

• 内部資料 •

化 驗 分 析 規 程

(矿 石 部 分)

銅陵市冶金中心試驗室

一九七二年四月

前 言

为适应当前我市冶金工业蓬勃发展的需要，在大打矿山之仗、大搞综合利用的热潮中，使化验工作更好地为无产阶级政治服务，密切地配合生产和科学实验。我们遵照伟大领袖毛主席关于“要认真总结经验”的教导，组织了工人、技术人员总结了我室在分析工作中积累的经验，同时也吸收了兄弟单位的宝贵经验，对原有分析操作规程进行了补充、修改，重新编写成本规程，以便于今后工作中参考。

由于我们实践经验不多，水平所限，调查研究不够，在这本“化验操作规程”中一定会有不少缺点和错误，希望同志们批评指正。

铜陵市冶金中心试验室

一九七二年四月

目 录

一	铜的测定	(1)
	1. 海波碘量法	(1)
	2. 低品位铜的快速分析	(5)
	3. 铜精矿中铜的测定	(7)
	4. 萃取比色法	(9)
二	硫的测定	(12)
	1. 燃烧——中和法	(12)
	2. 燃烧——碘量法	(16)
三	铁的测定	(19)
	1. 酸溶重铬酸钾容量法	(19)
	2. 碱熔法	(21)
四	硅的测定 二次脱水重量法	(23)
五	钙镁的测定 EDTA 容量法	(25)
六	铝的测定 EDTA 容量法	(30)
七	铁硅钙镁铝系统分析	(36)
	1. 硅的测定 EDTA 容量法	(36)

2. 铁铝连续测定 EDTA 容量法	(39)
3. 铝的测定 铬青天 S 比色法	(42)
4. 铁的测定 磷菲罗林比色法	(44)
5. 钙镁的连续测定 EDTA 容量法	(46)
八 锰的测定	(49)
1 亚铁容量法	(49)
2 高碘酸钾比色法	(51)
九 锌的测定	(55)
1. 双硫脲比色法	(55)
2. 氨性底液极谱法	(58)
十 铅的测定	(61)
1. 双硫脲比色法	(61)
2. 盐酸底液极谱法	(64)
十一 镉的测定 氨性底液极谱法	(67)
十二 钼的测定	(70)
1. 硫脲还原比色法	(70)
2. 钼酸铅重量法	(72)
十三 钴的测定 亚硝基—红盐比色法	(76)
十四 镍的测定 丁二酮肟比色法	(79)
十五 磷的测定	(83)

1. 酸碱容量法·····	(83)
2. 钒钼黄比色法·····	(85)
十六 砷的测定·····	(89)
1. 次亚磷酸盐容量法·····	(89)
2. 钼蓝比色法(一)·····	(92)
3. 钼蓝比色法(二)·····	(96)
4. 古氏法·····	(98)
十七 锑的测定 结晶紫比色法·····	(101)
十八 铋的测定 硫脲比色法·····	(105)
十九 钪的测定·····	(108)
1. 磷——钨——钒酸比色法·····	(108)
2. 单宁比色法·····	(110)
二十 铬的测定 二苯胂胂比色法·····	(113)
二十一 钛的测定 过氧化氢比色法·····	(116)
二十二 钨的测定·····	(119)
1. 硫氰酸盐比色法·····	(119)
2. 钨酸铵重量法·····	(122)
二十三 锡的测定 苯茆酮比色法·····	(125)
二十四 硒的测定 3,3'——二氨基联苯胺比色法·····	(129)
二十五 碲的测定 罗丹明B比色法·····	(132)

二十六	锆的测定	苯芴酮比色法	(136)
二十七	铈的测定	罗丹明 B 比色法	(140)
二十八	铈的测定	结晶紫比色法	(144)
二十九	铈的测定	结晶紫比色法	(148)
三十	铈的测定	二甲酚橙比色法	(152)
三十一	稀土总量的测定		(155)
	1. 偶氮胂Ⅲ比色法		(155)
	2. 大酸度草酸盐重量法		(159)
三十二	铀的测定	偶氮胂Ⅲ比色法	(163)
三十三	铈的测定	铈试剂Ⅱ比色法	(166)
三十四	铈钡的测定		(169)
三十五	金的测定	结晶紫比色法	(173)
三十六	银的测定	双硫脲比色法	(176)
三十七	火法试金分析		(179)
	1. 矿石中金银的测定		(179)
	2. 粗铜中金银的测定		(183)
三十八	钾钠的测定	火焰光度法	(186)
三十九	硫磺中硫的测定	容量法	(189)
四十	物相分析		(192)
	1. 一般铜矿物相简捷分析流程		(193)

