

紙色层分离法測定矿石中的鋯、鈦

馬松林 李桂英 余国泰

鋯、鈦由于性質相近，在矿石中常相伴产出、过去对此两元素的分析，多採用光譜法或間接測定法。

应用化学方法分別測定鋯、鈦的最大困难，在于定量分离它們，文献上一般报导的分离方法，有离子交換和紙上色层分析，N. S. Poluectov 就曾用示踪原子 $\text{Hf}181$ 进行紙上色层分离的研究，並成功地提出了定量分离鋯、鈦的条件，但該文献未提供用于矿石分析的步驟。

我們在 N. S. Poluectov 的工作基础上，进行了測定矿石中鋯、鈦的試驗，首先从矿石中定量获得純淨的鋯、鈦氧化物，然后，用紙上色层分离鋯、鈦，並以比色法求得 HfO_2 ，按差減法測出 ZrO_2 ，結果証明，此方法基本上是滿意的。

实 驗 部 分

試 剂:

氯氧化鋯 L. R.

硝酸鋯 A. R.

氧化鈦标准液: (光譜定性含 Zr 0.1~0.01%)。

准确称取 HfO_2 50 毫克，放入石英坩堝中，以少量焦硫酸鉀熔融，10% HCl 浸出，氨水沉淀过滤，洗尽硫酸根，将沉淀溶于 1M HCl ，装入 100 毫升容量瓶中，搖匀，应用时移取整份部份用 1M HCl 稀至所需濃度。

戊醇——硝酸溶剂: 取戊醇 (A. R.) 7 份与硝酸 (A. R.) 3 份混匀。

苯—〔2〕—羟基乙酸: B. D. H.

苯勿爾: 称 0.3 克試剂溶于 400 毫升无水乙醇及 1 毫升 1:1 HCl 中，在 1000 毫升容量瓶內用 95% 乙醇稀釋至刻度。

滤紙: SS2040A, 2040B, 2045A, 2045B, 及 whatman1 号。

仪器:

色层分析箱, Dr. B. Lange V 型光电比色計, 綠色滤光片, 液槽厚度 30mm。

一、鋯、鈦氧化物含量測定試驗

鋯、鈦两元素进行紙上色层分离前，必須先測定矿石中鋯鈦氧化物总量，我們採用了苯—〔2〕—羟基乙酸作为鋯、鈦的沉淀剂。

沉淀剂用量及沉淀的完全度: 文献記載的沉淀剂用量是总体积为 100 毫升时，加入 16% 苯—〔2〕—羟基乙酸 50 毫升，或者加入 15% 苯—〔2〕—羟基乙酸 25 毫升，經我們試驗后認為 $(\text{Zr} + \text{Hf}) \text{O}_2$ 量在 20.8—62.4 毫克范圍內，3 克沉淀剂用量已足，結果見表 1。

取不同量的氧化鋯溶液調节成 6N HCl 酸度，总体积为 100 毫升，加入固体苯—〔2〕—羟基乙酸，在 85—95°C 的水浴中溫置 40 分鐘左右，取出过滤，用含有 2% 苯—〔2〕—羟基乙酸的 5% HCl 溶液洗滌，灰化，在 900—1000°C 灼燒 1 小时，称至恒重。

表 1

不同沉淀剂用量測定 $(\text{Zr} + \text{Hf}) \text{O}_2$ 的結果

加 入 ($\text{Zr} + \text{Hf}) \text{O}_2$ 量 (g)	沉淀剂用 量 (g)	($\text{Zr} + \text{Hf}) \text{O}_2$ 称 重 結果 (g)	偏 差
0.0208	8	0.0207	- 0.0001
0.0208	5	0.0210	+ 0.0002
0.0208	3	0.0208	0.0000
0.0416	8	0.0415	- 0.0001
0.0416	5	0.0416	0.0000
0.0416	3	0.0415	- 0.0001
0.0624	8	0.0622	- 0.0002
0.0624	5	0.0621	- 0.0003
0.0624	3	0.0621	- 0.0003

