

矿石化学分析

内部资料



矿 石 化 学 分 析

• 内 部 资 料 •

《矿石化学分析》编辑组

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

抓革命，促生产，促工作，促战备。

综合利用大有文章可做。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

本资料共六章：包括铀，钍，稀有分散元素，有色金属，矿石岩石系统分析和矿石岩石常量系统分析，计45个分析项目，92个分析方法。

文后附录化学分析常用数据表，供参考使用。

矿 石 化 学 分 析

• 内部资料 •

《矿石化学分析》编辑组

1973年8月

序

在“鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义”总路线的指引下，地质分析工作在不断前进。遵照毛主席“要认真总结经验”的教导，我们将历年来我室在矿石化学分析中所采用的方法和体会进行了汇总，以便于我们今后工作中参考。

为使资料比较系统和完整，在编写过程中，我们对某些项目作了一些补充实验，吸收了兄弟单位的先进经验，查阅和引证了有关资料。在内容和形式上，根据实际工作需要，以及考虑到便于野外队实验室的参考和使用，我们对每一分析方法的摘要和注释作了赘述，并蒐集了一九六一年至一九七二年部分书刊中的分析常用数据，编成附录，载于文后。

本资料是我室分析人员和野外队战友的集体劳动成果。由于我们水平低，特别是对某些有色金属、稀有分散元素分析实践少，认识肤浅，文中缺点错误在所难免，殷切希望同志们批评指正。

在编印过程中，承兄弟单位热情鼓励支持和中南矿冶学院大力支援，在此一并致谢。

编 者

一九七三年三月

说 明

1. 所用试剂，未注明者，均指二级或三级试剂。
2. 各种溶液，除指明溶剂外，均指水溶液。溶液百分浓度，指 100 毫升溶液中所含溶质的克数（对固体试剂）或毫升数（对液体试剂）。
3. 试剂、量度单位以及某些专用名词，凡能缩写者，一律采用缩写。如 *NTA*（氨三乙酸）、*EDTA*（乙二胺四乙酸二钠）、 μg （微克）、*nm*（毫微米）、*S.C.E*（饱和甘汞电极），*N.H.E*（标准氢电极）等。
4. 有色络合物的吸收光谱图或对吸收光谱的描述，除个别注明引自资料外，均由 *Unicam, SP800* 自动记录分光光度计绘制，波长经锗钨玻璃校正。光度分析中的校正曲线，除注明外，均从国产 72 型分光光度计上测得。

目 录

第一章 铀

一 钒酸铵容量法.....	(1)
亚铁容量法.....	(1)
亚锡容量法.....	(4)
亚钛容量法.....	(4)
二硫四氧酸钠—磷酸盐容量法.....	(5)
微容量法.....	(6)
二 光度法.....	(8)
<i>TAR</i> 分光光度法.....	(8)
偶氮胂Ⅲ直接比色法.....	(11)
磷酸三丁酯萃取—偶氮胂Ⅲ比色法.....	(13)
用偶氮胂Ⅲ比色测定铀(Ⅳ).....	(15)
十六烷基三甲基溴化铵存在下铬天菁 <i>S</i> 分光光度法.....	(17)
微量铀的萤光法.....	(20)
参考资料.....	(23)

第二章 钍

一 <i>TTHA</i> 络合滴定法.....	(24)
二 偶氮胂Ⅲ比色法.....	(26)
离子交换分离—偶氮胂Ⅲ比色法.....	(26)
<i>BPHA</i> 萃取分离钍—偶氮胂Ⅲ比色法.....	(28)
三乙醇胺— <i>EDTA</i> 提取—偶氮胂Ⅲ快速比色法.....	(30)
参考资料.....	(31)

第三章 稀有分散元素

一 银.....	(32)
原子吸收分光光度法.....	(32)
二 铍.....	(33)
铍试剂Ⅲ分光光度法.....	(33)

