

鉻礦中鉻分析法討論

鞍山分局檢驗所 郭小偉

緒 言

找尋鉻礦是目前我國地質工作者之主要任務。因此研究一個適合於快速分析而且有足夠準確度的鉻礦中鉻的分析法是有其意義的。

文獻上有關分析鉻的方法很多，但是均需經過熔融的手續。近年來又有文獻推薦了用磷酸或磷硫酸來分解鉻礦。而在蘇聯的最近文獻上，烏沙欽科又推薦了用燒結法來分解鉻礦。因此更仔細的來研究一下鉻礦的分解方法和測定條件是有必要的。

本文主要是研究了酸溶礦時測定鉻的一些條件，並對鉻礦的燒結分解作了一些改進。

實驗部份

一、酸 溶 法

1. 磷酸溶液中鉻的氧化

將低價鉻氧化成高價鉻，一般均採用了硝酸銀接觸劑，而且認為硝酸銀之量至少與鉻之量相等，鉻才能氧化完全。有人曾經仔細地觀察了用過硫酸銨氧化鉻的過程，認為在氧化過程中，過硫酸銨會分解出一部分過氧化氫來。在無接觸劑的情況下，這一部份過氧化氫重新將高價鉻還原。因此他認為接觸劑之作用在於促使生成之 H_2O_2 分解。

由於 H_2O_2 的還原性決定於溶液的酸度，而 $K_2Cr_2O_7$ 的氧化電位又要比高錳酸鉀低，根據上述的論點可以推斷出：在弱酸性溶液中，不用接觸劑直接氧化低價鉻，應當是可能的。匹哥脫(Pigott)在其著作中早就指出，在硫酸濃度不超過 $2ml H_2SO_4/100ml$ 時，溶液中之低價鉻可定量地氧化至高價鉻。爲了了解在磷酸溶液中，不用接觸劑時鉻的氧化情況，曾取標準鉻 46.98mg；在不同磷酸濃度之溶液中，加入 25% 過硫酸銨 15 毫升，進行氧化；並用摩爾氏鹽進行

滴定。所得結果列如表 I：

表 I. 不用接觸劑時，在不同磷酸濃度，鉻的氧化

酸 度	所 取 鉻 毫 克 數	測 得 毫 克 數	誤 差 (毫克)
5ml $H_3PO_4/100ml$	46.98	47.05	+0.07
10ml $H_3PO_4/100ml$	46.98	46.98	±0.00
15ml $H_3PO_4/100ml$	46.98	46.98	±0.00
20ml $H_3PO_4/100ml$	46.98	46.98	±0.00

由表 I 可看出：在 H_3PO_4 濃度達 20ml/100ml 時，鉻的氧化也是完全的。因此在用磷酸溶樣時，不用硝酸銀作接觸劑，同樣也可以得到滿意的結果。

2. 鉍接觸劑之採用

採用硝酸銀接觸劑來進行鉻的分析，除了藥品價錢昂貴之外，最大缺點是在用 HCl 破壞高錳時，生成了大量之 $AgCl$ 沉澱。這些沉澱在煮沸時，往往有崩潰的現象，給操作帶來了不便。近年來會有多篇文獻介紹了在錳的分析時，用鉍鹽來代替硝酸銀作為接觸劑。但是，用鉍接觸劑來分析鉻，我們還未見到。

在用磷——硫酸（在含鉻低的鐵礦中，採用磷——硫酸來分解礦樣，是很普遍的）分解礦樣時，溶液的酸度往往大於 $2ml H_2SO_4/100ml$ 。在這種情況下，不用接觸劑將會碰到一定的困難。爲了了解鉍接觸劑，在硫——磷酸溶液中對鉻的氧化，曾取 46.98 mg 鉻，在不同的硫——磷酸濃度中，加入 25% 過硫酸銨 15 毫升，以及 $CoSO_4$ 接觸劑 5 毫升，煮沸 10 分鐘，冷卻，用摩爾氏鹽滴定。結果見表 II。

