

物相分析方法

R.S.扬 著 周峰 郑桢 余绍芬 译

Al	Sb	As	Be	Bi	
B	Cd	Ca	C	Cr	Co
Cu	Ge	In	Fe	Pb	Mg
Mn	Mo	Ni	Nb	N	P
Re	Se	Si	S	Te	Sn
Ti	W	U	Zn	Zr	

541161115

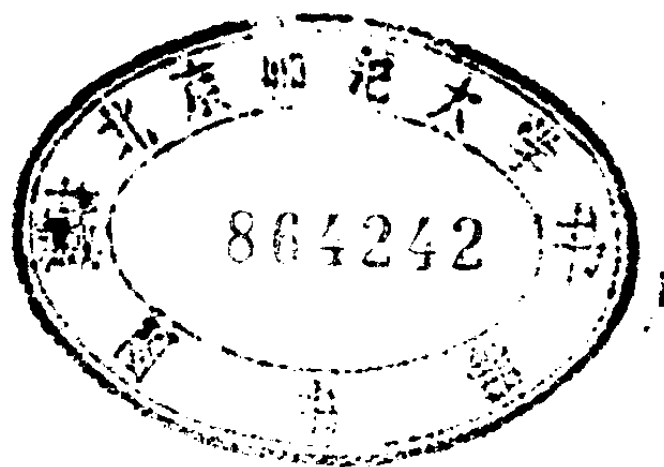
物 相 分 析 方 法

R.S. 扬 著

周 峰

郑 桢 译

余绍芬



冶金工业出版社

内 容 提 要

本书是英国1974年出版的R.S.扬著“Chemical Phase Analysis”一书的中译本。

书中简要地论述了开展化学物相分析时应注意的一些基本原则。介绍了矿石及各种冶金产品中铜、镍、铝、铍、铋、钼、硒、碲等34种重、轻、稀有、稀有分散元素的化学物相分析方法；同时，对一些常用的、较成熟的方法作了详细的阐述。

此书可供冶金、地质、化工等部门有关分析人员及高等院校、中等专业学校分析专业师生参考。

物 相 分 析 方 法

R.S.扬 著

周 峰
郑 楨 译
余 绍 芬

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

太原印刷厂印刷

787×1092 1/32 印张 $4\frac{3}{4}$ 字数103千字

1982年1月第一版 1982年1月第一次印刷

印数00,001~5,000册

统一书号：15062·3619 定价0.51元

译者序

化学物相分析作为分析化学的一个分支，已成为研究物质组成不可缺少的一种手段。现在这方面的研究工作正在广泛深入地开展，但是与此有关的书刊却很有限。

本书是作者结合自己的研究工作，把分散在其他文献中的有关资料加以综合整理写成的。也是近年来所见到的系统介绍化学物相分析少有的一本英文版书籍。书中引用文献较多，内容较丰富，可作为1979年版北京矿冶研究院编的《化学物相分析》书的补充本。希望本书的出版，对我国化学物相分析工作者在了解国外化学物相分析发展及其应用方面能有所帮助。

本稿承蒙龚美菱和张婉同志审校提出许多宝贵意见，在此一并致谢。

限于我们的水平，书中错误之处诚望读者批评指正。

1980年1月

目 录

译者序

一、绪论.....	(1)
二、铝.....	(7)
三、镓.....	(14)
四、砷.....	(16)
五、铍.....	(18)
六、铋.....	(19)
七、硼.....	(21)
八、镉.....	(22)
九、钙.....	(23)
十、碳.....	(26)
十一、铬.....	(30)
十二、钴.....	(31)
十三、铜.....	(35)
十四、锗.....	(44)
十五、铟.....	(45)
十六、铁.....	(46)
十七、铅.....	(78)

十八、镁.....	(86)
十九、锰.....	(88)
二十、钼.....	(91)
二十一、镍.....	(93)
二十二、铈.....	(98)
二十三、氮.....	(99)
二十四、磷.....	(100)
二十五、铈.....	(104)
二十六、硒.....	(105)
二十七、硅.....	(106)
二十八、硫.....	(115)
二十九、碲.....	(123)
三十、锡.....	(124)
三十一、钛.....	(128)
三十二、钨.....	(130)
三十三、铀.....	(131)
三十四、锌.....	(133)
三十五、锆.....	(145)

