1964

全国測試基地年会报告集

上　集

（稀有元素分析）

国　家　科　委

稀有元素矿石、矿物分析測試基地专业組

1964年7月

說　　明

全国稀有元素分析測試基地第一届年会于5月31日至6月9日在北京召开，在会上宣讀的論文有175篇。根据各論文报告組評議結果，属于第一类（方法比較成熟、值得推荐）的論文共有30篇（其中一篇未寄来）；属于第二类（可在局部范围內試用或为通用方法）的論文共有105篇，属于第三类（具有一定的理論或实践意义）的論文共有32篇。截至9月15日，收到第二、三类論文摘要共126篇。

根据大会“論文編审委員会”的决定，上述第一类論文均以全文出版，蒐入上集；第二类、第三类論文以詳細摘要出版，蒐入下集。同时，也将这次大会上交来的专題报告一并編輯出版。

論文和摘要是由“編审委員会”指定的“責任編輯小組”負責审編的。由于时間仓促，未能将編审过程中所有問題重新提交作者修改，基本上根据原文出版，疏漏和不当之处請大家批評指正。

本报告集由中国科学院新技术局負責出版、交流。在編輯、出版过程中得到南京日报印刷厂及有关各单位张佩樺、沈瑞平、馮家积、陈耀惠、林玉南、张振輝、黃金鯤等同志的大力协助，謹此一并致謝。

編　者

1964年7月

全国稀有元素分析第一届年会

論文編审委員会

主任委員：陈四箴

副主任委員：郭承基、段兆庆

委　　員：万　孑、王馨澤、朱子长、江邦杰、余　皓、馬光祖

梁树权、高小霞、张佩樺、曾云鶚、謝忠信

責任編輯：万　孑、朱子长、江邦杰、吳澤霖、馬光祖、謝忠信

目　　录

孔雀綠測鉭方法的建立……余　皓等（1）
矿石中微量鉭的比色測定——丁基罗丹明法……汪鑌亮等（18）
PAR 比色法測定矿石中少量鈮……王金甫（27）
硫氰酸鉀測鈮……燕金寿等（37）
用氟离子分离干扰元素測定小量鈮……刘永庆等（51）
以硅酸作凝聚剂使微量鈮鉭与共存元素分离的探討……彭志恆等（57）
岩石、矿石中微量鈮鉭的比色測定……江邦杰等（65）
某地鉄矿体中氟碳酸盐稀土矿物与独居石的分离及分别測定其中 $\frac{Ce}{R.E.O.}$ 比值的研究……施紹銀（77）
鈮中鋯的測定……郭培棠等（91）
放射性沉淀法測定矿石中的鈹……杨靜勤（96）
在有机介質中用苯芴酮比色測定鍺……杨汉清（107）
罗丹明 5 B比色法測定矿物原料中微量鎵……馮家积（114）
用双十二烷基二硫代乙二酰二胺比色測定試金合粒中的鈀与鉑……林玉南等（125）
鈹矿物相分析方法研究……唐有致等（131）
錫石鈮鉭矿物分析……朱玉伦等（136）
独居石系統全分析方法的研究……张　靜等（140）
矿石中鉭的間接极譜測定……馬自誠（151）
矿石中微量碲的极譜測定……卢巽珍等（158）
微量硒碲的方波极譜性質及測定……姚修仁（165）
矿石中微量鋼的半微量快速示波极譜測定法……张志龙（171）
矿石中鋼的方波极譜測定……孙淑英（181）
含大量銅鉄矿石中少量鎘的快速示波极譜測定法……俞德先（188）
电弧浓縮法光譜分析的原理及其应用……沈瑞平（198）
化学光譜法測定矿石中小量鉺、鈰、鐠、釹、釤、釓及鐿……赵寿駒等（226）
氧化鋯中微量杂質的光譜定量分析……潘凤仪等（235）
鉑鈦合金的主成分和杂質鉄、鈀、銠的螢光X-射綫光譜分析……卢云錦等（241）
薄試样法在螢光X-射綫光譜定量分析中的应用
（Ⅰ）矿石与矿物中鈮、鉭的螢光X-射綫光譜定量測定……馬光祖（246）
矿石、矿物中稀土元素的化学-螢光X-射綫光譜定量分析……謝忠信等（257）
混合稀土氧化物中十五个稀土元素及釷的螢光X-射綫光譜測定……赵宗鈴等（272）

孔雀綠測鉭方法的建立

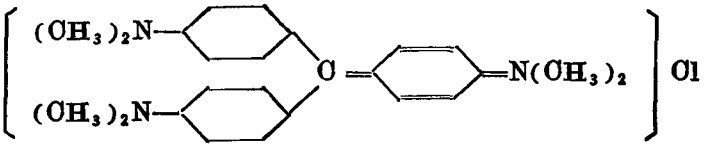
（“岩石矿物中鈮鉭化学分离分析方法研究”中第二专题）

余 皓 范本豪 江邦杰*

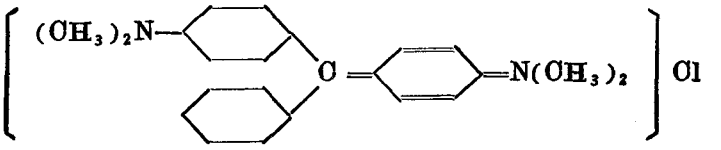
（中国科学院地质研究所）

一、前 言

1962年1月，我們討論結晶紫（Crystal violet）和孔雀綠（Malachite green）二者类似性的結构：



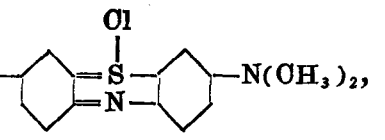
結晶紫

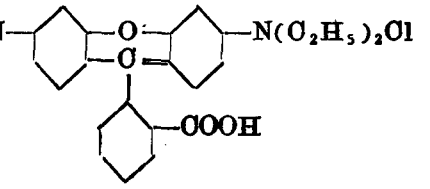


孔雀綠

認为孔雀綠有可能作为測鉭的显色剂，当时还提出甲基蓝（Methylene Blue）和罗丹明B(Rhodamine B)[1]一同用来作初步显色試驗。經試驗，結果最成功者为孔雀綠，乃于同年同月在58-I型比色計上采用620mμ滤光片，按15毫升水相（含5毫升6%的氟氢

