

岩矿分解方法

《岩矿分解方法》编写组 编

科学出版社

7738

岩矿分解方法

《岩矿分解方法》编写组 编

科学出版社

1979

内 容 简 介

本书全面系统地阐述了岩石、矿物和矿石的分解方法,包括 400 余种岩矿样品。对每类分解方法作了必要的理论阐述,并指出其具体应用。也对常用的和新近的分解岩矿样品的实验方法作了简要的介绍。全书共分五章:第一章绪论,第二章湿式分解法,第三章熔融分解法,第四章烧结分解法,第五章其他分解法。书末并附有岩矿、元素和化合物分解法索引。

本书可供地质、冶金部门从事岩矿分析人员使用,也可供硅酸盐化学工业、建材等厂矿实验室人员和有关大专院校师生参考。

岩 矿 分 解 方 法

《岩矿分解方法》编写组 编

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1979 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1979 年 6 月第一次印刷 印张: 6 3/4

印数: 0001—13,280 字数: 153,000

统一书号: 13031·969

本社书号: 1370·13—14

定 价: 0.70 元

序 言

样品的分解是岩石、矿物和矿石*化学分析和化学-物理分析方法的重要组成部分,它不仅直接关系到将样品中待测组分转变为适宜测定的形态,也关系到以后的分离和测定。如果样品的分解方法选择不当,就会给测定造成困难和带来误差,或增加不必要的分离手续,有时甚至使测定无法进行。

岩矿样品组成复杂,变化极大,在分解过程中某些元素单独存在和共同存在时的行为不尽一致,而且远非所有元素在分解样品时的行为都是清楚的,甚至不同的作者用相同的方法分解同一类岩矿样品而得出相反的结果。分析工作者应该在工作实践中,检验、改进、提高现有的分解方法,以提出新的、更好的方法。

由于目前岩矿分解方面的专著极少,远不能满足我国岩矿分析工作迅速发展的急需。为了适应这种情况,我们主要参考了苏联1968年翻译的 Я. 多列扎尔等 (Долежал и др.) 编著的《岩石矿物分解法》(Методы разложения горных пород и Минералов**) 及其他国内外岩石矿物分析著作,较系统地查阅了截止于1976年6月以前的有关国内外文献,结合实验工作体会,对迄今为止分解岩矿样品的方法进行了较为系统的归纳和总结,编写了本书。尽管我们力图在本书内尽可能地反映我国广大岩矿分析工作者在样品分解方面的工作和所

* 以下简称岩矿。

** Jan Doležal, Pavel Povondra, Zdeněk Šulcek: ROZKLADY ZÁKLADNÍCH ANORGANICKÝCH SUROVIN (1966)。

取得的成就以及国外一些新的进展,但限于编者的水平,实际做到的极为有限。本书缺点、错误和不当之处一定不少,我们热忱希望读者批评指正。我们尤其希望更多的岩矿分析工作者深入系统地研究岩矿样品的分解方法,交流这方面的经验,以使岩矿样品的分解方法迈开更大的步子向前发展,为祖国四个现代化实现而贡献更大的力量。

参加本书编写工作的有中国科学院贵阳地球化学研究所叶传贤、谢长生,桂林冶金地质研究所翁吉生、吴双凤、张玉清、张吉念,江苏省冶金地质勘探公司研究室陈世刚、张惠莲。在编写过程中曾得到上述单位有关同志的支持和帮助,在此一并致谢。

编 者

1978年5月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 湿式分解法	5
一、概论	5
二、用盐酸分解	7
三、用氢溴酸分解	16
四、用氢碘酸分解	18
五、用氢氟酸分解	19
六、用硝酸分解	31
七、用硫酸分解	43
八、用高氯酸分解	49
九、用磷酸分解	53
十、用其它溶剂分解	58
十一、在增压下(用酸)分解	62
第三章 熔融分解法	80
一、概论	80
二、用碱金属碳酸盐熔融	81
三、用苛性碱熔融	91
四、用过氧化钠熔融	97
五、用硼砂熔融	104
六、用偏硼酸锂熔融	106
七、用硼酐熔融	109
八、用碱金属的酸式硫酸盐和焦硫酸盐熔融	110
九、用氟化氢钾熔融	117
十、用铵盐熔融	120
十一、硫碱熔融	124

