

用容量法测定水泥中二氧化硅含量实验要点探讨

杨和达

(龙岩市产品质量检验所,福建 龙岩 364000)

摘要:针对氟硅酸钾容量法测定水泥中二氧化硅含量波动性较大的特点,从水泥试样的熔样、氯化钾和氟化钾试剂的加入量、氟硅酸钾沉淀的陈化、过滤和洗涤、残余酸的中和、氟硅酸钾的水解反应及空白试验等方面总结出实验的操作要点及注意事项,为水泥化学分析工作者提供参考。

关键词:氟硅酸钾;容量法;二氧化硅;操作要点

中图分类号:O655.2 文献标识码:A 文章编号:1009-8143(2011)05-0056-03

The potassium silicofluoride volumetric analysis for silica content of cement

Yang he-da

(Longyan Inspection Institute of Product Quality, Longyan, Fujian 364000, China)

Abstract: The paper contrapose the big undulatory property of the potassium silicofluoride volumetric analysis for silica content of cement, summed up certain experimental points and notes from fusion, dosage of potassium chloride and potassium fluoride, aging of potassium silicofluoride precipitation, filtration and washing, neutralization of residual acid, the hydrolysis of potassium silicofluoride and blank test as reference for chemical analysis of cement workers.

Keywords: potassium silicofluoride, volumetric analysis, silica, key points for operation

用氟硅酸钾容量法测定水泥中二氧化硅含量的方法被水泥行业质检部门广泛采用,此法与经典的氯化铵重量法相比具有快速、简便的优点,但是,操作不当,测定结果偏差较大。现将本人多年从事水泥化学分析中总结的操作要点归纳如下,供读者参考。

1 实验部分

1.1 原理

在有过量的氟离子、钾离子存在的强酸性溶液中,使硅酸形成氟硅酸钾沉淀,经过滤、洗涤及中和残余酸后,加入沸水使氟硅酸钾沉淀水解生成等质量的氢氟酸,以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标液进行滴定。

1.2 步骤

1.2.1 熔样 称取约 0.5g 试样置于银坩锅中,加入

6g~7g 氢氧化钠固体,盖上坩锅盖(留有缝隙)放入高温炉中,从低温升起,650℃~700℃下熔融 20min,期间摇动 1 次。取出冷却,将坩锅放入已盛有约 100ml 沸水的烧杯中,盖上表面皿,在电炉上适当加热,待熔块完全浸出后,取出坩锅,用水冲洗坩锅和盖。在搅拌下一次加入 25ml~30ml 盐酸及 1ml 硝酸,用 1+5 盐酸洗净坩锅和盖。将溶液加热煮沸冷却至室温后,定容至 250ml,摇匀。

1.2.2 氟硅酸钾沉淀的形成 准确吸取上述溶液 50ml,放入 300ml 塑料杯中,加入 10ml~15ml 硝酸,搅拌、冷却至 30℃以下,加入粉末状氯化钾,仔细搅拌,压碎大颗粒氯化钾至饱和并有少量氯化钾析出,再加入 2g 氯化钾及 10ml 150g/l 氯化钾溶液,仔细搅拌,溶液应变得浑浊且仍有氯化钾析出,若析出量不够应补充加入氯化钾,但氯化钾析出量不宜过多。在 30℃以下放置 15min~20min 期间搅拌 1~2 次。

收稿日期 2011-5-11

作者简介 杨和达(1967~),男,工程师,从事化工、建材产品的检测工作。Email yangheda2007@163.com

1.2.3 氟硅酸钾沉淀的过滤和洗涤 用中速滤纸过滤,先过滤清液,氯化钾固体及沉淀留在杯底,清液滤完后用 50g/l 氯化钾溶液洗涤塑料杯及沉淀 3 次,洗涤液总量不超过 25ml。

1.2.4 残余酸的中和 将滤纸连同沉淀取下,至于原塑料杯中,沿杯壁加入 10ml 30℃ 以下 50g/l 氯化钾-乙醇溶液及 1ml 10g/l 酚酞指示剂。将滤纸展开,用 0.15mol/l 氢氧化钠溶液中和未洗净的酸,仔细搅拌、挤压滤纸并随之擦洗杯壁直至溶液呈红色。

