

部 頒 標 准

(14)

鉄矿及錳矿化学分析方法

(附銅、砷、鉛、鋅、結晶水及有效氧之測定)

中 華 人 民 共 和 國 冶 金 工 業 部

目 录

部頒标准

重 67—55 鉄矿及錳矿。化学分析方法..... 1

局頒暫行分析方法

重鋼 29—55 鉄矿及錳矿。化学分析方法（銅、砷、鉛、鋅、結晶水及有效氧）...30

部 頒 標 準

中 華 人 民 共 和 國

重 工 業 部

鐵 礦 及 錳 礦

化 學 分 析 方 法

總 說

I、現行標準方法，為仲裁檢驗時必需採用者，並宜在收料及發料時檢定之用。

II、現行標準方法中，同一元素所列不同分析方法。當仲裁檢驗時，可由仲裁單位及請求仲裁之雙方，用協商方式決定採用某一方法進行，所用試樣應由爭議雙方會同採取。

III、公差：本方法中所載公差，僅為保證與判定分析結果之準確度而設，與其他部門不發生任何關係。在平行分析時，所得之分析結果，相互間之偏差，在所列公差絕對數值兩倍以內者，（即±若干）均應認為有效，以求得其平均值。在作多次平行分析結果中，若有極少數數據超出所列公差絕對數值兩倍者，可視數據分佈情況，同時認為所得數據以足夠確定分析結果時，可權宜棄去，不參加平均；否則應再補做若干數據或重做。為確定分析結果，應取得4至9個合用之結果平均之。在判定分析結果之準確與否時，將原分析結果與經多次分析所確定之結果比較，或與仲裁分析結果相比較，如不超出公差所規定之絕對數值者，則原分析結果，應認為合格。且因原分析結果而牽涉及其他方面者，分析部門與分析人員，不負任何責任。原分析結果如係經多次平行分析結果平均後求得者，則在檢查時所分析之次數，應多於原分析之次數。

用標準試樣校驗時，結果偏差不得超過所載公差絕對數字。

一 般 規 定

1. 本規程所列範圍係指實驗室接受樣品後至分析完畢之一系列樣品處理及分析過程，大樣之採取方法不包括在內。

2. 試樣：除特殊規定者外分析試樣一律採取乾樣。

3. 試樣細度：

鐵礦通過 120 篩目

軟錳礦通過 120 篩目

硬錳礦通過 150 篩目

4. 試樣之乾燥：分析試樣一般應於105—110°C之溫度烘乾一小時，置於小廣口玻璃瓶中，於乾燥器中保存（如測定水份時，將樣品研細混勻後，分成二分，儲入小廣口瓶中，一份儲入無乾燥劑之乾燥器中，不予烘乾，供測定水份之用。）

5. 空白試驗：每次分析時應同時進行空白試驗二個，在作空白時，應與所用分析方法及各項試劑之用量完全一致。

6. 試劑：本規程所用之試劑，除特殊規定者外，應採用分析純或化學純。

7. 水：分析過程中所用之水一律為蒸溜水。

8. 方法所載之熱水或熱溶液係指其溫度在60—70°C，溫水或溫溶液係指其溫度在40—45°C。

9. 儀器校正：天秤砝碼，容量器具及高溫計等應經常注意其準確度，必要時予以校正後使用。

10. 蒸發：蒸發及發生有毒性之氣體，應一律於煙櫥內進行。

11. 脫水：脫水應在瓷蒸發皿內進行，溶液體積大時，可在電熱板及其他熱源操作。但在小體積時必須在水浴上進行。

重 工 業 部 鋼 鐵
檢 驗 會 議 提 出

重 工 業 部 批 准
1955 年 7 月 2 9 日

實 施 日 期
1955 年 10 月 1 日

(不 准 翻 印)

12. 稱量：稱量灼燒後之沉澱時，除特殊規定者外，一律在坩堝內稱量，不得掃出沉澱稱量。
13. 恒量：方法中說明有關乾燥或灼燒至「重量不變」之規定係指乾燥及冷卻等手續，重複操作至最後兩次之差不大於0.0004g為止。
14. 分析後之試樣應至少保存六個月。

實驗室製樣方法

實驗室收到由大樣縮分後之試樣⁽¹⁾其粒度⁽²⁾不得大於0.5—0.8mm，將試樣撒於光滑緻密的紙上或油布上揪取紙或布之相對二端使之混合，並用四分法或縮分器將樣品縮分成二份，然後再粉碎至0.2mm；如上法反復縮分至50g時於瑪瑙乳鉢研細至必須細度⁽³⁾，儲於小廣口玻璃瓶中備用。

註：(1) 實驗室收到之樣品不得小於一公斤。

(2) 如粒度過大時應初步碎至0.5—0.8mm以下再行縮分。

(3) 難溶試樣應研細至150—200篩目。

試劑及標準溶液

試 劑

1. 鹽酸（比重1.19）。
2. 無水碳酸鈉。
3. 硝酸（比重1.42）。
4. 鹽酸溶液（5:95）——鹽酸（比重1.19）50 C.C. 以水 950 C.C. 稀釋之。
5. 硫氰酸鉍溶液（5%）——將硫氰酸鉍 50 g 溶於水，稀釋至1000 C.C.
6. 硝酸銀溶液（0.1%）——將硝酸銀 0.1 g 溶於水，稀釋至 100 C.C.
7. 硫酸（比重1.84）。
8. 氫氟酸（40%）。
9. 動物膠溶液（0.1%）——將動物膠0.5g，溶於 60—80°C之熱蒸餾水中，稀釋至500C.C.
10. 氟化鈉。
11. 氯化亞錫（15%）——將 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 150 g，溶於鹽酸（1:1）350—400 C.C. 中，用水稀釋至 1000 C.C. 加純錫粒數粒，以防氧化，溶液應保存於有色瓶中。
12. 金屬汞
13. 硫酸-磷酸混合酸——將硫酸（比重1.84）150 C.C. 慢慢傾注於 700 C.C. 水中，再加入磷酸（比重1.70）150 C.C.
14. 二苯胺磺酸鈉指示劑（0.32%）——溶解二苯胺磺酸鈉 0.8g，於硫酸鈉（10%）100 C.C. 中，濾去所生之硫酸鉍沉澱，或 0.32 g 二苯胺磺酸鈉溶於 100 C.C. 水中。
15. 鐵氰化鉀溶液（1.0%）——將鐵氰化鉀 1g，溶解於水，稀釋至 100 C.C.
16. 大理石（白色）
17. 硫酸（5:95）——硫酸（比重1.84）50 C.C. 緩緩注入 950 C.C. 水中。
18. 二苯胺溶液（1%）——將二苯胺 1g 經攪拌溶解於硫酸（比重1.84）100 C.C. 中。
19. 碳酸氫鈉。
20. 氨水（比重0.90）。
21. 氨水（1:1）——氨水（比重0.90）以等體積之水稀釋之。
22. 氯化銨。
23. 鹽酸（1:1）——鹽酸（比重1.19）以等體積之水稀釋之。
24. 氯化銨溶液（1%）——將氯化銨10g 溶於水，稀釋至1000 C.C.
25. 硝酸銨溶液（5%）——將硝酸銨 50 g，溶於水，稀釋至1000 C.C.
26. 醋酸銨溶液（20%）——將醋酸銨 200 g，溶於水，稀釋至 1000 C.C.

