

高等 学校 教学 用 书

稀有元素分析

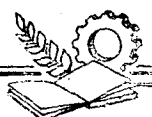
中南矿冶学院分析化学教研组编

学校内部用书



中国工业出版社

高等学校教学用书



稀有元素分析

中南矿冶学院分析化学教研组编

中国工业出版社

本书叙述了部分稀有元素的化学性质，并综合地介绍了一些稀有元素的分离和测定方法，其中以高熔点金属元素作为重点。本书可作为稀有金属冶金专业教学用书，也可供其他高等学校分析化学师生和生产部门分析人员参考。

稀有元素分析

中南矿冶学院分析化学教研组编

*

中国工业出版社出版（北京朝阳门内大街10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ · 印张 $5\frac{3}{8}$ · 字数 119,000

1961年6月北京第一版·1961年6月北京第一次印刷

印数 0001—0833 · 定价（10—6）0.69元

统一书号：15165·326（冶金—156）

目 录

第一章 緒論	6	§ 2 鈮、鉭的分析化学	21
§ 1 稀有元素分析在稀有金属冶金工艺中的作用	6	1. 分离	21
§ 2 稀有元素分析方法	6	(一) 鈮鉭与鈦等元素的分离	21
第二章 鎢与鉬	8	1. 单宁法	21
§ 1 鎢与鉬的化学分析特性	8	2. 水解法	22
§ 2 鎢的分析化学	9	3. 焦性没食子酸法	22
I. 析出(与分离)鎢的方法	9	4. 吖啶(Acridine)法	22
(一) 以鎢酸的状态析出鎢	9	5. 邻苯二酚——丁醇萃取法	22
(二) 以鎢酸亚汞的状态析出鎢	9	(二) 鈮鉭与鎢的分离	22
(三) 鎢与第IV分析组金属的分离	9	(三) 鈮与鉭的分离	22
II. 测定鎢的方法	9	II. 测定	23
(一) 比色法测定鎢	9	(一) 重量法	23
(二) 重量法测定鎢	10	1. 水解法	23
1. 酸性水解法	10	2. 单宁酸沉淀法	23
2. 无机盐沉淀法	10	3. 8-羧基喹啉重量法测定鈮	24
3. 有机试剂沉淀法	11	4. 次磷酸盐重量法测定鉭	24
(三) 容量法测定鎢	11	(二) 比色法	24
1. 碘量法	11	1. 鉭的比色分析	24
2. 基于氧化还原反应的方法	11	2. 鈮的比色分析	24
3. 絡量法	11	§ 3 鈮、鉭的测定实例, 矿石中鈮、鉭的测定	25
§ 3 鉬的分析化学	11	1. $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 总量的测定	25
I. 析出(与分离)鉬的方法	11	II. 鈮的比色测定	26
(一) 用硫化氢析出鉬	11	第四章 鈦、鋳、鉛	28
(二) 以鉬酸鉀的状态析出鉬	12	§ 1 鈦、鋳、鉛的化学分析特性	28
II. 测定鉬的方法	12	§ 2 鈦的分析化学	30
(一) 重量法	12	1. 分离	30
1. 鉬酸鉀法	12	(一) 鈦与鉄等的分离	30
2. α -安息香肟法	12	1. 特里隆B法	30
(二) 容量法	12	2. 酒石酸—— H_2S 法	30
(三) 比色法	12	(二) 鈦与鈮等的分离	30
§ 4 鎢鉬的测定实例		(三) 鈦与鋁等的分离(銅鉄試剂法)	30
1. 鎢精矿(含鉬量低)中 WO_3 的测定(重量法和比色法)	14	II. 鈦的测定	30
II. 合格鉬精矿中鉬的测定(重量法)	16	(一) 容量法	31
第三章 鈮、鉭	19	(二) 比色法	32
§ 1 鈮鉭的化学分析特性	19	§ 3 鋳和鉛的分析化学	34

I. 分离	34	II. 测定方法	52
(一) 锆(钪)与一般元素的分离	34	(一) 容量法	52
1. 锆(钪)与磷(V)的分离	34	(二) 比色法(苯芴酮)	52
2. 锆(钪)与钍及稀土元素的分离	34	§ 3 镓、铟、铊的分析化学特性	53
3. 锆与钽等元素的分离	34	§ 4 镓、铟、铊的分析化学	56
4. 用有机试剂沉淀锆(钪)而与其余 元素离子分离	34	I. 分离	56
(二) 锆与钪的分离	35	(一) 镓与其他元素的分离	56
II. 锆、钪的测定	36	(二) 铟与其他元素的分离	56
(一) 苦杏仁酸重量法	37	(三) 铊与其他元素的分离	57
(二) 特里隆B容量法	37	II. 测定	58
(三) 茜素磺酸锆比色法	38	(一) 方法概述	58
§ 4 钽、铌(钪)的测定实例	39	(二) 铟的极谱测定法	59
I. 钽铁精矿中钽的测定	39	§ 5 铟、铊的测定实例	60
II. 矿石中微量钽的比色测定	40	I. 硫化矿中铟的快速极谱测定	60
III. 锆英石中锆的测定——苦杏仁酸 重量法	42	II. 含铜岩石中铊的极谱测定法	61
第五章 稀土元素	44	第七章 铍、锂	63
§ 1 稀土元素的化学分析特性	44	§ 1 铍的化学分析特性	63
§ 2 稀土元素的分析化学	46	§ 2 铍的分析化学	64
I. 分离	46	I. 分离	64
(一) 与Fe(III), Al(III)等离子的分离	46	(一) 铍与铝等元素的分离	64
(二) 与Th ⁴⁺ 离子的分离	46	1. 特里隆B与氢氧化氨法	64
1. 过氧化氢法	46	2. 8-羟基喹啉法	64
2. 硫代硫酸钠法	47	(二) 铍与铜的分离	64
3. 碘酸钾法	47	1. 色层分离法	64
4. 焦磷酸及菲草酸法	47	2. 硫化氢法	65
5. 苯甲酸法	47	3. 有机溶剂萃取法	65
II. 测定	48	II. 测定	65
(一) 稀土元素及钍的总量测定	48	(一) 重量法	65
(二) 铈的测定	48	1. BeO法	65
1. 容量法	48	2. Be ₂ P ₂ O ₇ 法	66
2. 比色法	49	(二) 容量法	66
§ 3 钍及稀土的测定实例——独居石中 钍及稀土元素总氧化物的测定	49	1. 中和法	66
第六章 锶、钡、铊、铊	51	2. 碘量法	66
§ 1 锶的化学分析特性	51	(三) 比色法	67
§ 2 锶的分析化学	52	1. 1,2,5,8-四羟基萘酚法	67
I. 分离	52	2. 铍的荧光比色测定	67
(一) 蒸馏法	52	(四) 光谱法	67
(二) 萃取法	52	§ 3 铊的化学分析特性	67
		§ 4 铊的分析化学	68
		I. 分离	68
		(一) 与一般元素的分离	68

