

国外分析化学专利文集

· 1 ·

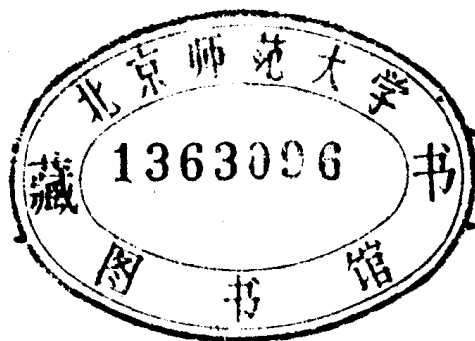
专利文献出版社

国外分析化学专利文集

《国外分析化学专利文集》编译组编译

1

841/203/26



专利文献出版社

期 限 表

请于下列日期前将书还回

一九八五年八月

国外分析化学专利文集

• 1 •

《国外分析化学专利文集》编译组编译

专利文献出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京北下关印刷厂印装

开本787/1092 1/16印张9.5字数235千字
1985年12月北京第一版 1985年12月北京第一次印刷
利技书目〔88-60〕 统一书号17242.70
印数1—6000 定价2.10元

编译说明

根据我国四化建设的需要，并配合专利法的实施，迅速传递专利信息，我们编译了本辑。

本辑选译了部分苏、日、美、德、法等国的分析化学专利文献。内容包括金属材料、矿物原料、岩石、高纯物质、大气、工业废水、污水、食品、药物、生物材料等无机及有机物质的分析方法。采用的手段有化学分析法、分光光度法、原子吸收法、极谱法、电位滴定法、离子选择电极法、色谱分析法、光谱分析法等。

本辑承专利文献出版社的大力支持，使编辑出版工作得以顺利进行，谨致谢意。

由于编译者水平有限，错误在所难免，敬请广大读者批评指正。

本辑由王文彭同志负责选题和主持编译，张光伟同志负责总校对。

《国外分析化学专利文集》编译组

目 录

1. 镉的萃取光度法	(1)
2. 微量铼的光度测定法	(3)
3. 冶金产品中硫化铁、氧化亚铁和氧化铁的测定方法	(5)
4. 钼的光度测定法	(6)
5. 原子吸收分光光度计的燃烧器	(8)
6. 测量液态金属中氧活度的测头	(9)
7. 磷的萃取光度测定方法	(11)
8. 用于分析大气中二氧化硫的标样制备	(13)
9. 铍中碳的测定方法	(14)
10. 有机物质中碱金属的测定方法	(15)
11. 电流滴定法测定钇的滴定剂去极剂	(16)
12. 金属铜的溶解方法	(17)
13. 金的测定方法	(18)
14. 铈的光度测定方法	(19)
15. 锌的测定方法	(21)
16. 银的萃取光度测定法	(22)
17. 金的富集方法	(23)
18. 铊的富集方法	(24)
19. 钒(V)的光度测定法	(25)
20. 石油中铼的测定方法	(27)
21. 铀的分光光度测定法	(30)
22. 金的测定法	(31)
23. 铋的光度测定法	(32)
24. 萃取光度法测定铁	(35)
25. 铁(Ⅱ)的测定方法	(36)
26. 微量镍的测定方法	(38)
27. 铂和钨的分光光度测定方法	(41)
28. 土壤中总硼量的测定方法	(42)
29. 分光光度法测定钨(Ⅱ)和钨(Ⅳ)	(43)
30. 特纯铝分析中微量杂质浓缩方法	(44)
31. 氯离子的电位测定法	(46)
32. 氟离子的提取方法	(48)
33. 硫化物和氰化物的示差电位测定法	(49)
34. 金的荧光分析方法	(52)
35. 含钨化合物的矿石及其加工产物的相分析方法	(53)
36. 钴的测定方法	(56)

37. 钢和合金中钼(VI)和钨(VI)的极谱测定法	(59)
38. 硫酸根离子的测定方法	(60)
39. 硫酸烷酯测定方法	(61)
40. 金属离子的测定方法	(64)
41. 氯化可它宁的测定方法	(66)
42. 空气中汞的原子荧光测定法	(67)
43. 固体物质气溶胶的测定方法	(71)
44. 酒石酸及其盐类的测定方法	(73)
45. 亚硝基胺测定方法	(74)
46. 微量钼的极谱测定法	(75)
47. 水溶液中含羟基氧肟酸浮选剂的测定方法	(76)
48. 空气中松香浓度的测定	(78)
49. 红霉素浓度的电化学测定方法	(79)
50. 分析器	(80)
51. 钢铁中锰的分析方法	(85)
52. 氮化硅的原子吸收分析方法	(86)
53. 炼钢用氧传感器	(87)
54. 钢铁中游离碳的测定方法	(90)
55. 钨的简易分析方法	(91)
56. 熔融金属中硫含量快速测定法	(93)
57. 分光光度分析磷用的溶液	(98)
58. 氮化层中氮的测定方法	(100)
59. 残留氯的测定方法和测定装置	(103)
60. 比色分析中颜色干扰的消除方法	(105)
61. 铁材发射光谱分析	(105)
62. 生物试样中钙的测定方法	(107)
63. 钙的测定方法	(110)
64. 离子选择电极	(113)
65. 离子选择电极	(115)
66. 离子选择电极	(117)
67. 原子吸收分析方法	(118)
68. 水溶液中铵离子的测定方法	(120)
69. 测定水样中重金属试样的预处理方法	(123)
70. 石墨坩埚的再利用方法	(126)
71. 石墨管的制造方法	(128)
72. 无机材料化学成份的定量分析方法	(130)
73. 用钙镁示剂或羊毛铬黑T试剂检验镁	(139)
74. 金属中碳的分析装置	(140)
75. 内燃机废气中残余氧含量的测定方法	(142)
76. 金属中气体测定中的气体抽取方法	(145)

