



矿石分析丛书



铈 矿 石 分 析

KUANG SHI FEN XI



地 质 出 版 社



ISBN 7-116-02384-4



9 787116 023840 >

ISBN 7-116-02384-4
P • 1788 定价: 16.00 元



矿石分析丛书

铋 矿 石 分 析

刘建国 蔡翠青 彭涌涛 编著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

铈矿石分析/刘建国等编著. -北京:地质出版社, 1997. 7

(矿石分析丛书)

ISBN 7-116-02384-4

I. 铈… II. 刘… III. 铈矿物-分析 N. P578. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 06042 号

地质出版社出版发行

(100083 北京海淀区学院路 29 号)

责任编辑:王永奉

责任校对:田建茹

*

北京地质印刷厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本: $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张: 7.25 字数: 194000

1997 年 7 月北京第一版 · 1997 年 7 月北京第一次印刷

印数: 1—1000 册 定价: 16.00 元

ISBN 7-116-02384-4

P · 1788

前 言

锑及其化合物，在冶金、化工、电子、建筑装饰等工业中有着广泛的用途。常见的锑矿石是辉锑矿，它是锑的主要工业矿物。

我国锑矿资源极其丰富，占全世界总储量的 50% 以上；尤以湖南最多，探明储量占全国的近一半。湖南的锑矿资源又集中在湘中地区，举世闻名的锡矿山锑矿即位于该地区。

由于编写者长期在这一地区从事锑矿石的找矿和分析工作，开拓出一些新的分析方法，积累了较丰富的经验。书中所收入的分析方法，包括湘中地质实验研究所的研究成果及兄弟单位的经验和方法，都经过较长时期和大批生产实践考验，并被证明是适用的方法。

本书由湖南地勘局科技处和湘中地质实验研究所共同编写。第一章、第二章和第三章中的锑的物理性质和化学性质由蔡翠青编写；第四章中的铜、铅、锌、锡、钴、镍、镉和硒由彭涌涛编写；第四章中的砷、金、钨、银、汞、铋和第五章由刘建国编写；第六章由蔡翠青、彭涌涛合写；第三章中的锑的分析方法由蔡翠青、刘建国合写。全书由刘建国汇总定稿。

本书稿承蒙中国地质大学教授黄仕永审阅。在编写过程中，得到地质矿产部湖南地勘局领导、湖南省矿产测试利用研究所胡忠同志、湖南省 418 地质队领导和职工及地质矿产部实验管理处的关怀、指导和帮助，在此一并表示衷心的感谢。

限于编者水平，不当及谬误之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

1996 年 9 月

I

总 说 明

1. 分析方法中所要求的试样粒度,除特殊规定外,一般须通过 160 目筛;并在称样前须于 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘干 $1\sim 2\text{ h}$,然后在干燥器中冷却至室温。

2. 分析所用的水,均指一次蒸馏或去离子水。“用水定容”一词是指在容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

3. 分析中所用的试剂,除特殊注明规格者外,均为分析纯。分析方法中的试剂配制,未包括该方法所需用的全部试剂,即省略了部分不经配制的液体试剂和单一的固体试剂等。作为基准物质,应采用基准试剂。用金属(或纯化合物)配制标准溶液时,其纯度应在 99.99×10^{-2} 以上。

书中所列的液体试剂,除注明者外,均指该试剂的浓溶液,如未注明浓度的盐酸、硝酸、硫酸、氢溴酸、氨水等,均系指盐酸($\rho\ 1.19\text{ g/cm}^3$)、硝酸($\rho\ 1.40\text{ g/cm}^3$)、硫酸($\rho\ 1.84\text{ g/cm}^3$)、氢溴酸($\rho\ 1.48\text{ g/cm}^3$)、氨水($\rho\ 0.90\text{ g/cm}^3$)。

4. 规程中所配制的溶液,除指明溶剂外,均为水溶液。

由液体试剂配制的非标准溶液的浓度以体积比(V_1+V_2)表示。前者指液体试剂体积,后者指溶剂(水)的体积,例如,盐酸(1+2),即 1 份浓盐酸与 2 份水混合。

