

有色金属工业分析丛书 9

矿石和工业产品 化学物相分析

《有色金属工业分析丛书》

编辑委员会 编

冶金工业出版社

《有色金属工业分析丛书》

编辑委员会

主任委员

王道隆

副主任委员

(以姓氏笔划为序)

丁长兴 王家洪 朱子长 张凤兮
杨邦俊 秦光荣 翁吉生 符斌

委 员

(以姓氏笔划为序)

丁官忠 于广聪 王守成 王履宏
刘文华 邬安华 苏 穗 吴永福
陆世鑫 李昌世 张志龙 张宝琦
张惠斌 林庆权 赵多仲 赵敏政
夏汉祥 郭采文 徐金华 常发现
龚美菱 裘立奋 蔡绍勤 薛潮明

本 册 主 编

张惠斌

副 主 编

朱子长

编 写 人 员

(以姓氏笔划为序)

王忠贤 朱子长 阮鸿兴 张惠斌
周 峰 林善良 唐肖玫 徐胜庆
黄宝贵 龚美菱

编 者 的 话

建国40多年来,我国有色金属工业有了突飞猛进的发展。分析测试工作在有色金属工业生产中是一个不可缺少的环节,它对有色金属工业的生产、科研、产品质量的提高都起着重要的作用。目前,有色金属工业分析专业门类齐全,仪器设备先进,拥有一支技术水平较高的专业队伍,实现了现代化管理,在全国分析行业中享有一定的声誉。

为了系统总结有色金属工业分析在理论和实际工作中的成就和经验,进一步提高本行业的分析测试水平以适应我国有色金属工业的发展,在中国有色金属工业总公司科技局的支持和领导下,由有色金属分析化学科技协作组和有色金属分析情报网共同筹划,组成了编辑委员会,负责组织《有色金属工业分析丛书》的编写工作。《丛书》的编写以先进性与实用性相结合为指导思想,力求反映出我国有色金属工业分析的特色和技术水平。由于有色金属产品种类繁多,《丛书》基本按分析对象分类,每本书又各具特色,内容丰富,既有简明的理论阐述,又有实用方法介绍;既有经典化学分析方法,又有现代仪器分析方法,可作为分析测试人员的实用工具书。

《丛书》共九种:

- 1 现代分析化学基础
- 2 地质和地球化学物料分析
- 3 重金属冶金分析
- 4 轻金属冶金分析
- 5 贵金属分析
- 6 难熔金属和稀散金属冶金分析
- 7 稀土分析
- 8 高纯金属和半导体材料分析
- 9 矿石和工业产品化学物相分析

《丛书》编写过程中，得到了沈阳冶炼厂、株洲冶炼厂、白银有色金属公司、金川有色金属公司、云南锡业公司、郑州铝厂、葫芦岛锌厂、株洲硬质合金厂、跃龙化工厂、北京有色金属研究总院、北京矿冶研究总院、中国有色金属工业总公司矿产地质研究院、广州有色金属研究院、郑州轻金属研究院、昆明贵金属研究所、西北有色金属研究院、西北有色金属地质研究所、湖南稀土金属材料研究所、峨眉半导体材料研究所、上海有色金属研究所和中南工业大学等单位的领导和广大分析工作者的积极支持，在此表示致谢。

《矿石和工业产品化学物相分析》是《丛书》之一。化学物相分析是研究矿石和工业产品物质组成的重要方法之一，在有色金属矿产地质、冶炼、加工，以及地质、冶金、化工等部门的科研和生产中得到了广泛应用。化学物相分析工作者针对我国丰富的矿产资源，在基础研究和矿物分离等方面做了大量的开拓性工作，积累了丰富的经验，近10多年来发表了许多研究成果。本书系统地介绍了化学物相分析的基础理论和41种元素的220多个矿石和工业产品的分析方法。在编写过程中，参考了以下主要的专著和文献资料：《矿石物相分析》(1956)、《化学物相分析》(1979)、《物相分析方法》(1982)、《冶金产品化学物相分析方法讨论会资料汇编》(1982)、《化学物相分析国内文摘汇编》(第1~4辑)、第四和第五次《全国化学物相分析年会论文集汇编》等。