样品中鋯鈦含量的測定: 为了驗證上述方法的可靠性，我們用磷酸盐法測得結果的三个矿样按本法进行了分析，結果見表 2。

矿样以 KHF_4 在鉑皿中熔融，繼以 H_2SO_4 冒煙、氨水沉淀，过滤，用 6N HCl 溶解，总体积为 100 毫升加入 3 克苯—〔2〕—羟基乙酸沉淀，过滤，洗滌十余次，灼燒称至恒重。

表 2

矿石中 $(\text{Zr} + \text{Hf})\text{O}_2$ 测定结果

矿样编号	1	2	3
磷酸盐法	42.10%	46.89%	62.91%
本 法	42.25%	46.70%	62.75%
	—	46.90%	62.80%

上面得到 $(\text{Zr} + \text{Hf})\text{O}_2$ 經光谱定性, 估出杂质含量如下: Si 0.3~3%; Mg 0.03~0.3%; Mn 0.001~0.01%; Sn 0.001~0.01%; Ni 0.001% 左右; Fe 0.1~1%; Al 0.003~0.03%; Cu 0.001% 左右; Ca < 0.03%; Nb 0.001~0.01%; 除锆、铪外, 其余元素未发现, 可见利用本法能定量的得到较纯净的锆、铪氧化物含量。

二、锆、铪的纸上色层分离

N. S. Poluectov 曾經用丁醇——硫酸, 戊醇——硝酸; 和乙醚——硫氰酸等溶剂, 进行锆、铪分离的研究, 並推荐戊醇——硝酸用于定量分离, 铪不出现在锆带中, 我們选用 7:3 戊醇——硝酸溶剂作了如下試驗。

紙型选择: 滤紙的質量和纖維的組織 (指均匀与疏密) 关系到被試組份分离的好坏及溶剂 移行的速度, 我們用毛细管吸取硝酸溶液 0.04 毫升 [含 $(\text{Zr} + \text{Hf})\text{O}_2$ 138.4 微克], 分別移至各种色层紙上使距紙端为 5 厘米, 在同一時間內, 放入色层分离箱中, 用上升法展开溶剂上升至 34 厘米为止, 取出显色。結果见表 3

表 3

各种紙型上锆、铪分离记录

紙 型	展开期間 平均室溫 (°C)	紙 条 寬×長 (cm)	展开時間 (h·v)	移 距 (cm)	
				Hf	Zr
SS2040A	21	2×42	24	4.0—6.0	9.5—16
SS2040B	21	2×42	24	3.5—5.5	10—15.5
SS2045A	20.5	2×42	68.5	2.5—4.5	6.5—11
SS2045B	21.5	2×42	54	2.5—5.0	8.0—13
Whatman I	21.5	2×42	54	3.5—5.5	8.5—14

从表 3 看出 SS2040B 与 SS2040A 对锆、铪分离較好, 溶剂移行速度也較快, 因此, 我們选用 SS2040

B 滤紙作载体。

阳离子的影响及各种酸液中锆、铪在紙上的分离情况, 锆铪的紙色层分离一般是制成硝酸溶液进行。我們在硝酸溶液中进行 Fe、Al、Sn、Ti 四种阳离子在紙上分佈情况及各种酸液中的锆铪在紙上分离情况的試驗結果见图 1、2。

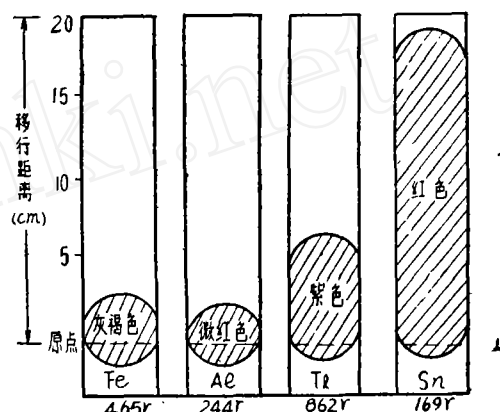


图 1

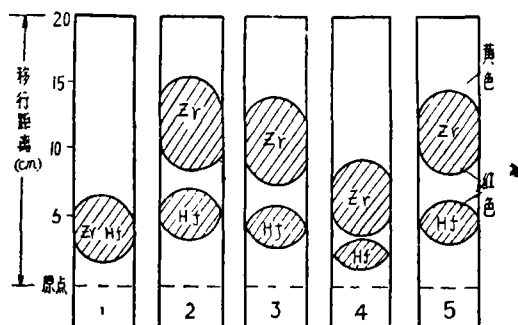


图 2

註: ① 7.2M H_2SO_4 溶液, ② 6N HCl 溶液,
③ 6.6M HClO_4 溶液, ④ 0.4M $\text{Hf} + \text{HNO}_3$ 溶液,
⑤ 11.3M HNO_3 溶液,

