

銅礦及煉銅產品的 簡易分析方法

冶金工業部

有色金屬研究院分析室 編著

冶金工業出版社

銅礦及煉銅產品的 簡易分析方法

冶金工業部有色金屬研究院分析室 編著

冶金工業出版社

本書介紹煉銅原材料及其產品的分析、試樣的製備及銅、鐵、硫、二氧化矽、氧化鈣氧化鎂和三氧化二鋁的簡易分析測定方法，所用方法都是比較簡易快速的，適于小型及土法煉銅工廠分析工作者使用。

前 言

在全国大跃进的形势下，不但是钢铁工业的生产在突飞猛进，铜、铝等有色金属的生产也将要在全国遍地开花。为了适应土法炼铜的需要，我们整理了一些比较简易的分析方法，编成这本小册子，目的是在不需要更多的设备条件下，就能配合冶炼的生产，而且能满足快速、准确的要求。

这本小册子的主要目的是为了对初次掌握分析的同志有所帮助。因而我们增加了一些简单的理论以及一般计算的说明，同时为了适合“土”的要求，我们对某些设备介绍了一些代替品。

由于我们缺少经验，实践的更少，我们的水平也有限，一定有不够完善的地方，缺点也在所难免，故而仅能供有关方面的分析工作者作参考。我们恳切希望读者提出宝贵意见，以便及时改进。

有色金属研究院分析室

1959. 4. 30

目 錄

第一章 試樣的制备及其他	1
第一节 取样及样品的制备	1
第二节 一般設備	3
第三节 表示溶液浓度的方法与有关計算	8
第二章 銅的測定	13
第一节 概論	13
第二节 方法簡述	14
第三节 需用試劑	15
第四节 測定方法	17
第三章 鉄的測定	20
第一节 方法簡述	20
第二节 需用試劑	22
第三节 測定方法	22
第四章 硫的測定	25
第一节 概論	25
第二节 方法簡述	25
第三节 需用試劑	26
第四节 測定方法	27

第五章 二氧化矽的測定.....28

第一節 概論.....28

第二節 方法簡述.....28

第三節 需用試劑.....28

第四節 測定方法.....29

第六章 氧化鈣和氧化鎂的測定.....31

第一節 概論.....31

第二節 方法簡述.....31

第三節 需用試劑.....34

第四節 測定方法.....35

第七章 三氧化二鋁的測定.....39

第一節 概論.....39

第二節 方法簡述.....39

第三節 需用試劑.....41

第四節 測定方法.....42

第一章 試样的制备及其他

第一节 取样及样品的制备

分析是生产的眼睛,它关系到原材料的选择、冶炼的进行以及产品产量、质量的提高。如果随便取一份没有代表性的試料,很明显,无论分析做得多么准确,也无法表示出矿石或是产品的組成,分析也就失去了眼睛作用。由此可见,正确的取样对生产具有特殊的重要意义。

一、銅矿石的取样

銅矿石的取样是从料堆或从运输容器中用适当的方法用鉄鏟取出有代表性的一定量的样品。采取的样品分別装在麻袋或木箱里,編上号码,经过加工后便得到分析所用的試料。

(一) 取样数量: 取样的数量視矿物的多少、粗、細、均匀程度而定。为了取到具有代表性的样品,并且減輕制样的繁重操作,依一般規定,取样数量由千分之一到万分之三。矿石极不均匀时才取五百分之一。例如 500 公斤取 1 公斤。

(二) 取样位置: 如果矿石是平堆,料高不超过 2 米,則于堆面上縱橫划等距离的直綫,綫的交叉点即为取样点。点深达 200—300 毫米。如矿石是尖堆,則从堆底 250 毫米起向上把堆划成四等分,在等分綫的不同方向分別确定一取样点。如矿石在运输容器中(指一吨以下)則每一容器为一取样点。

取样的方法很多,但无论用什么方法取样,都必须以能取出有代表性的样品为原则。

二、分析样品的制备

試料的加工由以下三个环节組成：

(一) 破碎——样品的破碎一般采用机械，如无机机械設備，可将取得的样品置于鋼板或硬質鉄板上，用鋼錘或鉄錘砸碎。不大于芸豆粒的小块試料，也可以用药碾子粉碎。不大于谷粒的少量試料，可用瑪瑙研鉢、鋼皿或用鉄錘在鋼板上研成极細的粉末。