《有色金属工业分析丛书》编辑委员会

1990年11月

目 录

1 总论	1
1.1 概论.....	1
1.2 选择溶解的理论依据.....	4
1.3 浸取条件对选择溶解的影响	13
1.4 副反应对选择溶解的影响	14
1.5 促进溶解和抑制溶解	16
1.6 选择溶解效果的检验	17
1.7 矿物的物理分离方法在化学物相分析中的应用.....	20
1.8 焙烧技术在化学物相分析中的应用	23
2 银	25
2.1 主要载体矿物中银的化学物相分析.....	25
2.2 铅锌氧化矿中银的化学物相分析	30
2.3 铅锌硫化矿中银的化学物相分析	34
2.4 冶金产品中银的化学物相分析	36
3 铝	39
3.1 铝土矿的化学物相分析.....	40
3.2 霞石矿中铝的化学物相分析.....	42
3.3 蓝晶石族矿物的测定	43
3.4 金属铝和氧化铝的测定	44
3.5 铝浮渣中铝的化学物相分析.....	46
4 砷	48
4.1 砷矿石的化学物相分析.....	48
4.2 含臭葱石矿石中砷的化学物相分析.....	49
4.3 锡矿石中砷的化学物相分析.....	49
4.4 砷化合物的化学物相分析.....	50
4.5 铁镁质矿还原焙烧产品中砷的化学物相分析.....	53

4.6	铅锌矿焙烧物酸浸渣中砷的化学物相分析	54
5	金	55
5.1	单体自然金的分离	55
5.2	连生体金的分离	57
5.3	包裹体中金的分离	58
5.4	金的赋存状态分析	60
6	钡和锶	62
6.1	含钡、锶矿石的化学物相分析	62
6.2	某铁矿床中钡的化学物相分析	63
6.3	矿石中重晶石的测定	64
6.4	矿石中菱锶矿的测定	65
6.5	矿石中天青石的测定	65
7	铍	67
7.1	铍矿石的化学物相分析	67
7.2	铍分散量的测定	69
8	铋	72
9	碳	74
9.1	矿石中碳的化学物相分析	74
9.2	铸铁中石墨的测定	76
9.3	工业金刚石的测定	76
9.4	耐火材料中游离碳的测定	76
10	钙	78
10.1	萤石矿的化学物相分析	79
10.2	硅灰石矿的化学物相分析	81
10.3	钛铁矿氯化产品中钙的化学物相分析	82
10.4	炉渣中钙的化学物相分析	83
10.5	汽缸沉积物中钙的化学物相分析	83
10.6	生石灰中有效钙的测定	84
10.7	废水处理过程中钙的化学物相分析	84
11	镉	86

11.1	焙烧产品中镉的化学物相分析	86
11.2	烟尘中镉的化学物相分析	87
11.3	锌置换渣中镉的化学物相分析	88
11.4	硫化镉中金属镉和氧化镉的测定	89
11.5	硒化镉中游离镉和氧化镉的测定	89
11.6	硒化镉薄膜中镉的化学物相分析	90
12	钴	91
12.1	硫(砷)化钴矿石中钴的化学物相分析	92
12.2	矽卡岩型铁铜硫化矿石中钴的化学物相分析	93
12.3	风化壳型氧化矿石中钴的化学物相分析	94
12.4	含钴褐铁矿中钴的化学物相分析	95
12.5	钴硫精矿氧化、硫酸化焙烧产品中钴的化学物相分析	96
12.6	炼铜转炉渣中钴的化学物相分析	98
12.7	钴冰铜中金属钴的测定	99
12.8	钴渣中钴的化学物相分析	99
12.9	镍(Ⅱ)氢氧化物除钴渣中氢氧化钴的测定	100
12.10	浸出液中钴(Ⅱ)与钴(Ⅲ)的测定	101
13	铬	103
13.1	铬矿石的化学物相分析	104
13.2	铬铁矿还原球团中铬的化学物相分析	105
13.3	渗金属氯化熔盐中铬化合物的化学物相分析	106
13.4	铬铁矿焙烧熟料的化学物相分析	108
14	铜	110
14.1	简单铜矿石的化学物相分析	111
14.2	复杂铜矿石的化学物相分析	116
14.3	自由氧化铜和结合氧化铜含量的测定	119
14.4	矿石中硫酸铜矿物的测定	121
14.5	矿石中硅孔雀石的测定	122
14.6	矿石中赤铜矿的测定	125

