75.251
484

国外鈮鉭分析方法专辑

地质部地质科学研究院情报研究室 譯

Z/C577/35

中国工业出版社

中国科学院

目　录

1　鈮和鉭的分析化学……W. T. 爱威尔等（ 1 ）
2　鉭存在下鈮的容量测定法……J.B.海德莱齐等（ 45 ）
3　亚硒酸半微量法测定鉭……F.S.格里馬代等（ 55 ）
4　用离子交换法测定矿物、矿石及精矿中的
　鈮和鉭……S.卡尔曼等（ 64 ）
5　烧綠石的化学分析……T. A. 布罗娃（ 77 ）
6　在鉭存在下用甲基异丁基酮萃取后
　测定鈮……P.森奈斯等（ 84 ）
7　在含有鈦、鎢、鉬、鉻的矿石中
　微量鈮的测定……B. M. 托罗什（ 86 ）
8　苯基螢光酮光度法测定鉭……C. L. 卢科（ 90 ）
9　鈮中鉭的测定……Ю.А. 車尔尼霍夫等（ 95 ）
10　有鈮存在时鉭的比色测定…… G. 波帕等（ 99 ）
11　有机試剂在分析化学中的应用——乙酸乙酯
　溶液中以罗丹明Б测定鉭——……
　……H. Л. 瓦西里耶娃（ 104 ）
12　在鋯、鉿和鈮中鉭杂质的测定……P.C.拉威尔等（ 111 ）
13　鉄、鋼及鈮金属中鉭的分光光度
　测定……柿田 八千代等（ 115 ）
14　純金属的分析——鋯与鈮中
　鉭杂质的测定……B. A. 納查列恩科等（ 125 ）
15　定量动力分析法——报导 5 .定量测定鉭的
　动力法——……K. Б. 雅茨米尔斯基等（ 132 ）
16　矿石与矿物中鈮鉭的 X 光譜定量
　分析……馬光祖（ 136 ）

07064

鈮和鉭的分析化学

W.T. 爱威尔，D. F. 伍特

引　言

鈮（鈳）和鉭在自然界几乎永远是伴生的。鈳系于1801年由哈切特所发现，鉭于次年被爱克堡发现。由于这两种金属的化学性质相似，后来曾被渥拉斯頓当作一种元素，直到19世紀中叶才由罗斯証实了这两种金属的近似性，說明它們不是一种元素并重新将鈳命名为鈮。

許多含鈮鉭的矿物和矿石是十分复杂的，并含有数量不等的鈦鋯鈰特别是鉄錳等。主要的矿物是鈳鉄矿和鉭鉄矿，它們是同一类矿物的变种，前者富含鈮，后者富含鉭；其他大多数含鈮鉭的矿石均含鈮較多。

直至相当近期，鈮鉭的分析化学大多都涉及到矿物和矿石中这两种金属的测定；应用于这些复杂物质的分析方法大多是以舒勒及其合作者的工作为基础的，这些作者于1922年发現了可用单宁使鈮鉭自草酸或酒石酸絡合物中沉淀之后，曾經用了多年的时間研究这两种元素的分析化学。

近十年来，鈮鉭在工业上的重要性有了相当的增长。由于鈮具有較低的中子俘获截面和在高溫下的高强度重量比率以及与鈾燃料元素的可混用性，因而鈮适于做某些类型核子反应堆之外衬物质，例如 Dounreay 的快增值反应堆。此外，已經制出某些鈮合金在溫度1,000°至1,400°之間具有极好的强度重量比率，現实可用于噴气飞机工业，特别是做汽輪机的叶片。

鉭具有很好的抗蝕性能，它的非常稳定的表面氧化膜具有高

解电常数，因而在重型电容器上找到了重要的用途，例如应用于雷达装备上。少量鈮也用于化学工业，但是由于价值高昂而阻碍它的大量应用。在溫度約1,400°时該金属具有高强度重量比率，此种性质开拓了用以制造宇宙火箭、飞船的尖嘴以及超声飞机的部件，因为这些都是流行于短时的高溫条件下。

近十年来，鈮鈮的分析化学随着冶金学上迅速发展和用途的增加而同时得到了发展。已經发表了許多有关的分析报告，这是不足为奇的，因此本文对于如此广泛的报告进行綜述是适时的，这样分析家能更好地对贊許或反对那些进行研究并且根据其特殊需要进行愼重的选择。

普通化学

鈮鈮是过渡元素，因此能够产生有利于分析工作的原子价变化。两种金属的稳定价数均为五价；較低的原子价是不稳定的，目前有关的知識还是不完全的。低价的鈮一般較低价的鈮更不稳定且还未能用簡单的还原方法自溶液中制成；而当将所謂鈮酸溶液用电解还原时，則有一系列有色溶液产生，这些都是强烈的还原剂。

由于鈮鈮的盐类在溶液中极易水解呈白色的水和氧化物沉淀，从而給含鈮鈮物质的分析工作带来了严重的困难。水解作用可借形成这些金属的酒石酸、檸檬酸或草酸絡合物加以抑制，或者酸性溶液中形成过氧化絡合物亦可。

当在空气中加热时，金属就形成相应的五氧化物；五氧化鈮为草黃色（热时），五氧化鈮白色。

分解的手續

灼烧过的氧化物在无机酸中不溶解，但可用硫酸氢鉀、碳酸鉀或氢氧化鉀熔融分解。当用水提取时，硫酸氢鉀的熔融物即水解，但当用檸檬酸、酒石酸及草酸等溶液提取时，則形成澄清溶液。用含有过氧化氢的1:3硫酸提取，同样可抑制水解作用。

用碳酸鉀或氢氧化鉀熔融后的熔块溶于水中形成鈮酸鉀及鉭酸鉀的溶液。而如果用碳酸鈉或氢氧化鈉熔融，則当用水提取时，就会生成不溶的鈮酸鈉和鉭酸鈉。

分解含鈮鉭矿物时，常采用氢氟酸，这是因为在这种条件下，稀土和硷土金属都可作为不溶的氟化物与可溶性的鈮鉭氟化物分离。有一些矿物用这种方法处理都是很可靠的，不过鈮釔矿以及一些其他矿物則不是这样。有一些不易溶解的矿物有时可用氢氟酸反复处理并蒸至近干使其分解。在某些情况下，需要用硝酸和氢氟酸的混合物，用碳酸鉀在白金器皿中熔融或用氢氧化鉀在銀的，金的或鎳的容器中熔融都可以分解許多矿物包括鈮鉄矿和鉭鉄矿。对于大多数矿物的分解經常采用的溶剂是硫酸氢鉀和硫酸的混合物。有时用二氯化硫和氯气的混合物，当用这种混合气流加热处理时，差不多所有的鈮鉭矿物都能分解，两种金属都成为氯化物或氧氯化物揮发，可以将蒸气收集起来然后用硫酸蒸发处理。

鈮鉭金属以它們对化学侵蝕的高度抵抗力为特征，除氢氟酸以外，它們不溶于任何无机酸中，即使是氢氟酸对它們的侵蝕作用也是很慢的。熔融的碱与鈮鉭金属的作用也頗慢。两种金属都易溶于硝酸氢氟酸的混合物中，这种溶解的方法被广泛地采用着；在进行分析以前，这种溶液要用硫酸蒸至冒烟。两种金属的鉑屑都可用浓硫酸和硫酸氢鉀或硫酸氢鈉的混合物溶解。另一个分析金属粉末的有用方法是于 800°C 下在氧气中氧化，然后用碱金属的硫氟酸盐或碳酸鉀熔融。

分　离

〔混染的分离〕

在鈮鉭分析的分离工作中，特别值得注意的是其他金属尤其是鈦和鋯的大量存在会引起严重的困难，这是由于它們对鈮鉭的正常化学反应有显著的影响。当鈦鈮和鉭的混合氧化物用硫氢酸盐熔融之后用水提取时，这种干扰作用是很典型的；当鈦存在时

按其量的多少会引起鈮鉭部份地进入溶液，相反地如果有过量的鈮尤其是鉭存在时，就导致鈦的部分沉淀。

硫化氢組的一些組份，其中包括銅、汞、鉍和鉑等，可自含酒石酸（10—15%）盐酸或硫酸（0.1—0.2N）溶液中成硫化物沉淀而与鉭鈮分离，当分离少量的硫化物組金属时可用銻（五硫化物）作聚集剂。沉淀反应应自冷溶液开始，結束沉淀时应为热溶液[1,2]。錳鎳鈷鋅等元素也可自氨性酒石酸溶液中借硫化氢沉淀与少量鈮鉭分离，不过較大量的鈮鉭必須首先經水解分离——即在稍过量盐酸存在下将酒石酸溶液煮沸水解[1]。

二氧化硅的分离是借酒石酸或草酸溶液提取試样的硫氢酸盐熔块，鈮鉭溶解，二氧化硅則不溶。为了回收少量的鈮或鉭，(通常是）在回收二氧化硅并使其揮发之后，残渣再用硫酸氢鉀熔融，用酒石酸或草酸溶液提取，然后併入主要滤液中[3]。

鈮鉭和鉄的分离是在酒石酸溶液中通入硫化氢直至鉄被还原，然后加入氯化銨和过量的氢氧化銨，再通入硫化氢，此后靜置几小时待硫化鉄沉降[4]。較新的方法是使三价鉄与氨基或亚氨基二乙酰醋酸螯合，在 pH12 的条件下，使鈮鉭于碳酸胍溶液中水解沉淀[5]。

用水提取鈮鉭鋯混合氧化物冷的碳酸鉀熔块，可以很容易的使鈮鉭和鋯分离[6]。鋯形成沉淀并可完全与鈮分离，但与鉭的分离則不完全。这个方法在作者的实驗室中被用作鈮鋯合金中測定鋯的一个預先处理的步驟。

和鎢的分离經常是在用碳酸盐熔融之后进行。在水提取液中加入氨性硫酸鎂氯化銨溶液，此时鈮和鉭形成沉淀，鎢留于溶液中[7]。鈦鋯和鈮鉭在一起，不过大部分的鈦和鋯可以在用硫酸鎂氯化銨分离之前預先除去。如果有大量鎢存在，必須重复这一个处理步驟，然后再用单宁沉淀。另一个不經常用到的方法是借鎢酸鈉在高浓度的鈉离子溶液中溶解而鈮酸鈉和鉭酸鈉不溶解[7]。

曾有人发表过，在乙二胺四醋酸存在下，可用氯化銨氢氧化銨使鈮鉭自草酸溶液中沉淀而与鈦分离[8]。当有草酸及 EDTA存

在时，钛形成絡合物而不沉淀。

〔水解沉淀〕

虽然水解，沉淀作用有时用于测定鈮和鉭，但更多的是用来使鈮鉭与其他元素分离。在以下几种条件下，鈮鉭盐类产生水解（沉淀）：（1）碱性溶液加入稍过量的无机酸煮沸即分解（常用盐酸），（2）硫酸氢盐的熔块用水提取时，（3）含有酒石酸絡合物的溶液加无机酸煮沸时或（4）含有草酸絡合物的溶液成氨性时[9]。鈮酸和鉭酸的水解沉淀也可在过氯酸[10]或盐酸亚硫酸[11,12]介质中进行，这些方法曾結合用于合金鋼分析中作为与鉄的初步分离。用这种方法沉淀鈮和鉭可能含有磷硅錫鈦鎢和鋯等杂质。自酒石酸溶液水解沉淀被广泛地用于矿物分析；典型的操作步驟是将試样用硫化氢鉀熔融，用酒石酸溶液提取，除去酸性硫化物組，在酒石酸溶液中加入盐酸煮沸使主要的鈮鉭沉淀。过滤以后，在氨性酒石酸溶液中用硫化氢沉淀鉄和其他金属的硫化物[4]，滤液中残留的鈮和鉭用单宁沉淀回收。用水提取硫氢酸盐的熔块然后水解沉淀的实例可举大量鈮与鉻的分离为例，作者的实驗室中用这个方法进行鈮鉻合金的分析。

馬利格那克的經典法是鈮与鉭分离的最早的方法之一[13]。这个方法是以氟鉭酸鉀及氟氧合鈮酸鉀在氟氢酸中不同的溶解度为基础的。此法目前已經过时，但它的原理仍被用来自矿石中提取鈮和鉭。

〔沉淀剂〕

要使鈮鉭达到令人滿意的分离，可能最好是应用舒勒及鮑威尔的方法，它是以用单宁自鈮鉭的草酸絡合物溶液进行分級沉淀为基础的[14]。单宁的沉淀物是由单宁与所謂的鈮酸和鉭酸起相互的絮凝作用生成的吸附絡合物。两种絡合物都可由热的中性草酸或酒石酸溶液沉淀；不过在草酸溶液中，由于这两种金属草酸絡合物的不稳定性相对差别，它們差不多可定量地分离。鉭的沉淀（草黃色）較鈮的沉淀（朱紅色）在較高的酸度产生。在一般的分析方法中，混合氧化物的硫酸氢鉀熔块用热的草酸銨溶液提

取，然后在煮沸的溶液中加入单宁和氯化铵使鈮（黃色）或少量鉭（橙色）与鈮共同沉淀。在过滤洗滌之后，用稀氨水及单宁处理滤液产生澄紅色沉淀。将純黃色的沉淀部份灼烧，称Ta_2O_5重；其余的沉淀合併，灼烧，并如前法进行熔融和提取，再用单宁沉淀。在重复这些步驟之后，可以获得大致純淨的鈮的沉淀；然后在合併起来的滤液中用氢氧化铵和单宁沉淀鉭。两部份沉淀一般都含有一些鈦。布納特查亚[15]曾經研究过草酸浓度及 pH 对鉭鈮单宁絡合物沉淀的影响，林和桂[16]曾研究过在各种有机化合物——其中包括辛可宁、馬錢子硷、番木鼈硷及安替比林等存在下借单宁分离鉭鈮，单宁和馬錢子硷的混合物是使鈮沉淀并与鉭分离的最好試剂。按照威尔茲的意見，当有溴酚兰指示剂存在时，鈮可用单宁沉淀而鉭則很难沉淀[17]。在用氯化铵半飽和的弱酸性草酸溶液中，可借单宁沉淀使鉭鈮鈦与鋯鉿鈾釷鈹鋁以及其他一些金属分离[6,18]。单宁沉淀作用亦可用来使鉭鈮与鈦分离[19]。用单宁的稀硫酸溶液浸取混合氧化物的硫酸氢盐熔块可达到这一目的，一般需要两次提取。在盐酸[20]或硼酸氢氟酸[21]溶液中亦可进行分离。另一种方法是借水楊酸鈉与这三种金属的草酸絡合物溶液反应使鉭鈮与鈦分离[22]，不过这种方法比单宁法差一些；生成可溶性的水楊酸氧鈦（橙色），鉭鈮的草酸絡合物不发生作用，加入氯化鈣即可使鉭鈮与草酸鈣一起沉淀。鈦存于溶液中而后可用单宁沉淀回收。

銅鉄灵也可用来沉淀鉭和鈮并可借以使鉭 鈮 与 鋁鉻錳分离[23]。銅鉄灵沉淀一般都是在含有这些金属酒石酸或草酸絡合物的稀硫酸溶液中进行，溶液溫度保持在 10° 以下，以尽量减少支反应。鈦鋯鉄以及一些其他金属也和这个試剂产生沉淀。按照馬朱姆达尔及召德呼利[24]的研究結果，可以用銅鉄灵使鉭和鈮分离。当 pH 为4.5至5.5且 Nb:Ta 不大于1:2时，则鉭沉淀而鈮留于溶液中。

在含有酒石酸的稀盐酸溶液中，亚硒酸可使鉭鈮沉淀完全；反复沉淀两次可使鉭鈮与鈦分离[25]。鉭可借此法与鋯分离，而鈮

与鋯的分离則不够理想。这是由于一部份鈮残留于溶液中，格列馬底及施奈非[26]曾采用过此法的改进方案，在分解混合氧化物的冷熔块时，加入过氧化氢，在100°进行沉淀。用硝酸銨溶液代替稀盐酸洗滌沉淀。在这些条件下，分离的特效性就获得了改进。鎢和鋯有干扰。

苯肿酸可自酸性酒石酸或草酸溶液中沉淀鈮鈮；鋯、鈦、鉿和錫也同时沉淀[27]。在岩石分析中，用苯肿酸自煮沸的含有适量酒石酸和硫酸的稀盐酸中使这些金属沉淀。将溶液置于水浴上陈化，在过滤以前冷却到室溫。按照伏凱及多布兰德[28]的研究結果，苯肿酸（或碳酸氢鈉）也可用来使鈮和鈮分离，自含有过氧化氢的硫酸溶液中沉淀鈮。按照馬朱姆达及穆克黑尔吉[29]所設計的分离方法，可以自含有草酸銨的煮沸的稀硫酸溶液中选择沉淀苯肿酸鈮，然后調节滤液的 pH 至 5.0，再沉淀苯肿酸鈮。当 Ta_2O_5:Nb_2O_5 大于 1:2 时，但需要重沉淀一次。当有 EDTA存在时，鈮可以和大多数的其他离子分离，不过鈦、鋯、鉛、鋇和鍶是有干扰的。

氮-苯甲酰基-氮-苯胲也曾被馬朱姆达及穆克黑尔吉用来使鈮和鈮分离[30]。鈮在 pH 小于1.5 时沉淀，鈮在 pH 3.5 到 6.5 之間沉淀。二者的含量比为 1:100 时，經过两次沉淀可获得有效的分离；鈦、鋯、鈒酸根及鉬酸相干扰。这两个作者还曾发表过一个分离鈮、鈮、鈦、鋯的方法[31]。在酸性溶液中用焦性沒食子酸沉淀两次使鈮鈮与其他金属分离，然后用氮-苯甲酰基-氮-苯胲使鈮与鈮分离。滤液中在过氧化氢存在下，用水楊基羥肟酸测定鋯，在除鋯的滤液中破坏过氧化氢以后，用鉷鉄灵沉淀鈦。莫歇尔及許瓦尔堡[32]也曾发表过用氮-苯甲酰基-氮-苯胲沉淀鈮鈮的方法。

在仔細地控制 pH的情况下，水楊基羥肟酸[33]，肉桂基羥肟酸[34]及氮-肉桂基-氮-苯胲[35]也曾用于鈮和鈮的选择沉淀。

其他試剂包括用六次甲基四胺[36]沉淀鈮和鈮；在草酸-硫酸溶液中用桑色素和樑精[37]沉淀这两种金属（桑色素也被用来

分离鈮和鉭，此法是基于在硫酸-丙酮溶液中鈮-桑色素絡合物成为溶液[38])。8-羥基氮萘[39]也用来使鈮与鉭钛錫銻分离，即在酒石酸銨氯化銨溶液中在pH6时使鈮沉淀。在檸檬酸或酒石酸存在时次磷酸鈉能沉淀这两种金属（当草酸銨存在时此試剂只沉淀鉭）[40]。

四次甲基二硫化氨基甲酸的二乙基鈉盐及鈉盐也用来分离鈮和鉭[41]。这些試剂在pH2—6范围內与鈮作用。

最近曾报告从均相溶液中用3,3′,4′,5,7-五羥基黃酮沉淀鈮和鉭[42]。在酸性介质中（6—9*N*）試剂3,3′,4′,5,7-五羥基黃烷酮（二氢檉精）不沉淀鈮和鉭，但是当在空气存在下，煮沸时，黃烷酮就轉化成五羥基黃酮，它就能沉淀这两种金属。鋯与鉿不干扰，但钛必需不存在。在含有草酸銨的硫酸溶液中首先使鉭与少量鈮一起沉淀，然后在較高的酸度下沉淀留在溶液中的鈮。

氯化法

艾特金森[43]等人为了克服鈮鉭矿物分析中各种化学分离方法所遇到的种种困难，創造了在300°时在过量八氯代丙烷存在下进行氯化的方法。必須除去氯化鉄以避免其对氯化剂的催化分解作用。

曾經发表过在矿样中分离鈮鉭的方法[44]。首先将矿石与氧化鈣之类的硷混合，然后在高溫下氯化（1000°C以下）。另一个比用氯溴碘处理更为优越的方法也曾經发表过[45]，在这个方法中，鈮被选择性的氯化。此方法中氯化物选择性地轉为揮发性卤化物，然后借蒸餾和冷凝与鉭分离。

特来德威尔及其合作者曾发表过一个氯化法，即将样品在500°下，在含有四氯化碳的氯化氢气流中加热，使钛成四氯化钛与揮发性更强的鈮、鉭、鈾、鉄等氯化物分离[46]。此法曾用于矿物分析。

也曾有人将氧化鈮与氧化鉭的混合物与一种卤化鋁（最好是

典化鋁）置密封管中于200—400°下加热使鈮鉭分离[47]。在除去气体产物以后，使残余物升华。由于鈮鉭卤化物的揮发性不同，借此法即可加以分离。升华溫度为：氯化鉭150°，氧氯化鈮230°，溴化鈮220°，溴化鉭300°（全部为眞空下之升华溫度）；碘化鉭540°，碘化鈮不揮发（在大气压力下）。

色层法及离子交换法

1950年至1952年間，渥德[48]、布尔斯滔、斯溫及威廉姆[49,50]等人曾发表过一些鈮鉭相互分离以及与其他元素分离的色层法。这些方法的基础都是用含有不同浓度氢氟酸的酮溶液自纖維柱上淋洗氨性的金属氟化合物。曾有过一些改进方案[51,52]。扼要說来即：借被丁酮飽和的水淋洗作用，可以自纖維柱上含有氟化銨的氢氟酸溶液中有选择性地提取鉭。用10%氢氟酸洗滌柱子以滯留鈦、鋯、錫等的移动，然后用丁酮飽和的氢氟酸溶液（12%W/V）提取鈮。鮑尔奈曼[53]曾发表过类似的方法。另一种柱色层法[54]是基于使鈮鉭自草酸溶液中吸附于活性氧化鋁上，然后在不同的pH进行淋洗。鮑格丹諾娃也曾发表过一个使鈦和鈮鉭分离的方法[55]，它是以含有丁酮的盐酸溶液自纖維柱上进行淋洗为基础的。

借在滤紙条上的分配色层法使鈮鉭相互分离以及与其他元素特别是与鈦分离的方法曾由洪特等人[56,57]发表过，分离作用是借丁酮或甲基异丁基酮和氢氟酸的混合物使金属离子在紙条上进行上升扩散而完成的。当氢氟酸浓度約为4%V/V时，鈮鉭均在溶剂的前端，当酸的浓度降低到約为2%V/V时，只有可覚察量的鉭扩散了而鈮則几乎停留在原点。斯考特及馬吉[58]曾采用过一个类似的方法，用稀的氢氟酸和甲基异丁基酮进行下降色层。布魯宁克斯等人[59]曾証明借丁酮和强盐酸淋洗，可以在华特曼1号滤紙上进行微量鈮鉭草酸絡合物的分离。同样也可用半微量的纖維柱进行这一分离。这些作者也曾創造了一个在檸檬酸-檸檬酸鉀緩冲液中借紙上电泳法使微量鈮鉭（10—50微克）草酸絡

合物分离的方法[60]。賽凱尔斯基及考特林斯卡娃[61]的鈮鋯色层分离法是借磷酸三丁酯的作用将两种元素均吸附于“硅化”的硅胶柱上，然后用稀硝酸淋洗。含有放射性鈮和鋯的試液傾入柱中，然后用磷酸三丁酯飽和的硝酸（4.6N）洗滌。鈮首先分离出来，然后是鋯。在淋洗鈮之前。在硝酸溶液中加入稀的过氧化氢可以使分离結果改善。阿历山德洛夫娜及朱莫多夫[62]曾发表过一个有盐酸存在时在苯胂酸飽和的活性碳柱上分离鈮鉭草酸絡合物的方法。鉭留在柱上而鈮进入淋洗液中。

克劳斯及莫里[63,64]曾研究过在各种不同的盐酸氢氟酸混合物中，鈮鉭及其他一些金属对阴离子交換树脂（Dowex-1）的作用。他們的工作証明可借这一原理使鈮和鉭或鋯分离以及使鈮、鉭、鎂彼此分离。哈聚、布朗及布劳特[65]也发表过有关鈮、鈦、鎢、鉬在不同的盐酸氢氟酸混合物中对 Dowex-1 树脂的反应。哈聚及馬許南[66]曾經創造一个鈮鉭鈦鋯的分离方法，也是用 Dowex-1树脂。在这个方法中，含有試样的盐酸氢氟酸混合物流經交換柱，然后分别进行四次淋洗；①盐酸氢氟酸②盐酸氢氟酸氯化銨③氯化銨氢氟酸④氯化銨氟化銨調节 pH 至 5 — 6 。各部份淋洗液分别含有鈦鋯；鉬錫鉄；鈮以及鉭。威尔金[67]分离鈮、鉭、鎳、鉻、鈷、鉄、鈦、鎢和鉬的方法也是以类似的反应为基础的。根据卡貝尔及麦納[68]，当将金属溶液与盐酸及氢氟酸混合物通过 De-Acidife FF 树脂柱，然后用此盐酸及氢氟酸的混合液迅速地淋洗鈮，再用氯化銨及氟化銨溶液淋洗鉭几乎完全可以使小于100毫克的鈮与鉭分离。鉄、鈦及鎢沾污鈮的部份，而錫沾污鉭的部份。

从草酸溶液中可进行鈮及鋯的阴离子交換分离[69]。这两种金属的草酸溶液都可被Dowex-1树脂吸附，用盐酸草酸混合液可优先淋洗出来（首先是鋯）。沙諾及謝密[70]也曾用含过氧化氢的盐酸溶液中使鋯和鈮吸附在Dowex-50W树脂上，然后用溶液淋洗鋯进行鈮鋯的分离。鈮也曾用草酸溶液从 Amberlife 树脂淋洗出来，二价及三价金属沒有影响[71]。还曾报告使鈮和鈦的草

酸溶液吸附在苏联 EDEIDP(氯化物型)的阴离子交换树脂上进行分离[72]；用氯化鈉溶液淋洗时，洗出液中可得到原量的約95%鈮及12%鈦。剩余的鈦用盐酸淋洗从树脂中除去。将鈮的洗出液再循环一次可将其全部回收而只含痕量的鈦。根据海尔曼[73],鈮和鉭混合氧化物的盐酸草酸溶液可先吸附在Dowex-2（氯化物型）树脂上，然后用盐酸（1M）草酸（0.5M）混合物淋洗进行分离。所得鈮与鉭的部份都是純的。斯毕克及豪斯梯[74]也曾用Dowex-1树脂进行过鈮鉭的分离；用盐酸（2M）草酸（0.01M）混合液淋洗鉭，用盐酸（1M）草酸（0.5M）混合液淋洗鈮。此法特别推荐于痕量鈮与鉭以及痕量鉭与鈮的分离。

溶剂萃取法

溶剂萃取的方法相对地說来是簡单快速的，在过去几年中，对鈮鉭溶剂萃取的特性曾有人进行了一些研究。

在酸性溶液中，借萃取三价鈮与硫氰酸根离子所形成的橙黃色絡合物而进行分离的方法是著名的。阿利馬林及波德渥尔婭[75]曾証明这一絡合物可以被一系列不同的有机溶剂有选择性的萃取，其中包括有乙醚、醋酸乙脂及醋酸异戊酯、环已酮及丁酮，看来以乙醚为最好。在类似条件下可以被萃取的其他金属有鉄、鉭、鎢和鈾。在較近期內特罗依茨基[76]曾对萃取鈮硫氰酸盐絡合物的过程进行了研究，他認为在特定条件下，丁醇是最好的溶剂。

用各种酮类自水溶液中萃取氟化絡合物可以使鈮鉭和許多金属分离并可使鈮鉭相互分离。对于鉭和鈮的分离，斯蒂芬孙及黑克斯[77]推荐用二异丙基甲酮自氢氟酸（0.4M）硝酸（3.9M）中萃取鉭，不过假若要使鉭与其他金属尤其是鈦、鋯、錫分离，則推荐用氢氟酸（0.4M）硫酸（6M）。增加硫酸氢氟酸浓度可萃取鈮。車尔尼霍夫等[78,79]曾发表过使鉭与鈦分离，最好用环已酮自氢氟酸（0.4M）硫酸（2M）中萃取鉭，因为在較低的硫酸浓度下，可以使鈦尽少地进入有机相中，加入硫酸銨亦可使鈦

更好地存于水相中。在这个方法中，用含有硼酸的草酸溶液将钽自环己酮中反萃取出来。也曾有人发表过用环己酮自硫酸、硫酸铵和氟化铵溶液中萃取铌钽的方法并証明了用硫酸、硫酸铵可自有机相中将铌反抽提出来而钽不被萃取[80]。关于铌与镍、铁、铀的分离。曾有人采用自氟化铵氢氟酸硫酸的溶液中用丁酮抽提[81]。甲基异丁基酮（异己酮）曾被用来使大量铌钽与铀锆分离，即自氢氟酸硫酸氟化铵溶液中萃取。铌钽均可用过氧化氢再自有机相反萃取入水相中[82]。用异己酮自氢氟酸硫酸溶液萃取亦曾用来使钽与铀及钪分离，当有钛及钽存在时，需进行两次萃取[83]。钽与铌的分离亦曾采用过异己酮自氢氟酸盐酸中萃取，然后用氢氟化铵自有机相中沉淀钽；为了使铌的共萃取作用降低至最低限度，将氢氧化物的酸溶液調节至氢氟酸为0.9N盐酸为2.9N、再萃取一次[84]。铌可用磷酸三丁酯自氢氟酸硫酸溶液中萃取，然后有机相加入氢氧化铵搖盪使其成铌酸沉淀回收[85]。磷酸三丁酯亦可用以自氢氟酸溶液萃取钽。約有90%的钽被萃取，铌則几近完全地留于水相中。盐酸或硫酸存在时促使铌被萃取；温度升高时，钽的萃取率則降低[86]。在不同的酸溶液中借各种溶剂萃取使铌与鏷分离的方法曾由莫里进行过研究[87]。最好的分离方法是用二异丁基甲醇自氢氟酸硫酸溶液萃取。铌用水自有机相中反萃取出来。莫里亦曾証实用噻吩甲酰三氟丙酮的二甲苯自含有过氧化氢的盐酸溶液中萃取锆可使铌与锆分离[88]。

铌钽亦可用一些有机溶剂自其他的水溶液（除氟化物以外的其他溶液）中萃取出来。斯坎頓及巴洛[89]曾証明用含有二丁基磷酸的正丁醚可自硫酸-硫酸铵-草酸溶液中定量地萃取铌。在这些条件下可被定量萃取的金属有锆、釷、钛及鉭；錫及钽部份地被萃取。

盐酸亦曾用作铌钽溶剂萃取中的一种介质，但是必須注意铌酸及钽酸在这种介质中的低溶解度使这种介质的用途受到了限制。黑克斯及吉伯尔特[90]曾証明二异丙基甲酮自强盐酸溶液中萃取铌几乎是定量的。用甲基二基胺的二甲苯可以自盐酸溶液中

定量萃取鈮[91]。鉭的萃取是可以忽略的，鈮可用硝酸硫酸或稀盐酸自有机相中回收。亦曾有人用三氯化烷三苄胺自盐酸溶液萃取鈮以分离鈮鉭[92]。用盐酸自含有五氯化鈮和五氯化鉭的甲基异丁基酮-二异丁基酮溶液中进行萃取，鉭可优先被萃取出来[93]。回收率可达60%，若有大量氯化鉄存在，回收率可增至95%左右。

阿利馬林与吉伯罗[94]曾发表过鈮的8-羥基喹啉絡合物可以自檸檬酸或酒石酸銨溶液（pH6—9）中用三氯甲烷、二氯乙烷、醋酸乙酯、环己酮、丁醛、正丁醇或异戊醇萃取。这些溶剂中的任一种都不能萃取鎢的絡合物，用三氯甲烷可使鈮与鎢定量地分离。鉭的絡合物不能被异戊醇萃取，因而鈮与鉭的分离(1:1000)是有可能的。也曾发表过用三氯甲烷自檸檬酸溶液（pH9.4）萃取鈮的8-羥基喹啉絡合物[95]；鉭、鎢、鉬、錫、釩均留于水相中。为了避免在同样条件下可与8-羥基喹啉絡合的其他金属的干扰，需要預先进行鈮鉭的水解沉淀。

在pH为3时，自草酸銨溶液萃取儿茶酚的絡合物，可以使鈮、鉭、鈦相互分离并与其他金属分离[96]。用正丁醇萃取可除去鉭及鈦，鈮留于水相中。用稀硫酸萃取可自正丁醇中回收鈦。鈮鉭与鈦的分离也可在pH为5时用异戊醇[97]自酒石酸銨溶液中萃取鈦的銅鉄灵化合物。

测定方法

〔**重量法**〕

测定鈮鉭的重量法，不論其沉淀过程如何，其最終目的均固定不变地要获得五氧化物。最广泛应用的一些方法开始多是沉淀为水合氧化物、銅鉄灵化合物或是单宁絡合物。由于分离微量的鈦有困难，所以一般均使其与鈮鉭共沉淀，然后在最終产品中用过氧化物法测定鈦。

水解沉淀法曾被用于多种物质的分析。当用于矿石矿物分析时，沉淀作用多半借酒石酸溶液的水解反应，或用无机酸通常是

盐酸分解硷金属的鈮酸或鉭酸盐溶液[98]。收集沉淀，用硝酸銨溶液洗滌除去鈾盐或鉀盐，在900°灼烧，称（Nb，Ta)$_2$O$_5$重。这一方法也可用于鈮鉄或鉭鉄的分析[99]。在用此法分析黑砂精矿时，用溫热的稀氢氧化銨洗滌最后的沉淀分离鎢[100]。当检定鋼鉄时，可自含亚硫酸的过氯酸、硫酸或盐酸的溶液中进行鈮鉭的水解沉淀。在美国材料試驗学会（A.S.T.M）的化学分析法中[101]，詳細介紹了用过氯酸亚硫酸水解测定鈮的方法。为测定不銹鋼中鈮鉭，巴格沙維及爱尔华[11]推荐先自盐酸亚硫酸介质中水解，然后将灼烧过的沉淀用碳酸鉀熔融，再自熔融物的水溶液中用鎂剂法沉淀鈮鉭（即用含有氯化銨及氢氧化銨的硫酸鎂溶液进行沉淀）在最后的沉淀中經常混有少量鈦。克来文[102]曾发表过不同的实驗室对各种测定鋼鉄中鈮鉭的重量法互相检查的結果并証明了巴格沙維及爱尔华的方法是最可靠的和結果的重現性最好（鋼中鈮含量約为1.%）。在恰堡雷[103]所推荐的鈮鉭鉄合金和鋼的分析方法中，鈮鉭首先一起水解沉淀。将沉淀过滤、灼烧、称重，用硫酸氢鉀熔融。然后自熔融物的硫酸过氧化氯溶液中沉淀鉭，将滤液煮沸，自硫酸亚硫酸沉淀鈮。鈮酸沉淀用水洗、灼烧称重。后来，恰堡雷又介紹了一个在鉄合金中测定鉭的方法，即使鉭在盐酸过氧化氢溶液中进行沉淀与鈮分离[104]。另一个在鈮鉭鉄合金中测定鈮鉭（及鈦）的方法是用氢氧化銨沉淀[105]。样品溶解在硝酸氢氟酸中，在稀释的溶液中加入甘油和硼酸，然后再加氢氧化銨和EDTA，将溶液煮沸、过滤、沉淀灼烧。加入甘油和EDTA是为了防止鉄鎢和鈷的共沉淀。自硫酸亚硫酸溶液沉淀的方法亦可用于测定碱性的俾斯麦炉渣中的鈮和鉭[106]。古渥德等[107]曾采用自硫酸亚硫酸介质水解沉淀的方法测定含鈮8—12% 的鈮鈾合金中的鈮含量。克瑞吉和格尔登納曾用类似的方法测定鈾鉭合金中的鉭[108]。

自过氯酸盐酸溶液水解沉淀鈮和鎢然后用鎂剂法使它們分离的方法曾被貝考夫斯卡婭[109]进行过研究，企图作为测定鉄、鎳、鈷基合金中鈮鎢的方法。当用含有0.3毫克鎢及0.1毫克鈮的

样品进行試驗时，結果表明約有 0.5% 的鈮以及等量的鎢不被水解。在鎂剂分离过程中，只有极少量的鎢包含在沉淀中而鈮有 7—17%与鎢同留在溶液中。

銅鉄灵沉淀曾被用来测定矿物，鉄合金以及鋼鉄中的鈮鉭。此法不能分别測定鈮鉭，因此也就次于单宁法。此法曾被直接用于測定鋼鉄中的鈮鉭[110]。不过需要預先在酒石酸介质中借水解沉淀分离鉄。銅鉄灵的沉淀灼烧成五氧化物。若原先有鈦，則在最后残渣中呈二氧化鈦存在。在測定鉄合金时，另一个分离鉄的方法是自氨性酒石酸溶液中用硫化氢沉淀鉄，較用銅鉄灵沉淀鈮鉭鈦更优越。

弗雷及庫宁汉[111]曾用銅鉄灵法測定碳化鎢中鈮及鉭。与鎢分离是借氧化鈉沉淀鈮鉭，再溶解、水解、用銅鉄灵沉淀最后再灼烧成五氧化物。按布丹諾娃及加夫利諾娃[112]的研究結果，鈮可在氟离子存在下借銅鉄灵沉淀与鎢分离，此法曾用于測定鋼鉄中的鈮。哈聚和馬許南[113]曾介紹一个鈦基合金中測定鈮鉭的方法。使試样的盐酸氢氟酸溶液通过 Dowex-1树脂交換柱，然后用氯化銨盐酸氢氟酸溶液淋洗首先分离鈦。此法可除去鈦鉄釩及錫。然后用氯化銨氢氟酸溶液淋洗交換柱回收鈮，最后用氯化銨氟化銨溶液淋洗鉭。在含鈮鉭的淋洗液中加入硼酸与氟离子絡合，然后加入稀盐酸，用銅鉄灵沉淀鉭，最后轉化为氧化物。克瑞吉和格尔登納[108]也曾用銅鉄灵法分析鈾鉭合金。試样溶于氢氟酸硝酸中，溶液用硫酸冒烟，然后稀释，用亚硫酸还原三价鉄，加入銅鉄灵沉淀鉭。沉淀灼烧，称五氧化物重。

单宁沉淀重量法被最广泛地用于矿物矿石中測定鈮及鉭。舒勒及鮑威尔[114]詳細制訂了在矿石、鉄合金和鋼鉄中定量沉淀和測定鈮鉭的方法。在特定条件下，这方法可用来測定鈮鉭，或是測其总量或分别測定均可。車尔尼霍夫及卡尔薩也夫斯卡婭[115]介紹了用此法測定黑鎢矿中鈮鉭的詳細步驟；貝柯娃[116]介紹了鈦鈮鈣鈰矿石及精矿的分析方法。伯雷[117]也叙述了用此法分析矿石的过程，并推荐自 pH 为 5 借草酸銨为緩冲剂的溶液中加入

