

矿物原料化学分析法

第五卷

苏联全苏矿物原料研究所編

鉄安年 譯

中国工业出版社

矿物原料化学分析法

第五卷

苏联全苏矿物原料研究所编

鉄安年譯

中国工业出版社

書中介紹了鈹、硼、鎳、鋁、鉍、碲、鉍、銻、稀土元素总量、銻、汞、鉍、鎢、磷等元素的比較新的分析方法，介紹了一些先進經驗，可供各工業部門（特別是地質部門）化驗室工作人員參考使用。

**ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ И ОХРАНЫ НЕДР СССР**

МЕТОДЫ
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
ВЫПУСК 5
ГОСГЕОЛТЕХИЗДАТ
Москва 1959

矿物原料化学分析法
第五卷

苏联全苏矿物原料研究所編
鉄 安 年 譯

地质部地质书刊编辑部编辑 (北京西四羊市大街地质部院内)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路丙10号)

(北京市書刊出版事業許可證出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本 $787 \times 1092^{1/25}$ ·印张 $3^{1/5}$ ·字数68,000

1962年3月北京第一版·1962年3月北京第一次印刷

印数0001—5160·定价(9-4)0.39元

統一書號: 15165·1318(地質-136)

目 录

原序	4
鉍 使用鉍試剂 I ИРЕА比色法測定矿石中鉍的含量	6
硼 用离子交換法分离共存的阳离子以容量法測定酸 溶性硼酸盐中硼的含量	12
鎔 用罗丹明 C 螢光法測定少量鎔	15
銻 利用萃取操作的比色法和螢光法測定銻	20
电流滴定法測定鉄矿石、錫矿石和成分复杂的多金属矿石中 銻的含量	26
鉬 极譜法測定少量鉬	30
砷 极譜法測定矿石中砷的含量	33
銻 用硫氰化物快速比色法測定銻	36
鋇 用丙酮分离鈣以重量法測定鋇	39
銻 极譜法測定矿石中銻的含量	43
稀土元素 比色法測定矿石中稀土元素的总含量	46
銻 光电比色法測定鉬矿石及鉬矿物中銻的含量	50
用极譜法測定天然試料中微克量銻的含量	54
汞 簡易的极譜法測定矿石中汞的含量	57
鉍 用二甲基螢光酮比色法測定矿石中鉍的含量	60
銻 比色法測定含磷酸盐矿石中的銻	69
用阳离子交換树脂測定磷灰石中磷酸及三氧化二物的含量	73
参考文献	77

原 序

近几年来全苏矿物原料科学研究所对矿物原料中各个元素的测定方法进行了系统的审查工作。进行此项工作的目的在于选择经过审查的和最可靠的分析方法，以便把它们作为苏联地质保矿部所属各化学分析实验室规定的方法。

这些分析方法（操作规程）的叙述是以“矿物原料化学分析法”选集的形式出版的。

1955年出版了本选集的第一卷，其中叙述了钒、水合量、钨、铁、铀和钠含量、氟化钙、铜、钼、汞、铅、硫、钛、锌、锆的测定方法。

1956年出版了第二卷，其中叙述了铜、锌、镉、镍、铅、锡、钼、锑、钨、铀的极谱测定法。

1957年出版了第三卷，其中叙述了测定下列元素的操作规程：铝、铍、钙、镁、锂、汞、铈、钽、铉、钛、磷、氟；并且叙述了包括测定二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁及碱金属氧化物的硅酸盐快速分析方法。

1958年出版了第四卷，其中叙述了下列稀有和分散元素的分析方法：铍、镓、铟、锗、锂、稀土元素总量、硒、铈、碲、锆。

本卷是这一套选集的第五卷，其中叙述了铍、硼、镓、铟、钼、砷、铈、铉、锑、稀土元素总量、铪、汞、钽、锆、磷灰石中磷酸及三氧化二物的测定方法。

在编写第五卷时，主要收集了全苏矿物原料科学研究所、全苏地质科学研究所、乌克兰苏维埃社会主义共和国科学院普通化学和有机化学研究所（敖德萨城）及其他有关单位的同事们制定的方法以及经过全苏矿物原料科学研究所和全苏地质科学研究所检查过的方法。

