

207368

找礦方法叢書

野外簡易化學 定性分析法

YEWAI JIANYI HUAXUE
DINGXING FENXI FA

地質部礦物原料研究所
化學分析研究室編

地質出版社

3421 地
47010 地

1973年

化学工业出版社

化学工业出版社

野外简易化学 定性分析法

作者：[美] J. H. 史密斯

译者：[中] 王德成

化学工业出版社

北京

化学工业出版社

目 录

I. 化学分析在矿物鑑定中的作用	1
1. 点滴反应	2
2. 研磨分析	4
II. 元素的个别鑑定	8
1. 钾	8
2. 铜	9
3. 铈	10
4. 钼	12
5. 铝	12
6. 钛	14
7. 铅	14
8. 磷	16
9. 铬	16
10. 铜	17
11. 锰	18
12. 铁	19
13. 钴	20
14. 镍	22
15. 锡	23
16. 锡	23
17. 钙	24
18. 铂	25
19. 金	26
20. 铀	27
21. 硫	28
22. 铍	29
23. 镓	30
24. 镉	31

参考文献

工. 化学分析在矿物鑑定中的作用

应用地質和矿物方面的知識和物理性質的鑑定及化学分析結合起来，就构成整个的矿物鑑定。

化学分析在矿物鑑定中起着重要的作用，化学分析可以补充和肯定物理性質的鑑定。

化学分析就其功用來說，可分为二类。一类是定性分析，即分析物質內包含什么元素。另一类是定量分析，用来測定出各元素的含量（品位）。

在定性分析中，有一部分是为了想証实某种元素是否存在（相对的），用最簡便的操作直接得到結論，这种定性分析叫直接分析。但如果需要了解被分析物質中包含那些元素，即要了解全部元素存在的情况，我們叫做系統分析。

在一般的定性分析中，分离干扰元素，常常使操作复杂化，使時間拖长，使用藥品亦較多。

在矿物的微量化学鑑定方法上，由于有了矿物学知識的結合，在取得化学鑑定的样品时，很容易得出单一的矿物，而与絕大部分干扰元素分离。因此，就有可能利用最快，最簡便的鑑定反应。

微量化学鑑定，一方面能基本上滿足矿物鑑定工作上的需要，另方面也能照顧到野外的地質工作条件，它是一种很節約、很快速、又很方便的定性分析方法。

为了使群众报矿的矿样能在当地作出鑑定及适应野外工作的設備情况，我們在这里介紹二种方法：

1. 点滴反应（鑑定）

2. 研磨分析 (鑑定)

1. 点 滴 反 应

(1) 概論: 点滴反应是一种微量定性分析, 其优点是用最小量的試料和試剂进行工作, 設備简单, 反应很迅速而且灵敏度高。它特別适合于生产檢驗, 野外实验室的快速定性分析。在許多研究中不允許样品的变質, 在这样情况下, 最适于用点滴法进行分析。

点滴反应的鑑定法, 是用少量 (1—2滴) 样品溶液, 加入特定的試剂后生成一种带色的溶液或沉淀。根据反应产物的顏色, 及它的某些化学性質就可以断定某元素是否存在。

点滴反应有时在白磁的点滴板上进行, 有时用透明玻璃点滴板, 也有时用滤紙 (若无滤紙可用質量較好, 易吸水的白紙), 一般來說在滤紙上进行反应灵敏度較大一些。

点滴反应时常要用有机試剂, 因为有机試剂常有某些选择性和灵敏的反应。反应后顏色是由于試剂与試液中某元素起了化学作用, 包括氧化还原作用, 生成絡盐及其他难溶的带顏色的化合物。

(2) 使用的仪器:

(一) 点滴板: 白磁点滴板及玻璃点滴板。

(二) 滤紙: 定性滤紙。

(三) 酒精灯。

(四) 小坩堝。

(五) 微量烧杯。

(六) 小試管, 直径 1 厘米。

(七) 毛细管。

(八) 白金絲：(若无白金絲可用其他金屬絲代替) 直径0.35毫米，一端插入玻棒，另一端弯成一直径2毫米小环。

(3) 分析方法

(一) 取样：一般情况是在矿石表面，将我們要鑑定的矿物用鋼針（普通縫衣用的較大的針）剝下些細粉，这就是矿物样品。样品要多取一些，可取零点到几毫克，矿样应尽量碎为細末。