1. 镉的萃取光度测定法

发明者 П.П.Киш等

本发明系属于分析化学方面的，可用于萃取光度法测定镉。萃取光度测定镉采用两种类型的化合物：一类是内络合物，它是由镉与酸性染料相互作用形成的；另一类是离子缔合物，它是由镉与卤络离子和碱性染料（碱）相互作用形成的。

用离子缔合物萃取光度测定镉的方法比用酸性染料的方法的灵敏度高，但它们的选择性都低。

已知有用结晶紫萃取光度测定镉的方法，它是基于镉离子与碘离子和染料阳离子形成离子缔合物。在酸性介质中用有机试剂（异丙醚）萃取时，形成的离子缔合物悬浮在相界面上，然后把它溶解在丙酮中，再测定溶液的光密度。镉量由校正曲线求出。

镉浓度在0.1~0.5微克/毫升范围内有色化合物服从比耳定律。

在pH1.1下测定镉，下列浓度（微克/毫升）的元素无干扰：Zn (15000)，Fe^e (I) (2500)，Fe (II) (2500)，Al (500)，Cu (I) (15)。而Bi、Sn、Ag、In、Pb、Hg和其它一些元素干扰镉的测定。

该方法曾用于铝合金中镉的测定，Cu、Pb、Sn、Bi和其它干扰元素用电解法分离除去。

就技术实质和得到的结果来说，与本发明最接近的萃取光度测定镉的方法是：先在碘离子和磷酸三丁酯（ТБФ）作用下，使镉转变为溶剂化配位络合物（CdI₂·2ТБФ）然后在碱性染料和溴离子存在下，在有机相中形成碱性染料的碘溴化镉离子缔合物。

利用这种在卤离子存在下，有机相中镉的溶剂化碘络合物和碱性染料之间相互作用的新方法，可以不必预先分离干扰元素，从而可以大大地缩短分析时间，并可在任何元素存在下测定镉。

该方法曾用不同的碱性染料进行了验证。例如：胜利蓝4P、碱性蓝K、孔雀绿、结晶紫、紫苑带玫瑰2C、罗丹明C、罗丹明GЖ、丁基罗丹明C等，这些试剂都适合于选择性测定镉，其中较好的是罗丹明C。用它时，在溴离子存在下，镉的配位溶剂化碘络合物可在宽的酸度范围（1~7NH₂SO₄）内形成有色离子缔合物，而染料的简单盐萃取不多，缔合物在575nm有最大的吸收，其摩尔吸光系数有很高的数值（ε = 10,2 × 10⁴）。

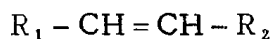
该方法可以在任何元素存在下测定镉，这是由于一部分元素在形成镉的溶剂化配位络合物的最佳条件下，不形成被萃取的碘的络合物，而另一部分元素，在形成镉的碘—溴混合络合物条件下，不与溴形成阴离子络合物。

为了进行分析，将所研究的溶液碱化，加入碘离子，用有机溶剂萃取镉。分离出有机相，调成酸性，加入溴化物和染料溶液进行第二次萃取。完成上述操作和测定镉需30~35分钟。

本发明的目的是缩短分析时间和提高测定灵敏度。

用所述的萃取光度测定镉的方法可以达到上述目的，方法包括在碱性介质中形成镉与碘离子和碱性染料的有色缔合物，然后用苯和磷酸三丁酯混合溶剂萃取。

所提方法的特点是应用通式为：



的苯乙烯基染料作为碱性染料。

式中：

R₁—1, 3, 3—三甲基吡啶；3—5—二苯基噻唑。

R₂—2—二甲胺基噻蒎基；2—二甲胺

基吡喃基；

n—二甲胺基苯基；4—(N—甲基—N—氯乙基)氨基苯基。

在所提出的方法中使用苯乙烯染料时，可以在碱性介质中操作，而且不必预先萃取镉使之与干扰离子分离，以实现选择地测定镉。为了测定试验溶液中的镉，用乙酸盐—氨的缓冲溶液调节pH为9，加入碘离子、染料并用有机溶剂萃取有色的离子缔合物。所述的操作和测定镉在8~10分钟完成。

使用苯乙烯染料可以提高光度测定镉的灵敏度。镉碘络合物与苯乙烯染料形成的离子缔合物的有色萃取物的摩尔吸收系数，比用已知的其它碱性染料的高。

镉与苯乙烯染料的离子缔合物的萃取液的摩尔吸光系数 $\epsilon = (9 \sim 13) \times 10^4$ ，而由三苯甲烷类、三芳基甲烷类、罗丹明类、噻嗪类、噻嗪类和偶氮类染料形成的离子缔合物的摩尔吸光系数 $\epsilon = (2 \sim 10) \times 10^4$ 。

例如，镉与苯乙烯染料—2—(n—二甲胺基苯乙烯基)—1, 3, 3—三甲基—3N—吡啶的离子缔合物，在最大吸收波长 $\lambda = 572\text{nm}$ 下的摩尔吸光系数 $\epsilon = 12.5 \times 10^4$ 。

苯乙烯染料与碘化镉形成的有色缔合物比与三苯甲烷、三芳基甲烷和罗丹明染料形成的更稳定，这样就可提高测定镉的精确度和重现性。

该方法的测定灵敏度为0.05微克镉/毫升。萃取镉的三元络合物1分钟内即可达到平衡。

镉浓度在0.05~5微克/毫升范围内，萃取物的光吸收服从比耳定律。

测定镉按如下方法进行：将待分析溶液移入分液漏斗中，加入0.5毫升1M KI和1毫升 10^{-3}M 苯乙烯染料，如2-(1-/5—二甲胺基噻嗪基—2/乙基—2)—1, 3, 3, —三甲基—(3N)—吡啶。加入乙酸盐—氨的缓冲溶液(pH为9)，调节体积至5~10毫升，加入5毫升苯与磷酸三丁酯(4:1)混合溶剂，

