

# 綠柱石中鈹的磷酸盐容量法測定

陈永兆 黄均惠

(化学系)

綠柱石中鈹含量的測定过去常藉 8-羟基喹啉、单宁、銅鉄試劑等等預先分离鋁、鉄、鉻、鈦等干扰元素，然后在滤液中进行測定<sup>[1]</sup>。这样把各种分离方法与測定配合起来，往往需要經煩复的操作和大量的時間。乙二胺四乙酸被应用于分析化学后，鈹的分析工作，不論在手續的簡化或者是時間的节省方面都获得大大的改善。例如利用乙二胺四乙酸二鈉盐（以下简称 EDTA）掩蔽鋁、鉄、鉻、鉛、鎳、鈷、鈦、錳等元素，可直接从溶液中使鈹成氢氧化物<sup>[2,3]</sup> 或磷酸鈹鈣<sup>[4,5,6]</sup> 沉淀而測定鈹。后者具有重大实际意义，被認為測定鈹的最好的重量法。

B. Г. Горюшина 等<sup>[7]</sup> 发展了 R. Airolti<sup>[8]</sup> 所提出的使鈹成磷酸鈹鈣沉淀，最后用碘量法滴定其中  $ASO_4^{3-}$  根离子的間接測定鈹的方法，而以 EDTA 为隱蔽剂进行測定合金中的鈹含量，并确定最适当的沉淀条件是以醋酸盐为緩冲剂，維持溶液的 PH 值在 5.2 以下进行，經加热熟化，磷酸鈹鈣便轉变为晶状沉淀。經試驗証明，仅一次沉淀，鈹的损失不超过 1% 的相对值（溶液中的过量 EDTA 不应超过 2—3 毫升 15%）。試驗过程，我們也发觉 EDTA 的用量須恰当，过量的 15% EDTA 溶液超过 3 毫升时，誤差（負）会随 EDTA 的用量增加而增高。如果用量得当，測得結果极接近磷酸鈹鈣重量法。但是，由于磷酸鈹鈣吸附磷酸根离子很紧，洗滌較为困难，这是本法的最大缺点。

关于熔矿方面，提出了各种方案。G. H. Osborn<sup>[9]</sup> 提出綠柱石样品与碳酸鈉的重量比例应为 1:2，在 800°—1200°C 間熔融半小时，而 J. L. Hugnet<sup>[6]</sup> 等則認為比例应是 1:2.2，在 820±10°C 下熔融 2 小时最佳，否則效果不好。我們覺得以氢氧化鈉熔矿时，过滤除去二氧化硅費时，且由于吸附所引起的损失也大。用氟化鈉熔融使用較高的溫度（在 1000°C 左右）才能达到目的。我們的意見与 Adolfo Aguilo Feru<sup>[10]</sup> 一样，用氟化氢鉀作为熔剂最佳，在 700—800°C 下熔融 10 分钟就可以，对時間的节省及工作的便利都有好处。

在使用磷酸鈹鈣重量法确定所用的硫酸鈹溶液的濃度时，我們也发觉以焦磷酸鈹換算为氧化鈹的化学因数，不用 0.2603 的理論值而采用实验換算因数  $0.255 \pm 0.003$ <sup>[11]</sup> 更为恰当。

## 实 驗

### I 試 剂

(1) 标准鈹溶液：用分析純  $BeSO_4 \cdot 4H_2O$  配制，每毫升約含  $BeO$  1.5 毫克。用磷酸鈹鈣重量法校准<sup>[12]</sup>。

(2) EDTA二钠盐溶液: 15%

(3) 醋酸——醋酸铵缓冲液: 60克  $\text{NH}_4\text{AC}$  溶于100毫升水中, 加入0.36毫升冰醋酸。

(4) 联苯胺溶液: (0.5%) 0.5克联苯胺溶于少量醋酸中, 加水稀释至100毫升。

(5) 铁氰化钾溶液: 20毫升1%  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  中加入5毫升1%  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 加水稀释至100毫升。以上均采用分析纯试剂。

