

二氧化铀中磷的比色测定*

馬庆仁 刘潤玉

一、引 言

对于微量磷的测定,一般是用磷钼黄^[1-4]或磷钼蓝^[5-10]比色法,前者不适用于二氧化铀中磷的测定,因大量铀的黄色影响比色,必须分离,使操作比较复杂,后者只要通过波长为 530—650 毫微米滤光片比色,铀的存在是不干扰测定的。

布利达德卡曾建议用硫脲为还原剂的磷钼蓝比色法,此法是基于在酸性溶液中,磷酸根与钼酸生成磷钼杂多酸 $H_2[P(Mo_2O_7)_6]$,此杂多酸被硫脲还原后成蓝色低价钼的化合物,借此比色测定磷。

磷钼蓝法测定磷的主要缺点,在于生成的颜色不够稳定,试剂的用量、酸度、还原剂、温度对显色和稳定性都有很大的影响,其主要干扰离子有 SiO_4^{4-} , AsO_4^{3-} , GeO_4^{4-} , 其次是钒、铬、铜、镍等有色离子及能和硫脲生成沉淀物的元素,如铋、钼、钨等。

值得注意的是,为提高颜色的稳定性和方法的灵敏度,有利于分离干扰元素,近年来有些资料介绍将磷钼杂多酸萃取到有机相中比色^[6,9],得到良好的效果,但我们考虑到这些方法要用大量有机试剂,且操作手续较繁,而布利达德卡建议的方法只要严格遵守操作条件,同样可以得到满意的结果,本实验是在布利达德卡建议的基础上验证及研究了样品的分解、分析条件及某些干扰元素的影响,最后确定了二氧化铀中磷的测定方法。

二、实验部分

1. 试剂与仪器

- (1) 盐酸 (A. R.) 6N; 4N.
- (2) 30% 过氧化氢 (A. R.) 溶液.
- (3) 1:1 (体积比) 氢氧化铵 (A. R.) 溶液(应保存在塑料瓶中).
- (4) 9% 硫脲 (A. R.) 溶液.
- (5) 5% 钼酸铵 (A. R.) 溶液: 取钼酸铵 25 克溶于 500 毫升水中(不超过 40°C), 待完全溶解后,通过中等密度(含硅较少的)的滤纸过滤于 500 毫升的塑料瓶中(夏天配制一次,可用一星期).
- (6) 磷的标准溶液: 准确称取 0.4258 克光谱纯的磷酸氢二铵溶于 50—100 毫升水中,待完全溶解后,移入 500 毫升容量瓶中,用水稀释到刻度摇匀,再移入干燥塑料瓶中备用(此溶液 1 毫升内有 0.2 毫克磷).
- 取上述溶液 50 毫升于 500 毫升容量瓶中,用水稀释至刻度摇匀,移入干燥的塑料瓶中备用(此溶液 1 毫升内有 0.02 毫克磷).
- (7) 国产 71 型高级光电比色计; 恒温槽.

* 国家科学技术委员会于 1961 年 12 月 5 日收到.

2. 条件试验

(1) **滤光片的选择** 因为试料中大量铀未经分离,使蓝色的着色溶液中也夹杂着黄色,所以应该选择适当波长的滤光片,通过此滤光片的光束应该是被黄色溶液吸收最少,而被蓝色溶液吸收最大,以达到分析目的。布利达德卡建议用波长为 530 毫微米的滤光片^[5],也有人介绍用 650 毫微米滤光片的^[6]。经我们实验证明,通过波长为 530—650 毫微米滤光片的光束被黄色溶液吸收极少,而通过波长为 650 毫微米滤光片的光束被蓝色溶液吸收最大(见图 1),所以在比色中我们应用了波长为 650 毫微米的滤光片¹⁾。

表 1 溶液的吸收情况

滤光片		加入铀量, 毫克	消光值	加入磷量, 微克	消光值
波长,毫微米	颜色				
420	蓝紫	200	0.226	40	—
460	蓝色	200	0.182	40	—
500	浅蓝	200	0.040	40	—
530	草绿	200	0.007	40	0.127
590	桔黄	200	0	40	0.204
650	深红	200	0	40	0.222

