

# 氟硅酸钾滴定法检测硅质耐火材料中的二氧化硅含量

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:**将氟硅酸钾容量法应用于硅质耐火材料中  $\text{SiO}_2$  含量的检测, 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。实验结果表明, 应用氟硅酸钾滴定法检测硅质耐火材料中的  $\text{SiO}_2$  含量时操作步骤简单、滴定终点很容易观察、准确度和精确度良好, 此法完全可行。

**关键词:**氟硅酸钾滴定法; 硅质耐火材料; 二氧化硅含量分析

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行业最常见的材质, 对于硅材质耐火材料中的  $\text{SiO}_2$  含量的检测, 通常用到的方法是氢氟酸重量法和重量-钼蓝光度法, 对于含量较高 ( $\omega_{\text{SiO}_2} \geq 95\%$ ) 的材质, 多采用氢氟酸重量法<sup>[1]</sup>; 对于常量 ( $5\% < \omega_{\text{SiO}_2} < 95\%$ ) 的材质国内外标准均采用重量-钼蓝光度法测定<sup>[2~3]</sup>。两者都用到氢氟酸挥发差减法, 即在强酸加热条件下  $\text{SiO}_2$  与氢氟酸反应生成  $\text{SiF}_4$  气体, 通过计算反应前后的质量损失得到  $\text{SiO}_2$  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, 挥发到空气中会造成环境污染。这种方法对粒度要求较高, 颗粒较大或者不均匀会导致  $\text{SiO}_2$  与氢氟酸接触不良造成  $\text{SiO}_2$  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, 从而影响测定结果。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<sup>[4,5]</sup>。且众所周知, 挥发重量法在赶酸时要用到铂金坩埚, 因为这种坩埚非常昂贵, 许多小型工厂实验因为负担不了这种昂贵的坩埚而无法开展  $\text{SiO}_2$  的检验, 而我们介绍的氟硅酸钾容量法只需以氢氧化钠为溶剂用银坩埚或者镍坩埚熔样, 有效降低了检测成本, 有利于工厂开展日常检验指导生产。

## 2 实验过程

### 2.1 仪器及试剂

30 mL 银坩埚; 马弗炉; 400 mL 玻璃烧杯; 300 mL 塑料烧杯; 中速滤纸; NaOH(分析纯); NaOH 标准溶液: 0.15 mol/L 左右; KCl(分析纯);  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$ ); KF 溶液: 150 g/L; KCl-乙醇溶液: 50 g/L, 溶剂为蒸馏水: 乙醇 = 1:1; 酚酞溶液: 10 g/L, 溶剂为 95% 乙醇; KCl 溶液: 50 g/L。

### 2.2 实验步骤

称取 0.25 g 试样, 精确值 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, 将坩埚放入已有 100 mL 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, 取出坩埚和盖, 用蒸馏水清洗干净, 继续加入 1 mL 硝酸, 冷却后倒入 250 mL 容量瓶中定容待用。

吸取 50 mL 试液放入 300 mL 塑料烧杯中, 然后加入 10~15 mL 硝酸, 放入水浴中冷却至 30 °C 以下, 加入 KCl, 用平头玻璃棒仔细搅拌压碎大颗粒, 使溶液完全饱和后再过量 2 g (注意 KCl 的量不可过量过多, 否则影响过滤速度, 在室温较高的时候, 造成生成的  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  提前水解, 影响测定结果), 在 30 °C 以下放置 20~30 min 左右, 用中

速滤纸过滤,用 50 g/L 的 KCl 水溶液清洗烧杯及滤渣 3 次,将滤纸连同沉淀取下放入原烧杯中,沿杯壁加入 10 mL 30 °C 以下 KCl-乙醇溶液及 1 mL 酚酞指示剂,先用标准 NaOH 中和未洗净的酸,滴定过程中注意仔细搅动并擦洗杯壁,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),立刻用基准 NaOH 溶液滴定至微红色,并记下消耗的体积(V)。