27. 磷酸氫二鉍溶液 (10%) —— 將磷酸氫二鉍 100g, 溶於水, 稀釋至 1000 C.C.
28. 醋酸 (1:1) —— 醋酸 (比重1.05) 以等體積之水稀釋之。
29. 甲基橙指示劑 (0.1%) —— 將甲基橙 0.1g, 溶解於 100 C.C. 水中。
30. 硫代硫酸鈉溶液 (30%) —— 將無水硫代硫酸鈉 300 g。或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 470 g 溶解於新煮過之冷水中, 用同樣之水稀釋至 1000 C.C.
31. 硫酸氫鉀。
32. 過氧化氫 (3%) —— 將過氧化氫 (30%) 10C.C. 與 90 C.C. 水混合, 此溶液不穩定, 須於使用前配製。
33. 硫酸 (1:9) —— 硫酸 (比重1.84) 100 C.C. 緩緩加入於 900 C.C. 水中。
34. 磷酸 (比重1.70)。
35. 碳酸鈉溶液 (2%) —— 將碳酸鈉 20g 溶解於水, 稀釋至 1000 C.C.
36. 氟化鈣。
37. 草酸鉍飽和溶液 —— 將草酸鉍 50g 溶解於水, 稀釋至 1000 C.C.
38. 草酸鉍溶液 (1%) —— 將草酸鉍 10g 溶解於水, 稀釋至 1000 C.C.
39. 硫酸 (1:3) —— 硫酸 (比重1.84) 100C.C. 緩緩注入於 300C.C. 水中, 混合均勻。
40. 氨水溶液 (5:95) —— 氨水 (比重0.90) 50C.C. 以水 950C.C. 稀釋之。
41. 硝酸鉍溶液 (2%) —— 將硝酸鉍 20g, 溶於水, 再稀釋至 1000 C.C.
42. 甲基紅指示劑 (0.1%) —— 將甲基紅 0.1g, 溶於酒精 60C.C. 中, 以水稀釋至 100 C.C.
43. 高硫酸鉍溶液 (15%) —— 將高硫酸鉍 150 g, 溶解於水, 稀釋至 1000 C.C., 此溶液易於分解, 僅準備1—2日的用量。
44. 氯化鈉溶液 (1%) —— 將氯化鈉 10g, 溶於水, 稀釋至 1000 C.C.
45. 金屬鋅 —— 粒狀或片狀。
46. 氧化鋅乳狀液 —— 每15—20g 之氧化鋅加水 100—150 C.C.
47. 金屬鋁 —— 片狀。
48. 硫酸 (1:1) —— 將硫酸 (比重1.84) 緩緩注入於等體積之水中。
49. 氧化鋅 (不含硫) 及碳酸鈉混合熔劑 —— 將氧化鋅 400 g 與碳酸鈉 100 g 之混合物, 置研鉢中仔細混合均勻。
50. 氯化鉍溶液 (10%) —— 將 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100 g 溶於水, 稀釋至 1000 C.C.
51. 碳酸鈣。
52. 酒精 (>90%)。
53. 氫氧化鈉-高錳酸鉀溶液 —— 將高錳酸鉀 4g, 溶於氫氧化鈉 (30%) 或氫氧化鉀 (30%) 溶液中。
54. 電解金屬銅或純氧化銅。
55. 吸收液 —— 稱取 10 g 澱粉與 50 C.C. 水, 在研鉢中研磨混合, 移入燒杯中, 加入 950 C.C. 沸水, 滴入 2 滴 HCl (比重1.19), 煮沸 5 分鐘, 如有結塊必須過濾, 加入 3g-KI。
取上述溶液 200 C.C. 稀釋到 5000 C.C.
56. 碘化鉀
57. 鉍酸鉍溶液 —— 溶解鉍酸鉍 70 g, 於 53 C.C. 濃氨水及 267 C.C. 水之混合液中, 慢慢傾入硝酸 (比重1.42) 267 C.C. 與 400 C.C. 水之混合液中, 靜置過夜後, 濾去所生之沉澱。
58. 硝酸鉀溶液 (2%) —— 將硝酸鉀 20 g, 溶解於經煮沸後再冷卻之水中, 以同樣之水稀釋至 1000 C.C.
59. 硝酸溶液 (2:98) —— 硝酸 (比重1.42) 20 C.C. 用水稀釋至 1000 C.C.
60. 酚酞指示劑 (1%) —— 酚酞 1g, 溶解於 50 C.C. 之酒精中, 用水稀釋至 100 C.C.
61. 鉍酸鉍溶液 (5%) —— 將再結晶之 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 50 g, 放入於 300 C.C. 水

中，加熱到40°C溶解之，過濾後用水稀釋到 1000 C.C.

62. 亞硫酸鈉溶液 (20%) —— 將 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 200 g，溶解於加熱至60—70°C之水中，用密濾紙過濾後（最好抽濾）然後稀釋至 1000 C.C.

63. 硫酸 (1:4) —— 硫酸（比重1.84）100C.C. 緩緩注入於 400C.C. 水中。

64. 過氧化鈉。

65. 高錳酸鉀溶液 (2%) —— 將高錳酸鉀 2g 溶於水，稀釋至 100 C.C.

66. 硫酸錳溶液 (2%) —— 將硫酸錳 2g 溶於水，稀釋至 100 C.C.

67. 草酸溶液 (1%) —— 草酸 1g 溶於水，稀釋至 100 C.C.

68. 苯代膦胺基苯甲酸指示劑 (0.2%) —— 將苯代膦胺基苯甲酸 0.2 g，溶於碳酸鈉(0.2%) 100 C.C. 溶液中。

69. 硝酸銨溶液 (20%) —— 將硝酸銨 200 g，溶解於水，稀釋至 1000 C.C.

70. 氟化鈉溶液 (4%) —— 氟化鈉 40 g 溶解於水，稀釋至 1000 C.C.

71. 硝酸銨。

72. 鐵銨明礬溶液 —— 將不含磷酸鹽的鐵銨明礬 $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 364 g 溶解於水稀釋至 1000 C.C.

73. 溴化鉀。

74. 4N HCl —— 鹽酸（比重1.19）一體積以二體積水，稀釋之。

75. 高硫酸銨溶液 (10%) —— 將高硫酸銨 10 g 溶解於水，稀釋至 100 C.C. 此溶液易於分解，僅準備1—2日的用量。

76. 氯化鈉溶液 (0.2%) —— 將氯化鈉 0.2 g 溶於水，稀釋至 100C.C.

77. 碳酸銨溶液 (5%) —— 將碳酸銨 50 g 溶解於水，稀釋至 1000 C.C.

78. 矽鉬酸溶液 —— 矽酸鈉 0.17g，溶解於 5C.C. 水中，另取鉬酸銨 0.44g，溶解於 15C.C. 水中，將第一溶液注入第二溶液內，用水稀釋至 25 C.C.，並用滴管小心滴入硫酸 (1:1) 1.2 C.C.

