

第十一篇

矿石分析检验新技术

第一章 光谱分析新技术

第一节 有色金属光谱定量分析法

一、金属镍中杂质元素的测定

将金属镍经化学处理转化成氧化镍,压制成团块后测定镍中砷、铅、锡、锑、铋、镉、锌、钴、铁、硅、锰、镁、铝、铜等 14 种杂质元素。

试样制备

取约 3g 试样于 200mL 烧杯中,加 40mL 硝酸(1+1)加热分解全溶后,蒸发至 15mL 左右,移入 50mL 瓷坩埚中,加热蒸发至干,置于 750℃ 的马弗炉中灼烧 20min,待转化成氧化镍后取出冷却,于研钵中研细混匀。取 0.59 氧化镍粉末于直径 6mm 的压模内,用油压千斤顶以 2942kPa 的压力压制成团块。

仪器及工作条件

1. 砷、铅、锡、锑、铋、镉、锌的测定。

Q-24 中型摄谱仪(三透镜照明系统,中间遮光板 5mm,狭缝 $12\mu\text{m}$,光圈 1:15,附三阶梯减光器)。直流阳极激发(电压 220~250V,电流 6A,曝光 20s,需用二个团块重叠曝光)。光谱纯石墨电极(下电极直径 8mm,孔径 6.5mm,孔深 1mm,孔内装入制备好的团块;上电极直径 6mm,呈圆柱形,极间距 3mm)。天津紫外 II 型感光板。

2. 钴、铁、硅、锰、镁、铝、铜的测定。

光谱仪同(1)。直流阴极激发(电压 220~250V,电流 5.5A,曝光 30s,只用一个团块

曝光一次))。其余同(1)将阳极激发后的金属熔块,放入新车好的下电极孔内,连接电源的阴极,上电极连接电源的阳极。

表 11-1-1 金属镍光谱分析线对、测定范围及工作曲线

分析线 λ ,nm		内标线 λ ,nm		测定含量范围 ,%	工作曲线
As	234.98/φ ₂ ^②	背景		0.0005 ~ 0.01	lg R - lg C
Pb	283.30	Ni	283.22	0.0002 ~ 0.006	ΔP - lg C
Sn	283.99	Nl	283.22	0.0001 ~ 0.009	ΔP - lg C
Sb	287.79/φ ₂ ^①	Ni	287.90/φ ₂ ^②	0.0003 ~ 0.01	lg R - lg C
Bi	306.77	Ni	311.67	0.0001 ~ 0.009	ΔP - lg C
Cd	326.10/φ ₂ ^①	Ni	329.61/φ ₂ ^②	0.0001 ~ 0.009	lg R - lg C
Zn	334.50	Ni	329.61	0.0005 ~ 0.009	lg R - lg C
Co	240.73	Ni	248.95	0.001 ~ 0.03	ΔP - lg C
Fe	248.81	Ni	248.95	0.0006 ~ 0.02	ΔP - lg C
Si	251.61	Nl	248.95	0.0007 ~ 0.01	ΔP - lg C
Mn	279.48	Ni	283.45	0.0005 ~ 0.01	ΔP - lg C
Mg	279.55	Ni	283.45	0.001 ~ 0.01	ΔP - lg C
Al	309.27	Ni	306.64	0.0006 ~ 0.01	ΔP - lg C
CU	324.75	Ni	329.62	0.0003 ~ 0.006	ΔP - lg C

①长波背景；
 ②短波背景。下同。

3. 分析线对、测定范围及工作曲线如表 11-1-1。

二、金属钴中杂质元素的测定

1. 粉末压丸法一

将金属钴经化学处理转化成氧化钴后,压制成团块,用阳极激发法测定砷、铜、锑、锡、铋、锌;用阴极激发法测定硅、铁、锰、镁、镍、铝;用粉末法测定铅、镉。本法适用于 1 号钴的测定。

试样制备

将金属钴钻成粉末或小碎片,取 2 ~ 5g,用稀硝酸及蒸馏水洗涤后,分次加入硝酸(1 + 1),待反应停止,缓缓加热溶解,将浓缩后的溶液注入瓷坩埚中,蒸发至干,置于 800℃ 的马弗炉中灼烧 20min,待转化成氧化钴后,取出冷却,于研钵中研细混匀。取 0.6g 氧化钴粉末于直径 7mm 的压模内,用油压千斤顶以 2942kPa 的压力压制成团块。

混合试样 A 按氧化钴:焦硫酸钾 = 9:1 混合,供测沿用。

混合试样 B 按氧化钴:焦硫酸钾:碳粉 = 9:1:1 混合,供测镉用。

仪器及工作条件

(1) 砷、铜、锑、锡、铋、锌的测定。

Q-24 中型摄谱仪(三透镜照明系统,中间遮光板 3.2mm,狭缝 $12\mu\text{m}$,光圈 1:15 附三阶梯减光器)。直流阳极激发(电压 220~250V,电流 6.5A,曝光 40s(需用二个团块重叠曝光))。光谱纯石墨电极(下电极直径 10mm,孔径 8mm,孔深 1mm,孔内装入制备好的团块;上电极直径 6mm,呈圆柱形,极间距 2.5mm)。天津紫外 I 型感光板。

(2) 硅、铁、锰、镁、镍、铝的测定。

摄谱仪同(1)。直流阴极激发(电压 220~250V,电流 5.5A,预烧 15s,曝光 50s(只用一个团块曝光一次))。将阳极曝光后的金属熔块,放入新车好的下电极孔内,连接电源的阴极,上电极连接电源的阳极。其余条件同(1)。

(3) 铅的测定。

E-742 大型摄谱仪(石英光学系统,两透镜照明,中间遮光板 5mm,狭缝 $6\mu\text{m}$)。直流阳极激发(电压 220~250V,电流 7.5A,曝光 60s)。直径 6mm 的光谱纯石墨电极(下电极孔径 5mm,孔深 5mm,将混合试样 A 装入孔内;上电极呈圆柱形)。其余条件同(1)。

(4) 镉的测定。

参见(3)。不同之点是(3)的下电极改为孔径 2mm,孔深 10mm,壁厚 0.5mm,将混合试样 B 装入孔内。

(5) 分析线对、测定范围及工作曲线(一)如表 11-1-2。

表 11-1-2 金属钴光谱分析线对、测定范围及工作曲线(一)

分析线 λ, nm		内标线 λ, nm		测定含量范围, %	工作曲线
As	234.98	背 景		0.00025~0.0045	$\lg R - \lg C$
Cu	249.21	Co	259.75	0.0005~0.008	$\lg R - \lg C$
Sb	259.81	Co	259.75	0.00010~0.007	$\lg R - \lg C$
Sn	284.00	Co	284.24	0.00010~0.0008	$\Delta P - \lg C$
Bi	306.77	Co	314.50	0.00009~0.007	$\Delta P - \lg C$
Zn	334.50	Co	334.42	0.0005~0.008	$\lg R - \lg C$
Si	251.61	Co	256.13	0.0010~0.02	$\lg R - \lg C$
Fe	271.90	Co	278.70	0.0010~0.015	$\lg R - \lg C$
Mn	279.48	Co	278.70	0.00045~0.0075	$\lg R - \lg C$
Mg	280.27	Co	278.70	0.0010~0.008	$\lg R - \lg C$
Ni	300.25	Co	309.57	0.0010~0.03	$\lg R - \lg C$
Al	309.27	Co	309.57	0.0005~0.008	$\lg R - \lg C$
Pb	283.31	背 景		0.00015~0.008	$\lg R - \lg C$
Cd	228.80	Co	228.78	0.00010~0.008	$\Delta P - \lg C$

2. 粉末压丸法二

将金属钴经化学处理转化成氧化钴 ,压成团块后测定 2 号、3 号钴中砷、铅、铜、锌、硅、锰、镍、铁、镉等 9 种杂质元素。砷、铅、铜、锌用阳极激发法测定 ;硅、锰、镍、铁用阴极激发法测定 ,镉需在大型仪器上单独测定。

表 11－1－3 金属钴光谱分析线对、测定范围及工作曲线(二)

分析线 λ nm	内标线 λ nm	测定含量范围 ,%	工作曲线
As 234.98	Co 236.38	0.0008 ~ 0.010	$\lg R - \lg C$
Pb 280.20	Co 278.70	0.0007 ~ 0.010	$\Delta P - \lg C$
Cu 296.12	Co 297.54	0.01 ~ 0.150	$\Delta P - \lg C$
Zn 334.50	CO 334.42	0.0010 ~ 0.020	$\lg R - \lg C$
Si 251.61	Co 256.12	0.0010 ~ 0.010	$\lg R - \lg C$
Mn 294.92	CO 297.54	0.005 ~ 0.300	$\Delta P - \lg C$
Ni 300.36	Co 297.54	0.05 ~ 0.600	$\lg R - \lg C$
Fe 306.72	Co 297.54	0.05 ~ 0.600	$\lg R - \lg C$
Cd 228.80	Co 228.78	0.0004 ~ 0.006	$\Delta P - \lg C$

仪器及工作条件

(1)砷、铅、铜、锌的测定。

Q－24 中型摄谱仪(三透镜照明系统 ,中间遮光板 3.2mm ,狭缝 $12\mu\text{m}$,光圈 1:30 ,附三阶梯减光器)。

(2)硅、锰、镍、铁的测定。

摄谱仪同(1) ,但狭缝为 $9\mu\text{m}$ 。直流阴极激发(电压 220 ~ 250V ,电流 5.5A ,预烧 20s ,曝光 25s)。将阳极激发后的熔块 ,放入新车好的下电极孔内 ,连接电源的阴极 ,上电极连接电源的阳极。

(3)分析线对、测定范围及工作曲线(二)如表 11－1－3。

三、金属铜中杂质元素的测定

1. 粉末压丸法

将金属铜经化学处理转化为氧化铜 ,压制成团块后测定 1 号、2 号、3 号、4 号铜中砷、锑、铅、锡、铋、锌、铁、镍等 8 种杂质元素。用阴极激发法测定铁、镍 ;然后用阳极激发法测定砷、锑、铅、锡、铋、锌。

试样制备

将金属铜钻成粉末或小碎片 ,取 3g 于 200mL 烧杯中 ,用稀硝酸和水洗净表面 ,分次加入约 30mL 硝酸(1 + 1) ,加热分解全溶后 ,蒸发至约 15mL ,移入 50mL 瓷坩埚中 ,加热蒸发至干 ,置于 500℃的马弗炉中灼烧 20min ,待转化成氧化铜后取出冷却 ,于研钵中研细混匀。取 1g 氧化铜粉末于直径 7mm 的压模内 ,用油压千斤顶以 2942kPa 的压力压制成团块。

仪器及工作条件

(1)铁、镍的测定。

Q - 24 中型摄谱仪(三透镜照明系统 ,中间遮光板 5mm ,狭缝 10μm ,光圈 1:15 ,附三阶梯减光器)。直流阴极激发(电压 220 ~ 250V ,电流 6A ,预燃 100s ,曝光 60s)。光谱纯石墨电极(下电极直径 10mm ,孔径 8mm ,孔深 1mm ,孔内装入制备好的团块 ;上电极直径 6mm ,呈圆锥形 ,极间距 3mm)。天津紫外 I 型感光板。

(2)砷、锑、铅、锡、铋、锌的测定。

将阴极激发后的金属熔块 ,放入新车好的下电极孔内 ,连接电源的阳极 ,上电极连接电源的阴极 ,预燃 40s ,曝光 90s。其余条件同(1)。

(3)分析线对、测定范围及工作曲线(一)如表 11 - 1 - 4。

表 11 - 1 - 4 金属铜光谱分析线对、测定范围及工作曲线(一)

分析线 λ ,nm	内标线 λ ,nm	测定含量范围 ,%	工作曲线
Fe 358.12/ ϕ_2 296.69/ ϕ_2	背景为内标	0.0020 ~ 0.100	$\lg R - \lg C$
Ni 305.08/ ϕ_1	背景为内标	0.0003 ~ 0.300	$\lg R - \lg C$
As 234.98	Cu 235.67	0.0003 ~ 0.100	$\Delta P - \lg C$
Sb 259.81	Cu 285.87	0.00045 ~ 0.100	$\Delta P - \lg C$
Pb 283.31	Cu 285.87	0.00035 ~ 0.060	$\Delta P - \lg C$
Sn 284.00	Cu 285.87	0.0004 ~ 0.060	$\Delta P - \lg C$
Bi 306.77	Cu 285.87	0.00025 ~ 0.008	$\Delta P - \lg C$
Zn 334.50	Cu 334.93	0.0015 ~ 0.150	$\Delta P - \lg C$

2. 金属棒状法

以棒状金属为试样 ,对电极激发 ,用交流电弧为光源 ,测定铜中的砷、锑、铁、铅、锡、镍、铋、锌等 8 种杂质元素。

试样制备

将直径 8mm 的试样 ,在车床上加工成锥体头 ,并使其顶端有直径 2mm 的平面。

仪器及工作条件

中型摄谱仪(狭缝 12μm ,附三阶梯减光器) 。 WPF - 2 交流电弧(电流 10A ,预燃 20s ,曝光 50s) 。 制备好的棒状铜作上、下电极 ,对电极激发。天津紫外 I 型感光板。

分析线对、测定范围及工作曲线(二) 如表 11 - 1 - 5。

四、金属铅中杂质元素的测定

用金属铅棒直接测定 1 号、2 号、3 号铅中锑、砷、锡、铋、铜、银、锌等 7 种杂质元素。

表 11 - 1 - 5 金属铜光谱分析线对、测定范围及工作曲线(二)

分析线 λ nm	内标线 λ nm	测定含量范围 ,%	工作曲线
As 234.98	长波背景	0.0005 ~ 0.100	lg R - lg C
Sb 259.81	短波背景	0.0005 ~ 0.110	lg R - lg C
Fe 259.94	Cu 262.74	0.0013 ~ 0.100	ΔS - lg C
Pb 283.31	短波背景	0.0005 ~ 0.057	lg R - lg C
Sn 284.00	短波背景	0.0004 ~ 0.060	lg R - lg C
Ni 305.08	Cu 285.87	0.0003 ~ 0.120	ΔS - lg C
Bi 306.77	长波背景	0.0003 ~ 0.0075	lg R - lg C
Zn 334.50	长波背景	0.0013 ~ 0.160	lg R - lg C

试样制备

将金属铅锭、铅屑表面洗净 ,放入 50mL 瓷坩埚内 ,于马弗炉内熔化 ,浇铸成直径为 10mm 左右的圆柱形铅棒后 ,顶端用干净的钢锉锉成圆锥形。

仪器及工作条件

Q - 24 中型摄谱仪(三透镜照明系统 ,中间遮光板 5mm ,狭缝 12μm ,光圈 1:15 ,附三阶梯减光器) 。 Hr - 3 火花发生器(复杂系统 ,电感 0.15mH ,电容 0.01μF ,电流 3A ,无预燃 ,曝光 60s(需重叠曝光)) 制备好的棒状铅作上、下电极(极间距 3mm) 。天津紫外 I 型感光板。

分析线对、测定范围及工作曲线如表 11 - 1 - 6。

表 11－1－6 金属铅光谱分析线对、测定范围及工作曲线

分析线 λ ,nm	内标线 λ ,nm	测定含量范围 ,%	工作曲线
Sb 231.15	短波背景	0.00026 ~ 0.0060	$\lg R - \lg C$
As 234.98	短波背景	0.00028 ~ 0.0056	$\lg R - \lg C$
Sn 235.48	短波背景	0.00026 ~ 0.0058	$\lg R - \lg C$
Bi 306.77	Pb 311.89	0.00056 ~ 0.0087	$\Delta P - \lg C$
Cu 327.39	Pb 322.71	0.00021 ~ 0.0060	$\Delta P - \lg C$
Ag 328.07	Pb 322.71	0.00012 ~ 0.0042	$\Delta P - \lg C$
Zn 334.50	短波背景	0.00029 ~ 0.0057	$\lg R - \lg C$

五、金属锌中杂质元素的测定

1. 粉末石墨电极小孔法

将金属锌经化学处理转化成氧化锌 ,测定 0 号、1 号锌中镉、铅、铁、铜等 4 种杂质元素。

试样制备

截取一段试样 ,用硝酸 (1 + 1) 及水洗涤后 ,放入烧杯中加硝酸使试样完全溶解 ,移至瓷蒸发皿中 ,在小电炉上加热并蒸发至干 ,放入 500℃ 的马弗炉中灼烧 30min ,取出冷却 ,于研钵中研细混匀备用。

仪器及工作条件

C－24 中型摄谱仪 (三透镜照明系统 ,中间遮光板 5mm ,狭缝 $12\mu\text{m}$,光圈 1:30) 。交流电弧发生器 (电压 220V ,电流 8A ,曝光 2min) 。直径 6mm 的光谱纯石墨电极 (下电极孔径 3.5mm ,孔深 3mm ,孔内装入制备好的氧化锌粉末 ;上电极呈圆锥形。极间距 4mm) 。天津紫外 II 型感光板。

分析线对、测定范围及工作曲线 (一) 如表 11－1－7。

表 11－1－7 金属锌光谱分析线对、测定范围及工作曲线 (一)

分析线 λ ,nm	内标线 λ ,nm	测定含量范围 ,%	工作曲线
Cd 228.80	短波背景	0.0005 ~ 0.005	$\lg R - \lg C$
Pb 283.30	Zn 267.05	0.0005 ~ 0.005	$\lg R - \lg C$
Fe 302.06	Zn 267.05	0.0005 ~ 0.003	$\lg R - \lg C$
Cu 324.75	Zn 267.05	0.00005 ~ 0.001	$\lg R - \lg C$

2. 金属棒状法一

本法用金属锌棒直接测定 2 号、3 号锌中镉、铜、铁、铅等 4 种杂质元素。

试样制备

将金属锌浇铸成直径为 6mm 的圆柱形锌棒后 ,顶端用干净的钢锉锉成圆锥形。

仪器及工作条件

交流电弧发生器(电压 220V ,电流 5A ,预燃 5s ,曝光 20s)。 制备好的棒状锌作上、下电极(极间距 3mm)。 天津紫外 I 型感光板。

分析线对、测定范围及工作曲线(二)如表 11 - 1 - 8。

表 11 - 1 - 8 金属锌光谱分析线对、测定范围及工作曲线(二)

分析线 λ ,nm		内标线 λ ,nm	测定含量范围 ,%	工作曲线
Cd	228.80	长波背景	0.005 ~ 0.02	$\lg R - \lg C$
Cu	324.75	Zn 267.05	0.0005 ~ 0.04	$\Delta S - \lg C$
Fe	358.12/ ϕ_1	Zn 429.29	0.003 ~ 0.02	$\lg R - \lg C$
Pb	405.78/ ϕ_1	Zn 429.29	0.005 ~ 0.05	$\lg R - \lg C$

3. 金属棒状法二

本法用金属块直接测定 4 号锌中铅、铁、锡铜、镉等 5 种杂质元素。

试样制备

将金属锌浇铸成直径 36mm、厚 10mm 的团块后 ,将一个断面用干净的钢锉锉平。

仪器及工作条件

摄谱仪狭缝为 15 μ m。 交流电弧发生器(电压 220V ,电流 8A ,曝光 40s)。 将制备好的团块锌放在铜托板上作为下电极 ,上电极为直径 6mm 的光谱纯石墨电极 ,顶端呈圆锥形 ,极间距 3mm。 天津紫外 I 型感光板。

第二节 矿石光谱定量分析法

一、普通电极电弧法

1. 铅锌精矿中铜、镉、锑、镓、锆、铟的测定

铅、锌精矿中铜、镉、锑的含量比较高 ,而镓、锆、铟的含量较低 ,为使所测定元素在短

时间内蒸发完全 ,在缓冲剂内加入氟化钙并采用大电流激发。

标准及缓冲剂的配制

标准 采用氧化铝:氧化锌:三氧化二铁:二氧化硅:三氧化二铝:碳酸钙:氧化镁 = 38:30:11:10:5:5:1 的混合物为基体 配制成表 11 - 1 - 9 标准系列 :

缓冲剂 二氧化硅:三氧化二铝:氟化钙:焦硫酸钾:氧化镁:三氧化二铋 = 40:35:25 :10:5:0.11。试样:缓冲剂 = 1:2。

仪器及工作条件

QL - 170 摄谱仪(三透镜照明系统 ,中间遮光板 3.2mm ,狭缝 $10\mu\text{m}$)。直流电弧光源(电压 220V ,阳极激发 ,5A 起弧 ,在 10s 内升至 15A ,曝光 45s)。光谱纯石墨电极(下电极孔径 4mm ,孔深 3mm ,壁厚 0.5mm(图 11 - 1 - 1) ;上电极呈圆柱形)。比利时 23D50 感光板(显影 2min)。

分析线对、测定范围及工作曲线如表 11 - 1 - 10。

表 11 - 1 - 9 标准系列

元 素	含 量 , %						
	1	2	3	4	5	6	7
Cu、Cd、Sb	1.00	0.30	0.10	0.030	0.010	0.0030	0.0010
Ga、Ge、In	0.10	0.030	0.010	0.0030	0.0010	0.0003	0.0001

表 11 - 1 - 10 铅锌精矿光谱分析线对、测定范围及工作曲线

分析线 λ ,nm	内标线 λ ,nm	测定含量范围 ,%	工作曲线
Cu 282.44	Bi 302.46	0.030 ~ 1.00	$\Delta P - \lg C$
Cd 326.106	Bi 302.46	0.010 ~ 1.00	$\Delta P - \lg C$
Sb 259.806	Bi 302.46	0.010 ~ 1.00	$\Delta P - \lg C$
Ga 294.36	Bi 302.46	0.0001 ~ 0.030	$\Delta P - \lg C$
Ge 303.906 ^①	Bi 302.46	0.0003 ~ 0.030	$\Delta P - \lg C$
In 303.94	Bi 302.46	0.0003 ~ 0.030	$\Delta P - \lg C$

① 当 In 含量 > 0.01% ,Ge < 0.01% 时 ,可改用 Ge270.90nm 线。

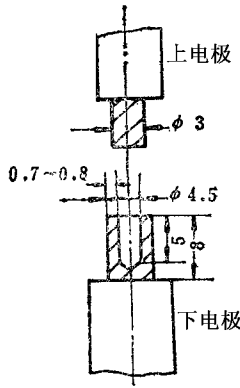


图 11-1-1 普通石墨电极(单位为 mm)

2. 矿石中铌、钽的测定

本法选用与铌、钽挥发情况接近的铪、钨作内标,五氧化二铌和五氧化二钽的分析范围均为 0.05 ~ 1%。

标准及缓冲剂的配制

标准 采用人工合成基体(三氧化二铁:氟化钙:氧化钙:二氧化硅:三氧化二铝 = 40:10:5:42:10:20),加入五氧化二铌、五氧化二钽制成一套标准试样,使五氧化二铌含量分别为 0.05%、0.10%、0.30%、0.50%、1.00%,五氧化二钽含量分别为 0.01%、0.03%、0.05%、0.10%、0.30%、0.50%、1.00%。

缓冲剂 纯碳粉,其中含 0.02% 铪、0.07% 碳化钨。试样 缓冲剂 = 1:10。

仪器及工作条件

E546-1 光栅摄谱仪(三透镜照明系统,中间遮光板 5mm,狭缝 $12\mu\text{m}$)。直流阳极激发(电压 220、250V,电流 5A,起弧 10s 后升至 15A,试样烧尽后再延长 10s)。直径 6mm 的光谱纯石墨电极(下电极孔径 3.5mm,孔深 5mm,壁厚 0.7mm;上电极呈圆柱形)。比利时 23D50 型感光板。

分析线对为 Nb271.663nm/Hf273.876nm;Ta271.407nm/W266.284nm。工作曲线为 $\Delta P - \lg C$ 。

二、柱心电极电弧法

1. 矿石中微量镓、锆的测定

本法采用柱心大电极,让试样于电极孔内较缓慢地蒸发,以提高镓、锆的分析灵敏度。分析范围为 0.00007 ~ 0.007%。有大量镍存在时,镓不能分析。

标准及缓冲剂的配制

标准 采用人工合成基体(氧化铅:锌粉:铁粉:二氧化硅:硫磺 = 35:24.5:3.5:22:15),加入氧化镓、氧化锗制备一套标准试样,使镓、锗含量均为 0.007、0.0023、0.0008、0.00027、0.00007%。

缓冲剂 锌粉:硫磺:二氧化硅:氟化钙 = 5:2:2:1,其中含锡、锑各为 0.1%。试样:
缓冲剂 = 1:2。

仪器及工作条件

E-742 大型摄谱仪(石英光学系统,两透镜照明,中间遮光板 5mm,狭缝 $10\mu\text{m}$)。直流阳极激发(电压 220~250V,电流 14A,截取曝光 2min)。上、下电极形状和规格如图 11-1-2 所示。天津 I 型感光板。

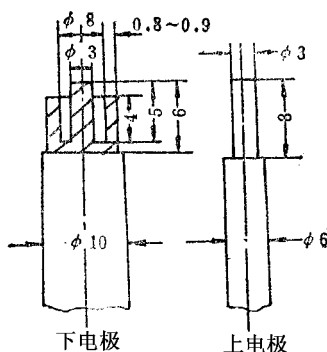


图 11-1-2 柱心电极(单位为 mm)

分析线对 :Ga 294.364nm/短波背景 ;Ge303.906nm/Sn303.278nm ,当试样中锡含量大于 0.01%时 ,内标线用 Sb287.792nm。工作曲线为 $\lg R - \lg C$ 。

2. 矿石中微量铟、铊的测定

本法采用柱心大电极,以有大量钠盐和锌粉的缓冲剂,提高铟、铊的分析灵敏度,可直接测定硫化矿和硅酸盐矿中的铟和铊。分析范围为 $0.0001 \sim 0.01\%$ 。

标准及缓冲剂的配制

标准 采用人工基体(氧化铅:锌粉:铁粉:二氧化硅 = 10:7:1:2),加入氧化铟、氧化铊制备一套标准试样,使铟、铊含量均为 0.01、0.00316、0.001、0.000316、0.0001%。

缓冲剂 氧化铜($\text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{O}$):硫磺:锌粉:氯化钠 = 1:2:3:4。试样:缓冲剂 = 1:1。

仪器及工作条件

摄谱仪、电极和感光板同 7.2.2.1。交流电弧发生器(电压 220V, 电流 14A, 曝光 3min)。

分析线对为 :In 303.936nm/短波背景 ;Tl276.787nm/短波背景。工作曲线为 $\lg R -$

$\lg C$ 。

3. 矿石中硼的测定

本法采用柱心大电极,部分能量曝光分析矿石中的硼。分析范围为 0.0005 ~ 0.0316%。

标准及缓冲剂的配制

标准 采用人工合成基体(氧化铅:锌粉:铁粉:二氧化硅 = 10:7:1:2),加入硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)制备一套标准试样,使硼含量为 0.0316、0.0100、0.00316、0.0010、0.0005%。

缓冲剂 氧化镁:硫磺:氯化钠 = 2:1:1,其中含二氧化锆 0.2%。试样:缓冲剂 = 1:1。

仪器及工作条件

摄谱仪、电极和感光板同本节“2”。交流电弧发生器(电压 220V,电流 14A,曝光 100s)。分析线对为 B 249.773nm/Ge 241.736nm。工作曲线为 $\lg R - \lg C$ 。

注意事项

(1)缓冲剂中氧化镁起到削弱二氧化硅谱带的作用。

(2)标准试样的基体成分应尽可能与分析试样接近,以避免标准试样与分析试样蒸发上的差异。

(3)锆线的背景在它的长波位置处;硼线的背景在以 Fe249.78nm 线为对称轴,与硼线对称位置处。

三、水平电极电弧法

以铍的测定为例

本法以钡为内标元素,加入低电离电位的锶以及与铍共生的长石混合于碳粉中制成缓冲剂,用水平电极交流电弧激发,弧燃稳定,分析误差小。

标准及缓冲剂的配制

标准 在不含铍的空矿内(若含微量铍时,用增量法求出)加入纯的氧化铍使之含 3%氧化铍,然后用空矿稀释成分别含 1.000%、0.333%、0.111%、0.037%、0.012%、0.004%氧化铍的一套标准试样,或者用有准确化学分析结果的铍矿样与空矿按 1:2 比例稀释。

缓冲剂 硫酸锶:长石(K、Na):碳粉 = 5:2:5,同时加入 3.6% 已磨成粉末状的碳酸钡。试样:缓冲剂 = 1:5。

仪器及工作条件

Q-24 中型水晶摄谱仪(三透镜照明系统,狭缝 $10\mu\text{m}$,光圈 1:30,中间遮光板 3.2mm)。交流电弧光源(电压 220V,电流 15A)。水平电极燃弧,如图 11-1-3b 所示。曝光时间为 $2\text{min}30\text{s}$ 。电极规格如图 11-1-3a 所示。苏联尼克菲(НИКФИ) I 型感光板(显影 3min)。

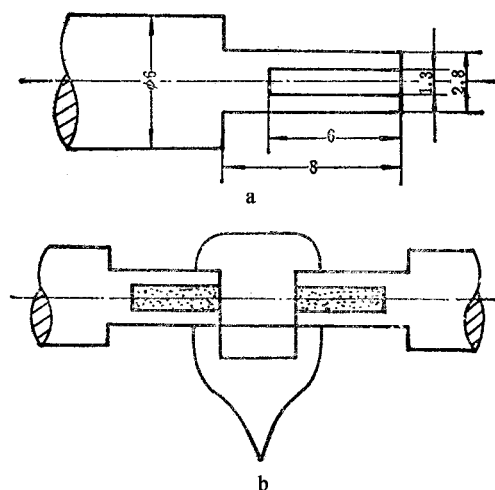


图 11-1-3 水平电极示意图(单位为 mm)

a—电极 b—水平电极燃弧图象

氧化铍含量为 $0.004 \sim 0.037\%$ 时,分析线对为 $\text{Be}234.861\text{nm}/\text{Ba}234.257\text{nm}$ 。氧化铍含量为 $0.037 \sim 1\%$ 时,分析线对为 $\text{Be}265.047\text{nm}/\text{Ba}234.257\text{nm}$ 。工作曲线为 $\lg R - \lg C$ 。

四、室电极电弧法

1. 矿石中微量铅、锡、锑、铋、镉的测定

采用带芯的戴帽电极能起到分馏效应作用,可稳定弧焰,降低背景,从而达到提高测定灵敏度和重现性的目的。

标准及缓冲剂的配制

标准 用光谱纯或高纯试剂混合为人工基体,其中含 30% 二氧化硅,20% 三氧化二铝,15% 三氧化二铁,10% 碳酸钙,10% 氧化镁,10% 硫酸钠,5% 氧化铜。以此配制一套标准,使锡、铋含量为 $0.0001 \sim 0.003\%$,铅含量为 $0.0003 \sim 0.01\%$,锑、镉含量为 $0.001 \sim 0.03\%$ 。

