

中等专业学校試用教材

硅酸盐工业分析

刘文森 编

中国財政經濟出版社

中等专业学校試用教材

硅 酸 盐 工 业 分 析

刘 文 森 编

中国財政經濟出版社

1964年·北 京

中等专业学校試用教材

硅 酸 盐 工 业 分 析

刘文森 編

*

中国財政經濟出版社出版

(北京永安路18号)

北京市書刊出版业营业許可証出字第111号

中国財政經濟出版社印刷厂印刷

新华書店北京发行所发行

各地新华書店經售

850×1168毫米1/32•~~32~~³²/₃₂印张•113千字

1964年1月第1版

1964年1月北京第1次印刷

印数: 1~3,000 定价: (9) 0.55元

統一書号: K15166·153

前 言

本书系根据1961年3月轻工业部召开的中等专业教材会议的决定，由北京化学工业学校专业教师刘文森同志在该校“硅酸盐工业分析讲义”的基础上，负责修订补充改写而成。

全书共分三篇：第一篇为硅酸盐经典分析、快速分析及玻璃陶瓷材料分析；第二篇为煤的分析；第三篇为烟道气体和燃料气体的分析。为了适应中等专业学校学生的实际理解水平，本书中的理论阐述较为简明，对实际的实验操作步骤及实验中应注意事项则叙述较详。同时，鉴于目前在硅酸盐分析上广泛使用仪器分析，因此在本书中特别增加了光电比色和火焰光度分析的内容。

本书经轻工业部教材编审委员会组织有关人员校阅过，可以作为轻工业中等专业学校试用教材。教学时数包括实验在内，总共为74学时（讲授为20学时，实验为54学时）。采用本书时，各校可根据具体情况及要求适当予以增删。

本书初稿曾经北京化学工业学校杨双库、彭鸿祖、邓学经三位专业教师校阅，最后又经轻工业部硅酸盐研究所廖佩珠工程师、北京玻璃厂蒋中鳌同志先后校阅，对本书的内容取材提了不少宝贵意见。

由于编者业务水平限制，编写时间仓促，书中的错误恐在所难免，尚望选用本教材的学校及读者提出批评，以便再版时予以修订和补充。

轻工业部教材编审委员会

1963年7月

目 录

第一篇 硅酸盐分析

第一章 緒論	(7)
第 一 节 概 述.....	(7)
第 二 节 分析样品的制备.....	(8)
思考題.....	(12)
参考文献.....	(13)
第二章 硅酸盐的經典分析	(14)
第 一 节 硅酸盐的分解.....	(14)
第 二 节 实验室中应注意事项.....	(17)
第 三 节 分析项目、程序和方法.....	(19)
第 四 节 水分的测定.....	(21)
第 五 节 灼烧减量的测定.....	(21)
第 六 节 二氧化硅的测定.....	(22)
第 七 节 倍半氧化物的测定.....	(25)
第 八 节 三氧化二铁的测定.....	(28)
第 九 节 二氧化鈦的测定.....	(30)
第 十 节 三氧化二铝的测定.....	(39)
第十一节 氧化鈣的测定.....	(39)
第十二节 氧化鎂的测定.....	(42)
第十三节 氧化鉀、氧化钠含量测定.....	(44)
第十四节 氧化鉀的测定.....	(47)
思考題.....	(50)
参考文献.....	(51)
第三章 硅酸盐快速分析	(52)
第 一 节 概 述.....	(52)

第 二 节	二氧化硅的测定	(52)
第 三 节	铁铝的测定——络合滴定法	(56)
第 四 节	氧化钙的测定	(66)
第 五 节	氧化钙和氧化镁含量的测定	(67)
第 六 节	火焰光度法测定硷金属氧化物	(70)
	思考题	(76)
	参考文献	(78)
第四章	玻璃和陶瓷材料的分析	(79)
第 一 节	碳酸钠的分析	(79)
第 二 节	硼砂的分析	(84)
第 三 节	石灰石的分析	(88)
	思考题	(95)
	参考文献	(95)

第二篇 煤的分析

第一章	煤的分类及其成分	(96)
第二章	煤中水分的测定	(98)
第 一 节	概 述	(98)
第 二 节	水分的测定	(99)
第三章	煤中灰分的测定	(102)
第 一 节	灰分和矿物质的一般概念	(102)
第 二 节	灰分的测定	(103)
第四章	煤挥发分产率的测定	(105)
第 一 节	挥发分的意义	(105)
第 二 节	挥发分产率的测定	(105)
第五章	热值的测定	(108)
第 一 节	热值测定基本原理	(108)
第 二 节	热值计算公式的修正	(108)
第 三 节	热量计的构造和安装	(111)

