

# 中国化学物相分析研究的新成就(上)

黄宝贵\* 张志勇 杨林 高静 李玉茹 陈述

(长沙矿冶研究院, 长沙 410012)

**摘要** 分两部分介绍了我国化学物相分析近十余年来研究的新成就。第一部分首先概述其前沿领域研究进展,继而对物料物质组成的相态与元素(Ag、Al、As、Au、B、Ba、Br、C、Ca、Mg、Cd、Ce、Cl、Co、Ni、Cr、Cu、Pb和Zn等)价态分析的研究现状,分别予以简要评述。引用文献99篇。

**关键词** 化学物相分析;元素价态分析;前沿领域研究;物料物质组成;评述

**中图分类号:** O658.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-1035(2011)02-0006-07

## Recent Achievements of Chemical Phase Analysis in China (First Half)

HUANG Baogui, ZHANG Zhiyong, YANG Lin, GAO Jing, LI Yuru, CHENG Shu

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012, China)

**Abstract** The achievements of chemical phase analysis made over the past ten years in China are introduced in two parts and this paper is the first part. The progress of frontier research is overviewed and then a review is given on the recent status of the research in chemical phase analysis. The review covers the phase state analysis of the components of the analyzed materials and the valence state analysis of the elements (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Br, C, Ca, Mg, Cd, Ce, Cl, Co, Ni, Cr, Cu, Pb, Zn, etc.). Ninety nine references are cited.

**Keywords** chemical phase analysis; valence state analysis of elements; research on frontier field; substance composition of materials; review

## 1 引言

我国的化学物相分析,从全方位服务科研与生产实践到多目标研究开发创新,六十余年进步备受瞩目。对其先期的研究工作笔者曾作过介绍<sup>[1-2]</sup>,本文则对分析化学的这一分支学科近十多年来研究的最新成就进行简要介绍。首先概述其前沿领域研究进展,继而对矿物岩石、选冶工艺过程产物和化工产品等物料物质组成的相态与元素价态分析以及赋存状态分析、非金属矿物相分析等的研究现状分别给予评述。同时对其存在的问题以及进一步研究的方向也进行了讨论和展望。

## 2 前沿领域研究概述

化学物相分析是一门比较独特的测试技术,其所提供的检测数据不仅对工艺试验研究和工业生产实践过程具有指导作用,而且对某些技术性难题更具有直观释疑、同步解决的重要作用,故其在广泛的学科领域中获得了应用<sup>[1-4]</sup>。其中如龚美菱开展的“相态分析与地质找矿”专题研究<sup>[4]</sup>即属比较典型的代表之一。为在我国西部广大地区多种景观条件下应用化学物相分析测试技术进行化探异常评价以及寻找隐伏矿和掩埋矿的化探方法,作者实验得出的以铅锌铜的工业矿物相及其次生矿物相之和所圈定

的地球化学异常,其中心常常就是矿体露头的研究结果,已用于指导找矿实践;在寻找隐伏金矿床时已证明:用金的价态分析数据绘制的地球化学图中,Au(Ⅲ)、Au(Ⅰ)和Au(0)三峰重合处,就是深部存在金矿脉的重要标志,且据此已在某地区厚覆盖层下找到了具有开采价值的金矿;同时还提出了铁帽评价的新方法,介绍了方法的基本原理和一批铁帽的评价结果等,均具有重要工业价值。这批研究成果多数都获得了省、部级科技进步奖。

化学物相分析不仅在跨学科领域中已获广泛应用,而且在其母学科领域中的应用问题研究,也已见诸报道<sup>[5]</sup>。作者首先讨论了化学物相分析在物料成分全分析测试数据处理中的作用问题,继而则根据对不同类型、不同共生组合且具代表性的物料成分全分析测试数据加合平衡计算过程中所推荐的计算程序和计算结果,进一步介绍其在生产过程物料成分全分析测试数据处理中的实际应用;同时分别阐述了具体应用对象、应用规则、应用模式以及应用过程中需要注意的问题等。尤应指出的是其对当代物料成分“全分析”一词内涵的界定与阐释以及全分析测试实践中的大量加合平衡计算数据所展示的应用模式等,都具有重要意义。

化学物相分析标准物质研究,继铁矿石物相分析标样首次推出之后<sup>[2]</sup>,又完成了金矿石物相分析标准物质的研制课题。对5种不同类型金矿石样品中金的4个相态的分析定值已被批准为国家一级标准物质(GBW-07189~GBW-07193)<sup>[6]</sup>。同时在已发布的6个锰矿石的元素分析标准样品定值数据中,也定出了锰的部分相态分析的标准值(GBW-07261~GBW-07266)<sup>[7]</sup>,亦属难得。这些成果都填补了物相分析标准物质研制领域中的空白。

随着化学计量学应用研究的不断开发,对其在化学物相分析中的应用问题也引起了人们的注意。如化学物相分析专家系统和化学计量学算法的应用研究等,都是其应用的新拓展。众所周知,化学物相分析方法中传统的选择性溶剂筛选的实验研究极为费力费时,前人虽已做了大量的开发性研究工作,积累了相当多的可供借鉴的成功经验,但相关的资料、数据都不很系统,且比较零散,不易发挥其作用。因此,张志勇利用专家系统这一新兴的人工智能技术,研究了化学物相分析专家系统(CPAES)的开发。通过文献总结和实验检测,建立了化学物相分析的相关知识库,研究了选择性溶剂的筛选程序,将专家经验转换成专家系统的推理机制,并使其能够模拟

