

矿石分析經驗交流會議 報告匯編

冶金工業部地質研究所 編

· 內部發行 ·

冶金工業出版社

矿石分析經驗交流會議 報告彙編

冶金工業部地質研究所 編

• 內部發行 •

冶金工業出版社

矿石分析經驗交流會議

報告彙編

冶金工業部地質研究所 編

冶金工業出版社出版(北京市燈市口甲45號)

北京市書刊出版業營業許可証出字第093號

國家統計局印刷廠印 內部發行

— * —

1959年12月第一版

1959年12月北京第一次印刷

印數2,020冊

開本787×1092·1/16·390,000字·印張19 $\frac{10}{16}$

— * —

統一書號15062·1924 定價2.50元

前 言

1958年鋼鐵工業生产和地質勘探工作大躍進以來，冶金工業部門的礦石分析工作也有了很大的躍進。為了交流經驗，相互學習，以促進礦石分析工作的更大躍進，適應冶金工業日益增長的需要，冶金工業部於四月中旬在沈陽市召開了礦石分析經驗交流會。參加會議的有鞍鋼、包鋼、十六個省冶金局（廳）的冶金研究所、地質勘探公司及所屬重點廠、礦、勘探隊。會議上交流了礦石分析試驗研究和分析方法的報告123篇。根據會議的反映，我們從中選擇71篇，經本單位試驗者修正後，彙編出版，供礦石分析工作者參考。

這些報告是各單位根據生產任務的需要，進行試驗研究，並經過一定的生產考驗後，總結出來的，因此，推廣這些分析方法，對於進一步提高礦石分析工作質量，將會起到一定的作用。但是，應該指出，其中有些方法的質量還不能完全滿足需要，有些方法還未經大批分析的考驗，因此，各單位在運用這些分析方法時，必須結合本單位礦石的具體情況，進行試驗，然後投入大批生產；通過生產實踐，再加以提高和發展。

冶金工業部地質研究所

1959.8.

目 录

第一部份 化学分析

稀有輕金屬分析方法.....	1
1. 矿石中低量鋰的容量法測定.....	1
2. 綠柱石中鉍的比色測定.....	5
3. 鉍尾矿的快速分析.....	9
4. 用鉍試剂Ⅱ比色測定鉍.....	11
5. 鉍的半微量快速重量測定法.....	13
6. 火焰光度法測定鉀鈉.....	16
7. 紙色層分离法測定矿石中鉀鉍.....	20
稀有难熔金屬分析方法.....	26
8. 微量鉍的快速測定.....	26
9. 微量鉍的快速測定.....	30
10. 土壤及岩石中微量鉍的紙色層測定法.....	35
11. 紙色層分离法測定矿石中的鉛鉍.....	38
12. 鉛英石中鉛(鉍)的絡合測定.....	46
13. 苯芴酮比色法測定矿石中的微量鉛.....	50
14. 鉛的容量測定法.....	53
15. 鉛(鉍)鈦、鉄連續測定.....	58
稀散元素分析方法.....	61
16. 矿石中微量銻的測定.....	61
17. 微量銻的快速測定法.....	66
18. 甲基紫比色法測定銻.....	69
19. 多金屬矿中銻的比色測定.....	72
20. 矿石中微量碲的比色測定.....	77
21. 矿石中痕跡碲的比色測定.....	80
22. 鉍矿中銻的比色測定.....	85
23. 輝鉍矿中銻的比色測定.....	89
稀土元素分析方法.....	92
24. 釷的比色測定.....	92

