

# 矿物原料化学分析法

## 第三卷

В. Г. 齐托夫 著

地质出版社

# 矿物原料化学分析法

## 第三卷

В. И. 齐托夫等著

陈拱明 陈烈岩 合译

铁安年 程光启 校

地质出版社

1958•北京

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)  
МИНИСТЕРСТВА ГЕОЛОГИИ И ОХРАНЫ НЕДР  
МЕТОДЫ

ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

ВЫПУСК 3

ГОСГЕОЛТЕХИЗДАТ

Москва 1957

本書系由苏联 В. И. 齐托夫, А. П. 博查罗娃, П. И. 瓦西里耶夫, Р. Г. 列博娃, Р. Л. 波德瓦列娜等編著的。

本書中所叙述的方法是經過苏联矿物原料科学研究所审查并确定为可靠而又快速的方法。可供各工業部門實驗室工作人員参考, 特別是对地質部門的化驗室更为有用。

矿物原料化学分析法  
第三卷

---

著 者 В. И. 齐 托 夫 等  
譯 者 陈 拱 明、陈 烈 岩  
出 版 者 地 質 出 版 社

北京宣武門外永光寺西街3号

北京市書刊出版業營業登記證出字第050号

發 行 者 新 華 書 店  
印 刷 者 北 京 市 印 刷 一 厂

---

印数(京)1—3,800册 1958年8月北京第1版  
开本31''×43 1/2 1958年8月第1次印刷  
字数80,000字 印張3 1/2 插頁1  
定价(10)0.50元

# 目 录

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 原序 .....                           | 4  |
| 鋁 粘土, 高嶺土, 及鋁矾土中鋁的容量法測定 .....      | 5  |
| 鉍 鉍的重量測定法 .....                    | 10 |
| 鉍的比色測定法 .....                      | 14 |
| 鈣和鎂 石灰岩, 白云岩, 及菱鎂礦中鈣和鎂的快速測定法 ..... | 21 |
| 銻 光譜定量分析法測定銻的溶液的制备 .....           | 29 |
| 銨和鉍 分別測定銨和鉍的快速比色法 .....            | 31 |
| 汞 汞的容量測定法 .....                    | 39 |
| 硅酸鹽 硅酸鹽快速分析法 .....                 | 41 |
| 銻 光譜定量分析法測定銻的溶液的制备 .....           | 62 |
| 鈦 鈦的比色測定法 .....                    | 64 |
| 磷 先將磷沉淀為磷鉬酸銨的容量法測定磷 .....          | 68 |
| 磷的比色測定法 .....                      | 73 |
| 氟 用容量法及比色法測定氟 .....                | 77 |
| 附录 还原器設備中海綿狀錳的制备 .....             | 86 |
| 参考文献 .....                         | 88 |
| 硅酸鹽快速分析法圖解 (底頁)                    |    |

## 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及其化合物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，以便把它们作为地质部门化学分析实验室的规定的方法。

这些分析方法（操作规程）的记述是以“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，其中记述了钒、水合量、钨、铁、钾与钠含量、氟化钙、铜、钼、汞、铅、硫、钛、锌与锆的测定方法。第二卷（1956年）记述了铜、锌、镉、镍、铅、锡、钼、铋、铟以及铈的极谱测定法。

本卷是这个选集的第三卷。其中记述了铝、铍、钙、镁、锂、汞、铌、钽、锶、钛、磷、氟的测定方法，还记述了包括二氧化硅、氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁及碱金属氧化物的硅酸盐的快速分析方法。

在编写分析方法时是以生产实验室主任方法研究员 P. Г. 列鲍娃为首的分析人员小组审查过的方法为基础的。这些方法中有一部分是本所化学分析实验室近几年来研究的快速方法。

