

ICS 75.020

E 13

备案号: 24362—2008

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/T 6240—2008

代替 SY/T 6240 · 1996

重晶石化学分析推荐作法

Recommended practice for chemical analysis of barite

(API RP 13K: 1996, IDT)

2008—06—16 发布

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

2008—12—01 实施

国家发展和改革委员会 发布

目 次

前言 II

API 引言 IV

1 范围 1

1.1 概述 1

1.2 矿物组分 1

1.3 钻井液性能 2

1.4 目的 2

2 规范性引用文件 2

3 湿法分析 2

3.1 概述 2

3.2 硫酸钡和硫酸锶含量 3

3.3 二氧化硅和氧化铝含量 6

3.4 可溶于盐酸的金属含量 (Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Pb 及 Zn) 8

3.5 可溶于氢氟酸—硫酸—硝酸—高氯酸的金属含量 (Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Pb 及 Zn) 9

3.6 测定铁含量的替代方法 10

3.7 重晶石中的水溶物含量 12

3.8 氯化物含量 13

3.9 硫酸盐含量 14

3.10 碳酸盐、碳酸氢盐和氢氧根离子含量 15

3.11 磷酸盐含量 15

3.12 灼烧失重 16

3.13 菱铁矿含量 17

3.14 碳酸锌和碳酸铅含量 18

3.15 碳酸盐总量 19

3.16 酸溶性硫化物含量 21

3.17 氢氧化钙 (石灰) 或水泥含量 22

4 X-射线荧光分析 23

4.1 概述 23

4.2 仪器和药品 24

4.3 样品制备程序 25

4.4 光谱分析程序 26

4.5 计算 26

附录 A (规范性附录) 示构分析 27

附录 B (资料性附录) 单位换算表 28

前 言

本标准等同采用了 API RP 13K: 1996《重晶石化学分析推荐方法》(API RP 13K: 1996 *Recommended practice for chemical analysis of barite*, Second Edition, February, 1996)。

本标准在编写过程中对编排格式和编号等按 GB/T 1.1, GB/T 20000.1 等要求进行了修正。

为了便于使用, 本标准做了下列编辑性修改:

- a) 用“mL”代替原文中体积单位符号 cm^3 。
- b) 原文中部分章节使用了 N 作浓度单位, 考虑到这个单位已经淘汰, 将其改为 mol/L, 改动章节如下所示:
 - 1) 3.1.4 中高氯酸的浓度;
 - 2) 3.1.4, 3.8.3, 3.10.2, 3.10.2, 3.11.2 和 3.11.3 中硫酸的浓度;
 - 3) 3.6.2 和 3.8.2 中硝酸的浓度;
 - 4) 3.8.2 中硝酸银的浓度;
 - 5) 3.11 和 3.13 中氢氧化钠的浓度;
 - 6) 3.11.2g) 中 PO_4^{3-} 的浓度;
 - 7) 3.2.3 中热盐酸的浓度;
 - 8) 3.1.4, 3.2.3, 3.3.2, 3.3.3, 3.3.5, 3.6.2, 3.6.5, 3.9.3, 3.13.2, 3.16.2, 3.16.3, 3.17.2 和 3.17.3 中盐酸的浓度。
- c) 用压强单位符号“kPa”代替原文 3.3.5.1.1 和 3.3.5.4.6 中压强单位符号“psi”。
- d) 用 10^{-6} 代替原文 3.1.3 b) 和 3.7.1 中表示精度单位的“ppm”; 用 mg/L 代替原文 3.7.1, 3.13.2 o), 3.5.4 式 (9), 3.8.4 式 (14), 3.9.4 式 (15), 3.10.4 式 (16) ~ 式 (19), 3.11.4 式 (20), 3.13.5.9, 3.16.4 表 2 和 3.16.4 式 (28) 中表示物质浓度单位的 ppm。
- e) 对 SI 制单位制和英制单位制的放置顺序进行修改, 即将 SI 制单位放前面, 英制单位放后括号内, 改动章节如下所示:
 - 1) 3.2.2 g) 中 10in (25 cm) 改为 25cm (10in), 20in (51cm) 改为 51cm (20in);
 - 2) 3.6.2 d) 中 10in (25cm) 改为 25cm (10in);
 - 3) 3.11.3.1.6 中 1in (25mm) 改为 25mm (1in);
 - 4) 3.14.2 h) 中 3 in (77mm) 改为 77mm (3 in);
 - 5) 3.13.2 h) 和 3.14.2 h) 中 3in (77mm) 改为 77mm (3in);
 - 6) 4.2 h) 中“40000 psi (276000 kPa)”改为“276000 kPa (40000 psi)”;
 - 7) 3.5.3.5 和 3.5.3.7 中“212 °F ~ 302 °F (100°C ~ 150°C)”改为“100°C ~ 150°C (212 °F ~ 302 °F)”;
 - 8) 3.6.2 g) 中 176 °F $\pm$ 2 °F (80°C $\pm$ 1°C) 改为 80°C $\pm$ 1°C (176 °F $\pm$ 2 °F);
 - 9) 3.6.3.4, 3.6.3.5 和 3.6.4.4 中 176 °F (80°C) 改为 80°C (176 °F);
 - 10) 3.14.2 a) 中 220 °F $\pm$ 5 °F (104°C $\pm$ 2°C) 改为 104°C $\pm$ 2°C (220 °F $\pm$ 5 °F);
 - 11) 4.2 中 230 °F $\pm$ 10 °F (110°C $\pm$ 5°C) 改为 110°C $\pm$ 5°C (230 °F $\pm$ 10 °F);
 - 12) 4.3.5.2.4 中 428 °F (220°C) 改为 220°C (428 °F)。
- f) 用“溶于……中”代替原文溶液配制中的“/”。

本标准代替 SY/T 6240—1996《重晶石化学成分分析方法》。

本标准与 SY/T 6240—1996 相比, 差别很大。主要原因在于: SY/T 6240—1996 是在修改采用

SY/T 6240—2008

API RP 13K: 1990 (第一版) 的基础上编写而成的, 而本标准是在等同采用 API RP 13K: 1996 (第二版) 的基础上编写而成的。

SY/T 6240—1996 以 API RP 13K: 1990 (第一版) 为基础进行的修改采用, 其中删去了与标准主题内容无关的部分, 包括 API RP 13K: 1990 的扉页、“政策性说明”及“概述”等, 以及范围等部分内容和第 2 章“菱铁矿含量测定”中的原子吸收法测定铁含量的程序及附录 B “换算表”。只引用了第 1 章“范围”中表 1.1 作为 SY/T 6240—1996 的附录 D (规范性附录); 第 2 章中湿法分析碳酸根、碳酸氢根、氢氧根含量的指示剂用甲基橙代替甲基紫, 磷酸盐含量测定采用钼酸铵—酒石酸锑钾—抗坏血酸法, 氧化铝含量的测定采用铝试剂法。而本标准是对 API RP 13K: 1996 (第二版) 的等同采用, 只对原标准进行必要的编辑性修改。

API RP 13K: 1996 (第二版) 与 API RP 13K: 1990 (第一版) 相比, 主要区别在于“酸溶性硫化物含量的测定”, 这些区别已反映在本标准中, 具体如下:

- 3.16 中 Drager (或相当的) 硫化氢分析管的型号由“H₂S100/A (No. CH-291-10)”修改为“H₂S100/a” (No. CH-291-01);
- 对表 2 “检测不同浓度的硫化物时所用的 Drager 管规格、样品重和管系数”中的各种参数进行了修改;
- 对式 (28) (硫离子的含量) 进行了修改。

本标准的附录 A 为规范性附录, 附录 B 为资料性附录。

本标准由石油钻井工程专业标准化委员会提出并归口。

本标准起草单位: 长江大学。

本标准主要起草人: 易绍金、熊汉辉、邓勇、胡凯、缪永霞。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- SY/T 6240—1996。

API 引言

1. API 各种出版物仅针对一般性问题。涉及有关特定问题时，应查阅地方的、州的和联邦的法律与条例。

2. API 不为雇主、制造商或供应商承担对他们的雇员的健康、安全风险以及预防措施进行告诫、训练或装备方面的义务，也不承担他们在地方的、州的或联邦的法律下的责任。

3. 关于特殊材料和环境所涉及的安全和健康风险以及相应的预防措施的资料，应从雇主、材料的制造厂商或供应商或在材料的安全数据表中得到。

4. 任何 API 出版物的内容均不能以含蓄的或其他的方式解释为授予任何权利去制造、销售或使用任何专利证书包括的方法、设备或产品。本出版物中的任何内容也不能解释为开脱任何人侵犯专利证书所授权利应承担的责任。

5. 通常，API 标准至少每五年进行一次复审，并进行修订、重新认定或撤销。有时，这个复审周期可延长一次，最多两年。作为现行 API 标准，本出版物从出版之日起，有效期不超过五年，除非再版时授权其延长有效期。本出版物的状况可从 API 编辑部 [电话 (202) 682-8000] 查明。API (1220 L Street, N. W., Washington, D. C. 20005) 每年出版出版物和资料目录，每季更新。

6. 本出版物是以 API 标准程序制定的，以保证它的适用性及其在制定过程中的参与性，同时它也是作为 API 标准设计的。关于这个标准的解释或者评论方面的问题，以及有关这个标准制定的程序问题，应直接向 API (1220 L Street, N. W., Washington, D. C. 20005) 开发部主任书面提出。要求准许翻印或翻译此标准的全部或任何部分的请求应向美国石油学会开发部主任提出。

7. 本推荐作法可供愿意采用的任何人使用。API 已做了不懈的努力以保证其中所含数据的准确性和可靠性，但是，学会对出版的任何推荐作法都不作代理、担保或保证，并特此明确表示，对因使用这些推荐作法而造成的损失或损坏，对于使用任何可能与任何联邦的、州的、市的法规有矛盾的 API 推荐作法而可能发生的对这些法规的任何抵触，或由于使用这一出版而侵犯专利权，API 均不承担任何义务和责任。

8. 美国石油学会 (API) 推荐作法是为了便于广泛利用已经验证的正确的工程和操作上的作法而出版的。这些推荐作法无意排除正确判断应在何时何地应用这些推荐作法的必要性。API 推荐作法的制定和出版无意以任何方式禁止任何人采用其他作法。

9. 任何制造商标记的设备或者材料要遵照 API 标准的标记要求，这是遵从所有标准的可适用的要求的结果。API 并不说明、担保或者保证这些产品符合 API 标准。

10. API 保留所有的权利。没有经过出版商的预先允许，这个标准的任何部分都不可以重新出版，并储存在检阅系统里，或者通过任何方法，如电子、机械、摄影、录音或者其他途径传播。联系 API 出版社主任，1220 L Street, N. W., Washington, D. C. 20005。

11. 关于使用石棉或代用材料的重要说明：石棉是规定或参考于某些 API 标准所述设备的某些零部件。这些材料在石油加工过程中，在减少火灾危险方面一直是极为有用的，而且是与大多数石油介质相容的一种通用的密封材料。

某些对健康极为不利的因素均与石棉有关，其中有些是很严重的，甚至是致命的，如肺癌、石棉沉着病和间皮病（一种胸腔和下腹膜的癌症）。接触石棉的程度随产品及其所从事的生产作业的不同而不同。

有关这方面的资料可查阅美国劳工部的最新版本，职业安全与健康管理局 (OSHA) 关于使用石棉的健康标准，联邦政府法规 29 号 1910.1001；美国环境保护局关于石棉作为空气危险污染物的国

SY/T 6240—2008

颁布排放标准，联邦政府法规 40 号 61.140～61.156；以及美国国家环境保护局（EPA）提出的石棉产品作标记的要求和分阶段禁用（763.160～179）的规定。

目前有许多正在使用或正在开发代用材料以便在某些工业应用中取代石棉。应鼓励制造商和用户开发并使用能满足欲用设备的技术规范和操作要求的优良代用材料。

SY/T 6240—2008

重晶石化学分析推荐作法

1 范围

1.1 概述

重晶石是用来提高油井钻井液密度的。它是一种以硫酸钡（BaSO₄）为主要成分，同时还含相当数量的其他矿物的矿产品。

1.2 矿物组分

通常和重晶石矿共生的某些矿物及这些矿物颗粒的化学分子式、矿物学名称和密度列于表 1 中。

表 1 与重晶石矿体共生的矿物

矿物名称	分子式	矿物学名称	相对密度	硬度（MOHS）
硫酸钡	BaSO ₄	重晶石	4.50	2.5~3.5
硫酸锶	SrSO ₄	天青石	3.97	3.5
碳酸钡	BaCO ₃	毒重石	4.3	3.5
硅酸钡	BaSi ₂ O ₆	硅钡石	—	
碳酸钙	CaCO ₃	方解石	2.72	3
碳酸钙镁	CaMg（CO ₃ ） ₂	白云石	2.87	3.54~4
碳酸镁	MgCO ₃	菱镁矿	3.0	4
硫酸钙	CaSO ₄ ·2H ₂ O	石膏	2.3	2
氟化钙	CaF ₂	氟石	3.0	4
氧化铁	Fe ₂ O ₃	赤铁矿	5.2	5.5
氧化铁	Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O	针铁矿	3.3~4.0	5.5
氧化铁	Fe ₃ O ₄	磁铁矿	5.16~5.17	5.5~6.5
碳酸铁	FeCO ₃	菱铁矿	3.7~3.9	3.5~4.0
硫化铁	FeS ₂	黄铁矿	5.0	6~6.5
硫化铁	Fe _{1-x} S	磁黄铁矿	4.6	4
硫化铁铜	CuFeS ₂	黄铜矿	4.2	4
硫化铅	PbS	方铅矿	7.5	2.5
硫化锌	ZnS	闪锌矿	3.9	3.5~4
钛酸铁	FeTiO ₃	钛铁矿	4.7	5.5
二氧化硅	SiO ₂	石英、砂、燧石	2.65	7.0
铝硅酸盐	长石	（Na，K）AlSi ₃ O ₈	钠长石、微斜长石	2.6
	云母	KAl ₂ （OH） ₂ AlSi ₃ O ₁₀	白云母	2.85
	粘土	Al ₂ Si ₂ O ₅ （OH） ₄	高岭石	2.6
		（Al，Mg）（OH） ₂ Si ₄ O ₁₀	蒙脱石	2~3
		（Na，Ca） _x ·4H ₂ O	—	—