样品粉碎后，需要全部过篩，不得弃失。比較粗的圓孔篩，一般根据篩眼的直径进行标号，比較細的方孔篩則按每一吋中篩孔的数目进行标号。孔数通常以网目表示，当提到“ $\times \times$ 网目”篩子时，就意味着在一吋中有 $\times \times$ 篩眼。普通以泰勒标准篩应用最为广泛，但这种篩子过去大部份是进口的，因而不但价錢貴，同时也不易买到，当沒有标准篩时，可用一般篩米面的篩子代替。

(二) 混勻——将砸碎或过篩后的試料，倒在平坦洁淨的鉄板或地板上，用鏟子将全部試料均匀地堆成錐堆，且不使粗粒滚远。用一边緣鋒銳的木板垂直插入錐頂，繞錐軸轉动直至物料鋪成平盘形为止。将物料按同法再堆成錐形并鋪成平盘。这一操作重复进行三次即认为混勻。也可以用鏟多次来回攪拌試料进行混勻。

(三) 縮分——我們取的試样很多从一、二公斤到几十公斤，甚至几百公斤，而分析的試料却只用几克。为了減輕制样的繁重操作且使分析試料的成份符合于原样，因此必須按一定規則进行縮分。通常采用四分法及舀取法縮样。

四分法縮样 是把混勻的样品堆成尖堆，用鏟将尖端压平，通过圓心用鏟等分成四份。任意弃去对角两份，留下两份混在一起繼續破碎或按同法进行縮分。如此反复进行数次，直到得到所要求的数量为止。

勺取法 是应用于較細的样品的縮分。將混勻的試样放在光滑的平面上，均勻的鋪成一方塊或長方塊，用小刀划分成15—20个相等的小格，用小匙从每一方格中取样。取样时小匙必須深入格底。从边格取样时，不从中心取而从边上取。

如果試料超过 50 公斤，則砸碎后使全部通过 20 毫米篩子。如果試料超过 20 公斤砸碎后全部通过 10 毫米篩子。过篩后混勻，按四分法縮分。留下两份通过 4 毫米篩子，篩上物繼續砸碎，直至全部通过。在光滑的油布上混勻，按四分法縮分。依此粉碎、过篩、混勻、縮分，按次全部通过 1 毫米及 60 网目篩子，此时試样不得少于 300 克。混勻后，用勺取法取出 20—30 克試样，研細后全部通过 100—150 网目篩子（或篩面的罗）。將研細的試料装入紙袋或試样瓶里，并标明名称、产地、编号及化驗元素。这样制备好的矿样就可供分析用。

在整个加工过程中，除縮分按規程弃去一半外，不得任意丢失，过篩时一定要全部过篩。同时要注意全部用具的整洁，不得代入其他杂质。

三、粗銅、冰銅、炉渣的取样及样品的制备

炉渣、冰銅、粗銅的取样，可用干淨的小鉄勺，从炉口接取熔液。然后倒在干淨的鉄板上或立即投入干淨的冷水盆中。

冷却后的冰銅或炉渣碎块，晒干、研細、过篩即成化驗样品。

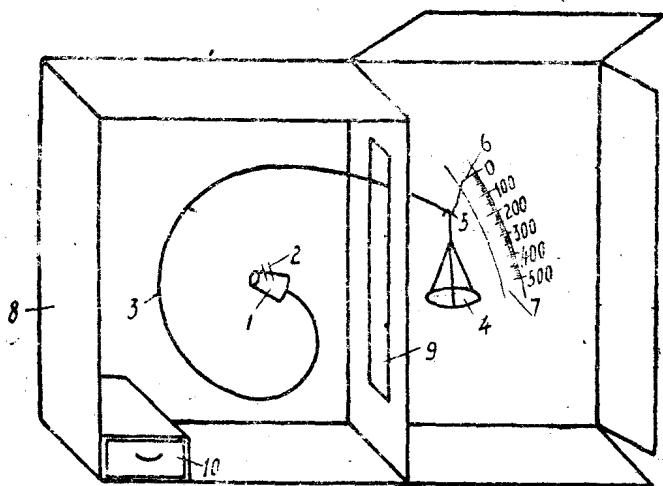
至于冷却的粗銅块，可先用錐錐去表面上的氧化物，然后用錐或鋸取出銅屑即为分析試料。

第二节 一般設備

一、土天秤*

* 土天秤的制造全部參照北京大学化学系分析化学教研室編“鋼鐵及其原料土法分析”一书。

(一) 土天平簡图



(二) 土天秤的制造

用馬糞紙或三合板做成长 $\times$ 闊 $\times$ 高 $=160\times50\times160$ 毫米的天秤箱8。箱的右边接一屏风10,在箱的右壁割一条寬6毫米,长60毫米的狹縫9。

