

用 α -联糠脲光度法测定铜

H. B. 别涅几克多娃-罗多切尼克娃

铜在弱氨性溶液中和 α -联糠脲 (又: α -糠偶酰二脲, Фурилуиоксали) 形成棕色沉淀, 这个沉淀能溶解在氯仿、苯和二氧化乙环中。钴和镍在这个条件下也形成沉淀, 沉淀能溶解于有机溶剂中。铜钴镍和 α -联糠脲形成的络合物其不稳定常数在 50% 的二氧化乙环溶剂里彼此比较接近, 但是铜能借助于反萃取的方法和钴、镍分离。

铜和 α -联糠脲的络合物溶液在氯仿中呈显黄色, 这就可以用光度法和目视比色法测定 Cu, 我们利用 α -联糠脲作为试剂用光度法测定了岩石和矿样中的 Cu。

Cu 和 α -联糠脲在氯仿中的络合物的溶液在可见光部分的吸收曲线图表示在图 1。测定是在 CФ-4 光度计上用 1cm 原液槽进行, 加入 0.04% α -联糠脲溶液于 40ml 水杨中, 用 15ml 氯仿萃取 50 γ Cu, 读出光密度。Cu 和 α -联糠

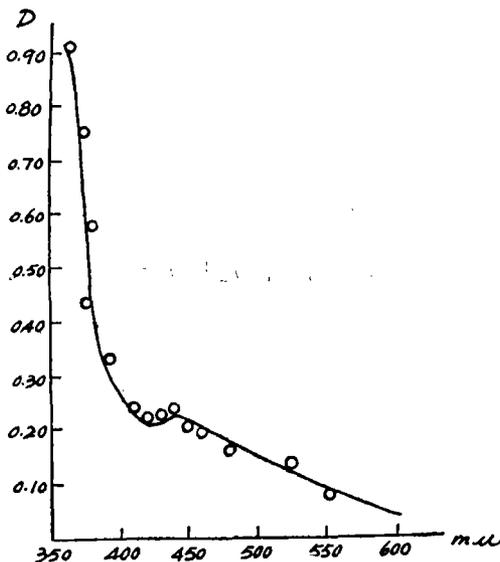


图 1 α -联糠脲和铜的络合物在氯仿萃取液的吸收曲线

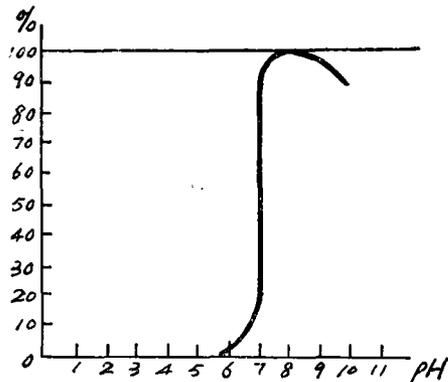


图 2 水杨中 pH 和萃取百分率的关系

脲的络合物溶液在紫色谱线部分具有最大吸收值。研究了 Cu— α -联糠脲在氯仿液的萃取率的大小和水杨中 pH 的关系见图 2, 在含有 50 γ Cu 的 40ml 水杨溶液中加入 2ml 1% α -联糠脲溶液用 15ml 氯仿溶液来测定萃取率的结果, 水杨溶液 pH 值用 ПП 与 pH 计来测量。从图 2 中可看出萃取 Cu— α -联糠脲最适宜的条件在水杨中 pH7.2~9.5 以石蕊作指示剂用稀氨溶液中和水杨酸溶液时, 过量 10~20 滴也不影响定量转移的萃取率, 水杨和有机杨之间的体积比很少影响 Cu 和 α -联糠脲络合物的萃取度 (表 1)。我们用稀硫酸把 Cu 定量地从氯仿层中反萃取出来, 这样能够使 Cu 与其他干扰元素分

表一

加入 Cu γ	体 积 ml		测得 Cu γ	萃取率 %
	氯 仿	水 杨		
40	10	60	39.5	99
40	10	40	40	100
50	15	50	49	98
50	15	30	50	100

