

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.04.006

硫酸钡重量法测定硫条件实验探讨

漆寒梅 周言凤* 陈利娟 文静

(湖南有色金属职业技术学院 资源环境系, 湖南 株洲 412000)

摘要 铁矿石中的硫含量是衡量钢铁冶炼性能的重要指标,检测硫含量具有重要的意义。采用国家标准 GB/T 6730.16—2016 中的硫酸钡重量法测定硫,探讨熔剂用量、氯化钡浓度以及沉淀时的保温时间和保温温度对硫含量测定的影响,获得测定铁矿石中硫含量的最佳实验条件。结果显示,2.000 0 g 标准铁矿石(硫含量为 0.036%)样,熔剂用量为 14、16 g 时硫回收率高达 99.9%,氯化钡浓度为 100 g/L 时硫回收率高达 99.9%。沉淀时的保温温度为 60 °C、保温时间 2 h,获得的晶形沉淀颗粒较大,易于过滤和洗涤。方法具有较高的准确度和精密度,相对误差为 -2.8%,相对标准偏差为 1.3%。

关键词 硫酸钡重量法;熔剂用量;氯化钡浓度;保温温度;保温时间

中图分类号:O655.1 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2021)04-0031-04

Discussion on the Condition of Measuring Sulfur by Barium Sulfate Gravimetric Method

QI Hanmei, ZHOU Yanfeng*, CHEN Lijuan, WEN Jing

(Resource and Environment Department, Hunan Nonferrous Metals Vocational
and Technical College, Zhuzhou, Hunan 412000, China)

Abstract The sulfur content in iron ores is an important index to evaluate the metallurgical properties of steel. The determination of sulfur is of great significance. Measuring sulfur by barium sulfate gravimetric method were carried out according to GB/T 6730.16—2016, the flux dosage, barium chloride concentration, and the time and the temperature during precipitation that affect the determination of sulfur in iron ores was discussed in this paper, and the optimum experimental conditions were obtained. The results show that 2.000 0 g standard iron ore (containing 0.036% sulfur), the recovery of sulfur is 99.9% when flux is 14 g and 16 g, and 99.9% when barium chloride concentration is 100 g/L. When the precipitation temperature is 60 °C and the holding time is 2 h, the crystal precipitates are large and easy to be filtered and washed. The relative error is -2.8% and the relative standard deviation is 1.3%, the method has high accuracy and high precision.

Keywords barium sulfate gravimetric method; flux dosage; barium chloride concentration; precipitation temperature; holding time

收稿日期:2021-01-07 修回日期:2021-02-20

基金项目:湖南省自然科学基金(020JJ7058)

作者简介:漆寒梅,女,硕士研究生,主要从事化学元素的分析与检测研究。E-mail:526790868@qq.com

* 通信作者:周言凤,女,副教授,主要从事工业分析技术研究。E-mail:744938340@qq.com

引用格式:漆寒梅,周言凤,陈利娟,等. 硫酸钡重量法测定硫条件实验探讨[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(4): 31-34.

QI Hanmei, ZHOU Yanfeng, CHEN Lijuan, et al. Discussion on the Condition of Measuring Sulfur by Barium Sulfate Gravimetric Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(4): 31-34.

前言

铁矿石是钢铁生产企业的重要原材料^[1-2],而铁矿石中的硫影响着钢铁的质量,因此铁矿石中的硫含量是钢铁企业重要的检测指标。采用硫酸钡重量法分析铁矿石中的硫时,分解样品的方法有过氧化钠-碳酸钠全熔融法^[3]、和碳酸钠-氧化锌半熔分解法^[4]。过氧化钠-碳酸钠全熔融法对刚玉坩埚具有腐蚀性,会引入锡、铝、铬等杂质,干扰后续测定^[5-6]。传统的碳酸钠-氧化锌半熔分解法,对坩埚腐蚀性小,不易引入杂质元素,但不适用于重晶石以及含重晶石成分样品中硫的测定^[7-8]。

本文按照国家标准 GB/T 6730.16—2016 中改进的硫酸钡重量法测铁矿石中硫含量,探讨了熔剂用量、氯化钡浓度以及沉淀时的保温时间和保温温度对铁矿中硫含量检测的影响,获得测定铁矿石中硫含量的最佳实验条件。铁矿石样品经过碳酸钠和氧化锌混合熔剂熔融后,用水浸取,过滤除去氢氧化物和碳酸盐沉淀,在稀盐酸溶液中,加入氯化钡,使硫酸根定量生成硫酸钡沉淀。灼烧后,放入干燥器中冷却,称量硫酸钡,计算其含量。铬、锡和磷对测定结果有干扰,可分别采用过氧化氢、柠檬酸和碳酸钙消除。其含量检测范围 0.300%~5.00%。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

