

中国化学物相分析研究的新成就(下)

黄宝贵* 张志勇 杨林 高静 李玉茹 陈述

(长沙矿冶研究院, 湖南 长沙 410012)

摘要 分两部分介绍了我国化学物相分析十余年来研究的新成就。第二部分(下)则对物料物质组成的相态与元素(Fe, I, Mn, Mo, Na, P, Re, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, U 和 V 等)价态分析、赋存状态分析以及非金属矿物相分析等的研究现状, 分别予以简要评述。同时对其存在的问题和进一步研究的方向也进行了讨论。引用文献 114 篇(100~ 213)。

关键词 化学物相分析; 元素价态分析; 赋存状态分析; 非金属矿物相分析; 物料物质组成; 评述
中图分类号: O 658.6; T D98 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)03-0008-08

Recent Achievements on Chemical Phase Analysis in China(Second Half)

HUANG Baogui, ZHANG Zhiyong, YANG Lin, GAO Jing, LI Yuru, CHENG Shu
(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha, Hunan 410012, China)

Abstract This paper is the second part of the review titled as "Recent achievements on chemical phase analysis in China". The current status of the phase state analysis for material composition, the valence state analysis of the elements(Fe, I, Mn, Mo, Na, P, Re, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, U and V etc.), the occurrence analysis of minerals as well as the phase analysis of non-metallic minerals, etc. were introduced. Meanwhile, the existing problems and future research directions are also discussed. One hundred and fourteen references(100~ 213) were cited.

Keywords chemical phase analysis; valence state analysis of elements; occurrence analysis of minerals; phase analysis of non-metallic minerals; substance composition in materials; review

(上接《中国无机分析化学》2011 年第 2 期)

3 物质相态及元素价态分析

3.16 铁(Fe)

我国对铁矿石化学物相分析的研究, 从铁矿物相分析标准物质的研制^[2]、铁矿物相分析方法地质勘查规范的颁布^[100]、多目标约束遗传算法在铁矿物相分析中的应用^[11]到硅酸铁(Si-Fe)矿物相的分离测定方法研究进展评述和对其中的分离测定 Si-Fe 的化学法—亚铁加合计算法的研究性验证与推荐^[101]等, 均具有重要意义。同时, 在生产实践中对规

范方法[100]的验证和应用研究以及其对复杂物料的不适应性问题的研究等, 均有报道。其中如刘松等^[102]通过对铁的传统物相分析方法进行验证, 筛选出了单取样、单浸出的程序分离铁的 5 个基本相态—碳酸铁(G-Fe)、磁性铁(M-Fe)、赤褐铁矿(O-Fe)、硫化铁(S-Fe)和 Si-Fe 等, 作者称其具有克服连续浸出过程中可能引起的串相影响的作用; 潘涵香等^[103]为了测定矿石中的微量 G-Fe, 建议用 pH=3 的 HAe-NaAe-邻二氮菲混合溶液作选择性溶剂, 在超声波作用下浸出, 并加入适量 EDTA 抑制光还原作用, 实现了分离与显色同步的分光光度测定方

收稿日期: 2011-01-28 修回日期: 2011-04-29

作者简介: 黄宝贵, 男, 教授, 主要从事化学物相及元素价态分析研究工作。E-mail: hbg8248@gmail.com

法;王辉等^[104]为解决被 O-Fe 致密包裹的 S+Fe 矿物相难以分离的问题,推荐 HAe-AlCl₃-SnCl₂ 混合溶剂于 45℃ 水浴中超声波振荡浸取分离 O-Fe,于滤渣中测定 S+Fe,获得了满意结果;曾波等^[105]对分离磁铁矿中 M-Fe 的机选(WFG-3 型磁选仪)法与手选法的对比试验以及柳凯明等^[106]对被 M-Fe 包裹的 G-Fe 矿物相的分离问题研究等。

铁的价态分析主要是亚铁(FeO)的测定,金属铁(Fe⁰)报道较少^[107],而高价铁则多通过总铁量(TFe)差减而得之。由于 FeO 的测定方法研究报道较多,所以笔者仅对其中较有代表性的研究工作作简要介绍。如杨林^[108]曾对亚铁的稳定性及其在化学物相分析中的应用问题作过专题研究,并指出试液介质、酸度、温度、放置时间、保护措施等是影响其稳定的主要因素,但同时也证明,在弱酸性盐类溶液或低酸度介质(如 H₂SO₄ 等)中,Fe(II)有一个相对的热稳定期,即使在无保护措施条件下煮沸 1 h,也不产生明显氧化反应,从而扩大了利用亚铁反应过程的空间;又如大洋锰结核中 FeO(HAe-H₂O₂ 除氧化锰、H₂SO₄-Na₂SO₃ 除 H₂O₂、HF-H₂SO₄-K₂Cr₂O₇ 法)^[109]、铀矿中少量 FeO(H₂SO₄-HF 加压溶样、酒石酸掩蔽-邻二氮菲光度法)^[110]以及铬铁矿中 FeO^[111-112]等测定方法研究,都具有实用价值。特别是后者,因其属于难溶性物料,在进行 FeO 测定时,溶样方法研究尤为重要。因此,杨林等^[111]通过对 Li₂SO₄ 助溶剂的助溶作用及其反应机理的研究,推荐了 H₃PO₄-H₂SO₄-V₂O₅-Li₂SO₄ 和 H₃PO₄-H₂SO₄-Ce(SO₄)₂-Li₂SO₄ 两种溶剂体系溶解铬铁矿,效果良好。李玉茹等^[112]在测定 FeO 时首次发现,经 H₂SO₄ 高温(约 330℃)湿烧法预处理铬铁矿的反应过程中,物质结构发生相变,化学活性增强,故其在 H₃PO₄(H₂SO₄-H₃PO₄ 混合酸)中的溶解反应明显变易,从而成功改进了铬铁矿中 FeO 测定的溶样方法:试样与 H₂SO₄-V(V) 加热(2000 W 电炉)至冒 SO₃ 浓烟并至腾空 1~3 min,加入缩合磷酸再冒烟腾空 3~5 min 即可;同时对湿烧法的作用及其反应机理也进行了探讨。方法简便、空白值稳定、操作极易掌握,经标样验证和数据对比,结果均较满意。

