

錫冶金分析

廣西僮族自治区

冶金工業局試驗研究所 編著

冶金工業出版社

錫冶金分析

广西僮族自治区
冶金工业局試驗研究所 編著

冶金工业出版社

本书詳細地总结和介绍了精錫、錫杂质、中間产品、錫精矿、錫原矿、錫砂杂质等的分析方法，包括簡化的常用分析法、改进了的快速分析法、极譜測定法、物相分析法、从生产实践中总结出来的方法、以及部頒的标准方法。

本书供厂矿、科学研究机关試驗室分析工作者使用，亦可供高等及中等工业学校教学参考。

广 西 僮 族 自 治 区

冶金工业局試驗研究所 編著

錫冶金分析

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市書刊出版业营业許可証出字第 093 号

冶金工业出版社印刷厂印 新华書店发行

1960 年 2 月第一版

1960年 2 月北京第一次印刷

印数 3,020 册

开本 $850 \times 1168 \cdot 1/32$ • 167,000字 • 印张 $6 \frac{18}{32}$

統一書号 15062 · 2046 定价 0.84 元

目 录

前言.....	6
概論.....	7
第一章 金屬錫的分析.....	9
§ 1 精錫的分析方法.....	9
§ 2 銅的測定 (吡啶硫氰化鉀比色法)	14
§ 3 鉍的測定 (碘化鉀比色法)	18
§ 4 鉍的測定 (硫化鈉法)	21
§ 5 鉛的測定 (二苯磺脲比色法)	24
§ 6 砷的測定 (卑磷酸鈣容量法)	32
§ 7 銻的測定 (碘化鉀比色法)	37
§ 8 鉄的測定 (磺醯水楊酸比色法)	42
§ 9 鋅及鋁的測定 (比色法)	46
§ 10 硫的測定 (燃燒法)	53
第二章 錫爐渣分析.....	60
§ 1 錫的測定.....	60
§ 2 硅的測定 (動物胶沉淀重量法)	60
§ 3 鉄的測定.....	62
§ 4 二氧化硅、三氧化二鋁的測定 (聯合快速法) ...	64
(一) 二氧化硅的測定 (喹啉硅鉍酸容量法)	68
(二) 三氧化二鋁的測定 (EDTA容量法)	70
(三) 三氧化二鋁的測定 (EDTA容量法)	71
§ 5 鈣的測定 (草酸盐-高錳酸鉀容量法)	71
§ 6 鎂的測定 (8-羥基喹啉容量法)	73
§ 7 鈣、鎂的測定 (氨羧絡合剂快速容量法)	75
(一) CaO鈣的測定	77
(二) MgO和CaO的測定	78

§ 8 錳的測定.....	79
第三章 錫矿石的分析.....	82
概論.....	82
§ 1 原矿和尾矿中錫的半微量分析方法.....	85
§ 2 錫精矿中錫的半微量分析方法.....	92
§ 3 錫矿石的物相分析方法.....	95
(一) 胶态氧化物的測定.....	96
(二) 黝錫矿的測定	97
(三) 錫石的測定	98
§ 4 銅的測定 (吡啶-硫氰化物比色法)	99
§ 5 銅的測定 (氟化鉍快速容量法)	102
§ 6 銅、鋅的測定 (赤血盐-碘量法)	104
§ 7 磷的測定 (比色法)	103
§ 8 磷的測定 (容量法)	110
§ 9 鉍的測定 (碘化鉀比色法)	113
§ 10 砷的測定 (二氯化錫法)	118
§ 11 銻的測定 (碘化鉀比色法)	121
§ 12 砷的測定 (卑磷酸盐法)	124
§ 13 銻的測定 (比色法)	126
§ 14 砷的測定 (蒸餾快速法)	126
§ 15 銻的測定 (碘化鉀比色法)	129
§ 16 鉛的測定 (二苯磺脲比色法)	130
§ 17 鉛的測定 (氨羧絡合剂滴定法)	135
§ 18 硫的測定 (燃烧法)	139
§ 19 硫的測定 (重量法)	142
第四章 錫矿石、爐渣中稀有元素的分析.....	145
§ 1 鎢的測定 (比色法)	145
§ 2 钨的測定 (重量法)	149
§ 3 鈦的測定 (比色法)	152

