

有色金属与稀有金属技术分析 (十一)

矿石和金属的 极谱分析和光谱分析

冶金工业部有色金属研究院

2
381

冶金工业出版社

75
3381
有色金屬與稀有金屬技術分析 (十一)

礦石和金屬的 極譜分析和光譜分析

冶金工業部有色金屬研究院

(內部資料 注意保存)

冶金工業出版社

有色金屬与稀有金屬技术分析 (十一)

矿石和金屬的極譜分析和光譜分析

冶金工业部有色金屬研究院

編輯: 徐敏时 設計: 魯芝芳、章煦菴 校對: 趙崑力

1959年4月第一版

1959年4月北京第一次印刷 1,500册

850×1168·1/32·110,000字·印 張 4 ²⁸/₃₂ ·定 价: 0.65 元

北京五三五工厂印刷 冶金工业出版社發行 統一書号 15062·1220

冶金工业出版社出版 (地址: 北京市灯市口甲 45 号)

北京市書刊出版业營業許可証出字第 093 号

有色金屬與稀有金屬技術分析一書共分十一冊出版。

第十一冊中講述礦石和金屬的極譜分析和光譜分析。

極譜分析部分講到鉛鋅錫等金屬中的雜質分析和礦石中某些元素的分析。

光譜分析部分講到礦石的光譜定量分析、半定量分析和金屬中雜質的光譜定量分析。

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

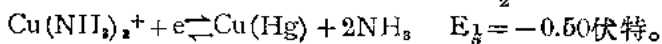
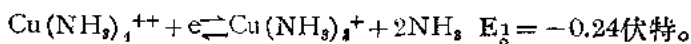
§ 5. 銅的光譜定量分析.....	108
(一) 概述.....	108
(二) 方法敘述.....	109
(三) 所得結果的分析.....	113
(四) 附註.....	114
IV. 金屬鉛中雜質的光譜定量分析.....	118
§ 1. 緒言.....	118
§ 2. 工作條件.....	118
§ 3. 結論.....	121
§ 4. 附錄.....	121
V. 鋅錠中微量雜質元素的光譜定量分析.....	123
§ 1. 緒言.....	123
§ 2. 標準試樣的配制.....	123
§ 3. 分析.....	125
(一) 選擇條件.....	125
(二) 製定工作曲綫.....	130
§ 4. 結論.....	139
參考文獻.....	140
VI. 金屬錫雜質的光譜定量分析.....	141
§ 1. 試樣的選擇與處理.....	141
§ 2. 工作條件.....	142
§ 3. 所用的分析綫對和雜質測定的範圍.....	142
§ 4. 繪製工作曲綫的數據.....	143
(一) 鉛的工作曲綫數據.....	143
(二) 鎢的工作曲綫數據.....	143
(三) 鉍的工作曲綫數據.....	145
(四) 銅的工作曲綫數據.....	146
(五) 砷的工作曲綫數據.....	147
(六) 鐵的工作曲綫數據.....	148
§ 5. 錫中銅的光譜定量分析.....	149

極 譜 分 析

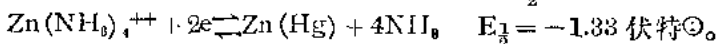
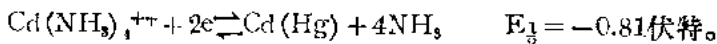
§ 1. 礦石中銅、鎘、鋅的極譜分析

方法要點:

在氨——氯化銨介質中，銅的絡合物在滴汞電極上分兩步還原，其半波電位及過程如下：



鎘鋅的絡合物情況如下：



試料以酸分解，用氨中和後，適當地調整至 1 N 氨及氯化銨的碱性，以亞硫酸鈉除氧及動物膠。抑制極大，極譜照圖，從測得的波高與標準波高比較之，計算含量②。

需用試劑:

鹽酸（比重 1.19）。

硝酸（比重 1.42）。

硫酸（比重 1.84）。

氨水（比重 0.90）。

飽和無水亞硫酸溶液（約 12.5%）。

Cu 的標準液*：1 毫升中含有 1 毫克 Cu。

Cd 的標準液*：1 毫升中含有 1 毫克 Cd。

Zn 的標準液*：1 毫升中含有 1 毫克 Zn。

1% 動物膠溶液。

分析手續:

(1) 試樣的處理:

* 標準溶液都是鹽酸溶液。

稱取 1—2 克試料放入 250—300 毫升燒杯中，蓋以表面皿，加入 15—20 毫升濃 HCl，緩緩加熱溶解 15—20 分鐘，然後加入 5 毫升濃 HNO₃，繼續加熱溶解，至剩下約 3—9 毫升的酸，加入 10 毫升 H₂SO₄ (1:1) 冒煙至乾，冷卻後加 8 毫升 H₂SO₄ (1:1) 及 30 毫升水，加熱煮沸 2—3 分鐘，冷卻後，移入 100 毫升的容量瓶中，用水洗淨燒杯，以氨水中性和至鐵剛沉澱出，並過量 10 毫升③，加入 10 毫升飽和亞硫酸鈉溶液，1 毫升 1% 動物膠溶液，以水稀釋至刻度，充分搖勻，15 分鐘後④，傾濾出一部份溶液⑤於電解池中，進行極譜攝圖。

(2) 標準的制備：

依稱樣中 Cu、Cd、Zn 的約略含量，分別將標準液按含量加入於 100 毫升的容量瓶中，加入 8 毫升 H₂SO₄ (1:1)，以水稀釋至約 30 毫升的體積，用氨水中和（用甲基橙作指示劑），過量 10 毫升，加入 10 毫升飽和亞硫酸鈉溶液，1 毫升 1% 的動物膠，稀釋至刻度，搖勻後傾出部份溶液於電解池中，照圖。

(3) 分析結果的計算⑥⑦：

$$\text{Cu (Cd, Zn) \%} = \frac{b_1 \times 100}{\frac{b_2}{a} \times W \times 1000} = \frac{a \times b_1}{b_2 \times W \times 10},$$

式中 b_1 ——試樣的波高毫米；

b_2 ——標準的波高毫米；

a ——加入標準量毫克；

W ——試樣的重量克計。

註 解

① 半波電位 ($E_{1/2}$) 均以飽和甘汞電極為標準。

② 一般銅尾礦及鉛、鋅礦中，可以用一份試樣同時測定 Cu、Cd、Zn，如係銅原礦或精砂，必須除銅後再測定 Cd 與 Zn。除銅法按照化驗測定鋅，用海波除銅法，最後用硝酸氧化再調整至 NH₃—NH₄Cl 底液，照圖。

③ 鐵的含量不超過 3.1% 時，吸附現象不顯著。在測定銅時，氮含量超過 1.7N，則大量鐵存在並不影響 Cu 的結果。

④ 亞硫酸鈉在碱性溶液中與 O₂ 的作用較緩慢，故在加入其他飽和溶

液後，須待15分鐘後再照圖。

⑤ 過濾的方法可用 $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ 塊濾紙，疊層後，直接插在電解池上過濾。

⑥ 根據標準計算結果時，樣品與標準的波高須在同樣條件下攝取，否則必須經過換算。

⑦ 如經常大批分析，可繪製成標準曲綫。

§ 2. 礦石中鉛的極譜分析

A. HCl 底 液①

方法要點：

本方法適用於鉛含量在 0.1—5% 時的測定。鉛在 1N HCl 溶液中，當外加電壓在 -0.3—-0.6 伏之間得出極譜波②，常用動物膠抑制極大時，其波形良好，波高與濃度成正比，在同樣溶液中，亦可得到錫、鎢、鉍、銅及鐵的極譜波。Pb: $E_{\frac{1}{2}} = -0.435$ V, Cd: -0.642V, Sn: -0.4V, Sb: -0.15V, As: -0.4V, Fe^{+++} , Cu^{++} 也在鉛前面產生極譜波，故應設法除去。

銅、鐵、及鉍有干擾，在 HCl 溶液中，加還原鐵粉，把它們除去： $Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$, $Cu^{++} \rightarrow Cu^0$, As^{+++} 成 AsH_3 而逸去③。

在 1:3HCl— H_2O 的底液中， $PbE_{\frac{1}{2}} = -0.46$ V。常用鐵粉還原三價鐵及銅時，可免去在低酸度下鉛被還原 ($Pb^{++} + Fe \rightarrow Fe^{++} + Pb$)。

