

工业生产中重晶石污染物含量测定方法研究进展

贾悦¹, 卞卫国^{2*}, 李慧敏¹, 刘向阳², 张军¹, 张芳袁^{2*}

¹中国石油新疆油田公司工程技术研究院, 新疆 克拉玛依

²中科院新疆生态与地理研究所, 新疆 乌鲁木齐

Email: *bianwg@ms.xjb.ac.cn, *fyzhang@ms.xjb.ac.cn

收稿日期: 2021年7月16日; 录用日期: 2021年8月17日; 发布日期: 2021年8月24日

摘要

重晶石在工业生产中有着广泛的应用, 根据应用领域及重晶石含量的不同, 重晶石的测定方法也有选择性。本文系统论述了重晶石的重量测定法, 化学滴定法, 电感耦合等离子体原子发射光谱法, X射线荧光光谱法, X射线能谱法, 对比这几种含量测定方法的区别与优缺点, 为重晶石的含量测定在科研和生产的应用提供参考。

关键词

重晶石重量测定法, 化学滴定法, 电感耦合等离子体原子发射光谱法, X射线荧光光谱法, X射线能谱法

Research Progress on Determination Methods of Barite Pollutants in Industrial Production

Yue Jia¹, Weiguo Bian^{2*}, Huimin Li¹, Xiangyang Liu², Jun Zhang¹, Fangyuan Zhang^{2*}

¹Engineering Technology Research Institute, Petro China Xinjiang Oilfield Company, Karamay Xinjiang

²Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi Xinjiang

Email: *bianwg@ms.xjb.ac.cn, *fyzhang@ms.xjb.ac.cn

Received: Jul. 16th, 2021; accepted: Aug. 17th, 2021; published: Aug. 24th, 2021

Abstract

Barite is widely used in industrial production. According to the different application fields and ba-

*通讯作者。

文章引用: 贾悦, 卞卫国, 李慧敏, 刘向阳, 张军, 张芳袁. 工业生产中重晶石污染物含量测定方法研究进展[J]. 环境保护前沿, 2021, 11(4): 814-819. DOI: 10.12677/aep.2021.114096

rite content, the determination methods of barite are also selective. In this paper, the gravimetry, chemical titration, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, X-ray fluorescence spectrometry and X-ray energy spectrometry are discussed systematically. The differences, advantages and disadvantages of these methods were discussed in order to provide a useful reference for the determination of barite content in scientific research and production.

Keywords

Barite Gravimetry, Chemical Titration, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, X-Ray Fluorescence Spectrometry, X-Ray Energy Spectrometry

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

重晶石在油田钻井, 工程建设, 油漆和化学工业生产等领域有广泛的应用[1]-[8]。重晶石(斜方晶系硫酸钡)硬度 3~3.5, 密度 4.5 g/cm^3 , 白色、有光泽, 由于杂质的影响常显灰色、浅红色、浅黄色等。作为锌钡石的主要原料, 重晶石的含量直接决定产品的细度和白度。作为玻璃陶瓷产品的原材料, 重晶石的含量对玻璃的折光率和陶瓷的色度有很大的影响。重晶石作为钻井泥浆的加重剂, 重晶石的含量直接决定矿井的安全生产。

重晶石在工业生产的使用过程中如果不进行及时准确的监测, 就会引起重金属的污染和资源浪费, 重晶石监测技术直接决定产品的性能与生产的安全。目前国际和国内对重晶石的含量测定主要有重量测定法[9] [10] [11] [12], 化学滴定法[13] [14] [15] [16], 电感耦合等离子体原子发射光谱法[17] [18] [19] [20], X 射线荧光光谱法[21] [22] [23] [24], X 射线能谱法等测试方法[25] [26] [27] [28]。根据不同生产领域对重晶石含量测试精度的不同要求, 参照各个国家对重晶石含量制定的国家测试标准, 本研究对重晶石的含量检测方法的进行了系统论述, 对测定重晶石含量采用的不同的测试的原理, 所需的检测仪器及样品的纯度要求也有所不同, 通过对比各种检测方法, 为满足工业生产对重晶石含量监测提供科学的参考。