本卷中关于方法的记述和资料的安排还保留第一卷中所采用的顺序。

充填还原器所需的海绵状镉的制备方法的记述作为本卷的附录。

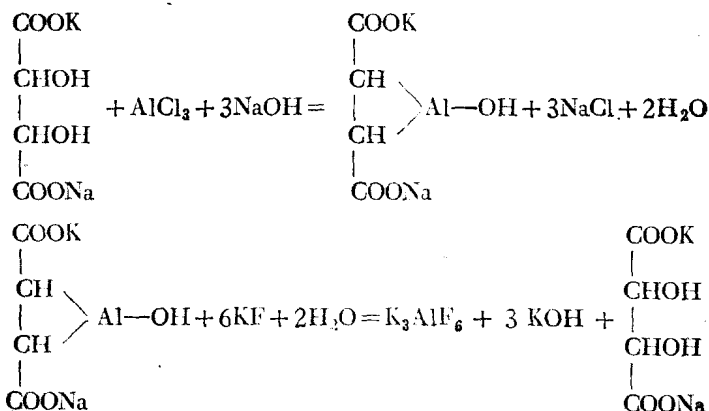
由主席 Г. А. 郎斯基，副主席 В. И. 齐托夫，В. М. 彼西奥涅罗娃（秘书）以及委员：А. К. 鲁沙诺夫，В. М. 兹维尼戈罗斯卡娅，В. Г. 索契瓦诺夫，И. В. 索罗金，Ф. В. 扎依科夫斯基，Л. И. 格尔哈尔特和 И. Ю. 索科洛夫组成的本所学术委员会方法组审查了本卷中所记述的方法，并建议在地质部门的实验室中采用。

## 鋁

### 粘土、高嶺土及鋁矾土中鋁的容量法測定<sup>①</sup> [2, 38]

#### 方法原理

鋁的容量測定法是基于在有酒石酸鉀鈉存在時鋁鹽的弱鹼性溶液與氟化鉀之間的反應。反應的結果，產生了比較牢固的氟鋁絡合物（冰晶石），並析出當量的鹼，再用鹽酸滴定析出的鹼。B. Γ. 索契瓦諾夫指出[全蘇礦物原料科學研究所所報№10(1954)]，反應是依下列方程式進行的：



根據消耗的酸量測定出試液中鋁的含量。

溶液中有硅酸及硅酸鹽，以及碳酸鹽和鈦鹽存在時，會干擾鋁的測定。假如不是一次加入大量氟化鉀到溶液中，則可避免鐵鹽（至20%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）及鈦鹽的有害影響，因鐵鹽及鈦鹽同樣地可與氟化物起相似之反應。在樣品中錳的含量超過0.4%時，則有錳存在的溶液在中和時將呈現褐色而影響滴定終點的確定。往溶液中加數滴過氧化氫可消除這種困難。

顯然，假如往強酸性的鋁鹽溶液中加入酒石酸鉀鈉，則生成難容

①由西西伯利亞地質局中心實驗室（斯大林斯克城）提交審查。

的酸性酒石酸鉀，以致在中和点逐漸使指示剂褪色。这就会使鋁的測定产生严重的錯誤。中和了大部分的游离酸之后再加入酒石酸鉀鈉，可以避免酸性酒石酸鹽沉淀的生成。如果还有沉淀产生，則可用 2—3 毫升苛性碱加热（至 60—70°）溶解，然后才能繼續分析。

容量法測定鋁通常是在分析过程中利用析出硅酸后之溶液进行。

此法可用于耐火粘土、高嶺土、鋁矾土中鋁的測定。

根据西西伯利亞中心實驗室（斯大林斯克城）的資料，此法在分析耐火粘土时与用光谱定量法測定鉄、鈦、鈣及鎂配合起来使用是很方便的。

### 允許誤差<sup>①</sup>

| 試 料      | 誤差（絕對百分比） |                         |
|----------|-----------|-------------------------|
|          | 一般的       | 最大允許誤差（在沒有系統誤差時以平均含量計算） |
| 鋁矾土[28]* | 1.0       | 1.50                    |
| 耐火粘土[23] | 0.5       | —                       |

\* 鋁矾土的类型有下列几种：BB; B1; B2; B3; B4; B5; B6; B7; B8; 其中  $Al_2O_3$  的含量为 52—28%（国定全苏标准 972—50）