§ 4	鈦的測定 (容量法)	155
§ 5	鈇的測定 (硫酸亞鐵容量法)	160
§ 6	稀土總氧化物的測定 (重量法)	164
§ 7	鈷的測定 (苯甲酸重量法)	166
§ 8	鈾的測定 (容量法)	169
§ 9	微量鈷的比色測定	171
§ 10	鈾的測定	177
	(一) 利用紙纖維色層法測定錫礦石及煉錫爐渣中的鈾	177
	(二) 伏尔果夫容量法測定錫礦石中的鈾	181
§ 11	銻的測定 (茜素磺酸鈉比色法)	185
§ 12	銻的測定 (容量法)	188
§ 13	銻、鉍的測定	191
	(一) 錫礦石中銻、鉍的測定 (焦性沒食子酸比色法) ...	191
	(二) 錫爐渣中銻、鉍的測定 (焦性沒食子酸比色法) ...	195
第五章 極譜分析		197
§ 1	銅的極譜分析	197
§ 2	鋅的極譜分析	199
§ 3	鋅的極譜測定 (大量銅存在下)	200
§ 4	鎘的極譜分析	202
§ 5	鎘的極譜測定 (大量銅存在下)	204
§ 6	鉛的極譜測定	205
§ 7	浮選樣品中銅、鎘、鋅、鉛的極譜測定	207
§ 8	鈦的極譜測定	208

前 言

在中国共产党的正确领导下和总路线的光照耀下，一个总结工作经验、推广研究成果的群众性的编书工作已在全国各地开展起来。为此，我们发动群众搜集、整理、总结十年来在生产实践中所积累的一些工作经验，编写成“锡冶金分析”。以供化学分析者采用和大、中工业学校教学参考，以期达到交流经验，共同研究、共同提高，促进分析工作的跃进。

本书所载各方法是我和各厂矿中心试验室现行之锡冶金分析方法，经过生产实践、多次修改和选择汇编而成的，这是群众运动的伟大成功的结果。

本书内容包括：精锡、锡杂质、中间产品、锡精矿、锡原矿、锡砂杂质等的分析测定方法。这些分析方法：有简化的常用法，有改进的快速法，有极谱测定法，有物相分析法，也有经过生产实践总结出来的方法和部颁锡杂质分析法，并补充了方法的基本原理和实践的操作经验。

由于时间短促，编写方法及内容均会有不妥之处，希望读者提出指正，以便修正和补充。

编者

一九五九年九月

概 論

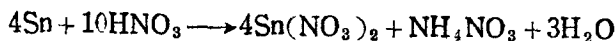
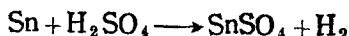
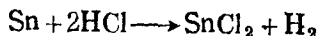
錫為銀白色帶藍色的金屬。在潮濕空氣中不氧化，也不會失去光澤，錫通常為正方晶系結晶，迅速冷卻的錫，形成粗大的樹枝狀。

錫有三種同素異形体： α 、 β 、 γ ，其比重各為5.70、6.55、7.28。熔點為232°C。錫通常以 β 變體存在，它在+18~160°C範圍內是穩定的。 α 變體稱為“灰錫”，或稱“錫疫”，當溫度降低到+18°C以下時發生，但轉化很慢。 γ 變體存在於161~232°C的範圍內，很脆，所以將錫加熱至近熔點的溫度時，錫就變脆，容易磨成粉末。

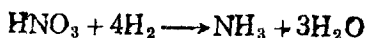
錫屬於富有韌性的金屬之一，容易軋壓成很薄的金屬，厚度達到0.04mm以下的錫箔。

錫用於鐵皮、食具及其制品的鍍錫、錫箔，製造軸承合金和各種合金：如青銅（錫和銅）、焊條（錫和鉛）、印刷合金（錫、銻和鉛）。其他金屬和合金中有某些數量之錫存在時，會提高它們的抗蝕性（如黃銅、鋁、電纜包皮等）。若有雜質存在，主要是負電性的金屬（鋁、鋅），則會大大降低錫的抗蝕性。