3.17 碘(I)

化工产品中的碘主要是分析其价态,如杨林等^[108,113]对饲料级及试剂级 KI 中 I⁻ 与 I₂ 的分析方法研究:首先探讨了 I⁻ 与 Fe(III) 的反应过程及其产物 I₂ 与 Fe(II) 的共存关系和分离方法问题,证明用

煮沸法挥 I₂ 可使其与 Fe(II) 定量分离,且在该过程中 Fe(II) 保持稳定(> 1 h),故可用常法测定反应生成的 Fe(II) 量以计算出 I⁻ 的含量,并对 I⁻ 与 Fe(III) 的反应机理进行了探讨,方法简便快速、结果准确(RSD< 0.14%),具有创新性;同时还介绍了该产品中微量 I₂ 的测定方法(I₃⁻ 与过量 AsO₂³⁻ 反应后碘量法测定之)^[108]。又如 KIO₄、KIO₃ 和 K₂Cr₂O₇ 混合体系中的 IO₄⁻ 是根据在碱性(NaHCO₃) 介质中 IO₄⁻ 被 I⁻ 还原为 IO₃⁻ 并析出 I₂,碘量法测定之;IO₃⁻ 是在分离 Cr₂O₇²⁻ (HCl 介质中甲基异丁酮萃取)后的液相中碘量法测定前二者含量,差减得 IO₃⁻ 含量^[114]。再如 KIO₃-KI-KBrO₃-KBr 混合物料中 I⁻ {水溶试样后加 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆] → I₂-环己烷萃取光度法} 和 IO₃⁻ (用甲酸钠还原前已述及的测 Br⁻ 时用 CCl₄ 萃取 TBr 后且含有 IO₃⁻ 的液相中的剩余 MnO₄⁻、加 KI 析出 I₃⁻-环己烷萃取测 TI 量-差减法)^[39] 以及碘盐中 IO₃⁻ 的分析^[115] 等,均有较多介绍。

3.18 锰(Mn)

锰矿石虽只定出了 Mn 的部分相态分析的标准值^[7],但因其属首创,所以仍是一大进步。锰矿中有效氧测定方法的统一化^[116],也具有实际意义。由于锰矿石的有效氧(均以 MnO₂ 计)是一个很重要的经济、技术指标,故其早已成了氧化锰矿的必测项目之一。但对其测定方法却一直存在异议,如有作者主张继续使用草酸盐法^[117] 或者碘量法^[118] 等,而新国标则统一采用 ISO 组织审订的亚铁盐法^[116],其主要优点是精度比较好。另对锰矿^[119]、银金锰矿^[120] 中锰的物相分析方法也有介绍。

随着锰质多功能材料的开发、应用研究的不断创新,锰冶金产品的相态与价态分析的试验研究工作也取得了明显进展,如 Mn₃O₄ 中 Mn 的存在价态^[124-122] 及其生产过程中浆状产品氧化度的在线控制分析、不计量取样的快速测定新方法的研究^[122] 等,对 Mn₃O₄ 生产新工艺的开发都起到了关键作用^[123]。又如锰酸锂(LiMn₂O₄)^[124-126]、掺铬锰酸锂(LiCr_{0.08}Mn_{1.92}O₄)^[127] 中 Mn 的平均价态的分析方法研究等,对新型电池材料质量的控制都具有实际意义。对锰冶金炉渣中锰的相态^[128] 和锰锌铁氧体中 Mn 的平均价态^[129] 分析等,也均有报道。

3.19 钼(Mo)

某地铜钼矿中 Mo 曾测定过钼华(氨水)、铁钼华[HCl(1+1)] 和辉钼矿(余渣)等^[130]。矿石中低含量 Mo 的分析,曾有将 ICP-MS 分析技术应用于

传统相方法模式所得之浸出液中 Mo 的直接测定的报道^[131]。

3 20 钠(Na)

工业氢氧化钠中 NaOH 和 Na₂CO₃ 的测定是用 Ba(II) 分离 Na₂CO₃ (BaCO₃ ↓)、HCl 溶液滴定 NaOH (酚酞指示剂), 与总碱量 (溴甲酚绿-甲基红存在下用 HCl 溶液滴定之) 差减得 Na₂CO₃ 含量^[132]。NaAlO₂ 溶液中的 NaOH 可用正辛醇、正己醇或氟代醇萃取分离之^[133]。

3 21 磷(P)

有关磷的报道主要是其价态分析, 如黄磷电炉烟尘中的 P⁰ (CS₂)、水溶性 PO₄³⁻ 和 HPO₃²⁻ (喹钼柠酮溶液沉淀 PO₄³⁻ 分离 HPO₃²⁻)、酸溶性 PO₄³⁻ 和 HPO₃²⁻ [Al(NO₃)₃-柠檬酸; 同上分离] 及其他形态 P (余渣) 等的分离^[134]; 化学镀镍液中 NaH₂PO₂ 的测定是在酸性介质中加过量 I₃⁻-Na₂S₂O₃ 回滴法^[135]; 镀锡液中 NaH₂PO₂ 的测定是先用 I₃⁻ 氧化 Sn(II) 至淀粉终点 [可得 Sn(II) 量], 再加过量 I₃⁻ 按文献^[135] 测定^[136]; H₃PO₃ 产品中 H₃PO₄ 与 H₃PO₃ 的测定曾推荐一个同时电位滴定方法: 利用合成的已知混合酸的电位滴定数据, 建立多元线性回归数学模型, 并对其未知混合酸中组分进行浓度测定, 获得了满意结果^[137]; 同时对各类样品中 P⁰ 的分离测定方法研究也有大量报道^[138-141]。

3 22 铼(Re)

