

有色金属与稀有金属技术分析(五)

铯的冶金技术分析

冶金工业部有色金属研究院

内部资料

75.251
248.12/.5

冶金工业出版社

75.25/
248.12
=5

有色金屬與稀有金屬技術分析 (五)

鉍的冶金技術分析

冶金工業部有色金屬研究院

2K494/22

冶金 1959 卷 22 版 社



有色金屬與稀有金屬技術分析 (五)

鋁的冶金技術分析

冶金工業部有色金屬研究院

編輯: 徐敏時 設計: 魯芝芳、童煦堯 校對: 吳研真

1959 年 2 月 第一版

1959 年 2 月北京第一次印刷 1.500 冊

850×1168⁸·1/32·33,000 字·印 張 1-⁸·定 價 0.18 元

北京五三五工廠印刷

本社發行

審 號 1198

冶金工業出版社出版 (地址: 北京市燈市口甲45號)

北京市書刊出版業營業許可證出字第093號

有色金屬與稀有金屬技術分析一書共分十一冊出版。第五冊的內容是鎢的冶金技術分析。書中是講到鎢礦石、冶煉半成品和精鎢的分析。

本書除可供廠礦分析人員作為實際指導書籍之外，還可供科學研究工作者和高等、中等工業學校師生作參考。

目 錄

§ 1. 鉍榴石的分析.....	1
§ 2. 浸渣的分析.....	14
§ 3. 浸液的分析.....	14
§ 4. 沉澱的分析.....	18
§ 5. 沉液的分析.....	23
§ 6. 水渣的分析.....	26
§ 7. 水液的分析.....	26
§ 8. 去鐵鎔液的分析.....	29
§ 8. 鐵渣的分析.....	29
§ 10. 鎔渣的分析.....	29
§ 11. 鉍鉍的分析.....	29
§ 12. 去鉍鉍的分析.....	32
§ 13. 精鉍的分析.....	36

§ 1. 鉍榴石的分析

1. 鉍的測定

(1) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 重量法

方法要點:

在冰醋酸溶液中，以 KBiI_4 沉澱鉍。鉍呈 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 亮紅色的沉澱，而與其他鹼金屬 Li 、 Rb 、 K 、 Na 分離。

鐵、鋁等氯化物含量不太高時不影響測定，含量高時，會影響測定。必要時可用氫氧化銨沉澱除去鐵、鋁，並趕去因分離鐵、鋁而引入的銨鹽，然後再在冰醋酸溶液中沉澱鉍。

需用試劑:

鹽酸（比重 1.19）。

冰醋酸。

碘化鉀。

三氧化二鉍。

酒精，1:1 溶液。

分析手續:

稱取研細的試料 1 克，置於 100 毫升燒杯中，加 15 毫升鹽酸，在水浴上蒸乾（常常用玻棒攪動），再加 5—7 毫升鹽酸，重複蒸乾數次（目的是使分解完全及使硅酸脫水）。

將燒杯及乾渣放入烘箱，溫度為 105°C ，烘半小時，取出小心加入 5 毫升濃鹽酸，加入 20—30 毫升熱水，加熱至沸，用密濾紙過濾，濾液以 100 毫升容量瓶接受，用鹽酸微化的熱水洗滌燒杯及濾紙 20 次以上，最後用熱水洗滌 2 次。

洗滌液冷卻後稀釋至標線，搖勻，取整分部份溶液 10 毫升或 20 毫升，放入 25 毫升或 50 毫升小燒杯中，在水浴上蒸乾，加入 1 毫升酒精溶液（1:1）使殘渣完全溶解，再加入 4 毫升冰醋