2. 离析产品铜的物相分析流程	(194)
3. 辉铜矿和铜蓝的分别测定	(196)
4. 矿石中磁铁矿、菱铁矿、磁黄铁矿、赤铁矿、 黄铁矿的系统分析.....	(197)
5. 矿石中磁铁矿、磁黄铁矿、赤铁矿、 黄铁矿的简易分析.....	(201)
6. 矿石中水溶性二价铁及三价铁分析.....	(202)
附录 1 元素的原子量表	(203)
附录 2 主要的酸溶液在15° C时的比重.....	(208)
附录 3 苛性碱和氨溶液的比重	(211)
附录 4 常用酸和碱的近似当量	(213)
附录 5 用于酸量-碱量滴定法 和pH比色测定的指示剂.....	(214)
附录 6	
1. 常用有机试剂回收法	(230)
2. 铂器皿使用规则	(231)

一 銅 的 測 定

1 海波碘量法

方 法 要 点

在硫酸溶液中，用硫代硫酸钠将铜转化成硫化亚铜而与其他元素分离，将硫化亚铜溶解并使其成为醋酸铜。以碘化钾将二价铜还原成一价，同时放出相应量的碘，然后用硫代硫酸钠溶液滴定析出的碘，计算铜的含量。

试 剂

盐酸 比重1.19

硝酸 比重1.42

硫酸 比重1.84

氨水 比重0.91

硫代硫酸钠饱和溶液

冰醋酸

碘化钾 （固）

淀粉溶液 0.5%

硫氰酸钾溶液 10%

硫代硫酸钠标准溶液 0.03N 称取硫代硫酸钠7.5克，碳酸钠0.1克，溶于水中，过滤后稀释至一立升，并加入氯仿1毫升，摇匀，放置5~7天后标定。

标准溶液的标定

称取0.05~0.1克经处理表面氧化层的电铜于250毫升三角烧杯中，加水约3~4毫升，硝酸4~5毫升，加热溶解，待溶解完全后加入硫酸10滴，加热至近干，冷却。加水15~20毫升，加热煮至可溶性盐类溶解，滴加氨水至有过量之氨味，加热逐去余氨。加入冰醋酸2~3毫升，煮沸1分钟，放冷。以下按分析手续加入相同试剂，并以硫代硫酸钠标准溶液滴定。

计 算：

$$T = \frac{G}{V}$$

式中：T——硫代硫酸钠标准溶液对铜的滴定度（克/毫升），

G——称取电铜重量（克），

V——硫代硫酸钠标准溶液消耗毫升数，

分 析 手 续

称取0.5~1克试样于250毫升三角烧瓶中，加入盐酸8~

10毫升加热分解，然后加硝酸 8 ~ 10 毫升，继续加热分解至硫氧化成黄色，加入硫酸 5 ~ 7 毫升，继续加热至冒浓三氧化硫白烟约 5 ~ 10 分钟。取下冷却，加水约 20 ~ 30 毫升，加热煮沸使可溶性盐类溶解。取下乘热过滤于 250 毫升三角烧杯中，用热水洗烧瓶 3 ~ 5 次，洗残渣 7 ~ 10 次，弃去残渣。滤液调整体积为 100 ~ 120 毫升左右，盖上表皿加热至沸，慢慢加入饱和硫代硫酸钠溶液至溶液产生白色混浊为止，继续加热至硫化亚铜沉淀完全而溶液尚未全部清晰为止。取下乘热过滤，用热水洗烧杯 2 ~ 3 次，洗沉淀 3 ~ 5 次，滤液弃去。展开滤纸于原烧杯中，用硝酸 3 毫升将沉淀冲洗于烧杯中，并用热水洗净滤纸，盖上表皿，加热至硫化亚铜全部溶解，硫聚集后揭去表皿，蒸乾烧去硫磺。取下冷却后加数滴盐酸、硝酸及硫酸。加热至三氧化硫白烟将冒完，（若尚有氧化铜存在则补加硝酸使其溶解，冒浓白烟赶走硝酸）取下冷却。加水约 15 ~ 20 毫升，加热使可溶性盐类溶解，滴加氨水至有微氨味为止，煮沸逐去余氨，加入冰醋酸 2 ~ 3 毫升，煮沸约 1 分钟，取下冷却。加少量氟化铵，然后加入碘化钾 1 ~ 2 克，摇匀，用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加入 0.5% 淀粉溶液 3 ~ 5 毫升再滴定至微蓝色，加入 10% 硫氰酸钾溶液 2 ~ 3 毫升，摇匀，继续滴定至蓝色消失为终点。