25. 黑鎢礦中微量鈳的比色測定	97
26. 鎢精礦中鈳的比色測定 (茜素 S 法)	103
27. 礦石中鈳的比色測定	107
28. 快速測定礦石中的鈳	112
29. 礦石中鈳的比色測定	119
30. 高硫酸鹽——亞鐵鹽容量法測定鈳	124
31. 礦石中鈳的快速容量法測定	132
貴金屬分析方法	136
32. 礦石中痕量金的比色測定法	136
33. 錫礦石中微量銀的比色測定	142
34. 鎳礦中微量鉑、鈮、銻的測定	145
放射性元素分析方法	151
35. 應用陰離子交換樹脂作測定鈾的	151
36. 礦石中鈾的容量法的測定—— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 還原磷酸鹽法	155
其它黑色、有色金屬分析方法	162
37. 乙二胺四乙酸——過氧化氫比色法測定鐵	162
38. 粘土、爐渣及鐵礦石中二氧化矽的比色法測定	168
39. 鐵錳礦石中全硫量的快速測定	175
40. 鉬藍比色法快速測定磷	181
41. 鉛鋅礦中鉛的絡合劑測定法	188
42. 鉛礦中鉛的快速分析	193
43. 化學探礦中微量鎢的新分析法	195
44. 鎢礦中極低品位鎢的測定	202
45. 鎢礦中高含量鎢的光電比色法測定 (對苯二酚法)	206
46. 鎢礦中錫的快速分析	209
47. 天青石中鎳的 EDTA 容量測定法	212
48. 用離子交換劑分離鎢和鉛後比色測定鎢	216
49. 汞礦中汞的快速測定	218

第二部份 物相分析

50. 錳礦石中錳的物相分析	223
51. 鉛礦石中鉛的物相分析	227
52. 物相分析中硫化鋅的分离与測定	232
53. 鉛鋅礦中鋅的物相分析	235

54. 矿石中鋅物相分析的改进.....	241
----------------------	-----

第三部份 極譜分析

55. 銅鉛鋅的半微量快速極譜測定法.....	244
56. 高量鎢的極譜測定法.....	246
57. 鉍的快速極譜測定法.....	251
58. 矿石中鉍和銻的極譜測定.....	254
59. 鋁土矿中鋁的極譜測定法.....	260
60. 鉍鉬矿中鉍的極譜測定.....	264
61. 矿石中銻和鎢的極譜測定.....	267
62. 極譜法測定稀土含量中的鎢和鎳.....	274

第四部份 光譜分析

63. 鉍榴石和鋰云母中鉍鉍的光譜定量分析.....	280
64. 鉛鋅矿中鎢鎢鎢的光譜定量分析.....	283
65. 稀土元素的光譜定量分析.....	286
66. 矿石中鈳、鎳、鉍的光譜定量分析.....	289
67. 矿石及矿物中鈳的光譜定量分析.....	291
68. 鎢矿中同时測定鉍、錫、鉬的光譜定量分析.....	296
69. 矿石中鉍的光譜定量分析.....	300
70. 矿石中鎢的光譜定量分析方法.....	303
71. 矿石中錫的光譜定量測定.....	305

第一部分 化学分析

稀有輕金屬分析方法

1. 矿石中低量鋰的容量法測定

冶金部地質研究所化驗室

O. Pročke [1] 提出鋰与鉄过碘酸鉀能生成难溶的化合物 LiKFeIO_6 , Sandell [2] 將此复鹽溶解后用硫氰酸鉍比色測定其中的鉄, 由鉄与鋰的比值来換算鋰量, 但因鉄的硫氰化物顏色不够稳定, 同时手續又較煩, 我們試驗后不太滿意, 用容量法測定此复鹽中过碘酸根的工作曾由 O. Pročke 和 A. Slouf [3] 等做过, 但我們找不到其原文獻, 因而我們对鋰生成鉄过碘酸鉀鋰沉淀的条件以及用容量法測定时的当量关系进行了探討, 試驗結果闡明, 鉄过碘酸鉀鋰在一定的条件下沉淀是定量和定組成的, 我們用实验求証了其与硫代硫酸鈉的反应是当量的, 用此容量法可測定矿石中 $0.001 \sim 1\% \text{Li}$ 。

方法的基本原理系將矿样分解后得到的氯化鋰与鉄过碘酸鉀在苛性鉀介質中生成难溶的黃灰色化合物 LiKFeIO_6 , 用硫酸將其溶解后加入碘化鉀, 用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定之。

实验部分

(I) 試剂中含微量雜質的影响

E. B. Sandell [2] 曾指出, 鈣和鎂亦与鉄过碘酸鉀生成沉淀, 存在量極少时, 使結果偏高, 其他分析組的金屬均有干扰, 鈉与此試剂生成溶度很小的鹽, 量不大时不生沉淀, 但是鈉与鋰生成共沉淀的情况很严重, 苛性鉀中可能含有苛性鈉, 用作試剂时常为得到高結果的原因。但我們試驗的結果稍有一些出入, 从表 1 和表 2 看来, 似乎結果偏高的原因与苛性鉀用量無关, 而是随着沉淀剂用量的增加而遞增, 并有一定的規律, 这說明还不是因为苛性鉀中含有苛性鈉而导致影响, 主要是受着沉淀剂中其他雜質的影响, 例如用 2 毫升沉淀剂时, 其測定結果普遍偏高 20 微克左右, 用 4 毫升时則高 40 微克左右, 而用 10 毫升时則高达 100 微克左右, 为此我們采取校正的办法来克服这一缺点,

