

矿石及有色金属 分析手册

北京矿冶研究总院分析室 编



矿石及有色金属分析手册

北京矿冶研究总院分析室 编

冶金工业出版社

内 容 简 介

本《手册》较详细地介绍了实用的矿石及有色金属分析方法，是分析检验人员的一本较系统的查阅书籍。书中深入浅出地阐明了主要分析手段的基本原理与基础知识，系统地介绍了矿石中常见元素、稀有分散元素及贵金属元素的化学分析法和光谱分析法，推荐了有色金属精矿及金属产品的最新标准分析方法，附录中收集了分析中常用数据及有色金属精矿等级和有色金属品号的新制订的技术条件。

本《手册》可供冶金厂矿、地质、环保部门和有关科研等单位从事分析工作的人员以及大、中专院校有关专业的师生参考。

矿石及有色金属分析手册

北京矿冶研究总院分析室 编

责任编辑 刘永琴

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 25 1/4 字数 732 千字

1990年12月第一版 1990年12月第一次印刷

印数00,001~12,000册

ISBN 7-5024-0743-X

TF·165 定价12.00元

主 编 (按姓氏笔划排列)

孙淑媛 孙龄高 殷齐西 符 斌

撰稿人 (按姓氏笔划排列)

马玉芝	方明渭	王绍芬	丛阳滋	冯渝清
叶承权	叶恩霞	刘 烽	刘楚銜	孙淑媛
孙龄高	许 华	许翠端	陈咏禎	杜书田
李贤伟	李鸿珍	宋国泰	吴顺来	金醉宝
杨素芝	张子贞	张友恭	张 红	张刘存
张汉瑛	周以华	周根林	周瑶琴	范仲书
荣景林	赵纯熙	赵品珍	赵熹南	郭玉兰
高怀芳	高介平	殷齐西	唐燕祥	符 斌
黄月华	谢国珍	潘宝钧	薛汝弼	

前 言

随着改革开放的深入，国民经济的发展和国际市场的开拓，对有色金属矿石及其产品的质和量提出了更高的要求。为了适应这一要求，我们在过去出版的《矿石及有色金属分析法》一书的基础上，增添了主要分析手段的基础知识，吸收了近十多年来我院及有关单位在矿石及有色金属分析方面的新成果，并纳入了有色金属精矿和金属的最新国家标准分析方法，编写了这本《矿石及有色金属分析手册》。本书是我室近百位分析工作者集体经验的结晶。

本《手册》分七部分。其内容为主要分析手段的基本原理与基础知识，矿石中常见元素化学分析，稀有稀散元素化学分析，贵金属化学分析法，有色金属精矿化学分析，有色金属化学分析，光谱分析。书末附有分析实验室一般知识，有色金属精矿及金属化学成分技术要求的最新国家标准及化学分析中常用的数据资料。

《手册》基础知识部分叙述简明扼要，文字深入浅出；选取的分析方法具有实用性、可靠性、先进性；选用的附录资料在避免庞杂的前提下尽可能考虑了化学分析的全过程。

由于水平所限，书中难免有疏漏和错误之处，恳请读者批评指正。

北京矿冶研究总院分析室

1989年7月

4.1.1.1

说 明

1. 分析试样的粒度要求，除特殊规定外，一般应小于0.100mm。
2. 除特别指出者外，试样在称取前须于105~110°C烘干2h，并在干燥器中冷却至室温。
3. 分析所用试剂，除特别注明者外，均为“分析纯”。
4. 试剂配制分析操作用水，除特殊指明者外，均为一次蒸馏水或离子交换水。
5. 方法中所称之溶液，除指明溶剂外，均为水溶液。
6. 溶液组成的表示法：（1）物质的量浓度（简称为浓度）。如 $c(\text{NaOH}) = 0.1\text{mol/L}$ ，但在行文中为了简明写作“0.1mol/L NaOH溶液”，此时的“NaOH”表示物质的量浓度的“基本单元”。（2）物质的质量浓度。其单位为 g/L, mg/L, g/mL, mg/mL, $\mu\text{g/mL}$ 。（3）质量百分数。通常元素的分析结果以此形式表示。（4）体积百分数。一般溶质为液体且其含量较小时以此形式表示。如1%(V/V)盐酸，表示100份体积溶液中有1份体积盐酸。（5）体积比浓度。如(1+1)、(1+3)等系指任何一种液体溶质的体积（前项）与水的体积（后项）相加，或表示两种溶剂以此体积比例相合而成混合溶剂。
7. 方法中未注明含量的酸和氨水，系指浓酸和浓氨水。
8. 重量法中“称至恒量”一语，系指先后两次烘干或灼烧后称量之差正负不超过0.3mg。
9. 极谱法中各种金属离子的半波电位或峰电位，除特殊指明外均系对饱和甘汞电极而言。
10. 极谱法中如指出“按比较法计算分析结果”时，系指将标准与试样所得波高进行直接比较而求出未知试样中待测元素的质量百分数，计算公式如下：

$$\text{试样中待测元素 (\%)} = \frac{h_x}{h} \times \frac{S_2}{S_1} \times \frac{m}{m_0} \times 100$$

式中 h 、 h_x ——分别为标准及试样的波高，mm；
 S_1 、 S_2 ——分别为标准及试样测量波高时的灵敏度；
 m ——标准中待测元素的质量，g；
 m_0 ——称取试样质量，g。

