

有色金属与稀有金属技术分析 (九)

# 钽铌的冶金技术分析

冶金工业部有色金属研究院

内部资料

5.2  
181  
4

冶金工业出版社

75.4  
5321  
07

有色金屬與稀有金屬技術分析（九）

# 鉍 銱 的 冶 金 技 術 分 析

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書共分十一冊出版。第九冊專門講鉍銻的技術分析，內容包括礦石中鉍銻的測定、鉍銻的氧化物和氯化物的測定並着重地介紹了鉍銻的分離。

本書除供廠礦分析工作者作為實用指導書籍之外，還可供科學研究工作者和高等、中等工業學校師生參考。

有色金屬與稀有金屬技術分析（九）

鉍銻的冶金技術分析

冶金工業部有色金屬研究院

編輯：徐敏詩 設計：魯芝芳，章懷菴 校對：馮維琴

1959年2月第一版 1959年2月北京第一次印刷1,50冊

850×1168·1/32·42,000字·印張1 $\frac{22}{32}$ ·定價0.21元

中央民族印刷廠印

本社發行

書號1218

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

# 目 錄

I. 礦石中鉍鈮分析方法	1
§ 1. 鉍鈮氧化物含量的測定	1
§ 2. 鉍及鈮焦沒食子酸比色法測定	3
§ 3. 鉍的環己酮提取比色法測定	6
§ 4. 鈮的測定	8
(1) 硫氰化鉀比色法	8
(2) 羥基喹啉重量法測定	11
(3) 極譜法測定	12
II. 含鉍鈮礦石中某些元素分析方法	15
§ 1. 鈾的測定	15
(1) 乙酸乙脂提取比色法	15
(2) 紙纖維維色層分離硫氰化鉍比色法	17
(3) 極譜法	19
§ 2. 稀土氧化物總量的重量法測定	20
§ 3. 鈾的容量法	22
§ 4. 鈾的測定	23
(1) 重量法	23
(2) 比色法測定	24
§ 5. 鈾的容量法測定	27
§ 6. 鈾的過氧化氫比色法	29
§ 7. 鈾的硫氰化鉀——二氯化錫比色法測定	31
§ 8. 鈾的容量法測定	32
III. 鉍鈮冶金產品的分析方法	34
§ 1. 混合氧化物中鉍鈮含量的重量法測定	34
§ 2. 氟鉍酸鉀中鉍鈮的分別測定	35

§ 3. 氟氧銦酸鉀中鉍銦的分別測定 .....	38
§ 4. 氫氟酸溶液中鉍銦的分別測定 .....	40
§ 5. 錳的過碘酸鹽比色法測定 .....	41
§ 6. 鐵的硫氰化銨比色法測定 .....	43
§ 7. 硅的鉬藍比色法測定 .....	45
§ 8. 鈦的過氧化氫比色法測定 .....	46
§ 9. 氟鉍酸鉀及氟氧銦酸鉀中氟的極譜法測定 .....	47
§ 10. 鉀鈉的火焰光度法測定 .....	49

# 1. 礦石中鉍鉬分析方法

## 1. 鉍鉬氧化物含量的測定

### 方法要點:

本法係採用丹寧水解法將鉍鉬與雜質分離，然後灼燒稱重。在酸性溶液中加入丹寧，則鉍鉬與丹寧生成不溶性絡合物（鉍為黃色沉澱，鉬為橙色沉澱），同時沉澱的還有鎢（幾乎全部沉澱）、硅、鈦、鈷、錫、鎳（部份或一小部份沉澱）、鈾、釷（微量沉澱）。用這種方法時鎢、鈾、鈷、鈦、錫、鎳及大量鈾、釷均干擾測定；鎢須在礦樣用鹼分解後用半飽和的氯化鈉溶液浸出而進行分離，鈾則需要二次水解或一次水解除去，殘留在鉍鉬沉澱中的少量鈾，用比色法測定後可加以校正；鈷的干擾很厲害，須在丹寧水解時加入氨基絡合劑（Complexon III），而使之成穩定的絡合物留在溶液中；如果有大量鈾、釷存在，則需二次水解分離，硅可在鉍鉬氧化物灼燒後，加入氫氟酸驅除，錫、鎳則須在酒石酸溶液中通入硫化氫除去。

