

礦物和礦石的半微量化學分析

納查雷科等著

科學出版社出版

礦物和礦石的半微量化學分析

納查雷科 著
波魯埃克托夫

汪厚基 等 譯

科學出版社

內 容 介 紹

本書係根據蘇聯國家化學科技出版社所出版之“Полумикрохимический анализ минералов и руд”一書譯出。書內列述四十餘種元素（多數是有色金屬和稀有元素）在礦物與礦石鑑定中，可以適用的快速半微量定性方法，和近似的定量測定法；爲了符合野外工作條件，著者又介紹了新設計的簡裝實驗室和幾種特別的儀器。設備簡單，操作方法簡單，試劑消耗不多，是爲該書特點。

該書可供礦業、化學、地質實驗室及勘察隊工作人員參考之用。

參加翻譯工作的有中國科學院金陶瓷研究所汪厚基、曹思啓、劉清如、沈錫恩、邢曼鈺諸同志，並經中央重工業部有色金屬管理局宣寧同志校訂。

礦物和礦石的半微量化學分析

ПОЛУМИКРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

МИНЕРАЛОВ И РУД

ГОСХИМИЗДАТ 1950

原 著 者	В. А. Назаренко Н. С. Полуэктов
翻 譯 者	汪 厚 基 等
出 版 者	科 學 出 版 社 北京東四區帽兒胡同二號
印 刷 者	北京市印刷二廠 修鐵閣路七十一號
發 行 者	新 華 書 店

(譯) 54028	1954 年 12 月 第 一 版
自然: 052	1954 年 12 月 第 一 次 印 刷
(京) 0001-4,010	開本: $787 \times 1092 \frac{1}{32}$
字數: 141,000	印張: $9 \frac{3}{25}$

定價: 15,000 元

序 一

我所化驗組汪厚基、曹思啓、劉清如、沈錫恩、邢曼鈺諸同志爲了響應學習蘇聯先進經驗的號召，並爲鞏固已有的俄文速成學習成績，翻譯了蘇聯科技出版局的化學參考書——礦物和礦石的半微量化學分析，內容敘述許多元素（多數是有色金屬和希有元素）在礦物和礦石中鑑別的快速半微量定性方法和近似的定量測定法；書中又爲了野外的條件，引薦了新設計的簡裝實驗室和數種特別的儀器。該書是供礦工業、化學、地質實驗室參考之用。

爲了迎接我們祖國偉大經濟建設的高潮，各種地下資源的勘探工作正在大規模地開展，範圍遍及全國，許多工作都是在重山峻嶺，窮鄉僻壤交通困難的地方進行的。礦石的鑑定和分析工作必須就地解決，對此書中“簡裝實驗室”一節可供參考。過去礦產的勘探對象僅限於油、煤、鐵和若干種有色金屬，現在隨着工業的進展，需要的礦產種類已大大的增加，以前祇是書本上看到的元素如鉀、鈉、鈦等目前已爲工業上須待解決供應的原料。本書例舉的元素有四十餘種，對目前的需要是較能配合的。

本書是我所工作同志集體翻譯俄文科學書的初次嘗試，難免有許多缺點，爲了使我們將來的工作能有改進，希望讀者們對本書多多提供意見！

周 仁 1953 年 8 月

序 二

國家工業化的基本問題，在於重工業的發展；重工業的發展，則有賴于地下資源的開發；地下資源的開發，則有賴于地質勘探和礦物的鑑別。祖國礦產蘊藏豐富，但迄今尚未大量開探，盡量利用。此中固有種種因素的存在，但基本的原因還是由於過去的半封建半殖民地的反動政府的不重視重工業的發展。今日人民政府為增加國家的財富、提高人民的福利，大力地開發資源，發展重工業，並號召人民學習蘇聯先進經驗，加速工業化。我所化驗組同志們響應政府號召，在工作百忙中，譯出蘇聯科技出版局出版的化學參考書“礦物和礦石的半微量化學分析”一書，對於今日開發資源方面，必有相當的幫助和貢獻。

