

暫行操作規程

非金屬礦石化学分析

內部資料

注意保存

編號 0147

河北省地質局中心實驗室

一九五八年十月

前 言

此次編印之操作規程，系在1956年度我室所訂的操作規程草案基礎上修訂的，幾年來在黨的正確領導下，在科學技術方面有了飛躍的進步，在化驗工作方面也得到了空前的發展，尤其在1958年度是個躍進的一年，因而我室1956年所制訂的操作規程草案中在許多分析方法上與操作的細節上均有了改變，或雖在使用，但由於客觀情況的改變已不能滿足實際的需要，因而在工作中減低了指導的作用。現正值國家執行第二個五年計劃的第一年，修訂這一操作規程更有其重大意義。

此次編印共分金屬礦石化學分析，非金屬礦石化學分析、極譜分析、煤炭檢驗、水質分析、試劑配制等六冊。其中編列方法仍與前相同，僅試劑配制一項，為了使用者方便起見，此次單獨成輯。

此次修訂是根據各生產組的實際生產的情況，經過大家討論，最後又經過編輯小組來審定完成的，實際上這一工作也就是大家動手，把我室過去的化驗工作進行一次總結，當然由於我們的技術水平所限，其中不妥之處，相信仍然不少，希望在今後的生產過程中以及各兄弟實驗室的經驗交流中提出寶貴的意見，以備將來再次修正。

河北省地質局中心實驗室

1958 5。

目 錄

前言

第一章 硅酸鹽分析	(1)
一、二氧化硅的測定	(1)
二、二三氧化物的測定	(2)
三、氧化鐵的測定	(4)
甲、比色法	(4)
乙、容量法	(5)
四、二氧化鈦的測定	(7)
五、氧化鋁的測定	(8)
六、氧化鈣的測定	(8)
七、氧化鎂的測定	(9)
八、磷的測定	(10)
九、錳的測定	(11)
十、亞鐵的測定	(12)
十一、硫的測定	(12)
十二、水份的測定	(13)
十三、灼燒減量的測定	(13)
十四、三氧化二硼的測定	(13)
十五、氧化鉀及氧化鈉的測定	(15)
十六、氯根的測定	(16)
第二章 硅酸鹽快速分析	(18)
一、二氧化硅的測定	(18)
二、鋁的測定	(19)
三、鈦及鐵的測定	(21)
四、鈣及鎂的測定	(22)
第三章 鋁土分析	(24)
一、二氧化硅的測定	(24)

二、二氧化物的測定	(25)
三、氧化鐵的測定	(26)
四、二氧化鈦的測定	(26)
五、氧化鋁的測定	(27)
六、氧化鈣的測定	(27)
七、氧化鎂的測定	(27)
第四章 石英岩分析	(28)
一、二氧化硅的測定	(28)
二、氧化鐵的測定	(28)
三、二氧化鈦的測定	(28)
四、氧化鋁的測定	(28)
五、氧化鈣的測定	(28)
六、氧化鎂的測定	(28)
第五章 碳酸鹽分析	(29)
一、二氧化硅的測定	(29)
二、氧化鐵的測定	(30)
三、二氧化鈦的測定	(30)
四、氧化鋁的測定	(30)
五、硫的測定	(31)
六、磷的測定	(31)
七、氧化鈣的測定	(31)
八、氧化鎂的測定	(32)
九、氧化鉀及氧化鈉的測定	(33)
十、錳的測定	(34)
十一、二氧化碳的測定	(36)
十二、灼燒減量的測定	(37)
十三、水份的測定	(37)
第六章 碳酸鹽快速分析	(38)
一、二氧化硅的測定	(38)
二、氧化鐵的測定	(40)