### 需用試劑:

- 過氧化鈉。
- 氯化鈉，30%溶液。
- 氯化鈉，5%洗液（用氫氧化鈉鹼化）。
- 氯化銨，5%洗液（用氫氧化鈉鹼化）。
- 焦硫酸鉀。
- 紙漿。
- 丹寧。
- 丹寧洗液（新配製的）：將 0.5 克丹寧溶解於 100 毫升 3% 鹽酸中。
- 氫氟酸，40%溶液。

鹽酸（比重 1.19）。

鹽酸，8% 溶液。

硫酸（比重 1.84）。

### 分析手續：

稱取試樣 1 克（含鉍鉬高者可稱取 0.1—0.5 克）放在鐵坩堝中①，加入 10 倍量的過氧化鈉進行熔融②。熔融完了後，以 100 毫升 30% 氯化鈉溶液浸出，煮沸 10 分鐘後，以中等密度的濾紙過濾，濾紙及沉澱用氯化鈉洗液洗滌 7—8 次，再用氯化銨洗液洗滌 3—4 次。然後將濾紙連同沉澱放入 250 毫升燒杯中，用鹽酸中和，再加入 8 毫升濃鹽酸，加熱煮沸至沉澱及坩堝鐵屑全部溶解。用水稀釋到 100 毫升，煮沸，加入 1—5 克丹寧③溶液，煮沸 5—10 分鐘後，於水浴上溫置 2—4 小時（最好放置過夜），冷卻後過濾，沉澱用丹寧洗液洗滌 10 次以上，然後將濾紙連同沉澱放入瓷坩堝中灰化，灰化後加入 4 克焦硫酸鉀熔融④，熔塊用 8% 鹽酸浸出，加入 1 克丹寧，按上述手續再沉澱一次。所得沉澱用丹寧洗液洗滌 10 次以上，將沉澱放入已恒重的鉑坩堝中灰化，加入數滴水濕潤沉澱，並加入 1 毫升硫酸（1:1），10 毫升氫氟酸，在通風櫥內的電爐上加熱蒸發，直到硫酸冒煙至乾⑤，再放入馬弗爐內於 1000°C 灼燒至恒重⑥，稱量。

### 註 解

① 使用鐵坩堝熔融，被過氧化鈉腐蝕轉入到溶液中的氫氧化鐵沉澱，可對鉍鉬轉變為鉍酸鈉  $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$  及鉬酸鈉  $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5$  起載體作用。

② 一些不含鎢及重金屬等雜質的礦石可用氫氟酸及硫酸在鉑坩堝中分解，用焦硫酸鉀熔融後進行丹寧水解。

③ 如果礦樣中有鎢則須在加入丹寧前首先加入氨基絡合劑（Complexon III）1—2.5 克；如果含鈦較高則在同時加入抗壞血酸 1 克，然後再加入丹寧水解。

④ 如果鉍鉬量較高，可多加焦硫酸鉀，或俟其冷卻後滴入數滴硫酸再熔融直至透明為止。

- ⑤ 硫酸必須在電爐上蒸發至乾，否則放馬弗爐中灼燒時極易潮解。
- ⑥ 如果鉬錳含量低而鈦含量高，則此時灼燒的鉬錳混合氧化物中仍殘留有少量二氧化鈦，須用過氧化氫比色法測定後除去。

## § 2. 鉬及鉍焦沒食子酸比色法測定

### 方法要點：

在草酸銨存在下的酸性溶液中，鉬與焦沒食子酸生成黃色絡合物，在鹼性或中性（有草酸銨存在下）溶液中，鉍與焦沒食子酸生成黃色絡合物。如是可以在同一草酸銨溶液中分別比色測定鉬鉍。