### 2.3 计算公式

$$w(\text{SiO}_2)/\% = \frac{T \cdot V \cdot A \cdot 100}{1000 \cdot m}$$

T: 二氧化硅对标准 NaOH 的滴定度, g/mL,  $T = M(1/4\text{SiO}_2) \cdot C_{\text{NaOH}}$ ;

V: 滴定时消耗的 NaOH 的体积, mL;

A: 分取体积倍数。

## 3 结果讨论

### 3.1 检测的准确度

选取 8 种 SiO<sub>2</sub> 含量在不同区间的硅质材料进行分析,考察了检测的准确度,考察结果见表 1,由表 1 可以看出我们采用氟硅酸钾容量法检测硅质耐火材料中 SiO<sub>2</sub> 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,证实了氟硅酸钾容量法应用于硅质耐火材料中 SiO<sub>2</sub> 定量检验的可行性。

表 1 SiO<sub>2</sub> 检测值与认定值的对比

Table 1 Comparison of test value and certified value for SiO<sub>2</sub>

编号 No.	检测值 (w/%) Found	认定值 (w/%) Certified	误差 (w/%) Error	相对误差 (%) Relative error
硅质砂岩(GBW03112)	98.68	98.51	0.17	0.17
硅质砂岩(GBW03113)	95.82	95.74	0.08	0.08
硅砖(T0391-1 <sup>#</sup> )	98.77	98.64	0.13	0.13
硅砖(T0391-2 <sup>#</sup> )	98.42	98.43	-0.01	-0.01
轻质硅砖(1 <sup>#</sup> )	91.74	91.43	0.31	0.34
轻质硅砖(2 <sup>#</sup> )	90.34	90.61	-0.27	-0.30
轻质硅砖(3 <sup>#</sup> )	89.66	89.63	0.03	0.03
自制标样(1 <sup>#</sup> )	80.91	81.38	-0.47	-0.58

### 3.2 检测的精确度

我们也考察了此检测方法的精密度,我们按照同样方法对标准物质硅质砂岩 GBW03112 和硅质砂岩 GBW03113 进行了 10 次测量、轻质硅

砖和自制标样(1<sup>#</sup>)进行了 4 次测量,由表 2 可知检测的标准偏差小于 0.5,检测的极差小于 1.0,所测数据的精密度良好,重复性试验结果稳定可靠。

表 2 试验方法的精密度

Table 2 Precision of the test method

编号 Sample name	SiO <sub>2</sub> 检测值 (w/%) SiO <sub>2</sub> found	平均值 (w/%) Average	极差 (w/%) Range	标准偏差 (w/%) Standard deviation	认定值 Certified (w/%)
硅质砂岩 (GBW03112)	98.68, 98.68, 98.54, 98.47, 98.39, 98.60, 98.43, 98.42, 98.27, 98.30	98.48	0.41	0.25	98.51
硅质砂岩 (GBW03113)	95.82, 95.59, 96.22, 96.02, 96.09, 95.90, 96.21, 95.96, 95.65, 95.51,	95.90	0.71	0.14	95.74
轻质硅砖 (2 <sup>#</sup> )	90.34, 91.07, 90.87, 90.93	90.80	0.73	0.32	90.61
自制标样 (1 <sup>#</sup> )	80.91, 80.87, 81.08, 81.22	81.02	0.35	0.16	81.38

### 3.3 氧化铝的影响

经过长期的实验,我们发现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较高

的耐火材料不适用此法。用氟硅酸钾容量法检测 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较高的耐火材料中的 SiO<sub>2</sub> 时,因为在

