

碳酸盐快速分析

河北省地质局中心实验室编

地质出版社

碳酸盐快速分析

陈永昌 王德成 王德成 编

科学出版社

碳酸盐快速分析

編者 河北省地質局中心實驗室

出版者 地質出版社

北京宣武門外永光寺西街3号

北京市書刊出版業營業許可証出字第050号

发行者 新华书店

印刷者 崇文印刷厂

崇文門外槐杆市15号

印数(京)1—6300册 1959年6月北京第1版

开本787×1092¹/₃₂ 1959年6月第1次印刷

字数30,000 印张1³/₈

定价(10)0.20元 统一书号: 15038·727

碳酸盐礦石(石灰石、白云岩、 菱鎂礦)中 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 的快速測定

一、前 言

为适应大跃进的要求，在試驗本方法时着重考虑以下各点：

1. 摒弃重量法；
2. 避免一切的分离步骤；
3. 避免蒸发和浓缩；
4. 避免多次的分取。

要求达到，一次熔矿后置容量瓶中，吸得出来就測定，可能时在同一分取液中測定二种元素。

下文叙述的即是根据这一要求所做的实验及其最后结果，每一測定都在其他元素共同存在下进行的。

二、实 驗 部 分

(一)石灰石中小量 MgO 的比色測定

用 EDTA 容量减差法測定小量的 MgO 得不到滿意的結果，因为測定大量 CaO 时較小的誤差（相对）影响到 MgO 上則是很大的誤差，生产中常会产生“不够减的現象”。当然，如果先分离 Ca^{2+} 以后再測定会得到較好的結果，但又較

費時間，不合乎上面所提出的要求。

我們採用通常所用的達旦黃法比色測定 MgO ，該法基於：在強鹼性溶液中 ($pH > 12$) $Mg(OH)_2$ 沉淀吸附達旦黃并改變它的顏色（從黃棕色變紅色），選擇適當波長的濾光鏡可以明顯地測定與 Mg^{++} 量相應的光強度的變化。試驗中採用綠色濾光鏡（波長 $525m\mu$ ）。

顯色之前應先加入保護膠，防止 $Mg(OH)_2$ 凝聚、保護膠不僅會影響顏色的穩定性，而且還會影響顏色的深度，以及曲綫中直綫部分的範圍。

未有保護膠存在時，顏色只在很窄範圍內符合比耳定律，顏色不穩定，而且當 MgO 量超過 $6r/ml$ 時很快產生沉淀。加入動物膠同未有保護膠的情況一樣，只是可以得到更高的靈敏度。

阿拉伯膠、淀粉、淀粉—甘油都是可用的保護膠。有足夠的顯色劑存在時，加入這些保護膠可使曲綫中的直綫部分延至更高的範圍——每毫升 $15rMgO$ 。

在這三種保護膠中無論採用那一種，顏色都在放置一小時以後才趨穩定，此後三小時內變化較少。一般說來，採用阿拉伯膠得到的顏色要穩定些。

以下的試驗採用阿拉伯膠為保護膠，這除了它可以得到較穩定的顏色之外，還由於它比用淀粉或淀粉—甘油得到更高的靈敏度。阿拉伯膠中含有相當數量的 Mg^{++} ，應預先通過陽離子交換柱除去。

各種保護膠的比較試驗列圖1及圖2。

達旦黃（試驗中採用 E. MERCK 品）的用量同樣會影響顏色的深度及曲綫中直綫部分的範圍。太過量的顯色劑會削減溶液的顏色；但可延長直綫範圍。如果在 $50ml$ 溶液中 MgO