方法的靈敏度可以測定至50毫升體積中含五氧化二鉬或五氧化二鉍 0.01毫克。

在鉬的比色測定時干擾元素為：鐵、鎢、鉍、鈦、鎳、鉍，其干擾程度：1毫克  $Fe_2O_3$  相當於0.19毫克  $Ta_2O_5$ ；1毫克  $WO_3$  相當於0.20毫克  $Ta_2O_5$ ；1毫克  $MoO_3$  相當於0.68毫克  $Ta_2O_5$ ；1毫克  $TiO_2$  相當於4.00毫克  $Ta_2O_5$ ；1毫升  $Nb_2O_5$  相當於0.0072毫克  $Ta_2O_5$ 。故須用  $NaCl-NaOH$  法分離去鎢鉍鎳，須用丹寧水解法分離鈦。鉛和錫無干擾。

干擾比色測定鉍的元素有：鐵、鎢、鉍、鉛、鈦、錫、鉍。其干擾程度為：鐵極嚴重干擾（無法比色），1毫克  $WO_3$  相當於0.11毫克  $Nb_2O_5$ ；1毫克  $MoO_3$  相當於0.84毫克  $Nb_2O_5$ ；1毫克  $ZrO_2$  相當於0.02毫克  $Nb_2O_5$ ；1毫克  $TiO_2$  相當於3.10毫克  $Nb_2O_5$ ；1毫克  $SnO_2$  相當於0.01毫克  $Nb_2O_5$ ；1毫克  $Ta_2O_5$  相當於0.03毫克  $Nb_2O_5$ 。錫、鎢、鉍須用  $NaCl-NaOH$  法分離；鈦、鐵、鉛須用丹寧水解法分離。

### 需用試劑：

鉬及鉍的標準溶液：

將25毫克五氧化二鉬或25毫克五氧化二鉍在鉬坩堝中用5克焦硫酸鉀熔融；將熔塊用200毫升熱沸的4%草酸銨浸



出，並在不斷攪拌下加熱 5~10 分鐘，冷卻後移入 250 毫升容量瓶中，並用 4% 草酸銨溶液稀釋至標線，搖勻後使用。1 毫升溶液含五氧化二鉍或五氧化二銻 0.1 毫克。

過氧化鈉。

焦硫酸鉀。

氯化鈉，5% 洗液（用氫氧化鈉鹼化）。

氯化銨，5% 洗液（用氫氧化鈉鹼化）。

紙漿。

丹寧。

丹寧洗液（新配製的）：

將 0.5 克丹寧溶解於 100 毫升 3% 鹽酸中。

鹽酸（比重 1.19）。

草酸銨，4% 溶液。

亞硫酸鈉，20% 溶液：

20 克  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶解於 100 毫升水中。

焦沒食子酸，50% 溶液（使用前配製）。

鹼性焦沒食子酸，2% 溶液：

1 克焦沒食子酸溶解於 30 毫升 20% 亞硫酸鈉（含  $7\text{H}_2\text{O}$ ）

溶液，過濾後用 20% 亞硫酸鈉溶液稀釋至 50 毫升。

磷酸，1:3 溶液。

#### 分析手續：

稱取試樣 1~2 克，放入鐵坩堝中，與 10 倍量過氧化鈉熔融，熔融完了後，用 100 毫升 30% 氯化鈉溶液浸出，煮沸 10 分鐘後，以中等密濾紙過濾，濾紙及沉澱用氯化鈉洗液洗滌 7~8 次，再用氯化銨洗液洗滌 3~4 次。然後將濾紙連同沉澱放入 250 毫升燒杯中，以鹽酸中和，再加入 8 毫升濃鹽酸，加熱煮沸至沉澱及坩堝鐵屑全部溶解，加入 1 克丹寧，以水稀釋至 100 毫升，然後將溶液煮沸 5~10 分鐘，放水浴上溫置 2~4 小時（最好放置過夜），冷卻後過濾，連同濾紙放入瓷坩堝中灰化。灰化後加入 4 克焦硫酸鉀熔融，熔塊用 8% 鹽酸浸出，加入 1 克丹寧及紙漿。

按上述手續再沉澱一次。所得沉澱用丹寧洗液洗滌 10 次以上，將沉澱放入瓷坩堝中灰化灼燒，用 8 克焦硫酸鉀熔融，將熔塊用 4% 草酸銨溶液浸出；煮沸②溶解後，裝入 100 毫升容量瓶，用 4% 草酸銨溶液稀釋至標線後搖勻。

