

對礦石化學分析中稱量方法的商榷

鞍山分局檢驗室 龔美菱

編者按：龔美菱同志根據試驗結果對礦石分析中的稱量方法，提出了吸水性小的物質灼燒不需恒重的意見，建議掃出來秤。現將原文發表於下。應該說明，發表此稿的目的並不表示我們同意和提倡這種作法，只供大家進一步研究討論之參考。

“稱量”是化學分析上的一個基本操作，稱量方法在化學分析中佔着重要的一頁。

通常稱取試樣的方法是置樣品於稱量瓶中，以兩次稱量之差得試樣之重。這樣稱取試樣，極難獲取整數，從而使得在大批的，特別是連續的分析中，給計算帶來了很多麻煩，同時稱樣的時間，也要長得多。

對於經高溫灼燒後化合物的稱量，一般均得在高溫灼燒至恒重，因此對大批的分析任務，就必須要求有大量貴重儀器，如天平，馬弗爐和鉑坩堝等。在分析時間上，也是冗長的。

為了滿足生產的要求，目前很多廠礦檢驗室，都大膽地採用了直接在天平盤上的表皿上稱取試樣。對在一定高溫灼燒過的化合物，掃到表皿上，直接衡其重量。這一改革，大大加快了化學分析的速度。

今春地質局工作組在檢查了各分局檢驗室的工作後，提出要求凡屬重量法之化學分析，必須灼燒至恒重。對這個問題，我有不同的看法，從我們幾年來的生產經驗，我認為這種快速稱量方法，在很大程度上可以用於工業分析上，下面把我的意見寫出來，希望大家批評指正。

有關恒重的問題討論

1. 恒重的目的：從使沉澱物灼燒至恒重過程與用掃出來秤兩者比較，前者的目的大致可歸納為下述三點。

① 某些化合物需要在高溫脫水（如 SiO_2 的測定）或在高溫轉化為另一狀態（如使 MgNH_4PO_4 轉化為 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ），但怕脫水和轉化不完全。

② 防止高溫灼燒後之化合物在稱量過程中吸取空氣中的水份或其他而增加重量。

③ 怕在掃出來秤過程中，化合物遭到損失。

在討論這幾個問題前，想先提一下恒重的容器問題。我覺得，如果脫離了我國的實際條件來討論問題是空洞的。

2. 恒重的容器問題：為使灼燒物獲得恒重，首先，用來灼燒沉澱的坩堝必須具備既能耐高溫且要能恒重的條件。在我們常用作恒重的容器中，鉑坩堝當然是最好的，但是價昂，大都需要進口，一般檢驗單位備置數量有限，滿足不了大批分析任務的需要。玻璃坩堝在低溫烘乾沉澱物是極好的恒重容器，但它不耐高溫，使用範圍就窄了，因而在生產上用的，大多是瓷坩堝。目前國產的瓷坩堝，質量還不够好，大部份坩堝在經幾次的高溫灼燒後呈現焦紅色，並且往往燒一次重一次，所遞增之重量達1~2毫克。有的在使用過幾次後質地變脆，坩堝邊緣和底部頗易剝落。在高溫灼燒後必須在乾燥器中充分冷卻才能達到恒重，曾經注意到，磁坩堝本身在高溫灼燒後的吸濕性甚為嚴重。這些情況，都給恒重操作提出了頗為嚴格的要求。偶一不慎，就會功虧一簣。本來企圖以恒重來獲得較為準確的結果，但結果却往往達不到理想。

3. 恒重的相對意義：

① 灼燒後化合物的乾燥程度與所用的乾燥劑相平衡：不容置疑，我們所說的乾燥及所謂恒重，都是相對的，具體的說就是與所用的乾燥劑保持平衡。因為無論什麼乾燥劑，例如二氯化鈣，濃硫酸以及矽膠，氧化鋁等，本身都有一定的乾燥能力。也就是它所在空間的單位體積內必殘留有一定量的水份。例如工業品無水二氯化鈣在室溫下每升空氣中祇少有1.3mg的水蒸汽，三氧化二鋁則祇殘留有0.003mg（25℃），這樣如在用無水二氯化鈣作乾燥劑的乾燥器裡乾燥灼燒

過的三氧化二鋁，很明顯，對三氧化二鋁來說，二氯化鈣非但無保乾作用，相反的它將輸出水份給三氧化二鋁。當然我們可以用另一種乾燥能力更強的乾燥劑如氧化鋁（每立升空氣中殘留 0.0003mg 水蒸汽）來保乾，但是應該注意，一種乾燥劑的乾燥本領與持久性，往往是有矛盾的，隨着所吸水份的增加，其保乾能力就必隨着降低。正因為如此，一般的乾燥器裡並不用乾燥能力最強的乾燥劑。當然，這裡還有經濟因素在內。但從上述討論，可以看出，所謂“乾燥”是與所用的乾燥劑相平衡的。

