

找矿方法叢書

銅矿化学分析法

MUKUANG HUAXUEFENXI'FA

董万堂等著

地质出版社

本書是為了配合地質工作中對鉍礦分析的參考需要而寫的。作者根據現有各種新舊方法，經過實際試驗，按鉍礦的具體情況加以修正和綜合，寫成本書。內容包括鉍礦中的銀、銅、鉛、鋅、鎳、鈦、鋳、磷、砷、鉍、鈹、硫、鉻、錳、鉬、錳、鎳等 19 種元素的分析方法。試驗和編寫工作的參加者有：董萬堂、沈天慧、盧國儀、曹淑英、杜棟華、金鳳鳴、陸兆達、孫一璠、杜新元、馬麗雅、孔詠梅、宋殿金等同志。

找礦方法叢書 鉍礦化學分析法

著者	董萬堂等
出版者	地質出版社 北京宣武門外永光寺西街3號 北京市書刊出版登記證出字第050號
發行者	新华書店
印刷者	地質出版社印刷廠

印數(京)	1-6750冊	1959年3月北京第1版
開本	31"×43" 1/8	1959年3月第1次印刷
字數	50000	印張14
定價(8)	0.16元	統一書號: T15038·613

目 录

前 言	1
1. 銀的測定方法	3
2. 銅的測定方法	5
3. 鉛、鋅、鎘的測定方法	7
4. 鈦的測定方法	13
5. 鋳的測定方法	14
6. 磷的測定方法	16
7. 砷的測定方法	18
8. 鉍的測定方法	22
9. 釩的測定方法	24
10. 硫的測定方法	26
11. 鉻的測定方法	28
12. 鎳的測定方法	30
13. 鉬的測定方法	33
14. 錳的測定方法	37
15. 鎳的測定方法	38
16. 鈷的測定方法	41
17. 鎳的測定方法	44
主要参考文献	47

鉬矿化学分析法

前 言

鉬矿是我国富产矿物的一种。为了配合地質部門的矿产勘探工作，我們曾研究了鉬矿中銀、銅、鉛、鋅、鎳、鈦、鋳、磷、砷、鉍、釩、硫、鉻、錳、鉬、錳、鈷、鎳等19种元素的化学分析方法。

在此項工作中我們着重地考虑了以下三点：（一）文献上的新成就；（二）鉬矿的具体情况；（三）厂矿的要求（如方法的快速性）和現有条件（如設備等）。因此所采用的方法中有的是比較新的，也有比較老一些的，但不管是哪一种方法，在具体应用于鉬矿分析时都进行了必要的条件試驗，根据这些試驗所确定下来的方法，有的是文献上还未得到解决的（如鉬矿中小于万分之一的錳的測定），有的是改进了文献上的方法使其更能够适合于具体矿样的分析（大部分測定方法是屬於此类）。另外根据干扰元素的情况对某些同一元素提出了不同的条件或不同的測定方法（如鉬、鈷等）。在这些方法中，由于若干元素在矿样中的含量甚微，因此不得不采用在条件上要求更严格的测定法，如砷采用了砷氢法，銀、鉛、鋅、鎳采用了二苯硫卡貝松法。

应用这些方法进行了若干矿样的分析，得到了良好的結果。

現在我們將這19個元素的測定方法的概要及分析步驟整理在一起編成這本小冊子，用來與有關工作同志交流經驗，以逐步解決鉬礦分析中存在的問題和改進現有的分析方法。

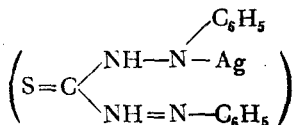
雖然我們對每個元素的測定方法都進行了必要的條件試驗，但由於缺乏工作經驗，缺點和錯誤是難免的，懇求各方面的指正。

在完稿時得到了宋克復同志的校閱，並得到了陳琪，袁秀順二同志的幫助，在此一併誌謝。

1. 銀的測定方法

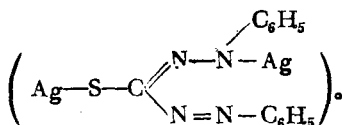
一、方法概要:

銀與二苯硫卡貝松在酸性溶液中生成醌式二苯硫卡貝松銀絡合物,



它能溶于 CHCl_3 或 CCl_4 中呈黃色。

在碱性溶液中生成紅紫色的不溶于 CHCl_3 或 CCl_4 的烯醇式絡合物



醌式二苯硫卡貝松銀一旦生成, 即或溶液再变为碱性, 它也不易变为烯醇式, 因此可以 CCl_4 抽提后, 以稀碱溶液洗去过量二苯硫卡貝松試剂, 用單色法比色測定銀。

銅、鉛、鋅、銻、金、汞等会干扰銀之測定。在 pH4—5 加氨羧絡合剂为隱蔽剂进行抽提时, 可除去銅、鉛、鋅、銻之干扰。

溶解在 CCl_4 中的二苯硫卡貝松銀和汞, 以稀鹽酸和氯化鈉之混合溶液反抽时, 二苯硫卡貝松銀便分解成为氯化銀进入水層, 而汞仍留于 CCl_4 中, 以此法可使銀与汞分离。进入水層中的氯化銀, 当稀釋降低其酸度复以二苯硫卡貝松之 CCl_4 溶液抽提时, 仍可抽入 CCl_4 溶液中。

由于矿样中未发现有金，因此没考虑银与金之分离问题。

二、试剂：

二苯硫卡貝松 CCl_4 溶液：0.001% 以精制过的试剂配制。

醋酸溶液：1:4 (体积比)。

醋酸钠溶液：10% 水溶液。

氯化物混合溶液：20% 氯化钠溶液与 0.03N 鹽酸以等体积混合之。須用二苯硫卡貝松 CHCl_3 溶液抽除杂质。

氨羧络合剂：5% 水溶液。

银标准溶液：以分析純結晶硝酸銀配成 10% Ag/毫升溶液。

三、測定方法：

(一)标准曲线之繪制：

由微量滴定管中，取出不同量的银标准溶液(1—15 γ)于 150 毫升分液漏斗中，加入 20 毫升 10% 醋酸钠溶液和 4 毫升醋酸(1:4)为缓冲溶液。

然后加 10 毫升 5% 氨羧络合剂溶液，以 12 毫升 0.001% 二苯硫卡貝松之 CCl_4 溶液振搖一分鐘。將 CCl_4 層移入另一分液漏斗中，以稀氨水(1:1000)搖洗二次，然后在分液漏斗的下端塞入少量脫脂棉，將 CCl_4 溶液放入 1 厘米厚度的比色液槽中，以光电比色計，比色測定消光率。濾光板为藍色(478 毫微)。

(二)矿样分析手續：

称取磨細的矿样 0.2—0.5 克(1—15 γ Ag) 于 100 毫升燒杯中，以水潤湿之，加入 10 毫升濃硝酸，在热板上加热煮

沸。待溶液蒸發至約 5 毫升時，加入硫酸(1:1) 10 毫升，繼續加熱至硫酸冒煙。冒煙 5 分鐘後，冷卻，加入約 20 毫升水，加熱溶解可溶物，然後過濾於 150 毫升分液漏斗中，以尽可能少量之水洗滌燒杯和濾紙 5—7 次。棄去濾紙。濾液內加入 20 毫升 10% 醋酸鈉溶液，4 毫升醋酸(1:4)和 10 毫升 5% 氨羧絡合劑溶液，放置約半分鐘後，加入 10 毫升 0.001% 二苯硫卡貝松之 CCl_4 溶液振搖抽提。

將 CCl_4 層移入另一分液漏斗中，加入氯化物混合溶液 3 毫升振搖，以分解二苯硫卡貝松銀。將 CCl_4 溶液與氯化物混合溶液分開， CCl_4 溶液再用氯化物混合溶液 3 毫升振搖一次。將二次的氯化物混合溶液合併於另一分液漏斗中，以水稀釋至 60 毫升，復以 12 毫升 0.001% 二苯硫卡貝松之 CCl_4 溶液抽提銀。將 CCl_4 溶液移入另一分液漏斗中，以稀氨水洗二次。在分液漏斗下端塞入少量脫脂棉，將 CCl_4 溶液放入厘米厚度的比色液槽中，在光电比色計上比色測定消光率，由標準曲線求出銀量。

