

黄铁矿中氟的快速比色测定

四川地质局重庆实验室 姚宗虞 陈菊英

氟的测定多采用茜素锆蒸馏比色法, 费时冗长, 工作效率很低。我们在桂林冶金研究所介绍的快速测定岩石中微量氟的锆-偶氮胂Ⅲ比色法的基础上进行了对黄铁矿中氟的测定。我们采用了碱半熔, 氢氧化钠分离杂质, 用偶氮胂Ⅲ比色测定氟, 并系统地研究了本方法能容许各种干扰元素的最高含量和消除方法。本法具有灵敏度高、颜色稳定、操作简单。经我室大量黄铁矿样品的生产考验, 质量良好。

试验部份

一、主要试剂

碳酸钠-硝酸钾-氧化锌按 10:2:1 重量比配成, 在碎样机上磨至约80号筛孔大小, 混匀。

氟标准溶液 每毫升含10微克氟

锆盐溶液 准确称取 0.0177 克 氯化氧锆 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 用 1:1 盐酸溶解, 稀释至一升, 此溶液每毫升含 5 微克锆。

偶氮胂-Ⅲ 0.05%

二、分析条件试验

1. 熔剂的比例

我们选择了合适的混合熔剂其比例为碳酸钠:硝酸钾:氧化锌 = 10:2:1, 对 0.5 克试样采用 6 克、8 克混合熔剂在不同的熔矿时间和 750℃ 温度下进行了试验, 结果见表 1。

表 1

样号	热解法 F%	本 法 F%					
		熔 剂 量 6 克			熔 剂 量 8 克		
		熔 半小时	熔 1小时	熔 1小时半	熔 半小时	熔 1小时	熔 1小时半
1	0.025	0.026	0.026	0.027	0.026	0.027	0.026
2	0.030	0.036	0.036	0.036	0.036	0.036	0.034

上表所列数据表明, 在上述条件下对分析结果并无明显影响。我们确定采用 8 克熔剂(包括覆盖),

在 750℃ 下保温一小时进行半熔, 对我们所测定的矿区的黄铁矿能分解完全。

2. 酸度影响

于 5 支 25 毫升比色管中, 分别加入含 10 微克氟标准溶液, 和含 50 微克锆盐溶液, 并分别配成 5%、10%、15%、20%、25% 盐酸酸度, 加盐酸羟胺 (10%) 0.5 毫升, 加 0.04% 偶氮胂-Ⅲ 1 毫升, 稀释至刻度, 摇匀。

试验表明盐酸酸度明显地影响偶氮胂-Ⅲ本身的颜色和氟对偶氮胂-Ⅲ-锆的置换, 在 18—22% 的酸度范围内色阶清晰易于比色, 故采用 20% 的盐酸酸度为比色酸度。

3. 偶氮胂-Ⅲ用量

配制四组系列分别加入 0、10、20、30、40、50 微克氟注于 25 毫升比色管中, 加入 1:1 盐酸 10 毫升, 锆盐 50 微克, 10% 盐酸羟胺 0.5 毫升, 分别加入 0.5、1、1.5、2 毫升 0.04% 偶氮胂-Ⅲ, 结果如下:

- (1) 组 0.5 毫升显色剂 系列明显可辨
但颜色较浅
- (2) 组 1 毫升显色剂 系列明显可辨
色阶清晰
- (3) 组 1.5 毫升显色剂 系列明显可辨
色阶清晰
- (4) 组 2 毫升显色剂 系列明显可辨
但底色太深

我们认为加入的 0.04% 偶氮胂-Ⅲ 以 1—1.5 毫升为宜, 为配制方便在分析手续中改为加入 0.05% 偶氮胂-Ⅲ 1 毫升。

4. 偶氮胂-Ⅲ-锆被氟置换后有色络合物稳定时间试验

吸取 10、20、30、40、50、60 微克氟标准溶液, 按分析手续显色, 放置时间不同, 在 72 型分光光度计上 530 毫微米处测其吸光度。实验数据表明显色半小时后可以比色, 7 小时内是稳定的。