若溶液的浓度以百分数表示时,是指物质 B 的体积分数,以 φ_{B} 表示,例如, $\varphi(\text{HCl})=1\%$,即取浓盐酸 1 mL,以水稀释至 100 mL。

5. 由固体试剂配制的普通溶液或标准溶液,除注明者外,一般采用物质 B 的质量浓度(ρ_{B})表示,单位 $[\rho_{\text{B}}]=\text{g/L}, \text{mg/L}, \text{mg/mL}$,例如 $\rho(\text{NaCl})=100\text{ g/L}$,表示 1L 溶液中含有溶质氯

化钠 100 g。

由固体试剂配制的标准溶液，若以物质的量浓度表示，则单位 $[c_B] = \text{mol/L}$ ，如重铬酸钾标准溶液 $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1000 \text{ mol/L}$ 。

6. 书中所列“称取试样 0.1000~0.2000 g”和“准确称取 0.1 g 标准物质”均指在分析天平上准确称量，准确度应在 $\pm 0.1 \text{ mg}$ 以内。重量法中的“恒重”一语，系指前后两次烘干或灼烧后称重之差正负不超过 0.3~0.4 mg。

7. 测定中应平行进行空白试验，即与试样分析同时进行，且与试样分析所采用的方法、操作步骤及试剂用量完全一致。计算结果应扣除空白值，对测定结果进行校正。

8. 比色法、原子吸收法等测量过程中，除注明以水作参比外，一般是以空白溶液作参比。

9. 书中所有计量单位，均采用国家法定计量单位。样品中被测元素的分析结果按 GB3102—86 中规定，采用物质 B 的质量分数表示，其定义为：“物质 B 的质量与混合物的质量之比。”它的量符号为 w_B ，下标 B 代表基本单元（或组分），其表达式为：

$$w_B = m_B / m$$

式中： m_B ——组分 B 的质量；

m ——混合物的质量。

一般固体矿物原料（即样品）中某种化学成分的含量或品位就用此量来表示，代替过去的“百分含量”、“重量百分率”等。此量是无量纲量，其一贯制单位为 1。最终结果可表示为“某一数值 $\times 10^{-n}$ ”，一般这一比值的分数单位常用 10^{-2} 、 10^{-6} 等，如 $w(\text{Sb}) = 12.34 \times 10^{-2}$ ， $w(\text{Au}) = 3.50 \times 10^{-6}$ 。

10. 本书中所列方法可以使用不同型号的测量仪器。但在测定试样前，应根据所采用仪器的工作条件，检查仪器的稳定性能、线性关系，并用标准物质进行检查性测量，在确定仪器性能符合要求后方可使用。

11. 本书中所列分析方法, 一般未列出计算公式, 除书中注明外, 可按下列通式求得分析结果。

$$\text{重量法: } w_B = \frac{(m_2 - m_1) \times R}{m_s} \times 100\%$$

式中: m_1 ——称量器皿质量, g;

m_2 ——称量器皿加被测组分质量, g;

m_s ——称样质量, g;

R ——称量形式换算为被测形式的系数, 可从有关手册中查出。

$$\text{容量法: } w_B = \frac{T \times V}{m} \times 100\%$$

式中: T ——标准溶液对被测物质 B 的滴定度, g/mL;

V ——滴定时消耗标准溶液的体积, mL;

m ——试样质量, g。

标准溶液对被测物滴定度 T :

$$T = \frac{m_s}{V}$$

式中: m_s ——基准物质质量, g;

V ——滴定时消耗标准溶液的体积, mL。

$$\text{比色法: } w_B = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m_s \times \frac{V_1}{V}} \times 100\%$$

式中: m_1 ——从标准曲线查得或目视比色测得被测组分的质量, μg ;

V ——试液总体积, mL;

V_1 ——分取试液体积, mL;

m_s ——试样质量, g。

$$\text{极谱法: } w_B = \frac{m_1}{H_0} \times H_1 \times \frac{1}{m_s} \times 100\%$$