振荡1分钟。分离萃取液，离心分离，用0.3厘米皿，以空白试验萃取液作参比溶液，在分光光度计上于580nm处或在光电比色计ФЭК—56上用N_{0.6}滤光片测定光密度，镉量用按同样操作绘制的校准曲线求出。

例1 氧化镁和碳酸镁中镉量的测定

取0.5~1.25克试样，加入10毫升 H_2SO_4 (1:1)和几滴 HNO_3 ，加热溶解，将得到的溶液蒸发到冒 SO_3 白烟。加入3~5毫升1N H_2SO_4 溶解，再加4N NaOH调节pH为7~8，加入0.5毫1M KI和1毫升 10^{-3}M ДТТН，用乙酸盐—氨缓冲溶液(pH9)稀释到10毫升，按上述方法进行镉的测定。

例2 Zn—As—Cd—Se半导体薄片中镉的测定

把带有薄片的铺垫物放在100毫升烧杯的底部，加入5毫升 H_2SO_4 (1:1)和3~5滴 H_2O_2 溶液(25%)，加热使薄片溶解，然后用聚四氟乙烯小钳子取出铺垫物并漂洗入5毫升 H_2SO_4 (1:5)中。

溶解的薄片重量按溶液前后的重量差计算。溶液加热到冒白烟，冷却后，用2N NaOH溶液中和到pH7，把溶液移入50毫升容量瓶中，用二次蒸馏水稀释至刻度。分取部分溶液(含镉1~10微克)，移入分液漏斗中，按上述方法进行测定。

例3 锌中镉的测定

称取0.2~0.5克金属锌，溶于10毫升2N H_2SO_4 中，将得到的溶液蒸发到湿盐状。加入3~5毫升0.5N H_2SO_4 溶液，再加入4N NaOH调节pH为7~8，与上述镁化合物中镉的测定一样操作。

权利要求

萃取光度测定镉的方法，包括在碱性介质中镉与碘离子和碱性染料生成有色缔合物，然后用苯和磷酸三丁酯混合溶剂萃取。方法特点在于利用通式为 $\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_2$ 的一苯乙烯—染料作为碱性染料

式中；

R₁—1, 3, 3, 一三甲基吡啶; 3—5—二苯基噻唑基。

R₂—2—二甲胺基噻蒎基; 2—二甲胺基咪喃基; n—二甲胺基苯基; 4—(N—甲基—N—氯乙基)氨基苯基。

本法缩短了分析时间, 提高了测定的灵敏度。

王海舟译 张光伟校

G01N 21/24

SU 735975

2. 微量铼的光度测定法

发明者 Л.В.Борисова等

本发明系属于分析化学方面的, 适用于加工稀有和稀散元素的实验室和工厂, 用它来测定高铼合金以及它们的产品渣(第二原料)中铼。

分光光度法是基于测量离子的特征吸收, 或者是将离子转变为在任何光谱区域内都有吸收谱带的有色络合物。

用分光光度法可测定的铼浓度为 $10^{-2} \sim 10^{-5}\%$ 。

铼的分光光度测定法, 一般是基于在酸性溶液中, 还原态铼[Re(IV)、Re(V) Re(VI)]与无机和有机配位体形成有色络合物。

利用在含有高铼酸根离子、过量硫脲和Sn(II)的盐酸溶液中形成铼(IV)的硫脲络合物来测定铼的方法是大家所熟悉的。

作为还原剂可以使用钛(II)和胂。络合物形成的最佳条件为: 3NHCl、摩尔比Re(VI): Sn(II)=1:1000, Re(VI): Thio=1:20, 显色时间45分钟。形成的黄绿色Re(IV)—硫脲络合物的组成为Re: Thio=1:

4, 强吸收谱带在390nm和450nm, 摩尔吸光系数 $\epsilon_{390} = 10500$, $\epsilon_{450} = 6060$ 。铼浓度在5~200微克/毫升范围内遵从比耳定律。方法精度 $\pm 5\%$ 。

方法可用于分析含铼30~40%的合金。氧化剂 NO_3^- 、 ClO_3^- 、 MnO_4^- 等破坏颜色, 干扰铼的测定。几倍量的钼和钨无影响。

根据黄色的铼—硫氰酸盐络合物的光吸收来测定铼的方法也是众所周知的。在含高铼酸的盐溶液中加入硫氰酸盐作配位体, 加入氯化亚锡作还原剂, 即可形成此络合物。其极大吸收在430nm处, $\epsilon_{430} = 26080$, 在铼的光度和分光光度测定法中得到了广泛应用。硫氰酸盐反应被广泛应用于不同材料中微量铼的测定。

反应灵敏, 可以测定待分析试样中1~100微克铼。必须预先分离钼。

硫脲、硫氰酸盐等分光光度法的主要缺点是: 必须预先分离钼、钨和铜这样一些元素。

此外, 用这些方法测定铼, 必须将溶液中铼转变为七价状态。这一操作通常在碱性介质中进行, 然后再调成酸性, 以得到可以形成有色络合物的条件, 测量络合物的光密度。碱性介质同样也可将溶液中的重金属(Fe、Co)杂质分离除去。

与应用碱性介质的本发明最接近的分光光度测定铼(VII)的方法是: 在浓氨溶液中测量高铼酸根离子的特征吸收。极大吸收在波长230nm处, 摩尔吸光系数 $\epsilon_{230} = 3610$ 。方法是不用试剂的。其操作步骤如下:

向部分待分析溶液和空白溶液中加入等量浓氨水, 制成碱性介质。氨在230nm下无吸收。在波长230nm下, 对空白溶液测量光密度。

100毫升溶液中存在20毫克Al、2毫克W和4毫克Si不影响Re的测定。V、Mo、 AsO_3^{3-} 、 NO_3^- 有干扰。方法灵敏度为2.5微克/毫

升。

方法可用于测定纯溶液中铼和分析铼含量达15%的合金。

这种测定铼(VI)的方法缺点是：选择性不高，因为许多其它元素的离子在此光谱区域内也有吸收，干扰铼的测定；灵敏度不高($2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$)，因为只有在此浓度范围内才符合比耳定律；必须预先分离钼、钨等元素，这就大大增加了分析时间，使分析过程复杂化。

为确保测定铼的高选择性和简化分析，提出了一种应用羟胺、在强碱性介质中分光光度测定微量铼的方法。

在2~12N(最好是10N)氢氧化钠介质中，羟胺的量应不低于铼量的20倍。反应的适宜条件根据分光光度分析的结果来选定。为了确定形成反应产物 $\text{Re(VI)}-\text{羟胺}-\text{NaOH}$ 的最佳NaOH浓度，曾制备了一系列铼和羟胺浓度恒定的溶液(铼与羟胺的摩尔比为1:20)，其中NaOH浓度是变化的。

在10N NaOH溶液中，光密度达到最大。

为形成有色络合物，羟胺的量不得低于20倍。

增加羟胺的量，使其与铼之比大于20:1，则不论是溶液的光谱，还是在300nm下极大吸收的强度，均无变化。也就是说，铼与羟胺的摩尔比等于1:20是最合适的。

在300nm下摩尔吸光系数等于 7000 ± 200 ，反应灵敏度为1.3微克/毫升。铼浓度为 $1. \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4} \text{M}$ 时，符合比耳定律。

方法操作如下：

取部分溶液(含铼不少于50微克)，加入20毫升12N NaOH溶液和2.5毫升0.004M盐酸羟胺溶液，在沸水浴上加热15分钟，然后移入25毫升容量瓶中，用水稀至刻度。用1厘米石英皿，在300nm下对空白溶液测量光密度。

溶液中的铼含量由标准曲线求得。标准曲线是用 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 高铼酸钾溶液绘制的。

方法具有很高的选择性。下列元素(括号中的数字是元素含量与铼量之比)：Co(10)、Cu(100)、Mo(45)、W(45)、Zn(10)、Pb(12)、Tl(5)、 AsO_4^{3-} (50)、 SO_4^{2-} (200)和 VO_4^{3-} (10)不干扰铼的测定。痕量过氧化氢、 NO_3^- 和其它氧化剂有干扰。

实例 钼铼合金中铼的测定。称取0.0318~0.041克试样，溶于浓氨水中并滴加过氧化氢(30%)。或者用10倍量过氧化钠熔融试样。煮沸破坏过量的过氧化物，溶液蒸发至1.0毫升，冷却，用水稀至10毫升。取部分溶液(0.1~0.2毫升)，按上述方法测定铼。结果测得合金中铼为47%。

标准曲线用 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ 高铼酸钾溶液绘制。对比溶液用空白溶液。

类似地分析了钨铼合金。结果得到合金中铼含量为27%。

方法重现性： $\pm 5\%$ 。

在800nm下摩尔吸光系数等于7000(按标准曲线求得)。

测定有色产物的光密度，可以在水浴上加热后15分钟进行。

方法对钼、钨、铜等是选择性的，因而可以测定钨铼和钼铼合金以及它们的生产渣(第二原料)中的铼。

铼浓度在 $1.3 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4} \%$ 范围内符合比耳定律。

所提出的方法操作简单。

权利要求

本发明的方法与在碱性介质中测量吸收的分光光度测定微量铼的方法不同之处是：为了提高选择性和简化分析，测定系在含有不少20倍过量的羟胺的2~12N NaOH(最好是10N)溶液中进行。

观 伟译

3. 冶金产品中硫化铁、氧化亚铁和氧化铁的测定方法

发明者 M. B. Суворова 等

本发明系分析化学方面的，特别是关于含铁的炉渣的化学相分析。铁在炉渣中是以硫化物、低氧化物（硅酸盐、富氏体、磁铁矿）和氧化物（磁铁矿）的形式存在。

众所周知，炉渣中氧化亚铁和氧化铁的测定方法，是在惰性气氛中，用盐酸、添加氟化铵来分解炉渣试样。在一个平行试样中，用电量法测定氧化铁的含量，而在另一个平行试样中用重铬酸盐法测定氧化亚铁。

但是，此方法对于含金属铁和硫化铁的炉渣不适用。已知的测定冶金产品中磁铁矿的方法是将硫化物相和金属相溶解在溴甲醇溶液中，之后再将磁铁矿移入溶液中。为此采用了硫酸氨络合剂(Ⅱ)和氯化钾的混合溶液，二者的混合比从1.0 : 0.5到1.0 : 2.0。

此方法的缺点是采用有毒试剂—甲醇溶解硫化物相和金属相。

人们还知道，测定冶金产品氧化产物（炉渣、灰渣等）中硫化铁、氧化铁和氧化亚铁的方法，是称取待分析产物，用溴和甲醇的混合溶液处理，并在此溶液中测定硫化铁和金属铁的含量。不溶的残渣用0.09M氟化铵和0.1M醋酸溶液处理，并在此溶液中测定氧化亚铁。第二份残渣用0.36M的氟化铵和8N盐酸的溶液处理，并在此溶液中测定铁的总量和氧化亚铁的含量，并根据二者的差值计算氧化铁的含量。