## II 试 验

(1) EDTA用量的试验:

i) 准确吸取标准硫酸铍溶液25毫升, 加水20毫升, 浓硫酸2毫升, 50%硝酸铵溶液20毫升, 20%磷酸钠溶液25毫升。再加入不同量的15% EDTA 溶液, 以1:1氨水逐滴加入至出现浑浊经搅拌不消失为止, 然后慢慢加入20毫升15%的醋酸铵, 加热煮沸使沉淀转化为晶状。过滤, 以1%硝酸铵溶液洗涤沉淀至滤液中不发现磷酸根为止(用硝酸银检查)。用1:3热盐酸将沉淀溶入有磨砂塞子的三角瓶中, 并以1:3盐酸调至总体积约为150毫升。冷却, 加入3克碘化钾, 放置5分钟, 用标准硫代硫酸钠溶液滴定(用淀粉液作指示剂)。所得结果见表1。

ii) 合成试样中EDTA用量的确定与对沉淀的影响——按i)法所述试验, 但加入根据我们现有的绿柱石的光谱分析结果的主要杂质元素(有Al、Fe、Mg、Zn、Pb)。络合杂质离子所需的EDTA用量, 系根据事先加入过量的EDTA溶液, 然后用标准氯化锌溶液回滴过剩的EDTA(以铁氰化钾—联苯胺指示终点), 而计算出来的。表2列出此部分的结果。

表1 用不同量的EDTA所测得的结果

| 原含 BeO (mg) | 加入15%EDTA(ml) | 测出 BeO (mg) | 误差(相对)% |
|-------------|---------------|-------------|---------|
| 34.28       | 1             | 34.12*      | -0.37   |
| 34.28       | 3             | 34.00*      | -0.67   |
| 34.28       | 5             | 33.81*      | -1.37   |
| 34.28       | 7             | 32.97       | -3.82   |
| 34.28       | 10            | 32.63       | -4.75   |
| 34.28       | 15            | 31.70       | -7.53   |

有\*者为三个测量结果的平均值, 其余为二个的平均值。

表2 有其他离子存在时, 用不同量的EDTA所测得的结果

(每号实验加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  71.66mg,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  35.83mg,  $\text{ZnO}$  7.17mg,  $\text{PbO}$  7.17mg, 及  $\text{MgO}$  35.83mg\*\*)

| 原含 BeO (mg) | 过量15%EDTA(ml) | 测出 BeO (mg) | 误差(相对)% |
|-------------|---------------|-------------|---------|
| 41.41       | 0             | 44.13       | +6.67   |
| 41.41       | 1             | 41.54       | +0.31   |
| 41.41       | 3             | 41.45*      | +0.03   |
| 41.41       | 7             | 39.28       | -5.15   |

有\*者为4个测量结果的平均值, 其余为二个的平均值。

\*\*  $\text{Mg}^{++}$  离子在上述条件下是不与EDTA络合的。

从表 1 所列数据看出, EDTA 的用量对鈹的測定有影响的。用量愈多, 負誤差愈大, 这是由于鈹与 EDTA 絡合虽极弱, 但用量过多时, 必使沉淀不完全。試驗結果, 用不超过 3 毫升的 15% 的 EDTA 溶液, 誤差在千份之七以內, 表 2 結果也可以进一步証明。

表 2 說明有杂质离子存在时, 只加足够与杂质离子絡合的 EDTA 会使結果 偏高許多。因此有 2—3 毫升的 EDTA 过量是必要但不能过多的。試比較两表, 有杂质离子存在比无杂质离子所得的結果 (均有 3 毫升 EDTA 过量) 更接近真实值而且是正誤差, 这可能由于鈹为 EDTA 妨碍沉淀与杂质离子共沉淀相互抵消之故。

