

有色金属与稀有金属技术分析 (一)

有色金属矿石全分析 (铜、铅、锌、矿)

冶金工业部有色金属研究院

冶金工业出版社

75.251
2.4 8.12

二一

有色金屬與稀有金屬技術分析（一）

有色金屬礦石全分析

（銅、鉛、鋅礦）

冶金工業部有色金屬研究院

冶金工業出版社

有色金屬與稀有金屬技術分析 (一)

有色金屬礦石全分析

(銅、鉛、鋅礦)

冶金工業部有色金屬研究院

編輯：徐敏時 設計：魯芝芳、童煦菴 校對：夏其五

1959 年 1 月 第一版

1959 年 1 月 北京第一次印刷 12,000 冊

850 × 1168 · 1/32 · 130,000 字 · 印張 $5\frac{2}{32}$ · 定 價 0.65 元

北京五三五工廠印刷

新華書店發行

書號 1134

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

序 言

在全黨全民大辦冶金工業的高潮中，大中小型冶金企業已在全國遍地開花，並以飛快的速度向前發展。

礦石分析和冶金分析是冶金生產中重要的一環。幾年來我國冶金工業各方面都積累了許多豐富的經驗，各單位在冶金分析方面也同樣積累了一些經驗。這許多經驗有待交流，相互學習共同提高以促進冶金工業的大發展。

本書就是根據幾年來我院分析室所用的分析方法，加以選擇彙編而成。

本書除敘述了分析手續之外，還對分析方法的要點、試劑的配制做了說明。

本書的特點是敘述簡單扼要。在方法要點裡講到了方法的基本原理和干擾元素的分離。在分析手續中關鍵的地方我們都加了注解，補充說明了應注意的事項。

本書內容包括有色金屬礦石分析、稀有金屬和其中間產品的分析等。本書準備先分十一冊出版。前三冊由新華書店公開發行，從第四冊開始改由內部發行。

第一冊為“有色金屬礦石全分析（銅、鉛、鋅礦）”；

第二冊為“有色金屬礦石全分析（鎢、錫、鉬礦）”；

第三冊為“有色金屬礦石物相分析和試金分析”；

第四冊為“鋰的冶金技術分析”；

第五冊為“鉍的冶金技術分析”；

第六冊為“鈹的冶金技術分析”；

第七冊為“鈦的冶金技術分析”；

第八冊為“鈳的冶金技術分析”；

第九冊為“鉕的冶金技術分析”；

00380

第十冊爲“稀散金屬的冶金技術分析”；

第十一冊爲“有色金屬極譜分析及光譜分析”。

本書可供廠礦實驗室和有關科學研究部門使用，還可以作爲高等和中等工業學校在教學時參考。

由於時間倉促，如有錯誤之處請讀者指正，以便在重版時改正。

有色金屬研究院

一九五八年七月廿四日

目 錄

序言

§ 1. 硅的測定	1
§ 2. 鐵的測定	9
§ 3. 鋁的測定	13
§ 4. 鈣的測定	18
(1) 高錳酸鉀容量法	18
(2) 硫酸鈣重量法	22
§ 5. 鎂的測定 (焦磷酸銨重量法)	25
§ 6. 鈦的測定 (過氧化氫比色法)	32
§ 7. 銅的測定	39
(1) 海波—碘量法	39
(2) 氟氫化銨快速法	44
(3) 吡啶硫氰化物比色法	48
§ 8. 鉛的測定	50
(1) 鉻酸鉛容量法	50
(2) 硝酸鉻酸鉛快速法	54
(3) EDTA法測定鉛精礦中的鉛	56
§ 9. 鋅的測定	62
§ 10. 鎢的測定	68
§ 11. 錫的測定	71
§ 12. 鉍的測定	75
§ 13. 鉭的測定	79
(1) 次磷酸鹽容量法	79
(2) 次磷酸鹽比色法	83
§ 14. 銻的測定	86
§ 15. 鉍的測定	90
§ 16. 鈷的測定	96

