

重量法测定岩石矿物中二氧化硅的几种凝聚剂

刘建国^① 王粤新

湖南省湘中地质实验研究所 娄底 417000

摘要 文章对十六烷基三甲基溴化铵、聚环氧乙烷、聚乙二醇(400和6000)、甲基纤维素和聚乙烯醇等6种凝聚剂在重量法测 SiO_2 过程中凝聚硅酸的效果进行了试验。这些操作较动物胶法方便、省时,测定标准样品结果与推荐值相符。

关键词 重量法 二氧化硅 凝聚剂

重量法测定岩石矿物样品中的 SiO_2 ,应用最广泛的凝聚剂是动物胶。该法费时、易溅跳、凝聚不够完全,滤液中常含有少量 SiO_2 ,使测定结果偏低,而凝聚的 SiO_2 中又会夹杂较多量的Fe、Al等氧化物^[1,2]。近年来,有资料介绍用聚环氧乙烷、聚乙二醇^[3,4]为凝聚剂,重量法测定岩矿样品中的 SiO_2 。

本文对十六烷基三甲基溴化铵等6种凝聚剂进行了比较,实验结果表明:在HCl介质中这些凝聚剂对 SiO_2 均有良好的凝聚效果;沉淀中夹杂的Fe、Al等氧化物较少;操作手续简便且测定结果准确可靠。方法适用于样品中不同含量的 SiO_2 的测定,而且滤液均能用常规方法直接测定Fe、Al、Ti、Ca、Mg、Mn和P等。

1 实验部分

1.1 主要试剂

十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB):2%, 2g CTMAB溶于100ml浓HCl中(可长期放置)。

聚环氧乙烷(PEO):0.05%, 0.05g PEO溶于100ml水中(放置时间过长有沉淀时,应重新配制)。

聚乙二醇(分子量为400):0.5%水溶

液。

聚乙二醇(分子量为6000):0.5%水溶液。

甲基纤维素(MC):0.1%, 0.1g MC溶于100ml(1+1)HCl中。

聚乙烯醇:0.5%, 0.5g 聚乙烯醇(聚合度1750±50)溶于100ml热水中。

1.2 实验方法

按常规方法碱熔分解试样后取出冷却,置于250ml烧杯中加入少量热水,然后用浓HCl提取,在电热板上蒸至10ml左右(呈浆糊状),补加20ml浓HCl,低温加热,取下加入凝聚剂,搅匀并自然冷却至室温。用少量水吹洗杯壁,中速定量滤纸过滤,先用5%的热HCl分两次溶盐(每次约30ml),再用2%热HCl洗涤烧杯及沉淀,最后用水洗沉淀3~4次。将沉淀和滤纸放入已恒重的瓷坩锅中。灰化后在1000℃灼烧2h,称重直至恒重。

2 条件选择与讨论

2.1 溶液体积对硅酸凝聚的影响

固定凝聚时酸度(6mol/L HCl)和凝聚剂浓度,试验将酸提取后的试液蒸至不同体积(50ml至砂粒状)进行凝聚,分别测定凝聚物中 SiO_2 量和杂质量,并回收滤液中 SiO_2 。实

① 刘建国 男,高工,岩矿分析专业;王粤新 女,工程师,岩矿分析专业。

验结果(表 1)表明:将试液蒸至砂粒状不仅费时,而且在 SiO₂ 沉淀中夹杂的 Fe、Al 等氧化物多。但如果溶液体积过大(30~50ml), SiO₂ 凝聚不完全,难于过滤,沉淀中杂质含量也很高,滤液中残留的 SiO₂ 较多。如将试液蒸至约 10ml 使呈糊状时,对于称取 0.5000g 的样品, SiO₂ 沉淀中杂质<0.8mg,滤液中残留的 SiO₂<1.7mg。由此本试验采用了将试液蒸至约 10ml 的浆糊状时进行凝聚。

表 1 溶液体积对凝聚 SiO₂ 的影响^①

凝聚剂	w (SiO ₂)/10 ⁻²			
	溶液体积(ml)			
	50	35	10	砂状
CTMAB	*	67.60	67.38	67.52
聚环氧乙烷	69.30	66.80	67.32	67.46
聚乙二醇 ₄₀₀	65.24	*	67.28	67.30
聚乙二醇 ₆₀₀₀	68.26	69.16	67.28	67.68
甲基纤维素	*	64.98	67.36	67.38
聚乙烯醇	*	69.34	67.32	67.32

