

冶金分析文集

(第四輯)

冶金工业出版社 編



75.251

冶金工业出版社

75.251
248.13
=4

冶金分析文集

第四輯

冶金工业出版社 編

冶金工业出版社

冶金分析文集（第四輯）

冶金工业出版社 編

1959年4月第一版 1959年1月北京第一次印刷9,200册

850×1168.1/32· 9,000字·印张 $3\frac{18}{32}$ 定价0.46元

北京五三五工厂印刷 新华书店发行 书号1127

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第093号

編者的話

我国冶金工业，在社会主义建設总路綫的光輝照耀下，正在以飞跃的速度发展着。

分析工作是冶金工业中不可缺少的重要的一环。过去几年来，随着工业的发展，我国各部門在冶金分析方面取得了許多成就，有了許多創造发明，也从世界上各个工业发达国家，尤其是从苏联介紹了許多有关分析的文章和先进經驗；但是，由于国内目前还没有一种全国性的分析专业杂志，所以仅发表的一些資料也多半分散地登載在一些其他刊物上，讀者需要参考时，頗感不便。有鉴于此，我社准备將国内外有关冶金分析方面的資料，按内容性質汇集成册陸續出版，以弥补上述缺陷。

下面我們把前五輯的内容介紹于下：

第一輯：极譜分析法

第二輯：光譜分析法

第三輯：离子交換法和絡合物測定法

第四輯：常用金属的容量法和比色法

第五輯：稀有金属的容量法和比色法

这五輯的文章主要选自“有色金属譯叢”杂志1956年創刊号至1958年6月号各期。在編选过程中由我社在文字和内容方面作了一些修改。为了节省篇幅，附于每篇文章后的参考文献都已刪去，但在正文内，仍旧把所要参考的書号註明（写在方括弧内），以便讀者在必要时查考。

因为这个編輯工作我們刚开始做，一定会有很多缺点，希望讀者提出意見，并且希望廣大的分析工作者給予支持，使得这一工作能做得更好。

目 录

1. 应用2,2-二氮萘光电比色测定微量 Cu	5
2. 铅中微量 Cu、Ag、Bi 的测定	8
3. 用双取代氨基甲硫羟碳酸酯重量法测定 Pb	17
4. 矿石、中矿和铅精矿中 Pb 的快速分析法	24
5. 矿石及其选矿产品中 Pb 化合物的物相分析	27
6. 镍基合金中痕量 Pb、Bi、Sn、Cd 的测定	38
7. Zn 与甲基紫及亚铁氰化钾的显色反应	43
8. 用硫氰离子和玫瑰精 C 测定 Zn 的新光电比色法	46
9. 铅合金中少量 Zn 的测定	51
10. 铝和硅铝明合金中 Zn 的新测定法	56
11. 用萤光法和比色法测定矿石中的微量 Sn	62
12. 用二硫酚比色测定痕量 Sn	70
13. 微量 As 的测定	81
14. 关于用砷钼酸光度法测定 As 的条件	87
15. 矿石、选矿产品、烟尘和灰渣中 Sb 化合物的物相分 析	93
16. 苯甲酸盐法测定 Al	107
17. 用提取法快速测定 Ni	112

00496

75.251
248.13
=4

冶金分析文集

第四輯

冶金工业出版社 編



編者的話

我国冶金工业，在社会主义建設总路綫的光輝照耀下，正在以飞跃的速度发展着。

分析工作是冶金工业中不可缺少的重要的一环。过去几年来，随着工业的发展，我国各部門在冶金分析方面取得了許多成就，有了許多創造发明，也从世界上各个工业发达国家，尤其是从苏联介紹了許多有关分析的文章和先进經驗；但是，由于国内目前还没有一种全国性的分析专业杂志，所以仅发表的一些資料也多半分散地登載在一些其他刊物上，讀者需要参考时，頗感不便。有鉴于此，我社准备將国内外有关冶金分析方面的資料，按内容性質汇集成冊陸續出版，以弥补上述缺陷。

