

矿物原料分析法

地質部矿物原料研究所編

地質出版社

前 言

1957年5月我所应苏联地質部矿部的邀請，出席了該部实验工作會議。为了向苏联朋友們介紹我国地質化验工作概況，而編写了“矿物原料分析法选編”一書。書中选择了我部各实验室所广泛采用的而又简单准确的方法作了介紹。

为了更好地貫徹全党、全民办地質事业的方針，我們感到有必要再版該書，以滿足各地群众对化学分析方法的需要。在本書中除了对原方法作了修訂之外，还补充了一年多来我部各实验室新制定的而又在生产中行之有效的方法，并且介紹了十多种稀有分散元素的分析方法。

我們希望广大的化验工作們在讀了本書以后能够提出宝贵的意見和批評，这将对改进我們的工作有莫大益处。

地質部矿物原料研究所

1958. 8

礦物原料分析法

地質部礦物原料研究所 編

地質出版社

1959·北京

矿物原料分析法

編者 地質部礦物原料研究所

出版者 地質出版社

北京宣武門外永先寺西街3号

北京市書刊出版業營業許可證出字第080号

發行者 新華書店

印刷者 崇文印刷廠

北京崇文門外槐杆市15号

印数(京)1—10400册

开本31"×43" 1/32

字数110,000

定价(10) 0.62元

1959年4月北京第1版

1959年4月第1次印刷

印張4⁸/₁₆ 插頁

統一書号: 15038·654

目 录

前 言

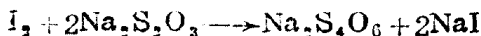
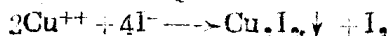
銅礦石中銅的測定——銅鐵分離碘量法	5
礦石中鋅的測定——碘量法	9
礦石中錫的測定——碘量法	12
鋁土礦和粘土中二氧化硅的測定法	16
鋁土礦中三氧化二鋁的測定——EDTA容量法	18
礦石中汞的測定	21
礦石中氟的測定	25
鈦鐵礦中五氧化二鈦的測定	28
磷灰石中五氧化二磷的酸鹽鹼滴定測定法	30
鉛鋅礦中游離硫的測定	33
鐵礦中硫的測定——燃燒法	35
礦石中鎳的測定——重鉻酸鉀容量法	38
礦石中鎳的測定——丁二肟——乙二氨四乙酸二鈉法	40
礦石中全鈦的測定——磷酸溶鹽法	43
鈦鐵礦中二氧化鈦的測定	46
含氟礦石中二氧化硅的測定	48
礦石中硫的測定——半溶法	50
礦石中鉛的測定	52
礦石中鉍的測定——过氧化氫、特里龍B 磷酸鹽重量法	55
明礬石中鉍的重量法測定	58
氟化物——丹寧重量法測定鉍、鎢总量	61
次磷酸鹽重量法測定鉍	63
礦石中鉍的測定——不預先分離的亞硝基R鹽比色法	66
礦石中鎳的測定——鎳鐵分離的丁二肟比色法	69
磷灰石中五氧化二磷的測定——磷鉍鉀鉻化合物比色法	73
礦石中鎳的測定——硫脲—溴化鉀比色法	75

鐵礦中磷的測定	78
鉄鐵礦中二氧化鈦的測定——过氧化氫比色法	81
鉍礦中鉍的測定	84
鉛、鋅、鈷、鎳礦中銅的測定	88
錫礦中錫的比色法測定	91
礦石中微量釷的測定	94
礦石中微量鐳的測定	97
礦石中釷的測定	101
礦石中鈹的比色測定——1,2,5,8四羥萘醌法	106
礦石中鈹的比色測定——鈹試劑Ⅰ法	111
礦石中鎢的比色測定——不預先分離干擾元素	113
礦石中鎢的比色測定——預先分離干擾元素	117
礦石中鈾的測定——比色法和螢光法	118
礦石中鈾和釷在同一样品中進行測定	125
礦石中錒的測定	130
礦石中鉀和鈉的測定——火焰光度法	135
礦石中銣的測定——火焰光度法	138
礦石中銅、鎳、鋅的極譜測定法	142
礦石中鉛、鎳、的極譜測定法	145
礦石中錫的極譜測定法	147
含銅的鉛鋅礦中鈹的極譜測定法	149
礦石中鎢（鉛）的間接極譜測定	151

