

全国岩矿分析经验交流会文集

科学出版社

t6.8t
223

全国岩矿分析经验交流会文集

2K553/123

(2K553/34)

科 [学976 第4版] 社

内 容 简 介

本文集是由1973年10月底至11月初在贵阳召开的全国岩矿分析经验交流会文稿选编而成。文集中收集的都是密切联系我国当前生产实践与科学研究中快速、准确和灵敏的分析方法。这些分析方法有些是在原有方法的基础上加以提高和发展,有些是近年来提出的新技术新方法。内容包括有化学分析、电化学分析、光谱分析和质谱分析、综合评论等四个部分,共157篇。可供有关厂矿、科学研究单位实验室的工作人员与大专院校的师生参考。

全国岩矿分析经验交流会文集

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1976年6月第一版 开本: 787×1092 1/16

1976年6月第一次印刷 印张: 38 3/4

印数: 报精 1—3,100 插页: 精 3 平 2

报平 1—1,900 字数: 903,000

统一书号: 13031·424

本社书号: 637·13—14

定价: 精装本 5.50 元
平装本 4.80 元

限 国 内 发 行

毛主席语录

中国共产党是全中国人民的领导核心。没有这样一个核心，社会主义事业就不能胜利。

人类的历史，就是一个不断地从必然王国向自由王国发展的历史。这个历史永远不会完结。在有阶级存在的社会内，阶级斗争不会完结。在无阶级存在的社会内，新与旧、正确与错误之间的斗争永远不会完结。在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。停止的论点，悲观的论点，无所作为和骄傲自满的论点，都是错误的。其所以是错误，因为这些论点，不符合大约一百万年以来人类社会发展的历史事实，也不符合迄今为止我们所知道的自然界(例如天体史，地球史，生物史，其他各种自然科学史所反映的自然界)的历史事实。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。

前 言

经国务院批准,由中国科学院、国家计委地质局和冶金部主办,于一九七三年十月二十五日在贵阳召开了全国岩矿分析经验交流会。这次会议是在无产阶级文化大革命和党的第十次代表大会取得伟大胜利的时刻召开的。提交给会议的报告大部分来自生产第一线,还有一部分报告来自科研部门和高等院校。其数量之多、质量之高、内容之丰富都是空前的。尤其是,我国岩矿分析工作者在毛主席革命路线指引下,阶级斗争和路线斗争觉悟不断提高,发扬了自力更生、奋发图强的革命精神,在生产实践中攻克了许多难关,使过去不能分析测试的元素现在得到了解决,过去曾是空白的新技术、新方法现在得到了建立,并发挥了实际效用,为贯彻伟大领袖毛主席关于“大打矿山之仗”的光辉指示和促进我国社会主义建设作出了一定成绩。岩矿分析战线上欣欣向荣的大好形势,是对林彪反党集团鼓吹孔孟之道,叫嚣“克己复礼”,否定无产阶级文化大革命,诬蔑我国社会主义建设等反动言行的一个有力批判。

根据这次会议领导小组的决定,由中国科学院贵阳地球化学研究所、国家计委地质局地质科学研究所地质矿产研究所、桂林冶金地质研究所、陕西省冶金地质研究所、陕西省地质局西安实验室、矿产综合利用研究所南京实验室组成了编审小组,负责《全国岩矿分析经验交流会文集》的编审工作。这本文集的编辑出版是为了提供岩矿分析战线及有关的同志们参阅,进一步达到经验交流的目的。但因篇幅所限,无法将所有报告全部付印出版,故在编辑过程中侧重了生产方面的需要。在大会上所作的综合报告,也未予编入。为使这本文集理论联系实际,符合生产上的要求,对文稿的选择采取了自下而上推荐的方式。编审小组根据上述原则对其中一部分稿件作了一些修改。由于我们的政治思想和业务水平有限,错误和不妥之处在所难免,敬希广大读者不吝批评指正。