缓冲剂 焦硫酸钾:炭粉 = 1:6,其中含氧化铈、硫酸钡各 0.05%。试样 缓冲剂 = 1:

2。

仪器及工作条件

WPG-100 1m 光栅摄谱仪(三透镜照明系统,中间遮光板 $3.2 \times 8\text{mm}$,狭缝 $20\mu\text{m}$,光栅 1200 条/mm,闪耀波长 570nm。二级光谱,光栅转角 22.00°)。直流阳极激发(电流 10A,曝光时间 80s(无预燃))。电极(上电极直径 6mm,呈圆锥形;下电极分别用直径 8mm 和 10mm 电极按图 11-1-4 规格制成,装入试样后,使芯和帽顶部相平)。天津 I 型感光板。

分析线对 :Pb 283.30nm/Tl 292.15nm ,Sn284.00nm/In293.26nm(Sn 303.41nm/In293.26nm) , Sb 287.79nm/In 293.26nm , Bi306.76nm/Tl292.15nm , Cd326.10nm/Tl292.15nm。工作曲线为 $\Delta P - \lg C$ 。

注意事项

当三氧化铁含量大于 25% 时,欲消除其对被测元素的影响,可用适当稀释等方法解决。

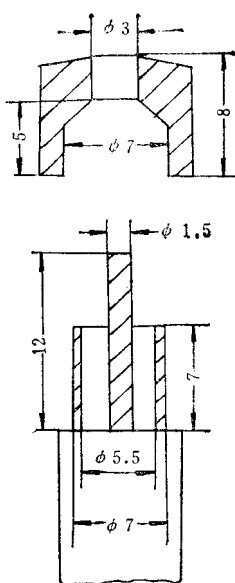


图 11-1-4 室电极的下电极(单位为 mm)

2. 岩石中钨、钼等 11 种痕量元素的测定

本法选用反应剂混合物及适宜的工作条件,可同时提高难熔元素钼、钨及易挥发元素铅、锡、铋、镉、镓、锗、铟、铊、铪等的灵敏度,光谱干扰及基体影响较小。

表 11－1－11 岩石光谱分析线对、测定范围及工作曲线

分析线 λ ,nm		内标线 λ ,nm	测定含量范围 ,%	工作曲线
Pb	283.307	背景	0.00006 ~ 0.003	$\Delta S - \lg C$
	266.317	背景	0.0002 ~ 0.03	$\Delta S - \lg C$
Sn	283.999	背景	0.00001 ~ 0.003	$\Delta S - \lg C$
Bi	306.772	背景	0.00003 ~ 0.001	$\Delta S - \lg C$
Mo	317.005	背景	0.00005 ~ 0.003	$\Delta S - \lg C$
W	294.698	背景	0.0005 ~ 0.03	$\Delta S - \lg C$
Cd	326.105	背景	0.00004 ~ 0.02	$\Delta S - \lg C$
Tl	276.787	背景	0.00001 ~ 0.003	$\Delta S - \lg C$
In	303.936	Fe303.310	0.000003 ~ 0.001	$\Delta S - \lg C$
Ge	265.118	背景	0.00004 ~ 0.001	$\Delta S - \lg C$
Ga	294.364	背景	0.00004 ~ 0.001	$\Delta S - \lg C$
	294.418	背景	0.00007 ~ 0.02	$\Delta S - \lg C$
Zn	334.502	背景	0.001 ~ 0.03	$\Delta S - \lg C$

此法适用于中性、酸性岩石及土壤样品的分析。

标准及反应剂混合物的配制

标准 用人工合成基体加入一定量的待测元素的纯氧化物配成。基体组成为 36% 二氧化硅 ,15% 三氧化二铝 ,6% 三氧化二铁 ,2% 氧化镁 ,4% 氧化钙 ,2% 碳酸钾 ,4% 碳酸钠。

反应剂混合物 含 15% 氯化铜 ,10% 氯化铵 ,30% 硫酸钠 ,20% 碳酸钙 ,25 碳粉。试样:反应剂混合物 = 1:1。

仪器及工作条件

PGS－2 光栅摄谱仪(光栅 600 条/mm ,闪耀波长 320nm ,使用二次反射镜 ,三透镜照明系统 ,狭缝 20 μ m)。直流电弧光源(220V ,5A 起弧 ,10s 内升高到 18A ,曝光 40 μ s (无预燃))。电极(上电极孔 $\phi 3 \times 7$ mm ,装填含 20% 硫酸钾的碳粉 ;室电极圆柱室 $\phi 4 \times 20$ mm ,装填试样为 100mg ,反应物逸出孔 $\phi 1 \times 3$ mm ;室电极塞与室电极紧密配合(如图 11－1－5))。天津 I 型紫外感光板。

分析线对、测定范围及工作曲线如表 11-1-11。

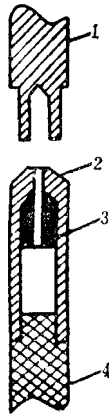


图 11-1-5 室电极系统

1—上电极(阴极) 2—室电极(阳极) 3—试样和反应剂混合物 4—室电极塞

五、化学光谱法

1. 矿石中金、铂、钯的测定

本法采用大孔巯基树脂进行分离富集后,用光谱干渣法测定金、铂、钯。

仪器及试剂

Q-24 中型摄谱仪(三透镜照明系统,中间遮光板 5mm,狭缝 $12\mu\text{m}$,光圈 1:30)。交流电弧 5A(曝光 90s)。平头电极。天津 I 型感光板(显影 3min, A + B 显影液,快速定影)。

大孔巯基树脂 0.42 ~ 0.149mm,用 6mol/L HCl 溶液浸泡一夜后用交换水洗至中性备用。

标准溶液 以王水溶解光谱纯金、铂、钯后,用盐酸(1 + 4)稀释至金、铂、钯各含 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

内标溶液 以盐酸溶解光谱纯氧化钨后,用盐酸(1 + 9)稀释至 $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

基体溶液 1mL 溶液中含 $40\mu\text{g}$ 氧化镁、 $80\mu\text{g}$ 铁、 $100\mu\text{g}$ 铜、 $100\mu\text{g}$ 铝、 $200\mu\text{g}$ 氧化钙,用盐酸(1 + 9)配制。

分析步骤

称取 10g 试样于瓷坩埚中,放入马弗炉中从低温升至 600°C 保持 1h。冷却后移入 400mL 烧杯中,以水润湿,加 50 ~ 60mL 王水,加水使体积为 120mL 左右,盖上表面皿于电炉上加热溶解,蒸至 50mL 时,用水吹洗杯壁及表面皿,煮沸。抽滤,用 5%(V/V)盐酸洗沉淀 10 次,将滤液转入 200mL 容量瓶中,加入 6 ~ 8 滴 5g/L 环氧乙烷,用水定容。

根据样品中金、铂、钯含量取适量试样溶液于烧杯中 ,加热蒸至 10 ~ 15mL ,用 15% (V/V)盐酸将试液移入 50mL 比色管中 ,加 1mL 树脂(用少量水洗入比色管中)。加 15%(V/V)盐酸使体积为 35mL ,在康氏振荡器上振荡 30min 后取下。待树脂沉下后将溶液小心倾倒入 ,加入 30 ~ 40mL 水 ,再倾倒 1 次 ,然后将树脂全部转入漏斗中的定量滤纸上 ,用水洗涤树脂 2 ~ 3 次。将滤纸及树脂放入 10mL 瓷坩埚中 ,在电炉上烘干 ,放入 500 ~ 600℃ 马弗炉中灰化后 ,继续升温 ,在 700℃ 保持 45 ~ 50min 取出。冷却后加 3mL10%(V/V)王水 ,加 0.5mL 内标溶液加热蒸发至 0.3 ~ 0.4mL ,将此溶液滴加在涂有石蜡封闭剂的四根平头电极上 ,在红外灯下烘干后 ,放入 400℃ 马弗炉中灼烧 20min ,取出。按仪器工作条件摄谱。

作曲线的绘制 :分别取 0.1、0.3、0.5、1、3mL 标准溶液于 10mL 瓷坩埚中 ,各加入 0.5mL 内标溶液及 0.2mL 基体溶液 ,加热蒸发至 0.3 ~ 0.4mL ,将溶液分别滴在涂有石蜡的四根电极上 ,烘干 ,在 400℃ 马弗炉灼烧 20min 摄谱。

分析线对、测定范围及工作曲线如表 11 - 2 - 12。

2. 地质样品中痕量钨、钼、钨、铌等元素的测定

表 11 - 1 - 12 金、铂、钯的分析线对 ,测定范围及工作曲线

分析线 λ ,nm		内标线 λ ,nm		测定范围 ,pM	工作曲线
Au	267.59	Sc	326.90	0.1 ~ 3	$\Delta P - \lg C$
Pt	265.95	Sc	326.99	0.3 ~ 3	$\Delta P - \lg C$
Pd	342.12	Sc	326.99	0.3 ~ 3	$\Delta P - \lg C$

经氢氟酸处理过的样品 ,许多元素都不同程度地转化成氟化物 ,熔点和沸点均较低 ,特别是在硅酸盐、岩石样品中 ,大量的二氧化硅被驱除使样品富集 ,同时样品的结构与化合态更加一致 ,有利于光谱分析。

标准及缓冲剂的配制

标准 采用人工模仿合成基体 ,组成为:三氧化二铝:三氧化二铁:氧化钙:氧化镁:碳酸钠:二氧化钛 = 25:10:10:10:10:10 ,将混合物在马弗炉内于 950℃ 灼烧 2h ,然后把被测元素氧化物加入 ,配制成如下系列 :钨、铌、钼、锡、钨各为 1、3、10、30、100、300、1000 μg/g ,银、钼各为 0.1、0.3、1.0、3.0 μg/g。

缓冲剂 炭粉(含 0.015 % 钨、0.02 % 钨作内标)。

仪器及工作条件

WPC - 100 型光栅摄谱仪(中间遮光板 3.2mm ,狭缝 6 μm ,光栅刻线 1200 条/mm ,中心波长 300nm ,二级光谱)。交流电弧光源(接触起弧 ,第一段为 11A ,摄谱 90s ,测定银、钨、锡、钨 ;第二段为 13A ,烧完 ,测定铌、钨、钼)。直径 6mm 的光谱纯石墨电极(下电极

孔径 3mm 孔深 5mm 壁厚 0.7mm ;下电极呈柱形)。天津紫外 I 型感光板。

分析线对为 W 289.645nm/Pd 302.79nm(W 296.698nm/Pd 302.79nm), Nb 316.34nm/Pd 302.79nm ,Mo 317.04nm/Pd 302.79 nm ,Ag 328.07nm/Ge 303.91nm ,Pb 283.31nm/Ge 303.91nm Zr 327.305nm/Ge 303.91nm。工作曲线为 $\Delta P - \lg C$ 。

分析步骤

称取 0.2 ~ 1g 试样 (最后干渣应不少于 120mg) ,放入已称量的聚四氟乙烯坩锅中 ,用水润湿 ,加 5mL 氢氟酸 ,在电炉上蒸发驱除硅 ,直至变成干渣。取下 ,冷却至室温 ,称量 ,按干渣与炭粉 3:2 的质量比加入炭粉 ,在玛瑙钵或混样球内混匀 ,装入电极并压紧 ,滴加两滴浓的乙醇糖水 ,以对电极摄谱。按下式换算成被测元素在试样中的含量。

$$x = \frac{x_1 m_1}{m}$$

式中 x ——试样中元素的含量 ,% ;

x_1 ——干渣中元素的含量 ,% ;

m_1 ——干渣质量 ,g ;

m ——试样称量 ,g。

3. 矿石中稀土元素的测定

用化学法处理矿样 ,进行分离、富集 ,灼烧得稀土混合氧化物。用粉末法 ,以直流电弧激发 ,测定稀土混合氧化物中的镧、铈、钐、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈等 11 种稀土元素。

标准及缓冲剂的配制

标准 采用灼烧过的氧化钙为基体 ,标准系列中各个组分的含量列于表 11 - 1 - 23 中。

缓冲剂 纯碳粉(含 0.25% 三氧化二钒)。试样:缓冲剂 = 1:1。

仪器及工作条件

表 11 - 1 - 23 稀土元素标准系列

编 号	标准中各组分的含量 ,%										
	La	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Y	Yb	Lu
1	3	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1
2	1	0.333	0.333	0.333	0.333	0.333	0.333	0.333	1	0.333	0.333
3	0.333	0.111	0.111	0.111	0.111	0.111	0.111	0.111	0.333	0.111	0.111
4	0.037	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.037	0.012	0.012
5	0.012	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.012	0.004	0.004

KC-55 大型摄谱仪(石英光学系统,暗盒中央波长为 285nm,狭缝 15 μ m)。直流阳极激发(电压 220~250V,由 5A 起弧 10s 后,升高到 11A,试样烧完为止,总曝光时间约 3min)。6mm 粗的光谱纯石墨电极(下电极 $\phi 3 \times 3 \times 0.6$ mm)上电极为平头)。感光板(宽范围相板(可用英国依尔福相板))。

工作曲线为 $\lg R - \lg C$,分析线对及测定范围如表 11-1-24。

表 11-1-24 稀土元素光谱分析线对和测定范围

元素	分析线 λ ,nm	内标线 λ ,nm	在 CaO 中的含量, %
La	La 261.034	Sc 271.134	0.3~3
Eu	Eu 272.77	Sc 271.134	0.01~1
Gd	Gd 303.285	Sc 326.99	0.03~1
Tb	Tb 332.44	Sc 326.99	0.01~1
Dy	Dy 331.989	Sc 326.99	0.1~1
Ho	Ho 342.534	Sc 326.99	0.01~0.3
Er	Er 291.036	Sc 326.99	0.03~1
Tm	Tm 286.922	Sc 271.134	0.03~1
Y	Y 320.027	Sc 326.99	0.01~3
	Y 324.228	Sc 326.99	
Yb	To 289.139	Sc 271.134	0.004~0.3
	Yb328.937	Sc 326.99	
Lu	Lu 261.512	Sc 271.134	0.004~0.3

分析步骤

根据试样中稀土元素含量的高低,决定称样量,参见 3.7.1 草酸盐重量法,经化学处理得到混合稀土氧化物。将混合稀土氧化物与氧化钙和缓冲剂以 1:9:10 的比例混匀,按上述工作条件进行测定,求出混合稀土氧化物中各组分的含量,最后换算成各稀土氧化物在试样中的含量。

第二章 矿石化学分析新技术

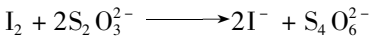
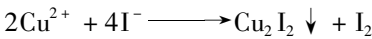
第一节 矿石中常见元素化学分析技术

一、铜的测定

1. 碘量法

试样经酸分解后 ,用乙酸铵调节酸度 ,氟化氢铵掩蔽铁 ,在 $\text{pH}3.0 \sim 4.0$ 的微酸性溶液中 ,铜(II)与碘化钾作用游离出碘 ,再以淀粉为指示剂 ,用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

其反应式如下 :



钙、镁、镍、铝、铅、锌等通常为无价态变化的元素 ,一般不干扰测定。砷、锑氧化呈五价 ,不干扰测定。150mg 钼(VI) 0.5mg 钒(V)不干扰测定。 NO_2^{-} 干扰测定使终点不稳定 ,可在分解试样时 ,冒硫酸烟将其蒸干驱尽。

本法适用于矿石中 0.5% 以上铜的测定。

试剂配制

乙酸铵溶液 300g/L 称取 90g 乙酸铵置于 400mL 烧杯中 ,加入 150mL 水和 100mL 冰乙酸 ,待溶解后 ,用水稀释至 300mL 混匀。此溶液的 pH 值为 5。

淀粉溶液 5g/L 称取 0.5g 可溶性淀粉置于 200mL 烧杯中 ,用少量水调成糊状 ,将 100mL 沸水徐徐倒入其中 ,继续煮沸至透明 ,取下冷却。现用现配。

硫氰酸钾溶液 400g/L 称取 40g 硫氰酸钾置于 400mL 烧杯中,加 100mL 水溶解后($\text{pH} < 7$)加 2g 碘化钾,待溶后,加入 2mL 5g/L 淀粉溶液,滴加约 0.04mol/L 1/2I 溶液至刚好呈蓝色,再用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色消失。

硫代硫酸钠标准溶液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.04\text{mol/L}$ 称取 10g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)置于 300mL 烧杯中,加入煮沸过的冷水溶解,加入 0.1g 碳酸钠,溶解后移入 1L 容量瓶中,加水定容。于暗处放置一周后标定。

标定 称取 3 份 0.0500g 金属铜(99.99%)分别置于 3 个 300mL 锥形瓶中,加 10mL 硝酸(1+1),盖上表皿,低温溶解完全,加入 1mL 100g/L 三氯化铁溶液混匀。加热至近干。以下操作同分析步骤。

分析步骤

称取 0.1000~0.5000g 试样于 250mL 缩口烧杯中,加少量水润湿,加 10~15mL 盐酸,低温加热 3~5min(若试样中硅含量较高时,需加入 0.5g 氟化氢铵,继续加热片刻),取下稍冷。加 10~15mL 硝-硫混酸(7+3),盖上表皿,摇匀,低温加热,待试样完全分解后,取下冷却,用少量水洗涤表皿。继续加热蒸发至干,冷却(若试样中碳含量较高时,需加 2mL 硫酸和 2~5mL 高氯酸,加热至无黑色残渣,继续加热蒸发至干,冷却)。用 20mL 水吹洗表皿及杯壁,盖上表皿,置于电热板上煮沸,使盐类完全溶解,取下冷却至室温。向溶液中滴加 300g/L 乙酸铵溶液(若铁含量较小时,需补加 1mL 100g/L 三氯化铁),至红色不再加深并过量 3~5mL,然后滴加氟氢化铵饱和溶液至红色消失并过量 1mL,摇匀。向溶液中加入 2~3g 碘化钾,摇匀。迅速用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色。加入 2mL 5g/L 淀粉溶液(如铅、铋含量高时,需提前加淀粉溶液),继续滴定至浅蓝色,加 1mL 400g/L 硫氰酸钾溶液,激烈摇振至蓝色加深,再滴定至蓝色恰好消失,即为终点。

计算:

$$\text{Cu}(\%) = \frac{Vf}{m} \times 100$$

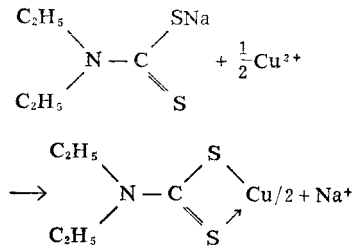
式中 f ——与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液相当的以克表示的铜的质量;

V ——滴定时消耗硫代硫酸钠的体积, mL;

m ——称取试样量, g。

2. 铜试剂光度法

试样用酸分解后,在微酸性或氨性溶液中,铜(II)与铜试剂(二乙基氨磺酸钠)生成黄棕色络合物,用三氯甲烷或四氯化碳萃取后测定其吸光度。其反应式如下:



铁(Ⅲ)在酸性或中性溶液中与铜试剂生成沉淀,溶于三氯甲烷呈棕色,但在含有柠檬酸盐的氨性溶液中并不反应。钴、镍分别与铜试剂生成沉淀,溶于三氯甲烷呈绿色和黄绿色且干扰测定,可加 EDTA 掩蔽消除干扰。铋与铜试剂生成沉淀,溶于三氯甲烷呈黄色且干扰测定,应分离除去。

本法适用于矿石中 0.001 ~ 0.5% 铜的测定。

试剂配制

甲酚红指示剂 1g/L 称取 0.1g 甲酚红溶于 30mL 乙醇中,用水稀释至 100mL。

柠檬酸铵 - EDTA 混合溶液 称取 100g 柠檬酸铵和 25gEDTA(乙二胺四乙酸二钠)于 500mL 水中,加热溶解。加 2 滴 1g/L 甲酚红,用氨水(1 + 1)调至溶液恰好显红色,加入 1g/L 铜试剂溶液,用三氯甲烷连续萃取至有机相无色为止(残存的有机溶剂可煮沸除去)。

铜标准溶液 A 称取 1.000g 金属铜(99.99%)于 250mL 烧杯中,加 20mL 硝酸(1 + 1),加热溶解后,加硫酸 10mL(1 + 1),蒸发至冒三氧化硫白烟,冷却后加水溶解盐类,移入 1L 容量瓶中,以水定容。此溶液含铜 1mg/mL。

铜标准溶液 B 吸取 10mL 铜标准液 A 于 1L 容量瓶中,以水定容。此溶液含铜 10μg/mL。

分析步骤

称取 0.2000 ~ 0.5000g 试样于 250mL 烧杯中,用少量水润湿,加 10 ~ 20mL 盐酸,加热 5 ~ 10min,加 5 ~ 10mL 硝酸,0.5g 氟化铵继续加热至试样分解完全并蒸至近干,稍冷,加 10mL 硫酸(1 + 1),继续加热至冒三氧化硫浓烟。取下,冷却。再加水煮沸使盐类溶解,移入 100mL 容量瓶中,以水定容。用中速滤纸干过滤。

吸取上述部分溶液(铜的质量不超过 50μg)置于 125mL 分液漏斗中,加水稀释至 40mL,加 10mL 柠檬酸铵 - EDTA 混合溶液,加 2 滴 1g/L 甲酚红指示剂,滴加氨水(1 + 1)至溶液恰好变红色(pH ≈ 8.5),加 5mL 1g/L 铜试剂溶液,摇匀。准确加入 10mL 三氯甲烷,振荡 1min,静止分层后,有机相放酸入干燥的 25mL 比色管中,再加入 5mL 三氯甲烷萃取一次,有机相合并,加 0.5 ~ 1.0g 无水硫酸钠于比色管中,摇匀。用 1cm 吸收皿,于 435nm 波长处测定其吸光度。与分析试样同时进行空白试验。

工作曲线的绘制 移取 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0mL 铜标准液 ($10\mu\text{g/mL}$), 分别置于一组 125mL 分液漏斗中, 用水稀释至 40mL, 以下按分析步骤进行。

注意事项

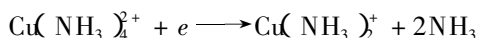
(1) 当试样含铋量较高时, 可在氯化铵存在下用氨水沉淀分离; 若铋小于 1mg 时, 可用 4mol/LHCl 溶液洗涤有机相以除铋, 洗涤后分出的水相再加 2mL 三氯甲烷, 振荡 1min, 有机相合并。

(2) 调 pH 值时, 氨水切勿过量, 最终以稀氨水调至恰变红色即可。若 pH 大于 9, 则萃取率降低。

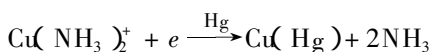
(3) EDTA 加入量应是铁、锰、镍和钴总量的 10 倍。钨、钼等高价元素含量高时, 应适当增加柠檬酸铵的加入量。对铬矿试样需要增加铜试剂的加入量。

3. 氨性底液极谱法

在 $3\text{mol/LNH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}-1\text{mol/LNH}_4\text{Cl}$ 作为支持电解质的底液中, 以亚硫酸钠除氧, 用动物胶(或聚乙烯醇)作极大抑制剂, 铜产生两个良好的还原波, 第一个波相当于铜(II)还原为(I), 第二个波相当于铜(I)还原为金属铜, 其电极反应如下:



半波电位为 -0.24V



半波电位为 -0.55V

在实际应用中, 一般以第二个波的波高作为定量分析的依据。在该底液中, 铁、铝等元素形成氢氧化物沉淀, 当含铁量在 10mL 溶液中不超过 0.1g 时, 氢氧化铁沉淀对铜吸附很少。

六氨合钴离子($\text{Co}(\text{NH}_3)_6$) $^{3+}$ 产生两个波, 第一个波相当于六氨合钴离子还原为六氨合亚钴离子, 其半波电位为 -0.5V , 该波与铜的第二个波重合会产生干扰。当矿石中含有约 5% 以上的铁时, 就会削弱钴对铜的干扰, 甚至在钴量与铜量相近时对铜的波高仍无显著的影响。如遇有钴干扰铜测定的情况, 就需在 3%(V/V) 硫酸溶液中加入硫代硫酸钠使铜生成硫化亚铜沉淀, 过滤, 溶解后再进行极谱测定。在氨性溶液中, 钨(I)还原的半波电位约为 -0.49V , 与铜波重合, 干扰测定。

本法适用于铜矿、铅锌矿及铁矿中 $0.005\sim 1\%$ 铜的测定。

试剂配制

混合底液 将 53g 氯化铵和 25g 无水亚硫酸钠用 200mL 水溶解后, 加入 5mL 2g/L 聚乙烯醇溶液, 加 200mL 氨水, 用水稀释至 500mL 摇匀。

铜标准溶液 A 1mg/mL 配制方法参见 2.1.2。

铜标准溶液 B 吸取 50mL 标准溶液 A 于 500mL 容量瓶中 ,以水定容。此溶液含铜 0.1mg/mL。

分析步骤

称取 0.1000g 试样于 50mL 烧杯中 ,用少量水润湿 ,加入 10mL 盐酸 ,低温加热溶解几分钟 ,再加入 3~5mL 硝酸 ,继续加热直至分解完全并蒸干。加 1mL 盐酸再蒸干 ,然后滴加 4~5 滴盐酸(1+1)。加 5mL 水及 5mL 混合底液 ,边加边摇 ,待沉淀沉降后 ,在外加电压为 $-0.35 \sim -0.85V$ 间作图。

根据试样的含铜量准确吸取一定量铜标准溶液于 50mL 烧杯中 ,按试样分析步骤操作。与试样分析同时进行空白试验 ,分析结果按比较法计算。

注意事项

(1) 试样溶解蒸于后 ,应趁热加入 4~5 滴盐酸(1+1) ,否则残渣溶解不完全 ,使结果偏低。

(2) 如矿样中含铁量很高时 ,应在标准溶液中加入与试样近似量的铁 ,以补偿吸附引起的误差。

(3) 本法可在示波极谱仪上测定 0.001% 的铜。当铜、镉及锌含量相近时 ,可同时测定铜、锌和镉。

4. 原子吸收光谱法

试样经酸分解后 ,在 2%(V/V) 盐酸溶液中 ,采用空气-乙炔火焰于 324.8nm 处进行原子吸收光谱法测定。

每毫升溶液中 ,分别含 3mg 钴、铁 ,2mg 镍、铅、锌、铋、三氧化钨、钼、镉 ,1mg 锰、镁 ,0.8mg 钙 ,0.5mg 锑 ,0.4mg 钒、铝、氧化钾、氧化钠、二氧化钛 ,0.2mg 钡、铬、二氧化硅 ,0.1mg 砷 , $20\mu g$ 银均不干扰铜的测定。大于 10%(V/V) 盐酸、硝酸不影响测定。3%(V/V) 的硫酸对测定有影响。

本法适用于矿石、黄铁矿、钴、镍、铅、锌、锡、钨、钼精矿及冶金产品中 0.01~1% 铜的测定。

仪器及试剂

P-E503 原子吸收分光光度计 ,灯电流 18mA ,氧化性蓝色火焰。

铜标准溶液 0.1mg/mL 参见 2.1.3 标准溶液 B 的配制。取此铜标准液 ,分别配制成含铜为 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 $\mu g/mL$ 的 2%(V/V) 盐酸溶液的标准系列。

分析步骤

称取 0.1000~0.5000g 试样于 250mL 烧杯中 ,加 15mL 盐酸 ,加热数分钟 ,加 5mL 硝酸 ,蒸发至约 2mL ,加 3mL 硫酸 ,加热至冒三氧化硫白烟 ,冷却后加入 4mL 盐酸(1+

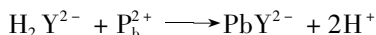
1) 加水煮沸,使盐类溶解,冷却后移入 100mL 容量瓶中,以水定容。待溶液澄清或干过滤后,在原子吸收分光光度计上于 324.8nm 处测定其吸光度。与此同时测定标准系列的吸光度。与分析试样同时进行空白试验。

二、铅的测定

(一) EDTA 滴定法

1. 一般矿样

方法基于使铅生成硫酸铅沉淀与其他元素分离,然后将硫酸铅转化为乙酸铅,在 pH5.5~6 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中,以二甲酚橙为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定。其反应式如下:



含铈、铋量高时,易水解夹杂于硫酸铅沉淀中且影响测定,但试样中含铈量不超过 50mg 时,可在酒石酸存在下沉淀硫酸铅,以消除其影响;少量铋亦可加入酒石酸消除其影响。大量二氧化硅影响乙酸-乙酸钠溶液对硫酸铅的浸取可在分解试样时加入氟化钠,使其呈四氟化硅逸出。10mg 以上的钨也能影响硫酸铅的完全浸取,使结果偏低。

10mg 以上的钡能使结果偏低,由于生成 $\left[\text{Pb} < \frac{\text{SO}_4}{\text{SO}_4} > \text{Ba}\right]$ 的复盐沉淀,使铅不能完全被乙酸-乙酸钠浸取。如硫酸铅沉淀中夹杂少量铁、铝,应在滴定时加氟化钾掩蔽。试样中含砷高时,可在硫酸冒烟时加氢溴酸除去。10mg 锡和 10% 左右的钙不影响测定。

本法适用于 1% 以上铅的测定。

试剂配制

乙酸-乙酸钠缓冲溶液 pH5.5~6 称取 200g 结晶乙酸钠,用水溶解后,加入 10mL 冰乙酸,用水稀释至 1L 摇匀。

二甲酚橙指示剂 5g/L 如不易溶解可加 3~4 滴氨水。

铅标准溶液 称取 2.0000g 金属铅(99.99%)于 400mL 烧杯中,加入 20mL 硝酸(1+1),待剧烈反应停止后,加热溶解,冷却后移入 1L 容量瓶中,以水定容,此溶液含铅 2mg/mL。

EDTA 标准溶液 $c(\text{EDTA}) \approx 0.009\text{mol/L}$ 称取 3.5g 乙二胺四乙酸二钠于烧杯中,加水加热溶解,冷却后移入 1L 容量瓶中,以水定容。

标定 吸取 20mL 铅标准溶液于 250mL 烧杯中,加 1 滴甲基橙指示剂,用氨水(1+1)中和至溶液由橙红色到刚好显黄色,加入 20mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,加 50mL 水,再加 1 滴 5g/L 二甲酚橙指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色到亮黄色,即为终点。标定时作空白试验。