(二) 与钾、钠等金属的分离	69
1. 戊醇法	69
2. 丙酮法	69
II. 测定	69
(一) 硫酸锂重量法	69
(二) LiKFeIO_6 容量法	69
(三) 火焰光度法	70
§ 5 铍、锂的测定实例	71
I. 矿石中微量铍的比色测定法	71
II. 矿石中锂的火焰光度法测定	72
第八章 钍和铀	73
§ 1 钍的化学分析特性	73
§ 2 钍的分析化学	74
I. 分离	74
(一) 钍与一般元素的分离	74
1. 草酸(或草酸铵)	74
2. 氟化氢(或氟化铵)	75
(二) 钍与稀土元素的分离	76
1. 过氧化氢	76
2. 六次甲基四胺法($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)	76
3. 苯甲酸	76
4. 碘酸钾	77
5. 菲草酸	77
(三) 微量钍的分离	77
1. 用碘酸钾沉淀微量钍	77
2. 草酸沉淀法	77
3. 用异丙基代丙酮萃取钍	77
(四) 钍的色层法分离	78

1. 纸层析法	78
2. 用纸上色层法分离钍	78
II. 测定	78
(一) 菲草酸法(重量法)	78
(二) 特里隆B法(容量法)	79
(三) 汞-碘酸钾分离的钍试剂 比色法	79
§ 3 铀的化学分析特性	79
§ 4 铀的分析化学	81
I. 分离	81
II. 测定	82
(一) 重量法	82
1. 氨水法	82
2. 磷酸盐法	82
3. 单宁法	82
(二) 容量法	83
1. KMnO_4 法	83
2. 连二亚硫酸钠法	83
3. 硫酸亚铁还原法	83
(三) 比色法	83
1. 黄血盐法	83
2. 钍试剂的比色法	83
§ 5 钍、铀的测定实例	84
I. 独居石精矿中钍含量的测定	84
II. 矿石中铀的测定的新方法—磷酸 盐法	84
参考书	45

第一章 緒 論

§1 稀有元素分析在稀有金屬冶金工藝中的作用

近十多年来，稀有金属冶金的发展特别迅速，这不是偶然的事情，而是目前在工业上，特别是一些新兴工业部門：如高速高空航空工业、火箭技术、电气真空技术、半导体电子学以及原子能生产技术上对材料的物理化学性质有着各种各样的要求所引起的。例如由于航空工业、火箭技术对耐热輕合金的需要，就必需对鈦合金进行大規模的生产；由于半导体电子学这一新技术部門的迅速发展也就出现了锗的生产；原子能工业的出现和发展要求对主要的原子燃料——鈾和鈾的大量生产，以及原子反应堆的許多其他材料，特别是稀有金属鎳、鈹、鋰等的生产。

稀有金属对于进一步发展一些工业部門，如特种鋼的生产，各种超硬质耐热抗蚀材料的生产以及电子管、雷达、汽車制造工业、拖拉机制造工业等的生产具有极其重要的意义。对加速国民經济的发展起着重要的作用。世界各国都十分重視組織和扩大稀有金属的生产。

我国地大物博，矿藏丰富。稀有金属的儲量也极丰富，而且种类繁多，随着稀有金属冶金工业的迅速发展，对稀有元素的分析提出了新的更高的要求，近年来稀有元素分析得到了进一步的发展。

稀有金属冶金中所采取的工艺方法具有一系列的特点，这些特点取决于原料的特性，許多稀有金属的矿石的特点在于其成分的复杂性和綜合性。如錫鉛矿石，含有稀土金属、鈰甚至鈰的鈰鋁鈰矿石，以及某些稀有金属常以少量杂质形态存在于矿石。有色与黑色冶金工业的废料和化学工业的某些废料中，也含有某些成分复杂的稀有金属，但要从中提取高純度的稀有金属，就十分复杂。此外稀有金属成品中杂质的允許量在万分之几、十万分之几，有时甚至到百万分之几。分析成分这样复杂的样品和微量的杂质是一项十分艰巨的工作。但在总路綫的光輝照耀下，在大跃进的鼓舞下經過全国科学工作者的努力和分析工作人員的辛勤劳动，克服了许多困难，現在我国的分析水平已大大提高。有不少項目已达到較高的水平，对稀有金属冶金的发展起了十分有益的作用。