SY/T 6240—2008

1.3 钻井液性能

重晶石在钻井液中的性能部分地与重晶石矿中所含的非重晶石矿物的含量和种类有关。有些矿物很少影响或不影响钻井液的性能,但有些矿物可能降低钻井液的性能,甚至对钻井工作人员有害。

1.4 目的

本标准的目的是提供定量测定重晶石的矿物成分和化学组分的化学分析程序的全面详细的说明。这些程序是非常详尽的,因此,通常在装备良好的实验室里方可进行。

2 规范性引用文件

API RP 13B-1 水基钻井液现场测试程序 第15章“石油及其他工业的国际单位系统使用指南”

美国环境保护局 EPA

联邦政府法规 40 号, 61.140~156 节

联邦注册 51 号, 美国劳工部职业安全与健康署 3738~3759 (1986. 1. 29)

联邦政府法规 29 号, 1910: 1001 节

3 湿法分析

3.1 概述

3.1.1 经典的湿法化学分析通常用于分析重晶石。用来测定单晶矿结构的 X-射线衍射的结晶学技术,由于 X-射线会被钡原子强烈吸收而不适用于对重晶石矿的分析。

3.1.2 这些经典的湿法分析可测定样品中的元素,但不能给出这些元素形成特殊矿物的所有详细的组合。例如,铁可以氧化物、碳酸盐或硫化物的形式存在,也可存在于粘土矿物的结构中。几种化学分析程序可分别用于某些矿物或化合物的分析,但大多数矿物组分必须从化学分析的总结果中推断(见附录 A)。

3.1.3 所使用的化学分析方法有如下优点:

- 如果谨慎地遵循程序指令,大多数受过训练的化学工作者或技术人员可在适当时间内得到良好的结果。
- 这些方法是选择性的、灵敏的(通常在 10^{-6} 范围之内)、精确的和可重复的(精确度和重复性通常是 1% 或更低)。
- 用湿法分析结果,通常可确定大致的矿物(和/或化合物)组分。
- 这些方法经受了很多年的全面检验,其中大多数是试差法长期发展的最终检验结果。

3.1.4 用于重晶石分析的一般分析方法的概要说明如下:

- 硫酸钡(BaSO_4):用碳酸钠(Na_2CO_3)熔解后,用重量法分析。
- 硫酸锶(SrSO_4):用碳酸钠(Na_2CO_3)熔解后,用原子吸收(AA)分析法分析。
- 二氧化硅(SiO_2)和氧化铝(Al_2O_3):用氢氧化钠(NaOH)溶解后,用比色法分析。
- 钠(Na)和钾(K):用盐酸(HCl)和/或氢氟酸/硫酸/硝酸($\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$)混合酸提取,然后用火焰发射分析法分析。有时在重晶石中发现的不溶于盐酸(HCl)的钠(Na)和钾(K)化合物是钠长石和钾长石,但它们可溶于氢氟酸/硫酸/硝酸($\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$)混合酸中。用这两种方法提取得到的钠(Na)和钾(K)含量的差值可用来估算重晶石中的钠长石和钾长石的含量。
- 钙(Ca)、镁(Mg)和铁(Fe):用盐酸(HCl)和/或氢氟酸/硫酸/硝酸($\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$)混酸提取,而后用原子吸收(AA)分析法分析。有时在重晶石中发现钙(Ca)、镁(Mg)和铁(Fe)的上述化合物不溶于盐酸(HCl),但可溶于氢氟酸/硫酸/硝酸($\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$)混合酸中;用这两种提取方法所得到的钙(Ca)、镁(Mg)和铁(Fe)含量

SY/T 6240—2008

的差值可估算这些化合物在重晶石中的含量。这些化合物有：氟石（ CaF_2 ）、滑石（水合镁硅酸盐）、蒙脱石（镁通常在晶格结构中）和黄铁矿（ FeS_2 ）。

- d) 测定铁（Fe）含量的替代方法：用硝酸（ HNO_3 ）或盐酸/硝酸（ HCl/HNO_3 ）混合酸提取或与碳酸盐共熔后用原子吸收（AA）分析法测定。
- g) 铜（Cu）、锰（Mn）、铅（Pb）和锌（Zn）：用盐酸（HCl）提取，而后用原子吸收（AA）分析法测定。
- h) 菱铁矿（ FeCO_3 ）：用 EDTA—烧碱提取，而后用原子吸收（AA）分析法测定。
- i) 碳酸根总量（ CO_3^{2-} ）：用 3mol/L 高氯酸处理后，在气体分离器中用烧碱石棉剂吸收离析的二氧化碳的方法来测定。
- j) 硫化物：用 Garrett 气体分离器来测定。替代方法是用 1mol/L HCl 或 0.5mol/L H_2SO_4 处理后，用醋酸铅试纸分析离析的 H_2S 。
- k) 水溶性物质分析：用等重量的去离子水提取重晶石的滤液，用滴定、原子吸收（AA）和火焰发射等方法来分析所要测定的元素。
- l) 灼烧失重：由于加热到 1000℃ 时粘上失去结合水，用碳酸盐或有机物质和含碳物质的分解而引起的失重来测定。
- m) 氢氧化钙（石灰）或水泥含量：用糖水溶液提取，而后用标准盐酸（HCl）滴定，以测定石灰/水泥含量。

3.2 硫酸钡和硫酸锶含量

3.2.1 概述

这一程序是将重晶石与碳酸钠（ Na_2CO_3 ）共熔，用盐酸（HCl）溶解，然后按硫酸钡沉淀用重量法测定钡（Ba），用原子吸收光谱法测定锶（Sr），以此测定重晶石中的硫酸钡（ BaSO_4 ）和硫酸锶（ SrSO_4 ）含量。

3.2.2 仪器与药品

- a) 研钵和研杵。
- b) 149 μm 筛。
- c) 搅棒：一端装有橡胶浸帚。
- d) 原子吸收分光光度计：可使用任何类型的原子吸收分光光度计。仪器的操作应遵循厂家的要求。
- e) 分析天平：精度为 $\pm 0.001\text{g}$ 。
- f) 铂坩埚和盖：2 个，25mL。
- g) 坩埚钳：1 个 25cm (10in) 或 1 个 51cm (20in)。
- h) 马福炉：可调温至 $1000^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ 。
- i) 烧杯：250mL，4 个；400mL，2 个；600mL，2 个。
- j) 表面皿：2 个用于 250mL 烧杯，2 个用于 600mL 烧杯。
- k) 加热板。
- l) 玻璃漏斗：2 个上口直径为 65 mm 的长颈漏斗。
- m) 滤纸：直径为 11.0 cm 的 whatman #40 或与之相当的滤纸；直径为 11.0 cm 的 whatman #541 或与之相当的滤纸。
- n) 容量瓶（TC）：250mL，2 个。
- o) 缓冷杯：1 个缓冷杯（12mL，33 cm $\times$ 35 cm），2 个。
- p) 干燥器。
- q) 移液管（TD）：10mL，1 支。
- r) 无水碳酸钠（CAS #497-19-8）：ACS 级粉末。

SY/T 6240—2008

- s) 碳酸钠溶液 (0.2%)：1g Na_2CO_3 溶于 500mL 水。
- t) 盐酸溶液 (CAS # 7647-01-0) (1:4)：20mL HCl 溶于 80mL 水中。
- u) 盐酸溶液 (6mol/L)：50mL HCl 溶于 50mL 水。
- v) 硫酸溶液 (CAS # 7664-93-9) (1:19)：5mL H_2SO_4 溶于 95mL 水。
- w) 硫酸溶液 (1%)：5mL H_2SO_4 溶于 495mL 水。
- x) 原子吸收 (AA) 分析用铈标准样品：5mg/L, 10mg/L, 15mg/L 铈溶于 1% 盐酸 (HCl) 中。
- y) 氢氧化铵 (CAS # 1336-21-6)：浓氢氧化铵，ACS 试剂级。
- z) 甲基橙指示剂溶液 (CAS # 547-58-0)：0.1g 甲基橙溶于 100mL 水。

3.2.3 测定程序

3.2.3.1 取一份磨细且 100% 通过筛网的代表性样品。

3.2.3.2 用分析天平准确称取 1.0g 样品。

注：为进行这一分析，建议做平行实验，如这样做，应使用较少的重晶石样品（如 0.8g）以检验本程序的准确度和精密度。

3.2.3.3 移至含有 6g Na_2CO_3 的 25mL 铂坩锅中，用搅棒彻底混合。用另外 2g Na_2CO_3 覆盖此混合物。

3.2.3.4 在马福炉内 1000℃ 温度下熔融 1h。熔融时坩锅盖好盖子。

注：开始熔融时，马福炉可热或可凉。

3.2.3.5 用坩锅钳将坩锅从炉内取出，缓慢摇动坩锅以便使熔融物涂覆在坩锅壁上并固化成薄壳。这一程序使以后的熔融物取出更为容易。

注意：操作热坩锅和熔融物料时，要采取适当的安全措施。

3.2.3.6 使其冷却。将坩锅及盖子放进盛有 150mL 水的 250mL 烧杯中。将其置于温热的加热板上浸煮直至熔融物完全分解并容易从坩锅中取出为止。

注：最好浸煮通宵。

3.2.3.7 用橡胶浸将坩锅从烧杯中取出，并用水冲洗坩锅内外。以相同方法取出和冲洗坩锅盖。

3.2.3.8 用 whatman # 40 或相当的滤纸过滤，将所有固体移至滤纸上。用热的 0.2% Na_2CO_3 溶液冲洗滤纸和固体 12 次。弃掉滤液。

注：如果铁 (Fe) 含量小于 5%，则按 3.2.3.10 的步骤测定。如果铁 (Fe) 含量大于 5%，则氢氧化铁与硫酸钡一起沉淀而导致误差。在这种情况下，按 3.2.3.9 中的步骤去做以便除去 Fe 和 Al。

3.2.3.9 从重晶石中除去铁和铝的方法。

3.2.3.9.1 用 6mol/L 热盐酸溶解碳酸盐，并把溶液收集到 250mL 烧杯中。当用医用滴管逐滴加入盐酸时，必须用表面皿盖住漏斗。表面皿抬至恰好插入滴管的位置。

注：如果要测定 Sr，则将溶液移至 250mL 容量瓶中并稀释到刻度。用干燥移液管取出数 10mL (10mL 的整数倍) 以测定 Sr，并将剩余溶液移至 400mL 烧杯中。

3.2.3.9.2 逐滴加入 NH_4OH 以除去铁和铝直至放出 NH_3 气为止。

3.2.3.9.3 用 whatman # 541 滤纸或相当的滤纸过滤，将滤液收集在 600mL 烧杯中。

3.2.3.9.4 用 6mol/L HCl 再次溶解沉淀，并将滤液收集在 250mL 烧杯中。

3.2.3.9.5 用 NH_4OH 重新沉淀铁和铝，并将滤液收集在 3.2.3.9.3 中的 600mL 烧杯中。

3.2.3.9.6 滤液量达到约 400mL 时，加入几滴甲基橙溶液，并用 6mol/L HCl 滴定至终点。再加 1mL 过量的 6mol/L HCl 。根据 3.2.3.14, 3.2.3.15, 3.2.3.16 和 3.2.3.17 的要求，此时滤液的 pH 值应在硫酸钡 (BaSO_4) 沉淀的合适的范围内。

3.2.3.10 用温热的盐酸溶液 (1:4) 溶解滤纸上的碳酸盐 (Ba, Sr, Cr 盐)，将溶液收集在 600mL 烧杯中。用医用滴管逐滴加入盐酸时，必须用表面皿盖住漏斗。将表面皿抬至恰好把滴管插入的位置。

注：如果要进行铈含量分析，应将溶液和冲洗滤纸的溶液移至 250mL 容量瓶中，并用蒸馏水稀释至刻度，用干燥移液管取出数 10mL（10mL 的整数倍）的溶液以使用原子吸收法测定铈含量，并将剩余溶液移至 600mL 烧杯中以使测定钡含量。

3.2.3.11 溶解碳酸盐之后，用 6 mol/L 热盐酸冲洗坩埚和盖，并用滤纸过滤。

注：也许有少数未溶解的固体，如氧化铁，但可以忽略不计。

3.2.3.12 用蒸馏水彻底冲洗滤纸。

3.2.3.13 将滤液稀释至约 400mL 并煮沸，在煮沸时用搅棒而不要用沸腾小片。

3.2.3.14 在沸腾的溶液中逐滴加入 10mL H₂SO₄ 溶液（1：19），并继续煮沸 15min。在保持很热但不沸腾的情况下，使其静置至少 4h。

3.2.3.15 用 whatman #40 滤纸或相当的滤纸过滤，并将所有沉淀移至滤纸上。用 1% H₂SO₄ 冲洗 6 次~7 次。

3.2.3.16 将滤纸放入到已称重的缓冷杯中之后放入到马福炉内，缓慢加热至 850℃，并保持此温度 1 h。

注：BaSO₄ 应为白色。

3.2.3.17 将其从炉内取出并置于干燥器内冷却至室温。在分析天平上称 BaSO₄ 沉淀和缓冷杯的重量，准确至 0.1mg。

3.2.4 铈分析程序

为测定铈含量，要用原子吸收分光光度计分析为铈分析所取的数 10mL（10mL 的整数倍）溶液（参见 3.2.3.9 注），测定时要用 Sr 分析所用标样，并遵循仪器生产厂的推荐作法。

3.2.5 计算

3.2.5.1 如果没有铈，可按式计算：

$$\text{BaSO}_4 (\%) = \frac{100 \times \text{沉淀物重 (g)}}{\text{样品重 (g)}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

注：如果为测定铈含量取了 10mL 溶液，则在式（1）中要用 104.17 而不要用 100。

3.2.5.2 如有铈存在，则下列公式用于计算其沉淀的 BaSO₄ 和 SrSO₄ 的量：

$$(\text{BaSO}_4 + \text{SrSO}_4) (\%) = \frac{100 \times \text{沉淀物重 (g)}}{\text{样品重 (g)}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

注：如果为测定铈含量取了 10mL 溶液，则将式（2）中的 100 换成 104.17。

$$\text{SrSO}_4 (\%) = 2.0963 \times [\text{由原子吸收 (AA) 法测得的 Sr} (\%)] \quad \dots\dots (3)$$

注：将 SrSO₄ 量与图 1 的校正曲线比较，以便得到用于计算的校正值。

$$\text{BaSO}_4 (\%) = [(\text{BaSO}_4 + \text{SrSO}_4) \text{ 共沉淀} (\%)] - \text{校正因素} \quad \dots\dots (3a)$$