第 四 节	实验的准备工作.....	(114)
第 五 节	实验的进行.....	(117)
第 六 节	装置的拆卸.....	(118)
第 七 节	数据的整理和计算.....	(119)
第 八 节	最高热值和最低热值.....	(123)
	思考题.....	(124)
	参考文献.....	(125)

第三篇 气体分析

第一章	概 述.....	(126)
第 一 节	气体种类.....	(126)
第 二 节	气体分析的作用和分析方法.....	(127)
第 三 节	气体的取样.....	(128)
第二章	烟道气和燃料气的分析.....	(132)
第 一 节	吸收法测定烟道气.....	(132)
第 二 节	燃烧法测定燃料气.....	(138)
	思考题.....	(144)
	参考文献.....	(145)

第一篇 硅酸盐分析

第一章 緒 論

第一节 概 述

硅酸盐中包括岩石、砖瓦耐火材料，水泥玻璃，陶瓷和搪瓷釉等。还有一些物料，本身并非硅酸盐，但从分析观点来看，可以和硅酸盐相提并论。这些物料如：燃料的灰，石灰石，白云石等。

一般说来，硅酸盐基本上由下列组份组成：二氧化硅(SiO_2)，三氧化二铝(Al_2O_3)，三氧化二铁(Fe_2O_3)，氧化亚铁(FeO)，氧化镁(MgO)，氧化钙(CaO)，氧化钠(Na_2O)，氧化钾(K_2O)和一部分结晶水：这些组份的总和近乎100%。此外，几乎经常还存有少量的二氧化钛(TiO_2)，氧化锰(MnO)和磷酸盐等。

除了通常组份外，根据岩石的不同，可能还含一些不常见的元素，如硼、钼、锆、铈、铈、铈和铈等。

工业分析的任务，就是通过对这些组份含量的测定，进而评定原料和辅助材料的质量，检查工艺过程的进行，以便最经济的使用原料和燃料等，同时并保证产品的质量。

工业分析的准确性，决定于生产的要求，只要所获得的精确度能符合生产要求就够了。但由于硅酸盐组份的复杂，在分析时，除了要具备熟练的分析技能外，还应对硅酸盐的组成有全面了解，否则会引起一系列误差。例如用草酸铵沉淀钙时，应考虑溶液中钼的存在。测定锰时，则应注意到痕迹量与大量锰存在时所采用的分析方法是截然不同的。因此，在分析时给分析工作者带来了不少麻烦。

工业分析所用的方法是以化学方法为基础，但在工作中亦采用了物理和物理化学方法，如比色分析和火焰光度分析等。

为了满足生产的要求，工业分析除了要求准确外，还要求快。所以几年来，我国对硅酸盐快速分析，进行了研究，以求用物理方法、物理化学方法和容量法来代替冗长的经典分析。在这方面，我国分析工作者已取得了相当成绩，并促进了生产。

第二节 分析样品的制备

分析时，特别重要的是分析样品的成分，要确实符合原物料的平均组成；否则，虽然分析得非常精确，也没有什么意义。因此，平均试样的采取，对分析结果的准确度是具有重大意义的，所以在采取平均试样过程中要非常仔细。

为了正确的采取平均试样，对产生物料不均匀的因素加以了解是很有必要的。

产生物料不均匀的因素，可归纳为：

1. 天然堆集的物料不是孤立的，而是处于其他岩石之间。当从地层中采出时，其中常夹杂有其他物质。例如水成岩中常杂有未分解的火成岩，或其他动植物的残骸。

2. 物料的不均匀性也可能在采掘后再产生。如存放在露天的物料，它吸收的水分是时得时失，随空气中湿度不同而变。同时空气中氧和碳酸气也能把物料分解而改变其化学组成。

3. 物料的不均匀性，有时可能是制造过程中产生的。如在磨碎时，因球磨机所用的铁球未洗净而带入铁的氧化物或石墨等。

4. 颗粒状物料的粗细块，可能具有不同的成分。故应大小块兼取，它们的数量也应与物料中实际含量成比例。

5. 由于物料块的大小不同，物料可能分层，这也是使物料不均匀的一种因素。

为了使所采取试样的成分与物料实际成分相同，应当考虑上

项因素。采取平均试样，通常要经过两个阶段：原始平均试样的采取和实验室试样的制备。

一、原始平均试样的采取

原始平均试样，一般在贮存地点、仓库、包装地点、料堆上或运送时采取，如车厢中、轮船上、提升机或传送带上等。

1. 从堆上取样。露天料堆，外层物料在潮湿的天气里比内层潮湿得多；在干燥时却又干得多。长期贮放时，外层因受到氧化和风化而分解。再由于分层作用，在底部集聚大块，中心聚集细粒，所以堆中物料在各处都是不均匀的。此外，堆的内部实际是取不到的。一般为了防止物料变化，是不准许扒开料堆取样的。所以，从料堆上取样时，应按下列步骤进行。

