

132407

基本館藏

鐵鎳錳礦石

快速分析法

巴克拉諾娃著



111
7745.2

K3

地質出版社

蘇聯地質部技術管理局
蘇聯地質科學研究所

巴克拉諾娃

鐵、鎳、錳礦石快速分析法

地 質 出 版 社

本書係蘇聯地質部技術管理局和蘇聯地質科學研究所主編，原名“Методы ускоренного анализа железных, никелевых и марганцевых руд”，係巴克拉諾娃（К. А. Бакланова）著，蘇聯國家地質出版局1951年出版，由本部化驗管理室翻譯，編譯出版室審校，地質出版社再版。

化學分析方法類 第一號
鐵、鎳、錳礦石快速分析法

МЕТОДЫ
УСКОРЕННОГО АНАЛИЗА
ЖЕЛЕЗНЫХ, НИКЕЛЕВЫХ
И МАРГАНЦЕВЫХ РУД

原著者：巴 克 拉 諾 娃
К. А. БАКЛАНОВА

中央人民政府地質部編譯出版室編譯
（北京安定門外六鋪炕）

新華書店總經售
北京市印刷一廠印刷

一九五三年十一月北京第一版第二次印刷（2001—3000）

一九五四年三月北京第一版第三次印刷（3001—6000）

引 言

目前在化學分析方法的研究上最迫切的任務之一，就是製定礦產分析的快速分析法。

蘇聯地質部在1949年提出一個任務，要製定下列分析的快速方法：

1. 在鐵礦內：八小時測定十個樣品的二氧化矽、鐵、磷和錳。
2. 在鎳礦內：二十小時測定十個樣品的二氧化矽、鎳、鈷、鐵和鎂。
3. 在錳礦內：八小時測定十個樣品的二氧化矽、錳、磷和鈣。

1949年由斯土卡洛娃 (М. М. Стукалова) 和巴克拉諾娃 (К. А. Бакланова) 二人所進行的研究已經指出：除了選定適合的分析方法外，工作方面的裝備和組織是加速完成任務的主要因素之一。以加速為前提的第二個因素，特別是在嚴格規定的時間內完成分析時，作者提議吸收助理工作者和學生參加技術操作的執行工作。

若能完成這些由我們進行研究的結果所介紹出的方法中

的條件時，就使得能够在指定的期限內完成鐵、鎳、錳礦石的分析。

目 錄

引言	1
一、鐵礦	1
(一) 溶於鹽酸的鐵礦	1
(二) 不溶於鹽酸的鐵礦	13
二、鎳礦	16
三、錳礦	24
參考文獻	30

一、鐵 礦

(一) 溶於鹽酸的鐵礦

我們在1950年所進行的分析工作中，已經證明了大部分的各種鐵質石英岩，按着以前所提出礦石溶於鹽酸的方法是比較容易分解的。我們現在把這種情況利用在測定礦石中二氧化矽、鐵、磷和錳的快速分析方法的工作上。

同時，因為我們沒有物理化學方法的設備，化學分析方法便是唯一可被使用的。除此而外，我們曾注意到這個方法也可應用於野外條件。

如進行的研究所指明，10個礦樣內測定二氧化矽、鐵、磷和錳可以在8小時內完成。以前完成這些測定，卻要花費兩天到三天的時間。

1. 二氧化矽的測定

測定二氧化矽，開始先溶礦石於鹽酸中，然後溶於硫酸中，所得不溶殘餘物，用氟氫酸和硫酸來處理，並且按重量之差計算二氧化矽含量。

必要試劑

(1) 鹽酸 (比重1.19)。

(2) 硫酸 (1:1)。

(3) 氟氫酸。

分析步驟 0.5克的稱樣置於150毫升的燒杯中，注入20毫升的鹽酸（比重1.19），並且攪置以待分解。在礦樣溶解以後，加入20毫升硫酸（1:1）加熱到三氧化硫的氣體蒸出（冒煙現象發生在15—20分鐘之間）。冷卻後，在燒杯中加70毫升的冷水煮沸到鹽基性鹽充分溶解，然後過濾，用熱水將沉澱洗5—6次（濾液保存，以便下次錳的測定）。

濾紙同沉澱可置於白金坩堝中，小心地將濾紙燒成灰燼，並且將殘餘物灼燒一小時，溫度約為 1000°C，然後稱重，用氟氫酸和硫酸處理，使二氧化矽消失，蒸發至乾，灼燒，重新稱重。

