

化学物相分析 操作规程

昆明冶金研究所

3552 分类号

年 月 日

56.25078

3.4

化学物相分析操作规程

(内部资料)



昆明冶金研究所

毛主席语录

人类的历史，就是一个不断地从必然王国向自由王国发展的历史。这个历史永远不会完结。在有阶级存在的社会内，阶级斗争不会完结。在无阶级存在的社会内，新与旧、正确与错误之间的斗争永远不会完结。在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

前 言

遵循伟大领袖毛主席“要认真总结经验”的教导，我们对历年来的科研、生产实践中的物相分析方法，进行了群众性的总结，编写了这份物相分析操作规程，在我们工作中作操作规程使用。由于物相分析方法受分析对象的限制，因此，也收集了物相分析试验中需要的部分资料于附录中，供物相分析试验参考。

由于我们水平有限，错误之处请批评指正。

昆明冶金研究所物质成份研究室物相组

一九七五年十二月

43450

说 明

一、分析样品粒度，要求通过200目分样筛。

二、分析所用试剂的规格，一般为“分析纯”或“化学纯”；作标准用的试剂，一般为“优级纯”“分析纯”或“光谱纯”。

三、溶剂：除说明者外，一般以水作溶剂。如硝酸银溶液，即硝酸银水溶液。

四、分析手续中所使用的液体试剂，若未标明浓度，均为市售标准规格。如盐酸、硫酸、氨水，均指市售的浓盐酸、硫酸、氨水。

五、试剂配制浓度，除专门叙述配制方法外，一般为：

(一)液体试剂以体积比和体积百分比表示。例如：

5:95溴甲醇溶液，即5体积溴素与95体积甲醇混合。

1:2醋酸溶液，即1体积冰醋酸与2体积水混合。

5%硫酸溶液，即5份硫酸与95份水混合。

(二)固体试剂均以百分含量表示(100毫升溶液中，含溶质若干克)。例如：

23%氯化铵5%醋酸铵溶液，即100毫升此溶液中，含氯化铵23克，醋酸铵5克。

(三)固体，液体混合配制的试剂以百分含量表

示。例如：

2%硝酸银20%甲酸溶液，即100毫升此溶液中，含硝酸银2克，甲酸20毫升。

8%碘20%二硫化碳80%乙醇溶液，即100毫升此溶液中，含碘8克，二硫化碳20毫升，乙醇80毫升。

六、分析手续中的用水，均为蒸馏水。但根据具体情况，可采用自来水，沸水，离子交换水。

七、分析手续中的“振荡”，系使用往复式振荡机，以每分钟180—200次的速度振荡。“沸水浴中（或X°C水浴中）摇浸”，系将锥形瓶放入沸水浴中（或X°C水浴中），每隔2—3分钟，用手摇动一次。

八、分析手续中的干过滤，系用干的滤纸和漏斗过滤，并用干的器皿承接滤液。

九、一般应带空白进行分析，但可根据具体情况，若不需作空白时，亦可不进行空白分析。

十、测定中有关于干扰元素，测定方法，可参照本所编印的“有色金属矿石分析”一书。

十一、分析结果计算，除特殊例外，一般计算方法如下：

重量分析：

$$\text{被测定组份}\% = \frac{W}{G} \times 100$$

W 沉淀重量（克）

G 样品重量（克）

容量分析：

$$\text{被测定组份}\% = \frac{V \times T}{G} \times 100$$

V 滴定时消耗标准液毫升数。

T 标准溶液对被测组份的滴定度 (克/毫升)。

G 样品重量 (克)。

比色分析:

$$\text{被测定组份 \%} = \frac{r \times V_0}{G \times V_1 \times 10^6} \times 100 \quad \text{或:}$$

$$\text{被测定组份 \%} = \frac{K \times E \times V_0}{G \times V_1 \times 10^6} \times 100$$

V_0 : 制备试液总体积毫升数。

V_1 : 所取分样试液体积毫升数。

r : 从标准曲线上查出被测元素的微克数。

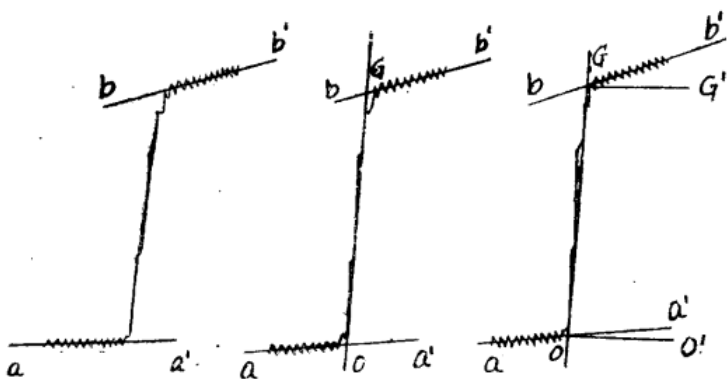
E : 消光值。

K : 单位消光值所相当于被测物质微克数。即各点消光值除标准所含物质的微克数的平均值。

G : 样品重量 (克)

