

矿石中硫的测定—EDTA分离容量法

张吉念

矿石中硫的测定以重量法较为准确, 燃烧法较为快速, 但均需较特殊设备。在例行容量测定中, 由于干扰元素较多, 难于得到满意的结果。为了适应地质野外化验工作的需要, 我们采用逆王水(或碱熔)分解样品, 把矿石中的硫氧化成 SO_4^{2-} , 在2%的硝酸介质中, 用EDTA络合 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 等干扰元素, 然后加入 Ba^{2+} , 使生成 BaSO_4 沉淀, 经过滤分离大多数干扰元素后, 用EDTA法测定 Ba^{2+} , 换算出硫的含量。此法适于测定2%以上的硫。我们曾对十个矿种的样品进行过测定, 得到了满意的结果。

一、干扰元素的分离

能与 Ba^{2+} 、 SO_4^{2-} 生成难溶盐的阴、阳离子均可产生干扰。

众所周知, 难溶硫酸盐的溶度积以 BaSO_4 最小, 极易形成沉淀。EDTA与金属络合物的稳定常数以 Ba^{2+} 较小, 不易形成络合物。而 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 的稳定常数较大, 比较稳定。我们就利用其络合物稳定常数的差异和 BaSO_4 具有最小的溶度积, 采用EDTA分离干扰元素, 得到了满意的结果, 见表1。

二、矿样试验与结果比较见表2

三、操作方法:

(1) 酸溶法 称取0.1000~0.5000克样品置于400毫升烧杯中, 用少量水润湿, 加入逆王水15毫升, 低温分解, 待分解完全后, 蒸发至近干, 再用氢氧化铵和硝酸调节溶液至微酸性, 加入3毫升硝酸和0.5~1克EDTA, 用水稀释至150毫升, 加热, 煮沸, 在不断搅拌下滴加10毫升10%氯化钡溶液, 保温片

刻, 流水冷却1~2小时后用慢速滤纸过滤, 以温热的1%硝酸洗液按倾泻法洗沉淀四次, 将沉淀移至滤纸上, 洗至无钡离子为止, 然后将滤纸展开贴于原烧杯壁上, 用水把沉淀吹入烧杯中, 准确加入过量的EDTA标准液(约0.05M)和10毫升浓氨水, 用水稀释至150~200毫升, 加热并不断搅拌使沉淀溶解, 将滤纸从杯壁放入溶液中, 煮沸, 使残留在滤纸上的少量 BaSO_4 沉淀溶解, 然后冷却, 加15毫升氨缓冲液(pH=10), 以铬黑T为指示剂, 用 Ca-Mg 标准液滴定, 溶液由纯蓝色至蓝紫色为终点。

(2) 碱熔法 称取0.1000~0.5000克样品置于镍(或铁)坩埚中, 加入2~3克碳酸钠和1~2克过氧化钠, 用细玻璃棒混匀, 在500~600℃熔融, 热水浸取, 用盐酸酸化, 再加热, 使不溶性残渣溶解, 用氢氧化铵和硝酸调节溶液至微酸性, ……以下手续同酸溶法。

计算:

$$S\% = \frac{(V_1 - V_2)K \cdot T}{G} \cdot 100$$

式中: V_1 ——加入EDTA标准液的毫升数。

V_2 ——滴定过量EDTA标准液耗用 Ca-Mg 标准液的毫升数。

T ——EDTA标准液对硫的滴定度(克/毫升)

K ——EDTA标准液对 Ca-Mg 标准液的比值。

G ——称样重(克)。

K 值的确定: 取EDTA标准液A毫升, 加氨缓冲液10毫升, 用水稀释至150毫升, 以铬黑T为指示剂, 用 Ca-Mg 标准液滴定至蓝紫色为终点(B毫升)。

$$K = \frac{A}{B}$$

务繁重时, 摄影法可节省工时, 提高设备利用率。

缩图

缩图时方法与放图一样, 只需把镜头位置提高便可, 即放大图之 V (象距) $=F(K+1)$ 为缩图时之物距计算公式, U (物距) $=F(\frac{1}{K}+1)$ 为缩图时之象距计算公式。缩图亦适用描绘法和摄影法。摄影法要求光源照度均匀, 否则会影响图纸诸元素的

