

硅酸铝填料化学成分的系统分析方法

李志澄

(河南轮胎厂 454003)

摘要 介绍一种测定硅酸铝系列填料中吸湿水、结合水、二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁及二氧化钛等成分的系统分析方法。此方法具有试样用量少、操作简便、结果准确等特点。推荐使用归一法检验分析结果的可靠性。

关键词 硅酸铝, 填料, 归一法

以瓷土粉(陶土)为代表的硅酸铝填料是一类通用橡胶加工助剂。为提高这类惰性填料的补强性能,一般采取增大比表面积和提高表面活性(使用偶联剂)等措施。依照目前的加工水平,填料的化学成分及其含量仅取决于原料矿的固有组成,并不因填料物理形状的改变而导致自身性质的变化,对于化学惰性的硅酸铝物质更是如此。组成类同的硅酸盐填料(不论是否具有补强性)可选择通用的分析方法。本文提出的系统测定方法便于用户进行监测验收,更有意义的是可揭示命名模糊不清的同类助剂的真实组成及含量。

1 实验

1.1 吸湿水含量的测定(重量法)

取经高温灼烧、洁净的瓷坩埚(30mL)置于 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘箱中加热 30min 后称量并恒重。称取约 0.5g 试样于坩埚中,精确至 0.1mg。

将坩埚放入 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 烘箱中加热 2h 以上,取出移入干燥器中,冷却至室温(约 30min)后称重(m_2)。

吸湿水含量(x_1)以质量百分数表示,按式(1)计算。

$$x_1(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中 m_1 ——加热前试样及坩埚的质量,g;
 m_2 ——加热后试样及坩埚的质量,g;
 m ——试样的质量,g。

分析结果精确至小数点后两位。

1.2 结合水含量的测定(重量法)

将测完吸湿水含量的坩埚置于 $(900 \pm 25)^\circ\text{C}$ 的马福炉中灼烧 2h 以上,取出后先在室温下放置约 2min,然后移入干燥器中冷却至室温(约 30min),称重(m_3)。

结合水含量(x_2)以质量百分数表示,按式(2)计算。

$$x_2(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m} \times 100 \quad (2)$$

式中 m_2 ——加热后试样及坩埚的质量,g;
 m_3 ——灼烧后试样及坩埚的质量,g;
 m ——试样的质量,g。

分析结果精确至小数点后两位。

1.3 二氧化硅含量的测定

1.3.1 硫酸氢钾重量法

称取总量约 6g 的硫酸氢钾。向测完结合水含量的坩埚中加入约 3/4 总量的硫酸氢钾,拍击坩埚使硫酸氢钾与试样混匀,然后将余下的硫酸氢钾均匀铺在混合物表面。置坩埚于电炉上加热使硫酸氢钾熔化,再移入 $(650 \pm 25)^\circ\text{C}$ 的马福炉中熔融约 30min。熔融过程中应不时取出坩埚并转动内容物使反应完全。

熔融完毕后取出坩埚,冷却至室温。加适量沸水浸没熔块使之与坩埚脱开。将熔块移入 100mL 烧杯中,加 10mL 盐酸(1+5)于坩埚中加热溶解残余物,将酸液倒入烧杯,用水冲洗坩埚多次,全部洗液合并于烧杯中。在电

炉上加热直至熔块全部溶解分散。

浑浊液冷却后用定量滤纸过滤,滤液用250mL容量瓶接收。用水多次冲洗杯中沉淀物并移至滤纸上,待沉淀物全部转移后用边角定量滤纸擦净烧杯内壁及玻棒并放入漏斗中,继续用水洗涤沉淀物及滤纸直至滤液中无氯离子检出(用 $\rho=10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸银溶液检验)。滤液保留待用。

将盛有沉淀物的滤纸移入30mL铂坩埚中,在电炉上小火炭化,再移入 $(900\pm 25)^{\circ}\text{C}$ 的马福炉中灼烧1h以上,取出,在室温下冷却约2min后移至干燥器中冷却至室温(约需30min),称重(m_4)。

坩埚中加入2mL硝酸(1+1)润湿内容物,再加入5mL氢氟酸(用聚乙烯量杯),在通风橱中用电炉小火加热,蒸干。稍冷却后再加少量硝酸及5mL氢氟酸,加热蒸干后移至 $(900\pm 25)^{\circ}\text{C}$ 的马福炉中灼烧1h以上,取出,在室温下冷却约2min后移入干燥器中冷却至室温(约30min),称重(m_5)。