(我們實驗中使用的沉淀剂是用 E. Merck 的 KOH, 英国 Hopkin 公司产的 KIO_4 (A. R.) 和北京化学试剂研究所产的 FeCl_3 (A. R.) 配制, FeCl_3 中杂质含量 Ga 和 Mg, 为 0.1%, KIO_4 經光谱檢定其中也含 Ca 和 Mg)。

表 1

Li 量 微克	1 毫升 KOH(1N) 2 毫升沉淀剂		2 毫升 KOH(1N) 2 毫升沉淀剂		3 毫升 KOH(1N) 2 毫升沉淀剂		4 毫升 KOH(1N) 2 毫升沉淀剂	
	测定 Li	偏差	测定 Li	偏差	测定 Li	偏差	测定 Li	偏差
43	64	+21						
86	109	+22	111	+25	111	+25	110	+24
129	151	+21						
129	153	+24						

表 2

Li 量 微克	(2) 毫升沉淀剂 (1) 毫升 KOH(1N)		2 毫升沉淀剂 2 毫升 KOH(1N)		4 毫升沉淀剂 2 毫升 KOH(1N)		10 毫升沉淀剂 2 毫升 KOH 2 毫升 KOH(1N)	
	测定 Li	偏差	测定 Li	偏差	测定 Li	偏差	测定 Li	偏差
22	42	+20						
22	42	+20						
43	67	+24						
43	64	+21						
86	109	+23	110	+24	123	+37		
86	111	+25	111	+25	126	+40		
129	151	+22			169	+40		
129	153	+24			174	+45		
129					177	+48		
172					221	+49		
215					259	+44		
215					263	+48		
258							355	+97
344							445	+101
430							537	+107
516							617	+101

(II) 沉淀条件与范围

用铁过碘酸钾来沉淀锂, 在一定条件下沉淀是定量的, 如沉淀剂过量太多, 则导致沉淀的不正常现象, 那时的沉淀不是黄灰色而是微带红棕色, 此红棕色究系何物我们还不清楚, 不过, 从表 3 可以看出沉淀剂用量与锂量间的关系, 为此我们确定测定中的沉淀剂用量如下:

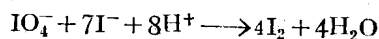
含 Li 量在 0.2 毫克以下时 沉淀条件 用 4 毫升 沉淀剂、 2 毫升 KOH, 0.2 毫克至 0.56 毫克以下时 沉淀条件 用 10 毫升 沉淀剂、 2 毫升 KOH。

表 3

Li 量 微克	2 毫升沉淀剂 1 毫升 KOH (1N)		4 毫升沉淀剂 2 毫升 KOH (1N)		10 毫升沉淀剂 2 毫升 KOH (1N)	
	测定 Li	偏差	测定 Li	偏差	测定 Li	偏差
22	20	-2				
22	20	-2				
43	42	-1				
43	45	+2				
86	87	+1				
86	89	+3	82	-4		
129	131	+2	125	-4		
129	129	0	130	+1		
172	159	-13	177	+5		
172	157	-15	179	+7		
215	172	-43	215	0		
215	168	-47	219	+4		
258			242	-16	255	-3
258			242	-16	267	+9
301			272	-29		
344			305	-39	345	+1
387			322	-65		
430			314	-116	437	+7
430			317	-113		
516					517	+1
516					517	+1
559					560	+1
602					596	-6
645					634	-11
645					617	-28
860					759	-101
860					762	-98

(III) 反应的当量问题和结果的计算

鉴于试制中杂质对测定结果有着一定的影响, 因之标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的滴定度不能用锂标定, 我们按照了滴定时的同样条件 (如同样的 H_2SO_4 量、Fe 量、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 量等), 用不同浓度的标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液来测定, 反应的当量关系, 凡份测定的结果, 锂的毫克当量数为 7999, 8013, 8013, 8149 等, 反应系按下式进行:



