

矿 物 原 料

极 谱 分 析 法

地質部南京中心實驗室

1958.10.

前 言

这本册子是我室极谱分析人员经过几年来的方法研究以及生产中的实践所积累的一些经验和成果，为了便于极谱工作者进行工作起见，特整理印出来，作为工作中的参考；但对本室的工作人员来说，这本册子是具有操作规程的作用，希本室工作人员操作时应很好贯彻；本书的内容和技术理论可能有不妥之处，请各兄弟单位提出指正以便修改。

目 录

前 言

第一篇 操作规程

一、铅的测定	(1)
甲、氯化钙法 (主要法)	(1)
乙、盐酸法 (主要法)	(2)
二、锌的测定	(3)
甲、氢氧化铵——氯化铵法 (主要法)	(3)
乙、硫氰酸钾法 (主要法)	(4)
丙、草酸铵法 (参考法)	(5)
丁、分离大量铜后的氢氧化铵——氯化铵法 (主要法)	(6)
三、铅、锌同时测定	(7)
甲、氯化钙法 (参考法)	(7)
乙、醋酸——醋酸钠法 (参考法)	(8)
四、铜的测定	(9)
氢氧化铵——氯化铵法 (主要法)	(9)
五、镉的测定	(10)
甲、氢氧化铵——氯化铵法 (主要法)	(10)
乙、盐酸法 (主要法)	(10)
丙、应用导数极谱的氢氧化铵——氯化铵法 (主要法)	(11)
六、镍的测定	(12)
氢氧化铵——氯化铵法 (主要法)	(12)
七、铜、镍、钴的同时测定	(13)
吡啶——氯化吡啶法 (主要法)	(13)
八、铈的测定	(14)
酸性酒石酸盐法 (主要法)	(14)
九、钛的测定	(15)
硫酸——酒石酸法 (主要法)	(15)
十、钒的测定	(16)
氢氧化铵——氯化铵法 (主要法)	(16)
十一、铬的测定	(17)
氢氧化钠法 (主要法)	(17)
十二、钼的测定	(18)

甲、酒石酸法（主要法）	(18)
乙、硫酸——过氯酸法（主要法）	(19)
十三、錫的測定	(20)
甲、盐酸法（主要法）	(20)
乙、砷熔融的盐酸法（主要法）	(22)
十四、銻的測定	(23)
甲、硫酸——盐酸——磷酸法（主要法）	(23)
乙、硫酸——盐酸法（参考法）	(24)
十五、砷的測定	(25)
盐酸——氯化鉀（鈉）法（主要法）	(25)
十六、銨的測定	(26)
甲、盐酸羟胺法（或盐酸法）（参考法）	(26)
乙、溴化鉀法（参考法）	(28)
十七、鉍的測定	(29)
硷性氯化鉀法（参考法）	(29)
十八、鎘的測定	(30)
甲、氢氧化鋅——氯化鋅法（参考法）	(30)
乙、氯化鉀法（参考法）	(32)
十九、銀的測定	(33)
电流滴定法（参考法）	(33)
二十、鋁的測定	(34)
甲、硫酸鈉法（参考法）	(34)
乙、氯化鈉法（参考法）	(35)
丙、大量鋁的氯化鈉法（参考法）	(36)
廿一、鈣、鎂的測定	(37)
应用絡合剂Ⅱ的間接法（参考法）	(37)
第二篇 操作技术	
一、极譜仪的操作	(41)
甲、視式极譜計	(41)
I、极譜計的裝置	(41)
II、极譜計的校正工作	(41)
1. 电流計临界阻尼电阻的測求	(41)
2. 电流計內阻的測量	(41)
3. 电压的精确校正	(42)
4. 检查滑綫电阻是否均匀	(42)
5. 电流計最大灵敏度的測求	(42)
III、极譜計的操作程序	(43)
乙、ПВ-5 型視式极譜計	(44)

I、电流計·····	(44)
II、极譜仪主体·····	(45)
III、电极部分·····	(45)
丙、V301 型极譜仪·····	(45)
I、极譜仪的裝置·····	(45)
II、极譜仪的校正工作·····	(45)
III、极譜仪的操作程序·····	(47)
丁、Tinsley 极譜仪·····	(48)
I、极譜仪的安裝及校正·····	(48)
II、极譜仪的操作程序·····	(48)
戊、Leybold 极譜仪·····	(49)
I、极譜仪的校正·····	(49)
1. 准备工作·····	(49)
2. 电位計的調节·····	(51)
3. 电位的校准·····	(51)
II、极譜仪的操作程序·····	(51)
己、1336 A 型 Mervyn—Harwell 方波极譜仪·····	(52)
二、波高的測量·····	(54)
甲、平行綫法·····	(54)
乙、中点法·····	(54)
丙、拐点法·····	(55)
丁、分角綫法·····	(55)
戊、交点法·····	(55)
三、計算結果的方法·····	(56)
甲、比較法·····	(56)
乙、标准溶液加入法·····	(56)
丙、利用扩散电流常数法 (或称绝对法)·····	(57)
丁、工作曲綫法·····	(57)
四、电极部分·····	(58)
甲、滴汞电极·····	(58)
I、滴汞电极的裝置·····	(58)
II、毛細管的制备·····	(58)
III、毛細管的保养·····	(58)
IV、毛細管特性常数的測求·····	(59)
乙、阳极·····	(59)
I、内阳极 (层汞电极)·····	(59)
II、外阳极·····	(60)
1. 饱和甘汞电极的制备·····	(60)