本卷中关于方法的叙述和资料的安排仍然保留前数卷中所采用的顺序。

本卷中敘述的鈹、鎳、鉬、稀土元素总量、銻、汞、磷酸及三氧化二物的測定方法曾經過由下列人員：И. В. 什馬年科夫（主席）、В. И. 齊托夫（副主席）、Е. И. 熱列茲諾娃（副主席）、В. М. 彼恩西奧涅羅娃（學術秘書）、Г. А. 西多廉科（學術秘書）、П. И. 華西里耶夫、А. В. 維諾格拉多夫、Л. И. 格爾哈爾特、Ф. В. 扎依科夫斯基、В. М. 茲維尼戈羅德斯卡婭、В. И. 庫茲涅佐夫、Г. А. 郎斯基、Р. Г. 列波娃、В. Ф. 盧卡諾夫、А. К. 魯沙諾夫、И. С. 索羅金、В. Г. 索契瓦諾夫、Б. И. 弗里德等組成的全蘇礦物原料科學研究所學術委員會方法組審查過。

本卷中敘述的硼、銻、砷、銻、鋁、銻、鉍及銻的測定方法曾經過由下列人員：Ю. Н. 克尼波維奇（主席）、И. А. 斯托利亞羅娃（學術秘書）、К. А. 巴克拉諾娃、В. М. 克拉西科娃、В. М. 科維亞金娜、Н. П. 波波夫、М. Н. 斯米爾諾娃、М. М. 斯圖卡洛娃、А. А. 列茲尼科夫、П. Н. 柴金、Л. И. 楚因科等組成的全蘇地質科學研究所中心化學實驗室學術委員會審查過。

這些方法及以前在“礦物原料化學分析法”第一、二、三、四卷中發表的操作規程均可在地質部門的實驗室中使用。

鉍

使用鉍試劑 I ИРЕА 比色法測定矿石

中鉍的含量[●]〔2、5、16、21、26、27、41、56〕

方法原理

鉍試劑 I ИРЕА 能与鉍的碱性溶液形成藍顏色的化合物；沒有鉍存在时，此試劑在同样的条件下呈紫色。在 $\text{pH} \approx 12-13.2$ 时鉍能与鉍試劑 I 互相作用形成清晰的色阶。

鉍試劑 I 不单是鉍的特效試劑。它也能与鈣、鎂、鋁、三价鉄、銅、鎳、鈷、錳、鉬、三价鉻等生成有顏色的化合物。所以測定鉍时需要在制备比色溶液的过程中預先使干扰元素分离。

为了使鉍与共存元素分离，可以在有氨羧絡合剂特里隆 B 及促集剂鈦存在下用氢氧化鉍調节 $\text{pH} \approx 6.0$ 时使鉍以磷酸盐的形式沉淀，然后用一定量 $1.25N$ 的氢氧化鈉溶液从沉淀中提取鉍。

特里隆 B 能与大多数二价和三价金属以及某些四价金属形成很稳定的可溶性的絡合物，使得它們在沉淀磷酸鉍的时候沒有干扰作用。鈦能与特里隆 B 形成不十分稳定的絡合物。过多的氨羧絡合剂可以阻止磷酸鈦析出。四价錫不与特里隆 B 結合而能与鉍一起析出为沉淀。釩、鉬、砷等元素也能以磷酸盐的形式沉淀。

用 $1.25N$ 氢氧化鈉溶液处理鈦磷酸盐沉淀时，鉍和磷以鉍酸鈉和磷酸鈉的形式轉入溶液中，而鈦則形成氢氧化物沉淀。这些变化与消耗的碱溶液的量有关；当鈦沉淀的量（以二氧化鈦計算）为 25 毫克时，将消耗氢氧化鈉 37.5 毫克（0.75 毫升 $1.25N$ 氢氧化鈉溶液）。为了使溶液的碱度維持不变，需要将上述数量的氢氧化鈉补加到溶液中

● 本操作規程系由 П. И. 华西里耶夫和 П. Л. 波德娃莉娜經（全苏矿物原料科学研究所）根据 Б. С. 威維娜和 Н. К. 达維多維奇的論文〔41〕及 П. И. 华西里耶夫、П. Л. 波德娃莉娜和 О. М. 西莉娜提出的修改意見〔5〕編写的。