### 需用試剂

1. 氫氧化鈉。
2. 氫氧化鈉，饱和的酒精溶液。
3. 鹽酸比重 1.19。
4. 30 % 过氧化氫（双氧水）。
5. 新配制的 1 % 动物膠溶液；1 克动物膠溶于 100 毫升加热至 70° 的蒸餾水中。
6. 1 % 硝酸銀溶液；1 克硝酸銀溶于 100 毫升蒸餾水中，保存于暗色玻璃瓶中。

① 西西伯利亞地質局中心實驗室（斯大林斯克城）將快速容量法測定鋁的結果和重量法測定鋁的結果互相比較，來確定測定值的平均偶然誤差：

耐火粘土的分析為 ± 1 %。

含有 5—30 % 氧化鉄及 2—10 % 氧化鈦的鋁矾土及高嶺土岩石的分析為 ± 0.9 %。

7. 20 % 酒石酸鉀鈉溶液。25 克酒石酸鉀鈉溶于 100 毫升蒸餾水中。

8. 25 % 氟化鉀溶液；30 克氟化鉀溶于 90 毫升蒸餾水中。用苛性鹼中和澄清的溶液至呈現酚酞的微紅色。

9. 0.1N 氯化鋁溶液；0.8990 克化學純的金屬鋁溶于 100 毫升鹽酸(1:1)中，將溶液移入 1 升的容量瓶中，用水稀釋至刻度。1 毫升 0.1N 氯化鋁溶液相當于 0.001699 克氧化鋁。

10. 30 % 不含碳酸鹽的氫氧化鈉溶液；500 克氫氧化鈉溶于 500 毫升蒸餾水中。將溶液放置 2—3 星期至清澈(碳酸鹽以沉淀形式析出)。傾瀉出澄清的溶液，并用不含碳酸之蒸餾水稀釋至所需要的濃度。

11. 0.1N 氫氧化鈉溶液。將上述的溶液(500 毫升水中含有 500 克苛性鈉)用不含碳酸的水稀釋 200 倍制成。溶液的滴定度用琥珀酸标定。

12. 0.1N 鹽酸溶液；8.2 毫升比重 1.19 鹽酸用蒸餾水稀釋至 1 升。

13. 0.05N 鹽酸溶液；4.1 毫升比重 1.19 鹽酸用蒸餾水稀釋至 1 升。

为了标定鹽酸的滴定度，用移液管吸取 10—15 毫升氯化鋁标准溶液放入錐形瓶中，加 3 毫升比重 1.19 鹽酸及 10—15 毫升水。于燒瓶中投入一小塊剛果試紙，小心地加 30 % 氫氧化鈉溶液至指示剂开始变紅。然后加 25—30 毫升 20 % 酒石酸鉀鈉溶液，5—10 滴酚酞并用 0.1N 氫氧化鈉溶液从滴定管中准确地中和至形成不消失的粉紅色。过量的一滴鹼用一滴 0.1N 鹽酸中和。

从滴定管中加 1 毫升 25 % 氟化鉀溶液到此中性溶液中。此时析出游离鹼溶液重新变成酚酞之紅色。記下滴定管的讀数，用 0.1N 鹽酸溶液滴定至顏色消失为止。再加入 1 毫升氟化鉀并重新滴定至酚酞的顏色消失。逐次加入氟化鉀并进行滴定直至最后加入一毫升氟化鉀溶液时溶液不再变紅为止。然后記下滴定管的新讀数。在滴定时假如加进了过量的酸，則可用 0.1N 苛性鈉溶液进行回滴，最后对滴定所消耗的鹽酸毫升数进行适当地校正。

