

氟石检验

FUSHI JIANYAN



中国财政经济出版社

氟 石 检 验

商检群 编

中国财政经济出版社

氟石检验

商校群 编

中国财政经济出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京印刷二厂印刷

787.1092 32开 42页 印张 83,000字
1978年11月第1版 1978年10月北京第1次印刷
5,000

统一书号: 15166·028 定价: 0.45元

编 者 的 话

为了适应氟石（即萤石）的检验及使用的需要，我们根据多年来对氟石检验的实际经验和积累的资料，汇编了《氟石检验》这本书。书中对氟石中所含水分、碳酸钙、二氧化硅、氟化钙、铁、铝、硫、磷、铅、锌等的测定，均作了较详细的介绍，可供生产、销售和使用等有关部门的检验人员阅读参考。

为便于读者阅读，现将本书分析方法中应注意的问题说明如下：

1. 分析方法中所用的水均指蒸馏水。
2. 试剂除注明纯度者外均指化学纯品（三级试剂）。
3. 方法中所用的硫酸、盐酸、硝酸和氨水，如未注明浓度，均指比重1.84的硫酸、比重1.19的盐酸、比重1.42的硝酸和比重0.90的氨水。
4. 方法中所用的溶液如未指明溶剂者均指水溶液。
5. 溶液的浓度以百分数表明者系指重量对体积而言，例如“氢氧化钾溶液25%”系指100毫升溶液中含氢氧化钾25克；溶液浓度如以“1:2”、“1:10”等表示者均指体积之比；如未注明溶剂者均指对水而言。例如，“三乙醇胺溶液1:2”系指1份三乙醇胺与2份水的混和溶液。
6. 分析所用的试样，均指细度在160目以下并于100—

105°C烘干的试样。称样的重量如写为1.000克，则指容许 1 毫克的误差；如写为1.0000克，则指仅容许0.1毫克的误差，余类推。

由于编者水平所限，书中不妥之处在所难免，希望读者批评指正。

一九七八年四月

目 录

概 述.....	(1)
第一章 拣样方法与试样制备	(4)
第一节 总则	(5)
第二节 拣样制样工具	(7)
第三节 拣样方法	(7)
第四节 试样制备	(13)
第五节 数理统计原理在拣样工作中的应用	(15)
第二章 水分和碳酸钙的测定	(35)
第一节 水分的测定	(35)
第二节 碳酸钙的测定 (EDTA 滴定法)	(35)
第三章 二氧化硅的测定	(42)
第一节 氢氟酸重量法	(42)
第二节 钼蓝光度法	(44)
第四章 氟化钙的测定.....	(48)
第一节 盐酸-硼酸分解—EDTA 滴定法.....	(49)
第二节 三氯化铝溶解—高锰酸钾滴定法	(53)
第三节 高氯酸蒸馏—硝酸钍滴定法	(57)
第五章 铁的测定	(63)
第一节 邻啡罗啉光度法	(63)
第二节 EDTA 滴定法	(67)
第六章 铝的测定	(71)
第一节 铝试剂光度法	(72)

第二节	EDTA 滴定法	(75)
第七章	硫的测定	(78)
第一节	总硫量的测定 (氧化锌-碳酸钠熔融法)	(78)
第二节	燃烧—碘量法	(81)
第三节	硫化物硫的测定 (发生法)	(84)
第八章	磷的测定	(89)
第一节	钒钼黄光度法	(89)
第二节	钼蓝光度法	(92)
第九章	铅的测定 (双硫脲光度法)	(95)
第十章	锌的测定	(102)
第一节	双硫脲滴定法	(102)
第二节	锌试剂光度法	(106)
附录一	高氯酸使用知识	(111)
附录二	铂金器皿使用规则	(112)
附录三	常用酸和碱的近似当量	(114)
附录四	常用酸碱指示剂的变色范围和配制	(114)
附录五	络合滴定常用指示剂配制法	(118)
附录六	络合滴定中常用缓冲溶液的配制法	(119)
附录七	光度分析波长范围的选择	(120)
附录八	金属氢氧化物沉淀 pH 值	(121)
附录九	常用换算因数表	(122)
附录十	1974年国际原子量表	(125)