79. 硫代硫酸鈉溶液 (20%) —— 將無水硫代硫酸鈉 200 g 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 314g 溶解在新煮沸過之冷水中，用同樣之水稀釋到 1000 C.C.

80. 硝酸 (1:1) —— 硝酸（比重1.42）以等體積水稀釋之。

81. 鹽酸 (1:4) —— 鹽酸（比重1.19）一體積以四體積水稀釋之。

標準溶液

82. 0.05N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 標準溶液 —— 取二次結晶後並研細，在 150—170°C 烘乾一小時的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2.4518 g，溶解於 1000 C.C. 容量瓶中，用水稀釋至刻綫，此溶液為測定 FeO 而製備，如標定時以標準鐵礦標定之。

83. 0.004N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 標準溶液 —— 將二次結晶後，且在 150—170°C 乾燥的重鉻酸鉀 0.049 g，溶解於 250 C.C. 容量瓶中，用水稀釋至刻綫，並很好的搖勻。此溶液為標定 0.004N 硫代硫酸鈉而製備。

84. 0.004N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準溶液 —— 將結晶之硫代硫酸鈉 3.74 g，溶解於新煮沸過並已冷卻之 100C.C. 水中，加入無水碳酸鈉 0.1 g（防止溶液分解）用蒸餾水稀釋至 5000 C.C. 並仔細搖勻，使溶液澄清2—3天，用 0.004N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液標定此溶液之濃度。

標定：用移液管取 0.004N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 25 C.C. 於 250 C.C. 之錐形瓶中，瓶中先加入硫酸 (5:95) 10 C.C. 和新配的不含碘混合物的碘化鉀⁽¹⁾ (5%) 10 C.C. 在陰暗處放置 5 分鐘，然後用水洗瓶壁，稀釋至 100C.C. 用硫代硫酸鈉溶液滴定析出之碘，至顏色到淡黃時，加入 2C.C. 澱粉，繼續滴定到藍色消失。如此標定三次取其平均值，但其差不得超過 0.1 C.C.。

硫代硫酸鈉之滴定度⁽²⁾依下式計算：

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{248.16 \times 0.049 \times V_1}{49.03 \times 250 \times V_2}$$

式中： V_1 —所取重鉻酸鉀的量，C.C.

V_2 —滴定时所用硫代硫酸鈉溶液的量，C.C.

註：(1) 為檢查碘化鉀的純度，必需同時進行空白試驗，空白試驗時所用硫代硫酸鈉之量應由所用該溶液之數量中減去之，如空白試驗時所用硫代硫酸鈉之量大於0.2C.C.時，則必需更換碘化鉀。

(2) 硫代硫酸鈉之滴定度在每次確定碘溶液滴定度之前應標定之。

85. 0.004N 碘標準溶液——將二次昇華的碘片0.510 g，經漏斗放入1000 C.C.之容量瓶中，同時加入碘化鉀1g，加水50C.C.蓋好玻璃塞，仔細搖勻，至碘全部溶解為止，再稀釋至刻綫，仔細混合均勻，在陰暗處保存備用。

碘液之滴定度，是按與所測定試樣成份相似的標準礦石來決定（見以下操作手續。）

註：如果沒有標準礦石樣品，可用硫代硫酸鈉標定碘液。在250C.C.之錐形瓶中加入50—60 C.C.蒸溜水，並用滴定管精確加入25C.C.碘液，小心攪拌，並用硫代硫酸鈉滴定至微黃色，加入3—5 C.C.澱粉液，繼續滴定到藍色消失。

根據下式計算碘液之滴定度：

$$T_1 = \frac{T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \times U_1 \times 126.92}{248.16 \times U}$$

$$\text{由此 } T_1/S = \frac{T_1 \times 16.03}{126.92} = T_1 \times 0.126$$

$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$ —硫代硫酸鈉溶液之滴定度，g。

U_1 —滴定时，消耗硫代硫酸鈉溶液之量，C.C.

U —確定滴定度所用碘液之量，C.C.

T_1/S —碘液對硫之滴定度。按硫量，g。

T_1 —碘液滴定度按碘量計，g。

86. 亞砷酸鈉—亞硝酸鈉標準溶液——為配製亞砷酸鈉—亞硝酸鈉標準溶液在800—1000C.C.的燒杯內加入 As_2O_3 6.5 g 於125 C.C.熱 NaOH (16%) 溶液中，並攪拌使其溶解，如果必要，須適當的加熱，全部溶解後，冷水稀釋到600 C.C.，此後用 H_2SO_4 (1:2) 溶液中和（以石蕊試紙為指示劑），並加過量2—3C.C.此過量的 H_2SO_4 用 NaHCO_3 中和（根據石蕊試紙），於所得的溶液中加入亞硝酸鈉溶液（4.25g $\cdot \text{NaNO}_2$ 溶於25C.C.水中），25C.C.移入1000C.C.瓶中，用水稀釋至5000C.C.，仔細的混合，並用雙孔的橡皮塞將瓶密閉，在一孔內安置虹吸管，和滴定管連結，而在另一孔裝上內盛玻璃毛之乾燥管，此標準溶液可用與試樣之含錳量相當之標準錳礦或標準鋼標定之。

87. 硫酸鈦標準溶液——稱純二氧化鈦0.1g加熱溶於 H_2SO_4 (比重1.84) 40—50C.C.中，同時加入 K_2SO_4 3—5g溶液冷卻後，移入1000C.C.之容量瓶中，瓶中預先注入冷蒸溜水100—150C.C.，用硫酸 (1:9) 稀釋至刻度，混合均勻，如溶液稍帶混濁，可於次日以稍帶紙漿之濾紙過濾，此溶液1C.C.相當於0.0001g之二氧化鈦，所製成之溶液之滴定度以重量法檢查之，為此，取溶液100C.C.置於容量為400C.C.之燒杯中，稀釋至150—200C.C.煮沸後，以氫氧化鉍沉澱，過濾，並用熱水洗滌，將濾紙連同沉澱放入已至恒重之瓷坩堝中，灼燒並稱量，如灼燒之沉澱物並非完全白色，則應用比色法檢查其中鐵的含量，予以修正。

88. 0.1N NaOH 標準溶液——取 NaOH 4g，溶解於煮沸2—3小時之冷蒸溜水中，用同樣的水稀釋至1000C.C.在此溶液中加 Ba(OH)_2 (1%) 20C.C.用橡皮塞塞緊放置5晝夜以上，於 BaCO_3 完全沉澱後，將清液用虹吸管（不可透空氣）傾入另一瓶中，此瓶帶有二孔之橡皮塞，一孔插入與滴管相連之虹吸管，其浸在溶液之末端要離瓶底2—3 cm，另一孔插有帶碱性石灰（或碱性石棉）之球形管。

標定：稱取昇華過的安息香酸0.1—0.2g，置於300C.C.錐瓶內加中性酒精20C.C.，於水栓下冷卻溶解，加新煮沸過之中性冷水100C.C.，酚酞指示劑2—3滴，用0.1N NaOH 標準液滴定之。