一、绪 论

在许多科学研究和工艺流程中，不仅需要了解某一种有用元素的全量，而且还须了解该元素不同的价态，化合态（或矿物形态）的量。例如早先报导过的岩石分析中二价铁和三价铁；区分氧化铜和硫化铜及许多焙烧和还原过程中的硫化物、氧化物和金属相的定量测定的这些例子都是人们容易理解的。

当然，区分元素的不同相态，通常可用显微镜，X-射线衍射仪或其他物理方法来鉴定。但由于用这些技术定量测定存在的相时，常难以达到快速的程度，因而使选择溶剂，螯合剂，树脂及其他分离剂为基础的很多化学方法得到了发展。虽然化学法在准确度和精密度方面受到一定限制，但它还是具有突出的优点：提交结果快且使人满意。化学法不需要昂贵复杂的仪器，而且在数据处理方面有丰富经验的工作者。因此，化学物相分析方法在工艺实践中得到普及这一点是不难理解的。

元素的不同相态，化合态（或矿物形态）的化学测定方法，广泛地分散记载在科学文献中，这就希望有人能将这些选择性的方法，汇同方法评论（包括经长期试验积累的有用的详细操作记录）一起合编成册，这对许多学科工作者均将有所帮助。

化学物相分析的准确度和精密度受下列因素影响：试样组分；试样粒度；溶剂浓度；溶液温度；悬浮物搅动；反应气氛；试剂接触的时间。

试样组分

在物相分析中，通常用选择溶解步骤是将一种相态的大部分量从混合物中分离出来。例如，在二氧化硫饱和的 5 % 硫酸中，氧化态的铜，如孔雀石、蓝铜矿、黑铜矿和硅孔雀石溶解，而硫化铜不溶解可予以分离。但是，当赤铜矿和自然铜与硫化铜共存时，两相就难以分离，因有一半的赤铜矿和全部自然铜与硫化铜一起不被浸出。而当铜的砷化物和锑化物存在时，结果就更不可靠了。

同样，对岩石分析中常用的二价铁的测定，大家也早就认识到，如试样中有硫化物，含碳物质或钒存在时，其结果就可能引起严重的误差。

试样组分中含有因氧化或还原而增强或减弱溶剂作用的物质时也影响物相分析。例如，在酸溶液中的二氧化锰和金属锰就是如此。又如，在醋酸铵中，黄铁矿使方铅矿的溶解度增大。铂或硫酸亚铁的存在看来对金属锌在酸溶液中置换放出氢的反应起催化作用。相反，溶剂可能与试样作用，生成一种不易溶的化合物包裹试样颗粒并减慢反应速度。

试样的矿物组成或物理状态在物相分析中也是一个重要的影响因素。例如，用浸取剂提取坚硬致密的硅酸盐脉石中呈细微分散状的元素，比提取分布在较软而多孔的碳酸盐脉石中的大颗粒状的元素所需时间长，而且效果也差。

试样粒度

如同所有的化学分析一样，有代表性的试样必须进行细粉碎，使溶剂和固体试样间的反应能在适当的时间内进行完全。物料要求粉碎的程度与物料的存在特征有很大的关系；测定脉石矿物中呈细分散状小于 1 % 的氧化铜，其试样制备的粒度要求与测定金属铁（由高品位氧化铁还原成的）的要

求就不同。

发表的一些物相分析方法规定了粒度的大小，但还有许多方法仅笼统记载一句“细粉碎试样”。按一般的规定，试样应为-100目。当矿石中的待测元素在脉石中分布细疏时，试样应为-200目，甚至更细。

另一方面，试样必须避免过粉碎。例如，在二价铁测定中，实际上应采用能被化学浸取法完全分解的最粗粉粒。因为过粉碎不仅使试样表面与空气接触面增大且也可能因摩擦发热而导致二价铁的氧化。过粉碎的另一个有害影响是由研磨设备所造成的金属铁和合金元素的污染。