	桑色素荧光比色法.....	(36)
三	镓.....	(38)
	丁基罗丹明B 光度法.....	(38)
	PAR 分光光度法.....	(40)
四	稀土元素.....	(42)
	草酸盐重量法测定稀土总量.....	(42)
	偶氮胂Ⅲ分光光度法测定稀土总量.....	(44)
	阳离子交换分组—DTPA 滴定法.....	(47)
五	锆.....	(49)
	苯芴酮分光光度法.....	(49)
六	锗 (铈)	(52)
	二甲酚橙分光光度法.....	(52)
七	铈.....	(55)
	PAR 分光光度法.....	(55)
	BPR 分光光度法.....	(58)
八	钼.....	(60)
	丁基罗丹明B 光度法.....	(60)
	结晶紫光度法.....	(62)
九	硒.....	(63)
	3, 3'-二氨基联苯胺分光光度法.....	(63)
十	碲.....	(66)
	丁基罗丹明B 分光光度法.....	(66)
	参考资料.....	(68)

第四章 有色金属

一	铜.....	(69)
	硫代硫酸钠滴定法.....	(69)
	二乙基二硫代氨基甲酸钠比色法.....	(70)
	氨性底液极谱法.....	(72)
	原子吸收分光光度法.....	(73)
二	锌.....	(75)
	硫代硫酸钠滴定法.....	(75)
	氨性底液极谱法.....	(76)
三	镉.....	(77)
	双硫脲萃取光度法.....	(77)
	极谱法.....	(80)
	原子吸收分光光度法.....	(81)
四	锡.....	(82)

	苯酚酮分光光度法.....	(82)
五	铅.....	(84)
	EDTA 滴定法.....	(84)
	铅和钡的连续测定.....	(86)
	极谱法.....	(87)
	原子吸收分光光度法.....	(89)
六	砷.....	(93)
	钼兰比色法.....	(93)
七	钒.....	(95)
	硫酸亚铁滴定法.....	(95)
	BPHA 萃取光度法.....	(96)
	PAR—H ₂ O ₂ 分光光度法.....	(97)
	磷钨钒酸盐比色法.....	(99)
八	钼.....	(100)
	抗坏血酸还原—硫氰酸盐比色法.....	(100)
	硫脲还原—硫氰酸盐比色法.....	(102)
九	钴.....	(103)
	亚硝基-R 盐比色法.....	(103)
十	镍.....	(105)
	二甲基乙二醛肟直接比色法.....	(105)
	α -联糠肟萃取比色法.....	(106)
	氨性底液极谱法.....	(108)
	参考资料.....	(109)

第五章 矿石岩石的系统分析

一	系统分析溶液的制备.....	(110)
二	硅.....	(112)
	氟硅酸钾容量法.....	(112)
三	铁和铝.....	(113)
	EDTA 连续滴定法.....	(113)
	EDTA 和 CyDTA 连续直接滴定法.....	(115)
	苯甲酸铵分离连续络合滴定法.....	(117)
四	钛.....	(118)
	过氧化氢比色法.....	(118)
五	锰.....	(120)
	高锰酸盐比色法.....	(120)
六	磷.....	(121)
	磷钼钒酸盐比色法.....	(121)

	EDTA 滴定法	(123)
	磷酸铵沉淀—酸碱滴定法	(125)
七	钙和镁	(127)
	EDTA 滴定法	(127)
	EGTA 和 CyDTA 连续滴定法	(129)
	铜试剂沉淀分离—EGTA 和 CyDTA 连续滴定法	(130)
八	全硫	(132)
	EDTA 滴定法	(132)
	硫酸钡比浊法	(133)
九	亚铁	(134)
	重铬酸钾滴定法	(134)
十	黄铁矿化矿石中的亚铁	(135)
十一	钾和钠	(137)
	火焰光度法测定钾和钠	(137)
	四苯硼钠容量法测钾	(138)
十二	氟	(140)
	锆—二甲酚橙褪色法	(140)
十三	氯	(142)
	硫氰酸盐比色法	(142)
十四	硫化物硫和硫酸盐硫	(143)
十五	氯化钙	(144)
	氯化铝转化—EDTA 滴定法	(144)
十六	锶钡总量	(145)
	硫酸盐重量法	(145)
十七	有机碳	(146)
	湿烧重量法	(146)
	湿烧容量法	(147)
十八	二氧化碳	(149)
	酸分解重量法	(149)
	EDTA 分解容量法	(150)
十九	化合水 (H_2O^+)	(150)
二十	吸附水 (H_2O^-) 和烧失量	(151)
二十一	铀和钍	(152)
	参考资料	(153)