式中: H_0 ——标准溶液的极谱图波高;

H_1 ——试样中被测组分的极谱图波高;

m_1 ——与试液同体积的标准液中含被测组分的质量, g;

m_s ——试样质量，g。

原子吸收分光光度法：
$$w_B = \frac{\rho \times V \times 10^{-6}}{m_s} \times 100\%$$

式中： ρ ——从标准曲线上查得的被测组分的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

V ——试液体积，mL；

m_s ——试样质量，g。

目 录

前 言

总说明

第一章 铈的地球化学特征及铈矿石概述	(1)
一、铈的地球化学特征	(1)
二、中国铈矿床的分布概况及其矿床类型	(4)
三、铈矿物特征	(7)
四、铈矿石的矿物成分及矿石类型	(12)
五、铈矿石的化学成分	(14)
六、铈和其它伴生元素的赋存状态	(15)
第二章 铈矿石的分解与分离	(23)
第三章 铈的分析方法	(25)
一、铈的物理性质和化学性质	(25)
(一) 铈的物理性质和化学性质简述	(25)
(二) 单质铈	(26)
(三) 铈的氧化物和含氧酸	(26)
(四) 铈的卤化物	(27)
(五) 铈的硫化物	(28)
(六) 铈的络合物	(28)
二、铈的分析方法	(28)
(一) 容量法	(29)
1. 硫酸铈容量法	(29)
2. 溴酸钾容量法	(31)
(二) 极谱法	(32)
1. 硫酸-盐酸-磷酸底液极谱法	(33)
2. 盐酸底液极谱法	(34)

3. 硫酸-盐酸底液法	(35)
4. 硫酸-盐酸-乙酸铵-N-苯甲酰苯胺-硫酸亚铁铵-抗坏血 酸底液法	(36)
5. 硫酸-硫酸钠-溴邻苯三酚红-铜(Ⅰ)盐底液法	(38)
6. 盐酸-酒石酸钠-铜铁试剂底液法	(39)
7. 乙酸-乙酸铵-铜铁试剂底液法	(41)
8. 硫酸-乙酸铵-晒-草酸铵底液法	(43)
9. 硫酸-对二甲氨基苯基荧光酮底液法	(44)
(三) 分光光度法	(46)
1. 碘化钾分光光度法	(46)
2. 碘化钾萃取分光光度法	(48)
3. 孔雀绿分光光度法	(50)
4. 5-Br-PADAP 分光光度法	(52)
(四) 原子吸收分光光度法	(54)
1. 水相直接喷雾火焰法	(54)
2. 碘化钾-甲基异丁基酮萃取火焰法	(56)
3. 氢化物原子吸收法	(57)
4. 原子荧光光谱法	(59)
(五) 发射光谱法	(60)
1. 粉末直接光谱法	(61)
2. 化学光谱法	(62)
第四章 铋矿石中伴生元素分析	(64)
一、砷	(64)
(一) 硫酸铋容量法测铋与溴酸钾容量法测砷的连续测定法	(65)
(二) 萃取分离钼蓝光度法	(67)
(三) 氢氧化钾底液极谱法	(69)
二、金	(70)
(一) 活性炭吸附原子吸收分光光度法	(72)
(二) 活性炭富集氢醌容量法	(75)
(三) 砷共沉淀孔雀绿分光光度法	(78)
三、钨	(80)