11. 方法中“空白试验”一语，系指与试样分析同时进行的试验，且与试样分析中所采用的方法及试剂用量完全一致。

目 录

说明

1 主要分析手段的基本原理与

基础知识 1

1.1 重量法和滴定法 1

1.1.1 重量法 1

1.1.2 滴定法 1

1.2 吸光光度法 8

1.2.1 紫外与可见光吸收光谱的形成 8

1.2.2 吸光光度分析的基本原理及摩尔吸光系数 9

1.2.3 导致偏离朗伯-比尔定律的因素 10

1.2.4 应用吸光光度法测定络合物的组成 10

1.2.5 吸光光度测定的特殊手段 12

1.3 电分析化学法 14

1.3.1 极谱分析法 14

1.3.2 溶出伏安法 18

1.3.3 离子选择电极法 18

1.4 原子吸收光谱法 20

1.4.1 原子吸收光谱的理论基础 20

1.4.2 原子化过程 21

1.4.3 火焰 22

1.4.4 仪器装置 23

1.4.5 干扰及消除 24

1.4.6 仪器工作条件的选择 25

1.4.7 测量方式 25

1.4.8 鉴定仪器的几项指标 26

1.5 发射光谱法 26

1.5.1 激发光源 26

1.5.2 光谱仪 28

1.5.3 乳剂特性曲线 30

1.5.4 进样方法 30

1.5.5 定性及半定量分析 30

1.5.6 定量分析 32

1.6 ICP光谱法 33

1.6.1 ICP光谱法的理论基础 33

1.6.2 ICP-AES的仪器设备 35

1.6.3 检出限与干扰 37

1.7 X射线荧光光谱法 39

1.7.1 X射线光谱 39

1.7.2 X射线的吸收与散射 40

1.7.3 XRF光谱仪和探测器 41

1.7.4 XRF分析中的基体效应及其校正 44

1.7.5 XRF定量分析法 45

1.7.6 样品制备 46

1.8 气相色谱法 48

1.8.1 简介 48

1.8.2 气相色谱仪 48

1.8.3 固定相的选择及色谱柱的制备 49

1.8.4 气相色谱法的分离理论 50

1.8.5 定性及定量方法 51

1.9 分析误差和数据处理 52

1.9.1 一些基本概念 52

1.9.2 随机误差的正态分布 53

1.9.3 置信水平与置信区间 54

1.9.4 检验分析准确度的方法 55

1.9.5 提高分析精密度和准确度的方法 56

1.9.6 分析结果的处理 56

主要参考文献 58

2 矿石中常见元素化学分析 59

2.1 铜的测定 59

2.1.1 碘量法 59

2.1.2 铜试剂光度法 59

2.1.3 氨性底液极谱法 60

2.1.4 原子吸收光谱法 61

2.2 铅的测定 61

I · 目 录 ·

2.2.1 EDTA滴定法	61	2.8.4 苯基荧光酮光度法	83
2.2.2 乙酸钠底液极谱法(铅、锌 连续测定)	63	2.8.5 催化极谱法	84
2.2.3 盐酸-柠檬酸氢二铵示波极 谱法	64	2.9 铈的测定	85
2.2.4 催化示波极谱法	64	2.9.1 硫酸铈滴定法	85
2.2.5 邻苯三酚红光度法	64	2.9.2 孔雀绿光度法	85
2.2.6 原子吸收光谱法	65	2.9.3 5-Br-PADAP光度法	86
2.3 铟的测定	66	2.9.4 盐酸-硫酸底液极谱法	87
2.3.1 EDTA滴定法	66	2.10 铋的测定	87
2.3.2 氨性底液极谱法	66	2.10.1 EDTA滴定法	87
2.3.3 乙酸铵-硫氰酸钠底液极谱法	67	2.10.2 硫脲光度法	88
2.3.4 原子吸收光谱法	67	2.10.3 硫脲-碘化钾-马钱子碱 光度法	88
2.4 镍的测定	68	2.10.4 乙酸-乙酸铵底液极谱法	89
2.4.1 丁二酮肟沉淀分离EDTA 滴定法	68	2.10.5 原子吸收光谱法	89
2.4.2 EDTA直接滴定法	68	2.11 镉的测定	90
2.4.3 丁二酮肟光度法	69	2.11.1 氨性底液极谱法	90
2.4.4 三氯甲烷萃取分离丁二酮 肟光度法	70	2.11.2 原子吸收光谱法	90
2.4.5 原子吸收光谱法	70	2.12 汞的测定	90
2.5 钴的测定	70	2.12.1 硫氰酸盐滴定法	90
2.5.1 碘量法	70	2.12.2 双硫腙光度法	91
2.5.2 亚硝基-R盐光度法	71	2.13 铁的测定	92
2.5.3 1-亚硝基-2-萘酚光度法	72	2.13.1 重铬酸钾滴定法	92
2.5.4 原子吸收光谱法	73	2.13.2 钛(Ⅲ)还原-重铬酸钾 滴定法	94
2.5.5 二安替比林甲烷光度法	73	2.13.3 硫酸铈滴定法	94
2.5.6 5-Cl-PADAB光度法	73	2.13.4 磺基水杨酸光度法	95
2.6 钨的测定	74	2.13.5 邻菲罗啉光度法	95
2.6.1 8-羟基喹啉重量法	74	2.14 金属铁与亚铁的测定	96
2.6.2 钨酸铵灼烧重量法	75	2.14.1 重铬酸钾滴定法测定 金属铁	96
2.6.3 硫氰酸盐光度法	76	2.14.2 重铬酸钾滴定法及硫酸亚 铁铵滴定法测定亚铁	96
2.6.4 环己烷-乙酸丁酯萃取光度法	77	2.15 锰的测定	98
2.7 锡的测定	77	2.15.1 高锰酸光度法	98
2.7.1 铝片还原碘量法	77	2.15.2 硫酸亚铁铵滴定法	98
2.7.2 苯基荧光酮-CTAB光度法	79	2.15.3 高锰酸钾电位滴定法	99
2.7.3 PV-CTAB光度法	79	2.15.4 原子吸收光谱法	100
2.7.4 催化极谱法	81	2.16 铬的测定	100
2.8 钼的测定	81	2.16.1 硫酸亚铁铵滴定法	100
2.8.1 钼酸铅重量法	81	2.16.2 二苯氨基脲光度法	101
2.8.2 钒酸铵滴定法	82	2.16.3 示波极谱法	102
2.8.3 硫氰酸盐光度法	83	2.16.4 原子吸收光谱法	102

