

70年来的岩石矿物化学分析 (三)

黄仕永

金秉慧

(武汉地质学院北京研究生部)

(中国地质科学院矿床地质研究所)

G. 火焰发射法

碱金属的测定过去是化学分析中的薄弱环节,分离和测定钾钠,手续特别繁琐而又较难掌握,稀碱金属尤其困难。商品火焰光度计在五十年代初出现,很快引进我国。用火焰光度法测定钾钠,操作简便,精度可以满足一般生产要求,很快得到普及。乙炔来源不易,所以那时的仪器大多经过改装,换用汽油蒸气作为燃料气体。火焰光度法在岩矿分析中的应用有以下工作。钾钠:⁽¹⁻³⁾; 锂:⁽⁴⁻⁶⁾; 铯:⁽⁷⁾ (绿柱石); 钙:⁽⁸⁾ (粘土), ⁽⁹⁾ (铬铁矿); 锶:⁽¹⁰⁾。火焰光度计用滤光片作为分离光谱的媒介,谱带宽度大,不能区分钾铯等邻近谱

线,所以⁽¹¹⁾提出以磷钨酸铵为离子交换剂,柱上层析分离铯,然后火焰光度测定。

为解决稀碱金属的测定,更合理的途径当然是采用单色器分离光谱,即火焰分光光度法。专用的火焰分光光度计未引进以前,国内一般多用分光光度计和火焰光度计合并使用,并使用乙炔-空气火焰。⁽¹²⁾用回流式喷雾器、静电计、单色器组成应用代用燃料的火焰分光光度计,取得满意结果。火焰分光光度法的应用有以下工作。铷:^(13,14); 铯:⁽¹⁵⁾; 铜:⁽¹⁶⁾; 锂:^(17,18); 钾铯:⁽¹⁹⁾。

H. 原子吸收法

原子吸收分光光度法自从五十年代末提出以来,由于它的操作简单,选择性、灵敏性好,已迅速发展成主要分析手段之一。

普通的空气-乙炔火焰对于亲氧元素的灵敏度不高,氧化亚氮作助燃气又来源困难,氧屏蔽空气-乙炔火焰的灵敏度虽不如使用氧化亚氮,但是它是切实可行的代替办法。⁽¹⁾首先设计了适用的氧屏蔽燃烧器,^(2,3)自制燃烧器测定铝。石墨炉原子化法的绝对灵敏度高,样品用量极少,⁽⁴⁾用以分析矿物中的15个稀土元素,轻稀土的灵敏度达到 10^{-8} — 10^{-9} 克,⁽⁵⁾重稀土达到 10^{-11} — 10^{-8} 克。⁽⁶⁾提出利用燃烧器上紧邻缝隙的焰心部分测定锂,灵敏度可大为提高,⁽⁶⁾对此进行了讨论。⁽⁷⁾采用高速自动记录器,50微升进样,以火焰原子吸收测定独居石和铁钍石中的钙镁钾钠铁锰。

其它工作按周期表顺序简述于次。

铷:⁽⁸⁾。铯:⁽⁹⁾。铯:⁽⁹⁾石墨炉。

银:^(8,10-12)。金:⁽¹³⁻¹⁷⁾, ^(17a)石墨炉。

镁钙:⁽¹⁸⁻²⁰⁾。钙:^(20a)。镉:⁽⁹⁾石墨炉。镉:⁽¹⁸⁾, ⁽²¹⁾氧屏蔽;^(22,23)氧化亚氮。钡:⁽²⁴⁾, ⁽²⁵⁾石墨炉。镁钙镉:⁽²⁶⁾ (天青石)。铟:^(26,27)。镉:⁽⁸⁾。汞:⁽²⁸⁾, ^(29,30)。冷原子吸收法。

铝:^(31,32) (铁矿石) 氧屏蔽;⁽²⁵⁾氧化亚氮。铈:⁽³³⁾石墨炉。铈:^(34,35)。铈:^(35,36)。铈:⁽³⁷⁾石墨炉。铈:⁽³⁸⁾无火焰钼舟;^(38a)石墨炉。

硅:⁽²⁵⁾氧化亚氮。锡:⁽³⁹⁾氢化物法。铅:⁽³⁹⁾。砷:^(40,41)氢化物法。铋:⁽³⁹⁾氢化物法。⁽⁴²⁾氢化物法。

铬:^(43-44a), ^(44b)氧屏蔽;^(44c)石墨炉。钼:⁽⁴⁷⁾, ⁽³⁹⁾氧化亚氮。

锰:⁽¹⁹⁾, ⁽⁴⁸⁾ (单矿物) 石墨炉。

铁:⁽¹⁹⁾。钴:⁽⁴⁹⁾石墨炉。镍:⁽⁵⁰⁾石墨炉。钨:⁽¹⁸⁾, ^(51,52)石墨炉。铂:⁽⁵²⁾石墨炉。

I. 极谱分析

国内首先研究极谱分析的是中国科学院应用化学研究所。地质部北京化验室于1952年首先研究极谱分析在矿石分析中的应用,制订了矿石中铜、锌、镉、铅、钴等的分析方法^[1],并迅速在地质系统普及。研究工作涉及多种元素。

铜:^[2](钨矿);^[3](矿物岩石)。银:^[4](金银合粒);^[5,6]铂丝电极。金:^[7](金银合粒)。

钙:^[8](铝土矿)。铋:^[9](钨矿)、^[3,9]、^[10](铅锌矿)。镉:^[11](钨矿);^[11](铜矿)导数极谱;^[12](含铜铁矿石)示波极谱;^[13]。

钨:^[14](岩石)。钼:^[14](矿石);^[15](矿石)方波极谱;^[16](矿石)示波极谱。铈:^[17](含铜铅锌矿);^[18](多金属矿石);^[19](含铜矿石)。

锡:^[20](矿石);^[21](含钨矿石);^[22](锡铁矿等);^[23](矿石)方波极谱。铅:^[24](钨矿);^[10](铅锌矿);^[25]、^[26](铅锌矿)玻璃碳电极;^[26](锡矿)。铊:^[26](矿石);^[27](铋钨矿)示波极谱。铈(铈):^[28](矿石)。钍:^[29](磷铈钨矿)。

铈:^[30,31](矿石)。铈:^[32](矿石)。铈:^[33](钨矿)。铈:^[34,35](铋钨矿)示波极谱。钽:^[36](矿石)次甲基蓝沉淀的间接法。

铈:^[36](黄铁矿)间接法。铈:^[37](矿石)方波极谱;^[37](黄铁矿、黄铜矿)示波极谱。铈:^[38](矿石)示波极谱;^[39,40](矿石)方波极谱。铈:^[41](黄铁矿、磷金矿)示波极谱;^[41a](矿石)普通极谱。

铈:^[42](矿石)。铈:^[43](矿石)。铈:^[44](黑稀金矿)。

铈:^[45]示波极谱。铈:^[46](辉钨矿、岩石)。

铈:^[47](岩石)。铈:^[47](含锌矿)。铈:^[48](矿石)。

铈:^[49]方波极谱。

六十年代以来,我国的极谱分析工作者在极谱催化波的研究和应用上取得重要进展。铂族元素铈的极谱催化波研究最早,并应用于生产^[49]。关于铂族元素的极谱催化波已有专著发表^[50]。冶金部天津冶金地质调查所在1973年和1977年,地质部岩矿测试研究所在1979年,分别负责召开过三次极谱分析会议,出版了会议论文集^[51-53],基本上概括了1979年以前的工作。^[54]汇集了我国提出和研究极谱催化波。^[55-57]综述极谱催化波在矿石分

析中的研究和应用情况。具极详尽。下面引证一些新发表的工作作为补充。

铈:^[58](铁矿石)铈-联吡啶络合物的催化波,灵敏度达0.004微克/毫升。铈:^[59](黄铁矿、土壤)CdI₄²⁻络离子吸附催化波。

铈:^[60](铁矿、岩石)提出在氯化铵-N-亚硝基苯胺-二苯胍介质中灵敏的吸附催化波,灵敏度0.0065微克/毫升。铈:^[61](矿石)在微酸性的0.1M氯化铵中,加少量硝酸钠或亚硝酸钾时,能产生较灵敏的平行催化波。

铈:^[62]在V(IV)-HCl-KI-KCNS底液中的催化波,检出下限0.0004微克/毫升。铈:^[63,64]提出PbI₂⁻络合物吸附波的导数极谱测定。

铈:^[65](岩石、土壤)铈-铜试剂络合物的催化波,检出限0.02微克/毫升。铈:^[66](矿石)铈-铜试剂催化波;^[66](岩石、土壤)Bi-PAR吸附波。铈:^[67](矿石)铈-铜试剂催化波,灵敏度0.004微克/毫升。

铈:^[68](矿石)在Cu²⁺存在下,H₂SO₄-(NH₄)₂SO₄底液中,铈于-0.62伏铈,于-0.87伏有较灵敏催化波。铈:^[69]提出Cr(VI)-NH₄Cl-铜试剂络合物催化波;^[70](铁矿)提出NH₄Cl-NH₄OH- α , α' -联吡啶底液中。铈的催化波,当有小量NO₂⁻存在时,灵敏度可达ppb级;^[70a]改进上法,用于测定水样中Cr(VI)。铈:^[71](矿石)Mo(VI)-柠檬酸-氟酸盐体系催化示波极谱。铈:^[72]在CTMAB存在下的催化波。铈:^[73]HAc-NaAc-铜试剂底液中的吸附波;^[74]TTAH-Ac-NH₄Ac-复合电解质中的灵敏催化波。

铈:^[75](矿石)H₂SO₄-Te-苯甲醛-硫酸羟氨中的催化波;^[76](矿石)H₂SO₄-NaCl-EDTA-聚乙烯醇体系,以抗坏血酸抑制铈空白波。

铈:^[77,78]在丁二脲-HCl-吡啶底液中的催化波。铈:^[78a]在NH₄SCN底液中的催化波。

铈:^[79](矿石)在H₂SO₄-NH₄Cl-硫脲体系中铈产生灵敏度达0.00005微克/毫升的阳极催化溶山峰。铈:^[80](矿石)在NaOH-1,2-环己烷二酮二脲底液中的催化波。铈:^[79](矿石)在H₂SO₄-KI-硫脲-铈体系的催化波。铈:^[81](矿石)在(CH₂)₆N₄-H₂SO₄-NH₄Cl底液中的催化波。

J. 岩石全分析和单矿物分析

随着地质工作的深入,硅酸盐全分析工作发展很快。经典的岩石矿物分析强调各组份之间的分离,而分离的主要手段是固相与液相的分离,即用沉淀法进行分离,测定中大量使用重量法。经典法操作手续冗长,但它不依靠其他标准而直接得结果,所以有可能取得高度准确的结果。关于硅酸盐分析的发展情况,可参阅有关综述⁽¹⁻³⁾。

硅酸盐分析的快速化很早已经开始,地质部北京化验室的十项分析快速流程建立于1954年,科学院地质研究所⁽⁴⁾在1958年提出四小时完成全分析的方案。蒋凤亮等⁽⁵⁾在1965年提出包括13项、 V_2O_5 、 NiO 、 CoO 、 Li_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 CO_2 、挥发质等共21项的“岩石快速全分析”,一份称样以 KHF_2 -HF溶解, SiO_2 用 K_2SiF_6 容量法测定, CO_2 用标准HCl溶解,标准NaOH回滴,在平菲尔特管中连续测定 H_2O^- 和 H_2O^+ ;在一份称样中连续测定 FeO 、 Fe_2O_3 ;主称样酸溶,配成试样1毫克/毫升溶液,分取,酸碱滴定测 Al_2O_3 ,EDTA滴定测 CaO 、 MgO ,其余比色法。科学院贵阳地化所中心分析室⁽⁶⁾在1972年发表“硅酸盐岩石快速全分析”,改变了蒋凤亮等的方法,分析项目增加Cu、F、S,单独取样碱溶,离子交换分离干扰, K_2SiF_6 容量法测 SiO_2 ,热水解法分离氟。茜素-3-甲胺-N,N-二乙酸比色;试样加无硫的铜粉和 CuO 助熔,高温通空气燃烧,逸出的 SO_2 用碘标准溶液滴定测S;原子吸收测Cr、Ca、Mg、Fe、Cu、Ca、Ni、Mn,文末附有三个岩石全分析误差统计表,浙江省地质局⁽⁷⁾在1973年提出用两份称样完成10元素的分析系统,一份HF溶解,硅氟酸钾容量法测 SiO_2 ,另一份HF溶解后分取,EDTA、火焰光度、比色、原子吸收测 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MnO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 P_2O_5 。张施济等⁽⁸⁾在1978年采用 Li_2CO_3 - H_2BO_3 (3:1)在内敷石墨的坩埚中分解试样,50毫克称样加0.15克熔剂混合,团在滤纸内,在 800° 熔融,将熔球上的石墨粉扫净,HCl浸取,分取,火焰光度法测钾钠,比色法测铁铝钛磷锰,原子吸收法测钙镁。吕银忠等⁽⁹⁾在1980年提出用 B_2O_3 - Li_2CO_3 (1:8)熔样,CTAB凝聚重量法完成 SiO_2 测定,滤液中用原子吸收、比色和络合滴定完成其他9个项目测定。燕金寿等⁽¹⁰⁾在1981年提出NaOH- Na_2O_2 熔样的以原子吸收分光光度法为主的快速全分析方案。

单矿物分析大约在六十年代初开始发展,文化大革命中停顿,最近几年的工作量又迅速增加,年分析量达到1千个以上的巨大数字。单矿物的分析方法研究,有的注意系统分析,有的全部采取光度法和原子吸收法,有的着重研究溶剂萃取、离子交换、纸上层析等分离技术,有的大力压缩取样量。

张静等⁽¹¹⁾在1964年对独居石进行系统分析,主称样0.3克,高氟酸分解,重量法测 SiO_2 ,滤液以氨水沉淀二次,草酸分离稀土(钍),然后用吡啶分离,重量法测定 ThO_2 ,X-光荧光光谱法测定稀土分量。在草酸分离后的滤液中于酒石酸存在下通 H_2S 分离铁,容量法测定 Fe_2O_3 ,滤液用钢铁试剂沉淀铈钽铪,后者的滤液中测 Al_2O_3 和 U_3O_8 ,在氨水沉淀滤液中以过硫酸铵沉淀锰,用容量法测定,滤液中用重量法测定 CaO 和 MgO 。有全分析数据。

朱玉伦等⁽¹²⁾提出用碘化铵挥发法分离并测定锡石铈钽矿物中的 SnO_2 ,0.2克称样于瓷坩埚中 800° 恒重,加碘化铵于 $425-475^\circ$ 处理两次,再于 800° 恒重,失重为 SnO_2 。残渣用焦硫酸钾熔融,在草酸-EDTA介质中丹宁沉淀铈钽铪,然后分别测定;另外0.5克称样,除锡后焦硫酸钾熔融,HCl浸取,酒石酸提取水解物,残渣中测 SiO_2 ,滤液中测定铁铝钪钙镁;有全分析数据。

科学院贵阳地化所稀有元素矿物化学试验室⁽¹³⁾于1972年提出只用几粒单矿物(重约100-200微克)进行化学全分析的技术,叫做微粒微量分析,他们提出用HF溶解微粒钨铁矿-钽铁矿,配成25毫升溶液,分取,比色法测定 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 MnO 、 FeO 、 TiO_2 ;列举的分析数据总和一般均在98%以上。

同实验室⁽¹⁴⁾在1972年发表应用纸层析的黄铁矿的系统全分析。单独称样测 SiO_2 、F和 $H_2O \pm$ 。主称样50毫克,溶于HF;滤液上行法纸层析,展开剂MIBK-丁酮-HF;上部剪开,以醋酸正丁酯-HF进行纸层析,分离Nb/Ta,原点部分再经纸层析分离 UO_2 /普通元素;称样HF溶解的沉淀部分,酸溶,氨水沉淀,滤液测 CaO (MgO),沉淀以 HNO_3 溶解,丁酮-MIBK- HNO_3 - H_2O 进行纸层析,分离 UO_2 / ThO_2 / RE_2O_3 ;有20项全分析的数据。

王永茂等⁽¹⁵⁾在1973年将薄层层析应用于微量黄铁矿、黄铜矿中镍、钴、铜、铁的分析。称样20

毫克, 酸溶, 稀释, 吸取50微升(相当矿样0.2毫克)涂于经过活化并除铁的硅胶层析板上, 层析剂用四氢呋喃-环己酮-乙酰丙酮-盐酸。喷二硫代乙二酰胺乙醇溶液。将铍、钴、铜、铁的色斑分别刮入烧杯, 酸溶, 破坏有机质, 各自用分光光度法测定。有和其他方法的数据对比。

伊丽莹等⁽⁸⁹⁾在1973年采用纸层析进行铌钽铁钨矿物系统分析。称样20—50毫克, 碘化铍挥发法测 SnO_2 , 残渣溶于硝酸、氢氟酸, 纸层析分离铌钽, 层析剂用MIBK-HF-HNO₃, 喷单宁。干后剪下铌带和钽带灰化称得 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 。剩余色带制成溶液, 分取。用光度法和EDTA法测RE、 U_3O_8 、Zr(Hf)、 Al_2O_3 、 WO_3 、 MgO 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MnO 。有样品全分析数据。

马自诚⁽⁹⁰⁾用1毫克称样完成钇钽石11个元素的全分析, 他设计一个微型阳离子交换柱, 用0.2N盐酸洗脱硅, 用1N盐酸—0.05N氢氟酸洗脱钽, 用等当量EGTA-Sr掩蔽钙, 消除对镁的干扰。测定硅用硅钼蓝比色, 钽用 H_2O_2 比色, 钙用偶氮氯膦III比色, 铈用8-羟基喹啉荧光灯下目视比色, 铝用8-羟基喹啉荧光法, 稀土用偶氮胂M法, 钇用5,7-二氯-8-羟基喹啉比色法。

其他单矿物分析的工作简略叙于下, 基本按发表时间顺序, 可以看出发展趋势。

钨钨石^(17, 18), 主要采用经典微量分析方法。三份称样各20毫克, 第一份测 H_2O^+ 。第二份供测铷钾, HF分解, 草酸赶氟, 将其他金属形成氧化物、碳酸盐、8-羟基喹啉盐, 金氏滤棒过滤, 滤液加硫酸, 蒸干, 于700°灼烧得碱金属硫酸盐含量, 火焰光度测铷钾, 差减计算铈。第三份为主称样, 进行系统分析, Na_2CO_3 熔融, 重量法测定 SiO_2 、 R_2O_3 、 CaO 、 MgO , 比色法测定铁钽锰。有全分析数据。钨钨石^(17, 18), 与钨钨石同, 但因含铍, 在两次分离 R_2O_3 沉淀后再于 $\sim\text{H}8.5$ 沉淀 $\text{Be}(\text{OH})_2$, 合并灼烧称重, Al_2O_3 用比色法测定, BeO 用差减法测定, 有全分析数据。日光榴石⁽¹⁹⁾, 样品易溶于酸, 含铍、亚铁及锰较高, 含锌、硫, 单取样测定亚铁, 重量法测定硫, 主称样酸分解, 分离硅酸后用硫化氢分离锌, 容量法测全铁, 焦磷酸铍重量法测定铍, 其余同钨钨石, 有全分析数据。钨钨石榴子石⁽²⁰⁾, 0.5克称样用铈试剂I比色测定稀土, 0.1克称样火焰光度法测定铷钾, 0.5克称样测定 H_2O^+ ; 1克称样碱熔, 用沉淀分离系统, 重量法测硅, 在 R_2O_3 中容量法测铁铝, 比色法测钽铌钽, 在 R_2O_3

滤液中焦磷酸铍重量法测铈, 然后重量法测钙, 比色法测镁。绿柱石⁽²⁰⁾, 分取与沉淀分离并用, EDTA测定铝镁钙。绿柱石⁽²¹⁾, 主称样用氟氢化铵中温分解, 是不用分离手续的快速法。含稀土磷灰石⁽²²⁾, 在pH4沉淀钙和稀土的草酸盐, 再酸溶, 氨水沉淀分离钙/稀土, 有5个矿样的18项全分析数据。独居石⁽²³⁾, 0.5克称样碱熔, 水浸提测硅磷; 0.5克主称样, 硫酸分解, 沉淀分离系统。独居石⁽²⁴⁾碱熔, 热水浸取, 滤液中测定硅磷铝钽, 沉淀中测其他元素; 有全分析数据。锆英石⁽²⁵⁾, 无磷锆英石用硼砂- Na_2CO_3 熔融; 含磷、铀杂质者用 KHF_4 熔融; 变种锆英石可用普通的碳酸钠熔融法分解; 用苦杏仁酸分离锆(铪)/铁铝稀土。铌(钽)铁矿⁽²⁶⁾, 0.5克称样, 焦磷酸钾分解, 酒石酸浸取, 加EDTA, 用丹宁沉淀铌钽钽; 有全分析数据。黄绿石-细晶石族矿物⁽²⁷⁾, 焦硫酸钾熔融, 沉淀分离系统。非晶铀矿⁽²⁸⁾, 王水溶解, 除氟, 硫酸分离 SO_2 和 PbSO_4 , 滤液中测铀及其他元素, 有全分析数据。钨钨石、含硼硬石膏、榭安石⁽²⁹⁾; 采用微量技术, 有全分析数据。含锡多金属矿⁽³⁰⁾; HCl-HNO_3 处理, 碘化铍挥发测锡, H_2S 分离重金属, 有全分析数据。易解石⁽³¹⁾; 为稀土钽铌酸盐矿物, H_2SO_4 -硫酸铵分解, 沉淀分离系统, 有全分析数据。硅铈钽矿⁽³²⁾, 碱熔, 溶于 HCl , 分取, 比色法测硅铝铁钽, 原子吸收法测钙镁, PMBP萃取后测稀土含量、铈钽钽、钽族。白钨矿⁽³³⁾; 盐酸分解, 测定钨硅铝钙镁锰; 单取样测吸附水和稀土, 有全分析数据。黑钨矿⁽³⁴⁾; 盐酸分解, 单宁-辛可宁沉淀钨铌钽钽; 有全分析数据。

长石⁽³⁵⁾; 5毫克称样, 溶于4NHF, 阳离子交换树脂分离硅/金属离子; 硅氟酸钾容量法测定硅; MIBK- CCl_4 萃取分离铁/铝; 有全分析数据。贝塔石⁽³⁶⁾; 2毫克称样, 800°灼减, HF处理, 不溶部分纸层析分离 $\text{UO}_2/\text{ThO}_2/(=\text{ThO}_2/\text{RE}_2\text{O}_3)\text{RE}_2\text{O}_3$, 滤液以MIBK-丁酮-HF-HCl进行纸层析, 分离铌钽/铁/铀/钽(铝)。钙钽铈矿⁽³⁷⁾; 主称样2毫克, HF处理, 碱熔, 做成 HCl 溶液, 分取, 萃取、离子交换或沉淀分离; 硅铝另取样。方钽石⁽³⁸⁾; 阴离子交换树脂分离铀/钽; 在HF溶液中沉出铀(IV)和钽, 滤液中测铀(VI)。独居石和磷钨矿⁽³⁹⁾; 称样1—2毫克, Na_2CO_3 熔融, 多次纸层析分离各主要元素; 有全分析数据。变种锆石⁽⁴⁰⁾; 纸层析分离 $\text{UO}_2/\text{ThO}_2/\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2/\text{RE}_2\text{O}_3$; 有100毫克、5毫克及1毫克称样分析数据对比。铂族元素矿物⁽⁴¹⁾; 铋铋铂钯类单矿物的连续

萃取光度法微粒微量分析,有分析数据。硅酸盐单矿物(辉石、单斜辉石、石榴子石)⁽⁴²⁾主称样10毫克,在热解石墨坩埚中NaOH-Na₂O₂熔融,溶液分取,光度法和原子吸收法测硅铝锰铁钙镁钛,有全分析数据。陨石中橄榄石和辉石⁽⁴³⁾,用1毫克称样,邻菲绕啉法连续测定亚铁和全铁,5毫克称样于银坩埚盖上凹处NaOH-Na₂O₂熔融,溶液分取测各种元素。吉林1号陨石中陨硫铁⁽⁴⁴⁾,微粒微量分析,室温分解样品,萃取分离,分光光度法测硫铁镍钴,以亚砷沉淀硫离子,通过剩余Te求硫含量。黑稀金矿、复稀金矿、褐钨钨矿和铌钽铁矿⁽⁴⁵⁾,使用BPHA和PMBP的完全萃取系统,2毫克称样,光度法和原子吸收法测定铌钽钴钛铁钨钼铀钙镁锰铝稀土。单斜铜泡石(新矿物)⁽⁴⁶⁾,全分析包括CuO、As₂O₅、CaO、SO₃、H₂O五项,50—100毫克称样,硝酸分解,加镁合剂和磷酸氢二铵,沉淀用硫酸溶解,碘量法测砷,滤液碘量法测铜,20毫克称样,盐酸分解,六次甲基四胺和铜试剂分离铜,滤液中EDTA滴定钙镁,100—200毫克称样重量法测硫,灼烧失重与SO₃之差为H₂O,有全分析数据。纤钨锂石(新矿物)⁽⁴⁷⁾,按经典法系统测定各组份及钨,火焰光度法测锂钠钾,碱分解,水蒸气蒸馏,硝酸钍容量法测氟,有全分析数据。辉石⁽⁴⁷⁾,称样2.5毫克,酸溶,光度法测锰钛铁钙镁,称样2.5毫克,NaHCO₃熔, HCl提取,光度法测硅铝氟。辉石⁽⁴⁸⁾,2毫克称样气相色谱测H₂O±、CO₂,残余物测钠钾,2—4毫克称样溶于HF,重铬酸钾电位滴定法测亚铁,3毫克称样LiBO₂-Li₂B₄O₇熔融,分取测其余项,有全分析数据。锆尖晶石⁽⁴⁹⁾,用干燥阴离子交换树脂静态分离锆,有全分析数据。锆尖晶石⁽⁵⁰⁾,半微量法,于1—3%NaOH溶液中通过阴离子交换树脂使锆(VI)与其他组份定量分离。硅铈钨矿⁽⁵¹⁾,3—5毫克称样,离子交换层析分离。独居石、磷钨矿⁽⁵²⁾,5—10毫克称样,纸层析分离钍稀土/铀钍/磷/铌钽,以丁醇-HF-HCl-H₂O为展开剂,有矿物分析数据。锆英石⁽⁵³⁾,阴离子交换层析分离。锆英石精矿⁽⁵⁴⁾,HF溶样,原子吸收、火焰光度和比色测定钙镁铁钾钠铝。金红石⁽⁵⁵⁾,主称样2—5毫克,焦硫酸钾熔融,阳离子交换层析分离,确定了淋洗钛铁锰的条件,有全分析数据。锡石⁽⁵⁶⁾,碘化铵挥发法测锡,其他元素沉淀、萃取分离,有全分析数据。细晶石⁽⁵⁷⁾,NH₄NO₃纸层析分离铌/钽/其他元素,有全分析数据。钨铌钽酸盐矿物⁽⁵⁸⁾,纸层析分离,对钨的分离进

行了实验,有全分析数据。钛硅钨矿⁽⁵⁹⁾,密闭溶矿,用毫克量试样。铌钽矿物⁽⁶⁰⁾,连续洗提铁锰钛铌钽并比色测定。铌钽稀土矿物⁽⁶¹⁾,氟化物沉淀分离,沉淀溶解后阳离子交换分离,测钙钍稀土,滤液阴离子交换分离,测其他成分。碳酸铈钨矿⁽⁶²⁾,样品溶于酸,主称样7—8毫克,(NH₄)₂SO₄-H₂SO₄-HF分解并沉淀钨,沉淀测钨(原子吸收法),滤液测钠钾(火焰光度法)、RE₂O₃(EDTA滴定)、铁钛铝(比色法)、铈钙镁、CO₂、H₂O⁺、SiO₂均单取样。黄铁矿⁽⁶³⁾,2—5毫克称样,连续萃取铁钴铜镍光度测定。

参 考 文 献

G. 火焰发射法

- [1] 朱新德、吴方久, 55报告, 页505。
- [2] 区祖奎、黄孝惠, 55报告, 页518。
- [3] 刘国均、郁品素, 工厂实验室, 1(4), 118 (1958)。
- [4] 徐纪宏、高延俊, 矿物原料, 2, 244 (1959)。
- [5] 周跃西, 矿物原料, 2, 250 (1959)。
- [6] 区祖奎, 矿物原料, 4, 122 (1958)。
- [7] 赵景文等, 第一届矿物、岩石、地球化学专业学术会议论文选集, 地球化学部分, 1964, 页142。
- [8] 区祖奎, 矿物原料, 2, 51 (1959)。
- [9] 徐瑞芳, 地质汇报, 1, 94 (1964)。
- [10] 燕金寿, 64化学, 摘要72。
- [11] 山西省地质局实验室, 地质科技, 1972(3), 60; 73岩矿, 页124。
- [12] 黄仕永、程莱仙, 第一届矿物、岩石、地球化学专业学术会议论文选集, 地球化学部分, 1964, 页116。
- [13] 陈友祯, 地质汇报, 1, 40 (1964)。
- [14] 陈耀惠等, 第一届矿物、岩石、地球化学专业学术会议论文选集, 地球化学部分, 1964, 页123。
- [15] 陈友祯, 地质汇报, 1, 54 (1964)。
- [16] 李顺清, 64基稀下, 摘要24。
- [17] 陈友祯, 地质汇报, 1, 49 (1964)。
- [18] 地质汇报, 5, 67 (1967)。
- [19] 夏玉宇、魏栓, 分析化学, 8, 336, (1980)。

H. 原子吸收法

- [1] 郭小伟等, 分析化学, 4, 26 (1976)。
- [2] 史再新、戴亚明, 理化检验(化), 1978(4), 10—15。

- [3] 何铭慈等,地质实验,6,1(1978);理化检验(化),1979(1),13。
- [4] 陈友祚、李家熙,地质矿产研究,1978(6),42;分析化学,7,7(1979)。
- [5] 史超,分析化学,3,350(1975)。
- [6] 吴庭照,分析化学,4,79(1976)。
- [7] 邹金生,80岩矿,页164。
- [8] 山东省地质局实验室,地质科技,1972(3),70。
- [8a] 王楚森等,分析化学,5,5(1977)。
- [9] 李家熙、颜茂弘,1979年度岩矿测试科研及成果汇编(地科院科研报告0014),页56。
- [10] 青海省地质局实验室化研组,分析化学,2,304(1974)。
- [11] 胡启道、黄新民,分析化学,9,66(1981)。
- [12] 马重光,80岩矿,页157。
- [13] 青海省地质局实验室化研组,地质实验,1,72(1975)。
- [14] 周雪曼、杜方庭,地质实验,7,68(1978)。
- [15] 暴桂梅、甘耐棠,分析化学,6,428(1978)。
- [16] 杨吉田等,分析化学,9,323(1981)。
- [17] 魏连璧、魏晓荣,80岩矿,页161。
- [17a] 张振森、林继先,分析化学,9,703(1981)。
- [18] 八室四组,地质矿产研究,1975(2),77。
- [19] 徐国庆,地质实验,5,34(1977)。
- [20] 莫胜钧等,分析化学,9,12(1981)。
- [20a] 夏令伟,理化检验(化),16(5),42(1980)。
- [21] 八室四组,地质矿产研究,1978(6),60。
- [22] 郑尧、李玉珍,1978年度岩矿测试科研成果汇编(地质部岩矿测试所),页34。
- [23] 冶金部地质研究所原子吸收组,80岩矿,页136。
- [24] 陈友祚,分析化学,2,302(1974)。
- [25] 郑尧、林猷盛,1979年度岩矿测试科研及试验成果汇编(地科院科研报告0014),页40。
- [26] 任钟奇、钟惠芬,地质实验,4,88(1977)。
- [27] 吴顺来等,分析化学,2,46(1974)。
- [28] 山东省地质局原子吸收组,地质实验,2,85(1975);分析化学,5,363(1977)。
- [29] 郑尧、秦志骏,地质实验,1,58(1975)。
- [30] 辽宁省地质局中心实验室,地质实验,6,69(1978)。
- [31] 郭小伟、王升章,80岩矿,页143。
- [32] 严德志、何志录,80岩矿,页139。
- [33] 陆德泉,80岩矿,页126。
- [34] 肖慈林、徐国庆,分析化学,3,220(1975)。
- [35] 董正乾,80岩矿,页188。
- [36] 徐国庆、李凤茹,80岩矿,页150。
- [37] 陈友祚、李家熙,1978年度岩矿测试科研成果汇编(地质部岩矿测试所),页15。
- [38] 信文瑞、路玉珍,分析化学,8,144(1980)。
- [38a] 陆德泉、黄承祺,分析化学,8,338(1980)。
- [39] 程信良等,80岩矿,页120。
- [40] 冯哲、董政,地质实验,7,26(1978)。
- [41] 秦志骏、张金叶,1978年度岩矿测试科研成果汇编(地质部岩矿测试所),页28。
- [42] 胡吉顺,80岩矿,页108。
- [43] 地球化学研究所中心分析室,分析化学,1,127(1973)。
- [44] 八室四组,地质矿产研究,1975(2),71。
- [44a] 曹中烈等,理化检验(化),1976(4/5),32。
- [45] 李芝兰、白东霞、王升章,分析化学,4,182(1976)。
- [46] 李家熙、颜茂弘,1979年度岩矿测试科研及试验成果汇编(地科院科研报告0014),页49。
- [47] 罗德桑等,80岩矿,页158。
- [48] 杨永澜等,80岩矿,页124。
- [49] 吉上虞、王小飞,1978年度岩矿测试科研成果汇编(地质部岩矿测试所),页22。
- [50] 吉上虞,1979年度岩矿测试科研及试验成果汇编(地科院科研报告0014),页61。
- [51] 八室三组,地质矿产研究,1978(6),58。
- [52] 郭小伟、张文琴,80岩矿,页178。

1. 极谱分析

- [1] 姚修仁、金秉献,矿石中铜、锌、镉、铅、钴等的极谱分析,1953。(内部资料)
- [2] 章咏华等,钨矿中铜、锌、镉、铅的极谱测定,55报告,页349。
- [3] 张钧智,矿物岩石中铜、铅、镉、锌的极谱法连续测定,分析化学,9,377(1981)。
- [4] 陶大钧等,兰州化验通讯,4,47(1957)。
- [5] 卢翼珍、陈静英,64基稀下,摘要83。
- [6] 张安远,矿物原料,2,382(1959)。
- [7] 龚心若等,兰州化验通讯,4,41(1957)。
- [8] 庄降恩、贾震,矿物原料,2,57(1959)。
- [9] 朱新德、郭鹤龄,55报告,页392。
- [10] 朱月英,矿物原料,2,175(1959)。
- [11] 杨静勤,矿物原料,2,185(1959)。
- [12] 俞德先,64基稀上,页188。
- [13] 胡荫华,矿物原料,2,76(1959)。
- [14] 马自诚,矿物原料,2,362(1959)。
- [15] 孙淑英,64基稀上,页181。
- [16] 张志龙,64基稀上,页171。

- [17] 姚修仁、龙文萱, 矿物原料, 2, 337(1959)。
 [18] 张志龙、王淑姬, 矿物原料, 2, 328(1959)。
 [19] 华北冶金地质勘探公司中心实验室, 64化学, 摘要191。
 [20] 姚修仁等, 55报告, 页319。
 [21] 胡荫华等, 化学学报, 22, 112(1956)。
 [22] 陈德真, 地质汇报, 1, 127(1964)。
 [23] 杨银川等, 分析化学, 4, 23(1976)。
 [24] 金文睿等, 分析化学, 8, 448(1980)。
 [25] 崔木森, 分析化学, 9, 501(1981)。
 [26] 胡荫华等, 化学学报, 22, 117(1956)。
 [27] 董绍俊, 张安远, 中国科学院应用化学研究所集刊, 8, 31(1963)。
 [28] 马自诚, 矿物原料, 2, 322(1959)。
 [29] 董绍俊、汪尔康, 矿物原料, 2, 381(1959)。
 [30] 陶大钧等, 55报告, 页383。
 [31] 彭士宜, 矿物原料, 2, 192(1959)。
 [32] 陶大钧等, 55报告, 页372。
 [33] 夏诵烟、陈喜保, 64基稀下, 摘要80。
 [34] 马自诚, 64基稀上, 页151; 地质汇报, 1, 121(1964)。
 [35] 杜征凯, 分析化学, 5, 280(1977)。
 [36] 卢巽珍等, 64基稀下, 摘要87。
 [37] 是霞萍、卢巽珍, 地质实验, 7, 46(1978)。
 [38] 张志龙、俞德先, 64化学, 摘要182。
 [39] 姚修仁, 地质汇报, 1, 116(1964); 64基稀上, 页105。
 [40] 施凤鸣, 地质实验, 2, 85(1975)。
 [41] 彭士宜, 64基稀下, 摘要86。
 [41a] 周继兴, 地质汇报, 5, 100(1967)。
 [42] 杨静勤、赖宝珍, 矿物原料, 2, 113(1959)。
 [43] 陶大钧, 55报告, 页326。
 [44] 张寿松, 中国科学院应用化学研究所集刊, 1, 5(1958)。
 [45] 陈德真, 地质实验, 1, 40(1975)。
 [46] 王亮, 64基稀下, 摘要81。
 [47] 庄降恩, 55报告, 页334。
 [48] 陶大钧, 55报告, 页360。
 [49] 姚修仁、陈惠仙、高小霞, 铍的氢催化波及应用, 64化学, 摘要171。
 [50] 高小霞、姚修仁, 铂族元素的极谱催化波, 科学出版社, 1977。
 [51] 天津冶金地质调查所, 极谱分析通讯, 第一期, 1974。
 [52] 天津冶金地质调查所, 极谱分析通讯, 第二期, 1977。
 [53] 地质部门极谱分析经验交流会, 1979年极谱分析会议文集, 1980。
 [54] 高小霞, 关于极谱催化波的一些讨论, 1979年极谱分析会议文集, 页185。
 [55] 北京大学化学系分析化学教研室, 极谱催化波应用于矿石分析的展望, 极谱分析通讯, 第一期, 页13。
 [56] 天津冶金地质调查所, 极谱催化波在矿石分析上应用情况简介, 极谱分析通讯, 第一期, 页1。
 [57] 天津冶金地质调查所, 极谱催化波及固体电极在矿石分析中应用近况, 极谱分析通讯, 第二期, 页1。
 [58] 莫茂生, 80岩矿, 页230。
 [59] 胡志等, 微量铅和镉的吸附催化波极谱测定, 分析化学, 8, 103(1980)。
 [60] 姚修仁等, 分析化学, 9, 22(1981)。
 [61] 江苏省实验室, 地质实验, 6, 49(1978)。
 [62] 魏显有, 80岩矿, 页236。
 [63] 卢巽珍, 分析化学, 9, 317(1981)。
 [64] 叶华利, 分析化学, 9, 75(1981)。
 [65] 肖文达, 关长胜, 80岩矿, 页239。
 [66] 谭政之, 分析化学, 9, 274(1981)。
 [67] 莫茂生, 80岩矿, 页233。
 [68] 杜祥云、陈治琴, 80岩矿, 页247。
 [69] 周继兴、鲍琪儿, 分析化学, 8, 49(1980)。
 [70] 卢巽珍, 80岩矿, 页252。
 [70a] 胡荫华等, 80化学, 摘要D1。
 [71] 段士斌, 理化检验(化), 17(4), 19(1981)。
 [72] 安镜如、杜家骥, 80化学, 摘要D4。
 [73] 林建蒲, 地质实验, 5, 25(1977)。
 [74] 高薇薇, 80岩矿, 页241。
 [75] 曾纪林等, 分析化学, 6, 352(1978)。
 [76] 吴振庭, 分析化学, 7, 240(1979)。
 [77] 任文康, 地质实验, 2, 16(1975)。
 [78] 江一颀, 分析化学, 9, 337(1981)。
 [78a] 周西管、姚修仁, 地质科技, 1972(3), 51。
 [79] 舒柏崇、郑日云, 80岩矿, 页250。
 [80] 薛子文、章薰薰, 分析化学, 8, 202(1980)。
 [81] 江苏冶金研究所分析室极谱组, 分析化学, 4, 53(1976)。
- ### J. 岩石全分析和单矿物分析
- [1] 梁树权, 硅酸盐分析, 1950—1960, 化学通报, 1961, 569。
 [2] 翁吉生, 硅酸盐分析, 1961—1965, 化学通报, 1965, 33。
 [3] 凌进中, 近年来硅酸盐岩石快速分析概况, 分析化学, 5, 389(1977)。

- 〔4〕 中国科学院地质研究所中心实验室, 化学通报, 1958, 578。
- 〔5〕 蒋凤亮等, 地质科学, 1965(3), 235。
- 〔6〕 中国科学院地球化学研究所中心分析室, 地球化学, 1972(2), 202。
- 〔7〕 浙江省地质局, 73岩矿, 页98。
- 〔8〕 张施济, 地质实验, 7, 69(1978)。
- 〔9〕 吕银忠等, 地球化学, 1980(3) 282。
- 〔10〕 燕金寿等, 中国科学院贵阳地化所年报(1978—1979), 页166。
- 〔11〕 张静, 64基稀上, 页140。
- 〔12〕 朱玉伦、秦大章, 地质汇报, 1, 103(1964); 64基稀上, 页136。
- 〔13〕 稀有元素矿物化学试验室, 地球化学, 1972(2), 220。
- 〔14〕 稀有元素矿物化学试验室, 分析化学, 试刊, 37(1972)。
- 〔15〕 王永茂等, 73岩矿, 页287。
- 〔16〕 马自诚, 分析化学, 8, 246(1980)。
- 〔17〕 金秉慧, 64基稀下, 摘要77。
- 〔18〕 金秉慧, 地质汇报, 1, 97(1964)。
- 〔19〕 李锡安, 64基稀下, 摘要76。
- 〔20〕 林建蒲, 64基稀下, 摘要72。
- 〔21〕 丁玉明, 64基稀下, 摘要71。
- 〔22〕 朱玉伦, 地质汇报, 1, 112(1964)。
- 〔23〕 李锡安, 64基稀下, 摘要75。
- 〔24〕 地质部矿床所八室, 地质汇报, 5, 33(1967)。
- 〔25〕 田淑贵, 64基稀下, 摘要74。
- 〔26〕 刘德慧, 地质汇报, 1, 107(1964)。
- 〔27〕 张静等, 64基稀下, 摘要73。
- 〔28〕 秦大章, 地质汇报, 1, 109(1964)。
- 〔29〕 地质部矿床所八室, 地质汇报, 5, 43(1967)。
- 〔30〕 地质部矿床所八室, 地质汇报, 5, 36(1967)。
- 〔31〕 地质部矿床所八室, 地质汇报, 5, 25(1967)。
- 〔32〕 辽宁省地质局中心实验室, 地质实验, 4, 86(1977)。
- 〔33〕 地质部矿床所八室, 地质汇报, 5, 41(1967)。
- 〔34〕 地质部矿床所八室, 地质汇报, 5, 39(1967)。
- 〔35〕 贵阳地化所中心分析室, 73岩矿, 页282。
- 〔36〕 杨启顺、刘欣芳, 73岩矿, 页294。
- 〔37〕 马自诚, 73岩矿, 页316。
- 〔38〕 马自诚, 73岩矿, 页318。
- 〔39〕 高恩登等, 73岩矿, 页313。
- 〔40〕 田淑贵、李乙雨, 73岩矿, 页309。
- 〔41〕 庄灿甫, 73岩矿, 页319。
- 〔42〕 八室二组, 地质矿产研究, 1978(6), 25。
- 〔43〕 陈晔虞、陈德惠, 地球化学, 1978(2), 135。
- 〔44〕 庄灿甫, 地球化学, 1978(1), 68。
- 〔45〕 八室二组, 地质矿产研究, 1975(2), 11, 27, 38。
- 〔46〕 杨风华, 地质研究(武汉地院北京研究生部), 1980(2), 186。
- 〔47〕 北京地质研究所实验室, 地质实验, 6, 64(1978)。
- 〔48〕 戴逢福等, 中国科学院贵阳地化所年报(1978—1979), 页160。
- 〔49〕 内蒙古地质局实验室, 地质实验, 2, 23(1975)。
- 〔50〕 杨丽华, 80岩矿, 页312。
- 〔51〕 陈仁逊等, 80岩矿, 页339。
- 〔52〕 伊丽莹, 80岩矿, 页351。
- 〔53〕 陈仁逊, 80岩矿, 页345。
- 〔54〕 宋玉琴, 80岩矿, 页418。
- 〔55〕 卢莲英, 金红石单矿物微量分析, 微量单矿物分析文集, 宜昌地质矿产研究所, 1979, 页1。
- 〔56〕 徐佳全, 锡石单矿物微量分析, 微量单矿物分析文集, 宜昌地质矿产研究所, 1979, 页89。
- 〔57〕 王美华、季心石, 80岩矿, 页503。
- 〔58〕 杨启顺、赵萍, 80岩矿, 页513。
- 〔59〕 李春兰、陈祥彬, 80岩矿, 页509。
- 〔60〕 湖北地质局实验室化二组, 地质实验, 1, 44(1975)。
- 〔61〕 湖北地质局实验室化二组等, 地质实验, 6, 55(1978)。
- 〔62〕 山东地质局实验室微量组, 地质实验, 2, 44(1975)。
- 〔63〕 叶丽霞、刘静书、陈超五, 地质实验, 7, 71(1978)。