

动物膠法測定二氧化矽 的一些問題(續)

— 总结方法在鉄礦和矽酸鹽上的应用 —

鞍山分局檢驗室 魏美菱

在濃酸中, 作者曾加入鉍鹽和鉍鹽於試液中进行試驗。應該指出, 在矿样溶液里, 还有大量鉄和少量的鋁、鈣、鎂、錳等, 測定时的酸度为鹽酸 8—9N, 保溫時間为 30 分鐘, 測得結果列於表 5。

鹽类对矽酸聚合影响試驗結果 表 5

順序	加入 鹽 类	原結果 SiO ₂ %	測得值 SiO ₂ %	相對誤 差 %
1	加入 50mg NH ₄ Cl/ml	50.44	49.13	-2.50
2		46.36	44.96	-3.00
3	加入 50mg ZnCl ₂ /ml	50.44	49.22	-2.43
4		46.36	45.33	-2.11

註: 原結果系古典法鹽酸兩次干涸殘渣用 HF 处理所得。

从圖示及測定鉄矿样中 SiO₂ 結果, 可以看到, 鹽类对矽酸聚合的影响, 在稀酸中, 鹽类有加速矽酸聚合的作用, 並且稍增加了矽酸的聚合程度, 在 1N HCl 中, 鹽类对矽酸聚合有加速作用。但基本上不能改变其平衡, 当酸度大至 8—9N 时, 鹽类对矽酸聚合已無什么作用。

动物膠法測定 SiO₂ 的几个問題

在硫酸鹽酸混酸中測定 SiO₂: 动物膠法測定 SiO₂, 一般文献介紹均在鹽酸和硝酸中进行, 在矿石分析中大都用鹽酸为介質, 硝酸用的人很少。鹽酸由於本身的濃度有限, HCl 和 H₂O 的恆沸点 HCl%, 換算成酸度仅約为 6.85N。特別对一般鉄矿和矽酸鹽矿石試样, 大都需要碱熔处理, 欲获得鹽酸的高酸度頗为費事, 为了提高酸度, П.А.Тананаев 是直接用品重 1.4 的濃硝酸来处理熔融物的, 全国鋼鉄理化檢驗委员会鋼鉄原材料分析法是用先在水浴上干涸后加入濃鹽酸来取得高酸度, Василев 和 П.И.Васильев 則用加入大量的濃鹽酸来提高酸度, 后者由於降低了

矽酸的濃度, 对低含量 SiO₂ 的測定, 極為不利。在鹽酸介質中測定的另一困难, 在於熔融中引入的大量碱金屬 (Na, K) 蒸發到一定程度时就析出大量鹽类, 給进一步濃縮体积帶來麻煩 (在水浴上进行是可以的, 但較慢)。当然, 对有些鉄矿可以用少量碳酸鈉与之燒結来減少鈉鹽, 但对大部份的矽酸鹽矿石則完全無效。更且在通風不太良好的实验室里, 鹽酸的蒸發濃縮过程, 对分析人員的劳动保护頗为不利。

应用硫酸鹽酸混酸来处理碱熔后的試样以測定 SiO₂, 不仅沒有上述矛盾, 而且劳动条件也大为改善。

用硫酸鹽酸混酸作測定 SiO₂ 介質时, 陽离子的夾帶問題: 鉍、鉍、鉛、鈣等硫酸鹽很易形成沉淀夾帶一起, 試样中如有鉍則会形成鉍酸沉淀, 少数难溶的氯化物同样会析出而沾污矽酸沉淀。当然, 如果获得的矽酸再用氢氟酸处理, 夾帶的影响是完全可以除去的。

考虑到在一般的鉄矿和矽酸鹽矿石中, 鉍、鉍、鉛、鉍及形成难溶氯化物的金屬極少, 可以不予考虑。對於鈣, 它是一个極常見的元素, 但考虑到在有鹽酸存在时, 硫酸鈣的溶解度必將大大增加, 为了确定这个界限, 作者做了下述試驗, 試驗是取有正确結果的試样和苏联标准試样进行的, 在溶液中引入不同量的氧化鈣, 按后述分析方法进行測定, 測結果列于表 6。

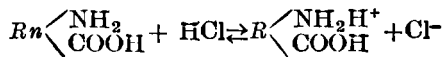
实验結果指出, 在含鈣 35.5 mg 以下各样中, 濃縮体积在 30 毫升以上时, 硫酸鈣不沉淀。再增加氧化鈣量, 也只有在体积較小的几个試样中夾有少量的硫酸鈣沉淀, 考虑到在混酸溶液中, 硫酸、鹽酸的沸点相差甚大, 蒸發体积到一定程度时, 鹽酸必被攆跑, 这里很明显, 鹽酸的存在大大增大了硫酸鈣的溶解度, 适当地增加鹽酸的量, 氧化鈣的含量允許存在 62.5mg。

表6 硫酸鹽作介質時矽化鈣影響試驗結果

試樣號	加入CaO (mg)	液體體積ml	原結果 SiO ₂ %	所得值 SiO ₂ %	誤差 %	備註
1	25.0	37.0	45.68	45.80	+ 0.12	
2		39.7	22.48	22.80	+ 0.32	
3		31.1	13.00	12.99	- 0.01	雙樣平均
1	35.0	30.6	45.68	45.80	+ 0.12	
2		35.0	22.48	22.48	- 0.02	
3		29.6	13.00	13.14	+ 0.14	
1	50.0	35.6	45.68	45.76	+ 0.08	
2		27.0	22.48	23.32	+ 0.84	
3		29.7	13.00	13.60	+ 0.60	
1	62.5	38.0	45.68	45.92	+ 0.24	雙樣平均
2		32.5	22.48	22.56	+ 0.08	
3		35.0	22.48	22.30	- 0.18	
3		27.0	13.00	13.70	+ 0.70	

註：試樣1、2之原結果系用古典法鹽酸兩次干涸並用氫氟酸處理而得。3號系蘇聯標準試樣

產生夾帶現象還得考慮一下在加入動物膠後矽酸凝聚過程中陽離子的包藏和吸留問題，矽酸在測定的情況下，本身已成為一種荷陰電性的膠體，而動物膠系屬於蛋白質體系的一種有機物質，在溶液中具有膠體溶液的性質，其分子式為C₅₅H₈₅N₁₇O₂₃或C₄₇H₇₀N₁₄，曾有人研究認為膠體的結構為， $Rn \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \diagdown \\ COOH \end{smallmatrix}$ ，在酸性溶液中，動物膠有如下的反應：



因此動物膠就成為一種荷陽電性的膠體。矽酸的陰電性和動物膠的陽電性彼此吸引，由於電性中和而發生了凝聚作用，矽酸乃形成更大顆粒的分子團，甚至在較疏的定量濾紙（如589'）上濾過，也不會穿透。

在強鹽酸性介質中，大量的鐵形成了穩定的FeCl₃絡合物，從而大大地減少了吸附的可能性，其他的陽離子（如鋁、鎂……等）如果在鹽酸干涸法測定中是很容易被矽酸吸附的，但在分析的條件下，溶液中擁有大量的氫離子，起着阻滯陽離子被矽酸吸附的作用。因此，在用動物膠法測得之SiO₂中，通常被夾帶的陽離子很少很少。

為了檢查用動物膠法測定SiO₂時的雜質夾帶情況，曾取管理礦樣和蘇聯標準試樣用古典法（兩次鹽酸干涸）與動物膠法進行測定，所得殘渣均用氫氟酸和硫酸處理，測得結果列於表7。

從試驗結果指出，鹽酸二次干涸的殘渣用氫氟酸處理所得雜質相當可觀，而用動物膠法測得的SiO₂除2號，5號外，其餘的甚至一點沒有。

8iO₂ 古典法和動物膠法夾帶雜質試驗結果

表7

試樣號	原結果 %	鹽酸兩次干涸結果 %	HF處理後結果 %	雜質 %	動物膠法結果 %	HF處理後結果 %	雜質 %
1	0.85	0.78	0.68	0.10	0.86	0.86	0
		0.88	0.80	0	0.84	0.84	0
2	46.00	46.24	46.24	1.00	45.74	45.68	0.06
					45.62	45.58	0.04
3	22.40	22.60	22.24	0.36	22.56	22.50	0
		21.98	21.96	0	22.40	22.40	0
4	51.56	51.60	51.24	0.36	51.66	51.66	0
		51.52	51.28	0.24	51.64	51.64	0
5	7.86	7.42	7.12	0.30	7.90	7.88	0.02
		8.08	7.68	0.40	7.58	7.58	0
6	7.04	7.08	7.08	0	6.92	6.92	0
		7.52	7.06	0.26	7.10	7.10	0
7	13.00	12.88	12.88	0	12.92	12.92	0
		12.76	12.66	0.10	13.04	13.06	0

註：原結果來源見表10

矽酸的脫水與秤量方法討論：欲使矽酸脫水呈SiO₂狀態，一般文獻記載大都要在1000°C以上，有的甚至規定灼燒至1150°C，但根據我們多年的實踐證明，這溫度顯然是高了一些。根據C. Duval的工作，用動物膠沉淀得的矽酸，在大于505°C灼燒即能達到恆重，不過，未經高溫灼燒的SiO₂，吸水能力很強，因此他提出在850°—950°C灼燒是合適的。蘇聯科學院最近的工作中，關於溫度與矽酸脫水的關係，Ю.В.МОРАЧЕВСКИЙ和М.М.ПИРЮТКО曾做過一個實驗，（原實驗系為測定在不同溫度灼燒後矽酸之溶解度而做的），特摘附於下。表中膠<a>矽酸，系稱取純二氧化矽與六倍之無水碳酸鈉共熔後，熔融物用鹽酸分解之，所得溶液蒸發至干，殘渣用鹽酸浸潤後再用水浸析之，濾過，用熱水洗滌至濾液無氯離子，矽酸在室溫之空氣中干燥之，而後保存於磨口之玻璃瓶中，分析膠<a>有如下的結果：SiO₂：77.52%；H₂O：22.42%，雜質0.06%。膠矽酸系使新蒸餾得之四氯化矽經水解完全後，溶液蒸發至干，殘渣如膠<a>所述進行處理，分析膠有如下的結果，SiO₂：66.72%，H₂O 33.26%，雜質0.02%。試驗結果列於表8。

從表列結果可以看出，在900°C灼燒至恆重時，含水矽酸（我們所得之矽酸與膠<a>相似）之組成已為119SiO₂，H₂O，在一般工業分析中，是完全允許的。

通常在重量法測定SiO₂中，最後的秤量是採取灼燒至恆重的，這里恆重的目的不僅是為了使SiO₂脫

温度与硫酸脱水关系试验结果

表8

处理 顺序	处理 情况	胶 (A)			胶 (B)		
		SiO ₂	H ₂ O	分子式	SiO ₂	H ₂ O	分子式
1	在室温空气中干燥	77.52	22.42	SiO ₂ ·1.10H ₂ O	66.72	33.26	SiO ₂ ·1.7H ₂ O
2	在105°烘干	95.33	4.67	SiO ₂ ·0.05H ₂ O	95.80	4.20	6.8SiO ₂ ·H ₂ O
3	在200°烘干	76.74	3.26	7.2SiO ₂ ·H ₂ O	67.6	3.24	9.2SiO ₂ ·H ₂ O
4	在500°灼烧	99.13	0.87	34.4SiO ₂ ·H ₂ O	98.68	1.32	20.5SiO ₂ ·H ₂ O
5	在800°	99.64	0.36	89SiO ₂ ·H ₂ O	99.32	0.68	49.6SiO ₂ ·H ₂ O
6	在900°	99.75	0.25	119SiO ₂ ·H ₂ O	99.30	0.70	45.6SiO ₂ ·H ₂ O
7	在1000°	100	-	SiO ₂	99.84	0.16	18.5SiO ₂ ·H ₂ O
8	在1120°	100	-	SiO ₂	100	-	SiO ₂

水完全,同时並考虑到灼烧后残渣的吸湿增重问题。灼烧的情况已如上述,为了明了称量过程中的吸湿增重情况,作者曾做过下述试验,试验系在按操作规程取得硫酸沉淀物后,置於已在850—850°C灼烧至恒重的铂坩埚中,先在850—950°C的马弗炉中灼烧20分钟,作第一次称量,而后再在原温度下灼烧至恒重,(这次试验中称两次已恒重)而后打开天平侧门,打开坩埚盖,使残渣与外界空气充分接触,每隔一分钟,称取一个读数,测得结果列於表9。

吸湿增重试验结果

表9

处理情况	试样1	试样2	备 注
	天平读数	天平读数	
第一次称量	29.0020	29.2748	称量时:
第二次称量	29.0020	29.2750	干燥温度 15.5°C
开盖后一分	29.0020	29.2754	湿源温度 11.5°C
开盖后二分	29.0021	29.2755	相对湿度 58%
开盖后三分	29.0021	29.2756	试样1含SiO ₂ 46.00%
开盖后四分	29.0021	29.2756	试样2含SiO ₂ 87.40%
开盖后五分	29.0022	29.2757	称量天平零点差+0.0002

试验结果指出,经所述条件下处理后残渣的吸湿性,在含量高的试样中,有一点影响,但是很少,拿开盖后五分钟的结果与原含量比较,其称量之相对误差为0.17%,在如此高含量的试样中,测定误差要比这数值大得多,可以忽略不计,何况在实际操作中,这一工序仅需1—2分钟就足够了。

用动物胶法所得SiO₂灼烧后的吸湿性差,也可从其所得之SiO₂颗粒粗大而坚硬,相对地大大减少了总表面积来解释。

正因为如此,用硫酸盐混酸作介质时动物胶法测定SiO₂,可以不用几次灼烧至恒重的称量办法,而采取在850—950°C温度下,灼烧一次的办法,并扫出来称其重量。我们几年来的实践(在东北的气候条件下)经验,灼烧30—40分钟,完全可以获得与恒重相当的重量,而且在称量过程中吸湿的影响是可以忽略

不计的。提出这样的称量方法,对提高分析效率,有着重大的实际意义。

分析方法

必需试剂:

1.过氧化钠;2.硫酸:(1:1)一份硫酸(比重1.84)一份水;3.盐酸:比重1.19;4.动物胶:1%水溶液,配时称取1克动物胶置於100ml沸水中,搅拌至溶解;5.稀盐酸:3%溶液。

分析过程:

精研研细並在105—110°烘干之试样0.5克置於预先铺有1克过氧化钠之镍坩埚或铁坩埚中,再加2克过氧化钠,混和之,而后在500—600°C的电炉中熔融之(为了减少坩埚的损失,如用的是粉状过氧化钠,可在稍低点温度灼烧至烧结状态),用热水抽取於250毫升的烧杯中(注意体积越小越好)而后加入硫酸20毫升,盐酸(比重1.19)10毫升,稍振荡之,置於电热板上浓缩至烧杯四周析出大量硫酸,或体积已浓缩至约20毫升,加入新配制的动物胶溶液10毫升,用玻璃棒剧烈搅拌1分钟,静置5分钟(静置时间长短无妨)滤过前用沸蒸馏水稀释至50—60毫升,而后用较疏之定量滤纸滤过,(可用589'或3号滤纸)先用3%盐酸洗涤至无铁离子,继用热蒸馏水洗涤至无氯离子,沉淀置於瓷坩埚中,灰化之,而后在850—950°C马弗炉中灼烧30—40分钟,取出待稍凉置於用浓硫酸保干之干燥器中,待冷却至室温,而后扫於表玻璃上称量之,随带空白试验以校正试剂的影响,按下式计算结果

$$\text{SiO}_2\% = \frac{\text{称得SiO}_2\text{重(克)}}{0.5} \times 100$$

注意事项:

1.动物胶最好新鲜配置,必要时保藏於较低温处,用时加热使冻溶解仍可使用(如时间太长,则还没有经验)。

2.测定硫酸盐中SiO₂时,可用NaOH代替Na₂O₂。分解粘土试样时,需特别注意试样是否已分解完全。

3.水与熔融物间反应甚为剧烈,抽取熔融物工作最好先在烧杯中作用完畢而后进行。

4.熔融物抽入烧杯后,必须随即进行酸化,不得强酸性过夜,以免容器中SiO₂被溶下而影响结果。

5.酸化时最好先加硫酸,不然有时会由於酸度

不足,而过早的析出大量片狀矽酸,妨碍濃縮工作的顺利进行。如遇到这种情况,則在低溫或水浴上繼續进行蒸發。

6. 濃縮过程中,如过早析出鹽类,可用加入适量的鹽酸或硫酸来溶解之。

7. 如分析已知含鈣較高之試样,可酌量改变鹽酸与硫酸的比例,增加鹽酸之量。

8. 如果沉析之矽酸量甚大,洗滌沉淀时,得用玻棒挑起来洗,不然有时会洗不干淨。洗滌工作應該連續进行,切勿中間停頓,因經冷后之矽酸,洗滌很困难。

9. 灼燒时,最好在稍有空气流通的情况下进行,不然有时会获得染黑了的 SiO_2 ,影响結果的准确性(在洗滌不干淨时,也产生此种殘渣染黑現象)。

10. 如考虑到測得 SiO_2 ,含有不純物,可按常用法用硫酸和氫氟酸处理之,这里应注意此动物膠法所得之 SiO_2 ,其与氫氟酸之作用要比鹽酸干涸法所得 SiO_2 为慢,为减少昂貴试剂氫氟酸的浪费,最好先在低溫加蓋多放置一会。