由容量瓶中吸取整分部份溶液（5~25 毫升），放入 50 毫升比色管中，加入 5 毫升磷酸（1:3）和 10 毫升 50% 焦沒食子酸，用 4% 草酸銨溶液稀釋至標線，搖勻後即可與加有同樣量試劑的標準級差溶液（含  $Ta_2O_5$  0.05, 0.1, 0.2, …… 1 毫克）比色或光電比色。

$$Ta_2O_5\% = \frac{V \times T \times A}{G \times B} \times 100,$$

式中 V——比色時所相當的組標準溶液的毫升數；

T——1 毫升組標準溶液含有五氧化二鉭的克數；

A——試液總體積的毫升數；

B——比色時取出整分部份試液的毫升數；

G——稱取試樣的克數。

再由同一容量瓶中吸取整分部份溶液（5~25 毫升）放入 50 毫升比色管中，加入 5 毫升硫酸氫鉀溶液、20 毫升鹼性焦沒食子酸溶液，用 4% 草酸銨溶液稀釋至標線，搖勻後即可進行與同樣配製的級差溶液（含  $Nb_2O_5$  為 0.05, 0.1, 0.2 …… 1 毫克）比色或光電比色。

$$Nb_2O_5\% = \frac{V \times T \times A}{G \times B} \times 100,$$

式中 V——比色時所相當鉭標準溶液的毫升數；

T——1 毫升鉭標準溶液中含有五氧化二鉭的克數；

A——試液總體積的毫升數；

B——比色時取出整分部份試液的毫升數；

G——稱取試樣的克數。

#### 註 解

① 礦石中鉭錫含量低時，爲了使其水解完全（尤其錫），可在丹寧

水解時除加紙漿外，再加入2%動物膠溶液(40~50)毫升。

② 浸出後煮沸時須不斷攪拌，否則容易有不溶物產生。

### § 3. 鈹的環己酮提取比色法測定

#### 方法要點:

鈹及大量鈦干擾鈹的焦沒食子酸法比色測定。爲了分離鈹及大量鈦，可在2M 氫氟酸的 2M 硫酸溶液中，用環己酮提取鈹，然後用硼酸草酸銨溶液從環己酮中反提出鈹，再用焦沒食子酸在酸性中進行比色測定。