清晰程度。

由于相纸对绿色、蓝色、棕色等感光较差, 故摄影所得水准、树林及等高线等线条较淡, 此时可将水线着墨, 用消色剂除去绿色, 加以解决。

(另据介绍, 有的单位采用放图仪横放的方法, 在墙壁上呈象, 而放大倍数则通过量度距离确定, 放大倍数较高, 可供作参考。——本刊编者)

表 1

加入 S 量 (毫克)	加入干扰元素 (毫克)	获得 S 量 (毫克)		加入 S 量 (毫克)	加入干扰元素 (毫克)	获得 S 量 (毫克)	
56.32	Pb ²⁺ 100.58	56.08		56.32	Hg ²⁺ 36	56.39	56.18
"	Ca ²⁺ 100	56.42	56.42	"	Sn ²⁺ 50	56.50	56.28
"	Sr ²⁺ 50	56.11	56.28	"	Ti ³⁺ 25	56.39	56.18
"	Mg ²⁺ 100	56.00	56.11	"	TiO ₂ 40	56.50	56.30
"	Fe ³⁺ 100	56.42	56.42	"	SiO ₂ 50	56.50	56.39
"	Al ³⁺ 100	56.32	56.52	"	Co ²⁺ 50	56.50	56.28
"	Cu ²⁺ 100	56.42	56.63	"	Mo ⁶⁺ 100	56.00	56.32
"	Ni ²⁺ 100	56.63	56.32	"	WO ₃ 50	56.21	56.52
"	Mn ²⁺ 100	56.21	56.32	"	AsO ₄ ³⁻ 100	56.18	56.28
"	Zn ²⁺ 100	56.42	56.52	"	PO ₄ ³⁻ 50	56.39	56.50
"	Bi ³⁺ 20	56.39	56.18	"	CrO ₄ ²⁻ 20	56.50	56.18
"	Cd ²⁺ 25	56.39	56.18	"	VO ₃ ¹⁻ 20	56.50	56.18
"	Sb ⁵⁺ 50	56.50	56.18	"			

表 2

矿石名称	原结果 S %	本法结果 S %	备注
铁矿标准样	3.70	3.81; 3.84	
鄂铜中样	2.12	2.08; 2.08	
鄂铜高样	6.94	7.04; 7.07	
铋标准矿样	8.11	8.26; 8.30	
铜标准矿样	38.15	37.85; 37.80	
方铅矿	15.75	15.52; 15.74	
闪锌矿	30.57	30.52; 30.57	样品碱熔
毒砂	19.42	19.62; 19.41	
重晶石	13.56	13.30; 13.54	酸溶过氯酸冒烟
磁黄铁矿	34.71	34.50; 34.38	

四、备注

(1) 样品宜低温分解, 水浴更好, 使大多数样品不致析出单体硫。但闪锌矿极易析出单体硫, 故需采用碱熔法分解样品。对含重晶石的样品, 酸溶后应加入 5 毫升过氯酸冒烟, 使重晶石溶解, 用水稀释使之重结晶, 否则结果偏低。

(2) EDTA 标准液的滴定度应用硫标准液或标准样品按操作手续进行标定, 理论滴定度结果偏高。

(3) Ca-Mg 标准溶液的配制: 称取 20 克碳酸钙, 20 克碳酸镁, 用稀盐酸溶解, 调至微酸性, 稀释至 5000 毫升 (此溶液 K ≈ 1)。

(4) 溶解 BaSO₄ 沉淀应加入 3 倍量的 EDTA 标准液, 如加得不够, 则 BaSO₄ 沉淀难于溶解或溶解不完全, 使结果偏低, 加入量可参考表 3:

表 3

溶液中硫量 (毫克)	10	20	30	40	50	60	70	80	100
EDTA (0.05M) 毫升	20	35	50	70	90	100	120	150	200