§ 17. 鎳的測定	101
§ 18. 硫的測定	104
(1) 過氧化鈉熔融重量法	104
(2) 碳酸鈉與氧化鋅焙燒法 (重量法)	109
(3) 酸分解重量法	111
(4) 燃燒法	115
§ 19. 磷的測定	119
§ 20. 鈮的測定	122
§ 21. 鉻的測定	126
§ 22. 錳的測定	129
(1) 高錳酸鹽比色法	129
(2) 過硫酸鹽—亞鐵鹽容量法	132
§ 23. 氟的茜素磺酸鈉比色測定	135
§ 24. 氯的測定	138
(1) 比濁法	138
(2) 容量法	142
附錄: 鉛鋅爐渣中鉛鋅的測定	144
1. 爐渣的分解	144
2. 鉛的容量法測定	144
3. 鋅的測定	150
(1) 硫化氫分離內指示劑容量法	153
(2) 氫氧化銨分離外指示劑容量法	156

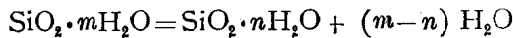
§1 硅 的 測 定

(重 量 法)

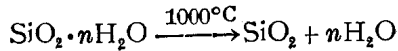
方法要點:

硅在自然界中通常是呈硅酸鹽狀態存在的。用酸分解時它將轉變為硅酸，而與其他元素分離。但是有些硅酸鹽却難於被酸分解，因此，為了測定硅，須將不易被酸分解的硅酸鹽與碳酸鈉（或碳酸鉀鈉）熔融，使轉變為易被酸分解的硅酸鈉，此後再用酸處理，就可轉變為硅酸而析出。

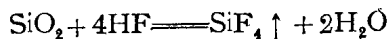
硅酸是一種膠體沉澱，析出不完全，有一部分成膠體狀態留在溶液中，為了使硅酸完全析出，必須將溶液蒸發至乾，於 100°C 的溫度下脫水，此時硅酸可由含水較多溶解度較大的狀態 ($\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) 轉變為含水較少溶解度較小的狀態 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)。



將分離後的硅酸在 1000°C 下灼燒，即可完全脫水而成為 SiO_2 狀態。



根據灼燒後所得的 SiO_2 的重量就可計算它的百分含量。由於硅酸沉澱能夾帶一部分其他雜質（如鐵鋁等），在高溫灼燒時，它們都成氧化物如 Fe_2O_3 , Al_2O_3 等狀態存在。因此能增加 SiO_2 的重量。為了消除這種誤差，必須將灼燒稱量後的 SiO_2 （含雜質如： Fe_2O_3 , Al_2O_3 等）以硫酸及氫氟酸處理，使 SiO_2 成為 SiF_4 揮發而除去。



因此，氫氟酸處理前後兩次重量的差就是純 SiO_2 的重量。

干擾元素:

用氫氟酸、硫酸處理硅酸，所以一般硅酸所夾帶下少量的雜質（如鐵、鋁等），對於硅的測定並無嚴重影響。因為它們經氫氟

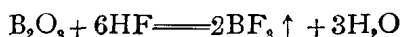
酸及硫酸處理並灼燒後，不會發生揮發也不會發生組成的變化。鈦、鋯具有強烈的水解傾向，常成不溶性沉澱與硅酸混在一起，灼燒時成為 TiO_2 、 ZrO_2 狀態（沒有磷存在時）。以後用氫氟酸和硫酸處理時，如果有足量的硫酸存在，鈦、鋯不會成為 TiF_4 、 ZrF_4 ，而揮發，而是成為硫酸鹽狀態，灼燒時就分解而轉變為 TiO_2 、 ZrO_2 狀態。因此不會影響測定的結果。有鉭、鈮存在時，常成 HTaO_3 、 H NbO_3 狀態，幾乎定量地存在於硅酸沉澱中，灼燒時便成為 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 狀態，經氫氟酸及硫酸處理並加以灼燒，也不會揮發和發生組成的變化。有 BaSO_4 存在時，它常和硅酸在一起，如果灼燒的溫度不超過 1000°C 時，不會發生組成的變化，因此也不影響測定的結果。以上這些元素雖可由差減法消除其影響，但這只有當雜質不多的情況下才能做到。如果雜質多，除了影響 SiO_2 不能完全成 SiF_4 揮發除去以外，也很難保證在硅酸高溫灼燒時完全不發生組成的變化。