吸谱分析:

(一) 极谱的绘图: 绘图是极谱分析中最后一道手续, 往往由于对图形的处理不当, 而增大了分析的误差。一般采用最广的是交点法和分解线法。本书采用交点法。方法如下:



先把残余电流和极限电流引长为 aa' 、 bb' ，再沿扩散电流上升的中点作一条线分别交于 aa' 、 bb' 的延长线上 O 、 G ，通过 O 、 G 两点作两平行线 OO' 、 GG' ，两平行线之间距离为波高。

(二) 计算：比较法。

吸取定量的待测元素标准液，按试样分析条件记录极谱图。并按上述作图方法得出波高，然后以波高毫米数除加入标准克数，求得每毫米相当于被测元素标准的克数。依下式计算试料中被测元素的百分含量：

$$C\% = \frac{H \times K}{G} \times 100$$

H ：波高（毫米）

G ：样重（克）

K ：每毫米波高相当于被测元素的克数。

C ：被测元素。

目 录

第一章 铜

第一节：铜矿石物相分析	(1)
方法一	(2)
方法二	(8)
方法三	(12)
方法四	(16)
第二节：冰铜渣中铜物相分析	(18)
第三节：炼铜转炉渣中铜物相分析	(20)

第二章: 铅

第一节：铅矿石物相分析	(24)
方法一	(24)
方法二	(30)
方法三	(33)
第二节：铅烟尘及还原焙烧产品中铅的物相分析	
	(37)

第三章 锌

第一节： 锌矿石物相分析..... (41)

第二节： 氯化焙烧锌精矿中锌物相分析..... (45)

第四章：锡

第一节：锡矿石物相分析..... (49)

第十章: 钨

旋涡炉烟尘硫酸化焙烧产品中钨的物相

分析..... (97)

第十一章: 硫

单体硫的测定..... (101)

第十二章: 本操作规程中使用的标准溶液的 配制及标定..... (103)

附 录

附录一: 常用酸碱的比重和浓度..... (111)

附录二: 酸碱指示剂..... (112)

附录三: 常用混合酸碱指示剂..... (117)

附录四: 常用氧化—还原指示剂..... (118)

附录五: 常用金属指示剂..... (119)

附录六: 金属氢氧化物沉淀pH值..... (120)

附录七: 分解试样的溶(熔)剂选择..... (122)

附录八: 金属的电势顺序..... (131)

附录九: 标准氧化还原电位..... (132)

附录十: 难溶化合物溶度积常数..... (142)

附录十一: 筛号及孔径对照表..... (145)

附录十二: 各种试样元素分析粉碎粒度及烘干温度
..... (146)

附录十三: 矿物表: (148)

1. 最主要的铜矿物..... (148)

2. 最主要的铅矿物..... (152)

3.最主要的锌矿物.....	(154)
4.最主要的钼矿物.....	(156)
5.最主要的锡矿物.....	(156)
6.最主要的钨矿物.....	(158)
7.最主要的铋矿物.....	(160)
8.最主要的铊矿物.....	(162)
9.最主要的汞矿物.....	(164)
10.最主要的钴矿物.....	(166)
11.最主要的镍矿物.....	(168)
12(1).最主要的铁矿物.....	(172)
12(2).各种铁矿中最常见的含铁矿物 (铁矿物除外)	(176)
12(3).铁矿石中带硫、磷、砷的最主要 矿物.....	(180)
12(4).铁矿中带有有用杂质的最主要矿物	(182)
13.最主要的锰矿物.....	(184)
14.几种铌钽矿物.....	(186)
15.最主要的铬矿物.....	(186)
16.几种含钛矿物.....	(188)
17.最主要的砷矿物.....	(190)
18.铝土矿的最主要矿物.....	(192)
19.几种含钙矿物.....	(194)
20.几种含镁矿物.....	(196)

附录十四：常见重砂矿物的可选性质..... (198)

