

冶金工业部科技情报产品标准研究所編

锆和铪的冶金分析

中国工业出版社

修訂版前言

在伟大领袖毛主席“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”的光辉指示照耀下，我国的原子能、半导体、电子技术及空间技术等现代科学技术正在迅速地发展。随着这些现代科学技术的发展，对稀有金属及半导体材料的分析工作提出了更高的要求。

为适应稀有金属及半导体材料工业发展的需要，于1966年我們编写并由科学出版社出版了《铌和钽的冶金分析》、《锂和铍的冶金分析》、《钛的冶金分析》、《锆和钨的冶金分析》、《稀有金属合金和有色金属合金的分析》和《半导体材料的分析》六种书。自这套书出版以来，稀有金属工业战线上广大革命工人和革命技术人员提出了许多宝贵意见，并要求重印其中已售缺的书。为了满足冶金工业战线广大冶金分析工作者的要求，我們遵照毛主席关于“要认真总结經驗”的伟大教导，对这套书进行了修订。在修订过程中，对叛徒、内奸、工贼刘少奇及其冶金工业系统的代理人竭力鼓吹的“洋奴哲学”、“爬行主义”等修正主义黑货进行了彻底批判，删去了书中受刘贼推行的反革命修正主义科技路线流毒影响的部分内容，补充了稀有金属工业战线上广大革命工人在毛主席“独立自主、自力更生”伟大方针指引下，在稀有金属及半导体材料分析方面积累的丰富经验。修订后仍分六册出版。其中《锂和铍的冶金分析》、《稀有金属合金和有色金属合金的分析》、《半导体材料和高纯金属的分析》（原版名为《半导体材料的分析》）增补了三分之一的内容。其他三本的某些章、节也进行了修改和补充。书中所介绍的分析方法，使用的试剂、仪器和材料，都是从立足国内出发的。

由于我們活学活用毛主席著作不够，水平有限，书中会存在不少缺点错误，希望同志們提出批评指正。

編者 1970年11月

目 录

化学分析部分

第一章 金属锆的分析	1
§ 1-1 概述	1
§ 1-2 铝的测定	1
§ 1-3 硼的测定	4
§ 1-4 钙、钾和钠的测定	5
§ 1-5 氮的测定	7
§ 1-6 铬的测定	8
§ 1-7 钴的测定	10
§ 1-8 铜的测定	13
§ 1-9 铁的测定	14
I. 磺基水杨酸比色法	14
II. 邻菲绕啉比色法	16
§ 1-10 镁的测定	17
§ 1-11 锰的测定	19
§ 1-12 钼和钨的测定	21
§ 1-13 镍的测定	23
§ 1-14 磷的测定	24
§ 1-15 硅的测定	26
§ 1-16 硫的测定	27
I. 离子交换-重量法	28
II. 碱熔-重量法	30
§ 1-17 钛的测定	31
§ 1-18 钒的测定	32
§ 1-19 锌的测定	34
§ 1-20 镉的测定	36
I. 离子交换-方波极谱法	36
II. 萃取-方波极谱法	37
§ 1-21 铀的测定	39

§ 1-22	銅、鉛、鎳和鋅的离子交換富集和極譜測定	41
§ 1-23	總鉛量和活性鉛的測定	42
§ 1-24	碳的測定	43
	I. 氣體容量法	43
	II. 氫氧化鋇容量法	47
§ 1-25	氫和氧的真空熔法微壓法測定	49
§ 1-26	氮的測定	51
第二章 四氯化鉛的分析		55
§ 2-1	概述	55
§ 2-2	鉛的測定	56
§ 2-3	銻的測定	57
§ 2-4	鈦的測定	58
§ 2-5	鋁的測定	58
§ 2-6	錳的測定	59
§ 2-7	鉻的測定	59
§ 2-8	鎂的測定	59
§ 2-9	硅的測定	60
第三章 團塊的分析		61
§ 3-1	概述	61
§ 3-2	鉛的測定	61
§ 3-3	銻、鈦、鋁和錳的測定	62
§ 3-4	硅的測定	62
第四章 二氧化鉛的分析		63
§ 4-1	概述	63
§ 4-2	鉛的測定	64
§ 4-3	雜質的測定	64
第五章 氟鉛酸鉀和電解質的分析		67
§ 5-1	概述	67
§ 5-2	鉛的測定	67
§ 5-3	氟的測定	68
§ 5-4	鉀和鈉的測定	69