概 述

一、一般性状

氟石即萤石 (Fluorspar 或 Fluorite)，其主要成分为氟化钙 (CaF_2)，因产地不同一般含有二氧化硅、碳酸钙、氧化铁、铝、硫化铁、铅、锌等杂质。除供国内使用外，每年还有一定数量出口，成为我国主要出口矿产品之一。

氟石一般为呈玻璃状的透明体或半透明体，属等轴晶系。由于产地不同，外观颇不一致，有的产区产品呈完全不透明的块状体，但多数产区的产品均为玻璃状晶体。颜色有白、绿、青、紫、黄、红等，色彩极为美观。

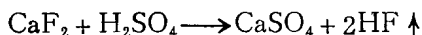
氟石的硬度为 4，比重 3—3.25，折光指数为 1.43385，其条痕为白色，断口呈贝壳状，在紫外光照射下发出荧光，加热灼烧时颜色消失，置暗处也能发出荧光。

氟石不溶于水，仅微溶于一般强酸，但极易溶于铝盐溶液，与浓硫酸共热则分解为硫酸钙并放出氟化氢气体。

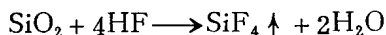
二、鉴别试验

在干燥试管中放入少量干燥试样，加入数滴浓硫酸，再用金属丝弯成一小圈，圈上蘸一滴水珠，将圈悬放在试管中央，加热试管，如有氟化钙存在，则小圈上的水珠发生混浊，其反应如下。

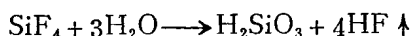
氟化钙与硫酸作用产生氟化氢：



氟化氢再与氟石中所含的二氧化硅或试管玻璃中的硅酸盐作用，产生四氟化硅：



四氟化硅与金属丝小圈上的水反应，生成硅酸凝胶，使水珠发生浑浊：



三、用途及品质要求

1. 用途

氟石广泛地应用在冶金工业方面，主要用作炼钢的助熔剂。它能提高炉渣的流动性，同时也可去除硫、磷、硅等杂质。此外，在冶炼铅、铜、银等金属时亦多用之。

在化学工业中，氟石为制造氟化物的原料，主要用于制造氟化氢，从而再生产一系列的其他氟化物，如“氟利昂-22”、聚四氟乙烯、氟烷等，而氟化铀则为用气体扩散法制造核燃料铀 235 的原料。因此，近年来氟石已成为化学工业中的重要原料之一。

氟石在玻璃、搪瓷、水泥、人造冰晶石 (Na_3AlF_6) 等工业方面也在广泛应用。此外，极纯的无色氟石晶体，在光学方面可用作消除色象差和球状差的透镜和棱镜。

2. 品质要求

工业用氟石按不同用途有不同的规定，一般要求可见下表：

用 途	品 质 要 求 %					
	CaF ₂	SiO ₂	CaCO ₃	S		P
				总	S ⁻	
制造高纯氟化氢和氢氟酸	97	1.0	1.5	—	0.1	0.1
制造高纯氟化物	97	1.5	2.0	—	0.2	0.1
制造一般氢氟酸，氟化物，炼铝工业，玻璃纤维工业	95	1.5—2.5	3.5	0.15	—	0.1
炼 钢	75—95	2.5—20	3.0	0.3	—	0.1—0.3
水 泥 工 业	65	30	—	0.3	—	0.3

第一章 拣样方法与试样制备

在整个检验工作中，拣样是第一个环节，也是关键性的环节。在检验时所用的样品，是从整批货物中取出的一部分。拣样的数量主要决定于货批大小、品质波动和粒度情况以及对鉴定结果要求的精确度等。一般来说，所取样品的数量比起整批货物来是很少的部分，要使这很少的样品能代表整批货物，就需要既具有科学根据、有足够的代表性，又简便易行、能节约人力物力的拣样方法，而且还需要有严格执行拣样操作规定的拣样人员。

氟石系天然矿产品，开采后一般按 5 度分级选矿。由于氟石常与石英伴生，二者硬度不同，前者为 4，后者为 7，在开采、加工、装卸、运输的过程中，高品位的氟石性脆易碎。所以货批中，小粒氟石往往品位较高。如在选矿时分级不严，就容易形成品质差异，而且氟石大多为散装，易于混入外来杂质。在拣样过程中应注意以下几点：