銅礦石中銅的測定——銅鐵分離碘量法

I. 摘 要

試樣分解后，濃縮到很小體積，在大量氯化銨存在下，用氨水分離銅和鐵。然后在醋酸溶液中加入碘化鉀使與銅離子作用生成當量的碘，用硫代硫酸鈉標準溶液滴定所釋出的碘並計算銅的含量。反應如下：



II. 需用試劑

1. 鹽酸，比重1.19。
2. 硝酸，比重1.42。
3. 氨水，比重0.91。
4. 逆王水：3份比重1.42的硝酸和1份比重1.19的鹽酸混合。（使用時臨時配制。）
5. 氯化銨：固體，研細。
6. 碘化鉀。
7. 硫氰化鉀（銨）：應不含能還原碘的物質。如僅含有少量，則在每次滴定結果中應加以校正。如含量較大，必須進行再結晶。
8. 醋酸，80%：80克冰醋酸加20毫升水溶解。
9. 洗液：50克氯化銨溶解在水中，加入50毫升氨水，用水稀釋到1升。

10. 淀粉溶液：1%：2克可溶性淀粉，用少量水調成稀糊状，倒入200毫升沸水中，繼續煮沸片刻，冷却后倒入瓶中备用。

11. 銅标准溶液：精确称取1克純銅，溶于20毫升1:1硝酸中，待銅完全溶解后，将溶液蒸发至2—3毫升，加入10毫升(1:1)硫酸，加热蒸发至出現硫酸烟，放冷后，加水使硫酸銅溶解，并用水稀释至1升。此溶液每毫升含銅1毫克。

12. 0.05N (或0.01N) 硫代硫酸鈉溶液的配制和标定：

称取硫代硫酸鈉結晶 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 12.5克 (如配制0.01N溶液，則称取2.5克)，溶于新煮沸放冷的水中，并用同样的水稀释到1升。加入碳酸鈉0.1克和氯仿1毫升以使溶液稳定。

标定0.05N硫代硫酸鈉溶液的滴定度时，用吸液管量取銅标准液三份，每份50毫升 (如标定0.01N硫代硫酸鈉溶液时，可取銅标准液20毫升)。滴加氨水至生成蓝色的銅氨络离子，煮沸除去多余的氨，并濃縮体积至30—40毫升，滴加80%醋酸溶液至氢氧化銅沉淀溶解后，再多加3—4毫升。放冷，加碘化鉀2克，用0.05N硫代硫酸鈉溶液滴定至浅黄色后加淀粉溶液2毫升，繼續滴定至蓝色消失。

III. 分析手册

称取試样0.500克置于150毫升烧杯中，用少許水湿润，加入新配制的逆王水 (3份硝酸1份盐酸) 10毫升，盖好表皿，在冷处放置，等到剧烈反应停止，氮的氧化物不再发生后，用玻棒支起表皿，在低温电热板上慢慢蒸发到湿盐状态。为了除去硝酸，加入盐酸10毫升，盖上表皿并繼續加热。等氮的氧化物停止发生后，支起表皿，再蒸发到呈湿盐

狀。加入 5 克氯化銨，攪拌均勻後加氨水 10 毫升。用玻棒攪碎固結的沉淀，放置 1—2 分鐘，加水 25 毫升，攪勻，經過疏松的定性濾紙過濾入 250 毫升的錐瓶中。用洗液洗滌沉淀 8—10 次，棄去沉淀。將濾液蒸發至析出銨鹽。冷卻，用極少量水將銨鹽溶解，滴加 80% 醋酸溶液使生成的氫氧化銅溶解。再多加 3—4 毫升。加入碘化鉀 1—2 克，用 0.05N 或 0.01N 硫代硫酸鈉溶液（視含銅量而定，0.5% 以上用 0.05N 的硫代硫酸鈉溶液，0.5% 以下用 0.01N 溶液）滴定至呈淺黃色後加入淀粉溶液 1 毫升，繼續滴定至藍色消失。

如含銅量高，終點不易看清時，可加 2 克硫氰化鉀（銨），再繼續滴定終點。但如硫氰化鉀（銨）含有少量能還原碘的物質時，滴定結果應加以校正。

銅含量按下式計算：

$$\% \text{Cu} = \frac{V \times T}{H} \times 100$$

式中 V—滴定时所耗硫代硫酸鈉溶液的毫升數。

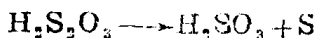
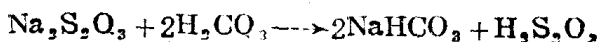
T—硫代硫酸鈉溶液對銅的滴定度。