* 燕金寿同志参加了本专题的部分工作，在此表示感謝。

1) 甲基蓝結构式为  ，

罗丹明B結构式为 

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

酸，2毫升0.02%的孔雀綠）与10毫升有机相（用苯萃取）之比，作出了第一条鉭的标准曲綫，其結果近似比尔定律：10毫升苯萃取液中Ta_2O_5量为2.5微克，5.0微克，10微克，50微克；其相应的消光值为0.019，0.036，0.055，0.260。

在这个基础上，又做了許多条件試驗，干扰試驗及生产考驗，肯定了孔雀綠测鉭的方法可以成立。約在同年4月間，我們在全所作“鈮鉭化学系統分离分析方法研究”报告时，曾把这一方法介紹給与会者[1]。后来把孔雀綠测鉭的方法轉到分光光度計上作了仔細的研究。先后研究結果归納为如后五个部分：1.苯萃取法的稳定性試驗；2.轉入反萃取法的試驗；3.方法的建立；4.方法的应用；5.鉭和孔雀綠絡合分子比测定。

二、实驗部分

1．关于用苯直接萃取法的稳定性試驗

（1）测量吸收曲綫

首先测量了孔雀綠在水中的吸收曲綫（见图1），又测量了鉭-孔雀綠絡合物和孔雀綠在0.3N氟氢酸中被苯萃取后的吸收曲綫（见图2）。图1表明，孔雀綠在水中的最

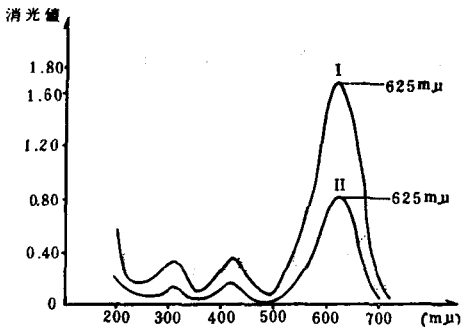


图1 孔雀綠水溶液的吸收曲綫
孔雀綠的浓度曲綫中Ⅰ——10微克/毫升；
Ⅱ——5微克/毫升。

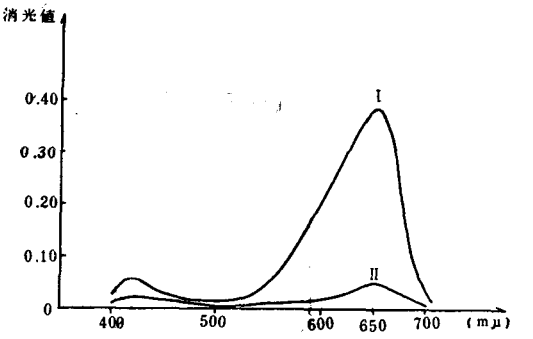


图2 鉭-孔雀綠絡合物在苯层中的吸收曲綫
曲綫Ⅰ——Ta_5O_2 1微克/毫升；
Ⅱ——空白孔雀綠。

大吸收峯为625mμ，十分稳定，另有几个小吸收峯，波长各为425mμ，315mμ。由图2看出鉭-孔雀綠絡合物及空白孔雀綠在苯中也有一个最大吸收峯，其波长为650mμ，另有一个小吸收峯，波长为420mμ，都十分稳定。因此在水相中测孔雀綠浓度时采用波长625mμ，在苯层中测鉭-孔雀綠絡合物浓度时則采用波长650mμ。鉭-孔雀綠絡合物在苯溶液中吸收曲綫以650mμ、420mμ二个吸收峯为其特征，其它主要干扰元素如硅、鉻、鈰、金、硼、鈦等元素和孔雀綠絡合后，在苯中的吸收峯也是以650mμ、420mμ为特征，并且很稳定（见图3a-b）这些干扰元素中金、硼、鉻、鈰的灵敏度很高，可以采用孔雀綠测鉭的方法来测定微量的金、鈰、鉻、硼。由于試样經过第一专題“岩石矿物中

1）在此之后始见到日本人(Yachiyo Kakita, Hidehiro, Goto)
发表了一篇用孔雀綠测鋼鉄中鉭的意义 Spectrometric determination of tantalum for iron steel and niobium metal Analyt. Chem., 34, No. 6, 618, 1962)。

