

碳酸鹽礦石的快速分析

П. И. Васильев 著
貝 有 爲 譯

中國科學圖書儀器公司
出 版

碳酸鹽礦石的快速分析

П. И. Васильев 著

貝 有 爲 譯

中國科學圖書儀器公司

出 版

內 容 介 紹

本書介紹蘇聯全國礦物研究所新發明的碳酸鹽礦石的快速分析法，在保持一定精確度的情況下，盡可能縮短分析所費的時間，使在地質實驗室中增高很大的工作效率。

書中敘述的方法，本質上與古典方法不同，惟為使整個的分析系統完整起見，其中也有一些大家熟知的方法。

碳酸鹽礦石的快速分析

МЕТОДЫ УСКОРЕННОГО АНАЛИЗА
КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

原 著 者 П. И. В А С И Л Ь Е В

原出版者 Г О С Г Е О Л И З Д А Т

譯 者 貝 有 爲

出版者 中國科學圖書儀器公司

上海延安中路537號 電話 64545

總經售 中國圖書發行公司

版權所有★不可翻印

C. 36—0.12

32開 54面 27千字每千冊用紙1.74令

1953年8月初版 0001—3000

新定價 ¥ 3,600

上海市書刊出版業營業許可證出 027 號

序 言

目前所存在的定量分析方法需要花費很多的時間與精力，而不能滿足各地質機關所屬實驗室的需要。最近數年來在蘇聯全國礦物研究所的分析化學實驗室中進行了特別的研究，其目的在於找尋或者改進各種化學分析的方法，使得在保持一定精確度的情況下儘可能地縮短分析的時間。

在這工作進行的過程中，研究出碳酸鹽礦石的主要成份的測定方法（包括二氧化矽、二三氧化物總量、氧化鋁、氧化鐵、氧化鈣、氧化鎂、磷、硫及二氧化碳等）。它們在本質上與古典的方法有所不同。在這本書裏就敘述了這些方法，其中有一些是大家所熱悉的，而且並無什麼改變，其目的僅是使整個分析系統增加其完整性而已。

目 錄

序言

I. 二氧化矽的測定	1-11
A. 重量法	1
1. 應用動物膠使矽酸分離	1
2. 二氧化矽與二三氧化物 (R_2O_3) 沉澱共同析出法	3
B. 比色法	
II. 二三氧化物 (R_2O_3) 總量的測定	12-15
A. 從吡啶溶液中使二三氧化物 (R_2O_3) 分離	12
B. 從氨溶液中使二三氧化物 (R_2O_3) 分離	14
III. 比色法測定氧化鋁	16-20
IV. 氧化鐵的測定	21-24
V. 氧化鈣與氧化鎂的測定	25-34
A. 當鎂以磷酸鹽形式沉澱時, 氧化鈣與氧化鎂的測定(在石灰石中)	27
B. 當鎂以砷酸鹽形式沉澱時, 氧化鈣及氧化鎂的測定(在白雲石及菱鎂礦中)	30
B. 當鎂以砷酸鹽形式沉澱時, 其含量極小或不知其含量的情況下, 氧化鈣及氧化鎂的測定	33
VI. 在石灰石及白雲石中二氧化碳、氧化鈣及氧化鎂的測定(快速法)	35-38
VII. 硫的測定	39-42
VIII. 磷的測定	43-46
參考文獻	47

I. 二氧化矽的測定

碳酸鹽中矽酸的測定可以有兩種方法進行，即用重量法或用比色法。

A. 重量法

1. 應用動物膠使矽酸分離

決定於碳酸鹽的純度而將試料在高溫下以灼燒方法，或者用蘇打熔融並在沸騰時⁽¹⁾將熔渣溶於濃鹽酸中的方法使之分解。

爲了使矽酸從溶液中能完全的析出，應採用動物膠（K. M. Тимофеев 1933）。動物膠能促使由於濃鹽酸作用而生成的矽酸膠溶體凝聚（Weiss, Sieger, 1940）。應當嚴格加以注意的是以動物膠處理溶液時的溫度（60—70°），而同時要在溶液充分冷卻十分鐘後才能進行過濾。

