

实用钛锆矿物分析

纳洪良
李 坤 编著
杨汝全

IVB	VB	VIB
22 Ti 钛 $3d^2 4s^2$ 47.90	23 V 钒 $3d^3 4s^2$ 50.9414	24 Cr 铬 $3d^5 4s^1$ 51.996
40 Zr 锆 $4d^2 5s^2$ 91.22		
72 Hf 铪 $5d^2 6s^2$ 178.49		

云南科技出版社

实用钛锆矿物分析

纳洪良 李 坤 杨汝全 编著

云南科技出版社

责任编辑：胡 宗

封面设计：纳洪良

实用钛锆矿物分析

纳洪良 李 坤 杨汝全 编著

云南科技出版社出版发行

(昆明市书林街 100 号)

邮编：650011

昆明银河印刷厂印装

新华书店经销

开本：850×1168 1/32

印张：6 字数：140000

1997 年 1 月第 1 版

1997 年 1 月第 1 次印刷

印数：1—1000

ISBN 7-5416-0957-9/TQ·6

定价：6.80 元

前 言

钛、锆和钪在地壳中含量比较丰富，而其金属具有牢固的晶格、较高的熔点和优良的机械性能。在冶金、机械、电子、石油、化工和能源等领域有着广泛的用途。我院四十多年来在钛、锆和钪的分析方面作了大量工作，有丰富实践经验。为适应生产技术发展的需要，作者根据文献资料，结合长期实践经验，选择准确度高，分析速度快和易于操作的系列分析方法，辅以必需的基础理论编写“实用钛锆矿物分析”一书。该书涉及到 28 个不同元素的多种分析方法和其它相关项目的检测方案。对于从事这方面工作的广大分析工作者和大专院校分析化学专业师生有一定参考价值。

在编写过程中徐其亨、吴瑞林教授，黄炳金、李露明、张晶高级工程师曾提出宝贵意见。本书的出版得到了云南省科委以及我院、云南省环境科学研究所的大力支持。在此一并表示感谢。

此书的作者一直从事这方面的工作，但是，由于水平所限，错误难免，欢迎读者批评指正。

昆明冶金研究院

目 录

1	钛、锆和钪及其在自然界中的存在	1
1.1	钛、锆和钪	1
1.2	钛、锆和钪在自然界中的存在	2
2	分析试样制备	4
2.1	分析样品的采集	4
2.2	样品加工	7
2.3	缩分公式	7
2.3.1	最简缩分公式	8
2.3.2	最新缩分公式	10
2.4	烘温	12
3	矿物分解方法	14
3.1	钛矿物分解方法	15
3.1.1	氢氟酸—盐酸加热分解法	15
3.1.2	增压溶样法	15
3.1.3	过氧化钠烧结分解法	16
3.1.4	硼砂熔融法	16
3.1.5	焦硫酸钾(钠)熔融法	16
3.2	锆(钪)矿物分解方法	17
3.2.1	氢氟酸增压分解法	17
3.2.2	碳酸钾(钠)—硼砂熔融法	17
3.2.3	过氧化钠烧结分解法	17

3.2.4	氟化锂—硼酸熔融法	18
3.2.5	氟化氢钾熔融法	18
4	钛精矿和中间物料分析	19
4.1.1	硫酸高铁铵滴定钛	19
4.1.2	钒渣中钛的测定	21
4.1.3	金红石钛量的测定	22
4.1.4	矿石中低含量钛的测定 (钛铁试剂光度法)	22
4.2.1	SnCl_2 — TiCl_3 还原 重铬酸钾滴定铁	23
4.2.2	SnCl_2 还原测定铁	25
4.3.1	硫酸亚铁铵滴定法测定亚铁	26
4.3.2	重铬酸钾法测定亚铁	28
4.4.1	钼兰光度法测定磷	28
4.4.2	萃取光度法测定磷	30
4.5.1	碘量法测定硫	31
4.5.2	高频感应炉燃烧红外吸收法测定硫	33
4.6.1	硫酸亚铁铵滴定法测定锰	35
4.6.2	高锰酸光度法测定锰	36
4.7	二苯氨基脲光度法测定铬	38
4.8	苯甲酰基苯胺萃取光度法测定钒	40
4.9.1	氟硅酸钾容量法测定二氧化硅	42
4.9.2	钼兰光度法测定二氧化硅	44
4.10.1	置换络合滴定铝	46
4.10.2	铬天菁 S—CTAB 光度法测定铝	48
4.11.1	EGTA 与 CyDTA 络合滴定钙和镁	50
4.11.2	乙二醛双—(2-羟基苯胺) 光度法测定钙	52