因之我们认为锂的滴定度可用下式计算

$$\text{滴定度} = N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times \frac{\text{Li}}{8000}$$

[註] 此式与以后在 Ronald Belcher & Cecil L. Wilson, New Methods in Analytical Chemistry (p. 53) 1956 一书中看到的也相符合。

分析手續

(I) 沉淀剂配制

將 10 毫升 $2N$ KOH 与 2.3 克 KIO_4 在 40 毫升水中的溶液相混合，將 12 毫升的 $0.1M$ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($0.2N$ 的鹽酸溶液) 慢慢攪拌加入上述混合液中，用 $2N$ KOH 溶液稀釋至 100 毫升，必要时過濾，溶液保存于腊瓶中。

(II) 操作步驟

标样 0.5 克在瑪瑙研钵中与 0.5 克 NH_4Cl 和 4 克 $CaCO_3$ 充分研和后移入镍坩埚中，在坩埚底部預先放有少許 $CaCO_3$ ，將坩埚的 $\frac{1}{4}$ 放在帶孔的石棉板中盖紧坩埚盖，在灯焰上徐徐加热，如出現白烟时則应降低溫度，待氨味消失后就加高溫度 ($800 \sim 900^\circ C$)，在恒定的溫度下灼燒 1 小时，坩埚冷却后用少量热水吹洗坩埚內壁，用粗玻棒將燒結塊压碎，用热水移至 250 毫升烧杯中，用热水洗淨坩埚，加水至 60 毫升，盖以錶皿，煮沸 15 分鐘瀝取之，用傾瀉法瀝入 300 毫升烧杯中殘渣重复瀝取一次，用 $Ca(OH)_2$ 的飽和液洗滌至总体积为 200 毫升止，將瀝液蒸至 100 毫升，往这热溶液中注入几滴氨水和 25 毫升 $10\% (NH_4)_2CO_3$ 溶液，煮沸 5 分鐘，冷后過濾于 250 毫升烧杯中，用溫水洗沉淀 5 次，蒸干，小心灼热除去銨鹽(如銨的含量在 0.1% 以上时，則將瀝液瀝入 250 毫升量瓶中，然后从其中取出部分溶液进行蒸干，灼热除去銨鹽再往下做)，將殘渣溶于 15 毫升热水中，加 2 滴氨水及 0.5 毫升 $4\% (NH_4)_2C_2O_4$ ，加錶盖，在水浴上靜置半小时，用小的密濾紙過濾，用 $0.1\% (NH_4)_2C_2O_4$ 洗液洗 5 次，蒸干瀝液，小心灼热除去銨鹽，往这殘渣中加 $2N$ HCl 1 毫升，再在攪拌情況下加入 10 毫升以氯化氫飽和的乙醇，沉淀放置 1 小时后，用石棉充填的垂熔玻璃漏斗吸濾，用該乙醇 5 毫升洗沉淀，瀝液用 25 毫升燒杯收集，將瀝液在水浴上蒸干，再微微灼热驅除殘留的 HCl ，加热水 2 滴溶解殘渣，然后根据銨量之多寡加入不同量的 $1N$ KOH 及鉄过碘酸鉀沉淀剂(加沉淀剂时量取要稍准确些)，

矿样分析結果

矿样编号	測定結果 $Li\%$			火焰光度法 分析結果 $Li\%$
	第一份	第二份	平均	
1096	0.019	0.018	0.019	—
1097	0.035	0.036	0.036	0.35
1098	0.029	0.026	0.028	0.27
1099	0.004	0.006	0.005	—
1100	0.004	0.004	0.004	—
1107	0.007	0.006	0.007	—
1108	0.016	0.013	0.014	—
1110	0.019	0.020	0.020	—
1111	0.008	0.006	0.007	—
1115	0.003	0.002	0.003	—

当加入 KOH 后, 加錶盖, 热至近沸再加入沉淀剂, 繼續加热煮沸 5 分鐘 (不得超过 5 分鐘), 將燒杯浸入冷水中冷却, 用小的垂熔玻璃漏斗吸濾, 用 1N KOH 洗 4 次, 每次用 1 毫升, 然后將 LiKFeIO_6 沉淀用 12 毫升 4 N H_2SO_4 溶解, 用水洗淨濾器, 溶液移入 250 毫升錐形瓶中, 加 8% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 25 毫升, 振搖后加入几顆 KI, 立刻用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定之 (在用沉淀剂沉淀試液中鋰的同时, 要做几份标准鋰的沉淀, 以便校正結果)。

