

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，放干或烘乾，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% 抗坏血酸，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 $CaHfO_4$ 。

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鋰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，異丁基甲酰胺 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。

0.6% 对氨基苯磺酸: 将 0.6 克对氨基磺酸加到 100 毫升 20% 的盐酸溶液中, 微热至溶, 过滤后盛在有磨口塞的棕色瓶中。

0.6% α -萘胺: 将 0.6 克 α -萘胺加到 100 毫升 1% 的盐酸溶液中, 微热至溶, 过滤后盛在有磨口塞的棕色瓶中, 如露置于空气或呈显红色者不宜用。

滤纸: 将 SS2045B 滤纸裁成 2 厘米宽, 29 厘米长的纸条。

微量毛细移液管 (.0100—0.0200 毫升间): 用玻璃管自制如图 1。



图 1

(容积之标定: 将毛细移液管吸满蒸馏水后在万分之一天平上称得其重量为 W_1 然后用滤纸将该管内之水吸出再称其重量为 W_2 , 由二者之差即得水之重量, 也即求得该微量毛细移液管的容积)

色层分析箱: 用 500 毫升量筒代替。

(一) 利用 $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ 与 Rb、Cs 生成三重亚硝酸盐来间接比色测定铷、铯问题

Rb、Cs 能与 $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ 生成难溶的三重亚硝酸盐, 反应灵敏, 在小体积和冰冷的情况下, 几微克的 Rb、Cs 就能沉淀出来。沉淀是否以 $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$, $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ 组成形式出现, 我们还没有作过系统的研究, 考虑到如果保持标准物与试验物的实验条件一致时, 比色测定其中 NO_2^- 或有可能间接得知 Rb、Cs 的含量。

取相当于 20, 40……100 微克 Rb_2O , Cs_2O 的铷、铯氯化物标准溶液于 25 毫升瓷坩埚中, 蒸干加水 0.1 毫升溶解, 加入 $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ 沉淀剂 0.4 毫升, 冰冷一小时, 通过滤棒或小的垂熔玻璃漏斗(G3 或 G4)抽滤, 用冰冷的 95% 酒精洗十几次, 然后用几滴 2% 氢氧化钠溶液及热水溶解沉淀, 溶液移入 100 毫升容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀, 取分液 25 毫升于另一 100 毫升容量瓶中, 加水醋酸 3 毫升, 0.6% 对氨基苯磺酸及 α -萘胺各 5 毫升, 生成玫瑰红色的偶氮染料, 15 分钟后用水稀释至刻度在 Dr. B. Lange V 型光电比色计上测定其消光, (用绿色滤光片及 1 厘米厚比色杯) 绘制标准曲线如图 2:

从图 2 可以看出 Rb_2O 、 Cs_2O 在 25 微克/100 毫升范围与消光成正比关系, 由于我们是分液 $\frac{1}{4}$, 可见 $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ 与 Rb、Cs 成三重亚硝酸盐的沉淀

在 100 微克 Rb_2O , Cs_2O 范围内是有规律的, 它们的重现性还好, 因之是可以提供作为间接测定 Rb、Cs 的基础。

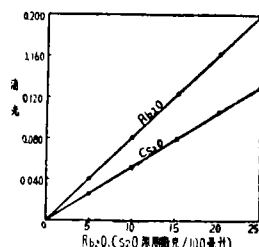


图 2

为了降低 $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$, $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ 沉淀的溶解度, 沉淀应在小体积及冰冷的条件下进行, 我们试验了试液体积及沉淀剂用量对沉淀剂用量对沉淀的影响, 结果如表 1:

表 1

	加入量 (微克)	试液体积 (毫升)	加入沉淀剂 (毫升)	测得量 (微克)
Rb_2O	50	蒸干	0.2	48
	50	”	0.4	47
	50	”	0.6	47
	50	0.1	0.4	47
	50	0.2	0.4	46
Cs_2O	50	蒸干	0.2	48
	50	”	0.4	49
	50	”	0.6	48
	50	0.1	0.4	49
	50	0.2	0.4	48