§ 5-5	硅的測定	70
§ 5-6	氯的測定	71
	I. 比油法	71
	II. 容量法	71
§ 5-7	鉄、鈦、鋁和錳的測定	72
第六章 鉛英石的分析		73
§ 6-1	概述	73
§ 6-2	水分的測定	73
§ 6-3	灼減量的測定	73
§ 6-4	二氧化硅的測定	74
§ 6-5	測定鉛、鉄和鈦的試樣溶液的制备	75
§ 6-6	二氧化鉛的測定	76
§ 6-7	氧化鉄的測定	77
§ 6-8	二氧化鈦的測定	78
§ 6-9	氧化鋁的測定	79
	I. 鋁試劑比色法	79
	II. 8-羥基喹啉比色法	80
§ 6-10	二氧化錫的測定	82
§ 6-11	鈷和稀土氧化物总量的測定	83
§ 6-12	磷的測定	85

光譜分析部分

§ 1	金屬鉛中微量雜質的光譜測定	87
§ 2	金屬鉛中痕量鋰的光譜測定	89
§ 3	金屬鉛中痕量硼的光譜測定	90
§ 4	金屬鉛中稀土元素的化學光譜測定	91
§ 5	氧化鉛中氧化鋁的光譜測定	95
§ 6	氧化鉛中雜質的光譜測定	97
§ 7	氧化鉛中痕量硼的光譜測定	98
§ 8	鉛、鋅混合氧化物中氧化鋁和氧化鉛的光譜測定	100
§ 9	氧化鉛中氧化鋅的光譜測定	104
§ 10	鉛—鋅對比的螢光X-射線光譜定量測定	105

化 学 分 析 部 分

第一章 金属锆的分析

§ 1-1 概 述

金属锆依其生产和加工方法的不同，有海绵锆、锆粉、锆丝及锆錠等多种形态。海绵锆粒度不均，杂质成分也不均，一般需破碎至一定大小的粒度或铸成錠后制成钻屑或刨屑才能作分析。

金属锆可以用硫酸与硫酸铵(或硫酸钾)的混合物加热溶解。下述化学分析方法大多采用氢氟酸溶样，好处是溶样速度快，并可避免引入大量盐类，这样可降低“空白”，提高方法的灵敏度和准确度。但需用铂器皿，是一个缺点。

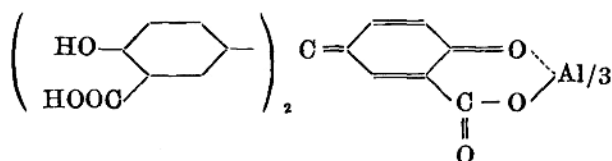
近代对金属锆的应用愈加广泛，对纯度因用途不同要求也不同。本分析方法所包括的杂质元素及测定方法的灵敏度尽量照顾到各方面的要求，特别为了满足伟大的社会主义祖国的国防工业需要，尽量采用比较先进的方法，力求多快好省地完成党和国家交给的光荣任务。

铝与锆的化学特性极为相似，因此所列的化学分析方法一般也可用于铝的分析。

§ 1-2 铝 的 测 定

方法要点

在微酸性溶液中，铝离子与铝试剂(金黄色素三甲酸)形成组成为 1:3 的红色络盐



鋁濃度在一定範圍內，溶液顏色的深度與鋁濃度成正比，借此進行鋁的比色測定。為了使鋁和銻主體分離，用銅鐵試劑—氯仿溶液從稀硫酸溶液中將銻萃取除去。本方法的靈敏度為 $5 \times 10^{-4}\%$ 。

試劑與儀器

(1) 氫氟酸：一級品。

(2) 硫酸：一級品。

(3) 氯仿：二級品，重蒸餾。

(4) 銅鐵試劑—氯仿溶液：將9克銅鐵試劑溶于100毫升冷水中，過濾，得到9%的銅鐵試劑水溶液。在500毫升分液漏斗中加入100毫升硫酸(5:95)，50毫升9%銅鐵試劑水溶液，100毫升氯仿，振蕩1~2分鐘，分層後棄去水層，有機層即可使用。

