

高钾铝硅酸盐物料中 K_2O 含量的测定

苗世顶^{1,2}, 王英滨¹, 马鸿文¹

1. 中国地质大学材料科学与工程学院, 北京 100083

2. 中国科学院化学研究所分子科学中心, 北京 100080

摘要: 为了精确测定分解反应过程中钾的挥发量, 结合 GB8574-2002, 在样品高钾铝硅酸盐物料(钾长石、碳酸钾焙烧熟料, K_2O 含量大于 15%) 处理中采用聚环氧乙烷絮凝沉淀 Si, 新制 $Ca(OH)_2$ 溶液除去 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等其他阳离子, 加入碳酸铵稳定溶液 pH 值以除去 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 。采用四苯硼钾重量法测定钾含量, 测定结果与表样对照, 相对误差在 0.5% 以内。实验表明: 利用 $Ca(OH)_2$ 除杂, 溶液 pH 值须控制在 10~12; 碳酸铵双水解反应后, 溶液 pH 值须控制在 7.35 左右以除尽 Ca^{2+} 和 Al^{3+} ; 低温 ($T < 473$ K) 蒸发溶液除去 NH_4^+ , 消除了因生成四苯硼铵沉淀而带来的分析误差。结果表明该方法可以精确测定高钾铝硅酸盐物料的 K_2O 含量, 具有成本低、方便快捷、无需大型仪器之优点。

关键词: 高钾铝硅酸盐; 四苯硼钾重量法; 聚环氧乙烷; 碳酸铵。

中图分类号: O652.61; O614.113

文章编号: 1000-2383(2005)03-0343-04

收稿日期: 2004-07-29

Determination of K_2O in High Potassium Aluminosilicate by Tetraphenylborate Gravimetry

MIAO Shi-ding^{1,2}, WANG Ying-bin¹, MA Hong-wen¹

1. School of Material Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. Molecular Science Center, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

Abstract: A convenient and rapid method was established to determine K_2O content in high potassium aluminosilicate (K_2O content > 15%), which was obtained by calcining K-feldspar and K_2CO_3 . Combined with the GB8574-2002 potassium tetraphenylborate gravimetry method, silicon was deposited by polyethylene oxide in an acid environment. Other cations such as Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} were removed by the intrusion of newly formed calcium hydroxide solution by controlling pH at 10–12. The remaining Al^{3+} and Ca^{2+} were eliminated by salvolatile hydrolyzation which stabilized the solution at about pH = 7.35. Before the potassium tetraphenylborate gravimetry method, the introduced ammonia was removed by low temperature ($T < 473$ K) calcining to avert ammonium tetraphenylborate precipitation. The relative error in this experiment was less than 0.5% by comparison with standard specimen.

Key words: aluminosilicate; potassium tetraphenylborate gravimetry; polyethylene oxide; salvolatile.

测定钾含量的常用方法有四苯硼钾重量法、原子吸收光度法、火焰光度法等。岩矿分析中, 原子吸收光度法和火焰光度法适用于低含量分析, 一般 K_2O 含量小于 15.0% (中国地质大学(北京)化学分析室, 1990), 对于高钾含量样品, 稀释倍数很大, 测定不准。虽然四苯硼钾重量法为钾测定的经典方法, 准确度较高, 但是若待测物含有胶状沉淀, 特别是本

文样品——焙烧熟料, 其原料是钾长石和碳酸钾, 其钾含量相当高, 且胶状 Si、Al 过滤时极易穿过滤纸, 干扰四苯硼钾重量法的测定, 因此, 排除杂质沉淀是该法的研究重点。

本文样品来源于碳酸钾焙烧分解钾长石矿粉, 实验目的是测定分解反应过程中钾的挥发量。因为所得熟料钾含量很高, 故不能按常规矿物分析方法

— $\text{H}_2\text{SO}_4(1:1)+\text{HF}$ 酸溶矿—滤液采用火焰光度计法(中国地质大学(北京)化学分析室,1990). 本实验利用碳酸铵稳定溶液 pH 值以除去 Ca、Fe 杂质,结合 GB8574-2002 四苯硼钾重量法,并做了相应改进,使其更适用于高钾铝硅酸盐物料的钾含量分析. 物料衡算表明此方法能准确测定熟料中钾含量,具有分析精度高、成本低、方便快捷、无需大型仪器的特点. 对于非常规地质矿样的分析,特别是高钾铝硅酸盐物料,如工业中的原料或半成品的钾含量的测定具有一定的借鉴意义.

