

文章编号: 0254-5357(2015)05-0575-04

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.05.013

改进的碳酸钠-氧化锌半熔-硫酸钡重量法测定重晶石中的硫

张志勇¹, 陈 述¹, 李子尚¹, 周海波¹, 刘晓锋²
(1. 长沙矿冶研究院, 湖南 长沙 410012; 2. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 传统的碳酸钠-氧化锌半熔-硫酸钡重量法测定重晶石中的硫, 具有坩埚腐蚀小、干扰相对较少等优点, 但不能完全破坏重晶石矿物的晶格结构, 造成了硫的测定结果很不稳定。本文通过考察重晶石半熔分解过程中实验条件对硫的转化率的影响, 发现重晶石分解转化不彻底主要是由于样品粒度和熔剂粒度过粗, 故将传统的半熔法的实验条件改进为: 采用瓷坩埚熔融, 重晶石样品粒度小于 0.10 mm, 碳酸钠-氧化锌熔剂粒度小于 0.18 mm, 半熔温度 790℃, 半熔时间 60 min。在此实验条件下重晶石可全部转化为 BaCO₃ 与 SO₄²⁻ 定量分离, 因此不用使用昂贵的铂金坩埚, 也避免了强氧化性熔剂对坩埚的损毁, 减少了熔融时可能引入的干扰物质。本方法精密度 (RSD) 小于 1.0%, 回收率大于 99.5%, 适用于分析含重晶石的各类复杂地质样品。

关键词: 重晶石; 硫; 碳酸钠-氧化锌半熔分解; 硫酸钡重量法
中图分类号: P578.71; O613.51; O655.1 **文献标识码:** B

自然界中硫的赋存状态除单质硫外, 多以硫化物或硫酸盐等形态赋存于各类矿物中, 其中含钡的硫酸盐矿物即重晶石 (BaSO₄) 产于低温热液矿脉中, 如石英-重晶石脉、萤石-重晶石脉等, 常与方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、辰砂等共生, 在铁、锰矿床中也均有赋存^[1]。对这些矿产资源开发利用过程中, 为了制定、优化和评价选冶分离工艺方案及控制选冶产品质量, 通常需要检测总硫 (或三氧化硫)、硫酸钡或氧化钡的含量^[1-2]。

测定矿物中的硫含量的传统方法为碳酸钠-氧化锌半熔法, 它具有不易损坏坩埚及引入干扰少等优点, 但如果样品中含重晶石, 由于硫酸钡的溶度积常数 ($K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}$) 比碳酸钡的溶度积常数 ($K_{sp} = 5.1 \times 10^{-9}$) 小得多, 一般认为重晶石在半熔过程中无法完全转化为碳酸钡, 造成硫的测定结果很不稳定, 有时严重偏低, 因而传统的半熔法不适用于重晶石及含重晶石成分样品中硫的测定^[3-5]。重晶石不溶于酸, 不适合采用一般岩石样品常用的酸溶法, 目前一般进行熔融分解^[6-9]。现行的国家标准化学分析方法 (如 GB/T 6730.16—1986、GB/T 14949.9—1994 和 GB/T 14353.12—2010) 规定对于以重晶石形式存在的硫, 选择在刚玉坩埚中以过氧化钠

-碳酸钠熔融分解样品, 该方法虽然样品分解完全, 但坩埚消耗量较大, 且样品中的锡及坩埚材料中的铝等干扰元素也进入溶液而干扰后续测定。JC/T 1021.7—2007 和 ISO 4689—1986 是在铂坩埚中用碳酸钠于 1000 ~ 1050℃ 马弗炉中熔融, 使硫酸钡中的钡转化成 BaCO₃ 而与 SO₄²⁻ 分离, 该分解方案需用的铂坩埚价格昂贵, 而且熔样时会造成铂的损失, 尤其当样品中含有汞、铅、金等金属及硒、碲、磷、砷、硼、碳等非金属时, 能与铂形成低熔点合金, 极易损坏铂坩埚^[1]。