《全国岩矿分析经验交流会文集》编审小组

一九七四年四月

目 录

前言

第一部分 化 学 分 析

氢氟酸分解容量法测定矿石中二氧化硅·····	1
硅酸盐岩石中二氧化硅快速容量法测定·····	10
硅氟酸钾容量法测定硅的若干问题·····	17
粘土和铝土矿中低量钙的比色测定·····	18
硅酸岩中钙的偶氮胂 I 比色法测定·····	23
矿物和岩石中低量镁的二甲苯胺蓝 II 比色测定法·····	25
镁试剂 I 比色法测定矿物岩石中氧化镁·····	34
含锰矿石中钙、镁、锰的 EDTA 容量法测定·····	36
快速铬酸钡容量法测定重晶石中硫酸钡·····	37
铁锰矿中亚铁的测定·····	42
含硫硅酸盐岩石中亚铁的测定·····	46
含硫、含锰铁矿中亚铁的测定·····	47
钒钛磁铁矿中钛和铁的连续容量法测定·····	49
钒钛磁铁矿中全铁容量法测定——钛的影响及其消除·····	51
重铬酸钾容量法测定铁时砷的干扰及其消除和空白值问题·····	52
显钛灵测定矿石中的钛·····	54
钛铁矿中低量锰的测定·····	55
用磷酸氧钒(IV)法测定软锰矿及电解二氧化锰的有效氧·····	56
软锰矿及电解二氧化锰中三价锰与四价锰的测定·····	58
用 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚比色法测定铁矿石中的钒·····	61
用苯-正丁醇为溶剂钼试剂萃取比色法测定钒·····	62
超基性岩石中三氧化二铬的测定·····	63
大量铬、镁存在下镍的直接光度法测定·····	64
丁二肟直接光度法测定镍的操作·····	66
新钴试剂(5-Gl-PADAB)分光光度法测定矿石中微量钴·····	67
用 4-[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-1,3-二氨基苯分光光度测定铁矿石中微量钴·····	74
矿石中痕量钴的萃取光度测定·····	76
乙醇对钼蓝显色的稳定作用——矿石中磷、硅、砷快速测定·····	77
矿石中微量砷的测定——铜试剂银盐-马钱子碱-三氯甲烷比色法·····	81
二乙氨基二硫代甲酸银法测定微量砷·····	86
简易快速法测定岩石中微量氟·····	87

矿石中氟的测定	89
简易快速法测定岩石中微量氯	90
矿石中微量碘的萃取比色测定	92
磷矿石中微量碘的催化比色法测定	93
非水溶剂滴定法测定矿石与金属中微量及常量碳	95
硅酸盐岩石快速系统分析	98
离子试纸野外快速测定铁、锰、铬、铜、钴、镍、磷	100
铵盐快速熔矿法及其应用	102
萃取操作的改进及其应用	109
碱性染料比色法反应机理的探讨及其在岩石矿物分析中的应用	110
矿石、硝土及卤水中铷、铯的测定	124
3,3'-二溴邻苯三酚红分光光度法测定铈	126
铈的氯代磺酚 S 比色测定在矿石分析中的应用	134
氯代磺酚 C 萃取光度法测定铈	135
硝磺酚 S 测定矿石中微量铈	137
在氢氟酸介质中用 PAR 测定微量铈	139
在溴化十六烷基吡啶存在下苏木色精比色法测定矿石中低量铈	141
矿石中微量铈、钍的快速测定	146
纸色层法分离比色测定低量铈、钍	148
矿石中锆和铪的分别测定	150
矿石中微量锆(铪)的萃取分离和测定	156
锆英石、锆砂矿中锆、铪的分离及测定——聚四氟乙烯柱上反相色谱法	160
锆与铪的分离及铪的测定	166
锆、铪纸上色层分离及铪的测定	170
铈、钍精矿中锆的测定	177
高品位铈、钍矿石中微量锆的测定	179
阴离子交换-纸色层分离测定各个稀土元素	181
矿物中铈族与钇族稀土元素的分离和测定——反相纸色层法	188
二丁基磷酸萃取分离轻、重稀土	191
偶氮胂 M 比色法测定矿石中低含量稀土总量	193
含锆、钍矿物中低含量稀土总量的测定	194
PMBP-苯萃取测定稀土总量——磷酸根干扰问题的探讨	195
荧光法测定岩石矿物中的钇	198
矿石中氧化钇的阴离子交换——EDTA 络量测定	200
矿石中微量钇的分离与测定	201
铈的偶氮胂 III 比色法测定	203
稀土冶金流程中钆和铽的荧光分光测定	204
矿物中微量铈的分离和测定	205
吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚铈比色法测定铈	208

