

硅 酸 鹽 原 料 快 速 分 析 法

湖北省輕工业厅科学研究所編著

輕工业出版社

硅酸盐原料快速分析法

湖北省輕工业厅科学研究所編

輕工业出版社

1960年·北京

內 容 介 紹

我国硅酸盐工业在最近几年以来取得了很大发展，各省市的科学研究部門和有关院校，以及生产单位，差不多都設置了或准备添設化学分析室，进行硅酸盐原料的化学分析。但迄今，国内有关介紹硅酸盐原料快速分析的資料还不多見，特别是用簡單仪器在短的操作時間內取得滿意效果的快速分析方法更形少見。

本書所介紹的快速分析法，不需要特殊儀器設備，操作時間也短，準確度可基本上滿足生产上的要求，因而很符合党的多快好省的方針，特別适合于在中小研究单位和生产单位中采用。

本書可供各研究部門和生产单位中的化学分析工作者參考学习。

硅酸盐原料快速分析法

湖北省輕工业厅科学研究所編

*

輕工业出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第099号

輕工业出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行

各地新华书店經銷

*

787×1092毫米·1/32· $\frac{26}{32}$ 印張·16,000字

1960年8月第1版

1961年8月北京第1次印刷

印數: 1—4,000 定價: (10.0) 14元

統一書号: 15042·1012

前 言

这本硅酸盐原料快速分析法，包括硅酸盐、石灰石、白云石、螢石和芒硝等主要项目的测定方法。经过我們几个月来的实际操作，认为还是一可行的方法，在操作時間及所用仪器设备上，較經典方法具有很大的优越性，准确度可以满足生产上的要求。所以，我們把它出版，以供有关单位参考。

本书从实用出发，对于各項分析的原理，仅作簡要的說明；而对于分析过程中所应注意的地方，都一一在步骤后注明，以使操作时易于掌握。

我們水平有限，經驗不足，欠妥和錯誤之处在所难免，还請有关各界多多批評和指导。

湖北省輕工业厅科学研究所

一九五九年十一月廿日

目 錄

前 言	3
-----------	---

一、硅酸盐快速分析法

(一) 灼失量的測定	4
(二) 二氧化硅的測定	5
(三) 氧化鋁的測定	8
(四) 氧化鉄的測定	11
(五) 氧化鈣、氧化鎂的測定	12

二、砂及石英的分析法

(一) 灼失量的測定	16
(二) 二氧化硅的測定	16
(三) 氧化鉄的測定	16

三、石灰石、白云石快速分析法

(一) 灼失量的測定	19
(二) 三氧化物和二氧化硅的測定	19
(三) 氧化鈣和氧化鎂的測定	20

四、螢石中氟化鈣的快速分析法

五、芒硝中硫酸鈉的碘量法測定

硅酸盐原料快速分析法

湖北省轻工业厅科学研究所编

轻工业出版社

1960年·北京

目 錄

前 言	3
-----------	---

一、硅酸盐快速分析法

(一) 灼失量的測定	4
(二) 二氧化硅的測定	5
(三) 氧化鋁的測定	8
(四) 氧化鐵的測定	11
(五) 氧化鈣、氧化鎂的測定	12

二、砂及石英的分析法

(一) 灼失量的測定	16
(二) 二氧化硅的測定	16
(三) 氧化鐵的測定	16

三、石灰石、白云石快速分析法

(一) 灼失量的測定	19
(二) 三氧化物和二氧化硅的測定	19
(三) 氧化鈣和氧化鎂的測定	20

四、螢石中氟化鈣的快速分析法

五、芒硝中硫酸鈉的碘量法測定

前 言

这本硅酸盐原料快速分析法，包括硅酸盐、石灰石、白云石、螢石和芒硝等主要项目的测定方法。经过我們几个月来的实际操作，认为还是一可行的方法，在操作時間及所用仪器設備上，較經典方法具有很大的优越性，准确度可以满足生产上的要求。所以，我們把它出版，以供有关单位参考。

