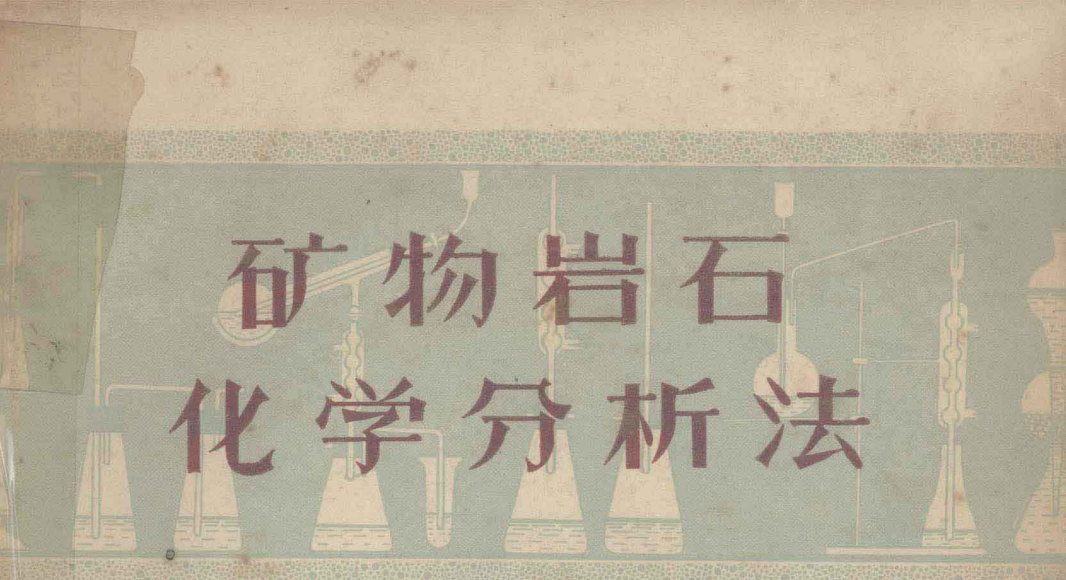




矿物岩石 化学分析法

第一卷

波諾馬列夫著

对

地质出版社

礦物岩石化學分析法

第一卷

矽酸岩和碳酸岩

波諾馬列夫著

地質出版社

1959•北京

А. И. ПОНОМАРЕВ
МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

Издательство АН СССР 1951

本書是礦物岩石化學分析法一書的第一卷——矽酸岩、碳酸岩化學分析法，其中所述的各種方法是當時蘇聯最準確的一些方法。第一篇為矽酸岩分析，第二篇為碳酸岩分析。由於碳酸岩化學分析法與矽酸岩化學分析法之間沒有重大的區別，所以祇將碳酸岩分析簡單地描述了一下，並指出了方法上的某些特點和不同之處。

原書的原子量表係按照俄文字母的次序排成，為便於查對起見，現改為按原子序數排列。

本書可供從事矽酸岩、碳酸岩分析的化驗人員參考，也可作為該類專業的大專學生的參考書。

原書責任編輯為蘇聯化學博士奧斯特羅烏莫夫 (Э. А. Остроумов)。蘇聯科學院出版社出版。由徐幼先、陳良、梁文運、孫際先翻譯，地質部化驗管理室李連仲、安治義、陳隆茂、區祖鑑校對，地質出版社張予廉校訂。

礦物岩石化學分析法

第一卷

書號0170 **矽酸岩和碳酸岩** 240千字

著 者 波 諾 馬 列 夫

出 版 者 地 質 出 版 社

北京宣武門外永光寺西街三號

北京市書刊出版業營業許可證出字第零伍零號

發 行 者 新 華 書 店

印 刷 者 錦 州 印 刷 廠

印數(京) 10451—13450册 1955年3月北京第1版

開本 317×437 1/25 1955年7月第5次印刷

字數240,000 印張10壹 插頁2 定價(10)1.56元

目 錄

原序	9
----------	---

第一篇 矽酸岩分析

第 一 章

1. 概論	11
2. 分析樣品的製備	13

第 二 章

3. 水份的測定	16
A. 吸濕水(H_2O^-)的測定	17
B. 化合水(H_2O^+)的測定	18
(a) 布魯什-平菲耳特法	18
(b) 用吸收管的直接測定法	20
B. 燒失量的測定	22