2.17 钒的测定	103	2.27 碳的测定	136
2.17.1 硫酸亚铁铵滴定法	103	2.27.1 非水滴定法	136
2.17.2 磷钒钼酸光度法	104	2.27.2 高频感应炉燃烧红外吸收 法	137
2.17.3 苯甲酰基苯胺光度法	105	2.28 氟的测定	137
2.17.4 PAR光度法	105	2.28.1 铜-茜素络合踪直接光 度法	137
2.18 钛的测定	106	2.28.2 EDTA滴定法	138
2.18.1 硫酸高铁铵滴定法	106	2.28.3 离子选择电极法	139
2.18.2 过氧化氢光度法	107	2.29 氟化钙的测定	140
2.18.3 二安替比林甲烷光度法	108	2.29.1 EDTA滴定法	140
2.19 磷的测定	108	2.29.2 高锰酸钾滴定法	141
2.19.1 酸碱滴定法	108	2.30 水分的测定	142
2.19.2 快速磷钼酸铵滴定法	110	2.30.1 吸附水 (H_2O)	142
2.19.3 磷钼钒酸光度法	110	2.30.2 化合水 (H_2O)	142
2.19.4 钼盐-钼蓝光度法	111	2.31 烧失量的测定	142
2.20 砷的测定	112	3 矿石中稀有稀散元素化学分析	144
2.20.1 卑磷酸盐滴定法	112	3.1 锂、铷和铯的测定	144
2.20.2 砷钼蓝光度法	113	3.1.1 火焰光度法测定锂	144
2.20.3 DDTC-Ag光度法	114	3.1.2 原子吸收光谱法测定锂	144
2.21 二氧化硅的测定	115	3.1.3 火焰光度法测定铷、铯	145
2.21.1 重量法	115	3.2 铍的测定	146
2.21.2 氟硅酸钾滴定法	117	3.2.1 磷酸盐重量法	146
2.21.3 硅钼蓝光度法	118	3.2.2 铍试剂Ⅱ光度法	146
2.22 三氧化二铝的测定	119	3.2.3 铬天青S光度法	147
2.22.1 EDTA滴定法	119	3.3 锆(钪)的测定	148
2.22.2 铬天青S光度法	121	3.3.1 苦杏仁酸重量法	148
2.22.3 铬天青S胶束增溶光度法	122	3.3.2 EDTA滴定法	148
2.23 氧化钙及氧化镁的测定	123	3.3.3 二甲酚橙光度法	149
2.23.1 EDTA滴定法	123	3.3.4 偶氮胂Ⅲ光度法	150
2.23.2 二甲苯胺蓝Ⅱ光度法	125	3.4 铀的测定	151
2.23.3 原子吸收光谱法	127	3.4.1 钒酸铵滴定法	151
2.24 钡的测定	128	3.4.2 5-Br-PADAP光度法	152
2.24.1 硫酸钡重量法	128	3.4.3 偶氮胂Ⅲ光度法	153
2.24.2 铬酸钡滴定法	129	3.4.4 示波极谱法	154
2.25 氧化钾和氧化钠的测定	130	3.5 钍的测定	154
2.25.1 原子吸收光谱法	130	3.5.1 苯甲酸钍重量法	154
2.25.2 火焰光度法	132	3.5.2 EDTA滴定法	155
2.26 硫的测定	132	3.5.3 偶氮胂Ⅲ光度法	156
2.26.1 硫酸钡重量法	132	3.6 铟、钽的测定	158
2.26.2 燃烧-中和法	133	3.6.1 纸色层分离测定铟、钽	158
2.26.3 燃烧-碘量法	135	3.6.2 硅胶富集PAR、丁基罗丹	
2.26.4 高频感应炉燃烧红外吸 收法	136		

