

# 石墨中微量镍的萃取光度测定

袁秀顺 王保宁 汤桂娜

(中国科学院应用化学研究所)

提出了用氯代苯萃取镍-PAN 螯合物、分光光度测定石墨中镍的方法,钴在 10 微克以下,不必掩蔽;100 微克的铜、锌,可用 pH 为 4.0 的缓冲溶液及 0.01 N 的 EDTA 混合液洗涤除去;100 微克的铁、钒以焦磷酸钠掩蔽。

对石墨灰化过程中镍回收率偏低的原因进行了探讨。加入少量氧化钙与样品共同灰化,可得到满意的结果。

所拟定的方法灵敏、简便。能较满意地用于测定石墨中的微量镍。取样一克时,方法的测定下限为  $2 \times 10^{-5}\%$ ,镍含量为  $2.3 \times 10^{-5}\%$  时六次测定的相对标准偏差为  $\pm 17\%$ ,标准加入试验的回收率在 95% 以上。试样分析结果与光谱结果相符合。

## 一、引言

丁二酮肟一直是著名的比色测定镍的选择性试剂。但是,长期以来,对于镍与丁二酮肟的反应性质仍不十分清楚,许多作者还正在对镍与试剂作用时的价态、克分子比、反应时催化剂的选择等进行深入的探讨。因此,利用此反应作为比色测定方法的基础,目前还具有一定的经验性,需要较严格的操作手续。

1955 年,程 (K. L. Cheng)<sup>[1]</sup> 提出了用 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (简称 PAN) 作为分析试剂的可能性;并认为它可作为多种金属元素的比色试剂。随后,柴田 (S. Shibata)<sup>[2]</sup> 较系统地研究了二十多种金属元素与 PAN 的有色反应,指出了某些螯合物的溶剂萃取行为,其中把镍与 PAN 列为特别灵敏的反应之一。以后,道野鹤松等<sup>[3]</sup>、中川元吉等<sup>[4]</sup>和程等<sup>[5]</sup>较全面地研究了比色测定镍的条件,并应用于钴盐等具体对象。由于此螯合物的克分子消光系数 ( $5 \times 10^4 - 6 \times 10^4$ ) 较丁二酮肟 (14700)<sup>[5]</sup> 以及目前二肟类中灵敏度最高的  $\alpha$ -糠酰偶二肟 (克分子消光系数为  $1.9 \times 10^4 - 2.2 \times 10^4$ )<sup>[6]</sup> 高得多,因此,如果控制反应条件及萃取 pH,选择适当的掩蔽剂、萃洗剂及萃取溶剂等,那末,此试剂可认为是目前测定纯物质中微量镍的最佳试剂。

关于石墨中微量镍的比色测定,尚未见有文献报导。本工作探索了石墨灰化过程中镍定量回收的条件,进行了方法条件试验,选择氯代苯作为镍-PAN 的萃取溶剂,波长在 572 毫微米时,克分子消光系数为  $6 \times 10^4$ 。此时,钴在 10 微克以下不必掩蔽;100 微克以下的钒、铁、铜、锌等的干扰可选用掩蔽剂或洗涤液加以消除,而不需经过分离手续。

所拟定的方法灵敏、简便。取样一克时,测定下限约为  $2 \times 10^{-5}\%$ ,镍含量在  $2.3 \times 10^{-5}\%$  时,六次测定的相对标准偏差为  $\pm 17\%$ ,标准加入试验的回收率在 95% 以上。

## 二、仪器和试剂

分光光度计: Unicam SP 500 型分光光度计,1 厘米玻璃液槽。

pH 计: 雷磁 25 型 pH 计。

镍标准溶液: 称取 0.0957 克  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [英国药品公司 (B. D. H) 出品,分析纯] 溶于少量水中,用水稀释至 200 毫升备用 (镍含量为 100 微克/毫升)。使用时再分别稀释至