下面我們把前五輯的内容介紹于下：

第一輯：极譜分析法

第二輯：光譜分析法

第三輯：离子交換法和絡合物測定法

第四輯：常用金属的容量法和比色法

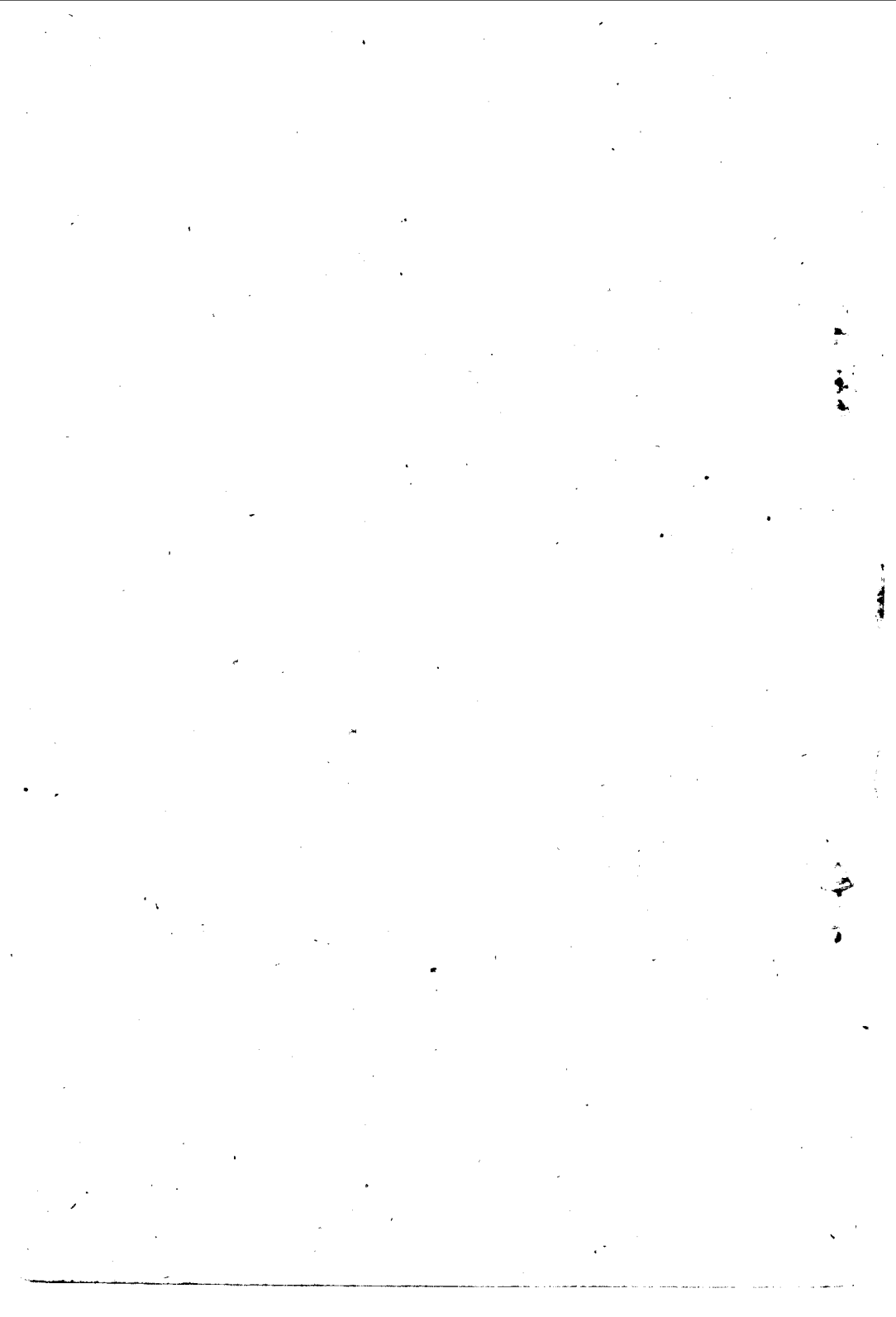
第五輯：稀有金属的容量法和比色法

这五輯的文章主要选自“有色金属譯叢”杂志1956年創刊号至1958年6月号各期。在編选过程中由我社在文字和内容方面作了一些修改。为了节省篇幅，附于每篇文章后的参考文献都已刪去，但在正文内，仍旧把所要参考的書号註明（写在方括弧内），以便讀者在必要时查考。

