

邻菲啰啉助溶保护-容量法 测定电气石中的氧化亚铁

张会堂

(山东省地质科学研究所,国土资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室,山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室,山东 济南 250014)

摘要:电气石是一种含硼的铝硅酸盐矿物,是成岩成矿作用的灵敏示踪剂,通过测试围岩电气石中氧化亚铁的含量,可以鉴定电气石所赋存岩床的成因。但是,国内外目前尚无系统的电气石化学成分标准分析方法及电气石化学成分标准物质,针对电气石中氧化亚铁分析方法的研究更是罕有报道。该文通过在溶矿过程中加入邻菲啰啉,与亚铁形成络合物,对亚铁能够起到较好的助溶和保护效果,建立了在聚四氟乙烯坩埚中加入邻菲啰啉、氢氟酸及硫酸,中高温电热板加热溶矿,重铬酸钾容量法测定电气石中的亚铁的方法。该方法的精密度(RSD, n=12)为0.59%,样品加标回收率为99.3%~100.9%。经过多家实验室间的比对实验,证明该方法准确度高,具有较好的应用效果。

关键词:电气石;邻菲啰啉;助溶保护;氧化亚铁

中图分类号:P578.953;O657.63

文献标识码:B

引文格式:张会堂.邻菲啰啉助溶保护-容量法测定电气石中的氧化亚铁[J].山东国土资源,2018,34(6):80-83.
ZHANG Huitang. Determination of Ferrous Oxide in Tourmaline by Using Phenanthroline Solubilization Protection - Volumetric Method[J]. Shandong Land and Resources, 2018, 34(6): 80-83.

0 引言

电气石是一种以含硼为特征的铝、钠、铁、锂环状结构的硅酸盐矿物,其化学通式为: $\text{NaR}_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{OH}, \text{F})_4$, 式中 R 代表金属阳离子,当 R 为 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 或 $(\text{Li}^+ + \text{Al}^{3+})$, 分别构成镁电气石、黑电气石和锂电气石 3 个端员矿物种。电气石的主要化学成分为 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 MgO , 因类质同象置换普遍,成分较复杂,常使其组分不定。电气石是一种重要的非金属矿产资源和成岩成矿作用的灵敏示踪剂^[1]。通过对电气石的化学和同位素组成的分析,可以作为找矿勘探的一个重要标志^[2-3]。因此,准确测定电气石中元素的含量,对矿产资源的综合利用及地质找矿具有十分重要的意义。电气石中氧化亚铁的含量非常重

要,利用电气石中 $w(\text{FeO})/w(\text{FeO} + \text{MgO})$ 比值评价其对矿床勘探的作用, Fe^{2+} 能灵敏反映电气石寄主岩类及其成因联系^[4]。据 Franco Pirajno^[5] 认为与花岗岩有关的 Sn-W 成矿系统,热液成因的电气石成分可与成矿流体源的远近联系起来。国内有不少矿床如中条山铜矿床^[6-7]、辽东裂谷铁矿床^[8]、广西大厂锡多金属矿床^[9]及新疆阿尔泰伟晶岩矿床中电气石可作为找矿依据。

目前,国内尚无电气石化学成分标准物质及电气石化学成分分析方法,针对电气石中氧化亚铁的分析方法研究也较少。常见其他矿石测定氧化亚铁的方法有盐酸-氟化钠法、硫酸-氢氟酸法^[10-11]和国标方法。电气石是含硼的硅铝酸盐矿物,并且亚铁在硫酸介质中比较稳定^[12],在针对硅酸盐含量较高的矿石测定氧化亚铁时,选用硫酸-氢氟酸法较合理^[13]。但电气石又是环状结构,化学性质稳定,不易被硫酸-氢

收稿日期:2018-03-13;修订日期:2018-03-19;编辑:陶卫卫

基金项目:国土资源部公益性行业科研专项“电气石成分、锌矿物相分析方法和标准物质研究”(20131096-3)

作者简介:张会堂(1963—),男,山东德州人,高级工程师,主要从事地质实验测试工作;E-mail:1339619958@qq.com

氟酸分解^[14]。邻菲罗啉与亚铁盐的酸性溶液作用生成金属络离子 $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{2+}$ ^[15],对样品有助溶作用;亚铁容易在空气中氧化,邻菲罗啉对亚铁又有保护作用^[16]。该文选择了镁电气石、铁镁电气石和铁电气石等不同类型的电气石样品,进行了方法试验,建立了在聚四氟乙烯坩埚中加邻菲罗啉、氢氟酸及硫酸,中高温电热板加热溶矿,重铬酸钾容量法测定电气石中亚铁的方法。

1 实验部分

1.1 测试样品和主要试剂

采集了5种不同产地和类型的电气石样品:

DQS-1:属于岩浆热液型镁电气石,采集自云南文山马关麻栗坡矿区,电气石含量约99%,金红石、石英、磷灰石等固体包裹体含量约1%左右,黑色结晶柱状^[17]。

DQS-2:属于花岗伟晶岩型镁电气石,采集自新疆阿尔泰矿区,电气石含量约98%,石英、绿柱石、海蓝宝石等约2%左右,黑色结晶短柱状。

DQS-3:属于热水沉积型铁镁电气石,采集自辽宁营口仙峪矿区,电气石含量约90%左右,石英、斜长石、黑云母、磷灰石、硼镁石等约10%左右^[18]。

DQS-4:属于岩浆热液型铁镁电气石,采集自山东邹城下连家矿区,主要与石英共生,伴生矿物有绿帘石、绿泥石、绢云母、阳起石、磷灰石等^[19]。

DQS-5:属于岩浆热液型铁电气石,采集自广西恭城县嘉会乡矿区,主要与石英共生,电气石含量约90%左右,石英10%左右。

主要试剂材料:

邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$):固体分析纯。

重铬酸钾标准溶液:0.01 mol/L。

FeO标准溶液:6 g/L。

混合试剂:120 mL新煮沸并冷却的蒸馏水,2 mL(2+1) H_2SO_4 ,5 mL(1+1) H_3PO_4 ,15 mL饱和硼酸。

氢氟酸:分析纯。

磷酸:分析纯。

聚四氟乙烯坩埚。

1.2 实验方法

称取0.20 g电气石样品于聚四氟乙烯坩埚中,加入0.05 g邻菲罗啉,5 mL氢氟酸,摇匀后,静置3

min,再加7 mL(2+1)硫酸,中高温电热板上290℃加热煮沸9~11 min,迅速将坩埚放入盛有混合试剂的250 mL烧杯中。加入二苯胺磺酸钠指示剂3滴,用0.01 mol/L的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至稳定的紫色。

2 结果与讨论

2.1 氢氟酸的用量试验

称取0.20 g电气石DQS-5试样于聚四氟乙烯坩埚中,按照实验方法,分别考察了2.0,3.0,4.0,5.0,6.0,7.0,9.0 mL等不同体积的氢氟酸用量对氧化亚铁测定的影响;测定值分别为6.00%,7.5%,7.90%,8.00%,8.03%,8.05%,8.05%。试验结果表明氢氟酸用量增大到5 mL时,氧化亚铁的测量值达到最大,继续加大用量,对结果影响不大,故氢氟酸用量确定为5.0 mL。