14.7	矿石中辉铜矿的测定	126
14.8	矿石中黝铜矿的测定	128
14.9	含墨铜矿铜矿石的化学物相分析	129
14.10	矿石中自然铜的测定	130
14.11	硫化铜精矿焙烧产品的化学物相分析	132
14.12	离析产品中铜的化学物相分析	133
14.13	炼铜炉渣中铜的化学物相分析	134
15	铁	138
15.1	磁性铁的测定	138
15.2	磁铁矿的测定	141
15.3	铁的硅酸盐矿物的测定	142
15.4	铁的碳酸盐矿物的测定	146
15.5	铁的硫化矿物的测定	148
15.6	赤铁矿和褐铁矿含量的测定	150
15.7	褐铁矿和赤铁矿的测定	150
15.8	常见铁矿床中铁的化学物相分析	152
15.9	金属铁的测定	155
15.10	氧化亚铁的测定	156
15.11	硫化亚铁的测定	158
15.12	三价铁的测定	159
15.13	炼铜转炉渣中铁的化学物相分析	159
15.14	炼镍铁渣中铁的化学物相分析	160
16	镓	162
16.1	砷化镓氧化产物的化学物相分析	162
16.2	氧化镓中金属镓的测定	162
17	锆	164
17.1	烟尘及其浸出渣中锆的化学物相分析	164
17.2	煤灰中锆的化学物相分析	167
17.3	稀土锆酸盐中金属锆的测定	168
18	汞	170

18.1	汞矿石的化学物相分析·····	170
18.2	岩石、土壤中汞的化学物相分析·····	171
18.3	酸洗渣中汞的化学物相分析·····	172
18.4	火法、湿法冶金产品中汞的化学物相分析·····	173
18.5	汞精矿悬浮电解渣中汞的化学物相分析·····	174
18.6	钛汞合金中游离汞的测定·····	175
19	铟·····	177
19.1	烟尘中铟的化学物相分析·····	177
19.2	锌浸渣中铟的化学物相分析·····	178
20	镁·····	180
20.1	滑石的测定·····	180
20.2	海泡石的测定·····	183
20.3	稀土镁合金中镁的化学物相分析·····	184
20.4	水氯镁石脱水过程中镁的化学物相分析·····	185
20.5	含镁钛铁矿氯化产品中镁的化学物相分析·····	186
21	锰·····	188
21.1	锰矿石中有效氧的测定·····	189
21.2	锰矿石的化学物相分析·····	190
21.3	菱锰矿与锰方解石的测定·····	196
21.4	硫锰矿的测定·····	198
21.5	黑锰矿的测定·····	200
21.6	预还原锰矿的化学物相分析·····	202
21.7	烧结矿及富锰渣中锰的化学物相分析·····	203
21.8	烟尘中锰的化学物相分析·····	205
21.9	高纯锰粉中金属锰的测定·····	207
21.10	电解二氧化锰的化学物相分析·····	208
22	钼·····	210
22.1	钼矿石的化学物相分析·····	210
22.2	含钼白钨矿的钼矿石的化学物相分析·····	212
22.3	含钼铅矿的钼矿石的化学物相分析·····	213

22.4	辉钼矿精矿氧化焙烧转化率的测定	213
22.5	三氧化钼、金属钼和二硫化钼的化学物相分析	214
23	铌和钽	215
23.1	铁矿床中铌、钽的化学物相分析	215
23.2	铁矿床中铌分散量的化学物相分析	219
23.3	褐钇铌矿、黑稀金矿及铌钽铁矿的分离和测定	220
23.4	褐钇铌矿与钛铁矿的分离和测定	222
23.5	铌钽矿物与黑钨矿的分离和测定	223
23.6	花岗细晶岩中铌、钽分散量的化学物相分析	224
23.7	热压原料中金属铌、碳化铌及五氧化二铌的分离和测定	225
24	镍	227
24.1	镍矿石的化学物相分析	228
24.2	磁黄铁矿中镍的测定	231
24.3	含砷镍矿石的化学物相分析	231
24.4	焙烧产品中镍的化学物相分析	232
24.5	还原焙烧产品中镍的化学物相分析	233
24.6	低冰镍和钴冰铜中镍的化学物相分析	233
24.7	高冰镍中镍的化学物相分析	234
24.8	炼镍炉渣中镍的化学物相分析	235
24.9	钴渣中镍的化学物相分析	235
24.10	金属镍的测定	236
24.11	电解产物中三价镍的测定	237
25	磷	238
25.1	火成岩中磷的化学物相分析	238
25.2	黑钨精矿中磷的化学物相分析	239
25.3	磷块岩中磷的化学物相分析	240
25.4	磷矿石中有效磷的测定	241
25.5	磷灰尘中各种磷化合物的化学物相分析	241
26	铅	245

