

文章编号: 0254 - 5357(2008)05 - 0379 - 04

化学物相法测定矿石中红柱石的含量

邢 谦¹, 董迈青¹, 谢海东¹, 李守文², 周 蔚¹

(1. 青海省岩矿测试应用研究所, 青海 西宁 810008;

2. 青海省环境地质勘查局, 青海 西宁 810007)

摘要: 对化学物相法分析矿石中红柱石的含量作了初步探讨。试样经氢氟酸冷浸 12 h, 过滤后残渣用过氧化钠熔融, 热水提取, 用乙酸锌标准溶液滴定三氧化二铝含量, 最后以三氧化二铝的含量换算成红柱石的含量。结合青海乐都矿区红柱石与其伴生矿物的组成特点, 试验了排除其他含铝矿物的工作条件与红柱石的溶解特性, 并用人工模拟样品中的红柱石溶解率求得校正系数, 确定了铝量法作为矿区红柱石化学物相分析方法。

关键词: 红柱石; 化学物相分析; 溶失校正

中图分类号: O655.2; P578.945

文献标识码: B

Determination of Andalusite Content in Ores by Chemical Phase Analysis Method

XING Qian¹, DONG Mai-qing¹, XIE Hai-dong¹, LI Shou-wen², ZHOU Wei¹

(1. Qinghai Institute of Rock and Mineral Analysis, Xining 810008, China;

2. Environmental Geo-exploration Survey of Qinghai Province, Xining 810007, China)

Abstract: The preliminary discussion on the determination of andalusites content in ore samples by chemical phase analysis method is proposed. The sample was treated with HF-cold dissolution method. Then the residue was filtered and fused with Na_2O_2 and extracted with hot water. The concentration of Al_2O_3 was determined by titration method with zinc acetate standard solution and converted into the content of andalusite. Based on the compositional characteristics of andalusite and its associated minerals in Yuedu ore region of Qinhai Province, the effects of experimental conditions including different solvents, dosage of solvents, soaking temperature and time, sample granularity on sample dissolution rate were studied in details. And the correction coefficient was calculated based on the dissolution rate of andalusite in synthesized samples. The aluminiumimetry is chosen as the chemical phase analysis of andalusite in ores.

Key words: andalusite; chemical phase analysis; correction of dissolution

红柱石化学组成为 $\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)$, 是高铝矿物(包括蓝晶石、红柱石和矽线石等)之一。纯的红柱石 Al_2O_3 含量为 63%。红柱石单矿物含量是红柱石矿床评价的重要参数。对于红柱石的分析, 单纯采用化学分析法是不能满足地质要求的, 必须针对不同矿区的红柱石原矿进行条件试验, 测定其单

矿物。本文参照文献[1-2], 结合青海乐都矿区(以下简称本矿区)红柱石与其伴生矿物的组成特点, 试验了排除其他含铝矿物的工作条件与红柱石的溶解特性, 并用人工模拟样品中的红柱石溶解率求得校正系数^[3], 确定了铝量法作为本矿区红柱石化学物相分析方法。

收稿日期: 2008-03-21; 修订日期: 2008-08-22

作者简介: 邢谦(1959-), 男, 陕西泾阳县人, 高级工程师, 长期从事仪器分析及质量技术管理工作。

E-mail: xingqian_2004@163.com。

1 实验部分

1.1 仪器

分析天平(万分之一,瑞士梅特勒-托利多公司),马弗炉(8 kW,上海双虎仪器设备有限公司)。

1.2 主要试剂

HF、HCl、乙二胺四乙酸二钠(EDTA,0.050 98 mol/L):均为分析纯,NH₃·H₂O(7 mol/L),HAc-NaAc 缓冲溶液(pH=5.9),二甲酚橙指示剂(2 g/L),KF 溶液(20 g/L)。

Zn(Ac)₂ 溶液(0.007 5 mol/L):称取 1.7 g Zn(Ac)₂·2H₂O 置于 150 mL 烧杯中,加 HAc 1~2 滴,用水溶解后过滤于 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 c[Zn(Ac)₂]=0.009 499 mol/L(现用标定结果)。

1.3 实验方法

试验所用的单矿物是从本矿区采集原矿样品^[1,3],原样破碎成 0.246 mm(60 目,过筛)。供试验用的单矿物由镜下挑选,将红柱石单矿物加工成粒级为 0.074 mm(200 目)进行化学分析。红柱石单矿物组成见表 1。