分析步骤

称取 0.2000g 试样于 250mL 烧杯中 ,加氯化钠约 0.5g(试样中硅含量低时不用加) ,加 7 ~ 10mL 盐酸 ,于低温处加热溶解 ,蒸发至 3 ~ 5mL ,加 10 ~ 15mL 硝酸 ,继续加热数分钟 ,稍冷 ,加入 0.3 ~ 0.5g 氯酸钾(试样含硫及有机物少时不用加) ,加热使有机物完全氧化 ,加 30mL 硫酸(1 + 1) ,蒸发至冒三氧化硫浓烟并保持 5min ,冷却 ,以水洗杯壁 ,加 50mL 水 ,加 3 ~ 5mL200g/L 酒石酸溶液(如试样中不含铋、铊时可不加) ,加热煮沸数分钟使可溶性硫酸盐溶解 ,冷至室温 ,静置 3h 后 ,在带有滤纸浆和脱脂棉的漏斗上过滤。用 5%(V/V)硫酸溶液洗涤烧杯及沉淀至无铁(III)离子反应(用硫氰酸铵检验)。用乙醇(1 + 4)洗涤烧杯及沉淀各 1 ~ 2 次。将沉淀与纸浆、脱脂棉转入原烧杯中 ,加入 25mL 乙酸 - 乙酸钠缓冲溶液 ,加 25mL 水 ,加热煮沸 3 ~ 5min ,取下冷却 ,加入 2mL200g/L 氯化钾溶液 ,加 2 滴 5g/L 二甲酚橙指示剂 ,用 EDTA 标准溶液滴定 ,溶液由酒红色到亮黄色 ,即为终点。

计算 :

$$\text{Pb}(\%) = \frac{Vf}{m} \times 100$$

式中 f ——与 1.00mLEDTA 标准溶液相当的以克表示的铅的质量 ;

V ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液体积 ,mL ;

m ——称取试样量 ,g。

注意事项

(1)硫酸冒烟时温度不宜太高 ,时间不宜过长 ,否则铁、铝、铋等元素易生成难溶硫酸盐 ,夹杂在硫酸铅沉淀中。

(2)铁(III)能封闭二甲酚橙的变色 ,故必须洗净。

2. 含钡高的试样

铅以硫酸铅钡复盐形式沉淀($\text{PbSO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$) ,在氨性溶液中 ,加过量 EDTA 标准溶液加热使其溶解。在 pH5.5 ~ 6.0 的乙酸 - 乙酸钠溶液中 ,用乙酸铅溶液滴定过量的 EDTA ,从而计算铅含量。由于钡与 EDTA 形成的络合物远不及铅与 EDTA 形成的络合物稳定 ,故不影响铅的测定。

试剂配制

乙酸铅溶液 称取 3.66g 乙酸铅($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ,加入 50mL 乙酸 - 乙酸钠缓冲溶液 ,加热溶解后 ,冷却 ,用水稀释至 1L。

分析步骤

按“ 1 ”分析步骤至沉淀过滤洗净后 ,将沉淀连同纸浆、脱脂棉转入原烧杯中 ,根据铅含量准确加入 EDTA 标准溶液(铅含量低于 30% 加入 50mL) ,加入 5mL 氨水 ,加热微沸

10~15min,冷却后,以甲基橙为指示剂,用盐酸(1+1)中和至溶液变红色,再滴加氨水(1+1)至溶液刚好变为黄色,加25mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液,加2滴5g/L二甲酚橙指示剂,用乙酸铅溶液回滴,溶液由黄色到酒红色,即为终点。

计算:

$$\text{Pb}(\%) = \frac{(V - Kv_0)f}{m} \times 100$$

式中 f ——与1.00mL EDTA标准溶液相当的以克表示的铅的质量;

V ——加入EDTA标准溶液的体积, mL;

V_0 ——返滴消耗乙酸铅溶液的体积, mL;

K ——乙酸铅溶液换算成EDTA标准溶液体积的系数;

m ——称取试样量, g。

K 值的确定:用滴定管准确加入20mL EDTA标准溶液于250mL锥形瓶中,以甲基橙为指示剂,用盐酸中和至溶液呈红色,再滴加氨水使溶液刚好呈黄色,以下操作同分析步骤。

$$K = \frac{V_2}{V_1}$$

式中 V_1 ——滴定消耗乙酸铅溶液的体积, mL;

V_2 ——加入EDTA标准溶液的体积, mL。

3. 铅锌快速连续测定

本法适用于简单的铅锌矿试样的测定。

分析步骤

称取0.2000g试样于250mL烧杯中,加10mL盐酸,加热2~3min后,加入3~5mL硝酸,继续加热溶解并蒸至近干,冷却后用50mL5%(V/V)硫酸洗涤表皿及杯壁(铅精矿需加0.5g硫酸钾),加热煮沸使体积浓缩至约30mL,取下用少量2%(V/V)硫酸吹洗表皿及杯壁,在流水中冷却30~60min,用脱脂棉加纸浆过滤,滤液收集于300mL烧杯中,用2%(V/V)硫酸洗烧杯及沉淀10~12次,最后用水洗烧杯和沉淀各1次。

(1) 铅的测定。将沉淀连同脱脂棉纸浆移入原烧杯中,沿漏斗壁加入30mL乙酸-乙酸钠缓冲液,再用水冲洗漏斗,盖上表皿,加热煮沸,搅拌,保温1~2min,取下水吹洗表皿及杯壁,冷后用水稀释至100mL,加2mL200g/L氟化钾溶液,2滴5g/L二甲酚橙指示剂,用EDTA标准溶液滴定至酒红色变成亮黄色,即为终点。

(2) 锌的测定。于滤液中加入15mL200g/L氟化钾溶液,在不断搅拌下加氨水中和至出现氢氧化铁沉淀,滴加硫酸(1+1)至沉淀刚好溶解并过量1~2滴,加5mL20g/L盐酸羟胺-60g/L硫脲混合液,25mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液,搅拌后静置15~30min,再加

2 滴 5g/L 二甲酚橙指示剂 ,用 EDTA 标准溶液滴定至酒红色变成亮黄色 ,即为终点。

(二) 乙酸钠底液极谱法(铅、锌连续测定)

在 0.2mol/L HCl - 1mol/L CH_3COONa 缓冲溶液中(pH5.2) ,铅与锌均能产生良好还原波 ,其半波电位分别为 -0.5V 和 -1.13V 。

当镉(II)大于 2mg/50mL 时 ,铅锌的测定结果会偏低 ,镉(III)与铅波重叠 ,使铅的结果偏高 ;当砷(V)含量高时 ,能生成砷酸铅沉淀 ,使铅的结果偏低 ,锌的结果偏高。在分解试样时 ,加入少量盐酸及氢溴酸重复蒸干两次 ,即可消除镉(II)、镉(III)、砷(V)的干扰。铁(III)的干扰在酸性溶液中用抗坏血酸还原可消除 ,同时抗坏血酸也可作除氧剂。铁(II)的存在会使锌的极限电流平阶变倾斜 ,可以在标准溶液中加入少量铁(III)(1mg/50mL) ,经抗坏血酸还原后可抵消其影响。铜(II)起波于铅波之前 ,当含量小时用抗坏血酸还原后不影响测定。镍波与锌波重叠 ,能使锌的结果偏高 ,钴(II)继锌波之后起波 ,使锌波极限电流平阶变倾斜 ,结果偏低。当镍、钴含量较高时 ,须预先分离除去。

本法适用于铅锌矿和其他多金属矿中铅、锌的同时测定 ,其测定范围皆为 0.01 ~ 5%。

试剂配制

乙酸钠底液 称取 136g 结晶乙酸钠 ,用水溶解 ,移入 1L 容量瓶中 ,加入 15 ~ 20mL 2g/L 聚乙烯醇 ,以水定容。

铅锌标准溶液 A 分别称取 1.0000g 金属铅(99.99%)和金属锌(99.99%)置于 250mL 烧杯中 ,加入 20mL 硝酸(1 + 1) ,盖上表皿 ,待剧烈反应停止后加热溶解完全 ,冷却后移入 1L 容量瓶中 ,以水定容。此溶液含铅、锌各为 1mg/mL。

铅锌标准溶液 B 吸取 100mL 铅锌标准溶液 A 于 1L 容量瓶中 ,补加 5mL 硝酸(1 + 1) ,以水定容 ,此溶液含铅、锌各为 0.1mg/mL。

分析步骤

称取 0.1000 ~ 0.2000g 试样于 50mL 烧杯中 ,加 8 ~ 10mL 盐酸 ,加热溶解驱除硫化氢 ,加入 3 ~ 5mL 硝酸 ,继续加热待试样溶解完全后 ,蒸至近干 ,加 1 ~ 2mL 盐酸重复蒸干两次 ,驱除硝酸。冷却后加入 8 滴盐酸(1 + 1) ,待可溶性盐类溶解 ,加入少许固体抗坏血酸 ,准确加入 10mL 乙酸钠底液 ,摇匀。在 $-0.3 \sim -0.7\text{V}$ 范围内作铅的极谱图 ,在 $-0.8 \sim -1.2\text{V}$ 作锌的极谱图。

吸取一定量的铅锌标准溶液于 50mL 烧杯中 ,加入 8 滴 10mg/mL 三氯化铁溶液 ,蒸干 ,加 1 ~ 2mL 盐酸蒸干一次 ,冷却后加入 8 滴盐酸(1 + 1) ,按试样的相同步骤操作 ,并同时空白试验 ,分析结果按比较法进行计算。

注意事项

(1) 如果同批分析试样中的含量差别较大时,应根据样品中铅锌含量吸取高低含量的两份标准溶液。

(2) 在测定硫精矿中的锌时,经常在锌波极限电流处出现凸状,影响作图,这种现象可以在分解试样时加入盐酸,延长加热时间来驱赶硫化氢,或用加盐酸及氢溴酸蒸干的办法来消除。

(3) 当试样中铅含量很高时,就会影响锌的测定,使结果偏低(如铅精矿中测定锌),应采用氨底液测锌为宜。

(4) 当铜含量较高(10mg/mL)时,铅需用铁作载体分离后测定,而锌则采用硫氰酸钠底液测定。

(三) 盐酸-柠檬酸氢二铵示波极谱法

铅在 $0.6\text{ mol/L HCl} - 0.4\text{mol/L } (\text{NH}_4)_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (柠檬酸氢二铵) - 1g/L 淀粉底液中能产生良好的示波极谱波,其峰电位为 -0.47V 。

在硫酸溶液中,微量铅以硫酸铅状态与硫酸锶共沉淀而与其他元素分离。

本法适用于 0.0005% 以上铅的测定。

试剂配制

柠檬酸氢二铵-淀粉溶液 称取 90.5g 柠檬酸氢二铵, 1g 淀粉,分别用水溶解后,混合,用水定容于 1L 。

铅标准溶液 称取 0.2000g 金属铅(99.99%)于 250mL 烧杯中,加 20mL 硝酸($1+1$)盖上表皿加热,使其完全溶解,冷却后移入 1L 容量瓶中,以水定容。此溶液含铅 0.2mg/mL 。按试样中铅的含量准确吸取此标准溶液并稀释至所需的质量浓度。

分析步骤

称取 $0.1000 \sim 0.5000\text{g}$ 试样于 150mL 烧杯中,加 10mL 盐酸,加热数分钟驱除硫化氢后,再加入 5mL 硝酸继续加热,待试样分解完全后,蒸至近干。冷却后加约 50mL 水, 2mL 硫酸($1+1$)加热煮沸,取下,在搅拌下慢慢加入 $5\text{mL} 100\text{g/L}$ 硝酸锶溶液,加热煮沸至溶液澄清,取下,静置片刻,用中速定量滤纸以倾泻法过滤,以热水洗涤烧杯及滤纸 $2 \sim 3$ 次,将滤纸上部分沉淀洗入原烧杯中,加入 $40\text{mL} 100\text{g/L}$ 碳酸钠溶液,加热煮沸 20min ,取下稍冷,在原滤纸上过滤,用热水洗涤烧杯和沉淀 $2 \sim 3$ 次。用 10mL 盐酸($1+1$)溶解沉淀于原烧杯中,以热水洗涤 $3 \sim 4$ 次,滤液加热蒸至近干。加 10 滴盐酸($1+1$),加入少量固体抗坏血酸,准确加入 5mL 柠檬酸氢二铵-淀粉溶液,摇匀,于 -0.26V 开始扫描,作示波导数极谱图。

根据试样含铅量,吸取铅标准溶液于 150mL 烧杯中,其他按试样分析步骤操作,与分析试样同时进行空白试验,分析结果按比较法进行计算。

(四) 催化示波极谱法

在 6%(V/V)乙醇 - 0.02mol/LV⁴⁺ - 10g/L 碘化钾 - 1g/L 抗坏血酸 - 0.03mol/L HCl 体系中, 铅产生明晰的极谱催化波, 于 -0.3V 起始作导数极谱图, 催化电流与铅的质量浓度在 0~2μg/mL 范围内呈直线关系。

5000 倍的铁(Ⅲ) 钾、钠与铵, 2500 倍的钙(Ⅱ), 1000 倍的镉(Ⅱ) 锰(Ⅱ) 铜(Ⅱ), 250 倍的铋(Ⅲ) 铝(Ⅲ), 100 倍的钼(Ⅵ) 与钨(Ⅵ), 50 倍的铈(Ⅶ) 金(Ⅲ) 铬(Ⅲ) 砷(Ⅲ) 与铌(Ⅲ), 10 倍的钛(Ⅳ), 30mg 高氯酸与硝酸等对 0.2μg 铅的测定无影响。但锡(Ⅱ、Ⅳ) 砷(Ⅲ) 硒(Ⅳ) 等对其有干扰, 只需加 4~5 滴氢碘酸, 蒸干 1~2 次即可消除 250 倍锡、砷、硒的干扰。钛(Ⅳ) 铝(Ⅲ) 铁(Ⅱ) 钾、钠和铵离子含量较高时会抑制铅波, 可采用微注射标准加入法获得准确结果, 不需分离。

本法适用于矿石中 0.0005~0.02% 铅的测定。

试剂配制

钒(Ⅳ) 溶液 称取 5.85g 偏钒酸铵(NH₄VO₃) 于烧杯中, 加 100mL 10%(V/V) 硫酸搅匀溶液, 加入 2g 抗坏血酸, 温热, 将溶液搅拌呈透明的深蓝色, 贮于小滴瓶中备用。

铅标准溶液 称取一定量的金属铅(99.99%), 溶于硝酸(1+1)后, 配制成含铅 100μg/mL、10pg/mL、1μg/mL 的溶液。

分析步骤

称取 10.0~20.0mg 样品于洁净的小烧杯(用盐酸(1+1)煮洗)中(如果是硅酸盐则在聚四氟乙烯坩埚中加 1mL 氢氟酸), 加 3mL 盐酸, 8 滴硝酸, 4 滴高氯酸, 加热使样品分解, 直至高氯酸烟冒完, 稍冷, 加 4 滴氢碘酸, 蒸干。在温热的烧杯中加入 2 滴盐酸(1+2)湿润干渣, 加入 10mL 6%(V/V)乙醇溶液, 4 滴 400g/L 碘化钾溶液与极少量(约 1mg)的固体抗坏血酸还原析出的碘至黄色褪去, 加入 4 滴钒(Ⅳ)溶液, 摇匀后于起始电位 -0.35V 作导数极谱图。空白溶液与样品同时处理。

根据样品中铅含量, 用 5μL 注射器加入铅标准液于 25mL 小烧杯中, 低温蒸干, 加入 2 滴盐酸(1+2)使其溶解, 加入 10mL 6%(V/V)乙醇溶液, 以下操作同分析步骤。

(五) 邻苯三酚红光度法

方法基于在六次甲基四胺或乙酸-乙酸铵缓冲溶液(pH5)中, 在 OP 乳化剂存在下, 溴化十六烷基三甲胺(CTAB)或溴化十六烷基吡啶(CPB)对铅(Ⅱ)-邻苯三酚红显色产生增感效应, 于波长 620nm 处测定其吸光度。

由于干扰元素较多, 低量铅的测定应在盐酸羟胺存在(pH7~9)下, 采用 1g/L 的双硫脲-氯仿溶液, 将铅从共存离子中提取出来, 再用 pH1.5~1.8 的稀盐酸反萃取至水相。加柠檬酸铵掩蔽铁、铝, 用聚乙撑多胺、半胱氨酸混合掩蔽剂掩蔽锌、镉、钴、锰、汞、铋、银

等。

在测定条件下,下列量的共存离子不影响铅的测定:25mgFe(Ⅲ)、4mgAl(Ⅲ)、3mgTi(Ⅳ)、2.5mgMn(Ⅱ)、1mgHg(Ⅱ)、Bi(Ⅲ)、0.5mgCu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Cr(Ⅵ)、0.3mgCd(Ⅱ)、0.25mgAs(Ⅴ)、Sb(Ⅴ)、0.05mgAg(Ⅰ)。

本法适用于矿石和土壤中0.0001~0.005%铅的测定。

试剂配制

缓冲溶液 pH5 将200g/L六次甲基四胺或1mol/L $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 用硝酸调节之。

混合指示剂 3+1 1g/L百里酚蓝与1g/L甲酚红(均以乙醇(1+1)溶液配制)混合。

混合掩蔽剂 称取10g亚铁氰化钾($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)、20g碘化钾、5g硫氰化钾、1g氯化钾、20g硫脲、20g磺基水杨酸,以适量水溶解后,加固体氢氧化钠至溶液全部澄清,再以盐酸(1+1)调至pH8,并用水稀释至250mL。

铅标准溶液 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 参见(三)。

分析步骤

称取5.000g试样,以20mL王水溶解,加入10~20mL高氯酸,加热驱除残留高氯酸,冷却后加20mL1%(V/V)硝酸加热浸出,用中速滤纸过滤于100mL容量瓶中,用1%(V/V)硝酸洗残渣数次,以水定容。如残渣量大,可用无水碳酸钠熔融后,再用酸浸取并与主液合并。

吸取含5~200 μg 铅的试样溶液,置于125mL分液漏斗中,加5mL500g/L柠檬酸胺、5mL20g/L聚乙撑多胺、8mL2.5g/L半胱氨酸、5mL100g/L盐酸羟胺,加10~20滴混合指示剂,用氨水(1+1)中和至浅黄色变为微紫红色,加5mL混合掩蔽剂,补加水至50mL左右,加20mL1g/L双硫腙氯仿溶液,剧烈振荡1min,静置分层后,将有机层转入另一分液漏斗中。原漏斗中加入2mL氯仿(不要振荡),洗出漏斗管内的残留双硫腙(重复2次),弃去水层。于收集有机层的分液漏斗中加入20mL盐酸(0.3%(V/V)),pH为1.5,用力振荡1min,静置分层弃去有机层,水层用氯仿萃取2~3次(每次5mL),振荡30s,以驱除残留的双硫腙。将水层移于50mL容量瓶中,加入5mL缓冲溶液、8mL0.1g/L溴邻苯三酚红溶液、0.4mL5%(V/V)OP乳化剂,摇匀,再加入2mL0.5g/LCTMAB(或CPB)并摇匀混合,用水定容。用1cm吸收皿,在波长620nm处用试剂空白作参比测定其吸光度。

工作曲线的绘制 吸取5~200 μg 铅标准溶液于125mL分液漏斗中,以下按试样分析步骤进行,绘制工作曲线。

(六)原子吸收光谱法

在 2%(V/V)硝酸介质中,采用空气-乙炔火焰进行原子吸收分光光度测定。

每毫升溶液中,分别含 2.5mg 铜、锌、钼、铋、锡、铁,1.0mg 钾、钠、钴、镍、铈、锆、磷,五氧化二钒、镉,0.5mg 氧化镁,0.3mg 氧化钙,0.2mg 砷、氟、氧化钡、硅、二氧化钛、锰、铝、铬均不干扰测定。在 10g/L 柠檬酸溶液中,可允许 2.5mg/mL 的钨。小于 10%(V/V)的盐酸、硝酸、高氯酸对铅的测定无影响。

本法适用于矿石及冶金产品中 0.05~2% 铅的测定。

仪器及工作条件

P-E3030 原子吸收分光光度计(灯电流 10mA,波长 2833nm,狭缝宽度 0.7nm,燃气/助气为 3/8)。

分析步骤

称取 0.1000~0.5000g 试样于 250mL 烧杯中,加 15mL 盐酸,加热数分钟,加入 5mL 硝酸,蒸至近干,冷至室温后加入 4mL 硝酸(1+1),加热至沸,使盐类溶解,冷却后移入 100mL 容量瓶中,以水定容,待澄清后测定。

标准系列的配制:取 0.1mg/mL 铅标准溶液配制成含铅为 0,1,2,3,4,5 μ g/mL 的 2%(V/V)硝酸溶液。

第二节 矿石中贵金属化学分析技术

一、矿石中贵金属的火试金法富集

虽然利用火试金法富集矿石中的贵金属是一个比较古典的方法,但就其准确度和适用矿种方面,尤其是从比较大量的试样中富集微量的贵金属仍具有独特的优点。目前,火试金法在地质、矿山等部门还作为可靠的方法在生产上广泛应用,国内外不少标准分析方法中仍然采用它。

本法是利用金、银、铂、钯等贵金属在高温熔融下能与熔铅形成合金,而与试样中的其他成分分离。铅在高温条件下易于氧化成氧化铅,且渗透于多孔的骨灰皿或镁砂灰皿中,但贵金属则不具备这些性质,这样便可以使铅与贵金属分离。得到的贵金属合粒,再分别采用适当的方法测定贵金属的含量。

试金配料

配料就是将试样与适量的干试剂(即碳酸钠、氧化铅、硼砂,二氧化硅及氧化剂或还

原剂)混合,于高温下熔融后,使其能得到两种产物:一种是熔点低、密度小、流动性好、冷却后易与铅扣分离并且是均质的熔渣,另一种是具有好的延展性、大小适当、不含其他金属杂质的铅扣。为此,熔渣的硅酸度(硅酸度为酸根中氧原子数与盐基性物质中氧原子数之比)必须掌握好,通常硅酸盐矿造渣硅酸度应小于2,碱性氧化物约为1.5~2.0,含铜镍较高的矿应小于1。配料前可根据矿样的组分确定熔渣的硅酸度,然后计算各熔剂的需要量。硅酸度的计算可按查表简易算法进行(见表11-2-1)。

例如:为了使50g试样(其中含40%三氧化二铁、40%碳酸钙,20%二氧化硅)造渣硅酸度为2,试求所需要的二氧化硅、氧化铅、硼砂、碳酸钠、淀粉的质量。

计算:

1. 碳酸钠用量:50g(一般与矿试样质量相等)。

2. 氧化铅用量:用于造渣,其量与试样量相等,另外加入生成30g铅扣所需量。

$$50 + 30 \times \frac{\text{PbO}}{\text{Pb}} = 50 + 30 \times 1.08 = 82.4(\text{g})$$

3. 二氧化硅用量:

三氧化二铁与二氧化硅造渣所需量

$$\frac{50 \times 40\%}{1.3} = 15.4(\text{g})$$

碳酸钙与二氧化硅造渣所需量

$$\frac{50 \times 40\%}{1.7} = 11.8(\text{g})$$

碳酸钠与二氧化硅造渣所需量

$$\frac{50}{1.8} = 27.8(\text{g})$$

氧化铅与二氧化硅造渣所需量

$$\frac{50}{3.7} = 13.5(\text{g})$$

碱性物造渣总共需要二氧化硅量

$$15.4 + 11.8 + 27.8 + 13.5 = 68.5(\text{g})$$

矿样中所含的二氧化硅量

$$50 \times 20\% = 10(\text{g})$$

用作熔剂所需补加二氧化硅量

$$68.5 - 10 = 58.5(\text{g})$$

二氧化硅计算量的2/3以石英形态加入

$$58.5 \times \frac{2}{3} = 39(\text{g})$$

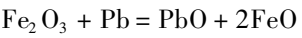
4. 硼砂用量：

硼砂的用量依二氧化硅计量的 1/3 加入

$$\frac{58.5 \times 1.7}{3} = 33(\text{g})$$

5. 淀粉用量：

三氧化二铁的氧化能力



$$\frac{\text{Pb}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{207}{160} = 1.3$$

20g 三氧化二铁的氧化能力 $20 \times 1.3 = 36(\text{g})$

铅扣质量 30g

需要还原出金属铅 $36 + 30 = 66(\text{g})$

表 11－2－1 造渣能力与每单位质量的二氧化硅相当的质量

元 素	原来的化合物	原来化合物的	后来形成的化	每单位质量 SiO ₂ 所需 的原来化合物的质量			
		化学式	合物的化学式	硅 酸 度			
				0.5	1.0	1.5	2.0
酸 性 熔 剂							
硼	硼砂玻璃	Na ₂ O·2B ₂ O ₃	Na ₂ O·2B ₂ O ₃	1.2	1.3	1.5	1.7
	结晶硼砂	Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·10H ₂ O	Na ₂ O·2B ₂ O ₃	2.2	2.4	2.8	3.1
碱 性 熔 剂							
铅	氧化铅	pbo	PbO	14.9	7.4	4.9	3.7
钠	碳酸钠	Na ₂ CO ₃	Na ₂ O	7.1	3.5	2.4	1.8
钾	碳酸钾	K ₂ CO ₃	K ₂ O	9.2	4.6	3.1	2.3
矿石的碱性组分							
锑	三氧化二锑	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	6.5	3.2	2.2	1.6
	辉锑矿	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ O ₃	7.5	3.8	2.5	1.9
钙	氧化钙(石灰)	CaO	CaO	3.7	1.9	1.2	0.9
	方解石或石灰石	CaCO ₃	CaO	6.7	3.3	2.2	1.7
铜	氧化亚铜	Cu ₂ O	Cu ₂ O	9.5	4.8	3.2	2.4
	氧化铜	CuO	Cu ₂ O	10.6	5.3	3.5	2.7
	辉铜矿	Cu ₂ S	Cu ₂ O	10.6	5.3	3.5	2.7
	黄铜矿	CuFeS ₂	Cu ₂ O·2FeO	6.1	3.1	2.0	1.5
铁	氧化亚铁	FeO	FeO	4.8	2.4	1.6	1.2
	赤铁矿	Fe ₂ O ₃	FeO	5.3	2.7	1.8	1.3

元 素	原来的化合物	原来化合物的 化学式	后来形成的化 合物的化学式	每单位质量 SiO ₂ 所需 的原来化合物的质量			
				硅 酸 度			
				0.5	1.0	1.5	2.0
铅	磁铁矿	Fe ₃ O ₄	FeO	4.9	2.5	1.6	1.2
	黄铁矿(白铁矿)	FeS ₂	FeO	8.0	4.0	2.7	2.0
	方铅矿	Pbs	PbO	15.9	8.0	5.3	4.0
镁	氧化镁	M _g O	M _g O	2.7	1.3	0.9	0.7
	菱铁矿	M _g CO ₃	M _g O	5.6	2.8	1.9	1.4
锰	一氧化锰	MnO	MnO	4.7	2.4	1.6	1.2
	软锰矿	MnO ₂	MnO	5.8	2.9	1.9	1.4
锌	氧化锌	ZnO	ZnO	5.4	2.7	1.8	1.3
	闪锌矿	ZnS	ZnO	6.5	3.2	2.2	1.6

注 :1. 硼砂玻璃及结晶硼砂的造渣能力已考虑了在这两种化合物中存在的 Na₂ O ;
2. 如果有三氧化二铝存在 ,则添加与其质量相等的氟化钙或氧化钙。

需要还原能力为 12 的淀粉

$$\frac{66}{12} = 5.5 (g)$$

由以上计算求得的配料为 ;

试样	碳酸钠	氧化铅
50g	50g	82g
二氧化硅	硼砂	淀粉
40g	33g	5.5g

由于配料对硅酸度的要求并不十分严格 ,所以在对矿样组成没有准确数据的情况下 配料可参照表 11 - 2 - 2 和表 11 - 2 - 3 的基本原则进行。

分析步骤

按照试金配料称取试样和干试剂于试金坩埚中 ,混匀 ,覆盖约 10mm 厚的氯化钠 ,将坩埚放入约 900℃的试金炉内 ,关闭炉门 ,在 45 ~ 50min 内升温至 1100℃ ,保持 10min 出炉 ,将坩埚内熔融物倒入铸铁模中 ,冷却后把铅扣和熔渣分离 ,取出铅扣 ,捶成立方体 ,称量。然后将铅扣放入预先在 900℃的炉内预热 20min 的灰皿中 ,关闭炉门 1 ~ 2min ,待铅扣熔化 ,表面黑色膜脱开后立即稍开炉门 ,同时炉温控制在 850 ~ 900℃左右 ,直至熔铅全部灰吹完 ,当出现金银合粒的光辉点后 ,把灰皿移至炉门附近 ,放置片刻 ,取出 ,冷却后从灰皿上取出合粒 ,然后采用不同方法分别进行测定。

注意事项

1. 当铜精矿中富集银时 ,银的损失随着进入熔渣中氧化铅量的增加而增加 ,故应做

二次试金进行校正 ,即将熔渣和灰皿砸碎磨细(预先将食盐层分离为好) ,加入 50g 碳酸钠 30g 硼砂 30g 二氧化硅 4g 淀粉 混匀 ,上盖氯化钠 试金 灰吹 ,所得银量和第一次试金的银量合并。必要时可作第三次试金。

表 11－2－2 一般的硅酸盐矿、碱性氧化矿及硫化铜镍矿的配料

<div> <div>用</div> <div>试</div> <div>量</div> <div>熔</div> <div>剂</div> </div> <div>样</div>	硅酸盐矿 (硅酸度 < 2.0)	碱性氧化矿 (硅酸度 1.5 ~ 2.0)	硫化铜镍矿 (硅酸度 0.5 ~ 1.0)	不含铜镍锑 砷的硫化矿 (硅酸度约 0.5)
碳酸钠	与试样质最相等	试样质量的 1 ~ 1.5 倍	与试样质量相等 , 另加 硝石 用量的 25%	2 倍于方铅矿 ,3 倍于黄铁矿、闪锌矿
氧化铅	造铅扣用 40g , 另加入二氧化硅或其他杂质所需要量	造铅扣用 40g , 另加入造渣用量与试样相等	造铅扣用 40g , 另加含铜量的 30 倍 ; 含镍量的 60 倍 ,含铜镍总量的 100 倍	维持 35g 铅扣所需量
硼砂	一般为试样质量的 1/3 ,并加入碱性氧化物所需要量	试样质量的 1/3	试样质量的 1/3 ,含铜量高者不加 ,难熔矿多加	碳酸钠量的 1/4
二氧化硅	一般不加	碱性熔剂和试样中碱性成分造渣时的消耗量 ,减去试样中的二氧化硅	碱性熔剂和试样中碱性成分造渣时所消耗量减去试样中的二氧化硅	维持熔渣硅酸度为 0.5 所需量
还原剂或氧化剂	淀粉 3g 左右	淀粉用量 : (试样的氧化力 × 试样质量 + 铅扣质量)/12 或(铅扣质量 ^① - 试样的还原力 × 试样质量)/12	硝石用量 : (试样的还原力 × 试样质量 - 铅扣质量)/4 或(试样含硫量 × 20 - 铅扣质量)/4	3 根 12.7cm 长铁钉