鈮鉭的分出”中所述的鈮鉭經純化处理后，这些干扰元素都被除去，仅有少量鈦残留在鈮鉭沉淀中，并不影响孔雀綠測鉭。

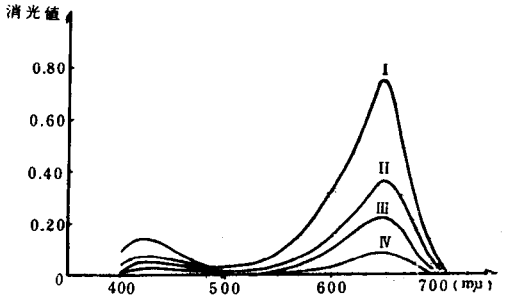


图3a 在測鉭条件下干扰元素的吸收曲綫

曲綫中 I——10微克 Cr_2O_3/毫升；

II——5 微克 Tl/毫升；

III——0.5微克 Ta_2O_5/毫升；

IV——100微克 SiO_2/毫升。

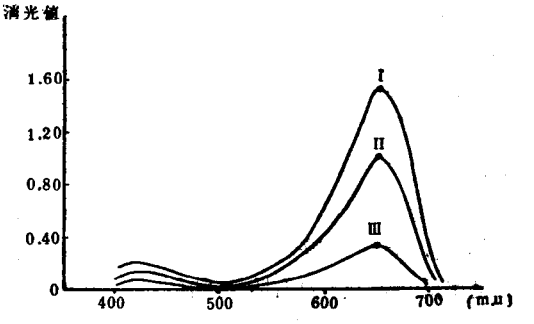


图3b 在測鉭条件下干扰元素的吸收曲綫

曲綫中 I——6 微克 Au/毫升；

II——50微克 B_2O_3/毫升；

III——200微克 TiO_2/毫升。

（2）稳定性試驗

鉭-孔雀綠絡合物在苯中的吸收峯位是不变的，故用苯直接萃取法測鉭理应是很稳定，然而实际情况却不是这样。首先空白变动很大，从含有0.3*N*氟氢酸、0.1%孔雀綠2毫升的溶液中用苯萃取，再測其消光，結果在2—50分鈡間的变化为0.03—0.16（图4）。因此，鉭-孔雀綠絡合物在苯中也是不稳定的，試驗結果列于表1。表中数据說明鉭-孔雀綠絡合物的消光值在80分鈡以前变化是很大的。探討这一不稳定性原因时，使

表1 鉭-孔雀綠絡合物在苯中的稳定性試驗

低浓度組			高浓度組	
时間	消光值		时間	消光值
（分鈡）	1微克Ta_2O_5/毫升	1.5微克Ta_2O_5/毫升	（分鈡）	2.5微克Ta_2O_5/毫升
5	0.265	0.385	5	0.93
15	0.322	0.452	20	0.98
30	0.387	0.500	45	1.02
45	0.455	0.585	80	1.40
75	0.525	—	125	1.40
90	0.542	0.665		
105	0.552	0.690		
120	0.565	0.690		

我們不得不考虑到苯和含氟氢酸的水溶液接触时可能在苯层中带进少量氟氢酸。为了証明这一点，就用茜素鈦退色法[1]測得与0.3*N*氟氢酸水溶液振盪后的10毫升苯液中約含

1) Milton, R. F., and Waters, W. A., Methods of Quatitative Microanalysis, p. 307, 1949.

有30微克的氟离子，这个量或多或少每次都有变化。吸光池是玻璃或石英做的，都会受氟氢酸的腐蚀，而使苯层的 pH 值发生变化，相应的消光值也随之发生变化。

由此得出結論：苯直接萃取法的不稳定性是由于苯萃取时不可避免地要带进一些氟氢酸所致。氟氢酸的存在那怕是微量，总是引起不稳定性矛盾的主要方面。因此仿照結晶紫測鉭时加醇类稳定消光变化的办法，做了一系列加醇稳定消光值的試驗，試图解决苯直接萃取法的不稳定性問題。图 5 为空白加甲醇試驗，結果表明，甲醇只能降低空白的消光，并不能起稳定作用。图 6 为鉭-孔雀綠絡合物被苯萃取后加甲醇的試驗，說明加甲醇后消光变化緩慢，起了一定的效果，但灵敏度都有显著的降低，这說明加甲醇去了氟氢酸，旧矛盾解决了，新矛盾又产生。在有机相中增加了过剩的甲醇及反应产物水，二者均和苯混合为有限混匀体，实质上在苯的主体相中包含有水、甲醇。这样就造成了鉭-孔雀綠显色介质的混杂，不利于消光的測量。