分析時所取稱量約爲 1 克，如減少稱量將使矽酸在濾液中遭到相當大的損失。

必要的試劑

1. 鹽酸，比重 1.19。

2. 無水碳酸鈉。

(1) Н.А. Тананасев 及 М.К. Бычков 應用濃硝酸使熔渣分解。

3. 硝酸銀，1% 溶液。將 1 克硝酸銀溶於 100 毫升的蒸餾水中。溶液保存在暗色玻璃瓶中。

4. 動物膠，2% 新鮮製備的溶液。將 2 克動物膠溶於 100 毫升加熱至 70° 的蒸餾水中。

分析步驟

在白金坩堝中取 1 克試料與 0.5—1.0 克無水碳酸鈉相混合，並在 $900—1000^{\circ}$ 溫度下加熱 15—20 分鐘。在分析含鎂較多的礦石時，溫度應當逐漸增高。

熔融完畢後，使坩堝冷卻，將熔渣移入燒杯，然後小心用少量濃鹽酸（比重 1.19）使之潤濕。如果熔渣不能從坩堝中取出，則在坩堝內加入 2—3 毫升濃鹽酸，並蓋上坩堝蓋小心加熱。當熔渣從坩堝內壁脫落後，將坩堝內所含物體移入燒杯，用同樣鹽酸數毫升加入坩堝，並且加熱使附在坩堝壁上的熔渣溶解。將此部溶液與燒杯中物體合併。如果必要時，在加熱情況下再用鹽酸處理一次，然後用少量鹽酸洗入燒杯。用一小塊無灰濾紙將坩堝內壁擦淨，將此濾紙保存，併入以後的矽酸沉澱之中。

在燒杯中將液體的體積用濃鹽酸稀釋至 20 毫升，並在電爐上加熱使熔渣塊完全溶解，而析出純粹的矽酸沉澱。大塊難溶的塊狀熔渣用玻棒壓碎。如果溶解進行甚慢，這是因為溶液中鹽酸濃度減低的結果，此時在溶液中再加入 10 毫升鹽酸（比重 1.19）並繼續加熱。

當熔渣完全分解後，不溶物質僅為無定形的矽酸，此時將燒杯

置於加熱至 70° 的水浴上，並使燒杯中的液面低於水浴中的水面，15 分鐘以後當燒杯中液體達到水浴的溫度時，即加入 5 毫升 2% 新鮮製備的動物膠溶液，用玻棒用力攪拌 4—5 分鐘。並使之在水浴上再置放 10 分鐘，然後將燒杯自水浴上取下，使溶液完全冷卻，十分鐘後用緊密適中的濾紙過濾，將濾液收集在體積為 250 毫升的容量瓶中，用熱水洗滌濾紙上的沉澱到氯離子消失為止。容量瓶內的濾液用水稀釋至刻度，均勻振盪並保留作其他成分的測定。

濾紙與矽酸之沉澱置入預先稱好的白金坩堝或磁坩堝中，烘乾、灰化、在 $1000—1100^{\circ}$ 時灼燒並在天平上稱之。

二氧化矽的含量由公式計算如下：

$$\text{SiO}_2(\%) = \frac{B \times 100}{H}$$

B ——灼燒後矽酸沉澱的重量

H ——試料的稱量(克)

2. 二氧化矽與二三氧化物(R_2O_3)沉澱共同析出的方法

此方法是將蘇打熔渣在濃鹽酸中溶解以後，利用吡啶 (П.И. Васильев, А.П. Бочарова, Р.Л. Подвальная, 1950) 使二三氧化物(R_2O_3)與矽酸同時沉澱而析出。

氫氧化鋁的膠狀沉澱從溶液中析出時，能將矽酸一起帶下，並且能防止矽酸進一步的溶解。在此情況下矽酸測定的精確度決定於溶液中所存在的足夠的鋁量(應較矽酸含量約大 10—12%)，

但事實上並不經常有足夠的鋁量存在。有鐵存在時，所需最小的鋁量應當增加，用吡啶沉澱時，爲了使溶液中有足夠過量的鋁，則常加入 5—10 毫升標準的鋁鹽溶液。等量的標準鋁鹽溶液進行空白試驗。爲了避免矽酸的損失，在進行沉澱時，溶液不要加熱。

用吡啶使二三氧化物(R_2O_3)析出的目的是使二三氧化物能與二價及一價的金屬分開，而不必將沉澱重新沉澱。

吡啶是一種弱鹼，在溶液中 pH 值不超過 6.5，這點對於分離的順利進行非常重要，如果將吡啶很早加入溶液之中，則當氨引入溶液時，它將起緩衝作用。因而就緩和了氫離子濃度局部的尖銳改變。吡啶不與碳酸化合，因而應用吡啶時不會使鈣從溶液中成爲碳酸鹽而析出 (Э.А. Остроумов, 1940)。

