

235897



有色金属与稀有金属技术分析(二)

有色金属矿石全分析 (钨、锡、钼矿)

冶金工业部有色金属研究院



71
3130;2

冶金工业出版社

有色金屬與稀有金屬技術分析 (二)

有色金屬礦石全分析

(鎢、錫、鉬礦)

冶金工業部有色金屬研究院

冶金工業出版社

本書比較全面地介紹了有色金屬和稀有金屬礦石、選礦產品和金屬的分析，全書暫分十一冊出版，定名為有色金屬與稀有金屬技術分析。第二冊專門講述錫、錫、鋁礦石的全分析。

本書可用作冶金工業廠礦、地質勘探部門和有關科學研究部門的實驗室的實用手冊，並可用作冶金高等學校和中等專業學校的教學參考書。

有色金屬與稀有金屬技術分析（二）

有色金屬礦石全分析（錫、錫、鋁礦）

冶金工業部有色金屬研究所

編輯：徐敏時 設計：魯芝芳、董應華 校對：胡瑞幸

1959年2月 第一版 1959年2月 北京第一次印刷 12,000冊

850×1168·1/32·94,000字·印張 $8\frac{20}{32}$ ·定價 0.46元

中央民族印刷廠印

新華書店發行

書號 1156

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193號

鎘礦全分析.....	159
§ 1 鎘的測定.....	159
(1) 重量法.....	159
(2) 比色法.....	162
§ 2 硅的測定.....	164
§ 3 鐵的測定.....	168
§ 4 鋁的測定.....	171
§ 5 鈣的測定.....	174
§ 6 鎂的測定.....	177
§ 7 鈦的測定.....	181
§ 8 銅的測定.....	183
§ 9 鉛的測定.....	186
§ 10 鋅的測定.....	189
§ 11 錫的測定.....	193
§ 12 鉍的測定.....	196
§ 13 鉍的測定.....	199
(1) 容量法.....	199
(2) 比色法.....	203
§ 14 鎳的測定.....	205
§ 15 鉍的測定.....	208
§ 16 鎳的測定.....	209
§ 17 鈷的測定.....	212
§ 18 硫的測定.....	214
§ 19 磷的測定.....	217
§ 20 鈣的測定.....	220
§ 21 鉻的測定.....	222
§ 22 錳的測定.....	225

(1) 容量法	226
(2) 比色法	239
錫礦全分析	231
§ 1 錫的測定	231
§ 2 硅的測定	234
§ 3 鋁的測定	236
§ 4 鐵的測定	240
§ 5 鈣及鎂的測定	241
§ 6 鈦的測定	241
§ 7 鉛的測定	244
§ 8 銅的測定	248
§ 9 鋅的測定	249
§ 10 鉍的測定	250
§ 11 銻的測定	250
§ 12 鉍的測定	250
§ 13 硫的測定	253
§ 14 鈾的測定	255
鉍礦全分析	256
§ 1 鉍的測定	256
(1) 比色法	256
(2) 重量法	257
§ 2 硅的測定	260
§ 3 鋁的測定	262
§ 4 鈣和鎂的測定	263
§ 5 鐵及鈦的測定	264
§ 6 錫的測定	264
§ 7 銅的測定	266
§ 8 磷的測定	268
§ 9 鉍的測定	270

錫 礦 全 分 析

§ 1 錫 的 測 定

(1) 重 量 法

方法要點:

錫砂同鹽酸及王水作用，生成錫酸。一般都認為用酸處理不能保證其中的錫完全以錫酸的形式析出。爲了析出溶液中剩留的錫，可應用生物鹼，如辛可寧等。

爲了分離不溶於酸的殘渣（錫石，硅酸鹽，硅酸等），將過濾後的錫酸溶於氨水。這種氨溶液，除含錫酸銨外僅含少量硅酸，用灼燒法使錫酸銨轉變為三氧化錫，再經過硫酸及氫氟酸處理除硅後，稱量之。

需用試劑:

鹽酸（比重 1.19）。

硝酸（比重 1.42）。

硫酸（比重 1.84）。

氫氟酸。

氨水：1:1 的溶液。

氫氧化鈉。

0.5N 氫氧化鈉溶液：稱取 10 克化學純固體氫氧化鈉溶於 100 毫升水中，用水稀釋至 500 毫升。

辛可寧溶液：12.5 克辛可寧溶解於 50 毫升鹽酸（1:1）內，用水稀釋至 100 毫升。

辛可寧洗液：25 毫升辛可寧溶液和 25 毫升鹽酸（比重 1.19）混合，用水稀釋至 1 立升。

硝酸銨洗液：0.5 克硝酸銨溶解於 100 毫升的硝酸（2:98）

內。

二氯化錫溶液：100克二氯化錫溶解於1立升鹽酸(比重1.19)

內。

硫氰化鉀溶液：30克硫氰化鉀溶於100毫升水內。

錫酸標準溶液：在溫度 $800-850^{\circ}\text{C}$ 灼燒過的純三氧化錫0.1克溶解於100毫升5N氫氧化鈉內，用水稀釋至1立升。此溶液1毫升含有0.1毫克 WO_3 。

分析手續：

稱取1—2克(精確稱0.5克)—200目的礦樣，放到250毫升燒杯中，用水濕潤，加70—80毫升濃鹽酸，用表面皿蓋好，在水浴上加熱處理3—4小時，並不時用玻璃棒攪拌。然後加入5—10毫升濃硝酸，在激烈反應停止後，取下表面皿，用水洗好，將溶液蒸發至15—10毫升。

加熱水50毫升，加入3毫升辛可寧溶液，煮沸，用帶有紙漿的密濾紙過濾，儘可能不使沉澱移入到濾紙上，以傾瀉法用熱的辛可寧洗液洗滌沉澱4次，而後用熱的硝酸鉍洗液洗滌至無氯離子反應為止。(用 AgNO_3 溶液檢驗)。

往原燒杯中加入25毫升稀氨水(1:1)，蓋好表面皿，加熱將燒杯內的錫酸溶解，然後用原濾紙過濾到400毫升燒杯中。用稀氨水(1:9)洗滌10次，並將燒杯中的殘渣全部移入濾紙上。當分析黑錫時濾紙上的殘渣保留作錫的比色。

將溶液蒸發到10毫升，乘熱加入10毫升濃鹽酸、100毫升熱水和8毫升辛可寧溶液，煮沸，靜置過夜，用帶有紙漿的密濾紙過濾，用熱的辛可寧洗液洗滌10次。

將濾紙和沉澱放入已稱量的鉛坩堝內，烘乾，灰化，在溫度 $800-850^{\circ}\text{C}$ 灼燒。冷卻，加入5—6滴稀 H_2SO_4 (1:1)及5毫升氫氟酸，開始以微火蒸發趕走氫氟酸，而後在墊上石棉板的電爐上加熱，蒸發至硫酸趕走，最後在 $800-850^{\circ}\text{C}$ 灼燒15—20分鐘。在乾燥器內冷卻至室溫，稱 WO_3 的重量。

按下式計算 WO_3 的百分含量：

$$\text{WO}_3\% = \frac{(A-B) \times 100}{G}$$

式中 A 鉛坩堝及 WO_3 的總量，克；

B 鉛坩堝的重量，克；

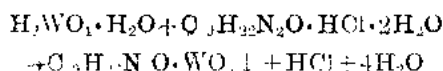
G 稱樣重量，克。

註 解

① 在分析錳時，加熱 1—2 小時即分解完全。

② 在這一步錳與很多干擾元素分離，但是往往錳酸會吸收少量的雜質。為了再進一步減少雜質的影響，在這一步洗至鉍離子為止。

③ 當加入辛可寧溶液時，應不斷地攪拌，以促使其沉澱迅速生成。在沉澱時，溶液的溫度最好在沸點上下，並充分攪拌 1—2 分鐘，則錳凝聚成疏鬆而顆粒膨大的沉澱，溶液澄清透明，否則，沉澱部份懸浮於溶液中，呈混濁狀態，錳與辛可寧的沉澱為——膠體沉澱，須靜置長時間，沉澱始能下沉，沉澱時反應如下：



④ 灼燒 WO_3 時，溫度不宜過高，應保持在 800—850°C。過高， WO_3 揮發而損失，灼燒後所得物為黃至無水的 WO_3 ，而作沉澱劑的辛可寧，則被灼燒逸去，灼燒後的情況，如果不是純黃色，則表示有其他雜質存在。所以在洗滌錳酸的沉澱時，儘量把雜質洗去。