1.2.5 水解反应和定量滴定 向杯中加入约 200ml 用氢氧化钠中和至酚酞呈微红色的沸水,用 0.15mol/l 氢氧化钠标液滴定至微红色。试样中二氧化硅含量按下式计算:

$$\text{SiO}_2 \text{ 含量}(\%) = \frac{C \times V \times 15.02 \times 0.5}{m}$$

式中 C—氢氧化钠标液的浓度 mol/l

V—滴定时消耗氢氧化钠标液的体积 ml

m—称取试样的质量 g

2 结果与讨论

2.1 熔样制取试样溶液的注意事项

2.1.1 应选择锅底平整的银坩埚熔样,若用凹凸不平的就坩埚会造成煮沸熔块难以脱坩。

2.1.2 加入 NaOH 固体应是干燥分析纯试剂,不得加入吸潮了的试剂,且高温炉应从低温升起,否则在熔样时会引起剧沸致使熔融物溢出银坩埚造成熔样损失。

2.1.3 加热煮出熔融物后,取出银坩埚,用水洗净坩埚和盖,须先一次性加入 25ml~30ml 盐酸后,再用 1+5 盐酸洗净银坩埚和盖,切勿在加入 25ml~30ml 盐酸前,先用 1+5 盐酸洗净银坩埚和盖,否则在稀酸条件下,有可能析出硅胶而使结果偏低。

2.2 氯化钾加入量

氯化钾应加至真正饱和,过量的钾离子,由于同离子效应而有利于 K_2SiF_6 沉淀反应完全,否则,因钾离子不足而使氟硅酸钾难以定量生成。为此在操作上应注意以下几点:

2.2.1 在加入 10ml~15ml 浓硝酸后,溶液温度升高,由于氯化钾的溶解度水温度变化较大,因此应

先冷却至 30℃ 以下,再加入氯化钾至饱和。否则在溶液较高温度时加入氯化钾至饱和,待溶液降温后,会因氯化钾溶解度降低而析出大量氯化钾晶体,给沉淀的过滤、洗涤及中含残余酸带来很大困难,容易造成正偏差。

2.2.2 在加入固体氯化钾时,一定要仔细搅拌,将氯化钾颗粒压碎,促使其溶解后再加入氯化钾,直至饱和为止,再过量 1~2g。市售的氯化钾颗粒较粗,应用瓷研钵研细,以便溶解,不要用玻璃研钵,否则容易带入空白。

2.3 氟化钾的加入量

氟化钾的加入量应适量,加入 10ml 每升含 150 克 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶液即可。在量取氟化钾溶液时要用塑料量杯,切勿用玻璃量筒或玻璃吸管,否则,会因 KF 腐蚀玻璃而带入空白。

2.4 氟硅酸钾沉淀的陈化

氟硅酸钾沉淀的反应是否完全受沉淀时间和沉淀的温度影响很大。

2.4.1 沉淀时间。从加入氯化钾至饱和后再加 KF 溶液算起,沉淀 15~20min 较为适宜。放置时间短,氟硅酸钾沉淀不完全,放置时间过长会增强 Al^{3+} 的干扰,特别是高铝试样,放置时间更要严格控制。

2.4.2 沉淀的温度。氟硅酸钾的沉淀反应时放热反应,所以冷却有利于沉淀反应完全。沉淀时温度应控制在 30℃ 以下。当室温较高时,应采取流水冷却,否则氟硅酸钾沉淀反应不完全,结果将严重偏低。