(5) 硝酸：重蒸餾。

(6) 鹽酸：1:9。

(7) 抗壞血酸：1%水溶液，用時配制。

(8) 對硝基酚指示劑：0.1%水溶液。

(9) 氨水：1:9。

(10) 鋁試劑：0.2%水溶液。

(11) 醋酸鉍：2N溶液。

(12) 鋁標準溶液：稱取0.1000克金屬鋁，溶于10毫升鹽酸(1:1)中，在容量瓶中用水稀釋至1升，1毫升相當於0.1毫克鋁。取50毫升此溶液，在容量瓶中用0.1N鹽酸稀釋至500毫升，1毫升相當於10微克鋁。

(13) 光电比色計或分光光度計。

分析步驟

稱取0.2克金屬試樣置于鉑坩堝中，加入少許蒸餾水後緩緩滴入1毫升氫氟酸，使試樣溶解。加入2毫升硫酸，加熱蒸發至冒硫酸白煙，冷卻後用水吹洗坩堝壁，再蒸發至冒白煙。冷卻，

加入15毫升水，加热使盐类完全溶解●。冷却后将溶液移入100毫升分液漏斗中，加入20毫升銅鉄試剂—氯仿溶液，振蕩2分钟，靜置后放出并弃去有机层。再加入20毫升銅鉄試剂—氯仿溶液重复萃取，如此萃取3次。用氯仿洗滌水层两次，每次用10毫升氯仿，振蕩半分钟。

将水层放入50毫升烧杯中，加入5毫升硝酸，混匀后在电炉上緩緩蒸发至干，彻底破坏有机物●，并繼續蒸发至不再出現硫酸白烟，把硫酸驅尽。冷却，加0.25毫升盐酸（1:9）和2~3毫升水，微热，使鋁盐溶解。冷却后将溶液移入帶磨口塞的25毫升比色管中，加入0.1毫升1%抗坏血酸溶液，1滴对硝基酚指示剂，用稀氨水（1:9）調至溶液呈黄色，再用盐酸（1:9）褪去黄色。然后加1毫升盐酸（1:9），1毫升0.2%鋁試剂，3毫升2*N*醋酸鉍，用水稀释至25毫升刻度，充分搖匀，放置15分钟后，目視比色，或在光电比色計上用綠色滤光片、2厘米液槽測量光密度，从工作曲线上查得鋁的含量。在分光光度計上、在540毫微米处測量。

在分析試样的同时，以同样手續做空白試驗。

工作曲线的繪制：将0.0，0.3，0.6，0.9，1.2，1.5毫升鋁标准溶液（1毫升相当于10微克鋁）分別放入帶磨口塞的25毫升比色管中，加水稀释至約10毫升，加入0.1毫升抗坏血酸溶液，1滴对硝基酚指示剂。然后按上述手續調整酸度，显色，測量光密度。以光密度对鋁浓度作图。用作目視比色的色阶，可配制1微克鋁的色阶。

-
- 固体硫酸鋁不能用銅鉄試剂—氯仿溶液萃取除去，所以一定要使盐类完全溶解，否則将影响下一步的測定。
 - 破坏有机物时不要用双氧水。

§ 1-3 硼 的 测 定

方法要点

用硫酸和硫酸铵分解试样，在硫酸—醋酸介质中加入姜黄素—乙醇试剂，此试剂与硼生成的络合物在稀盐酸中沉淀析出。将沉淀过滤后溶于乙醇，用分光光度计在 550 毫微米处测量光密度。本方法的灵敏度为 $5 \times 10^{-5} \%$ 。

试剂与仪器

(1) 硫酸：将硫酸放在铂皿中，加氢氟酸混匀，加热蒸发至冒烟半小时以上，以除去硼，冷却后贮于石英瓶中。

(2) 冰醋酸：一级品。

(3) 硫酸铵：二级品。

(4) 姜黄素—乙醇试剂：0.125% 姜黄素的无水乙醇溶液。

(5) 无水乙醇：二级品。

(6) 盐酸：2:1。

(7) 氢氧化钠：10% 水溶液。

(8) 硼标准溶液：称取 0.5715 克硼酸溶于水中，准确稀释至 1 升，1 毫升相当于 0.1 毫克硼，贮于塑料瓶中。使用前用水稀释，使 1 毫升相当于 0.5 微克硼。