第六章 矿石岩石的常量系统分析

一	硅	(155)
	动物胶脱水重量法	(155)

硅钼兰比色法·····	(156)
二 全铁·····	(157)
重铬酸钾滴定法·····	(157)
三 钙和镁·····	(159)
EDTA 滴 定 法·····	(159)
草酸盐沉淀—高锰酸钾滴定法测钙·····	(160)
磷酸铵镁沉淀—EDTA 滴 定 法 测 镁·····	(161)
四 钛·····	(162)
过氧化氢比色法·····	(162)
五 铝·····	(163)
酸碱滴定法·····	(163)
六 全硫·····	(165)
硫酸钡重量法·····	(165)
七 其它·····	(166)
参考资料·····	(166)

附 录

一 难溶盐的溶度积·····	(167)
表 I—1 难溶盐的溶度积·····	(167)
二 金属离子沉淀的 pH 值·····	(169)
表 II—1 金属氢氧化物沉淀的 pH 值·····	(169)
表 II—2 某些金属磷酸盐沉淀的 pH 值·····	(170)
三 缓冲溶液·····	(171)
表 III—1 标准缓冲溶液的 pH 值·····	(171)
表 III—2 标准缓冲溶液的制备·····	(171)
表 III—3 Clark-Lubs 缓冲溶液的组成及 pH 值·····	(172)
四 指示剂·····	(174)
表 IV—1 酸—碱指示剂·····	(174)
表 IV—2 金属(显色)指示剂·····	(175)
表 IV—3 氧化—还原指示剂·····	(177)
五 络合物及掩蔽剂·····	(178)
表 V—1 金属氨络合物的稳定常数·····	(178)
表 V—2 金属氰络合物的稳定常数·····	(178)
表 V—3 金属氟络合物的稳定常数·····	(179)
表 V—4 金属—氨羧络合剂络合物稳定常数的指数·····	(180)
表 V—5 稀土(III)—氨羧络合剂络合物稳定常数的指数·····	(182)
表 V—6 氨羧络合剂酸效应系数的指数·····	(182)
表 V—7 金属离子的掩蔽剂·····	(183)

六	电位	(186)
表 VI—1	饱和甘汞电极的电位 (对 $N.H.E.$)	(186)
表 VI—2	标准电位和克式量电位	(187)
表 VI—3	常用支持电解质中某些元素的半波电位	(191)
七	光度分析	(195)
表 VII—1	透射率—光密度换算表	(195)
表 VII—2	标准光谱的透射率	(197)
表 VII—3	原子吸收光谱的谱线	(198)
八	离子交换	(199)
表 VIII—1	盐酸中金属离子的阳离子交换分配系数	(200)
表 VIII—2	硝酸中金属离子的阳离子交换分配系数	(201)
表 VIII—3	硫酸中金属离子的阳离子交换分配系数	(202)
表 VIII—4	高氯酸中金属离子的阳离子交换分配系数	(203)
表 VIII—5	硫酸中金属离子的阴离子交换分配系数	(204)
表 VIII—6	盐酸—草酸中金属离子的阴离子交换分配系数	(206)
表 VIII—7	盐酸中金属离子的阴离子交换分配系数	(207)
表 VIII—8	某些离子交换树脂的规格与性能	(208)
九	金属离子的溶剂萃取	(209)
表 IX—1	离子缔合体系中萃取的元素	(209)
表 IX—2	乙酰丙酮 (AA) 萃取的元素	(212)
表 IX—3	噻吩甲酰三氟丙酮 (TTA) 萃取的元素	(213)
表 IX—4	1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑酮-5 (PMBP) 萃取的元素	(216)
表 IX—5	8-羟基喹啉 (O_x) 萃取的元素	(219)
表 IX—6	N -亚硝苯胺 (铜铁试剂) 萃取的元素	(220)
表 IX—7	N -苯甲酰- N -苯胺 (BPHA) 萃取的元素	(222)
表 IX—8	双硫脲 (D_z) 萃取的元素	(224)
表 IX—9	二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC) 萃取的元素	(226)
表 IX—10	吡咯烷二硫代甲酸铵 (APDC) 萃取的元素	(228)
表 IX—11	磷酸二丁酯 (DBP) 萃取的元素	(229)
表 IX—12	磷酸三丁酯 (TBP) 萃取的元素	(231)
表 IX—13	二-2-乙基己基磷酸 (DEHPA) 萃取的元素	(234)
表 IX—14	三辛基氧膦 (TOPO) 萃取的元素	(236)
表 IX—15	部份胺类萃取剂萃取的元素	(237)
主要参考资料		(242)
1969年国际原子量表		(243)