N · 目 录 ·

明 B 光度法测定铌、钽	159	4.2 试金合粒中金、银的测定	183
3.6.3 氯代磺酚 S 光度法测定铌	160	4.2.1 重量法测定金、银	183
3.7 稀土总量的测定	160	4.3 试金合粒中金、铂、钯的测定	184
3.7.1 草酸盐重量法 (稀土、钍总量)	160	4.3.1 光度法测定金、铂、钯	184
3.7.2 硫酸亚铁铵滴定法	161	4.4 矿石中金的测定	186
3.7.3 EDTA 滴定法	162	4.4.1 铅试金富集原子吸收光谱法	186
3.7.4 偶氮胂 III 光度法	164	4.4.2 活性炭富集碘量法	186
3.8 铈的测定	165	4.4.3 活性炭富集原子吸收光谱法	188
3.8.1 罗丹明 B 光度法	165	4.4.4 活性炭富集硫代米蚰酮光度法	189
3.8.2 铈、钪连续测定	167	4.4.5 活性炭富集催化光度法	190
3.9 钪的测定	168	4.4.6 泡沫塑料富集原子吸收光谱法	191
3.9.1 结晶紫光度法	168	4.4.7 螯合树脂富集原子吸收光谱法	192
3.9.2 丁基罗丹明 B 光度法	169	4.4.8 甲基异丁基甲酮萃取原子吸收光谱法	192
3.9.3 盐酸羟胺液示波极谱法	169	4.4.9 二苯硫脲-乙酸丁酯萃取无火焰原子吸收光谱法	193
3.9.4 原子吸收光谱法	169	4.4.10 巯基树脂富集高阶导数卷积溶出伏安法	193
3.10 锆的测定	170	4.5 矿石中银的测定	194
3.10.1 苯基荧光酮光度法	170	4.5.1 铅试金富集硫氰酸钾滴定法	194
3.10.2 示波极谱法	170	4.5.2 催化光度法	194
3.11 铈的测定	171	4.5.3 双硫脲-苯萃取光度法	195
3.11.1 结晶紫光度法	171	4.5.4 原子吸收光谱法	196
3.11.2 示波极谱法	172	4.5.5 双硫脲-甲基异丁基甲酮萃取原子吸收光谱法	196
3.11.3 原子吸收光谱法	172	4.5.6 石墨炉原子吸收光谱法	197
3.12 铈的测定	173	4.6 矿石中铂、钯的测定	197
3.12.1 3, 3'-二氨基联苯胺光度法	173	4.6.1 DDO 光度法测定氨浸液中钯	197
3.12.2 亚硫酸钠-碳酸钾底液示波极谱法	174	4.6.2 DDO 光度法测定酸浸液中铂、钯	198
3.12.3 亚硫酸钠-氨性底液示波极谱法	174	4.6.3 EDTA 滴定法测定铂	198
3.13 铈的测定	175	4.6.4 Zeph 萃取富集-石墨炉原子吸收光谱法连续测定矿石中微量金、铂、钯	199
3.13.1 二安替比林丙基甲烷光度法	175		
3.13.2 硫酸-氯化钠底液极谱法	176		
3.13.3 亚硫酸钠-碳酸钾底液示波极谱法	177		
3.14 铈的测定	177		
3.14.1 硫氰酸盐光度法	177		
3.14.2 示波极谱法	178		
4 矿石中贵金属化学分析	180		
4.1 矿石中贵金属的火试金法富集	180		

4.6.5 半微分阳极溶出伏安法同时 测定金、钯	200	5.3.3 EDTA滴定法测定铁	223
4.6.6 催化极谱法测定铂	201	5.3.4 原子吸收光谱法测定铅	223
4.7 矿石中铈、铈的测定	202	5.3.5 原子吸收光谱法测定铜	223
4.7.1 硫脲富集-催化极谱法 测定铈	202	5.3.6 溴酸钾滴定法测定砷	223
4.7.2 硫脲富集-催化光度法 测定铈	203	5.3.7 原子吸收光谱法测定镉	223
4.8 矿石中铈、钒的测定	204	5.3.8 离子选择电极法测定氟	223
4.8.1 催化光度法测定铈、钒	204	5.3.9 苯基荧光酮-CTAB光度法 测定锡	223
4.8.2 硫脲光度法测定铈、钒	206	5.3.10 孔雀绿光度法测定铋	224
5 有色金属精矿化学分析	208	5.3.11 原子吸收光谱法测定银	224
5.1 铜精矿	208	5.3.12 钼蓝光度法测定二氧化硅	224
5.1.1 碘量法测定铜	208	5.4 锡精矿	225
5.1.2 EDTA滴定法测定铅	208	5.4.1 重量法测定水分	225
5.1.3 原子吸收光谱法测定铅	208	5.4.2 铍载-过氧化钠熔融-碘量法 测定锡	225
5.1.4 EDTA滴定法测定锌	209	5.4.3 锌粉-硼砂-硼酸熔样碘量法 测定锡	226
5.1.5 原子吸收光谱法测定锌	209	5.4.4 重铬酸钾滴定法测定铁	227
5.1.6 原子吸收光谱法测定镉	210	5.4.5 双环己酮乙二酐二胺光度法 测定铜	227
5.1.7 原子吸收光谱法测定 氧化镁	210	5.4.6 EDTA 滴定法测定铅	228
5.1.8 干湿试金法测定金、银	211	5.4.7 极谱法测定铅	228
5.1.9 燃烧-中和法测定硫	212	5.4.8 卑磷酸盐-碘量法测定砷	229
5.1.10 硫酸钡重量法测定硫	214	5.4.9 DDTC-Ag 光度法测定砷	230
5.1.11 溴酸钾滴定法测定砷	214	5.4.10 孔雀绿光度法测定铋	230
5.1.12 DDTC-Ag光度法测定砷	215	5.4.11 二巯代二安替比林甲烷光度法 测定铋	230
5.1.13 氟离子选择电极法测定氟	215	5.4.12 极谱法测定铋	231
5.2 铅精矿	216	5.4.13 硫氰酸盐光度法测定三氧 化钨	231
5.2.1 EDTA滴定法测定铅	216	5.4.14 燃烧-碘量法测定硫	232
5.2.2 EDTA滴定法测定铋	217	5.4.15 硅钼蓝光度法测定二氧 化硅	233
5.2.3 原子吸收光谱法测定铜	217	5.4.16 铬天青 S 光度法测定三氧化二铝	233
5.2.4 砷铋钼蓝光度法测定砷	217	5.4.17 EDTA滴定法测定氧化钙	234
5.2.5 原子吸收光谱法测定 氧化镁	218	5.4.18 二甲苯胺蓝 II 光度法测定氧化镁	235
5.2.6 铬天青 S 光度法测定三氧 化二铝	219	5.5 铋精矿	236
5.2.7 二巯代二安替比林甲烷光 度 法测定铋	219	5.5.1 EDTA滴定法测定铋	236
5.2.8 极谱法测定铋	220	5.5.2 硫氰酸盐光度法测定铋	237
5.2.9 火试金法测定金、银	220	5.5.3 碘量法测定砷	237
5.3 铋精矿	222	5.5.4 硅钼蓝光度法测定二氧	
5.3.1 EDTA滴定法测定铋	222		
5.3.2 燃烧-中和法测定硫	222		