但是上述方法由于使用了有毒试剂—甲醇，因而应用受到限制，同时工作需要小心。在分析渣时，用乙醇代替甲醇是不行

的，因为在乙醇中硅酸盐相将发生溶解，铁是这个相的组成之一。

就技术实质和获得的结果来说，与本发明最接近的测定冶金产品中氧化亚铁和氧化铁的方法，是用溴和四氯化碳混合物氧化所有生成冰铜的相（硫化物相、金属铜和铅相），将组成这些相的组分转变为溶液，粉碎过的冰铜每1克用60毫升水和4毫升溴组成的混合溶液处理，搅拌15分钟后，加10毫升四氯化碳（溴和四氯化碳的比为1 : 2.5）继续进行处理。煮沸溶液除去溴和四氯化碳，过滤出的不溶渣完全溶解在热盐酸（1 : 1）中。

在一份平行试样溶液中，测定二价铁（氧化亚铁），而在另一份平行试样溶液中测定全铁。三价铁根据全铁和二价铁的差值测定。

在这样的含量中，本方法不能用来分析其中有硅酸盐相的成品渣。铁是该相的成分之一。当硅酸相溶解在溴水和四氯化碳的混合物中时，在此相中的铁也进入溶液中。

本发明的目的是测定具有硅酸盐形式的冶金产品中的铁。

采用下述方法可以达到上述目的。即，用1:1.5~2的溴和四氯化碳混合物处理渣，随后加200~250毫升0.04~0.05%的苹果酸作络合剂，以防止铁水解，因为铁水解将降低不同形式铁的测定精度。

然后，由第一个溶液测定硫化铁；沉淀用盐酸加氟化铵处理来测定氧化亚铁，而在平行试样中测定全铁，三价铁按差值计算。

苹果酸溶液与铁结合，并使铁保持在溶液里，此时，硅酸盐相并不溶解，它依然留于不溶的沉淀中。

由此可见，采用苹果酸溶液可以把溶液中的硫化铁与不溶沉淀中的氧化铁和氧化亚铁分开，同时得到它们的准确含量。

溴和四氯化碳的比值(1 : 1.5~2)可以使硫化铁的溶解时间缩短到30分钟，但并不

溶解铁的其它化合物。

苹果酸的浓度 (0.05%) 可以使二价 (硫化) 铁保留在溶液中, 与以氢氧化物形式存在的沉淀分开, 然而并不溶解其它形式的铁 (铁和玻璃、铁橄榄石、磁铁矿)。

实例 称渣样 0.3 克, 加入由 4 毫升溴和 6 毫升四氯化碳组成的混合物, 在室温下搅拌 30 分钟, 再加 200 毫升 0.05% 苹果酸溶液, 然后煮沸, 快速除去溴和四氯化碳 (在 7~10 分钟内)。用倾泻法经密滤纸过滤溶液, 用热水洗涤, 将滤液加热蒸发, 用酸分解, 测定其中的硫化铁含量。

将不溶残渣从滤纸上冲洗到烧瓶中, 加入 0.5~1.0 克氟化铵, 用浓盐酸和热水 (二者的比为 1:1) 交替冲洗滤纸, 冲洗液同样移入烧瓶中, 直到铁和硫氰酸铵无反应为止。

为了使氧化亚铁完全溶解, 将得到的溶液煮沸 15 分钟。

在一份平均试样溶液中, 用铬酸盐法测定二价铁 (氧化亚铁), 用邻苯胺基苯甲酸作指示剂。在另一份平行试样中, 将含不溶残渣的溶液蒸发, 用酸分解测定全铁。三价铁 (氧化铁) 按全铁和二价铁 (它是磁铁矿的铁) 的差值计算。

对一些化学制剂进行了试验检查, 选取了含铁到 61% 的硫化铁、硫化锌、硫化铅、硫化铜—黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿。在选择条件下, 不论是制剂还是它们与渣的混合物都可以完全溶解, 在渣中, 硫化铁含量为 0.5~8%; 磁铁矿含量为 7~25%; 硅酸盐含量为 7~40%; 铁橄榄石含量为 50~75%。因此, 为了完全溶解最大含量的硫化铁, 选取了溴和四氯化碳的比值。

权利要求

测定冶金产品中硫化铁、氧化亚铁和氧化铁的方法, 包括用溴和四氯化碳混合物中的溴来氧化原材料, 随后煮沸除去混合物的组分, 并用酸处理不溶的残渣。方法的特点

是, 为了分析具有硅酸盐形式的冶金产品中的铁化合物, 采用混合比为 1:1.5~2 溴和四氯化碳来氧化原材料, 而随后除去这两种组分是在加入 0.0~0.05% 苹果酸溶液的条件下进行的。

张彦华译 张光伟校

G01N 21/24

SU 744328

4. 钼的光度测定方法

发明者 Э.П.Шкробот 等

本发明系属于分析化学方面的, 可用于有色金属矿石和浮选尾砂的分析。

熟知的光度测定钼的方法是基于钼与硫氰酸盐形成络合物, 并用有机溶剂萃取。但是, 此方法只能测定 $n \cdot 10^{-3}\%$ 以上的钼, 而且相对标准偏差很大 (约为 1), 这是因为这些含量的钼已达方法灵敏度极限。

已知有大量测定钼的有机试剂, 例如三苯甲烷染料、占吨染料、荧光酮、偶氮化合物和黄酮等。

就技术实质和得到的结果来说, 与本发明最接近的光度测定钼的方法, 是应用硫氰盐酸和结晶紫 (KΦ), 以抗坏血酸作钼的还原剂, 并用 0.15N H₂SO₄ 溶液洗涤含钼三元络合物的萃取液, 以除去同时萃取的硫氰酸盐和 KΦ 的络合物。

但是, 已知的方法测定少量钼, 可靠性不够。在复杂材料中, 象银、锌和铜等这样一些元素将干扰钼的测定。测定结果不重现。结果没有重现性与萃取液中 KΦ 与硫氰酸盐的络合物洗涤除去不充分有关, 因为该络合物的颜色将迭加在钼络合物的颜色之上。方法不能测定复杂材料例如精矿、富尾砂和冶