② 化合物的乾燥程度與放置乾燥器的空間濕度有關。沉澱物經灼燒後，稍事冷卻即置於乾燥器中，此時乾燥器蓋須留一小縫。經驗證明，這小縫是完全必要的。因為如在尚未冷卻至相當程度即把蓋蓋嚴，繼續冷卻中使乾燥器內外之大氣壓力相差懸殊，致使器蓋難打，當猛力或較費力打開時，由於不同氣壓的氣流轉够，往往會使灼燒後之沉澱揚起，而使分析失敗。但是，留下的小縫，就密切了乾燥器內外空間的聯系，根據我們在大批分析中的經驗，在冷卻過程中留小縫的時間，一般至少要10~15分鐘。而且還應該注意到，在一個個秤量過程中，器蓋不時打開，乾燥器內空間的濕度，就不得不嚴重地受所放置空間濕度的影響。

沉澱物的灼燒問題

不同的化合物欲以灼燒來使其脫去水份或轉化學另一狀態，決定於該化合物所需的一定溫度及所需最短的灼燒時間。這是灼燒後化合物可掃出來秤量的必需條件。郭爾茲副教授（P. K. ГОЛЫИ）說：“最嚴重的錯誤之一就是：想用連續灼燒數小時來代替稱量至恒重的步驟，企圖藉此省去第二次的稱量”（見定量分析：E. B. 阿歷克賽夫斯基等著，浙江師範學院王捷和北京大學分析化學教研組譯上冊第81頁）。這種提法是沒有根據的，實際上在分析過程中，灼燒物稱量兩次即得恒重的情況，是經常可以遇到的，這一事實也就說明了在第一次灼燒後已經達到了相當於恒重的重量。實踐也證明，很多的化合物可以在一定溫度下經過一定的時間就可以一次達到恒重的重量。例如 SiO_2 可以在 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 灼燒40分鐘；石灰石、粘土、鎂石和矽石等的灼燒減量在 $900\sim 950^\circ\text{C}$ 灼燒過1小時，就可以達到恒重的重量。並且，我認為這些數據在某種程度上說，還是相當保守的。惜乎我們工作範圍限制，不能提出更多的化合物的灼燒條件。

若干化合物灼燒後吸濕性試驗

灼燒後化合物在空氣中的吸濕過程，也就是該化合物在室溫時飽和濕度和空氣中濕度的平衡過程。因此某物質的吸濕程度決定於化合物的本性和空間的濕度。有的化合物吸濕性既強，並且持久，例如 Al_2O_3 在開始的幾分甚至幾秒鐘內，強烈地吸收空氣中水份，其吸濕過程能延長24小時以上。而如 BaSO_4 和 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 等則在冷卻至室溫後，吸濕性很弱，對有些化合物（如 Al_2O_3 ， SiO_2 ）則在一定高溫灼燒後，實際上不再吸濕。

為了探求在分析條件下的化合物吸濕情況，曾做了一些試驗。試驗是在按正常分析取得沉澱後，置鉗坩堝中在高溫灼燒至恒重，而後打開坩堝蓋和天平側門使沉澱物與空氣充分接觸，每隔二分鐘記取天平讀數。工作是在靈敏度為 0.1mg 的捷克製電光天平上進行的。試驗了鐵礦中的 SiO_2 （快速動物膠法），石灰中的 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ ，結果列表 I，表 II。

鐵礦中 SiO_2 吸濕情況 表 I

秤量次序	試樣甲 (含量 45.92%)	試樣乙 (含量 87.40%)
恒重 W_1	29.0020	29.2748
恒重 W_2	29.0020	29.2750
開蓋一分後	29.0020	29.2754
” 三 ”	29.0021	29.2756
” 五 ”	29.0022	29.2757

備註：試驗時室溫：乾球溫度 15.5°C ，濕球溫度 11.5°C
相對濕度 58%

石灰石中 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 吸濕情況 表 II

秤量次序	試樣甲 ($\text{MgO}=5.83\%$)	試樣乙 ($\text{MgO}=7.24\%$)
恒重 W_1	29.8681	29.3030
恒重 W_2	29.8679	29.3078
開蓋一分後	29.8681	29.3083
” 三 ”	29.8683	29.3085
” 五 ”	29.8684	29.3086