从试验结果看, 试液体积及沉淀剂用量在上列范围尚无显著影响, 我们确定 0.1 毫升试液体积及 0.4 毫升沉淀剂作为沉淀时条件。

NO_2^- 与对氨基苯磺酸及 α -萘胺的偶合、重氮显色反应非常灵敏。经验结果证明酸度、显色剂用量对显色时无显著影响 (见图 3~5) 显色 15 分钟后颜色强

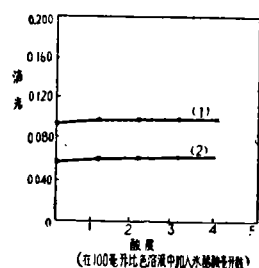


图 3

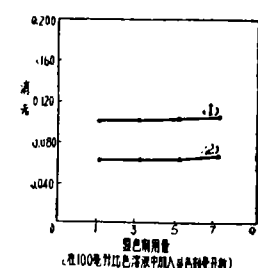
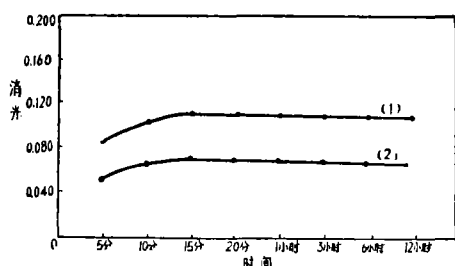


图 4

度达到最大, 在 12 小时内稳定的 (勿暴露于空气中); 酸度大可以加速反应。由此我们确定在 100 毫升的体积中加入 3 毫升冰醋酸, 5 毫升 0.6% 对氨基苯磺酸及 5 毫升 0.6% α -萘胺作为比色条件, 在 15 分

鐘后測讀消光。



(1) Rb_2O 12.5微克/100毫升
(2) Cs_2O 12微克/100毫升

图 5

(二) Rb 和 Cs 的紙上色层分离及标准物的回收試驗

C. Miller 和 J. Magee 提出用 55:35:5:5 的濃盐酸、甲醇、正丁醇、異丁基甲酮 (体积比) 为溶剂, Whatman 1 号滤紙为载体, 可以使 Rb 和 Cs 在紙上分开。我們对 Whatman 1 号德国 SS2040A, SS2045 A, SS2045B 以及国产富强牌等各种型号滤紙进行了选择, 試驗結果認為用 SS2045B 分离較 Whatman 1 号清晰, SS2040A 上升速度虽快但与 Whatman 1 号相似走得較分散, 国产滤紙因紙厚且不純洁也不太适用。原作者用 67 厘米长的紙作下降法, 我們改用 2×29 厘米长的紙条在 500 毫升量筒內做上升法也能得到同样的效果, 这样就簡化了仪器並縮短了時間。上升速度並随溫度不同而異, 一般在 10—16 小时左右到达頂端。分离显色后的色层如图 6, 显层剂也用 $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_3)_6$, 因为它不象其他反应試剂有很深的背景影响观察。显色后 Cs 的斑跡呈棕褐色, Rb 的斑跡呈灰褐色, 当溶剂前沿上升至离試液原点 23 厘米时, Rb 的轉动位置离原点 7.8 厘米, Cs 的移动位置离原点 10.2 厘米, K 的位置在 Rb 后面, NH_4^+ 与 $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_3)_6$ 同样有反应, 因此必須在沒有氨气及銨盐的环境进行操作。

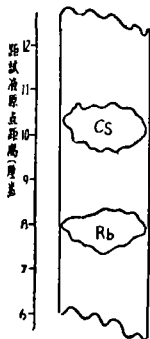


图 6

由标准物在紙上分离后的回收試驗結果 (見表 2) 来看, Rb, Cs 的回收情况基本上还滿意。实验闡明, 10 微克的 Cs_2O 可以从 100 微克的 Rb_2O 中分离出来, 量再高时, 因紙条太小就不易分清楚。