1 实验部分

1.1 主要试剂

$\text{NaB}(\text{C}_5\text{H}_6)_4$ (A. R, 北京化学试剂公司, 标定后配制成 15 g/L 和 1.5 g/L 溶液); EDTA (上海五联化工厂, 配制成 0.01 mol/L 溶液); $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; CaCO_3 (煅烧后用于制备 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和液); 聚环氧乙烷 (配制成 1.0%); 酚酞的乙醇溶液 (5 g/L); NaOH (1.0 mol/L, 0.5 mol/L); HCl (6 mol/L).

1.2 实验方法

1.2.1 待测样液的制备 取试样研磨至粒径 $74\ \mu\text{m}$ (200 目) 左右, 称重试样 m_3 克 (约 0.5 g) 于 200 mL 烧杯中, 加入 10 mL 左右热水 ($80\ ^\circ\text{C}$ 左右) 浸渍, 试样可全部溶解. 再加入 5 mL 盐酸, 2.0 mL 聚环氧乙烷, 均匀搅拌, 放置冷却至室温. 溶解盐类, SiO_2 形成沉淀聚沉下来; 用少量的水冲洗杯壁, 中速滤纸过滤, 盐酸洗涤沉淀, 最后用水洗涤 3~4 遍, 洗液全部转移至滤液中; 用 5 mL 的 1.0 mol/L NaOH 溶液调 pH 值约 11~12; 再往滤液中滴加 1 mL 左右配制的新鲜 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液, 并不断搅拌, 形成少量浑浊, 过滤除去, 滤液重复上次操作, 至无明显浑浊、表明 Mg、Fe、Mn 等被除去为止; 过滤, 热水洗涤, 滤液在加热近沸条件下, 加入 1.5~2.0 g 的碳酸铵 (预先溶解于 25 mL 水中, 并加入 1 mL 氨水), 不断搅拌继续煮沸 1 min. 冷却后过滤、洗涤, 即除尽 Ca、Al; 滤液移入洁净 100 mL 的白金坩锅中, 置于电热板上, 电热板温度设定为 $200\ ^\circ\text{C}$, 即低温蒸发, 直至“白烟”冒尽, 即除尽 NH_4^+ ; 析出盐加水溶解, 加入 EDTA 10 mL 以消除剩余阳离子的干扰, 定容于 500 mL 容量瓶中, 蒸馏水稀释至刻度, 摇匀. 如果实验溶液浑浊, 则需再过滤. 最后溶液为 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 的水盐体系.

1.2.2 四苯硼钾重量法测钾 分取上述滤液 25 mL, 置于 200 mL 烧杯中, 加 EDTA 溶液 20 mL (质量浓度 40 g/L), 加入 2~3 滴酚酞溶液, 滴加 0.5 mol/L NaOH 溶液至红色出现, 再过量 1 mL, 在良好的通风橱内缓慢加热煮沸 15 min, 然后放置冷却至室温, 若红色消失, 再用氢氧化钠溶液调制红色. 因为试样中不含氰氨基化合物或有机物, 故本实验可以省去 GB8574-2002 中溶液沸腾条件下溴水氧化有机物等步骤. 上述溶液在不断搅拌下, 逐滴加入四苯硼钠溶液 (质量浓度 15 g/L), 加入量为每含 1 mg K_2O 加四苯硼钠溶液 0.5 mL, 计算可知本试验的合适加入量为 15~25 mL, 反应如式(1), 继续搅拌 1 min, 静置 15 min 以上, 用倾滤法将沉淀过滤于 $120\ ^\circ\text{C}$ 下预先恒重 (m_1) 的 4 号玻璃坩埚式过滤器中, 用四苯硼钠洗涤液 (质量浓度 1.5 g/L) 洗涤沉淀 5~7 次, 每次用量约 5 mL, 最后用水洗涤 2 次, 每次用量 5 mL. 最后将盛有沉淀的坩埚置入 (120 ± 5) $^\circ\text{C}$ 干燥箱中, 1.5 h 后放入干燥器内冷却, 称重 (m_2). 钾 (以 K_2O 计) 含量以质量分数 $w(\text{K}_2\text{O})$ 表示, 按式(2)计算.



$$w(\text{K}_2\text{O})(\%) = \frac{0.1314 \times (m_2 - m_1)}{m_3 \times 25/500} \times 100 \quad (2)$$

式(2)中: m_1 为空白坩埚的质量; m_2 为四苯硼钾恒重坩埚的质量; m_3 为试样的质量; 0.1314 为四苯硼钾换算为氧化钾的系数.