高静等^[142] 在测定铅铜冶炼烟尘中的铼时, 引用传统方法分相: Re₂O₇(H₂O)、ReO₂(HCl)、Re₂O₃ (100 g/L FeSO₄+10% H₂SO₄)、Re⁰ (Br₂-甲醇) 和 ReS₂ (余渣) 等, 继而也推荐 ICP-MS 法直接检测浸出液中的 Re 量, 操作简便、结果满意。

3 23 硫(S)

常见物料中 S 的存在相态一般多呈固定模式: S⁰ (CCL₄^[143]; 400 g/L Na₂SO₃^[144] 或正己烷^[145])、硫酸盐 (H₂O^[143]; 100 g/L Na₂CO₃^[144]; 200 g/L NaCl+0.12 mol/L HCl^[145] 或 5 mol/L HCl^[146]) 和硫化物 [HAe-H₂O₂^[144] (1+1)]; 稀 HNO₃^[145-146] 或 TS 差减^[143-144] 等 3 相; 对其中的煤质物料等则另增加了有机 S 相 (Na₂CO₃-ZnO 半熔浸出过硫化物之后的余渣^[145] 或 TS 差减^[146])。物料及各类液体样中以不同氧化态化合物或硫氧离子态存在的 S 的测定, 也都有专文作过详细介绍^[147-148]。

3 24 锑(Sb)

锑的价态曾测定过 NaSbO₃ 中的微量 Sb(III) [4 mol/L HCl 介质中用 Ce(SO₄)₂ 直接滴定]^[149]

经 H₂O₂ 氧化过的锑白生产液中的 Sb(III)、Sb(V) 和 H₂O₂ [Ce(SO₄)₂ 滴定 Sb(III)+H₂O₂ 含量; 另取试液加 5 mL HCl、2 g KI 反应后再加过量 NaHCO₃-碘量法测其差量; 常法测 TSb 量, 通过计算得 H₂O₂、Sb(III)、Sb(V) 分别含量]^[150] 以及水样中的 Sb(III) 和 Sb(V) [酸介质中 F⁻ 存在下氢化物发生-AAS 法测 Sb(III); 碱介质中 F⁻ 存在下氢化物发生测 TSb; 差减得 Sb(V)]^[151] 等。

3 25 硒(Se)

工业二氧化硒中 SeO₂ 的测定是将其溶解于水, 用 NaOH 标准溶液电位滴定法检测生成的 SeO₃²⁻ 量, 通过计算得之^[152]。

3 26 硅(Si)

物料中的硅一般只分析游离硅 (fSiO₂) 和硅酸盐 (SiO₂/SiO₃²⁻) 两个相态, 且只测定 fSiO₂, 而后者均由 TSiO₂ 差减得之。分离测定 fSiO₂ 的经典方法是用 H₃PO₄ 于 > 300 °C 下选择溶解硅酸盐矿物, 于滤渣中测定 fSiO₂^[153-157]。该方法虽已定为标准分析方法^[158], 但其却一直存在着溶样温度难予控制的问题。因为 H₃PO₄ 从 130~400 °C 不断脱水 (H₃PO₄ → H₂P₂O₇ → HPO₃), 极易形成难溶的焦磷酸盐沉淀而影响测试结果。所以有作者^[159] 对其作了改进: 用 H₂SO₄-H₃PO₄ 混酸于高温电炉上直接加热溶样至沸腾状态时, 再延续加热 8~10 min 即可使硅酸盐矿物全部溶解。由于 H₂SO₄ 沸点较高 (330 °C), 故其的加入不仅有利于溶样温度的控制、防止焦磷酸盐沉淀析出, 而且又可延长高温段的溶样时间、利于含铝硅酸盐较高的黏土类矿物的完全分解, 具有实际应用价值。对特定试样中活性硅的测定, 有作者^[160] 推荐用 27.5% H₃PO₄+7.5% H₂SO₄ 于沸水浴中选择溶解磷灰石中的活性硅 (即易溶性硅酸盐矿物), 并用 K₂SiF₆ 滴定法测定之。

冶金产品中的硅常以 SiO₂、fSiO₂、Si⁰、SiC 和 Si₃N₄ 等形态存在, 根据物料种类的不同, 要求检测的相态亦异。如工业硅中一般只测定 Si⁰ 和 fSiO₂ 两相: 50 g/L NaOH 溶液浸出 (滤渣为 fSiO₂)-动物胶重量法测 Si⁰ 或试样先用 10 mL HF 挥发-灼烧减量法测 fSiO₂, 继用 HF-HNO₃-H₂SO₄ (10+10+1) 挥发-二次灼烧减量法测定 Si⁰^[161], 并于余渣中测定 SiC^[162], 以及用 10~30 g/L KOH 溶液浸出 (滤渣为 fSiO₂)-K₂SiF₆ 酸碱滴定法或用释 H₂ 体积法测定 Si⁰^[163]。氮化硅结合碳化硅制品中的硅是以 HF-HCl 高压浸出-碱化后蒸馏法测 NH₃ 以计算 Si₃N₄ 量, 滤渣经 HF-HNO₃-H₂SO₄ 处理除 Si⁰ 及 fSiO₂-

重量测定余渣中 SiC 量以及试样用碱液直接浸出钼蓝法测定 Si^0 之含量^[164]等;对 fSiO_2 的测定,也有作者建议用 TSiO_2 量差减前三者而得之^[165]。对冶金物料中 SiC 的分析研究也比较多,如碳化硅制品^[166-169]、脱氧剂^[170-171]、硅质合金^[172]、磨料^[173]以及耐火材料^[174-176]等物料中 SiC 的测定方法均有报道。这些方法大体上可分为两种类型:一是测 C 模式,即于 800~850 °C 马弗炉中焙烧除去共存的其他形态 C(如 fC 等)之后,再测 C 量以计算 SiC 之含量^[167-170, 172, 174, 176];二是测 Si 模式,即预先分离共存的其他形态 Si(如用 $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合酸处理除去 SiO_2 、 Si^0 等),再测定 Si/SiC 或直接称量 SiC^[166, 171, 173, 175-176]等。