⑤ 當用氨水溶解錳酸沉澱時，不但錳酸被溶解，而殘渣中硅酸也部份被溶解，用硫酸、氟酸處理，硅變成四氟化硅揮發去，否則結果會偏高。

⑥ 去錳酸後的殘渣中還有一部份的錳，必須作比色法，得出的結果與重量法所得的結果總和，為 WO_3 的總數。

比色測定不溶殘渣中的三氧化錳：

將氨水溶解錳酸後的不溶殘渣在鐵坩堝內灰化，與 3—4 克氫氧化鈉熔融，熔融物用熱水抽取，加熱至沸，冷卻後不用過濾，將所得的溶液移入 100 毫升容量瓶中，用水稀釋至標線，混勻。用移液管取出 20 毫升的澄清液移入 50 毫升的比色管中，準確加入 2.5 毫升硫氰化鉀溶液，用氯化亞錫溶液稀釋至標線混勻。

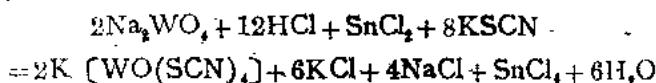
標準級差的配製：由微量滴管分別注入 0.01—0.2 毫克錫的標準溶液於 50 毫升的同規格的比色管中，用 0.5N 的氫氧化鈉稀釋至 20 毫升，加 2.5 毫升硫氰化鉀溶液，用氫化亞錫稀釋至標綫，試驗溶液應同無差同時進行顯色，放置 1 小時後進行比色。

由比色法所求得的 WO_3 ，以補正重量法所測定的三氧化錫的數量。

(2) 比 色 法

方法要點：

此方法係利用錫在有硫氰化鉀存在的鹽酸溶液內被二氯化錫還原為五價，此五價的錫與硫氰酸根成黃綠色絡合物，其組成爲 $R_{n-2}[WO(SCN)_n]$ ，欲使發色完全，在溶液中所含鹽酸的濃度最低應爲 6N。其反應式如下：



干擾元素：

鋁、鎳、鉍、鉛、錳、鈦、鎳、鉬及銻含量低微時，無干擾。

鉛對顏色有干擾，它與硫氰化鉀作用生成黃色絡合物，因酸度較大經放置後顏色變淺，20 分鐘以後產生相當於同量錫 $\frac{1}{100}$ 的顏色強度。

銅也有干擾，比色時如有白色的硫氰化低銅沉澱生成，可以把它濾除。如果礦樣經鹼熔融，銅則在沉澱中除去。

砷、碲、碲波二氯化錫還原為元素狀態。鉻、鎳、鈷、鈾等離子本身有顏色，干擾錫的比色，如用光電比色法可設法補償，或用有機溶劑提取，避免有色離子的影響。

氟化物及硝酸鹽阻止顏色的顯色，但磷酸鹽無干擾。

錫與硫氰化鉀成黃色；如有褐色生成，乃是硫氰化鉀分解成硫化氫，然後與砷、鎳生成沉澱析出。它們對錫的比色有干擾。

在比色液中 Sb 的含量不超過 16 毫克時，則對錫的比色無干擾。

需用試劑：

過氧化鈉。

氫氧化鈉 0.5N：2 克氫氧化鈉溶解於 100 毫升水中。

硫氰化鉀溶液：30 克硫氰化鉀溶解於 100 毫升水內。

二氯化錫溶液：10 克氯化亞錫溶解於 100 毫升濃鹽酸內。

錫酸標準溶液：在 850°C 下灼燒過的分析純三氧化錫 0.1 克溶解於 100 毫升 5N 氫氧化鈉溶液內，用水稀釋至 1 立升。該溶液 1 毫升含有 0.1 毫克的 WO_3 。