(2) **溶液酸度的影响** 溶液酸度的大小,不但影响着磷钼杂多酸生成的程度,而且也是消除硅、砷、锆等干扰元素的关键^[5],溶液的酸度与试剂的浓度亦有着极重要的关系^[5]。实验证明在 50 毫升溶液中有 5% 钼酸铵 4 毫升、9% 硫脲 10 毫升存在时,溶液酸度的适用范围是 0.5—1.1N (见图 2、表 2),我们在实验中控制盐酸酸度为 0.8N。

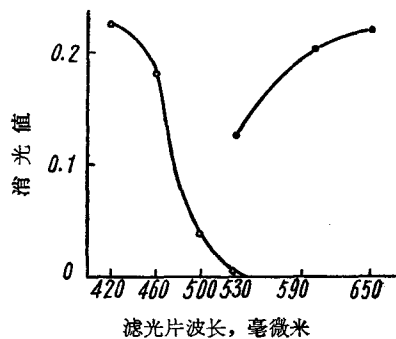


图 1 吸收曲线

●——蓝色溶液的吸收; ○——黄色溶液的吸收。

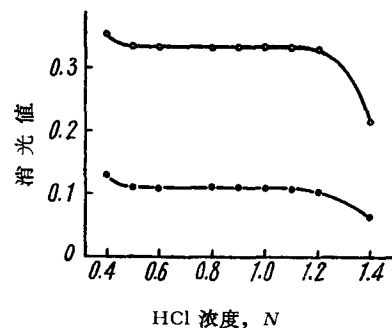


图 2 溶液酸度的影响

●——20 微克的磷; ○——60 微克的磷。

(3) **溶液中钼酸铵用量的试验** 钼酸铵用量的适用范围与酸度有非常重要的关系^[5],实验证明在 10—25℃ 温度下和 0.8N 盐酸酸度下,钼酸铵适用范围是 3—8 毫升 5% 钼酸铵 (见

表 2 溶液酸度的影响

酸度, N		0.4	0.5	0.6	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.4
消光值	20 微克磷	0.130	0.110	0.110	0.114	0.112	0.109	0.108	0.104	0.065
	60 微克磷	0.355	0.334	0.336	0.333	0.333	0.335	0.334	0.330	0.217

1) 71 型高级光电比色计中只有波长 420—650 毫微米的滤光片,所以在这个范围以外的波长未试验。

表 3 钼酸铵用量的影响

5% 钼酸铵溶液加入量, 毫升		1	2	3	4	5	6	7	8	10
消光值	20 微克磷	0.002	0.104	0.107	0.108	0.110	0.111	0.112	0.114	0.127
	60 微克磷	0.018	0.299	0.324	0.326	0.329	0.329	0.329	0.330	0.335

图 3、表 3)。我们在实验中加入的 5% 钼酸铵溶液为 4 毫升。

(4) 溶液中硫脲用量试验 以硫脲为还原剂测定磷, 硫脲的用量适用范围较大(见图 4、表 4)。但最少不得少于 6 毫升(9% 的硫脲), 否则将显色不完全。我们在实验中加入的 9% 硫脲溶液为 10 毫升。

表 4 硫脲用量试验结果

9% 硫脲溶液加入量, 毫升		4	6	7	8	10	12	13	15
消光值	20 微克磷	0.102	0.106	0.104	0.106	0.107	—	0.11	0.112
	60 微克磷	0.303	0.322	0.318	0.320	0.321	0.320	0.322	0.318

用作还原剂的硫脲, 还能消除 AsO_3^{3-} 和某些氧化剂的影响, 但由于硫脲容易分解而析出硫^[12], 尤其当有钼酸铵存在时硫析出更快, 所以实验应在适当的温度、时间内进行(见图 5、表 5)。

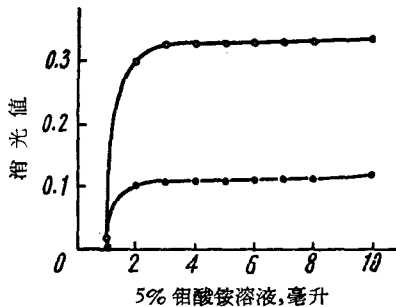


图 3 钼酸铵用量的影响

●—20 微克磷; ○—60 微克磷。

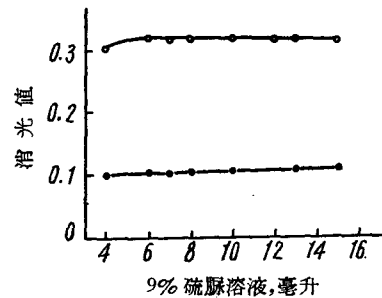


图 4 硫脲用量的影响

●—20 微克磷; ○—60 微克磷。

(5) 硫脲和钼酸铵加入次序的试验 实验证明硫脲和钼酸铵加入次序对显色无影响(表 5)。为消除 AsO_3^{3-} 和某些氧化剂的影响, 在实验中我们是先加硫脲后加钼酸铵的。

