

含碘凹凸棒石分解实验研究

刘新文 吕金顺 杨安仁 吴培水
(天水师范学院化学系,天水 741001) (甘肃建材地质总队)

摘要 采用水浸、碱溶(熔)、酸溶等多种方法对含碘凹凸棒石共生固体矿(GL-A)进行了分解试验,用碘量法和碘离子选择性电极电位法测定碘,比较了浸出碘的效果,其中以封闭式盐酸热浸法为最佳,其它较好的方法还有碱熔法、封闭式锌粉还原法等。

关键词 碘 凹凸棒石 分解 碘量法 碘电极电位法

碘是人体必需元素,寻找和开发新的碘资源是地质工作者的一项重要任务。而地质调查样品在合理布点、正确采样的基础上,室内有效分解等前处理工作,已成为获取可靠数据的关键步骤之一。在文献^[1-7]中,针对含碘凹凸棒石共生固体矿(GL-A)中碘含量的浸提研究尚未见报道,笔者采用水浸法、碱溶(熔)法、酸溶法、封闭式锌粉还原法等分解 GL-A 凹凸棒石,以碘量法和碘电极电位法测碘,对七种方法作了研究和比较,确定其中四种分解方法较好,并以封闭式盐酸溶解法为最佳。

1 资源概况

含碘凹凸棒石矿赋存于甘肃临泽粘土石膏复合矿床中。该矿产于第三系中新统自构河组(N_{1b})内陆湖相石膏盐沉积层中,矿体由杂色凹凸棒石粘土岩和石膏层呈互层状组成,空间上受向斜构造控制,整体形态呈“簸箕”状,矿床底板岩性为灰黑色砂岩、含砂泥质石膏岩和泥岩(N_{1b}^3)。碘主要赋存于上层($N_{1b}^{4-3} \sim N_{1b}^{4-6}$)下层(N_{1b}^{4-1} 、 N_{1b}^{4-2})凹凸棒石粘土岩及底板 N_{1b}^3 沉积岩层中。该矿种也可称为凹凸棒石粘土共生固体碘矿。

2 实验部分

2.1 实验仪器与试剂 pHs-3C 离子酸度计,PI-1 型碘离子电极,马弗炉,半微量滴定管,217 型甘汞电极,试样分解装置等。

碘标液从北京计量局购得,其它试剂均为分析纯,溶液用石英亚沸二次蒸馏去离子水配制。含碘凹凸棒石共生矿体试样(GL-A)由甘肃建材地质总队提供。

2.2 样品的分解 称取 0.5000g 过 120 目筛的试样,分别按表 1 所列方法进行分解试验。表 1 所列分解条件(温度、时间、溶剂浓度及用量等),是结合现有资料^[8]和新方法通过初步试验确定的。除 H_2O 、 $NaOH$ 溶剂的为对比条件外,其余均为保证浸万方数据

出碘量达最大时,对应的最佳分解条件。如用盐酸热解 GL-A 时,由图 1 可知,加入 30 倍的 1:1 盐酸溶液时,在 70℃ 下,25min 内即可完成分解。

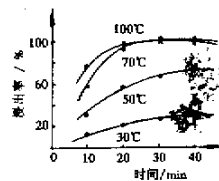


图 1 分解条件试验(1:1HCl)

选取浸出效果较好的方法,再改用封闭式装置(回流吸收装置,或高温套管式定 S 装置)进行溶(熔)解试验。

2.3 测定方法

2.3.1 碘量法:取样品浸出液 50ml,加 250g/L KF10ml,100g/L EDTA5ml,200g/L 酒石酸钾钠 10ml,以甲基红作指示剂,用 H_2SO_4 或 $NaOH$ 调节酸度到恰呈红色,加饱和溴水 6ml,煮沸 2min 后,加 500g/L 蚁酸钠 10ml,煮沸 2~3min,冷却,用 H_2SO_4 调酸度至 pH 为 2.0~3.0,加 20g/L 淀粉溶液 2ml,50g/L KI 3ml,暗处密闭放置 2min 后,立即用 $Na_2S_2O_3$ 滴定至蓝色恰好消失^[9]。