§2 稀有元素分析方法

稀有元素的分析方法即定量分析課研究过的化学分析法、物理化学分析法和物理分析法。

不久以前，稀有元素矿石及矿物的分析多半都沿着用經典的化学分析法，已經說过在矿石和矿物中稀有元素的含量一般都是相当的低，而化学分析方法灵敏度不够高，干扰杂质元素多，因此往往需要处理大量矿样，經過繁杂的沉淀分离操作，然后再用重量法或容量法（有时也用比色法）来測定欲检元素，这样一系列的操作不但手續繁杂，而且需要時間长易于产生誤差，难以滿足生产要求。

近年来随着稀有元素地质勘探、冶炼工程的要求，分析化学工作者在稀有元素分析方面找到了许多新的分离方法，并以物理化学的和物理的测定法代替化学分析的测定法。这许多新的发展无论在准确、快速、灵敏和节约方面都有其优点。对于成份变化复杂，性质不同的矿石矿物的分析工作也就在不同程度上有所改进。使得我们有可能有选择地用某一方法来分析某一类型的矿石，以收到更为精确更为满意的分析效果。

对于高含量稀有元素试料（产品或半成品）中稀有元素的分析，目前经典的化学分析法仍然起着一定的作用，因在这种情况下分析结果的准确度，分析的速度不但能满足生产要求，而且所需仪器及操作技术又较经济和容易，适合广泛普遍的发展。

在稀有元素化学分析法的研究改进方面，近年来也获得了许多发展。例如提高方法的灵敏度，采用掩蔽剂缩减繁杂的分离程序或采用新的分离方法以符合准确快速灵敏和节约的原则。

在提高灵敏度方面，最近的研究多致力于选择一种对某一元素或仅少数元素有特效反应的试剂，做为显色剂或沉淀剂以达到提高改进的目的。同时也省略了一些分析手续，但这种选择性较高的特效试剂目前尚不多。应用较广的则是一些选择性不强但灵敏度较高的试剂，如苯酚酮、钍试剂、桑色素等。这类试剂大多为有机试剂。可以断言今后将会有更多的高灵敏度和高选择性的试剂应用于稀有元素分析中。

近年来在欲检元素与干扰元素的分离方面，多致力于溶剂萃取法、色层分离法、有机共沉淀法、络合剂掩蔽法等。采用这些新的分离方法，不但可以简化分离的手续，缩短分离所需的时间及减小可能引起的分析误差，并且还解决了一些以前认为是难以分离的元素的分离问题。例如测定镨的时候过去都是采用蒸馏法将四氯化镨蒸馏出来以与干扰测定的其他元素分离。而现在的方法，则可以用有机溶剂将四氯化镨自水溶液中萃出，与干扰元素分离，有机相中的镨可直接加入显色剂进行比色。又例如镨与铈的化学性质非常相似，因此用一般的方法是难以将它们分开的，而现在我们都能用色层分离法，使用离子交换树脂或色层纸将镨与铈分开。又例如测定稀土元素时，为了使稀土能够较完全地沉淀下来，可以加入甲基紫有机试剂，做为共沉淀剂使稀土沉淀更好的凝聚。最后也应当注意到随着新的分离方法的涌现，也使得存在于复杂试料中的欲测元素能进行物理化学的或物理的方法的测定。

第二章 鎢 与 鉬

§ 1 鎢与鉬的化学分析特性

鎢和鉬同属于周期系第六族，它們的电子层结构如下：

鎢 2, 8, 18, 32, 12, 2

鉬 2, 8, 18, 13, 1

鎢和鉬的原子半径分别为 $1.41\text{ \AA}$ 及 $1.40\text{ \AA}$ ，只相差 $0.01\text{ \AA}$ 。六价鎢及鉬的离子半径都是 $0.50\text{ \AA}$ ，四价的也都同样为 $0.68\text{ \AA}$ ，因此鎢鉬有很多共同的性质，但二者相似程度不如鈮鉭之間那样大，当然更远不及鋳鉛，即鎢鉬在某些方面仍有不同。

由于它們具有如上所述的电子层结构，所以鎢和鉬都有变价——从二——六价，但最稳定的鎢是六价，鉬是四价和六价。由于鎢鉬的价数较高，在大多数所成化合物中含有呈絡阴离子 WO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-} 形式的鎢和鉬。

在鎢和鉬的化合物中应当指出：

氧化物：三氧化鎢是淡黄色的沉重粉末，溶解于苛性碱及氟氢酸中，但不溶于盐酸、硝酸及硫酸中。三氧化鎢可由灼烧鎢酸及鎢酸鉍而得。在 $750-850^\circ\text{C}$ 时它即部份地挥发。三氧化鉬是近于白色的粉末与三氧化鎢不同，加热到 500°C 以上由于升华而有相当损失。三氧化鎢实际上不与水直接发生作用，所以鎢酸只能由間接法制得。依制备条件和結合水分子的数目不同生成各种鎢酸。如鎢酸盐水解或用冷而稀的酸处理鎢酸盐时生成 $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，它为白色非晶形的胶状。当用浓酸和在加热的环境下处理鎢酸盐时则析出 H_2WO_4 或 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，它是黄色結晶，所有鎢酸在高温灼烧时都失水成 WO_3 。三氧化鉬与水作用形成鉬酸 H_2MoO_4 ，鉬酸也可由各种酸与鉬酸盐溶液作用而获得。鉬酸有：黄色的二水合物 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和白色的一水合物 $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 H_2MoO_4 ，二水合物受热时（ 60°C 左右）轉变为一水合物，一水合物受热时（在温度为 $115-130^\circ\text{C}$ 左右）則轉变成 MoO_3 ，无论 H_2MoO_4 或 MoO_3 都稍具有两性，均良好地溶解于碱及氨溶液中形成鉬酸盐，它們也溶解于无机酸中，这是与相应的鎢化合物不同之点。