向含有残渣的铂坩埚中加约2g硫酸氢钾于 $(650\pm 25)^{\circ}\text{C}$ 的马福炉中熔融完毕后加少量沸水及5mL盐酸(1+5),加热全溶后滤入250mL容量瓶(与原滤液合并),加水稀释至刻度,摇匀后,待测滤液中的二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁及二氧化钛等的含量。

1.3.2 硅钼蓝光度法

(1)试剂与溶液。①二氧化硅标准溶液($\rho=0.03\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)。准确称取0.1500g基准或光谱纯二氧化硅(先经 $950\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 灼烧30min以上),加1.5g无水碳酸钠在铂坩埚中置于马福炉内(950°C)熔融至反应完全,用沸水浸取熔块移入烧杯,加水加热溶解,冷却后移入500mL容量瓶,用水稀释至刻度后摇匀,贮存于聚乙烯试剂瓶中。移取10.00mL上述标准溶液于100mL容量瓶中,加1滴酚酞指示液($\rho=10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),滴加盐酸(1+95)至无色,加水稀释至刻度。该溶液中二氧化硅浓度为 $0.03\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。②钼酸铵

$[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶液($\rho=50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。③草酸-硫酸混合溶液。取草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶液($\rho=50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)与硫酸溶液(1+3)以等体积混合。④硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶液($\rho=60\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。每100mL溶液加硫酸溶液(1+1)10滴,贮于棕色瓶中。

(2)标准曲线的绘制。吸取空白溶液[8g硫酸氢钾加15mL盐酸(1+5)加水溶解后移入250mL容量瓶中,用水稀释至刻度]10mL共7份,分别移入50mL容量瓶中,用微量刻度吸管分别加入0.00,0.50,1.00,1.50,2.00,2.50,3.00mL二氧化硅标准溶液(即分别含0.000,0.015,0.030,0.045,0.060,0.075,0.090mg二氧化硅)。按试样操作步骤显色,以试剂参比溶液调零点,分别测定标准溶液系列吸光度。以二氧化硅含量(mg)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

(3)吸光度的测定。准确移取10mL滤液于50mL容量瓶中,加5mL钼酸铵溶液(此时会出现白色浑浊,该沉淀可溶于草-硫混合酸,不影响以下测定),放置10min以上至发色完全(显黄色),加10mL草-硫混合酸摇匀,立即加入5mL硫酸亚铁铵溶液,用水稀释至刻度制成试样显色液。停放15—20min。移取10mL空白溶液于50mL容量瓶中,依次加入上述等量相同的试剂溶液,用水稀释至刻度,制成试剂参比溶液。在分光光度计上于650nm波长下用10mm吸收池,以试剂参比溶液调零点测定试样显色溶液的吸光度,在标准曲线上查得二氧化硅的含量(mg)。

1.3.3 结果的表示与计算

二氧化硅含量(x_3)由硫酸氢钾重量法(见1.3.1)和硅钼蓝光度法(见1.3.2)两部分结果组成,以质量百分数表示,按式(3)计算。

$$x_3(\%) = \frac{m_4 - m_5}{m} \times 100 + \frac{m'}{10m} \times 25 \quad (3)$$

式中 m_4 ——氢氟酸处理前铂坩埚及内容

物的质量, g;

m_5 ——氢氟酸处理并灼烧后铂坩埚及残渣的质量, g;

m' ——标准曲线上查得的二氧化硅含量, mg;

m ——试样的质量, g;

25——光度法体积换算倍数。

分析结果精确至小数点后两位。

1.4 三氧化二铁含量的测定(邻菲罗啉光度法)

1.4.1 试剂与溶液

①铁标准溶液($\rho = 0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。准确称取 0.1430g 先经 105℃ 烘箱烘干的三氧化二铁(光谱纯), 加 30mL 硝酸溶液(1+1), 加热溶解至沸, 冷却后移入 1000mL 容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀。②对硝基酚指示剂溶液($\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。③缓冲溶液($\text{pH} = 4.6$)。100g 无水乙酸钠溶于适量水, 加 100mL 冰醋酸, 用水稀释至 500mL。④盐酸羟胺溶液($\rho = 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。⑤邻菲罗啉显色剂溶液($\rho = 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

1.4.2 标准曲线的绘制

吸取空白溶液(见 1.3.2)5mL 共 6 份, 分别置于 50mL 容量瓶中, 用微量刻度吸管分别加入铁标准溶液 0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50mL (即分别含铁 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25mg), 按试样操作步骤显色, 以试剂参比溶液调零点, 分别测定吸光度。