十二、用还原剂熔融	127
第四章 烧结分解法	144
一、概论	144
二、用过氧化钠烧结	147
三、用碳酸钠烧结	150
四、用碱金属碳酸盐和二价金属氧化物的混合物烧结	153
五、用史密斯法以金属氧化物烧结	161
第五章 其他分解方法	169
一、热分解	169
二、在气流中热分解	175
三、湿热分解	182
四、用离子交换剂分解	185
五、特殊方法	187
附录 I 岩石、矿物、矿石分解方法索引	193
附录 II 元素和化合物索引	207

第一章 绪 论

如何分解样品,是岩矿分析工作者进行分析时必须首先考虑的问题之一。

分解样品的主要任务,在于将样品中的待测组分全部转变为适于测定的形态。通常分解样品后,使待测组分以可溶盐的形式进入溶液,或者使其保留于沉淀之中,从而与某些其他组分分离,有时以气体形式将待测组分导出,再以适当的试剂吸收或任其挥散。

根据分解样品时所用试剂的不同,分解方法可以分为“湿法”和“干法”。“湿法”是用酸、碱或盐的溶液分解样品,“干法”则用固体的碱或盐熔融或烧结(半熔)来分解样品。此外,还有一些特殊的分解方法,如热分解法、湿式热解法、气流热解法等。在实际工作中,为了保证样品分解完全,各种分解方法常相互配合使用。例如,在测定高硅样品中的一些微量元素时,可先用氢氟酸分解样品,加热挥散除去大量硅后,再用“干法”完成分解。另外,在分解样品时,分析工作者总是希望尽可能少地引入盐类,以免给测定工作造成困难和带来误差。

分解前预先灼烧样品,有可能改变某些样品的分解性能。例如,含碳沉积岩样品中的部分钒与碳质紧密结合,须先在 600°C 灼烧,钒才能被王水完全提取¹⁾。但是,也有一些本来较易分解的岩矿样品,经灼烧后反而难于分解(参见第五章)。

1) 云南省冶金局地质勘探公司 309 队;用苯-正丁醇为溶剂钽试剂萃取比色法测定钒(1976)。

不论用什么方法进行分解,都要求既不应使待测组分损失,也不应由所用试剂或器具中引入待测及干扰测定的组分。有时,根据分析要求还要保持某些元素的原有价态,或者使待测元素全部呈某一指定价态。可惜,上述基本要求往往很难满足。在分解样品这一步骤中往往会引入较大的误差。例如,在用化学光谱法测定铁矿石中一些常量元素时,熔融分解样品所产生的偏差可占整个分析总偏差的70%^[1]。某些元素(如铁)可以不同的价态在岩矿样品中存在;要测定其某一价态的含量之所以较困难,即因分析误差往往是在分解样品时引入的^[2]。有的元素在分解过程中可能损失。此外,在分解产物和反应器皿表面之间的某种交换作用,可能使待测组分丢失或造成污染,在测定微量元素时尤应注意。不同材料的器皿这种交换性能是不同的^[3]。器皿本身有时还可能参加一些反应,如用氢氧化钠在镍坩埚中熔融分解样品,样品中的铁即可能与坩埚材料形成铁镍合金,造成铁的损失;但若用银坩埚熔融,则无此弊。分解样品时所引入的系统误差或偶然偏差,较之测定过程中引起的更不易察觉,因而危害更大。

选择分解方法时,应尽量避免引入有碍分析的组分,即使引入亦应易于设法除去或消除其影响。某些试剂虽然分解能力很强,但在样品分解后难于处理,应用便受到一定限制。分解样品时,可采用挥发、选择溶解或加入络合剂等方法,以便分离出一些妨碍分析的组分。分解方法选择是否适当,不仅对分析质量,而且对分析速度具有很大的影响。近年来,随着一些快速测定方法的应用,这一问题日益突出。采用经典法如重量法,分解样品所用时间的比例不大,但若采用快速法,情况就不一样了。例如,用原子吸收法和分光光度法快速测定岩石中的10个主要组分时,制备分析溶液的时间竟占整个分析时间的40%以上^[4]。分解方法应既经济又便于成批分析;