单宁，沉淀鉭的黃色絡合物而使鈮鉭分离。过滤以后在滤液中加入氢氟化銨沉淀鈮的紅色单宁絡合物。矿石矿物中的鈮鉭在借氟化絡合物的色层法分离其他元素并用含有氢氟酸的丁酮自纖維柱上淋洗下来以后，亦可用单宁法測定〔48〕。曾有一个用单宁酸測定矿物中鈮鉭鈦的改进方案，在此方案中用EDTA掩蔽一般常見的其他元素〔118〕。在此法中，借含有EDTA的单宁草酸溶液，在pH約为4.5时可使这三种金属定量沉淀并与大部份共生元素分离。一次沉淀即可获得很好的分离。这一改进方案亦曾被斯通尼尔〔119〕用于二氧化鈦顏料中測定鈮，作为預先的处理步驟，最后鈦在纖維柱上进行分离。用单宁沉淀的方法特别适用于含大量鈦的样品中測定鈮和鉭〔120〕；一个用单宁的稀硫酸溶液浸提硫酸氢盐熔块的方法在作者的实驗室中曾被成功地用于分别含鈮和鉭約为5%的鈦鈮和鈦鉭合金的分析中。波諾馬利夫及歇斯考尔斯卡婭〔121〕推荐用抗坏血酸与鈦絡合以測定鈣鈦矿中的鈮。在此条件下，在含有氯化銨的硫酸盐酸溶液中单宁不能沉淀鈦。有时最后的氧化物中也含有微量鈦，不过这可用过氧化氢法測定。用此法測定含鈮約0.3—1%的試样获得了令人滿意的結果。

施契尔巴闊夫及斯捷肯都〔122〕在測定碳化混合物中的鉭时，首先借5，6苯并喹啉自硫酸溶液中沉淀鉭，在灼烧并将氧化物溶解以后，在最后用重量法測定前再用氢氟化銨沉淀。

其他在“分离”一节中所提及的各种鈮鉭沉淀剂亦可用于重量測定法，不过它們尚未被广泛应用。

〔容量法〕

鈮可自五价还原到三价；例如在酸性溶液中用鋅或者更好一些用鋅汞齐还原，然后再用标准高錳酸鉀溶液氧化；鉭則不然。曾有許多人打算用这一个原理于鉭存在时測定鈮，不过由于鈮鉭部份水解形成胶体相，使鈮完全还原是有困难的。为了阻止水解从而获得鈮的完全还原，曾有人建議用琥珀酸〔123〕或可溶的氟化物〔124〕舒勒及瓦特豪斯在采用这些改进方案时，所获結果是偏低的〔125〕。同时，此二人指出經常在含鈮鉭物质中出現的鈦也在同

样条件下被还原。庫宁汉[126]主张加入琥珀酸及定量的二氧化碳以获得化学計量的鈮的还原；他指出这些物质和鈮鉭形成稳定絡合物，从而在还原时可阻止水解作用。这些主张曾得到巴格沙維的支持，他曾于进行鋼鉄分析时，采用这一方法测定鈮[127]。此法的缺点是：所加入的二氧化鈦在同样条件下也被还原，这一点必須予以考虑。諾勒斯及伦得尔[128]曾对容量法进行过严格的研究。結果認为当五氧化二鈮的含量低于300毫克时，如果不加入鈦并且仔細地控制各种条件，是可以获得大致定量还原的。他們規定必須特别注意鋅的汞齐化、还原柱的长度、酸度、溶液溫度以及鈮的浓度等。还原作用最好在65±5°于硫酸溶液（20%按体积計）中进行，还原以后的鈮用过量的鉄矾氧化，生成的氧化亚鉄用标准高錳酸鉀溶液滴定，以邻二氮杂菲作指示剂。崗和宮本[129]也曾发表过鈮的化学計量的还原条件；当鈮含量在10毫克以下，推荐在硫酸溶液（7N）中还原。

有几个作者[130, 131]曾发表过电解还原鈮然后用高錳酸鉀滴定用电位法检出終点的方法。較近期来，多米塞克及斯布尔尼[132]曾提出用鋅汞齐还原是不成功的，而在硫酸溶液中（26%按体积計）用汞阴极电池电解还原鈮（V）却可以获得很好的結果。鈮[111]用高鉄盐氧化，产生的亚鉄用标准硫酸鈰溶液滴定，以邻-二氮杂菲为指示剂。

許渥尔茨[133]曾介紹一个方法，用鋅汞齐将鈮还原，还原以后的鈮用氯化高鉄氧化，然后用标准三氯化鈦滴定，硫氰酸鉀作指示剂。这一个鈮的容量测定法曾由克拉尔[134]用于矿石和精矿分析，不过此法虽常被应用，但尚未被广泛地承認为一可靠分析方法。若能有一更好的还原方法，无疑地将对鈮鉭分析化学是一个很有用的貢献。

〔比色法〕

近十年来，用比色法测定小量鈮鉭获得了人們相当的注意。虽說是测量小量鈮鉭，其中的一些方法也可以引用于合金中鈮鉭含量的测定，例如差示分光光度法就是如此。对于鈮的测定，在

冶金分析中曾采用过多种比色法；而可利用的鉭的顏色反应，則只有焦性沒食子酸的反应被广泛利用着。

測定鈮的最簡单方法之一是基于在硫酸溶液中，鈮与过氧化氢形成黃色絡合物。在这些条件下，鉭不产生黃色絡合物，而鈦可产生黃色。不过鈮过氧化絡合物的顏色深度随酸度的增加而增加，而鈦則逐漸減弱，在浓硫酸中鈦的影响低到可用校正法克服。此法曾于1939年被克林格尔及考契[135]采用来測定鋼鉄，鉄合金中的鈮鉭含量。鈮在浓硫酸中測定，鈦在稀硫酸溶液中測定，作为測定鈦的較好的方法，克林格尔及考契認为采用变色酸更好，过氧化氢法也曾用于測定鉭[136]、鈮鉄矿[137]、不含鎢的高級合金鋼[138]、以及含鎢高溫合金[139]中鈮的含量。在較后时期应用此法时，系在 420m/n 波长測絡合物的吸收，鈦和鎢加入校正。更晚一些，此法亦用于鈾鈮[140]合金，在 360m/n 波长測量吸收，鈾的干扰用同一样品的参比溶液消除。磷酸会使鈦和鈮的过氧化氢絡合物褪色，由于这一影响对鈦明显得多，因此曾有人介紹在浓硫酸磷酸混合液中使鈮过氧化絡合物显色。占海斯尔[141]曾用类似的方法測定鋼和鉄合金中的鈮，用变色酸測定鈦以后予以校正，泰勒及鮑茨[142]亦曾于磷酸溶液中測定鈮、他們采用含有硫酸（50%按体积計）和磷酸（10%按体积計）的溶液，在 342m/n 波长測絡合物的吸收。此法較单純用硫酸溶液在 420m/n 波长測定的方法更为灵敏，主要干扰物有鈦、鉄、鉬、釩和鎢等。皮庫普[143]亦曾用硫磷酸溶液进行鈮矿石及精矿的分析，在 365 m/n 波长測量吸收，此处接近于最大吸收的波长。在应用此法时，釩、鉻、鈰的干扰系在用硫酸发烟前加入过氧化氢消除。痕量的鉑引起鈮过氧化絡合物的催化分解，可借氢氧化銨氯化銨沉淀除去，由于在 285 m/n 发現鉭过氧化絡合物具有吸收峰，就使鈮鉭的同时測定有可能进行[144]。这一絡合物在浓硫酸中形成，生成条件和在 365 m/n 有最大吸收的鈮过氧化絡合物相同。鈦、鎢、鉬、鋂也和过氧化氢形成絡合物并也和鈮鉭在同一波段吸收。高价鉄在 285 m/n 也有强烈的吸收，不过少量鉄的

影响可用同一試样溶液不加入过氧化氢作参比溶液予以消除。此法曾成功地用于鈮鉭混合氧化物的測定，不受鈮鉭含量比例的影响。歇弗尔及舒尔特[145]曾詳細地检查过这一方法并推荐过氧化氢浓度以0.4%最为适宜。此时鈮絡合物达到最强的深度，而鈦的絡合物仅部份地显色。在硫磷酸中形成鈮过氧化絡合物进行差示分光光度測定的方法曾被用于高純度鈮的測定，适用于鈮含量92—100%[146]。鈾鈮合金中的鈮也可用差示比色法測定，于360 m/n 測浓硫酸中鈮过氧化絡合物的吸收，在同一波长下鈾的吸收应予以校正[147]。

目前更广泛应用的測定鈮的方法是以在含有氧化亚錫的酸性溶液中鈮与硫氰酸根离子的反应为基础的，生成黃色的鈮硫氰酸絡合物。此法較过氧化氢法灵敏且鉄鈦的干扰較小。三价鈮与硫氰酸根的反应在分析工作上的应用首先由彼宁頓于1896年发表，此后即用于定性分析。1946年此反应首先由阿利馬林及波德渥尔娜婭[148]用于鈮的定量測定。在这一操作步驟中，鈮硫氰酸絡合物是在含有酒石酸和氯化亚錫的盐酸中显色，絡合物萃取入乙醚中。劳渥蔡卡等[149]曾詳細研究过这一方法，証明顏色强度与氯化亚錫、硫氰盐酸以及酸的浓度有关。酒石酸的存在是为了阻止水解，特别是鉭存在时，可于385m/n 測定盐酸溶液中（4*M*）絡合物的吸收。釩、鎢、鉑、鉬由于它們离子的顏色有干扰，大量鉄、鈦、鈾也有干扰；氟化物，磷酸根和草酸根妨碍反应。以后布克許及呼密[150]指出：假使在第二次乙醚萃取前再加入一些硫氰酸盐，可阻止萃取时鈮的損失。为防止硫氰酸盐的聚合作用，并稳定鈮絡合物，渥德及莫兰吉諾[151]推荐在乙醚萃取液中加入丙酮。这两个作者还曾发表过：假使在水溶液中不加入氯化亚錫，而乙醚萃取液用含有氯化亚錫的稀盐酸处理除去硫氰酸鉄，可以抑制釩的干扰。利用这一改进方法，1,000微克鉄、鈦或鈾、500微克釩或100微克鉬或鎢存在时，可准确地測定20微克鈮。鉭的含量大于鈮几倍时有干扰。关于利用硫氰酸盐測定含鈮岩石的方法，法依[152]曾发表过，如鈾存在时用硫酸氢鉀熔融試

样会导致低的結果，并推荐用氢氟酸，盐酸和磷酸混合物分解。溶液蒸发至粘稠状，用酒石酸溶液提取，取一部份試液用 渥 德-莫兰吉諾法[151] 测定 。 用乙醚萃取硫氰酸盐絡 合物测定鉭中鈮的方法曾由哈斯汀斯和麦克拉利泰[153] 加以介紹，鉭阻止显色的影响可在标准溶液加入鉭予以校正 。 堡 斯垂色尔[154] 也曾介紹过用乙醚萃取硫氰酸絡合物测定鉭中鈮的方法。在此法中是采用卡倍尔及密勒[68] 的离子交換法，然后淋洗液中的鈮在进行比色前用氢氧化鋁共沉淀。当鉭的含量高达 100 毫克时，测定4—9微克的鈮其平均誤差为0.05微克。曾有人在将鈮、鉭、鈦水解沉淀之后用醋酸乙酯萃取鈮硫氰酸絡合物以测定不 銹鋼中的鈮[155] 。也有人发表过用醋酸乙脂萃取的改变方法以测定岩石中含量約为百万分之几的鈮[156] 。有干扰作用的鎢、鉭、釩、鋂先用过氧化鈉熔融試样然后用水提取加以分离，鉄和鎂用作載体。

作为乙醚萃取法的一个变通方案，可以在酸性溶液中进行硫氰酸盐反应，加入丙酮并直接在此溶液中测量絡合物的吸收[157]。在此法中，丙酮浓度应为20%（按体积計），在 385 m/n 测量吸收，此处系最大吸收的波长。此法曾由密勒及斯瑪尔斯[158] 用于低品位矿石及鋼的分析，在用单宁及辛可宁沉淀分离之后进行测定。馬尔吉斯[159] 也曾用此法研究低品位矿石，在 450m/n 测量吸收，鈦和鎢的干扰可加以校正，而鉭鋼釩和鉑則必須分离。当有鈾、鉻、鎳、鈰、銅和大量鉭存在时，最好用乙醚萃取法。克劳特哈麦等[160] 曾詳細研究过硫氰酸盐的方法，介紹了各种显色介质，溫度，可溶混的溶剂和試剂浓度的影响。他們推荐用含有丙酮的（60%按体积計）1.8 M 的硫氰酸銨溶液，并用含有氯化亚錫的 1.2M 盐酸使高鉄离子褪色。用这样高的丙酮浓度是为了减少其他元素的干扰并降低鈮盐的水解作用。在丙酮法中影响絡合物形成和稳定性的因素也曾由巴康及密勒研究过[161] ，他們在用銅鉄灵沉淀鈮和鈦之后，借此法测定不銹鋼中的鈮。諾威茨等[162] 曾用弗魯旺德及萊菲特[157] 的方法测定鈦合金中的鈮 ， 鈮和鈦借单宁沉淀分离。在此操作步驟中系于 420 m/n 测量吸收，

使鉭的干扰降到最低限度。此法适于测定0.05—10%的鈮。为了避免消耗过长的时間以及鈦的分离不完全，蒙迪[163]設計一个方法，系于丙酮和酸性介质中首先在 400 m/n 测以鈮为主的吸收，然后在360m/n测以鈦为主的吸收。在360和400m/n分别测出的鈮鈦吸收的比值系一常数，因此有可能計算出在 400 m/n 时每一被测元素的吸收，溶液中鈮的浓度可借标准曲綫查出。

焦性沒食子酸（1:2:3三羥基苯)是最广泛应用的测鉭試剂，也可用以测定鈮。用此試剂测定两种金属的方法首先由普拉东諾夫及克利夫斯卢考夫[164]于 1936 年发表，此后他們又在 1937—1943年間[165—168]发表了一些文章。在含有亚硫酸鈉的碱性溶液中，鈮与焦性沒食子酸形成稳定的黃色，而鉭在酸性溶液中生成同一顏色。在一般的分析过程中，反应是在特定条件下进行，試样用硫酸氫鉀熔融，用草酸銨溶液提取，取一部份溶液进行分析。使鈮鉭测定产生正誤差的金属有鉄、鉬、鎢、釩、鈾、鉻、特别是鈦等。鈮对鉭的测定稍有影响，反之亦然。如普拉东諾夫及克利夫斯卢考夫[164]所描述，当鉭焦性沒食子酸反应在硫酸草酸銨溶液中进行时，約在400m/n具有最大吸收，鈦有严重干扰。不过，丁宁[169]曾指出当用較浓的盐酸代替硫酸时，鉭焦性沒食子酸絡合物的最大吸收系在 325 m/n 处，鈦和鈮的干扰降低了。鉄的干扰可加入氯化亚錫除去，丁宁的焦性沒食子酸盐酸法曾由馬尔吉斯[170]加以改进，他介紹酒石酸的用途和草酸銨一样。在此介质中，絡合物的最大吸收在 365 m/n 出現，虽然此时鈦的干扰較丁宁法稍大，而鈮的影响却降低不少。加滕及柿田[171]曾发表过，在用焦性沒食子酸测定鈮和鉭时，鈮可在 pH 4.6—6.8 的溶液中测定，鉭在 3 *N* 硫酸中测定。焦性沒食子酸反应曾被占海斯尔[141]用来测定鋼、鉄合金以及炉渣中的鈮。鈦另外用变色酸测定，以校正其对测定鉭的影响；鈮用过氧化物法测定。在克拉西尔什其可夫及波波娃[172]的方法中，在测定鈮鉭总量之后，用焦性沒食子酸测定鋼鉄中的鉭。焦性沒食子酸法也曾由維諾格拉多夫及古什都克[173]用来测定鈦鈮鈣鈰矿精矿中的鉭，鈮鉭預先

用单宁分离；納扎連柯[174]也用它测定矿石中的鉭。依肯伯利等[175]曾介紹用焦性沒食子酸法进行不銹鋼的分析，与氢醌法联合使用测定鈮和鎢。經过二次水解获得的混合氧化物用硫酸氢鈉熔融。熔块用草酸銨溶液提取，取部份溶液用稀磷酸酸化测定鉭。也曾有人用焦性沒食子酸测定二氧化鈦中的鉭[78]，先用环己酮将鉭自氢氟酸硫酸熔液中萃取出来，然后再用草酸銨溶液反萃取。此法也适于测定鈮中的鉭[79]。諾威茨等[176]在两次用单宁沉淀使鉭与鈦分离后，采用焦性沒食子酸反应测定鈦合金中的鉭。多布金娜及彼得洛娃[177]曾采用和馬尔吉斯[170]相似的方法测定鈦合金中的鉭，預先用单宁分离，在酒石酸-草酸銨-盐酸溶液中进行焦性沒食子酸反应。他們也曾用此法测定氧化鈮中的鉭[178]，不預先分离而是用硫氰酸盐法和过氧化氢法分别测定鈮和鈦加以校正。基奧多利[84]也曾用焦性沒食子酸在酒石酸介质中的鉭，預先用甲基异丁基酮自氢氟酸盐酸溶液中萃取鉭。曾用焦性沒食子酸同时测定鋼中的鈮和鉭[179]。按艾德尔[179]的方法，鈮絡合物于pH4.6—7.5时显色最强，而鉭絡合物在pH2.0—2.5；在用过氧化氢测定鈦之后加以校正。

基得曼等[180]也曾用焦性沒食子酸测定鋼中的鉭，預先用苯肿酸自盐酸溶液中两次沉淀使鉭与鈦分离。同一样品中此法亦用于单独测定鈮，即調节 pH 至适于生成鈮焦性沒食子酸絡合物。洪特及威尔斯[181]也曾用色层分离之后，用焦性沒食子酸测定矿石及矿物中的鈮和鉭；并发表了 pH、試剂浓度及其它离子等影响情况。渥德及肯利斯[182]曾介紹一个用焦性沒食子酸直接测定含鈮或鉭 2 — 7 %的二元合金及鋯合金中鈮鉭的方法；对于含鈮或鉭 7—20 %的試样也給予了差示法。大于 0.5 %的鉄予以校正，有鉭存在时，預先用氢氧化銨沉淀。大于0.01%左右的鈦有干扰。

卡利亚金及切列茨尼可娃[183]对双种多酚进行了研究，証明除焦性沒食子酸以外，鞣酸以及邻苯二酚（1:2-二羥基苯）也和鈮鉭鈦溶液形成黃色。鈮在碱性溶液中产生黃色，鉭在酸性溶液

而鈦在酸性碱性中均可。曾有人发表过用鞣酸测定鈮和鉭的方法〔184〕。邻苯二酚曾被用来测定矿石中的鈮和鉭〔185〕。操作步驟包括有单宁沉淀、萃取鈮鉭的邻苯二酚絡合物以及用銅鉄灵沉淀等；最后测定是在水溶液中测邻苯二酚絡合物吸收。彼得洛夫斯基〔186〕曾介紹一个更直接的测定法。此法系于pH2.5时在EDTA及酒石酸或草酸盐存在下形成邻苯二酚絡合物，鉭絡合物为黃色，在紫外光区域有一吸收峰，鈮絡合物为紅色，在470 m/n有最大吸收。有三倍量的鈦鎢和鉄存在时，沒有干扰。

按照普拉东諾夫及其合作者〔164〕的研究結果，間苯二酚（1，3-二羥基苯）在碱性和酸性溶液中也和鈮鉭形成有色反应产物；不过謝姆亚金及菲律宾柯〔187〕指出在碱性溶液中鈮及鉭不与間苯二酚形成具有特征的顏色反应，而且朱亚金采夫及納莫拉德采〔188〕曾发表过鈮鉭与間苯二酚的反应不是定量的。其他在理論上可能的二羥基苯（氢醌或醌）在硫酸溶液中与鈮（和鎢）也形成有色絡合物，这一反应曾被布加茨基〔189〕、海尼〔190〕及約翰逊〔191〕等用来定量测定鈮或鎢。氢醌法也曾被依肯伯利及其合作者〔175〕用来测定不銹鋼中鈮和鎢；較近时期，瓦特布利及布利克〔192〕在萃取之后采用一个类似的方法测定鈾及鎂合金中的鈮。

斯考特及馬基〔58〕在用色层法分离之后借8-羥基喹啉盐测定鈮和鉭，此法曾用于不銹鋼中测定这两种金属。卡斯勒等〔95〕曾在水解沉淀分离之后，用8-羥基喹啉盐法测定鋼中鈮。在pH9.4时，将絡合物自檸檬酸溶液萃取入氯仿中，在385m/n测定萃取物的吸收。本島及桥谷〔193〕曾发明过用8-羥基喹啉盐比色法测定鈾基合金中的鈮和鉭。用可溶的氟化物阻止鈾萃取入有机溶剂中。

借氯化亚錫还原鈮磷鉭酸形成鉭兰的方法曾被用于测定鈮。此法曾由达維多夫等〔194〕用于鋼的分析。他們指出在0.4—0.7 N 的硫酸中，絡合物显色最强，他們認为顏色深度与过量的氯化亚錫无关。諾威茨和柯狄尔〔195〕曾发表过用此法测定鈦合金中的鈮，他們研究了試剂浓度和反应时間的影响；某些金属包

括鎢釩鉄鉭有严重干扰。在 715m/n 测量吸收。此法亦曾用于测定合金鋼[196]混合碳化物[197]以及鋼鉄[198]中的鈮。

曾有人介紹过在浓盐酸中形成鈮的氯化 絡合物[199]，在281 m/n 测其光密度，光密度随酸的浓度增加而增加，釩鉻鉛鉭和鈦有干扰，鉄銅被还原后无干扰。

另一个测定鉄鉻鈷鎳合金中鈮的方法是于 234.5m/n 波长测五氧化鈮碳酸鉀溶液的吸收[200]，首先 借酸 水解使鈮与合金中其他成分分离，回收的（經灼烧的）沉淀用碳酸鉀熔融，熔块用水萃取。含量高达1.5%的鈦沒有显著干扰。

用甲基异丁基酮自含有酒石酸和硫酸的盐酸溶液中萃取鉭以后，鈮可用苯基螢光酮进行比色测定，在502m/n 测量吸收[201]。鉭是在加入氢氟酸以后，从水相回收到甲基异丁基酮中。

弗拉斯卡及拉斯勒曾指出五价鈮和試鈦灵（1,2-二 羥 基 苯-3,5-二磺酸鈉）形成的黃色絡合物在酸性和硷性溶液中都是稳定的，鈮可用此試剂测定，最好 是在酸 性溶液中进行[202]。五价釩的干扰可借抗坏血酸还原除去。

葸鉻紫（1-邻羥基苯基 偶氮-2-萘酚-5 磺酸鈉）在含有酒石酸的盐酸（0.5—1.0*N*）溶 液中与鈮形成紅紫色絡合物。巴尔斯卡婭[203]介紹了在含有鎳、鉄或 鈦的 合金中借此反应测定鈮的方法，含量为0.5—3.0%的鈮测定誤差在±0.02%的范围內。

較近期来，曾有人提出过几种新的鉭比色試剂，不过它們尚未被广泛应用。偶氮胂（1,8-二羥基-3,6-二磺基-2-萘偶氮苯胂酸）曾由尼基金娜 用来 测定 鈦合金中的鉭[204]。反应是在含有酒石酸的盐酸溶液中进行，可以测定含量高达15%的鉭，不需預先分离鈦。

鉭和苯基螢光酮2,3,7-三羥基-9-苯基-6-螢光酮）的紅色絡合物曾由路科用来测定鉭[205]。預先 用甲 基异 丁基甲酮自氢氟酸盐酸溶液萃取鉭以避免其他元素的干扰。有机溶液与过氯酸或硝酸一起蒸干，残渣溶于稀氢氟酸中。加入乙二胺四乙酸与同时被萃取的其他金属絡合，溶液用醋酸、醋酸銨緩冲至 pH为4.5，

然后用苯基螢光酮显色，在530m/n 测量吸收。2,3,7-三羥基-6-螢光酮的9-(对-二甲氨基苯基) 衍生物曾被用来测定鋯及鈮中作为杂质存在的鉭[206]。在弱酸性溶液中，此試剂与鉭形成亮紅色沉淀或胶体溶液，胶体可用动物胶保持稳定。在含有 0.4%草酸銨和少量动物胶的溶液中，絡合物在 500m/n 波长具有最大吸收。在 10 毫升溶液中 3 微克的鉭可被检出，如加入过氧化氢400微克鈮，100微克鈦，500微克鋯，150微克鎢，100微克鉬或1000微克鉄沒有影响。

在鈮存在时测定鉭，曾有人采用櫟精 (3,3′,4′,5,7-五羥基黃酮)[207]。鉭与此試剂形成有色絡合物，而鈮則不然。五氧化鉭的硫酸氢盐熔块以水提取后，在稀草酸銨溶液中进行反应。試剂以乙醇和盐酸的混合溶液加入。在有 5 倍的鈮存在下，在10毫升溶液中可测定 5 —80微克的鉭。3-羥基-5,7,3′,4′,四甲氧基黃酮也有类似的顏色反应。

当鉭与甲基紫反应时产生有色絡合物，这一反应曾被用来测定鋯、鉿及鈮中作为微量杂质存在的鉭[208]。在甲基紫存在的情况下，用苯自試样的稀氢氟酸溶液萃取鉭，测量有机萃取液的光密度。

〔**极譜法**〕

注：所有的电位都是对标准甘汞电极而言的。

（a）**鈮**：曾經发表过极譜测定鈮的各种不同的支持电介质。蔡扎尔[209]指出鈮酸在－0.8V时在 1*N* 硝酸中产生一个相当良好的波，不过无論在盐酸或强碱性介质中，都見不到五氧化鈮的还原波。五价鈮在硝酸中的还原波曾由斯托堡及雷諾斯[210]証实，他們发現半波电位由在 0.06 *N* 硝酸中为 0.84V 递降为在 0.9*N* 硝酸中的－0.76V；在 0.19—1.12 毫克分子浓度間，波高与鈮的浓度成正比，并随硝酸浓度的增加而增高。加入的动物胶对波高有影响。同一作者也发現无論在盐酸、硫酸、酒石酸、草酸或水楊酸溶液中，都不出現五价鈮的还原波。

在硝酸中出現的波，最初蔡采尔認为系由五价鈮还原到三价

所产生的，但是由于波高較二个电子还原作用的預期值要大得多。斯托堡及雷諾斯推断在初步还原之后，三价鈮在电极表面又很快地被氢离子所氧化，因此凈反应是氢离子的催化还原作用。后来考基及維瓦雷利[211]指出此波不是由扩散作用所控制，乃是由于硝酸根被还原的动力反应而产生的。达尔[212]也发表过当有硝酸存在时，鈮产生一个具有特征催化还原波，不过此波受到氢离子，过氯酸或硫酸离子的抑制。他推想此波是由硝基鈮酸盐絡合物的还原所产生的。

維瓦雷利及考基[213]曾报告一个有鉭存在时测定鈮的极譜法，用含有20%（V/V）乙二醇的10N盐酸作支持电介质。五价鈮还原到四价的波在－0.395 V出現。此二作者还指出，在浓盐酸中鈮还原时出現两个波，一个在－0.455 V，另一个在－0.695 V，第二个波形不太好。第二个波的起波使测量第一个波高产生困难，不过加入乙二醇可予以克服。鉄（Ⅲ）銅（Ⅱ）鉭（Ⅴ）及鈦（Ⅳ）在此溶液中也起波，它們是在鈮之前起波，其他还有一些金属也有干扰。在进行矿物分析时，預先用化学处理分离鈮鉭，鉭的测定系自鈮鉭总量中用差减法算出。此法也曾用于含有鎢、鉬、鈦、鉭以及其他成分的不銹鋼中测定鈮，在过氯酸溶液中沉淀鈮酸之后，用碱金属的碳酸盐熔融，熔块溶解以后，用盐酸气飽和[214]，加入乙二醇进行极譜测定。巴尔琴及威廉姆[215]曾用极譜法测定鈦矿石及顏料中的鈮，用浓盐酸作支持电介质。首先用甲基异丁基酮自氢氟酸硫酸溶液中萃取鈮，然后反萃取入稀的过氧化氢溶液中。用硫酸蒸发至冒烟，加入浓盐酸然后进行极譜测定。爱尔文及俄森[216]在此以前即曾发現过鈮在此电介质中是有波的。

克利洛夫等[217]曾对硫酸溶液中鈮鈦的极譜特性进行过研究，証明在硫酸中（按体积計70%）用极譜法测定鈮及鈦是有可能的。在此介质中鈦和鈮半波电位是－0.575 V及－1.05 V。此法曾被用来测定矿石中的鈮和鈦。也曾有人利用示波极譜法在硫酸溶液（23N，15N及10N）中测定鈮[218]。近来斯垂考

斯[219]曾以硫酸为支持电介质测定鋯基合金中的鈮。

爱尔逊[220]曾发表过在草酸和酒石酸溶液中五价鈮还原成四价的极譜波。在0.1*M*草酸溶液中于－1.52V起波；在0.1*M*酒石酸溶液中于－1.93V起波，两波均受到氢波的干扰。

菲律特及密勒[221]曾証明在0.1*M*乙二胺四乙酸溶液中在pH 3.05时，鈮产生两个极譜波，其半波电位为－0.609V及－1.05V。第二波和氢波相重，不过第一个波在鈮含量为5—500微克/升时，其波高与鈮的浓度是成正比的。菲律特及密勒也曾証明，在苹果酸、乳酸、葡萄糖酸及檸檬酸中，鈮也产生极譜波[222]在檸檬酸中的絡合物是最稳定的(对水解而言)，在pH1.0时在2*M*檸檬酸中于－0.86V有很好的波形。此波可用来测定浓度自0.1到250微克/毫升的鈮。鈮波与鈾波是相互分开的，因此两种金属可同时测定；鈦、鉬、鉻、銻有干扰，鉄、鎳、銅、錳及鎢沒有干扰。

按照穆克黑娜及蒂克霍諾娃[223]的研究結果当有檸檬酸存在时，在10*N*盐酸溶液中，鈮于－0.28V产生极譜波，鎢在－0.42V起波。当鈮与鎢之比为1:1至1:5时，二者可在一个溶液中同时测定。此法曾用于鋼鉄中测定鈮和鎢，先用水解沉淀与其他元素分离。

含有14.5*M*硫酸的6*M*磷酸也曾用作支持电解质进行鋼鉄中鈮和鎢的同时极譜测定[224]。

庫尔巴托夫[225]曾証明在比重为1.85的焦磷酸溶液中，鈮和鈦分别在－0.52V及－0.145V产生良好的极譜波，当溶液中鈮含量为0.9—25毫克分子/升时，波高与浓度成正比。

近来，布林德雷[226]介紹了一个测定高級合金鋼中鈮的方法，鈮先自盐酸亚硫酸溶液水解分离，沉淀灼烧用氢氧化鉀熔融，熔块以稀氢氧化鉀熔液提取。加入乙二胺四乙酸，調节pH至1.9，在－0.65V测鈮的极譜波。在进行极譜测定之前，用苯萃取8-羥基喹啉鉬以除去其干扰。

（b）**鉬**：蔡采尔[209]曾証明五氧化鉬的溶液无論在盐酸

或强碱性溶液中均不产生极譜还原波。根据菲律特及密勒[222]的观察，在草酸、酒石酸、檸檬酸、葡萄糖酸及乳酸溶液中均見不到鈮的极譜波。

直至目前为止，沒有发表过这一元素的特征极譜波。

〔其他方法〕

其他測定鈳鈮的方法包括有发射光譜，x光螢光，放射性同位素示踪及同位素稀释法等。現在不准备討論这些物理方法，不过引述一些这些方法的应用情况是有意义的。

英迭臣柯[227]曾发表过鉄錳矿石的光譜分析技术，其中特别注意到鈳，鋯和鎳的測定。多尔涅及柴德斯[228]曾发表过一个鉄熔球法測定矿物中低含量的鈳。在此法中，工作曲綫是用含有已知組成的标准物质攝譜绘制；标准物是在含有等量二氧化鈦及硫酸銨的熔剂中加入五氧化鈳制成，用此混合物制成的小丸放在銅电极上用电弧激发，用 Ti4145.0—Nb4108.9Å 綫对，或者如用无錳时，用 Ti4052.9—Nb4058.9Å 綫对。奈德勒[229]曾以氢化亚錫为聚集剂用单宁沉淀使鈳初步与杂质分离然后进行矿石中少量鈳的光譜測定。灼烧过的氧化物与含有氧化釷內标的石英粉混合，然后进行电弧激发。用 Nb3163.4—Th3154.7Å（适于鈳含量 0.02—0.04%）或 Nb2972.8—Th2942.8Å（适于鈳含量 0.08—1.0%）綫对。鮑罗丁[230]发表一个光譜法可測定鈦鋯矿物中含量相当高的鈳。（0.1—5%）在此法中，样品用直流电弧（10A）进行全蒸发，10—15毫克样品約蒸发5分鈡。标准用矿物加入氧化鈳制成，用2671.9及2716.6Å綫对进行分析。塔拉賽維奇及謝米良柯[231]曾发表过一个岩石中鈳的光譜測定法，鈳預先用焦性沒食子酸沉淀在硅胶上与杂质分离。卓尔敦及皮卡德[232]曾发表过一个測定鈮酸中五氧化二鈳（2—20%）和二氧化鈦（0.1—3%）的方法。氧化物用石墨压紧后用低压积电放电法激发。分离綫采用 Nb3098.47Å，Ta3098.0Å 及 Ti（Ⅰ）3017.19Å。保德盖斯[233]曾发表过鈳鉄矿及鈮鉄矿中鈳鈮測定法。在此法中，含量約为5—65%的五氧化鈳用断續电弧激发，

三氧化二鈷为內标，采用 Nb 2590.94 Å 及 Co2582.24 Å 綫对。采用同一条鈷綫，可测鉭含量为 20—60%(Ta_2O_5)。

吉利斯及艾克豪特[234]曾发表过鋼鉄光譜分析中鈮鉭及其他金属的标准譜綫表。許利斯曼[235]曾发表过应用于鋼鉄分析中包括鈮鉭在內的二十种以上金属的极限和合适的譜綫。另一个鋼鉄光譜分析法[236]是用少量样品（10 毫克）先氧化，然后与石墨混合，置交流电弧中激发，此法可测定含量高达 1 %的鈮。貝洛拉維克[237]曾发表过一个适合于鋼鉄中测定鈮的快速例行分析法。牛易来[238]曾发表过一个于 18/8（鉻鎳）不銹鋼中测定鈮鉭的方法，在預先用化学处理分离之后，用中等色散的光譜仪費斯納火花光源进行测定。曾描述过不銹鋼的薄片試样中鈮（与錳）的光譜测定[239]，在0° 通入氦气流于試样不打火花的周围以阻止鈮与錳的过度揮发。諾莫柯夫娜及莫洛佐娃[240]以及莫洛什金娜及普罗柯菲耶夫[241]也曾发表过一个鈮鉭的光譜测定法，后者的方法尤其适于测定微量鈮鉭。

汉波及都非克[242]也曾发表过一个碳化鉭及碳化鎢中鉭的测定法。塔拉賽維奇等[243]曾設計一个同时测定鈦中鈮（0.004—0.3%）及鉭（0.006—0.3%）的方法，样品与石墨混合进行激发，采用 Nb2590.58—Ti2958.28 及 Ta2714.67—Ti2713.76 Å 綫对。

其他还有一些在鈦[244]、鈦和鎢[245]存在下测定鈮鉭以及在混合碳化物[246]和鉍杂矿石[247]中测定鈮鉭的光譜法，在鉭粉[248,249,250]、鈾和氧化鉭[251]中测定鈮的方法以及在氧化鈮[252]和鋯[253]中测定鉭的方法等。

x光光譜测定鈮或鉭的方法亦曾有所发表[254—257]。也有应用于矿物和矿石中测定鈮鉭的 x 光螢光法[258—261]。

保依德及加伦曾用放射性同位素示踪法检查鋼鉄分析中鈮鉭沉淀步驟的效率[262]。阿利林及毕利莫維奇[263]曾研究过在不同pH用苯亚硒酸銨沉淀分离鈮和鉭。鈮和鋯以及鉭和鋯的条件，用同位素稀释法测定苯亚硒酸盐。薩勿斯汀及阿利林[264]曾用

Ta〔182〕及Nb〔95〕探明在单宁及焦性沒食子酸沉淀伟晶岩中鈮鉭借以測定的方法中鈮鉭的适合浓度。与此类似，在用过氯酸处理試样时，鈮鉭与硅定量地共沉淀，这一現象借放射性同位素証明过〔265〕。利用一个改进的鋼鉄灵滴定法，也可以进行鋼鉄中鈮鉭的放射性滴定，結果也是令人滿意的〔265〕。

盖达德莫夫及依琳娜〔266〕創造一个方法，是基于鈮鉭B-輻射的强度不同，可以比較从試驗合金上的被反射B綫的强度。

考恩〔267〕发表过一个在鈮鉄及鈮矿石中測定鉭的放射分析法。試样和已知量鉭与鉄粉的混合标准一起放在原子反应堆中照射，放置7天使由杂质所形成的短寿命放射性同位素的强度衰退。然后測量γ-射綫强度，在估計到鉄粉的微弱放射性后即可測出鉭含量。

莫里斯及奥利亚〔268〕曾发表过一个用中子活化法測定岩石中鉭的方法。用γ閃爍計数器測定 Ta^{182}。在用水解沉淀和磷酸三丁脂萃取分离之前，加入鉭做載体。阿特金斯及斯馬利斯〔269〕也曾发表过一个測定岩石及隕石中鉭和鎢的中子活化法。在进行照射和将試样制成溶液以后（同时制备一个含有載体的标准），用单宁和辛可宁沉淀鉭和鎢。然后鉭用异丙酮萃取，最后轉化为3-2,2′联吡啶氟鉭酸亚鉄进行計数。鎢自水溶液回收并呈8羥基喹啉盐形态进行計数。采用无論是B或V計数进行測量；鉭的灵敏度为10^{-10}克，鎢的灵敏度为10^{-11}克。

参考文献

1. W.R. Schoeller and A.R. Powell, Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements, 3rd ed., Grittin. London, 1955, pp. 203, 204.

