

微量鉍的快速測定

郭志冲

矿石中微量鉍，通常利用在草酸銨溶液中，与焦性沒食子酸生成之黄色絡合物或以过氧化氢氧化为过鉍酸进行比色測定，这些方法灵敏度均不够高，干擾元素也很多，需要在盐酸溶液中，用丹宁将鉍反复沉淀，以与鈦鉄……等元素分离。也有以紙纖維等方法进行分离雜質的，但手續多較繁瑣。

近来 Полюктов 等在 Weming 和 Stevenson 等工作的基础上，研究了在 4%(NH₃)₂C₂O₄ 和 0.4N HF 溶液中，以苯萃取結晶紫鉍有色絡合物。

試驗中，我們发现鉍与結晶紫的反应，在酒石酸一氟氫酸介質中更为灵敏，且可容許相当量的雜質，不需預先分离。並发现，酸度对測定鉍的影响很大，而用碱调节酸度时，妨碍苯对結晶紫鉍的萃取。我們用氟氫酸分解試料，反复蒸干，驅除过量氟氫酸，並使轉化为酒石酸溶液，最后用結晶紫一苯直接萃取比色以測定鉍得到滿意的結果，方法灵敏度可达 10⁻⁴%，最大誤差不超过±20%。

試驗部分

(一) 酒石酸濃度的影響及與草酸銨介質之比較

为了能在同一份称样中測定鉍鉍，就需要使鉍鉍存在于相同的溶液介質中。因此，我們进行了結晶鉍能否在石酸-HF 介質中被萃取的試驗。分別取不同量的鉍調为 6.3% 酒石酸及 0.4N HF 溶液，用苯萃取結晶紫鉍，結果見

图 1。

可以看出，結晶紫鉍的顏色强度較在飽和草酸銨-HF 溶液中要深很多，因而鉍在酒石酸-HF 溶液中有更高的灵敏度。

鉍在酒石酸-HF 介質中，虽然有很高的灵敏度，但酒石酸濃度对結晶紫鉍的顏色强度有无影响文献上未見記載，因此我們分別在不同濃度的酒石酸中

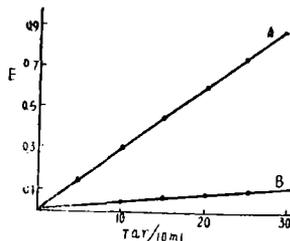


图 1

測定鉍的絡合物的消光度，从图 2 的曲綫中可以看到，随着酒石酸濃度的增加，消光逐漸降低，因而當測定时必须严格地控制酒石酸的量。

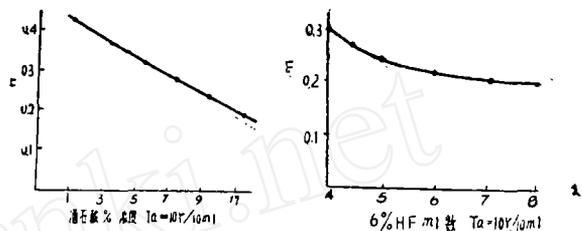


图 2

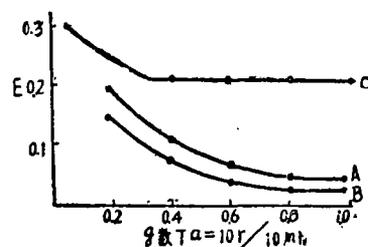
图 3

(二) 氟化氢濃度的影響

我們在不同氟酸濃度中測定絡合物的消光，測定結果繪于图 3，可以看出，HF 濃度愈大，消光漸漸降低。因之，用 HF 分解矿样时必须將过量的 HF 驅尽，否则会影响測定結果。显然，由于 HF 的存在，增加了溶液的酸度影响消光。(酒石酸量的增加亦有同样的結果)

(三) 焦硫酸鉀(鈉)对測定鉍的影響

矿样若用焦硫酸鉀(鈉)分解时，由关焦硫酸鉀(鈉)的用量不同也会引起溶液酸度的改变，同时鉍



A—焦硫酸鉀量
B—相焦硫酸鉀克分子濃 K₂SO₄ 量
C— ” ” ” ” ” ” ” ” ” ” Na₂SO₄ ”

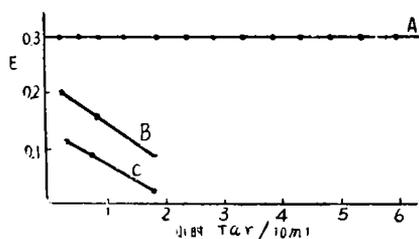
图 4

的存在可能使鉍生成难溶的 K₂TaF₇，因而对焦硫酸鉀及鉀(鈉)硫酸盐的量均作了进一步的試驗，图 4 的結果表明，硫酸鉀能略为削弱顏色强度，但其量增加到 0.2g 以上时消光值不再有显著改变，鉀及焦硫

酸鉀則大大地降低溶液的消光。

(四) 酸度對顏色穩定性的影響:

酸度大時不但減小測定的靈敏度, 而且使結晶紫鉍絡合物的顏色不夠穩定。圖 5 的曲線非常明顯的表明了這一觀點。



A—6.3%酒石酸10ml+4ml6%HF
B—同上補加1.5NH₂SO₄0.6ml
C—“ ” “ ” 1.5NH₂SO₄1.35ml

圖 5

(五) 鈦及其他雜質的干擾情況:

能與結晶紫生成絡合物或測定的離子有Sb⁵⁺, Ti²⁺, Hg²⁺, Au³⁺, Ti⁴⁺, WO₄²⁻, MoO₄²⁻, Zn²⁺, Sn⁴⁺……等。考慮到 Ti²⁺, Ag²⁺, Au³⁺, Zn²⁺等通常不與鉍鉍共生或存在很少, 而 Sn⁴⁺, Sb⁵⁺, Fe³⁺, VO⁺, Zn²⁺, Th⁴⁺等在常量下並無顯著影響, 因而着重試驗了鈦鉍的干擾情況, 見表(1)、(2), 可以看出 TiO₂量為 Ta 的二萬倍以及鉍量為鉍的 30 倍左右時, 並不影響測定。WO₃的量高達 10 毫克時同樣沒有影響。

鉍對鉍的測定影響 表 1

加入 r 數		鉍鉍氧化物比例		測得值 Ta ₂ O ₅
Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	
2.5	6.1	0.4	1	6.1
5	6.1	1.2	1	6.3
10	6.1	1.7	1	6.6
15	6.1	2.5	1	6.3
20	6.1	3.3	1	6.7
50	6.1	3.2	1	6.5
100	6.1	17.0	1	5.8
200	6.1	33.3	1	5.8
300	6.1	49.2	1	4.9
500	6.1	82.0	1	4.5

(六) 礦石試驗:

礦樣按分析方法所述進行, 結果列於表 3 中。

(七) 分析方法:

試劑

12.6% 酒石酸水溶液

6% HF 溶液——6ml 4% HF 加入 100 毫升水中。

6.3% 酒石酸水溶液

0.02% 結晶紫水溶液

鉍標準液之製備:

鈦及其元素干擾情況 表 2

加入雜質	雜質加入量 mg	加入 Tar 數	測得值 Tar	平均偏差 r 數
TiO ₂	1	5	5.4	+0.4
TiO ₂	2	5	5.0	±0.0
TiO ₂	3	5	5.2	+0.2
TiO ₂	10	10	9.2, 9.8; 10.3; 9.0	-4.5
TiO ₂	20	10	9.5; 10.0; 9.95; 9.3	-0.30
Fe ₂ O ₃	30	10	10.0	±0.0
Fe ₂ O ₃	30	5	5.2	+0.2
Fe ₂ O ₃	75	5	4.3	-0.2
Sb ₂ O ₃	10	5	5.4	+0.4
Sb ₂ O ₃	20	5	5.5	+0.5
V ₂ O ₅	0.6	5	5.0	±0.0
V ₂ O ₅	1.0	5	5.5	±0.5
WO ₃	10	2.5	2.7	+0.2
MoO ₄	3	5.0	5.4	+0.4
	5	5	5.5	+0.5
SnO ₂	8	5	5.3, 5.5	+0.4
ZnO	2	5	5.3, 5.5, 5.4	+0.4
MnO ₂	3	5	5.4, 5.2; 5.2; 5.0	-
(U; ZrO ₂ ; Th)	(0.1; 5; 2)	10	9.0, 9.4, 9.6, 9.6	-0.6

樣品中 Ta₂O₅ 測定結果 表 3

編號	試料名稱	原結果 Ta ₂ O ₅ %	加入 Ta ₂ O ₅ %	測得 Ta ₂ O ₅ %
1	偉晶岩原礦	0.006*	—	0.007, 0.007, 0.006
2	”	0.006*	0.006	0.013, 0.013, 0.013
3	”	0.056	—	0.066, 0.066
4	”	0.093	—	0.108, 0.108
5	”	0.080	—	0.095, 0.095
6	鉛錳鐵礦	0.070	—	0.073, 0.073, 0.074
6	”	0.066	—	0.073, 0.062, 0.073

* 為焦性沒食酸法的結果

稱取純 Ta₂O₅ 24.42 毫克於鉍坩堝中, 在水浴上以氫酸分解後, 並以水反復蒸干三次, 浸於 6.3% 酒石酸溶液中, 以 6.3% 酒石酸稀至 1000 毫升即得 1ml ~ 20rTa₂O₅。

將標準液 5, 10, 15, 20, 25, 30r 分別置於 25ml 刻度比色管中, 以 6.3% 酒石酸稀至 10ml, 加入 6% HF 4ml; 2ml 0.02% 結晶紫, 搖勻, 注入 5ml 苯, 準確振動一分鐘, 靜置數分鐘, 以試劑作空白, 在 longe 5 型 L=10mm 之 4ml 液槽中, 用黃綠色濾光片測定其消光 (見圖 1)。

分析手續:

稱取試樣 (使鉍含量在 30r 以下) 於鉍坩堝中, 以 4~5ml 氫酸在水浴上分解後, 蒸發至干, 再以水少許吹洗坩堝蒸發, 如此反復蒸干二次, 加入 5ml 12.6% 酒石酸微微加熱, 取下, 注入 4ml 6% HF, 用水移入 25ml 刻度比色管中稀釋至 14ml, 按工作曲線一樣操作萃取鉍, 並測定其消光, 試劑空白需從樣開始否則由於有時空白不穩而引起系統誤差。這種不穩定現象可能有二方面因素: (1) 溶液之酸度;

(2) 玻璃中硼對測定之影響。