2 条件选择与讨论

2.1 溶液 pH 值对测定结果的影响

样品主要成分有 K_2O 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 FeO 、 Fe_2O_3 等, 故在重量法测定之前应控制溶液 pH 值, 尽可能除去 Si、Al、Ca、Mg、Fe, 因为四苯硼钾沉淀实验中虽然 EDTA 有屏蔽阳离子的作用, 但沉淀之前应该将上述杂质离子降到一定程度. 实验表明, 这样可以大大提高实验的精度. 实验中采用酸性条件下聚环氧乙烷絮凝沉淀 Si; 此条件下硅是以 $\gamma\text{-SiO}_2$ 的形式沉淀下来 (刘建国和王粤新, 1994; 罗孝俊等, 2001), K、Na 损失可以忽略不计. 根据 H_4SiO_4 及其电离离子的分布系数 (图 1a), 实验的酸碱环境依据 H_4SiO_4 的生成环境, 即调 pH 为微酸性, 从而计算出应该加入 HCl 的量.

除去 Si 后得滤液, 用 NaOH 调节至碱性, 除去

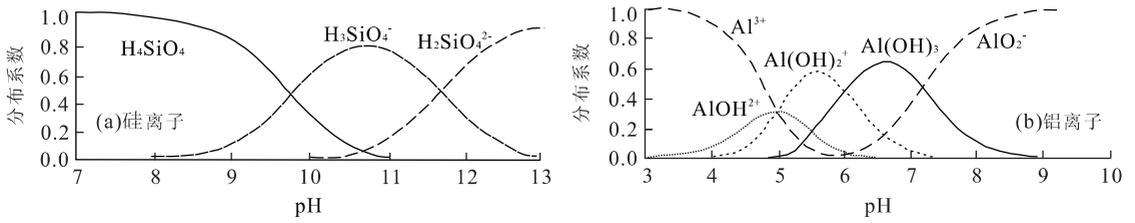


图 1 25 °C 离子形态分布随 pH 值的变化

Fig. 1 Distribution of aqueous species as a function of pH in 25 °C

表 1 溶液 pH 值对测定结果的影响

Table 1 pH value influence on test

编号	1	2	3	4	5	6	7	8(理论计算质量)
实验 pH 值	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	
沉淀质量/g	4.655 0	2.563 5	2.164 1	2.183 0	2.151 7	2.151 6	2.155 1	2.138 9
相对误差/%	117.64	17.65	1.18	2.06	0.60	0.60	0.76	

表 2 样品的化学全分析结果

Table 2 Chemical composition of samples

w_B/%

项目	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	Σ
含量	55.13	0.72	18.15	7.52	0.12	0.08	0.73	0.67	0.38	14.01	0.30	1.78	0.20	99.79

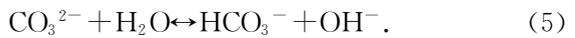
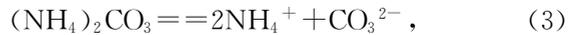
注: FXY-1 是经重选得到的钾长石粉体原料(章西焕等, 2003); 测试单位为中国地质大学(北京)化学分析室, 测试者是陈力平。