表 II 結果說明了用鉍接觸劑在硫酸酸度不超過 6 毫升 $H_2SO_4/100ml$ 時，可以得到令人滿意之結果。而不用接觸劑時，在硫酸濃度為 $2ml H_2SO_4/100ml$ 時，才能保證結果之正確性。鉍接觸劑在用鹽酸破壞高價鉻時，不生成任何沉澱，而且價錢又較便宜，在大批分析時，用它來代替硝酸銀是有很大的意義的。

在錳的分析時，鉍鹽本身之顏色會妨礙終點。但

表 I 銻接觸劑和不用接觸劑的比較

酸 度	所取銻毫克數	測 從 值 (銻接觸劑)	誤差 (毫克)	不用接觸劑時 測 得 值	誤差 (毫克)
10ml/H ₃ PO ₄ /100ml	46.98	46.98	±0.00	47.05	+0.07
20ml/H ₃ PO ₄ /100ml	46.98	47.05	+0.07	46.98	±0.00
2ml/H ₂ SO ₄ +3ml/H ₃ PO ₄ /100ml	46.98	46.92	-0.06	47.05	+0.07
4ml/H ₂ SO ₄ +3ml/H ₃ PO ₄ /100ml	46.98	47.05	+0.07	44.80 46.98 39.10	-2.18 ±0.00 -7.88
6ml/H ₂ SO ₄ +3ml/H ₃ PO ₄ /100ml	46.98	47.07, 47.05 46.98, 46.92	+0.09, +0.09 ±0.00, -0.06	38.03 40	-6.98 -8.95
8ml/H ₂ SO ₄ +3ml/H ₃ PO ₄ /100ml	46.98	46.57 36.25	-0.41 -10.73	17.89	-29.09
10ml/H ₂ SO ₄ +3ml/H ₃ PO ₄ /100ml	46.98	15.47	-31.51	0.4	-46.58

在銻的測定中，由於加入了二苯胺磺酸鈉。因此沒有必要再加入銅鹽來消除銻之顏色。

3. 鈳及錳對銻之干擾

在磷酸溶液中，鈳及部分或全部的錳，隨着銻一起被氧化至高價。一般採用鹽酸來破壞高價錳。而鈳則常在同溶液中測定後，從測定結果中扣除。

爲了解高價錳在磷酸溶液中的還原情況。曾在10%的磷酸溶液中，加入不同量之高錳酸鹽，加入5毫升1:3鹽酸進行還原。結果列於表Ⅲ：

表Ⅲ 磷酸溶液中錳的破壞

實驗	加入錳 (mg)	未破壞的 Mn 消耗 0.5NFeS O ₄ ml 數	未破壞的 Mn 相當於銻毫克 數	備 註
1	1.5	0.2ml	0.16	
2	3.0	0.3ml	0.24	
3	6.0	0.7ml	0.56	
4	9.0	1.1ml	0.88	
5	12.0	1.2ml	0.96	10ml HCl
6	12.0	0.7ml	0.56	15ml HCl
7	12.0	0.0ml	0.00	在破壞前加H ₂ SO ₄ 10ml HCl

由表Ⅲ結果說明，在磷酸溶液中，用鹽酸還原高價錳是不完全的。這顯然是酸度太低的原因。實驗七在進行還原時，同時注入1:1硫酸4毫升，得到了良好之結果。因此在採用磷酸分解礦樣時，若礦樣中同時有錳存在，在進行錳的破壞時，必須同時加入硫酸。

在定銻後，同時測定鈳。一般係用高錳酸鉀在冷溶液中，將鈳重新氧化至高價，然後用草酸還原過剩

之高錳酸鉀，以摩爾氏鹽滴定鈳。這種方法可以測得非常準確之結果。但應當指出，H₂C₂O₄在較高的酸性中，同樣也可以將鈳還原。近年來，曾有文獻介紹鈳酸鹽可以用來測定C₂O₄²⁻。我們曾在8%酸度時，將10mg的鈳氧化後，加入1% H₂C₂O₄2毫升，MnSO₄10%10毫升，然後放置不同時間。結果列於表Ⅳ：