鹽酸溶液之滴定度按下式計算

$$T = \frac{C \times P}{M}$$

式中：0——用來滴定所取的氯化鋁溶液的毫升數；

P——以氧化鋁之克數表示的氯化鋁溶液的滴定度；

M——滴定时所消耗的鹽酸溶液毫升數。

分析同類試料（粘土，高嶺土，鋁矾土）時，鹽酸溶液之滴定度可以用已知鋁含量與被測定試料相接近的標準樣品標定。

14. 1% 酚酞指示劑溶液；1 克酚酞溶于 60 毫升乙醇中並加入 40 毫升蒸餾水。

15. 0.1% 百里香指示劑溶液；0.1 克百里香溶于 60 毫升乙醇中並加入 40 毫升蒸餾水。

16. 剛果試紙。

### 分析过程

稱取重約 1 克磨細的試料（粘土，高嶺土，鋁矾土），在瓷坩堝中灼燒以除去有機物質。將 5 克氫氧化鈉<sup>①</sup>放在鎳坩堝或鐵坩堝內熔融，坩堝冷卻後將灼燒過的稱樣移入鎳坩堝中。

假如試料不含有機物質，則稱樣可直接放於盛有氫氧化鈉的鎳坩堝中，不必預先將它灼燒。為了便於熔融，建議用 1—2 滴苛性鈉酒精溶液將稱樣潤濕。

不蓋坩堝蓋，將它放在電熱板或微弱火焰的煤氣燈上加熱。當坩堝中之熔塊開始重新凝固時，將蓋蓋上，並將溫度逐漸升高到暗紅色（500°），在這種情況下加熱 20—25 分鐘<sup>②</sup>。

熔融完畢，將坩堝冷卻，加入少量水，在電熱板上微熱使熔融物完全溶解。將坩堝內的物質移入 250—300 毫升的燒杯中。洗淨坩堝並使之乾燥之後，再放入一小塊氫氧化鈉，熔化以洗滌坩堝壁。冷卻

① 稱樣可與 6 倍量的無水碳酸鈉放於鉑鍋中進行熔融以代替氫氧化鈉熔融。在這種情況下就不必為了氧化有機物而進行灼燒。

② 鎳坩堝加熱必需儘可能避免超過 500°，因為在這種情況下會有大量的鎳轉入溶液中，同時坩堝也容易用壞。

后往坩埚中加少量水，加热至熔地溶解并将所得的溶液合并到主液中。用表皿盖上烧杯，经过杯口注入 20 毫升比重 1.19 的鹽酸和数滴 30% 过氧化氢溶液。將燒杯內的物質加热至停止冒出气泡为止。此后取下表皿，用水洗滌，并在水浴上或在温热的电热板上蒸發至干。

往盛有干燥鹽类殘渣的燒杯中加 30 毫升比重 1.19 鹽酸，放置过夜。也可以不放置过夜，立即开始分离硅酸。为此，在加入濃鹽酸后将帶有鹽类沉淀的溶液煮沸 10 分鐘。

將盛有放置过夜的或煮沸过的溶液的燒杯放在加热至約  $70^{\circ}$  的水浴上，并使燒杯中的液面稍低于水浴中之水面。当燒杯中的液体到达水浴的温度时，加 10 毫升 1% 新配制的动物膠溶液，用玻棒强烈地攪拌 4—5 分鐘。將溶液在水浴上再放置 10 分鐘。然后取下燒杯，使液体完全冷却，10 分鐘后，用直徑为 9 厘米的白帶濾紙过滤。

用几小块無灰濾紙小心地洗净粘附于燒杯壁上的硅酸沉淀顆粒。濾紙上的沉淀用热水洗至無氮离子反应（用 1% 硝酸銀溶液檢驗）。濾紙上的沉淀用来測定硅酸。

如有必要，將分离硅酸沉淀的濾液及洗液蒸發以濃縮体积，移入 250 毫升容量瓶中，用水稀釋至刻度并仔細拌勻。

鋁的測定是用移液管吸出分离硅酸后的濾液 25 毫升于錐形瓶中，投入一小塊剛果試紙，小心地加入 30% 氫氧化鈉溶液至剛果試紙开始变为紅色为止，然后加 25—30 毫升 20% 酒石酸鉀鈉溶液。其目的在于使酒石酸鉀鈉与三价金屬結合成可溶性絡合物。而后加 5—10 滴酚酞溶液，从滴定管中加入 0.1N 氫氧化鈉溶液中和至生成不消失的酚酞的粉紅色<sup>①</sup>。过量的一滴鹼再以一滴 0.1N 鹽酸溶液中和。如