碳酸钠-氧化锌混合熔剂:粒度小于 125 μm 的碳酸钠和氧化锌按质量比 3:2 混匀,氯化钡溶液,碳酸钠溶液(20 g/L),盐酸,所用试剂均为分析纯试剂。

电子天平,可调速磁力搅拌器,马弗炉,中速定性滤纸,慢速定量滤纸,真空抽滤器、滤膜、滤瓶。

1.2 实验方法

称取 2.0 g(精确至 0.000 1 g)标准铁矿石(硫含量为 0.036%)为样品,实验过程按国家标准方法 GB/T 6730.1—2016 进行。

2 结果与讨论

2.1 熔剂用量条件实验

为了使半熔产物分解转化更彻底,探究最佳的熔剂用量,以标准铁矿石(硫含量为 0.036%)为样品,取 7 个样,每个样带平行样,其他条件不变,过滤时抽滤,只改变熔剂用量,分别为 4、6、8、10、12、14、16 g,考察不同熔剂用量下对硫回收率的影响。实验结果

如表 1 所示。

表 1 熔剂用量对硫回收率的影响

Table 1 Effect of flux dosage on the the recovery of sulfur

熔剂用量/g	4	6	8	10	12	14	16
硫回收率 1/%	77.83	80.57	88.92	90.01	94.43	99.94	99.95
硫回收率 2/%	77.73	80.55	88.86	90.03	94.47	99.92	99.95
平均值/%	77.78	80.56	88.89	90.02	94.45	99.93	99.95

从表 1 可知,熔剂用量越多硫回收率越高,熔剂用量为 14、16 g 时,硫回收率高达 99.9%。熔剂用量低,矿石分解不完全,测定结果偏低。2.0 g 标准铁矿石(硫含量为 0.036%),消耗熔剂量 14 g,分解反应基本完全。考虑实验成本和称量,故选择用量为 14 g。

2.2 氯化钡浓度条件实验

沉淀过程中加入氯化钡溶液,使硫酸根变成硫酸钡沉淀,探究最佳氯化钡浓度对硫酸根最大程度地转化成硫酸钡,按照国标方法沉淀过程,取 6 份样品,每个样都带个平行样,在不改变其他实验条件下加入 10 mL 不同浓度的氯化钡溶液,通过实验考察氯化钡浓度对硫回收率的影响,实验结果见表 2。

表 2 氯化钡浓度对硫回收率的影响

Table 2 Effect of barium chloride concentration on the the recovery of sulfur

氯化钡的浓度/(g·L ⁻¹)	50	100	150	200	250	300
硫回收率 1/%	99.84	99.89	99.76	98.33	96.89	94.68
硫回收率 2/%	99.76	99.91	99.54	98.31	96.81	94.70
平均值/%	99.80	99.90	99.60	98.32	96.85	94.69

结果显示,氯化钡浓度为 100 g/L 时硫回收率最高,高达 99.9%。氯化钡浓度小于 100 g/L 时,沉淀反应不完全,硫的回收率随着氯化钡浓度增加而增加。当氯化钡浓度大于 100 g/L 时,由于盐效应的影响,硫的回收率随着氯化钡浓度增加而降低。

2.3 保温时间和温度对沉淀的影响

重量分析对沉淀的要求很高,必须保证沉淀应易于过滤和洗涤,颗粒较大的晶形沉淀相对而言比表面积小。为此,探讨了沉淀时溶液保温时间长短及温度高低的影响,寻求最佳的沉淀条件实验。在不改变其他实验条件下,以标准铁矿石(硫含量为 0.036%)为样品改变保温温度或保温时间,将实验后得到的沉淀通过扫描电镜探究晶型,如图 1、图 2 所示。

实验结果显示在同等放大倍数下保温温度升高,晶形沉淀颗粒粒径减小。保温温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,保温时间 2 h 可以获得粒径较大的晶形沉淀。