4.11.3	达旦黄光度法测定镁	53
4.11.4	原子吸收光谱法测定 钛铁矿中钙、镁和锰	55
4.12.1	萃取分光光度法测定锆	56
4.12.2	偶氮胂Ⅲ光度法测定锆	58
4.13	对马尿酸偶氮氯膦光度法测定稀土元素	60
4.14	偶氮胂Ⅲ光度法测定微量钍	62
4.15	5-Br-PADAP 光度法测定铀	65
4.16	5-Br-PADAP 与丁基罗丹明 B 光度法测定铈和钽	67
4.17	钛铁矿单矿物系统分析	70
5	金红石与钛白粉分析	74
5.1	硫酸高铁铵滴定钛	74
5.2	钛和铁的连续测定	75
5.3	EDTA 连续络合滴定铁和铝	78
5.4	邻菲罗啉光度法测定铁	80
5.5.1	钼盐-钼兰光度法测定磷	81
5.5.2	萃取光度法测定磷	82
5.6.1	亚砷酸盐—亚硝酸盐容量法测定锰	83
5.6.2	高锰酸光度法测定锰	84
5.7.1	二苯氨基脲光度法测定铬	85
5.7.2	铬天菁 S 光度法测定铬	85
5.8.1	PAR 光度法测定钒	87
5.8.2	苯甲酰基苯胍萃取光度法测定钒	89
5.9.1	钼兰光度法测定二氧化硅 (方法一)	89
5.9.2	钼兰光度法测定二氧化硅 (方法二)	90

5.10	铬天菁 S—CTAB 光度法测定铝	91
5.11.1	原子吸收光谱法测定钙和镁	91
5.11.2	乙二醛双—(2-羟基苯胺) 光度法测定钙	93
5.11.3	达旦黄光度法测定镁	93
5.12	水杨基荧光酮—OP 光度法测定锡	93
6	锆、铅精矿和中间物料分析	95
6.1.1	苦杏仁酸重量法测定 二氧化锆 (铅)	95
6.1.2	EDTA 络合滴定锆 (铅)	97
6.1.3	二甲酚橙光度法测定锆	99
6.1.4	磷酸二丁酯萃取光度法 测定二氧化锆	101
6.2.1	硫酸高铁铵滴定钛	101
6.2.2	过氧化氢光度法测定二氧化钛	101
6.2.3	二氨替比林甲烷光度法 测定二氧化钛	103
6.3.1	$\text{SnCl}_2 - \text{TiCl}_3$ 联合还原 重铬酸钾滴定铁	105
6.3.2	磺基水杨酸光度法测定三氧化二铁	105
6.3.3	邻菲罗啉光度法测定三氧化二铁	106
6.4.1	磷钼兰光度法测定五氧化二磷	108
6.4.2	锑盐—抗坏血酸钼兰光度法 测定五氧化二磷	108
6.5.1	置换络合滴定法测定铝	110
6.5.2	铬天菁 S—CTAB 光度法 测定三氧化二铝	111
6.6.1	氟硅酸钾容量法测定二氧化硅	112

6.6.2	高氯酸脱水重量法测定二氧化硅	113
6.7.1	EGTA 与 CyDTA 络合滴定 氧化钙和氧化镁	114
6.7.2	乙二醛双—(2-羟基苯胺) 光度法测定氧化钙	114
6.7.3	达旦黄光度法测定氧化镁	114
6.8	高碘酸钾光度法测定微量锰	114
6.9	二苯氨基脲光度法测定三氧化二铬	116
6.10	苯甲酰基苯胺萃取光度法 测定五氧化二钒	116
6.11.1	碘量法测定锡	116
6.11.2	PV—CTAB 光度法测定锡	117
6.12	PMBP 萃取光度法测定稀土元素	120
6.13	偶氮胂Ⅲ光度法测定钍	122
6.14	5-Br-PADAP 光度法测定铀	124
6.15	水分的测定	125
6.16	灼减量测定	126
6.17	总放射性活度的测量	126
6.18	锆英石单矿物系统分析	129
7	氧化锆(钪)分析	135
7.1.1	苦杏仁酸重量法测定 二氧化锆(钪)	135
7.1.2	EDTA 络合滴定锆(钪)	136
7.2	二氨替吡啶甲烷光度法测定二氧化钛	136
7.3.1	磺基水杨酸光度法测定三氧化二铁	137
7.3.2	邻菲罗啶光度法测定三氧化二铁	138
7.4	铬天菁 S—氯化十四烷基吡啶光度法 测定三氧化二铝	138