表Ⅳ 放置時間對鈳測定的影響

酸 度	加草酸後立即滴定			60分鐘後滴定		
	所取鈳 毫克數	測得值	誤差 (mg)	所取鈳 毫克數	測得值	誤差 (mg)
8ml/H ₂ SO ₄ / 100ml	10.00	10.00	±0.00	10.00	8.58	-1.42
10ml/H ₂ SO ₄ / 100ml	10.00	10.00	±0.00	10.00	8.58	-1.42

由表Ⅳ說明，在放置60分鐘之後，被還原之鈳已達到14%左右。另一試驗是在8%酸度下，加入不同量之H₂C₂O₄，加入10%MnSO₄10毫升，然後以摩爾氏鹽滴定。結果列於表Ⅴ：

表Ⅴ 過剩草酸對結果的影響

草 酸 量	鈳毫克數	測 得 值	誤 差
1%5ml	10.0	10.00	±0.00
1%10ml	10.0	9.7	-0.3
1%15ml	10.0	9.4	-0.6
5%5ml	10.0	9.0	-1.0
5%10ml	10.0	8.1	-1.9
5%15ml	10.0	7.5	-2.5

由表Ⅴ看出，在8%酸度時，H₂C₂O₄量增加至

1%10 毫升時，鈳即有被還原之可能。在鉻的測定後，酸度是較高的。為了保證得到正確之結果， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 量不得超過1%5 毫升。還原後應立即滴定。

4. 破壞 MnO_4^- 時，煮沸時間對結果之影響

曾在加入過硫酸銨，並煮沸10分鐘後之溶液中，加入鹽酸(1:3)繼續煮沸不同時間，以試驗煮沸時間對結果之影響。試驗結果列於表Ⅵ

表Ⅵ 加入鹽酸後，煮沸時間對結果的影響

加鹽酸後 煮沸時間(分)	鉻毫克數	鉻測得值	誤差
5	15.66	15.66	±0.00
10	15.66	15.66	±0.00
15	15.66	15.66	±0.00
20	15.66	15.66	±0.00
25	15.66	15.57	-0.09
35	15.66	15.57	-0.09

由表中看出，煮沸15分鐘對結果並無影響。煮沸時間過長(25—35分鐘)結果略有偏低現象。

5. 酸溶礦樣時鉻的定量

根據上述試驗，建議下列操作規程：稱取試樣0.2g，置於250 毫升之三角瓶中，加入20 毫升濃磷酸(註1)。在300°C 之高溫電爐上加熱，在溶解過程中不斷搖動三角瓶，以免試料粘附瓶底，直至溶液全部澄清，冷卻。加入80 毫升蒸餾水，15 毫升25%過硫酸銨，鉻接觸劑5 毫升(30克 CoSO_4 溶於1000 毫升水中)(註2)。加熱至沸，保持10分鐘，稍冷。加入(1:1)硫酸8 毫升，鹽酸(1:3)5 毫升。繼續煮沸5 分鐘，取下冷卻。以0.05N 摩爾氏鹽滴定至近乎綠色，加入0.08%二苯胺磺酸鈉2 毫升，繼續滴定至二苯胺磺酸鈉變色為止。

$$\text{Cr}\% = \frac{0.05\text{N FeSO}_4\text{c.c.數} \times 0.08668}{\text{試樣重(g)}}$$

有鈳時，必須進行鈳的測定。此時可在滴定後的溶液中，以0.2N 高錳酸鉀氧化至紅色不退並保持3~5分鐘，加10% MnSO_4 10 毫升，1%草酸2 毫升，稍待1~2分鐘，加入二苯胺磺酸鈉2 毫升，立即滴定至紫色消失。

$$\text{Cr}\% =$$

$$= \frac{(.05\text{N FeSO}_4\text{c.c.數} - .05\text{N FeSO}_4\text{c.c.數}) \cdot 0.08668}{\text{試料重(克)}}$$