去。稀释之后得到的溶液应当是0.125N氢氧化钠溶液。

在制备比色试液时往其中加入铍试剂的水溶液，而标准色阶溶液中除了加此溶液之外还需要加入硝酸铍的水溶液。为了使溶液的碱度维持在0.125N，需要加入等体积的0.25N氢氧化钠溶液。

当使铍与磷酸钛一起沉淀并且洗涤沉淀的次数比较少时可能钙、镁及其他元素分离不完全，因此可能沾污比色溶液。钙和镁也可能与试剂和蒸馏水一起被带入溶液中。为了避免干扰元素对溶液颜色的影响，需要往标准溶液和试液中加入预先用氢氧化钠碱化至 $\text{pH}=12-13$ 的特里隆 B 溶液。

根据标准溶液系列进行铍的测定。颜色在18小时以内稳定。

用氢氧化钾熔融并随后用硫酸处理熔融物使铍矿石分解。

允 許 誤 差 [13]

铍 的 含 量 (绝对百分值)	誤 差 (相对百分值)
0—1.0	10—5
0.01—0.1	30—10
0.001—0.01	50—30

需 用 容 器

比色管——由无色玻璃制成，长度为20厘米，直径为2厘米，具有磨口塞或橡皮塞。

需 用 試 剂

1. 盐酸 比重1.19。
2. 硫酸 比重1.84。
3. 40%的氢氟酸。
4. 25%的氢氧化铵溶液。
5. 2.5N的氢氧化钠溶液 10克氢氧化钠溶于水并将溶液稀释至100毫升。

6. 1.25N 氢氧化钠溶液 50 克氢氧化钠 溶于水中并将溶液稀释至 1 升。

7. 0.25N 氢氧化钠溶液 10 克氢氧化钠 溶于水中并将溶液稀释至 1 升。

8. 0.125N 氢氧化钠溶液 5 克氢氧化钠 溶于水中并将溶液稀释至 1 升。

9. 氟氢化钠。

10. 10% 的磷酸氢二铵溶液 100 克磷酸氢二铵溶于 900 毫升水中并在澄清之后过滤。

没有磷酸氢二铵试剂时，可以用其他形式的铵或钠的磷酸盐，使配成的溶液中含有同样数量的磷酸根离子。

11. 硫酸钛溶液 将 8 克钛氟酸钾 ($K_2TiF_6 \cdot H_2O$) 置于铂皿中，注入 50 毫升水，随后在不断搅拌下加入 100 毫升硫酸（比重 1.84）。将皿中的物质蒸发至冒大量硫酸烟，冷却，用 20—30 毫升水仔细冲洗皿壁并重新加热至冒大量硫酸烟。为了保证完全除去氢氟酸，再用水冲洗皿壁并第三次加热至冒大量硫酸烟。此后使皿中的物质冷却并移入盛有 200 毫升水的烧杯中。用水冲洗皿，将烧杯中的溶液稀释至 450 毫升并在用玻璃棒搅拌下加热至盐类溶解。冷却，将溶液移入 500 毫升容量瓶中，用水稀释至刻度并摇匀。1 毫升此溶液中含有 5 毫克二氧化钛。

12. 15% 的特里隆 B 溶液 在搅拌下将 150 克特里隆 B 溶于 800 毫升蒸馏水中。如果不易溶解，则逐滴加入 25% 的氢氧化铵。如果需要，则用致密滤纸将溶液过滤入 1 升的容量瓶中，然后加入数滴甲基红，用比重为 1.19 的盐酸中和至粉红色，并重新加入氢氧化铵至溶液刚现黄色。用水稀释至刻度并摇匀。

13. 10% 的特里隆 B 溶液 在搅拌下将 100 克特里隆 B 溶于 800 毫升蒸馏水中。如果不能完全溶解，则逐滴加入 10% 的氢氧化钠溶液至盐类溶解，用致密滤纸过滤入 1 升的容量瓶中，用水稀释至刻度并摇匀。

量取 50 毫升制备好的特里隆 B 溶液置于 100 毫升的烧杯中并同时加入 49 毫升水和 1 毫升 10% 的氢氧化钠溶液 (2.5N) 置于另一个同样的

烧杯中。然后往此两份溶液中各加入 2 滴 0.1% 的金莲橙 O 和特里隆 B 溶液，用 5 N 氢氧化钠溶液滴定特里隆 B 溶液至其颜色与放在旁边的溶液的“标准”颜色相同。然后往每 50 毫升 10% 的特里隆 B 溶液中加入由此测出的所需数量的 5 N 氢氧化钠溶液。这样得到的特里隆 B 溶液的 pH 值约等于 12.5。

