

中国科学院地质研究所中心分析室

矽酸盐岩石快速全分析

科学出版社

1958

內 容 簡 介

本書系中国科学院地質研究所在全国大跃进浪潮中集体創造而成。它不同于歷經二百多年所形成的一套繁重費时的矽酸鹽岩石系統分析，变全部重量測定为容量測定法，变从前必經分离的容量測定，加入掩蔽剂后成为不分离或縮短分离程序的測定，并保留旧法中进步的几項方法，成为矽酸鹽岩石快速分析法新的組合。

促进矽酸鹽岩石快速分析，在于解决两个关键性的問題：一、創立 SiO_2 一小时容量快速測定；二、一小时复驗式鑛样。同时进行了五項比較重要的技术革新，并配合多种仪器分析，扩大分析項目达六十余种。在組織上采用了集体协作的办法，适应今天大生产的需要。

本書为內部資料。可供从事矽酸鹽岩石及矽酸鹽分析工作者适当运用，各單項測定法可供其它矽酸鹽矿物分析及一般工業分析者作选择性的試用。

矽酸盐岩石快速全分析

中国科学院地質研究所中心分析室

科学出版社出版 (北京朝陽門大街117号)

北京市書刊出版業營業許可證出字第061号

西四印刷厂印刷

科学出版社发行

1958年12月第一版
1958年12月第一次印刷
(总：0001-4000)

書号：1556字數：92,800
开本：787×1092/16
印張：2 1/2

定价：(10) 0.38元

矽酸盐岩石快速全分析

目 次

引 言	(1)
第一部分 方法創立与革新	(3)
一、直接变矽酸盐岩石中 SiO_2 为 矽氟酸钾(K_2SiF_6) 的容量测定	(3)
二、溶样与分液	(9)
三、E. D. T. A. 容量法测定鋁的實驗	(12)
四、E. D. T. A. 容量法测定鈣的實驗	(17)
五、Oxine 法测定鎂的實驗	(20)
六、火焰光度法测定鉀鈉的實驗	(23)
七、 H_2O^- , H_2O^+ 及燒失量的連續測定	(25)
八、其它項目測定方法摘要	(26)
1. 亞鉄和全鉄的測定摘要	(26)
2. 鈦、鉻、錳、磷的比色測定摘要	(27)
3. 鎳鉻極譜連續測定摘要	(27)
4. 分散元素光譜半定量分析	(28)
第二部分 岩石快速全分析举例	(29)
一、三次生产实践数据	(29)
二、方法誤差分析	(29)
結 論	(32)
附篇：矽鉬黃比色法測定 SiO_2 之条件实验	(33)

矽酸盐岩石快速全分析

“七一”献礼

青年打破迷信，老年打破保守，青老一心一德，积极响应党的跃进号召，“七一”前苦战十五昼夜，完成了岩石全分析四小时出数据超国际水平的成果。

中国科学院地质研究所中心分析室

引 言

为了解决矽酸盐岩石的快速全分析，我们发挥集体力量，采取了一系列的技术革新，批判地吸收古典法中的进步方法，加以组织，通过生产实践，奠定快速分析新系统之基础。首先，解决了两个关键性的问题：（一）创立了二氧化矽一小时快速测定法；（二）一小时复酸式快速溶样。做成五项技术革新：（1）E. D. T. A. 直接测铝法，（2）E. D. T. A. 直接测钙法，（3）不分离钙用 Oxine 直接测镁法，（4）直接从主液取试样进行火焰光度测定钾钠，（5） H_2O^+ ， H_2O^- ， CO_2 烧失量连续测定。在选择古典法中的进步方法有六项：（1）亚铁：硫酸氢氟酸溶样以高锰酸钾或重铬酸钾滴定法，（2）全铁：二氯化锡还原，重铬酸钾滴定法，（3）铬：二苯基二氨脲显色法，（4）锰：过碘酸钾法，（5）钛：过氧化氢显色法，（6）磷：钼蓝法。同时还添加了两种仪器分析：（1）镍钴极谱连续测定，（2）分散性元素及稀土元素光谱半定量分析。这样就扩大了岩石化学全分析之范围，共达五十七种元素。于七月十八日上午曾首次给苏联专家索可洛夫进行四块岩石全分析的表演，实际上三个半小时就全部出了数据。按古典法只分析十三项，铝及钠均属差减法，实质上 SiO_2 也属差减法，我们每项均直接做单项测定，而最近美国¹⁾的和英国²⁾的快速测定，仍只限于十三项，且 H_2O^+ 仍用繁琐的管燃烧吸收测定法（这两篇文件于8月20日始见英国的原文，而美国的原文只间接由美国化学文摘上查到摘要）这一点说明在中国共产党领导下的科学不应该完全透

1) Shapiro, L. and Brannock, W. W., Rapid analysis of silicate rocks, U. S. Geol. Survey Bull. 1036-C, 56 pp (1956).

