

# 白土子化学成分的分析

胡 玥, 杨 恒, 冀增悦, 范志荣

浙江方圆金属材料检测有限公司, 浙江 杭州

收稿日期: 2022年8月1日; 录用日期: 2022年10月22日; 发布日期: 2022年10月28日

## 摘 要

本文对白土子(房山云母)的化学成分分析方法进行了试验, 从而确定了白土子中二氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化铝、三氧化二铁及磷的化学分析方法。同时对白土子中钙镁的存在形态进行了确认。对白土子化学成分进行测定, 在实际生产中有相当的指导意义。

## 关键词

白土子, 成分, 化学分析

# Analysis of Chemical Composition of White Muscovite

Yue Hu, Heng Yang, Zengyue Ji, Zhirong Fan

Zhejiang Fangyuan Metal Material Testing Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang

Received: Aug. 1<sup>st</sup>, 2022; accepted: Oct. 22<sup>nd</sup>, 2022; published: Oct. 28<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

In this paper, the methods of chemical composition analysis of white Muscovite (Fangshan District Muscovite) were tested, and the methods of chemical analysis of silicon dioxide, calcium oxide, magnesium oxide, aluminum oxide, iron (III) oxide and phosphorus in White Muscovite were determined. At the same time, the existing form of calcium and magnesium in clay was confirmed. The determination of the chemical composition of white Muscovite has considerable guiding significance in practical production.

## Keywords

White Muscovite, Composition, Chemical Analysis



## 1. 引言

近十几年来在酸性焊条的涂料中大量应用了还原钛铁矿，约占涂料总量的 50% 以上。由于大量使用还原钛铁矿，使焊条制造过程中涂料的流动性得到了较大的改善，但涂料的塑性和滑性受到了较大的影响。为改善焊条涂料的塑性和滑性，采用了一种含钙镁的“细云母”——白土子。由于它只产于北京的房山所以也称之为房山云母。虽称其为云母，但在外观上却没有云母特有的晶体结构，只是有云母一般的折光点。在相关的资料中也无法找到它的学名。从它化学成分看，应该属于含钙、镁的硅酸盐类[1]。

在白土子中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  占据了 65%，灼减约为 32% 左右，其余为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、S、P 等。在焊条涂料配方中需要确切的化学成分，以便进行调整。不然会对焊条的内在、外观质量产生不良的影响，所以准确地测定其化学成分就显得十分重要。

## 2. 化学成分及分析流程

### 2.1. 化学成分

用于电焊条涂料的白土子化学成分如表 1 所示。

**Table 1.** Chemical composition of white Muscovite

**表 1.** 白土子化学成分

$\text{SiO}_2\%$	$\text{MgO}\%$	$\text{CaO}\%$	S%	P%
$\leq 35$	$\geq 18$	$\geq 14$	$\leq 0.04$	$\leq 0.04$

### 2.2. 化学分析流程

按白土子化学成分的要求，拟订以下分析流程：1) 试样烘干，干燥器中冷却至室温；2) 称取一定量的试样，用红外线吸收法测定硫含量；3) 称取一定量的试样，用分光光度法测定磷含量；4) 称取一定量的试样，用无水碳酸钠熔融，盐酸脱水，沉淀分离，其中沉淀灼烧至恒重，称量，再用氢氟酸和硫酸处理，灼烧至恒重，称量；另外滤液，可用络合滴定法测定其中的氧化镁、氧化钙、氧化铝，用分光光度法测定氧化铁和残留的二氧化硅。

## 3. 实验方法

### 3.1. 标准试样的合成

由于白土子目前尚无统一的标准，更没有相应的标准物质，因此在实验中采用人工合成标准物质的方法。即用  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等标准物质，按白土子实际的化学成份范围合成试样。并对合成试样进行分析，通过回收率来验证分析方法。

按白土子实际的化学成分范围，用基准物质合成了如下二种合成试样，如表 2 所示。

### 3.2. 二氧化硅的测定(动物胶重量法)

称取一定量的试样，加入 10 倍于试样质量的无水碳酸钠于铂金坩锅中，混匀后置于高温炉中由低温

逐渐升温至 900℃~1000℃，并在此温度下熔融 20 分钟后取出冷却至室温。然后用 20 mL 沸水，15 mL 浓盐酸浸出融块于 250 mL 的瓷柄皿中。把瓷柄皿置于 105℃~110℃ 的低温电炉上蒸发至干，取下稍冷后加入 10 mL 浓盐酸，20 mL 热水，10 mL 动物胶(10 g/L)，在电炉上加热搅拌 5 分钟，并保温 15 分钟，用定量滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中，并用温热的稀盐酸(5 + 95)和热水洗至无铁离子和氯离子。