第 三 章

4. 矽酸岩的分解	25
A. 用酸分解矽酸鹽	25
B. 藉熔融分解矽酸鹽	28

第 四 章

5. 二氧化矽(SiO_2)的測定	41
A. 某些元素對測定 SiO_2 的影響	46
B. 含大量矽酸的礦物和岩石裏的 SiO_2 的測定	49

第 五 章

6. 用硫化氫處理溶液(矽酸析出後)	51
7. 三氧化二物組元素的沉澱	52
A. 用氨沉澱	56
B. 用吡啶沉澱	61
B. 用苯甲酸銨沉澱	65
8. 氫氧化鋁、氫氧化鐵等與錳的一起沉澱	66

A. 用氯和过硫酸铵沉澱	66
B. 用氯和溴沉澱	68
9. 氢氧化鋁、氢氧化鉄、氢氧化鈦等沉澱的灼燒	69
10. 氧化鋁、氧化鉄、氧化鈦等沉澱中的殘留矽酸的測定	71
11. 氧化鋁、氧化鉄、氧化鈦等沉澱中的全鉄量的測定	72
A. 高錳酸鹽法	72
(a) 用硫化氫還原	72
(6) 用二氯化錫還原(齊麥曼-列恩加達法)	74
B. 重鉻酸鹽法	79
B. 比色法	81
(a) 硫氰化鉍法	82
(6) 磺基水楊酸法	84
12. 氧化鋁、氧化鉄等沉澱中的鈦(TiO_2)的測定	86
13. 鋁(Al_2O_3)的測定	87
14. 用銅鉄試劑和汞陰極電解法分析氧化鋁等沉澱	88
A. 用銅鉄試劑沉澱	89
B. 汞陰極電解	90

第 六 章

15 鈣和鎂的測定	93
A. 用硫化鉍使錳与鈣、鎂分離	93
B. 用氯和溴使錳与鈣、鎂分離	94
B. 藉汞陰極電解使錳与鈣、鎂分離	95
Г. 在六亞甲基四胺存在下用硫化氫使錳与鈣、鎂分離	95
Д. 鈣和鎂的分離	97
E. 鈣(CaO)的測定	99
(a) 重量法測定	99
(6) 有大量鎂存在時少量鈣的測定	102
(b) 容量法測定	103
Ж. 鋇(SrO)的測定	104
3. 鎂(MgO)的測定	104
(a) 成焦磷酸鎂狀態測定	105

(6) 成羧基噁唑鹽狀態測定	108
----------------------	-----

第 七 章

16. 鈦(TiO_2)的測定	110
A. 容量法測定	110
B. 比色法測定	115
17. 鋯(ZrO_2)的測定	118
A. 磷酸鹽法	119
B. 苯甲酸法	121
18. 稀土總量(TR)的測定	122

第 八 章

19. 鋇(BaO)的測定	128
20. 鋇、鋯、鉻、全硫量和稀土總量在同一份稱樣中的測定	130

第 九 章

21. 單獨取樣測定全鐵量(Fe_2O_3)	133
A. 玻璃砂中的鐵的快速測定法	134

第 十 章

22. 錳(MnO)的測定	137
A. 比色法測定	138
(a) 在 AgNO_3 存在下用過硫酸銨氧化錳	138
(b) 用過碘酸鉀或過碘酸鈉氧化錳	140
B. 容量法測定	140
(a) 過硫酸鹽—亞砷酸鹽法	140
(b) 亞砷酸鹽—亞硝酸鹽法	142
(b) 鉍酸鹽法	144
23. 鉻(Cr_2O_3)的測定	147
A. 比色法測定	148
B. 容量法測定	149
24. 錳和鉻在同一份稱樣中的測定	151