89. 0.1N HNO_3 標準溶液——在容量為1000 C.C.之量瓶內，傾入硝酸（比重1.42）8 C.C.及新煮沸過之冷水稀釋至刻度。

標定：與上面 0.1 N · NaOH 溶液比較其濃度。

90. 比色用磷標準溶液——稱取 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 1.156 g, 溶於水, 移於 1000 C.C. 容量瓶中, 以水稀釋至刻度, 則 1 C.C. 相當於 0.1 mg 之磷。

91. 0.02 N $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 標準溶液——將純綠色結晶 (無褐色) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 7.84 g 溶解在盛有 H_2SO_4 (5:95) 容量為 1000 C.C. 之容量瓶中, 仍用上述 H_2SO_4 準確稀釋至刻度, 仔細搖勻, 此液為測定 Cr_2O_3 而製備。

標定：取一定量 (25 C.C.), 以已知濃度之 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液標定之。

92. 0.0025 N $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 標準溶液——將純綠色結晶 (無褐色) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.98 g 溶解盛有 H_2SO_4 (5:95) 容量為 1000 C.C. 容量瓶中, 仍用上述硫酸稀釋至刻度, 仔細混勻, 此溶液為測定 V_2O_5 而製備。

標定：取硫酸亞鐵鉍溶液 50 C.C., 以已知濃度之 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 標準溶液標定之。

93. 0.1 N KMnO_4 標準溶液——稱取高錳酸鉀 3.16 g 以水溶解, 移注於 1000 C.C. 之容量瓶中稀釋至刻度, 將此溶液於陰暗處放置 10 天, 然後再經焙燒過之石棉層過濾於暗色瓶中, 此溶液為測定 Mn 而製備。

94. 0.05 N KMnO_4 標準液——稱高錳酸鉀 1.58 g, 以水溶解於 1000 C.C. 之容量瓶中, 稀釋至刻度, 將此溶液於陰暗處放置 10 天, 然後用經焙燒過之石棉層過濾於暗色瓶中, 此溶液為測定 CaO 而製備。

標定方法：稱取曾在 105—110°C, 烘乾一小時的純草酸鈉 (保證試劑) 0.1—0.15 g, 加入沸水 100 C.C.; H_2SO_4 (1:3) 25—30 C.C. 保持溫度在 70—80°C 以高錳酸鉀標準液, 滴至微紅色為終點。

註：標定時應同時稱取三份樣品, 滴定結果所需高錳酸鉀溶液之量相差不能大於 0.05 C.C. 同時應做空白試驗。

95. 0.1 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 標準溶液——取經二次結晶後, 並研細在 150—170°C 烘乾一小時的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 4.9035 g, 溶於水稀釋至 1000 C.C. 此溶液為測定全鐵而製備, 如標定時用標準鐵礦標定之。

一、吸收水份⁽¹⁾的測定

稱取 (粉碎至 0.5—0.8 mm) 試樣 1 g 於已稱至恆重之稱量瓶中, 置電烘箱中, 揭開瓶蓋, 於 150—110°C 焙烘 20—30 分鐘, 然後蓋上瓶蓋由烘箱取出, 置乾燥器⁽²⁾中, 冷至室溫, 然後在乾燥器中揭開瓶蓋片刻, 再蓋上瓶蓋。反覆烘乾, 以至恆重⁽³⁾。

水份之含量, 按下式計算：

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100$$

G—試樣重量, g。

G_1 —試樣及稱量瓶重量, g。

G_2 —試樣及稱量瓶在 105—110°C 烘乾後重量, g。

註：(1) 本方法所測出之水份, 不做控制生產之用。

(2) 在測定水份時, 乾燥器及烘箱內, 不得同時放置其他物料,

(3) 稱量時, 用鑷子或坩堝鉗持取, 不得用手拿。

允許誤差

$\text{H}_2\text{O}\%$	允許差數%
<0.10	±0.015
0.11—0.50	±0.025
0.51—1.01	±0.040
>1.01	±0.150

二、二氧化矽的測定

甲、鹽酸法

(I) 必需試劑

1. 鹽酸 (比重1.19) (1)
2. 無水碳酸鈉 (2)
3. 硝酸 (比重1.42) (3)
4. 鹽酸溶液 (5:95) (4)
5. 硫氰酸鉍溶液 (5%) (5)
6. 硝酸銀溶液 (0.1%) (6)
7. 硫酸 (比重1.84) (7)
8. 氫氟酸 (40%) (8)

(II) 分析方法

稱取試樣1g⁽¹⁾於250C.C.燒杯中，加HCl (比重1.19) 15—20C.C.加熱至全溶或大部溶解，加熱水 50 C.C.，煮沸用無灰濾紙過濾⁽²⁾，濾入瓷蒸發皿中，用帶橡皮頭玻璃棒，擦淨杯上附着之殘渣，並用熱水洗淨燒杯，濾紙及沉澱用熱水洗滌三、四次，將濾紙同沉澱置於鉑坩堝中，小心乾燥，低溫灰化濾紙，灼燒，加入碳酸鈉3—4g混勻加熱熔融，至呈平靜狀態，冷卻熔融物用水浸取洗淨坩堝，加鹽酸 (1:1) 20C.C.溶解，與主液合併於蒸發皿中，加入硝酸 (比重1.42) 5C.C.⁽³⁾於溶液中，將蒸發皿以玻璃三角架支蓋表皿，置水浴上蒸發，蒸發至近乾時，以玻璃棒隨時壓碎固體物使成粉末⁽⁴⁾，繼續在烘箱中保持 130°C 放置一小時。加鹽酸 (比重 1.19) 10 C.C.然後注入熱水35—40C.C.，加熱至微沸約3—5分鐘至鹽類完全溶解後，以傾瀉法過濾，並用熱鹽酸溶液(5:95)洗滌 5—7 次，用熱水洗至無鐵離子反應 (以硫氰酸鉍試驗)，再用熱水洗至無氯離子 (以硝酸銀檢查)，將濾紙連沉澱置於已知重量的鉑坩堝⁽⁵⁾ (或瓷坩堝) 中，小心灰化濾紙，在 1000—1100°C 之馬弗爐中灼燒35—40分鐘，冷卻稱量，再灼燒15—20分鐘，再冷卻稱量，反復灼燒以至恆重。

SiO₂ 含量，按下式計算：

$$\text{SiO}_2\% = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100$$

式中：G—為試樣重量，g。

G₁—沉澱及坩堝重量，g。

G₂—坩堝重量，g。

於精確分析時因以上所得之SiO₂中常含有Fe, Al, Ti等雜質，應以下法處理之。

於已稱量之鉑坩堝及沉澱中加水數滴濕潤，加硫酸 (比重1.84) 2—3滴及氫氟酸⁽⁶⁾ 3—5C.C.在常溫下放置5—8分鐘，再於水浴或低溫小電爐上，在煙櫥內加熱蒸發至SO₂煙停止發生，於1000—1100°C之馬弗爐中灼燒約20分鐘，冷卻稱重，再反覆灼燒以至恆重。