當分解試料時，加入 NaCl 可幫助大量鉛在低酸度中溶解，所以本方法分析手續中採用了 NHCl+5% NaCl 為底液。

半波電位與鉛的接近或有重合的金屬存在，就妨碍鉛的極譜測定，如 W, Tl, Sn, As^{+++} 。Sn 的半波電位為 -0.470 伏，Pb 為 -0.46 伏，在鹽酸溶液中差不多是重合的， As^{+++} , W, Tl 三種金屬半波電位幾乎與 Pb 和 Sn 的相重合，在鹽酸溶液中用鐵粉或次磷酸鈉可將鐵還原為二價形式，W 變成低價狀態，少量 W 不妨

得鉛的測定。

如鉛含量高於 5 %，就會得到偏低的結果，可以加入氯化鈉以增強氯化鉛的溶解度。

需用試劑：

鹽酸 (1.19)，1:1，2:1。

FeCl_3 ：5 % 鹽酸酸化的溶液。

鉛鹽的標準溶液：1 毫升含 1.0 毫克 Pb。

還原鐵粉（化學純）。

動物膠 1 % 溶液。

密濾紙。

氯化鈉。

分析手續：

(1) 化學處理及電解照圖：

稱取 1 克磨細試料放入 250 毫升燒杯內，加入 25 毫升的 HCl ，加熱煮沸 10 分鐘，加入 5 克 NaCl ，再加熱 5 分鐘，取下放冷。加水稀至 50 毫升用快濾紙過濾於 100 毫升容量瓶中④用含少量 HCl 的熱溶液洗滌濾紙至沒有 Fe^{+++} 存在。放冷，加入 1 毫升 1 % 動物膠，用水稀至標線，混勻。將溶液倒出去一部份，加入鐵粉⑤ (0.5—1 克依 FeCl_3 含量而定) 經常搖動至溶液呈無色 ($\text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{++}$)，用乾的密濾紙過濾 (將前一部份濾液棄去)，部份溶液到電解器內。在適當的電流計靈敏度下在 $-0.2 \sim -0.7 \text{V}$ 範圍內進行測定鉛的極化波高。同時做空白試驗。

(2) 標準的製備：

依與被分析的溶液中鉛的估計濃度加入鉛的標準液，於 100 毫升容量瓶內，加入 FeCl_3 (相當近於試料部份) 溶液，加入 25 毫升 HCl ，下部手續與分析試料步驟相同。

(3) 分析結果的計算：

$$\text{Pb}\% = \frac{h_1 \times 100}{\frac{h_2}{a} \times W \times 1000} = \frac{a \times h_1}{h_2 \times W \times 10}$$

式中 h_1 ——試料的波高毫米；

h_2 ——標準的波高毫米；

a ——加入標準量毫克；

W ——取樣重量。

註 解

① 鹽酸底液中擴散電流波高於醋酸銨底液的波高。

② 半波電位 ($E_{1/2}$) 均對飽和甘汞電極而言。

③ 本方法當銅含量高時，鉛的定量範圍減低，適用於鉛含量較高，銅、鐵量較低的試料。

④ 為了避免硫化銅或硫化鐵進入，將分解試料後的溶液過濾，否則在用鐵粉還原時可能生成 H_2S 妨礙下一步分析的進行。同時過濾時應注意勿使鐵粉穿過濾紙，以免發生氫氣使鉛的半波電位前後變動很大。

⑤ 在用 $HCl(1:3)$ 作為極譜測定底液時， Pb 的半波電位是 $-0.46V$ ，在溶液中有少量部份的鐵氧化為三價及原有三價鐵妨礙鉛的極譜測定，應預先還原為兩價狀態，用還原鐵或次磷酸鈉來還原。

大部份的銅也被還原鐵粉還原。少量銅和鐵不妨礙鉛的極譜測定。銅、鐵的半波電位是 $-0.03V$ 。

B. 醋 酸 底 液

方法要點：

以 HCl 和 HNO_3 分解試料，加 H_2SO_4 冒煙，用 NH_4Ac 溶液抽取 $PbSO_4$ ① 中鉛使成為醋酸鉛，在 $3\% HAc$ 和 $12.5\% NH_4Ac$ 中測定，在 $-0.3 \sim -0.7V$ 範圍進行極譜測定。

