

动物膠法測定二氧化矽的一些問題

总结方法在鉄礦和矽酸鹽上的应用

鞍山分局檢驗室 龔美菱

用动物膠（也可用白明膠）法測定不同物質中的二氧化矽，現在已經是相当普遍的了，特別在鉄礦和矽酸鹽礦石上尤為广泛。本文拟把苏联科学院近几年来对矽酸在溶液中一些性質的研究和作者曾經做过的一些工作，結合我們數年来在用动物膠法測定鉄礦和矽酸鹽礦石中的二氧化矽所遇到的問題，圍繞用动物膠法測定二氧化矽为中心，作一較為系統的叙述。

矽酸的性質及其形态变化

矽酸的几种形态：使二氧化矽与碱溶融，获得的矽酸用鹽酸酸化之；或使四氯化矽水解，即可获得矽酸。矽酸的分子式通常可以通式： $xSiO_2 \cdot yH_2O$ 表示（ x 和 y 可等於任何正整数）。根据矽酸所表现出来的物理、化学特性，E. H. El'POBA 把它分为三类：1. α -形态矽酸，其特征为矽酸呈單純的矽酸質点近乎分子状态存在者，它能与鉍酸鉍形成黃色矽鉍酸鉍絡合物，因而可借比色法以測定之。2. γ -形态矽酸，其特征为一种聚合程度頗大的膠态矽酸，它能为蛋白質所凝聚而从溶液中沉析出来。3. β -形态矽酸，其分子聚合程度介乎 α -形态和 γ -形态之間，而約为 γ -形态的350分之一，它既不能与鉍酸鉍形成黃色絡合物，也不能为蛋白質所凝聚。

三种形态的矽酸，与通常的化学平衡一样，在溶液中有着一一定的平衡关系（ $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ ），当客观情况变更时，其平衡也随之轉移。为使矽酸能被动物膠所凝聚，則必須使矽酸全轉化为 γ -形态。下面將討論一些影响矽酸平衡轉移的因素。

在不同矿酸、不同酸度时矽酸的变化：在不同矿酸介質中，以及当其酸度变化时，溶液中各种形态矽酸的比例也随着变化，E. H. El'POBA 曾研究过在HCl、HNO₃、及H₂SO₄等介質中，酸度在8 N以下时，各种形态矽酸的变化情况。試驗是用Na₂Si₂O₅溶液进行的，在HCl溶液中，試驗了从1.4 N~8 N

的酸度区域，以不同保温時間，获得結果（均为双結果平均而得，下同）如圖1、2、3。

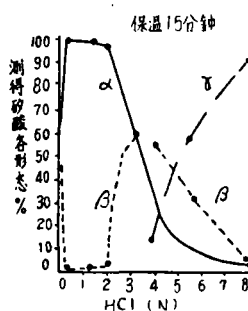


圖 1

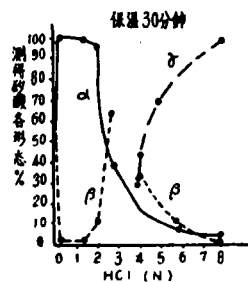


圖 2

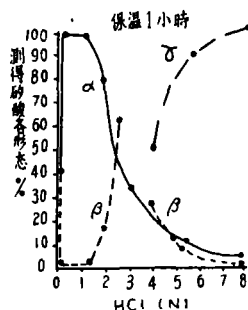


圖 3

从圖示可知，在HCl濃度为4 N以上时， γ -形态矽酸始迅速生成，而在不同的保温情况中，以保温30分鐘为最好，在酸度达8 N时， γ -形态矽酸达到97%。

在HNO₃溶液中，矽

酸的聚合程度，相应的要比在HCl中为差，試驗的酸度区域为0.8~8 N，結果如圖4、5。

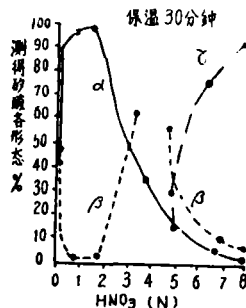


圖 4

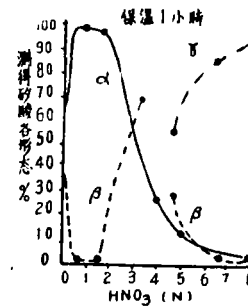


圖 5

从圖示可知, 在 HNO_3 溶液中, 在酸度为 4.5 N 以上时, 始有 γ -形态矽酸形成, 而在酸度达 8 N 时溶液中 γ -形态矽酸, 仅佔 94% 左右。

在 H_2SO_4 溶液中, 矽酸的聚合情况相应更差, 从圖 6、7 所示, γ -形态矽酸在酸度为 6 N 以上时才出現, 至 8 N 时仅为 90%。

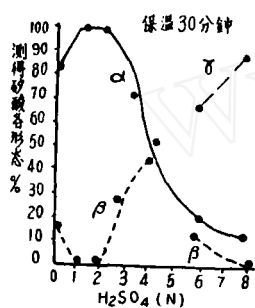


圖 6

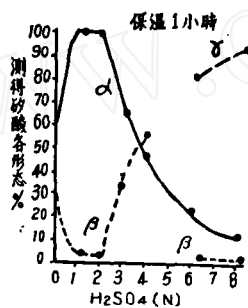


圖 7

作者曾在此基础上, 再提高酸度以探求 γ -形态矽酸的变化情况。

試驗是用标准 SiO_2 与 Na_2O_2 在镍坩埚中熔融后, 調整酸度, 用动物膠以凝聚矽酸, 而后以重量法测定之, 这样测得的矽酸, 就作为 γ -形态矽酸, 测得結果如表 1。

应该說明, 酸度在 10 N 以上时, 是用 HCl 和 H_2SO_4 混酸来調节的。

高酸度时测得形态矽酸結果 表 1

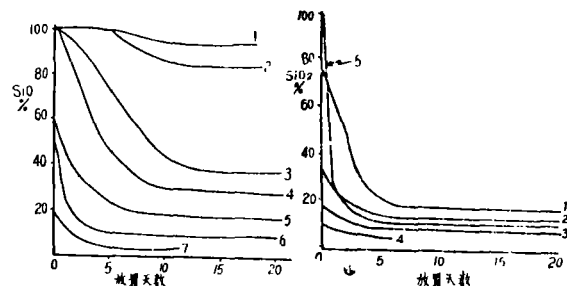
順序	酸 度 (N)	引入 SiO_2 (克)	测得 SiO_2 (克)	γ -形态矽酸 %
I	9.0	0.1124 0.2522	0.1107 0.2485	98.5 98.6
II	1.0	0.2522	0.2490	98.7
III	12.	0.1124 0.2278 0.2278	0.1128 0.22699 0.2268	100.4 99.6 99.6
IV	>14.	0.2318 0.2318 0.2522	0.2312 0.2313 0.2523	99.7 99.7 100.0

試驗結果指出, 当酸度升高时, 矽酸的聚合情况就更加完善, 酸度在 12 N 以上 (矽酸濃度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{SiO}_2/\text{ml}$ 以上) 时, γ -形态矽酸已接近 100%。

矽酸濃度对矽酸聚合的影响: 矽酸的聚合程度不仅随酸度的增加而增加, 同时也随濃度的增加而增加。

M.M.ПИРЮТКО 和 Ю.А.ИЛИНДТ 曾做过下述实验, 矽酸系用純 SiO_2 与無水碳酸鈉溶解后用 HCl 酸化而成, 配成一系不同濃度的矽酸溶液, 每经过一定時間后用比色法测定其以 α -形态存在的矽酸。

实验指出, 在矽酸濃度为 $0.1 \text{ mgSiO}_2/\text{ml}$ 或更低时, 矽酸均以 α -形态存在。当濃度增至 $0.3 \sim 0.5 \text{ mgSiO}_2/\text{ml}$, 酸度为 $0.1 \sim 0.2 \text{ N}$ 时, α -形态矽酸即开始降低, 換句話說, 矽酸已有不同程度形成 β -形态。在不同矽酸濃度及不同酸度时矽酸的聚合情况見圖 8 和圖 9。圖的縱坐标表示比色法测得 SiO_2 与标准值的百分比例, 横坐标表示放置時間。

圖 8: 在酸性溶液中测得 α 形态矽酸之值。圖 9: 在酸性溶液中测得 α 形态矽酸之值。

标准值: $\frac{0.5 \text{ mgSiO}_2}{\text{ml}}$

标准值: $\frac{1 \text{ mgSiO}_2}{\text{ml}}$

1—0.1 N HCl; 2—0.2 N HCl; 3—0.5 N HCl; 4—1 N HCl; 5—2 N HCl; 6—3 N HCl; 7—5 N HCl

M.M.ПИРЮТКО 和 Ю.А.ИЛИНДТ 的实验是为闡明比色法测定 SiO_2 問題而作的, 当矽酸濃度較高时的形态变化沒有研究。

为了进一步了解高濃度矽酸溶液中矽酸聚合情况, 作者做了下述两个实验。

試驗系取标准 SiO_2 与 NaOH 在镍坩埚中熔融后調整至相同体积, 酸度約为 9 N, 用动物膠法测得結果列於表 2。

不同矽酸濃度時測得 γ -形态矽酸結果 表 2

順序	引入 SiO_2g (I)	測得 SiO_2g (II)	γ -形态矽酸 % (I/II)	備 註
1	0.2374	0.2354	99.3	沉淀略帶黑
2	0.2395	0.2359	98.5	
3	0.1916	0.1883	98.3	
4	0.1437	0.1415	98.4	
5	0.0958	0.0936	97.7	
6	0.0479	0.0466	97.3	
7	0.0239	0.0194	81.2	

另一實驗則如上制取標準 SiO_2 值，用蒸發體積使全部的矽酸均呈 γ -形态矽酸而為動物膠所凝聚，而後換算出矽酸濃度和大約酸度，測得結果列於表3。

矽酸濃度、酸度和矽酸聚合的關係 表 3

順 序	引入 SiO_2 (g)	測得 SiO_2 (g)	相對誤差 %	矽酸濃度 mgSiO_2/ml	大約酸度 (N)
1	0.2374	0.2357	-0.59	8.42	12.4
2	0.2395	0.2365	-1.27	7.87	13.0
3	0.1916	0.1870*	-2.39	7.19	16.1
4	0.1437	0.1434	-0.21	6.53	18.0
5	0.0958	0.0958	0	4.79	19.8
6	0.0479	0.0474	-1.01	3.13	20.0
7	0.0239	0.0214	+1.02	1.63	20.0

註：有*者，灼燒後殘渣撒出一點。

從圖 8、圖 9 所示和表 2、表 3 結果，可以看出，矽酸的聚合，隨矽酸的濃度增加而增加，在動物膠法測定 SiO_2 中，不僅可借提高酸度來使矽酸聚合，而且也可用提高矽酸濃度的方法使矽酸聚合。這一關係指出了動物膠法測定 SiO_2 範圍的廣闊性。

靜置時間對矽酸聚合的影響：前面曾經提到，矽酸的各种形态隨着酸度、本身濃度而有一定的平衡，從圖 8、圖 9 也可看出，在開始幾天，用比色法測得結果（ α -形态矽酸）逐日降低，而各在經過一定時間後，測得結果已無顯著波動，這就有力的證明了此時溶液中 α -形态矽酸與其他形态矽酸已達到了平衡。在平衡既已到達以後，如不改變外界條件，溶液中各种形态矽酸的比例，也就不再改變。因此，在用動物膠法測定 SiO_2 的分析過程中，不論進行到什麼程度，如果有必要的话，暫擱下來，都不會有什麼影響的。有人曾提出在測定過程中，在加入動物膠以後不得靜止過久，這種規定是沒有根據的。加膠以

後，多靜止一會只會使矽酸凝聚得更完善，作者在分析鉄礦中 SiO_2 時，加入動物膠後，靜置了兩晝夜，而後用熱水稀釋濾過，測得結果列於表 4。

加動物膠後溶液靜置兩晝夜結果 表 4

試樣	原結果 $\text{SiO}_2\%$	測得結果 $\text{SiO}_2\%$	誤 差 $\text{SiO}_2\%$
1	0.85	0.86, 0.84	+0.01, -0.01
2	46.00	45.74, 45.62	-0.26, -0.38
3	22.40	22.40, 22.56	0, +0.16
4	51.56	51.66, 51.84	-0.10, +0.28
5	7.86	7.98	+0.12,
6	7.40	6.92, 7.10	-0.48, +0.06
7	13.00	12.92, 12.92	-0.08, -0.08
		13.06, 13.12	+0.06, +0.12

註：試樣 1~6 之原結果為檢驗室之管理試驗（來源見表 10）7 号樣系蘇聯鉄礦標準試樣

從結果指出，靜置達 36 小時以上，對結果沒有影響。

鹽類對矽酸聚合的影響：在稀鹽酸中，M.M. ПИРЮТКО 和 Ю.А. ПИМИДТ 的實際頗說明問題，試驗用矽酸溶液濃度為 $0.5 \text{ mgSiO}_2/\text{ml}$ ，試液中引入不同的鹽類，測得的結果如圖 10，其縱坐標為比色法測得結果與理論含量的 SiO_2 百分比。

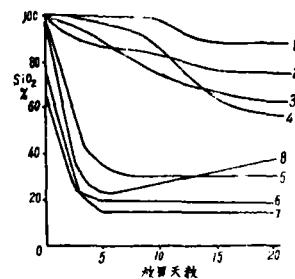


圖 10 鹽類對矽酸聚合影響圖

- 1—0.1 NHCl
- 2—0.1 $\text{NHCl}+38 \text{ mgAlCl}_3/\text{ml}$
- 3—0.1 $\text{NHCl}+40 \text{ mgNaCl}_2/\text{ml}$
- 4—0.1 $\text{NHCl}+40 \text{ mgNaCl}/\text{ml}$
- 5—1 NHCl
- 6—1 $\text{NHCl}+38 \text{ mgAlCl}_3/\text{ml}$
- 7—1 $\text{NHCl}+40 \text{ mgCaCl}_2/\text{ml}$
- 8—1 $\text{NHCl}+40 \text{ mgNaCl}/\text{ml}$

（因篇幅所限，全文待續）