①铅扣质量为 30g。

2. 对金、银含量低的铜精矿 ,可用干－湿试金法 ,将试样先经硫酸溶解 ,使金、银与大量的铜、铁、硫等元素分离 ,然后再试金。操作步骤如下 :称取 25 ~ 50g 试样于焙烧皿中 ,放入高温炉中 ,从室温升至 550℃ ,保温 1h ,取出冷却 ,将试样移入 800mL 烧杯中 ,加入 100mL 水和 25mL 硫酸 ,置于电热板上加热至恰好冒硫酸烟时取下 ,稍冷后 ,加入 500ml 水 ,10mL10g/L 氯化钠溶液 ,10mL10g/L 硫酸胲溶液 ,加热煮沸 3min ,取下 ,冷至室温后用中速定量滤纸过滤 ,将沉淀物全部转移在滤纸上 ,用滤纸仔细擦净杯壁 ,用水洗涤滤渣 2 ~ 3 次 ,滤渣连同滤纸放入试金坩锅中 ,烘干 ,灰化。然后称取 40g 碳酸钠、50g 氧化铅、

5g 二氧化硅、10g 硼砂 3.0g 淀粉 ,置于盛有滤渣的试金坩埚中 ,搅拌均匀后覆盖氯化钠 ,进行试金操作。

3. 含硫、砷、锑高的试样 ,有时会产生冰铜或黄渣 ,使贵金属损失在这些物质中 ,预先把样品焙烧可以除去其中的硫、砷及部分锑 ,也便于掌握样品的还原力 ,进行合适的配料。

表 11－2－3 常见矿样经验配料表

矿样性质		矿样 g	熔剂 g					
			碳酸钠	氧化铅	硼砂	二氧化硅	淀粉	硝石 氧化钙
硅酸盐矿		50	60	80	30		4	
铬铁矿		30	45	60	15～20	20～25	5	8
黄铁矿烧渣		40	60	45	45	40	8	10
铜镍矿 (选矿)	原 矿	40	50	80	35	40	3	
	精 矿	10	25	150	8	20	1～2	
	尾 矿	40	45	80	40	45	1～3	
	氨浸渣 ^①	50	60	70	35	40	5～7	
铅精矿		20	30	80～90	10	10～12		10～15
锌精矿		10	25	80	5	15		10
锌精矿 ^①		15	35	120	25	15	3	
硫精矿		15	25	60	5	10		20～25
硫精矿 ^①		30	35	45	35	40	7	5
砷钴矿(As50%) ^①		15	30	80	10	25	4	
多金属矿 ^①		20	40	100	25	30	3	
铜精矿	含 Cu10%	30	30	120	10	8		16
	含 Cu20%	20	30	130	10	10		14～19
	含 Cu30%	10	30	120	2～5	10		6
试样还原力试验		5	10	60	5	5		

①矿样预先焙烧后配料。

4. 灰皿的制造 :骨灰灰皿 取等量的骨灰粉(牛、羊骨灰)和水泥(500 号)、镁砂灰皿 ,取 85 份磨细的煅烧镁砂(要求有 63% 以上通过 0.074mm 的筛孔)和 15 份水泥 ,混合均匀后 ,加入 8～12% 的水 ,调成以手握紧时能成块状为度 ,过筛 ,在灰皿机上压成灰皿 ,或用手工制造 ,阴干一个月后使用。试验表明 ,金、银在灰吹中的损失 ,以镁砂灰皿最小 ,骨灰灰皿次之 ,纯水泥灰皿最大。

5. 富集铂、钯、金时 ,如矿样含银量较少 ,则在试样和试剂混匀后 ,用小勺挖一小孔 ,加入 8～10mg 硝酸银作为载体。

6. 对含贵金属量较高的试样 ,亦可采用在 100mL 瓷坩埚中 ,称取 1～5g 试样 ,加入

12g 碳酸钠、60g 氧化铅、5g 硼砂、20g 二氧化硅、2g 淀粉 混匀 , 铺上 4 ~ 5g 二氧化硅和碳酸钠混合物(2 + 3) , 放入 1000℃ 的试金炉中 , 在 30 ~ 40min 内使炉温升至 1100℃ , 出炉 , 取出铅扣 , 灰吹。

二、试金合粒中金、银的测定

重量法测定金、银

将试样经火试金富集所得的金银合粒进行称量 , 利用金不溶于稀硝酸 , 而银则完全溶解的性质 , 进行分金 , 所得金粒质量 , 计算金的含量。前后两次质量之差 , 为试样中银的含量。

本法适用于金含量在 5g/t 以上 , 银含量在 10g/t 以上试样的测定。

分析步骤

用小镊子从灰皿中取出金银合粒 , 刷去底部粘附的杂物 , 将合粒放在干净的铁砧上 , 底部侧向一边 , 用小锤捶扁 , 在精密天平上称量(即金银质量) , 将此合粒放入干净的瓷坩埚中 , 加入 15mL 热硝酸(1 + 7) , 移至低温电热板上加热 , 保持溶液温度 90℃ 左右 , 使银溶解 , 待反应停止后继续加热 5min , 取下坩埚 , 小心倾出溶液 , 再加 10mL 热硝酸(1 + 1) , 加热至近沸保持 20min , 使银完全溶解 , 然后再倾出溶液 , 用热水洗涤坩埚及其中金粒 3 次 , 烘干 , 在电炉上灼烧约 5min , 冷却后称量(金粒质量) 。将试金所得金银合粒质量 , 减去金粒质量为银的质量。

注意事项

1. 试金合粒中银与金之比大于 3:1 时 , 银才能完全溶解 , 若银量不足时 , 在分金之前需用下述两种方法之一加银。1) 包铅灰吹法 : 将试金合粒与 4 ~ 5 倍量的纯银用 5 ~ 10g 铅皮包好 , 重新灰吹 , 所得合粒再进行分金 ; 2) 吹管加银法 : 将试金合粒与 4 ~ 5 倍量的纯银片放在钻有小孔穴的优质木炭上 , 用吹管将酒精灯的火焰吹入孔穴 , 直至金银熔化均匀 , 冷却后捶成薄片 , 进行分金。

2. 分金用的硝酸必须不含有盐酸和氯离子 , 以防金被溶解。

3. 试金合粒中银的比例越高 , 所用硝酸的浓度应当越低 , 一般先用(1 + 7) 的 , 后用(1 + 1) 的热硝酸 , 否则金粒易粉碎。

4. 分金时应先将硝酸加热至近沸 , 然后投入合粒 , 并保持近沸至反应停止后继续加热 5 ~ 10min , 但避免溶液煮沸 , 以防止金粒粉碎。

第三章 有色金属化学分析新技术

第一节 镍

一、原子吸收光谱法测定钴、铜、锰、镉、锌和铅

金属镍试样用硝酸分解,在稀硝酸介质中,使用空气-乙炔火焰,于原子吸收分光光度计上,按表 11-3-1 所列波长,测量各元素的吸光度。在标准溶液中应含有与试样溶液相同浓度的镍基体。方法适用范围:钴 0.001~1%,铜 0.001~0.3%,锰 0.0008~0.002%,镉 0.0002~0.003%,锌 0.0008~0.008%,铅 0.0015~0.007%。

表 11-3-1 元素的测定波长

测定元素	波长, nm	测定元素	波长, nm
锰	279.5	钴	240.7
镉	228.8		241.2 ^①
锌	213.9	铜	324.7
铅	217.0		327.4 ^①

① 当测定元素含量大于 0.01% 时所用的测定波长。

试剂配制

硝酸 优级纯。

金属镍 钴、铜、锰、镉、锌和铅含量应分别小于 0.0001%。

钴、铜、锰、镉、锌、铅标准贮存溶液 称取纯度不低于 99.95% 的金属钴、铜、锰、镉、

锌、铅各 1.0000g ,分别置于一组 400mL 烧杯中 ,各加入 40mL 硝酸(1 + 1) ,盖上表皿 ,加热至完全溶解 ,微沸驱除氮的氧化物 ,取下 ,用水洗涤表皿及杯壁 ,冷至室温。分别移入各盛有 160mL 硝酸(1 + 1)的 1L 容量瓶中 ,用水定容。上述溶液含钴、铜、锰、镉、锌、铅各为 1mg/mL。

混合标准溶液 A 移取钴、铜、锰、镉、铅标准贮存溶液各 20.00mL ,10.00mL 锌标准贮存溶液 ,置于盛有 160mL 硝酸(1 + 1)的 1L 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含钴、铜、锰、镉、铅各为 20μg/mL ,含锌 10μg/mL。

混合标准溶液 B 移取钴、铜标准贮存溶液各 50.00mL 和 5.00mL 锌标准贮存溶液 ,置于 500mL 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含钴、铜各为 100μg/mL 含锌 10μg/mL。

分析步骤

称取 2.000 ~ 5.000g 镍(见表 11 - 3 - 2) ,置于 500mL 烧杯中 ,加水没过试样 ,按表 11 - 3 - 2 所列溶样加酸数量分次加入硝酸(1 + 1)。加热至完全溶解 ,微沸驱除氮的氧化物 ,蒸发至稠浆状。加 20mL 硝酸(1 + 1) ,加 100mL 水 ,加热至盐类完全溶解 ,冷至室温 ,移入 200mL 容量瓶中 ,用水定容 ,使用空气 - 乙炔火焰 ,于原子吸收分光光度计上 ,按表 11 - 3 - 1 所列波长 ,与标准溶液系列同时 ,以硝酸(1 + 19)调零 ,测量试液的吸光度 ,减去试样空白(以标准溶液系列中的零浓度溶液作为空白)的吸光度 ,从工作曲线上查出相应元素的质量浓度 ,计算各元素的含量。

表 11 - 3 - 2 试样的取样量及加酸量

被测元素含量 ,%	称样量 ,g	溶样时加入硝酸(1 + 1)体积 ,mL
钴、铜、锰、镉、铅 ≤ 0.01	5.000	60
锌 ≤ 0.005	5.000	60
锌 > 0.005	2.000	20
钴、铜 > 0.01 ~ 0.25	2.000	20

工作曲线的绘制 对于不大于 0.01% 钴、铜、锰、镉、铅 ,不大于 0.005% 锌的工作曲线 ,其制作方法如下 称取 7 份金属镍 ,每份 5.000g ,分别置于 500mL 烧杯中 ,按分析步骤溶解 ,然后分别移入 200mL 容量瓶中 ,用滴定管向容量瓶中分别加入 0、2.00、5.00 , 10.00、15.00、20.00、25.00mL 混合标准溶液 A ,用水定容。在原子吸收分光光度计上 ,与试样测定相同条件下 ,测量各标准溶液的吸光度 ,减去零浓度溶液的吸光度 ,以被测元素的质量浓度为横坐标 ,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

对于大于 0.01% 钴、铜 ,大于 0.005% 锌的工作曲线 ,制作方法如下 :称取 7 份金属镍 ,每份 2.000g ,分别置于 400mL 烧杯中 ,按分析步骤溶解 ,然后分别移入 200mL 容量瓶中 ,用滴定管向容量瓶中分别加入 0、5.00、10.00、20.00、30.00、40.00 和 50.00mL 混

合标准溶液 B ,用水定容。然后按上述方法进行吸光度测定和绘制工作曲线。

注意事项

当钴或铜含量大于 0.25% 时 ,试液可用硝酸(1 + 19)进一步稀释 ,这时绘制工作曲线应相应减少镍的加入量。

二、原子吸收光谱法测定镁

试样用硝酸分解 ,在稀硝酸介质中 ,用空气 - 乙炔火焰 ,于原子吸收分光光度计上 ,在波长 285.3nm 测量镁的吸光度。在标准溶液中应含有与试样溶液相同浓度的镍基体。

本法适用于 0.0005 ~ 0.002% 镁的测定。

试剂配制

硝酸 优级纯。

金属镍 镁含量小于 0.0001%。

镁标准贮存溶液 称取 0.1658g 经 900℃ 灼烧 0.5h 的优级纯氧化镁 ,置于 250mL 烧杯中 ,小心加入 20mL 硝酸(1 + 1) ,盖上表皿 ,使溶解完全 ,煮沸驱除氮的氧化物 ,取下 ,用水洗表皿及杯壁 ,冷至室温 ,移入 1L 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含镁 0.1mg/mL。

镁标准溶液 移取 25.00mL 镁标准贮存溶液 ,置于 500mL 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含镁 5 μ g/mL。

分析步骤

称取 1.000g 镍 ,置于 400mL 烧杯中 ,加水没过试样 ,加入 10mL 硝酸(1 + 1) ,盖上表皿 ,溶解试样 ,再加热至完全溶解 ,用水洗表皿及杯壁 ,煮沸驱除氮的氧化物 ,取下 ,冷至室温 ,移入 100mL 容量瓶中 ,用水定容。用空气 - 乙炔火焰 ,在原子吸收分光光度计上 ,于波长 285.3nm ,与标准溶液系列同时 ,以硝酸(1 + 19)调零 ,测量试液的吸光度 ,减去试样空白(以标准溶液系列中的零浓度溶液作为试样空白)的吸光度 ,从工作曲线上查出相应的镁的质量浓度 ,计算其含量。

工作曲线的绘制 称取 6 份金属镍 ,每份 1.000g ,分别置于 250mL 烧杯中 ,按上述试样溶解方法进行溶解 ,分别移于 100mL 容量瓶中 ,用滴定管向容量瓶中依次加入 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 镁标准溶液 ,用水定容。按试样测定相同条件和操作方法 ,测量标准溶液系列的吸光度 ,以镁的质量浓度为横坐标 ,吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标 ,绘制工作曲线。

注意事项

配制试剂及分析用水均为二次蒸馏水。

三、电热原子吸收光谱法测定砷、锑、铋、锡和铅

试样用硝酸分解,将一定体积的溶液移入电热原子化器中,在原子吸收分光光度计上,于各元素的特定波长,分别测量它们的吸光度,在标准溶液中应加入与试液相同浓度的镍基体。

本法适用于 0.0002 ~ 0.0015% 砷、锑、铋、锡和铅的测定。

仪器及试剂

原子吸收分光光度计(配有电热原子化器、背景校正装置和高速记录仪,并附有砷、锑、铋、锡、铅空心阴极灯或无极放电灯)。

硝酸 高纯。

金属镍 高纯,铁含量小于 0.0005%,砷、锑、铋、锡和铅含量均小于 0.0001%。

砷标准贮存溶液 称取 0.2000g 砷(>99.95%),置于 150mL 烧杯中,加入 20mL 硝酸(1+1),盖上表皿,于电热板上低温加热至完全溶解,煮沸驱除氮的氧化物,取下,冷至室温,移入盛有 20mL 硝酸(1+1)的 200mL 容量瓶中,用水定容。此溶液含砷 1mg/mL。

锑标准贮存溶液 称取 0.2740g 酒石酸锑钾,置于 150mL 烧杯中,加 50mL 水溶解,移入 100mL 容量瓶中,用水定容。此溶液含锑 1mg/mL。

铋标准贮存溶液 称取 0.2000g 铋(>99.95%),置于 150mL 烧杯中,加入 20mL 硝酸(1+1),盖上表皿,于电热板上低温加热至完全溶解,煮沸驱除氮的氧化物,取下,冷至室温,移入盛有 20mL 硝酸(1+1)的 200mL 容量瓶中,用水定容。此溶液含铋 1mg/mL。

锡标准贮存溶液 称取 0.1000g 锡(>99.95%),置于 100mL 塑料烧杯中,加 1mL 水、1mL 硝酸,1mL 氢氟酸,溶解后移入 100mL 塑料容量瓶中,用水定容。此溶液含锡 1mg/mL。

铅标准贮存溶液 称取 0.2000g 铅(>99.95%),置于 150mL 烧杯中,加入 20mL 硝酸(1+1),盖上表皿,于电热板上低温加热至完全溶解,煮沸驱除氮的氧化物,取下,冷至室温,移入盛有 20mL 硝酸(1+1)的 200mL 容量瓶中,用水定容。此溶液含铅 1mg/mL。

砷、锑、铋、锡、铅混合标准溶液 A 移取上述各标准贮存溶液各 10.00mL,置于盛有 100mL 硝酸(1+1)的 1L 容量瓶中,用水定容。此溶液含砷、锑、铋、锡、铅各为 10 μ g/mL。

砷、锑、铋、锡、铅混合标准溶液 B 移取 10.00mL 混合标准溶液 A,置于盛有 10mL 硝酸(1+1)的 1L 容量瓶中,用水定容。此溶液含砷、锑、铋、锡、铅各为 1 μ g/mL(用时现配)。

镍溶液 40mg/mL 称取 10.00g 高纯金属镍,置于 500mL 烧杯中,加适量水,分次

加入 140mL 硝酸(1 + 1) ,待剧烈反应停止后 ,加热至完全溶解 ,微沸驱除氮的氧化物 ,冷却 ,用预先经硝酸(1 + 1)洗过的致密 滤纸过滤于 250mL 容量瓶中 ,用水洗涤滤纸 ,用水定容。此溶液含硝酸约为 5%(V/V)。

分析步骤

称取 0.5000g 试样 ,置于 100mL 烧杯中 ,加入 12mL 硝酸(1 + 1) ,加热至完全溶解 ,微沸驱除氮的氧化物 ,冷却 ,移入 50mL 容量瓶中 ,用水定容。

根据仪器说明书推荐的条件以及本实验室的实践经验 ,对所用的原子化器和取样量(5 ~ 30 μ L)选定各元素电热原子化的最佳参数(见表 11 - 3 - 3)。调整仪器使之处于最佳工作状态 ,并按所选定的条件调整电热原子化器。

表 11 - 3 - 3 各元素电热原子化参数

仪器 :PE - 1100 型原子吸收分光光度计、HGA - 500 型电热原子化器

元 素			Pb			Bi			Sb			Sn			As		
波 长 μ m			283.3			223.1			217.6			286.3			193.7		
狭缝 μ m			0.7			0.2			0.7			0.7			0.7		
灯电流及功率			10mA			12mA			13mA			7W(无极放电灯)			7W(无极放电灯)		
石墨管			热解涂层加平台			热解涂层加平台			热解涂层加平台			热解涂层加平台			热解涂层加平台		
进样量 μ L			10			10			30			30			10		
原 子 化 程 序	阶 段	步 序	温度 ℃	时间 s		温度 ℃	时间 s		温度 ℃	时间 s		温度 ℃	时间 s		温度 ℃	时间 s	
				斜坡 升温	保持		斜坡 升温	保持		斜坡 升温	保持		斜坡 升温	保持		斜坡 升温	保持
	干燥	1	80	5	10	80	5	10	80	5	10	80	5	10	80	5	10
		2	110	5	30	110	5	30	110	5	50	110	5	50	110	5	30
		3	130	1	10	130	1	10	130	1	10	130	1	10	130	1	10
	灰化	4	700	10	30	900	10	30	1100	10	40	1100	10	40	1200	10	30
	原子化	5	1700	0	5	1700	0	5	2300	0	5	2300	0	5	2300	0	5
	清除	6	2690	2	3	2600	2	3	2600	2	3	2600	2	3	2600	2	3
	冷却	7	30	2	3	30	3	3	30	3	5	30	3	3	30	3	3

用预定的加热程序空烧石墨管两次 ,吸取预定体积的试液注入原子化器中 ,按原子化程序进行原子化 ,记录待测元素的吸光度。每个试液测定两次 ,取其平均值 ,以吸光度平均值减去试样空白吸光度平均值 ,从工作曲线上查出相应的砷、锑、铋、锡和铅的质量浓度。

如果高纯金属镍(用作基体加入标准溶液)和试样是用同批硝酸溶解 ,则标准溶液系

列中的零浓度溶液可作为试样空白。

工作曲线的绘制 :用滴定管向 6 个 50mL 容量瓶中各加入 12.5mL 镍溶液(40mg/mL),分别加入 0、1.00、2.50、3.50、5.00、7.50mL 混合标准溶液 B ,用硝酸(1 + 19)定容。与试液同时在同样条件下测定吸光度 ,每个标准溶液测两次 ,取平均值 ,减去零浓度溶液的吸光度 ,分别以各元素的质量浓度为横坐标 ,平均吸光度为纵坐标 ,绘制砷、锑、铋、锡、铅的工作曲线。

注意事项

1. 配制标准溶液的砷 若表面被氧化 ,可用 40g/L 氢氧化钠溶液浸泡至出现金属光泽后取出 ,用水清洗后再用无水乙醇去除水分 ,晾干后称量。
2. 用酒石酸锑钾配制的锑标准溶液久置后会形成霉菌状絮团 ,应重新配制。
3. 在石墨炉原子吸收测定中的几个问题 :推荐使用热解涂层石墨管加石墨平台 ,测定时必须使用背景校正 ,采用最大功率升温 ,峰面积测定 ,除原子化阶段停气外 ,其他步骤的氩气流量均为 300mL/min。
4. 配制试剂和分析用水均为二次蒸馏水 ,实验所用器皿均应用硝酸(1 + 19)充分浸泡后以水彻底清洗。

四、磺基水杨酸光度法测定铁

试样用硝酸溶解 ,在约 7mol/L HCl 溶液中 ,用 4 - 甲基 - 2 - 戊酮和乙酸异戊酯的混合溶剂萃取铁与镍分离 ,然后用水反萃取 ,在 pH8.5 ~ 11 的氨性溶液中 ,铁(III)与磺基水杨酸生成稳定的黄色络合物 ,于分光光度计波长 420nm 测量其吸光度。

本法适用于镍中 0.0008 ~ 0.7% 铁的测定。

试剂配制

盐酸 优级纯。

硝酸 优级纯。

磺基水杨酸溶液 100g/L。

混合萃取剂 4 - 甲基 - 2 - 戊酮与乙酸异戊酯按等体积混合。

铁标准贮存溶液 称取 0.2000g 铁粉(99.95%) ,置于 250mL 烧杯中 ,加入 10mL 王水 ,加热使铁粉溶解完全 ,加入 10mL 硫酸 ,蒸至冒三氧化硫白烟 ,冷却 ,用水洗表皿及杯壁并加水至约 50mL ,加热使盐类溶解 ,溶液移入 1L 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含铁 0.2mg/mL。

铁标准溶液 移取 50.00mL 铁标准贮存溶液 ,置于 500mL 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含铁 20 μ g/mL。

分析步骤

称样前试样需经酸洗处理 ,方法如下 :将试样置于 250mL 烧杯中 ,加入盐酸(3 + 2)浸没试样 ,加热煮沸 5min ,取下 ,倒掉酸液 ,用水洗涤至溶液无绿色 ,弃去洗水后再用无水乙醇洗涤两次 ,在大约 110℃温度下烘干。

称取 0.5000、2.000g 经处理后的试样(见表 11 – 3 – 4) ,置于 250mL 烧杯中 ,缓慢加入 15mL 硝酸(3 + 2) ,盖上表皿 ,低温加热使试样完全溶解 ,蒸发至稠浆状 ,加 20mL 水 ,微热使盐类溶解。溶液移于 125mL 分液漏斗中(体积为 20mL) ,用 30mL 盐酸分数次洗涤烧杯 ,洗液并入分液漏斗中(对铁含量大于 0.01% 的试样 ,按表 11 – 3 – 4 稀释分取试液 ,置于 125mL 分液漏斗中 ,加水至体积为 20mL ,然后再加入 30mL 盐酸) ,向分液漏斗中加入 15mL 混合萃取剂 ,振荡 30s ,静置分层后将水相放入另一分液漏斗中 ,向水相再加 15mL 混合萃取剂 ,重复萃取一次 ,弃去水相 ,合并有机相 ,向有机相中加入 15mL 盐酸(3 + 2) ,振荡洗涤 15s ,静置分层后弃去水相 ,再重复振荡洗涤一次。向有机相中加 20mL 水 ,振荡 30s ,静置分层后水相放入 50mL 容量瓶中 ,再向有机相中加 15mL 水 ,振荡 30s ,静置分层后水相合并于容量瓶中。向容量瓶中加入 5mL100g/L 磺基水杨酸溶液 ,用氨水中和至溶液呈黄色并过量 2mL ,用水定容 ,在流水中冷却至溶液清亮。用 3cm 吸收皿 ,以随同试样的空白溶液为参比 ,在分光光度计上 ,于波长 420nm ,测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的含铁量。随同试样作空白试验。

表 11 – 3 – 4 称样量及分取量

铁含量 ,%	称样量 ,g	稀释体积 mL	分取试液体积 mL
0.0008 ~ 0.002	2.000	—	全量
> 0.002 ~ 0.01	1.000	—	全量
> 0.01 ~ 0.05	1.000	100	20
> 0.05 ~ 0.3	0.5000	200	15
> 0.3 ~ 0.7	0.5000	200	5

工作曲线的绘制 移取 0、0.50、1.50、3.00、4.50、6.00mL 铁标准溶液 ,分别置于 6 个 50mL 容量瓶中 ,各加入 5mL 100g/L 磺基水杨酸溶液 ,分别用氨水中和至溶液呈黄色并过量 2mL ,以下同分析步骤进行稀释、混匀、冷却 ,以试剂空白溶液为参比测定其吸光度。以含铁量为横坐标 ,吸光度为纵坐标 ,绘制工作曲线。

五、铬天青 S – OP – TPB 光度法测定铝

试样用硝酸溶解 ,在 pH4.6 ~ 5.2 时 ,采用苯甲酸乙酸乙酯萃取苯甲酸铝与主体镍分离。用盐酸溶液反萃取有机相中铝。铝与铬天青 S – OP – 溴代十四烷基吡啶生成络合物 ,在分光光度计上 ,于波长 610nm 测量其吸光度。

本法适用于镍中 0.0003 ~ 0.002% 铝的测定。

试剂配制

盐酸 高纯。

氨水 高纯, 1 + 20, 贮于塑料瓶中。

硝酸 高纯。

铬天青 S 溶液 1g/L 称取 0.20g 铬天青 S, 溶于 100mL 水中, 用无水乙醇稀释至 200mL。

聚乙二醇辛基苯基醚(OP)溶液 0.1%(V/V)。

溴代十四烷基吡啶(TPB)溶液 4g/L。

乙酸-乙酸铵缓冲溶液 将 485mL 4mol/LCH₃COONH₄ 溶液用 4mol/L CH₃COOH 溶液稀释至 500mL, 混匀。

苯甲酸铵溶液 120g/L 称取 12g 苯甲酸铵, 溶于水中, 加 2 ~ 3 滴氨水使其溶解完全, 用水稀释至 100mL。

苯甲酸铵洗液 称取 29 苯甲酸铵, 溶于 100mL 水中, 在酸度计上用稀盐酸仔细调节 pH 为 4.6、4.8 之间。

苯甲酸乙酸乙酯溶液 50g/L 称取 25g 苯甲酸, 溶于乙酸乙酯中, 用乙酸乙酯稀释至 500mL。

盐酸羟胺溶液 100g/L 用时现配。

抗坏血酸溶液 10g/L 用时现配。

百里香酚蓝溶液 2g/L 称取 0.20g 百里香酚蓝, 溶于 50mL 无水乙醇中, 用水稀释至 100mL。

铝标准贮存溶液 称取 0.1000g 铝(99.95%), 置于 100mL 烧杯中, 加入 10mL 盐酸(1 + 1), 低温溶解完全, 移入 1L 容量瓶中, 用水定容。此溶液含铝 0.1mg/mL。

铝标准溶液 移取 5.00mL 铝标准贮存溶液, 置于 500mL 容量瓶中, 加入 5mL 盐酸(1 + 1), 用水定容。此溶液含铝 1μg/mL。

分析步骤

称取 5.000g 试样, 置于 300mL 烧杯中, 分次加入 40mL 硝酸(3 + 2), 盖上表皿, 低温加热使试样完全溶解, 蒸至稠浆状, 在水浴上蒸至近干, 取下冷却, 用少量水冲洗表皿及杯壁, 加热溶解盐类, 冷却, 移入 100mL 容量瓶中, 用水定容。移取 10.00mL 试液(含量大于 0.0008% 时移取 5.00mL), 置于 125mL 分液漏斗中, 加水至 20mL, 加入 1mL 100g/L 盐酸羟胺溶液, 5mL 120g/L 苯甲酸铵溶液, 混匀(如出现白色沉淀, 仔细滴加氨水(1 + 20)调至白色沉淀刚好溶解)。用氨水(1 + 20)调 pH 为 4.6 ~ 5.2, 用 3.8 ~ 5.4 的精密

pH 试纸检查)加入 25mL 50g/L 苯甲酸乙酸乙酯溶液,振荡 1.5min,静置分层,弃去水相。用少量水吹洗分液漏斗内壁(勿摇动),弃去水相。加入 10mL 苯甲酸铵洗液,振荡 30 次,弃去水相。再用少量水吹洗分液漏斗内壁(勿摇动),弃去水相。用盐酸溶液(1 + 19)反萃取两次,每次加入 10mL,振荡 1min。将两次反萃取液收集于 100mL 烧杯中,于低温蒸至约 0.2 ~ 0.3mL,取下冷却,用水冲洗表皿及杯壁,体积约 5mL,加热至微沸溶解盐类,冷却,移入 50mL 容量瓶中,控制体积约 20mL。向容量瓶中加入 1mL 10g/L 抗坏血酸溶液,3 滴 2g/L 百里香酚蓝溶液,用盐酸(1 + 19)或氨水(1 + 20)调至溶液呈橙色。加入 0.5mL 盐酸(1 + 19),2.5mL 1g/L 铬天青 S 溶液,沿瓶壁加入 2.5mL 0.1%(V/V) OP 溶液,2.5mL 4g/L TPB 溶液,5mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液(每加一种试剂均需轻轻摇匀)。静置 5min,用水定容,充分混匀,放置 10min。用 1cm 吸收皿,以随同试样的空白溶液为参比,在分光光度计上,于波长 610nm,测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的含铝量,随同试样作空白试验。

工作曲线的绘制 移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 铝标准溶液,分别置于 6 个 50mL 容量瓶中,依次加水控制体积约 20mL,向各容量瓶中分别加入 1mL 10g/L 抗坏血酸溶液,以下按试样相同步骤进行,用试剂空白溶液为参比测量其吸光度,以含铝量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