用一根26号鋼絲3,穿过軟木塞1,把穿出的一端扭弯,再轉插入木塞中,以免鋼絲轉动。如图所示,用一根U形的鉄絲2,橫穿軟木塞,把穿出的鉄絲两端插在天秤箱上,使它固定。鋼絲3弯成“6”字形(也可以弯成向下的弯月形),末端接一条細銅絲6(可由废电綫中抽出)作为指針。

天秤盘4是用一般酸瓶的火棉胶封口上拴三条細銅絲做成的。天秤盘掛鈎5應該尖銳。标尺7貼在屏风上适当地位。

在天秤箱左下角粘放一火柴盒,放置100,200,300,……毫克的砝碼。

(三) 天秤的使用

使用前,先掛上盘,待指針停止摆动后,用細笔画下零点的

位置,然后加上100毫克砝碼,再記下位置,再分別測定載重为200,300,400,500毫克时天秤指針的位置。把这五个大格分为10小格,每格相当于10毫克。靠估計可測得 $0.00\times$ 毫克。

天秤标尺經标定后,如果保护得好,則使用前可以不必重新标定,只要調节好零点(調节指針銅絲,使它正好指在零点)便可以了。

称量时用小勺加入試样,直到天秤指針停在所欲称量的刻度上,然后用小刷子刷入容器中。

称量完毕应取下天秤盘,放在天秤箱內关好。此时鋼絲正好靠在狹縫的上方,这样不易使鋼絲失去弹性。

这种天秤的感量在3毫克以下,完全可以保証一般分析所要求的准确度。

土天秤应放在干燥沒有腐蝕性气体的地方,以免鋼絲生鏽,最好在鋼絲上塗上一层薄薄的油加以保护。

这种天秤适于称量0.5克(500毫克)以下的物質,当称取0.5克以上的物質时,可用台称或用称中藥的戥子。

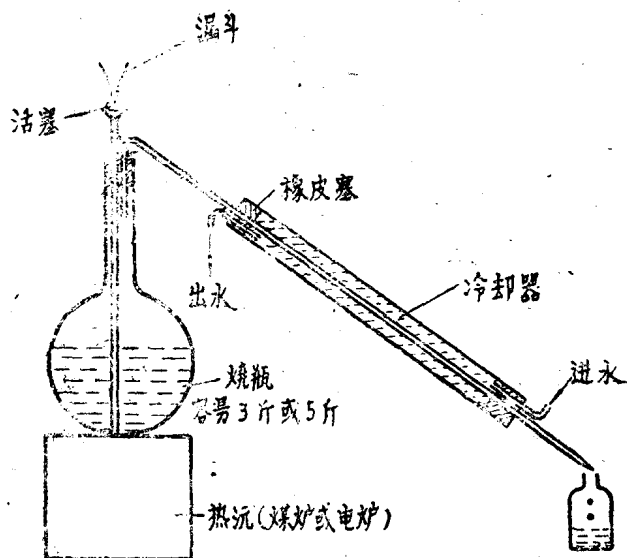
二、蒸餾水的制备

将天然水从漏斗注入烧瓶中,至三分之二处。加入少量高錳酸鉀至溶液呈紫紅色。加热使水沸騰,保持温度不使太高。开始流出的一部份水弃去不要。

冷却器中的流水,假如在沒有自来水設備的地方,可用水箱放于較高位置代替。

采用普通烧水的鍋炉,上面按上一根馬口鉄做的管子,設法使管子周围有冷水通过,也能制出較純的蒸餾水。

雨水或雪水,过滤后比河水、井水純淨得多,經过检查后可以部份地代替蒸餾水用(例如分析銅等用)。



制备蒸馏水的装置图

三、试剂及一般说明

在化学分析中所用试剂，都要求比较纯。试剂按其纯度分为四类：保证试剂(G.R.)，分析纯(A.R.)，化学纯(C.P.)，及工业用。一般分析，均采用化学纯试剂。

易燃易爆试剂应储存于温度低及阴暗的地方，有毒的试剂更应特别注意保管。

在分析时，所用试剂一般都配成一定浓度的溶液，除特殊注明者外，都为水溶液。配制试剂用水，都用蒸馏水。

表示试剂浓度的方法有：当量浓度，克分子浓度，重量百分比浓度等（详细参看第一章第三节）。为了使配制试剂方便起见，书中所用浓度，例如，盐酸 1:2，系指浓盐酸（比重 1.19）一个体积，加水二个体积稀释而得（如稀释浓硫酸时，只能把浓硫酸往水中慢慢加入，否则会发生危险）。又如，20% 氟化钾溶液，系指 20 克氟化钾溶解于 100 毫升水中。