1 微克/毫升或 10 微克/毫升。

盐酸溶液(1:1): 用北京化工厂特纯试剂配制。

氯化钙: 西德莫克 (E. Merck) 化学工厂, 分析纯, 研细。

焦磷酸钠溶液: 10% 溶液, 用北京试剂厂二级品重结晶一次后配制。

醋酸溶液: 1 N 溶液, 用长春市南关区化学试剂厂一级品配制。

缓冲溶液: 将 0.2 N 醋酸溶液和 0.2 N 醋酸钠溶液在 pH 计上调节成 pH 为 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 和 6.0 的缓冲溶液, 将 0.2 N 氢氧化铵和 0.2 N 氯化铵溶液调节成 pH 为 8.0, 9.0, 10.0, 11.0 和 12.0 的缓冲溶液。

PAN 甲醇溶液: 取 0.1 克 PAN [英国莱特 (Light) 厂出品] 溶于甲醇中, 稀释至 100 毫升。

氯代苯: 北京化工厂, 三级品。

EDTA 溶液: 0.01 N。

过碘酸钠溶液: 1% 溶液, 西德莫克 (E. Merck) 化学工厂出品, 分析纯。

其余试剂纯度均在分析纯以上。

### 三、实验方法

取一定量的镍标准溶液于 60 毫升分液漏斗中, 加入缓冲溶液 5 毫升及 0.1% PAN 溶液 1—2 毫升, 放置 30 分钟或置于沸水浴上加热 5 分钟, 用水稀释至 25 毫升。然后用 10.0 毫升氯代苯萃取 2 分钟, 分层后移于 1 厘米玻璃液槽中, 在 572 毫微米波长下对不含镍的试剂空白测定。

### 四、条件试验

1. 溶剂的选择 柴田曾用异戊醇、四氯化碳、甲基异丁酮和氯仿等进行了比较, 认为用氯仿萃取时, 镍-PAN 螯合物的光密度在 pH 为 4—10 范围内恒定; 波长为 570 毫微米时, 克分子消光系数为  $5.0 \times 10^4$ 。

我们比较了氯仿、氯代苯、苯和乙酰丙酮等几种萃取溶剂以及 50% 丙酮、50% 二氧六环

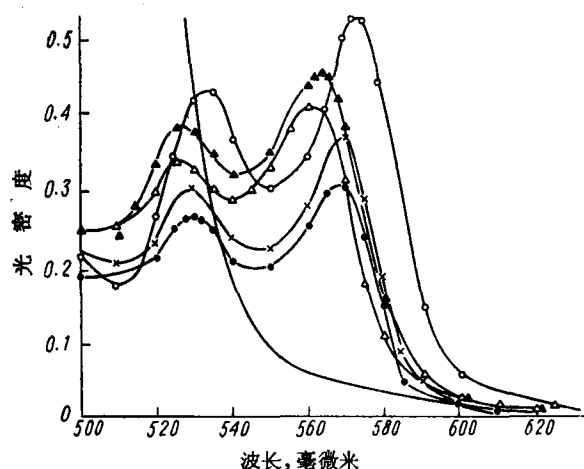


图1 吸收曲线

○——苯, 氯代苯; ●——乙酰丙酮; △——50%丙酮;  
▲——50%二氧六环; ×——氯仿; ———试剂吸收。

等混合溶剂的萃取结果后得出, 氯代苯与苯的吸收曲线完全一致, 它们比氯仿萃取灵敏(见图1), 螯合物在 572 毫微米波长下的克分子消光系数为  $6.0 \times 10^4$ 。用氯代苯萃取还可防止微量钴 ( $\leq 10$  微克时) 的干扰。从图 1 还可以看出, 用氯仿、氯代苯和苯萃取时螯合物的吸收峰, 与用二氧六环、丙酮和水的混合溶液萃取时相比, 均向长波方向移动, 此时试剂本身吸收更低。

为了进一步确定氯代苯对螯合物的萃取情况, 我们用氯代苯萃取, 在 572 毫微米波长下进行了以下实验。

#### 2. 镍-PAN 螯合物形成的 pH 范围

水相 pH 在 4.6—10.0 范围内, 用氯代苯萃取时螯合物的光密度最大, 且恒定, 与文献

上氯仿萃取的起始 pH (4.0) 稍有差别(见图 2)。为了避免  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  等离子子的干扰(详见图 4), 我们采用 5.0 的 pH 进行实验。

