

236560

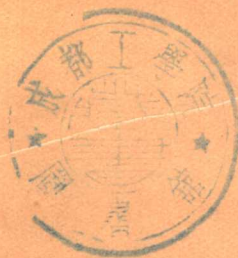
基本館藏

找矿方法叢書

矿物原料野外快速 化学分析法

KUANGWUYUANLIAO YEWAI KUAISU HUAXUEFENXIFA

地質部蘭州中心實驗室編



地質出版社

12
48

找矿方法叢書

矿物原料野外快速 化学分析法

地質部蘭州中心實驗室編

地質出版社

1959·北京

本書曾作为甘肅省地質局化驗學習班講義。內容是适应野外队的流动性，用簡單輕便的“速測箱”測定一些主要元素如銅、鉛、鋅、鉄、錳、鉻、鎳、磷、鈣、鎂、硫的方法。根据編者的經驗，利用書中方法进行分析，不仅簡便、快速、及时，适合野外需要，而且質量完全符合要求，因此是值得大力推广的。

書后附有关于質量檢查的一些規定、关于誤差的規定、預防不幸事件的若干規定，对数表、原子量表等，便于野外参考。

地質方法叢書
矿物原料野外快速
化学分析法

編者：地質部蘭州中心實驗室

出版者：地質出版社
北京市宣武門外永光寺西街3号

北京市書刊出版業營業許可証出字第050号

發行者：新华書店

印刷者：地質出版社印刷厂

印数(京) 1-13400册 1959年3月北京第1版

开本 31"×43" $\frac{1}{32}$ 1959年3月第1次印刷

字数 54000

印張 2 $\frac{1}{2}$ 插頁

定价(8) 0.26元

統一書号：T15038·616

目 次

前言

一般介紹

矿样的加工处理·····	(7)
(I)加工工序·····	(7)
(II)縮分原則·····	(9)
矿样的称取·····	(13)
矿样的分解·····	(15)
分析用水和試剂配制·····	(16)
速測箱及其使用·····	(17)
主要元素的測定·····	(21)
銅 銨鹽分解矿样碘氟法·····	(21)
鉛 (I)檸檬酸鉻酸鉛法·····	(24)
(II)銨鹽分解矿样氨羧絡合剂容量法·····	(27)
鋅和銅 碘量法共同測定銅和鋅·····	(30)
鐵 (I)不用氯化高汞和磷酸的容量法·····	(32)
(II)磷酸溶矿容量法·····	(36)
錳 过硫酸銨硝酸銀容量法·····	(38)
鉻 磷酸和硫酸的混合酸分解矿样容量法·····	(41)
鎳 (I)二甲基乙二醛肟比色法·····	(44)
(II)重鉻酸鉀容量法·····	(47)
磷 (I)鉬液靜力悬浮快速法·····	(50)

(Ⅱ)磷鉬酸喹啉容量法·····	(53)
鈣和鎂 氨羧絡合剂容量法·····	(56)
硫 (Ⅰ)氫氧化鈉抽提氨羧絡合剂容量法·····	(60)
(Ⅱ)碘量法·····	(63)

附录:

1.有关質量檢查的一些規定·····	(66)
2.地質部关于化学分析允許誤差的一些規定·····	(68)
3.应用表式·····	(71)
4.預防不幸事件的若干規定·····	(74)
5.对数和逆对数·····	(78)
6.元素的原子量表·····	(84)

前 言

根据規定，地質工作的普查找矿阶段是不設立化驗機構的；事实上，由于它的流动性很大，固定的化驗組，对它也起不了多大的作用，然而普查队的工作区域，往往距离交通綫很远，而所找到的矿藏，很多又不能用肉眼判定品位，几年来的經驗告訴我們，中心實驗室和省屬實驗室由于交通条件的关系，很难滿足普查队的及时要求。为此，1957年我室派出了三位同志，跟随普查队做了随队化驗的嘗試，原定以半定量做銅、鉛、銻、鎳等四个項目的測定，作为普查队进一步工作的参考，但工作了一段时间以后，有的竟將要或已經赶上了室內的准确程度，如野外測得銅的結果0.13%、1.87%、4.55%，鉛的結果1.18%、0.43%、2.3%，室內的对应結果則分別为：銅0.10%、1.80%、4.56%，鉛1.14%、0.40%、2.12%。这一情况，不但給了普查队一定的帮助，而且也提供了提高一步要求随队化驗的可能性，我們總結了这一工作，并在原有的基础上做了若干試驗，結果表明，很多元素可以随队分析，而質量完全可以符合部的誤差規定，它的裝备只要一个普通的分析箱和必要时再附一个常用藥品箱就够用了。