測定硅時在如下二種情況下易引起誤差：

(1) 由於揮發而引起誤差，如鎢（鉬）、硼、氟等。

鎢：當鎢的含量較多時，常成不溶的鎢酸 H_2WO_4 狀態與硅酸沉澱在一起，當灼燒時則轉變為 WO_3 ，溫度高於 850°C 時，它就開始揮發，灼燒時間愈長揮發的量就越多。稱量時重量不穩定。如果有 WO_3 存在，用氫氟酸及硫酸處理並在高溫下灼燒時， WO_3 也可能揮發，而使測定結果增高。但銅鉛鋅礦中鎢的含量一般都很少，不致影響硅的測定。若灼燒後的二氧化硅中有黃色的 WO_3 存在，則經氫氟酸及硫酸處理後的灼燒應在 800°C 以下進行。

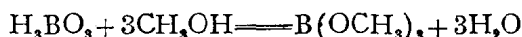
硼：如有硼存在，用酸處理並蒸發使硅酸脫水時，硼亦成 H_3BO_3 狀態混在硅酸沉澱中。當灼燒時 H_3BO_3 分解成為 B_2O_3 狀態與 SiO_2 在一起。當用氫氟酸及硫酸處理時， B_2O_3 則轉變為揮發性的 BF_3 而失去：



因此，增加了 SiO_2 的實際重量，使測定結果增高。如果硼的含量較多，部分的硼留在分離硅酸後的濾液中。當用氫氧化銨沉澱

鐵、鋁雜質時，硼亦成不溶性的硼酸鹽與氫氧化鐵、氫氧化鋁沉澱在一起。如果用差減法測定鋁，就會使鋁的測定結果增高。

爲除去硼，必須用飽和氯化氫的無水甲醇處理，蒸發至乾，硼則成爲硼酸鉀酯（沸點：63°C）揮發而除去：



硼酸甲酯具有強烈的水解作用，因此，揮發出的硼酸甲酯遇空氣中的水份時就能水解生成硼酸附着在器皿壁上，應注意通風，排除揮發的硼酸甲酯，才能消除這種影響。

氟：如試樣中有氟存在，在用酸蒸發時氟與硅結合成爲 SiF_4 揮發而失去，使測定結果降低。當氟的含量在 0.3% 以下時，這種影響可以忽略不計，因即使全部的氟都成 SiF_4 揮發失去，也只能損失 0.2% 的 SiO_2 。實際上，硅的損失還要少得多，因爲部分 SiF_4 可以水解而生成 HF 失去。如果氟的含量超過 0.3% 時，則必須改變分析方法。

爲了測定含氟試樣中的硅，可以用無水碳酸鈉和無水硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融，以鹽酸溶解，此時氟成 HBF_4 狀態存在。當蒸發至干時，氟即成爲 BF_3 揮發而除去。也可以用飽和硼酸溶液來浸出碳酸鈉融塊，然後再以鹽酸溶解蒸發去 BF_3 。如果試樣中須兼作鹼金屬的測定，則應採用硼酸酐 B_2O_3 來熔融。在此情況下，氟可在熔融時成爲 BF_3 揮發掉。在以上三種情況下留下過量的硼，必須在硅酸脫水前除去。爲此可將烘乾後的殘渣或硼酸酐熔融後的融塊用飽和氯化氫的無水甲醇處理，在水浴上蒸發至干數次使硼成爲硼酸甲酯揮發而除去之。逐去硼酸甲酯後，就可按通常的方法使硅酸脫水，並進行測定。

(2) 由於組成的變化而引起的誤差，如鉛、鈣、鎂、鹼金屬、磷、等。

如果沒有完全從硅酸沉澱中除去鉛、鈣、鎂及鹼金屬，它們便會在高溫灼燒時分解而與硅酸結合爲硅酸鹽，其中的金屬是相當於氧化物而稱量的。以後用氫氟酸及硫酸處理時，鉛、鈣、鎂及鹼金屬都呈硫酸鹽狀態存在，灼燒後，成硫酸鹽狀態而稱量，

