

铬铁矿石分析

西北地质科学研究所

地质出版社

钢铁矿石分析

.....

.....

铬 铁 矿 石 分 析

西北地质科学研究所

地 质 出 版 社

内 容 提 要

本书主要叙述铬铁矿石及其单矿物的快速化学分析方法。对于超基性岩的分析、铬铁矿中铂族元素的分析 and 光谱定量分析在铬铁矿和超基性岩中的应用也作了一定的介绍。此外，还对铬铁矿石的试样加工、分解方法以及铬的分离方法作了必要的阐述和讨论。

本书主要供从事铬铁矿石分析的工作人员参考应用。对于从事超基性岩分析、贵金属分析以及光谱分析的同志也有参考价值。

铬 铁 矿 石 分 析

西北地质科学研究所

国家地质总局书刊编辑室编辑

地 质 出 版 社 出 版

地 质 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行，各地新华书店经售

1977年2月北京第1版·1977年2月北京第一次印刷

印数 1—4,800册·定价 0.90元

统一书号：15038·新178

前 言

在毛主席无产阶级革命路线指引下，我国的分析工作者在铬铁矿石分析方面作了许多研究工作，进行了大量的实践，积累了丰富的经验。因此，认真地总结我国铬铁矿石分析方面的经验，以进一步提高分析水平，不仅有必要，而且有可能。为此，我们遵照毛主席“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”的伟大教导，编写了“铬铁矿石分析”一书。

本书主要叙述铬铁矿石的化学分析方法。所选用的方法除了注意准确、可靠外，普遍考虑了快速、简便、实用，以便于在实际生产中应用。对于操作手续过于繁琐的所谓经典分析方法本书基本没有选用，但对其中在目前铬铁矿石分析中尚有一定价值的个别方法作了保留。我们尽可能提供两种以上的测定方法，以便于选择，并且适当考虑了在野外实验室的条件下也能应用。

针对铬铁矿石硬度大、难以分解、含铬量高等特性，本书对铬铁矿石的试样加工、分解方法以及铬的分离方法作了必要的阐述。铬铁矿和超基性岩有着十分密切的关系，同时在铬铁矿石中经常伴生有铂族元素。因此，书中对超基性岩的分析和铬铁矿石中铂族元素的分析也作了一定的介绍。本书还以少量的篇幅提到了铬铁矿矿物学方面的有关知识，目的在于使分析工作者对铬铁矿有一个较为完整的概念。

本书系我所集体编写而成。由于编写的目的在于总结国内铬铁矿石分析方面的经验，所以本书主要取材于国内兄弟实验室的宝贵经验和我所从事铬铁矿石分析的多年实践。本着“洋为中用”的原则，在编写过程中也参阅了国外的有关专著和文献。

在本书搜集资料和编写过程中，得到有关生产、科研单位的大力支持。特别是内蒙、新疆、甘肃、青海和陕西等省（自治区）地质局以及地质科学院地矿所有关单位为我们编写本书提供

了丰富的材料和提出了许多宝贵意见，在此一并表示感谢。

鉴于我们的水平有限，实践经验又不足，书中谬误和遗漏之处在所难免，请读者批评指正。

西北地质科学研究所

一九七五年六月于西安

目 录

第一章 绪论	1
第二章 铬及铬铁矿石概述	4
一、铬的一般特性	4
二、铬的地质、地球化学特性	6
三、主要含铬矿物	7
四、矿床类型	8
五、铬铁矿石化学成分的一般特点	9
第三章 分析样品的制备	10
一、样品缩分公式	11
二、铬铁矿石的加工	12
(一)一般分析样品的加工	13
(二)测定铂族元素的铬铁矿石样品的加工	14
(三)单矿物分离样品的制备	15
三、单矿物分离	17
(一)物理方法	17
(二)化学方法	18
(三)单矿物分离流程	18
第四章 铬铁矿石的分解方法	20
一、酸分解法	20
(一)磷酸分解	20
(二)磷酸-硫酸混合酸分解	21
(三)高氯酸-硫酸分解	21
(四)氢氟酸-高氯酸-硫酸分解	22
(五)增压溶样	23
二、熔融分解法	26
(一)过氧化钠分解	26
1. 过氧化钠熔融	27
2. 过氧化钠半熔(烧结)	28
(二)过氧化钠-氢氧化钠分解	30