2. 盐桥的制备	(60)
Ⅲ、銀电极	(61)
五、水銀的淨制	(61)
甲、氧化	(61)
乙、洗滌	(61)
丙、減压蒸餾	(62)
丁、电解法提純	(63)
六、除氧的方法	(64)
七、蓄電池	(64)
甲、鉛蓄電池工作原理	(65)
乙、蓄電池的充電	(65)
I、初次充電	(65)
II、日常充電	(65)
丙、蓄電池的保養及注意事項	(65)
八、显影液及定影液的配制	(65)
九、作图过程中发生不正常曲綫的原因	(66)
十、水銀中毒的預防	(67)
甲、基本設備方面	(67)
乙、工作时注意事項	(68)
丙、个人卫生方面	(68)
参考文献	(68)

一、鉛的測定

甲、氯化鈣法(主要法)

I、提要:

矿样經盐酸硝酸分解后, 蒸干, 加入氯化鈣底液使溶液PH維持在6—7左右, 以动物胶为消峯剂, 鉛能出現良好的波形, 半波电位約为-0.45伏特(对飽和甘汞电极而言)。少量銅、錳不影响測定, 在此 PH范围内大量鉄、錫、鋁都不在滴下电极还原而无干扰。在100毫升中含鉛量在40毫克以下时, 波高与浓度成直綫关系, 本方法能測定鉛鋅矿、銅矿中的鉛并适用于含鋁矿石。

II、試剂:

1. 盐酸, 浓, 1:3。

2. 硝酸, 浓。

3. 氯化鈉。

4. 盐酸羟胺, 5%: 称取5克盐酸羟胺溶于100毫升水中。

5. 动物胶, 1%: 称取1克动物胶, 溶于100毫升沸水中, 新鮮配制。

6. 氯化鈣溶液, 25%: 250克无水氯化鈣溶于1000毫升中。

7. 标准鉛溶液: 称取2.0000克純金属鉛, 加20毫升1:1硝酸溶解, 移入1000毫升容量瓶中, 以水稀释至刻度搖勻, 此溶液1毫升 $\approx$ 2毫克鉛。

III、标准曲线: 用10毫升滴定管量取标准鉛溶液5—7份, (按矿样含量确定所取毫克数) 于250毫升烧杯中加1克氯化鈉, 与矿样同样处理后作图。

IV、手續:

称取0.2000—1.0000克矿样于250毫升烧杯中, 以水潤湿, 加1克氯化鈉, 加10毫升浓盐酸, 加热; 再加3毫升浓硝酸, 矿样溶解后, 蒸干; 加入2—5滴1:3盐酸潤湿, 沿烧杯四壁加入40毫升氯化鈣溶液, 在电热板上加热, 煮沸1—2分钟, 此时有个別矿样出現較深的三氯化鉄顏色, 可加入几滴盐酸羟胺溶液, 冷却, 移入100毫升容量瓶中, 加2毫升动物胶, 以水稀释至刻度, 搖勻, 取上层澄清液于电解池中, 在-0.25—0.65伏特間作图。

V、討論:

1. 蒸干时温度不要太高, 若残渣烤得太焦时, 在加入氯化鈣后, 鉛不能完全溶解。

2. 加入氯化鈣后, 必須放置电热板上緩緩煮沸1—2分钟, 如煮沸時間太短, 能使結果偏低。

3. 掌握 PH是本方法的关键, 故在蒸干时必須使三氯化鉄顏色除尽, 否則酸度太大, 三价鉄起波于鉛前, 使鉛波振蕩变大, 甚至不能作图。

4. 个别矿样溶液酸度控制不好时, 当加入盐酸羟胺后, 仍不能除去較深的鉄的顏色

时，可再加入蒸馏水稀释体积减低溶液酸度，而达到还原的效果。

5. 矿样中有大量铜存在时，影响铅的测定，可采用盐酸法消除其干扰。

6. 经煮沸的溶液，应当天进行照图，不能放置过夜。

7. 样品含量应该在测定范围以内，否则要少取矿样或在较大体积内进行，才能得到准确的结果。

乙、盐酸法(主要法)

I、提要：

矿样经盐酸硝酸溶解后，用盐酸赶尽硝酸，然后在 2.4 M 盐酸底液中，以动物胶为消峰剂，能得到正常的铅波，半波电位约 -0.45 伏特(对饱和甘汞电极而言)。加入铁粉除去铁、铜、砷等干扰。有钼存在时，可加入氯化钠，防止因吸附作用而引起的铅与硫酸钼的共沉淀。在此底液中锡波与铅波相重合。在 100 毫升中，含铅量在 40 毫克以下时，波高与浓度成直线关系，应用本法能测定铅锌矿、铜矿、铁矿中之铅。

II、试剂：

1. 盐酸，浓。

2. 硝酸，浓。

3. 氯化钠。

4. 铁粉，A. R.