其他干擾比色測定鈹的元素均不被環己酮提取，而可與鈹分離。

#### 需用試劑:

氫氟酸，40%溶液。

硫酸(比重 1.84)。

硫酸，1:1 及 1:3 溶液。

焦硫酸鉀。

2M 氫氟酸(用 2M 硫酸溶液配製)。

0.1M 氫氟酸洗液。

硫酸銨。

環己酮。

乙醚。

草酸銨，4% 溶液。

草酸銨，4% 溶液。(每 100 毫升中含 4 克硼酸)。

雙氧水，30% 溶液。

焦沒食子酸，50% 溶液(使用前配製)。

鈹的標準溶液：每 1 毫升含有 0.1 毫克  $Ta_2O_5$  (用 4% 草酸銨溶液配製，配製法見前)。

#### 分析手續:

稱取 0.5—2 克試樣，放入鉍坩鍋中，加入 1—2 毫升水濕潤後，加入 15—20 毫升氫氟酸<sup>①</sup>及 5 毫升硫酸 (1:1)，加熱直至試樣完全分解；並冒濃厚三氧化硫白煙，冷卻後，以少量水淋洗，再加熱蒸發冒白煙，一直停止放出 SO<sub>3</sub> 白煙為止，然後與 4 克焦硫酸鉀熔融，熔塊用 25 毫升含 2M 氫氟酸的 2M 硫酸溶液浸出，加熱溶解，冷卻移入 50—100 毫升分液漏斗中<sup>②</sup>，加入 8 毫升環己酮和 2 克硫酸銨，激烈搖盪 1 分鐘，放置分層後，將下邊水層放入另一 50—100 毫升的分液漏斗中，再加入 8 毫升環己酮，按上述手續提取 1 次，如是共提取 3 次，將 3 次的提取液（有機層）放到 50 毫升分液漏斗中，加入 0.3 克硫酸銨<sup>③</sup>，用 0.1M 氫氟酸洗滌 3 次<sup>④</sup>，每次用 4—5 毫升 0.1M 氫氟酸溶液，激烈振盪 1 分鐘，收集三次的 0.1M 氫氟酸洗液併入 50 毫升的分液漏斗中，再加入 5 毫升環己酮，激烈搖盪 1 分鐘，俟分層後將此部份環己酮合併入前 3 次提取所得的環己酮中，並向其加入 7 毫升含有 4% 硼酸的 4% 草酸銨溶液，激烈搖盪 1 分鐘，進行反提取；如是共進行反提取<sup>⑤</sup> 3 次，爲了便於分層，每次可加入 8 毫升乙醚。將 3 次反提取的溶液放入 100 毫升容量瓶中，並用 4% 草酸銨（不含硼酸）溶液稀釋至標線後搖勻。

由容量瓶中吸取整分部份溶液（5—25 毫升）放入 100 毫升縮口燒杯中，加入 1 毫升濃硫酸，在砂浴上加熱至冒出三氧化硫煙，稍冷後加入 1—2 毫升雙氧水<sup>⑥</sup>；繼續加熱反覆滴加雙氧水，直至溶液無色。然後蒸發溶液至近乾，加入 20 毫升 4% 草酸銨溶液（不含硼酸），加熱至沸，冷卻後移入 50 毫升比色管<sup>⑦</sup>中，加入 5 毫升磷酸 (1:3) 和 10 毫升 50% 焦沒食子酸溶液，並用 4% 草酸銨（不含硼酸）稀釋至標線，搖勻後與同樣配準的標準級差溶液進行比色（標準級差溶液分別含有 0.1, 0.2, 0.3, 0.4……1 毫升 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）或光電比色。

$$\text{Ta}_2\text{O}_5\% = \frac{V \times T \times A}{G \times B} \times 100,$$

式中 T——1 毫升鉍標準溶液含有 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的克數；

V——比色時所相當鉍標準溶液的毫升數，

A——試液總體積的毫升數；

B——比色時取出整分部份試液的毫升數；

G——稱取試料的克數。

### 註 解

① 用氫氟酸處理時，須在通風良好的通風櫥內進行，因氫氟酸具有強烈的腐蝕性，使用時，最好帶護目眼鏡和膠皮手套。

② 溶液中含五氧化二鉍的量不應超過10毫克。溶液中可能有沉澱物質存在，應將溶液連同沉澱一併移入分液漏斗中。

③ 加入硫酸鉍爲了便於分層。

④ 主要爲了洗滌除去環己酮層中的錳和Ti。

⑤ 反提取分層比較困難，爲了使分層完全，最好第三次反提取放置過夜。

⑥ 加時應小心勿濺出。

⑦ 必要時應用雙氧水檢驗是否還有鉍。

## § 4. 鉍的測定

### (1) 硫氰化鉀比色法

#### 方法要點：

在鹽酸酒石酸溶液中鉍與硫氰離子作用生成黃色絡合物  $H(NbO(SCN)_2)$ ，此黃色絡合物可以爲乙醚所提取，或者加入丙酮提取，均可使其靈敏度增高，穩定性增大。

此法干擾的元素爲：鎳、鎳、鉛、三價鐵、草酸根離子、氟離子，磷酸根離子及大量鈦、鋁、鉬、鉻、硫酸根離子。

本方法靈敏度可測至十萬分之五。

#### 需用試劑：

過氧化鈉。

氰化鈉，30%溶液。

氟化鈉，5%洗液（氫氧化鈉鹼化）。

丹寧。

鹽酸 (比重 1.19)。

丹寧洗液 (新配制的)：

0.5 克丹寧溶於 100 毫升 3% 鹽酸中。

紙漿。

焦硫酸鉀。

酒石酸 0.5M 溶液：

溶解 75 克酒石酸於 1000 毫升水中。

鹽酸，2:1 溶液。

二氯化錫 (2M) 溶液：

溶解 113 克  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  於 250 毫升的鹽酸 (比重 1.19)