2.2 溶矿时间试验

称取0.20 g电气石样品DQS-1~DQS-5于聚四氟乙烯坩埚中,按实验方法分别考察了不同煮沸时间对氧化亚铁测定的影响(图1)。

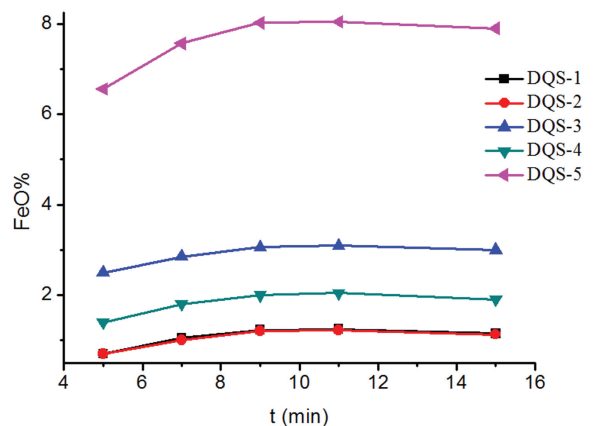


图1 溶矿时间对氧化亚铁测定的影响

由图1可以看出,样品在290℃煮沸9~11 min时溶解完全,时间再长,因空气中的氧气易将亚铁氧化,造成结果偏低。所以溶矿时间控制在9~11 min为宜。

2.3 邻菲罗啉添加及用量试验

称取氧化亚铁含电气石中量较高的DQS-5,按实验方法分别考察了不同邻菲罗啉用量对氧化亚铁测定的影响(图2)。

由图2可以看出,邻菲罗啉用量对测试结果影

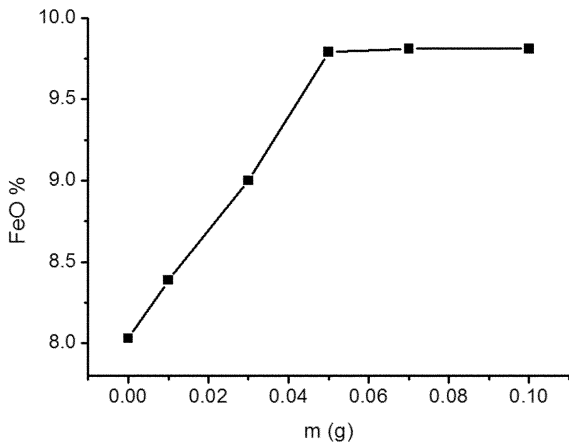


图 2 邻菲罗啉用量对氧化亚铁测定的影响

响较大,这是因为邻菲罗啉与亚铁盐的酸性溶液作用后生成金属络离子 $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{2+}$ 之故。邻菲罗啉既能助溶又能保护亚铁不被空气中的氧氧化。此金属络离子显红色,加热 3~5 min 后,溶液红色消失,络合物及邻菲罗啉被破坏,这时溶液已沸,空气已不进入坩埚,亚铁不再被氧化,邻菲罗啉的助溶及保护作用已经完成。正是络合物的红色消失,使容量法测定成为可能。根据试验结果,应选择加入量 0.05 g 为宜。

2.4 方法精密度及准确度

选择氧化亚铁含量中等的电气石样品 DQS-3,分别称取 12 份样品按实验方法进行测定,计算方法精密度,结果见表 1。

表 1 精密度实验结果

$\omega(\text{FeO})/\%$				S	RSD(%)
平行测定值		平均值			
3.58	3.55	3.54	3.55	0.02	0.59
3.53	3.52	3.54	3.57		
3.55	3.57	3.51	3.56		

由于目前尚没有电气石标准物质,所以选择电气石样品 DQS-1、DQS-3、DQS-5,加入一定量的待测元素,按实验方法进行了加标回收实验,结果见表 2,待测元素的加标回收率在 99.3%~100.9% 之间,能够满足行业标准 DZ / T 0130—2006 中对加标回收率的要求。

选择电气石实际样品 DQS-1~DQS-5,按该实验方法,分别由国土资源部济南矿产资源监督检查中心(编号 1)、国土资源部合肥矿产资源监督检查中心(编号 2)、国土资源部沈阳矿产资源监督检查中心(编号 3)、中南冶金地质测试中心(编号 4)、

山东省冶金勘查局测试中心(编号 5),进行样品比对实验,实验结果见表 3。从实验结果可以看出,实验室间数据无系统偏差。该方法的精密度好、准确度高,具有较好的应用效果。

表 2 标准加入回收实验结果

样品	$\omega(\text{FeO})/\%$			回收率(%)
	样品量	加入量	回收量	
DQS-1	1.55	0.6	2.17	100.9
		1.2	2.73	99.3
DQS-3	3.55	0.8	4.33	99.5
		1.6	5.19	100.8
DQS-5	9.79	1.8	11.55	99.7
		2.8	16.2	100.5

表 3 电气石-FeO 协作比对数据(%)

编 号	DQS-1	DQS-2	DQS-3	DQS-4	DQS-5
1-1	1.51	1.58	3.58	2.36	9.82
1-2	1.58	1.56	3.51	2.36	9.77
1-3	1.56	1.53	3.54	2.31	9.76
1-4	1.53	1.56	3.55	2.36	9.81
平均值	1.55	1.56	3.55	2.35	9.79
S	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03
RSD	2.0	1.3	0.8	1.1	0.3
2-1	1.5	1.45	3.3	2.2	9.65
2-2	1.45	1.5	3.35	2.25	9.7
2-3	1.5	1.45	3.35	2.25	9.7
2-4	1.5	1.5	3.3	2.25	9.65
平均值	1.49	1.48	3.33	2.24	9.68
S	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03
RSD	2.0	2.0	0.9	0.9	0.3
3-1	1.5	1.4	3.45	2.3	9.64
3-2	1.49	1.43	3.4	2.22	9.62
3-3	1.5	1.49	3.3	2.29	9.67
3-4	1.5	1.53	3.3	2.2	9.66
平均值	1.5	1.46	3.36	2.25	9.65
S	0.01	0.06	0.07	0.05	0.02
RSD	0.7	4.1	2.1	2.2	0.2
4-1	1.46	1.74	3.62	2.31	9.61
4-2	1.42	1.78	3.53	2.37	9.75
4-3	1.59	1.81	3.7	2.4	9.85
4-4	1.44	1.69	3.59	2.39	9.83
平均值	1.48	1.76	3.61	2.37	9.76
S	0.08	0.05	0.07	0.04	0.11
RSD	5.4	2.8	1.9	1.7	1.1
5-1	1.53	1.49	3.36	2.24	9.6
5-2	1.52	1.45	3.31	2.28	9.62
5-3	1.52	1.46	3.35	2.25	9.6
5-4	1.54	1.48	3.33	2.26	9.65
平均值	1.53	1.47	3.34	2.26	9.62
S	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
RSD	0.7	1.4	0.6	0.9	0.2
允许限	5.98	5.94	4.63	5.28	3.13