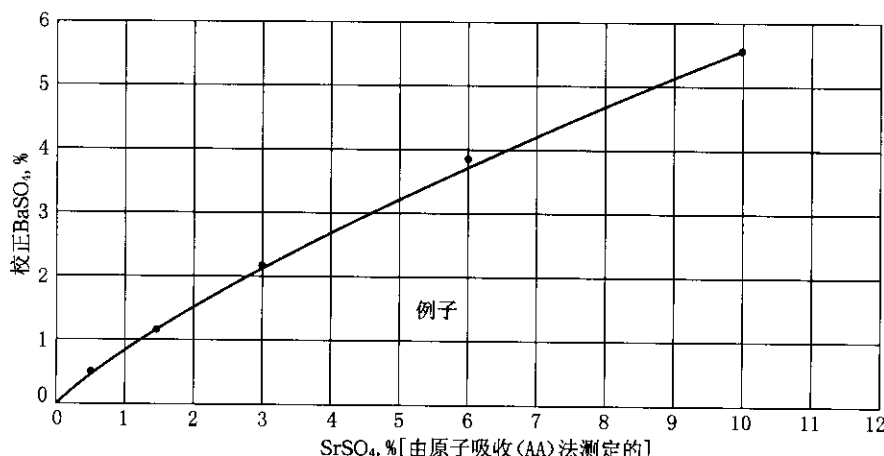


图 1 校正曲线 (BaSO₄ 中的 SrSO₄)

SY/T 6240—2008

3.3 二氧化硅和氧化铝含量

3.3.1 概述

二氧化硅和氧化铝在重晶石矿物中主要是以硅铝酸盐(如粘土、长石、云母等)和石英的形式存在。测定这两种氧化物,首先将重晶石与 NaOH 熔融,然后用比色法定测定 Al_2O_3 和 SiO_2 含量。

3.3.2 仪器和药品

- a) 紫外光/可见光分光光度计:凡精度达到 0.001 吸收单位的任何一种紫外光/可见光分光光度计均可使用。用 1cm 玻璃或石英样品池。
- b) 塑料量筒:10mL, 1 个。
- c) 镍坩埚和盖:75mL, 2 个。
- d) 加热板。
- e) 分析天平:精度为 $\pm 0.0001\text{g}$ 。
- f) 本生灯:三脚架和铁三角。
- g) 烧杯:600mL, 4 个以上。
- h) 搅棒:塑料或聚四氟乙烯制成(Teflon®或相当的产品)。
- i) 容量瓶(TC):1000mL, 1 个;100mL, 1 个。
- j) 移液管(TD):1mL, 2mL, 5mL, 10mL, 各 1 支。
- k) 血清移液管(TD):1mL, 2mL, 5mL, 10mL, 各 1 支。
- l) 量筒:10mL, 1 支。
- m) 钼酸铵溶液(CAS #12027-67-7):7.5g $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 加 75mL 水和 25mL 20% H_2SO_4 混合而配制。贮存于塑料瓶中。
- n) 酒石酸溶液(CAS #87-69-4)(10%):50g 酒石酸溶于 450mL 水中。贮存在塑料瓶中。
- o) 还原溶液:0.7g 亚硫酸钠(CAS #7757-83-7) 加到 10mL 水中,再加入 0.15g 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸(CAS #90-51-7) 并搅拌直至溶解。将 9g 亚硫酸氢钠(CAS #7631-90-5) 加至 90mL 水中,而后将其加入到上述溶液中并混匀。
注:由于此溶液不稳定,因此,临使用前方可配制。
- p) 盐酸胍溶液(CAS #5470-11-1)(10%):50g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 加入 450mL 水中。
注:由于此溶液不稳定,因此在使用前方可配制。
- q) 氯化钙(CAS #10043-52-4) 溶液:将 7g CaCO_3 加至 250mL 烧杯中,再加入 100mL 水和 15mL 浓盐酸。加热至沸腾并继续沸腾几分钟。冷却至室温并稀释至 500mL。
- r) 铁氰化钾(CAS #13746-66-2) 溶液(0.75%):在临使用前,把 0.375g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 加到 50mL 水中而配制。请勿存放。
注意:铁氰化钾是剧毒的,请勿接触或吸入。
- s) 缓冲溶液:把 100g 乙酸钠(CAS #127-09-3) $(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 加至 200mL 水中,并加入 30mL 冰醋酸(CAS #64-19-7),然后用水稀释至 500mL。
注意:要避免皮肤与冰醋接触。
- t) 茜素红 S 溶液(CAS #130-22-3)(0.05%):0.25g 茜素红 S(茜素磺酸钠)溶于 500mL 水中,搅拌并过滤。
- u) 氢硫基醋酸溶液(CAS #68-11-1)(4%):4g HSCH_2COOH 溶于 96mL 水中。临使用前配制,不要存放。
- v) 氢氧化钠(CAS #1310-73-2) 溶液(30%):30g NaOH 溶于 70mL 水中。存放在塑料瓶中。
- w) 盐酸(CAS #7647-01-0) 溶液(6mol/L):50mL HCl 溶于 50mL 水中。
- x) 国家标准和技术研究所 99 号样品(长石)。

SY/T 6240—2008

3.3.3 样品制备程序

3.3.3.1 用塑料量筒每份取 5mL 30% NaOH 溶液于一组 75mL 镍坩埚中。每个样品需一个坩埚，标准样品需两个，空白实验需一个。

注：使用前每个坩埚应用稀盐酸洗净。

3.3.3.2 将坩埚置于加热板上并把氢氧化钠溶液蒸干。

3.3.3.3 准确称取 0.10g~0.15g 重晶石样品，将其放入到含有 NaOH 的坩埚中。标准样品每份称取 50mg。

3.3.3.4 盖好盖并将坩埚置于本生灯上加热约 5min，直至变成暗红色。将坩埚取下并转动使熔融物在壁上，使其冷却。

注意：热熔物有害，操作时应采取安全措施。

3.3.3.5 在每个坩埚中加入 50mL 水并盖好盖，使之静置直至熔融物完全分解为止。所需时间可能由 1h（如偶尔搅拌溶液）至过夜。

3.3.3.6 用 6mol/L HCl 冲洗每只烧杯。每只烧杯中加入用 400mL 水和 20mL 6 mol/L HCl 配成的酸溶液。

3.3.3.7 将每个坩埚中物移至 3.3.3.6 中备好的盛有酸溶液的 600mL 烧杯中。应使用聚四氟乙烯搅棒并应加以小心以便使碱溶液不会碰到烧杯壁而直接注入到酸溶液中。将每个坩埚清洗干净。

3.3.3.8 将每个烧杯中的溶液分别移入 1000mL 容量瓶中，并用去离子水稀释至刻度。含有重晶石的溶液将是混浊的。

3.3.3.9 为了分析 SiO_2 和 Al_2O_3 ，离心一份 40mL~50mL 溶液以便得到澄清溶液。如果时间允许，使样品静置沉淀，并用移液管取出样品上部澄清液体。

注：如果溶液当天不用，应将其移至盖紧盖子的塑料瓶内存放，以防止蒸发和玻璃质容量瓶可能引起的二氧化硅污染。

3.3.4 二氧化硅测定程序

3.3.4.1 在使用前，将每个 100mL 容量瓶分别用 6mol/L 盐酸和水冲洗。

3.3.4.2 取按 3.3.3 制备的每个溶液 10mL，分别置于 100mL 容量瓶中，加入约 50mL 去离子水。

3.3.4.3 边摇动边用移液管加入 2mL 钼酸铵溶液，静置 10min。

3.3.4.4 边摇动边用移液管加入 4mL 酒石酸溶液。

3.3.4.5 边摇动边用移液管加入 1mL 还原溶液。

3.3.4.6 用去离子水稀释至刻度。混合均匀后静置至少 30min。在进行每次实验时，应使用新配制的还原溶液。

3.3.4.7 在 640nm 波长测定每个溶液的吸收值，也要测定试剂空白溶液作为参比。记录每个溶液的测定结果。

3.3.5 氧化铝测定程序

3.3.5.1 取按 3.3.3 步骤制备的每个溶液 15mL 分别置于 100mL 容量瓶中。

3.3.5.2 在每个容量瓶中加入 2mL 氯化钙溶液。

3.3.5.3 往每个容量瓶中加入 1mL 10% 盐酸胍溶液，摇动以混匀。

3.3.5.4 加入 1mL 铁氰化钾溶液，摇动以便混匀。

3.3.5.5 加入 2mL 氢硫酸醋酸溶液并混匀，静置 5min。

3.3.5.6 用移液管加入 10mL 茜素红-S 溶液。

3.3.5.7 用去离子水稀释至刻度，混匀并静置 45min~75min。

3.3.5.8 在 475nm 波长下测定每个溶液的吸收值，也要测定试剂空白溶液作为参比。记录每个溶液的测定值。

3.3.6 计算

3.3.6.1 二氧化硅 (SiO_2) 百分含量计算：

SY/T 6240—2008

$$\text{因数} = \frac{\text{标样中 SiO}_2 \text{ 含量 (\%)} \times \text{溶液中标液重 (g)}}{\text{样标的吸收值}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{SiO}_2 \text{ 含量 (\%)} = \frac{\text{因数} \times \text{样品的吸收值}}{\text{样品重 (g)}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

3.3.6.2 氧化铝 (Al₂O₃) 百分含量计算:

$$\text{因数} = \frac{\text{标样中 Al}_2\text{O}_3 \text{ 含量 (\%)} \times \text{溶液中标液重 (g)}}{\text{样标的吸收值}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 含量 (\%)} = \frac{\text{因数} \times \text{样品的吸收值}}{\text{样品重 (g)}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

3.4 可溶于盐酸的金属含量 (Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Pb 及 Zn)

3.4.1 概述

3.4.1.1 通常在重晶石中分析到的盐酸可溶金属有钠、钾、钙、镁、铁、铜、锰、铅及锌。在重晶石中存在的这些金属的大部分化合物在本实验条件下是可溶的。

3.4.1.2 酸不溶物有黄铁矿 (FeS₂) 和钠长石、钾长石。氟石 (CaF₂) 可缓慢溶解,但在本程序所要求的浸煮时间内也许不可能完全溶解。蒙脱石和云母中的镁也不能用本程序来分析。所有这些金属总量的分析参见 3.5。

3.4.2 仪器和药品

- a) 149μm 筛。
- b) 原子吸收分光光度计:任何一种原子吸收分光光度计均可使用。仪器操作应遵循该仪器生产厂所推荐的要求。
- c) 分析天平:精度为 ±0.001g。
- d) 量筒 (TD): 25mL, 1 个。
- e) 烧杯: 250mL, 10 个。
- f) 加热板/磁力搅拌器。
- g) 搅棒。
- h) 去离子水或蒸馏水。
- i) 容量瓶: 100mL, 10 个。
- j) 1% HCl 中配制的原子吸收标准样品。
- k) 盐酸 (CAS # 7647-01-0): ACS 试剂级。

3.4.3 测定程序

3.4.3.1 取一份已磨细的 100% 通过筛网的具有代表性的重晶石样品。

3.4.3.2 称取 1.0g~1.5g 样品,放入 250mL 烧杯中。

3.4.3.3 加入 20mL 浓 HCl,放入一个磁力搅棒并用表面皿盖上。

3.4.3.4 边搅拌边煮沸 30min,在此期间加入 2 次~3 次水以保持 20mL 体积。

3.4.3.5 冷却后移至 100mL 容量瓶中。

3.4.3.6 用去离子水稀释至刻度。

3.4.3.7 静置使固体沉降。如果固体不沉降,将样品过滤或离心分离。

3.4.3.8 用原子吸收 (AA) 分光光度计分析上层清液,也要测定用 1% HCl 配制的标准试样。记录这些溶液的所有测定结果。

3.4.4 计算

用原子吸收 (AA) 分光光度计所测得结果乘以所用稀释液校正系数 (稀释因素),而后用样品重量加以校正,即可算出每种金属的浓度。

$$\text{样品中的金属含量 (mg/L)} = \frac{100 \times \text{原子吸收 (AA) 测定值 (mg/L)}}{\text{样品重 (g)}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

3.5 可溶于氢氟酸—硫酸—硝酸—高氯酸的金属含量 (Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Pb 及 Zn)

3.5.1 概述

可溶于氢氟酸/硫酸/硝酸/高氯酸的金属是钠、钾、钙、镁、铁、铜、锰、铅和锌。

用此混合酸萃取可溶解重晶石中含有这些金属的所有矿物，包括黄铁矿、长石、氟石、云母和粘土。此分析的结果和可溶于盐酸的金属含量的分析结果（参见 3.4）加以比较，即可估算重晶石样品中的黄铁矿、长石等的含量。

3.5.2 仪器和药品

- a) 149 μ m 筛。
- b) 分析天平：精度为 ± 0.001 g。
- c) 原子吸收分光光度计：可使用任何一种原子吸收分光光度计。仪器操作应遵循该仪器生产厂的要求。
- d) 量筒 (TD)：25mL，1 个。
- e) 烧杯：带着盖子的 100mL 聚四氟乙烯 (Teflon®或相当的) 烧杯，10 个。
- f) 加热板/磁力搅拌器。
- g) 搅棒。
- h) 烧杯：400mL，10 个。
- i) 搅棒：一端装有橡胶浸帚。
- j) 滴瓶：25mL，1 个。
- k) 容量瓶：250mL，10 个。
- l) 聚乙烯瓶：1000mL，1 个。
- m) 通风橱。
- n) 用 1% HCl 配制的原子吸收分析用标准样品。
- o) 去离子水或蒸馏水。
- p) 硝酸 (CAS $\pm 7697-37-2$)：ACS 试剂级 (70%)。

注意：浓硝酸是腐蚀性很强的强酸，使用时要采取安全措施。

- q) 混合酸 A：将 454g (392mL) 氢氟酸 (CAS # 7664-39-3) (48%) 加入至 1000mL 聚乙烯瓶中。将此瓶置于冰水中冷却。此瓶仍在冰水中时加入 165mL 硫酸 (CAS $\pm 7664-93-9$) (98%) 并混匀，使其冷却。再加入 40mL 硝酸 (CAS # 7697-37-2) (70%) 并混匀。