(三) 硼酸 (硼砂)-碳酸钾钠 (碳酸钠) 分解	32
第五章 铬的分离方法	34
一、氯化铬酰挥发分离	34
二、离子交换分离	35
(一) 动态交换分离法	36
(二) 静态交换分离法	36
(三) 干树脂交换分离法	37
三、液体阴离子交换剂萃取分离	38
四、沉淀分离	39
(一) 强碱沉淀分离法	40
(二) 氢氧化铵沉淀分离法	41
第六章 铬铁矿石简顶分析	42
一、三氧化二铬的测定	42
(一) 硫酸亚铁铵容量法	42
1. 铬的氧化及过量氧化剂的除去	43
(1) 在酸性介质中氧化	43
(2) 在碱性介质中氧化	44
2. 铬 (VI) 的滴定	45
(1) 酸溶, 硫酸亚铁铵容量法	46
(2) 过氧化钠熔融, 硫酸亚铁铵容量法	48
(3) 返滴定法	49
(二) 极谱法 (氢氧化钠底液)	50
二、三氧化二铁的测定——重铬酸钾容量法	51
(一) 酸溶法	53
(二) 过氧化钠熔融法	54
三、铬、铁的连续测定法	54
四、氧化亚铁的测定	58
第七章 铬铁矿石系统分析流程	63
一、过氧化钠-氢氧化钠或过氧化钠熔融的系统分析流程	64
(一) 快速系统分析流程 I	65
(二) 快速系统分析流程 II	66
(三) 快速系统分析流程 III	66
(四) 丁林氏快速系统分析流程	67

二、硼酸（或硼砂）-无水碳酸钾钠（或碳酸钠）	
熔融的系统分析流程	67
三、高氯酸-硫酸分解试样的系统分析流程	
（经典系统分析流程）	71
四、氢氟酸-高氯酸-硫酸分解试样的系统分析流程	72
第八章 铬铁矿石全分析	74
一、系统分析溶液的制备	75
（一）快速系统分析流程Ⅰ的系统分析溶液制备	75
（二）快速系统分析流程Ⅱ的系统分析溶液制备	76
（三）快速系统分析流程Ⅲ的系统分析溶液制备	77
二、二氧化硅的测定	77
（一）氟硅酸钾容量法	78
（二）硅钼蓝比色法	81
（三）盐酸两次蒸干重量法（单独取样测定）	83
三、三氧化二铬的测定——硫酸亚铁铵容量法	85
四、三氧化二铁的测定	85
（一）邻菲罗啉比色法	86
（二）重铬酸钾容量法	88
（三）EDTA容量法	88
1. 以磺基水杨酸作指示剂的EDTA容量法	90
2. 以凡拉明蓝作指示剂的EDTA容量法	91
（四）硝酸亚汞容量法	91
五、三氧化二铝的测定	92
（一）EDTA容量法	92
（二）CyDTA容量法	94
六、氧化钙、氧化镁的测定	96
（一）分析溶液的制备	99
1. 六次甲基四胺——铜试剂小体积沉淀法	99
2. 乙酸钠——铜试剂分离法	101
（二）测定方法	102
1. EGTA-CyDTA容量法	102
2. EDTA容量法	104
七、二氧化钛的测定	105

(一)不分离铬的二安替比林甲烷补偿法	106
(二)分离铬的二安替比林甲烷比色法	107
(三)钛铁试剂比色法	108
(四)变色酸比色法	109
八、氧化锰的测定	110
(一)高碘酸钾氧化法	110
(二)不分离铬的高碘酸钾氧化法	112
(三)过硫酸铵-硝酸银氧化法	114
九、氧化镍的测定	115
(一)丁二酮肟比色法	115
(二) α -呋喃二肟比色法	118
十、氧化钴的测定	119
(一)5-Cl-PADAB比色法	120
(二)亚硝基 R 盐比色法	122
(三) N_{263} 萃取光度法	123
附: 同一溶液中测定钛、锰、镍和钴	126
十一、五氧化二钒的测定	127
(一)苯甲酰苯胺比色法	128
(二)催化极谱法(单独取样测定)	129
十二、五氧化二磷的测定	132
(一)磷钼蓝比色法	133
(二)磷钼蓝萃取比色法	134
(三)磷钼钨黄萃取比色法	135
十三、氧化亚铁的测定—五氧化二钒-硫酸亚铁铵容量法	137
十四、氧化钾、氧化钠的测定——火焰光度法	137
十五、水份的测定	138
(一)吸附水的测定	138
(二)化合水的测定	139
1. 管炉法(氯化钙吸收)	140
2. 改进后的管炉法	142
3. 平菲尔特法	143
十六、二氧化碳的测定	144
(一)非水滴定法	144