本書內容分一般部分、專門部分和附錄三大段。一般部分闡述半微量化學定性和定量分析，專門部分闡述礦物和礦石中元素的鑑別和測定法，有元素四十二種（多數是有色金屬和稀有元素），此外尚有簡裝實驗室的設備表；附錄部分有礦物礦石的半微量定性鑑別和定量測定……等等。內容豐富，敘述簡明，其優點：（1）可供野外探勘礦產時鑑別礦物之用。（2）鑑別方法快速，且可節省藥品。（3）包括元素四十二種，材料豐富。（4）翻譯此書的同志們對化學分析有相當研究，且參加實際工作多年，經驗豐富。此書可供礦工業、化學、地質實驗室及勘察隊工作人員參考之用，特為介紹。

周行健 寫于中國科學院冶金陶瓷研究所 1953 年 8 月

原 著 序 言

鑑定礦石與礦物的組成，在野外工作條件之下，通常是依靠外形的特徵及用簡單的試驗方法，例如吹管去測定的。由於複雜的化學分析產生更準確的結果，需要有設備完善的化學試驗室，這在野外工作條件之下是不切實際的。也有少數使用光譜分析法，可是需要笨重貴昂的裝備，因此材料的準確化學分析，大多數是在站上工作，這樣當然要延長時間及提高工作代價。

其實，在利用適當選擇的半微量化學反應時，即在野外條件之下，也可以獲得礦物與岩石中的重要組成，而且也能近似地測定出其中的含量。設備與操作方法簡單，試劑消耗不多，試驗室輕便，故半微量化學方法特別適合於地質調查工作。

本書中敘述的半微量化學方法，包括礦石與礦物中多數元素的定性鑑別法與近似的定量測定法。其中多數均在 1937—1947 年間由柯馬羅夫斯基 (А. С. Комаровский) 教授總領導下的作者們所擬定的。

由反應完成的點滴法用為元素的定性鑑別是最適合的；有些地方曾用乾法反應（鎘、汞），此項反應，多數係由刊載的文獻中選集出來；若干元素（鋳、鉬、硒、銀）是按原有方法擬定的。全部所引用的反應對於靈敏度與特效性都給予謹慎的證實，並提出干擾元素的分離與隱蔽的方法。

爲了測定許多元素的近似量，則應用半微量比色法，它用稀釋方法進行較爲便利，爲顧到在野外條件下做分析，作者們又提出了半微量比色計的構造。

在比色之前，鎘因爲分離和除淨所有伴隨元素，感到困難，所以介紹用比較沉澱的顏色來測定。稀土金屬的分析亦不用比色法而用快速重量法來分析這些元素。

鑑於在野外條件之下的工作特點，所以溶液和沉澱的處理技術是需要適當地改變，同時構造合式的天平也創造了。用最簡單的扭力天平擬出了重量測定法。

定性反應列舉 42 種元素，半微量法定量測定有 15 種，其他元素方法暫不列舉。

本書中所述的方法，操作便利又迅速，不僅適用於野外工作的條件下，即在站上的化學試驗室也受到歡迎。

我們所獲得的某些研究工作結果已由納查雷科 (B. A. Назаренко) 在 1939 年, 1940 年, 1941 年在專門會議上及基輔會議和列寧格勒會議上報告過，有些部分則已刊載於文獻中^[1-4]。

納 查 雷 科 (B. A. Назаренко)

波魯埃克托夫 (H. C. Полуэктов)

目 錄

序一.....	i
序二.....	ii
原著序言.....	iii

一 般 部 分

半微量化學定性分析.....	1
半微量化學定性分析的特徵.....	1
礦物分析的特點.....	3
儀器和操作技術.....	4
半微量化學定量分析.....	11
概論.....	11
定量分析樣品的預備.....	12
天平和稱取工作.....	12
物質的溶解.....	14
沉澱的分離.....	17
比色測定法.....	19
重量測定法.....	22
分析結果的計算.....	22

專 門 部 分

礦石和礦物中元素的鑑別和測定法.....	24
鋁.....	24

礦物和礦石的半微量化學分析

鉍	26
硼	29
鈉	35
鋁	40
鎢	45
鎳	49
鎳	52
鐵	54
錳	57
鉀	62
鈷	64
鋰	69
鎂	74
鈺	78
銅	80
鉬	85
砷	92
鎳	94
鈮和鉭	100
錫	103
希土屬(鈾)	113
汞	120
鉛	125
硒	127