分析手續：

稱取礦樣 0.5—1 克於鐵坩堝內，用 6—8 倍的過氧化鈉進行熔融，至熔融體成均勻狀態後，再熔融幾分鐘。

將熔融物用水浸泡、洗出坩堝，如有錳存在而溶液呈綠色或紫紅色，則加入數滴過氧化氫，煮沸之，冷卻後移入 100 毫升的容量瓶中，以水稀釋至標線，混勻。

用移液管取出澄清液（必要時用干漏斗，干濾紙，干燒杯過濾）10—20 毫升，放到 50 毫升比色管中。加入 2.5 毫升硫氰化鉀溶液，然後加入氯化亞錫溶液至標線。每加一試劑後，要混勻之。

級差配製：按順序將錫酸標準溶液由 0.01—0.2 毫克放到一排同一規格的比色管內，然後用 0.5N 氫氧化鈉溶液稀釋至 10—20 毫升，向比色管內加入 2.5 毫升硫氰化鉀溶液，再加二氯化錫溶液稀釋至標線，每加一試劑後，都要混勻。然後將試樣及級差放置 1 小時後進行比色。

$$WO_3\% = \frac{A \times B \times T}{C \times C} \times 100$$

式中 A——比色時所需三氧化錫標準液的毫升數；

T——每毫升標準液中所含三氧化錫的克數；

C——試液的總體積毫升數；

B——比色時取出的等分部份試液毫升數；

G. 試樣重量，克。

註 解

① 防止砷的干擾，可在熔解前先焙燒 39—40 分鐘（或加硫黃粉焙燒），然後揭開蓋再焙燒 10 分鐘將砷趕走。以上焙燒操作需在通風櫥內進行以免中毒。如焙燒仍不能除去可用酸處理試樣以除去砷。

② 洗幾坩堝時，要洗至坩堝內外均不帶手為止。

③ 加過氧化鉀後錳或四價狀態沉澱下來（鐵、鈦、錳、鉍等成價氧化物沉澱），黃磷是為 H_3PO_4 ，以免防礙二氯化錫的還原作用。

④ 在比色時硫氰化鉀最好的濃度是 1.5—2.5%。溶液中有 4.5% 的氯化亞錫時得到最大的顏色深度，全部試劑加入後 45—60 分鐘內可得到最大的顏色深度。

⑤ a. 試樣溶液與比色溶液的發色色同時進行。

b. 為了使試液與比色液中的試劑用量一致，故硫氰化鉀最好用滴管加入，否則顏色不一致，影響比色結果。

c. 硫氰化鉀與二氯化錫鹽酸溶液加入的次序不能顛倒，如先加二氯化錫鹽酸溶液，後加硫氰化鉀，試液顯示綠色，不能得出結果，造成反二。

⑥ a. 顏色的深度隨溫度而變化，所以要控制在約 20°C，低於 15°C 顯色太慢，溫度過高硫氰化鉀易分解，所以溫度保持 20°C 是很重要的。

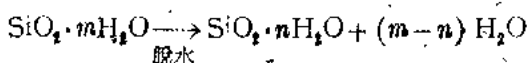
b. 溶液中若僅有極少量的錫或無錫時，溶液呈褐色。

c. 如因 Na_2O_2 用量過多，比色時有 $NaCl$ 懸浮狀結晶析出，則將影響比色；這時可在試液裝容量瓶時，加入約 10—20 毫升酒精，可使比色時 $NaCl$ 成較大粒狀結晶析出沉於比色管底。這樣仍可進行比色。

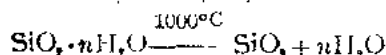
§ 2 硅 的 測 定

方法要點

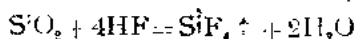
硅酸鹽一般都難被酸分解，因此殘渣必須與碳酸鈉及碳酸鉀熔融，經過酸處理後，砒成一種膠體沉澱出。在 100°C 蒸發至乾後硅酸脫水過程如下。



脫水後用酸溶解，鐵、鋁、鈦等氯化物轉入溶液中同硅分離。硅酸在 1000°C — 1050°C 下灼燒，得 SiO_2 ，其反應方程式如下：



由於硅酸沉澱析出時能夾帶一部份雜質和鐵鹽、鋁鹽等，因此如要確定二氧化硅的實際重量，必須加氫氟酸處理，使 SiO_2 轉變為 SiF_4 揮發而除去。



這樣便可求得純 SiO_2 的量。

本方法不適用於錫精礦中硅的測定。

干擾元素

錫對硅起重量上的干擾。防止干擾的辦法是當灼燒 SiO_2 時，第一次在 1000 — 1050°C 保持 2 小時，讓 WO_3 揮發，秤至恒重後，用硫酸氫氟酸處理。第二次灼燒保持 800°C 以下，此時 WO_3 不揮發。