(9) 分光光度计。

分析步骤●

称取 1 克试样放入 50 毫升石英坩埚中，加入 5 克硫酸铵和 25 毫升浓硫酸，盖上坩埚盖，在电炉上加热溶解，冷却后，分取 2.5 毫升放入 30 毫升石英坩埚中（坩埚中预先加入 3 毫升冰醋酸），摇动坩埚使沉淀溶解。加入 3 毫升姜黄素—乙醇试剂（加入试剂后结成块状），充分摇匀，盖上坩埚盖，将坩埚放于 45°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) 的甘油浴中加热 40 分钟，取出后立即加入 15 毫升盐

● 水分严重干扰测定，分析步骤中所使用的移液管及石英坩埚等均须事先烘干。

酸(2:1)，攪勻，放置5分鐘，用鋪有薄石棉層的瓷漏斗（直徑4厘米）或5號玻璃過濾漏斗減壓過濾。先用少量鹽酸(2:1)洗滌一次，然後用水將酸洗淨，最後用乙醚洗滌2~3次。沉淀用10~20毫升無水乙醇分兩次溶解於乾燥的比色管中（必要時可過濾），混勻。以無水乙醇為參比溶液，用2厘米液槽在波長550毫微米處測量溶液的光密度，由工作曲線上求得硼的含量。

與分析試樣同時須進行空白試驗。在50毫升石英坩堝中加入5克硫酸銨及25毫升硫酸，與試樣同樣加熱，冷卻。將所得溶液用於製備工作曲線。

工作曲線的繪制：於一系列30毫升石英坩堝中，分別加入相當於0.0, 0.05, 0.10, 0.15微克硼的標準溶液，各加入5滴10%氫氧化鈉溶液，在90°C水浴上蒸發至干，加入3毫升冰醋酸，2.5毫升空白試驗溶液，然後按上述步驟操作，測量光密度，以光密度對硼濃度繪制工作曲線。

§ 1-4 鈣、鉀和鈉的測定

方法要點

鉛的存在嚴重干擾鈣的火焰光度測定，對鉀和鈉的測定也有影響。為了使微量的鈣、鉀和鈉與鉛主體分離，在氫氟酸介質中進行陽離子交換。此時，以氟鉛酸絡陰離子 ZrF_6^{2-} 形式存在的鉛不被陽離子交換樹脂吸附，隨溶液流出交換柱，而以陽離子形式存在的 Ca^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ 則被吸留於柱上。用鹽酸將鈣、鉀和鈉從柱上洗脫後，進行火焰分光光度測定。

本方法的靈敏度，對於鈣和鈉為 $1 \times 10^{-3}\%$ ，對於鉀為 $2 \times 10^{-3}\%$ ，相對誤差均為 $\pm 15\%$ 。

試劑與儀器

(1) 氫氟酸：一級品，重蒸餾，約18*N*。

(2) 鹽酸：一級品，重蒸餾，約7.5*N*；用水稀釋成5*N*溶液。

(3) 鈣标准溶液: 將0.1249克碳酸鈣置于燒杯中, 用20毫升水淹沒后逐漸加入10毫升再制鹽酸使其溶解, 煮沸驅除二氧化碳, 冷卻后用水準確稀釋至500毫升, 此溶液1毫升相當于0.1毫克鈣。取50毫升此溶液用5 N再制鹽酸稀釋至500毫升, 1毫升相當于0.01毫克鈣。

(4) 鉀标准溶液: 稱取0.1907克氯化鉀(預先在105~110°C烘1小時), 用水溶解, 加幾滴鹽酸使其呈微酸性, 用水準確稀釋至1升, 1毫升相當于0.1毫克鉀。取50毫升此溶液用5 N再制鹽酸稀釋至500毫升, 1毫升相當于0.01毫克鉀。

(5) 鈉标准溶液: 稱取0.2542克氯化鈉(預先在400~450°C灼燒), 用水溶解, 加幾滴鹽酸使其呈微酸性, 用水準確稀釋至1升, 1毫升相當于0.1毫克鈉。取50毫升此溶液用5 N再制鹽酸稀釋至500毫升, 1毫升相當于0.01毫克鈉。

(6) 离子交換柱: 將內徑10毫米的半透明聚乙烯管加工成上端呈喇叭口狀, 下端尖細的管子, 長約300毫米。下端接一段長約50毫米的無硫橡皮管, 并附一螺旋夾以控制流速; 橡皮管的另一端與直徑1~1.5毫米、長約500毫米的小聚乙烯管連接, 此小聚乙烯管的另一端即為交換液的流出口。按所需要的高度將小聚乙烯管系在交換柱上。交換柱的底部墊以聚乙烯絲。將16~50篩孔的苯乙烯磺酸型陽离子交換樹脂依次用鹽酸(1:1)和氫氟酸(1:9)處理, 然后裝入柱中, 使樹脂層的高度為120毫米。用5 N鹽酸洗滌交換柱, 直至流出液中不含鈣和鈉(在火焰分光光度計上檢查), 再用水洗至中性●。

