

刚玉粉、高岭土、莫来石中铝、硅的测定

王志远

(北京航空材料研究院检测研究中心 中航检测公司, 北京 100095)

摘 要 主要针对三种原材料中的 Al 和 Si 含量的分析方法进行讨论。采用滴定法对其中的 Al 含量进行测定, 在酸性溶液中加入过量的 EDTA 溶液络合铝并掩蔽残余元素。在微酸性溶液中以二甲酚橙为指示剂, 用氯化锌标准溶液滴定过量的 EDTA, 以氟化铵络合铝而游离出等量的 EDTA。再用氯化锌标准溶液滴定至溶液呈橙红色即为终点。根据氯化锌标准溶液的消耗量换算出 Al_2O_3 的含量。采用重量法对其中 Si 含量进行测定, 将熔融后的试样进行处理, 使之生成硅酸沉淀。经灼烧、称重后以硫酸、氢氟酸进行挥硅处理, 再灼烧称重, 根据两次质量之差换算出 SiO_2 的含量。两种分析方法均为经典化学分析方法, 其分析结果准确可靠, 并且具有广泛的实用性。

关键词 刚玉; 高岭土; 莫来石; 铝; 硅; 化学法

中图分类号: O655.1; O655.2 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)03-0035-04

Quantitative Determination of Alumium and Silicon Elements in Corundum, Kaolin Clay and Mullite

WANG Zhiyuan

(Testing Research Center of Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract Analytical methods for determination of Al and Si in three raw materials were discussed. Aluminium content was determined with volumetric method. Excess EDTA was added to acidic solution to form Al-EDTA complex and mask residue elements. In slightly acidic solution, the EDTA in excess was titrated with zinc chloride standard solution with xylenol orange as the indicator. Furthermore, the Al-EDTA complex was treated with ammonium fluoride and then the equal amount of EDTA was released into solution. The solution was titrated once more with zinc chloride standard solution and orange red color indicated the titration endpoint. The Al_2O_3 content was calculated by the volume of zinc chloride solution that was consumed. Gravimetric method was used to determine the silicon content. The melting sample was treated to form silicate precipitation. After incandescence and weighing, sulfuric acid and hydrofluoric acid were used for disposal of the silicon and then repeat incandescence and weighing. The content of SiO_2 was determined according to the difference between the two weights. The two methods are both classic, accurate and reliable and can be widely used.

Keywords corundum; kaolin clay; mullite; aluminium; silicon; chemical analysis

1 前言

铝基材料中其他元素的分析已有很多报道^[1-2]。

而白刚玉、高岭土、莫来石 3 种原材料中主要成分是 Al 和 Si。其中, 白刚玉粉中 Al_2O_3 的含量在 90% 以上, 而 Na_2O 含量会低于 1%。通常还会含有少量

收稿日期: 2011-02-23 修回日期: 2011-07-27

作者简介: 王志远, 男, 工程师, 主要从事化学分析等研究。E-mail: 344240814@163.com

©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

的 Si、Fe、Ca、Mg 等元素。除此之外,棕刚玉、黑刚玉、铬刚玉、锆刚玉等的化学成分也与白刚玉相似^[3]。

高岭土中含有大量的 Al_2O_3 、 SiO_2 和少量的 Fe_2O_3 、 TiO_2 以及微量的 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 和 MgO 等。

莫来石的主要成份也是 Al_2O_3 和 SiO_2 ,此外还含有 Ti、Fe、K、Na 等杂质元素。

以上三种物质组成和性质都相似,通过选择合适的试剂和方法做主量元素分析时可采用相同方法,但需要根据元素含量不同而采用不同的称样量和试剂加入量。

熔融法对于原材料是一种主要试样前处理方法,本文主要应用此法进行试验^[47]。

2 实验部分

2.1 EDTA 滴定法测定 Al

2.1.1 实验试剂

混合熔剂:碳酸钠、碳酸钾和四硼酸钠按 1:1:2 的配比在瓷研钵中研细搅拌均匀;

乙酸铵缓冲溶液:称取乙酸铵 500 g 溶于水中,加冰醋酸 16 mL,用水稀释至 1000 mL,摇匀,此溶液 pH 值约为 6.4;

二甲酚橙指示剂:0.2%水溶液(保质期 15 d);