26.1	硫化矿石中铅的化学物相分析·····	246
26.2	氧化矿石中铅的化学物相分析·····	248
26.3	含似方锰铅矿的氧化矿石中铅的化学物相分析··	251
26.4	含锰结核的氧化矿石中铅的化学物相分析·····	253
26.5	含脆硫锑铅矿的多金属硫化矿石中铅的化学物相 析·····	254
26.6	氯化还原焙烧产品中铅的化学物相分析·····	255
26.7	氯化还原焙烧产品中氯化铅的测定·····	256
26.8	鼓风炉、烟化炉铅锌烟尘中铅的化学物相分析··	257
26.9	熔炼炉渣中铅的化学物相分析·····	258
26.10	铅丹中铅化合物的化学物相分析·····	259
27	稀土·····	261
27.1	稀土氟碳酸盐矿物与独居石的分离和测定·····	261
27.2	褐钨铋矿、独居石与磷钇矿的分离和测定·····	263
27.3	氟碳铈钙矿、硅铈矿、磷钇矿与石榴石的分离和 测定·····	265
27.4	稀土矿中离子吸附型稀土的测定·····	266
28	铈·····	268
29	硫·····	270
29.1	矿石中硫的化学物相分析·····	270
29.2	含天青石、重晶石的矿石中硫的化学物相分析··	271
29.3	镍阳极泥中硫的化学物相分析·····	272
29.4	铅锌烟尘中硫的化学物相分析·····	274
29.5	某些化工产品中硫的化学物相分析·····	275
30	铈·····	278
30.1	铈矿石的化学物相分析·····	278
30.2	含脆硫锑铅矿铈矿石的化学物相分析·····	281
30.3	含自然铈的铈矿石的化学物相分析·····	282
30.4	火法炼铈产品中铈的化学物相分析·····	283
30.5	铈矿烧结产品中铈的化学物相分析·····	284

30.6	离析产品中铈的化学物相分析	285
30.7	铈产品中铈氧化物的测定	286
30.8	氯化浸出液中三价铈和五价铈的测定	287
31	硒和碲	289
31.1	阳极泥中硒的化学物相分析	289
31.2	烟尘中硒的化学物相分析	290
31.3	硫酸渣中硒的化学物相分析	291
31.4	冶炼工艺溶液中四价硒和六价硒的测定	292
31.5	硒酸盐和亚硒酸盐的测定	293
31.6	阳极泥中碲的化学物相分析	293
31.7	粉末金属碲中氧化碲的测定	295
32	硅	296
32.1	矿石中游离二氧化硅的测定	296
32.2	矿石中蛋白石的测定	298
32.3	硅石中元素硅的测定	298
32.4	硅铝合金中硅的化学物相分析	299
32.5	氮化硅耐火材料中硅化物的分析	300
32.6	碳化硅材料中硅化物的分析	301
33	锡	303
33.1	锡矿石的化学物相分析	303
33.2	含锡铁矿物中锡的化学物相分析	304
33.3	含水锡石锡矿中锡的化学物相分析	305
33.4	微细包裹体锡石的分离和测定	307
33.5	离析产品中锡的化学物相分析	308
33.6	合成硫化亚锡中锡的化学物相分析	309
33.7	挥发烟尘浸出液中二价锡和四价锡的测定	310
34	钛	311
34.1	钛矿石的化学物相分析	311
34.2	钛精矿氯化焙烧产品的化学物相分析	314
34.3	含钛高炉渣的化学物相分析	316