2. E. B. Sandell, Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd ed., Interscience, New York, 1959, p. 683.

3. W. R. Schoeller and A. R. Powell, op. cit. (ref. 1), pp. 202, 203.

4. W. R. Schoeller and A. R. Powell, op. cit. (ref. 1), pp. 204, 205.

5. C.F. Hiskey and A.L. Batik, Anal. Chem., 25. (1953)823.

6. W.R. Schoeller and A.R. Powell op. cit (ref. 1), p. 205.

7. W.R. Schoeller and A.R. Powell, op.cit (ref. 1), pp, 206, 207.

8. V.T. Athavale, V.P. Madhava Menon and C. Venkateswarlu, Analyst, 85 (1960) 208.

9. W.I. Schoeller and A.R. Powell, op. cit (ref. 1), pp. 200, 201.

10. L. Silverman, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.,7 (1934) 287.

11. B. Bagshawe and W. T. Elwell. J. Soc. Chem. Ind. (London), 66 (1947) 398.

12. T.F. Boyd and M. Galan, Anal. Chem., 25 (1953) 1568.

13. C.Marignac, Ann. chim. et phys., 8 (1866) 60.

14. W.R. Schoeller and A.R. Powell, op. cit. (ref. 1), p.212.

15. H.Bhattacharya, Sci. and Culture (Calcutta),16 (1950)69.

16. S. Hayashi and T. Katsura, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 70(1949)376, 435.

17. H. Wirtz, Z. anal. Chem., 117 (1939) 6.

18. H.W. Webb, Analyst, 58 (1933) 143.

19. W.R. Schoeller and A.R. Powell, op. cit. (ref. 1), p.207.

20. C.F. Hiskey, L. Newman and R.H. Atkinson, Anal. Chem., 24 (1952) 1988.

21. V.S. Bykova, Zavodskaya Lab., 9 (1940) 1193.

22. W.R. Schoeller and A. R. Powell, op. cit. (ref. 1),p.208.

23. H. Pied, Compt. rend., 179 (1924) 897.

24. A.K. Majumdar and J.B.R. Chowdhury, Anal. Chim. Acta, 19 (1958) 18.

25. I. P. Alimarin and E. I. Stepanyuk, Zavodskaya Lab., 22 (1956) 1149.

26. F.S. Grimaldi and M. Schnepfe, Anal. Chem.,31(159)1270.

27. K.Rankama, Bull. comm. geol. Finlande, 1944, № 133.

28. H. Fucke and J. Daublander, Tech. Mitt. Krupp, 14 (1939) 174.

29. A. K. Majumdar and A. K. Mukherjee, Anal. Chim. Acta, 21 (1959) 330.

30. A.K. Majumdar and A.K. Mukherjee, Anal. Chim. Acta,21 (1959) 245.

31. A.K. Majumdar and A.K. Mukherjee, Anal. Chim. Acta,23 (1960) 246.

32. R. W. Moshier and J. E. Schwarburg, Anal. Chem., 29 (1957) 947.

33. A.K. Majumdar and A.K. Mukherjee, Anal. Chim. Acta, 22 (1960) 25.

34. A.K. Majumdar and A.K. Mukherjee, Naturwiss.,45(1958) 239.

35. A. K. Majumdar and A.K. Mukherjee, Anal. Chim. Acta, 22 (1960) 514.

36. K.W. Traub, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18(1946)122.

37. O. Tomicek and V. Holocek, Chem. listy. 46(1952)11.

38. B.S. Krishna Rao, D.V.N.Sarma and B.S.V. Raghava Rao, Z. anal. Chem., 160 (1958) 351.

39. G.K. Belekar and V.T. Athavale, Analyst, 82 (1957) 630.

40. I. P. Alimarin and T. A. Burova, J.Appl. Chem. (U.S.S. R.), 18 (1945) 289.

41. H. Malissa, Mikrochim. Acta, 6(1958)726.

42. F.L. Chan, Talanta, 7(1961)253.

43. R.Atkinson, J. Steigman and C.F. Hiskey, Anal. Chem.,24 (1952) 477.

44. Société générale metallurgique de Hoboken,French patent, 846, 584 (1939) (Chem. Abstr., 35 (1941) 1195²).

45. Société générale de Hoboken, Belgium patent, 470, 891-2 (1947) (Chem. Abstr., 43 (1949) 976bc).

46. W.D. Treadwell, H. Guyer, R. Hauser and G. Bischofberger, Helv. Chim. Acta, 35 (1952) 2248.

47. M. Chaigneau, Compt. rend., 244 (1957) 900.

48. G.A. Wood, Nuclear Sci. Abstr., 5 (1951) 288.

49. F.H. Burstall, P. Swain, A. F. Williams and G.A. Wood, J. Chem. Soc., (1952) 1497.

50. F.H. Burstall and A.F. Williams, Analyst, 77(1952) 983.

51. R. A. Mercer and A. F. Williams, J. Chem. Soc., (1952) 3399.

52. R.A. Mercer and R.A. Wells, Analyst, 79 (1954) 339.

53. I. D. Borneman, Symposium-Materialy Soveshchaniya po Primeneniyu Ionnogo Obema v Tsvetnoi Metallurgii, M., (1957)80.

54. N. Tikhomiroff, Compt. rend., 236 (1953) 1263.

55. V.I. Bogdanova, Mater. Geol. Rudu. Mestorozhd,Petrogu., Miner., Geokhim., M. Akad. Nauk,S.S.S.R., (1959) 224.

56. E.C. Hunt and R.A. Wells, Analyst, 79 (1954) 351.

57. E.C. Hunt, A.A. North and R.A. Wells, Analyst,80(1955) 172.

58. I.A.P. Scott and R.J. Magee, Talanta, I (1958) 329.

59. E. Bruninx, J. Eeckhout and J. Gillis, Mikrochim. Acta. (1956) 689.

60. E. Bruninx, J Eeckhout and J. Gillis, Anal. Chim. Acta, 14 (1956) 74.

61. S. Sekerskii and B. Kotlinskaya, Atomnaya Energ., 7 (1959) 160

62. L.S. Aleksandrova and K.V. Chmutov, Izvest. Akad.Nauk. S.S.S.R., 5 (1960) 801.

63. K.A. Kraus and G.E. Moore,J. Am. Chem. Soc., 71(1949) 3855.

64. K.A. Kraus and G.E. Moore, J. Am. Chem. Soc., 73(1951) 9, 2900.

65. J. L. Hague, E. D. Brown and H. A. Bright, J. Research Natl. Bur. Standards, 53 (1954) 261.

66. J. L. Hague and L. A. Machlan, J. Research Natl. Bur. Standards, 62(1959)53.

67. D.H. Wilkins, Talanta, 2 (1959)355.

68. M. J. Cabell and I. Milner, Anal. Chim. Acta, 13 (1955) 258.

69. R. E. Wacker and W. H. Baldwin, Nuclear Sci. Abstr., 4 (1950)469.

70. H. Sano and R. Shiomi, J. Inorg. Nuclear Chem.,5(1958) 251.

71. E.R. Tompkins, J.X.Khym and W.E. Cohn, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2769.

72. I. D. Fridman and I.N. Yudina, Zhur. Priklad. Khim.,32 (1959) 1914.

73. M. Herrmann, Ind. chim. belge, 23 (1958) 123.

74. A. Speecke and J. Hoste Talanta, 2 (1959) 332.

75. I.P. Alimarin and R. L. Podval'naya, Zhur. Anal. Khim., I(1946) 30.

76. K.V. Troitskii, Zhur. Anal. Khim., 12 (1957) 349.

77. P. C. Stevenson and H. G. Hicks, Anal. Chem., 25(1953) 1517.

78. YU. A. Chernikhov, R. S. Tramm and K.S. Pevzner, Zavodskaya Lab., 22 (1956) 637.

79. YU. A. Chernikhov, R.S. Trammand K.S.Pevzner,Zavadskaya Lab., 25 (1959) 398.

80. Ya. G. Gorshchenko, M. I. Andreeva and A. G. Babkin, Zhur. Priklad. Khim., 32 (1959) 1904.

81. C. E. Crouthamel, B. E. Hjelte and C. E. Johnsin, Anal. Chem., 27 (1955) 507.

82. G.W.C. Milner, G. A. Barnett and A. A. Smales, Analyst, 80 (1955) 380.

83. G.R. Waterbury and C.E. Bricker, Anal. Chem., 29 (1957) 1474.

84. M.L. Theodore, Anal. Chem., 30(1958)465.

85. D. F. C. Morris and D. Scargill, Anal. Chim. Acta, 14 (1956)57.

86. D .I. Ryabchikov and M. P. Volynets, Zhur. Anal. Khim., 14(1959)700.

87. F.L. Moore, Anal. Chem., 27 (1955) 70.

88. F.L. Moore, Anal. Chem., 28 (1956) 997.

89. E.M. Scadden and W. E. Ballou, Anal. Chem., 25 (1953) 1602.

90. H.G. Hicks and R.s. Gilbert, Anal. Chem., 26(1954)1205.

91. G.W. Leddicotte and F. L. Moore, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 1618.

92. J. Y. Ellenburg, G.W. Leddicotte and F. L. Moore, Anal. Chem., 26(1954) 1045.

93. J.R. Werning and K.B. Higbie, Ind. Eng. Chem., Ind.Ed., 46 (1954) 2491.

94. I. P. Alimarin and I. M. Gibalo, Vestnik Moskov. Univ., Sev. Mat., Mekh. i Astron., Fiz. Khim., 2 (1956) 185.

95. J. L. Kassner, A. Garcia-Porrata and E. L. Grove, Anal. Chem., 27 (1955) 492.

96. F.V. Zaikovskii, Zhur. Anal. Khim., 11 (1956) 269.

97. I.P. Alimarin and I.M. Gibalo, Doklady Akad. Nauk S.S. S.R., 109 (1956) 1137.

98. W.R. Schoeller and A.R. Powell, op. cit. (ref. [1]), p.216.

99. W.R. Schoeller and A.R. Powell, op. cit. (ref. [1]), p.225.

100. H.C. Curwen, Bull. Inst. Mining Met., 600 (1956) 39.

101. Am. Soc. Testing Materials,ASTM Methods for Chemical Analysis of Metals, Philadelphia, 1956, pp. 150—157.

102. S.W. Craven, J. Soc, Chem. Ind. (London), 66 (1947) 400.

103. B.E. Jaboulay, Rev. met., 45 (1948) 434.

104. B.E. Jaboulay, Chim. anal., 37 (1955) 198.

105. E. Lassner and R. Scharf, Z. anal. Chem., 160 (1958) 21.

106. H. Barber, BERG-U.huttenmann. Monatsh. montan. Hoch-

schule Leoben, 92 (1947) 114.

107. G.W. Goward, T.M. Reinhold and V.R. Wiederkehr, U.S. Atomic Enemic Energy Comm., Rep. WAPD-CTA(GLA)-543, FEB. 1958, Decl., Nov. 1959.

108. O. H. Kriege and R. D. Gardner, U. S. Atomic Energy Comm., Rep. LA-2032, 1956.

109. YU. I. Bykovskaya, Trudy Komissii Anal. Khim., Akad. Nauk S.S.S.R., 9 (1958) 323.

110. T. R. Cunningham, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10(1938) 233.

111. J. J. Furey and T.R. Cunningham, Anal. Chem., 20(1948) 563.

112. L. M. Budanova and KD D. Gavrilova, Zavodskaya Lab., 15 (1949) 7.

113. J. L. Hague and L. A. Machlan, J. Research Natl. Bur. Standards, 62 (1959) 53.

114. W. R. Schoeller and A. R. Powell, op. cit. (ref. [1]), pp. 222—226.

115. YU. A. Chernikhov and M. P. Karsayev'skaya, Z. anal. Chem., 99(1934)97.

116. V. S. Bykova Akad. Nauk S.S.S.R., Trudy Kol'akaya baza, 5 (1940) 77.

117. N.H. Bailey, S. African Ind. Chemist, 5 (1951) 235.

118. Das M. Sankar, C. Venkateswarlu and V. T. Athavale, 81 (1956) 239.

119. L.G. Stonhill, Analyst, 83 (1958) 642.

120. W. R. Schoeller and A. R. Powell, op. cit. (ref. [1]), pp. 207, 208.

121. A. I. Ponomarev and A. Ya. Sheskol'skaya, Zhur. Anal. Khim., 12 (1957) 355.

122. V. G. Shcherbakov and Z. K. Stegendo, Zavodskaya Lad., 26. (1960) 139.

123. F. J. Metzger and C.E. Taylor, J. Soc. Chem. Ind.

(London), 28 (1909) 818.

124. A.G. Levy, Analyst, 40 (1915) 204.

125. W. R. Schoeller and E. F. Waterhouse, am. J. Sci., 49 (1924) 215.

126. T.A. Cunningham, Ind. ENG. Chem., Anal. Ed., 10(1938) 233.

127. B.Bagshawe, Chem. Age (London), June 1955, p. 1457.

128. H.B. Knowles and G.E.F. Lundell, J. Research Natl.Bur. Standards, 43 (1949) 405.

129. Y. Oka and M. Miyamoto, Tohoku Unlv., Research Inst. Sci. Repts, Ser. A, 1 (1949) 115.

130. G. Grube and H. L. Grube, Z. Electrochem., 44 (1938) 711.

131. W. D. Treadwell and R. Nieriker, Helv. Chim. Acta, 25 (1942) 474.

132. O. Tomicek and K. Spurny, Chem. listy, 46 (1952) 6.

133. V. Schwarz, Rev. Minera, Geologia y Mineralogia, 18 (1947) 13.

134. S. Kral, Hutnické listy, 14 (1959) 807.

135. P. Klinger and W. Koch, ARch. Eisenhuttenw., 13 (1939) 127.

136. P. Klinger, E. Stengel and H. Wirtz, Metall u. Erz, 38 (1941) 124.

137. P. Herman and S.Gastellier, Service geol. Congo Belge et Ruanda-Urundi Bull., 2(1946) 73.

138. R.B. Golubtsova, Zhuv. Anal. Khim., 6 (1951) 357.

139. I. Geld and J. Carroll, Anal.Chem., 21 (1949) 1098.

140. T. C. Bryson, G. W. Goward and M. D. Hartmann, U. S. Atomic Energy Comm., Rep. WAPD-CTA-GLA-146, April 1956, Decl. Jan. 1959.

141. G. Thanheiser, Kaiser-Wilhelm Inst., Eisenforsch. Dusseldorf Mitt., 22 (1940) 255.

142. G. Telep and D. F. Boltz, Anal. Chem., 24 (1952) 163.

143. R. Pickup, Colon. Geol. Min. Resour., 5 (1955) 174.

144. F. C. Palilla, N. Adler and C. F. Hiskey, Anal. Chem., 25 (1953) 926.

145. H. Schafer and F. Schulte, Z. anal. Chem., 149 (1956)73.

146. R.O. Backer, V. R. Wiederkehr and G. W. Coward, U. S. Atomic Energy Comm., Rep. WAPD-204, 1958.

147. C.V. Banks, K.E. Burke, J. W. O'Laughlin and J.A. Thompson, Anal. Chem., 29 (1957) 995.

148. I.P. Alimarin and R.L. Podval'naya, Zhur. Anal. Khim., 1 (1946) 30.

149. A. B. H. Lauw-Zecha S. S. Lord and D. N. Hume, Anal. Chem., 24 (1952) 1169.

150. M.N. Bukhsh and D.N. Hume, Anal. Chem.,27 (1955)116.

151. F. N. Ward and A. P. Marranzino, Anal. Chem., 27(1955) 1325.

152. G.H. Faye, Chem. in Can., 10 (1958) 90.

153. J. Hastings and T. A. McClarity, Anal. Chem., 26 (1954) 683.

154. K.S. Bergstresser, Anal. Chem., 31 (1959) 1812.

155. R.Rosotte and E. Jaudon, Chim. anal., 41 (1959) 229.

156. F.S. Grimaldi, Anal. Chem., 32 (1960) 119.

157. H. Freund and A.E. Levitt, Anal. Chem., 23 (1951) 1813.

158. G.W.C. Milner and A. A. Smales, Analyst, 79 (1954) 315, 425.

159. A.E.O. Marzys, Analys, 79 (1954) 327.

160. C.E. Crouthamel, B. E. Hjelte and C. E. Johnson, Anal. Chem., 27 (1955) 507.

161. A. Bacon and G.W.C. Milner, Anal. Chim. Acta,15 (1956) 129.

162. G. Norwitz, M. Codell and F. D. Verderame, Anal. Chim. Acta, 9 (1953) 561.

163. R.J. Mundy, Anal. Chem., 27(1955) 1408.

164. M.S. Platonov, N.F. Lrivoshlykov and A. A. Maraka'yev,

Zhur. Obshchei Khim., 6 (1936) 1815.

165. M.S. Platonov, N.F. Krivoshlykov and A. A. Maraka'yev, Zhur. Obshchei Khim., 8 (1938) 829.

166. N. F. Krivoshlykov and M. S. Platonov, Zhur. Priklad. Khim., 1 (1937) 184.

167. N.F. Krivoshlykov, Khim. Referat. Zhur., 2 (1939) 59.

168. H.S.Platonov and N.F.Krivoshlykov.Trudy Vsesoyuz. Konf. Anal. Khim., 2 (1943) 359.

169. J.I. Dinnin, Anal. Chem., 25 (1953) 1803.

170. A.E.O. Marzys, Analyst, 80(1955)194.

171. H. Goto and Y. Kakita, Tohoku Univ., Research Inst.Sci. Repts., Ser. A, 2 (1950) 249.

172. B.S. Krasilshchikov and N.M. Popova. Zavodskaya LAB., 11 (1945) 512.

173. N.A. Vinogradova and E.I. Gushtyuk, Zavodskaya Lab.,11 (1945)223.

174. I. I. Nazarenko. Trudy Inst. Mineral., Geokhim. i Kristallokhim. Redk. Element, Akad. Nauk S.S.S.R., 1 (1957) 188.

175. L.Ikenberry, J.L. Martin and W.J. Boyer, Anal. Chem.,25 (1953)1340.

176. G. Norwitz. M. Codell and J.J. Mikula, Anal. Chim.Acta, 11(1954)173.

177. B. M. Dobkina and E. I. Petrova. Zavodskaya Lab., 23 (1957) 421.

178. B. M. Dobkina and E. I. Petrova, Zavodskaya Lab., 25 (1959) 1064.

179. A. Eder, Arch. Eisenhuttenw. 26(1955)431.

180. L. Kidman, C.L. Derwent and G. White, Metallurgia, 62 (1960) 125.

181. E.C. Hunt and R.A. Wells, Analyst, 79(1954)345.

182. D.F. Wood and I.R. Scholes, Anal. Chim. Acta, 21(1959) 121.

183. Yn. V.Karyakin and P. M. Telezhnikova, Zhur. Priklad.

Khim., 19(1946)435.

184. H. Freund, K.H. Hammill and F.C. Bissonnette, U.S. Bur. Mines, Bull., Rept. Invest., (1956) 5242.

185. F.V. Zaikovskii, Zhur. Anal. Khim., 11(1956)553.

186. V.Patrovsky, Chem. listy, 52(1958)255.

187. F. M. Shemyakin and V. A. Pilipenko, Zhur. Obshchei Khim., 8(1938)824.

188. O. Ye. Zvyagintsev and Z. G. Namoradze, Zhur. Obshchei Khim., 8(1938)829.

189. G.Bogatski, Z. anal. Chem., 114 (1938)170.

190. G.Heyne, Z. Angew. Chem., 44(1931)237.

191. C.M. Johnson, Iron Age, 157(1946)66.

192. G.R. Waterbury and C.E. Bricker, Anal. Chem., 30 (1958) 1007.

193. K. Motojima and H. Hashitani, Anal.Chem., 33(1961) 48.

194. A.L. Davydov, Z.M. Valsberg and L.E. Burkser. Zavodskaya Lab., 13(1947)1038.

195. G. Norwitzand M. Codell, Anal. Chem., 26(1954)1230.

196. A.A. Popel and L.P. Maksimova, Uchenye Zapiski, Kazan. Gosudarst. Univ. im. V.I. Ul'yanova-Lenina, 116(1956)86.

197. R.M. Veitsam, Zavodskaya Lab., 25(1959)552.

198. K. Mukaewaki, Japan Analyst, 8(1959)219.

199. J.H. Kanzelmeyer and H. Freund, Anal. Chem. 25 (1953) 1807.

200. I.P. Kharlamov, P.Ya. Yakovlev and M. I. Lykova, Zavodskaya Lab., 24(1958)928.

201. P.Senise and L.Sant' Agostino, Anal.Chim.Acta, 22(1960)296.

202. H.Flaschka and E.Lassner, Mikrochim. Acta, (1956)778.

203. S.I. Barskaya, U.S.S.R. Pat. 123, 341(22nd Oct. 1959).

204. E.I. Nikitina, Zhur. Anal. Khim., 13(1958)72.

205. C.L. Luke, Anal. Chem., 31(1959)904.

206. V. A. Nazarenko and M. B. Shustova, Zavodskaya Lab., 23(1957)1283.

207. G.Popa, D. Negoiu and G. Baiulescu, Z. anal. Chem.,165 (1959)16.

208. R. S. Lauer and N. S. Poluektov, Zavodskaya Lad., 25 (1959)903.

209. S.Zeltzer, Collection Czechoslov. Chem. Communs.,4(1932) 319.

210. A. G. Stromberg and L. M. Reinus, C.A., 41(1947)343; 44 (1950) 9299.

211. D. Cozzi and S. Viverelli, Z. Elektrochem., 57(1953)406.

212. S.K. Dhar, Anal. Chim. Acta, 11(1954)289.

213. S. Vivarelli and D. Cozzi, Chim. e ind. (Milan),35(1953) 637.

214. S. Vivarelli, Chim. e ind. (Milan). 37 (1955) 1026.

215. L.A. Balchin and D.I. Williams, Analyst, 85(1960)503.

216. P.J. Elving and E.C. Olsen, Anal. Chem., 28 (1956)338.

217. E.I. Krylov, V.S. Kolevatova and V.A. Samarina,Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 98(1954)593.

218. Ya. P. Gokhshtein, L. A. Genkina and A. M. Demkin, Zavadskaya Lab., 25 (1959) 1042.

219. D.P. Stricos, U.S. Atomic Energy Comm. Rept. KAPL-M-DPS-3, 1960.

220. R.Elson,XIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, New York, National Research Council, New York,1951, p. 524.

221. D.J. Ferrett and G.W.C. Milner, Nature, 175(1955)477.

222. D.J. Ferrett and G.W.C. Milner, J.Chem. Soc. (1956)1186.

223. Z.S. Mukhina and A. A. Tikhonova, Zavodskata Lab., 22 (1956)1154.

224. M. Kawahara, H. Mochizuki and R. Kajiyama, Japan Analyst, 8(1959) 25.

225. D.I. Kurbatov, Zhur. Anal. Khim., 14(1959)743.

226. D.J. Brindley, Analyst, 85(1960) 877.

227. L.N. Indichenko, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 59(1948)

1157.

228. R.P. Thorne and B. M. Childs, A.E.R.E. publication C/R 1232/2, 1955, 8.

229. V.V. Nedler, Zavodskaya Lab., 23 (1957) 1336.

230. L. S. Borodin, Trudy, Inst. Mineral, Geokhim. i Kristsllokhim. Redk. Element, Alad. Nauk S.S.S.R., 1(1957) 182.

231. N.I. Tarasevich and K.A. Semenenko, Zhur. Anal. Khim., 14 (1959) 705.

232. K. Jordan and K. Picard, Tech. Mitt. Krupp, 15 (1957) 203.

233. R. Boudergues, Chim. anal., 42 (1960) 421.

234. J. Gillis and J. Eeckhout, Anal. Chim. Acta, 1(1947)377.

235. O.Schliessmann, Arch. Eisenhüttenw,15 (1941) 167.

236. S.Weisberger, F. Pristera and E.F. Reese, Appl. Spectroscopy, 9(1955)19.

237. O.Belohlavek, Hutnicke listy, 13 (1958) 920.

238. M. Neuilly, Mem. Sci. Rev. Metall., 56(1959)489.

239. F.P. Landis and L.P. Pepkowitz, Anal. Chem., 27 (1955) 141.

240. N.A. Nomokovna and I.F. Morozova, Trudy Vses. Magadansk. Nauk-Issled. Inst. Min. Tsvetn. Metall. S.S.S.R., 4(1957)14.

241. T.M. Moroshkina and V. K.Prokofiev, Vestnik Leningrad. Univ. Ser. Fiz. i Khim., 10(1959) (2), 143—148.

242. V. Hampl and V.Dufek, Hutnické listy, 15(1960)300.

243. N. I. Tarasevich, K. A. Semenenko and N. D. Melekhina, Vestnik Moskov. Univ., Ser. Khim., 1960, 11, № 2, 64.

244. R. Breckpot and J. Creffier, Ann. soc. sci. Bruxelles, 57 (1937) 290.

245. P. Herman, Spectrochim. Acta, 3 (1948) 389.

246. J.C. Redmond, Steel, 122 (1948) 86.

247. J.C. Delaney and L.E. Owen, Nuclear Sci. Abstr., 4(1950) 4291.

248. L.S. Lomonosova, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Fiz.,

14(1950)693.

249. L.S. Lomonosova, Zavodskaya Lab., 21(1955)1080.

250. J.A. Goleb., Anal. Chem., 28 (1956) 965.

251. N.I. Tarasevich and G.V. Kozireva,Vestnik Moskov.Univ., 3(1959)185.

252. N. I. Tarasevich, A.A. Zheleznova and K. A. Semenenko, Vestnik. Moskov., Univ., 1(1957)156.

253. S.V. Elinson, K. I. Petrov and A. T. Rezova, Zhur. Anal. Khim., 13(1958)576.

254. C. Von Hevesey and J. Bohn, Z. anarg. u. allgem. Chem., 164 (1927) 69.

255. I. B. Borovskii, Akad. Nauk S.S.S.R. Izv., ser. geol., 122 (1937) 939.

256. M.A. Blokhin, Zavodskaya Lab., 11(145) 1069.

257. I. B. Borovskii, M. A. Blokhin and L. A. Grzhibovskaya, Akad. Nauk S.S.S.R. Izv., Ser. fiz., 4(1940)122.

258. W.J. Campbell and H.F. Carl, Anal. Chem., 26(1954)800.

259. D.M. Mortimore, P.A. Romans and J.L. Tewa, Appl. Spectroscopy,8(1954)24.

260. K. I. Narbutt and I. D. Bespalova, Zavodskaya Lab., 24 (1958) 617.

261. R. Burton, R.M. Jacobs and E. R. Valecko, U. S. Atomic Energy Comm., Rep. WAPO-CTA (GLA)-617-1, July 1958.

262. T.F. Boyd and M. Galan, Anal. Chem., 25(1953)1568.

263. I.P. Alimarin and G. N. Bilimovich Trudy Komissii Anal. Khim., 9(1958)219.

264. A.P. Savestin and I.P. Alimarin, Vestnik Moskov. Univ., 1(1960)45.

265. H.Amano, J.Japan Inst. Metals (Sendai), Sendai, 22(1958) 625.

266. V. B. Gaidadymov and L.I. Il'ina, Trudy Komissii Anal. Khim., 9 (1958) 240.

267. A. Kohn, Chim. ind. (Paris), 71(1954)69.

268. D.F.C. Morris and A. Olya, Talanta, 4(1960)194.

269. D. H. F. Atkins and A. A. Smales, Anal. Chim. Acta, 22 (1960)462.

全文原載 "Analytica Chimica Acta" Vol.26, №1, 1—31, 1962

譯者 王伟莹
校者 郁品崇

鉭存在下鈮的容量测定法

J.B. 海德萊齐， M.S.泰勒

本文叙述了鈮的容量测定法。在6M盐酸、0.5M氢氟酸溶液中鈮（Ⅴ）于Jones 还原器中定量地还原为鈮(Ⅲ)。含鈮(Ⅲ)的溶液收集在硫酸鉄鈹溶液中，此时形成与鈮量相当的亚鉄。亚鉄用 0.1N 重鉻酸鉀滴定法测定。曾經单独和在不同量的鉭存在下进行过 1.0至50 毫克鈮量的测定。方法曾应用于鉄合金和非鉄合金中测定鈮。

自1885年以来，虽然很多工作者对鈮的容量法测定进行了研究，但至今未曾报告过完全令人滿意的操作方法。此测定法是基于用金属还原剂将元素还原为三价状态后滴定鈮的溶液。那些由舒勒及华特赫斯[1]所評述的最早期方法都得到偏低的結果，这大概是由于水解产生了鈮酸胶态所致。諾萊斯及伦台尔[3]詳尽地研究了由肯尼海姆[2]提出和应用过的比較滿意的容量法。这些工作者試驗了在硫酸介质中用琥珀酸及过氧化氢为絡合剂使鈮（Ⅴ）还原，他們的結果虽然証明几乎能完全还原，但还不够精确。

由于在水介质中鈮的最稳定絡合物可能是氟化物，故我們研究了在含氟化物的介质中鈮的容量测定法。

所 用 材 料

仪器：

由于氢氟酸对玻璃器皿有腐蝕性，所用的仪器全部是聚乙烯制的。

还原柱是用硬质的聚乙烯管（长60厘米；内径1.80厘米）制成，底端迅速变窄以与聚乙烯活塞連接，并应用了12厘米长内径6毫米的导出管。用聚乙烯管（孔为 6 毫米）由頂至底包在柱的

周围，管中通入冷水使在还原时保持柱内的冷却和恒温。收集容器为一在頂上装有带三孔螺旋盖的250毫升聚乙烯瓶，以調节柱的导出管并作为氮气的导入管与导出管。

試剂：

氮气为无氧的“現灌”的氮气。

氢氟酸和其他酸　分析試剂級

重鉻酸鉀溶液　准确的0.1000 N 重鉻酸鉀溶液是由分析試剂級的盐制备的。

1毫升≡4.646毫克鈮

鋅粒　采用两种大小的分析試剂級鋅粒，即8至16篩目及16至30篩目的。

五氧化鈮及鉭　光譜純，在100毫升聚四氟乙烯烧杯中将准确称量的五氧化物溶于沸氢氟酸（40%W/W）中制备鈮与鉭的标准溶液。溶液稀释至适当体积后，調节至0.5M 氢氟酸并儲于带螺旋盖的聚乙烯瓶中。

无氧蒸餾水　将蒸餾水剧烈煮沸15分鈡并使它在液体石蜡下冷却后制得；将水儲于液体石蜡下。

汞齐化鋅粒的制备：

将500克鋅粒（預先用稀盐酸（2+98）洗，然后用蒸餾水洗）与250毫升2%（W/V）的氯化高汞在带塞烧瓶中剧烈振盪45到60秒鈡使鋅粒汞齐化达0.75%（W/W）。把上层清液弃去，鋅粒用蒸餾水洗几次，然后以稀硫酸（2+98）洗一次。鋅粒再用蒸餾水洗滌并儲于稀盐酸中（1+99）中。

初步試驗

在氢氟酸为0.5M 的硫酸介质中，用8—16篩目的鋅粒进行初步試驗。将欲試驗的75毫升、含約20毫克的五氧化二鈮溶液通过还原器，并通过75毫升的同样溶液作为洗液。把全部容积在氮气氛下收集在25毫升0.04N 硫酸鉄銨及30毫升比重1.75正磷酸的混合物中。溶液用无氧蒸餾水稀释到250毫升，用0.1N 高錳酸鉀滴

定法测定亚鉄（即相当于所形成的鈮（Ⅲ）量）。在0.5M氢氟酸溶液中，所得結果为：（每个結果都是三次测定的平均数）

硫酸浓度，M	2	4	6	7	8
五氧化二鈮的回收，%	67.0	91.8	95.5	反应太强烈	

然后，試驗了同样实驗条件下在盐酸氢氟酸介质中鈮（Ⅴ）的还原。形成的亚鉄是用0.1N重鉻酸鉀滴定，用0.2%（W/V）的二苯胺磺酸鋇水溶液为指示剂。在0.5M氢氟酸溶液中，結果为：

盐酸浓度，M	2	4	6	8
五氧化二鈮的回收，%	—	95.5	96.5	94.7

在此盐酸-氢氟酸介质中，每次测定氧化一定量指示剂所需的0.1N重鉻酸鉀的体积也即空白的滴定度要比依理論預期的大一些。150毫升6M盐酸0.5M氢氟酸稀释到250毫升后需0.18毫升而理論值是0.04毫升。进一步工作是用每份5.00毫升的标准硫酸亚鉄銨溶液，由指示剂顏色的轉变指示等当点的到达，試驗表明所需的滴定度是随滴定液中氟化物浓度的增加而增加的。但是，在同样条件下当不存在任何指示剂时，用光度法来检定終点，不論氟离子的浓度如何，得到的滴定度是不变的。結果如表Ⅰ所示，目視滴定的数值已校正了理論空白值0.04毫升；所用的是重蒸餾的分析試剂級盐酸。

如表Ⅰ所示，結果为校正了計算的指示剂空白0.04毫升以后的，显然在滴定液中存在氟离子会引起在眞正的等当点之后发生顏色轉变。在另一方面，在无氟化物的溶液中当增加硫酸浓度时却对終点沒有影响。为什么氟离子会如此影响終点还不清楚，但是由于这种效应，在滴定液中盐酸浓度改变时就需要每次重新测定空白值。

此外，还試驗了在氢氟酸以及在氟硼酸－氢氟酸介质中鈮（Ⅴ）的还原，但是得到还原为三价状态的尚很不完全；結果是：

用不同的終点检定法所得的滴定度　　表 I

盐　酸 M	硫　酸 M	0.1N重鉻酸鉀的滴定度	
		根据目視法的終点，毫升	根据光度法的終点，毫升
0.0	1.0	4.76	4.75
0.5	0.0	4.84	—
1.0	0.0	4.89	4.75
3.0	0.0	4.94	4.74

酸的浓度，M	2.0	4.0	6.0
由氢氟酸中回收，%	40.8	—	48.5
由氟硼酸中回收，%	—	56.6*	—

* 此試驗溶液中亦有0.5M氢氟酸

由上述結果可見，鈮（Ⅴ）的还原最合适的介质是6M盐酸-0.5M氢氟酸，在此介质中用20毫克左右的五氧化鈮由一系列的測定得到的回收为96.5±0.1%。回收一致但略偏低的原因还不很清楚，可能是当鈮（Ⅲ）酸介质在通过鋅粒下面的导管时少量鈮（Ⅲ）被氢离子氧化了。由流速計算这一过程的平均时間是6分鈡。用一短截的細孔管恰恰伸出到收集容器中来代替导管和活塞有可能使这段时間减低为几秒鈡。在此情况下，鈮的回收是定量的，五氧化鈮量在18至22毫克之間，12次測定的平均回收达99.9%，最大誤差为0.2%。

为了測定少量的五氧化鈮，必須降低空白值的大小。这可以用短柱（38厘米长）来完成，此时所用6M盐酸-0.5M氢氟酸溶液可由150毫升降为80毫升。空白值則因之由0.18毫升降为0.10毫升。

有时用一批新的8至16篩目的鋅粒在短柱中还原是不定量的，此种鋅粒在較长的柱中也不能得到滿意的回收。按我們看来，这是由于鋅粒的性质，这种鋅粒大部份都是空心的，这就增加了总有效表面积。造成汞齐复盖較薄，因之在柱中与酸接触时就增

加了鋅粒的活动性。如复盖的汞較厚，这种鋅粒可能会得到定量的回收。

在短柱中用較小的鋅粒（16至30篩目）可得到滿意的結果，并且这种鋅粒在各批之間也比較一致。

最后的变量試驗是定量还原所需的时間。以前的工作者認为最少要25分鈡，但是我們得到即使把时間縮短为 6 分鈡回收也是定量的。（見表Ⅱ）

还原时間对五氧化鈮回收的影响　　表 Ⅱ

还原时間，分	加入五氧化鈮，毫克	測得五氧化鈮，毫克	偏差，毫克
34	19.78	19.80	+0.02
28	19.90	19.82	−0.08
27	21.13	21.13	0.0
26	19.33	19.33	0.0
25	20.05	20.08	+0.03
22	20.96	20.95	−0.01
16	22.20	22.22	+0.02
13	17.00	17.02	+0.02
12	20.00	20.00	0.0
10	21.93	21.95	+0.02
6	18.20	18.21	+0.01

方　法

五氧化鈮残渣与 5 至10毫升40%氢氟酸煮沸溶解，在鉑堝中把溶液蒸至将干，加10毫升稀氢氟酸（11＋89），溶液轉入二英两带50毫升刻度的聚乙烯瓶中。坩堝用10毫升水洗，洗液也加到聚乙烯瓶中，然后加26.5毫升比重1.18的盐酸，用水稀释到50毫升刻度，搖匀。

将水通过冷却系統几分鈡后，以 150 毫升 6M盐酸-0.5M 氢氟酸溶液洗还原柱，弃去洗液。当洗液的最后几毫升加到柱中时，調节氮气流为200至250毫升/分，在柱底下接一250毫升聚乙烯收集瓶其中含25毫升0.04N 硫酸鉄鈹和30毫升比重1.75的正磷

酸。

把鈮（Ⅴ）溶液按每份5至10毫升加到柱頂，并使溶液在鋅粒上面保持一不变的深度。取30毫升6 M 盐酸-0.5M 氢氟酸洗液，用三份每份5毫升上述洗液洗聚乙烯瓶；洗滌液也傾入柱中，在加下一份之前应等柱中液面降到接近鋅粒。余留下的15毫升也以同法加入。当最后5毫升接近到鋅粒时，旋开收集容器，在移出瓶时用无氧蒸餾水洗氮气流管。

收集瓶中的溶液用无氧蒸餾水稀释至230至240毫升，准确加入5滴（0.25毫升）0.2%（W/V）二苯胺磺酸鋇的水溶液作为指示剂。用0.1000N 重鉻酸鉀滴定溶液至呈持久不变的紫色終点；由5或10毫升微量滴定管（A級）加入滴定剂。从滴定度中減去空白值，空白值的測定法如下。

如上所述，把同样体积（80毫升）的6M 盐酸-0.5M 氢氟酸溶液通过还原柱，照常进行收集。在三份溶液中各加2.50，5.00及10.00毫升0.10N 硫酸亚鉄銨，如上所述进行滴定。含5.00毫升所得的滴定度減去含5.00毫升及10.00毫升亚鉄溶液滴定度之差即得空白值。同样，由含2.50及5.00毫升亚鉄溶液的滴定度計算空白值。两者的空白值应是一样的。

注：

（1）建議在分析未知鈮含量的試样之前，用此法进行二个标准五氧化鈮量的測定以确証还原柱工作正常。

（2）在还原时鋅就溶解，因此必需在8或9次測定后用新的汞齐化鋅粒将柱补足到原来长度。

（3）进行40或50次測定后，柱中的空隙量会增加，建議把鋅粒从柱中全部取空，并用同样的鋅粒重新充填。

結　果

所提出的方法曾应用于单独和在不同量的鉭存在下測定鈮；結果如表Ⅲ及Ⅳ所示。

为了应用此法分析冶金产品，則需要将鈮和鉭的混合氧化物

不存在鉭时五氧化鈮的回收五氧化鈮　　表 Ⅱ

加　入，毫　克	回　收，毫　克	偏　差，毫　克
1.55	1.51	−0.04
3.04	3.01	−0.03
5.39	5.39	0.0
9.26	9.25	−0.01
10.78	10.78	0.0
13.92	13.94	+0.02
15.02	15.01	−0.01
18.91	18.90	−0.01
22.93	22.94	+0.01
30.60	30.63	+0.03
38.00	37.99	−0.01
42.63	42.66	+0.03
54.37	54.40	+0.03

存在鉭时五氧化鈮的回收　　表 Ⅳ

存在的五氧化鉭，毫克	五　氧　化　鈮		
	加入，毫克	回收，毫克	偏差，毫克
49.36	1.97	1.96	−0.01
42.30	13.53	13.56	+0.03
28.77	24.34	24.33	−0.01
16.96	38.23	38.23	0.0
2.50	47.31	47.29	−0.02

与其他有明显干扰的可还原杂质分离。为此，应用了貝格肖及爱威尔[4]所叙述的水解法，但对开始的脱水部分稍加改良，在用二氧化硫溶液进行水解之前溶液先蒸发到过氯酸冒烟，以阻止如果鈦存在时的共沉淀作用。按此法对鈮与鉭的回收曾分析光譜純氧化物配制的試样核对过，結果如表Ⅴ所示。