註1. 溶鐵礦時，可採用磷—硫酸。

註2. 為了 Cr(III) 能更快地氧化，在磷酸溶樣時，也建議加入鉻接觸劑。

根據酸溶法用鉻接觸劑及不用接觸劑所得結果比較如表Ⅶ

表Ⅶ 鉻接觸劑與硝酸銀接觸劑結果的比較

試料號	不用接觸劑	硝酸銀接觸劑	鉻接觸劑
X-1	28.13,27.94	38.03	28.05,28.01 28.01,28.05
X-2	26.15	26.14	26.19,26.05
X-3	26.56	26.30	26.40,26.33

二、燒結法

鉻礦的燒結一般採用甚少。過去係用 $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{MgO}}$ 為

$\frac{2}{1}$ ，在800—900°C燒結2—3小時。IO.H.烏沙欽科和E.A.克利姆可維奇最近又改良了這個燒結法。

用他們採 $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{MgO}} = \frac{1}{1}$ 的比例，在1100°C燒結15分鐘。但是在燒結時，要求用 MgO 鋪坩埚底。而且在燒結完了後，還須進行酸溶。而1100°C高溫，又是一般化驗室難以達到的。此外在IO.H.烏沙欽科一文中還指出，試料之粒度至少得通過100000TB/cm²的篩子。這種要求是極高的。

但是，這些作者所建議的方法，有一個很大的優點。那就是在燒結以後，試樣溶解後， Cr^{+++} 已經定量的被氧化成 Cr_2O_7^- 。因此，立即可用 FeSO_4 滴定，不須要過硫酸銨來氧化。上述作者在燒結時，通入 N_2 氣，結果不佳。故在上述文獻中，曾敘述在鉻礦的燒結過程中，氧化作用是很重要的。

為了保持這個優點，曾儘量來改良燒結熔劑的成分，以便在燒結溫度、試樣粒度以及操作手續方面的要求可以降低。為此，採用 $\text{ZnO} + \text{Na}_2\text{O}_2$ 來作熔劑，很有可以改進一些要求條件。

1. 熔劑在不同混合比例 $\left(\frac{\text{Na}_2\text{O}_2}{\text{ZnO}}\right)$ 時，曾試驗了

鉻進入溶液的量。

方法如下：試料0.2g，熔劑4克(0.1克試樣時，熔劑2克)，在600—650°C燒結不同時間，燒結物用水抽出。煮沸5分鐘，酸化。以摩爾氏鹽滴定。所得結果之數據如圖1，由圖1可看出在600~650°C採

用 $\frac{\text{Na}_2\text{O}_2}{\text{ZnO}} = \frac{3}{2}$ 的比例，可得到良好的結果。

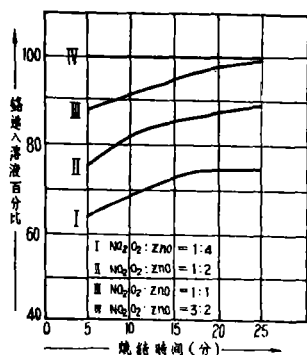


圖1 600°C—650°C 不同 $\frac{\text{Na}_2\text{O}_2}{\text{ZnO}}$ 時，鉛進入溶液的百分比。

爲了要防止坩底，採取高溫燒結是沒有必要的。因爲在 600°C 時鉛已經可以完全進入溶液。採取

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}_2}{\text{ZnO}} = \frac{2}{1} \text{ 時，}$$

由於過氧化鈉之比例太大，也有黏底現象。

值得注意的是，

一般經過 120—150 篩

孔的試樣在 600°C 燒結 5~7 分鐘，用水抽出後，已完全被分解了。因此沒有必要再進行酸溶。這樣，就使我們採用燒結成爲可能。因爲假如必須酸化，再進行溶樣，在手續上是麻煩的。

