

硅 酸 盐

主成分系统快速分析

刘宝怀 编著

冶金工业出版社



81.5
855
C2

硅 酸 盐

主成分系統快速分析

刘宝懷 編著

2137/5

冶金工业出版社

这本小册子主要介绍硅酸盐五种主要成分的系統快速分析方法。着重論述用EDTA絡合法連續測定鉄、鋁、鈣、鎂的問題。測定的手續簡單迅速，五种主要成分的測定只需1.5—2小时。这些測定方法是从实际操作中总结出来的，它們除了用于分析硅酸盐之外，也可用于測定某些矿石、碳酸盐、炉渣、工业用水、燃料灰分中的有关元素分析。

对于每种元素的測定，除了快速方法之外，还选用了一种較好的古典方法，以資参考。

目 录

前言	1
一、硅酸盐主成分系统分析流程图	插頁
二、吸湿水的测定	3
三、烧失量的测定	4
四、二氧化硅的测定	5
(I) 快速重量法	5
焦硫酸钾熔融重量法	5
动物胶快速重量法	7
(II) 硅氟酸钾容量法	10
五、铁、铝、钙、镁的连续测定——EDTA 络合容量法 ...	15
(I) 铁铝的连续测定	19
分离钙镁后铁铝的连续测定	19
钙镁存在下铁铝的连续测定	23
(II) 钙镁的测定	33
六、铁的单独测定——重铬酸钾法	41
七、铝的单独测定	45
(I) 碱度容量法	45
(II) 比色法	48
八、钙、镁的连续测定——高锰酸钾法、碘量法	51
九、钛的测定——比色法	57
附录 常用酸及氨水的比重和浓度	60

前 言

随着工农业的飞跃发展，硅酸盐原材料已得到广泛的利用。因此，如何快速而又准确地对硅酸盐的成分进行化验，是有重大意义的。

过去文献上有关硅酸盐分析的方法，大都是古老的经典法，这已远远不能满足多、快、好、省的要求。近年来在硅酸盐的快速分析方法方面，杂志上虽然陆续有所报导，但可惜未考虑到如何进行系统分析，而且在方法的论述上，也仅是提出轮廓，初从事化验工作的同志很难掌握，或知其然而不知其所以然，在工作上仍存在很大困难。有鉴于此，我愿将我们华中工学院“分析工厂”有关硅酸盐快速分析的方法加以初步总结，介绍出来，以供初从事化验工作的同志们参考。

生产单位对硅酸盐分析的要求，一般仅需了解主成分的含量，即二氧化硅、三氧化二铁、氧化铝、氧化钙及氧化镁的含量。这本小册子，也就仅介绍这五种氧化物的测定方法。

这些方法的拟定以及方法的论述，是根据以下几个原则出发的。

1. 所需化验设备简单，化验费用不高，能土能洋。
2. 整个系统分析中，除二氧化硅的测定安排了一个重量法外（但也有容量法），都避免用重量法。这是考虑到目前电力加热设备不易购买，以及在目前专区、县、人民公社大办工业，电力供应不足的情况下，仍可及时化验，不会影

响生产。

3. 系統分析中，所用方法是最一般而又最新的方法——EDTA 絡合滴定法。对于分析系統，加以合理的安排，分析要求不同时，采取不同的步驟进行分析。对于分析操作，結合生产的实际情况，破除化驗工作上的陈规戒律；如重量法測定二氧化硅，所用磁坩堝不反复灼烧称重，因在一般分析中，高度的准确並沒有必要。EDTA 絡合容量法与經典法比較，化驗時間可以縮短 $\frac{2}{3}$ ，化驗費可以節約 $\frac{1}{3}$ ，并能达到与經典法同样的准确度。

4. 除了新方法之外，每种氧化物的測定，还选加一个古典法。这是考虑到目前化驗工作发展迅速，在化学試剂的生产（尤其是EDTA及其相应的指示剂）不能滿足化驗需要的情况下，可以用快速的古典法代替。

5. 这本小冊子的主要目的，是供初从事化驗工作的同志参考，因此在叙述每种測定方法时，对方法原理有适当的交代。对操作步驟則更加以詳細的論述，使讀者容易掌握操作，提高化驗質量。除上述五种氧化物的測定外，还附“鈦的測定”一节，这是为校正鋁的測定結果編入的。