因为这个編輯工作我們刚开始做，一定会有很多缺点，希望讀者提出意見，并且希望廣大的分析工作者給予支持，使得这一工作能做得更好。

目 录

1. 应用2,2-二氮萘光电比色测定微量 Cu.....	5
2. 铅中微量 Cu、Ag、Bi 的测定	8
3. 用双取代氨基甲硫羟碳酸酯重量法测定 Pb	17
4. 矿石、中矿和铅精矿中 Pb 的快速分析法	24
5. 矿石及其选矿产品中 Pb 化合物的物相分析	27
6. 镍基合金中痕量 Pb、Bi、Sn、Cd 的测定	38
7. Zn 与甲基紫及亚铁氰化钾的显色反应	43
8. 用硫氰离子和玫瑰精 C 测定 Zn 的新光电比色法	46
9. 铅合金中少量 Zn 的测定	51
10. 铝和硅铝明合金中 Zn 的新测定法	56
11. 用萤光法和比色法测定矿石中的微量 Sn	62
12. 用二硫酚比色测定痕量 Sn	70
13. 微量 As 的测定	81
14. 关于用砷钼酸光度法测定 As 的条件	87
15. 矿石、选矿产品、烟尘和灰渣中 Sb 化合物的物相分 析	93
16. 苯甲酸鹽法测定 Al	107
17. 用提取法快速测定 Ni	112

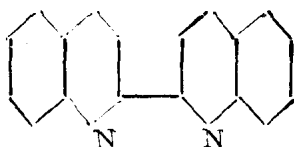


1. 应用2,2'-二氮萘光电比色测定微量Cu

A. Л. 盖尔順斯, Ю. В. 巴什克維契

(哈尔科夫国立高尔基大学化学研究所)

为了测定十万分之几和万分之几的少量銅，曾建議[1]应用斯米尔諾夫首先所合成的[2] 2,2'-二氮萘。二氮萘对于一价銅离



子具有高的灵敏度和好的选择性。赫斯特[1]在着重指出新试剂的特性的同时，列举了50多种与二氮萘不产生显色作用的金属离子。现代这种试剂是用催化法使氮萘去氢凝聚制取的[3]，在我们的研究所里[4]已研究出改进的合成方法①。

二氮萘是白色結晶的物質，其熔点为195°，以干燥状态儲存时或貯藏在酒精溶液中时是稳定的。当pH = 4—7时，二氮萘与一价銅离子生成稳定的絡合物 $\text{Cu}[\text{A}_2]^+$ （A代表二氮萘）， $\lambda_{\text{最大}} = 545$ 毫微米；此絡合物仅溶于醇类。这就有可能应用以二氮萘的異戊醇溶液提取銅的方法来增高反应的灵敏度。

合成溶液、合金、鋼和其他物料中銅的測定法[5—7]是將試样溶解，使pH达到5—6，用0.02%二氮萘的異戊醇溶液提取銅。

我們給自己提出的任务是要在某些純金属和合金（鋅、鋁鎂、矽鋁明合金）中应用二氮萘来測定銅，其中銅的含量一般不超过万分之几和十万分之几。当pH = 5—6时，我們以补加最适当量酒石酸的办法，力求把大量的鋅或鋁保留在溶液中。仅仅

①現在哈尔科夫的化学試剂工厂已在試制二氮萘。

在 1—2 °变化范围内的不大的恒温器中剧烈搅拌提取时，我們才得到重现性的結果，这与某些作者的指示是相反的 [6]。

我們所得的結果(表 1)表明，測定銅的相对誤差不超过 2 %。

鋁和鋅中銅的測定結果 表 1

加 入 的 銅 %	鋁中測得的銅，%	鋅中測得的銅，%
0.005	0.0052	0.0053
0.010	0.0102	0.0100
0.020	0.0197	0.0195
0.025	0.0248	0.0253
0.030	0.0295	0.0297
0.035	0.0355	0.0353
0.045	0.0447	—
0.050	0.0503	0.0487

如果进行多次的提取，則可以提高分析的准确度。某些金属試样和矽鋁明合金的分析結果列入表 2。

金屬和矽鋁明合金中銅的測定 表 2

被 分 析 的 物 料	含 銅， %	測得銅， %
鋁的标准試样74	0.0050	0.0051
矽鋁明合金标准試样113...	0.0170	0.0170
鋅标准試样73	0.0014	0.0015
鎂标准試样	0.0020	0.0021