第 十 一 章

25. 鎳(NiO)的測定	153
26. 鈷(CoO)的測定	156

第 十 二 章

27. 銅(CuO)的測定	160
--------------------------------	-----

第 十 三 章

28. 鈮(V_2O_5)的測定	164
A. 比色法測定	165
B. 有鉻存在時鈮的測定	167

第 十 四 章

29. 磷(P_2O_5)的測定	169
A. 成焦磷酸鎂 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 狀態測定	171
B. 成 $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ 狀態測定 (麥涅克法)	175
B. 容量法測定	176

第 十 五 章

30. 亞鐵(FeO)的測定	180
A. 氫氟酸法	180
B. 閉管分解法	184

第 十 六 章

31. 鹼金屬(K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O)的測定	186
A. 洛烏林斯·斯密特法 (分解矽酸鹽和取得鹼金屬氯化物)	187
B. 用氫氟酸和硫酸分解矽酸鹽	192
B. 成氯鉑酸鹽狀態測定鉀	194
Г. 按 K_2PtCl_6 沉澱中分出的鉑測定鉀	197
Д. 成過氯酸鉀 KClO_4 狀態測定鉀	198
E. 亞硝酸鈷法	199
Ж. 鋰 (Li_2O) 的測定	200
(a) 古契法 (用戊醇分離鋰)	201
(6) 用丙酮分離鋰	202
3. 鉀和銣 (Rb_2O 和 Cs_2O) 的測定	203

第 十 七 章

32. 二氧化碳(CO_2)的測定	205
A. 直接測定法	206
B. 間接測定法	210
33. 碳 (和氫) 的測定	311
A. 碳 (和氫) 總量的測定 (在空氣流或氧流中燃燒)	212

B. 有机物中的碳的测定 (按克诺帕法)	217
----------------------------	-----

第 十 八 章

34. 氮的测定	219
35. 氟的测定	221
A. 貝齊里烏斯法	222
B. 有氟存在時矽酸的測定	224
B. 容量法测定 (按威拉爾特和溫特爾)	225

第 十 九 章

36. 硫的测定	229
A. 用氯化鋇沉澱硫酸根離子	230
B. 硫總量的測定	234
(a) 弗列澤尼烏斯法	235
(b) 用碳酸鈉和氧化鋅的燒結法	237
(b) 隆格法	237
(c) 阿林和皮紹夫法	238
B. 硫酸鹽硫的測定	239
Г. 游離硫 (自然硫) 的測定	240
(a) 二硫化碳萃取法	240
(b) 亞硫酸鹽法	240

第 二 十 章

37. “可溶性矽酸”的测定	241
----------------------	-----

第二篇 碳酸岩分析

1. 碳酸岩特性的定性分析	244
2. 分解岩石的方法	246
3. 矽酸的测定	248
4. 氧化鋁、氧化鐵、氧化鈦等總量的測定	249
5. 鐵、鈦、鋁的測定	250
6. 鈣 (CaO) 的測定	250
7. 鎂 (MgO) 的測定	251
8. CaO 和 MgO 的快速測定法	251

9. 鋇和鋇(SrO 和 BaO)的測定	252
10. 鹼金屬的測定	252
11. 錳(MnO)的測定	252
12. 亞鐵(FeO)的測定	253
13. 硫的測定	254
14. 磷的測定	256
15. 氮的測定	257
16. 二氧化碳(CO_2)的測定	257
17. 水份的測定	257
A. 吸濕水(H_2O^-)的測定	257
B. 化合水(H_2O^+)的測定	258
18. 燒失量的測定	259
19. 不溶性殘渣的測定	260
附錄1. 比重的測定	293
附錄2. 白金器皿的使用規則	264
附錄3. 比色分析法概述	266
附錄4. 酸和氨的比重及濃度	271
附錄5. 門德雷耶夫元素週期系	272
附錄6. 原子量表(1950年)	274