取样时，先要在堆表面，用相互垂直的线把堆表面分成很多区域，区域的数目由试样数量而定。进行取样时，即在侧面上离堆底0.5米处划一横线，在离第一线0.5米处再划一横线与第一线平行，依此类推。然后与此横线每相隔两米作垂线。横竖交叉点即为取样点。在每一点上用锹或撮箕从0.5~0.7米处各取一份试样（图1—1）。每点的采取量由料堆大小而定。

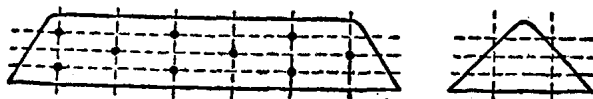


图1—1 从堆上取样的地点分布图

2. 从车厢中和小车中取样。在刚装完的车厢中，物料还没有因为沉落和起动分层，可以从表面采取试样。因此，把物料表面划平，按图1—2所示选定取样点。

然后在图中所示的点上，从每一车厢中一份份的采取试样。例如现有70个车厢，须取70份试样。为此从第一车厢中在№1点，

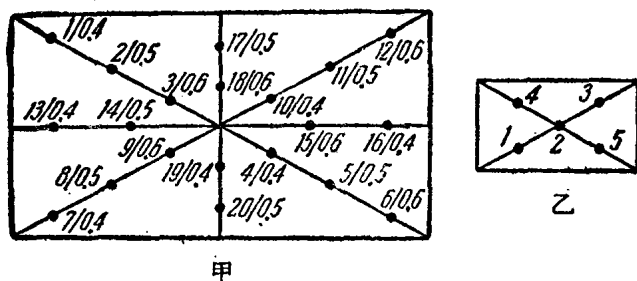


图 1—2 从车厢（甲）和小车（乙）中取样地点分布图

深度0.4米取样。从第二车厢中在№ 2 点，深度0.5米取样，以此类推。从20个车厢中取完了试样，图中所有的点都取完了。然后重复如上，即第21车厢取样如第一车厢，第22车厢取样如第 2 车厢，依此类推。

当车厢数目少于20个时，也按上法取样。

如果因起运或振动分层，便不能按上法取样。在这种情况下，于卸货时取样。试样应由物料上中下各层以及车厢的中心和边缘部分取样。

按上述方法取得的初次试样，数量通常是很大的。但所取试样中送入实验室去作分析的，却只不过数百克。欲使此数百克试样的成分与物料的平均成分相当，应当进一步将初次试样进行破碎、混合和缩分的手续。

（1）破碎 试样可用机械或手工破碎。用手工破碎是把物料放于平滑的锰钢板上，以大锤或手锤将物料击碎。用机械破碎是先用颚式破碎机，而后用锥式破碎机，最后用球磨机磨成粉末。

（2）混合 为了混合好破碎的试样，把每锹物料倒向堆顶，堆成一个圆堆。如要堆得均匀，应绕着堆的四周走动，并把物料始终投到堆顶上。当全部物料都集到一堆，然后仍按上法再进行第二次混合，堆成料堆（图 1—3 甲）。

(3) 缩分 混合好的试样，可用缩分机缩分或用手工按四分法缩分。采用四分法时，系用一扁平物体——平板或鏟——压向堆顶，把圆锥物料堆压平，如图 1—3 乙所示。

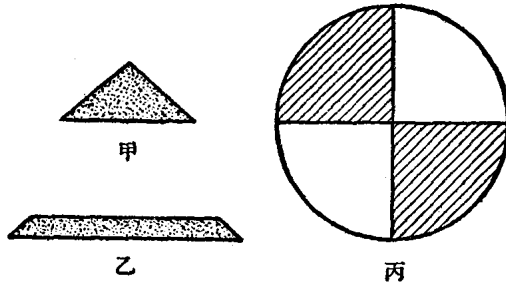


图 1—3 初次試样的混合与縮分

甲—混合的料堆；乙—压平的料堆；丙—分成扇形的料堆

然后，把压平的料堆，用相互垂直的两直径把圆分成四个扇形（图 1—3 丙）。把两个相对的扇形弃去，把剩余的两份再混合，堆堆，压平并四分如前。如物料需要再磨碎时，应先磨碎后再按上法缩分。这样继续缩分下去，直至达到规定的细度和数量为止。

