

1971

冶金分析

METALLURGICAL ANALYSIS

第五辑

4

1982

冶金工业出版社

试验报告

非离子表面活性剂临界胶束浓度的两种快速测定方法——漂兰 6B 染料法及紫外分光光度法.....郑用熙 王镇棣 (1)

12-杂多酸铵盐的离子交换性质——铀(VI)、钍和稀土元素在磷酸铵纸上的电泳分离.....殷伯海 (6)

通用高速钢中碳化物的X-射线衍射法定量测定.....王彪 卢翠芬 (9)

流动体系微电解池阳极溶出伏安法测定矿石中微量铋.....陈永乐 赵玉湘 贾桂英 (13)

应用三氧化二锰在稀硝酸中的分解反应测定锰矿中共存的高价锰.....姚元恺 胡树芬 郑震菲 徐素蕊 (16)

铜矿石中辉铜矿、斑铜矿和黄铜矿的分别测定.....朱月英 (19)

气相色谱法测定矿渣中金属铁.....刘详民 (21)

电位滴定法快速测定矿石中高含量硫.....张梅生 张学华 铁安年 (23)

应用 Ag_2S 电极电位法测定铜浮选矿浆中剩余丁基磺原酸钾.....冯德音 (25)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电化学氧化产物中镍(III)的测定.....刘玉森 (28)

铅锌矿及其选矿产品中铅锌的X射线荧光测定.....莫善湘 周拒非 陈和东 何伯延 胡其锋 (30)

氟硼酸根电极测定钛及钛合金中的硼.....王德龙 陈德芳 (33)

Triton X-100-TMK分光光度法测定微量金.....魏东霞 (34)

锡精矿中氧化镁的测定—二甲苯胺蓝—II分光光度法.....叶承权 丁淑云 (36)

硒—碘化钾—溴化十六烷基三甲胺三元络合物分光光度测定微量硒.....高惠芬 马秀玲 (38)

矿物、岩石、原材料中 H_2O^+ 的测定.....殷定宽 (40)

钒钛磁铁矿、钛精矿及钒钛高炉渣中钒的原子吸收测定.....王国香 (42)

仪器与 AFT高镍自动荧光滴定仪.....金瑞栋 吴若兰 宣维康 梁钰 (44)

实验技术 一种简便的快速定氢仪.....何文灿 王洁 (47)

知识介绍 双波长分光光度法.....过乃蓉 罗庆尧 曾云鹗 (50)

回转窑中气体成份的气相色谱分析.....罗永杰 梁兴旺 易林 (58)

示波极谱测定铬精矿中镍.....黄哲民 (59)

镍钼锗硅磷、镍锗硅硼合金中锗的测定——锗钼蓝直接比色法.....胡一辉 陈 捍 (60)

用镍(II)作催化剂光度法测定钢铁中的锰.....梁鑫泉 严碧德 (61)

矿石中钙的测定—氧化亚氮—乙炔火焰原子吸收法.....王以贵 (61)

国外情况报导 带有N+1通道的直读光谱仪的光学系统.....申金海 (62)

问题讨论 关于金属中氢、氧、氮的化学表示形式.....张加发 (封三)

简 讯.....(II、39、41、49、59、60)

书刊介绍.....(32、62、封三)

来稿摘登

试验报告

非离子表面活性剂临界胶束浓度的两种快速测定方法—漂兰6B染料法及紫外分光光度法

郑用熙

王镇榛

(清华大学化学及化工系)(北京大学化学系)

近年来,胶束增溶分光光度法在我国获得迅猛发展。这类方法中常需知道表面活性剂的临界胶束浓度(简称CMC)。

我们发现:三苯甲烷类染料漂兰6B可用于非离子型表面活性剂CMC的测定,该法与其它测定方法比较,较为简便、快捷,其结果与滴体积测表面张力法所得结果基本一致。对含苯环类的非离子表面活性剂,用紫外分光光度法也可以比较简便地测定它们的CMC值。

实验部分

一、仪器与试剂

0.05%漂兰6B溶液,摩尔浓度为 $1.09 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($\text{pH}=6.2$);

7%六次甲基四胺缓冲溶液($\text{pH}=5.8$ 左右);

非离子表面活性剂溶液:乳化剂OP, Tween-20, Tween-80,平平加, TritonX-100等;

UV-300自记分光光度计(日本岛津)。

二、试验方法

于25毫升容量瓶中,加入1毫升0.05%漂兰6B溶液(以下简称ECAB),1毫升7%六次甲基四胺溶液,然后加入不同量的非离子表面活性剂溶液,以水稀至刻度,摇匀,使之成为一个系列的ECAB—非离子表面活性剂溶液。

在UV-300分光光度计上扫描吸

收曲线。

结果与讨论

一、ECAB染料法测定非离子表面活性剂的CMC

1. 乳化剂OP、TritonX-100 CMC的测定:

乳化剂OP, TritonX-100属烷基苯酚聚氧乙烯醚类的非离子表面活性剂,其结构式为 $\text{R}-\langle \bigcirc \rangle-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, 烷基链R的碳原子数一般为8, n随聚合度不同为不同值。两者的区别在于:对乳化剂OP, -R是正辛基,不带侧链;对TritonX-100,

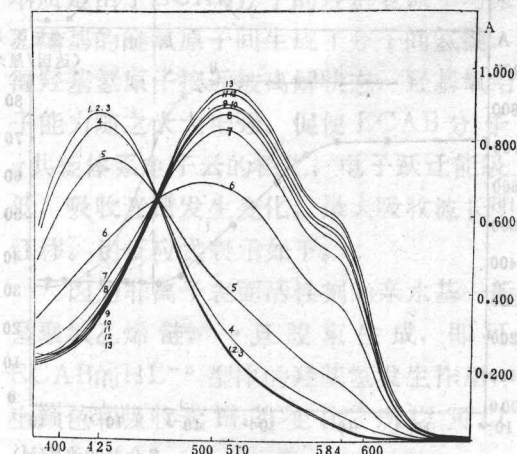


图1 ECAB—OP溶液吸收光谱

$\text{pH}=5.78$ $[\text{ECAB}]=4.35 \times 10^{-5} \text{ M}$

曲线1. $[\text{OP}]=0$; 2. $9.9 \times 10^{-6} \text{ M}$; 3. $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$; 4. $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$; 5. $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$; 6. $6.2 \times 10^{-4} \text{ M}$; 7. $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$; 8. $1.8 \times 10^{-3} \text{ M}$; 9. $2.4 \times 10^{-3} \text{ M}$; 10. $3.1 \times 10^{-3} \text{ M}$; 11. $6.2 \times 10^{-3} \text{ M}$; 12. $1.2 \times 10^{-2} \text{ M}$; 13. $1.8 \times 10^{-2} \text{ M}$;

-R 是带支链的辛基。

乳化剂OP和ECAB相互作用的吸收光谱如图(1)所示: (TritonX-100~ECAB图谱与此相似)

图(1)中清晰的等色点的存在指示了ECAB、ECAB—OP两种化合物的存在及其随乳化剂OP浓度的变化而变化的依赖关系。以 $\lambda = 425$ 纳米处的吸光度值对表面活性剂浓度的对数作图, 曲线的转折点即为表面活性剂溶液的CMC值。(详见图(2))

为了方便和准确地从图中读出CMC值, 我们绘制了一次微商曲线, 即 $\frac{\Delta A}{\Delta \lg C} \sim \lg C$ 曲线, 如图(2)的上图所示, 曲线呈现一个很大的尖峰, 它所对应的 $\lg C$ 值即为所求的表面活性剂溶液的CMC值。