硫化物：三硫化鎢不能用 H_2S 处理鎢酸盐溶液去制得，而只能用其他方法制取。三硫化鉬則可以从酸性环境下用 H_2S 处理鉬酸盐溶液制得，这一不同之点分析上常用以使鎢与鉬分离。

鎢与鉬都能形成各种式样的絡合物，这一性质广泛的应用于分析化学中。

最简单的絡合物是多元酸及其盐类，特別重要的是鎢、鉬的杂多酸，它們是鎢酸或鉬酸与某些酸性氧化物所組成，如磷鎢酸 $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及硅鎢酸 $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等。

鎢容易生成絡合物的性质能引起分析上严重的錯誤，例如将金属的多鎢酸盐溶液与胶状的硅酸一同煮沸时生成硅鎢酸盐，其中大多数可溶于水。但将所得的溶液加盐酸蒸发既不能析出鎢酸也不能析出硅酸。

钨酸与硅酸、磷酸或砷酸等形成的杂多酸——硅钨酸、磷钨酸或砷钨酸都呈特有的黄色。与还原剂作用后变成蓝色，各种产物中硅磷砷的比色测定法即依据形成这些杂多酸的反应。

除上述类型化合物外，钨钼也与各种有机酸如酒石酸、柠檬酸、草酸等成络合物，其中以钨的络合物最稳定。因此在实践中就用这样的试剂使钨稳定于溶液中而与其他元素离子（特别是钼）分离。

过氧化氢与钨酸溶液作用时产生过钨酸，溶液呈稳定的黄色，在加热时也不褪色。钨与钼相似，也能与过氧化氢生成过钨酸。

还原剂与钨酸盐或钼酸盐的酸性溶液作用时产生低价的蓝色氧化物。分析化学中常以之检定钨和钼。这些氧化物是复杂的氧化物，例如钨酸盐与还原剂作用所生成的钨蓝，其中包括有五价和六价的钨。

§ 2 钨的分析化学

(I) 析出（与分离）钨的方法

(一) 以钨酸的状态析出钨：用无机酸分解钨酸盐是析出钨的主要方法，这个过程称为酸式水解，与硅酸盐、钨酸（钼酸）盐等一样，当与无机酸相互作用时钨酸盐就分解，并形成不溶性水化氧化物（钨酸）。

用酸分解钨矿物（主要是钨酸盐）的结果，钨便与这些矿物组成中的金属（铁、锰、钙以及其他当用酸处理时能形成可溶性盐的金属）分开。

用氢氟酸及硫酸处理钨酸和硅酸的混合物可使钨酸与硅酸分离，在用这些酸处理以前，沉淀不能灼烧到 850°C 以上，否则三氧化钨会损失（由于挥发）。

(二) 以钨酸亚汞的状态析出钨：此法是用硝酸亚汞从钨酸盐的微硝酸性溶液中析出钨酸亚汞 Hg_2WO_4 ，此沉淀可用来作钨的重量法测定。

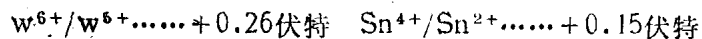
(三) 钨与第IV分析组金属的分离：用硫化氢从酒石酸或草酸的酸性溶液中沉淀第IV分析组的金属，可使它们与钨分离，如果没有这些络合物形成剂，钨就被其他金属的硫化物所吸附。

II 测定钨的方法

在测定试样中微量钨时，通常采用比色法。测定高含量钨时则采用重量法和容量法。

(一) 比色法测定钨：基于五价钨与硫氰化物形成有色络合物的比色法得到广泛的应用。为使六价钨在酸性介质中有硫氰化物存在时还原成五价钨的硫氰酸络合物（黄绿色）可采用还原剂两价锡盐、三价钛盐等。

过去长时期内曾用二氯化锡为还原剂，但不能认为它是很适宜这个目的的还原剂，由于下列两个体系的标准氧化电位相差不大：



所以六价钨的还原作用进行得慢，致颜色的形成即使在溶液酸度极高时也需要很长的时间。

用三价钛作为锡 (W^{6+}) 的还原剂则无上述缺点。

Ti^{4+}/Ti^{3+} 的标准氧化电位等于 +0.10 伏特, 比 Sn^{4+}/Sn^{2+} 的电位更负一些, 因此六价的锡还原成五价能进行得较快, 并且在几小时内不再改变。

根据有些分析工作者的数据, 当用三价钛为还原剂时, 锡的络合物溶液的颜色能在较大 (比较二氯化锡时) 的浓度范围内服从比耳定律, 即在 50 毫升溶液中为 0.50—0.60 毫克 (用二氯化锡时为 0.02—0.20 毫克)。

用三价钛时, 溶液酸度可在很大范围——从 50% 到 25% (按盐酸的体积计) 内变动。

在分析过程中, 应用三价钛盐溶液不得过剩, 因为三价钛本身的紫色将使比色结果不准, 因此必须遵守操作规程, 在分析方案中所用三价钛盐溶液的量不影响锡硫氰酸根络合物的颜色。