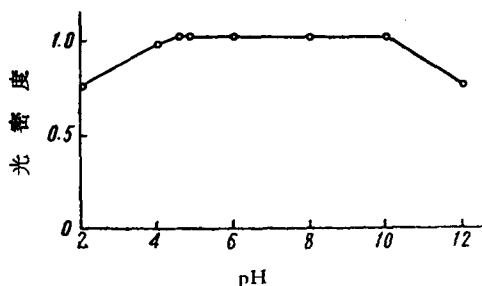


图 2 pH 对螯合物形成的影响

实验条件: Ni 浓度, 10 毫克/10 毫升;  
572 毫微米波长; 1 厘米液槽。

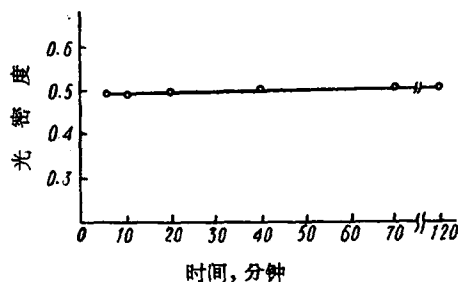


图 3 螯合物在氯代苯中的稳定性

Ni 浓度: 5 毫克/10 毫升。

**3. 螯合物在氯代苯中的稳定性** 镍-PAN 螯合物在氯代苯中, 经过 120 分钟后仍然很稳定(见图 3)。我们曾将溶液放置过夜, 光密度值亦无明显变化。

**4. 杂质的干扰及消除** 纯石墨中的杂质成分少、含量低, 可分为下面几种情况:

(1) 贵金属和稀散元素在石墨中的存在量极小, 挥发性元素亦不可能存在。

(2) 碱金属和碱土金属不与 PAN 反应,  $\text{Sn}^{2+}$  的灵敏度约在  $\text{Ni}^{2+}$  的百分之一以下,  $\text{Pb}^{2+}$  在用 pH 为 4.0 的缓冲溶液萃洗时可以除去<sup>[7]</sup>。

(3) 稀土元素只在较高 pH 时才能与 PAN 反应<sup>[8]</sup>。

根据上述情况, 我们对  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  及  $\text{Co}^{2+}$  等几种离子进行了试验, 结果见图 4。我们的实验发现, 在所考虑的离子中,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  不与 PAN 生成螯合物; 在氯代苯中,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  在 pH 大于 6 时才起作用。在 pH = 5.0 时,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  对镍的测定有干扰。

为了消除上述干扰, 进行了以下试验:

(1) 利用掩蔽剂消除铁和钒的干扰 道野鹤松<sup>[3]</sup>曾用焦磷酸钠隐蔽铁。我们的实验结果表明, 焦磷酸钠也能很好地掩蔽钒, 用 5 毫升焦磷酸钠溶液(10%)至少可以掩蔽 100 微克铁和 100 微克钒, 而且加入的焦磷酸钠溶液量虽然高达 15 毫升, 也不影响镍的测定。

(2) 利用萃洗剂消除铜和锌的干扰 道野鹤松曾建议用硫代硫酸钠隐蔽铜的干扰<sup>[3]</sup>, 但是, 当还原剂存在时, 有可能引起钴的干扰<sup>[9]</sup>。我们采用 7 毫升 pH 为 4.0 的缓冲溶液及 3 毫升 0.01 N EDTA 溶液的混合溶液洗涤有机相, 此时 100 微克的铜可被完全除去, 而且被萃取的少量锌亦被洗除, 不干扰镍的测定。

(3) 钴的干扰 实验中发现, 在用氯代苯萃取钴-PAN 螯合物后, 在有机相及水相界面生成绿色膜状沉淀, 钴螯合物并不被萃取。因此, 有可能不加分离钴而测定镍。但是, 当钴量高至 10 微克以上时, 镍的测定结果偏低, 这可能是钴-PAN 沉淀吸附或包藏镍螯合物之故。当钴含量低于 10 微克时, 我们采用氯代苯萃取二次, 每次摇动 5 分钟, 并不影响测定结果。