3 27 锡(Sn)

矽卡岩型锡矿曾分析过水锡石(60 g/L NaOH)、硫化物(30% H_2O_2 -50 g/L EDTA-50 g/L 柠檬酸-1.5% HClO_4)、硅酸盐($\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4$)和锡石(余渣)中 Sn 等,并对“胶态锡”矿场相的存在问题提出质疑^[177]。还原产品曾分析过 SnCl_2 (无水乙醇)、 SnO (50 g/L NaOH-20 g/L 酒石酸)、 Sn^0 (Br_2 -乙醇)、硅酸盐中 Sn(20% H_2SO_4 -10 g/L NH_4HF_2)和锡石(余渣)等^[178],其主要特点是解决了 SnO 与硅酸盐 Sn 难予分离的问题。锡的价态分析曾报道过钴废液^[179]、铅电解液^[180]以及化学镀锡液^[136]等冶金过程中 Sn(II)的测定方法。

3 28 锶(Sr)

天青石及锶矿中 SrSO_4 的测定是用 20% HAc 选择溶解 SrCO_3 ,于余渣中测定之^[181]; SrCO_3 的测定则采用 100 g/L NH_4Cl -6 g/L SrCl_2 作选择性溶剂浸取分离,利用铵盐水解反应和 Sr(II)的抑制作用,可使 SrSO_4 的溶失率降至最低限度(0.1%),所推荐方法尤适于天青石中少量 SrCO_3 的测定^[182],具有实际意义。

3 29 钛(Ti)

对含金红石的钛矿石的相分析曾介绍过一种改进型的方法:试样用 50 mL 10 g/L NH_4HF_2 -65% HCl 沸水浴浸取 1.5 h,余渣为金红石(TiO_2);另称样磁选并用 50 mL 20% HCl 沸水浴浸取 6 h 以分离钛磁铁矿中 TiO_2 ;非磁性部分与上渣合并、碳化、800 °C 焙烧、同金红石浸出,测滤液中榍石中 TiO_2 ;由 TTiO_2 差减得钛铁矿中 TiO_2 ^[183]。赵德平等^[184]对类似共生组合的钛矿石也作过介绍。钛产品曾分析过纯 Ti_2O_3 中 Ti(III)的含量: $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ 溶样, $\text{Fe}(\text{II})$ 回滴容量法和 800 °C 氧化焙烧

重量法测定之,但因 Ti(III)不稳定,结果易偏低,故在生产实践中推荐后者^[185]。不锈钢中固熔态 Ti 的分离,一般都采用酸法选择溶解,张进等^[186]则推荐电解法采集钢样,钢样被电解溶解的质量通过称量阳极的质量得到,合金态 Ti 不被电解。

3 30 铀(U)

铀矿石及页岩中铀的价态分析,有作者曾介绍过选择溶解分离法:在隔绝空气条件下用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -硫酸羟胺溶液浸取分离, U(VI)以 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 形式转入溶液,再用过量 Fe(II)还原 V(V) 滴定,共存的含 U(IV)、Fe(II)和 Fe(III)的矿物留于余渣而不干扰^[187],用 TU 差减得 U(IV)量。

3 31 钒(V)

含钒碳质页岩中 V 的物相分析有游离氧化物中 V(1 mol/L H_2SO_4)、硅酸盐中 V(20 g/L NH_4HF_2)和碳质中 V(余渣)等^[188]。氧化钒产品中 V 的价态分析是通过溶剂(60 g/L NaOH)选择溶解的方法分离 V_2O_5 ^[189-190]、 H_2SO_4 (1+1)高压微波消解余渣,并用 KMnO_4 溶液电位滴定法测其中的 V(II、III、IV)^[189];但其 V(II)实为 V(II+III)含量,因在溶样过程中 V(II)已被 H^+ 氧化为 V(III),故而又改进为预加过量氧化剂 V(V)于余渣中,再用 H_2SO_4 微波消解,用 Fe(II)测剩余 V(V)以计算 V(II+III)含量,然后在控制酸加热时间(10 min)的条件下, H^+ 选择氧化 V(II)至 V(III),继而再加入过量 V(V)微波消解,并测剩余 V(V),通过差值计算出 V(II)和 V(III)量,与 TV 差减得 V(IV)量^[190],方法具有实用性。为了测定钒生产工艺过程的脱碳溶液中的 VO_3^- 量,张亮等^[191]建议通过强碱性阴离子交换树脂,并用 Na_2CO_3 溶液洗脱 VO_3^- 而与 HS^- 、 S^{2-} 等干扰离子分离,用 Fe(II)常法测定之。

4 赋存状态分析

元素赋存状态分析除在环境科学领域中也获广泛应用^[2-3]外,主要是在地质找矿^[4]、工艺矿物学和选冶实验研究等工业领域中的具体应用和实践^[1-2, 5]。例如复杂钴矿中 Co 和 Ni 主要以含 Co 的镍黄铁矿产出,另有与 Fe 呈类质同象关系赋存于 FeS_2 、 CuFeS_2 和 FeCO_3 等矿物中,并有少量以吸附状态赋存于伊利石等粘土类矿物之中^[192];大洋锰结核中 Co 主要以 CoO 和 CoS 等赋存于其中^[193];某银矿床氧化带中的 Ag 主要呈 Ag_2S 、 AgCl 等独

立矿物以微细粒状赋存于褐铁矿中^[194];某玄武岩中Pt和Pd则以硫化物态和金属互化物为主,少量呈吸附态和硅酸盐类质同象态存在^[195];铝土矿中的稀土(RE)主要以分散态被一水硬铝石和高岭石等粘土类载体矿物吸附,且在氧化铝生产过程中的副产物—赤泥中有明显的富集^[196];矽卡岩型锡矿石中的Sn除常见相态外,硅酸盐和磁铁矿中也存在有类质同象态Sn^[177];岩石中的F一般多与K、Al呈显著正相关,而高F岩石中F则主要与Ca呈显著正相关(氟磷灰石)^[197]等均有研究报道。