中。硫氰化鉀 (3M) 溶液：

溶解 1.46 克硫氰化鉀於水中，並用水稀釋至 500 毫

升。丙酮。

乙醚。

鉍標準溶液：

稱取 25 毫克  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  置於鉍坩鍋中，用 5 克焦硫酸鉀熔融，將熔塊用 200 毫升 0.5M 酒石酸溶液浸出，在不斷攪拌下加熱煮沸溶解後，移入 250 毫升容量瓶中，並用 0.5M 酒石酸溶液稀釋至刻度，每毫升含有  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.1 毫克。

分析手續：

稱取試樣 0.5~2 克放入鐵坩鍋中，與 10 倍量過氧化鈉熔融，熔融完了後，用 100 毫升 30% 氯化鈉溶液浸出，煮沸 10 分鐘後，以中等密濾紙過濾。濾紙及沉澱用氯化鈉洗液洗滌 7~8 次，再用氯化鉍洗液洗滌 2~4 次。然後將濾紙連同沉澱放入 250 毫升燒杯中，以鹽酸中和，再加入 8 毫升濃鹽酸，加熱煮沸至沉澱及鐵屑全部溶解，加入 1 克丹寧，用水稀釋到 100 毫升<sup>①</sup>，然後將溶液煮沸 5~10 分鐘，放置水浴上溫置 2~4 小時 (最好過夜)。冷卻後，過濾，沉澱用丹寧洗液洗滌 10 次以上，然後將濾紙連同沉澱放入瓷坩鍋中，灰化後，與 4 克焦硫酸鉀熔融<sup>②</sup>，熔塊用 50 毫

升酒石酸溶液浸出，在不攪拌下加熱溶解，冷卻後移入100毫升容量瓶中，用酒石酸(0.5M)溶液稀釋至標線後，搖勻。

從容量瓶中吸取整分部份試液(5—10毫升)放入50毫升比色管中，最後使每個比色管中必須有10毫升0.5M酒石酸溶液，用滴管加入15毫升鹽酸(2:1)、1毫升2M SnCl<sub>2</sub>溶液③和10毫升丙酮，然後將比色管放於20°C的恆溫水槽內冷卻15分鐘④，取出後加入10毫升1M 硫氰化鉀溶液。用水⑤稀釋至刻度，搖勻。放置15分鐘⑥後，與加有同樣量試劑⑦的標準級差色液(每50毫升中含有0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4……1.0毫克 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)進行比色⑧或光電⑧比色。

$$\text{Nb}_2\text{O}_5\% = \frac{V \times T \times A}{G \times B} \times 100,$$

式中 T——1毫升鉍標準溶液中含有 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的克數;

V——比色時所相當鉍標準溶液的毫升數;

A——試液總體積的毫升數;

B——比色時取出整分部份試液的毫升數;

G——稱取試樣的克數。

### 註 解

① 鉍含量低時可加入10毫升2%動物膠溶液。

② 如有未溶物存在，冷卻後可以滴入2滴濃硫酸再行溶解。

③ 鉍在酸性溶液中能被二氧化錫還原為低價呈棕色或藍色，但當加入硫氰化鉀溶液後，則棕色或藍色消失，而出現黃色的鉍的硫氰絡合物。

④ 溫度變化對鉍的硫氰絡合物顏色深度影響很大，故在加入丙酮比色管內溶液溫度升高後必須進行冷卻。

⑤ 比色管中含有0.5M 酒石酸溶液量最後應為10毫升，不足時應在稀釋前加入。

⑥ 鉍的硫氰絡合物穩定時間較短，一般在1小時後即開始變化，故須在1小時內完成比色。

⑦ 在配製標準級差時，因加入鉍標準溶液的量不同，故各比色管中含酒石酸的量也不同，為此須往其中補加不同量的0.5M 酒石酸溶液，使酒石酸濃度均為每50毫升中含有10毫升0.5M 酒石酸。