矿石中微量钨的测定·····	211
矿石中微量钨的分离与测定——阴离子交换色层分离、偶氮胂Ⅲ比色法·····	212
用2-(5-溴代-2-吡啶偶氮)-5-二乙基氨基苯酚快速测定岩石中的微量铀·····	214
用4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚分光光度测定微量铀·····	220
钒钼矿选冶产品中微量铀的分离和测定·····	222
天然水中微量铀的萃取比色测定·····	224
铀、钍、钍(钍)-PMBP的溶剂萃取及矿石中少量铀、钍、钍(钍)的测定·····	225
矿石中钍、钍、稀土的分离和测定·····	231
矿物岩石中 U^{235} 的中子活化分析·····	232
β - γ - γ 法联合测定矿石中的铀、钍、钍·····	237
铀试金和铀试金富集贵金属光谱法测定铜镍硫化矿中的微量铂族元素·····	246
利用硫脲和活性炭富集铬铁矿中微量铈和铈·····	254
矿石中微量铈的测定·····	259
活性炭吸附法富集微量铂、钯的初步探讨·····	263
岩石矿物中微量钯的催化比色测定·····	264
钨、钨的催化滴定法测定·····	267
金的简易、快速测定·····	269
矿石中银的测定(双硫脲比色法)·····	275
重液沉选法富集岩矿中贵金属的初步研究·····	276
湿法分析金、银、铂、钯·····	279
难溶矿石中铈的比色测定·····	280
长石的微量分析·····	282
微量黄铁矿、黄铜矿中镍、钴、铜、铁的薄层层析及其应用·····	287
铈(钍)、铁、铀、钍的纸色层分离及其在微量矿物全分析中的应用·····	294
铈钼铁矿类矿物半微量快速全分析·····	297
含钨、铅和铋的铈钼矿物中主要元素的分离和测定·····	308
微量变种钼石的系统分析——纸色层分离系统·····	309
独居石和磷钇矿的微量全分析——纸色层系统·····	313
微量单矿物钙钛钼矿全分析·····	316
方钍石单矿物微量分析·····	318
铋、碲、钼、钼类矿物微量系统连测法·····	319
方解石族碳酸盐矿物相分析·····	323
钒钛磁铁矿矿物相分析·····	329
铜矿中氧化铜与硫化铜的快速测定·····	331

第二部分 电 化 学 分 析

催化波在矿物原料分析中的应用

I 矿石中微量钼、钨的连续催化极谱测定·····	334
--------------------------	-----

催化波在矿物原料分析中的应用

II 催化法极谱测定矿石中微量钒	340
催化波在矿物原料分析中的应用	
III 铈在盐酸-六次甲基四胺溶液中的催化波	347
催化波在矿物原料分析中的应用	
IV 铂在硫酸-氯化铵-六次甲基四胺体系中的催化波	354
导数极谱法测定微量铈	360
络合催化极谱法测定微量硒	365
导数极谱法测定微量碲	371
钨-氯酸盐体系的催化极谱的研究	376
矿石中微量钴的示波极谱测定	381
矿石中微量铈的极谱测定	383
大量钒存在下铅的极谱测定	385
微量镍的薄膜极谱测定	386
悬汞电极阳极溶出极谱法测定矿石中微量镉	391
纯二氧化锆中痕量铜、铅和锌的汞膜电极反向极谱法连续测定	397
金银汞电极在正向极谱中的应用	401
水平滴汞电极在例行极谱分析中的应用	406
电位滴定法测定某些矿物和矿石中的硫	407
高铁氰化钾电位法测定钴的适宜条件	411
氟离子选择电极的应用——I 矿样中氟的直接测定	414
用离子选择电极测定矿石中氟	419
氯、碘、钠三种离子选择性电极的初步应用	420
硫化银电极测定氯离子试验	426
钠离子选择电极测定岩石中的氧化钠	427

第三部分 光谱分析和质谱分析

间接原子吸收法测定岩石矿物中的磷	432
岩矿和土壤中痕量汞的冷原子吸收光谱分析	436
萃取-原子吸收分光光度法测定硫化矿中的铟和铊	439
萃取-原子吸收分光光度法测定硫化矿中微量银	443
磁铁矿单矿物中镍、铬、钴、钒、钛、锰的光谱定量分析	447
对电极阴极激发法测定伟晶岩中的铷、铯	449
矿物岩石中铅、钨的光谱测定	450
静态离子交换光谱定量测定十五个稀土元素	451
利用国产 0.5 米光栅摄谱仪化学光谱法定量测定矿石中十五个微量稀土元素	460
岩石矿物中稀土元素的光谱定量分析	465
试金光谱法测定矿物原料中的铂、钨、铈、铀	467
矿石中痕量铈、铀的试金光谱法	471
化学光谱法同时测定矿石中的金、铂、钨	472