以铁含量(mg)为横坐标, 相应的吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。

1.4.3 试样吸光度的测定

准确移取 5mL 滤液(见 1.3.1)于 50mL 容量瓶中加 1 滴对硝基酚指示剂, 滴加氨水(1+1)至溶液显黄色, 再滴加盐酸(1+5)至刚变无色(溶液应不显浑浊), 加 5mL 缓冲溶液($\text{pH} = 4.6$)及 1mL 盐酸羟胺溶液, 摇匀停放 5min 后加 5mL 邻菲罗啉显色剂, 用水稀释至刻度制成试样显色溶液, 停放 20min。

移取空白溶液(见 1.3.2)5mL 于 50mL 容量瓶中, 依次加入上述等量相同的试剂溶液, 用水稀释至刻度, 制成试剂参比溶液。

在分光光度计上于 510nm 波长下用 10mm 吸收池, 以试剂参比溶液调零点, 测定试样显色溶液的吸光度。在标准曲线上查得铁含量(mg)。

1.4.4 结果的表示与计算

三氧化二铁含量(x_4)以质量百分数表示, 按式(4)计算。

$$x_4(\%) = \frac{m'}{10m} \times 1.43 \times 50 \quad (4)$$

式中 m' ——标准曲线上查得的铁含量, mg;

m ——试样的质量, g;

1.43——三氧化二铁对铁的换算系数;

50——体积换算倍数。

分析结果精确至小数点后两位。

1.5 二氧化钛含量的测定(过氧化氢光度法)

1.5.1 试剂与溶液

①二氧化钛标准溶液($\rho = 0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。准确称取 0.2500g 先经 900℃ 灼烧的二氧化钛(光谱纯)于洁净瓷坩埚中, 加 8g 硫酸氢钾于 750℃ 马福炉中熔融 30min 以上至反应完全。冷却后用热硫酸(1+5)浸渍熔块, 移入烧杯中加热至熔块全部溶解(硫酸总用量 10mL)。冷却后移入 250mL 容量瓶, 加水稀释至刻度。准确移取 10mL 上述标准溶液于 100mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀备用。②硫酸溶液(1+1)。③磷酸溶液(1+1)。④过氧化氢溶液(1+30)。

1.5.2 标准曲线的绘制

移取空白溶液(见 1.3.2)25mL 共 6 份分别于 50mL 容量瓶中, 用微量刻度吸管分别加入二氧化钛标准溶液 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00mL (即分别含二氧化钛 0.00, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00mg)。按

试样操作步骤显色,以试剂参比溶液调零点,分别测定吸光度。

以二氧化钛含量(m_6)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

1.5.3 试样吸光度的测定

准确移取 25mL 滤液(见 1.3.1)于 50mL 容量瓶中,加 1mL 硫酸溶液、1mL 磷酸溶液及 10mL 过氧化氢溶液,加水稀释至刻度制成试样显色溶液,停放 15min。

移取 25mL 空白溶液(见 1.3.2)于 50mL 容量瓶中,依次加入上述等量相同的试剂溶液,加水稀释至刻度,制成试剂参比溶液。

在分光光度计上于 420nm 波长下用 50mm 吸收池,以试剂参比溶液调零点,测定试样显色溶液的吸光度。在标准曲线上查得二氧化钛含量(m_6)。

1.5.4 结果的表示与计算

二氧化钛含量(x_5)以质量百分数表示,按式(5)计算。

$$x_5(\%) = \frac{m'}{10m} \times 10 = \frac{m'}{m} \quad (5)$$

式中 m' ——标准曲线上查得的二氧化钛含量,mg;

m ——试样的质量,g。

分析结果精确至小数点后两位。

1.6 三氧化二铝含量的测定(氨水沉淀法)

准确移取 100mL 滤液(见 1.3.1)于 250mL 烧杯中,加 10g 氯化铵加热溶解,浓缩至 50—60mL,加 2—3 滴中性红指示剂($1g \cdot L^{-1}$),趁热滴加氨水(1+1)至溶液变黄色。加 40—50mL 水在电炉上煮沸(若溶液返红色,补加氨水至黄色)。

用定量滤纸过滤,加硝酸铵洗涤液($20g \cdot L^{-1}$)冲洗烧杯及沉淀物多次,定量转移全部沉淀,用边角定量滤纸擦净烧杯及玻棒并移入漏斗中。继续用硝酸铵洗涤液洗涤,直至滤液中无氯离子检出(用 $\rho = 10g \cdot L^{-1}$ 硝酸银溶液检验)。

将包有沉淀的滤纸移入已灼烧并称量(m_6)的瓷坩埚中,在电炉上炭化完全后移入(900 ± 25)℃马福炉中灼烧 2h 以上,取出在室温下冷却约 2min 后移入干燥器中冷却至室温(约 30min)后称量(m_7)。