三、氧化鋁的測定	(41)
四、氧化鋁、氧化鐵同時測定	(42)
五、氧化鈣的測定	(43)
六、氧化鎂的測定(容量法)	(44)
七、氧化鎂的測定(比色法)	(45)
第七章 天青石分析	(47)
一、鋇、鋇、鈣、鎂的測定	(47)
二、硫酸根的測定	(52)
第八章 重晶石分析	(55)
一、硫酸鋇的測定	(55)
甲、容量法(直接法)	(55)
乙、容量法(間接法)	(57)
丙、重量法	(58)
二、二氧化硅的測定	(59)
甲、容量法	(59)
乙、重量法	(61)
三、氧化鐵的測定	(62)
第九章 螢石分析	(65)
一、氟化鈣的測定	(65)
二、二氧化硅的測定	(66)
第十章 石膏分析	(67)
一、結晶水的測定	(67)
二、二氧化硅、鋁、鐵、鈣、鎂的測定	(67)
三、硫酸根的測定	(67)
第十一章 其他項目分析	(71)
一、磷礦中磷的測定	(71)
二、硼礦中硼的測定	(73)
三、硫黃礦中硫的測定	(75)
四、硫黃礦中砷的測定	(76)

第一章 硅酸鹽分析

一、二氧化硅的測定

I、方法提要：

礦樣與碳酸鈉熔融後，用鹽酸分解熔塊，溶液蒸發至呈濕潤鹽類，用動物膠凝聚硅酸，用重量法測定之。

II、需用試劑：

1. 無水碳酸鈉
2. 鹽酸，1 : 1
3. 鹽酸，比重 1.19
4. 動物膠，1 %
5. 鹽酸，2 %

III、分析手續：

稱取礦樣 1 克于白金坩堝中，與 6 倍量的無水碳酸鈉混勻，上面再蓋一層碳酸鈉放入預熱至 800°C 左右的馬弗爐中，繼續升高溫度至 1000°C 熔融 1 小時，取出放冷後，置于 250 毫升燒杯中，燒杯蓋以表面皿，從杯縫中徐徐加入 1 : 1 熱鹽酸 45 毫升，待熔塊自坩堝中脫落後用水將坩堝及蓋洗出，並以橡皮頭攪棒擦淨之，于低溫電熱板或水浴上，加熱至熔塊完全分解後，繼續蒸發至呈濕潤鹽類為止（勿使干涸），于燒杯中加入濃鹽酸 15 毫升，放置過夜或煮沸 10 分鐘。將燒杯置于水浴上加熱至 $70-80^{\circ}\text{C}$ ，加入新配制的 1 % 動物膠 10 毫升，劇烈攪拌或震蕩數分鐘，再于水浴中放置 10 分鐘，然後將燒杯取出，待其完全冷卻（約經過 10 分鐘後），用中等密度濾紙過濾，濾液收集于 250 毫升容量瓶中，用小片無灰濾紙擦淨燒杯，濾紙上殘渣及燒杯先用 2 % 鹽酸溶液洗滌沉淀 5 次，然後用水洗至無氯根，（用 1 % 硝酸銀試之）。濾紙同沉淀置于已恒重之磁坩堝中，烘乾後放入馬弗爐中灰化在 1100°C 灼燒并稱至恒重。

計 算

$$\text{SiO}_2\% = \frac{W \times 100}{G}$$

W = 二氧化硅沉淀重 (克)

G = 礦樣重 (克)

四、注意事項:

1. 硅酸的質點由于吸附 SiO_3^{2-} 故帶負電荷，而動物膠質點在酸性溶液中由于吸附 H^+ 离子帶正電荷，二者在 70°C — 80°C 的溫度下攪拌后起電性中和作用，遂使硅酸凝聚而析出沉淀，故需嚴格掌握酸度，攪拌時間，和鹽酸長期接觸等條件，是本法關鍵。
2. 動物膠凝聚硅酸效力很好，幾乎可以達到完全程度且動物膠凝聚硅酸前，溶液未經干涸，所以三價金屬的碱式鹽類不可能析出故硅酸沉淀較純潔，一般可不必再經氫氟酸處理。
3. 礦樣取太少時，用本法測定二氧化硅結果偏低，因部分遺留于溶液中硅酸之量不与硅酸之含量多少成比例。
4. 洗滌硅酸沉淀時先用稀鹽酸溶液洗滌為宜，因鋁、鐵等不致水解，可以得到純白色之沉淀。
5. 灰化帶有硅酸沉淀的濾紙必須緩慢，這樣才能灰化完全，否則會殘留微小之碳粒，被二氧化硅包住（有的文獻認為是形成碳化硅），即使在高溫灼燒下也很難除盡。
6. 硅酸鹽熔礦時，可按礦種不同把熔融時間縮短至30分鐘或更少。