### (2) 綠柱石矿样的測定

准确称取細研試样約 0.5 克置于鉑坩堝中, 加入約 4—5 克氟化氢鉀, 混勻。用小火加热凝結, 然后将坩堝移于茂福电炉中, 在  $700^{\circ}$ — $800^{\circ}\text{C}$  熔融至透明为止 (約經 5 分鐘)。取出冷却, 加入 5—6 毫升濃硫酸, 緩緩加热, 待剧烈作用停止, 然后强烈加热直至不再有硫酸酐出现为止。冷却后, 置于 400 毫升燒杯中, 加入 50 毫升水并加热浸出。洗淨坩堝及盖, 加入 10 毫升 1:1 盐酸, 繼續加热至熔块完全溶解为止。最后按照 (1) 中所述方法測定其中鈹的含量。測定矿样所需的 EDTA 量系用下法确定:

按上法熔融另一份矿样并制成溶液, 加入 15% 的 EDTA 約 15 毫升 (一般足够絡合矿样中的杂质离子并有过量)。加热至  $30-40^{\circ}\text{C}$ , 以酚酞作指示剂, 用氨水中和至紅色出現, 再用稀盐酸滴至紅色恰褪, 然后加入 10 毫升醋酸—醋酸鉍緩冲液。煮沸 3 分鐘, 冷却, 加入 1 毫升联苯胺溶液及 1 毫升鉄氰化鉀溶液作指示剂, 用氯化鋅标准溶液滴定至黃綠色变藍色为止。此外 15% 的 EDTA 溶液也用同法准确标定。根据上述两次滴定, 便可計算出每 0.5 克矿样所需 EDTA 以絡合杂质离子的数量, 然后每次測定再多加 2.5 毫升过量的 EDTA。

从实验中測得綠柱石中鈹的含量与磷酸鈹鉍重量法<sup>[12]</sup>比較, 列为表 3。

表 3 矿 样 測 定 結 果

| 磷酸盐容量法測得 BeO (%) |      | 磷酸盐重量法測得 BeO (%) |  |
|------------------|------|------------------|--|
| 5.23             |      | 5.42             |  |
| 5.23             |      | 5.36             |  |
| 5.18             |      | 5.28             |  |
| 5.21             |      | 5.24             |  |
| 平均值              | 5.23 | 5.34             |  |

## 摘 要

(1) 用 EDTA 絡合干扰元素, 以磷酸盐沉淀間接容量法測定綠柱石中鈹的含量, 可以获得滿意的結果, 但 EDTA 用量必須事先确定, 并以过量 2.5—3 毫升 (15%) 为宜, 否则不能获得准确結果。

(2) 此法較一般常用方法快, 但洗滌沉淀所吸附的磷酸根較难且費时, 还待进一步改进。

(3)本法精密度較好但重現性較差,可能由于控制沉淀时溶液的PH值及沉淀吸附磷酸根程度不同,洗滌不尽一致有关。

## 参 考 文 献

- 〔1〕 Schoeller and Powell, 1955. Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements, 3 rd.Ed., P. 55.
- 〔2〕 R. Pribil and J. Kucharsky, 1950. Coll. Czech. Chem. Commun. 15, 132
- 〔3〕 P. I. Brewer, 1952. Analyst, 77, 539.
- 〔4〕 J. Hure, M. Brewer and Le Berquire, 1952. Anal. Chim. Acta, 7, 37.
- 〔5〕 王英俊等, 1958年, 化学世界, 411頁。
- 〔6〕 J. L. Hugnet and C. L. Bamberger, 1958. Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Vol. 3, P. 595.
- 〔7〕 В. Г. Горюшина. И. Т. В. Армакова, 1956. Зав. Лаб., 22, 532.
- 〔8〕 R. Airoidi, 1953. Annali de chimica, 43, 15.
- 〔9〕 G. H. Osborn, 1947. Analyst, 72, 475.
- 〔10〕 Adolf Aguilo Ferru, 1958. Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Vol. 3. P. 598.
- 〔11〕 В. Г. Горюшина, 1957. Зав. Лаб., 23, 1300.
- 〔12〕 В. Г. 齐托夫著: 1958年, 矿物原料化学分析法, 地質出版社, 第三卷, 10—13頁。