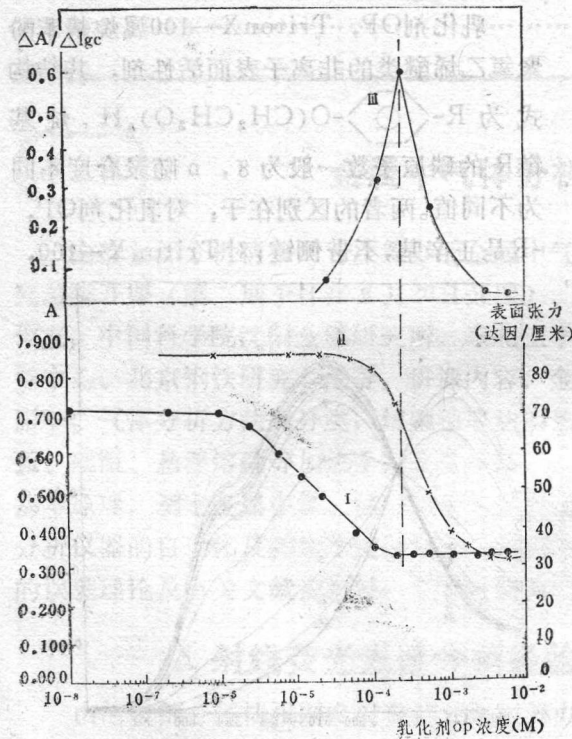


图2 表面张力法与染料法测乳化剂OP的CMC比较图

PH=5.78 $l=1\text{cm}$ 参比: 水

曲线 I: 乳化剂OP表面张力曲线 ($T=25^\circ\text{C}$)

II: (ECAB) $=4.35 \times 10^{-5}\text{M}$ 吸光度~浓度曲线

III: $\frac{\Delta A}{\Delta \lg C}$ 曲线

从图(2)可见: 乳化剂OP的CMC值在 $2.5 \times 10^{-4}\text{M}$ 左右。同法求得TritonX-100的CMC值在0.015~0.020%。染料法测得结果与毛细管滴体积测表面张力法所得结果基本一致。

由于非离子表面活性剂在水溶液中不电离, 呈分子状态, 所以当溶液中存在强电解质无机盐类和酸碱量不很大时, 对体系的表面张力和CMC值影响不大。这与离子型表面活性剂在电解质存在下, 表面张力和CMC值会发生较显著改变的那种情况是不同的。下表所列数据有助于说明这一点。(纯OP溶液与在OP存在下结晶紫—磷钼杂多酸显色液的表面张力数据表现出类似情况, 不再列出。)

滴体积法测得的
Triton X-100表面张力数据 表 1

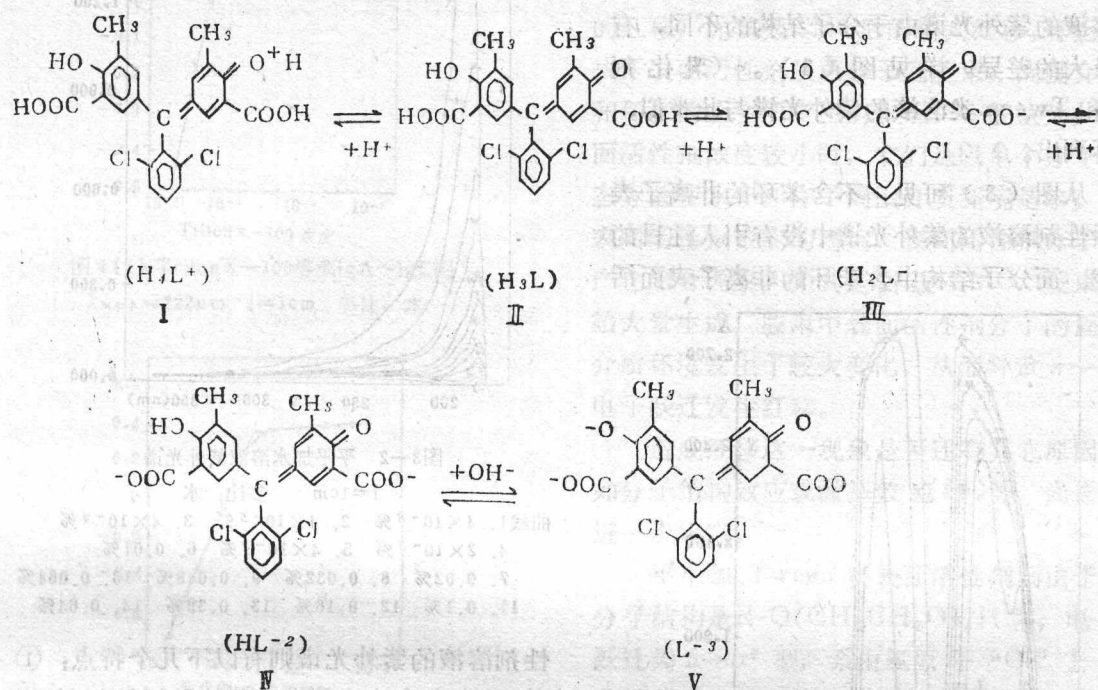
纯水溶液中 Triton-X100 浓度(W/V)	r (达因/厘米)	在 $4.35 \times 10^{-5}\text{M}$ ECAB和0.3% 六次甲基四胺溶 液中的Triton X -100浓度(W/V)	r (达因/厘米)
0	72.4	0	72.4
$4 \times 10^{-6}\%$	72.5	$4 \times 10^{-6}\%$	72.1
$4 \times 10^{-5}\%$	72.4	$4 \times 10^{-5}\%$	72.1
$4 \times 10^{-4}\%$	63.0	$4 \times 10^{-4}\%$	65.2
$2 \times 10^{-3}\%$	48.7	$2 \times 10^{-3}\%$	49.6
$4 \times 10^{-3}\%$	40.2	$4 \times 10^{-3}\%$	41.9
$6 \times 10^{-3}\%$	37.3	$6 \times 10^{-3}\%$	37.7
$1 \times 10^{-2}\%$	33.0	$1 \times 10^{-2}\%$	32.3
$2 \times 10^{-2}\%$	30.7	$2 \times 10^{-2}\%$	30.7
$4 \times 10^{-2}\%$	29.3	$4 \times 10^{-2}\%$	29.3
0.1%	29.3	0.1%	29.4
0.25%	29.3	0.25%	29.6
0.5%	29.1	0.5%	29.3
1.0%	29.0	1.0%	29.6

2. Tween-20 和 Tween-80 及平平加 CMC的测定:

Tween系列属多醇类非离子表面活性剂, 由环氧乙烷和失水山梨醇脂肪酸酯的未酯化的羟基缩合而成。由本法及滴体积测表面张力法求得的Tween-20溶液的CMC在0.045%左右; Tween-80的CMC在0.020%

左右。

平平加属脂肪醇聚氧乙烯醚类的非离子表面活性剂,其结构式为 $R-O(CH_2CH_2O)_nH$,由表面张力法和染料法测得的CMC在0.045%左右。



按照Ang⁽³⁾的求多元酸各级离解常数的方法,我们用光度法求得ECAB各级离解常数值为 $pK_1=2.65$, $pK_2=4.65$, $pK_3=11.80$,与文献值基本相符⁽⁴⁾。在本实验选定的pH条件下,ECAB是以其 HL^{-2} 形体与非离子表面活性剂发生相互作用来指示CMC的。

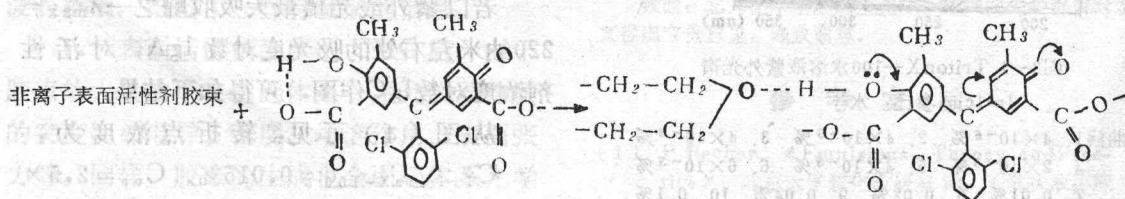
通过对ECAB与非离子表面活性剂相互作用的多个体系的考察,我们认为:⁽⁵⁾与ECAB发生相互作用的是活性剂胶束,作用位置在胶束亲水性的聚氧乙烯链部分,作用

