

用EDTA (二鈉鹽) 法測定粘土中的鋁與鈦

原華北地質分局檢驗室

1956年我們曾採用了8-羥基喹啉定鉛法代替重量法,使效率有了提高,質量也更趨穩定。但該方法僅能測定鉛,至於粘土中的鈦含量則需用過氧化氫比色法另行測定。為了滿足地質要求,改變這種不經濟的方法,經過試驗,我們認為用“EDTA(二鈉鹽)”法測定粘土中鋁與鈦的含量,是比較經濟合理的。應用這種方法測定的鋁鈦含量,由於此時鈦量是按鋁的分子量計算,致使結果偏低,故必須根據具體礦區的化驗分析統計,加一校正值,以保證結果正確可靠。茲將其分析方法介紹如下,供有關單位參考。

1. 需要做二氧化矽和 $Al_2O_3 + TiO_2$ 時,首先稱取一定量的乾燥試樣,在鐵坩堝(或鎢坩堝中)用NaOH熔融,浸出后用HCl酸化,蒸至近乾,混入固體氯化鉍,並加定量鹽酸置水浴上使膠凝,然後過濾,濾除物即為 SiO_2 ,灼燒稱量之。

將上述濾液沖淡至一定體積,抽取定量濾液,加入過量0.1M“EDTA(二鈉鹽)”溶液(約20ml),以水稀至130—140ml,熱至30—40°C,以酚酞作指示劑,用氨水鹼化,再用1:1鹽酸中和至酚酞由紅色變為無色,加入60%醋酸銨溶液10ml(此時 $PH=5\sim6.7$),加入1ml0.5%的聯苯胺溶液煮沸3分鐘,冷卻後加入1ml鐵氰化物指示劑,用0.03M氯化鋅標準溶液,滴定過量的EDTA,滴定終點由黃色變為淡綠色(不必記下讀數),然後加入1克固體氯化鈉煮沸,冷卻,再加入1ml鐵氰化物指示劑(20ml 1% $K_3[Fe(CN)_6]$ 中,加入5ml 1% $K_4[Fe(CN)_6]$ 稀釋到100ml),用0.03M氯化鋅標準液滴至由黃色到綠色,即為終點。由第二次滴定所消耗的氯化鋅標準容量,計算所含鋁及鈦(此時鈦則按 Al_2O_3 的分子量計算)之量。算式如下:

$$Al_2O_3\% = \frac{V \times M \times 0.05097}{G} \times 100 \dots \dots (1)$$

$V = ZnCl_2$ 標準液毫升數

$M = ZnCl_2$ 標準液濃度

$G =$ 樣品重量

此時若需要再作鈦時,則可以另抽取濾液50ml,加入 H_3PO_4 及 H_2O_2 進行發色比色(此時鈦則可以

用 TiO_2 表示),而鋁的單獨含量則可由下式計算出:

$$Al_2O_3\% = \frac{(V - \frac{A}{T}) \times M \times 0.05097}{G} \times 100 \dots \dots (2)$$

$A =$ 所取樣品中含氧化鈦克數

$T/TiO_2 = 1ml ZnCl_2$ 標準液相當 TiO_2 克數

2. 需要做 $Al_2O_3 + TiO_2$ 而不做 SiO_2 時,先稱取定量試樣用鐵坩堝加NaOH熔融,浸出後,加鹽酸酸化,沖至一定體積。

抽取定體積溶液,以後操作按前述方法進行。

用EDTA法測定粘土中的鋁,不但可以提高效率,降低成本,同時也能得到比較準確的化驗結果,但用一次滴定的方法所測得的結果是包括 Al_2O_3 及 TiO_2 的,其中 TiO_2 是以 Al_2O_3 的形式計算的。由於 TiO_2 的分子量比 Al_2O_3 的分子量較大,因此由一次滴定求出的 $Al_2O_3 + TiO_2$ 要比理論值略微偏低,例如:

樣品中 Al_2O_3 理論含量為30% } 含量應為31.6%
樣品中 TiO_2 理論含量為1.6% }

用EDTA法一次滴定測得之 $Al_2O_3 + TiO_2$ (TiO_2 以 Al_2O_3 表示)即為31.02%

因此,用此法一次滴定所測得的 $Al_2O_3 + TiO_2$ 含量要比實際的 $Al_2O_3 + TiO_2$ 含量偏低一些(但沒有超出允許誤差範圍)。

另外,若需測定 TiO_2 的含量時,則要另行抽液,加入磷酸、過氧化氫進行比色測定, Al_2O_3 的含量則由(2)式計算。

因為這樣做要多做一次 TiO_2 ,不但浪費工時藥品及人力,同時也能產生一定的誤差。若能採用EDTA方法一次滴定,求出 Al_2O_3 、 TiO_2 數值,然後再加一校正 TiO_2 的數值,結果就會更準確。根據我們最近一年來做的505礦區粘土中鋁鈦的比例關係統計,可以看出,粘土中的鋁鈦含量情況如表1。

由表1可以看出,505礦區粘土中鋁鈦的比例是比較有規律的,同時在所統計的樣品總數(776個)里,基本都符合這個規律。這裡所統計的鈦的數值是

表 1

統計样品个数	鋁 (Al_2O_3) 含量範圍 %	鈦 (TiO_2) 含量平均值 %
18	<20	1.35
57	20.1—25	1.23
86	25.1—30	1.32
76	30.1—35	1.60
234	35.1—40	2.07
92	40.1—45	2.28
53	45.1—50	2.40
58	50.1—55	2.51
61	55.1—60	2.71
68	>60	2.85

一定含鋁量的样品中鈦含量的平均值。取这些鈦的平均值做为校正值，可以使 $TiO_2 + Al_2O_3$ 含量的結果更加准确。

例如：样品中理論鋁含量为 30% } 含量为 31.6%
样品中理論鈦含量为 1.6% }

用 E.D.T.A 一次滴定测得之鋁鈦含量为 31.02% (不再单独抽液用比色法测定鈦)，使用表中 TiO_2 校正值进行校正后之鋁鈦含量为 31.62%。

由此可见，用校正值校正后的鋁鈦含量与样品中理論鋁鈦含量可以更为接近。即便偶而有个别样品含鈦量出入稍微再大一点，但仍不超出允許誤差範圍。

例如：样品中理論鋁含量为 52.70% } 含量为 54.63%
样品中理論鈦含量为 1.93% }

用 EDTA 一次滴定 (不再单独测鈦) 测得之鋁鈦含量为 53.93%，使用表中校正值进行校正后之鋁鈦含量为 $53.93 + 0.9$ (校正值) = 54.83%

又例如：另一样品中理論鋁含量为 44.29% } 合
另一样品中理論鈦含量为 2.98% } 量为 47.27%。

用 EDTA 一次滴定测得之鋁鈦含量为 46.19，使用表中校正后之鋁鈦含量为 $46.19 + 0.9 = 47.09\%$ 。

为了使化验方便起见，我們將 505 队古冶矿区 1957 年内化验結果用統計方法求得的校正数字系統归納如表 2：

表 2

鋁含量 (Al_2O_3) %	使用的鈦 (TiO_2) 校正值 %
<25	0.45
25—30	0.50
30—35	0.60
35—40	0.75
40—45	0.80
45—55	0.90
755	1.00

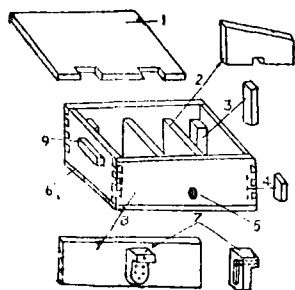
計算鋁鈦含量的誤差範圍是根据 1957 年 7 月 29 日冶金工业部地質局頒发的矿石 (岩石、水質) 分析允許偶然誤差範圍进行衡量的。

木 制 鑽 桿 台 李 崇 山

鑽桿台的功用是支承鑽桿，便于取放，且通过台箱面盛裝一层机油，用来潤滑鑽桿絲扣部分，以防止生銹和便于接、卸，减少配屬時間。过去所用的鑽桿台一般都是鉄制的，其缺点是易損損鑽桿絲扣。为此，我队將鉄制改用木制，制法簡便，成本低，既节省了

金属材料，又克服了撞損鑽桿絲扣的缺点。

这种木制鑽桿台是用厚为 25~30 公厘質地良好的松木材料制成的。規格可根据鑽孔深度及鑽塔高度而定，如图所示。图中①为合板，边开缺口以使水上下流通，按 10° 斜坡



中①为合板，边开缺口以使水上下流通，按 10° 斜坡

活动的裝置在支板 and 支柱上面，为防止被水浮起，可以小釘擋住，保持台板最高点与台帮上边之距离，不小于 30 公厘。①为支板，共两个，顶边制成帶有 10° 的斜坡，以适当距离用鉄釘釘于台底和台帮中，并于底边开一缺口以使支板之間的水可以串通。③、④为前后支柱，規格为 30×30 公厘，上面成 10 度斜坡。前柱较短、后柱较长，以釘分別釘于台内四角。⑤为通水孔，孔徑为 15 公厘，开于台帮⑥兩边中心，距帮底板⑥ 10 公厘。⑦为出水咀，釘于台帮上，内开呈 90° 弯的通水溝和出水孔，孔徑与⑤相同并与其相通，以引水流出，并保持水位不变。⑧为台耳，做搬运用。

使用时，先向台內裝水，注水高度以到达台板底为限，后注一层厚度为 15~25 公厘的机油 (須經常保持該厚度)。在使用过程中，要經常檢查台箱，避免砂泥掩塞出水孔。新制鑽桿台須用水浸泡，不用时須裝水置放，以防漏水和干裂。