市售的特里隆 B 常常不够纯净，并且用它配成的溶液常有颜色。为了进行提纯，使特里隆 B 与水混合，加入 10% 的氢氧化钠溶液使其溶解并将得到的混浊溶液用致密滤纸过滤。往滤液中加入 1:1 稀硫酸至 $\text{pH} = 2.8^{\text{①}}$ ；将此时析出的乙二胺四乙酸滤出，从滤纸上冲洗至原烧杯中并与大量水一起在沸腾的水浴上放置数小时。将此酸滤出，用水洗涤 2—3 次并在空气中干燥。

用这样制得的乙二胺四乙酸来配制特里隆 B 溶液，溶解时加入足够量的碱溶液。

14. 硝酸铍标准溶液(贮备的) 1.5 克化学纯硝酸铍溶于水中，加入 5—6 滴硝酸(比重 1.4)。如果需要，则过滤并用水稀释至 1 升。1 毫升此溶液中约含有 0.0002 克氧化铍。

溶液的滴定度用重量法标定。为此，用移液管量取 100 毫升溶液置于 300 毫升烧杯中，加入 5 克氯化铵、5 毫升盐酸(比重 1.19)、3 毫升 15% 的特里隆 B 溶液(试剂 12)、3 毫升 20% 的磷酸氢二铵溶液。将溶液加热至沸，加入数滴甲基红溶液，然后在搅拌下逐滴加入 25% 的氢氧化铵至溶液变为黄色。将盛有溶液的烧杯浸入沸水浴中，用橡皮管作成的环将它固定起来。当沉淀由无定形转变为结晶形之后，将烧杯从水浴上取下并使溶液完全冷却(最好放置过夜)。加入少量滤纸浆，搅拌，用致密的蓝带滤纸过滤，以热的 2% 的硝酸铵溶液冲洗烧杯，用一小块无灰滤纸将烧杯壁擦净，并用同样的溶液将滤纸上的沉淀洗涤至无氯离子反应为止(用硝酸银溶液检验)。将滤纸连同沉淀一起置于已经恒重的铂坩埚或瓷坩埚中，烘干，小心使滤纸灰化并将沉淀在 1000°C 灼烧至恒重。

① 溶液的 pH 值用万能试纸检验。

每 1 毫升标准溶液中氧化铍的含量可按下式计算：

$$\text{BeO} = \frac{(\text{B} - \text{A}) \times 0.2606}{100},$$

式中 A ——空坩埚的重量 (克)；

B ——盛有焦磷酸铍的坩埚重量 (克)；

0.2606——将焦磷酸铍换算为氧化铍的乘数；

100——测定铍时取溶液的毫升数。

15. 硝酸铍标准溶液(操作用的) 量取适量贮备的硝酸铍标准溶液(使其中氧化铍的含量相当于 0.020 克)置于 1 升的容量瓶中，用水稀释至刻度并摇匀。每 1 毫升得到的溶液中含有 20 微克 (r) 氧化铍。

16. 0.01% 铍试剂 I ⅡPEA 溶液 0.1 克铍试剂 I 溶于 1 升蒸馏水中。在深颜色玻璃瓶中保存。

17. 0.1% 的甲基红溶液 0.1 克甲基红溶于 100 毫升 60% 的乙醇中。

18. 0.1% 的金莲橙 O 水溶液。

分 析 手 续

将 0.25—0.5 克磨细的矿石称样置于 80—100 毫升的铂皿中，用水润湿，在热板上烘干，加入 5 克氟氢化钾并小心地在煤气灯的小火焰上加热。氟氢化钾逐渐熔化并将称样浸湿，此后皿中的物质重新凝固。然后在煤气灯较强的火焰上熔融至得到液态的熔融物并且其中没有可见的未分解的颗粒时为止。

如果试样中含有十万分之一至十万分之三的氧化铍，并且硅酸的含量很高时，则可以取 1 克称样用 5 毫升氢氟酸处理，蒸干。干燥残渣可按上述方法与 5—6 克氟氢化钾熔融。