7.5	钼兰光度法测定二氧化硅	141
7.6	锑盐—钼兰光度法测定五氧化二磷	143
7.7	次甲基兰光度法测定硫	144
7.8	高碘酸钾氧化分光光度法测定锰	147
7.9	二硫酚萃取光度法测定钼和钨	147
7.10	萃取光度法测定钴	150
7.11	α -联吡喃甲酰二肼光度法测定镍	152
7.12	原子吸收光谱法测定铜、锌、铅和镍	153
7.13	乙二醛双—(2-羟基苯胺) 光度法测定钙	156
7.14	达旦黄光度法测定镁	157
7.15	原子吸收光谱法测定钠	157
7.16	离子选择性电极法测定氯	159
7.17.1	氧化锆中钨的测定(发射光谱法)	161
7.17.2	阴离子交换分离光度法测定钨	163
7.18	氧化钨中钨量的测定(x射线荧光光谱法)	164
7.19	钨粉中总钨和活性钨的测定	166
8	分析误差和数据处理	168
8.1	分析误差	168
8.1.1	系统误差	168
8.1.2	随机误差	169
8.1.3	过失误差	172
8.2	对少量实验数据的评价	172
8.2.1	置信水平与置信区间	172
8.2.2	准确度和精密度	174
8.2.3	如何提高准确度和改善精密度	175
8.2.4	怎样检验分析结果	176

8.3 分析结果处理	176
8.3.1 有效数字计算规则	176
8.3.2 极端值（异常值）的取舍	177
8.3.3 准确报告分析结果	178
附录	179
1. 钛铁矿（砂矿）精矿标准（YB835—87）	179
2. 天然金红石精矿标准（YB839—87）	180
3. 锆英石精矿标准（YB834—87）	181

1 钛、锆和铪及其在自然界中的存在

1.1 钛、锆和铪

在元素周期表中，钛、锆和铪同属于第ⅣB族，其最外层电子构型分别为 $3d^2 4s^2$ 、 $4d^2 5s^2$ 和 $5d^2 6s^2$ ，因此它们都以能脱去四个电子为特征。在自然界里它们的氧化物多半呈四价状态存在，呈白色，不溶于水。而其金属又具有牢固的晶格和较高的熔点（钛—1725℃，锆—1860℃，铪—2130℃），因而被统称为高熔点稀有金属。所以称之为“稀有金属”是因为除了历史的原因以外，对于纯锆、铪的冶炼至今仍非常困难。

Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 离子具有较强的水合能力，四价锆离子在水溶液中以 ZrO^{2+} 离子最为稳定。这些四价离子在碱性溶液中与 H_2O_2 形成过氧化物，即过酸如 $Ti [O(OH)]_4$ ，呈胶状沉淀而析出。在硫酸等酸性溶液中则形成 $[TiO(H_2O_2)]^{2+}$ 型络离子，钛的络离子为黄色，这一性质被用于光度法测定钛，而锆与铪的过氧化氢络离子则为无色。

钛一般有三价和四价两种常见的价数， Ti^{3+} 具有强的还原性，这就为容量法测定钛及极谱法测定钛提供了良好的依据。但是锆与铪则没有可供分析上利用的变价关系。

酒石酸、柠檬酸、EDTA 等多羟基酸以及氟离子均能与锆、铪生成稳定的无色络合物，为容量法测定提供了条件。而其磷酸盐、亚硒酸盐、砷酸盐、碘酸盐、苯胂酸盐、苦杏仁酸及其衍生的相