需用試劑：

硫酸。

鹽酸。

硝酸。

醋酸。

醋酸銨溶液， $25\% NH_4Ac - 6\% HAc$ 。

無水酒精。

動物膠；1%的溶液。

密濾紙。

氮氣或氬氣。

醋酸鉛標準液：1毫升 = 1毫克Pb。

分析手續：

(1) 試料的處理及電解照圖：

稱1克試料放入250毫升燒杯中，加入10~15毫升HCl和5~6毫升HNO₃，加熱使試料分解後，加入10毫升H₂SO₄煮沸數分鐘，取下表面皿，用少量水洗淨，蒸發到析出濃厚的SO₃白煙，再繼續3分鐘，低含量者稍放冷，用含1% H₂SO₄的水吹洗杯壁①，再加熱至析出SO₃濃煙，繼續加熱約3分鐘，停止加熱，稍冷，加入6毫升H₂SO₄ (1:1) 和40~60毫升水，加熱煮沸，使可溶性硫酸鹽全部溶解，加入5毫升，無水酒精，最好放冷過夜，用密濾紙過濾，以含1% H₂SO₄的水洗滌燒杯3次，濾紙5次，然後用冷水洗滌2次②。

將沉澱用少量水洗入原燒杯中，加入30—40毫升醋酸，醋酸銨混合液（25% 醋酸銨—6% 醋酸），加熱近沸，抽取約10分鐘，趁熱將燒杯中抽取液及殘渣一起沖入100毫升的容量瓶中，再將原濾紙放入原燒杯中，加入10~20毫升醋酸銨混合液，繼如前法提取，將提取液移入容量瓶中，用熱水洗杯子數次（提取劑總量約50毫升③），冷卻，加1毫升1%動物膠，用水稀釋至標線，混勻，用乾濾紙過濾部份溶液於電解池中，通氮氣5分鐘，在適當靈敏度和外加電壓的範圍—0.3—0.9V之下，進行極化測定，同時做空白試驗。

(2) 標準的制備：

在100毫升容量瓶中分別加入與試料含量相近的醋酸鉛標準液，加入50毫升醋酸銨混合液，加1毫升動物膠，加水稀釋至標線，充分混勻，與試料同條件下進行極化測定。

(3) 分析結果的計算：

與前鹽酸基底液中Pb計算相同。

註 解

① 含鉛量少的試樣在分解的最後一步，不可有硝酸存在，以免溶解低量鉛，應重複幾次洗杯壁冒煙。

② 試樣中含鉛在0.5毫克以下時硫酸鉛沉澱不完全，結果不穩定。

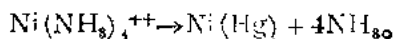
③ 加50毫升提取劑於100毫升，容量瓶中，恰是醋酸銨12.5%醋酸3%。

§ 3. 礦石中鎳的極譜分析

A. 硫酸銨及氫氧化銨底液

方法要點：

分析方法是以前三酸分解礦樣，酸度在0.7N，通 H_2S 或在1N硫酸溶液中加0.5—1克還原鐵粉除銅，以過氧化氫氧化二價鐵至三價鐵。在0.5M硫酸銨—1.5M氫氧化銨溶液中①加亞硫酸鈉除氧，動物膠或瓊膠為極大抑製劑，鎳的半波電位—1.12V



需用試劑：

硝酸（比重1.40）。

鹽酸（比重1.19）。

硫酸（比重1.84）。

動物膠1%溶液。

氨水（比重0.91,25%）。

無水亞硫酸鈉。

氟化銨（或氟化鈉）。

鎳標準液：1毫升溶液中含1毫克鎳。稱1克屑狀金屬鎳，放入250毫升錐形瓶中，加入20—25毫升(1:1)的硝酸溶液②，加熱，蒸發至少數殘餘物，用5毫升HCl再蒸發2次，在冷卻時，往1升量瓶中注入約50毫升5% HCl（按容量，溶液，用同