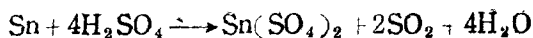
根據在電位序中的位置，錫能將氫離子還原為單質。因此，含有大量氫離子的鹽酸、稀硫酸和稀硝酸，能將錫溶解，反應式如下：



當錫溶於稀硝酸時並不放出氫，而是硝酸被還原，反應全式如下：



與熱的濃硫酸作用，錫被氧化，並放出二氧化硫。

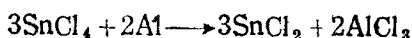


与浓硝酸作用，锡被氧化成β偏锡酸：

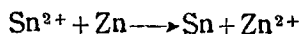
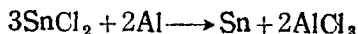


在化合物中锡是二价和四价的元素，它的特性是在还原剂或氧化剂的作用下改变其原子价，例如测定锡的碘量法，就是建立在用碘将二价锡氧化为四价锡的基础上的。

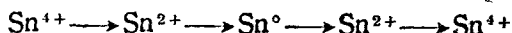
铝、铅、锌、镉、镍和钛都能将四氯化锡还原为二价。还原反应按下式进行：



在用铝、锌还原剂还原四价锡的过程中，先将 Sn^{4+} 还原为 Sn^{2+} ，继续还原成海绵状或絮状的金屬状态，但加热煮沸增高氢离子浓度时，析出的海绵状物质重又溶解成为二价锡：



所有测定锡的还原氧化容量法，都是基于下列的反应进行的：



熔炼锡精矿或爐渣所获得的锡称为“粗锡”，再经过精炼所产的锡称为“精锡”。精锡所含杂质主要的是：Cu、Bi、Pb、Fe、As、Sb、S、Zn、Al 等元素。

精锡的成分，%

锡的品号	锡的含量	杂质含量，%							总量
		铁	铜	铅	镉	砷	锑	硫	
0~1	99.90	0.009	0.01	0.04	0.01	0.015	0.015	0.01	0.10
0~2	99.56	0.020	0.03	0.05	0.030	0.05	0.02	0.02	0.44
0~3	99.00	0.04	0.20	0.55	0.06	0.050	0.09	0.02	1.00

在所有锡品号中铅和铝的含量应各不超过0.002%（痕迹）。

在所有锡品号中锡含量以下式的差数计算：

$$100 - (\text{Fe} + \text{Cu} + \text{Pb} + \text{Bi} + \text{Sb} + \text{As} + \text{S})$$

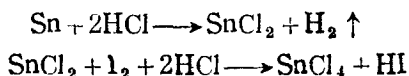
第一章 金屬錫的分析

§ 1 精錫的分析方法

方法原理

在用盐酸溶解錫样的过程中，絕對不与空气或其他氧化剂接触，就只能生成二价錫。用碘将二价錫氧化为四价錫来测定錫量。这就是精錫分析方法的基础。

反应式如下：



需要試剂

1. 純盐酸：比重1.19。
2. 粗盐酸：比重1.16。
3. 淀粉：0.5% 的溶液。
4. 标准純錫（純度 99.95%）。
5. 方解石（碳酸鈣）。
6. 标准碘液：0.05N，6.35g 碘溶于盛有浓碘化鉀溶液的烧杯中（40gKI 溶于 20ml 水中），不断攪拌，使碘完全溶解，然后稀释为100ml。
7. 10% 硫酸銅溶液：內含有 5 ml 1:1 盐酸的 20% 氯化亚錫。
8. 2% 沒食子酸与氢氧化鉀溶液。
9. 5% 醋酸溶液。

仪器装置

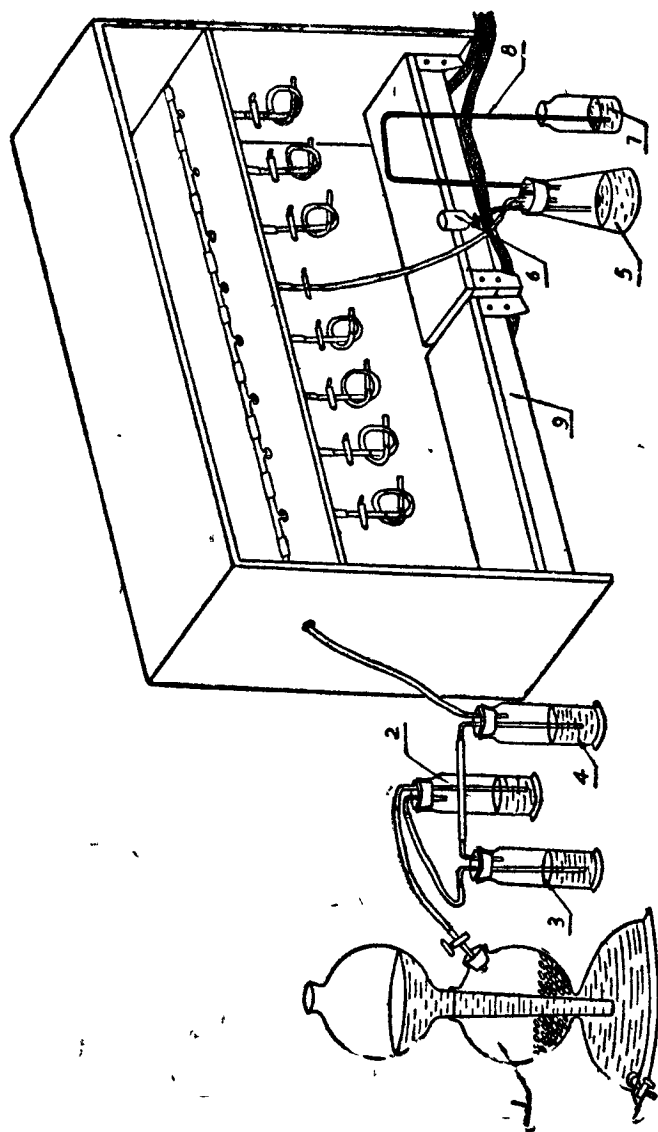


图 1 金屬还原設備

图 1 示：1—二氧化碳发生器；2—2%没食子酸与氢氧化钾溶液；3—硫酸铜与氯化亚锡溶液；4—蒸馏水洗瓶；5—500ml 锥形瓶（溶解锡样用）；6—50ml 的分液漏斗（加入盐酸和淀粉之用）；7—保险瓶（内盛蒸馏水）；8—冷凝管；9—电热板。

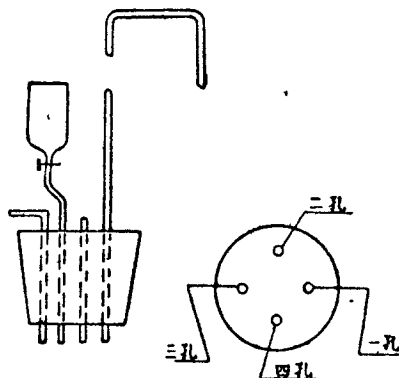


图 2 金属还原设备

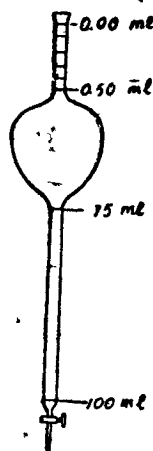


图 3 特制的100ml滴定管

图 2 示：1—特制四孔橡皮塞，塞上共穿四孔，第一孔为 CO_2 入口；第二孔插以分液漏斗；第三孔插以玻璃冷凝管，为 CO_2 气体的出口；第四孔插入短玻璃棒，滴定时将玻璃拔出即插入滴定管。

图 3 示：特制的100ml滴定管，每ml共刻 20 小格，以便刻度可估计准确至 0.05ml。

分析程序

将锡样剪成一厘米长的锡条，用四分法分出 $\frac{1}{4}$ ，以小钢刀将锡样表面刮去一层不要，然后用刀刮成为细丝状或粉状，准确称取 0.3 厘米，置于充满二氧化碳气体的 500ml 的锥形瓶中（事前将 500ml 锥形瓶盛满蒸馏水，倒置在蒸馏水盆中，通入 CO_2 气体，将水排出，用布抹干瓶口的周围，即用胶塞塞紧瓶口。或不用排水法而直接通入 CO_2 于瓶中，将空气排出，通气时间约 3~4 分钟）。将锡样瓶连接于化验锡用的仪器装置上，每个锡样瓶轮

通入二氧化碳气体12分鐘（每次吹气3分鐘，周而复始的輪廻吹气法）。经过分液漏斗加入40ml純盐酸（比重1.19），加酸时須注意分液漏斗始終留有一小部盐酸在其頂端，如此可防止帶入空气。

关闭通入二氧化碳气体的活塞，不加热，冷溶1~2点鐘，錫样差不多溶完时，然后加热至80~90°C溶解尚未溶化的微小錫粒，待錫样溶完后，开二氧化碳气体活塞，通入CO₂，并即在錫液瓶的出气管加上鋼夹夹紧，将錫瓶移下，在空气中先行冷却，然后置于水盆中冷却至室溫。

此时，瓶中錫液可以开始滴定，将錫液瓶的特制四孔橡皮塞上（參看仪器装置图2示）的小玻璃棒拔出，即插入100ml的大肚微量滴管后，将通CO₂气体的活塞关闭，并将鋼夹从出气管上移开，以上手續做完后，則开始一次加入碘液至90ml，将近終点时，由分液漏斗加入10ml新配制的0.5%淀粉溶液，其加法与加入盐酸相同，勿使空气帶入。然后慢慢滴加碘液，滴至溶液呈浅蓝色为終点，即用乳白色灯泡置于滴管的后面看讀滴管上的ml数（滴定時間約需4~5分鐘）。

碘液成份极易发生变化，虽紧閉于瓶中，但在早晚時間內亦能发生差異，故每次分析精錫試样时，必須与标准錫同做（标准錫的純度99.95%以上），标准錫的重量与加入的酸量及其他一切分析手續均須与精錫試样完全相同，根据标准錫与精錫試样所消耗的碘液ml数来計算含錫成份。

标准錫样和精錫試样同时須做甲乙两个样品，如两次滴定之差数在0.025ml以上，即有錯誤，必須再行称样复驗。根据我們的实际經驗，如对分析手續加以注意，則很少产生差錯。

含錫量按下式計算：

$$\text{Sn}\% = \frac{99.95\% (\text{标准錫成份})}{\text{标准錫所用碘液ml数}} \times \text{試样所用碘液ml数}$$

适用范围： 99.00~99.95%。

誤差范围： 两个結果相差应 不超过 $\pm 0.025\%$ 。

〔附注〕：

1. 以方解石与盐酸所产生的 CO_2 ，其中含有微量的氧气及其他杂质，因此会影响化驗結果的准确性，为了将 CO_2 气体提純，仍采用下列三个步骤：

(A) 加設一連串的洗瓶：(1) 10%硫酸銅溶液，加入 5 ml 1:1 盐酸的 20% 氯化亚錫溶液（吸收 H_2S 气体）；(2) 2% 沒食子酸与氢氧化鉀溶液（吸收氧气体）；(3) 蒸餾水瓶（洗滌 CO_2 气体）。

(B) 将二氧化碳发生器盛滿方解石，由分液漏斗加入粗盐酸，乃用 CO_2 发生器活塞放出 CO_2 气体 30~40 分鐘，将杂气排除，经过这样处理过的 CO_2 发生器所产生的 CO_2 气体已算純淨，对提高結果的准确度 起一定作用。

(C) 采取輪迴吹气法，目的是为了通入各錫瓶內的 CO_2 气体均匀一致，对于提高准确度也起一定的作用。

(D) 如采用液体二氧化碳，可以省去上列 (A) (B) 兩項手續。

2. 必須將錫样表面刮去一层不要，然后用鋼刀刮成条絲状或粉状，否則影响化驗結果偏低。由于鑄錠时，錫表面有部份被氧化或沾污，应加以注意。

3. 所用盐酸不可含有硝酸，每个錫样所用之酸量必須相同，加入盐酸和淀粉时，必須小心，不要帶入空气，否則結果偏低。

4. 錫样在盐酸溶化时，如不与空气或其他氧化剂接触，則氯化高錫 (SnCl_4) 不能生成，故无須加入鋁箔还原。如不用二氧化碳气体排水法将瓶中空气排出，則須用純鋁箔作还原剂。

5. 当施行吹气冷却等各手續时，自始至終，必須繼續通入二氧化碳气体，使空气不能侵入錫液瓶中，尤其是在冷却时，可避免瓶內因气体漲縮关系引起瓶子破裂的危險。

6. 低价錫 SnCl_2 ，极易受氧化，即与微量的空气接触，亦能影响商定結果，因此由溶化至商定时，不能稍与空气接触，在錫液中也不能有氧化剂，如 SO_4 根及 NO_3 根，須加以密切的注意。

7. 錫中杂质，如鉄、鋁、鉍、砷、銻、鉛等对此法不发生影响，銅在 5% 以下也无妨碍。但 As、Sb 含量太高时 (10~20 mg)，需用鉄粉还原析出之金屬过滤分离之，然后調整酸度，再用鋁箔还原錫，以碘量法則

定之。由于鋁不仅能將錫还原析出金屬，同时也能將砷、銻及其他金屬或高度分散状态析出，当与盐酸一起煮沸时，这些金屬（除錫外）一部份溶解，一部份成为黑色碎屑而存留于瓶中，当滴定錫时与碘起反应作用，提高錫的測定結果。在某些情况下，由于这些金屬的沉淀吸附錫而使分析結果偏低。如銅量超过20mg时，当加入KI（碘液內含有KI），則銅成碘化亚銅 Cu_2I_2 ，对于錫的測定結果也有影响的：



8. 碘液顏色深，在尋常光綫中不易看清滴定管的刻度，經我們試驗摸索后，方知用乳白色灯泡置于滴定管的后面看讀刻度清楚准确。

9. 滴定試样和标准錫时，加入碘液的快慢、滴定和看讀的时间，力求相同（例如4分鐘完成滴定一个样品，其他样品亦須同样的時間完成），不能参差过甚，否则会影响結果的准确度，应加以密切的注意。

10. 用碘量法直接測定精錫含量的关键問題，在于分析过程中，絕对不使空气与 Sn^{2+} 接触，是較难解决的技术問題。以普通的化錫装置进行分析，极难获得滿意的結果，我們参照Sellor的装置，不断的加以改进，始臻于完善，由溶解样品以至滴定，周密的在瓶內进行，空气不易侵入，而能保证質量，这是本方法的优点。

11. 用二氧化碳气体排除瓶中空气，不加鋁箔还原測定錫量，是比較新的分析方法，由于省去还原的复杂分析手續（溶化、溫度、还原、煮沸和洗滌等等条件的要求是比較严格，稍一不慎就会产生差錯，尤其是測定出口的精錫，含錫量在99.00%~99.9%以上的样品），提高准确度。

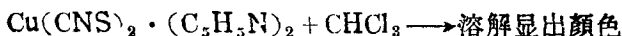
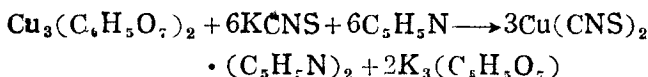
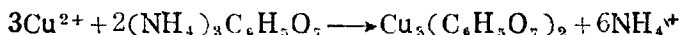
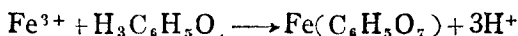
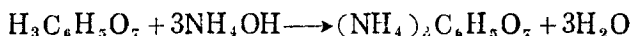
我們自1952年，学习先进經驗，試驗摸索，确定此分析方法投入生产，几年来在工作中，沒有发生过質量事故，說明了本方法是可靠的，同时解决了純鋁箔的供应困难問題。