当每 50 毫升溶液中铝含量少于 0.20 毫克时, 铝不会干扰锡的比色测定, 当它含量大时, 则试样中每含铝百分之一, 就要从锡的测定结果中减去 0.015%。

1947 年国外分析工作者曾研究了用三价钛测定锡时杂质的影响, 从研究的结论中援引下列几点:

1. 铋、钼、贵金属及氟化物的存在不能显著地增强比色溶液的颜色。
2. 较大的五价砷 (25 毫升中有数毫克) 的存在会使锡的测定结果降低约 1—4% (相对的)。加入 0.10 克次磷酸钠可减弱砷的影响。
3. 三价砷的存在无妨碍作用。
4. 三价铋的存在不妨碍锡的测定。在有不太多的五价铋 (每 25 毫升中达 3 毫克) 存在时, 将 0.10 克次磷酸钠加到酸化了的溶液中, 就可以测定锡。
5. 磷酸盐的存在不妨碍锡的测定。
6. 铬、钒、硒与碲的含量如超过 0.1—0.3 毫克将妨碍锡的比色测定。

(二) 重量法测定锡: 重量法测定锡是经典而准确的方法, 这一方法可分为三类, 现分别讨论如下:

1. 酸性水解法: 单纯以矿物酸处理锡酸盐而从其中析出锡酸, 然后灼烧成为 WO_3 的方法很少应用。由于在沉淀过程中生成的偏锡酸与杂多酸使锡酸沉淀不完全, 特别是在有钠离子或铋离子存在时, 锡酸钠与小部份锡酸生成不为酸分解的锡酸盐。因而保留在溶液中使沉淀作用不完全, 为了改善锡酸的沉淀条件, A.M. 戴莫夫建议用动物胶凝结锡酸, 因为在用酸处理时所生成的白色锡酸由于形成带负电荷的胶体, 所以稍被溶解, 动物胶在溶液中形成带正电荷的胶体而使锡酸在一小时凝聚, 而且容易过滤和洗涤, 所得结果接近经典的辛可宁法。

2. 无机盐沉淀法: 将锡沉淀为 Hg_2WO_4 然后灼烧为 WO_3 的方法。由于一小时可使锡完全沉淀, 当加热时所得白色 Hg_2WO_4 沉淀又易于过滤和洗涤, 因之过去曾应用。但在沉淀过程中有钼、钒、磷时会同时沉淀, 特别不利的是在灼烧 Hg_2WO_4 成 WO_3 时, 人有中汞毒的危险, 因此不宜于厂矿分析大批试样中锡之用, 但可用以标定锡酸盐溶液的滴定度。

将锡沉淀为 $BaWO_4$ 以测定锡的方法, 梁树权等进行了详细的研究, 这方法的内容学者可参阅化学学报 22, NO, 293 (1956)。

3. 有机试剂沉淀法：重量法测定钨时为促使钨酸完全沉淀，可使用各种有机试剂如辛可宁、盐酸奎宁、丹宁、盐酸联氨等。其中以辛可宁最常用。但盐酸奎宁沉淀剂较辛可宁为优。根据法因格耳等的实验，认为如果缓慢而长时间的用酸处理试样，并用硝酸蒸发溶液两次以完全驱除盐酸时，不加辛可宁或其他胂碱，钨酸亦可沉淀完全。现将辛可宁法及盐酸奎宁法分别讨论如下：

(1) 辛可宁——矿物酸法：分析较复杂的物质时，单独使用矿物酸完全析出钨酸是不可能的，必须加入辛可宁与钨酸生成不溶物。钠、钾和铵盐以及磷、钼、砷、氟和酒石酸等有机物质有干扰，所得的钨酸一般不纯，引入的杂质如硅、锡、铋、铌、钽在析出钨时也析出。此外当磷、钼和钽存在时，在钨酸析出的同时也会被带下来。所有这些元素应事先除去。并应用辛可宁二次沉淀法来除去带下的微量杂质。1947—1949年梁树权等对以辛可宁等有机植物碱作为沉淀剂分析钨精矿的工作进行了较详细的研究。

这一方法有一系列的缺点：如试剂本身有毒而极其稀缺，进行沉淀时需要长的时间（12小时）不能满足生产的要求。

(2) 盐酸奎宁为沉淀剂的一次沉淀法（即钨酸铍灼烧法）：简述如次：将矿样以盐酸和硝酸加热处理后，以热水稀释，加入50%盐酸奎宁溶液，加热近沸过滤，以硝酸铍洗涤液洗涤沉淀，用1:2氢氧化铍溶液溶解沉淀。将所得钨酸铍放在铂皿中蒸干，于700°—850°C下灼烧15—20分钟直至恒重。将用氢氧化铍溶解钨酸后剩余的残渣用过氧化钠熔融，以比色法测定其中残余钨量，从而加入到以重量法测得的结果中。

(三) 容量法测定钨：容量法测定钨也可分为三类，兹简述如下：

1. 酸量法：是基于将所得钨酸溶于过量标准碱中，再以酸回滴，此法准确度远差于重量法，即使是所得钨酸非常纯，也很难满足滴定的条件。

2. 基于氧化还原反应的方法：如用金属锌或各种金属的汞齐将六价钨还原为五价或三价，然后以标准高锰酸钾或重铬酸钾溶液滴定，由于还原过程须在二氧化碳气氛下进行，且用的还原剂难于将所有的钨还原至固定价，因之这些方法不是操作过于繁复，便是分析结果不可靠，到目前为止，这些方法就尚无实际意义。