樣的酸加至標綫，並仔細混勻。

分析手續：

取 0.5 克礦樣放入 250 毫升燒杯中，加 1—2 克氟化銨（或氟化鈉），混合後，在攪拌下加入 15—20 毫升鹽酸（比重 1.19），在砂浴上加熱，待蒸去大部份酸後（爲防止燒杯底部結殼，應用玻棒加以攪拌），加入 5 毫升濃 HNO_3 （在分解硫化礦時可酌情多加），繼續加熱，待試料完全溶解後用水沖洗表面皿和燒杯壁，加入 (1:1) 10 毫升 H_2SO_4 ，蒸發至有濃密的 SO_3 煙冒出，冷卻，用小量水沖洗杯壁，重新蒸發至 SO_3 煙冒出，冷卻，加 50 毫升水煮沸，使可溶性硫酸鹽溶解，移入 100 毫升容量瓶中，用 15% 氨水中和並過量 10 毫升，加 10 毫升飽和無水亞硫酸鈉和 1 毫升 1% 動物膠溶液用水稀釋至標綫，搖勻後，濾至電解池內，在 -0.7—-1.1V 處進行極化測定，攝圖，用加入標準溶液法或標準曲綫直接比較法計算結果。

當有大量銅存在時，於硫酸分解後，調整酸度約 0.7N，體積近 80 毫升通 H_2S 10 分鐘，將硫化銅濾去（或在 1N 酸度加入 0.5—1 克還原鐵粉，將銅還原爲金屬銅（溶液接近無色），濾液中加入過氧化氫氧化低價鐵至高價，移入 100 毫升容量瓶中，依上法進行。

註 解

① 當鋅含量高時，在 0.2N 硫酸銨中或加入琼膠，可使鋅、鎳波分開。

② 鎳屑不溶於 HCl ，爲了得到這些金屬的氯化物，把它溶解在 HNO_3 中，得到的溶液用鹽酸蒸發幾次，以分解硝酸。

B. 氯化銨及氯化吡啶底液的分析方法

方法要點：

以鹽酸、硝酸分解試料，並用鹽酸趕走硝酸後，在氯化銨及氯化吡啶底液中進行極化測定。以動物膠抑制極大，通氫氣除氧，在上面的底液中，鈷的半波電位 -1.10V、鎳 -0.8V，雖有較大量的鐵及錳存在也不干擾鎳的測定，可以同時測定 Cu ，

CO, Ni。在此底液中有鋅存在時干擾 CO 的測定。

需用試劑:

硝酸 (比重 1.40)。

鹽酸 (比重 1.19)。

硫酸 (比重 1.84)。

氟化鋁或氟化鈉。

吡啶 (在 115°C 分餾)。

動物膠: 1% 溶液。

鎳標準溶液 (1 毫升合 1 毫克 Ni)。

分析手續:

① 化學處理及電解照圖:

取 0.5—1 克礦樣放入 250 毫升燒杯內, 加入 1—2 克氟化鋁 (或氟化鈉) 混合後, 在攪動下加入 15—20 毫升濃 HCl, 低溫加熱, 待蒸去大部份酸後 (為避免在杯底結殼, 用玻棒經常攪拌), 加入 3—5 毫升濃 HNO₃, 蒸發至乾, 避免過熱, 重覆三次 (每次加入 4 毫升濃 HCl), 冷卻, 準確加入 5 毫升鹽酸 (1:1) 及 40 毫升水, 加熱至沸, 冷卻將溶液移入 100 毫升容量瓶中, 用 25% 氨水中和至鹼性反應, 準確加入 4 毫升 HCl (1:1) 及 5 毫升吡啶, 加入試劑時不斷攪拌, 混勻, 加入 1 毫升 1% 動物膠溶液①, 用水稀釋至標線, 充分混勻, 濾出部分溶液於電解池中, 通氫或氮氣 5—10 分鐘, 在 -0.6—-1.0V 處進行照圖。

(2) 標準的制備:

於 100 毫升容量瓶中, 加入與試料含量約略相等的 Ni 標準液, 加入 5 毫升 HCl (1:1) 40 毫升水, 以 25% 氨水中和至鹼性, 準確加入 4 毫升 HCl (1:1), 5 毫升吡啶 (加入試劑時不斷攪拌), 充分混勻, 濾出部份溶液於電解池中, 通 H₂ 或 N₂ 後照圖。

(3) 分析結果的計算:

$$\text{Ni}\% = \frac{h_1 \times 100}{\frac{h_2}{a} \times W \times 1000} = \frac{a \times h_1}{h_2 \times W \times 10},$$