注意：强酸的混合物，使用时要采取安全措施。

注意：氢氟酸是强腐蚀性和剧毒酸类。为避免与皮肤接触，操作时要穿防毒服，并采取眼/脸的保护措施，在通风橱内进行操作。

注意：高氯酸是一种强酸，可灼伤皮肤，也是剧毒的。它与其他化学药品反应时，也能形成易爆性的高氯酸盐，使用时要戴防护镜，并在通风橱内进行操作。

注意：浓硫酸是非常危险的酸，避免与皮肤或衣服接触，并穿戴防护镜、防护面具和防护服。

注意：此为强酸的混合物，使用所有这些酸时都要采取安全措施。

- r) 混合酸 B：将 100mL 硝酸 (70%) 和 100mL 高氯酸 (CAS # 7601-90-3) (72%) 混合均匀。
- s) 硫酸肼 (CAS # 10034-93-2) 溶液 (0.2%)：0.2g 硫酸肼溶于 100mL 水。

3.5.3 测定程序

3.5.3.1 取一份磨细且 100% 通过筛网的代表性重晶石样品。

3.5.3.2 用分析天平准确称取 0.5g 样品并置于 100mL 聚四氟乙烯 (Teflon®或相当产品) 烧杯中。

3.5.3.3 在通风橱中，将 15mL 混合酸 A [见 3.5.2 q)] 加入到烧杯中，摇动烧杯以润湿样品，用聚四氟乙烯盖子盖好烧杯。

SY/T 6240—2008

- 3.5.3.4 将其置于加热板/磁力搅拌器上,并把开关调至低温挡,加热过夜(16h)。
- 3.5.3.5 取下烧杯盖,调节加热板/磁力搅拌器上调温开关使温度达到 100℃~150℃ (212 ℉~302 ℉) 之间。加热 1h 或直至不再有酸雾(HF)放出为止。
- 3.5.3.6 冷却,用橡胶浸帚和少量去离子水移至 400mL 烧杯中。
- 3.5.3.7 将烧杯置于加热板/磁力搅拌器上,将调温开关调至“中温”挡,使温度达到 100℃~150℃ (212 ℉~302 ℉) 之间。
- 3.5.3.8 加热至开始放出 SO₃ 烟雾,而后将烧杯从加热板/磁力搅拌器上取下。
- 3.5.3.9 至 SO₃ 烟雾不再放出后,用滴瓶加入约 4 滴混合酸 B [见 3.5.2 r)]。
- 3.5.3.10 将烧杯重新放置在加热板/磁力搅拌器上,加热至放出强烟雾、有机物的所有颜色消失。
- 3.5.3.11 从加热板上取下烧杯,并使其冷却几分钟。然后加入 225mL 水、5mL 硝酸和 1mL 0.2% 硫酸胍溶液。
- 3.5.3.12 将其重新放置在加热板/磁力搅拌器上,并加热到沸腾。如果溶液加热几分钟之后仍有 MnO₂ 棕色沉淀,则再加入 1mL 0.2% 硫酸胍溶液。
注:残余物应为白色的 BaSO₄ 和 SrSO₄。
- 3.5.3.13 冷却至室温。然后将烧杯内的物质移至 250mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度并混合均匀。
- 3.5.3.14 使固体沉降。如果固体不沉降,将样品过滤或离心分离。
- 3.5.3.15 用原子吸收(AA)分光光度计分析上层清液,也要分析用 1% HCl 配制的标准样品。记录所有溶液的测定结果。

3.5.4 计算

用原子吸收(AA)分光光度计所得的结果乘上稀释所用校正因数(稀释倍数),而后以样品重量加以校正,即可得到每种金属的浓度。

$$\text{样品中的金属含量 (mg/L)} = \frac{100 \times \text{原子吸收 (AA) 测定值 (mg/L)}}{\text{样品重 (g)}} \quad \dots (9)$$

3.6 测定铁含量的替代方法

3.6.1 概述

除 3.4 和 3.5 中所给出的方法外,其他几种方法通常用来测定重晶石矿中的铁含量。在下面给出的三个测定程序中,两种用来测定酸溶性铁含量(第一种是用硝酸,第二种是用王水),另一种用来测定包括晶格取代的铁在内的铁的总量(碳酸盐熔融法)。

3.6.2 仪器和药品

- a) 酸浸煮器: 聚四氟乙烯(Teflon®或相当产品)衬里, 25mL (Parr 型或相当产品)。
- b) 分析天平: 精度为 ±0.0001g。
- c) 铂坩埚和盖: 25mL, 2 个。
- d) 坩埚钳: 25cm (10in), 1 把。
- e) 滤纸: 11.0cm 的 whatman #40 或相当的产品; 11.0cm 的 whatman #42 或 whatman #44 或相当的产品。
- f) 马福炉: 可调温至 1000℃ ± 20℃。
- g) 烘箱: 可调温至 80℃ ± 1℃ (176 ℉ ± 2 ℉)。
- h) 容量瓶: 25mL, 5 个。
- i) 容量瓶: 100mL, 5 个。
- j) 烧杯: 250mL, 5 个。
- k) 过滤器: 2.5cm, 玻璃丝过滤器。
- l) 加热板。

- m) 量筒: 25mL, 1 个。
- n) 碳酸钠 (CAS #497-19-8): ACS 试剂级。
- o) 碳酸钾 (CAS #587-08-7): ACS 试剂级。
- p) 原子吸收分光光度计: 可使用任何一种原子吸收分光光度计。仪器的操作应遵循生产厂所推荐的要求。
- q) 149 μ m 筛。
- r) 去离子水或蒸馏水。
- s) 碳酸钠 (CAS #497-19-8) 溶液 (0.2%): 1gNa₂CO₃ 溶于 500mL 水。
- t) 盐酸 (CAS #7647-01-0): ACS 试剂级。
注意: 强酸, 要采取适当的安全措施。
- u) 硝酸 (CAS #7697-37-2): ACS 试剂级。
注意: 强酸, 要采取适当的安全措施。
- v) 王水: 30mLHNO₃ 溶于 90mLHCl。
注意: 强酸, 要采取适当的安全措施。
- w) 盐酸溶液 (6mol/L): 50mLHCl 溶于 50mL 水。
- x) 铁原子吸收 (AA) 标准样品: 用 1%HCl 配制。
- y) 铁原子吸收 (AA) 标准样品: 用稀释的王水配制 (15mL 王水用水稀释至 25mL)。
- z) 铁原子吸收 (AA) 标准样品: 用 1.36mol/L 硝酸配制 (2mLHNO₃ 用水稀释至 25mL)。

3.6.3 硝酸浸煮法程序

- 3.6.3.1 取一份已磨细的 100%通过筛网的具有代表性的重晶石样品。
- 3.6.3.2 称取 50mg 样品放入到 25mL 酸浸煮器中。
- 3.6.3.3 加入 2mL 硝酸, 盖好浸煮器, 装进钢容器内。在底部盖紧钢盖。
注意: 硝酸是强酸, 使用时, 特别是用于浸煮器中时, 要采取适当的安全措施。
- 3.6.3.4 在烘箱内, 80℃ (176 °F) 温度下, 加热 1.5h~2h。
- 3.6.3.5 冷却, 在 80℃ (176 °F) 温度下重新加热 1.5h, 再次冷却至室温。
- 3.6.3.6 打开浸煮器 (要小心), 在聚四氟乙烯 (Teflon®或相当产品) 容器内喷洒数毫升去离子水以稀释样品。
- 3.6.3.7 用 whatman #42 或 whatman #44 或相当的滤纸过滤至 25mL 容量瓶内。用少量去离子水小心冲洗以达到定量转移的目的。用水稀释至刻度。
- 3.6.3.8 用原子吸收 (AA) 分光光度计分析铁离子, 也要测定用 1.36 mol/L 硝酸配制的标准样品。记录所有测定结果。

3.6.4 王水浸煮法程序

- 3.6.4.1 取一份已磨细的 100%通过筛网的具有代表性的重晶石样品。
- 3.6.4.2 称取 2.0g 样品放入到 25mL 酸浸煮器中。
- 3.6.4.3 加入 15mL 新配制的王水。浸煮器盖上聚四氟乙烯 (Teflon®或相当产品) 盖后, 装进钢容器内。把钢盖拧到底部, 使其密封。
注意: 这是强酸, 在操作时, 特别是用于浸煮器中时, 应采取适当的安全措施。
- 3.6.4.4 在烘箱内, 80℃ (176 °F) 下, 加热 1.5h。
- 3.6.4.5 冷却至室温。
- 3.6.4.6 打开浸煮器 (要小心), 用 2.5cm 玻璃丝过滤器过滤, 定量地移至 25mL 容量瓶中。
- 3.6.4.7 用水冲洗浸煮器和过滤器并稀释至刻度。
- 3.6.4.8 用原子吸收分光光度计分析铁离子, 也要测定用稀释的王水所配制的标准样品。

SY/T 6240—2008

3.6.5 碳酸盐熔融法程序

3.6.5.1 取一份已磨细的 100% 通过筛网的具有代表性的重晶石样品。

3.6.5.2 称取 0.5g~1.0g 样品，放入 25mL 铂坩埚中。加入 2g 碳酸钠和 1g 碳酸钾混合物或只加入 3g 碳酸钠并混合均匀，再加入 2g 碳酸盐以覆盖此混合物。

3.6.5.3 盖好铂盖，在马福炉内，1000℃ 温度下熔融 1h。

3.6.5.4 用坩埚钳趁热取出坩埚，并缓慢转动使熔融物均匀地展开在坩埚内壁上。

注意：使用坩埚和处理熔融物时要采取适当的安全措施。

3.6.5.5 将坩埚冷却，放进 250mL 烧杯中，加入足量的去离子水以没过坩埚。

3.6.5.6 将烧杯放在加热板上，并在“低温”挡浸煮几小时，直至熔融物完全分解并从铂坩埚上脱落下来为止。

3.6.5.7 用水彻底冲洗坩埚和盖子，将冲洗液和烧杯中的溶液合在一起。

3.6.5.8 用 whatman # 40 或相当的滤纸过滤，用热的 0.2% 碳酸钠溶液彻底冲洗滤纸和固体残余物。

3.6.5.9 用热的 6mol/L 盐酸溶解滤纸上的固体残余物，并过滤至 100mL 容量瓶中。

3.6.5.10 用水冲洗滤纸并稀释至刻度。

3.6.5.11 用原子吸收分光光度计分析铁离子，也要测定用 1% HCl 配制的标准样品。记录所有的测定结果。

3.6.6 计算

3.6.6.1 硝酸浸煮法：

$$\text{铁含量 (\%)} = \frac{2.5 \times \text{原子吸收 (AA) 测定值 (mg/L)}}{\text{样品重 (mg)}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

3.6.6.2 王水浸煮法：

$$\text{铁含量 (\%)} = \frac{2.5 \times \text{原子吸收 (AA) 测定值 (mg/L)}}{\text{样品重 (mg)}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

3.6.6.3 碳酸盐熔融法：

$$\text{铁含量 (\%)} = \frac{10 \times \text{原子吸收 (AA) 测定值 (mg/L)}}{\text{样品重 (mg)}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

3.7 重晶石中的水溶物含量

3.7.1 概述

大多数重晶石中的水溶物含量小于 0.1% (1000×10^{-6})，并主要以钠 (Na) 和钾 (K) 的氯化物、硫酸盐和碳酸盐以及镁 (Mg) 和钙 (Ca) 的氯化物和硫酸盐的形式存在于重晶石中。就重晶石在钻井液中的使用而言，最重要的是可溶性碱土金属 (主要是 Mg 和 Ca)。以 Ca 计的可允许 Ca 和 Mg 最高含量是 250mg/L。经常测定可溶性 Zn, Mg, Cu, Pb 和 Cr 含量，是为了保护环境。

3.7.2 仪器和药品

- a) 149μm 筛。
- b) 原子吸收分光光度计：可使用任何类型的原子吸收分光光度计。仪器操作应遵循该仪器生产厂的要求。
- c) 分析天平：精度为 $\pm 0.01g$ 。
- d) 机械振动器或磁力搅拌器或带有稳压电源的现场用搅拌器。
- e) 量筒 (TD)：100mL，1 个。
- f) 锥形瓶：250mL，1 个。
- g) API 低压滤失仪。
- h) 容量瓶：200mL，1 个。
- i) 去离子水或蒸馏水。

j) 软木塞或橡皮塞：适用于锥形瓶。

3.7.3 钙、镁、锌、锰、铜、铅、铬、钠和钾含量的测定程序

3.7.3.1 取一份已磨细的 100% 通过筛网的具有代表性的重晶石样品。

3.7.3.2 称取 $100\text{g} \pm 0.05\text{g}$ 重晶石样品于 250mL 锥形瓶中。

3.7.3.3 加入 100mL 去离子水。

3.7.3.4 用塞子塞住，并置于机械振动器上振荡 30min。

3.7.3.5 将悬浮液和 API 低压滤失仪（参见 API RP 13B-1 的第 3 章）过滤至量筒中。

注：滤液也可用于下述 3.8~3.11 中的氯化物、硫酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、氢氧化物和磷酸盐等含量的测定中。

3.7.3.6 将滤液移入容量瓶中，冲洗量筒内壁后也要并入容量瓶中，并加水至刻度，混合均匀。

3.7.3.7 用原子吸收分光光度计测定滤液中的钙、镁、锌、锰、铜、铅和铬含量。

3.7.3.8 用火焰光度计或原子吸收（AA）分光光度计以火焰发射形式测定滤液中的钠和钾。

注 1：在样品和标准样品之间，要进行必要的稀释、pH 值调节及基线对比。

注 2：金属浓度非常低时，可能需要使用石墨炉。

3.7.4 计算

$$\text{样品中的金属含量 (\%)} = \frac{100 \times \text{原子吸收 (AA) 测定值 (mg/L)}}{\text{样品重 (g)}} \quad \dots (13)$$

注：在测定样品时如果用稀释了的样品，则原子吸收（AA）测定结果乘以稀释倍数。

3.8 氯化物含量

3.8.1 概述

水溶性氯化物含量是用硝酸银滴定法来测定的。

3.8.2 仪器和药品

- 硝酸银（CAS # 7761-88-8）溶液（0.0282mol/L）：将 4.7910g ACS 试剂级硝酸银（1mL 相当于 0.001g 氯离子）溶解至 1L 去离子水中，存放在琥珀色或不透明的瓶子中。
- 铬酸钾（CAS # 7789-00-6）指示剂溶液：5g K_2CrO_4 溶于 100mL 水。
- 酸（CAS # 7664-93-9）或硝酸（CAS # 7697-37-2）溶液：0.02mol/L（1mol/50L）标准溶液。
- 酚酞指示剂（CAS # 77-09-8）溶液：1g 酚酞溶于 100mL 50% 酒精水溶液。
- 去离子水或蒸馏水。
- （带刻度的）血清移液管（TD）：1mL，10mL 各 1 支。
- 滴定瓶：100mL~150mL，最好是白色的。
- 搅棒或磁力搅拌器。
- 滴定管：10mL，1 支。

3.8.3 测定程序

3.8.3.1 用移液管取 1mL 或数毫升滤液于滴定瓶中。

3.8.3.2 加入 2 滴~3 滴酚酞溶液。如果指示剂变成粉红色，则边摇动边用移液管逐滴加入 0.01 mol/L 硫酸，直至颜色消失。

3.8.3.3 加入 25mL 去离子水和 5 滴~10 滴铬酸钾指示剂溶液。

3.8.3.4 边继续摇动，边用硝酸银标准溶液缓慢地（逐滴）滴定样品溶液直至颜色从黄色变为橘红色并保持 30s 为止。记录达到终点所消耗的硝酸银溶液的体积。

注：要调整测定中所使用的滤液体积，以便使滴定中所消耗的硝酸银溶液的体积在 1mL~10mL 之间。

3.8.4 计算

$$\text{氯离子含量 (mg/L)} = \frac{10^5 \times \text{硝酸银消耗 (mL)}}{\text{滤液体积 (mL)}} \quad \dots (14)$$

SY/T 6240—2008

3.9 硫酸盐含量

3.9.1 概述

水溶性硫酸盐可用可溶性硫酸盐和氯化钡的反应以浊度法测定。

3.9.2 仪器和药品

- a) 分光光度计、滤色光度计或浊度计：分光光度计要在 420nm 波长使用。
- b) 盐酸 (CAS # 7647-01-0)：ASC 试剂。
- c) 盐酸溶液 (6mol/L)：50mL HCl 溶于 50mL 水。
- d) 无水硫酸钠 (CAS # 7757-82-6)：ACS 试剂级。
- e) 结晶氯化钡 (CAS # 10361-37-2)。

注意：氯化钡是剧毒的，要避免任何接触，因接触可能会导致吸入。

- f) 容量瓶：1000mL，1 个；100mL，4 个。
- g) 烧杯：50mL，7 个。
- h) 量筒 (TD)：10mL，1 个。
- i) 计时器。
- j) 移液管：10mL，5mL，20mL，各 1 支。
- k) 透明小池或合适的容器，用于透射或浊度分析。
- l) 直角坐标纸。
- m) 瓷匙：Coors No. 65001 或相当的产品。

3.9.3 测定程序

3.9.3.1 标准曲线的绘制。

3.9.3.1.1 称取 0.1480g 硫酸钠，并定量地移入 1000mL 容量瓶中。加入约 100mL 去离子水，混合溶解后加水稀释至刻度并混合均匀。这是含有 100mg/L SO_4^{2-} 的储备溶液。

3.9.3.1.2 用移液管量取 20mL，40mL，60mL 和 80mL 储备溶液并分别移入 100mL 容量瓶中，加入去离子水至刻度，以制备 20mg/L，40mg/L，60mg/L 和 80mg/L SO_4^{2-} 的标准溶液，要混合均匀。

3.9.3.1.3 用移液管取上述每个标准溶液和储备溶液各 15mL，并分别移入干燥、洁净的 50mL 烧杯中。加入 1mL 6mol/L HCl 至每个溶液中，轻轻摇动以混合均匀。

3.9.3.1.4 加入一瓷匙 (0.3g) 结晶氯化钡至每个溶液中，轻轻摇动以混合均匀。

3.9.3.1.5 将样品静置 4min。

3.9.3.1.6 用移液管量取 15mL 去离子水至另一洁净干燥的 50mL 烧杯中，加入 1mL 6mol/L HCl 并摇动混匀以配制试剂空白溶液。加入一瓷匙 (0.3g) 结晶氯化钡，摇动混匀。

3.9.3.1.7 将空白溶液注入样品池内，并把样品池放进仪器，将吸收值调至零。

3.9.3.1.8 用第一个标准溶液 (20mg/L) 冲洗和注满样品池，放入仪器中并记录吸收值读值。

3.9.3.1.9 其他标准溶液重复 3.9.3.1.8 的步骤。

3.9.3.1.10 在直角坐标纸上画出吸收值读值时 SO_4^{2-} 浓度 (mg/L) 的曲线。

3.9.3.2 水溶性硫酸盐的分析。

3.9.3.2.1 用移液管取 15mL 样品 (重晶石的水沥滤液) 至洁净的 50mL 烧杯中。加入 1mL 6mol/L HCl 和一瓷匙结晶氯化钡，轻轻摇动以混匀。

3.9.3.2.2 将样品静置 4min。

3.9.3.2.3 将溶液注入至样品池，将其放入仪器内并记录吸收值读值。

3.9.3.2.4 用标准曲线把吸收值读值转换成 SO_4^{2-} (mg/L) 浓度。如果样品浓度大于最大浓度的标准样品的浓度，则适当稀释并重新测定。

3.9.4 计算

$$\text{硫酸根含量 (mg/L)} = \frac{100 \times \text{SO}_4^{2-} \text{ (mg/L)}}{\text{样品重 (g)}} \quad \dots\dots\dots (15)$$

注：如需要， SO_4^{2-} (mg/L) 可乘以稀释因素。

3.10 碳酸盐、碳酸氢盐和氢氧根离子含量

3.10.1 概述

碳酸根、碳酸氢根和氢氧根离子浓度是用滴定给定量的重晶石水沥滤液至酚酞和甲基紫终点所消耗的标准酸的量来测定的。

3.10.2 仪器和药品

- a) 硫酸 (CAS # 7664-93-9) 溶液：0.01mol/L 标准溶液。
- b) 酚酞指示剂 (CAS # 77-09-8) 溶液：1g 酚酞溶于 100mL50%酒精水溶液。
- c) 甲基紫指示剂 (CAS # 1340-02-9) 溶液：0.1g 甲基紫溶于 100mL 水。
- d) pH 计 (任选)。
- e) 滴定瓶：100mL~150mL，最好是白色的。
- f) (带刻度的) 血清移液管 (TD)：10mL，1 支。
- g) 移液管：10mL，25mL，各 1 支。
- h) 搅棒或磁力搅拌器。

3.10.3 测定程序

3.10.3.1 用移液管取按 3.7.3.5 步骤所得到的滤液 10mL 置于适当大小的烧杯中 (如需要，则取 25mL 的样品)。

3.10.3.2 加入 2 滴酚酞指示剂溶液，并用 0.01mol/L H_2SO_4 滴定至终点无色 (如用 pH 计测至 pH 值为 8.3，则更准确)，记录所消耗的酸的毫升数值，并以 P 表示。

3.10.3.3 加入 2 滴甲基紫指示剂溶液，不要重新注满移液管，继续滴定至甲基紫终点 (在 pH 值为 4.3 时，由绿色变为紫色)。记录所消耗的酸的总毫升数值，并以 M 表示。

3.10.4 计算

如果 $P = 0$ ，则碱度只是由碳酸氢根引起。

如果 $P = M$ ，则碱度只是由氢氧根离子引起。

如果 $2P = M$ ，则碱度只是由碳酸根离子引起。

如果 $2P > M$ ，则碱度是由碳酸根和氢氧根离子的混合物引起。

如果 $2P < M$ ，则碱度是由碳酸根和碳酸氢根离子的混合物引起。

$$\text{氢氧根含量 (mg/L)} = \frac{(2 - P \cdot M) \times (1.7 \times 10^4)}{\text{滤液体积 (mL)} \times \text{重晶石样品重 (g)}} \quad \dots\dots (16)$$

$$\text{碳酸根含量 (mg/L)} = \frac{(M - 2P) \times (6.1 \times 10^4)}{\text{滤液样品体积 (mL)} \times \text{重晶石样品重 (g)}} \quad \dots\dots (17)$$

如果有氢氧根离子：

$$\text{碳酸根含量 (mg/L)} = \frac{(M - P) \times (6 \times 10^4)}{\text{滤液样品体积 (mL)} \times \text{重晶石样品重 (g)}} \quad \dots\dots (18)$$

如果无氢氧根离子：

$$\text{碳酸根含量 (mg/L)} = \frac{P \times (6 \times 10^4)}{\text{滤液样品体积 (mL)} \times \text{重晶石样品重 (g)}} \quad \dots\dots (19)$$

3.11 磷酸盐含量

3.11.1 概述

水溶性磷酸盐，包括正磷酸盐和聚合磷酸盐，是用 Hach 预混合的试剂 PhosVer III 或相当的试剂，用比色法测定的。将用水提取重晶石样品 (见 3.7.3.5) 的滤液在过量的酸存在下加热以便把所有磷酸盐转变成正磷酸盐。加入含有钼酸铵和抗坏血酸的 PhosVer III 或与之相当的试剂，使出现颜色。如果有磷酸根存在，则呈现蓝色，而颜色的强度可用分光光度计在 700nm (带刻度的) 的波长下测定。

SY/T 6240—2008

3.11.2 仪器和药品

- a) 分光光度计或滤色光度计：可在 700nm 波长测定吸收值的仪器即可。
- b) 硫酸 (CAS # 7664-93-9)：ACS 试剂级 (98%)。

注意：浓硫酸是非常危险的，要避免皮肤或衣服与之接触。操作时要穿戴防护镜、防护面具和防护服。

- c) 氢氧化钠 (CAS # 1310-73-2)：ACS 试剂级。
- d) 硫酸溶液 (2.625mol/L)：143mL H_2SO_4 溶于 1 L 溶液。
- e) 氢氧化钠溶液 (5.0mol/L)：200g NaOH 溶于 1 L 溶液。
- f) Hach PhosVer III 或相当产品：磷酸盐试剂粉末包。
- g) 标准磷酸盐成品溶液 (1000mg/L PO_4^{3-})：1.726g $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 溶于 1L (CAS # 10361-03-2) 溶液。
- h) 锥形瓶：125mL，若干个。
- i) 带塞混合量筒：25mL，若干个。
- j) 移液管：不同尺寸的若干个。
- k) 容量瓶：100mL，若干个。

3.11.3 测定程序

3.11.3.1 标准曲线的绘制。

3.11.3.1.1 稀释储备磷酸盐标准溶液以制备含有 0.25mg/L, 0.50mg/L, 1.00mg/L 和 2.00mg/L PO_4^{3-} 的标准溶液。

3.11.3.1.2 每个溶液取 25mL 于 125mL 锥形瓶中，并用 25mL 蒸馏水制备一个试剂空白溶液。

3.11.3.1.3 加入 2.0mL 2.625mol/L 硫酸并在加热板上缓慢煮沸 30min，并不时加入蒸馏水以保持样品体积至 25mL 带塞混合量筒中。

3.11.3.1.4 30min 后，从加热板上取下锥形瓶，冷却至室温。加入 2.0mL 5.0mol/L 氢氧化钠溶液并移至 25mL 带塞混合量筒中。

3.11.3.1.5 加入一包 PhosVer III 或相当的试剂，用蒸馏水稀释至 25mL 刻度线，塞住塞子并混合均匀。

3.11.3.1.6 至少等 2min，但不要超过 10min，用透光长度为 25mm (1in) 的样品池或样品管在 700nm 长下测定吸收值。使用试剂空白溶液将仪器调至零。

3.11.3.1.7 在直角坐标纸上绘制磷酸根离子浓度对吸收值的标准曲线。

3.11.3.2 样品分析。

3.11.3.2.1 取 5mL 按 3.7.3.5 步骤所得到的滤液于 125mL 锥形瓶中，加入足量的蒸馏水使总体积达到 25mL。

3.11.3.2.2 按 3.11.3.1.3~3.11.3.1.6 中所述步骤进行操作。

3.11.3.2.3 参照先前绘制的标准曲线，测定最后的 25mL 溶液中的磷酸根含量，以毫克每升为单位。

3.11.3.2.4 如果磷酸根离子含量低于标准曲线中的范围，则取一份较大体积的滤液（由 3.7.3.5 步骤所得到的）。如果磷酸根离子含量高于标准曲线中的范围，则用容量瓶按适当的 10 的倍数进行稀释。在任何情况下，都要记录出现颜色的溶液中所含由 3.7.3.5 步骤所得到的滤液的实际体积。

3.11.4 计算

$$\text{磷酸盐含量 (mg/L)} = \frac{25 \times \text{由标准曲线得到的 } PO_4^{3-} \text{ 浓度 (mg/L)}}{\text{所用滤液体积 (mL)}} \quad \dots (20)$$

3.12 灼烧失重

3.12.1 概述

重晶石矿的灼烧失重 (LOI) 是指加热至 1000℃ 之后样品重量减值。灼烧失重可能是由下述因素

引起的:

- a) 水分: 很少超过 0.1%~0.2%, 通常不单独测定。
- b) 结合水: 存在于粘土、含水铁氧化物、石膏等中。
- c) 有机物质和含碳物质。
- d) 碳酸盐矿物的高温分解, 但由于所形成的金属氧化物和硫氧化物结合形成金属硫酸盐而可能被抵销。
- e) 由黄铁矿分解引起的硫的损失, 但由于铁被氧化而可能被抵销。

3.12.2 仪器和药品

- a) 149 μ m 筛。
- b) 分析天平: 精度为 ± 0.0001 g。
- c) 铂坩埚和盖: 25mL, 2 个。
- d) 马福炉: 可调温至 $1000^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 。
- e) 玻璃干燥器。
- f) 干燥剂: 硅胶 (CAS # 7631-86-9) (可变色的)。

3.12.3 测定程序

3.12.3.1 取一份已磨细的 100% 通过筛网的具有代表性的重晶石样品。

3.12.3.2 用分析天平准确称取 1.0g~1.5g 样品于已灼烧并称重的铂坩埚中。

3.12.3.3 将坩埚放入未加热的马福炉内。加热至 1000°C 并维持 1000°C 30min。

3.12.3.4 用坩埚钳将坩埚从马福炉内取出, 并放进干燥器内。

3.12.3.5 在干燥器中冷却之后, 用分析天平称重。

3.12.4 计算

$$\text{灼烧失重}(\%) = \frac{100 \times \text{灼烧重量损失}(\text{g})}{\text{样品重}(\text{g})} \dots\dots\dots (21)$$