原 序

本書是矽酸岩和碳酸岩的實用化學分析手冊，因此着重闡述實際操作過程，僅當必須了解所發生的反應的化學性質時，才牽涉到理論問題。

這本手冊所提出的各種分析方法是挑選出來的最準確和最值得注意的方法。

本書可供從事矽酸岩和碳酸岩分析的廣大化學分析工作人員之用。此外，它也可以作為該類化學專業的大學生的參考書。

假如作者的勞動在彌補同類書籍的不足和在蘇聯地質部系統化驗室的培養新的化學分析幹部方面有所裨益的話，那就是對作者最大的獎勵了。

作者將以衷心感激的心情來接受對錯誤和缺點的指正。

波諾馬列夫

第一篇 矽酸岩分析

第一章

1. 概 論

矽酸岩和矽酸鹽礦物分析是自然化合物定量分析的基本部分之一。

無論按組成元素的配合，或按其相對含量來說，矽酸岩和矽酸鹽礦物的成分是極不相同的。下面列舉的是其中可以測定的組份： SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 FeO 、 MnO 、 NiO 、 CoO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 CuO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 H_2O 、 P_2O_5 、 S 、 SO_3 、 C 、 CO_2 、 F 、 Cl 及 N 。不常遇到的組份有 $\text{TR}^\text{①}$ 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 B_2O_3 、 BeO 、 Sn 、 Pb 、 Mo 、 W 、 Pt 。

一般說來，矽酸岩基本上由下列組份組成： SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 H_2O^- 及 H_2O^+ 。這些組份的總數近於100%。此外，幾乎經常存在少量的 TiO_2 、 P_2O_5 和 MnO 。

矽酸岩分析基本上便是測定這13種主要組份。其餘的組份則依礦物鑑定和定性化學分析或光譜分析的材料來確定是否需要對它們進行測定。

有時，在顯微鏡下看光片，進行光譜分析和各種定性化學反應應該認為是必要的，因為預先檢查能使我們確定分析的範圍，正確了解各種組份間量的關係，從而正確選擇分析的方法，並且，這一些還常能使分析大大簡化。

欲完成相當完全的矽酸鹽分析，通常需4—7克試料。在“主要稱

① TR為Terrae rarae之縮寫，即稀土族元素。

樣”(不超過 1 克)裏測定 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、鐵的總含量(算成 Fe_2O_3)、 CaO 、 MgO (MnO)(有時有 Cr_2O_3 和 V_2O_5)。

單獨稱樣測定有的：(1) FeO ；(2) Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O ；(3) V_2O_5 、 Cr_2O_3 ；(4) P_2O_5 ；(5) H_2O ；(6) CO_2 ；(7) S ；(8) F 及 (9) Cl 等。

有時，從一份稱樣中測定某幾種組份要比單獨取樣分別測定它們來得合理些，特別當試料不足時。

下面敘述的矽酸岩分析程序一般也適用於礦物原料以及工業產品，例如玻璃、水泥等等的分析中。

矽酸岩和矽酸鹽礦物的分析大致有下列幾個步驟：

(1)用碳酸鈉熔融分解“主要稱樣”；

(2)將得到的熔融體用水和鹽酸處理，以分離和測定矽酸(SiO_2)。把因脫水作用而分離出來的矽酸濾出、灼燒和稱量，用 HF 和 H_2SO_4 處理，再灼燒和稱量。重量的差便是 SiO_2 的含量。殘留在溶液裏的少量矽酸在以後將被氨的沉澱所包裹，這一點應在適當的分析階段中考慮到；