表 1 红柱石单矿物的组成

Table 1 Chemical composition of andalusite monomineral			
组分	w _B /%	组分	w _B /%
SiO ₂	36.90	K ₂ O	0.31
Al ₂ O ₃	59.88	Na ₂ O	0.61
Fe ₂ O ₃	1.10	TiO ₂	0.08
CaO	0.48	烧失量	0.34
MgO	0.30		

2 结果与讨论

本矿区的主要矿物组分及含量是根据水浸薄片岩矿鉴定^[4]。初步了解到原矿物组成(w,质量分数)为:红柱石约 10%、石英约 51%、黑云母约 34%、白云母约 2%、不透明矿物约 3%。作者结合岩矿鉴定和 HF 能溶解硅酸盐的特点,设计出了红柱石化学物相试验条件和分析方法。

2.1 溶剂的选择

采用 HF 与其他两种无机酸 HNO₃ 和 HCl 按体积比 1:1 的比例,配制混合酸。分别称取 0.1000 g 红柱石单矿物及空矿基物,加入 HF 和不同的混合酸 10 mL,冷浸 12 h,用慢速定量滤纸过滤,沉淀采用 1.44mol/L 的热 HCl 洗涤 6 次,再用热水洗涤 6 次,将滤纸连同沉淀放入瓷坩埚中,将瓷坩埚放入马弗炉中,低温灰化,升温至 650℃,保温 30 min,取出冷却,称量。表 2 结果表明,红柱石单矿物在冷浸时间相同、溶剂用量体积相等时,采用 HF 和混合酸作

溶剂,单矿物的回收率都较高,而空矿基物的回收率都最低;单矿物用 HF 作溶剂,回收率最高。本方法选用 HF 作为溶剂。

表 2 溶剂对红柱石单矿物回收率的影响

Table 2 Effect of solvents on recovery of andalusite monomineral

溶剂	回收率 <i>R</i> /%					空矿基 物2 [#]
	红柱石单矿物					
	样16 [#]	样37 [#]	样138 [#]	样187 [#]	样210 [#]	
HF	93.2	90.5	94.2	91.3	93.7	2.3
HF + HNO ₃ (体积比1 : 1)	81.3	78.5	82.3	79.5	81.4	6.5
HF + HCl (体积比1 : 1)	86.4	83.7	87.1	84.9	86.8	9.3

2.2 溶剂用量和溶解温度试验

以编号 991HGT 检 65 为样品,采用 HF 浸泡,对不同 HF 用量、浸泡时间和浸泡温度进行冷浸法和热浸法对比试验,残渣经铝量法测定 Al₂O₃,结果换算成红柱石的含量。

冷浸法室温条件下,浸泡时间 12 h, HF 用量 10 mL 的红柱石测定结果(见表 3)与热浸法水温 80℃以上, HF 用量 10 mL,浸泡时间 2 h 的测定结果(见表 4)基本吻合。由于热浸法较冷浸法的操作过程繁杂,热浸法实验人员一直处于 HF 的蒸汽环境下,对身体有害,故本法选用冷浸法溶解试样中其他伴生的矿物质。

表 3 冷浸法氢氟酸用量试验^①

Table 3 Effect of hydrofluoric acid dosage on determination of andalusite with cold dissolution method

测定次数	由 Al ₂ O ₃ 换算成红柱石含量 w[Al ₂ O(SiO ₄)]/%						
	2 mL	4 mL	6 mL	8 mL	10 mL	15 mL	20 mL
1	12.32	10.78	9.68	8.70	7.70	7.70	7.76
2	12.31	10.86	9.64	8.78	7.66	7.70	7.68
3	12.38	10.96	9.60	8.82	7.74	7.78	7.70

① 冷浸法浸泡时间均为 12 h,室温条件下试验。

表 4 热浸法(水浴)氢氟酸浸泡温度试验^①

Table 4 Effect of hydrofluoric acid dosage on determination of andalusite with warm dissolution method

测定次数	由 Al ₂ O ₃ 换算成红柱石含量 w[Al ₂ O(SiO ₄)]/%					
	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃
1	12.48	10.18	9.36	8.50	7.84	7.82
2	12.52	10.24	9.24	8.43	7.88	7.84
3	12.60	10.12	9.08	8.38	7.86	7.81

① 热浸法 HF 用量均为 10 mL,浸泡时间均为 2 h。

2.3 浸泡时间和方式的选择

仍以编号 991HGT 检 65 为样品,用 10 mL HF 冷浸法和热浸法在不同浸泡时间(冷浸 2~14 h)条件下对红柱石原矿物进行溶解试验,从表 5、表 6

数据可以看出,随着浸泡时间的不断延长,残渣的含量也随之不断减小,并逐渐趋于稳定;如果延长浸泡时间,会对红柱石的含量造成一定的损失。为此,冷浸法最佳浸泡时间为 12 h;热浸法最佳浸泡时间为 120 min。采用两种浸泡方法测定的 Al_2O_3 (容量法)结果换算成红柱石的含量基本吻合。本方法采用冷浸法处理红柱石原矿物,以 Al_2O_3 换算红柱石的含量。

表 5 冷浸法 10 mL 氢氟酸浸泡红柱石的最佳时间试验
Table 5 Effect of soaking time on determination of andalusite with 10 mL hydrofluoric acid and cold dissolution method

测定次数	由 Al_2O_3 换算成红柱石含量 $w[\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)]/\%$							
	1 h	2 h	4 h	6 h	8 h	10 h	12 h	14 h
1	12.24	11.11	10.50	9.93	9.39	8.70	7.70	7.68
2	12.16	11.30	10.60	9.99	9.50	8.78	7.62	7.74
3	12.10	11.32	10.38	9.80	9.60	8.82	7.74	7.65
4	12.32	11.04	10.34	9.74	9.37	8.62	7.66	7.70
5	12.38	11.00	10.64	10.04	9.45	8.59	7.78	7.72
平均值	12.24	11.15	10.49	9.90	9.46	8.70	7.70	7.70

表 6 热浸法 10 mL 氢氟酸浸泡红柱石的最佳时间试验
Table 6 Effect of soaking time on determination of andalusite with 10 mL hydrofluoric acid and warm dissolution method

测定次数	由 Al_2O_3 换算成红柱石含量 $w[\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)]/\%$							
	10 min	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min	120 min	140 min
1	12.54	11.35	10.78	10.01	9.66	8.78	7.78	7.74
2	12.60	11.46	10.66	9.78	9.74	8.86	7.72	7.68
3	12.36	11.56	10.44	9.76	9.56	8.93	7.76	7.80
4	12.44	11.60	10.60	9.68	9.44	9.00	7.80	7.69
5	12.56	11.49	10.70	9.97	9.48	9.04	7.84	7.78
平均值	12.50	11.49	10.64	9.84	9.58	8.92	7.78	7.74

2.4 样品溶解率试验

根据文献[5]可知,红柱石溶解行为有一定的规律性。为了解决矿区中红柱石的溶失校正问题^[3,6-7],采用编号 991HGT 检 106 单矿物和空矿基物配制不同含量的人工模拟样品,含量分别为 2%、5%、10%、20%、30%、40%、50% 等 7 个人工样品,试验 5 次,溶解校正系数见表 7。

2.5 样品粒度溶解试验

根据红柱石的溶解特性,其溶解率受粒度的影响比较显著。不同的加工方式会造成样品粒度间差异较大,溶解率随着样品粒度过细的比例增加而显著增大^[2-3][如 0.048 mm(300 目)细粒级的比例 >70%]。本法采用不同的加工方法对制得的编号 991HGT 检 106、991HGT 检 131 两个红柱石单矿物样品在完全相同浸泡条件下进行溶解率试

验。表 8 结果表明,磨至 160 目粒度的单矿物溶解率较低,由于粒度较大,伴生的其他硅铝化合物溶解不完全,对分析结果造成正干扰;磨至 300 目的细粒级比例大于 80%,会造成红柱石单矿物的结果偏低^[5];只有采用勤磨勤筛通过 74 μm 筛,且 300 目粒度小于 70% 的加工试样符合实际要求。本法采用文献[2]给出的加工流程,通过试验对本矿区红柱石样品基本适用。