离, 能够用光度法在 15ml 氯仿溶液中测出的 Cu 的最低含量是 10 γ 。如果用 l=10cm 液槽厚度在 ФЭК-11-54 型光度计上进行测定则相应的光密度为 0.060, 这样这个方法的灵敏度接近于在每 1ml 氯仿溶液中含 0.6r 的 Cu。

其他元素象 Al. Fe. Ti. Sb. Bi. Sn 在萃取 Cu 的条件下形成沉淀或者很难被萃取的沉淀。强氧化剂如 MnO₄⁻. ClO₄⁻. 和其他离子要氧化 Cu— α -联糠脞的络合物。和 Cu 一起被萃取并

形成有色溶液的离子都具有干扰作用象 Ag、Au、Pt 和 Pd 等等。氰酸钾阻碍 Cu 的测定, Co Ni 和 Cu 一起和 α -联糠脞形成络合物被萃取 (1~3.5) 它们影响的消除可借助于用稀 H₂SO₄ (H₂SO₄ 浓度不大于 0.7N) 反萃取来达到, 同时 Cu 定量地转入到水杨, 而 Cu 和 Ni 完全留在氯仿层中(表 2), 在 pH=7~9.5 时, 可被氨水沉淀的 Fe Al Ti 和其他元素它们的影响可以用加入酒石酸、柠檬酸或其盐的方法来消除。

表二

加入量 (γ)			Cu:Co:Ni 比	得到量 (γ)					
Cu	Co	Ni		萃 取 液			反 萃 取 液		
				Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni
20	20	20	1:1:1	没有	18	20	19	没有	没有
100	20	20	5:1:1	"	18	19	100	"	"
100	100	100	11:1	"	98	100	98	"	"
40	80	80	1:2:2	"	77	79	40	"	"

下列离子含量低于 25mg 时不干扰 0.05mg Cu 的测定(2)。如醋酸盐、砷化物、溴、钨、重铬酸盐、碘酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、草酸盐、正磷酸盐、过硫酸盐、水杨酸盐、硒酸盐、硫酸盐、硫化物、酒石酸盐、硫代硫酸盐、氧化物、氯化物、次氯酸盐、柠檬酸盐, Ba⁺⁺, K⁺, Cd⁺⁺, Ca⁺⁺, Li⁺, Mg⁺⁺, Mo, Na, Sr 等。

测定手续: 将分析的矿样, 岩石样的溶液等分的放入分液漏斗中, 加入 10ml 20% 柠檬酸和 2~3ml 1% α -联糠脞的乙醇溶液, 酸性溶液用 NH₃ 中和(石蕊指示)后再加几滴(pH 不超过 9.5), 在所测定溶液中加入 10~20ml 氯仿溶液并摇盪 20~30 秒, 然后将 CHCl₃ 层放出于另一个分液漏斗中, 用 0.5~0.7N 硫酸反萃取出 Cu。Co 和 Ni 留在氯仿层中与水杨分离开, 在所得的硫酸溶液中加入 1ml α -联糠脞, 加 1:20NH₃ 水调至 pH 7.2~9.5, 所形成的络合物重新用 10ml 氯仿萃取(萃取液 II)。把其放入到 25ml 容积的量筒中, 在分液漏斗中再加入 2~3ml 氯仿振摇 20~30 秒, 得到萃取值 III

和 II 合并使 CHCl₃ 的体积到 15ml, 加入 2~3 粒 Na₂SO₄ 从 CHCl₃ 层中除去乳状水液, 用紫色滤光片以 CHCl₃ 为对照参比溶液进行光密度测定, 如果已经知道样品中没有或很少(<10r) Co 和 Ni, 那么反萃取出来之前的 Cu 萃取液就可以冲稀到 15ml 直接测定其光密度, 根据标准曲线测定含 Cu 量(图 3)。