注意事项

1. 每次分析过程中所用的玻璃容量瓶、分液漏斗、烧杯等器皿,使用前必须用热盐酸(1 + 1)充分洗涤。
2. 配制试剂和分析用水均为二次蒸馏水。

六、钼蓝光度法测定磷

试样用硝酸溶解,以高锰酸钾氧化磷,在酸性溶液中,磷(V)与钼酸铵形成的磷钼杂多酸络合物被正丁醇-三氯甲烷混合溶剂萃取,用氯化亚锡还原成磷钼蓝,于波长 620nm 测量其吸光度。

本法适用于镍中 0.0005 ~ 0.03% 磷的测定,

试剂配制

硝酸 优级纯。

钼酸铵溶液 100g/L 称取 10g 优级纯钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),溶于 80mL 热水中,冷却,用水稀释至 100mL,混匀,过滤后使用。

氯化亚锡溶液 40g/L 称取 4g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 20mL 盐酸中,用水稀释至 100mL,混匀。用时现配。

混合萃取剂 三份三氯甲烷与一份正丁醇混合。

磷标准贮存溶液 称取 0.7370g 磷酸氢二钾($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于水中 ,移入 1L 容量瓶中 ,加水定容。此溶液含磷 0.1mg/mL。

磷标准溶液 移取磷标准贮存溶液 10.00mL ,置于 500mL 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含磷 2 μg /mL。

分析步骤

称取 0.3000 ~ 1.000g 试样(见表 11 - 3 - 5) ,置于 250mL 烧杯中 ,缓慢加入 15mL 硝酸(1 + 1) 2 ~ 4 滴 30g/L 高锰酸钾溶液(空白试验加 1 滴) ,微热使试样溶解完全。取下冷却 ,加入 10mL 高氯酸(1 + 1) ,加热蒸至冒浓厚高氯酸白烟 ,取下冷却 ,加 30mL 水 ,搅拌溶解盐类。溶液移于 125mL 分液漏斗中 ,加水至 50mL(对磷量大于 0.006% 的试样 ,按表 11 - 3 - 5 稀释分取试液 ,置于 125mL 分液漏斗中 ,加入高氯酸溶液(1 + 9)至 50mL) ,向分液漏斗中加入 3mL 100g/L 钼酸铵溶液 ,摇匀 ,放置 10min。加入 2mL 正丁醇 ,振荡 1min。加入 15mL 混合萃取剂 ,振荡 2min ,静置分层后将有机相放入 50mL 容量瓶中 ,水相再加 15mL 混合萃取剂 ,振荡 2min ,静置分层 ,有机相合并于容量瓶中 ,向容量瓶中加入 3 ~ 4mL 正丁醇 ,4 滴 40g/L 氯化亚锡溶液 ,用正丁醇定容 ,放置 15 ~ 20min。用干燥的 2cm 吸收皿 ,以随同试样的空白溶液为参比 ,于波长 620nm 测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的含磷量 ,随同试样作空白试验。

表 11 - 3 - 5 称样量及分取量

磷含量 ,%	试样量 g	稀释体积 mL	分取试液体积 mL
0.0005 ~ 0.0015	1.000	—	全量
> 0.0015 ~ 0.005	0.5000	—	全量
> 0.003 ~ 0.006	0.3000	—	全量
> 0.000 ~ 0.015	1.000	100	10
> 0.015 ~ 0.03	1.000	100	5

工作曲线的绘制 移取 0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00mL 磷标准溶液 ,分别置于 6 个 125mL 分液漏斗中 ,加高氯酸溶液(1 + 9)至 50mL ,分别加入 3mL 100g/L 钼酸铵溶液 ,摇匀 ,放置 10min。以下与试样相同进行萃取和吸光度测定(以试剂空白溶液为参比) ,以含磷量为横坐标 ,吸光度为纵坐标 ,绘制工作曲线。

第二节 钴

一、原子吸收光谱法测定铜、锰

制作工作曲线时,应加入与试样相同浓度的钴基体。

本法适用于钴中 0.0005 ~ 0.15% 铜、锰的测定。

二、原子吸收光谱法测定镁

参见第一节“二”。制作工作曲线时,应加入与试样相同浓度的钴基体。

本法适用于钴中 0.0005 ~ 0.002% 镁的测定。

三、原子吸收光谱法测定镍

试样用硝酸分解,在稀硝酸介质中,用空气-乙炔火焰,于原子吸收分光光度计波长 232.0nm 处测量镍的吸光度。在标准溶液中应含有与试样溶液相同浓度的钴基体。

本法适用于钴中 0.004 ~ 0.6% 镍的测定。

仪器及试剂

原子吸收分光光度计,并备有镍空心阴极灯。

硝酸 优级纯。

钴溶液 称取 10g 金属钴(镍 < 0.0002%)于 400mL 烧杯中,加水覆盖试样,分次加入 80mL 硝酸(1+1),盖表皿,加热至溶解完全,微沸驱除氮的氧化物,取下,冷至室温。移入 100mL 容量瓶中,用水定容。此溶液含钴 100mg/mL。

镍标准贮存溶液 称取 1.0000g 镍(99.99%)于 250mL 烧杯中,加入 10mL 硝酸(1+1),加热溶解完全,加 20mL 水,煮沸 1min,冷至室温。移入 1L 容量瓶中,用硝酸(1+19)定容。此溶液含镍 1mg/mL。

镍标准溶液 移取 25.00mL 镍标准贮存溶液于 500mL 容量瓶中,用硝酸(1+19)定容。此溶液含镍 50 μ g/mL。

分析步骤

称取 2.000 ~ 5.000g 镍于 400mL 烧杯中,加水覆盖试样,分次加入 40mL 硝酸(1+1),溶解完全后,微沸驱除氮的氧化物,冷至室温,移入 100mL 容量瓶中,用水定容。移取

5.00 ~ 20.00mL 试液于 100mL 容量瓶中 ,用水定容。于原子吸收分光光度计波长 232.0nm 处 ,与标准溶液系列同时 ,以硝酸(1 + 19)调零 ,测量试液中镍的吸光度。与分析试样同时进行空白试验(空白中加入与样品等量的镍)。

工作曲线的绘制 :

1. 镍含量为 0.004 ~ 0.05% 的工作曲线。移取 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00mL 镍标准溶液于一组 100mL 容量瓶中 ,加入 10mL 钴溶液和 3mL 硝酸(1 + 1) ,用水定容。

2. 镍含量 > 0.05 ~ 0.6% 的工作曲线。移取 0、1.00、3.00、5.00、7.00 ,9.00、12.00mL 镍标准溶液于一组 100mL 容量瓶中 ,加入 1mL 钴溶液和 3mL 硝酸(1 + 1) ,用水定容。

在与试样测定相同条件下测量标准溶液的吸光度 ,减去零浓度溶液吸光度并绘制工作曲线。

四、原子吸收光谱法测定镉

参见上一节“一”。制作工作曲线时 ,加入与试样相同浓度的钴基体。

五、原子吸收光谱法测定铅

参见上一节“一”。

六、原子吸收光谱法测定锌

参见上一节“一”。制作工作曲线时 ,加入与试样相同浓度的钴基体。

七、电热原子吸收光谱法测定砷、锑、铋、锡和铅

参见上一节“三”镍中砷、锑、铋、锡和铅的电热原子吸收法测定。仅灰化、原子化温度参数略有差异(见表在 1 - 3 - 6)。

八、磺基水杨酸光度法测定铁

参见上一节“四”镍中铁的测定。

九、铬天青 S - OP - TPB 光度法测定铝

参见上一节“五”镍中铝的测定。

十、钼蓝光度法测定磷

参见上一节“六”镍中磷的测定。

十一、钼蓝光度法测定砷

试样用硝酸分解 ,在酸性溶液中 ,砷(V)与钼酸铵所形成的砷钼杂多酸络合物被乙酸乙酯 – 正丁醇混合溶剂萃取 ,用氯化亚锡还原成钼蓝 ,于分光光度计波长 650nm 处测量其吸光度 ;

试剂配制

硝酸 优级纯。

氨水 高纯。

无水硫酸钠 优级纯。

次溴酸钠溶液 取 45mL 饱和溴水于塑料瓶中 ,加入 30mL 20g/L 氢氧化钠溶液 , 165mL 水 ,混匀。

表 11 – 3 – 6 灰化、原子化参考温度

元 素	Pb	Bi	Sb	Sn	As
灰化温度 ,℃	800	800	1000	1100	1200
原子化温度 ,℃	1600	1600	2000	2400	2400

钼酸铵溶液 50g/L 优级纯。用致密定量滤纸过滤于塑料瓶中。

磷萃取液 三氯甲烷 + 正丁醇 = 3 + 1。

砷萃取液 乙酸乙酯 + 正丁醇 = 1 + 1。

硫酸洗液 加 70mL 硫酸于 840mL 水中 ,再加入 30mL50g/L 钼酸铵溶液 ,60mL 正丁醇 ,充分混匀。

还原液 A 溶解 1g 氯化亚锡于 80mL 盐酸中。

还原液 B 移取 10mL 还原液 A 加入 178mL0.5mol/L 1/2H₂SO₄ ,12mL 正丁醇 ,混匀 ,用时现配。

砷标准贮存溶液 称取 0.1320g 预先在 100 ~ 105℃烘 2h 并于干燥器中冷却至室温的三氧化二砷(基准试剂)于 100mL 烧杯中 ,加入 10mL1mol/LNaOH 溶液溶解 ,以硝酸 (1 + 1)酸化并过量 10mL 移入 1L 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含砷 0.1mg/mL。

砷标准溶液 移取 10.00mL 砷标准贮存溶液于 100mL 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含砷 10μg/mL。

分析步骤

称取 5.000g 钴于 400mL 烧杯中, 分次加入 40mL 硝酸(3 + 2)溶解试样, 盖表皿, 加热至完全溶解。加热煮沸驱除氮的氧化物, 取下, 冷却, 移入 100mL 容量瓶中, 用水定容。分取 10.00 ~ 20.00mL 试液于 125mL 分液漏斗中, 用水稀释体积至 28mL 左右, 混匀。加入 2mL 次溴酸钠溶液, 用氨水小心调整 pH 为 1 ~ 2, 加入 6mL 硝酸(1 + 1), 缓缓地加入 4mL 50g/L 钼酸铵溶液, 混匀。静置 10min。加入 2mL 正丁醇, 混匀。加入 10mL 磷萃取液, 振荡 1min, 静置分层, 弃去有机相, 再重复一次。于水相中加入 20mL 砷萃取液, 振荡 2min, 静置分层, 弃去水相。向有机相中加入 10mL 硫酸洗液, 振荡 30s, 静置分层后, 弃去水相, 再重复一次。向有机相中加入 20mL 还原液 B, 振荡 20s。将有机相放入 25mL 干燥比色管中, 用砷萃取液定容。并加入少许无水硫酸钠。用 2cm 吸收皿, 以砷萃取液为参比, 于波长 650nm 处测量其吸光度。与分析试样同时进行空白试验。

工作曲线的绘制 移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00mL 砷标准溶液于一组 125mL 分液漏斗中, 用水稀释至体积为 28mL 左右, 以下按分析步骤进行。以砷萃取液为参比测量吸光度, 减去试剂空白吸光度并绘制工作曲线。

注意事项

所有稀硝酸用经煮沸排除了氮的氧化物的硝酸配制。

第三节 铜

一、电解重量法测定铜

试样用混合酸溶解。调整溶液体积后, 于小电流进行电解, 电解终止后, 铂阴极用水和无水乙醇洗涤, 干燥、冷却后称量。电解后的溶液用原子吸收光谱法测得残留的铜的质量浓度, 给予补正后, 求得试样中铜含量。

本法适用于 99.90 ~ 99.99% 铜的测定。

仪器及试剂

电解仪 备有自动搅拌装置和精密直流电流表, 电压表。

铂阴极 (360 ~ 400 孔/cm², 铂丝直径 0.2 ~ 0.25mm) 将铂阴极置于硝酸(1 + 1)中煮沸 4 ~ 5min, 取出, 用水冲洗干净。于沸水中(保持 1 ~ 2min), 取出, 以无水乙醇浸洗两次, 取出, 放入 105℃左右的烘箱中烘干, 取出, 放入干燥器中冷却后备用。经电解后的电极则需预先置于硝酸(1 + 1)中, 待铜完全溶解后, 取出, 用水冲洗干净, 再按前述步骤处

理备用。

铂阳极 (360~400 孔/ cm^2 , 铂丝直径 0.2~0.25mm) 按铂阴极步骤处理备用。

原子吸收分光光度计 (备有铜空心阴极灯) 其条件为 波长 324.7nm, 灯电流 6mA, 燃烧器高度 8mm, 单色器通带 0.4nm, 空气流量 5L/min, 乙炔流量 1L/min。

混合酸 硝酸 + 硫酸 + 水 = 7 + 10 + 25。

铜标准贮存溶液 称取 0.5000g 铜(99.95%) 置于 250mL 烧杯中, 加入 40mL 硝酸(1+1), 置于电热板上低温加热至完全溶解, 煮沸驱除氮的氧化物, 取下冷却, 移入 1L 容量瓶中, 以水定容。此溶液含铜 0.50mg/mL。

铜标准溶液 移取 10.00mL 铜标准贮存溶液, 置于 200mL 容量瓶中, 以水定容, 此溶液含铜 25 μg /mL。

分析步骤

试样的处理 如试样已氧化应取其需要量置于烧杯中, 加 100mL 乙酸(1+4), 加热煮沸 2~3min, 弃去溶液, 试样以水冲洗至无酸味, 用无水乙醇洗涤两次, 取出, 待乙醇挥发后立即置于 105℃左右的烘箱中干燥 3~5min, 取出, 置于干燥器中待用。

称取 5.0050~5.0070g 铜后, 再放上铂阴极, 称取试样和铂阴极的总量。将铂阴极小心取出置于干燥器中, 将试样小心放入 250mL 高型烧杯中, 盖上表皿, 慢慢沿杯口加入 42mL 混合酸, 冷溶至反应近乎停止。将烧杯置于 80~90℃下加热至试样完全溶解, 继续加热 1.5~2h 以驱除氮的氧化物, 取下放冷, 以水小心洗涤杯壁及表皿并稀释溶液体积约为 150mL。将铂阴极和铂阳极在电解仪上安装妥当并放入溶液中, 以两块半片表皿盖好高型烧杯, 开动搅拌装置, 将溶液搅拌均匀后停止搅拌。在阴极表面约为 0.6A/ dm^2 的电流密度下进行电解至溶液呈无色(约 17h), 用水洗涤两块半片表皿, 杯壁及电极杆。在搅拌下, 继续电解至溶液面升高后新浸没的电极杆上不再沉积出铜为止。不切断电流, 迅速取下高型烧杯并换以另一盛有 175mL 水的同容积的高型烧杯, 继续电解 15min。立即取下铂阴极并依次浸于两杯无水乙醇中, 取出后立即放入已升至 105℃左右的烘箱中干燥 3~5min, 取出并置于干燥器中冷却至室温。以原天平、原砝码称量电解沉积后的铂阴极。将两杯经电解后的溶液移入 500mL 容量瓶中, 以水定容。移取 100.0mL 溶液, 置于 250mL 烧杯中, 盖上表皿, 加热蒸发至冒尽硫酸烟, 取下放冷, 用水洗涤杯壁及表皿, 加入 2.5mL 硝酸(1+1), 加热至沸, 取下冷却, 移入 50mL 容量瓶中, 以水定容。于原子吸收分光光度计波长 324.7nm 处, 使用空气-乙炔火焰, 以水调零, 测量溶液的吸光度。从工作曲线上查出相应的铜的质量浓度。

工作曲线的绘制 移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 铜标准溶液分别置于一组 50mL 容量瓶中, 加入 2.5mL 硝酸(1+1), 以水定容。以下按原子吸收光谱法测定铜的

参考工作条件进行测定,以铜的质量浓度为横坐标,以吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,绘制工作曲线。

注意事项

用混合酸溶解金属铜时,应避免二氧化氮的剧烈逸出,否则铜有明显的损失。

二、钼蓝光度法测定磷

试样用硝酸溶解。在 pH 为 1 的硝酸溶液中,磷与钼酸铵生成磷钼杂多酸,于 0.3mol/L HNO_3 介质中用正丁醇-三氯甲烷混合溶剂萃取,以氯化亚锡还原成磷钼蓝,于分光光度计波长 630nm 处测量其吸光度。

本法适于铜中 0.0005 ~ 0.002% 磷的测定。

试剂配制

钼酸铵溶液 50g/L 用高纯钼酸铵配制。

次溴酸钠溶液 饱和溴水和水等体积混匀后再和 20g/L 氢氧化钠溶液等体积混匀。

氯化亚锡溶液 A 10g/L 称取 1g 氯化亚锡溶于盐酸 50mL 中,用水稀释至 100mL,混匀。

氯化亚锡溶液 B 1g/L 移取 10mL 10g/L 氯化亚锡溶液 A,用盐酸(1+1)稀释至 100mL,用时现配。

正丁醇-三氯甲烷混合溶剂 正丁醇+三氯甲烷=1+3。

磷标准贮存溶液 称取 0.4393g 干燥的优级纯磷酸二氢钾,置于 250mL 烧杯中,加水使其完全溶解后移入 1L 容量瓶中,以水定容。此溶液含磷 0.1mg/mL。

磷标准溶液 移取 25.00mL 磷标准贮存溶液于 500mL 容量瓶中,以水定容。此溶液含磷 5 μ g/mL。

分析步骤

称取 1.000g 铜,置于 100mL 烧杯中,加入 8mL 硝酸(1+1),盖上表皿,加热使试样完全溶解,蒸发溶液至稠状,取下冷却,用水洗涤杯壁及表皿并稀释至溶液体积约为 20mL,用氨水(1+1)调节溶液至 pH 为 1。将溶液移入 125mL 分液漏斗中,以水稀释至 50mL,加入 1.0mL 硝酸(1+2),0.5mL 次溴酸钠溶液,混匀;放置 5min。加入 10mL 50g/L 钼酸铵溶液,混匀,放置 5min,加 5.0mL 正丁醇、2.5mL 硝酸(1+2),混匀,加 10.0mL 正丁醇-三氯甲烷混合溶剂,振荡 1min,静置分层。有机相移入另一分液漏斗中,水相中再加入 5.0mL 正丁醇-三氯甲烷混合溶剂,振荡 1min,静置分层,弃去水相,合并有机相。向有机相中加入 5mL 硫酸(1+17),振荡 30s,静置分层,弃去水相,有机相移入另一分液漏斗中。向有机相中加入 10mL 1g/L 氯化亚锡溶液 B,振荡 20s,静置分

层, 弃去水相, 将有机相移入 25mL 比色管中, 以无水乙醇定容。将部分溶液移入 1cm 吸收皿中。以随同试样的空白为参比, 于分光光度计波长 630nm 处测量其吸光度, 从工作曲线上查出相应的含磷量。

工作曲线的绘制 移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 磷标准溶液分别置于一组 125mL 分液漏斗中, 以水稀释至约 50mL, 加入 1.0mL 硝酸(1+2) 0.5mL 次溴酸钠溶液, 混匀, 放置 5min。以下按分析步骤进行。以试剂空白为参比, 于分光光度计波长 630nm 处测量其吸光度。以含磷量为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

三、原子吸收光谱法测定铅

试样用硝酸溶解。以铁作载体共沉淀分离富集微量铅并使其与铜分离。在稀盐酸介质中, 于原子吸收分光光度计波长 283.3nm 处测量铅的吸光度。

本法适于铜中 0.002 ~ 0.08% 铅的测定。

仪器及试剂

原子吸收分光光度计(及铅空心阴极灯)。仪器在测定铅时的参考工作条件为: 波长 283.3nm, 灯电流 8mA, 燃烧器高度 6mm, 单色器通带 0.22nm, 空气流量 5L/min, 乙炔流量 0.8L/min。

洗涤溶液 称取 10g 碳酸铵溶于 500mL 水中, 加 20mL 氨水, 混匀。

硝酸铁溶液 称取 57.8g 硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)溶于 1000mL 硝酸(1+100)中, 此溶液含铁 8mg/mL。

铅标准贮存溶液 称取 0.5000g 铅(99.95%)置于 250mL 烧杯中, 加入 20mL 硝酸(1+1), 盖上表皿, 置于电热板上低温加热至完全溶解, 煮沸驱除氮的氧化物, 取下, 用水洗涤杯壁及表皿, 冷至室温, 移入 500mL 容量瓶中, 以水定容。此溶液含铅 1.0mg/mL。

铅标准溶液 移取 10.00mL 铅标准贮存溶液于 200mL 容量瓶中, 加入 2mL 盐酸(1+1), 以水定容。此溶液含铅 $50\mu\text{g/mL}$ 。

分析步骤

称取 2.000 ~ 7.500g 铜置于 500mL 烧杯中, 加入 20 ~ 60mL 硝酸(1+1), 盖上表皿, 冷溶至剧烈反应停止后置于电热板上低温加热使试样完全溶解, 煮沸驱除氮的氧化物, 取下冷却(若铅量大于 0.015 ~ 0.08% 时, 移入容量瓶中, 分取试液), 加水稀释至溶液体积约为 200mL。加入 10mL 硝酸铁溶液, 在搅拌下加入氨水, 使氢氧化铜沉淀溶解后再过量 20mL, 加入 10g 碳酸铵, 加热煮沸 5min, 于 70 ~ 80℃ 水浴放置 1h。沉淀用滤纸过滤, 用温洗涤溶液洗涤沉淀及烧杯各三次, 再用热水各洗一次, 弃去滤液, 将沉淀洗入原烧杯中, 滤纸上的少量沉淀用 10mL 热盐酸(1+1)溶解于原烧杯中, 滤纸用热的 2%(V/

V 盐酸洗涤数次,洗液并入烧杯中,加热浓缩至溶液体积为 10mL,用 2%(V/V)盐酸将溶液移入 100mL 烧杯中,加热蒸发至近干,稍冷,加入 4mL 盐酸(1+1),加热溶解,取下,冷至室温,用 2%(V/V)盐酸移入 25mL 容量瓶中,以水定容。以下按原子吸收光谱法测定铅的参考工作条件测定,以水调零,测量溶液的吸光度。减去试样空白吸光度,从工作曲线上查出相应的铅的质量浓度。

工作曲线的绘制 移取 0、1.50、3.00、4.50、6.00、7.50mL 铅标准溶液分别置于一组 50mL 烧杯中,加 4mL 盐酸(1+1) 10mL 硝酸铁溶液,加热蒸发至近干,稍冷,加 4mL 盐酸(1+1),加热溶解,取下,冷至室温,用盐酸(1+50)移入 25mL 容量瓶中,以水定容。以下按原子吸收光谱法测定铅的参考工作条件进行测定,以铅的质量浓度为横坐标,吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,绘制工作曲线。

四、燃烧-碘量法测定硫

试样在 1200~1250℃氧气流中燃烧将硫转化成二氧化硫被微酸性水溶液吸收,以淀粉为指示剂,用碘酸钾标准溶液滴定至浅蓝色并保持不褪色,即为终点。以消耗碘酸钾标准溶液的体积计算硫含量。

本法适用于 0.001~0.02% 硫的测定。

仪器及试剂

燃烧-碘量法测定硫的装置(图 11-3-1)。

淀粉溶液 10g/L 称取 10g 淀粉,以少量水调成糊状,加入 500mL 沸水并搅拌均匀,加热煮沸 2min,取下放冷,以水稀释至 1L,加 5~6 滴盐酸,混匀,放置至溶液澄清。

淀粉吸收液 0.25g/L 移取 25.0mL 淀粉溶液,加 15mL 盐酸,以水稀释至 1000mL,混匀。

碘酸钾标准贮存溶液 称取 0.178g 碘酸钾溶于水中,移入 1L 容量瓶中,以水定容。

碘酸钾标准溶液 移取 20.00mL 碘酸钾标准贮存溶液于 200mL 容量瓶中,加碘化钾 1g,以水定容。

标定 称取三份适量的已知硫含量的紫铜标样(硫含量为 $0.00 \times \%$),分别平铺于瓷舟中,以下按分析步骤操作进行。取三次标定结果的平均值,三次标定结果的极差值不得大于 0.0000005g/mL。

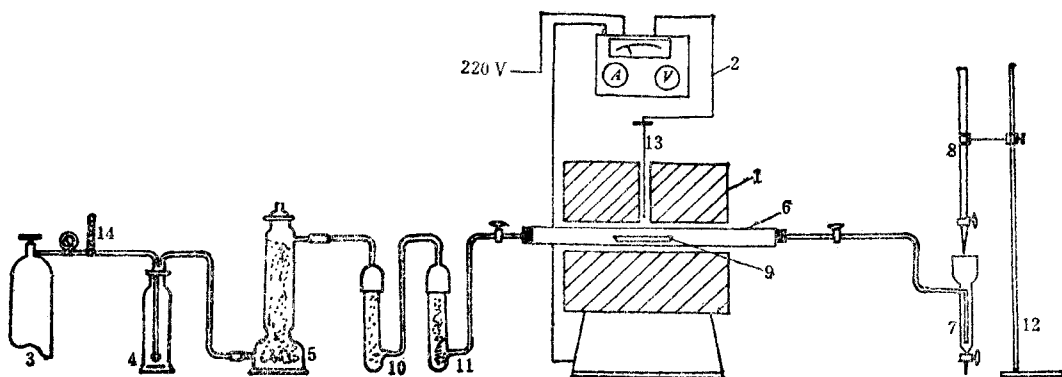


图 11-3-1 燃烧-碘量法测定硫装置

1—高温管状电炉(最高温度 1350℃,常用温度 1200℃);2—可控硅温度控制器(0~1600℃);

3—氧气瓶(备有氧气流量表);4—洗气瓶(内盛 100~150mL 硫酸);5—干燥塔(底部放玻璃石,中间放变色硅胶,上部放分子筛);6—瓷管(无釉、外径 25mm,内径 20mm,长 600mm);

使用前各部分需在 1250~1300℃的氧气流中灼烧 10min;7—二氧化硫吸收瓶;8—滴定管;

9—瓷舟(无釉,长 77 或 88mm),使用前需在 1250~1300℃氧气流中灼烧 3~5min,贮于干燥器中备用;10—干燥管(内装烧碱石棉);11—干燥管(内装无水氯化钙);12—滴定架;

13—铂铑热电偶;14—浮标式氧气流量表

分析步骤

称取 1.000g 试样(呈钻屑状),平铺于瓷舟,置于干燥器中待测。接通管式炉的电源,将可控硅电压调正器按钮置于“手动”位置,分 2 或 3 次逐渐加大电压,随后将电压调整器按钮置于“自动”位置,使炉温逐渐升至 1200℃。向测定硫装置内通入氧气,关闭出气口活塞,若氧气流量表上的浮标保持一定压力而不下降,则表示装置不漏气,否则,必须调整装置。向二氧化硫吸收瓶中加 10~15mL 0.25g/L 淀粉吸收液,加入 2~3 滴碘酸钾标准溶液,此时溶液呈浅蓝色,在 1200℃炉温下,以 1L/min 流量通入氧气 4~5min,若浅蓝色褪去则再加 2~3 滴碘酸钾标准溶液,使溶液呈浅蓝色,继续通氧直至溶液不褪色为止,弃去吸收液,以水洗净二氧化硫吸收瓶。向二氧化硫吸收瓶中加 15mL 0.25g/L 淀粉吸收液,在通氧情况下滴加碘酸钾标准溶液,使溶液恰好呈浅蓝色不褪,关闭出气口活塞。用镍铬合金钩将盛有试样的瓷舟迅速推入管式电炉中瓷管的高温区,立即用橡胶塞塞紧瓷管口,迅速以 1L/min 流量通入氧气约 0.5min,打开出气口活塞,使二氧化硫气体被吸收液吸收。当吸收液的浅蓝色被还原褪色时,立即用碘酸钾标准溶液进行滴定,直至溶液呈浅蓝色并保持不褪色,即为终点。弃去吸收瓶中溶液,并用水洗净吸收瓶,计算硫的含量。

第四节 铅

一、双乙醛草酰二脲光度法测定铜

试样用硝酸分解,以硫酸分离主体铅。在 $pH8 \sim 10$ 氨性介质中,加柠檬酸铵消除其他元素的干扰,铜与双乙醛草酰二脲生成稳定的紫红色络合物,于分光光度计波长 $540nm$ 处测量其吸光度。

本法适用于铅中 $0.0005\% \sim 0.015\%$ 铜的测定。

试剂配制

双环己酮草酰二脲(BCO)溶液 $2g/L$ 称取 $2.0g$ BCO,置于烧杯中,加入 $50mL$ 无水乙醇、 $200mL$ 热水,搅拌溶解(如有未溶颗粒,微热溶解),移入 $1L$ 容量瓶中,用水定容。

缓冲溶液 $pH9.2$ 称取 $54g$ 氯化铵溶于水,加入 $63mL$ 氨水,用水稀释至 $1000mL$,混匀。

铜标准贮存溶液 称取 $0.1000g$ 铜(99.95%),置于 $300mL$ 烧杯中,加入 $10mL$ 硝酸($1+1$),加热溶解;驱除氮的氧化物,冷却,移入 $1L$ 容量瓶中,用水定容。此溶液含铜 $0.1mg/mL$ 。

铜标准溶液 移取 $25.00mL$ 铜标准贮存溶液,置于 $500mL$ 容量瓶中,用水定容。此溶液含铜 $5\mu g/mL$ 。

分析步骤

称取 $1.0000 \sim 10.000g$ 试样于 $250mL$ 烧杯中,加入 $10 \sim 60mL$ 硝酸($1+3$),加热溶解并蒸发至析出盐类,取下冷却,加少量水溶解盐类。将溶液移入盛有 $7mL$ 硫酸($1+1$)的 $100mL$ 容量瓶中,用水定容。干过滤。分取适量试液于 $50mL$ 容量瓶中,加入 $5mL 200g/L$ 柠檬酸铵溶液、 2 滴 $0.2g/L$ 中性红乙醇溶液,用氨水中和至溶液由红色变为黄色并过量 2 滴,加入 $10mL$ 缓冲溶液、 $1mL 40\%(V/V)$ 乙醛溶液、 $10mL 2g/L$ BCO 溶液(每加一种试剂均需摇匀),用水定容。在 $20 \sim 40^{\circ}C$ 显色 $15min$ 。用 $3cm$ 吸收皿,以空白溶液为参比,在 $540nm$ 处测定其吸光度。从工作曲线上查出相应的含铜量。

工作曲线的绘制 移取 $0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL$ 铜标准溶液于一组 $50mL$ 容量瓶中,以下按分析步骤操作,以试剂空白为参比,测量其吸光度。以含铜量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

二、新铜试剂 – 甲基橙萃取光度法测定银

试样用硝酸分解。在 EDTA 存在下,于 $\text{pH}4.0 \sim 5.0$ 硝酸介质中,新铜试剂和银生成的络合物被三氯甲烷萃取,使银与铅等金属离子分离。用甲基橙取代被萃取络合物中的无色阴离子,生成黄绿色三元络合物,于分光光度计波长 415nm 处测量有机相的吸光度。