盐酸、硝酸、硫酸和氨水等,有时也用比重或当量来表示它们的浓度。

名 称	比 重	每 100 克溶液中的含量	当 量
浓 硫 酸	1.84	95.95 克	35.87
浓 盐 酸	1.19	37.23 克	12.15
浓 硝 酸	1.42	69.8 克	15.73
浓 氨 水	0.90	28.33 克	14.97
冰 醋 酸	—	98 克	—
醋 酸	—	36 克	—

四、一般必备的仪器

名 称	规 格	数 量	名 称	规 格	数 量
天秤	天秤	1 台	滴瓶	50毫升	10个
粗天秤		1 台	滴定台		4 个
牛角匙		10个	漏斗架	9 孔	4 个
烧杯	400毫升	50个	移液管架		1 个
烧杯	250毫升	50个	铁坩埚	30毫升	10个
三角瓶	250毫升	10个	镍坩埚	30毫升	20个
三角瓶	500毫升	10个	酒精灯		3 个
表面皿	7 厘米	50个	泥三角		3 个
表面皿	9 厘米	50个	橡皮管	0.3~0.5厘米	26尺
玻璃管	0.3~0.5厘米	10根	橡皮塞	#10	10个
滴定管	25毫升	5 支	橡皮塞	#5, #6	各20个
滴定管	50毫升	5 支	橡皮管夹		10个
移液管	5 毫升	2 支	石棉鉄网		10个
移液管	10毫升	4 个	定性滤纸		10盒
移液管	25毫升	4 个	pH 试纸	pH 1—14 pH 5—8	各 2 盒
移液管	50毫升	1 个	毛刷		5 个
容量瓶	100毫升	20个	脱脂棉		2 大包
容量瓶	250毫升	20个	微量滴管	2 毫升	1 支
容量瓶	500毫升	2 个	玛瑙乳鉢		1 个
容量瓶	1000毫升	2 个	比色管	25毫升	20支
试剂瓶	500毫升	20个		50毫升	20支
试剂瓶	1000毫升	5 个			
试剂瓶	5000毫升	5 个			
平底烧瓶	250毫升	10个			

第三节 表示溶液浓度的方法与有关计算

一、以稀释度表示浓度的方法

通常用于表示液体酸(或碱)的稀溶液的浓度。例如,硫酸 1:1,即一份浓硫酸,加入到一份水中稀释。前面数字表示浓酸的体积,后面数字表示水的体积。

二、以重量对体积的百分数表示浓度的方法

例如,0.1%的高锰酸钾溶液。

这种浓度表示方法,适用于固体试剂。0.1%高锰酸钾(KMnO_4)溶液,就是将0.1克高锰酸钾溶于少量水以后,再用水稀释到100毫升。假如要配同样浓度的高锰酸钾50毫升,则取0.05克高锰酸钾溶于水后,稀至50毫升。

$$0.1 : x = 100 : 50$$

$$x = \frac{0.1 \times 50}{100} = 0.05$$

三、以体积对体积的百分数表示浓度的方法

这种表示方法适用于液体试剂。如,20%盐酸溶液,就是取浓盐酸20毫升,用水稀释到100毫升。

如欲配制20%盐酸溶液500毫升,可按下式计算:

$$20 : x = 100 : 500$$

$$x = \frac{20 \times 500}{100} = 100$$

即取100毫升浓盐酸,加水稀至500毫升。

四、以当量表示浓度的方法

1000毫升溶液中,含有1克当量的某一物质,就叫该溶液为1当量浓度,用1N表示。0.5N浓度溶液即1升溶液中含有0.5克当量的试剂。

什么叫做当量呢?

