \times 10^4$ 。络合物的组成比 $[\text{Pd}]:[\text{HR}] = 1:1$ 。

校正曲线在0.2~1.6微克钼/毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰钼的测定: In(Ⅲ)—5000, SeO_3^{2-} —4000, Tl(Ⅰ)、 ReO_4^- 、Cd(Ⅱ)—2000, Ni(Ⅱ)—1100, Mn(Ⅱ), Zn(Ⅱ)—1000, Co(Ⅱ)—400, MoO_4^{2-} —280, Pt(Ⅱ, Ⅵ)—200, Br^- —150, Rh(Ⅲ)—120, Fe(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)—100, Os(Ⅵ)—10, Au(Ⅲ)—7, WO_4^{2-} —5, Ru(Ⅲ)—3, Ir(Ⅵ)—2, I^- 、 SCN^- —0.5。

钴(Ⅱ)的干扰可加入EDTA溶液消除, 铁(Ⅲ)的干扰可加入柠檬酸溶液消除。

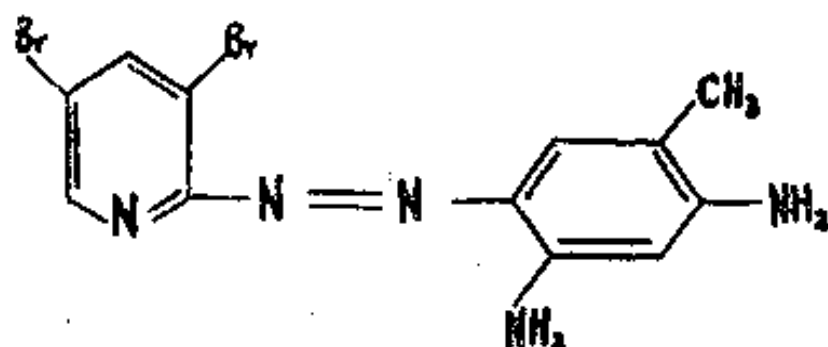
银(Ⅰ)不干扰钼的测定。

测定方法 把含有5~40微克钼的样品溶液转移到25毫升容量瓶中, 加入2.0毫升0.05%试剂的乙醇溶液, 混匀并放置5分钟, 在搅拌下加入5毫升10N硫酸, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 15分钟后, 用 $l=1\text{cm}$ 比色皿在595nm处测量吸光度。

参考文献

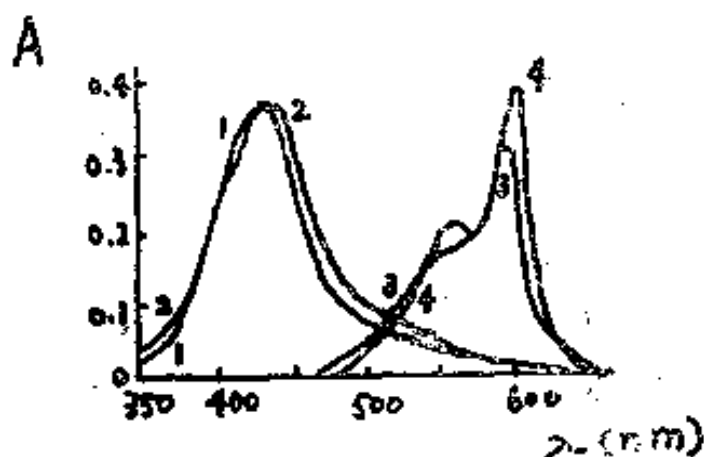
Motekov M., Fresenius Z Anal. Chem., 312(2), 141(1982).

5-(3,5-二溴-2-吡啶偶氮)-2,4-
二氨基甲苯



5-(3,5-dibromo-2-pyridylazo)-2,4-
diaminotoluene (3,5-diBr-PADAT)

钯与试剂及乙醇在0.1N~0.6N 盐酸范围内生成稳定的紫色络合物, $\lambda_{max} = 600\text{nm}$, $\varepsilon = 1.05 \times 10^5$, 对比度 $\Delta\lambda_{max} = 170\text{nm}$, 其吸收光谱图如下:



- 1, 3,5-diBr-PADAT.
 - 2, 3,5-diBr-PADAT- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (以上对水空白).
 - 3, 3,5-diBr-PADAT- Pd^{2+} .
 - 4, 3,5-diBr-PADAT- Pd^{2+} - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (以上对试剂空白).
- [0.4M HCl, $[\text{Pd}^{2+}] = 1.88 \times 10^{-6}\text{M}$, [3,5-diBr-PADAT]

$-2.5 \times 10^{-5} \text{M}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} 50\%$, 2 cm 比色皿]。

络合物的组成比 $[\text{Pd}]:[\text{HR}]=1:1$ 。当乙醇不存在时, 钯(Ⅱ)与试剂形成二元络合物, 其 $\lambda_{\text{max}}=596\text{nm}$, $\epsilon=8.1 \times 10^4$ 。在 $0.1 \sim 0.6 \text{N}$ 盐酸, $0.5 \sim 0.6 \text{N}$ 硫酸, $0.8 \sim 3.0 \text{N}$ 高氯酸和 $1 \sim 4 \text{N}$ 磷酸介质中均可形成络合物, 但在室温下络合物形成速度较慢, 在 0.4N 盐酸介质中, 1 小时40分钟后发色才能完全, 若于 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 的热水中加热1 分钟后发色即可完全, 发色后的溶液吸光度在室温放置24 小时没有显著变化, 低碳含氧溶剂的存在, 可使络合物的摩尔吸光系数有不同程度的提高。

试剂可用于分光光度测定金属铜、铜矿、镍矿及阳极泥中微量钯。用 $\text{ZePh}^+-\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 萃取富集矿石中微量钯后转为水相测定, 可测定 O.X -数百克/吨的钯。

校正曲线在 $0.5 \sim 10$ 微克钯(Ⅱ)/25 毫升的浓度范围内遵守线性关系。

共存离子的影响与消除

(1) 不经分离, 下列重量倍数的离子不干扰钯的测定:

$\text{Fe(Ⅱ)}-1 \times 10^4$, $\text{Zn}-8 \times 10^3$, $\text{Fe(Ⅲ)}-6 \times 10^3$, $\text{Ni(Ⅱ)}-5 \times 10^3$, $\text{Ca(Ⅱ)}-4 \times 10^3$, $\text{Pb(Ⅱ)}-2 \times 10^3$, Al(Ⅲ) , Sn(Ⅳ) , As(Ⅲ) , $\text{Mn(Ⅱ)}-1 \times 10^3$, As(Ⅴ) , Hg(Ⅱ) , $\text{Co(Ⅱ)}-6 \times 10^2$, Cr(Ⅲ) , W(Ⅵ) , Sb(Ⅴ) , Bi(Ⅲ) , Cd(Ⅱ) , Ti(Ⅳ) , Ga(Ⅲ) , $\text{Te(Ⅳ)}-4 \times 10^2$, Cu(Ⅱ) [加入 5% EDTA 1 ml], Ge(Ⅲ) , In(Ⅲ) , Tl(Ⅰ) , Nb(Ⅴ) , Ta(Ⅴ) , Au(Ⅲ) , $\text{Pt(Ⅳ)}-2 \times 10^2$, $\text{Sn(Ⅱ)}-1 \times 10^2$, $\text{Ag(Ⅰ)}-80$, Mo(Ⅵ) , Os(Ⅵ) , $\text{Ru(Ⅲ)}-40$, Rn(Ⅲ) , $\text{Ir(Ⅳ)}-20$, $\text{Cr(Ⅵ)}-6$, $\text{Mn(Ⅵ)}-2$; $\text{Cl}^- - 4 \times 10^4$, $\text{NO}_3^- - 1 \times 10^4$, EDTA -1.6×10^4 , 草酸根 -2.8×10^4 , 酒石酸根 $-1.6 \times$

• 氯化十四烷基二甲基苄基铵

$\times 10^5$ 。

(2) 经萃取分离, 共存离子的影响: 由于测定矿石中微量钼需称样量大, 矿石中含有大量的铜、铁、钴、镍、铬等元素, 大大超过容许量, 所以不经过富集分离而直接测定是不可能的, 可采用在0.1~2N 盐酸介质中, 钼的氯络阴离子与 ZnPh 形成三元络合物被 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 定量萃取, 从而与大量杂质元素分离, 其萃取条件详见文献^[2]。大量镍、钴、铬(Ⅲ)基本上与钼分离, 铜、铁略有萃取, 且随酸度增加, 铁、铜萃入有机相的量越多, 所以在大量铁、铜存在下, 萃取酸度最好控制在0.2N左右, 1克铜和2克铁经萃取后, 再用0.2N 盐酸25毫升洗涤一次, 最后残留在有机相约有30微克铜和50微克铁。用盐酸一过氧化氢溶矿, 铬呈三价状态, 用200毫克的铬(Ⅲ)进行萃取实验, 萃入有机相的铬量只在1微克左右。所以经本法分离后, 残存的杂质元素量甚微, 对测定不干扰。

有机相加热赶尽 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 后, 转为水相进行测定。 ZePh 无须破坏, 其存在对钼的测定无影响。

矿石中钼的测定

试 剂

1. ZePh 溶液: 2.5%, 称取25克 ZnPh 溶于1000毫升水中。
2. 3,5-diBr-PADAT: 0.03%乙醇溶液。
3. 0.4N HCl -乙醇溶液: 500毫升无水乙醇溶液中加入盐酸17毫升。

分析规程

称取0.5~20克矿样溶于瓷蒸发皿(或瓷坩埚)中, 在

700℃焙烧1小时，冷后移入250毫升烧杯中，加盐酸50毫升，过氧化氢10毫升分两次加入，搅匀，盖表皿，冷溶1小时，再煮沸半小时，吹洗表皿，蒸至体积10毫升（若钼含量低，需取全量分析，则蒸至粘稠状），加20~40毫升沸水，微沸1分钟，趁热用布氏漏斗双层滤纸抽滤（若残渣不多，可用玻璃漏斗单层滤纸直接过滤至容量瓶或分液漏斗中），以热的1%盐酸洗涤；滤液转入100毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。分取部分试液，置于125毫升分液漏斗中，加2.5%ZnPh溶液10毫升，振荡1分钟，分层后，将有机相转入60毫升分液漏斗中，加入0.2N盐酸溶液25毫升，振荡洗涤半分钟（若试样中含 Cu^{2+} 低于200毫克，有机相也可以不用0.2N盐酸溶液洗涤，但在发色完成后，加入5%EDTA溶液1毫升掩蔽 Cu^{2+} ）。分层后，有机相移入25毫升小烧杯中，加入20%氯化钠溶液3滴，以下步骤同绘制标准曲线。

标准曲线的绘制：量取含钼0，2.0，4.0，6.0，8.0，10.0微克的标准溶液，置于125毫升刻度分液漏斗中，加入1:2盐酸2.5毫升，2.5%ZnPh溶液10毫升，用水稀释至50毫升，加入 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 10毫升，振荡1分钟，分层后，将有机相放入25毫升小烧杯中，加入20%氯化钠溶液3滴，置沸水浴上加热蒸干，加0.4N盐酸溶液约2毫升溶解（水浴上加热片刻）。用0.4N盐酸洗入25毫升比色管中，加入0.03%3,5-diBr-PADAT溶液1毫升摇匀，放在70~80℃水浴中加热5分钟。冷却至室温后，加入0.4N盐酸—乙醇溶液12毫升，用0.4N盐酸溶液稀释至刻度，摇匀。在600nm处用1=2cm比色皿，以试剂空白为参比溶液测量吸光度。

5-(3,5-二溴-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯的合成

将3,5-二溴-2-氨基吡啶进行重氮化制得重氮酸盐，再与2,4-二氨基甲苯偶联则得试剂。

3,5-二溴-2-氨基吡啶重氮酸盐的制备

将11.5克(0.5摩尔)金属钠溶于375毫升无水乙醇中，加入63克(0.25摩尔)3,5-二溴-2-氨基吡啶，加热使溶，待稍冷，滴加58.5克(0.5摩尔)新蒸馏的亚硝酸异戊酯，回流5小时，抽滤，得黄色沉淀，移入烧杯中，用无水乙醚充分洗涤，抽滤，得浅黄色重氮酸盐56.6克(产率74.6%)。

2,4-二氨基甲苯的提纯

市售的2,4-二氨基甲苯，无论是LR级或CP级，均为炭黑的粉末或块状固体，可在氮气保护下，进行减压蒸馏来纯化，收集154—155℃/10mmHg的馏份，一次即获得白色的2,4-二氨基甲苯固体，得率高(约90%)，纯度好，熔点99℃(校正)。

3,5-diBr-PADAT的合成

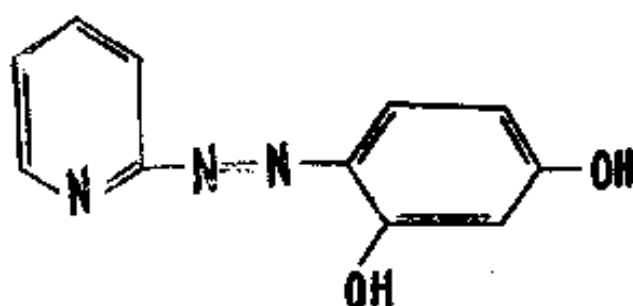
将6克(0.02摩尔)3,5-二溴-2-氨基吡啶重氮酸盐溶于65毫升(1+1)乙醇中，再把2.4克(0.02摩尔)2,4-二氨基甲苯溶于50毫升95%乙醇并加到重氮酸盐溶液中，混合后得棕黄色澄清溶液。在搅拌下滴加(1+3)盐酸7毫升，溶液颜色由棕黄色变为透明的酒红色，再变为红色，最后呈不透明的深红色，继续在室温下搅拌1小时，静置过夜。抽滤，得深枣红色粉末结晶6.2克，用95%乙醇重结晶，得有

金属光泽的短棒状结晶4.7克(产率61%)，对自然光的反射呈闪烁的墨绿色，透射光呈紫红色。熔点210~210.5℃(分解，校正)。

参考文献

1. 黄慕琼、康廷璋，分析化学，11(9)，660(1983)。
2. 黄慕琼，分析化学，10(11)，661(1982)。
3. 潘庆洪，叶翠霞，中山大学学报(自然科学版)(1)，82(1982)。

4—(2-吡啶偶氮)间苯二酚



4—(2-pyridylazo)resorcin(PAR)

红色扁平针状结晶，熔点186~188℃，易溶于水、乙醇和酸或碱溶液中，不溶于氯仿、甲苯及异戊醇中。试剂的水溶液可稳定几个月。

电离常数： $pK_{NH^+} = 3.1$ ； $pK_{OH^-} = 6.6$ ； $pK_{OH''} = 11.9$ 。

钯(Ⅱ)与4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚生成的络合物在580nm处有最大吸收， $\epsilon = 1.17 \times 10^4$ 。在1~5 M H_2SO_4 中，于15分钟内便生成络合物，其组成比 $[Pd]:[HR] = 1:1$ ，络合物的稳定常数 $K_{稳} = 1.2 \times 10^5$ 。

校正曲线在0.5~5微克钯(Ⅱ)/毫升的浓度范围内遵守

线性关系。

两倍重量的下列元素不干扰钼的测定：Ni、Cu(Ⅰ)、V(Ⅴ)、Co、Al、Nb、Zr、Y、Be、Sn(Ⅱ)。

PAR建议用于合金中钼的分光光度法测定。

试 剂

1. 盐酸 化学纯(密度1.19)。
2. 硝酸 化学纯(密度1.4)。
3. 硫酸 化学纯(密度1.84)及5 M溶液。
4. 0.05%的PAR水溶液。

分析规程

在250毫升烧杯中，将0.1~0.5克合金称样在加热时溶于5毫升盐酸与硝酸(3:1)混合酸中。加入2毫升硫酸，然后将溶液蒸发至出现SO₃蒸气。如此重复操作两次。冷却后加入100毫升水和15毫升硫酸并加热至盐类溶解。把冷却了的溶液转入500毫升容量瓶中。用5 M硫酸稀释至刻度。从该溶液吸取整份份测定钼。

在100毫升容量瓶中加入30~50毫升5 M硫酸，同时加入含有50~500微克钼的1~2毫升试液和5毫升PAR溶液。20分钟后用5 M硫酸将溶液稀释至刻度，以空白溶液为参比，用 $l=1$ cm比色皿，在580nm处测量其吸光度。

我国学者胡守坤等^[3]使用阳离子表面活性剂——溴化十六烷基三甲铵使应用PAR测定钼的灵敏度进一步提高。

参考文献

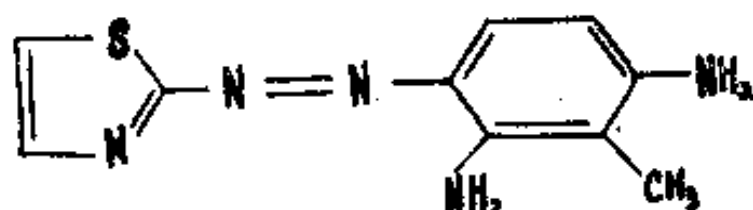
1. Бишоп Э. Индикаторы. Т. 2; Пер. с англ., М.,

Мир, 1976, 365с.

2. Волкова М.Л. Копесникова Б.П., Косых В.Г., ЖАХ, (11), 2139(1977).

3. 胡守坤, 寇兴明, 中国化学会第二届多元络合物光度分析学术会议论文集, 第二卷, B分册50页。

3—(2-噻唑偶氮)—2,6-二氨基甲苯



3—(2-thiazolylazo)—2,6—diaminotoluene(2,6—TADAT)

试剂为一三元碱, 环上的氮原子和二个氨基上的氮原子可以质子化。

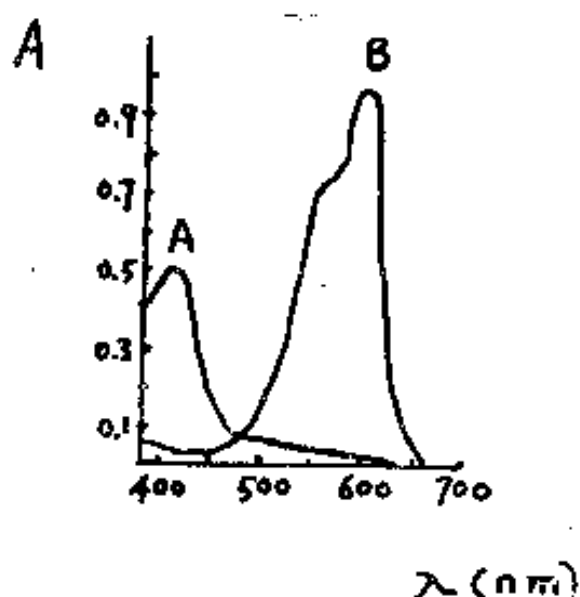
试剂难溶于水, 适度溶于甲醇和乙醇, 易溶于酸性溶液。

钯与试剂在强酸性介质(甚至在氯离子存在下)形成蓝色的络合物。 $\lambda_{max}=590\text{nm}$, $\epsilon=5.35 \times 10^4$ 。

校正曲线在 0 ~ 1 微克钯/毫升浓度范围内遵守线性关系。

试剂与50多种金属离子试验表明, 试剂除了与 Pd(Ⅰ) (1 p.p.m, pH 0 ~ 12) 显色之外, 只与 Co(Ⅰ) (5 p.p.m, pH < 5) 和 Cu(Ⅰ) (5 p.p.m, pH 4 ~ 5) 显色, 所以有很高的选择性。但在 1.0 ~ 2.5 M 高氯酸中, Co(Ⅰ) 与 Cu(Ⅰ) 不形成络合物, 因此可选择这个酸度测定钯。

钼络合物的吸收光谱图如下:



在 $H_o = -0.95$ 时钼络合物吸收光谱

A: 1 p.p.m 钼(Ⅱ)

B: 试剂(水空白)

测定方法: 把氯化钼或者高氯酸钼溶液。放入25毫升容量瓶中, 加入2~8毫升60%的高氯酸和5毫升 $1.0 \times 10^{-3} M$ 2,6-TADAT的1M高氯酸溶液并用蒸馏水稀释到刻度。30分钟后用1-1cm比色皿在590nm处对试剂空白测量其吸光度。

各种材料中钼的测定

试 剂

2,6-TADAT溶液 $10^{-3} M$ (在1M高氯酸中)

氯化钼溶液 $10^{-2} M$ (在1M盐酸中)

高氯酸钼溶液 $10^{-2} M$ (在1M高氯酸中)

分析规程

准确称取10毫克含钼的催化剂或者含钼或铂的金属, 把它溶解在高氯酸、盐酸、王水或EDTA中, 用蒸馏水把冷的溶液稀释到100毫升容量瓶中, 取2~5毫升的上述试液, 按测

定方法步骤分析。

3-(2-噻唑偶氮)-2,6-二氨基甲苯的合成

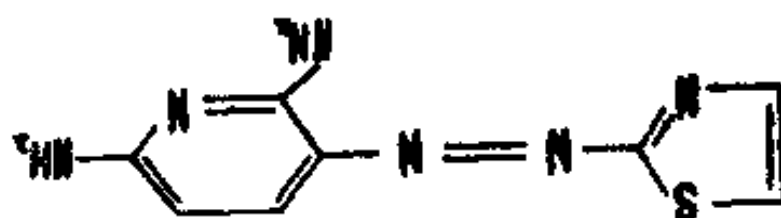
5克2-氨基噻唑溶于40毫升6 M的盐酸中,3.5克的亚硝酸钠溶于少量的水配成溶液,在冰浴冷却下,用此溶液将2-氨基噻唑缓慢地重氮化,将上述重氮盐溶液缓慢地注入充分冷却的5.56克2,6-二氨基甲苯溶于100毫升4 M盐酸溶液中,反应混和物在冰浴中放置1小时,搅拌,然后加入醋酸钠溶液直至pH达到6,立即析出暗色的沉淀,过滤,沉淀用水洗并在空气中干燥。

粗产物在70~230目(Merck产品)硅胶装填的色谱柱上进行分离提纯,用苯-醋酸乙酯混合溶剂作展开剂,产率30%,产物熔点186~187℃。

参考文献

Garcia, F. M., Gonzalez, V. D., Tallo Gonzalez, C, R., Analyst, 104, 1091(1979)。

3-(2-噻唑偶氮)-2,6-二氨基吡啶



3-(2-thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine
(2,6-TADAP)

钼(Ⅰ)与试剂在很强的高氯酸介质中反应,生成1:1的

蓝色络合物, 其 $\lambda_{\text{max}} = 665\text{nm}$, $\epsilon = 1.37 \times 10^4$ 。

校正曲线在0.6—4.5微克/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

试剂难溶于水, 溶于甲醇和乙醇, 易溶于酸溶液。试剂在1 M高氯酸溶液中是稳定的。还原剂对它没有影响, 但氧化剂, 如高碘酸盐或溴酸盐会破坏它。试剂为一三元碱, 对位、邻位氨基上的氮原子及重氮环上的氮原子可以分级质子化。

试剂与50多种金属离子试验表明, 它只与Pd(Ⅱ)(0.6M HClO₄)、Co(Ⅰ、Ⅱ)(0.6M HClO₄)和Cu(pH4~6)形成有色的络合物。但Co(Ⅰ、Ⅱ)与试剂不直接起反应, 只有在pH~9时, 将试剂与Co(Ⅰ、Ⅱ)混合并放置30分钟, 再酸化至0.6M才反应。

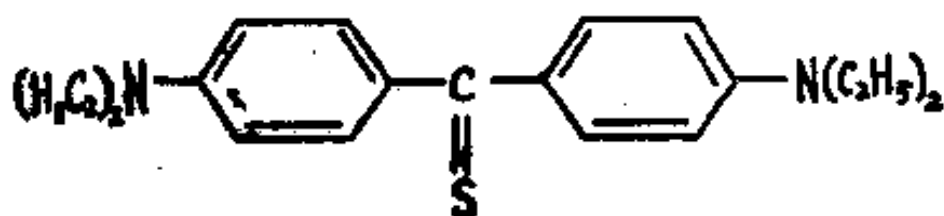
下列重量倍数的共存离子不干扰钯的测定: Cu、Zn、Ni、Fe(Ⅰ、Ⅱ)—100, Co(Ⅰ、Ⅱ)—25。

测定方法 把15~115微克的高氯酸钯溶液装入25毫升容量瓶中, 加入2毫升 10^{-3}M 的2,6-TADAP(溶于1M高氯酸)溶液, 再加入60%的高氯酸, 然后用蒸馏水稀释至刻度, 30分钟后用 $l=1\text{cm}$ 比色皿在665nm处对试剂空白测量其吸光度。

参考文献

Garcia M.F., Gonzalez D.V., Gonzalez C.R.T.,
Microchemical Journal, 194(1982)。

4,4'-双(二乙氨基)二苯基甲硫酮



4,4'-bis(diethylamino)diphenylthioketone (BDPTK)

pH 4 时, 钯(Ⅱ)-4,4'-双(二乙氨基)二苯基甲硫酮—Triton X—100 形成棕红色络合物。当试剂浓度高时, $\lambda_{max} = 530$, $\epsilon = 2.1 \times 10^5$ 。络合物的组成比 $[Pd]:[BDPTK]:1:6$ 。

校正曲线图在 0.04~0.52 微克钯/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子和物质不干扰钯的测定: EDTA—14057, Ca(Ⅱ)—3774, F^- —1585, 磺基水杨酸—1226, Ni(Ⅱ)—755, Cd(Ⅱ)—556, Zn(Ⅱ)、 Br^- —377, 柠檬酸铵—283, Y(Ⅲ)—213, $C_2O_4^{2-}$ —189, Pb(Ⅱ)、Mg(Ⅱ)、Mo(V)、酒石酸钠—94, Co(Ⅱ)、Mn(Ⅱ)—38, Cr(Ⅲ)—19, Al(Ⅲ)—9.4, Cu(Ⅱ)—4.7, Fe(Ⅲ)、W(V)、Pt(Ⅱ)、Ir(Ⅲ)—3.8, Os—3.2, Tl、Ru、Rh—1.9。

EDTA 与 NaF 不可共存, 否则溶液的吸光度将大为降低。

4,4'-双(二乙氨基)二苯基甲硫酮被建议用于阳极泥中钯的测定。

试 剂

钯标准溶液 称取光谱纯金属钯 0.1060 克, 以王水溶

解,加少量氯化钠,在水浴上蒸发近干,用1 N盐酸溶解,转入200毫升容量瓶中,加1 N盐酸至刻度,摇匀。取此贮备液适量配制所需浓度的工作溶液。

BDPTK 溶液 0.04%乙醇溶液,贮于棕色瓶中。

Triton X—100 5%水溶液。

乙酸—乙酸钠溶液 用5M乙酸钠及5M乙酸配制,在pH计上调到所需的pH值。

0.02M EDTA溶液。

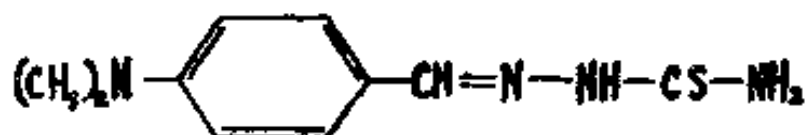
分析规程

称取阳极泥0.1克于小烧杯中,加入王水20毫升,加热使其分解,并蒸至近干,冷却,加入1:1 H_2SO_4 1毫升, 5% NaCl 1毫升,加热至冒白烟时停止。冷却,以0.1N HCl 10毫升溶解,转入50毫升容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。测定时,移取2毫升(含钼0—13微克)于25毫升比色管中,加入EDTA 2.5毫升,乙酸—乙酸钠缓冲溶液2毫升, BDPTK溶液2.5毫升,摇匀后加入5% Triton X—100 溶液(或有机溶剂)2毫升,以水稀释至刻度,摇匀。以试剂空白为参比,用 $l=1cm$ 比色皿,在 $\lambda=530nm$ 处测量吸光度,按校正曲线确定钼的含量。

参考文献

常文保,姚凤姬、慈云祥,中国化学会第二届多元络合物光度分析法学术会议论文集(1984年,山东济南)第二卷B—3。

对一二甲氨基苯甲醛缩氨基硫脲



p-dimethylaminobenzaldehyde-thiosemicarbazide

黄色结晶，熔点190℃；不溶于水，加热时溶于乙醇、丙酮、乙酸乙酯；略溶于氯仿、苯、四氯化碳； $\lambda_{\text{max}}=350\text{nm}$ ， $\epsilon_{\text{HR}}=30.5 \times 10^3$ 。

电离常数： $\text{pK}_{\text{SH}}=13.11$ 。

钯(Ⅱ)与试剂在 pH1.8—3.2 时生成络合物， $\lambda_{\text{max}}=395\text{nm}$ ， $\epsilon=4.0 \times 10^4$ 。当试剂过量两倍时则刹那间便生成络合物。络合物的组成比 $[\text{Pd}]:[\text{HR}]=1:2$ 。

校正曲线在1—60微克钯(Ⅱ)/25毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰钯的测定：Ni—1500，Co(Ⅱ)、Mn(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Al、Zn、Pb—1000，Ti(Ⅱ)、Cr(Ⅱ)—200，V(V)、Sn(Ⅱ)—80，Mo(VI)、碱金属及碱土金属—40，Rh(Ⅲ)—10，Pt(IV)—3，Os(VI)—2。

使用EDTA和抗坏血酸作为掩蔽剂则可以在700倍量的铜(Ⅱ)及实际上无限量Fe(Ⅲ)的存在下测定钯(Ⅱ)。

Hg(Ⅱ)和Au(Ⅲ)干扰Pd(Ⅱ)的测定。

对一二甲氨基苯甲醛缩氨基硫脲建议用于分光光度法测定催化剂，银、锰、铜、铅、锌、铁或铅基合金以及镀钯用的电解质溶液中的钯(Ⅱ)。

银、锰、铜基合金中钯的测定

试 剂

1. 1:1稀硝酸 化学纯。
2. 盐酸 化学纯（密度1.19），0.2M稀盐酸。
3. 氢氧化钠 分析纯，10%溶液。
4. 乙醇。
5. 对一二甲氨基苯甲醛缩氨基硫脲 4.7×10^{-4} M乙醇溶液。
6. EDTA 0.1M溶液。

分析规程

将50毫克银合金的称样放入100毫升的容量瓶，使溶于3毫升 HNO_3 (1:1)中。加入30毫升水，加热至沸，并在不断搅拌下滴加约10毫升浓盐酸以析出银直至沉淀上的溶液变得清晰为止。

将溶液充分沸腾后再冷却，加入0.2M盐酸至刻度，放置让氯化银完全凝聚。

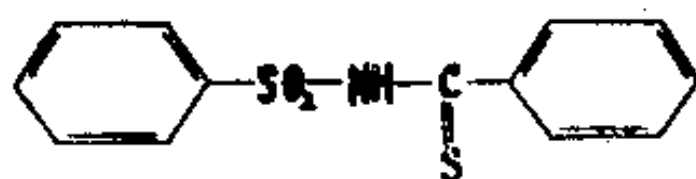
在100毫升容量瓶中，将50毫克锰或铜基合金称样加热溶于浓盐酸中，冷却，加入蒸馏水至刻度。将含有12—40微克钯的整份溶液置于50毫升烧杯中，加入NaOH溶液使pH为2.0。然后将它定量地转入25毫升容量瓶中，添加10毫升乙醇和2毫升 4.7×10^{-4} M的试剂溶液，加蒸馏水至刻度。

在分析铜合金时，则要在制备的试液中补加1.5毫升0.1M的EDTA溶液，以空白溶液作参比。用1cm的比色皿在400nm处测量试液的吸光度。按校正曲线求得钯的含量。相对误差 $\pm 4\%$ 。

参考文献

Бачдасаров К. Н., Лисутина Л. А., Физико-Химические методы контроля производства. Ростов-на-Дону, Изд-во РГУ, 1975, с. 23-24.

苯磺酰硫代苯甲酰胺



phenylsulfonylthiobenzamide

黄色棱形结晶，熔点 $126\sim 127^{\circ}\text{C}$ ， $\lambda_{\text{max}}=260\text{nm}$ ， $\varepsilon=1.5\times 10^4$ 。

试剂溶于碱溶液、氯仿、苯及其它有机溶剂。试剂的弱碱水溶液可稳定三个月。

电离常数： $K_{\text{SH}}=2.7\times 10^{-5}$ 。

在 $\text{pH}3.5$ 时钯(Ⅰ)与苯磺酰硫代苯甲酰胺生成的络合物，在 350nm 处有最大吸收， $\varepsilon=2.2\times 10^4$ 。当试剂过量时瞬间即生成络合物。络合物的组成比 $[\text{Pd}]:[\text{HR}]=1:4$ ， $K_{\text{H}}=3.1\times 10^{-18}$ 。

校正曲线在 $1.0\rightarrow 8.5$ 微克钯(Ⅰ)/毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰钯的测定： Cd 、 Mg 、 Zn —1000， Ni —200， Se 、 Te 、 Pt(IV) —10， Ta —5， Hg 、 Ag —2。

Cu(Ⅰ) 、 Fe(Ⅲ) 、 Pb 、 Ir 干扰测定。

苯磺酰硫代苯甲酰胺建议用于镀钯槽及溶液收集器中钯

的分光光度法测定。

试 剂

1. 1:3稀盐酸 化学纯。
2. 1:3稀硝酸 化学纯。
3. pH3.5的醋酸缓冲溶液。
4. 苯磺酰硫代苯甲酰胺在0.01N氢氧化钠中的溶液，浓度为 10^{-2} M。
5. 稳定剂OP—10，1%溶液。

分析规程

吸取1毫升电解液于50毫升烧杯中，加入10毫升盐酸，煮沸2~3分钟。然后冷却之，定量地转入100毫升容量瓶中，加水至刻度；将1毫升上述溶液转入25毫升容量瓶中，加入2毫升试剂溶液并用醋酸缓冲溶液稀释至刻度。以空白溶液为参比，用 $l=3\text{cm}$ 的比色皿在350nm处测量其吸光度。按校正曲线确定铍的含量。

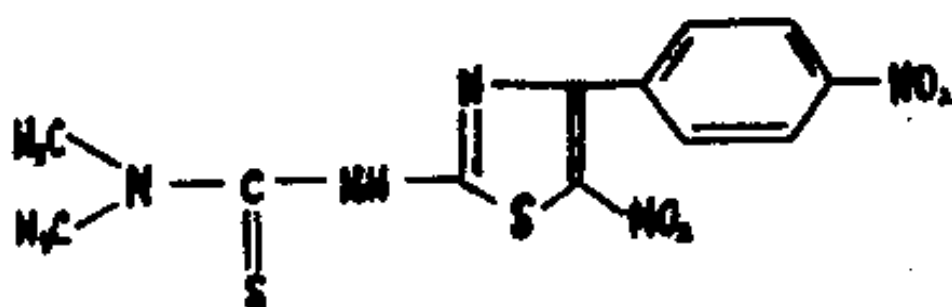
当测定溶液收集器中的铍时，吸取1毫升试液于烧杯中，加入5毫升盐酸或硝酸，加热3分钟，然后冷却并定量地转入25毫升容量瓶中，加入2毫升OP—10溶液和2毫升试剂溶液，用醋酸缓冲溶液冲至刻度。

按上述方法进行光度测定。方法的相对误差约为 $\pm 3\%$ 。

参考文献

Усатенко Ю.И., Сигало П.Н., Атомно-абсорбционный анализ промышленных материалов и сырья. М.: МДНТП, 1976, с.164—170.