从第一号試样获得的提純残渣是为了检驗鈦的沾污；残渣用硫酸氢鉀熔融，熔块以酒石酸溶液提取后，用变色酸测定[6]。存

由氧化物配制的混合物所得的結果 表 V

試样取自含85.80毫克五氧化鈮，7.30毫克五氧化鉭，0.60毫克三氧化鎢，1.60毫克二氧化鈦及46.40毫克氧化鉄的混合物

試　　样　　号	1	2	3
存在的$Nb_2O_5+Ta_2O_5$，毫克	93.1	93.1	93.1
酸水解后的残渣*，毫克	93.5	93.1	94.2
提純后的残渣($Nb_2O_5+Ta_2O_5$)，毫克	92.3	91.7	91.6
按所提出的方法在提純残渣中測得的Nb_2O_5，毫克	—	84.6,84.3+	84.4,83.8+
残渣經校正为93.1毫克測得的Na_2O_5含量‡毫克	—	85.9,85.6	85.8,85.2
提純残渣中的Ta_2O_5(按減差)，毫克	—	7.1,7.4+	7.2,7.8+
残渣經校正为Ta_2O_3(按減差) 的含量‡毫克	—	7.5	7.9

* 用硫酸和氢氟酸处理除去二氧化硅后的残渣的重量。

\+ 双份測定的平均值。

‡ 原来存在的$Nb_2O_5+Ta_2O_5$的重量。

在的鈦量是微不足道的。

可以看出由水解法所得提純残渣的重量略偏低，但当估計了在提純时鈮与鉭的少許損失那么在配制的混合物中按所提出的容量法測定的五氧化鈮是定量的。

其次应用此法測定下述組成的两种合金中的鈮与鉭

元素……	Nb	Ta	W	Ti	Al	Co	Cr	Fe
1 号合金中的含量，%	59.1	5.9	0.45	1.20	18.0	—	—	基物
2 号合金中的含量，%	<3.0	11.0	—	—	基物	21.0	1.80	

按提出的操作方法所得的結果如表Ⅵ所示。

鈮鉭鉄合金的結果比預期的稍低一些。但是，与鈮鉭鉄合金同样組成的由氧化物配制的混合物分析所得的結果（表Ⅴ）表明，土酸的少量損失是发生在氧化鎂提純的过程中；当把这种損失校正以后，鈮和鉭的回收是定量的。同样的校正应用到鈮鉭鉄合金，所得結果就与标称的組成极为符合。經校正的結果是58.9

在合金中測得的鈮与鉭的含量　　表 Ⅵ

合　金　号	1	2
标称的鈮含量，%	59.1	<3.0
标称的鉭含量，%	5.9	
測得的鈮含量，%	58.3,58.6*	2.00,2.01*
測得的鉭含量，%	6.15,6.35	0.66,0.72

* 分别的試样双份測定的平均結果。

及59.2%鈮及6.2及6.4%鉭。

方法的討論

本方法表明鈮（Ⅴ）定量还原为鈮（Ⅲ）是可能的。依我們看来，过去工作者不能得到定量还原是由于应用了不适宜的絡合剂，以致形成了不被还原的胶态鈮（Ⅴ），并且对鈮（Ⅲ）能被氢离子迅速氧化也缺乏認識。此种氧化作用发生的速度如图 1 所示。在用导管的最初实驗中得到一致的但略偏低的回收（96.5±

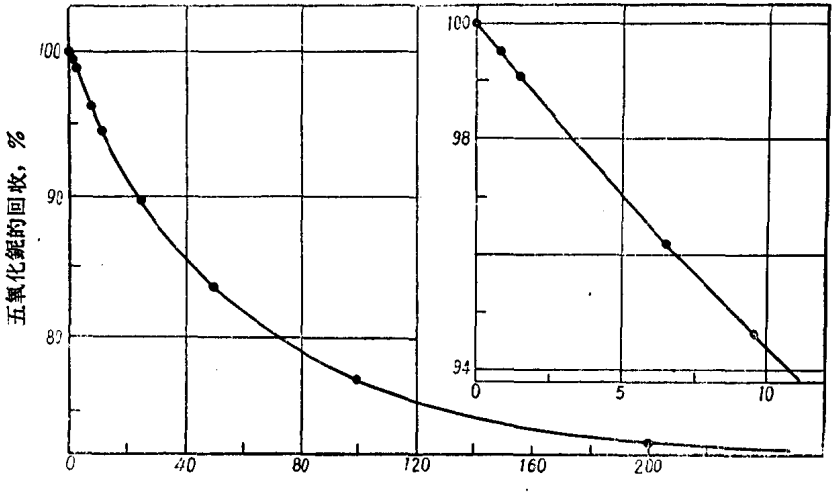


图 1　在6M盐酸-0.5M氢氟酸溶液中約20毫克鈮(Ⅲ)的回收——时間曲綫

0.1%）也易于用此种效应加以解释。

参 考 文 献

1. Schoeller, W.R., and Waterhouse, E.F., Analyst, 1924, 49, 215.

2. Cunningham, J. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1938, 10, 233.

3. Knowles, H.B. and Lundell, G. E. F., J. Res. Nat. Bur. Stand., 1949, 42, 405.

4. Bagshawe, B.,and Elwell, W.T., J. Soc. Chem. Ind., 1947, 66, 398.

5. British Standard 1121: Part 10: 1948.

6. Brandt, W.W., and Preiser, A.E., Anal. Chem., 1953, 25, 567.

全文原載 "The analyst" Vol. 87, №. 1030, 43—48, 1962

譯者 郁品崇

校者 李家熙

亚硒酸半微量法测定鉭

F.S.格里馬代和 M.M.施內普夫

提　要

本文作者研究了从含有草酸和酒石酸的强酸性溶液中，应用亚硒酸与鉭的沉淀作用将鉭分出，并用重量法进行测定。这个方法对测定高达30毫克的Ta_2O_5具有选择性，可容許相当大量的鈧、釔、鈰、鈦、鋯、鈰、釩、鈮、鉬、鎢、鈾、鉄、鋁、鎵、錫、鉛、銻、鉍等元素存在。鉭和鈮、鈦的分离不能作到严格的定量，因此与鉭共沉淀的小量鈮和鈦应用比色法校正。这个方法已应用于测定鈮鉭矿中的鉭。

概　述

近来，土酸的分析化学日益受到注意，已有很多文章发表。在土酸的分离和鈮与鉭的分离方面，表現在离子交換法，分配层析法，萃取法、揮发法以及沉淀法等方面均有显著的进展。貝累卡尔和阿塔伐尔[4]引証的文献中包括了許多有关的参考資料。

在沉淀法方面的新发展包括有：用次亚磷酸鈉在草酸盐介质中沉淀鉭以与鈮分离[1]；从含有小量酒石酸的3*N*盐酸溶液中，用亚硒酸沉淀土酸，使鈮鉭与鈦分离[2]；从pH約为4.5的草酸盐-乙二胺四醋酸溶液中，用单宁酸把土酸、鈦、錫和銻沉淀进行选择性的組分离[8]；从含有氢氟酸和硫酸，pH为1的溶液中，用苯酰替苯胲（N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine）把鉭沉淀以与鈮、鉄、鋯分离[7]；从pH为6的酒石酸盐的介质中，用8-羥基喹啉把鈮沉淀以与鉭、鈦、錫和銻分离[4]。

早在Alimarin 和Stepanyuk[2]研究亚硒酸方法中，就已发現

随着酒石酸，特别是草酸含量的增加，可阻止鈮的沉淀，但对鉭的沉淀并无显著影响。本文提出的方法对测定高达30毫克的 Ta_2O_5 时，証明具有选择性。鉭与鈮、鈦的分离不能作到严格的定量，但与鉭共沉下来的小量鈮、鈦可容易地用比色法测定。

試　剂

全部試剂使用分析試剂級。試驗所用标准 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 含小量水份使用前已灼烧除去。干燥后，經光譜方法检驗其純度大于99.9%。

用亚硒酸沉淀鉭所需的試剂：

1. **鉭标准溶液**　1毫升＝1.2毫克 Ta_2O_5。将0.6克純 Ta_2O_5 与10克 $K_2S_2O_7$ 于石英坩埚中熔融。熔融物用 50 毫升浓硫酸加热溶解，冷却，移入含有60毫升50%（重量/体积）酒石酸的350毫升溶液中，在容量瓶中稀释到500毫升。

2. **鈮标准溶液**　1毫升＝1.2毫克Nb_2O_5。将0.6克純Nb_2O_5与10克 $K_2S_2O_7$ 熔融，冷却后，熔融物溶于含有60 毫升 50%（重量/体积）酒石酸的350毫升水溶液中，稀释到500毫升。

3. **鈦标准溶液**　1毫升＝1.2毫克TiO_2。将0.6克純 TiO_2与10克$K_2S_2O_7$ 熔融。熔融物溶于含有50毫升盐酸的350毫升水溶液中，稀释到500毫升。

分光光度法测定鈮所需的試剂：

1. **硫氰酸鉀**　29.2%，重量/体积水溶液。

2. **氯化亚錫**　溶解113克 $SnCl_2\cdot 2H_2O$ 于250毫升热盐酸中。必要时过滤，但不要洗滌。

3. **鈮的儲备标准溶液（Ⅰ）**　1毫升＝2毫克 Nb_2O_5。将 0.2克Nb_2O_5与3克$K_2S_2O_7$熔融，熔融物溶于80毫升浓硫酸中，在200毫升容量瓶中小心稀释至刻度，搖匀。

4. **稀的鈮标准溶液（Ⅱ）**　1毫升＝0.1毫克Nb_2O_5。取鈮儲备溶液（Ⅰ），用40%硫酸（体积/体积）稀释。

5. **鉭标准溶液**　1毫升＝2毫克 Ta_2O_5。同鈮的儲备溶液一样

制备。

6. **鈦标准溶液** 1毫升＝2 毫克 TiO_2。同鈮的儲备溶液一样制备。

分 析 手 續

亚硒酸沉淀鉭：用半微量分析天平准确地称取50—60毫克的鉭鉄矿，与1.5克$K_2S_2O_7$于石英坩堝中熔融。在不断攪拌下，熔融物溶于30毫升含有 1.5 克酒石酸的热水溶液中。如有未分解物质（$SnO_2 \cdot SiO_2$ 等），用小滤紙过滤，10毫升水洗滌，保留滤液。将残渣于石英坩堝中灼烧，加少量$K_2S_2O_7$再熔融。熔融物溶于另一份 30 毫升含有1.5克酒石酸的热水溶液中。过滤，用水洗滌，弃去残渣。将滤液合併，总体积不应超过85毫升。加入足够的50%（重量/体积）的酒石酸以使溶液中的总含量为 3 克（如熔融两次，可不必加）。

往溶液中加入 5 毫升 1:1 硫酸，22.5 毫升浓盐酸，7.5 毫升 10%（重量/体积）二水合草酸（$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$），25 毫升10%(重量/体积）亚硒酸（草酸必须正好加在亚硒酸加入之前），加水調节体积为 150 毫升。将溶液盖好，于水浴上浸潰2.5—3小时。加入紙浆，用致密滤紙过滤，用热的 10%（体积/体积）盐酸洗滌。若需回收鈮和鈦，保留滤液。将鉭的沉淀置于称量过的石英坩堝中，在900°灼烧，冷却，并称量。

将称量过的沉淀加1.5克$K_2S_2O_7$熔融。用50毫升含有1.5克酒石酸的热水溶液提取熔融物。加 3 毫升 50%（重量/体积）酒石酸，按第一次沉淀条件同样再沉淀一次。过滤，如前述一样洗滌。将滤液合併。沉淀灼烧，称重。如果Ta_2O_5含量在 15—30 毫克之間，則必須进行第三次沉淀；否則可不必进行。

鉭沉淀后滤液中的鈮、鈦，可将溶液酸化，浓縮后，用銅鉄試剂法回收。沉淀于 900°C 灼烧，氧化物应进行从試剂中带入的小量硅和鉄的校正。

比色法测定鈮：这个方法是根据Freund 和 Levitt提出的方法

修改而成的。主要是制备鈮和鉭在40%（体积/体积）硫酸中的稳定溶液，以及在顏色反应的介质中也含有部分硫酸。

把Ta_2O_5沉淀与1—1.5克焦硫酸鉀熔融。熔融物用10毫升浓硫酸溶解，在容量瓶中小心地用水稀释到刻度。吸取不大于3毫克Ta_2O_5的溶液，移入已盛有2毫升50%（重量/体积）酒石酸和10毫升盐酸的50毫升容量瓶中。加入适量的40%（体积/体积）硫酸，使溶液中含40%硫酸的总量为3毫升。加10毫升丙酮，混匀，在冰浴中冷却10分鈡。在冷却期間，加10毫升硫氰酸鉀，1毫升氯化亚錫，加水差不多到刻度。然后与空白对照测定吸光值。使用Beckman D U光度計，波长为385毫微米，狹縫为0.1毫米，比色池的厚度为1厘米。从校正曲綫上测定鈮的含量。

在上述的鈮硫氰酸盐条件下，鉭和鈦也略有吸收。并发現对不同浓度的鈮的吸光值具有加成性。为校正鉭的影响，每毫克Ta_2O_5应减去2·8微克的Nb_2O_5。鈦的影响是：当最后溶液中有600微克TiO_2存在时，1毫克TiO_2相当于30微克Nb_2O_5；当有500微克TiO_2时，1毫克TiO_2相当于28微克Nb_2O_5；当有200微克TiO_2时，1毫克TiO_2相当于25微克Nb_2O_5。

比色法测定鈦：吸取約5毫升的鉭溶液于盛有10毫升10%（重量/体积）二水合草酸的25毫升的容量瓶中。加入适量的40%（体积/体积）硫酸使其总量为5毫升。加0.2毫升30%过氧化氢，用水稀释至刻度。与空白对照测定吸光值。使用Beckman D U光度計，波长为400毫微米，狹逢为0.05毫米，比色池的厚度为1厘米。

溶液中Ta_2O_5的含量在6毫克以下时，不必要对鈦进行校正，但鈮仍略有吸收，其影响也具有加成性，如Nb_2O_5达到6毫克，则1毫克Nb_2O_5須减去9微克TiO_2。

实驗部份

亚硒酸沉淀鉭的操作条件的确立。在实驗中，对硫酸、盐酸、草酸、酒石酸和亚硒酸的浓度变数作了研究。全部实驗都是

在总体积为150毫升中进行的。

硫酸量定为 2.5 毫升。加入硫酸是为了制备分析溶液时比较方便。酒石酸量定为 3 克，这个量对钛、鉭、鈮的反应无影响，但可与其他元素产生有用的掩蔽效应。

另外三个变数是互为影响的，因为酸度增大和草酸浓度的增加所产生的溶剂效应用增加亚硒酸浓度的办法抵消。盐酸量定为22.5毫升，虽然鉭沉淀容許比較大的酸度，但这个量对小量鉭（1毫克或再少一点的Ta_2O_5）的沉淀較为安全。

亚硒酸和草酸的浓度的影响同时进行了研究，其他試剂的浓度固定在所选定的条件。試驗中分别使用了 1 毫克 Ta_2O_5，30 毫克 Nb_2O_5或30毫克 TiO_2。希望选择的条件是使得小量鉭能完全沉淀，而同时大量钛和鈮的沉淀减至最小量。10%(重量/体积)二水合草酸加入量为 5 —30毫升（增量为 5 毫升）；每种浓度的草酸，10%亚硒酸（重量/体积）的加入量为 10—50 毫升（增量为10毫升）。在純鈮溶液中，在 5 毫升草酸存在下，各种浓度的亚硒酸，都不能使鈮沉淀完全；在其他条件下，不論在热的(90℃)或冷的溶液中，鈮都不沉淀。钛在90℃时的任何条件下都不产生沉淀。在冷的溶液中，使用40毫升或更多一些的亚硒酸，钛部份沉淀，低于20毫升則不沉淀，采用30毫升并加入 5 —10毫升草酸則微微沉淀。当溫度90℃，在下列条件下，鉭定量地沉淀：10毫升亚硒酸和 5 毫升草酸；或20毫升亚硒酸和 5 及10毫升草酸；或30、40、50毫升亚硒酸和 5 、10、15毫升草酸。

当用15毫升草酸和20毫升亚硒酸或20毫升草酸和30—50毫升的亚硒酸的时候，要損失 0.1—0.2毫克的 Ta_2O_5。其余的試驗則鉭不沉淀或沉淀很不完全。做过一些补充試驗确定选择25毫升亚硒酸和7.5毫升草酸为操作条件。保持最小量的草酸有两个理由：一是使鈧、釔、希土元素和鈰的草酸盐的沉淀减至最小量；此外，还发現，当用鉭的草酸溶液时，鉭不能沉出（以前的試驗是用的酒石酸溶液，草酸在加入亚硒酸之前加入）。很明显，首先形成的草酸鉭鉻合物使得亚硒酸与鉭的作用緩慢起来；如果首先形

鉭与鈮鈦混合物的分离（双份）

表 I

（单位：毫克）

加入量			Ta_2O_5的沉淀			最后一次Ta沉淀中的TiO_2量	最后一次Ta沉淀中的Nb_2O_5量	Ta_2O_5测得量	$Nb_2O_5+TiO_2$测得量*
TiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	第一次沉淀	第二次沉淀	第三次沉淀				
2.4	2.4	2.4	2.6, 2.7	2.4, 2.5	…	0.00, 0.02	0.00, 0.00	2.4, 2.5	5.0
30.0	2.4	2.4	2.6, 3.0	2.5, 2.6	…	0.06, 0.05	0.00, 0.00	2.4, 2.5	32.7
2.4	30.0	2.4	3.2, 3.2	2.4, 2.6	…	0.03, 0.02	0.04, 0.04	2.3, 2.5	32.5
30.0	30.0	2.4	3.5, 3.4	2.5, 2.6	…	0.06, 0.16	0.01, 0.07	2.4, 2.4	60.1
2.4	2.4	12.0	12.3, 12.3	12.2, 12.0	…	0.10, 0.10	0.05, 0.05	12.0, 11.8	5.0
30.0	2.4	12.0	13.4, 13.3	12.4, 12.5	…	0.20, 0.29	0.14, 0.06	12.1, 12.1	32.6
2.4	30.0	12.0	14.6, 14.3	12.5, 12.7	12.2, 12.3	0.06, 0.05	0.19, 0.16	11.9, 12.1	32.4
30.0	30.0	12.0	16.6, 16.6	13.0, 13.0	12.2, 12.4	0.10, 0.16	0.16, 0.18	11.9, 12.1	59.9
2.4	2.4	30.0	30.8, 31.5	30.3, 30.3	30.1, 30.1	0.18, 0.16	0.09, 0.16	29.8, 29.8	4.9
30.0	2.4	30.0	34.9, 32.5	31.1, 30.7	30.4, 30.3	0.60, 0.45	0.00, 0.10	29.8, 29.7	32.8
2.4	30.0	30.0	34.0, 33.8	31.8, 31.8	30.4, 31.1	0.08, 0.14	0.35, 0.75	30.0, 30.2	32.5
30.0	30.0	30.0	38.8, 37.0	32.2, 32.3	31.3, 31.3	0.65, 0.79	0.78, 0.76	29.9, 29.8	59.9

* 这一份是校正从試剂和玻璃器皿中引来的小量硅和鉄以后測得的結果；另一份用去校正残留在 $TiO_2+Nb_2O_5$ 沉淀中的鉭。

成了酒石酸鈮絡合物，再加入草酸也阻止不了亚硒酸的快速沉淀。

在选定的条件下，試驗了最小 0.2，最大 30 毫克的 Ta_2O_5可以定量測定。試驗了鈮和鈦、鈮和鋯、鈮鋯和鈦的混合物，証明当样品中含有15毫克Ta_2O_5，特别是 TiO_2 及 Nb_2O_5 的含量达30毫克时，不論是单独存在或同时存在，鈮需要沉淀两次。如 Ta_2O_5 达到30毫克，还需三次沉淀。小量鈦鋯仍然会与鈮共沉，但可用分光光度法予以校正。三种元素重份測定的結果列如表Ⅰ。重份測定后的滤液，取用一組检查溶解鈮的存在，三元素用銅鉄灵回收測定，灼烧后将氧化物同焦硫酸盐熔融，用酒石酸瀝取，如上述方法沉淀鈮，測定結果鈮不存在。

鋯和鈮的混合物与鈦和鈮的混合物，在鋯和鈦的共同沉淀的程度方面，沒有特殊的差异。

其他元素的行为。100 毫克下列元素的氧化物单独存在时不产生沉淀：鈧、鐿、鈰(Ⅲ)、鋯、釩(Ⅴ)、鉬(Ⅵ)、鎢(Ⅵ)、鈾(Ⅵ)、鉄(Ⅲ)、鋁、鎵、錫(Ⅳ)、鉛、銻(Ⅲ)、鉍；少于35毫克的二氧化鈦也不会沉淀。但是，如果在加热2.5小时后，鎢会慢慢地水解。表Ⅱ列出了鋯、銻、錫、釩、鉍、鉄、鈰、鎢、鉬与不同量的鈮共存时一次沉淀的結果。在一組混合物中，每种元素的氧化物的

一些元素混合物与鈮共存时一次沉淀的結果　　表 Ⅱ

(Ce,Zr,V,Mo,W,Fe,Sn,Sb,Bi,单位：毫克)

Ta_2O_5加入量	各个元素氧化物加入量	各个元素氧化物加入总量	Ta_2O_5測得量
2.4	2	18	2.4
2.4	5	45	2.5
2.4	10	90	2.6
12.0	2	18	12.0
12.0	5	45	12.3
12.0	10	90	13.1
30.0	2	18	30.3
30.0	5	45	31.2
30.0	10	90	32.5

加入量为2毫克，第二組为5毫克，第三組为10毫克。这些数据說明，全部試驗样品中的鉭进行两次沉淀应可得到很純的沉淀。表列的最后一个样品（鉭的重量为32.5毫克）进行了光譜检查。唯一的杂质是鎢，因此在含有大量鎢的样品中应該注意。在沉淀介质中，鈒易于还原成四价，同时有几毫克的硒以元素状态沉淀出来。

在鈮鉭矿中测定鉭。这个方法用两个鉭鈮酸盐矿石检查过，所用矿样曾由8个协作試驗室[3]用重量法测定过鉭，并曾由Dlinnin[4]用比色法进行过鉭的测定。双份测定結果：在貧矿中Ta_2O_5为51.7%和51.8%，在富矿中Ta_2O_5为70.3%和70.5%。遵照Dlinnin的作法，将結果在頻率图上与以前引証的数据加以比較，如图1。

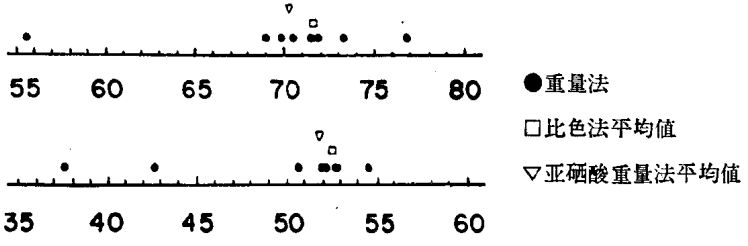


图 1：Ta_2O_5%的比較

参 考 文 献

1. Alimarin, I. P., Burova, T. A., Zhur. Priklad. Khim. 18, 289(1945).

2. Alimarin, I.P., Stepanyuk, E.J., Zavodskaya Lab. 22(10), 1149(1956).

3. Atkinsen, R. H., Steigman, J., Hiskey, C.F., Anal. Chem. 24, 477 (1952).

4. Belekar, G.K., Athavale, V.T., Analyst 82, 630 (1957).

5. Dinnin, J.I., Anal. Chem. 25, 1803 (1953).

6. Freund, H., Levitt, A.E. Ibid., 23 1813 (1951).

7. Moshier, R.W., Schwarberg, J.E., Ibid., 29, 947(1957).

8. Sankar DAS, M., Venkateswarlu, C., Athavale, V.T., Analyst 81, 239 (1956).

全文原載 "Analytical Chemical" Vol. 30, № 12, 1958

譯者 袁綱坤

校者 金秉慧

用离子交换法测定矿物、矿石及精矿中的鈮和鉭

S.卡尔曼等

为了在各种矿物及矿石中用离子交换法测定鈮与鉭，盐酸、氢氟酸法被認为是合适的。不需要事先分离，而离子交换过程实际上即可使鈮鉭与所有的伴生元素清晰地分离。錫、銻及鉍存在时，操作手續需稍加变更。試样的分解在某种程度上决定于其組成。大多数情况在低压下以盐酸-氢氟酸分解是适宜的。

在含鈮及鉭的矿物中，最重要的是鈮鉄矿及鉭鉄矿（Fe, Mn）（Nb, Ta）$_2O_6$。依其来源而定，这些矿物常被不同量的鈦、錫、鋯、鈣及鎢所沾污。

因为有用的鈮鉄矿与鉭鉄矿数量有限，故增加了对烧綠石 $NaCaNb_2O_6$及細晶石 $(NaCa)_2Ta_2O_6$(O, OH, F) 的用量，这些矿物与其他含鈣矿物相比，常含有一些稀土。六方鉭鋁石$Al_2Ta_2O_8$也被应用，当較稀有的黑稀金矿（Y, Ca, Ce, U, Th）（Nb, Ta, Ti）$_2O_6$以及鈮釔矿（Y, Er, Ce, U, Ca, Fe, Pb, Th）（Nb, Ta, Ti, Sm）$_2O_6$，因为它們的鈾含量高，仅当重視鈾的回收时才合适。

在1952年曾发表过关于鈮鉭矿石及精矿的有效分析方法的綜述[1]。大多数是描述原始的舒勒法的改良方法[28, 30, 31, 36]，这些方法都是基于先收集鈮、鉭、鈦及鋯的混合氧化物，在混合氧化物中还可能被鎢及磷所沾污。在除去鈦[29]及鎢[25]以后，再进行經典的单宁操作步驟[27]。原始的需进行很多分級步驟的操作方法曾被一些改良法所改进[6, 32]用纖維色层法测定矿石中的鈮及鉭在欧洲已經变得頗为盛行，在美国則較少。有一种短柱的色层

法也頗有效[15, 21]。

用硫氰酸盐[8,19,35]或过氧化氢[24]比色法测定鈮及以焦性沒食子酸[7,20]比色法测定鉭，在一些操作步驟中可避免化学分离。

除了上述化学法以外，在混合氧化物[16]或部份原始試样中[28]也能用光譜法测定鈮及鉭。X射綫螢光法也曾发表过[5,23]。

令人惊奇的是在文献中很少注意到把离子交換法作为一种技术应用于矿石及精矿中，虽然用这种途径来分离鈮鉭的可行性已有充分的証实。

克劳斯、莫里及尼尔逊介紹了HF-HCl法并表明在各种情况下鈮与鉭都能彼此分离[17,18]。曾詳尽地研究过从HCl-HF混合物中用Dowex-1树脂来吸收許多元素[9]，并且証明在混合物[11]及合金[12,37]中的大量鈮鉭能彼此分离并能使鈮鉭与許多伴生元素分离。还研究过盐酸-草酸法[10,34]并应用于高溫合金的分析[2]。

試　驗

仪器与树脂　离子交換柱　交換柱是用聚苯乙烯制成的，长15英吋內径1英吋。倘若进行許多測定，較合适的是把交換柱排列起来，这样能进行一系列操作而只需极少的关注。Ledoux公司所发表的塑料柱并装配了Dole型聚苯乙烯配件的装置是合适的。导入管及导出管是聚乙烯制的。軟管的連結則是用Tygon管做的。在这些軟管的連結中用軟管夹来控制溶液的流量。

树脂　用Dowex-1，100—200篩目，8—10%交鏈二乙烯基苯。最初的工作曾报告用－270至＋320篩目的树脂，这是与哈糾及馬契萊[13]所推荐的相一致。我們的实驗室最近試驗証明，用較多些的粗树脂也能获得可与之相比較的洗脫特性。把制得的树脂放在聚乙烯烧杯中，用200毫升3 *M*硝酸用間歇的傾析法洗几次。然后，用水再用盐酸以及氢氟酸-盐酸混合物洗树脂。最后轉入具有一圈Orlon或一圈相当的抗氢氟酸外衣的交換柱中，直至固定的树脂层为10英吋。在試样进入交換柱之前，树脂先用

5:4:11的$HCl-HF-H_2O$混合物处理几次。

試剂：

5：4：11混合物　加250毫升盐酸（12*M*）于300毫升水中，然后加200毫升氢氟酸（24*M*）用水稀释至1升。

NH_4Cl-HF 溶液　溶解 140 克氯化銨于500毫升水中，加40毫升氢氟酸，用水稀释至1升。

NH_4Cl-NH_4F溶液　溶解 140 克氯化銨于500毫升水中，加40毫升氢氟酸，用氢氧化銨調节酸度至pH6，用水稀释至1升。

銅鉄灵溶液　溶解 6 克銅鉄灵于80毫升冷水中。过滤并稀释至100毫升。新鮮配制并保持冷却至 5 ℃。

操作手續

試样的分解

HF-HCl分解　将 0.5 克高品位的試料置于200 至 400 毫升聚乙烯烧杯中。加25毫升盐酸，20毫升氢氟酸，盖上一张薄聚乙烯，紙用橡皮筋使其与烧杯边紧紧扣上。置于蒸气浴上加热数小时，时时迴盪以使溶液混和直至試样完全分解。不必在意有任何不溶解的錫石或鋯石。把紙去掉，加55毫升水，将溶液轉入柱中。

試样用硫酸氢鈉熔融　用硫酸氢盐分解与 HF-HCl 分解一样有效。但是，更耗費时間并且需要更多的注意。

将（熔融的）硫酸氢鈉置于100毫升瓷坩堝中，加热至停止起泡。把熔盐傾入石英坩堝中。大約10克足以熔0.5至1克試样。試样置于冷硫酸氢盐上面。加盖的坩堝开始用小火加热，最后用本生灯全热約半小时。等熔融物冷却并凝固。輕击坩堝使熔块松脫并轉入聚乙烯烧杯中。石英坩堝及盖用 5：4：11混合物冲洗并置于聚乙烯烧杯中。加入足够的 5：4：11混合物至体积約 100 毫升。如上所述，用聚乙烯紙盖上，并于蒸气浴上直至熔块完全溶解。然后将冷溶液轉入树脂层中。

矿渣、滤渣及其他低品位物质的过氧化鈉熔融　0.5 至 2 克

試样用常法在鎳坩堝中以5至10克过氧化鈉熔融。冷熔块以50毫升水提取到聚乙烯烧杯中。坩堝以热水冲洗并加入主液中。用18 *N* 硫酸小心中和至 pH5—7。用水稀释至110毫升，加50毫升盐酸及40毫升氢氟酸，在蒸气浴上加热，直至成为清液。如果仍存在黑色的氧化鎳残渣，可加入几滴过氧化氢并繼續加热至溶液澄清。把冷溶液轉入树脂层中。

杂质的洗脫：

用 5：4：11混合物洗滌烧杯并将洗液轉入交換柱，每次让溶液流到树脂上端。最后用同样的溶液把柱壁上的残留物洗下，并让300毫升洗提液通过树脂层。可以每次等溶液流到树脂上端，不时用手工方法加入或者自动輸送新的洗提液。

柱的流速每小时約为100至125毫升。为了减少盐酸与氢氟酸的揮发，洗出液可便利地接受于聚乙烯瓶中（譬如用空的氢氟酸瓶）。若不要测定試样中的其他組成可弃去洗出液。

鈮的洗脫 以400至600毫升聚乙烯烧杯代替烧杯或瓶，用350毫升 NH_4Cl-HF 溶液通过交換柱，操作法及流速仍如前述。洗出液中含有全部鈮，可能被痕量的錫或銻所沾污。

鉭的洗脫 再換掉烧杯并将350毫升 NH_4Cl-NH_4F 洗提液通过树脂层。洗出液中只含鉭，稀有的鈮鉭鉄矿則是例外。

鈮的测定 如果試样中含有相当量的錫石，少量的錫在 HF-HCl分解或$NaHSO_4$熔融时被溶解。如果是用Na_2O_2熔融，全部錫就轉入柱中，相当量的錫就与鈮在一起。銻仅在稀有的銻鉭鉄矿中才需要考虑。它会在柱中部份解离而与鈮在一起。

若已知或証实錫或銻不存在，則适宜用硫化氢来分离这两种元素。在鈮洗出液中加入15克酒石酸及15克硼酸。攪拌至溶解，通15分鈡硫化氢气流于冷溶液中。如果需要，进行过滤并用含少量酒石酸及硫化氢的冷5％（V/V）硫酸洗滌。弃去沉淀。微沸以除去硫化氢。溶液冷至10°C以下，加60毫升盐酸随后加60毫升銅鉄灵及一些滤紙浆，过滤时用适度的眞空更好些。如果已知或揣测鈮的含量在5毫克以下，可按硫酸鈰形式用10毫克鈰并仅用10

毫升銅鉄灵溶液来聚集鈮。

沉淀用含少許銅鉄灵的5％（V/V）盐酸彻底洗滌，在配衡的鉑皿或鉑堝中，开始在低溫最后在1100°C灼烧至恒重，按五氧化鈮称量。如果希望用光度法测定鈮，灼烧后的沉淀可按哈糾及馬契萊所述处理[12]。

鉭的测定 仅仅在試样含鉍的少有的情况下才需要进行硫化氢分离。

当鉍不存在时，在含鉭的洗出液中加60毫升盐酸及15克硼酸，攪拌至溶解。如鈮所述用銅鉄灵沉淀鉭，过滤，洗滌并灼烧。按五氧化鉭称量。

如果希望用光度法测定鉭，灼烧后的沉淀可按哈糾及馬契萊所述处理[12]。

杂质的测定 因为在最初的洗出液中含有原試样的各組成（Fe、Ti、W、Mo、U及Mn如果用Na_2O_2熔融还有Zr）可用以测定一种或其他的元素。某些在以硼酸絡合氢氟酸后可用銅鉄灵来收集，其他的可用硫酸揮发除去盐酸及氢氟酸后以便于测定。

树脂的再生 将鉭洗脫以后，用一倍柱体积（約75毫升）的5：4：11混合物通过交換柱，树脂即能用于下一个試样。为了避免树脂被未分解的錫石和鋯石所沾污，应当阻止这些不溶解的物质进入交換柱。在非常的情况下，溶液可过滤后再进入树脂层中。用同一树脂可进行的分离次数实际上是无限的。文中所述的交換柱从1954年以来一直不断地使用着，并且每根交換柱已做了300个样品以上。还应指出的是，化学家及技术人員在进行离子交換分离时是不会遭受“氢氟酸灼伤”的。

討　論

混合氧化物的离子交換分离 按克劳斯与莫里[17]及哈糾、布朗与勃萊脫[11]的工作，已知量的不同比例的鈮、鉭、鈦、鋯、鎢及磷的氧化物即通常的“混合氧化物”是以硫酸氢鈉熔融。因在以后的操作中涉及到氢氟酸，故不能用硫酸氢鉀因为K_2TaF_7

是不溶的。硫酸氢盐熔块溶于100毫升5：4：11的盐酸、氢氟酸及水的混合物中，将溶液轉入聚苯乙烯柱(15×1(内径)英吋)，柱中含10英吋高的100—200篩目8—10%交鏈的Dowex-1 树脂。鈦、鎢及鋯用350毫升同样的 HCl-HF-H_2O 混合物洗脫。然后，把350毫升14%氯化銨（W/V）-4% 氢氟酸（V/V）混合物通过交换柱洗脫鈮。再用350毫升的14%氯化銨-4%氢氟酸以氨水中和至pH6的溶液洗脫鉭。在各部份中，用硼酸絡合氢氟酸幷用盐酸調节酸度以后用銅鉄灵收集鈮及鉭。当鈮量或鉭量在5毫克以下时，可以硫酸鋯的形式加入10毫克鋯作为聚集剂。結果如表Ⅰ所列。

鈮鉭的彼此分离以及与鈦、鋯、鎢的分离　　表Ⅰ

Nb_2O_5，毫克		Ta_2O_5，毫克		加入，毫克			
加　入	測　得	加　入	測　得	TiO_2	ZrO_2	WO_3	P_2O_5
250.0	250.9	250.0	249.3	50	50	50	25③
50.0	50.4	450.0	449.2	100	100	100	25
450.0	450.8	50.0	50.4	100	100	100	
5.0	4.7①	500.0	—	50	50	50	
500.0	—	5.0	5.3②	50	50	50	
1.0	1.1①	500.0	501.3	100	50	50	
500.0	500.8	1.0	0.9②	100	50	50	
1.0	1.0①	1.0	1.1②	50	50	50	

① 鈮以氢酸法光度測定。
② 鉭以焦性沒食子酸法光度測定。
③ 磷以Na_2HPO_4形式加入。

表Ⅰ的数据表明克劳斯及莫里[17]与哈糾等[11]所推荐的 HCl-HF法可使鈮与鉭彼此明晰地分离幷可使鈮鉭与混合氧化物中通常的組份分离。

原样經硫酸氢盐熔融后的离子交换分离

除了通常混合氧化物中所收集的元素諸如鈮、鉭、鈦、鋯、鎢及磷（表Ⅰ）以外，在鈮鉭矿石及精矿中常含有下列氧化物作为矿物結构的一部分或以夹杂物存在：　FeO，　3—25%；　MnO，

0.2—13%；SiO_2，0.5—20%；Al_2O_3，0.5—10%；CaO，0.2—22%；Na_2O，0.1—10%；SnO_2，0.05—15%；U_3O_8，0.01—10%；Y_2O_3，0.01—15%；F，0—10%。鈮釷矿类型的矿物含有相当量的各种稀土元素；在較稀有的銻鉭鉄矿及鉍鉭鉄矿中总是相应地含有大量的銻及鉍。少量的其他元素諸如鎂、鉀、鉭、釩及鉛也会作为伴生元素中的一部分存在。

已知鈮鉭含量（由几个单位用不同方法分析）的0.5克試样，其中含部分或全部的上述元素以硫酸氢鈉熔融，熔块用 100 毫升 5:4:11的盐酸-氢氟酸-水混合物在聚乙烯烧杯中浸取，并进行了下述的观察。

除試样中含錫、鋯及稀土元素外，得到的清液，即使是細晶石中的含鈣量，由于氟化物的浓度很高并不会沉淀为氟化物。在鈮鉭矿物中的錫当以錫石存在时，它仅稍被硫酸氢盐熔融及 HF-HCl 溶剂所分解。在鈮鉭矿物中的鋯以鋯石存在时，也不被 $NaHSO_4$-HF-HCl处理所分解。經上述分解以后得到的很多錫石及鋯石經光譜法检驗始終不含鈮鉭。稀土元素的氟化物实际上在氢氟酸介质中是不溶的。任何由于盐酸存在下的溶解度而导致阳离子的形成，它們是不被树脂所吸收的。