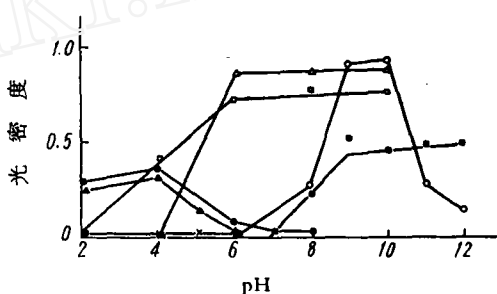


图 4 酸度对螯合物生成的影响

●— $\text{V}^{5+}$ (615); ○— $\text{Mn}^{2+}$ (560);  
×— $\text{Co}^{2+}$ (640); ■— $\text{Cd}^{2+}$ (555);  
▲— $\text{Fe}^{3+}$ (775); □— $\text{Cu}^{2+}$ (560);  
△— $\text{Zn}^{2+}$ (560); 括号内的数为波长, 毫微米。

当钴量大于 10 微克时,就必须加以分离或掩蔽来消除干扰。戈尔茨坦 (G. Goldstein) 等<sup>[10]</sup>提出,用阳离子交换剂在 10M 盐酸溶液中分离镍和钴,然后以 PAN 分别测定这两种离子。中川元吉等<sup>[11]</sup>提出,以过氧化氢氧化  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  成不与 PAN 作用的  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,而相应的  $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{2-}$  则被过氧化氢破坏而与 PAN 作用;他们还提出用过碘酸钾氧化钴(II),然后再以焦磷酸钠掩蔽钴(III),过剩的过碘酸钾加热分解,然后发色,测定镍<sup>[4]</sup>。我们曾重复后一方法,但较不易掌握,重现性差。在实验中发现,氧化、掩蔽钴以及分解过碘酸钠<sup>[1]</sup>时,溶液在水浴上加热时间必须比文献说的长,约需 10 分钟,否则钴掩蔽不完全或过碘酸钠分解不完全,将影响测定结果。此外,在钴存在量较大的情况下,为促进镍-PAN 螯合物的生成,加热的时间不宜太长,否则结果偏低,这可能是由于在氯代苯中钴的螯合物沉淀出来,并吸附镍所致。因此,在进行这一实验时,必须严格控制操作条件。

根据以上条件,用下述手续测定混合离子中的镍,所得结果列于表 1。由表 1 可以看出,不论用掩蔽钴或不掩蔽钴的方法均获得了满意的结果。

表 1 混合离子的测定结果  
干扰离子的加入量(微克)如下: Fe, 100; Mn, 100; Cu, 100; Zn, 100; Cd, 100; V, 50; Co, 10。

掩蔽钴的测定结果		不掩蔽钴的测定结果	
加入镍, 微克	测得镍, 微克	加入镍, 微克	测得镍, 微克
1.0	0.9	1.0	1.1
1.0	1.0	1.0	1.0
3.0	3.0	1.0	1.0
3.0	3.0	3.0	3.2
		3.0	3.2
		5.0	5.0
		5.0	5.0

掩蔽钴的操作步骤如下:

取一定量的中性或微酸性混合离子溶液于 50 毫升烧杯中,加入焦磷酸钠(10%)溶液 10 毫升,过碘酸钠溶液 2 毫升(此时  $\text{pH} \approx 9$ )。置于沸水浴上加热 10 分钟,取下,加入醋酸(1N)溶液约 4 毫升,使  $\text{pH}$  为 5.5 左右。继续加热 10 分钟,以破坏过量的过碘酸钠。冷却,加入 5 毫升  $\text{pH}$  为 5.0 的缓冲溶液和 2.0 毫升 PAN 甲醇溶液。再在沸水浴上加热 5 分钟,取下,转入 60 毫升的分液漏斗中,用水稀释至 25 毫升左右。以每次 5.0 毫升的氯代苯萃取二次,每次激烈摇动 5 分钟。小心分层后,两次有机相合并于另一分液漏斗中。有机相用 7 毫升( $\text{pH}$  为 4.0)的缓冲溶液及 3 毫升(0.01N)的 EDTA 混合溶液摇动 2 分钟,分层后,对空白测定光密度。