必要的試劑

1. 鹽酸，比重 1.19。
2. 硫酸 1:1。在蒸餾水中加入等體積的濃硫酸(比重 1.84)並攪拌之。
3. 氫氟酸，40%。
4. 氨，不含碳酸鹽的 10% 溶液。
5. 吡啶，20% 溶液。20 毫升蒸餾過的吡啶與 80 毫升蒸餾水相混合。
6. 無水碳酸鈉。
7. 硝酸鉍，2% 中性溶液。將 2 克硝酸鉍溶於 100 毫升的蒸

餾水中，用氨中和，(用甲基紅為指示劑)。

8. 硝酸銀，1% 溶液。將 1 克 AgNO_3 溶於 100 毫升蒸餾水中，以 0.5 毫升 HNO_3 (比重 1.4) 使之酸化。保存在暗色玻璃瓶中。

9. 氯化鋁標準溶液。將 0.53 克化學純粹的金屬鋁屑(或鋁絲)溶於少量稀鹽酸中，同時將溶液稀釋至 1 升。1 毫升溶液約含 0.001 克氧化鋁。

10. 甲基橙，0.2% 溶液。將 0.2 克甲基橙溶於 100 毫升蒸餾水中。

分析步驟

取 0.5 克試料置於白金坩堝中，與等量的蘇打相混合，並於 900—1000° 時在具有吹風的噴燈上熔融 15 分鐘。當分析含鎂較多的礦石時，加熱的溫度應當逐漸增高。熔融完畢以後，將熔渣從坩堝中移入燒杯(見 A, 1)。

在燒杯中將液體的體積用濃鹽酸稀釋到 15 毫升，同時加熱至沸，使熔渣塊完全溶解。如果必要時，仍要加入少量的酸。

當熔渣完全分解後，將溶液冷卻，加入 50 毫升蒸餾水，並用吸液管加入 10 毫升標準的氯化鋁溶液。再加入 4 毫升 20% 的吡啶溶液及 2—3 滴甲基橙，攪拌使鹽溶解，再逐滴加入 10% 氫氧化鉍溶液，不停的攪拌，直到生成明顯的橙色為止(由黃色變為橙色)，然後再逐漸加入 20 毫升 20% 吡啶溶液。在含有沉澱的溶液中加入濾紙漿，仔細攪拌，5 分鐘後用緊密度適中的濾紙過濾。用一小塊無灰濾紙將燒杯內壁所附的沉澱擦淨，沉澱用熱

的2%中性硝酸銨溶液洗滌，直到洗液中消失氯離子時為止。在濾液中加入數毫升氫氧化銨溶液，蒸發以除去過量的吡啶。溶液保存，用以測定鈣與鎂的含量。濾紙與沉澱置入已稱好的白金坩堝中，烘乾、灰化、在 1100° 時灼燒並稱至常重。

灼燒及稱量後的沉澱用水數滴使之潤濕，加入4—5滴1:1的硫酸及1—2毫升氫氟酸。將坩堝中物體蒸乾，再小心地將坩堝灼燒使硫酸鹽分解，然後在 1100° 灼燒，稱至常重。與此同時要進行空白試驗。

二氧化矽的含量及 R_2O_3 的總重量可以由下列公式計算

$$SiO(\%) = \frac{(B - C) \times 100}{H}$$

$$R_2O_3(\%) = \frac{(C - A - D) \times 100}{H}$$

A——空坩堝之重

B——坩堝與矽酸及 R_2O_3 之重

C——坩堝與 R_2O_3 之重

D——空白試驗中所得沉澱的重量

H——試樣的稱量(克)

Б. 比色法

比色法測定矽酸的原理是基於它與鉬酸生成絡合物的反應，大家都知道，這種方法有兩種主要的方式(Вариант)。

第一種方式是直接根據矽鉬酸絡合物的黃色而進行測定(И.

П. Алимарин 及 В.С. Зверев, 1934), 另一種是用亞硫酸鈉將絡合物還原以後根據所生成的藍色而進行測定⁽¹⁾。

下面所述的是後面一種方式。它在蘇聯全國礦物研究所中經過審查。

用蘇打在白金坩堝中熔融, 或者在鎳坩堝中用苛性鈉熔融均可使試料分解。然後用水將熔渣取出, 並溶於酸中⁽²⁾。

在測定石灰石中的矽酸時, 矽鉬酸絡合物用亞硫酸鈉還原的過程中常常有鉬酸鈣沉澱生成, 在此情況下, 溶液稀釋到刻度以後, 應該用乾燥濾紙將它過濾, 然後才能進行比色。