附录十五：元素主矿物表..... (250)

第一章 铜

第一节 铜矿石物相分析

矿石中，铜矿物种类很多，但常见的只不过几种。如孔雀石 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ ，兰铜矿 $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ ，辉铜矿 (Cu_2S) ，铜兰 (CuS) ，斑铜矿（由 Cu_3FeS_3 到 Cu_5FeS_4 ），黄铜矿 (CuFeS_2) ，方黄铜矿 $(\text{CuFe}_2\text{S}_3)$ ，个别矿区存在自然铜，赤铜矿 (Cu_2O) ，黑铜矿 (CuO) ，水胆矾 $[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ ，硅孔雀石 $(\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ，砷钙铜矿 $[(\text{Cu}, \text{Ca})_2(\text{OH})\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$ ，硫砷铜矿 $(3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5)$ ，黝铜矿 $(3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3)$ 等。此外，铜矿床的氧化带中，还有呈极细分散状态为脉石所包果，或呈类质同象的和吸附型的杂质存在于其它伴生矿物中的结合铜。

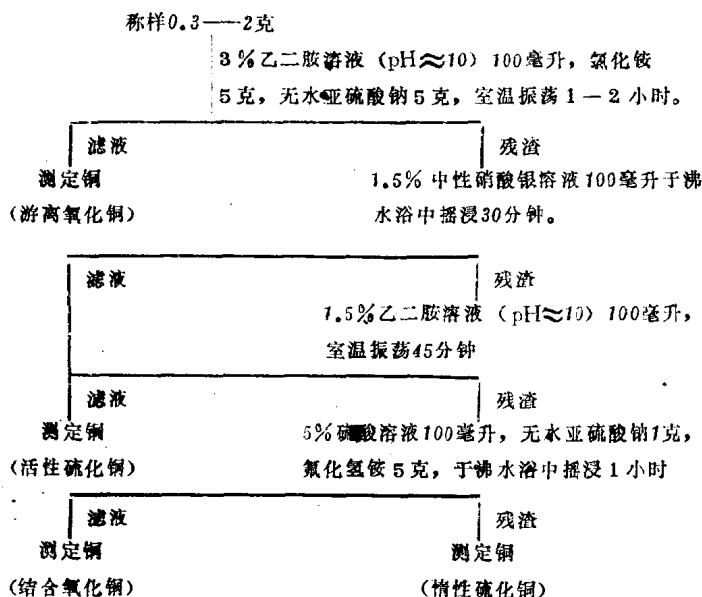
根据地质、选矿工业要求及各种矿物的化学性质，除个别单独测定自然铜外，一般分为四相，即游离氧化物——包括孔雀石、兰铜矿、赤铜矿及黑铜矿；结合氧化物——包括结合氧化铜、硅孔雀石及砷钙铜矿；活性硫化物——包括辉铜矿、斑铜矿及铜兰；惰性硫化物——包括黄铜矿及方黄铜矿。或分为游离氧化物，结合氧化物及硫化物三相。有的仅分为氧化物及硫化物两相。

方 法 一

对于一般铜矿石，不论氧化矿、混合矿或硫化矿，在硅孔雀石含量少的情况下，可以采用本法分四相进行测定。

用乙二胺络合溶解游离氧化铜，加入氯化铵及亚硫酸钠促使赤铜矿溶解并抑制辉铜矿的溶解。用银盐置换活性硫化铜的铜离子使之溶解，由于碱性物质存在， Cu^{2+} 水解为碱式盐再沉淀，因此，必须再以1.5%乙二胺溶液溶解所生成的碱式盐。最后采用硫酸，亚硫酸钠，氟化氢铵分离结合氧化铜与惰性硫化铜。

分 析 流 程



试 剂 配 制

1. 3%及1.5%乙二胺溶液:用盐酸调节,精密试纸试验,使 $\text{pH} \approx 10$ 。

2. 1.5%硝酸银溶液:用稀氢氧化钠溶液滴至开始出现稳定的水解产物为止,过滤备用。此溶液 $\text{PH} \approx 6$ 。

3. 5%硫酸溶液。1%硫酸溶液。

4. 50%硫代硫酸钠溶液。

5. 淀粉溶液:0.5克淀粉溶于100毫升沸水中。

6. 20%硫氰酸铵(钾)溶液:此溶液100毫升中加入1—2克碘化钾及0.5毫升淀粉溶液,用稀碘液滴定至兰色出现不再消褪。再用硫代硫酸钠标准液滴至兰色消失即可。(现用现配)