分析步驟

稱取1克試樣置于帶蓋的聚乙烯杯中●, 加入30毫升水, 滴加

- 交換柱在每次使用之后, 用水洗至中性。柱內的水經常保持相當的高度以使樹脂浸泡于水中, 下次可繼續使用。若放置時間較長, 再次使用前可用氫氟酸(1:9)和鹽酸(5 N)洗滌。新裝柱的樹脂, 可連續使用數十次。
- 可用市售塑料杯, 配以有機玻璃蓋。

3 毫升氢氟酸使試样完全溶解●。將10毫升氢氟酸(1:99)通过已用酸处理好,并用水洗至中性的交换柱。將試样的氢氟酸溶液注入柱中,并以每分钟0.5~1毫升的流速使溶液通过交换柱。然后用氢氟酸(1:99)洗滌交换柱八次(每次用10毫升氢氟酸),以除去残留于柱上的銻,用水洗滌树脂,每次用10毫升,至流出液呈中性后再洗一次。用5*N*盐酸以每分钟1毫升的流速洗脫鈣、鉀和鈉,收集50毫升洗出液于容量瓶中,搖勻。在火焰分光光度計上于422.7毫微米、589毫微米和766.5毫微米波长处分別測定鈣、鈉和鉀的輻射强度。以5*N*盐酸校正仪器零点。每批試样分析以同样手續做空白試驗。

工作曲线的繪制:將2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0毫升鈣、鉀和鈉的标准溶液(1毫升相当于0.01毫克鈣、鉀、鈉)分別放入50毫升容量瓶中。用5*N*再制盐酸稀释至刻度,搖勻,在火焰分光光度計上与試样同时分別測定鈣、鉀和鈉的輻射强度。并分別以鈣、鉀和鈉的輻射强度对其浓度作图,得三条工作曲线。

§1-5 氯 的 测 定

方法要点

用氢氟酸溶解試样,加硼酸掩蔽氟离子。溶液中氯离子浓度不大时,在加入硝酸銀后生成高分散的白色氯化銀沉淀,根据溶液的浊度測定氯离子的含量。

本方法的灵敏度为 5×10^{-3} ,相对誤差为 $\pm 15\%$ 。

試剂

- (1) 氢氟酸:一級品,用鉛蒸餾器蒸餾提純。
- (2) 硼酸:一級品。
- (3) 硝酸:一級品, 1:1。

● 若金屬銻中含有較大量的碳,可將試样放在鉛坩堝中用氢氟酸溶解,并滴加硝酸把碳氧化,然后把溶液移入塑料杯中,用水稀释至約30毫升,进行离子交換。

(4) 硝酸銀：二級品，0.1%水溶液。

(5) 氯标准溶液：称取0.1648克預先在400~450°C灼烧过的氯化鈉，溶于水中，移入1升容量瓶，稀释至刻度，搖勻，1毫升相当于0.1毫克氯。再取50毫升此溶液，放在500毫升容量瓶中，稀释至刻度，搖勻，1毫升相当于10微克氯。

分析步骤

称取0.2~0.5克試样，放入带盖的塑料杯中，加入10毫升水，滴加氢氟酸至試样溶解●，用饱和硼酸溶液稀释至50毫升，搖勻。取5毫升溶液放入带磨口塞的25毫升比色管中。加0.3毫升硝酸(1:1)，搖勻，再加0.5毫升0.1%硝酸銀溶液，用水稀释至10毫升，搖勻。在暗处放置30分钟后、在黑色背景上与同时配制的标准級差比較。以同样手續做空白試驗。

标准級差的配制：在一系列带磨口塞的25毫升比色管中，分別加入0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5毫升氯标准溶液(1毫升相当于10微克氯)，稀释至5毫升，加入0.3毫升硝酸(1:1)，0.5毫升0.1%硝酸銀溶液，用水稀释至10毫升，搖勻。于暗处放置10分钟。