对于环境污染,也应注意考虑。

近些年来,分解岩矿样品的方法和技术均有长足进展。在增压下分解,提高了酸分解的效能¹⁾。用偏硼酸锂作为熔剂,给岩石常规分析带来了某些方便⁵⁾。聚四氟乙烯器皿可在240℃以下使用,对酸、碱、氧化剂都有一定的抵抗力,甚至可以使用王水和氢氟酸混合物在其中分解样品,这一点是昂贵的铂金器皿所不及的。热解石墨坩埚可用于非氧化性的酸溶或碱熔,在空气中可以在700℃以下使用,如在惰性气氛中,熔融温度允许到1000℃。这种坩埚的另一优点是不致引入干扰离子²⁾。

解放后二十八年来,在毛主席革命路线指引下,我国广大分析工作者,破除迷信,解放思想,在岩矿样品分解方面,做出了许多成绩。例如,对氢氟酸-硫酸(高氯酸)分解样品后氟的残留问题,我国分析工作者提出了自己的看法³⁻⁵⁾,较国外的同类工作⁶⁾更进了一步。我国分析工作者较早地提出了用氢氟酸分解样品、容量法测定硅酸盐中的硅⁷⁾,在此基础上,随后又提出了用氟化氢钾分解样品⁸⁾。这些方法在实践中得到了发展和应用⁶⁾。对磷酸和硫磷混酸分解样品^{9),7)},锡矿石还原熔融⁸⁾,混合铵盐快速熔样⁹⁾等方面,也做了大量深入的工

1) 中国科学院化学研究所无机分析室:介绍一种分解难溶物的方法(1972)。

2) 北京第五研究所第六研究室:热解石墨坩埚在矿石分析中的应用简介(1972)。

3) 广东省地质局中心实验室:矿物岩石分析法(非金属及黑色金属矿石部分)(1967)。

4) 帅绪仁:对氢氟酸-硝酸-高氯酸分解硅酸盐试样的补充试验(1975)。

5) 湖南230研究所:岩石全分析(1975)。

6) 安徽省地质局实验室:氢氟酸分解容量法测定矿石中二氧化硅(1976)。

7) 湖北省冶金地质勘探公司608队化验室:应用磷酸、硫磷混酸溶矿的一些体会(1976)。

8) 向守贤:分析方法介绍——锡的分析(1974)。

9) 郑国寿等:铵盐快速熔矿法及其应用(1976)。

作。对新发展起来的增压溶样^{1,2)}, 偏硼酸锂熔融^{3,4)}, 铈试金和铈试金⁵⁾等分解技术, 也进行了研究和改进。

尽管岩矿样品的分解方法有了许多进展, 但是比较起来, 在整个分析工作中, 仍然是较薄弱的一环。这方面的专门工作还不够多, 有些元素在样品分解时的行为还不很清楚; 加之岩矿样品组成复杂, 变化大, 一些元素在共存时的存在形式和行为, 和它们单独存在时不尽一致, 使问题更加复杂化了。没有也不可能适用于任何情况和目的的“万能”分解方法。分析工作者必须根据具体的对象和目的, 选择、拟定合适的样品分解方案。在实际工作中, 对现有的方法不断进行总结、改进, 提出新的、更加完善的方法。

参 考 文 献

- [1] Лутинин В. А., Церковницкая И. А., ЖАХ. 26, 1593 (1971).
- [2] Christina Přavčeva, Z. Anal. Chem., 239, 303 (1968).
- [3] Dodson E. M., Anal. Chem., 34, 966 (1962).
- [4] Shapiro L., Developments in applied spectroscopy, 8 (1970).
- [5] Ingamelles C. O., Talanta, 11, 665 (1964).
- [6] Langmehrer F. J., Anal. Chim. Acta, 39, 516 (1967).
- [7] 中国科学院地质研究所中心分析室, 化学通报, 578 (1958).
- [8] 蒋凤亮等, 地质科学, 235 (1965).
- [9] 郭承基、钟志成, 矿物的化学鉴定法(磷酸溶矿法的应用), 地质出版社 (1957).