2. 实验部分

2.1. 重量测定法

重量测定法一般采用中华人民共和国对外经济贸易部的检测标准方法(WM3017-88), 将样品与用无水碳酸钠熔融, 使样品中的硫酸钡全部转化为碳酸钡, 然后用盐酸将生成的碳酸钡溶解得到氯化钡, 再在酸性介质中以硫酸为沉淀剂, 使氯化钡转化成硫酸钡, 通过测定钡的质量计算重晶石的含量。此方法简便快捷, 易于操作, 精确度与准确度高, 是工业测试标准指定方法。王永青等人[29]系统报道了此方法, 但测试过程要多次溶解, 过滤和洗涤, 手续较为繁多, 耗时费力, 对样品较多, 要求测试结果紧急的重晶石样品不适用。刘国文等人[30]改进重量测试法, 试样先经氢氟酸蒸发除硅后, 利用偏磷酸作为酸溶剂, 使得溶解样品的速度更快, 该法操作过程中可直接观察到样品是否完全溶解, 利用硫酸作为沉淀剂, 过滤洗涤的步骤减少, 同时减少金属离子吸附, 使得测试精度进一步提高。该测试方法操作简易, 准确度高。

2.2. 化学滴定法

化学滴定法主要通过酸碱滴定和络合滴定的实验间接测定重晶石中钡的含量的方法, 该方法快速准

确, 仪器设备简单、操作简便, 抗离子干扰能力强, 被广泛用于实验室重晶石含量测定。晏中瑞等人[31]系统研究了重晶石的实验室络合滴定测试方法, 样品处理采用重量测试法中应用的碳酸钠熔融, 络合滴定用 EDTA 做指示剂, 为了提高滴定终点的敏锐性, 在滴定样品中先加入少量 Mg-EDTA, 该方法比重量测试法省时省力, 但对于工业生产中大批次样品及时检测能力略显不足。

2.3. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)

ICP-AES 分析技术能对样品的主、次、痕量元素成分同时测定, 是实验室元素分析的理想方法。利用 ICP-AES 分析是将重晶石样品经稀盐酸低温溶解后过滤, 以除去样品中的 BaCO_3 、 BaCl_2 、 CaSO_4 及其他易溶于 HCl 的杂质, 采用 Na_2CO_3 高温熔融-热水浸取的方法处理沉淀及滤纸, 然后再次过滤, 用 HNO_3 - HClO_4 溶解过滤后的沉淀物, 用 ICP-AES 测定样品溶液中 Ba, 从而间接测定了样品中 BaSO_4 的含量, 计算得到重晶石含量。毛香菊等人[32] [33] [34]利用 ICP-AES 分析技术在重晶石矿业生产中建立了一种硫酸钡含量测定方法, 主要仪器采用美国 Thermo Fisher 公司的 IRIS Intrepid II XSP 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪, 用钡的标准溶液配制标准工作溶液, 样品前处理采用重量法所用的碳酸钠熔融法。该方法分析速度快, 选择性好, 检出限低, 在地质矿石检测中得到广泛应用。但 ICP-AES 分析技术对仪器要求较高, 限制了该方法的广泛应用。

2.4. X 射线荧光光谱法

X 射线荧光光谱法是利用照射原子核的 X 射线能量与原子核的内层电子的能量在同一数量级时, 核的内层电子共振吸收射线的辐射能量后发生跃迁, 而在内层电子轨道上留下一个空穴, 处于高能态的外层电子跳回低能态的空穴, 将过剩的能量以 X 射线的形式放出, 所产生的 X 射线即为代表各元素特征的 X 射线荧光谱线。只要测出一系列 X 射线荧光谱线的波长, 即能确定元素的种类; 测得谱线强度并与标准样品比较, 即可确定该元素的含量。实验室将一定量样品以 10% 的盐酸和 10% 的硝酸溶解过滤除去碳酸钡、硫酸钙及铜、铅、锌等有色金属元素, 未溶解的样品在 700°C 下灼烧, 灼烧后将样品量以氧化铝补充到初始取样量, 以重晶石国家标准物质、岩石国家标准物质、高纯硫酸钡及人工混合的校准样品制作标准曲线, 实现 X 射线荧光光谱法准确测定重晶石中的硫酸钡, 计算得到重晶石含量。陈景伟等人[35] [36] [37] [38]利用 X 射线荧光光谱法分析重晶石中硫酸钡含量, 该方法利用荷兰 PANalytical 公司的 Axios 顺序扫描式波长色散 X 射线荧光光谱仪, 以重晶石国家标准物质, 岩石国家标准物质和高纯硫酸钡做标准样品, 解决了样品需求量, 离子干扰等问题, 提高了测试的准确度。