熔融完毕并且熔融物冷却之后，慢慢地沿皿壁加入 8 毫升硫酸 (比重 1.84)，并小心地在电热板上加热至停止冒硫酸烟，此后将残渣熔融至得到透明状熔融物。冷却之后，在 300 毫升的烧杯中用热水提取熔融物，加入 10 毫升盐酸 (比重 1.19)，将溶液稀释至 120 毫升

并加热至完全溶解。

溶液用25%的氢氧化铵中和至出现混浊，用数滴盐酸(比重1.19)使混浊物溶解，加入10—15毫升15%的特里隆B溶液^①并加热至沸(有铬存在时出现紫颜色)^②。加入5毫升硫酸钛溶液、10毫升10%的磷酸氢二铵溶液、数滴甲基红并用25%的氢氧化铵中和至指示剂变为黄色，重新加热至沸，冷却并静置过夜。

次日用致密滤纸将沉淀滤出并在液体完全流尽之后用冷水洗涤3次。

将带有沉淀的滤纸从漏斗上取下，将它展开并用尽可能少量的热水将沉淀冲洗入原烧杯中。用移液管往烧杯内体积为20—30毫升的溶液中加入10.75毫升1.25N的氢氧化钠溶液，仔细搅拌，蒸发至15毫升，冷却，将溶液与沉淀一起移入100毫升的容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀并放置过夜。

次日用碳酸钠溶液处理过的滤纸^③过滤入干的烧杯中并将最初流下的两份滤液弃去。用移液管吸取部分溶液(20毫升或者10毫升或者5毫升等等)置于比色管中，加入1毫升0.25N氢氧化钠溶液(当吸取出的部分溶液是20毫升时，为了不使溶液的体积有较大的变化，可以加入0.1毫升2.5N氢氧化钠溶液)并随后用0.125N氢氧化钠溶液稀释至20毫升。然后加入0.5毫升10%的特里隆B溶液(试剂13)，摇匀，加入1毫升0.01%的钼试剂水溶液并重新摇匀。经过15分钟与按照下述方法制备的标准溶液系列比较颜色。

分别量取0、0.1、0.3、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9毫升每

- ① 当能被特里隆B络合的元素的含量高时，以及在用1克称样工作时，特里隆B溶液的用量应增至20—25毫升。
- ② 溶液中有显著量的铬存在时(这种情况不常遇到)，加入特里隆B之后，将溶液加热的操作在大多数情况下可以省略。在这种情况下加入络合剂之后可直接往溶液中加入其他试剂(硫酸钛和磷酸氢二铵)并使磷酸盐沉淀。
- ③ 滤纸用下述方法处理：将100—200张滤纸分成每5—10张为一叠，置于1升的烧杯中，注入热的5%碳酸钠溶液。加热至烧杯底部的液体刚开始沸腾并将有颜色的液体倒出来。滤纸用冷水洗涤并重新在碳酸钠溶液加热。如此反复操作直至最后一份液体仅具有淡黄色为止。最后用冷水将滤纸洗涤至洗液呈中性反应并烘干。

1 毫升含有20微克氧化鋇的标准溶液分別置于一系列比色管中，依次分別加入1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9毫升0.25*N*氫氧化鈉溶液并随后用0.125*N*氫氧化鈉溶液稀釋至20毫升。加入0.5毫升10%的特里隆B溶液（試剂13），搖勻，加入1毫升0.01%的鋇試剂溶液，重新搖勻并靜置不少于15分鐘。

氧化鋇的含量可按下式計算：

$$\% \text{BeO} = \frac{A \times O}{C \times H} \times 100,$$

- 式中 A——根据标准溶液系列測得的氧化鋇的毫克数；
O——試液的体积，毫升；
C——吸取出的部分試液的毫升数；
H——称样重（克）。

硼

用离子交换法分离共存的阳离子以容量法

測定酸溶性硼酸盐中硼的含量^①〔10a、

11、19、20、46、48、50〕

方 法 原 理

用C5C型或KY-2型阳离子交换树脂使硼酸根离子与第Ⅰ組和第Ⅱ組阳离子分离，它是基于阳离子交换树脂能够从流过的溶液中吸附阳离子并与其活性基上的氢离子交换。阴离子（其中包括硼酸根离子）經過交换柱时不被阳离子交换树脂吸附，因此可以在滤液中測定。

滤液中的硼酸含量可以用容量法測定——即在有甘露醇存在下用氫氧化鈉标准溶液滴定。此法适用于酸溶性硼酸盐。

① 本操作规程系由И. А. 斯托里亚罗夫和Г. В. 尼古拉耶夫（全苏地质科学研究所）編写的。

允 許 誤 差^①

硼 的 含 量 (絕對百分值)	誤 差 (相對百分值)
1—5	5—3
5—15	3—1

需 用 試 剂

1. CBC型或KY-2型阳离子交换树脂。
2. 盐酸 1%的；2N的；4N的。
3. 10%的硫氰化鉍或硫氰化鉀溶液。
4. 甘露醇。
5. 不含碳酸盐的0.1N氢氧化鈉标准溶液。其浓度应根据硼的标准溶液在测定硼的条件下标定。1毫升 0.1N NaOH 溶液相当于 0.003482 克 B_2O_3 。
6. 不含碳酸盐的2N NaOH溶液。
7. 0.1%的甲基橙指示剂水溶液。
8. 1%的酚酞指示剂溶液 1克指示剂溶于60毫升乙醇中，并用水稀释至100毫升。
9. 0.1%甲基紅指示剂溶液 0.1克指示剂溶于 60 毫升乙醇中，并用水稀释至100毫升。

离子交换柱的制备

将15—20克顆粒大小为0.25—0.5毫米的CBC型或KY-2型阳离子交换树脂置于烧杯中，注入100毫升2N盐酸并放置过夜使之膨胀。次日将树脂移入高度为250—300毫米、直径为15—20毫米、下端焊有玻璃网或者置有玻璃棉的离子交换柱中。用螺旋夹子调节液体流下的速度。

① 根据于全苏地质科学研究所的实验。

为了从树脂中除去外来的离子可用200—250毫升4 N的盐酸以每分钟4—5毫升的速度流过离子交换柱。用硫氰化铵或硫氰化钾检查流出的滤液中是否有铁离子的反应确定交换柱是否纯净。然后以同样的速度使蒸馏水流过交换柱至滤液用甲基橙检查为中性反应时为止以洗去盐酸。

分 析 手 續

根据硼的含量将0.2—0.5克称样置于锥形瓶中，注入15—20毫升1%的盐酸溶液（按体积）并与回流冷凝器连接煮沸15分钟。冷凝器可以用插在塞子中的长度为50—60厘米、直径为0.7—1厘米的玻璃管代替。

使锥形瓶冷却，用数毫升水冲洗冷凝器并将沉淀滤出，用热水洗涤。滤液用2 N氢氧化钠溶液中和至出现混浊，然后用最少量盐酸使混浊物溶解。

将得到的体积不超过50—70毫升的溶液以每分钟4毫升的速度流过 H^+ -型的阳离子交换柱。溶液流过之后用200毫升蒸馏水洗涤离子交换柱以洗下被离子交换柱机械吸附的硼酸。洗液与主滤液合并。以甲基红为指示剂用2 N氢氧化钠溶液中和，加入1—2滴盐酸酸化并使锥形瓶与冷凝器或玻璃管连接，将溶液煮沸15—20分钟以除去二氧化碳●。

溶液冷却之后，用数毫升蒸馏水冲洗冷凝器并在滤液中使用容量法测定硼。为此，往全部溶液中或者它的整分部分溶液中加入数滴甲基红指示剂并滴定游离的盐酸。用不含碳酸盐的0.1 N氢氧化钠溶液进行滴定直至溶液的颜色转变为黄色为止。然后往溶液中加入数滴酚酞、2—3克甘露醇并用同样的氢氧化钠溶液滴定形成的硼甘露醇酸至溶液现红色。再加入0.5克甘露醇，如果溶液的红色消失，则继续滴定。重复此项操作，直至加入甘露醇之后溶液的红色不再消失时为止。根据滴定硼甘露醇酸时消耗的氢氧化钠的毫升数计算样品中硼的含量。