表 5 硫脲和钼酸铵加入次序的试验结果

加入次序	先加硫脲	后加硫脲
消光值	0.102; 0.102; 0.105	0.105; 0.103; 0.103

(6) 温度与稳定时间试验 温度对本法的影响较大, 当温度高时不但能加快硫脲分解的速度, 而且对消除过量钼酸铵和 SiO_4^{4-} 的影响极为不利^[1]。实验证明本法在 35℃ 以上时不适用; 25—35℃ 时在 5—20 分钟内比色尚可得到较满意的结果; 最适宜的温度是 10—25℃, 稳定时间最少是 40 分钟(见图 5、表 6)。

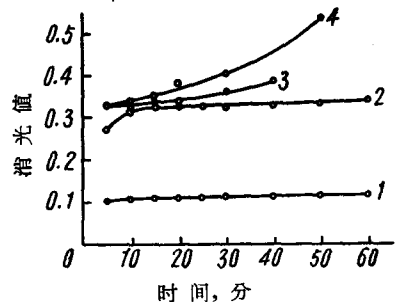


图 5 温度与稳定时间的影响

1—20 微克磷, 温度 10—25℃; 2, 3, 4—60 微克磷, 温度分别为 10—25℃, 25—35℃, 35—40℃。

表6 温度与稳定时间的试验结果

几种温度范围内的消光值	时间,分	5	10	15	20	25	30	40	50	60
10—25℃		0.104	0.108	0.110	0.111	0.111	0.115	0.114	0.118	0.120
10—25℃		0.275	0.310	0.325	0.328	0.329	0.329	0.331	0.337	0.348
25—35℃		0.330	0.327	—	0.341	—	0.367	0.388	—	—
35—40℃		0.329	0.343	0.355	0.385	—	0.408	—	0.543	—

(7) 标准曲线的绘制 取0, 10, 20, 40, 60, 80, 100微克磷分别于50毫升容量瓶中,加入4N盐酸10毫升,9%硫脲10毫升,用水稀释到30—40毫升,摇匀。在摇动下加入5%钼酸铵4毫升,用水稀释到刻度,摇匀。放置10—20分钟后通过650毫微米滤光片,在2厘米比色槽中测其消光值,结果列于表7并示于图6。

表7 磷的消光值

磷量, 微克	10	20	40	60	80	100
消光值	0.058	0.110	0.222	0.339	0.450	0.561

(8) AsO_4^{3-} 的影响 AsO_4^{3-} 和钼酸根能生成与 $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ 类似的杂多酸 $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$ 而被硫脲还原成砷钼蓝,先加入硫脲可将五价砷还原为三价砷,以消除一定量砷的影响。实验证明,有0.4毫克以下砷存在时不影响测定(见图7、表8)。

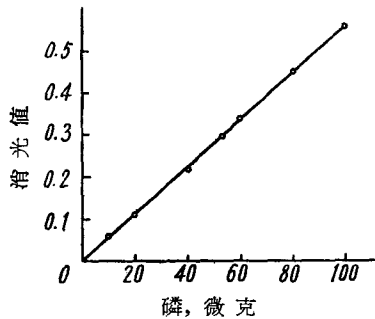


图6 标准曲线

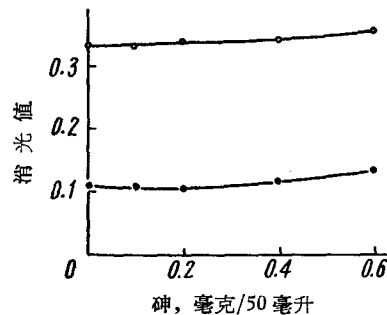


图7 砷的影响

●—20微克磷; ○—60微克磷。

表8 砷的影响

加入砷量, 毫克	0	0.1	0.2	0.4	0.6
消光值					
20微克磷	0.108	0.108	0.106	0.116	0.132
60微克磷	0.333	0.334	0.342	0.343	0.360