分 析 手 續

分析溶液的配制：分析鋁或鋅时，將 0.2 克金属溶于 4 毫升濃鹽酸，然后于其中加入数滴硝酸。待溶解后，煮沸至除去氧化

氮，移入100毫升容量瓶中，加4毫升60%的酒石酸溶液和5毫升10%鹽酸銑氨溶液，用指示剂（以溴酚藍溶液潤湿过的紙条）以30%氢氧化鈉溶液硷化至 $\text{pH} = 5 - 6$ ，用除去痕量銅的蒸餾水稀釋至标綫。

分析矽鋁明合金时，將0.1克矽鋁明合金溶于3毫升鹽酸、2毫升硝酸和30滴氢氟酸的混合液中。液体蒸干后，用数滴鹽酸潤湿殘渣并再蒸干，这种操作进行二次。然后加入3毫升鹽酸，移入容量瓶中加水至标綫。以后如配制鋁溶液时那样进行。分析鎂时，將0.2克鎂溶于4毫升鹽酸（1:1），加入数滴硝酸后，煮沸至除去氧化氮并移入100毫升量瓶中。在此情况下不加入酒石酸，而只加入5毫升10%的鹽酸銑氨，并加水至标綫。

在所有情況下，都从容量瓶中取出50毫升配备溶液，加入6毫升0.02%二氮萘異戊醇溶液，將混合液置于帶有螺旋攪拌器的器皿中，剧烈地攪拌10分鐘。此后，置入分液漏斗中使混合液成层，分离出有色层，进行离心分离并于 $\lambda = 545$ 毫微米时用CФ-4分光光度計測量光密度，或在1厘米厚的液槽內用綠色濾光片以ФЭК-М分光光度計測量光密度。

为了繪制計算曲綫用电解銅配制标准溶液，为了繪制相应的金屬分析曲綫，所用的溶液除了含有各种不同量的銅外，尚須含有鋁或鋅的溶液。为此，于100毫升量瓶內加入10毫升10%的 AlCl_3 或10毫升5%的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 。鋅的計算曲綫也适用于分析鎂。在任何情況下都必須作空白試驗。測定鋅中的銅时，不建議取大于0.4克的称样。所有的試驗应取同样量的氢氟酸，因它一般含有銅。在所有的試驗中当提取时必须混合均匀。

譯自：

Заводская лаборатория 1957, 7, 787-788.

（刘华堂 譯 施紹銀 校）

2. 鉛中微量Cu、Ag、Bi的測定

A. И. 馬卡里楊茨, Т. В. 扎格羅金娜, Е. Д. 舒瓦洛娃

当分析光谱分析用的标准鉛試样时, 必需測定十万分之几和百万分之几的銀、銅和鉍, 測定准确度为 0.0005 和 0.00005%。为此目的我們应用了可以測定微克量元素的打薩脛法。

这样, 代替仅适于測定鉛中銀含量不少于 0.003—0.004% 的試金法[1], 我們曾試驗过用打薩脛溶液提取滴定的方法。

鉛中的銅通常[1]是用內电解法分离銅后以吡啶硫氰化物比色法測定, 或者在鉛呈氯化鉛分离后以极譜法測定。这两个方法都未得到所要求的准确度并且需要頗多的時間和复杂的手續, 特别是第一个方法。因此, 在測定銅时同样地应用了打薩脛法。

按照謝德爾[2]的意見, 銀在 0.5—1.0N, 而銅在 0.1—0.5N 的无机酸溶液中与打薩脛定量地反应生成打薩鹽: 前者是金黃色, 后者是紫色, 均溶于四氯化碳(或三氯甲烷)中, 在中性或弱硷性介質中与打薩脛定量反应的金属(鋅、鉛及鎘等), 只要其量不是很大, 均不干扰銀的測定。

有金、汞、鉍(它們对打薩脛的亲合力比銀为强)存在时不能測定銀。有大量銅存在时也不能測定銀, 因为銅几乎是在和銀同样的酸度条件下与打薩脛起反应。

試驗結果我們确定, 微克量的銀在用打薩脛时不仅可从 0.5N 硝酸溶液中完全提取出来, 而且, 正如謝德爾所指出的, 尚可从 0.1N 溶液中提取, 并且在超过銀含量百万倍的鉛量存在下也可以提取。