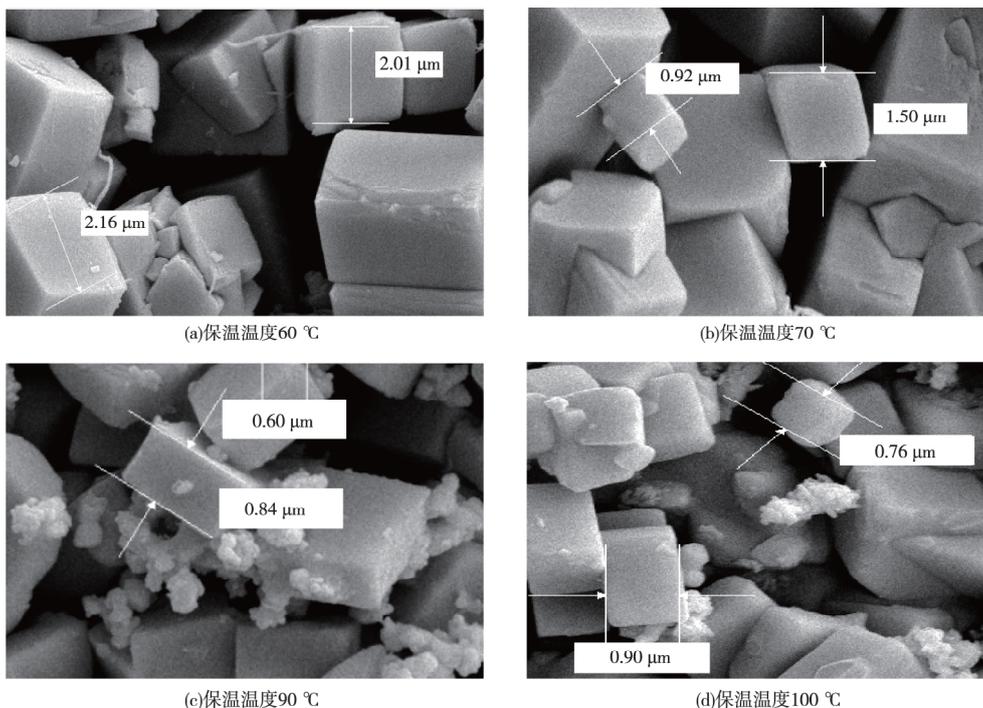


图 1 保温温度对 BaSO₄ 沉淀粒径的影响(放大 5 000 倍)

Figure 1 Effect of holding temperature on grain size of BaSO₄ (Magnified 5 000 times)