(9) SiO_4^{4-} 的影响 SiO_4^{4-} 和 PO_4^{3-} 在酸性溶液中都能和钼酸生成杂多酸,所以在磷钼蓝法测定磷时必须考虑到硅钼蓝的干扰。在实验中我们是利用在较高的酸度下使一定量的 SiO_4^{4-}

表9 硅的影响

加入 SiO_2 量, 毫克	0	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
消光值						
20微克磷	0.107	0.107	0.107	0.115	0.128	0.151
60微克磷	0.328	0.327	0.328	0.334	0.338	0.357

不生成硅钼杂多酸以消除其影响,但硅的干扰程度常常与温度和试剂的浓度是有很大的关系^[1]。实验证明,在我们的试验条件下,常温时有 1 毫克以下的 SiO_2 存在时对磷的测定干扰不大(见图 8、表 9)。

(10) 钒的影响 文献报导^[13], P^{5+} 与 V^{5+} 能生成 $\text{H}_7[\text{P}(\text{V}_2\text{O}_6)_6]$, $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_{6-n}(\text{V}_2\text{O}_6)_n]$ 或 $\text{H}_7[\text{PO}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_4\text{V}_2\text{O}_6]$,所以在溶液中有 V^{5+} 存在时,使杂多酸的组成更加复杂,在实验中我们发现当加入硫脲后 V^{5+} 被还原成 V^{4+} 而呈蓝色,并且蓝色的深度随钒的增多而加深,但加入钼酸铵后,钒的影响并不显著(见表 10),有 0.8 毫克以下的钒存在时也不影响结果。

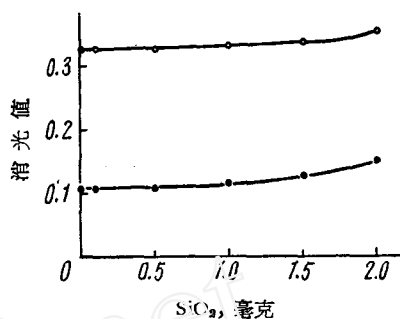


图 8 硅的影响

●—20 微克磷; ○—60 微克磷。

表 10 钒的影响

加入钒量, 毫克		0	0.05	0.2	0.4	0.6	0.8
消光值	20 微克磷	0.110	0.112	0.117	0.116	0.118	0.118
	60 微克磷	0.330	0.329	0.333	0.337	0.338	0.337

(11) 铬的影响 实验证明,当 Cr^{6+} 被硫脲还原成 Cr^{3+} 后使溶液呈绿色,铬的存在使测定结果偏高,但有 0.1 毫克以下的铬存在时不影响磷的测定(见表 11)。

表 11 铬的影响

加入铬量, 毫克		0	0.02	0.05	0.1	0.3	0.5	1.0
消光值	20 微克磷	0.111	0.112	0.114	0.115	0.122	0.128	0.129
	60 微克磷	0.330	0.318	0.333	0.334	0.340	0.344	0.348

(12) 钨的影响 实验证明,有 0.3 毫克以下的钨存在时不影响测定。当钨的量大于 0.3 毫克时,由于与硫脲作用迅速的生成白色沉淀物而影响磷的测定(见表 12)。

表 12 钨的影响

加入钨量, 毫克		0	0.05	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
消光值	20 微克磷	0.110	0.112	0.110	0.110	0.120	0.126	0.170
	60 微克磷	0.332	0.333	0.336	0.342	0.350	0.368	—

(13) 铈的影响 铈与硫脲能生成沉淀物,但当溶液中有 0.035 毫克以下的铈存在时,不会影响测定(见表 13)。

表 13 铈的影响

加入铈量, 毫克		0	0.014	0.035	0.070	0.140
消光值		0.110	0.110	0.112	0.127	0.147

(14) 过氧化氢的影响 过氧化氢在酸性溶液中能与钼酸铵生成黄色溶液^[14],会影响磷的显色反应,但由于硫脲能消除过氧化氢的影响,所以有 0.5 毫升以下的 30% 过氧化氢存在时

不影响磷的测定(见图9、表14)。

表14 过氧化氢的影响

加入 30% H ₂ O ₂ 溶液量, 毫升	0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
消光值	0.107	0.107	0.107	0.107	0.106	0.100	0.053	0.053	0.030