金产品中钼。

本发明的目的—提高测定少量钼 ($\leq 5 \times 10^{-3}\%$) 的准确度和选择性。

采用下述方法可以达到上述目的。即，在用甲苯萃取钼—硫氰酸盐— $K\Phi$ 三元络合物，随后洗涤萃取液的萃取光度测定钼的方法中，应用硫脲和抗坏血酸的混合物作还原剂，两者的混合比为4~5:1，它们在待分析溶液中的总浓度等于2.5~3.0%。萃取液用含有2~3%硫脲的0.5~1.0N H_2SO_4 溶液进行洗涤。所提出的方法可以在铜、铁、锌、银和其它元素存在下测定钼。

由所列结果可以看出，应用本发明的方法时，对铁、铜、锌、银这样一些元素的选择性提高了。

表2和表3列出了含钼和其它元素的合

成溶液(表2)和有色冶金产品(表3)中钼的测定结果。

表1列出了选择性因子(干扰元素和待测元素的允许重量比)。

选择性因子 表1

元 素	方 法	
	已知方法	所提出的方法
Fe	2000	7500
Cu	200	50000
Zn	5	5000
Ag	20	200
W	25	50
Co	25	100

以钼—硫氰酸盐— $K\Phi$ 三元络合物的形式测定钼

表2

钼量, 微克	其它元素加入量, 毫克	溶 液 光 密 度			
		在原方法的条件下	在本发明的条件下	还原剂总浓度, 2%	还原剂混合比,
		试验1	试验2	试验3	试验4
1		0.48~0.50	0.50~0.52	0.50~0.51	0.49~0.50
1	Ag 0.02 Ag 0.04	0.18	0.50	0.40	0.41
1	Co 0.02	0.14	0.50	未测定	
1	Zn 0.5	结果高, 波动大	0.52	0.65	0.55
1	Zn 1	0.09~0.14	0.50~0.52	0.30~0.42	0.31~0.40
1	Cu 0.05	0.06~0.21	0.49~0.50	未测定	
	Cu 1		0.48~0.50		
	Cu 5		0.50~0.52		
1	Fe 1.5	0.68~0.78	0.50~0.51	0.6~0.7	0.6~0.8
			0.50~0.51		

由表2可以看出，在杂质存在下，用所提出的方法测定少量钼精度高(光密度实际上是恒定的)，而用已知的方法时，结果波动很大(从0.09到0.78)。

为进行比较，列出了在超出权利要求中提出的范围的条件下测定钼的结果(试验3和4)。由得到的结果可以看出，不论是降低还原剂的总浓度，还是改变还原剂的混合

表3

试样组成%	测得钼%	
	原方法	本发明法
铜钼矿 $Mo 7.2 \times 10^{-3}$ Cu 0.52 Mn 0.003 S 2.0 Ni 0.003 SiO ₂ 70.9 Co 0.11 Al ₂ O ₃ 13.5 Ag 0.1 CaO 0.12 W 0.011 MgO 0.04 Pb 0.08	$\leq 1 \times 10^{-3}$	6.6×10^{-3}
浮选尾砂 $Mo 2.3 \times 10^{-3}$ Cu 0.058 Ni 0.002 SiO ₂ 75.7 Co 0.02 Al ₂ O ₃ 12.9 V 0.04 CaO 0.04 Pb 0.08 MgO 0.13 As 0.001 S 0.24 Ag 0.010 Mn 0.02 Cr 0.02	结果偏差大	2.1×10^{-3}

比, 均得到不好的结果。加入大量硫脲和抗坏血酸是不合适的, 因为萃取过程中是不希望有高浓度盐类存在的。降低洗涤时的硫酸浓度, 同样也会使钼的测定结果变坏。

硫酸浓度较高 ($>1N$) 时, 将破坏钼络合物, 而较低时, 硫氰酸盐与 $K\Phi$ 的化合物又不能被完全洗去, 使结果不重现。洗涤液中的硫脲浓度较低时, 铜和其它元素的影响不能完全消除。

对于标准样品 (浮选尾砂) 来说, 用所提出的方法测定钼, 精度高, 而已知的方法一般不能应用。

为了比较, 列出了铜钼矿中钼的测定结果。此样品的元素含量较高, 因为没有较低含量的钼标准样品。

所提出的方法是较准确的, 相对标准偏差为 0.2~0.3。

实例 向钼溶液 (含 10% H_2SO_4) 中加入 0.5 毫升 12N H_2SO_4 、1.5 毫升 4M 硫氰酸铵溶液、0.5 毫升 10% 抗坏血酸溶液和 2 毫升 10% 硫脲溶液, 放置 15~20 分钟, 用水稀释

至 15 毫升, 加入 2 毫升 $2 \times 10^{-4}M$ $K\Phi$ 溶液和 5 毫升甲苯, 萃取 2 分钟, 用 8~10 毫升 0.5 N H_2SO_4 (内含 2 毫升 10% 硫脲) 洗涤萃取 5 液二次, 再用 0.5N H_2SO_4 洗一次。向萃取液中加入 5 毫升乙醇, 在 460nm 测量其光密度。

硫脲含量较低时, 铜的影响不能完全消除。

由上可见, 所提出的方法测定钼是较灵敏的, 可用于组成复杂材料中钼的测定, 而无需分离其它元素。

可测定的最低钼含量为 $n \times 10^{-5} \sim 10^{-4}\%$ 在研究所的化学分析实验室中对方法进行了工业性检验, 并采用它作化学分析。

应用所提出的方法, 可以高精度的测定低含量钼, 因而也可以改善产品 (特别是选矿过程产品) 的质量控制。

权利要求

光度测定钼的方法包括: 在还原剂存在下, 将钼转变为钼—硫氰酸盐—结晶紫三元络合物, 用甲苯萃取, 随后洗涤萃取液。本发明方法与之不同之处是: 为了提高少量钼的测定精度和选择性, 应用硫脲和抗坏血酸的混合物作还原剂, 两者的混合比为 4~5:1, 它们在待分析溶液中的总浓度为 2.5~3.0%。萃取液用含有 2~3% 硫脲的 0.5~1.0 N H_2SO_4 溶液进行洗涤。

