

## 4,5-二溴苯基荧光酮-CTAB 光度法测定矿物中微量铟

王东进 何文全 蔡志高 潘庆洪

(福州大学化学系) (中山大学化学系)

本文较详细地研究了  $\text{In}^{3+}$ -Br-PF-CTAB 三元络合物的形成条件、组成及干扰的消除,拟定了矿物中微量铟的测定方法。

水溶液和不同浓度的盐酸在pH计上调节pH=4.0。

溴化十六烷基三甲铵(CTAB):  $5 \times 10^{-2} M$  水溶液。

指示剂: 0.04% 2,4-二硝基酚水溶液。

### 实验部分

#### 一、主要试剂

铟标准溶液 ( $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ ): 准确称取0.1000克铟(光谱纯)溶于20—30毫升浓盐酸中,用水稀释至1升。再用水稀释成  $5.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

Br-PF: 称取0.0956克 Br-PF 溶于200毫升无水乙醇中(加HCl使之成0.06N),此浓度为  $1.0 \times 10^{-3} M$  保存于棕色瓶中。

pH4.0缓冲溶液: 用14%六次甲基四胺(HMT)

#### 二、实验方法

1. 显色步骤: 取含5.0微克铟溶液置于10毫升容量瓶中,依次加入0.5毫升  $1 \times 10^{-2} M$  的邻菲罗啉2—3滴指示剂,分别用0.1N-HCl 和 NaOH 调至淡黄色,再加入2.5毫升 pH4.0 缓冲溶液,1.0毫升  $5 \times 10^{-2} M$  的CTAB,0.8毫升  $1.0 \times 10^{-3} M$  的 Br-PF,用水稀释至刻度。在70°C水浴中加热10分钟,取出用水冷却至室温。以相应的试剂空白为参比,在波

长590nm处用0.5厘米比色池测其吸光度。

2. 萃取步骤: 于60毫升分液漏斗中加入15毫升5N-HBr, 依次加入一定量的铟标准溶液、少许KI(约0.1克)及已研制成细粉的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 还原至溶液呈淡黄色(不断摇动)。用醋酸丁酯15毫升萃取1分钟, 待分层后弃去水相。用5N-HBr洗涤有机相三次(每次3—5毫升, 第一次洗涤加入2—3滴4% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), 继用10毫升含2—3滴 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的1:1盐酸反萃取二次(摇动1分钟), 将水相放入100毫升烧杯中, 加热蒸发至干, 然后分别加入1—2毫升浓硝酸, 1—2毫升硫酸(1:1), 加热蒸发至 $\text{SO}_3$ 白烟冒尽, 冷却, 用2N盐酸1.5毫升温热溶解盐类, 转入10毫升容量瓶中, 用水稀释至刻度。分取1—2毫升按前述显色。

### 三、结果与讨论

1.  $\text{In}^{3+}$ —Br—PF—CTAB三元络合物的形成条件

A. 吸收光谱: 由图1可知, 当体系中不存在CTAB时(曲线2),  $\text{In}^{3+}$ —Br—PF二元络合物的吸光度较低( $\epsilon = 5.32 \times 10^4$ ); 加入CTAB后, 其最大吸收峰红移至590nm处, 灵敏度剧增( $\epsilon = 1.63 \times 10^5$ ), 是目前铟的胶束增溶光度法中灵敏度最高的显色体系之一<sup>(1)</sup>。也高于 $\text{In}$ —Br—胜利蓝离子缔合物( $\epsilon = 1.2 \times 10^5$ )<sup>(2)</sup>。

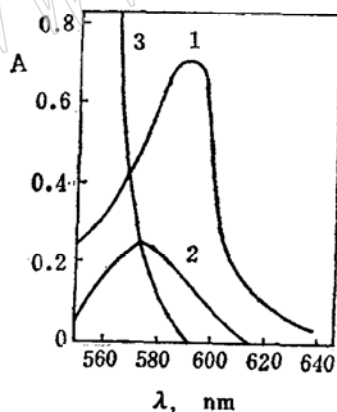


图1 吸收光谱

Fig 1 Absorption spectra

1.  $\text{In}^{3+}$ —Br—PF—CTAB; 2.  $\text{In}^{3+}$ —Br—PF(40%乙醇); 3. Br—PF—CTAB  
 参比: 1, 2—试剂空白; 3—水  
 $5 \mu\text{gIn}$ , pH4.0,  $[\text{Br—PF}] = 8 \times 10^{-5}\text{M}$   
 $[\text{CTAB}] = 5 \times 10^{-3}\text{M}$ , 1cm比色池

B. 显色酸度: 实验表明, 三元络合物在pH3—5范围内, 吸光度不变, 酸度范围较宽, 本文选用

pH4.0。如果用邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液, 灵敏度可更高( $\epsilon = 1.8 \times 10^5$ ), 但pH范围较窄(pH5.8—6.0)。