本书从实用出发，对于各項分析的原理，仅作簡要的說明；而对于分析过程中所应注意的地方，都一一在步驟后注明，以使操作时易于掌握。

我們水平有限，經驗不足，欠妥和錯誤之处在所难免，还请有关各界多多批評和指导。

湖北省輕工业厅科学研究所

一九五九年十一月廿日

一、硅酸鹽快速分析法

概述

本方法包括六個項目的測定，即灼失量、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 及 MgO 。對於若干樣品，因某些成份含量甚微，一般可以不予分析。但 SiO_2 在一般情況下都是必需測定的項目。

現就測定的項目，略述如后。灼失量按常法測定， SiO_2 、 Fe_2O_3 及 Al_2O_3 在同一系統中測定，即樣品用苛性鹼熔融后，酸化成為溶液。取出一部份按硅氟酸鉀容量法測定 SiO_2 。 Al_2O_3 按EDTA容量法測定。另取一部份試液按重鉻酸鹽法測定鐵。鈣、鎂系單獨取樣分析，照前述方法處理成溶液后，再以氧化鋅分離鉄鋁及硅酸，用EDTA滴定鈣鎂。

樣品準備

所有樣品均需通過100孔篩。粘土及鋁土礦等，因其含水量多，在粗碎后，應該置於 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干后再研磨。取研磨好的樣品約5克于低型的稱量瓶中，在 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干1小時。如為粘土及鋁土礦等，除要吸附水較難，應在 140°C 烘2小時。烘干后，把稱量瓶蓋緊，置於干燥器中備用。

在每次稱樣時，也應迅速蓋好，放於干燥器中以免吸水。

（一）灼失量的測定

概述

樣品在高溫灼燒時減輕的重量即“灼失量”，所代表的是

水份（主要是化合水），由碳酸盐分解的二氧化碳、有机物及部分碱金属的逸失。如有亚铁存在，将氧化成高价状态（注意是增重量）。惟硅酸盐中亚铁罕见，由灼失量可粗略地看出水份的多少。

方法

称样品1.0000克于950~1000℃烧至恒重的瓷坩埚（或铂坩埚更好）中，在950~1000℃灼烧1小时。置于干燥器中，冷却称重，再置于马弗炉中烧20分钟，冷却称重，直至恒重。

$$\text{灼失量}\% = \frac{\text{减轻重}}{\text{样品重}} \times 100$$

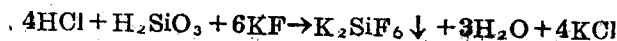
注意

1. 烘过样品很易吸水，称样要迅速，尤其是粘土和铝土矿。
2. 烧后之样品吸湿性很强。冷时坩埚要盖好（盖可以不称），冷至室温后应立即称重。
3. 干燥器以用氯化钙或氧化钙为较合适。硅胶吸湿性较差，不宜应用。

（二）二氧化硅的测定

概述

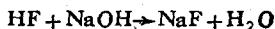
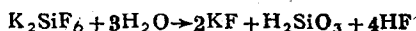
二氧化硅是硅酸盐的主要成份之一，在一般情况下都是必须测定的。本方法系以氢氧化钠在镍坩埚（或银坩埚）中熔矿，用热水浸取后，再以盐酸处理成可溶性的硅酸。在强酸性溶液中，使硅酸成 K_2SiF_6 沉淀，其反应式如下：



或写成离子反应式： $4\text{H}^+ + \text{H}_2\text{SiO}_3 + 6\text{F}^- + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{K}_2\text{SiF}_6 \downarrow$

+3H₂O

沉淀洗至中性,用热水水解,放出之 HF 用 NaOH 滴定,反应式为:



试剂

1. 粒状固体 NaOH。
2. 浓盐酸。
3. 浓硝酸。
4. 固体氯化钾。
5. 20% KF 溶液, 20 克 KF 溶于 100 毫升 水中。
6. 洗液: 工业用透明无色酒精与蒸馏水等体积混合, 再以 KCl 饱和之, (或每 100 毫升加入 7 克 KCl 亦可)。用 NaOH 中和至甲基红刚变黄色。

7. 酚酞: 0.5% 酒精溶液。

8. 标准 NaOH: 0.08N。

称 3.2 克 NaOH 溶于 1000 毫升水中。标定方法: 称在 110° 烘过的邻苯二甲酸氢钾 0.60 克于煮沸 过的水中。冷后用 标准的 NaOH 滴定至酚酞成微粉红色不再消失为终点。

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{\text{邻苯二甲酸氢钾重 (克)} \times 1000}{V_{\text{NaOH}} (\text{毫升}) \times 204.22}$$

204.22 为邻苯二甲酸氢钾的当量。

9. 中性甲基红: 准确称 0.1000 克甲基红于小烧杯中, 加入 0.02N NaOH 18.6 毫升 (或相当于这个量的其它浓度 NaOH), 用分析纯 (中性) 酒精稀释至 100 毫升, 该指示剂用来检查洗涤沉淀是否完全中性。

方法

称样品 0.5000 克于预先铺有 4 克粒状 NaOH 的镍坩埚 (或银坩埚) 中。坩埚盖好放入不高于 600°C 的马弗炉中, 待温度

升至750°C时，再保持15分钟，取出冷却。

取250毫升烧杯盛沸水100毫升，将坩埚浸入，待熔块脱落后，取出坩埚，用橡皮头擦坩埚壁，用热水冲洗。溶液稍冷后搅匀，立即一次加入浓盐酸15毫升。如不甚透明，加热至沸，取下。冷后移入250毫升的容量瓶中，用水稀至刻度。该溶液为测定 SiO_2 、 Fe_2O_3 及 Al_2O_3 之用。

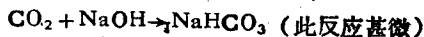
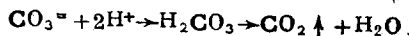
取出25毫升溶液于胶木杯（或涂腊的烧杯中）加入浓硝酸6毫升、固体KCl 6克，搅拌至溶解。在不断的搅拌下，加入20% KF 5毫升，再搅拌一分钟。放置10多分钟后，加入纸浆少许，用快速滤纸（Whatman 41号蓝带）过滤，滤纸必须先用洗液润湿。用洗液将烧杯内沉淀全部移入滤纸中。洗涤沉淀滤纸至无酸性反应（取滤液5毫升加甲基红指示剂一滴，如显黄色即可），再多洗二、三次。另取400毫升烧杯，装水150毫升煮沸后，加入酚酞指示剂0.5毫升，用标准的NaOH溶液滴至显淡红色。此时读数为起点，然后把沉淀与滤纸一起放入烧杯内，以标准的氢氧化钠溶液滴定至淡红色为止。在滴定时，尽量不使滤纸搅碎，以免消耗NaOH。记录体积为V毫升。

$$\text{SiO}_2 \% = \frac{N_{\text{NaOH}} \times V \cdot \frac{60.09}{40.00}}{\text{样品重 (克)}} \times 10 \times 100$$

10—总体积与测定二氧化硅所取溶液体积的比例数。

注意事项

1. 标准NaOH中虽含有 CO_3^{2-} ，因滴定时系在较高的温度下进行，生成之 CO_2 大部份逸去，对结果无多大影响。



2. 本法中所用之漏斗、量筒等均需涂腊，否则影响结果。

3. 过滤时加入滤纸浆少许，易于过滤。

4. 酸化时，温度不要太高，盐酸必须一次加入。如缓慢加入，往往有硅酸沉淀。若用银坩埚熔融样品时，附于坩埚上的样品不易洗下，必须先将烧杯中的熔融物酸化后加入少许盐酸于坩埚中洗净，然后与主液合併。如这部分先倒入未酸化的主液中会使硅酸沉淀。