3. 络量法：是测定钨的新的容量法，用氯化钙将钨从其可溶性盐中沉淀析出，得到的钨酸钙沉淀过滤洗涤后，用浓盐酸处理，使其分解为钨酸沉淀和氯化钙溶液，过滤去钨酸，氯化钙滤液用氨羧络合剂Ⅲ滴定，这个方法较重量法快，3—4小时即可测完。某些分析工作者曾观察到如以过量标准钼盐溶液沉淀钨为钨酸钼，过量钼盐以氨羧络合剂Ⅲ滴定，此时钨酸钼并不溶解，因而可以改进用络合滴定间接测定钨的方法，当应用这一方法进行钨精矿及品位高的钨矿的钨的测定，能得到与重量法一致的结果，而分析速度较重量法快，手续较重量法简便得多，分析矿样在六小时内可完成，一般钨矿中所含的硅酸和钼经处理后不干扰测定。

§3 钼的分析化学

I 析出（与分离）钼的方法

(一) 用硫化氢析出钼：在分析化学中常将钼沉淀为 MoS_3 而与某些元素离子分离。用 H_2S 在酸性溶液中沉淀 MoS_3 的反应是很慢的，而且在不加压的情况下沉淀尚不

能完全，原因是硫化氢能还原六价钼，而还原后的钼与硫化氢作用很慢。但用硫化氢饱和和含有5%（按体积计）硫酸或盐酸的钼溶液，然后将溶液煮沸，加入氧化剂（30% H_2O_2 或高硫酸铵），用水稀释成原体积的二倍，再通硫化氢，这样不增高压力也能达到钼的完全沉淀。

（二）以钼酸铅的状态析出钼：用醋酸铅从醋酸溶液中能将 MoO_4^{2-} 沉淀为 PbMoO_4 ，它是淡黄色的结晶，能溶于硝酸及盐酸中，但不溶于醋酸。广泛应用的钼酸盐法测定钼及重量法测定钼都是根据这种沉淀反应。

II 测定钼的方法

（一）重量法：钼酸铅法是经典的重量法，此外也有应用各种有机沉淀剂沉淀钼而后灼烧为三氧化钼称量的重量法。

1. 钼酸铅法：本法是在含钼的热醋酸和醋酸铵溶液中慢慢加入醋酸铅溶液使钼沉淀为钼酸铅，并以此形式称量。此法适用于有 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等存在下测定钼。无机酸和酒石酸影响沉淀的完全。 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 VO_3^- 、 WO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 等沾染沉淀。 PO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 和 AsO_4^{3-} 必须不存在，因此在沉淀钼之前应进行这些干扰杂质的分离。大量 SO_4^{2-} 的存在会使结果偏高，但于溶液中加入大量醋酸铵，并逐滴地加沉淀剂醋酸铅，则仍能获得良好结果。本方法的准确度较高，一般用以测定钼精矿或成品中钼。其缺点是干扰元素多。

2. α -安息香腓法：是重量法测定钼的最好方法，在含有5%硝酸、盐酸或硫酸的冷溶液中以过量2—3倍的试剂沉淀钼。

氟氢酸、酒石酸使沉淀作用不完全。 Cr(V) 、 Nb(V) 、 Ta(V) 、 Pd(II) 、 V(V) 、 Si(IV) 、 W(V) 能同时沉淀，所有其余离子都不干扰。当有干扰元素存在时沉淀钼前必须首先使之分离。 V(V) 和 Cr(V) 的干扰可在加入试剂以前用还原剂还原为 Cr(III) 或 V(IV) 则不干扰钼之测定。

（二）容量法：容量法测定钼所需时间较重量法短，因此适宜于生产过程中的检验工作，大多数钼的容量测定都是基于氧化还原反应，即将钼还原为五价或三价后用标准氧化剂溶液如高锰酸钾滴定。

为使六价钼还原为三价，可采用还原剂如锌汞齐、金属锡等。由于三价钼在空气中极易被氧化，因此分析操作时，必须小心地把它与空气隔绝。显然这是根据钼还原成三价状态而测定钼的方法主要不便之处。

根据钼还原成五价状态的方法是较便利的，五价钼在空气中6—8小时内不会显著的改变，因此分析操作可不在惰性气氛下进行。作为钼还原成五价的还原剂可用金属铋。操作手续是在50毫升滴定管中装入粒子为0.50—0.25毫米的铋粒，并充满到 $\frac{1}{4}$ 的高度。然后将被分析的钼酸盐溶液通过溶液是1.0—1.5N盐酸酸度。还原后的钼盐溶液用标准高锰酸钾或钼酸铵滴定。E. B. 安庫季莫娃用此法进行了钼精矿中钼的测定，结果十分令人满意。

（三）比色法：由于比色法本身具有许多优点，因此近年来以比色法测定钼方面有很大的发展，测定矿石中少量或微量钼时都采用比色法。

比色测定钼的方法很多，如苏木素法、焦性没食子酸法等，但以硫氰酸盐法应用最广。这方法是基于五价钼与硫氰酸化物形成有色的络合物。

为了使六价钼只还原成五价，要使用弱还原剂，如二氯化锡、碘化钾或硫脲。

用二氯化锡还原六价钼至五价的方法虽应用广，但有缺点：

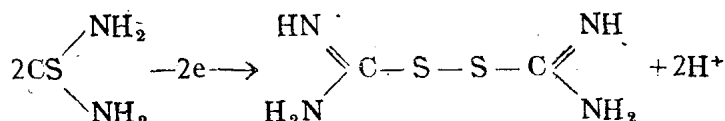
1. 比色溶液颜色不够稳定，在大批分析时极不方便。
2. 有铜存在时所形成的硫氰酸铜沉淀妨碍比色测定。