N,N-二甲基-N'-(4-对硝基苯基-5-硝基-2-噻唑基)硫脲



N,N-dimethyl-N'-(4-p-nitrophenyl-5-nitro-2-thiazolyl)thiourea

当 $\text{pH}=2$ 时，钯与N,N-二甲基-N'-(4-对硝基苯基-5-硝基-2-噻唑基)硫脲形成络合物，其 $\lambda_{\text{max}}=430\text{nm}$ ， $\epsilon=2.79\times 10^4$ ，络合物的组成比 $[\text{Pd}]:[\text{HR}]=1:2$ 。

校正曲线在0~30微克钯/10毫升浓度范围内遵守线性关系。

Mg、Si、Ca、Na、K、Al、Fe等金属离子不干扰钯的测定。

测定方法：把含有0~3.0微克/毫升的待测溶液的 pH 调至2，把10毫升溶液放在50毫升分液漏斗中，加入0.5毫升 $2\times 10^{-3}\text{M}$ 试剂的丙酮溶液，在室温下放置8分钟后，形成的钯络合物用10毫升氯仿振荡萃取5分钟。把氯仿层分离出来并转移到另一个50毫升的分液漏斗中，用10毫升1N氢氧化钠溶液洗涤3分钟，再把氯仿层转移到10毫升的容量瓶中，再用氯仿调至刻度，然后在430nm处对氯仿空白进行测定。

N,N-二甲基-N'-(4-对硝基苯基-5-硝基- α -噻唑基)硫脲的合成

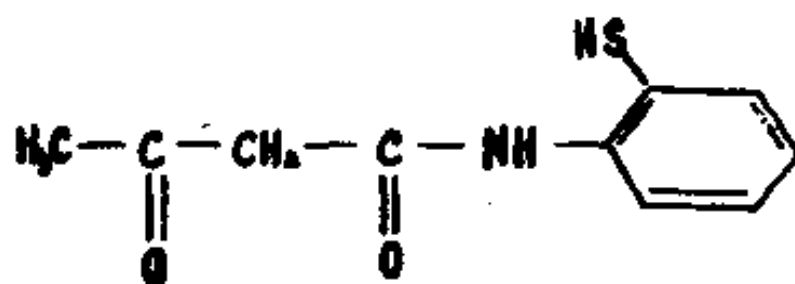
把2.4克N,N-二甲基-N'-(4-苯基-2-噻唑基)硫脲溶于15毫升浓硫酸中，然后加入1.2克发烟硝酸($d=1.52$)。搅拌2小时后把反应混和物倒到冰水中，抽滤析出的黄色沉淀。粗产物先用热的乙醇洗涤，然后把不溶物放在硅胶柱上，用丙酮-氯仿(1:9, v/v)作展开剂进行提纯，得120毫克橙色的针状物，熔点234℃(丙酮-水中重结晶)。

参考文献

Yoda R., Yamamoto Y., Murakami Y., *Mikrochimica Acta*, 2(1-2), 75(1983)。

邻巯基乙酰乙酰替苯胺

(邻巯基丁酮酰替苯胺)



o-mercaptoacetoacetanilide

在pH0.3~1.0的盐酸介质中，钯与试剂形成络合物，络合物在12小时内稳定，可被萃取入氯仿。 $\lambda_{max}=518nm$, $\epsilon=7.57 \times 10^3$ 。络合物的组成比[Pd]:[HR]=1:2。

校正曲线在0.1~11.0微克钼/毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰钼的测定： Cl^- —7000， NO_3^- 、 BO_3^{3-} —5000， SO_4^{2-} —4000， PO_4^{3-} —3000， Be(II) 、 Mg(II) 、 Ca(II) 、 Sr(II) 、 Ba(II) 、 Al(III) 、 Ga(III) 、 In(III) 、 Zn(II) 、 Ti(IV) 、 Cd(II) 、 Th(IV) —100， Te(IV) 、 Zr(IV) —70， Cr(III) 、 Mn(II) 、 Co(II) 、 Ni(II) 、 Cu(II) 、 As(III) 、 Sb(III) 、 Bi(III) 、 Se(IV) 、 Au(III) 、 V(IV) 、 Mo(VI) 、 W(VI) 、 Ce(IV) —50， Os(VIII) 、 Ir(III) 、 Rh(III) —10， Ru(III) —5。

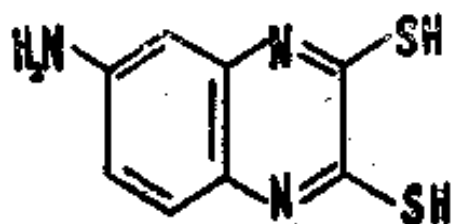
在 PO_4^{3-} 存在下，5倍量的铁不干扰测定。

测定方法 取含钼10~120微克的整分份待测溶液(1毫升)，往其中加入10毫升 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 试剂的乙醇(50%，v/v)溶液。用盐酸调节溶液的pH为0.3~1.0，用氯仿萃取二次(每次5毫升)，有机层经无水硫酸钠干燥后放入10毫升容量瓶中，加氯仿至刻度，在518nm处对试剂空白测量吸光度。

参考文献

Das A.K., Das J., Indian Journal of chemistry, 22(A), 93(1983)。

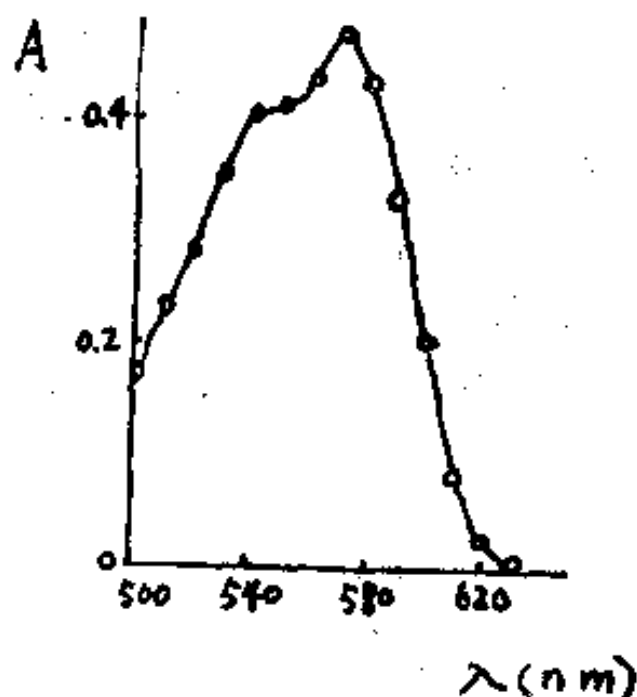
6-氨基喹啉-2,3-二硫酚



6-aminoquinoxaline-2,3-dithiol

试剂仅与钯、铂和铱形成有色的络合物，但从含有铂族金属的混和物中，可以在硫酸和过氧化氢存在下，把铱蒸出^[2]，然后在其他任何铂族金属（铈、铈或铈）的存在下测定铂或铈，也可以进行铂和钯的同时测定，方法简单且不需要加热。

试剂与钯形成络合物时， $\lambda_{max}=570\text{nm}$ ， $\epsilon=4.1\times 10^4$ ；试剂与铂形成络合物时， $\lambda_{max}=640\text{nm}$ ， $\epsilon=7.8\times 10^4$ 。试剂与钯形成络合物的吸收光谱图如下：



络合物的组成比 $[\text{Pd}] : [\text{HR}] = 1:2$ 。

下列重量倍数的共存离子不干扰钯的测定： Li(I) 、 Be(II) 、 Mg(II) 、 Zn(II) 、 Cd(II) 、 Hg(II) 、 Al(III) 、 Fe(III) 、 Th(IV) 、 U(IV) 、 Rh(III) 、 Ir(III) 、 Au(III) 、 Mn(II) 、 Ti(III) 、 Pd(II) 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ —20， Cu(II) 、 Co(II) 、 Ni(II) 、

$O_s(N) = 0.5$ 。

测定方法 在100毫升烧杯中放入含有5~20微克钼的整分份溶液, 再加入5毫升试剂的水溶液(0.05%, m/v), 并用稀盐酸调节pH至2.0, 把溶液转移到分液漏斗中, 用异戊醇萃取2次(每次5毫升), 用无水硫酸钠干燥萃取液, 将其移入校正过的10毫升容量瓶中并用异戊醇稀释至刻度。在570nm处对试剂空白测量其吸光度。

钼和铂的同时测定方法 在100毫升烧杯中放入含有5~20微克钼和3~18微克铂的整分份溶液, 加入1毫升氯化锡(Ⅱ)溶液($1.77 \times 10^{-3} M$), 在水浴上加热约5分钟, 冷却并加入5毫升试剂溶液(0.05% m/v)。用稀盐酸调节溶液的pH至0.7。把溶液转移到分液漏斗中并用异戊醇萃取二次(每次5毫升)。用无水硫酸钠干燥萃取液并用异戊醇稀释至10毫升, 然后分别在570nm和640nm处测量其吸光度。用下列公式计算钼和铂的摩尔浓度:

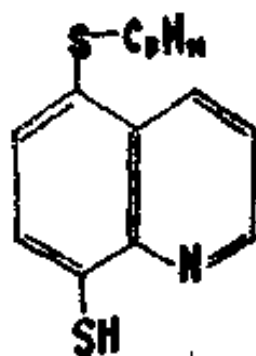
$$[Pd] \times 10^5 = 2.439 \times A_{570} - 1.582 \times A_{640} \dots \dots \dots (1)$$

$$[Pt] \times 10^5 = 1.281 \times A_{640} \dots \dots \dots (2)$$

参考文献

1. Bhaskare C.K., Pawashe R.G., Analyst, 106(1266), 1005(1981).
2. Westland A.D., Beamish F.E., Mikrochim. Acta, 625(1957).

5-S-戊基-8-巯基喹啉



5-s-amy1-8-mercaptoquinoline

蓝—绿色油状物。试剂的钠盐为含两分子结晶水的黄色结晶。

试剂于20℃时稍溶于水 (5.8×10^{-3} 克/升)，但可以任何比例与有机溶剂混溶。试剂的碱性或酸性溶液在贮存时均稳定。在弱酸介质中 (pH 3—7)，由于巯基的存在，易被氧化而生成5,5-二-S-戊基-8,8'-二喹啉基二硫化物。

电离常数： $pK_{NH^+} = 1.84$ ； $pK_{SH} = 8.01$ ； $\mu = 0.1$ ，20℃。

钯(Ⅱ)在4~8M盐酸介质中与试剂生成的络合物，其 $\lambda_{max} = 520\text{nm}$ ， $\epsilon = 1.2 \times 10^4$ ，络合物可被氯仿萃取，络合物的组成比 $[Pd]:[HR] = 1:2$ 。

校正曲线在0.5~15微克钯(Ⅱ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰钯(Ⅱ)的测定：Pt(Ⅱ)、Ag、Sb(Ⅲ)—1000，Cu(Ⅱ)、Ni、W(V)、Tl(Ⅰ)、Os(Ⅱ)—5000，Ru(Ⅱ)、Fe(Ⅱ)、As(V)—8000，Ir(Ⅲ)、Hg(Ⅱ)—10000，Fe(Ⅲ)—4000，Rh(Ⅲ)—3000，V(V)—2000，

V(V)—20, Cd—150000, Zn—50000, Mn(II)—200000, Pb—20000, In, U(VI)—25000, Bi—3000, As(III)—500, Se(VI)—100, Sn(II), Mo(VI)—1。

大量的碱金属、碱土金属和稀土元素以及Al、Cr(III)、Ti(IV)、Zr、Th、Sc、Hf, 阴离子 F^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 、 SCN^- 等均不干扰钼的测定。

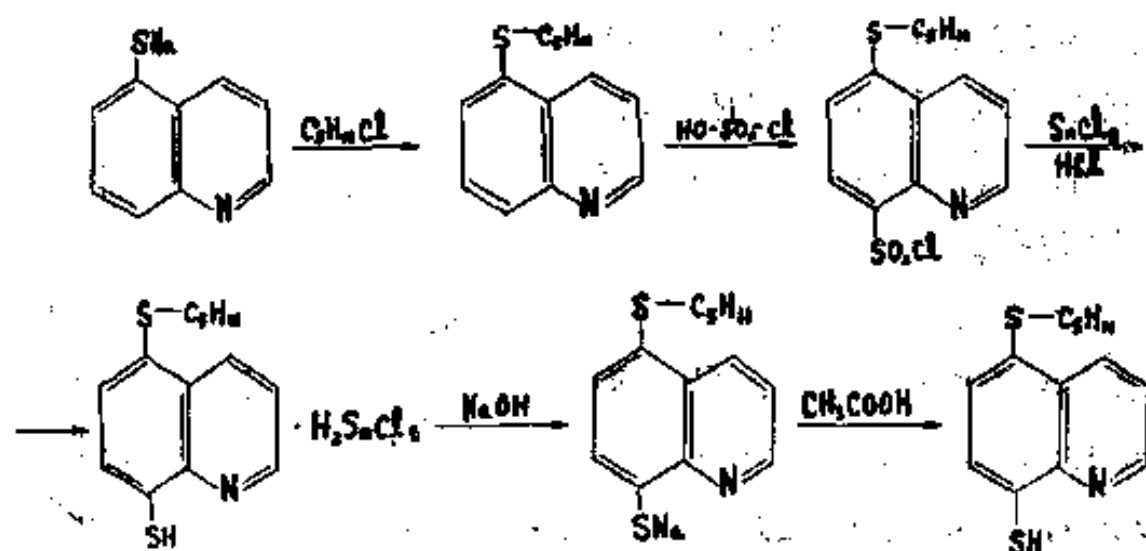
5-S-戊基-8-巯基喹啉建议用于各种样品中钼的萃取分光光度法测定。

测定方法

将样品用任何适当的方法转入溶液中, 向含有5~100微克Pd(II)的整份溶液中加入浓盐酸直至它在试液中的浓度为7 M。用10毫升5-S-戊基-8-巯基喹啉的氯仿溶液摇荡5分钟以萃取钼。分出萃取液, 过滤, 在500nm处测量吸光度。在10毫升氯仿中试剂的量应为Pd量的20—50倍。这种试剂的工作溶液是用氯仿从水溶液中萃取5-S-戊基-8-巯基喹啉钠盐来制备的。

5-S-戊基-8-巯基喹啉的合成

下面列出合成5-S-戊基-8-巯基喹啉的反应式:



在容积为200毫升的烧瓶中，将10克（0.056摩尔）5-巯基喹啉溶于100毫升乙醇的溶液用20%氢氧化钠水溶液中和至pH 9，加入3.5毫升（0.056摩尔） $C_6H_{11}Cl$ 。将混合物加热，盖上烧瓶并维持2~3小时，然后把反应混合物转入容量为1升的分液漏斗中。加入500~600毫升水，用三份乙醚或氯仿（每份30毫升）来萃取5-S-戊基喹啉。合并萃取液，用无水 Na_2SO_4 干燥。用水泵减压蒸去乙醚，得9.3克淡黄色的5-S-戊基喹啉。

在200毫升烧瓶中，将50毫升氯基磺酸用冰盐混合物很好地冷却，并慢慢滴加所制得的5-S-戊基喹啉。此时不要让反应混合物的温度超过5℃。然后将反应混合物在室温放置一昼夜。在激烈搅拌下，将混合物滴到1公升水与碎冰的混合物中，再置冰箱中维持5~7℃一夜。

从水相中分离出胶粘状的试剂，用倾析法水洗之。

将湿的5-S-戊基-8-氯磺酰基喹啉溶于100毫升浓盐酸，在搅拌下，将预先准备好的50% $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ （0.1摩尔）浓盐酸溶液加到此溶液中。此时析出的磺酰氯无色细小结晶，经过一些时间便被还原而生成深橙色的氯锡酸盐沉淀。

将制得的5-S-戊基-8-巯基喹啉的氯锡酸盐在研钵中与50毫升20%氢氧化钠溶液一起研磨直至得到黄色的糊状物。将此糊状物转入200毫升烧杯中，加入50毫升40%中性的酒石酸钠。加热混合物10分钟至氯锡酸盐完全分解（由橙黄色变为黄色），置冰箱中冷冻。用玻璃坩埚过滤试剂的钠盐沉淀，先用乙醇，再用氯仿洗涤。

制得的5-S-戊基-8-巯基喹啉钠盐溶于500毫升水中，静置数小时以析出重金属杂质，用滤纸（蓝带）过滤。在分

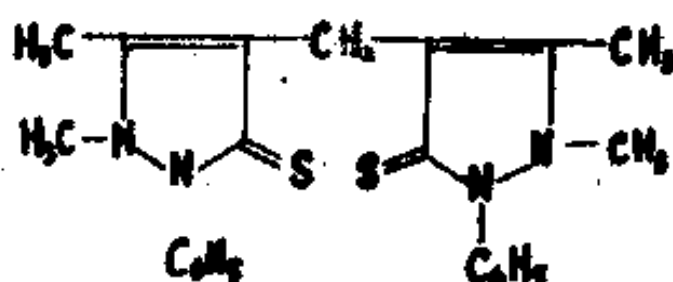
液漏斗中用三份氯仿（每份30毫升）来萃取，得到蓝色的氯仿溶液，用无水 Na_2SO_4 干燥后，在水泵减压下于水浴上微微加热蒸发。烧瓶中留下5-S-戊基-8-巯基喹啉的深绿色液体。产率39%。

为了制备5-S-戊基-8-巯基喹啉的钠盐，将3克试剂溶于30毫升乙醇中，并在搅拌下逐滴加入20%氢氧化钠溶液至反应混合物的颜色由红色变为柠檬黄色。加入5毫升水，加热至沸，并迅速过滤此热溶液。在缓慢冷却下析出5-S-戊基-8-巯基喹啉钠盐的结晶。用玻璃坩埚滤出沉淀，用乙醇及氯仿洗涤。室温干燥。

参考文献

A.с.414518 (СССР) /10. А. Банковский, Я. Э. Леейс. —Опубл. в Б. И., 1974, №17, с. 95.

二硫代安替比林甲烷



dithioantipyrinylmethane

从DMF重结晶所得的无色棱晶，熔点 $272\sim 274^\circ\text{C}$ 。

试剂易溶于DMF、氯仿、二氯乙烷、浓酸，加热时微溶于水（ 5×10^{-4} 摩尔/升）， $\lambda_{\text{max}}=288\text{nm}$ 。

质子化常数： $\text{pK}'_{\text{SH}}=0.60$ ； $\text{pK}''_{\equiv\text{N}^-}=-0.80$

钼(Ⅱ)与二硫代安替比林甲烷生成络合物, $\lambda_{\max} = 500\text{nm}$, $\epsilon = 2.9 \times 10^4$ 。络合反应是在 $2 \sim 10\text{M H}_2\text{SO}_4$ 介质中和在试剂过量5倍或更多的情况下进行的。

校正曲线在 $0.1 \sim 15$ 微克钼(Ⅱ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰钼的测定: Ni、Ti(Ⅳ)、Be、V(Ⅴ)、Mn(Ⅱ)、Al—5000, Mo(Ⅵ)、Zr、稀土、Sc—1500, Co、Cr(Ⅲ)、In、Tl(Ⅰ)、Bi、Sb(Ⅲ)—500。当溶液中加入酒石酸时, 这些元素的影响显著地减少。加入抗坏血酸时, 则可消除Fe(Ⅲ)的影响。

二硫代安替比林甲烷建议用于铁合金、矿物、电解液中钼的分光光度法测定。

铁合金中钼的测定

试 剂

1. 1:1稀盐酸 化学纯。
2. 硝酸 化学纯(密度1.4)。
3. 硫酸 化学纯(密度1.84)。
4. 6M稀硫酸 化学纯。
5. 抗坏血酸 10%溶液。
6. 酒石酸 20%溶液。

7. 二硫代安替比林甲烷, 溶于 $6\text{MH}_2\text{SO}_4$, 浓度为1毫克/毫升的溶液。

分析规程

将 $0.1 \sim 0.5$ 克的合金称样溶于盐酸中, 加入 $1 \sim 2$ 毫升硝酸以破坏碳化物, 并蒸发 $15 \sim 20$ 分钟。注入 $8 \sim 10$ 毫升浓

硫酸于残渣中，再蒸发至开始冒出 SO_2 白烟。将残渣溶于6M硫酸中，并用同样的酸稀释此溶液至50毫升。于5~25毫升（0.5~50微克钼）上述溶液中，注入3~8毫升抗坏血酸溶液，1毫升酒石酸和1.3~3.0毫升二硫代安替比林甲烷。用6M H_2SO_4 稀释至50毫升，以空白溶液为参比，在500nm处测量吸光度。检测极限为 $1.6 \times 10^{-4}\%$ 。测定的相对误差小于5.6%。

二硫代安替比林甲烷的合成

将30克（0.078摩尔）二安替比林甲烷与60毫升（0.68摩尔）三氯氧磷一起煮沸1小时。然后将所制得的反应物料在20~30℃时滴加至300克 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于150毫升40%氢氧化钠的溶液中去，在沸水浴上加热15分钟。过滤沉淀，在滤器上用200毫升热（40℃）水洗涤。风干的二硫代安替比林甲烷的产量为32克（理论产率的98%），熔点272~274℃。

参考文献

1. А. с. № 558865 (СССР) / А. В. Долгорев. — Оpubл. в Б. И. 1977, № 19, с. 53.
2. Долгорев А. В., Лысак Я. Г., Зибарова Ю. Ф. Новые методы контроля материалов на остаточные элементы и микропримеси, М.: МДН-ТП, 1975, с. 65—69.
3. Долгорев А. В. — Заводская лаборатория, 44(2), 146(1978).
4. Долгорев А. В., Лысак Я. Г., Зибарова Ю. Ф. — В кн.: Применение производных пиразо-

лона в аналитической химии. Пермь, Изд-во ПГУ, 1977, с. 8—15.

5. Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г., Новые органические реагенты в анализе благородных металлов, М., "Металлургия", 1981, с. 3.

绕丹宁偶氮氯磺酚

试剂的结构式、性质和合成方法见第二章。

钯与绕丹宁偶氮氯磺酚生成紫红色络合物, λ_{max} —530nm, $\epsilon=1.2 \times 10^5$ 。在 9 M H_3PO_4 + 0.5 M HCl 混合酸中和 50 倍量的试剂存在下, 络合反应进行 2 小时。络合物组成比 $[Pd]:[HR]=1:2$ 。

校正曲线在 5~25 微克钯/25 毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰钯的光度法测定: Fe(II), Fe(III), Ni, V(V), Zn, Sn(II)—1000, Mo(VI)—400, Co(II), Pb, Rb(II), Nb—100, Cu(II), Th, Zr—10, Pt(IV), Pt(II), Au(III), Ru(II)—1。

不干扰测定的络合剂允许量为: EDTA、抗坏血酸和柠檬酸—1000, 草酸和磺基水杨酸—100, 以及 SO_4^{2-} —1000, NO_3^- —10, F^- —100。

绕丹宁偶氮氯磺酚用于催化剂、电解液^[4]和矿物中钯的分光光度法测定。

催化剂中钯的测定

1. 盐酸, 化学纯 (密度 1.19)。

2. 硝酸 化学纯(密度1.4)。
3. 王水。
4. 氢氟酸 分析纯(密度1.128)。
5. 磷酸 化学纯(密度1.7)。
6. 新制备的绕丹宁偶氮氯磺酚1%水溶液。

分析规程

当催化剂中钨的含量为0.5—1%时,称取0.1克试样,称准至0.0001克,将试样置于氟塑料皿中,用2毫升水使之润湿,添加5毫升硝酸、5毫升氢氟酸,在有封闭式电热丝的小电炉上加热至称样溶解并得到湿润的盐。往残留物添加5毫升水、5毫升硝酸并蒸干之。重复此操作三次。往干渣添加5毫升王水,再将混合物蒸干。为了使钨转变为氯化物,用5毫升盐酸处理干渣,蒸发至干。然后向皿中的残渣加入100毫升盐酸,加热混合物至完全溶解。

将溶液全部转入50毫升容量瓶中,加水至刻度。

测定钨时,将含有5~25微克钨的整份溶液移入25毫升容量瓶中,添加16毫升磷酸,0.8毫升盐酸和2.5毫升绕丹宁偶氮氯磺酚的溶液,用水稀释至刻度。2小时后在分光光度计上,以空白溶液作参比,在530nm处用 $l=1\text{cm}$ 的比色皿测量络合物的吸光度。空白溶液应用分析样品同样的方法来配制,只是不含有钨。测定的灵敏度为0.2微克钨/毫升。方法的相对误差不大于2%。

同样的方法可测定镀钨槽中钨的含量。

参考文献

1. Басаргин Н. Н., Звинна И. А., Розовский

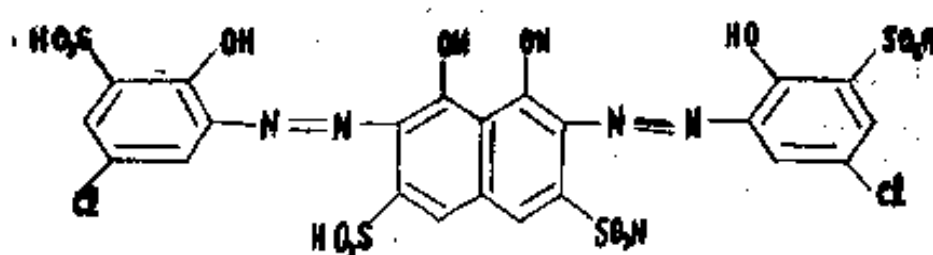
Ю. Г., В кн.: Теоретические и практические вопросы применения органических реагентов в анализе минеральных объектов. М.: Наука, 1976, с. 42—51.

2. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Сычкова В. А., Никольская Н. Н., Ежкова З.А., Методы химического анализа горных пород и минералов М.: Наука, 1973, с.10—15.

3. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Сычкова В. А., Слюняев П. И., Заводская лаборатория, 39(1), 3 (1973).

4. Басаргин, Н. Н., Розовский Ю. Г., Малинина И. В., В кн.: Теоретические и практические вопросы применения органических реагентов в анализе минеральных объектов. М.: Наука, 1976, с. 125—131.

氯磺酚S



sulfochlorophenol S

黑色结晶状粉末，略溶于水及有机溶剂，易溶于碱性溶液中。水溶液可长期稳定。其中性溶液呈紫色，碱性溶液呈

蓝色。在浓硫酸中呈绿色。

在酸性介质中，钼与氯磺酚S形成蓝色的络合物。 $\lambda_{max}=643nm$, $\epsilon=4.2 \times 10^4$ 。络合物的组成比 $[Pd]:[HR]=1:1$ 。

校正曲线在0~64微克钼/25毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰钼的测定： Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} —3000， F^- 、 $C_4H_4O_6^{2-}$ —1000， $Pt(IV)$ —200， $Be(II)$ 、 $Ca(II)$ 、 $Cd(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Mg(II)$ 、 $Mn(II)$ 、 $Pb(II)$ 、 $Sr(II)$ 、 $Tl(I)$ 、 $Zn(II)$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 $C_6H_5O_7^{3-}$ —100， $La(III)$ —50。

$Al(III)$ 、 $Au(III)$ 、 $Ba(II)$ 、 $Bi(III)$ 、 $Ce(III, IV)$ 、 $Cr(III)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Ga(III)$ 、 $Hg(II)$ 、 $In(III)$ 、 $Mo(VI)$ 、 $Nb(III)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Ti(IV)$ 、 $Th(IV)$ 、 $V(IV, V)$ 、 $W(VI)$ 、 $Y(III)$ 、 $Zr(IV)$ 、EDTA干扰测定。

测定方法 把含有少于64微克钼的样品溶液放入25毫升容量瓶中，加入10毫升 $2 \times 10^{-4}M$ 试剂的水溶液，1毫升0.25M的高氯酸和1毫升2.5M的高氯酸钠溶液，用约20毫升的蒸馏水稀释，把容量瓶放在沸水浴上加热5分钟，冷至室温，用水稀释至刻度，在643nm处对试剂空白测量其吸光度。

参考文献

石仓文子, Bunseki kagaku, 31(12), 722(1982)。

9.



1. *Chlorophyll a* and *Chlorophyll b* (mg/g)

11



红色

紫色

77

守线性关系。

测定 $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 的钇(Ⅲ)时, 下列重量(微克)离子不干扰钇的测定, $\text{Ca(Ⅱ)}-160$, $\text{La(Ⅲ)}-222$, $\text{Nd(Ⅲ)}-231$, Al(Ⅲ) 、 $\text{Mg(Ⅱ)}-194$, Pd(Ⅱ) 、 $\text{Fe(Ⅲ)}-240$, Ba(Ⅱ) 、 $\text{Cr(VI)}-247$, $\text{Mn(VII)}-308$, $\text{Cu(Ⅱ)}-356$, $\text{Cd(Ⅱ)}-404$, $\text{Ru(Ⅲ)}-485$, $\text{Rh(Ⅲ)}-205$, $\text{Os(VI)}-418$, $\text{Ir(Ⅲ)}-407$, $\text{Pt(IV)}-430$, NO_3^- , Cl^- , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , BO_3^{3-} —大量, 但 Zr(IV) 、 V(V) 、 Ta(V) 和 ClO_4^- 干扰严重。

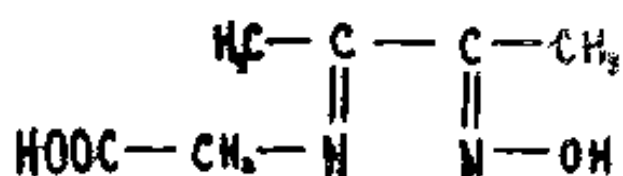
本法的特点是灵敏度高, 铂族其它元素与试剂不发生显色反应, 只有钇与铈形成有色络合物, 但铈的络合物不稳定。建议用于铂族元素存在时微量钇的分光光度法测定。

测定方法 分别配制 $4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 的氯化钇溶液, $4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 的试剂溶液和 $4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 的CPB溶液。往25毫升容量瓶中小心地加入5.0毫升试剂溶液, 5.0毫升CPB溶液和0.5—4.0毫升氯化钇溶液。加入3.0毫升0.2M的醋酸盐缓冲溶液调节混和液的pH为5.6。再加入重蒸馏水至刻度。先振荡后让混和液静置60分钟。校验pH值并在650nm测量其吸光度。

参考文献

Kant R., Prakash O., Kumar S., Mashran S. P., Microchemical Journal, 28, 55(1983).