(二) 分解矿样：多种矿物都能用酸分解，用硝酸(HNO_3)，盐酸(HCl)或王水三份〔体积〕盐酸和1份硝酸〔体积〕合成) 在小烧杯或小坩堝中在火上加热进行。不能被酸分解的矿物，用硷分解时多在金屬絲环上进行，熔剂主要是碳酸鈉(Na_2CO_3)，碳酸鈉与硝酸鉀(KNO_3)的混合物，苛性鈉(NaOH)及过氧化鈉(Na_2O_2)。将金屬絲小环在灯上

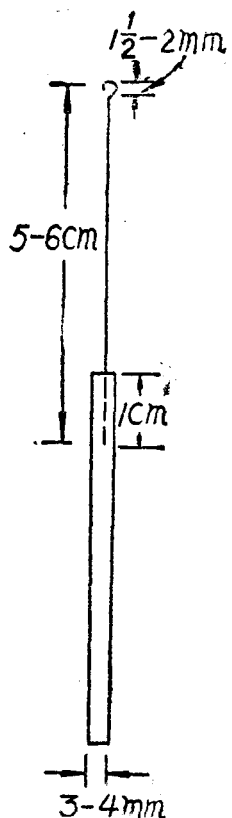


图1. 白金絲及玻璃棒

烧紅，抽入溶剂瓶內則可粘上少許熔剂，将熔剂熔成球状，在未凝固时迅速粘上少許矿样，在灯上熔融直到反应停止。取一小試管放入約0.5毫升水或酸，将熔珠做成溶液，

而可成为試液，如欲測元素浓度太低可多熔几个熔珠在溶液內。

(三) 分离干扰元素：加入絡合剂“固定”干扰元素，（如：消除鉄将干扰可加入磷酸盐、檸檬酸盐，酒石酸盐等。）或用过滤法将干扰元素的沉淀除去，过滤可用微量漏斗，也可以用毛細管压在一小片滤紙上吸取溶液。

(四) 鑑定：在点滴板上加一两滴試剂，加入样品溶液后，观察溶液顏色的变化，或在滤紙上先加一滴試剂，再在試剂中心用毛細管加入样品溶液观察反应。

2. 研磨分析(鑑定)

(1) 概論 研磨分析是一門新的矿物鑑定法，創立于1947年（苏联）这种方法1950年圣苏地質科学研究所曾加以审查，給以优良的評价，并在地質系統的矿物鑑定工作方面加以应用。

研磨分析是利用了固态物質之間也能发生化学变化的理論，而采用了固态反应，用研磨方法增加了参与反应的各物質間的接触，从而提高了反应速度。

化学反应的产生是由于分子或离子之間接触，如果参与反应的物質有着較大的表面积，也就是說分子或离子間接触的机会就会多起来，这样单位時間起化学反应的分子或离子数目就会增多，反应速度就快起来了，也就是說表面积愈大，接触机会愈多，反应速度也愈快。

在研磨分析中除了参与反应的固态物質使研成細小的粉末增加表面积外，在研磨的过程中一方面起着攪拌作用，另

外由于施加压力的结果，可以增加分子間或离子間的接触，这样就促进了反应的进行，这也就是研磨分析的基本原理。

在研磨过程中，机械能由于磨擦而转变为热能，这种能也加快化学反应的速度（平均温度每升高 10°C 反应速度增加2—4倍）。

研磨分析是一种很简便的化学鉴定，不需要特殊仪器，不要大量药品，分析时间很快，只需三四分钟，操作一般都是在—小瓷皿中进行。

(2) 使用仪器:

(一) 瓷皿：最好用上釉的瓷皿，在瓷皿中除进行研磨外，还要进行蒸发，熔融，皿的规格是 $6.5 \times 2 \times 0.5$ 厘米。还可以用小坩埚，坩埚盖及其他白磁碎片。

