

高铝质耐火材料中  $\text{SiO}_2$  的解聚 - 钼蓝光度法测定□ 郭红丽<sup>1)</sup> 宋霞<sup>2)</sup> 杜军卫<sup>1)</sup> 刘秋华<sup>1)</sup>

1) 中钢集团洛阳耐火材料研究院 洛阳 471039

2) 洛阳大学环境与化学工程学院

**摘要** 对  $\text{SiO}_2$  含量低于 30% 的高铝质耐火材料中  $\text{SiO}_2$  的解聚 - 钼蓝光度测定方法进行了研究。结果表明, 氟化钾是最佳的解聚剂, 氟化钾 ( $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和硼酸 ( $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的用量分别为  $5.0 \text{ mL}$  和  $7.5 \text{ mL}$ 。本方法准确可靠, 重复性好, 可以用于  $\text{SiO}_2$  含量低于 30% 的高铝质耐火材料中  $\text{SiO}_2$  的测定, 结果令人满意。

**关键词**  $\text{SiO}_2$  含量, 化学分析, 高铝质耐火材料, 解聚剂, 钼蓝光度法

在耐火材料的化学分析中, 对于粘土、高铝质材料中  $\text{SiO}_2$  的测定采用的是盐酸干涸重量 - 钼蓝光度法和凝聚重量 - 钼蓝光度法<sup>[1,2]</sup>。这两种方法是经典的测定  $\text{SiO}_2$  的方法, 但它们的共同缺点是分析周期过长, 不能很好地满足日常科研与生产的需要。日本标准 JIS R2212( Part3 ) - 1998 中对高铝质材料中  $\text{SiO}_2$  的分析采用的是以氢氟酸为解聚剂的方法, 其分析范围是  $\text{SiO}_2 < 8\%$ 。为了提高分析速度, 缩短分析周期, 扩展  $\text{SiO}_2$  光度分析的范围, 本工作研究了  $\text{SiO}_2$  含量低于 30% 的高铝质耐火材料中  $\text{SiO}_2$  的解聚 - 钼蓝光度法测定。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

主要分析仪器为 723 型分光光度计(上海第三分析仪器厂)。

试验用水为去离子水, 所用试剂均为分析纯以上级, 具体如下: 氟化钾 ( $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 硼酸 ( $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 钼酸铵溶液 ( $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 过滤后使用); 草酸 - 硫酸混合酸(取  $15 \text{ g}$  草酸溶于  $250 \text{ mL}$  硫酸 (1+8) 中, 用水稀释至  $1000 \text{ mL}$  混匀); 硫酸亚铁铵溶液 ( $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 取  $4 \text{ g}$  硫酸亚铁铵溶于水, 加  $5 \text{ mL}$  硫酸 (1+1), 用水稀释至  $100 \text{ mL}$  混匀, 过滤后使用, 用时配制); 氢氧化钠溶液 ( $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 贮存于塑料瓶中); 对 - 硝基苯酚 ( $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇溶液); 二氧化硅标准贮存溶液(每毫升含  $\text{SiO}_2 0.1 \text{ mg}$ )。

### 1.2 试验过程

试验按以下步骤进行:

(1) 将试样置于盛有  $4 \text{ g}$  混合溶剂的铂坩埚中混匀, 再覆盖  $1 \text{ g}$  混合溶剂, 然后盖上坩埚盖并稍留缝隙, 置于高温炉中, 升温至  $1000 \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  熔融  $5 \sim 10 \text{ min}$ , 使试样完全熔融分解。最后取出铂坩埚, 再旋转坩埚, 使熔融物均匀附着于坩埚内壁, 冷却。

(2) 用滤纸擦净坩埚外壁, 放入盛有  $20 \text{ mL}$  盐酸 (1+1) 和  $20 \text{ mL}$  水的  $200 \text{ mL}$  烧杯中, 低温加热浸出熔融物至溶液清亮, 用水洗出坩埚及盖, 冷却至室温, 移入  $200 \text{ mL}$  容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

(3) 用移液管移取  $10.00 \text{ mL}$  试液 ( $\text{SiO}_2$  含量  $> 20\%$  时, 则移取  $5.00 \text{ mL}$  试液, 加  $5.00 \text{ mL}$  空白试液) 于  $100 \text{ mL}$  塑料烧杯中, 加入  $5.00 \text{ mL}$  氟化钾溶液, 摇匀, 静置  $10 \text{ min}$ 。然后加入  $7.50 \text{ mL}$  硼酸溶液, 加 1 滴对 - 硝基苯酚溶液, 用氢氧化钠溶液调至恰呈黄色, 再加入  $2.5 \text{ mL}$  盐酸 (1+5)。

(4) 加入  $5 \text{ mL}$  钼酸铵溶液, 摇匀, 于室温下放置  $20 \text{ min}$  (室温低于  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  时则在约  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  的温水浴中进行)。

(5) 加入  $30 \text{ mL}$  草酸 - 硫酸混合酸, 立即加入  $5 \text{ mL}$  硫酸亚铁铵溶液, 转移至  $100 \text{ mL}$  容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

(6) 用  $0.5 \text{ cm}$  的吸收皿, 于分光光度计  $690 \text{ nm}$  处, 以空白试验溶液为参比测量其吸光度。

(7) 工作曲线的绘制: 用滴定管移取  $0, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 \text{ mL}$  的  $\text{SiO}_2$  标准溶液分别置于一组  $100 \text{ mL}$  的塑料烧杯中, 然后按上述的步骤 (3) ~ (5) 操作, 用  $0.5 \text{ cm}$  吸收皿, 于分光光度计  $690 \text{ nm}$  处, 以试剂空白为参比, 测量其吸光度, 并绘制工作曲线。

(8) 分析结果的计算:  $\text{SiO}_2$  含量用质量分数 ( $w$ ) 表示, 数值以 % 表示, 按下列公式计算:

$$u(\text{SiO}_2) = \frac{m_1}{m} \frac{V_1}{V} \times 100$$

式中  $m_1$  代表由工作曲线查得的  $\text{SiO}_2$  质量,  $g$ ;  $V_1$  代表分取试液的体积,  $\text{mL}$ ;  $V$  代表试液总体积,  $\text{mL}$ ;  $m$  代表试料的质量,  $g$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅钼黄、硅钼蓝的形成条件

前人已对钼蓝光度法中硅钼黄、硅钼蓝的形成条件进行了系统的研究<sup>[1]</sup>, 并且形成了成熟的方法, 最终确定硅钼黄形成的最佳酸度是  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 钼酸铵 ( $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 用量为  $5 \text{ mL}$ , 硅钼蓝形成时需加  $30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  草酸 - 硫酸混合酸, 并加入  $5 \text{ mL}$  硫酸亚铁铵溶液 ( $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )。上述各种试剂的用量已经经过了长期的实践证明, 是可行的。

### 2.2 解聚剂种类的确定

根据文献 [2] 确定解聚剂一般为氟化物,  $\text{F}^-$  可与高聚合状态的硅酸生成  $\text{SiF}_6^{2-}$  (高聚合状态的硅酸不与钼酸铵反应)。选择氟化钾、氢氟酸为解聚剂, 用 3 个标样进行了一系列试验,

\* 郭红丽: 女, 1973 年生, 硕士, 工程师。

收稿日期 2003 - 12 - 15

修回日期 2004 - 06 - 08

编辑 柴剑玲

试验结果见表1。从表中数据可以看出,不加解聚剂时分析的标样数值比标准值要低很多,说明有部分SiO<sub>2</sub>是以高聚合状态存在的,它与钼酸铵反应,不能显色,因此结果偏低很多。解聚剂不论是氟化钾还是氢氟酸,都能起到很好的解聚作用,分析出的标样数值与标准值之差均在试验误差范围之内。但考虑到氢氟酸是剧毒化学试剂,对人体有害,本试验选择氟化钾作为解聚剂。

表1 3个标样中SiO<sub>2</sub>含量的分析结果(w) %

标样名称	79-2(矾土矿)	142-1(高铝砖)	BCS309(硅线石)
加解聚剂氟化钾	9.43	19.01	33.94
加解聚剂氢氟酸	9.40	18.79	33.85
不加解聚剂	6.31	16.08	24.61
标准值	9.54	18.92	34.10

注:表中数值均为多次测量的平均值。

### 2.3 解聚剂氟化钾及硼酸用量的确定

对本方法中所使用的解聚剂氟化钾和硼酸的用量进行了四水平正交试验,因素水平见表2,条件试验方案及结果见表3。

表2 条件试验因素水平表

因素	水平1	水平2	水平3	水平4
氟化钾加入量/mL	0	2.5	5	7.5
硼酸加入量/mL	0	2.5	5	7.5

表3 条件试验方案及结果

编号	氟化钾/mL	硼酸/mL	k值	b值
1 <sup>#</sup>	0	0	1.448	-0.015
2 <sup>#</sup>	2.5	2.5	1.514	-0.009
3 <sup>#</sup>	2.5	5	1.424	-0.002
4 <sup>#</sup>	2.5	7.5	1.491	-0.012
5 <sup>#</sup>	5	5	1.482	-0.010
6 <sup>#</sup>	5	7.5	1.512	-0.014
7 <sup>#</sup>	7.5	7.5	1.609	-0.005

根据表2中所示的氟化钾和硼酸用量,按照试验步骤(7)中的规定分别绘制工作曲线,然后用标样79-2(矾土矿)、142-1(高铝砖)和BCS309(硅线石)做试验来确定氟化钾和硼酸的用量。经过大量试验发现,6<sup>#</sup>试验的结果与标样值最接近,都在允许差之内。因此,最后确定氟化钾的用量为5 mL,硼酸的用量为7.5 mL。

Determination of silica in high alumina refractories by depolymerization molybdenum blue photometric method/Guo Hongli, Song Xia, Du Junwei, et al//Naihuo Cailiao. -2004, 38(5) 357

The determination of silica was investigated using the molybdenum blue photometric method. The result shows that KF is the best depolymerization reagent, and the addition of potassium fluoride(20 g · L<sup>-1</sup>) and boric acid(20 g · L<sup>-1</sup>) is 5.0 mL and 7.5 mL respectively. The method is accurate and repetitious, and it can be applied to the determination silica content in the high alumina refractories containing less than 30% SiO<sub>2</sub>, with satisfactory results.

**Key words:** Silica content, Chemical analysis, High alumina refractories, Depolymerization reagent, Molybdenum blue photometric method

**Author's address:** Luoyang Institute of Refractories Research, China Iron & Steel Industry & Trade Group Corporation, Luoyang 471039, China

### 2.4 准确度试验

为了考察方法的准确度,选择了SiO<sub>2</sub>含量在5%~35%范围内的3个标样进行准确度考核试验,结果见表4。从表4可看出,测定结果与标样值相差很小,均在标样的实验误差范围之内。因此,此方法的准确度可靠。

表4 解聚-钼蓝光度法测定SiO<sub>2</sub>含量的准确度试验(w) %

标样	实测值			标样值
79-2(矾土矿)	9.46	9.48	9.53	9.54
	9.54	9.55	9.61	
142-1(高铝砖)	18.84	18.86	19.04	18.92
	19.05	19.08	19.10	
BCS309(硅线石)	33.89	34.00	34.11	34.10
	34.20	34.22	34.40	

### 2.5 精密度试验

为了考察本方法的精密度,选择了4水平高铝试样进行精密度试验,结果见表5。可见,试样测定值的极差均在误差范围之内,表明本方法的重复性好。

表5 解聚-钼蓝光度法测定SiO<sub>2</sub>含量的精密度试验

试样	SiO <sub>2</sub> 含量(w)测定值/%				平均值/%	极差	标准偏差S	允许差
LZ-85	9.91	9.88	9.90	9.88	9.89	0.14	0.04173	0.20
	9.89	9.81	9.93	9.95				
LZ-75	17.37	17.45	17.60	17.38	17.50	0.26	0.10100	0.30
	17.58	17.47	17.56	17.63				
LZ-65	24.07	24.21	24.07	24.17	24.09	0.27	0.10467	0.30
	23.94	24.20	23.95	24.12				
LZ-55	30.47	30.83	30.55	30.81	30.91	0.36	0.13565	0.50
	30.71	30.75	30.85	30.71				

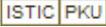
## 3 结论

本研究所建立的用解聚-钼蓝光度法测定SiO<sub>2</sub>的方法,将粘土、高铝材质中的分光光度法测定SiO<sub>2</sub>含量的范围扩展到了低于30%,且该方法具有分析速度快、操作简便等优点,准确度高,重现性好,能满足日常生产和科研的需要。

### 参考文献

- 1 国家标准《粘土、高铝质耐火材料中二氧化硅测定》(起草报告), 1984:18~22
- 2 洛阳耐火材料研究所编.耐火材料化学分析.北京:冶金工业出版社,1984:9~10

# 高铝质耐火材料中SiO<sub>2</sub>的解聚-钼蓝光度法测定

作者: 郭红丽, 宋霞, 杜军卫, 刘秋华  
作者单位: 郭红丽, 杜军卫, 刘秋华(中钢集团洛阳耐火材料研究院, 洛阳, 471039), 宋霞(洛阳大学环境与化学工程学院)  
刊名: 耐火材料   
英文刊名: REFRACTORIES  
年, 卷(期): 2004, 38(5)  
被引用次数: 1次

## 参考文献(2条)

1. 粘土、高铝质耐火材料中二氧化硅测定 1984
2. 洛阳耐火材料研究所 耐火材料化学分析 1984

## 本文读者也读过(6条)

1. 田小让, 吴伯麟. Tian Xiaorang, Wu Bolin 一种耐酸砖的制备方法[期刊论文]-佛山陶瓷2008, 18(1)
2. 范正赞, 朱伯铨, 李雪冬, 华旭军, 张少伟 硫酸钾熔盐中合成莫来石晶须的形态和生长机理[期刊论文]-耐火材料2007, 41(3)
3. 王希波, 刘成, 徐光忠, 翟永, 汪杰, 付卫 硫酸钾生产炉用耐火材料在节能降耗方面的应用[会议论文]-2006
4. 温鲲鹏, 毛仲佳 低温烧结高铝质泡沫陶瓷的研制[会议论文]-2007
5. 易敏, Yi Min 窑用耐火材料的选用原则[期刊论文]-中国水泥2006(8)
6. 方斌祥, 朱伯铨, 张文杰, 李雪冬, 陈万兵 钾长石含量对硬质粘土烧结的影响[期刊论文]-耐火材料2006, 40(6)

## 引证文献(1条)

1. 徐鸿志, 陈志伟 硅酸铝耐火材料成分的仪器分析方法进展[期刊论文]-理化检验-化学分册 2007(10)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_nhcl200405018.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200405018.aspx)