

冶金工业部科技情报产品标准研究所编

锂和铍的 冶金分析

31
6
中国工业出版社

76.21
205

锂和铍的冶金分析

冶金工业部科技情报产品标准研究所编

冶金工业出版社

本书是1966年由科学出版社出版的《锂和铍的冶金分析》的修订版。本书叙述了金属锂、金属铍和氧化铍的化学分析、光谱分析和化学光谱分析方法；还介绍了锂辉石和其他铍中间产品的分析方法。根据几年来在锂和铍的冶金分析方法取得的新经验，对本版作了许多补充。

本书可供生产、科研部门从事锂、铍分析的工作人员使用，也可供大专院校分析化学教学参考。

锂 和 铍 的 冶 金 分 析

冶金工业部 科技情报研究所编
产品标准

凭 証 发 行

*

冶金工业部 科技情报研究所书刊组编辑
产品标准

中 国 工 业 出 版 社 出 版

新 华 书 店 发 行

中国工业出版社第四印刷厂印刷

1971年2月第一版 1971年2月第一次印刷

15165·1898(冶金-720) 每册 0.60 元

毛主席语录

政治工作是一切經濟工作的生命线。

要认真总结經驗。

无产阶级文化大革命是使我国社会生产力发展的一个强大的推动力。

我們一定要有无产阶级的雄心壮志，敢于走前人没有走过的道路，敢于攀登前人没有攀登过的高峰。

修訂版前言

在伟大领袖毛主席“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平”的光辉指示照耀下，我国的原子能、半导体、电子技术及空间技术等现代科学技术正在迅速地发展。随着这些现代科学技术的发展，对稀有金属及半导体材料的分析工作提出了更高的要求。

为适应稀有金属及半导体材料工业发展的需要，于1966年我們编写并由科学出版社出版了《铌和钽的冶金分析》、《锂和铍的冶金分析》、《钛的冶金分析》、《锆和钨的冶金分析》、《稀有金属合金和有色金属合金的分析》和《半导体材料的分析》六种书。自这套书出版以来，稀有金属工业战线上广大革命工人和革命技术人员提出了许多宝贵意见，并要求重印其中已售缺的书。为了满足冶金工业战线广大冶金分析工作者的要求，我們遵照毛主席关于“**要认真总结經驗**”的伟大教导，对这套书进行了修订。在修订过程中，对叛徒、内奸、工贼刘少奇及其冶金工业系统的代理人竭力鼓吹的“洋奴哲学”、“爬行主义”等修正主义黑货进行了彻底批判，删去了书中受刘贼推行的反革命修正主义科技路线流毒影响的部分内容，补充了稀有金属工业战线上广大革命工人在毛主席“**独立自主、自力更生**”伟大方针指引下，在稀有金属及半导体材料分析方面积累的丰富经验。修订后仍分六册出版。其中《锂和铍的冶金分析》、《稀有金属合金和有色金属合金的分析》、《半导体材料和高纯金属的分析》（原版名为《半导体材料的分析》）增补了三分之一的内容。其他三本的某些章节也进行了修改和补充。书中所介绍的分析方法，使用的试剂、仪器和材料，都是从立足国内出发的。