① B. Г. 索契瓦諾夫和 K. C. 巴霍摩娃(全苏矿物原料科学研究所)提出了另一种用氟化物測定鋁的酸滴定法，此法系根据百里香預先將溶液进行中和，而后根据酚酞进行滴定。为此如本文所述將溶液用氫氧化鈉部分中和及加酒石酸鉀鈉之后，加 0.5 毫升百里香溶液并用少量的 0.1N 氫氧化鈉溶液准确中和至出現不消失的淺藍色为止。將溶液放置 1—2 分鐘，加数滴 0.1N 鹽酸溶液至不消失淺藍色。用滴定管加 1 毫升氟化鉀溶液及 0.5 毫升酚酞溶液于中性溶液中，并在記下盛鹽酸的滴定管讀数之后，將溶液滴定到無色。而后如本文所述根据酚酞繼續进行滴定。

在計算鋁的含量时，可以使用鹽酸溶液的理論滴定度，即按 1 毫升 0.1N 鹽酸相當于 1.7 毫克氧化鋁計算；而不能使用其經驗滴定度。

果溶液中有錳存在，中和時出現褐色，則加入數滴过氧化氫至無色，然後進行中和。如果所取的溶液中氧化鋁的含量低於 0.01 克，則分析時採用 0.05N 的酸和鹼溶液。

從滴定管中往中性溶液里加入 1 毫升 25 % 氟化鉀溶液並加入 5—10 滴酚酞，記下滴定管原來的讀數，用鹽酸滴定至無色。再加入 1 毫升氟化鉀溶液，再滴定至無色。逐次加入氟化鉀（每次 1 毫升），反復進行滴定直至最後加入氟化鉀溶液不再出現紅色時為止，此後記下鹽酸滴定管上最終的讀數。如果在滴定时加入了過量的酸，則用相當的鹼溶液進行回滴。

在測定的同時用分析過程中所用的一切試劑進行空白試驗。

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{T(A-B)O}{P \times H} \times 100$$

式中：T——以氧化鋁克數表示的鹽酸溶液的滴定度（當用兩種指示劑分析時以理論值計算，當用一種酚酞分析時以實驗值計算）；

A——滴定試液時消耗的鹽酸溶液的毫升數；

B——滴定空白試驗時消耗的鹽酸溶液的毫升數；

O——試液之總體積（毫升）；

P——為了進行滴定所取的試液之體積（毫升）；

H——稱樣重（克）。

## 鉍

### 鉍的重量測定法<sup>①</sup> [31, 33, 37]

#### 方法原理

大量鉍的測定是以有特里龍 B 存在時大多數二價及三價元素與之形成牢固的絡合物並使鉍以磷酸銨鉍的形式析出為基礎的。

三價鉍僅僅在弱酸性溶液中加熱煮沸時才與特里龍 B 形成絡合

<sup>①</sup>根據 П.И. 瓦西里耶夫、P.Л. 波德瓦爾娜和 А.А. 拉夫羅娃的方法(1953)。

物。在冷的时候往强酸溶液中加入特里龙 B 时铍留在溶液中。往溶液中加入过氧化氢，使之与特里龙 B 一起和铍结合成足够稳定的复合物或混合络合物。

三价及五价的砷和锑不与特里龙 B 结合成络合物，然而当铍以磷酸盐的形式沉淀时，它们转入滤液中，而不干扰测定。

四价锡不与特里龙 B 产生络合物，然而当铍呈磷酸盐沉淀时，它也呈沉淀析出，而干扰铍的测定。因此在分析过程中锡应该预先分离。

铍以磷酸盐形式沉淀应进行两次。第一次是在冷的时候有过量的过氧化氢存在时进行，此时与铍伴随的元素(包括铀)大部分被分离。在热溶液中进行第二次沉淀，其目的在于分离铈及获得结晶形态的磷酸铍。析出的沉淀在灰化及灼烧后相当于焦磷酸铍( $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ )的形式。