在某一反应中,相当于一克原子氢的某一物质,以克为单位的量,叫做克当量。通常是把某一化合物的克分子量(分子量以克为单位的量,例如, H_2SO_4 的分子量为 98, 那末一克分子量的 H_2SO_4 即是 98 克 H_2SO_4) 除以某一整数,就可以得到该化合物的克当量。

这个整数随着反应的改变而不同。

酸类的一克当量,就是将酸的克分子量,除以酸分子式中含氢离子的数目。

如:

$$1 \text{ 克当量 } \text{HCl} = \frac{36.468 (\text{HCl 克分子量})}{1} = 36.468 \text{ 克}$$

$$1 \text{ 克当量 } \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{98.0 (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 克分子量})}{2} = 49.0 \text{ 克}$$

$$1 \text{ 克当量 } \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{98.04 (\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 克分子量})}{3} = 32.68 \text{ 克}$$

硷类的一克当量,就是将硷的克分子量,除以硷分子式中氢氧离子的数目

如:

$$1 \text{ 克当量 } \text{NaOH} = \frac{40.0 (\text{NaOH 克分子量})}{1} = 40.0 \text{ 克}$$

$$1 \text{ 克当量 } \text{Ca}(\text{OH})_2 = \frac{74.08 (\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ 克分子量})}{2} = 37.04 \text{ 克}$$

应该注意的是,以上酸或硷的克当量,只是适用于酸碱中和反应。并且只是当酸或硷中的氢或氢氧离子全部参加中和反应时才适用。

盐类的 1 克当量,就是将盐的克分子量,除以一个整数,这个整数是根据形成这个盐的原来的酸含几个氢离子而定。

例如, NaCl 是由 NaOH 中和 HCl 而来, HCl 只有一个

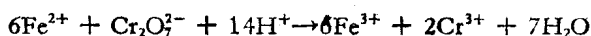
氢离子,所以

$$1 \text{ 克当量 NaCl} = \frac{58.46(\text{NaCl 克分子量})}{1} = 58.46 \text{ 克}$$

$$\text{而 } 1 \text{ 克当量 BaSO}_4 = \frac{233.44(\text{BaSO}_4 \text{ 克分子量})}{2} = 166.72 \text{ 克}$$

参与氧化还原反应的物质的克当量,是将物质的克分子量除以该物质在氧化还原反应中改变的价数。

例如,在容量法测定铁时,最后用重铬酸钾滴定铁的反应中:



铁的改变价数是由正二价变为正三价,即改变一价,因此

$$1 \text{ 克当量 Fe} = \frac{55.85(\text{Fe 的克分子量})}{1} = 55.85 \text{ 克}$$

但铬的改变价数是由六价变为三价,即改变三价,因此

$$1 \text{ 克当量 Cr} = \frac{52.02(\text{Cr 克分子量})}{3} = 17.34 \text{ 克}$$

用当量浓度表示溶液浓度是常用的一种方法,它的好处在于,两种不同物质相互作用时,只要知道某一物质的当量浓度及其体积,与另一种溶液的浓度(或体积),就可以算出需要的另一种溶液的体积(或浓度)。它们之间的关系可用以下公式表示之:

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

式中 N_1 = 甲溶液的当量浓度。

V_1 = 甲溶液的体积(毫升)。

N_2 = 乙溶液的当量浓度。

V_2 = 乙溶液的体积(毫升)。

此公式也适用于溶液的稀释,则:

式中 N_1 = 稀释前的浓度。

V_1 = 稀释前的体积(毫升)。

N_2 = 稀释后的浓度。

V_2 = 稀释后的体积(毫升)。

例題 1: 若取 10 毫升 NaOH 溶液, 用 H_2SO_4 来中和, 消耗 5 毫升 0.2N H_2SO_4 , 那么 NaOH 溶液的当量浓度是多少?

設 NaOH 溶液为甲溶液, 則 $N_1 = x$, $V_1 = 10$

H_2SO_4 溶液为乙溶液, 則 $N_2 = 0.2$, $V_2 = 5$

根据 $N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$ 的公式

則 $x \times 10 = 0.2 \times 5$

$$x = \frac{0.2 \times 5}{10} = 0.1 N$$

根据 NaOH 溶液的当量浓度, 也就很容易知道溶液中 NaOH 的克数。

如 0.1 N NaOH 溶液 1 升中, 含有 NaOH 4 克。

例題 2: 今有 0.2N NaOH 溶液 10 毫升, 問需加多少毫升的水稀释, 才能使溶液浓度为 0.02N?

設 稀释前的浓度 $N_1 = 0.2$

稀释前的体积 $V_1 = 10$

稀释后的浓度 $N_2 = 0.02$

稀释后的体积 $V_2 = x$

根据 $N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$ 的公式

則 $0.2 \times 10 = 0.02 \times x$

$$x = \frac{0.2 \times 10}{0.02} = 100 \text{ 毫升}$$

即取 0.2N NaOH 10 毫升, 加水 90 毫升稀释后, 其浓度即为 0.02N。

五、以克分子浓度表示溶液浓度的方法