物相分析专家的思维,提出解决问题的最优方法<sup>[8]</sup>。

化学计量学算法在化学物相分析中的应用研究,起步虽稍晚于环境领域中的化学形态分析<sup>[9]</sup>,但已获明显进展。如遗传算法<sup>[10-14]</sup>、神经网络算法<sup>[15-16]</sup>等的应用,对化学物相分析方法的改进,都是很有意义的探索。其中杨兵对遗传算法在地质样品中铁和铜物相分析的具体应用和方法的基本原理及操作程序模式等,首先进行了比较系统的研究<sup>[10]</sup>;继而王洪艳等<sup>[11]</sup>将其应用于铁矿石中铁、陈淑桂等<sup>[12-13]</sup>将其应用于金铜矿中铜以及王英华等<sup>[14]</sup>将其应用于模拟地质样品中钴和镍的相分析研究,均获满意结果;同时王英华等<sup>[15]</sup>、马成有等<sup>[16]</sup>将神经网络算法应用于模拟地质样品中铅的相态分析,结果也较满意。作者们借助前人对相关金属矿物存在的相应相态分离过程中所筛选出的大量、有效的选择性溶剂的浸取分离模式和所研究的基本条件参数,确定了各相态在不同的选择性溶剂中较稳定的近似的浸取率常数,并根据相态浓度和各相态一次性浸取率总量的数学定量关系建立数学模型,从而将相态分析问题转化为求最优化解的数学问题,以克服传统的溶剂选择溶解或选择保留的相分析操作程序中存在的串相影响的弊端。如王洪艳等<sup>[11]</sup>据此已对3个铁矿物相分析标样中铁的相态分别进行了计算和数据对比,所得结果均较一致,值得推广实践。

神经网络算法在价态分析中的应用主要是对液体样品中的不同氧化态离子的分光光度法同时测定。如林亚萍等<sup>[17]</sup>对Cr(Ⅲ)与Cr(Ⅵ)的测定(二溴苯基荧光酮-CTMAB显色)采用三层人工神经网络解析Cr(Ⅲ)与Cr(Ⅵ)的吸收光谱,并通过若干具有代表性的学习样本建立神经网络模型,计算出二者的分别含量,达到了预期结果;郭小慧等<sup>[18]</sup>用径向基函数人工神经网络(RBF)和BP神经网络,以磺基水杨酸-邻菲罗啉双显色剂光度法同时分析模拟样本中的Fe(Ⅱ)与Fe(Ⅲ),两种方法所得之计算结果基本一致,回收率也均能满足分析误差要求;于洪梅等<sup>[19]</sup>采用偏最小二乘-BP神经网络直接解析NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的紫外吸收光谱,结果也较满意。

### 3 物质相态及元素价态分析

#### 3.1 银(Ag)

为使硫化铜矿中硫化银矿物与自然银(Ag<sup>0</sup>)分离,吴敏等<sup>[20]</sup>用8%硫基乙酸-3 g/L单硫醇-2 g/L单宁酸-氨水混合溶液作选择性溶剂,硫化银矿浸出

率 $>97\%$ ,  $\text{Ag}^0$  溶失率 $<2\%$ , 达预期目的。银锰共生的矿物(银锰矿)虽然不多, 但  $\text{Ag}$  含量有时却比较高( $\text{kg/t}$ ), 对其精矿中  $\text{Ag}$  的物相分析, 有作者建议<sup>[21]</sup>先排除氧化锰矿物的干扰( $30\text{g/L NH}_4\text{Ac}-30\text{g/L}$  盐酸羟胺。括号内为选择性溶剂, 下同)之后, 再分别浸出角银矿( $5\%$  氨溶液)、 $\text{Ag}^0$  [ $30\text{g/L Fe(NO}_3)_3-1\text{g/L HgCl}_2$ ]、硫化矿中  $\text{Ag}$  ( $3\%$   $\text{HAc}-100\text{g/L NH}_4\text{Ac}-5\%$   $\text{H}_2\text{O}_2$ )、超显微分散态硫化矿中  $\text{Ag}$  ( $100\text{g/L}$  硫脲- $10\text{g/L}$  柠檬酸)和硅酸盐中  $\text{Ag}$  (余渣)等。同时对硫化银精矿石灰固硫焙烧过程中  $\text{Ag}$  的存在相态也进行过分析<sup>[22]</sup>。

### 3.2 铝(Al)

铝制品有氟化铝中游离氧化铝( $\text{fAl}_2\text{O}_3$ )的测定( $250\text{g/L H}_3\text{BO}_3-600\text{g/L NaOH}$  选择溶解氟化铝的余渣)<sup>[23]</sup>、铝锭中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的测定( $\text{Br}_2$ -甲醇溶解  $\text{Al}^0$  的余渣)<sup>[24]</sup>、炉渣及发热剂中  $\text{Al}^0$  的测定( $\text{CuCl}_2-\text{NH}_4\text{Cl}$ )<sup>[25]</sup>以及铝粉中  $\text{Al}^0$  (活性铝)的测定( $200\text{g/L NaOH}$  释  $\text{H}_2$  法)和铝镁盐中  $\text{Al}^0$  的测定 [ $\text{HCl}(1+4)$  释  $\text{H}_2$  法]<sup>[26]</sup>等。

### 3.3 砷(As)

矿石中砷的物相分析有作者在分离了砷的氧化物( $2\text{mol/L HCl}$ )、硫化物( $2\text{mol/L Na}_2\text{CO}_3$ )之后又新增了砷黝铜矿 [ $\text{Br}_2$ -甲醇( $5+9$ )]这一相态, 余渣为毒砂中  $\text{As}$ <sup>[4]</sup>, 具有实际意义。其他为液体样中  $\text{As}$  (III, V) 的价态分析<sup>[27-29]</sup>。

