

共同离子效应在化学物相分析中的应用—复杂组成 样品中氟化钙的测定

广东省地质局第九实验室 温增森 郑海梅

一般矿石中氟化钙的分析流程⁽¹⁾,用醋酸分离方解石时,硅灰石和白钨矿等溶解不完全,与萤石一起留在渣中,而后用三氯化铝浸出氟化钙时,硅灰石和白钨矿也部份被置换浸出到溶液中,致使氟化钙分析结果偏高。国内外一些研究单位⁽²⁾⁽³⁾,对氟化钙与碳酸钙、硫酸钙的化学分离做了一些工作,但对含硅灰石、白钨矿类型样品中氟化钙的分析尚研究不多。

本矿区组成复杂,我们除了增加醋酸用量并延长浸出碳酸钙的时间外,提出用共同离子效应抑制硅灰石和白钨矿的溶解,即在三氯化铝浸出氟化钙时,加入一定量的硅酸钠和钨酸钠溶液,从而获得满意结果,浸渣经X光鉴定未发现萤石。所拟定的流程经生产考验,证明简便易行。

主要试剂

硅酸钠—钨酸钠混合溶液

称取0.5克硅酸钠和5克钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于250毫升烧杯中,加50毫升水,和几滴10% NaOH,溶解后,用水冲入100毫升容量瓶并稀至刻度。

钙黄绿素—百里酚酞混合指示剂

取20克硫酸钾(或氯化钾)在研钵中研细,加入0.2克钙黄绿素,0.12克百里酚酞研细混匀,贮于具有磨口塞的小瓶中。

0.01M EDTA:称取4.6克EDTA二钠盐于烧杯中,加入200毫升水溶解,过滤稀至1000毫升,用标准氧化钙溶液,按分析流程的滴定手续进行标定。换算成氟化钙滴定量。

试验部份

1. 方解石(CaCO_3)对氟化钙(萤石)溶解度的影响

本矿区方解石含量高,我们增加10%醋酸用量至25毫升在沸水浴上(95—100℃)浸出的时间延长

至1小时⁽⁴⁾,过滤后再加入20毫升8%三氯化铝在沸水浴上浸出半小时过滤,然后用EDTA滴定氟化钙中钙,计算出氟化钙的溶解量,数据列于表1。

方解石对氟化钙溶解度的影响 表1

氟化钙 (毫克)	方解石 (毫克)	测得 CaF_2 (毫克)	CaF_2 溶解量 (毫克)
25	25	24.5	0.5
25	50	24.475	0.525
25	100	24.495	0.505
25	—	22.10	2.9
50	25	49.4	0.6
50	50	49.5	0.5
50	100	49.5	0.5
50	—	44.34	5.66
本矿区0.25克 样	—	9.86% CaF_2	外检 CaF_2 9.03% 本室 CaF_2 % 9.14%

数据表明在没有方解石存在下,氟化钙溶解度明显增加,当有25毫克上方解石存在时氟化钙的溶解度近于常数。本矿区循一般萤石分析流程所测得的结果严重偏高,是由于其它含钙矿物如硅灰石、钙铁榴石、白钨矿也被三氯化铝浸出所致。

2. 硅灰石、钙铁榴石、白钨矿对测定氟化钙的干扰

称取一定量的萤石,加入不同量的干扰矿物,同前手续测定氟化钙,结果列入表2。

数据表明硅灰石、白钨矿对氟化钙的测定均成正干扰。硅灰石在7毫克以上,白钨矿在100毫克以上有较明显的干扰。50毫克以内的钙铁榴石不干扰测定,所以本矿区样品及其选矿产品中的氟化钙分析应考虑硅灰石和白钨矿的干扰。

3. 硅灰石和白钨矿干扰的消除

在三氯化铝浸出铁矿时⁽⁴⁾曾提到 Al^{3+} 抑制铝硅

硅灰石、钙铁榴石、白钨矿对测定氟化钙的干扰 表 2

氟化钙加入量 (毫克)	干扰矿物	加入量 (毫克)	测得CaF ₂ (毫克)
25	硅灰石	3	25.15
25	硅灰石	7	26.6
25	硅灰石	10	27.0
25	硅灰石	20	29.45
25	钙铁榴石	10	24.8
25	钙铁榴石	20	25.0
25	钙铁榴石	50	25.0
25	白钨矿	50	25.8
25	白钨矿	100	26.6
25	白钨矿	50	27.85

酸铁的溶解, 根据共同离子的盐效应, 我们提出在三氯化铝浸出氟化钙时, 加入干扰矿物硅灰石、白钨矿中的某些共同离子, 来抑制上述干扰矿物的溶解, 因此我们选用了硅酸钠和钨酸钠作为抑制剂。抑制情况见表 3、表 4。