本法适用于铅中 $0.0003\% \sim 0.0025\%$ 银的测定。

试剂配制

EDTA 溶液 称取 40g 乙二胺四乙酸二钠,加入 60mL 水, 20mL 氨水,溶解后用水稀释至 100mL ,摇匀。

柠檬酸铵 – 甲基橙溶液 20mL 300g/L 柠檬酸铵溶液和 10mL 1g/L 甲基橙溶液混合,用水稀释至 300mL ,混匀 ($\text{pH} \approx 7$)。

新铜试剂溶液 称取 1g 新铜试剂溶于 100mL 乙醇中,用水稀释至 200mL ,混匀。

分析步骤

称取 $0.8000 \sim 2.000\text{g}$ 试样于 200mL 烧杯中,加入 $6 \sim 15\text{mL}$ 硝酸($1+3$),低温加热溶解,蒸发至体积约 1mL ,冷却,加入 $5 \sim 10\text{mL}$ EDTA 溶液,摇动烧杯并滴加氨水使盐类溶解,冷却。将溶液移入分液漏斗中,用水稀释至 30mL ,以氨水和乙酸($4+7$)调节溶液至 $\text{pH}4.0 \sim 5.0$ (用精密 pH 试纸检查)。加入 2.0mL 新铜试剂溶液、 10.0mL 三氯甲烷,振荡 1min ,静置分层后,有机相移入预先盛有 30mL 柠檬酸铵 – 甲基橙溶液的分液漏斗中,振荡 30s ,静置分层,用滤纸擦净分液漏斗颈内水分。将有机相放入 10mL 干燥比色管中,用无水乙醇定容,用 1cm 吸收皿,以试样空白为参比,于 415nm 处测定其吸光度,从工作曲线上查出相应的含银量。

工作曲线的绘制 移取 $0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00\text{mL}$ 银标准溶液($5\mu\text{g/mL}$),分别置于一组分液漏斗中,加入 3mL EDTA 溶液,用水稀释至 30mL 。以下按分析步骤进行,以试剂空白为参比,测量其吸光度。以含银量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

三、碘化钾 – 马钱子碱光度法测定铋

试样用硝酸分解。在 0.3mol/L HNO_3 介质中,用磷酸二(2-乙基己基)酯辛烷溶液萃取铋并与铅等离子分离。以碘化钾溶液反萃取铋,加入硫脲、马钱子碱使其生成黄色络合物,用三氯甲烷萃取。有机相于分光光度计波长 470nm 处测量其吸光度。

本法适用于铅中 $0.002 \sim 0.04\%$ 铋的测定。

试剂配制

磷酸二(2-乙基己基)酯辛烷溶液 10%(V/V)。

马钱子碱溶液 称取 1g 马钱子碱,溶于 50℃ 的 100mL 250g/L 柠檬酸溶液中,混匀。

铋标准贮存溶液 称取 0.1000g 铋(99.95%)置于 100mL 烧杯中,加入 5mL 硝酸,低温加热溶解并蒸发至近干。用硝酸(1+4)微热溶解盐类后移入 1L 容量瓶中,并用硝酸(1+4)定容。此溶液含铋 0.1mg/mL。

铋标准溶液 移取 50.00mL 铋标准贮存溶液,置于 500mL 容量瓶中,加入 60mL 硝酸(1+1),用水定容。此溶液含铋 $10\mu\text{g/mL}$ 。

分析步骤

称取 1.0000g 试样于 100mL 烧杯中,加入 15mL 硝酸(1+3),加热溶解并蒸发至干,取下冷却。加入 10mL 0.3mol/L HNO_3 溶液,加热溶解盐类,取下冷却。视铋含量高低取其全量或分量子 125mL 分液漏斗中,并补加 0.3mol/L HNO_3 溶液至体积为 20mL,加入 15mL 磷酸二(2-乙基己基)酯辛烷溶液,振荡 3min,静置分层后弃去水相。有机相用 0.3mol/L HNO_3 溶液洗涤两次(每次用量 5mL 和振荡 20s)。向有机相加入 15mL 0.5mol/L KI 溶液,振荡 1min,静置分层后弃去有机相,水相移入另一分液漏斗中,加入 5mL 100g/L 硫脲溶液、5mL 马钱子碱溶液,混匀,加入 10.0mL 三氯甲烷,振荡 1min。静置分层,在分液漏斗颈部放入一滤纸卷,弃去初始部分有机相后,将其放入 2cm 吸收皿中,以随同试样的空白溶液为参比,在 470nm 波长处测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的含铋量。

工作曲线的绘制 移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 铋标准溶液,置于一组分液漏斗中,补加 0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00mL 水,使溶液的硝酸浓度保持在 0.3mol/L。加 0.3mol/L HNO_3 溶液至体积为 20mL,以下按分析步骤操作,以试剂空白为参比测量其吸光度。以含铋量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

四、DDTC - Ag 光度法测定砷

试样用硝酸分解,使铅成硫酸铅沉淀分离。在 4mol/L $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中,加入碘化钾,氯化亚锡消除锑的干扰。加入无砷锌粒,使砷成砷化氢气体,吸收于 DDTC - Ag 三氯甲烷吸收液中,砷化氢还原 DDTC - Ag 盐中的银,使其成酒红色单质胶状银,于 520nm 波长处测量其吸光度。含锑量小于 $500\mu\text{g}$ 时不影响测定。

本法适用于铅中 0.0003 ~ 0.015% 银的测定。

称取 2.0000 ~ 10.000g 试样,用 25 ~ 60mL 硝酸(1+3)加热溶解,除去氮的氧化物,

冷却。加入 15mL 硫酸,煮沸 10min,冷却,过滤于 100mL 容量瓶中,用硫酸(1+50)洗涤烧杯及沉淀 7~8 次,用水定容。分取 5.00~20.00mL 试液于 100mL 烧杯中,加入 5mL 硫酸(1+1),加热蒸至冒三氧化硫白烟,冷却,用少量水洗表皿及杯壁,再蒸发至冒三氧化硫白烟(体积约 3mL),冷却,加 10mL 水、5mL 硫酸(1+1),移入砷化氢发生器中,加水至约 40mL,冷却。加入 5mL 200g/L 碘化钾溶液,4mL 200g/L 氯化亚锡溶液,混匀,放置 15min。加入 3g 无砷锌粒,立即塞上半球形 14 号标准口瓶塞(预先装有约 0.4g 乙酸铅脱脂棉),将导管插入盛有 5.00mL DDTC-Ag 三氯甲烷吸收液的吸收管内,在室温下放置 40min。取出导管,用少量三氯甲烷洗涤导管,洗液并入吸收液,用三氯甲烷稀释至 10mL,混匀。以试样空白溶液为参比,用 1cm 吸收皿,在 520nm 处测定吸收液的吸光度。从工作曲线上查出相应的含砷量。

工作曲线的绘制 移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00mL 砷标准溶液($5\mu\text{g/mL}$)分别置于砷化氢发生器中,加入 10mL 硫酸(1+1),加水至体积约 40mL,加入 5mL 200g/L 碘化钾溶液、4mL 200g/L 氯化亚锡溶液,混匀,放置 15min,以下按相应的分析步骤操作。以试剂空白为参比测量吸收液的吸光度。以含砷量为横坐标、吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

五、孔雀绿光度法测定铈

试样用硝酸分解。用盐酸分离主体铅,以氢氧化铁共沉淀而与铈等金属离子分离。孔雀绿与铈生成蓝绿色络合物,在 1.4mol/L HCl 介质中,用苯萃取,于分光光度计波长 640nm 处测量有机相的吸光度。

本法适用于铅中 0.0003~0.05% 铈的测定。

试剂配制

三氯化铁溶液 10g/L 1.0g 三氯化铁溶于 100mL 7mol/L HCl 溶液中,混匀。

氯化亚锡溶液 100g/L 5.0g 氯化亚锡溶于 50mL 7mol/L HCl 中,混匀,用时现配。

孔雀绿溶液 1g/L 过滤后使用。

铈标准贮存溶液 称取 0.1000g 铈(99.95%),置于 200mL 烧杯中,加入 10mL 硫酸,加热溶解并蒸干,取下冷却。加入 100mL 7mol/L HCl 溶液溶解盐类,移入 1L 容量瓶中,用 7mol/L HCl 溶液定容。此溶液含铈 0.1mg/mL。

铈标准溶液 取 10.00mL 铈标准贮存溶液于 200mL 容量瓶中,用 7mol/L HCl 溶液定容。此溶液含铈 $5\mu\text{g/mL}$ 。

分析步骤

称取 1.0000 ~ 5.0000g 试样于 250mL 烧杯中 ,加入 15 ~ 40mL 硝酸(1 + 3) ,低温加热溶解 ,冷却。用水冲洗表皿及杯壁 ,使溶液体积约为 60mL ,加热至微沸 ,取下。在不断搅拌下加入 10mL 盐酸 ,加热至微沸 ,冷却。定容至适当的体积。分取适量溶液于 250mL 烧杯中 ,加入 4mL 硫酸(1 + 1) ,蒸发至近干 ,冷却。加入 5.0mL 10g/L 三氯化铁溶液、150mL 水、5mL 氯化铵饱和溶液 ,加热至沸 ,用氨水(1 + 1)调节溶液至 pH5.5 ~ 6.5 ,加热微沸 1min ,放置 10min。用中速定量滤纸过滤 ,用热的 10g/L 氯化铵溶液洗涤烧杯两次 ,洗涤沉淀 4 次 ,再用热水洗涤烧杯两次 ,洗涤沉淀 4 次。用 10mL 热的硫酸(1 + 3)溶解沉淀于原烧杯中 ,用少量水洗净滤纸 ,将溶液加热蒸干 ,取下冷却。加入 10mL 7mol/L HCl 溶液 ,低温加热溶解 ,冷却。在不断摇动下 ,滴加 100g/L 氯化亚锡溶液至溶液黄色退去并过量两滴 ,加入 2mL 100g/L 亚硝酸钠溶液混匀。放置 2min ,加入 2mL 磷酸(1 + 4) ,4mL 尿素饱和溶液 ,摇动烧杯 ,排尽气泡 ,立即移入预先盛有 20.0mL 苯 ,1mL 1g/L 孔雀绿溶液的 125mL 分液漏斗中 ,将水相稀释至 50mL ,排尽气泡后立即振荡 1min ,静置分层 ,弃水相。向有机相加入 1g 无水硫酸钠 ,轻轻摇动 ,除去水分。用 1cm 吸收皿 ,以苯作参比 ,在 640nm 测量其吸光度。同时作空白试验。

工作曲线的绘制 移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00mL 铈标准溶液分别置于一组 250mL 烧杯中 ,加入 5.0mL 10g/L 三氯化铁溶液 ,加 7mol/L HCl 至体积为 10mL ,然后在不断搅拌下 ,滴加 100g/L 氯化亚锡溶液至黄色退去并过量两滴 ,以下按相应分析步骤进行。以含铈量为横坐标 ,以减去试剂空白的吸光度为纵坐标 ,绘制工作曲线。

六、邻苯二酚紫 - CTAB 光度法测定锡

试样用硝酸分解。使铅成硫酸铅沉淀分离。在硝酸 - 柠檬酸介质中 ,加入邻苯二酚紫 - CTAB 与锡生成络合物 ,于分光光度计 660nm 波长处测量其吸光度。

本法适用于铈含量小于 0.1% 的铅铈中锡的测定。其测定范围为 0.0005 ~ 0.008%。

试剂配制

硝酸 - 柠檬酸混合溶液 称取 50g 柠檬酸溶于水后 ,过滤于 1000mL 容量瓶中 ,加入 50mL 硝酸 ,以水定容。

邻苯二酚紫 - CTAB 混合溶液 称取 0.0120g 邻苯二酚紫 ,置于 100mL 烧杯中 ,加入 25mL 水溶解 ,过滤于 100mL 容量瓶中 ,加入 4mL 2.75g/L CTAB 溶液 ,以水定容。用时现配。

锡标准贮存溶液 称取 0.1000g 锡(99.99%) ,置于 100mL 烧杯中 ,加入 10mL 硫酸 ,加热溶解并蒸发至冒三氧化硫白烟 ,取下冷却 ,用 20mL 水洗涤表皿及杯壁 ,冷却后加

入 50mL 200g/L 柠檬酸溶液, 15mL 硝酸 移入 200mL 容量瓶中, 用水定容。此溶液含锡 0.5mg/mL。

锡标准溶液 移取 5.00mL 锡标准贮存溶液于 500mL 容量瓶中, 用硝酸 - 柠檬酸混合溶液定容。此溶液含锡 $5\mu\text{g/mL}$ 。

分析步骤

称取 1.0000g 试样于 200mL 烧杯中, 加入 10mL 硝酸(1+2), 2mL 50g/L 柠檬酸溶液, 低温加热溶解, 煮沸驱除氮的氧化物, 取下冷却。用水冲洗表皿及杯壁, 使试液体积约为 30mL。加入 20mL 硫酸(1+4), 混匀, 冷却。用慢速定滤纸过滤于 250mL 烧杯中, 用 1%(V/V) 硫酸洗涤烧杯及沉淀 7、8 次。锡含量大于 0.0025% 的试样, 滤液收集于 100mL 容量瓶中, 用 1%(V/V) 硫酸定容, 分取适量试液于 200mL 烧杯中(锡含量小于 0.0025%, 不经稀释, 取全量), 加热蒸发至近干, 冷却, 加入 1~2mL 硝酸(1+4), 加热蒸发至干并将柠檬酸完全碳化。冷却, 加入 1mL 200g/L 柠檬酸溶液, 用少量水洗涤表皿及杯壁, 加热溶解盐类, 冷却。移入 50mL 容量瓶中, 加入 1 滴 1g/L 对硝基酚溶液, 用 300g/L 氢氧化钠溶液调至黄色, 再滴加硝酸(1+4)至黄色消失再过量 2 滴。加入 6mL 硝酸 - 柠檬酸混合溶液, 2mL 50g/L 抗坏血酸溶液、6mL 邻苯二酚紫 - CTAB 混合溶液, 用水定容, 放置 10min。用 2cm 吸收皿, 以空白试验溶液为参比, 于 660nm 处测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的含锡量。

工作曲线的绘制: 取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 锡标准溶液分别置于一组 50mL 容量瓶中, 加入硝酸 - 柠檬酸混合溶液至溶液体积为 6.0mL, 用水稀释至体积约为 40mL, 以下按分析步骤进行。以试剂空白为参比测量其吸光度。以含锡量为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

七、原子吸收光谱法测定锌

试样用硝酸分解, 使铅成硫酸铅沉淀分离。在硝酸介质中, 于原子吸收分光光度计波长 213.9nm 处, 以空气 - 乙炔火焰测量锌的吸光度。

本法适用于铅中 0.0003 ~ 0.003% 锌的测定。

仪器及试剂

WFX-1B 型原子吸收分光光度计(灯电流 4mA, 波长 213.9nm, 光谱通带 0.2nm, 燃烧器高度 6mm, 空气流量 7L/min, 乙炔流量 1.2L/min),

硝酸 优级纯(1+3)。

硫酸 优级纯(1+1)。

锌标准溶液 $5\mu\text{g/mL}$ 稀硝酸介质。

分析步骤

称取 5.000 ~ 10.000g 试样于 300mL 烧杯中 ,加入 60mL 硝酸(1 + 3) ,低温加热溶解并蒸发至体积约为 30mL ,加入 15mL 硫酸(1 + 1) ,加热至沸 ,取下冷却 ,移入 100mL 容量瓶中 ,用水定容 ,静置澄清。移取 25.00mL 清液置于 100mL 烧杯中 ,加热蒸发至冒尽三氧化硫白烟 ,冷却。加入 10mL 硝酸(1 + 3) ,加热至沸 ,冷却 ,移入 50mL 容量瓶中 ,用水定容。参考上述测定条件以试样空白调零进行原子吸收光谱测定。从工作曲线上查出相应的锌的质量浓度。

工作曲线的绘制 取 0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00mL 锌标准溶液于一组 50mL 容量瓶中 ,加入 10mL 硝酸(1 + 3) ,用水定容。以下按试样测定条件进行吸光度测量。以锌的质量浓度为横坐标 ,吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标 ,绘制工作曲线。

第五节 锌

一、铜试剂铅光度法测定铜

试样用硝酸分解 ,将试液调至 pH1 ~ 2。当二乙基二硫代氨基甲酸铅(铜试剂铅)的三氯甲烷溶液与含有铜(II)的微酸性溶液振摇时 ,发生置换反应 ,铜(II)从水相进入有机相生成二乙基二硫代氨基甲酸铜黄色络合物 ,于 440nm 处进行光度测定。

本法适用于锌中 0.00005 ~ 0.05 铜的测定。

试剂配制

硝酸 优级纯 ,1 + 1 ,1 + 10。

氨水 优级纯 ,1 + 2。

乙酸铅溶液 称取 0.1g 乙酸铅 ,置于 100mL 预先煮沸 30min 后放冷至室温的水中。

铜试剂溶液 称取 0.1g 铜试剂溶于 20mL 预先煮沸 30min 后放冷至室温的水中。

铜试剂铅三氯甲烷溶液 取 100mL 乙酸铅溶液 ,5mL 100g/L 硝酸钾溶液 ,20mL 铜试剂溶液于 500mL 分液漏斗中 ,混匀 ,静置片刻 ,加入 250mL 三氯甲烷 ,振荡至白色沉淀溶解。静置分层后 ,将有机相经干滤纸过滤于 500mL 干燥的容量瓶中 ,用三氯甲烷定容。放阴凉处备用。

铜标准贮存溶液 称取 0.1000g 铜(99.95%) ,置于 200mL 烧杯中 ,加入 10mL 硝酸(1 + 1)溶解 ,加热驱除氮的氧化物 ,取下放冷 ,移入 1L 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含铜

0.1mg/mL。

铜标准溶液 移取 25.00mL 铜标准贮存溶液于 500mL 容量瓶中,用水定容。此溶液含铜 $5\mu\text{g/mL}$ 。

分析步骤

称取 0.5000 ~ 5.000g 试样置于 200mL 烧杯中,加入 10 ~ 40mL 硝酸(1 + 1)缓慢溶解,加热驱除氮的氧化物,并浓缩至小体积,取下放冷,以水洗入分液漏斗中,体积约为 40mL,用氨水(1 + 2)和硝酸(1 + 10)调节溶液至 pH1 ~ 2。加入 25.0mL 铜试剂铅三氯甲烷溶液,萃取 2min,静置分层后,擦净漏斗颈中水,经脱脂棉放出部分有机相于 3cm 吸收皿中,于 440nm 波长处测定其吸光度。与分析试样同时作空白试验。

工作曲线的绘制 移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00mL 铜标准溶液,分别置于一组分液漏斗中,以水稀释至 30mL,用氨水(1 + 2)和硝酸(1 + 10)调溶液至 pH1 ~ 2。以下按分析步骤进行,以试剂空白为参比测量吸光度并绘制工作曲线。

二、磺基水杨酸光度法测定铁

试样用硝酸分解,在 pH8 ~ 11.5 的氨性溶液中,铁(Ⅲ)与磺基水杨酸生成稳定的黄色络合物,进行光度测定。

本法适用于锌中 0.0005 ~ 0.2% 铁的测定。

试剂配制

硝酸 优级纯,1 + 1。

氨水 优级纯。

铁标准贮存溶液 称取 0.1000g 铁(99.95%)于 250mL 烧杯中,加 20mL 硝酸(1 + 1)加热溶解并驱除氮的氧化物,取下放冷,移入 1L 容量瓶中,用水定容。此溶液含铁 0.1mg/mL。

铁标准溶液 移取 25.00mL 铁标准贮存溶液于 250mL 容量瓶中,加 5mL 硝酸(1 + 1),用水定容,此溶液含铁 $10\mu\text{g/mL}$ 。

分析步骤

称取 1.000 ~ 3.000g 试样,置于 300mL 烧杯中,盖上表皿,缓慢加入 20 ~ 30mL 硝酸(1 + 1),待激烈反应停止后,半开表皿,加热驱除氮的氧化物,并浓缩至 5mL 左右。取下稍冷后,用少量水吹洗表皿和杯壁,保持体积为 10 ~ 15mL(根据需要也可洗入 100mL 容量瓶中,放冷,用水定容,取分液测定),加入 5mL 200g/L 磺基水杨酸溶液,移入 50mL 容量瓶中,加氨水至氢氧化锌完全溶解,并过量 3mL,冷至室温,用水定容。用 3cm 吸收皿,于 430nm 波长处测定其吸光度。与分析试样同时作空白试验。

工作曲线的绘制 移取 0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00mL 铁标准溶液于一组 50mL 容量瓶中 ,用水稀释至 20mL ,加入 5mL200g/L 磺基水杨酸溶液 ,混匀。用氨水中和至溶液呈黄色并过量 3mL。以下按相应的分析步骤进行。以试剂空白为参比测量吸光度并绘制工作曲线。

三、砷钼蓝光度法测定砷

试样用硝酸溶解 ,在 1.4mol/L HNO_3 溶液中 ,砷(V)与钼酸铵生成黄色砷钼杂多酸络合物 ,用乙酸乙酯 - 正丁醇混合萃取剂萃取 ,然后以硫酸联胺和二氯化锡还原成钼蓝 ,进行光度测定。

本法适用于锌中 0.003 ~ 0.02% 砷的测定。

试剂配制

次溴酸钠溶液 取 45mL 饱和溴水于塑料瓶中 ,加 30mL 20g/L 氢氧化钠溶液 ,加 165mL 水 ,混匀。

钼酸铵溶液 100g/L 称取 10g 高纯钼酸铵溶于水中 ,用水稀释至 100mL ,贮于塑料瓶中。

混合萃取剂 乙酸乙酯和正丁醇等体积混合。

硝酸洗液 1.8mol/L HNO_3 溶液用混合萃取剂饱和(用时现配)。

硫酸联胺溶液 2g/L 称取 0.2g 硫酸联胺溶于 100mL 0.5mol/L $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中。

二氯化锡溶液 100g/L 称取 10g 二氯化锡 ,用 40mL 盐酸(1 + 1)加热溶解 ,取下放冷 ,以盐酸(1 + 1)稀释至 100mL ,混匀。

砷标准贮存溶液 称取 0.1320g 三氧化二砷于 250mL 烧杯中 ,加 10mL 1mol/L NaOH 溶液溶解 ,以硝酸(1 + 1)酸化后移入 1L 容量瓶中 ,用 1.8mol/L HNO_3 溶液洗涤烧杯并用此浓度的硝酸定容。此溶液含砷 0.1mg/mL。

砷标准溶液 移取 10.00mL 砷标准贮存溶液于 200mL 容量瓶中 ,用 1.8mol/L HNO_3 溶液定容。此溶液含砷 5 μg /mL。

分析步骤

称取 1.000 ~ 2.000g 试样 ,置于 200mL 烧杯中 ,加入 20mL 硝酸(1 + 1) ,待试样溶解后加热蒸发至近干。稍冷 ,加 10mL 1.8mol/L HNO_3 溶液加热使盐类溶解 ,放冷后移入 100mL 容量瓶中 ,用 1.8mol/L HNO_3 洗涤烧杯并定容。分取 25.00mL 试液于 125mL 分液漏斗中 ,加入 2mL 次溴酸钠溶液 ,混匀 ,放置 5min ,加 5mL 100g/L 钼酸铵溶液 ,混匀 ,放置 10min ,加入 25mL 混合萃取剂 ,萃取 1min ,静置分层后 ,弃去水相。加 15mL

1.8mol/LHNO₃ 振荡 5 ~ 10s ,分层后弃去水相。加 5mL2g/L 硫酸联胺溶液 5 滴 100g/L 二氯化锡溶液 振荡 15 ~ 20s ,分层后弃去水相。将有机相移入 25mL 比色管中 ,用混合萃取剂定容。用 2cm 吸收皿 ,于 640 ~ 650nm 波长处测定其吸光度。与分析试样同时作空白试验。

工作曲线的绘制 :移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00mL 砷标准溶液于一组 125mL 分液漏斗中 ,用 1.8mol/L HNO₃ 补加至 25mL ,加 2mL 次溴酸钠溶液。以下按分析步骤进行。以试剂空白为参比测量吸光度并绘制工作曲线。

四、原子吸收光谱法测定铅、镉

试样用盐酸溶解 ,在稀盐酸介质中 ,用原子吸收分光光度计测定铅和镉的吸光度。在标准溶液中应含有与试样溶液相同浓度的锌基体。

本法适用于锌中 0.001 ~ 1.6% 铅和 0.001 ~ 0.5% 镉的测定。

仪器及试剂

原子吸收分光光度计及铅、镉空心阴极灯。

好客液 称取 200g 高纯锌(99.999%) ,置于 2L 烧杯中 ,加入 100mL 水并分次加入 700mL 盐酸 ,加热溶解 ,加 1mL 过氧化氢 ,小心蒸发至粘稠状 ,加入约 800mL 水 ,加热溶解 ,冷至室温 移入 1L 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含锌 0.2g/mL。

铅标准贮存溶液 称取 1.0000g 铅(99.95%) ,置于 250mL 烧杯中 ,加入 50mL 硝酸 (1 + 1) ,盖上表皿 ,煮沸至完全溶解 ,除去氮的氧化物 ,冷却 ,移入 1L 容量瓶中 ,加 50mL 硝酸 ,用水定容。此溶液含铅 1mg/mL。

铅标准溶液 移取 20.00mL 铅标准贮存溶液于 200mL 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含铅 100 μ g/mL。

镉标准贮存溶液 称取 1.0000g 镉(99.95%) ,置于 250mL 烧杯中 ,加入 25mL 硝酸 (1 + 1) 和 5mL 盐酸。煮沸至完全溶解 ,除去氮的氧化物 ,冷却 ,移入 1L 容量瓶中 ,加 50mL 盐酸 ,用水定容。此溶液含镉 1mg/mL。

镉标准溶液 移取 20.00mL 镉标准贮存溶液 ,于 1L 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含镉 20 μ g/mL。

分析步骤

称取 2.500 ~ 10.00g 试样 ,置于 400mL 烧杯中 ,盖上表皿 ,分次加入 50mL 盐酸 ,煮沸至完全溶解 ,加入 0.5mL 过氧化氢 ,煮沸 5min ,冷却 ,移入 100mL 容量瓶中 ,用水定容。于原子吸收分光光度计波长 217.0nm、228.8nm 处用空气 - 乙炔火焰 ,与标准系列同时 ,分别测定铅或镉的吸光度。与分析试样同时进行空白试验。

工作曲线的绘制 移取 0、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00mL 铅或镉标准溶液(根据含量也可移取 0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00mL) ,分别置于一组 100mL 容量瓶中 ,加入锌溶液和盐酸溶液 ,使标准溶液和被测试液的基体锌浓度和盐酸浓度一致 ,用水定容。以水调零 ,测量铅或镉的吸光度 ,减去试剂空白吸光度并绘制工作曲线。

五、原子吸收光谱法测定锑

试样用硝酸分解 ,在稀硝酸和酒石酸介质中 ,用原子吸收分光光度计测定锑的吸光度。在标准溶液中应含有与试样溶液相同浓度的锌基体。

本法适用于锌中 0.005 ~ 0.05 % 锑的测定。

仪器及试剂

原子吸收分光光度计及锑空心阴极灯。

锌溶液 称取 50g 锌(99.999 %)置于 1L 烧杯中 ,并溶解于少量的硝酸(1 + 3)中 ,冷至室温 ,移入 500mL 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含锌 0.1g/mL。

锑标准贮存溶液 称取 0.5000g 锑(99.95 %) ,置于 250mL 烧杯中 ,加入 15g 酒石酸和 15mL 硝酸 ,加热溶解 ,冷至室温 ,移入 500mL 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含锑 1mg/mL。

锑标准溶液 移取 20.00mL 锑标准贮存溶液于 200mL 容量瓶中 ,用水定容。此溶液含锑 $100\mu\text{g/mL}$ 。

分析步骤

称取 1.000 ~ 2.500g 试样 ,置于 250mL 烧杯中 ,加入 2.5mL 400g/L 酒石酸溶液和 15 ~ 30mL 硝酸(1 + 3) ,加热溶解 ,冷却 ,移入 50mL 容量瓶中 ,用水定容。于原子吸收分光光度计波长 217.6nm 处用空气 - 乙炔火焰 ,与标准系列同时 ,测定锑的吸光度。与分析试样同时进行空白试验。

工作曲线的绘制 移取 0、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00mL 锑标准溶液 ,分别置于一组 100mL 容量瓶中 ,加入 10mL 硝酸(1 + 3) ,并加入锌溶液 ,使标准溶液和被测试液的基体锌浓度一致。用水定容。以水调零 ,测量锑的吸光度 ,减去试剂空白吸光度并绘制工作曲线。

第四章 矿石分析检验误差和数据处理

第一节 一些基本概念

一、误差和偏差

测定值(x)与真值(T)之间的差称为误差(E),即

$$E = x - T \quad (4-1)$$

误差本身有正负号。测定值大于真值时,误差为正值,表示结果偏高;反之,误差为负值,表示结果偏低。误差可用绝对误差和相对误差表示。

绝对误差表示测定值与真值之差,也即前面所说的误差(E)。它具有与测定值或真值相同的单位,也只有在和测定值一起考虑时才有价值。例如,0.10%的绝对差对于铅矿中60%的铅而言,可以认为令人满意。但是如果发生在含铅为0.10%的金属锌样品时,就不能允许了。为此人们常用相对误差来评判分析结果的好坏。

相对误差是绝对误差在真值中所占的比率,一般用百分率表示,即

$$\text{相对误差} = \frac{x - T}{T} = \frac{E}{T} \times 100\% \quad (4-2)$$

相对误差有时也用千分率表示,如4.5‰。相对误差是无量纲的,可以用来比较不同单位的测量值的准确度。

由于实际上不可能知道真值,因此我们实际上也不可能求得真实误差。在实际工作中通常对试样进行多次(n 次)分析,求得算术平均值,以此作为最后的分析结果。单次测定结果(x_i)与多次测定所得算术平均值(\bar{x})之间的差称做偏差(d),它也为绝对偏

差和相对偏差：

$$\text{绝对偏差 } d = x_i - \bar{x} \quad (4-3)$$

$$\text{相对偏差} = \frac{d}{\bar{x}} \times 100\% \quad (4-4)$$

偏差用来衡量测定结果的精密度,偏差越小,表明多次重复测定的结果越接近,测定的精密度越好;反之,偏差越大,精密度越差。

二、误差的分类

1. 系统误差

系统误差(可测误差)是由于测定过程中某些确定的原因造成的。在同一条件下重复测定时它又重复出现,使测定结果不是偏高,就是偏低,而且大小有一定规律。它的大小和正负是可以测定的。系统误差的起因主要有三种。