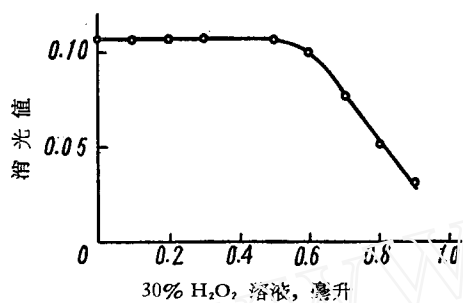


图9 过氧化氢的影响
20 微克磷。

(15) NO₂⁻ 的影响 溶液中有 NO₂⁻ 存在时, 当加入硫脲后则有气体产生。当溶液中 NO₂⁻ 存在量少于 0.2 毫克时不影响磷的测定, 当 NO₂⁻ 的存在量大于 0.2 毫克时, 将使测定结果偏高(见表 15)。

表15 NO₂⁻ 的影响

加入 NO ₂ ⁻ 量, 毫克		0	0.05	0.1	0.2	0.3
消光值	20 微克磷	0.108	0.108	0.107	0.117	0.128
	60 微克磷	0.330	0.330	0.334	0.340	0.390

(16) NO₃⁻ 的影响 溶液中有 NO₃⁻ 存在时使显色不完全, 消光值普遍偏低 6% 左右, 消光值偏低的程度与 NO₃⁻ 的存在量无关(见表 16)。

表16 NO₃⁻ 的影响

加入 NO ₃ ⁻ 量, 克	0	0.005	0.05	0.5	1.0	2.0
消光值	0.110	0.100	0.105	0.104	0.105	0.104

(17) 其它离子的影响 在实验中我们对另外一些离子, 如 Ni²⁺, Cu²⁺, Bi³⁺, F⁻, C₂O₄²⁻ 等分别进行了研究, 结果列入表 17。

表17 其他杂质的影响

加入离子	加入量, 毫克	消光值	加入离子	加入量, 毫克	消光值
Ni ²⁺	0	0.111	Th ⁴⁺	0	0.108
	0.2	0.113		0.05	0.108
	0.6	0.116		0.5	0.108
	1.0	0.121		1.0	0.108
Cu ²⁺	0	0.111	Bi ³⁺	0	0.115
	0.2	0.114		0.1	0.115
	0.6	0.118		0.5	0.117
	1.0	0.122		1.0	0.119
Fe ³⁺	0	0.108	C ₂ O ₄ ²⁻	0	0.108
	0.05	0.107		0.2	0.106
	0.25	0.108		0.4	0.109
	0.50	0.110		1.0	0.111
Co ²⁺	0	0.109	F ⁻	0	0.108
	0.05	0.108		0.1	0.112
	0.5	0.108		0.5	0.110
	1.0	0.109		2.0	0.108
Mn ²⁺	0	0.108	SO ₄ ²⁻	0	0.108
	1.0	0.108		1.8	0.108
	8.0	0.108		14.0	0.108
	20.0	0.108		35.0	0.108

从表 17 可知,溶液中有 1.0 毫克 Ni^{2+} , 1.0 毫克 Cu^{2+} , 0.5 毫克 Fe^{3+} , 1.0 毫克 Co^{2+} , 20 毫克 Mn^{2+} , 1.0 毫克 Th^{4+} , 1.0 毫克 Bi^{3+} , 2 毫克 F^- , 1.0 毫克 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 35 毫克 SO_4^{2-} 存在时不影响磷的测定。

(18) 混合杂质的影响 根据二氧化铈产品中某些杂质存在的可能性,在试样中同时加入了钒、铬、铁、镍、铜、钨、硅等元素。从测出的消光值看,试样中同时存在 0.2 毫克 V^{5+} , 0.04 毫克 Cr^{6+} , 1.2 毫克 Fe^{3+} , 0.2 毫克 Ni^{2+} , 0.1 毫克 Cu^{2+} , 0.012 毫克 W^{6+} , 10 毫克 Mn^{2+} , 0.7 毫克 SiO_2 不影响磷的测定(见表 18)。

表 18 混和杂质的影响

加入混合杂质溶液*,毫升	0	5	5	5
加入 SiO_2 量,毫克	0	0.5	0.7	1.0
消光值	0.330	0.332	0.333	0.342

* 每 5 毫升混合杂质溶液中含有 0.2 毫克 V^{5+} , 0.04 毫克 Cr^{6+} , 1.2 毫克 Fe^{3+} , 0.2 毫克 Ni^{2+} , 0.1 毫克 Cu^{2+} , 0.012 毫克 W^{6+} 和 10 毫克 Mn^{2+} 。