有氟存在時，能與 SiO_2 成 SiF_4 揮發，使硅的結果低， 0.3% 以下的氟的影響可不必考慮，超過 0.3% 時用無水碳酸鈉和無水硼砂熔融試樣，以酸處理熔塊並蒸發至乾，使氟成 BF_3 揮發除去。

硼也有干擾，用飽和氯化氫的無水甲醇處理，使硼成為硼酸甲酯揮發除去。

如果銻、鉍、錫含量高，在鹽酸脫水後加水溶解可溶性鹽時，它們往往容易水解，成氫氧化物沉澱干擾硅的測定，適當增高酸度可防止水解。鉛也干擾測定，在硫酸氫氟酸處理時，鉛成硫酸鉛沉澱。以上四種元素，不但對硅結果有影響，而且也會損壞鉍坩堝。

需用試劑:

鹽酸 (比重 1.19) 及 1:1 的稀溶液。

硝酸 (比重 1.42)。

無水碳酸鈉和碳酸鉀 (按重量 1:1 混合)。

氫氟酸。

硫酸: 1:1 的溶液。

分析手續:

稱取 1—1.25 克 (—200 目) 試料放到 250 毫升燒杯中, 蓋以表面皿, 加 60—70 毫升的濃鹽酸。在水浴上加熱處理 2 小時, 然後加 10—15 毫升濃硝酸, 在激烈反應停止後, 用玻璃三角架架上表面皿, 溶液蒸發至乾。

向乾的殘渣內加入 10—15 毫升鹽酸, 重複蒸乾兩次。又加入 10—20 毫升鹽酸及 50 毫升熱水, 加熱微沸, 以中密濾紙過濾, 使殘渣全部移至濾紙上, 用鹽酸酸化的熱水洗滌 7—8 次, 將濾液保留標記為 [4]。

將殘渣同濾紙放入鉑坩堝內烘乾, 灰化, 冷卻, 同 8 倍量碳酸鈉鉀小心混勻, 表面再蓋上 1—2 克碳酸鈉鉀, 蓋以坩堝蓋, 慢慢加熱進行熔融, 小心搖動坩堝, 使熔融物混勻, 再繼續熔融 15—20 分鐘, 使熔融物透明為止, 轉動坩堝使熔融物稍冷卻並凝結在坩堝壁上, 放置冷卻, 如果坩堝蓋上沾有熔融物, 須在高溫下加以熔化。

當坩堝冷卻後, 放入瓷蒸發皿內, 加熱用水浸出, 洗出坩堝, 用鹽酸酸化的熱水洗滌。如果坩堝蓋上有熔融物, 先用熱水沖洗, 然後用 1—2 滴濃鹽酸溶解, 再用少量水洗滌。蒸發皿用表面皿蓋好, 從蒸發皿唇口滴入濃鹽酸至二氧化矽氣泡停止放出, 再加過量 5 毫升, 揭開表面皿, 用少量水洗滌。

在沸水浴上蒸發至近乾, 然後每次加入 5 毫升濃鹽酸重複蒸乾三次, 用平頭玻璃錘將蒸乾的殘渣研細, 在水浴上再繼續乾燥, 至無酸味發生為止。加入 20 毫升鹽酸 (1:1) 用少量熱水洗滌表面皿和玻璃三角架, 在水浴上加熱約 5 分鐘, 加入 50 毫升熱

水，加熱至微沸，使鹽類溶解。

用密濾紙（無灰）乘熱過濾，把沉澱完全移到濾紙上，用鹽酸酸化的熱水洗滌 2—3 次，然後再用熱水洗滌至濾液無氫離子反應。

濾液按上述進行蒸乾脫水，使殘留於溶液內的少量硅酸分離出^①，用另一張無灰濾紙過濾，洗滌，所得濾液與前面濾液〔A〕合併為〔B〕。

將二次脫水所得的硅酸沉澱和濾紙放於已知重量的潔淨鉑坩堝中，烘乾，小心低溫灰化，然後在 1000—1050°C 灼燒 2 小時，在乾燥器內冷卻 25—30 分鐘，稱量。再灼燒 20 分鐘，稱量，如此反覆操作，直至恒重為止^②。