二、二三氧化物的測定

I、方法提要:

從分離了硅酸所得的濾液中，加入吡啶溶液，一次沉淀，鐵、鋁、鈦等氫氧化物含量，用重量法測定之。

II、需用試劑:

1. 氫氧化鈹10%溶液
2. 吡啶溶液20%

3. 氫氧化鈉，比重，0.90

4. 中性硝酸鈉溶液，1%

5. 甲基紅指示劑 0.1%

III、分析手續：

从分离硅酸所得的濾液（貯于 250 毫升容量瓶中，并經稀釋至刻度搖勻）中吸取 150 毫升置于 400 毫升燒杯內，以蒸餾水稀釋至 200 毫升，加 20% 吡啶 4 毫升及 3 滴甲基紅溶液，用濃氨水中和其大部分之酸，并用玻璃棒攪拌滴加 10% 氫氧化鈉至呈橙色，此時溶液中吡啶鹽的存在會起緩沖作用，依照加入氫氧化鈉之程度而釋放出一定量的游离吡啶，由其氣味可以聞出。徐徐加入 20 毫升 20% 吡啶于已中和的溶液中，并攪拌，將溶液加熱至沸騰，使沉淀充分凝結，待沉淀下沉時，用中度致密濾紙過濾，濾液以 500ml 量瓶承接，殘留于燒杯中的部分沉淀用小片濾紙擦淨并入沉淀內，沉淀用 2% 中性熱硝酸鈉溶液洗至無氯根，將沉淀連同濾紙移入已恒重的磁坩堝中，干燥，灰化，并于 1000°C 灼燒稱至恒重。

計 算

$$R_2O_3 \% = \frac{W \times 100 \times \text{分取系數}}{G}$$

W = 二三氧化物沉淀重 (克)

G = 礦樣重 (克)

IV、注意事項：

1. 用吡啶沉淀鋁鐵鈦等含水氧化物，于上述条件下，沉淀析出時溶液之 PH 在 6.5 左右，氫氧化鐵、氫氧化鋁在微酸性溶液中析出時對鈣鎂等二價陽离子几乎沒有吸附作用，故可進行一次沉淀，加速分析的速度。
2. 用吡啶沉淀鐵鋁等氫氧化物時，凝聚較慢，有時須加入紙漿，使凝聚加快，并用中等密度濾紙過濾，以免透過濾紙。
3. 灰化濾紙前必須首先將沉淀烘干，在灰化時須很小心，否則灰

化不完全，使三氧化二鐵變成四氧化三鐵，造成結果偏低。

4. 鋁鐵等含水氧化物的灼燒溫度以 1000°C 為宜，因斯時含水氫氧化鋁已全部轉化為無水氧化鋁，但此種 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的吸水性很強，所以放置此沉淀的干燥器中的干燥劑不能用氯化鈣而要用無水硅膠或濃硫酸。

三、氧化鐵的測定

甲、比色法

I、方法提要：

鐵離子與磺基水楊酸在氫氧化鈉溶液中生成黃色之內絡鹽，其顏色強度與鐵含量成正比。

II、需用試劑：

1. 氨水，比重 0.90
2. 磺基水楊酸溶液，25%
3. 鐵標準液

III、標準曲線：

用微量滴定管或移液管分取 0r, 100r, 300r, 500r, 800r, 1000r, 1300r, 1500r, 標準三氧化二鐵溶液於 100 毫升比色管中，以移液管準確加入磺基水楊酸 5 毫升，繼加氨水至黃色出現後再加 2 毫升，用水稀釋至刻度攪勻，用藍色濾光片進行比色。

III、分析手續：

從分離硅酸的濾液中吸取 5—10 毫升溶液至 100 毫升比色管中，以水沖稀至 50 毫升左右，以移液管準確加入磺基水楊酸 5 毫升，繼加氨水至溶液呈現黃色再多加 2 毫升，沖稀至刻度，攪勻後以藍色濾光片進行比色，或以系列比色。

計 算

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = \frac{r \text{ 數} \times 10^{-4} \times \text{分取系數}}{G}$$

$G = \text{礦樣重 (克)}$

V、注意事項:

1. 磺基水楊酸與鐵離子形成的複離子之顏色經久不變，且于溶液中，虽有相当多过量的試剂与其他鹽類也似乎無影响，如硅酸鹽中含錳量高時，即生成棕色溶液妨碍氧化鐵的測定，可在加入氨水以前加入 1 克鹽酸羟氨以防止錳的棕色溶液产生，此外若溶液中存在相当量的銅、鎳、鈷、鉻等离子，其顏色也妨碍鐵的測定。
2. 磺基水楊酸中常含有鐵，为准确起見，故加試剂時，以移液管或滴定管准确加入。一般情况下，要求不必如此嚴格。
3. 此法可測定試料中含鐵至 6%，含鐵量在 6% 以上者，須用容量法測定之。
4. 比色時如用系列比色，則标准系列需每隔 50r 配一个。1000r 以上可相距 100r。
5. 磺基水楊酸用量要依样品中含鐵鋁多少而定。

乙、容 量 法

I、方法提要:

將三价鐵用二氯化錫还原成二价后，用二苯胺磺酸鈉作指示剂，用重鉻酸鉀标准液滴定。

II、需用試剂:

1. 氯氧化鐵，比重 1.19
2. 鹽酸，1 : 1
3. 鹽酸，5 %
4. 二氯化錫溶液，15 %
5. 氯化汞溶液，5 %
6. 硫磷混合酸
7. 二苯胺磺酸鈉指示剂，1 %
8. 重鉻酸鉀标准溶液，0.03N

III、分析手續:

从分离硅酸之濾液中吸取50—100毫升于250毫升燒杯中，以水稀釋至150毫升，滴加氫氧化鈉至鐵鋁完全沉淀，煮沸后以定性濾紙過濾，沉淀用氯化銨洗7—8次，然后用水將沉淀洗入原燒杯中，加入1:1鹽酸至沉淀完全溶解，然后再以5%熱鹽酸洗滌濾紙至無鐵离子反应，洗液用放沉淀之燒杯承接。將溶液濃縮体積至20—30毫升，加熱近沸，小心滴加二氯化錫溶液至無色后再多加2滴，用水稀釋至150毫升，冷却后，加入10毫升氯化汞溶液及15毫升混合酸，放置5分鐘后，加入4—5滴二苯胺磺酸鈉指示剂，用重鉻酸鉀标准溶液滴定至紫色出現为止。

計 算

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = \frac{N \cdot V \times \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2000} \times \text{分取系数}}{G} \times 100$$

N = 标准重鉻酸鉀溶液当量濃度

V = 标准重鉻酸鉀溶液消耗毫升數

G = 礦样重 (克)

四、注意事項:

1. 粘土中含鐵量超过6%時，才用此法測定，6%以下用比色法測定，因微量鐵用容量法不易准确。
2. 此法定鐵除以吸取硅酸濾液分离白金后按容量法測定外，还可以將二三氧化物用焦硫酸鉀熔融，用酸提取后，再進行容量法測定。
3. 滴定时鹽酸濃度不宜超过1—2N，否則过多之氯离子將消耗重鉻酸鉀，使結果偏高。
4. 也可采用不分离鉈离子，直接吸取溶液進行測定，只須在还原時，氯化亞錫滴加至褪色后多加2—3滴即可，此后溶液变黄可不考慮。其他操作同常法。

四、二氧化鈦的測定

I、方法提要:

含鈦之溶液內加入过氧化氫，則生成黃色过鈦酸，依其黃色之深淺與標準溶液進行比色測定。為了消除鐵的顏色的干擾，須加入磷酸。

II、需用試劑:

1. 硫酸 1 : 1
2. 磷酸，比重 1.7
3. 过氧化氫，3 %
4. 標準鈦溶液

III、標準系列:

用微量滴定管或移液管量取 0r, 10r, 25r, 50r, 100r, 150r, 200r, 250r, 300r, 350r, 400r, 500r, 600r, 700r, 800r, 900r, 1000r, 1100r, 1200r, 1300r, 1400r 之標準鈦溶液於 100 毫升比色管中，以水稀釋至 50 毫升後加入 1 : 1 硫酸 10 毫升，磷酸 1 毫升，3 % 过氧化氫 5 毫升，稀釋至刻度攪勻。

IV、分析手續:

從分離硅酸的濾液中吸取 10 毫升，置於 100 毫升比色管內，加水稀釋至 50 毫升，加入 1 : 1 硫酸 10 毫升，磷酸 1 毫升，若鐵顏色不消失再加 1 毫升磷酸，然後加过氧化氫 5 毫升，用水稀釋至刻度，攪勻後，與標準系列進行比色。

計 算

$$\text{TiO}_2 \% = \frac{r \text{數} \times 10^{-4} \times \text{分取系數}}{G}$$

G = 礦樣重 (克)

V、注意事項:

1. 比色時硫酸濃度以 5 % 為宜。
2. 磷酸在一定程度上減弱鈦的顏色強度，故在標準系列中也應加

入与試液相同量之磷酸。

五、氧化鋁的測定

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \% = \text{R}_2\text{O}_3 \% - \text{Fe}_2\text{O}_3 \% - \text{TiO}_2 \% - \text{P}_2\text{O}_5 \%$$

六、氧化鈣的測定

I、方法提要:

自分离二氧化硅及二三氧化物后之濾液中，吸取部分溶液，以 EDTA 标准液为滴定剂，以萘酚綠 B—紫尿酸銨为指示剂，直接測定含鈣量。

II、試剂:

1. NaOH 溶液 20 %

2. 萘酚綠 B—紫尿酸銨混合指示剂

3. EDTA 滴定液，0.005M

III、分析手續:

將以吡啶沉淀二三氧化物后之濾液移至 500ml 容量瓶中，稀釋至刻度，攪勻之，吸取 25ml 溶液至 250ml 燒杯中，用水稀釋 150ml 至左右，依次加入 20 % NaOH 溶液 5—7 ml 及適當量的萘酚綠 B—紫尿酸銨混合指示剂，用 0.005 M EDTA 标准液滴至藍色不再变淺为止。

計 算

$$\frac{0.056 \times M \times V_1 \times 5/3 \times 20 \times 100}{G}$$

0.056 = 1 ml · 1 M · EDTA 滴定液相当于 0.056 克 CaO

M = EDTA 溶液的克分子濃度

V₁ = 滴定鈣時，EDTA 滴定液消耗的毫升數

5/3 及 20 = 分取系數

G = 样重 (克)

七、氧化鎂的測定

I、方法提要:

吸取分離二三氧化物后之部分溶液，調節PH值然後以EDTA標準液為滴定劑，從鉻藍黑為指示劑，測定鈣、鎂含量，用減差法減去鈣量後，即得含鎂量。

II、試劑:

1. 氨水，比重0.90
2. EDTA 滴定液，0.005M
3. 鉻藍黑指示劑
4. 鹽酸銨溶液，1%

III、分析手續:

自分離二三氧化物后之500毫升容量瓶中，吸取25毫升溶液至250ml燒杯中，加入5—10毫升銨水，6滴鉻藍黑指示劑，5滴1%鹽酸銨溶液，用0.005M EDTA滴定液滴天藍色不再變淺為止。

計 算

$$\text{MgO}\% = \frac{0.04032 \times M \times V_2 \times 5/2 \times 10 \times 100 - \text{CaO}\% \times 0.719}{G}$$

M = EDTA 滴定液之克分子濃度

V_2 = 滴定鈣鎂含量時消耗之EDTA溶液之ml數

G = 樣重 (克)

0.719 = MgO/CaO

III、注意事項:

1. 在滴定鈣時，雖有少量吡啶存在，但當加入NaOH溶液以後溶液中仍有足夠量的游離NaOH存在，PH仍能達到12左右，故終點仍很明晰。
2. 在滴定鈣、鎂含量時，有時需加入幾滴硫化銨及5ml氨水、並將