丁二酮-2,3单肟乙酸亚胺



biacetyl monoxime glycinimine

白色晶体，略溶于水，易溶于乙醇和丙酮。熔点234—235℃。

在pH0.5~5.5时，试剂可定量沉淀钯(Ⅰ)，生成黄色络合物，其组成为 $\text{Pd}(\text{C}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_9)_2$ ，在110~120°烘干后，可进行重量测定。络合物萃取不完全，钯浓度高时，沉淀集聚在水—氯仿交界处，但可用苯熔融技术达到定量萃取的目的。萃取液的 $\lambda_{\text{max}} = 375 \sim 380 \text{ nm}$ ， $\epsilon = 2.1 \times 10^3$ 。

校正曲线在0~90微克钯/毫升氯仿萃取液的浓度范围内遵守线性关系。

在pH1.5介质中进行分析时，下列摩尔倍数的离子不干扰钯(Ⅰ)的萃取—光度法测定： Cl^- 、 F^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、EDTA、柠檬酸根、酒石酸根—>10000， $\text{Hg}(\text{Ⅱ})$ 、 $\text{Pb}(\text{Ⅰ})$ 、 $\text{As}(\text{Ⅲ})$ 、 $\text{Cd}(\text{Ⅰ})$ 、 $\text{Al}(\text{Ⅲ})$ 、 $\text{Zn}(\text{Ⅱ})$ 、 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 、 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 、 $\text{Fe}(\text{Ⅲ})$ 、 $\text{Mn}(\text{Ⅱ})$ 、 $\text{Ba}(\text{Ⅱ})$ 、 $\text{Ca}(\text{Ⅱ})$ 、 $\text{Mg}(\text{Ⅱ})$ 、 $\text{Cr}(\text{Ⅲ})$ —300， $\text{Ag}(\text{Ⅰ})$ 、 $\text{Au}(\text{Ⅲ})$ 、 $\text{Pt}(\text{Ⅳ})$ 、 $\text{Rh}(\text{Ⅲ})$ 、 $\text{Os}(\text{Ⅷ})$ 、 $\text{Ir}(\text{Ⅲ})$ —25。镍(Ⅱ)也能被萃取，但需在pH5.0~11.2的介质中，所以不干扰钯(Ⅰ)的测定。

试剂建议用于重量法或萃取分光光度法测定加氢催化

剂，补齿或装饰合金中的钯，以及用于钯与金、铂、银、铜及锌的分离。本试剂比二甲基乙二肼具有更好的选择性，可以在Pt、Rh、Ir、Au、Ni存在下测定钯。

测定方法 往装有钯样品溶液的紧塞锥形烧瓶中，加入0.05M试剂的乙醇—水(1:1)溶液2.5毫升并调节pH至合适的值，稀释至25~30毫升，摇匀，在约60℃水浴上加热，加入2克萘并在90℃水浴上加热混和物直至萘熔融。激烈振荡直至萘形成微小晶体固化并让其冷至室温。重新加热使微小晶体慢慢熔化，然后让其生长以形成较大块的沉淀，冷至室温。在滤纸上收集析出的固体，用水洗涤，再用干燥的滤纸吸去水分，固体置于空气中干燥。在10毫升容量瓶中用氯仿溶解固体并稀释到刻度。用 $l=1\text{cm}$ 比色皿在380nm处对试剂空白测量其吸光度。

丁二酮-2,3单肼乙酸亚胺的合成

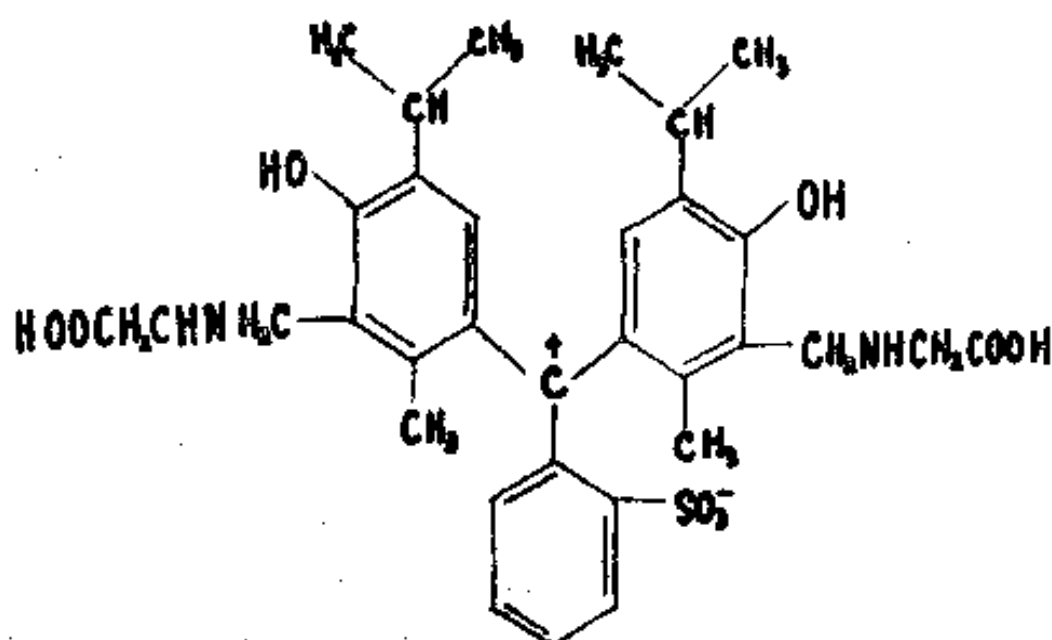
等摩尔的丁二酮-2,3单肼和氨基乙酸在沸水浴上加热3小时。粗产物用乙醇重结晶直至熔点(234—235℃)恒定。

参考文献

Riyazuddin P., Talanta, 29, 1122(1982)。

氨基乙酸百里酚蓝

(3,3'-双(N-羧基甲基氨基甲基)百里酚蓝)



glycinethymol blue

3,3'-bis(N-carboxymethylaminomethyl)thymol blue

无定形粉末,深蓝色,易溶于乙醇及碱溶液,略溶于水。

在pH为1.68的四草酸盐缓冲溶液介质中,钯(Ⅱ)与氨基乙酸百里酚蓝生成络合物,其 $\lambda_{max}=520nm$, $\epsilon=7.8\times 10^3$ 。络合物的组成比 $[Pd]:[HR]=1:1$ 。

校正曲线在0~20微克钯(Ⅱ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

在四草酸盐缓冲溶液介质中,Pt(Ⅱ)、Rh(Ⅲ)、Ir(Ⅲ)、Ru(Ⅵ)、Cu(Ⅱ)、Ni、Co、Fe(Ⅲ)不干扰Pd(Ⅱ)的测定。

氨基乙酸百里酚蓝建议用于纯铂族金属及其化合物中小量钯的分光光度法测定。

氯铂酸中钯的测定

试 剂

1. 盐酸 化学纯(密度1.19)。

2. 盐酸 化学纯(0.1M)。

3. 王水。

4. 氨基乙酸百里酚蓝溶液, 溶解0.2368克(4×10^{-4} M)试剂于1升pH为1.68的标准四草酸盐缓冲溶液配制而成。

分析规程

在100毫升容量瓶中将1克氯铂酸试剂的称样溶于50毫升0.1M盐酸中, 并加入同样的酸至刻度。

加入20毫升 4×10^{-4} M的试剂溶液于5毫升试液中, 仔细地将溶液混和, 以空白溶液为参比, 在520nm处测量吸光度。按校正曲线确定钯的含量。

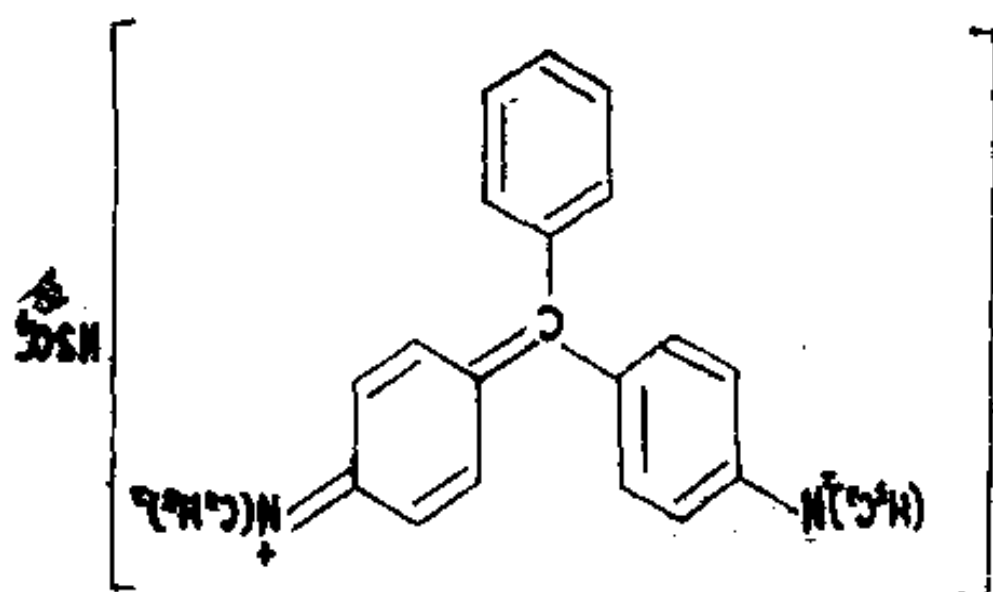
当测定纯度为99.993%的金属铂中的钯时, 将1克称样溶于王水中, 与浓盐酸一起蒸干两次, 在100毫升容量瓶中将残渣溶于0.1M盐酸中, 然后按前述方法测定钯。

测定钯(I)的灵敏度为 $2 \times 10^{-4}\%$ 。方法的相对误差为 $\pm 5\%$ 。

参考文献

1. Бабкина Т.А., Ригин В.Н., ЖАХ, 31(11), 2265(1976).
2. А.с. 581423 (СССР) В.Н. Ригин, Н.М. Симкин, Опубл. в Б.И., 1977, № 43, с. 113.

亮 绿



Brilliant green(BG)

碱性染料，通常是酸性硫酸盐，为细小发光的金色结晶，溶于水或醇带绿色。

在0.06~0.18M硫酸介质中，当硫氰酸根离子浓度为0.008M，亮绿浓度为 1.7×10^{-5} M时，钯(Ⅱ)形成可被甲苯等有机溶剂萃取的蓝紫色离子缔合物，其 $\lambda_{max}=597\text{nm}$ 。水相需放置10分钟以上方便反应完全。缔合物的组成比 $[\text{Pd(Ⅱ)}]:[\text{BG}]:[\text{CNS}^-]=1:1:3$ 。

校正曲线在0.02~1.80微克钯(Ⅱ)/毫升浓度范围内遵守线性关系。检出极限为0.02微克/毫升。

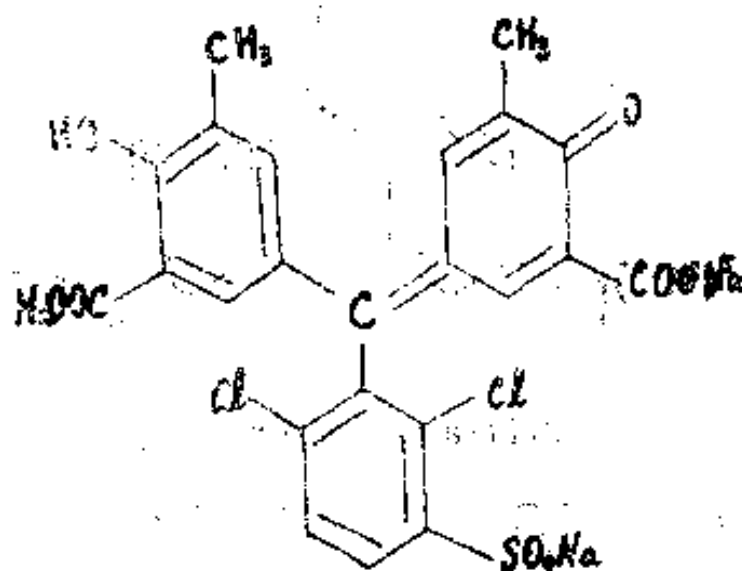
等摩尔量的铂、铈、钨、钼，500倍摩尔量的铁、钴、镍、钒、铜和锡不干扰钯的测定。

亮绿建议用于萃取分光光度法测定微量钯。

参考文献

Хваткова Э.М., Шпет М.А., Головина В.В., ЖАХ, 36(12), 2367(1981).

铬天菁 S



Chrome Azurol S (CAS)

棕色粉末，溶于水为棕黄色溶液，在醇中溶解度较水中的溶解度为小，呈红棕色。

在pH6.1~6.2时，铍—CAS—ZcPh*形成蓝绿色络合物， $\lambda_{max}=650\text{nm}$ ， $\epsilon=6.5 \times 10^4$ ；络合物在30分钟内完全形成，在160分钟内吸光度稳定，24小时后吸光度降低8%。络合物的组成比 $[\text{Pd}]:[\text{CAS}]:[\text{ZcPh}]=1:1:2$ 。

校正曲线在0~24微克铍/25毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的基离子不干扰铍的测定：
Ca(I)—12, Mg(II)、Mn(II)++6, NO_3^- 、 SO_4^{2-} —3。

*氯化苄基十四烷基二甲基铵， $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NCl}$ 。

Fe(Ⅱ)、Al(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)严重干扰测定,可加入KF消除Fe(Ⅱ)的干扰。

铬天菁S被建议用于钯石棉催化剂中钯的测定。

试 剂

钯(Ⅱ)储备液1毫克/毫升 称取PdCl₂0.1627克,用少量水溶解,移入100毫升容量瓶中,加1毫升1:1HCl以防止水解,稀释至刻度。工作用Pd²⁺标准液为 9.4×10^{-5} M。

CAS水溶液 3.99×10^{-3} M。

ZePh水溶液 1.43×10^{-2} M。

缓冲液 0.2009M HCl和0.2518M NaAc按7:240的比例混匀,其pH值为6.18。

KF水溶液 10%。

分析规程

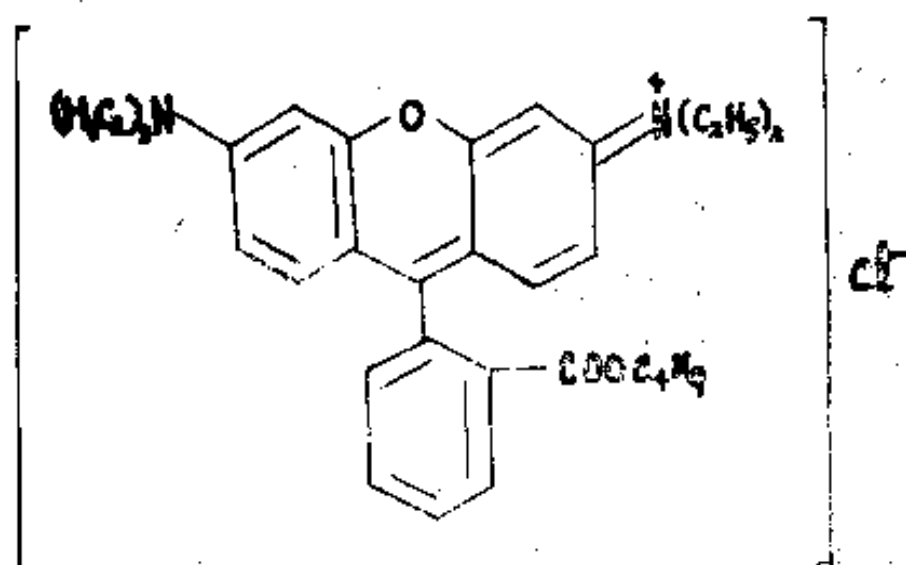
准确称取钯石棉样品0.6克于250毫升烧杯中,加1:1盐酸50毫升,微火煮沸60分钟,然后加浓硝酸2毫升,再煮沸40分钟,冷却后过滤,并用1% HCl洗涤数次,直到沉淀变为白色为止,将滤液加热,蒸发近干,然后用少许水溶解(不能蒸得太干,防止生成氧化物而不溶于水)。然后移入150毫升容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度。

移取上述溶液10毫升于250毫升容量瓶中,加1:1盐酸5滴以防止水解,然后加水稀释至刻度,取此溶液1毫升,加到25毫升比色管中,加KF5毫升、CAS 0.5毫升、ZePh1毫升、缓冲液5毫升,加水至刻度,混匀,放置30分钟,用1—1cm比色皿,在650nm处测量吸光度,按校正曲线确定钯的含量。

参考文献

黄德江, 郭瑾, 中国化学会第二届多元络合物光度分析法学术会议论文集(1984年, 山东济南), 第二卷, B54。

丁基罗丹 B



Butyl Rhodamine B

丁基罗丹明B的盐酸盐及硝酸盐为暗紫红色晶体, 均溶于水、乙醇和丙酮而不溶于苯和甲苯。在20℃时, 100毫升水中溶解1.87克盐酸盐或1.37克硝酸盐。丁基罗丹明B的盐酸盐及硝酸盐水溶液呈深玫瑰色。

在pH2.4时, 钼(Ⅱ)—碘化钾—丁基罗丹明B—阿拉伯胶—Triton X-100呈缔合显色反应, $\lambda_{max}=610\text{nm}$, $\epsilon=1.4 \times 10^6$ 。

校正曲线在4~56纳克钼/毫升的浓度范围内遵守线性关系。但方法稳定性不够好, 实验精密度较差。

下列重量倍数的共存离子不干扰钯的测定(相对误差 $\pm 5\%$): Ni(II) —6000, Br^- —4000, Ca(II) 、 F^- 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ —2000, Mg(II) —1500, Al(III) 、 V(V) 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ —1000, Co(II) —400, Zn(II) —200, Fe(III) —15, Ir(IV) —8, Rh(III) —5, Pt(IV) —3;
(相对误差 $\pm 10\%$ 以内): Os(VIII) —3, Pb —1;
(相对误差 $\pm 10\%$ 以上): SCN^- —50, Au(III) 、 Ag(I) 、 Cu(I) —1。

丁基罗丹明B被建议用于硫化铜镍矿中钯的测定。

试 剂

1. 钯标准溶液 准确称取0.125克金属钯,用王水溶解后,赶尽硝酸,最后用1:1盐酸稀释至250毫升。使用前先用1:1盐酸稀释成50微克/毫升,再进一步用去离子水稀释成1.00微克/毫升。

2. 碘化钾—抗坏血酸溶液 称取10克碘化钾(分析纯)和1克抗坏血酸(分析纯),用去离子水溶解并稀释至100毫升。

3. 阿拉伯胶溶液 0.2%水溶液。

4. Triton X-100溶液 0.1%水溶液。

5. 丁基罗丹明B 0.1%水溶液。

分析规程

准确称取矿样5.00克4份,在马弗炉中烘4小时(650°C)。用1:1王水溶解样品,再加入盐酸以驱赶硝酸,最后用1N盐酸稀释。将溶液通过巯基棉以分离铜。再将巯基棉置于小试

管中，加入2.5毫升浓盐酸和0.3毫升1:1硝酸，沸水浴5分钟洗脱钼(I)。取出清液后，再将巯基棉残渣用5毫升1:1盐酸+0.2毫升1:1硝酸重复洗脱二次，合并洗脱液，蒸至近干后加入1:1盐酸继续蒸发以驱赶硝酸，然后移取1.0毫升试液，置于25毫升比色管中，顺序加入2.5毫升碘化钾—抗坏血酸溶液、2毫升0.2%阿拉伯胶溶液和4.5毫升0.1% Triton X—100溶液，最后加入2.5毫升0.1%丁基罗丹明B，以二次去离子水稀释至刻度，混合均匀，放置50分钟后，用1=1cm比色皿，在610nm处测量吸光度，按校正曲线确定钼的含量。

丁基罗丹明B的合成

将50克罗丹明B盐酸盐溶于200毫升水中，在沸水浴上加热，过滤暗玫瑰色的溶液。将25克氢氧化钠溶于100毫升水中的溶液在搅拌下缓慢地加入到上述滤液中。在布氏漏斗上，从热溶液中过滤析出的罗丹明B钠盐沉淀，在空气中干燥。

把30克完全干燥的罗丹明B钠盐放在圆底烧瓶中，倒入54毫升正丁基溴和200毫升丁醇，在120℃油浴上，在装有迴流冷凝管的烧瓶中加热10~12小时，冷却后把反应混合物转移到瓷蒸发皿中，在水浴上蒸发除去过量的正丁基溴及丁醇。

丁基罗丹明B经盐酸或硝酸处理则得其盐酸盐或硝酸盐。

参考文献

1. 慈云祥、汪安，中国化学会第二届多元络合物光度分析讨论会论文集(1984年，山东济南)，第一卷A—3。
2. 张帆、樊祺泉、安镜如，无机分析用新有机试剂的合成，海洋出版社，1985，465页。

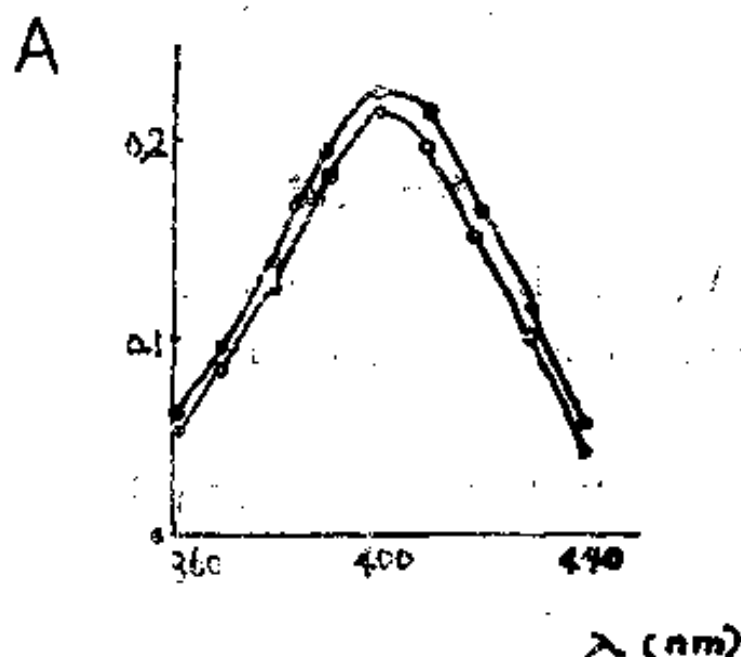
对氯苯甲酰丙酮肟(I)

对溴苯甲酰丙酮肟(II)

试剂的结构式和合成方法见第一章。

在pH3.5时, 钯与两种试剂瞬间均生成黄色的络合物, 络合物的颜色在36小时内稳定。络合物可被氯仿萃取。 $\lambda_{\text{max}} = 400\text{nm}$, $\epsilon_{\text{I}} = 8.3 \times 10^3$; $\epsilon_{\text{II}} = 9.3 \times 10^3$ 。络合物的组成比均为 $[\text{Pd}]:[\text{HR}] = 1:2$ 。 $K_{\text{不稳 I}} = 1.02 \times 10^{-10}$ $K_{\text{不稳 II}} = 1.46 \times 10^{-10}$ 。

其吸收光谱图如下:



氯仿萃取的Pd-试剂络合物的吸收光谱图

① -O-O- Pd与试剂 I 的吸收光谱

② - - - Pd与试剂 II 的吸收光谱

校正曲线在10~100微克钯/10毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列离子(毫克)的共存离子不干扰钯的测定: Co(II) 、

Ni, Cu, Pd, Zn, Cd, Hg, La(Ⅲ), Sc, Al, Cr(Ⅲ), Au(Ⅲ), Se(Ⅳ), W(Ⅵ), Cr(Ⅵ), U(Ⅵ), Re(Ⅶ), Cl⁻, Br⁻, F⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, 柠檬酸盐、酒石酸盐—5, Ir(Ⅲ), V(Ⅴ), Os(Ⅷ)—2.5, Mn, Ga(Ⅲ), Ce(Ⅳ), Mo(Ⅵ)—0.5, Th—1, Fe(Ⅲ), Ru, Pt(Ⅳ)—0.1。

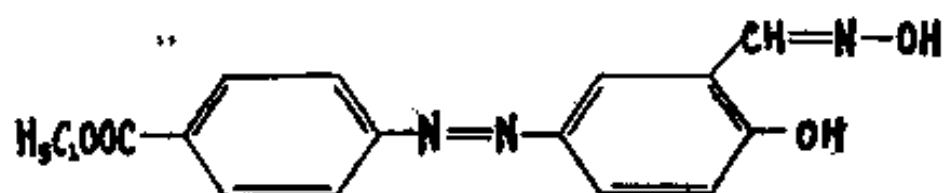
Zr(Ⅳ), Te(Ⅳ), Sn(Ⅱ), EDTA, SCN⁻, 抗坏血酸盐和草酸盐干扰测定。

测定方法 于含有10~100微克钼的20毫升试液中, 加入2毫升0.1%的试剂(I或Ⅱ)乙醇溶液, 并用稀NaOH/HCl调节溶液pH至3.5。把溶液移入100毫升分液漏斗中, 用10毫升的氯仿萃取90秒钟, 收集有机相, 以同法制备的试剂空白溶液为参比在400nm处测量黄色萃取液的吸光度, 用校正曲线图计算钼的含量。

参考文献

Yeole V.V., Langade A.D., Shinde V.M., Mikrochimica Acta, (1—2): 117(1980Ⅰ)。

5-(4-乙酯基苯基偶氮基)水杨醛肟



5-(4-carbethoxy phenylazo)-salicylaldoxime

黄色结晶, 熔点250℃; $\lambda_{max}^{HR} = 363\text{nm}$, $\epsilon_{HR} = 2.22 \times 10^4$ 。

试剂不溶于水, 可溶于浓酸、碱、氯仿、丙酮、乙腈、

乙醇及其它有机溶剂。

电离常数: $pK_{OH}=7.99$ 。

在 $pH3.0\sim6.8$ 时, 钯(Ⅱ)与试剂生成可被异戊醇萃取的络合物, $\lambda_{max}=440nm$, $\epsilon=2.0\times10^4$ 。在试剂过量5倍和在15分钟内加热溶液至 $60^\circ C$ 的情况下进行络合反应。络合物的组成比 $[Pd]:[HR]=1:1$ 。

校正曲线在 $0.85\sim8.5$ 微克钯(Ⅱ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰钯(Ⅱ)的测定, $Mn(Ⅱ)$ 、 Zn 、 Pb 、 $Bi(Ⅲ)$ 、 Al 、 $Cr(Ⅲ)$ 、 $V(V)$ 、 $Mo(VI)$ 、 $W(VI)$ 、 $In-200$ 、 $Pt(Ⅱ)$ 、 $Ru(VI)$ 、 $Os(VI)$ 、 $Au-2$ 。碱金属和碱土金属以及酒石酸、氟化物、磷酸盐、乙酸盐及氯化物不干扰钯的测定。

$Ti(IV)$ 、 $Cu(Ⅱ)$ 、 $Ge(IV)$ 、EDTA、草酸和柠檬酸干扰 $Pd(Ⅱ)$ 的测定。

5-(4-乙酯基苯基偶氮基)-水杨醛肟建议用于萃取光度法测定催化剂及含银、镍、钴的合金中的钯。

合金中钯的测定

试剂

1. 盐酸: 化学纯(密度 1.19)。
2. 1:1稀硝酸: 化学纯。
3. $pH3.5$ 的乙酸缓冲溶液。
4. 试剂的异戊醇溶液: 浓度为 $1\times10^{-3}M$ 。

分析规程

将 0.1 克合金称样置于 50 毫升的耐热烧杯中, 加入 5 毫升

硝酸(1:1), 30毫升水, 在砂浴上加热。然后在不断搅拌下滴加盐酸使银沉淀出来, 直至沉淀上面的溶液变为澄清。将所制得的含有氯化银沉淀的溶液煮沸, 冷却, 并转入200毫升的容量瓶中, 加入蒸馏水至刻度。放置至沉淀完全凝聚。

吸取5毫升透明溶液, 用乙酸缓冲溶液调至pH为3.5, 然后转入分液漏斗中, 加入5毫升试剂的异戊醇溶液于上述试液中, 振荡5分钟, 分出萃取液, 在60℃加热15分钟, 以空白溶液为参比, 在440nm处测量萃取液的吸光度, 按校正曲线确定钡的含量。

相对误差 $\pm 4.3\%$ 。

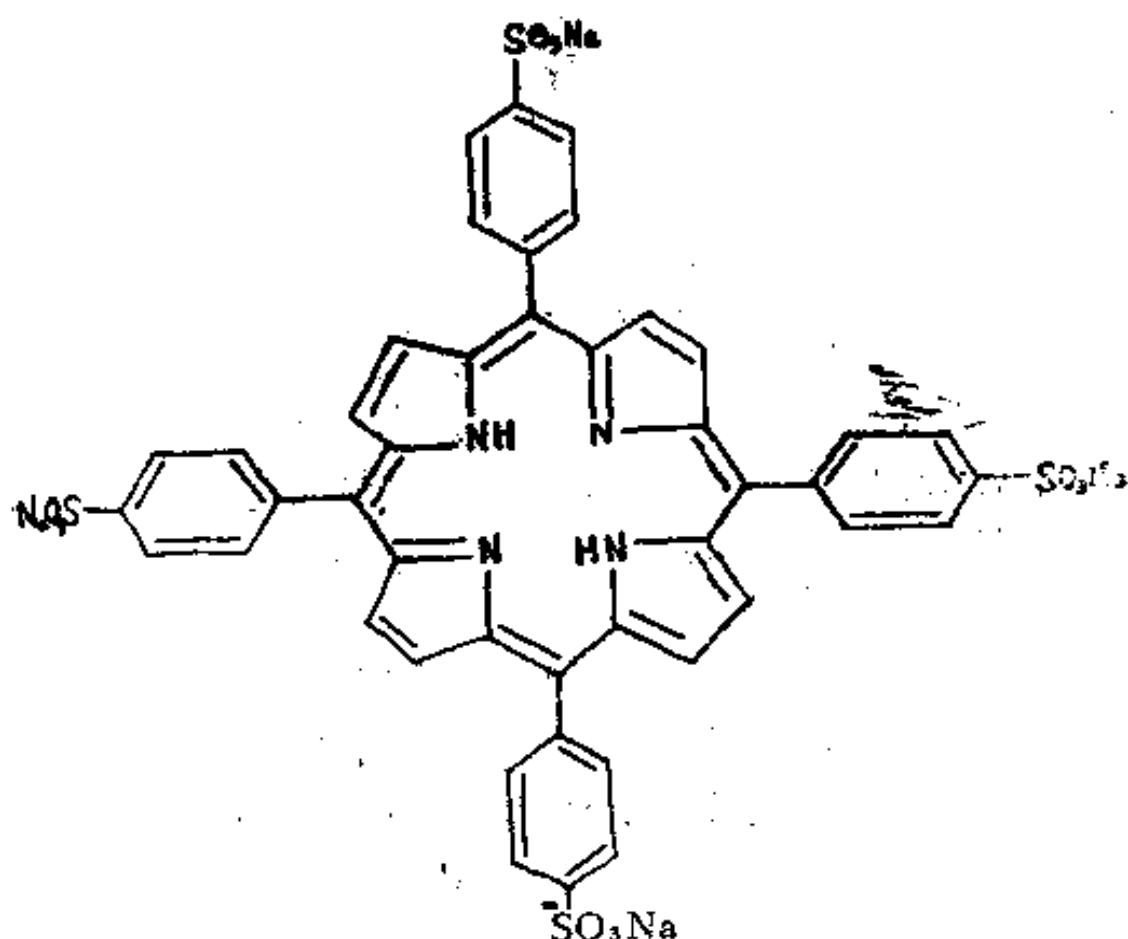
参考文献

1. Применение органических реагентов в аналитической химии, К.Н. Багдасаров, О.Д. Кашпарова, Л.Н. Геккер, О.Е. Щелепин, Новочеркасск, Изд-во НПИ, 1974, с.64—71.

2. Геккер Л.Н., Кашпарова О.Д., физико-химические методы контроля производства, Ростов-на-Дону, Изд-во РГУ, 1975, с.9.

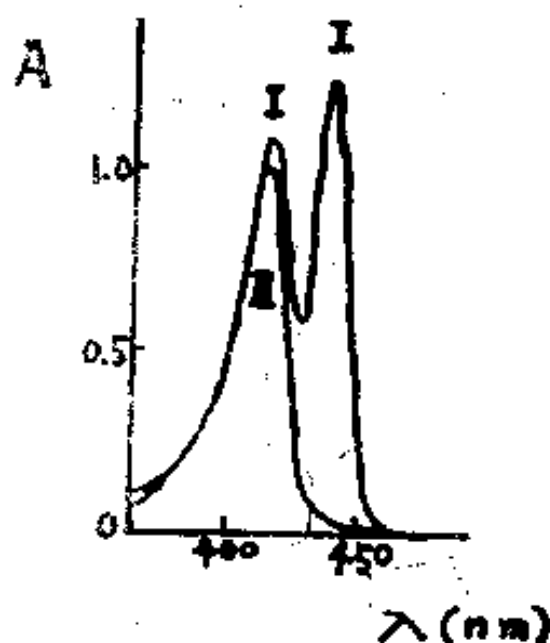
3. Кашпарова О.Д., Геккер Л.Н., Багдасаров К.Н. Новые методы контроля материалов на остаточные элементы и микропримеси. М.: МДНТП, 1975, с.111—114.

meso—四(对—磺基苯基)卟吩, 四钠盐



meso-tetra(p-sulfo phenyl)porphyrin, tetra sodium salt (TPPS₄)

钯(Ⅱ)与TPPS₄形成的络合物, 其 $\lambda_{max} = 412\text{nm}$, $\epsilon = 2.2 \times 10^5$ 。络合物吸收光谱的吸收峰和试剂分子的重叠(见下图)。



I. 试剂过量, $[Pd] = 3.7 \times 10^{-6} M$, $[TPPS_4] = 6 \times 10^{-6} M$.

II. 钯过量, $[TPPS_4] = 3.5 \times 10^{-6} M$, $[Pd] = 1.1 \times 10^{-5} M$.

$l = 1$ 厘米。

但钯(II)的TPPS₄络合物一经生成后非常稳定,可在生成络合物后加入氯乙酸调节pH约为2.5,此时试剂分子转化为H₂R²⁺,其吸收峰位于434nm。这样可以在412nm进行钯的光度测定。络合反应,在沸水中加热10~15分钟,即可定量进行。

校正曲线在0~0.3微克钯(II)/毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的离子不干扰钯(II)的测定: Mg、Ca、Ni、Co(II)、Cd、Pb(II)、Cr(III)、Pt(IV)—20, Fe(II)、Ti(IV)、Mn(II)、Al(III)、Zn(II)—0.2。Cu(II)严重干扰。

meso-四(对-磺基苯基)吡吩建议用于微量钯的分光光度测定,为当前灵敏度较高的测定钯的分光光度方法。

测定方法 取钯(II)试液置于25毫升容量瓶中,加入pH

4.5的醋酸—醋酸钠缓冲溶液1毫升，加入水约10毫升，加入 10^{-4} MTPPS₄水溶液3毫升。在沸水浴中加热15分钟，冷却后，加入1M氯乙酸1.5毫升，以水稀释至刻度。在412nm处对试剂空白测定吸光度。

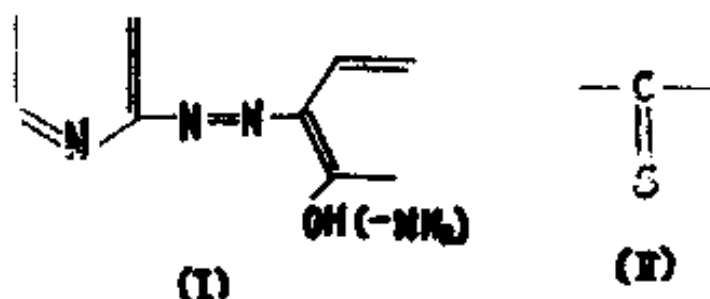
参考文献

赵志杰、童沈阳，分析化学，9(3)，322(1981)。

第四章 银

银的光度分析化学，近年来有新的进度，发现了一些新的灵敏的并有实际应用价值的显色反应。

含有分析功能团(I)的吡啶偶氮苯酚类化合物



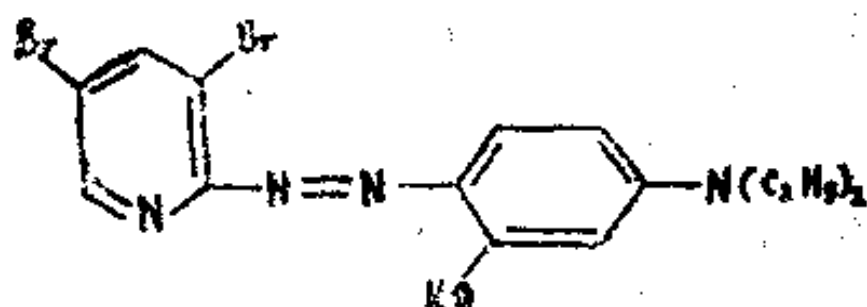
如PAR、PAN，前数年已知它们是微量银测定的良好显色剂。近年来，我国学者又大量研究了许多新的衍生物作为光度测定银的试剂，取得很好的成果，其中尤以3,5-diBr-PADAP为佳。在阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠存在下，反应灵敏度高，选择性好，如使用EDTA为掩蔽剂，则本试剂测定银具有特效性。

含硫的一些化合物也是光度测定银的良好的有机试剂。近来研究成功的4,4'-双(二乙氨基)二苯基甲硫酮，较其二甲氨基衍生物灵敏度为高，选择性也好。它们的结构中含有分析功能团(I)，是目前有实际应用价值的灵敏度最高的显色剂， $\epsilon = 1.27 \times 10^5$ 。

其余的一些有机试剂，虽然也有某些特点，但作为显色剂，其光度性能不够全面，恐难以推广应用。值得介绍的是罗丹明B，在聚乙烯醇存在下，银与碘化物的络阴离子能与

罗丹明B形成离子缔合物，具有很高的摩尔吸光系数 ($\epsilon = 1.65 \times 10^5$)，但吸光度随温度的升高而降低，夏季工作较为困难，限制了它的应用。

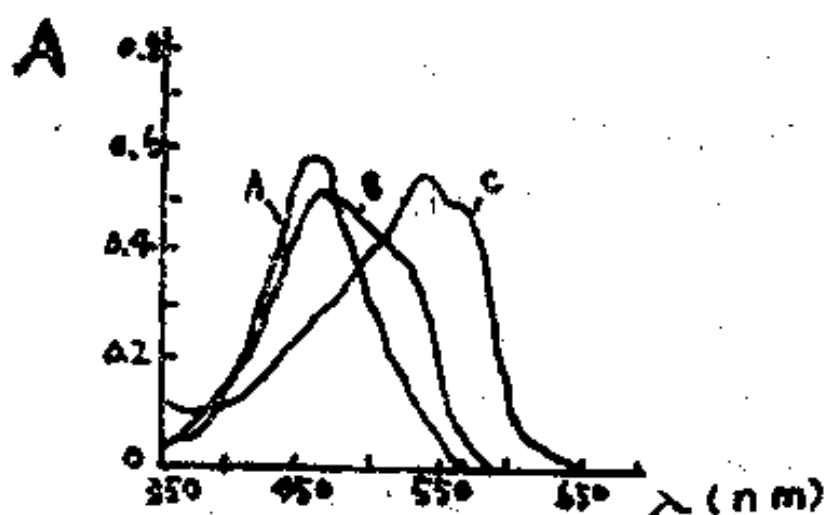
2-(3,5-二溴-2-吡啶偶氮)
-5-二乙氨基苯酚



2-(3,5-dibromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol(3,5-diBr-PADAP)

试剂难溶于水而溶于乙醇及其他有机溶剂。固体试剂及其乙醇溶液是稳定的。

在阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SLS)存在下，在pH5时，银与试剂生成的络合物， $\lambda = 570\text{nm}$ ， $\epsilon = 7.7 \times 10^4$ 。络合物的组成比 $[\text{Ag}]:[\text{HR}] = 1:2$ 。其吸收光谱图如下：



A. 3,5-diBr-PADAP ($1.5 \times 10^{-5} \text{M}$).

B. 3,5-diBr-PADAP ($1.5 \times 10^{-5} \text{M}$)—SLS (0.08%).

C. 3,5-diEr-PADAP ($1.5 \times 10^{-5} \text{M}$)—SLS (0.08%)— Ag^+ (过量).

(pH5, 1-cm比色皿, 水参比)

校正曲线在0.1~1.0微克银/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的离子不干扰银的测定: 碱金属—1000, $\text{Ca}(\text{I})$ —500, $\text{Al}(\text{I})$, $\text{Zn}(\text{I})$, $\text{Mg}(\text{I})$ —400, $\text{Cd}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Pb}(\text{I})$, $\text{Fe}(\text{I})$, $\text{La}(\text{I})$, $\text{Y}(\text{I})$, $\text{Mn}(\text{I})$, $\text{Hg}(\text{I})$, $\text{Sr}(\text{I})$ —200, $\text{Bi}(\text{I})$, $\text{Fe}(\text{I})$, $\text{Ni}(\text{I})$, $\text{V}(\text{V})$, $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{Ba}(\text{I})$, $\text{W}(\text{VI})$ —100, $\text{Cr}(\text{I})$ —50, $\text{In}(\text{I})$, $\text{Co}(\text{I})$ —20, $\text{Cr}(\text{VI})$ —10.