VI · 目 录 ·

化硅·····	238	测定铈·····	252
5.5.5 硫酸钡重量法测定硫·····	238	5.8 钼精矿·····	253
5.5.6 EDTA滴定法测定铁·····	239	5.8.1 钼酸钡重量法测定钼·····	253
5.5.7 EDTA滴定法测定铅·····	239	5.8.2 重量法测定二氧化硅·····	254
5.5.8 原子吸收光谱法测定银·····	240	5.8.3 高锰酸钾滴定法测定氧 化钙·····	254
5.5.9 原子吸收光谱法测定 铅、铜·····	240	5.8.4 极谱法测定铅·····	254
5.5.10 铬天青S光度法测定三氧化 二铝·····	240	5.8.5 极谱法测定铜·····	255
5.5.11 碘量法测定铜·····	240	5.8.6 磷钼钒酸光度法测定磷·····	255
5.5.12 硫氰酸盐光度法测定钼·····	240	5.8.7 碘量法测定砷·····	256
5.6 镍精矿·····	241	5.8.8 萃取光度法测定锡·····	256
5.6.1 丁二酮肟重量法测定镍·····	241	5.8.9 重量法测定水分·····	256
5.6.2 EDTA滴定法测定镍·····	241	6 有色金属化学分析·····	257
5.6.3 磺基水杨酸光度法测定铁·····	241	6.1 镍·····	257
5.6.4 亚硝基R盐光度法测定钴·····	242	6.1.1 原子吸收光谱法测定钴、铜、锰、 镉、锌和铅·····	257
5.6.5 碘量法测定铜·····	242	6.1.2 原子吸收光谱法测定镁·····	258
5.6.6 硫酸钡重量法测定硫·····	242	6.1.3 电热原子吸收光谱法测定砷、铋、 锡和铅·····	258
5.7 钨精矿·····	242	6.1.4 磺基水杨酸光度法测定铁·····	260
5.7.1 钨酸铵灼烧重量法测定三氧 化钨·····	242	6.1.5 铬天青S-OP-TPB光度法 测定铝·····	260
5.7.2 磷酸铈滴定法测定锡·····	242	6.1.6 钼蓝光度法测定磷·····	261
5.7.3 水杨基荧光酮-氯化十四烷基吡啶光 度法测定锡·····	243	6.1.7 钼蓝光度法测定硅·····	262
5.7.4 钼黄光度法测定磷·····	244	6.1.8 蒸馏-示波极谱法测定硫·····	263
5.7.5 硫酸钡重量法测定硫·····	245	6.1.9 高频感应炉燃烧红外吸收法 测定硫·····	265
5.7.6 EDTA滴定法测定钙·····	246	6.1.10 高频感应炉燃烧红外吸收法 测定碳·····	266
5.7.7 原子吸收光谱法测定钙·····	246	6.2 钴·····	266
5.7.8 重量法测定湿存水·····	247	6.2.1 原子吸收光谱法测定 铜、锰·····	266
5.7.9 氯代磺酞S光度法测定铋、丁基罗 丹明B萃取光度法测定钼·····	247	6.2.2 原子吸收光谱法测定镁·····	266
5.7.10 硫氰酸盐光度法测定钼·····	248	6.2.3 原子吸收光谱法测定镍·····	266
5.7.11 原子吸收光谱法测定铜·····	249	6.2.4 原子吸收光谱法测定镉·····	267
5.7.12 盐酸-氯化钠底液极谱法 测定铅·····	249	6.2.5 原子吸收光谱法测定铅·····	267
5.7.13 氨水-氯化铵底液极谱法 测定锌·····	250	6.2.6 原子吸收光谱法测定锌·····	267
5.7.14 钼蓝光度法测定二氧化硅·····	250	6.2.7 电热原子吸收光谱法测定砷、铋、 锡和铅·····	267
5.7.15 DDTC-Ag光度法测定砷·····	251	6.2.8 磺基水杨酸光度法测定铁·····	267
5.7.16 原子吸收光谱法测定锰·····	251	6.2.9 铬天青S-OP-TPB光度法测 定铝·····	267
5.7.17 半二甲酚橙光度法测定铋·····	251	6.2.10 钼蓝光度法测定磷·····	267
5.7.18 磺基水杨酸光度法测定铁·····	252		
5.7.19 5-Er-PADAP光度法			