Mg、Fe、Mn. 据李龙泉等(1997)的研究结果, Mg(OH)₂ 的溶度积常数 $K_{sp} = 5.61 \times 10^{-12}$, Mn(OH)₂ 的 $K_{sp} = 1.90 \times 10^{-13}$, Fe(OH)₃ 的 $K_{sp} = 2.64 \times 10^{-34}$, Fe(OH)₂ 的 $K_{sp} = 4.87 \times 10^{-17}$, 若溶液 pH=11.0, 可以计算溶液中 $[Mg^{2+}] = 1.8 \times 10^{-5}$ mol/L, 即使没有 EDTA 的屏蔽步骤, Mg 全部进入最后沉淀, 也只占沉淀质量的 0.003%, 因此, 可以认为已经降到误差允许范围之内. 其他阳离子的溶度积常数更小, 可以忽略. 实验采用不同 pH 值条件标准配制液(编号 1~8, 编号 8 为理论计算沉淀的质量)进行比较, 实验结果如表 1 所示. 标准液的配制依据化学全分析结果(表 2) Fe₂O₃、FeO、MnO、MgO、CaO 的含量, 分别换算为 FeCl₃、FeCl₂、Mn(NO₃)₂、MgCl₂、CaCl₂ 的质量, 混合配制而成. 实验结果表明, 除 Si 后滤液, 用 NaOH 调节 pH 最佳范围在 10.0~12.0.

2.2 Al、Ca 杂质的去除和 NH₄⁺ 的消除

加入碳酸铵不仅提供了 CO₃²⁻ 离子除去 Ca²⁺, 同时起到控制溶液酸碱环境、除去 Ca、Al 等杂质离子的目的. 根据 Al(OH)₃ 的 K₁、K₂、K₃ 多元弱碱的解离常数及其分布系数图(罗孝俊等, 2001)(图 1b), pH 值在 6.5~7.5 范围内, 大部分 Al(OH)₃ 可以沉淀除去, 少量的剩余 Al 在酸性环境中不会

影响测量结果. 碳酸铵双水解反应恰好满足了这一 pH 要求, 其水解反应过程可用下列方程表示:



体系中含有不稳定的酸碱离子 NH₄⁺ 和 CO₃²⁻, 溶液的酸碱性取决于 NH₄⁺ 的 K_a 和 CO₃²⁻ 的 K_b 相对大小, 已知标准状态下 K_a(NH₄⁺) = 5.6 × 10⁻¹⁰, CO₂ 的 K_{a1} = 4.4 × 10⁻⁷, K_{a2} = 4.7 × 10⁻¹¹, 换算得 CO₃²⁻ (HCO₃⁻ 共轭碱) 的 K_b = 2.3 × 10⁻⁸, 显然溶液以 CO₃²⁻ 水解为主, 故溶液呈弱碱性, 本实验中 (NH₄)₂CO₃ 摩尔浓度为 0.4~0.5 mol/L, 依据酸碱理论在 25 °C 下计算碳酸铵溶液, 溶液 pH 值为 7.35. 因此, 加入 (NH₄)₂CO₃ 既能促进胶体沉淀的凝聚, 又能防止氢氧化铝沉淀穿过滤纸; 另据中国地质大学(北京)化学分析室(1990)的研究, 铵盐作为缓冲剂, 可以抑制氢氧化铵的离解, 维持溶液的稳定, 不致使氢氧化铝溶解, 同时可减少胶体沉淀对钾、钠离子的吸附. 实验表明此步骤除 Al 是可行的.

CaCO₃ 的溶度积常数 $K_{sp} = 2.8 \times 10^{-9}$, 计算可知当碳酸铵摩尔浓度为 0.4~0.5 mol/L 时, Ca²⁺ 的摩尔浓度为 5.6 × 10⁻⁹~7.0 × 10⁻⁹ mol/L, 即使剩余在溶液中所有都进入最后的四苯硼钾沉淀的

表 3 本文测试结果 I 与标准试样 II 比较

Table 3 Analysis result and comparison with standard sample

编号	FXY-1	FXY-2	FXY-3	FXY-4	FXY-5	BZ
本文方法/%	53.78	53.68	53.82	53.89	53.65	50.23
平均值/%	53.76					
标准含量/%	—	—	—	—	—	50.00
偏差	0.02	-0.08	0.06	0.13	-0.11	0.23
标准偏差	0.01					
相对标准偏差/%	0.02					

Ca²⁺, 也不足 0.000 1%。因此, 碳酸铵的加入可以有效地除去 Ca²⁺、Al³⁺ 等杂质, 但却引入了 NH₄⁺, NH₄⁺ 能和四苯硼钠生成四苯硼铵沉淀, 故必须除尽 NH₄⁺, 消除 NH₄⁺ 影响。已报道的方法是加入甲醛(司学兵和高云龙, 2002), 但甲醛的使用使得实验操作复杂化。本实验中采用溶液蒸发、煅烧分解 NH₄Cl 的方法以达到消除 NH₄⁺ 的目的, 实验中观察“白烟”冒尽即可, 即铵盐分解以氨气的形式挥发出去, 从而避免了甲醛的使用。