(二)重量法.....	149
十七、硫的测定——燃烧法	152
十八、氧化锌的测定——PAN比色法	154
十九、原子吸收分光光度法测定钙、锌、锰、镍和钴	157
(一)酸溶法分解试样后测定钙、锌、锰、镍和钴.....	157
1. 分析溶液的制备.....	158
2. 钙的测定.....	158
3. 锌的测定.....	160
4. 锰的测定.....	161
5. 镍的测定.....	162
6. 钴的测定.....	164
(二)碱熔法分解试样后测定锰、镍和钴.....	165
1. 分析溶液的制备.....	165
2. 锰、镍和钴的测定.....	165
第九章 铬尖晶石单矿物分析	166
一、概述	166
二、铬尖晶石半微量分析流程	168
三、铬尖晶石半微量系统分析方法	169
(一)系统分析溶液的制备.....	169
(二)二氧化硅的测定——硅钼蓝比色法.....	170
(三)三氧化二铬的测定——硫酸亚铁铵容量法.....	171
(四)三氧化二铁的测定——邻菲罗啉比色法.....	171
(五)三氧化二铝的测定.....	172
1. CyDTA容量法	172
2. 埃利罗菁比色法.....	172
(六)氧化钙、氧化镁的测定.....	174
1. 分离干扰元素后的 EGTA—CyDTA 容量法	174
2. 分离干扰元素后的EDTA 容量法.....	176
3. 掩蔽干扰元素后的 EDTA容量法.....	176
(七)二氧化钛的测定——钛铁试剂比色法.....	177
(八)氧化锰的测定——高碘酸钾-过硫酸铵- 硝酸银混合氧化法.....	178
(九)氧化镍的测定——丁二酮肟比色法.....	179

(十)氧化钴的测定——5-Cl-PADAB比色法·····	179
(十一)五氧化二钒的测定——苯甲酰苯胺比色法·····	180
(十二)五氧化二磷的测定——磷钼蓝萃取比色法·····	180
四、氧化亚铁的测定——五氧化二钒-硫酸亚铁铵容量法·····	181
五、化合水 (H_2O^+) 的测定·····	181
第十章 超基性岩分析 ·····	183
一、概述·····	183
二、超基性岩系统分析流程·····	184
(一)碱熔系统分析流程·····	186
(二)酸溶系统分析流程·····	188
三、系统分析溶液的制备·····	188
(一)碱熔系统分析溶液的制备·····	188
(二)酸溶系统分析溶液的制备·····	189
四、二氧化硅的测定——氟硅酸钾容量法·····	189
五、三氧化二铁的测定·····	189
(一)邻菲罗啉比色法·····	190
(二)磺基水杨酸比色法·····	190
六、三氧化二铝的测定·····	191
(一)EDTA容量法·····	191
(二)埃利罗菁比色法·····	191
七、氧化钙、氧化镁的测定·····	192
(一)分离干扰元素后的络合滴定法·····	192
(二)掩蔽干扰元素后的络合滴定法·····	192
1. 氧化钙的测定——以乙二醛双(α -羟基苯胺)作指示剂的 EGTA容量法·····	192
2. 氧化镁的测定——EDTA容量法·····	194
八、三氧化二铬的测定·····	194
(一)邻菲罗啉——亚铁盐间接测定法·····	194
(二)铬酸盐比色法(单独取样测定)·····	196
(三)二苯碳酰二肼比色法(单独取样测定)·····	197
九、二氧化钛的测定·····	199
(一)二安替比林甲烷补偿法·····	199
(二)钛铁试剂比色法·····	199