最后这些条件是很方便的, 因为在銀提取后不必改变溶液的 pH 便可立即測定銅。在同样酸度下和有銀存在时利用鹽酸羟氨或氯化鈉消除銀的影响, 也可以測定銅。如果銅含量不超过銀含量的 4 倍, 在一定的条件下銅不干扰銀的測定。在这些条件下金

也不被提取。

按照謝德爾的意見，根據混合顏色可以比色測定銀。我們也確定，用打薩脛溶液提取滴定法是測定銀和銅最方便而有效的方法。兩個分析人員所做五個鉛標準試樣的平行分析結果証實了以此方法測定銀和銅的準確度。其中有一個鉛試樣(含有0.0033Ag)曾用試金法分析，所得到的結果與用打薩脛法所得結果是一致的(表1)。

表 1

銀和銅的測定結果%

標 准 試 樣 №	銀		銅	
	第一個分析人員	第二個分析人員	第一個分析人員	第二個分析人員
1	0.0004(8次)	0.0004(8次)	0.0003(10次)	0.0004(7次)
			0.0004(4次)	0.0005(3次)
	平均0.0004	0.0004	0.0003	0.0004
2	0.0007(2次)	0.0008(7次)	0.0008(5次)	0.0008(2次)
	0.0008(4次)		0.0009(2次)	0.0009(5次)
	平均0.0008	0.0008	0.0008	0.0009
3	0.0010(6次)	0.0011(4次)	0.0019(2次)	0.0020(6次)
		0.0010(2次)	0.0020(5次)	0.0019(2次)
	平均0.0010	0.0011	0.0020	0.0020
4	0.0035(5次)	0.0034(7次)	0.0039(5次)	0.0039(2次)
	0.0031(2次)	0.0032(2次)	0.0038(2次)	0.0037(4次)
	平均0.0035	0.0034	0.0039	0.0038
5	0.0021(5次)	0.0021(3次)	0.0056(3次)	0.0058(3次)
	0.0022(3次)	0.0022(5次)	0.0057(3次)	0.0056(4次)
	平均0.0021	0.0022	0.0057	0.0057

[註]標準試樣4用試金法測得銀為0.0033%。

根據ГОСТ[1]，鉛中鉍的測定是用比色法，先以內電解法使鉍和銅一同分離後再用氨水加氫氧化鋁分離銅。

Ю. Ю. 盧里耶和 П. Б. 金茲布尔格[3]在全部鉛存在下用硫脲絡合物比色法測定鉍。这个簡易快速的方法只适于不少于0.01%的鉍量，增大样品秤量不能增大这个方法的灵敏度，因为比色測定鉍时鉛呈沉淀析出（如果其量不超过1克）。

为了提高硫脲法的灵敏度，А. И. 布謝夫和 Н. П. 柯列茨[4]建議增大秤样和用碳酸鈉在 $\text{pH} = 6$ 时使鉍与大部份的鉛分离。此时与鉍一起析出的少量鉛，按布謝夫的意見，对进一步測定鉍无干扰。此法的缺点是，难于調整溶液的 pH 和分离对比色測定鉍无干扰的鉛量。

按洛德和享里希[5]的意見，在硝酸溶液中当 $\text{pH} = 1.0 - 1.4$ 时鉍与鉛定量地分离，而用三氯甲烷提取鉍的銅鉄試剂鹽几乎不带鉛。这时三氯甲烷帶着鉄、銅和銻的銅鉄試剂鹽，但其量不大，并不干扰鉍的进一步測定，为了測定鉛中微量的鉍我們曾試驗过这个方法。但根据此法分析标准試样时，我們曾試驗过这个方法。但根据此法分析标准試样时，我們遇到了一些困难。例如，洛德和享里希用硝酸分解秤样后加入10—15克酒石酸和15毫升水。用25%氨水中和大部份的酸，然后依次加入2N硝酸溶液和氨水以調整溶液的 pH 。在鹽的濃度这样大时很难調整所需的 pH ，所以在分解秤样之后，溶液必須蒸发至干并將干渣溶于25毫升硝酸中，而此硝酸之濃度要使溶液 pH 等于1.0—1.2。