硫.....	129
銀.....	135
鋮.....	139
銻.....	143
鉍.....	148
釷.....	150
釷.....	152
鈾.....	154
磷.....	159
氟.....	161
氯.....	164
鉻.....	167
鉍和鈾.....	171
銻.....	174
鉛.....	175
簡裝的實驗室.....	182
半微量化學分析實驗室的設備一覽表.....	187

附 錄

礦物和礦石的元素半微量化學定性鑑別.....	190
礦物和礦石的元素半微量化學定量測定.....	194
參考文獻.....	195
索引.....	201
礦物和礦石譯名對照表.....	211

一 般 部 分

半 微 量 化 學 定 性 分 析

半 微 量 化 學 定 性 分 析 的 特 徵

半微量化學方法。在現在各種不同的無機分析方法中具有特殊的意義，由於物質取樣較常量分析為少（0.01 克），而比標準的微量測定（單位毫克）又大，故有此半微量的名稱。

在半微量化學分析時，分析物質的重量，通常不少於 1.0 毫克，却又很少超過 10 毫克，而溶液體積則自 0.2 到 1—3 毫升，但半微量化學方法與普通常量分析及微量分析法是有主要差別的。

普通常量分析法的必須條件——在證實某一元素之前利用種種反應把元素區分為組與族，而且首先將鑑別的元素分離出來，——應用了特殊的、大部分為有機的試劑，還有利用所謂隱蔽的方法之後，許多步驟都可以避免了。半微量化學法與顯微結晶使用法是不相同的，它不需用顯微鏡就能工作，非常簡單，反應又真實，在半微量化學方法中採用的反應，多數是屬於有顏色的反應，即與顯現的顏色有關，少數情形亦有利用生成褪色的反應或無色沉澱。反應是在濾紙上、在磁杯中或在錶面玻璃上完成，因此，反應所用的溶液體積要用吸滴管去量，這種方法故又名為“點滴分析”。它的操作技術，溶液過濾及其他工作方法

為了符合小量物質工作的條件，都有了改變。

應用的反應的特徵，重要意義是：它的靈敏度和特效性。

反應的靈敏度通常是用鑑別的最小量來表示，就是靠這個反應的幫助仍可能顯現出某物質的最少量；它用十分之一單位毫克——微克 (γ) 來表示。另外表示靈敏度的方法是以限定的濃度來說明，也就是極稀淡時尚能顯出反應的濃度。可能鑑別的最小量 (為 γ) 和限定濃度 (在一定的體積溶媒中的物質單位重量) 及發生反應時溶液的體積，三者互相的關係為：

$$\text{限定濃度} = \frac{\text{可能鑑別的最小量}}{\text{溶液的體積} \times 10^6}$$

已知反應的靈敏度，就可能容易地計算出，試樣用這樣的方法能夠顯示物質含量的怎樣最小的百分數，例如反應中取物質 2 毫克，假使鑑別的靈敏度等於 0.5 γ ，那末可能顯現的元素含量的百分數為：

$$\frac{0.5}{2 \times 10^6} \times 100 = 0.025 \%$$

現在已知的試劑多數不僅對鑑別用的元素有作用，而且對若干其他元素無有反應。

試劑只有少數不相干的元素產生相似的反應時，這反應可以算是比較特效的。為了要達到最大的效性，反應操作條件是具有意義的。

不相干的元素存在於分析的溶液中，可以有兩方面影響元素的鑑別反應：其一可以與試劑作用生成反應的產物，外表上是和鑑別的元素在作用時所得者相似；另一方面，則並不生成顯著的反應產物，而能與試劑結合形成無色的產物，或與鑑別

的元素結合，產生解離微弱的或絡合物。在第一種情況，用這種試劑作為元素的一般性鑑別是不可能的；第二種情況則顯示靈敏度的低落，或者完全不顯示反應¹⁾。這種妨礙，用一種化合物去隱蔽它的干擾物質之後，就可以除去了。這個化合物用在被分析的溶液中，將與干擾物質相結合；或者也可以用其他方法使之擊破。為了得到一般性的反應，常常聯合使用隱蔽和分離的方法。這樣的分析方法，也可以使元素的鑑別達到最大的靈敏度²⁾。