二、ECAB染料法测定 CMC 的依据和作用机理

纯度为99.3%⁽²⁾的ECAB随pH不同,在水溶液中的各级离解平衡如下:

本质是由于ECAB分子的羟基氢原子与聚氧乙烯基的醚氧原子间生成了分子间氢键,使得羟基氢原子接近被离解状态,羟基氧给电子能力随之大大增强,促使ECAB分子大 π 共轭体系电子云的极化,电子跃迁能级降低,吸收光谱发生变化,最大吸收波长明显红移。用反应式表示如下:

因为非离子表面活性剂的亲水基一般都是聚氧乙烯链,一旦胶束生成,即可与ECAB的 HL^{-2} 型体的羟基氢发生作用,产生颜色和吸收光谱的变化。所以可以用



ECAB作指示剂，根据它的吸光度值或颜色变化来测定非离子型表面活性剂的CMC。

三、紫外光谱法测定非离子表面活性剂的CMC

我们在实验中发现：非离子表面活性剂水溶液的紫外光谱由于分子结构的不同，有着极大的差异。详见图（3）。（乳化剂OP和Tween类溶液的紫外光谱与此类似，不再列出。）

从图（3）可见：不含苯环的非离子表面活性剂溶液的紫外光谱中没有引人注目的突变。而分子结构中含苯环的非离子表面活

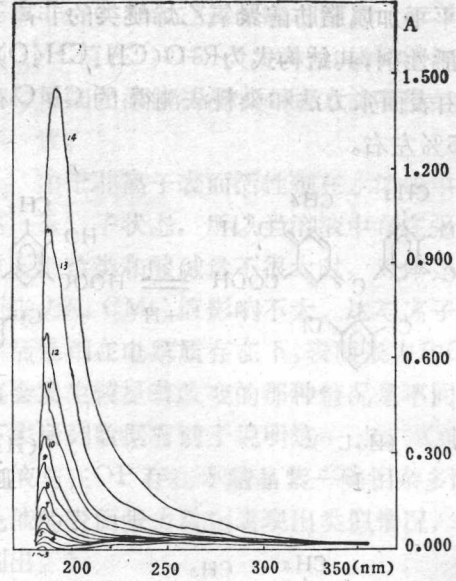


图3—2 平平加水溶液紫外光谱

l=1cm 参比：水

曲线1. $4 \times 10^{-6}\%$ 2. $4 \times 10^{-5}\%$ 3. $4 \times 10^{-4}\%$
4. $2 \times 10^{-3}\%$ 5. $4 \times 10^{-3}\%$ 6. 0.01%
7. 0.02% 8. 0.032% 9. 0.048% 10. 0.064%
11. 0.1% 12. 0.16% 13. 0.32% 14. 0.64%

性剂溶液的紫外光谱则有以下几个特点：①190纳米左右处的最大吸收峰随活性剂浓度的升高，不断红移。②220纳米左右处的最大吸收峰强度在一定的浓度范围内，小于190纳米处的峰强；但当活性剂浓度大于某一值后，其峰强即超过190纳米处的峰强。这一反常现象指示了活性剂某些物理性质的反常变化。③220纳米左右处的最大吸收峰强度低于190纳米处的峰强情况下，峰强与浓度成线性关系。

根据朗伯—比尔定律基本公式 $A = \epsilon \cdot C \cdot l$ 式两边取对数，则有： $\lg A = \lg C + \lg(\epsilon \cdot l)$

若以紫外线光谱最大吸收峰之一 $\lambda_{\max} = 220$ 纳米左右处的吸光度对数 $\lg A$ ，对活性剂浓度对数 $\lg C$ 作图，可得如下结果：

从图（4）可见：转折点浓度为：
 $C_{\text{TritonX-100}} = 0.015\%$ ， $C_{\text{op}} = 2.5 \times 10^{-4} \text{M}$ 。

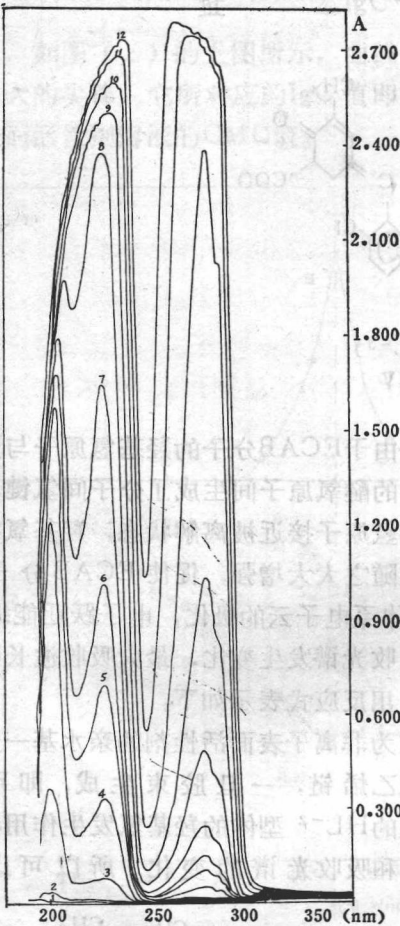


图3—1 TritonX-100水溶液紫外光谱

l=1cm 参比：水

曲线1. $4 \times 10^{-6}\%$ 2. $4 \times 10^{-5}\%$ 3. $4 \times 10^{-4}\%$
4. $2 \times 10^{-3}\%$ 5. $4 \times 10^{-3}\%$ 6. $6 \times 10^{-3}\%$
7. 0.01% 8. 0.02% 9. 0.04% 10. 0.1%
11. 0.25% 12. 0.5%

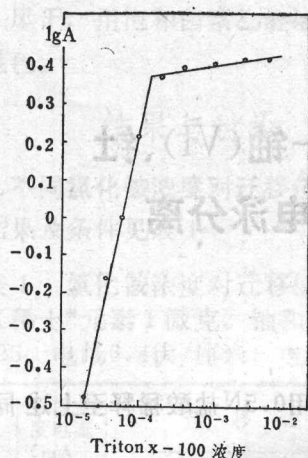


图 4 (1) TritonX—100溶液lgA~lgC图

$\lambda_{max}=222nm$ $l=1cm$ 参比: 水

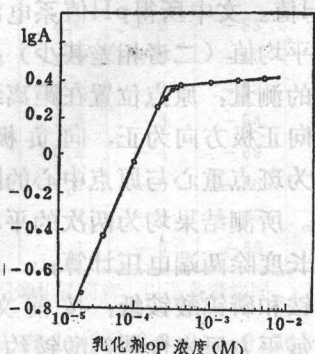


图 4 (2) 乳化剂OP溶液lgA~lgC图

$\lambda_{max}=216nm$ $l=1cm$ 参比: 水

该浓度值与用表面张力法和染料法测得的CMC值一致。

四、紫外光谱法测定含苯环类非离子表面活性剂CMC值的作用机理

紫外光谱与可见光谱都是电子跃迁光谱。

乳化剂OP、TritonX-100分子具有由苯环组成的大 π 键结构,在光电子照射下, $\pi-\pi^*$ 跃迁所产生的B带、E带落在紫外光谱波长范围,给出了一些有意义的信息:

1. 表面活性剂浓度达CMC后,由于胶束的大量生成,引起体系一系列物理性质的突变,如电导、密度、增溶作用、表面张力等。同样,胶束的生成也会引起体系光学性质的突变。胶束的生成,使得吸收光量子