2.5. X 射线能谱法

X 射线能谱法是利用扫描式电子显微镜与电子能谱仪相结合, 构成电子微探针, 用于物质成分分析。在钻井工业生产领域, 贾悦等人首次利用 X 射线能谱法测试钻井原料, 钻井泥浆和钻井废弃物中的重晶石含量, 该方法采用日本电子株式会社生产 JXA-8230 型电子探针显微分析仪, 波谱系统: 元素探测范围: 5B~92U (标准), Be (选购相应的分光晶体) 谱仪 20° 角范围: XCE 型谱仪: $25^\circ\sim 136^\circ$, H 型谱仪: $36^\circ\sim 118.5^\circ$ X 射线出射角: 40° 罗兰圆半径: 140 mm (XCE、TXE、FCS 型谱仪), 100 mm (H 型) 电子光学系统: 二次电子分辨率: 6 nm (工作距离 11 mm, 30 kV) 5 nm (选择 LaB6 电子枪时) 电子枪: 采用预对中灯丝, 不需机械调节, 灯丝饱和点自动调节电子枪对中: 二级偏转电磁式, 可显示灯丝像加速电压: 0.2~30 kV (步长为 0.1 kV) 束流范围: $10^{-5}\sim 10^{-12}$ A。样品主要采用油田钻井液和钻井废弃物, 待测样品的制备是将待测样品干燥, 研磨后放入样品台。用碳导电胶固定在样品台上, 在日立 E-1045 离子溅射仪中喷镀铂 120 s (溅射电流: 10 mA)。然后在金相显微镜中对待测样品进行观察, 确定测试样品的尺寸范围, 调整扫描电镜的测试参数并对待测试样进行扫描电镜测试和 EDS 能谱分析成分, 制备好的样品在配有 BRUKER

X-FLASH-SDD-5010 能谱探头的 Zeiss SUPRA 55 VP 型场发射扫描电镜上观察测试, 得到样品的形貌和成分数据。钻井原料的重晶石含量检测如图 1, 除了少量的碳酸钡, 重晶石含量都在 95%以上, 测试结果与钻井原料配比数据吻合, 验证了 EDS 能谱测试方法的检测重晶石含量的可行性。钻井废弃物中重晶石含量的检测如图 2, 由于钻井生产过程中对钻井废弃物中的重晶石采用了离心回收技术, 钻井废弃物中重晶石含量控制在 0.5%以下。该方法需要样品量少, 样品前处理简易方便, 测试结果满足钻井生产中大批样品快速检测的需要, 有效监测钻井生产的安全性, 对环境监测及时有效。