H—詳樣稱重（克）。

IV. 討 論

1. 此法適用於含銅 0.2% 以上的試樣。

2. 製備硫代硫酸鈉溶液時，所用的蒸餾水必須不含二氧化碳，否則將按下式分解：



上式進行雖較慢，但生成的 H_2SO_3 卻會很快地被氧化因

而促进分解。所以二氧化碳的存在能使硫代硫酸钠的滴定度降低。如有微量铜存在也促使硫代硫酸钠溶液的浓度降低。加入碳酸钠一方面可以降低溶液的酸度,另一方面可以除去铜。

如有细菌存在,便会迅速破坏硫代硫酸钠,使溶液变混,浓度降低,加入少许氯仿即可消除此现象。

3. 溶液的酸度太大时,碘化钾易被空气氧化生成碘,终点不稳定;酸度太低时,反应缓慢,很难达到终点。一般以pH3.5—5比较适合。

4. 滴定时如含醋酸铵过多,终点不明显所以溶液中的氨应煮沸赶掉,而不应用醋酸中和,以免影响滴定。

5. 如试样中含有多量铅锌的硫化物时可先加盐酸,将硫化物分解,然后再加硝酸以免析出游离硫。

6. 硫氰化钾(铵)中有否还原剂存在可用下法检验:取20毫升0.1N碘溶液于250毫升锥形瓶中加水稀释到40毫升,加5毫升1:1硫酸,然后用滴定铜的硫代硫酸钠溶液进行滴定。

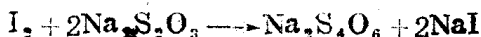
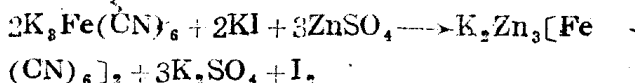
在另一个锥形瓶中加入上述相同的碘溶液20毫升、40毫升水、2克硫氰化铵及5毫升1:1硫酸,用同上的硫代硫酸钠溶液进行滴定。如果硫氰化物是纯净的,则于第二次滴定中用去的硫代硫酸钠溶液将会和第一次用去的相同。如在第二次滴定中所用的硫代硫酸钠溶液要比第一次少,这就说明在硫氰化物中含有能还原碘的物质。

在两次滴定的差数很小的情况下(例如,0.5—0.6毫升0.050N硫代硫酸钠溶液),该硫氰化物是可以用的,只是在每次滴定矿样和标定滴定度时要加以相应的校正。

礦石中鋅的測定——碘量法

I. 摘 要

試樣用酸分解后，濃縮到很小的体积，在大量氯化銨存在下，用氨水分離鋅和鐵。在微酸性溶液中加入碘化鉀，用硫代硫酸鈉滴定被銅釋出的游离碘。將溶液調節成pH為3左右，加入鐵氰化鉀，如溶液中有鋅存在，鐵氰化鉀即被碘化鉀還原而釋出當量的碘，然后用硫代硫酸鈉滴定。反應如下



II. 需用試劑

1. 鹽酸，比重1.19。
2. 硝酸，比重1.42。
3. 氫氧化銨，比重0.90。
4. 氯化銨：化學純，固體，研細。
5. 銨化銨洗液：50克 NH_4Cl 溶解於水中，加入50毫升氨水，用水稀釋到1升。
6. 硫酸，0.5M：1份純濃硫酸（比重1.84）與35份水相混和。
7. 碘化鉀溶液，20%：20克碘化鉀溶於新煮沸放冷的水中，稀釋至100毫升。
8. 鐵氰化鉀溶液0.025N：8.3克 $K_3Fe(CN)_6$ 溶於水中並稀釋至1升，貯藏於棕色瓶中。

9. 苯二甲酸氢钾饱和溶液：100克 $\text{KHC}_8\text{H}_4(\text{COO})_2$ 溶解于1升水中，必要时进行过滤。

10. 淀粉溶液，1%：2克可溶性淀粉用少量水调成稀糊状，倒入200毫升沸水中，继续煮沸片刻，冷却后备用。

11. 标准锌溶液：精确称取1克锌粒于100毫升烧杯内，盖以表面皿，用盐酸(1:1) 10毫升溶解。俟锌完全溶解后移入1000毫升容量瓶中，加水稀释到刻度并摇匀。

12. 硫代硫酸钠滴定液，0.01N或0.02N：

制备：称取2.5克或5克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于新煮沸放冷的水中，稀释至1000毫升，加入0.1克碳酸钠。