### 3.4 金(Au)

金矿石相分析方法分为两种类型, 其一是常见的比较有代表性的金矿石, 如我国首次研制的不同类型金矿石的 5 个标准样品中的 4 个相态(单体  $\text{Au}$ 、连生  $\text{Au}$ 、硫化矿包裹  $\text{Au}$  和硅酸盐包裹  $\text{Au}$  等)定值<sup>[6]</sup>, 即属此类。显然, 这是比较通用的金矿石的基本分相模式<sup>[4]</sup>, 而在生产实践中则可根据载金矿物的共生组合关系作适当调整。如已推荐的高砷金矿中  $\text{Au}$  的相态分析即增添了毒砂中  $\text{Au}$  的分离方法:  $\text{KCN}$  浸取自然  $\text{Au}$ 、 $\text{NaOH-KCN}$  浸取毒砂包裹  $\text{Au}$ 、 $\text{HNO}_3-\text{KCN}$  浸取其他硫化矿包裹  $\text{Au}$ , 滤渣为硅酸盐包裹  $\text{Au}$ <sup>[30-31]</sup>等。其二是化探样品中  $\text{Au}$  的分相模式: 裸露及半裸露  $\text{Au}$  ( $\text{I}_2-\text{NH}_4\text{I}$ )、碳酸盐包裹  $\text{Au}$  ( $\text{HClO}_4-\text{I}_2-\text{NH}_4\text{I}$ )、铜铅锌硫化矿包裹  $\text{Au}$  ( $\text{Br}_2$ -甲醇)、赤褐铁矿包裹  $\text{Au}$  ( $\text{HCl-SnCl}_2-\text{I}_2-\text{NH}_4\text{I}$ )、 $\text{FeS}_2$  包裹  $\text{Au}$  (滤渣  $500^\circ\text{C}$  焙烧- $\text{I}_2-\text{NH}_4\text{I}$ ) 和石英及硅酸盐包裹  $\text{Au}$  (余渣)等 6 个相态<sup>[4]</sup>。不过也有作者认为再增添 3 个相(水溶  $\text{Au}$ 、粘土吸附  $\text{Au}$ 、有机物结合  $\text{Au}$ )更有利于不同景观区地球化学找矿<sup>[32]</sup>。

为了测定矿石中  $\text{Au}$  的存在价态, 有作者曾研究了聚氨酯泡塑吸附不同价态  $\text{Au}$  的性能, 且证明其对以  $[\text{AuCl}_4]^-$  形式存在的  $\text{Au}$  (III) 具有吸附的选择性, 故可用  $\text{HCl}$  溶解试样—吸附滤液中  $\text{Au}$  (III)、余液用  $\text{HNO}_3$  氧化  $\text{Au}$  ( $\text{I} \rightarrow \text{III}$ ) 后再吸附即得  $\text{Au}$  (I), 滤渣中测定  $\text{Au}$  (0), 方法已用于黄铁矿和毒砂中  $\text{Au}$  (0, I, III) 的分别测定<sup>[33]</sup>。

### 3.5 硼(B)

硼镁矿中硼镁铁矿的分离测定本无方法, 但笔者研究发现<sup>[34]</sup>, 由于某地硼镁铁矿中所含  $\text{Fe}$  (II) 量与其品位成正比, 从而推荐  $\text{FeO}$  作为特征性成分用于测定该地区硼镁铁矿相分析的方法条件模式: 挑选本矿区不同纯度的硼镁铁矿纯矿物、测其  $\text{FeO}$  量 ( $\omega/\%$ )、求出换算系数, 用于生产样品测试, 获得了满意结果。硼产品的分析曾介绍过碳化硼粉中游离硼 ( $\text{fB}$ ) 的分离测定方法 ( $10\%$   $\text{H}_2\text{O}_2-\text{HNO}_3$  选择溶解—酸碱滴定法)<sup>[35]</sup>。

### 3.6 钡(Ba)

氯化钡中少量  $\text{BaO}$  的测定, 戴凤英<sup>[36]</sup> 推荐  $\text{HCl}$ -乙醇( $1+3$ )溶液作  $\text{BaO}$  的选择性溶剂,  $\text{BaCl}_2$  不干扰, 方法颇有特色。

### 3.7 溴(Br)

溴产品价态分析有试剂级  $\text{KBr}$  中少量  $\text{BrO}_3^-$  (甲基红<sup>[37]</sup> 或甲苯胺盐<sup>[38]</sup> 褪色光度法)及  $\text{KBrO}_3-\text{KBr-KIO}_3-\text{KI}$  混合物料中  $\text{BrO}_3^-$  [水溶试样用  $\text{AgNO}_3-\text{HCl}$  沉淀  $\text{AgBr}$  和  $\text{AgI}$  ( $\text{AgCl}$ )、滤液中  $\text{BrO}_3^-$  ( $\text{IO}_3^-$ ) 用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  还原为  $\text{Br}^-$  ( $\text{I}^-$ )、酸性介质中再用  $\text{KMnO}_4$  氧化为  $\text{Br}_2$  ( $\text{IO}_3^-$ )- $\text{CCl}_4$  萃取光度法]和  $\text{Br}^-$  [试液酸化后用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  还原、 $\text{KMnO}_4$  氧化  $\text{Br}_2$  并测定  $\text{TBr}$ , 差减法]<sup>[39]</sup> 的测定等。同时对饮用水中溴酸盐的分析方法也作过详细评述<sup>[40]</sup>。