十、氧化锰的测定	199
(一)高碘酸钾氧化法	199
(二)高碘酸钾-过硫酸铵-硝酸银混合氧化法	200
十一、氧化镍的测定——丁二酮肟比色法	201
十二、氧化钴的测定	201
(一)5-Cl-PADAB比色法	201
(二)五硝基 R 盐比色法	201
十三、五氧化二磷的测定——磷钼蓝快速比色法	201
十四、氧化钾、氧化钠的测定——火焰光度法	202
十五、水份、二氧化碳、硫的测定	203
十六、氧化亚铁的测定	203
(一)氢氟酸-硫酸法	205
(二)五氧化二钒-硫酸亚铁铵容量法	206
第十一章 铂族元素分析	207
一、铬铁矿床及含铬岩体中铂族元素的矿物组合	207
(一)富钨铬铁矿	207
(二)富钼铬铁矿	207
(三)富铋铬铁矿	207
(四)富铂铬铁矿	208
二、铂族元素的富集和铬铁矿体的空间关系	208
三、铬铁矿石的分解	208
(一)过氧化钠焙烧法	209
(二)过氧化钠-氧化钙焙烧法	209
(三)碳酸钠-氧化锌焙烧法	210
四、取样量	211
五、铬铁矿中铂族元素的铈试金富集	213
(一)铈扣的配料试金	213
(二)铈扣的熔炼	213
(三)铈扣的酸处理	214
六、铬铁矿中铂族元素的湿法(硫脲)富集	214
七、铂族元素的测定方法	215
(一)铈试金——光谱定量分析法	216
(二)铈试金——化学法	219

1. 催化比色法测定铈·····	219
2. 催化波极谱法测定铈·····	221
3. DDO比色法连续测定钯和铂·····	222
4. 蒸馏分离——催化比色测定钨和钼·····	224
(三)蒸馏分离钨和钼后铂、钯、铈和铈的测定·····	227
1. 铈和铈的测定·····	227
2. 铂和钯的测定·····	229
第十二章 光谱定量分析 ·····	232
一、概述·····	232
二、超基性岩经预处理后低含量镍、钴、铬和钒的光谱定量·····	233
三、超基性岩中铬、镍、钴、钒、钛和锰的光谱定量·····	234
四、应用盘式旋转电极进行超基性岩中铁、铝、钙、 镁、锰和钛的光谱定量·····	236
五、铬铁矿中硅、铝和钙的光谱定量·····	238
六、铬铁矿中低含量锌的光谱定量·····	239
附录 ·····	241
一、主要参考书籍·····	241
二、岩石矿物分析允许偶然误差范围·····	242
(一)铬矿·····	243
(二)超基性岩·····	244
(三)蛇纹岩、橄榄岩·····	245
(四)铂族元素·····	246
三、具有工业利用价值的主要铬尖晶石类矿物的化学成分·····	247

第一章 绪 论

铬铁矿石分析，就其应用的方法、技术和手段来看，与硅酸盐岩石分析有不少相似之处。然而，就铬铁矿石的组成和其物理化学性质而言，却有它自己固有的特性，这就形成了铬铁矿石分析中几个必须注意的问题，这些问题是：

第一，试样加工。因为铬铁矿石硬度很大，在试样通常用锰钢磨盘粉碎至一定粒度后，难免会被铁所玷污，特别在磨盘质量较差而试样又粉碎至较细的粒度时，这种污染尤为严重。引入的铁将使评价矿石质量的两个主要指标即三氧化二铬的含量和铬铁比值都降低，使矿石降级，同时还将使亚铁的分析结果失去意义。以前，由于没有注意试样加工而曾经造成某一矿区铬铁矿石试样分析结果全部报废。

第二，试样分解。铬铁矿石是属于极难分解的矿物之一，以致分析试样必须通过 200 筛目。在现有的分解方法中，以过氧化钠-氢氧化钠或过氧化钠作熔剂的分解方法应用最为广泛，使用这类熔剂必须严格控制熔融条件，尤其是温度。在实际分析中，视分析组份的不同和精度要求的不同可以选用不同的分解方法。

第三，铬的干扰。铬铁矿石中大量的铬对许多组份的测定均有干扰，因而铬的分离是铬铁矿石分析中相当重要的一环。铬的分离方法很多，可视分析组份和测定方法的不同而采用不同的分离手段。不论采用何种分离方法，都需要注意分离的条件和分离后可能残留的铬量。当然，采用特定的分析方法，如选用选择性较高的显色剂，使在大量铬存在下可直接测定某一组份，也是解决铬的干扰的有效途径。