因此使測定結果降低。如果灼燒溫度增高，則鹼金屬硫酸鹽揮發而使測定結果增高。鉛常呈硫酸鉛狀態存在於硅酸沉澱中，因灼燒沉澱是在鉑坩堝中進行的。在此情況下，鉛易還原而與鉑成為合金，嚴重的損壞鉑坩堝。如果有 PbSO_4 存在時，為了消除鉛的影響可將脫水後的硅酸（含 PbSO_4 ）用醋酸銨或醋酸鈉溶液處理使 PbSO_4 轉變為 PbAc_2 而溶解。當試樣中鉛的含量高時，為了避免生成 PbCl_2 沉澱混在硅酸中，不採用鹽酸脫水，而採用過氫酸脫水，因為鉛的過氫酸鹽易溶於水。

有磷存在時，常和有強水解傾向的鈦、鋯等成為磷酸鹽混在硅酸沉澱中。當灼燒時則轉變為 TiP_2O_7 、 ZrP_2O_7 狀態，當以後用氫氟酸及硫酸處理、蒸發逐去硫酸時，部分磷隨硫酸酐而逸失，因此使測定結果增高。

需用試劑：

鹽酸（比重 1.19），及 1:1 的溶液；

硝酸（比重 1.42）；

碳酸鉀鈉（無水碳酸鉀和無水碳酸鈉按重量 1:1 混合）；

氫氟酸；

硫酸 1:1 的溶液。

分析手續：

稱取 1~1.25 克試樣放到 250~300 毫升燒杯中，蓋以表面皿，加入 15~20 毫升濃鹽酸，緩緩加熱 10~15 分鐘以分解礦樣。然後加入 5 毫升濃硝酸繼續加熱分解至殘渣呈白色或灰白色為止①。

分解作用停止後，揭開表面皿，並用少量水洗淨，在水浴上或低溫（不超過 110~120°C）②砂浴上蒸發至近乾。然後，每次加入 5 毫升濃鹽酸重複蒸乾 2~3 次③。

向乾燥的殘渣內加入 10 毫升稀鹽酸（1:1），再加熱 5 分鐘，此時不要讓酸蒸發，否則應補加。將溶液用熱水稀釋至 70~80 毫升，加熱至微沸即以緻密無灰濾紙趁熱過濾④，使殘渣全部移到濾紙上。用鹽酸酸化的熱水洗滌燒杯三次，並洗滌殘渣和濾紙

5—6次，將濾液保存起來並標記爲〔甲〕。

將殘渣連同濾紙放入鉑坩堝內⑥ 烘乾，灰化，冷卻後，同 8 倍量的碳酸鉀鈉小心混勻⑥，表面再復蓋 1—2 克碳酸鉀鈉，蓋以坩堝蓋，緩緩加熱進行熔融⑦，至鉑坩堝中所含物熔化後，小心搖動坩堝，使熔融物混勻，再繼續熔融 15—20 分鐘，使熔融物透明爲止。揭去坩堝蓋放於一邊，轉動坩堝使熔融物稍冷卻並凝結在坩堝壁上，放置冷卻。如果坩堝蓋上殘有熔融物，須在高溫下熔化。

當坩堝冷卻後在瓷蒸發皿內用水加熱浸出⑧，洗出坩堝，用鹽酸酸化的熱水洗滌。如果坩堝蓋上有熔融物，先用熱水沖洗，然後用 1—2 滴濃鹽酸溶解，並用少量水洗滌之。蒸發皿用表面皿蓋好，從蒸發皿唇滴入濃鹽酸至二氧化碳氣泡停止放出再加過量 5 毫升，揭開表面皿並用少量水洗滌。

在沸水浴上蒸發至近乾，然後每次加入 5 毫升濃鹽酸重複蒸乾三次，用平頭玻璃錘將蒸乾的殘渣研細⑨，在水浴上再繼續乾燥⑩至無酸味發生爲止，加入 10 毫升鹽酸 (1:1)。用少量熱水洗滌表面皿和玻璃三角架，在水浴上加熱約 5 分鐘，加入 70 毫升熱水，加熱至微沸，使鹽類溶解。