7. 20%柠檬酸铵5%EDTA溶液。

8. 动物胶溶液:0.5克动物胶溶于100毫升沸水中,冷后加入0.15克苯甲酸。

9. 铜试剂:0.1%水溶液。

10. 铜标准溶液:准确称取电解铜(99.99%)0.5000克于250毫升烧杯中,以10毫升1:1硝酸溶解,蒸发至约1—2毫升时取下,稍冷。加入1:1硫酸1—2毫升,加热冒烟并蒸至近干,取下冷却,用水洗涤杯壁,移入500毫升容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含1毫克铜。吸取此溶液10毫升于1000毫升容量瓶中,加入1:1硫酸10毫升,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含10微克铜。

11. 氢氧化铵——氯化铵混合液:25克氯化铵溶于水

中，加入100毫升氨水，再用水稀释至1000毫升。

12. 铜试剂铅——氯仿溶液：称取0.1克铜试剂和0.12—0.15克醋酸铅，分别放入100毫升烧杯中，加入20~30毫升水使之溶解。将上述两溶液转入500毫升分液漏斗中，以少量水洗净烧杯。向分液漏斗中加入200~300毫升氯仿，强烈振荡2分钟，待两相分层后，将有机相干过滤于500毫升容量瓶中，以氯仿稀释至刻度，摇匀放在阴凉处。此溶液在一个月内有有效。

分 析 手 续

1. 称样0.3—2克于锥瓶中，加入3%乙二胺溶液（ $\text{pH} \approx 10$ ）100毫升，氯化铵5克，无水亚硫酸钠5克，室温振荡1—2小时。减压过滤，用水洗涤。滤液用容量法、比色法、或原子吸收法测定铜，为游离氧化物含铜量。

（1）容量法：滤液移入烧杯中，加热蒸发至体积30—40毫升，稍冷，加入硝硫混合酸15—20毫升，继续加热并以硝硫混合酸或同时滴加过氯酸处理，破坏尽有机物，发烟蒸干，加入盐酸1~2毫升使盐类溶解，用水洗涤杯壁，至体积15~20毫升，加入尿素0.5—1克，加热使可溶性盐溶解。在不断摇动下滴加氨水至微碱性，再过量3—5滴，加入冰醋酸3~5毫升，加热至近沸，趁热在不断摇动下加入少许固体的氟化钠至碱式醋酸铁的棕色消失，再过量0.5~1克，以少许水洗涤杯壁，冷至室温，加入碘化钾2—3克，在不断摇动下，用硫代硫酸钠标准液滴至淡黄色时，加入淀粉溶液0.5~1毫升，

继续滴定至兰色消失为终点。

(2) 铜试剂比色法:

标准曲线绘制: 向一系列25毫升比色管中, 准确加入0、10、20、30、40、50、60、70、80微克铜, 加入氯化铵——氢氧化氨混合液5毫升, 以水稀释至约10毫升, 摇匀。加入EDTA——柠檬酸铵溶液2毫升 动物胶溶液5毫升, 摇匀。加入铜试剂4毫升, 以水稀释至25毫升, 摇匀。放置5分钟后, 以空气调零, 在科伟581G型光电比色计上, 用42*兰色滤光片测其消光。以测得之消光值为纵座标, 铜的微克数为横座标绘制标准曲线。

滤液加热蒸至体积30—40毫升, 稍冷, 加入硝硫混合酸15~20毫升, 继续加热并以硝硫酸破坏尽有机物, 蒸干, 加入数毫升盐酸加热蒸至近干, 取下稍冷, 在摇动下准确加入氯化铵——氢氧化氨混合液50或25毫升(视铜含量高低而定)。若沉淀结在杯底, 需用橡皮头擦除, 干过滤于50毫升烧杯中, 视铜含量高低, 吸取5或10毫升试液于25毫升比色管中, 加入柠檬酸铵——EDTA溶液2毫升。以下操作参照标准曲线绘制手续进行测定铜。

(3) 铜试剂铅萃取比色法:

标准曲线绘制: 于一系列125毫升分液漏斗中, 分别加入0、5、10、20、30、40微克铜标准溶液, 以水稀释至约10毫升, 以1%硫酸(或盐酸)及1%氨水调节, 使 $\text{pH} \approx 1-5$ (用pH试纸试)。加入铜试剂铅—氯仿溶液8毫升, 振摇1分钟, 待两相分层后, 有机相在581G