的有效质点数不再与浓度成线性关系。这即是说:从CMC开始,吸光度与浓度的关系,不再符合比尔定律,而呈现出一个明显的转折点。

2. $\lambda_{max}=190$ 纳米左右处的吸收谱带的红移,尤其是CMC后的较大红移,可能反映了表面活性剂从单分子到胶束,周围介质和环境的改变所产生的影响。一般认为:表面活性剂浓度较小时,它们是以单个分子形态分散在水中,分子周围介质环境是水;随表面活性剂浓度的增大,表面活性剂分子间产生缔合现象,尤其是临近CMC,胶束开始大量生成,胶束中表面活性剂分子的周围介质环境发生了较大变化,从而导致 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁发生红移。

造成红移这一现象是否还有其它原因,如分子结构效应或激基效应〔6〕等,尚需作进一步研究。

平平加、Tween类表面活性剂则由于其分子结构是 $R-O(CH_2CH_2O)_nH$ 型,电子跃迁为 $n\rightarrow\sigma^*$ 型,系由氧原子“O”上的非键电子吸收光量子 $h\nu$,从非键 n 轨道向反键 σ^* 轨道跃迁所致。 $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁产生的吸收波长落到了真空紫外范围,故而,这类活性剂的紫外光谱不能给出有关胶束生成与否的有意义信息。

小 结

本文首次提出ECAB染料法和紫外分光光度法快速测定非离子表面活性剂CMC的方法,并与滴体积测表面张力法加以比较,三者结果基本一致。在此基础上,对这两种方法的作用原理作了初步探讨。

致谢:北大化学系赵国玺先生、唐恢同先生都曾对本文提出宝贵意见,谨致谢意。

参 考 文 献

- 〔1〕 P. Becher, 《Emulsions: Theory and Practice》, 北京大学胶化教研室译:《乳状液:理

(下转 6 页)

12—杂多酸铵盐的离子交换性质—铀(VI)、钍和稀土元素在磷钨酸铵纸上的电泳分离

殷 伯 海

(西北大学化学系)

近来关于合成无机离子交换剂的性能和应用已有评述^[1]。用12—杂多酸铵盐浸泡过的滤纸进行纸电泳^[2~3]和纸层析^[4~8]分离碱金属离子已有若干报告。Schroeder^[9]和Prasilova^[10]等分别用磷钨酸铵和磷钨酸铵纸层析对某些多价裂变产物包括¹⁴⁴Ce、¹⁴⁴Pr、⁹⁰Y(⁹¹Y)、⁹⁰Sr(⁸⁹Sr)和¹³⁷Cs等的交换性能和分离条件也做过某些工作。而铀、钍和稀土元素在载有磷钨酸铵的纸电泳分离,迄今未见报导。本文将磷钨酸铵固着于新华滤纸上做成离子交换纸,以不同浓度和pH值的氯化铵为电解质溶液,对铀、钍和稀土元素的电泳行为进行研究。提出了分离条件。

实 验 部 分

一、仪器和试剂

可变直流电源; 0—300伏, 61—3型, 上海新亚仪器厂出品;

封闭卧式电泳槽(以铂丝作电极);
酸度计: HSD—2型, 重庆仪器厂出品;

新华慢速厚型滤纸: 1.5×30厘米;
显色剂: 茜素的乙醇饱和溶液和氨气。
铀用5%亚铁氰化钾溶液显色;

试液: 镭、钍、镤、钆、钇、钆、铈、钇、的光谱纯氧化物配制成每毫升含1~5毫克各该元素的0.5N盐酸溶液。氧化钍用盐酸溶解后, 加小量盐酸羟胺处理。醋酸氧钍和硝酸钍(国产分析纯)用盐酸溶解后,

二次蒸干, 用0.5N盐酸稀释至上述同样浓度;

电解质溶液的配制: 用分析纯氯化铵配制0.01~0.50M溶液。再用盐酸或氨水调节至所需pH值。文中所得pH值系电泳前后所测得值的平均值(二者相差甚少);

迁移值的测量: 原点位置在距离纸一端7厘米处, 向正极方向为正, 向负极者为负。迁移值为斑点重心与原点中心的距离, 以毫米表示。所测结果均为两次的平均值。电场以纸条长度除两端电压计算;

磷钨酸铵和磷钨酸铵纸: 按前文^[5]的方法制备。每平方厘米含磷钨酸铵约1.7毫克。

二、试验方法

将磷钨酸铵纸浸入选定的电解质溶液中, 用干滤纸将过剩的液体吸去, 平放在电泳槽中, 用毛细管加试液于预先用铅笔所作的记号处, 划有记号的一端向正极; 控制电压, 通电一定时间, 继取出滤纸, 平放在木

(上接5页)

论与实践》, 科学出版社, 1978年。

- [2] 郑用熙、周始民、王镇棣: 一种有实用价值的光度试剂——漂兰6B, 化学试剂(待发表)。
- [3] K.P.Ang, J.Phys.Chem., 62, 109 (1958)
- [4] S.P.Pande, K.N.Munshi, J.Indian.Chem.Soc., 50, 649 (1973);
N.P.Moukova et al., Collect.Czech.Chem. Commun. 46, 354 (1981).
- [5] 郑用熙, 王镇棣, 非离子表面活性剂在增溶光度法中的作用(I), 理化检验(待发表)。
- [6] 吴世康, 姜家才, 科学通报, 数理化专辑, 260 (1980)。

框上，风干，用饱和茜素乙醇溶液喷射，氨薰后显色。

结果与讨论

1.不同氯化铵浓度对迁移值的影响
结果及条件见表 1

表 1 氯化铵浓度对迁移值的影响
(稀土*元素 1 微克，铀和钍各 2 微克，pH1.25，电场6.4伏/厘米，电泳 90 分钟)

NH ₄ Cl (M)	单位宽度 电流 (mA/cm)	迁 移 值 (mm)			
		Th	UO ₂ ²⁺	La	Y
0.01	3.3	- 2	-47	-12	-11
0.03	3.8	- 2	-50	-23	-22
0.04	4.0	- 2	-53	-30	-29
0.05	4.1	- 2	-56	-32	-32
0.07	4.7	- 3	-62	-51	-52
0.10	5.8	- 3	-64	-58	-57
0.20	6.2	- 4	-66	-72	-71
0.30	7.0	- 5	-66	-80	-80
0.40	7.7	- 5	-65	-91	-90
0.50	8.1	- 5	-66	-96	-93

* 系指铀和钍而言，以下各表均同。

从表 1 可见在0.01~0.50M氯化铵范围内，增加氯化铵溶液的浓度使稀土元素的迁移值显著增加；铀的迁移值略增，但大于0.20M时几无变化；而钍的迁移值变化较少。故铀和钍在给定的浓度范围内均可分离；就铀、钍和稀土元素相互分离而论，以0.03~0.05M和0.40~0.50M两个浓度范围为宜；其中尤以0.40~0.50M分离最佳。浓度过低(少于0.01M)稀土元素与钍重迭，较高(0.07~0.20M)铀又与稀土重迭，均不足取。

2. 不同pH值对迁移值的影响

以不同pH值的 0.40M氯化铵为电解质溶液，电压为 160 伏对铀、钍和稀土元素进行电泳。结果列于表 2。所得结果表明：铀、钍和稀土元素的迁移值均随 pH 值的增加而减少；其中铀显著减少。稀土元素当 pH 值大于2.0，铀的 pH 值等于 2.0 时，均有拖尾现象。当控制 pH 值在 0.75~1.5 范围