二、实验室試样的制备

送到实验室的原始平均试样，一般为 300—500 克，但分析时只需要 10~20 克。因此，送到实验室的试样应进行进一步缩分。缩分时把送来的原始平均试样倒在不锈钢板上（或电光纸上）。用刮鏟仔细搅拌，而后用刮鏟堆成一厚度相等的长方形，用相互垂直的线划分许多正方形，如图 1—4 甲所示。

从正方形的中心开始，每隔一格按料层的全深采取各份试样。试样用平鏟来取，为此，把鏟垂直插到料层底部，然后把鏟柄向后扳，一端用鏟堵上，如此把试样取出（图 1—4，乙）。

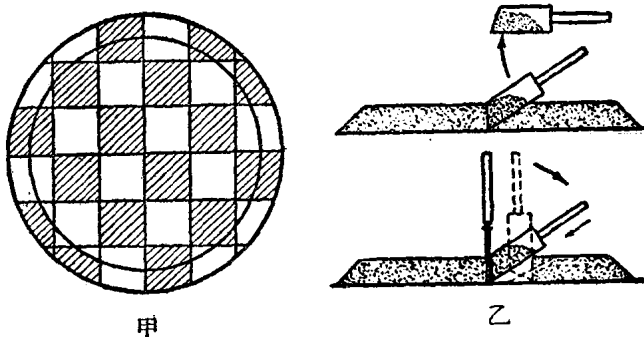


图 1—4 实验室试样的采取
甲—分成正方形的料堆；乙—用铲取样

把取出的实验室试样平铺于纸上，以磁铁吸出制样时混入的铁屑，然后放于玛瑙乳钵中研细，根据要求，使全部通过100、120、160、180或200号的筛，不得遗弃些许残渣。为了易于研细，通常采取少量来研磨。

把研细的样品分别贮入适合的两瓶中：一瓶做为分析之用，一瓶保存一定时期^①，以备必要时作校核分析之用。

每瓶上应贴上标签。签上应注明：品名，产地，原始编号，送样单位，送样时间，分析项目和送样人等项。

在分析时，应先将瓶中试样摇均匀后再打开瓶取出称量。

思 考 题

1. 硅酸盐通常含有哪些组份？
2. 什么叫原始平均试样，什么叫实验室试样？
3. 采取颗粒试样时，如何自堆上和车厢中确定取样点？
4. 如何把原始平均试样制成实验室试样？

① 样品保存时间，由每个实验室根据具体情况规定。有国家规定标准者，应遵循国定标准。

参 考 文 献

1. 工业分析上册, A. П. 格罗舍夫著, 高等教育出版社, 1956。
2. 工业原料与产品的取样, Г. А. 哈思、Е. А. 安菲莫娃著, 刘德春
唐典译 化学工业出版社, 1956。
3. 矿石与金属的工业分析上册, A. M. 戴莫夫著, 高等教育出版社, 1956。

第二章 硅酸盐的经典分析

第一节 硅酸盐的分解

自然界中硅酸盐多以不定含量的水化物 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、无水硅酸 (SiO_2)、结晶硅酸和非结晶硅酸的混合物存在。为分解这些不同的样品,可根据不同的要求使用酸分解和熔融法分解。

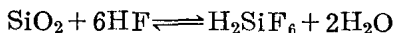
一、用酸分解硅酸盐

(一) 用盐酸分解

硅酸盐中有些能被盐酸分解。如沸石 $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$, 霞石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), 蛇纹石 ($\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$) 和水泥等。一般能被盐酸分解的硅酸盐多为含碱金属和碱土金属氧化物较高的硅酸盐, 如 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 等。但大部分硅酸盐不能被盐酸分解, 故需要先用碳酸钠熔融, 而后用盐酸分解。

(二) 用氟氢酸分解

测定含有高量二氧化硅的硅酸盐中微量金属氧化物时, 为了避免偏硅酸的吸附, 采用氟氢酸和硫酸分解样品。其分解原理是氟氢酸与二氧化硅作用生成四氟化硅挥发掉。其反应:



硫酸加入的目的有三: (一) 是防止四氟化硅的水解。因为: $3\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{SiO}_3$; (二) 是使其中金属氧化物变成能溶于盐酸的硫酸盐^①; (三) 是钛、锆、钽和铌等氟化物不致挥发掉。

