

氟硅酸钾容量法测定SiO₂准确性的探讨

刘伶俐

(石家庄铁路职业技术学院 石家庄 050041)

摘要: K₂SiF₆容量法测定水泥、生料、及其原材料中的 SiO₂, 从熔样到 K₂SiF₆的沉淀、过滤、分离、水解、滴定, 要经过一系列的操作过程, 若对各环节操作要点掌握不当, 易产生误差。

关键词: 氟硅酸钾容量法 二氧化硅 准确性

中图分类号: O65

文献标识码: A

文章编号: 1671-8607(2003)04-0021-03

1 引言

氟硅酸钾容量法测定水泥、生料、熟料及其原材料中的 SiO₂是现行的标准方法之一, 由于其分析速度快而被水泥生产单位普遍采用。但对第四次及第五次全国水泥化学分析大对比的结果分析发现, SiO₂测定合格率较低, 对此, 就 SiO₂测定产生误差的原因、注意事项及有关问题作以探讨。

2 产生误差的原因

2.1 试样的处理方法

不正确的水泥试样分析方法将使 SiO₂测定结果产生误差。对于水泥及其熟料分析, 一般试样处理方法有酸溶和碱熔两种。对于不溶物小于 0.2%的水泥及熟料, 采用酸溶试样不会引起 SiO₂测定产生较大的误差, 但对于不溶物大于 0.2%的水泥及熟料, 若仍采用酸溶试样将会引起 SiO₂测定结果偏低(见表1), 应采用碱熔试样。

表1 酸溶和碱熔两种方法试验结果对比

	SiO ₂ 测定值			平均值	标准值	误差
酸溶	20.10	20.08	20.10	20.09	20.20	-0.11
碱熔	20.22	20.20	20.21	20.21	20.20	0.01

2.2 测定 SiO₂时工作条件

氟硅酸钾容量法测定水泥、生料、熟料及其原材料中的 SiO₂, 最佳工作条件为:

- (1) K₂SiF₆沉淀时溶液的酸度为 C_{HNO₃} = 3mol/L ;
- (2) 沉淀时溶液体积在 80ml 内 ;
- (3) 加入的氯化钾一定要达到饱和 (过滤时应能见到固体氯化钾颗粒) ;
- (4) 沉淀温度应控制在 25 ~ 30 ;
- (5) 沉淀放置时间为 15 ~ 30min ;

收稿日期: 2003-05-23

作者简介: 刘伶俐 (1963-), 女, 汉, 河北赵县人, 大学本科, 讲师, 研究方向分析化学。

- (6) 要彻底洗涤中和残余酸；
- (7) 沉淀水解时溶液体积应大于 200ml；
- (8) 滴定终点时溶液温度不应低于 60 。

在实际分析中，化验员在测定时常产生如下问题：

(1) 水泥试样经碱熔后，加酸分解熔融物时，由于试液体积偏小或试样分散不均匀致使部分硅酸沉淀析出，造成测定结果偏低；

(2) K_2SiF_6 沉淀时，一种情况是 KCl 加入量过大，使铝离子的干扰增大，引起干扰离子共沉淀，在沉淀洗涤时，又未完全洗净留在滤纸上，沉淀水解后进行滴定时使终点拖延，而使测定结果偏高；另一种情况是 KCl 未真正过饱和，在加入 KCl 时，没有仔细搅拌，自以为 KCl 已达到过饱和，而实际上 KCl 并未饱和，使 K_2SiF_6 沉淀不完全，导致测定结果偏低；

(3) 过滤、洗涤沉淀时，滤纸没有紧贴漏斗，过滤速度变慢或因 KCl 颗粒太粗溶解慢，使洗液用量过多，均造成沉淀部分溶解而漏损，使测定结果偏低；

(4) 中和残余酸时，时间过长或中和过量，致使测定结果偏低；

(5) K_2SiF_6 容量法测定 SiO_2 ，要求滴定到微红色即为滴定终点，但在滴定时，滴定终点有时滴定得太红，此时已将硅酸一起被滴定，导致测定结果偏高。

3 有关问题的探讨

3.1 K_2SiF_6 沉淀、过滤、洗涤时操作条件的改进

在滴定前，过滤、洗涤、中和残余酸等过程中， K_2SiF_6 沉淀会发生局部的少量的水解，这样对分析结果影响很大，为防止这一不利因素的发生，笔者做了大量的试验，结果证明，可将操作条件稍作改变，测得结果准确度会更高。即：用定性滤纸过滤，用 5% 的氯化钾溶液洗涤沉淀 2~3 次，然后用 5% 酒精——氯化钾溶液作抑制剂，用 KOH 溶液中和沉淀和滤纸上的残余酸。表 2 为改进方法与原方法测定结果比较。

表 2 改进方法与原方法测定结果比较

	生料标样 SiO_2 测定值/%			平均值/%	SiO_2 标准值/%
	11.20	11.18	11.16		
原方法	11.20	11.18	11.16	11.18	11.28
改进方法	11.26	11.28	11.24	11.26	11.28

从表中数据可知，沉淀在过滤、洗涤时用定性快速滤纸，中和残余酸用 KOH 溶液是可行的。

3.2 大量钠离子存在下， K_2SiF_6 容量法测定 SiO_2 的条件试验

在形成 K_2SiF_6 沉淀时，溶液中如无大量钠离子，只要维持溶液酸度为 3mol/L，铝对硅的测定基本无影响，如用氢氧化钠作溶剂，溶液中加入大量的钠离子，当铝的含量大于硅时，加入氟化钾溶液后，会由于局部溶液酸度降低（低于 3mol/L）而生成钠冰晶石沉淀（ $NaAl_3F_6$ ），致使过滤速度过慢，滴定终点不明显，同时钠冰晶石在水解时，亦释放出氢氟酸，使试验结果不稳定，为消除钠离子的影响，可采用加大酸量和先将氟化钾进行预处理的方法，试验发现测定结果准确且稳定。对氟化钾进行预处理的方法是：把氟化钾溶液以钾盐和硝酸处理，使氟化钾溶液的酸度和钾离子量与沉淀时条件相同，这就避免了在加入氟化钾时使局部溶液氟离子浓度过高，酸度降低，从而使测定结果稳定。

4 几点应注意的问题

(1) 严格按照操作规程进行测定, 正确掌握 SiO_2 的测定条件;

(2) 根据试样的具体情况正确选择试样分析方法一般对于不溶物大于 0.2% 的试样应选择以 NaOH 为溶剂以银坩埚熔融试样。

(3) 严格控制 KCl 的加入量。由溶度积的原理可知, 要使 K_2SiF_6 沉淀完全, 必须有足够的钾离子, SiO_2 才有可能转化为 K_2SiF_6 沉淀从溶液中分离出来, 难溶化合物的饱和溶液中也只有足够的共同离子, 难溶化合物的溶解度才会降低, 控制 KCl 的加入量, 实际上就是控制 K^+ 浓度, 保证 K_2SiF_6 沉淀完全。加入一定量的 KCl 至已有少量的 KCl 析出为限, 加入的 KCl 的量不足或过量都会使测定结果产生误差, 同时 KCl 加入量还与溶液温度有关, 因此在实际操作中, KCl 的加入量可参考下表 3。

表 3 KCl 加入量与介质温度关系

介质温度/ KCl 加入量/g	10	15	20	25	30	35
	4	5	6	7	8	9

另外, 还应注意: 加入的 KCl 一定是研细的, 颗粒度很小, 并且在加入 KCl 过程中, 一定要仔细搅拌。

(4) 正确掌握滴定终点。 K_2SiF_6 沉淀水解后析出定量的氢氟酸, 然后用 NaOH 标准溶液滴定之, 反应方程式如下:



HF 是一元弱酸, 其电离常数为 $K_{\text{HF}} = 3.7 \times 10^{-4}$, 此法是属于强碱滴定弱酸的方法, 若 30mg SiO_2 生成氟硅酸沉淀后, 在 200ml 中水解, 生成的 0.01ml 的氢氟酸等当点的 pH 值为 7.5 左右。若用酚酞作指示剂, 由于指示剂变色的 pH 为 8~10, 因此滴定终点的颜色不能太深, 滴定至微红色即为终点, 酚酞最佳用量为 1% 浓度的 1ml。

(5) 对计量器具及标准容器应定期进行校验。称取分析试样用的分析天平, 要定期进行校正, 以保持其精度。标准容器如分析用滴定管、移液管、容量瓶的容积是否正确, 对分析结果影响很大, 因此在使用前需经过标定。标准容器的标定应用称量法, 但一些小型企业在进行容量仪器的标定时大都采用移液管、容量瓶、滴定管三者相对比较方法进行, 且三种仪器均未经过称量法校正。据笔者多年从事化验分析工作经验来看, 滴定管的校正应采用称量法。即求出滴定管各段的校正值, 据此即可校准滴定时所用去的毫升数, 而移液管和容量瓶的校正也可用称量法, 但实际使用中移液管与容量瓶通常是配套使用的, 只要知道它们之间的正确比例关系即可。因此移液管与容量瓶用相对比较的方法来校正即可。

参考文献:

- [1] 中国建筑材料科学研究院. 水泥化学分析[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986
 [2] 丁关景. 泥质量及化验技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1993

On The Accuracy of SiO_2 Retecting with the Method of K_2SiF_6 Content

Liu Lingjuan

(Shijiazhuang Institute of Railway Technology Shijiazhuang 050041 China)

Abstract: To detect the SiO_2 content in cement, raw material and chamotte by the method of K_2SiF_6 content, a series of operation must be carried out such as K_2SiF_6 sediment from the sample meiting, filtering and separating of K_2SiF_6 , hydrolyzing and litration. Any imperfectness in operation will cause detecting error, which is discussed in this paper

Key words: the method of K_2SiF_6 content SiO_2 accuracy