備註：試驗時室溫：乾球溫度 16°C 濕球溫度 12.5°C
相對濕度 64%

從表列數據指出，這些化合物經在前述條件下灼燒以後，在相對濕度為55~64%間的空間裡，其吸濕情況與其含量相較，實可忽略不計。而且應該指出，用掃出來秤的方法，對一個較為熟練的分析人員來說每秤一個，祇需時1~2分鐘，因此，顧慮用掃出來秤時在秤量過程中因吸濕而影響結果是不必要的。

當我們採用掃出來秤以代替灼燒至恒重以測定粘土中灼燒減量時，曾作過嚴格的對照試驗。因為粘土試樣的吸濕性是相當強的。試驗是在分析人員完全不知原結果的情況下進行的。原結果一般均有兩個以上的用恒重法測得結果，試驗結果列於表Ⅲ。

掃出來秤量測定粘土中灼減試驗結果：Ig% 表Ⅲ

編號	原結果	掃出來秤測得結果
1	14.25	14.07, 14.37, 14.26, 14.14,
2	14.38	14.26, 14.28,
3	12.74	13.05, 13.00,
4	13.39	13.30, 13.39, 13.48, 13.12, 13.26,
5	14.10	14.15, 14.10,
6	12.20	12.19,

沒有做更多的試驗，因為我們數以萬計的分析數據和外部驗結果已足夠說明這個問題。

掃出來秤的損失問題

把經過高溫灼燒過的沉澱，用毛筆掃到玻皿上直接秤量，造成損失的因素，大致有下述幾方面：

1. 化合物經高溫灼燒後與坩埚粘在一起，不能全部從坩埚中掃出來。這種情況頗為少見，在灼燒 $MgNH_4PO_4$ 沉澱時曾遇到過，但應該指出，這不是正常現象，如果注意使鈣定量分離，改善沉澱的條件，粘坩埚現象可以減少以至消除。

2. 被毛筆吸附而損失。這種現象在所用毛筆的毛過密，筆毛受潮或試樣潮時會遇到，但如果選用適當的毛筆，用畢後妥善保存就可以避免。有些質量輕而疏鬆的沉澱物也容易引起粘附，但祇要予以必要的注意，不會遭致損失的。至於試樣潮濕，那是完全不應該有的事。

3. 在轉移沉澱過程中意外的損失：採用掃到表皿上秤量，意外損失的可能性是大為增加了。諸如轉移不完全，撒到表皿外去，搜索坩埚中物時過於粗心，或拍落毛筆上沾附沉澱用力過猛，甚至大聲說話的氣浪吹跑沉澱物等等情況，是可能產生的。但是應該說，這祇有在一個分析人員責任心很差的情況下才會有。

在一個較為熟練的分析人員手裡，根據我們的經驗，掃出過程中的損失，遠不是某些同志所想像那樣嚴重。

從方法的準確度和分析要求來看秤量問題

每一個分析方法均有每一個方法的準確度。假如一個方法本身的相對誤差大約為1%，那末在稱量1克試樣時稱量的準確度能達到0.01克就行，在小數點後第三位的數值是可以不考慮的。舉個例子，我們在分析鐵礦中的全鐵量時，稱樣為0.5克，假定方法的準確度為千分之二，則我們的稱樣祇要準確到千分之一克就行。

再者，分析工作最主要的任務就是要滿足所服務對象的要求。因此根據需要來選擇分析方法就有著重大的意義。在地質部門，諸如國定允許偶然誤差和礦石的等級、品位等，就是我們選擇方法時的重要依據。如果對某些要求本來不太嚴格的組份的測定，却不相稱的選擇了一個非常準確，當然也是麻煩、冗長、不易掌握的方法，那是完全不必要的。

對於各種礦石中不同組份測定時容許的偶然誤差，蘇聯全蘇礦產儲量委員會製訂了一個統一的兩次測定間容許誤差範圍。我國地質部門基本上也採用了這個標準。例如對鐵礦中 SiO_2 的容許相對誤差規定為：含量30~50%時，容許相對誤差為2~3%；含量為10~30%時，容許相對誤差為3~8%；含量為3~10%時，容許相對誤差為8~15%。也就是說：當 SiO_2 含量為50%時，容許絕對誤差為1.0~1.5%； SiO_2 含量為20%時，容許絕對誤差為0.6~1.6%； SiO_2 含量為5%時，容許絕對誤差為0.4~0.75%。從這個容許誤差來看，對 SiO_2 的分析有什麼理由說，一定要用全蘇國定標準法或者古典的鹽酸兩次乾涸再用氟酸處理來測定 SiO_2 ，而不能採用快速動物膠法並掃出來秤呢？我想這是沒有理由的。