5. 干扰离子试验

- (1) 分取 10、20 微克氟标准溶液注于 25 毫

升比色管中,分别加入不同量的干扰元素,加入铅盐溶液10毫升,10%的盐酸羟胺0.5毫升,0.05%的偶氮胂-Ⅲ 1毫升,稀至刻度,目视比色。

试验结果表明,钒小于300微克,砷小于50微克,银小于300微克,铅小于100微克,镍小于300微克,铜小于100微克,三氧化二铝小于40微克,硫酸根小于30毫克,硝酸根小于0.2克,磷酸根小于1毫克无干扰。

(2)分取100、200微克氟的标准溶液于250

毫升烧杯中,分别加入如表2所列不同量的干扰元素,加入5%ZnO的稀盐酸溶液5毫升,加水到60毫升,加1—2滴酚酞指示剂,以10%NaOH和1:1HCl反复调至酚酞显微红色,在电热板上煮沸数分钟,取下,冷却到室温,移入100毫升容量瓶中,冲至刻度,摇匀,干过滤,分取10毫升滤液于25毫升比色管中,其余手续同分析手续,实验结果见表2。

实验结果表明,按操作手续中分离步骤进行分

干扰元素试验

表2

干扰元素	Al ₂ O ₃		SiO ₂		U		Mn		Cu		V		As	
量(微克)	1000	2000	1000	4000	50	50	300	500	500	1000	3000	5000	500	1000
加氟量(微克)	100	200	100	200	100	200	100	200	100	200	100	200	100	200
检出氟量(微克)	100	200	100	190	100	210	100	210	100	210	100	260	100	250

离,除钒、砷外干扰元素都能分离完全。

考虑到铝(Ⅲ)对氟测定的影响,为了检查铝(Ⅲ)是否分离完全,取滤液用铝试剂进行了检查,未检出铝(Ⅲ),证明分离是完全的。

6. 标准回收

对一个黄铁矿样品加标准回收,说明回收是好的,能满足生产需要。

标准回收(取样50毫克)

表3

矿样	含氟(μg)	加入氟(μg)	测得氟(μg)	回收氟(μg)	回收率%
黄铁矿	7	25	32	25	100

矿石分析

称取0.3—0.5克样品放于镍坩埚中,加入5—7克混合熔剂,充分搅匀,再覆盖少许混合熔剂(约1克),置于高温炉中,于750℃半熔一小时,取出坩埚,冷却,将熔融物移入250毫升烧杯中,用沸水将坩埚洗净,加热水将体积调至约60毫升,加少量乙醇,在电热板上煮沸数分钟,提取熔块,加酚酞指示剂1—2滴,用1:1盐酸调至无色,再用10%氢氧化钠调至微红,置于电热板上煮沸数分钟,取下,在流水中冷却,将溶液连同沉淀移入100毫升容量瓶中,冲至刻度,摇匀,用定性滤纸

干过滤于150毫升于烧杯中,分取10毫升试液于25毫升比色管中,准确加10毫升铅—盐酸溶液,0.5毫升10%盐酸羟胺溶液,1毫升0.05%偶氮胂-Ⅲ溶液,用水冲至刻度,摇匀,放置半小时后与标准色阶进行比色。

标准系列:取0、1、3、5、7、10、13、15、17、20、25、30……50微克氟标准溶液注于25毫升比色管中,用水稀释至10毫升,其余手续同分析步骤。

黄铁矿中氟的分析结果对照表

表4

样品号	本法		高温热解法*	离子选择**
	F%		素钼比色法	电极法
	F%		F%	F%
1	0.053		0.046	0.042
2	0.043		0.045	0.045
3	0.040		0.045	0.042
4	0.031	0.033	0.037	—
5	0.027	0.029	0.025	—
管理样	0.014	0.015 0.016	0.016	

* 为四川省煤田地质研究所的分析结果。

** 为四川省地质局中心实验室的分析结果。

为了验证方法可靠性曾选送一批黄铁矿样品请湖南省地质局长沙中心实验室作外检,外检结果与本法分析结果对照,全部符合要求。

(下接第70页)

www.yskw.ac.cn

(上接第66页)

RAPID COLORIMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDE ION IN PYRITE

Yao Chengyu Chen Juying

The Sample was decomposed with $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KClO}_3 + \text{ZnO}$. After extraction with water, an aliquot portion of the solution was taken for direct colorimetric determination, which was based on the decolorisation of the purple complex formed by arsenazo III with zirconium.