2. H_2O_2 還原 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的可能性

在礦樣分解後，殘餘之過氧化鈉在酸化時，有可能要還原 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。爲此，曾進行了多次空白試驗，測定燒結後殘存之 H_2O_2 量。根據試驗說明，若抽取時採用熱水，殘餘之 H_2O_2 僅爲 $3 \pm 3\text{mg}$ 左右。因此，再煮沸 3 分鐘之後，即可分解完全。然後放冷滴定。在這種情況下，獲得了良好之結果。

3. 所推薦的方法與烏沙欽科法及酸溶法的比較

所推薦之方法與烏沙欽科法比較有以下之優點：

- (1) 對試料粒度要求不高。
- (2) 以低溫(600°C)改良了原有之 1100°C。
- (3) 以 7 分鐘之燒結代替了 15 分鐘之燒結。
- (4) 不必再經酸溶。
- (5) 不須要坩底。

與酸溶法比較有以下之優點：

- (1) 熔樣僅須 7 分鐘。
- (2) 不需大量昂貴之 H_3PO_4 。
- (3) 不需再用過硫酸銨氧化。
- (4) 節省時間。

三、操作方法

鉻礦 0.2g 與 4 克熔劑 ($\frac{\text{Na}_2\text{O}_2}{\text{ZnO}} = \frac{3}{2}$) 混和 (磁坩

埚) 在 600—650°C 燒結 7—10 分鐘。燒結倒入預先盛有沸水之 400 毫升燒杯中 (此時應加蓋表皿，以免濺

失)。坩埚底部用沸水洗下 (洗完後若仍有一些鐵，可加一滴 H_3PO_4 及熱水，一擦即下)。煮沸 2—3 分鐘，放冷。以 10 毫升硫酸 (1:1) 及 3 毫升磷酸，酸化之。以摩爾氏鹽滴定。二苯胺磺酸鈉作指示劑 (如有 Mn 加 HCl 破壞)。所得結果列於表 VII。

表 VII 燒結法與酸溶法結果的比較

試料號	硝酸銀接觸劑法	鉍接觸劑法	燒結法
X-1	28.03	28.05, 28.01 28.01, 28.05	28.03 28.03. 28.08, 28.12, 27.98, 28.03
X-2	26.14	26.19	26.21

結 論

1. 建議用一般作爲定錳所用的鉍接觸劑，來作定鉻用。此時在破壞 MnO_2 時，不再有 AgCl 沉澱生成，使操作方便。

2. 確定了使用鉍接觸劑時，在酸度不大於 6% H_2SO_4 時，大量之 Cr^{+++} 也可完全氧化成高價鉻 (六價)。因此，無論是 H_3PO_4 或硫酸——磷酸分解樣品，均可應用。

3. 確定了在 H_3PO_4 溶樣時，若有 Mn 存在，必須加入 H_2SO_4 再用 HCl 破壞。否則，結果偏高。定鉍時，還原後稍待 1—2 分鐘後立即滴定。不要放置過長。

4. 擬定一個燒結測定鉻礦的方案。這個方案在快、省和准方面，都有一定的優點。

第九期勘誤表

頁數	行 數	誤	正
3	右倒 15	……和氯化淋濾……	……和氧化淋濾……
3	右倒 9	平緩山坡	平緩山坡
4	左倒 12	應該描繪……	應該描繪……
4	右倒 18、右 0	……飽合……	……飽和……
7	右 2	……或漏水現象……	……或漏水現象……
7	右倒 9	如兩次水位相時	如兩次水位相同時
9	左倒 5	4. 地下水動態:	4. 地下水動態。
11	右倒 19	……大量的搜集……	……大量的搜集……
23	左倒 16	……已被磨鈍……	……已被磨鈍……
24	左倒 7	……岩石分階……	……岩石分級……
27	左 16	……所以能够提高……	……所以能够提高……
27	左倒 3	……還應繼續試驗……	……還應繼續試驗……
28	左 18	……廢紙了……	……廢紙子……