第一章 铀

一 钒酸铵容量法

本节所述“亚铁容量法”、“亚锡容量法”、“亚钛容量法”、“二硫四氧酸盐—磷酸盐容量法”和“微容量法”，均系以相应的还原剂将六价铀还原至四价态后，于25—30%的磷酸或硫磷混合酸介质中用标准钒酸铵作氧化滴定剂的容量分析法。方法适于测定含量大于0.01%的铀。

亚铁容量法

在磷酸介质中， Fe^{II}/Fe^{III} 的氧化—还原电位随磷酸浓度的增高而降低， U^{VI}/U^{IV} 的氧化—还原电位随磷酸浓度的增加而稍有升高。在煮沸的条件下，当磷酸浓度高于5M时，亚铁能定量地将六价铀还原至四价，与此同时，钼、钒等也被亚铁还原至低价（其电位变化见图1.1[1]）。在用亚硝酸钠氧化过量的亚铁和其它还原物质时，铀(IV)不被氧化。过剩的

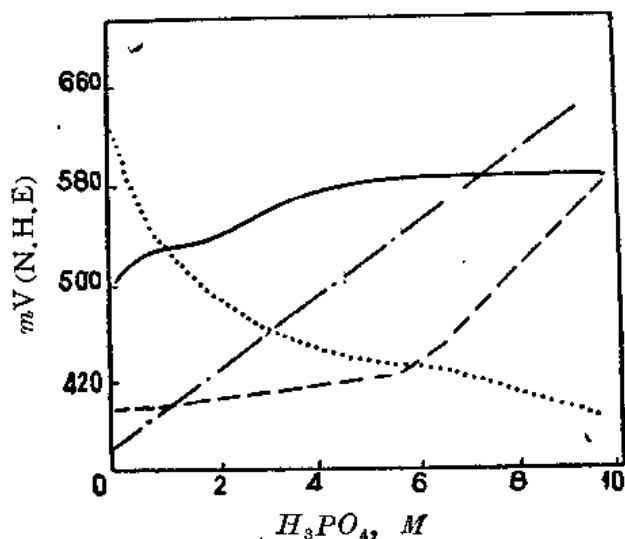
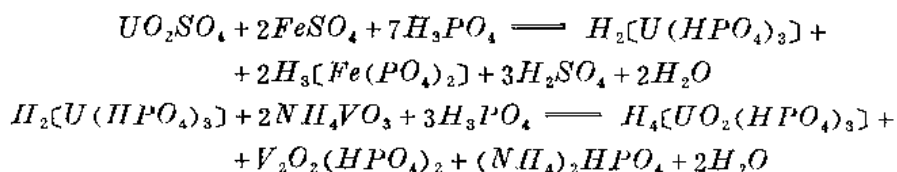


图 1.1 U^{VI}/U^{IV} 、 Fe^{II}/Fe^{III} 、 Mo^{VI}/Mo^{V} 、 V^{IV}/V^{V}
在磷酸介质中的克式当量电位

—— U^{VI}/U^{IV} 、..... Fe^{II}/Fe^{III} 、----- Mo^{VI}/Mo^{V} 、-.-.-.- V^{IV}/V^{V}

亚硝酸钠，以尿素消除。然后在25—30%（体积百分浓度）的磷酸中，用标准钒酸铵溶液滴定铀(IV)，以N—邻苯氨基苯甲酸和二苯胺磺酸钠指示终点。主要反应如下：



试 剂

1. 工业磷酸
2. 硫酸
3. 硫酸亚铁 20% 20g 硫酸亚铁溶于100ml 2% 硫酸中。若用硫酸亚铁铵, 则配成30%。
4. 磷酸洗液 1 体积磷酸与 2 体积水混合。
5. 亚硝酸钠 15%
6. 尿素 20%
7. 二苯胺磺酸钠 0.5%
8. *N*-邻苯氨基苯甲酸 0.2% 0.2g *N*-邻苯氨基苯甲酸溶于 100 ml 0.2% 碳酸钠溶液中。