1. 取样前应首先观察货物外观是否均匀，是否来自同一产区，粒度情况如何；然后根据矿石品质波动情况及批量，确定应拣份样数。下面表 1（见 8 页）中所列的系最少份样数，如品质波动过大，还应增加份样数；如品质波动极大或混有外来杂质须经加工后才可拣样。

2. 按最大粒度确定份样重量，每个份样的重量应基本

一致，并应注意粒度比例。

3. 份样间的间隔应按表 1 所规定的份样数计算，以保证拣取的份样不少于规定的最低份样数。间隔应固定，在整个拣样过程中不得改变。

4. 当规定的份样数已经取出，而装卸尚未完毕时，可按相等的间隔继续拣取份样，直到装卸完毕为止。

5. 当采用人工制备样品时，矿石的破碎和缩分应在铁板上进行，不得在松软的泥地上进行，以免混入泥沙或其他任何杂质。每次破碎时的所有块粉均不得丢弃。

6. 在堆垛上拣样应注意安全防护，防止坍塌事故。

第一节 总 则

1. 批和批量：以一次交货的同一规格的散装氟石为一批，构成一批矿石的重量称为批量。

2. 份样：由一批氟石中的一个点或一个部位按规定重量拣取的样品，原则上应一次取出，但当规定份样量较大时也可分几次取出。

3. 副样：由一批矿石的一部分拣取的由几个份样组成的样品，或在单独粉碎、缩分后由几个份样组成的样品。

4. 大样：由一批氟石拣取的全部份样所组成的样品。

5. 制备样品：为测定化学成分、水分或其他物理项目按规定制样方法，从每个份样、副样或大样所制备的任何样品。

6. 成分样品：为求得一批氟石的平均成分，从大样、

制备样品中取出供成分分析用样。

7. 水分样品：于衡重前后拣取的，由大样或副样分出的供水分测定用样。

8. 粒度样品：为求得粒度分布，从一批矿石中拣取的供筛分用样。

9. 最大粒度：95%以上矿石能通过的筛孔尺寸。

10. 误差：测得值与真实值之间的差。

11. 偏差：测得值的平均值与总体平均值的差。

12. 标准偏差：各次测得值与平均值的差值的平方和除以测定次数减1的平方根，即单次测得值相对于平均值的一

种平均偏差。可以公式 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$ 表示。

13. 精确度(β)：系误差分布的幅度，指一批氟石按本方法所规定的方法以概率为95%，测得 CaF_2 值与本批货物平均值的允许偏差，精确度用2倍的标准偏差 ($\beta = 2\sigma$) 表示，总精确度(包括拣样、制样、测定)规定为 $\pm 1.5\%$ 。

$$\beta_{\text{SDM}} = 2\sqrt{\sigma_s^2 + \sigma_D^2 + \sigma_M^2}$$

核对精确度试验方法见第五节。

14. 品质差异标准偏差(σ_w)是指份样间或层间的氟化钙含量波动的标准偏差，根据 σ_w 大小可将成批氟石划为品质波动大、中、小三类，品质差异试验方法见第五节。

15. 样品保管：成分样品应妥善保管6个月以备核查。

16. 拣样员可根据氟石品质波动、堆存、装卸等情况或参照合同规定酌予变更拣样方法，如品质波动极大或混入外

来杂质，须经加工整理后再行拣样。

第二节 拣样制样工具

1. 钢铲。
2. 钢板。
3. 钢锤。
4. 不锈钢杆或铜杆。
5. 混样布（2米见方）。
6. 颚式破碎机。
7. 圆盘粉碎机。
8. 三头研磨机。
9. 二分器：沟宽50毫米、20毫米、10毫米。
10. 网眼筛：4目，10目，40目，80目，160目，200目。
11. 盛样器：磨砂广口瓶或牛皮纸袋（容量约1公斤）；密闭样品筒（容量约2公斤，盛水分样用）。