测定铍的溶液的制备是将称样与氟氢化钾熔融，然后熔融物用硫酸分解，并将所得溶液蒸发，以除去氟化物。

此法可用于氧化铍含量为 1—2% 或更高的自然物质中铍的测定。在连续进行工作时可能在第三天得到分析结果。

允许误差[29]

| 铍的含量(绝对百分值) | 误差(相对百分值) |
|-------------|-----------|
| 5.0—10.0    | 3—5       |
| 0.1—5.0     | 5—10      |

#### 需用试剂

1. 硫酸 比重 1.84。
2. 盐酸 比重 1.19。
3. 1:3 稀盐酸; 100 毫升比重 1.19 盐酸与 300 毫升蒸馏水混合。
4. 25% 的氢氧化氨溶液。
5. 20% 磷酸氢二铍溶液; 20 克磷酸氢二铍溶解于 80 毫升蒸馏

水中。

6. 2%硝酸鉍溶液；20克硝酸鉍溶解于1升蒸餾水中，加入氨水至甲基紅显出鹼性反应（3—4滴25%的氨水）。

7. 15%的乙二氨四醋酸鈉（即特里龙B）溶液；往40毫升蒸餾水中加入30克特里龙B，并逐滴加入25%氨水至鹽溶解。將溶液用水稀釋到150毫升，過濾，加数滴甲基紅并用鹽酸中和到粉紅色，此后再加氧化氨到溶液轉变成黃色。將溶液移入200毫升容量瓶中，用水稀釋至刻度并搖勻。

8. 1%硝酸銀溶液；將1克硝酸銀溶于100毫升蒸餾水中。溶液在暗色玻璃瓶中保存。

9. 30%过氧化氢溶液。

10. 氯化鉍（化学純）。

11. 氟氢酸鉀（氟氢化鉀）。

12. 0.2%甲基紅指示剂溶液；將0.2克甲基紅溶于100毫升60%的乙醇中。

### 分析过程

將0.5克<sup>①</sup>称样在80—100毫升之鉍皿中用水潤湿，小心地在电热板上蒸干，加5克氟氢化鉀，在电热板上加热至停止膨脹，然后在噴灯的小焰上加熱。当其中的物質凝固时將鉍皿放在噴灯之火焰上小心地开始加热，而后强烈地加热至得到透明的熔融物。冷却熔融物之后，逐滴加入10毫升比重1.84的硫酸，并用硫酸洗滌皿壁，小心地在电热板上加热至熔融物分解为止。因为在加热时熔融物猛烈地分解，所以当气泡开始显著地放出时就从电热板上將鉍皿拿下。熔融物分解后，將溶液蒸發至冒出大量硫酸煙，并持續5—10分鐘。將皿中的物質冷却之后，用水洗皿壁并重新蒸發。將用水处理并蒸發至冒硫酸煙的操作进行三次。然后將殘渣移入300毫升燒杯中，用热水洗淨鉍皿，將燒杯內液体体积稀釋到150毫升，加入10毫升比重1.19的鹽酸，加热至沸并使鹽类溶解。假如由于鈦的水解而使溶液混濁，則

①当氧化鉍的含量高于6—7%时称量減少到0.25—0.30克。

加数滴过氧化氢。

往冷溶液中加入 5 克氯化铍，3 毫升双氧水，15 毫升 15% 特里龙 B 溶液及 5 毫升 20% 磷酸氢二铍溶液。

将盛有溶液的烧杯放于冷水中，逐滴加入 25% 的氨水。中和过量的酸之后，使溶液完全冷却，加数滴甲基红并继续加入氨水至溶液变成黄色为止。因为在有过氧化氢存在时指示剂会很快被破坏，所以在沉淀过程中需要往溶液中补加指示剂。烧杯不要从冷水中拿出，使溶液放置至澄清（约 1 小时）。然后用中等密度的白带滤纸过滤，用含有数滴氨水的 2% 冷硝酸铍溶液洗净烧杯壁并洗涤滤纸上的沉淀 6—8 次<sup>①</sup>。将滤纸上的沉淀溶解于 1:3 热的稀盐酸中（少量地加盐酸），然后用热水仔细地洗涤滤纸。将溶液蒸发到 80 毫升，加 5 克氯化铍，7 毫升 15% 特里龙 B 溶液，2 毫升 20% 磷酸氢二铍溶液并用 25% 氨水中和到出现混浊，将混浊物溶解于数滴比重 1.19 的盐酸中。溶液加热至沸，此时如有铈存在液体便呈紫色。往热溶液中加入 2—3 滴 30% 过氧化氢及 25% 氨水到有沉淀沉出。往溶液中加入甲基红并继续加入氨水。氨水直加到一滴甲基红落到溶液中产生黄色为止。