(3)假如在試料裏含有能被硫化氫沉澱的金屬(這種情況對於大多數岩石和礦物說來是比較少的)，則溶液在分出矽酸以後要用硫化氫來處理；

(4)矽酸分出後或用硫化氫將金屬沉澱後，用氨沉澱濾液中的鐵、鋁、鈦、鉍和磷。將沉澱物再沉澱，即將沉澱在鹽酸中溶解，重新用氨沉澱。這一步驟是需要的，因為它可使鈣、鎂和鈉的共沉澱達到極小；

將沉澱濾出、灼燒並稱量。其重量便是 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 及 P_2O_5 等氧化物的總和。將灼燒過的及稱量過的沉澱和焦硫酸鉀一起熔融，並在稀硫酸中溶化。假如這時析出少量 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉澱(矽酸分出以後，殘留在溶液中並被氨的沉澱所包裹的少量矽酸)，則將此沉澱濾出、灼燒並稱量；

在溶液中測定鐵的總含量(使鐵在溶液中還原，然後用高錳酸鹽滴定)。測定鐵後，用比色法測定溶液中的鈦。

單獨取樣測定磷、鉍和其他可能存在於氨的沉澱中的組份(Cr_2O_3 、

V_2O_5 等)以後,可用差減法計算出鋁的含量;

(5)用氨把鐵、鋁和其他組份沉澱以後,在濾液中測定鈣,鈣成 CaC_2O_4 沉澱。將沉澱物再沉澱;

(6)鈣沉澱後,濾液用來測定鎂,鎂成 $MgNH_4PO_4$ 沉澱。將沉澱再沉澱。用比色法測定與鎂同時沉澱的錳,並改正結果;

(7)單獨取樣分別測定試料中的其他組份。

上述分析程序對於具有一般矽酸鹽成分的大多數岩石和礦物是基本的。然而當試料裏含有特殊組份時,分析的基本程序就變為複雜,在某些情況下,這種分析程序甚至不適用了。例如:當錳的含量為千分之幾時,它一點也不使分析程序複雜化。這時,僅極少量的錳被帶入草酸鈣沉澱中(通常為萬分之幾),大部分錳則與鎂一同沉澱。為了作出適當的修正,將鈣和鎂的沉澱溶解在稀硫酸或硝酸中,用比色法測定錳。假如錳的含量較大,那末,這種分析程序就要複雜些,分析者將會遇到嚴重的阻礙。

有硼、氟(含量大於 0.3%)存在時,有鉛和磷同時存在時,以及在某些其他情況下,這種分析程序就不適用了。

上面已經指出過,各種礦物和岩石的成分,尤其是組份間的量比是多種多樣的,所以批判地估計分析程序對於元素的配合是否適用,以及在各種具體情況下對這種分析程序作出必要的修正乃是分析者的任務。

2. 分析樣品的製備

分析岩石時,特別重要的是分析樣品的成分要確實地符合於原岩石的平均成分。否則,雖然分析進行得非常精確,那它也就沒有什麼意義。因此,在選擇平均樣品的過程中要非常仔細。

由於在現場採取平均樣品的通常不是化學工作者,所以這裏不談採樣的方法,僅須指出的是這種操作在某些情況下是不如想像的那麼容易。

選擇平均樣品通常要經過兩個階段:(1)現場採取岩石的平均樣

品，其最小量介於 25—100 克之間；(2) 从運到化驗室的平均樣品裏取 25—50 克作“分析”樣品。

在第二個階段中，須把樣品粉碎和縮減。爲此，把各個岩塊用很好鑄鍊過的鋼鎚在特种鋼板上沿垂直方向打碎，直到小塊的直徑爲 0.5—0.75 公分爲止。爲了在粉碎時使岩石的碎片不致向旁邊飛散，用面積約 10×10 公分，厚 4—5 公分，上面附有直徑爲 8 公分高 3 公分的鋼環的鋼板是很適宜的。