三、试样分析

1. 处理样品方法的研究

根据文献介绍^[5-8,13],我们确定了四种处理样品的方法并进行了试验。

方法 I: 样品以 1:1 盐酸和过氧化氢溶解。

方法 II: 样品以 1:1 盐酸和过氧化氢溶解后,蒸发以减少 Cl^- 浓度,再用水稀释,在煮沸下以 KMnO_4 氧化,高价锰以 NaNO_2 还原。

方法 III: 除了用盐酸代替 NaNO_2 还原高价锰外,其余同方法 II。

方法 IV: 样品以 1:2 硝酸溶解后,在煮沸下以 KMnO_4 氧化,过量的 KMnO_4 用盐酸还原。用上述四种方法对二氧化铈产品进行了试验,方法 IV 由于有 NO_3^- 的存在结果偏低。

用上述四种方法对含磷标准溶液进行了试验,结果表明方法 I, II 和 III 较好(见表 17)。据此我们又以方法 I, II 和 III 分析了样品 C,结果分别为 0.11%, 0.112%, 0.114%。为工作方便起见,我们采用了方法 I。

表 19

处理样品方法	加入磷量,微克	测得磷量,微克	平均,微克	回收率,%
I	50	50.5; 49.8; 50.4	50.2	100.4
II	50	50; 50.2; 50.4	50.2	100.4
III	50	50; 50.2	50.1	100.2
IV	50	46.5; 46.8; 46.7	46.7	93.4

在处理样品时发现样品中有有机物及其它黑色残渣不被溶解,为检查不溶物中是否有磷,我们进行了如下的试验:(1)用盐酸溶解样品后过滤,再用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融不溶物,然后测定磷。发现样品 A 的不溶物中大约有 $8 \times 10^{-4}\%$ 的磷(见表 20)。(2)先将样品灼烧再以盐酸溶解,或用硝酸溶解样品后过滤,然后用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融黑色残渣,测定磷。结果证明黑色残渣中没有磷(见表 20)。可见不溶物中的磷是存在于有机物中。

表20 不溶物和黑色残渣中的磷

样品号	取样量,克	处理物	测得磷量,微克
A	1	不溶物	8
A	5	不溶物	38
A	5	黑色残渣	0

2. 分析步骤

称取0.2—1.0克试样于50毫升烧杯中,加入5—10毫升6N盐酸,1—2毫升30%过氧化氢溶液,盖上表面皿。摇动,使大部分样品溶解,再放在沙浴上加热使其完全溶解(如果样品溶解不完全可适当补加过氧化氢溶液),并蒸发至1毫升左右(勿干),以水洗表面皿和烧杯壁(烧杯内溶液体积为10毫升左右)。继续加热(不盖表面皿)蒸发至5毫升左右,取下冷却,用水将其移入50毫升容量瓶中(瓶内溶液体积不超过15毫升),用1:1 NH₄OH溶液调节酸度至铀的沉淀刚生成。再沿瓶壁加入10毫升4N盐酸,待瓶内溶液冷至室温后,加入10毫升9%硫脲溶液,充分摇匀,放置1—2分钟。在不断摇动下加入4毫升5%钼酸铵,用水稀释到刻度摇匀,放置10—20分钟后比色(波长650毫微米滤光片、2厘米比色槽)。

结果按下式计算磷含量:

$$P(\%) = \frac{\gamma}{10000G}$$

式中: γ 为从标准曲线中查得被测样品中磷量,微克; G 为取样重,克。

3. 注意事项

- (1) 样品中如果有有机磷化合物(如 TBP) 存在,可用浓硝酸将其转化为无机磷处理。
- (2) 如果样品中有不溶残渣时,可在溶解样品后,将不溶残渣过滤掉。
- (3) 所用钼酸铵必须是未经分解的,配制的钼酸铵溶液必须是不含有 MoO₃ 沉淀的透明溶液。在夏天配制一次,可用一星期。
- (4) 温度对本方法的影响很大,室温为 10—25℃ 时,在显色后放置 10—20 分钟,再比色,颜色可稳定 40 分钟。25—35℃ 时必须在显色后 5—20 分钟内比色完毕。35℃ 以上时本方法需要另行调整。
- (5) SiO₄²⁻ 是本法中主要干扰离子,存在 1.0 毫克/50 毫升以上的 SiO₂ 时使颜色显著加深,所以在配制试剂和处理样品过程中应注意避免带入硅。
- (6) 标准曲线应经常校正,标准曲线的斜率常随温度的改变而改变,故应特别注意测定样品时的温度条件一定要与标准曲线绘制时的一致。