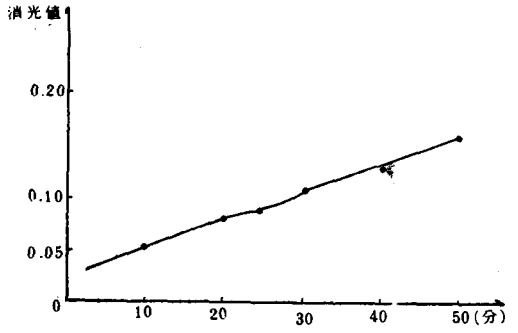


图 4 苯萃取单純孔雀綠空白稳定性試驗
从0.3 NHF 中用苯萃取，水相15毫升：有机相10毫升，λ=650mμ，1 厘米消光池（石英質）。

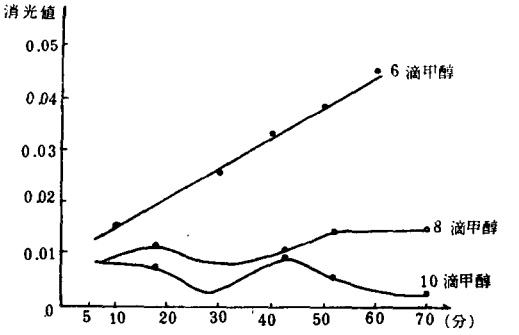


图 5 加甲醇稳定苯萃取孔雀綠空白試驗
以2.5毫升苯萃取液中加不同甲醇滴数作試驗（1 滴≒1/24毫升）

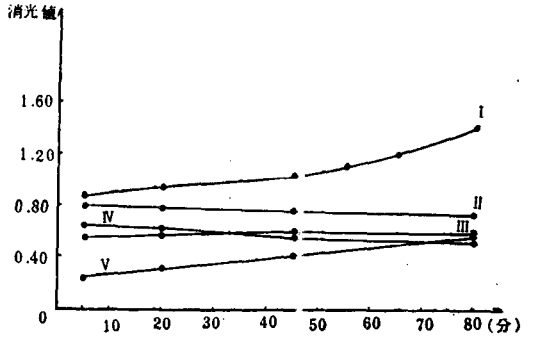


图 6 加甲醇稳定鉭—孔雀綠絡合物
曲綫中 I —— 2.5 微克 Ta_2O_5/毫升，无甲醇存在；II —— 2.5 微克 Ta_2O_5/毫升，每 2.5 毫升苯液中加 2 滴甲醇；III —— 2.5 微克 Ta_2O_5/毫升，每2.5毫升苯液中加4滴甲醇；IV ——2.5 微克 Ta_2O_5/毫升，每2.5毫升苯液中加 8 滴甲醇；V ——1.0微克 Ta_2O_5/毫升，无甲醇存在。

由此得出結論：加甲醇解决苯直接萃取法的不稳定性是不彻底的，也是很难彻底的。

进一步考虑，用反萃取法来改进这一缺点，并找出理想的反萃取剂实属必要。

2．轉入反萃取法的試驗

孔雀綠是一个酸碱指示剂，这是研究反萃取法的核心。以此思想为指导，进行了三

个主要的試驗：（1）寻找孔雀綠变色稳定的 pH 范围及波长的选择；（2）試用緩冲液为反萃取剂；（3）寻找稳定性的反萃取剂。

在綠色的孔雀綠水溶液中加碱，最初增加一些蓝色，当〔OH^-〕离子稍稍超过〔H^+〕离子时（pH＞10）立即变为无色；加酸，开始时綠色增加，当〔H^+〕离子显著增加时（pH＜3），綠色減退，黃色增多。在高酸度中变为黃色。

反萃取的目的在于使鉭-孔雀綠絡合物中的孔雀綠全部回到水相中，直接测量孔雀綠的浓度，推算出鉭的含量。已知孔雀綠是一个酸碱指示剂，反萃取液必須具有不变的酸度，以避免孔雀綠的色度变化。为了找出这样的条件，首先做了二个基础試驗：（1）孔雀綠在緩冲溶液中的消光变化；（2）寻找反萃取剂。

（1）孔雀綠在緩冲液中的消光变化

根据孔雀綠溶液吸收曲綫（图1及图2）的特性，选择了625mμ、650mμ、420mμ及615mμ四个波长，通过浓度为2微克/毫升孔雀綠在不同 pH 值的緩冲液中进行消光测量，测得数据列于表2。

表2　　孔雀綠在不同 pH 值的緩冲液中的消光值

pH 值	不同波长的消光			
	625 mμ	650 mμ	420 mμ	615 mμ
2.2	0.190	0.110	0.041	0.158
3.0	0.318	0.175	0.063	0.268
3.6	0.350	0.190	0.068	0.295
4.0	0.356	0.197	0.070	0.299
4.6	0.360	0.200	0.069	0.308
5.0	0.366	0.201	0.070	0.309
6.0	0.359	0.200	0.070	0.301
7.0	0.102	0.060	0.024	0.092
7.6	0.076	0.042	0.018	0.066
8.0	0.045	0.027	0.013	0.040