§1-6 鉻 的 测 定

方法要点

在酸性溶液中，鉻(VI)与二苯卡巴肼 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—}$
 $\text{—NH—C(=O)—NH—NH—C}_6\text{H}_5$ 形成可溶性的紫紅色絡合物，以此进行鉻的比色測定。在銀离子存在下，用过硫酸銨将鉻氧化到六价。在将鉻进行氧化的同时，錳也被氧化到七价，从而干扰鉻的測定。为了消除七价錳的干扰，用盐酸将其还原到二价。

● 滴加氢氟酸时，应緩緩加入，以免反应过于剧烈引起氯的损失。

本方法的灵敏度为 $1 \times 10^{-3} \%$ 。

試剂与仪器

(1) 氢氟酸：二級品。

(2) 硫酸：二級品；浓的和 2 *N* 溶液。

(3) 过硫酸铵：二級品，20% 水溶液，用前配制。

(4) 高锰酸钾：1% 水溶液。

(5) 硝酸银：1% 稀硝酸 (1:19) 溶液。

(6) 盐酸：1:9。

(7) 二苯卡巴肼：0.25% 溶液。将 0.25 克試剂溶于丙酮和水的混合物 (1:1) 中。

(8) 铬标准溶液：称取 0.3734 克铬酸钾 K_2CrO_4 (預先在 105°C 烘 1 小时)，溶于水中，在容量瓶中用水稀释至 1 升。1 毫升相当于 0.1 毫克铬。从中分取整分部分溶液，用水准确稀释 10 倍，1 毫升相当于 10 微克铬。

(9) 光电比色計。

分析步骤

称取 0.5 克試样，放入鉑坩堝中，加入少許水后滴加 2 毫升氢氟酸，使試样完全溶解。加入 3 毫升浓硫酸，混匀后在电炉上蒸发至冒硫酸白烟。冷却，加入約 10 毫升水，在电炉上加热使盐类溶解，冷却后移入 50 毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，搖匀。

从容量瓶中吸取 10 毫升試液，放入 50 毫升烧杯中，加入 2 毫升 1% 硝酸银溶液，4 毫升 20% 过硫酸铵溶液，煮沸。数分钟后若尚无高锰酸根的玫瑰色出現，即滴入 1% 高锰酸钾溶液至出現玫瑰色，繼續煮沸 10 分钟，然后加入 5 毫升盐酸 (1:9)，煮沸。若 5 分钟后玫瑰色不消失，再补加少許盐酸 (1:9)，并繼續煮沸，直至把锰全部还原为二价状态，并使氯化银凝聚。冷却，将溶液移入 25 毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，搖匀。放置 2~3 小时或过夜，使溶液澄清。用移液管吸取上部的清液 5 毫升，放

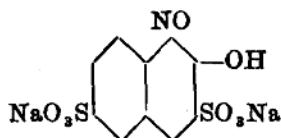
入帶磨口塞的25毫升比色管中●，用水稀釋至約8毫升。加入0.5毫升0.25%二苯卡巴肼溶液，用水稀釋至10毫升，搖勻●，在光电比色計上用綠色濾光片、2厘米液槽測量光密度。或用目視法與同配制的標準色階比較。與分析試樣的同時做空白試驗。

工作曲線的繪制：在一系列帶磨口塞的25毫升比色管中，分別加入0.00, 0.02, 0.05, 0.10, 0.30, 0.50, 0.70, 1.00, 1.50, 2.00毫升鉻標準溶液（1毫升相當於10微克鉻）●，添加1毫升2*N*硫酸，用水稀釋至約8毫升。加入0.5毫升0.25%二苯卡巴肼溶液，用水稀釋至10毫升，搖勻。測量光密度，繪制工作曲線。或用作目視法的標準色階。

§1-7 鈷 的 測 定

方法要點

在微酸性溶液中，鈷與亞硝基—R鹽（1-亞硝基-2-羥基萘-3, 6-二磺酸鈉）



反應，生成可溶性的紅色絡合物，以此進行鈷的比色測定。在pH 1的溶液中，用氯仿—乙酸乙酯混合溶劑萃取鈷的二乙基二硫代氨基甲酸鹽，可使鈷與銻基體分離而加以富集。

本方法的靈敏度為 $1 \times 10^{-4}\%$ 。

試劑與儀器

（1）氫氟酸：二級品。

- 若試樣中鐵的含量太高，會使顯色後的溶液帶黃褐色，並使鉻的測定結果偏低。為了消除鐵的干擾，可在加入顯色劑之前加入EDTA溶液，使EDTA的最終濃度為0.001*M*。
- 顯色時溶液酸度最好控制在0.2*N*。
- 用光电比色法測定時，色階間隔可適當加大。