3 结论

该文采用氢氟酸-硫酸溶矿,邻菲罗啉助溶保护,重铬酸钾容量法测定电气石样品中的氧化亚铁,解决了电气石样品不易分解、亚铁易被氧化的问题,经不同的实验室验证,方法精密度好、准确度高,适用于不同类型电气石样品的分析,为电气石样品中氧化亚铁的准确测定提供了一种可靠的方法,具有一定的推广应用价值。

参考文献:

- [1] 卢宗柳,许仲威.我国电气石矿产资源开发前景分析[J].矿产与地质,2008,22(6):562-565.
- [2] 蒋少涌,于际民,倪培,等.电气石——成岩成矿作用的灵敏示踪剂[J].地质论评,2000,46(6):594-604.
- [3] 黄雪飞,张宝林,李晓利,等.电气石研究进展及其找矿意义[J].黄金科学技术,2012,20(3):56-65.
- [4] 王进军,赵枫.电气石的化学特征与相关矿床的关系[J].地质找矿论丛,2002,17(3):162-163
- [5] Franco Pirajno. The FeO/(FeO+ MgO) ratio of tourmaline: a useful indicator of spatial variations in granite related hydrothermal mineral deposits[J].Journal of Geochemical Exploration, 1992,42:371-381.
- [6] 叶松.山西中条山铜矿田电气石与电气石岩的研究[J].岩石矿

- 物学杂志,1997,16(2):160-169.
- [7] 孙海田.中条山铜矿区电气石特征及其对成矿作用的示踪意义[J].岩石矿物学杂志,1989,8(3):232-242.
- [8] 夏学惠.辽东裂谷带硫化物矿床内电气石系列矿物学与找矿关系[J].矿物岩石,1995,15(4):62-71.
- [9] 王登红.广西大厂电气石的成分与成因初探[J].岩石矿物学杂志,1996,15(3):280-288.
- [10] 岩石矿物分析编委会.岩石矿物分析(第四版第二分册)[M].北京:地质出版社,2011:34-35,111-112,170-171,393-394.
- [11] 地质矿产部科学技术司实验管理处.岩石和矿物分析规程(第二分册)[M].西安:陕西科学技术出版社,1994:111-112.
- [12] B.B.涅克拉索夫.普通化学教程[M].北京:高等教育出版社,1956:791.
- [13] 王峰.难溶铁矿石中氧化亚铁的测定方法探讨[J].科技创业月刊,2013(8):185-186.
- [14] 唐碧玉.电气石矿物的全分析[J].冶金分析,1989,9(1):63.
- [15] 陈寿椿.重要无机化学反应[M].上海:科学技术出版社,1982:320-321.
- [16] 张会堂,刘瑄.邻菲罗啉在测定亚铁中的保护效果[J].山东地质,2003,19(1):54-56.
- [17] 成学海.封闭压力酸溶-电感耦合等离子体质谱法同时测定电气石中29种元素[J].岩矿测试,2017,36(3):232.
- [18] 薛建玲.辽宁后仙峪硼矿床中电气石矿物学特征及成岩成矿意义[J].中国地质,2006,33(6):1386-1391.
- [19] 成学海.山东省邹城电气石应用基础研究[J].矿冶,2004,13(3):91-94.

Determination of Ferrous Oxide in Tourmaline by Using Phenanthroline Solubilization Protection – Volumetric Method

ZHANG Huitang

(Shandong Institute of Geological Sciences, Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resources Utilization Subordinated to the Ministry of Land and Resources, Shandong Key Laboratory of Geological Processes and Resource Utilization in Metallic Minerals, Shandong Jinan 250013, China)

Abstract: Tourmaline is a boron containing aluminosilicate mineral. It is a sensitive tracer of diagenesis and mineralization. By testing the contents of iron oxide in tourmaline of surrounding rocks, the origin of tourmaline-bearing bderock can be identified. However, there is no systematic standard analysis method and standard substance of chemical compositions of tourmaline, and the study on ferrous oxide analysis method of tourmaline is rather rare. In this paper, by adding phthalazine to form a complex with ferrous metal in the process of ore dissolving, a good solution and protection effect can be obtained for ferrous metal. A tetrafluoroethylene crucible is added to polyphenanthroline, hydrofluoric acid and sulfuric acid, and the medium and high temperature heating plate is used to heat the ore and determine the ferrous contents in the tourmaline by the potassium dichromate capacity method. The precision of the method (RSD, n=12) is 0.59%, and the rate of recovery is 99.3%~100.9%. Through comparison experiments among many laboratories, it is proved that the method is of high accuracy and good application effect.

Key words: Tourmaline; phenanthroline; solubilization protection; ferrous oxide