对于某些物相分析，试样并不须磨细。如用酸处理发生的氢气来测定金属相及在氯气或氯化氢气中利用气化挥发分离金属铝。

溶剂浓度

在物相分析中，试剂的用量以使欲测成分先于其他组分溶解为宜，当然，适合于上述溶解所需的试剂用量在物相分析中常常不是一个恰好分相的临界参数。在一些方法中，如以二氧化硫试剂保持还原的条件（或以过氧化氢保持氧化的条件）下，必须注意，这种还原剂（或氧化剂）要新鲜，且应过量以保证使整个反应进行完全。

溶液温度

大多数物相分析的操作说明，溶液温度范围是从室温到大约100°C。提高温度的主要目的，显然是为了加快反应速度，减少测定所需的时间。从实用的观点来看，在室温浸取或在水浴上浸取比煮沸更好一点，尤其在需要处理大量试样时。

浸取时间

选择溶剂与试料接触的时间可以从几分钟到几小时。它

取决于下列几种因素：粒度、温度、搅动和溶解度。当硫化物微粒受氧化物包裹或含金属粒的脉石为氧化物覆盖时，这种细分散状矿物的溶剂渗透性对确定浸取时间也是很重要的。通常，-100目或-200目粒度试样在经常搅拌下的约50~60°C的溶剂中，浸取所需时间不会多于15~30分钟。不过，如待测元素呈细分散状分布在非渗透性的脉石中，那末要浸取完全，实际上需要很长时间。

悬浮物搅动

在物相分析中，经常用一些不同的搅拌方式来促进固、液两相的接触。搅拌方式可以多种多样，在浸取过程中，有的隔10~15分钟用手摇动容器数秒钟，有的是在浸取的全部时间内用振荡机连续振荡。

在搅动技术上有两点值得指出：其一，浸取开始时一定要将所有的矿粒全润湿，某些大量试样物料，也许要多次摇动烧杯或烧瓶才使矿粒全部润湿。其二，当振荡悬浮物时，小心不要让试样留在容器壁上使其不能与溶液接触。必要时，可不时地用溶液冲洗下来。

强烈的机械搅拌可促进试料溶液的充气和氧化作用。如在物相分析中不希望这种情况发生，则可用氮气通入溶液鼓泡的办法来搅拌。

反应气氛

用选择溶剂分相，可在空气或惰性气氛中进行。假如待测组分不是极易氧化的，就可随意在空气中操作。也许因为干冰加到反应器中（如用酸溶剂，则把碳酸氢盐加到反应器中）容易产生二氧化碳，故当需要惰性气氛时，经常使用的是二氧化碳。此外，也可用钢瓶压缩气的氮气流来保持惰性气氛。

当然，在一些物相分析中，有的气氛是由测定物本身反应产生的，也有的是引入气体反应来促使其分离。例如，许多金属就是利用试样酸化时释出的氢气进行测定的。在氯化氢或氯气流中，铝与气体反应生成挥发性的氯化铝的方法，可使金属铝和氧化铝分离。

物相分析的局限性

物相分析的准确度和精密度通常不如相应的元素化学分析法高。但只要仔细地使用后面的标准方法，物相分析的精密度（或重现性）也可和许多日常化学测定法的精密度媲美。而物相分析的准确度和（或正确的测量）就不如一般元素分析的准确度和那样令人满意。也就是说，假如在铁和氧化铁的试样中，金属铁的真实值是10.0%，同样的物相分析结果可能在10.4%和10.6%之间，平均为10.5%。

准确度通常随物料的复杂性而异。物料中仅有金属钴和氧化钴时，测得的金属钴的结果较之物料中含金属钴，氧化钴，硫化钴以及许多其他金属化合物时，测得的金属钴的结果更接近于真实值。