### 3.8 碳(C)

矿石中的碳按传统模式一般分为碳酸盐、有机化合物碳 ( $\text{C}_\text{有}$ ) 和石墨等 3 个相态。但龚美菱指出, 影响湿法浸金的  $\text{C}$  主要是无定形元素  $\text{C}$ <sup>[4]</sup>, 故建议在分析金矿石中的  $\text{C}$  时增加这一相, 同时并证明对该相态进行测定的难点是无法使其与共存的  $\text{C}_\text{有}$  预先分离, 故特推荐  $\text{X}_1$  或  $\text{X}_2$  作  $\text{C}_\text{有}$  的选择性溶剂、余渣转入瓷舟烘干后即可分别进行测定。大理岩型石墨  $\text{C}$  中固定  $\text{C}$  的测定方法是先纯化后测定: 试样用稀王水选择溶解共存的碳酸盐、硫化物、可溶性铁矿物、浮碳、有机化合物、化合水等干扰成分, 余渣于  $600^\circ\text{C}$  灼烧称量, 再于  $900^\circ\text{C}$  至恒重, 方法的  $\text{RSD}$  ( $n=12$ ) =  $2.0\%$ <sup>[41]</sup>。大气颗粒物料中  $\text{C}_\text{有}$  和元素碳 ( $\text{fC}$ ) 的测定

是在 450℃ 燃烧直接得  $C_{\text{有}}$ ; 酸处理试样分离碳酸盐、950℃ 测  $C_{\text{有}}$  和 fC 含量, 差减得 fC<sup>[42]</sup>。海洋沉积物中  $C_{\text{有}}$  测定是在  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  存在下(消除  $\text{Cl}^-$  干扰)于 (175 ± 5)℃ 蜡浴中经  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$  氧化反应, 用 Fe(II) 常法滴定剩余的  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  以计算  $C_{\text{有}}$  量<sup>[43]</sup>。海水中溶解无机 C 的测定(吸收酸释  $\text{CO}_2$ -酸碱滴定法)<sup>[44]</sup> 以及碳酸盐岩石中  $\text{CO}_2$  和 TC 的热重量分析法<sup>[45]</sup> 等均有报道。

冶金产品中的 C 曾分析过各类难熔碳化物中 fC( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4 \leq 110^\circ\text{C}$  处理试样、电导法测定释出的  $\text{CO}_2$ )<sup>[46]</sup> 和 SiC 中 fC( $\geq 0.1\%$ —900℃ 燃烧吸收重量法、 $\geq 0.1\% \sim \leq 40\%$ —900℃ 气体容量法、 $\geq 1\%$ —1250℃ 燃烧法测定经 850℃ 灼烧后的渣中之 C 量并与 TC 量差减而得之)<sup>[47]</sup> 等。

### 3.9 钙、镁(Ca、Mg)

沉积岩物料中的少量方解石( $\text{CaCO}_3$ )与白云石 [ $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ ] 的分离曾用 0.1~0.5 mol/L HAc 作溶剂, 选择溶解前者<sup>[48]</sup>。其他物料的相态分析则多侧重于工业产物, 如水泥熟料中游离 CaO(fCaO) 和游离 MgO(fMgO) 的测定[乙二醇于 90℃ 水浴提取 fCaO(测其电导率)、添加催化剂碘-乙醇后再恒温提取 fMgO(测电导率为二者含量, 差减得 fMgO 量)]<sup>[49]</sup>、电石废渣中残留  $\text{CaC}_2$  的测定[通过加酸液促使被  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  包裹的微量  $\text{CaC}_2$  反应完全, 生成的  $\text{C}_2\text{H}_2$  用气相色谱法测定之]<sup>[50]</sup>、粉煤灰中 fCaO 和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的测定[用乙二醇作溶剂, 并结合卡尔-费休法检测水量(基于二者与溶剂反应产生水量的差异)以测定其单独含量, 并用热重法检测  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的含量]<sup>[51]</sup>、镁基脱硫剂中 MgO 的分离(15 g/L  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液选择溶解 MgO,  $\text{Mg}^0$  不干扰)<sup>[52]</sup> 以及磷化镁的测定(隔绝空气条件下使润湿的  $\text{N}_2$  通过试样, 用 0.5 mol/L  $\text{KMnO}_4$  溶液吸收生成的  $\text{PH}_3$  气体, 再用  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  除剩余  $\text{MnO}_4^-$  以测定和计算  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  之含量)<sup>[53]</sup> 等均有报道。

### 3.10 镉(Cd)

湿法炼锌过程中的浸渣及烟尘中的镉曾分析过  $\text{CdSO}_4$  (80% 乙醇)、 $\text{CdO}$  (2% HAc)、 $\text{Cd}^0$  (10 g/L  $\text{KNO}_3\text{-}0.5\% \text{H}_2\text{SO}_4$ )、 $\text{CdS}$  (50 g/L  $\text{CuSO}_4$ ) 以及铁酸盐等难溶性物质中 Cd(余渣)<sup>[54]</sup> 等相。

### 3.11 铈(Ce)

化工产品中铈的价态分析有氢氧化铈<sup>[55]</sup> 和硝酸铈铵<sup>[56]</sup> 中 Ce(IV)(亚铁盐直接滴定法)和 Ce(III)(TCe 差减法)的分别测定等。

### 3.12 氯(Cl)

产品中氯的价态分析有食具净(氯代异氰酸)<sup>[57]</sup>、漂白粉(次氯酸钙)<sup>[58]</sup>、消毒剂(二氧化氯)<sup>[59]</sup> 中有效氯的测定方法(KI-碘量法)等。水质中亚氯酸根的测定方法是利用其与过量  $\text{I}^-$  形成  $\text{I}_3^-$ , 并与十四烷基二苄基氯化铵形成缔合物微粒, 且于 467 nm 处产生的共振散射效应<sup>[60]</sup>; 各类液体样中余氯<sup>[61]</sup> 和二氧化氯<sup>[62]</sup> 的分别测定方法也均有专文作过详细介绍。

### 3.13 钴、镍(Co、Ni)

钴和镍的分相条件与分离方法, 通常都是单独进行、分别介绍的。王英华等<sup>[14]</sup> 为简化检测程序, 参照相关化探物料中共存 Co 和 Ni 的统一分相、同步分离的模式, 引用相应的选择性溶剂, 获得了模拟地质样品中 Co 和 Ni 的 5 个相态(硫酸盐、镍黄铁矿、橄榄石、磁铁矿和菱铁矿等矿物中的 Co 和 Ni) 的较稳定的浸取率常数, 并建立数学模型, 用遗传算法对各相应相态中的 Co 和 Ni 含量进行计算, 达到预期效果。