将沉淀连同滤纸一起放入铂坩锅中，置于高温炉中由低温逐渐加热至 1000℃ 灼烧 30 分钟，取出放入干燥器中冷却至室温，称量。灼烧至恒重。铂坩锅中的二氧化硅用氢氟酸低温挥发至干，然后移入 900℃~1000℃ 的高温炉中灼烧至恒重称量。根据加入氢氟酸处理前后的质量差，求得二氧化硅的含量。

**Table 2.** Synthetic sample

**表 2.** 合成试样

	SiO <sub>2</sub> (mg)	MgO (mg)	CaO (mg)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg)
#1	38.20	39.80	39.89	3.78	1.50
#2	60.20	50.00	48.81	7.56	5.00

### 3.3. 氧化镁、氧化钙的测定(EDTA 络合滴定法联合测定)

将测定二氧化硅后的残渣用适量的焦硫酸钾熔融，热水浸取后，冷却，定容于 250 ml 容量瓶中。用于测定 MgO、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

分取滤液 25.00 ml 二份，分别测定 MgO 和 CaO 的总量及 CaO 的量。

一份加入 1 g 氯化铵(固体)，用三乙醇胺掩蔽铁、铝，加入 20 mL 氨性缓冲溶液(Ph = 10)，以铬黑 T 为指示剂，用 EDTA 标准溶液(0.01 mol/L)滴定至终点。此为 MgO 和 CaO 的总量。

另一份加入三乙醇胺、酒石酸钾钠及蔗糖溶液，加入 20 mL 氢氧化钾溶液(200 g/L)，用钙 - 羧酸钠为指示剂，用 EDTA 标准溶液(0.01 mol/L)滴定至终点。此为 CaO 的含量。

根据二次滴定的体积之差，求得 MgO 的含量。

### 3.4. 三氧化二铝的测定(EDTA 络合滴定法测定)

分取上述滤液 50.00 mL，加入过量的 EDTA 溶液(0.02 mol/L)，然后用氨水调整至 pH = 4.5，加一滴过氧化氢，置于电炉上加热煮沸 2 分钟，取下冷却后以二甲酚橙为指示剂，用锌标准溶液(0.02 mol/L)滴定至终点。随后加入适量氟化铵(固体)置换 EDTA，然后再用锌标准溶液(0.005 mol/L)滴定至终点。以此体积计算三氧化二铝的含量。

### 3.5. 三氧化二铁的测定(邻菲罗啉分光光度法测定)

分取上述滤液 10.00 mL 于 50 mL 容量瓶中，用氢氧化钠溶液调节至 pH = 5.5，加入适量盐酸羟胺溶液(100 g/L)及乙酸 - 乙酸钠缓冲溶液(pH = 5.0)，2 mL 邻菲罗啉溶液(4 g/L)摇匀，用水稀释至刻度，混匀。放置 15 分钟后，于波长 510 nm 处测定吸光度。从相应的工作曲线上求得三氧化二铁的含量。

### 3.6. 磷的测定(氟化钠 - 氯化亚锡分光光度法测定) [2]

称取一定量的试样于聚四氟乙烯烧杯中，加入适量的氢氟酸和高氯酸，置于垫有石棉网的低温电炉上加热溶解试样，并蒸发至冒尽高氯酸烟。取下稍冷，加入 10 mL 硝酸铁溶液(1 + 3)，置于电炉上加热煮沸，驱尽氮氧化物，取下加入 5 mL 钼酸铵溶液(50 g/L)，摇匀后立即加入 20 ml 氟化钠 - 氯化亚锡溶液，摇匀后流水冷却至室温，移入 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀后于 730 nm 处测定吸光度。从相应的工作曲线上求得磷的含量。