文献中提到锆、铪以戊醇——硝酸作溶剂时, 有少量铪遺留在原点。而图 1 中鉄、鋁、鈦、錫大部份停留在原点, 因而妨碍锆、铪的測定。图 2 表明硫酸阻止锆、铪的分离, 有氢氟酸使锆、铪分离間隔縮小, 盐酸和过氯酸与硝酸溶液同样有良好的分离。

锆、铪的定量分离: 取不同量标准锆 (27.65 毫克 ZrO_2 /毫升) 同标准铪 (0.4611 毫克 HfO_2 /毫升) 溶液混匀, 然后用 3:1 硝酸稀釋使总体积为 2 毫升, 取出 0.025 毫升試液移至紙上。另取一定量的 ZrO_2 标准溶液作为空白校正铪的含量, 經紙上分离后, 按 HfO_2 的比色手續 [見分析方法] 測定氧化铪的結果

如表 4。

表 4
紙上分离后 HfO_2 測定的結果

0.025 毫升試液中		紙上分离后 測得 HfO_2 (r)	偏 差 (r)
$(\text{Zr}+\text{Hf})\text{O}_2$ 总含量 (r)	HfO_2 实际含量 (r)		
63.4	7.4	7.7	+0.3
121.0	8.9	8.9	0.0
178.7	10.5	10.7	+0.2
236.3	12.2	12.4	+0.2
294.0	13.6	13.5	-0.1
351.6	15.2	15.3	+0.1

从上列数据中說明锆、鈦分离后，所測定的 HfO_2 最大誤差为 $\pm 4.0\%$ 。为了檢驗锆帶同鈦帶中锆鈦是否分离完全，經光谱定性，估量如下：

色 带	Zr 量	Hf 量
Zr 带	—	<0.01%
Hf 带	0.001%	—

由光谱結果来着，鈦帶中殘留的锆，已不会引起 HfO_2 結果的偏高，可見应用紙上分离锆、鈦能进行定量分析。

三、氧化鈦的比色法試驗

由于锆、鈦的离子半徑相近，二者具有共同的化学反应，所以凡能与锆形成有色化合物的試剂，同样可以作为鈦的比色試剂。

KIMURA 等人及 Жа́ровский 等人进行了苯勿酮比色锆的研究，确定的条件各有不同，最初我們依照 KIMURA 等人的条件，显色后，数分鐘內溶液凝聚出橙色胶粒，不能比色；又根据 Жа́ровский 等人提出的在 0.5N HCl 中加动物胶作分散剂，得到的溶液虽然透明，但測得消光很小，我們重新研究了比色条件后得到了透明、稳定的比色溶液，並考虑到帶入試液中微量鉄的影响，加入了一定量的抗坏血酸作还原剂。

酸度及溶液顏色的稳定性：取含 HfO_2 10 微克的标准溶液于 25 毫升容量瓶中，以 0.5N HCl 調节比色溶液成不同的酸度，次加入 2% 抗坏血酸 1 毫升和 1% 动物胶溶液 1 毫升，用水稀至 10—12 毫升，然后加入 0.03% 苯勿酮 10 毫升，以水稀至刻度，搖匀后比色，結果见图 3。

从图 3 看出， 0.105N 酸度虽然得到消光最大，但稳定性差，在 1.5 小时后出現混濁，使消光增高。 0.15N 的酸度放置 2.5 小时，顏色强度达到最大值，我們認為适宜的条件是在 0.1N HCl 中，1—2 小时内，消光变动不大，重现性也較好。