本文研究了重晶石半熔分解及浸出过程中的主要影响因素, 对样品粒度、熔剂粒度、半熔温度和时间、浸出方式等实验条件进行改进, 使重晶石通过半熔分解浸出即可全部转化为 BaCO₃ 而与 SO₄²⁻ 定量分离, 样品分解后在碱性溶液中过滤除去氢氧化物、碳酸盐等沉淀, 在稀酸溶液中加入 BaCl₂ 使 SO₄²⁻ 定量生成硫酸钡沉淀, 解决了传统半熔法测定重晶石中硫含量结果偏低的问题。

1 实验部分

1.1 主要试剂及设备

碳酸钠-氧化锌混合熔剂: 将碳酸钠研磨至粒

收稿日期: 2014-06-23; 修回日期: 2015-07-09; 接受日期: 2015-09-05
基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2013AA064101)
作者简介: 张志勇, 在读博士研究生, 高级工程师, 主要从事岩石矿物化学物相分析及冶金材料测试研究工作。
E-mail: zyzhang@minerals.com。

径<0.18 mm(80 目筛下物),再与氧化锌按质量比 3∶2 混合均匀。

盐酸、100 g/L 氯化钡、20 g/L 碳酸钠洗液:均为分析纯。

电子天平(AG135 型,美国梅特勒公司),马弗炉(SX-5-12 型,天津泰斯特仪器公司),磁力加热搅拌器(79-1 型,金坛市中大仪器厂)。

1.2 实验样品

实验所用样品为湖南矿产测试利用研究所提供的福建某地重晶石矿样品(标记为“重晶石-福建”),硫酸钡含量≥99.50%。

1.3 实验方法

1.3.1 半熔分解浸出提取

称取 0.2000~0.5000 g 试样(样品粒度小于 0.1 mm)于底部铺有一层 5~6 g 碳酸钠-氧化锌混合熔剂的瓷坩埚(20 mL)中,混匀后再覆盖 2~3 g 混合熔剂。将坩埚先放在 750℃ 马弗炉边缘上数分钟除去水分,然后于 790℃ 马弗炉中保温 1 h。取出,在干燥器中冷却后立即将坩埚内半熔物倒入 200 mL 烧杯中,加 80 mL 水。坩埚中加 20 mL 水于电热板上煮沸 5 min 后倒入原烧杯中,并冲洗坩埚 3~5 次,电磁搅拌 1 h 浸出硫酸根离子。

1.3.2 分离与测定

浸取出硫酸根离子的溶液用倾泻法过滤,用热的 20 g/L 碳酸钠溶液洗涤烧杯 5~6 次,洗涤漏斗 7~8 次。滤液收集于 400 mL 烧杯中,向滤液中滴加 2 滴 1 g/L 甲基橙溶液,用 50% 盐酸调至溶液恰呈红色后过量加入 50% 盐酸 5 mL,用水稀释至 250~300 mL,将溶液煮沸 1~2 min,在不断搅拌下,滴加 10 mL 热的 100 g/L 氯化钡溶液,试液在低温电热板上保温 30 min,再静置 4 h 以上或过夜。

用慢速定量滤纸(加适量纸浆)过滤,用热水洗涤沉淀至无氯离子反应(用 10 g/L 硝酸银溶液检验)。将滤纸连同沉淀放入已恒重的铂金坩埚中,灰化后于 750~800℃ 灼烧 30 min 后取出,置于干燥器中冷却后称重。根据硫酸钡质量计算样品中硫含量。

2 结果与讨论

2.1 重晶石样品粒度的影响

长期的分析工作实践发现,重晶石粒度对半熔分解转化反应进行的程度有明显的影响。实验以重晶石-福建为样品,研磨至不同的粒度,按照 1.3 节实验方法考察重晶石粒度对半熔分解效果的影响。表 1 实验结果表明:当重晶石粒度大于 0.15 mm 时(120 目筛网筛上物),重晶石的半熔转化浸出率(硫

含量半熔法测定值/硫含量全熔法测定值)明显偏低;当粒度小于 0.125 mm 时,半熔转化浸出率接近于 100%。一般岩石矿物分析样品粒度的制备要求为 0.075~0.15 mm^[9],本文选择重晶石样品粒度小于 0.10 mm(150 目筛网筛下物)。

表 1 重晶石样品粒度对硫转化率的影响

Table 1 Effect of sample's size on the leaching rate of sulfur

重晶石粒度 (mm)	转化浸出率 (%)	重晶石粒度 (mm)	转化浸出率 (%)
0.30~0.60	20.30	0.10~0.125	99.85
0.18~0.30	40.55	0.075~0.10	99.88
0.15~0.18	96.57	0.050~0.075	99.89
0.125~0.15	99.57		

2.2 碳酸钠-氧化锌混合熔剂中碳酸钠粒度的影响

碳酸钠-氧化锌混合熔剂的粒度是影响半熔分解反应进行程度的另外一个重要因素。将碳酸钠研磨至不同粒度,再分别与氧化锌按质量比 3∶2 混合均匀。按照 1.3 节实验方法,以粒度为 0.075~0.10 mm 的重晶石-福建为样品,考察不同粒度的碳酸钠-氧化锌混合熔剂对重晶石半熔分解效果的影响。从表 2 的数据可知,使用充分研磨混匀的混合熔剂(粒度小于 0.18 mm)可使硫的转化率(硫半熔法测定值/硫全熔法测定值)达到 99.50% 以上,而使用未经研磨的熔剂(粒度大于 0.80 mm)时硫的转化率只有 92.30%。

表 2 混合熔剂中碳酸钠粒度对硫转化率的影响

Table 2 Effect of sodium carbonate's size in mixed flux on the leaching rate of sulfur

碳酸钠粒度 (mm)	转化浸出率 (%)	碳酸钠粒度 (mm)	转化浸出率 (%)
0.60~1.00	92.30	0.125~0.18	99.87
0.30~0.60	98.05	0.10~0.125	99.75
0.18~0.30	99.56	0.075~0.10	99.65

重晶石粒度实验与熔剂粒度实验结果表明,半熔法属于在界面发生的反应,熔剂与试样的颗粒度越小,接触面积越大,反应越充分。实验同时发现粒度过细(粒度小于 0.10 mm),则半熔产物容易结块。为确保样品中的硫能分解转化彻底,同时又要保证半熔产物分散性好,本文熔剂粒度选择小于 0.18 mm(80 目筛下物)。

2.3 半熔温度和半熔时间的选择

为了选择最佳的半熔分解的温度,按照 1.3 节实验方法,以重晶石-福建为样品,固定半熔时间为 1 h,改变半熔分解温度,考察半熔温度对半熔效果的影响。图 1(a)实验结果表明,马弗炉温度为 780

~800℃时,硫的转化率均大于99.50%。熔样温度过低会导致半熔转化反应进行不完全,测定结果偏低;熔样温度过高(高于820℃),样品结块明显,后续浸出困难,也容易引入坩埚中的杂质。所以本文选择半熔温度为790℃。

为了选择最佳的半熔时间,按照1.3节实验方法,以重晶石-福建为样品,固定半熔温度为790℃,改变半熔时间进行实验。图1(b)实验结果表明,马弗炉温度为790℃时,熔样时间在50~70 min之间,硫的转化率均大于99.50%。半熔时间太短会导致半熔转化反应进行不完全,测定结果偏低;半熔时间过长(大于90 min),样品结块明显浸出困难,也容易引入坩埚中的杂质。所以本文选择半熔时间为60 min。

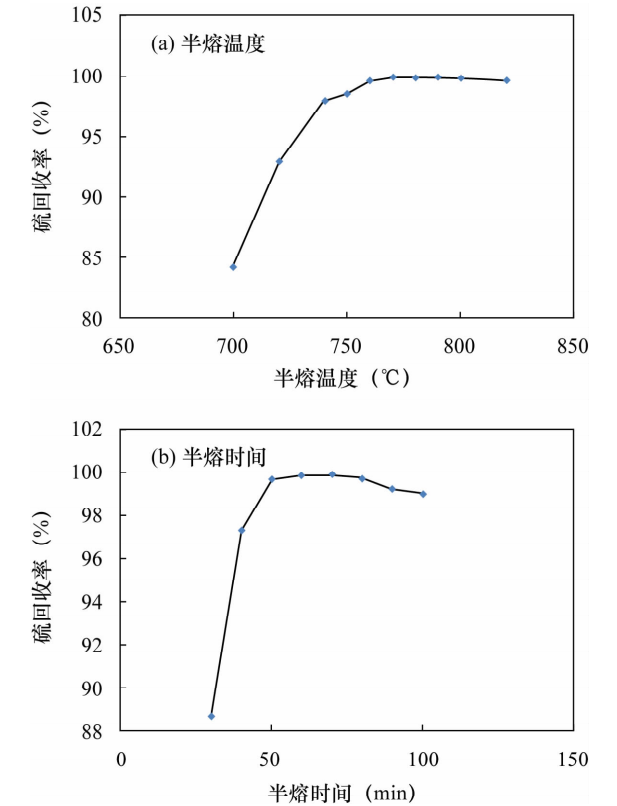


图 1 半熔温度(a)和半熔时间(b)对硫转化率的影响
Fig. 1 Effect of (a) melting temperature and (b) melting time on the leaching rate of sulfur

2.4 浸出条件的选择

考虑到已有方法采用的直接煮沸浸出硫酸根的方法由于容易溅出损失^[1,3],本文对比了沸水浴加热浸出和电磁搅拌两种浸出方法,并分别对不同的浸出时间进行了条件实验。实验结果表明,两种浸出方式在浸出时间达40 min以上均可使硫酸根离子完全浸出。考虑电磁搅拌浸出后样品分散性好,且条件容易

控制,故浸出条件选择采用电磁搅拌浸出1 h。

2.5 干扰元素分离

氯化钡沉淀硫酸根时,铁、锰、铅、钙等金属离子与硫酸钡易形成共沉淀干扰测定。半熔分解法的温度较低,对坩埚腐蚀较小,不会像在刚玉坩埚熔融分解时产生大量铝进入浸出液中影响后续测定。生成的硫酸根溶于水过滤后与铁、锰、钛、铅、钙等金属离子分离,同时也能分离大部分样品中的锡,所以半熔分解法有利于干扰元素的分离,与全熔法比较,对后续测定干扰更少。

2.6 方法准确度与精密度

选取2个重晶石标准物质GBW07811、GBW07812按照1.3节实验方法处理6次并测定样品中硫的含量,表3测定结果表明,相对误差及精密度(RSD)均小于1.0%,回收率大于99.5%。

表 3 方法准确度与精密度试验

重晶石标准物质	硫含量的标准值(%)	硫含量的测定平均值(%)	相对误差(%)	RSD(%)	回收率(%)
GBW07811	6.37	6.35	0.31	0.65	99.7
GBW07812	13.75	13.75	0	0.34	100.0

3 结论

重晶石矿物在碳酸钠-氧化锌半熔分解过程中,硫的转化浸出率会受到样品粒度、熔剂粒度、半熔温度和时间、浸出方式等因素影响。本研究发现重晶石分解转化不彻底主要是由于样品粒度和熔剂粒度过粗,在瓷坩埚中可使重晶石在半熔分解过程中全部转化为BaCO₃,与SO₄²⁻定量分离,从而不用使用昂贵的铂金坩埚,避免了强氧化性熔剂对坩埚的损毁,以及减少熔融可能引入的干扰物。本方法比传统半熔法的准确度、精密度更高,比全熔法的干扰少,可应用于含重晶石的各类物料中硫含量的测定。但是,相对于红外吸收法,重量法由于操作更加繁琐,耗时更长,故主要适用于缺少仪器条件,或对测定结果要求高(样品仲裁、标样定值)的情况。

4 参考文献

[1] 岩石矿物分析编委会编著. 岩石矿物分析(第四版)[M]. 北京:地质出版社,2011:427-428(第二分册), 205-206(第一分册).
The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (Fourth Edition) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 427-428 (Vol. 2), 205-206 (Vol. 1).

- [2] 冯静,王瑞敏,张激光.重晶石矿石成分分析标准物质研制[J].岩矿测试,2010,29(2):175-178.
Feng J, Wang R M, Zhang J G. Preparation of Certified Reference Barite Ores[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(2): 175-178.
- [3] 北京矿冶研究总院测试研究所编著.有色冶金分析手册[M].北京:冶金工业出版社,2004:258.
The Testing Institute of Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy. Nonferrous Metallurgy Analysis Manual [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2004: 258.
- [4] 北京矿冶研究总院分析室编著.矿石及有色金属分析手册[M].北京:冶金工业出版社,1990:133,351.
The Analysis Room of Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy. Ore and Non-ferrous Metals Analysis Manual [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 133, 351.
- [5] 郑大中.复杂矿石中重晶石的测定[J].矿物岩石, 1985, 5(3): 121-127.
Zheng D Z. The Determination of Barite in Complex Ores [J]. Minerals and Rocks, 1985, 5(3): 121-127.
- [6] 李艳玲,熊采华,黄慧萍,等.基体分离-电感耦合等离子体质谱测定重晶石中超痕量稀土元素[J].岩矿测试,2005,24(2):87-92.
Li Y L, Xiong C H, Huang H P, et al. Determination of Ultra-trace Rare Earth Elements in Barite by ICP-MS after Matrix Separation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24(2): 87-92.
- [7] 仵利萍,刘卫.熔融制样-X射线荧光光谱法测定重晶石中主微量元素[J].岩矿测试,2011,30(2):217-221.
Wu L P, Liu W. Determination of Major and Minor Elements in Barite Ores by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(2): 217-221.
- [8] 罗磊,付胜波,肖洁,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定含重晶石的银铅矿中的铅[J].岩矿测试, 2011, 33(2): 203-207.
Luo L, Fu S B, Xiao J, et al. Determination of Lead in Argentium Ores Containing Barite by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 33(2): 203-207.
- [9] 崔德松,冯静.电感耦合等离子体发射光谱法测定重晶石矿石中BaSO₄和Sr[J].地质与资源,2009,18(2):157-160.
Cui D S, Feng J. Detection of BaSO₄ and Sr in Barite Ore by ICP-AES[J]. Geology and Resources, 2009, 18(2): 157-160.

Determination of Sulfur in Barite by Sodium Carbonate-Zinc Oxide Semi-molten Decomposition and Barium Sulfate Gravimetric Method

ZHANG Zhi-yong¹, CHEN Shu¹, LI Zi-shang¹, ZHOU Hai-bo¹, LIU Xiao-feng²

(1. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The traditional sodium carbonate-zinc oxide semi fusion method causes little corrosion of the crucible and effects small interferences, but the analytical results of sulfur are unstable due to an incomplete break of the lattice structure of barite. The decomposition conditions during semi fusion that affect the conversion of sulfur are investigated and reported in this paper. Results show that the incomplete decomposition of barite was due to the grain sizes of samples and fluxes being too big. The modified method is that samples with sizes of less than 0.1 mm mixed with sodium carbonate-zinc oxide flux with sizes of less than 0.18 mm are decomposed at 790℃ for 60 min. Under these conditions, barite can be converted to BaCO₃ and isolated with SO₄²⁻ quantitatively through semi molten decomposition in a porcelain crucible, which avoids the use of the platinum crucible, damage of crucibles by strong oxidizing agents, and reduces the interference substances during melting. The RSD for this method was less than 1% and the recovery was more than 99.5%. This method can be applied to determine sulfur content of complex geological samples containing barite.

Key words: barite; sulfate; sodium carbonate-zinc oxide semi-molten decomposition; barium sulfate gravimetric method