6.2.11 钼蓝光度法测定硅·····	267	6.5.6 苯基荧光酮-CTAB光度法 测定锡·····	284
6.2.12 钼蓝光度法测定砷·····	267	6.6 锡·····	285
6.2.13 蒸馏-示波极谱法测定硫·····	268	6.6.1 新铜试剂光度法测定铜·····	285
6.2.14 高频感应炉燃烧红外吸收法 测定硫·····	268	6.6.2 邻菲罗啉光度法测定铁·····	285
6.2.15 高频感应炉燃烧红外吸收法 测定碳·····	268	6.6.3 碘化钾光度法测定铋·····	285
6.3 铜·····	268	6.6.4 极谱法测定铅·····	286
6.3.1 电解重量法测定铜·····	268	6.6.5 孔雀绿光度法测定铋·····	286
6.3.2 钼蓝光度法测定磷·····	269	6.6.6 亚铁邻菲罗啉间接光度法 测定砷·····	287
6.3.3 原子吸收光谱法测定铅·····	270	6.6.7 铬天青 S 光度法测定铝·····	288
6.3.4 燃烧-碘量法测定硫·····	270	6.6.8 PAN光度法测定锌·····	288
6.3.5 丁二酮肟光度法测定镍·····	271	6.6.9 还原蒸馏示波极谱法 测定硫·····	289
6.3.6 碘化钾光度法测定铋·····	272	6.6.10 原子吸收光谱法测定铅、 铜、锌·····	290
6.3.7 DDTC-Ag光度法 测定砷·····	273	6.7 镉·····	291
6.3.8 脉冲加热-电量法测定氧·····	275	6.7.1 原子吸收光谱法测定铅·····	291
6.3.9 邻菲罗啉光度法测定铁·····	275	6.7.2 铜试剂铅光度法测定铜·····	291
6.3.10 苯基荧光酮-OP光度法 测定锡·····	276	6.7.3 原子吸收光谱法测定锌·····	291
6.3.11 原子吸收光谱法测定锌·····	277	6.7.4 邻菲罗啉光度法测定铁·····	291
6.3.12 罗丹明 B 光度法测定铋·····	277	6.7.5 砷钼蓝光度法测定砷·····	292
6.4 铅·····	278	6.7.6 孔雀绿光度法测定铋·····	292
6.4.1 双乙醛草酰二脲光度法 测定铜·····	278	6.7.7 苯基荧光酮-CTAB光度法 测定锡·····	293
6.4.2 新铜试剂-甲基橙萃取光度法 测定银·····	278	6.7.8 结晶紫光度法测定铈·····	293
6.4.3 碘化钾-马钱子碱光度法 测定铋·····	279	6.7.9 原子吸收光谱法测定银·····	294
6.4.4 DDTC-Ag光度法测定砷·····	279	6.7.10 丁二酮肟光度法测定镍·····	294
6.4.5 孔雀绿光度法测定铋·····	280	6.8 铋·····	295
6.4.6 邻苯二酚紫-CTAB光度法 测定锡·····	280	6.8.1 钼蓝光度法测定砷·····	295
6.4.7 原子吸收光谱法测定锌·····	281	6.8.2 邻菲罗啉光度法测定铁·····	295
6.4.8 邻菲罗啉光度法测定铁·····	281	6.8.3 双硫脲光度法测定铅·····	296
6.4.9 结晶紫光度法测定铈·····	282	6.8.4 新铜试剂光度法测定铜·····	297
6.5 锌·····	282	6.8.5 原子吸收光谱法测定铅、 铁、铜·····	298
6.5.1 铜试剂铅光度法测定铜·····	282	6.8.6 燃烧-碘量法测定硫·····	298
6.5.2 磺基水杨酸光度法测定铁·····	283	6.8.7 3,3, 二氨基联苯胺光度法 测定硒·····	299
6.5.3 砷钼蓝光度法测定砷·····	283	6.8.8 苯基荧光酮光度法测定铋·····	300
6.5.4 原子吸收光谱法测定 铅、镉·····	284	6.8.9 碘化钾马钱子碱光度法 测定铋·····	301
6.5.5 原子吸收光谱法测定铋·····	284	6.8.10 双硫脲光度法测定镉·····	301
		6.8.11 5-Cl-PADAB 光度法	