当已知鈮鉭含量的人工混合物或天然試样用硫酸氢鈉熔融后，熔块以 5:4:11 的 HF-HCl-H_2O 混合物提取，溶液通过 Dowex-1 树脂，可观察到除了鈮、鉭、痕量溶解的錫（溶于 $NaHSO_4$-HF-HCl中的）、銻及鉍以外，所有元素极易被洗脫。銻在鈮鉭矿物中是罕有的，它与痕量的錫在一起将部分地在鈮的部分中得到。同样罕有的鉍則与鉭在一起。哈斜及馬契萊[13]指出，当以氯化銨部分替代5:4:11混合物中的盐酸会使錫（推测銻也一样）与試样中其他杂质一道易被洗脫。但是，本实驗室观察到，引入氯化銨于5:4:11混合物中会引起鈮过早的漏出。所以建議还是用原来形式的5:4:11混合物，而在鈮的洗出液中在加入硼酸及酒石酸后，通硫化氢来除去痕量的錫及銻。

鈮的洗提液仍由14%氯化銨（W/V）—4% 氢氟酸混合物組

矿石、精矿及人工混合物中鈮鉭的彼此分离及与其他元素的分离ⓐ　　表 I

化合物的特性	Nb_2O_5%		Ta_2O_5%		已知存在的其他元素的氧化物			
	存在	测得	存在	测得	>10%	1—10%	0.1—1%	0.01—0.1%
鈮鉄矿	66.18	66.23	5.19	5.23	Fe	Mn,Ti,Sn	Zr,Si,Ca	U,W
鈮鉄矿-鉭鉄矿	44.25	44.19	28.74	28.63	Mn	Fe,Ti,Sn,Zr,Ca	Al,Si	P
鉭鉄矿	11.25	11.26	68.42	68.54	Fe	Mn	Sn	Zr,Si
鉭鉄矿	7.14	7.22	45.79	45.88	W,Sn,Fe	Mn	未	知
鈮釔矿	36.75	36.63	18.65	18.53	Fe,U,Y	稀土,Ti,Th	Ca,Pb,Mn	Zr
黑稀金矿	22.47	22.50	3.47	3.50	Ti,Y	U,Ca,Pb,Th,稀土	Mn,Fe,P	Sn,Al,Si
烧綠石	53.14	52.98	0.75	0.71	Ca,Fe	Na,Ti,Si,稀土Zr	K,Mn,P	Sn,Al
細晶石	6.33	6.25	67.15	67.30	Ca	Fe	Na,Si,Zr,Y	Mn,稀土
細晶石-六方鉭鋁石	3.87	3.80	64.65	64.59	Al,Ca	Sn,Ti,Fe,Na	未	知

ⓐ所有的結果都是双分测定的平均值。

ⓑ鉭用焦性沒食子酸比色法测定。

成。用同样溶液以氨水中和至 pH为6，来洗脫鈮。用硼酸絡合氢氟酸，并用盐酸調节酸度，必要时，在鈮的部分中的任一錫与銻以及在鈮的部分中的任一鉍用硫化氢除去，鈮和鈮在它們相应的部分中用銅鉄灵沉淀来回收。这些試驗的結果如表Ⅱ所列。

用氢氟酸-盐酸混合物分解

最初由史密斯[33]推荐的用氢氟酸分解鈮鈮矿物对于稀土的鈮酸盐及鈮酸盐几乎是除外的[14]。即使用氢氟酸反复处理，无論是加入或者不加硝酸也仅能使鈮鉄矿及鈮鉄矿稍被分解。但是，本实驗室的試驗証明，如果氢氟酸与試样的加热是在低压下进行，則所有的含鈮鈮矿物（六方鈮鋁石除外）都能完全分解。可将試样放在大小合适的聚乙烯烧杯中，加入过量氢氟酸，用一张足够大的薄聚乙烯紙把烧杯盖上，用橡皮筋使其能与烧杯边緣紧紧扣上。然后在蒸气浴上加热，用迴盪的动作經常使溶液混合，这样能使試样完全分解。

如果氢氟酸部分地用 5:4:11 的盐酸-氢氟酸-水的混合物所代替（例如用25毫升盐酸及20毫升氢氟酸）可使分解更为快速。在約 2 小时內即能使試样完全溶解。这种分解方法对鈮鈮也很有效。在試样溶解后将溶液轉入交換柱之前，加入足够的水使混合物具有5:4:11（HCl-HF-H_2O）的規格。

必須指出的是上述关于分解的討論不涉及到鋯石，而錫石仅少量地分解。約 150 个由鋯石、錫石以及在某些情况下还有稀土的氟化物所組成的残渣曾在本实驗室中用光譜法检查，只有三例存在大量的鈮与鈮。經追究有两个試样由于加热时間太短未分解完全。有一个是因为試样中含有許多六方鈮鋁石，这种稀有矿物由$Al_2Ta_2O_3$組成，它不完全被 HCl-HF 混合物所分解。当已知或怀疑它存在时，那么試样应該用硫酸氢鈉或者最好用过氧化鈉熔融。

当已知鈮鈮量的試样用 HCl-HF 混合酸分解后，用水稀释成 5:4:11 的 HCl-HF-H_2O 介质，轉入交換柱中，如前所述进行洗脫，得到的結果如表Ⅲ所列。

用HF-HCl分解矿石及精矿后铌和钽的测定ⓐ　　表 Ⅱ

矿物种类	Nb_2O_5%		Ta_2O_5%		已知存在的其他元素氧化物			
	存在	测得	存在	测得	>10%	1—10%	0.1—1%	0.01—0.1%
铌铁矿	66.18	66.15	5.19	5.17	ⓑ	ⓑ	ⓑ	ⓑ
铌铁矿	58.14	58.20	20.13	20.20	Fe	Ti,Sn,Mn	Si,Zr	Ca,Al
铌铁矿-钽铁矿	44.25	44.17	28.74	28.63	ⓑ	ⓑ	ⓑ	ⓑ
钽铁矿	11.25	11.30	68.42	68.60	ⓑ	ⓑ	ⓑ	ⓑ
	2.13	2.05	79.15	79.20	Fe	Mn,Ti	未	知
	7.14	7.14	45.79	45.86	ⓑ	ⓑ	ⓑ	ⓑ
細晶石	6.33	6.36	67.15	67.29	ⓑ	ⓑ	ⓑ	ⓑ
	12.15	12.23	58.79	58.63	Ca	Na,Si,Fe,Mn	稀土,Y	Sn
烧绿石	53.14	53.23	0.75	0.69ⓒ	ⓑ	ⓑ	ⓑ	ⓑ
	56.43	56.29	0.27	0.30ⓒ	Ca	Na,Fe,Ti,稀土 Si	Zr,Mn,Y,Ba	Sn
黑稀金矿	22.47	22.50	3.47	3.48	ⓑ	ⓑ	ⓑ	ⓑ
铌钇矿	36.75	36.75	18.65	18.80	ⓑ	ⓑ	ⓑ	ⓑ
铌铁	57.50%Nb	57.52%Nb	3.68%Ta	3.65%Ta		未	知	
铌钽铁	49.20%Nb	49.23%Nb	12.14%Ta	12.19%Ta		未	知	

ⓐ 所有結果均依双分测定的平均值。
ⓑ 参見表Ⅰ。
ⓒ 鈮用光度法测定。

Na_2O_2 熔融矿渣及其他低品位矿物后鈮和鉭的測定ⓐ　表 Ⅳ

矿物类型	Nb_2O_5%		Ta_2O_5%		存在的其他元素氧化物	
	預期	測得	預期	測得	>10%	1—10%
矿渣	4.8	4.87	5.1	5.08	Si,Ca,Fe,Na	Mn,Mo,Ti,Sn
矿渣	8.35	8.40	7.15	7.22	Si,Ca,Fe,Na	Al,Ti,Sn,Zr
滤渣	6.5	6.53	3.4	3.49	Fe,Ti,Si	Mn,Sn,Zr,Ca
金紅石	3.13	3.20	7.69	7.72	Ti,Fe	Zr,Si,Mn,Sn
六方鉭鋁石	64.12	64.27	4.50	4.54	Al	Ca,Na,Fe

ⓐ 所有結果均依双分測定的平均值。

过氧化鈉分解　因为硫酸鈉盐不干扰在 HCl-HF 介质中进行离子交換分离，所进行的試驗确定以所得的熔块是否可依照其后的离子交換分离法处理。对于諸如矿渣、炉渣、含有相当量脉石的低品位矿样以及即使是高品位但不能用 HCl-HF 完全分解的試料如六方鉭鋁石等試样过氧化鈉分解法是显得引人注意的。当由过氧化鈉熔融所得的熔块提取到聚乙烯烧杯中，用 18N硫酸酸化至中性。加热除去多余的过氧化氢，用盐酸及氢氟酸調节成为5:4:11 的 HCl-HF-H_2O 介质，每次都可得清液。对此法只进行了有限的工作（表Ⅳ）。但是，初步的結果表明，如上述处理的过氧化鈉熔块如同硫酸氢鈉熔块一样是溶解在5:4:11混合物中的。过氧化鈉熔块的酸化不允許用盐酸，因为加入过量的氯化物会干扰上述分析方案。

参 考 文 献

1. Atkinson, R. H., Steigman, J., Hiskey, C.F., Anal. Chem. 24,477(1952).

2. Bandi, W. R., Buyok, E. G., Lewis, L.L., Melnik, L. M., Ibid., 33, 1275(1961).

3. Burstall, F.H., Swain, P., Williams, A.F., Wood, G.A., J. Chem. Soc. 1952, 1497.

4. Burstall, F.H., Williams, A.F., Analyst 77, 983 (1952).

5. Campbell, W.J., Carl, H.F., Anal. Chem. 28, 960 (1956).

6. Cunningham, T. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 233 (1938).

7. Dinnin, J.I., Anal. Chem. 25, 1803 (1953).

8. Dobkina, B. M., Petrova, E.I., Zavodskaya Lab. 25, 1064 (1959)

9. Faris, J., Brody, J., Paper № 34, Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1961.

10. Gillis, J., Hoste, J., Cornand, P., Speecke, A., Meded. Vlaam. Chem. Ver. 15, 63 (1953).

11. Hague, J.L., Brown, E.D., Bright, H.A.,J. Research Natl. Bur. Standards 53, 261(1954).

12. Hague, J.L., Machlan, L.A., Ibid., 62, 11(1959).

13. Ibid., p. 53.

14. Hillebrand, W.F., Lundell, G. E. F., "Applied Inorganic Analysis," p. 591, Wiley, New York, 1953.

15. Hunt, E.C., Wells, R.A., Analyst 79, 345 (1954).

16. Ingles, J. C., Manual of Analytical Methods for the Uranium Concentrating Plant Department of Mines and Technology Surveys Monograph 866, Ottawa, 1958.

17. Kraus, K. A., Moore, G. E., J. Am. Chem., Soc. 71, 3855 (1949); 73, 2900 (1951).

18. Kraus, K.A., Nelson, F., ASTM Special Technical Publication № 195, 1956.

19. Marzys, A.E.O., Analyst 79, 327 (1954).

20. Ibid., 80, 194(1955).

21. Mercer, R.A., Wells, R.A., Ibid., 79, 339 (1954).

22. Mercer, R.E., Williams, A.F.,J. Chem. Soc. 1952, 3399.

23. Mitchell, B. J., Proc. Conf. Ind. Appl. X-Ray Anal., p. 253, Denver, 1957.

24. Pickup, R.,Colonial Geol. Mineral Resources 5, 144(1955).

25. Powell, A. R., Schoeller, W.R., Jahn, C., Analyst 60, 506

(1935).

26. Rankama, K., Joensuu, O., Bull. commiss. geoil. Finlande Nr. 138, C. r. Soc. geol. Finlande Nr. 19, 8 (1946).

27. Schoeller, W.R., Analyst 57, 750 (1932).

28. Schoeller, W.R., "Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium," pp. 51—63, Chapman and Hall, London, 1937.

29. Schoeller, W.R., Jahn, C., Analyst 57, 72(1932).

30. Schoeller, W.R., Webb, H.W., Ibid., 54, 704(1929)

31. Ibid., p. 709.

32. Slavin, M., Pinto, C. M., Bol. 21, 27 (1946); C. A. 42, 7674 c (1948).

33. Smith, J.L., Am. Chem. J. 5, 44(1883).

34. Speecke, A., Hoste, J., Talanta 2, 332 (1959).

35. Ward, F. N., Marranzino, A. P., Anal. Chem. 27, 1325 (1955).

36. Waterhouse, E.F., Schoeller, W.R.,Analyst 57, 284(1932).

37. Wilkins, D.H., Talanta 2, 355 (1959).

38. Williams, A.F.,J. Chem. Soc. 1952, 3155.

全文原載 "Analytical Chemistry" 34, 609—613, 1962

譯者 郁品崇

校者 李家熙

烧綠石的化学分析

T. A. 布罗娃

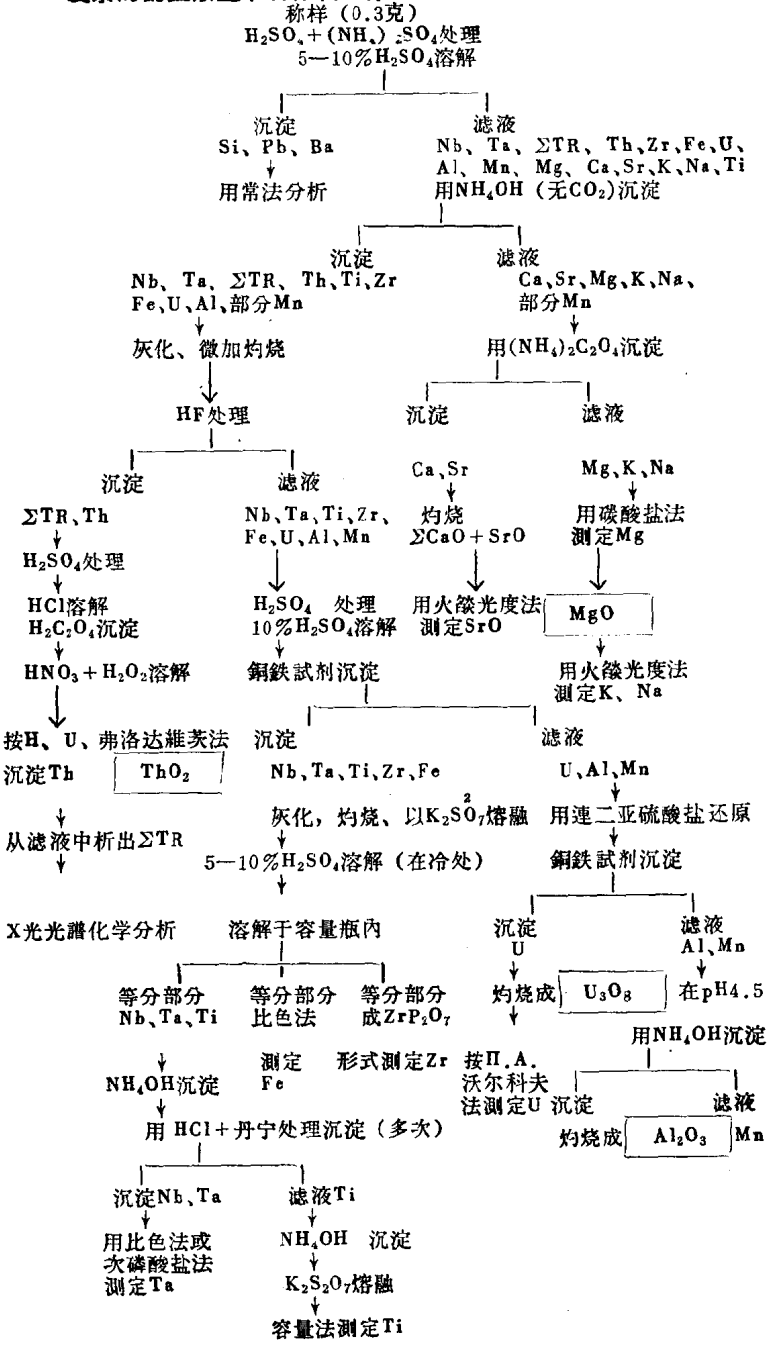
在分析任何一种矿物时，首要的問題是选择一个适宜的分解方法，即尽可能把所有組成成分轉变为溶液，使分析能够从一分称样中完成（見分析方案——附表）。

烧綠石（复杂的鈮酸盐）分析的困难与組成矿物的元素傾向于水解有关。比較好的分解方法是矿物称样用硫酸和硫酸銨处理，然后在冷却时将硫酸盐用5—10%H_2SO_4溶解。矿物称样轉变为溶液，过滤不溶残渣，在残渣中可能含有 SiO_2、$PbSO_4$ 和 $BaSO_4$，滤液用氢氧化銨处理。在沉淀中：Ti、Nb、Ta、Fe、Zr、Al、稀土总量、Th和U；在溶液中留下Ca、Mg、K和Na。錳分散在溶液和沉淀中，在沉淀鈣和鎂以及分析氢氧化銨沉淀时应予考虑*。H_2O^+和 F^-的測定从单独取样中进行。称样在測定吸附水和烧失量之后用以检查一系列的組分。

烧綠石分析手續： 在鉑皿內用水潤湿不大于0.3克的矿样；加入10倍量的硫酸和10倍量的固体硫酸銨。用玻璃皿盖上鉑皿，放在垫有石棉板的电热板上加热，随后除去石棉板加热到出現SO_3浓白烟。硫酸盐冷却后溶解于冷的5—10%H_2SO_4中。将不溶残渣过滤，用5%H_2SO_4洗滌，灰化，灼烧。在灼烧物中用常法測定 SiO_2、Pb、Ba。所得到的澄清滤液用氢氧化銨二次处理。在沉淀中——稀土总量、Th、Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Fe、U；在滤液中有Ca、Mg、K、Na、Sr。用草酸銨沉淀鈣和鍶；将沉淀过滤，灰化，灼烧和称重。在鈣的沉淀中用火篌光度法測定鍶，或者在轉

* 每个元素測定的詳細叙述将在分析手續中提到。

复杂的鈮鉭酸盐矿物分析方案（以烧綠石为例）　　**附表**



变为硝酸盐之后用丙酮使鈰和鈣分离[1]。分离鈣和鈰以后的草酸滤液破坏草酸盐，用碳酸盐法测定鎂[2]：配制試剂，即由18毫升氢氧化銨，75毫升水和95毫升95%酒精，用碳酸銨飽和制成。残渣用50毫升水溶解，加入50毫升配制的溶液和同体积的95%酒精。溶液攪动5分鈡，靜置一些时間；析出的沉淀过滤，用沉淀剂洗滌。沉淀烘干，灰化，灼烧成MgO。含有鈉和鉀的滤液放在沒有沸騰的水浴上小心地蒸发。除去銨盐，沉淀溶解于HCl，用火餤光度法测定鉀和鈉的含量。

氢氧化銨沉淀冲洗到原先进行分解矿样的鉑皿中，滤紙灰化，灰化合併于沉淀。用10毫升HF处理沉淀，以便使希土总量和Th（在沉淀中）与Nb、Ta、Fe、Zr、Al和U（在溶液中）分离。

盛有氟化物的鉑皿，放在水浴上幷把內容物蒸发到湿盐状。潤湿的氟化物冷却，溶解于含有HF的水中，将希土总量和鈦的不溶残渣用涂有石蜡或聚乙烯的漏斗經过密滤紙过滤。

在过滤时沉淀不要轉到滤紙上去，而以傾泻法洗滌4—5次，然后冲回到鉑皿中；再加入5—10毫升HF，重新在水浴上蒸发到湿盐状。残渣冷却，用HF酸化的水处理，沉淀用原滤紙过滤。沉淀傾泻洗滌4—5次，然后用水从滤紙上冲回到鉑皿中；滤紙灰化，灰分合併于沉淀，加入5毫升H_2SO_4(1:1)，溶液再放在水浴上蒸发，然后在电热板上蒸发到氟离子完全除去。希土总量和鈦的硫酸盐沉淀用HCl溶解。溶液加热，用氢氧化銨（无CO_2）溶液使希土总量和鈦成氢氧化物沉淀。

沉淀在冷却以后过滤，溶解于HCl，用氢氧化銨（无CO_2）重沉淀。在合併的滤液中检查鈣的存在（少量鈣可能被氢氧化銨沉淀吸咐）。氢氧化物沉淀和滤紙一起放入原先进行沉淀的烧杯中，溶解于2—3毫升HCl(1:1)，加水到50毫升；溶液加热，加入50毫升飽和草酸溶液。烧杯于热处放置几小时。沉淀在次日用致密滤紙过滤，用1%草酸溶液洗滌，灰化，放入馬弗炉內在700—800°灼烧至恒重。

在得到的沉淀中用Н.И.弗洛达維茨丹宁法测定鈦[3]。丹宁

从0.005N 硝酸或盐酸溶液中定量地沉淀鈦，在100毫升的溶液中应該不少于1克丹宁和不多于1克的銨盐。否則，鈦沉淀不完全。硫酸根应該完全不存在；甚至少量的 SO_4^{2-} 就急剧地减低鈦沉淀的完全程度。

在分离鈦以后，从滤液中用氢氧化銨或者是草酸析出希土总量（如用后者，有少量希土遺留在滤液中，因此建議将滤液蒸发，破坏草酸，再次析出遺留下的希土）。析出的希土总量轉用X光光譜分析。

分离了希土总量和鈦的滤液，在用H_2SO_4和HNO_3破坏草酸之后，合併于包含有 Nb、Ta、Ti、Fe 等元素的溶液一起，在溶液中的氟化物用硫酸蒸发轉化为硫酸盐。硫酸溶液（按体积为10%H_2SO_4）在冷处用6%銅鉄灵水溶液处理。Ti、Nb、Ta、Zr、Fe轉入沉淀。Al、U留在溶液中，如果有Mn存在也在溶液中。沉淀过滤（用抽滤），用含有1—2毫升銅鉄灵溶液的10%HCl洗滌，放入鉑坩堝內灰化，在馬弗炉內灼烧至恒重。将称重的沉淀用$K_2S_2O_7$熔融，熔块冷却，溶解于5%冷 H_2SO_4 中；在出現水解时加入过氧化氢，然后溶液蒸发到冒 SO_3 烟除去过氧化氢。得到浓浆状硫酸盐冷却，在攪动下仔細地溶解于冷的5—10%H_2SO_4中。在这种条件下得到澄清的溶液轉移到100或250毫升容量瓶中。从容量瓶中吸取等分部分（視估計含量）以测定Fe、Zr、Nb、Ta和Ti（在分离Nb和Ta之后的那一份溶液中测定鈦；如果鈦量小，則吸取等分部分用比色法单独测定鈦）。

用磷酸盐法测定鋯，在称重之后随即以碳酸鈉熔解磷酸盐沉淀，用水浸取磷酸盐。得到的鋯的碳酸盐沉淀溶解于HCl，然后从溶液中用氢氧化銨沉淀鋯。用丹宁法测定鈮和鉭。测定手續如下：从等分部分溶液中用氢氧化銨将Nb、Ta和Ti、Zr、Fe一起沉淀，用2% NH_4NO_3 溶液稍加洗滌，然后将氢氧化物沉淀和滤紙一起轉移到原先进行沉淀的烧杯中；水合物用5—10毫升浓HCl溶解，溶液和滤紙一起注入200毫升丹宁盐酸溶液（在100毫升中含有5毫升比重1.19的 HCl 和0.5克丹宁），然后小心煮沸30

分鈡，冷却，过滤沉淀（用抽滤），用以水稀释 2 — 3 倍的試剂溶液洗滌，放入原烧杯中；重复溶解和沉淀的手續。重沉淀过的沉淀放入石英坩堝或皿內灰化，灼烧，用 $K_2S_2O_7$ 熔融。熔块冷却，溶解于含有过氧化氢的 5% H_2SO_4 中。目視比色测定残留的鈦量。硫酸溶液蒸发到冒SO_3烟。硫酸盐冷却，溶解于HCl，用氢氧化銨沉淀Nb和Ta。随后按上述手續进行沉淀，丹宁溶液体积减少到100毫升。因此說，至少要用丹宁反复处理 5 — 6 次*。在所制得到的含鈮、鉭总量的沉淀中，可用比色法测定残留的鈦。然后，如果鈦的含量不大于0.1—0.2毫克，按照与焦性沒食子酸的反应用光电比色計或目視比色测定鉭（如果鉭不大于 3 %）[5]。如果鉭大于 3 %，就用次磷酸盐法进行鈮和鉭的分离，在含有无机酸的草酸溶液中次磷酸仅能沉淀鉭，而鈮留在溶液中。

测定方法如下：

析出的鈮和鉭的五氧化物总量用$K_2S_2O_7$熔融；融块溶解于50毫升 4 %草酸銨溶液。溶液用水稀释到 100 毫升，加入 1.5 克 NH_4Cl，4 克次磷酸鈉，然后加热至沸騰，在攪拌下加入 30 毫升 HCl（比重1.19）。如果鉭的含量不低于 10 毫克，溶液立即发生渾浊并且沉淀凝聚。在鉭的含量小的时候（1 — 2 毫克），在溶液煮沸几分鈡之后經过一段时間沉淀才出現。应該避免长时間煮沸和长时間放置溶液，以免次磷酸部分地氧化为亚磷酸；后者将引起鈮对沉淀的沾污。在鉭的沉淀凝聚以后过滤，用热水洗滌并放回到原先进行沉淀的烧杯中，用草酸溶解，然后按照前述手續加入次磷酸鈉。在两次处理以后鉭的沉淀溶解于 6 %草酸溶液。往溶液加入10—20毫升丹宁水溶液，加热，然后滴加氢氧化銨至出現黃色丹宁鉭的沉淀，于是加入 3 — 4 克 NH_4Cl；将带有沉淀的溶液煮沸，沉淀在靜置之后过滤，用2%NH_4Cl溶液洗滌，放入瓷坩堝或石英坩堝中灰化，于馬弗炉內灼烧，以 Ta_2O_5 形式称重。按差减或者是按如下所述手續测定鈮：往沉淀鉭以后的滤

* 某些作者叙述丹宁法时指出[6]，在两次处理之后，鈦几乎完全同鈮和鉭分开。在我們多年的实践中未能实現。

液中加入10—20毫升2%丹宁水溶液并且加入氢氧化铵到出現鈮的橙黃色沉淀，用2%NH_4Cl溶液洗滌，灰化，灼烧，以Nb_2O_5形式称重。用焦性沒食子酸比色法在Ta_2O_5沉淀中校正存在的Nb_2O_5，而在Nb_2O_5沉淀中校正存在的Ta_2O_5。

在分离土酸之后合併的丹宁滤液中，用銅鉄試剂使鈦和鉄与鋯一起沉淀。銅鉄試剂沉淀灰化，灼烧，用$K_2S_2O_7$熔融。熔块溶解于5%H_2SO_4中，在用鎘还原器还原之后以容量法測定鈦。

烧綠石一般含鉄不大于5%，所以吸取等分部分溶液根据与磺基水揚酸的反应比色測定鉄。測定在光电比色計上进行。

在酸性銅鉄試剂滤液中，借加入連二亚硫酸盐还原鈾到四价以測定鈾。得到的沉淀过滤，用含有小量銅鉄試剂和連二亚硫酸盐的1%HCl溶液洗滌，得到的低价氧化鈾溶解于过氯酸，随后按П.А.沃尔科夫法进行測定[4]。

在測定鈾以后的滤液中測定鋁：不破坏銅鉄試剂，往溶液內加入5克醋酸鈉，用氢氧化铵調节至pH 4.5。沉淀过滤，用含有几毫升銅鉄試剂的2%NH_4Cl溶液洗滌，在鉑坩堝內灰化，在1000°灼烧至恒重，成Al_2O_3形式称重。

提出的烧綠石分析方法使全分析几乎能够从一分称样中完成，从而使工作速度加快，同时当只能使用少量的分析試料时也是有意义的。

参考文献

1. Л.Б. Тумилович. Бюлл. ВИМС, №3, 21 (1956).

2. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. Л., Госхимиздат, 1957, стр. 655.

3. Н.И. Влодавец. Ж. аналит. химии, 14, 202 (1959).

4. А. И. Пономарев. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, т. 1. (изд. второе) (в печати).

5. Анализ минерального сырья, 1956, стр. 665 694.

6. Л. С. Бородин, И. И. Назаренко. Геохимия, № 4, 278 (1957).

7. Т.А. Бурова, И.П. Алимарин Ж. прикл. химии, 10, 232 (1945).

全文原載 "Труды института геологии рудных местерождений, петрографии, минералогии и геохимии АНСССР" вып. 64. 1961

譯者 朱玉伦

校者 王伟莹

在鉭存在下用甲基異丁基酮萃取后测定鈮

P.森奈斯， L.圣阿，格斯提諾

在最近的論文[1]中曾指出鍺从盐酸溶液中以甲基异丁基酮萃取后，可在有机相中与苯基螢光酮直接作用然后以分光光度法测定。

在此操作过程中发現鈮（Ⅴ）有干扰，需在进行鍺的萃取以前将其除去，但鉭（Ⅴ）存在时却沒有干扰。

基于这种发現，似乎有可能发展一个在鉭存在下测定鈮的方法。

曾用 7.5 *N* 含硫酸及酒石酸的盐酸溶液研究了萃取效率。当鈮量变化在10至200微克时，1.0毫升的盐酸水溶液以1.0毫升甲基异丁基酮萃取。在各种情况下，一次操作可萃取90%的鈮。

被萃取的鈮与苯基螢光酮乙醇溶液在有机相中立即作用得到稳定的有色溶液。按照下述的操作方法进行的試驗表明，在最大吸收波长502毫微米处，在0.2至2.0微克鈮/毫升的研究范围內是遵守比尔定律的；Ringbom 作图指出最适宜的浓度范围是 0.5 至 1.6微克鈮/毫升（最后稀度）。在室温暴露于寻常的光綫下，在24小时內所得的分光光度讀数是可再現的。

已經知道，按上述处理时鉭不被萃取。用含10及1000微克鉭/毫升的純鉭溶液进行萃取試驗，此元素在水相中总是能定量回收的。再者，在所研究的操作条件下鉭与苯基螢光酮在有机溶液中証明是沒有反应的。

用含10微克鈮及10、200、500或1000微克鉭的溶液进行了在鉭存在下测定鈮的試驗。結果与鉭不存在时同样浓度的鈮完全符

合，并且在有色溶液的光譜的任何区域內均无干扰。还发現，当加入足够的氢氟酸使溶液变成氢氟酸为2%左右以后，用甲基异丁基酮能从水相中把鈮定量地萃取出来。所以如果需要，在分离鈳以后，按Luke[2]的操作手續，鈮也能測定。

本通訊所报告的方法是想应用在五氧化鈳和鈮的混合物中測定鈳，混合物是在鉑堝中以过量的焦硫酸鉀按常法熔融。借10%硫酸及10%酒石酸的混合物使熔块轉成溶液。

操作手續：

在带磨口塞的試管中放1.0毫升最好含鈳5至15微克的酒石酸硫酸溶液。加2.0毫升浓盐酸（比重=1.18），連續以1份1毫升、2份0.7毫升的甲基异丁基酮萃取，每次都要剧烈振盪。萃取液收集在10毫升容量瓶中。加3.0毫升苯基螢光酮的乙醇溶液（0.02%苯基螢光酮在95毫升乙醇及5毫升硫酸（1：6）的混合物中），用乙醇冲至刻度。在502毫微米对空白讀取透过率。

本研究中是用貝克曼DU分光光度計，1厘米带磨口塞的Corex比色槽。应用以前报告的同样的萃取技术。

本題目詳細的論文包括对旁杂离子影响的研究将在以后发表。

参考文献

1. P. Senise and L. Sant'Agestine, Mikrochim. Acta, (1959) 572.

2. C.L. Luke, Anal. Chem., 31 (1959) 904.

全文原載 "Analytica Chimica Acta" Vol. 22, № 3, p. 296—297, 1960

譯者 郁品崇

校者 李家熙

在含有钛、鎢、鉬、鉻的矿石中微量鈮的測定

B. M. 托 罗 什

为了分离出微量鈮，用二氧化錳作捕集剂取得了良好的效果。在分析成份复杂的矿石时，建議按下述分析手續使用这种捕集剂。称取0.1—2克（根据鈮含量而定）于鎳的或鉄坩堝中与5—10克苛性鈉熔融。熔融物以水浸取，溶液与沉淀在一起煮沸2—3分鈡，然后用致密的滤紙滤出沉淀，用2%的NaOH溶液洗滌3—5次。在滤液中含有Cr、W、Mo、Sn、Si、Al，在沉淀中則含有Nb、Ta、Ti、Fe。在鎢与鉻的含量很高时，再用苛性鈉重沉淀氢氧化物一次，将带有沉淀的滤紙用碱溶液洗滌后，然后展开在烧杯的口上，并以少量水冲洗沉淀，用含有几滴过氧化氢的硫酸（2:250）洗滌滤紙数次，弃掉滤紙。再向烧杯中倒入6—8毫升硫酸（1:2）煮沸，用以破坏H_2O_2，溶液冷却后，加入1毫升1N的硫酸錳，2克过硫酸銨或过硫酸鉀，这时溶液的总体积为200毫升，把烧杯放在电炉上。

将析出的二氧化錳溶液煮沸7—10分鈡，短时間沉清以后，用較致密的滤紙过滤出来，用稀释的硫酸（2:250）洗滌，在滤液中存在的有：Mo、Ti、Cr、Zr、Fe，鈮被二氧化錳定量地析出。

为了更完全地分离掉干扰元素，按下述方法进行重沉淀，即在进行了第一次沉淀的烧杯中把二氧化錳沉淀冲洗下来，然后把带有滤紙的漏斗放在烧杯上，用加了几滴过氧化氢的稀硫酸（2:250）冲洗滤紙，然后用蒸餾水冲洗，直到在滤紙上不再留有过氧化氢，体积为200毫升的滤液应該含6—8毫升的硫酸

(1:2)，滤紙留着下次过滤使用。把溶液煮沸破坏过氧化氢，冷却，然后和上面所述一样重复沉淀过硫酸盐。

析出的带有鈮的二氧化錳沉淀与1.5—3克的硫酸氢鈉熔融。冷却后溶于15%的酒石酸中，稀释到25或50毫升，酒石酸的最終浓度是7.5%。

按弗林德和李維杜[2]的方法在含有硫氰酸盐的丙酮—水介质中用光电比色法测定鈮，这时波长为360mμ（1号滤光片ФЭК—H型的光电比色計）比色皿为3cm，鈮含量按标准曲綫(图1）計算之。在鈦的分离不完全的情况下，按曲綫（图2）校正。

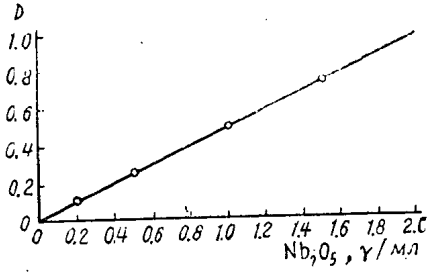


图 1　波长360MMK，比色杯原3cm时，用硫氰酸盐和丙酮测定鈮时的标准曲綫。

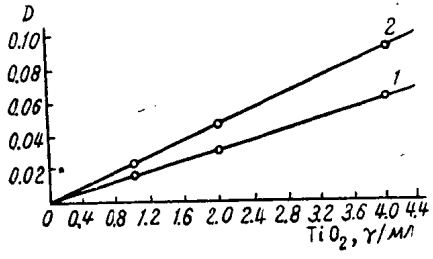


图 2　测定鈮时鈦的較正曲綫

1—鈦与硫氰酸盐丙酮。2—鈦与H_2O_2(360MMK、比色杯3cm）。

硫氰酸盐法对于鈮来說非常灵敏，在含Nb_2O_5—0.005%时称取2克矿石，稀释至25毫升，在10毫升分液中含有0.04毫克的

Nb_2O_5。50毫升的溶液（0.8微克/毫升）其光密度为0.4，这样，为了测定可取5毫升的分液。把称量提高到5克可提高灵敏度到10万分之几。表1中列举出测定鈮的結果。

各种方法测定鈮的結果的比較　　表 1

被分析物质	化学分析方法		物理分析方法	
	所建議的方法（用MnO_2析出）	按B.C.良柯娃　法	光譜-光学法	x 光光譜法
鈣鉄矿石	0.006	0.005	0.004	0.007
鈣鉄矿石	0.028	0.027	0.026	0.027
鈣鉄矿石	0.009	0.009	0.009	0.011
鈣鉄矿石	0.020	0.020	0.020	0.022
鈣鉄矿石	0.013	0.012	0.012	0.013
鈣鉄矿石	0.009	0.008	0.008	0.010
鈣鉄矿石	0.005	0.005	0.005	0.005
鈣鉄矿石	0.060	0.060	0.060	0.080
鋯矿石	0.110	0.110	0.110	0.150
异性石矿石	0.250	0.250	0.250	0.300
烧綠石矿石	0.345	0.350	0.350	0.340
鈣鉄矿精矿	0.480	0.480	0.500	0.520
烧綠石精矿	0.760	0.780	0.800	0.840
烧綠石精矿	1.970	2.000	2.250	2.000

在用物理方法測定鈣鉄矿与烧綠石样品中的鈮时，曾經进行了选矿（选矿系数$K_{06}=30—50$），其他矿石都未經选矿。

在鎢和鉬存在下鈮的測定　　表 2

Nb_2O_5的含量（多次測定的平均值n=5）	加入WO_3		加入 Mo		按所建議的方法測得Nb_2O_5%	数学平均誤差%	
	毫　克	Nb_2O_5:WO_3的比值	毫　克	Nb_2O_5:Mo 的比值		絕　对	相　对
0.027	9.37	1:69	8.5	1:63	0.026	0.001	−3.71
0.033	9.37	1:56	8.5	1:51	0.031	0.002	−6.03
0.031	9.37	1:60	8.5	1:55	0.030	0.001	−3.55
0.031	9.37	1:60	8.5	1:55	0.030	0.001	−3.55
0.029	9.37	1:64	8.5	1:58	0.030	0.001	+3.44
0.026	9.37	1:74	8.5	1:65	0.027	0.001	+3.84

分析方法包括碱分解和在硫酸介质中进行鈮的沉淀，适用于含鎢、鉬、鉻的矿石。为了証实这一結論，在称出含有已知鈮量的矿石中（0.5克）在熔融前加入一定数量的鎢和鉬，在 MnO_2的两次沉淀后，用硫氰酸盐法测定鈮，由表 2 中可以看出，鈮的测定結果与早先在不含鎢和鉬的样品中所求得的結果是完全一致的。

結　論

在分析含有鈦、鎢、鉬、鉻时采用与 MnO_2 共沉淀的方法析出少量的鈮，鈮的测定以硫氰酸盐比色法完成。

参考文献

1. В. М. Дорош. Некоторые данные о выделении малых количеств ниобия и тантала. Сб. научных трудов Иргиредмета № 8. Металлургиздат, М., 1959, стр. 29.

2. H. Freund and A. E. Levitt., Analyt. Chem. 23, 1813 (1951).

3. И.П. Алимарин и Р. П. Подвальная. Ж. аналит. химии 1,30(1946).