观 伟译

G01J 3/10

SU 746206

5. 原子吸收分光光度计的燃烧器

发明者 В.А.Есилевский

发明属于分析仪器结构方面, 可以用于原子吸收分光光度计火焰的控制。

已知的原子吸收分光光度计的燃烧器,

是由气体雾化器、雾化室、灯头以及连接灯头和雾化室的管接头组成的。灯头带有圆形或缝式的孔，用作气体和试样混合物进入火焰的出口。

上述燃烧器的缺点是效率低，包括待分析试样利用不好，因为只有不到10%的试样以细分散气溶胶的形式进入火焰，而绝大部分则进入排水管。

与本发明最接近的原子吸收分光光度计的燃烧器，是由气体雾化器、雾化室和灯头组成的。而灯头加工成管状，管的侧壁上有气溶胶进入火焰的出口孔，管的中部嵌入雾化室内，它的两端对称地伸出到雾化室的外面。

这个燃烧器的缺点，是工作效率不够高，导入试样时工作的稳定性恶化。

本发明的目的是提高燃烧器的工作效率和稳定性。

采用下面的方法可以达到上述目的。燃烧器增添水冷却室，而灯头增加侧壁支管，侧壁支管的末端伸入水冷却室内。

燃烧器的两种设计图如图1和图2所示。

本发明的燃烧器由气体雾化器1、雾化室2、灯头3、水冷却室4和侧壁支管5组成。水冷却室增添管接头6，以便将浓缩的试剂蒸汽排到排水管中。管接头7用于将压缩空气或其它氧化剂导入雾化器中，而管接头8用于将可燃气体导入雾化室内。

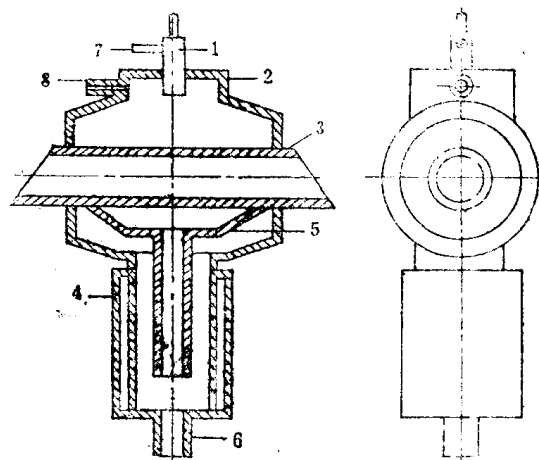
本燃烧器工作如下：

当向管接头7供应氧化剂时，雾化器1使试样雾化进入雾化室2，在此室中所生成的气溶胶与可燃气体混合。然后，气溶胶经过水冷却室4和支管5，由侧面灯头3中的孔出来，进入在它里面燃烧着火焰中。在火焰温度的作用下，灯头3被烧热，因而雾化室2也被加热了，所以气溶胶滴在这里几乎完全蒸发。在水冷却室中，通过冷凝作用，从含试样固体微粒、蒸发器的蒸汽、可燃气体和氧化剂

的气溶胶混合物中除去水蒸汽。结果，只有混合物中的气溶胶固体微粒与可燃气体和氧化剂进入火焰中。在这种情况下，排除了水蒸汽使火焰冷却的现象，从而提高了燃烧器的工作效率。除此之外，当导入试样时，火焰燃烧速度和气体蒸发速度之间的平衡不再遭受破坏，因此火焰更稳定了。

权利要求

原子吸收分光光度计的燃烧器，是由气体雾化器、雾化室和两端开口的管状灯头组成的。管的两端对称地伸出到雾化室的外面，在其侧壁上的孔是气溶胶进入火焰的出口，管的中部嵌入雾化室中。该燃烧器的特点是，为了提高工作效率和稳定性，燃烧器增添了却冷室，而灯头增加了侧壁支管，支管的末端伸入水冷却室内。



张彦华译 张光伟校

G01N 27/28

SU 787976

6. 测量液态金属中氧活度的测头

发明者 Н.С.Григорьев 等

发明属于冶金类，系用电动势测量液态金属中氧的活度。

为了消除与待研究熔体间的电势，测头的外部经常由难熔金属（钨、钼等）制成导体形状，在测量时，它在液态金属中溶解。

这样的测头不适于长时间地测量液态金属的氧化性，因为导体的快速溶解破坏了与待研究金属间的电接触。此外，测头的金属（如钨）也沾污待研究金属，这样，在实验室研究时严重地影响测量结果。

使用难熔金属的测头，在测头材料和待研究金属之间引起热电动势，降低测量的精度，除此之外，在使用这样的测头时，也耗费了贵金属。

在带孔耐火材料保护套中含有导体状的测量液态金属中氧活度的测头，就技术本质而言，它最接近所推荐的结构。

这种结构的测头可以进行长时间的测量。但是，在这种情况下，测头制造复杂，售价昂贵，因为需要使用贵金属和钨。

本发明的目的，是简化测头的结构，降低其造价。

上述目的可以通过如下方法达到，即在测量液体金属中氧活度的测头中，于带孔的耐火材料保护套内含有一根导体棒，导体棒由与待研究熔体相同的金属制成，其熔点等于待研究金属的熔点。

导体棒的材料和待研究金属应当是相同的。例如，为了测量钢中氧的活度，导体棒应当由钢制造，在研究铜熔体时，导体棒应当由铜制造，在研究黄铜时，导体棒应当由黄铜制造……。在这样选择的条件下，导体棒的材料消除了测头和待研究金属之间产生的热电动势，这样，可以提高测量氧活度的精度。当测头浸入液态金属中时，导体棒的下部熔化，由于沿测头的轴线定向放出热量，所以导体棒的固体部分可以在待研究熔体的体积中稍低于液体金属水平面。为了证实这一点，在测量钢水（ $t_{\text{熔}} = 1530^{\circ}\text{C}$ ）中氧的活度时，同时测量了沿测头导体棒的温度梯度。在这种情况下，导体棒是由阿姆克

铁（ $t_{\text{熔}} = 1530^{\circ}\text{C}$ ）制成的。从温度沿测头的分布来看，浸在待研究熔体中测头的导体棒部分，以液态形式存在，但是，在低于待研究熔体棒则具有 1530°C ，也就是说，它不以液态形式存在，而是处于一种软化的状态。由于这个原因，导体棒的固体部分稍低于待研究金属的水平面。金属从测头周围的空间，经孔进入耐火材料保护套，根据连接容器的原理，压挤导体棒下部固体部分，这样就保证液体金属与测头的金属有恒定可靠的电接触。

如果导体棒材料的熔点很低于待研究金属的熔点，则导体棒完全熔化，待研究金属与测头的电接触遭到破坏。

在图中提供了所推荐的测量液态金属中氧活度测头的示意图。

测头包括导体棒1，它系由与待研究熔体相同的金属制成、并安装在耐火材料保护套2中。

在测量钢水中氧的活度时，所采用测头的导体棒是由直径8~10毫米的阿姆克铁制成的，并安装在由三元氧化物系统： Al_2O_3 — TiO_2 — ZrO_2 制成的保护套中。导体棒和保护套之间的间隙为0.2~1毫米。

在保护套壁离底10~15毫米处，或在套底有一个直径2~4毫米的孔3。有直径不小于2~4毫米的孔可保证液态金属由待研究熔体进入测头的内部。导电元件4与导体棒1相连接。

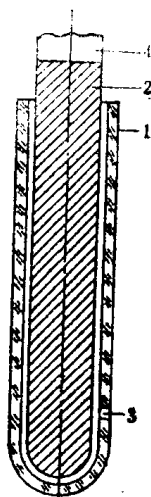
本装置按下述方式工作：

当测头浸入液态金属中时，导体棒1下部30~40毫米熔化物待研究液态金属径孔3进入测头内部，保证待研究液态金属与导体1有可靠的电接触。导电元件4上的电动势传送给测量仪表。

本测头的结构可以进行长时间的测量，但也像已知的难熔金属（例如钨）测头一样，最好进行较短时间的测量，因为它可能污染待研究金属。

权利要求

测量液态金属中氧活度的测头，在带孔耐火材料保护套中含有导体棒。其特点是：为了简化结构，降低造价，导体棒系由与待研究熔体相同的金属制成。



张彦华译

G01N 21/27

SU 810608

7. 磷的萃取光度测定方法

发明者 Л.И.Ганаго等

本发明系属于不同的含磷物质中微量磷的萃取光度测定方法方面的，可用于测定合金、薄膜、盐类和高纯物质中的微量磷。

已知的光度测定磷的方法是基于反应生成黄色的或它的还原形式—蓝色的磷钼酸络合物(ΦMK)。基于反应形成黄色的磷钒钼酸(ΦBMK)三元络合物的方法也是大家熟悉的。这三种方法不论是萃取(在有机相中测定磷)，还是不萃取(在水相中测定磷)，都可以应用。

ΦMK形成的最适宜条件为：溶液酸度0.2~1.0N H₂SO₄或HCl；溶液中钼酸盐浓度(1.8~3.0) × 10⁻² 摩尔/升，ΦMK络合物中P与Mo的摩尔比为1:12。

基于形成黄色ΦMK的光度测定磷的方法灵敏度低，在400nm下摩尔吸光系数(ε)等于1.2 × 10³。利用萃取或紫外光区测定光密度可以提高方法灵敏度。在310~315nm下，ε = 2.4 × 10⁴。

测定磷较灵敏的方法是将黄色的ΦMK还原为蓝色的络合物，在λ = 830nm下，ε = 2.68 × 10⁴ (水溶液)；在λ = 725nm下，ε = 2.27 × 10⁴ (正丁醇)。最常用的还原剂为氯化亚锡、硫酸胍和抗坏血酸。

以ΦBMK形式和以ΦMK形式相比，其光度测定磷的方法有许多优点。在较宽的pH范围内，三元络合物更稳定。反应更灵敏，因为三元络合物的吸收谱带强烈移向可见光区。反应更有选择性，因为只有有限数目的元素可以形成三元络合物。三元络合物的形成只需少量的钼酸盐，因此，与钼酸盐结合的离子的存在对它没有什么影响。

在pH 1时形成摩尔比P:Mo:V = 1:1:1的络合物。其显色最适宜的条件为：酸度0.4N，钼浓度0.02~0.06M，钒浓度1.0~4.0M，吸收极大在λ = 400nm。用正丁醇、异戊醇和甲基异丁酮萃取或在紫外区λ = 308和315nm下测量光密度，可以提高灵敏度。摩尔吸光系数相应等于24800和21000。

这些方法的主要缺点是灵敏度不高。在紫外区进行测定，由于一些共存离子在此区域内也有光吸收而产生干扰，因而使磷的测定选择性明显降低。此外，在紫外光区测定需要使用昂贵的分光光度计，而不是简单而易得到的光电比色计。

就技术实质和得到的结果来说，与本发明最接近的萃取光度测定磷的方法是：基于ΦMK与不同类型的碱性染料(KP)形成难溶的离子缔合物(ΦMK—KP)。其中最灵敏的是三苯甲烷类染料(TΦM类)：结晶紫(KΦ)、甲基紫(MΦ)、亮绿(B3)和孔雀绿(M3)。