VI · 目 录 ·

测定钴·····	302	7.1.9 银中微量杂质元素的测定·····	323
6.8.12 丁二肟光度法测定镍·····	303	7.1.10 三氧化钨中杂质元素 的测定·····	323
6.9 钕·····	304	7.1.11 三氧化钨中杂质元素 的测定·····	323
6.9.1 双乙醛草酰二肟光度法 测定铜·····	304	7.2 矿石光谱定量分析法·····	325
6.9.2 原子吸收光谱法测定铅·····	304	7.2.1 普通电极电弧法·····	325
6.9.3 原子吸收光谱法测定锌·····	305	7.2.2 柱心电极电弧法·····	326
6.9.4 邻菲罗啉光度法测定铁·····	306	7.2.3 水平电极电弧法·····	327
6.9.5 DDTC-Ag 光度法测定砷·····	306	7.2.4 室电极电弧法·····	327
6.9.6 孔雀绿光度法测定铋·····	307	7.2.5 化学光谱法·····	327
6.9.7 示波极谱法测定砷·····	307	7.3 ICP光谱法·····	331
6.9.8 原子吸收光谱法测定银·····	308	7.3.1 精矿中杂质元素的测定·····	331
6.9.9 蒸馏-硫氰酸汞光度法 测定氯·····	309	7.3.2 矿石及地质样品中的多元 素测定·····	335
6.10 金·····	309	7.4 光谱定性分析法·····	335
6.10.1 火试金法测定金·····	309	7.4.1 释谱·····	335
6.10.2 原子吸收光谱法测定铜、 铅、铋和铊·····	310	7.4.2 光谱定性分析的操作步骤·····	336
6.10.3 原子吸收光谱法测定铁·····	311	7.4.3 光谱定性分析标准的配制·····	336
6.10.4 原子吸收光谱法测定银·····	311	7.4.4 元素常用的定性谱线波 长表·····	336
6.11 银·····	312	7.5 X射线荧光光谱法·····	343
6.11.1 氯化钠沉淀-原子吸收补正 法测定银·····	312	7.5.1 冶炼中间产品中微量铂、 钯、金的测定·····	343
6.11.2 原子吸收光谱法测定铁、 铅和铋·····	313	7.5.2 矿石中稀土元素和钍 的测定·····	344
6.11.3 原子吸收光谱法测定 铜和金·····	313	7.5.3 溶液法测定铅锌矿中铅、 锌、铁、铜·····	345
6.11.4 5-Br-PADAP 光度法测 定铋·····	314	7.5.4 水系沉积物中25种主元素和 微量元素的测定·····	346
6.11.5 燃烧-电导法测定碳·····	314	附录·····	349
6.11.6 燃烧-碘量法测定硫·····	315	1 水的净化及几种试剂的提纯·····	349
7 光谱分析·····	316	2 一些特殊实验用品的制备·····	350
7.1 有色金属光谱定量分析 法·····	316	3 铂器皿使用规则·····	351
7.1.1 金属镍中杂质元素的测定·····	316	4 玻璃器皿的洗涤·····	352
7.1.2 金属钴中杂质元素的测定·····	316	5 玻璃量器的允许误差及校正·····	352
7.1.3 金属铜中杂质元素的测定·····	318	6 常用溶剂性质、用量及应用范围 ·····	354
7.1.4 金属铅中杂质元素的测定·····	318	7 物体高温的估测·····	355
7.1.5 金属锌中杂质元素的测定·····	319	8 常用酸、氨水的密度和浓度·····	355
7.1.6 金属锡中杂质元素的测定·····	320	9 常用有机溶剂的物理常数·····	356
7.1.7 金属铋中杂质元素的测定·····	321		
7.1.8 金中微量杂质元素的测定·····	321		

10	金属氢氧化物沉淀pH值	356	lgK值	371
11	pH标准溶液	357	20	光度分析测定波长的选择 范围
12	酸碱指示剂	357		372
13	混合酸碱指示剂	363	21	原子吸收光谱测定中常用抑 制和消除干扰的试剂
14	氧化-还原指示剂	364		372
15	常用氧化还原剂的电位 序列	365	22	火焰原子吸收光谱分析常 用谱线
16	阳离子的掩蔽剂	366		373
17	国产常用离子交换树脂主 要性能	369	23	火焰原子吸收光谱仪性能 的判断和要求
18	巯基棉分离富集某些金属 离子的条件	370	24	标准筛目
19	常见氨基酸络合剂络合物的		25	有色金属产品品号规定
			26	有色金属精矿等级规定
				381

1 主要分析手段的基本原理 与基础知识

1.1 重量法和滴定法

1.1.1 重量法

重量法是根据反应生成物的质量计算样品中待测组分含量的一种经典的分析方法。

重量法的核心问题是将样品中的待测组分与其他共存成分分离。分离出来的可以是待测成分本身，也可以是含有待测成分的具有确定组成的化合物。重量法中主要的分离方法是沉淀法和挥发法。

1.1.1.1 沉淀法

沉淀法是使待测成分与一种试剂（通常称作沉淀剂）形成难溶化合物，经过滤并洗涤，使沉淀与其他共存成分分离。沉淀可以在适当的温度下烘干或灼烧成具有确定组成的化合物，然后称量，计算待测组分的含量。

有的沉淀在烘干或灼烧时不发生变化，其沉淀形式与称量形式完全一致。例如，钼精矿中钼的钼酸铅重量法，是在乙酸-乙酸铵介质中（ $\text{pH}5\sim7$ ）使钼与乙酸铅反应，生成难溶钼酸铅晶形沉淀，经过滤、洗涤后，在 $550\sim600^\circ\text{C}$ 灼烧，以钼酸铅的形式称量，计算钼的含量。

有的沉淀在灼烧时，发生化学变化，沉淀形式与称取质量形式不一致。例如，钨精矿中钨的8-羟基喹啉重量法，是在 $\text{pH}4.5\sim5.5$ 的条件下，以8-羟基喹啉为沉淀剂，单宁、甲基紫为辅助沉淀剂沉淀钨，在 800°C 灼烧，以三氧化钨的形式称量。

重量分析对沉淀的要求是：

（1）沉淀应定量地完全进行。沉淀的溶解度必须很小，不然因沉淀的溶解度大而影响分析结果的准确度。通常在分析过程中沉淀溶解量不应大于 0.0001g ，即在称量误差之内。有的沉淀重量法需将溶解在溶液中的待测成分进行比色（或其他方法）

测定，加以补正。如钨的重量法常要做这项补正。

（2）沉淀反应的选择性要高，沉淀应尽可能纯净，避免其他杂质玷污，并易于过滤和洗涤。

1.1.1.2 挥发法

挥发法是用加热或其他方法使试样中待测成分成为挥发性物质逸出，然后根据样品质量的减少，计算待测成分的含量。或者，当待测组分逸出时，选择适当吸收剂将它吸收，然后根据吸收剂质量的增加，计算待测成分的含量。典型的例子是试样中的吸湿水或化合水的测定，把已知质量的试样在一定温度下烘干，使水分逸出至质量不变，然后根据试样减少的质量计算水分。