(1)方法误差。这类误差是由所用分析方法的内在缺陷所引起的。例如,重量法中的沉淀部分溶解或夹杂共沉淀;滴定法中的反应不完全或主反应又伴随着副反应;原子吸收光谱法中没有扣除背景等。这种误差是定量分析中造成结果不准确的最严重的因素。

(2)仪器和试剂误差。这类误差来源于仪器的某些缺陷或试剂不纯,例如容量器皿刻度不准而未加校正,或因温度影响使容积发生变化,所用器皿、各种坩埚造成的玷污;所用试剂中含有待测元素或干扰物质等。

(3)主观误差。这类误差由分析人员自身的特性决定,例如不能正确地判断滴定终点的颜色,总是偏深或偏浅。

系统误差可能是恒定的,也可能随试样重量的增加或随被测组分含量的增高而增加,甚至可能随外界条件的变化而变化。但它的基本特性不变,即系统误差只会引起分析结果系统偏高或系统偏低,具有“单向性”。例如称取一吸水性试样,通常引起负的系统误差,但误差随试样质量的增加而增加,同时也随称样的时间,空气的温度和湿度的变化而变化。

2. 随机误差

随机误差是由一些难以控制的偶然因素造成的,故又称偶然误差。其误差的大小和符号不定,且不遵循任何规律,所以又称为不定误差。造成随机误差的原因可能是与分析人员无关的外部因素(如温度和湿度的波动、空气污染、建筑物振动等)造成的,也可能是分析人员粗心大意造成的。

任何分析测定都会有随机误差。与系统误差相反,随机误差是不可预防的,也不能用校正来消除。但操作细心,或增加重复测定的次数可减少随机误差。

随机误差在各项测量中是随机变量,从单个来看它是无规律性的,但就其总体来说,随着测量次数的增加,导致了它们的总和与有正负相消的机会,最后其平均值趋近于零。因而,多次测量的平均值的随机误差要比单个测量值的随机误差小。这种抵偿性正是统计规律的表现。因此,随机误差可以用概率统计的方法来处理。

由此可见,系统误差和随机误差性质不同,处理方法也不同,但经常同时存在,有时也难以截然分清。我们的目的在于尽量减小误差,当系统误差可以掌握时,就尽量保持相同的实验条件,以便修正系统误差,当系统误差未能掌握时,可以均匀改变实验条件,故意使之随机化,以便获得抵偿。

3. 过失误差

过失误差是由于工作中的粗枝大叶,测定过程中的操作错误造成的。如加错试剂、溶液溢出、记录和计算错误等,常表现为巨差,应弃去不用。

三、误差的传递

分析测量的每一个步骤都会产生误差,而每一个步骤的误差都会反映到分析结果中去。

1. 加减法。若分析结果是几个测量数相加减的结果,其最大可能的绝对误差为各测量步骤绝对误差的总和。

2. 乘除法。若分析结果是几个测量数相乘除的结果,其最大可能的相对误差等于各测量结果的相对误差之和。

应当指出,在实际工作中各测量步骤的误差有正有负,因而一部分会彼此抵消,因此分析结果的误差一般都小于各测量步骤的误差之和。

四、准确度和精密度

准确度表示测定值与真值相符合的程度,用误差衡量,误差越小,测定的准确度越高。准确度包含分析结果的正确程度和重复程度两个方面,也就是说包括系统误差和随机误差的联合效应。

精密度表示在同一条件下多次重复测定值的接近程度,它与真值无直接联系,用偏差衡量,偏差小,测定的精密度好。因此精密度由随机误差来决定。精密度是评价分析方法的一个重要指标。通常用相对标准偏差的大小表示方法的精密度。方法的单次测定标准偏差(s)^①用下式表示

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (4-5)$$

该式可简化成下式

$$s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n}{n-1}} \quad (4-6)$$

在数理统计上,当 $n \rightarrow \infty$ 时,以 μ 代表平均值,用下式表示标准偏差(总体的标准偏差 σ):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (4-7)$$

相对标准偏差(s_r)又称变异系数(C.V.),以下式表示

$$s_r = \frac{s}{x} \times 100\% \quad (4-8)$$

相对标准偏差越小,说明方法的精密度越高;反之,说明方法的精密度越差。

精密度还有两种表示方式,即同一分析人员在同一条件下所得分析结果的精密度叫重复性;由不同分析人员或不同实验室之间在各自的条件下所得分析结果的精密度叫再现性。制定标准分析方法或制备标样时,应考虑后者。

精密度高的实验结果,准确度不一定高(除非不存在系统误差),但精密度好却是准确度的先决条件。

第二节 随机误差的正态分布

单个的随机误差似乎没有规律性,但进行很多次测定后,便会发现数据的分布符合一般的统计规律:

1. 正误差和负误差出现的概率相等。
2. 小误差出现的次数多,大误差出现的次数少;特别大的误差出现的次数极少。

随机误差的分布遵循正态分布(也称高斯分布),可用下列正态分布函数来表示:

$$f(\mu) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x - \mu}{\sigma}\right)^2\right] \quad (4-9)$$

式中 $f(\mu)$ ——具有一定大小的误差出现的概率(次数);

x ——单次测定值;

μ ——无限多次测量结果的算术平均值(与 \bar{x} 有区别);

σ ——无限多次测量所得标准偏差(按式 4-10 计算)。

用上式作图即得随机误差的正态分布曲线(如图 11-4-1)

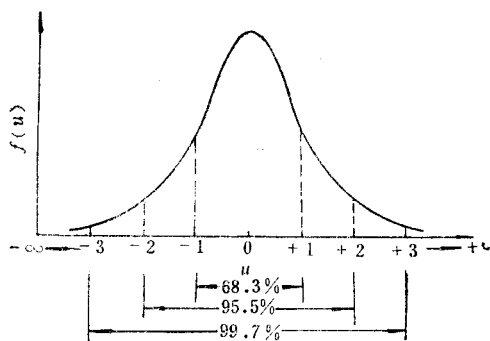


图 11-4-1 正态分布曲线

表 11-4-1 正态分布误差概率表

区 间	概率 ,%
$\mu \pm 0.674\sigma$	50
$\mu \pm \sigma$	68.26
$\mu \pm 1.282\sigma$	80
$\mu \pm 1.645\sigma$	90
$\mu \pm 1.96\sigma$	95
$\mu \pm 2\sigma$	95.46
$\mu \pm 2.576\sigma$	99
$\mu \pm 3\sigma$	99.74

正态分布曲线对 N 对称 ,以 μ 为中心 ,高度向两边快速下降 ,拐点为 σ 。 σ 越大 ,曲线越平坦 ,数据也越分散(精密度差); σ 越小 ,曲线越陡峭 ,数据越集中(精密度好)。

式(4-12)在某一范围内的积分 ,即正态分布曲线下某一区间内覆盖的面积 ,表达了某一误差范围内的分析结果出现的概率。表 11-4-1 列出了这种概率与标准偏差的关系。

从表 11-4-1 中列举的概率值可以看出 ,在一组测定中 ,偏差大于两倍标准偏差的测定值出现的概率小于 5% ,即平均 20 次测定中 ,最多只有一次机会 ,偏差大于 3 倍标准偏差的测定值出现的概率更小 ,平均 1000 次测定中 ,只有 3 次。在一般的化学分析中 ,只作少数几次测定 ,出现这样大偏差的测定值照理是不大可能的。如果一旦出现 ,可以认为它不是由于随机因素引起的 ,应将它舍去。

第三节 置信水平与置信区间

上面讨论的随机误差的概率分布都假设作无限次测量来计算 μ 和 σ 的 ,但实际上这不可能做到 ,也没有必要如此做。一般来说 ,分析有限若干次得到的一个平均值就可满足一般需要了。这样测得的平均值带有不确定性 ,因此需要对这样一个平均值 \bar{x} 附加一个在某种置信度或置信水平上估计出来的表示不确定度的界限 ,叫置信界限。这个把平均值包括在内的具有一定置信水平的范围 ,又叫做置信区间。

表 11 - 4 - 2 各种置信水平的 t 值

自由度 f ($n - 1$)	置 信 水 平 ,%						
	50	80	90	95	99	99.5	99.9
1	1.00	3.08	6.31	12.71	63.66	127.32	636.6
2	0.82	1.89	2.92	4.30	9.93	14.09	31.60
3	0.76	1.64	2.35	3.18	5.84	7.45	12.92
4	0.74	1.53	2.13	2.78	4.60	5.60	8.61
5	0.73	1.48	2.02	2.57	4.03	4.77	6.81
6	0.72	1.44	1.94	2.45	3.71	4.32	5.96
7	0.71	1.42	1.90	2.36	3.50	4.03	5.41
8	0.71	1.40	1.86	2.31	3.36	3.83	5.04
9	0.70	1.38	1.83	2.26	3.25	3.69	4.78
10	0.70	1.37	1.81	2.23	3.17	3.58	4.59
11	0.70	1.36	1.80	2.20	3.11	3.50	4.44
15	0.69	1.34	1.75	2.13	2.95	3.29	4.07
20	0.69	1.32	1.72	2.09	2.85	3.15	3.85
∞	0.67	1.28	1.64	1.96	2.58	2.81	3.29

在统计学上用下式来计算置信区间：

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

(4 - 10)

式中 n ——测定次数；
 s ——标准偏差(代替 σ)；
 t ——置信因子；

$\frac{ts}{\sqrt{n}}$ ——置信界限。

表 11-4-2 是各种置信水平的 t 值。

[例]对某一矿物中铜作了 8 次测定,其算术平均值为 14.37%,标准偏差为 0.12%,试计算 90%、95%和 99% 置信水平的置信界限,再以这三种置信水平估计铜的真实含量。

置信水平	t 值	置信界限
90%	1.90	$\pm(1.90 \times 0.12 / \sqrt{8}) = \pm 0.08\%$
95%	2.36	$\pm(2.36 \times 0.12 / \sqrt{8}) = \pm 0.10\%$
99%	3.50	$\pm(3.50 \times 0.12 / \sqrt{8}) = \pm 0.15\%$

上述结果说明,铜的真实含量在 14.37 ± 0.08%(置信区间)范围内的可能性为 90%,出错率为 10%、在 14.37 ± 0.10%范围内的可能性为 95%、在 14.37 ± 0.15%范围内的可能性为 99%。

第四节 检验分析准确度的方法

一、分析结果准确度的检验

常用的检验方法有三种。但这些方法只能指示误差的存在,而不能证明没有误差。

1. 平行测定。两份结果若相差很大,差值超出了允许差范围,这就表明两个结果中至少有一个有误,应重新分析。两份结果若很接近,可取平均值,但不能说所得结果正确无误。
2. 用标样对照。在一批分析中同时带一个标准样品,如操作无误而标样分析结果与标样的参考值一致,说明本批分析结果没有出现明显的误差。但分析试样的成分应与标样接近,否则不能说明问题。
3. 用不同的分析方法对照。这是比较可靠的检验方法。如用极谱法测定尾矿中铜的结果与原子吸收光谱法的结果取得了一致,则一般证明此结果是可靠的。反之,说明两种方法中至少有一种方法的测定结果不准。

二、分析方法可靠性的检验

为了检验一个新的分析方法的可靠性,可用标样对照法或标准方法对照法。这两种

方法都用 t 检验法。

前面在说明平均值的置信区间时 ,引进了 t 值 ,它的定义公式为

$$\pm t = (\bar{x} - \mu) \times \frac{\sqrt{n}}{s} \tag{4-11}$$

这个公式可以比较两组测定数据平均值的差异。将计算所得的 t 值与所确定置信度相对应的 t 值(表 11-4-2)进行比较 ,如果计算的 t 值大于表中所列的 t 值 ,则应承认被检验的平均值有显著性差异 ,即被检验的方法有系统偏差 ;反之 ,则不存在显著性差异 ,即方法可靠。

A 标样对照法

此法是用需要检验的分析方法对标样做若干次重复测定 ,取其平均值 ,然后用 t 检验法比较此平均值和标样的定值 ,从而判断该分析方法是否有系统误差。

[例]用某种新方法分析国家一级岩石标样中的铁 ,获得以下结果 : $\bar{x} = 10.48\%$, $s = 0.11$, $n = 11$ 。标样中铁的定值为 10.60% ,试问这两种结果是否有显著性差异(置信度 95%)?

解

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu| \times \sqrt{n}}{s} = \frac{|10.48 - 10.60|}{0.11} \times \sqrt{11} = 3.62$$

查 t 值表(见表 11-4-2) , $t_{95\%,10} = 2.23$,说明所得结果与标样结果有显著性差异 ,此新方法有系统误差。

B 标准分析方法对照法

此法是用新方法与标准分析方法对同一试样各作若干次重复测定 ,将得到的两组数据进行比较。设两组测定数据的平均值、标准偏差和测定次数分别为 \bar{x}_1 、 s_1 、 n_1 和 \bar{x}_2 、 s_2 、 n_2 。计算两个平均值之差的 t 值公式为

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s} \times \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \tag{4-12}$$

上式中 s 为合并标准偏差 ,其值如下 :

$$s = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \tag{4-13}$$

因总数据来自两组数据 ,所以计算合并标准偏差时 ,自由度 $f = n_1 + n_2 - 2$ 。

为了简化起见 ,有时不计算合并标准偏差。若 $s_1 = s_2$,则 $s = s_1 = s_2$;若 $s_1 \neq s_2$,则式中常采用较小的一个值。将计算所得的 t 值与表 11-4-2 中的 t 值($f = n_1 + n_2 - 2$)比较后进行判断。

[例]用新方法 with 锌精矿化学分析方法国家标准测定同一锌精矿样品中锌的含量 ,其

报告如下 新方法 $\bar{x}_1 = 48.38\%$, $s_1 = 0.12\%$, $n_1 = 6$;标准方法 $\bar{x}_2 = 48.50\%$, $s_2 = 0.1\%$, $n_2 = 5$ 。问新方法与标准方法是否有显著性差异(置信度 95%)?

$$t = \frac{|48.38 - 48.50|}{0.11} \times \sqrt{\frac{6 \times 5}{6 + 5}} = 1.80$$

当自由度 $f = n_1 + n_2 - 2 = 11 - 2 = 9$ 时,置信度 95% ,查表 11 - 4 - 2 得 $t_{95\%, 9} = 2.26$,说明新方法与标准方法之间没有显著性差异 ,该方法是可靠的。

第五节 提高分析精密度和准确度的方法

除了选择适当的分析方法和最优化测量条件 ,使用校正过的器皿和仪器 ,必要时提纯试剂等之外 ,还可以采取以下措施来提高测定的精密度和准确度。

提高精密度的措施。

1. 增加测定次数。前面已说过 ,随着测定次数的增加 ,取多次测量的算术平均值作分析结果 ,随机误差就可以减少。平均值的精密度常以平均值的标准偏差 $s_{\bar{x}}$ 来衡量。如对一样品进行 n 次测定 ,单次测定的标准偏差为 s ,平均值的标准偏差则为

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \tag{4-14}$$

式 4 - 14 表示平均值的标准偏差与测定次数 n 的平方根成反比 , $s_{\bar{x}}$ 的下降速度远比 n 增长的速度慢得多。从图 11 - 4 - 2 可以看出 ,当 n 大于 5 时 , $s_{\bar{x}}$ 的减少较慢 ,当 n 大于 10 时 , $s_{\bar{x}}$ 的减小则非常慢 ,再进一步增加测定次数 ,工作量陡然增加 ,对减少测量误差并无多大实际意义。因此 ,一般分析重复 2 ~ 4 次即可 ,而精密度统计则取 n 为 6 ~ 11。

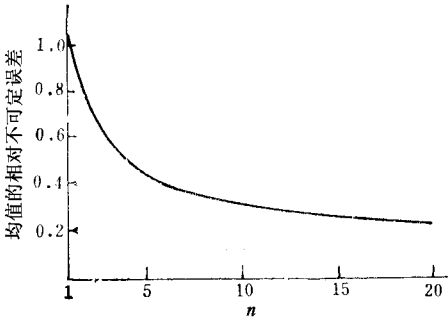


图 11 - 4 - 2 平均值的精密度与测定次数的关系

2. 采用内标。测量时采用内标是改善方法精密度的有效途径之一。特别适用于发射光谱法、X 射线荧光光谱法等。

3. 降低空白值。在痕量分析中,元素的测定值同空白值往往处于同一数量级水平。试样中某一成分的含量都是由测得的表观分析结果减去平行测定的空白值而得出。实验表明,空白值大或不稳定,所得的结果精密度就差,因此降低空白值就能提高痕量分析的精密度。

提高测定准确度的措施:

1. 校正。当某个误差不可能消除时,往往可以应用校正值对它造成的影响进行校正,以提高准确度。例如用动物胶凝聚重量法测定二氧化硅时,二氧化硅的沉淀实际上是不完全的,因此,精确分析应当用硅钼蓝光度法测定滤液中的二氧化硅,对结果进行校正。

2. 空白试验。对微量元素的测定,毫无例外地应进行空白试验,而对常量元素的测定则视情况而定,不一定都要作空白试验。

3. 增加测定次数。在消除系统误差的前提下,增加测量次数提高了测定的精密度,同时也提高了测定的准确度

第六节 分析结果的处理

一、有效数字及计算规则

1. 有效数字

一个数的有效数字包括该数中所有的肯定数字再加上最后一位可疑的数字。具体来说,有效数字就是实际上能测到的数字。例如,用万分之一天平称量最多可精确到 0.1mg,称得的质量,如以克为单位,应正确记录到小数点后第四位。譬如说 5.2160g,该数有五位有效数字,最后一位 0 是不甚确定的,但不能把该数字写成 5.216g,这意味着称量的精密度为 $\pm 1\text{mg}$,最后一位 6 变成不确定的数字了。反之,在粗天平上称此物品时,只能记录为 5.22g。0 在小数点前面而其后面又没有小数时,无法辨别它是否是一个有效数字。譬如说 1500mL,要有两个 0 来表示位数,它们可能是有效的,也可能不是。可以用指数表示法来解决这种模棱两可的情况。若体积量度的准确度为 1mL,则写成 1.500×10^3 ,否则可写成 1.50×10^3 ,甚至 1.5×10^3 。小数点前面是 0,紧接小数点后面的

那些 0 都不是有效数字,譬如 0.0023 这个数字只有两位有效数字。有的文献把最后一位不甚确定的数字写成下标,即 36.84 写成 36.8_4 。

需要注意的是,在分析化学中常会遇到倍数或分数关系,例如,在 20mL 的试液分取液中测得含镁 $18.3\mu\text{g}$,100mL 原试液含镁量 $= 18.3 \times \frac{100}{20} = 18.3 \times 5\mu\text{g}$,乘数“5”并不意味着只有一位有效数字。它是自然数,非测量所得,可视为无限多位有效数字。

分析结果的有效数字原则上是根据允许差加以确定,即分析结果的最后一位有效数字应与允许差的最后一位对齐。

2. 数字修约规则

数字修约采用“四舍六入五单双”的原则,即在所拟舍去的数字中,其最左面的第一个数字小于、等于 4 时舍去,等于、大于 6 时进 1;所拟舍去的数字中,其最左面的第一个数字等于 5 时,若其后面的数字并非全部为“0”时,则进 1,若 5 后的数字全部为“0”就看 5 的前一位数,是奇数的则进位,是偶数则舍去(“0”以偶数论)。根据这一原则,将下列数字弃去多余的数字,要求在小数点后保留两位: $0.384 \rightarrow 0.38$; $12.648 \rightarrow 12.65$; $5.48503 \rightarrow 5.49$; $5.4850 \rightarrow 5.48$; $5.4750 \rightarrow 5.48$ 。

3. 计算规则

几个数据相加或相减时,计算结果的绝对误差应与各数中绝对误差最大者相等,它们的和或差只能保留一位不确定数字,即有效数字的保留应以小数点后位数最少的数字为根据。例如:1.9877,30.54 和 0.012 三个数相加,正确的方法是以小数点后第二位为界,其他数据中处于小数点后第二位的数字按“四舍六入五单双”的原则取舍,即变成 $1.99 + 30.54 + 0.01 = 32.54$ 。

在乘法中,计算所得结果的相对误差必须与各测量数值中相对误差最大者相近,因此有效数字的保留应根据这一原则进行判断。一般说来,以有效数字位数最少的数为标准,弃去其他数的过多的位数,然后进行乘、除。在计算过程中,可以暂时多保留一位数字,得到最后结果时,再弃去多余的尾数。例如:1.98775,30.542 和 0.0108 相乘,先将第一、第二个数修约成(3+1)个有效数,然后相乘,变成 $1.988 \times 30.54 \times 0.0108 = 0.656$ 。

在进行一系列计算时,最后一位有效数字的后面最好再多保留一位,以便在运算过程中不致于改变最后一位数,例如上面的三数相乘的乘积还要用于计算,结果就应写成 0.6557。

二、极端值的取舍

对同一样品进行多次分析(如标样分析)所得到的一组数据总有一定的离散性,这是由于随机误差引起的,是正常的。但有时出现个别偏离中值较远的较大或较小的数,称

为极端值。出现这种数据时 ,我们首先应当尽量从技术上寻找原因 ,实在解释不了时 ,可以借助统计方法来决定取舍。常用的有狄克松(Dixon)的 Q 检验法和格拉布斯(Gru - bbs)的 T 值检验法。现着重介绍 T 值检验法。

将测得的一组值从小到大排成 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-1}, x_n$ 。先检验与邻近值差距更大的一个 ,即 x_1 或 x_n 。算出该组数的算术平均值(\bar{x})和标准偏差(s) ,则 T 值为 :

$$T = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \quad \text{或} \quad T = \frac{\bar{x} - x_1}{s}$$

如果算出的 T 值等于或大于表 11 - 4 - 3 的 T 值 ,则该可疑值应舍去 ,否则应保留。

表 11 - 4 - 3 T 值表(置信度 95%)

n	2	3	4	5	6	7	8	9
T	1.15	1.46	1.67	1.82	1.94	2.03	2.11	2.18
n	10	11	12	13	14	15	20	
T	2.23	2.29	2.33	2.37	2.41	2.44	2.58	

[例]标定某溶液的浓度 ,共作了四次测定 ,结果为 0.1012 ,0.1014 ,0.1016 , 0.1020mol/L ,问最后一个滴定值要不要 ?

解 $\bar{x} = 0.1016 \qquad s = 0.00034$

$$T = \frac{0.1020 - 0.1016}{0.00034} = 1.18$$

∵ $1.18 < 1.67(T_4)$

∴ 不能舍弃 0.1020 这个值。

如果弃去一个极端值后仍还留有可疑值 ,再依次检验 ,但是计算平均值时要暂且把被检验的数平均进去。

第五章 非金属粉体粒度测试技术

第一节 概 述

现在,我们可以越来越清楚地看到,粉体工业将成为 21 世纪最重要的基础产业之一。其中非金属粉体工业占据重要地位。粉体的粒度测量是粉体研究和生产的重要辅助手段。粉体样品由成万上亿个颗粒组成,这些颗粒大小不同,形状各异,要测量一群颗粒的大小,自然是抽象、复杂的。同样的粉体样品,用不同的仪器测量,往往会得出不同的结果。“横看成岭侧成峰,远近高低各不同”,这虽然是描写山水的诗句,却也生动、形象地表达出粉体粒度测量结果的不可比性。

虽然如此,粉体粒度的测量方法还是可以概括为如下两点:

(1)将各个不规则的颗粒以某种原则等效成球体,用球的直径代表颗粒的大小,称为粒径。

(2)对样品各颗粒的大小进行统计,得出各种大小的颗粒在样品中所占的百分比,称作粒度分布。

运用粒径和粒度分布的概念就可以较为全面地描述粉体的颗粒大小情况。

随着科学技术的进步,现在已出现了多种集光、机、电和计算机于一体的粒度测量仪器。本章首先介绍粒度测试理论,然后叙述各种粒度测试仪器的原理和性能特点,最后探讨如何正确使用各种粒度测试仪器。

“工欲善其事,必先利其器”,非金属粉体加工企业,只有掌握粒度测试技术,做好在线检测 and 产品质量检测,才能生产出优质的粉体产品。

一、粒径的概念

在此,我们将颗粒的大小称为“粒径”。在一些文献或测试报告中,又称为“粒度”或者“直径”。

如果颗粒是圆球形的,那么粒径的物理含义是非常清楚的,它就是颗粒的直径。然而对于绝大多数粉体材料而言,颗粒的形状是不规则的,“粒径”如何描述呢?有关文献作了如下定义:“通过颗粒重心,连接颗粒表面两点之间的线段的大小”。因此,在这种情况下,直径不是单一的,而是一个分布,即连续地从一个上限值变化到一个下限值,这时的直径只能是所有这些直径的统计平均值。

根据现实的各种粒度测量仪器的工作原理,不妨将“粒径”定义如下:

当被测颗粒的某种物理特性或物理行为与某一直径的同质球体(或其组合)最相近时,就把该球体的直径(或其组合)作为被测颗粒的等效粒径(或粒度分布)。

该定义包含如下几层含意:

(1) 粒度测量实质上是通过把被测颗粒和同一种材料构成的圆球相比较而得出的。

(2) 不同原理的仪器选不同的物理特性或物理行为作为比较的参考量,例如:沉降仪选用沉降速度,激光粒度仪选用散射光能分布,筛分法选用颗粒能否通过筛孔等等。

(3) 将待测颗粒的某种物理特性或物理行为与同质球体作比较时,有时能找到一个(或一组)在该特性上完全相同的球体,有时则只能找到最相近的球体。由于理论上可以把“相同”作为“相近”的特例,所以在定义中用“相近”一词,使定义更有一般性。

(4) 将待测颗粒的某种物理特性或物理行为与同质球体作比较时,有时能找到某一个确定的直径的球与之对应,有时则需一组大小不同的球的组合与之对应,才能最相近(例如激光粒度仪)。

二、粒度分布及其表述

前面介绍了粒径的概念,它是一个颗粒大小的量度。而粉体样品是由成万上亿个颗粒组成的,颗粒之间大小互不相同。此时,其大小需要用粒度分布来描述。所谓粒度分布,就是粉体样品中各种大小的颗粒占颗粒总数的比例。

3.1 粒度分布的表达

为了表达粒度分布,通常从小到大(也可以从大到小)按一定的规则选多个代表粒径

$x_0, x_1, x_2, \dots, x_m$ 组成相应的粒径区间:

$$[x_0, x_1], [x_1, x_2], [x_2, x_3], \dots, [x_{m-1}, x_m]$$

各区间内的颗粒的相对质量:

$$w_1, w_2, w_3, \dots, w_m$$

就组成了粒度的质量分布。在此，

$$\sum_{i=1}^m w_i = 1$$

上述用各粒径区间上的颗粒质量表示的粒度分布称为粒度的微分分布或频度分布。在实际应用中，也有用累积值表示粒度分布的，称为累积分布。它表示粒度从无限小到某代表粒径之间的所有颗粒质量占总质量的百分比，用

$$W_1, W_2, \dots, W_m$$

表示，式中，

$$W_i = \sum_{j=1}^i w_j$$

$i = 1, 2, \dots, m$ 表示粒径小于 x_i 的所有颗粒的质量占总质量的百分比。这种累积方式称作从小到大累积。

累积方式也有从大到小进行的，表示所有大于 x_i 的颗粒的质量占总质量的百分比，用 W'_i 表示：

$$W'_i = \sum_{j=i+1}^m w_j$$

显然

$$W_i + W'_i = 1$$

上述以质量为单位表示的粒度分布称为质量分布。通常，样品中的所有颗粒有着相同的真密度，所以质量分布与体积分布一致，故又称体积分布。在没有特别说明时，仪器给出的粒度分布一般指质量或体积分布。

有时也用颗粒个数表示粒度分布，即

$$n_1, n_2, \dots, n_m$$

在不考虑归一化问题时

$$W_i = n_i \bar{x}_i^3$$

$i = 1, 2, \dots, m$ 其中

$$\bar{x} = \sqrt{x_{i-1} x_i}$$

通常，代表粒径 x_i 是按对数等间隔原则选取的，即：

$$x_1/x_0 = x_2/x_1 = \dots = x_m/x_{m-1}$$

对粒度分布范围较小的情况，例如 $x_m/x_0 \leq 20$ ，也可以是简单等间隔的，即：

$$x_1 - x_0 = x_2 - x_1 = \dots = x_m - x_{m-1}$$

3.2 列表法与图示法

粒度分布最常见的表达方式是表格和曲线 ,分别称为粒度分布表和粒度分布曲线。表 11－5－1 是粒度分布表的例子。在该表中 ,第 1、4、7 列表示粒径 ;2、5、8 列表示微分分布 ;3、6、9 列表示累积分布。见第 4、5、6 列的第 8 行 (阴影线覆盖部分) ,表示 5.81 μm 至 6.88 μm 之间的颗粒质量占总质量的 13.25% ,小于 6.88 μm 的颗粒占总数的 21.09%。粒度分布曲线(图 11－5－1)与分布表相对应。分布表给出了详尽的定量数据 ,分布曲线则以形象、直观的方式给出了粒度分布。

表 11－5－1 “ 粒度分布表 ”示例

粒径/ μm	微分分布/%	累积分布/%	粒径/ μm	微分分布/%	累积分布/%	粒径/ μm	微分分布/%	累积分布/%
0.20			2.21	0.00	0.00	22.4	7.23	95.17
0.24	0.00	0.00	2.50	0.00	0.00	26.5	4.07	99.24
0.28	0.00	0.00	2.96	0.00	0.00	31.3	0.76	100.00
0.33	0.00	0.00	3.51	0.00	0.00	37.1	0.00	100.00
0.39	0.00	0.00	4.15	0.00	0.00	43.9	0.00	100.00
0.46	0.00	0.00	4.91	1.76	1.76	52.0	0.00	100.00
0.55	0.00	0.00	5.81	6.08	7.84	61.5	0.00	100.00
0.65	0.00	0.00	6.88	13.25	21.09	72.8	0.00	100.00
0.77	0.00	0.00	8.14	14.63	35.72	86.1	0.00	100.00
0.91	0.00	0.00	9.64	11.75	47.47	101.9	0.00	100.00
1.08	0.00	0.00	11.41	8.28	55.75	120.6	0.00	100.00
1.28	0.00	0.00	13.50	9.54	65.29	142.8	0.00	100.00
1.51	0.00	0.00	15.98	12.77	78.06	169.0	0.00	100.00
1.79	0.00	0.00	18.91	9.87	87.93	200.0	0.00	100.00