9. 钒酸铵标准溶液 称取 0.9828 g 钒酸铵, 用 750 ml 1:2 硫酸溶解, 转入 2000ml 容量瓶中, 加水至近标线, 摇匀。冷至室温, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液为 0.0042 *N*。根据矿样中含钍量的高低, 钒酸铵还可配制成为 0.0084 *N*、0.00252 *N* 等浓度。

钒酸铵溶液的标定:

- (1) 用标准钍标定: 准确移取 1 ml 含 1 mg *U* 的标准溶液 (配制方法见本章第二节) 5 或 10 ml 于 250 ml 锥形瓶中, 依矿样分析程序标定。

$$T_{\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{U}} = \frac{U(\text{g})}{V_{\text{NH}_4\text{VO}_3}(\text{ml})}$$

- (2) 重铬酸钾—硫酸亚铁法标定:

0.01 *N* 重铬酸钾标准溶液 准确称取在 150—160°C 焙烘 2 小时后的一级或二级重铬酸钾 0.4904g, 水溶解, 移入 1000 ml 容量瓶中, 加水至标线, 摇匀。

0.01 *N* 硫酸亚铁铵标准溶液 准确称取 3.9216 g 硫酸亚铁铵溶于 30 ml 1:2 硫酸中, 移入 1000 ml 容量瓶中, 加水至标线, 摇匀。

标定: 于盛有 50 ml 硫磷 (各 5%) 混酸的 250 ml 锥形瓶中, 准确加入 0.01 *N* 硫酸亚铁铵 10 ml, 加入二苯胺磺酸钠一滴, 用标准 0.01 *N* 重铬酸钾滴定至出现稳定的紫色。设消耗重铬酸钾毫升数为 V_1 。然后, 在上述条件下, 于加亚铁后准确加入钒酸铵 10ml (约氧化一半左右的亚铁), 再以标准重铬酸钾滴定至终点, 设重铬酸钾消耗量为 V_2 。如此进行 3—5 份平行测定, 每次滴定毫升数之差不应大于 0.02 ml, 取其平均值。钒酸铵当量浓度为:

$$N = \frac{V_1 - V_2}{10} \times 0.01$$

$$T_{\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{U}} = N \times 0.119 (\text{g/ml})$$

程 序

准确称样 0.2—1 g 于 100 ml 烧杯中, 用水湿润, 加浓磷酸 10 ml, 过氧化氢 1 ml, 盖表

皿，摇匀。在中温电炉上加热至沸，持续10分钟左右，稍冷，加硫酸亚铁约1 ml，摇匀后放置1—2分钟。洗表皿，沿杯壁加水15 ml，搅匀。用纸浆—脱脂棉过滤，滤液用250 ml锥形瓶承接，用磷酸洗液洗涤烧杯和漏斗上的残渣4—5次，每次用洗液约5 ml。往锥形瓶中加入浓盐酸1 ml，然后加入亚硝酸钠1 ml，剧烈摇动至棕色褪去，加入尿素5 ml，继续摇动至大量气泡消失。加指示剂各两滴，用标准钒酸铵滴定至微红紫色，过量1滴（读数时扣除）即有明显的紫色为终点。

$$U\% = \frac{T_{\text{NH}_4\text{VO}_3}/U \times V_{\text{NH}_4\text{VO}_3}}{\text{样重}(g)} \times 100$$