全文原載 Журнал аналитической химии XVI, вып. 2, 250—252, 1961

譯者　吳曼君
校者　樊祖謙

苯基螢光酮光度法测定鉭

C. L. 卢 科

苯基螢光酮（phenylfluorone）光度法可作为痕量鉭的测定方法。为了消除其他金属的干扰可在氢氟酸-盐酸溶液中用甲基异戊酮溶剂萃取以分离出鉭，并在以后显色时用乙二胺四乙酸进行掩蔽。

当以光度法测定鍺时曾发現鉭和几个其他金属能与苯基螢光酮形成不同强度和色調的紅色絡合物。这个顏色反应可考虑作为光度法测定鉭的基础。它用甲基异戊酮萃取鉭，并用乙二胺四乙酸（EDTA）掩蔽以除去残留的干扰物。这样就可以得到一个經証实为滿意的测定方法。

試　剂

鉭的标准液（每毫升含100微克鉭）。称取0.0500克純金属鉭置于带盖鉑坩堝中，加2毫升氢氟酸，滴加硝酸并微微加热直至金属鉭完全溶解和棕色烟冒尽。冷却，稀释至500.0毫升，儲藏于聚乙烯瓶中。

緩冲液（pH 4.5） 溶解500克乙酸銨于500毫升水中。加700毫升醋酸，再加2克溶于20毫升甲醇中的苯甲酸溶液（作防腐剂），稀释至2升。在另一烧杯中溶解10克Knox粉状动物胶于1升水中，在水浴上加热到80—90°C，不断攪拌，直至动物胶完全溶解。冷却。将緩冲液与动物胶溶液混合，再用醋酸和氢氧化銨調节酸度至pH計指示为4.5。

苯基螢光酮溶液 称取0.0500克苯基螢光酮（2，3，7-三羟基-9-苯基-6-螢光酮）置于100毫升烧杯中。加50毫升甲

醇，再加1毫升盐酸，并攪拌至溶解。移入500毫升容量瓶中，用甲醇稀释至刻度。

校正曲綫的制备：

分别吸取0，0.40，0.80，和1.20毫升标准鉬的溶液（每毫升含鉬100微克）于100毫升鉑皿中，放在80—90℃水浴上并用空气管吹之以帮助蒸干。从聚乙烯瓶中吸取1毫升氢氟酸（1＋99）于皿中，在低温电热板上加热攪动直至鉬絡合物溶解，冷却，加5毫升10％W/V EDTA二鈉盐水溶液，搖匀，移入50毫升容量瓶中。加10毫升 pH4.5緩冲液到皿中，攪动，注入容量瓶，吸取10毫升苯基螢光酮溶液到容量瓶中，搖匀，然后放置30分鈡。加5毫升飽和硼酸水溶液以减少氢氟酸对吸收杯的腐蝕作用。用1:9醋酸稀释至刻度，搖匀。立即用一吸收杯在波长530毫微米测量光度，用水作参比溶液（用后立即冲洗装有試样的吸收杯）。

試样分析

假如分析的試液是酸性的，試样可放于100毫升鉑皿中蒸发至干。如有硫酸或过氯酸存在，則繼續以低溫蒸发至酸烟冒尽。假如分析的試样是碱性的，可在鉑皿中用氢氟酸将試样酸化，然后蒸干。如有六价鉻存在，在溶液蒸发以前，滴加30％过氧化氢到酸性溶液中，直至鉻的黃顏色消失。

冷却，加5毫升氢氟酸-盐酸溶液（20毫升氢氟酸加20毫升盐酸加360毫升水混合于聚乙烯瓶中。）在低溫电热板上加热攪动至残渣溶解。冷却，移入60毫升分液漏斗中，再加每份5毫升混合酸冲洗轉移。

加5毫升甲基异戊酮，塞好塞子，猛烈震盪30秒，待分层后，下层溶液流入50毫升錐形瓶中，直至酮层刚到达活塞孔的上面，将上层酮液注入干淨的100毫升鉑皿中，重复萃取，将第二次的5毫升甲基异戊酮注入同一个鉑皿中，将混合的酮萃取液置于热水浴上借空气管蒸干。加0.25毫升过氯酸，0.25毫升硝酸，在低温电热板上加热至过氯酸冒浓烟，再加0.25毫升硝酸至完全

蒸干。冷却，加1毫升氢氟酸（1＋99）。用鉑絲攪动，热至残渣溶解。〔如果鉻沒有完全除尽，再加1滴30%过氧化氢，借空气管吹干，重复用1毫升氢氟酸（1＋99）溶解〕。以下步驟与制备校正曲綫相同。

討　論

上述方法不能用硫化甘醇酸、鈦試剂和过氧化氢等掩蔽剂，因为它們絡合鉭的能力很强。比較起来，EDTA对鉭的絡合作用比它对其他許多金属小。在低pH值和有过量的EDTA存在的条件下显色时，用苯基螢光酮光度法測定鉭的干扰能受到显著的限制。事实上試驗已指出列于表Ⅰ中的許多金属仅鍺、碲、鈦、六价鉻、三价銻和鈮有干扰，其干扰情况可見表Ⅱ。为获得这些数据将部分鉭的标准溶液加上拟試金属的部分标准溶液置于鉑皿中蒸干，然后按制备校正曲綫的方法同样处理。奇怪的是碲、鈦和鈮的干扰在有鉭存在比沒有鉭时要大得多。

表Ⅱ所列的干扰情况可以在測定前用甲基异戊酮溶剂把鉭萃取出来而消除。一次萃取可回收約92%的鉭，两次萃取回收約达98%。少量与鉭伴生的某些金属，除六价鉻以外仅有六个干扰金属被极微量地萃取出来。只要預先将鉻还原成三价，鉻就不被抽提。应用酮萃取法，鉭的測定如表Ⅰ所示是十分有效的。为了获得上述数据，可在部分的鉭标准液中加入部分其他几个金属的标准液置于鉑皿中蒸干，然后按試样分析所示分析鉭。

在被分析的鉭試样中含有高于0.5毫克的某些干扰金属如鍺、碲或鈦，則可对合併的酮层进行适当的酸洗滌，加入5毫升氢氟酸-盐酸，震盪30秒，再分层，最后弃去下层。在分析含相当量鍺的試样时，可在显色前加入1毫升盐酸于干固的残渣中再蒸干的办法除去伴随鉭一起被萃取的鍺。

光度法測定鉭时最适合的波长是530毫微米，因为在此波长时，有色的鉭絡合物对試剂空白的相对吸收为最大。在波长530毫微米所得到的校正曲綫是直綫，若采用1厘米吸收杯，透光率

所拟定鉭的方法的特性　　表Ⅰ

金　　属　　加　　入 100V	测得鉭 V
Ta,Na,K,Co,Rb,Li,La,	98
Ta.Ga,Hg,Au,Bi,Pt.Rh	98
Ta,P,W.Re,HO,Si,Se	100
Ta,Fe,Mn,Pr,Hf,Th,Ru	99
Ta,Al,V,Co,Ir,Zr,Cu	100
Ta,Zn,Pb Tl,V,Os,In	99
Ta,Sn,Be,Os,Cd,NiC_2 (Ⅱ)	100
Ta,Ce,Nb,Ba,Ca,Mg,B,Y	98
Ta,Ag,Pd,Se,Sr,Sm	99
Ta,Ti,Te,Nb,Ce,Sb(Ⅱ)	100
Ta,Nb(500V)	101
Ta,Ti(500V)	98
Ta,Te(500V)	98
Ta,Ge(500V)	100
Ta,Sb(Ⅲ)(500V)	98
Ta,Sb(Ⅴ)(500V)	99
Ta,Cr(Ⅵ)(500V)	100

光度法测定鉭的干扰情况　　表Ⅱ

金属加入100微克	测得鉭　微克
Ge＋Ta	350
Te＋Ta	168
Ti＋Ta	120
Cr(Ⅵ)＋Ta	123
Sb(Ⅲ)＋Ta	120
Nb＋Ta	105
Nb＋Ta	137[a]

注：a加入1000微克Nb和100微克Ta。

对空白試剂为85%对120微克鉭为15%。

鉭——苯基螢光酮的颜色强度在显色后30分鈡即随时間而慢慢加深。显色的速率受pH值及氟、EDTA、緩冲液和苯基螢光酮

的浓度等因素的影响。要获得重现性好的結果，所有这些变数都应严格地加以控制。当能控制恒定不变时，就有可能滿意地定量测定鉬。

参 考 文 献

1. Luke, C. L., Campbell, M. E., Anal. Chem. 28, 1273 (1956).

2. Theodore, M.L., Ibid., 30, 465(1958).

全文原載 "Analytical Chemistry" Vol. 31. №5, 904—906, 1959

譯者 沈慧君

校者 李家熙

鈮中鉭的測定

Ю. А. 車尔尼霍夫等

（苏联国立稀有微量金属研究所）

鈮常作为各种合金，特别是耐热合金的一种成分，因此它在合金中的含量有严格的限制。在金属鈮及提取鈮的五氧化物中，通常仅含有少量的鉭，其量大約占总量的万分之几或十万分之几。

对于測定鈮中的鉭，B.A.納扎連科及 M. Б. 苏斯托娃[1]曾利用鉭与对二甲胺基苯基螢光酮的反应。这个試剂与一般用于測定鉭的連苯三酚（焦性沒食子酸）比較起来，具有較高的灵敏度，但它的缺点是特效性低，必須把鈮完全分离。

本文所建議的鉭的測定方法❶，是在硫酸草酸混合溶液中，借鉭与連苯三酚的反应，在ФЭК-Н型比色計上用 2 号滤光片（413 MN）进行測定。而用环已酮从氢氟酸、硫酸混合液中使鉭与大部分的鈮分离[4]。

根据我們的資料，在草酸硫酸介质中，連苯三酚与 500 微克鈮及 1 微克鉭所产生的顏色强度相等。因此在工作中只需除去大部分鈮而不必完全将其分离。連苯三酚法的优点是比螢光酮法簡便，在螢光酮法中，需完全分离出鈮。

用环已酮萃取鉭以使与鈦分离时[4]，我們发現在这一过程中也能同时使鉭与鈮分离。根据这一情况找出了将微克量鉭在克量鈮存在时完全分离出来的条件（見表Ⅰ）。

---

❶ 这一測定方法是 1957 年发表的。从方法的結語中，我們可了解 M. 捷奧达尔在这方面所进行的工作，他的文章发表在 1958 年 4 月，在文章中，捷奧达尔也利用連苯三酚反应，但測定是在盐酸溶液中，在酒石酸，及草酸存在下，用接近紫外光的光綫（355mμ），在分光光度計上进行的。而用异己酮从鈮中分离出鉭。

調节氢氟酸浓度时（H_2SO_4浓度2M，鈮含量——40毫升溶液中含1克）在HF-H_2SO_4溶液中鉭的萃取情况　　表Ⅰ

HF浓度（克分子）	Ta_2O_5的百分含量	
	有机层中含量	水层中含量
0.4	96.2	0.6
0.4	103.4	0.4
0.4	103.6	0.6
1.2	97.0	0.5
1.2	98.8	0.6

为此，将特别清除了鉭的一定量的五氧化二鈮与焦硫酸鉀一起熔融，再将熔块溶于氢氟酸硫酸混合溶液中，然后用环已酮萃取三次。鉭的萃取程度可用 Ta^{182} 检查。并无論在水层或有机层中均进行活动性测量。

实驗表明，当氢氟酸的浓度在0.4至1.2M的范围內时，鉭实际上完全萃取至有机层中。

大家知道，鈮的氟化絡合物同样被环已酮萃取，并在氢氟酸的浓度愈小时，萃取程度愈低。因此在分析五氧化二鈮时，氢氟酸的最适当浓度为0.4M。在提取鈮时，萃取器的洗滌相当重要。实驗表明，当初始溶液中含有500—1000毫克鈮时，有30%可被萃取至有机层中。但有机层用水洗滌三次以后，残留在有机层中鈮的量不超过0.3%。由此可見，处在有机层的一克試样中，在最坏的情况下会残留3微克鈮，即是說，由鈮造成的最大誤差換算为鉭的誤差时是0.0006%。

本文所推荐的方法的可靠程度和灵敏性均經我們用其它方法加以鑑定。

称取1克提取了鉭的五氧化二鈮，用焦硫酸鉀熔融，将熔块溶解在氢氟酸浓度为4M，硫酸溶液浓度为2M的溶液中，向溶液中加入鉭的标准溶液，并用环已酮萃取三次，每次13毫升。用水

洗滌有机层三次，每次3毫升。再用含有硼酸的草酸铵溶液反萃取鈮。所得萃取物在过氧化氢存在下蒸发至产生硫酸蒸汽以除去残留的环己酮。然后按照連苯三酚的方法进行氧化。在ФЭК—Н型比色計上，用2号滤光片及5厘米长的比色皿进行测量。对照溶液要經过萃取鈮时所必經的一切阶段。

实驗結果列于表Ⅱ中。

鈮的測定結果(1克Nb_2O_5試样)　　**表 Ⅱ**

加入Ta_2O_5的量		检　出Ta_2O_5的　量		
γ	%	仪器讀数	γ	%
20	0.002	0.03_0	15	0.001_5
20	0.002	0.04_5	23	0.002_3
30	0.003	0.05_6	28	0.002_8
30	0.003	0.07_0	35	0.003_5
50	0.005	0.10_2	50	0.005_0
50	0.005	0.09_0	45	0.004_5

为了說明問題，这里收集了几个五氧化二鈮的分析結果（表Ⅲ）。

五氧化二鈮的分析結果　　**表 Ⅲ**

样品編号	Ta_2O_5的检出量（%）	平均值（%）
246	0.007；0.007；0.007；0.007	
	0.006；0.008；0.007	0.007
252	0.005；0.005；0.005	
	0.006；0.006；0.005	0.005
248	0.012；0.010；0.015	0.012
249	0.011；0.010；0.011	0.011
250	0.011；0.011；0.010	0.011
251	0.049；0.048；0.050	0.048
252	0.005；0.005；0.005	0.005
253	0.028；0.027；0.030	0.028
544	0.034；0.035；0.033	0.034

由此可見，用連苯三酚比色法測定五氧化二鈮中的鉭时，可以达到0.002%的灵敏度和通常对于测定“痕跡量”所要求的准确度（±10%）。

我們認为，为了更好地分析金属鈮，不必将金属鈮放入在硝酸存在下❶用氢氟酸处理过的溶液中，而可将金属灼烧为氧化物，将所得的五氧化二鈮与焦硫酸鉀一起熔融，然后用适当浓度的氢氟酸硫酸混合溶液浸取熔块。

参考文献

1. В.А. Назаренко и М. Б. Шустова, Заводская лаборатория, XXIII, 11, 1283 (1957).

2. Н.В. Кривошлыков, М.С. Платонов,Журнал прикладной химии, 10, 184 (1937).

3. M. L. Theodore; Anal. Chem., v. 30, N 4, p. I, 465-68 (1958).

4. Ю.А. Черникхов, Р.С. Трами, К. С. Певзнер, Заводская лаборатория, XXII, 6, 637-39 (1956).

全文原載 “Заводская лаборатория” том XXV, № 4, 1959

譯者 侯定远

校者 黃正之

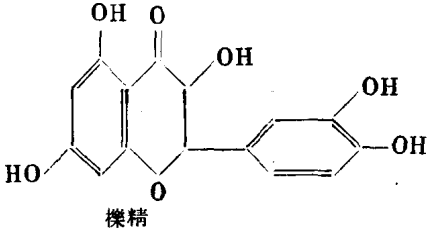
❶ 在萃取时，硝酸能够使鈮也被提取出来，在本文所介紹的方法中是不利的。

有鈮存在时鉭的比色测定

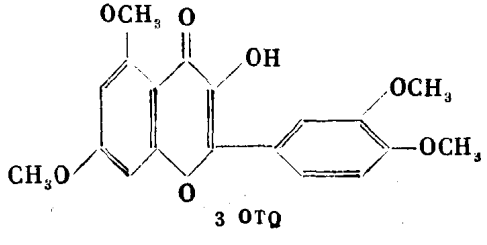
G. 波　帕，D. 內果伊烏
与 GH. 拜烏累斯庫

对有鈮存在时鉭的比色测定，主要有两个試剂应加以考虑，即由克里沃施呂科夫与普拉托諾夫所推荐的苯連三酚。此物在酸性介质中只与鉭作用，并按丁宁的方法可用在紫外光区的 325 毫微米处作鉭的分光光度测定。另外，还有邻苯二酚，此物同样在酸性介质中只与鉭形成一个深黃色的絡化物；它在 395 毫微米处显有最大的吸收峰。

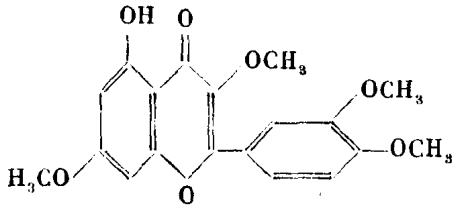
我們以探討鉭及鈮与不同有机試剂所生成的顏色反应作为研究任务。此項工作的第一部分要討論一些黃酮衍生物的反应，即如：櫟精（3,5,7,3′,4′,-五羥基黃酮），3-羥基-5,7,3′,4′ 四甲氧基櫟精（3 OTQ）和5-羥基-3,7,3′,4′,四甲氧基櫟精(5 OTQ)



櫟精



3 OTQ



5 OTQ

这些物质在酸性介质中是很稳定的。

在技术文献中有一篇論文建議用黃酮衍生物检驗鈮与鉭和作鈮与鉭的重量法測定。其中桑色素与櫟精在約20—25%体积的硫酸中与鈮及鉭生成沉淀，将沉淀灼烧成五氧化合物，然后称重。在上述条件下，鈮与鉭两元素都生成沉淀，因而此方法不适用于分离鈮鉭。

由我們所作关于鈮及鉭在盐酸介质中与櫟精、3 OTQ及5 OTQ的顏色反应試驗得知，仅有鋁能与櫟精、3 OTQ 发生可見反应。在我們所采用的工作条件下，鉭与 5 OTQ不起作用。这种情况促使我們提出这样一个設想，即此顏色反应是由于鉭与 CO 团氧和邻位羥基之間形成五环內絡合物所致。下面的事实可以用做这一假想的根据。高浓度的鉭与高浓度黃酮化合物以及在强盐酸介质中生成沉淀，此沉淀能溶于酒精。

在这个試驗結果的基础之上，我們选择櫟精为单独比色測定鉭和有鈮存在时比色測定鉭的試剂。

鉭的測定

所用溶液：鉭溶液，以0.01克Ta_2O_5与1.5克$KHSO_4$置于鉑坩堝中慢慢加热。熔融物溶于热的 3 %草酸銨溶液中并以此草酸銨溶液加至100毫升量瓶的刻度。

櫟精溶液的制作法如下：将 0.1 克的櫟精溶于一个25%体积的盐酸与 75% 体积的酒精的混合液中，然后以此混合液加到100毫升。

鉭浓度效应：将不同体积的鉭溶液置于10毫升的量瓶中，用

一些酒精洗滌瓶頸。置入5毫升櫟精溶液，混合之，并以酒精加至刻度。参比溶液含有5毫升櫟精，以酒精加至10毫升刻度处。光密度可在普氏光度計上讀出，工作时用一厘米比色杯和 M_{50} 与 M_{47} 滤光片(表1，图1)。

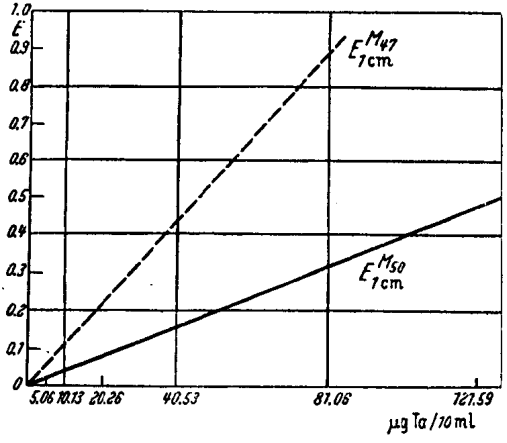


图 1 櫟精絡合物的光密度与鉭浓度的关系

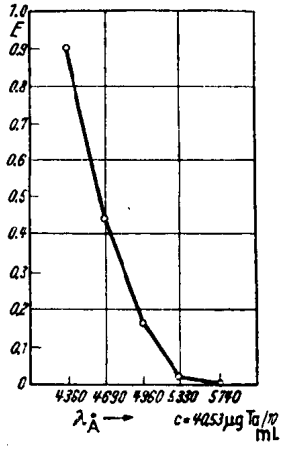


图 2 鉭-櫟精絡合物的光密度值与波长的关系

波长效应：如上放置1毫升鉭溶液与5毫升櫟精溶液，以酒精加至10毫升刻度处并变换滤光片 M_{43}、M_{47}、M_{50}、M_{53} 与 M_{57}而进行测量(表2，图2)。

櫟精絡合物的光密度与鉭浓度的关系　　表 1

鉭溶液		光密度		鉭溶液		光密度	
毫升	微克Ta	M_{47}	M_{50}	毫升	微克Ta	M_{47}	M_{50}
0.125	5.06	0.055	0.02	1	40.53	0.44	0.16
0.25	10.13	0.11	0.04	2	81.06	0.87	0.32
0.5	20.26	0.22	0.08	3	121.59		0.48

試驗結果說明，由我們制訂的方法可以用滤光片 M_{50} 測定10.1—121.6微克Ta/10毫升，用滤光片 M_{47} 测定5.1—81.1微克 Ta/10

鉭-樸精絡合物的光密度与波长的关系　　表 2

鉭溶液		光密度				
毫升	微克Ta	M_{43}	M_{47}	M_{50}	M_{53}	M_{57}
1	40.53	0.90	0.44	0.16	0.01	0.00

毫升。

有鈮存在时测定鉭

为了在有鈮存在时测定鉭，可把0.01克 Nb_2O_5 与硫酸氢鉀熔融以制成鈮溶液。因为在我們的工作条件下，鈮与樸精不形成有色絡化物，并且在光度計上的光密度也等于零，所以我們做了在鈮的存在下去测定鉭的試驗工作。我們采用滤光片 M_{50} 工作，它在这里被証明較之 M_{47} 更好。表 3 列有一些試驗結果。

表 3

微克Ta	微克Nb	光密度 M_{50}	比例Ta:Nb
40.53	69.90	0.16	
40.53	139.80	0.16	
40.53	209.70	0.16	1:5

可以認为，当鈮存在而成为1Ta:5Nb（40.53微克 Ta:209.70微克 Nb）的比例时，用我們所制訂的方法能作鉭的比色测定。

摘　要

完成的試驗說明，在樸精、3OTQ和5OTQ 等黃酮衍生物中，前二者在一定浓度的盐酸溶液中能与鉭起反应，而与鈮不起反应。在这个認識的基础之上，我們拟訂了一个在有鈮存在时测定鉭的比色方法，其允許的比例可达 1Ta:5Nb。

参 考 文 献

1. Dinnin, J. I.: Analyt. Chemistry 25, 1803 (1953); vgl. diese Z. 144, 370 (1955).

2. Kariakin, Ju. V., u. M.P. Teleschnikowa: Ž. prikl. Chim. 19, 4, 435 (1946).

3. Kriwoschlykow, N.F., u. M.S. Platonow: Ž. prikl. Chim. 10, 184 (1937); vgl. Chem. Abstr. 31, 49213.

4. Sarma, B., u. J. Gupta: J. Indian Chem. Soc. 32, 285 (1955); vgl. diese Z. 150, 293 (1956).

5. Tomicek, O., u. V. Holecek: Chem. Listy 46, 11 (1952); vgl. diese Z. 139, 51 (1953).

全文原載 "ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE"
165卷, №1,1959

譯者 袁玄輝
校者 郑克强

有机試剂在分析化学中的应用

——乙酸乙酯溶液中以罗丹明 Б 测定鉭

Н. Л. 瓦西里耶娃

有机試剂在分析化学中的应用日益广泛，特别是对于比色测定微量元素，有机試剂具有很大的意义。

大多数被应用在比色测定中的有色反应，均基于与有机試剂形成絡合物。在比色测定中，也常常采用有色的固相反应，反应过程中溶液顏色的变化与不溶解的有色化合物的析出有关。这些反应只是一种在有机試剂和重无机阳离子和阴离子之間进行的簡单的盐的形成作用[1]。

我們研究了鉭和有机染料罗丹明Б与甲基蓝的有色固相反应，并制定了在乙酸乙酯溶液中用罗丹明Б测定鉭的比色方法。

鉭与罗丹明 Б、甲基蓝的固相反应是 М. Я. 薩布罗首先研究的[2]。这些染料在弱酸性溶液中与氟鉭阴离子 TaF_7^{2-} 形成有色的沉淀：与罗丹明 Б 生成紫色沉淀；与甲基蓝生成灰蓝色沉淀。反应具有足够的专属性，可以在大量的鈦和鈮存在下（超过在溶液中鉭量的許多倍）完成。

鉭和罗丹明 Б、甲基蓝的固相反应，仅仅知道它是鉭的定性反应，但是由于这些試剂有很大的专属性，吸引着人們使用这些試剂来定量测定鉭。

使用有色的固相反应来比色测定元素的困难在于在这样的反应中并不形成溶解的有色化合物的有色溶液，而是析出了沉淀，因此，只是在有稳定物质存在时才可能进行比色测定。然而，即使在具有稳定剂的情况下，也未必能够达到准确的测定，因为甚至在保持严格相同的条件下，很难制备具有同样分散程度的鉭和

有机染料化合物的悬浊液，因而也难以得到好的有色溶液强度的重现性。此外，在比色测定鉭时，由于染料本身溶液有很深的颜色而造成困难。

最好的方法可能是基于使用任何种类不与水相混溶的有机溶剂提取鉭的有色化合物。在該条件下，大部分試剂留在水相。

由于这个緣故我們研究了染料和它們的鉭化合物被非水溶剂萃取的关系。曾試驗了不同的有机溶剂：中性的碳氢化合物(苯、甲苯)、碳氢化合物的卤素衍生物（四氯化碳、三氯甲烷、二氯乙烷)、醇类（戊烷基的、异戊烷基的、丁烷基的)、乙醚、复杂醚类(乙烷基和乙酸戊酯)以及酮类（甲基丙基酮)。鉭的有机化合物水悬浊液是加 1 毫升 0.1% 染料水溶液于 5 毫升含有 0.1% 毫克 Ta_2O_5 和少量氟化銨的 $1N$ 草酸溶液而制备的。萃取剂的加入量为最原始的草酸溶液体积的一半。

罗丹明 6 、甲基藍和它們与鉭的有机化合物用有机溶剂萃取的关系　　表 1

萃取剂	萃取率			
	罗丹明6	鉭-罗丹明6化合物	甲基蓝	鉭-甲基蓝化合物
苯	—	—	—	—
甲苯	—	—	—	—
四氯化碳	—	—	—	—
二氯乙烷	—	—	—	—
戊醇 丁醇 异戊醇	完全	完全	完全	完全
乙烷醚	—	—	—	—
乙酸乙酯 乙酸戊酯 甲基丙基酮	部份	足够完全	—	浮起

实驗（表 1）指出在研討的条件下大多数有机液体不能萃取染料和它的鉭化合物。醇类将染料及它的鉭化合物中完全从水相中萃取出来，这样就不能达到分离的目的。鉭和过量染料的分离

仅仅在采用复杂的醚和酮进行萃取时才获得成功。这时钽和甲基蓝的化合物被此有机溶液所浮起，同样，钽与罗丹明Б的化合物被溶解其中。

既然工作中带有浮起沉淀的不方便，因而进一步的研究仅限于采用罗丹明Б作为試剂来比色测定钽。

钽和罗丹明Б在有机层中的反应灵敏度并不高，因为在萃取时染料也部份地进入到水相中。为了消除由其中提取出的有机层染料，用水和不同浓度的硫酸处理。更完善的分离是使罗丹明Б钽化合物的乙酸乙酯溶液中与10%硫酸溶液作用，因为这时被反萃取的仅仅是染料，而钽的有色化合物几乎完全留在有机层中，并显出自己的玫瑰色。

用硫酸处理后，有机层的颜色甚至在5毫升原始的草酸盐溶液中Ta_2O_5的含量小于0.010克时也能明显地区别出来。颜色的强度与钽的浓度成正比。

在乙酸乙酯层中钽萃取的完全程度取决于水相中草酸和氟化铵的浓度。为了沉淀钽-罗丹明Б化合物和将它萃取到乙酸乙酯层中，最适宜的草酸浓度是0.5至1N。增加在溶液中氟化物的含量会促进钽-罗丹明Б沉淀，而用乙酸乙酯萃取钽-罗丹明Б化合物只可能在严格控制水相中氟离子剂量的情况下进行（表2）。

氟离子浓度对钽-罗丹明Б化合物的形成及其被乙酸乙酯萃取的影响： **表 2**

草酸溶液的当量浓度	在5毫升草酸溶液中Ta_2O_5的含量，毫克	加入氟化铵饱和溶液滴数	草酸溶液的颜色（目视）	钽-乙酸乙酯溶液的光密度 $D=\lg\frac{1}{1}$
0.760	0.100	—	玫瑰色	0
0.760	0.100	1	玫瑰色	0.150
0.760	0.100	2	淡紫色	0.390
0.760	0.100	3	紫　色	0.400
0.760	0.100	4	紫　色	0.170
0.760	0.100	5	紫　色	0.090

用乙酸乙酯萃取钽是否完全，温度是个大的影响。随着温度

升高，鉭-罗丹明 Б 化合物在水相中的溶解度增大，因此，化合物轉移到有机层的鉭减少了。为了在用罗丹明 Б 测定鉭时取得重現的結果，分析应在同一个溫度条件下进行，并尽可能避免加热溶液。我們的数据是在14—15℃的溫度下取得的。

当加入等于原始草酸溶液一半体积的萃取剂时，在乙酸乙酯层中鉭的萃取是足够完全的。有机相和水相分离得較好，为了安全澄清混合物足足需要 5 分鈡的时間。分出水相后，乙酸乙酯层用等体积10%硫酸洗滌，繼續分成两部分。經这样处理的空白样品-作为比色比較的底液-得到的几乎是无色的。

在乙酸乙酯中鉭-罗丹明 Б 化合物的溶液足够稳定。如果能防止乙酸乙酯的蒸发，則有机层的顏色能稳定 6 小时以上。

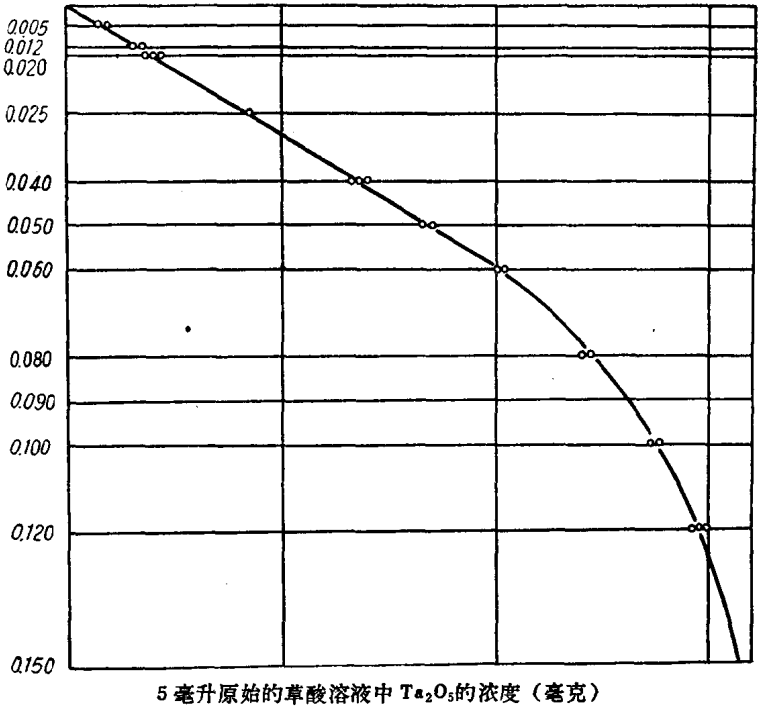


图 1　鉭-罗丹明 Б 化合物的光密度与鉭浓度（在 0.75N 草酸中）的关系曲綫

鉭-罗丹明 Б 化合物在乙酸乙酯中的溶液在$\lambda=556m\mu$有明显的最大吸收。鉭-罗丹明 Б 化合物的乙酸乙酯溶液的光密度的测定是在带有綠色滤光片的 ФЭК-М 光电比色計上进行，用含有与試液除鍺外同样試剂的溶液作为空溶液。

确立了溶液的光密度在低浓度（C＜0.060 毫克Ta_2O_5）部分与浓度之間具有直綫关系。

鉭与罗丹明 Б 的显色反应的灵敏度足够高，使用标准曲綫对鉭的测定，可以在 5 毫升原始草酸溶液中从0.005毫克开始。

作者曾研究了罗丹明Б与鉭最常見的伴随元素——鈮、鎢和鈦之間的关系。已知这些元素与鉭是难以分离的，并且在用罗丹明 Б 沉淀鉭时，它們可能以某种量存在于草酸盐溶液中。研究指出在 5 毫升原始草酸盐溶液中存在有0.450毫克 Nb_2O_5、0.150 毫克 TiO_2、1 毫克 WO_3和大量鉄时，实际上不影响鉭的测定結果（表 3）。

伴随元素存在时鉭的测定結果　　表 3

在 5 毫升草酸盐溶液中的含量				乙酸乙酯层的
Ta_2O_5，毫克	Nb_2O_5，毫克	TiO_2，毫克	WO_3，毫克	光 密 度
0.100	—	—	—	0.400
0.100	0.300	—	—	0.400
0.100	0.450	—	—	0.400
0.100	0.500	—	—	0.415
0.100	—	0.100	—	0.400
0.100	—	0.150	—	0.400
0.100	—	0.200	—	0.410
0.100	—	—	0.300	0.400
0.100	—	—	0.500	0.400
0.100	—	—	1.000	0.400

已知根据科里沃什雷克夫[3]用焦性沒食子酸試剂比色测定鉭时，鈦和鎢应完全从溶液中分离出，因为这些元素在和与鉭同样条件下与焦性沒食子酸形成有色的絡合物。

这样一来，如比較焦性沒食子酸和罗丹明 Б 試剂对鉭的专属

性方面，应該偏重于后者。

鉭-罗丹明Б的高灵敏度和反应的专属性便有可能使用这染料来测定各种物质和矿石中含量級次为十万分之几的微量的鉭。

测定的完成：

用任一种已知的方法[4—6]在样品中使鉭与鈮、鈦样品中的基体成分分离。分离出来的鉭的沉淀和滤紙一起置于坩堝中，并放入馬弗炉內，在400°C灼烧至碳完全烧淨。得到的五氧化鉭在带盖的坩堝中用5—7克硫酸銨在800—850°C熔融。在强烈的沸騰停止后，取去堝盖繼續熔融至SO_3完全驅除，然后很快地从馬弗炉內取出坩堝。

坩堝用25毫升草酸溶液浸洗，其浓度与绘制标准曲綫的浓度（0.5—1N）相同，加入体积一定的草酸的一部分于带盖的坩堝中，煮沸。冷却的透明溶液移入25毫升具刻度的比色管中，用剩余部分的草酸洗淨坩堝。如在煮沸混合物时蒸发了溶液，則将比色管中的体积用水加到刻度。

从这样制备好的草酸溶液中用移液管吸取5毫升并移入小分液漏斗中，如在該体积的草酸溶液中Ta_2O_5的含量大于0.06毫克，則可少取些溶液，并用浸取用的草酸溶液补足5毫升*。加入3滴飽和的氟化氨溶液（25克NH_4F溶在100毫升水中）1毫升0.1%罗丹明Б水溶液和3毫升乙酸乙酯，搖盪1分鈡。混合物靜置5分鈡，分层后水层弃去。向該分液漏斗中的乙酸乙酯层加入2毫升10%硫酸，振盪并靜置3分鈡，硫酸水相弃去，再按上述条件用硫酸洗滌乙酸乙酯层一次。

鉭－罗丹明Б化合物乙酸乙酯溶液的顏色强度在光电比色計上用3mm厚的比色杯、綠色滤光片测定。

鉭的含量以在完成該实驗的同样条件下测定标准溶液的顏色所制定的标准曲綫找出。

---

* 在取出的比例部分中，Nb_2O_5的含量不应超过0.450毫克；TiO_2的含量不应超过0.150毫克。

結　論

根据研究的結果制定了用罗丹明Б光电比色测定鉭的方法。

罗丹明Б初次被建議用来测定鉭。以罗丹明Б作为测定鉭的試剂比焦性沒食子酸在专属性和灵敏度方面优越性很大。用罗丹明Б测定鉭允許存在鎢和适当量的鈦和鈮。反应灵敏度为1:500000。

参 考 文 献

1. В. Кузнецов, Усп. хим., 18, 75, 1949.
2. М. Шапиро, ЖПХ, 11, 1028, 1938.
3. Н. Кривошлыков, М. Платонов, ЖПХ, 10, 184, 1937.
4. И. Алимарин, Т. Бурова, ЖПХ, 18, 289, 1945.
5. R. Merzer, R. Well, Analyst, 77, 339, 1952.
6. Ю. Черихов, В. Трамм, К. Певзнер. Зав. лаборатория, 6, 637, 1956.

全文原載 "Известия Сибирского Отделение НАСССР" № 4, 56—61, 1958.