礦物分析的特點

礦物分析最重要的特點，是伴隨測定的元素樣式衆多，所以進行分析必須考慮到可能有各種不同的干擾元素存在，並且常常要適當地改變分析過程。需要鑑別的礦物中，測定元素的量，變動範圍可以很大——從百分之十至 10^{-2} — 10^{-3} % 或更少些，這是礦物分析的第二個不同的特點，因之分析的方法也有不同。

第一種情況可以用減少分析物質的量去限制，不必採用精細的方法，將鑑別的元素從伴隨的元素中分離出來。這是常有的，在分析純的礦物時，所用化學反應只需要證明任何一元素大量的存在；遇這樣情況，分析的物質取 0.5—1.0 毫克就已够了。其他情況在礦石或岩石中測定元素的含量少於 0.1—0.5 %

1) 不相干的物質影響程度，按照干擾元素和鑑別元素之間數量的限制關係而確定；因此被鑑別的元素尚能一般地顯現。

2) 關於反應的靈敏度和特效性以及如何運用隱蔽的資料可參看文獻^[5]。

時，那末用作分析的物質則取 10—20 毫克，因此也常常採用初步分離及濃縮的方法。

唐那納耶夫(Н. А. Тананаев)和巴却基(Г. А. Панченко)最先應用點滴法作為礦物的分析，公佈了鉍礦、鈦礦^[6]的鑑別方法以後，又有若干其他元素^[7]發表，許多比較後來研究的點滴分析法，無論是為了鑑別分離出的元素和礦石，或者幾乎所有的重要的元素，都再三介紹它們應用到野外條件去^[17-18]。可是多數已曾敘述的反應，只為了鑑別純的礦物中的元素，而這些礦物構成部分是以鑑別元素為主體的，對於所有存在礦物組成中那些不相干的元素能影響於反應方法，常沒有滿意的說明，同時也缺少反應的靈敏度，它在分析測定元素含量少的礦石中是具有意義的。

儀器 和 操作 技術

點滴反應通常是在濾紙上或體積 1—2 毫升的小磁杯內進行，也可以應用體積 1—2 毫升的小磁坩堝及小的錶面玻璃代替之。觀察沉澱或混濁的顯現時，錶面玻璃可以置於黑色或白色的紙上，作為底面。有些情況用沉澱的生成鑑別元素時，則利用體積 2—3 毫升的試管(長 80—90 毫米，直徑 5—6 毫米)較為合適。

被分析的溶液或試劑，轉移到紙上或杯中，則用點滴吸管(即吸滴管)。它是用玻璃管做成的，長約 100—150 毫米，內徑約為 4 毫米，一端拉成狹小的毛細管(圖 1)，管子的另一端裝上一只小的橡皮頭或用一端封閉的橡皮管。吸管的末端應有

經過燈工圓滑的邊緣。這在微量過濾時尤為重要。吸滴管的嘴應使它流出的滴點具有體積 0.03—0.05 毫升。必須使用點滴約有一定體積的吸滴管，為了測定點滴的體積，可以從吸滴管中滴出相應數量的水滴（大約 100 滴），於刻度的量筒內或試管中，再量它的體積而後以點滴數除之。

試劑溶液最好儲藏在特製的滴瓶中，形式有多種，如圖 2 所示：

從膠木螺旋蓋上穿出帶有吸滴管的滴瓶（圖 2, 2）是適合野外工作條件的，搬動時不需要特別的設備以防止溶液的流出，但濃的酸類最好裝在吸滴管磨口的滴瓶內，吸滴管的末端可以向下彎成角度 120—130°，這樣當滴瓶內剩留溶液不多時，吸滴管就容易裝灌試劑了（圖 2, 3）。