⑧ 如果錳的含量很低，可在試樣及標準級差溶液的比色管中分別加入一定體積的乙醚（5~10 毫升）進行提取，按乙醚層的顏色深度進行比色。

⑨ 如果要測定鉍，則可於含有酒石酸溶液的容量瓶中吸取 10~15 毫升溶液，放入另一燒杯中（酒石酸濃度 < 0.75% 時不須破壞，否則需用  $H_2SO_4$  及  $HNO_3$  進行破壞），加入 8 毫升鹽酸（比重 1.19），並用水稀釋體積至約 100 毫升。加入丹寧和紙漿，按前述手續再用丹寧水解一次，過濾、洗滌、灰化，與焦硫酸鉀熔解後，用 4% 草酸銨溶液浸出，移入容量瓶中，稀釋至標錢，搖勻，抽取整分部份溶液，用焦沒食子酸在酸性溶液中比色測定鉍。

## (2) 羥基喹啉重量法測定

### 方法要點：

在 pH 為 4.8~5.2 的含有 8% 酒石酸銨溶液中，鉍為羥基喹啉所沉澱，鉍則留於溶液中。這樣經過二次沉澱，幾乎可使鉍鉍定量分離。

由於在 pH=5 時被羥基喹啉沉澱的元素很多，如鐵、鋁、鎘、銻、鈦……均有干擾，故須用丹寧水解法將雜質分離後，再用羥基喹啉沉澱鉍進行重量法測定。

### 需用試劑：

焦硫酸鉀。

酒石酸銨。

氫氧化銨（比重 0.90）。

氫氧化銨，5% 溶液。

鹽酸（比重 1.19）。

鹽酸，5% 溶液。

草酸銨。

氯化銨。

4% 羥基喹啉的 90% 乙醇溶液。

紙漿。



羥基喹啉洗液：

每 100 毫升水中含有 0.1 克羥基喹啉、1 克氯化銨及 1 克酒石酸銨。

分析手續：

稱取用丹寧水解法得到的鉍銻混合氧化物 0.1~0.2 克，用 4~5 克焦硫酸鉀熔融，熔塊用加有 16 克酒石酸銨的 100 毫升水在水浴上加熱浸取，然後再加入含有 5 毫升氫氧化銨的 100 毫升水，在電爐上加熱不斷攪拌至不溶物全部溶解<sup>①</sup>，然後用水稀釋至體積為 400 毫升，加入 16 克酒石酸銨和 8 克氯化銨，並用 5% 氫氧化銨及 5% 鹽酸調整溶液的 pH 為 5<sup>②</sup>。溶液在水浴上加熱，並加入 10~30 毫升 4% 羥基喹啉溶液，直至沉澱完全，並加入紙漿少許，在水浴上溫置半小時，取下冷卻 10 分鐘後過濾，沉澱用羥基喹啉洗滌，直至無硫酸根離子（用氯化銨檢驗）為止。將所得沉澱連同濾紙放於已恒重的鉛坩堝或瓷坩堝中，上面蓋以一層草酸，灰化，灼燒至恒重，所得重量<sup>③</sup>即  $Nb_2O_5$ <sup>④</sup>。

註 解

① 如有不溶物則須過濾，將不溶物用焦硫酸鉀再熔融後，浸出合併於主液中。

② 最好用 pH 計或精密 pH 紙調整。

③ 如果鉍含量大於銻須經過二次沉澱。但為了簡化手續，可不必二次沉澱，而將灼燒恒重的氧化物用焦硫酸鉀熔融，以 4% 草酸銨溶液浸出，用焦沒食子酸比色測定鉍，而由氧化物含量中減去殘餘氧化銻中的  $Ta_2O_5$  ( $Ta_2O_5$  殘餘量與鉍銻含量比例有關，一般一次沉澱後殘餘的  $Ta_2O_5$  約為數毫克)。

④ 如含有硅，可再加硫酸、氫氟酸處理一次。

⑤ 經丹寧水解後鉍已分離，但在鉍量多時應加入抗壞血酸，以使鉍成穩定絡合物而不致水解析出。

### (3) 極譜法測定

方法要點：

在 80% 的硫酸基底液中，鉍的半波電位為 0.72 伏。同樣量的