表 7 样品溶解率试验
Table 7 Dissolution rate test of the sample

测定次数	溶解校正系数						
	2%	5%	10%	20%	30%	40%	50%
1	0.983	0.995	1.054	1.186	1.213	1.231	1.240
2	0.956	1.011	1.089	1.172	1.224	1.239	1.249
3	0.968	1.004	1.111	1.167	1.216	1.221	1.233
4	0.978	0.989	1.079	1.190	1.231	1.210	1.239
5	0.991	1.017	1.096	1.176	1.191	1.227	1.245
平均校正系数	0.975	1.003	1.086	1.178	1.215	1.226	1.241
溶解率	5.28%	12.13%	13.31%	14.75%	15.29%	15.81%	16.04%

表 8 样品粒度溶解试验
Table 8 Effect of sample granularity on sample dissolution

粒度类别	溶解率	
	991HGT 检 106 样品	991HGT 检 131 样品
勤磨勤筛通过 74 μm 筛	14.63%	15.72%
磨至 160 目(细粒级占 90%)	9.79%	1.68%
磨至 300 目(细粒级占 85%)	16.18%	17.34%

2.6 回收率和精密度

采用本矿区空矿基物为基体,分别加入不同含量的红柱石单矿物配制成人工模拟标样,以本法测定,回收率为 98.6%~100.6%(见表 9)。

表 9 回收率试验
Table 9 Recovery test of the method

	m_B/mg		回收率 $R/\%$
	空矿基物	红柱石加入量 红柱石测定量	
92	8	7.89	98.6
87	13	12.91	99.3
79	21	21.12	100.6

采用不同人员,不同时间和不同批次对红柱石含量为 13.46% 的同一个样品进行精密度试验,相对标准偏差 $RSD(n=12)$ 为 1.62%。

2.7 内外检结果对照

从 400 余件已报出基本分析结果样品中按含量高、中、低随机抽取 20 件,送其他省级实验室按本方法进行外检分析,测定结果基本吻合(见表 10)。

表 10 不同实验室间比对

Table 10 Comparison of analytical results of andalusite determined by different laboratories

样品 编号	w(红柱石)/%		样品 编号	w(红柱石)/%	
	基本分析	外检分析		基本分析	外检分析
1	8.30	8.46	11	11.20	11.32
2	5.43	5.52	12	10.45	10.35
3	7.81	7.72	13	7.96	7.88
4	13.46	13.56	14	8.85	8.89
5	10.11	10.01	15	4.21	4.36
6	12.41	12.53	16	3.22	3.36
7	9.75	9.66	17	5.78	5.89
8	3.56	3.63	18	9.46	9.31
9	4.67	4.72	19	8.17	8.26
10	6.83	6.89	20	13.24	13.40

2.8 综合试验

称取编号 991HGT 检 235 的样品 0.5000 g, 加入 10 mL HF, 室温冷浸, 采用重量法和铝量法比对, 结果见表 11。

表 11 重量法与容量法结果的比对试验①

Table 11 Comparison of analytical results of andalusite determined by gravimetry and volumetry methods

银坩埚重量法		浸泡 时间	残渣中各组分占原样的比例/%								w _{红柱石} /%	
m/g	w _{红柱石} /%		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂		由 Al ₂ O ₃ 换算	由 SiO ₂ 换算
0.1532	13.13	1 h	8.20	8.00	0.26	1.80	0.23	0.06	0.06		12.71	22.12
0.1379	11.56	2 h	7.12	7.20	0.17	1.23	0.20	0.04	0.05		11.44	19.20
0.1293	10.38	4 h	6.05	6.72	0.13	1.15	0.12	0.02	0.04		10.68	16.32
0.1144	9.42	6 h	4.80	6.20	0.10	1.10	0.10	0.02	0.02		9.85	12.95
0.1063	8.94	8 h	3.45	5.60	0.08	1.00	0.09	0.02	0.02		8.90	9.30
0.1011	8.62	10 h	3.14	5.32	0.07	0.99	0.08	0.02	0.01		8.46	8.47
0.1004	8.58	12 h	3.14	5.35	0.08	0.97	0.09	0.01	0.00		8.50	8.47