应的盐在水中及酸中溶解度都很小，有些甚至在很强的酸中也能完全沉淀，因此就为重量法测定锆（铪）创造了极好的条件。

1.2 钛、锆和铪在自然界中的存在

在稀有元素中，钛、锆、铪存在于地壳中的量是比较多的，尤其是钛在稀有元素中居首位。按照维诺格拉多夫的统计数字，它们在地壳中的含量分别为钛—0.6%，锆—0.02%，铪— $3.2 \times 10^{-4}\%$ ，这比常见元素铜—0.01%，铅— $1.6 \times 10^{-3}\%$ ，锌—0.005%的含量还要多。

钛、锆、铪在周期系中同属于一族，因此在矿物中常常共生在一起，尤其是锆与铪，其离子半径（四价）分别为0.087nm与0.086nm，原子半径各为0.16nm及0.15nm，因此它们的性质极其相似，在自然界中总是互相成为伴生元素，所以几乎从来没有发现只单独存在着锆或铪的天然矿物。

从地球化学的观点来讲，钛、锆、铪与铌、钽、锡、钨、稀土、钍、铀等元素同样是属于后期结晶的元素，它们在自然界中经常共生。因此分析钛、锆、铪时也应该考虑到它们的相互干扰问题。

花岗岩、正常岩、伟晶岩也是属于后期结晶的岩石，钛、锆、铪的矿物常常生长在这些地层结构中，它们经常在这些岩层中富集成矿床或矿物。值得注意的是这些岩石都是火成岩，据报告^[1]，火成岩中平均含钛量为0.44%，并且已经发现，几乎所有深颜色的火成岩都含有钛。锆也有同样情况，只不过是含量少得多。

钛与锆在自然界中都有独立的矿床或矿物存在，已知的钛矿物就有七十多种。现列举几种主要的钛矿物如下：

钛铁矿 FeOTiO_2 ，金红石 TiO_2 ，榍石 $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$ ，钛磁铁矿 $\text{FeTiO}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ ，钙钛矿 CaTiO_3 ，锐钛矿 TiO_2 ，板钛矿 TiO_2 ，红钛锰矿 MnTiO_3 ，镁钛矿 MgTiO_3 等。

根据已知钛矿床的综合材料，有工业价值的钛矿床可分为岩浆型钛矿床、砂钛型矿床、变质岩型钛矿床三大类。海南岛的钛矿床多数属于砂钛型矿床。四川省攀枝花的大型钒钛磁铁矿^[2]属于晚期岩浆型矿床，矿石产于辉长岩岩体中。

锆矿物种类也很多，主要有以下几种：锆英石 ZrSiO_4 ，单斜锆石 ZrO_2 ，异性石 $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe})_6\text{Zr}[(\text{OH}, \text{Cl}) | (\text{Si}_3\text{O}_9)_2]$ ，褐锰锆矿 $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mn})_3\text{Zr}[\text{Fe} | (\text{SiO}_4)_2]$ ，单斜钠锆石 $[\text{Na}_2\text{Zr}(\text{Si}_3\text{O}_9) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ，钛锆矿 $3\text{ZrO}_2 \cdot \text{ZTiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。

其中最重要和有经济价值的是锆英石与单斜锆石，它们可以形成规模相当大的砂矿床。当然它们也是常和其它一些矿物共生，如锡石、钛铁矿、铌（钽）铁矿等。世界上产锆最多的地方是澳洲、印度、巴西、美国。

铪没有单独的矿物存在，它总是共生于含锆矿物中。在一些锆英石的变体中曾发现有很高的含铪量，有些矿物（如富铪锆石 Alivite）中甚至可达到 15% 的 HfO_2 ，而 $\text{HfO}_2 : \text{ZrO}_2$ 的比率常在 0.007 至 0.5 之间，其比例随产地而异。

锆铪是重要的能源材料，其经济价值很高。世界上锆铪主要用于原子能发电。锆最有价值的是核性能，它的热中子吸收截面只有 0.18b，因此可作为原子反应堆的内部结构材料。铪的特殊核性能是热中子吸收截面高达 115b，主要用作原子能反应堆的控制棒。其次在宇航工业、电气工业上锆铪都有着广泛的用途。