表 3 氧化铝对二氧化硅检测的影响

Table 3 Effect of alumina content on silicon dioxide detection

编号 Sample No.	氧化铝含量 ( $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$ ) $\text{Al}_2\text{O}_3$ content	认定值 ( $w(\text{SiO}_2)/\%$ ) Certified	$w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	检测值 ( $w(\text{SiO}_2)/\%$ ) Found	误差 ( $w(\text{SiO}_2)/\%$ ) Error
硅质砂岩(GBW03112)	0.82	98.51	120.13	98.68	0.17
硅质砂岩(GBW03113)	2.36	95.74	40.57	95.82	0.08
轻质硅砖(1 <sup>#</sup> )	2.91	91.43	31.42	91.74	0.31
轻质硅砖(2 <sup>#</sup> )	3.00	90.61	30.20	90.34	-0.27
轻质硅砖(3 <sup>#</sup> )	3.40	89.63	26.36	89.66	0.03
自制标样(1 <sup>#</sup> )	17.01	81.38	4.78	80.91	-0.47
自制标样(2 <sup>#</sup> )	21.88	76.59	3.50	77.17	0.58
自制标样(3 <sup>#</sup> )	31.65	67.02	2.12	62.77	-4.25
粘土(GBW03103)	13.28	66.64	5.02	66.33	-0.31
粘土(GBW03102a)	31.32	53.67	1.71	47.98	-5.69
粘土(413)	37.12	44.02	1.19	42.84	-1.18

备注:自制标样(1<sup>#</sup>)的配制方法为:称取 0.8500 g 标准物质硅质砂岩(GBW03113)和 0.1500 g 基准  $\text{Al}_2\text{O}_3$  于研钵中研磨半小时左右混匀;同理,自制标样(2<sup>#</sup>)=0.800 0 g 硅质砂岩(GBW03113)+0.200 0 g 基准  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;自制标样(3<sup>#</sup>)=0.700 0 g 硅质砂岩(GBW03113)+0.300 0 g 基准  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

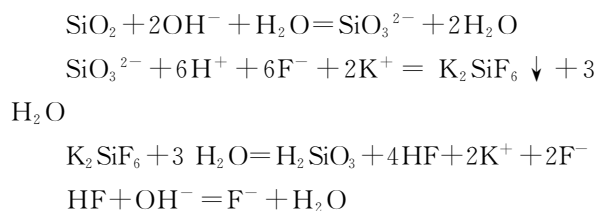
接近滴定终点时往往出现酚酞变红又褪色的现象,使我们很难准确判断滴定终点(如果把酚酞初次变红当做滴定终点则结果往往偏低),不能得到准确的检测结果。表 3 是我们对  $\text{SiO}_2$  含量不同的耐火材料进行检验的结果,我们可以很直观的看到  $\text{SiO}_2$  含量高于 80 % 时,检测误差较小,此方法准确可行,而当  $\text{SiO}_2$  含量较低时,检测的误差超过了国家标准中规定的公差范围,此方法不适用。而我们同时又发现两个  $\text{SiO}_2$  含量相当的标准物质粘土 GBW03103 和自制标样(3<sup>#</sup>),因为它们的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量不同,检测的准确度也大不相同,可见有些样品虽然  $\text{SiO}_2$  含量低于 80 %,但只要  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量较低不形成干扰也可以达到准确检验。于是我们考察了  $w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  与准确度的关系,一般认为  $w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 3.5$  时,滴定终点很容易判断,不出现褪色现象,检测结果准确可靠。一般的硅质耐火材料  $\text{SiO}_2$  含量都大于 80 %,很容易满足条件,所以氟硅酸钾容量法完全可以应用于硅质耐火材料中  $\text{SiO}_2$  含量的检验。

## 4 原理探讨

### 4.1 反应原理

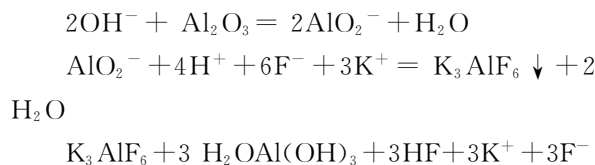
$\text{SiO}_2$  在强碱中熔融可发生反应生成硅酸盐,经过浸取后形成硅酸盐水溶液,在酸性条件下,它

经过 KCl 饱和后与 KF 反应生成  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  沉淀, $\text{K}_2\text{SiF}_6$  沉淀在热水中水解生成 HF 酸,根据酸碱中和滴定原理,用 NaOH 标准溶液滴定可测定 HF 的含量,进而可得到二氧化硅的含量。实验的反应过程如下:



### 4.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 $\text{SiO}_2$ 含量检测产生影响的原因探讨

$\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  在溶解后都能与  $\text{F}^-$  络合分别形成  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{K}_2\text{TiF}_6$ 。但由于  $\text{TiO}_2$  在耐火材料中含量极低它的影响基本上可以不用考虑。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  在氢氧化钠及熔融条件下会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  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  沉淀。反应过程如下:



$\text{K}_3\text{AlF}_6$  微溶于水,且溶解后的水溶液呈酸性,滴定时应该使检测结果偏高,然而实际操作时

我们发现,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、酚酞变红又褪色等现象,证明  $K_3AlF_6$  的水解并未发生,这其原因可能是由于  $K_2SiF_6$  水解放出的  $HF$  和  $K^+$  抑制了  $K_3AlF_6$  的水解(水解平衡原理)。根据实验现象可能的干扰机理是: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,在滴定时出现终点出现过早的情况,从而出现未达终点指示剂提前变色的现象。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。

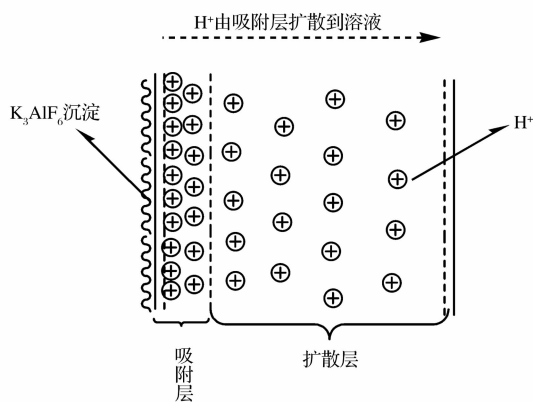


图 1 可能的吸附机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the possible adsorption mechanism

## 5 小结

(1)首次将氟硅酸钾容量法应用于硅质耐火材料中的  $SiO_2$  的检验,考察了方法的适用范围,介绍了其干扰因素并对干扰机理进行了分析。

(2)氟硅酸钾容量法检测硅质耐火材料中  $SiO_2$  的含量,方法简单,有效避免了重量法中挥发出来的酸(特别是  $HF$  酸)及酸性氧化物对人体的伤害,同时克服了重量法中迸溅造成造成测定结果偏高的缺点。

(3)此法不用昂贵的铂金坩埚改用银坩埚或镍坩埚,有利于工厂自行开展日常检验指导生产。

(4)如何消除共存离子铝离子的干扰成为一个新的研究课题。

## 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), 12(8):794.

# Application of potassium fluosilicate titrimetric method for the detection of silicon dioxide content of silica refractory material

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:** This paper try to use the potassium fluosilicate volumetric method to detect silicon dioxide content of silica refractory material. It also investigated the detection accuracy and precision of the method and discussed the factors interfering the detection accuracy as well as the possible jamming mechanism. The experimental result shows that this method applied to detect silicon dioxide content of silica refractory materials with simple operation, transparently end point of titration, excellent precision and accuracy is entirely feasible.

**Key words:** potassium fluosilicate titrimetric method; silica refractory material; silicon dioxide content analysis

# 氟硅酸钾滴定法检测硅质耐火材料中的二氧化硅含量

作者: [李环亭](#), [董艳艳](#), [刘晓毅](#), [孙晓红](#), [赵维平](#)

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](#)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference\\_7364214.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_7364214.aspx)