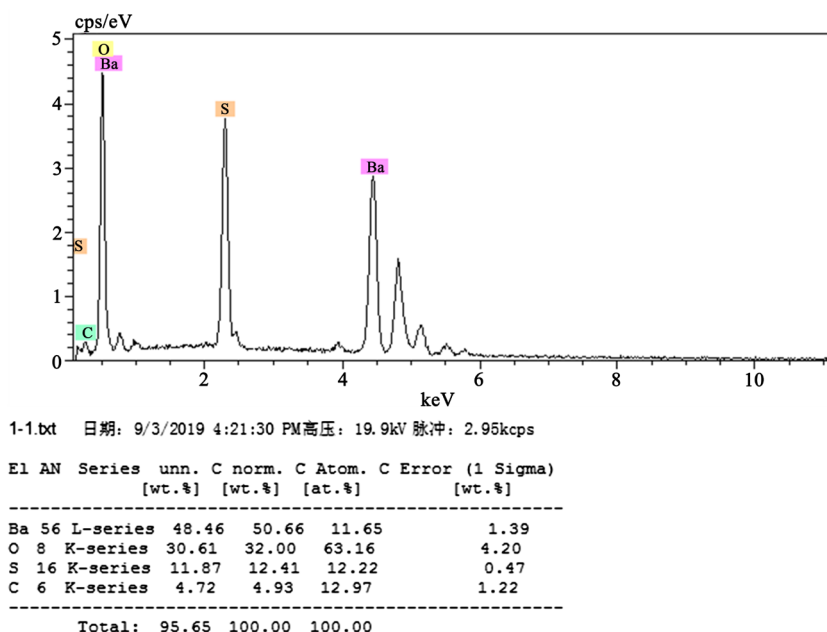


Figure 1. Drilling material composition testing

图 1. 钻井原料成分测试

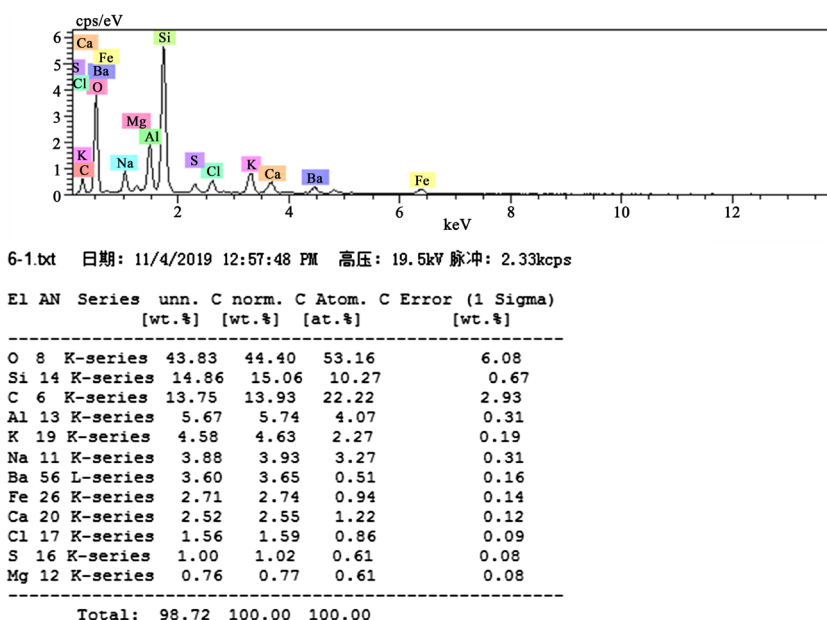


Figure 2. Drilling waste composition testing

图 2. 钻井废弃物成分测试

3. 结论

重晶石含量的重量测定法和化学滴定法需要的仪器简单, 实验操作容易掌握, 能满足大部分工业生产的需要, 因此得到广泛应用。但操作过程繁复, 需要耗费很大的人力物力。电感耦合等离子体原子发射光谱法, X 射线荧光光谱法和 X 射线能谱法适应现代工业生产需求, 但测试条件要求较高, 仪器设备昂贵, 测试费用较高。本文通过对重晶石的含量测定方法的系统阐述, 为不同的工业生产中重晶石监测提供合适的测试方法, 达到控制污染和节约生产成本的需要。工业生产中重晶石资源的监测和对重晶石污染的控制需要及时准确, 这就需要监测工作者优先选择测试更加快捷方便的检测技术, 而 X 射线能谱法即是一种高效快捷的检测方法。如需对重晶石含量做更精细的测量, ICP-AES 应该是现代测试的首选。

基金项目

国家重大科技专项“准噶尔盆地致密油开发示范工程”(2017ZX05070)。

参考文献

- [1] 赵连波. 重晶石对高密度钻井液流变性的影响机理与调控措施[D]: [硕士学位论文]. 东营: 中国石油大学(华东), 2017.
- [2] 邱正松, 韩成, 黄维安, 等. 微粉重晶石高密度钻井液性能研究[J]. 钻井液与完井液, 2014, 31(1): 12-15, 95-96.
- [3] 张大强. 重晶石混凝土在桥梁中的应用[J]. 科技视界, 2014(4): 108, 210.
- [4] 艾洪亮, 李世军, 张玲. 重晶石混凝土在直线加速器机房中的应用[J]. 混凝土, 2009(11): 114-117.
- [5] 孟庆华. 重晶石混凝土在医疗建筑防辐射工程中的应用[J]. 低温建筑技术, 2018, 40(8): 11-12, 29.
- [6] 杭建忠, 施利毅, 娄燕燕, 等. 纳米重晶石/环氧复合钢板涂层材料机械及耐腐蚀性能的研究[J]. 功能材料, 2006(12): 2003-2006.
- [7] 杭建忠, 施利毅, 张震宇. 纳米 SiO₂/环氧复合钢板涂层材料机械及耐腐蚀性能[J]. 复合材料学报, 2007(5): 13-18.
- [8] Hessian, M.M. and Khedr, M.H. (2007) Catalytic Activity and Magnetic Properties of Barium Hexaferrite Prepared from Barite Ore. *Materials Research Bulletin*, **42**, 1242-1250. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.10.023>
- [9] 肖棱, 尹春林, 颜欣, 等. 烟酸生产过程中硫酸盐含量的快速测定[J]. 福建分析测试, 2020, 29(2): 30-33.
- [10] 夏洁, 赵学武, 陈红娟, 等. 复合肥料中有效磷含量的快速测定[J]. 磷肥与复肥, 2021, 36(5): 36-38.
- [11] 章文华, 徐锡梅, 余沛芝, 等. 重量法测定污水厂进出水中悬浮物的影响因素[J]. 净水技术, 2020, 39(12): 13-18.
- [12] 刘焱. 固定污染源中颗粒物的测定方法比对研究[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(10): 77-79.
- [13] 马立利, 丁奇, 许雯, 等. 光度滴定法在分析化学中的应用[J]. 化学分析计量, 2021, 30(7): 97-102.
- [14] 张园. Na₂EDTA 滴定法测定粗二氧化砷中铅含量[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(4): 72-75.
- [15] 马跃龙, 葛淑丽, 褚佳玥, 等. 酸碱滴定法测定染、烫发产品中氨含量的研究[J]. 香料香精化妆品, 2021, 186(3): 65-68.
- [16] 周成英, 刘美子, 张华, 等. 铜精矿化学成分分析实验室间比对结果评价和离群值原因分析[J]. 岩矿测试, 2021(8): 1-8.
- [17] 张晓燕, 关宁昕, 张桂芬, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法分析 25 种元素对磷的光谱干扰及其校正[J]. 化学分析计量, 2021, 30(7): 60-65.
- [18] 高融, 杜文彬, 罗策. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝铁中间合金中 14 种微量元素[J]. 理化检验(化学分册), 2021, 57(7): 615-617.
- [19] 史博洋, 王皓莹, 刘宇. 火试金减杂-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定高冰镍中的金、银、铂、钯[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(4): 63-66.
- [20] 成勇, 刘力维, 袁金红, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定熔盐废渣中钨和钽[J]. 冶金分析, 2021, 41(7): 75-81.