$Na_2S_2O_3$ 试剂的标定:移取碘标液 5.00ml,加水至 50ml,以下操作同上。

2.3.2 碘离子电极电位法:取浸出液,先用 H_2SO_4 或 $NaOH$ 小心中和至 pH 为 5.0~6.0,加入 100g/L Na_3AsO_3 5ml(若浸出液含有 Cl^- ,稀释后应使 $[Cl^-] \leq 0.3mol/L$)^[10],加入 1ml 碘标液(10~30mg/L),浸入碘离子电极和甘汞电极,电磁搅拌 4min 后,读取电位值。第二次添加 1ml 碘标液,搅拌 2min 读数,以后每次添加碘标液 2ml,搅拌测定 4~5 次结束。

以二次蒸馏去离子水作溶(熔)样试验,得试剂空白值。借格氏作图^[11]法求得试样中的 I^- 含量。

表 1 试样分解方法比较

方法	溶(熔)剂及用量	主要仪器装置	分解条件
水浸法	H ₂ O 30ml	锥形瓶(带搅拌)	70~80℃下磁力搅拌,浸提 30min
酸溶法	30ml 不同浓度的 HCl、H ₂ SO ₄ 、HAc、H ₃ PO ₄ 或混和酸	同上	分别用浓、1:1、1:5 各种酸或混和酸在 70~80℃下搅拌热溶 30min
碱溶法	NaOH(10%) 30ml	同上	同上
碱熔法	①Na ₂ CO ₃ + NaOH(15:1) 5g ②Na ₂ CO ₃ + NaOH + KOH(2.3:1.7:1) 5g	Ni 坩埚,马弗炉	用部分混合碱与试样拌匀,将剩余碱均匀复盖其上,400℃下熔融 15min、冷却、温水浸溶
半熔法	Na ₂ CO ₃ + ZnO(3:2) 5g	Ag 坩埚,马弗炉	混样方法同上,700℃下,半熔 30min,冷却,温水浸溶
封闭式 盐酸 溶解法	HCl(1:1) 20ml	①三次吸收平底蒸馏烧瓶装置(吸收液依次为水,5% NaOH) ②聚四氟乙烯密封溶样装置	①控制溶液微沸,电磁搅拌,反应 30min ②控制反应温度 100℃
封闭式 碱熔法	Na ₂ CO ₃ + NaOH + KOH(2.3:1.7:1) 5g	高温套管式定 S 装置(尾接 5% NaOH 吸收液)	同碱熔法,冷却后,用 5% NaOH 溶液洗涤套管等连接系统
封闭式 锌粉 还原法	Zn 粉 3g	同上	样品用 3gZn 粉拌匀,控制温度 600℃,还原 30min,自然冷却后,多次用 5% NaOH 溶液洗涤管子

3 结果与讨论

适用分解法的测定结果及回收率数据,见表 2、3 所列。

3.1 分解效果比较

1. 各种溶浸方法中,热浸效果优于冷浸,封闭式浸取优于敞开式。

2. 水及碱溶法浸出液,经测试几乎无碘,完全印证了凹凸棒石的特殊稳定结构^[12]和其中碘以难溶性碘酸盐或碘化物方式存在的预先试验结论。

3. 用 H₂SO₄、H₃PO₄、HAc 或其混合酸溶浸试验时,虽然操作简便,但测试结果偏低、重现性差,采用标准加入法浸测时,回收率很低,而且浸出液中干扰离子较多,对测定碘产生影响,不宜采用。

4. 封闭式盐酸热溶法操作简便、时间短、分解较完全,虽然仍有干扰,但可通过加入掩蔽剂消除。测定结果,重现性及回收率最高,见表 2,是首选的浸出方法。

5. 两种碱融法均具有样品分解转化完全等特点,其效果以 Na₂CO₃-NaOH-KOH 法略好于 Na₂CO₃-NaOH 法。虽然封闭式操作较为繁琐,但与敞开式比较,测定结果平均高出 2.1%。说明在 400℃下熔融矿样时,仍有极少量的含碘化合物挥发损失。从测定结果看,封闭式碱熔法效果较好,故可采用。

6. 半熔法具有熔化后水处理快的优点,但测定结果及回收率较低,这与该法在高达 700℃下操作,含碘化合物挥发损失较大,熔剂的融透性差等因素有关。

表 2 碘量法测定矿样中碘的数据及与回收率比较 /μg (每次取样均为 0.5000g)