① 样品中含有钼和铈时, 生成的钼铈的硫酸盐不溶于盐酸。处理样品时, 不能用硫酸, 应用过氟酸。

1. 試剂

硫酸 比重1.84

氟氢酸 40%的水溶液

2. 操作手續

把称好的硅酸盐试样放入鉑坩埚①中，用数滴水湿润，注入0.5~1毫升的浓硫酸，旋转坩埚以混合之。然后加入10毫升氟氢酸②，在通风橱中③，电热板或水浴上蒸发。蒸发时不断用鉑絲搅动。如样品没分解完而酸已蒸干，应冷却坩埚，然后再加入5~10毫升氟氢酸，重新蒸发直至发生浓厚的三氧化硫白烟④。但应注意不能蒸干，否则要形成难溶的碱式盐。

二、用熔融法分解

(一) 用碳酸鈉或碳酸鉀鈉熔融

不溶于酸的硅酸盐，可以使之与碳酸钠共熔，然后用酸分解。因为硅酸盐溶于酸的难易，主要决定于二氧化硅的含量与其组成中金属氧化物含量之比和金属氧化物碱性的强弱。今以：

$\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}[\text{RO}, \text{R}_2\text{O}_3]}$ 表示其值。式中 R_2O 代表碱金属氧化物， RO 表示碱土金属氧化物， R_2O_3 表示三价金属氧化物。

这些金属氧化物碱性的强弱是依次递减的： $\text{R}_2\text{O} > \text{RO} > \text{R}_2\text{O}_3$

由此可见，若此比值愈大，则愈不易为酸所溶解。反之，碱性氧化物含量愈高，并且碱性愈强，则此硅酸盐愈易为酸溶解，

① 鉑坩埚使用見三。

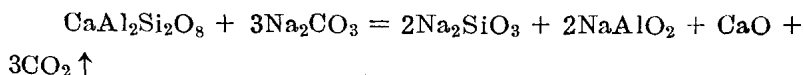
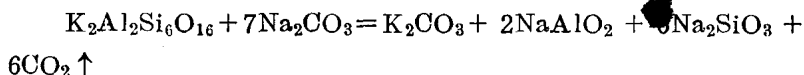
② 氟氢酸具有难医治的灼伤性，用时应带胶皮手套，以免灼伤。使用量具，应当是塑料的或涂有石蜡的量杯。

③ 氟氢酸有剧毒，不得于室内蒸发。

④ 蒸发时，氟氢酸一定要去净；否则铝要形成氟铝酸根，不能被氢氧化铵沉淀完全。用双氧水法作钛的比色时，要褪色。为了去净氟氢酸，即蒸发至冒白烟，冷却，用水绕坩埚边湿润残渣，再行蒸发至冒白烟。

甚致可以溶于水。如硅酸钠 (Na_2SiO_3 或 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) 可溶于水, 硅酸钙 (CaSiO_3 或 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 不溶于水而溶于酸, 硅酸铝 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 则不能完全为酸溶解。

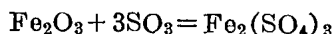
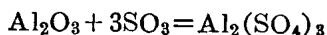
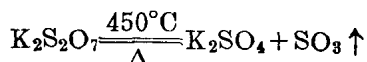
当不溶于酸的硅酸盐与碳酸钠共熔后, 便增加了其中碱性氧化物的量, 降低了比值使之易为酸所溶解。其反应为:



这样不溶于酸的硅酸盐, 便形成易溶于酸的硅酸钠和金属盐类。

(二) 用焦硫酸钾或硫酸氢钾熔融^①

焦硫酸钾是酸性熔剂, 不同于碳酸钠, 主要用以分解一些不溶于酸的铁、铝、钛、铬等金属氧化物。其原理为: 当熔融时, 样品与焦硫酸钾在 450°C 左右分解出的硫酸酐作用, 生成硫酸盐, 其反应为:



熔剂的用量, 焦硫酸钾为试样的 9~12 倍。硫酸氢钾为试样的 12~14 倍。

熔融时, 起先用小火, 然后逐渐增高温度, 以免在熔融过程中三氧化硫挥发掉。但升温不得超过坩埚底部呈暗红色时的温度。加热直至熔融物中未分解的颗粒消失为止。

焦硫酸钾熔融可在铂坩埚或瓷坩埚中进行。但这种熔剂对铂坩埚有轻微的损伤, 对瓷坩埚也有使其中铁铝钛被熔下的危险。

① 硫酸氢钾在熔融时, 两分子硫酸氢钾失水成为焦硫酸钾, 其反应是:

$$2\text{KHSO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$$