检验物相测定方法的已知成份的标样或纯物料，不象用于检验元素分析的标样或纯物料那样容易得到。由于化学试剂目录中，通常不列 Cu_2O ， Cu_2S ， FeO ， Fe_3O_4 ，硫化钴和硫化镍以及种种其他与物相分析有关的化合物；加上，其他常用的化合物（如 CuS ， FeS ， ZnS 和钴，镍的氧化物）也只有无规定纯度的工业级试剂。故分析人员用作标准的矿物或化合物的纯度还要靠X-射线衍射，显微镜鉴定或其他方法来进行核对。

已知组成的试样无论对制订一种适用的物相分析方法，还是用于定期核对日常分析结果都是非常宝贵的。各相元素

的合量一定要等于试样中元素的全量，记住这一点是有用处的。倘若物相分析中指出物料含7.8%金属铜，10.5%氧化铜和12.1%氧化亚铜，那么化学法测得的铜全量就应该非常接近于26.9%。

尽管化学物相分析有它的局限性，但长期以来，它已为许多领域，尤其在采矿和冶金工业方面提供了有价值的分析资料。对控制流程来说，即使是一个近似的结果，但只要快就非常有用。而一个高度准确的结果，如只有经过长时间的测定才能用上，其价值也就低于一般。

方法的范围

本书仅限于无机相的定量分析。有机化合物和无机相的定性检查没有讨论。

书中所评述的物相分析中的主要元素是按照字母顺序排列的。虽然重点放在现在通用的方法上，但是也列出了较老的方法并作了简要的讨论，因为这些方法不仅可应用于某些物料分析，也可给分析工作者指出解决物相分析问题的其他途径。

二、铝

在铝浮渣和粉末工业生产中，重要的是区分其中的氧化铝和金属铝。现对这些相态的测定已经制订了一些方法。用于测定氧化铝中的金属铝有以下五种主要方法：

1) 在惰性气氛中用过量的酸性硫酸高铁标准溶液处理试样。然后滴定被金属铝还原的二价铁。

2) 试样与氢氧化钠作用，测定由金属铝析出的氢气的体积或压力。

3) 在高温下让干燥的氯气或氯化氢通过试样，使金属铝呈 $AlCl_3$ 挥发，留下的残渣为氧化铝。

4) 用溴—甲醇混合物处理试样，溶解金属铝，氧化铝全部残留下。

5) 试样与已知量的铜盐溶液反应，滤出由金属铝产生的金属铜，而后测定溶液中剩余的铜。

这五种主要方法将进行详细讨论，同时还随附了一些其他方法的简要文献。

1. 硫酸高铁法

下述方法是测定金属铝粉末（含铝80~98%）用的一些经典方法〔1、2、3、4〕。对含量低的，可适当改变试样称量、氧化剂浓度等。

称取预先在 $200^{\circ}C$ 干燥45分钟的-100目试样0.2克，置于500毫升广口烧瓶中，小心加入100毫升硫酸高铁溶液，使全部粉末试样洗入瓶底，注入溶液时不要直接对准粉末以免溅出。

硫酸高铁溶液的配制：溶解330克 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ 或

235克无水盐于750毫升水和75毫升硫酸中，搅拌和加热，最后稀释至1升。

用橡皮塞塞紧烧瓶，塞子上带有一个小分液漏斗和一个出气管。出气管的一端浸入饱和碳酸氢钠溶液，经分液漏斗迅速加入50~75毫升饱和碳酸氢钠溶液，并轻轻摇动烧瓶，加热烧瓶并煮沸溶液10分钟，冷却到15°C以下，打开塞子，加入15毫升磷酸，用0.5*N*高锰酸钾溶液滴定。

$$Al\% = \frac{KMnO_4 \text{ 毫升} \times \text{当量浓度}}{\text{试样重}} \times \frac{26.98}{3} \times \frac{100}{1000}$$