表 1 中列舉出二氧化矽的測定結果，此結果得之於含有一定量二氧化矽的標準礦樣（可溶於酸）分析。

標準樣(1—a)中二氧化矽的測定 表 1

測定次數	二氧化矽含量的百分值	
	樣品含量	硫酸方法的所得結果
1	5.83	5.80
2		5.80
3		5.80
4		5.79
5		5.74

表 2 表明了鐵質石英岩中二氧化矽測定的對照結果，此結果得之於以下二法：①用碳酸鈉熔融，繼續蒸發，並以動物膠分離；②用硫酸的方法。

在鐵質石英岩中定二氧化矽的結果 表 2

試樣 號數	二氧化矽測定的百分值				兩種方法所得 結果的差別	
	熔融並以動 物膠分離法	硫 酸 法			絕對差	與第一法測 定所得結果 間的百分差
		個別測定	平均數	誤差		
1	44.03	44.10 44.08 43.94	44.04	0.07	-0.02	-0.05
2	43.03	43.45 42.69 42.88 42.60	42.75	0.25	+0.27	+0.6
3	36.23	36.46 30.04	36.25	0.21	-0.03	-0.08
4	33.76	38.08 37.36 37.56 37.78 37.58	37.67	0.23	+0.09	+0.24
5	45.51	45.16 45.54 45.50	45.27	0.07	+0.24	+0.53
6	40.90	40.60 40.70 40.88 40.98	40.79	0.16	+0.11	+0.37
7	18.75	18.70 19.00 18.60	18.77	0.12	-0.02	-0.1
8	41.03	41.00	41.00	—	+0.03	+0.05
9	43.47	43.26 43.64	43.42	0.23	+0.05	+0.13

在鐵質石英岩中定二氧化矽的結果 表2(續前頁)

試樣號數	二氧化矽測定的百分值				兩種方法所得結果的差別	
	熔融並以動物膠分離法	硫酸法			絕對差	與第一法測定所得結果間的百分差
		個別測定	平均數	誤差		
10	41.40	41.56 41.60	41.58	0.03	-0.18	-0.44
11	42.40	42.80 42.90	42.85	0.05	-0.45	-1.0
12	43.34	42.96 42.84	42.90	0.06	+0.34	+0.8
13	44.31	44.23	—	—	+0.09	+0.3
14	40.31	40.48	—	—	-0.37	-0.09
15	41.46	41.50	—	—	-0.04	-0.1
16	39.62	39.50 39.94	39.72	0.22	-0.1	-0.35

2. 錳的測定

分離二氧化矽後所得的濾液用來定錳。

必要試劑

- (1) 1% 的二苯胺硫酸溶液。
- (2) 磷酸。
- (3) 過硫酸銨或過硫酸鉀。
- (4) 1% 和10%的硝酸銀溶液。
- (5) 0.1N. 高錳酸鉀溶液。
- (6) 0.1N. 莫氏鹽溶液。

分析步驟 二氧化矽分離後，存在於燒杯中的濾液（錳大量存在時最好將過濾出二氧化矽的液體盛於量瓶中，並利

用濾液中抽出液的一部分)，加磷酸使鐵的顏色消失。然後加2—3克的過硫酸銨或硫酸鉀，幾毫升1%的硝酸銀溶液（有大量錳存在時，加入10毫升10%的硝酸銀溶液），並且加熱。

在加熱時，二價的錳氧化到高錳酸，因而溶液多多少少顯出深紫色。溶液煮沸10—15分鐘，趕去過量的過硫酸銨，然後將其冷卻在流動的水中。

當錳量很少時（3毫克），溶液可在玻璃杯中進行比色。玻璃杯體積相同，質量也須完全一樣。在有水和硝酸或硫酸的燒杯中（與化驗的溶液酸度相同），用滴定管注入已被標定的高錳酸鉀溶液，加到與被化驗溶液的顏色一樣，一毫升0.1 N. 的高錳酸鉀溶液相當於0.00143克的三氧化二錳。

假若錳很多，則化驗的溶液隨着可用已被標定好的莫氏鹽溶液滴定到顏色不要變得太淡為止，然後加入2—3滴1%的二苯胺硫酸溶液（在這種情況下，溶液顯出青紫色），然後一滴一滴加入莫氏鹽溶液，繼續滴定到顏色變為淡綠為止。因為指示劑會被錳酸破壞，所以指示劑不要在滴定開始時加入；滴定臨終時，溶液含有二價錳，並只有極少量的七價錳，指示劑此時加入就不必有所顧慮。