結果与討論

1. 本方法可以測定矿石中 0.001~1% 的 Li。
2. 从实验求証了本容量法的反应是当量的。
3. 試剂中微量杂质对測定結果有一定的影响; 我們采取补正的办法来克服, 在做条件試驗时这个补正值較大, 以后在做矿样分析时由于換用了 G. R. 的 FeCl_3 来配制沉淀剂, 結果补正值可以降低一倍左右。

参考文献

- [1] O. Pročke, R. Uzel. *Mikrochimica Acta*, 3, 105, 1938 (捷文)。
- [2] E. B. Sandell, 微跡金屬比色測定, 中譯本第 290 頁, 1954。
- [3] O. Pročke, A. Slouf, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 11, 273, 1939。

2. 綠柱石中鋁的比色測定

云南省冶金局冶金研究所

綠柱石中鋁的測定, 一般以磷酸鋁形式沉淀灼燒成焦磷酸鋁称重的重量法, 此法准确度較高, 但手續繁复費时太長, 需 2~3 天才能得出結果, 同时不能用于低含量鋁的測定。碱熔摩林螢光比色法有極高的灵敏度, 操作簡單迅速, 但只能适用于微量鋁的測定。以磷酸鋁形式沉淀的碘量法是現在比較快速的常量鋁分析方法。我們曾經用对硝基苯-偶氮-苯二酚比色法进行初步試驗, 灵敏度不高, 現在采用埃罗撒宁 $\text{R}^*(\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{SN}_3)$ 与鋁生成紅色絡合物的比色法是比較快速的方法, 它有很高的灵敏度, 可以用于綠柱石和矿石中鋁的測定。

本法主要原理是, 矿石經過碱熔-酸化后, 取出一定重之溶液加入 EDTA 之鈣鹽以除去干扰元素, 以酚酞作指示剂調节 pH 后, 加入埃罗撒宁 R 显色剂, 再用 $\text{NaAc}-\text{NaOH}$ 緩冲溶液調节至一定的 pH, 使鋁与埃罗撒宁 R 生成紅色絡合物进行光电比色。

* Eiochrome cynine R.

实验部份

需要试剂

苛性钠：C. P.

2 % NaOH 溶液

2 % HCl 溶液。

酚酞指示剂：1 % 酒精溶液。

醋酸钠-氢氧化钠缓冲溶液：称 5 克无水醋酸钠溶解在 100 毫升蒸馏水中，加 2 毫升 1.0 N NaOH 溶液。

EDTA 钙盐混合溶液：2 % EDTA 与 1 % 无水氯化钙（化学纯）等体积混合 0.09 % 埃罗撒宁溶液。称取 0.45 克埃罗撒宁 R 溶于有 150 毫升水、12.5 克 NaCl、12.5 克 NH_4NO_3 和 1 毫升浓 HNO_3 的溶液中，加 50 毫升无水酒精，用蒸馏水稀释至 500 毫升。

氧化铍之标准溶液配制：称取 0.1000 克 BeO ，加 20 毫升盐酸加热溶解完全后移入 1000 毫升容量瓶中，稀至刻度，摇匀，再吸取出 100 毫升用蒸馏水稀至 1000 毫升即 1 毫升 ~ 10 微克 BeO 。

一、pH 对显色的影响和 pH 面的选择与控制：

由于埃罗撒宁 R 试剂具有指示剂的相似性质，在不同的 pH 条件下显示出不同深度和不同颜色，在酸性溶液中（pH 约在 5 以下）显红色，pH 在 7 左右呈黄色，在 10 以上变成紫到蓝紫色。