5. 动物胶，1%：称取 1 克动物胶溶于 100 毫升沸水中。

6. 标准铅溶液：与氯化钙法测定铅同。

III、标准曲线：

用 10 毫升滴定管量取标准铅溶液 5—7 份(按矿样含量确定所取毫克数)加 1 克氯化钠与矿样同样处理后作图。

IV、手續：

称取 0.2000—1.0000 克矿样于 250 毫升烧杯中，以水润湿，加 1 克氯化钠，加 10 毫升浓盐酸，加热，再加 3 毫升浓硝酸，矿样溶解后，蒸干，用蒸馏水洗滌表面皿及烧杯四壁，再两次加入约 3 毫升浓盐酸，蒸干，以赶尽硝酸，用滴定管加入 20 毫升浓盐酸及 20 毫升热水，加热近沸，冷却移入 100 毫升容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀，倾去部分溶液，加入 0.5 克铁粉，摇荡，在 20 分钟后，取干过滤之滤液于电解池中，在 -0.25—-0.65 伏特间作图。

V、討論：

1. 某些矿样可以用盐酸——过氧化氢进行分解。

2. 硝酸根存在影响铁粉的还原作用，尤其在须要吸取部分溶液进行锌的测定时，更应注意。

3. 铁粉还原放置较长时间(1—2 小时)后，或用磁铁在容量瓶底部吸住铁粉，然后取上层澄清溶液作图，不必过滤。

4. 在加铁粉以前吸取 25 毫升溶液于 50 毫升容量瓶中，慢慢加入 15 毫升浓氨水，5 毫升 10% 亚硫酸钠及 1 毫升 1% 动物胶，冷却稀释至刻度，摇匀后，测定铜和锌。

二、鋅的測定

甲、氫氧化鋁——氯化鋁法(主要法)

I、提要:

矿样經盐酸、硝酸溶解,逐尽硝酸根后,在3N氫氧化鋁—1N氯化鋁底液中,以动物胶为消峰剂,亚硫酸鈉除氧、鋅能出現良好的波形,半波电位約为-1.45伏特(对饱和甘汞电极而言)。錳存在时,可以应用琼脂为消峰剂,使錳波与鋅波分开,銅起波于鋅前,含量不高时可同时測定;大量銅存在时,需預先进行分离。錳起波于鋅后,对鋅波无影响,鈷波与鋅波重合,一般矿样中鈷含量极微可以忽略,若在50毫升中,鋅的含量在40毫克以下时,波高与浓度能成良好的直綫关系,本法可用于鉛鋅矿、鉄矿、銅矿中鋅之測定。

II、試剂:

1. 盐酸, 浓, 1:3。
2. 硝酸, 浓。
3. 硫酸, 1:1
4. 动物胶, 1%: 1克动物胶溶于100毫升沸水中, 新鮮配制。
5. 氫底液: 5000 毫升氫氧化鋁(比重0.9), 1340 克氯化鋁, 250克无水亚硫酸鈉加水至10000 毫升。
6. 标准鋅溶液: 称取2.0000克純金属鋅, 加20毫升1:1盐酸溶解, 移入1000 毫升容量中, 以水稀釋至刻度搖匀, 此溶液1 毫升含2 毫克鋅。

III、标准曲綫:

用10毫升滴定管量取标准鋅溶液5—7份(所取毫克数按矿样含量确定)于50毫升容量瓶中, 加氫底液20毫升, 动物胶1 毫升, 以水稀釋至刻度搖匀后, 与矿样同时作图。

IV、手續:

称取0.1000—0.5000克矿样于150毫升或250毫升燒杯中, 加水潤湿, 加10毫升浓盐酸加热, 再加3 毫升浓硝酸, 矿样溶解后, 加2 毫升硫酸, 用蒸餾水洗滌表面皿及燒杯四壁, 蒸发至近干, 升高温度, 至三氧化硫液烟冒完, 以逐尽硝酸, (或者两次加入5 毫升浓盐酸蒸干, 以逐尽硝酸)取下冷却加1:3盐酸数滴溶解残渣, 加热水約10 毫升, 煮沸, 冷却, 移入50毫升容量瓶中, 加底液20毫升, 动物胶1 毫升, 以水稀釋至刻度搖匀, 傾上层澄清液于电介池中在-1.2—-1.7伏特間作图。

V、討論:

1. 在岩石中測定鋅时, 应采用砷熔法以分解矿样。
2. 某些矿样可以用盐酸——过氧化氢进行分解。
3. 硝酸根存在时, 影响鋅波, 操作中应特別注意, 一定要保証逐尽。