作者建議用水將三氯甲烷的提取物洗滌1次。我們发现了一次洗滌是不够的，因为只有通过2—3次的洗滌才可完全除去干扰比色測定的硝酸。

洛德和享里希在比色測定碘化鉍絡合物时，应用亞硫酸鈉（或亞硫酸）作为还原剂。根据文献資料，应用这些試剂来还原碘經常会使結果提高，这是由于 SO_2 与碘反应生成类似碘化鉍絡合物的有色化合物。所以我們应用硫脲作为还原剂。

本法的准确度曾用其它方法檢驗过，并由两个分析人員所得的四个鉛标准試样分析結果所証实。分析結果列于表2。

銀的測定結果，%

表 2

標 試 准 樣 №	按 新 方 法		按布謝夫和柯 列茨的方法	按盧里耶和金茲 布尔格的方法	
	第一个分析人員	第二个分析人員			
1	0.0018(2次)	0.0015(3次)	0.0050(2次)	—	
	0.0050(4次)	0.0017(3次)	0.0052(5次)	—	
	平均0.0049	0.0016	0.0051	—	
2	0.0085(5次)	0.0080(3次)	—	0.0085(2次)	
	0.0090(2次)	0.0085(3次)		0.0090(2次)	
	平均0.0086	0.0083		0.0086	
3	0.011(2次)	0.011(2次)	—	0.010(3次)	
	0.012(3次)	0.010(5次)		0.012(3次)	
	0.013(2次)	0.010	—	0.011	
	平均 0.012				
4	0.033(3次) 0.034(2次) 平均0.033	0.033(4次)	—	0.030(2次)	
		0.034(2次)		0.030(5次)	
		0.033		0.031	

銀、銅和鈹的測定法銀的測定打薩腺溶液和銀标准液的配制

1. 打薩腺溶液。貯备液——取 0.05 克研細的打薩腺溶于 100 毫升四氯化碳（保存在暗色玻璃瓶中）。

操作溶液——用四氯化碳稀釋貯备液，使其滴定度相当于 3 到 7.5—8 微克銀。根据样品中銀的含量而应用某一种打薩腺溶液。

稀釋前必需用干濾紙將貯备液濾入干燒瓶中，在干玻璃瓶或帶磨塞的燒瓶內用四氯化碳稀釋溶液。

2. 銀标准液。溶液 A——取 0.158 克硝酸銀溶于 25—30 毫升

0.1N硝酸,移入100毫升容量瓶中,以同样濃度的酸稀釋至标綫, 1 毫升溶液A含有 1 毫克銀。

溶液 B——取10毫升溶液 A 移入100毫升量瓶中并用0.1N硝酸稀釋至标綫。1 毫升溶液B含0.1毫克銀。

溶液B——取10毫升溶液B移入 100 毫升量瓶并用 0.1N硝酸稀釋至标綫。1 毫升溶液B含0.01毫克或10微克銀。

打薩脲溶液滴定度的标定

于50—75毫升的分液漏斗中盛入25毫升 1 N硝酸,然后用微量滴定管注入 5 毫升銀标准液B,加水至25毫升,用打薩脲溶液进行提取滴定直到最后一部份打薩脲溶液不改变其綠色为止。滴定的技术参看下面。

在某些情况下,倒数第二部份的打薩脲溶液具有金黄色打薩脲銀鹽和过量打薩脲的混合顏色。此时应按分析手續中所述方法进行。

分 析 手 續

將鉛称样(視銀的含量取25、20或10克)溶于1:3(120、100或60毫升)稀硝酸中,煮沸除去氮的氧化物,將溶液移入量瓶中(25—20克称样时用250毫升量瓶,而10克时用100毫升),用水稀釋至标綫并搖匀,量取整份部份溶液(如果試样中銀的含量为万分之几时相当于 5 克鉛,如果銀含量为十万分之几,則相当于 2.5克)放入燒杯中并蒸发至干。

于干渣中注入2.5毫升 1 N硝酸,微热,然后注入 10 毫升水并煮沸至鹽完全溶解。冷却后將溶液移入 50—75 毫升分液漏斗中,用水稀釋至25毫升(溶液中硝酸濃度应为 0.1N),用下列方法以打薩脲溶液进行提取滴定。于分液漏斗內的溶液中用10毫升微量滴定管注入 2 毫升打薩脲溶液并振盪 2 分鐘,然后讓溶液靜置分层,并將含金黄色打薩脲銀鹽溶液的有机溶剂层倒入試管中。于分液漏斗內留下的水溶液中再加入 2 毫升打薩脲溶液,并