(二) 杵：可用玻璃棒，直径 $0.6—0.7$ 厘米长 $6—7$ 厘米就够了。

(三) 酒精灯，加热用。

(四) 小试管。

(3) 分析方法:

(一) 取样：方法同前，取样数量应稍多一些（几个毫克到十几个毫克之间），在小磁皿研碎。

(二) 分解矿样:

i. 酸溶后用研磨法，用 HCl , HNO_3 ，等熔矿后再加入试剂研磨。

ii. 用硫酸氢钾分解矿石和矿物，与硫酸处理矿石和矿物的目的相同，这是使对我们有关的那些化学元素转变硫酸盐。

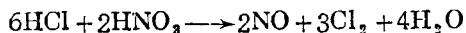
例如研磨菱铁矿 (Fe_2O_3) 时, 反应就是按照 F 式进行的:



当温度增高时, 分解矿物是使硫酸氢钾和矿物熔融。

iii. 用铵盐混合剂分解矿石与矿物, 其中又分三种铵盐混合剂:

a. 氯化铵和硝酸铵混合剂: 由 1 份(重量) NH_4Cl 和 $2\frac{1}{2}$ 份 NH_4NO_3 配合成混合剂。此混合剂在加热过程中, 混合剂所发生的反应与盐酸和硝酸在相同条件下所发生的反应是相同的。所分离出来的氯, 是具有高的活性, 与矿物起化学作用。



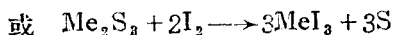
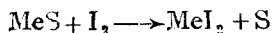
主要把矿物粉末与混合剂混匀后, 加热溶解, 使矿物分解。

b. 溴化铵与硝酸铵混合剂: 用 1 份溴化铵和 $2\frac{1}{2}$ 份硝酸铵配成。

当这种混合剂和矿物同时加热时, 可以迅速地分离出溴, 将矿物元素转变成溴化物。

c. 氟化铵和硝酸铵混合剂: 用 1 份氟化铵和 2 份硝酸铵配合, 主要用来分解矽酸盐。

iv. 用结晶碘分解重金属硫化物: 天然的重金属硫化物, 可以用结晶碘研磨, 这样研磨的结果, S 按照下列反应式氧化成元素状态硫, 同时使矿物中元素变成碘化物, 即



取一小块矿物，在小磁皿中細細研磨后，加进2—3粒晶体碘，将混合物再研磨2—3分鐘，未起反应的碘，会把混合物弄成棕色，可把磁皿微微地热一热或在混合物中加进少量硫代硫酸鈉。混合物冷却后，就在混合物中进行定性分析。

（三）鑑定：加入特定的試剂后再进行研磨，根据研磨物产生的顏色来判断某元素是否存在。

大多数反应只要在短時間內輕輕研磨即可产生，也有个别反应需要長時間的猛烈研磨。

为了使反应产物的顏色鮮明，常用口呵气以增加湿润度有时还加上一小滴試剂，也有少数情况要将研磨物微微加热。

II. 元素的个别鑑定

1. 鉀 (K)

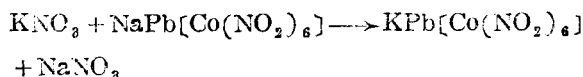
(一) 研 磨 分 析:

① 亚硝酸钴鉛鉀法:

应用試剂:

亚硝酸钴鉛鉀 $\text{NaPb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$: 取大約等量的亚硝酸鈉、硫酸钴和醋酸鉛 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 一併放在茶杯或乳鉢中細細地研磨。磨后, 由于結晶水分泌的緣故, 可得到一种湿潤的紅砖色物質。把它放在空气中干燥后, 会变成一种易碎的东西, 这样的試剂很合于使用。

化学反应:



产物为黄色的 $\text{KPb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

操作步骤: 取一小块被試矿物, 連同1—2粒試剂晶粒, 一併加以研磨; 同时并呵气潤湿混合物。有鉀存在时, 混合物会变成黄色, 再用一点水处理混合物时, 黄色强度会增加。