先进的苏联地質實驗工作者，在这方面已經做了很多工作，并有不少的小册子出版，我們所提供的方法，絕大多數都是學習苏联先进經驗而来的，在方法的选择和改进上曾考

虑了快速、准确和适应于野外等三个方面，并曾付出了一定的劳动去研究在野外怎样制备标准溶液。

这本小册子，是为了給地方上培养一批矿石化驗人員而出版的，其中所列各个測定都是指矿石中的主要元素而言的，例如鉄是指鉄矿中的鉄，硫和磷分別指硫黄矿和磷矿中的硫、磷，請不要誤認為一般矿石中的硫和磷等。

所列的快速測定方法，不够完善；特別是測定項目还不够要求；除我們繼續工作不断补充而外，希望各方面的同志提出批評和建議；我們衷心地希望获得关于所提方法的使用情况和意見，实际应用的意見將永远是我們改进工作的依据。

一般介紹

在野外条件下随队化驗，由于流动性大，除装备輕便必須做到以外，还应当考虑几个根本性的关键問題，那就是碎样問題、天秤問題、矿样的分解問題和标准溶液問題。下面介紹一下我們解决这几个問題的途徑和方法：

矿样的加工处理

矿样加工处理的目的在于縮減矿样重量和粉碎矿样的顆粒，使其达到化驗所需的程度。加工后的化驗样品必須能够代表原始样品的成分。

自然存在的矿石，其所含的矿物成分都是不均匀的。要把一个原样粉碎和縮分到需要的大小，不能用簡單取出的方法。一般在保持原始样品平均成分的条件下所能減到重量之大小，要以矿样顆粒之大小而定，如果矿体比較均匀，顆粒大小一定，需要的精确度愈低，則重量可以愈小。

(I)加工工序

原始矿样是要經過多次的縮減阶段的，在每个阶段都包括了一次或一次以上的縮減，矿样加工的全部过程可以分为4个步驟，即破碎→过篩→拌勻→縮分。

1. 破碎——由于这本小册子的服务对象是地質普查和地

方工業的找礦工作，這裡只介紹一種人工碎樣的方法，破碎時可用一具鐵臼和與鐵臼相應的杵來進行，大塊的礦石逐個放入鐵臼中砸碎。

鐵臼約 30 厘米高，上部直徑約為 15 厘米，內部的底是圓形的，工作時杵往往連接在具有彈性的長為 2—3 米的橫杆的較細的一端，另一端設法固定起來，如圖 1 所示。

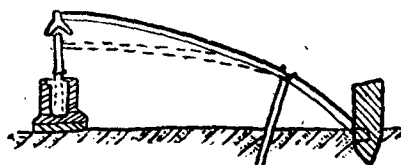


圖 1

2. 過篩——在礦樣順序破碎的過程中，礦塊顆粒的變動範圍是很大的，例為從 30 毫米到極細，因此在粉碎之前必須用篩子將礦石粉末篩出，而只將其大塊送去再加破碎和過篩，直至可以縮分的顆粒大小。

所用篩子的篩孔是要有一定規格的，一般是以每直徑一吋上的孔數作為標準去規定的，如 80 孔篩是指每吋篩底上有 80 孔而言的。表 1 所列为最常用的篩孔規格：

3. 拌勻——礦樣在縮減之前，必須很好地攪拌，以使礦樣中礦物含量很均勻。這個步驟對於所含礦物之間比重差異很大而且破碎程度不一樣的礦石，更屬必要，如石英硫化礦，硫化物的比重比石英大兩倍以上，粉碎時硫化物因其性脆及富有易磨碎的特點，很快成為細粒，集於下部，而石英卻成為粗粒聚於上部，這種現象稱為分聚現象，拌勻的目

表 1

苏联标准 筛孔内 径规格 (毫米)	美 国 标 准		苏联标准 筛孔内 径规格 (毫米)	美 国 标 准	
	1 吋的筛孔数	筛孔的大小 (毫米)		1 吋的筛孔数	筛孔的大小
2.5	8	2.36	0.25	60	0.25
1.4	12	1.40	0.18	80	0.18
1.0	20	0.83	0.15	100	0.15
0.8	24	0.70	0.10	150	0.10
0.5	32	0.50	0.075	200	0.074

的就是要消灭这种分聚现象。

拌匀的操作是将矿样倒在油布或橡皮布上，捏住相对的两角，使其交替上下运动，矿样在油布或橡皮布上自行翻动。两公斤以上的矿样，翻动 50 次，以四分法留取一半，第二次翻动 22 次，再用四分法留取一半，……矿样在 2 公斤以下时，第一次抖动 10 次，缩分一次，留取部分通过 100 号筛，继续缩分至分析需要量，最后在研钵中研细至通过 200 号筛，进行化验。

4. 缩分——最常用的是四分法，将筛分后的矿样堆成圆锥，用木板压成厚度均匀的圆盘，以薄铁片分成四等分，将相对角的一半抛棄，另一半为缩分后的矿样。此一操作，视需要情况重复数次。

(II) 缩分原则

矿样的最低可靠重量，大致与最大颗粒直径的平方成比

例。这是苏联科学家列宁格勒矿业学院教授切乔特的工作經驗总结，可以用下列方程式表示：

$$Q = k d^2$$

式中：Q——矿样的最低可靠重量（公斤）。

d ——矿样中最大颗粒的直径（公厘）。

k ——根据矿石特性确定的系数。

从上述方程式可以看出，矿样颗粒度愈小，成分愈不均匀，及允许缩减误差愈小， k 值也就愈高，在实用上 k 值如下：

黑色金属矿石（均匀的）	0.02—0.3
黑色金属矿石（不均匀的）	0.5—2
有色金属渗染矿床矿石	0.2—4
均匀的有色金属硫化物矿床	0.1—0.5
磷灰石矿石	0.1—0.15

上表所列常数 k 的范围很大，究竟采用一个什么数字，地质人员可以告诉你，如果矿石的质量比较特殊，找不到适当的数据作为常数时，就需要通过一定数量样品的试验工作加以确定。试验方法是选择原始重量不小于26公斤矿样，同时用三种不同的 k 值（例如 $k=0.2, 0.3$ 及 0.5 ）进行样品的加工工作，然后将这三个不同 k 值所取得的化学分析样品，用同样方法进行化学分析，比较它们的分析结果得出结论。

k 值既已确定，就可应用于实际，例如原样为16公斤， $k=0.08$ ，经过破碎后成为颗粒直径为4毫米的产品；此时要确定在将原样粉碎至4毫米后应缩小的重量，将这些数字

代入公式中即得： $Q = 0.08 \times 4^2 = 0.08 \times 16 = 1.3$ 公斤，这就是說可將原样縮減为十分之一或十二分之一，如果要求确定这个样品在縮減二分之一时应將顆粒破碎之大小，仍然可用

这个公式求得，即 $\frac{16}{2} = 0.08 \times d^2$, $d = \sqrt{\frac{8}{0.08}} = 10$ 毫米。

在实际应用上，对某类矿石（例如 $k=0.5$ ）只要确定一个加工工序就可以按下列步驟进行：

假定矿样的原始重量 $Q = 22$ 公斤，

第一次破碎矿样顆粒之最大直径 $D = 40$ 毫米，

則 $Q = 0.5 \times (40)^2 = 800$ 公斤。

即是說將直径为 40 毫米的矿样縮減一次所需要的原始矿样重量应不少于 1600 公斤，因此，原始矿样不經過进一步的破碎工作是不能縮分的。

若此將一矿样破碎至 4.6 毫米，縮分后的最小重量为：

$Q_2 = 0.5 \times (4.6)^2 = 0.5 \times 21.16 = 10.582$ 公斤。

計算結果說明，原样破碎至 4.6 毫米，即可縮分一次，繼續破碎，按公式計算，通过 10 号篩可以縮分三次，通过 20 号篩后可縮分一次，通过 100 号篩的顆粒直径均小于 0.147 毫米，可以进行 5 到 6 次的縮分；但縮分三次后矿样只剩下 0.086 公斤，如繼續縮分即不足化驗样品所需重量，所以縮分宜即停止，并將矿样研磨通过 200 号篩，全部用做化驗样品。

制定一个不同的原始矿样重量加工程序，对于碎矿工人进行操作上有很多便利，如 k 值确定为 0.5，我們可以有一个程序表如表 2。

矿样加工操作程序表($k=0.5$)

表 2

原始矿样重量 (公斤)	筛号	缩分 次数	筛号	缩分 次数	筛号	缩分 次数	筛号	缩分至所需重量
5.44—6.40			#10	2	#20	1	#100	取100克
6.48—10.87			#10	2	#20	2	#100	取100克
10.88—12.95			#10	3	#20	1	#100	取100克
12.96—21.75			#10	3	#20	2	#100	取100克
21.76—25.91	#4	1	#10	3	#20	1	#100	取100克
25.92—42.59	#4	1	#10	3	#20	2	#100	取100克

对于普查和地方工业找矿的矿样，当缩分到 20—50 克时，可以用下述方法继续处理，即将研细了的矿样仔细的在油布上搅和成厚度相同（约 4—5 毫米）的四方体，并用刮子划成 4—5 组互相垂直的线，使成 16—25 个相等的部分，用刮子从每一个小四方体中各取出全层厚的相等的部分，把所得到的重 5—10 克样品的颗粒研细至 0.05—1.0 毫米，并用上述缩减法再使样品减少至 1—3 克，然后在玛瑙研钵中研成在用手指磨擦时不会有粗糙感的粉末，这里要注意的是矿样研磨的愈细，愈容易分解；这一点在野外条件下进行化验具有非常重要的意义。

参考资料：

1. 地质工作学习资料：采取矿样及计算品位部分 13—19 页。
2. 阿尔波夫：金属矿床取样 134—156 页。
3. 1955 年地质会议文献汇编 117—118 页；130—133 页。
4. Ю. С. 李亚利科夫：铁锰矿石分析法 14—15 页。
5. М. А. 波波夫：野外化学分析法 12—13 页。

矿样的称取

为了便于搬运，首先必须肯定的是分析天秤不能携于野外，M.A.波波夫曾提出了药用天秤，全苏矿物原料研究所设计的轻便天秤和各式扭力天秤等，B.A.纳查连科等也提出了几种扭力天秤，但是我们没有找到符合于要求的这几种工具，而使用了一种公分手秤(俗称戥子)，这种公分手秤的最大称量是1克，秤杆上刻有100等分的刻度，每一刻度相当于10毫克，它的灵敏度为10—20毫克，那就是说，对于0.1000克的称样可以称为0.1200克或0.800克，假如称取的是含铜量为1.00%的矿样的话，由于称量误差的关系最后得到的结果，将是1.20%或0.80%，按质量检查制度的规定，这两个数字都超过误差，因此单从灵敏度去考虑的话，它是不能应用的，但是实践结果证明，由于称量所造成的误差不是那么悬殊，我们曾做了分析天秤和公分手秤对0.1000克称样的10次比较，和0.2000克称样的5次比较，得到了表3所列的对应数字。

从表3中对应数可以看出，取样0.10克，最大相差1.6毫克，对于上述含铜1.00%的矿样来说，称量误差只是1.6%，由于称量误差而得的最后结果为1.02%或0.98%这两个结果数字都是很好的数字，当然还有其他的操作误差，但是无论如何，在正常的操作情况下，不会由于加上这样一个称量误差而导致超差的。多次分析数据的比较也充分说明了这一点，甚至在高含量的测定情况下也得到了与分析天秤完全

表 3

公 分 手 秤	分析天秤 (F6 單盤)
0.10	0.0990
0.10	0.1009
0.10	0.1016
0.10	0.0987
0.10	0.1008
0.10	0.1007
0.10	0.1011
0.10	0.1016
0.10	0.1007
0.10	0.0991
0.20	0.1999
0.20	0.2001
0.20	0.2014
0.20	0.2017
0.20	0.2014