氯化锌标准溶液(0.1 mol/L):称取金属锌(纯度不小于 99.99%)6.5000 g,缓慢加入 50 mL 盐酸(1+1),加热溶解并蒸发溶液至剩余 10 mL 左右,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,稀释至刻度并摇匀;

氯化锌标准溶液(0.025 mol/L):移取上述溶液 250 mL 于 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度并摇匀;

铝标准溶液(1.00 mg/mL):称取金属铝(纯度不小于 99.99%)1.0000 g 置于镍皿中,加入 25 mL 氢氧化钠溶液(20%),加热溶解,稍冷,缓慢移入预先放有 40 mL 盐酸(1+1)的 300 mL 烧杯中,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,稀释至刻度并摇匀。

2.1.2 滴定系数的确定

吸取铝标准溶液 10.00 mL 于 300 mL 烧杯中,加 50 mL 水和 5 mL 磷酸氢二铵溶液(10%),5 mL 酒石酸,25 mL EDTA 溶液(0.1 mol/L),以下按实验方法进行操作。

氯化锌标准溶液对铝标准溶液的滴定系数(T)按下式计算:

$$T = \frac{m}{V}$$

式中: T —与 1.00 mL 氯化锌标准滴定溶液(0.025 mol/L)相当的铝的质量,mg/mL;

m —所取铝标准溶液的毫克数,mg;

V —滴定时消耗氯化锌标准溶液(0.025 mol/L)的毫升数,mL。

2.1.3 实验步骤

溶液制备:称取 0.2000 g 试样于已经放好 3 g 混合熔剂的铂坩埚中,将试样与熔剂混匀后上面再覆盖上 0.5 g 混合熔剂,加盖,但要留有一定缝隙。放入预先已经升温至 1000 °C 的马弗炉中,恒温灼烧 1 h。取出,用镊子旋转坩埚,使熔融物粘附在坩埚内壁上。冷却,洗净外壁,将整个坩埚放入预先加好 50 mL 盐酸(1+1)的 300 mL 烧杯中,低温加热浸取试样。待溶解完全后将坩埚取出,并洗净其内外壁。冷却,转移至 200 mL 容量瓶中,稀释至刻度并摇匀。

分取上述溶液 20.00 mL 于 300 mL 烧杯中,加 50 mL 水,加 5 mL 磷酸氢二铵溶液(10%),5 mL 酒石酸(10%),25 mL EDTA 溶液(0.1 mol/L),加热煮沸。稍冷,在溶液中加入一小片刚果红试纸,用氨水中和至试纸变红色,再用盐酸(1+1)和氨水调节 pH 值为 6.4。将试纸取出并冲洗干净。加 5 mL 乙酸铵缓冲溶液(pH 约 6.4),摇匀,加热煮沸 3 min,冷却至室温。

第一次滴定:加 5 滴二甲酚橙指示剂(0.2%),用 0.1 mol/L 的氯化锌溶液滴定溶液由黄色变成微橙红色(不必计数)。

第二次滴定:再在溶液中加入 10 mL 氟化铵(20%),摇匀,加热煮沸 3 min,冷却至室温。补加 3 滴二甲酚橙指示剂,改用氯化锌溶液(0.025 mol/L)滴定至溶液由黄色变成微橙红色即为终点。根据第二次消耗氯化锌的体积计算试样中 Al_2O_3 的含量。

Al_2O_3 的百分含量按下式计算:

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/\% = \frac{T \times V \times r}{m \times 10^3} \times 100$$

式中: T —与 1.00 mL 氯化锌标准滴定溶液(0.025 mol/L)相当的铝的质量,mg/mL;

V —第二次滴定消耗氯化锌标准溶液(0.025 mol/L)的体积,mL;

r —换算系数,为 1.8856($\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{Al}$);

m —称样质量,mg。

2.1.4 样品分析

分别对刚玉粉、高岭土、莫来石各两个样品进行测定, 计算标准偏差及相对标准偏差, 其 RSD 介于 3 70% ~ 6 95% 之间, 结果见表 1。

表 1 实际样品测定结果($n=6$)

Table 1 The testing results of Al_2O_3 content for the corundum, kaolin clay and mullite			
样品名称	Al_2O_3 含量/ %	平均值/ %	相对标准偏差 RSD / %
高纯刚玉粉 1#	99.65, 99.72, 99.81, 99.68	99.72	6.95
高纯刚玉粉 2#	98.53, 98.58, 98.64, 98.67	98.60	6.24
陶瓷工业用高岭土	35.47, 35.40, 35.51, 35.48	35.46	4.65
涂料业用高岭土	42.15, 42.18, 42.25, 42.20	42.20	4.20
低铝莫来石	50.11, 50.15, 50.18, 50.09	50.13	4.03
高铝莫来石	75.34, 75.30, 75.29, 75.25	75.30	3.70