應平行做空白試驗。

2. 銅的測定方法

一、方法概要：

在鹼性或弱酸性溶液中 Cu^{++} 與二甲基代氨基甲硫羧酸鈉反應所生成的金黃色的二甲基代氨基甲硫羧酸銅能溶于乙醚中，因此可以乙醚抽提比色測定銅。

Fe 、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Bi 為此方法的主要干擾元素。

在含有檸檬酸鹽的鹼性溶液($\text{pH} > 9$)中，比色溶液中鐵之含量在 90 毫克以下時不干扰銅之測定。Co, Ni, 在 0.2 毫克以下、Mn 在 5 毫克以下、Bi 在 0.1 毫克以下亦不干扰銅之測定。

二、試劑：

二甲基代氨基甲硫脲羧酸鈉溶液：0.1% 水溶液

檸檬酸鈹溶液：50% 水溶液

乙醚：化學純

氨水：化學純

銅標準溶液：以分析試劑 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配成 10% Cu/毫升溶液

三、測定方法：

(一)標準曲綫之繪制：

取 10, 20, 30, 40 及 50% 銅于 150 毫升分液漏斗中，加入 6 毫升檸檬酸鈹溶液(50%)，滴加 2 滴酚酞為指示劑，以氨水中和至呈現紅色，再多加約 0.5 毫升，稍冷，加入 2 毫升二甲基代氨基甲硫脲羧酸鈉溶液(0.1%)，搖勻，放置 1—2 分鐘，加入約 15 毫升乙醚，抽提半分鐘，分層後將乙醚層放入 20 毫升容量瓶中，以乙醚稀釋至標綫，搖勻，以光电比色計測定消光率，濾光板為深藍色(400—430 毫微)，液槽厚度為 2 厘米。

(二)礦樣分析手續：

稱取 0.5—1.5 克礦樣于 200 毫升燒杯中，以 10—20 毫升 HCl，10—20 毫升 HNO_3 加熱分解，待溶液蒸發至約 10 毫升左右時，加入 1:1 H_2SO_4 5 毫升，繼續加熱至冒硫酸煙。

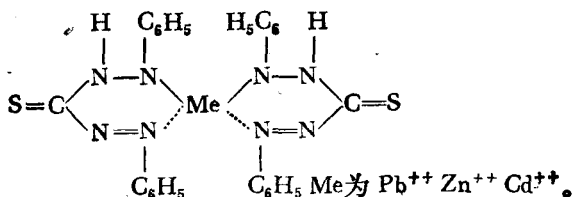
冷后，加入 20 毫升水加热溶解可溶物。溶液冷却后移入 100 毫升容量瓶中，以水稀释至标线，摇匀，静置。

由澄清液或由经干滤纸过滤后的滤液中分取出一定量 (10—30% Cu)，放入 150 毫升分液漏斗中，按标准曲线之精制法进行抽提，比色测定消光率，由标准曲线求出含铜量。

3. 铅、锌、镉的测定方法

一、方法概要：

铅、锌、镉等元素离子，都能与二苯硫卡贝松反应，生成有下列结构的有色络合物，



此络合物能溶于 CHCl_3 或 CCl_4 等溶剂中，可以抽提法比色测定以上各元素。

在分析铅矿时，为了使铅、锌、镉与矿石中之铁、钛、铝、钙等大量元素分离，先在碱性溶液中，以二苯硫卡贝松之 CHCl_3 溶液抽提，使铅、锌、镉成为二苯硫卡贝松络合物溶于 CHCl_3 中。此时钴、镍、铜、铋及贵金属元素亦作为二苯硫卡贝松络合物与铅、锌、镉等一起被抽入 CHCl_3 中。