冶金产品的价态分析曾用 Fe(II) 还原间接法测定过  $\text{Co}(\text{OH})_3$  中  $\text{Co}(\text{III})$ <sup>[63]</sup> 和碘量法间接测定氧化镍中  $\text{Ni}(\text{III})$ <sup>[64]</sup> 等。笔者<sup>[65]</sup> 对 Mn(II) 与 Ni(III) 的反应过程和反应机理进行过研究, 证明在用  $\text{Mn}(\text{II})\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$  混合溶剂溶解  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  或  $\text{NiOOH}$  的反应过程中, Mn(II) 能同步被 Ni(III) 定量氧化为 Mn(III), 故可用 Fe(II) 盐溶液间接测定 Ni(III) 的含量, 从而推荐了一个测定  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  中 Ni(III) 的新方法, 且已用于生产实践。

### 3.14 铬(Cr)

在铬的价态分析中, 测定方法一般不存在问题, 所以分离方法成了研究的热门。其中除固体物料用选择性溶剂分离方法[如冶金炉渣中的  $\text{CrO}$  与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的分离是用  $\text{FeCl}_3\text{-HCl-NH}_4\text{Cl}$  溶液研磨浸出  $\text{CrO}$ 、V(II) 溶液浸出余渣中部分被包裹的新生态  $\text{CrCl}_3$ , 二次浸出液合并即 TCrO, 最后余渣为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[66]</sup>; 铬盐渣<sup>[67]</sup> 及碱式硫酸铬制品<sup>[68]</sup> 中的 Cr(VI) 用水浸法分离之外, 液体样中的 Cr(III) 与 Cr(IV) 的分离则多用溶剂萃取法<sup>[69-71]</sup>、离子交换法<sup>[72-74]</sup> 以及相继研发的各种类交换吸附剂(如各种纳米材料<sup>[75]</sup>、凹凸棒<sup>[76-77]</sup>、活性氧化铝<sup>[78]</sup>、竹炭<sup>[79]</sup>、改性活性炭<sup>[80]</sup>、含水型的铁<sup>[81]</sup> 和锰<sup>[82]</sup> 氧化矿粉) 分离方法等。

### 3.15 铜、铅、锌(Cu、Pb、Zn)

关于铜铅锌硫化矿氧化率的测定问题, 当年曾作为部级专项课题组织过攻关研究, 并获科技进步奖<sup>[2]</sup>, 近来又有不少作者继续给予了关注<sup>[83-88]</sup>。其

中化学计量学算法应用于 Cu、Pb 物相分析的研究<sup>[10,12-13,15-16]</sup>较有新意,值得在生产中实践和完善,以期使其在硫化矿氧化率的测定中发挥作用。

铜产品分析有  $\text{Cu}_2\text{O}$  中  $\text{Cu}^0$  的测定(50 g/L  $\text{SnCl}_2$ -3 mol/L HCl 沸水浴浸取  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$ ,  $\text{Cu}^0$  留于余渣中)<sup>[89]</sup> 以及  $\text{NH}_4\text{Cl}$  基体<sup>[90]</sup> 和  $\text{Cu}(\text{II})$  氨<sup>[91]</sup> 溶液中  $\text{Cu}(\text{I})$  的测定等。铅产品方面曾介绍过铅丹物质组成的分析,由于  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  的化学结构式为  $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ , 故可用相态分离的方法测定  $\text{PbO}$  (4 mol/L  $\text{HNO}_3$ ) 和  $\text{PbO}_2$  (pH 5.7  $\text{HAc-NaAc}$ )<sup>[92]</sup> 或用价态分析法测定  $\text{PbO}_2$  ( $\text{HAc-NaAc-KI-I}_3^-$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 和  $\text{PbO}$  (TPb 差减法)<sup>[93]</sup> 等。

近来对锌矿中存在有碳酸锌矿物(菱锌矿、水锌矿)和硅酸锌矿物(硅酸锌、异极矿)等复杂硫化锌矿(闪锌矿、铁闪锌矿)的分离问题研究较多。例如为使化学活性比较相近的前两类锌矿物有效分离,有作者<sup>[94]</sup>对传统的 420 °C 恒温焙烧预处理试样的方法特点进行了讨论,并将其改进为二次取样、分段浸出的分离程序。但也有不经焙烧预处理而分离同类型矿石中各相态锌的报道<sup>[95-97]</sup>。不过其中如仅引用锌冶金过程的锌物相分析方法<sup>[95]</sup>或用一般的碱液以及弱酸液连续浸取的程序<sup>[96]</sup>,恐不易实现。所以李菁菁等<sup>[97]</sup>推荐用 60 g/L  $\text{NaOH}$ -20 g/L 柠檬酸-2 g/L  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  混合溶剂选择溶解碳酸锌矿物相的方法较有特色,因其能使硅酸锌矿物的溶失率明显降低,并用 5% 乳酸-5 g/L 抗坏血酸浸取硅酸锌矿物、3%  $\text{HAc}$ -饱和  $\text{Br}_2$  水分离硫化锌矿、余渣为其他 Zn。对锌产品的分析有碘量法测定工业硫化锌中的  $\text{ZnS}^{[98]}$  和用  $\text{Fe}(\text{III})$  氧化法测定金属锌粉中  $\text{Zn}^0$  时,对共存的少量  $\text{Cu}^0$ 、 $\text{Pb}^0$ 、 $\text{Cd}^0$ 、 $\text{Co}^0$ 、 $\text{Ni}^0$  等干扰成分的校正方法研究<sup>[99]</sup>等。

(第一部分完,第二部分见下期)

#### 参考文献

- [1] 黄宝贵. 中国化学物相分析的进展[J]. 分析化学, 1991, 19(10): 1215-1222.
- [2] 黄宝贵. 我国化学物相分析的进展[J]. 分析化学, 1999, 27(12): 1454-461.
- [3] 张志勇, 陈述, 黄宝贵. 化学物相分析在环境科学中的应用进展[J]. 矿冶工程, 2005, 25(2): 58-61, 65.
- [4] 龚美菱. 相态分析与地质找矿(第2版) [M]. 北京: 地质出版社, 2007, 14-73, 173-349.
- [5] 黄宝贵. 化学物相分析在物料成分全分析数据处理中的应用[J]. 岩矿测试, 2009, 28(5): 439-443.
- [6] 王峰, 郭茂生, 王凯, 等. 金矿石化学物相分析标准物质的研制[J]. 岩矿测试, 2006, 25(3): 263-269.
- [7] 耿学道, 金慧明. 锰矿石系列标准物质的研制[J]. 中国锰业, 2000, 18(4): 44-48.
- [8] 张志勇. 化学物相分析系统 [D]. 长沙矿冶研究院 2005 届硕士学位论文.
- [9] 刘嘉, 邓勃. 遗传算法用于铅的化学形态模拟计算[J]. 分析化学, 1997, 25(7): 784-788.
- [10] 杨兵. 地质样品中铁、铜物相分析方法研究[D]. 吉林大学 2002 届博士学位论文.
- [11] 王洪艳, 杨兵. 多目标约束遗传算法在地质样品相态分析中的应用[J]. 岩矿测试, 2002, 21(1): 19-23, 28.
- [12] 陈淑桂, 詹天荣, 王洪艳, 等. 目标约束遗传算法用于铜相态分析的研究[J]. 计算机与应用化学, 2002, 19(3): 251-254.
- [13] 陈淑桂, 詹天荣, 王英华, 等. 地质样品中铜的四个相态的同时测定[J]. 分析化学, 2003, 31(9): 1093-1096.
- [14] 王英华, 欧阳立群, 李楠, 等. 遗传算法用于地质样品中钴、镍五种相态的同时测定[J]. 分析化学, 2006, 34(12): 1787-1790.
- [15] 王英华, 王洪艳, 陈淑桂, 等. 系统聚类法-人工神经网络用于铅的相态的研究[J]. 计算机与应用化学, 2002, 19(4): 444-447.
- [16] 马成有, 王英华, 王洪艳. 系统聚类-反向传播(BP)神经网络用于铅物相分析[J]. 冶金分析, 2007, 27(7): 20-24.
- [17] 林亚平, 金继红. 人工神经网络分光光度法测定无机铬的形态[J]. 理化检验: 化学分册, 2006, 42(11): 908-910, 913.
- [18] 郭小慧, 孙静月, 赵中一. 人工神经网络光度法同时测定水中  $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$  [J]. 安徽化工, 2005(6): 58-60.
- [19] 于洪梅, 胡云峰. 偏最小二乘-神经网络光度法同时测定水中的  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  [J]. 化学世界, 2006, 47(3): 139-141.
- [20] 吴敏, 张正红, 吴文生. 硫化矿物中硫化银与自然银分离方法研究[J]. 黄金, 2007, 28(8): 48-51.
- [21] 阮贵华, 廖祝华, 王旭宏. 含锰高品位银矿中银的物相分析[J]. 桂林工学院学报, 2003, 23(2): 185-187.
- [22] 徐盛明, 池汝安, 徐景明, 等. 银精矿加石灰焙烧过程中银的化学物相变化[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 726-730.
- [23] 全国有色金属标准化技术委员会. YS/T 581.15-2007 氟化铝化学分析方法和物理性能测试方法, 第 15 部分: 游离氧化铝含量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [24] 徐志峰, 王玉功, 陈月源. 铝试剂分光光度法测定铝锭中微量三氧化二铝[J]. 岩矿测试, 2007, 26(1): 71-72, 80.
- [25] 王献科, 李玉萍, 李莉芬. 金属铝的物相分析[J]. 湖南

- 冶金,2001(5):45-48.
- [26] 全国有色金属标准化技术委员会. YS/T 617.1-2007 铝、镁及其合金粉理化性能测定方法,第一部分:活性铝、活性镁、活性铝镁量的测定-气体容量法[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [27] 石玮玮,淦五二,苏庆德. 8-羟基喹啉掩蔽氢化物发生原子荧光法测定水中 As(IV)与 As(V)[J]. 分析科学学报,2004,20(6):601-603.
- [28] 杨莉丽,康海彦,张德强,等. 树脂预分离氢化物-原子荧光光谱法测定水中 As(IV)与 As(V)[J]. 分析试验室,2004,23(8):44-47.
- [29] 陈云嫩,柴立元,舒余德. 骨炭去除水中砷(V)的试验研究[J]. 中南大学学报:自然科学版,2008,39(2):279-283.
- [30] 邹海峰,刘树田,姜桂兰,等. 吉林某地高砷高硫矿石中金的相态分析[J]. 黄金,1999,20(1):45-47.
- [31] 徐长跃,邹海峰,田丽玉. 高砷高硫金矿石中金的相态分离方法[J]. 世界地质,2003,22(2):205-207.
- [32] 卢阴麻,白金峰. 金的相态分析[J]. 岩矿测试,2000,19(2):81-86.
- [33] 邹海峰,田丽玉,姜桂兰,等. 聚氨酯泡塑对不同价态金吸附性能的研究及应用[J]. 岩矿测试,2001,20(3):187-190.
- [34] 杨林,黄宝贵,陈述. 硼矿石中硼镁铁矿的测定方法研究[J]. 矿冶工程,2002,22(2):84-86.
- [35] 中国有色金属工业标准计量质量研究所. YS/T423. 3-2000 核级碳化硼粉末化学分析方法-游离硼量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2000.
- [36] 戴凤英. 氯化钡中氧化钡的分离与测定[J]. 广东有色金属学报,1998,8(2):157-160.
- [37] 吕庆淮,韩长秀. 褪色光度法测定微量溴酸根[J]. 理化检验:化学分册,2005,41(6):434-435.
- [38] 刘秀萍,陈婧,贾美玲. 甲苯胺蓝褪色光度法测定溴酸根的研究[J]. 化学试剂,2008,30(2):125-126.
- [39] 翁之望,粟智.  $KIO_3$ - $KI$ - $KBrO_3$ - $KBr$  混合体系中各组分含量的测定[J]. 光谱实验室,2004,21(4):705-708.
- [40] 史亚莉,蔡亚岐,牟世芬. 饮用水中溴酸盐分析方法的研究进展[J]. 分析科学学报,2007,26(2):282-287.
- [41] 范福南,王春福. 大理岩型石墨矿中固定碳的测定方法[J]. 岩矿测试,1999,18(2):135-138.
- [42] 迟旭光,狄一安,董树屏,等. 大气颗粒物样品中有机碳和元素碳的测定[J]. 中国环境监测,1999,15(4):11-13.
- [43] 刘昌岭,朱志刚,贺行良,等. 重铬酸钾氧化-硫酸亚铁滴定法快速测定海洋沉积物中有机碳[J]. 岩矿测试,2007,26(3):205-208.
- [44] 宋金明,李学刚,李宁,等. 一种海水中溶解无机碳的准确简单测定方法[J]. 分析化学,2004,32(12):1589-1692.
- [45] 范福南,范秀娥,邢富. 矿物热重量分析的应用[J]. 岩矿测试,2003,22(2):154-157.
- [46] 奉冬文. 快速测定难熔碳化物中游离碳[J]. 理化检验:化学分册,2001,37(8):351-352.
- [47] 全国耐火材料标准化技术委员会. GB/T 16555-2008 含碳、碳化硅、氮化物耐火材料化学分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [48] 盛雪芬,杨杰东,李春雷,等. 黄土和沉积岩中分离方解石和白云石的方法实验[J]. 岩矿测试,2000,19(4):264-267.
- [49] 于京华,吴瑕. 游离氧化钙、氧化镁连续测定的电导法研究[J]. 分析化学,1998,26(9):1075-1077.
- [50] 冯建跃,冯连梅. 气相色谱法测定电气石废渣中残留碳化钙[J]. 分析化学,2000,28(7):924.
- [51] 杨勇,杨光,黄淑来,等. 粉煤灰中 fCaO 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 的检测方法[J]. 水泥,2000(8):44-46.
- [52] 康华峰,马旭红,顾明通,等. 重铬酸钾浸取-原子吸收光谱法测定镁基脱硫剂中氧化镁[J]. 冶金分析,2002,22(5):22-25.
- [53] 王永昌,朱训海,尹逊法,等. 氧化还原法测定磷化镁[J]. 安徽化工,2004,30(3):58.
- [54] 任轶,吴继华. 浸渣及烟尘中镉的物相分析[J]. 云南冶金,2002,31(2):63-65.
- [55] 钟学明,唐渊,藏献明,等. 滴定法分析氢氧化铈的价态[J]. 稀土,2005,26(3):58-60.
- [56] 钟学明,唐渊,颜流水,等. 硝酸铈铵中铈的价态分析[J]. 分析科学学报,2005,21(5):281-282.
- [57] 戴康路,张旭. 食具净中有效氯的分析[J]. 化学工程师,2002(3):22-23.
- [58] 李富荣. 碘量法测定次氯酸钙中有效氯含量[J]. 无机盐工业,2002,34(1):42-44.
- [59] 陶继业,丁长蓉. 二氧化氯消毒剂有效氯含量的测定[J]. 理化检验:化学分册,1999,35(2):90-91.
- [60] 康彩燕,廖祖荷,奚旦立,等. 十四烷基二苄基氯化铵共振散射光谱法测定亚氯酸根[J]. 分析科学学报,2008,24(2):177-180.
- [61] 李梦耀,潘珺,熊玉宝. 水中余氯测定方法进展[J]. 中国环境监测,2007,23(2):40-42.
- [62] 孙伟,俞彬. 二氧化氯分析的研究进展[J]. 净水技术,2003,22(1):12-14,27.
- [63] 何跃武,刘绍乾. 冶金产品中 Co(III)的测定方法研究[J]. 中国锰业,1999,17(3):43-44,48.
- [64] 张智宏,王玉峰,张少瑜. 氧化镍中三价镍含量的测定[J]. 冶金分析,2009,29(10):47-51.
- [65] 杨林,黄宝贵,肖湘,等. 氢氧化镍中三价镍的测定方法研究[J]. 矿冶工程,2009,29(5):78-81.
- [66] Wang Hui, Xiao Yiwu, Jiang Kaixi, et al. Development

- of an analytical technique to quantify  $\text{Cr}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  in metallurgical slags [J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2008, 39B(2): 390-393.
- [67] 李宝善,王永宁,贾元春. 铬渣中  $\text{Cr}(\text{III})$  含量的测定方法[J]. 青海师范大学学报:自然科学版, 2006, (3): 74-76.
- [68] 王哲丹,王英强. 碱式硫酸铬中微量  $\text{Cr}(\text{IV})$  的测定[J]. 精细化工中间体, 2004, 34(1): 63-64.
- [69] 侯明,邵明. 聚乙烯醇-硫酸铵萃取铬(VI)-二苯偶氮羧酰肼的研究与应用[J]. 分析试验室, 2000, 19(3): 1-4.
- [70] 张胜华,闫永胜,陈玉婷,等. 苯浮选  $\text{Cr}(\text{III})$ -二苯偶氮羧酰肼络合物光度法测定  $\text{Cr}(\text{IV})$  和  $\text{Cr}(\text{III})$  [J]. 冶金分析, 2005, 25(4): 18-21.
- [71] 卢菊生,田久英,吴宏. 浊点萃取-石英双缝管捕集火焰原子吸收光谱法分析铬价态[J]. 分析化学, 2009, 37(1): 99-102.
- [72] 申金山,李献瑞. 罗丹明  $\text{B-I}_3^-$  离子缔合物共振散射测定环境水样中的铬(VI)和铬(III) [J]. 分析化学, 2001, 29(8): 944-946.
- [73] 刘佳铭,杨天隆,叶妙玲,等. 聚丙烯酰胺增敏催化过氧化氢氧的维多利亚蓝褪色光度法测定痕量铬(III) [J]. 分析化学, 2004, 32(8): 1064-1066.
- [74] 伍娟,龚奇,杨黄,等. 铬(III)和铬(VI)的离子交换纤维柱分离和电感耦合等离子体发射光谱法测定[J]. 冶金分析, 2010, 30(2): 23-29.
- [75] 王玲玲,闫永胜,邓月华,等. 纳米材料在金属离子分析中的应用[J]. 冶金分析, 2009, 29(2): 37-44.
- [76] 彭书传,黄川微,陈天虎. 盐酸活化凹凸棒石吸附  $\text{Cr}(\text{III})$  的性能研究[J]. 合肥工业大学学报:自然科学版, 2004, 27(6): 611-614.
- [77] 岳新莲,焦天阳. 盐酸活化凹凸棒对废水中  $\text{Cr}(\text{III})$  的吸附性能的研究[J]. 徐州工程学院学报:自然科学版, 2009, 24(1): 51-55.
- [78] 范哲锋. 活性氧化铝微粒分离富集-电感耦合等离子体原子发射光谱在线测定水中铬(III)和铬(VI) [J]. 分析化学, 2003, 31(9): 1073-1075.
- [79] 李巧玲,陈清松,李晓燕,等. 竹炭对铬(VI)的吸附性能研究[J]. 福建师范大学学报:自然科学版, 2008, 24(2): 50-53, 62.
- [80] 王中华,卞小琴,凌德娣. 硝酸氧化改性活性炭对  $\text{Cr}(\text{VI})$  吸附性能的研究[J]. 天津化工, 2008, 22(5): 55-56.
- [81] 吴燕君,王倩,张珍. 褐铁矿处理水中六价铬[J]. 浙江大学学报:理学版, 2008, 35(6): 659-663.
- [82] 李燕,于化江,孙振满,等. 水锰矿吸附法去除水中  $\text{Cr}(\text{III})$  的研究[J]. 河北师范大学学报:自然科学版, 2008, 32(5): 649-652.
- [83] 徐清忠,高平,史元芝. 金精矿中铜的物相分析[J]. 黄金, 2002, 23(1): 47-49.
- [84] 刘慧明. 永平铜矿硫化铜矿中自由氧化铜的分离测定[J]. 铜业工程, 2006, (2): 47-49.
- [85] 任轶,赵德平. 含铜原矿石中铜物相的快速分离与测定[J]. 云南冶金, 2008, 37(3): 57-59.
- [86] 王辉,肖仪武,贾木欣,等. 降低铅氧化率的化学物相分析方法优化研究[J]. 矿冶, 2006, 15(1): 96-99.
- [87] 王川,魏万宏. 甘肃省河西地区某金属矿中铅的物相分析[J]. 甘肃冶金, 2008, 30(5): 68-70.
- [88] 杨社红. 铅锌矿石中铅氧化率的快速测定[J]. 云南冶金, 2009, 38(3): 45-46.
- [89] 汪志勇,刘英,臧慕文,等. 氧化亚铜产品中金属铜的分离与测定[J]. 分析试验室, 2001, 20(2): 61-63.
- [90] 温炎燊,张优珍. 氯化铵基体溶液中铜的形态分析技术[J]. 广东化工, 2004, 3(2): 32-33.
- [91] 杨竞,李建强,李仁勇. 邻菲罗啉直接光度法测定铜(II)氨溶液中铜(D) [J]. 分析化学, 2007, 35(9): 1393.
- [92] 沙艳梅,赵学沛,朱超英. 容量法测定铅丹中四氧化三铅[J]. 岩矿测试, 2003, 22(3): 231-234.
- [93] 张馨,龙云飞,李大塘. 连续滴定法测定  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  的组成[J]. 大学化学, 2004, 19(2): 45-46.
- [94] 任轶,赵德平. 硫化铅锌矿中锌物相的快速分离与测定[J]. 云南冶金, 2007, 36(3): 56-58.
- [95] 石镇泰. 锌精矿中锌的物相分析方法[J]. 甘肃冶金, 2008, 30(1): 80-82.
- [96] 袁丽丽. 硫化矿中氧化锌相含量的测定[J]. 冶金分析, 2009, 29(12): 50-52.
- [97] 李菁菁,梁云生,阮鸿兴. 多金属硫化矿中锌的物相分析方法研究[J]. 冶金分析, 1999, 19(6): 26-28.
- [98] 梁秀丽,王爱萍,刘立君,等. 氧化还原滴定法测定工业硫化锌的含量[J]. 化学分析计量, 2001, 10(6): 6-7.
- [99] 程键,刘红卫,王川福,等. 锌还原  $\text{Fe}(\text{III})$  间接法测定锌矿中金属锌的结果校正[J]. 冶金分析, 2008, 28(1): 58-60.