内，铀、钍和稀土元素斑点集中，边缘清晰，均可进一步分离。

表 2 在不同 pH 值的氯化铵溶液中的迁移值。

(稀土元素10微克，铀和钍各2微克，氯化铵0.40M，电场6.4伏/厘米，电泳90分钟)。

pH	单位宽度 电流 (mA/cm)	迁 移 值 (mm)			
		Th	UO ₂ ²⁺	La	Y
4.8	3.6	0	- 4	-(10-74)*	-(7-74)*
4.0	3.8	- 1	- 6	-(15-75)*	-(12-76)*
3.0	4.0	- 2	- 7	-(15-75)*	-(10-75)*
2.5	4.3	- 2	-10	-(20-85)*	-(10-82)*
2.0	4.7	- 3	-(21-55)*	-85	-83
1.5	5.3	- 4	-60	-88	-86
1.3	7.3	- 5	-64	-90	-90
1.0	9.0	- 5	-66	-97	-95
0.75	14.0	- 6	-67	-102	-98

* 表示斑点头尾的位置

3. 电压与时间对迁移值的影响

在0.40M的氯化铵溶液(pH1.5)中，用不同电压和时间进行电泳。结果和条件列于表 3。可以看出，随电场和时间的增加铀，钍和稀土元素的迁移值均增加，一般服从直线关系。例如测定的电场在7.2 和 8.4 伏/厘米，时间从45分钟到150分钟对迁移值作图，结果均呈线性关系(见图 1)。

就铀、钍和稀土元素相互分离而言，以 6.4~8.4 伏/厘米经 90~150 分钟为最好。在

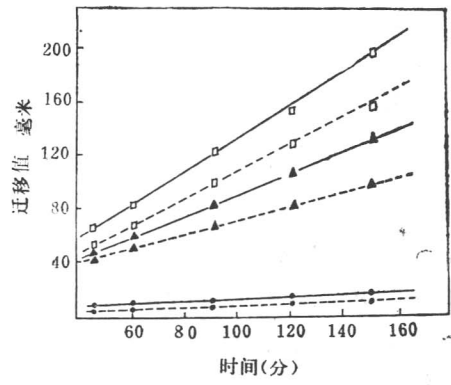


图 1 La、UO₂²⁺、Th 的迁移值与时间的关系
□(La) ▲(UO₂²⁺) ●(Th)
.....7.2 伏/厘米 ——8.4 伏/厘米

表3 不同电压和时间对迁移值的影响
(稀土元素5微克, 铀和钍各2微克, 氯化铵0.40M, pH1.5, 单位宽度电流3~7.5毫安/厘米)。

电泳时间 (min)	电 场 V/cm 元 素	迁 移 值 (mm)				
		3.6	4.8	6.4	7.2	8.4
45	Th	-2	-3	-4	-4	-5
	UO ₂ ²⁺	-25	-28	-35	-45	-47
	La	-29	-33	-45	-54	-67
	Y	-29	-31	-45	-53	-65
60	Th	-3	-4	-5	-6	-7
	UO ₂ ²⁺	-32	-36	-50	-54	-60
	La	-46	-52	-65	-70	-84
	Y	-44	-51	-59	-68	-80
90	Th	-4	-5	-5	-7	-8
	UO ₂ ²⁺	-39	-49	-60	-66	-78
	La	-57	-73	-88	-99	-120
	Y	-53	-68	-86	-100	-118
120	Th	-5	-6	-8	-9	-11
	UO ₂ ²⁺	-54	-65	-81	-85	-110
	La	-68	-88	-115	-130	-156
	Y	-69	-84	-110	-122	-152
150	Th	-6	-8	-10	-12	-14
	UO ₂ ²⁺	-62	-73	-94	-98	-130
	La	-85	-111	-141	-156	-189
	Y	-84	-112	-140	-152	-186

本实验条件下, 电场以不超过8.4伏/厘米为宜, 过高则发热, 蒸发快, 电流的再现性较差。

4. 混合物的分离

为验证本法在分离上的应用, 将UO₂²⁺—Th, La—Th, La—UO₂²⁺, La—UO₂²⁺

(上接15页)

样 品 分 析

称取0.100~0.500克矿样于高铝坩埚中, 加2克过氧化钠, 混匀, 在700℃左右的高温炉中熔融, 冷却, 以热水提取, 补加15克氯化钠、8克氢氧化钠, 加水至约100毫升, 煮沸3~5分钟, 取下, 用中速滤低过滤, 以5%氢氧化钠溶液洗涤数次, 沉淀用25毫升盐酸(1+1)溶解于50毫升容量瓶

—Th, Y—UO₂²⁺—Th 和La—UO₂²⁺—Zr等合成混合试液进行电泳, 其分离效果良好。结果见图2。在上述条件下稀土元素不能相互分离。

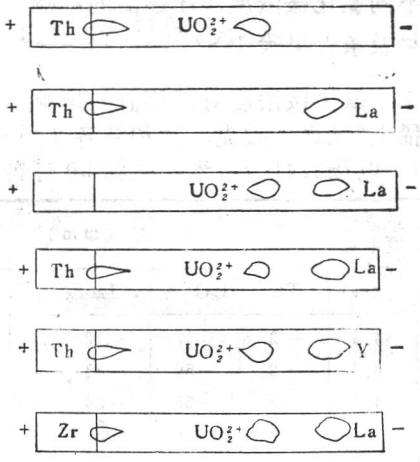


图2 在磷钨酸铵纸上混合物分离的色谱图
(0.4M NH₄Cl, pH1.5, 电场7.2伏/厘米, 单位宽度电流5.8毫安/厘米, 时间90分钟)

参 考 文 献

(1) A.K.De et al., Sepr.Sci. Technol., 13(6), 517(1973).
(2) 殷伯海, 化学学报, 31, 260 (1965).
(3) 殷伯海, (待发表).
(4) 沈石年等, 化学学报, 30, 21 (1964).
(5) 章竹君等, 化学学报, 31, 218 (1965).
(6) 郭竹君等, 化学通报, 4, 55 (1965).
(7) M. Lesigang, Mikrochem Acta, 1, 34 (1964).
(8) G. Alberti et al., J. Chromatog., 4, 425 (1960).
(9) H.SChroeder, Ibid, 6, 361 (1961).
(10) J. Praslova et al., Ibid, 14, 555 (1964).

中, 加12.5毫升30%氯化铵溶液, 用水稀至刻度摇匀, 进行极谱测定。

参 考 文 献

(1) 陈洪渊. 极谱分析文集, 地质出版社, 228 页, 1979年。
(2) 陈永东, 流动体系自动进样固体电极伏安法在矿石分析中的应用, 待发表。
(3) 薛子文, 极谱分析新技术及其应用, 冶金工业出版社, 12页, 1981年。
(4) 张寿松, 电分析化学(第二辑), 34, (1980).
(6) 陆宗鹏, 1981年电分析化学学术会议论文集, 52, (1981)。

通用高速钢中碳化物的X—射线衍射法定量测定

王 彪 卢翠芬

(北京钢铁研究总院)

高速钢的主要性能要求是具有高的高温硬度与耐磨性。为了达到这个目的,要使高速钢在组织上有大量颗粒不同的合金碳化物及合金化的 α -Fe基体。所以,研究高速钢中碳化物相随钢中碳含量,合金元素及热处理制度变化的溶解析出规律,从而找出组织结构与性能的关系,这对提高高速钢的性能将有十分重要的指导意义。

通用高速钢($W_9Mo_3Cr_4V$)具有强度高,韧性好,容易加工,使用寿命长,价格便宜和适用范围广等一系列优点,是一种新型的高性能高速钢。这种钢在退火状态下发现有 M_6C 、 MC 、 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 四种相;在淬火和回火状态下发现只有 M_6C 、 MC 二种相。由于这些碳化物相的化学与电学性质比较接近,因此用化学法很难将其定量分开。采用X—射线衍射法可以直接定量测定混合粉末样品中的各相含量,方法简便,自动化程度高,因而在钢和合金的研究中已获得越来越广泛的应用。