灼燒後之殘渣，加約8倍重量之KHSO₄或K₂S₂O₇熔融，用熱水及鹽酸浸出熔融物與主液合併，供測定其他成分之用。

SiO₂ 含量按下式計算：

$$\text{SiO}_2\% = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100$$

式中：G₁—未用氫氟酸處理時之殘渣及坩堝重量，g。

G₂—用HF處理後殘渣及坩堝之重量，g。

G—試樣重量，g。

註：(1) 當作系統分析時，可稱取試樣2.5g，於溶解時加鹽酸⁽¹⁾ (比重1.19) 40C.C.測定SiO₂後之濾液，備入500C.C.容量瓶中，以便分液作測定Al₂O₃、CaO、MgO及P、Mn、Ti之用。

- (2) 如試樣易溶時，可將試樣直接稱入鉑坩堝中，加相當試樣重量的 $6/10$ 倍的無水碳酸鈉，用圓頭細玻璃棒在坩堝中攪拌，混合均勻，將坩堝加蓋，放入預熱至 1000°C 之馬弗爐內，灼燒 $50-70$ 秒鐘。此時應嚴格控制爐溫及灼燒時間，然後將半熔融物移入蒸發皿中，洗淨坩堝及蓋，加鹽酸（比重 1.19 ） 10C.C. ，使之溶解，然後進行脫水，以下手續同上。
- (3) 用以氧化亞鐵及其他可氧化之物質。
- (4) 應注意搗碎使成粉狀，不得結塊，否則結果偏低。
- (5) 不以 HF 處理時，可用瓷坩堝。
- (6) HF 純度檢查，取 $\text{HF} 20\text{C.C.}$ 加 H_2SO_4 數滴蒸發至乾，灼燒，稱其重量。

允許誤差

SiO_2	允許誤差%
$0.5 - 1.0\%$	$\pm 0.03\%$
$1.01 - 2.0\%$	$\pm 0.05\%$
$2.01 - 5.0\%$	$\pm 0.08\%$
$5.01 - 10.0\%$	$\pm 0.10\%$
$>10.01\%$	$\pm 0.15\%$

乙、動物膠快速法

(I) 必需試劑

1. 動物膠溶液 (0.1%) (9)
2. 鹽酸 (比重 1.19) (1)
3. 鹽酸溶液 ($5:95$) (4)
4. 硝酸銀溶液 (0.1%) (6)
5. 硫氰酸鉍溶液 (5%) (5)

(II) 分析方法

試樣 (1) 之溶解熔融等手續與鹽酸法同，將溶液置瓷蒸發皿中，於水浴上蒸發至 $8-10\text{C.C.}$ ，將蒸發皿自水浴上取下，在 $60-70^{\circ}\text{C}$ 之溫度，加入動物膠 (0.1%) 10C.C. ，放置 $2-3$ 分鐘後，加入熱水 20C.C. ，並仔細攪拌，重新將磁皿移置水浴上，保溫 $2-3$ 分鐘，用熱水洗滌表皿及蒸發皿之內壁，然後用中等無灰濾紙過濾 (2)，用熱鹽酸溶液 ($5:95$) 洗滌，至無鐵離子反應（以硫氰酸鉍試驗）。再用熱水洗至無氯根（以硝酸銀檢查），將濾紙同沉澱置於已稱至恆重之瓷坩堝或鉑坩堝中，乾燥，小心灰化濾紙，在 $1000-1100^{\circ}\text{C}$ 溫度灼燒 $35-40$ 分鐘，冷卻，稱重，再於同溫度灼燒 $15-20$ 分鐘冷卻，反復灼燒以至恆重。

SiO_2 (3) 含量，按下式計算：

$$\text{SiO}_2\% = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100$$

式中： G_1 沉澱及坩堝重量，g。

G_2 坩堝重量，g。

G 試樣的重量，g。

註：(1) 如稱樣 2.5g 時加鹽酸（比重 1.19 ） 40C.C. ，及動物膠溶液 15C.C. 。

(2) 濾液及洗液合併供測定其他元素之用，參考甲法註 1。

(3) 如以 HF 處理時，仍按甲法後段進行。

允許誤差

$\text{SiO}_2\%$	允許誤差%
$0.50 - 1.0$	± 0.050
$1.01 - 2.0$	± 0.075
$2.01 - 5.0$	± 0.100
$5.01 - 10.0$	± 0.150
>10.01	± 0.200

三、氧化鋁的測定

甲、汞陰極電解磷酸鋁重量法

(I) 必需試劑

1. 氨水 (比重 0.90) (20)
2. 硝酸鉍溶液 (2%) (41)
3. 醋酸鉍溶液 (20%) (26)
4. 磷酸氫二鉍溶液 (10%) (27)
5. 鐵氰化鉀溶液 (1%) (15)
6. 硫酸 (比重 1.84) (7)
7. 硫酸 (1:9) (33)
8. 硫酸 (5:95) (17)
9. 鹽酸 (比重 1.19) (1)
10. 鹽酸 (1:1) (23)
11. 醋酸 (1:1) (28)
12. 甲基橙指示劑 (0.1%) (29)
13. 硫代硫酸鈉溶液 (20%) (79)
14. 金屬汞 (12)
15. 硝酸銀溶液 (0.1%) (6)

(II) 分析方法

取 SiO_2 濾液 (相當於 0.5 g 試樣) 於 300 C.C. 杯中, 加入硫酸 (比重 1.84) 5 C.C., 加熱蒸發至發生硫酸白煙, 稀釋至約 100 C.C., 滴加氨水 (比重 0.90), 至有混濁物出現, 然後將此混濁物滴加稀硫酸 (1:9) 數 C.C. 溶解, 於透明溶液中加入稀硫酸 (5:95) 2 C.C. 將此溶液移置電解皿中, 皿內預先裝入金屬汞 150—200 g, 電解皿與直流電源接電⁽¹⁾ (外部白金接觸與負極相連接)。

經過 40—50 分鐘後, 鐵通常完全被析在陰極上, 電解質迅速變成無色。為了檢查鐵是否完全析出, 在濾紙上用鐵氰化鉀進行滴液反應檢查之。不中斷電流, 將溶液經濾紙過濾於容量為 600 C.C. 之杯中, 用水洗淨電解皿之內壁及汞⁽²⁾, 至安培計上表示無電流為止。

分離鐵後之濾液⁽³⁾中, 加入甲基橙指示劑 2—3 滴, 用氨水小心中和。於溶液中加入過量之鹽酸 (比重 1.19) 4 C.C., 滴加磷酸氫鉍 (10%) 溶液 30 C.C.。同時並用玻璃棒攪拌, 使溶液保持完全清晰透明。

溶液用熱水稀釋至 300 C.C., 加入硫代硫酸鈉溶液 (20%) 60 C.C., 醋酸 (1:1) 25 C.C., 及醋酸鉍溶液 (20%) 15 C.C., 然後煮沸 15 分鐘。待磷酸鋁沉澱沉降後, 迅速以無灰濾紙過濾。

濾紙上之沉澱及燒杯用熱硝酸鉍溶液 (2%) 洗滌, 至無氯離子反應 (用以硝酸 2—3 滴酸化過之硝酸銀檢查) 最後用熱水洗滌 2—3 次。

將沉澱及濾紙, 放入預先灼燒至恆重之瓷坩堝中, 小心乾燥, 低溫灰化, 於 1000°C 之馬弗爐中灼燒 20—30 分鐘, 冷卻, 稱重, 反復灼燒, 以至恆重。

Al_2O_3 含量, 按下式計算:

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \frac{(G_1 - G_2) \times 0.4180}{G} \times 100$$

式中: G_1 為沉澱及坩堝重量, g。

G_2 為坩堝重量, g。

G 為試樣重量, g。

註: (1) 電流強度以電流密度不超過 0.16 A/cm²。(電壓為 6—7 V 時)。

(2) 為清洗汞, 可將汞移至滴液漏斗中, 提起滴液漏斗之一端, 使有狹小之空隙, 然後將汞成細流狀態

放入圓筒中，其中盛有含硝酸汞之稀硝酸溶液，使金屬汞在此溶液中通過^{2—3}次，然後在蒸餾水中通過數次，此後放在濾紙上從表面乾燥之。

(3) 在 AlPO_4 沉澱過程中應注意之點，同磷酸鹽重量法。

允許誤差

$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	允許誤差%
<0.5	±0.05
0.51—1.0	±0.07
1.01—2.0	±0.08
2.01—5.0	±0.10

乙、磷酸鋁重量法

(I) 必須試劑

1. 鹽酸 (比重1.19) (1)
2. 氨水 (比重0.9) (20)
3. 氨水 (1:1) (21)
4. 氯化銨 (22)
5. 鹽酸 (1:1) (23)
6. 氯化銨溶液 (1%) (24)
7. 硝酸銨溶液 (5%) (25)
8. 醋酸銨溶液 (20%) (26)
9. 磷酸氫二銨溶液 (10%) (27)
10. 硫氰酸銨溶液 (5%) (5)
11. 醋酸 (1:1) (28)
12. 甲基橙指示劑 (0.1%) (29)
13. 硫代硫酸鈉溶液 (30%) (30)
14. 硝酸銀溶液 (0.1%) (6)

(II) 分析方法

取 SiO_2 濾液⁽¹⁾，(相當於試樣1g)於800C.C.燒杯中，加氯化銨5g，以水稀釋至200 C.C.，加氨水⁽²⁾中和過剩之酸，至將出現沉澱時，煮沸，滴加稀氨水 (1:1) 至稍過量，煮沸1分鐘，以快速濾紙過濾，用氯化銨熱溶液 (1%) 洗滌二、三次。用熱鹽酸 (1:1) 溶解沉澱於原燒杯中，稀釋溶液至150 C.C.，照上法再以氨水沉澱一次，過濾，用氯化銨熱溶液 (1%) 洗滌十餘次，合併二次濾液及洗液，加 HCl 使成酸性，保留供定鈣鎂。

再以熱稀 HCl (1:1) 溶解沉澱於原燒杯中，用熱水洗淨濾紙，將溶液稀釋至100 C.C.。於冷溶液中加入氨水，小心中和至呈深琥珀色，但此時應無 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉澱析出。加水稀釋至500 C.C.⁽³⁾。準確加入鹽酸 (比重1.19) 3 C.C.⁽⁴⁾ 攪拌，滴加⁽⁵⁾ 磷酸氫二銨溶液 (10%) 20 C.C.，此時有磷酸鹽生成，但攪拌後，隨即溶解成清澈之溶液。加紙漿少許；硫代硫酸鈉溶液 (30%) 50 C.C.；醋酸溶液 (1:1) 25 C.C.；醋酸銨溶液 (20%) 15 C.C.；煮沸三十分鐘，立即過濾⁽⁶⁾，以硝酸銨溶液 (5%) 洗滌二、三次。

濾紙上之沉澱用熱鹽酸 (1:1) 20—30 C.C. 溶解於原燒杯中，用熱水洗淨濾紙，稀釋溶液至500 C.C. 加甲基橙指示劑三滴，用氨水中和溶液至黃色，加鹽酸 (比重1.19) 3 C.C.；磷酸氫二銨 (10%) 10—15 C.C.；再照上述條件加入其餘試劑，煮沸15—30分鐘，迅速以無灰濾紙過濾⁽⁶⁾。以硝酸銨熱溶液⁽⁷⁾ (5%) 洗至無氯離子反應⁽⁸⁾，(以硝酸銀檢驗)，最後以熱水洗滌二、三次。將濾紙連沉澱放入已知重量的瓷坩堝中，小心灰化濾紙，在1000°C馬弗爐內灼燒20—30分鐘，冷卻，迅速稱量為 AlPO_4 ⁽⁹⁾。反復灼燒以至恆重⁽¹⁰⁾。

Al_2O_3 之含量按下式計算：

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \frac{(G_1 - G_2) \times 0.4180}{G} \times 100$$

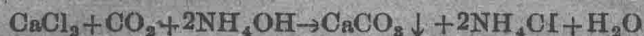
式中： G_1 —為沉澱及坩堝重量，g。

G_2 —為坩堝重量，g。

G —為試樣重量，g。

註：(1) SiO_2 以 HF 處理後之殘渣，以 KHSO_4 或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融，以水及鹽酸溶解，合併於溶液中。

(2) 氨水中不應含有 CO_2 以免鈣鎂被沉澱。



(3) 中和的操作，在本分析中至關重要，應特別小心，氨水不得過剩或不足。

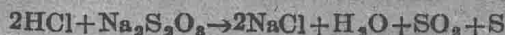
(4) 加入 HCl 之量，決定於 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 之加入量，即每 5g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 應加入濃鹽酸（比重 1.19）1C.C.。

(5) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液切勿一次加入，應嚴格遵守滴加的規定。

(6) AlPO_4 溶於冷醋酸，而不溶於熱醋酸，故應迅速，保持熱溶液過濾。

(7) 洗滌時要用帶有電解質的洗液，不得使用純水，否則因生成 HPO_4 離子，使磷酸損失，結果偏低。同時應注意洗淨鈉鹽。

(8) 此時濾液常現混濁狀，是因 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 被 HCl 分解產生之膠體硫，對結果無影響。



(9) 如礦石中含有鈦及鋇時，也與鋁同時成磷酸鹽沉澱，三價鉻亦部分沉澱，使鋁的結果增高。

於一般分析時，報告中可報 $\text{Al}_2\text{O}_3 + x$

於精確分析時，應測定鈦、鋇，換算為 $\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 及 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ，由 $\text{AlPO}_4 + x$ 中減去，其校正法如下：

(i) 鈦的校正：將已至恒重之 AlPO_4 沉澱置於瓷坩堝中，加 KHSO_4 4—5g 熔融，用硫酸（1:9）提取按比色法測定鈦之含量。

(ii) 鋇的校正：於上述定鈦之溶液中，若有沉澱時，用小無灰濾紙過濾，用 NH_4NO_3 （5%）溶液（含有 H_2O_2 數滴）洗滌沉澱，將濾紙連沉澱放入磁坩堝中乾燥，小心灰化，在 1000°C 灼燒 25—35 分鐘，稱量所得為 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

(10) AlPO_4 吸濕性強，應蓋上坩堝蓋，迅速稱量。

允許誤差

$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	允許誤差%
<0.5	± 0.05
0.51—1.0	± 0.10
1.01—2.0	± 0.15
2.01—	± 0.20