2) Edward L. P. Mercey (1955), The accuracy and precision of "Rapid method" of silicate analysis. Geochimica et cosmochimica Acta, V. 9, No. 4, pp. 161-173, 1956, London.

信西方文献,只要敢想,敢說,敢干,就可以跃出超国际水平的成果。

本文总结的依据,大都属于“七一”前后献礼的资料,引用生产实践的材料,半数选自“七一”以后,目前大量生产资料尚未引用,在方法改进上仍有新的发展,如二氧化矽容量法的改进,亞鉄和全鉄的連續測定,鉀鈉鈣火焰之連續測定,鈷鎳錳極譜的測定,鎂的快速測定法等,此外进行了矽鉬黃比色測定 SiO_2 的条件实验,作为附篇参考。

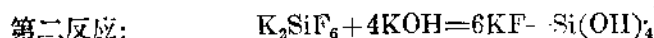
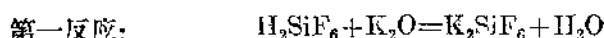
回顧歷經二百多年所形成的一套繁瑣的碳酸鹽岩石系統分析的古典法[見第二节註1),2),3),4)],迄今仍多奉称为清規戒律之标准,其实并不十分完善,如鋁以差減法求得,則誤差集中于鋁;鈉以差減法求得,則誤差集中于鈉;二氧化矽以失差法求得,則所測得数据并不絕對准确,鈣鎂互相补偿亦欠准确,全部分析过程,主要依賴系統分离、称重和差減,費时費力,很难滿足今天大生产的需要。

第一部分 方法創立与革新

一、直接变矽酸鹽岩石中 SiO_2 为矽氟酸鉀(K_2SiF_6) 的容量測定

引 言

早在 1893 年卡特¹⁾即利用矽氟酸鉀的形式,作为氟的重量測定法,其后奥非曼²⁾改用容量法,目的仍在測定氟的含量;到 1926 年特萊維爾斯始利用 K_2SiF_6 作为矽的容量測定³⁾,近年来用此法測矽,日漸增多,可見并非新法⁴⁾。其兩段化学反应亦为人所熟知:



一般利用第二反应作矽酸鹽中矽之測定,均事先將矿样經過硷(KOH 或 NaOH) 熔融阶段、作提取中和、酸化沉淀等等复杂过程,方可到达最終之滴定阶段。

我們添加一段化学反应:



共成三段反应,即可避免硷熔阶段,直接使岩石中 SiO_2 化为 K_2SiF_6 ,作为容量測定之基础,此为初步思考之出发点,但如何保証这三段反应連續进行,一方面从 HF 能分解矽酸鹽考虑,一方面从質量作用律考虑,于 HF 中加入高量 KCl 及 KF ,即使 K_2SiF_6 成非可逆反应而存在,于是进行初步純石英粉試驗,視新法能否成立,即主觀与客觀是否統一,进一步应用到岩石分析上。

根据上述設想,在进行了一些实验以后,拟出了操作过程如下:

称試样 50—100 毫克于鉑坩堝(30—35 cc)中,盖上 KCl 3—4 克,續加 KF 1—2 克。最后加 10—15 cc HF ,复鉑盖(图 1)控制在 100—200 °C 間之热板上,加热 20—40 分鐘,取下冷却,過濾一切均用塑料器皿或鉑器皿,最后以饱和 KCl 之 50% 的酒精洗液洗滌之,洗至中性为度,移濾紙与沉淀于含沸水 200—250 cc 之燒杯中,以鉑棒或塑料棒尽

1) A. Carnot, Ann. Mines, (9), 3, 138, 1893.

2) H. Offerman, Zeit. angew. Chem., 3, 615, 1890.

3) A. Travers, Compt. rend., 185, 893, 1927.

4) П. И. Васильев. Методы ускоренного анализа силикатов, Москва, 1951.