总 結

本文討論了矽酸在不同矿酸介質中不同酸度时的各种形态变化,討論了矽酸濃度、溶液靜置時間及与鹽类共存时对矽酸聚合的影响。文中提出了当用动物膠法測定 SiO_2 时,在硫酸鹽酸介質中进行比在鹽酸介質中进行的优越性。同时还总结了我們用动物膠法測定鉄矿和矽酸鹽矿石中 SiO_2 的經驗,較完整地确定了測定条件和注意事項。

所述方法,曾为多种方法檢查,后面兩表,表10为我們在生产上作为管理矿样密碼檢查中所得的結果,表11則为內外部驗証結果,从表列数据可以看

(上接 29 頁)

进工具相結合。推行四人操作制之后,必須積極提高現有操作技术水平,改进工具,以免增加工人的劳动强度。目前有些單位注意了这个问题,例如:东北分局有些队採用卡槽式鑽具后,簡化了工序,合理的利用了工时,同时消除了在使用夾持器时,由於夾持器不灵,使鑽杆脫落的現象。106队工人創造了提管器后,消除了在使用提引环提升鑽杆时延長補助時間和劳动强度的現象,减少了配屬時間,提高了工作效率。但

出方法不仅容易掌握,而且有很好的重現性和高度准确性。

管理矿样密碼檢查 SiO_2 結果表 表 10

样号	結果	多次檢查結果							
1 [#]	0.85	0.88	0.78	0.88	0.90	0.82	0.88	0.76	0.88
		0.87	0.86	0.96	1.00	0.78	0.96	1.00	0.80
6 [#]	7.04	6.92	7.10	7.02	7.32	7.02	7.06	7.10	7.10
		7.04	6.80	7.20	6.90	7.26	7.04	7.00	6.96
		7.08	6.92	6.96	6.96	7.26	7.04	6.92	7.10
		6.80	6.74	6.80	6.76	6.92	7.10		
5 [#]	7.86	7.77	7.70	8.08	7.76	7.78	7.58	7.68	7.64
		7.42	8.14	8.02	7.94	8.12	8.24	7.70	7.94
		8.12	8.28	8.00	7.58	7.64	7.40	7.56	8.48
3 [#]	22.40	22.38	21.90	22.60	21.96	22.90	22.70	22.24	22.30
		21.96	22.12	22.09	22.42	22.40	22.90	21.92	22.10
		22.20	22.28	21.50	23.40				
2 [#]	46.00	45.94	45.12	45.74	46.24	46.28	45.90	45.24	46.10
		46.45	46.08	46.22	46.12	46.22	45.64	45.84	46.20
		46.04	46.16	46.28	46.24	45.92	46.22	45.98	
4 [#]	51.56	51.46	52.06	51.08	52.30	51.90	52.16	51.00	51.60
		51.52	51.24	52.05	51.22	51.82	52.56	51.00	51.90
		51.56	51.54	51.80	52.20	52.32	51.66	51.58	52.28
		51.46	52.74	50.44					

註:管理样之标准結果系从两个外部化驗單位之結果和本室用标准法动物膠法結果全相近者平均而得。

动物膠法測定 SiO_2 內、外部驗証結果 表 11

內部驗証 $\text{SiO}_2\%$				外部驗証 $\text{SiO}_2\%$			
編号	基本分析	驗証分析	誤差	編号	基本分析	驗証分析	誤差
1	19.92	20.00	0.08	1	61.90	61.60	-0.30
2	41.94	41.97	0.03	2	46.14	45.80	-0.34
3	11.22	11.28	0.04	3	58.66	58.32	-0.34
4	42.86	41.98	0.12	4	56.62	56.53	-0.09
5	42.72	42.24	0.48	5	61.92	62.01	+0.11
6	48.98	48.68	0.30	6	64.14	64.01	-0.13
7	59.02	58.43	0.59	7	58.66	59.19	+0.53
8	87.40	87.14	0.26	8	46.14	46.03	-0.13
9	43.86	43.91	0.05	9	64.30	64.24	-0.06
10	62.92	62.78	0.14	註:驗証分析系由北京鋼鐵工業試驗所作。			
11	48.06	47.80	0.26				

(全文續完)

也有些單位还未予应有的重視,操作方法仍停留在原来的技术水平,致而影响了四人操作制进一步地巩固和推广。

四人操作制对改善劳动組織,培养和提高工人技术水平,提高劳动生产率有着重要的意义,因此各單位应結合改进工具,建立制度,認真加以巩固和提高,以进一步改善生产組織工作。