磷酸根、醋酸根、氟离子、高氯酸根、碳酸根、硫酸根、亚硝酸根、六偏磷酸根和草酸根—400.

使用EDTA为掩蔽剂时, 本试剂测定银(I)具有特效性。

Cl^- , I^- , Br^- , CN^- , SCN^- 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 严重干扰。

废水中银的测定

1. 银的标准溶液 1mg/ml.
2. 3,5-diBr-DAPAP 乙醇溶液 $5 \times 10^{-4} \text{M}$.
3. 十二烷基磺酸钠(SLS)溶液 1%.
4. 缓冲溶液 pH5.
5. EDTA溶液 0.1M.
6. 柠檬酸钾溶液 5%.
7. 硫代硫酸钠溶液 7%.

除了特别说明，所有试剂都是分析纯的，所用水为重蒸水。

分析规程

称取含银量少于25微克的约20毫升的样品置于50毫升的烧杯中，加入5滴30%的过氧化氢、1毫升(1+1)的硝酸和1毫升(1+1)的硫酸。加热蒸发至冒烟，继续加热2~3分钟。冷却至室温后再加入1毫升(1+1)的硝酸并小心地用大约5毫升的水洗涤烧杯壁。加热使所有的残渣溶解，然后将溶液转移至25毫升容量瓶中。加入1毫升5%柠檬酸钾溶液，1滴酚酞指示剂溶液，然后再逐滴加入4M氢氧化钠溶液直至溶液变为红色，再逐滴加入(1+5)硝酸使红色消失。最后加入2毫升pH5的缓冲液，1毫升0.1M EDTA，2毫升1% SLS溶液和2毫升 5×10^{-4} M 3,5-diBr-PADAP的乙醇溶液，并用水稀释到刻度。在室温下混合并令其静置20分钟。用1.0cm比色槽在570nm处测量溶液的吸光度。对照试剂空白（制备方法：将2滴7%硫代硫酸钠溶液加入到其余的被测溶液并混合至颜色消失）确定银的含量。

校正曲线用如下方法绘出：取一系列装有20毫升水的烧杯分别加入1,5,10,15,20和25ug Ag标液，并按以上方法进行处理。

2-(3,5-二溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚的合成

一、3,5-二溴-2-氨基吡啶的制备

1. 配制2-氨基吡啶的醋酸溶液 把0.5摩尔(47克)的2-氨基吡啶放入1升容量瓶中，加入冰醋酸至刻度。

2. 配制溴化钠—溴酸钠溶液 把1.875摩尔(193克)的

溴化钠和0.375摩尔(56.5克)的溴酸钠放入1升容量瓶中,用水溶解,并稀释至刻度。

取226毫升1-溶液于烧杯中,装上搅拌器搅拌,取200毫升2-溶液于滴液漏斗中,并缓慢向烧杯中滴加,滴加速度以稍加搅拌后看不到游离溴为宜,滴完后再继续搅拌半小时。

上述反应液在不断搅拌下,用氢氧化钠溶液中和至碱性,析出沉淀物,用倾倒法水洗沉淀物数次,抽滤,在80℃以下烘干,得淡黄白色粉末状固体。纯品的熔点为104℃。

二、重氮酸盐的制备

把0.1摩尔(25克)制得的3,5-二溴-2-氨基吡啶溶于100毫升无水乙醇中,5克金属钠溶于150毫升无水乙醇中,两者混和后,装入圆底烧瓶中,装上冷凝管,在水浴上迴流半小时,冷却,加入25毫升新制备的亚硝酸异戊酯,在65~75℃水浴上反应,不时摇动,2小时后让其冷却,即有固体析出,抽滤,并放在真空干燥器中干燥,得淡黄色重氮酸盐。

三、偶联

把0.05摩尔(14克,但纯度为70%时要用20克)重氮盐溶于100毫升的乙醇加20毫升的水中,0.055摩尔(9.1克)的m-二乙氨基苯酚溶于100毫升无水乙醇中,两者混和后,在20~30℃下通二氧化碳约半小时,放置过夜,加入1.5倍的水至沉淀物析出,过滤,并用热水洗多次,至洗液无色。粗产品再用乙醇-水进行重结晶,抽滤,在真空干燥器中干燥,得紫红色有光泽的粉末晶体。熔点为156—157℃。得率为44%。

参考文献

- [1] 洪水皆、曲长菱、吴水生, *Talanta*, 29, 85.

(1982)。

[2] 张帆、樊祺泉、黄仲豪, 化学世界, 132(1981)。

4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚

试剂的结构式和性质见第二章。

银(I)与试剂在pH10.5时生成络合物, 其 $\lambda_{max}=510\text{nm}$, $\epsilon=2.03\times 10^4$ 。络合物的组成比 $[\text{Ag}]:[\text{HR}]=1:1$ 。

校正曲线在0.16~1.6微克银/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

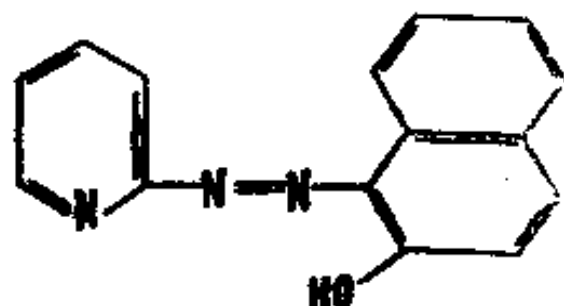
下列重量倍数的共存离子不干扰银的测定: F^- —125, PO_4^{3-} —60, Ru(III) 、 Se(V) 、 Te(V) 、 Th(IV) —50, Tl 、 Ca 、 Sr 、 Ti(IV) 、 Zr(IV) 、 Mo(VI) 、 W(VI) 、 CH_3COO^- —25, Be 、 Cr(III) 、 Re(VII) —12, Ba 、 Pb 、 Au(III) —2.5, Al 、 Sb 、 Rh(III) 、 Ir(IV) 、 Pt(IV) —6, Bi 、 V(V) 、 SCN^- 、 EDTA —1, Co 、 Ni 、 Cu(I) 、 Zn 、 Cd 、 Fe(II) 、 Fe(III) 、 CN^- —0.25。

测定方法 在一份含有约40微克银(I)的整份待测溶液中, 加入5微克0.1%酒石酸, 用0.05N NaOH调节pH为10.5, 然后再加入1毫升0.1%试剂溶液, 用水稀释至25毫升, 以空白溶液为参比, 用 $l=1\text{cm}$ 的比色皿, 在510nm处测量银(I)与试剂的络合物的吸光度。

参考文献

Eshwar M.C., Subramanyan B.Z., Anal.Chem., 272(1), 44(1974).

1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚



1-(2-pyridylazo)-2-naphthol(PAN)

橙色无定形粉末，熔点 $136\sim 139^{\circ}\text{C}$ 。可溶于乙醇、乙醚、氯仿、二氧六环、苯、四氯化碳， $\lambda_{\text{max}}=470\text{nm}$ ，不溶于水。在碱中溶解时则生成盐。

电离常数： $\text{pK}_{\text{NH}}^{+}=1.9$ ； $\text{pK}_{\text{OH}}=12.2$ 。

银与PAN在碱性介质中生成络合物，可被苯—异丁醇（7:3）萃取。络合物的 $\lambda_{\text{max}}=540\text{nm}$ ， $\varepsilon=2.16\times 10^4$ 。络合物的组成比 $[\text{Ag}]:[\text{HR}]=1:1$ 。

在1毫升0.1N氢氧化钠溶液和1毫升0.1%的试剂甲醇溶液中，络合物瞬间则生成。

校正曲线在0.1~2.8微克银/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的物质不干扰银(I)的测定： Se(IV) 、 W(VI) —1250， As(III) 、 F^{-} 、柠檬酸盐—500， Te(IV) 、 Re(VII) 、醋酸盐、草酸盐、丙二酸盐—250， Re(I) 、 PO_4^{3-} —100， Sr(I) ，在F存在下 Zr(IV) 、 Th(IV) 、 V(V) —50， Ru(III) 、 Rh(III) 、 Ti(IV) 、 Pt(IV) 、 Mo(VI) 、 Zr(III) 、 Ba —25， Ca(I) 、 Cr(III) 、 Sb(III) 、 U(VI) —12.5， Pb(I) 。

Bi(Ⅲ), 在F存在下Fe(Ⅱ)—7.5, Mn(Ⅱ)、Au(Ⅲ)—5。

Cu(Ⅱ), Co(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Cd(Ⅱ), Hg(Ⅱ), SCN⁻, CN⁻, EDTA等干扰测定。

PAN用于萃取一分光光度法测定银(Ⅰ)。

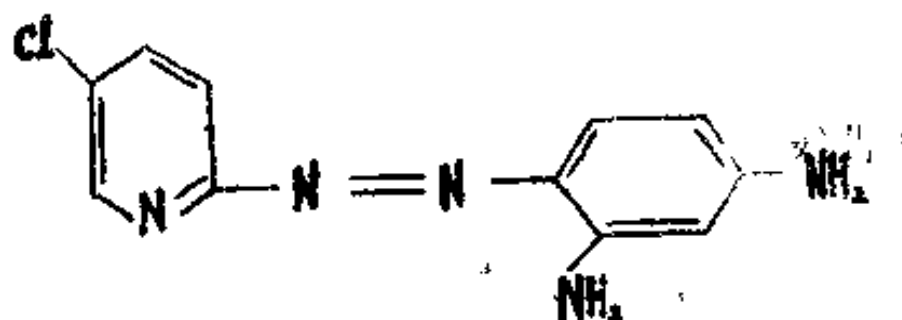
测定方法 在分液漏斗中放入含有少于20微克Ag(Ⅰ)的整分待测溶液, 加入10毫升0.1%酒石酸钠溶液, 1毫升0.1N NaOH溶液, 1毫升0.1% PAN甲醇溶液, 用水稀释至25毫升。

用10毫升苯和异丁醇(7:3)的混合物振荡15秒以萃取银(Ⅰ)与PAN所生成的红紫色络合物。两相分层后, 将有机层置于10毫升的烧瓶中, 加入1克Na₂SO₄进行干燥。以空白溶液作参比, 用l=1cm比色皿, 在540nm处测量萃取液的吸光度。

参考文献

1. Захар М., Субрянин Б., ЖАХ, 31(12), 2319 (1976).
2. Иванов В. М., Бусев Л. И., Фигуровская В. И., ЖАХ, 29(11), 2260(1974).

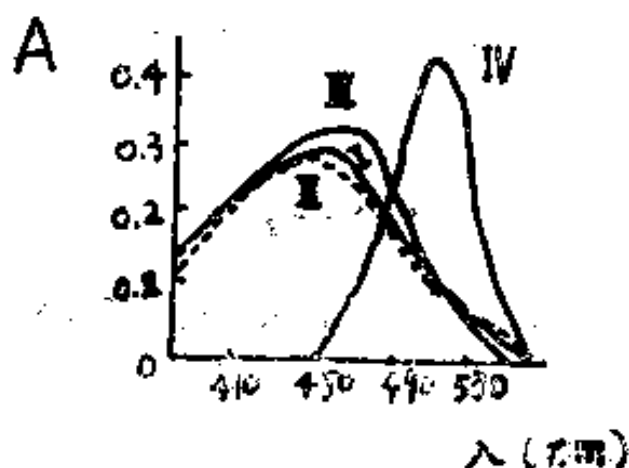
4-(5-氯-2-吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯



4-(5-chloro-2-pyridylazo)-1,3-diaminobenzene
(5-cl-PADAB)

银与5-cl-PADAB在pH10时生成二元络合物，但反应产物极不稳定。在pH6时5-cl-PADAB不与银生成有色络合物(见下图)，而在乳化剂OP存在下，银与5-cl-PADAB的络合物反应可于pH3~14广泛范围内进行，在pH4~7生成的橙黄色三元络合物其吸光度稳定， $\lambda_{max}=513nm$ ， $\epsilon=6.19 \times 10^4$ ，显色速度快，三元络合物吸光度在24小时内基本不变。络合物的组成比 $[Ag]:[HR]=1:2$ 。

pH=6时络合物的吸收光谱图如下：



I. $[5\text{-Cl-PADAB}] = 1.6 \times 10^{-5} M$ (水参比)。

II. $[5\text{-Cl-PADAB}] = 1.6 \times 10^{-5} M$, $[Ag^+] = 7 \times 10^{-6} M$ (水参比)。

III. $[5\text{-Cl-PADAB}] = 1.6 \times 10^{-5} M$, $OP = 0.12\%$ (水参比)。

IV. $[5\text{-Cl-PADAB}] = 8 \times 10^{-5} M$, $OP = 0.12\%$, $[Ag^+] = 7 \times 10^{-6} M$ (试剂空白参比)。

校正曲线在0~30微克银/25毫升的浓度范围内遵守线性关系。

没有掩蔽剂时，下列重量倍数的共存离子不干扰银的测

定： SO_4^{2-} 、 NO_3^- —50000， F^- 、 P_2O_5 —5000， B_2O_3 、 Ca (I)、 Mg (I)、 Sr (I)、 Ba (I)—2500， SiO_2 —750， As (II)、 Mn (I)、 Sb (III)—500， V (V)、 Mo (VI)、 Be (I)、 Pb (I)—250， Cr (VI)、 U (VI)—100， Ge (IV)、 Ga (III)—50， Tl (III)—25， In (III)、 Nb (V)、 Ta (V)、 Re (VII)—10， Pt (IV)—40， Au (III)—2.5， Pd (I)—0.1。而 Ni (II)、 Co (II)、 Fe (II)、 Fe (I)—0.5干扰测定， Cl^- —10使结果偏低。

引入EDTA—Mg与酒石酸钠作掩蔽剂，0.1MEDTA—Mg和40%酒石酸钠溶液各15毫升不干扰测定。在掩蔽剂存在下，下列重量倍数的共存离子不干扰银的测定： Ni (II)、 Fe (II)、 Cd (II)、 Zn (II)—500， Cu (I)、 Co (II)、 Th (IV)、 Bi (III)、 RE_2O_3 、 W (VI)—250， Zr (IV)、 Ti (IV)—150， Cr (III)—100， Fe (I)、 Se (IV)、 Te (IV)—50， Hg (I)、 Sn (IV)—20， Al_2O_3 —2500。

5-cl-PADAB用于分光光度法测定矿石中的银。

矿石中银的测定

试 剂

1. 银标液 光谱纯硝酸银，配成10微克银/毫升溶液。
2. 5-cl-PADAB 0.05%乙醇溶液。
3. 乳化剂OP 3%水溶液。

分析规程

称取0.1~1.0克样品于聚四氟乙烯烧杯中，加入5毫升氢氟酸、15毫升硝酸、2毫升1:1硫酸于电热板上加热分解，至白烟冒尽。冷后用2.5毫升硝酸和10毫升水提取，转入50

毫升容量瓶（对于高铁样品，加入浓氨水至铁沉淀，再过量5毫升），用水稀释至刻度，摇匀。取2~10毫升试液于25毫升容量瓶中，加入5毫升0.1M EDTA—Mg和2毫升40%酒石酸溶液，1滴对硝基酚。用1:1氨水调至黄色，再加10%硝酸调至黄色消失。加入3毫升pH6的醋酸—醋酸钠缓冲溶液，摇匀后，再加入1毫升乳化剂OP溶液，1毫升5-cl-PADAB溶液，加水至刻度摇匀。于513nm处，用1=1cm比色皿，对空白溶液测量吸光度。

参考文献

高薇薇，分析化学，12(1)，61(1984)。

2-(5-氯-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺

试剂的结构式见第三章。

银(I)在阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SLS)的存在下与2-(5-氯-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺形成络合物， $\lambda_m = 500\text{nm}$ ， $\epsilon = 6.7 \times 10^4$ 。络合物的组成比 $[\text{Ag}]:[\text{HR}] = 1:2$ 。

校正曲线在0~0.30微克银/25毫升的浓度范围内遵守线性关系。

在掩蔽剂柠檬酸盐和Ca—CyDTA存在下，该反应对银的测定是选择性的。

测定方法 取含银量低于30微克的近中性试液，置于25毫升容量瓶中，加入1毫升10%柠檬酸钾溶液，2毫升0.1M (pH10)的Ca—CyDTA溶液（注1. Ca—CyDTA溶液中含0.05M四硼酸钠，Ca(I)略过量；注2. 如试液中含有较大

量的钴、镍和钼时，则加热至80℃保持2分钟左右，然后冷至室温），2.5毫升的1.5%十二烷基硫酸钠溶液及2.0毫升的 5×10^{-4} M 2-(5-氯-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺的溶液，然后加水稀释至刻度，摇匀，放置10分钟，在1cm液槽中于530nm波长处测定吸光度。在剩余的发色液中滴加7%硫代硫酸钠溶液2滴，摇动使之褪色，以此液作为参比溶液。

试剂的合成

3.6克间二甲氨基硝基苯和3.6克锡粒混合，搅拌下加入16毫升浓盐酸，激烈搅拌1小时，然后再加16毫升浓盐酸，放置过夜，用氢氧化钠中和，过滤，滤液用苯萃取，减压蒸去苯，得间二甲氨基苯胺。

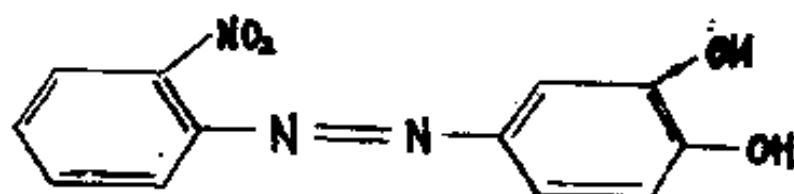
将2.6克5-氯-2-氨基吡啶乙醇溶液（20毫升），由1克金属钠制成25毫升乙醇钠溶液和新鲜制备的6毫升亚硝酸正丁酯混和，缓慢回流2小时，冷至室温后过滤，得重氮盐。

将上述新制得的重氮盐与间二甲氨基苯胺在乙醇中通二氧化碳偶联，即得粗品，经乙醇重结晶得纯品，为红棕色针状结晶，熔点193.5~194℃。

参考文献

洪水皆、曲长菱、吴水生，化学学报，40(3)，251(1982)。

邻硝基苯偶氮邻苯二酚



0-nitrophenylazophrocatechol

红色粉末,易溶于有机溶剂,稍溶于水, $\lambda_{max} = 475\text{nm}$ 。

电离常数: $pK'_{OH} = 7.8$, $pK''_{OH} = 13.44$ 。

银与试剂生成可被二氯乙烷萃取的络合物,其 $\lambda_{max} = 460\text{nm}$, $\epsilon = 4.4 \times 10^4$ 。在pH9.6的硼酸盐缓冲溶液中及邻菲罗啉存在下,络合物瞬间即可生成。络合物在二氯乙烷萃取液中可稳定20分钟。络合物的组成比 $[Ag]:[HR]:[phen] = 1:1:2$ 。

校正曲线在1~22微克银(I)/10毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的物质不干扰银(I)的测定: EDTA—25000, 抗坏血酸—8000, 酒石酸—7800, PO_4^{3-} —5000, $Sr(II)$ —3200, Zn —3000, $Cr(III)$ —4000, $Mo(VI)$ —2000, NO_3^- —1500, $Cd(II)$ 、 $Te(IV)$ 、 $Ge(IV)$ 、 SO_4^{2-} —1000, I^- , SCN^- —500, $Re(VII)$, Ni , 柠檬酸盐—400, $Cd(II)$ —10, $V(V)$ —4, $Hg(II)$ —150。

在EDTA存在下,下列重量倍数的离子不干扰测定: $Tl(III)$ —1, $Sn(II)$ —3, $U(VI)$ —4, $Cu(II)$ 、稀土元素—10, $Se(IV)$ —18, $Mn(II)$ —20, $Pb(II)$ —30, Bi —40,

Mg, Tl—50, 在抗坏血酸存在下, Fe(Ⅲ)—5, 在SCN⁻存在下, Au(Ⅲ)—80。

Co(Ⅱ), Ga, Sb(V), S₂O₃²⁻, 硫代水杨酸干扰银(I)的测定。

邻硝基苯偶氮邻苯二酚用于萃取—光度法测定银。

测定方法 取一份含有1~20微克银(I)的中性硝酸银溶液于带磨口塞的试管中,加入1毫升0.1M的邻-菲罗啉50%乙醇溶液,0.5毫升 5×10^{-3} M试剂乙醇溶液,3毫升pH 9.6的硼酸盐缓冲溶液。加水使混合物体积为10毫升,用5毫升二氯乙烷振荡30秒进行萃取。以空白萃取液作参比,用 $l=0.5$ cm的比色皿,在460nm处测量萃取液的吸光度,校正曲线是在萃取和测定的条件下绘制的。

参考文献

Гусейнов И.К., Рустамов Н.Х., Мамедова Л. М., Уч. зап. Азерб. Ун-та. Сер. хим. наук. (3—4), 25(1975)。

4-(2-喹啉偶氮)苯酚



4-(2-quinolylazo)phenol

银与试剂在pH8.1~11.2范围内形成深红色的络合物,

$\lambda_{max}=530\text{nm}$, $\epsilon=8.3\times 10^4$ 。络合物的组成比 $[\text{Ag}]:[\text{HR}]=1:2$ 。

校正曲线在 $0\sim 1.7$ 微克银/毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰银的测定, NO_3^- —800, SO_4^{2-} —400, F^- 、酒石酸盐—80, 柠檬酸盐、草酸盐—60, Cl^- —20, Br^- —15, Pb(II) —20, La(III) 、 U(VI) 、 Co(II) 、 Ni(II) 、 Zn(II) 、 Cd(II) 、 Fe(III) —10。

I^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , CN^- , EDTA, Pd(II) 和 Cu(II) 干扰测定。

测定方法 往含有 $1.5\sim 13.0$ 微克银的样品中加入 1.0 毫升 $5\times 10^{-4}\text{M}$ 试剂的乙醇溶液, 再加入 1.0 毫升 0.05M 的四硼酸钠溶液, 用水和乙醇稀释到 10 毫升容量瓶刻度, 使得最后溶液中乙醇浓度为 50% , 在 530nm 处对试剂空白测量其吸光度, 并用校正曲线计算银的含量。

4-(2-噻唑偶氮)苯酚的合成

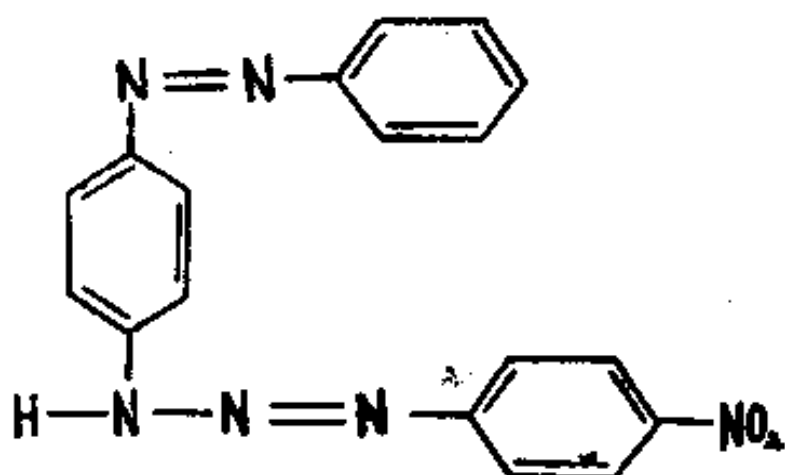
1.5 克 2-胍基噻唑 (0.01 摩尔) 溶于尽可能少的稀盐酸或醋酸中, 然后与 1.08 克对-苯醌 (0.01 摩尔) 的乙醇溶液进行缩合, 得到的溶液用氨水中和, 将析出的橙色沉淀过滤, 用乙醇重结晶, 并置于放有五氧化二磷的真空干燥器中干燥。可用薄层色谱法和元素分析法检验试剂的纯度。

参考文献

Barus S., Garg B. S., Sigh R. P., Sigh I., Analyst, 105, 996(1980)。

镉试剂

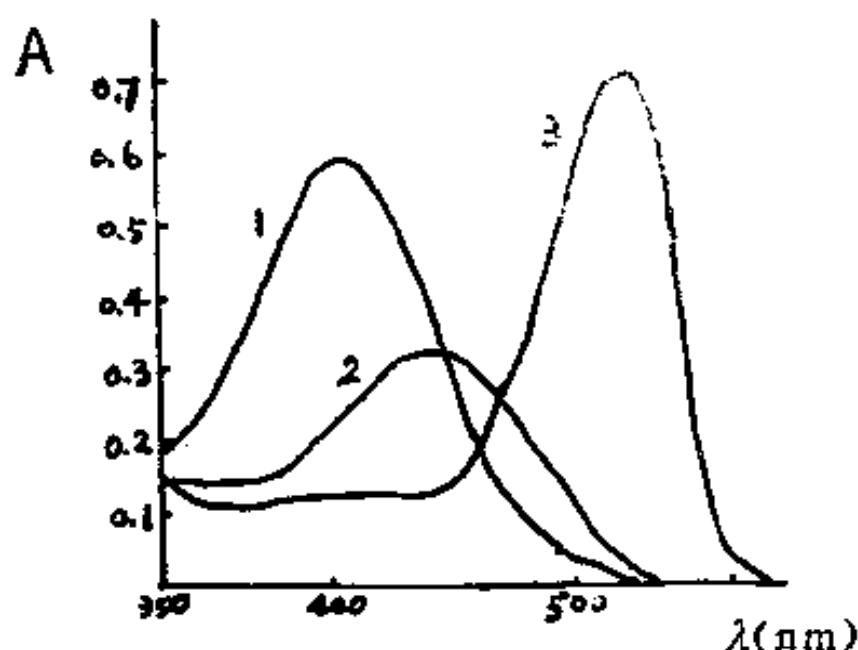
(对硝基重氮氨基偶氮苯)



p-nitrodiazoaminoazobenzene (Cadion)

橙色结晶粉末，熔点 197°C （分解）。不溶于水，溶于乙醇和碱性溶液，不易溶于苯和丙酮。在无机酸中分解。

在 $\text{pH}8.0\sim10.6$ 时，银与1,10-菲罗啉(phen)及镉试剂(Cadion)形成玫瑰红色的三元络合物。其 $\lambda_{\text{max}}=525\text{nm}$ ， $\epsilon=5.7\times10^4$ 。络合物的组成比 $[\text{Ag}]:[\text{phen}]:[\text{Cadion}]=1:2:1$ 。络合物易被氯仿定量地萃取，其氯仿萃取液的吸光度在24小时内保持不变。银与镉试剂亦形成二元络合物，其氯仿萃取液的 $\lambda_{\text{max}}=430\text{nm}$ ，但灵敏度低，萃取也不完全。镉试剂的氯仿萃取液 $\lambda_{\text{max}}=405\text{nm}$ ，但在 525nm 时几乎无吸收。吸收光谱图如下：



1. [Cad]=0.0005% (以水为参比)。
2. Ag—Cad ([Cad]同上, [Ag⁺]过量, 以氯仿为参比)。
3. Ag—phen—Cad ([phen]=0.25%, 其它同2)。

校正曲线在0.1~1.5微克银/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰银的测定: NH₄(I)、Mg(II)、Ca(II)、F⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻、P₂O₇²⁻、SiO₃²⁻、CO₃²⁻、C₄H₄O₆²⁻—1000, Pb(II)—200, Al(III)、Cr(III)、Fe(III)、Mn(II)、Pt(IV)、Cl⁻、CrO₄²⁻、SO₃²⁻、—100, Bi(III)、Ni(II)、Au(III)—10, Fe(II)、Br⁻—2。

等量的Cu(II)、Cd(II)、Hg(II)、Zn(II)、Co(II)和Pd(II)产生正干扰, 等量的I⁻、CN⁻、S₂O₃²⁻产生负干扰。但在萃取前加入0.05N Mg—EDTA 5毫升可消除

Cd(Ⅰ)、Co(Ⅰ)、Zn(Ⅰ)、Cu(Ⅰ)和Hg(Ⅰ)的干扰,其允许限量为: Cd(Ⅰ)、Co(Ⅰ)、Zn(Ⅰ)为1毫克, Cu(Ⅰ)为0.5毫克, Hg(Ⅰ)为0.05毫克。I⁻、CN⁻和S₂O₃²⁻的干扰可用硝酸煮沸消除。

废水中银的测定

试 剂

1. 镉试剂 0.002%氯仿溶液。
2. 1,10-邻菲罗啉 0.25% 称取0.25克1,10-邻菲罗啉于少量水中,滴加浓硝酸使之溶解后,用1 N氢氧化钠调节pH值至9,移入100毫升容量瓶中,用水稀释至刻度。
3. 银标准溶液 称取干燥0.1575克分析纯硝酸银,加少量水溶解后,移入100毫升容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液为每毫升含银1.00毫克,使用时取此溶液用水稀释至每毫升含银10.0微克。

分析规程

准确吸取水样10毫升,加浓硝酸1毫升,蒸至近干后,加水10毫升和浓硝酸2滴,加热至沸,冷却后移入100毫升容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,取此溶液10毫升置于60毫升分液漏斗中,加硼酸-氢氧化钠缓冲溶液(pH9)5毫升,0.25%1,10-邻菲罗啉溶液2毫升,用水稀释至约30毫升,准确加入0.002%镉试剂氯仿溶液10毫升,振荡1分钟,待分层后,用l=1cm比色皿,将有机相置于525nm处,以氯仿作参比测量吸光度。

根据在测定条件下绘制的校正曲线来确定银的含量。

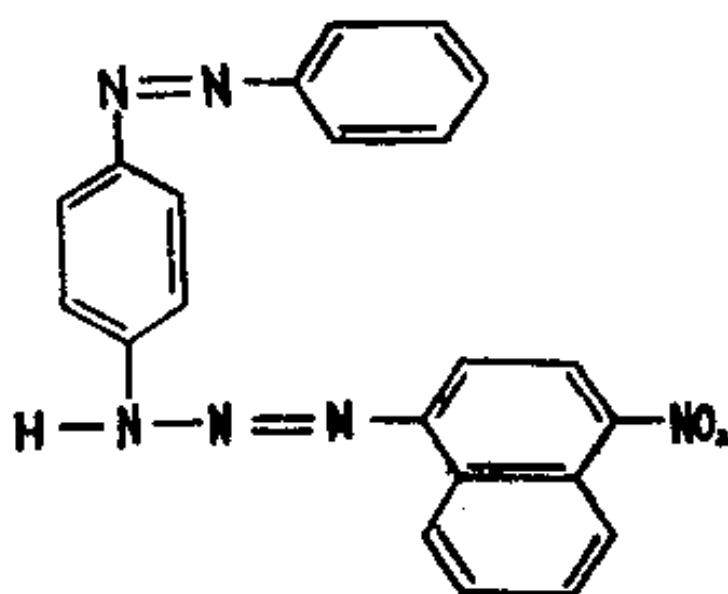
参考文献

[1] A. И. 拉扎列夫著, 孙淑媛、孙龄高译, 金属分析中的有机试剂, 北京师范大学出版社, (1983年版), 61页。

[2] 沈乃葵、戚其平、魏复盛, 分析化学, 11(3), 223页。

镉试剂 2B

(对硝基萘重氮氨基偶氮苯)



p-nitronaphthalenediazoaminoazobenzene
(Cadion 2B)

橙色结晶(粉末); 熔点197℃(有分解); 不溶于水, 溶于乙醇和碱性溶液; 不易溶于苯和丙酮。在无机酸中分解。

在pH 9.2时, 试剂并不与银发生颜色反应, 但当Triton

X—100存在时，银与试剂生成暗紫红色的络合物，其 $\lambda_{\text{max}} = 565\text{nm}$ ， $\epsilon = 1.0 \times 10^5$ 。

校正曲线在0.02—0.8微克银/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰银的测定：Na(I)、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 PO_4^{3-} —100，EDTA—15，K(I)、 $\text{NH}_4(\text{I})$ 、 $\text{Mg}(\text{I})$ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 柠檬酸盐—10，Li(I)、Ca(I)、As(III)、 WO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} 、 BrO_3^- 、 IO_3^- 、 ClO_4^- 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ —1，Be(I)、Cr(VI)、 SeO_3^{2-} 、 TeO_3^{2-} 、 VO_3^- —0.1。

为防止水解或避免试剂与其它重金属离子的显色反应，可用EDTA作掩蔽剂。如果在镉试剂2B加入之前先加入0.05M EDTA 0.5毫升，那么下列重量倍数的重金属离子的干扰可被消除：Cd(I)、Cu(I)、Ni(I)、Pb(I)、Zn(I)、Mn(I)、La(III)、Fe(I)、Fe(III)—100，Co(I)、Cr(III)、Al(III)、Y(III)、Hg(I)、Pd(I)—10。

镉试剂2B可用于废水中银的测定。

试 剂

1. 银标准溶液10微克/毫升 溶解0.1580克硝酸银于蒸馏水中，加入一滴浓硝酸并用蒸馏水稀释到100毫升容量瓶中，至刻度。
2. 镉试剂2B溶液 0.04%的乙醇溶液。
3. Triton X—100 5%水溶液。
4. 硼酸钠缓冲溶液 5%水溶液(pH=9.2)。

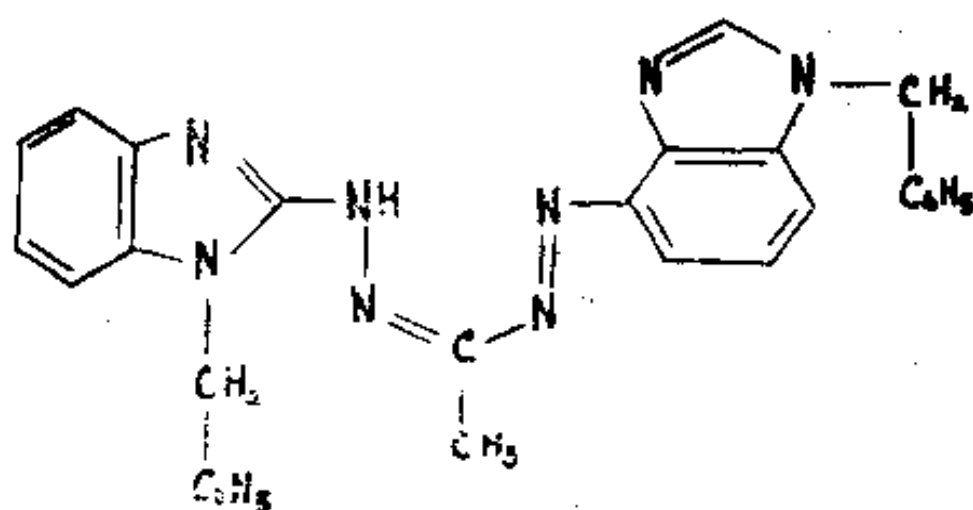
分析规程

往50毫升废水样中，加入2毫升浓硝酸和5滴硫酸，蒸发至近干燥，再加入2毫升浓硝酸继续蒸发近乎干燥。冷至室温并加入蒸馏水溶解残渣，稀释至刻度（50毫升）。吸取一份含银量小于20微克的试液于25毫升容量瓶中，按如下顺序加入下列试剂：0.05M EDTA，2毫升硼酸钠缓冲溶液，1毫升Triton X-100溶液和1.5毫升镉试剂2B溶液。用蒸馏水稀释至刻度并摇匀，用 $l=1\text{cm}$ 比色皿，以试剂空白为参比，在565nm处测量其吸光度。

参考文献

Wei FU—Sheng, yin Fan, Talanta, 30(3), 190 (1983)。

1,5-二苄基苯并咪唑基-2(4)-3-甲基甲腈



1,5-dibenzylbenzimidazolyl-2(4)-3-methyl
formazane

暗色的细小晶状粉末，易溶于乙醇、丙酮、苯、氯仿， $\lambda_{max}=280$ 和 500nm ；不溶于水。

电离常数： $pK=12$ 。

银(I)与试剂生成的络合物可被氯仿萃取， $\lambda_{max}=580\text{nm}$ ， $\epsilon=2.35 \times 10^4$ 。

当水相的pH为9.2~9.7时，瞬间进行络合反应。络合物组成比 $[Ag]:[HR]=1:1$ ； $K_{不稳}=0.88 \times 10^{-10}$ 。

校正曲线在0.5~10微克银/5毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰银(I)的测定：Na、K、Ca、Mg、Ba—2000，Fe(II)、Se(IV)、As(III、V)、Sb(III)、Cr(III)、Al—1000，Bi(III)、V(V)、Pb(I)—400，Cd(I)—100，Zn、Ni、Cu(II)、Co(II)、Hg(II)—10。

1,5-二苄基苯并咪唑基-2(4)-3-甲基甲腈建议用于萃取一分光光度法测定工业污水中的银(I)。

工业污水中银的测定

测定方法 在一份含有0.5~10微克Ag(I)的待测水样中，加入1.8毫升0.1%试剂的氯仿溶液，1.5毫升乙醇，用pH9.2~9.7的氨缓冲溶液稀释至25毫升。

用5毫升氯仿振荡1分钟以萃取银(I)与试剂所生成的络合物。以空白溶液为参比，用 $l=1\text{cm}$ 的比色皿，在580nm处测量萃取液的吸光度。

测定的相对误差为 $\pm 5\%$ 。

参考文献

Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г., Новые орг-

анилеские реагенты в анализе благородных металлов, изд. "металлургия", 1982, стр. 64.