第三节 拣样方法

一、散装块矿

（一）成分样品

1. 份样数和份样量 根据矿石批量及其品质波动情况按表1拣取份样个数。

表 1 一批散装氟石中拣取份样的最少个数

份样数 批量(吨)	品质波动($\sigma_w\%$)		
	大 $\sigma_w > 2.5$	中 $1.5 \leq \sigma_w \leq 2.5$	小 $\sigma_w < 1.5$
200 以下	40	20	10
201—500	60	30	15
501—1,000	80	40	20
1,001—2,000	120	60	30
2,001—5,000	200	100	50

注：①品质波动情况不明确的，按品质波动大的份样拣取。

②应拣取的份样数只能增加，不能减少。

根据氟石的最大粒度决定每个份样的重量，按表 2 拣取每个份样的重量。

表 2 份样的重量

最大粒度(毫米)	份样重量(公斤)
150 以上	25
101—150	15
51—100	5
21—50	1
10—20	0.4

注：矿石粒度大于150毫米亦可用砸取法，即将矿石砸碎至 150 毫米以下，砸取部分的品质必须与被砸大块基本一致。用砸取法时，每个份样取 15 公斤。

2. 拣样方法

(1) 流动间隔拣样法：在一批矿石装卸加工或堆垛的

流动过程中，按一定的重量间隔拣取份样，份样之间的间隔可根据规定的份样数和批量按下式算出：

$$\text{拣取份样的间隔 (吨)} \leq \frac{\text{批量(吨)}}{\text{规定份样数}}$$

取第一个份样的时间，可在第一间隔内任意确定，但不可在第一间隔的起点开始，以后继续取的份样按计算出来的间隔拣取，如在输送带上或落口处取份样，必须截取矿石流全截面。当份样系在停止的输送带上截取时，所取长度应大于最大粒度的三倍长度，并保证不少于表 2 所规定的份样量。如在用抓斗、吊兜、铲车的装卸或堆垛过程中取样，则应在新露出的面上拣取份样，同时要注意粒度比例。

(2) 分层拣样法：一批矿石在装卸或堆垛过程中分几层拣样（不得少于三层）时，应根据每层重量（约数），按比例在装卸或堆垛时新露出的面上，均匀布点拣取份样。同时必须注意，所拣份样的粒度比例应与层内矿石粒度分布大致相同。每层应拣取的份样数按下式求得：

$$\text{每层应取份样数} = \frac{\text{规定份样数} \times \text{每层量 (吨)}}{\text{批量 (吨)}}$$

(3) 货车拣样法：

从所有货车中取样：在货车数量较少时可采用此法。每一货车中应取份样数按下式计算：

$$m = \frac{N}{M}$$

式中：m——每一货车中应取份样数；

N——按表 1 规定，根据品质波动及批量所拣取的份样数；

M——全部货车数。

(计算时如为小数应进为整数。)

(4) 堆垛拣样法：如因条件所限，不能采用上述三种方法拣样，必须在堆垛上拣样时，应将一批矿石事先堆成规则的一堆或数堆（堆高不超过 1.5 米），根据具体情况，按下列方法之一拣样。份样数应按规定酌情增加。

A. 开沟法：在货堆的两边自面到底向中线垂直开沟，沟长要超过堆宽的一半，两边的沟相互交错排列，按 50—100 吨开一条沟（每批不得少于二条沟），在沟内不同部位布点，同时应根据堆垛及粒度情况，在沟外堆垛上布点拣取份样。沟内与沟外份样数之比为 1:1。

B. 挖洞法：在货堆顶面选择不同部位，每 10 平方米挖洞一个，洞口直径约二米，洞深不得低于堆高的 $\frac{2}{3}$ （如发现品质波动大，应挖洞到底），在洞壁均匀布点，同时应根据堆垛及粒度情况在堆垛四周布点拣取份样。洞内洞外份样数之比，可根据洞数及外围面积和堆高可调正为 2:1 或 1:1。注意所拣样品的粒度分布与整批货物大致相同。

采用场堆拣样法应定期与流动间隔拣样法进行拣样偏差核对试验，除不得已情况应尽量避免采用。

(5) 注意事项：

① 表 1、表 2 所规定的份样数和份样量是为达到一定精确度所需的最低个数和重量，只可增加不得减少。凡需要做粒度检验的，可按品质波动大的份样数拣取。