将溶有各种金属二苯硫卡贝松络合物的 CHCl_3 溶液同稀盐酸振荡后，铅、锌、镉、铋及部分镍等元素的二苯硫卡贝

松絡合物，便被分解而抽入稀鹽酸中，而其他元素仍留存于 CHCl_3 中不变。因此可以將抽入稀鹽酸溶液中的鉛、鋅、鎘三元素进行分別測定。

鉛：先將試料溶液在 pH 2.8—3.0 範圍內以二苯硫卡貝松之 CCl_4 溶液振搖，使鉛成為二苯硫卡貝松絡合物而被分離；再以氰化物隱蔽鋅、鎘，在 pH 8—10 範圍內以二苯硫卡貝松之 CCl_4 溶液抽提，比色測定鉛。

鋅：以硫代硫酸鈉隱蔽鉛、鉍等在 pH 5—10 範圍內以二苯硫卡貝松之 CCl_4 溶液抽提，比色測定鋅。

鎘：以二甲基乙二醛肟隱蔽鉍、鎳，在強鹼性溶液中以二苯硫卡貝松之 CCl_4 溶液抽提，比色測定鎘。此時鉛、鋅、鉍不被抽出。

以上三元素均以單色法測定，鉛、鎘為紅色，鋅為紫紅色。在 CCl_4 中，顏色在 20 小時內不变。若以 12 毫升 CCl_4 溶液抽提，鉛、鋅、鎘之量由 0—15% 完全符合比爾 (Beer) 定律。

礦石中之鉛、鋅、鎘含量在 0.0001—0.05% 範圍內時，此方法的相對誤差不超過 20%。

二、試劑：

二苯硫卡貝松 CHCl_3 溶液：0.01—0.02%，溶解 30 毫克二苯硫卡貝松於 150—200 毫升 CHCl_3 中。

二苯硫卡貝松 CCl_4 溶液：0.001%，溶解 10 毫克精制的二苯硫卡貝松於 1000 毫升 CCl_4 中。

硝酸：保證試劑。

鹽酸：保證試劑。

稀鹽酸溶液：(2:1000)以 2 毫升濃鹽酸以水稀為 1000 毫升。

氨水：在干燥器中置二燒杯，一盛普通濃氨水，一盛蒸餾水，蓋嚴，放置二星期後取用，其濃度約為 1:1。

檸檬酸銨溶液：10% 水溶液，溶 10 克化學純檸檬酸銨于 100 毫升水中，加二苯硫卡貝松之 CHCl_3 溶液抽提除去雜質。

苯二甲酸氫鉀溶液：5% 緩沖溶液，溶 5 克苯二甲酸氫鉀于 100 毫升 0.08N 氫氧化鈉溶液中，以二苯硫卡貝松之 CHCl_3 溶液抽提除去雜質。

硫代硫酸鈉溶液：15% 水溶液，溶 15 克硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 于 100 毫升水中，如上抽除雜質。

氰化鉀溶液：10% 水溶液，如上抽除雜質。

硫化鈉溶液：0.05% 水溶液。

氫氧化鈉溶液：25% 水溶液。

二甲基乙二醛肟溶液：0.2% 氫氧化鈉溶液，以 5% 氫氧化鈉溶液溶解。

標準鉛溶液：以分析純硝酸鉛配成 10% Pb/毫升溶液，其最後酸度為 1:1000。

標準鋅溶液：以純金屬鋅溶于鹽酸中，配成 10% Zn/毫升溶液，其最後酸度為 1:1000。

標準鎘溶液：以純金屬鎘溶于鹽酸中，配成 10% Cd/毫升溶液，其最後酸度為 1:1000。

三、測定方法：

(一)標準曲線之繪制：

取 20 毫升稀鹽酸于 150 毫升分液漏斗中，自微量滴定管加入不同量的鉛、鋅、鎘标准溶液(0—15%)，依下述方法繪制标准曲綫：

(1) 鉛的标准曲綫：

溶液中加入 0.4 毫升 10% 檸檬酸銨溶液，0.6 毫升氨水(1:1)，1 毫升 10% 氰化鉀溶液。混合后，加入 12 毫升 0.001% 二苯硫卡貝松之 CCl_4 溶液，振搖 15 秒鐘，分層后，將紅色的 CCl_4 抽出液移入另一分液漏斗中，以稀氨水(1:15)洗滌一次，在分液漏斗下端塞入少量脫脂棉，將下層 CCl_4 溶液通过脫脂棉放入 1 厘米厚度的比色液槽中，在光电比色計上用綠色濾光板(520 毫微)測其消光率，繪制标准曲綫。