如想用重铬酸钾代替高锰酸钾，此时应加入2~3滴0.2%二苯胺磺酸钠溶液作指示剂。

在修订的方法中，用三氯化铁代替硫酸高铁并用重铬酸钾滴定生成的二价铁〔4〕。

2. 氢气发生法

下面叙述的方法，是借试样与氢氧化钠作用时所产生的氢气来测定铝的，这是测定浮渣或粉末中金属铝的代表性方法〔3、5〕。

反应器是一个300毫升短颈烧瓶，装一个分液漏斗和一根与2~3升储气瓶连接的导管，储气瓶内装有250毫升1:1硫酸，以捕集浮渣中氮化物析出的氨。储气瓶放在水槽内，通过耐压管与装有熔融氯化钙或硅胶的干燥管连接，并在此处接上压力计。压力计由孔径1毫米，长400~500毫米、末端带有一个安全球的毛细管组成，安全球刚好在外接器皿的汞面上。压力计上有个活塞开关，此开关连泵从而使干燥管与泵接通。

检查装置的漏气情况后，称取1克~100目的试样于反应瓶中，在分液漏斗中加入50毫升40%氢氧化钠溶液。让储

气瓶浸入水槽以冷水流浸，打开开关，抽出装置里的空气直到汞面停在压力计的顶端，然后关紧开关。当汞面立刻降到压力计上预定点（先由空白试验确定）时，氢氧化钠溶液进入反应瓶，注意不能带进空气。

缓慢加热烧瓶到开始反应，并继续加热到气体发生减慢，最后煮沸溶液约 5 分钟。压力计上的安全球是防止氢气逸漏的。

反应完毕，更换几次冷却水使储气瓶冷却，当压力计稳定时，记下压力计的读数。在整个测定过程中，应保持水流连续不断地流浸储气瓶。

压力计可直接标出金属的百分含量。即用双份 0.50 克纯铝粉按同样的方法操作，标出含 50% 金属铝的刻度，然后将 0~50 之间的长度刻划成 50 等份。

如果存在大量的单体硅或锌时，应将这些金属放出的氢气所相当的铝量予以校正，否则方法就不准确了。

3. AlCl_3 挥发法

下述方法是属于金属铝在干燥氯化氢气流中呈 AlCl_3 逸出，氧化铝留于残渣的这类经典法〔3~10〕。试样无需细粉碎，实际上固体碎块或某些粗粒试样比细粉末更好些。

置 0.5~5 克试样于预先已在 1100°C 灼烧过的耐熔石英燃烧舟中，并称量舟和试样。将燃烧舟插入派勒克斯燃烧管的入口端，以每秒约 5 个气泡的速度通入干燥的氯化氢气体 15 分钟。氯化氢是由发生器产生，发生器上盐酸和硫酸的导管分开，在混合气经过保持红热的镀铂石英片时，产生约为氯化氢体积十分之一的氢气，以此除去氧。混合气体通过氯化钙，硫酸进行干燥，最后通过无水氯化铝。

将装有舟皿的燃烧管温度升至 $400\sim 450^\circ\text{C}$ ，并连续通入

氯化氢 1 ~ 5 小时。燃烧管冷却，停止气流，并取出舟皿。将其置于马弗炉内灼烧，冷却并称重。

如果残渣不纯，则用硫酸氢钾熔融，熔块溶于少量热水中，用任一种适宜的方法测定铝。

此法经改进，用干燥的纯氯气代替氯化氢，温度从 300 ~ 550°C [9,11]。

4. 溴—甲醇法

利用金属钴在甲醇和溴混合液中的可溶性，使其与氧化铝分离 [8,10,12,13]。

于 0.5 ~ 5 克 - 100 目的试样中，加入 200 ~ 300 毫升含 20 毫升溴的无水甲醇。须先将烧杯或烧瓶放在冰水中，以防反应太剧烈。待溶液降到室温，最后加热到反应完全。过滤，用无水甲醇洗涤，滤纸连同沉淀物置于铂坩埚中小心灼烧，并在 1000°C 马弗炉加热 45 分钟，称重 Al_2O_3 。如残渣不纯，可用任何一种适宜的方法测定铝的含量。

5. 铜盐法

用金属铝从硫酸铜中置换铜的方法，可使金属铝与氧化铝区分开 [4,10,14]。

在 0.5 ~ 5 克 - 100 目的试样中，准确加入定量的硫酸铜标准溶液 10 ~ 100 毫升 1 M 的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ，（通常用一滴硫酸酸化为宜）。如有必要，用水稀释到约 50 毫升，加盖，煮沸 15 分钟或直到金属铝完全溶解，加水使溶液体积约为 50 毫升。过滤并用热水洗涤。

