

高等
学校
教材

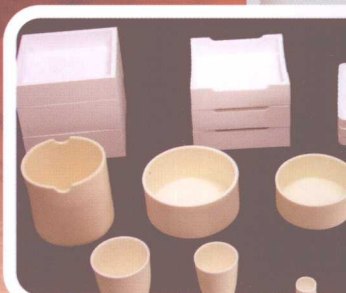
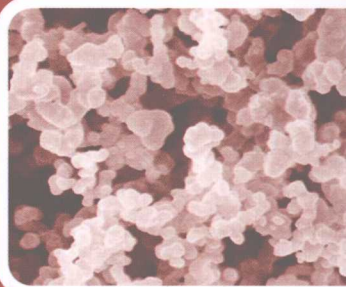
GUISUANYAN
GONGYE FENXI

硅酸盐工业分析

徐伏秋 杨刚宾 主编



化学工业出版社



高等
学校
教材

GUISUANYAN
GONGYE FENXI

硅酸盐工业分析

徐伏秋 杨刚宾 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

定价：38.00元

本书按照无机非金属材料与工程专业教学规范及其培养目标和要求编写。将分析化学的方法原理与硅酸盐材料生产中的原材料、成品和半成品的分析检测项目和检测技术相结合,针对性、实用性强。全书共分十四章。第一章至第四章为共用部分,主要介绍定量分析过程、定量分析中的误差及数据处理、标准滴定溶液的配制与标定、结果计算等;第五章至第十三章为各种分析方法,主要选择了目前硅酸盐工业分析中广泛应用的酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、重量分析法、分光光度法、原子吸收分光光度法、火焰光度法、电位分析法、X射线荧光光谱分析法等;第十四章为硅酸盐系统分析方法,主要介绍水泥、玻璃、陶瓷、耐火材料等生产中有代表性的原材料、制品的系统分析方法。

本书的主要读者对象是高等工程材料类专业学生,也可作为硅酸盐行业中分析技术人员的参考用书和岗位培训技术用书。

图书在版编目(CIP)数据

硅酸盐工业分析/徐伏秋,杨刚宾主编. —北京:化学工业出版社,2009.1

高等学校教材

ISBN 978-7-122-04246-0

I. 硅… II. ①徐…②杨… III. 硅酸盐-工业分析-高等学校-教材 IV. TQ170.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 188550 号

责任编辑:宋林青 李翠翠

责任校对:周梦华

文字编辑:陈 雨

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京云浩印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张16½ 字数421千字

2009年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:28.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书是根据无机非金属材料与工程专业的教学规范,按照高等工程教育教学改革精神,以及无机非金属材料与工程专业的培养目标,应达到的知识、能力结构和对基础理论课程的要求而编写的。

本书以分析化学的基本方法与基本原理为主,融合了部分无机化学和硅酸盐工业分析的内容。它面向工厂化验室、面向生产第一线,把基本理论、实验环节与硅酸盐生产实际有机地结合在一起,注重各方法理论在硅酸盐原材料、半成品和成品化学成分分析检测中的实际应用,注重培养学生的动手能力和工程实践意识。

在编写过程中,本书全部采用法定计量单位,对溶液的名称、浓度的表示方法、试样等方面,从文字表述及计算公式上作了修改,并以化学反应中的最小单元作为基本单元,利用等物质的量规则来处理化学反应中物质间量的关系。本书既可作为高等工程材料类专业的分析化学课程教材使用,也可作为从事分析工作的人员或其他科技人员的参考用书。

为帮助读者加深对基本理论的理解及提高分析解决实际问题的能力,还同时出版了《硅酸盐工业分析实验》与之配套使用。

本书由洛阳理工学院徐伏秋、杨刚宾主编。编写分工为:徐伏秋编写第一、二章及附录;陈冬梅编写第三、八章;陈华军编写第四、五章;席晓晶编写第六、九章;关润伶编写第七、十章;田文杰编写第十一、十四章;杨刚宾编写第十二、十三章。

本书在编写过程中得到了济南大学和中国建筑材料科学研究院水泥所有关人士的大力支持,济南大学化学化工学院魏琴、曹伟两位教授进行了审阅,河南同力集团鹤壁水泥厂化验室、天瑞集团汝州水泥厂化验室、河南香山水泥集团偃师水泥厂化验室在编写过程中给予了支持和帮助,本书还引用了其他专著的一些资料和图表,在此表示衷心感谢。

由于编者水平有限,书中疏漏、不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2008年9月

目 录

第一章 绪论	1	一、可疑数据的取舍 (Q 检验法)	25
一、硅酸盐工业分析的任务和作用	1	二、置信度和平均值的置信区间	26
二、分析方法的分类	1	三、分析结果的表示形式	27
三、硅酸盐工业分析的学习方法和基本要求	4	四、显著性检验	29
思考题	4	第三节 有效数字及其运算	30
第二章 定量分析过程	5	一、有效数字及位数	30
第一节 实验室样品的采集	5	二、有效数字的运算规则	31
一、采样数量	5	三、有效数字在分析工作中的应用	32
二、采样方法	5	思考题	33
第二节 试样的制备	7	习题	34
一、破碎	7	第四章 标准滴定溶液的配制	36
二、过筛	7	第一节 化学试剂的分类	36
三、混合	8	第二节 溶液的分类和浓度表示方法	36
四、缩分	8	一、溶液的分类	36
五、研磨	8	二、溶液浓度的表示方法	37
第三节 试样的分解	9	第三节 标准滴定溶液的配制与标定	39
一、酸溶分解法	9	一、标准滴定溶液的配制方法	39
二、熔融法	11	二、标准滴定溶液的标定方法	41
三、半熔法	13	三、配制溶液时应注意的事项	42
第四节 干扰组分的消除	14	第四节 滴定分析的有关计算	43
一、掩蔽法	14	一、滴定分析计算的依据	43
二、分离法	14	二、滴定分析计算示例	45
第五节 分析方法的选择	17	思考题	50
一、根据测定的具体要求	17	习题	51
二、根据待测组分的含量范围	17	第五章 酸碱滴定法	53
三、根据待测组分的性质	17	第一节 水溶液中的酸碱平衡	53
四、根据共存组分的影响	17	一、酸碱质子理论	53
第六节 结果计算及数据评价	17	二、水溶液中酸碱的强度	55
思考题	18	三、酸碱溶液中 pH 值的计算	56
第三章 定量分析中的误差和数据		四、缓冲溶液	60
处理	19	第二节 酸碱滴定法基本原理	63
第一节 准确度与精密度	19	一、酸碱指示剂	63
一、准确度与误差	19	二、酸碱滴定曲线和指示剂的选择	65
二、精密度与偏差	20	第三节 酸碱滴定法的特点及其应用	72
三、准确度与精密度的关系	22	一、酸碱滴定法的特点	72
四、误差的来源与分类	22	二、酸碱滴定法在硅酸盐工业分析中的应用	73
五、提高分析结果准确度的方法	24	思考题	77
第二节 分析数据的处理	25	习题	77

第六章 配位滴定法	80	二、沉淀的完全程度及影响沉淀溶解度的因素	128
第一节 EDTA 及金属离子-EDTA 配合物在溶液中的平衡	80	三、影响沉淀纯净的因素及其减免的方法	133
一、配合物的一般概念	80	四、沉淀的形式与沉淀条件的选择	135
二、EDTA 的性质及其配合物	81	五、重量分析结果的计算	138
三、EDTA 配合物在溶液中的离解平衡	82	第三节 重量分析在硅酸盐分析中的应用	139
四、条件稳定常数	88	一、水泥中 SO_3 的测定 (BaSO_4 重量法)	139
第二节 EDTA 滴定法基本原理	91	二、水泥熟料、生料试样中 SiO_2 含量的测定	140
一、滴定曲线	91	三、玻璃试样中 SiO_2 含量的测定	140
二、金属指示剂	92	四、复杂硅酸盐试样中 SiO_2 含量的测定	141
三、提高配位滴定选择性的方法	96	第四节 沉淀滴定法	141
四、配位滴定方式	98	一、莫尔法	141
第三节 配位滴定法的特点及其应用	99	二、佛尔哈德法	142
一、配位滴定法的特点	99	三、法扬司法	143
二、配位滴定法在硅酸盐分析中的应用	99	四、银量法的应用	144
三、国家标准化学分析方法简介	104	思考题	145
思考题	105	习题	146
习题	106	第九章 分光光度法	147
第七章 氧化还原滴定法	107	第一节 分光光度法基本原理	147
第一节 氧化还原平衡	107	一、光的基本性质	147
一、氧化还原反应与条件电极电位	107	二、物质对光的选择性吸收	148
二、氧化还原反应进行的程度	113	三、光吸收的基本定律	149
三、影响氧化还原反应速率的因素	114	第二节 分光光度计及测定方法	151
第二节 氧化还原滴定法基本原理	115	一、分光光度计	151
一、氧化还原滴定曲线	115	二、分光光度测定的方法	154
二、检测终点的方法	118	三、显色条件与测量条件的选择	156
三、氧化还原方法原理简介	119	第三节 分光光度法的应用及国家标准简介	158
第三节 氧化还原滴定法在硅酸盐工业分析中的应用	121	一、分光光度法在硅酸盐分析中的应用	158
一、水泥中矿渣掺加量的测定 (KMnO_4 法)	121	二、水泥化学分析中 TiO_2 、 MnO 的分光光度法测定 (GB 176—96)	162
二、锡钒陶瓷中氧化钒的测定	121	三、钠钙硅玻璃化学分析中 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 P_2O_5 及重量法测定 SiO_2 后滤液漏失硅的测定 (GB 1347—88)	163
三、铁矿石中铁的测定 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -无汞盐法)	122	四、硅质耐火材料化学分析中 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 P_2O_5 的测定 (GB 6901—86)	163
四、水泥生料中 Fe_2O_3 的测定	123	思考题	163
五、水泥中三氧化硫的测定 (GB 176—96)	124	习题	164
思考题	125	第十章 原子吸收分光光度法	166
习题	125	第一节 概述	166
第八章 重量分析法及沉淀滴定法	127	第二节 原子吸收分光光度法基本原理	166
第一节 重量分析法的分类及特点	127		
一、分类	127		
二、特点	127		
第二节 重量分析法的基本原理	128		
一、重量分析法对沉淀的要求	128		

一、共振线和吸收线	166
二、原子吸收法的定量基础	167
三、原子吸收分光光度计	168
四、定量分析方法	170
五、干扰及其消除	171
六、仪器工作条件的选择	173
第三节 原子吸收分光光度法的应用及国家标准简介	174
一、原子吸收分光光度法的应用	174
二、应用原子吸收分光光度法进行硅酸盐分析的国家标准简介	174
思考题	175
习题	176
第十一章 火焰光度法	177
第一节 概述	177
第二节 火焰光度法基本原理	177
一、火焰光度法定量分析基础	177
二、火焰光度计	178
三、测定方法	178
四、影响火焰光度法准确度的因素	180
第三节 火焰光度法的应用	181
一、水泥及原料中 K_2O 、 Na_2O 的测定	181
二、硅质玻璃原料中 K_2O 、 Na_2O 的测定	181
三、黏土、高铝、半硅质耐火材料中 K_2O 、 Na_2O 的测定	182
思考题	182
第十二章 电位分析法	183
第一节 电位分析法基本原理	183
一、电位分析法的理论依据	183
二、参比电极和指示电极	184
第二节 直接电位法	189
一、pH 的电位测定	189
二、离子活(浓)度的测定	190
第三节 电位滴定法	192
一、电位滴定法的仪器装置	192
二、电位滴定终点的确定方法	193
三、电位滴定法的应用	195
第四节 电位分析法在硅酸盐工业分析中的应用	195
一、离子选择性电极法测定水泥、生料、熟料中的氟	195
二、离子选择性电极法测定钠钙硅玻璃中的 Na_2O 、 K_2O	196
思考题	196
习题	197
第十三章 X 射线荧光光谱分析	198
第一节 概述	198
第二节 X 射线荧光光谱仪结构组成	199
一、X 射线荧光光谱仪的种类	199
二、仪器结构与原理	200
第三节 X 射线荧光光谱分析	202
一、定性分析	202
二、定量分析	203
第四节 X 射线荧光光谱分析法的应用	208
一、样品制备	208
二、水样分析	210
三、大气颗粒的测定	210
四、水泥生料检测	211
思考题	213
第十四章 硅酸盐系统分析方法	214
第一节 硅酸盐水泥及其原料的分析	214
一、概述	214
二、分析方法综述	214
三、水泥及原料系统分析方案示例	222
第二节 玻璃及原料分析	228
一、概述	228
二、分析方法综述	228
三、玻璃及原料系统分析方案示例	229
第三节 陶瓷及原料的分析	232
一、概述	232
二、分析方法综述	232
三、分析方案示例	233
第四节 耐火材料及原料的分析	236
一、概述	236
二、分析方法综述	236
三、分析方案示例	238
附录	241
附录一 弱酸、弱碱在水中的离解常数 (25°C 、 $I=0$)	241
附录二 常用的缓冲溶液	242
附录三 常用酸碱指示剂	243
附录四 金属配合物稳定常数	245
附录五 一些金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	249
附录六 标准电极电位 ($18\sim 25^\circ\text{C}$)	249
附录七 条件电极电位	252
附录八 难溶化合物的溶度积常数	253
附录九 国际原子量表 (1985 年)	254
附录十 一些化合物的相对分子质量	255
参考文献	257

第一章 绪 论

一、硅酸盐工业分析的任务和作用

硅酸盐工业分析是分析化学在硅酸盐工业生产上的应用。其任务是研究硅酸盐工业生产中原料、辅助原料、中间产品、成品的化学组成的分析方法及其有关的基本理论,评价原料和产品的质量,为生产配料提供数据;通过对生产过程中的中间产品的质量检测和工艺参数的控制,检查工艺过程是否正常,从而及时调整参数,做到正确组织生产,最经济地使用原料、燃料,减少不合格产品,提高产品质量。由此可见,硅酸盐工业分析起着指导生产的作用,所以人们常把分析工作喻为工业生产的“眼睛”。

硅酸盐工业分析是硅酸盐工艺专业一门必修的基础课程。它是把分析化学的基本内容与部分无机化学、硅酸盐工业生产实际紧密结合而形成的一种新体系结构的基础化学。通过本课程的学习,不仅可掌握硅酸盐分析的一些基本分析方法,而且可以把理论知识同专业实践紧密结合起来,提高分析问题和解决问题的能力;培养严肃认真、实事求是的科学态度,掌握准确细致的进行科学实验的技能与技巧,为将来从事专业工作和参加祖国建设打下良好的基础。

二、分析方法的分类

硅酸盐工业分析是依据分析化学的原理和方法进行的。分析化学是“表征和量测的科学”,是研究物质的化学组成、含量、结构的分析方法及其有关理论的一门科学。就其任务来说主要分为定性分析和定量分析。定性分析的任务是确定物质的组成,即鉴定和检出物质是由哪些元素、离子、化合物所组成的;定量分析的任务是确定物质各组分的相对含量,即在定性分析的基础上,测出各组分准确的质量分数。在硅酸盐工业分析中,原料、燃料的来源,主要成分及杂质都是已知的,生产过程中的中间产品的控制分析,成品的质量检测等,一般均不需要做定性分析,而仅需要进行定量分析。

硅酸盐工业分析主要讨论定量分析的基本原理和方法,着重介绍硅酸盐工业用的各种原材料、半成品和成品的化学组成的分析测量技术。

1. 化学分析法和仪器分析法

硅酸盐工业分析的方法根据测定原理和操作方法的的不同,可以分为化学分析法和仪器分析法。

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。按操作方式的不同,化学分析法主要分为重量分析法和滴定分析法两种。

根据化学反应生成物质的重量(准确说是质量)来确定被测组分含量的方法称为重量分析法。重量分析法又可分为沉淀法、气化法和电重量分析法。如测定水泥中 SO_3 的质量分数时,常采用硫酸钡重量法,测定物料中的水分时大都采用气化法。

根据化学反应达到化学计量点时所消耗的滴定剂溶液的浓度和体积,来确定被测组分含量的方法,称为滴定分析法。由于化学反应的类型不同,滴定分析法可分为酸碱滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法、氧化还原滴定法。如玻璃原料纯碱中碳酸钠的测定、硼砂和硼酸中氧化钠和三氧化二硼的测定常采用酸碱滴定法;硅酸盐系统分析中,铁、铝、钙、镁等离子的测定常采用配位滴定法;铁矿石中三氧化二铁的测定多采用氧化还原滴定法。

化学分析法通常用于常量组分的测定（即待测组分的质量分数 $>1\%$ ），其方法准确度较高，一般相对误差为 $0.1\%\sim 0.2\%$ ，所用容量器皿及仪器设备较为简单，因而化学分析法在硅酸盐工厂的分析工作中应用极为普遍。

以物质的物理性质或物理化学性质为基础，借助于专门的仪器进行分析的方法，称为仪器分析法。利用物质的光学性质进行的仪器分析，称为光学分析法，主要有吸光光度法、原子吸收光谱法、火焰光度法、发射光谱法、X射线荧光分析法等；利用物质的电化学性质进行的仪器分析，称为电化学分析法，主要有电位分析法、电导分析法、极谱分析法等。20世纪60年代以来，离子选择性电极的研制与发展，大大拓宽了电位分析法的测量范围，使之成为电化学分析法的一个重要分支。目前应用离子选择性电极测定氟、氯、硫、钾、钠等方法已逐步在硅酸盐工厂应用。氟的离子选择性电极测定法已被列为水泥化学分析的国家标准（GB 176—96）。另外，还有利用物质的吸附性质不同而进行分离测定的色谱法；利用物质的热化学性质进行分析的热量分析法等。目前，硅酸盐工业分析中用得最多的是吸光光度法、原子吸收光谱法、火焰光度法、X射线荧光分析法、电位分析法。本书仪器分析法中主要介绍这几种分析方法的基本原理和分析技术。

与化学分析方法相比，仪器分析法常用于微量组分的测定（即被测组分质量分数 $<1\%$ ），具有操作简便、快速、灵敏度高的特点，对低含量组分的测定也能保证足够的准确度，适合于生产过程中的控制分析，因而越来越多地应用于科学研究和生产过程中。但有的仪器价格昂贵，平时维修比较困难，而且要求的环境条件也较为苛刻（如要求恒温、恒湿、防震、防尘等），分析测试前的准备工作烦琐等。

目前硅酸盐工业分析中，仍大量采用化学分析法，但同时也越来越多地应用仪器分析法。

2. 快速分析法、例行分析法和标准分析法

硅酸盐工业分析方法根据在生产上所起的作用（或要求）分类，又可以分为快速分析法、例行分析法和标准分析法。

快速分析法主要为控制生产工艺过程提供必要信息。要求短时间内报出结果，一般允许误差较宽。如水泥厂车间化验室对水泥生料中碳酸钙滴定值（或氧化钙）和三氧化二铁的测定；玻璃混合料中含碱量和均匀度的测定等，就属于此类方法。

例行分析法是指一般化验室对日常生产中的原材料、半成品和成品所进行的分析，又称为常规分析。

标准分析法主要用于测定原料、半成品、成品的化学组成。所得结果作为进行工艺计算、财务核算和评定产品质量等的依据，也用于校核或仲裁分析。所以对此种方法要求有较高的准确度，完成分析工作的时间允许适当长些。如水泥化学成分分析、玻璃化学成分分析、陶瓷耐火材料的成品质量检测及各种原料的品质检验分析等。这种分析工作通常在工厂中心化验室进行。

就目前分析方法的发展来看，快速分析法和标准分析法的差别已日趋减小。标准法向快速化发展，而快速法也向较高的准确度发展。如一份硅酸盐样品的溶液中，不经分离，用配位滴定法测定铁、铝、钙、镁，过去属于快速分析法，自1976年起被定为水泥化学分析方法的国家标准（GB 176—76），保留至今。又如，碘量法测定水泥中的三氧化硫，既是快速法又是标准法。

标准分析方法是由国家技术监督局或有关主管业务的部委审核、批准的，并作为“法律”公布实施。前者称为国家标准（代号GB），后者称为部颁标准。例如：建材部颁标准

(代号 JC)，化工部颁标准（代号 HG），石油部颁标准（代号 SY）等。此外，也允许有地方或企业标准，但只在一定范围内有效。标准分析法不是永恒不变的，而是随着科学技术的发展，不断地进行修订。新标准公布之后，旧标准即行废止。

标准分析法都注有允许误差（或允许差），允许误差是根据特定的分析方法统计出来的，它仅反映本方法的精确度，用于另一种方法就不合适了。允许误差是指此分析方法所允许的平行测定值间的绝对偏差。这些数值都是将多次分析实践的数据经过数学处理而确定的。生产上常用以作为判断分析结果是否合格的依据。

允许误差包括同一实验室的允许误差（简称室内允许差）和不同实验室的允许误差（简称室间允许差）。室内允许差是指：在同一实验室内，用同一种分析方法，对同一试料独立地进行两次分析，所得两次分析结果之间在 95% 置信度下可允许的最大差值。如果两个分析结果之差的绝对值不超过相应的允许误差，则认为室内的分析精度达到了要求，可取两个分析结果的平均值报出；否则，即为超差，认为其中至少有一个分析结果不准确。例如，用硫酸钡重量法测定水泥中的三氧化硫，标准规定 SO_3 含量 $< 4.00\%$ 时，允许误差 $< 0.15\%$ ，如果实际测得数值为 3.10% 和 3.36% ，其差值为 0.26% ，已超过允许误差 0.15% ，必须重新测定。如果再测得数据为 3.19% ，与 3.10% 的差值为 0.09% ，小于允许误差，则测得数据有效，可以取其平均值 3.14% 作为测定结果。室间允许差是指：两个实验室，采用同一种分析方法，对同一试样各自独立地进行分析时，所得两个平均值 $\bar{x}_1$ 、 $\bar{x}_2$ 之间在 95% 置信度下可允许的最大差值。两个结果的平均值之差符合允许差规定，则认为两个实验室的分析精度达到了要求；否则就叫做超差，认为其中至少有一个平均值不准确。

表 1-1 和表 1-2 分别是水泥化学分析方法国家标准（GB 176—96）、钠钙硅玻璃成分化学分析方法国家标准（GB 8285—88）中规定的允许差。

表 1-1 水泥化学分析结果的允许差范围

测定项目	允许差范围/%		测定项目	允许差范围/%	
	同一实验室	不同实验室		同一实验室	不同实验室
烧失量	0.15	—	MnO	0.05	0.10
不溶物			游离 CaO		
(含量 $< 3\%$)	0.10	0.10	(含量 $< 2\%$)	0.10	—
(含量 $> 3\%$)	0.15	0.20	(含量 $> 2\%$)	0.20	—
SiO ₂			MgO		
(基准法)	0.15	0.20	(含量 $< 2\%$)	0.15	0.25
(代用法)	0.20	0.35	(含量 $> 2\%$)	0.20	0.30
Fe ₂ O ₃	0.15	0.20	K ₂ O	0.10	0.15
Al ₂ O ₃	0.20	0.30	Na ₂ O	0.10	0.15
CaO	0.25	0.40	SO ₃	0.15	0.20
TiO ₂	0.05	0.10	S	0.03	0.05
			F	0.10	0.15

表 1-2 钠钙硅玻璃化学分析结果的允许差范围

测定项目	允许差范围/%		测定项目	允许差范围/%	
	同一实验室	不同实验室		同一实验室	不同实验室
烧失量	0.06	0.06	CaO	0.10	0.15
SiO ₂	0.20	0.25	MgO	0.10	0.15
Al ₂ O ₃	0.06	0.08	K ₂ O	0.05	0.05
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	Na ₂ O	0.20	0.25
TiO ₂	0.01	0.01	SO ₃	0.03	0.03

硅酸盐工业分析方法是根据生产需要和实践拟定的，常是多种分析方法的综合应用。每种方法都有其各自特点，只有深入地、全面地了解物质的性能和特征，把化学的、物理的、快速的、标准的分析方法配合应用，才能简便而快速地获得准确度较高、重现性较好的分析结果。

三、硅酸盐工业分析的学习方法和基本要求

硅酸盐工业分析是一门实践性很强的课程，实验学时数占总学时数的一半以上。通过本课程的学习，主要掌握如何应用分析化学的基本原理和方法进行硅酸盐工业产品的分析测试。所以，在学习时应特别重视理论联系实际。为保证实验课的效果，应特别注意实验前的预习工作。

每学习一个新的分析项目，应掌握分析原理、分析条件（如 pH 值、浓度、温度、干扰的消除等）及有关计算。学习时必须联系每一方法中各反应物的重要特性和影响反应的因素，掌握测试方法的关键。

在实验课前，应按照教材进行充分准备。明确每一实验的目的和要求，仔细研读操作规程，明确每一操作步骤的意义和对结果的影响，抓住关键，深入分析，对全盘实验情况了如指掌，然后胸有成竹地进行实验。实验前应写出预习实验报告，如各个操作步骤的先后安排或交错进行等，都应写入报告，以便实验中能更有效地利用时间，避免顾此失彼、手忙脚乱的现象。实验中注意观察，仔细思考，并详细记录。操作时要严格遵守操作规程，对个别情况要善于运用已有的经验，采取相应措施。实验后及时总结，将实验中所观察到的现象和所得到的结果与课堂上讲授的理论联系起来进一步体会，提出自己的见解，使知识得到巩固和提高。实验时所保留的问题，要通过自己的思索、查资料或经过辅导教师的解答及时解决，最后写好实验报告。

在学习了各个典型物料的分析方法之后，通过理论和实验环节的训练，一方面要掌握所学习的基础理论、基本知识和基本技能；另一方面还要求做到灵活运用，举一反三，对硅酸盐工业生产中其他物料的一般分析方法，在自行阅读给定资料后能理解其基本原理，抓住关键，独立进行分析。

总之，要求通过本课程的学习，掌握硅酸盐工业分析的基本原理和方法，训练熟练的基本操作技能，培养分析、综合能力和判断实验数据准确程度的能力，为后续课程和专业课程的学习打下良好的基础。

思 考 题

- 1. 什么是硅酸盐工业分析？其任务和作用是什么？
- 2. 什么是化学分析法？什么是仪器分析法？各有什么特点？
- 3. 你打算怎样学好硅酸盐工业分析？

附录 1 常用化学试剂的规格和纯度

试剂名称		规格和纯度		备注
化学式	中文名称	分析纯	优级纯	
CaO	氧化钙	80.0	80.0	
MgO	氧化镁	85.0	85.0	
SiO ₂	二氧化硅	85.0	85.0	
Al ₂ O ₃	氧化铝	85.0	85.0	
Fe ₂ O ₃	三氧化二铁	85.0	85.0	
Na ₂ CO ₃	碳酸钠	85.0	85.0	
Na ₂ SiO ₃	硅酸钠	85.0	85.0	

第二章 定量分析过程

定量分析的任务是测定物质中某种或某些组分的质量分数。定量分析的测定，通常包括以下几个步骤：实验室样品的采取、分析试样的制备、试样的分解、干扰组分的消除、测定方法的选择、测定结果的计算和数据的评价。本章首先就实验室样品的采取与处理，试样的制备和分解，测定方法的选择原则和干扰组分的消除方法等作简要讨论。

第一节 实验室样品的采集

实验室样品的采集是化验室日常分析工作的第一步。在实际分析工作中，常需要从大批物料中或大面积的矿山上采集实验室样品。所谓实验室样品，就是按科学的方法所选取的少量能代表整批物料或某一矿山地段的平均组成的样品。由实验室样品制得的样品叫分析试样。用以分析测定所称取的一定量的试样称为试料。供分析所用的试料，一般取量很少，仅有零点几克或几克，要求这么少的试样所获得的分析结果能够代表整批物料的平均组成，所采集的实验室样品就必须有较高的代表性，否则，无论分析工作做得怎样认真、准确，所得结果也是毫无意义的，甚至贻误生产。所以，分析测试前正确地采集实验室样品极为重要。

一、采样数量

采集有代表性的实验室样品时，应根据物料的堆放情况及颗粒大小，从不同部位和深度选取多个取样点，采集一定量的样品，混合均匀。采取的份数越多越有代表性。但是采样量过大，会给后面的制样带来麻烦。一般而言，应采集的样品数量与矿石的性质、均匀程度、颗粒大小和被测组分含量的高低等因素有关。其关系可以下列经验公式（也叫采样公式或缩分公式）表示：

$$Q = Kd^2$$

式中， Q 为采取实验室样品的最低可靠质量，kg； K 为经验常数，与矿石的均匀程度有关，一般 K 值在0.1~1.0之间，样品越不均匀， K 值越大，如较均匀， K 值取0.1~0.3，不均匀， K 值取0.4~0.6，很不均匀， K 值取0.7~1.0； d 实验室样品中最大颗粒的直径，mm。

由公式可知：矿石的颗粒越大，应采集的样品越多；样品越不均匀，应采集的样品量也越多。因此，对块状物料，应在破碎后再采样。

例如，在采取赤铁矿样品时，若此矿石的最大颗粒直径为20mm， K 值为0.2，根据上式计算：

$$Q \geq 0.2 \times 20^2 = 80 \text{ (kg)}$$

也就是应采取的实验室样品的最低可靠质量为80kg，显然所采集的样品不仅量大，而且颗粒也不均匀。如果将上述矿石最大颗粒破碎至4mm，则：

$$Q = 0.2 \times 4^2 = 3.2 \text{ (kg)}$$

此时样品的最低可靠质量就大大减少了。

二、采样方法

采样对象不同，采样方法也不相同，这里仅举数例予以说明。

1. 矿山原料采样

从矿山采样进行化学分析的目的,是为了掌握整个矿山化学成分的变化情况,为制订矿山开采计划和编制矿山网提供数据。由于矿山的生成条件不尽相同,整个矿山的化学成分往往差别很大。为有效控制矿石成分,充分利用矿山资源,建立矿山网,可将矿山按质量情况分成若干个网点,各网点分别采样进行化学分析。生产中根据各网点矿石的质量情况搭配使用,既保证矿石质量的稳定又可使劣质矿石得到充分利用。

矿山取样一般采用刻槽、钻孔或沿矿山开采面分格取样等方法。

① 刻槽取样 刻槽取样应垂直于矿层延伸方向,沟间距离视矿山成分而定,一般在50~80m之间。在沟槽中取样,一般每隔1m取一个样品,槽的断面一般为长方形,断面为3cm×2cm~10cm×5cm,深度为1~10cm。将刻槽凿下的碎屑混合作为实验室样品。刻槽前,应将岩石表面弄平扫净。

② 钻孔取样 钻孔取样主要用于了解矿山的内部结构和化学成分的变化情况,将各孔钻出的细屑混合作为实验室样品。

③ 沿矿山开采面分格取样 当矿山各矿层化学成分变化不大时,常用此法。即沿矿山的开采面,每一平方米面积上取一个样品。取样时,用铁锤砸取一小块,将各点所取的样品混合作为实验室样品。

黏土矿取样,一般都沿开采面采取,其办法也是每一平方米面积上取约50g样品,装入取样桶内混合均匀。

2. 原料堆场取样

已进厂的成批原料(如石灰石、白云石、长石、黏土、煤、沙子等),如果在运输过程

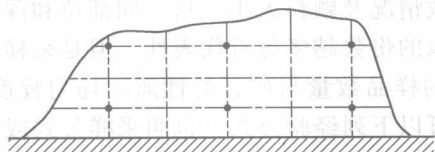


图 2-1 原料堆场取样点示意图

中没有取样,进厂后可在分批存放的料堆上取样。其方法是:在料堆的周围,从地面起每隔0.5m左右,用铁铲划一横线,然后每隔1~2m划一竖线,间隔选取横竖线的交叉点作为取样点,如图2-1所示。在取样点取样时,用铁铲将表面刮去,深入0.3~0.5m挖取100~200g矿样,如遇块状物料,

则用铁锤砸碎再取。大约每100t原料堆需取出5~10kg矿样,作为实验室样品送到化验室,供制备分析试样用。

3. 生产过程中的半成品和成品取样

(1) 出磨生料、水泥的取样

水泥生产过程中生料和水泥都是粉状物料,而且是连续生产,连续输送。一般都是取一定时间间隔的平均样(如每小时、每班、每天等),可采用人工定时取样和自动连续取样两种方法。

人工定时取样可根据生产的具体情况,按规定的時間间隔取样。如每隔0.5h、1h、2h、4h或8h取一次样,倒入样桶,组成这一段时间的平均样,混合均匀后即为实验室样品。

自动连续取样常用的方法有两种。一种方法是在螺旋输送机(绞刀)外壳上钻一个10mm的小圆孔,放入一钢丝“弹簧”,小弹簧焊在绞刀的叶片上,绞刀转动一周,弹簧将物料弹出一小点,流入样桶中。另一种方法是在磨机出料口的下料溜子上安装一个螺旋取样器,磨机传动轴转动时带动螺旋转动,使物料连续流出,收集在取样桶内。

(2) 水泥熟料的取样

一般水泥厂的熟料样仍是人工采取,定时、定点采取瞬时样品。每隔一定时间在卸料算

子上取一次样品（每次约 0.5~1kg），然后将几次样品混合，组成某段时间的实验室样品。如果熟料是按质量好坏分堆存放，则应按堆分别取样。

(3) 出厂水泥取样

出厂水泥取样应按国家标准规定执行。可取连续样（如前所述），也可按编号在每个编号的水泥成品堆上 20 个以上不同部位取等量样品，总数不少于 10kg，混合后作为实验室样品。

(4) 陶瓷半成品和成品的取样

陶瓷生产过程中，在取注浆泥和釉料浆样品时，取样前要充分搅拌均匀，然后按上中下左右前后七个不同位置各取 1~2 份，混合。塑性泥料取样应在练泥机挤出来的泥条上进行。每隔 1m 截取 1cm 厚的泥片一块，共取三次，在低于 110℃ 的温度下烘干。陶瓷干坯的取样，应在干燥后的泥坯中取一件或几件有代表性的坯料，打碎混合。陶瓷成品，应在一批产品中选一件或几件有代表性的产品，然后击成碎片，用合金扁凿将胎上釉层全部剥去，再用稀盐酸溶液洗涤，清水冲洗，除去剥釉过程中引进的铁，置于干燥箱中烘干备用。

(5) 玻璃成品的取样

玻璃成品的取样，可在玻璃切边处随机取 20mm×60mm 长条 3~4 条（约 50~100g），洗净、烘干。在喷灯上灼烧，投入冷水中炸成碎粒，再洗净、烘干，作为实验室样品。

第二节 试样的制备

由上述方法所取的实验室样品，数量一般都很大（尤其是块状原料），且不均匀，而供化学分析测试用的分析试样一般不过几十克或几克。所以实验室样品还必须按照科学的方法再制成均匀的、具有代表性的分析试样。从实验室样品到分析试样，这一处理过程称为试样的制备。试样的制备一般需要经过破碎、过筛、混合、缩分、研磨等步骤。

一、破碎

根据实验室样品的颗粒大小、破碎的难易程度，可采用人工或机械的方法逐步破碎，直至达到规定的粒度。

较大的颗粒一般可采用小型颚式破碎机将样品碎至 4mm 以下，称为粗碎；然后用对辊式破碎机进行中碎至 0.8mm 以下（20 目左右）；再用圆盘磨或小型球磨机细碎至 0.08mm（170 目），必要时再用研钵研磨，直至达到规定的粒度。

矿石样品中，难碎的粗粒与易碎的细粒的成分常常不同，因此所有粒块均应磨碎，不应弃去难磨的部分。破碎时还应避免引入杂质。

二、过筛

在试样破碎过程中，每次磨碎后均需过筛，未通过筛孔的粗粒再磨碎，直至样品全部通过指定的筛子为止。

筛孔径大小与筛号的关系如表 2-1 所示。

表 2-1 筛号（网目）与筛孔径大小的关系

筛号(网目)	5	10	20	40	60	80	100	120	170	200
筛孔/mm	4.00	2.00	0.83	0.42	0.25	0.177	0.149	0.125	0.088	0.074

注：网目是指 1in(1in=25.4mm) 筛网边长上的筛孔数目。

三、混合

缩分前须先将磨碎、过筛后的样品以铁铲法、环锥法或掀角法混合均匀。

铁铲法和环锥法常用于手工混合大量实验室样品。如铁铲法是在光滑而干净的混凝土或木制平台上，用铁铲将样品从这一堆翻到另一堆，来回翻倒数次，使样品充分混合均匀。

掀角法常用于少量细碎样品的混匀。将样品放在光滑的塑料布上，提起塑料布的两个对角使样品在水平面上沿塑料布的对角线来回翻滚，第二次提起塑料布的另外两个对角进行翻滚，如此调换翻滚多次，直至样品混合均匀。

四、缩分

缩分的目的是在不改变实验室样品的平均组成的情况下，缩小试样量。因为不可能把全部实验室样品都加工成分析试样，随着样品的磨碎，粒度变小，样品的最低可靠质量减少，所以要不断地进行缩分。常用的缩分方法有锥形四分法、正方形挖取法和分样器缩分法。

1. 锥形四分法

将混合均匀的样品堆成圆锥形，用铲子将锥顶压平成截锥体，通过截面圆心将锥体分成四等份，弃去任意相对两等份，如图 2-2 所示。将剩下的两等份收集在一起再混匀。这样就缩减一半，称为缩分一次。如需要再行缩分，按上述方法重复即可，直到达到要求的样品量为止。

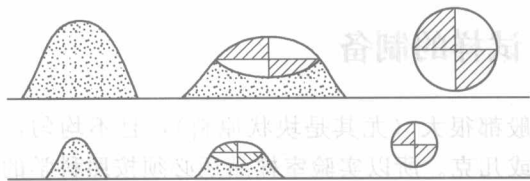


图 2-2 锥形四分法

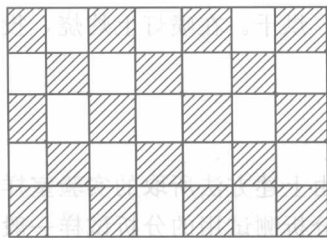


图 2-3 正方形挖取法

2. 正方形挖取法

将混匀的样品铺成正方形的均匀薄层，用直尺或特制的木格架划分成若干个小正方形。用小铲子将每一定间隔内的小正方形中的样品全部取出，如图 2-3 所示，放在一起混合均匀。其余部分弃去或留作副样保管。此方法适用于少量样品的缩分或缩分至最后选取分析试样时使用。

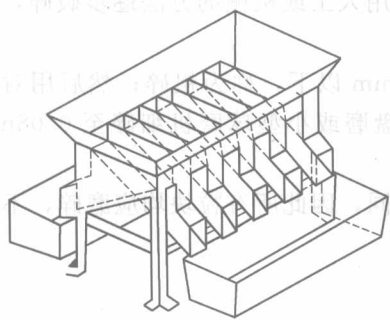


图 2-4 分样器示意图

3. 分样器缩分法

采用槽形分样器，如图 2-4 所示，可以省略缩分前的混样操作。分样器为中间有一个四条支柱的长方形槽，槽底并排焊着一些左右交替用隔板分开的小槽（一般不少于 10 个，且须为偶数），在下面的两侧有承接样槽。将样品倒入后，即从两侧流入两边的样槽内，把样品均匀地分成两份，其中的一份弃去，另一份再进一步磨碎、过筛和缩分。分样器由铜板或钢板制成，分样器槽子越窄，缩分的准确度越高，但应以不使样品堵塞为宜。

五、研磨

对分析试样粒度的要求与试样分解的难易程度等因素有关。经最后缩分得到的试样一般为 20~30g（可根据需要确定），还需要在玛瑙研钵中充分研细，使样品最终全部通过 170

目 (0.088mm) 或 200 目 (0.074mm) 筛。也可以用手感来检验粒度是否合格: 将手洗净擦干, 捏一小撮试样用两手指轻捻, 感到滑腻无颗粒感即可。充分混合后, 用磁铁除去铁屑 (铁矿石试样除外), 保存于带盖的磨口瓶中。详细填写留样单, 标明试样名称、取样地点、制备时间、检测项目等。

在制样过程中必须保留一份副样, 由专人保管。保留副样的粒度及质量, 依各厂矿制样规程执行。

试样的保存主要是为了在试验有误差时再行试验、抽查或发生质量纠纷时进行仲裁, 或者用来配制组合试样。因此, 留样要妥善保管, 标签要详细清楚, 易受潮的样品应用封口铁桶或带盖磨口瓶保存。留存样品时间的长短, 各厂视具体情况而定。如水泥厂, 除水泥样品保存三个月外, 其他样品一般保存三周左右。

第三节 试样的分解

分解试样的目的是将固体试样处理成溶液, 或将组成复杂的试样处理成简单、便于分离和测定的形式, 为各组分的分析操作创造最佳条件。在分解试样的过程中必须注意: 试样分解一定要完全, 即待测组分应全部转入溶液中, 不应挥发损失, 同时也应避免引入待测组分和其他干扰物质。

分解试样的方法很多, 总的来说, 不外乎酸溶法和熔融法两种。应根据试样的种类、测定项目及所准备采取的分析方法进行选择。如对于像黏土、石灰石、菱镁石、水泥生料、熟料、水泥、玻璃、陶瓷、耐火材料等复杂的硅酸盐试样, 在选择分解试样的方法时, 应充分考虑测定对象、测定方法和干扰元素等方面的因素。不能只考虑物质的可溶性以及分解的速度等, 并尽量将试样的分解与干扰元素的分离相结合, 形成简单、快速并符合准确度要求的分析方法。

一、酸溶分解法

硅酸盐试样能否为酸所完全分解, 主要决定于其 SiO_2 含量与碱性氧化物含量之比, 其比值越大, 则越不易为酸所溶解; 反之, 碱性氧化物含量越高, 则试样越易为酸所溶解, 甚至可溶于水。如水玻璃 (硅酸钠) 可溶于水, 硅酸钙不溶于水可溶于酸, 而硅酸铝则不能为酸所分解。

分解硅酸盐样品的酸通常采用盐酸、氢氟酸、磷酸、硫酸、高氯酸等。

1. 盐酸 (HCl)

盐酸是硅酸盐系统分析中最常使用的溶剂, 其主要优点在于生成的金属氯化物大多数溶于水, 盐酸易于提纯, 杂质较少, 同时, 分解试样时过量的酸易蒸发除去。

利用盐酸的强酸性、 Cl^- 的弱还原性及配位性可以分解二十多种天然矿物, 如石灰石、白云石、菱镁石、磷灰石、赤铁矿、闪锌矿及品位较好的水泥熟料、水泥试样等。如以氯化铵重量法测定水泥或熟料中的二氧化硅时, 若试样中酸不溶物含量小于 0.2%, 则可用盐酸分解试样。分离除去二氧化硅后所得的试样溶液可用来测定铁、铝、钙、镁等成分。利用盐酸分解试样的反应如下:



闪锌矿: $\text{ZnS} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$

水泥熟料: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 6\text{HCl} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 3\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 4\text{HCl} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{HCl} = 3\text{CaCl}_2 + 2\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$

$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 20\text{HCl} = 4\text{CaCl}_2 + 2\text{AlCl}_3 + 2\text{FeCl}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$

$\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

用盐酸分解试样时,通常在玻璃器皿中进行,也可在陶瓷、石英、金、铂、塑料等器皿中进行。若在较高温度下(250℃)分解试样,对玻璃、陶瓷器皿有一定的腐蚀作用。在有氧化剂存在下,盐酸对金、铂器皿均有腐蚀性。

2. 氢氟酸(HF)

氢氟酸是较弱的酸,但具有强的配位能力。氢氟酸与硫酸混合,能分解绝大部分硅酸盐矿物,是分解玻璃、陶瓷、耐火材料试样的常用溶剂。使用氢氟酸分解试样的目的是为了除去 SiO_2 以测定其他组分。分解时 SiO_2 生成挥发性的 SiF_4 而与其他组分分离:



在玻璃、耐火材料等原材料分析中,对 SiO_2 质量分数大于95%的石英砂、硅砂、砂岩等高硅试样也常利用上述原理,采用氢氟酸挥发法测定其 SiO_2 的质量分数。

通常在使用氢氟酸作溶剂时,总要加入少量硫酸或高氯酸作辅助酸,其目的是使氟配合物转变成易溶于盐酸的盐类;防止试样中少量钛、锆、铌、钽等元素生成氟化物挥发损失;同时利用硫酸(328℃)和高氯酸(203℃)的沸点高于氢氟酸(120℃)的特点,加热除去剩余的氢氟酸,以免给其后铝、钛等元素的测定带来干扰。

氢氟酸与辅助酸的用量要适当,过量太多造成浪费,分解时间长,增加空气污染。通常0.4~0.5g试样加入5~7mL氢氟酸,试样分解不完全时,可再加5mL重复处理一次。 H_2SO_4 (1+1)用量以0.25~0.50mL(7~10滴)为宜。氢氟酸分解试样通常用铂、金及聚四氟乙烯器皿或热解石墨坩埚作分解容器,不能在玻璃或瓷坩埚中进行。

由于氢氟酸气体有毒,需要在通风橱中进行分解。加氢氟酸时要用塑料量筒或涂蜡玻璃量筒,戴胶皮手套。使用时要特别小心,注意安全。如不慎弄在皮肤上会造成灼烧和剧烈疼痛,应立即用水冲洗,然后用稀氨水浸泡或用体积分数为70%的乙醇加一小块冰的溶液浸泡半小时。

3. 磷酸(H_3PO_4)

磷酸是无氧化性的不挥发性酸,在200~300℃(通常为250℃左右)是一种强有力的溶剂,在该温度下磷酸变成焦磷酸、三聚及多聚磷酸,具有很强的配位能力,能溶解一般不为盐酸、硫酸所分解的硅酸盐、铝酸盐、铁矿石、铬铁矿、红宝石、电气石等矿物。但在系统分析中,溶液中有大量磷酸存在是不适宜的,会干扰配位滴定对铁、钙、镁等元素的测定,故磷酸溶样只适用于某些元素的单项测定,如在水泥生产控制中,铁矿石、生料试样中铁的快速测定,萤石中氟的蒸馏法测定,水泥中三氧化硫的还原-碘量法测定等。

4. 硫酸(H_2SO_4)

硫酸的沸点较高(338℃),热的浓硫酸具有强的氧化性和脱水性。它可以分解萤石(CaF_2),破坏试样中的有机物,能分解铬铁矿用以单项测定铬。利用硫酸的高沸点加热至冒白烟(SO_3),可除去溶液中过量的 HCl 、 HF 、 HNO_3 和其他易挥发性组分。

硫酸经常与其他酸混合使用,如 H_2SO_4 和 H_3PO_4 、 H_2SO_4 和 HCl 等,用来分解一些难溶的硅酸盐试样。

5. 高氯酸(HClO_4)