5. 洗液可以回收，即加入生石灰至甲基红变黄色，使氟离子等沉淀滤出后，补加酒精以KCl饱和，调整pH值即可继续使用。

6. Al_2O_3 高于50%时结果有显著偏高。如 Al_2O_3 为60—65%使 SiO_2 偏高5%，与资料(1)记载不符。

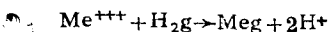
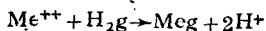
7. 本方法与重量法比较， SiO_2 高至90%，误差也不大于1%。 SiO_2 在50%以下，误差不大于0.5%。石英砂等高硅原料如要求准确度较高，最好不采用本方法。

8. 用银坩埚熔样时，不能在喷灯上熔融，因银的熔点较低(960°C)很易烧坏，切需注意。

(三) 氧化铝的测定

概述

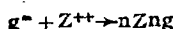
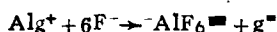
在酸性溶液中，加入过量的EDTA后，在 $\text{pH}=5.7$ 时则铁铝等金属离子与EDTA络合；反应如下：



Me代表金属， H_2g 代表EDTA。

用 ZnCl_2 回滴过量的EDTA，借铁氰化物、联苯胺为指示

剂，然后加入NaF，则与EDTA结合的 Al^{+++} 转与 F^- 结合，游离出相当量的EDTA用标准 $ZnCl_2$ 滴定。反应式如下：



本方法中鈦同样地与 F^- 结合，有干扰。 SiO_2 含量在50毫克以下，对结果无影响。

试剂

1. 标准的 $ZnCl_2$ 溶液

准确称取试剂规格为一级的金属锌片1.5克置于锥形瓶中，用1:1 HCl溶解，蒸发至近干，稀释至1升的容量瓶中，计算其当量浓度及滴定度。

$$N = \frac{\text{锌重 (克)}}{32.69}$$

$$T = N \times \frac{Al_2O_3}{4000} = N \times 0.02549 \text{ (克/毫升)}$$

2. EDTA溶液 (约0.045N)

称取乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 8.3克，用热水溶解稀释至1升，该溶液不必标定。

3. 缓冲溶液 (pH=6.0)：称醋酸铵60克加2毫升冰醋酸稀释至100毫升。

4. 联苯胺溶液，称0.5克加少许醋酸用水稀至100毫升。

5. 铁氰化物指示剂，称0.2克铁氰化钾与0.05克亚铁氰化钾溶于100毫升水中。

6. 固体NaF (或20%KF溶液亦可)。

方法

吸取制备好的溶液25毫升于250毫升的锥形瓶中，加入

EDTA溶液20~25毫升，酚酞指示剂2滴，用1:1的 NH_4OH 中和至刚显紅色。再滴加1:1盐酸至无色，加入緩冲液10毫升，煮沸3分钟，趁热加鉄氰化物指示剂0.5毫升，冷至60~70°C再加入联苯胺指示剂1毫升，迅速冷却至室温以 ZnCl_2 滴定到綠色。这时不必記数。加入 NaF 1.5克，或20% KF 溶液10毫升，煮沸3分钟。与上述同样加入指示剂，冷却，以标准 ZnCl_2 滴定至显蓝紫色。記錄消耗标准 ZnCl_2 毫升数。

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \frac{T \times V}{\text{样品重}} \times 10 \times 100$$

T—— ZnCl_2 对 Al_2O_3 的滴定度（克/毫升）；

V—— ZnCl_2 滴定毫升数；

10——总体积与测定 Al_2O_3 所取溶液的体积比。

注意

1. 高于50毫克的 SiO_2 ，使結果偏低，本方法中最后測定只用0.05克的样品，所以无论如何 SiO_2 的含量都不至于影响 Al_2O_3 的結果。

2. 加 NaF 的量随 Al_2O_3 含量而定。据我們試驗， Al_2O_3 含量在25毫克时最少要加1.5克，少加时結果会偏低。

3. 冷时，加入指示剂，往往終点无法辨認。在热溶液中加入联苯胺指示剂易被氧化（不可逆的氧化），有时終点也看不出来。我們的經驗認為在煮沸后加鉄氰化物，冷至60~70°C时加入联苯胺，总是能得到明显的終点。

4. ZnCl_2 最好用标准鋅溶液标定，如直接由鋅的当量浓度計算，則結果略有差异。我們配成—标准鋅溶液，按理論計算 Al_2O_3 滴定度为1毫升 $\sim$ 1.116毫克 Al_2O_3 取标准鋅溶液，用重量法校准，則为1.119毫克結果相差1.4%。

5. 本方法鈦存在时有干扰，如已知鈦含量，按下面換算

后。即：

$$\text{TiO}_2\% \times \frac{\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{4}}{\frac{\text{TiO}_2}{2}} = \text{TiO}_2\% \times \frac{25.49}{35.95} = \text{TiO}_2\% \times 0.64$$

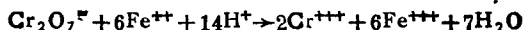
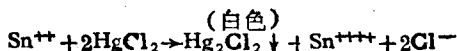
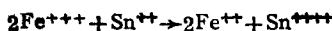
从结果中减出，即得到真正的 $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ ，惟一般钛含量少可以忽略。

6. 铁氰化物和联苯胺指示剂要新配制的，联苯胺混浊时不可再用。

(四) 氧化铁的测定

概述

在盐酸溶液中用 SnCl_2 还原 Fe^{+++} 成 Fe^{++} 。过量的 SnCl_2 加入 HgCl_2 使其沉淀。再以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准液滴定 Fe^{++} ，用二苯胺磺酸钠为指示剂，反应如下：



试剂

1. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液，称取一级的在 130°C 烘过的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.9807克溶于水，置于1升的容量瓶中稀至刻度。

1毫升 $\sim$ 0.001597克 Fe_2O_3

2. SnCl_2 ：称10克 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，溶解于30毫升的浓盐酸，加水稀释成100毫升（注意需先加盐酸）。

3. 磷酸和硫酸的混合液：加浓硫酸175毫升于500毫升的水中，稍冷后再加入浓磷酸175毫升稀释成1升。

4. 二苯胺磺酸钠0.5%，0.5克溶于100毫升水中。

5. HgCl_2 饱和溶液 (約 5%)。

6. 浓盐酸。

方法

吸取制备好的溶液 50 或 100 毫升 (按含铁量高低而定) 于锥形瓶中加热至沸, 取下緩慢地滴加 SnCl_2 溶液至黄色消失, 再多加 1~2 滴, 迅速冷却到室温, 加入 HgCl_2 溶液 10 毫升, 二苯胺磺酸钠指示剂 2~3 滴, 磷酸、硫酸混合液 20 毫升, 用标准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定到稳定的紫色。

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = \frac{V \times T}{\text{样重(克)}} \times 100$$

T—— $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 对 Fe_2O_3 的滴定度;

V——消耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的毫升数。

注意

1. 用 SnCl_2 还原时, SnCl_2 如过量太多, 会有灰色的金属汞析出。如 SnCl_2 不足时, 則看不到 Hg_2Cl_2 的白色絲状沉淀。在这二种情况下都必须重新取样测定。

2. 溶液沸后应立即取下以防 FeCl_3 逸失。

(五) 氧化鈣、氧化鎂的測定

概述

鈣鎂的分析采用 EDTA 滴定法。样品用 NaOH 熔融酸化, 如前所述。在 $\text{pH} \approx 3$ 左右, 用 ZnO 分离铁、鋁、硅酸: *