-
- 1) 中国科学院贵阳地球化学研究所中心实验室: 难溶矿物的封闭分解及其应用(1973)。
 - 2) 吴桂流等: 密闭溶矿在岩矿分析中的应用(1976)。
 - 3) 郭恒忠等: 硼酸-碳酸锂熔矿试验(1974)。
 - 4) 贵州省地质局实验室: 硅酸盐岩石半微量快速分析, I. 偏硼酸锂熔融及其浸取(1976)。
 - 5) 四川省地质局矿产综合利用研究所贵金属分析组: 铈试金和铈试金富集贵金属光谱法测定铜镍硫化矿中的微量铂族元素(1976)。

第二章 湿式分解法

一、概 论

用酸、碱或盐的水溶液分解样品通称为湿式分解。多数情况下是用酸作为分解试剂(酸分解),这时除利用酸的氢离子效应外,不同的酸还有其不同的作用,如氧化、还原,或络合作用等。为了提高样品的分解效率,也经常同时使用几种酸或加入其他盐类。

酸较易提纯,分解时不致引进除氢以外的阳离子;除磷酸外,过量的酸较易除去;酸分解法操作简便,使用温度低,对容器腐蚀小,便于成批分析。由于酸分解法具有上述优点,广大分析工作者乐于采用。据统计,近年来被采用的酸分解方案有几十种,占分解方法的多数¹⁾。

酸分解法的缺点是对某些矿物的分解能力较差。在增压下用酸分解,可以提高分解效果,但同时也失去了酸分解法的某些优点(参见本章第 62 页)。

酸分解时一些元素可能挥发损失^[1]。挥发情况取决于酸的种类以及分解条件。在同一介质中,同一元素的不同价态的挥发情况往往也不一样。例如,在盐酸介质中,三价砷较五价砷更易挥发。有时,共存元素的组合对此也有影响。某些元素在分解过程中的挥发性,既可用于分离,也可用于测定。

1) 陈世刚: 岩矿化学分析试样的酸式分解 (1976)。

样品分解前最好先用少量水润湿,以免由于反应过于激烈而溅失或使有些样品出现成团现象给分解造成困难。有些样品在酸分解前必须先行焙烧,以使分解完全¹⁾,或者消除有机物等对测定的不利影响²⁾(参阅第五章)。

湿法分解速度取决于参加反应物质的数量、样品粒度以及反应体系的性质,也取决于温度、蒸汽压力和反应的时间。

分解过程中,反应产物集中于样品与溶液的界面之间,这里实际形成了饱和溶液,影响接触相内的扩散速度,使分解变慢。但若剧烈搅拌溶液,可使整个反应空间的自由体积内浓度一致,从而使分解速度加快。

在分解过程中,若样品表面形成难溶的薄膜时,其渗透性决定了样品的分解速度。例如,用磷酸分解磷灰石时,当五氧化二磷浓度在1—25%范围内,由于形成磷酸氢钙膜,分解完全停止。硫酸难于分解某些矿石也可解释为在样品表面形成了硫酸盐膜。例如,用45—50%的硫酸分解石灰石时,由于形成 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 和 CaSO_4 膜,使分解难于进行,而用盐酸或硝酸则分解极快。但钙矿物在80—100%硫酸中却可迅速分解,这可解释为在相的介面形成了易溶的酸式盐 $\text{H}_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ 。

样品粒度同样也影响分解速度。一般地说,样品越细分解速度越快。如用氢氟酸分解石英和绿帘石,样品粉碎到70—240筛目,随着样品粒度的减小,分解速度加快。但在分解十字石时观察到相反的情况:样品粒度小于100筛目时,分解速度反而变慢^[2]。

在某些情况下,酸分解时引入氧化剂或还原剂可以加快样品的分解速度。例如用盐酸分解赤铁矿,加入少量的氯化

1) 云南省冶金局地质勘探公司306队:用苯-正丁醇为溶剂钽试剂萃取比色法测定钽(1976)。

2) 云南省冶金局地质勘探公司化验室:关于碘氟法测定铜的探讨(1972)。

亚锡即可使分解速度明显加快。

二、用盐酸分解

分解矿物和矿石时经常使用盐酸。盐酸的主要优点是：
(1)它的大多数盐类易溶于水；(2)在分解过程中它没有显著的还原性而且具有高度的挥发性；(3)氯离子对一些金属离子有成络作用，其中一些络合物可用于离子交换或萃取分离。