34.4	混合物中碳化钛和硼化钛的测定·····	317
34.5	碳化钛和氮化钛中游离钛的测定·····	317
34.6	氮化钛中钛-氮固溶体的测定·····	318
35	铈 ·····	319
35.1	烟尘中铈的化学物相分析·····	319
35.2	锌置换渣中铈的化学物相分析·····	320
36	钒 ·····	321
36.1	钒钛磁铁矿中钒的化学物相分析·····	321
36.2	石煤中钒的化学物相分析·····	323
36.3	石煤中四价钒和五价钒的测定·····	325
36.4	炉渣中碳化钒和氮化钒的测定·····	325
36.5	石煤焙烧产品中三价钒、四价钒和五价钒的 测定·····	326
36.6	钒钛磁铁矿钠化焙烧产品中四价钒和五价钒的 测定·····	329
36.7	钠化钒渣浸出液中四价钒和五价钒的测定·····	329
36.8	五氧化二钒和有大量钒(V)的溶液中四价钒的测 定·····	330
36.9	含钒炉渣中三价钒和四价钒的测定·····	331
37	钨 ·····	333
37.1	钨矿石的化学物相分析·····	334
37.2	含辉钨矿钨矿石的化学物相分析·····	338
37.3	含钨褐铁矿中钨的化学物相分析·····	339
37.4	钨化合物的化学物相分析·····	341
38	铟 ·····	344
38.1	铟硫化矿的化学物相分析·····	345
38.2	矿石中铟硫酸盐和铟硅酸盐的测定·····	346
38.3	含铟铅铟矿铟矿石的化学物相分析·····	348
38.4	与锰矿物结合的铟矿石的化学物相分析·····	349
38.5	硫化铟精矿焙烧产品中铟的化学物相分析·····	349

38.6	含锡酸锌烟尘中锌的化学物相分析·····	350
38.7	含金属锌和砷酸锌烟尘中锌的化学物相分析·····	351
38.8	含金属锌冶炼产品中锌的化学物相分析·····	352
39	锆·····	354
39.1	ZrO_2 -CaO(MgO)体系耐火材料中锆的化学物相分析·····	354
39.2	ZrO_2 -CaO- SiO_2 体系耐火材料中锆的化学物相分析·····	354
39.3	碳化锆、氧碳化锆与二氧化锆的分离和测定·····	355
39.4	金属锆、碳化锆与二氧化锆的分离和测定·····	355
39.5	锆氮化物的化学物相分析·····	356
附录1	常见矿物的物质比磁化系数表·····	357
附录2	常见矿物的密度·····	358

1 总 论

1.1 概论

1.1.1 化学物相分析的含义

天然矿物和工业产品均由元素或化合物组成。构成矿物和工业产品的元素或化合物即称为该物料的相，或称物相。

物相分析是研究物料由什么物相所组成，各物相所占的百分率和分布情况，元素在各种载体矿物中的存在状态（机械夹杂或化学结合）及其含量的方法。

根据元素或化合物的光性、电性等物理性质的不同，研究物相的组成和含量的方法，属于物理分析方法。根据元素或化合物的化学性质的不同，研究物相的组成和含量的方法，属于化学分析方法，即化学物相分析方法。化学物相分析的内容系分析由同一元素所组成的不同化合物和矿物的含量，以及在不同载体矿物中的存在状态和含量。

长期以来，化学物相分析已成为地质、冶金、化工和环保等部门的不可或缺的一项分析检验项目，用它对矿石和工业产品进行评价和质量监控，对工业技术水平的提高起到了积极作用。

在地质普查找矿中，应用化学物相分析可以研究有用元素的迁移富集规律，为地质人员提供找矿线索。在勘探阶段中，化学物相分析数据是划分多金属矿床的自然类型及技术品级的依据。某些硫化矿床常常需要根据矿石中有用元素的氧化物及硫化物的相对含量，划分为氧化矿石带、硫化矿石带或混合矿石带。

化学物相分析与岩矿鉴定相配合，可以比较准确地确定有用元素在矿石中的赋存状态，确定各种状态（独立矿物、类质同象、离子吸附等）的含量。

在选矿工艺研究及生产中，化学物相分析提供原矿中有用元素的各种矿物的含量，可以用来制定选矿的工艺方案和查明尾矿中损失的有用元素的状态及其含量，作为评价和改进工艺流程