譯者　吳曼君

校者　郑康乐

在锆、铪和铌中钽杂质的测定

P.C.拉威尔　H.C.波卢威克托夫

（烏克兰科学院普通化学与无机化学研究所实驗室）

钽可以根据甲基紫氟钽化合物的苯萃取物的顏色来进行定量比色测定。锆、铪和少量的铌并不干扰测定，因而我們采用此法来测定在金属锆、铪和铌中的钽。

为了闡明在锆、铪和铌存在下用苯萃取的最好条件，进行了試驗。試驗是在同位素 Ta^{182} 存在下进行的。当氢氟酸浓度为 0.3 N，甲基紫的加入量 0.04%，溶液的 pH 为 2.3 时，钽的萃取率最高。锆在这时不被萃取。

铌与結晶紫的氟絡合物可以少量的被苯萃取，因而铌可以从含有甲基紫的 0.3N 氢氟酸溶液中反萃取出来，但这样会引起部分钽的損失（見表 1）。由洗滌引起的顏色强度的降低，应該在制定标准曲綫图时加以考虑。

甲基紫氟钽化合物的苯萃取液的洗滌对其光密度的影响　表 1

加入 Ta,微克	苯萃取层的光密度	
	洗滌前	洗滌后
0.0	0.040	0.040
2.5	0.160	0.155
5.0	0.325	0.320
10.0	0.620	0.598

金属锆和铪的分析手續：

在鉑金皿中置 200 毫克被分析的金属，加入20毫升水，用有

机玻璃吸管逐滴加入氢氟酸至样品完全溶解。再加入 2 — 3 毫升氢氟酸，小心蒸发至干。再用氢氟酸处理并蒸发。在这步操作中，具有鈮一样反应的硼（1 毫克以下）可以完全被除去。

溶解残渣于 3 — 4 毫升水和 1 — 2 毫升氢氟酸中，在沸水浴上静置 1 — 2 小时。干残渣溶在 5 毫升水中，加入 0.2 毫升0.2%的甲基紫溶液，用氨水中和至溶液呈蓝紫色。将溶液轉移至分液漏斗中，加入 2.0 毫升 1.5N 氢氟酸，5 毫升苯和 1.8 毫升甲基紫溶液。小心摇盪数次。分层后，弃去水层，苯的萃取物移入干的离心管中，离心20—30秒鈡。透明的有色苯溶液移入 1 厘米比色杯中，在比色計上用波长 570mμ（綠色＋澄黃色滤光片）测定其光密度；在另一比色杯中加入苯作比較溶液。按照預先绘制的标准曲綫找出鈮的含量；在称样中 1 微克 Ta 相当于$5\cdot10^{-4}$%Ta。

为了绘制标准曲綫，在鉑金中加入700毫克純氯化鋯醯（$ZrOCl_2$）（～200毫克金属），再加入不同量的（由 0 至 10.0毫升）含量为 1 微克/毫升鈮的标准溶液。以后的步驟，均与前所描述的一样。从得到的溶液的光密度数值，减去在实驗中得到的未加入鈮的光密度数值，再加上在检驗实驗中得到的无鋯的苯层光密度的数值，即萃取 5 毫升苯、10毫升 0.3N 氢氟酸溶液、2 毫升 0.2%的甲基紫溶液。

鈮的标准溶液（儲液）每毫升含 100 微克鈮，制备此溶液是取 10 毫克金属鈮在水浴上加热溶解在氢氟酸和硝酸中，溶液重复地加氢氟酸并蒸干，残渣溶于 2 毫升浓氢氟酸和 5 — 6 毫升水中。移入涂过蜡的 100 毫升装有一半水的容量瓶中，用水稀释至刻度。

金属鈮的分析手續：

在鉑金皿中以 5 毫升氢氟酸在水浴上加热溶解 10 毫克金属鈮，并逐滴加入硝酸。完全溶解后，在电炉上小心蒸发至干，残渣以 2 — 3 毫升氢氟酸处理，再蒸发至干，蒸发时避免残渣过热。此后，加入 1 毫升氢氟酸再在水浴上蒸发至干。干残渣溶解在1.5毫升氢氟酸和 5 — 6 毫升水中，溶液移入涂过蜡的50毫升容量瓶

中，用水稀释至刻度。

用吸管吸出5毫升以上所得到的溶液，移入不大的分液漏斗中，并順序加入4毫升水、10毫升苯、1毫升0.2%的甲基紫溶液，小心振盪3—4次。澄清分层后弃去水层，苯液用5毫升洗液（0.2—0.3N氢氟酸、0.2%甲基紫溶液）洗滌一次。洗过的苯层离心1—2分鈡，然后移入1厘米比色杯中，在带有綠色+澄黃色滤光片的ФЭК—M光电比色計上測定其光密度。在另一比色杯中倒入苯作比較溶液。根据所得到的溶液光密度数值，从标准曲綫上找出样品中鉭的含量。1微克Ta相当于鈮样品中0.1%的Ta。

为了绘制标准曲綫，在一系列50毫升涂过蜡的容量瓶中加入40—45毫升水、1.5毫升浓氢氟酸和相当于0；25；50和100微克鉭的标准溶液（50微克/毫升Ta），用水稀释至刻度，吸出5毫升置分液漏斗中，以后的分析手續均与以上在分析鈮金属中所描述的相同。

鋯、鉿和鈮样品的分析結果　　表2

金　　属	測得Ta，微克	%
鋯样品1	0.0	0.0
鋯样品2	3.0；3.0	0.0015；0.0015
	2.8；3.0	0.0014；0.0015
鋯样品3	1.6；2.0	0.0008；0.0010
	1.7	0.00085
鉿	0.7	0.00035
鈮样品1	4.8；4.6	0.48；0.46
鈮样品2	5.7；5.5	0.57；0.55

按照所制定的方法曾进行了3个金属鋯样品一个鉿样品和两个鈮样品的分析（表2）。表3为在样品溶解时加入鉭的分析結果。从表中可見，平行測定鉭之間的結果一致，向金属中加入鉭的測定結果同样获得滿意的准确性。

方法的灵敏度对于鋯和鉿来說，在200毫克金属中可測出0.5

在鋯、鉿和鈮样品中加入鉭的分析結果　　表 3

金　屬	样品中鉭的含量，微克（平均值）	加入 Ta，微克	Ta 总量，微克	測得 Ta，微克	誤差 Ta，微克
鋯样品 1	0.0	0.5	0.5	0.5	0.0
	0.0	1.0	1.0	0.9	−0.1
	0.0	3.0	3.0	3.2	+0.2
鋯样品 2	2.9	0.5	3.4	3.4	0.0
				3.2	−0.2
	2.9	1.0	3.9	3.8	−0.1
				4.0	+0.1
				3.6	−0.3
	2.9	3.0	5.9	5.5	−0.4
				6.0	+0.1
鋯样品 3	1.8	0.5	2.3	2.5	+0.2
	1.8	1.0	2.8	3.0	+0.2
	1.8	3.0	4.8	4.8	0.0
鉿	0.7	0.5	1.2	1.2	0.0
	0.7	1.0	1.7	2.0	+0.3
	0.7	2.0	2.7	2.7	0.0
鈮样品 1	4.7	2.5	7.2	7.0	−0.2
	4.7	5.0	9.7	10.2	+0.5
鈮样品 2	5.6	2.5	8.1	8.2	+0.1
	5.6	5.0	10.6	10.4	−0.2

微克 Ta 或者 $2.5\times10^{-4}\%$；对于鈮則在 1 毫克鈮中可測出 0.5微克 Ta 或者$5\times10^{-2}\%$。

全文原載 “Заводская Лаборатория” 25, № 8, 903—905, 1959

譯者 吳曼君

校者 郑康乐

鉄、鋼及鈮金属中鉭的分光光度測定

柿田　八千代　　後藤　秀弘

本文描述了在鉄、鋼及鈮金属中測定少量鉭的方法。在氢氟酸存在下鉭与孔雀綠形成絡盐，此盐被苯或二甲苯所萃取。通常存在于試样中与鉭起类似顏色反应的唯一元素是硼，当与硫酸冒烟使其成为三氟化硼揮发极易把它除去。試样以硫酸分解后，溶液以草酸銨溶液稀释。在部分溶液中加入氢氟酸，用氢氧化鈉調节硫酸浓度为0.1N左右并加入孔雀綠。絡盐以苯萃取，在635毫微米测量苯层的吸收以測定鉭。本法測定0.005至0.5%鉭具有很好的准确度而不必进行鉭的任何預先分离。对更寬范围的鉭（由0.001至5%）本法也是可应用的。

特种鋼如不銹鋼大量用作为反应堆的材料，但是具有热中子吸收截面很大的鉭存在时会形成长寿命的放射性同位素。因此，希望把鉭的含量降为愈低愈好。現在認为鉭的含量应少于0.01%。为此，需要測定少量鉭的准确与簡单的方法。在鉄与鋼中測定微量鉭的現有方法需要用水解法使鉭与鈮一起沉淀和分离，然后用焦性沒食子酸光度測定[1,2,6]。当存在鈦、鎢和釩时焦性沒食子酸就不能应用，在用水解法分离时不能完全使鈦分离，它对測定結果会引起很大影响。为了完全分离鈦，曾报告应用苯肿酸的方法[3]。其他的鉭的分光光度測定法包括測量鉭的过氧化物的紫外光譜[4]，都需要进行初步分离。在氢氟酸存在下，鉭与甲基紫形成絡盐，此盐可用苯萃取。甲基紫法曾应用于矿石中測定鉭[5]。在本工作中，应用了与甲基紫同属于三苯基甲烷系的孔雀綠来測定鉭，并且試驗了合适的測定条件。孔雀綠比甲基紫更易于应用

并且具有更大的克分子吸收率。在鉄、鋼及鈮金属中測定鉭的結果是滿意的。

鉭的分光光度測定

試剂

标准鉭溶液　在鉑皿中，放 250 毫克金属鉭（純度 99.9%）。加入約 10 毫升 47% 氢氟酸加入硝酸，混合物緩緩加热分解。然后，加入 5 毫升硫酸（18 N），溶液加热直至出現白烟。冷却后，加入硫酸（18 N），把溶液轉入 500 毫升容量瓶中并用 18 N 硫酸稀释至刻度。以此作为儲备溶液。在 4 毫升儲备溶液中，加入 8 毫升硫酸（18 N），全部以 4 %草酸銨溶液稀释至 100 毫升。此溶液每毫升含鉭 20 微克。

硫酸-草酸溶液　12毫升硫酸（18N）以 4 %草酸銨溶液稀释至 100 毫升。

本試驗中所用的全部試剂都是試剂級或者是經检定的品級。

仪器

EPU-2A 型 Hitachi 光电分光光度計，1 厘米玻璃比色槽。

操作方法

在 100 毫升聚乙烯分液漏斗中放入水及 2 毫升1.5N 氢氟酸，加入一定量的鉭标准液。加硫酸（1N）或氢氧化鈉（2N）溶液使最后的硫酸浓度为 0.1N，随后加 1.5 毫升 0.2% 孔雀綠水溶液。然后把全部体积調至 10 毫升。于此混合物中准确加 5 毫升有机溶剂。剧烈搖盪 30 秒鈡。水层弃去，测量苯层的吸收。

有机溶剂的选择

在氢氟酸存在下鉭与孔雀綠的絡盐可被几种有机溶剂所萃取。于 5 微克鉭中加入0.1N硫酸、2 毫升1.5N氢氟酸及 1.5 毫升孔雀綠溶液，将体积調至 10 毫升。用 5 毫升有机溶剂萃取。結果如表Ⅰ及Ⅱ。

如表Ⅰ所示，絡盐几乎全部被苯或二甲苯所萃取而不需再一次的萃取。此絡盐不被四氯化碳萃取，而染料本身則被乙酸乙

萃取溶剂的影响　　表Ⅰ

有机溶剂	吸收①	克分子吸收率	备注
苯	0.425	76,000	
二甲苯	0.162	29,000	
乙酸戊酯	0.045		
四氯化碳	0.00		不被萃取
乙酸乙酯			⑥
戊醇			⑥
氯仿			⑥
甲基异丁基酮			⑥
二乙醚			⑥

① 在635毫微米测量
⑥ 空白值太大

萃取次数的影响　　表Ⅱ

有机溶剂	吸收ⓐ			
	第一次萃取		第二次萃取	
	测得	平均	测得	平均
苯	0.425, 0.424	0.425	0.002, 0.001	0.002
	0.426, 0.423		0.002, 0.002	
二甲苯	0.162, 0.163	0.162	0.001, 0.002	0.001
	0.162, 0.160		0.001, 0.001	

ⓐ 在635毫微米测量。

酯、戊醇、氯仿、甲基异丁基酮及二乙醚所萃取。这样得到的空白值很大，因而不能测量吸收。此外如表Ⅱ所示，二甲苯与苯都是很好的萃取剂。但是从克分子吸收率来看，二甲苯比苯较低。因此，在以后的試驗中都是用灵敏度较高的苯。

吸收曲綫

吸收曲綫是用上述的条件以苯为萃取溶剂得到的。苯溶液的吸收在 450 至 750 毫微米范围内测量以苯作为参比。所得曲綫如

图 1 所示，在 500 毫微米以下的吸收被略去了。

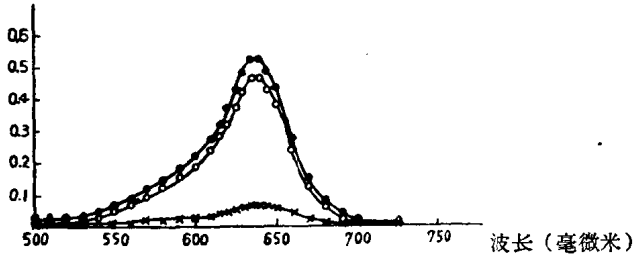


图 1　在苯溶液鈮-孔雀綠絡合物的吸收曲綫

×空白　●鈮1，微克/毫升+空白　○鈮1，微克/毫升

如图 1 所示，在 635 毫微米附近的吸收最大，当用二甲苯时情况也这样。

萃取与溶液的酸度

在弱酸溶液中萃取是有成效的。下面的試驗是测定最合适的酸度。在含有 0.5 毫升 2 N 硫酸的 6 微克鈮中加入 2 毫升 1.5 N 氢氟酸溶液及 1.5 毫升孔雀綠溶液，此溶液的游离硫酸浓度用氢氧化鈉或硫酸調节。溶液稀释至10 毫升，用 Tōgōp H試紙测量pH。絡合物以 5 毫升苯萃取，萃取物在 635 毫微米测量吸收。結果如表Ⅲ。

如表Ⅲ所示，絡盐在硫酸浓度为 0.1 N 左右、pH 范围在 0.4 至 0.7 間萃取时，吸收最大而空白值較小。

孔雀綠溶液的加入量

保持其他因素相同，改变孔雀綠溶液的加入量，結果如表Ⅳ。如表所示，当加入孔雀綠溶液 1.25 毫升以上所得的吸收值是不变的。如果加入的染料溶液过大，空白值会增大。

氢氟酸的加入量

在不同的試驗中，仅改变 1.5 N 氢氟酸的加入量，結果如表Ⅴ所列。結果指出，加入 1.5 至 3.0 毫升的氢氟酸溶液是最滿意的。

鈮量与吸收間的关系

酸度对萃取的影响　　表Ⅲ

pH	游离硫酸的浓度（N）	水溶液的颜色	吸收ⓐ	
			空白值	經空白值校正后
1.8		蓝	0.163	0.289
1.6		蓝	0.159	0.381
1.2		綠蓝	0.148	0.452
1.0	0.025	暗綠	0.123	0.477
0.8	0.050	暗綠	0.102	0.498
0.7	0.075	暗綠	0.072	0.520
0.6	0.10	暗綠	0.060	0.525
0.4	0.15	暗綠	0.055	0.520
0.4以下	0.20	暗棕綠	0.045	0.515
	0.30	棕綠	0.030	0.510
	0.40	綠黃	0.025	0.495
	0.50	綠黃	0.025	0.495

ⓐ 在635毫微米测量。

孔雀綠量的影响　　表Ⅳ

0.2%孔雀綠溶液的加入量（毫升）	吸收ⓐ	
	空白值	校正空白值后
0.50	0.031	0.419
0.75	0.038	0.463
1.00	0.048	0.495
1.25	0.052	0.525
1.50	0.059	0.526
2.00	0.079	0.526
3.00	0.105	0.525

ⓐ 在635毫微米测量。

按上述的操作方法在不同的試驗中取不同量的鉭。表Ⅵ所列的結果表明鉭量与吸收之間呈綫性关系。在此波长时克分子吸收率为 76000 。

不同离子的影响（相类似的反应）

硼与鉭具同样的顏色反应，但它与氢氟酸的反应是緩慢的，

氢氟酸的影响　　表Ⅴ

1.5N 氢氟酸的加入量(毫升)	吸收ⓐ	
	空白值	校正空白值后
0.50	0.035	0.375
1.00	0.040	0.465
1.50	0.047	0.519
1.75	0.051	0.525
2.00	0.055	0.525
3.00	0.060	0.520
5.00	0.080	0.500
7.00	0.095	0.485

ⓐ 在635毫微米测量。

鉭量与吸收間的关系ⓐ　　表Ⅵ

取鉭（微克）	校正空白值后的吸收
1	0.082
2	0.170
3	0.251
4	0.340
5	0.422
6	0.510
7	0.598
8	0.670

ⓐ 在635毫微米测量；空白值为0.060。

而且硼与孔雀綠的反应是不完全的。碘与硝酸根离子起类似的反应。单独氯离子是沒有影响的，但是如果同时存在銻，就与氯离子作用而得到相同的顏色。

其他物质的影响

加入 0.5 克左右的硫酸鈉沒有影响，但更大量时就有得到偏低值的趋势。氯化鈉的影响較大，当其存在量大于 0.2 克时即得偏低值。加入过氯酸鈉会与染料形成沉淀而影响鉭的測定。加入磷酸（使用磷酸二氢鈉及磷酸氢二鈉）会增加吸收幷干扰測定，但在鋼与鉄中存在的磷量是沒有影响的。加入草酸銨至 0.1 克左右沒有影响，但更大量时有得到偏低值的趋势。高到 0.1 克的酒石酸鈉或檸檬酸鈉对反应沒有影响。

鉄、鋼及鈮金属中测定鉭

在鉄及鋼中，特别是在不銹鋼中所存在的各种元素，只有硼干扰鉭的测定。然而，用揮发的方法把它除去就可能不經預先的分离来测定鉭。拟定的分析步驟如下。

校正曲綫的绘制

按所述的操作方法用含有至10微克鉭的不同量标准鉭溶液。苯层的吸收在 635 毫微米测量，用空白溶液作为参比。吸收与鉭量間关系作图即得一校正曲綫。

分 析 步 驟

鋼中测定鉭

試样中不含硼：于 0.05 至 0.5 克試样中加 6 毫升 18 N 硫酸及少量水，混合物加热以加速分解。逐滴加入約 2 毫升30％过氧化氢使溶液氧化。混合物加热以加速分解，加入 1 毫升过氧化氢，混合物加热浓縮直至盐开始析出。加入 4 ％草酸銨使盐溶解。溶液轉入 50 毫升容量瓶中，用草酸銨溶液稀释至 50 毫升。取此溶液 0.5—2.5 毫升置于聚乙烯分液漏斗中。此后的操作如同绘制校正曲綫时一样。鉭量由校正曲綫計算。不溶于硫酸的試样可溶于王水或盐酸中并用 6 毫升18N 硫酸加热至冒白烟以完全除去硝酸与盐酸。残渣溶于草酸銨溶液中，如上同样的操作方法测定鉭。此时需要較长的时間因为沉淀析出的盐类难于溶解。

試样中含硼：試样同样溶于硫酸及水，用过氧化氢氧化，轉入鉑皿中。溶液加热浓縮；加入約 5 毫升47％氢氟酸溶液，溶液重新加热直至冒白烟。冷却后，残渣溶于草酸銨溶液，将体积調至50毫升，如前述方法测定鉭。

在鈮金属及鈮鉄中测定鉭

試样置于鉑皿中，加入几毫升47％氢氟酸，然后加几滴硝酸，混合物緩緩加热以加速分解。溶液与 6 毫升 18N硫酸加热至冒白烟。然后，残渣溶于草酸銨溶液中，体积調至50毫升。如前述条件测定鉭。

結果与討論

不含鉭的各种組成的鋼中加入已知量的鉭，用上述方法进行测定。获得的滿意的結果列于表Ⅵ。

如表Ⅵ的結果所示，含硼的試样与过量氢氟酸加热形成三氟化硼，并进一步与硫酸加热至冒白烟使硼蒸发也能进行滿意的测定。

試样加入鉭的分析 **表Ⅵ**

試样	取样量（克）	加入鉭量		得到鉭量	
		微克	百分率	微克	百分率
电解鉄	0.100	50	0.05	51	0.051
				50	0.050
	0.100	100	0.10	99	0.099
				100	0.100
	0.100	150	0.15	150	0.150
				149	0.149
不銹鋼	0.500	25	0.005	25	0.005
				24	0.005
	0.500	50	0.010	50	0.010
				49	0.010
	0.500	400	0.080	400	0.080
				405	0.081
不銹鋼	0.500	25	0.005	25	0.005
				24	0.004
(Ni, 8; Cr, 18; Ti, 1.5)	0.500	100	0.020	100	0.020
				99	0.020
电解鉄	0.100	50	0.050	51	0.051
	(+1毫克B)			49	0.049
	0.100	150	0.150	150	0.150
	(+1毫克B)			149	0.149
不 銹 鋼	0.100	50	0.050	51	0.051
				50	0.050
(B, 0.25; Cr, 23.65; Ni, 20.97; Ti, 0.21)	0.100	100	0.100	99	0.099
				100	0.100
	0.100	200	0.200	200	0.200
				200	0.200

如表Ⅷ所示，在含已知量鉭的不銹鋼中測定鉭，用本分析操作方法的結果与用焦性沒食子酸分光光度法測定所得的結果接近相同。

在鈮金属、鈮鉄以及加入已知量的鉭于鈮金属中測定鉭的結果如表Ⅸ。

表Ⅸ的結果很明显，当存在相当大量的鈮时对測定鉭是沒有

不 銹 鋼 的 分 析 **表Ⅷ**

試样的組成，%	試样量，克	測得鉭量		水解后由焦性沒食子酸法測得的鉭量，%
		微 克	百分率	
Ni, 11.00; Cr, 17.49; Mo, 0.22; Ti, 痕量; Nb, 0.70	0.1000	65.0	0.065	0.06
		66.0	0.066	
Ni, 14.08; Cr, 18.24; Mo, 2.62; Ti, 0.10; Nb, 0.65	0.1000	77.5	0.078	0.08
		77.5	0.078	

鈮金属及鈮鉄的分析 **表Ⅸ**

試 样	取样量（克）	加入鉭量（微克）	測得鉭		减去試样中的鉭后得到的量（微克）
			微 克	百分率	
鈮金属(Yokozawa化学厂)	0.0590	0	138.8	0.235	—
	0.0500	0	117.5	0.235	—
	0.0500	0	118.8	0.238	—
	0.0500	75.0	192.5	—	75.0
	0.0500	75.0	191.3	—	73.8
	0.0500	125.0	241.3	—	123.8
	0.0500	125.0	242.5	—	125.0
鈮金属（約翰逊）	0.1000	0	300.0	0.30	—
	0.1000	0	300.0	0.30	—
鈮鉄（Nb+Ta61%）	0.0593	0	3025	5.10	—
	0.0593	0	3040	5.15	—
	0.0226	0	1160	5.13	—
	0.0226	0	1150	5.09	—

影响的，正如加入已知量鉭于鈮金属的分析所示；并且本法也得到了准确的結果。

早已指出，通常存在于鉄、鋼及鈮金属中起类似顏色反应的唯一元素是硼。其他元素对本法沒有干扰。由于找到了除去硼的簡单方法，正如分析結果所示，本法是滿意的。从 0.005 至0.5% 的鉭可不必經过任何預先分离即可測定，作者建議本法还可以应用于較上述更寬范围的鉭（由 0.001 至 5 %）。

參 考 文 献

1. Ikenbery, L., Martin, J.L., Boyer, W.J., Anal. Chem. 25, 1340 (1953).

2. Ishibe, I., Hosoda, K., Higashide, H., Rept. 4846, 19th Committee of Japan Society for Promotion of Science, 1957.

3. Kindman, L., Darwert, C. L., White, G., Metallurgia 62, 125 (1960).

4. Palilla, F. C., Adler, N., Hiskey, C. P., Anal. Chem. 25,926(1953).

5. Poluetkov, N. S., Kononenko L. Z., Lauer, R. S., J. Anal. Chem. U.S.S.R. 13, 449(1958).

6. Yana, M., Mochizuki, H., Kajiyama, R., Misaki, T., Rept. 3274, 19th Committee of Japan Society for Promotion of Science, 1954.

全文原載 "Analytical Chemistry" 34,618—621, 1962,

譯者 郁品崇

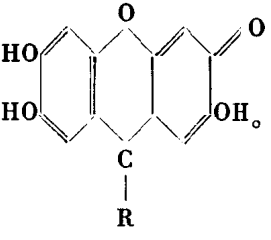
校者 金秉慧

純金属的分析

鋯与鈮中鉭杂质的測定

B.A. 納查列恩科　M.Б. 舒斯托娃

我們認为通式 2,3,7-羥基-6- 螢光酮的衍生物对比色法測定鉭是灵敏的試剂



。最适合測定鉭的是 9—〔对二甲氨基苯酚〕2,3,7-羥基- 6 -螢光酮。我們簡称它为二甲基螢光酮。当形成絡合物之后，此試剂可以在釩和鈦以及其他金属存在下測定鉭。最好的掩蔽介质是草酸离子，当有鈦存在时最好的掩蔽介质是过氧化氢。

鉭与二甲基螢光酮在一定的酸性溶液中形成深紅色沉淀，当鉭含量很低时沉淀呈胶体状态。此胶体溶液易被动物胶稳定。鉭不存在时溶液呈黃色。在 10 毫升 0.1 当量盐酸，0.4%草酸銨与含有 1 毫升 1 %动物胶溶液中，鉭被查覚的最低量为3γ。过氧化氢加入后，鉭的絡合物所形成的顏色不被破坏，而破坏了鈦的絡合物，鈮在草酸存在下与二甲基螢光酮不起反应。

表 1 列出了在 10 毫升溶液中各种金属尙未干 扰 測定鉭的量（在过氧化氢存在下）。

在普氏光度計上測量二甲基螢光酮酸性溶液的吸收率最大值是在 470 mμ；鉭的絡合物吸收率最高值在 500mμ。在 530mμ 时

用二甲基螢光酮測定鉭时，在10毫升溶液中，不干扰于測定的金属允許量　　表 1

金　属	允許量 γ	金　属	允許量 γ
Nb	400	Sb(Ⅴ)	500
Ti	100	Sb(Ⅲ)	3
Zr	500	Sn(Ⅳ)	5
W	150	Ge	3
Mo	100	Fe	1000

鉭的絡合物吸收率尚很强（約为最大吸收率的50%），此时二甲基螢光酮已几乎不吸收。因此我們采用在530mμ时透过率最高的滤光片进行全部的測量工作。

鉭与三羥基螢光酮衍生物的絡合物克分子吸收率　　表 2

化合物№	R	ε Ta u·10⁴	ε Ti u·10³
1	苯　基	4.3	6.8
2	2-氧基苯	3.5	2.0
3	4-氧基苯	4.5	1.5
4	4-邻甲基苯	3.5	3.0
5	4-氧基-3-邻氧基	2.5	1.1
6	B-氧基-a-萘基	1.7	0.2
7	2-硝基苯	4.7	4.6
8	3-硝基苯	2.3	0
9	2,4-二硝基苯	3.9	1.5
10	2-氧基-5-硝基苯	3.9	2.5
11	4-氧基-3-邻氧基-6-硝基苯	4.0	3.0
12	4-二甲胺基苯酚	4.2	1.2
13	2-邻甲基-3,4-邻二甲基-2-乙基-B-邻氨基苯	2.5	0

表2列出了二甲基螢光酮的鉭化合物克分子吸收系数值；此数值是按照《飽和》方法測定的。同时也提出了我們所研究的鉭与其他衍生物三氧基螢光酮絡合物的克分子吸收系数，以及鈦与这些化合物的同样絡合物在上述所指示的条件下所产生的反应。

鉭与№ 1,3,7,12 化合物的絡合物具有最高的克分子吸收率

数值。其中最好的是化合物12，因为鈮的 ε 值高，鈦与这种試剂作用所产生的干扰最小，且此試剂易于合成。

我們測定了鈮与二甲基螢光酮絡合物的組成与形成絡合物反应的平均常数。絡合物的組成是以連續变易法❶与角系数比值法❷測定的。在这两种情况下，絡合物 Ta:R 的比值确定为 1:1。当絡合物与具有过量二甲基螢光酮溶液的化学相对比值一定时，平衡常数可由絡合物溶液光密度比值求出。根据几个实驗的数据計算出平衡常数 PK 的平均数值为 5.55。由平衡常数的数值可以算出过量两倍的試剂实际上把鈮全部轉化为紅色的絡合物已經是足够了。

正如截至到目前为止所有的測定鈮最灵敏的方法一样，該方法的特点是具有高的克分子的吸收系数与平衡常数。

我們采用本法与用丙酮和异丁二醇混合物萃取氟絡合物分离鈮的方法相結合来測定矿石中的鈮；本文叙述了采用此方法来測定金属鋯、鈮中的鈮杂质。用丙酮与异丁二醇混合物萃取出鈮的氟絡合物与基体成分分离。当分析鈮中鈮时，一次萃取是不够的，因为在最后的溶液中进入有 4 %的鈮。則必須在萃取后，采用与比色法进行測定时类似的条件以二甲基螢光酮沉淀鈮，再将鈮与鈮分离。

我們借放射性同位素 Ta^{182}，Nb^{95} Hf^{81} 来研究鈮、鈮与鋯在分析过程中的情况。鈮在分析过程中損失达12%。通常鈮含量不很大时，該方法認为是可行的。鋯与鈮在最后的溶液中减少，含有0.x%的量不干扰鈮的測定。

进行測定时必須制备下列专門的溶液：

1. 混合酸 a) $4M$ 硝酸与 $1M$ 氢氟酸（取 70 毫升 $11N$ 硝酸置于涂有石蜡的烧杯中，用 118 毫克升水稀释，慢慢加入12毫升

---

❶ И. Остромысленский, Ber., 44, 268 (1911); P. Job, Annal. Chim., 9. 113 (1928).

❷ A. E. Harveya, D. L. Manning, J. Am. Chem. Soc., 72, 4488 (1950).

40%氢氟酸）。6）4*M* 硝酸与 2*M* 氢氟酸（取 70 毫升 11*N* 硝酸置于涂有石蜡的烧杯中用 106 毫升水稀释，加入24毫升40%氢氟酸）。

2. **二甲基螢光酮—0.05%的酒精溶液**　（取 50 毫克二甲基螢光酮試剂与 0.5 毫升的盐酸在小烧杯中用玻璃棒搗碎，再加入 50 毫升 96%的酒精，加热到 60°C，溶液过滤在 100 毫升容量瓶內，用酒精洗滌过滤器，直到充滿容量瓶的刻度）。

3. **稀释用的溶液**　10 克焦硫酸鉀在馬弗炉內熔融到熔融体透明，冷却，溶解于加热的 100 毫升 4 %草酸銨溶液中，用水稀释到 250 毫升，用 1*N* 的氢氧化鉀 a-2,4-二硝基苯·乙醚溶液中和到浅黃色；然后加入 50 毫升 2 *N* 盐酸（准确的溶液），用水稀释到 100 毫升。

4. **萃取用的洗液**　在 100 毫升的分液漏斗中装入 30 毫升混合酸（6），20 毫升飽和硫酸銨溶液，20 毫升异丁胺醇与 20 毫升丙酮，搖动一分鉀，待其澄清，往涂有石蜡烧杯內分离出下层溶液，洗滌时取其需要量。

5. **鉭的标准溶液**　25 毫克的鉭片溶解于在水浴上加热的浓氢氟酸与硝酸的混合酸中，然后加入 1 毫升浓硫酸，在沙浴上蒸干，加入 2.5 克焦硫酸鉀，在馬弗炉內熔融，溶解于 4 %草酸銨溶液中，体积为 250 毫升。这时所获得的溶液 1 毫升中含有100*γ*的鉭。

为了绘制标准曲綫，取5 毫升鉭的标准溶液（Ta 500*γ*）置于磁碗內在水浴上蒸干，加入 1 克焦硫酸鉀，在馬弗炉內灼烧与熔融。然后溶解于 10 毫升 4 %的草酸銨溶液中，用 1*N* 氢氧化鉀的 a-2,4 二硝基苯·乙醚中和到浅黃色，加入 5 毫升准确 2 *N* 的盐酸，添加水到 100 毫升。在系列 25 毫升的容量瓶中装入取出一部分鉭的标准溶液，从 1 -10 毫升，相当于含鉭量 5 至 50*γ*，另一个容量瓶中不加鉭的标准溶液，作为样品的空白；然后在所有的容量瓶中都加入10毫升《稀释用的溶液》，一毫升 1 %动物胶溶液与一毫升二甲基螢光酮溶液，搖动后在所有的容量瓶中倒

入《稀释用的溶液》，不要添加到刻度，約留剩1—2毫升。在沸水內于置5分鈡，然后取出靜置3小时，加入1毫升3%过氧化氢，用《稀释用的溶液》添加到刻度，搖动，十分鈡后在普氏光度計上測量光的密度，用S53/530$M\mu$的滤光片（校准溶液的零点）。根据被測定的鉬量可以构作两条曲綫：鉬量5到50γ在50毫升的比色皿內进行測量，20到50γ在25毫升的比色皿內測量。零点溶液的組成是由25毫升《稀释用的溶液》，1毫升动物胶与1毫升二甲基苯螢光酮溶液。

鋯中鉬的測定

称取1克金属鋯于白金堝內，用稀释2倍的氢氟酸溶解，在水浴上蒸干。干渣溶解于20毫升微微加热的混合酸中（混合酸a），溶液倒入分液漏斗中，用丙酮与异丁二醇萃取两次，每次10毫升。为了使液体分层，加入10毫升飽和的硫酸鉉，被絡合的萃取液体用15毫升的洗液洗两次，然后放在鉑堝內，加入10毫升5%的硼酸与一毫升浓硫酸，在水浴上蒸发，再在沙浴上繼續蒸发，加入0.5克焦硫酸鉀，移入馬弗炉內熔融到熔融物透明；溶解于加热的5毫升4%草酸鉉溶液中，移入50毫升容量瓶，用水洗堝，但不要添加水到刻度，加入2滴0.2%a-2,4二硝基苯·乙醚溶液与1N氢氧化鉀溶液中和到淡黃色，加入2,5毫升2N的盐酸，添加水到刻度，在25毫升的容量瓶中装入从10到20毫升所获得的溶液，1毫升动物胶溶液，1毫升二甲基螢光酮与《稀释用的溶液》，作为长久分析时构作标准曲綫。

鈮中鉬的測定

取0.2—1克的金属鈮（根据鈮中鉬的含量），溶解于浓的氢氟酸与硝酸中，硝酸是逐滴注入，在水浴上蒸干，干渣溶解于15毫升微微加热的混合酸a中，所得到的溶液与鋯中測定鉬的手續一样萃取，洗滌，蒸干。得到萃取后的熔融体后，溶解放10毫升40%的草酸溶液中，移入烧杯，加水与用1N氢氧化鉀的a-2,4

二硝基苯·乙醚溶液中和到淡黃色，加入5毫升2*N*盐酸，加水到100毫升。溶液加热到50—60°C，倒入25—50毫升二甲基螢光酮溶液，为了使鈮以二甲基螢光酮盐形式沉淀，微微加热到沉淀的生成，12小时后，滤出沉淀，用《稀释用的溶液》，內含少量的二甲基螢光酮，沉淀灰化，灼烧，加入1毫升氢氟酸与几毫升浓硫酸，然后与0.5克焦硫酸鉀熔融，熔融物溶解于草酸銨溶液中；中和，酸化，最后测定的进行，与测定鉭中的鈮一样。

称取样品一克，本方法可以测定存在于鈮与鉭中的鈮到0.002%。几个样品分析的結果列入表3。

鉭中鈮的测定　　表3

称量 g	加入量 Ta%	求出量 Ta%	应得量 Ta%
1	—	0	—
1	0.004	0.0036	0.004
1	0.014	0.014	0.014
0.5	—	0	—
0.5	—	0	—
1	—	0.003	—
1	—	0.002	—
1	0.01	0.012	0.013

原先我們具有的金属鈮中鈮含量都很高。平行测定結果如下：0.099，0.097，0.104与0.110%。从这些数据看出，甚至

五氧化鈮中鈮的测定　　表4

称样 g	加入鈮 %	求出鈮 %
1.6	—	0.002
0.8	0.10	0.010
0.8	0.20	0.020
0.8	—	0.004
0.8	0.05	0.008
0.8	0.10	0.015
0.8	—	0.006
0.8	0.20	0.027

这样大的鉭量，本方法也能得到令人滿意的結果。

为了提純鈮，我們采用丙酮与异丁二醇混合物由强酸的介质中萃取出鉭的氟絡合物。我們在几个样品中得到了相当純的五氧化鈮，采用本方法分析五氧化鈮中的鉭的結果見表 4 。

由表上看出，测定鈮中十万分之几的鉭，准确度是滿意的。

全文原載 “Заводская лаборатория” Том 23, 11, 1957

譯者　吳景鉢

校者　蔣鉄珊

定量动力分析法

报导 5. 定量测定鉭的动力法——

К. Б. 雅茨米尔斯基等

在以前的文章中[1,2]我們报导了测定鉭和鎢的动力法，它基于在酸性环境中过氧化氢使碘化物氧化的接触作用。本文介紹以 Ta（Ⅴ）化合物的这种接触反应来定量测定低含量鉭的动力法。

作为工作溶液用 0.01MKI 溶液和 H_2O_2 溶液，1MHCl溶液，0.2%淀粉溶液。所有試剂已經分离重金属提純。

鉭的溶液以称得的 Ta_2O_5 用焦硫酸鉀溶融，并用飽和草酸銨溶液浸取熔融物而制得。溶液中鉭的含量以丹宁法标定。

动力化学定量分析法的基本理論以前已詳細叙述[3]。

本文采用以下方法。在50毫升体积容量瓶中，注入鉭碘化鉀的溶液，淀粉，以及水，体积达40—43毫升，仔細混和溶液。然后在溶液中再按需要加入一定体积的过氧化氢，溶液以水稀释至刻度，重新混匀并注入 ФЭК-М 光度計的杯中。在添加过氧化氢的同时开启停錶，然后每隔一定的时間测量一次光密度的变化。开始的浓度：鉭——从 2×10^{-6} 到 $5\times10^{-5}M$，碘化鉀——从 2×10^{-4}到 $2\times10^{-3}M$，过氧化氢——从 2×10^{-4} 到 $2\times10^{-3}M$，盐酸——从0.1到0.5M。

溶液的光密度与析出的碘的浓度成正比，而它在单位时間的变化与反应速度成正比。总的反应方程式：

$$H_2O_2+2I^-+2H^+\rightleftarrows I_2+2H_2O \qquad (1)$$

为了求得反应速度的方程式，研究了各試剂的浓度与反应速

度的关系。获得的結果表示在图 1 — 4 的图表上。在分析所获資料的基础上反应速度的方程式可以写作下式：

$$d[I_3^-]/dt=(x_0+x_1C_{H^+})\cdot C_{I^-}\cdot C_{H_2O_2}\cdot C_{Ta},$$

这里——C_{I^-}；$C_{H_2O_2}$，$C_{H^+}C_{Ta}$——相应于碘化物、过氧化氢、酸和催化剂（鉭）的浓度；x——催化系数（反应速度常数）。反应速度与氢离子浓度的关系图不通过座标零点；这可以解释为反应按两个方向进行。

反应速度与鉭浓度的关系图（当其他試剂的浓度恒定不变）可作为测定 Ta 的校正图。

当用这方法时其他离子对测定鉭的精确度的影响問題也作了研究。

其他离子的影响 （附表）

离　子	其他离子的浓度，克分子浓度/升	浓度关系	$tg\times$分$^{-1}\times10^2$	相对誤差%
K^+	10^{-2}	1:1000	0.33	−3
Na^+	10^{-2}	1:1000	0.36	+6
Mg^{2+}	10^{-3}	1:100	0.37	+9
Ca^{2+}	10^{-3}	1:100	0.32	−6
Al^{3+}	10^{-3}	1:100	0.32	−6
Zn^{2+}	10^{-3}	1:100	0.33	−3
F^-	10^{-3}	1:10	0.04	−88
Cl^-	10^{-4}	1:10000	0.34	0
NO_3^-	10^{-1}	1:100	0.39	+14
CeO_4	10^{-3}	1:100	0.35	+3
	—	—	0.34	比較溶液

从这张表上可以看出，如果溶液中不含对本反应起催化作用的元素的离子，那么大量常見的阴离子和阳离子并不影响鉭的测定。

氟化物减緩反应，因为它与鉭鋯成稳定的絡合物。硝酸盐的加速影响可以解释为存在的痕量的硝酸盐能催化反应。

鈦和鋯在規定的条件下不干扰反应的进行，因为这些元素与草酸盐結合成的絡合物不会催化反应（1）。按此原理，当量或

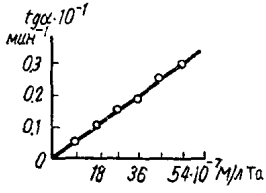


图 1 鉭的浓度与反应速度（1）的关系

試剂浓度 KI—1.0×10N/M；
H_2O—1.0×10⁻³M/H⁺—0.16M

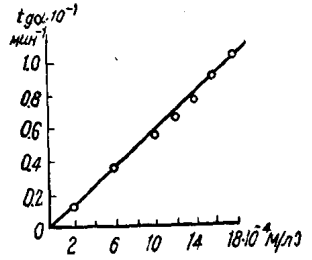


图 2 碘化物浓度与反应速度（1）的关系

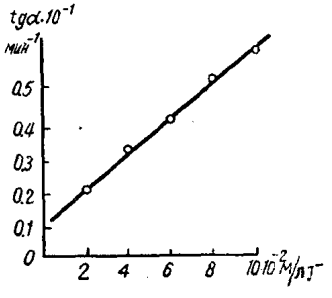


图 3 过氧化氢的浓度与反应速度（1）的关系

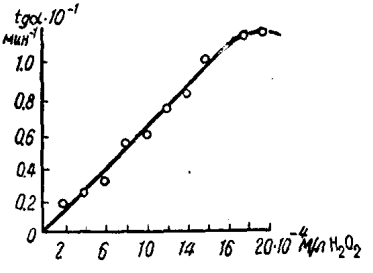


图 4 氢离子浓度与反应速度（1）的关系

多达二到三倍的鈮也不妨害鉭的测定。

硫酸盐的浓度在 0.1M 以內时，反应速度（1）沒有大的变化，因此它不干扰鉭的测定。

結　論

新的高灵敏度的定量测定鉭的方法已經制定出来。并研究了若干离子对方法精确度的影响。

参 考 文 献

1. К.Б. Яцимирский, Л.П. Афанасьева, Ж.аналит. химии

11,319(1956).