用盐酸分解样品和蒸发其溶液时，必须注意锆(IV)、砷(III)、锡(IV)、硒(IV)、碲(IV)和汞(II)等的氯化物的挥发损失^[1]。

通常在玻璃器皿中进行分解。使用铂、金器皿时应注意在空气中和光照下或有氧化剂存在下，长时间与酸接触会被显著侵蚀。有氯化钾存在时，甚至蒸发10%盐酸也会侵蚀铂器皿（铂的损失可达数毫克）。37%盐酸与金、铑、铱、钯的作用和铂一样。

盐酸易于分解碳酸盐，同时激烈的放出二氧化碳。残留的不溶物主要是石英，不溶的硅酸盐、黄铁矿和石墨。含少量不溶性硅酸盐的碳酸盐样品在高温（950—1000℃）灼烧后，可被盐酸完全分解。灼烧时形成的氧化钙(镁)实际上是不溶性硅酸盐的熔剂，使之转变为可被酸分解的硅酸钙(镁)。

在稀盐酸(1:3)中甚至在冷的情况下，方解石和文石也很快地分解。钡和锶的天然碳酸盐（毒重石、菱锶矿）也易于分解。此时参加碳酸盐组成的类质同晶杂质(镁、锌、锰等)进入溶液。白云石、菱镁矿、铁白云石、菱铁矿和菱锰矿与冷的稀盐酸(1:1)作用缓慢，但加热时上述矿物可在5—15分钟内溶解。菱铁矿溶于盐酸时形成黄绿色溶液，其中含有部分三价铁。菱铁矿表面有氧化层时含有少量高铁化合物，但溶

液中大部分三价铁是在样品分解过程中被空气中的氧氧化形成的。因此,测定菱铁矿中亚铁时应在惰性气氛或在隔绝空气下进行。

重金属碳酸盐矿物,如孔雀石、蓝铜矿、菱锌矿、白铅矿和翠镍矿等均易溶于盐酸。分解含氟的稀土碳酸盐,例如氟碳钙铈矿时可用浓盐酸。5% 盐酸能够完全分解铀的复杂碳酸盐矿物。

要使硅酸盐晶格中的二氧化碳析出有时是相当困难的。有人提出,钙霞石仅在加热时才分解,而方柱石的分解则是不完全的。但是,也有人^[3]认为钙霞石可被2% 的盐酸迅速分解。

测定比较纯的碳酸盐岩石中的二氧化碳时可用定量的盐酸标准溶液分解样品,然后用碱滴定剩余的酸,根据分解消耗的酸计算二氧化碳量。此法对于重金属碳酸盐不适用。

铁的氧化物和氢氧化物由于水化程度不同,溶于盐酸的速度也不一样。血滴石、赤铁矿形式的纤维状或密实的铁的氧化物反应缓慢。针铁矿、纤铁矿和褐铁矿等类矿物也缓慢溶于盐酸。磁铁矿在15分钟内能被浓盐酸分解。如果在还原剂(最好是氯化亚锡或金属铝)存在下,分解过程可加速。氯化亚锡存在下,除铁的难溶硅酸盐和黄铁矿外,其他铁矿均可被盐酸分解。这种分解方法通常只用于测定样品中的总铁量,选择还原剂时应使其与测定方法的分析程序相适应。对于含有铁的硅酸盐的样品,常用盐酸和氟化物的混合物进行分解。在惰性气氛或隔绝空气的情况下,盐酸或盐酸-氟化物也用于测定铁矿和岩石中的亚铁。

钛磁铁矿经长时间处理才能溶于盐酸^[4],但往往分解不完全。进行钛磁铁矿全分析时,先用浓盐酸处理,再用碳酸钠和硼砂混合物熔融残渣。

为了测定钛铁矿和磁铁矿中的亚铁，有人在二氧化碳气氛中，用热的 6N 盐酸分解经矿物学方法挑选出来的两种矿物的混合物 16—20 小时^[5]。

含有软锰矿、黑锰矿和水锰矿等的氧化性锰矿石与盐酸作用，缓慢地放出氯。加入过氧化氢可加速分解。氯和过量的过氧化氢均可煮沸除去，不妨碍以后的测定。过氧化氢与各种酸的混合物常作为强氧化剂使用，而在溶解软锰矿时过氧化氢却作为还原剂使用，使不稳定的亚锰酸离子还原为锰(II)。当用盐酸分解测定锰矿中的二氧化碳时，应加入过量还原剂，以避免析出氯干扰二氧化碳的测定。