4,4'-双(二乙氨基)二苯基甲硫酮

试剂的结构式见第三章。

在pH5.5时,银与4,4'-双(二乙氨基)二苯基甲硫酮—非离子型表面活性剂Triton X—100,形成可溶性红色络合物, $\lambda_{max}=515\text{nm}$, $\varepsilon=1.27 \times 10^5$ 。

校正曲线在0~1微克银/毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰测定: F^- —745, Al 、 Cd 、 U(VI) —600, Bi(III) 、 Mg 、 Ca 、 Ba —400, Cr —200, Ni 、 Zn —160, NO_3^- 、 ClO_4^- 、 Tl(III) —100, Fe(II, III) 、 Pb —40, Cu 、 SO_4^{2-} —20, Cl^- —10, Th —5。

较大量的EDTA和酒石酸不干扰测定,但 Hg(II) 、 Pd(II) 、 I^- 严重干扰测定。

4,4'-双(二乙氨基)二苯基甲硫酮被建议用于铅银合金和废水中银的测定。

试 剂

1. 银标准溶液 称取0.1575克硝酸银溶于0.1N硝酸中,移入100毫升容量瓶中,以0.1N硝酸稀释至标度,得1.0毫克/毫升银标液,贮于棕色瓶中,其他稀溶液在使用前以0.1N硝酸稀释之。

2. 4,4'-双(二乙氨基)二苯甲硫酮 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 乙醇

溶液。贮于棕色瓶中，避光保存。

3. Triton X—100 5%水溶液。

4. 乙酸钠—乙酸缓冲溶液。

分析规程

1. 铅银合金中银的测定：称取适量铅银合金，以1:1硝酸溶解后，蒸发至近干，以水稀释定容后，吸取试液（含银量小于10微克）于10毫升容量瓶中，加入1.0毫升pH5.5乙酸钠—乙酸缓冲溶液，0.5毫升Triton X—100溶液，1.0毫升 1×10^{-3} M试剂的乙醇溶液，以水稀释至标度，混匀，用 $l=1\text{cm}$ 比色皿，在515nm测量吸光度，按校正曲线确定银的含量。

2. 电影制片厂洗印废水中银的测定：取适量废水，以浓硝酸和高氯酸消解处理，并蒸发至冒白浓烟，冷却后以水提取，继按上述实验步骤进行测定。

参考文献

洪水皆，武丽文，中国化学会第二届多元络合物光度分析法学术会议论文集（1984年，山东济南），B—29。

绕丹宁偶氮氯磺酚

试剂的结构式和性质见第二章。

银与绕丹宁偶氮氯磺酚在pH2.8~5.0时生成络合物， $\lambda_{\text{max}}=500\text{nm}$ ， $\epsilon=1.27 \times 10^4$ 。络合物在瞬间即可生成，且易溶于水。当试剂过量时，络合物的组成比 $[\text{Ag}]:[\text{HR}]=1:1$ 。pK不稳=24.92。

校正曲线在14~210微克银/25毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存阳离子不干扰银的测定：Zn、Ca、Mg、Ba、Ni、Co、Pb、Fe(Ⅱ)—100，Pt(Ⅳ)、Pd(Ⅱ)、Au(Ⅲ)、Rh(Ⅲ)、Ir(Ⅲ)、Os干扰测定。

绕丹宁偶氮氯磺酚用于分光光度测定矿石物中的银。

方铅矿中银的测定

试 剂

1. 硝酸 化学纯，1:1稀溶液。
2. pH2.8的醋酸缓冲溶液。
3. 绕丹宁偶氮氯磺酚 新鲜制备的0.1%水溶液。

分 析 规 程

将0.05~0.1克方铅矿在0.1%10毫升HNO₃(1:1)中加热分解，直至烧杯底部暗色的沉淀消失，此时硫并不溶解。样品分解后，用水洗净表面玻璃和烧杯壁，将溶液蒸发至有润湿的盐出现。

溶解残留物于蒸馏水中并搅匀。然后将溶液过滤至干的烧瓶中以除去不溶的硫。从滤液中取出一份含有14~210微克银的整分份溶液，置于25毫升容量瓶中，加入1毫升0.1%绕丹宁偶氮氯磺酚溶液，用pH2.8的醋酸盐缓冲溶液充满至刻度。20分钟后，以空白溶液为参比，用 $l=1\text{cm}$ 的比色皿，在500nm处测量溶液的吸光度。

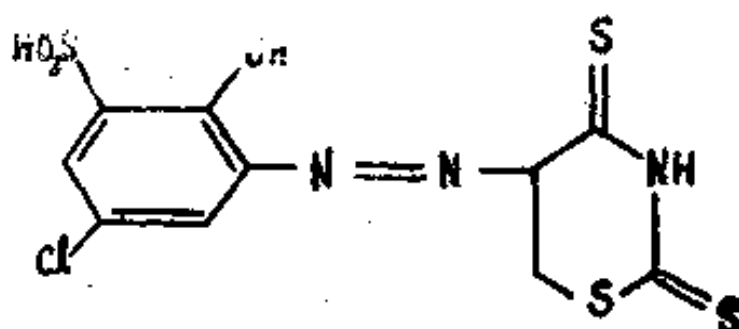
根据在测定条件下绘制的校正曲线图来确定银的含量。

参考文献

Басаргин Н.Н., Лунина Г.Е., Розовский Ю.Г., В кн.: Теоретические и практические вопросы применения органических реагентов в анализе минеральных объектов, М.: Наука, 1976, с. 90—95.

氯磺酚偶氮噻嗪烷二硫酮

(5-(2-羟基-3-磺基-5-氯苯偶氮)-
1,3-噻嗪烷-2,4-二硫酮)



Sulfochlorophenolazodithionthiazan

(5-(2-hydroxy-3-sulfo-5-chlorophenylazo)
1,3-thiazan-2,4-dithione)

暗红色粉末, 易溶于水, 20% 乙醇和 N, N-二甲基甲酰胺。λ_{max} ≈ 460nm。试剂溶液稳定一昼夜。

电离常数: pK_{OH} = 6.45, pK_{SH} = 10.22。

银与试剂生成的络合物, 其 λ_{max} = 535nm, ε = 5.3 × 10⁴。室温时在 10M 醋酸和 1M 磷酸介质中经 5~10 分钟便生成络合物。

校正曲线在0.05~25微克银/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰银的测定： Cu(II) 、 Zn —5000， Ni 、 Co 、 Fe(II) —1000。

Ru 、 Rh 、 Os 、 Ir 不干扰测定。

测定方法 在1毫升0.1%的试剂溶液中，加入15毫升醋酸、1毫升磷酸及含有2~60微克银的整分份待测溶液。将溶液稀释至25毫升，以空白溶液为参比，在535nm处测量其吸光度。

氯磺酚偶氮噻嗪烷二硫酮的合成

将1.11克(0.005摩尔)2-氨基-4-氯-6-磺基苯酚置于10毫升水与1毫升浓盐酸的混和物中，在0~5℃时于30分钟内逐滴加入0.35克(0.005摩尔)亚硝酸钠溶于2毫升水的溶液进行重氮化反应。

溶解0.82克(0.005摩尔)噻嗪烷二硫酮-2,4于5毫升吡啶中，将溶液冷至-5℃，在搅拌下于15~20分钟内向上述溶液逐滴加入重氮化溶液。反应混和物呈红色。再搅拌10分钟，用16毫升3N盐酸酸化后，产物从溶液中分离出来。滤出沉淀，在空气中晾干。

产量1.25克(64%理论量)。产品为暗红色粉末，溶于水，20%乙醇及N，N-二甲基甲酰胺。

参考文献

1. Басаргин Н.Н., Завина И.А., Розовский Ю.Г., В кн.: Теоретические и практические вопросы применения органических реагентов в анал.

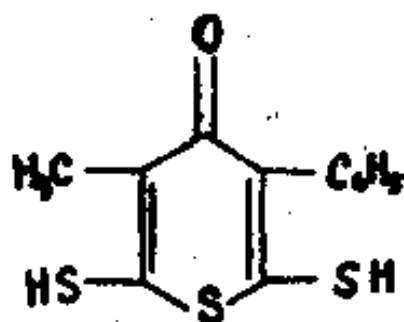
ализе минеральных объектов. М.; Наука, 1976, с. 42—51.

2. Розовский Ю.Г., Басаргин Н.Н., Журнал ВХО им.Д.И.Менделеева, 22(4), 467(1977).

3. А.с.558201 (СССР)/Р.Ф. Гурьева; Л. М. Трутнева, С.Б.Саввин. -Опубл.в Б.И., 1977, № 18, с.100.

4. Трутнева Л.М, Гурьева Р.Ф., Саввин С. Б. -Тезисы докладов X Всесоюзного совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, Изд-е НИОХим СО АН СССР 1976, ч.2, с.235.

3-甲基-5-苯基-2,6-二巯基-1,4-噻喃酮



3-methyl-5-phenyl-2,6-dimercaptothiopyrone

红色结晶, 易溶于有机溶剂与0.3~0.5M的碱。 $\lambda_{max}=440nm$, $\epsilon=7.5 \times 10^3$ 。

银(I)与试剂生成的络合物, $\lambda_{max}=510nm$, $\epsilon=7.75 \times 10^3$ 。在pH0.5~5N硫酸介质中, 在表面活性剂(OP-10, 明胶等等)存在下, 于10~15分钟内便生成络合物。

当试剂过量时, 络合物的组成比 $[Ag]:[HR]=1:1$ 。

校正曲线在9~200微克银/25毫升的浓度范围内遵守线性关系。

大量的Zn、Ni、Co(Ⅰ)、Al、Mn(Ⅰ)、Mg、Cr(Ⅲ)、NO₃⁻，7~4倍量的Bi，Fe(Ⅲ)以及等量的Cu(Ⅰ)不干扰测定，Au、Pd(Ⅱ)、Cd、Se(Ⅳ)、Te(Ⅳ)等则干扰测定。

3-甲基-5-苯基-2,6-二巯基-1,4-噻喃酮用于分光光度法测定In-Ag半导体合金中的银。

合金中银的测定

试 剂

1. 硝酸 化学纯，稀释为1:1。
2. OP—10 1%溶液。
3. 试剂溶液，在0.3~0.5M碱中的 1×10^{-3} M溶液。
4. 硫酸 化学纯，1N溶液。

分析规程

将0.04克合金称样加热溶解于1毫升稀硝酸(1:1)中，蒸发溶液，再加入少许水并煮沸之。将冷却了的溶液转入10毫升容量瓶中，加水至刻度，摇匀。取1—2毫升整分份试液于25毫升容量瓶中，加入1毫升1%OP—10溶液，2毫升 1×10^{-3} M试剂溶液，再用1N硫酸溶液充满至刻度，10~15分钟后，以水作参比，用 $l=3\text{cm}$ 的比色皿，在508nm处测量其吸光度。根据校正曲线确定银的含量。

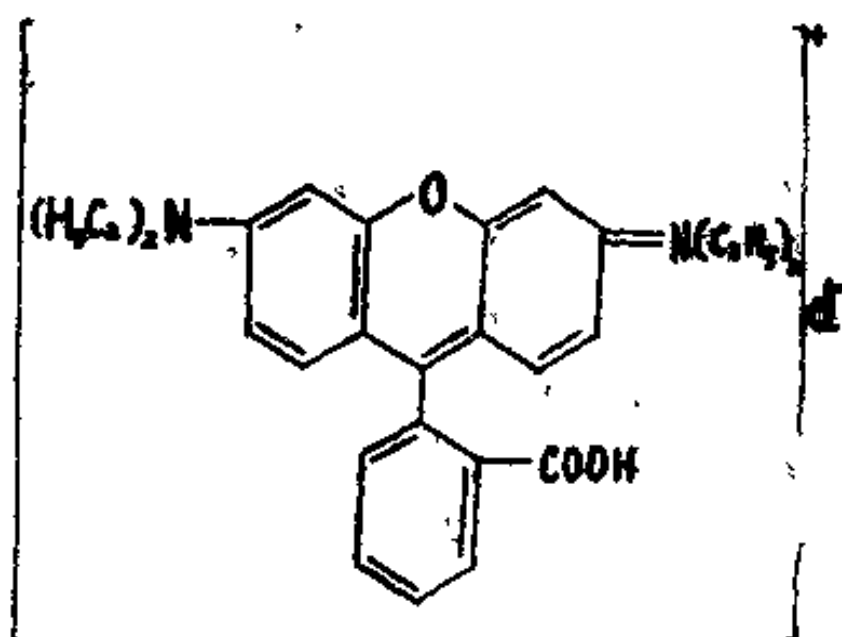
测定的相对误差为 $\pm 0.17\%$ 。

参考文献

Кроик А.А., Аришкевич А.М., Усатенко Ю.

И., Хим. технология Респуб. межвед. темат научн. техн. сб. Харьков, Высшая школа, 1971, вып. 22, с. 32—38.

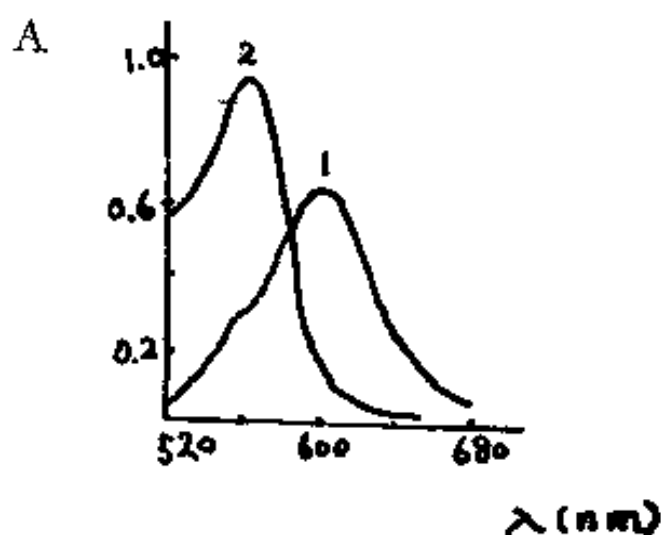
罗丹明B



Rhodamine B (RB)

绿色结晶或红紫色粉末，易溶于水为蓝红色，稀溶液呈强荧光。亦易溶于醇，在醇中呈蓝红色溶液，稀释时发生强度荧光，但加热则消失，放冷又回复。

在聚乙烯醇存在的酸性或中性水溶液中，银与碘化物的络阴离子与罗丹明B形成离子缔合物， $\lambda_{max} = 600\text{nm}$, $\epsilon = 1.65 \times 10^5$ ，其吸收光谱图如下：



1. $\text{Ag(I)}-\text{I}^-$ -RB 离子缔合物溶液, $l=1\text{cm}$ (试剂空白对照)。
2. I^- -RB 溶液, $l=0.5\text{cm}$ (水作参比)。

络合物的组成比 $[\text{Ag}]:[\text{RB}]=1:2$ 。吸光度的稳定性随温度的增高而降低。低于 15°C 时, 稳定 $40\sim 60$ 分钟, 20°C 左右约稳定 30 分钟, 超过 25°C 时仅稳定 $5\sim 10$ 分钟。

校正曲线在 $1\sim 12$ 微克/25 毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰银的测定 (相对误差 $\leq \pm 5\%$): Al(III) 、 Zn(II) —1000, Ca(I) 、 Mg(I) 、 Mn(II) 、 Co(II) 、 Ge(IV) —100, Ti(IV) 、 Mo(VI) 、 W(VI) 、 Ni(II) 、 Cr(III) —20, Nb(V) 、 Sn(IV) —10, V(V) 、 Zr(IV) —5。

在抗坏血酸存在下, 5000 倍的 Fe(II) 不干扰测定。

Pb(II) 、 Bi(III) 、 Sb(III) 、 Hg(II) 、 Cd(II) 和 Cu(II) 干扰测定。加入 $40\sim 100$ 毫克的硫脲和 100 毫克的柠檬酸三铵时, 下列重量倍数的离子不干扰测定: Cu(II) —50, Bi(III) —1, Hg(II) —0.5。

罗丹明 B 用于分光光度法测定钢中微量银, 为最灵敏的方法之一。

钢中微量银的测定

试 剂

1. 硝酸 优级纯, 4N及1N。
2. 碘化钾—抗坏血酸溶液 称取100克分析纯碘化钾和5克分析纯抗坏血酸溶于水中, 用水稀释至500毫升。
3. 碘化钾—抗坏血酸—柠檬酸三铵溶液 100克碘化钾, 20克抗坏血酸和12克分析纯柠檬酸三铵溶于水中, 稀释至500毫升。
4. 硫脲溶液 3%。
5. 聚乙烯醇(平均聚合度 1750 ± 50)溶液 1%。
6. 罗丹明B 分析纯, 0.05%水溶液。

分析规程

称取钢样0.5000克, 加入4 N硝酸15毫升, 轻微加热溶解, 煮沸以驱尽氮的氧化物, 取下冷却, 移入100毫升容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀, 吸取试液10毫升于25毫升容量瓶中, 依次加入碘化钾—抗坏血酸—柠檬酸三铵溶液4毫升, 硫脲溶液2毫升, 聚乙烯醇溶液2毫升, 摇匀, 加入罗丹明B溶液2.5毫升, 摇匀, 于600nm处, $l=1\text{cm}$ 比色皿, 以与测定同样操作制备的空白溶液为参比, 测定吸光度。

参考文献

刘绍璞, 刘忠芳, 刘毅, 分析化学, 11(9), 614(1983)。

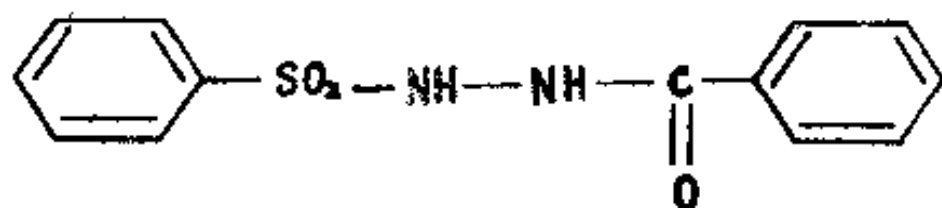
第五章 铁

测定铁的有机试剂，较好的有下列一些：N-苯磺酰基-N'-苯甲酰基肼、1,5-二苯基卡巴肼、2-甲基-1,4-萘醌缩氨基硫脲、吡啶2-甲醛缩氨基硫脲、N-苯磺酰亚氨基苄基-N'-苯基硫脲、N-(4-甲氧基苯基)- α -硫代吡啶酰胺、N-(4-甲基苯基)- α -硫代吡啶酰胺、苯荒酸、苯磺酰亚胺基苯甲酰基硫代氨基甲酸乙酯、2-硫代连苯三酚、3-羟基吡啶-2-硫酚、2,3-二羟基萘、2-氨基-3-羟基吡啶、硫代安替比林、10-(3-二甲氨基丙基)吩噻嗪盐酸盐和罗丹明6G。

在这些有机试剂中，最好的当推N-苯磺酰基-N'-苯甲酰基肼。用它进行萃取光度测定铁，灵敏度和选择性均较好，摩尔吸光系数可达 1.16×10^4 。所有其它贵金属以及Fe(III)、Co、Ni、Cr、Pb均不干扰测定，但萃取时间太长是其美中不足。

近年来新研究的一些光度测定铁的有机试剂，在灵敏度上有所提高，但在选择性等其它分析性能上尚不够理想。

N-苯磺酰基-N'-苯甲酰基肼



N-phenylsulfonyl-N'-benzoylhydrazine

无色晶体，熔点192℃，易溶于碱、乙醇、丙酮、苯和氯仿。

电离常数： $pK=7.95$ 。

钼(VI, VII)与试剂生成的络合物可被氯仿萃取： $\lambda_{max}=490nm$ ， $\epsilon=1.16 \times 10^4$ 。在pH5~2N HCl的范围内与试剂过量10倍时便生成络合物。络合物的组成比[Os]:[HR]=1:4。

校正曲线在20~300微克钼(VI)/10毫升萃取液的浓度范围内遵守线性关系。

下列阳离子不干扰钼(VI, VII)的测定：Ru(IV, VI), Rh, Ir(IV), Pd(II), Pt(II), Cu(I), Ag(I), Au(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cr(III, VI), Pb(II)。

试剂用于萃取一分光光度法测定合金中的钼(VI)。

合金中钼的测定

分析规程

将样品的称样与氢氧化钠和过氧化钠一起在550~600℃熔融1小时，用水浸提冷却了的熔块，滤去不溶于碱的伴生元素的含氧化合物沉淀，同时将溶液转入容量瓶中。

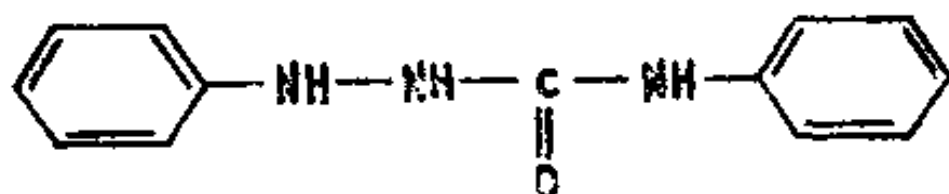
将一份含有20~300微克钼的待测溶液转入带磨塞的锥形烧瓶中，加入25~30毫升0.1N盐酸，用10毫升试剂的氯仿溶液在机械振荡器上萃取30分钟。分离两相后，以水为参比，在490nm处测量萃取液的吸光度。

根据校正曲线确定钼的含量。

参考文献

Климкович Е.А., Пирогов С.М., Усатенко Ю. И., В кн.: Повышение эффективности и качества контроля химического состава материалов, М.: МДНТП, 1978, с.99—102.

1,5-二苯基卡巴肼



1,5-diphenylcarbazide

在弱酸性介质中，铱与1,5-二苯基卡巴肼形成蓝紫色的络合物，络合物可被萃取入甲基异丁基酮。 $\lambda_{max}=560\text{nm}$, $\epsilon=27\times 10^4$ 。络合物的组成比 $[\text{Os}]:[\text{HR}]=1:1$ 。

校正曲线在5~150微克铱/毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰铱的测定， NO_3^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 SCN^- 、 SO_3^{2-} 、 AsO_3^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 Li(I) 、 Mg(I) 、 Ca(I) 、 Ba(I) 、 Zn(II) 、 Cd(I) 、 Hg(I) 、 Al(III) 、 Tl(I) 、 Pb(I) 、 Sb(III) 、 Bi(III) 、 Ce(IV) 、 $\text{UO}_2(\text{I})$ 、 Se(IV) 、 Cr(III) 、 Mn(I) 、 Fe(I) 、 Rh(III) 、 Ni(I) 、 Pt(IV) 、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} —100。

Fe(Ⅱ)、Ru(Ⅱ)、 VO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 、Pd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)和Co(Ⅱ)引起正干扰，而Ir(Ⅳ)、Zr(Ⅳ)、Ti(Ⅳ)、La(Ⅲ)和Be(Ⅱ)引起负干扰。

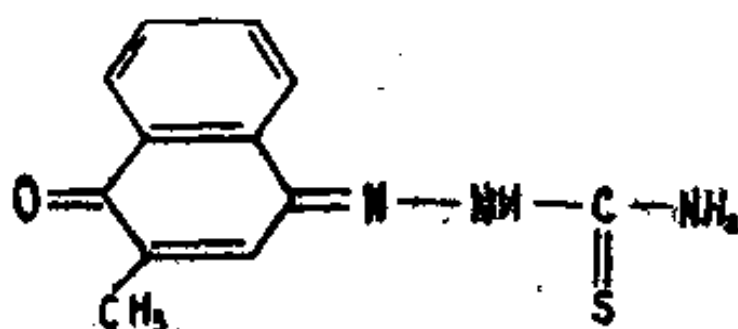
加入NaF溶液消除Fe(Ⅱ)、Zr(Ⅳ)、Ti(Ⅳ)、Be(Ⅱ)和Ir(Ⅳ)的干扰，加入EDTA消除La(Ⅲ)、Co(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pd(Ⅱ)、 VO_4^{3-} 和Ru(Ⅱ)的干扰。

测定方法 在60毫升分液漏斗中加入含量不高于150微克铁的待测溶液，加入5毫升pH5的缓冲溶液和1毫升1%试剂的丙酮溶液。用甲基异丁基酮萃取二次（每次10毫升）振荡1分钟。分离有机层并放入25毫升容量瓶，加甲基异丁基酮至刻度。用 $l=1\text{cm}$ 比色皿，在560nm处对试剂空白测量其吸光度。

参考文献

Jaya S., Ramakrishna T.V., Talanta, 29, 619 (1982)。

2-甲基-1,4-萘醌缩氨基硫脲



2-methyl-1,4-naphthoquinone-thiosemicarbazone

在室温下, pH6.9~9.0时, 钼与2-甲基-1,4-萘醌缩氨基硫脲形成络合物。 $\lambda_{max}=470\text{nm}$, $\epsilon=5.76\times 10^4$ 。络合物的组成比为 $[\text{Os}]:[\text{HR}]=1:2$ 。

校正曲线在0.5~3.3微克钼/毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子或物质不干扰钼的测定: Cl^- 、 Br^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} —500, 硫脲、EDTA、 SO_3^{2-} 、 S^{2-} —400, 酒石酸盐、 PO_4^{3-} —350, 柠檬酸盐、 NO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ —300, NO_3^- —250, $\text{Ca}(\text{I})$ 、 $\text{Ba}(\text{I})$ —100, $\text{La}(\text{III})$ —80, $\text{Mn}(\text{I})$ 、 $\text{Cr}(\text{II})$ —70, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 BO_3^{3-} 、 $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{Mo}(\text{VI})$ 、 $\text{Zn}(\text{I})$ 、 $\text{Sn}(\text{I})$ —50, $\text{Mg}(\text{I})$ —40, $\text{Cd}(\text{I})$ —30, $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{I})$ 、 $\text{V}(\text{IV})$ —20, $\text{Pt}(\text{IV})$ —8。

在掩蔽剂存在下, 下列重量倍数的共存离子不干扰钼的测定(圆括号内为掩蔽剂): $\text{U}(\text{VI})$ —100(PO_4^{3-}), $\text{Th}(\text{IV})$ —50(F^-), $\text{Ag}(\text{I})$ —20(Cl^-), $\text{Zr}(\text{IV})$ —20(EDTA), $\text{Fe}(\text{I})$ —15(EDTA), $\text{Cu}(\text{I})$ —10(EDTA), $\text{Ir}(\text{III})$ —5($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), $\text{Rh}(\text{III})$ —4($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), $\text{Pd}(\text{I})$ —2($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)。

$\text{Ru}(\text{III})$ 严重干扰钼的测定。

测定方法 在含有4~33微克钼的样品溶液中加入超过50倍摩尔量的 $0.5\times 10^{-2}\text{M}$ 试剂的乙醇溶液, 调节pH至7.9并用蒸馏水稀释至10毫升, 加入10毫升异戊醇, 振荡几分钟后放置10分钟使达到平衡, 分出有机相。离心除去痕迹水量, 在470nm处对试剂空白测量其吸光度。

参考文献

Kamini M., Sindhwani S.K., Sing R.P., Fresenius Z Anal.Chem., 311(5), 521(1982).

吡啶2-甲醛缩氨基硫脲



pyridine-2-formaldehyde-thiosemicarbazone

试剂易溶于乙醇、丙酮，微溶于水，苯和硝基苯。

电离常数： $pK_1=4.32$ ； $pK_2=11.26$ 。

钼(Ⅳ)与试剂生成的络合物， $\lambda_{max}=460nm$ ， $\epsilon=1.3 \times 10^4$ ，可被苯甲醇萃取 ($\lambda_{max}=480nm$ ， $\epsilon=1.24 \times 10^4$)。在抗坏血酸存在下，当pH1—3时便生成络合物。络合物组成比 $[Os]:[HR]=1:2$ 。

校正曲线在1~12微克钼/50毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的离子不干扰钼(Ⅳ)的测定： SO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 CH_3COO^- 、酒石酸盐—50， $Cr(Ⅱ)$ 、 $Mn(Ⅱ)$ 、 Zn 、 Hg 、 NO_3^- 、 $H_2AsO_4^-$ 、EDTA—10， $Pb(Ⅳ)$ 、 $Pd(Ⅱ)$ 、 $Rh(Ⅲ)$ 、 $Ru(Ⅲ)$ 、 $Au(Ⅲ)$ —5。

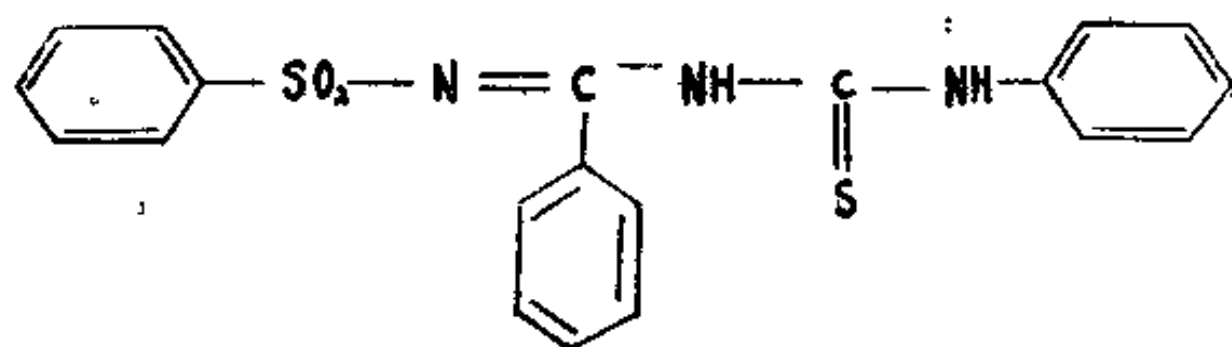
吡啶2-甲醛缩氨基硫脲建议用于分光光度法测定钼(Ⅳ)。

测定方法 在50毫升容量瓶中,放入1~12微克Os(IV), 10毫升0.1%试剂的乙醇溶液和10毫升0.25M的抗坏血酸溶液, 调节pH为2.1, 用水稀释至刻度, 1小时后, 以空白溶液为参比, 在460nm处测量吸光度。根据在测定条件下绘制的校正曲线确定钽(IV)的含量。

参考文献

Lopez Fernandez J.M., Valcarce M., Pino F.,
An.guim.Real.soc.esp.fis.Y.guim., 71 (9—10), 789
(1975).

N-苯磺酰亚氨基挂苄基-N'-苯基硫脲



N-phenylsulfonylbenzimidazo-N'-phenylthiourea

白色结晶, 熔点164℃, 易溶于碱、乙醇、乙醚、苯和氯仿。

钽(VI, VII)与试剂生成的络合物可被戊醇与苯的混合物(3:2)萃取; $\lambda_{max}=600\text{nm}$, $\epsilon=7.5 \times 10^3$, 当pH0.5~1.5及试剂过量30倍时, 经3小时便生成络合物。络合物的组成比[Os]:[HR]=1:4。

校正曲线在0.03~0.7毫克钼/25毫升萃取液的浓度范围内遵守线性关系。

钼不干扰钼的测定。

试剂用于萃取一分光光度法测定钼与钨合金中的钼(VI, VII)。

钼—钨合金中钼的测定

分析规程

取出一份含有0.03~0.7毫克钼的待测溶液,用水稀释至25~30毫升,加入5毫升1N高氯酸并转入分液漏斗中,该分液漏斗盛有25毫升试剂在戊醇与苯(3:2)混合物中的溶液。

将分液漏斗摇荡1分钟进行萃取。让萃取液静置3小时,然后以空白溶液为参比,在600nm处测量其吸光度。

测定的相对误差为 $\pm 4\%$ 。

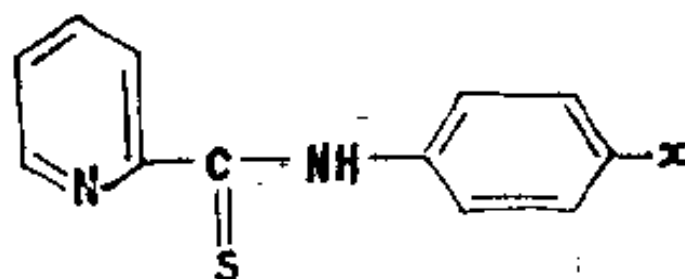
参考文献

1. Климович Е.А., Крюкова Л.В., Панченко И.С., В кн.: Новые методы контроля материалов на остаточные элементы и примеси, М.: МДНТП, 1975, с. 79—83.

2. Панченко И.С., Усатенко Ю.Н., Климович Е. А., Вопросы химии и химической технологии /респуб межвед. тематич. науч. техн. сб.—Харьков, Высшая школа 1975, вып.41, с.20—24.

N-(4-甲氧基苯基)- α -硫代吡啶酰胺(I)

N-(4-甲基苯基)- α -硫代吡啶酰胺(II)



$X = \text{OCH}_3$ (I)

$X = \text{CH}_3$ (II)

N-(4-methoxyphenyl)- α -thiopicolinamide (I)

N-(4-methylphenyl)- α -thiopicolinamide (II)

试剂(I)与(II)均与铁(III)形成棕色的络合物,两者均可被萃取入氯仿。 $\lambda_{\text{max}}(\text{I})=440\text{nm}$, $\epsilon(\text{I})=8.3 \times 10^3$; $\lambda_{\text{max}}(\text{II})=430\text{nm}$, $\epsilon(\text{II})=6.5 \times 10^3$ 。

校正曲线分别在1~20微克铁/毫升(I)和1~18微克铁/毫升(II)浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰铁的测定: Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Cr(III)、Al(III)、Ir(IV)、Ru(III)、Rh(III)、Cd(II)、Zn(II)、Cu(II)、柠檬酸盐、酒石酸盐、草酸盐、EDTA、 CH_3COO^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 F^- —100。(对于I和II)。

Ti(IV)—20(对I), —30(对II)。

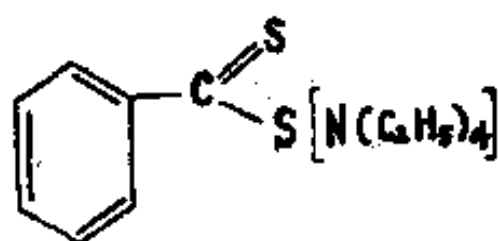
Mo(VI)、W(VI)、V(V)、Pt(VI)和Pd(II)干扰测定。

测定方法 取含有100微克铱的整分份溶液放入分液漏斗，用盐酸酸化至0.5M(对 I)或1.5M(对于 II)，加入5毫升0.1%试剂的乙醇溶液或4毫升0.2%试剂的乙醇溶液。随后加水至15毫升。溶液用15毫升氯仿振摇5分钟，静置分层，分出氯仿层，水层再用5毫升氯仿萃取，再分层，把氯仿层合并并经无水硫酸钠干燥后转移入25毫升容量瓶中，加氯仿至刻度，在440nm(对 I)或430nm(对 II)处分别对试剂空白测量其吸光度。

参考文献

Bag S. P., Bhattacharya B., J. Indian Chem. Soc., LX, 283(1983)。

苯荒酸，四乙基铵盐



dithiobenzoic acid, tetraethyl ammonium salt

试剂的四乙基铵盐呈深红色，易溶于水和碱(加热时)，实际上不溶于乙醚、己烷、庚烷。

铱(II, IV)与苯荒酸生成的络合物可用氯仿萃取， $\lambda_{max} = 505\text{nm}$ ，当pH5并于100℃加热2~5分钟[Os(II)]或40~60分钟[Os(IV)]时便生成络合物。络合物组成比[Os(II)]:[HR]=1:3; [Os(IV)]:[HR]=1:4。

校正曲线在0.7~13.0微克钼(Ⅱ)/毫升及0.3~12微克钼(Ⅳ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰钼的测定: Re(Ⅶ)—1000, Mo(Ⅵ)、W(Ⅵ)、V(Ⅴ)、Cr(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)—100, Zn(Ⅱ), Cu(Ⅱ)—50, Fe(Ⅲ)—5。

苯荒酸用于萃取一分光光度法测定含Re(Ⅶ)的工业溶液中的钼。

工业溶液中钼的测定

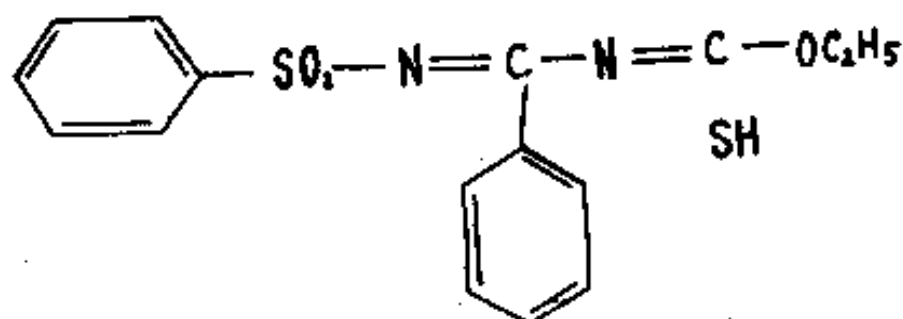
分析规程

在25毫升pH5的醋酸—醋酸盐缓冲溶液中, 加入0.5~9毫升钼(Ⅱ)或钼(Ⅳ)的整分份待测溶液和过量15倍的 1×10^{-2} M苯荒酸溶液。将溶液搅匀, 在水浴上煮沸10分钟。冷至室温后, 将溶液转入分液漏斗中, 用10毫升氯仿摇荡3分钟以萃取钼的络合物。分出萃取液, 用0.1N氢氧化钠溶液洗去其中剩余的试剂。以空白萃取液为参比, 用 $l=1\text{cm}$ 的比色皿, 在490nm处测量苯荒酸萃取液的吸光度。在EDTA及氯化钠存在下, 方法的相对误差为 $\pm 3\%$ 。

参考文献

Голубев В. Н., Куникова Л. Д., Филагова Т. А., ЖАХ, 30(1), 193(1975)。

苯磺酰亚胺基苯甲酰基硫代氨基甲酸乙酯



ethylester of phenylsulfonylimidobenzoylthioaminoformic acid

无色结晶，熔点95℃，易溶于碱、乙醇、苯、氯仿；
 $\lambda_{max}=285\text{nm}$ ， $\epsilon=1.9 \times 10^4$ 。

电离常数： $\text{pK}_1=2.27$ ； $\text{pK}_2=5.36$ 。

钼(VI)与试剂生成的络合物可被苯或氯仿萃取；
 $\lambda_{max}=560\text{nm}$ ， $\epsilon=5.5 \times 10^3$ 。在高氯酸与硫酸的介质中
 (pH0~7)，当试剂过量40倍时便生成络合物。络合物的组成比 $[\text{Os}]:[\text{HR}]=1:4$ 。

校正曲线在2~40微克钼(VI)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

铂族与伴生的贱金属不干扰钼的测定。

本试剂用于萃取一分光光度法测定铂族金属合金中的钼。

铂族金属合金中钼的测定

测定方法

于10毫升0.1N NaOH溶液中加入试剂的苯溶液，然后加入整份的待测溶液。将上述的溶液用4.5毫升30%高氯酸

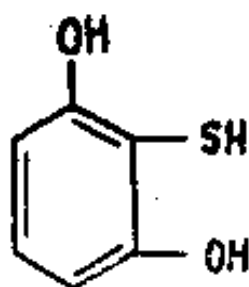
化至氢离子浓度为1~2N。用10毫升苯摇荡3分钟以萃取生成的淡紫色络合物。以苯为参比,用 $l=1\text{cm}$ 的比色皿,在560nm处测量萃取液的吸光度。根据在测定条件下绘制的校正曲线确定钼的含量。

参考文献

1. Климкович Е. А., Левченко Н. И., Усатенко Ю. И., Заводская лаборатория, 42(1), 10 (1976).

2. Климкович Е. А., Левченко Н. И., Усатенко Ю. И., В кн.: Оптические методы контроля химического состава материалов. М.: МДНТП, 74, с. 145—148.

2-硫代连苯三酚



2-thiopyrogallol

在pH9.0时,钼与2-硫代连苯三酚生成蓝绿色的络合物, $\lambda_{max}=640\text{nm}$, $\epsilon=1.01\times 10^4$ 。络合物的组成比 $[\text{Os}]$: $[\text{HR}]=1:3$ 。

校正曲线在1~14微克钼/毫升浓度范围内遵守线性关

系。

下列重量倍数的共存离子不干扰铁的测定：V(V)、W(VI)、K(I)、Zn(II)、Cd(II)、柠檬酸盐、酒石酸盐、草酸盐、EDTA、 F^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} —50, Mo(VI)—6.25。

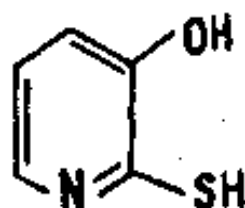
Fe(II)、Cr(III)、Mn(II)、Ni(II)、Pt(IV)、Pd(II)、Ru(III)、Rh(III)和Ir(IV)干扰测定。

测定方法 取含铁100微克的整分份溶液与新鲜配制的5毫升0.1%试剂溶液混和，用稀氨水调节溶液pH至9，然后再加水使体积至25毫升，混匀，冷却，在640nm处对试剂空白测量其吸光度。

参考文献

Bag S. P., Chakrabarti A. K., Bhattacharyya B., J. Indian Chem. Soc., 21A, 212(1982).

3-羟基吡啶-2-硫酚



3-hydroxypyridine-2-thiol

铁(VI)与3-羟基吡啶-2-硫酚生成的络合物， $\lambda_{max} = 470\text{nm}$ ， $\epsilon = 9.51 \times 10^3$ 。在1~6N盐酸介质中，当试剂过量10~15倍时便生成络合物。络合物组成比 $[Os]:[HR] =$

1:2。

校正曲线在10~20微克钺(VI)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

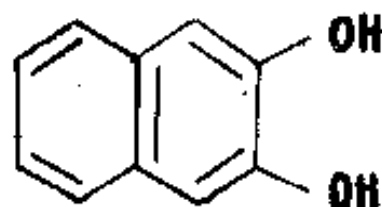
下列重量倍数的物质与离子不干扰钺(VI)的测定: EDTA—100, F^- 、 NO_3^- 、 H_3BO_3 、草酸盐、柠檬酸盐离子—50, H_3PO_4 —30, Zn、Mg—2, $Hg(I)$ 、Sc、Mo(VI)、Ti(IV)、Cd(I)、In—2.5, Ba、La、U(VI)—5, Pt(IV)、Cu(I)、Ni、Co(I)—1。

Ru(III), Rh(III), Pd(II), Ir(III)干扰测定。在100倍量的EDTA存在下, 50微克/毫升Ru(III), Rh(III), Pd(II), Ir(III), Cu(I), Al, Pb(II); 100微克/毫升Pt(IV), Co(I)不干扰钺(VI)的测定。

参考文献

Mehta Y.L., Parg B.S., Singh R.P., J. Indian Chem. Soc., 54(4), 423(1977).

2,3-二羟基萘



2,3-dihydroxynaphthalene

白色结晶, 熔点155—160℃, 易溶于有机溶剂, 微溶于水。

钼(V)在pH2.3-3.0时与2,3-二羟基萘生成络合物,
 $\lambda_{max}=670\text{nm}$ 。

校正曲线在0.1~20微克钼(V)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

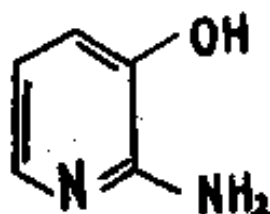
下列重量倍数的离子不干扰钼(V)的测定:氯化物、醋酸盐、硼酸盐—1600, 邻苯二甲酸盐、 H_2PO_4^- —800, Mo(V)、As(III)、 NO_3^- —200, Cu(II)—116, U(VI)—80, Fe(II)—32, V(V)—24, Pt(II)—40, Pd(II)—15, Ru(II)—8。

测定方法 在0.5毫升0.1M试剂溶液中, 加入含有1~200微克Os(V)的一份待测溶液和10毫升甲醇, 调节pH为2.3~3.0, 用水稀释至25毫升, 以空白溶液为参比, 在670nm处测量吸光度。根据校正曲线确定钼(V)的含量。

参考文献

Krishna Rao P. V., Satyanarayana A., Chem. anal. (PRL), 21(3), 737(1976)。

2-氨基-3-羟基吡啶



2-amino-3-hydroxypyridine

在3MCH₃COOH介质中, 钼(IV, V, VI)与2-氨基

-3-羟基吡啶生成的络合物, $\lambda_{max}=600nm$, $\epsilon=9.0 \times 10^3$, 络合物的组成比 $[Os]:[HR]=1:3$ 。

校正曲线在10~100微克钼/10毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的离子不干扰钼的测定: NO_3^- 、 Br^- 、 F^- —500, I^- —400, Cl^- —300, $Mn(II)$ —200, Mg 、 Ba 、 In 、 Pb 、 La 、 $U(VI)$ 、 Gd 、 Zn —100, Ni —80, Al 、 $Pt(IV)$ —50, $Hg(II)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Mo(VI)$ 、 $Sn(IV)$ 、 $Fe(II)$ —20, $Pd(II)$ 、 $Rh(III)$ 、 $Ir(III)$ 、 $Ru(III)$ —5, 草酸盐, 磷酸盐离子—500, 酒石酸盐离子—400, 硼酸盐, 柠檬酸盐, 硫酸盐, 氰化物离子—50。

EDTA和硫脲干扰测定。应用 F^- , 柠檬酸盐和酒石酸盐离子可掩蔽铂族金属。

测定方法 在含有10~100微克钼的一份待测溶液中, 加入3毫升0.1%的试剂在10%醋酸中的溶液, 再加入醋酸至其浓度达到在10毫升溶液中为3N, 然后用水稀释至10毫升, 以空白溶液为参比, 在600nm处测量吸光度。

参考文献

Mehta Y. L., Garg B. S., Singh R. P., Talanta 23(1), 53(1976).

硫代安替比林

试剂的结构式和性质见第一章。

钼(IV, VI)与硫代安替比林生成的络合物, 其 $\lambda_{max}=735nm$, $\epsilon=8.6 \times 10^3$ 。在0.2~4.0N HCl介质中, 当试剂

过量30倍时便生成络合物。络合物的组成比 $[\text{Os}]:[\text{HR}]=1:4$ 。

校正曲线在水介质中，浓度范围1~20微克锇/毫升内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰锇的测定： Co(II) 、 Mn(II) 、 Mg 、 Al —1000， Ga —400， Ti(IV) —300， Ni 、 Zn —250， Cd(II) —50， Cr(III) —60， Fe(III) 、 Hg(II) —6， Ru(IV) —30， Rh(III) —12， Pd(II) —6， Pt(IV) —1。

在硫氰酸盐或三氯醋酸盐离子存在下，锇与硫代安替比林的络合物能很好地用氯仿萃取； $\lambda_{\text{max}}=590\text{nm}$ ， $\epsilon=6.3 \times 10^3$ 。

校正曲线在1.5~30微克锇/毫升萃取液的浓度范围内遵守线性关系。400倍量的钨(V)不干扰锇的测定。

硫代安替比林建议用于分光光度法及萃取分光光度法测定锇。

测定方法 在含有1~20微克锇(VI)/毫升的一整分份盐酸酸化(0.2~4.0N盐酸)的待测溶液中，加入3毫升0.5%硫代安替比林的醋酸(1:1)溶液，搅匀，在25毫升容量瓶中用水稀释至刻度。以水为参比，用 $l=1\text{cm}$ 的比色皿，在735nm处测量络合物的吸光度。

当用萃取—分光光度法测定锇时，将一整分份盐酸酸化的 OsO_4 溶液(1.5~30微克锇/毫升)的转入分液漏斗中，加入1毫升2%的硫代安替比林的醋酸(1:1)溶液，1毫升1.5N的三氯乙酸溶液。生成的锇与硫代安替比林络合物用10毫升氯仿振荡萃取2分钟。以氯仿为参比，用 $l=1\text{cm}$ 比色皿，在590nm处测量萃取液的吸光度。根据在测定条件下绘制的校正曲线确定锇的含量。

硫代安替比林的合成

在装有迴流冷凝管的烧瓶中，将40克（0.212摩尔）安替比林与50毫升（0.55摩尔）蒸馏过的三氯氧磷(POCl_3)在 120°C 加热1.5小时。

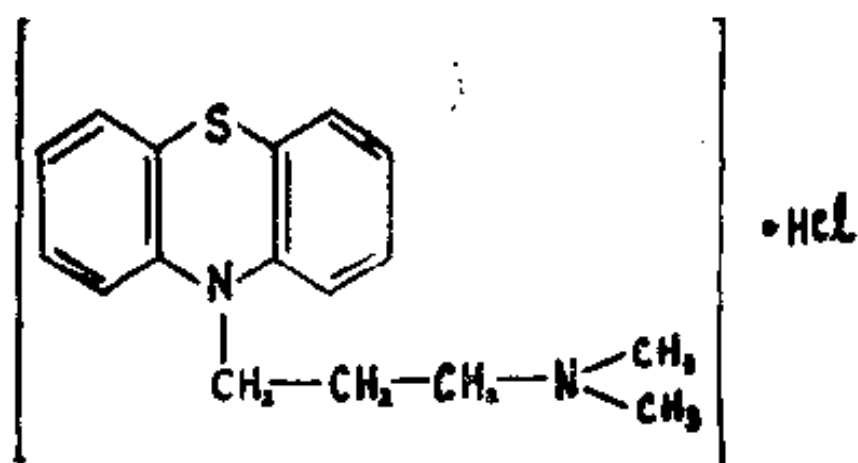
然后在真空下蒸出未反应的三氯氧磷。在冷却了的氯化安替比林的浓稠物中，加入800毫升冷至 4°C 的含有200克 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与20毫升盐酸（密度1.19）的溶液。将反应混合物冷却。反应结束后，用10% $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 将溶液的pH值调节为6.5。2小时后滤出沉淀。将制得的产物在水浴上加热使溶于200毫升异丙醇与20毫升盐酸（密度1.19）的混合物中。滤出析出的试剂结晶，用乙醇洗两次并干燥之。

产量38克（89%理论量），熔点 142°C 。按文献[1]的数据，熔点为 $169\sim 170^\circ\text{C}$ （从乙醇中得无色棱晶）。

参考文献

1. Акимов В. К., Бусев А. И., Клиот Л. Я., ЖАХ. 32(5), 1004(1977).
2. Долгорев А. В., Лысак Я. Г., Зибарова Ю. Ф., Применение производных пирезолона в аналитической химии. Пермь: Изд-во ПГУ, 1977, с. 8—15.

10-(3-二甲氨基丙基)吩噻嗪盐酸盐



10-(3-dimethylaminopropyl) phenothiazine
hydrochloride

在 3 N 盐酸介质中，在室温下，铕与 10-(3-二甲氨基丙基)吩噻嗪生成络合物。 $\lambda_{max} = 512\text{nm}$, $\epsilon = 9.2 \times 10^3$ 。络合物的组成比 $[\text{Os}]:[\text{HR}] = 1:4$ 。

校正曲线在 1 ~ 10 微克铕/毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰铕的测定， CH_3COO^- —5400，EDTA—4900， F^- —2200， NO_3^- —2100， PO_4^{3-} —1300， SO_4^{2-} —1100， Ni(II) —600， Co(II) —110， Cu(II) —40， Rh(III) —15， Pt(IV) —13， Ir(III) —12， Fe(III) —6， Ag(I) —3。

Ru(III) 、 Pd(II) 和 Au(III) 干扰测定。

测定方法 把含有 25 ~ 250 微克铕(Ⅲ)的待测溶液、15 毫升 10 N HCl 和 3 毫升 0.2% 试剂的水溶液放入 25 毫升的容

量瓶中，用重蒸馏水稀释到刻度，把溶液摇匀，放置12分钟后在512nm处对试剂空白测量其吸光度。

参考文献

Puzanowska—Tarasiewicz H., Kojło A., Zawadzka L., *Microchemical Journal*, 26, 360(1981)。

罗丹明 6G

试剂的结构式与性质见第一章

在pH3.0时，在硫代氰酸钾的存在下，钼与罗丹明 6G 形成离子缔合物。 $\lambda_{max}=565nm$, $\epsilon=6.84 \times 10^4$ 。

校正曲线在0.04~1.2微克钼/毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰钼的测定： Br^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 I^- 、 SeO_3^{2-} 、 $B_4O_7^{2-}$ 、 AsO_4^{3-} 、 PO_4^{3-} 、 $Li(I)$ 、 $Be(II)$ 、 $Ca(II)$ 、 $Sr(II)$ 、 $Ba(II)$ 、 $Cd(II)$ 、 $Pb(II)$ 、 $Mn(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $UO_2(II)$ 、 $Cr(III)$ 、 $Al(III)$ 、 $Bi(III)$ 、 $La(III)$ 、 $Tl(III)$ 、 $Th(IV)$ 、 $Ce(IV)$ 、 $Sb(V)$ —50。

$Rh(III)$ 和 $Ru(III)$ 严重干扰测定。

测定方法 取15毫升待测溶液（含钼少于30微克），加入2.5毫升5%硫代氰酸钾的水溶液和pH=3的缓冲溶液。在水浴上加热20分钟，冷却后转移到25毫升容量瓶中，分别加入5毫升0.005%罗丹明6G的水溶液和1毫升1%明胶的水溶液，用水稀释至刻度，在565nm处，用 $l=1cm$ 比色皿对试剂空白测量其吸光度。

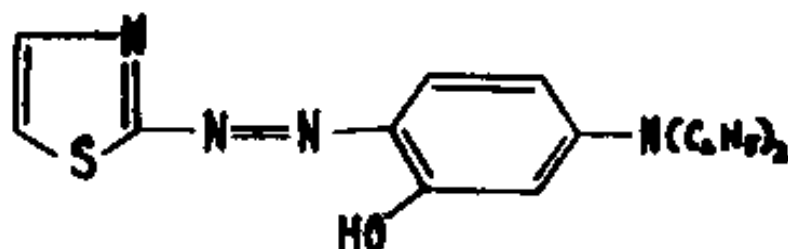
参考文献

Jaya S., Ramakrishna T. V., Bull. chem. Soc. Jpn., 55, 2633(1982).

第六章 铱

测定铱的有机试剂中，在分析化学性能上较为优越的有下列一些试剂：6-(2-噻唑偶氮)-3-二甲氨基苯酚、绕丹宁偶氮氯磺酚、肟基苯乙酮、 α -联苯酰单肟、3-亚硝基-4-羟基-5,6-苯并香豆灵、硫代草酚酮等。其中灵敏度最高的是6-(2-噻唑偶氮)-3-二甲氨基苯酚。所有铱的显色反应，几乎无例外均需在较高水温的水浴中长时间加热才能定量进行。

6-(2-噻唑偶氮)-3-二甲氨基苯酚



6-(2-thiazoylazo)-3-dimethylaminophenol

红色无定形化合物，易溶于有机溶剂中， $\lambda_{max} = 510\text{nm}$ 。

电离常数： $pK_{NH}^+ = 3.20$ ， $pK_{OH} = 9.40$ 。

铱(Ⅲ)与试剂生成的络合物，其 $\lambda_{max} = 570\text{nm}$ ， $\epsilon = 4.8 \times 10^4$ 。

在pH 4~6的醋酸-丙醇介质中，在95~98℃的水浴上加热2小时便生成络合物，络合物的组成比 $[\text{Ir}]:[\text{HR}] =$

1:1。

校正曲线在0.1~4 微克铱(Ⅲ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

100毫克氟化钠, 200毫克磷酸, 100毫克酒石酸, 200毫克KBr, 20微克Fe、Ni、Zn; 5微克Co不干扰Ir(Ⅲ)的测定。

铂、钯、铑干扰测定。

试剂用于分光光度法测定天然及工业物料中的铱(Ⅲ)。

天然及工业物料中铱的测定

试 剂

1. 盐酸 化学纯(密度1.19); 稀释为6N和1N。
2. 硝酸 化学纯(密度1.40)。
3. 结晶氯化钠。
4. 氢溴酸 化学纯, 稀释为1:9。
5. 氢氧化钠 1 N溶液。
6. 己烷。
7. 磷酸三丁酯。
8. pH5.0~5.2的醋酸—丙醇混合物(pH5.0的醋酸缓冲溶液与丙醇按4:1的混合物)。
9. 0.1%的试剂丙醇溶液。

分析规程

预先将分析样品中的铂族元素分离, 例如用6 N 盐酸饱和了的磷酸三丁酯进行萃取。

将含有铱及铑的水溶液蒸发至出现润湿的盐, 加入数滴浓硝酸以破坏碘化物。在氯化钠存在下用浓盐酸处理残渣几次以制得金属的氯络合物。将干渣溶于6 N盐酸中, 用50%

的磷酸三丁酯萃取数次, 每次萃取1分钟。用己烷洗涤水相, 而用稀HBr(1:9)从有机相中反萃取铍。将溶液浓缩至出现润湿的盐, 加数滴浓硝酸以破坏溴化物。在氯化钠存在下将残渣与浓盐酸一起蒸发两次。

将反萃取后的残渣溶于1 N盐酸中, 转入25毫升容量瓶, 用1N氢氧化钠溶液中和至 $\text{pH} \sim 5.0$, 加入醋酸-丙醇混合液, 再加入0.3毫升0.1%的试剂丙醇溶液, 搅匀, 在 $95 \sim 98^\circ\text{C}$ 的水浴上加热2小时。溶液冷却后, 以空白溶液为参比, 用 $l=1\text{cm}$ 的比色皿, 测量铍(Ⅱ)与试剂络合物的吸光度。

校正曲线应在测定铍的相同条件下, 用标准溶液按上述全部操作手续进行绘制。

参考文献

1. Шурупова Т. Н., Нванов В. М., Бусав А. И., ЖАХ, 31(11), 2162(1976)。
2. Горошко Г. Г., дедков Ю. М., Ермаков А. Н., ЖАХ, 33(6), 1114(1978)。

绕丹宁偶氮氯磺酚

试剂的结构式和性质见第二章。

铍(Ⅱ)与绕丹宁偶氮氯磺酚生成的络合物, 其 $\lambda_{\text{max}} = 510\text{nm}$, $\epsilon = 4 \times 10^4$ 。在 $11 \sim 14\text{N H}_2\text{SO}_4 + 6 \sim 9\text{NCH}_3\text{COOH}$ 的介质中, 试剂过量40~60倍, 在 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 加热60分钟时便生成络合物。

校正曲线在5~100微克铍(Ⅱ)/25毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰铱(Ⅲ)的测定: Ni—1000, Co、Zn—500, Fe(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)—28, Au(Ⅲ)—4, Cu(Ⅱ)—1, Pt(Ⅳ)—5, Rh(Ⅲ)—2.5 (在硫脲存在下)。

绕丹宁偶氮氯磺酚建议用于分光光度法测定铱(Ⅲ)。

测定方法 在25毫升容量瓶中, 加入含有5~100微克铱(Ⅲ)的一整分份铱的待测溶液(铱以氯络合物形式存在于2N盐酸中), 再加入5毫升0.3%绕丹宁偶氮氯磺酚水溶液, 用浓硫酸与醋酸组成的混合酸(比例为1.5:2.5)充满至刻度, 在90°加热45分钟, 冷却, 以试剂溶液为参比, 用 $l=1\text{cm}$ 的比色皿, 在510nm处测量其吸光度。校正曲线应在与测定同样的条件下绘制。

参考文献

1. Басаргин Н. Н., Занина Н. А., розовский Ю.Г.—В кн.: Теоретические и практические вопросы применения органических реагентов в анализе минеральных объектов. М.: Наука, 1976, с. 42—51.

2. Прописцова Р.Ф., Саввин С.Б., Чернечкая Г.Н.—В кн.: Новые методы выделения и определения благородных элементов В. М.: ГЕОХН АН СССР, 1974, с. 69—79

肟基苯乙酮

试剂的结构式和性质见第一章。

铱(Ⅲ)与肟基苯乙酮生成的络合物, 其 $\lambda_{max}=349\text{nm}$,

$\varepsilon = 1.75 \times 10^4$ 。

在pH4.65的醋酸缓冲溶液中，在95℃加热2小时便生成络合物。络合物的组成比 $[\text{Ir}]:[\text{HR}]=1:1$ 。

铱(Ⅲ)不干扰铈(Ⅲ)的测定。铈(Ⅲ)与肟基苯乙酮可在与铈的同样条件下进行络合反应，但只需15分钟，生成的络合物可定量地用异戊醇来萃取。

肟基苯乙酮建议用于在铈(Ⅲ)存在下，分光光度法测定铈(Ⅲ)。

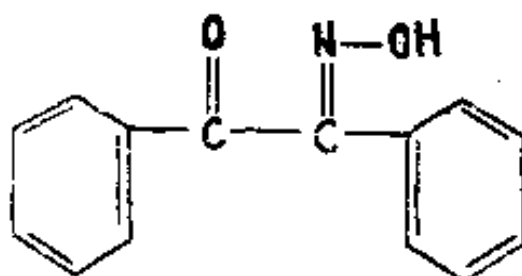
测定方法 在50毫升烧杯中，放入含有2.5~50微克铈和铈的溶液。往此溶液加入5毫升 $2 \times 10^{-2} \text{M}$ 肟基苯乙酮在0.01N NaOH的溶液和10毫升pH4.8的醋酸缓冲溶液。

将溶液转移到50毫升容量瓶，置恒温器中于95℃加热15分钟。然后用水冷却溶液，转入分液漏斗，用两份（每份10毫升）异戊醇萃取铈(Ⅲ)与肟基苯乙酮的络合物。再把水相转入容量瓶，加入5毫升试剂溶液，用水稀释至刻度，置恒温器中于95℃加热2小时。冷却容量瓶，以空白溶液为参比，在340nm处测量铈(Ⅲ)与肟基苯乙酮所生成络合物的吸光度。

参考文献

Савостин В. М., Шпигун О. А., Парменова В. А. и др., ЖАХ, 31(11), 2154(1976)。

α -联苯酰单肟



α -benzil monoxime

白色晶状粉末，熔点 137°C ，易溶于有机溶剂及 0.01N NaOH 。

铋(Ⅲ)与 α -联苯酰单肟生成可被氯仿萃取的络合物， $\lambda_{\text{max}} = 405\text{nm}$ ， $\varepsilon = 1.3 \times 10^4$ 。

当 $\text{pH}4.0 \sim 5.0$ ，在丙酸盐离子(0.2克离子/升)存在下与试剂过量25倍时，于 95°C 加热1小时便生成络合物。

校正曲线在0.75~8.0微克铋(Ⅲ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

钨(Ⅵ)，20倍量钼(Ⅵ)和铈(Ⅳ)不干扰铋(Ⅲ)的测定。

α -联苯酰单肟用于在钼(Ⅵ)、铈(Ⅳ)及钨(Ⅵ)存在下，萃取光度法测定铋(Ⅲ)。

铜—镍矿石中铋(Ⅲ)的测定

试 剂

1. α -联苯酰单肟， 0.02M 乙醇溶液。
2. 丙酸钠， 2M 溶液($\text{pH}4.5$)。
3. 氯仿。

分析规程

在含有铍、镉、钨和钼盐溶液的分液漏斗中,加入10毫升0.02M α -联苯酰单肟的乙醇溶液及10毫升2 M 丙酸钠。用氯仿萃取析出的钼(Ⅱ)与 α -联苯酰单肟生成的络合物沉淀,将有机相与水相分离。往水相中加入5毫升试剂溶液及5毫升丙酸钠溶液,把混合物转入50毫升容量瓶中,在95℃加热10分钟。然后让溶液冷却至25℃,放入分液漏斗中,用两份氯仿,每份10毫升萃取钼(Ⅱ)与 α -联苯酰单肟所生成的络合物沉淀。

往水相再加入2毫升试剂溶液和2毫升丙酸钠,将混合物转入50毫升容量瓶中,在95℃加热50分钟。然后让溶液冷至室温,转入分液漏斗中,用两份氯仿,每份5毫升萃取铍(Ⅱ)与 α -联苯酰单肟所生成的络合物沉淀。

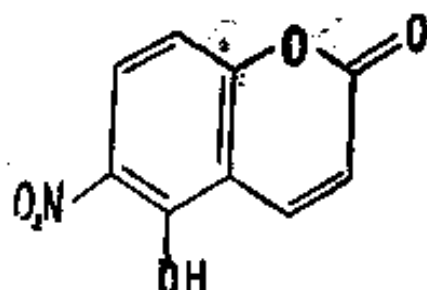
以空白溶液为参比,在405nm处测量萃取液的吸光度。根据在上述同样的条件所绘制的校正曲线确定铍(Ⅱ)的含量。

本法适用于铜—镍矿脉标准样品的分析。

参考文献

Савостина В. М., Шлигун О. А., Парменова В. М., ЖАХ, 32(3), 556(1977).

3-亚硝基-4-羟基-5,6-苯并香豆灵



3-nitroso-4-hydroxy-5,6-benzocoumalin

在 pH2~10 时, 铈(IV) 与试剂生成红色的络合物, 其 $\lambda_{max} = 520\text{nm}$, $\epsilon = 1.28 \times 10^4$ 。当试剂过量 32 倍(摩尔比)以上, 并在沸水浴上加热 5~10 分钟时便生成络合物。

络合物的组成比 $[\text{Ir}]:[\text{HR}] = 1:3$ 。

校正曲线在 2.0~9.0 微克铈(IV)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

EDTA, CN^- , PO_4^{3-} , 硫脲, 柠檬酸盐, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Rh}(\text{III})$, $\text{Ru}(\text{III})$ 等干扰铈(IV) 的测定。

试剂建议用于除铈及钒以外的铂族金属存在下, 分光光度法测定铈。

参考文献

Nitin K., Kohli R.M., Singh R.P., J.Chin. Chem.Soc., 22(1), 107(1975).