本法测定了人造合成样品, 矿样, 硅酸盐

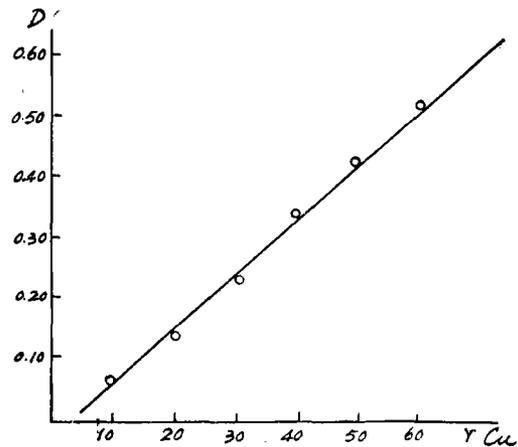


图3 标准曲线

岩石、矿物和已知含 Cu 量的标准矿样的 Cu, 我们根据所得的数据可以看到(表 3) α -联糠脞 Cu 的测定方法和其他分析方法所得到的结果是一致的。

表三

样号 №	样品特性	得到 Cu%		
		二硫脞方 法 (5)	极谱法 (6)	α -联糠脞 光度法
17/18		0.0075	0.0072	0.0078
21/52		0.0105	0.0108	0.0108
111 ^a /52		0.0038	0.0035	0.0041
324 ^b		—	0.016	0.0018
316 ^c		—	0.031	0.0035
705-4		—	0.0050	0.0054
178 ^B		—	0.022	0.028
1103/54		0.0099	0.0090	0.0100
184	标准混合矿样液 (Cu 0.94%)	—	0.92	0.93

結 論

这个新的测定 Cu 的光度法主要是根据 Cu

和 α -联糠脞络合物在氯仿萃取液中的光密度而测定的。

使 Cu 全部被氯仿萃取成有色络合物后再用稀 H_2SO_4 反萃取出来而与 Co、Ni 分离。

方法曾用于测定硅酸盐岩石, 矿石和其他矿物中的 Cu。

文 献

1. Butto. P. G., Gohler. A. R. Mellon. M. G. Metal Finishing 49 50 (1951)
2. Gahler. A. R., Mitchell. A. M. Mellon. M. G., Analgt. Chem 23 500 (1951)
3. Моррисон. А. Ж., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии Изд-во инстр лит. м., 1960.
4. Пемкова. В. М, Боскова В. М. Научные докл, высшей школы. Химия и химтехнол №1. 62(1958)
5. Jaulor C. G., Analyst 81 369 (1956)
6. Лодочникова Н. В., инф, сб. Всес. н-и. геол. им-та вып 3. 1956. стр 116—127.

[李鸿生译自 Ж. А. Х. 18 1322~1325(1963)]

有机抽提物中硫的簡易快速微量測定三角瓶接触燃烧法

中心实验室 瀝青組

原 理

样品在充满氧气的三角瓶中, 以白金絲为接触剂进行燃烧分解, 用含有 H_2O_2 的水溶液为吸收液, 燃烧时, 有机硫转变为硫的氧化物(SO_2 或 SO_3), 溶于水中生成 H_2SO_4 和 H_2SO_3 , H_2SO_3 经 H_2O_2 氧化亦成 H_2SO_4 。煮沸除去 CO_2 , 以甲基红-次甲基蓝作为指示剂, 用 NaOH 滴定。

仪器及试剂

1. 300~500 毫升容积的硬质三角瓶, 三角瓶上配有一空心磨口塞子, 瓶塞下端焊接一根粗白金絲, 一般以直径在 0.5~0.8 厘米左右者为宜, 过分细的白金絲在燃烧时极易熔断,

故不宜采用。白金絲长短依三角瓶大小而异, 一般伸到瓶的中央地位即可, 白金絲的下端弯成“J”形。

2. 甲基红-次甲基蓝混合指示剂, 一份 0.2% 甲基红乙醇溶液和一份 0.1% 次甲基蓝乙醇溶液混合, 该指示剂过渡区为 $pH \approx 5.2$ 时红紫色, $pH \approx 5.4$ 时暗蓝色, $pH \approx 5.6$ 时为暗绿色。

3. 0.01N 氢氧化钠滴定液, 用已知准确浓度的盐酸或硫酸溶液标定(用甲基红-次甲基蓝作指示剂) NaOH 浓度, 或用对氨基苯磺酸 ($C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$) 作基准物, 其硫含量为 18.52%。按以下操作步骤来标定 NaOH 的滴定量, 附之做一空白。

4. 3% H_2O_2 水溶液。