汞的化探光谱半定量·····	475
光谱矿物定量方法的原理及其应用·····	476
激光微区光谱分析的某些问题·····	493
激光显微光谱分析半定量的初步试验·····	502
激光显微光谱分析法·····	505
荧光 X 光谱、发射光谱、化学联合岩石全分析·····	517
μ 因子法荧光 X 射线光谱定量分析·····	533
峰背比法的实验探讨·····	544
岩石矿石中低量元素的 X 荧光光谱测定——散射线作内标法的应用·····	549
矿石中铈、钡的 X 射线荧光光谱测定·····	555
汞的荧光 X 射线光谱测定·····	559
手提式 X 光荧光分析仪测定矿石中铁和钼·····	561
发热量测定快速法——介绍一个新的辐射热校正公式·····	564
煤的发热量的快速测定·····	569
岩石中微量铷、锶的荧光 X 射线光谱测定——利用康普顿散射测定 质量吸收系数·····	570
微量锶的质谱同位素稀释法测定·····	572

第四部分 综 合 评 论

胶束增溶分光光度法·····	575
分光光度法中某些新试剂及新体系的进展·····	588

第一部分 化 学 分 析

氢氟酸分解容量法测定矿石中二氧化硅

安徽省地质局实验室

用经典重量法和动物胶凝聚重量法测定矿石中二氧化硅,费时长,劳动强度大,已不能满足地质事业发展的需要。曾研究了一些快速分析方法,如比色法(钼黄法、钼蓝法)^{[1][2]}、原子吸收法^[3]、硅钼喹啉法^{[4][5]}和硅钼酸容量法^[6]等,但至今效果还不够理想。

1862年司托巴(Stolba)提出的硅氟酸钾容量法,因铝、钛、锆、硫酸的干扰,没有得到普遍重视。沙约(Sojo)^[7]作了改进,应用于硅酸盐中硅的测定。1958年后,我国分析工作者对硅氟酸钾容量法做了许多研究^{[8][9]},已在各实验室广泛采用。

在上述方法中,一般都用碱熔分解矿样,很少有单独借氢氟酸溶矿测定矿石中二氧化硅的方法。

凯斯(Gase)^[10]曾用少量(0.3—0.4毫升)氢氟酸加速样品的分解,以比色法测定非铁合金中的硅。朗米尔(Langmyhr)等^[11]试验了纯二氧化硅溶于过量氢氟酸后,用比色法测定硅氟酸在各种温度下的蒸发情况,认为在室温或100°C蒸发时,只有少量硅损失,且损失的量不变。

我们遵照毛主席关于“打破洋框框,走自己工业发展道路”的教导,采用聚四氟乙烯塑料坩埚,借氢氟酸作分解剂,结合容量法测定矿石中的二氧化硅做了一系列试验,经过反复实践,掌握了氢氟酸和二氧化硅共热时的变化规律,提出利用氢氟酸溶矿测定硅的快速方法¹⁾。经过两年的生产考验,此法适用于硅酸岩及一般矿石中硅的测定,操作简便,质量符合要求,比重量法快5—6倍。

一、氢氟酸溶矿硅氟酸钾容量法的建立

我们试图利用氢氟酸作为矿石的分解剂,结合容量法拟就一个快速测定二氧化硅的方法。

(一) 矿石分解的条件试验

1. 溶矿的温度和时间的影响

称取0.1克矿石于塑料坩埚中(17130号超基性岩, SiO_2 43.25%; 硅1号岩石, SiO_2 66.47%),加入氢氟酸后,在水浴和高温电热板上(板上石棉板表面温度约200°C)进行溶矿,结果表明在试验时间内未发现硅损失的现象(表1)。