② 硫代硫酸鉍鉀法:

应用試剂:

固体硝酸鉍 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 。

固体硫代硫酸鈉 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

化学反应:

$3\text{KCl} + \text{NO}_2[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3] \longrightarrow \text{K}_3[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3] + 3\text{NaCl}$
 产物为亮黄色的 $\text{K}_3[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ 。

操作步骤：在磁皿中放入1—2粒 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 结晶和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 混合研磨，然后向其中加入1—2粒钾盐重新研磨，有钾存在时，出现亮黄色。在空气中颜色慢慢变红。

2. 铜(Cu)

(一) 研磨分析：

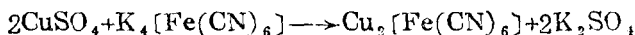
应用试剂：

硫酸氢钾。

氯化铵硝酸铵(2:3)。

亚铁氰化钾 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

化学反应：



生成红棕色的亚铁氰化铜。

操作步骤：矿物为砷酸铜、碳酸铜和钾酸铜，可用少量 KHSO_4 研磨。在混合物中加入1—2粒亚铁氰化钾 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 晶体，重行研磨。有红棕色呈现时，便证明有铜。

若矿物为赤铜矿、黑铜矿、辉铜矿、铜蓝、黄铜矿和其他类似的矿，则取一小份研得很细的矿物，放在小试管中，再加进4—5倍量氯化铵硝酸铵(2:1)混合剂。将试管中样品与试剂混匀，把试管加热3—4分钟。试管冷却后，取出一部分分解后的矿物，照上法检验铜。铜有干扰反应，三份铁生成蓝色化合物。

(二) 点滴反应：

应用试剂:

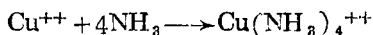
HCl。

HNO₃。

氨水NH₄OH。

亚铁氰化钾溶液。

化学反应: 加入过量氨水生成深蓝色溶液。



操作步骤:

①用HCl和HNO₃在试管中分解矿样, 取出一滴溶液, 加入过量氨水。则生成深蓝色溶液。

②取以上分解后的一滴铜溶液, 加入一滴亚铁氰化钾, 生成红棕色沉淀。

3. 锌 (Zn)

(一) 研磨分析:

应用试剂:

硫酸铵(NH₄)₂SO₄。

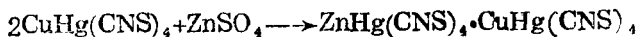
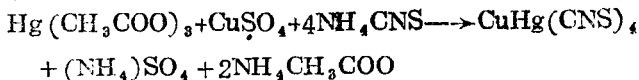
醋酸汞Hg(AC)₂。

硫氰酸氨NH₄CNS。

硫酸铜CuSO₄。

硫酸1:1H₂SO₄。

化学反应:



+ CuSO_4

产物为紫色，试剂为綠色 $[\text{CuHg}(\text{CNS})_4]$

操作步骤：取一小块盐矿样与少量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 一起在小磁皿中进行研磨，呵气把混合物潤湿。在另一磁皿中放入 $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ， NH_4CNS 及少量 CuSO_4 研磨成灰綠色的汞硫氰化銅。将用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解过的試样与试剂一起再研磨，最后加一滴 $1:1\text{H}_2\text{SO}_4$ ；若有鋅存在，則呈淡紫色到深紫色。

閃鋅矿用氯化銨硝酸銨混合剂分解矿物后，与上述同样来檢驗鋅。

(二) 点滴反应：

应用试剂：試紙，將滤紙浸入0.3克銅酸銨及0.2克亞鉛氯化銨在100毫升水中的溶液里。共浸入数分鐘。取出使附着的液体滴净后；將試紙再浸在18%醋酸中。然后用水洗滌，在室温下干燥。

稀硫酸 (1:1)。

氯化鈉 (結晶)。

反应原理：

此方法以鋅盐能使紅棕色 $\text{H}_4[\text{M}_6\text{O}_8 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6]$ 褪色为基础。