表 2

所 取 量 (微克)			測得量 (微克)	
Rb_2O	Cs_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
100	—	20	97	—
50	—	20	46	—
100	12	—	100	12
12	38	—	13	30
50	19	20	49	19
100	38	20	106	39

(三) 雜質元素試驗

將雜質元素与 Rb, Cs 标准液混和, 用微量毛細移液管移至紙条上进行分离后再測定結果如表 3:

表 3

雜質元素所取量 (微克)		Rb_2O (微克)		Cs_2O (微克)	
		所取量	測得量	所取量	測得量
CaO	1000	50	43	48	53
MgO	50	50	52	48	55
Al	1000	50	43	48	74
CaO	1000	50	49	48	75
MgO	50				
Al	1000	50	48	48	48
Tl	5	50	48	48	48
Li_2O	400	50	43	48	48
K_2O	20	100	97	—	—

* 表內的所取量为移至紙條上的微克數。

从上述試驗得知, Al 对 Cs 的影响較严重, 其他元素尚无很大影响。紙条显色后看出 Ca 的位置正好盖在 Rb 的位置上, 且有时使 Rb 的移动距离有所改变。試样中的 K 經用氯化氫飽和的无水酒精大部分除去, 殘留下来的 K 为数不多, 再經紙上分离后对 Rb 的測定无影响。

(四) 礦样分析結果

礦样名称	本法結果 (%)		光譜分析結果 (%)	
	Rb_2O	Cs_2O	Rb_2O	Cs_2O
鋰云母	1.14	0.41	1.26	0.41
鉍榴石	0.20	0.66	0.21	0.69
鉍榴石	0.24	0.15	0.19	0.15

分 析 手 續

称取 0.5 克矿样与等量氯化銨在研鉢中充分磨細混匀, 再加 4 克碳酸鈣混匀, 移入底部鋪有一层碳酸

鈣的綠坩堝中，坩堝置于帶孔的石棉板上，以小火加熱15分鐘，然後將火力加大至900℃左右，繼續加熱一小時，坩堝稍冷後，用少許熱水吹洗坩堝內壁，用粗玻璃棒將燒結塊壓碎後，以熱水移入150毫升燒杯，加水至50毫升，煮沸15分鐘，用傾泌法過濾於300毫升燒杯，殘渣重複瀝取一次，用熱的氫氧化鈣飽和液洗十幾次，濾液加幾滴氨水及25毫升碳酸鈉飽和溶液，煮沸5分鐘，過濾於200毫升瓷蒸发皿中，用熱水洗沉淀4次，濾液蒸干，灼熱除去鈉鹽（小心其濺失）冷卻後，用10毫升熱水吹洗皿壁，加幾滴氨水及1毫升草酸鈉飽和溶液，保溫半小時，過濾於40毫升瓷蒸发皿，熱水洗4次，濾液蒸干，灼熱除盡鈉鹽，冷卻後用少量1:1鹽酸沖洗皿壁，蒸干，加1毫升水溶解殘渣，在不斷攪拌下加5毫升氯化氫飽和的無水酒精（註1）加蓋放置一小時（常攪拌），用石棉充填的垂熔玻璃漏斗（G4）呢濾，用5毫升該酒精洗滌，濾液收集於內壁光滑的瓷坩堝內，在水浴上蒸干後，用移液管準確地加入蒸餾水1毫升（註2）使鹽類溶解，並小心地充分搖勻，用已知容積的微量毛細移液管移取該試液於濾紙條的距底端5厘米處，風干後，懸浸於改裝過的事先或有30毫升溶劑的500毫升量筒內進行色層分離（密閉），待溶劑前沿上升至距頂端約1厘米處，將紙條取出風干或吹干（避免氫氣薰染），使鹽酸氣揮發盡後，用 $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_3)_6$ 呈層