不掩蔽钴的操作步骤如下:

取一定量的混合离子溶液于 50 毫升烧杯中,加入 10 毫升焦磷酸钠溶液,用 1N 醋酸溶液中和至  $\text{pH}$  约为 5 左右,加入缓冲溶液和 PAN 甲醇溶液,其他的步骤与掩蔽钴的操作步骤相同。

## 五、标准曲线的绘制

取一定量的镍标准溶液,加入 5 毫升焦磷酸钠(10%)溶液,用 1N 醋酸中和至  $\text{pH}$  为 5 左右。加入 5 毫升  $\text{pH}$  为 5.0 的缓冲溶液和 2.0 毫升 0.1% PAN 甲醇溶液,在沸水浴上加热 5 分

1) 因无过碘酸钾,我们改用过碘酸钠。

钟。冷却,转入分液漏斗中,用水稀释至 25 毫升左右。用上述混合离子的测定手续,对试剂空白测定有机相的光密度。根据所含镍量与相应的光密度读数绘制标准曲线(见图 5)。

从图 5 看出,当镍含量在每 10 毫升 0—5 微克之间时,服从比尔定律。由实验可知,当镍含量在每 10 毫升 15 微克以内时仍呈直线关系。(改用国产 72 型分光光度计也获得满意结果,灵敏度稍有偏低。)

### 六、样品的分解

在石墨样品中加入镍的标准溶液,经灰化后得到偏低的结果。经过一系列试验后发现,加入少量氧化钙粉末与试样共同灼烧、灰化,可克服这个缺点,得到满意的结果。

### 七、石墨中镍的测定

取 1—2 克研细的石墨样品与 50 毫克氧化钙粉末混合,置于铂坩埚中,于煤气灯上加热灼烧,使与空气充分接触。待完全灰化后,冷却,小心沿坩埚壁加入 10 滴稀盐酸(1:1),使氧化钙及残渣溶解,在沸水浴上蒸至近干。加入少量水,再在水浴上加热片刻,使氧化钙溶解,将溶液移入 50 毫升烧杯中;再沿坩埚壁加入少量水,加热,并入烧杯中。加入焦磷酸钠(10%)溶液 5 毫升,此时有钙沉淀析出。小心逐滴加入尽量少的稀盐酸,使沉淀刚刚溶解,此时 pH 在 3.4—4.0 之间(用英国药品公司出品的精密试纸检查)。用吸液管加入 2.0 毫升 0.1% PAN 甲醇溶液,置于沸水浴上加热 5 分钟。取下烧杯,在搅拌下,缓缓加入 5—15 毫升 pH 为 5.0 的缓冲溶液,使溶液 pH 为 5.0 左右,再加热 5 分钟。冷却,转入分液漏斗中,保持水相体积约为 25 毫升。用上述混合离子测定手续,用氯代苯萃取二次,洗涤,对试剂空白进行测定。从标准曲线求得镍含量,结果列于表 2。

表 2 样品分析结果\*

取 样, 克	含 量, ppm	偏 差, D	D <sup>2</sup>
1.0	0.22	-0.01	0.0001
1.0	0.27	+0.04	0.0016
1.0	0.20	-0.03	0.0009
1.0	0.16	-0.07	0.0049
2.0	0.24	+0.01	0.0001
2.0	0.25	+0.02	0.0004
平 均	0.23	$\Sigma D^2$	0.0080

\* 样品分析结果的标准偏差  $S = \pm 0.04$  ppm; 相对标准偏差为  $\pm 17\%$ , 方法测定下限 ( $5S$ ) 为  $2 \times 10^{-5}\%$ ; 样品分析结果与光谱分析结果相符。