式中 h_1 ——試料的波高 (以毫米計);

h_s ——標準的波高（以毫米計）；

a ——加入標準（以毫克計）；

W ——試料重（以克計）。

註 解

① 當線高於1%時，加動物膠後應立即照圖，否則有極大出現，或增加膠量（標準同）以消除之。

§ 4. 礦石中錫的極譜分析

方法要點：

先將錫礦樣用硝酸處理以與鉍、鉛、銅、鎳等干擾元素分離，而後用過氧化鈉破壞礦樣。錫在 4.5—5.5N 鹽酸底液中有穩定正常的還原波， H_2WO_4 在 4.5—5.5N 鹽酸底液中絕大部份沉澱，未沉澱完全的痕量錫所產生的還原波在錫波後面，不影響錫的波高測量，因此本方法可不用事先分離鉍，而直接測定含鉍礦石中的錫。經過試驗，當礦石中含 SiO_2 少於70%時，對每 100 毫升溶液中含 5 毫克以下的錫的測定不發生影響。

需用試劑：

硝酸（比重 1.42）。

鹽酸（比重 1.19）。

5% 硝酸鉍洗液。

過氧化鈉。

鐵粉。

硝酸鉍。

1% 動物膠。

鉍水。

錫的標準溶液：稱取 0.5000 克純金屬錫，加入 50 毫升濃鹽酸待溶解完後，移入 500 毫升容量瓶中調整酸度為 6 N 以水稀釋至刻度，搖勻。1 毫升溶液含 1 毫克錫。

紙漿（用定量濾紙製成）。

再制鹽酸：將化學純鹽酸置於支管蒸餾瓶中，加入數克卑磷

酸鈣（或鈉），以防止其中存在的錫等雜質蒸出，然後用電爐直接加熱蒸餾瓶，首先發生大量HCl氣體，停止逸出前，旋轉第一瓶與第二瓶間的出路活塞，以免由於氣壓減低發生回吸現象。以後少量HCl的氣體，由橡皮管導至水道，開始蒸餾出比真約為1.16的鹽酸凝結於第一瓶中，蒸餾瓶中剩餘的酸為原來數量的10%即停止蒸餾。

分析手續：

錫含量 $> 0.01\%$ 。

（1）化學處理及電解照圖：

稱取礦樣 1—2 克放入 250 毫升燒杯中（如系硫錫礦先經灼燒），以水潤濕，加 15 毫升濃鹽酸，加熱 6 分鐘，再加 15 毫升濃硝酸，待礦樣中可溶物溶解後蒸發至 3—5 毫升（切勿蒸干）。再二次加入 10 毫升濃硝酸，蒸發至 3—5 毫升，加 3 克硝酸鉍、5 毫升濃鹽酸及 5 毫升水，煮沸，放置片刻用密濾紙過濾，濾紙上加少許紙漿均勻復蓋，擦淨燒杯，用熱的 5% 硝酸鉍（硝酸酸化），洗液洗滌燒杯及沉澱各 5 次，再以 15 毫升氨水（1:1）溶去大部分鎢酸①，再用熱水洗滌沉澱 3—4 次將沉澱移入鐵坩堝內，置電爐上於 500°C 下灰化，取下冷卻加入 6—8 克過氧化鈉，拌勻，置於噴燈上加熱至坩堝呈暗紅色，再熔融 2—3 分鐘，稍冷立即置 250 毫升燒杯中用 10—20 毫升水提取②，洗淨坩堝，溶液的體積不得超過 40 毫升，冷卻，加 55 毫升鹽酸（提純），移入 100 毫升容量瓶中，加 1 毫升 1% 動物膠，用洗滌燒杯的蒸餾水稀釋至刻度，搖勻，傾出部分溶液後往瓶中加入 0.5 克鐵粉，搖盪 30 分鐘後過濾直接於電解池中③，通氮氣或氮氣 5—10 分鐘後，在 $-0.2 \sim -0.7V$ 間極譜照圖。

（2）標準的製備：

吸取 0.1—5 毫升錫溶液數份，放入 100 毫升容量瓶中，容量瓶內盛有“空白溶液”（同樣經過所有的分析步驟處理過的溶液），加入適量鹽酸（提純）使最後酸度為 5N，加入 1 毫升 1% 動物膠，冷卻以水稀釋至刻度，搖勻，傾出部份溶液，加入 0.5 克