将盛有溶液的烧杯放在激烈沸腾的水浴中，并在其中保持到沉淀变成结晶状态，此后将溶液放置过夜。次日加少许纸浆，溶液用紧密的蓝带滤纸过滤。用几小块无灰滤纸小心地将粘附在烧杯壁上的沉淀颗粒擦净。沉淀用带有数滴氨水的 2% 热硝酸铍溶液洗涤到无氯离子反应（用硝酸银溶液检验）。洗涤过的沉淀与滤纸一起放于称量过的铂坩锅或瓷坩锅内，干燥，灰化滤纸并在 1000° 灼烧到恒重。

氧化铍之含量按下式计算

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

式中：A——空坩锅重（克）；

B——坩锅与焦磷酸铍重（克）；

<sup>①</sup>当试料中含有大量的铈时，由于过氧化氢的逐渐分解，放置时，滤液中可能出现浑浊。

$H$ ——称样重(克)；

0.2606——焦磷酸铍换算成氧化铍的换算因素。

### 铍的比色测定法<sup>①</sup> [4, 7, 11, 17, 32, 34]

#### 方法原理

对酞对二酚茜素(1,2,5,8-四羟基蒽醌)与铍的碱性溶液生成蓝色；没有铍存在时此染料在碱性溶液中呈紫色。但对酞对二酚茜素不是铍的特效试剂。镁、镍、稀土、钍、钇、三价铬与对酞对二酚茜素形成蓝色，而少量钙、钴、铜、锌、镉、锡、锑、铋、铅、锆、铁则与它形成粉红色。第一组的元素与铍一起存在于溶液中时，铍的测定结果会偏高，而第二组的元素与铍一起存在于溶液中时，则铍的测定结果会偏低。在溶液中有大量的上列元素存在时，在碱性溶液中则生成不溶性的沉淀，这样就不可能进行铍的测定。

铝不与对酞对二酚茜素生成有色的化合物，然而在溶液中有大量铝存在时，它与碱形成铝酸盐，这样就使碱的浓度减低并使铍的测定结果稍许偏低。

这样在制备比色溶液时，如不预先分离干扰元素，便不能进行铍的测定。为此目的采用下法处理：试剂用氟氢化钾熔融分解并除去硅酸和氟化物以后用氨水使铍与三价金属的氢氧化物一起沉淀。用氢氧化钠及硫化钠的混合溶液从氢氧化物沉淀中提取铍。硫化钠与氢氧化钠的混合溶液的应用可以比较完全地从沉淀中将铍提取出来，这是因为氢氧化铁转变成硫化物的缘故，这样也能避免少量铜及少量其他能形成不溶性硫化物的金属的干扰作用。

用对酞对二酚茜素比色时往溶液中加入特里龙B及大量的硫化钠。在为了进行测定而制备溶液的过程中，没有完全分离的二价金属(钙、镁)能与特里龙B结合成牢固的络合物，因此就消除了它们对比色溶液颜色的干扰作用。溶液中有足够量的硫化钠存在时，能使对酞对二酚茜素及其与铍的化合物的颜色稳定数小时，这样在测定时就

①根据 П.И. 瓦西里耶夫, Р.А. 波德瓦尔娜和 А.А. 拉夫罗娃的方法(1954)。苏联矿物原料科学研究所所报 №10(162) 1956。

可使用光电比色計。

岩石中鉻的含量高时，則建議在用氨水分離三价金屬的分析过程中用过二硫酸銨將它氧化成鉻酸鹽离子。在妨碍比色測定鈹的其他元素中，應該指出，鎳在有過量硫化鈉存在时能使溶液染成棕色。在这种情况下，將硫化物沉淀過濾后，溶液用过氧化氫氧化，煮沸破坏過量的过氧化氫，過濾氫氧化鎳沉淀，并按一般的方法在濾液中測定鈹。