3.13 菱铁矿含量

3.13.1 概述

菱铁矿作为一种天然的杂质存在于重晶石中。当重晶石在乙二胺四乙酸或其盐的碱性溶液中回流加热时, 菱铁矿可从重晶石矿体中溶解出来, 然后用原子吸收法或比色法进行测定。

3.13.2 仪器和药品

- a) 天平: 精度为 ± 0.1 g。
- b) 圆底烧瓶: 250mL。
- c) EDTA 溶液: 40g Na_4EDTA (CAS # 64-02-8) 溶于 100mL 水。
注: 如果没有四钠盐, 则可用二钠盐配制溶液。在 500mL 烧杯中加入 325mL 去离子水、196.0g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (二水合乙二胺四乙酸二钠盐) (CAS # 6388-92-6) 和 37.5g NaOH。溶解并用 8mol/L NaOH 调节 pH 至 11.0。稀释至 500mL。
- d) 氢氧化钠 (CAS # 1310-73-2) 溶液 (8mol/L): 320g NaOH 溶于 1 L 蒸馏水。
- e) 冷凝器: 用水冷却。
- f) 加热套: 适合于 250mL 圆底烧瓶。
- g) 调压器。
- h) 漏斗: 77mm (3in)。
- i) 滤纸: Whatman #1 或相当的滤纸, 直径 11cm。
- j) 去离子水。
- k) 原子吸收分光光度计或铁离子测定用 Hach 实验箱或相当的产品。
- l) 比色计或比色盘。

SY/T 6240—2008

- m) 容量瓶：1L。
- n) 盐酸 (CAS #7647-01-0) 溶液 (1mol/L)：8.3mL HCl 溶于 91.7mL 水。
- o) FerroVer 粉剂包：Hach 商品号 854 或相当的产品，在水分析中铁离子测定范围为 0mg/L~3mg/L。

3.13.3 提取程序

3.13.3.1 加 20g 重晶石至盛有 100mL 提取液的 250mL 圆底烧瓶中。

3.13.3.2 用 8 mol/L NaOH 调节 pH 至 11.0。

3.13.3.3 装好冷凝器并缓慢回流加热 2h。

3.13.3.4 过滤溶液。

3.13.4 原子吸收法测定铁含量的程序

按生产厂家推荐的仪器安装和测试程序测定铁离子。

3.13.5 用比色法测定铁含量的程序

3.13.5.1 取 10mL 由 3.13.3.4 所得到的滤液置入 1 L 容量的瓶中。

注：如果已知铁含量很高，则取 1mL 由 3.13.3.4 所得到的滤液。

3.13.5.2 加入约 900mL 去离子水，并用稀盐酸调节 pH 值至 5.0 ± 0.2 。

3.13.5.3 用去离子水稀释至刻度。

3.13.5.4 取 25mL 溶液置入洁净的比色瓶中。

3.13.5.5 加入 FerroVer 粉剂包或相当产品中的试剂于样品中，摇动比色瓶以便混匀。如果有铁离子存在，将出现橙色。

3.13.5.6 在比色测定前，静置样品 2min，但不要超过 10min。

3.13.5.7 在洁净的比色瓶中注入去离子水，并把它注入滤光池中。

3.13.5.8 将铁 (FerroVer 或相当的方法) 量度器 (Iron Meter Scale) 插入到仪器中，并使用 4445 或与之相当的滤色器。调节光控制器使其读值为 0mg/L。

3.13.5.9 将已制备的样品注入滤光池中并以 mg/L 为单位读取铁离子浓度。

注 1：由于铜产生黄色，可干扰测定。已发现 1mg/L 的二价铜离子导致 0.2mg/L (以铁计) 正误差。

注 2：过量铁离子阻止颜色完全呈现从而会干扰测定。如果对所绘出结果的正确性有任何怀疑，则应测定稀释的样品，并将所得结果与原来的结果加以比较。首先应试 1:1 稀释的溶液，如果原始溶液和 1:1 稀释的溶液的测定结果不一致，则应接着测定 9:1 稀释的溶液。

注 3：FerroVer 具有有限的有效期，在理想 (低温、干燥) 的条件下，将能保存几年。在恶劣 (高温、潮湿) 的情况下，六个月后将会失效。应定期用含有铁离子 (Fe^{2+}) 的样品进行检查，如果出现特有的橙色，则 FerroVer 仍可使用；如果没有橙色出现，则应弃去 FerroVer 粉剂包。

3.13.6 计算

a) 如果所用的是原子吸收 (AA) 法：

$$\text{碳酸铁含量 (\%)} = 0.00104 \times \text{滤液中的 } \text{Fe}^{2+} \text{ 浓度 (mg/L)} \quad \dots\dots\dots (22)$$

b) 如果所用的是比色法：

如 10mL 滤液稀释至 1000mL，则：

$$\text{碳酸铁含量 (\%)} = 0.104 \times \text{滤液中的 } \text{Fe}^{2+} \text{ 浓度 (mg/L)} \quad \dots\dots\dots (23)$$

如 1mL 滤液稀释至 1000mL，则：

$$\text{碳酸铁含量 (\%)} = 1.04 \times \text{滤液中的 } \text{Fe}^{2+} \text{ 浓度 (mg/L)} \quad \dots\dots\dots (24)$$

3.14 碳酸锌和碳酸铅含量

3.14.1 概述

作为杂质而通常存在于钻井液用重晶石中的两种碳酸盐是碳酸锌和碳酸铅。这两种化合物均可溶于 10% 醋酸溶液中，而其他存在于重晶石中的铅和锌的盐——闪锌矿 (ZnS) 和方铅矿 (PbS) 则不溶于 10% 醋酸溶液。

3.14.2 仪器和药品

- a) 烘箱可调温至 $104 \pm 2^\circ\text{C}$ ($220 \pm 5^\circ\text{F}$)。
- b) 干燥器。
- c) 研钵和研杵。
- d) $75\ \mu\text{m}$ 筛。
- e) 天平：精度为 $\pm 0.0001\text{g}$ 。
- f) 烧杯：250mL，1 个。
- g) 醋酸溶液（CAS# 64-19-7）：质量分数为 10%。
- h) 漏斗：77mm (3 in)，1 个。
- i) 滤纸：Whatman# 1 或相当的滤纸，直径为 11 cm。
- j) 容量瓶：100mL，1 个。
- k) 磁力搅拌器，带有搅棒。
- l) 原子吸收分光光度计。
- m) 原子吸收标准样品：在 10%醋酸溶液中制备的 Pb 和 Zn 标准溶液。

3.14.3 提取程序

- 3.14.3.1 取一份已磨细且 100%通过筛网的代表性重晶石样品，在烘箱中干燥 4 h。
- 3.14.3.2 称取 1g 重晶石样品于 250mL 烧杯中。
- 3.14.3.3 加入 80mL 10%醋酸溶液。
- 3.14.3.4 将搅棒放进烧杯中后，放在磁力搅拌器上搅拌 10min。
- 3.14.3.5 用滤纸过滤至 100mL 容量瓶中。
- 3.14.3.6 用少量 10%醋酸溶液将烧杯洗涤两次。
- 3.14.3.7 用 10%醋酸稀释至刻度。

3.14.4 用原子吸收法测定铅和锌的程序

按照生产厂家推荐的仪器安装和操作系统测定铅和锌。

3.14.5 计算

$$\text{碳酸锌含量 (\%)} = 0.0192 \times \frac{\text{滤液中的 Zn 浓度 (mg/L)}}{\text{样品重 (g)}} \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$\text{碳酸铅含量 (\%)} = 0.0129 \times \frac{\text{滤液中的 Pb 浓度 (mg/L)}}{\text{样品重 (g)}} \quad \dots\dots\dots (26)$$

3.15 碳酸盐总量

3.15.1 概述

将样品用酸处理后，全部碳酸根从重晶石中释放出来。离析的碳酸根被合适的吸收剂（烧碱石棉剂）吸收，然后根据吸收剂的增重测定碳酸根含量。测定程序是在气密的气体分离器中用惰性载气进行的。

3.15.2 仪器和药品

- a) 天平：精度为 $\pm 0.0001\text{g}$ 。
- b) $149\ \mu\text{m}$ 筛。
- c) 锥形瓶：125mL，2 个。
- d) 锥形瓶：250mL，2 个。
- e) 圆底烧瓶：250mL，1 个。
- f) 瓶子：250mL，3 个。
- g) 烧碱石棉剂（CAS # 1310-73-2）：饱含 NaOH 的石棉。

注意：石棉是一种有害的物质。参见本标准“API 引言”中关于使用石棉的警告和注意事项部分。

SY/T 6240—2008

h) 氯化钙 (CAS #10043-52-4): ACS 试剂级。

i) 载气: 瓶装氮气, 带有压力表和压力调节器。

j) 高氯酸 (CAS #7601-90-3): ACS 试剂级。

注意: 强酸, 使用时要采取适当的安全措施。

k) 高氯酸溶液: 浓 HClO_4 和水重量比为 1:3。

l) 硫酸 (CAS #7664-93-9): ACS 试剂级。

注意: 强酸, 使用时要采取适当的安全措施。

m) 玻璃管: 外径为 6mm~10mm。

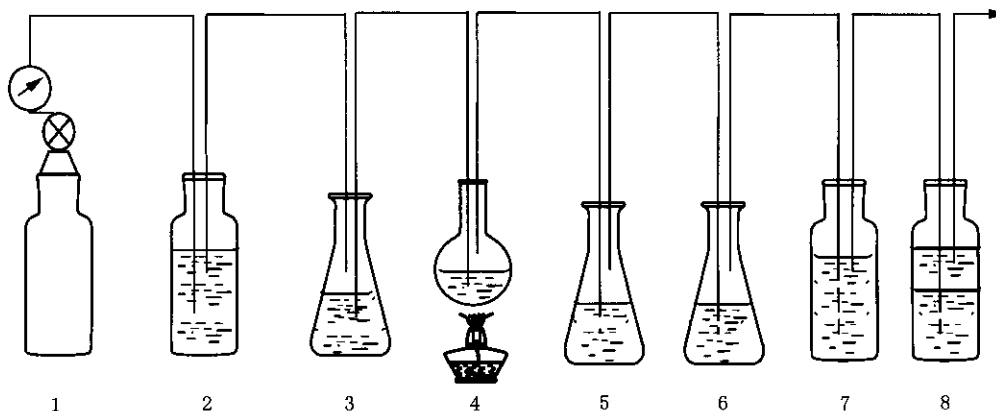
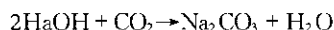
n) 橡胶塞: 适合于瓶子和锥形瓶。

o) 加热套: 适合于圆底烧瓶, 带有可变变阻器。

注 1: 由 7 个玻璃瓶和烧瓶按序排列组成的气体分离装置应按图 2 所示用玻璃管和橡胶塞连接。

注 2: 烧碱石棉剂吸收管在取下称重或不用时, 应防止吸收空气。取下胶管连接部分并把橡胶袋套在露出的玻璃管上。

注 3: 在最后一个吸收管内的烧碱石棉剂上面必须加干燥剂, 以便吸收下述反应中所产生的水。



1—氮气瓶; 2—烧碱石棉剂吸收器; 3—高氯酸容器; 4—分解用容器; 5—水蒸气吸收瓶;

6—硫酸干燥器; 7—氯化钙吸收器; 8—上部装有氯化钙的烧碱石棉吸收器。

图 2 用于碳酸盐总量测定的烧碱石棉剂气体分离装置示意图

3.15.3 测定程序

3.15.3.1 取一份已磨细且 100% 通过筛网的代表性的重晶石样品。

3.15.3.2 称取适量的重晶石样品 (5g~10g), 放进 4 号烧瓶中。

3.15.3.3 安装气体分离装置并用氮气清洗 20min。

3.15.3.4 取下装有烧碱石棉剂的 8 号瓶并称重 (准确至 0.5mg), 重新连接到装置上。

3.15.3.5 在仍然通氮气的情况下, 取下 3 号锥形瓶的塞子, 迅速加入 120mL 高氯酸溶液, 重新塞住。

3.15.3.6 氮气将把酸带入盛有样品的 4 号烧瓶, 煮沸 4 号烧瓶 10 min。

3.15.3.7 继续通氮气 20min。

3.15.3.8 取下装有烧碱石棉剂的 8 号瓶并称重 (准确至 0.5 mg), 所增加的重量就是由样品中离析的二氧化碳的重量。

3.15.4 计算

$$\text{碳酸盐} (\text{CO}_3) \text{ 含量} (\%) = \frac{135 \times \text{增加的重量} (\text{g})}{\text{样品重} (\text{g})} \dots\dots\dots (27)$$

3.16 酸溶性硫化物含量

3.16.1 概述

3.16.1.1 钻井液用重晶石中的酸溶性硫化物浓度是用盐酸酸化后用 Garrett 气体分离器 (GGT) 测定离析硫化氢 (H_2S) 气体的办法来测定。Garrett 气体分离器 (GGT) 将气体从液体中分离出来, 要防止 H_2S 检测器受污染。最好的 H_2S 检测器是 Drager 管或相当的检测器, 尽管醋酸铅试纸盘也可用于 GGT 中指示 H_2S 是否存在。由于 H_2S 与试剂反应时沿管长度方向逐渐变黑, 所以 Drager (或相当的) 管可定量地检测 H_2S 。用于低浓度范围的 Drager 管是白色的, 除非 H_2S 将其颜色变成棕黑色。

3.16.1.2 适合于本实验的重晶石样品应按钻井液要求粉碎到一定粒度的钻井液用商品重晶石。由于新产生的硫化物矿物表面可能被空气氧化, 所以建议 (在实验室) 不要再粉碎样品。

3.16.2 仪器和药品

- a) Garrett 气体分离器 (GGT) 如图 3 所示, 其组成为: 一系列透明塑料气体分离室, 一个惰性气体气源和压力调节器, 一个浮球式流量计以及一个分散管和玻璃球。参见 API RP 13B-1 的附录 A. 17a)。



图 3 安放在磁力搅拌器上的重晶石分析用 Garrett 气体分离式硫化物分析器

- b) 载气: 不与硫化氢、酸和 Drager (或相当的) 管内试剂反应的气体。最好使用氮气或氦气。禁止使用空气、一氧化二氮或其他含氧的气体。
- c) Drager (或相当的) H_2S 分析管: 用于低浓度范围的, 标有 “ H_2S 100/a” (No. CH-291-10)。
- d) 盐酸溶液 (CAS# 7647-01-0) (5 mol/L): 410mL HCl 溶于 1 L 溶液。
- e) 消泡剂 (盛于滴瓶中)。
- f) 注射器: 20mL, 1 个, 用于取盐酸。
- g) 磁力搅拌器: 适合用于 GGT1 号室内的带有塑料或玻璃包住的搅棒 [0.6cm × 2.5cm (1/4in × 1in)]。