(2) 鋅的标准曲綫：

溶液中加入一滴甲基橙为指示剂，以稀氨水中和至由紅色剛变黃色。加入 5 毫升苯二甲酸氫鉀緩冲溶液、1 毫升硫代硫酸鈉溶液，然后自滴定管加入 25 毫升 0.001% 二苯硫卡貝松之 CCl_4 溶液，剧烈振搖一分鐘，將下層 CCl_4 抽出液放入另一分液漏斗中，加入 25 毫升硫化鈉(0.05%)溶液，振搖 15 秒鐘，以除去過量的二苯硫卡貝松，繼續洗滌至洗液無色或仅呈微黃色为止。在分液漏斗下端塞入少量脫脂棉，將下層 CCl_4 溶液放入經過脫脂棉放入 1 厘米厚的比色液槽中，借光电比色計測其消光率，繪制标准曲綫。用綠色(520 毫微)濾光板，

(3) 鎘的标准曲綫：

溶液中加入 5 毫升氫氧化鈉(25%)溶液，12 毫升

0.001% 二苯硫卡貝松之 CCl_4 溶液，振搖半分鐘，在分液漏斗下端塞入少量脫脂棉，將 CCl_4 層放入 1 厘米厚度比色液槽中，借光电比色計用綠色（520 毫微）濾光板測其消光率，繪制标准曲綫。

（二）矿样分析手續：

称取 0.1—0.3 克研細的矿样于 100 毫升燒杯中，加入 15—20 毫升濃鹽酸，在加热板上加热，并煮沸十分鐘，再加入 5 毫升鉍濃硝酸，徐徐加热使矿样完全分解并蒸去过量的酸，到溶液剩 2—3 毫升时取下，以重蒸餾水洗滌表皿与杯壁。冷却后加入 5—10 毫升檸檬酸銨溶液，再滴入氨水和使溶液呈微碱性（以 pH 試紙試驗其 pH 为 8—10 左右），放置十分鐘后，在小濾紙上過濾入 150 毫升分液漏斗中，沉淀以每 100 毫升内含 3 毫升氨水及 3 毫升檸檬酸銨的热溶液洗 6—7 次，然后棄去。

濾液內加入二苯硫卡貝松的 CHCl_3 溶液抽提，每次用 5 毫升，直至 CHCl_3 抽出液呈現綠色为止。

將合併之 CHCl_3 抽出液，以水洗滌一次，移入另一分液漏斗中，加入 10 毫升稀鹽酸溶液（2:1000）强烈振搖一分鐘，將二層分开后，再加入 10 毫升稀鹽酸溶液抽提，如此反复三次。三次合併之酸抽提液中，加入少量純 CCl_4 洗去留存的綠色二苯硫卡貝松。

將稀鹽酸溶液移入 50 毫升容量瓶中，以稀鹽酸稀釋至标綫，作为以下測定鉛、鋅、鎘之試料溶液。

（1）鉛之測定：

由上述試料溶液中，吸取 10 毫升，移入 150 毫升分液

漏斗中，加入四滴麝香草酚藍溶液為指示劑，滴入稀氨水 (1:10)，中和至指示劑由紅色變為紅黃色為止 (pH 為 2.8—3.5)，加入 2 毫升二苯硫卡貝松之 CCl_4 溶液，振搖半分鐘以抽提鉍，此操作反復進行至 CCl_4 抽提液呈顯綠色為止。棄去 CCl_4 抽提液。分液漏斗中之水溶液，按照上述鉛的標準曲綫繪制法抽提比色，由標準曲綫求出鉛量。