1) 安徽省地质局实验室,氢氟酸分解容量法测定矿石中的二氧化硅,1971.9,1972.4。

表 1 溶矿温度和时间的影响

溶 矿 时 间 (分)		10	20	30	40	50	60
沸水浴	17130 号岩石 $\text{SiO}_2\%$	43.46	43.37	43.37	43.89	43.54	43.54
	硅 1 号岩石 $\text{SiO}_2\%$	65.33	66.44	66.58	66.52	66.10	66.18
溶 矿 时 间 (分)		5	10	15	20	25	30
高温电热板	硅 1 号岩石 $\text{SiO}_2\%$	60.20	65.26	65.66	65.84	65.58	65.56

2. 溶矿时氢氟酸浓度的影响

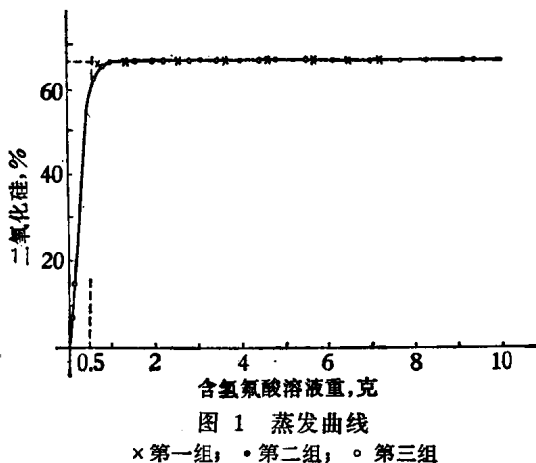
试验中,加 5 毫升氢氟酸后,加入不同量的蒸馏水或盐酸,在高温电热板上溶矿 30 分钟。试验结果表明(表 2),样品如充分粉碎,采用 1:2 氢氟酸就足以使矿样分解完全。用盐酸和氢氟酸溶矿,结果显著偏低。在实际操作中,选用浓氢氟酸在高温电热板上进行溶矿。

表 2 氢 氟 酸 浓 度 的 影 响

加水或盐酸量(毫升)		0	2	4	5	6	8	10
浓 氢 氟 酸 体 积 %		100	71	55	50	45	38	33
硅 1 号岩石	加 水	66.23	66.20	66.34	66.20	66.08	65.93	66.17
	加 盐 酸	66.96	66.44	65.92	65.66	64.92	64.42	62.79

(二) 氢氟酸溶矿容量法测定硅的原理

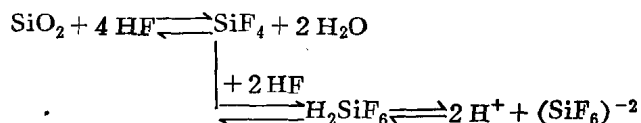
上述试验证明,用氢氟酸溶矿没有发现硅的损失现象。但是在硅氟酸钾容量法的全过程中,了解硅氟酸在溶矿条件下的稳定情况,了解四氯化硅、硅氟酸在溶矿过程中的变化机理非常重要,这是方法的主要依据。



我们对氢氟酸和二氧化硅共热时溶液的蒸发与硅氟酸的稳定关系作了试验。先将塑料坩埚称重,然后称入 0.1 克硅 1 号岩石。第一组加浓氢氟酸 5 毫升和浓盐酸 2 毫升,在水浴上加热溶解。第二组加 1:1 氢氟酸 10 毫升,第三组加浓氢氟酸 10 毫升,均在高温电热板上加热溶解。每隔一定时间取下塑料坩埚称重,提取后补加氢氟酸使保持在 5 毫升左右,进行沉淀和测定。试验结果以坩埚中氢氟酸溶液重量的减少为横坐标与

溶液中的含硅量作图,可得到溶液的蒸发曲线(图1)。

通过蒸发曲线的试验,不能笼统地认为氢氟酸和二氧化硅共热就呈四氟化硅挥发,而是二氧化硅溶解后,生成的四氟化硅立即和过量的氢氟酸络合形成硅氟酸,并和水、氢氟酸三者构成一个动态平衡。可表示为:

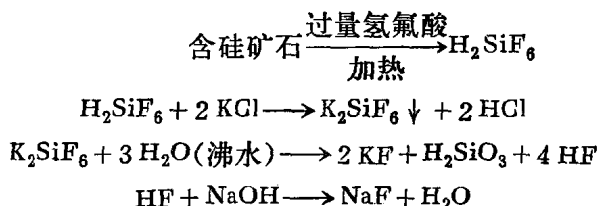


按照质量作用定律,在上式反应中,只要有过量氢氟酸存在,反应就朝形成硅氟酸的方向进行,并在溶液中离解为硅氟酸络离子。如将溶液加热,氢氟酸和水(其恒沸点是112°C,恒沸组成含氢氟酸38.3%)逐渐蒸发,或用碱中和过量的氢氟酸,则反应向左进行,硅氟酸分解。