三氧化二铝含量(x_6)以质量百分数表示,按式(6)计算。

$$x_6(\%) = \frac{m_7 - m_6}{m} \times 2.5 \times 100 - x_4 - x_5 \quad (6)$$

式中 m_7 ——沉淀物及坩埚的质量,g;

m_6 ——坩埚的质量,g;

m ——试样的质量,g;

2.5——体积换算系数;

x_4 ——三氧化二铁含量,%;

x_5 ——二氧化钛含量,%。

分析结果精确至小数点后两位。

2 结果与讨论

2.1 硅酸铝填料系统分析程序

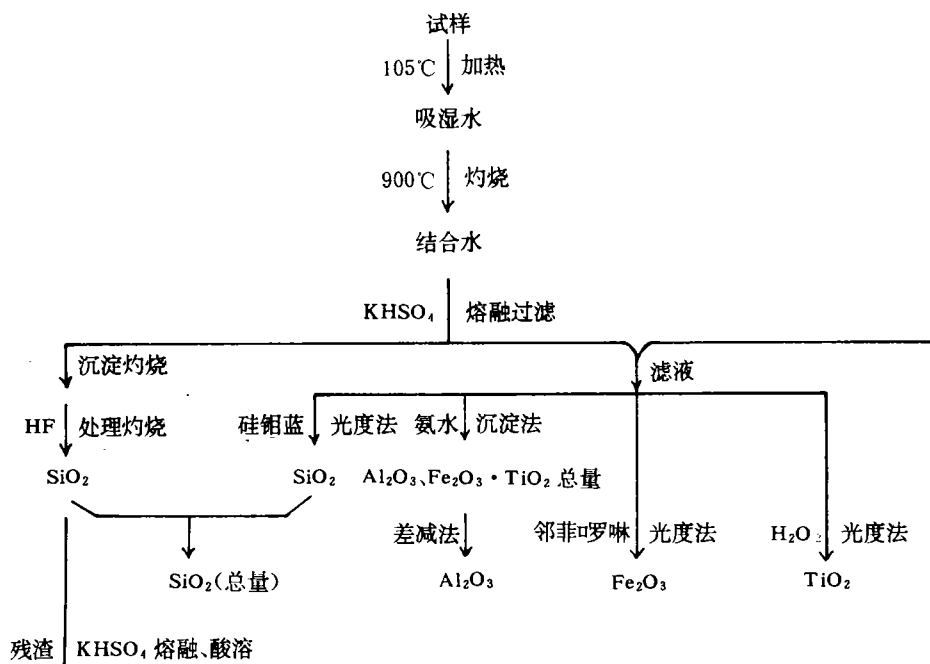
硅酸铝填料系统的分析程序如附图所示。

该程序设计思路清晰,测定步骤合理,适用于硅酸铝系列各种填料的成分含量分析,其中三氧化二铝及三氧化二铁含量的测定也可应用络合滴定法^[1]。

需要说明的是,采取硫酸氢钾重量法测定二氧化硅后的残渣用少量硫酸氢钾熔融、盐酸溶解并滤入原滤液,这一步骤有利于提高滤液中其它组分含量测定的准确度,尤其是可提高二氧化钛含量测定的准确度。因为首次硫酸氢钾熔块溶解时,溶液酸度不太大,熔块中的硫酸钛或硫酸钽易水解^[2]形成沉淀混入二氧化硅沉淀中,同时其它组分因吸附残留于二氧化硅之中难以洗净。但是一般工业分析而言,省略这一步不会引起太大的误差。

2.2 二氧化硅含量测定方法的讨论

硅酸铝系列填料中二氧化硅含量的测定



附图 硅酸铝填料系统分析程序

常用碳酸钠(或碳酸钠-碳酸钾)熔融重量法及氟硅酸钾-酸碱滴定法^[1]。本文介绍的硫酸氢钾重量法曾用于硫化橡胶中二氧化硅含量的测定,前期工作^[3]表明效果良好。该方法原理可靠,测定快速,兼具分离与测定两种功效,完全适用于本系统分析。但是应注意硫酸氢钾熔块酸溶解时,小部分二氧化硅以硅酸溶胶形式进入滤液,因此对滤液中少量二氧化硅含量用硅钼蓝光度法补充测定是必要的,忽略这一点可能会轻微影响结果的准确度。