本文着重介绍利用电解提取法和X—射线衍射分析技术,对通用高速钢中的各种碳化物进行定量测定的实验方法和结果,并对测量结果作简要的分析讨论。

一、试样的化学成分与热处理制度 (见表 1)

二、实验方法及条件

1. X—射线衍射定量分析方法——“绝热法”

X—射线衍射定量分析的方法很多,我们采用的是其中的绝热法,绝热法是在传统

试样的化学成分与热处理制度 表 1

样号	化 学 成 分 (%)						热 处 理 制 度
	C	W	Mo	Cr	V	Fe	
1							退火(840℃±10加热,保温2小时)
14	0.70	8.80	3.22	4.09	1.38	余	淬火(860℃预热4分钟,1240℃淬火)
141							回火(1240℃淬火+560℃×3×1小时)
2							(同1)
24	0.78	9.07	3.17	4.14	1.40	余	(同14)
241							(同141)
3							(同1)
34	0.89	8.81	3.17	4.19	1.50	余	(同14)
341							(同141)
4							(同1)
41	0.96	8.80	3.08	4.18	1.37	余	(同14)
411							(同141)
5							(同1)
51	1.12	8.73	3.00	4.13	1.40	余	(同14)
511							(同141)

的内标法和“K”值法的基础上推导出来的。其原理和推导过程国内外已有许多报导(1~3),这里只列出有关的计算公式:

$$X_j = \left[\frac{K_j}{I_j} \sum_{j=1}^n \frac{I_j}{K_j} \right]^{-1} \quad (1)$$

其中

$$K_j = \frac{I_j}{I_s} \cdot \frac{X_s}{X_j} \quad (2)$$

当(2)式中的 $X_j = X_s$ 时,

则

$$K_j = \frac{I_j}{I_s} \quad (3)$$

(1)、(2)、(3)式中:

K_j ——称为参考强度,是一个与 j 相和内标物质的性质、衍射角及 X 射线波长有关的常数;

X_j ——混合粉末样品中 j 相的重量分数;

I_j —— j 相某一晶面的衍射强度;

X_s ——内标物质占混合粉末中的重量分数;

I_s ——内标物质某一晶面的衍射强度

利用(3)或(2)式可求出被测相某晶面的“K”值,然后把测得混合样品中各相某晶面的衍射强度值代入(1)式,就可算出各相的相对含量。

2. 样品制备

(a) 试样粉末是在 1%LiCl + 4%磺基水杨酸 + 5%甘油甲醇溶液中,采用电流密度 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$, 电解温度为 -5°C 时电解提取的阳极沉淀。各试样经 X 射线衍射定性分析确定:凡退火试样中均包含 M_6C 、MC、 M_{23}C_6 、 M_7C_3 四相,凡淬火、回火试样中只有 M_6C 、MC 二相。

(b) 纯的 M_6C 、MC、 M_{23}C_6 相粉末是用化学法分离得到的⁽⁵⁾。鉴于 M_7C_3 相在各试样中的含量较低,且难于提纯,因此把 M_7C_3 与 M_{23}C_6 一起测量计算。

(c) 选用分析纯的 ZnO 做内标物质。ZnO 粉末经研磨过 325 目筛。为减少 ZnO 受研磨的影响,选取 ZnO 的 (101) 晶面作为测量面。

(d) 将 ZnO 粉末与纯的 M_6C 、MC、 M_{23}C_6 粉末分别按 1:1 配比称重。然后将称好的二种粉末放到玛瑙乳钵中长时间研磨,使之混合均匀。

(e) 制样时,将样品粉末填充到铝质样品框内,用一平板压紧,然后将表面层轻轻地刮去,使被照射表面保持平整。在保证样品满足无穷厚的条件下,为减少样品用

量,可在比较深的空框中垫入数层赛璐珞胶片或其它非晶质材料。

3. 实验条件选择

定量实验在 APD-10 全自动 X 射线粉末衍射仪上进行。该衍射仪采用 PM851 型电子计算机控制的立式测角仪。X 射线发生器的电压电流稳定度为 0.001%, 系统实验证明,仪器运转 24 小时后测得计数的相对标准偏差 $< 1\%$ 。立式测角仪的原始光路上装有自动发散狭缝,接收光路上配备反射力强的石墨单色器。计算机可进行规定程序范围内的数据处理,装上 35 个样品的自动换样器,可进行规定程序内的自动测量。

定量分析选用的实验条件如下: $\text{CuK}\alpha$ 辐射,电压为 40 千伏,电流为 40 毫安; 0.2 毫米的接收狭缝; 闪烁计算管的高压为 760 伏。用定量分析程序 (QA) 收集 M_6C 相的 (422)、MC 相的 (111)、 M_{23}C_6 相的 (333) 和 M_7C_3 相的 (421) 晶的积分强度 (测量中已自动扣除背底计数)。扫描步长 $0.02^\circ (2\theta)$, 每步计数时间为 4 秒,起始和终止角度处的背景计数时间为 10 秒。

4. “K”值的准确测定

“K”值测量的准确度将影响所有试样的测量结果。因此,应严格控制实验条件,精心制样,进行多次测量以减少偶然误差。在上述条件下测得各相与 ZnO 的 (101) 晶面的“K”值列于表 2。

K 值的测定结果 表 2

相名称	衍射晶面	K 值
MC	111	1.15
M_6C	422	0.865
M_{23}C_6	333	0.77

三、测定结果与讨论

1. 测定结果

根据(1)式计算出各试样中的碳化物的相对百分含量,然后根据化学法测得的碳化物总量,换算出各碳化物相占合金的百分

碳化物相的定量测定结果

表 3

样 号	热处理方 式	碳化物总量 (%)	碳化物相对含量 (%)			碳化物占钢的重量 (%)		
			M_6C	MC	$M_{23}C_6$ M_7C_3	M_6C	MC	$M_{23}C_6$ M_7C_3
1	退火	19.31	82.8	3.6	13.6	16.00	0.69	2.62
14	淬火	8.85	95.5	4.5		8.45	0.40	
141	回火	12.26	96.0	4.0		11.77	0.49	
2	退火	20.62	81.9	5.6	12.5	16.89	1.15	2.58
24	淬火	8.90	94.9	5.1		8.45	0.45	
241	回火	12.76	95.4	4.6		12.17	0.59	
3	退火	21.37	71.9	6.8	21.3	15.37	1.45	4.55
34	淬火	8.05	93.0	7.0		7.49	0.56	
341	回火	13.09	93.3	6.7		12.21	0.88	
4	退火	21.58	64.4	9.6	26.0	13.9	2.07	5.61
41	淬火	8.54	88.0	12.0		7.52	1.02	
411	回火	13.38	88.0	12.0		11.77	1.61	
5	退火	24.95	59.2	13.8	27.0	14.77	3.44	6.74
51	淬火	9.31	80.7	19.3		7.51	1.80	
511	回火	13.85	86.7	13.2		12.02	1.83	