2.3 分析结果及讨论

平行采用该方法分析碳酸钾焙烧钾长石熟料(样品号 FXY, 编号: FXY-1、FXY-2、FXY-3、FXY-4、FXY-5), 计算标准偏差如表 3 所示。便于比较, 同时采用此法进行标准样的测定(样品号: BZ), 标准样品中钾元素是以 KCl 的形式提供, 杂质 Si、Al 等则是根据原矿化学全分析(表 1)氧化物换算结果, 分别以 K₂SiO₃、AlCl₃、FeCl₃、FeCl₂、Mn(NO₃)₂、MgCl₂、CaCl₂ 的形式给出, 待测样和标准样品按此方法分析对照结果见表 3。测量结果的相对标准偏差为 0.02%, 计算绝对误差小于 0.2%, 完全符合岩石分析误差要求。

据此计算焙烧中 K₂O 挥发率, 原钾长石粉 K₂O 含量 14.01% (表 2, 钾长石化学全分析, 样品号 FXY), 反应物生料碳酸钾: 钾长石 = 1.36 : 1, 实验取碳酸钾 0.370 0 g, 折合 K₂O 0.252 0 g, 钾长石 0.248 0 g 折合 K₂O 0.034 74 g; 经焙烧后得熟料 0.508 5 g, 依据本方法测定 5 个样品的平均值 53.76% 来计算, K₂O 为 0.273 4 g, 可知 K₂O 回收率为 93.74%, 即在焙烧反应中 K₂O 挥发率为 6.26%。

3 结论

对于碳酸钾焙烧矿样熟料, 用聚环氧乙烷絮凝

沉淀 Si, 碳酸铵双水解除杂, 以四苯硼钾沉淀法可以准确测定钾含量, 相对误差在 0.5% 以内。该方法适用于 K₂O 含量在 15% 以上的高钾铝硅酸盐物料中钾含量的测定。

References

- Chemical Analysis Lab Group of China University of Geosciences (Beijing), 1990. Silicate rock and mineral analysis, 1st Edition, Geological Publishing House, Beijing, 204—209 (in Chinese).
- Li, L. Q., Lin, C. S., Jiang, W. Q., et al., 1997. Quantity analysis chemistry. University of Science and Technology of China Press, Hefei, 90—93 (in Chinese).
- Liu, J. G., Wang, Y. X., 1994. Coagulating agent for gravimetric determination of silica in rocks and minerals. *Rocks and Minerals Analysis*, 13(2): 134—136 (in Chinese with English abstract).
- Luo, X. J., Yang, W. D., Li, R. X., et al., 2001. Effect of pH on the solubility of the feldspar and the development of secondary porosity. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 20(2): 103—107 (in Chinese with English abstract).
- Si, X. B., Gao, Y. L., 2002. Development on potassium tetraphenylborate gravimetry. *Anhui Chemical Engineering*, (4): 46—47 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, X. H., Ma, H. W., Yang, J., et al., 2003. An experimental synthesis of 13X zeolite molecular sieves from potassium feldspar powder with high content ratio of Fe₂O₃. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(2): 167—172 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 李龙泉, 林长山, 江万权, 等, 1997. 定量分析化学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 90—93.
- 刘建国, 王粤新, 1994. 重量法测定岩石矿物中二氧化硅的几种凝聚剂. *岩矿测试*, 113(2): 134—136.
- 罗孝俊, 杨卫东, 李荣西, 等, 2001. pH 值对长石溶解度及次生孔隙发育的影响. *矿物岩石地球化学通报*, 20(2): 103—107.
- 司学兵, 高云龙, 2002. 四苯硼酸钠重量法测钾含量方法的改进. *安徽化工*, (4): 46—47.
- 章五焕, 马鸿文, 杨静, 等, 2003. 利用高铁钾长石粉水热合成 13X 沸石分子筛的实验研究. *岩石矿物杂志*, 22(2): 167—172.
- 中国地质大学(北京)化学分析室, 1990. 硅酸盐岩石和矿物分析(第一版). 北京: 地质出版社, 204—209.