表2数据繪入图7，从該图中看出 pH 3.6到 pH 6.0之間是緩慢的稳定区。

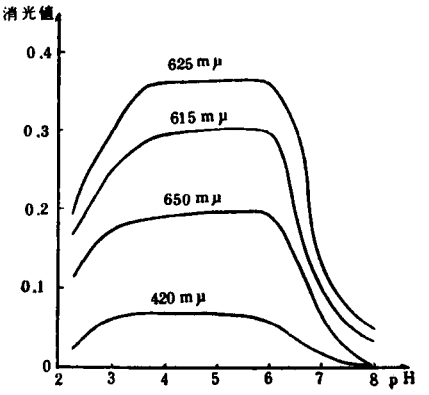


图7　孔雀綠在緩冲液中稳定酸度（pH）区的消光带
Ta_2O_5 2微克/毫升

通过了孔雀綠在不同 pH 緩冲液中消光曲綫的測量如图 8 所示，看出 pH 值的变化对吸收峯值的影响是十分明显的，因此要求反萃取液的 pH 值必須稳定而同一。

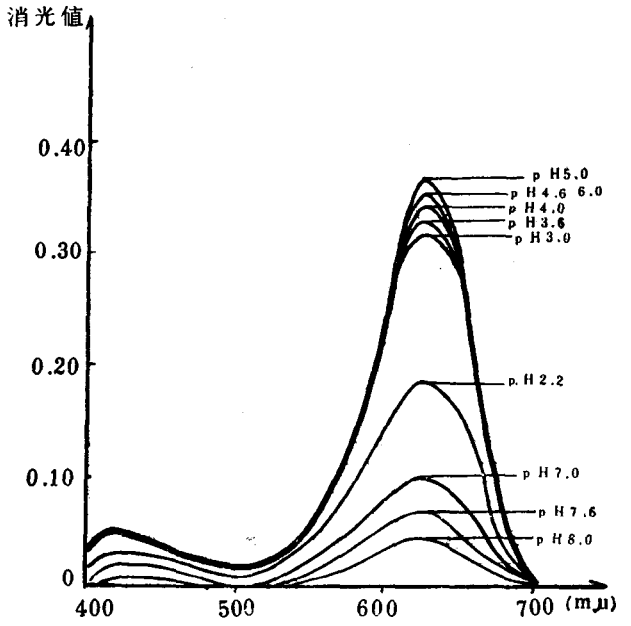
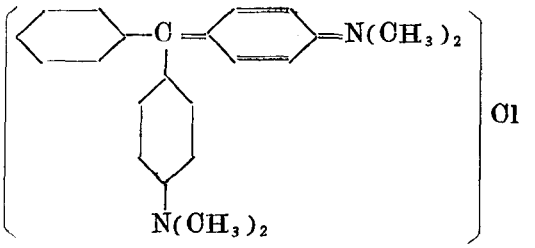


图 8　孔雀綠在不同 pH 緩冲液中的消光曲綫

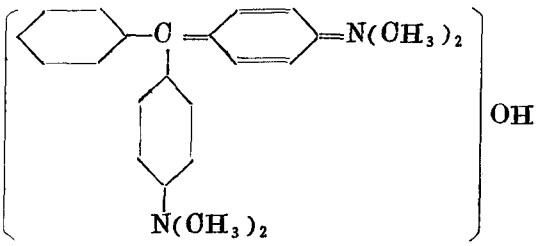
Ta_2O_5 2微克/毫升

pH 怎样使孔雀綠变色呢？补充一段說明。測鉭的孔雀綠属于氧化态式的結构：



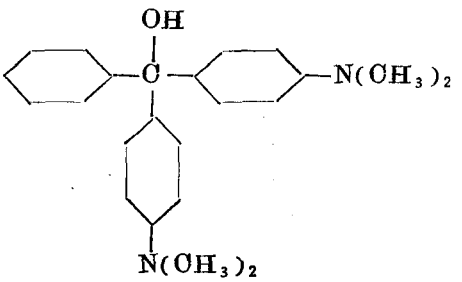
氧化态孔雀綠（綠色）

在孔雀綠水溶液中加碱，使OH^-离子增多，孔雀綠就变成极不稳定的基性物（base）。



有色基性物（极不稳定）

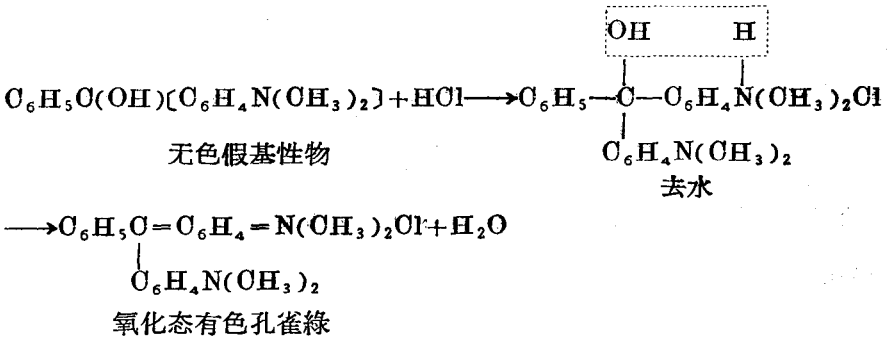
这个过渡結构立刻通过同分異性化（isomerization）变为无色假基性物或炭醇基性物（pseudo 或 carbinol base）。



无色假基性物

可见 OH^- 增加一个，就是使孔雀綠有色分子結构減少一个。

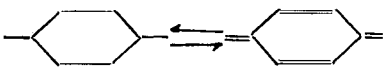
如果加酸（盐酸）中和这个无色結构，它又立即恢复为有色結构的氧化态，并生成一分子水：



无色假基性物　　去水

氧化态有色孔雀綠

这說明有色就是孔雀綠的氧化态，无色是孔雀綠的还原态。从結构本質看，实質上就是苯环型与对醌型的互相轉化：



Benzoid　　p-Quinoid

拟苯环型　　拟对醌型

无色　　有色

至此可以明确，$[H^+]$增加是稳定有色結构，$[OH^-]$增加是稳定无色結构的。因而，测量孔雀綠在溶液中的浓度首先决定于 pH 值的稳定。

（2）用緩冲液为反萃取剂的試驗

具有最稳定 pH 值的反萃取剂，莫如緩冲液。按試驗需要，配成下列十种不同 pH 值的緩冲液[1]：

1) Kolthoff, Laitinen, "pH and Electro-Titrations" p. 34—35, 1948.