5 非金属矿物相分析

膨润土中蒙脱石的测定方法研究报道较多,从重液分离法^[198]、吸蓝量法^[199-203]及阳离子交换容量法^[199, 201, 204-206]到模型定量分析法^[203, 205]等均有介绍。重液分离方法中的氯仿法虽较溴仿法已有明显改进(环境污染少、测试成本低等)^[198],但实践中人们引用的主要还是吸蓝量法和阳离子交换容量法等,且对二者的基本概念和存在关系等都进行了研究和表述:膨润土中蒙脱石矿物的吸蓝量(A_b)和阳离子交换容量(CEC)的测定都是基于其层间含有可交换性的阳离子,故用次甲基蓝法(MB)测得的 A_b 和用铵液法测得的CEC都是其阳离子交换量,交换剂(指示阳离子)和交换介质条件虽然不同,但原理相似,故可将测得的 A_b (mmol/g)作为横坐标、CEC(mmol/g)作为纵坐标,对随机抽取的一批有代表性的试样所测得的每一对数据作散点图,并用最小二乘法求得回归方程为 $CEC = 0.104 + 0.6A_b$ 的关系式;根据这一测试结果对试样进行分级,结论基本一致^[199],并指出其中的个别差异主要是 A_b 法引起的,因其未考虑与膨润土矿共生的其他矿物吸附MB和MB分子在蒙脱石层间多层吸附等因素的影响以及不同类型膨润土中蒙脱石层间可交换阳离子的不同所造成的 A_b 可变因素的影响^[199, 205-206]等,所以多建议用阳离子交换容量法^[204-206]。其中胡秀荣等^[204]推荐的以 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 作为交换离子、测定阳离子交换容量的分光光度法较有特点:试样与0.025 mol/L $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 混合(pH 7~8),常温交换7 h后于474.0 nm处测其吸光度,由交换前后吸光度之差计算之;同时也指出,共生的其他矿物及游离金属离子等均不干扰测定,较适于推广。

红柱石的物质组成虽然简单($Al_2O_3 \cdot SiO_2$),但对其分离测定方法的研究却比较多,主要是由于不同产区矿物的共生组合关系有明显差异,故其相分

离方法的通用性也比较少。虽有相通之处,如均用HF-HCl或HNO₃作选择性溶剂排除共存的其他含铝矿物之干扰,并结合对红柱石中铝的溶失率系数(K)校正,再由测得的 Al_2O_3 量计算出红柱石含量(红柱石% = Al_2O_3 测% × $Al_2O_3 \cdot SiO_2 / Al_2O_3 \times K$)^[207-210]等,但由于排除共存干扰矿物的具体条件参数各不相同,所以报道了不同的分离方法和计算模式。如西峡红柱石矿中共生有石字石和白云母等含铝矿物,且用HF-HNO₃-HCl混合溶剂又无法排除其干扰,所以有作者找到了用该矿物组成中的特征性成分 K_2O 和 Fe_2O_3 与 Al_2O_3 的比例关系予以校正的方法,且同时发现由 Al_2O_3 换算为红柱石含量的换算系数($Al_2O_3 \cdot SiO_2 / Al_2O_3$)并非理论值1.5893,而是1.5822^[207];新疆互助红柱石则为1.7391^[209],差别更大;而安仁和乐都地区红柱石的换算系数虽符合理论值(1.5893),但对其在排除干扰过程中红柱石溶失率的校正系数(K)则又各不相同,以50%红柱石含量为例,前者的K值为1.201^[208],后者则为1.241^[210],计算结果相差明显(50% ± 2.0%)。因此,分析不同矿区的红柱石时,必须用本矿区的纯矿物作相关条件的试验,而不能统一模式。其他非金属矿物尚介绍有重晶石(10% HCl分离BaCO₃-余渣测重晶石Ba)^[211]、萤石(10% HAC分离CaCO₃-余渣测萤石Ca)^[212-213]等。

6 存在问题和研究工作展望

我国化学物相分析目前存在的主要问题是如加快人才培养。高校技术力量雄厚,发挥作用的空间巨大,如化学计量学算法在化学物相分析中的应用研究,是一个良好开端。近来已有不少年轻人在研究这一测试技术,所以将化学计量学算法应用研究成果推广于生产实践和化学物相分析专家系统进一步完善推出,均具现实意义。应组织力量制定出一批常见矿物的化学物相标准分析方法,如铁矿物相分析方法可在地质勘查规范基础上制定,金矿、锰矿和普通铜铅锌矿等的化学物相分析方法都比较成熟,且其中已有金的物相和锰的部分相态分析标准物质推出,条件也比较好,都可考虑制定其标准分析方法。同时,对标样的研制工作也应加大投入,继续进行,如锰矿物相分析标样,其部分相态的标准值已经定出,来者尤应研究如何弥其之未竟。