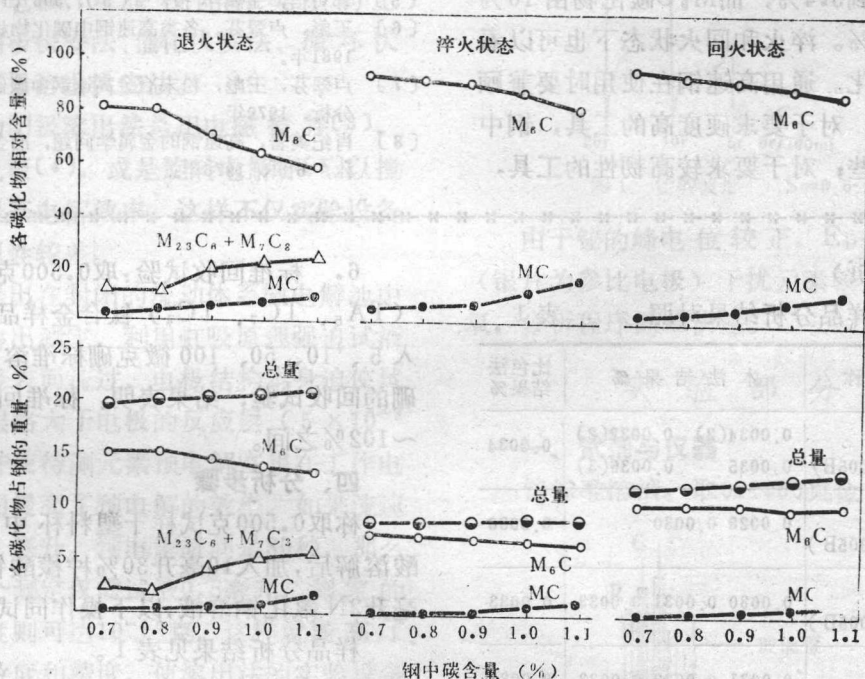


图 1 碳化物数量与钢中碳含量的关系 (退火、淬火、回火)

重量，其测定结果列于表 3。

2. 结果讨论

(a) 从表 3 可以看出：高速钢在退火状态时，由于各种碳化物充分析出，碳化物总量最高；在高温淬火时，由于碳化物在高温下部分溶解，碳化物总量下降到最低；淬

火后回火时，由于从马氏体和残余奥氏体中分别析出二次碳化物，钢中碳化物总量有所增加。回火状态所增加的 M_6C 与MC碳化物对二次硬化能起一定作用。有些文献指出〔4、5〕，高速钢的二次硬化作用主要是回火时析出了弥散的合金碳化物 M_2C ，但我

们在各种高速钢的相分析中，即使在功率为12kw的X—射线衍射仪上，也未能发现回火状态下析出的二次硬化相 M_2C 〔6、7〕。

表3中的数据还表明，回火状态的碳化物总量远不及退火状态下的数量。这是因为回火时析出的部分弥散硬化相（如 M_2C 与 MC ）过于细小（ $<100\text{\AA}$ ），电解提取时未将其全部收集。此外，由于非常细小的颗粒（ $<200\text{\AA}$ ）使X—射线衍射线变得十分宽化，增加背底，降低检测灵敏度。使得 M_2C 相未被发现。

（b）由表3和图1可以看出：在退火状态，随着钢中碳含量增加，碳化物总量由19%增加到25%。其中（ $M_{23}C_6 + M_7C_3$ ）碳化物由2.6%增加到6.7%， MC 碳化物由0.69%增加到3.4%，而 M_6C 碳化物由16%下降到14.7%。淬火和回火状态下也可以看出类似的变化。通用高速钢在使用时要兼顾硬度和韧性，对于要求硬度高的工具，钢中碳含量可高些；对于要求较高韧性的工具，

钢中碳含量可低些。为了得到最佳二次硬化效果，要使基体中的合金元素与碳量达到平衡〔4〕。

（c）X—射线衍射定量分析结果的对标准偏差 $<2\%$ 。测量结果与文献〔6、8〕中介绍的同类型高速钢的分析数据完全一致。

参 考 文 献

〔1〕 F. H. Chung, J. Appl. Crystal, 7, 519 (1974).
〔2〕 冶金部钢铁研究总院, 新金属材料, 5, 93 (1977).
〔3〕 冶金部钢铁研究总院, 钢和铁、镍基合金的物理化学相分析, 上海科技出版社, 462页, 1981年。
〔4〕 冶金部钢铁研究总院等, 平衡碳差值对高质量通用高速钢W9Mo3Cr4V组织和性能的影响, 1981年
〔5〕 郭可信, 金属学报, 2(3), 303 (1957).
〔6〕 王彪, 卢翠芬, 各类高速钢中碳化物相的测定, 1981年。
〔7〕 卢翠芬, 王彪, 粉末冶金高速钢中碳化物定量相分析, 1979年
〔8〕 肖纪美著, 高速钢的金属学问题, 冶金工业出版社, 6页, 1976年。

（上接第33页）

样品分析结果对照 表 1

样 品 名 称	本 法 结 果 %	比色法结果%
505—002071头 (Ti—4Al—0.005B)	0.0034(2) 0.0032(2) 0.0035 0.0036(3)	0.0034
505—002071上 (Ti—4Al—0.005B)	0.0028 0.0030	0.0030
505—002071中 (Ti—4Al—0.005B)	0.0030 0.0031 0.0033	0.0033
505—002071下 (Ti—4Al—0.005B)	0.0031 0.0032 0.0033	0.0030
505—002071底 (Ti—4Al—0.005B)	0.0031 0.0032(2)	0.0033
TC ₄ (美国道格拉司 (Ti—6Al—4V)	<0.0005	<0.0005

扰，此外，0.3毫升过氧化氢和高达6毫升的氢氟酸也不干扰，但硝酸有严重干扰。

6. 标准回收试验:取0.500克各种牌号(TA₅、TC₇、TC₄)钛合金样品数份,加入5、10、50、100微克硼标准溶液,进行硼的回收试验,结果表明:标准回收率在94~102%之间。

四、分析步骤

称取0.500克试样于塑料杯中,以氢氟酸溶解后,加入10毫升30%柠檬酸钠溶液、10毫升2N氟化钠溶液,以下操作同试验方法。

样品分析结果见表1。

参 考 文 献

〔1〕 R. M. Carlson et al., Anal. Chem., 40, 1292 (1968).
〔2〕 张国雄等, 氟硼酸根离子选择电极测定钢铁中硼, 中国科学院上海冶金所, 1979年。
〔3〕 丰达明, 理化精验 4, 32 (1979).
〔4〕 P. Lapza et al., Anal. Chim. Acta, 75, 149 (1975).
〔5〕 H. E. Wilde, Anal. Chem., 45, 1526(1973).

流动体系微电解池阳极溶出伏安法测定矿石中微量铋

陈永乐 赵玉湘 贾桂英

(天津地调所) (二机部三院)

分析化学所面临的问题仍是提高灵敏度、准确性、快速和自动化^[1],电分析化学可直接进行电讯号的分离、放大和记录,无须讯号转换,故较其它方法更易于快速和自动化。

本文提出在封闭式的流动体系微电解池进行伏安分析,并成功地用于矿石分析。目前,用这种电极,可进行四种类型的工作^[2],即阴极伏安法、催化伏安法、循环伏安分析和阳极溶出伏安法。

常规的阳极溶出法是用电磁搅拌^[3],旋转工作电极^[4],或是旋转电解杯^[5]以搅动试液来提高电解效率,这样不仅实验设备复杂且重现性较差。

本文提出在封闭的流动体系微电解池中进行阳极溶出测定,利用虹吸原理强迫试液从工作电极表面流过,电极结构本身迫使试液的流动层略大于电极的反应层(5×10^{-3} 厘米),并使待测元素预电解富集在工作电极上,从而提高了预电解的效率。如果流速是每分钟1毫升,预电解时间是30秒,那么每进行一个测定仅需试液0.5毫升,测定的绝对灵敏度则可达 10^{-10} 克。这样就提高了测定的灵敏度和精度,使溶出法的实验设备简单了,并为溶出自动分析,自动检测创造了方便条件。

在Au(Hg)—Pt—Ag三电极的流动体系微电解池中,由于工作电极上生成Au—Hg互化物,而使Hg的溶出电位正移,从而使Hg峰和Bi峰分开,因此可以在-0.15伏处获得一个清晰的Bi的溶出峰(见图1),