溶液煮沸 2—3 分鐘，目的是使少量鋁的氫氧化物或其他金屬離子凝聚起來，使終點呈天藍色，否則，將得到藍紫色終點，使結果不可靠。

八、磷 的 測 定

I、方法提要：

自分離二氧化硅濾液中吸取部分溶液，以氫氧化鈉沉淀鉄鋁及磷，過濾后以硝酸溶解沉淀于比色管中，加入鈳鉬酸銨進行比色。

II、需用試劑：

1. 氫氧化鈉，1 : 1
2. 硝酸，比重 1.42
3. 鈳鉬酸銨顯色液
4. 磷標準溶液
5. 三氯化鉄溶液，2 %

III、標準系列：

吸取磷標準溶液 0r, 5r, 10r……200r (60r 以下間隔為 5r, 60r—120r 間隔為 10r, 120r—200r 間隔為 20r) 于 100 毫升比色管中，加入 5 毫升無色硝酸用水稀釋至 80 毫升，攪勻后加鈳鉬酸銨溶液 10 毫升，用水稀釋至刻度并攪拌均勻。

III、分析手續：

自二氧化硅濾液中 (已放入 250 毫升容量液中) 吸取 25 毫升，以水稀釋至約 70 毫升加入 2 % 三氯化鉄溶液 5 毫升，加氨水使鉄鋁沉淀全部析出后，加熱至沸騰，取下用定量濾紙過濾，用 2 % 硝酸銨洗液洗滌燒杯及沉淀 6 次，然后將沉淀沖至原燒杯中，加入濃硝酸 6 毫升，加熱使沉淀溶解后，再从原濾紙倒下，溶液以 100 毫升比色管承接，再用水洗滌濾紙 5 次，于比色管中加入 10 毫升鈳鉬酸銨，稀釋至刻度，攪勻，放置 5 分鐘后，與標準系列進行比色。

計 算

$$P\% = \frac{r \text{ 數} \times 10^{-4} \times \text{分取系數} \left(\frac{250}{25} \right)}{G}$$

G = 樣重 (克)

V、注意事項:

1. 加入三氯化鐵溶液是為了使磷沉淀完全。
2. 用氫錳酸鉍發色之酸度為5—8%
3. 氫氧化鐵，鋁沉淀洗淨後，應立即溶解，否則濾紙不易洗淨。
4. 如氫氧化鐵鋁等沉淀用6毫升硝酸溶解不完全時也可多加些酸但在沉淀溶解後須用對硝基酚做指示劑用20%氫氧化鈉中和至黃色剛出現後再加入5毫升硝酸進行顯色。

九、錳 的 測 定

I、方法提要:

礦樣以硫酸氟氫酸處理，用硫酸溶解殘渣後過濾，濾液加過碘酸鉀氧化錳成高錳酸進行比色。

II、需用試劑

1. 硫酸，1 : 1
2. 氟氫酸
3. 磷酸，比重1.7
4. 硫酸，比重1.84
5. 過碘酸鉀
6. 錳標準溶液

III、標準曲線:

吸取0, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1500, 2000 微克錳於250毫升燒杯中，加入6毫升硫酸，2毫升磷酸，用水稀釋至70毫升加入0.2—0.4克過碘酸鉀，加熱煮沸

5分鐘，冷卻後將溶液倒入100毫升比色管中，用水稀釋至刻度，攪勻，以綠色濾光片進行比色，由測得之讀數繪制標準曲線。

VI、分析手續：

稱0.5克礦樣于鉑坩堝中，用2滴水濕潤，注入1—2毫升硫酸和7毫升氟氫酸，在電熱板上加熱蒸發至冒白煙，如礦樣尚未分解完全，則再加1毫升硫酸和5毫升氟氫酸，並重新蒸發至冒白煙，為了完全除去氟再加上2毫升1:1硫酸蒸發至大部分硫酸被除掉。

往殘渣中加1:1硫酸2毫升及少量水，加熱溶解鹽類，過濾，用熱水洗滌燒杯及殘渣，于濾液中加入4毫升硫酸及磷酸2毫升，然後再加0.2—0.4克過碘酸鉀，加熱煮沸5分鐘，取下放冷將溶液倒入100毫升比色管中，用水稀釋至刻度，攪勻，用綠色濾光片進行比色。

計 算

$$\text{Mn \%} = \frac{r \text{ 數} \times 10^{-4}}{G}$$

G = 礦樣重 (克)

V、注意事項：

1. 含錳量低的礦樣，發色時硫酸酸度以5—6%為宜。
2. 發色時體積不可小於70毫升。

十、亞鐵的測定

同鐵礦中亞鐵的測定

十一、硫的測定

同鐵礦中硫的測定 (燃燒法) 但燃燒溫度需在1300°C