劑噴霧於紙條上（尽量少噴），然後按照出現的Rb、Cs斑跡分段剪下，用少量沸熱的水將紙段上的Rb、Cs分別溶洗於內壁光滑的25毫升瓷坩堝中，溶液在水浴上蒸干，加0.1毫升水溶解殘渣加入 $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_3)_6$ 沉淀劑0.4毫升，冰冷1小時，通過濾棒或小的無熔玻璃漏斗吸濾，用冰冷的95%酒精洗十幾次（須洗淨過量的 NO_3^- ），用幾滴2%氫氧化鈉溶液及熱水溶解沉淀，溶液移入100毫升容量瓶，用水稀釋至刻度，搖勻，取分液25毫升於另一100毫升容量瓶中，加水醋酸3毫升，0.6%對氨基苯磺酸及0.6%α-萘胺各5毫升，15分鐘後用水稀至刻度，在光電比色計上測其消光，從標準曲線求Rb、Cs的含量。
〔標準曲線的測繪見實驗部分（一）〕

結 論

就初步試驗來看，用紙色層分離Rb和Cs，然後使Rb、Cs與 $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_3)_6$ 生成三重亞硝酸鹽來作間接比色的方法可以分析礦石中0.x%—x%範圍內的 Rb_2O 、 Cs_2O ，不需要使用任何特殊的、貴重的儀器設備，精確度尚令人滿意。

註：1) 對含K、Rb量較高的樣品，如鋰雲母等，則加4毫升水及20毫升氯化氫飽和的無水酒精或進行二次沉澱。

2) 或根據Rb、Cs含量之多寡，亦可加入2毫升或0.5毫升水。

雲南冶金局召開礦山地質勘探現場會議

掀起高產、優質、安全的競賽高潮

（本刊訊）雲南冶金局於4月10—17日，在箇舊召開了礦山地質勘探現場會議。到會的除省局系統礦山地質勘探部門的代表外，還有遼寧、湖南、湖北、廣西、貴州、陝西、河北7個省冶金局和省地質、煤炭、電力局（局）以及209隊代表計200人。

會上中共箇舊市委、雲錫公司、局地質勘探公司、雲錫地測處等分別作了重要指示和工作報告，總結了去年生產大躍進經驗，指出了今後努力方向，冶金部地礦司楊春發工程師作了“關於怎樣進一步大搞技術革新和推廣先進經驗”的發言，代表們並參觀了雲錫地測處四個先進分隊，交流了501機月進3000米、一分隊連續六個月安全生產、馬拉格分隊怎樣躍進到千米分隊，以及四分隊快速掘進松散迎頭、電鑽鑿岩、在勘探平巷掘進中使用氣壓導向桿小板模單人雙機鑿岩等等先進經驗，並進行了一季度隊際競賽評比，簽訂了進一步開展紅旗競賽的合約，組織了挑戰應戰。

通過會議，大家一致認為1958年是全省冶金系統地質勘

探工作全面大躍進的一年，是思想、生產雙豐收的一年。而今年是我國工農業更大躍進的一年，是苦戰三年具有決定性的一年，因而，今後的礦山地質勘探任務更加繁重、艱巨，既要保證當前生產儲量和礦石供應，還要為今後冶金工業高速度發展提交更多的礦產資源。為完成這一任務，必須充分運用58年經驗，堅決依靠黨的領導，堅持政治掛帥，破除迷信，解放思想大力開展以技術革新為中心內容的群眾運動。除了緊密結合生產，集中力量，確保重點企業資源需要以外，中心一環是組織快速勘探，抓住主要工程，狠抓具體措施，在保證安全質量的前提下，積極提高工程效率，加快施工速度。為此代表們倡議，在全省冶金系統的礦山地質勘探各部門各工种中，開展一個轟轟烈烈的、以快速勘探為中心的、以技術革新為主要內容的高產、優質、安全的競賽運動，以達到多交儲量，多交基地，多交礦種，滿足冶金工業高速度發展的需要，並以此作為向冶金系統和全省其他地質勘探部門的挑戰條件（競賽具體指標從略——編者）