一般的鈹矿不含大量的鉻和鎳，因此这种困难在分析过程中極少發生。

此法可用于氧化鈹的含量为 0.01—1% 的复杂成分的矿石中鈹的測定。

允許誤差 [29]

| 鈹的含量 (絕對百分值) | 誤差 (相對百分值) |
|--------------|------------|
| 0.1—5.0      | 5—10       |
| 0.01—0.1     | 10—30      |

#### 需用試劑

1. 鹽酸 比重 1.19。
2. 硫酸 比重 1.84。
3. 25% 氫氧化氨溶液。
4. 2.5*N* 氫氧化鈉溶液；100克化学純的氫氧化鈉溶于蒸餾水中并將溶液体积稀釋到 1 升。
5. 0.5*N* 氫氧化鈉溶液；20克化学純的氫氧化鈉溶于蒸餾水中并將溶液体积稀釋到 1 升。
6. 0.25*N* 氫氧化鈉溶液；10 克化学純的氫氧化鈉溶于蒸餾水中并將溶液体积稀釋到 1 升。
7. 10% 硫化鈉 ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 溶液；100克硫化鈉溶于蒸餾水中并將溶液体积稀釋到 1 升。

市售的硫化鈉除了含鹽的結晶以外，還常常混有母液。在這種情況下將結晶上的混濁液體倒出，用少量蒸餾水洗滌硫化鈉1—2次，用洗滌過的結晶配制溶液。

8. 2%硝酸鉍溶液；將20克硝酸鉍溶于1升蒸餾水中，用氨水中和，並加入過量的氫氧化氨3—4滴。

9. 氫氨酸鉀（氫氨酸鉀）。

10. 0.025%對醌對二酚茜素溶液；0.0625克純淨的對醌對二酚茜素放入300毫升燒瓶中，加入200毫升蒸餾過的丙酮並仔細地搖動。用玻棒壓碎小塊並除去粘附於瓶底的顆粒。用橡皮塞將燒瓶塞住並放置過夜。第二天或第三天將溶液過濾到250毫升容量瓶中，用丙酮洗滌濾紙，並且用丙酮稀釋至刻度。用橡皮塞塞住盛有溶液的容量瓶並在暗的地方保存。

適用於工作的對醌對二酚茜素應該具備下列的條件：暗紅色或者紅褐色，不溶于水，易溶于鹼並呈紫色，同樣也易溶于濃硫酸中並呈藍紫色。為了確定試劑的靈敏度，在比色管中加入40毫升0.25 *N* 氫氧化鈉溶液及1毫升0.025%對醌對二酚茜素溶液。當加入不多於3%氧化鉍時顏色應該開始變化。

11. 10%特里龍B（乙二氨四醋酸鈉）溶液；10克特里龍B與25毫升水混和，一面攪拌一面逐滴加入10%氫氧化鈉溶液直到沉澱溶解，溶液用致密濾紙過濾到100毫升容量瓶中，用水稀釋至刻度並搖勻。

市售的特里龍B往往不夠純，因此用它制成的溶液具有很顯著的顏色。為了提純將特里龍B與水混和，加入10%氫氧化鈉溶液溶解，並將得到的混濁溶液用致密濾紙過濾。往濾液中加入1:1稀硫酸到pH=2.8；這時將析出的乙二氨四醋酸過濾，將它從濾紙上洗回到燒杯中，並且用大量水在煮沸的水浴上放置數小時。用過濾方法將乙二氨四醋酸重新分離，用熱蒸餾水洗滌，在空氣中干燥。用得到的純乙二氨四醋酸如上述方法配制試劑。

12. 硝酸鉍標準溶液（貯備的）；1.5克化學純硝酸鉍溶于蒸餾水中，加5—6滴比重1.4的硝酸，如有必要則過濾，溶液的體積用蒸