(一) 硫氰酸钾分光光度法	(80)
(二) 硫酸-氯酸钾-苯羟乙酸-辛可宁底液催化极谱法	(82)
四、银	(84)
(一) 王水分解试样原子吸收分光光度法	(84)
(二) 碘化钾-甲基异丁基酮萃取原子吸收分光光度法	(85)
(三) 双硫脲萃取分光光度法	(87)
五、汞	(90)
(一) 冷原子吸收光谱法	(90)
(二) 硫氰酸钾容量法	(92)
(三) 四氯化碳萃取双硫脲分光光度法	(94)
六、铋	(96)
(一) 原子吸收分光光度法	(96)
(二) 硫脲分光光度法	(97)
(三) 乙酸-乙酸铵底液极谱法	(99)
七、铜	(100)
(一) 碘量法	(101)
(二) 沉淀分离-铜试剂光度法	(103)
(三) 氨性底液极谱法	(105)
(四) 原子吸收分光光度法	(106)
(五) 原子吸收分光光度法连续测定铜、铅、锌、钴、镍、 镉	(108)
八、铅	(110)
(一) EDTA 容量法	(111)
(二) 原子吸收分光光度法	(113)
(三) 盐酸底液极谱法	(114)
(四) 柠檬酸铵底液极谱法	(116)
九、锌	(117)
(一) 碘量法连续测定铜、锌	(118)
(二) 氨性底液极谱法	(120)
(三) 原子吸收分光光度法	(122)
十、锡	(124)
(一) 铁粉还原碘量法	(125)

(二) CTMAB—苯基荧光酮光度法	(127)
(三) 硫酸-氯化钠底液催化极谱法	(130)
十一、钴	(131)
(一) 新钴试剂 (5-Cl-PADAB) 分光光度法	(132)
(二) 吡啶-盐酸-丁二酮肟底液催化极谱法	(135)
(三) 原子吸收分光光度法连续测定钴、镍	(137)
十二、镍	(138)
(一) 氨性底液极谱法	(139)
(二) 磺基水杨酸-丁二酮肟-氢氧化铵-氯化铵底液催化极谱 法连续测定镍、钴	(141)
(三) 萃取原子吸收分光光度法连续测定镍、钴、铜	(142)
十三、镉	(145)
(一) 氨性底液极谱法	(145)
(二) 盐酸-碘化钾-四乙基溴化铵底液催化极谱法	(145)
(三) 水相原子吸收分光光度法	(147)
(四) 萃取原子吸收分光光度法连续测定镉、铜、铅	(147)
十四、硒	(149)
(一) 硒试剂分光光度法	(150)
(二) 亚硫酸钠-氢氧化铵-氯化铵-过碘酸钾底液催化极谱法	(152)
第五章 铋矿石系统分析	(155)
一、二氧化硅	(156)
(一) 聚环氧乙烷等凝聚重量法	(157)
(二) 碱熔-氟硅酸钾容量法	(159)
(三) 酸溶-氟硅酸钾容量法	(163)
二、三氧化二铁	(164)
(一) EDTA 容量法	(164)
(二) 磺基水杨酸分光光度法	(166)
(三) 原子吸收分光光度法	(167)
三、二氧化钛	(168)
(一) 过氧化氢分光光度法	(168)
(二) 二安替比林甲烷分光光度法	(170)

(三) 钛铁试剂分光光度法	(171)
四、三氧化二铝	(172)
(一) 氟化钾取代-EDTA 容量法	(173)
(二) 酸碱滴定容量法	(175)
(三) 铝试剂分光光度法	(178)
五、氧化钙、氧化镁	(180)
(一) EGTA-CyDTA 容量法	(181)
(二) 原子吸收分光光度法	(184)
六、氧化钾、氧化钠	(186)
(一) 火焰光度法	(186)
(二) 原子吸收分光光度法	(188)
七、氧化锰	(189)
(一) 高碘酸钾分光光度法	(189)
(二) 原子吸收分光光度法	(190)
八、磷	(192)
(一) 磷钼钼蓝分光光度法	(192)
(二) 磷钒钼黄分光光度法	(195)
九、硫	(197)
(一) 燃烧碘量法	(198)
(二) 硫酸钡重量法	(201)
第六章 铈矿石物相分析	(204)
一、物相分析的任务和作用	(204)
二、铈矿石物相分析	(205)
(一) 矿物分离	(207)
(二) 分析流程	(208)
(三) 分析手续	(208)
三、含脆硫铈铅矿铈矿石的物相分析	(211)
(一) 方法概述	(211)
(二) 分析流程	(212)
(三) 分析手续	(212)
四、含自然铈的铈矿石物相分析	(213)
(一) 方法概述	(213)