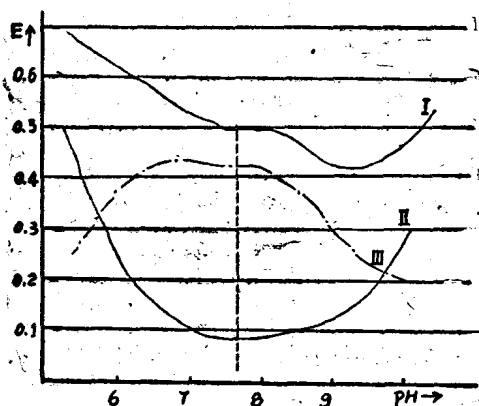


图 1 pH 对颜色的影响曲线

图 1 为 pH 对颜色的影响曲线，曲线 I 为试液消光率与 pH 关系，曲线 II 为显色剂的消光率随 pH 变化的曲线，曲线 III 为在不同酸度下试液测出消光率曲线，从图 1 可以看出当 pH 在 7.5 ~ 8.0 之间，曲线平稳，pH 大于 8.0 或小于 7.5 时，显色剂本身颜色加深，而与铍成色的反应灵敏度降低。

根据实验结果，我们选择比色溶液之 pH 为 7.8 左右，试液先用酚酞作指示剂调节到酚酞刚无色，最后加入定量的醋酸钠与氢氧化钠缓冲液，即可以控制其 pH 值。

二、以 EDTA 作隐蔽剂时过量 EDTA 的消除：

一般绿柱石中含有 15 % 以上的 Al_2O_3 ，而铝亦同样能够与埃罗撒宁 R 生成红色的络合物，加入 EDTA 可以隐蔽铝和其他二价和三价阳离子的干扰，但是过量的 EDTA 存在，能够与部分铍络合，使结果随 EDTA 量的增加而降低，我们曾采用 Zn 与 Ca 以消

除过量 EDTA 影响用 ZnCl_2 时因过量鋅鹽易于水解析出 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 使溶液混濁，用鈣鹽可以得到良好的結果，而大量鈣的存在对結果并無影响。

用 ZnCl_2 与 CaCl_2 絡合过剩 EDTA 結果比較

表 1

編 号	加入試液 A 5 毫升	加入 2% EDTA 毫升数	加入 0.5% ZnCl_2 毫升数	測 得 消 光 率
1	加入試液 A 5 毫升	2	5 毫升	(生成沉淀)
2	加入試液 A 5 毫升	4	5 毫升	0.329
3	加入試液 A 5 毫升	6	5 毫升	0.109
4	加入試液 A 5 毫升	8	5 毫升	0.064
5	加入試液 A 5 毫升	10	5 毫升	0.050
			加入 1% CaCl_2 毫升	
6	5 毫升	2	5 毫升	0.322
7	5 毫升	3	5 毫升	0.319
8	5 毫升	4	5 毫升	0.319
9	5 毫升	5	5 毫升	0.322

从上表可以看出，当有 50 毫克 CaCl_2 存在下，加入 100 毫克 EDTA 还可以得到稳定的結果，当 EDTA 增加到 150 毫克时，結果偏低。

我們試用 EDTA 鈣鹽一次加入，可以得到相同的結果，在加入 EDTA 鈣鹽以后，要搖动均匀，放置 30 分鐘以后才可以加显色剂，否則会使結果稍为偏低。

三、顏色与時間的关系：

加入 EDTA 鈣鹽放置 30 分鐘以后加显色剂，10 分鐘后进行比色，在四小时以內經過数次測定消光率完全不变。

四、溫度对顏色的影响 (圖 2)：

根据試驗，在常溫下，溫度对顏色影响比較小，但溫度升高而空白溶液顏色与試液顏色同时随溫度的升高而稍降低，在 $0\sim 30^\circ\text{C}$ 以內消光率只有很小的变化，但是在 30°C 以上溫度对消光率影响很大，溫度升高，消光率显著地降低。

五、操作手續：

标准曲綫繪制：

在一系列的 100 毫升比色管中，用微量滴管分別加入标准氧化鋁溶液 0；2.0；4.0；6.0；8.0；10.0 毫升加水稀釋到 30 毫升体积，加入 EDTA 鈣鹽 10 毫升，搖动均匀后放至 30 分鐘以上，加入 1 滴酚酞，小心地用 2% NaOH 中和到剛呈紅色，再用 1 滴 2% HCl 中和至剛無色，准确地加入 0.09% 埃罗撒宁 R5.0 毫升，准确加入 $\text{NaAc}-\text{NaOH}$ 緩冲溶液 10 毫升，用蒸餾水稀釋到 100 毫升，搖匀后，用藍綠色濾光片(624*)进行光电比色。