四、氧化鈣之測定

(I) 必需試劑

1. 過氧化氫（3%）..... (32)
2. 硝酸鉍溶液（2%）..... (41)
3. 草酸鉍溶液（5%）..... (37)
4. 草酸鉍溶液（1%）..... (38)
5. 氨水（1:1）..... (21)
6. 硝酸銀溶液（0.1%）..... (6)
7. 硫酸（1:3）..... (39)
8. 0.05N KMnO_4 標準溶液..... (94)
9. 鹽酸（比重1.19）..... (1)
10. 甲基紅指示劑（0.1%）..... (42)

(II) 分析方法

於除去鐵鋁沉澱之濾液中，加HCl酸化，蒸發溶液至200—250 C.C.，加氨水至略呈氨味，然後加H₂O₂ (3%) (1) 15—20 C.C.，再加過量氨水 (比重0.9) 3—5 C.C.，將溶液煮沸5—10分鐘，此時注意是否有氨味，如無氨味時，再加氨水少許，用小濾紙過濾，濾入500 C.C.燒杯中。以NH₄NO₃溶液 (2%) 洗滌2—3次，棄去沉澱，濾液按下法沉澱鈣。

(甲) 重量法 (<1%)

濾液中加甲基紅指示劑2—3滴，以HCl酸化，蒸發溶液至200 C.C.，再加過量HCl (比重1.19) 2—3 C.C.，煮沸，加入(NH₄)₂C₂O₄ (5%) 25—30 C.C.煮沸1—2分鐘，取下，緩緩滴加氨水至指示劑變色，用力攪拌溶液，再加熱煮沸5—10分鐘，在低溫處保溫2—4小時。以緻密濾紙過濾，以草酸銨 (1%) 溶液洗滌至無氯離子 (用經HNO₃酸化之AgNO₃檢驗)，濾液及洗液保留定錳，將濾紙連沉澱放入已知重量之瓷坩堝中，乾燥，並小心灰化濾紙，置馬弗爐內，逐漸升高溫度，於1000°C灼燒30—40分鐘，冷卻，迅速稱重 (2)，再反復灼燒以至恆重。

CaO含量按下式計算：

$$\text{CaO}\% = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100$$

式中：G₁—坩堝及沉澱之重量，g。

G₂—坩堝重量，g。

G—試樣重量，g。

(乙) 容量法 (>1%)

取去錳後之濾液，加甲基紅指示劑2—3滴，以HCl酸化，蒸發溶液體積至200 C.C.，加HCl (比重1.19) 2—3 C.C.煮沸，加入(NH₄)₂C₂O₄ (5%) 溶液 25—30 C.C.，加熱煮沸1—2分鐘，取下，緩緩滴加氨水，攪拌，至指示劑變色，再煮沸5—10分鐘，於低溫處保持2—4小時。

沉澱用緻密濾紙過濾，以草酸銨溶液 (1%) 洗滌2、3次 (3)。然後用冷水洗滌至無氯離子，(用HNO₃酸化之AgNO₃檢驗)，濾液及洗液保留定錳。

將濾紙張開貼於原杯壁，沉澱用沸水100 C.C.沖下，加H₂SO₄ (1:3) 25—30 C.C. (4)，保持溫度在70—80°C，以0.1 N或0.05 N KMnO₄標準溶液滴定將近終點時濾紙浸入，再滴定至微紅色為終點。

CaO含量按下式計算：

$$\text{CaO}\% = \frac{V \times T}{G} \times 100$$

式中：V—用於滴定氧化鈣時，所消耗KMnO₄之量，C.C.

T—0.1 N或0.05 N KMnO₄標準溶液對CaO之滴定度，g

G—試樣重量，g。

註：(1) 用溴水，高錳酸鉀或過硫酸銨法分離錳亦可。

(2) 灼燒後之CaO易於吸收水份及CO₂，稱量時應蓋坩堝蓋。

(3) 於精確分析或CaO之含量大時，必須進行二次沉澱。其法用熱HCl (1:2) 溶解濾紙上之沉澱於原燒杯中，洗淨濾紙，再加入草酸銨溶液5—10 C.C.，照上法沉澱，靜置，過濾，合併兩次濾液供定錳之用。

(4) H₂SO₄中常含有亞硫酸等還原物質，使用前應滴入0.1 N KMnO₄溶液以氧化之。

允 許 誤 差

CaO%	允許差數%
0.10—0.20	± 0.015
0.21—0.30	± 0.030
0.31—0.50	± 0.035
0.51—1.00	± 0.050
1.01—2.00	± 0.100
2.01—5.00	± 0.150
>5.00	± 0.200

五、氧化鎂的測定

(I) 必需試劑

1. 鹽酸 (比重1.19) (1)
2. 氨水 (比重0.9) (20)
3. 磷酸氫二銨溶液 (10%) (27)
4. 氨水 (5:95) (40)
5. 硝酸銀溶液 (0.1%) (6)

(II) 分析方法

將分離草酸鈣後之濾液及洗液，以 HCl 酸化，蒸發溶液至約250—300C.C. 體積，冷至室溫，加入 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液 (10%) 25—30C.C.，攪拌，滴加氨水使溶液成鹼性，再加過量25—30C.C.，用帶橡皮頭玻璃棒，強烈攪拌至沉澱析出，放置4小時以上或過夜，以緻密濾紙過濾，用冷氨水 (5:95) 洗滌5—6次⁽¹⁾至無氯離子 (用以硝酸酸化後之 AgNO_3 檢驗)。將濾紙連同沉澱放入已知重量之瓷坩堝中⁽²⁾，乾燥，小心灰化，在1000—1100°C 灼燒30分鐘。反覆灼燒，以至恆重。(灼燒好之沉澱應為白色)。

MgO 之含量按下式計算：

$$\text{MgO}\% = \frac{(G_2 - G_1) \times 0.3621}{G} \times 100$$

式中：G—試樣之重量，g。

G_1 —坩堝之重量，g。

G_2 —坩堝及 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 之重量，g。

註：(1) 於精確分析時應進行二次沉澱，其法以熱稀 HCl (1:5) 溶解沉澱，用熱水洗淨濾紙。溶液總量為100 C.C.，加 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 後，加氨水中和使成鹼性，再加過量10 C.C. 用帶橡皮頭玻璃棒，強烈攪拌至沉澱析出，放置4小時以上或過夜。以緻密濾紙過濾，再按上法進行。

(2) 由於濾紙生成之碳可還原磷酸鹽，生成磷化鉍，有損鉍坩堝。故用瓷坩堝而不用鉍坩堝。

允許誤差

MgO%	允許誤差%
<0.50	± 0.05
0.51—1.0	± 0.10

六、全鐵之測定

甲、重鉻酸鹽容量法

(I) 必需試劑

1. 金屬鋁 (或鋅) (45)
(47)
2. 二苯胺指示劑 (1%) (18)
3. 氟化鈣 (或者氟化鈉) (36)
(10)
4. 0.1N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 標準溶液 (95)
5. 鹽酸 (比重1.19) (1)
6. 混合酸 (硫酸、磷酸) (13)

(II) 分析方法

稱取試樣0.2—0.3 g 置於容量為500C.C. 的錐形瓶中，用蒸餾水3—5C.C. 潤濕之，加入氟化鈉

或氟化鈣⁽¹⁾ 0.1—0.2 g, 及 HCl (比重1.19) 25 C.C., 瓶口上蓋以表面皿, 並於 70°C 以下加熱, 至試樣完全溶解 (暗黑色的顆粒消失), 然後, 加入煮沸的蒸餾水 25—30 C.C.