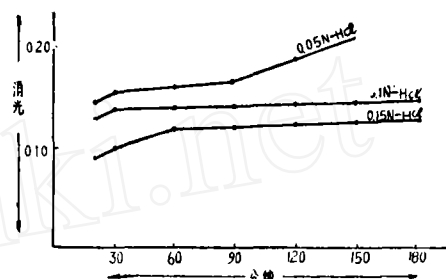


图 3

动物胶用量：控制盐酸酸度为 0.1N ，加入不同量动物胶，其他条件不变，結果见图 4，可見 25 毫升中，1% 动物胶用量允許在 1—2 毫升，苯勿酮鈦的胶粒不致析出。

工作曲綫：吸取 0, 1, 2, 4……18, 20 微克的氧化鈦标准液，分別置于 25 毫升容量瓶內，添加 0.5N HCl 使溶液成 0.1N 酸度，加入 1 毫升抗

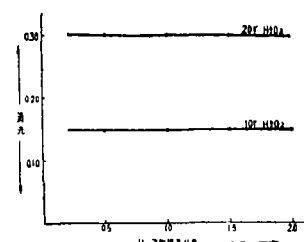


图 4

坏血酸及 1 毫升 1% 动物胶，用水稀至 10—12 毫升，然后加入 0.03% 苯勿酮 10 毫升，用水稀釋至刻度，搖匀，1 小时后比色。繪成曲綫如图 5。

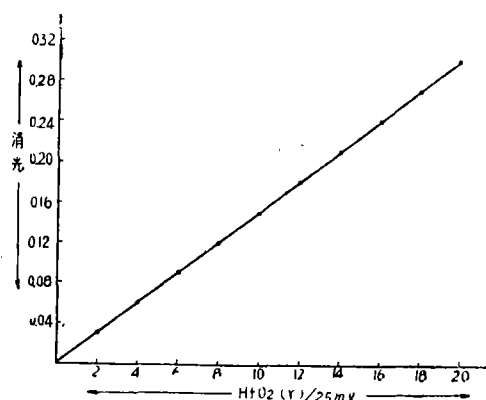


图 5

上图說明苯勿酮鈦灵敏度高，在 0.8 微克 HfO_2 毫升以內，符合比耳定律。

四、雜質存在下銛、鉛的測定

通过上述試驗后，为了进一步証明其他雜質存在下，对銛、鉛測定的影响，我們在 6N HCl 溶液內配成含有 Fe100mg, Al75mg, Ca75mg, Mg25mg, Mn25mg, Ti1.5mg, Bi2.5mg, Pb5mg, Zn1.0mg, Sn2.5mg, Mo2.5mg, Cr0.5mg, Co2.5mg, 並在其中加入标准氧化鉛及予先分析过的已知含鉛量的氧化銛溶液，按照前列步驟，首先經苯—〔2〕—羥基乙酸沉淀，將灼燒稱量后的氧化物，制备成硝酸溶液，进行紙上色层分离，最后以比色法測定氧化鉛，差減法求得氧化銛，結果見表 5。

表 5

分离雜質后銛、鉛測定的結果

实际加入* ZrO ₂ (mg)	实际加入 HfO ₂		苯—〔2〕— 羥基乙酸 沉淀后称 出 (Zr+Hf) O ₂ (mg)	測 定 結 果			
	HfO ₂ (mg)	ZrO ₂ 中的 HfO ₂ (mg)		ZrO ₂ (mg)	偏 差 (mg)	HfO ₂ (mg)	偏 差 (mg)
20.34	1.00	0.46	21.88	20.40	+0.06	1.48	+0.02
20.34	1.00	0.46	21.75	20.49	+0.15	1.26	-0.20
30.51	1.00	0.69	32.43	30.75	+0.24	1.68	-0.01
30.51	1.00	0.69	32.39	30.67	+0.16	1.72	+0.03
40.68	1.00	0.92	42.40	40.44	-0.24	1.96	+0.04
40.68	1.00	0.92	42.51	40.59	-0.09	1.92	±0.00
50.85	1.00	1.15	55.31	51.19	+0.34	2.12	-0.03
50.85	1.00	1.15	53.13	51.01	+0.16	2.12	-0.03
61.02	1.00	1.38	63.83	61.45	+0.43	2.38	±0.00
61.02	1.00	1.38	63.54	61.10	+0.08	2.44	+0.06