2.1.5 准确度实验

运用以上方法对已知含量的各种材料标准物质进行测定, 测量结果见表 2。

表 2 标准样品测定结果($n=6$)

Table 2 The testing results of Al_2O_3 content for the certified reference materials			
标准名称	标准编号	测量值	平均值 标准值
高铝砖	1778	90.64, 90.68, 90.62	90.65 90.58
高铝砖	7108	58.26, 58.24, 58.18	58.23 58.20
莫来石	YSB14081	43.58, 43.59, 43.66	43.61 43.62
莫来石	YSB14083	72.58, 72.49, 72.46	72.51 72.39
高岭土	GBW03121	31.37, 31.36, 31.34	31.36 31.41
高岭土	GBW03122	38.78, 38.60, 38.79	38.72 38.62

通过测量值和标准值的对比我们可知, 此方法准确可靠, 可以满足分析测试任务的要求。

2.1.6 结果与讨论

- (1) 灼烧时间一般情况下为 1 h, 对于不同粒径的试样灼烧时间应该不同, 粒径大的, 时间应适当延长。灼烧 1 h 是针对粒径小于 106 μm 试样的时间;
- (2) 浸取温度不能太高, 否则溶液易迸溅, 最好不要沸腾;
- (3) 蒸发后的体积应当控制一致, 因为酸度会对滴定终点有影响;
- (4) 第一次滴定时溶液分取量应根据试样中 Al_2O_3 含量分取, 大概相当于 10 mL 铝标准溶液中的铝含量;
- (5) pH 值的调节, 尽量准确且氨水不能过量太多, 否则盐类过多会使滴定终点不明显。也可以用 pH 计调节, 速度快, 准确性好;
- (6) 第一次终点要严格控制。因为第一次滴定液浓度很大, 稍有偏差都会对第二次滴定造成很大的影响;
- (7) 对于纯度不高的试样要用磁铁吸去其中可能引入的铁, 然后于玛瑙研钵中研细^[8]。

2.2 重量法分析硅

2.2.1 试剂

所用试剂均为分析纯(AR)。

2.2.2 实验步骤

准确称取试样 0.2000 g 于已放好 3 g 混合熔剂的铂坩埚中, 搅拌均匀, 并在上面均匀覆盖 1 g 混合熔剂。将其放入已升温至 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中灼烧 1 h。取出坩埚稍冷后用镊子旋转坩埚, 使熔融物粘附在坩埚内壁上。冷却后将坩埚连同盖子一同放入 300 mL 烧杯中, 加 50 mL 盐酸(1+1), 低温加热至试样完全溶解后取出坩埚并洗净内外壁。继续加热蒸发溶液至 30 mL 左右。

加 5 mL 的聚环氧乙烷(0.1%), 搅匀。加入 10 mL 沸水溶解盐类。保温 10 min 后立即用中速定量滤纸过滤于干净的烧杯中, 用少量同样滤纸将烧杯内壁擦干净一并放入滤纸内。用热盐酸(5+95)洗涤烧杯及表面皿 3~4 次, 洗涤沉淀 3~5 次, 再改用热水洗 3~5 次。待不再有水下滴后将沉淀及滤纸一同转移至干净的铂坩埚中。将过滤于烧杯中的滤液再次加热蒸发至 30 mL 左右, 并重复上述操作, 将两次滤纸放入同一坩埚中。在高温电炉上灰化完全后将坩埚放入已升温至 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中, 高温灼烧 30 min 后取出。放入干燥器, 冷却, 称重。反复灼烧至恒重。

向坩埚中加入 5 滴硫酸(1+1), 浸润沉淀。再加入 10 mL 氢氟酸。在高温电炉上挥硅至氢氟酸烟冒尽。再次放入 1000 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灼烧 10 min。取出置于干燥器中冷却, 称量。反复灼烧至恒重。

二氧化硅百分含量计算:

$$\omega(\text{SiO}_2)/\% = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100$$

公式中: m_1 — 挥硅前坩埚和沉淀的总质量, g;

m_2 — 挥硅后坩埚质量, g;

m — 称取的试样质量, g;