(二) 分析手续	(213)
附录 铋精矿及铋制品化学分析方法国家标准编号	(215)
主要参考文献	(217)

第一章 铈的地球化学特征及铈矿石概述

一、铈的地球化学特征

地壳中铈的克拉克值很低,一般为 $n \times 10^{-7}$ (见表 1—1),但它的浓集系数高达 2500,因此,铈浓集成工业矿床的能力很强,常富集成单一铈矿床。

表 1—1 地壳中铈的克拉克值(10^{-6})

克拉克和华盛顿 (1964)	费尔斯曼 (1933~1939)	哥尔德斯密特 (1937)	维诺格拉多夫 (1949、1962)	泰勒 (1964)
0. x	0. 5	1	0. 4、0. 5	0. 2

(据湖南地勘局,铈矿产资源与战略分析,1990)

铈的地球化学主要参数见表 1—2。

铈与砷、金、铋有着密切的地球化学关系和相似的化学性质,同属亲铜元素。铈与汞的地球化学特征也相似。故砷-铈、铈-铋、铈-汞常以类质同像的形式组成各种硫酸矿物和复硫化物,如黝铜矿-砷黝铜矿、辉铈铋银矿、硫汞铈矿等。也可以单独形成硫化物的形式彼此共生,形成砷铈、铈汞共生矿床。

铈自然金属的熔点和沸点均低,高温时挥发性强。因此,在地壳物质分熔分异过程中,铈趋向于集中在地壳上部,在岩浆岩中亦有从基性岩向酸性岩集中之势。在岩浆岩中铈的平均含量低于克拉克值(见表 1—3)。在沉积岩中铈含量高于克拉克值(见表 1—4)。其中铈明显地聚集于泥质沉积物中($1.5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$),

表 1—2 铋的主要地球化学参数

原子序数	相对原子质量	原子体积 (cm^3/mol)	原子密度 (g/cm^3)	原子半径 (nm , 12 配位)	离子半径 (nm , 6 配位)	共价半径 (nm)
51	121.75	18.4	6.684	0.145	0.245(Sb^{3-}) 0.662(Sb^{3+})	四面体配位 0.136 六面体配位 0.141
电子构型	地壳丰度 (10^{-6})	物理化学 电价	电离势 (eV)	离子电位 (V)	还原电位 (V)	E_K 值 (V)
$5s^25p^3$	0.5	3—, 3+ 4+, 5+	8.639	-1.22(3—) 8.06(5+)	$\text{Sb}^{5+} \rightarrow \text{Sb}^{3+}$ 0.75	2.3(3—) 12.25(5+)

(据湖南省 11 种有色金属矿床主金属矿物学研究, 湖南省地质研究所, 1989)

表 1—3 主要类型岩浆岩中铋元素平均含量与克拉克值比较表(10^{-6})

克拉克和华盛顿 (1964)	超基性岩		基性岩		中性岩		酸性岩		
0. x	(涂和费) ^①	(维)	(涂和费)	(维)	正长石 (涂和费)	闪长石 (维)	富钙	贫钙	花岗岩等
	0.1	0.1	0.2	0.1	0. x	0.2	0.2	0.2	0.26

①涂光炽和费尔斯坦。

(据湖南省地勘局, 铋矿产资源与战略分析, 1990)

表 1—4 主要类型沉积岩中铋元素平均含量(10^{-6})

页 岩 (涂和费)	页岩+粘土 (维)	砂 岩 (涂和费)	碳酸岩 (涂和费)	深海沉积碳酸岩 (涂和费)	粘 土 (涂和费)
1.5	2	0.0 x	0.2	0.1	1.0

(据湖南地勘局, 铋矿产资源与战略分析, 1990)

最高富集见于黑色页岩(300×10^{-6})中, 而砂岩中铋含量极低。铋含量在现代海洋沉积物中为 1×10^{-6} , 在海水中铋含量极低, 铋主要存在于海洋生物中。

在岩浆演化过程中, 初期阶段因低硫少氧, Sb^{3-} 可与某些铁族