致谢:承蒙我院分析检测中心化学物相分析专业组王城、田海容、吴爱华、傅饶等大力帮助,诚挚谢意。

参考文献

- [100] 中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0200-2002, 铁、锰、铬地质勘查规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [101] 黄宝贵. 铁矿石化学物相分析中硅酸铁的分离测定方法述评[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 169-174.
- [102] 刘松, 王洪艳, 马成有, 等. 珙春金铜矿中铁的单相浸出方法研究[J]. 世界地质, 2000, 29(1): 91-94.
- [103] 潘涵香, 胡超涌, 王红梅, 等. 邻二氮菲分光光度法测定碳酸盐相中微量亚铁[J]. 岩矿测试, 2007, 26(3): 198-200.
- [104] 王辉, 曾炳涛, 金建文. 首钢赤铁矿中铁硅酸盐的化学物相分析[J]. 矿冶, 2006, 15(增刊): 126-129.
- [105] 曾波, 段清国, 张玉滨, 等. 磁铁矿中磁性铁的测定方法研究[J]. 冶金分析, 2005, 25(3): 58-60.
- [106] 柳凯明, 徐显武. 某地铁矿石物相分析报告[J]. 黑龙江国土资源, 2007, (6): 40-41.
- [107] 陶俊, 郑玲. 三氯化铁分解重铬酸钾法测定直接还原铁中金属铁[J]. 冶金分析, 2009, 29(6): 65-68.
- [108] 杨林. 亚铁的稳定性和其在化学物相分析中的应用[D]. 长沙矿冶研究院 2002 届硕士学位论文.
- [109] 郑凯清, 张仲平, 叶华东. 海洋沉积物中氧化亚铁的分析测定[J]. 岩矿测试, 1999, 18(3): 198-200.
- [110] 游建南. 封闭溶矿-分光光度法测定钛矿石中的亚铁[J]. 湿法冶金, 2003, 22(3): 162-165.
- [111] 杨林, 黄宝贵, 陈述. 铬铁矿中亚铁的测定方法[J]. 岩矿测试, 2010, 29(6): 719-722.
- [112] 李玉茹, 周海波, 杨林, 等. 测定铬铁矿中氧化亚铁的溶样方法研究[J]. 冶金分析, 2011, 31(3): 55-59.
- [113] 杨林, 黄宝贵, 陈述. 碘化钾的测定方法研究[J]. 冶金分析, 2004, 24(增刊): 314-317.
- [114] 陈勇, 赖丰英. 碘酸钾、高碘酸钾、重铬酸钾混合体系中各含量的测定[J]. 化工技术与开发, 2004, 33(4): 32-33.
- [115] 刘占广. I_3^- 分光光度法测定碘盐中的碘酸根[J]. 盐湖盐与化工, 2004, 33(2): 20-21.
- [116] 中国钢铁工业协会. GB/T 1507-2006, 锰矿石-有效氧含量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [117] 张勇, 王以明, 王英艳. 草酸盐法测定锰矿石中有效氧的误差分析[J]. 矿物岩石, 2005, 25(2): 114-117.
- [118] 周方钦, 彭美春, 黄刚, 等. 软锰矿石中二氧化锰含量的快速测定[J]. 冶金分析, 2004, 24(3): 46-47.
- [119] 许金精, 龙海平. 锰矿石中锰的相分析[J]. 中国锰业, 2007, 25(4): 39-40.
- [120] 盛民, 陈会军, 范胜芹. 官地银金锰矿的化学物相分析[J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 389-390.
- [121] 熊奇, 黄可龙, 刘素琴, 等. 尖晶石型四氧化三锰中 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 的测定方法和离子分布的研究[J]. 分析实验室, 2000, 19(5): 68-70.
- [122] 余侃萍, 黄宝贵. 四氧化三锰中锰的存在价态及浆状试样的分析方法[J]. 矿冶工程, 2004, 24(1): 58-60, 63.
- [123] 习小明. 多相氧化还原法制备 Mn_3O_4 及锂离子电池用超细粉体研究[D]. 中南大学 2007 届博士学位论文.
- [124] 余鼎, 赖琼钰, 卢集政, 等. $LiMn_2O_4$ 的湿法合成及锰的光度法测定研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(5): 552-556.
- [125] 吕正中, 周震涛. $LiMn_2O_4$ 正极材料中锰的价态分析[J]. 中国锰业, 2003, 21(2): 21-23.
- [126] 于永丽, 王乃芝, 张秀娟, 等. 正极材料锰酸锂中锰的价态分析[J]. 冶金分析, 2007, 27(6): 20-23.
- [127] 邓干群, 刘慧勇. 返滴定光度法测定锰的平均价态[J]. 化学分析计量, 2007, 16(3): 34-33.
- [128] 田宗平, 孙际茂, 邓美文, 等. 电解金属锰和锰盐生产排放的酸浸渣中锰的形态分析[J]. 中国锰业, 2006, 24(1): 25-27.
- [129] 古映莹, 胡启明, 李丹, 等. 锰锌铁氧体中锰平均价态的分析[J]. 冶金分析, 2005, 25(3): 52-54.
- [130] 苏凯, 谷志君, 王越. 矿石中钼物相的分离方法研究[J]. 黄金, 2009, 30(10): 55-58.
- [131] 郑民奇, 于淑霞, 程秀花. 钼矿石物相的快速分析方法[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 40-42.
- [132] 中华人民共和国原化学工业部. GB/T 4348.1-2000, 工业用氢氧化钠中氢氧化钠和碳酸钠含量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [133] 殷文字. 从铝酸钠溶液中液液萃取氢氧化钠的研究[J]. 化学工程师, 2008, (10): 52-53.
- [134] 许可. 黄磷电炉烟尘中各种磷化物的化学物相分析[J]. 岩矿测试, 2002, 21(3): 212-214.
- [135] 刘汝涛, 杨景和, 高灿柱, 等. 化学镀镍液中次亚磷酸钠的测定[J]. 电镀与环保, 2000, 20(1): 29-31.
- [136] 项海锋, 李宁, 黎德育. 化学镀锡液中 Sn^{2+} 和 NaH_2PO_2 的快速测定[J]. 电镀与环保, 2008, 28(6): 40-42.
- [137] 张传宇. 同时直接测定磷酸与亚磷酸的研究[J]. 化学工程师, 2000, (4): 62-64.
- [138] 蒋兴明. 水样中元素磷的测定方法研究[J]. 贵州环保科技, 2000, 6(2): 21-22, 25.
- [139] 赵艳玲, 王新, 宋元宁. 硝酸银分光光度法测定磷[J]. 湿法冶金, 2001, 20(4): 213-215.
- [140] 封悦科, 史箴, 何鸿治. 钼酸铵分光光度法测定废水中的元素磷[J]. 中国环境监测, 2005, 21(2): 29-30, 28.
- [141] 王永昌, 李西宁, 孙蕾, 等. 氧化还原法测定细粉赤磷[J]. 山东化工, 2006, 35(1): 39-40.
- [142] 高静, 陈述. 用等离子体质谱法测定化学物相浸出液中的铯[J]. 矿冶工程, 2009, 29(3): 72-74.
- [143] 吴琼. 铜熔炼烟尘中硫的化学物相分析方法及研究[J].