用中等密度的無灰濾紙乘熱過濾。將沉澱完全移到濾紙上，用鹽酸酸化的熱水洗滌 2—3 次，然後再用熱水洗滌至濾液無氫離子反應。

如上述步驟，將濾液蒸乾脫水，使殘留於溶液內的少量硅酸分離出來⑪，用另一張無灰濾紙過濾、洗滌，所得濾液與前面濾液〔甲〕合併爲濾液〔乙〕。

將二次脫水所得的硅酸沉澱和濾紙放於已知重量的潔淨鉑坩堝中。烘乾、小心低溫灰化⑫，然後在 1000—1050°C 灼燒一小時，在乾燥器內冷卻 15—20 分鐘後稱量，再灼燒 15 分鐘並稱量，如此反覆操作直至恒重爲止。

將殘渣用水潤濕，加入 5—10 滴硫酸 (1:1) 和 5—6 毫升氫氟酸⑬（注意）。在砂浴上緩緩加熱至放出硫酸酐，取下坩堝，將

底部揩淨，在 1000~1050°C 灼燒15分鐘，在乾燥器內冷卻、稱量，反復灼燒至恒重^⑩。按下式計算 SiO₂ 的百分含量。

$$\text{SiO}_2 \% = \frac{W_1 - W_2}{G} \times 100$$

式中 W_1 ——用氫氟酸及硫酸處理以前的重量，克；

W_2 ——用氫氟酸及硫酸處理以後的重量，克；

G ——試樣重量，克。

註 解

① 如有游離硫析出，可加入濃硝酸和少量氯酸鉀或溴水將硫氧化。

② 硅酸脫水時的溫度最好不超過 110~120°C，因為溫度過高時硅酸與鎂、鈣鐵等鹽結合成為硅酸鹽。鈣和鎂的硅酸鹽易溶於酸而溶解失去，而鐵的硅酸鹽難溶於酸。

③ 如果試樣含砷，以後不易在低酸度下用硫化氫將砷完全除去，此處可加入25毫升濃鹽酸和約2克鹽酸聯氨 ($\text{NN}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$) 或鹽酸羥氨 ($\text{NN}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 及0.3克溴化鉀，再蒸發至近乾，將砷還原為 AsCl_3 揮發除去，以消除此後測定鐵、鎂時的影響。

④ 如果是鉛精礦或鉛的含量高的礦樣，應在流水中冷卻，使氯化鉛結晶析出然後過濾，用冷的洗液洗滌至無鐵離子後，移開濾液，將濾紙上的殘渣洗入原燒杯內。加入15~20毫升以醋酸酸化了的20%醋酸鉍溶液，加熱15分鐘，用原濾紙過濾，用2%醋酸鉍溶液洗滌4~5次，濾液棄掉。如鉛並不很多，亦可用10%醋酸鉍熱溶液在濾紙上將鉛洗去。

⑤ 如為鉛鋅精礦，須放在磁坩堝內烘乾後，在低溫灰化，然後小心移到鉑坩堝內熔融。如前註中所述，去鉛時洗滌至無鉛離子，當然也可以不用在磁坩堝內灰化。此處所得殘渣，就是礦石中不溶於酸的部分，如需測其量，在灼燒後稱量之。

⑥ 碳酸鈉的熔點為 852°C，碳酸鉀的熔點為 891°C，二者混合可降低熔點至712°C，故一般採用混合劑可使熔融時間縮短，而較難溶的礦石仍以單用碳酸鈉為佳，也有人認為使用碳酸鉀得到的熔塊較難從坩堝中洗出，又認為鉀鹽在沉澱上吸附強度較大，不像鈉鹽那樣容易洗淨。因此不常用碳酸鉀作熔融劑。

⑦ 熔融時溫度驟升，由於反應過劇，將使試樣濺出。加蓋時稍露一小縫，讓氣體逸出。當作用平穩後再以強熱使之完全熔融。在噴燈上加熱

時，可以用石棉作一罩子，頂部有孔，復蓋於放坩堝的泥三角架上，可使溫度增高。在作用停止後，再保持 20 分鐘左右，一般可以得到清澈透明的熔融物。但當試樣含鈣、鎂量高時，熔融物呈混濁狀，不能完全透明。