锰矿石中常存在痕量的铯(少于 $1 \times 10^{-4}\%$)。测定铯时可取 100 克软锰矿用稀盐酸加热分解^[6]。铯(VII)的化合物在高温时显著地挥发，因此用盐酸分解样品时，应在 60°C 长时间处理。应用放射性同位素的检查试验表明，蒸发 2 毫升浓盐酸到 1 毫升时，1 微克铯的损失达 15%^[7]。

盐酸分解水合氧化物较无水氧化物为易。某些氧化物在盐酸中的不溶性，既可用于矿物学的分离，又可用于在矿物分析中分离各种杂质。从分析化学的观点来看，石英、金红石、锡石在盐酸中的溶解度小得微不足道。利用锡石对盐酸作用的稳定性，预先用盐酸分解样品可使伴生矿物与锡石分离，从而可用极谱测定锡。在某些伟晶岩中和某些热液矿脉中存在的所谓纤锡矿——纤维状的锡石，其中含有相当多的铟(达 1%)；这种锡石可溶于无机酸。

铝土矿的溶解度取决于其矿物组成。由于氯化铝溶解度低，在溶解高含量铝的矿物时，不宜于使用盐酸。天然氧化铝(刚玉)不为盐酸所分解。尖晶石类型的复杂氧化物，如尖晶石、金绿宝石、铬铁矿等也不为盐酸所分解。晶质铀矿(U_3O_8 的等轴变体)或钟乳状的隐晶质沥青铀矿的分解程度取决于

铀(VI)和稀土元素的含量。铀(IV)和钍含量高的矿物则分解困难。具有高的酸指数 $UO > 2.70$ 的一组矿物——铀黑(成分不定的晶质铀矿和沥青铀矿的蚀变产物)能被稀盐酸所分解。方钍石和铀方钍石不溶于盐酸。如果铀矿石的矿物学特征和化学组成不是很清楚,只用盐酸分解可能导致显著的负误差。因此,最好在氧化剂(氯酸钾、硝酸或过氧化氢)存在下进行分解。在个别情况下,尤其是分解铌钽酸盐和锆矿物,不溶残渣甚至需要熔融或用氢氟酸处理。但在多数情况下,用盐酸分解,并有氧化剂存在时,分解是足够完全的^[8,9]。

称取 0.1—1 克样品,在 400—500℃ 焙烧后,用 10—15 毫升浓盐酸和 2—4 毫升 30% 过氧化氢,在低温电炉上加热,微沸 10—15 分钟。用水稀释后滤去不溶残渣,在滤液中测铀。

天然硫化铅——方铅矿或其富铋的变种铋砷方铅矿能被冷的浓盐酸分解;沸腾时矿物经 5—10 分钟完全分解。稀释到盐酸酸度约 6N 并冷却后,溶液中即析出针状的氯化铅结晶。氯化铅吸附性较硫酸铅小。测定方铅矿中痕量铋和铊时,可在氧化剂存在下,用盐酸分解,借以分离大量铅^[10]。氯化铅通常沉淀不完全,其溶解度可因形成氯络合物而显著增加。因此可以在 1—8N 盐酸底液中,用极谱法测定矿石中的铅。

称取 0.5—1 克矿石样品,加 25 毫升盐酸(1:1),煮沸 10 分钟,再加 5 克氯化钠,继续煮沸 5 分钟。溶液移入 100 毫升容量瓶,稀释到刻度,用极谱法测定铅。

在 1—1.5N 盐酸中氯化铅的溶解度较小,致使极谱法测定含量高于 3% 的铅时,就会得到偏低的结果。加入氯化钠因形成氯络合物,可测定含量达 10% 的铅,上述方法曾用于

1) 中国科学院贵阳地球化学研究所六室一组:用 2-(5-溴代-2-吡啶偶氮)5-二乙基氨基苯酚快速测定岩石中的微量铀(1976)。