* 系扣除 HfO₂ 后的量

上列数据表明，銛、鉛在大量雜質共存时，可以滿意的分別測定。氧化銛的相对誤差不超过 ±1%，氧化鉛一般不超过 ±2.5%。

五、礦样分析

按照拟定的分析方法，測定了七个样品中銛、鉛的含量，結果見表 6。

由表 6 中的数据可以看出，本法測得結果氧化鉛大部分有偏高現象，以光譜結果为基数和我們測得的平均結果来計算，相对誤差在 ±2.95—2.94% 之間，基本上可以滿足銛鉛比的測定。

分 析 方 法

根据銛鉛含量的多少，准确称取 0.1—1 克矿样置于鉑皿中，加入 4~8 克的 KHF₄ 始于低溫熔化，后

表 6

矿石中銛、鉛測定的結果

編 号	矿 种	称 样 (g)	本法測得結果		光譜法測得結果	
			ZrO ₂ %	HfO ₂ %	ZrO ₂ %	HfO ₂ %
1	鉄英石重砂	1g	1.68	0.09	1.91	0.07
1	鉄英石重砂	1g	1.67	0.09		
2	曲 晶 石	1g	6.67	0.16	6.18 6.61	0.17
2	曲 晶 石	1g	6.65	0.21		
2	曲 晶 石	1g	6.66	0.22		
3	鉄英石重砂	0.5g	6.76	0.30	7.21	0.23
3	鉄英石重砂	0.5g	6.66	0.30		
3	鉄英石重砂	0.5g	6.68	0.32		
4		0.5g	20.41	0.50	19.90	0.49
4		0.5g	20.39	0.50		
4		0.5g	20.38	0.58		
4		0.5g	20.91	0.59		
5	銛 英 石	0.1g	45.74	1.20	47.90	0.95
5	銛 英 石	0.1g	45.86	1.12		
5	銛 英 石	0.1g	45.74	1.20		
5	銛 英 石	0.1g	45.78	1.20		
6	銛 英 石	0.1g	53.36	1.34	51.90	1.02
6	銛 英 石	0.1g	53.06	1.34		
6	銛 英 石	0.1g	53.31	1.30		
6	銛 英 石	0.1g	53.07	1.30		
7	曲 晶 石*	6.2g	61.44	1.36	未知測定 方法的結果 62.10 1.39	
7	曲 晶 石		61.45	1.30		
7	曲 晶 石		61.53	1.40		

* 苏联专家矿样

于馬弗爐中在 900°C~950°C 熔融 10~15 分鐘，待熔体透明后，取出冷却。加入 10ml 濃 H₂SO₄ 先于低溫下加热至激烈反应后，逐漸提高溫度至 H₂SO₄ 冒濃煙。用少許水吹洗鉑皿壁再冒煙一次。取下放冷，以热水浸于 400ml 燒杯中，加入 5ml 濃 HCl，加热使不熔硫酸盐溶解为止。冷却，用水稀釋至 200ml 左右，用氨水迅速沉淀，过滤，以 2% NH₄Cl 洗液洗條 7~8 次，沉淀用 1:1 热的 HCl 溶解。（体积不要超过 100ml）加入 3 克苯—〔2〕—羥基乙酸置于 85°~95°C 水浴中，在不断攪拌的情況下保溫 30~40 分鐘。取出放冷，用 5893（或兰帶 388）濾紙过滤，用含有 2% 苯—〔2〕—羥基乙酸的 5% HCl 洗液洗 10~15 次。此后，將沉淀移入已恒重的鉑坩堝中灰化，在 950°C~1000°C 灼燒，称至恒重，即为銛鉛的混合氧化物。