2.2.3 样品分析

分别对高岭土、莫来石各两个样品进行测定, 计算标准偏差及相对标准偏差, 其 RSD 介于 1.83% ~ 3.37% 之间, 结果见表 3。

表 3 实际样品测定结果($n=4$)

Table 3 The testing results of SiO_2 content for the kaolin clay and mullite

样品名称	SiO_2 含量/ %	平均值/ %	相对标准偏差 RSD / %
造纸工业用高岭土	54.06、54.10、54.08、54.03	54.07	2.98
橡塑工业用高岭土	1.61、1.62、1.59、1.58	1.60	1.83
高铝莫来石	28.10、28.15、28.11、28.16	28.13	2.94
低铝莫来石	45.03、44.95、44.98、45.00	44.99	3.37

2.2.4 准确度实验

运用以上方法对已知含量的各种材料标准物质进行测定, 测量结果见表 4。

表 4 标准样品测定结果($n=6$)

Table 4 The testing results of SiO_2 content for the certified reference materials $\omega/\%$

标准名称	标准编号	测量值	平均值	标准值
高铝砖	1778	1.68、1.69、1.74	1.70	1.71
高铝砖	7108	33.38、33.39、33.40	33.39	33.43
莫来石	YSB14081	51.45、51.48、51.46	51.46	51.43
莫来石	YSB14083	21.78、21.75、21.72	21.75	21.81
高岭土	GBW03121	54.56、54.46、54.49	54.50	54.55
高岭土	GBW03122	44.48、44.50、44.51	44.50	44.53

通过测量值和标准值的对比我们可知, 此方法准确可靠, 可以满足分析测试任务的要求。

2.2.5 结果与讨论

- (1) 试样含硅量不同称样量不同, 应将试样中 SiO_2 含量控制在不小于 0.05 g;
- (2) 马弗炉要升温到 1000℃ 后再放入坩埚, 否则会影响试样熔融效果和加大铂坩埚的日常损耗;
- (3) 灼烧时坩埚不要盖严, 要留有一定缝隙, 否则会造成结果偏低;
- (4) 环氧乙烷使用前要浸泡一天后充分搅拌溶解, 并在使用前加几滴盐酸使溶液变澄清;
- (5) 含硅高的试样不能一次沉淀完全, 所以要进行二次沉淀过滤操作;
- (6) 两次称重之差不大于 0.0004 g 为已经恒重标准;
- (7) 对于纯度不高的试样要用磁铁吸去其中可能引入的铁, 然后于玛瑙研钵中研细备用;
- (8) 一般情况下过滤后的溶液可以回收, 经处理后定容至容量瓶中进行其它元素(如铝、锆等)的测

量。

3 结语

虽然仪器分析已经成为主流分析方法, 但是化学法的准确性、适用范围等都是仪器分析无法比拟的。比如: 在高品质白刚玉粉中, 其 Al_2O_3 含量在 99% 以上, 而这样高的含量目前是无法通过仪器准确测定的。在实际工作中对本方法进行了多次验证, 结果表明准确可靠。

对于试样中其余组分因其含量较低可以通过 ICP-AES、原子吸收光谱等手段测定, 但要注意的是对测量曲线中各点也要进行助熔剂的匹配。

参考文献

[1] 蒋苏琼, 张忠亭, 邓飞跃. 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 测定铝-钛-硼合金中 10 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 65-68.

[2] 杨春晟, 杨峥, 刘爽, 等. 铝基复合材料中不同形态碳分析方法的研究[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 73-77.

[3] 朱新军, 姚建材. 陶瓷燃烧器用砖莫来石-堇青石组合砖的研制[J]. 耐火材料, 2006, 40(2): 117-119.

[4] Aksay I A, Pask J A. Stable and metastable equilibria in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 58(11-12): 507-512.

[5] 夏祖学, 刘长军, 闫丽萍, 等. 微波化学的应用研究进展[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(4): 441-444.

[6] 高学峰, 张士任, 郭营. 微波在消解样品中的应用[J]. 化学分析计量, 2003, 12(1): 50-52.

[7] Pelle L. Microwave Assisted Organic Synthesis- A Review[J]. Tetrah Edron, 2001, 57(45): 925-928.

[8] 虞平. 近两年我国锆英砂及其精矿进口情况分析[J]. 稀有金属快报, 2007, 26(8): 20-24.