C. 显色剂用量: 实验表明, 当Br—PF用量在0.4—1.0毫升时, 吸光度恒定, 本文选用0.8毫升。

D. 表面活性剂的影响: CTAB的灵敏度高于CPB及CPC。其用量在0.6—1.2毫升范围内, 吸光度恒定, 本文选用1.0毫升CTAB。

F. 显色温度及络合物的稳定性: 络合物在60—85℃水浴中加热10分钟, 吸光度不变。本文采用70℃水浴加热10分钟。此络合物至少可稳定一天半。

G. 工作曲线: 按实验方法, 吸取含铟0—10微克标准液绘制工作曲线, 见图2。

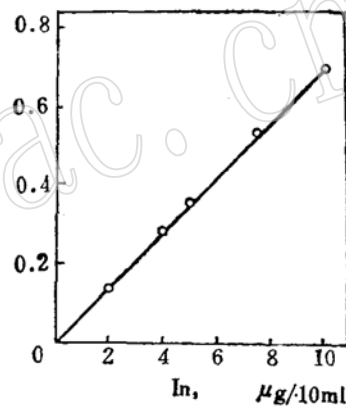


图2 工作曲线

Fig 2 working curve

### 2. 络合物组成的测定

用摩尔比法、等摩尔连续变化法和平移法, 测得了三元络合物中的摩尔比为 $\text{In}^{3+}$ :Br—PF:CTAB = 1:3:6。

### 3. 外来离子的干扰及消除

实验表明了Br—PF对高价金属离子及某些三价金属离子有灵敏的显色反应<sup>(3-5)</sup>。因此它对 $\text{In}^{3+}$ 也缺乏选择性。所以目前多数采用萃取法<sup>(6)</sup>、柱层分离法以及掩蔽法来消除干扰。试验表明, 某些掩蔽剂(例如酒石酸盐、柠檬酸盐、苦杏仁酸及 $\text{NH}_4\text{F}$ 等)都不理想。本文参照文献<sup>(6)</sup>, 用醋酸丁酯萃取分离铟。从表1说明, 经萃取分离后, 可消除30种阳离子的干扰, 特别能允许大量的Al, Zn, Fe, Cu存在。

### 4. 方法的应用

准确称取矿样0.25—1.0克于100毫升烧杯中,

表 1 铜矿中铟的结果  
Table 1 Results of Indium in  
Copper ore

编号	In(%)		其它元素含量(%)
	原结果	本法结果	
1	0.0027	0.0029	Sn—0.217, Bi—0.010
2	0.0021	0.0021	Cd—0.025, Ag—40克/吨
3*	0.00034	0.00037	Cu—5.22, Fe—42.6, Al—1.2 TiO <sub>2</sub> —0.12, Co—0.027, Ga—0.0017

\* 3号样品经5次测定, 其标准偏差  $S = 0.00004$ .  
该样品由四川峨眉地矿综合利用研究所提供。

加浓盐酸15毫升, 加热使H<sub>2</sub>S逸出, 加入浓硝酸5—10毫升, 加热分解试样, 并蒸发至近干, 加氢溴酸3毫升, 蒸干(温度不能过高, 以防溅失)反复处理3—5次, 加5N氢溴酸5毫升, 温热溶解盐类,

冷却后过滤入60毫升分液漏斗中, 用5N氢溴酸10毫升分几次洗烧杯, 并转入分液漏斗中, 萃取同实验方法2。分取1—2毫升试液, 加入0.5毫升邻菲罗啶后, 再加入1毫升10%硫脲, 下同显色步骤, 用萃取法绘制工作曲线(用3cm比色池)。

本法通过加入(4—6微克铟)测得铟的回收率为96—105%。

本法测定范围为  $n(10^{-1}—10^{-5})\%$  的铟。附本法测试结果。

### 主要参考文献

1. 陈祥彬等: 分析化学, 12(2), 135, 1984.
2. Cecilia, C. et. al.: Rev. Roum. Chim. 20(7), 985, 1975.
3. 王东进等: 高等学校化学报, 4(6), 809, 1983
4. 王东进等: 化学试剂, 5(6), 337, 1983.
5. 王东进等: 分析化学, 12(2), 140, 1984.
6. 潘教麦等: 显色剂及其在冶金分析中的应用, 上海科学技术出版社, 205页1981.

## Spectrophotometric Determination of Indium with 4, 5-dibromophenylfluorone in The Presence of CTMAB

Wang Dongjim

A new sensitive spectrophotometric method for the determination of In (III) with 4, 5-dibromophenylfluorone and CTMAB is described. The molar absorptivity of the ternary complex is  $1.63 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  at 590nm. The molar ratio of In/Br-PF/CTMAB is 1:3:6. Beer's law obeyed for indium in the range of 0—10  $\mu\text{g}/10 \text{ ml}$ . In (III) is extracted with n-butyl acetate from the sample solution in 5 N hydrobromic acid. The method permits determination of  $n(10^{-1}—10^{-5})\%$  of Indium.