换 算 因 数

$$U \xrightleftharpoons[0.8480]{1.1792} U_3O_8$$

注 释

1. 质量较好（无色透明）的工业磷酸，能达到本法的要求。但对每批磷酸，应按分析程序进行空白试验，滴定空白耗钒酸铵应小于0.02 ml。

2. 一般矿样均能被磷酸完全分解。但铌钽铀矿、煌斑岩、辉绿岩、含云母花岗岩、矽铈矿等矿物岩石，则须加2—3 ml氢氟酸或1 g氟化铵助溶，才能分解完全。用磷酸溶矿时加少量浓硫酸，有利于提高溶矿温度和增强分解能力。矿样中钙、钡等含量较高时，可先用盐酸—过氧化氢（或氯酸钾）分解，蒸至3—5 ml，然后再加磷酸分解。锆英石和重晶石含量高的矿样，宜用碱熔。磷酸溶矿时，为避免生成焦磷酸盐，引起过滤困难和结果偏低，电炉温度不宜太高，时间不宜过长。含有机物的矿样，可于溶矿前在500—600°C灼烧10—20分钟，或在溶矿后加100—200 mg活性炭搅拌并静置吸附数分钟后除去有机物，活性炭与残渣一併滤去。

3. 用亚硝酸钠氧化四价钽以外的还原性物质时，由于硫酸亚硝酸铁 $Fe(NO)SO_4$ 的生成，溶液呈棕褐色，并逐渐加深，一俟棕褐色消失，即示亚铁等全部氧化。此时磷酸浓度应在33%左右，如低于此值，应酌情补加磷酸。氧化温度以25°C以下为宜，特别对于含钒量高的矿样，氧化温度更不宜过高。故一般应在水流下冷却后再加入亚硝酸钠。滴定时，磷酸浓度以25—30%、温度在15—35°C之间为好。

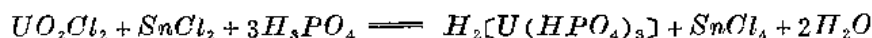
4. 一份分析溶液中，砷小于30 mg、钼小于40 mg以及大量铁，不影响测定。钒量在3 mg以下时，未见明显干扰。用亚硝酸钠氧化之前，于磷酸中加入浓盐酸1 ml，可加快亚铁的氧化速度，有助于消除钒的干扰。

5. 钒的干扰是本方法的主要缺陷。为提高钒的容许量，上述程序可作如下更改〔4〕：过滤前的程序不变。过滤后用混合洗液（500 ml浓磷酸，加200 ml浓盐酸或100 g食盐、100 g尿素，加水至2000 ml）洗涤4—6次，在摇动下一次加入约1 ml亚硝酸钠，剧烈摇动至大量气泡消失，然后加指示剂，滴定。如此操作钒容许量可达10 mg，但钼容许量却下降至5 mg。为此，对钒、钼含量较高的矿样，宜在25—33%的磷酸介质中，用N—苯甲酰苯基羟胺的氯仿液萃去钒、钼，然后再行测定，或用偶氮胂Ⅲ比色法（见本章第二节）测定。

6. 指示剂每月更换一次为宜。久置，可能使空白增高。

亚锡容量法

在盐酸溶液中,即使加入铁(Ⅲ)作催化剂,氯化亚锡也不能定量地将铀(VI)还原;但当有磷酸存在时,由于四价铀与磷酸形成的络合物比六价铀的磷酸络合物稳定,因此提高了铀电对的氧化电位,从而使亚锡定量地将铀(VI)还原〔2〕。