將殘渣用水潤濕，加入 5—10 滴硫酸 (1:1) 和 5—6 毫升氫氟酸，在砂浴上緩緩加熱至硫酸煙發生，並繼續蒸發至停止冒白煙時取下坩堝^③，將底部外緣擦淨，在 800°C 下灼燒 20—30 分鐘，在乾燥器內冷卻稱量，反覆操作直至恒量，按下式計算 SiO_2 的百分含量：

$$\text{SiO}_2\% = \frac{W_1 - W_2}{G} \times 100$$

式中 W_1 ——用硫酸及氫氟酸處理以前的重量，克；

W_2 ——用氫氟酸和硫酸處理後的重量，克；

G ——試樣的重量，克。

註 解

① 硅酸脫水時最好不超過 110—120°C，因溫度過高時，由於硅酸與鈣、鎂成硅酸鹽，易溶於酸，使硅的含量低了。同時硅酸夾帶的雜質會更多。

② 砷含量少時不考慮，如果試樣中含砷比較高，用硫化氫除砷不好分離，可在此處加入 25 毫升濃鹽酸和約 2 克鹽酸聯氨 ($\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$)，或鹽酸羟氨 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)，0.3 克溴化鉀，再蒸發至近乾，這時砷成為 AsCl_3 揮發除去，這樣可消除以後對鐵鎂測定的影響。

③ 碳酸鈉熔點為 852°C，碳酸鉀的熔點為 891°C，二者混合可以降低

低熔點至 712°C 故採用混合劑熔融，以縮短時間。

④ 溫度不能過高，否則有濺出的危險，所以必須先於實驗上低溫加熱除去水分，然後再增高溫度進行熔融，至熔融物清亮透明，但當試樣含鈣、鎂量高時，熔融物呈混濁狀，不能完全透明。

⑤ 蒸乾後殘渣往往結成硬膜，使其中包藏的硅酸不易脫水，因此須把它研細。

⑥ 有大量氯化鈉存在時，硅酸的溶解度增大，溶液中仍有少量硅酸存在，因此須再脫水一次，此後留於溶液中的硅酸很少，可略而不計。

⑦ 爲了消除以後用硫酸和氫氟酸處理所引起的微小誤差，可以在灰化後滴入數滴稀硫酸，然後再烘乾逐去過量硫酸灼燒。

⑧ a. 如果鈦含量比較高，在硫酸氫氟酸處理時要多加些硫酸，使鈦成硫酸鈦沉澱，不使鈦成氟化物揮發。

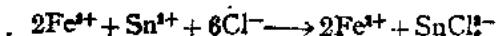
b. 如發現坩埚底有多量不揮發的殘渣，必須用氫氟酸和硫酸再處理一次。

濾液 [B] 的處理。把濾液 [B] 放入 250 毫升容量瓶，用少部份水洗燒杯，然後用水稀釋至標線，搖勻，取出測定 Fe, Al, Ca, Mg, Ti 等元素。

§ 3 鐵 的 測 定

方法要點：

本方法測定鐵要經過氧化和還原的過程。用二氯化錫溶液作還原劑，將溶液中三價鐵還原成二價鐵。其反應如下：



反應必須在相當高的氯離子濃度中進行，否則三價鐵很難被二氯化錫還原，同時在常溫下反應進行的速度很慢，因此還原時必須加熱。鐵的顏色消失了，表示三價鐵已還原爲二價。爲了保證還原完全，必須加入過量 1—2 滴的二氯化錫，然後過量的二氯化錫用二氯化汞溶液氧化：