### 3.7. 硫的测定(红外线吸收法)

用红外碳硫分析仪测定硫的含量。用铜箔作助熔剂，白泥标样校正。

### 3.8. 灼烧减量[3]

1.0000 g 预先经 110℃ 烘 1 小时的试样，放入已灼烧至恒重的铂坩锅中，移入高温炉中从低温逐渐加热至 1000℃ 灼烧 60 分钟，取出后置于干燥器中冷却至室温，称量，并灼烧至恒重。

## 4. 结果与讨论

### 4.1. 脱水温度与时间对二氧化硅结果的影响

用盐酸蒸干脱水重量法测定二氧化硅是测定硅的经典方法[4]。一般采用二次盐酸脱水蒸干而使二氧化硅完全沉淀脱水。在脱水蒸干的过程中应严格控制温度和时间，否则将会对结果产生影响，见表 3。由表 3 可知，控制蒸干温度在 105℃~110℃，时间约 50~70 分钟，获得的结果最好。

**Table 3.** Effect of dehydration temperature and time on silicon dioxide results

**表 3.** 脱水温度与时间对二氧化硅结果的影响

SiO <sub>2</sub> 加入量 mg	脱水温度℃	脱水时间 min	回收量 mg	回收率%
0.0602	105~110	65	0.0600	99.67
0.0591	约 100	90	0.0545	92.22

而温度过高或过低，时间太长都会使结果偏低。蒸干脱水的温度太低，时间过短则使 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 脱水不完全；温度太高，时间过长，H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 容易被其它物质所沾污，最大的可能会形成可溶性的硅酸镁，从而影响二氧化硅的结果。

### 4.2. 脱水次数对二氧化硅结果的影响

采用盐酸脱水重量法测定二氧化硅，在上述条件下虽能得到较好的结果，但两次脱水的操作较繁琐且周期太长，对日常分析不太适用。所以在本方法中采用加入动物胶加速硅胶的凝聚，一次盐酸蒸干脱水测定二氧化硅。一次脱水时间虽然缩短，但其结果偏低，回收率仅在 92% 左右，见表 4。通过比较可知，经过一次蒸干不能使 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 完全脱水，还有一定量的 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 残留在滤液中，所以得到的结果偏低。而采用二次蒸干脱水其结果令人满意。如果在一次蒸干脱水的情况下，用分光光度法测定滤液中残留的 SiO<sub>2</sub>，则二者结果加和的 SiO<sub>2</sub> 的总回收率就达到了 99% 以上。所以在日常分析中可采用一次蒸干脱水重量法和分光光度法联合测定 SiO<sub>2</sub>，就能得到较好的结果。

**Table 4.** The effect of dehydration on silicon dioxide results

**表 4.** 脱水次数对二氧化硅结果的影响

SiO <sub>2</sub> 加入量 mg	重量法测定 mg	回收率%	滤液中残留 mg	总回收率%
38.2	34.9	91.36	2.8	98.69
46.0	42.6	92.61	3.0	99.13

### 4.3. 滴定剂、指示剂对氧化镁、氧化钙测定结果的影响

在参考文献[5]中对测定钙、镁共存混合物时，滴定剂、指示剂对测定结果的影响作了详细的阐述。白土子中氧化镁、氧化钙的含量之比基本为 1，所以选用铬黑 T 和钙-羧酸钠作为测定钙镁总量和钙量测

定的指示剂。用 EDTA 作为络合滴定剂来滴定钙镁的量。虽然用 EGTA 和 CyDTA 作滴定剂能获得更精确的结果,但这两种试剂的价格较高,为降低试验成本,满足分析准确度出发,还是选用 EDTA 作滴定剂。

#### 4.4. 滴定氧化镁、氧化钙的干扰及消除

用 EDTA 滴定氧化镁、氧化钙,主要干扰是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,为了消除它们的影响,采用三乙醇胺作为掩蔽剂。在测定条件下达到了掩蔽的目的。在测定氧化钙的强碱性条件下,为了避免钙的共沉淀,加入了适量的蔗糖;为了最大限度的降低氢氧化镁的沉淀,加入了一定量的酒石酸钾钠,从而改善了钙-羧酸钠指示剂在终点的变色敏锐性,提高了钙、镁的回收率。表 5 和表 6 分别是未加蔗糖、酒石酸钾钠和加入这二种试剂后氧化镁、氧化钙的测定结果。