- [21] 孙俊杰. 熔融法 X 射线荧光光谱测定硅酸盐的主次组分[J]. 福建分析测试, 2021, 30(4): 51-56.
- [22] 林凡琦, 姜红, 王嘉庚, 等. X 射线荧光光谱结合多元分类模型鉴别橡胶鞋底[J]. 分析科学学报, 2021(7): 1-5.
- [23] 封亚辉, 侯建军, 潘生林, 等. 波长色散 X 射线荧光光谱法测定钴精矿中钴、铜和锰[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(4): 13-18.
- [24] 张祥, 陆晓明, 张毅, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定铝合金中 8 种组分[J]. 冶金分析, 2021, 41(7): 40-46.
- [25] 孙超, 谭作进, 杨晓东. 危废中汞的 X 射线能谱法检测[J]. 化工管理, 2020, 579(36): 31-32, 43.
- [26] 文玉琴, 赵瑞, 吴金杰, 等. MC 模拟高纯锗探测器准直器对 X 射线能谱测量的影响[J]. 计量学报, 2021, 42(2): 245-249.
- [27] 付雪涛, 赵俊莎, 高亚欣, 等. X 射线能谱法测定镍钴锰酸锂中镍、钴、锰三元素摩尔比[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(1): 76-80.
- [28] 余振华, 詹建波, 王浩, 等. X 射线能谱在卷烟纸钾和钠元素含量快速检测中的应用[J]. 中国造纸学报, 2020, 35(2): 59-63.
- [29] 王永青, 彭志刚, 刘志雄. 酸溶快速重量法测定重晶石中硫酸钡含量[J]. 科技创新导报, 2009(4): 19-20.
- [30] 刘国文, 庞静. 酸溶法测定出口重晶石中硫酸钡[J]. 现代商检科技, 1998(5): 3-5.
- [31] 晏中瑞, 刘云萍. 重晶石中硫酸钡含量测定的络合滴定法探讨[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 1986(4): 74-76.
- [32] 吴俊, 张明杰, 任小荣, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定重晶石中碳酸钡和硫酸钡[J]. 冶金分析, 2017, 37(12): 38-44.
- [33] 毛香菊, 倪文山, 肖芳, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定重晶石选矿流程样品中硫酸钡[J]. 冶金分析, 2016, 36(9): 47-51.
- [34] 雪艳. 等离子体发射光谱法测定重晶石中的硫酸钡[J]. 新疆有色金属, 2019, 42(3): 33-34.
- [35] 陈景伟, 宋江涛, 陈朝阳. X 射线荧光光谱法测定重晶石中的硫酸钡方法研究[J]. 岩矿测试, 2017, 36(4): 382-387.
- [36] 仵利萍, 刘卫. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定重晶石中主次量元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 217-221.
- [37] 章晔, 谢庭周, 梁致荣, 等. 放射性同位素 X 射线荧光测井技术在锡矿、铋矿和重晶石矿的应用[J]. 核技术, 1985(9): 9-12, 51-52.
- [38] 陈和乐, 何伯延, 胡其锋. 电子计算机与 X-射线荧光分析仪联机自动分析重晶石选矿产品中的钡[J]. 原子光谱分析, 1981(3): 29-32.