乙、硫氰酸鉀法(主要法)

I、提要:

矿样經盐酸、硝酸溶解后,在1M硫氰化鉀溶液中,用动物胶为消峰剂,鋅以单离子状态在滴下电极还原,半波电位約为-1.02伏特(对饱和甘汞电极而言)。其波形因加入碳酸鋇乳剂而更形良好,且可使三价鉄及鉻生成氢氧化物沉淀,免除其对鋅的干扰,鈷的半波电位与鋅重合,但其量不高时影响不大,銅、鎳、錳之半波电位与鋅相隔甚远,不影响鋅的測定。一般在50毫升中鋅的含量在40毫克以下时,波高与浓度能成直綫关系,应用本法可測定鉛鋅矿、銅矿中的鋅。

II、試剂:

1. 盐酸, 浓, 1:3
2. 硝酸, 浓。
3. 碳酸鋇乳剂, 25%: 250克碳酸鋇加入1,000毫升水, 新鮮配制, 用时搅匀加入。
4. 硫氰酸鉀, 5 M: 485克硫氰酸鉀, 加水溶解后稀释至1,000毫升。
5. 动物胶, 1%: 称取1克动物胶溶于100毫升沸水中。
6. 鉄溶液: 5克鉄絲加入20毫升浓盐酸溶解, 加5毫升浓硝酸氧化, 蒸干, 加浓盐酸10毫升溶解, 加水至1,000毫升(或用三氯化鉄配制)。
7. 标准鋅溶液: 与氢氧化鋁——氯化鋁法測定鋅同。

III、标准曲綫:

用10毫升滴定管量取标准鋅溶液5—7份(按矿样含量确定所取的毫克数)于50毫升容量瓶中加入約20—50毫克高鉄溶液(視矿样中鉄的含量而定)依次加入5毫升碳酸鋇乳剂, 10毫升硫氰酸鉀及0.5毫升动物胶, 以水稀释至刻度摇匀, 稍待, 取上层澄清液与矿样同时作图。

IV、手續:

称取0.1000—0.5000克矿样于250毫升(或150毫升)烧杯中, 以水潤湿, 加浓盐酸10毫升, 加热, 再加3毫升浓硝酸, 矿样溶解后, 蒸干, 滴加約1毫升1:3盐酸, 使盐类全部溶解, 加热水約10毫升, 冷却, 移入50毫升容量瓶中, (体积勿超过25毫升), 慢慢加入5—10毫升碳酸鋇乳剂, 边加边摇, 使鉄完全沉淀, 再加10毫升硫氰酸鉀溶液(此时应无 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 之血紅色, 否則再加少許碳酸鋇), 及0.5毫升动物胶, 以水稀释至刻度, 摇匀, 稍待, 取上层澄清液于电解池中, 在-0.85—-1.25伏間作图。

V、討論:

1. 加入碳酸鋇时, 須緩慢且搖蕩之, 否則作用太剧, 放出大量二氧化碳, 能使溶液冲出瓶口。
2. 少量硝酸根存在, 不影响鋅波。
3. 矿样蒸干后, 应視蒸干的程度, 1:3盐酸的加入量可以酌量增減, 避免酸度太大, 加入碳酸鋇时, 发生大量二氧化碳, 使操作困难。

丙、草酸銨法(参考法)

I、提要:

矿样經盐酸硝酸溶解后,在0.3M草酸銨中,用溴化甲酚紫指示剂,調节酸度到PH 7左右,加入微量动物胶后,鋅能呈现良好的波形,半波电位約为-1.3伏特(对饱和甘汞电极而言),鈷、錳、鎳与草酸盐形成稳定的絡合物,不在滴下电极还原。銅、鎘含量不高时,不影响測定,大量鉄可以用氢氧化銨——氯化銨濃縮法(或用醋酸——醋酸銨法)进行分离。50毫升中鋅的含量在0.2—20毫克时,波高与浓度成直綫关系,应用本方法能測定含鈷的鉛鋅矿、銅矿、鉄矿中的鋅。

II、試剂:

1. 盐酸, 浓。
2. 硝酸, 浓。
3. 氨水, 浓, 1:3。
4. 氯化銨。
5. 氢氧化銨——氯化銨洗液, 2%: 20毫升浓氨水及20克氯化銨加水至1,000毫升。
6. 草酸溶液, 0.75M: 称取95克草酸($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)加入700毫升水, 微热溶解, 冷却后, 移入1,000毫升容量瓶中, 以水稀释至刻度, 搖匀。
7. 溴化甲酚紫溶液, 0.1%: 称取0.1克溴化甲酚紫, 溶解在100毫升水中。
8. 动物胶, 0.05%: 称取0.05克动物胶溶解于100毫升沸水中。
9. 标准鋅溶液: 同氢氧化銨——氯化銨法測定鋅同。

III、标准曲綫:

用10毫升滴定管量取不同量的标准鋅溶液于50毫升容量瓶中, 加入20毫升草酸及2滴溴化甲酚紫, 慢慢加浓氨水中和, 接近終点时改用1:3氨水中和至溶液成为鮮艳之紫色为止, 立即加水至45毫升左右, 加入1毫升动物胶, 冷却后, 稀释至刻度搖匀, 取部分溶液于电解池中, 在-1.1—1.7伏特間作图。

IV、手續:

称取0.1000—0.5000克矿样于150毫升(或250毫升)烧杯中, 加10毫升浓盐酸, 加热, 再加3毫升浓硝酸, 待矿样溶解后, 蒸发至1—3毫升, 加入5克氯化銨, 搅拌均匀, 加入10毫升浓氨水, 搅匀后再加入15毫升蒸餾水, 搅匀, 用定性滤紙过滤, 用氢氧化銨——氯化銨洗液洗滌, 将滤液蒸发至有盐类析出, 盖上表皿, 从烧杯口慢慢加入15—20毫升浓硝酸破坏銨盐, 待剧烈作用停止后, 用蒸餾水洗滌表皿和烧杯四壁, 蒸干再加入5毫升盐酸蒸干二次, 以除去硝酸, 然后用少量盐酸溶解残渣, 移入50毫升容量瓶中, 加入20毫升草酸及2滴溴化甲酚紫指示剂, 慢慢加入浓氨水, 接近終点时, 用1:3氨水中和至溶液变为鮮艳之紫色为止, 当氨水加过量时, 可以用草酸回滴, 加入1毫升动物胶, 冷却, 稀释至刻度, 搖匀, 取部分溶液于电解池中, 在-1.1—1.7伏特間作图。

V、討論:

1. 当矿样中含鉄量极微时, 不需要进行分离, 可以同时測定鉄。
2. 蒸发后的体积不宜太大, 加入氯化銨后應該呈砂糖状, 加入氨水后要立即过滤。

3. 加入硝酸破坏鉍盐时，要慢慢加入，防止因作用剧烈而引起飞溅。
4. 中和后要立刻稀释，否則冷却后，生成的草酸鉍結晶，不易再溶解。

丁、分离大量銅后的氫氧化鉍——氯化鉍法(主要法)

I、提要：

在氫氧化鉍——氯化鉍底液中測定鋅，銅起波于鋅前，当有大量銅存在时，使鋅波的振盪变大，甚至无法作图，应先用鉄粉使銅还原为金属銅，或將試液中的銅沉淀在金属鉛上除去。本方法适用于有大量銅存在时的銅矿或鉛鋅矿中鋅的測定。

II、試剂：

1. 盐酸，浓。
2. 硝酸，浓。
3. 鉍底液：与氫氧化鉍——氯化鉍法測定鋅同。
4. 动物胶，1%：称取一克动物胶溶于100毫升沸水中。
5. 鉄粉，A. R.
6. 金属鉛螺旋：把一毫米厚，1—1.5厘米宽，10—15厘米长的鉛片，卷成一个螺旋，从螺旋的中央引出一根长约3—4厘米的直伸的結尾，以作把柄之用，使用前，用硝酸处理，并用水洗淨。

7. 标准鋅溶液：与氫氧化鉍——氯化鉍法測定鋅同。

III、标准曲线：

与氫氧化鉍——氯化鉍法測定鋅同。

IV、手續：

1. 称取0.2000—0.5000克矿样于150毫升烧杯中，以水潤湿，加入10毫升浓盐酸，加热，再加3毫升浓硝酸，矿样分解后，蒸干，再二次加入3—5毫升浓盐酸，蒸干，逐尽硝酸，加入5毫升浓盐酸及15毫升水，加热至盐类溶解，冷却，撒入0.2—0.5克鉄粉，搅拌均匀，至无三价鉄之黃色，并析出海綿状的金屬銅，立即用快速滤紙过滤，用經盐酸酸化的热水洗滌，在滤液中加入5毫升浓硝酸，蒸干，再二次加入5毫升浓盐酸逐去硝酸（或用硫酸冒烟除硝酸），取下冷却，加1:3盐酸溶解残渣，加热水約10毫升，煮沸，冷却，移入50毫升容量瓶中，加入20毫升氫氧化鉍——氯化鉍混合液及1毫升1%动物胶，以水稀释至刻度，搖匀，取上层澄清液于电解池中，在-1.2—-1.7伏特間作图。

2. 同手續1处理矿样，蒸干后加入20毫升1:40盐酸，加热到盐类溶解，放一个鉛螺旋，加热20—25分钟，留心不要让溶液煮沸得过猛，取出鉛螺旋，其上已复有一薄层紅色的銅，以水洗滌之，在除銅后的試样溶液中，加入数滴过氧化氢，煮沸以逐去过量的过氧过氢，然后蒸发至10毫升左右，冷却，同手續1处理作图。

V、討論：

1. 鉄粉的加入量不要太多，否則加入底液后生成大量的氫氧化鉄，操作时很不方便。
2. 經鉄粉还原后的溶液，用硝酸氧化后，硝酸根必須除尽，或用过氧化氢氧化鉄。
3. 鉛螺旋每次用后須浸在热的1:1硝酸中处理，并用蒸餾水洗淨。