分解方法	编号	测得值	加入 I ⁻	测得值	方法回收率/%	
碱熔法	敞开式	1	56.2	103.4	94.4	
		2	57.8	50.0	105.0	95.1
		3	56.7		104.3	94.6
	封闭式	1	57.6		106.2	97.2
		2	58.8	50.0	107.1	98.0
		3	57.9		106.8	97.8
盐酸溶解法	敞开式	1	57.9	107.2	98.6	
		2	58.4	50.0	106.5	96.2
		3	59.5		108.4	97.4
	封闭式	1	59.8		108.1	97.8
		2	58.4	50.0	107.8	98.6
		3	60.4		107.5	98.6
半熔法	1	53.2		98.2	90.0	
	2	54.1	50.0	98.7	89.6	
	3	51.6		95.0	86.8	
封闭式 锌粉 还原法	1	56.2		103.8	95.2	
	2	54.8	50.0	101.6	93.5	
	3	55.4		101.9	93.3	

7. 封闭式锌粉热还原法,操作较繁,但干扰较少,测定结果及回收率均不低,是一种可供尝试的分解方法。

3.2 干扰离子试验 在碘量法测定中,氧化性离子严重干扰测定。经试验,该矿中的主要氧化性离子为 Fe³⁺(40.6g·kg⁻¹),Cu²⁺(0.0042g·kg⁻¹),As^V(0.54g·kg⁻¹),Hg(0.023g·kg⁻¹), (下转第 31 页)

(上接第 19 页)其它干扰离子有 Pb^{2+} ($0.19g \cdot kg^{-1}$)、 Ca^{2+} ($33g \cdot kg^{-1}$)等。在该测定方法中,通过在溶液中加入 KF、EDTA、酒石酸钾钠,并控制 pH 为 2.0~3.0,可有效地掩蔽干扰。

表 3 电位法测定碘的数据及回收率(仅对封闭式碱熔法和盐酸溶浸法进行测定)/ μg

分解方法	编号	测得值	加 I^-	测得值	方法回收率/%
封闭式	1	58.3		108.4	100.2
	2	59.5	50.0	108.0	97.0
碱熔法	3	56.8		106.1	98.6
					98.6
封闭式	1	59.4		108.9	97.0
	2	58.9	50.0	108.2	98.6
盐酸溶浸法	3	60.2		109.8	99.2
					98.6

在碘电极电位法中,能使电极中毒的强干扰离子 S^{2-} 、 $CN^{-[9]}$ 等在试样中不存在。经试验,若加入离子强度缓冲溶液(ISAB)控制共存离子浓度($mol \cdot L^{-1}$)不超过: $Cl^- 0.5$, $Br^- 10^{-3}$, $PO_4^{3-} 2 \times 10^{-4}$, $Fe^{3+} 2 \times 10^5$, $Cu^{2+} 10^{-5}$, $Pb^{2+} 5 \times 10^{-3}$, $Zn^{2+} 5 \times 10^{-3}$, $CO_3^{2-} 4 \times 10^{-5}$,测定误差在 4% 以下。其它常见离子无干扰。在 pH 为 5.0~6.0 条件下,加入 Na_3AsO_3 可使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,使样液中各种价态的碘素(IO_3^- , I_2 等)还原并稳定为 I^- 。

4 结语

含碘凹凸棒石矿样具有较强的吸附性、脱色除臭性,高温灼烧时稍有颜色变化等物化特性。不同层位矿样,碘含量高低不一,一般在 0.001%~0.53% 之间,含量较高的矿层可作为碘矿开采。

参考文献

- 1 周俊明等. 分析试验室,1998,17(6):49
- 2 王德芳. 岩矿测试,1988,7(4):304
- 3 庞丽琴. 岩矿测试,1992,11(3):286
- 4 邓淑萍. 黄金,1993,14(9):48
- 5 周俊明等. 地质实验室,1998,14(2):73~75
- 6 文玉芳. 理化检验(化),1994,30(1):43
- 7 岩石矿物分析委员会. 岩石矿物分析(第3版). 北京:地质出版社,1991:844
- 8 分析化学中分解方法手册(英文). 国际测试书籍公司,1979
- 9 中科院青海盐湖研究所分析室编. 卤水和盐的分析方法(第二版). 北京:科学出版社,1988:70
- 10 黄德培等编. 离子选择性电极的原理及应用. 北京:新时代出版社,1982
- 11 吴国梁. 分析化学,1980,8(4):323
- 12 朱振海等. 活性凹凸体生物活性及其性能研究. 非金属矿,1998(5):24~26

收稿日期 2000-09-28