⑧ 熔融物快速浸出方法如下：將帶有熔融物的鉑坩堝用玻璃鈎倒掛於盛有熱水的小燒杯內，使坩堝內部充滿水，在水浴上加熱浸取，由於鹽類形成重液落入燒杯底部，而坩堝內重新換上水，為此反覆作用很快可以浸出完畢。

⑨ 蒸乾後殘渣往往結成硬膜，使其中包藏的硅酸不易脫水，因此需要把它研細。

⑩ 第二次蒸乾後，亦可放於烘箱內，在 110°C 下乾燥一小時，溫度不宜超過 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，否則硅酸能與鹼金屬鹽結合為硅酸鹽，溶解度因此增大。

⑪ 在有大量氯化鈉存在下硅酸的溶解度增大，溶液中仍有少量（約為含量的 $1\sim 3\%$ ）溶解，因此須再脫水一次，以後留於溶液中的硅酸很少，可以忽略。

⑫ 爲了消除以後用硫酸和氫氟酸處理所引起的微少誤差，可以在灰化後滴入數滴稀硫酸，然後再烘乾逐去過量硫酸灼燒。

⑬ 用氫氟酸處理時必須在通風良好的通風櫥內進行，並帶膠皮手套和護目眼鏡。因氫氟酸有強烈的腐蝕性，使用時須特別注意！

⑭ 以氫氟酸處理二氧化硅時，生成四氟化硅揮發去，所剩下的殘渣是鐵、鋁、鈦等的氧化物及硫酸鋇等，其量超過 $2\sim 3$ 毫克時，須用少量碳酸鈉鉀熔融後以水浸出、用鹽酸溶解。如有 BaSO_4 的渾混發生，則過濾去掉 BaSO_4 ，濾液合併入濾液乙中作鐵、鋁、鈣、鎂的測定用。

濾液乙的處理

濾液乙作鐵、鋁、鈣、鎂的測定。爲此，於濾液中小心滴入氨水至有少量氫氧化鐵形成，然後小心滴入數滴鹽酸使生成的沉澱溶解，並按每 100 毫升溶液加入濃鹽酸 $0.2\sim 0.3$ 毫升，將溶液加熱至沸，通入硫化氫至沉澱凝聚而溶液透明爲止，過濾去沉澱，以 3% 氯化銨熱溶液洗燒杯 3 次及洗沉澱 $6\sim 7$ 次，濾液加入 10 毫升鹽酸後煮沸以逐去硫化氫。然後將溶液移入 250 毫升的容量瓶中，用水稀釋至標綫混勻。吸取 100 毫升溶液以測定鋁、

鈣、鎂。另吸取 100 毫升溶液測定鐵。

爲了縮短分析時間，也可以另取試料作鐵、鋁、鈣、鎂的測定。爲此，將稱取的試料按前述方法以酸分解，蒸乾使硅酸脫水並過濾，濾液保存，將洗淨後的不溶殘渣及濾紙放入鉑坩堝中小心烘乾、灰化，殘渣用水濕潤後加入 5—10 滴 1:1 硫酸及 7—8 毫升氫氟酸，在通風櫥內低溫加熱蒸發至冒硫酸白煙，必要時，將坩堝冷卻，再加入數毫升氫氟酸處理一次，使硅完全成爲四氟化硅揮發除去，然後增高溫度逐去過量的硫酸，直至停止冒出硫酸煙爲止。冷卻坩堝，加入 5 毫升 1:1 鹽酸煮沸溶解，如此時完全溶解，則將溶液併入主液中，如有不溶的殘渣，則過濾並洗淨，濾液合併入主液中，不溶殘渣與少量碳酸鉀鈉熔融，以水浸出後，用鹽酸溶解，如鹽酸溶解後有白色渾濁發生，可能爲硫酸鋇，可過濾去，濾液併入主液中，然後按上述手續通硫化氫處理。

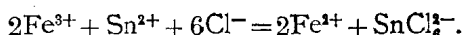
§ 2 鐵 的 測 定

(重鉻酸鉀容量法)