2. К. Б. Яцимирский, В. И. Ричин, Ж. аналит. химии 13. 112 (1958).

3. К.Б. Яцимирский, Ж. аналит. химии 10, 339 (1955).

4. G.Z. Brode, Phys. Chem. 37, 217(1901).

全文原載 "Журнал аналитической химии" Том XIV, № 1, 1959

譯者 李家熙

校者 黃正之

矿石与矿物中鈮鉭的X光譜定量分析

馬 光 祖

近三十年来X光譜分析广泛的应用在科学研究部門与工业部門。在不少杂志上发表过有关X光譜分析的理論研究文献与有关分析方法的資料。在地质部門主要是应用X光譜分析研究矿石与矿物中某些元素的含量。現今采用的X光譜分析法主要分为两大类：**一，利用一次发射X光譜的分析法，二，利用二次发射X光譜的分析法（螢光X光譜分析法）**。此外还有微光束X光譜分析（微体积X光譜分析）現在已成为一个重要的微量分析法。关于微光束X光譜分析本文不做詳細探討，着重对矿石与矿物中鈮鉭的一般X光譜定量分析法作較詳細的介紹。

由于X射綫产生的方式不同，一般X光譜分析法大致分为一次发射X光譜分析法（后边簡称发射X光譜分析法）[1]与螢光X光譜分析法，这两种方法各有优缺点。发射X光譜分析法是在高压（几十仟伏）的作用下，使电子束冲击在被分析的样品上产生被分析元素的X光譜。在分析过程中必須先将X光管抽到一定的眞空度（10^{-5}mmHg左右），才能进行工作。这样就使分析手續变的复杂化了，分析一个样品要花費几十分鈡到一两个小时。而且眞空系統如果掌握不好就会經常发生故障。此法对快速分析的要求显然是不能滿足的。另外这种分析方法的灵敏度也不高，測定的最低含量仅能达0.x%，但是这种方法所获得的分析結果受样品組成的影响很小，这对解决組成变化較大的矿石与矿物分析具备了一般仪器分析所缺乏的最大优越性。因此发射X光譜分析法虽然分析手續比較复杂，現在仍然是受重視的分析方法。螢光X光譜分析法是利用封閉的X光管产生X射綫，再作用在样品上，

使样品中被分析的元素受激发后，再产生X光譜。这种方法的最大优越性即分析手續簡单，不需要专門抽眞空的系統，合乎快速分析的要求。但是所获得的分析結果受样品組成的影响較大，这对組成变化較大的样品（特别是矿石与矿物）分析，就带来不少麻煩。根据上述两方法的特点，現将一般矿石与矿物中鈮鉭的分析法分别作一介紹。

1．发射X光譜分析法

鈮鉭的发射X光譜分析最早进行此項工作的要算 G. Von, Hevesey[2] 以及 И. Б. Боровский 与 М.А.Блохин[3,4,5]。目前苏联不少实驗室仍采用此方法。所应用的分析仪器是KPC型[6]短波X光譜仪，虽然短波X光譜仪的样式很多，而基本上都与 KPC型短波X光譜仪大同小异，仪器主要由两部分組成；即高压电源設备与光譜仪部分（見图1）。苏联所采用的高压电源設备一般是УРС-70-К1型与ВС-50-50型（过去称为ЭАЯ-160型），УРС-70К1型高压設备应用起来尙方便，但电学稳定条件不够理想。欧美資本主义国家出品的X光机或X光譜仪所附的高压电源多系全波整流，电源条件稳定，应用起来也很方便。近两年来，菲利普公司出品的X光譜仪上所附的高压电源設备应用硒整流器，使用效果定会更加理想。目前我国已可生产半波与全波整流的高压設备，仪器性能尙可滿足一般工作要求。

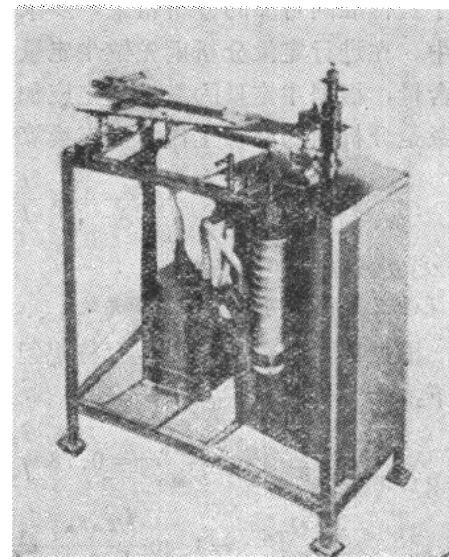


图 1　KPC型短波X光譜仪

短波 X光譜仪主要包括眞空抽气系統，X 光管，分析晶体，测角仪与記录譜綫强度的設备。此仪器可以对烏利夫-布拉格角 4°至25°范围内的譜綫进行分析，波长范围由 0.5至1.8Å，这种仪器用来分析鈮、鉭是很合适的。

利用短波 X光譜仪照相記录的方式获取譜綫强度，进行鈮鉭的光譜分析时，一般采用外标法或内标法，外标法比較簡单，但电学条件的稳定度要求比較高，正式分析样品前利用分析元素的譜綫强度与元素含量的对数关系制作工作曲綫。根据工作曲綫可計算元素的未知含量。内标法比較麻煩，但是可以获得較准确的結果，内标的选择一般以原子序数特别相近为宜，或者应用激发电位相近的元素。分析鈮时，以鉭或鋯[1,7,8]为内标元素。分析鉭时，以鎢或鉿为内标元素。但也有人采用鋅做内标元素[9]。为了获得准确可靠的分析結果，多采取相当量的内标元素加入样品中。在进行定量分析前先做半定量分析，了解被分析元素的大致含量，根据半定量的数据确定应加入的内标元素量。测定換算系数是分析前的必备工作。测定換算系数 K 的公式如下：

$$\frac{C_A}{C_C} = K\frac{I_A}{I_C} \qquad (1)$$

C_A被分析元素的已知浓度　　C_C内标元素的已知浓度

I_A被分析元素的譜綫强度 K換算系数　　I_C内标元素的譜綫强度

根据前人試驗的結果，現将鈮鉭与内标元素的換算系数列举如下：

$$\frac{C_{Nb}}{C_{Mo}} = 0.78\frac{I_{NbK_\alpha}}{I_{MoK_\alpha}}$$

$$\frac{C_{Ta}}{C_W} = 1.40\frac{I_{TaL_{\alpha_1}}}{I_{WL_{\alpha_1}}} = 1.29\frac{I_{TaL_{\beta_1}}}{I_{WL_{\beta_1}}}$$

上面所列举的換算系数仅供参考。在不同的分析条件下，所得到的換算系数不同，每个实驗室必須自己測試以后才能使用，如果其中分析条件有所改变时，还必須重測以后再使用。将已知含量的分析元素与内标元素經摄譜后即可測得譜綫强度，将上述

数值代入（1）式即可求得換算系数K。

采用外标法进行分析时，样品的称量要很准确，而且加于阳极的位置也要相同。摄譜条件，显影条件等分析規程都应严格控制。在采用一次发射X光譜分析进行鈮鉭測定时，阳极靶的清理是一个关鍵性的問題[10]。如果阳极靶清理不干淨，将严重影响分析結果的准确度。阳极靶的清理方法最好事先用砂紙将靶面擦淨，然后再用盐酸煮沸几分鈡，以蒸餾水与苯清洗后方可使用。另外，采用內标法时，內标元素与分析元素的黑度尽量控制的相近，黑度值最好都在0.8附近，这样会显著提高分析結果的准确度。

Ⅱ．螢光X光譜分析法

有关鈮鉭的螢光X光譜分析文献很多，特别是資本主义国家如美国，英国，法国，日本，西德，荷兰等，都采用了螢光X光譜分析法。由于此法具有快速簡便的优越性，近几年来苏联也很重視此方法的研究，而且获得了一定的成果。現将矿石与矿物中鈮鉭螢光X光譜分析所采用的仪器与各种分析方法做如下介紹。

一 螢光X光譜仪

适于鈮鉭螢光X光譜分析的仪器主要分两大类：一种是資本主义国家广泛采用的以Soller分光方式分光的平晶X光譜仪：如荷兰与美国的菲利普型X光譜仪[12]英国希格尔X光譜仪[13]西德西門子X光譜仪[14]以及日本D-3F型高功率X光譜仪[15]都属于一种类型（如图2）主要結构大同小异，值得特别提出的PW 1210型X光譜仪[16,17]（見图3a，b），这种X光譜仪是全自动的，而且高压可加到100 KV。这样，周期表中的絕大部份元素都可应用K系譜綫进行分析，是近代比較完善的X光譜仪。

一种是苏联广泛采用的短波螢光X光譜仪(КРФС型)[18]，其光学系統利用水晶晶体，可舒阿聚焦方式。另外英国出品的双管路X光譜仪[13]以及美国出品的多管路X光譜仪[19]应用尚不普遍，

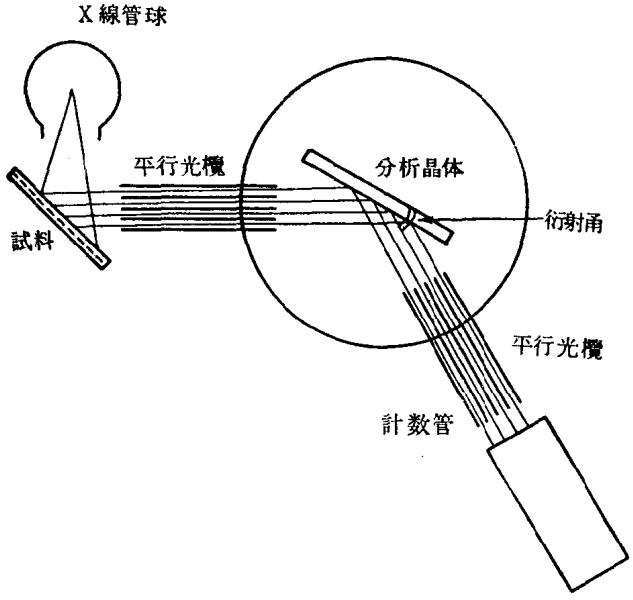


图 2 螢光 X光譜仪光学系統

故在此不准备討論。上述两种类型的X光譜仪仅就鈮鉭分析来講，苏联KPΦC型螢光X光譜仪比較适用。現将常用的两类仪器之基本結构介紹如下：苏联短波螢光 X光譜仪（图 4 ）包括五个主要部份：X光管（5БXB1型），样品室与分析晶体，测角仪，盖革計数器以及脉冲計数装置，电子电位計等。这种仪器上所采用的 5БX B1型X光管的功率很高（电压可达70仟伏，电流可达200毫安），用来测定鈮鉭等元素非常适合。样品室可放置两个样品，一个分析样与一个控制样，这样可以提高分析結果的准确性。分析晶体采用（1OTO）反射面水晶晶体。盖革計数器分别采用MCTP-5与MCTP-4两种类型。

当前广泛被采用的資本主义国家出品的螢光 X光譜仪包括三个主要部份：X光譜仪主体，高压电源設备与X光譜譜綫强度的测量部份。X光譜仪包括产生一次X光譜的X光管（OEG50或 OEG60型），平行光栏，分析晶体，测角仪与計数器等。高压电源設备

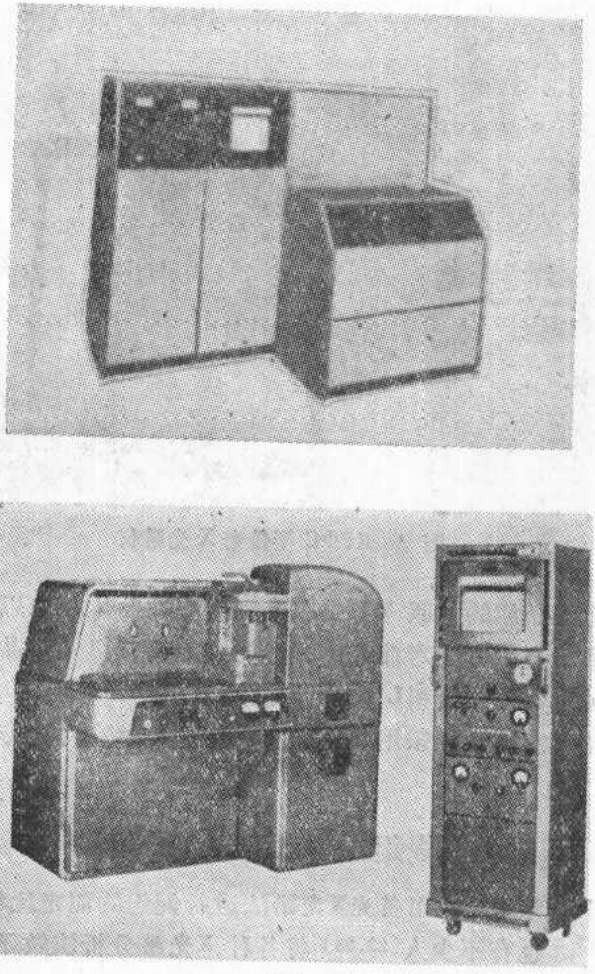


图 3

包括高压变压器与控制台等。X光譜譜綫强度的测量部份包括稳压装置，电子电位計与定标器等。資本主义国家：荷兰，美国，英国，日本，西德所出品的X光譜仪虽然結构大体上相同，但在电学綫路，光学系統以及外形等方面都有区别。当前比較完善的X光譜仪要算菲利普厂出品的 PW 1210全自动 X光譜仪。

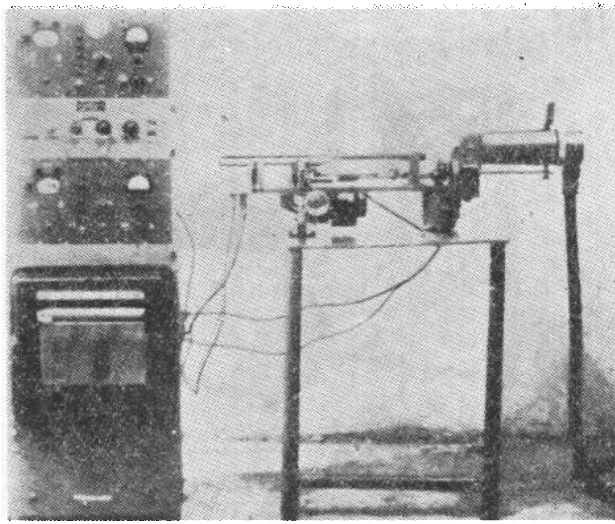


图 4 КРФС 型螢光 X 光譜仪

除上述介紹的苏联 X光譜仪是利用弯曲晶体分光以外，在資本主义国家也設計过弯曲晶体分光的 X光譜仪以及双晶体 X光譜仪，有关这方面的資料L.S.Birks以及 H.Friedam[20, 21] 曾作了詳細介紹。由于当前采用起来尚有困难，故本文对这方面的材料从略。

二 鈮鉭的螢光 X 光譜分析法

近十几年来，应用螢光X光譜法进行鈮鉭的測定比較普遍[27, 28,29,30]。也有不少人[22,23]将各种 X光譜分析法做了綜合性的介紹，特别是 L. Van. Wambeke [23]，曾利用 X 光譜分析法研究了含鈮碳酸岩和地球化学，并对采用各种螢光 X光譜分析法測定岩石中鈮的分析方法做了比較，本文針对各种螢光 X光譜分析方法的特点，做以下的分类与介紹。螢光 X光譜分析法用来測定矿石与矿物中的鈮鉭时，主要应用化学法分离后的測定法与直接測定法。当然在这两大类的方法中还可以分外标法，內标法，增量法，降压法或升压法以及采用精細光栏加强分辨率等方法。首先

針对上述两大类方法的特点进行介紹。应用化学法分离后[24,25,26]，进行螢光X光譜分析的手續比較煩瑣，但是經过化学法分离后所得到混合氧化物的組成对分析結果的影响比較小，进行X光譜分析比較方便。直接測定法是将矿石与矿物样品直接进行X光譜分析，不需要經过化学法分离的过程，这样虽然簡化了整个分析过程，但样品組成对分析結果的影响比較大。进行X光譜分析时，要考虑的影响因素比較多。当然从快速方便的角度出发，后一种方法比較适合。

經过化学法分离后的混合氧化物，虽然样品組成对分析結果的影响比較小，但仍然应該引起注意：B.J.Mitchell[31, 32]采用簡单的算数法校正元素間的影响。图5为鈮鉭混合氧化物中鈮与鉭的工作曲綫。一般在二元混合物中測得A元素的强度后，由

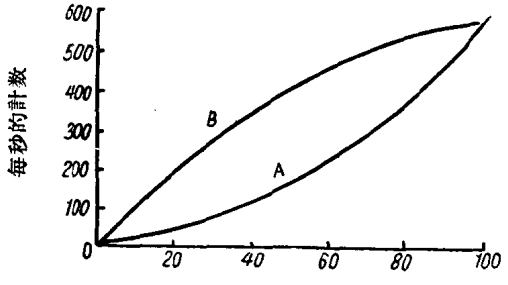


图 5 X光譜的强度曲綫

A.横座标为鈮鉭混合物中氧化鈮的百分数 B.横座标为鈮鉭混合氧化物中氧化鉭的百分数

工作曲綫得出A元素的含量。如果是三元混合物，則首先測得在标准状况下A元素（被分析元素）的近似含量，按照C元素（第三元素或干扰元素）的含量讀出校正因数对A元素之含量进行校正即可得到A元素之正确含量。

为了方便起見，B.J.Mictchell 对含量低的A元素采用了簡化的校正方法，首先制作不同含量的C元素对A元素影响的工作

曲綫（图6）1，2，3，4，为C元素不同时相应的四个工作曲綫，曲綫1为不含C元素时之工作曲綫，工作曲綫的斜率分别为M_1，M_2，M_3，M_4，由M_1，M_2，M_3，M_4，所得到的比值分别为

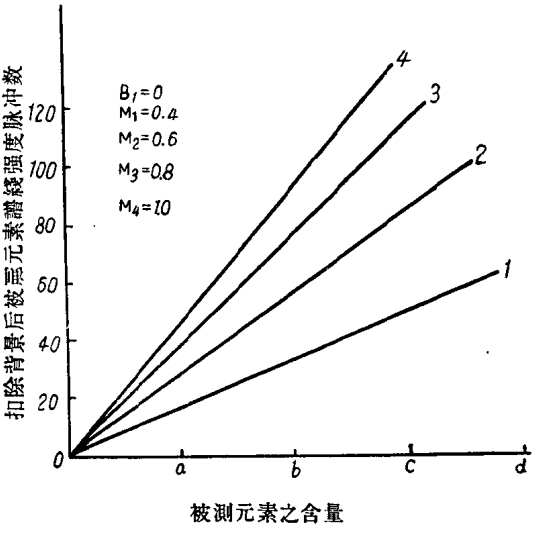


图 6　第三元素含量不同所得到的一系列工作曲綫

F_1，F_2，F_3，所得到的F值即为校正因数：$F_1=\frac{M_2}{M_1}=1.5$，$F_2=\frac{M_3}{M_1}=2.0$　$F_3=\frac{M_4}{M_1}=2.5$。由不同的F值与C元素相应的含量可得到图7，进行分析时，由預先做好的校正因数，根据第三元素的含量，可以查得校正因数，由此即可得到被测元素的正确含量。

利用此法所采取的X光譜綫：Nb_2O_5 含量高时，为 NbK_{α}^{II}，Nb_2O_5 含量低时为 $NbK_{\alpha_1}^{I}$，Ta_2O_5 的测定全采用 TaL_{α}^{II}。仪器所利用的分析晶体为 NaCl，分析結果的再現性，当含量在10—100%范围內时，为1%。当含量在1—10%范围內时，为5%。含量在0.05—1%范围內时，为10%。

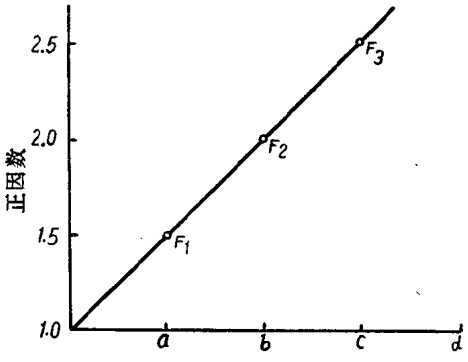


图 7　校正因数曲綫

除上述簡单算术校正法外，也有不少文献[33,34,35]采用了复杂的数学校正法，由于这种方法使用意义不大，故不贅述。

为了消除元素間的影响，有人[36,37]采用稀释法。王道粹，楊丽华采用将矿物經过化学处理后的混合氧化物以10倍的淀粉稀释，再进行 X光譜分析，这样完全可以消除元素間的影响。但是显著降低了元素测定的灵敏度，测定Ta_2O_5与Nb_2O_5的最低含量为0.5%。

进行矿石与矿物中鈮鉭的螢光 X光譜分析时，鈮的测定比較簡单，因为鈮的譜綫一般不受其他元素的譜綫干扰，而鉭的譜綫在分辨率不大的情况下，受鈮譜綫的干扰。（采用苏联 KPΦC 螢光X光譜仪进行分析时，鈮，鉭譜綫完全可以分辨）。为此，对鉭的螢光 X光譜分析有必要单独提一下，为了消除鈮綫的干扰，一般采用以下的方法。

（1）采用精細的光栏提高分辨率[38]的方法。这种方法虽然能够起一定的作用，但是平行光栏的間距过小时，显然对元素测定的灵敏度大大降低。

（2）采用一条受干扰的譜綫与一条不受干扰的譜綫，绘制强度比值与含量关系的曲綫[38]，由此再进行未知元素的测定。

这种方法仅能应用于二元混合物，当样品中含有杂质时不适宜采用此法。

（3）降低电压或加高电压法[38,22]。利用比較低的电压使鈮譜綫出現，而鋯譜綫不出現的方法消除鋯的干扰。William 与 Campbell提出电压在 19KV 时，可以避免鋯对鈮的干扰。L. S. Birks 提出18KV 时，可以避免鋯譜綫的出現。这种方法使用起来比較方便，但測定的灵敏度比較低。当然提高电压法是很有效的，Birks提到当电压加到80KV 时，即可得到鈮的 K 系譜綫，但是現在高压电源設备还存在一定的困难。最近出品的 PW 1210 X 光譜仪完全可以获取鈮的K 系X光譜。

（4）采用高分辨率的分析晶体。使用比較方便，往往由于高分辨率的分析晶体不易得到，另外利用分辨率高的分析晶体，所得到的譜綫强度不一定高，应用起来也存在一定的困难。B. J. Mictchell[31] 采用 NaCl 晶体，R. M. Brissey[39]采用云母晶体（$2d=3.00\text{Å}$），William, J. Campbell[40] 采用石英分析晶体（$2d=3.636\text{Å}$）（4 吋长的平行光栏，0.005 吋的光栏間距）（图 8），蘆云錦采用黃玉晶体[41]都能很好的将 NbK_{α}^{II} 譜綫与 $TaL_{\alpha_1}^{I}$ 譜綫分辨开。

上述一系列的方法都可采用外标法进行。外标法是在正式測定样品以前，先配制一系列的标准样品，绘制工作曲綫，由工作曲綫計算样品的含量，或者利用含量相近的标准样品先測定其譜綫强度，紧接着測定分析样品的譜綫强度，換算后即可求得元素的含量。后一种方法的准确度較高。

由于电学条件的不稳定以及其他因素的影响，有很多人[42,43]采用內标法測定鋯鈮，即选择适当的內标元素加入被分析的样品中。利用分析綫与內标綫的相对强度进行測定。当使用单管路 X 光譜仪进行內标法測定鋯鈮时，最好用自动笔录的方式绘制譜綫强度的大小，以避免仪器机械誤差带来的影响。螢光 X光譜仪所采用的內标元素与前述一次发射 X光譜分析的情况相同，故不再重复。

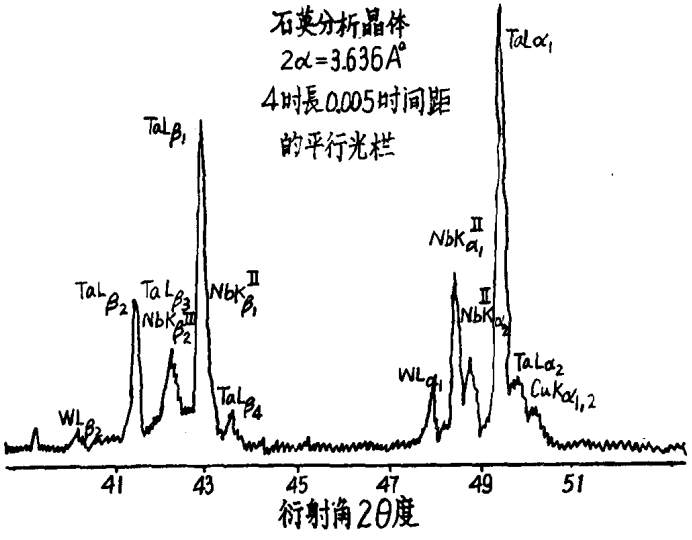


图 8　鈮鉭的X光譜

William, J.Campbell[22]提到采用增量法进行鈮鉭的 X 光譜分析。此法即在样品中加入被测定元素的一定量，設 X为增量前 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 的未知量，$X'=xD$（D为稀释因数），y为加入样品的 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 的增量，I_x为增量前NbK_α 或 TaL_α的譜綫强度，I_{x+y}为增量后NbK_α或TaL_α的譜綫强度，K与K′为比例常数，当 y→0时，K′=K，由以上所設的数据可得到两个基本公式，即

$$I_x=Kx \qquad (2)$$

$$I_{x'+y}=K'(x'+y) \qquad (3)$$

将（2）（3）两式合併即得

$$x=\frac{(I_x/I_{x'+y})y}{1-[(I_x/I_{x'+y})D]} \qquad (4)$$

根据（4）式即可求得被测定元素的未知含量，增量法只适合被测元素的含量不高的分析样品，而且分析手續較煩瑣，故分析样品很多时，不宜使用。

近几年来，用溶液法进行 X 光譜分析的文章不少，M.M.

Kaxana[44]曾做了綜合性的論述。这种方法的优点較多，分析手續較簡便。但有关矿石与矿物中鈮鉭的螢光X光譜溶液法的专論尚未发現。故在此无法詳細介紹。

利用直接法进行矿石与矿物中鈮鉭的螢光X光譜分析，所存在的最主要問題是消除組成的不同对分析結果的影响。由于矿石与矿物的組成比較复杂，企图用算数校正法消除組成的影响是无能为力的。消除組成影响比較簡便的方法有以下四种：

（1）稀释法[36]——将矿石与矿物的样品加入比重比較小的化合物，如淀粉，蔗糖，炭粉，聚苯乙烯，二氧化硅，氧化鎂，等做稀释剂，将样品稀释到一定的比例来消除組成的影响。此方法对消除組成影响有一定的良好效果，但稀释倍数过大时，显著降低被分析元素的灵敏度。

（2）配制与样品組成相近的标准[23,45]消除样品組成不同对分析結果的影响，瓦姆貝克（Wambeke），謝忠信都采用这种方法，得到了良好的效果。如果进行某一矿区組成相近的样品分析，而且样品数量又很多的情况下，采用这种方法比較适合。当研究組成变动較大的各种矿物时，采用此法就比較困难，因为需要配制很多标准样品，工作量就相当大。

（3）薄試样法——将样品制备的相当薄时[46]，可以消除組成的影响。但是薄試样的制备比較困难，样品的均匀度不易控制，对分析結果的准确性带来一定的影响。

（4）熔融法——将样品加入一定量的熔融剂[47,48,49,50]混匀后，进行热处理可以消除样品組成不同对分析結果的影响，一般采用的熔融剂为硼砂，焦硫酸鉀以及硼砂氯化鈉与碳粉的混合物，此法現在应用虽然还不普遍，但是是一个有发展前途的方法。

Ⅲ．微光束X光譜分析

微光束X光譜分析对进行微体积矿物定量分析工作起着巨大的作用。这方面专論文章也比較多[51,52,53]。現在法国，英国，

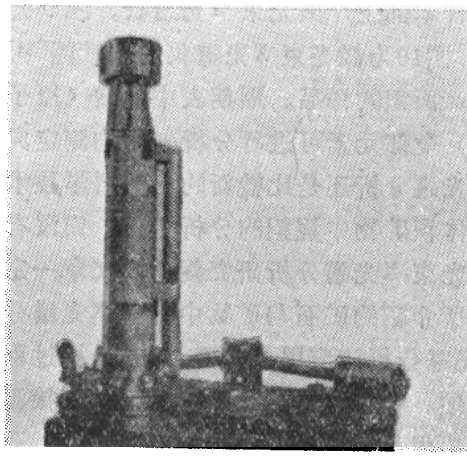


图 9 РСАШ-3ДС微光束X光譜仪

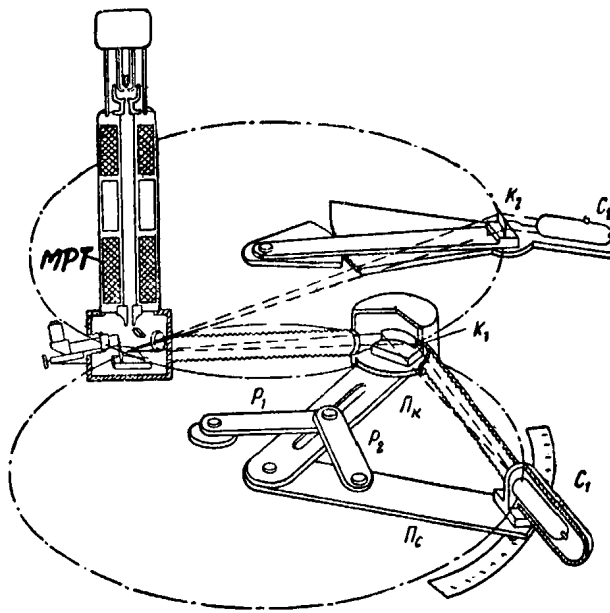


图 10 РСАШ-3ДС 微光束X光譜仪示意图；МРТ-微光束X光管；K_1可更換的长波分析晶体 K_2 短波分析晶体C_1与 C_2 計数管．$П_к$.$П_с$.P_1与P_2长波 X光譜仪机械运动結点

美国，苏联与日本都生产微光束 X光譜仪。图 9 是苏联出品的微光束X光譜仪。图10为微光束 X光譜仪的示意图[54]。这种仪器可以测量0.5—4μ 面积的样品。周期表中由鎂（原子序数12）至鈾（原子序数92）全部元素可进行分析。平均测定灵敏度为0.1%。由于微光束 X光譜分析还是比較新的一門科学技术，利用此項技术专門研究微体积矿物中鈮鉭的分析工作，尚沒有人发表专論。但今后利用微光束 X光譜分析研究鈮鉭的文章一定会出現很多。

綜合以上所介紹的矿石与矿物中鈮鉭 X光譜分析的各种方法，以螢光 X光譜分析法应用最普遍，而且分析过程簡单，迅速，使用起来也很方便。在螢光 X光譜分析法中，直接测定法是最有发展前途的方法。但目前在消除組成的影响方面，还存在一定的困难。利用薄試样法或熔融法消除組成的影响相当有效，而薄試样的制备技术不易掌握，总起来看，采用螢光 X光譜分析法测定一般矿石与矿物中的鈮鉭是最有前途的方法。其主要缺点是分析灵敏度还不够高，测定的最低含量为0.01%Nb_2O_5或0.01%Ta_2O_5。发射 X光譜分析法用来测定組成复杂的矿物相当有效，这种方法的分析手續煩瑣，用于数量較多的样品分析不适宜，但在当前我国只可以生产这种仪器的条件下，采用这种方法仍然有很大的实际意义。微光束 X光譜分析法是比較新的一門科学技术。用来研究微体积矿物中鈮鉭的含量是很有希望的分析方法。

参 考 文 献

1. Э. Е. Вайнштейн "Метод количественного рентгеноспектрального анализа" 1956.

2. G. Von,Hevesey, and T. Bohn, Z. anorg u. allgem Chem. 164, 576 (1927).

3. И.Б. Боровский, М.А. Блохин, Л.А. Гржибовская, Изв. АН СССР, сер. физ.

4. М.А. Блохин. Заводская лаборатория. 16, 681 (1950).

5. И. Б. Боровский., М. А. Блохин. Изв. АН. СССР. сер. геол. вып. 5. 929 (1937).

6. М.А. Блохин "Метод рентгеноспектральных исследований." стр. 180 (1959).

7. I. Adler and J. M. Axelrod. Spectrochemica Acta 7. 91 (1955).

8. Jon. S. Stevenson. McGill University American mineralogist 39. 436—444 (1954).

9. М.А. Блохин. Ж.Т.Ф. 7. 1924 (1937).

10. 馬光祖等"矿石与矿物中鈮鉭一次发射X光光譜分析"（未发表）.

11. Hevesy G. Von Chemical Analysis by X-rays and Its Applications. New York. McGraw-Hill Book Co. 1932.

12. Phylips. X-ray spectrograph說明书

13. Hilger Journal. 23, 2, 1960.

14. Siemens 2 (1958).

15. X-ray Diffractometer Geigerflex.

16. Japan Analyst, № 10 (1962).

17. 100KV, Spectrograph. Anal. Chem. 7 A. 30 № 12(1958).

18. И.Б. Блохин "Методы рентгено-спектральных исследований". стр. 193 (1959).

1. Описание, правила установки и пользования коротковольнового рентгеновского флуоресцентного спектрометра КРФС-2.

Экспериментальные мастерские Ростовского государственного университета.

19. Kemp, J.W. Anal. Chem. 28. 1838 (1956).

20. L. S. Birks, E. J. Brooks and Friedman. Anal. Chem. 25. 692 (1953).

21. L.S. Birks, E.J. Brooks, Anal. Chem. 27. 437 (1955).

22. William J. Campbell and Howard F. Carl, Anal. Chem. 26. 80(1954).

23. L. VAN. Wambeke, Econ. Geology 4, 732 (1960).

24. Schoeller. W. R. and Powell, A.R. Analyst, 50, 485(1925). 53, 264 (1928).

25. Woods. G.A., Atomic Energy Research Establishment, Harwell England C R L/AE-62 (1950).

26. Bagshawe, B.Elwell W.T.J.Soc.Chem. Ind. 66. 398(1947).

27. Н.Ф. Лосев. Исследование способа внешнего стандарта при рентгеновском спектральном флуоресцентном анализе минерального сырья, Канд. диссертация Иркутск (1960).

28. W.I. Witting. Norclco Repts.6, 17 (1959).

29. Н. Ф. Лосев. Известия АН. СССР. Сер. физ. 24. 476 (1960).

30. P. Lublin. Proc. 7th, Annual Conference on Industrial Applications of X-ray Analysis Denver Research Institute, Denver. Colo. p. 229 (1958).

31. B.J. Mitchell. Anal.Chem.30, 1895 (1958).

32. B.J. Mitchell. Anal.Chem.32 1652 (1960).

33. J.Scherman. A.S.T.M. Spectechnic.Publ № 157, 27(1954).

34. H.J. Beattie. R.M. Brissey. Anal. Chem. 26, 980(1954).

35. J. Scherman. Spectrochim Acta 7, 283 (1955).

36. К.И. Нарбугт. Завод. лаборат. 24. 617 (1958).

37. 王道粹，楊丽华"矿石与矿物中鈮鉭的螢光X光譜分析"(未发表).

38. L.S. Birks and E.J. Brooks. Anal. Chem.22, 1018. 1950.

39. R.M. Brissey. Anal.Chem.24, 1034. (1952).

40. William J. Campbell and Howard F.Carl. Anal.Chem.28, 960 (1956).

41. 卢云錦"純氧化鈮中氧化鉭的 X 綫螢光光譜分析"全国純物資分析会議上的报告。

42. John S. Stevenson Spectrochemica Acta 39, 5—6, 436 (1954).

43. I. Adder and J. M. Axelrod. Spectrochemica. Acta 91, 7 (1955).

44. М.М. Кахана. Завод. Лаборат. 1359. 12 (1960).

45. 謝忠信 "褐釔鉭矿的螢光 X射綫測定法"中国地质学会1962年年会論文摘要127。

46. В. П. Быков и И.В. Сорокин. Завод. лаборатория. XXVII, 1371(1961).

47. F. Claesse, Norelco Reptr. 4. 3 (1957); Quebec. Dept, mines. Prelim, Repts. 327 (1956)

48. G. Anderman. Anal. Chem. 33. 1689 (1961).

49. T.J. Cullen. Anal Chem. 32. 516, (1960).

50. Г. И. Кибисов и Н. П. Антропов. Журнал аналит. химии. 2, 155. (1962).

51. 市川竹男 Japan Analyst, 609, 6 (1961).

52. А. М. Соловьев, В. Н. Верцнер. Изв. АН. СССР. Сер. физ. XXIV № 4, 362 (1960).

53. Castaing. R. Guinies A. Spectrochemica Acta. 509, 6 (1953).

54. Н.П. Ильин, Изв. АН. СССР. Сер. физ. XXIV. №4 ,365 (1960).