操作步骤：

①在氧化物中檢定鋅时，在磁坩堝中，混合数毫克已研磨的試料，加入数滴稀硫酸，然后加热至冒硫酸烟，放冷后，以3—4滴水稀释之。用滴管將一滴溶液移至試紙上，如有鋅存在，則棕色的紙上形成白色斑点。

②在硫化物中檢定鋅時，取數毫克。已研細的試料，放在磁坩堝中，加熱至冒出二氧化硫為止，然後按照上述方法檢定鋅。

如果同時有硫及鎢存在，在試驗前應該在溶液里先加多量氯化鈉，並攪拌混合。矽酸鹽可用白金絲將礦樣與 Na_2O_2 熔融。

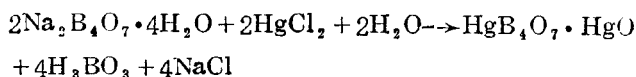
4. 硼 (B)

(一) 研磨分析：

應用試劑：



化學反應：



反應產物為紅色。

操作步驟：取小塊礦物，連同1—2粒二氯化汞 HgCl_2 晶粒研磨，加一滴水後；如有硼存在，立刻呈現出紅色。在同樣條件下，如用醋酸汞 $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 代替反應中的 HgCl_2 時，反應產物呈黃色；放置空氣中，還會帶橙色。

5. 鋁 (Al)

(一) 研磨分析：

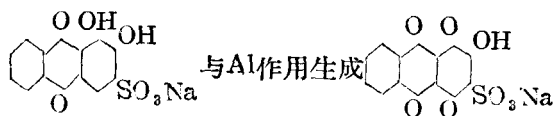
應用試劑：

氟化鋁和硝酸鋁(1:2)。

茜素磺酸鈉 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{SNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

稀氨水。

化学反应：在氨性介质中，可生成红色的内络盐。



操作步骤：若矿物为矽酸盐，可用氟化铵和硝酸铵混合剂分解后，取一些熔好的矿物，与茜素磺酸钠研磨。将混合物放置0.5—1分钟后，用一滴稀氨水处理它，混合物立即变为鲜明的红色，在同样条件下，如果没有铝存在，通常呈紫色。在作铝的检出反应时，同时可作一个没有铝的空白实验。

(二) 点滴反应：

应用试剂：

Na_2CO_3 。

1:1HCl。

氨水。

茜红的酒精溶液。

操作步骤：在白金环上用碳酸铵熔融分解矿样，再溶于少量1:1HCl中，加一滴试液，再用毛细管吸取一滴试液，放在液滴中央，使滤纸的毛细管作用，自动将试液吸出在滤纸上，然后再放在氨水瓶上熏一分钟，加一滴茜红试剂，再在氨水瓶上熏一二分钟，如有铝，则在铁的蓝色斑点周围产生一玫瑰色的环，将滤纸烘干，如红色环不褪去，即肯定有铝存在。

6. 鈦 (Ti)

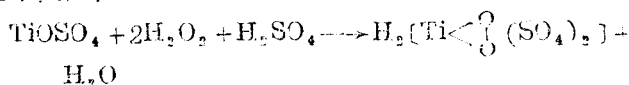
(一) 研磨分析:

应用試剂:

KHSO_4 (或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 焦硫酸鉀)。

3% H_2O_2 及 1:1 H_2SO_4

化学反应:



产物为一种紅棕色的过鈦酸; 鈦量少时为黄色。

操作步骤: 取一小块矿物, 在小磁皿中細加研磨, 加进少許的焦硫酸鉀 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 。先用一点过氧化氢 H_2O_2 处理, 再用一点稀硫酸处理。有紅棕色或黄色呈現, 就証明有鈦存在。

(二) 点滴反应

应用試剂:

浓 H_3PO_4

1:3 H_2SO_4

3% H_2O_2

操作步骤: 将矿物粉末放在試管或磁皿中, 加少量 H_3PO_4 , 在火上溶矿, 冷却后加入几滴 1:3 H_2SO_4 及 1—2 滴 H_2O_2 , 有鈦时则变为黄色。

7. 鉛 (Pb)

(一) 研磨分析:

应用試剂: