

氟硅酸钾沉淀-酸碱滴定法测定硅质 耐火材料中二氧化硅

李环亭, 董艳艳*, 刘晓毅, 孙晓红, 赵维平

(国家陶瓷与耐火材料产品质量监督检验中心, 山东淄博 255063)

摘要:提出一种不用铂金坩埚和不需要用氢氟酸挥硅的氟硅酸钾沉淀-酸碱滴定法测定硅质耐火材料中 SiO_2 含量方法, 考察了检测的准确度和精确度, 探讨了影响检测的干扰因素和可能的干扰机理。试样在银或者镍坩埚中, 用氢氧化钠熔融, 二氧化硅转化为硅酸钠, 在有过量氯化钾存在的强酸性溶液中加入氟化钾溶液, 生成氟硅酸钾沉淀, 经过滤、洗涤后溶于沸水中, 以酚酞为指示剂, NaOH 标准溶液滴定水解后生成的氢氟酸。试样中 SiO_2 的质量分数与 Al_2O_3 的质量分数比值大于或等于 3.5 时 Al_2O_3 对测定没有影响。应用本法检测硅质砂岩、硅砖等硅质耐火材料样品中的 SiO_2 含量, 测定值与认定值相符, 且重复性较好。

关键词:氟硅酸钾; 滴定法; 硅质耐火材料; 二氧化硅

中图分类号: O655.22

文献标识码: A

硅质耐火材料同铝制耐火材料一样是耐火行业最常见的材质, 对于硅质耐火材料中含量较高 ($w(\text{SiO}_2) \geq 95\%$) SiO_2 的测定, 多采用氢氟酸重量法^[1]; 对于该材料中常量 ($5\% < w(\text{SiO}_2) < 95\%$) SiO_2 的测定, 国内外标准均采用重量-钼蓝光度法测定^[2~3]。两者都用到氢氟酸挥发差减法, 即在强酸加热条件下, SiO_2 与氢氟酸反应生成 SiF_4 气体, 通过计算反应前后的质量损失得到 SiO_2 的含量。两种方法虽然理论上的准确度都较高, 但整个操作流程相对比较复杂, 测定周期长, 且挥发出来的酸(尤其是氢氟酸)或者酸性氧化物会对人体造成伤害, 对环境造成污染。方法对试样的粒度要求也较高, 试样颗粒较大或者不均匀会导致试样与氢氟酸接触不良, 造成试样与氢氟酸反应不完全, 另外在加热赶酸过程中试样很容易因为受热不均而溅出, 影响测定结果。氟硅酸钾滴定法可有效克服以上缺点, 大大缩短检测时间, 简化检测步骤, 已用于冶金物料中 SiO_2 测定^[4~5], 但国内未见有直接用于硅质耐火材料中 SiO_2 的测定。本文采用氟硅酸钾滴定法测定硅

质耐火材料中 SiO_2 , 只需银坩埚或者镍坩埚作为溶样器皿, 不需要用价格昂贵的铂金坩埚, 有效降低了检测成本, 便于工厂推广使用。

1 实验部分

1.1 主要仪器、材料和试剂

银坩埚: 30 mL; 马弗炉; 玻璃烧杯: 400 mL; 塑料烧杯: 300 mL。

中速定量滤纸。

NaOH (分析纯); KCl (分析纯): 颗粒较大时, 研细使用; HCl (ρ 约 1.19 g/mL); HNO_3 (ρ 约 1.42 g/mL); 乙醇: 95%; KF 溶液: 150 g/L; KCl 溶液: 50 g/L; KCl 乙醇-水溶液: 50g/L, 5.0 g KCl 溶于 100 mL 乙醇(1+1)中; 酚酞指示剂: 10g/L, 溶剂为 95%乙醇; 自制标样: 将 0.850 0 g 硅质砂岩标准物质(GBW03113)和 0.150 0 g 基准 Al_2O_3 , 0.800 0 g 硅质砂岩标准物质(GBW03113)和 0.200 0 g 基准 Al_2O_3 , 0.700 0 g 硅质砂岩标准物质(GBW03113)和 0.300 0 g 基准 Al_2O_3 分别放于研钵中研磨半小时左右制得

收稿日期: 2010-03-15

作者简介: 李环亭(1966-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事陶瓷与耐火材料产品的开发和检验工作

通讯联系人: 董艳艳, 女, 硕士; E-mail: dongyanyan11111@163.com

1*、2*、3* 自制标样; NaOH 标准滴定溶液: 0.15 mol/L 左右, 将 12 g NaOH 溶于水后, 加水稀释到 2.0 L, 充分摇匀, 储存于塑料瓶或者带胶塞(装有钠石灰的干燥管)的硬质玻璃瓶内。

标定:

称取 0.8 g 苯二甲酸氢钾(基准试剂), 精确到 0.000 1 g, 置于 300 mL 烧杯中, 加入约 200 mL 预先新煮沸并用氢氧化钠溶液中和至酚酞呈微红色的冷水, 搅拌使苯二甲酸氢钾溶解, 加入 6~7 滴酚酞指示剂, 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色。按下式计算氢氧化钠标准滴定溶液浓度:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m_0 \times 1000}{V_0 \times 204.2}$$

式中: $c(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

m_0 ——苯二甲酸氢钾的质量, g;

V_0 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

204.2——苯二甲酸氢钾的摩尔质量, g/mol。

1.2 实验方法

称取 0.25 g 试样(精确至 0.1 mg), 置于银坩埚中, 加入 6~7 g 氢氧化钠, 盖上坩埚盖, 中间留缝, 在 700 °C 马弗炉中熔融 30 min, 取出, 冷却。将坩埚放入已装 100 mL 左右沸水的 400 mL 烧杯中, 盖上表面皿, 待熔块完全浸出后, 在搅拌条件下, 加入 30 mL 盐酸(ρ 约 1.19 g/mL), 取出坩埚和盖, 用蒸馏水清洗干净, 继续加入 1.0 mL 硝酸(ρ 约 1.42 g/mL), 冷却后倒入 250 mL 容量瓶中, 定容待用。

吸取 50 mL 试液于 300 mL 塑料烧杯中, 然后加入 10~15 mL 硝酸(ρ 约 1.42 g/mL), 放入水浴中冷却至 30 °C 以下, 加入 KCl 固体, 用塑料棒仔细搅拌并压碎大颗粒, 使溶液完全饱和后再过量 2 g 左右。加入 KF 溶液(150 g/L), 用塑料棒仔细搅拌 1~2 min, 使溶液饱和并有少量 KCl 析出。如果 KCl 不足, 可补加(KCl 的量不可过量过多, 否则会影响下面的过滤速度)。在 30 °C 以下(在室温较高的情况下, 生成的 K_2SiF_6 提前水解, 从而影响测定结果)放置 20~30 min 左右。用中速滤纸过滤, 用 50 g/L KCl 溶液清洗烧杯及滤渣 3 次, 将滤纸连同沉淀放入原烧杯中。沿杯壁加入 10 mL 30 °C 以下 KCl 乙醇-水溶液及 1 mL 酚酞指示剂, 先用 NaOH 标准溶液中和未洗

尽的酸, 滴定过程中注意仔细搅动并擦洗杯壁(中和滴定操作要迅速, 以防 K_2SiF_6 提前水解, 造成中和过度)。向烧杯中加入 200 mL 煮沸的蒸馏水(煮沸后用 NaOH 中和至微红色), 立刻用 NaOH 标准溶液滴定至微红色, 并记下消耗的体积。

1.3 计算

试样中 SiO_2 的质量分数按下式计算:

$$w(\text{SiO}_2)/\% = \frac{TVA}{1000 \times m} \times 100$$

式中: T ——单位体积 NaOH 标准溶液相当于 SiO_2 的质量, $T = 15.02 \times c(\text{NaOH})$, g/L;

V ——滴定时消耗的 NaOH 的体积, mL;

A ——分取体积倍数;

m ——称取样品质量, g;

15.02 —— $1/4\text{SiO}_2$ 的摩尔质量, g/mol。

2 结果讨论

2.1 方法的正确度

选取 8 种 SiO_2 含量不同的硅质材料进行分析, 考察检测的正确度, 结果见表 1。由表 1 可以看出, 采用氟硅酸钾滴定法检测硅质耐火材中 SiO_2 的含量, 其检测误差均在国家标准(GB/T 6901-2008)规定的公差之内, 证实了氟硅酸钾滴定法应用于硅质耐火材料中 SiO_2 的测定是可行的。

2.2 方法的精确度

按照实验方法对 GBW03112 和 GBW03113 硅质砂岩标准物质进行了 10 次测量, 对轻质硅砖和自制标样(1#)进行了 4 次测量。结果表明, 测量结果的相对标准偏差小于 0.5%, 检测的极差小于 1.0%(质量分数)。

2.3 共存物质的影响

试样熔融后, TiO_2 和 Al_2O_3 在溶液都能与 F^- 络合分别形成 K_3AlF_6 和 K_2TiF_6 。但由于 TiO_2 在耐火材料中含量极低, 它的影响基本上可以不用考虑。试样中 Al_2O_3 的含量高时对测定有影响, 而且这种影响不但与试样中 Al_2O_3 本身含量有关, 还与与被测的 SiO_2 含量有关。当被测的 SiO_2 含量高时 Al_2O_3 的允许存在量也增加。从表 3 可以看出, SiO_2 含量高于 80% 时, 检测误差较小, 说明此方法是可行的; 而当 SiO_2 含量较低时, 检测的误差超过了国家标准中规定的公差

范围,说明此方法是不行的。一般认为 $w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 3.5$ 时 Al_2O_3 对 SiO_2 的测定没有影响。

表 1 SiO_2 检测值与认定值的对比

Table 1 Comparison of determination value and certified value of SiO_2

样品和编号 Sample and its number	检测值 (w/ %) Detection value	认定值 (w/ %) Certified value	误差 (w/ %) Error	相对误差 (%) Relative error
硅质砂岩(GBW03112) Bertholite	98.68	98.51	0.17	0.17
硅质砂岩(GBW03113) Bertholite	95.82	95.74	0.08	0.08
硅砖(T0391-1#) Silica brick	98.77	98.64	0.13	0.13
硅砖(T0391-2#) Silica brick	98.42	98.43	-0.01	-0.01
轻质硅砖(1#) Light-weight silica brick	91.74	91.43	0.31	0.34
轻质硅砖(2#) Light-weight silica brick	90.34	90.61	-0.27	-0.30
轻质硅砖(3#) Light-weight silica brick	89.66	89.63	0.03	0.03
自制标样(1#) Self-made standard sample	80.91	81.38	-0.47	-0.58

表 2 氧化铝对二氧化硅检测的影响

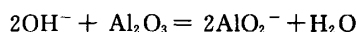
Table 2 Effect of alumina content on silicon dioxide detection

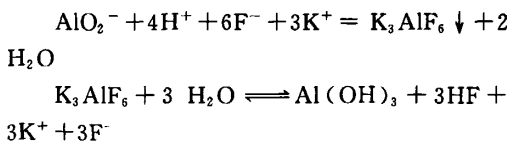
编号 Number	氧化铝含量 (w/ %) Content of Al_2O_3	二氧化硅认定值 (w/ %) Certified value of SiO_2	$w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ Ratio	二氧化硅检测值 (w/ %) Detection value of SiO_2	误差 (w/ %) Error
硅质砂岩 (GBW03112) Bertholite	0.82	98.51	120.13	98.68	0.17
硅质砂岩(GBW03113) Bertholite	2.36	95.74	40.57	95.82	0.08
轻质硅砖(1#) Light-weight silica brick	2.91	91.43	31.42	91.74	0.31
轻质硅砖(2#) Light-weight silica brick	3.00	90.61	30.20	90.34	-0.27
轻质硅砖(3#) Light-weight silica brick	3.40	89.63	26.36	89.66	0.03
自制标样(1#) Self-made standard sample	17.01	81.38	4.78	80.91	-0.47
自制标样(2#) Self-made standard sample	21.88	76.59	3.50	77.17	0.58
自制标样(3#) Self-made standard sample	31.65	67.02	2.12	62.77	-4.25
粘土(GBW03103) Clay	13.28	66.64	5.02	66.33	-0.31
粘土(GBW03102a) Clay	31.32	53.67	1.71	47.98	-5.69
粘土(413) Clay	37.12	44.02	1.19	42.84	-1.18

2.4 Al_2O_3 对检测产生影响的原因探讨

Al_2O_3 在氢氧化钠及熔融条件下发生反应生成偏铝酸钠,偏铝酸钠经浸取后形成铝的水溶液,

它经过 KCl 饱和后在酸性条件下与 KF 反应生成 K_3AlF_6 沉淀。反应过程如下:





K_3AlF_6 微溶于水,且溶解后的水溶液呈酸性,使检测结果偏高。实际上,在铝含量达到一定程度后,出现滴定终点提前、滴定结果偏低、酚酞出现变红、褪色等现象,证明 K_3AlF_6 的水解并未发生,可能是由于 K_2SiF_6 水解放出的 HF 和 K^+ 抑制了 K_3AlF_6 的水解(水解平衡原理)。根据实验现象推测 K_3AlF_6 干扰测定的可能机理是:在热水中 K_3AlF_6 容易形成胶状物,它具有较强的吸附作用,有一部分 H^+ 吸附于胶体表面,造成溶液中的 H^+ 比理论值要低,在滴定时出现终点过早的情况,即未达终点指示剂就提前变色。同时因为存在离子的扩散平衡,即随着溶液中的 H^+ 不断被 OH^- 消耗,溶液中的 H^+ 的浓度逐渐降低,吸附层中的 H^+ 渐渐扩散到溶液中,使溶液又出现褪色现象。吸附机理见图 1。

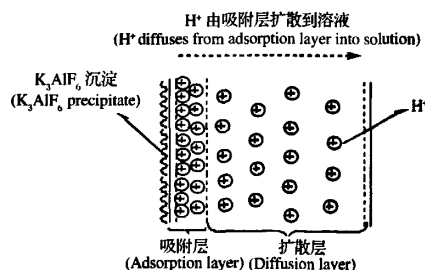


图 1 可能的吸附机理示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the possible adsorption mechanism

参考文献:

- [1] GB/T 6901-2008 硅质耐火材料化学分析方法[S].
- [2] GB/T 6900-2006 铝硅系耐火材料化学分析方法[S].
- [3] GB/T 5069-2007 镁铝系耐火材料化学分析方法[S].
- [4] 陈桂英. 氟硅酸钾容量法测定二氧化硅含量在冶金分析中的应用[J]. 四川冶金(Sichuan Metallurgy), 2007, 29(6): 27-29.
- [5] 林炳喜. 氟硅酸钾容量法测定二氧化硅[J]. 分析化学(Chinese Journal of Analytical Chemistry), 1984, 12(8):794.

Determination of silicon dioxide in siliceous refractory materials by potassium fluosilicate precipitation—acid-base titration method

LI Huan-ting, DONG Yan-yan*, LIU Xiao-yi, SUN Xiao-hong, ZHAO Wei-ping
(National Ceramics and Refractories Product Quality Supervision & Inspection Center, Zibo 255063, China)

Abstract: A determination method of silicon dioxide in siliceous refractory materials by potassium fluosilicate precipitation—acid-base titration method was established. Neither a platinum crucible nor the volatilization of silicon by hydrofluoric acid was needed. The determination accuracy and precision were investigated. The interference factors and possible interference mechanism were discussed. The samples were melted in a silver or nickel crucible with sodium hydroxide, during which the silicon dioxide in sample was converted into sodium silicate. Then, potassium fluoride solution was added into strong acid solution containing excessive potassium chloride to form potassium fluosilicate precipitation. After filtration and washing, the precipitates were dissolved in boiling water. The generated hydrofluoric acid through hydrolysis was titrated with standard sodium hydroxide solution using phenolphthalein as indicator. It was generally considered that, when the ratio between mass fraction of silicon dioxide and aluminum oxide in sample was higher or equal to 3.5, the aluminum oxide had no influence on the determination. This method has been applied to the determination of silicon dioxide in siliceous refractory materials such as siliceous sandstone and silica brick. The measurement results were consistent with the certified values. Moreover, the repeatability was very good.

Key words: potassium fluosilicate; titration method; siliceous refractory material; silicon dioxide

氟硅酸钾沉淀-酸碱滴定法测定硅质耐火材料中二氧化硅

作者: [李环亭](#), [董艳艳](#), [刘晓毅](#), [孙晓红](#), [赵维平](#), [LI Huan-ting](#), [DONG Yan-yan](#), [LIU Xiao-yi](#), [SUN Xiao-hong](#), [ZHAO Wei-ping](#)
作者单位: [国家陶瓷与耐火材料产品质量监督检验中心, 山东, 淄博, 255063](#)
刊名: [冶金分析](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名: [METALLURGICAL ANALYSIS](#)
年, 卷(期): 2011, 31(2)

参考文献(5条)

1. GB/T 6901-2008, 硅质耐火材料化学分析方法
2. GB/T 6900-2006, 铝硅系耐火材料化学分析方法
3. GB/T 5069-2007, 镁铝系耐火材料化学分析方法
4. [陈桂英](#) [氟硅酸钾容量法测定二氧化硅含量在冶金分析中的应用](#) [期刊论文]-[四川冶金](#) 2007(06)
5. [林炳喜](#) [氟硅酸钡容量法测定二氧化硅](#) 1984(08)

本文读者也读过(8条)

1. [翟庆洲](#), [金永哲](#), [邵长路](#), [张宗韬](#), [肖丰收](#), [裘式纶](#), [ZHAI Qingzhou](#), [KIM Yongchol](#), [ZHANG Zongtao](#), [SHAO Changlu](#), [XIAO Fengshou](#), [QIU Shilun](#) [硅钼蓝光度法测定沸石分子筛中的硅](#) [期刊论文]-[光谱实验室](#)1998(3)
2. [贺晓唯](#), [毕诗文](#), [HE Xiao-wei](#), [BI Shi-wen](#) [硅钼黄光度法快速测定赤泥中硅](#) [期刊论文]-[冶金分析](#)2006, 26(1)
3. [许远超](#), [王战民](#), [曹喜营](#), [Xu Yuanchao](#), [Wang Zhanmin](#), [Cao Xiying](#) [氯化钙对 \$\alpha\$ -Al₂O₃微粉浆体和SiO₂微粉浆体 \$\zeta\$ 电位和黏度的影响](#) [期刊论文]-[耐火材料](#)2009, 43(4)
4. [张俊宝](#), [温广武](#), [贾德昌](#), [雷廷权](#), [周玉](#) [硅氧氮陶瓷的先驱体法合成及性能的研究](#) [期刊论文]-[航空材料学报](#) 2001, 21(3)
5. [林炳熹](#), [杨红](#), [曾静](#), [陈宁娜](#) [氢氟酸挥散重量法连续测定游离二氧化硅、单质硅、碳化硅](#) [期刊论文]-[耐火材料](#) 2009, 43(3)
6. [邹晓勇](#), [彭清静](#), [欧阳玉祝](#), [黄诚](#) [磷肥工业含氟废液钾盐转化法生产氢氟酸的研究](#) [期刊论文]-[环境污染与防治](#) 2001, 23(3)
7. [吴迎红](#), [徐剑秋](#), [王晓霞](#), [曾波](#), [WU Ying-hong](#), [X\(U\) Jian-qiu](#), [WANG Xiao-xia](#), [ZENG Bo](#) [硅质耐火材料中二氧化硅分析方法的改进](#) [期刊论文]-[江西冶金](#)2005, 25(2)
8. [廖建国](#) [真空脱气炉用耐火材料不定形化\(采用湿式喷补法\)的研究](#) [期刊论文]-[国外耐火材料](#)2002, 27(3)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_yjfx201102013.aspx