4. 磷的回收试验

在 0.5 克 U₃O₈ 中加入 20 微克磷的标准溶液,按样品分析步骤进行磷的回收试验,所回收的磷分别为 19.2, 20.0, 20.4, 19.6, 20.1, 19.2, 19.8, 20.1, 20.6 微克。

四、分析数据

方法验收数据和样品分析结果分别列于表 21 和表 22。

表 21 方法验收数据(%)

分析者	样品 A	样品 B	样品 C
1	1.95×10^{-1}	2.27×10^{-1}	1.14×10^{-1}
2	1.80×10^{-1}	2.10×10^{-1}	1.10×10^{-1}
3	1.96×10^{-1}	—	1.17×10^{-1}
4	2.00×10^{-1}	—	1.13×10^{-1}
平均结果	1.93×10^{-1}	2.19×10^{-1}	1.14×10^{-1}

表 22 本法与光谱法的比较

样品编号	A	B	C	D
本法结果, %	1.9×10^{-1}	2.2×10^{-1}	1.1×10^{-1}	6.6×10^{-2}
光谱法结果, %	2.2×10^{-1}	2.2×10^{-1}	1.1×10^{-1}	8.0×10^{-2}

* 六个数据以上的平均值。

五、结 论

1. 本实验对以硫脲为还原剂的磷钼蓝比色法测定磷,进行了样品的分解、分析条件及某些干扰元素的影响等研究,并拟定了二氧化铀中磷的测定方法。

2. 实验证明,用盐酸和过氧化氢分解样品可以保证二氧化铀中的磷完全以 PO_4^{3-} 形式存在于溶液中,以达到比色测定磷的目的。

3. 本法最适当的温度范围为 $10-25^\circ\text{C}$,颜色稳定时间最少 40 分钟。

4. 铀的存在不影响磷的显色。铀的黄色用波长为 $530-650$ 毫微米滤光片可以消除。

5. 显色酸度在 $0.8N$ 时可以消除 1.0 毫克/50 毫升 SiO_2 的影响,以硫脲为还原剂,先加硫脲后加钼酸铵可以消除 0.4 毫克/50 毫升 As^{5+} 的影响。

6. 本方法测定磷量的适用范围为 $1 \times 10^{-3}-5 \times 10^{-1}\%$,精密密度为 $\pm 7\%$ 。

参 考 文 献

- [1] 上海应用科学研究所编,金属的特快分析法,36 页,1957 年。
- [2] *Anal. Chem.*, 31, 2097 (1959).
- [3] 有色金属与稀有金属技术分析(一),119 页,冶金工业出版社,1959 年。
- [4] *Фер. жур. хим., Геохим. анал. хим.*, 11, №6, 6д155 (1961).
- [5] 蔡显丰,化学世界,462 (1958).
- [6] L. G. Bassett, USAEC Report A-2912, Vol. 11, p. 172.
- [7] A. K. 巴布科,比色分析,181 页,化学工业出版社,1958 年。
- [8] *Фер. жур. хим., Геохим. анал. хим.*, 11, № 6, 6д156, 6д62(1961).
- [9] *Фер. жур. хим., Геохим. анал. хим.*, 11, № 7, 7д125, 7д126(1961).
- [10] 矿石分析经验交流会议报告汇编,181 页,1959 年。
- [11] *Organic Analytical Reagent*, Vol. 4, p. 177, 1948.
- [12] A. A. 格林贝克,络合物化学概要,432 页,科学出版社,1956 年。
- [13] *Фер. жур. хим., Геохим. анал. хим.*, 11, № 8, 8д148 (1961).
- [14] 周伯劲,常用试剂与金属离子的分析,1959 年。

(编辑部收稿日期 1965 年 11 月 6 日)

$$1) \text{ 精密密度 } h = \pm \frac{t \cdot \sigma / \sqrt{n}}{\bar{x}} \times 100. \text{ 式中, 标准偏差 } \sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$