

含硫、铜硅酸盐岩石中亚铁的测定

中国地质科学院南京地质矿产研究所.

戴 英

本实验拟定了两个测定含硫、铜硅酸盐岩石中亚铁的测定方法:

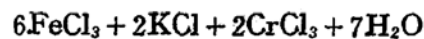
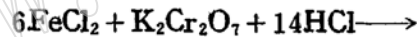
1. 含硫量低于 5% 的岩石, 采用盐酸—醋酸—氟化铵, 煮沸分解酸溶性亚铁。残渣经灼烧, 使 FeS_2 转化成 Fe_2O_3 , 再用盐酸溶解, 用重铬酸钾测定残渣中亚铁的含量。

2. 样品经氢氟酸—硫酸分解 (含硫量大于 $x\%$ 时, 需要用硫酸—硫酸铜—氢氟酸分解) 测定酸溶性亚铁。残渣经灼烧后, 用盐酸溶解, 用重铬酸钾测定其中亚铁的含量。

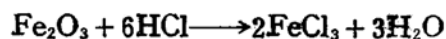
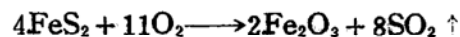
试验部分

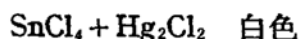
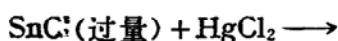
一、原理

1. 用氢氟酸—硫酸或盐酸—醋酸—氟化铵试剂分解硅酸盐矿物中的亚铁, 即酸溶性亚铁, 直接用重铬酸钾测定。其反应:



2. 将测定过酸溶性亚铁的溶液过滤, 取其残渣和滤纸一起放入马弗炉中灼烧, 使硫化物转化成氧化物。用盐酸溶解成氯化铁溶液, 用二氧化锡还原三价铁为二价铁, 再用重铬酸钾进行测量, 其结果为硫化物中的亚铁含量。其反应:





因此,硅酸盐岩石中亚铁的含量包括酸性亚铁和硫化物中亚铁两个部分。

二、试剂

① 硫酸—硫酸铜溶液:8克硫酸铜溶于50毫升水中,再加50毫升浓硫酸(现配现用,因放后就析出白色硫酸铜沉淀)。

② 重铬酸钾标准溶液含 $\text{FeO} 1\text{mg/ml}$,准确称取 0.6825g (150°C 左右烘2小时)重铬酸钾,加水溶解后,移入 1000ml 容量瓶中,加水稀释至刻度。摇均。

③ 盐酸—醋酸混合液:浓盐酸和 36% 醋酸,以 $1:2$ 的体积混合。

④ 硫磷混合酸:150毫升硫酸倒入700毫升水中,冷却后再加150毫升磷酸。

⑤ 氯化铵—氢氧化铵洗液,2%:称取氯化铵20克溶解于1000毫升水中,加20毫升氢氧化铵溶液。

三、操作步骤

方案 I:

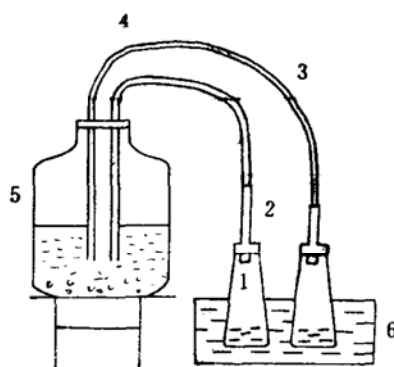
称取 $0.1\sim 0.5\text{g}$ 样品(未烘)于 250ml 锥形瓶中,加 1g 碳酸氢钠、 30% 氯化铵 5ml 、盐酸—醋酸混合酸 50ml ,紧接着塞上带有 20cm 长玻璃管的橡皮塞,放在电热板上煮沸 $15\sim 20\text{min}$,取下在流水中冷却,取下时,迅速接上浸在饱和碳酸氢钠溶液中的乳胶玻璃管。如下图装置。冷却后,加硫磷混合酸 25ml ,加水至 150ml 左右,加 0.5% 二苯胺磺酸钠溶液3滴,用标准重铬酸钾溶液滴定至稳定紫色在半分钟内。

$$\text{计算: } \text{FeO}\%_{\text{酸性}} = \frac{T \cdot V}{G} \times 100\%$$

式中: T —标准重铬酸钾溶液对亚铁的滴定度(mg/ml)。

V —标准重铬酸钾溶液的消耗量(ml)。

G —样品的重量(g)。



HCl—HAc溶矿装置和冷却装置图

Apparatus diagram of digestion with HCl—HAc and its Condensation

1. 250毫升三角瓶
2. 20厘米长玻璃管塞子
3. 胶管
4. 带弯管的玻璃管
5. 饱和碳酸氢钠溶液
6. 冷却水

将上面测定过 FeO 的溶液,通过致密滤纸过滤,残渣全部转移到滤纸上,用水洗锥形瓶和滤纸8次左右。将沉淀连同滤纸一起放在瓷坩埚中,于低温马弗炉中灰化,再升至 700°C 灼烧 20min 取出冷却。将残渣倒入 250ml 烧杯中,用水润湿,加 $20\text{ml} 1:1$ 盐酸溶解,蒸发至 10ml 左右,用 10% 氯化亚锡还原并过量2滴,用水冷却。加 5% 氯化高汞 10ml ,放置 $3\sim 5\text{min}$,加 15ml 硫磷混合酸,加水至 150ml ,加3滴 0.5% 二苯胺磺酸钠溶液,用标准重铬酸钾溶液滴定至稳定的紫色。

$$\text{FeO}\%_{\text{氧化物}} = \frac{T \cdot V}{G} \times 100\%$$

$$T\text{FeO}\% = \text{FeO}\%_{\text{酸性}} + \text{FeO}\%_{\text{氧化物}}$$

方案 II:

称取 $0.1\sim 0.5\text{g}$ 样品于 Pt 坩埚中,用水润湿,加 $10\text{ml} 1:1$ 硫酸(含硫高的加硫酸铜—硫酸溶液)和 5ml 氢氟酸盖上盖子,放入预先加热的小电炉上加热分解(2min内煮沸)保持 3min 。立即取下坩埚连同溶液一起放入预先放有 120ml 水、 25ml 饱和硼酸和 15ml 硫—磷混合酸的 250ml 烧杯中,加

表1 样品中亚铁的测定结果

Table 1 Analytical results

样品编号	SiO ₂ %	S %	FeO% (酸性)	FeO% (硫化物)	含量%
141	48	0.33	1.90	0.15	2.05
43	71	2.2	0.69	2.20	2.89
44	92	1.39	0.40	1.40	1.80
49	65	2.30	1.20	3.10	3.30
54	92	1.99	0.80	2.20	3.00

表2 黄铁矿中亚铁的测定结果

Table 2 Analytical results of FeO in Pyrite

黄铁矿样号	溶矿方法	FeO% (酸性)	FeO% (硫化物)	FeO% 含量	TFe ₂ O ₃ →FeO%
T ₂	CuSO ₄ -H ₂ SO ₄ -HF	0.45	57.06	57.51	57.99
ZK 201	CuSO ₄ -H ₂ SO ₄ -HF	0.57	56.31	56.88	59.40
Ⅲ	CuSO ₄ -H ₂ SO ₄ -HF	0.48	56.46	56.94	57.99
T	HCl-HAc(36%)1:2	2.62	57.09	59.71	57.99
ZK 201	HCl-HAc(36%)1:2	3.60	55.96	59.56	59.40
Ⅲ	HCl-HAc(36%)1:2	2.06	56.16	58.21	57.99

3滴0.5%二苯胺磺酸钠指示剂溶液，立即用标准重铬酸钾溶液滴定至稳定的紫色。

$$\text{FeO}\%_{\text{酸性}} = \frac{T \cdot V}{G} \times 100\%$$

将上述滴定过的溶液按方案 I 处理测定硫化物中的亚铁。

$$\text{FeO}\%_{\text{硫化物}} = \frac{T \cdot V}{G} \times 100\%$$

$$T\text{FeO}\% = \text{FeO}\%_{\text{硫化物}} + \text{FeO}\%_{\text{酸性}}$$

四、讨论

1. 含硫、铜硅酸盐岩石中，只要硫含量在0.1%以上者，残渣便要处理，否则亚铁偏低。表1是对某地样品测定的结果，残渣中硫化物的FeO含量是比较高的。

2. 对硅酸盐岩石中含硫量在5%以上者，采用方案II测定亚铁较好、较方便。对黄铁矿中亚铁的测定也是好的，因硫化物在用酸分解时产生硫化氢还原三价铁离子，使结果偏高，需要加硫酸铜或氯化高汞抑制硫

化物的干扰。因方案I未加抑制剂，就产生硫化氢气味。表2是纯黄铁矿用两种方法对比看出，采用HCl-HAc溶矿结果偏高。

3. 铁矿中亚铁和碳酸盐岩中测定亚铁时采用如下方法：称取0.5g样品于250ml三角瓶中，加1g碳酸氢钠和0.5g氟化铵，加25ml浓盐酸立即塞上带20cm长玻璃管的塞子，以下按方案I溶矿后处理。测定亚铁后如瓶底有黑色矿渣就要处理残渣，否则亚铁结果偏低。

4. 铜量在0.4%以上时，就需要分离铜后再测定亚铁。其方法：残渣灼烧。加酸溶解好，将溶液蒸发至5毫升左右。加5g氯化铵，用玻棒搅匀，加20ml氨水，搅匀，再加25ml热水煮沸取下。用中速定性滤纸过滤，用2%氯化铵-氢氧化铵洗液洗烧杯三次和沉淀6次。然后用20ml 1:1盐酸(热)溶解沉淀，原烧杯承接，并用2%盐酸洗滤纸10次。将烧杯放在电热板上蒸发至10ml左

右。以下按定铁方法测定。

主要参考文献

1. 冶金部地质研究所, 矿物原料试验报告(一), 1979。
2. 北京市地质研究所, 地质实验, 1976。

3. 1976年全国岩矿分析经验交流会文集, 科学出版社。

4. 冶金部中南冶金地质研究所, 矿物原料分析操作规程, 1971。

5. 广东省冶金部地质研究所实验室, 矿石分析与常用仪器, 1973。

Determination of Ferrous Iron in Silicates Containing S and Cu

Dai Ying

Determination of ferrous iron in silicates containing S and Cu was studied. A two step procedure was given. The sample ($S < 5\%$) was first treated with HAc-HF-HCl-NH₄F, if the sample containing S more than X% was treated with H₂SO₄-CuSO₄-HF, and acid soluble ferrous iron was titrated with standard potassium dichromate solution; then the insoluble residue was filtered out and ignited, which turns sulfide into oxide, then the iron oxide was dissolved in acid and determined by potassium dichromate titration. The ferrous iron content was calculated as the total of both results.