本書所介紹的各种測定方法，除分解試样的步驟以外，同样也适用于碳酸盐、工业用水、燃料灰分、爐渣以及某些矿石中有关元素的測定。

在編写本書时，得到我們“分析工厂”全体工作同志的大力协助和热情鼓舞，特此致謝。

二、吸湿水的測定

岩石、矿物的固体表面，从周围的空气中吸附的水分，叫做吸湿水。这种吸湿水的数量是沒有一定的，和样品的性質、研細的程度、周围空气的湿度都有关系。試样研磨得愈細，其表面积就愈大，吸附的水分也就愈多；空气的湿度增大，試样对水份的吸附也愈多。所以吸湿水分子算作物質的組成部分。在105~110°C的溫度下，吸附的水分可以除去。

測定步驟如下。称取試样 2 ~ 3 克于小表玻璃中，置于烘箱內，在105~110°C下保持一小时，取出于干燥器內冷却，称重。前后重量之差即为吸湿水含量。

$$\text{吸湿水}\% = \frac{\text{取样重} - \text{烘后重}}{\text{取样重}} \times 100$$

三、烧失減量的測定

样品經高溫灼烧后，除水分、有机物、二氧化碳揮发外，样品的組成也可能发生变化，如硫化物氧化物分解、亚鉄变为高鉄、二价錳变为混合氧化錳等，所以灼烧后重量的減少，是样品中灼烧时各种化学反应带来的重量的增加和損失的代数之和。

測定方法如下。称取試样 0.5~1 克于磁 坩堝中，置于 900~1000°C 的高溫爐內，灼烧 20~30 分鐘，取出放在干燥器內冷却，称重。

$$\text{烧失減量}\% = \frac{\text{取样重} - \text{灼烧后重量}}{\text{取样重}} \times 100$$

四、二氧化硅的測定

(I) 快速重量法

焦硫酸鉀熔融重量法

(一) 方法原理

自然界中的硅酸盐，大部分都是不能为酸分解的，如观音土、石英砂等。这主要是因为硅酸盐中二氧化硅的含量很高，相应的金属氧化物含量较低。另外，与硅酸相化合的金属氧化物的化学性质也有关系：与硅酸相化合的金属氧化物的碱性愈强，则愈易分解，如 Na_2SiO_3 可以被水分解， CaSiO_3 可以被酸分解；反之，与硅酸相化合的金属氧化物的碱性愈弱，则难为酸分解，甚至不为酸分解。

不易为酸分解的硅酸盐，需要加熔剂进行熔融使之分解。一般的說，硅酸盐按其分解性质可分为两类——能为酸性熔剂分解的硅酸盐及能为碱性熔剂分解的硅酸盐。前者多用焦硫酸鉀为熔剂，后者常用氢氧化钠为熔剂。但这两种硅酸盐是不能截然分开的，能为焦硫酸鉀分解的试样，根据条件和要求，有时候也能用碱性熔剂分解。在实际工作中，应根据分析样品的成分以及分析的要求，去选择熔剂。

采用焦硫酸鉀熔剂分解试样时，试样中的金属氧化物在高温下转化为可溶性的硫酸盐，以水提取。二氧化硅则沉淀析出，过滤后称重测定。

应用焦硫酸鉀为熔剂去分解试样；二氧化硅容易析出，

可避免像用氢氧化钠为熔剂时需经过脱水的麻烦，但能应用焦硫酸钾的机会是較少的，因为大部分硅酸盐与焦硫酸钾在熔融过程中，分解得又慢又不完全。

能被焦硫酸钾分解的較常见的硅酸盐列表如下：

名 称	外 表 特 征	共 生 元 素	比 重
鉄 矾 土	由白色至黄棕黑土状	Si, Fe, Ti 等	2.55
高 岭 土	白色或灰色土状	Si, Mg, Mn, P 等	2~2.6
冰 晶 石	白色或显其他颜色	Fe, Mn, Si 等	3
紅 菊 石	灰白色或显其他颜色	Fe, Si, Ti, Ca, Mg 等	3.2
藍 晶 石	白色或显其他颜色	Fe, Mg, Si, Ca, Mg 等	3.2

(二) 所需試剂

1. 焦硫酸钾固体。

可以用硫酸氢钾制备：取硫酸氢钾置于磁坩埚中，用低温电爐加热使硫酸氢钾 熔化至不发生气泡，再放入 800~850℃ 的高温电爐保持 10 分鐘，取出冷却后研成細末，保存在玻璃瓶里。

2. 硫酸 (1:1)：一体积浓硫酸与一体积水混合。

(三) 操 作 步 驟

精密称取試样 0.5 克于磁坩埚中，称取十倍于样重的焦硫酸钾，分五分之三加入坩埚中用鉑金絲搅拌，使試样与熔剂混合均匀，剩余熔剂复盖于混合物上面。

将坩埚置于电爐或噴灯上，慢慢升高温度至混合物熔融，然后在 800~850℃ 高温下保持 5~10 分鐘（冒出白烟是三氧化硫）。此时熔融物在一段时间內完全透明。取出冷却。将坩埚与盖一并放入烧杯中，加 50 毫升热水及 30 毫升硫酸 (1:1)，加热溶解熔融物（大块熔融物应以玻棒小心压碎）。

热沸 2 分鐘，趁热以定量滤紙过滤，以 250 毫升的量瓶接收滤液，以 2 % 的硫酸洗涤沉淀 3 ~ 4 次。滤液保存备用。

1) 沉淀与滤紙置于磁坩埚中，盖子稍稍揭开，低温炭化滤紙。然后放入 950°C 高温中保持 30 分鐘，取出稍冷后置于干燥器中，冷却至室温称重。抛去灼烧后的沉淀，再称空坩埚重，前后重量之差，即为二氧化硅重量。

(四) 計 算

$$\text{SiO}_2 \% = \frac{G_2 - G_1}{\text{样重 (克)}} \times 100$$

式中 G_1 ——空坩埚重 (克)；

G_2 ——灼烧后的沉淀与坩埚共重 (克)。

(五) 注 意 事 项

1. 以焦硫酸鉀分解硅酸盐要比以苛性鈉分解为难。因此，試料应尽可能磨碎些 (最好通过 200 孔的篩子)。

2. 灼烧沉淀的磁坩埚。如用新坩埚，应先經高温灼烧过。

3. 以焦硫酸鉀分解試样时，分离二氧化硅后的滤液含有大量的硫酸根，在系統分析中以 EDTA-NaF 法測定鋁时，对終点的出现有影响。

动物胶快速重量法

(一) 方 法 原 理

不为酸分解的硅酸盐，以氢氧化鈉为熔剂，高温熔化。此时，硅酸轉化为易分解的硅酸钠，相应的金屬氧化物則轉化为氢氧化物。

熔融物以热水及盐酸浸取。此时，金屬的氢氧化物留在

試液中，硅酸則部分成水凝膠狀析出，部分仍以膠體狀（水溶膠）留在試液中。然後加入動物膠，它在強酸性溶液內可將可溶性的水溶膠轉化為不溶性的水凝膠析出。由動物膠凝聚所得的沉淀，過濾灼燒，即得二氧化硅。

按照膠體相互聚沉的原理，當用動物膠凝聚可溶性二氧化硅時試液的酸度、凝聚時的溫度、動物膠的濃度都會影響動物膠對二氧化硅凝聚的作用。因此，凝聚二氧化硅溶膠必須注意以下條件：

1. 試液的酸度應維持在 25% 以上（體積百分數）。
2. 加動物膠時試液溫度應控制在 60~70°C，溫度高于 80°C 時，動物膠會大大地失去凝聚作用。
3. 動物膠加入的數量過多或不足，不僅對二氧化硅水溶膠會失去凝聚作用，甚至反而會保護水溶膠。

（二）所需試劑

1. 粒狀氫氧化鈉（分析純）。
2. 鹽酸：比重 1.19。
3. 純動物膠：1%。稱取 1 克純動物膠溶于 100 毫升沸水中（隨用隨配）。

（三）操作步驟

精密地稱取經 105°C 烘乾過的試樣 0.5 克于鎳坩堝中，加 2~3 克氫氧化鈉，在低溫度電爐或噴燈上熔融，然後慢慢升高溫度，置于 450~500°C 的溫度下，保持 10~15 分鐘，取出並且不斷轉動坩堝，俟熔融物盡量粘附在坩堝壁上，冷卻後放入有柄的磁蒸發皿或 250 毫升的燒杯中，加 40~50 毫升沸水，浸取熔融物，待熔融物脫離坩堝壁後，以洗瓶中的熱水洗出（約用 40~50 毫升熱水，如不足以洗脫熔融

物，可以适当增加水量，残附在坩埚壁上的熔融物，可用带有橡皮头的玻棒擦洗）。

于所得溶液中，在不断搅拌下，立即加入浓盐酸15~20毫升，继续搅拌使试液蒸发至湿盐状态，稍冷至60~70℃（烧杯底部有烫手感觉时，湿盐物约在60~70℃）。加入1%的动物胶10毫升，保持此温度（最好以水浴保持温度），不断搅拌3~4分钟。然后加入70~80℃的热水50~60毫升，继续搅拌使盐类溶解。静置稍冷后，以定量滤纸过滤，以250毫升的量瓶接滤液。用3~4%的盐酸洗涤烧杯及沉淀3~4次，然后再用热水洗涤5~6次，再用一小片定量滤纸擦洗烧杯壁，与沉淀一并放入灼烧过的瓷坩埚中（滤液保留供测定铁、铝、钙、镁用）。

将坩埚的盖稍稍揭开，先在低温处将滤纸炭化，然后置于950℃的高温处，保持30分钟。取出稍冷后，放入干燥器中冷至室温，称重。然后抛去灼烧后的沉淀，再称空坩埚重。两次重量之差即为二氧化硅含量〔注〕。

（四）计 算

$$\text{SiO}_2\% = \frac{G_2 - G_1}{\text{样重(克)}} \times 100$$

式中 G_2 ——灼烧后的沉淀与坩埚共重，（克）；

G_1 ——空坩埚重，（克）。

（五）注 意 事 项

1. 试样如含有有机物质（试样呈灰色或黑色可能是含

〔注〕严格的說得到的是酸不溶物，而非純二氧化硅。

如需作精密測定，可用硫酸及氫氟酸處理酸不溶物，使二氧化硅成四氟化硅揮發逸去，然後根據處理前後的重量差計算二氧化硅的含量。

有有机物), 熔融前应先在高温处灼烧数分钟, 以除去有机物。

2. 若用新磁坩埚灼烧沉淀, 磁坩埚应先经高温灼烧过。

3. 以氢氧化钠分解试样时, 先加 1 毫升无水乙醇湿润, 可以防止粉末试样溅出。

(六) 方法讨论

二氧化硅的测定方法, 文献上论述甚多, 但到现在仍无一个十分完善的方法, 由此可以说明这一问题的复杂性。动物胶快速沉淀法测定二氧化硅, 亦不可能将溶液中的二氧化硅沉淀完全, 测定的结果有一定的误差, 但这一误差是在允许误差范围之内。如果作精确的测定, 一般都采用多次蒸干脱水的方法, 得到酸不溶物, 然后再以氢氟酸处理而求得二氧化硅, 但在此情况下要用贵重的铂坩埚, 一般工业分析并无必要这样做。

在溶液蒸至湿盐状态下方加入动物胶, 可以更有效地将二氧化硅水溶胶转化为水凝胶。其次, 这样做还可以防止动物胶过量, 避免它在过滤二氧化硅时通过滤纸而留在溶液中。因为在系统分析中, 以 EDTA 络合滴定法测定金属离子时, 动物胶的存在有一定的害处。

(I) 硅氟酸钾容量法

(一) 方法原理

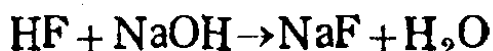
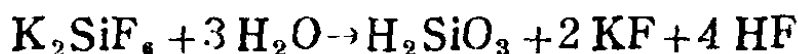
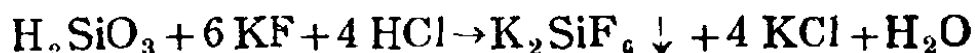
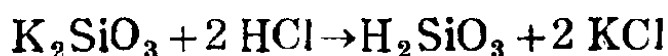
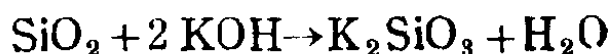
硅酸盐借助于氢氧化钾熔融分解, 二氧化硅即转化为可溶性的硅酸。

在酸性溶液中, 可溶性的硅酸, 在适量的氟离子存在下, 可以生成硅氟酸钾 K_2SiF_6 沉淀。硅氟酸钾在水中有较

大的溶解度（17.5℃时每100毫升水可溶解0.12克，且随温度增加而增大），但是，如果溶液中有过量的钾离子存在，硅氟酸钾的溶解度便大大地降低，甚至难溶于水，因此，容易过滤获得。

滤得的硅氟酸钾沉淀置于水中水解，定量地析出氢氟酸，故以氢氧化钠标准溶液滴定析出的游离氢氟酸，即可由滴定用去氢氧化钠的量换算出二氧化硅的量。

反应式：



（二）所需试剂

1. 盐酸（比重1.19）。
2. 硝酸（比重1.42）。
3. 氢氧化钾（片状）。
4. 氟化钾（固体）。
5. 酚酞指示剂：取0.2克溶于50毫升酒精中。
6. 氟化钾酒精洗液：取2克氟化钾溶于60毫升水中，加酒精40毫升。
7. 氟化钾溶液（20%）。
8. 氢氧化钠标准溶液（0.1 N）：取氢氧化钠2克，溶于500毫升水中（NaOH溶液应保存在带胶塞的试剂瓶中）。

标定方法：精密称取邻苯二甲酸氢钾 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0.5

克两份，分別溶于 50 毫升水中，加酚酞 2 滴，以氢氧化鈉滴定至显微粉紅色，即为終点，記下氢氧化鈉的用量。标定两次，取平均值进行計算。

$$\text{NaOH 的当量浓度 } N = \frac{\frac{g}{N'}}{V}$$

式中 V——滴定邻苯二甲酸氢鉀所耗 NaOH 毫升数；

g——称取邻苯二甲酸氢鉀的重量，（克）；

N'——邻苯二甲酸氢鉀的当量（等于分子量，单位毫当量即 0.2442）。

（三）操作步驟

精密称取試样 0.2~0.3 克于镍坩埚中，加 1~2 克氢氧化鉀固体，先以低温电爐或在噴灯上加热，慢慢升高温度（至 400~450°C）使試样完全熔融，并于高温处保持 5~10 分鐘。取下，轉动坩埚，使熔融物粘在坩埚壁上，冷却后置于 250 毫升烧杯中，加 30~40 毫升热水，溶解熔融物。待熔解物溶解完全，脱离镍坩埚后，以水冲洗，小心取出。在不断搅拌下，向試液中迅速的一次加入 10~15 毫升盐酸（1.19），此时溶液应完全透明，无二氧化硅析出（溶液如仍呈渾浊，可适当的增加盐酸）。溶液稍冷后，轉入 250 毫升量瓶，以水冲至刻度，搖匀。

吸取 100 毫升溶液于塑料杯中，加 6 毫升浓硝酸，4~5 克氯化鉀，俟溶解后，在塑料筷不断搅拌下，滴加 5 毫升氟化鉀溶液及少量紙浆。靜置数分鐘后，用鋪有定量紙浆的古氏坩埚，抽气过滤（古氏坩埚內壁应先涂上一层石蜡），用氯化鉀酒精洗液洗滌沉淀至无酸性为止（可用 pH 試紙检查坩埚底部漏出的溶液，視其是否接近洗滌液的 pH 值）。

加沸水 200 毫升于塑料杯中，加入酚酞 5 ~ 6 滴，以氢氧化钠滴至溶液出现极淡的粉红色（这是作空白试验，氢氧化钠用量不必记录），然后将滤得的沉淀与纸浆一并放入已加入 200 毫升热水的塑料杯中，在塑料筷子不住搅拌下，以氢氧化钠标准溶液滴定至试液又刚出现粉红色，即为终点。记下滴定所耗氢氧化钠毫升数。

（四）计 算

$$\text{SiO}_2\% = \frac{N \times V \times 0.01501 \times \frac{250}{100}}{\text{样重 (克)}} \times 100$$

式中 N——氢氧化钠标准溶液浓度；

V——滴定所耗氢氧化钠标准溶液的毫升数；

0.01501——由氢氧化钠换算为二氧化硅的系数

$$\left(= \frac{60.06}{1000} \right) ;$$

$\frac{250}{100}$ ——由 250 毫升试液中吸取 100 毫升进行滴定而乘的倍数。

（五）注 意 事 项

1. 试样如含有有机物，应先在高温灼烧除去，然后再加氢氧化钾熔融分解。

2. 溶解熔融物时，加入的盐酸不能太过量，否则硅酸容易成胶状二氧化硅析出。

3. 硅氟酸钾沉淀不能放置太久，因为酒精挥发后，沉淀会慢慢分解（水解）。

4. 试样中如有 PO_4^{3-} ， AsO_4^{3-} ， Ti^{4+} 等离子存在，对本法测定二氧化硅有干扰。

5. 塑料杯可以用小孩子吃饭用的塑料碗代替。或将已