符合的結果，如三个石灰岩二氧化碳的分析天秤，結果为 43.29%，34.86%，43.21%，而公分手秤的結果則分別为 42.83%，35.24%，43.53%，其中任何一个数字都是符合于質量的，因此我們推荐公分手秤的应用。

公分手秤就是中藥鋪使用小秤的縮形，使用前將秤毫挂起，將秤錘移至零点进行零点的校正，調整好以后，將秤錘移至需要之重量刻度上，給鋁質的秤盤上加入矿样，进行称量，称好后用毛刷將矿样刷入燒杯內作下一步处理。

公分手秤体积小，全部重量不到 10 克，構造簡單，使用方便，每一个仅值人民幣一元五角，但是它有一个缺点，就是塑膠質的秤杆在野外的干燥空气中，非常容易弯曲，若

能以金屬杆代替它，就可以克服這一點。

矿样的分解

分解矿样的方法，依其特性的不同，一般分为酸分解法，碱熔融法，硫与碳酸钠熔融法，焦硫酸盐熔融法，铋盐熔融法和结晶碘分解法，但是考虑到野外的应用，只有酸分解法和铋盐熔融法最为方便，而前者由于作用剧烈，不可避免地要放出大量的酸蒸气，在野外帐篷的工作条件下，不但对工作人员的健康有很大的妨害，而且有时连帐篷和被褥都会腐蚀损坏，因而在文内所提出的方法中，除非不得已是不使用酸分解矿样的。

铋盐熔融法分解矿样是苏联学者 П.М. 伊萨科夫最初提出的，1957 年全苏有色金属矿冶科学研究所的 А.И. 雅赫等把它应用于分解矿样以极谱法测定铜铅锌镉，同年沈阳中心实验室重复了 А.И. 雅赫等的工作，他们的工作都说明了氯化铋和硝酸铋的混合熔剂对于矿样特别是有色金属矿样可以分解完全，我们把它应用于铜铅锌的容量测定和镍比色测定中，结果尚称满意。

为了制备铋盐混合熔剂，可将一份氯化铋和一份硝酸铋置于磁皿中混合均匀，慢慢加热使其熔融为止，冷却后，磨细使用。分解矿样时，将 5—8 倍重量研细的铋盐混合剂置于干燥的三角瓶中，再将矿样称入其中，剧烈摇动三角瓶以混匀其内容物，置于 200—250°C 的沙盘上加热熔融，整个作用时间约需 8 分钟左右，停止作用后放冷，以其不同的需

要將其溶解于一定的溶剂中作成溶液，进行下一步处理。

錳矿的分解采用了磷酸，鉻鉄矿的分解采用了加有少量硫酸的磷酸，这两种处理都具有快速、完全和無碍于衛生的优越性。硫黄矿的分解采用了濃氫氧化鈉抽提以溴氧化的办法，較之古典的二硫化碳抽提法既省時間又簡單，石灰岩、白云岩的分解只用标准稀酸，也是被認為快速法的一种，在所提出的十項測定中，只有鉄矿和磷矿分別用了鹽酸和硝酸，因為我們沒有查到更好的办法。

分析用水和試剂的配制

在一般試剂的装备上，我們的原則是可用可不用的不用，可用固体的不用液体，定量携帶，尽量減輕重量。

标准試剂如滴定鉄用的重鉻酸鉀溶液，是这样准备的：称取重結晶并在 150°C 烘干的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1.0977 克，小心地裝入洗淨烘干的小玻管中，熔融密封管口。使用前敲碎玻管將重鉻酸鉀溶于水中，并冲稀至 250 毫升量瓶之刻度处，此一溶液 1 毫升 $\doteq$ 15 毫克 Fe。鈣鎂的标准可以制成 1 毫升 $\doteq$ 10 毫克的氧化鈣或氧化鎂，裝入 20 毫升的安瓿中，使用前鋸破安瓿，冲稀至需要的濃度，其他各項标准都可以采取这两种办法選擇使用，指示剂可用眼藥滴瓶盛裝。

在一定条件下，可以用煮沸过的飲水代替蒸餾水。如銅、鉛、鋅、錳、鉻、鎳、鉄的測定，只要每次測定都帶上水的空白，就可使用，惟試剂的配制必須使用蒸餾水。还可利用离子交換法制得去掉矿質的水，以代替蒸餾水，为了装备