由于我們活学活用毛主席著作不够，水平有限，书中会存在不少缺点错误，希望同志们提出批评指正。

1970年11月

1102847

目 录

第一章 金属锂的分析	1
§ 1—1 试样溶液的制备	1
§ 1—2 钾和钠的测定	1
§ 1—3 钙的测定	3
I. 火焰分光光度法	3
II. 萤光光度络合滴定法	4
§ 1—4 铁的测定	7
§ 1—5 铝的测定	8
I. 铝试剂比色法	8
II. 铬天青-S 比色法	10
§ 1—6 硅的测定	11
I. 钼蓝直接比色法	11
II. 异戊醇萃取—钼蓝比色法	12
§ 1—7 镁的测定	13
I. 不分离—达旦黄比色法	13
II. 原子吸收分光光度法	15
§ 1—8 镍的测定	16
§ 1—9 锰的测定	17
§ 1—10 钛的测定	18
§ 1—11 铜的测定	19
§ 1—12 金属锂中杂质的光谱测定	20
§ 1—13 金属锂中痕量杂质的化学光谱测定	23
第二章 氢氧化锂的分析	28
§ 2—1 氢氧化锂和二氧化硅的测定	28
§ 2—2 钾和钠的测定	29
§ 2—3 钙的测定	31
§ 2—4 铁的测定	32
§ 2—5 铝的测定	32
§ 2—6 硅的测定	33
§ 2—7 镁的测定	33
§ 2—8 铜和铅的测定	33
§ 2—9 硫酸根的测定	34
§ 2—10 氯根的测定	35
第三章 卤水的分析	37
§ 3—1 氧化锂的测定	37
§ 3—2 氧化钾和氧化钠的测定	38
§ 3—3 氧化钙的测定	39
§ 3—4 氧化镁的测定	41
§ 3—5 铷和铯的测定	42
§ 3—6 锶的测定	43
§ 3—7 硼的测定	44

第四章 鋰輝石的分析	47
§ 4—1 氧化鋰的測定	47
I. 重量法	47
II. 火焰光度法	49
§ 4—2 氧化鉀的測定	50
§ 4—3 氧化鈉的測定	51
§ 4—4 二氧化矽的測定	52
I. 鹽酸脫水重量法	52
II. 動物膠凝集重量法	53
§ 4—5 氧化鐵的測定	55
I. 容量法	55
II. 比色法	56
§ 4—6 氧化鋁的測定	57
I. 重量法	57
II. 容量法	59
§ 4—7 氧化鈣的測定	61
I. 容量法	61
II. 螢光滴定法	62
附 原子吸收分光光度計簡介	63
第五章 金屬鈹及氧化鈹的分析	72
§ 5—1 矽的測定	72
§ 5—2 鐵的測定	74
I. 重鉻酸鉀容量法	74
II. α, α' -雙吡啶 比色法	76
§ 5—3 鋁的測定	78
§ 5—4 銅的測定	80
§ 5—5 鎳的測定	81
§ 5—6 鉻的測定	82
§ 5—7 錳的測定	84
§ 5—8 硼的測定	85
I. 次甲基藍比色法	85
II. 蒸餾—姜黃素測定 法	88
§ 5—9 鎘的測定	90
§ 5—10 鋰的測定	93
§ 5—11 鈉的測定	94
§ 5—12 氯的測定	96
§ 5—13 氧化鈹的測定	98
§ 5—14 銀的測定	100
§ 5—15 鈣的測定	102
§ 5—16 鎂的測定	104
§ 5—17 鈷的測定	106
§ 5—18 鉛的測定	108
§ 5—19 鈦的測定	109
§ 5—20 鉬的測定	111
§ 5—21 銻的測定	113
§ 5—22 磷和砷的測定	115
§ 5—23 鈾和鈾的測定	118
§ 5—24 游离碳的測定	121
§ 5—25 化合碳的測定	124
第六章 鈹—鋁合金的分析	127
§ 6—1 鈹的測定	127
§ 6—2 鋁的測定	129
§ 6—3 氧化鋁的測定	130

第七章 铍生产过程控制分析	133
§ 7—1 铍的测定	133
I. 酸碱滴定法	133
II. 磺基水杨酸比色法	134
§ 7—2 污水中微量铍的桑色素萤光法测定	136
§ 7—3 氟的测定	138
I. 硝酸钍容量法测定	138
II. 钍—二甲酚橙比色法测定	141
§ 7—4 氯化铍中氯根的测定	143
§ 7—5 氯化铍及熔盐中硅的测定	144
第八章 铍的光谱分析	146
§ 8—1 金属铍和氧化铍中杂质元素的光谱测定 (I)	146
§ 8—2 金属铍和氧化铍中杂质元素的光谱测定 (II)	149
§ 8—3 氧化铍中杂质钨的光谱测定	152
§ 8—4 金属铍及其氧化物中稀土元素钐、铈、钕、镨的光谱测定	155
§ 8—5 金属铍及其氧化物中锂的光谱测定	158
§ 8—6 金属铍和氧化铍中镉的光谱测定	161
§ 8—7 耐火材料用氧化铍中杂质元素的光谱测定	163
§ 8—8 大气中痕量铍的光谱测定	164
§ 8—9 氧化铍中硼的光谱测定	166