(2) 盐酸：二級品，浓的；0.1N；1:1。

(3) 氨水：二級品。

(4) 二乙基二硫代氨基甲酸鈉：1%水溶液。

(5) 氯仿—乙酸乙酯混合萃取剂：2体积氯仿与1体积乙酸乙酯混合。

(6) 酸混合液：2体积硝酸，1体积盐酸和1体积水混合。

(7) 硝酸：二級品。

(8) 亚硝基—R盐：0.1%水溶液。

(9) 醋酸鈉：40%水溶液。

(10) 鈷标准溶液：称取0.4037克二氯化鈷($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，溶于水，加入10毫升浓盐酸，在容量瓶中用水稀释至1升，1毫升相当于0.1毫克鈷。用0.1N盐酸将此溶液准确稀释10倍，1毫升相当于10微克鈷。

(11) 光电比色計。

分析步骤

称取0.5克金属試样，放入鉑皿中，加2~3毫升浓盐酸，滴加2毫升氢氟酸，使試样完全溶解。在低温电炉上蒸发至干[●]。加5毫升浓盐酸和10毫升水，煮沸，使盐类完全溶解。冷却，将溶液移入50毫升分液漏斗中，滴加氨水至 $\text{pH}3\sim4$ ，再滴加盐酸(1:1)至 $\text{pH}1$ [●]。冷却后，加入2毫升1%二乙基二硫代氨基甲酸鈉溶液，5毫升氯仿—乙酸乙酯混合萃取剂，振荡1分钟，静置后，将有机层放入另一个分液漏斗中。在水层中再加入2毫升二乙基二硫代氨基甲酸鈉溶液和5毫升混合萃取剂，重复萃取。如此总共萃取三次。

将有机层合并于分液漏斗中，弃去水层。用0.1N盐酸洗滌

● 蒸发至看不到液体即可，不必蒸得太干。

● 由于溶液中有少量的氢氟酸存在，在 $\text{pH}1$ 时，鈷不水解析出。

有机层两次●（每次用10毫升），摇动半分钟，弃去水层。往有机相中加入5毫升酸混合液进行反萃取，振荡1分钟。如此总共反萃取三次。弃去有机层。将三次反萃取得到的酸混合液放入50毫升烧杯中，加入0.5毫升硫酸（1:1），在电炉上蒸干，并继续蒸发至硫酸白烟冒尽。冷却，加入3~4毫升水，2滴盐酸（1:1），微热2~3分钟，至溶液近干时再加1~2毫升水煮沸。冷却后移入带磨口塞的25毫升比色管中，体积应为5毫升左右。加入1滴对硝基酚指示剂（0.1%水溶液），以1N氢氧化钠溶液中和至黄色出现，再以0.1N盐酸中和至黄色褪去。加入0.05毫升（1滴）硝酸（1:1），0.1毫升（2滴）盐酸（1:1），0.5毫升0.1%亚硝基—R盐溶液和0.5毫升40%醋酸钠溶液。混匀后在沸水浴中加热2分钟，再加入0.4毫升硝酸●，混匀后继续加热2分钟，取出，用冷水冷却，用水稀释至10毫升。在光电比色计上用绿色滤光片、2厘米液槽测量光密度，或用目视法与同时配制的标准色阶比较。

工作曲线的绘制：将0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2毫升钴标准溶液（1毫升相当于10微克钴）●分别放入带磨口塞的25毫升比色管中，加水稀释至3~4毫升。加入0.05毫升（1滴）硝酸，0.1毫升（2滴）盐酸（1:1），0.5毫升0.1%亚硝基—R盐溶液和0.5毫升40%醋酸钠溶液。以下按上述手续显色、测量光密度、绘制工作曲线。或用作目视法的标准色阶。

-
- 用0.1N盐酸洗涤有机层，为的是把残留的钴洗去。因为如果有钴存在时，会使下一步当溶液蒸干后残渣不易溶解。
 - 若显色溶液中有重金属（铜、镍等）存在，加入硝酸，可将它们的亚硝基—R盐络合物破坏。
 - 用光电比色法测定时，色阶间隔可适当加大。