- 金川科技, 2001 (2): 52-53.
- [144] 张琦. 硫物相分析测定方法的应用[J]. 黄金, 2006, 27 (11): 52-54.
- [145] 饶竹, 梁汉东, 李艳芳. 中高含硫量煤中硫的形态分析[J]. 岩矿测试, 2001, 20(3): 183-186.
- [146] 中国煤炭工业协会. GB/T 215-2003, 煤中各种形态硫的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [147] Huang Baogui. Sulphur inorganic compound determination[M]//Townshend A. Encyclopedia of Analytical Science, Vol 8. London: Academic Press, 1995: 4830-4834.
- [148] 薛可轶, 高庆宇, 石美, 等. 无机硫氧化物的分析化学[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(6): 723-727.
- [149] 张飞跃, 尹作栋, 谭承德, 等. 水合锑酸钠中微量 Sb(III) 的测定[J]. 理化检验: 化学分册, 2000, 36(7): 314-315.
- [150] 古映莹, 李丹. 过氧化氢氧化的锑白溶液中 Sb(III)、Sb(V) 和过氧化氢的测定[J]. 冶金分析, 2006, 26 (4): 20-23.
- [151] 李建强, 周景涛, 宋欣荣. 氢化物发生-原子吸收光谱法测定 Sb(III) 和 Sb(V) [J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(2): 168-170.
- [152] 邢应祥. 中和法测定工业二氧化硒中 SeO₂ 的含量[J]. 中国锰业, 2000, 18(4): 49-50.
- [153] 孙有斌. 黄土样中石英单矿物的分离[J]. 岩矿测试, 2001, 20(1): 23-26.
- [154] 李增文, 杜庆洋. 岩石及粉尘中游离二氧化硅的测定[J]. 商丘师范学院学报, 2000, 16(2): 94-96.
- [155] 闫跃进, 陶宁, 吴慕华. X-线衍射法与焦磷酸消化法测定粉尘中游离二氧化硅含量的比较[J]. 工业卫生与职业病, 2000, 26(5): 268-270.
- [156] 吉莉丽. 作业场所粉尘中游离二氧化硅的分析与研究[J]. 现代测量与实验室管理, 2007, 15(2): 19, 26.
- [157] 赵朝立, 郭学伟, 王东锋. 重量法测定粉尘中游离 SiO₂ 探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(2): 54-55.
- [158] 韩秀卿. 石灰石中游离二氧化硅化学物相分析方法的标准化研究[J]. 岩矿测试, 2000, 19(4): 259-263.
- [159] 席进萍, 沈燕君, 温明慧. 岩石矿物及粉尘中游离二氧化硅的测定[J]. 岩矿测试, 2002, 21(1): 71-73.
- [160] 李长胜, 赵丽萍. 氟硅酸容量法测定磷灰石中的活性二氧化硅[J]. 云南化工, 2009, 36(4): 57-58, 60.
- [161] 林炳熹, 杨红, 曾静, 等. 工业硅中单质硅的挥发与测定[J]. 冶金分析, 2008, 28(7): 62-64.
- [162] 林炳熹, 杨红, 曾静, 等. 氢氟酸挥发重量法连续测定游离二氧化硅、单质硅、碳化硅[J]. 耐火材料, 2009, 43(3): 239-240.
- [163] 李明健. 单质硅的化学分析[J]. 耐火材料, 2009, 43 (1): 79-80.
- [164] 全国耐火材料标准化技术委员会. YB/T 174. 1~ 3-2000, 氮化硅结合碳化硅制品化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [165] 曹海洁, 梁献雷. Si₃N₄ 结合 SiC 中 SiO₂ 含量的测定[J]. 耐火材料, 2007, 41(3): 236, 240.
- [166] 高娟. 碳化硅含量的测定方法[J]. 炭素技术, 2000 (1): 40-41.
- [167] 郭少毅, 张兵. 用红外吸收法测定碳化硅试样中 SiC 含量[J]. 河南冶金, 2000, 8(3): 16-17.
- [168] 魏纯玉, 宋新艳. 高频红外碳硫法测定碳化硅中 SiC [J]. 山东冶金, 2003, 25(2): 59-60.
- [169] 郑迅燕, 常相征, 张亚. 高频红外碳硫仪测定碳化硅中 SiC [J]. 化学工程师, 2006, (5): 36-37.
- [170] 孙键. 用红外碳硫分析仪测定脱氧剂中碳化硅[J]. 理化检验: 化学分册, 2001, 37(3): 138.
- [171] 孙印青, 贺桂荣, 谢志英. 酸溶法测定脱氧剂中碳化硅[J]. 冶金分析, 2003, 23(1): 71.
- [172] 杜建民, 胡述戈, 刘颖晓, 等. 硅质合金中碳化硅的分析探讨[J]. 河南冶金, 2005, 13(6): 32-33.
- [173] 中国机械工业联合会. GB/T 3045-2003, 普通磨料碳化硅化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [174] 陈宁娜. 气体容量法测定碳-碳化硅耐火材料中碳化硅[J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(4): 273-274.
- [175] 张会兵, 王红磊, 徐振东. 差示光度法快速测定 Al₂O₃-SiC 砖中 SiC 量[J]. 耐火材料, 2007, 41(6): 478-480.
- [176] 全国耐火材料标准化技术委员会. GB/T 16555-2008, 碳化硅耐火材料化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [177] 赖来仁, 李芝. 矽卡岩锡矿石中锡的赋存状态与锡物相[J]. 矿产与地质, 1999, 13(2): 86-90.
- [178] 赵嫫, 阮鸿兴. 还原焙烧产品中锡的物相分析[J]. 冶金分析, 2000, 20(3): 29-31, 28.
- [179] 陈国树, 彭在姜, 郑琳. 催化动力学分光光度法测定痕量锡(II) 的研究[J]. 分析试验室, 1999, 18(3): 35-38.
- [180] 申双龙, 靳永胜, 涉谷康彦. 甲基红褪色光度法测定 Sn(II) [J]. 理化检验: 化学分册, 2000, 36(5): 229, 235.
- [181] 金世兰, 郑浩, 曾扬, 等. 天青石及锶矿中硫酸锶的测定[J]. 干旱环境监测, 2002, 16(4): 205-206.
- [182] 黄力武, 黄晖, 李兵. 天青石中碳酸锶的测定[J]. 四川化工, 2006(5): 34-37.
- [183] 郑民奇, 李邦民, 程秀花. 钛矿石物相的快速分析[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1): 61-63.
- [184] 赵德平, 阮鸿兴. 以金红石为主的钛铁矿石中钛的物相分析方法研究[J]. 冶金分析, 2001, 21(2): 53-55.
- [185] 袁伟, 童津泓. 纯 Ti₂O₃ 中 Ti³⁺ 含量的测定[J]. 陕西化工, 1999, 28(1): 30-32.
- [186] 张进, 杨建男. 用电解法采集钢样和测定不锈钢中国