① 试验标样 SiO₂ 结果为 67.30%,表中结果为未经 HF-H₂SO₄ 处理 SiO₂ 沉淀的结果;有 * 号者为过滤速度慢实验失败。

2.2 凝聚剂的用量

试验表明,凝聚剂的用量过多,不仅浪费试剂,而且易使 SiO₂ 中夹杂的杂质较高。过少则凝聚不完全。按表 2 中各凝聚剂的用量最佳,使 SiO₂ 凝聚完全。称取 0.5000g 样品时,沉淀中 SiO₂ 回收率在 99.7%以上,滤液中的 SiO₂ 在 1.7mg 以下。

2.3 凝聚时温度的影响

试验表明,凝聚时温度在 70~100℃ 范围内为最佳, SiO₂ 回收率在 99.7%以上。

表 2 凝聚剂最佳用量

凝聚剂			SiO ₂ % ^①
浓度	名称	用量(ml)	
2%	CTMAB	0.1	67.26
0.05%	聚环氧乙烷	2.0	67.18
0.5%	聚乙二醇 ₄₀₀	1.0	67.38
0.5%	聚乙二醇 ₆₀₀₀	1.0	67.22
0.1%	甲基纤维素	4.0	67.40
0.5%	聚乙烯醇	1.0	67.36

① SiO₂ 的标准值为 67.30%。

2.4 凝聚剂对滤液中其它项目测定的影响

对 6 种凝聚剂测定 SiO₂ 后的滤液进行了试验。结果表明:这 6 种凝聚剂对 EGTA 容量法测定 Ca、CyDTA 容量法测定 Mg、磺基水杨酸分光光度法测定 Fe、NaF 释放回滴 EDTA 容量法测定 Al、二安替比林甲烷分光光度法测定 Ti、锑盐钼蓝分光光度法测定 P、钼蓝分光光度法测定 SiO₂ 等均无影响(其它方法未予试验)。但也发现 CTMAB 的用量过多(1%CTMAB 10ml),其滤液在用分光光度法测定 SiO₂ 和 P 时有浑浊现象,如按本法加入,没有影响。

3 样品分析

对 3 个国家一级标样 GSR-6、GSR-3、GSR-4 和一个管理样 S418-9 进行了测定, SiO₂ 含量从 15.60%~99.36%变化,6 种凝聚剂所测结果与推荐值相符合(表 3)。

如需要更精确地测定,则应将灼烧的沉淀用 HF-H₂SO₄ 在铂坩埚中处理,用差减法求得沉淀中 SiO₂ 含量,并回收测定滤液中 SiO₂ 进行校正。考虑到直接灼烧称重测定的 SiO₂ 已能满足地质工作的要求,一般样品中 SiO₂ 的测定无需做上述处理。

表 3 标样分析结果

$w(\text{SiO}_2)/10^{-2}$

样号	CTMAB	PEO	聚乙二醇 (400)	聚乙二醇 (6000)	MC	聚乙烯醇	动物胶	推荐值
GSR-6	15.60	15.66	15.72	15.72	15.64	15.62	15.54	15.60
GSR-3	44.66	44.44	44.62	44.82	44.58	44.54	44.26	44.60
S418-9	67.32	67.32	67.28	67.28	67.36	67.32	67.15	67.30
	67.26	67.46	67.66	67.74	67.40	67.32	67.18	
	67.38	67.18	67.38	67.22	67.40	67.36	67.22	
GSR-4	90.22	90.36	90.28	90.46	90.28	90.42	90.34	90.36
	99.58	90.64	90.74	90.88	90.57	90.72	90.50	

4 参考文献

1 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第 1 分册). 第 3 版,北京:地质出版社,1991. 31.

2 Easton A J. Chemical Analysis of Silicate Rocks. London: Elsevier Publishing Company, 1972.

3 王殿生. 聚乙二醇凝聚重量法测定超酸性岩石中二氧化硅. 地质实验室. 1989,5(1):26.

4 杨政,刘金凤. 应用混合锂盐熔剂和聚乙二醇凝聚剂快速测定岩石中硅. 岩石矿物及测试. 1983,2(3):240.

(收稿日期:1993-04-26,修回日期:1993-11-24)

Coagulating Agents for Gravimetric Determination of Silica in Rocks and Minerals

Liu Jianguo, Wang Yue xin

(Central Human Geological Research Laboratory, Loudi,417000)

Procedures for gravimetric determination of silica have been developed with the application of six coagulation agents including cetyltrimethylammonium bromide, polyethylene oxide, polyethylene glycol(400), polyethylene glycol(6000), methyl cellulose and polyvinyl alcohol. As compared with the widely accepted gelatin method, any of the above techniques is simple and rapid, and the results obtained as tested with reference samples agree well with the recommended values.

Key words: gravimetric determination, silica, coagulating agent