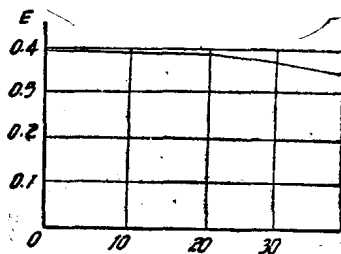


圖 2 溫度对顏色的影响曲綫

曲線在 100 微克以下為一直線。

分析手續：

称取矿样 0.1~0.5 克（見表 2）于鎳坩堝中，加入 NaOH 2~5 克加蓋在小电爐上熔化后，放入馬弗爐中，在 600°C 左右熔融至暗紅色，取出搖勻，冷却以后放入 250 毫升燒杯中，加入約 100 毫升热水浸取，用热水洗坩堝几次，加入 5~10 毫升濃 HCl，蓋上表皿，加热使全部沉淀物溶解完全，溶液移入 250 毫升容量瓶中，用蒸餾水稀釋到刻度，搖动均匀，靜置 30 分鐘。

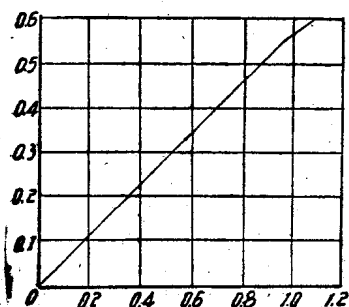


圖 3 鎳的标准曲線BeO微克/毫升

吸取上層清液 2~20 毫升（見表 2）于 100 毫升比色管中，用蒸餾水稀釋約 30 毫升体积，加入 EDTA 鈣鹽 10 毫升，搖勻放置 30 分鐘，加 1 滴酚酞，用 2% NaOH 小心中和至紅色，再加 1 滴 2% HCl，使紅色剛消失，准确地加入 0.09% 埃罗撒 R 5ml，NaAc-NaOH 緩冲溶液 10 ml，用蒸餾水稀釋到 100 ml，搖勻后，用

藍綠色濾光片(624*)进行光电比色，以空白溶液校正零点。

应用上述方法分析結果分別与磷酸銨鎳重量法，砷酸銨鎳的碘量法（在含 BeO 1% 以上的）及螢光比色法（含量在 1% 以下的）作了比較，列于表 2。

表 2

試料編號	分 析 結 果 BeO%				絕對誤差
	比色法	重量法	碘量法	螢光比色法	
固 1	5.44	5.42	—	—	+0.02
固 2	4.91	5.35	—	—	-0.44
固 3	5.30	5.45	—	—	-0.15
固 4	2.72	2.73	—	—	-0.01
液 1	2.14	2.03	2.16	—	+0.11
液 2	2.64	2.35	2.42	—	+0.29
液 3	2.12	1.94	1.71	—	+0.18
矿 1	0.274	—	—	0.269	+0.005
矿 2	0.552	—	—	0.575	-0.023
矿 3	0.144	—	—	0.122	+0.022
矿 4	0.217	—	—	0.267	-0.050

結 語

1. 本法可以应用于含 BeO 0.01% 至 10% 的矿样分析，在有大量 Mg^{2+} 存在时利用碱熔后分离氫氧化物沉淀。

2. pH 变化对顏色影响很大，只有当 pH 在 7.8 左右比較平穩，利用酚酞作指示

剂调节 pH, 和控制一定量的醋酸鈉-氫氧化鈉緩冲液可以得到良好結果。

3. 用 EDTA 鈣鹽作隱蔽剂, 可以消除鉛与其他二价、三价离子 (除 Mg^{2+} 外) 的干扰, 而对鈹的測定, 可以得到良好的結果。

4. 埃罗撒宁 R 鈹絡合物顏色非常稳定, 在四小时以內沒有变化 (四小时以上未进行試驗)。

5. 埃罗撒宁鈹絡合物顏色随溫度上升而降低, 在 $30^{\circ}C$ 以下变化甚微, 超过 $30^{\circ}C$ 顏色显著降低。

6. 鎂的存在文献記載沒有干扰, 根据我們試驗稍有干扰, 鎂含量少时可不考虑, 高量鎂存在时在碱溶后除去。

3. 鈹尾矿的快速分析

新疆冶金局可可托海矿务局化验室

一、过去采用 1, 2, 5, 8 四羟基蒽醌法測定綠柱石尾矿中的鈹, 此法被广泛的应用着。但是我們在工作中發現, 它随着碱度的变化很大且在同一濃度的碱溶液, 因配制時間不同产生誤差較大。繼之采用 EDTA 掩蔽但在进行比色时顏色較深 仍是缺点, 总之較难掌握。