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

表 3 不同 pH 值緩冲液的配制

pH	0.1M苯二甲酸氢鉀（毫升）	0.1*N* HCl（毫升）	0.1*N*aOH（毫升）	0.1MKH_2PO_4（毫升）
2.2	5.0	4.7	—	—
3.0	5.0	2.0	—	—
3.6	5.0	0.6	—	—
4.0	5.0	—	0.04	—
4.6	5.0	—	1.20	—
5.0	5.0	—	2.40	—
6.0	5.0	—	4.54	—
7.0	—	—	3.00	5.0
7.6	—	—	4.30	5.0
8.0	—	—	4.70	5.0

在原始水相中(含0.3N氟氢酸，0.1% 孔雀綠 2 毫升)加20微克Ta_2O_5，加水稀释为15毫升。各用15毫升苯直接萃取，然后用10毫升緩冲液分别进行反萃取，再测量两相中消光度的分配情况（水相用625mμ，有机相用650mμ），发现在 pH 7 时反萃取率最高，到 pH 为 3 时，反萃取率已經低于50%以下，其余 pH 为 3 — 8 之間各組的两相消光分配情况介乎二者之間，詳細数据繪为图9-a。又进行了用 pH 为 3 及 pH 为 7 这二个緩冲液反萃取苯中鉭-孔雀綠絡合物后的二相消光稳定性試驗，把結果繪为图 9-b 。如图 9 a、b 所示此种緩冲液也不是理想的反萃取剂。按孔雀綠显色条件以 pH 4 到 pH 6 之間为最好，但这一段緩冲液反萃取率不高，并且不稳定。

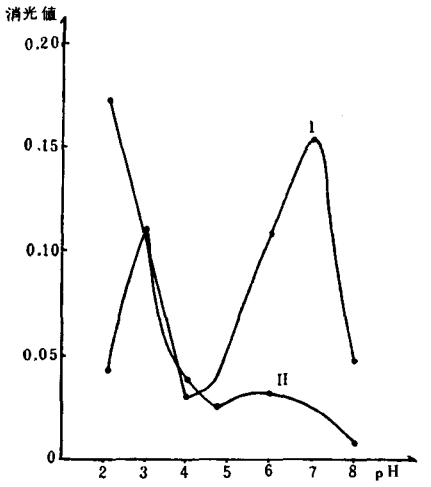


图9-a 用不同 pH 值緩冲液反萃取后二相消光度的分配

曲綫中 I ——反萃取的緩冲液相用625mμ测量； II ——苯层用650mμ测量 Ta_2O_5加入量为20微克

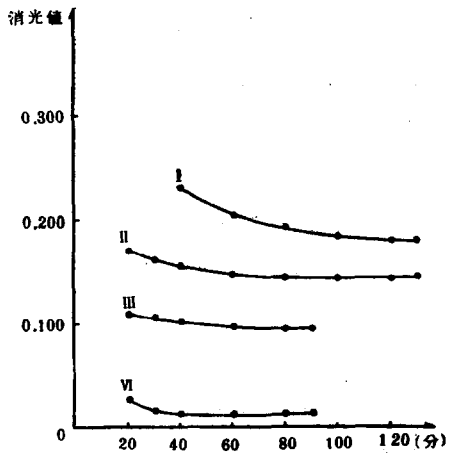


图9-b 用緩冲液反萃取后的二相稳定性試驗

曲綫中 I ——pH＝3 緩冲液反萃后稳定情况； II ——pH＝7緩冲液反萃后稳定情况； III ——pH＝3 緩冲液反萃后的苯层； IV ——pH＝7 緩冲液反萃后的苯层。在原始水相中 Ta_2O_5 的加入量为20微克。

（3）寻找稳定性反萃取剂的試驗

稳定性的反萃取剂要符合四个条件：Ⅰ、能絡合苯萃取液中氟氢酸；Ⅱ、使水相能稳定在 pH＝4 到 pH＝6 之間；Ⅲ、反萃取率达 100%；Ⅳ、不起其它副作用。据此选用了硼酸、酒石酸、酒石酸鉀鈉分为如下四个組合进行研究：

第一組　　硼酸
第二組　　酒石酸
第三組　　硼酸＋酒石酸
第四組　　硼酸＋酒石酸鉀鈉

把試驗結果繪为图10。图中可看出酒石酸、酒石酸鉀鈉均有副作用，使消光不稳定。只有单純的硼酸溶液是个最理想的反萃取剂，它从起始到 150 分鈡間消光很稳定，并能符合上述四个条件的要求。进一步作了硼酸用量的試驗，結果列于表 4。

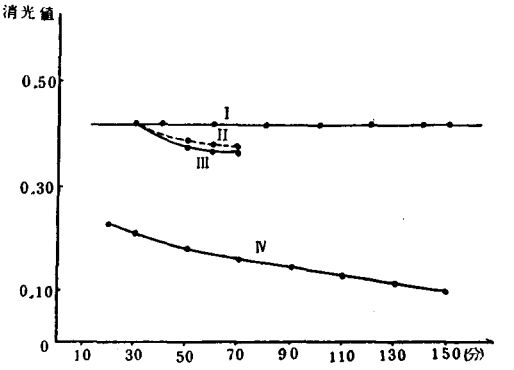


图10　各种反萃取剂的稳定性試驗

图中曲綫Ⅰ——硼酸；Ⅱ——酒石酸；Ⅲ——酒石酸＋硼酸；Ⅳ——硼酸＋酒石酸鉀鈉。

表 4　　硼酸的用量試驗

H_3BO_3 (M)	消　光 *	对　应　pH
2×10^{-1}	0.298	
1×10^{-1}	0.310	5.09
1×10^{-2}	0.316	5.59
1×10^{-3}	0.315	6.09
1×10^{-4}	0.305	6.59
1×10^{-5}	0.310	7.09