从蒸发曲线可看出,当溶液加热蒸发时,硅氟酸有相对静止的状态和显著变化的状态。当它处于第一种状态时,只有氢氟酸和水量发生变化,没有引起硅氟酸质的变化。但当溶液加热蒸发达到某个最高点,硅氟酸处于第二种状态时,破坏了动态平衡,硅氟酸急剧分解,呈四氟化硅挥发,这过程持续到溶液完全蒸干为止。蒸发曲线表明,两种状态互相转化的过程是量变到质变的过程,临界点约在0.5克。在溶矿过程中,只要氢氟酸溶液保持一定体积(>1毫升),硅就能以硅氟酸形式保留在溶液中。

1947年默塔(Munter)等指出,硅氟酸、氢氟酸和水能组成恒沸的三元体系,恒沸点116°C,恒沸组成为:氢氟酸10%,水54%,硅氟酸36%。根据这个恒沸组成,可算出如有66毫克二氧化硅变为硅氟酸,与水和氢氟酸组成三元体系时,重量约0.5克。试验情况和此结果相符。进一步说明蒸发过程中三元体系的出现,就是硅氟酸分解的临界点。

本法的化学反应按下述过程进行:



(三) 硅氟酸钾沉淀条件试验

1. 氯化钾量的影响

用不同含硅量的矿石进行试验,沉淀时加入不同量的氯化钾。结果表明(表3),含硅量高于20%的样品,加入1克氯化钾已足够使沉淀完全;含硅量较低的样品,则需加入1.5克以上。一般加入1.5—2.0克为宜。

2. 氯化钾的加入形式对沉淀纯度的影响

硅氟酸钾是无定形胶状沉淀,容易受到杂质的沾污。沉淀剂加入的形式和用量与沉淀的纯度是有关系的,因此必须选择合适的条件,减少沉淀的沾污。

试验表明,一些组分复杂的样品,如氯化钾以固体加入,由于溶解过程中局部钾离子浓度很高,杂质共沉淀和继沉淀的现象很严重,使滴定终点模糊,结果偏高。如氯化钾以

表 3 氯化钾量的影响

矿 样	SiO ₂ %	加 入 氯 化 钾 (克)						
		0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.5	2.0
石英砂	99.46	89.67	97.83	98.57	99.34	99.41	99.46	99.38
硅 1 号岩石	66.47	63.97	65.90	66.41	66.41		66.38	66.47
鄂铜 11 低	19.52	15.71	17.95	19.57	19.59		20.09	19.83
鄂铜 11 中	10.12		9.30			10.07	10.28	10.43
白云石	3.03	1.73				2.47	2.99	2.95

表 4 氯化钾加入形式的影响

矿 样	重 量 法	容 量 法 SiO ₂ %				
	SiO ₂ %	固 体 氯 化 钾				液体氯化钾
黄铁矿砂岩 1	42.00	43.11	43.16	43.46	43.23	41.99
2	33.94	34.77	35.14	35.29	35.06	33.68
3	30.65	31.69	32.22	31.63	31.92	30.39
4	30.46	32.22	31.99	31.82	31.74	30.49
5	30.62	32.14	32.44	32.44	32.14	30.51
钛铁矿(0.1克)	1.99	15.19				1.48
(0.2克)		29.29				1.93

溶液慢慢加入,并充分搅拌,可获得较纯的沉淀,得到正确的结果(表 4)。

3. 沉淀放置时间的影响

硅氟酸钾沉淀,不需要陈化过程,加入氯化钾溶液后即可过滤。如放置过夜,其它元素(铁、铝、钛等)产生共沉淀,使结果偏高(表 5)。

表 5 沉淀放置时间的影响

放 置 时 间	5 分	15分	30分	45分	1 小时	2 小时	4 小时	6 小时	24小时
17130 号岩石 SiO ₂ %	43.77	43.63	43.80	43.69	43.76	43.62	43.47	43.62	47.07
硅 1 号岩石 SiO ₂ %	66.04	66.20	66.08	66.22	66.20	66.20		66.20	70.36

4. 沉淀介质和酸度的影响

我们对沉淀介质进行了比较。在 1—5 N 盐酸或 1—5 N 硫酸溶液中,硅氟酸钾均能沉淀完全。当使用硝酸时,沉淀溶解度随硝酸浓度的增高而逐渐加大,结果显著偏低。我们选用盐酸介质,加入 10—15 毫升为宜。结果见表 6。

5. 沉淀的过滤和洗涤

硅氟酸钾的溶解度较大,为了减少沉淀的溶解,除控制沉淀时的体积,还需用含酒精的饱和氯化钾溶液洗涤。洗涤次数影响不大,一般洗 5 次就够了。洗好的沉淀若放置时间较长,会出现偏低现象,如盖上表皿,防止酒精挥发,则沉淀可放置较长时间。结果列于表 7 中。

表 6 沉淀介质和酸度的影响

矿 样	SiO ₂ % 酸类	加 入 酸 (毫 升)				
		5	10	15	20	25
石 英 砂 99.46 %	盐 酸	99.65	99.65	99.65	99.65	99.51
	硝 酸	99.01	98.72	98.00	97.64	96.92
硅 1 号 岩 石 66.47 %	盐 酸	63.32	66.36	66.42	66.43	66.44
	硝 酸		66.25	65.60	65.14	64.50
	硫 酸		66.53	66.60	66.53	
铁 (宁) 33.44 %	盐 酸	33.22	33.15	33.15	33.22	33.22
	硝 酸	32.50	32.54	32.28	31.58	31.28
铝 土 5.50 %	盐 酸	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47
	硝 酸	5.47	5.30	4.70	4.00	3.25

表 7 沉淀洗涤和放置时间的影响

洗 涤 次 数		5	7	11	14
洗 涤 体 积 (毫 升)		36	40	48	55
SiO ₂ %	硅 1 号 岩 石	66.66	66.81	66.58	66.62
	川 磷 11 中	16.00	15.95	15.99	15.74
放置时间(小时)	0	2	5	8	24
SiO ₂ %	63.74	63.90	63.78	63.95	63.98

二、方法在岩石和矿物中的应用范围

用氢氟酸溶矿,能否将岩石和矿物分解完全,是方法推广应用的关键。我们根据地质情况,挑选了 28 种主要矿物,分别用本法和经典重量法进行测定,结果列于表 8 中。其中只有绿柱石、十字石和蓝晶石三种矿物难于被氢氟酸分解,结果偏低。在一般情况下,含这些矿物的样品不多或含量较少,影响不大。所以本法适用于一般岩石和矿物中二氧化硅的测定,适用范围较广。

三、方法的精密度和准确度

(一) 方法的平均标准误差

我们选择 17130 号超基性岩和 1 号硅酸岩分别进行了 40 次和 62 次测定,计算平均标准误差分别为 0.66% 和 0.38%,说明方法的测定误差不大,能符合质量要求。

表 8 标准矿物结果

矿 物	SiO ₂ %		
	容 量 法	重 量 法	误 差
石 英	99.71	99.46	+0.25
钾 长 石	64.82	64.94	-0.12
钠 长 石	64.16	64.68	-0.52
斜 长 石	63.38	63.48	-0.10
霞 石	63.73	63.24	+0.49
滑 石	62.23	62.28	-0.05
白 云 母	50.20	49.80	+0.40
黑 云 母	39.16	38.46	+0.70
透 辉 石	50.56	50.38	+0.18
直 闪 石	55.04	55.50	-0.46
角 闪 石	43.48	42.76	+0.72
夕 灰 石	46.00	46.24	-0.24
十 字 石	56.61	60.40	-3.79
蓝 晶 石	35.22	42.00	-6.78
橄 榄 石	45.09	44.86	+0.23
钙 铁 石 榴 子 石	36.21	35.86	+0.35
绿 帘 石	39.04	38.80	+0.24
绿 柱 石	29.27	64.26	-34.99
堇 青 石	61.29	61.40	-0.11
菱 镁 矿	0.28	0.26	+0.02
石 灰 岩	2.43	2.31	+0.12
铜 矿*	10.20	10.12	+0.08
磁 铁 矿*	18.54	18.66	-0.12
铬 铁 矿*	3.58	3.57	+0.01
赤 铁 矿*	3.89	3.98	-0.09
钛 铁 矿*	1.92	1.99	-0.07
磷 灰 石	15.92	15.91	+0.01
荧 石*	7.84	7.87	-0.03

* 管理样品

(二) 滴定曲线和指示剂

氢氟酸的离解常数 $K_a = 7.2 \times 10^{-4}$, 用氢氧化钠滴定氢氟酸的 pH 变化可由 $[H^+] = \frac{[HF]}{[F^-]} \times K_a$ 算出, 等当点时溶液 pH 可由 $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{C}}$ 算出。30 毫克二氧化硅形成硅氟酸钾在 200 毫升体积内水解的氢氟酸浓度为 0.01 M, 滴定过程中溶液 pH 的变化如图 2 曲线 a 所示。从滴定曲线看出, 等当点的 pH 是 6.96, 在等当点前后 0.1% 的 pH 为 6.1—8.3, 因此如欲滴定误差 $< 0.1\%$, 应采用在此突跃范围内变色的指示剂。

我们试验了甲基红-次甲基蓝 (pK 5.4)、氯酚红-苯胺蓝 (pK 5.8)、氯酚红-溴甲酚绿 (pK 6.1)、溴甲酚紫-溴麝香草酚蓝 (pK 6.7)、中性红-次甲基蓝 (pK 7.0)、溴麝香草酚蓝-酚红 (pK 7.5) 和酚酞等指示剂。前三种指示剂对硅高的样品, 终点提前, 变色不明显; 但对硅低的样品 ($< 10\%$), 终点明显, 能得到合理的结果。尤其对含铝高和钙 (镁) 高等样

品,需要 pK 较低的指示剂才能获得明显的终点;而其它 pK 较高的指示剂,由于变色时需要较高的 pH 值,沉淀沾污的杂质开始水解,使终点变色间隔拉长,结果偏高。对于一般分析样品,中性红-次甲基蓝指示剂是合适的指示剂,终点变化明显,能得到准确的结果。

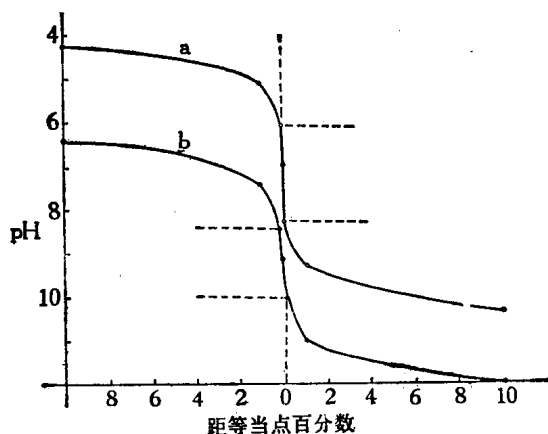


图 2 滴定曲线

a. 氢氟酸滴定曲线; b. 苯二甲酸氢钾滴定曲线

(三) 氢氧化钠溶液的标定

用苯二甲酸氢钾标定氢氧化钠溶液的滴定曲线如图 2 曲线 b 所示。选用酚酞指示剂最合适。

四、其它元素的干扰情况

试验表明,大量铁、铝、碱金属、碱土金属、铜、铅、锌、铋、钨、稀土、锡、锆、砷、硼、钼、钒、钨、磷、草酸、酒石酸、柠檬酸、硫酸等均无干扰。含硫高的样品可在 600°C 灼烧后再溶矿,防止析出大量硫使终点不稳。锰氧化物可在沉淀前加数滴过氧化氢溶解,防止锰留在沉淀中使终点模糊。大量铝和钙(镁)共存时影响终点观察。毫克量钛不干扰,钛量较高时有干扰,所以钛是本法的主要干扰。各干扰元素的试验情况分述如下:

(一) 铁的干扰

大量铁不干扰测定(表 9)。但当铁矿中钙(镁)较高时,终点变色不明显。在钙量 (CaCO_3) 60—80 毫克,氧化铁量 10—30 毫克范围内,终点虽能判断,但有反复,出现暗蓝色,应滴至从蓝紫色突变为亮绿色即可,否则结果会偏高。

(二) 铝的干扰

含铝量高的样品(粘土、铝土)不影响硅的测定,只有当铝高和钙(或镁、或钠)高共存