SY/T 6240—2008

h) 分析天平：精度为 ± 0.0001g。

3.16.3 测定程序

3.16.3.1 调节气体分离器主体下面的磁力搅拌器以使 1 号室内的搅棒自由转动并剧烈搅拌。

3.16.3.2 应使用瓶装氮气或氦气作为载气。

注：不要使用一氧化二氮或空气，作为载气使用这些气体中的任何一种都可能会导致 H₂S 的氧化。

3.16.3.3 根据所估计的硫化物含量，按表 2 所推荐的样品量，称取适量的重晶石样品，精确到 0.1mg。将其放入到 1 号室内。

表 2 检测不同浓度的硫化物时所用的 Drager（或与之相当的）管规格、样品重和管系数

硫化物浓度范围 mg/L	样品量 g	Drager（或相当的）管规格 （见管件）	管系数 （用于计算）
1.2~24	10.0	H ₂ S 100/a	0.12 ^a
2.4~48	5.0	H ₂ S 100/a	0.12 ^a
4.8~96	2.5	H ₂ S 100/a	0.12 ^a
^a 管系数 0.12 是对新管而言，其规格为 H ₂ S 100/a（CH - 291 - 01），其范围为 100~2000。对于范围为 1~20 的旧管，管系数应取 12。			

3.16.3.4 安装气体分离器的顶盖，并用手均匀地拧紧螺丝的密封“O”型圈。

3.16.3.5 小心敲碎 Drager 管两端的尖头，并按箭头向下装在带孔容器上。同样，将流量计按“顶部（TOP）”向上装好。要确保“O”型圈密封每个管体。

3.16.3.6 按图 3 所示，用软管连接分散管和 Drager（或相当的）管。

注：由于 H₂S 能与许多类型的橡胶和塑料发生反应，所以只能用乳胶管或惰性塑料管。不要扶住软管，以便在压力过高时释放压力。

3.16.3.7 调节 1 号室内的分散管，使其距底部约 2.0 cm，以便使搅棒足以转动。

3.16.3.8 缓慢通入载气 10 s 以驱赶气体分离器内的空气。检查有无漏气，关闭载气。

3.16.3.9 在 1 号室内加入 20mL 5mol/L 盐酸溶液，并开始快速搅拌。

3.16.3.10 立即重新通入载气。调节其流量为 200mL/min~400mL/min（保持浮球在两个记号之间）。

3.16.3.11 观察 Drager 管外观的变化。在通入载气 60min（总时间）之后，读取并记录最大变黑长度（以管上标出的单位）（如果第一个 Drager 管几乎全部变黑，则关掉载气并迅速变换另一支新管，然后重新开始通载气并继续分析。把两个管内变黑长度加在一起用于下面的计算）。

注：为清洗气体分离器，要取下软管和顶盖。从各自的容器中取下 Drager 管和流量计并用塞子堵孔。用软刷、热水和温和的清洁剂清洗。用管刷清洗各室之间的通道。冲洗、漂洗之后，用气体将分散管吹扫干净。用去离子水漂洗仪器并使其排干。

3.16.4 计算

利用精确的样品重量、Drager（或相当的）管内最大变黑长度和表 2 中的管系数（0.12），计算样品中的硫化物含量：

GGT 测定的酸溶性硫化物含量 (mg/L) = $\frac{0.12 \times \text{变黑长度}^*}{\text{样品重 (g)}}$ (28)

注：* 以管上标出的数据计。

3.17 氢氧化钙（石灰）或水泥含量

3.17.1 概述

由于对散装重晶石储仓或储罐清洗不适当，使得有些现场使用的重晶石样品被石灰（氢氧化钙）

SY/T 6240—2008

或水泥污染。这些污染物可以用能溶解石灰的蔗糖水溶液提取重晶石样品的方法来测定。提取液用 0.1 mol/L HCl 滴定至酚酞终点。计算取决于污染物是石灰还是水泥（这可从重晶石的来历或 X-射线衍射数据中知道）。

3.17.2 仪器和药品

- a) 分析天平：精度为 $\pm 0.001\text{g}$ 。
- b) 磁力搅拌器。
- c) 搅棒。
- d) 锥形瓶：250mL，若干个。
- e) 滴定管：25mL，1 支。
- f) 149 μm 筛。
- g) 量筒（TC）：100mL，1 个。
- h) 蔗糖（CAS # 57-50-1）：晶态（可使用任何一种颗粒状食用白糖）。
- i) 盐酸（CAS # 7647-01-0）溶液：0.1mol/L 标准溶液。
- j) 酚酞指示剂（CAS # 77-09-8）溶液：1g 酚酞溶于 100mL 50% 酒精水溶液。

3.17.3 测定程序

- 3.17.3.1 取一份已磨细且 100% 通过筛网的代表性重晶石样品。
- 3.17.3.2 用天平准确称取 1.0g 样品于 250mL 锥形瓶中。
- 3.17.3.3 加入 65mL~70mL 去离子水，放进磁力搅拌器搅棒。
- 3.17.3.4 加入 15g 蔗糖（商品结晶状糖），并放在磁力搅拌器上以中等速度搅拌 1 min。
- 3.17.3.5 关掉搅拌器，使溶液静置 2min。
- 3.17.3.6 加入 2 滴~3 滴酚酞指示剂溶液，并用 0.1mol/L HCl 滴定至酚酞终点。记录所消耗的 0.1 mol/L HCl 体积。

3.17.4 计算

3.17.4.1 如果污染物是石灰，则：

$$\text{石灰含量 } [\text{Ca}(\text{OH})_2] (\%) = \frac{0.370 \times 0.1 \text{ mol/L 的 HCl 消耗量 (mL)}}{\text{样品重 (g)}} \quad \dots\dots (29)$$

3.17.4.2 因大多数油井水泥中约 50% 是石灰，所以若污染物是水泥，则：

$$\text{水泥含量} \% (\text{大约}) = 2 \times \text{石灰含量} (\%) \quad \dots\dots\dots (30)$$

4 X-射线荧光分析

4.1 概述

4.1.1 在常规 X-射线荧光（XRF）光谱分析中，从一个 X-射线管（或偶尔从放射性同位素）产生的 X-射线用于照射重晶石矿样。这一入射的 X-射线束激发样品中的各种元素，使这些元素发射（发荧光）各自的 X-射线特征谱。

4.1.2 然后以电子的或光学的方法将这些元素光谱分离为各自的 X-射线谱线，而每个谱线代表给定元素的特征谱线。然后根据这些谱线的波长（或能量）可定性地鉴别这些元素，而用这些谱线的强度可确定各自的浓度。

4.1.3 这一非破坏性 XRF 方法可用于分析原子序数大于 10 的所有元素。实际上分析所需的时间比较短，比常规湿法化学分析所需时间短得多。

4.1.4 这种分析方法的局限性之一是只能用于分析元素，而不能分析化合物。但分析结果的若干种示构方法可用于确定矿物或化合物的组分。

4.1.5 两种类型的 XRF 仪器用于测定谱线及其强度。一种是用分析用晶体解析谱线的长色散、XRF 光谱仪。另一种是用已处理的硅晶体和多波道分析器分辨 XRF 谱线能量的能量色散 XRF 光

SY/T 6240—2008

谱仪。

4.1.6 由于入射的 X-射线束只能透入几微米的样品表面, 所以为得到好的结果, 关键是样品制备。入射的(主要的) X-射线和发射的(次要的) X-射线均被相邻的颗粒或原子减弱, 这种现象称为基体效应。因此, 样品的物理形态(如粒度、表面光滑度和元素的浓度)对分析的结果(响应)有着极大影响。

4.1.7 一般使用两种样品制备程序。在熔融法中, 将样品与助熔剂混匀之后在高温下熔融以形成稳定的玻璃珠。

此方法的主要优点是所有元素作为玻璃体同处在相同的、完全确定的化学环境中。样品是均质的, 因而可消除粒度的影响。同时, 因样品是用助熔剂稀释了的, 所以基体效应很小并能准确地计算。也可用纯化学药品制备校准标样。

4.1.8 在第二个程序(即粉末压片法)中, 重晶石粉末(纯的或与少量粘合剂混匀的)在高压下压成小片, 而后用 XRF 光谱仪分析。此法比熔融法快速简便, 并且只要小心操作, 可得到相当精确的结果。原子序数低的元素(如铝、硅等)的分析则不太准确。此程序同样也需要一个用湿法化学分析方法分析过的、所组成的元素与样品相似的母料制备的实验室样品(标准样品)。

4.2 仪器和药品

a) X-射线荧光光谱仪: 可使用任何类型仪器。仪器的安装应遵循生产厂家推荐的要求。

b) XPF 光谱仪用计算机软件(通常由仪器生产厂家供应)可任选。

c) 马福炉: 可调温至 $1100^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 。

d) 烘箱: 可调温至 $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ($230^{\circ}\text{F} \pm 10^{\circ}\text{F}$)。

e) Meker 型灯: 2 个以上。

f) 95%铂—5%金坩埚和盖: 20mL~25mL, 若干个。

注: 石墨坩埚也可作为替代物使用。

g) 95%铂—5%金样品模: 若干个大小适合于 XPF 样品架的。

注: 也可用石墨模作为替代物。

h) 液压压片机: 至少可加压至 276000 kPa (40000 psi)。

i) 压片模: 大小适合于 XPF 样品架的。

j) 冲击式研磨机和研磨瓶。

k) 计时器。

l) 加热板。

m) 分析天平: 精度为 $\pm 0.001\text{g}$ 。

n) $45\mu\text{m}$ 筛。

o) 坩埚钳。

p) 铂丝搅拌器。

q) 聚四氟乙烯(Teflon®或相当的)搅棒。

r) 塑料样品杯和塑料薄膜(如 Mylar®或相当的): 大小适合于 XRF 光谱仪的。

s) 无水四硼酸锂(CAS #12007-60-2): “光谱”级粉末。

t) 硼酸(CAS #10043-35-3): “光谱”级粉末。

u) 氧化锆(CAS #20619-16-3): “光谱”级粉末。

v) 无水碳酸锂(CAS #584-13-2): “光谱”级粉末。

w) 无水硝酸锂(CAS #7790-69-4): “光谱”级粉末。

x) 氧化镧(CAS #1312-81-8): “光谱”级粉末。

y) 氢溴酸(CAS #10035-10-6)溶液(10%): 10g HBr 溶于 90mL 水。

z) 助熔剂混合物 A: 47%四硼酸锂, 37%碳酸锂, 16%氧化镧。

aa) 助熔剂混合物 B: 90%四硼酸锂, 10%硝酸锂。

bb) 人工标样: 若干个, 由“纯”元素化合物(如 BaSO_4 , SrSO_4 , SiO_2 , Fe_2O_3 等)组成, 要包括所有待分析的元素。浓度范围应包括未知样品中的估计浓度。

cc) 重晶石矿标样: 若干个, 用常规湿法化学分析法分析过所有组分。另外浓度范围(如 BaSO_4 , SiO_2 , Fe_2O_3 等的浓度)应包括所估计的未知样的浓度。

4.3 样品制备程序

4.3.1 将具有代表性的重晶石样品在 110°C 下干燥至少 2h。

4.3.2 将干燥过的样品在冲击式研磨机中研磨使其 100%通过 $45\mu\text{m}$ 筛网。

4.3.3 取部分已研磨的样品置于铂—金坩埚或石墨坩埚中, 将其置于马福炉内在 1000°C 下灰化 30min。

注意: 使用热坩埚和操作熔融物过程中, 要采取适当的安全措施。

4.3.4 将已灰化的样品在冲击式研磨机中研磨以便 100%通过 $45\mu\text{m}$ 筛网。

4.3.5 此时可用下述制备样品的四种方法中的一种或几种方法制备样品(按 4.3.5.1~4.3.5.4 操作)。

4.3.5.1 粉末压片法。

4.3.5.1.1 将大约 20g 已研磨(但未灰化)的样品置于标准压片模内, 用液压压片机加压至 276000 kPa (40000psi)。将所得到的样品片存放以备 XRF 分析用。

注: 作为一种替代方法, 可把松散的重晶石粉末置于塑料样品杯中, 用一塑料(如 Mylar 或相当的)薄膜支撑样品并使其对入射的 X-射线束起“窗口”的作用。但这种方法的准确度和精密度没有压片法高。

4.3.5.1.2 以同样方法制备几个标准样品(可使用人造的和已分析过的标准样品)。

4.3.5.1.3 如果制成小片之后不能使其粘在一起, 可将少量(如 10%)如硼酸之类的粘合剂加入到样品中, 彻底混合后压成片。若是这样, 那么必须以相同的方法制备标准样品。

4.3.5.2 使用助熔剂 A 的熔融玻璃片法。

4.3.5.2.1 用分析天平准确称取 0.500g 已研磨并灰化的重晶石样品、0.050g 氧化锆和 2.000g 助熔剂 A 置于铂—金坩埚中。

4.3.5.2.2 用聚四氟乙烯(Teflon®或相当的)棒搅拌均匀。

4.3.5.2.3 在马福炉内 980°C 下熔融 15min。用坩埚钳夹住坩埚摇动以保证在 5min 之后使混合物混合均匀。

注意: 使用热坩埚操作熔融物过程中, 要采取适当的安全措施。

4.3.5.2.4 将熔融物倒入已在加热板上加热至约 220°C (428°F) 的铂—金样品模中。

4.3.5.2.5 待熔融物冷却 10min 之后, 用坩埚钳将其移至素烧瓦卡上。

4.3.5.2.6 冷却时玻璃珠应收缩并从模子中脱落下来。玻璃珠可直接用于分析(用其贴近模子底部的面), 或在 XRF 分析之前可将其磨光。

4.3.5.2.7 以同样方法制备若干个标准样品(人造的和/或已分析过的重晶石标准样品)。

4.3.5.3 使用助熔剂 B 的熔融玻璃片法。

4.3.5.3.1 用分析天平准确称取 1.000g 已研磨并灰化的重晶石和 4.350g 助熔剂 B 置于铂—金坩埚中。

4.3.5.3.2 用聚四氟乙烯(Teflon®或相当的)棒混合均匀。

4.3.5.3.3 将 10 滴 10% HBr 溶液加至混合物中, 并用盖子盖住坩埚。

4.3.5.3.4 将坩埚置于 Meker 型灯上, 用小火加热几分钟。

4.3.5.3.5 加大火焰并在高温(约 1000°C)下熔融样品 8min。

4.3.5.3.6 偶尔用坩埚钳摇动坩埚以便有助于形成均匀的熔融物, 并驱赶在熔融过程中可能产生的任何气体。

SY/T 6240—2008

注意：使用热坩埚和操作熔融物过程中，要采取适当的安全措施。

- 4.3.5.3.7 将一个铂—金模子放在另一个 Maker 型灯上并加热至高温。
- 4.3.5.3.8 当熔融物变澄清并无气泡之后，将其倒入已加热的模子中。
- 4.3.5.3.9 将已注入熔融物的模子放在素烧瓦片上，使其冷却。
- 4.3.5.3.10 玻璃珠冷却之后将从模子中脱落下来。它可直接用于分析（用其底面分析），或在 XRF 分析之前将其进一步磨光。
- 4.3.5.3.11 以相同方法制备若干个标准样品（人造的和/或已分析的重晶石标准样品）。
- 4.3.5.4 熔融压片法。
- 4.3.5.4.1 用分析天平准确称取 0.500g 重晶石样品和 1.000g 四硼酸锂置于铂—金坩埚中。
- 4.3.5.4.2 用聚四氟乙烯（Teflon®或相当的）棒混合均匀。
- 4.3.5.4.3 将其放入马福炉内，在 1050℃～1100℃熔融 15min，其间有时摇动坩埚以保证熔融物混合均匀。