钨酸钠用量及硅灰石干扰的消除 表 3

加入氟化钙 (毫克)	硅灰石 (毫克)	5% Na ₂ SiO ₃ (毫升)	测得氟化钙 (毫克)
25	—	0.5	24.85
25	—	1	25
25	—	1.5	24.85
25	—	2	终点回头
25	12.5	1	25.0
25	25	1	24.65
25	50	1	26.25
25	100	1	28.75
本矿区样0.25克	—	1	9.08%CaF ₂
本矿区样0.25克	—	1	9.16%CaF ₂

表 3、表 4 数据表明, 在用三氯化铝浸出氟化钙时, 加入 1 毫升 5% Na₂SiO₃ 可消除 50 毫克硅灰石的干扰, 加入 1 毫升 5% Na₂WO₄ 可消除 100 毫克白钨矿的干扰。

4. 三氯化铝浸出氟化钙时间的影响

三氯化铝浸出氟化钙时都要在电炉上煮沸, 而后放在沸水浴上浸出, 样品性质不同其煮沸和浸出时间各有差异, 为此我们对该矿区样品浸出氟化钙的煮沸和浸出时间作了试验。试验证明本矿区样品

用三氯化铝浸出时, 电炉上煮沸 3 分钟, 而后在水浴上保温 30 分钟即可将氟化钙全部溶解, 不溶残渣, 经 X 光鉴定未发现残存萤石。

钨酸钠用量及白钨矿干扰的消除 表 4

加入氟化钙 (毫克)	白钨矿 (毫克)	0.5% Na ₂ WO ₄ (毫升)	测得氟化钙 (毫克)
25	—	0.5	25.45
25	—	1.5	25.55
25	—	2	25.60
25	10	1	25.45
25	50	1	25.45
25	100	1	25.90
25	150	1	26.75
25	200	1	27.30

分析手续

称取 0.25 克样于 50 毫升烧杯中, 加入 25 毫升 10% 醋酸于 95—100℃ 水浴上并不时搅拌, 1 小时后取出, 立即过滤 (加入少许纸浆), 用水洗涤烧杯和滤纸各 3—5 次 (洗涤体积约 30 毫升), 滤液弃去, 沉淀连同滤纸放回原烧杯, 加入 1 毫升硅酸钠—钨酸钠混合溶液, 20 毫升 8% 三氯化铝, 放在电炉上煮沸 3 分钟, 取下, 捣碎滤纸, 立即放在水浴上, 并不时搅拌 (95—100℃) 保温半小时, 取下过滤, 滤入 100 毫升容量瓶中, 用水洗烧杯和滤纸, 并稀至刻度。

吸取 20 毫升溶液 (>20% CaF₂ 取 10 毫升) 于 200 毫升烧杯中, 加水约 80 毫升, 5 毫升 15% 蔗糖、5 毫升 1:5 三乙醇胺、15—20 毫升 20% 氢氧化钾, 每加入试剂, 均须搅匀。加入少许钙黄绿素—百里酚酞指示剂, 用标准 EDTA 滴定至黄绿色荧光消失即为终点。

样品的分析结果 表 6

编号	WO ₃ %	本法 CaF ₂ %	Zn—Hg 分离 Zr—二甲酚橙比色 F ⁻ 的结果换算成 CaF ₂ %
1	42.88	9.20	9.45
2	37.28	12.60	12.55
3	5.00	36.56	36.47
4	0.460	38.37	39.04
5	0.434	13.79	14.38

下转第 36 页

(上接第74页)

在试验过程中曾得到朱琪光、陈强、陈文英、黄龙威、黄秀娟、曹汴霞等同志的大力协助，在此致谢。

参 考 文 献

〔1〕 岩石矿物分析编写小组《岩石矿物分析》

203页，地质出版社（1977.12）。

〔2〕 The Analyst. Vol. 12. №1219 739—744 (1977)。

〔3〕 湖南冶金研究所，萤石中氟化钙与碳酸钙、硫酸钙的分离试验（内部资料）1977.12。

〔4〕 北京矿冶研究院编《化学物相分析》冶金工业出版社143（1979）。

Determination of Fluorite in Complex Samples by Using Common Ion Effect in Chemical Phase-Analysis

Wen Zengsen Zheng Hanmei

Use of common ion effect in chemical phase-analysis has been studied, in order to avoid the dissolubility of wollastonite and tunstite from the solution of complex samples, 1 ml of 5 % sodium silicate-0.5% sodium tungstate mixed solution was added into the leaching liquor containing 8 %aluminium chloride. This method was applied for the determination of fluorite in ores with satisfactory result.