计 算：

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

式中：V——滴定时所消耗硫代硫酸钠标准溶液之毫升数，

T——硫代硫酸钠标准溶液对铜之滴定度，

G——称取试样量（克）。

备 注

- (1) 矿石中若含砷锑量高时，对铜的测定颇有影响，为此可在溶解氧化铜时加少量溴水，将砷锑氧化成五价状态。
- (2) 试样中若含铋高，加入碘化钾后使铋形成 BiI^- ，而呈黄色，故应特别注意酌量提早加入淀粉溶液。
- (3) 碘化亚铜能吸附少量碘，特别是含铜高时更为严重，使终点不明显，同时使结果偏低。于终点到达前加入硫氰酸钾，可使终点清晰，同时可解除因碘被吸附而偏低。因为铜与硫氰酸钾作用生成溶解度更小的硫氰化亚铜，使吸附的碘放出来。
- $$\text{Cu}_2\text{I}_2 + 2\text{KCN S} = 2\text{KI} + \text{Cu}_2(\text{CNS})_2 \downarrow$$
- 由于在反应中，重新生成碘化钾，因此，加入硫

氰化钾，还可以减少碘化钾的用量。

- (4) 含铜低之试样，在沉淀硫化亚铜时酌量多加硫酸 1 毫升左右提高酸度，使硫化亚铜容易析出完全。
- (5) 含铜较高试样，往往因酸度不够而形成硫化亚铜沉淀的颗粒细，而吸附在滤纸上，可用少量饱和溴水淋洗滤纸并盖上表皿加热片刻，再用水吹洗滤纸。

2 低品位铜的快速分析

方 法 要 点

试样经盐酸、硝酸分解后，不加硫酸冒烟，经加热煮沸驱除氮的氧化物后，以醋酸铵中和，氟氢化铵掩蔽铁，并控制溶液的酸度为 $\text{pH} = 3$ 左右，最后用碘量法完成测定。

试 剂

盐酸 比重1.19

硝酸 比重1.42

饱和醋酸铵溶液

氟氢化铵溶液 25%

碘化钾 (固)

淀粉溶液 0.5%

硫氰酸钾溶液 10%

硫代硫酸钠标准溶液 0.01 N (配制及标定参看前法)。

分 析 手 续

称取试样0.5克于250毫升三角烧杯中，加水少许湿润试样，加氯化铵或氟氢化铵0.1~0.2克，加入盐酸5~7毫升，加热溶解，待余下1~2毫升盐酸时加入硝酸7~10毫升，继续加热分解，直到硫氧化成黄色，待蒸发至余下0.5~1毫升酸左右，取下冷却。加水20~25毫升，加热煮沸1分钟左右，使可溶性盐类溶解并逐去氮的氧化物，这时体积约为15~20毫升左右，取下放冷。滴加饱和醋酸铵溶液至醋酸铁的颜色不加深，加入25%氟氢化铵溶液10毫升，摇匀，使铁络合完全。加入碘化钾1~2克，摇匀。用硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色，加入0.5%淀粉溶液3~5毫升，再滴至浅蓝色。加10%硫氰酸钾溶液1~3毫升，摇匀，继续滴定至蓝色消失为终点。