莫氏鹽溶液的變換因數，每天可用已標定過的0.1 N. 的高錳酸鉀溶液40毫升校正。後者用水沖淡到200毫升，加入

15毫升的硫酸(1:1)和10毫升磷酸,用莫氏鹽溶液滴定到變為淡紅色,然後加入2—3滴1%二苯胺硫酸溶液,並繼續滴定到青紫色變為淡綠色時為止。

文獻〔註1〕中所提到的方法只有一些差別,那就是在大量硝酸銀存在情況下,所應用的磷酸以焦磷酸鈉加入置換之;這個方法稍加修改即為巴雅爾西諾娃(О.П.Бояршинова)在研究快速分析法時,用作在錳礦中測定錳量的方法(見“錳礦”)。

3. 磷 的 測 定

在1949年我們用下述方法檢查了磷的容量測定法。此法是以磷鉬酸銨的黃色沉澱溶於0.1N.的鹼質溶液中,並用0.1N.的硝酸溶液回滴過量的鹼液:黃色沉澱的放置時間則減少到一、二小時。

在1950年我們研究了並適當的修改了鐵礦中磷的測定比色方法,其中磷是以磷鉬鉍的複離子型態存在的〔註2〕。

註1: С. Ю. Файнберг, Технический анализ руд цветных металлов, Металлургияиздат, 1946.

法因別爾格有色金屬礦的技術分析, 1946。

註2: Д. П. Щербов, Колориметрические определения фосфора в виде фосфорно ванадиево молибденового комплекса. Материалы научно методические и производственные лабораторий геол. упр. Бюл. ВИМС, №9, 1948.

什捷爾保夫: 以磷、鉬、鉍的絡合物比色測定磷, 地質局科學方法及生產試驗室的材料 №9, 1948。

這個方法的修改是在於鐵的分離，因鐵的顏色類似於磷、鈳、鉬錯綜複雜化合物的顏色；這顏色會妨害磷的測定（見分析步驟）。

必要試劑

（1）磷的標準溶液。重結晶化學純的 KH_2PO_4 （無結晶水）0.438 克，溶於 1 公升蒸餾水中，1 毫升溶液中含有 0.0001 克的磷。

（2）測磷試劑。

試劑可用下列方法配製：① 10 克鉬酸銨溶於加熱到 $50-60^\circ\text{C}$ 的 100 毫升水中。② 0.3 克的釩酸銨溶於加熱到 $50-60^\circ\text{C}$ 的水中，在溶解以後冷卻之，並加入 50 毫升硝酸（1:3）。

溶液①和②混合之，並再加入 18 毫升硝酸（比重 1.4）試劑可長期被保存。

（3）苛性鉀或苛性鈉（固體）。

由於鐵礦中以比色法測磷詳細試驗的結果，提供了以下分析步驟。

分析步驟 0.5 克重的稱樣置於鐵坩堝中，以 2—2.5 克的苛性鉀或鈉在 10 分鐘內熔融。熔融物冷卻，將其置於 150 毫升體積的燒杯中，加入 30—50 毫升的熱水，並在電熱板上

在礦石中定磷的結果

表3

樣 品 號 碼	磷量測定的百分值				兩種方法所得 結果的差別	
	重量法		比色法		絕對差	與第一法測 定所得結果 間的百分差
	單個測定	平均數	單個測定	平均數		
1	0.043 } 0.041 }	0.042	0.041 0.045	0.043	0.000	0.0
2	0.080 } 0.087 }	0.085	0.081 0.087	0.084	0.001	1.0
3	0.045 } 0.048 }	0.046	0.044 0.044	0.044	0.002	4.0
4	0.030	0.050	0.057 0.058	0.058	0.008	2.7
5	0.080 } 0.077 }	0.079	0.075 0.080 0.080	0.078	0.001	1.5
6	0.020	0.020	0.020	0.020	0.000	0.0
7	0.117 } 0.113 }	0.115	0.11 0.11	0.11	0.005	9.5
8	0.11	0.11	0.11	0.11	0.00	0.0
9	0.040	0.040	0.058	0.058	0.003	5.0
10	0.046	0.046	0.045	0.045	0.001	3.0
11	0.080	0.080	0.070 0.070	0.070	0.010	12.5
12	0.028	0.028	0.037 0.028	0.027	0.001	3.6
13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.01	8.0
14	0.10	0.10	0.13	0.13	0.03	20.0
15	0.039	0.059	0.042	0.042	0.005	7.6
16	0.017	0.017	0.017	0.017	0.000	0.0
17	0.045 } 0.050 }	0.047	0.045	0.045	0.002	4.0

加熱 10—15 分鐘，所得到的溶液通過普通濾紙過濾到磁杯中。濾紙用熱水洗 3—4 次，並用錶玻璃蓋上。

鹼性抽出液用硝酸中和到顯酸性反應，並將磁杯置於電熱板上以便蒸發使乾。在盛有乾燥鹽的冷磁杯中，加 2.5 毫升硝酸（比重 1.4）和 15—20 毫升的熱水。當鹽類溶解後，則用普通濾紙過濾溶液到 50 毫升的量液瓶中，或者以過濾辦法將溶液移到專備的量筒中以便比色之用；溶液同洗滌時所用之水一起總容量應為 40—45 毫升。

加入 10 毫升鉬酸銨和釩酸銨溶液的混合物，靜置 3—5 分鐘，然後同各種比率的標準溶液相對照進行比色，此標準溶液以同體積，同酸度而置於量筒中。

少量的磷可在 50 毫升的體積中比色。磷的含量較大時，可附加 5 毫升比重為 1.4 的硝酸，體積可增為 90 毫升，這可使得在加入 10 毫升釩酸銨與鉬酸銨的混合溶液後，溶液體積等於 100 毫升。

當磷量較大時，應該用比色計，在溶液中進行測定，以便能得更精確的結果，

表 3 中列舉的分析結果，是爲了比較比色法和磷鉬酸銨分離磷的方法，後者會再用藍鹽法測定。進行分析時有下列情況值得注意：100 毫升的硝酸溶液中，其中含有 5 毫升比

重為 1.4 的硝酸，若有 10 毫克鈳存在就可以測定 0.05—5.0 毫克的磷；當鈳的量增加到 20 毫克就可能測定到 8.0 毫克的磷。鋁含量的增大與磷量的測定無關。

溶液中若有硫酸和鹽酸存在，就會干擾顏色的形成。顏色的安定度首先是依據於硝酸的濃度。當它的含量在溶液中為 5—8%，顏色的最大深度可在 3—4 分鐘得到，並可保持幾晝夜。酸度過大就可以引起錯綜複雜化合物黃色的褪色。因此，標準應用的必要性便消失了。砷量若在 30 毫克以下，不影響磷的測定。砷量過大時減緩顏色的形成，因而測定的磷量往往是較原數為低。例如：在磷的標準溶液中附加 50 毫克的砷，所得的磷由 1 毫克減至 0.4 毫克，當加入 100 毫克的砷，則磷減為 0.15 毫克。

4. 鐵的測定

大多數的各種鐵礦都很容易溶於濃鹽酸中，可是在鹽酸中，溶解鐵質石英岩卻往往不可能充分地將鐵從礦中提出。在同樣類型的許多礦中，通常須要分別測定溶於鹽酸中的鐵量和全鐵量。

將稱樣溶於比重 1.19 的鹽酸中，不管是否有不分解的黑色殘餘物存在，可溶性鐵即在溶液中測定。如有殘餘物存在即說明礦石中含有矽酸鹽的鐵。矽酸鹽的鐵能夠藉熔劑而溶

融，轉成溶液。

必要試劑

(1) 0.1N. 的重鉻酸鉀溶液。爲了配製這個溶液，稱 4.9035 克重結晶過的，並已在 $150-160^{\circ}\text{C}$ 乾燥過的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，將其溶於 1000 毫升水中，1 毫升這樣的溶液可相當於 0.005585 克的鐵， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的變換因數是按 № 3 或 1-a 號標準鐵礦而訂立的。

(2) 矽鉬酸。爲了配製矽鉬酸，以 0.17 克的矽酸鈉溶解於 5 毫升的水中，將其倒入 15 毫升含 0.44 克鉬酸銨的溶液中。用水沖淡溶液到 25 毫升，並且加 1 毫升稀硫酸 (1:1)。溶液帶有黃色。

同樣的溶液可以用石英或石英砂配製。在這種情況下，以 0.1 克的石英砂子與 0.2 克的碳酸鈉共熔，熔融物溶於 5 毫升水中，假若顯有混濁，則加入幾滴鹼性溶液，此後即按第一情況處理。

(3) N—苯基代磷(位)氨基苯甲酸 (N—phenylanthranilic acid 同 Diphenylamine-2-carboxylic acid) (фенилантранип-
Фовая кислота)。

爲了配製此酸，以 0.1 克碳酸鈉溶於 30 毫升的熱水中，再加 0.1 克 N—苯基代磷(位)氨基苯甲酸，並且用水將溶