2.5 氟硅酸钾的过滤和洗涤

2.5.1 为防止氟硅酸钾水解,应严格控制温度,洗涤液及环境室温应低于 30℃。

2.5.2 整个过滤和洗涤过程应快速完成。过滤漏斗应使用带槽的长颈塑料漏斗,并在漏斗颈中形成水柱,以加快过滤速度。过滤时采用倾泻法,先将溶液倒入漏斗中,沉淀留在塑料杯中,溶液滤完后,用 50g/L 氯化钾洗涤塑料杯中的沉淀二次,漏斗一次,且洗涤总量不超过 25ml。洗涤时先往烧杯中加入 10ml 左右的 50g/L 氯化钾溶液,摇动塑料杯,将固体氯化钾溶解后倒入漏斗过滤,待漏斗滤空,再用 10ml 左右 50g/L 氯化钾溶液洗涤塑料杯(此时,氯化钾固体应完全溶解,否则说明氯化钾固体加入过多)。将溶液全部倾入漏斗中,待滤完后,再用 5ml 50g/L 氯化钾溶液洗涤漏斗一次即可。

2.6 中和残余酸

此步骤要特别注意,快速、准确,以防止氟硅酸钾提前水解。中和时要将滤纸展开,用塑料棒不断搅拌反复挤压滤纸,使其吸附的酸能进入溶液被碱中和,最后还要用滤纸按洗烧杯内壁,中和至溶液呈红色,整个中和过程应尽快完成,以防止氟硅酸钾沉淀水解,中和完残余酸放置后如有褪色,则不能再作为残余酸继续中和了。

2.7 沉淀的水解反应

氟硅酸钾沉淀的水解反应为吸热反应,水解时水的温度越高,体积越大,越有利于水解反应的进行。故在实验操作中应加入沸水并使总体积在200ml以后,水解反应并非在加沸水后立即完成,而是随着氢氧化钠标液的滴入而不断水解,直至达到滴定终点时,水解反应才趋于完全,因此应保持溶液的温度在滴定终点时不低于70℃为宜。滴定终点以刚刚呈微红色。

2.8 空白试验

此实验应做好空白试验,实验步骤,以不加试

样,从“置于银坩锅中,加入6~7g氢氧化钠固体……”同试样同样步骤进行操作。空白试验消耗0.15mol/L氢氧化钠溶液的体积一般不应超过0.10ml,并将此值以待测试样所消耗氢氧化钠标液的体积中扣除。如果空白值太高,应查找原因,重新实验。常见的造成空白值偏高的原因,可能有如下几种:a.实验用水为仅用阳离子树脂处理的去离子水,该水 SiO_3^{2-} 阴离子的含量较高。b.使用的划痕较多的旧烧杯脱坩,碱溶液长时间煮沸与划痕多的烧杯接触,致使玻璃中的硅酸盐溶解,造成空白中 SiO_2 偏高。c.使用了严重变形的银坩锅,导致熔块不易脱坩,而长时间煮沸。使碱溶液腐蚀烧杯及玻棒,使空白值偏高。d.量取氟化钾溶液时用玻璃量筒。因KF会腐蚀玻璃,故应用塑料量杯量取。

3 结论

笔者曾以不同 SiO_2 含量的水泥标准样品按上述要点进行实验,测定结果如下:

水泥标样编号	称取标样质量 m(g)	滴定消耗 $C_{\text{NaOH}}=0.1510\text{mol/L}$ 的体积 V(ml)	实测 SiO_2 含量(%)	标样 SiO_2 标准值(%)	误差	标准 允差
GBW03201b (硅酸盐水泥)	0.5010	9.20	20.82	20.88	-0.06	
GBW03205a (普通硅酸盐水泥)	0.5008	9.32	21.10	21.19	-0.09	
GBW032008 (粉煤灰硅酸盐水泥)	0.5005	10.75	24.36	24.31	+0.05	0.30
GBW03206 (火山灰质硅酸盐水泥)	0.5001	14.36	32.56	32.67	-0.11	
GBW03207 (矿渣硅酸盐水泥)	0.5006	10.40	23.56	23.48	+0.08	

从以上实验可以看出,掌握好容量法测定 SiO_2 实验的操作要点,实验结果是令人满意的。

参考文献

[1] GB/T176-2008, 水泥化学分析方法[S].北京:中国标准出版社,2009.

[2] 宋萍,吕镇平.如何提高二氧化硅测定(氯化铵重量法)的洗涤过滤速度[J].水泥分析(Cement Analysis),2003,03.

[3] 薛淳,车万里.氟硅酸钾容量法定粘土中二氧化硅方法探讨[J].广东建材,1996,06.