(2) 鋅之測定：

由上述試料溶液中吸取 10 毫升，移入 150 毫升分液漏斗中，加 10 毫升稀鹽酸，以後按鋅之標準曲綫繪制法進行抽提比色。由標準曲綫求出鋅量。

(3) 鎘之測定：

由上述試料溶液中，吸取 10 毫升，移入 150 毫升分液漏斗中，加入 10 毫升稀鹽酸，以後按鎘的標準曲綫繪制法進行抽提比色，由標準曲綫求出鎘量。

註：

1. 所有配試劑用的水及礦樣分析過程中所用的水都必須為重蒸餾水，即將經一次蒸餾過的水在玻璃器皿中進行二次蒸餾。二次蒸餾水必須保存在帶玻璃活塞的瓶中。

2. 二苯硫卡貝松常含有少量氧化產物，溶于 CCl_4 中為黃色，對分析結果有影響，因此應按謝德爾所提的方法，經純化後再用。

[謝德爾：微跡金屬比色測定，地質出版社 (1954 年版) 81 頁]。

3. 測定鋅時，要避免試料溶液與橡皮材料接觸，因橡皮中含鋅，對測定結果有影響。

4. 在分析試料時，須同時進行空白試驗。

5. 本法對重金屬元素含量較少的礦石（如鉍礦、鎢礦等）是適用的。但銅、鉛、鋅、鎘等元素之含量超過 0.5% 時，就需要大量試劑，操作上也比較麻煩。

4. 鈦的測定方法

一、方法概要:

鈦的測定方法為过氧化氫比色法，即在鈦的硫酸酸性溶液中加入过氧化氫時，便產生黃色的可能為 $\text{TiO}_2(\text{SO}_4)^{2-}$ 的離子，以此比色測定鈦，

鈣在 0.04 毫克，鉍在 10 毫克，鉻在 0.2 毫克，鈷在 3 毫克，鎳在 6 毫克以下，鐵在 25 毫克以下（有磷酸存在下）不影響鈦的測定。

鉍礦中，上述各元素之含量均不超過以上數值，因此礦樣以硝酸、氟化鈉和硫酸分解後，可直接進行比色測定，不必分離。

二、試劑:

过氧化氫：3% 水溶液

氟化鈉：化學純

硫酸，硝酸：化學純

鈦標準溶液：再結晶鈦氟酸鉀以硫酸蒸去氟後，配成 0.50 毫克 Ti/毫升溶液。

三、測定方法:

(一) 標準曲綫之繪制:

取 0.1—0.2 毫克的鈦，放入 100 毫升容量瓶中加入 3 毫升 3% H_2O_2 ，以 5% H_2SO_4 稀釋至標綫，用光电比色計測定消光率。

用深藍色濾光板，液槽厚度為 4 厘米。

(二) 矿样分析手續:

称取 0.2—0.5 克矿样于 400 毫升烧杯中, 加入 25 毫升 $\text{H}_2\text{SO}_4(1:1)$, 5 毫升濃 HNO_3 在热板上加热 10 分鐘; 然后加入 0.5 克 NaF , 加热蒸發至硫酸冒烟。用少量水冲洗表皿及烧杯壁, 再蒸發至冒烟。冷后加入 100 毫升水, 加热溶解可溶物, 將溶液过滤于 250 毫升容量瓶中, 殘渣及濾紙以稀硫酸溶液(1:100)洗滌三次, 濾液以水稀釋至标綫, 充分搖勻后吸出 50 毫升于 100 毫升容量瓶中, 以 5% H_2SO_4 稀至标綫, 以光电比色計測定消光率, 由标准曲綫查出鈹量。

5. 鋳的測定方法

一、方法概要:

在酸性溶液中, 鋳与茜素-S 反应, 生成紅色絡合物, 鋳量在 6—600 $\gamma \text{ZrO}_2/100\text{ml}$ 符合比尔定律, 为鋳的重要比色測定方法。許多其他金屬离子亦能与茜素-S 生成有色絡合物, 但除鋳与鉛外, 强矿物酸能破坏所有这些顏色。

二、試剂:

11.3N 鹽酸, 化学純

0.15% 茜素-S 溶液 溶 1.5 克茜素-S 于約 300 毫升热水中, 經紙漿过滤, 稀釋至 1 升。

鋳标准溶液 以硼砂熔融氧化鋳, 熔融物溶于稀鹽酸, 配成 60 $\gamma \text{ZrO}_2/\text{毫升}$ 的溶液, 溶液的酸度为 0.25 N。

三、測定方法:

(一) 标准曲綫的繪制: