

文章编号: 0254-5357(2007)01-0075-03

钛铁矿中二氧化硅的硅钼蓝分光光度法测定

蔡玉曼, 许又方

(江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要: 用氢氧化钠-过氧化钠混合熔剂分解样品, 酸提取后加入亚硫酸钠水浴加热消除过氧化氢和大量钛的干扰, 硅钼蓝分光光度法快速测定钛铁矿中二氧化硅的含量。经国家一级标准物质分析验证, 结果与标准值相符, 相对标准偏差(RSD, $n=7$)为0.34%~2.24%。

关键词: 硅钼蓝分光光度法; 二氧化硅; 亚硫酸钠; 钛铁矿

中图分类号: O657.32; O613.72 **文献标识码:** B

Silicomolybdic Blue Spectrophotometric Determination of Silicon Dioxide in Ilmenites

CAI Yu-man, XU You-fang

(Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China)

Abstract: The chromatogenic reaction conditions of silicomolybdic blue in spectrophotometric determination of silicon dioxide in ilmenite samples were studied. Sample was decomposed with NaOH-Na₂O₂ flux and the melt was digested with acid solution. Na₂SO₃ was then added into the solution and the sample solution was heated in water-bath to eliminate the interferences from H₂O₂ and Ti. The method has been applied to the determination of silicon dioxide in National Standard Reference Materials. The results are in agreement with the certified values with the precision of 0.34%~2.24% RSD ($n=7$).

Key words: silicomolybdic blue spectrophotometry; silicon dioxide; sodium sulfite; ilmenite

钛铁矿是一种较难分解的矿石, 由于钛含量较高, 而钛又易水解形成难溶的偏钛酸(H₂TiO₃)析出, 常给分析带来很大的困难^[1]。因此, 在进行钛铁矿中SiO₂的测定时, 多采用KOH-Na₂O₂熔融分解样品, 重量法测定。该方法流程长, 操作复杂, 由于硅酸凝胶不完全以及钛的水解等因素, 造成结果不稳定。硅钼蓝分光光度法测定硅是地质、冶金、机械等行业常用的方法^[2-8], 由于Ti(IV)与钼酸根生成白色沉淀, 硅钼蓝分光光度法直接用于Ti含量高的样品则会对硅测定产生干扰。本文用NaOH-Na₂O₂混合熔剂熔融分解试样, 加入Na₂SO₃消除熔矿中产生的H₂O₂, 在水浴条件下促使钛全面水解, 参照文献[9]的显色条件, 用硅钼蓝分光光度法测定钛铁矿中质量分数(w)为0. $x\%$ ~40%的SiO₂, 简便快速, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

日立220A紫外可见分光光度计(日本日立公司), 波长660 nm, 比色杯1 cm。

1.2 主要试剂

SiO₂标准溶液: $\rho(\text{SiO}_2) = 100 \text{ mg/L}$ 。

钼蓝混合显色剂: 称取20 g草酸和15 g硫酸亚铁铵, 溶于1 L 3 mol/L H₂SO₄溶液中。

钼酸铵、草酸、硫酸亚铁铵、NaOH、无水Na₂SO₃、Na₂O₂、H₂SO₄均为分析纯试剂。

1.3 标准曲线绘制

分别吸取SiO₂标准溶液0.025、0.5、1.2、3.4、5 mL于一系列预先加有15 mL水、3 mL 1 mol/L HCl溶液的50 mL容量瓶中, 加入60 g/L钼酸铵溶液2 mL, 摇匀, 视室温放置5~20 min, 加入钼蓝混合显色剂10 mL, 立即摇匀, 加水稀释至刻度, 摇匀。放置30 min后在分光光度计660 nm处, 以零点作参比, 测定吸光度。

1.4 样品分析

准确称取0.0500~0.1000g样品于30 mL银坩埚中, 加入1.30 g NaOH、0.20 g Na₂O₂(在分析天平上称取), 加盖, 放入马弗炉中低温升起至700~750℃熔融30 min, 取出冷却。在坩埚中加入半坩埚水(约15 mL), 在低温电热板上加热浸取或浸泡过夜。视SiO₂含量高低将坩埚中溶液迅速倾倒入预先加有50 mL水和9 mL 6 mol/L HCl的100 mL容量瓶中或预先加有100 mL水和12 mL 6 mol/L HCl的250 mL容量瓶中, 边倒边摇动容量瓶, 水冲净坩埚, 稀释至刻度, 摇匀。

收稿日期: 2006-04-10; 修订日期: 2006-06-30

作者简介: 蔡玉曼(1964-), 女, 江苏无锡市人, 高级工程师, 从事化学分析工作。E-mail: yuman@sina.com。

加0.2 g Na₂SO₃至容量瓶中,摇匀,置容量瓶于沸水浴加热15~30 min。取出流水冷却,干过滤。视SiO₂含量高低移取5~10 mL清液,置于预先加有15 mL水、3 mL或2.25 mL 1 mol/L HCl溶液的50 mL容量瓶中,以下同标准曲线绘制。由标准曲线计算样品中SiO₂的含量。

2 结果与讨论

2.1 过氧化氢对硅钼蓝显色的影响

按标准曲线显色条件,准确移取50 μg SiO₂数份置于50 mL容量瓶中,分别加入H₂O₂溶液0、0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10 mg,显色,测定其吸光度。由表1结果可见,由于H₂O₂与Mo(VI)生成黄色络合物,且H₂O₂是强氧化剂,影响硅钼蓝的生成,所以即使有少量H₂O₂的存在,也严重干扰SiO₂的测定。

表1 H₂O₂对硅钼蓝显色的影响^①

Table 1 Influence of H₂O₂ on chromatogenic effect of silicomolybdenic blue

<i>m</i> (H ₂ O ₂)/mg	<i>A</i>	<i>m</i> (H ₂ O ₂)/mg	<i>A</i>
0	0.164	2.0	0.015
0.1	0.105	5.0	0.004
0.5	0.074	10.0	0.004
1.0	0.059		

① 实验均为50 mL溶液中加入50 μg SiO₂; *A*为吸光度。

2.2 还原剂的选择

碱熔样品中H₂O₂的消除,通常是在烧杯中水提取后煮沸除去,而在酸性溶液中,即使煮至很小体积,H₂O₂也很难消除完全。因此在酸性溶液中如何消除H₂O₂,是准确测定SiO₂的关键。在酸性溶液中常用的还原剂有Na₂SO₃^[1,10]、抗坏血酸^[11-12]、盐酸羟胺^[13]等。笔者通过试验发现,只有Na₂SO₃对H₂O₂有明显的消除作用。

2.3 亚硫酸钠用量试验

通常熔矿时加入0.20 g Na₂O₂,根据反应式Na₂O₂ + 2H₂O = 2NaOH + H₂O₂,0.20 g Na₂O₂分解产生约88 mg H₂O₂,但在实际分析中H₂O₂的存在量是不确定的,且小于88 mg。以1 mg/L SiO₂标准溶液试验,试液中存在100 mg H₂O₂时,加入Na₂SO₃的用量为0.10~0.30 g时,吸光度基本不变(表2)。本实验选取Na₂SO₃用量0.20 g。过量的Na₂SO₃利用其在酸性介质中有遇热分解的特性进行水浴破坏。试验表明,沸水浴加热15~30 min,即可完全破坏分解过量的Na₂SO₃。

表2 Na₂SO₃的用量试验^①

Table 2 Optimization of sodium sulfite dosage

<i>m</i> (Na ₂ SO ₃)/g	<i>A</i>	<i>m</i> (Na ₂ SO ₃)/g	<i>A</i>
0	0.004	0.20	0.143
0.02	0.004	0.30	0.135
0.05	0.004	0.40	0.032
0.10	0.146	0.50	0.006

① 实验均为50 mL溶液中加入50 μg SiO₂和100 mg H₂O₂; *A*为吸光度。

2.4 钛的干扰及消除

由于Ti(IV)与MoO₄²⁻生成白色沉淀,干扰SiO₂的比色测定。文献[14]加入H₂O₂-EDTA作掩蔽剂消除钛的干扰。本实验在加入Na₂SO₃水浴加热过程中,钛的络合物水解成白色沉淀析出,因而有效地破坏Ti(IV)对SiO₂测定的干扰。

2.5 准确度和精密度

对冶金部标准物质钛精矿(BY 0106-1)及国家标准物质钒钛磁铁矿精矿(GBW 07226a、GBW 07226)、钒钛磁铁矿原矿(GBW 07224、GBW 07225)、钒钛磁铁矿尾矿(GBW 07227)用本法进行测试,结果见表3。从标准物质验证看出,本法分析结果与标准值相符,精密度(RSD, *n* = 7)为0.34%~2.24%。方法的准确度和精密度完全满足日常测试的要求。

表3 准确度和精密度试验

Table 3 Accuracy and precision tests of the method

样品名称	样品编号	<i>u</i> (SiO ₂)/%			RSD ^① /%	
		标准值	分次测定值			
钛精矿	BY 0106-1	-	0.68	0.68	0.64	2.24
			0.67	0.67		
			0.68	0.66		
钒钛磁铁矿精矿1#	GBW 07226a	4.11 ± 0.03	4.11	4.12	4.14	0.58
			4.13	4.13		
			4.07	4.10		
钒钛磁铁矿精矿2#	GBW 07226	5.55	5.52	5.52	5.50	0.43
			5.51	5.54		
			5.48	5.47		
钒钛磁铁矿原矿1#	GBW 07224	20.33 ± 0.13	20.38	20.23	20.40	0.34
			20.30	20.26		
			20.39	20.38		
钒钛磁铁矿原矿2#	GBW 07225	25.47 ± 0.14	25.55	25.40	25.42	0.34
			25.41	25.33		
			25.36	25.55		
钒钛磁铁矿尾矿	GBW 07227	36.33 ± 0.27	36.23	36.64	36.24	0.44
			36.28	36.12		
			36.30	36.37		

① RSD为相对标准偏差, RSD = SD/*w_s*, 其中SD为标准偏差,

SD = $\sqrt{(w_i - w_s)^2 / (n - 1)}$, *w_i*为分次测定值, *w_s*为标准值, *n*为测定次数。

2.6 回收率

分别移取ρ(SiO₂) = 100 mg/L的SiO₂标准溶液4.00 mL、8.00 mL于30 mL银坩埚中,低温蒸干,准确称取钛精矿(BY 0160-1)0.1000 g加入其中,加入1.30 g NaOH、0.20 g Na₂O₂,以下同样品分析,计算回收率,分别为97.88%和98.89%,符合要求。

3 结语

用本方法分解样品完全,加Na₂SO₃在水浴上加热,可消除H₂O₂和钛的干扰,与传统的重量法相比时间短,测定结果也可相媲美。该方法也适用于钛白粉中SiO₂含量的测定。

4 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 3版. 北京:地质出版社,1991:347-368,270.
- [2] 李慈良. 钼蓝光度测定高岭石黏土中的硅[J]. 矿物岩石, 1987,7(3):41.

- [3] 张会兵. 示差光度法快速测定样品中高含量硅[J]. 理化检验:化学分册, 2005, 41(10):30-32.
- [4] 陈文秀. 陶瓷原材料中 SiO₂ 的快速测定[J]. 陶瓷工程, 2001, 35(1):43-44.
- [5] 李玲, 任晓燕. 分光光度法测定铝土矿选矿尾矿的 SiO₂ 的显色反应条件研究[J]. 轻金属, 2002(4):29-32.
- [6] 袁丽丽. 硅钼蓝光度法测定铅精矿中二氧化硅[J]. 冶金分析, 2004, 24(3):79-80.
- [7] 高华, 贺晓东. 钼蓝光度法测定硅铁中硅[J]. 冶金分析, 2005, 25(2):95-96.
- [8] 侯曼玲, 邓飞跃, 鲁统娟, 等. 硼氢化钾还原-硅钼蓝分光光度法测定钢铁中硅[J]. 冶金分析, 2004, 24(1):39-41.
- [9] GB 6730.9-86, 铁矿石化学分析方法; 硅钼蓝光度法测定硅量[S].
- [10] DZG 93-12, 铬铁矿石分析规程; 苯甲酰苯胺-二甲苯萃取光度法测定五氧化钒[S].
- [11] GB/T 223.3-1998, 钢铁及合金中磷量的测定[S].
- [12] GB/T 223.7-2002, 合金及铁粉中铁量的测定[S].
- [13] DZ/T 0064.23-93, 地下水水质检验方法; 二氮杂菲分光光度法测定铁[S].
- [14] 魏显有. 硅钼蓝光度法测定钛铁矿选矿样、锰铁合金和硅锰合金中的硅[J]. 地质实验室, 1995, 11(1):24-26.

大连国际色谱学术报告会和仪器展览会通知

大连国际色谱学术报告会和仪器展览会(DISEC)将于2007年6月4日—7日在大连世界博览广场召开。会议由中国科学院大连化学物理研究所、国际毛细管色谱会议组委会、中国科学院、国家自然科学基金委、中国化学会色谱专业委员会、中国色谱学会共同组织举办。本次会议包含以下三个会议:

1. 第16届全国色谱学术报告会及仪器展览会暨第一届大连国际色谱学术报告会及展览会(NISEC)(2007年6月4—6日)

全国色谱学术报告会及仪器展览会一直是国内色谱领域学术水平最高、规模最大的学术报告会及展览会,每两年一次,自1977年以来已连续举行15届,享有较好的声誉。根据中国色谱科学的发展规划,我们拟将全国色谱会议逐渐办成国际色谱会议。此次全国色谱报告会就是在这样的一种设想下组织的,与国际毛细管色谱会同时举行,必能进一步增强中国色谱专家和国际同行间的相互合作与交流,推进国内色谱技术的发展、学术水平的提高,可使我们的全国色谱报告会走向国际化。

会议范围:① 色谱基础。包括新固定相;新检测方法;样品制备;联用技术;多维分离;分离机制;制备色谱;快速和超快分离;手性分离;电驱动分离;小型化、微型化色谱;化学计量学。② 色谱应用。包括基因组学/蛋白组学;代谢组学;药物代谢;生物分析;生物技术工业中的分离科学;HPLC柱表征;环境和有毒物分析;生物医学和药物应用;天然产物和食品分析;石油和工业应用;单细胞分析中的应用。

2. 第30届国际毛细管色谱报告会(30th ISCC)(2007年6月5—7日)

国际毛细管色谱会议是毛细管色谱领域最著名的学术报告会,在国际上享有很高的声誉,被称之为“毛细管色谱和微柱分离技术的第一论坛”。自1975年在Hindelang举行第一届国际毛细管色谱学术报告会以来,到今年为止已经连续举办29次,分别在美国和意大利举行。会议一直长盛不衰,在意大利举行时规模保持在700人左右。第30届国际毛细管色谱会能够在中国举行必将进一步促进和推动毛细管色谱和微柱分离发展。

会议范围:毛细管气相色谱、微柱液相色谱、电迁移方法、芯片实验室、柱技术、联用及多维技术、取样系统、样品预处理、痕量分析和自动化等技术及这些技术在环境、能源(石油化工)、生物医学和制药、天然产品、食品、香精和香料的分析、各种组学中的应用。

3. 第4届国际全二维气相色谱研讨会(4th GC×GC)(2007年6月4—5日)

鉴于目前全二维气相色谱领域的快速发展,第四届国际全二维气相色谱研讨会将与ISCC同期召开,与会代表可同时参加这两个会议。同时,为了增进更多的色谱工作者对全二维气相色谱的了解,将于2007年6月3日举办关于全二维气相色谱和气相色谱-质谱联用基本原理及应用的学习班。

会议范围:全二维气相色谱技术、全二维气相色谱质谱联用技术及其在石油化工、环境、生命科学、天然产物、食品、香精和香料的分析,各种组学中的应用。

会议将分为大会报告、大字报、研讨会和技术交流会几个部分,同时将举办色谱相关仪器及配件展览会(2007年6月4—6日),旨在展出当今世界各著名分析仪器厂商近年来研制、生产的新型分析仪器、生命科学仪器、环保分析仪器、实验室仪器、食品分析仪器、化学试剂等,同时可举办仪器发展论坛、技术讲座和贸易洽谈活动。

会议还将颁发2007年“Marcel Golay Award”。

更多信息请登陆会议网站:<http://www.iscc.dicp.ac.cn>。