对于沉淀法白炭黑(水合二氧化硅)可用氢氟酸直接处理法测定二氧化硅含量^[4]。但硅酸铝填料组成复杂,二氧化硅含量不太高,如果直接用氢氟酸处理并灼烧,其中的非二氧化硅组分与氢氟酸可能发生副反应(这些副反应的详细机理尚待研究)。实验已证实副反应对二氧化硅结果及其它成分的测定过程有干扰。如SR补强材料(一种含硅酸铝的填料)直接用氢氟酸处理法测得的二氧化硅含量为43.57%,高于本系统分析方法结果,而

且残渣灼烧后用硫酸氢钾熔融时反应不完全,熔块粘坩底,酸溶解十分困难,无法进行其它组分的下一步测定。此现象本身即是对氢氟酸直接处理法用于硅酸铝组分测定的一种否定。

用硫酸氢钾重量法测定时务必注意以下几点：一是硫酸氢钾对瓷坩埚内壁有一定的腐蚀作用，会吸收瓷的组分^[5]，因此最好使用内壁釉层光洁完整的新坩埚（或铂坩埚）；二是过滤时应仔细观察滤液是否浑浊，若滤液浑浊，应用原滤纸返滤一遍；三是本方法前几步采用连续测定步骤，实验误差将依次传递，相互影响，应密切注意每一步测定的精密度，必要时可重新恒重或再处理一次。其中过滤时透滤的直接原因是二氧化硅微粒穿透滤孔。避免透滤的方法如下：①悬浮液完全凉透后再过滤；②过滤前先将悬浊液搅匀。

2.3 平行测定结果及精密度

取 SR 补强材料、硅铝炭黑(SAC)及陶土三种样品,按本系统分析方法进行测定,平行测定结果及平均相对偏差(ad)见表 1。此

表 1 平行测定结果及其平均相对偏差

%

试 样	吸湿水	结合水	二氧化硅	三氧化二铝	三氧化二铁	二氧化钛
SR 补强材料						
测定结果	0.76, 0.79	12.16, 12.14	39.83, 40.27	41.99, 42.04	2.75, 2.61	1.55, 1.55
ad	1.92	0.08	0.55	0.06	2.61	0.00
SAC						
测定结果	1.88, 1.89	4.47, 4.47	49.40, 49.08	41.38, 41.54	1.75, 1.77	1.15, 1.19
ad	0.27	0.00	0.32	0.19	0.57	1.71
陶土						
测定结果	0.69, 0.66	11.99, 12.00	43.77, 44.08	38.78, 38.81	2.42, 2.39	1.83, 1.78
ad	2.21	0.04	0.35	0.04	0.62	1.39

精密度符合工业分析要求。

2.4 用归一法检验测定结果的准确度

用上述系统分析方法测定硅酸铝填料中的主要成分含量时,其准确度可用归一法检验。理论上认为,若全部成分测定完毕(无一遗漏),各种含量之和应达到 100%。本工作对三种样品系统分析,取平均值归一,结果总量接近 100%。由此证明上述 6 项组分及其含量可反映硅酸铝化学成分的全貌,本系统分析方法是可靠的,也是切实可行的。三种样品的实测平均值及其归一总量见表 2。

3 结论

(1)实验证明,本系统分析方法用于硅酸铝系列填料化学成分的测定时具有试样量少、精密度及准确度高、适用性广等特点。

(2)归一法是检验分析项目设置的合理性及测定结果可靠性的有效方法。

表 2 试样实测平均值及其归一总量

%

项 目	SR 补强材料	SAC	陶土
吸湿水	0.78	1.88	0.68
结合水	12.14	4.47	12.00
二氧化硅	40.05	49.24	43.92
三氧化二铝	42.02	41.46	38.80
三氧化二铁	2.68	1.76	2.40
二氧化钛	1.55	1.17	1.80
总量	99.22	99.98	99.60

参考文献

- 1 JC 320-82
- 2 戴安邦等编写. 无机化学教程(下册). 北京:人民教育出版社,1962:849
- 3 李志澄. 用硫酸氢钾重量法测定硫化橡胶中的二氧化硅含量. 橡胶工业,1989;36(8):484-487
- 4 GB 10517-89
- 5 汪葆浚等编. 分析化学(中册). 北京:人民教育出版社,1964:282

收稿日期 1994-04-19

Systematically Analytical Method to Determine Chemical Composition of Aluminum Silicate Fillers

Li Zhicheng

(Henan Tire Factory 454003)

Abstract A systematically analytical method to determine the content of absorbed water, bounded water, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 and TiO_2 in the aluminum silicate fillers was introduced. This method featured less test pieces, easier operation and more accurate result. The normalization was recommended to check the reliability of the analytical result.

Keywords aluminum silicate, filler, normalization