Г. Г. 卡拉諾維奇提出用 EDTA 掩蔽干扰元素鈣、鎂、鋁錳等, 以抗坏血酸还原鉄, 在 pH 12~13.2 的碱性溶液內鈹試剂 * 与鈹形成藍色的稳定絡合物进行測定。

我們在 Г. Г. 卡拉諾維奇的方法基础上結合我們的具体条件, 采用氟氫化鉀分解样品, 以硫化鈉代替抗坏血酸, 事先將鉄分离出去, 經試驗均获得滿意結果 (見下表)。

矿样编号	用抗坏血酸还原鉄測定結果, (毫克)	加硫化鈉除鉄測定結果 (毫克)	偏差, (毫克)
1	0.000	0.000	0.000
2	0.026	0.025	-0.001
3	0.032	0.030	-0.002
4	0.044	0.046	+0.002
5	0.066	0.066	0.000

从表看出硫化鈉可代替抗坏血酸, 測定結果相近, 并有抗坏血酸还原鉄后比色的灵敏度 (25 毫升比色液內含有 0.4 微克就可給出清晰的色阶)。

試剂:

1. HF。

2. KHF_2 。

* 鈹試剂即鈹試剂 II。

3. 10% NaOH。

4. 5% EDTA 溶液

5. 10% Na₂S。

6. 0.02% 鉍試劑溶液：0.02 克鉍試劑溶于水中，稀至 100 毫升。

7. 氧化鉍标准溶液：

0.3600 克金尾鉍溶解在少量 HF 中，而后移入 1000 毫升容量瓶中，以水稀至刻度（此溶液 1 毫升 = 0.001 克 BeO）。

8. 吸取 20 毫升标准氧化鉍溶液于 1000 毫升容量瓶中加水至刻度此溶液 1 毫升 = 0.00002 克 BeO）。

[註] (1) 加入 KHF₂ 后一定与矿样摇匀，此点关系分析的成败。

(2) 避免大量鉍鹽存在。

(3) 根据我矿矿石的情况，加入 10% Na₂S 5 毫升完全可以將鉄除去，虽加入 Na₂S 提高了比色时溶液的碱性，但 pH 仍然在 13 左右，保证鉍与鉍試劑生成稳定的络合物。

二、操作过程：

称試样 0.5 克于鉑金坩埚中，加 HF₂ 毫升，在砂盤上蒸干，加 KHF₂ 克在小电爐上不繼搖动排出水分，而后在 700~800°C 坩埚爐中熔化 8~10 分鐘，取出冷却，用热水浸于瓷皿内并用玻璃棒研碎熔塊，移入 250 毫升燒杯中，加入 10% 硫化鈉 5 毫升，在砂盤上加熱凝聚 10~15 分鐘，冷却，移入 250 毫升容量瓶中，用水稀至刻度，搖匀过滤，取濾液进行比色。

比色操作：吸取試液 5~10 毫升于比色管中加 10% NaOH 1 毫升，5% EDTA 2.5 毫升、鉍試劑 2 毫升，以水稀至 25 毫升，搖匀 5 分鐘后与色阶进行比色。

标准色阶配制：分別取 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95, 1.00 毫升标准鉍溶液，加 10% 硫化鈉 0.2 毫升，10% NaOH 1 毫升，5% EDTA 2.5 毫、鉍試劑 2 毫升，以水稀至 25 毫升，搖匀，放置 5 分鐘。

三、結論：

1. 采用 KHF₂ 分解硅酸鹽样品，操作簡單，分解完全費时不多。
2. 以硫化鈉代替抗坏血酸，可以使顏色穩定，避免了鉍試劑受抗坏血酸变化的影响，在抗坏血酸买不到的情况下仍可进行工作。操作時間并未延長。
3. 五分鐘达到發色最大强度，經四小时不变。
4. 本法保持了抗坏血酸还原鉄方法的所有优点。

参考文献

[1] 矿物原料，第一輯。

[2] 内部資料，第 18 号。