计 算：

$$C_{Cu}\% = \frac{V \times T}{G} \times 100$$

式中：V——滴定时所消耗硫代硫酸钠标准溶液之毫升数，

T——硫代硫酸钠标准溶液对铜的滴定度，

G——称取试样量（克）。

备 注

- (1) 若试样含碳,可加硫酸 3 ~ 5 毫升于高温加热冒白烟,再盖上表皿,加入硝酸至冒烟,反复处理,直至将碳氧化完全为止。
- (2) 选矿尾砂含铜较低 ($<0.1\%$),用氟氢化铵络合铁容易使结果偏高,可改用氟化钠作掩蔽剂。
- (3) 含铜较高之试样可减少称样量。
- (4) 含砷锑较高之试样,加入氢溴酸蒸干逐去砷锑,后加硫酸冒烟处理。
- (5) 用固体氟氢化铵掩蔽铁时,由于氟氢化铵溶解吸热,在冬天室温较低时,硫代硫酸钠标准溶液浓度小的情况下反应很慢,将氟氢化铵先配成溶液可获改善。滴定速度慢些更佳。
- (6) 标定 0.01 N 硫代硫酸钠溶液时称取电铜量约 0.04 克左右。

3 铜精矿中铜的测定

方 法 要 点

试样经盐酸、硝酸及硫酸分解处理后,用氨水中和以氟氢化铵掩蔽铁,并控制溶液酸度为 $\text{pH} = 3$ 左右,最后用碘量法

完成测定。

试 剂

盐酸 比重1.19

硝酸 比重1.42

硫酸 比重1.84

氨水 1 : 1

氟氢化铵溶液 25%

碘化钾 (固)

淀粉溶液 0.5%

硫氰酸钾溶液 10%

硫代硫酸钠标准溶液 0.03 N (配制及标定参照前方法)

分 析 手 续

称取试样0.3克于250毫升三角烧杯中，加水少许，使矿样湿润，加入盐酸5~8毫升，盖上表皿于低温加热溶解，待剩下少量酸时，加入硝酸5~7毫升，继续加热并使硫氧化成黄色，加入硫酸3~5毫升，加热至冒浓厚白烟将尽，（这时不应有硫存在，否则应继续加热至硫除去。）取下冷却。加入水20毫升，加热煮沸使可溶性盐类溶解，取下冷却。滴加1 : 1氨水至铁沉淀稳定不再溶解为止，（但无氨味），加入25%氟氢化铵溶液10毫升，摇匀。（此时，溶液PH在3左右）使铁

络合完全，加碘化钾 1 ~ 2 克按前面方法用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘。

计 算：

$$C_u = \frac{T \times V}{G} \times 100$$

式中：T——硫代硫酸钠标准溶液对铜的滴定度，

V——滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的毫升数，

G——称取试样量（克）。

备 注

- (1) 若试样中含砷锑高时，可加入氢溴酸蒸干，逐去砷锑后加入硫酸冒烟处理。

4 萃取比色法

方 法 要 点

以酒石酸钾钠、EDTA 络合干扰元素，并控制溶液酸度为 $pH = 8$ 左右，加二乙胺基二硫代甲酸钠（铜试剂）与二价铜生成络合物，此络合物能溶于四氯化碳而呈黄色，用光电比色测定铜的含量。

试 剂

盐酸 比重1.19

硝酸 重比1.42

硫酸 比重1.84

氨水 比重0.91

酒石酸钾钠溶液 10%

EDTA二钠(乙二胺四乙酸二钠)溶液 10%

铜试剂溶液 0.1%

四氯化碳

酚红指示剂 0.1%酒精溶液。

铜标准溶液

(甲)称取0.1000克经处理表面氧化层之电铜，加1:1硝酸10毫升溶解后，放冷。加水100毫升，并移至1000毫升容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。此液1毫升含铜100微克。

(乙)取上液10毫升于100毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此液1毫升含铜10微克。

标准曲线的绘制

分别取含铜0、5、10、15、20、25微克的铜标准溶液于6只125毫升分液漏斗中，加水20毫升，酚红指示剂二滴，10%酒石酸钾钠溶液10毫升，10%EDTA二钠10毫升，摇匀。然后用氨水中和至红色，并过量二滴，加0.1%铜试剂溶液10毫升，摇匀。静置5分钟。准确加入四氯化碳10毫升，萃取1分