钼络合物颜色不稳定性是由于过量氯化亚锡的作用，它能将五价钼还原到更低价。

使用标准电位正值比二氯化锡为大的较弱还原剂时，钼—硫氰酸根络合物能稳定得多。

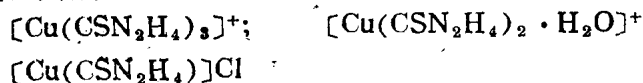
用碘化钾作还原剂的钼的比色测定法，溶液的颜色是足够稳定的。但终究不能消除其他缺陷，至少少量铜的存在也会生成硫氰酸铜或碘化铜的沉淀而妨碍钼的比色测定。

硫脲还原作用系根据下列反应：



以硫脲为还原剂的方法有这样的优点：

1. 比色溶液及校准溶液的颜色能在几小时内保持稳定。
2. 少量铜的存在对钼的比色测定没有妨碍，因为铜与硫脲形成了可溶性的无色络合物，其组成为：



同时铜的存在还能使分析最快速的完成，因它能催化地加速硫脲对常存于试样（矿石等）中的三价铁的还原，使三价铁还原成为不与硫氰酸铵起反应的二价铁。若试样中不含铜，则加一些铜到比色溶液中，当溶液体积为25—30毫升时可加约10毫克。当含有这样量的铜时，对一般含铁约在10—15%之间的试样，铁的还原只需几分钟。

要使铜结合在对硫氰酸盐稳定的络合物中，需要大量过量的硫脲。

虽然按照前面指出的铜与硫脲所成络合物的化学式，铜与硫脲的比值最大也不过1:3，但要使这些化合物能对硫氰化物稳定不变，则硫脲的量须20倍于铜的量，硫脲过量较少时便会析出硫氰酸铜。

因此试样含铜量高（10—20%或更高）时，须将铜除去一大部份，最方便的方法是在硫酸的酸性溶液中进行电解，电解不可进行到铜完全析出，相反地最后溶液应为浅蓝色，铜不完全析出解除了析出钼的危险。

铋能与硫脲生成有色的络合物，若铋在30毫升比色溶液中的含量超过0.01毫克，它便会干扰此法的比色测定钼。

在上述体积比色溶液中铁含量超过5毫克时，也妨碍比色测定。

在30毫升容积中作目视比色测定时，比色溶液中钼的量可在0.01到0.12毫克范围。最适当的量大致是0.06—0.07毫克。

试样中钼的含量是0.05%时，应取样约0.15克，铋在试样中含量不可超过0.006%，

鉄則不可超过2.50%。如鉛含量較高，且当秤样（或所取試液的等分部份）可減少时，鉍与鉄的含量相应的稍高一些是可以的。

用硫脲还原时，硫酸浓度最好是9—10%（按体积計）。

鉍的比色測定宜在30毫升的溶液体积中进行。試剂的加入順序很重要，硫脲应在加硫氰酸鉍之前加入，在銅存在的条件下，硫脲还原已生成的硫氰酸鉄，比还原硫酸鉄要慢些。

§4 鉍、鉛的測定实例

I 鉍精矿（含鉛量低）中 WO_3 的測定（重量法和比色法）

鉍精矿中三氧化鉍的含量自40%到63%，含鉛量自千分之几至4%，其他杂质如銅、錫、磷、砷和硫，它們的含量自万分之几至千分之几。

鉍精矿分析的特点在于用酸分解鉍錳鉄矿和鉍錳矿非常困难，仅在長時間用酸处理研細的精矿方能得到有效的分解。研細的鉍精矿試样应細至300网目。

必須測定秤样的未分解部分中 WO_3 的含量，即鉍精矿中 WO_3 的測定量以重量法和比色法来完成的。

重量法測定方案

（一）需用試剂

硝酸，比重1.40。

盐酸，比重1.19。

硫酸，比重1.84。

氢氟酸，40%溶液。

氨水，比重0.91（25%溶液）。

氨水（1：9）。

硝酸鉍，5%溶液（以硝酸微酸化）。

碳酸鉍，饱和溶液。

碳酸鉀鈉，无水。

（二）分析步驟

秤取0.5克研細至300网目的鉍精矿，放拾400—450毫升的烧杯內，加入5毫升水，轉动烧杯使秤样尽可能在杯底成一薄层。加入120毫升比重1.19的盐酸（分解白鉍精矿时只需50—60毫升），盖以表玻璃，在沸水浴上将溶液加热5—6小时（白鉍精矿只需1.5—2小时），不时用玻棒攪拌溶液并用玻璃棒擦下粘附在杯底上未分解的鉍精矿結块。

经过指定時間后，取下表玻璃，将溶液蒸发至10—15毫升，然后加入10—15毫升比重1.40的硝酸，重新盖以表玻璃，至激烈反应停止后，取下表玻璃，将溶液蒸发至近干（残渣应是潮湿的），加入10毫升浓硝酸再行蒸发并重复做二次。然后加入約2克硝酸鉍和50毫升水，加热至沸，放置15—20分钟后，用加有少量紙浆的細密滤紙过滤，用硝酸微酸化的5%硝酸鉍溶液洗滌烧杯与沉淀5—6次。

滤出鉍酸后的滤液A保留。

不必展开滤纸，将洗好的钨酸沉淀用热水洗回于原进行分解称样的烧杯内，所用的水不应超过15—20毫升。加入15毫升比重0.91的氨水，在水浴上加热至钨酸完全溶解，然后用原滤纸过滤，同时收集滤液于预先在700—750℃灼烧而冷却后称量过的铂蒸发皿内。