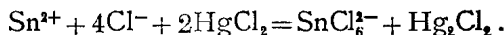
方法要點:

用本法測定鐵主要經過還原氧化兩個過程，即預先將三價鐵還原為二價狀態，然後用重鉻酸鉀溶液滴定使二價鐵氧化至三價狀態。由所消耗重鉻酸鉀量計算試樣中鐵的含量。

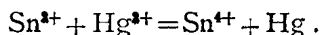
用二氯化錫溶液作為還原劑，將溶液中三價鐵還原成二價狀態，其反應式如下：



反應必須在有相當濃的氯離子溶液中（即在過量的鹽酸溶液中）進行。否則三價鐵很難被二氯化錫還原，同時在常溫下反應進行的速度很慢，因此還原時必須將溶液加熱。當溶液中三價鐵的顏色消失，即表示三價鐵已被還原為二價。為了保證鐵還原得完全，必須加入過量1~2滴二氯化錫，而過量的二氯化錫再用二氯化汞（昇汞）溶液來氧化：

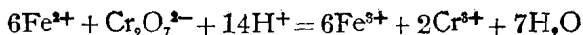


二氯化汞不能將二價鐵離子氧化，而只能將亞錫離子氧化，其本身則成為不溶的氯化亞汞沉澱（ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} + 0.77$ 伏特， $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} + 0.154$ 伏特， $2\text{HgCl}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ （固） 0.63 伏特）。但另一方面，若氯化亞錫過量太多，則 SnCl_2 與 Hg^{++} 作用生成灰黑色金屬汞：



析出的金屬汞在滴定时被重鉻酸鉀氧化使測定結果增高，同時由於金屬汞呈灰黑色，影響滴定終點的辨認，如遇此情況必須重作。

還原後的二價鐵用重鉻酸鉀溶液滴定，二價鐵便氧化成為三價狀態。



用二苯胺磺酸鈉作指示劑。

由於在滴定過程中產生的三價鐵離子能氧化指示劑使顏色的變化不顯著，且在滴定的當量點以前就開始變色，因此必須在溶液中加入磷酸使三價鐵離子與磷酸生成無色的絡合物。這種絡合物與指示劑不起作用，在這種情況下，顏色的變化是明顯的，並且能準確地在滴定的當量點時發生顏色的變化。

重鉻酸鉀法測定鐵比高錳酸鉀法具有許多優點，首先是鹽酸濃度小於1~2N時不影響鐵的測定，因為這時鹽酸不被重鉻酸鉀所氧化。溶液中有機物的妨碍作用也較用高錳酸鉀滴定时弱些，其次是少量鈳的存在也不會干擾測定，因為鈳雖被二氯化錫還原成爲四價狀態，但四價鈳不會被重鉻酸鉀所氧化。此外，所用重鉻酸鉀標準溶液較高錳酸鉀溶液穩定，可以長期保存而不變質，且重鉻酸鉀標準溶液可以由重鉻酸鉀的稱樣來配製，不必標定溶液的滴定度。

干擾元素：

溶液中微量鉍（用鉍坩埚處理時混入溶液中）會妨碍測定。滴定时1毫克鉍的存在約消耗0.7毫升0.1N的重鉻酸鉀標準溶液。鉍存在時可用硫化氫沉澱除去之。

大量鈳會影響測定鐵的準確度，因為二氯化錫還原鈳成四價狀態，而溶液中四價鈳的還原勢很大（若 V^{4+}/V^{5+} 值很大），致使二苯胺磺酸鈉的氧化化合物褪色，因而在滴定时就要多消耗重鉻酸鉀溶液，使測定結果偏高。但是一般銅鉛鋅礦石中鈳的含量都很少，上述現象可以避免。少量鈳存在時如上面所述對測定結果無影響。

鉍被二氯化錫還原成爲低於五價的化合物，錫也能被二氯化錫還原成爲五價狀態，使鐵的測定結果偏高，且使滴定溶液顯藍色，妨碍滴定終點的確定。少量的鎢不妨碍測定。用氫氧化鋁或氫氧化鈉沉澱鐵時鉍和鎢則留在溶液中而與鐵分離。

需用試劑：