將該氧化物用少量 $K_2S_2O_7$ 或 $KHSO_4$ 在噴灯上小心熔融，以 20% HNO_3 浸出于 250ml 燒杯中，加熱溶解，以水稀至 150ml 左右，氫水沉淀，過濾，以 2% NH_4NO_3 洗液洗至無硫酸根，沉淀，用少量熱的 (3:1) HNO_3 溶解于 50ml 小燒杯中（體積不要太大），置于沸水浴上濃縮體積至 10ml 以下，將溶解液移入 10ml 容量瓶中，以 (3:1) HNO_3 稀至刻度。此後，取 0.02~0.05ml 于紙條上 (SS204)B，長×寬為 42cm×2.5cm 待半干狀態，放入盛有 (7:3) 戊醇硝酸溶液的色層分析箱中（或用 1000 毫升量筒代替），密閉進行上升法展開。待溶劑前沿擴散至距紙條上端 1cm 處（約 24~34 小時），取出紙條，放干或烘干，以 0.15% 苯與醌乙醇溶液噴顯析層，然後將已分離之銻帶和鉛帶剪下（剪至原點），把鉛帶剪下部分之紙條移入磁坩堝中，以 20% $Ca(NO_3)_2$ 數滴潤濕，在電爐上小心灰化，而後在電爐上圍上石棉圈蓋上石棉板在高溫下灼燒成白色粉末。放冷，準確加入 2.5N HCl 1ml 溶解。用少許水洗入 25ml 比色管中，加 1ml 2% 抗壞血酸，1ml 1% 動物膠溶液，10ml 0.03% 苯醌乙醇溶液，以水稀至刻度，放置一小時移入 3cm 比色槽中，用綠色濾光片于光电比色計上測其消光（或用目視法比色）由 HfO_2 比色之工作曲綫

上測知其含量。最後，在銻鉛混合氧化物含量中減去 HfO_2 之量，即得 ZrO_2 之含量。

注 意 事 項

① 操作紙色層分離時，必須在沒有氨氣的環境中進行；

② 移取銻鉛混合硝酸溶液于紙條上後，必須嚴格控制半干狀態後，立刻放入色層分析箱中，密閉進行展開。試液滴在紙上全干後，由于銻鉛極易水解，析出沉淀不能分離。過分潤濕時，又有碍展開，因此須控制半干為宜。

③ 配制的戊醇一硝酸溶劑，應該現用現配，若時間放置太久，特別在高溫下，極易氧化分解而變質，失去溶劑原有的性質。

④ 色層分離展開完畢，取出之紙條須放干或吹干後再用 0.15% 苯醌顯色，否則顯色後的斑點極易褪色，很難以分辨鉛帶界限。

⑤ 把剪下的鉛帶用 $Ca(NO_3)_2$ 潤濕之，在電爐上灰化必須小心進行。最好事先將紙條折成一個小角，以小火熬燒，最後再于高溫灼燒成白色的 $CaHfO_3$ 。

紙色層分離法測定礦石中的銣、鉍

徐紀宏 高延俊

由于銣和鉍的化學性質非常近似，因之用一般化學方法來分別測定其含量是很困難的，文獻介紹也極少，雖然光譜分析和火焰分光光度分析是用來測定銣、鉍較為理想的方法，但這些方法都必需使用特殊的儀器設備，而這些設備在目前一般化驗室中還不能普遍具備。C. Miller 和 J. Magee 曾提出用紙色層分離法來檢出銣鉍。我們試用這個方法分離，然後使銣鉍生成 $Rb_2PbCu(NO_2)_6$ 和 $Cs_2PbCu(NO_2)_6$ 的三重亞硝酸鹽，用此法測定其中亞硝酸根從而間接得知銣鉍含量的方法來分析鉿云母和鉍榴石中的銣鉍。

實 驗 部 分

試劑配制及儀器：

銣標準溶液：稱取純淨干燥的氯化銣 0.1293 克，用水溶入 1000 毫升容量瓶，再稀釋 10 倍，使每毫升 $\equiv$ 10 微克 Rb_2O 。

鉍標準溶液：稱純淨干燥的氯化鉍 0.1195 克，用水溶入 1000 毫升容量瓶，再稀釋 10 倍，使每毫升 $\equiv$ 10 微克 Cs_2O 。

溶劑：由濃鹽酸，甲醇，正丁醇，異丁基甲酮按 55:35:5:5 配成（系體積百分比）色層分離用，現用現配。

$Na_2PbCu(NO_2)_6$ 沉淀劑：將 8 克醋酸鉛，4 克醋酸銅，10 克亞硝酸鈉加到含有 1 毫升冰醋酸的 75 毫升蒸餾水中，攪拌並過濾後應用，現用現配。

$Na_2PbCu(NO_2)_6$ 顯層劑：將上述沉淀劑 60 毫升與 20 毫升甲醇相混即成，現用現配。