圖 1. 吸滴管

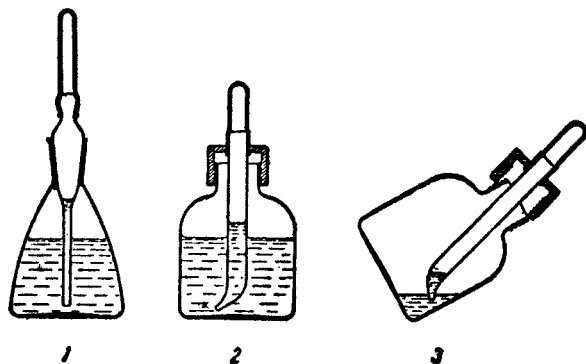


圖 2. 吸滴管瓶

1-磨口的滴瓶； 2-有膠木螺旋蓋的滴瓶； 3-吸滴管灌裝少量液體時的情況

粉狀的固體試劑則貯裝在小的玻璃瓶或試管內，以木塞蓋緊，並用一段做成調藥刮刀形式的小玻璃棒通過木塞(圖 3)。

分析試樣的預備 將最乾淨的礦物(礦石或岩石的碎片，具有最能代表的部分)擊成小粒，再於瑪瑙研鉢中磨成細粉，通常分析取 0.5—1.0 毫克物質(碎片如針頭大小)，但礦物或岩石則要適當地加多(因為要測定的構成部分，存在量不大)，像火柴頭大小的碎片約取 10—20 毫克。

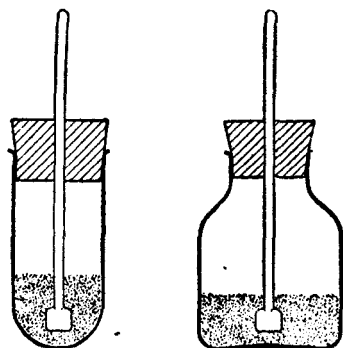


圖 3. 盛粉的小瓶

當心物質的研磨，對於物質完全分解具有極大的意義。這樣的礦物粉末進行分解作

用，就僅需要比較短的時間。

分解 礦物的分解方法，一種是用濃的酸類——硝酸，鹽酸硫酸或其他混合物加熱；另一種方法是用鹼熔化(苛性鉀或苛性鈉)，有時也加過氧化鈉。



圖 4. 掛坩堝用的鐵圈

用酸分解係在體積 2 毫升的磁坩堝中或同樣體積的杯內，用酒精燈加熱來進行。為了適合坩堝的加熱可用一根直徑 1 毫米的鐵絲做成綫圈(圖 4)來幫助。用鉗子鉗着杯或置於小的石棉網上，與酸加熱直至礦物溶解或將酸幾乎完全蒸發為止。

鹼的熔化在體積約 1 毫升的有柄銀杯（圖 5）中進行，銀杯由 1—1.5 毫米厚的銀片在適當的軸心機上壓製而成。物質與苛性鉀或鈉的粉末（10—100 毫克）混合後，置於酒精燈火焰上加熱，得到透明的熔化物或礦物中有氧化鐵及其他氧化物存在時，不再溶解於熔鹼為止——即熔化物開始硬化。

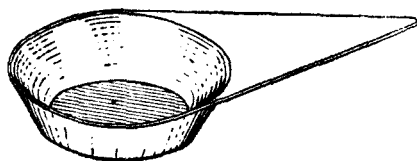


圖 5. 小銀杯

有時在用鹼熔化或用酸分解礦物前，如果它是由硫化物組成的話，應先行煅燒。

爲了這樣，可以將研細的試樣小心地置於坩堝或銀杯中，以酒精燈火焰強熱數分鐘，則硫化物、砷化物、硒化物及碲化物在煅燒中變成氧化物，而 S, As, Se 和 Te 則全部或部分揮發逸去。

用酸分解或用鹼熔化的工作，通常是需若干分鐘。

蒸發 溶液的蒸發也在坩堝或銀杯中用酒精燈火焰加熱，液體蒸發近乾，通常體積是 1 滴或再少一些，溶液蒸發將近完畢以前，只許用微火加熱，同時也可以將蒸發的液體吹去。但必須避免完全乾燥和高熱，因為這樣可以防止不易溶解的鹼式鹽類的產生。

過濾 用酸蒸乾後的剩餘物或用鹼熔化後所得的熔化物以數滴水溶解之，所得的溶液在操作反應之前，通常用到過濾，同樣在分離要測定的元素時，或用沉澱分出干擾的元素時，也用到過濾。根據工作的要求——濾液和沉澱，使用兩種過濾的方法：