标定：吸取10—20毫升标准锌液按分析手续进行标定。计算每毫升硫代硫酸钠溶液相当于多少克的锌。也可以按通常方法标定此硫代硫酸钠的当量浓度(N)，按下式计算其滴定度(1)

$$T = N \times 1.019 \times \frac{3 \text{ Zn}}{2}$$

III. 分析手续

准确称取试样0.5克置于250毫升烧杯中。用少许水湿润后加入10毫升浓盐酸。盖上表面皿，然后在低温电热板上加热分解10分钟左右。加入3—5毫升硝酸并继续加热。待试样完全分解后用玻棒支起表皿，在低温电热板上蒸发至呈湿盐状态。再加入10毫升盐酸，重复蒸发至湿盐状态以逐去硝酸。取下烧杯，加入5克氧化铵，搅拌均匀，加氨水10毫升及水25毫升搅匀，过滤入250—300毫升锥形瓶中。用氯化铵洗液洗涤沉淀8—10次，棄去沉淀，将滤液蒸发至析出铵盐。用少量水溶解铵盐，加3毫升0.5M硫酸和5毫升20%碘化

鉀溶液，所析出之碘用标准硫代硫酸鈉溶液滴定至溶液呈淺黃色，然後加入 2 毫升淀粉溶液，繼續滴定至藍色消失。此時加入 25 毫升飽和苯二甲酸氫鉀溶液並用水稀釋至約 120 毫升，再加入 20 毫升 0.025N 的鐵氰化鉀溶液。置於暗處 5 分鐘後用标准硫代硫酸鈉溶液滴定至墨綠色溶液轉為亮黃色為止。

$$\%Zn = \frac{V \times T}{H} \times 100$$

V——滴定时所用的硫代硫酸鈉毫升數。

T——硫代硫酸鈉的滴定度（克/毫升）。

H——試樣稱重（克）。

IV. 計 論

1. 本法適用於含鋅量在 1 % 以上的礦樣。

2. 鐵氰化鉀和标准硫代硫酸鈉溶液的濃度，應大致隨含鋅量而改變。50 毫克鋅大約需要 20 毫升 0.025N 鐵氰化鉀。如鐵氰化鉀不夠時，終點即顯乳白色，應補加鐵氰化鉀。鋅量較高時，應改用 0.05N 鐵氰化鉀。硫代硫酸鈉的濃度也應該增大，以免滴定期間過長或滴定溶液被稀釋，影響碘離子的濃度以及溶液的 pH 值。

3. 試樣中如含少量錳可在分離鐵時加入溴水同時將錳除去；大量錳則宜在微酸性溶液中加過硫酸銨除去以免鋅有所損失。

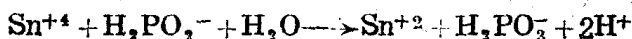
4. 滴定銅後的溶液中若發現碘化亞銅較多時可加入紙漿少許，在電熱板上加熱煮沸，過濾，用水洗滌沉淀。濾液冷卻後若有碘素釋出，可用硫代硫酸鈉滴至無色，以後的操作與前面相同。銅量在 2 % 以上時最好預先用鋁片或鐵粉將銅

除去。

礦石中錫的測定——碘量法

I. 提 要

矿样用过氧化鈉熔融，溫水浸提，加入盐酸使成强酸性溶液。以氯化亞汞作催化劑，在加热时，用次磷酸鈉（或次磷酸鈣）作还原剂将四价錫还原成二价再以标准碘液滴定



II. 需用試剂

1. 过氧化鈉。
2. 酒石酸。
3. 盐酸，比重1.19。
4. 盐酸，2%。
5. 次磷酸鈉（或次磷酸鈣）
6. 氯化亞汞
7. 碳酸氫鈉溶液，10%：10克 NaHCO_3 溶解于100毫升水中。
8. 碘化鉀。
9. 大理石。
10. 金属錫：分析試剂。
11. 淀粉溶液，0.5%：称0.5克可溶性淀粉置于小烧杯中，加少量冷水調勻，然后倒入已煮沸之100毫升水中，攪勻后再煮沸3分鐘，冷后儲于瓶中备用。（使用时临时配

制)

12. 排除空气的蒸馏水: 称取 NaHCO_3 12 克置于约 1500 毫升窄口有塞玻璃瓶中, 加水 1000 毫升, 待碳酸氢钠溶完后, 分数次加入盐酸 20 毫升, 然后塞住瓶口备用。