● 如果中和试液时所使用的2 N氢氧化钠溶液不含碳酸盐，那么可以不煮沸。

同时作空白試驗并在滴定結果中引入相应的校正值。

阳离子交換柱用 4 N 盐酸洗滌以洗去阳离子，然后用蒸餾水洗滌至濾液呈中性反应，它可以重新在分析中使用。

按下式进行計算：

$$\% \text{B}_2\text{O}_3 = \frac{T \times M}{H} \times 100,$$

式中 T——氢氧化鈉以 B_2O_3 克数表示的滴定度；

M——氢氧化鈉溶液的毫升数；

H——称样重（克）。

鎔

用罗丹明C螢光法測定少量鎔^①〔33、52、53〕

方法原理

此法是基于罗丹明 C^② 的氯鎔盐酸（хлоргаллат родамин С）的乙醚-苯溶液在紫外光的作用下具有螢光。根据乙醚-苯萃取液的橙黄色螢光的强度与标准溶液系列比較进行測定。五价錒、三价鈾、金和鉄的干扰作用可以在用乙醚-苯萃取之前用三价鈦使它們还原成为低价状态消除之。

奥尼什（H. Onishi）〔52、53〕曾經确定：鎔在盐酸溶液中能与罗丹明 C 形成絡合物，此絡合物能溶于苯形成深紅紫色。苯的萃取液在紫外光的作用下呈現橙黄色的螢光。鎔的含量可以用比色法測定，也可以用螢光法測定。此反应只有在氯离子存在下才能进行。形成的化合物是罗丹明 C-氯鎔酸盐 $(\text{RH}) \text{M}^{1+} \text{Cl}_4^-$ 。

由于罗丹明 C-氯鎔酸盐在 6 N 盐酸中具有較大的溶解度，所以

① 本操作规程系由 П. И. 华西里耶夫、Р. Л. 彼德瓦莉娜和 М. А. 伏倫科娃根据自己的著作（1957）和 Л. П. 舍尔波娃、Н. Т. 索罗烏揚、А. 德罗勃欽科等的操作规程以及文献中的資料編写的。

② 苏联的罗丹明 C 相当于其他外国的罗丹明 B。

在用苯萃取时有很大一部份这种化合物留在水相中。因此分配系数是比较小的并且是不稳定的。

B.C. 薩尔提科娃[●]和E.A. 法勃里科娃〔33〕建議不用純苯而用苯与乙醚6.6:1的混合液进行萃取。此二位著者指出,在这种情况下罗丹明C-氯鎘酸盐实际上能完全地被萃取。她們二人用标准系列比色法进行測定。

奥尼什以及B.C. 薩尔提科娃在消除 Sb^{+5} 、 Tl^{+3} 、 Au^{+3} 和 Fe^{+3} 的干扰作用时都是采用三价鈦使它們还原。

П.И. 华西里耶夫、Р.Л. 波德瓦莉娜和M.A. 伏伦科娃(1957年)曾經确定,在冷时用三价鈦还原三价鉈时反应进行得很慢并且往往还原不完全。在有少量三价鈦存在下将溶液加热时还原反应能够迅速地和定量地进行。由于用罗丹明C 螢光法測定鎘的灵敏度比用比色法測定鎘的灵敏度高5—10倍,故最好采用B.C. 薩尔提科娃等的混合溶剂萃取罗丹明C-氯鎘酸盐并最后用螢光法完成測定。

根据試料的性质采用不同的方法使鎘轉变为溶液。

測定硅酸盐和鋁土矿中的鎘时,可用氢氟酸和硫酸蒸发使称样分解,而残渣用焦硫酸鉀熔融。硫化矿石用王水处理。

在分析除含有硫化物之外还含有較多量硅酸盐的試料时,可将不溶残渣滤出并用氢氟酸和硫酸处理、再用焦硫酸鉀熔融残渣使之分解。

測定煤中的鎘时,可以在 $400^{\circ}C$ — $450^{\circ}C$ 灰化,然后按照分析硅酸盐的方法进行分析。

測定鎘时的允許誤差[●]

鎘 的 含 量 (絕對百分数)	誤 差 (相对百分数)
0.0001—0.001	40—20
0.001—0.01	20—15
0.01—0.20	15—10

● 原書誤印为B.C. 薩尔提科夫,此处应为薩尔提科娃,故予以更正——譯者注。

● 根据全苏矿物原料科学研究所的實驗。