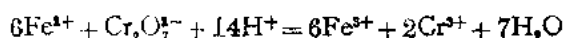


二氯化汞只能氧化二氯化錫，而不能氧化二價鐵。

以上已說二氯化錫只能過量 1—2 滴，過量太多則 Hg^{2+} 與

它發生作用生成灰黑色金屬汞，造成試驗返工。

還原後的二價鐵用重鉻酸鉀標準液滴定，二價鐵又氧化成三價鐵，其反應如下：



在滴定過程中，二價鐵氧化成爲黃色的三價鐵，加入磷酸使三價鐵生成無色的絡合物。這種絡合物與二苯胺磺酸鈉指示劑不起作用，因此，滴定終點是很明顯的。

用重鉻酸鉀標準液滴定，比用高錳酸滴定具有許多優點，首先是鹽酸酸度小於 1—2N 不影響鐵的測定。其次少量鉍的存在不干擾測定，因鉍雖被二氯化錫還原成四價，但四價鉍不被重鉻酸鉀所氧化。

干擾元素

大量銅會干擾 Fe 的測定，能使指示劑褪色，但量少時沒有關係，量多時用氫氧化鈉分離。

銅、鈷、鎳是有色的離子，影響比色，可用氫氧化鉍沉澱鐵而與銅、鈷、鎳分離。

錫、鉛也有干擾，被二氯化錫還原，當用過量氫氧化鉍沉澱鐵時，錫、鉛也在溶液中而分離除去。

需用試劑：

鹽酸：1:1 的溶液。

氨水（比重 0.90）及 2:98 溶液。

氫化汞的飽和水溶液。

二氯化錫，10% 的溶液：把 10 克結晶狀二氯化錫溶解於 20 毫升濃鹽酸中，用水稀釋至 100 毫升。

硫磷鉍混合液：緩緩把 150 毫升硫酸加入到 500 毫升水中，冷卻後再加 150 毫升磷酸，然後稀釋至 1 立升。

二苯胺磺酸鈉指示劑：0.5% 的溶液。

重鉻酸鉀標準液：取重結晶的重鉻酸鉀 4.9035 克溶解於水中，稀釋至 1000 毫升，每毫升相當於 0.005585 克鐵。

分析手續：

從盛〔B〕液的容量瓶中，取 50—100 毫升（視鐵的含量而定），放到 250 毫升燒杯中，加入 1—2 克氯化銨，攪拌溶解，然後滴入氫氧化銨溶液至鐵的沉澱生成，再過量 2—3 毫升，加熱使沉澱凝聚，用濾紙過濾。用少量氯化銨及稀氨水洗滌沉澱 7—8 次，棄去濾液。沉澱用 10—15 毫升鹽酸（1:1）溶解，用熱水洗滌 5—6 次，加熱至近沸，取下趁熱滴入 10% 二氯化錫溶液至黃色消失再過量 1—2 滴。在流水中冷卻至室溫，迅速加入 10 毫升飽和的氯化汞溶液，攪拌之。此時有絲狀沉澱生成，靜置 2—3 分鐘。

將溶液稀釋至 100—150 毫升，加入 15—20 毫升硫脲磷酸混合酸。及 3—5 滴 0.5% 二苯胺磷酸鈉溶液，在不斷攪拌下，立即滴入重鉻酸鉀標準溶液，由於三價鉻離子的生成，逐漸使溶液呈綠色，繼續滴定时，綠色加深。當接近終點時，逐漸變成灰綠色，再滴一滴標準液並不斷攪拌，一直到呈現穩定的紫色，即為終點。按下式求鐵的百分含量：

$$\text{Fe}\% = \frac{a \times b}{G} \times 100$$

式中 a ——所消耗的重鉻酸鉀標準液毫升數；

b ——重鉻酸鉀標準液的滴定度；

G ——試樣重量，克。

註 解

① 鎢礦中錳、鈷、鎳、鉛很少，鎢比較多，但鎢已在測定時分離了，可能還有，但是可以與銅、鈷、鎳一起用氫氧化銨分離掉。

② 用二氯化錫還原三價鐵時，必須將溶液加熱使它的反應速度加快。

二氯化錫溶液不可加過量二滴以上，偶爾不慎加入過多，則可在加入二氯化汞之前一滴滴加 3% 過氧化氫至溶液略呈黃色，將溶液加熱，再滴加數滴二氯化錫溶液至黃色消失。如果因加入的二氯化錫過多，而在加入二氯化汞後有黑色金屬汞沉澱出來，則應取樣重做。

③ 迅速冷卻，可減緩已被還原的二價鐵受空氣氧化。

④ 在含鐵量高時，滴定溶液體積不應小，以避免溶液中三價鉻離