13. 0.05N 标准碘溶液的制备和滴定度的标定。

碘液的配制: 称 8 克 KI 置于 250 毫升带磨口玻塞的锥形瓶中, 加入少量水使之溶解, 再加入 1.3 克碘, 摇动锥形瓶至碘完全溶解, 然后倒入暗色的玻璃瓶中, 加水至 1000 毫升, 摇匀。在暗处放置数天后使用。

滴定度的标定: 准确称取标准纯锡 0.5 克, 置于 500 毫升锥形瓶中, 加水 50 毫升, 浓盐酸 100 毫升, 微热至锡完全溶解。待冷却后, 洗入 500 毫升容量瓶中, 稀释至刻度, 并充分摇匀。此溶液每毫升含锡 1 毫克。以移液管精确量取此溶液 10 毫升, 置于 250 毫升锥形瓶中, 加 50 毫升水, 25 毫升浓盐酸, 按照矿样分析手续进行还原。最后用标准碘液滴定。

标准碘液滴定度的计算式:

$$T = \frac{1}{(A - B) \times 100}$$

式中 T ——标准碘液对锡之滴定度 (克/毫升)

A ——滴定所用的碘液毫升数

B ——空白所用的碘液毫升数。

II. 分析手續

称取 0.5 克矿样置于 30 毫升铁坩埚中, 加入 3 克过氧化钠, 用细尖头玻棒搅混均匀, 再盖上一层过氧化钠。沾在玻棒上的矿粉用一小片滤纸擦净, 并将其放入原坩埚中。将坩埚放入马弗炉中在 $550^\circ - 600^\circ \text{C}$ 熔融 12—15 分钟。熔融完毕

后，取出并冷却。将坩埚及熔块放在 250 毫升烧杯内，加温水 30 毫升，盖上表面皿，待熔块分解后，用热的 2 % 盐酸溶液吹洗出坩埚。

若溶液呈紫色或绿色，可加入少量过氧化钠使锰还原。

如有锡存在可加入 5—6 克酒石酸，搅拌至完全溶解，以消除其影响。

于此硷性溶液中，一次加入 40 毫升盐酸，煮沸至残渣全部溶解。将此溶液注入 500 毫升锥形瓶中。

溶液保持酸度为 10—20 % 的盐酸溶液，加入 1 克次磷酸钠（或次磷酸钙）及约 0.02 克氯化亚汞。并盖上康氏漏斗（见附图）。于漏斗中加入 10 % 碳酸氢钠，使漏斗的导管浸没于溶液内。煮沸溶液到三价铁完全还原（溶液褪色），然后再煮沸 2—3 分钟。取下锥形瓶，迅速注满碳酸氢钠于漏斗中，在空气中稍冷却后，移于冷水槽水冷却至室温，并随时补充漏斗中的碳酸氢钠溶液。必须使漏斗之导管始终浸没于溶液中。

滴定时取下漏斗，放入一块大理石，加入约 0.2 克碘化钾及 2 毫升淀粉溶液，并用排除空气的蒸馏水冲洗

瓶壁，迅速以 0.01N 标准碘液滴定至浅蓝色，即达终点。

锡含量百分率计算式：

$$\% \text{锡} = \frac{(A-B) \times T}{H} \times 100$$

- 式中 A——所用碘液的毫升数。
 B——空白試驗所用的毫升数。
 T——标准碘液对錫之滴定度(克/毫升)。
 H——矿样重量(克)

IV. 討 論

1. 本法可适用于各种矿物原料中含量在0.05%以上的錫的測定。

2. 当矿样熔融用水提取后，在加入盐酸时必须迅速地一次加入，否則易析出矽酸，有可能吸附少量的錫以致結果偏低。

3. 发生 CO_2 用的大理石，質量必須較好，不能含有硫化物。否則作用时会生成 H_2S 而消耗碘溶液。

4. 在滴定过程中溶液不得与空气接触，否則氯化亚錫易氧化而使結果降低。

5. 标准碘液的滴定度須經常检查。

6. 在每次进行一批測定时，必須附做空白試驗，它所消耗的碘液毫升数应当自矿样消耗碘液毫升数中减去。

7. 如果碘化鉀含碘，即必須將其配制成溶液使用，以便得到稳定的空白。

8. 此法优点在于次磷酸鈉(或次磷酸鈣)在溶液的一定酸度(按体积計为10—12%的盐酸溶液)时，不能将砷或銅析出为金属，而仅將他們还原为低价形式。这些金属的大量分散性沉淀部分地与碘起反应，但溶液中所含有的三价砷和一价銅，如果它們的浓度不是非常高，在指出的酸度下不会被碘氧化，因此并不妨碍錫的碘量法測定，应用此法时，在所取