用热氨溶液（1：9）洗涤不溶残渣B与烧杯。

将氨溶液置水浴上蒸发至干。在电热板上小心加热残渣，然后在温度不超过800℃的马弗炉中灼烧1—2分钟。残渣冷却后用水润湿，加入3—4滴浓硫酸，10—12滴硝酸和2—3毫升氢氟酸，然后在水浴上蒸干，在电热板上加热将硫酸除去，并在700—750℃的马弗炉内灼烧10分钟。

在干燥器内冷却后称量蒸发皿和残渣。

将滤纸及不溶残渣B置铁坩埚中，灰化滤纸并灼烧残渣，将它保留按下面“比色法”测定方案测定未分解矿样中 WO_3 的量。

为了准确分析，必须检查滤除钨酸后的滤液中钨的含量，为此可将滤液A蒸发至剩余少量，将其移入小号瓷蒸发皿中，用碳酸铵饱和溶液将酸中和，然后将皿中含物蒸发至干，并微微灼烧。将残渣冷却后移入盛有不溶残渣B的坩埚中。

将比色法测出的三氧化钨数量（以克计），将铂蒸发皿中三氧化钨重量合并，然后计算精矿中三氧化钨的百分含量。

$$\%WO_3 = \frac{A}{H} \times 100$$

式中 A——三氧化钨的量（铂皿中 WO_3 量+残渣中 WO_3 量），克。

H——称样重量，克。

比色法测定方案

（一）需用试剂

氢氧化钠。

氢氧化钠，2%及20%溶液。

硫酸（1：4）。

硫酸，5%溶液。

盐酸（2：1）。

过氧化钠或过氧化氢。

金属锌，削成长2—3毫米的细薄箔屑。

硫酸氢钾。

硝酸亚汞，在2%硝酸溶液中的3%溶液。

硫氰化铵，50%溶液。

四价钛的硫酸盐或氯化物，2.5%溶液。

硫酸钛溶液的制法如下：在瓷坩埚中熔融1.6克二氧化钛及10克硫酸氢钾，以100毫升硫酸（1：4）浸出熔融物，并稀释溶液至200毫升。

用汞齐来制备三价钛的硫酸盐，置200—250克削成细薄箔屑的锌于烧杯中，先用5%硫酸液洗涤，继之以水洗，将洗过的锌屑浸于硝酸亚汞溶液中10分钟，并不断搅

拌。然后用水洗鉍屑数次，并移置于长度为20—25厘米的滴定管中，将四价鉍的硫酸盐溶液倾入滴定管中，四价鉍即很快还原为三价鉍而溶液变成暗紫色。

三氧化鉍的标准溶液。将0.1克純淨的灼烧过的三氧化鉍加热溶解于100毫升20%苛性鈉溶液中，用水稀释溶液到1升。

(二) 分析步骤

1. 試样溶液的制备 加入1—2克(根据残渣量来决定)苛性鈉于盛有残渣的鉄坩堝中，把它放在打开的馬弗炉的边上小心加热8—10分钟，以除去水分。然后再移到热区(650—750℃)。用鉗子夹住坩堝并轉动之以攪和熔融物。整个熔融过程应連續20—25分钟。

用鉗子将帶着凝固了的但未完全冷却的熔融物的坩堝放入100—150毫升的烧杯內，杯中預先倒入約20毫升水。微微将烧杯加热直到熔融物完全分解，用鉗子取出坩堝并以洗瓶用热水洗滌之，如果溶液显出綠色(表示有錳酸根离子存在)，为了使它还还原就要加入一撮过氧化鈉或数滴过氧化氢。

用表玻璃盖住烧杯，将溶液煮沸几分钟，然后連同氢氧化鉄沉淀一起移到50—100毫升的容量瓶中，以水稀释至刻度。

取出10毫升溶液放入至30—50毫升(直径13—18毫米)的比色管中进行比色。

加入1.5毫升20%的苛性鈉溶液，1毫升50%的硫氰酸鉍溶液，然后再加入12.5毫升盐酸(2:1)及10滴的三价鉍的溶液(自还原器)。在加入每种試剂后将溶液攪匀。

加入鉍盐溶液后經過5—10分钟顏色就稳定。在加入鉍盐溶液以后2—3小时内顏色不变。

当用50毫升溶液进行比色时，必須加入双倍的硫氰酸鉍溶液，然后加入2%的苛性鈉溶液至25毫升，再加入25毫升的盐酸(2:1)。

将显色稳定后的試液与三氧化鉍的校准溶液色阶比較。

2. 三氧化鉍校准溶液色阶的制备 在容积及形状与盛試液的比色管相同的几个比色管中，用微量滴定管注入0.2、0.4、0.6、0.8并依此間隔0.2毫升递增至2.0毫升的三氧化鉍标准溶液，然后注入2%的苛性鈉溶液到11.5毫升，加入1.0毫升的50%硫氰酸鉍，12.5毫升的盐酸(2:1)及10滴三价鉍盐溶液，在加入各种試剂后将溶液仔細混匀。

将校准溶液色阶放在帶有乳白色玻璃衬板的比色架上。所有比色管都必須用无色玻璃制成。

三氧化鉍含量按下式計算：

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

式中 T——每毫升标准溶液中所含三氧化鉍的量，克。

A——制备与試液顏色深度相等的校准溶液所需三氧化鉍标准溶液的毫升数。

H——与用来比色的溶液等分部分相当的秤样，克。

I 合格鉍精矿中鉍的測定(重量法)

用重量法測定鉍精矿中之鉍，最宜采取在300℃灼烧过的鉍精矿試样，因为在此情