酸，將溶液加熱，趁熱加入熱的沉澱劑 3.5~5 毫升，緩緩搖動數分鐘，在熱水中放置（或在水浴上放置）1.5 小時，再用冰塊冷卻 1~2 小時。

用已知重量的 Cr.4 玻璃絲坩堝（在 140°~150°C 烘 1.5 小時）將碘化鉍銻 $Cs_3Bi_2I_9$ 過濾，用冰冷卻過的冰醋酸洗滌，到洗液中無黃色溶液為止（儘量少用洗液），將坩堝及沉澱放入烘箱中，於 140°~150°C 烘 1.5 小時，放入乾燥器中冷卻 30 分鐘，稱重，直到恒重。按下列公式計算結果：

$$Cs_2O\% = \frac{W \times 0.21579 \times A}{G \times B} \times 100,$$

式中 W ——稱得碘化鉍銻的克數；

A ——試液總體積的毫升數；

B ——測定時吸取溶液的毫升數；

0.21579——為 $Cs_3Bi_2I_9$ 換算成 Cs_2O 的係數；

G ——稱樣重。

註 解

- 鉍沉澱劑的配法：

將 5 克三氧化二鉍及 17 克碘化鉀在瑪瑙研鉢中研勻，移入乾的 250 毫升錐形瓶中，加入 50 毫升冰醋酸，緩緩加熱，使之完全溶解，最好在使用前配製。

- 洗滌碘化鉍銻沉澱用的洗瓶嘴必須很細。
- 適用範圍：1%~30%。

(2) 火焰分光光度法

方法要點：

基於鹼金屬易於激發的性能，用焰光法代替冗長的化學分析，可以附合“多、好、快、省”原則。

影響測定的因素為空氣壓及乙炔壓的改變，溶液的稠度以及儀器的穩定性。所有這些都需控制一定，與作標準曲線時條件相同，以消除因這些變化而引起的誤差。另一方面影響為樣品中共

存元素所引起的相乘或相加干涉，尤以碱金屬相互間的增感作用較為顯著。實驗證明由鋰開始遞增以鉍為最大。所有這些干涉可採用增量法或濃度係數法來消除這些誤差。

用本方法測定氯化鉍時，干擾元素較少。當有大量氯化鉍存在時，致使結果偏低，酸度過大也能使結果偏低。鐵、鋁、鈣、鎂干擾不大，鉍、鉍含量懸殊時採用濃度係數法修正結果。利用碱金屬相互間的增感作用，加入一定量的氯化鉀來提高鉍的測定靈敏度。

適用範圍 0.1%~30%。

需用試劑：

硫酸，1:1 溶液。

氫氟酸。

硫酸，2% 溶液。

氯化鉀溶液：1 毫升含 30 毫克氧化鉀。

分析手續：

稱取試樣 0.1 克放在鉍坩堝中，以水潤濕後加幾滴硫酸(1:1)溶液，加入 10~15 毫升氫氟酸，搖勻，在襯石棉板的電爐上加熱，到三氧化硫白煙逸出時，升高溫度蒸發到近乾，取下冷卻，加入 10 毫升 2% 硫酸，加熱煮沸幾分鐘，使硫酸鹽完全溶解，冷卻，裝入 200 毫升容量瓶中，稀釋至刻度，搖勻。吸取該溶液 50 毫升，放入 100 毫升容量瓶中，加入 10 毫升氯化鉀溶液（1 毫升含 30 毫克氧化鉀），使測定溶液為 1 毫升相當 3000 微克氧化鉀並具有 0.05% 硫酸酸度，稀釋到刻度，搖勻，用火焰分光光度計測定。

儀器使用：所用儀器為 Unicam 分光光度計及蔡司 II 型火焰光度計之噴霧部份及燈頭相連而成。選用狹縫幅度為 0.1 毫米、波長為 852.1 毫微米，乙炔壓為 110 毫米，空氣壓為 0.4 仟克/厘米²。

按下式計算結果：

$$\text{Cs}_2\text{O}\% = \frac{T \times V \times 0.8368 \times 10^{-6}}{G} \times 100,$$

式中 γ ——與標準曲線比較測得每毫升溶液中 CsCl 含量，每毫升微克數；

V ——所稱取試樣轉為溶液後的總毫升數；

G ——稱取試樣的克數；

0.8368 ——氯化鉀換算為氧化鉀的係數；

10^{-6} ——從微克換算為克。

註 解

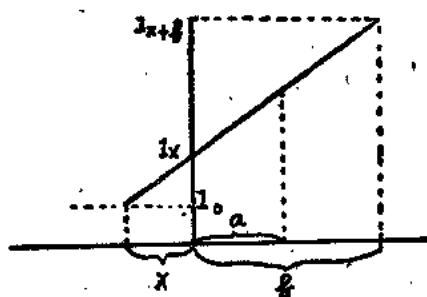
● 標準溶液配法：一系列的 3000 微克/毫升 K_2O 及 0.05% 硫酸度的溶液中濃度分別配為 0.10 γ , 20 γ 100 γ (微克) 氯化鉀溶液。

● 測定樣品同時測標準溶液，以免某些條件的改變而引起誤差。

● 增量法及濃度係數法介紹：

a. 增量法 (直錢外推法)，適用於低含量 (0.01% 以下)，在含量高時不適用。採用此法測定不受其他元素干擾：

將試料溶液取出三等份，其中分別加入 0, a, b 微克/毫升的已知



量，再另取一份空白液，使其中氯化鉀濃度與試料溶液相同，將此四份溶液同時進行測定，測得 I_0 , I_a , I_b 繪制如圖所示曲線。將曲線下端延長與橫軸 I_0 相交由 a, b 與 x 之綫段比例即可求得 x 值。

b. 濃度係數法：

將試料溶液取出二等份，其中一份加入標準為 Δ ，同時測定，設測得結果為 x' 及 $x' + \Delta'$ (x' 為測得樣品含量， Δ' 為測得加入標準液的值，樣品真實含量為 x) 則：

$$x = x' \cdot \frac{\Delta}{\Delta'} \quad \left(\frac{\Delta}{\Delta'} \text{ 為修正係數} \right)$$

2. 鉀的火焰光度法測定

測定鉀時，化學處理與鉍的火焰光度法測定相同。

儀器使用：選用波長為 780 毫微米，狹縫幅度為 0.06 毫米。

測得後按下列公式計算結果：

$$\text{Rb}_2\text{O}\% = \frac{r \times V \times 0.7727 \times 10^{-6}}{G} \times 100,$$

式中 r ——與標準曲線比較所得每毫升溶液中 RbCl 的含量，以微克計；

V ——所稱取試料轉為溶液後的總毫升數；

G ——稱取試樣的克數；

0.7727——氯化鉀換算為氧化鉀的係數；

10^{-6} ——從微克換算為克。

註 解

- 標準溶液的配法與鉍的焰光法測定相同。
- 以空白液（1 毫升含 30 毫克氧化鉀，0.05% 硫酸酸度的溶液）調整儀器零點以減少測定誤差。

3. 鋰、鈉、鉀的火焰光度法測定

方法要點：

基於鹼金屬容易激發的性能，藉火焰光度計在 1% 硫酸酸度下來測定鋰、鈉、鉀。

大量鈣影響鋰的測定，可藉硫酸鋁抑制鈣的干涉，鉍榴石中鈣含量很少可不考慮。

需用試劑：

硫酸 1:1 溶液。

氫氟酸。

硫酸 10% 溶液。

分析手續：

稱取試料 0.2 克放入鉑坩堝中，以水潤濕，加入幾滴硫酸

(1:1) 再加入 5~10 毫升氫氟酸，搖勻，放於襯石棉的電爐上緩緩加熱，至三氧化硫逸出時，升高溫度，直到近乾，取下冷卻，加入 10 毫升 10% 硫酸，加熱煮沸，使硫酸鹽溶解完全，冷卻後裝入 100 毫升容量瓶中，稀至標線，搖勻，用火焰光度計或火焰分光光度計測定均可。

儀器使用：用蔡司 III 型火焰光度計，可選用適當的濾光片測定。用火焰分光光度計時，選用：

	狹縫幅度，毫米：	波長，毫微米
鋰	0.1	670.7
鈉	0.6	589.3
鉀	0.1	770.0

乙炔壓為 100~110 毫米。

空氣壓為 0.4~0.45 仟克/平方米風。

標準溶液的配法：分別配鋰、鈉、鉀不同濃度的標準液。濃度配為 10 微克，20 微克……的氧化鋰，氧化鈉，氧化鉀。

4. 硅的重量法測定

方法要點：

鋁榴石中硅的測定，可用碳酸鈉和碳酸鉀 (1:1) 混合物熔融，熔融物溶解於鹽酸中，硅酸部分析出，部份呈膠體狀態留在溶液中，必須蒸乾，使硅酸脫水，成為不溶性狀態而定量析出。

碱金屬鹽類影響測定，它們的存在在灼燒硅酸時部分碱金屬鹽類會揮發掉，餘下的部份則在高溫時分解而成碱金屬硅酸鹽。碱金屬硅酸鹽在用氫氟酸及硫酸處理發生分解而成硫酸鹽狀態稱量（不是氧化物狀態）致使結果偏低。如果在過高溫下灼燒用氫氟酸和硫酸處理二氧化硅後所得的殘渣，碱金屬硫酸鹽便揮發掉，致使測定結果偏高。為了減少上述誤差，在灼燒以前加幾滴稀硫酸 (1:4) 把硅酸沉澱潤濕。

需用試劑：

碳酸鈉與碳酸鉀 (1:1) 混合物。

鹽酸（比重 1.19）。

氫氟酸。

） 硫酸（比重 1.84）。

分析手續：

稱取礦樣 1 克置於鉑坩堝中，加入 8 倍量的碳酸鈉與碳酸鉀（1:1）混合物，用玻棒攪勻，以毛刷刷淨玻棒，上面再蓋一層約 1 克的碳酸鈉，在噴燈上熔融，開始時緩緩加熱，至鉑坩堝中所含物熔化，小心搖動坩堝，使熔漿混勻，再繼續高溫熔融 10 分鐘左右，使熔漿清亮為止。冷卻，用熱水吹洗坩堝壁，熔融物脫離坩堝壁後，倒入有柄瓷蒸發皿中，蓋上表面皿，從蒸發皿唇部加入鹽酸中和至二氧化碳氣冒盡，再加過量鹽酸 5 毫升，拿下表面皿，並用少量水洗淨，在沸水浴上蒸發至乾，然後再加入 5 毫升濃鹽酸，再蒸乾，如此反復處理，蒸乾三次，用平頭玻璃錘將蒸乾的殘渣研細，在水浴上再繼續乾燥至無酸味發生為止，蓋以表面皿，加入稀鹽酸（1:1）10 毫升，在水浴上加熱 5~10 分鐘，加入熱水 30~50 毫升，煮沸，用中密無灰濾紙過濾，使沉澱完全移入濾紙上，用鹽酸微酸化的熱水洗滌 2~3 次，然後用熱水洗滌至無氯離子反應為止。如果經上述處理，分離的硅酸不夠完全，再將濾液如上進行蒸乾脫水，使殘留在溶液中硅酸分離出，濾液保留作測定鋁用。

將脫水所得到的硅酸沉澱和濾紙，放於鉑坩堝中烘乾，小心低溫灰化，加入數滴稀硫酸（1:4）潤濕，放入馬弗爐內，在 1000°C 左右灼燒 1 小時，在乾燥器內冷卻 15~20 分鐘，稱重，再灼燒稱重至恆量為止。

將殘渣潤濕，加入 5~10 滴硫酸（1:1）加入 5~10 毫升氫氟酸，在砂浴上緩緩加熱至硫酸煙發生，然後昇高溫度，將硫酸煙趕淨，取下坩堝，將其底部擦淨，放入馬弗爐內，在 1000°C 左右灼燒 5~10 分鐘，在乾燥器內冷卻，稱重，再灼燒，稱重到恆量為止。

按下列公式計算結果：

$$\text{SiO}_2\% = \frac{A-B}{G} \times 100,$$

式中 A——未用氫氟酸和硫酸處理前之鉑坩堝及沉澱重，以克計；

B——用氫氟酸和硫酸處理後稱得的，鉑坩堝及殘渣重，以克計。

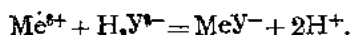
G——稱取試料的克數。

將濾液收集在 250 毫升容量瓶中，稀釋至標線，搖勻，為測定鋁用。

5. 鋁的特里隆 B 容量法測定

方法要點：

係在測定溶液中加入一定量的特里隆 B，在 pH 為 6 時與鋁絡合，以水楊酸作指示劑，再用三氯化鐵溶液反滴定過量的特里隆 B。其反應式為：



干擾元素鐵可用氫氧化鈉及氯化鈉溶液處理與鋁分離。鉍榴石中共存元素比較簡單且含量較低，故不作其他分離。

需用試劑：

氫氧化鈉，50% 溶液。

氯化鈉。

氫氧化銨，1:4 溶液。

鹽酸。

水楊酸。

甲基橙，1% 溶液。

醋酸銨。

氯化鈉洗液：將 50 克氫氧化鈉及 20 克氯化鈉溶於水後，稀釋至 1 升。

0.05M 三氯化鐵標準溶液。

氯化銨。

特里隆 B (0.05M) 標準液。

分析手續:

吸取分離硅酸後的濾液25毫升，置於300毫升燒杯中，在低溫下濃縮到2~3毫升，加入氯化鈉5~10克，在攪拌下加入50%氫氧化鈉5~10毫升，用水稀釋至60~70毫升，用中密濾紙過濾，用氫氧化鈉、氯化鈉洗液洗滌15次，濾液以甲基橙作指示劑，用鹽酸中和到微酸性，加入氯化銨5克，加氫氧化銨到微鹼性，煮沸(保持微鹼性)，用中密濾紙過濾，用熱水洗滌15次，沉澱以熱稀鹽酸(1:1)溶解，在原燒杯中用熱水洗滌濾紙至無酸性反應為止，加入一定量的(30毫升)特里隆B標準液，用氫氧化銨(1:4)調整pH為6左右，加熱2分鐘，使反應完全，冷至室溫，加3克醋酸銨及0.2克水楊酸，以三氯化鐵標準溶液滴定過量的特里隆B至溶液顏色從黃色轉變為褐色為止。

按下列公式計算結果:

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 0.05097}{G} \times 100,$$

式中 V_1 ——加入特里隆B標準液的毫升數;

V_2 ——滴定時所消耗的三氯化鐵標準液相當於特里隆B標準液的毫升數;

M ——特里隆B標準液的克分子濃度;

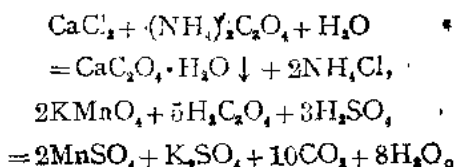
G ——稱取試料的克數;

0.05097——1毫升1M 特里隆B標準液相當於 Al_2O_3 的克數。

6. 鈣的高錳酸鉀容量法測定

方法要點:

在分離鐵、鋁的溶液中，用草酸或草酸銨在熱鹽酸溶液中沉澱鈣，再以氨水中和使成草酸鈣沉澱，將草酸鈣溶解於硫酸中，用高錳酸鉀滴定草酸根 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。根據高錳酸鉀標準液的消耗量即可求得鈣的含量。沉澱反應及滴定反應過程如下:



需用試劑:

碳酸鉀、碳酸鈉 (1:1) 混合物。

鹽酸。

0.1% 草酸銨溶液。

草酸銨。

1% 氫化銨溶液 (以氫氧化銨中和到中性)。

0.02N 高錳酸鉀標準液。

1% 甲基橙溶液。

氫氧化銨。

分析手續:

稱取試料 1 克置於鉑坩堝中，加入 8 倍的碳酸鉀鈉混合物，拌勻，在噴燈上熔融到熔漿清亮為止，冷卻，以熱水浸出，洗出坩堝，以鹽酸溶解，蒸乾使硅酸脫水後，加 5 毫升濃鹽酸及 80 毫升熱水煮沸，過濾，濾液盛入 300 毫升燒杯中，加入 5 克氫化銨，溶液加熱至沸，加氨水到微氨性沉澱鐵、鋁，使與鈣分離。過濾、以 1% 氫化銨溶液洗滌 10~15 次，沉澱以熱稀鹽酸 (1:1) 溶解，重複沉澱一次，濾液合併 (氫氧化物沉澱用熱稀鹽酸 (1:1) 溶解，洗滌濾紙至無銨反應為止，留待作鐵用)。加入 10 毫升稀鹽酸 (1:2)，稀釋或濃縮到 200~220 毫升，在攪拌下加入 2 克草酸銨 (溶解於少量水中)，加熱至 60~70°C，如果此時有渾濁發生，在加熱和攪拌下滴入鹽酸使之溶解，加入 1~2 滴甲基橙溶液，攪拌下緩緩滴入稀氨水 (1:1) 至指示劑變色，再過量 20~30 滴，將溶液在沸開的水浴上放置 20~30 分鐘，使溶液澄清，放置過夜，用中密度濾紙過濾，用熱的 0.1% 草酸銨溶液洗滌沉澱及濾紙 5 次，然後用熱水洗滌至洗水中無草酸根存在為止，濾液保存在 600 毫升燒杯中留待測定銨。

展開濾紙貼在原燒杯壁上，用少量水將沉澱洗下，加入 100 毫升稀硫酸 (5:95) 將草酸鈣溶解，加熱至 70~80°C，用 0.02N 高錳酸鉀溶液滴定至微紫色呈現，然後將濾紙投入溶液中，繼續滴定至微紫色。按下式計算結果：

$$\text{CaO}\% = \frac{N \times V \times 0.02804}{G} \times 100,$$

式中 N ——高錳酸鉀當量濃度；

V ——消耗的高錳酸鉀毫升數；

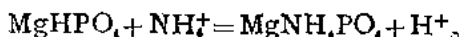
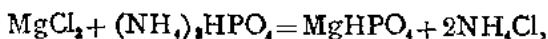
0.02804——1 毫升 1 N 高錳酸鉀標準液所相當的 CaO 克數 (即 CaO 的毫克當量)；

G ——稱取試料的克數。

7. 鎂的焦磷酸鹽重量法測定

方法要點：

在分離鐵、鋁、鈣後的濾液中，用磷酸氫二鎂在鹼性溶液中將鎂沉澱為磷酸銨鎂 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



將所得到的沉澱在 1000°C 左右灼燒成焦磷酸鎂後稱量。



大量的草酸銨會干擾鎂的測定，在特別準確的分析中，尤其鎂很少時必須先將銨鹽除去。

錳的存在與磷酸氫二鎂成磷酸鹽、與鎂共同沉澱使結果偏高。鉍榴石中錳的含量極少可不考慮。

需用試劑：

氫氧化銨。

磷酸氫二鎂，10% 溶液。

稀氨水 (2:98)。

甲基橙，1% 溶液。

分析手續：

在除去鈣後的濾液中，稀釋或濃縮溶液體積為 250—300 毫升，用鹽酸酸化，加入 10 毫升 10% 磷酸氫二鈣溶液，在攪拌下緩緩加入濃氫氧化鈉，每 100 毫升溶液須加氨水 10 毫升，用帶有橡皮頭的玻璃棒劇烈攪拌若干分鐘，蓋以表面皿，靜置 5—6 小時或過夜，然後用無灰密濾紙過濾，用 2% 稀氨水洗滌至無氯離子反應（在用硝酸酸化後，用硝酸銀溶液檢驗）。

將沉澱及濾紙放入已恒重的磁坩堝中，在電爐上烘乾，灰化濾紙，然後移入馬弗爐內在 1000°C 左右，灼燒 1 小時，放在乾燥器內冷卻稱量恒重。按下列公式計算結果：

$$\text{MgO}\% = \frac{(W_1 - W_2) \times 0.3623}{G} \times 100,$$

式中 W_1 ——磁坩堝加沉澱重的克數；

W_2 ——磁坩堝的克數；

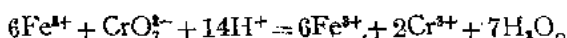
0.3623——焦磷酸鎂換算成氧化鎂的係數；

G ——稱取試料的克數。

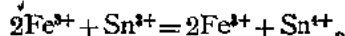
8. 鐵的重鉻酸鉀容量法測定

方法要點：

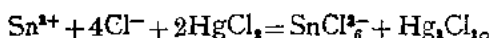
鐵的測定基於由二價鐵用重鉻酸鹽氧化三價鐵的作用。氧化反應如下：



先用還原劑二氯化錫使三價鐵還原為二價鐵，多餘的二氯化錫用氯化汞氧化。其反應如下：



用氯化汞氧化多餘的二氯化錫：



在滴定過程中生成的三價鐵離子能氧化指示劑，因此顏色的變化不顯著，並在滴定的當量點以前就開始變色。當溶液中加入磷酸時，由於三價鐵離子與磷酸生成了絡離子， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 體系的氧化電位降低，因而消除了三價鐵的影響。