注意：使用热坩埚和操作熔融物过程中，要采取适当的安全措施。

- 4.3.5.4.4 冷却玻璃珠，加入硼酸至总质量为 1.600g。
- 4.3.5.4.5 用冲击式研磨机将混合物研磨 10min。
- 4.3.5.4.6 用硼酸作盘的支撑物，在液压压片机上以 276000 kPa（40000psi）的压力压片。
- 4.3.5.4.7 以同样的方法制备若干个人工的和/或已分析过的标准样品。

4.4 光谱分析程序

- 4.4.1 以生产厂家所推荐的仪器调试方法，选择为标准样品和待测重晶石样品所要测定的元素的光谱。

注：通常分析下列 8 种元素：钡、铁、硅、铝、钙、硫、锶和镁。也可分析其他的“次要”元素，如铅、锌、锰、钾等，但这些元素通常以低浓度或痕量存在。

- 4.4.2 为在最终结果中得到足够的精度，必须采集光谱数据足够长时间。这可根据仪器或计算机软件所提供的说明书确定。
- 4.4.3 大多数仪器生产厂提供自动完成数据处理的计算机软件。这包括标准光谱的储存、线性和非线性回归分析，统计分析和基体校准等程序。

4.5 计算

- 4.5.1 熔融玻璃盘法：很少或根本不需要元素之间或基体的校正。助熔剂 A 方法含有锂离子，这可有效地将样品稀释到样品的浓度与 X-射线强度之间的关系为线形关系的浓度。分析结果或用图解法或用计算机软件与已校准的标准样品加以比较。

- 4.5.2 熔融压片法：结果与标准样品加以比较，并使之符合由浓度—强度值绘制的曲线。浓度与 X-射线强度之间的相关性为非线性，要用标准曲线加以校正。

- 4.5.3 对两种熔融法而言，从 XRF 分析中所得到的灰化后的样品中的元素浓度，而不是所收到的原始样品的浓度。可用下列方程式对灼烧失重（LOI）进行校正：

$$\text{元素含量（原始样品）（\%）} = \frac{\text{灰化后的样品中的元素含量（\%）} \times [100 - \text{灼烧失重（\%）}]}{100} \quad \dots\dots\dots (31)$$

- 4.5.4 压片法：此方法中基体效应很大，所以为得到准确而可重复的结果，必须检验大量的已分析样品。标准曲线会是非线形的，但计算机程序可用于非线性回归分析或用以校正基体效应。

附录 A (规范性附录) 示构分析

A.1 引言

由湿法化学分析和 X-射线荧光分析所得重晶石矿物的化学分析结果不能给出重晶石各组成矿物的详细结果。但是如果做一些有限的假设,则可推出矿物组分。这种对重晶石矿物的“逻辑”分析称之为示构分析。

A.2 程序和计算

A.2.1 假设所有的钡和锶是以硫酸盐形式存在。如果所用的是湿法化学分析,则可直接得到这些化合物的含量。如果用 X-射线荧光分析则得到氧化物含量:

$$\text{BaSO}_4 (\%) = 1.522\% \times \text{BaO} \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

$$\text{SrSO}_4 (\%) = 1.733\% \times \text{SrO} \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

A.2.2 酸溶性(HCl)铁是菱铁矿(FeCO_3)或赤铁矿(Fe_2O_3)。不溶于 HCl,但溶于 HNO_3 的黄铁矿可由下列计算得到:

$$\text{FeS}_2 (\%) = 2.148 [\text{用 } \text{HNO}_3 \text{ 所溶解得到的铁的含量} (\%) - \text{用 HCl 溶解所得到的铁含量} (\%)] \dots\dots\dots (\text{A.3})$$

A.2.3 Fe_2O_3 可从溶于 HCl 的铁含量计算得到:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\%) = 0.699 \times [\text{溶于 HCl 的铁含量} (\%) - 0.482 \times \text{菱铁矿含量} (\%)] \dots\dots\dots (\text{A.4})$$

A.2.4 铝硅酸盐矿物包括长石、粘土、云母等。可由氧化铝含量按下式估算铝硅酸盐含量:

$$\text{硅酸盐含量} (\%) = 2.7 \times \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 含量} (\%) \dots\dots\dots (\text{A.5})$$

A.2.5 从氧化硅总量中减去铝硅酸盐中的氧化硅含量,可估算游离氧化硅或石英含量:

$$\text{石英含量} (\%) = \text{氧化硅含量} (\%) - 0.47 \times \text{硅酸盐含量} (\%) \dots\dots (\text{A.6})$$

A.2.6 从水溶性钙含量可求得硫酸钙(如石膏)含量:

$$\text{石膏含量} (\%) = 4.295 \times \text{水溶性钙含量} (\%) \dots\dots\dots (\text{A.7})$$

注:这是在假定没有任何 CaCl_2 存在时做出的。

A.2.7 从可溶于 HCl 的钙的含量和水溶性钙含量的差值可估算碳酸钙含量(假定未检测到石灰或水泥):

$$\text{CaCO}_3 (\%) = 2.497 \times [\text{可溶于 HCl 的钙的含量} (\%) - \text{水溶性钙含量} (\%)] \dots\dots\dots (\text{A.8})$$

A.2.8 灼烧失重主要是由于碳酸盐中的 CO_2 的损失,其次是由于粘土矿物中的水的损失而引起。

A.2.9 上述示构分析“模式”完全是一个实例,只要化学上是正确的,也可使用其他模式。也可以非常简单地编成计算机程序,使示构分析的计算非常容易和快速。

SY/T 6240—2008

附录 B
(资料性附录)
单位换算表

单位换算表见表 B.1。

表 B.1 单位换算表

性能	英制单位		SI 制单位		转换系数	举 例
机械性能	单位名称	单位符号	单位名称	单位符号	乘数	
长度	英尺	ft	米	m	0.3048	10000ft = 3048m
孔径	英寸	in	毫米	mm	25.4	12¼in = 311mm
管径	英寸	in	毫米	mm	25.4	4¼in = 114mm
钻头尺寸	英寸	in	毫米	mm	25.4	12¼in = 311mm
钻压	磅	lb	牛 [顿]	N	4.4	20000lb = 88000N
旋转速度	每分的转数	rpm	每分的转数 ^a	r/min	1	45rpm = 45r/min
喷嘴尺寸	½英寸	½ in	毫米	mm	0.79	1½in = 7.9mm
喷嘴速度	英尺/秒	ft/s	米/秒	m/s	0.3048	40ft/s = 122m/s
钻速	英尺/小时	ft/h	米/小时 ^a	m/h	0.3048	30ft/h = 9m/h
体积	美桶	bbl	立方米	m³	0.159	3000bbl = 477m³
衬管尺寸	英寸	in	毫米	mm	25.4	6½in = 165mm
杆径	英寸	in	毫米	mm	25.4	2¼in = 57mm
摇杆长度	英寸	in	毫米	mm	25.4	16in = 406mm
泵排量	美桶/分钟	bbl/min	立方米/分钟 ^a	m³/min	0.159	8.5bbl/min = 1.35m³/min
	加仑/分钟	gpm	立方米/分钟 ^a	m³/min	0.00378	357gpm = 1.35m³/min
泵压	磅/平方英寸	psi	千帕	kPa	6.9	2500psi = 17300kPa
环隙流速	英尺/分钟	ft/min	米/分钟 ^a	m/min	0.3048	200ft/min = 61m/min
沉降速度	英尺/分钟	ft/min	米/分钟 ^a	m/min	0.3048	20ft/min = 6.1m/min
温度	华氏度	°F	摄氏度	°C	$\frac{(°F - 32)}{1.8}$	80 °F = 27°C
	摄氏温度	°C	摄氏度	°C	1.0	
粘度	秒/夸脱		秒/升	s/L	不能正常转换	
	秒/1000cm³		秒/升	s/L	1.0	
泥浆比重	磅/加仑	lb/gal	千克/立方米	kg/m³	120	10lb/gal = 1200kg/m³
	磅/立方英尺	lb/ft³	千克/立方米	kg/m³	16	74.8lb/ft³ = 1200kg/m³

SY/T 6240—2008

表 B.1 (续)

性能	英制单位		SI 制单位		转换系数	举 例
机械性能	单位名称	单位符号	单位名称	单位符号	乘数	
压力梯度	磅/平方英尺	lb/ft ³	千帕/米	kPa/m	22.6	0.52psi/ft = 11.8kPa/m
流体静压头	磅/平方英寸	lb/in ²	千帕	kPa	6.9	4000psi = 27600kPa
剪(切)应力	磅/100平方英尺		帕	Pa	0.48	20lb/100ft ² = 960Pa
	达因/cm ²	ynes/cm ²	帕	Pa	0.100	10dynes/cm ² = 1.0Pa
剪切速率	秒的倒数		秒的倒数	s ⁻¹	1.0	
表观塑性粘度	厘泊	cP	厘泊 ^a	cP		
流动点	磅/100平方英尺	lb/100ft ²	帕	Pa	0.48	15lb/100ft ² = 7.2Pa
静切力	磅/100平方英尺	lb/100ft ²	帕	Pa	0.48	3lb/100ft ² = 1.44Pa
刻度盘读数 标准 V - G 米 幂律常数	磅/100平方英尺 1.065	lb/100ft ² 1.065	帕	Pa	0.51	刻度盘读数 - 10 = 5.1Pa
<i>n</i>	无单位					
<i>K</i>	达因·秒 ⁿ /平方厘米	dynes·s ⁿ /cm ²	毫帕秒 ⁿ /平方厘米	mPa·s ⁿ /cm ²	100	10dynes·s ⁿ /cm ² = 100mPa·s ⁿ /cm ²
	磅力·秒 ⁿ /100平方英尺	lb·s ⁿ /100ft ²	毫帕秒 ⁿ /平方厘米	mPa·s ⁿ /cm ²	479	1.2lb·s ⁿ /100ft ² = 575mPa·s ⁿ /cm ²
API 滤液	立方厘米/30分钟	cm ³ /30min	立方厘米 ^a /30分钟	cm ³ /30min		
滤饼	1/2英寸	1/2 in	毫米	mm	0.8	3/2 in = 2.4mm
含砂量	体积		立方米/立方米	m ³ /m ³	0.01	10% = 0.1m ³ /m ³
固相含量						
油含量						
水含量						
粒径大小	微米	μm	微米	μm	1.0	
化学性能						
离子浓度	克/加仑	g/gal	毫克/升 ^a	mg/L	17.1×比重	500g/gal = 8600mg/L
	ppm	ppm	毫克/升 ^a	mg/L		100000ppm of NaCl × 1.0707 = 107070mg/L
碱度	立方厘米/立方厘米	cm ³ /cm ³	立方厘米/立方厘米	cm ³ /cm ³		
<i>P</i> ₁ , <i>M</i> ₁ , <i>P</i> ₁ , <i>P</i> ₂ 亚甲基蓝测定法						

SY/T 6240—2008

表 B.1 (续)

性能	英制单位		SI 制单位		转换系数	举 例
机械性能	单位名称	单位符号	单位名称	单位符号	乘数	
亚甲基蓝含量	立方厘米/ 立方厘米	cm ³ /cm ³	立方厘米/ 立方厘米	cm ³ /cm ³		
杂项的						
附加密度	磅/美桶	lb/bbl	千克/立方米	kg/m ³	2.85	10lb/bbl = 28.5kg/m ³
腐蚀速率	磅/(平方英尺·年)	lb/(ft ² ·年)	千克/(平方米·年)	kg/(m ² ·年)	4.9	0.9 (lb/(ft ² ·年)) = 4.3kg/(m ² ·年)
	1/1000 年		毫米/年	mm/年	0.0254	200mil/年 = 5.08mm/年
粘土产率	美桶/美吨	bbl/ton	立方米 ^a /吨	m ³ /t	0.175	100bbl/t = 17.5m ³ /t
水功率	马力	hp	千瓦	kW	0.746	600hp = 450kW
筛孔大小						
筛孔	孔数/英寸	mesh	孔数/厘米	孔数/cm	0.254	100mesh = 25.4 孔数/cm
孔径	微米	μm	微米	μm	1	
过流面积	面积百分数		平方米/平方米	m ² /m ²	0.01	30% = 0.3m ² /m ²
钻杆质量	磅/英尺	lb/ft	千克/米	kg/m	1.49	19.5lb/ft = 29.1kg/m
油基泥浆						
油含量			立方米/立方米			
水含量	体积百分数			m ³ /m ³	0.01	10% = 0.1 m ³ /m ³
乳状液稳定度	伏特	V	伏特	V		
活性	无单位					
矿化度	磅/分	ppm	毫克 ^a /升	mg/L	比重	250000ppm of CaCl ₂ × 1.24 = 310000mg/L
苯胺点	华氏度	°F	摄氏度	°C	$\frac{(^{\circ}\text{F} - 32)}{1.8}$	150 °F = 66°C
^a 表示在 API 2564 最佳单位内可接受的误差。						