加入标准样品的试验结果见表 3。

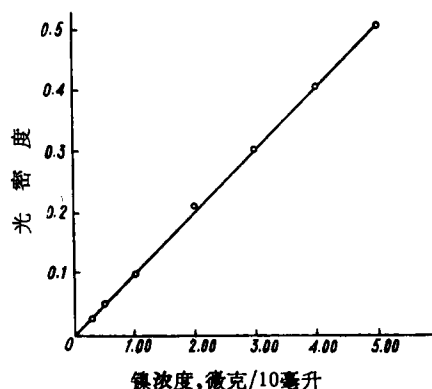


图 5 标准曲线

572 毫微米波长: 1 厘米液槽。

表3 标准加入试验结果

取样量, 克	含镍量, ppm	加入镍, 微克	得到镍, 微克	回收率, %
1.0	0.23	3.0	3.34	104
1.0	0.23	3.0	3.19	98
1.0	0.23	1.0	1.20	97
1.0	0.23	1.0	1.20	97

## 八、样品的分解试验及讨论

在进行石墨原料(含杂质较多)的测定中,当不加 CaO 进行样品分析时,改变试样量亦能得到平行结果,加入标准的回收率亦甚好。但是,加 CaO 后,分析结果高出3倍。结果列于表4。

表4 石墨原料测定结果的比较

不加 CaO*		加入 CaO (50 毫克)	
取样, 克	得到镍, ppm	取样, 克	得到镍, ppm
0.1	7.4, 7.8		34.7, 31.9
0.2	8.1, 8.5	0.1	35.4, 32.1
0.4	7.8, 7.8, 8.0	0.05	30.2, 34.4
平均	7.9	平均	33.1**

\* 加入 2.0 微克镍,三次测定回收率为 99—100%。

\*\* 此结果与光谱分析结果 35.5 相近。

另一方面在不加 CaO 的纯石墨样品分析过程中,发现镍的标准加入试验的回收率偏低,且随灰化时间的增长而越加严重。为了查明这一原因,我们曾进行了一些试验。

**1. 杂质的干扰问题** 曾怀疑样品经灰化后,残渣中杂质对镍的测定有干扰。因此,我们将样品灼烧完全后,于残渣中加入镍标准溶液,再按上述手续测定。结果表明,残渣对镍的回收并无干扰。此外,我们只取镍标准溶液(硫酸镍及氯化镍溶液),分别置于铂坩埚中,烘干后,在煤气灯下灼烧不同时间,用 0.2 克焦硫酸钾熔融,用水及盐酸(1:1)浸取,测定镍的结果如图 6。

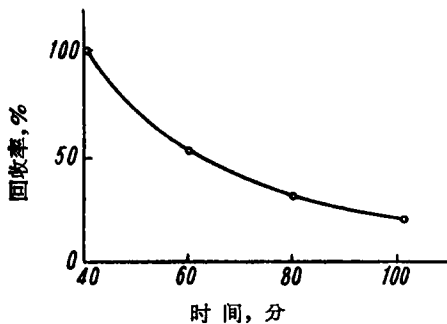


图6 灼烧时间对镍的回收率的影响  
镍的加入量为 2 微克。

从图 6 可看出,镍标准溶液本身在灼烧后亦不能定量回收,且回收率随灼烧时间的加长而剧烈降低。结果表明,残渣对镍的回收没有影响。

**2. 镍的挥发损失问题** 氯化镍 ( $\text{NiCl}_2$ ) 在真空中加热会升华损失<sup>[12]</sup>。此外,金属镍能吸收一氧化碳生成沸点为 43°C 的四羰基镍  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,此产物在 200°C 时又放出一氧化碳而析出镍<sup>[13,14]</sup>。其他具有挥发性的镍化合物未见述及。

我们取样品和标准镍溶液,置于铂坩埚中,烘干,于石英装置中通氧灼烧(850—900°C)。放出的气体用水冷凝,分别对灼烧残渣及冷凝液进行测定。用稀盐酸溶解的残渣中镍的回收结果也偏低,冷凝液中并无镍存在,因此可认为镍无挥发损失。