第四，亚铁的测定。这是分析化学中的难题之一，目前普遍采用的五氧化二钒-硫酸亚铁铵容量法的主要弊病是硫化物和有

机质的干扰极为严重，而在铬铁矿石中，少量硫化物的存在是完全可能的。因此，在测定亚铁以前，分析工作者最好先查明硫化物的含量，以便考虑测得的亚铁结果是否可靠。

在铬铁矿石分析中，试样的分解、铬的分离和组份的测定是三个十分重要的方面，铬铁矿石分析水平的提高不外乎这三方面的改进。

经典的铬铁矿石分析采用高氯酸-硫酸分解试样，用汞阴极电解法或氯化铬酰法分离铬。在测定方法上，硅、铁、铝、钙和镁等几乎都是经典的重量法，铬的测定则单独取样进行。经典重量法目前虽然已很少应用，但是分解试样的方法和分离铬的方法在今天的铬铁矿石分析中仍然有意义。

在本世纪五十年代，铬铁矿石快速分析方案开始出现，过氧化钠或硼酸盐熔融分解试样的方法开始在铬铁矿石的系统分析中应用。随着硅酸盐岩石快速分析方法的大量出现，铬铁矿石分析方法中许多经典的重量法逐步被容量法或比色法所取代。然而，熔融法分解试样的分析方案应用还不广泛，因为它引入了碱金属盐或硼酸盐；而且由于熔剂对坩埚的侵蚀又引入了其他杂质。因此，有的分析工作者宁愿采用酸溶法分解试样。此外，在铬的分离方法上，改进也不显著。

在六十年代，我国的分析工作者在铬铁矿石分析方面作了许多研究工作。其中有两项十分有意义的成果：一是用过氧化钠半熔法在铂坩埚中分解铬铁矿石获得成功，铂的损耗在1毫克以下；二是用阴离子交换树脂分离铬(VI)的广泛应用，从而使铬铁矿石系统分析的手续大为简化。之后，分解试样的方法又有进一步的改进，主要是：在铂坩埚中于 $520 \pm 10^\circ$ 的温度下用过氧化钠-氢氧化钠熔融法分解试样，熔样效果优于过氧化钠半熔，铂的损耗同样小于1毫克；在同样的条件下，用银坩埚代替铂坩埚，银的损耗为数毫克至数十毫克。由于这些成果，用过氧化钠或过氧化钠-氢氧化钠作熔剂分解铬铁矿石并进行系统分析的方案被广泛采用。

随着高分子胺在分析化学上的广泛应用，用液体阴离子交换剂萃取分离铬（IV）在国外已经应用，这也是六十年代铬铁矿石分析方面值得注意的成果。

在六十年代，铬铁矿石的快速分析流程基本形成。在测定方法上，比色法、容量法占了绝对优势。

铬铁矿石分析如同硅酸盐岩石分析一样，目前还在向快速分析方向发展，有这样几个方面值得重视：一是一次称样制成分析溶液后以测定尽可能多的组份的分析方案已形成一种发展趋势；二是选用一些特定的分析方法，不分离铬，直接测定铬铁矿石的各个组份已初见成效，尽管这些方法还不是十分完善；三是仪器分析方法的应用日益普遍，在现阶段，以原子吸收光度法最为突出。此外，在铬尖晶石类单矿物分析中，应用半微量分析或者微量分析手段以代替常量分析也不只是个别的情况了。

当我们采用某些快速分析流程时，往往会认为快速分析方法不如经典方法准确可靠，这种看法并不一定反映了客观现实。随着新技术新方法的发展，不仅缩短了分析周期，避免了冗长的操作过程，减少了污染，使分析流程更加完善合理，而所得出的分析数据其准确度不低于经典法，这已经为大量的铬铁矿石分析数据所证实。可以预言，以新的快速系统分析取代经典法这一总趋势是不会改变的。

虽然铬铁矿石分析有了许多进展，但是在铬铁矿石的某些单项测定上却没有多少突破，例如亚铁和水份的测定。尤其在亚铁的测定上，目前采用的还是三十年代的方法，而亚铁的测定对地质工作者来说是很重要的，还有待广大分析者进一步努力。