而不受Hg的干扰。仅用38秒的预电解时间,测定的相对灵敏度可达0.001微克/毫升。

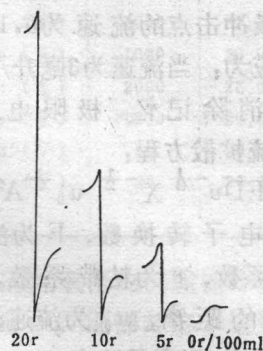


图1 铋的波形 S=0.6

由于铋的峰电位较正, $E_p \sim -0.15$ 伏(银片为参比电极)干扰元素较少,不必除氧,分析程序简单快速。

实验部分

一、试剂与仪器

铋标准溶液:取0.1000克金属铋,用20

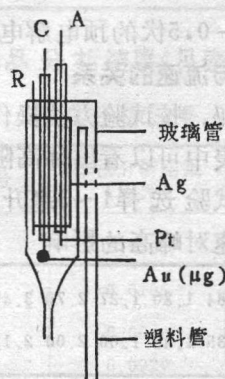


图2 流动体系微电解池固体电极

Au(Hg)—Pt—Ag

毫升硝酸（1 + 1）溶解后移入1升容量瓶中，加40毫升硝酸，用水稀至刻度，摇匀，每毫升含铋100微克；

Jp—1 A示波极谱仪；

TA—1 型控制器（厦门第二分析仪器厂出品）；

L₂3—100函数记录仪；

TA—1 流动体系固体电极⁽²⁾Au(Hg)—Pt—Ag（厦门第二分析仪器厂出品）。

本电极结构如图2所示，电极室内静止体积为0.2毫升，允许流速为0.5~8毫升/分，指示电极冲击点的流速为0.1~1厘米/秒，记忆效应为：当流速为3毫升/分时在28秒内即可消除记忆。极限电流符合Фрумкии 对流扩散方程：

$$I_1 = nFDv^{-\frac{1}{6}} X^{-\frac{1}{2}} u_0^{\frac{1}{2}} AC$$

式中n为电子转换数，F为法拉第常数，D为扩散系数，v为粘滞系数，X为工作电极冲击点的距离，u₀为流速，A为电极表面积，C为待测离子浓度。

二、试验方法

取一定量铋标准溶液于100毫升容量瓶中，加50毫升盐酸（1 + 1），25毫升30%氯化铵溶液，用水稀至刻度，混匀。在示波极谱仪上，阳极化，导数，用流动体系微电解池Au（Hg）—Pt—Ag三电极，预电解电位-0.5伏，延时38秒，解脱电位-0.1伏，流速1~3毫升/分，每次测样前进1秒钟乙醇再进试样。仪器和电极的操作方法请参考该产品的说明书。

结果与讨论

一、峰高与预电解时间的关系

按试验方法进行，时间选择为示波极谱振荡周期7秒钟的倍数减4秒（请参考TA—1说明书），测定结果表明：随着预电解时间增加，峰高增加，本文选用38秒钟即可满足测定要求。

二、峰高与预电解电位的关系（见表1）

预电解电位与峰高的关系 表1

峰高 (μA) Bi量(μg)	预电解电位 (V)	-0.2	-0.3	-0.4	-0.5	-0.6	-0.7	-0.8
10		0.44	0.40	0.80	1.00	1.00	1.00	0.9
20		0.58	0.68	1.50	2.10	2.00	2.00	2.10
30		0.92	1.12	1.90	3.00	3.00	3.00	2.90

本文选用-0.5伏的预电解电位。

三、峰高与流速的关系

取20微克铋，按试验方法操作，试验结果见表2，从表中可以看出峰高随着流速加快而增加，本试验选择1~3毫升/分。

流速对峰高的影响 表2

流速(ml/min)	0.84	1.20	1.27	2.70	3.40	3.50	5.00
高峰(μA)	1.35	1.45	1.60	2.00	2.12	2.32	3.00

根据Q = SV，当截面积S固定不变时流量Q和流速V成正比。

四、盐酸浓度的影响

取20微克铋，按试验方法进行，结果表明：随着盐酸浓度的增高，峰高略有下降，当采用3N盐酸浓度时，可免去铜、铅、铁、砷的干扰，因此确定选用3N盐酸。

五、氯化铵浓度的影响

当氯化铵（30%）用量大于15毫升时，峰高略有下降，但为处理电极的需要，仍选用25毫升。

六、峰高和铋浓度的关系

取不同量的铋标准溶液，按试验方法操

铋的精密度试验

表 3

测 定 序 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
待测试液解脱峰高(μA)	31.0	31.0	31.5	31.0	31.0	32.5	31.5	31.0	31.5	32.5	32.5
空白底液解脱峰高(μA)	22.0	27.0	27.0	26.0	25.0	23.5	22.0	21.5	22.0	24.0	24.0

共存元素的干扰情况

表 4

序号	加入元素	加入量(μg)	测得Bi(μg)	Bi回收率(%)	序号	加入元素	加入量(μg)	测得Bi(μg)	Bi回收率(%)
1	Sn (I)	200	20.71	104.0	12	Al (I)	50000	20.60	103.0
2	W (VI)	200	19.47	97.4	13	Au (I)	200	21.80	110.0
3	Ag (I)	200	20.00	100.0	14	Te (IV)	20	21.76	109.0
4	Cd (I)	1000	19.64	98.2	15	Se (IV)	20	20.58	103.0
5	Ni (I)	1000	20.00	100.0	16	Cu (I)	1000	20.66	103.3
6	Co (II)	200	19.64	98.2	17	Pb (I)	1000	20.00	100.0
7	Mn (VI)	200	19.64	98.2	18	Pb (I)	2000	22.00	110.0
8	Mg (I)	1000	20.31	101.5	19	Fe (II)	10000	20.00	100.0
9	Mo (VI)	20	19.84	99.2	20	As (V)	40	20.00	100.0
10	Ca (I)	20000	20.66	101.8	21	Sb (V)	20	30.66	153.3
11	Zn (I)	1000	20.00	100.0					

作, 结果表明: 铋浓度无论在较高的范围(5~20微克/毫升)或很低范围(0.1~1微克/100毫升)内, 均有很好的线性关系。

七、精密度试验

取1微克铋, 按试验方法操作, 测定结果见表3。

由表中可知, 在待测试液中解脱的标准偏差为0.58, 比在空白底液中解脱的标准偏差2.0要小。

八、共存元素的干扰及其消除

取20微克铋, 加入矿石中可能共存的元素, 按试验方法操作, 结果见表4。

前15种元素在1.5N盐酸介质中测定, 均不干扰铋的测定。Cu (II)、Pb (II)、Se (IV)、Fe (III)、As (V) 在3N盐酸介质中测定时亦不干扰, 但Sb (V) 有严重干扰。

曾有资料提及经高氯酸冒烟, 使铋氧化成高价, 不干扰铋的测定。但我们的实验结果表明, 用高氯酸处理不能消除铋对铋的干扰, 为此我们采用沉淀分离的办法, 即在过量的氢氧化钠溶液中, 用Fe (III) 作共沉淀

剂, 使铋的氢氧化物沉淀被Fe(OH)₃吸附, 留在沉淀中, 而铋却溶于过量的氢氧化钠溶液, 从而二者得到很好的分离(见表5)

铋、铋分离情况

表 5

Bi加入量(μg)	Sb加入量(μg)	峰高(μA)	测得Bi(μg)	Bi回收率(%)
20.0	0	3.00	20.0	100.0
40.0	0	5.90 6.10	40.0	100.0
40.0	20	5.70	38.0	95.0
40.0	20	5.80	39.3	98.3

九、样品分析结果(见表6)

样品分析结果

表 6

矿样编号	本法分析结果(Bi%)	原结果(Bi%)
657	0.0201	0.0205
604	0.0105	0.012
608	0.0044	0.003
次01	0.0020 0.0019	

(下转8页)