

岩石中亚铁的测定

翁吉生

沉积岩、风化壳和氧化带中FeO与Fe₂O₃的含量反映沉积和风化的地球化学环境,代表着氧化还原电位的高低,这直接影响着元素组合和不同价元素分布部位以至矿物的分带。因此对于与沉积岩、风化壳和氧化带有关矿产的找矿评价具有指导作用。

火成岩中FeO高,意味着岩浆在结晶过程中铁主要参与含铁的硅酸盐矿物,不利于形成磁铁矿,对于评价矽卡岩铁矿或含高价铁的金属矿床也是很重要的。

根据硅酸盐全分析数据,按理论公式推算矿物组合时,同样要求有准确的FeO和Fe₂O₃的分析结果,否则就会造成推算上的错误。

总之,FeO和Fe₂O₃能否正确地测定,不仅关系到找矿评价问题,还具有矿物理论计算上的意义。

由此可见,地质分析人员应十分重视FeO的测定。为了提高分析准确度,就必须设法克服干扰FeO测定的许多因素,合理地选择分析方法。本文内容只限于个人在工作中学习一些资料的粗浅体会,谬误之处欢迎同志们指正。

分析方法

用化学法测定硅酸盐和矿物中亚铁含量的过程中,遇到的一个问题是如何防止样品分解时进入溶液中的亚铁被空气氧化的倾向。归纳现有的各种测定手段,大体上可以分为两类。一类是利用保护气体(如CO₂)或利用热HF-H₂SO₄溶样过程中所产生的蒸气、或利用封闭管溶样来隔绝空气的办法即直接测定方法;另一类是分解样品时定量加入一稳定的氧化剂,样品全部分解后测定

过剩氧化剂间接测定亚铁的方法。兹将所见到的一些文献中的方法略述于次:

直接测定

Pratt法和改良的Pratt法,即用HF-H₂SO₄分解样品,最后用K₂Cr₂O₇或KMnO₄滴定测定溶液中亚铁的方法,已有几十年的历史,至今仍广泛地作为各实验室的常规分析方法。

对于微量分析和半微量分析Shapiro等[1]的文章值得注意。他称10毫克样品于塑料瓶中,加入一颗邻二氮菲粉末,3毫升1:1H₂SO₄及0.5毫升HF,盖上盖后低温加热分解30分钟。样品分解后,取下溶液立即加入20毫升10%柠檬酸钠溶液,将全部溶液移入盛有5毫升5%H₃BO₃的100毫升容量瓶中,稀释至刻度,以试剂空白作参比在550毫微米波长处比色。同批随带岩石标样。如适当改变工作条件则效果更好[2]

间接测定

这类方法用于岩石分析中是近廿年发展起来的,其中有代表性的是Wilson的方法[3],下面介绍的方法是加拿大地质调查所改进后的手续[4]。称取0.2克样品(若FeO>10%称取0.1克)于60毫升塑料瓶中,同批随带四个空白,向每个瓶中加入5毫升NH₄VO₃溶液(约0.1N),10毫升HF,盖上瓶盖,置于通风橱内过夜或直至样品分解完全。加入10毫升H₂SO₄-H₃PO₄混合酸,倾入预先盛有100毫升H₃BO₃的400毫升烧杯中,用100毫升H₃BO₃洗净塑料瓶,用移液管准确地加入10毫升摩尔盐溶液(约0.05N)以及1毫升0.2%二苯胺磺酸钼指示剂,用0.05NK₂Cr₂O₇滴定之。按下式计算:

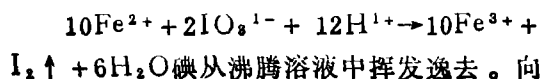
$$\text{FeO} \% = \frac{\text{样品消耗K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{毫升数} - \text{空白消耗K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{毫升数}}{\text{样品重(克)}} \times 0.05 \times \frac{71.85}{1000} \times 100$$