过量的亚锡和其他低价离子用亚硝酸钠氧化,用尿素破坏剩余的亚硝酸钠,用钒酸铵滴定铀(IV),以*N*-邻苯氨基苯甲酸和二苯胺磺酸钠指示终点。

试 剂

1. 浓盐酸
2. 过氧化氢
3. 10%氯化亚锡 用 30 ml 浓盐酸溶解 10 g 二水合氯化亚锡,加水至 100 ml。余试剂同“亚铁法”。

程 序

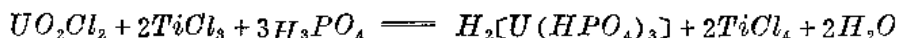
称样 0.2—1 g 于 100 ml 烧杯中,加水湿润,加盐酸 15 ml、过氧化氢 2 ml,盖表皿,待剧烈反应后,加热煮沸 10—15 分钟(使盐酸剩余 7—8 ml),取下,滴加亚锡至铁(Ⅲ)黄色消失(如试液中铁量甚少,应补加 2%三氯化铁 1—2 ml),并过量 1 ml,然后加浓磷酸 10 ml,摇匀,继续煮沸 2—3 分钟(此时溶液体积为 15 ml 左右),用 15 ml 水冲洗表皿和杯壁,搅拌,用纸浆—脱脂棉漏斗滤入 250 ml 锥形瓶中,用 1:2 磷酸冲洗烧杯和残渣 4—5 次,每次用 5 ml 左右。最后用少量 1:2 磷酸冲洗瓶壁,加 1 ml 亚硝酸钠(含铁量高时,可适量增加)于锥形瓶中,摇动,待棕色完全消失后,继续摇动 10—15 秒钟,加入尿素 5 ml,剧烈摇动 1 分钟,待气泡基本消失后,静置 5 分钟,加入指示剂各两滴,用钒酸铵滴定至终点。

注 释

钒和钼使结果偏高,其量不超过 3 mg 时,对回收 1.48 mg 铀无明显干扰〔3〕。本法不适于测定铁矿中的铀。

亚钛容量法

在磷酸介质中,钛(Ⅲ)在常温下能将铀(VI)定量还原。



过量钛(Ⅲ)和其它低价金属离子用亚硝酸钠氧化,用尿素消除剩余亚硝酸钠,以邻苯氨基苯甲酸和二苯胺磺酸钠作指示剂,用钒酸铵滴定铀(IV)。

试 剂

1. 三氯化钛 15%
2. 混合洗液 300 ml 磷酸, 100 ml 盐酸, 50 g 尿素, 加水至 1000 ml。
余试剂同“亚铁法”。

程 序

称样 0.1—1 g, 加水湿润, 用 10 ml 磷酸和 1 ml 过氧化氢煮沸 10—15 分钟, 稍冷, 加热水 20 ml, 搅匀, 滤入 250 ml 锥形瓶中, 用混合洗液洗涤烧杯和漏斗各四次, 用少量混合洗液冲洗瓶壁。如矿样中铁量很低, 应加入 20% 硫酸亚铁一滴, 然后滴加三氯化钛至溶液呈稳定的红紫色, 并过量 2—3 滴。放置 3—5 分钟, 加亚硝酸钠 1 ml, 充分摇动至气泡基本消失, 静置 3—5 分钟, 加指示剂各 2 滴, 用标准钒酸铵滴定至终点。

注 释

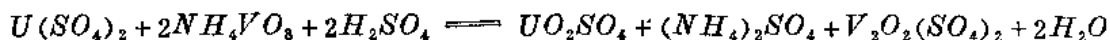
1. 钛(Ⅲ)为较强的还原剂, 其还原能力随磷酸浓度增高而稍有增强。在 1 M 磷酸中, 钛电对的克式当量电位为 $-0.05V$, 而在 5 M 磷酸中为 $-0.15V$ [4]。因此三氯化钛可瞬间还原六价铀, 还原酸度无须严格控制。本法拟在 35% 左右的磷酸中还原, 以便于控制氧化和滴定的酸度。

2. 三氯化钛过量不宜太多, 保存时应尽可能隔绝空气和避免光照。

3. 铬、铜、钒在 10 mg 以下无明显的干扰。一份试液中, 浓硫酸、浓盐酸、浓硝酸各为 3 ml, 氟化钠为 1 g 时, 不影响测定。试液中无铁时, 2 mg 铜导致结果偏低; 但在用三氯化钛还原前加入 20—30 mg 铁(Ⅱ), 则铜至少容许 15 mg [5]。

二硫四氧酸钠—磷酸盐容量法

在 2—3% 的盐酸或高氯酸介质中, 用二硫四氧酸钠还原六价铀至四价。用钍作共沉淀剂使铀以磷酸氢铀(Ⅳ)沉淀。将沉淀过滤、洗涤后, 在 33% 硫—磷混酸中用标准钒酸铵滴定铀(Ⅳ)。以二苯胺磺酸钠和 *N*-邻苯氨基苯甲酸指示终点。主要反应如下:



试 剂

1. 浓盐酸
2. 过氧化氢 30%
3. 氨水
4. 盐酸洗液 1% 与 0.1%
5. 二硫四氧酸钠 固体
6. 四氯化钍 0.5% 5 g 四氯化钍用 10 ml 浓盐酸溶解, 加水稀释至 1000 ml。若用