在分析含錳的碳酸鹽時, 鹼性熔渣在鹽酸中的溶液成為混濁, 但是這種情況並不妨礙矽酸的測定, 因為在酸化以及加入亞硫酸鈉以後, 錳即被還原, 而使溶液變為澄清。有鐵存在時, 藍色的溶液略帶淡綠色陰影, 此時應當利用備有濾色鏡的比色計。

比色法測定矽酸, 由於矽酸局部轉變為膠體(不游離的)形式, 所以照例使結果略有減低, 測定的誤差隨着碳酸鹽中矽酸含量的增加而增加, 當矽酸含量為 7% 時, 誤差約為 0.3% (4% 相對誤差)。

(1) 此為石灰石化學分析的統一操作規程。Свердловск, 1943.

(2) 碳酸鹽試料在鎳坩堝中用苛性鈉熔融後所得到的鹼性抽取液中, 如果企圖測定其中的矽酸, 不能得到良好的結果, 因為在此情況下矽酸不能完全轉入溶液, 尤其是在其含量較多時。

必要的試劑

1. 鹽酸，比重 1.17。將 883 毫升比重為 1.19 的鹽酸用蒸餾水稀釋至 1000 毫升。

2. 鹽酸，1:9 (體積)。將 100 毫升比重為 1.19 的鹽酸與 900 毫升蒸餾水相混合。

3. 氨水 1:9。比重為 0.91 不含碳酸鹽的氫氧化銨 100 毫升與 900 毫升蒸餾水混合。

4. 苛性鈉。

5. 無水碳酸鈉。

6. 亞硫酸鈉飽和溶液。將 200 克無水 Na_2SO_3 溶於 800 毫升熱的蒸餾水中，冷卻以後過濾之。亞硫酸鈉易於被空氣中的氧所氧化，所以溶液僅準備 10—15 天之量，同時保存於具有磨砂瓶塞的玻璃瓶中。

7. 鉬酸銨，10% 新鮮製備的溶液。100 克再結晶過的鉬酸銨溶於 300 毫升加熱至 40° 的蒸餾水中，過濾，並用蒸餾水稀釋到 1000 毫升。

鉬酸銨再結晶的方法如下；可將 250 克市售的試劑溶於加熱至 80° 的 400 毫升蒸餾水中，加入氨水到發生明顯的氣味為止，同時將熱溶液用緊密的濾紙過濾，濾液收集在含有 300 毫升乙醇的燒杯中。溶液冷卻以後靜置一小時，用抽濾法將析出的鹽進行過濾，並用酒精洗滌 2—3 次，(每次取 50 毫升)將析出的鹽(鉬酸銨)在空氣中使之乾燥。

8. 矽酸的標準溶液。將 0.1000 克純粹的石英粉或者精製過的並很好灼燒過的二氧化矽與 4 克無水碳酸鈉在白金坩堝中熔融。熔渣溶於 500 毫升的蒸餾水中，溶液移入 1000 毫升的容量瓶內，並用蒸餾水稀釋至刻度，使之均勻混合。將溶液置放 2 天；1 毫升溶液含有 0.0001 克的二氧化矽。

9. 對位硝基酚，0.5% 的酒精溶液。0.5 克對位硝基酚溶於 100 毫升乙醇中，如果必要時，將溶液過濾。

備註：以上配製的 3,6,7 溶液應貯藏在內部塗有石臘的玻璃瓶中。

分析步驟

碳酸鹽的分解如果需要用蘇打進行熔融，則當矽酸含量少於 1% 時，取試料 0.5 克；當矽酸含量多於 1% 時，則取 0.2 克。將試料在白金坩堝中與 6 克或 3 克（視試料重量而定）的無水碳酸鈉熔融。熔渣從坩堝中取出，移入 100 毫升的燒杯中，並蓋以表面玻璃，再從燒杯缺口處每次加入少量鹽酸（1:9），共約 50 毫升或 25 毫升（視稱量而定）。坩堝及坩堝蓋用同樣的鹽酸洗滌。當氣泡停止發生時，將溶液移入 100 毫升的容量瓶中，稀釋至刻度，並仔細均勻混合。

試料的分解如果是用氫氧化鈉進行熔融，則在鎳坩堝中取 4 克苛性鈉，使之熔化，然後冷卻，在熔渣上部放置試料 0.2—0.5 克（如果試料中含有有機物質時，應當預先在磁坩堝中灼燒）。坩堝在噴燈火焰上加熱，逐漸昇高溫度使達到暗紅色（500°），並在