这个方法适用于不含硫化物和有机质的岩石样品。它不用特殊设备、不需要较好地通风条件并且劳动强度小。

据报导〔5〕适当改变钒盐氧化法的条件可用于微量分析,因为常量法中加 H_3BO_3 络合氟离子,由于 H_3BO_3 溶解度太小,因此滴定溶液的最后体积在200毫升以上,造成溶液中亚铁浓度太低使滴定终点指示剂变色不明显。原作者发现倘待滴定之溶液中有游离氟离子存在,终点可以显著改善而变得敏锐,过量0.001毫升0.139N的摩尔盐就足以清晰地判断终点。称取3~20毫克样品于塑料容器中,用微量注射器加入0.1毫升0.139N五价钒溶液(FeO 超过1毫克时需酌情增加)和1毫升HF,放置,多数样品在四小时内即能分解,少数需放置过夜。对更难溶的矿物放置期限可延至三日以内。样品全部分解后,加入3毫升10N H_2SO_4 ,用电磁搅拌器搅拌至不溶氟化物分解,继加5滴0.01%二苯胺磺酸钒指示剂和3毫升水,以微量滴定管用摩尔盐滴定,终点由深紫色变为淡紫色,并进行空白测定。

原作者根据 $V^{5+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons V^{4+} + Fe^{3+}$ 反应的可逆性取决于溶液中的pH值这一事实,还拟定了一个比色手续。用前述容量法手续分解样品(加入约0.1毫升 V^{5+} 溶液,不准稀释!),加入5毫升50% $BeSO_4$ 溶液,搅拌至沉淀物全部溶解,将溶液移入一预先盛有5毫升0.15%吡啶溶液,10毫升50% NH_4AC 溶液并用水稀释至约50毫升的100毫升容量瓶中(最后溶液pH=5),用水稀释至刻度。10分钟后以水为参比,在525毫微米波长处比色。此法适用于 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值低于20:1的岩石样品,超过此比值时经适当补正仍可使用。

1965年有人〔6〕推荐以碘酸钾作为稳定的氧化剂,用HF- H_2SO_4 分解样品时加入已知过量的 KIO_3 ,在沸腾的温度下分解释出的亚铁与 KIO_3 作用析出碘:



冷溶液加入过量的KI以与过剩的 KIO_3 作用,最后用 $Na_2S_2O_3$ 滴定析出的 I_2 ,间接计算样品中亚铁的含量。称取0.5克样品于250毫升三角瓶中,准确加入25毫升0.1N KIO_3 溶液,15毫升49%HF和15毫升1:1 H_2SO_4 ,加热煮沸12~15分钟。倘仍有黑色颗粒,再加10毫升HF,继续加热5~10分钟。分解后,摇动三角瓶15秒钟,以保证碘完全逸去。于冷水浴中冷却,加入20毫升浓氨水,50毫升水和2克KI,用0.1N $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定释出的碘(淀粉指示剂)。据称,在实验条件下派力克斯(Pyrex)玻璃三角瓶溶下的成分不消耗 KIO_3 , KIO_3 也不与HF和 H_2SO_4 起作用。无疑此法不存在空气氧化问题,使用玻璃容器便于观察样品的分解情况。

讨 论

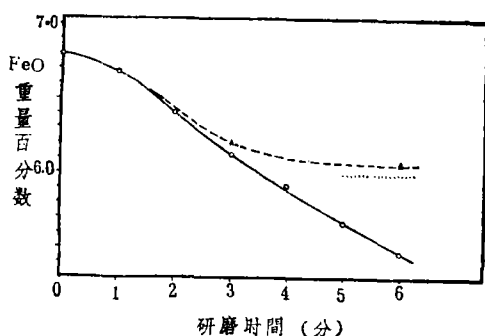
1.硅酸盐中的某些耐熔性矿物如锆石、电气石、金红石和铬尖晶石等都不能在常规条件下为HF- H_2SO_4 所分解,因而容易得到亚铁的低结果,致使三价铁结果偏高。处理这类样品的许多方法中似以下述方法较为适用。0.3克样品放入聚四氟乙烯管中,用水润湿,加入HF- H_2SO_4 后盖上盖子,将其插入不锈钢弹中,旋紧。放在240℃的竖直电炉内加热3~4小时。取出弹,冷却。把管中试液倾入盛有 H_3BO_3 的烧杯中,用0.1N $KMnO_4$ 溶液滴定〔7〕。关于钢弹的制作方法国内已有介绍文章〔8〕。