§ 2 銅的測定（吡啶硫氰化鉀比色法）

方法原理

Cu^{2+} 离子在檸檬酸介質中，与硫氰化鉀和吡啶作用，生成銅吡啶复离子 $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot (\text{CNS})_2]$ ，溶于三氯甲烷中，

使溶液呈萃菓綠色，利用其色素測定銅量。



需 要 試 剂

① 王水：使用前，以 1 体积硝酸与 3 体积浓盐酸混合配制。

② 氨水：比重 0.9。

③ 硫氰化鉀：化学純。

④ 硝酸：比重 1.42 及 (1 : 1) 稀溶液。

⑤ 盐酸：比重 1.19。

⑥ 檸檬酸：40% 的溶液。

⑦ 过氧化氢：3% 的溶液。

⑧ 吡啶：在 115° ~ 116°C 溫度下蒸餾出之純試剂。

⑨ 三氯甲烷：在 61°C 溫度下蒸餾出之純試剂。

⑩ 1% 酚酞溶液：1 g 酚酞溶解于 5 ml 酒精中，用水稀至 100 ml。

⑪ 銅的标准溶液：

溶液甲：称取 0.1 g 純电解銅，(称准至 0.0002 g)，放于 100 ml 的烧杯中，溶解于 100 ml 之 (1 : 1) 硝酸中，加 10 ml (1 : 1) 硫酸，蒸发至开始冒出浓厚白烟，冷却后，加 5 ml 水，再蒸发，冷却，加入 50 ml 水，溶液移于 1000 ml 容量瓶中，冷却至量瓶上所示之溫度，用水稀至刻度，混勻。

溶液乙：取甲溶液 100 ml，移于 500 ml 容量瓶內，用水稀释至刻度，1 ml 溶液乙含有 0.02 mg 銅。

〔注〕如无金属铜可用硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 代替溶液甲：取 0.3928 g 硫酸铜，溶解于少许水中，加入 100 ml (1:1) 硫酸，移于 1000 ml 量瓶内，用水稀释至刻度。溶液乙：取 100 ml 甲溶液于 500 ml 量瓶中，以水稀释至刻度。1 ml 溶液乙含有 0.02 mg 铜。

分析程序

称取一号锡样 0.5 g，二、三号锡样 0.3 g，四、五号锡样 0.2 g (称准至 0.0002 g)，放于 100 ml 烧杯中，加 3~5 ml 王水，加热至锡完全溶解，在水浴上蒸发溶液近干，重复蒸发两次，每次加 5 ml 盐酸，2~3 滴过氧化氢。于蒸干的残渣中加入 5 ml 檸檬酸溶液，搅拌至残渣完全溶解。

于溶液中加入 1~2 滴酚酞溶液及 (1:1) 氨水溶液至呈弱碱性反应，然后加入 20 滴檸檬酸溶液，并小心搅拌，控制溶液体积不大于 15 ml。

移溶液于 30~50 ml 比色管内，用少量水洗净烧杯，加 0.5 g 硫氰化钾、0.5 ml 吡啶于比色管内，小心混匀。静置 1~2 分钟后，加入 5 ml 三氯甲烷，侧倒比色管 5~6 次，小心混匀，此时铜吡啶复离子溶于三氯甲烷层中，成黄绿色，若颜色太深，再加 5~10 ml 三氯甲烷，将其稀释之。

三氯甲烷层的颜色与标准液比较之。配制标准液用下列方法：于形状大小与试液相同之比色管内，加入 5 ml 檸檬酸溶液，以酚酞作指示剂，加 (1:1) 氨液至呈微碱性反应，然后加 20 滴檸檬酸溶液、0.5 g 硫氰化钾、0.5 ml 吡啶，小心混匀后，加入与试液同量三氯甲烷，由滴管加入铜标准溶液乙，每加入一次后，进行混匀，直至三氯甲烷层所得之颜色与试液三氯甲烷层的颜色相同为止。

铜含量百分数按下式计算：

$$\text{Cu}\% = \frac{V \times 0.00002}{G} \times 100$$