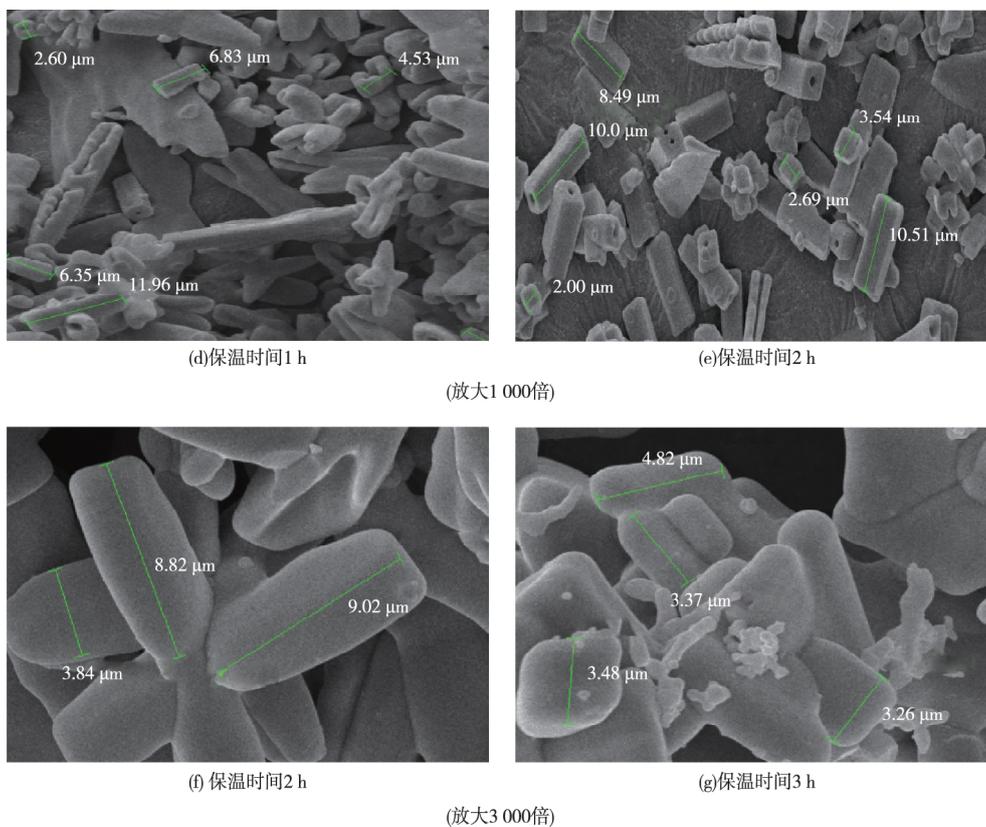


图 2 保温时间对 BaSO₄ 沉淀粒径的影响

Figure 2 Effect of holding time on grain size of BaSO₄.

2.4 方法的准确度和精密度

选取标准铁矿石(硫含量为0.036%),在最佳实验条件下测定样品中的硫,平行测定10次。实

验结果如表3显示,该方法具有较高的准确度和精密度,相对误差为-2.8%,相对标准偏差为1.3%。

表3 方法的准确度与精密度

Table 3 Accuracy and precision of the method($n=10$)

元素	标准值	测量值										平均值	相对误差	相对标准偏差
S	0.036	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.034	0.035	0.034	0.035	0.035	-2.8	1.3

3 结论

改进的碳酸钠-氧化锌半熔硫酸钡重量法测定铁矿石中硫,碳酸钠-氧化锌混合熔剂的用量,沉淀剂氯化钡的浓度均影响硫的转化率。碳酸钠-氧化锌混合熔剂用量少,矿石分解不完全,硫回收率低。沉淀剂氯化钡的量添加少,沉淀反应不完全,硫回收率低;氯化钡过量,反而因为盐效应,导致部分硫酸钡沉淀溶解,硫回收率低。沉淀时的保温温度和保温时间影响BaSO₄沉淀颗粒的大小,保温温度升高,晶形沉淀颗粒粒径减小。

参考文献

- [1] HOLMES Ralph J. 装运铁矿石取样的最佳实践[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3): 1-8.
HOLMES Ralph J. Best practice in sampling iron ore shipments[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 1-8.
- [2] 王小强, 梁倩, 余文丽, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铁矿石中磷[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(2): 7-10.
WANG Xiaoqiang, LIANG Qian, YU Wenli, et al. Determination of P in iron ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2): 7-10.
- [3] 朱春要, 董礼男, 陆娜萍, 等. 硫酸钡重量法测定硫磺包芯线中硫[J]. 冶金分析, 2015, 35(10): 64-68.
ZHU Chunyao, DONG Li'nan, LU Naping, et al. Determination of sulfur in sulfur cored wire by barium sulfate gravimetric method[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(10): 64-68.
- [4] 聂晓艳. 硫酸钡重量法和高温燃烧碘量法测定硫量的比对试验[J]. 广东化工, 2015, 42(13): 267, 278.
NIE Xiaoyan. Determination of sulfur content of barium sulfate contrast test weight and high-temperature combustion iodimetry [J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(13): 267, 278.
- [5] 刘晓峰, 李子尚, 张志勇, 等. 半熔分解硫酸钡重量法测定各类含重晶石矿样中的硫[J]. 矿冶工程, 2015, 35(1): 101-102, 106.
LIU Xiaofeng, LI Zishang, ZHANG Zhiyong, et al. Determining sulfur in various ore samples containing barite by semi-molten decomposition barium sulfate gravimetric method[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(1): 101-102, 106.
- [6] 北京矿冶研究院. 化学物相分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1979.
Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy. Chemical phase analysis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1979.
- [7] 张志勇, 陈述, 李子尚, 等. 改进的碳酸钠-氧化锌半熔-硫酸钡重量法测定重晶石中的硫[J]. 岩矿测试, 2015, 34(5): 575-578.
ZHANG Zhiyong, CHEN Shu, LI Zishang, et al. Determination of sulfur in barite by sodium carbonate-zinc oxide semi-molten decomposition and barium sulfate gravimetric method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(5): 575-578.
- [8] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
The Analysis Room of Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy. Ore and non-ferrous metals analysis manual [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998.