量不超过500r时，达旦黄量取2.5mg较适宜。如图3。

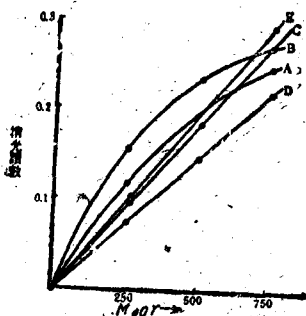


图1. 不同保护胶存在下 Mg 量和消光读数的关系

发色在50ml比色管中进行，含达旦黄4mg、NaOH1.5克发色后立即记录

A-无保护胶；B-含动物胶0.12克；C-含淀粉0.12克；D-含淀粉0.12克、甘油5ml；E-含阿拉伯胶0.12克

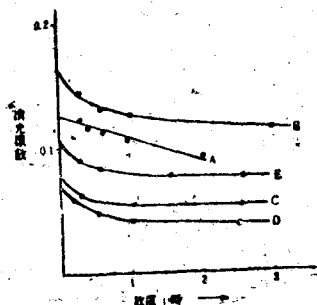


图2. 不同保护胶存在下的稳定性试验。于50ml试液中含 MgO (Mg²⁺) 250r、达旦黄4mg、NaOH1.5克

A-无保护胶；B-含动物胶0.12克；C-含淀粉0.12克；D-含淀粉0.12克、甘油5ml；E-含阿拉伯胶0.12克

显色时溶液的碱度会影响 Mg 的颜色，也同样的影响显色剂本身的颜色，都是随着碱度的增加而加深颜色，最适宜的碱度是 0.75N NaOH 溶液（参阅图 4）。

实验中遇到最大的困难是干扰的消除。达旦黄法最严重的缺点即在于几乎所有的阳离子都影响测定。本法能够在这些干扰元素存在下进行 MgO 的测定，是由于采取以下的措施：

1. 加入三乙醇胺同 Fe³⁺、Ti⁴⁺ 等重金属生成稳定的无色络合物，防止它们的氢氧化物沉淀。试验表明，在 50ml 试液中加入 0.5ml 三乙醇胺以后，Fe³⁺（以 Fe₂O₃ 计）允许

3mg 存在, Ti^{IV} (以 TiO_2 計) 允許 3mg 存在。 Mn^{2+} 在有 50mg

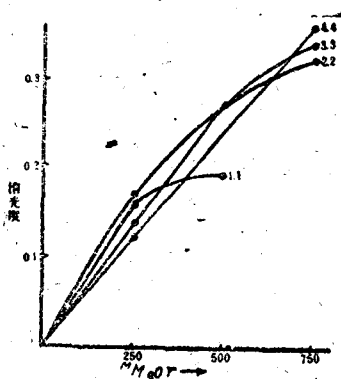


图3. 达旦黄的量对颜色的关系
发色在50ml比色管中进行, 发色后立即記錄, 每一点都以同试剂量的空白为控制溶液。图中注明的数字是該錢所加达旦黄的mg数

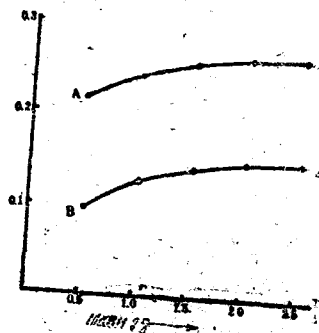


图4. 碱度与颜色深度的关系
A-2.5mg 达旦黄于 50ml 中, 以水为控制液; B-2.5mg 达旦黄加 250r MgO , 以同试剂量的空白为控制溶液

盐酸羟胺存在时可允許 Mg 但无盐酸羟胺时仅允許 25r 存在。三乙醇基胺同样可以消除 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等元素的干扰。样品中上述元素的量絕不会超过允許量, 因此就很容易地消除它們的干扰 (参閱表 1)。

于 50ml 中有 0.5ml 三乙醇基胺存在时,

Fe^{2+} 、 Ti^{IV} 、 Mn^{2+} 对 Mg 的影响 表 1

Mg^{2+} 量 (按 MgO)	加入干扰 元 素	消光讀数	加入干扰 元 素	消光讀数	加入干扰 元 素	消光讀数 (有盐酸 羟胺)	消光讀数 (无盐酸 羟胺)
250r	Fe_2O_3 Or	0.140	TiO_2 Or	0.140	MnO Or	0.140	0.140
"	300r	0.138	50r	0.140	25r	0.139	0.141
"	500r	0.139	100r	0.140	50r	0.140	0.150
"	750r	0.140	500r	0.142	100r	0.142	0.157
"	1000r	0.133	1000r	0.138	500r	0.140	0.170
"	3000r	0.141	3000r	0.137	1000r	0.138	
"	5000r	0.137	5000r	0.130	3000r	0.154	

2. 为防止 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的沉淀, 应预先加入 3ml 甘油同 Ca^{2+} 络合。甘油只能防止 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的沉淀, 但不能消除 Ca^{2+} 对 Mg^{2+} 的干扰, 而且 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 对 Mg^{2+} 的干扰也是互相影响的 (参阅图5及图6)。我们认为如果在标准液及试液中各加入 1.2mg 的 Al^{3+} (以 Al_2O_3 计) 并维持标准液及试液中的 CaO 量在 4.5mg 左右 (石灰石 CaO 以 50% 计, 再补加至 4.5mg) 时, 则在取样不多 (6mg) 的情况下, 矿样中 Al_2O_3 、 CaO 含量的一般变化不会影响 MgO 的测定。因而就消除了它们的干扰。

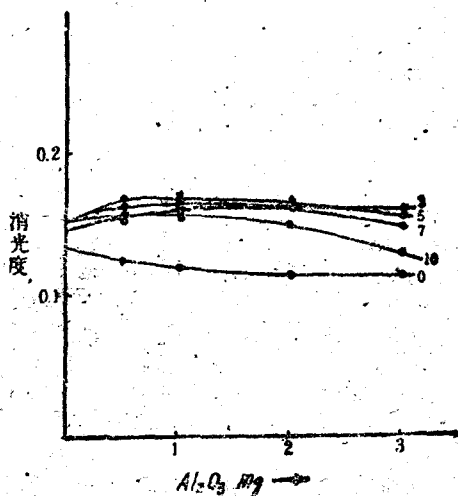


图5. 在不同的 Ca^{2+} 量下 Al^{3+} 对 Mg^{2+} 的影响
图中注明的数字是 Ca^{2+} 的量 (以 CaO 计) —— 于 50ml 中

3. 硅酸严重地削弱 Mg^{2+} 的颜色, 在通常条件下只能容许 100r (以 SiO_2 计, 于 50ml 中) 存在 (参阅图 7A 线)。我们发现如果先发色以后再加入硅酸时, 则并不影响, (图 7B 线)。

很可能硅酸干扰Mg的显色是由于 $Mg(OH)_2$ 刚生成时吸附了 SiO_3^{2-} ，减少了对达旦黄的吸附，或者是由于生成硅酸镁所致。如果在含有 $1mg\ Al_2O_3\ (Al^{3+})$ 的溶液中先用 NH_4OH 沉淀 $Al(OH)_3$ ，则一部分硅酸会被沉淀出来，在此情况下再显色时，则硅酸的容许量可增至500r（以 SiO_2 计，于50ml试液中）这样减少取样，控制 SiO_2 在500r以内时，就可以消除硅酸的影响。

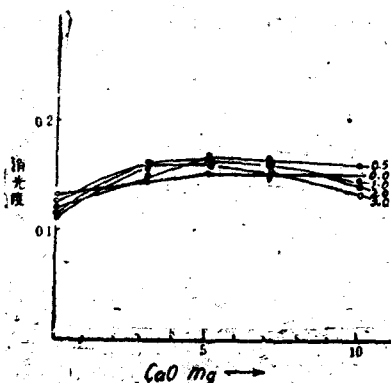


图6. 在不同的 Al^{3+} 量下 Ca^{2+} 对Mg的影响
图中注明数字是 Al^{3+} 的量(以 Al_2O_3 计)——于50ml中

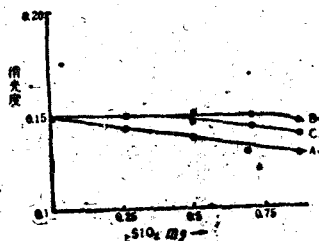


图7. 硅酸对Mg的影响
A-直接加入NaOH显色；B-加入NaOH以后加入硅酸；C-先用 NH_4OH 沉淀 $Al(OH)_3$ 及硅酸以后显色

$Al(OH)_3$ 及硅酸的沉淀在加入NaOH以后会逐渐溶解。保护胶（阿拉伯胶）应该沉淀出 $Al(OH)_3$ 以后加入。 NH_4OH 会很大程度上加深溶液的颜色，于50ml试液中含 $1ml\ NH_4OH$ 同含 $2ml\ NH_4OH$ 对颜色影响是一样的，因此每一试液中都应加入 $1.5ml\ NH_4OH$ （图8）。

为防止 $Mg(OH)_2$ 过早的沉淀出， NH_4OH 应分二次加

入：先加入一部分作沉淀 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用，加入达旦黄和阿拉伯胶以后再加入另一部分。如果 NH_4OH 在加入 NaOH 以后加入时，则不能提高灵敏度。

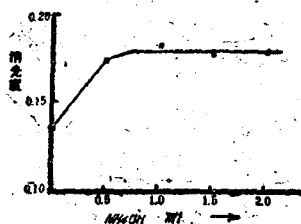


图8. NH_4OH 对 Mg^{2+} 显色的影响

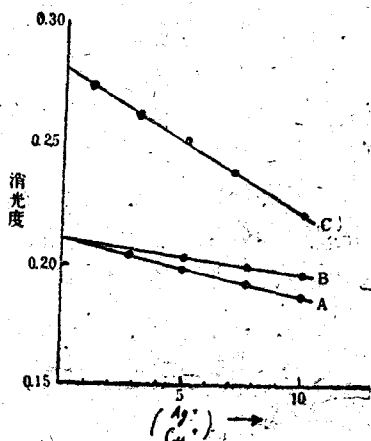


图9. Ag^+ 、 Cu^+ 同达旦黄的作用于 50ml 溶液中

A-2.5mg 达旦黄加 Cu^+ ; B-2.5mg 达旦黄加 Ag^+ ; C-500mg 达旦黄加 Ag^+

4. Ag^+ 和 Cu^+ 同达旦黄生成异常稳定的，颜色很淡的橙红色络合物，夺取大量的显色剂，严重地影响 Mg 的比色。当显色剂不足而它们的量又较多时， Mg 的颜色根本显不出来，即使在显色剂过量的情况下也只能允许 $2r$ 的 Cu^+ 或 Ag^+ 存在（于 50ml 试液中），参阅图 9A、B。

分解矿样在银坩埚中进行时（见后），试液中混进数 r 的 Ag^+ 或 Cu^+ 永远是可能的。

曾经采用过， NH_4OH 、 I^- 、 CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ，这样一些同它们生成难溶沉淀或稳定络合物的试

剂，結果都不能使它們释放出达旦黃。

对 Cu^{+} 只有加入 KCN 以后才能消除它的影响，但由于 KCN 的剧毒，生产上不能应用。因此有銅存在时不能加入盐酸羟胺，以免还原出 Cu^{+} 。小量的高价銅并不影响比色。

对 Ag^{+} 已經找出 KCN、 S^{2-} 、和二乙基代氨基甲硫脲羧酸钠可以夺取 Ag^{+} ——达旦黃絡合物中的 Ag^{+} 并放出达旦黃。我們采用最后一种试剂。

二乙基代氨基甲硫脲羧酸钠同 Ag^{+} 生成溶解度极小的白色沉淀，在阿拉伯胶中白色沉淀形成稳定的胶体，即使有 100r 的 Ag^{+} 存在也不会影响测定（表 2）。

有 3mg 二乙基代氨基甲硫脲羧酸钠存在时 Ag 对 Mg 的影响每一溶液中都含 2.5mg 达旦黃和 250mgO 表 2

Ag^{+} 量 r	0	20	50	100	150	200
消光讀数	0.159	0.161	0.160	0.161	0.158	0.154

二乙基代氨基甲硫脲羧酸钠同 Mn^{2+} 在微酸性溶液中生成紫色絡合物，与銅 (Cu^{2+}) 生成棕色沉淀，但在强碱性溶液中顏色很快退去。如果二乙基代氨基甲硫脲羧酸钠在加入 NaOH 以后加入时，則 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 的顏色完全显不出来，因此并不影响。

最后試驗者認為，利用 Ag^{+} 严重削減顏色的事实，可以有希望拟訂一个新的比色测定 Ag 的方法。在有过量 Mg 存在的情况下，灵敏度比玫瑰紅法大 3 至 4 倍，顏色符合比耳定律，而且干扰元素很少。图 9 中的 C 綫即是根据这一意图繪出的綫。可以看出，于 50ml 試液中有 1r Ag^{+} 存在时，在比色計中也可有明显的差別。

5. 电解質， Na^+ 、 K^+ 以及 H^+ 会減弱 Mg 的顏色(图10)，应控制标准溶液含有同試液相当的电解質。

P 在 2P 、 P 、 M 以內不影响測定(表3)。

Na_2SO_4 对 Mg^{2+} 比色影响并不大，因而有希望应用到石膏中 Mg^{2+} 的比色測定。

人工組合样品試驗：

由于 SiO_2 的容許量仅 500r，因而試驗者認為比色測定部分的样品不应超过6mg(于50ml比色管中发色)。配备人工样品时也是按6mg样品計算其可能的含量。

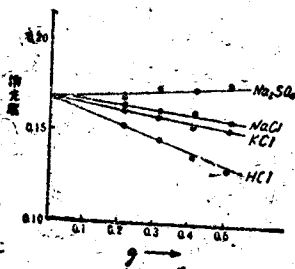


图10. 电解質对 MgO 比色的影响

P 的影响試驗，每一試液中都含250r MgO 于50ml 表3

P	0	100	300	500	700	1000
消光率	0.159	0.160	0.167	0.164	0.164	0.159

在不同 MgO 量的50ml比色管中，分別加入 SiO_2 500r(以6mg样品計8.3%，后同)； Al_2O_3 300r(5%)； Fe_2O_3 300r(5%)； CaO 3mg(50%)； Mn 25r(0.4%)； TiO_2 50r(0.8%)； P 50r(0.8%)以及 Ag^+ 100r、 Cu^+ 25r、 KClO 、lg、 HClO 、1ml 組成人工样品。

在标准系列液及人工样品液中各加入 1.2mg Al_2O_3 (AlCl_3) 和1.6mg- CaO (CaCl_2) 的混合液，在标准系列中补加入含有2.5mg CaO 、0.1g KCl 、0.1ml HCl 的混合液。

試液(系列也同)稀释至20ml，加入0.5ml 1:1 NH_4OH 攪匀，放置10分鐘，待沉淀析出，加入 2.5ml 5% 阿拉伯

胶，再放置 10 分鐘，加入含有 3ml 甘油，0.5ml 三乙醇基胺，2.5mg 达旦黄的混合液 10ml，立即加入 1:1NH₄OH 2.5 ml，攪勻，立即加入 5ml 30% NaOH，3 滴 3% 的二乙基代氨基甲磺羧磺酸钠溶液，稀释至刻度，攪勻，放置一小时。在綠色滤光片下比色。結果列表 4。

人工样品試驗

表 4

加入量 (MgO)		求得量 (MgO)		誤 差	
r	%(以 5mg 样計)	r	%(以 5mg 样計)	r	%(以 5mg 样計)
30	0.50	27	0.45	-3	-0.05
50	0.83	52	0.87	+2	+0.04
100	1.67	100	1.67	±0	±0.00
200	3.33	190	3.27	-10	-0.06
300	5.00	290	4.83	-10	-0.17

(二) 大量 MgO 的容量法測定

菱鎂矿及白云岩中 MgO 的測定采用差减法。

EDTA 滴定鈣鎂含量的指示剂采用鉍試剂，該指示剂的优点在于有少量重金属存在时并不影响指示剂的变色。

为了适应低浓度滴定的需要，我們对郭小伟（化学学报 1958, 24 卷, 第 2 期）提出的滴定条件作以下修改。

1. 据試驗者試驗：滴定終点时的 pH 对变色的敏锐程度有很大的影响。变色最明显的 pH 不在 10.0，而是在 10.4 至 10.8 之間。因此滴定至接近終点时，应提高 pH 至該范围内。

2. 酒石酸同 Ca²⁺、Mg²⁺ 有較强的絡合能力，影响变色，应改用三乙醇基胺。

經修改以后，用0.008M EDTA 滴定，可得到明显的突跃。应当提出：

(1) 試液中 NH_4Cl (或相当量的 HCl) 不能大于0.3克，否則調整 pH 是有困难的。

(2) 应当特別注意 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉淀。滴定較高量 Mg ，时常会产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ 是由于：a. 原試液中 NH_4^+ 或 H^+ 不多，加入 NH_4OH 或三乙醇基胺 (較强的硷性，加1:4的5ml即足) 时局部过浓，引起 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ ；b. 由于三乙醇基胺在氨性溶液中同 Fe^{3+} 絡合并不强，容易产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，从而使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀。

为此应当：a. 滴定前稀释溶液至 100r MgO/ml 以下；b. 三乙醇基胺应先用 HCl 中和至酚酞指示剂变粉紅色，降低它的 pH (若試液中 NH_4^+ 或 H^+ 較多时則不必中和)；c. 三乙醇基胺和 NH_4OH 应在不断攪拌下漸漸加入；d. NH_4OH 应分二次加入，先加入一部分(1:1 10ml) 使 pH 近10，靠終点时再加入另一部分 (1:1 10ml) 提高 pH 至 10.5 左右再滴定。

如果产生了沉淀，則滴定終点是不变的浅蓝色，很难判断实验宣告失敗。

3. 在氨性溶液中三乙醇基胺同 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的絡合不及EDTA强，EDTA过量时 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 就会同EDTA絡合，此反应进行得快。再加入 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 时可以再轉回来，但此反应进行得慢。因此最好不用回滴法。

4. 滴定低含量 MgO 也是可以的，但应加入小量标准 Mg^{2+} ，使終点更明显。本法測定 MgO 的結果 (人工样品) 列表5。

人工样品及純物質試驗，加入的物質以25mg样品的百分含量計
人工样品的組成% SiO_2 12.0、 Fe_2O_3 8.0、 Al_2O_3 8.0、 TiO_2 0.8

表 5

加 入 %		求 出 $\text{MgO}\%$		誤 差 $\text{MgO}\%$	
CaO	MgO	純物質	人工样品	純物質	人工样品
50.00	0.41	0.50	0.40	+ 0.09	- 0.01
50.00	0.82	0.89	0.89	+ 0.07	+ 0.07
45.00	4.51	4.29	4.70	- 0.22	+ 0.19
20.00	18.29	18.20	18.15	- 0.09	- 0.14
5.00	36.40	36.52	36.20	+ 0.12	- 0.20
1.00	40.79	40.65	40.70	- 0.14	- 0.09
0.40	40.82	40.68	40.92	- 0.14	+ 0.10

(三) CaO 的測定

在pH12时以紫脲酸銨为指示剂，用EDTA 滴定 Ca^{2+} 具有一些特点，即在該条件下指示剂以及EDTA 产生絡合物的元素很少。但是在小量 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 存在下，不加掩蔽剂直接滴定 Ca^{2+} 的試驗并未有成功（表 6）。 Fe_2O_3 超过300r， TiO_2 超过150r，結果就会稳定的降低。

Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 对 Ca^{2+} 滴定的影响

表 6

CaO mg	Fe_2O_3 r	Al_2O_3 r	TiO_2 r	求出 mg	誤差 mg
7.00	100			7.03	+0.03
"	200			7.01	+0.01
"	300			6.96	-0.04
"	400			6.97	-0.03
"	500			6.95	-0.05
"	1000			6.93	-0.07
"		1000		7.01	+0.01
"		2000		7.00	0.00
"		4000		6.98	-0.02
"		5000		6.93	-0.07
"			150	7.01	+0.01
"			250	6.94	-0.06
"			500	6.86	-0.14
"			1000	6.78	-0.22

試驗証明：即使預先用吡啶沉淀了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以后（不分离）再滴定，結果也是偏低的。另一情况，先加入过量 EDTA 調整 pH 至 12 以后用 Ca^{+} 回滴，結果是对的。但是如果回滴的 Ca^{+} 加过量再用 EDTA 滴定时，結果又偏低。因此 Fe^{+} （以及 Ti^{+} ）必須保存成可溶状态，必須加入掩蔽剂。

在 Fe^{+} 、 Al^{+} 、 Ti^{+} 不多的情况下，加入 5ml 1:4 的三乙醇基胺即足以同这些元素形成稳定的无色絡合物，因而消除了它們的干扰（表 7）。三乙醇基胺同样可以消除 Cu^{+} 的干扰。

为了使滴定終点更清晰，应用 KOH 而不用 NaOH 調整 pH。

人工样品試驗（作三乙醇基胺掩蔽）

人工样品， SiO_2 5mg、 Fe_2O_3 2.5mg、 Al_2O_3 2.5mg、 TiO_2 200r 表 7

加入 CaO mg	測得 CaO mg	誤差 CaO mg
1.00	1.01	+0.01
5.00	5.02	+0.02
10.00	9.94	-0.06
15.00	15.04	+0.04

（四） Fe_2O_3 的比色測定

亚硝基 R 盐在微碱性和微酸性溶液中同 Fe^{+} 生成綠色的可溶性絡合物，用于 Fe^{+} 的比色比常用的磺基水楊酸要好。本法非常灵敏，适于半微量的測定，顏色符合比耳定律，条件易于掌握，而且成本低。

1. 还原铁采用抵坏血酸，該还原剂还原 Fe^{3+} 进行得很快（同 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 比較）。虽然抗坏血酸同 Fe^{3+} 可以形成紫色的絡合物，但比起 Fe^{3+} 同 R 盐的絡合物來說其穩定度要差得多，因而并不会减弱 Fe^{3+} —R 盐的顏色。10mg 的抗坏血酸足够作还原用。

2. 比色时的 pH：在 $\text{HAC}—\text{NH}_4\text{Ac}$ 緩冲液中发色比色。pH 在 5—6.5 之間无任何变化。若試液中原有的 HCl 在 0.05 至 0.4ml 之間时，加入 1g NH_4Ac 即可維持在必須的 pH 范圍內，并不須中和等手續（表 8）。

以下的試驗采用 1g NH_4Ac + 0.2ml HCl 的緩冲液。

pH 对 Fe^{3+} —R 盐色的影响，預先加入 1g NH_4Ac
(Fe_2O_3 25r 于 50ml 中)

表 8

HCl ml	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40
讀 数	0.072	0.071	0.072	0.070	0.072

3. 亚硝基 R 盐用量：显色剂的量对顏色的影响很小（表 9），有 2.5mg 即足。R 盐本身是黄色，在紅色滤光片下讀数很少（50ml 中含 6mg 时比色計讀数 0.008），因此显色剂并不須准确加入。

以下实验采用 6mg R 盐，于 50ml 中。

Fe_2O_3 25r

表 9

R 鹽 mg	2.5	5	7.5	10	12.5
讀 数	0.072	0.070	0.072	0.071	0.067