4. 用鉛螺旋沉淀銅，如遇銅的含量很高时，先在冷的溶液中作用，然后再將清洗后的鉛螺旋放試液中，反復操作数次，直到当加热进行操作时，在鉛螺旋的表面上，不再有銅显著地析出为止。

註 手續 2 录自苏联“矿物原料化学分析法”。

三、鉛、鋅同时測定

甲、氯化鈣法(参考法)

I、提要:

矿样經盐酸硝酸溶解后，在10%氯化鈣底液中，以动物胶为消基剂，用醋酸鈉——氢氧化鈉緩冲溶液調节 PH 值在6.5—7.5之間，鉛、鋅均能呈现良好波形，其半波电位分別为-0.43和-1.04伏特（对饱和甘汞电极而言），少量銅、錳不影响測定，在此 PH 范围内，鉄、鋁、錫不在滴下电极还原，錳則起波于鋅后，镍、鈷等存在时亦无干扰。在50毫升中，鉛的含量在25毫克以下，鋅在50毫克以下时，波高与浓度成正比，本方法适用于鉛鋅矿中鉛、鋅的同时測定。

II、試剂:

1. 盐酸，浓，1:3

2. 硝酸，浓。

3. 动物胶；1%：称取1克动物胶溶于100毫升沸水中。

4. 氯化鈣溶液，25%：250克氯化鈣溶于1,000毫升水中。

5. 醋酸鈉——氢氧化鈉緩冲溶液:

(1) 醋酸鈉，0.1M：准确称取6.8045克醋酸鈉 ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，用水溶解，移入500毫升容量瓶中 以水稀释至刻度搖匀。

(2) 氢氧化鈉，0.1M：称取4克氢氧化鈉溶解在100毫升水中，以酚酞为指示剂，用苯二甲酸氢鉀标定之。

6. 鉄溶液：称取12.1克三氯化鉄 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，以水溶解稀释至500毫升，1毫升約含5毫克鉄。

7. 标准鉛溶液：与氯化鈣法測定鉛同。

8. 标准鋅溶液：与氢氧化鈉——氯化鈣法測定鋅同。

III、标准曲线:

用10毫升滴定管量取标准鉛和鋅溶液5—7份于同一150毫升烧杯中（按矿样含量确定所取毫克数）加入50毫克鉄，0.5克氯化鈉，与矿样同时处理后作图。

IV、手續:

称取0.1000—0.5000克矿样于150毫升烧杯中，以水潤湿，加入0.5克氯化鈉，盖上表面皿，加入10毫升浓盐酸，加热，再加2毫升硝酸，矿样分解完全后，低温蒸干，視蒸干之程度，滴加1:3盐酸1—4滴，用玻棒輕輕触动残渣，使之潤湿，加水10毫升，加热，然后加入20毫升氯化鈣溶液，在电热板上煮沸1—2分钟，冷却后，投入剛果紅試紙

--小块，用滴定管准确加入5毫升醋酸鈉，試紙应由蓝色变成紫紅色，再加2.5毫升醋酸鈉，搅匀，这时試紙变成紅色，溶液呈混浊状而不现鮮明之三价鉄的黃色，移入50毫升容量瓶中，加1毫升动物胶，用水稀释至刻度，摇匀，稍待，取上层澄清溶液于电解池中，在-0.30—-0.60伏特間作鉛波，在-0.85—-1.25伏特間作鋅波。

V、討論：

1. 掌握溶液的PH是本方法的主要关键，在矿样蒸干以后加入的盐酸量要灵活掌握，如加得太少，能使鉛鋅溶解不完全而使結果偏低；如加得太多，則由于加入的緩冲剂不能緩冲太过量的酸而影响鉛、鋅的作图。

2. 当加入5毫升醋酸鈉后，如剛果紅試紙仍为蓝色，可以酌量多加一些。

乙、醋酸——醋酸鈉法(参考法)

I、提要：

矿样經盐酸、硝酸溶解，赶尽硝酸根，在稀盐酸溶液中，以抗坏血酸还原三价鉄，然后在醋酸——醋酸鈉緩冲溶液中（PH約为5.2）以动物胶为消基剂，能得到鉛、鋅的正常的波形，半波电位分别为-0.45伏特和-1.00伏特（对饱和甘汞电极而言），在此底液中錫鉛及少量銅对測定无影响，銀对鋅波发生干扰，在50毫升中，鉛的含量在25毫克以下，鋅的含量在50毫克以下时，波高与浓度成直綫关系，本方法适用于鉛鋅矿中鉛鋅的同时測定，不适用于含銀的矿石。