傾斜錐瓶將金屬鋁 (或鋅) 約 0.5 g, 沿瓶壁放入熱溶液中, 錐瓶口上放以中等大小之漏斗, 加熱至溶液黃色消失為止⁽²⁾。如果溶液沒有完全變成無色, 則須再加入鋁 (或鋅) 少許, 俟全部鋁溶解後⁽³⁾, 由電熱板上取下錐瓶, 冷卻, 並加入混合酸 (硫酸、磷酸) 30 C.C., 冷蒸餾水 150—200 C.C., 二苯胺指示劑 5—6 滴, 並用 0.1N $K_2Cr_2O_7$ 標準溶液滴定之, 至溶液的綠色變成固定的深藍色為止。

Fe 之含量按下式計算:

$$Fe \text{ (全鐵) } \% = \frac{T_{Fe} \cdot V \cdot 100}{G}$$

式中: T_{Fe} —0.1N $K_2Cr_2O_7$ 標準溶液對鐵之滴定度, 即每 C.C. $K_2Cr_2O_7$ 標準溶液相當於鐵之量, g。

V—用於滴定鐵之 0.1N $K_2Cr_2O_7$ 標準溶液之量, C.C.

G—試樣之重量, g。

註: (1) NaF 或 CaF_2 可以分 2—3 次加入, 每次加入約 0.1—0.2 g, 其總量勿超過 0.5 g 如放置時間較長時應在還原後加入硼酸飽和溶液 10 C.C.

(2) 如含鈦高時, 四價鈦被鋅或鋁還原為三價鈦, 因而使鐵之結果增高, 此法則不能適用。

(3) 此時應再微沸, 將氫趕盡, 否則使鐵之結果增高。

(4) 指示劑亦可用二苯胺磺酸鈉代替, 終點為紫色。

允許誤差

Fe (全鐵) %	允許差數%
由 20 至 50	± 0.25
50 以上	± 0.35

乙、重鉻酸鹽容量法

(I) 必需試劑法

1. 0.1N $K_2Cr_2O_7$ 標準溶液 (95)
2. 矽鉬酸 (78)
3. 硫酸 (1:4) (63)
4. 鹽酸 (比重1.19) (1)
5. 鹽酸 (1:1) (23)
6. 苯代膦胺基苯甲酸指示劑 (0.2%) (68)
7. 碳酸氫鈉 (19)
8. 無水碳酸鈉 (2)
9. 二氯化錫溶液 (15%) (11)

(II) 分析方法

稱取試樣 0.5 g 置於鉑坩堝中⁽¹⁾, 加入無水碳酸鈉 0.3 g。並用圓頭玻璃棒仔細攪拌均勻。

將盛有混合物的坩堝放在預先加熱至 1000°C 的馬弗爐中, 加熱 50—70 秒鐘, 必須嚴格遵守試樣稱定的數量, 碳酸鈉的重量, 及坩堝在馬弗爐中的時間, 經過 50—70 秒鐘後, 由馬弗爐中取出坩堝, 冷卻, 並將灼燒物全部移入容量為 500 C.C. 的錐形瓶中, 於此錐瓶中, 預先加入熱鹽酸 (比重1.19) 10 C.C., 附着在坩堝壁上的小顆粒, 用玻璃棒擦掉。用極少量的熱鹽酸 (1:1) 洗淨坩堝。

將錐瓶中之物質加熱至溶解為止 (不使之沸騰)。

鐵礦及鉻礦化學分析方法

重 67—55

於熱溶液中加入二氯化錫(15%)液溶,滴加時同時攪拌,至加入最後一滴,使溶液的黃色消失為止,然後再加入過量的二氯化錫1—2滴。

於無色的溶液中加入碳酸氫鈉約0.1—0.15 g,注入矽鉬酸2滴,小心攪拌,然後用滴管加入0.1N $K_2Cr_2O_7$ 標準溶液,此時溫度不低於90°C至溶液由淡藍色變為淡綠色為止。

將此溶液冷卻,加入蒸餾水 150 C.C., 硫酸(1:4) 40 C.C. 和苯代膦胺基苯甲酸(0.2%)溶液0.5—1CC, 用 0.1N $K_2Cr_2O_7$ 標準溶液慢慢滴定,至溶液由綠色變成淡紅色為止。

Fe 之含量,按下式計算:

$$Fe(\text{全鐵})\% = \frac{T_{Fe} \cdot V \cdot 100}{G}$$

式中: T_{Fe} —0.1N $K_2Cr_2O_7$ 標準溶液對 Fe 之滴定度,即每 C.C. 相當於 Fe 之量, g。

V—滴定還原後之鐵所消耗之 0.1N $K_2Cr_2O_7$ 之量, C.C. (氧化過量二氯化錫用去之 0.1N $K_2Cr_2O_7$ 標準溶液之量不計入此數。)

G—試樣重量, g。

註: (1) 如果測定物質易溶於酸,則不需碳酸鈉焙燒。而在酸中溶解之,此時,則不使用鉛坩堝。

誤 差 範 圍

Fe (全鐵) %	允許差數%
由20—50	±0.25
50以上	±0.35

七、一氧化鐵的測定

重鉻酸鉀容量法

(I) 必需試劑

1. 鹽酸(比重1.19) (1)
2. 白色大理石(或碳酸氫鈉) (16/19)
3. 混合酸(硫酸磷酸) (13)
4. 0.05N $K_2Cr_2O_7$ 標準溶液 (82)
5. 二苯胺磺酸鈉指示劑(0.32%) (14)

(II) 分析方法

稱取試樣1—2 g (1) 和白色大理石數塊 (2), 重量約為2—3 g, 同時置於容量為500 C.C. 的錐形瓶中。

於錐瓶中加入鹽酸(比重1.19) 30—50 C.C., (鹽酸之用量根據採取之試樣的重量而定), 在電熱板上慢慢加熱, 至試樣完全溶解 (3) 為止(暗黑色的顆粒消失)。

在試樣溶解過程中和溶解終了後, 必須觀察瓶中是否有大理石 (4), 使碳酸氣不斷排出。在必要時, 可添加大理石或者鹽酸(比重1.19)。於試樣完全分解後, 加入冷蒸餾水 300 C.C. (5); 混合酸(硫酸磷酸) 30 C.C., 加入二苯胺磺酸鈉指示劑(0.32%) 4—5 滴; 並同時用 0.05N $K_2Cr_2O_7$ 標準溶液滴定, 至穩定之紫色為止, (滴定时應搖動錐瓶, 使溶液充分混合)。

FeO 之含量按下式計算:

$$FeO\% = \frac{T_{FeO} \times V \times 100}{G}$$

式中: T_{FeO} —0.05N $K_2Cr_2O_7$ 標準溶液對 FeO 之滴定度, 即每 C.C. 相當 FeO 之量, g。

V—用於滴定 FeO 時所消耗的 0.05N $K_2Cr_2O_7$ 標準溶液之量, C.C.,