① 样品质量为 0.5000 g, 溶剂为浓 HF, 浸泡温度为室温。

从表 11 浸泡结果来看, 试样用浓 HF 浸泡 6 h 后, 可以使试样中其他矿物基本溶解, 所得的红柱石残渣是比较纯的, 用 Al₂O₃ 和 SiO₂ 两种方式换算成红柱石的含量与重量法测定的红柱石含量基本吻合, 说明采用浓 HF 在室温下浸泡 12 h, 铝量法测定红柱石含量的方法是可行的(此法是根据青海乐都矿区红柱石单矿物与空矿基物配制后进行的条件试验)。

3 样品分析

称取 105℃ 烘干的试样 0.5000 g 于聚四氟乙烯坩埚, 用少量水润湿, 加入 10mL 浓 HF, 充分摇匀试样, 放入通风橱内, 加盖, 室温冷浸 12 h, 采用(塑料漏斗)慢速定量滤纸过滤, 用 1.44 mol/L 的热 HCl 洗涤 6 次, 再用热水洗涤 6 次, 将滤纸连同沉淀放入银坩埚, 并放入马弗炉中低温灰化, 升温

至 650℃, 保温 30 min, 取出银坩埚, 冷却, 加入 5 g Na₂O₂ 搅匀, 表面再覆盖 2 g Na₂O₂, 置于预先升至 (680±20)℃ 的马弗炉中全熔, 取出坩埚, 冷却, 将银坩埚放入 250 mL 烧杯中, 加热水 50 mL 提取, 加入 12 mol/L HCl 15 mL 酸化, 冲入 100 mL 容量瓶中, 放置澄清。吸取 25 mL 溶液于 250 mL 烧杯中, 加入 0.05098 mol/L EDTA 标准溶液 25.00 mL, 立即搅拌均匀, 放一片刚果红试纸, 用 7 mol/L NH₃·H₂O 中和至刚果红试纸刚变红色。加入 HAc-NaAc 缓冲溶液 10.00 mL, 用水稀释至 100 mL, 电热板上加热煮沸 4 min, 取下, 在室温下自然冷却, 用蒸馏水吹洗表面皿和烧杯壁。加入 2 滴二甲酚橙指示剂, 用 0.009499 mol/L Zn(Ac)₂ 标准溶液滴定至橙红色为终点(不计读数)。立即加入 10 mL KF 溶液, 煮沸 5 min, 取下, 用流水冷却。补加 1 滴二甲酚橙指示剂, 用 0.009499 mol/L Zn(Ac)₂ 标准溶液滴定至橙红色为终点, 测定的结果为 Al、Ti 含量, 减去 Ti 量即为 Al 量, 计算红柱石的含量, 同时做两份空白与样品同条件分析。

4 结语

(1) 对化学物相法分析矿石中红柱石的含量作了初步探讨。将建立的方法应用于青海地质一大队 400 余件样品的测试, 分析结果能满足地质找矿的要求。如果要使化学物相法的条件试验更加合理和科学, 在制定试验条件时, 应结合油浸和水浸薄片的岩矿鉴定结果来进一步了解试样中矿物的形态, 更有针对性地设计红柱石的化学物相分析路线。

(2) 样品在流程的粗、中、细加工阶段与普通样品一致, 关键是在盘磨细加工阶段, 应适当调松盘磨间距, 勤磨勤筛^[2-4], 经过反复多次, 使其完全通过 74 μm 筛。

5 参考文献

[1] 阮福增, 马中景, 程广才. 桑坪红柱石物相分析方法研究[J]. 岩矿测试, 1990, 9(3): 164-168.

[2] 程广才, 阮福增. 豫西南矽线石物相分析方法研究[J]. 岩矿测试, 1993, 12(1): 50-52.

[3] 王梅英, 何雪梅, 王明军. 安仁红柱石的化学物相分析[J]. 岩矿测试, 2005, 24(1): 65-67.

[4] 孙寿彭. 用化学物相分析法测定矽线石的含量[J]. 建材地质, 1993(2): 30-32.

[5] 谈芹, 薛福林. 用化学物相方法分析红柱石的含量[J]. 青海师范大学学报: 自然科学版, 2007(1): 28-32.

[6] 胡修权. 含电气石试样中红柱石的快速分析[J]. 岩矿测试, 1995, 14(3): 202-204.

[7] 阮福增, 程广才. 蓝晶石族矿物的物相分析[J]. 冶金分析, 1996, 16(3): 39-44.