【参考文献】

[1] 史慧明等 稀有元素分析化学，高等教育出版社，1966。

[2] 选矿设计手册，冶金工业出版社，1988

2 分析试样制备

2.1 分析样品的采集

分析试样虽然只需几克乃至几十毫克，但是，制备分析试样必须充分考虑其代表性。因此应根据矿石、矿体和岩体条件的不同应用不同的采样方法。不论选择什么样的采样方法，都必须根据缩分公式预先确定该样品具有代表性的最小质量。所采样品不得少于此数。正确地采集样品，合理地加工样品是精确地进行分析的前提。

地质采样具有特殊性^[1]，它是通过试样分析来确定矿石有用组分以及有害杂质的含量，以达到最后圈定矿石与岩石界线的目的。常用的地质采样方法有四种：

1. 刻槽法；适用于矿物成分极不均匀的矿床。
2. 连续拣块法；适用于矿石类型比较简单，品位比较均匀的矿床。
3. 打眼法；适用于矿体厚度大，夹石少，品位比较稳定的矿床。
4. 方格法；它不受品位均匀程度的限制，除薄层矿体外都可以使用。

除了上述四种方法外，还有剥层法以及全巷法等。此处不作叙述。采样方法、规格、样量的确定，均由地质工程技术人员提出。

一般为确定矿石品位的取样；可以分为以下几种情况：

1. 大批量矿石；首先必须通过合理布点（方格取点或者对通线取点）来确定取样点。所选取样点应具有一定的密度和代表性，并且是自上而下地采集份样。

2. 不同类型和工业品级的矿石；当其物质组成特征和矿石性质差别较大时，应按矿石的不同类型和工业品级分别采集份样。

3. 散装矿产品；根据国家标准^[2]规定，分为系统取样法、分层取样法和货车取样法三种方法。每种方法都必须根据矿石的最大粒度来确定每个份样的质量，所取份样量应大致相等，其质量变动以变异系数 CV 计应小于 20%。当所取份样量不能大致相等时（ $CV > 20\%$ ），应将每个份样单独制样，单独测定，或在适当的制样阶段，缩分的份样其质量也大致相等时，可以合并成副样或大样。

4. 厂矿生产线；在运输带上停车取样或在运行方向上从规定的部位取份样，其长度应大于三倍的最大粒度直径，以及整个宽度和厚度的矿石流。当从移动着的皮带上取样时，可以从落口处取得整个宽度和厚度的矿石流。一般是按一定的质量（或时间）间隔采集份样。

5. 钛、锆、铜、铅、锌等精矿产品；按部颁标准（YB834—87）规定，采用 8mm 半开管逐包插管取样，然后缩分至 100g，研磨后送分析。

为了提高所取样品的代表性并节约劳动力，减轻劳动强度，一般选矿厂均安装自动（机械）取样机。常用取样机的名称及应用范围见表 2—1。

表 2—1 选矿厂常用取样设备

名称		应用范围	特 点
湿 式 取 样 设 备	(1) 电动矿浆自动取样机 (I)	用于原矿、精矿、尾矿取样	结构简单, 运转可靠。缺点是轴承、导轨、丝杆、取样小勺等均安装在一圆筒内, 安装, 检修不便。
	(2) 电动矿浆自动取样机 (II)	同上	结构简单, 占用高差较小。
	(3) 摆式取样机	同上	运转可靠, 适于中小型选矿厂。
	(4) 水力自动取样机	同上	结构简单, 不需动力, 一般中小型选矿厂使用较合适。
干 式 取 样 机	(1) 过滤后的浮选精矿自动取样机	一般安装在输送过滤后精矿的带式输送机上	运转可靠, 但结构较复杂。
	(2) 小车式块矿自动取样机	一般安装在带式输送机首轮前	取样小车可随导轨作转向运动, 行程不受限制。但设备笨重, 传动系统复杂。
	(3) 斜槽式块矿自动取样机	同上	结构简单, 运转可靠。但因受取样小车行程限制, 样品漏斗必须靠近带式输送机首轮卸料处。
	(4) 电动块矿自动取样机	采取选矿厂矿石粒度小于 40mm 的块状矿石	结构简单, 运转可靠, 但取样小车行程较小。
	(5) 链斗式块矿自动取样机	同上	取样行程大, 运转可靠, 但转动系统较复杂, 部件笨重。
	(6) 带式取样机	一般安装在带式输送机首轮卸料处, 截取大块矿石样	可截取大块物料试样, 但设备构造较复杂。