沉淀物包括置换出的铜和氧化铝；滤液中含有过剩的硫酸铜和溶出的金属铝。因为通常测定铜比测定铝容易且快速，因此，一般是直接分析滤液中的铜。沉淀用酸处理，或熔融使铜转入溶液，然后测定铜。另一种方法，即为补充校

正法，从上述滤液或沉淀物中除去铜后分别测定金属铝和氧化铝。有铜存在时铝可以原子吸收光谱法测定，采用3962 Å谱线和氧化亚氮—乙炔焰。即使有过量很多的铜，对铝的吸收影响也可忽略不计。

此法改进后是用 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液溶解金属铝，残留的氧化物实际上不溶解〔14〕。

6. 其它方法

在有刻度的离心管中，用50%的盐酸溶解试样，测量离心后形成的沉淀物体积，可满意地测出金属铝中的氧化铝〔15〕。

在另一篇报导中，金属铝用乙醇和氯化汞处理，过滤，灼烧，测定残渣中的杂质铝〔16〕。

曾论述过测定铝青铜中金属铝和氧化铝的一种新方法。即将试样装入滤纸袋，置于铂金网容器中。在含0.5毫升硝酸的100~150毫升的0.5N硫酸中，以2~3安培电流电解3~4小时，直到铜全部沉积。在滤液中测定金属铝，残渣中测定氧化铝〔17〕。

测定金属铝曾用下述方法：试样置于含有10毫升2~3N氢氧化钠溶液，加入10~20毫升0.1N碘溶液。烧瓶加盖，5分钟后加入过量的盐酸，用硫代硫酸钠标准溶液回滴测定铝〔18〕。

另外，还用下述溶解方法测定过金属铝中的氧化铝。将2克细磨试样置于84毫升氯化铝溶液中回流加热。氯化铝溶液用18克 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，75毫升1N HCl和0.5毫升0.1M的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混合配成。用称重过的古氏坩埚滤去溶液，残渣经洗涤、干燥和灼烧成为 Al_2O_3 〔19〕。

有人也提出过用酒石酸钠、硫酸铵和硫酸亚铁的混合剂从金属铝中分离氧化铝，这是比较复杂的流程〔20〕。

参 考 文 献

1. Klinov, I. Y., and Arnol'd, T. I., J. Applied Chem. (U.S.S.R.) 9, 2075—7 (1936). C.A. 31, 2545(1937).
2. Light, A. K., and Russell, L. E., Anal. Chem. 19, 337—8 (1947).
3. British Aluminium Co., Chemical Analysis of Aluminium and its Alloys, London, British Aluminium Co., 1961.
4. Solodovnikov, P. P., Tr. Kazan. Aviats. Inst. No. 90, 64—7 (1966). C.A. 68, 18342(1968).
5. Furman, N. H. ed., Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 6th ed., Vol. 1, Princeton, N. J., Van Nostrand, 1962.
6. Brook, G. B., and Waddington, A. G., J. Inst. Metals 61, Advance Copy No. 772 (1937).
7. Fedorov, A. A., and Linkova, F. V., Sb. Tr. Tsentr Nauch.-Issled. Inst. Chernoi Met. 1962, 172—8. C.A. 58, 10727 (1963).
8. Bensch, H., Aluminium 40, 743—8 (1964). C.A. 64, 18404(1966).
9. Fischer, J., and Kraft, G., Giesserei 51, 659—62 (1964). C. A. 62, 3406(1965).
10. Pimenov, Y. P., Tr. Mosk. Aviats. Tekhnol. Inst. No. 67, 113—21 (1966). C.A. 68, 45976 (1968).
11. Storozhenko, V. N., Zavod. Lab. 38, 1317—19 (1972). C.A. 78, 66599 (1973).
12. Steinhauser, K., Aluminium 24, 176—8 (1942). C.A. 37, 3016 (1943).