第一章 金属锂的分析

§ 1—1 试样溶液的制备

测定钾、钠、铁、铝、硅、钙、镁、镍等元素的试样溶液（I）的制备。用苯洗净金属锂表面的石蜡油，然后称取4克试样，用不锈钢剪刀剪成小块，逐块投入盛有纯水的塑料杯中。塑料杯置于冷水浴中冷却。试样溶解完全后，用提纯过的盐酸中和至刚果红试纸变为蓝色。移入200毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

测定钛和锰的试样溶液（II）的制备。用苯洗净金属锂表面的石蜡油，然后称取1克试样，用不锈钢剪刀剪成小块，逐块投入盛有纯水的塑料杯内。塑料杯置于冷水浴中冷却。试样溶解完全后，用提纯过的硝酸中和至刚果红试纸变为蓝色，移入50毫升容量瓶内，用水稀释至刻度，摇匀。

§ 1—2 钾和钠的测定

方法要点

用氢氧焰作为激发光源，以附有光电倍增管的火焰分光光度计测定微量的钾和钠。共存元素能引起激发强度的改变，可利用增量法抵销这种影响。主体锂的背景干扰，可在测定波长附近测出背景强度，并从钾或钠的读数中扣除。本方法的灵敏度对钾和钠均为 $1 \times 10^{-4}\%$ 。

试剂与仪器

（1）盐酸：一级品，蒸馏提纯。

(2) 纯水：经过二次离子交换后，再在石英蒸馏器中蒸馏提纯。

(3) 钾、钠标准溶液：称取 1.907 克分析纯氯化钾，用纯水溶解后，移入 1 升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。1 毫升相当于 1 毫克钾。称取 2.541 克分析纯氯化钠，用水溶解后，移入 1 升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。1 毫升相当于 1 毫克钠。

由上述溶液分别稀释配成 1 毫升相当于 10 微克钠或钾的标准溶液。

(4) 压缩氢气。

(5) 压缩氧气。

(6) 由单色器、光电倍增管、直流放大器和灵敏检流计等部件组成的组合火焰分光光度计。

分析步骤

从容量瓶中吸取 5 毫升试样溶液 (I) (相当于 0.1 克金属锂) 两份，分别放入干燥的小塑料杯内 (取样多少可以根据试样的含量决定)，于其中的一个塑料杯内加入钾标准溶液和钠标准溶液，加入量一般为被测定元素含量的 2 倍左右。用纯水稀释至 10 毫升。用塑料棒搅匀，进行火焰分光光度测定。

火焰光度测定条件

测定钾：波长 770 毫微米，狭缝 0.1 毫米，光电倍增管工作电压为 900 伏。氢气压和氧气压与测定钠相同。

测定钠：波长 589 毫微米，狭缝 0.05 毫米，光电倍增管的工作电压为 1100 伏，氢气压为 40~60 毫米水柱，氧气压为 0.8 公斤/厘米²。

计算公式：

$$\text{K 或 Na \%} = \frac{A \times R_2}{W(R_1 - R_2)} \times 10^{-4}$$

式中 A ——加入钾或钠的量，微克；

R_1 ——加有钾或钠的试样溶液测得的读数；

R_2 ——不加钾或钠的试样溶液测得的读数；

W ——分取的试样溶液相当于试样的重量，克。

备注

所用自制喷雾灯由一般灯增加了一层套管，从此管通入经过水洗和棉花过滤的压缩空气，使火焰周围被净化空气所包围。这样可以避免空气中的尘埃在火焰中产生火星造成的干扰（使读数不稳定和增加背景强度），这种干扰对钠的测定最为严重。

§ 1—3 钙 的 测 定

I. 火焰分光光度法

方法要点

用氧乙炔焰作为激发光源，以附有光电倍增管的火焰分光光度计测定微量的钙。共存元素引起激发强度的改变，可利用增量法抵销这种影响。钙的读数需扣除测定波长附近的背景读数。本方法的灵敏度为 $1 \times 10^{-4}\%$ 。

试剂与仪器

(1) 盐酸：一级品，蒸馏提纯。

(2) 钙标准溶液：称取2.497克碳酸钙，加入20毫升纯水，以稀盐酸 (1:2) 溶解后，煮沸除去二氧化碳，冷却。移入1升容量瓶内，稀释至刻度，摇匀。1毫升相当于1毫克钙。由此溶液稀释成1毫升相当于10微克的溶液。保存在塑料瓶内。

(3) 仪器：同金属铯中钾、钠的测定 (§ 1—2)。

(4) 氧乙炔焰喷雾灯头：自制。

分析步骤

从容量瓶中吸取 5 毫升试样溶液 (I) (相当于 0.1 克金属铯) 两份, 分别放入干燥的小塑料杯内 (取样多少可以根据试样的含量决定), 于其中的一个塑料杯内加入钙标准溶液, 加入量一般为被测元素含量的二倍左右。用纯水稀释至 10 毫升。用塑料棒搅匀, 进行火焰分光光度测定。

火焰光度测定条件

测定波长: 422.7 毫微米, 相当于波长转筒上 940° 附近位置 (每次测定应用“最大读数法”确定此位置)。

背景测定波长: 相当于 930° 位置, 与 422.7 毫微米相差约 1 毫微米。

光电倍增管输入电压为 1100 伏。

氧气和乙炔压力: 随灯头不同而改变, 应用“最大读数法”试验确定。

计算公式相同于金属铯中钾、钠的测定 (§ 1—2)。

II. 萤光光度络合滴定法

方法要点

钙黄绿素与钙离子在强碱性溶液中生成的络合物受紫外光照射后, 产生黄绿色的萤光。加入 EDTA 后, 络合物中的钙与 EDTA 生成更稳定的络合物, 使萤光消失。据此可用 EDTA 标准溶液对钙进行萤光滴定。由萤光强度—滴定剂体积的曲线确定终点。

本方法在一定量铯存在下, 直接进行络合滴定, 准确快速, 灵敏度为 $2 \times 10^{-3}\%$ 。

试剂和仪器

(1) EDTA 标准溶液: 储备溶液 0.01M, 滴定溶液 0.0005M。

(2) 钙黄绿色: 0.1%水溶液。称取10毫克钙黄绿色, 溶于10毫升蒸馏水中, 移入棕色瓶内, 备用。此溶液可使用1个月。

(3) 三乙醇胺: 10%水溶液。

(4) 钙标准溶液: 1毫升相当于10微克钙(配制方法见§1—3, I)。

(5) 附有荧光装置的分光光度计⁽¹⁾。

(6) 自制光度滴定装置及有机玻璃液槽。

分析步骤

(1) 试样的分解: 从石蜡油中取出金属锂试样, 切成块状, 用苯洗去石蜡油, 待苯挥发后, 称取0.5克试样, 剪成小块。将40毫升纯水放入120毫升广口聚乙烯瓶中, 瓶外用水冷却。将试样逐块投入(待全部溶解后再投入另一块)。分解完毕后, 在粗天平上称重, 并添加蒸馏水, 使含有0.5克锂的溶液重量为50克(体积接近50毫升)。