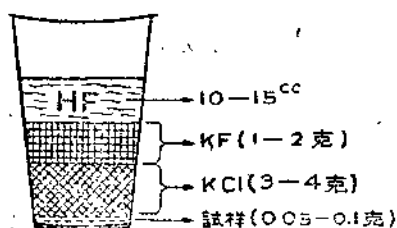
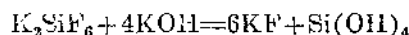


图 1

力攪碎濾紙，加溴麝香草酚藍(Bromothymol blue)指示劑數滴，以 0.1 或 0.2N 的 KOH 滴定之，使黃色轉變為綠色之跳躍，繼加一滴，綠中帶藍即為終點。因溴藍屬吸附指示劑，其藍色離子受濾紙吸附影響，若以藍色為終點，即已過量，造成結果偏高。按下式當量計算：



則：1cc. 0.1 N KOH $\pm$ 0.7015 毫克 Si = 1.5015 毫克 SiO_2 ，另應進行空白試驗以作修正。

一、純二氧化矽(SiO_2)回收率實驗

根據上擬分析程序，在做了一些前試以後，又進行了重複 25 次對純石英(SiO_2)回收率的實驗，所有實驗結果，均載見後頁表 1，並進行誤差分析，評斷其準確度。

一般誤差分析： SiO_2 回收百分率，最佳情況為 100.11，最大偏高為 100.58，最大偏低為 99.11，平均回收率為 99.55；可見最大偏高偏低出現少，多數在 99.50 以上，又均絕對誤差為 0.0003，平均相對誤差為 0.33%，從分析化學技術觀點看，在準確度上，均屬標準。

偶差分析：

把偶差不分正負，按數大小排列，選擇一個偏差，使大於這個偏差的誤差出現次數等於小於這個偏差的誤差出現次數，這個偏差叫做偶差，按偶差公式求出：

$$\text{對單項實驗之偶差} = \pm 0.6745 \sqrt{\frac{\sum(V^2)}{n-1}} = \pm 0.26, \quad (1)$$

$$\text{對多項實驗綜合平均之偶差} = \pm 0.6745 \sqrt{\frac{\sum(V^2)}{n(n-1)}} = \pm 0.05, \quad (2)$$

即 99.55 ± 0.05 。

按(1)式論，由偶差所引起之絕對誤差約為 $\pm 0.2-0.3\%$ 。按(2)式論，由偶差所引起之絕對誤差約為 $\pm 0.05\%$ 。

均差分析：

把所有偏差平方起來，相加得一平方和，叫做偏差平方和 $\sum(V^2)$ 使其對一次實驗所發生的平均偏差平方和 $\frac{\sum(V^2)}{n}$ 的數值，等於均差的平方，所以平均偏差和的方根就叫做均差，按均差公式求出：

$$\text{對單項實驗之均差} = \pm \sqrt{\frac{\sum(V^2)}{n-1}} = \pm 0.38, \quad (3)$$

$$\text{對多項實驗綜合平均之均差} = \pm \sqrt{\frac{\sum(V^2)}{n(n-1)}} = \pm 0.08, \quad (4)$$

即 99.55 ± 0.08 。

表1 标准 SiO_2 回收实验结果

[illegible]

按(8)式論,由均差所引起之絕對誤差為 $\pm 0.38\%$,按(4)式論由均差所引起之絕對誤差為 0.08% 。

由以上各項誤差分析,評斷本法之建立,在分析化學上已達實際應用意義。

二、本法與重量法對岩石中 SiO_2 測定之對照實驗

選擇了27個岩石標本,從酸性、中性、基性到超基性岩,約略代表了火成岩重要類型,採用動物膠法和本法進行對比實驗,這些結果大都在“七一”獻禮以前完成的,目前改進了新的實驗數據,均未納入統計之中。這些實驗對比數據,及其較差分析,均載見後頁表2。

一般較差分析:

本容量法測出結果,一般均較動物膠重量法偏高,偏高有達 101% ,偏低有達 98.7% ,但從平均來看,則為 100.01% ,頗為一致,又其絕對平均較差為 ± 0.24 ,英國為 $\pm 0.64^{1)}$,本法相對平均較差為 0.34% ,英國對岩石中二氧化矽測定之準確度,其相對偏差為 $0.42\%^{1)}$ 。

偶差分析: 分析結果

$$\text{對單項實驗之偶差} = \pm \sqrt{\frac{\sum(V^2)}{n-1}} = \pm 0.46,$$

$$\text{對多項實驗綜合平均之偶差} = \pm 0.6745 \sqrt{\frac{\sum(V^2)}{n(n-1)}} = 0.09,$$

$$\text{即 } 100.01 \pm 0.09.$$

均差分析: 分析結果

$$\text{對單項實驗之均差} = \pm \sqrt{\frac{\sum(V^2)}{n-1}} = \pm 0.68,$$

$$\text{對多項實驗綜合平均之均差} = \pm \sqrt{\frac{\sum(V^2)}{n(n-1)}} = \pm 0.13,$$

$$\text{即 } 100.01 \pm 0.13.$$

通過岩石分析工作實踐,即使把動物膠法作為絕對準確,本法之實用價值,已遠遠超過費時費力之古典重量法。

三、反應過程與干擾

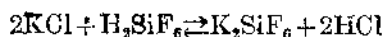
呈白色透明膠狀矽氟酸鉀(K_2SiF_6)的形成,處於高溫及高濃度下在鉑坩堝中的反應過程,尚難清晰了解,但可推測幾點情況:(1)在高濃度氟氫酸中,氟氫酸形成 HF_2^- 絡合離子,其反應為: $\text{HF} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$,此氫氟離子成為強酸,對矽酸鹽侵蝕強度提高,高濃度

1) Chemical Abst., 14448 Vol. 50, 1956, The accuracy and precision of rapid methods of silicate analysis, Geochimica et Cosmochimica Acta. [9] 161-73 (1956).

KCl 及 KF 之存在,一面提高其沸点,一面助加此种离子之生成:

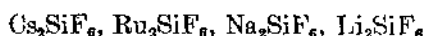


(2) 含 43% 的氟氢酸在 750 mm 气压下, 其沸点为 110°C, 鉛坩堝中尚含有 KCl 及 KF, 沸点应升高, 在加盖的饱和 HF 蒸汽压之下, 估計其沸点介于 110—200°C 之間, 提高温度, 即提高其作用强度; (3) 当形成矽氟酸鉀之际, 即有鹽酸生成,

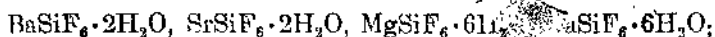


由此形成之鹽酸有助溶作用; (4) 曾用一簡單試驗, 已証明在此情况下形成之 K_2SiF_6 , 虽于高温下, 并不分解为 SiF_4 而飞失, 加盖仅为加压而已 (过去吾人曾以饱和 KCl 液湿润濾紙, 濾紙和鉛盖同形, 襯貼底面, 而后复盖, 作为捕捉 SiF_4 飞失之防預), 关于反应过程机理, 只能介紹初步情况如上, 进一步了解尙待深入研究。

关于干扰問題, 从事这方面工作者, 提出諸多干扰元素, 其中鋁亦为重要干扰元素之一, 但岩石一般含 Al_2O_3 15% 上下, 只有在超基性岩中含量約为 1% 左右, 可是根据本法測定 SiO_2 并无干扰, 即鋁并不形成 $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$ 或 K_2AlF_6 与 K_2SiF_6 共沉淀, 因此就引起連貫存在于岩石中的干扰元素至少在四十种以上, 如



等这些少量共沉淀物并不影响滴定; 如



如



又如



等, 这些形成类質同象物的干扰元素, 在岩石中或属于痕跡含量影响甚微, 或各別溶于氟氢酸、酒精、鹽酸及水, 若对洗液适当調节与特制, 即可避免干扰物之影响。

因此本法可以扩大其应用范围, 凡屬定矽之对象均可試用, 如耐火材料, 陶器, 粘土, 玻璃, 含矽矿物, 若稍加預处步驟及在洗液上之調整或引入掩蔽剂, 即可迅速获得良好結果。

結 論

1. 本法依据三段化学反应和質量作用律推想設計的。
2. 純 SiO_2 回收率实验, 証实新法已建立。
3. 投入岩石分析实践中和动物膠重量法比美。
4. 本法相对較差为 0.34%, 英国为 0.42%。
5. 改进道路, 着重于复式洗液的选择, 引入掩蔽剂消除干扰。

二、溶样与分液

甲、溶 样

約从1767年馬尔格萊夫¹⁾用硷式融熔矽酸鹽岩石以来,相延至廿世紀現代,先后由华盛頓²⁾,格罗維斯³⁾,拿蕭尔⁴⁾諸分析化学工作者的补充与發揮,即成为古典清規法的傳統,二百多年以来,使矽酸鹽分析法形成十分繁瑣的体系,靠个人努力所完成之科技方法,頗不适于吾国今日集体工作之生活习惯,因此改用新法复酸式溶样。但又有別于旧酸式(硫酸-氟氫酸)⁵⁾的溶样法,其优点在避免引进大量硫酸根进入溶样,不致影响应用 E. D. T. A. 直接測鋁的終点不清,因硫酸根过多使 Benzidine 失去指示作用。

新法溶样之要求目的有六:(1)除去二氧化矽,(2)不引进干扰酸根,(3)不損失易飞逸元素,(4)保証全部元素化为溶液,(5)溶速要最短,(6)不損耗鉑皿。溶样之具体对象以火成矽酸鹽岩石为主,考虑其中难溶的矽酸鹽矿物如 Cyanite ($(\text{AlO})_2\text{SiO}_3$), Andalusite ($\text{Al}(\text{AlO})\text{SiO}_4$), 电气石 ($\text{R}_{18}\text{B}_3(\text{SiO}_3)_4$), 綠柱石 ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$), 鋯英石 (ZrSiO_4), 黃玉 ($\text{Al}_{12}\text{Si}_6\text{O}_{25}\text{F}_{10}$ 或 $\text{Al}(\text{Al}(\text{OF}_2)\text{SiO}_4)$), 均不易为氟氫酸所分解,此外难溶于諸酸的矿物如錫石 (SnO_2), 高鋁石榴子石 (Garnete), 在岩石中含量均极微可以忽視。

岩石中难溶的鉻鉄矿 (FeCr_2O_4) 可以硫酸过氯酸分解之,因此采用多酸式溶样,其中用过氯酸氟氫酸及鹽酸为主,以硝酸为輔,过氯酸硫酸为追加溶样之輔助混合酸,对于非超基性岩,不需輔助混合酸,即可于一小时内分解。單酸如过氯酸、硝酸及氟氫酸对鉑皿均不起耗蝕作用,若为混合酸則鉑皿易耗損,約于 0.7N HCl 中試以 SnCl_2 对 Pt^{4+} 之反应,均或多或少显现棕紅色,因此在操作过程中,尽可能避免混合酸状态,其次过氯酸溶解鉻鉄矿,將发生氯气,其反应如下:



氯气最易溶解鉑皿,因此在追加溶解鉻鉄矿时,应傾移已溶部分,然后移不溶物于玻杯中進行分解。

引用过氯酸溶矿將发生以下一些問題,属于酸組元素將析出,如 WO_3 , Cb_2O_5 , Ta_2O_5 , SnO_2 , Sb_2O_3 , 但是这类元素在岩石中含量范围約居 10^{-5} — 10^{-7} 上下,留待光譜半定量(或

1) A. S. Marggraf, Chemische Schriften. Berlin 2, 135, 1767.

2) H. S. Washington, The Chemical Analysis of Rocks. 4th ed. New York, 1930.

3) A. W. Groves, Silicate Analysis. first ed., London, 1937.

4) Arnold Lassieur, Analyse des Silicates, Roches, Verres, Couverts, Refractaires, etc., Paris, 1951.

5) J. J. Berzelius, Pogg. Ann., 1, 169, 1824.

定量)分析。当过氯酸发白烟时加入鹽酸, 鉻將成为 CrO_2Cl_2 的形式飞失, 必需赶尽过氯酸再加入鹽酸溶矿, 否則鉻的含量偏低。

凡是过氯酸鹽如 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, KClO_4 , NaClO_4 , …… 只需燒灼, 即可分解, 在常温时过氯酸的性質和鹽酸相似, 故采取中温分解, 避免 Al_2O_3 及 TiO_2 对鹽酸的溶解, 发生困难, 存余少量过氯酸根(ClO_4^-)并不影响以后各單項之測定。

有时遇到难溶矿物, 約分为三类: 黑色矿物如鉻鉄矿出現于超基性岩, 紅色矿物如金紅石, 白色矿物如矽酸鹽类, 出現于非超基性岩, 含量偶然在 1 毫克上下; 有时为 0.1 毫克, 多数居 0.01 毫克。

这些微量不溶物, 可采用第三次輔助酸式即以过氯酸-磷酸¹⁾ 溶解之或氢氟酸鉀(KHF_2)²⁾ 熔之; 或采用輔助硷式, 即以硷金屬碳酸鹽或以鈉氨³⁾ (NaNH_2), 或以硼砂⁴⁾, 或以过氧化鈉⁵⁾ 融熔之, 或以硼酸鉀(KBF_4)和碳酸鉀熔之, 因为量少所費時間極短, 过去的硷式熔样, 不过作为今天新酸式法之偶然补充而已。

加硝酸之目的, 在防止 TiF_4 , AlF_3 的可能飞失, 并促进岩石之易于分解, 因为硝酸鹽均易溶于水。

根据快速溶样之要求, 及諸酸对岩石分解所起之有利作用和不利作用, 經过大生产之实践暫采取“溶样操作規程”如下:

为了避免移样誤差及便于計算, 直接放試样于鉑皿, 秤准 250 毫克, 以蒸餾水濡湿, 加 1cc. HNO_3 , 加 5—7cc. HF (40%) 放置热電板上加温分解, 蒸干, 加 2cc. HClO_4 , 蒸干, 繼加 1cc. HClO_4 蒸干, 而后以中温烤灼, 使过氯酸鹽分解, 繼加 10cc. HCl 溶解于酒精, 以水稀釋之, 若无残余, 繼加 2.5cc. 鹽酸, 移入 250cc. 量瓶中, 若有残余傾移酒精, 將不溶物移入 50cc. 之高型玻杯, 加 1cc. H_2SO_4 , 5cc. HClO_4 加热溶解鉻鉄矿。赶走过氯酸, 但不使蒸干, 过干鈦成 $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ 状态不易溶解, 最后加 3—4cc. HCl 溶解之。加热待溶, 加水 15cc. 合併入前液, 移入 250cc. 量瓶, 加蒸餾水, 至刻度。必要的其余追加溶样微量法处置, 說明从略。

乙、分 液

用前述制备的 250 毫升試液, 要求进行十二种元素定量分析, 首先考虑岩石中这些元

1) 1958年8月7日地質所中心室以是法溶解了超基性岩。

2) KHF_2 可以熔鎔石英。

3) 熔鎔土矿。

4) 硼砂熔鎔玉(Al_2O_3)。

5) 熔鎔鉻矿、鉄矿、錳石。

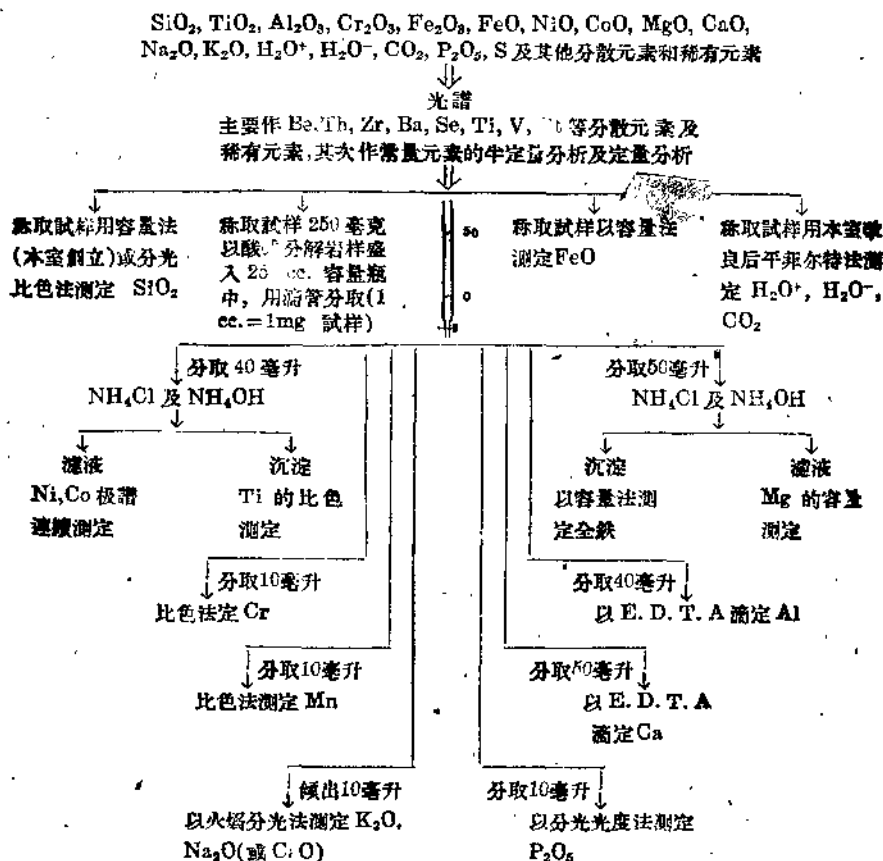
其他参考文献: 波諾馬列夫, 矿物岩石化学分析法, 第一卷, 地質出版社, 1955。

素含量等級 $>10^{-1}$ 者为 Fe, Al, Ca, Mg, K, Na, 介于 10^{-1} — 10^{-4} 之間者为 Ti, Mn, Cr, Ni, Co, P, 其次考虑各項測定方法的准确度, 决定每一單項測定所需要的試液量。

	絕對誤差	試样取量
Fe — 重鉻酸鉀法	0.07 毫克	50cc.
Al — E. D. T. A. 法	0.05 毫克	40cc.
Ca — E. D. T. A. 法	0.07 毫克	50cc.
Mg — Oxline 法		(和 Fe 共用) 50cc.
K — 火焰光度法	0.05 毫克	} 10cc.
Na — 火焰光度法	0.07 毫克	
Mn — 重鉻酸鉀法	感度 6.57/1cc.	10cc.
Cr — 对称二苯基二氮法	感度 0.687/1cc.	10cc.
Ti — 过氧化氢法	感度 17/1cc.	50cc.
P — 钼藍法	感度 0.27/1cc.	10cc.
Ni, Co — 极谱法		(和鉄共用) 50cc.

此外亞鉄單独取样, 采用氯氢酸硫酸法測定, H_2O^+ , H_2O^- (燒失量) 取样連續測定, 二氧化矽采容量法測定, 或以分光光度法为輔, 其他分散性元素四十余种則作光譜半定量分析。

簡明分析程序示如下表, 至于每一詳細單項測定法, 均載見以后專篇中。

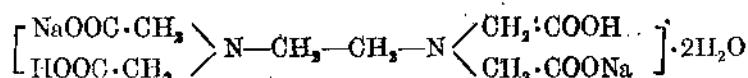


三、E. D. T. A. 容量法測定鋁的實驗

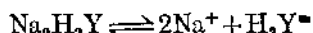
关于鋁的測定,过去一向是采用經典的重量法,費時費力。現在我們采用氟化鈉夺取已被 E. D. T. A. 結合的鋁,并做鋁的容量測定,快而准确。

一、方法原理

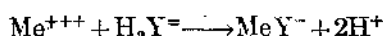
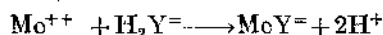
E. D. T. A. (乙二胺四醋酸二鈉, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) 結構式:



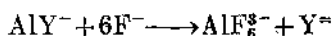
按下式离解



H_2Y^{2-} 和一般金屬离子如 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等的离子在 pH 5.5—6 时,能生成可溶性的絡合物,在一般情况下与二价三价的阳离子結合时,反应如下:



如此,預先加入过量的 E. D. T. A.,將所有的阳离子結合, pH 值为 5.5—6 的緩冲液中,加入氯化鈉夺取被 E. D. T. A. 結合的鋁,轉为氟鋁絡离子(AlF_6^{3-}),因此刻氟对鋁的絡合力强于 E. D. T. A. 的絡合力

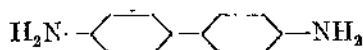


以鋅鹽溶液滴定当量游离出来的 E. D. T. A. 量,測得鋁的含量。其反应为

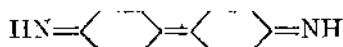


这里应用的指示剂是亞鉄氰化物($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$)、高鉄氰化物($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)及联苯胺的氧化还原指示剂。

联苯胺(Benzidine)的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ 其还原态的結構为



当其还原态时为无色,但当滴定到达終点,过量之一滴鋅液,足够提高,鉄氰化物和亞鉄氰化物的氧化电位,去氧化 Benzidine, 便呈藍色氧化态的产物,即为終点到达之標誌。



实际上使成羣綠色之轉变,即已达到終点。

二、干扰及条件实验

干扰不起因于 Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 等离子的存在,而起因于空白实验也消耗鋅液,对比表 3 与表 4,可作証明

表 3 干擾离子加入量(毫克)

Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺	SO ₄ ⁼	PO ₄ ⁼	加 NaF 入量	鋅液消耗量
5	—	—	—	—	—	30 cc.	0.18
20	—	—	—	—	—	"	"
—	5	—	—	—	—	"	"
—	20	—	—	—	—	"	"
—	—	5	—	—	—	"	"
—	—	20	—	—	—	"	0.20
—	—	—	5	—	—	"	0.18
—	—	—	20	—	—	"	"
—	—	—	—	100	—	"	"
—	—	—	—	400	—	"	0.20
—	—	—	—	—	30	"	0.18
—	—	—	—	—	60	"	"

被實驗的几种离子,它所消耗的 0.18 cc. 鋅液几乎是一常数,可見被消耗的鋅液,不是起因于离子的干扰。根据我們空白試驗(表 4)乃由 NaF 直接消耗鋅液所致。因为連續处理空白試驗获得多次鋅液消耗量,仍接近一常数值。

表 4 空白試驗

NaF	第一次鋅液消耗	第二次消耗	第三次消耗
30 cc.	0.18 cc.	0.13 cc.	—
"	0.15 cc.	0.15 cc.	—

根据空白試驗,应在測鋁所消耗的鋅溶液的 cc. 数中减去空白試驗所消耗的鋅液量。

进一步做混合离子試驗(表 5)。

表 5 混合离子加入試驗

鋁加入量 Al ₂ O ₃ (毫克)	混合离子加入量(毫克)				消耗量 cc.	滴 定 度 Zn ⁺⁺ cc./Al 毫克
	MgO	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃		
1.611	20	5	1	10	1.15	0.714
2.685	"	"	"	"	2.00	0.744
4.296	"	"	"	"	3.10	0.744
5.37	"	"	"	"	4.00	0.744
8.055	"	"	"	"	5.98	0.742
10.74	"	"	"	"	7.95	0.740
21.48	"	"	"	"	15.88	0.740
5.37	35	2	"	20	4.00	0.744
5.37	2	20	"	2	4.00	0.744

表6 NaF 定量夺取为 E. D. T. A. 絡合鈦反应試驗

Al_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	MnO	Fe_2O_3	消耗鈣液	TiO_2 消耗鈣液	$\text{Zn}^{++}\text{cc.}/\text{TiO}_2\text{毫克}$
5.37	—	10	2	1	5	1.95cc.	—	—
"	0.5	"	"	"	"	2.25cc.	0.80	0.60
"	1	"	"	"	"	2.60cc.	0.85	0.65
"	1.5	"	"	"	"	3.05cc.	0.90	0.60
—	0.5	—	—	—	—	0.30	—	0.60
—	1	—	—	—	—	0.60	—	0.60
—	1.5	—	—	—	—	0.95	—	0.63

表中所消耗鈣液的量,是鈣液对标准 Al_2O_3 的滴定度,并以此来换算标本中 Al_2O_3 的含量,实验結果証明,混合离子也不起干扰作用。

因此当溶液中有 TiO_2 存在时所测得的鋁为鋁鈦含量,必須減掉鈦的含量,才是鋁的含量。

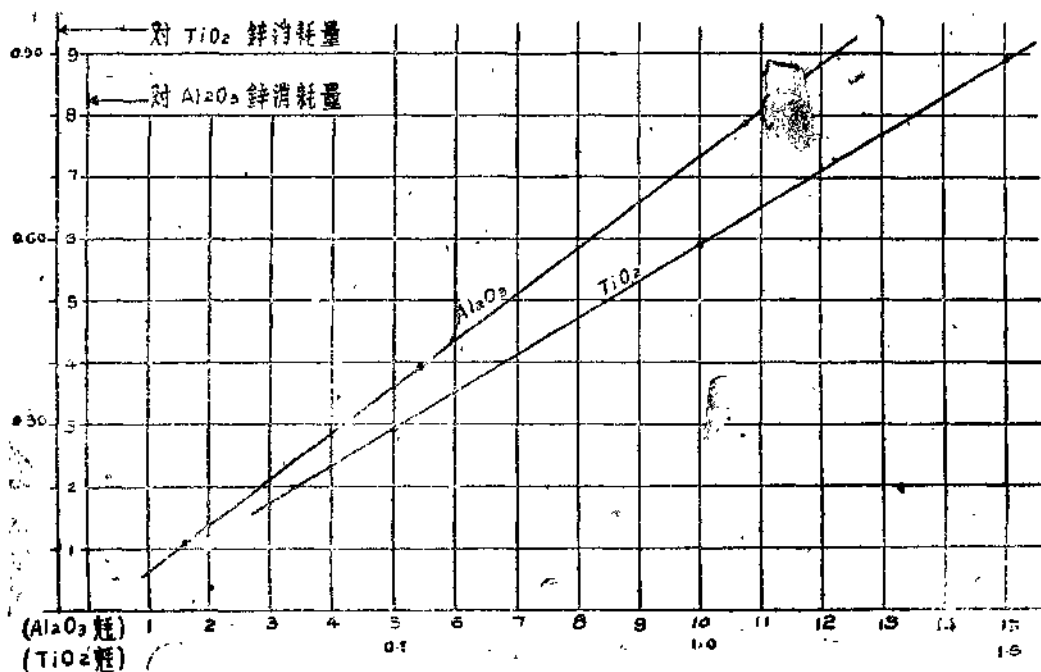


图2 鋁鈦对 E. D. T. A. 絡合关系

由图2的两条直线(Al_2O_3 线及 TiO_2 线)完全可以确定鋁和鈦是定量的和 E. D. T. A. 絡合。

为了說明加入 NaF 量的多少对測定鋁是否有影响,也做了变换 NaF 量的試驗。