除上述的分离方法外，目前在矿石、冶金分析中还有金、银分析的火试金（分离）重量法，铜分析的电解（分离）重量法。

每一种重量分析法的测定都必须满足下列的基本要求：

（1）分离过程必须是足够完善的，即遗留在共存成分中的待测成分和在待测成分（或化合物）中夹带的共存成分都应是微不足道的。

（2）最后形成的可称量物质必须有确定的化学组成且是稳定的。

1.1.2 滴定法

1.1.2.1 概述

滴定法是以化学反应为基础的分析方法。所谓“滴定”就是将已知浓度的标准溶液（滴定剂）从滴定管中仔细地滴到含待测物质的溶液中，直到滴入的滴定剂与溶液中待测物质按化学计量正好定量反应完全为止。根据消耗标准溶液的体积，按化学反应的计量关系，计算溶液中待测物质的含量。

滴定所加标准溶液与待测物质正好按化学计量关系定量反应完全时的这一点称为理论终点。实际滴定中，人们通常使用指示剂来指示滴定终点。由

2 · 主要分析手段的基本原理与基础知识 ·

于指示剂不一定恰好在理论终点变色,同时指示剂变色与人们观察这种变色的能力之间不尽一致,所以滴定终点与理论终点不一定完全吻合,其差别称为终点误差。

滴定分析的化学反应应满足下列条件:

(1) 应按一定的化学式进行,不发生副反应。

(2) 必须定量地进行完全(通常要求达到99%以上)。

(3) 反应的速度要快,最好在瞬间完成。对反应缓慢的可通过加热溶液,加入催化剂等方法加速反应。

(4) 必须有简便、可靠地确定理论终点或滴定终点的方法。

滴定法可分为酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法四类。

根据我国法定计量单位的有关规定,滴定分析采用“物质的量浓度”和“等物质的量规则”来计算。

“等物质的量规则”可以表述为:在化学反应中,消耗的两种反应物的物质的量相等。即

$$n_B = n_T \quad (1-1)$$

或
$$c_B V_B = c_T V_T$$

或
$$\frac{m_B}{M_B} = c_T V_T$$

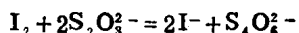
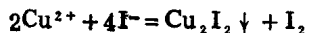
式中 n_B, n_T ——待测物质和滴定剂的物质的量;

c_B, V_B ——待测物质的物质的量浓度和体积, $c_B V_B = n_B$;

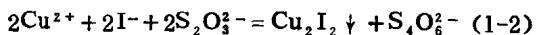
c_T, V_T ——标准溶液(滴定剂)的物质的量浓度和体积, $c_T V_T = n_T$;

m_B, M_B ——待测物质的质量和摩尔质量, $m_B / M_B = n_B$ 。

例如:铜的碘量法测定,在 pH3.5~4 的缓冲介质中, Cu^{2+} 与碘化钾反应析出碘,然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定。其反应式如下:



两式相加并简化后得:



由此可见, Cu^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的计量关系为 $2\text{Cu}^{2+} \equiv 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 按等物质的量规则,终点时则有

$$c(2\text{Cu}^{2+})V(2\text{Cu}^{2+}) = c(2\text{S}_2\text{O}_3^{2-})V(2\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

由于浓度是含有物质的量的一个导出量,因此说到浓度时,必须指明“基本单元”(放在圆括号

中),上式中 2Cu^{2+} 和 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 分别为待测物质和标准溶液的基本单元。

1.1.2.2 标准溶液

A 标准溶液的配制

标准溶液(滴定剂)是滴定分析中必须使用的,并根据标准溶液的物质的量浓度(或质量浓度)和滴定中消耗的体积来计算待测物质的含量。因此标准溶液的浓度是否准确是影响滴定分析结果准确度的主要因素之一。配制标准溶液通常有两种方法:

(1) 直接法。准确称取一定量的物质,溶解后定量地转移到容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。根据称取物质的质量和容量瓶的体积计算出该标准溶液的准确浓度。这种标准溶液的物质应具备下列条件:

1) 很高的纯度。通常杂质含量应小于0.01%,主品位大于99.99%; 2) 物质的组成应与化学式完全符合。3) 稳定; 4) 摩尔质量较大。符合这些条件的物质,称作基准物质或基准试剂。

(2) 间接法。大多数用于配制标准溶液的物质不能满足上述条件。例如,络合滴定用的 EDTA (乙二胺四乙酸二钠)、氧化还原滴定用的硫代硫酸钠等不易提纯,酸碱滴定用的氢氧化钠易吸水和二氧化碳。配制这类标准溶液就要用间接法。

称取一定质量的物质配成接近所需浓度的溶液,然后用基准物质的溶液来确定它的准确浓度。这种操作手续叫作“标定”。滴定分析中常用的基准物质有:纯金属铜、铅、锌、铁,重铬酸钾、三氧化二砷、邻苯二甲酸氢钾等。

B 标准溶液浓度的计算和表示方法

滴定分析中的标准溶液的浓度计算是根据等物质的量规则导出的。

直接法配制标准溶液的计算式:

$$c_T = \frac{n_T}{V_T} = \frac{m_T / M_T}{V_T} \quad (1-3)$$

式中 c_T ——标准溶液浓度;

m_T, M_T ——配制标准溶液所取基准物质的质量和摩尔质量。

例如:配制 1L $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.02000\text{mol/L}$ 的标准溶液,应取基准重铬酸钾多少克?

$$\begin{aligned} m_T &= c_T V_T M_T \\ &= c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) V M \\ &\quad \cdot (1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \\ &= 0.02000 \times 1 \end{aligned}$$