(2) EDTA滴定度的标定: 吸取5毫升试样溶液(含0.05克锂, 钙含量最好 $<0.01\%$)两份, 分别放在两个液槽内; 往其中的一份中加入1毫升钙标准溶液(相当于10微克钙), 各加入1滴10%三乙醇胺溶液, 用蒸馏水稀释至15毫升, 加1滴0.1%钙黄绿素指示剂, 再用蒸馏水稀释至20毫升⁽²⁾, 在荧光测定装置上用0.0005MEDTA标准溶液滴定。

荧光测定操作程度如下:

i. 稳定仪器, 将试样液槽放入液槽暗箱内, 盖上光度滴定装置, 微量滴定管为吸入EDTA标准溶液, 并开动搅拌器。

ii. 拉挡光板杆“S”(关), 平衡暗电流。

iii. 推挡光板拉杆到“A”(开), 平衡透光率为100%。

iv. 加入一定量的EDTA标准溶液, 平衡后, 记录透光率。EDTA标准溶液加入量开始每次加0.02毫升, 得到4~5个点后如仍未到达终点, 则把EDTA标准溶液加入量增加到每次0.05毫

升，待透光率的变化减少后，每次加入0.1~0.2毫升EDTA标准溶液。到终点之后，大约还要加0.2~0.6毫升EDTA标准溶液（此数量由钙的含量决定）。

v. 滴定曲线的绘制：以透光率为纵座标，以EDTA标准溶液体积为横座标，绘制曲线。两段直线的交点即为滴定终点。终点附近的2~3个点可能不在直线上。

每加入一定量EDTA标准溶液，即记录一次读数，最后绘出读数—体积曲线。从曲线上分别求出两份溶液的滴定终点。设 V_1 和 V_2 分别为试样溶液和加有10微克钙的试样溶液在滴定时消耗的EDTA标准溶液的毫升数，则EDTA标准溶液对钙的滴定度（微克/毫升）为：

$$T = \frac{10}{V_2 - V_1}$$

（3）试样中钙的测定：分取5毫升试样溶液（含有0.05克钙）放入液槽内⁽³⁾，加1滴10%三乙醇胺溶液，用蒸馏水稀释至15毫升，以下按上述标定滴定度的手续操作，从读数—体积曲线上求得消耗的EDTA标准溶液的毫升数，按下式计算试样中钙的百分含量：

$$\text{Ca}\% = \frac{T \times V}{0.05} \times 10^{-4}$$

式中 T ——EDTA标准溶液对钙的滴定度，微克/毫升；

V ——试样溶液所消耗的EDTA标准溶液体积，毫升；

0.05——分取的试样溶液相当于试样的重量，克。

备注

测定误差：钙的含量小于 $1 \times 10^{-2}\%$ 时，绝对误差为 $2 \times 10^{-3}\%$ ；钙的含量为 $1 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2}\%$ 时，绝对误差为 $3 \times 10^{-3}\%$ ；钙的含量为 $3 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-2}\%$ 时，绝对误差为 $4 \times 10^{-3}\%$ 。

(1) 附有荧光装置的分光光度计的使用方法按仪器说明书操作, 光源滤光片用 0.365 滤光片, 荧光滤光片用 “2B” 滤光片 (如光源用 0.44 滤光片, 荧光滤光片用 520 毫微米干涉滤光片则灵敏度较高)。

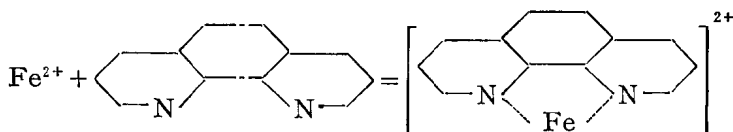
(2) 在液槽内, 每次加入试剂后, 要用细塑料棒搅拌。

(3) 滴定时, 溶液中钙的含量应小于 30 微克。大于此数时应少取试样, EDTA 标准溶液的滴定度也应另行标定。

§1—4 铁的测定

方法要点

二价铁离子与邻菲绕啉反应, 生成橙红色的络合物。反应式如下:



络合物的最大吸收峰在 508 毫微米。

三价铁可以用盐酸羟胺还原为二价铁。金属锂中其他元素不干扰铁的测定。

本方法的灵敏度为 $5 \times 10^{-4} \%$ 。

试剂和仪器

(1) 盐酸羟胺: 二级品, 10% 水溶液。

(2) 醋酸钠: 二级品, 25% 水溶液。

(3) 邻菲绕啉: 二级品, 0.5% 水溶液。

(4) 铁标准溶液: 称取 0.1 克纯金属铁, 以 10 毫升盐酸 (1:1) 溶解, 移入 1 升容量瓶内, 用水稀释至刻度, 混匀。每毫升相当于 0.1 毫克铁。将此溶液准确稀释 10 倍。每毫升相当于

10微克铁。

(5) 分光光度计。

分析步骤

吸取5毫升试样溶液(I)放在25毫升比色管中,加入1毫升10%盐酸羟胺溶液,投入一小块刚果红试纸,用25%醋酸钠溶液中和至由蓝色变成紫红色。加入1.5毫升邻菲绕啉溶液,用水稀释至10毫升,混匀。20分钟后进行目视比色测定,或用1厘米液槽,在波长508毫微米处,以显色试剂空白作为参比溶液,进行分光光度测定。在工作曲线上查出铁的含量。

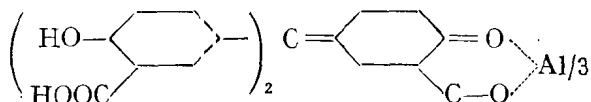
工作曲线的绘制:吸取含有0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 15.0, 20.0微克铁标准溶液,分别放入一系列25毫升比色管中,用水稀释至5毫升。加入1毫升10%盐酸羟胺溶液,以后按上述步骤显色并进行光度测定,绘制工作曲线。

§1—5 铝 的 测 定

I. 铝试剂比色法

方法要点

在弱酸性溶液中(醋酸缓冲溶液),铝试剂与铝生成深红色的内络合物,借此进行铝的比色测定。加热时,可使络合物更快地形成。红色内络合物的结构为:



络合物的最大吸收峰在525毫微米。

試剂

(1) 抗坏血酸：1 % 水溶液。

(2) 铝试剂：0.05克铝试剂用水溶解后倾入含有5克醋酸铵的30毫升水溶液中，用水稀释至50毫升。

(3) 缓冲溶液：称取27.2克醋酸钠溶于水中，加入11毫升浓盐酸，用水稀释至一升。此溶液 pH 为 4.7。

(4) 铝标准溶液：称取 0.1 克金属铝，以 5 毫升 10 % 氢氧化钠溶液溶解，用盐酸 (1:1) 中和并过量 10 毫升 (如有沉淀可加热溶解)，然后移入 1 升容量瓶内，用水稀释至刻度。混匀。此溶液 1 毫升相当于 0.1 毫克铝。将此溶液准确稀释 10 倍，每毫升相当于 10 微克铝。

分析步骤

吸取 2.5 毫升试样溶液 (I)，放入 25 毫升比色管内，稀释至 5 毫升，用稀氢氧化铵调节至微酸性 (pH 为 3 ~ 4)，加入 2 毫升缓冲溶液和 0.2 毫升 1 % 抗坏血酸溶液⁽¹⁾，加入 0.5 毫升铝试剂溶液，用水稀释至 10 毫升。摇匀。15 分钟后用目视法与标准色阶比较。或用 1 厘米液槽，在波长 525 毫微米处，以显色剂空白作为参比溶液进行分光光度测定，在工作曲线上查出铝的含量。

工作曲线的绘制：吸取含有 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 15.0, 20.0 微克铝的标准溶液，分别放入一系列 25 毫升比色管内⁽²⁾，用水稀释至 5 毫升，按上述手续显色⁽³⁾，作目视法的标准色阶，或用分光光度计测量光密度并绘制工作曲线。

备注

(1) 三价铁的干扰影响，加入抗坏血酸将其还原后，铁的干扰影响即可消除。钛也干扰测定，若试样中含有钛，可用铜铁