硫代萘酚酮

试剂的结构式和性质见第一章

铈(IV)与硫代草酚酮生成浅黄棕色的络合物, $\lambda_{\text{max}} = 500\text{nm}$, $\epsilon = 6 \times 10^3$ 。当pH6.0~7.5, 试剂过量35倍时, 在水浴加热2小时则生成络合物。

校正曲线在0~17.2微克铈(IV)/毫升(于50%丙酮中)的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的元素及掩蔽剂不干扰铈的测定: NO_3^- , SO_4^{2-} —50, Br^- , I^- , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, BO_3^{3-} —20, PO_4^{3-} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ —10, Ba—25, Ca, Mg, Sr—15, Hg(II)—2, Al, In, Ga, Zn, Cd—2.5, Cu(I), Ni, Co(II), Pb(II), Fe(II)—1.5, Pd(II)—1, Os(VIII)—0.5。

CN^- , EDTA, Ru(III), Rh(III), Pt(IV)干扰测定。

硫代草酚酮建议用于铈(IV)的分光光度法测定。

测定方法 将样品用任何适当的分解方法转入溶液中。将含有20~160微克铈(IV)的一整份被测溶液置于50毫升容量瓶, 加入3毫升0.01M硫代草酚酮的丙酮溶液, 调节pH为6.5, 将溶液在沸水浴上加热2小时, 冷却, 加入5%丙酮—水溶液至总体积为10毫升。用试剂溶液为参比, 在500nm处测量络合物的吸光度。

当存在大量的钼(II)、铁(III)、钴、镍和铜时, 可预先用有机溶剂在冷时萃取它们与硫代草酚酮生成的络合物, 即可进行铈(IV)的测定。铈(VI)则可用 SCN^- 离子掩蔽。

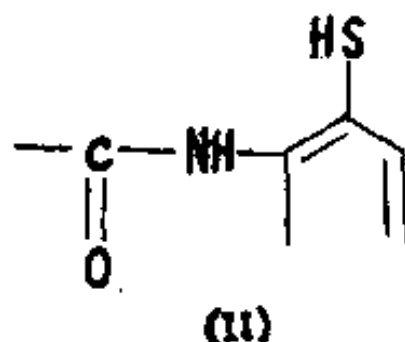
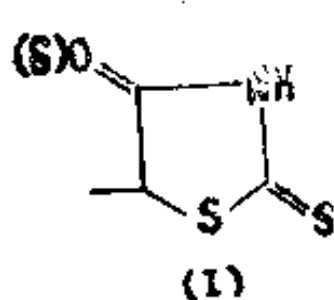
参考文献

Sharma Jawahar Lal., Srivastava Garg Bhagwan Singh., Rajendra Pal, Singh., Ann. Chim. (Ital.), 66 (5~6), 329(1976)。

第七章 铂

用作测定铂的许多有机试剂中，下列试剂由于其分析特性引起了人们的注意：绕丹宁偶氮氯磺酚，3-(5-氯-2-呋喃基)丙烯酸缩氨基硫脲，1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚，硫代安替比林，硫代萘酚酮，1-(2-吡啶偶氮)-2-菲酚，1,2,4-三唑-3-硫酚，6-氨基喹啉-2,3-二硫酚和邻巯基乙酰乙酰替苯胺等。

这些试剂中，灵敏度最高和选择性较好的要数绕丹宁偶氮氯磺酚，它具有分析功能团(I)，用这个试剂测定铂(II)时， e 可达 1×10^5 ，同时可允许相当大量的外来元素存在，但对于铂族其它元素，其反应选择性并不高，需预先用层析法分离除去，该法的严重缺点是需要长时间(4小时)加热显色才能完全，影响了该法的实际应用价值。新近研究的邻巯基乙酰乙酰替苯胺，具有如下的分析功能团(II)用它光度



测定铂，灵敏度并不高，但是选择性好，只需改变酸度条件，就可以同时测定铂和钯(先于pH1时测定Pd，而后于4M时测定Pt)。可贵的是该法不需加热即可显色完全，因而操作

简单，值得进一步研究。

绕丹宁偶氮氯磺酚

试剂的结构式和性质见第二章。

铂(Ⅱ)与绕丹宁偶氮氯磺酚生成的络合物，其 $\lambda_{max} = 520\text{nm}$ ， $\epsilon = 1 \times 10^5$ 。

室温下在 $2\text{MH}_3\text{PO}_4 + 1\text{M HCl}$ 的混合酸介质中，当试剂过量50倍时络合反应需进行4小时。应用0.2~1毫升10%抗坏血酸溶液可将Pt(Ⅳ)还原。络合物的组成比 $[\text{Pt}]:[\text{HR}] = 1:2$ ； $\text{pK}_{\text{不稳}} = 8.18$ 。

校正曲线在0.2~2微克铂(Ⅱ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的阳离子不干扰Pt(Ⅱ)的测定：Th(Ⅳ)—2800，Ca、Mg、Ba—1500，Fe(Ⅲ)—1000，稀土元素—560，Pb(Ⅱ)—630，Ni—580，V(Ⅴ)—500，Bi(Ⅲ)—420，Co(Ⅱ)—360，Fe(Ⅱ)—340，Cd—240，Cr(Ⅲ)—156，Mo(Ⅵ)—96，Zr(Ⅳ)—90，In、Ga、Os(Ⅳ)—100，Al—80，Ir(Ⅲ)—200，Hg(Ⅱ)—40，Cu(Ⅱ)—38，Rb(Ⅲ)—6，Pd(Ⅱ)、Au(Ⅲ)、Ag(Ⅰ)—1。

绕丹宁偶氮氯磺酚用于催化剂及矿物中铂的分光光度法测定。

催化剂中铂的测定

试 剂

1. 王水。

2. 盐酸，化学纯，密度1.19及2M溶液。

3. 磷酸 化学纯, 密度1.7。
4. 过氧化钠 化学纯。
5. 抗坏血酸 10%溶液。
6. 绕丹宁偶氮氯磺酚溶液 0.1%水溶液。

分析规程

将含有0.1~0.5%铂的沸石基催化剂样品的0.1克称样用王水分解。然后加入5毫升盐酸并蒸发至干, 使转变为氯化物。把烧杯中的物料溶于10毫升2M盐酸中, 用滤纸过滤带有沉淀的溶液。将不溶的沉淀在刚玉坩埚中灰化并与小量的过氧化钠共同熔融。把熔块溶于5毫升浓盐酸中, 并将溶液与原滤液合并。将溶液定量地转入25毫升容量瓶中。

为了测定铂, 取一份含有5~50微克铂的试液置于25毫升的容量瓶中, 加入3.5毫升磷酸, 1.75毫升浓盐酸, 1毫升10%的抗坏血酸溶液及5毫升0.1%绕丹宁偶氮氯磺酚溶液, 加水至刻度, 4小时后用 $l=1\text{cm}$ 的比色皿在520nm处以空白溶液为参比测量吸光度。按校正曲线确定铂的含量。

矿石中铂的测定

当测定含有其他铂族元素的矿石中的铂时, 要预先对它们进行层析分离。将分离后的色谱带切开, 然后进行测定。

分析规程

将含有铂族元素的已被切开的色谱带置于容积为5毫升的瓷坩埚中。在马弗炉于500℃时把谱带的纤维素基质灰化。冷却后用小量王水将灰渣处理, 然后在水浴上蒸发至湿盐状态, 并加入5毫升用下法制得的混合物: 将14毫升磷酸(密

度1.7)、10毫升盐酸(密度1.19)、46毫升水、10毫升10%抗坏血酸和20毫升0.1%绕丹宁偶氮氯磺酚的水溶液混合。4小时后用 $l=1\text{cm}$ 的比色皿以空白溶液为参比在520nm处测量吸光度。按校正曲线确定铂的含量。

参献文献

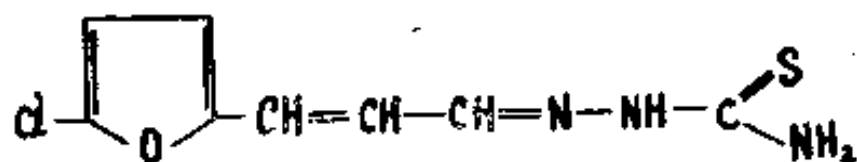
1. Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г. — Заводская лаборатория, 38(3), 260(1972).

2. Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г., Повышение эффективности контроля химического состава материалов, М., МДНТП, 1972, с. 92.

3. Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г., Сычкова В. А., Слюняев П. И. — Заводская лаборатория, 39(1), 3(1973).

4. Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г., Сычкова В. А. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим. (10), 2360(1971).

3-(5-氯-2-呋喃基)丙烯醛缩氨基硫脲



3-(5-chloro-2-furyl)acrolein-thiosemicarbazone

白色结晶, 加热时易溶于乙醇、丙酮、二氧六环; 略溶于氯仿、四氯化碳、苯。水中溶解度为0.2~0.21克/升,
 $\lambda_{\text{max}}=348\text{nm}$ 。

铂与本试剂生成的络合物吸收峰位于 390 和 460nm 处, $\epsilon_{390} = 5.75 \times 10^4$ 。当 pH 1~3 并在 60℃ 加热时, 络合反应需进行 30 分钟。络合物的组成比 $[Pt]:[HR] = 1:2$, $K_{\text{不稳}} = (0.19 \pm 0.01) \times 10^{-10}$ 。

校正曲线在 10~65 微克铂(IV)/25 毫升的浓度范围内遵守线性关系。

高含量的碱金属及碱土金属、Zn、Cd、Sc、Y、Ce(III)、Nd(III)、Ga、In、Tl(III)、Th(IV)、U(VI)、Ti(IV)、Zr(IV)、Sn(II)、Pb、Sb(III)、Bi(III)、Cr(III)、Mn(II)、Ir(VI) 以及砷酸盐、钼酸盐、醋酸盐、氯化物、硫酸盐、磷酸盐、草酸盐、酒石酸盐、柠檬酸盐、高氯酸盐、氟化物等均不干扰 Pt(IV) 的测定。在 EDTA 存在下, 200 倍量的 Cu(II)、Ni(II)、Co(II)、Cr(VI)、9 倍量的 Rh(III)、Ru(III) 不干扰测定。

Fe(III) 可用氟化钠掩蔽, Cr(VI) 用草酸还原, Hg(II)、Ce(IV)、Ag(I) 在测定铂的条件下被过量试剂还原。

试剂可用于在钯存在时对铂进行分光光度法测定。

钯存在时铂的测定

试 剂

1. pH 4.0 的缓冲溶液。
2. 乙醇。
3. 0.1% 试剂的乙醇溶液。

分析规程

在 25 毫升的容量瓶中, 加入 5 毫升 pH 4.0 的缓冲溶液, 10 毫升乙醇, 2.5 毫升试剂溶液和一份试液。

将容量瓶在60~70℃的水浴上保持30分钟,冷至室温,加蒸馏水至刻度。混和均匀,用 $l=1\text{cm}$ 的比色皿,以空白溶液为参比在390及460nm处测量吸光度。

按下式计算钯及铂的浓度:

$$[\text{Pd}] \times 10^{-5} = A_{390} \times 5,20 - A_{460} \times 13,00$$

$$[\text{Pt}] \times 10^{-5} = A_{460} \times 8,70 - A_{390} \times 1,75$$

参考文献

1. Керенцев В. П., Лицанова М.Д., Масько Л. И., ЖАХ, 27(4), 719(1972)。
2. Керенцев В. П., Лицанова М.Д., Масько Л. И., ЖАХ, 27(8), 1561(1972)。

1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)

试剂的结构式和性质见第四章。

铂与试剂生成可被氯仿萃取的络合物, $\lambda_{\text{max}}=460$ 和690nm, $\varepsilon_{690}=4.9 \times 10^3$ 。

当pH3.1~5.1并在沸水浴上加热30分钟时则进行络合反应。

络合物组成比 $[\text{Pt}] : [\text{HR}] = 1:1$; $K_{\text{平衡}} = 0,84$, $\log K_{\text{稳定}} = 12,6$ 。

校正曲线在25~200微克铂(N)/10毫升萃取液的浓度范围内遵守线性关系。

PAN用于萃取分光光度法测定含大量柠檬酸及铁(II)的镀金电解液中的铂。

镀金电解液中铂的测定

试 剂

1. 王水。
2. 高氯酸 密度1.61。
3. 高氯酸 2M及0.1M。
4. 抗坏血酸 0.01N溶液。
5. 醋酸钠 4M溶液。
6. PAN溶液, 5×10^{-3} 以及 1×10^{-2} M的N, N-二甲基甲酰胺溶液。
7. 氯仿。

分析规程

在25毫升耐热烧杯中放入2毫升镀金电解液,在砂浴上蒸发至干。干渣用王水处理;逐滴加入王水7~10次以氧化柠檬酸,滴加高氯酸(密度1.16)于上述残渣中并除去氮的氧化物和盐酸。用0.1M HClO_4 把溶液稀释至约5毫升,加入0.01N抗坏血酸溶液。用“蓝带”滤纸过滤沉淀,滤液收集在25毫升的容量瓶中,滤纸用0.1M HClO_4 洗涤并将洗涤液收集在同一的容量瓶中。用水将溶液稀释至刻度。

在刻度试管中放入5毫升上述溶液,2.4~2.7毫升2M高氯酸,2.5毫升4M醋酸钠溶液,5毫升 5×10^{-3} M PAN的N, N-二甲基甲酰胺溶液(pH3.5~4.5)。加10毫升氯仿,摇荡5分钟以萃取 Fe(II) 与PAN的络合物。分离铁后,于溶液中加入2毫升 1×10^{-2} M PAN溶液,转入刻度试管中,用水稀释至25毫升。在沸水浴中将溶液加热30~35分钟,冷却。加入10毫升氯仿,摇荡1分钟以萃取铂(IV)与PAN的络合物。

以水为参比在690nm处测量萃取液的吸光度。按照在测定条件下绘制的校正曲线来确定铂的含量。

参考文献

1. Иванов В. М., Бусев А. И., Фигуровская В. И., ЖАХ 29(11), 2260(1974).
2. Иванов В. М., Фигуровская В. И., Бусев А. И., Заводская лаборатория, 39(3), 270(1973).

硫代安替比林

试剂的结构式和性质见第一章。

铂(IV)与硫代安替比林生成的络合物吸收峰位于335nm处, $\epsilon=1.36 \times 10^4$ 。在0.3—1M盐酸介质中使用过量10倍的试剂, 加热溶液至沸一分钟便生成络合物。

络合物的组成比 $[Pt]:[HR]=1:6$ 。

校正曲线在0.8—14微克铂(IV)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列元素的重量倍数不干扰铂(IV)的测定: Zn、Al—4000, Cd、Mn(II)、Ga—2000, Co、Ni—400, Ti(IV)—100, Cu(II)—2。碱金属及碱土金属不干扰测定。

溶液中铂的测定

测定方法 在含有20~360微克铂(IV)的盐酸酸性溶液中, 加入1.5毫升10M盐酸, 3毫升0.1%的硫代安替比林在稀醋酸(1:1)中的溶液。将溶液加热至沸并沸腾1分钟。冷却后, 在25毫升容量瓶中用水稀释至刻度, 以空白溶液为参

比, 用 $l=1\text{cm}$ 的比色皿在 335nm 处测量吸光度。校正曲线应在测定的条件下绘制。

参考文献

Акимов В. К., Бусев А. И., Ковда К. В.,
ЖАХ, 33(12), 2407(1978)。

硫代萘酚酮

试剂的结构式和性质见第一章。

铂(IV)与硫代萘酚酮生成蓝紫色络合物, $\lambda_{\text{max}}=600\text{nm}$, $\epsilon_{600}=1.92\times 10^4$, 络合物可被氯仿萃取。在 $\text{pH}2.0\sim 7.5$, 水浴加热1小时及试剂过量10~20倍的情况下进行络合反应。络合物的组成比 $[\text{Pt}]:[\text{HR}]=1:2$ 。

校正曲线在1.7~8.0微克铂(IV)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子和掩蔽剂不干扰铂(IV)的测定: NO_3^- 、 SO_4^{2-} —1000, Cl^- 、EDTA、柠檬酸盐、草酸盐、酒石酸盐、 F^- 、 BO_3^{3-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} —200, Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、Ca—100, Sr—80, Ba—40, U(VI)、Mn(II)、Zn(II)、Pb(II)、Zr(IV)、Sn(IV)、As(III)、硫脲—10, Cd(II)、Th(IV)、Sb(III)—8, Bi(III)—4, Ir(III)—2, Rh(III)—1。

Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Pd(II)、Os(VIII)、Ru(III)干扰测定。

铁、钴、镍和钯与硫代萘酚酮在室温下及 pH 相应为6、

7和3.5时生成沉淀。在加热溶液前可用氯仿萃取将它们分离。

硫代草酚酮建议用于铂(IV)的萃取分光光度法测定。

铂(IV)的测定

测定方法 将试样用适当的方法转入溶液中。于含有17.0—80微克Pt(IV)的一份试液中,加入5毫升 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 试剂的丙酮溶液及2毫升pH3.0的醋酸盐缓冲液,用蒸馏水稀释至10毫升,在水浴上加热1小时。溶液冷却后,用10毫升氯仿萃取络合物5分钟。分出有机层,以空白溶液为参比,在600nm处测量萃取液的吸光度。按照在萃取及测定的条件下所绘制的校正曲线确定铂的含量。

参考文献

Srivastava I.N., Singh R.P., Indian J. Chem., 12(10), 1116(1974)。

1-(2-吡啶偶氮)-2-菲酚

试剂的结构式和性质见第二章。

铂(IV)与1-(2-吡啶偶氮)-2-菲酚生成可用氯仿萃取的络合物, $\lambda_{\text{max}} = 670 \text{nm}$, $\epsilon = 8.4 \times 10^3$ 。

当pH为2.9~5.5时,在沸水浴上加热2小时则进行络合反应。

络合物的组成比 $[\text{Pt}]:[\text{HR}] = 1:1$ 。

校正曲线在2.9~7.1微克铂(IV)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列阳离子与阴离子的重量倍数不干扰铂的测定:

Ir(Ⅲ)—100, Cl^- 、 SO_4^{2-} —80, NO_3^- 、酒石酸盐和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子—40, F^- 、柠檬酸盐离子—30, BO_3^{3-} 、 I^- —20, PO_4^{3-} —4, Bi(Ⅲ)、Ba、Sr—3, 稀土元素—1。硫脲和 EDTA 干扰测定。

1-(2-吡啶偶氮)-2-菲酚建议用于萃取分光光度测定铂(Ⅳ)。

测定方法 向含有30—70微克铂(Ⅳ)的一份试液, 加入4毫升 $2.5 \times 10^{-3}\text{M}$ 试剂的乙醇溶液, 用 pH 2.9 的醋酸盐缓冲溶液稀释至10毫升。将溶液煮沸2小时, 冷却, 用10毫升氯仿萃取。以空白溶液为参比, 在 670 nm 处测量萃取液的吸光度。

当存在 Fe(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pd(Ⅱ)、U(Ⅵ) 等离子的情况下进行铂(Ⅳ)的测定时, 则往含有50微克 Pt(Ⅳ) 及150微克(数倍于铂的重量)干扰离子的溶液加入7.5毫升 $2.5 \times 10^{-3}\text{M}$ 的试剂溶液。用醋酸盐缓冲液将试液的酸度调节到相应的 pH 值: Fe—2.5, Co—3.5, Ni—4.5, Cu—5.0, Pd—4.0, V—5.5, U—5.0, 稀释至10毫升, 用三份氯仿, 每份10毫升来萃取干扰元素与试剂所生成的络合物, 将水相浓缩至4毫升, 按上述方法进行分析。

参考文献

Bhoon Y. K., Pandeya K. B., Singh R. P.,
Chimia, 28(11), 659(1974).

1,2,4-三唑-3-硫酚

试剂的结构式和性质见第二章。

铂(IV)与1,2,4-三唑-3-硫酚生成的络合物, $\lambda_{max} = 485\text{nm}$, $\epsilon = 8.7 \times 10^3$ 。

当试剂过量300倍, pH3~4.5, 在沸水浴上加热20~25分钟便生成络合物。

校正曲线在1.5~12微克铂(IV)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

当EDTA存在下, 500倍量的Co(II), Mn(II), Cd(II), 100倍量的Bi, Hg(II)及200倍量的Fe(II)不干扰铂(IV)的测定。

钼(II)干扰测定。

矿渣中铂(IV)的测定

试 剂

1. 盐酸 化学纯, 密度1.19及0.1N。
2. 1-苯基四唑-5-硫酚的0.2%氯仿溶液。
3. 醋酸钠 4M溶液。
4. pH4的醋酸盐缓冲溶液。
5. EDTA 8.4%水溶液。
6. 1,2,4-三唑-3-硫酚 1%水溶液。

分析规程

在50毫升烧杯中将0.1克矿渣称样于水浴上加 热溶解于4~5毫升盐酸和硝酸的混合物中。然后将溶液与盐酸一起蒸

干使转为氯化物。把所得的残渣溶于0.1N盐酸并将溶液转入200毫升的容量瓶。将一份分析溶液(1~4毫升)置于有磨口玻塞的25毫升分液漏斗,加入0.1N盐酸至5毫升,用相同体积的0.2%1-苯基四唑-5-硫酚氯仿溶液萃取铂(Ⅰ)2分钟。分出萃取液,在分液漏斗中添加0.5~2毫升氯仿,再仔细地分出有机相。

将水层转移入25毫升的容量瓶,加入1毫升4M的醋酸钠溶液和5毫升pH4.0的醋酸盐缓冲液。然后再加入2~5毫升8.4%EDTA水溶液,混合均匀,置于热水浴(60~70℃)中,将水浴加热至沸。水沸后往容量瓶加入1.5毫升1%1,2,4-三唑-3-硫酚溶液,混合均匀,加热25分钟。

溶液冷却后,在容量瓶中加水至刻度,搅匀,用“蓝带”滤纸过滤,以水作参比,用 $l=5\text{cm}$ 的比色皿在485nm处测量溶液的吸光度。

1,2,4-三唑-3-硫酚的合成

首先制备1-甲酰基-3-氨基硫脲。将400毫升90%甲酸置于两升的烧瓶中,在蒸气浴上加热15分钟,加入182克(2摩尔)无色的氨基硫脲。

将混合物搅匀至氨基硫脲完全溶解,然后再加热30分钟。加入600毫升沸水,用折叠滤纸过滤所形成的乳状溶液。将滤液放置一小时,随后在冰浴中冷却2小时,用水泵将1-甲酰基-3-氨基硫脲沉淀抽滤,在空气中干燥过夜。产量170~192克。熔点177~178℃(分解)。接着制备1,2,4-三唑-3-硫酚。将178.5克(1.5摩尔)1-甲酰基-3-氨基硫脲和60克(1.5摩尔)氢氧化钠在300毫升水中的溶液置于2升的圆底烧瓶中,在蒸汽浴上加热1小时。将溶液在冰浴中冷却30分

钟，然后用150毫升浓硫酸处理。把反应混合物在冰浴中冷却2小时，然后将析出的1,2,4-三唑-3-硫酚沉淀滤出，并吸干。将产品溶于300毫升沸水中，用摺叠滤纸趁热过滤溶液。在冰浴中冷却滤液1小时，用水泵吸气滤出析出的产物沉淀，空气中干燥过夜。产量108~123克（72~81%理论产量）。熔点220~222℃。

参考文献

1. Рабушев А. В., Чечнева А. М., Ковалев Е. Г., ЖАХ, 23(7), 1410(1968).

2. Синтезы органических препаратов, М.: Мир, 1964. 145с.

6-氨基喹喔啉-2,3-二硫酚

试剂的结构式和性质见第三章。

试剂与铂形成有色的络合物， $\lambda_{max}=640nm$ ， $\epsilon=7.8 \times 10^4$ ，络合物的组成比 $[Pt]:[HR]=1:2$ 。

下列重量倍数的共存离子不干扰铂的测定： $Li(I)$ 、 $Be(II)$ 、 $Mg(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $Cd(II)$ 、 $Hg(II)$ 、 $Al(III)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Th(IV)$ 、 $U(IV)$ 、 $Rh(III)$ 、 $Ru(III)$ 、 $Ir(III)$ 、 $Au(III)$ 、 $Mn(II)$ 、 $Ti(III)$ 、 $P(III)$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 $C_2O_4^{2-}$ —20， $Cu(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Os(IV)$ —0.5。

测定方法 在100毫升烧杯中放入含有3~18微克铂的整份溶液。加入1毫升 $1.77 \times 10^{-3}M$ 的氯化锡溶液，在水浴上加热5分钟，冷却并加入5毫升0.05% (m/v) 试剂的冰溶

液。用稀盐酸调节溶液的pH至0.7。把溶液转移到分液漏斗中并用异戊醇萃取2次(每次5毫升),用无水硫酸钠干燥,再用异戊醇稀释至10毫升并在640nm处对试剂空白测量其吸光度。

参考文献

Rhaskare C. K., Pawashe R. G., Analyst, 106 (1266), 1005(1981).

邻巯基乙酰乙酰替苯胺

(邻巯基丁酮酰替苯胺)

试剂的结构式见第三章。

在pH2—4M盐酸介质中,铂与试剂形成络合物,络合物在4小时内稳定,可被萃取入氯仿。 $\lambda_{max}=593\text{nm}$, $\epsilon=9.56 \times 10^3$ 。络合物的组成比 $[\text{Pt}]:[\text{HR}]=1:2$ 。

校正曲线在0.2~16微克铂/毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰铂的测定: Cl^- —7500, BO_3^{3-} —6250, NO_3^- , SO_4^{2-} —5000, PO_4^{3-} 、酒石酸盐—2500, $\text{Mg}(\text{I})$ 、 $\text{Ca}(\text{I})$ 、 $\text{Sr}(\text{I})$ 、 $\text{Ba}(\text{I})$ 、 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Ga}(\text{III})$ 、 $\text{In}(\text{III})$ 、 $\text{Co}(\text{I})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{Bi}(\text{III})$ 、 $\text{Ti}(\text{IV})$ 、 $\text{Zr}(\text{IV})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Th}(\text{IV})$ —125, $\text{Be}(\text{II})$ 、 $\text{Te}(\text{IV})$ —100, $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Mo}(\text{I})$ 、 $\text{W}(\text{VI})$ 、 $\text{Ce}(\text{IV})$ —62.5, $\text{Se}(\text{IV})$ 、 $\text{Au}(\text{III})$ 、 $\text{V}(\text{IV})$ —25, $\text{Ru}(\text{III})$ 、 $\text{Rh}(\text{III})$ —1.25, $\text{Os}(\text{VIII})$ 、 $\text{Ir}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ (在 PO_4^{3-} 存在下)

—0.625。

邻巯基乙酰乙酰替苯胺用于铍（见本书第63页）、铂及混合物中铍—铂的同时测定。

1. 铂的测定方法 往含铂10~200微克的待测溶液中加入8毫升 1.0×10^{-3} M试剂的乙醇溶液，用盐酸调节溶液的pH为2至4M，然后用氯仿萃取二次（每次5毫升），有机层经无水硫酸钠干燥后放入10毫升容量瓶并加氯仿至刻度，在1小时内，于593nm处对试剂空白测量吸光度。

2. 混合物中铂和铍的同时测定 将含有100微克铂和80微克铍的溶液的pH调至1.0，加入10毫升 1.00×10^{-3} M试剂的乙醇溶液，用氯仿萃取溶液，然后测量氯仿层的吸光度以计算铍的含量。水层用盐酸酸化至4M，然后再加入10毫升 1.00×10^{-3} M试剂的乙醇溶液，然后再经氯仿萃取，测量氯仿层的吸光度以计算铂的含量。两者的测定误差小于 $\pm 2\%$ 。

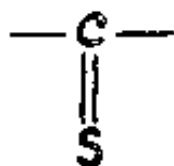
参考文献

Das A. K., Das J., Indian Journal of Chemistry, 22(A), 93(1983).

第八章 金

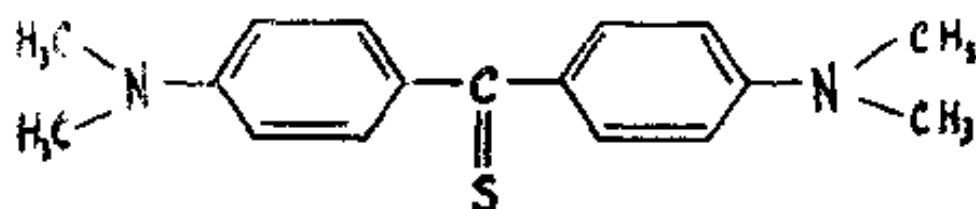
近年来，金的光度测定方法的研究很活跃，提出了许多有发展前途的新有机显色剂，如：4,4'-双（二甲氨基）二苯甲硫酮及其二乙氨基衍生物、绕丹宁偶氮氯磺酚、5-对二甲氨基肉桂叉-1-苯基-2-硫代巴比土酸、二硫代安替比林甲烷、4-（4-安替比林偶氮）-5-甲基-2-异丙基苯酚、玫瑰红2C、频哪氰醇、雅努斯蓝、丁基罗丹明B、酚藏花红。

这些有机试剂中，尤以4,4'-双（二甲氨基）二苯甲硫酮最为优越，它含有如下分析功能团



与金反应，不需加热，瞬间显色即可完全。灵敏度较其它常用的光度分析金的方法高（ $\epsilon = 1.2 \times 10^5$ ），选择性很好，已成功地应用于纯金属、精矿和阳极泥中微量金的分析。它的二乙氨基衍生物具有更高的测金灵敏度（ $\epsilon = 1.95 \times 10^5$ ），估计也同样有好的选择性，值得进一步深入研究和推广使用。金的络阴离子能与众多的阳离子染料形成可被萃取的离子缔合物，这类萃取光度法均以灵敏度高而称著，近来研究成功的丁基罗丹明B法最为灵敏，其 ϵ 值高达 2.4×10^5 ，已用于测定纯银中的微量金。

4,4'-双(二甲氨基)二苯基甲硫酮



4,4'-bis(dimethylamino)thiodiphenylketone

红色晶状粉末，熔点 202°C ，易溶于苯及冰醋酸，稍溶于氯仿、乙醚与乙醇，不溶于水。

金(Ⅱ)在 $\text{pH}3.2$ 时与试剂生成络合物，可被丁醇萃取， $\lambda_{\text{max}}=540\text{nm}$ ， $\varepsilon=1.2\times 10^5$ 。

校正曲线在 $0.1\sim 10$ 微克金(Ⅱ)/10毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量的离子不干扰金(Ⅱ)的测定：5克的 Pb (Ⅰ)，10毫克的 Al 、 As (Ⅲ)、 Be (Ⅱ)、 Bi (Ⅲ)、 Ca 、 Cd 、 Ce (Ⅳ)、 Co (Ⅱ)、 Cr (Ⅲ)、 Fe (Ⅲ)、 Ga 、 Ge (Ⅳ)、 In 、 Mg 、 Mn (Ⅱ)、 Te (Ⅵ)、 Nb (Ⅴ)、 Ni 、 Sb (Ⅴ)、 Se (Ⅳ)、 Sn (Ⅳ)、 Ta (Ⅴ)、 Ti (Ⅳ)、 V (Ⅴ)、 Y 、 Zn 、 Zr (Ⅳ)，1毫克 Rh (Ⅲ)、 Ru (Ⅲ)、 Sb (Ⅲ)和 Tl (Ⅰ)。

下列浓度的酸亦不干扰测定： 3N HCl ， 3N HNO_3 ， $1\text{N H}_3\text{PO}_4$ ， $4\text{N H}_2\text{SO}_4$ 。

3N HClO_4 ，5克铜，1毫克铈(Ⅲ)的干扰影响可相应用下列溶液洗涤有机相来消除： HClO_4 —用 0.1N HBr 与 1N HClO_4 溶液洗涤；铜—用 0.1N HBr 与 1N HNO_3 溶液以及 0.1N HBr 与 1N HClO_4 溶液洗涤；铈(Ⅲ)—用 EDTA 溶液洗涤(3.7克 EDTA 溶于1升 $1\text{M CH}_3\text{COONa}$ 中)。当存

在钼(Ⅰ), 铂(Ⅳ)、汞的情况下, 可用乙酸乙酯把金(Ⅲ)从1.0~1.5N HCl中萃取分离出来。

4,4'-双(二甲氨基)二苯基甲硫铜用于萃取一分光光度法测定金属铜、铅以及铜精矿与阳极泥中的金(Ⅲ)。

金属、精矿和泥渣中金的测定

试 剂

1. 氢溴酸 化学纯, 密度1.48。
2. 三一正一辛胺 7%甲苯溶液。
3. 高氯酸 化学纯, 密度1.55。
4. 洗液(11.6ml HBr(密度1.48)和108ml HClO₄(密度1.55)在1升水中的溶液。
5. 4,4'-双(二甲氨基)二苯基甲硫铜, 0.01%丁醇溶液。
6. pH3.2的缓冲溶液。

分析规程

在一份含有1~10微克金(Ⅲ)的待测溶液中, 加入HBr使它在50毫升中的浓度为0.05M, 用5毫升7%的三一正一辛胺甲苯溶液振荡5分钟以萃取金(Ⅲ)。将有机相用洗液洗涤两次, 每次20毫升, 洗涤2分钟。然后加入5毫升0.01%试剂的丁醇溶液, 再与50毫升pH3.2的缓冲溶液一起振荡2分钟, 以空白溶液为参比, 在540nm处测量萃取液的吸光度。

当金属铜中金的含量为1~10微克金/克时, 测定的相对误差为7.2~3.1%。

参考文献

Tsukahara Lwao., Talanta, 24(10), 633(1977).

绕丹宁偶氮氯磺酚

试剂的结构式和性质见第一章。

金(Ⅲ)与绕丹宁偶氮氯磺酚生成的络合物, 其 $\lambda_{max} = 540\text{nm}$, $\epsilon = 4.6 \times 10^4$ 。在 $4\text{M H}_3\text{PO}_4 + 1 \sim 2\text{M HCl}$ 的介质中, 当试剂过量40倍时, 于30分钟内便生成络合物。

络合物的组成比 $[\text{Au}]:[\text{HR}] = 1:2$, $\text{pK}_H = 9.24$ 。

校正曲线在 $10 \sim 80$ 微克金(Ⅲ)/25毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的元素和离子不干扰金(Ⅲ)的测定: Al , $\text{SO}_4^{2-} - 10000$, Cu(Ⅱ) , $\text{NO}_3^- - 5000$, Ca , Cd , Mo(VI) , $\text{W(VI)} - 3000$, Ni , $\text{Bi(Ⅲ)} - 1000$, Mn(Ⅱ) , $\text{Zn} - 500$, $\text{V(V)} - 2000$, Nb(V) , Sn(Ⅱ) , Pb , Ti(V) , U(VI) , $\text{Cr(Ⅲ)} - 100$, La , $\text{Fe(Ⅲ)} - 50$, Ta(V) , Zr , $\text{Y} - 10$, Cr(VI) , $\text{Ag} - 5$, Pt(Ⅱ) , $\text{Rh(Ⅲ)} - 1$ 。

铂族金属严重干扰金(Ⅲ)的测定, 因此必需预先把金(Ⅲ)分离。金(Ⅲ)能定量地和有选择地从 $6 \sim 8\text{M}$ 硝酸溶液中被乙醚萃取; 因此用这个方法可以定量地把它与铜、银、锌、镉、铝、镓、铟、铅、钛、钼、锰、铁、钴、镍、铂等分离。与金(Ⅲ)一起同时被萃取的有65%铀(VI)、35%钍、6%铀、2%银、矾, 但它们不干扰以后用绕丹宁偶氮氯磺酚对金(Ⅲ)进行分光光度法的测定。

绕丹宁偶氮氯磺酚用于分光光度法测定矿物中的金(Ⅲ), 其灵敏度为 $1 \times 10^{-4}\%$ 或 0.1 微克金/毫升。

矿石及铜—钼精矿中金的测定

1. 硝酸 化学纯，密度1.4。
2. 盐酸 化学纯，密度1.19。
3. 王水。
4. 氢氟酸 分析纯，密度1.128。
5. 磷酸 化学纯，密度1.7。
6. 混合酸 (4M H_3PO_4 + 1M HCl)。
7. 乙醚。
8. 绕丹宁偶氮氯磺酚，新制备的0.1%水溶液。

分析规程

将1~5克样品的称样置于聚四氟乙烯皿中，在适度加热的电热板上，用30毫升 $\text{HF} + \text{HNO}_3$ 的混合酸加热分解试样。将溶液蒸干，并加少量硝酸再蒸干以除去过量的 HF 。再用王水处理残渣，蒸发浓缩至呈润湿的盐状，并溶解于6N硝酸中。

按照对样品中金含量的估计决定从全部制得的溶液或是取一整分份来进行萃取。

将含有2~80微克金(■)的一份待测溶液(10~20毫升)，与10毫升预先用6N硝酸饱和了的乙醚一起摇荡2分钟。将萃取液在水浴上蒸干。把残渣溶于数滴王水中，用20毫升混合酸(4M磷酸+1M盐酸)把溶液转入25毫升容量瓶中。将制得的溶液冷却，加入2毫升0.1%绕丹宁偶氮氯磺酚溶液，再加混合酸至刻度并搅匀。30分钟后，以空白溶液为参比，用 $l=1$ 或5cm的比色皿，在540nm处测量吸光度。

当含量为 $n \times 10^{-2} - n \times 10^{-4}$ 时，测定的相对误差是5~

20%。

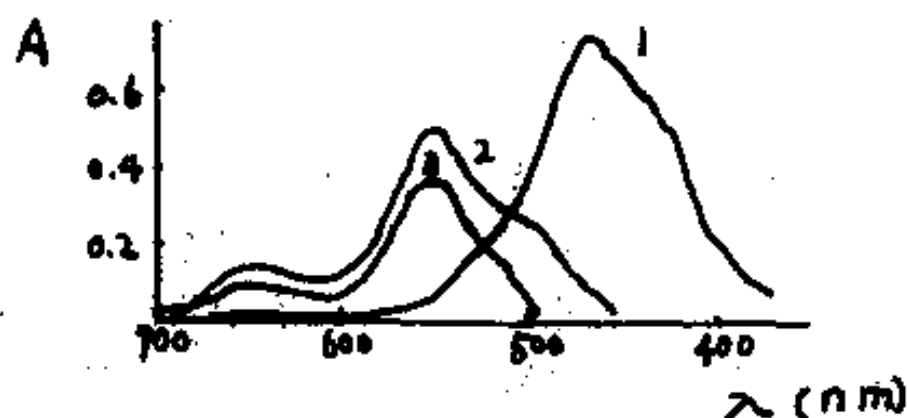
参考文献

Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Волченкова В.А., Зубкова Л.С., В кн.: Теоретические и практические вопросы применения органических реагентов в анализе минеральных объектов. М. Наука, 1976, с. 93—103.