II、試剂：

1. 盐酸，浓，5M。
2. 硝酸，浓。
3. 抗坏血酸，10%：称取50克抗坏血酸以水溶解，并稀释至500毫升。
4. 动物胶，0.5%：称取0.5克动物胶溶解于100毫升沸水中。
5. 鉄溶液，1毫升含5毫克。
6. 醋酸鈉，3.33M：称取醋酸鈉（ $\text{NaAC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）226.6克溶于蒸餾水中，并用蒸餾水稀释到500毫升。
7. 标准鉛溶液：与氯化鈣法測定鉛同。
8. 标准鋅溶液：与氯化鋨——氢氧化鋨測定鋅同。

III、标准曲綫：

用10毫升滴定管量取标准鉛和鋅的溶液各5—7分于同一150毫升烧杯中，（按矿石含量确定所取毫克数）加入50毫克鉄，与矿样同样处理后作图。

IV、手續：

称取0.2000—0.5000克矿样于150毫升烧杯中，以水潤湿，加入浓盐酸10毫升，加热，再加3毫升浓硝酸，待矿样溶解后蒸干，再用浓盐酸3毫升二次蒸干以除尽硝酸，冷却，用滴定管准确加入5M盐酸2毫升，稍热以溶解残渣，移入50毫升容量瓶中，加入抗坏血酸5毫升以还原三价鉄，然后加入醋酸鈉15毫升，动物胶1毫升，稀释至刻度，摇匀，取部分溶液于电解池中，在-0.3—-0.6伏特間作鉛波，-0.75—-1.20伏特間作鋅波。

V、討論:

1. 硝酸根必須除尽, 否則影响抗坏血酸对三价鉄的还原效率。
2. 掌握PH是本方法的关键, 所以矿样必須蒸干, 加入的盐酸量必須准确。
3. 抗坏血酸的用量多少不影响测定, 如遇矿样含鉄量較大时可酌量增加。
4. 在溶液配制以后要立即进行照图, 不要超过一小时。

註 本法参考张家口中心实验室方法报告。

四、銅 的 测 定

氫氧化銨——氯化銨法(主要法)

I、提要:

矿样經盐酸硝酸分解, 然后在3N氫氧化銨——1N氯化銨底液中, 以动物胶为消峰剂, 亚硫酸鈉除氧, 能得到銅的正常波形, , 銅的第二个波 ($\text{Cu}^+ + e \longrightarrow \text{Cu}^0$) 的半波电位約为-0.55伏特 (对饱和甘汞电极而言), 在比較浓的氨底液中, 氫氧化鉄对銅无严重的吸附, 鉛不起波, 錳、鎳、鋅皆起波于銅后, 半波电位相差甚远, 不干扰銅的测定, 在50毫升容量瓶中, 銅的含量在50克以下时, 波高与浓度成直綫关系, 本方法适用于銅矿、鉛鋅矿、鉄矿中銅的测定。

II、試剂:

1. 盐酸, 浓。
2. 硝酸, 浓。
3. 动物胶, 1%: 称取1克动物胶溶于100毫升沸水中。
4. 氨底液: 与氫氧化銨——氯化銨测定鋅同。
5. 标准銅溶液: 称取2.0000克純金属銅, 加1:1硝酸20毫升溶解, 冷却, 加入浓硫酸2毫升, 蒸发至冒白烟, 冷却, 加水溶解, 移入1000毫升容量瓶中, 以水稀释到刻度, 搖匀, 此溶液1毫升 $\rightarrow$ 2毫升銅。

III、标准曲綫:

用10毫升滴定管量取标准銅溶液5—7分 (按矿样含量确定所取毫克数) 于50毫升容量瓶中, 加氨底液20毫升, 动物胶1毫升, 以水稀释至刻度, 搖匀, 与矿样同时作图。

IV手續:

称取0.1000—0.5000克矿样于250毫升(或150毫升)烧杯中, 以水潤湿, 加浓盐酸10毫升, 加热, 再加浓硝酸3毫升, 矿样分解后蒸发至湿盐, 加热水10毫升溶解之, 冷却, 移入50毫升容量瓶中, 加氨底液20毫升, 动物胶1毫升, 以水稀释至刻度, 搖匀, 取上层澄清溶液于电解池中, 在-0.35——0.85伏特間作图。

V、討論:

1. 矿样中銅的含量不大时 (<0.1%), 可同时进行錳的测定。
2. 如欲同时测定鋅, 必須赶尽硝酸根。

五、錫的測定

甲、氫氧化鋇——氯化鋇法(主要法)

I、提要:

矿样經盐酸硝酸分解后、在 3 N 氫氧化鋇——1 N 氯化鋇底液中，以动物胶为消峰剂，亚硫酸鈉除氧，錫有很好的波形，半波电位約为 -0.9 伏特(对饱和甘汞电极而言)，銅在錫前面起波，含量高时影响錫的測定。一般矿石中錫的含量較微，在 50 毫升容量瓶中，錫含量在 5 毫克以下时，波高与浓度成直綫关系，本方法适用于鉛鋅矿或其它含銅量不高的矿石中錫的測定。

II、試剂:

1. 盐酸，浓。
2. 硝酸，浓。
3. 氫底液：与氫氧化鋇——氯化鋇法測定鋅同。
4. 动物胶，1%：称取 1 克动物胶溶于 100 毫升沸水中。
5. 鉄溶液，1 毫升 $\approx$ 50 毫克鉄。
6. 标准錫溶液：称取 0.2000 克純金属錫，加 1:1 硝酸 10 毫升溶解，移入 1000 毫升容量瓶中，以水稀释至刻度，搖匀，此溶液 1 毫升 $\approx$ 0.2 毫克錫。

III、标准曲綫:

用 10 毫升滴定管量取标准錫溶液 5—7 分于 50 毫升容量瓶中，加鉄 150 毫克，动物胶 1 毫升，底液 20 毫升，以水稀释至刻度，搖匀，与矿样同样作图。

IV、手續:

称取 1.0000—2.0000 克矿样于 250 毫升烧杯中，以水潤湿，加浓盐酸 15 毫升，加热，再加浓硝酸 5 毫升，矿样溶解后，蒸发至湿盐。加热水 10 毫升溶解，冷却，移入 50 毫升容量瓶中。加动物胶 1 毫升，以水稀释至刻度。搖匀。取上澄清溶液于电解池中，在 -0.7—-1.1 伏特間作图。

V、討論:

1. 如矿样中含有少量銅、鋁、鋅等可以同时測定。
2. 含銅量較高的矿石，可采用盐酸法或先将銅分离。

乙、盐酸法(主要法)

I、提要:

矿样經盐酸、硝酸分解后，在 1:9 盐酸底液中，以动物胶为消峰剂，錫能現良好波形，半波电位为 -0.56 伏特(对饱和甘汞电极而言)，加入鉄粉，使銅、鉄还原而避免其干扰，鉛在錫的前面起波，当鉛的含量大于錫的二倍时，影响錫的測定。50 毫升中錫的含量在 0.1—5 毫克时，波高与浓度成直綫关系，本方法用于銅矿及銅鋁矿中錫的測定。

II、試剂:

1. 盐酸，浓。
2. 硝酸，浓。
3. 铁粉，A. R.
4. 动物胶，1%：称取1克动物胶溶于100毫升沸水中。
5. 标准镉溶液：与氢氧化铵——氯化铵法测定镉同。

Ⅲ、手續：

称取，10000—20000克矿样于250毫升烧杯中，以水润湿，加15毫升浓盐酸，加热再加5毫升浓硝酸，矿样分解后，蒸干，再二次加入2—3毫升浓盐酸，蒸干，以赶尽硝酸，加入5毫升浓盐酸及20—25毫升水，加热溶解、冷却，移入50毫升容量瓶中，加1毫升动物胶，以水稀至刻度，摇匀，倾去部分溶液，加入0.2克铁粉，摇匀，在20分钟后，取干过滤滤液于电解池中，在-0.4—-0.9伏特間作图。

Ⅳ、討論：

1. 矿样中鉛量甚微时，在溶矿石时加一克氯化鈉，可以同时測定鎘及鉛。
2. 鉛的含量較大时，可采用氢氧化铵——氯化铵法。

丙、应用导数极譜的氢氧化铵——氯化铵法(主要法)

Ⅰ、提要：

矿样經酸分解后，在1N氢氧化铵——1N氯化铵底液中，用亚硫酸鈉除氧，动物胶消除极大，測求鎘的导数极譜曲綫，极大处的电位約为-0.8伏特（对饱和甘汞电极而言），用直接极譜測定时，大量銅对微量鎘的測定有影响，要預先进行分离，利用导数极譜則在大量銅存在时可以測定微量鎘，在50毫升中含鎘量在0.5毫克以下时导数曲綫极大的波高与浓度成直綫关系，应用本方法能測定銅矿中的鎘。

Ⅱ、試剂：

1. 盐酸，浓。
2. 硝酸，浓。
3. 动物胶，1%：称取1克动物胶溶于100毫升沸中。
4. 氨底液：133毫升氢氧化铵，107克氯化铵，40克亚硫酸鈉加水至1000毫升。
5. 标准鎘溶液：与氢氧化铵——氯化铵法測定鎘同。

Ⅲ、标准曲綫：

用10毫升滴定管量取标准鎘溶液5—7份（按矿样含量确定所取的毫克数）50毫升容量瓶中，加25毫升氨底液及0.5毫升动物胶，用蒸餾水稀释至刻度，摇匀，用TinSley极譜仪导数极譜部分作图（在-0.5—-1.2伏特間）。

Ⅳ、手續：

称取0.5000—1.0000克矿样于250毫升烧杯中，加水潤湿，加10毫升浓盐酸，加热，再加3毫升浓硝酸，待矿样全部溶解后，蒸发至呈湿盐，加热水10毫升，移入50毫升容量瓶中，加入25毫升氨底液及0.5毫升动物胶，用蒸餾水稀释至刻度，摇匀，取上层澄清溶液于电解池中，在-0.5—-1.2伏特間作图。

Ⅴ、討論：