我們所採用的方法，大部份為快速法，沉澱的秤量都是用掃出來直接秤量的。其中用重量法分析的幾項組份的外部驗證，質量合格率均大大地超過了國家標準，下面任挑幾個礦區的外部驗證對照結果表，列於表Ⅳ，表Ⅴ，表Ⅵ

鐵礦中 SiO_2 對照結果 表Ⅳ

$SiO_2\%$			
基本分析	外部驗證	基本分析	外部驗證
61.90	61.60	54.46	54.08
58.66	58.32	47.30	47.10
61.90	62.01	31.06	30.74
58.66	59.19	19.92	20.18
61.30	64.24	67.28	59.94

以上為1955年外部驗證結果

以上為1956年外部驗證結果

粘土中灼減外部驗證對照結果Ig% 表V

基 本 分 析	外 部 驗 證
8.50	8.63
23.94	23.31
14.05	13.85
14.97	14.71
13.98	14.13
17.32	18.02
14.42	14.56

灼減國定允許偶然誤差為絕對誤差1%

表VI

部份石灰石中SiO₂, R₂O₃, MgO, Ig等外驗比較結果

SiO ₂ %		R ₂ O ₃ %		MgO%		Ig %	
基本 分析	外部 驗證	基本 分析	外部 驗證	基本 分析	外部 驗證	基本 分析	外部 驗證
18.82	18.38	4.10	4.00	14.47	14.57	41.88	41.49
10.82	11.13	2.52	2.34	7.97	7.75	41.56	41.74
8.80	9.00	2.20	1.98	4.50	4.60	44.61	44.26
3.24	3.20	1.94	2.00	1.26	1.27	43.30	43.25
2.50	2.61	1.62	1.62	16.95	17.13	43.10	43.07
1.00	0.89	1.38	1.36	7.22	6.95	41.12	44.31
0.58	0.78	0.92	0.98	2.06	2.03	43.73	44.22
合格率100%		合格率 96%		合格率100%		合格率100%	

註：上述僅係部份外部驗證結果，數據下之合格率係指
按國家規定之誤差標準，以全部外部驗證資料求得。

從上面所引的一些結果來看，足可證明用直接在表皿上秤取試樣和把灼燒後沉澱掃到表皿上直接衡其重量的方法，所獲得的結果是完全令人滿意的。

幾 點 意 見

從上面的討論，我們可以得出這樣的結論，至少在地質部門的若干種礦石分析中，在很大程度上可以採用直接秤樣和掃出來秤的方法。但是在考慮採用這種稱量方法時，我覺得應考慮下面幾點：

1. 對某一元素或組份的測定，往往可用多種分析方法，如果容量法、比色法要比重量法方便，則不一定要用重量法。

2. 目前尚有很多的組份測定，重量法還是較好的方法，根據本單位的情況考慮要改變秤量方法時，首先應考慮沉澱灼燒後的吸濕性，不能機械搬用。

3. 天平室的濕度情況，與秤量方法密切相關，我國幅員廣闊，各地濕度情況相差甚大，不過我認為對一個小小的天平室是可以用較為大量的廉價乾燥劑（我們用的是石灰）來調節的。

總之，為了慎重起見，在改變秤量方法時還必須注意對照試驗和組織工作。

勘 誤 表

期數	頁數	行 數	誤	正	期數	頁數	行 數	誤	正
2	3	左倒12	該貧礦不能夠...	該貧礦石能夠...	2	3	右 2	面積之比來求得	面積之比來求得
2	3	右 4	含礦面積	整個面積	2	3	右19	在必須注意...	還必須注意...
2	4	左14	...0.45%×81T	...0.45%=81T	2	4	左24	含礦系的...	含礦系數的...
2	4	右倒 6	這是由於這種所求得...	這是由於這種方法所求得...	2	17	右倒13	標準值： $\frac{1m SiO_2}{ml}$	標準值： $\frac{2mg SiO_2}{ml}$
2	20	左 1	(約130°~140°)	(約135°~145°)	2	28	右 2	是使給進絲桿...	應無“是使”二字
2	32	左15	...萃取已製...備	...萃取以製備...	2	33	左14~15	...爲了沉澱將其轉入200毫升的燒杯中	...爲了在200毫升容積中進行沉澱
2	33	表5末欄	與 TiO ₂ 的差	TiO ₂ 按差減法測得	1	13	倒 1	民鑛礦床儲量...	民鑛礦床儲量...
1	14	圖 5	排倒了	應倒轉	3	33	作者署名	尙啓翹	尙啓翹