**3. 镍的浸取问题** 石墨中的镍化合物在灼烧过程中,可能生成三氧化二镍、一氧化镍或金

属镍等。而三氧化二镍易溶于酸中，一氧化镍易溶于水，金属镍极易溶于稀硝酸中。

我们取不同的酸浸取样品和标准溶液灼烧后的残渣，并进行测定，结果列于表 5。

表 5 酸性溶(熔)剂对残渣的处理结果

溶 (熔) 剂	处 理 情 况	结 果
HCl (1:1)	放置过夜,加热溶解,蒸至近干,加水浸取	低
HNO <sub>3</sub> (1:1)	加热溶解,蒸至近干,加水加热浸取	低
HClO <sub>4</sub>	加热溶解,缓缓冒烟至近干,加水加热浸取	低
HClO <sub>4</sub> + HF + H <sub>2</sub> O	加热溶解,缓缓冒烟至近干,加水加热浸取	低
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	与残渣共同熔融,加水加热溶解	0.5 克样品定量回收,一克样品偏低

表 5 说明酸性溶(熔)剂仍不易使镍浸取出来。

我们又取试样,分别加入无水碳酸钠、硫酸钠、氧化镁、氧化钙粉末各 50—100 毫克混匀。加入镍标准溶液,烘干,灰化。残渣以稀盐酸(1:1)浸取,进行测定。实验结果表明,加氧化钙的回收率十分满意。因而决定加入 50 毫克 CaO 与样品共同灰化。

由于焦磷酸钙在 pH 为 5.0 时沉淀出来,因此在加焦磷酸钠之后,小心地加入尽可能少的稀盐酸,使沉淀溶解(pH 约在 3.4—4.0 之间);然后加入 PAN,加热发色。再加入 pH 为 5.0 的缓冲溶液,此时有少量钙沉淀析出。再加热使螯合物充分形成。冷却后,萃取两次,每次急剧摇动 5 分钟,并不影响测定结果。

根据上述情况,我们试图从以下几点来加以解释:

(1) 高温灼烧时间过长,可能使镍为铂坩埚壁所吸附,不易浸取。当有 CaO 存在时,镍被吸附于 CaO 的表面,缓冲其与坩埚壁的作用。石墨原料样品标准加入试验能得到定量回收,也可能是因残渣较多,缓冲镍与铂的吸附作用。

(2) 镍可能有两种状态存在,在高温灼烧以后,一种状态的镍能被酸所浸取,而另一状态的镍,必须与碱性物质共同灼烧后,方可转入溶液中。

(3) 不加 CaO 时石墨原料测定结果偏低,这可能是残渣中杂质(如 SiO<sub>2</sub> 等)将镍包住,加入 CaO 后,杂质与 CaO 生成易溶于酸的盐,而析出镍。

### 参 考 文 献

- [1] K. L. Cheng et al., *Anal. Chem.*, **27**, No. 5, 782 (1955).
- [2] Shozo Shibata, *Anal. Chim. Acta*, **23**, 367(1960).
- [3] 道野鹤松等,日本化学杂志, **82**, 590 (1961).
- [4] 中川元吉等,分析化学, **10**, 第 9 号, 1008 (1961).
- [5] K. L. Cheng et al., *Microchem. J.*, **7**, 166 (1963).
- [6] В. В. М. Пешкова и др., *ЖАХ*, **15**, 610 (1960).
- [7] Shozo Shibata, *Anal. Chim. Acta*, **25**, 348 (1961).
- [8] Shozo Shibata, *ibid.*, **28**, 348 (1963).
- [9] T. Iwamoto et al., *ibid.*, **29**, 282 (1963).
- [10] G. Goldstein et al., *Anal. Chem.*, **31**, 192 (1959).
- [11] 中川元吉等,分析化学, **84**, 第 8 号, 636 (1963).
- [12] W. Pischeru et al., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **222**, 303 (1935).
- [13] I. M. Kolthoff et al., *Treatise on Analytical Chemistry*, Part II, Vol. 2, P. 381—383, 1962.
- [14] 涅克拉索夫,普通化学教程,中册,第 804—805 页,高等教育出版社,1956 年。