- 溶钛[J]. 分析化学, 1999, 27(9): 1036-1039.
- [187] 张燮, 罗明标, 周天元. 选择性溶解-钒酸盐滴定法测定钒矿石及含钒页岩中六价钒[J]. 华东地质学院学报, 2000, 23(4): 309-312.
- [188] 靳晓珠. 含钒碳质页岩中钒的物相分析[J]. 分析试验室, 2000, 19(2): 50-52.
- [189] 徐本平, 易桂华, 徐亚筠. 高压微波消解电位滴定法测定氧化钒中各种价态钒[J]. 分析化学, 2001, 29(9): 1116.
- [190] 徐本平, 易桂华, 钟华, 等. 容量法测定氧化钒中的各种价态钒[J]. 分析化学, 2002, 30(11): 1322-1324.
- [191] 张亮, 黄林根. 我厂新系统脱碳溶液中五价钒测定方法的改进探讨[J]. 江西化工, 2004(4): 52-53.
- [192] 甘树才, 周少红, 张军, 等. 复杂钴矿石中钴镍赋存状态研究[J]. 岩矿测试, 2000, 19(1): 42-44.
- [193] 于德利, 张培萍, 肖国拾, 等. 大洋锰结核中Co的赋存状态及提取实验研究[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2009, 39(5): 824-827.
- [194] 程飞, 魏连喜, 荆龙华, 等. 内蒙查干银矿床氧化带中银的赋存状态及其化学浸出的可行性研究[J]. 冶金分析, 2004, 24(1): 24-28.
- [195] 来雅文, 甘树才, 戚长谋, 等. 峨嵋玄武岩铂钯赋存状态分析[J]. 岩矿测试, 2003, 22(2): 121-123, 128.
- [196] 虞必阳, 王建丽, 张覃. 稀土元素在铝土矿中的赋存状态及利用现状[J]. 稀土, 2007, 28(1): 117-119.
- [197] 徐立荣, 雒昆利. 岩石中氟的赋存状态研究[J]. 环境化学, 2008, 22(1): 91-95.
- [198] 孔庆池, 劳永新, 张在龙, 等. 用四氯化碳重液分离蒙脱石[J]. 岩矿测试, 1999, 18(1): 62-64, 68.
- [199] 陈济美, 龚关, 赵连强, 等. 膨胀土阳离子交换量的测定[J]. 岩矿测试, 2000, 19(2): 152-154.
- [200] 于震宗. 吸蓝量试验方法的探讨[J]. 铸造, 2001, 50(4): 218-221.
- [201] 邱俊, 吕宪俊. 膨润土原料的分析检测[J]. 安徽化工, 2003(4): 51-53.
- [202] 刘承帅, 万洪富, 侯梅芳, 等. 我国主要产地膨润土颗粒组成和蒙脱石含量研究[J]. 非金属矿, 2005, 28(1): 40-43.
- [203] 万红波, 廖立兵. 膨润土中蒙脱石物相的定量分析[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(12): 2055-2060.
- [204] 胡秀荣, 吕光烈, 杨芸. 六氨合钴离子交换法测定粘土中阳离子交换容量[J]. 分析化学, 2000, 28(11): 1402-1405.
- [205] 胡秀荣, 吕光烈, 顾建明, 等. 天然膨润土中蒙脱石丰度的定量方法研究[J]. 矿物学报, 2005, 25(2): 153-157.
- [206] 杨芳芳, 吕宪俊. 膨润土中蒙脱石含量测试新方法研究[J]. 矿物学报, 2009, 29(1): 132-136.
- [207] 程德翔. 西峡红柱石化学物相分析[J]. 光谱实验室, 2003, 20(3): 399-401.
- [208] 王梅英, 何雪梅, 王明军. 安仁红柱石的化学物相分析[J]. 岩矿测试, 2005, 24(1): 65-67.
- [209] 谈芹, 薛福林. 用化学物相分析方法分析红柱石的含量[J]. 青海师范大学学报: 自然科学版, 2007(1): 28-32.
- [210] 邢谦, 董迈青, 谢海东, 等. 化学物相法测定矿石中红柱石的含量[J]. 岩矿测试, 2008, 27(5): 379-382.
- [211] 中国建筑材料工业协会. JC/T 1021. 7-2007, 非金属矿物和岩石化学分析方法, 第7部分: 重晶石矿化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [212] 冯莉. EDTA 滴定法测定萤石中的氟化钙[J]. 贵州化工, 2003, 28(4): 29-30.
- [213] 中国钢铁工业协会. GB/T 5195. 1-2006, 萤石-氟化钙含量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.