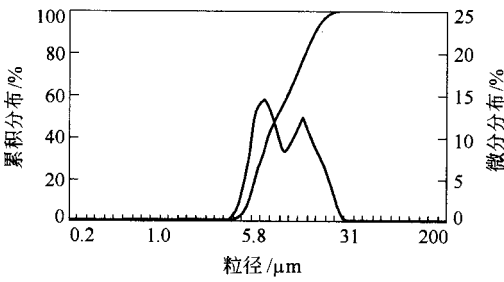


图 11－5－1 粒度分布曲线示例

三、粉体粒度的简约表征——特征粒径

粒度分布可以比较完整、详尽地描述一个粉体样品的粒度大小 ,但是由于它太详尽 ,

数据量较大,因而不能一目了然。在大多数实际应用场合,只要确定了样品的平均粒径和粒度分布范围,样品的粒度情况也就大体确定了。我们把用来描述平均粒度和粒度分布范围的参数叫做特征粒径。

(一) 平均粒径

平均粒径 $x(p, q)$ 的一般定义如下:

$$x(p, q) = \left(\sum_{i=1}^m n_i \bar{x}_i^p \right) / \left(\sum_{i=1}^m n_i \bar{x}_i^q \right)$$

式中 n_1, n_2, \dots, n_m 表示粒度的颗粒个数分布, $\bar{x}_i = \sqrt{(x_{i-1} x_i)}$, 代表第 i 粒径区间上颗粒的平均粒径。

1. 体积(质量)平均直径 $x(4, 3)$

当 $p = 4, q = 3$ 时,

$$x(p, q) = x(4, 3) = \left(\sum_{i=1}^m n_i \bar{x}_i^3 \cdot \bar{x}_i \right) / \left(\sum_{i=1}^m n_i \bar{x}_i^3 \right)$$

由于 $n_i \bar{x}_i^3$ 正比于 i 粒径区间上颗粒的总体积(质量), 所以 $x(4, 3)$ 表示粒径对体积(质量)的加权平均, 称为体积平均粒径或质量平均粒径。

2. 颗粒数平均粒径 $x(1, 0)$

当 $p = 1, q = 0$ 时,

$$x(p, q) = x(1, 0) = \left(\sum_{i=1}^m n_i \bar{x}_i \right) / \left(\sum_{i=1}^m n_i \right)$$

表示粒径对颗粒个数的加权平均, 称为颗粒数平均粒径。

3. 表面积平均粒径 $x(3, 2)$

当 $p = 3, q = 2$ 时,

$$x(p, q) = x(3, 2) = \left(\sum_{i=1}^m n_i \bar{x}_i^2 \cdot \bar{x}_i \right) / \left(\sum_{i=1}^m n_i \bar{x}_i^2 \right) = 1 / \left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{\bar{x}_i} w_i \right)$$

由于 $n_i \bar{x}_i^2$ 正比于第 i 粒径区间上颗粒的表面积, 故 $x(3, 2)$ 表示粒径对表面积的平均粒径, 称为表面积平均粒径, 又称为索太尔(Sauter)平均粒径。

(二) 中位径

中位径记作 x_{50} , 表示样品中小于它和大于它的颗粒各占 50%(参考图 11-5-2)。可以认为 x_{50} 是平均粒径的另一种表示形式。在大多数情况下, x_{50} 与 $x(4, 3)$ 很接近。只有当样品的粒度分布出现严重的不对称时, x_{50} 与 $x(4, 3)$ 才表现出显著的不一致。

(三) 边界粒径

边界粒径用来表示样品粒度分布的范围, 由一对特征粒径组成, 例如 (x_{10}, x_{90}) (x_{16}, x_{84}) (x_3, x_{94}) 等等。

为便于阐明其物理意义, 先假定粒度分布是质量分布, 并且累积方向是从小到大的。

这时 x_y 就表示粉体样品中 粒径小于 x_y 的颗粒质量占总质量的 $y\%$ (见图 11-5-2)。一对边界粒径大体上概括了样品的粒度分布范围。以 (x_{10}, x_{90}) 为例,表示小于 x_{10} 的颗粒占颗粒总数的 10%,大于 x_{90} 的颗粒也占颗粒总数的 10%(=100%-90%),即 80% 的颗粒分布在区间 $[x_{10}, x_{90}]$ 内。

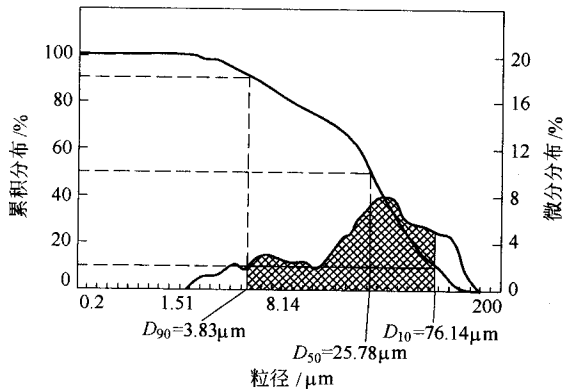


图 11-5-2 中位径和边界粒径的物理含义

有的仪器用户希望用最大颗粒描述样品粒度分布的上限,实际上这是不科学的。从统计理论上说,任何一个样品的粒度分布范围都可能小到无限小,大到无限大,因此我们一般不能用最小颗粒和最大颗粒来代表样品粒度的下、上限,而是用一对边界粒径来表示下、上限。

(四)比表面积

粉体样品的比表面积(SSA)是指单位质量(体积)的样品中所有颗粒的表面积之和。

当样品颗粒是圆球形时,只要我们测出粒度分布,就可以计算出样品的体积比表面积。对直径为 x_i 的颗粒,其表面为 πx_i^2 ,体积为 $\pi x_i^3/6$,当样品的颗粒数分布为 n_1, n_2, \dots, n_m 时,样品颗粒的表面积之和为:

$$S = \sum_{i=1}^m n_i \pi x_i^2$$

总体积为:

$$V = \sum_{i=1}^m n_i \pi x_i^3 / 6$$

比表面积为:

$$\begin{aligned} S_{SSA} &= S / V \\ &= 6 \times \left(\sum_{i=1}^m n_i x_i^2 \right) / \left(\sum_{i=1}^m n_i x_i^3 \right) \\ &= 6 \left(\sum_{i=1}^m w_i / x_i \right) \end{aligned}$$

$$= 6[\rho D(3, 2)]$$

其中 $W_i = n_i \bar{x}_i^3$, $i = 1, 2, \dots, m$ 表示样品粒度的质量分布, 并有

$$\sum_{i=1}^m w_i = 1$$

上面求得的比表面积是体积比表面积, 如果需要质量比表面积, 则需用上述值除以样品的密度, 即

$$S_{SSA} = 6[\rho D(3, 2)]$$

上面的讨论表明, 比表面积与表面积平均粒径 $D(3, 2)$ 成反比, 即粒径越小, 比表面积越大。

该式是在颗粒为圆球形的假定下得到的。如果颗粒为非球形, 则比表面积应为

$$S_{SSA} = K[\rho D(3, 2)]$$

K 称为形状系数, 当颗粒为理想球形时, $K = 6$ 。几何学告诉我们, 在相同的体积下, 圆球形物体的表面积最小。所以

$$K \geq 6$$

可见只要形状系数确定, 比表面积由表面积平均粒径决定。由于表面积平均粒径是粒度分布的导出量, 所以比表面积也是粒度分布的导出量。在实际测量中, K 可以通过实验方法获得。

第二节 激光粒度仪原理和性能特点

激光粒度仪运用了激光技术、现代光电技术、电子技术、精密机械和计算机技术, 具有测量速度快、动态范围大、操作简便、重复性好等优点, 现已成为全世界最流行的粒度测试仪器。另外, 其原理——光散射理论及光能数据分析算法等都比较复杂, 因此, 本文专辟一节讨论该仪器的原理和性能特点。

一、激光粒度分析仪的光学理论

光的散射(衍射)现象

光在行进过程中遇到颗粒(障碍物)时, 将有一部分偏离原来的传播方向, 这种现象称为光的散射或者衍射。颗粒尺寸越小, 散射角越大; 颗粒尺寸越大, 散射角越小(参见图 11-5-3)。激光粒度仪就是根据光的散射现象测量颗粒大小的。

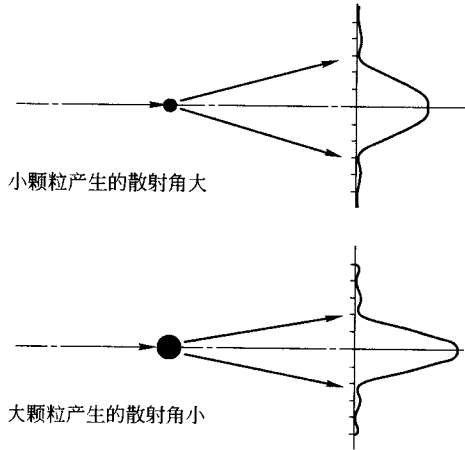


图 11-5-3 光的散射现象示意图

众所周知 ,光是一种电磁波。散射现象的物理本质是电磁波和物质的相互作用。传统上 ,当颗粒大于光波长时 ,这种现象称为“ 衍射 ”;当颗粒小于光波长时 ,称为“ 散射 ”。为了便于以后叙述 ,在此特别说明 散射和衍射对应于同样的物理现象和物理本质 ,本文一般都称“ 散射 ”。在涉及光学理论时 “ 散射 ”是指用严格的电磁波理论 ,即米氏散射理论描述这一现象 “ 衍射 ”则指用衍射理论(基于惠更斯原理)描述这一现象。后面将看到 ,后者是一种近似理论。

二、仪器的基本结构和工作原理

从经典的激光粒度仪可知 ,从激光器发出的激光束经显微物镜聚焦、针孔滤波和准直镜准直后 ,变成直径约 10mm^2 的平行光束。该光束照射到待测的颗粒上 ,一部分光被散射。散射光经傅里叶透镜后 ,照射到光电探测器阵列上 ,由于光电探测器处在傅里叶透镜的焦平面上 ,因此探测器上的任一点都对应于某一确定的散射角。光电探测器阵列由一系列同心环带组成 ,每个环带是一个独立的探测器 ,能将投射到上面的散射光能线性地转换成电压 ,然后送给数据采集卡。该卡将电信号放大 ,再进行 A/D 转换后送入计算机。

图 11-5-4 是 Coulter 激光粒度仪的光学结构。为了测得大角散射光 ,该仪器采用了双镜头技术(专利)。此时测量下限可达 $0.4\mu\text{m}$ (采用波长为 $0.8\mu\text{m}$ 的半导体激光)。为了进一步扩展下限 ,该公司又采用了称为偏振光强度差(PID)的专利技术 ,将测量下限延伸到 $0.04\mu\text{m}$ 。

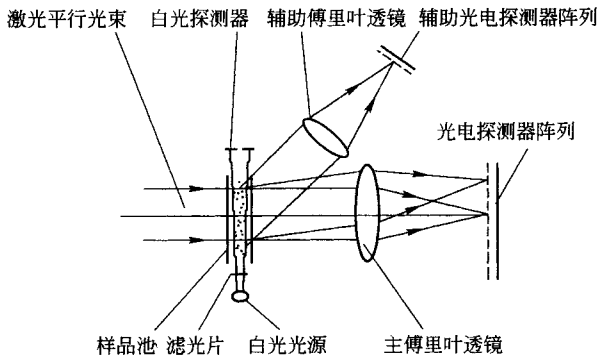


图 11-5-4 Coulter 仪器光学结构

图 11-5-5 是国产欧美克公司 IS-POF(Ⅲ)型激光粒度仪的光学结构,采用了独创的球面接收技术(专利)。该结构也是一种逆向傅里叶变换系统,但是处于透镜焦平面的环形探测器阵列的最大接收角只有 5° ,在此范围内散射光的聚焦良好。用以接收较大散射光的大角探测器离散地分布在球面上,该球面以样品池与环形探测器之间的部分光轴为直径。可以证明,散射光在任何探测单元上都能良好聚焦。在这种结构中,测量下限可达 $0.2\mu\text{m}$ (采用波长为 $0.63\mu\text{m}$ 的 He-Ne 激光),即达到前向散射结构的测量极限。

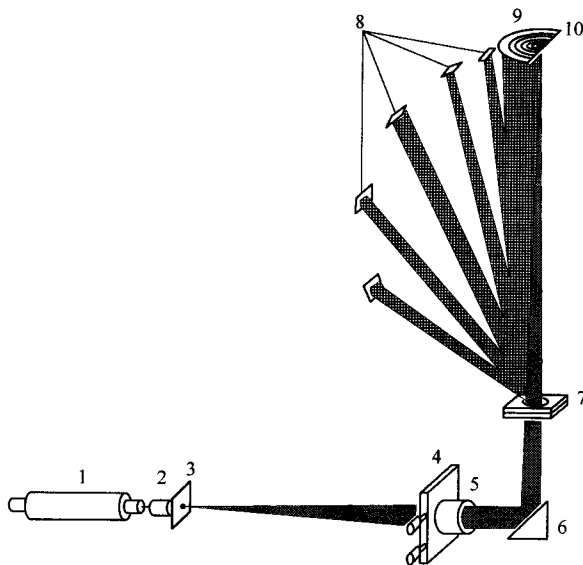


图 11-5-5 欧美克 LS-POF(Ⅲ)型仪器光学结构

1—激光器 2—扩束镜 3—针孔 4—对中装置 5—傅里叶透镜 6—反射棱镜;
7—测量窗口 8—大角探测器阵列 9—环形探测器阵列 10—中心探测器

三、激光粒度仪的性能特点

激光粒度仪自 20 世纪 70 年代问世以来,能迅速地成为全世界最流行的粒度测量仪器,是跟它特有的优异性能分不开的。其主要优点如下:

1. 测量的动态范围大 动态范围是指仪器同时能测量的最小颗粒与最大颗粒之比。动态范围越大使用时就越方便。早期的激光粒度仪就可达到 1 :100 以上,已经超出了当时任何一种其他类型的颗粒仪。现在的先进的激光粒度仪更可以超过 1 :1000。宽阔的动态范围使用户不必为量程的选择而伤脑筋。

2. 测量速度快 从完成分散后进样开始,到(显示器)输出测试报告只需大约 1min,是现有的各种粒度仪中最快的仪器之一。

3. 重复性好 由于样品取样量相对其他仪器要多得多,对同一次取样又进行超过 100 次的光电采样,因而测量的重复精度很高,平均粒径的典型精度可达 1% 以内。

4. 操作方便 相对于现有的各种颗粒仪而言,它具有不受环境温度影响(相对沉降仪)、没有堵孔问题(相对库尔特计数器)等优点。

其主要缺点:分辨率较低,不宜测量粒度分布范围很窄的样品。

第三节 其他常见粒度测量仪器的原理和性能特点

一、颗粒图像处理仪

1. 工作原理

颗粒图像处理仪(简称“图像仪”)是现代电子技术、数字图像处理技术和传统显微镜相结合的产物。它由光学显微镜、CCD 摄像机、图像捕捉卡(通常插在计算机的机箱内)和计算机组成,见图 11-5-6。

光学显微镜首先将待测的微小颗粒放大,并成像在 CCD 摄像机的光敏面上;摄像机将光学图像转换成视频信号,然后送给图像捕捉卡;图像捕捉卡将视频信号由模拟量变成数字量,并存储在计算机的内存里。计算机根据接收到的数字化了的显微图像信号,识别颗粒的边缘,然后按照一定的等效模式,计算各个颗粒的粒径。一般而言,一幅图像(即图像仪的一个视场)包含几个到上百个不等的颗粒。图像仪能自动计算视场内所有颗粒的粒径,并统计形成粒度测试报告。当已经测到的颗粒数不够多时,可以通过调整

显微镜的载物台,换到下一个视场,继续测试并累计。

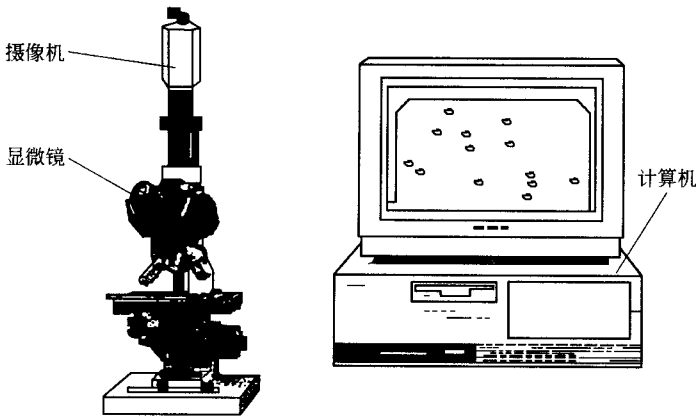


图 11-5-6 颗粒图像处理仪外形照片

在图像仪中,待测颗粒经过光学放大,成为光学图像,然后又经过摄像机变成视频图像,中间经过了两次变换。每次变换都使颗粒形貌信息有所损失,对图像仪而言,主要表现为颗粒边缘的逐渐模糊。真实边缘的确认和合理修正,是图像仪技术的关键之一。处理不好时,会造成同一颗粒在不同光学放大倍率下测试结果不同的现象,严重影响测试结果的可靠性。

2. 性能特点

优点 除粒度测量外可以进行一般的形貌特征分析,直观、可靠,既可直接测量粒度分布,也可作为其他粒度仪测试可靠性的评判参考仪器。

缺点 操作相对比较繁琐、测量时间长(典型时间为 30min),易受人为因素影响、取样量少、代表性不强,只适合测量粒度分布范围较窄的样品。

扩展的功能 (1)处理电子显微镜图片的功能 (2)进行高级图像分析的功能。

二、电阻法(库尔特)颗粒计数器

1. 小孔电阻原理

电阻法颗粒计数器(以下简称“计数器”)又称库尔特(Coulter)计数器,是基于小孔电阻原理,见图 11-5-7。设小孔内充满电解液,其电阻率为 ρ ,小孔横截面积为 S ,长度为 L ,当小孔内没有颗粒进入时,小孔两端的电阻为:

$$R_0 = \rho \frac{L}{S}$$

当绝缘颗粒进入小孔,占去一部分导电空间时,电阻将变大,其增量正比于颗粒体积。

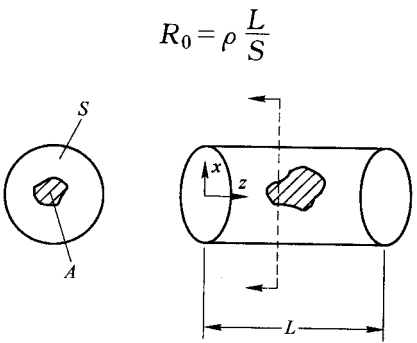


图 11-5-7 小孔电阻原理示意图

2. 仪器结构和工作原理

如图 11-5-8 ,小孔管浸泡在电解液中。小孔管内外各有一个电极 ,电流可以通过孔管壁上的小圆孔从阳极流到阴极。小孔管内部处于低气压状态 ,因此管外的液体将源源不断地流到管内。测量时将颗粒分散在液体中 ,颗粒就跟着液体一起流动。当其经过小孔时 ,两电极之间的电阻增大。当电源是恒流源时 ,两极之间会产生一个电压脉冲 ,其峰值正比于小孔电阻的增量 ,也正比于颗粒体积 ;在圆球假设下 ,可换算成粒径。仪器只要准确测出每一个电压脉冲的峰值 ,即可得出各颗粒的大小 ,统计出粒度分布。

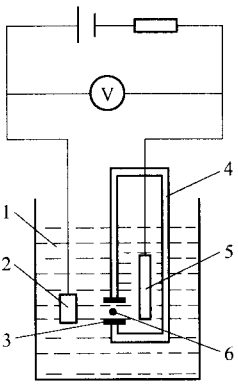


图 11-5-8 电阻法颗粒计数器原理图

1—电解液 2—阳电极 3—小孔 4—小孔管 5—阴电极 6—颗粒

3. 性能特点

优点：

(1)分辨率高 :由于该仪器类似于图像仪 ,是一个一个地分别测出各颗粒的粒度 ,然后再统计粒度分布的 ,所以能分辨各颗粒之间粒径的细微差别。分辨率是现有各种粒度仪器中最高的。

(2) 测量速度快 测一个样品一般只需 15s 左右。

(3) 重复性较好 : 一次要测量 1 万个左右的颗粒 , 代表性较好 , 测量重复性较高。

(4) 操作简便 整个测量过程基本上自动完成 , 操作简便。

缺点 :

(1) 动态范围较小 对同一个小孔管(对应于一个量程) 来说 , 能测量的最大和最小颗粒之比约为 20:1 , 例如 , 对 $100\mu\text{m}$ 的小孔管 , 只能测量粒径 $40 \sim 2\mu\text{m}$ 的颗粒。

(2) 容易发生堵孔故障 : 当样品或电解质(一般为生理盐水) 中含有大于小孔的颗粒时 , 小孔就容易被堵住 , 使测量不能继续进行。虽然新型的计数器具有自动排堵功能 , 但测量进行到一半被迫停下来排堵 , 毕竟影响了测量的顺畅。

(3) 测量下限不够小 : 理论上只要小孔足够小 , 就能测到任意小的颗粒。实际上不然。小孔越小 , 越容易堵孔 , 对电解质的杂质含量要求就越严 , 有时甚至空气中飘浮的尘埃掉进电解质 , 就会引起堵孔。现实中能用的小孔管最小孔径为 $60\mu\text{m}$ 左右 , 因而测量下限为 $1.2\mu\text{m}$ 左右。

第四节 粒度仪器的正确使用

一、全面评价粒度仪性能

用户在比较和选购粒度测量仪器时 , 最关心的是性能价格比。在性能方面 , 以下指标对粒度仪是非常重要的 , 即重复性、真实性、易操作性和测量范围。下面分别加以论述 :

1. 重复性 : 又称再现性或精度 , 是指仪器对同一样品进行多次测量所得结果的重复误差 , 误差越小 , 重复性越好。粒度仪的重复误差有其特殊性 , 表现在 :

(1) 粒度仪测得的基本结果是粒度分布 , 是一组数 , 而不是一个数。从道理上说应考察每个数的重复误差 , 才能全面评价仪器的重复性。然而这样做是很繁琐的 , 也不能给人以明确的结论。现行的激光粒度仪国际标准建议 , 用 D_{50} (或 $D(4,3)$)、 D_{10} 和 D_{90} , 即平均粒径、下限粒径和上限粒径的重复性来衡量仪器的整体重复性 , 作者认为这一评价方法也适用于其他粒度仪。

(2) 一般来说样品的分布宽度越宽 , 则重复性越差。如果有人告诉你 , 他的仪器重复误差小于 1% , 而不说明样品的分布宽度 , 处于量程的哪一段 , 是哪项指标。那么这个重

复误差的含义是不明确的,参考价值不大。激光粒度仪的现行国际标准推荐,如果用分布宽度小于 10(即最大粒与最小粒之比)或分布的离散度小于 50%,且粒度处于仪器量程的中段的样品作检验样品,只要 D_{50} 的重复误差小于 $\pm 3\%$, D_{10} 和 D_{90} 的重复误差小于 5%,那么仪器就是合格的。另外还指出,如果粒径小于 $10\mu\text{m}$,那么上述指标可以翻倍。后面对小粒子的补充说明是考虑到粒径越小,在绝对误差相同的情况下相对误差就越大。

(3)如果检验样品是实际粉末,那么上述误差还包含了取样和样品预处理的误差。这时即便仪器本身没有任何误差,不同次取样的测量结果也会有差别,这主要是因为不同次取样是有差别的,分散条件也不尽相同。为考察仪器重复性的真实情况,应设法减小取样和样品处理误差。激光粒度仪可以用标准粒子板作检验样品,以排除取样和样品处理的误差。

2. 真实性:前文谈到粒度测量不宜引用“准确性”这一指标,但不意味着测量结果可以漫无边际地乱给,如果这样就失去了测量的真实性。不同仪器之间测量结果的差别,应在合理的范围之内。何谓合理?目前还没有系统的研究,但有一些零星的结论,例如:各种原理的粒度仪对标准球形颗粒的粒度测量结果都应该一致,激光粒度仪测量的结果有一个合理的分布展宽等等。也有一些测量结果不真实的例子,比如非针状颗粒过筛后测得的粒径上限,比筛孔宽度大得多,测量 $10\mu\text{m}$ 单分散的球形标准粒子时,在 $1\mu\text{m}$ 附近出现一个分布峰,测量下限为 $0.1\mu\text{m}$ 的仪器却不用米氏散射理论等等。

3. 易操作性:仪器是否便于操作,是其性能好坏的重要软指标之一。

4. 量程和动态范围:量程和动态范围是两个相互关联的重要指标。量程是指仪器能测量的总的粒径范围。大多数粒度仪的量程是分档的。一档能测量的粒度范围称为动态范围。沉降仪、颗粒图像仪和电阻法计数器的动态范围都在 1:20 左右,激光粒度仪则大于 1:100,高的可达 1:1000。动态范围越大,使用越方便。

有的仪器用“ $0 \sim \times \times$ ”来表示量程,是不妥当的。因为 0 代表无限小,哪一种仪器也不可能测到无限小。

相对来说测大颗粒要比测小颗粒容易,例如激光粒度仪只要把傅里叶透镜的焦距拉长,就能测到较大的颗粒。测小颗粒就要难得多。对激光粒度仪而言,当粒径小于 $0.2\mu\text{m}$ 时,单光束照明的前向散射光能分布基本上是不变的,所以只能接收前向散射光的仪器不可能测到 $0.2\mu\text{m}$ 以下的粒子。又如沉降仪,如果只采用重力沉降,那么当粒径小于 $2\mu\text{m}$ 时,布朗运动对沉降过程的影响已达到难以忽视的程度,如果用来测更小的颗粒,会有很大误差,或根本不可能。

对用户来说,要验证测量下限是困难的,原因是多数情况下用户不知道自己的粉体

产品的粒径下限究竟是多少。用户应尽可能多地了解仪器的原理,并要求制造商解释他是如何去扩展测量下限的,然后用户根据自己掌握的知识判断制造商解释的可信程度。

二、测试结果可靠性的判断

古人说“全信书不如不读书”。同样的道理,盲目地相信仪器不如没有仪器。任何一种仪器都不是绝对可靠的,不论是科学仪器还是医学仪器。对初次从事粒度测量的人士来说,最容易犯的错误是,测到结果就算万事大吉。实际上轻率地把一个测试结果作为最终结果是会犯错误的。测到结果之后,还应作可靠性判断。应考虑下列因素:

1. 仪器性能及状态的适宜性的确认:在判断测量结果的可靠性时,首先应检查仪器的工作状态(如接地、空白信号等)是否正常,其性能特点(如动态范围、分辨率)是否适合你要测的样品。

2. 测量中是否遵守了测量规程及操作条件?每种仪器都有特定的操作规程(如测量开始前的预热、背景(空白)的测量)、适用的环境条件(如温度、湿度、电压)和测试条件(如样品浓度)都是应该遵守的。

3. 重复性:重复性既是衡量仪器自身性能的重要指标,也是衡量测量结果可靠性的重要参数。当然,仪器自身的重复性是测好样品的前提,但是当操作不当,或样品较难测量时即使有好的仪器,也未必能测出真实的结果。如果重复性不好,结果是不可靠的,必须找出影响重复性的因素并加以排除。测量参数(如折射率、数学模型)、样品的分散、浓度、仪器状态、环境等因素都会反映到结果的重复性上。

4. 良好的分散:测量之前样品必须经过充分的分散处理。样品分散不良时,测到的结果偏大,有时还不稳定。显微镜(或颗粒图像处理仪)是观察分散好坏的有用工具。

三、对粒度仪及其测量结果认识上的误区

在同用户的长期接触中,我们发现用户对仪器性能的认识存在几个误区,分别叙述如下:

1. “谁更准”的误区:准确性是指测量值相对真值的偏差,偏差的绝对值越小,说明测量的准确性越高。因此通常的测量仪器都有“准确性”这个指标。然而粒度测量仪器却是个例外,因为除了少数标准粒子之外,绝大多数实际粉体颗粒都是非球形的,而非球形颗粒的粒径事实上没有真值,粉体样品的粒度分布也没有真值,所以对它的测量也谈不上“准确性”。理论上可以通过球形的标准粒子将所有的粒度仪器的量值校准成一致,但对于非球形的实际样品,不同仪器的测量结果仍然是不一样的,我们不能说其中的哪个结果“准确”,其余的不准确。

2.“以洋为准”的误区:很多人都想当然地认为外国的仪器一定比国产的好。国产仪器测得的结果与进口仪器的结果不同时,就会认为国产仪器不准,其实不一定。以激光粒度仪为例,我国经过近 20 年的发展,基本性能与国外产品相比已不相上下,差距只在外观及附件的齐全和完备上。相反地,国外的早期产品的性能就比不上国产的新产品;国外的最新产品如果配置、使用或维护不当,也会导致错误结果。

3.“先入为准”的误区:人们在潜意识中总认为先接受的知识或经验就是正确的。粒度测量中比较典型的例子是碳酸钙的双 90 中的粒度指标,即小于 $2\mu\text{m}$ 的颗粒要多于 90%。实际上这一指标是针对沉降仪来说的。在正常条件下(合适的遮光比,不加入人为的坐标移动)激光粒度仪测的结果肯定比这个结果要粗,即达不到 90%,这时用户就会说激光粒度仪不准。实际上 $2\mu\text{m}$ 附近或以下的颗粒由于受布朗运动影响,用沉降法测量时颗粒下沉的平均速度比 Stokes 公式预言的速度要低,因此测量结果并不是真正意义上的沉降结果。要说不“准”,应该是原来的“90”不准(即测试条件偏离了 Stokes 原理要求的条件),正确结果本该小于“90”。

4. 最大粒的测量:在有的行业(例如磨料)很关心最大粒。经常问:你的仪器能否测最大粒,或者说“某某”仪器能测量最大粒。最大粒理论上是测不到的。任何一个样品的粒度分布都是有一定的宽度的,即各种大小的颗粒按一定的比例(概率)分布着。按照概率论,再大的颗粒都可能存在,只是出现的概率极低而已。所以理论上的最大粒是无限大。要想测到某一产品的最大粒,就要把粉体产品的所有颗粒都拿来测量才能办到。否则,因为最大粒出现的概率近乎零,只测部分样品是不可能具有代表性的。因此可以说,最大粒的提法本身就不科学。

最大粒事实上是不能测量的。你如果想表达粉体产品的粒径上限,应该用 D_{90} 、 D_{95} 、 D_{97} 、 D_{99} 等等(如果是从小到大累积)来表示,不过应该清楚下标越大,测量值的可靠性也越差,误差越大。如果最大粒需要特别关注,应该通过生产工艺控制,而不是通过测量来监视。