* Ta_2O_5 1 微克/毫升；λ=625mμ；1 厘米消光池。

表中数据指出，硼酸浓度从 2×10^{-1}M 到 1×10^{-5}M 均适用。硼酸是个弱酸，其水溶液浓度和 pH 值的关系可用下列簡化式求出：

$$\frac{[H^+]^2}{C}=K_a \qquad [H^+]=\sqrt{K_aC}$$

$$pH=\frac{1}{2}pK_a-\frac{1}{2}\log C$$

硼酸的 pKa＝1.19，C 为硼酸的克分子浓度，由此求出浓度与 pH 值的对应值如表 3 所示。我們选择了 0.1M 硼酸为反萃取剂，其 pH 值为5.09，在稳定范围（pH_{4-6}）之內，硼酸能除去氟离子，又无副作用。因此初步采用0.1M硼酸为反萃取剂。

3．以 0.1M 硼酸为反萃取剂的测鉭方法建立

为了肯定这个方法，做了以下几个試驗：

（1）条件試驗

Ⅰ、萃取时的酸度試驗

表5 氟氫酸酸度試驗

試驗号	水相中HF浓度（N）	反萃取后消光
1	0	0.011
2	0.05	0.294
3	0.10	0.302
4	0.20	0.323
5	0.30	0.325
6	0.50	0.320
7	0.70	0.325

Ta_2O_5 1微克/毫升　　用10毫升0.1 M硼酸反萃取　　$\lambda = 625m\mu$

从表5可见，原始水相含氟氢酸的浓度从0.2N到0.7N 均适用。

Ⅱ、用苯萃取后放置时間的試驗

表6 苯萃取后放置时間的試驗

試驗号	加入 Ta_2O_5（微克）	萃萃取后放置时間(分鈡)	反萃后消光
1	10	5	0.385
2	10	15	0.378
3	10	30	0.337
4	10	60	0.326
5	10	100	0.301

数据表明：在30—60分鈡之間是稳定的。

Ⅲ、孔雀綠用量試驗

表7 孔雀綠用量試驗

試驗号	Ta_2O_5 加入量(微克)	0.1%孔雀綠（毫升）	反萃取后消光
1	10	0.5	0.184
2	10	1.0	0.268
3	10	2.0	0.304
4	10	3.0	0.297
5	10	4.0	0.308
6	10	5.0	0.310
7	10	7.0	0.327

数据表明：使用2—5毫升0.1%孔雀綠均可。

（2）标准系列配制

在以上条件試驗的基础上，配制了低浓度与高浓度二种标准系列。

Ⅰ、低浓度标准系列：从2.5—50.0微克/10毫升0.1M硼酸。

用20毫升苯一次萃取，10毫升0.1M硼酸反萃取，分别用 625mμ 及 650mμ 波长测量消光，結果列于表 8 。

表 8　　低濃度的标准系列

試驗号	加入 Ta_2O_5（微克）	反萃取后消光	
		625 mμ	650 mμ
1	2.5	0.088	0.053
2	5.0	0.172	0.091
3	10.0	0.319	0.170
4	20.0	0.601	0.345
5	30.0	0.900	0.519
6	40.0	1.179	0.680
7	50.0	1.420	0.805

这一組数据繪为图11，只是50(微克)这一点的消光稍偏低，若改为二次萃取当可免此誤差。

Ⅱ、高浓度鉭的标准系列：从100—500微克 Ta_2O_5/50毫升0.1M 硼酸。用 50 毫升苯萃取一次，再用50毫升0.1M硼酸反萃取，以 650mμ 波长测量消光，繪为图12。

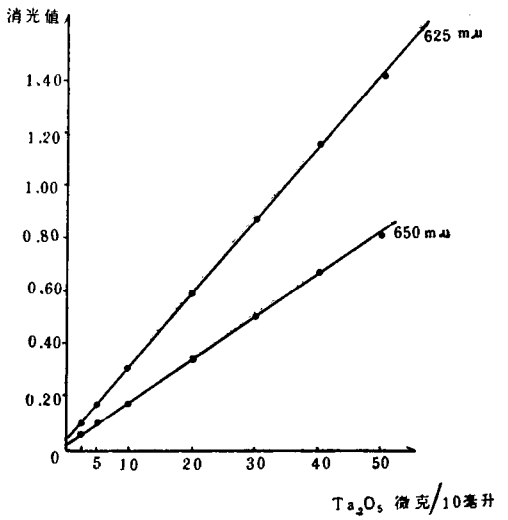


图11　低浓度鉭的标准曲綫

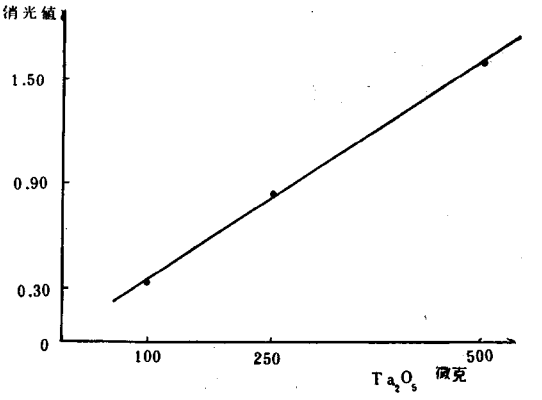


图12　高含量鉭的标准系列
（50毫升10^{-1}M硼酸反萃取。λ=650mμ）

Ⅲ、高浓度鉭用苯三次萃取的消光分配率

用25毫升苯萃取，50毫升0.1M硼酸反萃取，这样連續进行三次，以 650mμ 波长分别测定每次反萃取后的消光值。将三次消光总和作为100，算出每次萃取的消光分配率，其結果列于表 9 。