此溫度下加熱 15 分鐘⁽¹⁾。熔融完畢後使坩堝冷卻，在其中加入少量的水，微熱使熔渣溶解。將坩堝內所含物體移至 100 毫升的燒杯內，用少量水洗滌坩堝。燒杯蓋以表面玻璃，並從燒杯缺口處加入約 40 毫升的鹽酸 (1:9)⁽²⁾。當氣泡停止發生時，將燒杯中溶液移至 100 毫升的容量瓶中，用水稀釋至刻度並振盪均勻。

碳酸鹽經蘇打或苛性鈉熔融以後，在所得到的溶液中取出一定的體積 (10—20—50 毫升) (所取的體積要使其其中矽酸的含量約為 0.5—1.5 毫克)。將此部分溶液移入 100 毫升的容量瓶中，瓶中加入一滴對位硝基酚，並用氨水 (1:9) 中和到微黃色出現為止，然後逐滴加入鹽酸 (1:9) 直到溶液褪色。振盪以後，注入 10 毫升 10% 的鉬酸鉍溶液及 1.5 毫升鹽酸 (比重為 1.17)，溶液在水浴上加熱至 60°，然後冷至室溫，加入 25 毫升飽和的亞硫酸鈉溶液，此時溶液呈顯藍色，再用水稀釋至刻度，使之均勻混合，並在 20 分鐘以後進行比色。

用以比色的標準溶液其製備方法如下：取 5—15 毫升的標準矽酸溶液加入 100 毫升的容量瓶中，用水稀釋至 20 毫升，加入一滴對位硝基酚，繼用鹽酸 (1:9) 中和，再加入 10 毫升 10% 鹽酸 (比重為 1.17)，熱至 60°，冷卻後加入 25 毫升飽和的亞硫酸鈉

(1) 銀坩堝在 500° 以上加熱時，很快就會用壞。

(2) 由於碱與燒杯的內壁能起作用，為了避免有矽酸進入溶液，當溶液傾入燒杯後應當立即用酸中和。

鈉溶液，溶液用水稀釋至刻度，20 分鐘以後，在比色計內與未知溶液比較。同時要進行空白試驗。

二氧化矽的含量按公式計算如下：

$$\text{SiO}_2(\%) = \frac{K \times A \times O \times \Gamma \times P \times 100}{B \times \bar{A} \times C \times H}$$

K ——1 毫升標準溶液中二氧化矽的含量；

A ——製備用以比色的標準溶液時，所取標準矽酸溶液的毫升數⁽¹⁾；

B ——用以比色的標準溶液的總體積⁽²⁾；

O ——分析液的總體積⁽³⁾；

$\bar{A}$ ——製備比色用的未知液時，所取分析液的毫升數⁽⁴⁾；

Γ ——比色用的未知液的總體積⁽⁵⁾；

P ——在比色計中進行比較時，標準溶液層的高度；

C ——在比色計中進行比較時，未知液層的高度；

H ——試料的稱量(克)。

(1) 即書中所指 5 毫升到 15 毫升

(2) 即書中所指 100 毫升

(3) 即書中所指 100 毫升

(4) 即書中所指 10—20—50 毫升

(5) 即書中所指 100 毫升。

II. 二三氧化物總量的測定

二三氧化物(R_2O_3)與矽酸同時沉澱時測定二三氧化物的含量,在前節已經說明(見 I, A, 2)。

分析碳酸鹽時,如果矽酸單獨的析出(前述動物膠法),則二三氧化物的含量按一般方法進行測定,即用氨水使之沉澱,然後將生成的沉澱再行沉澱一次。爲了同一目的,亦採用吡啶,這僅要沉澱一次即可。如果沒有矽酸存在時,用吡啶沉澱應當在熱溶液中進行。

A. 從吡啶溶液中使二三氧化物(R_2O_3)分離

必要的試劑

1. 氨水, 25%, 不含碳酸鹽。
2. 氨水, 10%。將 100 毫升 25% 的氨水與 150 毫升不含 CO_2 的蒸餾水相混合。
3. 吡啶, 20 % 溶液。20 毫升蒸餾過的吡啶與 80 毫升蒸餾水相混合。
4. 硝酸鉍, 2% 溶液。將 20 克硝酸鉍溶於 1000 毫升蒸餾水中並用氨水中和,此時用甲基紅爲指示劑。
5. 硝酸銀, 1% 溶液。將 1 克硝酸銀溶於 100 毫升蒸餾水中,