4,4'-双(二乙氨基)二苯基甲硫酮

试剂的结构式与性质见第四章。

金与4,4'-双(二乙氨基)二苯基甲硫酮在pH5.5的磷酸—磷酸氢二钠缓冲溶液中生成络合物。 $\lambda_{max}=555\text{nm}$, $\epsilon=1.95 \times 10^5$ 。络合物的组成比 $[\text{Au}]:[\text{HR}]=1:4$ 。络合物在暗处可稳定3小时以上。其吸收光谱图如下:



1. 试剂对水 2. 络合物对水 3. 络合物对试剂

校正曲线在0~15微克金/25毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的外来离子不干扰金的测定： SO_4^{2-} 、 Cl^- —4000， NO_3^- 、 F^- —2000， NO_2^- —1000，EDTA—740，Mg(Ⅱ)、As(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)—100，U(VI)、Th(IV)、Cd(Ⅱ)—50，Mn(Ⅱ)、Ca(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Bi(Ⅲ)、Sb(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)—20。

Fe(Ⅲ)和Al(Ⅲ)可用 F^- 掩蔽，Hg(Ⅱ)、Ag(I)、Pt(IV)、Pd(IV)和Tl(Ⅲ)干扰严重，需预先分离除去。

测定方法 取含10微克金的标准溶液于25毫升容量瓶中，加缓冲溶液(pH5.5)10毫升，无水乙醇10毫升，0.02%试剂的乙醇溶液2毫升，以水稀释至刻度，以试剂空白为参比，于555nm处测定其吸光度。

4,4'-双(二乙氨基)二苯基甲硫酮的合成

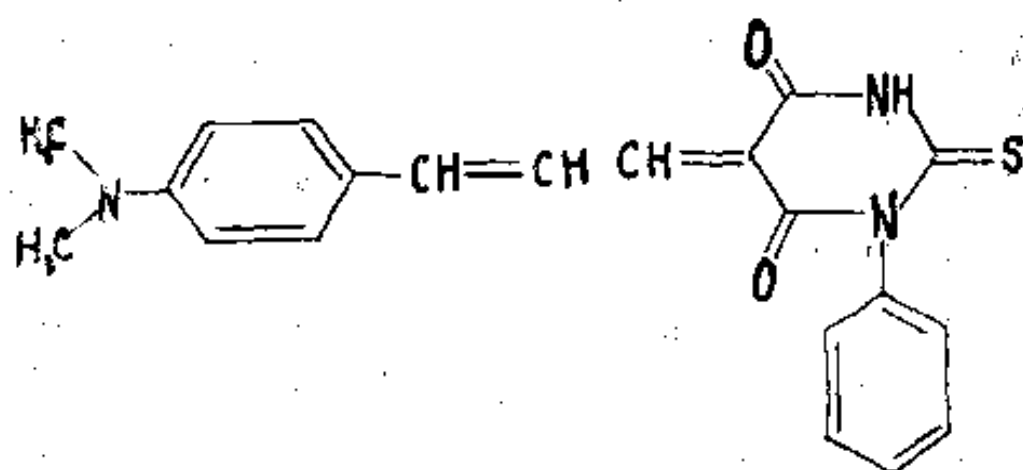
于250毫升三口瓶中，加入20克四乙基米氏酮、80毫升甲苯和8毫升三氯氧磷，搅拌并用冰盐浴冷却，通入硫化氢气体，共2小时，温度始终保持在零度以下。

反应液多次用饱和碳酸钠水溶液振荡洗涤，直至没有反应发生为止。用水洗涤两~三次，然后将反应液中的甲苯溶液吹干。往剩下的胶状物中加入冷的无水乙醇，放置一小时后过滤，即得粗品。用活性炭于苯溶液中处理粗品，将苯挥发后再用无水乙醇重结晶，如此反复操作，直至得到纯品。产品外观呈蓝紫色针状带光泽晶体，熔点156~158℃。

参考文献

张增瑞，杨琪，周潮源，分析化学，11(4)，257(1983)。

5-对二甲氨基肉桂叉-1-苯基-2-硫代巴比土酸



5-p-dimethylaminocinnamylidene-1-phenyl-2-thiobarbituric acid

在0.02~0.07M的酸性介质中，金(Ⅲ)与5-对二甲氨基肉桂叉-1-苯基-2-硫代巴比土酸形成蓝色的络合物，此络合物能被氯仿萃取， $\lambda_{max}=622\text{nm}$ ， $\epsilon=1.1\times 10^5$ 。络合物的组成比 $[\text{Au}]:[\text{HR}]=1:2$ 。

校正曲线在0.1~0.9微克金/毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰金的测定： $\text{Cu(Ⅱ)}-400$ ， Ca(Ⅱ) 、 Mg(Ⅱ) 、 Ni(Ⅱ) 、 Co(Ⅱ) 、 Zn(Ⅱ) 、 Pd(Ⅱ) 、 $\text{Al(Ⅲ)}-200$ ， $\text{Bi(Ⅲ)}-100$ ， $\text{Ag(I)}-20$ ， Hg(Ⅱ) 、 Pt(Ⅳ) 、 $\text{Cr(VI)}-10$ 。

Fe(Ⅱ) 、 Mn(VI) 、 Ce(Ⅳ) 和 Pd(Ⅱ) 干扰金的测定。

测定方法 取含1~9微克金(Ⅲ)的整份份待测溶液移入

帶有玻塞的50毫升試管中，往其中加入1毫升0.05M的鹽酸。溶液用水稀釋到10毫升，然後再加入0.75毫升 1.32×10^{-4} M試劑的DMF溶液*。混和物放置2分鐘後，在分液漏斗中與10毫升氯仿一起振搖，把分離出的有機相過濾，在622nm處對試劑空白測量其吸光度。

5-對二甲氨基肉桂叉-1-苯基-2-硫代巴比土酸的合成

1克1-苯基-2-硫代巴比土酸溶於50%的乙醇溶液，0.8克對二甲氨基肉桂醛溶於30毫升乙醇，兩者混合進行迴流，迴流20分鐘後，將生成的紫色沉淀過濾，用乙醇重結晶，得具有金屬光澤的紫色棱晶，產率76%，熔點257℃。

參考文獻

Nakashima K., Akiyama S., Chem. Pharm. Bull., 29(6), 1755(1981).

二硫代安替比林甲烷

試劑的結構式和性質見第三章。

金與二硫代安替比林甲烷生成的絡合物，其 $\lambda_{max} = 370\text{nm}$ ， $\epsilon = 3.5 \times 10^4$ 。在pH2~10N硫酸的酸度範圍內生成絡合物。絡合物的組成比 $[\text{Au}]:[\text{HR}] = 1:4$ 。

校正曲線在0.08~8微克金(Ⅲ)/毫升的濃度範圍內遵守線性關係。

下列重量倍數的離子和化合物不干擾金(Ⅲ)的測定：鹼與鹼土元素—4000，Pb(Ⅱ)—1500，Al、Zn、Ni、Fe(Ⅱ)、

*此溶液配制後必須在五天之內使用。

Br^- 、 PO_4^{3-} —1000, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 F^- —5000, $\text{Be}(\text{II})$ —700, $\text{Mo}(\text{VI})$ 、 $\text{Os}(\text{VIII})$ 、 NH_2OH 、 N_2H_4 、抗坏血酸、 NO_3^- 、 I^- —500, $\text{Ti}(\text{IV})$ —200, Cd 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 、 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 Ga 、 In 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Bi}(\text{III})$ —100, $\text{Pt}(\text{IV})$ 、 $\text{Ru}(\text{VI})$ —100, $\text{As}(\text{V})$ —25, $\text{Pd}(\text{II})$ —10, $\text{Hg}(\text{I})$ 、 $\text{Te}(\text{VI})$ 、 $\text{Se}(\text{VI})$ 、 $\text{Cu}(\text{I})$ —1。

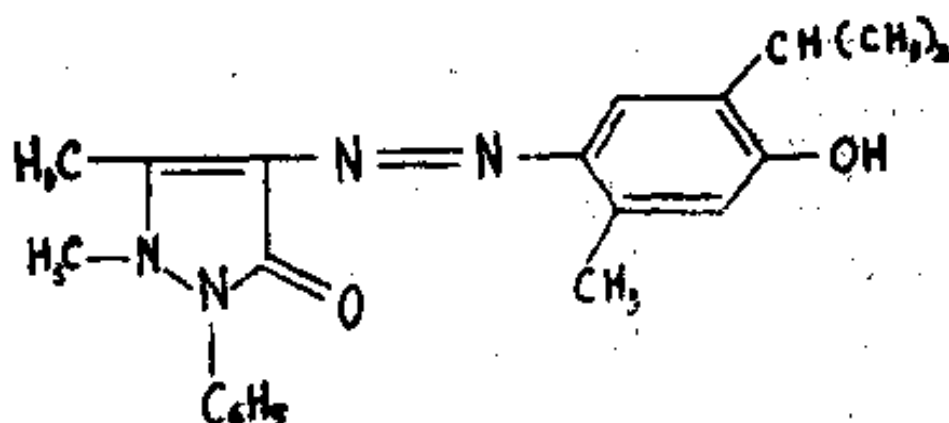
二硫代安替比林甲烷用于分光光度法测定矿物中的金(II)。

测定方法 将一份待测溶液(1~10毫升)置于25毫升容量瓶中,加入1毫升5%抗坏血酸溶液,0.5毫升25%酒石酸,1毫升0.1%二硫代安替比林甲烷在稀醋酸(1:5)中的溶液,5~6毫升8N盐酸,用水稀释至刻度,以空白溶液为参比,用 $l=1\text{ cm}$ 的比色皿,在370nm处测量吸光度。校正曲线应在上述同样条件下绘制。

参考文献

1. Долгорев А. В., Зибарева Ю. Ф., Лысак Я. Г., В кн.: Атомно-абсорбционный анализ промышленных материалов и сырья, М.: МДНТП, 1976, с. 101—105.
2. Долгорев А. В., Лысак Я. Г., ЖАХ, 29 (9), 1766(1974).

4-(4-安替比林偶氮)-5-甲基
-2-异丙基苯酚



4-(4-antipyrinylazo)-5-methyl-2-iso-propylphenol

橙色结晶，熔点 231°C ，易溶于乙醇、环己酮、N,N-二甲基甲酰胺， $\lambda_{\text{max}}=490\text{nm}$ ，不溶于水，硝基苯、四氯化碳。

电离常数： $\text{pK}_{\text{NH}^+}=3.51$ ， $\text{pK}_{\text{OH}}=9.90$ 。

金(Ⅲ)与试剂生成的络合物可被环己烷、环己酮和氯仿(14:6:5)的混合物萃取， $\lambda_{\text{max}}=500\text{nm}$ ， $\epsilon=2.57 \times 10^4$ 。

在 $2 \sim 3\text{N}$ H_2SO_4 介质中进行络合反应。络合物的组成比 $[\text{Au}]:[\text{HR}]=1:1$ 。

校正曲线在 $0.4 \sim 8$ 微克金(Ⅲ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的离子不干扰金(Ⅲ)的测定：碱与碱土金属，Cu(Ⅱ)、Ni、Co(Ⅱ)、Zn、Fe(Ⅱ)—3000，V(Ⅴ)、Cr(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)、Mo(Ⅵ)、Al—1000，Fe(Ⅲ)、Se(Ⅵ)、Sb(Ⅲ)—500，Zn、Pb、Ag、V(Ⅴ)、Ga—250，Pt(Ⅳ)—

100。

Hg和Pd(Ⅱ)干扰测定。

试剂用于萃取一分光光度法测定金(Ⅲ)。

测定方法 在25毫升容量瓶中，放入含有2~40微克金(Ⅲ)于3N硫酸中的溶液，加入0.1毫升2M氯化钠溶液，用3N硫酸调至总体积为4.5毫升，再加入0.5毫升 $3 \times 10^{-3}M$ 的试剂乙醇溶液。

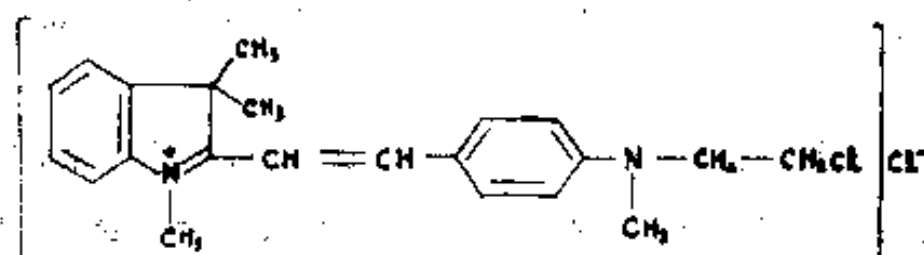
用环己烷、环己酮与氯仿的混合物萃取所生成的络合物两次，每次2.5毫升，摇荡1~2分钟。

将萃取液倒入带磨口塞的刻度试管中，加入萃取剂至5毫升的体积，以空白溶液为参比，在500nm处测量吸光度。校正曲线应在与测定及萃取的同样条件下绘制。

参考文献

Гусев С. И., Глушкова И. Н., Кетова Л. А.,
Применение производных пиразолона в аналити-
ческой химии. Пермь: Изд-во ПГУ, 1977, с.84—
91.

玫瑰红2C



Cationic Rose 2C

红色晶状粉末，溶于水、N,N-二甲基甲酰胺和乙醇。

金(Ⅲ)与试剂生成的络合物可被苯萃取， $\lambda_{max}=565nm$ ， $\epsilon=7.85 \times 10^4$ 。当 $pH4 \sim 2N H_2SO_4$ 时，试剂的浓度为 $8.3 \times 10^{-5}M$ 及卤化物离子浓度为 $5 \times 10^{-3}M$ 时便生成络合物。络合物组成比 $[Au]:[HR]=1:1$ 。

校正曲线在0.3~6微克金(Ⅲ)/毫升的浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰金(Ⅲ)的测定：Se(Ⅳ)、Mn(Ⅱ)—600，Al—300，Cu(Ⅱ)—250，Ni、Pb、Sb(Ⅲ)—40，Co(Ⅱ)—80，Cd(Ⅱ)—22，Ag(Ⅰ)—10，Fe(Ⅲ)、Zn、Cr(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)—4，Bi、Sn(Ⅳ)、In、Pt(Ⅳ)、CNS⁻—1。

试剂用于萃取一分光光度法测定矿物中的金(Ⅲ)。

矿石中金的测定

分析规程

用任何已知的方法将矿石称样转入溶液中。在含有2~35微克金(Ⅲ)的一份待测溶液中，加入1.2毫升0.5N盐酸，0.6毫升1N氯化钠和0.6毫升 $1 \cdot 10^{-3}M$ 的试剂溶液。加蒸馏水使溶液体积为6毫升，然后加入6毫升苯振荡萃取1分钟，以空白溶液作参比。用 $l=0.5cm$ 的比色皿，在582nm处测量萃取液的吸光度。

当样品中的含量为80~1.2克/吨，测定金的相对误差为0.9~20%。

参考文献

1. Набиванеч Б. И., Киш П. П., Заборожная

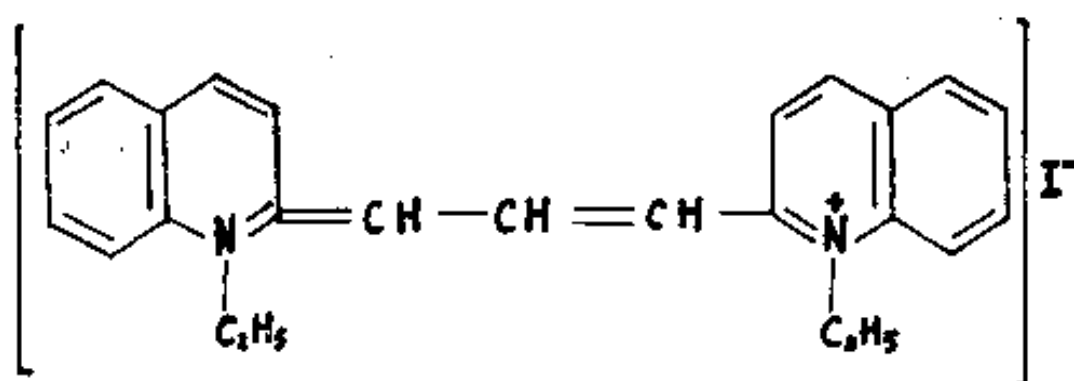
Е. М., ЖАХ, 27(11), 2140(1972).

2. Набиванец Б.И., Заборожная Е.М., Маслей Н. Н., ЖАХ, 28(10), 1901(1973).

3. Маслей Н. Н., Набиванец Б.И., Заборожная Е. М., Заводская лаборатория, 42(10), 1165 (1976).

频哪氰醇

(底片红)



Pinacyanol

红色晶状粉末, 微溶于水, 不溶于苯及其他非极性溶剂, 溶于脂肪醇; $\lambda_{max}=581nm$ 。

金(Ⅲ)以 $Au(CNS)_4^-$ 的形式与频哪氰醇生成离子缔合物, 可被苯所萃取; $\lambda_{max}=597nm$, $\epsilon=8.71 \times 10^4$ 。生成缔合物的反应是在 $pH 0.15 \sim 0.6$ 以及在 $KCNS$ 与金量10倍的试剂存在下进行的。络合物组成比 $[Au]:[CNS]:[HR]=1:4:1$ 。

校正曲线在 $0.5 \sim 20$ 微克金(Ⅲ)/5毫升的浓度范围内遵守线性关系。

碱金属与碱土金属以及下列重量倍数的离子和掩蔽剂不

干扰金(Ⅲ)的测定: $C_4H_4O_6^{2-}$ —100000, $C_2O_4^{2-}$ —40000, EDTA—10000, 抗坏血酸—4000, PO_4^{3-} —1650, Zn、Mg、Cu(Ⅰ)—1000, Ni—850, In—700, Co(Ⅰ)、Fe(Ⅰ)—500, Ga—400, Nb(V)—200, Cd、Fe、Bi、Ti(Ⅲ)—100, 稀土、Ag(Ⅰ)—50, Pd(Ⅰ)—4。

Fe(Ⅲ)的干扰影响,可用加入抗坏血酸的方法来消除,而大量钼(Ⅰ)的影响,则可用氨来消除。

频哪氰醇用于萃取一分光光度法测定多金属矿石中的金。

多金属矿石中金的测定 分析规程

将矿物称样溶于王水中,然后用盐酸处理几次,过滤溶液。用5%对苯二酚溶液将滤液中的金沉淀下来。沉淀用热的0.1N盐酸洗涤,灼烧。

然后将残渣溶于王水,再用浓盐酸处理后,将溶液转入50毫升的容量瓶,加入1N盐酸至刻度。

将一份含有0.5~200微克金(Ⅲ)的待测溶液置于带磨口塞的试管中,加入0.6毫升0.01MKSCN溶液,0.2毫升16N硫酸溶液和0.2毫升0.05%的频哪氰醇的乙醇溶液,加水至5毫升的体积,用5毫升苯萃取生成的络合物 $R[Au(SCN)_4]$ 。以水为参比,在597nm处测量萃取液的吸光度。

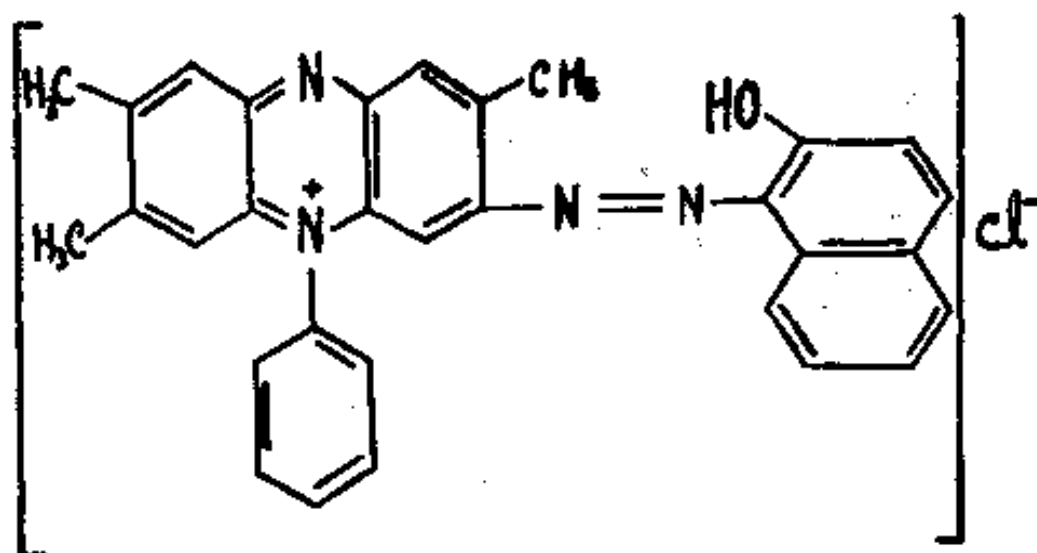
测定金的相对误差为 $\pm 1.25\%$

参考文献

Багданлы И. Л., Рустамов Н. Х., Азимов Я.

А., ДАН АзССР, 30(11), 91(1974).

雅努斯蓝



Janus Blue

蓝色晶状粉末。易溶于水。

金(Ⅲ)以 AuCl_4^- 的形式与雅努斯蓝生成离子缔合物, 可被苯与丙酮(2:1)的混合物萃取; $\lambda_{\text{max}} = 594\text{nm}$, $\epsilon = 8.33 \times 10^4$, 在 2~5.5N HCl 介质中生成缔合物。缔合物的组成比 $[\text{Au}]:[\text{Cl}^-]:[\text{HR}] = 1:4:1$ 。

校正曲线在 0.5~40 微克金(Ⅲ)/6 毫升萃取液的浓度范围内遵守线性关系。

Re(V) 、 In 、 Cr(III) 、 Cd 、 V(V) 、 Ba 、 Zn 、 Ta(V) 、 Mg 、 Al 、 Sn(II) 、 Nb(V) 、 Cu(I) 、 Fe(II) 、 Ni 、稀土、 Ag(I) 、 Bi 、 Ti(IV) 、 HNO_3 、 HSCN 、 H_3PO_4 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 CH_3COOH 、柠檬酸等不干扰金(Ⅲ)的测定。

Te(V) 、 Se(IV) 、 Tl(III) 、 Hg(I) 、 Ga 、 Fe(III) 、

Sb(Ⅲ)及硫脲干扰测定。

雅努斯蓝用于萃取一分光光度法测定含金岩石中的金(Ⅲ)。

岩石中金的测定

试 剂

1. 盐酸 化学纯，密度1.19，4N与0.1N。
2. 硫酸 化学纯，密度1.84。
3. 王水。
4. 氢氟酸 分析纯，密度1.128。
5. 雅努斯蓝 0.1%水溶液。
6. 苯与丙酮混合物(2:1)。

分析规程

将30~35克的岩石称样溶于王水，滤出硅酸。把滤纸与硅酸转入白金坩埚中，用数滴硫酸和氢氟酸使之润湿，蒸干，冷却，用数毫升水处理干渣。

合并制得的溶液到滤液中。将溶液浓缩至呈润湿的盐状，再次用浓盐酸（三次，每次5毫升）一起蒸发浓缩。加入0.1N盐酸溶液于残渣中，转入25毫升容量瓶。

将一份（0.5~1.5毫升）含有0.5~40微克Au(Ⅲ)的待测溶液置于带磨口塞的试管中，加入0.16毫升0.1%的雅努斯蓝水溶液，加4N盐酸使混合物体积为6毫升。用6毫升苯与丙酮的混合物，摇荡1分钟以萃取金(Ⅲ)与雅努斯蓝所生成的络合物。以空白溶液为参比，用 $l=0.5\text{cm}$ 的比色皿，在582nm处测量萃取液的吸光度。

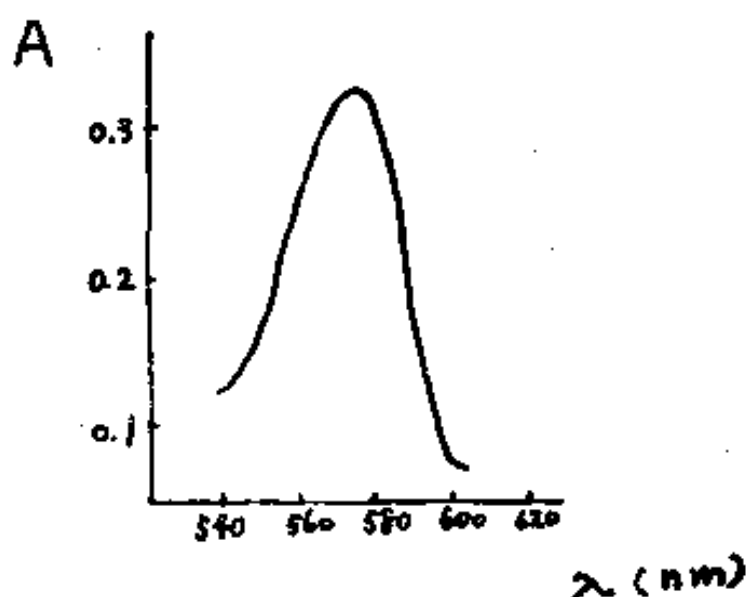
参考文献

Гусейнов И. К., Азимов Я. А., Рашидов К. Д., Азерб. хим. журн., (2), 91(1976).

丁基罗丹明 B

试剂的结构式与性质见第三章。

当以4M的氯化锂作盐析剂时, AuCl_4^- 分别在4N的硫酸和3N的盐酸介质中, 与丁基罗丹明B形成稳定的离子缔合物, 在室温下放置4小时, 其吸光度无明显变化。其离子缔合物易为苯等惰性溶剂所萃取, $\lambda_{\text{max}} = 575\text{nm}$, $\epsilon = 2.4 \times 10^5$, 其吸收光谱图如下:



校正曲线在0~5微克/毫升浓度范围内遵守线性关系。

下列重量倍数的共存离子不干扰测定: Rh(III) —3300, Ni(II) —2000, Pb(II) 、 Zn(II) 、 NO_3^- —330, Co(II) —200, Pt(IV) 、 Pd(II) —100, Ru(III) —33, Ir(III) —17。

Fe(III) 和 Cu(II) 干扰较为严重。如用单体硒和碲共沉

淀分离金，除去铁和铜，将会获得令人满意的结果。此方法可用纯银中金的测定。

纯银中金的测定

试 剂

1. 硝酸 1:1, 1:4, 分析纯
2. 王水 分析纯
3. 盐酸 浓, 0.1M, 12N, 分析纯
4. 氯化锂 10M, 分析纯
5. 硫酸 18N, 分析纯
6. 苯 分析纯。
7. 丁基罗丹明B 0.1%水溶液。

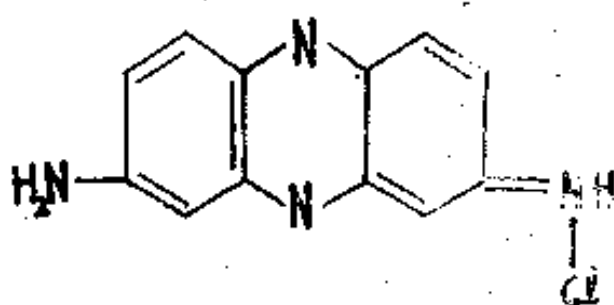
分析规程

称取试样1.000克于烧杯中，加1:1硝酸10毫升，低温溶解。待完全溶解后，加入适量的滤纸浆，用玻棒搅匀，在双层定量滤纸上过滤，以1:4的硝酸洗涤。然后沿漏斗壁滴加80℃的王水10毫升，溶解沉淀于原烧杯中。用热水洗滤纸5~9次。将滤液低温加热蒸发近干，加浓盐酸3毫升，低温蒸至近干。重复3次，用0.1M的盐酸溶解残渣，并稀释于100毫升容量瓶中。取上述溶液0.50~1.00毫升于60毫升分液漏斗中，加入5.5毫升18N的硫酸或6毫升12N的盐酸，10毫升10M的氯化锂溶液，3毫升丁基罗丹明B溶液，用水稀释至25毫升，摇匀，然后准确加入10.0毫升苯，振荡1分钟，分层，弃去水相。将有机相离心1分钟，转入 $l=1\text{cm}$ 的比色皿中，于575nm处测量吸光度，按校正曲线计算金的含量。

参考文献

李成学, 胡之德, 兰州大学学报(自然科学版), (1), 79 (1982).

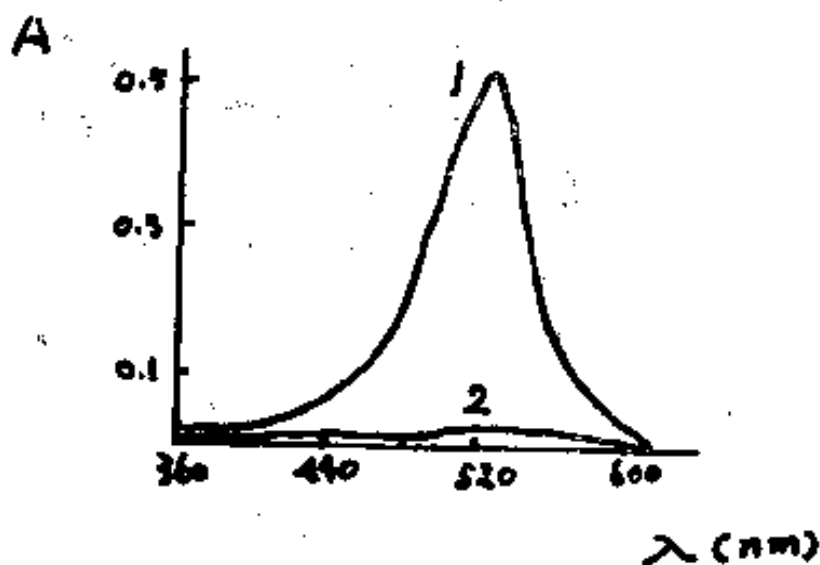
酚藏花红



Phenosafranine

绿色有光泽的结晶, 易溶于水呈红色。

溴金酸络阴离子与酚藏花红阳离子在硫酸介质中形成红色的离子缔合物, 易为醋酸异戊酯所萃取。在室内漫射光下, 在醋酸异戊酯中的离子缔合物至少在 4 小时内稳定。 $\lambda_{max} = 527\text{nm}$, $\epsilon = 5.2 \times 10^4$ 。络合物的组成比 $[\text{Au}]:[\text{HR}] = 1:1$ 。其吸收光谱图如下:



1—络合物萃取液（对醋酸异戊酯）。

2—试剂空白（对醋酸异戊酯）。

校正曲线在0~20微克金/25毫升的浓度范围内遵守线性关系。

除 $\text{Hg}(\text{I})$ 、 $\text{Ta}(\text{V})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{W}(\text{VI})$ 、 $\text{Ag}(\text{I})$ 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 等干扰较大外，其它元素或离子允许量可在毫克量以上。

酚藏花红可用于岩石矿物，铜合金和阳极泥中微量金的测定。

岩石矿物、铜合金和阳极泥中微量金的测定

试 剂

1. 酚藏花红 0.3%水溶液。

2. 金标准溶液 准确称取分析纯氯金酸2.02克于100毫升烧杯中，加入50毫升1N盐酸溶解，将此溶液移入1000毫升容量瓶中，使标准溶液的浓度为含金1.0毫克/毫升（A液）。取A液1.00毫升于100毫升容量瓶中，用水稀释至刻度（B液），此溶液含金10微克/毫升（临用时配制）。

其它试剂均为分析纯。

分析规程

准确称取试样0.5~10克于250毫升烧杯中，在通风橱中加入10毫升新配制的稀王水，搅拌，盖上表面皿，加热煮沸约1小时，取下趁热加入1%动物胶30毫升，搅拌，用致密滤纸过滤，用水洗涤烧杯及残渣10次。在滤液中加入0.8克活性炭，剧烈搅拌1分钟，放置15分钟后，再搅拌1分钟，放置过夜。次日加入0.2克活性炭，搅拌1分钟，放置片刻，

用致密滤纸过滤，用5%盐酸洗涤数次；再用水洗涤数次，将活性炭全部转移至漏斗中，将活性炭包好，放入50毫升磁坩锅中，低温干燥，炭化，在600~700℃灼烧至无黑色炭粒为止。取出冷却，加入5毫升新配制的王水，加热溶解数分钟之后，加4滴15%氯化钾溶液，取下坩锅盖，空气浴蒸干，取下稍冷，加入8N盐酸2毫升，反复蒸干3次（金含量高时，加0.1N盐酸将盐类洗入容量瓶中，用0.1N盐酸稀释至刻度，摇匀，澄清后分取一定体积的清液），加入8N硫酸2.0毫升，0.15M溴化钠1.0毫升，用水洗入25毫升比色管中至9.0毫升左右，加0.3%酚藏花红1.0毫升，醋酸异戊酯10.0毫升，振荡1分钟，将醋酸异戊酯萃取液转入离心试管中，离心沉降，倾入2厘米比色皿，于527nm处，以醋酸异戊酯作参比溶液，测量吸光度。

参考文献

李新民，刘长松，分析化学，11(1)，30(1983)。