表9 高濃度鉭的萃取率

編号	加入 Ta_2O_5（微克）	第一次		第二次		第三次		总消光
		消光	萃取率(%)	消光	萃取率(%)	消光	萃取率(%)	
1	0	—	—	0.005	—	0.005	—	0.010
2	100	0.310	92.5	0.025	7.5	—	—	0.335
3	250	0.760	89.2	0.077	9.0	0.015	1.8	0.852
4	500	1.480	89.1	0.136	8.2	0.045	2.7	1.661

从表中数据看出，高浓度的鉭必需經过苯2—3次萃取，才能达到99%的萃取率。有了萃取分配率作为参考，可以按浓度范围划分为四个标准系列：

第一种：0.5—25微克Ta_2O_5，用10毫升苯萃取一次，0.1M硼酸10毫升反萃取，波长用625mμ。

第二种：25—50微克 Ta_2O_5，用20毫升苯萃取一次，0.1M 硼酸10毫升反萃取，波长用625mμ。

第三种：50—200微克 Ta_2O_5，用20毫升苯萃取二次，合并，再用50毫升 0.1M 硼酸反萃取，波长用650mμ。

第四种：200—500微克 Ta_2O_5，用20毫升苯萃取三次，合并，再用50毫升 0.1M硼酸反萃取，波长用650mμ。

应注意反萃取后放置的时間，浓度越高，放置的时間越长。苯萃取在国产塑料奶瓶中进行，反萃取是在玻璃分液漏斗中进行，詳細情况见操作步驟一节。

（3）重现性及誤差分析

在以上条件試验的基础上，取 Ta_2O_5 10微克/10毫升这一数量級，重复了21次，分析其重现性与誤差，这一組数据列于表10。

設 x 为平均偏差

則 $$x=\pm\frac{\Sigma d}{N}=\frac{\pm 0.044}{2.1}=\pm 0.002$$

設 δ 为均差

則 $$\delta=\pm\sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n-1}}=\pm 0.0029$$

設 γ 为偶差

則 $$\gamma=\pm 0.6745\sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n-1}}=\pm 0.0019$$

相对誤差 $=\frac{x}{\text{平均值}}=\pm\frac{0.002}{0.300}=\pm 0.67\%$，实际上大于这一誤差。因为 $\frac{x}{\gamma}=1$，其可信度只有一半；若使可信度为99%，必須放大偏差 $x=5\times\gamma$，得 $x=5\times 0.0019=0.0095$。这一誤差是往往出现的，更符合实际情况。因此可靠的相对誤差应为 $\pm\frac{0.0095}{0.300}$ $\pm 3.2\%$。相对誤差因浓度而改进，此处举例是 T_2O_5 1微克/毫升指定浓度统計的。小于这个浓度，相对誤差要偏高；大于这个浓度，相对誤差要偏低。

表10 重 現 性 及 誤 差

編 号	消 光 *	偏 差 (d)	偏差平方 (d^2)	空白消光
1	0.298	-0.002	4×10^{-6}	
2	0.302	$+0.002$	4×10^{-6}	
3	0.301	$+0.001$	1×10^{-6}	0.017
4	0.299	-0.001	1×10^{-6}	
5	0.297	-0.003	9×10^{-6}	
6	0.300	—	—	0.015
7	0.297	-0.003	9×10^{-6}	
8	0.299	-0.001	1×10^{-6}	0.012
9	0.300	—	—	
10	0.298	-0.002	4×10^{-6}	
11	0.301	$+0.001$	1×10^{-6}	0.014
12	0.294	-0.006	36×10^{-6}	
13	0.306	$+0.006$	36×10^{-6}	0.010
14	0.300	—	—	
15	0.298	-0.002	4×10^{-6}	
16	0.300	—	—	0.013
17	0.297	-0.003	9×10^{-6}	
18	0.294	-0.006	36×10^{-6}	
19	0.303	$+0.003$	6×10^{-6}	
20	0.301	$+0.001$	1×10^{-6}	
21	0.299	-0.001	1×10^{-6}	
平 均	0.300	$\Sigma d=0.044$	$\Sigma d^2=166\times10^{-6}$	平均0.013

* 均属扣除空白后的消光

(4) 鈦、鈮对鉭的干扰

此处所指干扰元素，系指岩石矿物中鈮鉭分出后所存留下来的，实质上就是指鈮和鈦对鉭的干扰。

鈦对鉭的干扰情况曾在58-I型比色計上測得，数据如图13所示。由图中說明 TiO_2 对 Ta_2O_5 的比值在200倍以下，可以視为无影响，其实高鈦矿中的鈦經二次高氯酸脫水后，留下的鈦量不会超过此比值，故鈦的干扰就可以不考虑了。

鈮对鉭的干扰情况见图14。从二条曲綫的消光值来看，Nb_2O_5 对 Ta_2O_5 的比值在100倍以內影响不大。

鈦、鈮对鉭的干扰有一共同性：当

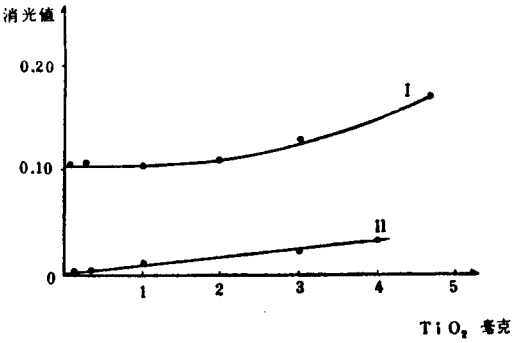


图13 鈦对鉭的干扰試驗（在58-I型比色計上測）
曲綫中 I——10微克Ta_2O_5加入不同量的鈦；
II——单純二氧化鈦。

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com