以後，把少量樣品在鋼研鉢裏搗成粉末。此時，絕不能用杵來磨樣品，因爲後者不可避免地會被鉄所玷污。搗碎樣品需要用壓的方法。在鋼質阿皮赫研鉢(圖 1)裏用鎚打杵的方式來進行這一操作是更爲恰當的。

待全部樣品搗碎以後，就把它們放在一張大的有光紙上，用刮刀小心攪拌，並鋪成均勻而薄層的長方體。

把長方體用縱橫的平行綫分成相等的方塊，通常爲 20—25 個小方塊。用刮刀从每個小方塊或隔一個小方塊裏取出大約同樣數量的粉末，其總重量應在 25 克左右。以後，把這 25 克左右的“分析”樣品用 100—200 目篩子篩。

把留在篩子上的部分樣品移入瑪瑙研鉢裏研碎，並重新篩過。把“分析”樣品保存在稱量瓶或帶塞子的玻璃瓶裏。時間一久，樣品中較重的顆粒就會逐漸沉降，所以在稱取分析用樣以前，應在玻璃瓶裏把樣品攪勻。

樣品應搗得足夠細，以便使樣品容易並完全分解。如果用手指磨時不感到有大顆粒的話，通常就認爲這種樣品是足夠細了。

在某些情況下則相反，顆粒最好比較大些，例如在測定二價鉄時就是這樣，因爲打得很細時，一部分二價鉄會被氧化。在酒精層下研碎樣品時，可以使氧化作用避免發生。研碎後再使酒精蒸發。

如果研碎樣品的時間過久，水的含量會有明顯的改變。例如石膏

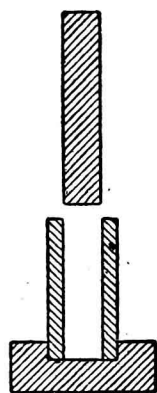


圖 1. 阿皮赫研鉢

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的部分脱水作用，当研碎時間过久後，石膏中水的含量可由 20% 減少到 5%^①。

研碎時大量耗損水的現象主要是含有結晶水的物質底特徵。同樣要指出，長久研碎後，黃鐵礦會由於氧化而失去部分硫，方解石會失去少量 CO_2 。另一方面，樣品研得愈碎，吸收空氣裏的水份也就愈多。

① 二價鐵的氧化和水的消耗是由於研碎樣品時放出熱的緣故。

第 二 章

3. 水份的測定

水在礦物和岩石裏以下列幾種形態存在：(1)吸濕水 (гигроскопическая вода), 即固体表面自周圍空氣中吸附的水, 這種水在 105—110° 下可以被除掉; (2)化合水 (связанная вода), 這種水在加熱到較高溫度時方可被除去。

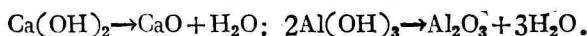
吸濕水 H_2O^- 不算作物質的組成部分, 其含量是一個變數, 它以物質的性質、研碎的程度和周圍空氣的濕度而定。礦物或岩石的樣品搗得愈細, 其表面積愈大, 吸附水也就愈多。空氣濕度增大, 水氣的吸附也增大。

化合水或“化學計算”水 H_2O^+ 則相反, 它是物質的組成部分, 有一定的比例關係。

化合水或“化學計算”水分為兩種形式:

(1)結晶水, 以 H_2O 分子狀態存在於物質的結晶格子中, 例如: 石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 及光鹵石 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 等;

(2)成分水, 在物質中以化合狀態的氫或氫氧基而存在; 加熱時, 這種物質的分子分解, 並放出水, 例如:



吸濕水的測定是通過在 105—110° 下乾燥稱樣到恒重的方式來進行的。

化合水的測定則是通過加熱稱樣到完全去水的溫度來進行的。在某些情況下, 為了測定化合水, 需要很高的溫度。僅在高溫下才去水的礦物有: 雲母、電氣石、黃晶、滑石、十字石、綠簾石和其他一些