2.岩石中有机质(石墨除外)存在会给亚铁测定结果带来正误差,倘采用直接测定方法影响较小,但大量有机质存在测得的亚铁结果是不可靠的。

可溶性硫化物矿物(如磁黄铁矿 FeS)存在下使用Pratt法时分解过程中产生的 H_2S 部分地将高铁还原为亚铁,而对于间接方法S(Ⅱ)同样与氧化剂作用,因此均会引起正误差。实践证明,对于含有少量硫化物的岩石样品,若使用Pratt法时在所用的1:1 H_2SO_4 中加入适量的 $CuSO_4$ 完全可以

抑制硫(Ⅱ)的干扰。以 $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$ 为混合溶剂的常规分析方法中黄铁矿的干扰并不严重,除非有大量的高铁存在。但使用闭管分解法(如前述之钢弹法)各种类型的硫化物均会给测定结果带来正误差。像黄铁矿这样几乎不为 $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$ 所溶解的矿物,在高温、高压以及溶液中三价铁的长时间作用下也能被分解。硫化物中的硫(Ⅱ)几乎全部被溶液中的三价铁氧化成硫酸并形成当量的亚铁。我国冶金地质系统化验室已经拟就了适合于大量硫化物和大量有机质存在下测定岩石亚铁总量的方法,详细手续可参阅他们的报告〔9〕。

3. 长期以来分析工作者致力于解决样品分解过程中亚铁被空气氧化的问题,采取了不少有效的措施。但许多作者似乎忽视了岩石样品在加工过程中亚铁被显著地氧化这一事实。尤其是在现代高工效的机械加工粉碎制备样品的情况下尤为严重。最近 Fitton 等〔10〕发表了“岩石中亚铁在机械研磨过程中的氧化”一文。他们使用一台带有钨碳钢套筒的圆盘磨机,套筒上装有橡皮垫圈,加工实验使用 100.0 ± 0.5 克岩石碎片(用颚式破碎机破碎至小于1厘米的小块),同一样品做两种条件,一是研磨3分钟和6分钟时各取样一次测定亚铁(用Wilson法,以下同),另一是研磨间隔1分钟取一次样测定。两种条件的测定结果如图所示:



图中实线代表间隙研磨的亚铁测定结果,事实上每分钟打开一次密封的套筒,不断有新鲜空气进入磨盘中近似于在空气中进行研磨的氧化情况;虚线代表间隙研磨3分钟取一次样的结果;点线是根据岩石样品重量,磨盘容积,FeO的原始含量理论上推导出来在密封的情况下的氧化情形;图中时间座标为0那一点是在有丙酮存在下用手工在玛瑙乳钵中研磨碎片所制得样品的测定结果,这个结果接近于样品中FeO含量的真值。比较实线和虚线可以看出空气影响的大致情形。文中列举的粗面岩、花岗岩、安山岩等15个亚铁含量不同的样品,由于加工研磨所引起的氧化情况是相当严重的。一般来讲,亚铁由于氧化所造成的损失与样品中亚铁的原始含量有关,但是引起氧化的因素相当复杂,采用校正的方法是有困难的。原作者建议研磨样品最好在非氧化介质中进行,如使用磨盘机械研磨的话,30秒钟已足够。

根据上述情况,要想正确地测定岩石中亚铁含量,除提高现有方法的准确性和适应性外,制备样品同样是应引起重视的环节。

参 考 文 献

1. Shapiro L. U.S. Geol. Surv. Profess. Papers 400B, B496-497 (1960)
2. 伊丽莹、余敬芳, 铌钽铁矿类矿物半微量快速全分析 (桂林冶金地质研究所内部资料)
3. Wilson A.D. Bull. Geol. Surv. Gr. Brit. 9, 56-58 (1955)
4. Maxwell J.A. Rock and Mineral Analysis, 419-421 (1968)
5. Wilson A.D. Analyst, 85, 823-827 (1960)
6. Vanloon J.C. Talanta, 12, 599-603 (1965)
7. Ito Jan. 化学文摘, 6, 381 (1963)
8. 科学院化学所无机室, 分析化学试刊, 108-109 (1972)
9. 湖南冶金地质研究所, 地质参考资料, 第一期, 54页 (1972)
10. Fitton J.G. 等, Geochimica et Cosmochimica Acta, 34, 518-522 (1970)