的依据。

通过化学物相分析可以了解冶金、化工等过程中的产品、浸渣、炉渣及烟尘等物料中的元素或化合物的变化情况,对选定工艺条件和考查工艺效果有实际意义。例如,火法炼锑时,应该查明锑白中其他锑化合物的含量,以保证锑白的质量。提取烟尘或煤灰中的锆时,应根据锆的不同存在状态,采用不同的浸取剂等。

化学物相分析通常是借助各种矿物在溶剂中的溶解度和溶解速度不同,使其中的某种矿物有选择地溶解,而与其他矿物分离,然后用适宜的分析方法(重量法、滴定法、光度法、极谱法等)直接测定该矿物的主要元素。此外,也经常采用间接的测定方法,可以归纳为以下4种:(1)测定矿物分解产生的气体的含量,计算该矿物的含量。如某些硫化物和碳酸盐矿物。(2)测定矿物中特征价态的元素含量。如选择溶解氧化铁矿物,测定溶出的亚铁含量,计算磁铁矿的含量。(3)测定矿物中的特征元素的含量。如十字石和红柱石同属硅铝酸盐,它们在许多浸取剂中的溶解行为都很相似,不易分离,但十字石中含铁,只要测定铁的含量,便可计算出两者的含量。(4)测定矿物与溶剂反应的生成物的含量。如金属铁与过量 Fe^{3+} 反应生成定量的 Fe^{2+} ,根据 Fe^{2+} 的含量,计算金属铁的含量。

化学物相分析也采用了一些物理方法,主要用于矿物和化合物的分相和测定。如根据密度不同,采用重液分离方法;根据磁性不同,采用磁选分离方法等。国内外文献中还有应用电化学方法进行矿物的分离和测定的报道,已引起化学物相分析工作者的注意。

在化学物相分析中,矿物和化合物经过处理而改变其性质,从而达到在溶剂中分离的目的。如含有菱锰矿和锰方解石的锰矿石,在适当的温度下焙烧,使菱锰矿转化为氧化物,然后选择溶解锰方解石,使二者分离。铁矿石经还原焙烧使铁的氧化物转变为具有磁性的氧化铁或金属铁,借助磁选或选择溶解的方法与硅酸铁分离。

以上所述，概括地介绍了化学物相分析的概念、任务、应用，以及所采用的方法。化学物相分析属于化学分析中一门有其特点的专门技术。一般的分析试验室也都可以开展这项工作。

1.1.2 化学物相分析的程序

根据化学物相分析的特点，归纳了以下几点作为开展化学物相分析研究工作的必要程序。

试样的物相组成的调查研究 在制定或应用化学物相分析方法时，首先应了解试样中各种被测矿物以及其他伴生矿物的大致组成情况。一般通过查阅地质报告和物质组成报告中有关矿物的介绍和描述而得知。如果是冶金产品，则应该特别注意试样中的各种化合物(矿物)随着工艺条件或自然条件的变化，存在的相态以及各相态的性质的变化。在缺乏物质组成报告的情况下，试样的物相组成可以根据冶金学和矿物学的一般原理进行分析判断。

纯化合物的制备 矿物间的分离效果，需要用纯化合物(单矿物)进行检验。因此，它的制备是化学物相分析不可缺少的条件之一。单矿物应从所研究的矿样中提取，一般采用物理分离方法。其方法是经手选、机械分离(磁选分离、重液分离、静电分离等)以及双筒镜下挑选分离等步骤。工业产品试样中纯化合物的提取比较困难，必须用模拟冶金工艺条件进行人工合成。这种合成的纯化合物，其物理化学性质往往与试样中相应的化合物有差异。因此，所获得的纯化合物都必须作纯度及晶体结构的鉴定。

矿物分离方案的拟定和试验 根据试样的物相组成情况，拟定欲测矿物之间和欲测矿物与保留矿物之间的分离方案(包含采用选择溶剂，辅助试剂，物理分离方法，浸取的时间，温度等)，并用制备的纯化合物进行单相和人工模拟试样分离条件的试验。关于如何拟定和试验矿物的分离方案是化学物相分析的主要工作内容，在本章以后各节中将作较详细的阐述。

分析方法的检验 由于试样中伴生组分复杂，浸取分离过程中可能出现某些副反应，或同一种矿物来自不同矿区，它们在同