**Table 5.** Determination of magnesium oxide and calcium oxide without sucrose and potassium sodium tartrate

**表 5.** 未加蔗糖、酒石酸钾钠时氧化镁、氧化钙的测定结果

加入 MgO (mg)	实测 MgO (mg)	回收率%	加入 CaO (mg)	实测 CaO (mg)	回收率%
50	48.40	96.80	48.81	46.60	95.47
50	48.46	96.92	49.93	46.66	93.33

**Table 6.** Determination of magnesium oxide and calcium oxide after addition of sucrose and potassium sodium tartrate

**表 6.** 加入蔗糖、酒石酸钾钠后氧化镁、氧化钙的测定结果

合成样号	MgO (mg)	实测 MgO	回收率%	CaO (mg)	实测 CaO	回收率%
1#	39.80	39.78	99.95	39.89	39.26	98.42
2#	41.16	41.13	99.20	39.16	38.41	98.09

#### 4.5. 三氧化二铝的测定结果

三氧化二铝的测定采用氟化物置换 EDTA 滴定法[6]。这样消除了铁的干扰。在合成试样的测定中获得了极好的结果。见表 7。

**Table 7.** The aluminium oxide results

**表 7.** 三氧化二铝的测定结果

合成样号	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 加入量(mg)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 实测值(mg)	回收率(%)
1#	3.7991	3.758	99.44
2#	1.5000	1.488	99.20

#### 4.6. 三氧化二铁的测定及还原剂的影响[7]

矿石中三氧化二铁的测定大部分采用滴定法,低含量的三氧化二铁采用分光光度法[8]。显色剂大都用磺基水杨酸。磺基水杨酸与 Fe (III)能生成稳定的黄色配合物,方法操作简单,稳定性好。其摩尔吸光系数  $\epsilon_{425} = 5.8 \times 10^3$ 。本方法采用灵敏度更高的邻菲罗啉分光光度法。在测定的条件下  $\epsilon_{425} = 1.11 \times 10^4$ 。邻菲罗啉与 Fe(II)形成橙红色配合物,所以必须把 Fe (III)还原成 Fe (II)。通常采用盐酸羟胺或抗坏血酸这类中等还原能力的物质作还原剂。试验结果见表 8。

**Table 8.** Determination of iron (III) oxide and effects of reducing agents**表 8.** 三氧化二铁的测定及还原剂的影响

合成试样号	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 加入 mg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 实测 mg	还原剂	回收率%
1#	1.500	1.482	盐酸羟胺	98.80
2#	1.500	1.475	抗坏血酸	98.33

从表 8 可知, 采用这两种还原剂都能得到满意的结果。邻菲罗啉分光光度法测定铁的 pH 范围在 2.0~9.0, 在此范围内显色剂均能与铁形成稳定的配合物。本方法采用盐酸羟胺作还原剂, 实际控制 pH 为 5.2 左右。

## 5. 灼烧减量与镁、钙的物相

### 5.1. 灼烧减量

根据合成试样的试验结果, 确定了对白土子实样的化学分析方法。在测定的过程中发现其有较大的灼烧减量, 约为 30%~32% 左右。因此对白土子实样进行了不同温度下相同灼烧时间的减量测定, 以及相同温度下不同灼烧时间的减量测定。从中确定了灼烧温度和灼烧时间。

见表 9。

**Table 9.** The influence of burning temperature and time on burning reduction**表 9.** 灼烧温度、灼烧时间对灼烧减量的影响

灼烧温度(°C)	灼烧时间(min)	灼烧减量(g)
650	40	0.0334
650	60	0.0323
850	40	0.1113
850	60	0.2521
850	120	0.0013
850	180	0.0022
850	240	0.0012
1000	60	0.0035
1000	120	0.0011

从表 9 结果可知: 在 850°C 时失重最大。随着灼烧时间的延长和温度的升高, 其减量有极少的增加。在相同的温度下, 灼烧 1 小时后其减量基本不变。所以确定灼烧减量的测定条件为 1000°C 灼烧 1 小时。

### 5.2. 钙、镁的物相

矿石中的灼烧减量主要是二氧化碳、化合水、卤素及少量的有机物等。在白土子中除了部份化合水外, 应不存在其它灼烧挥发的物质。但实际上又有 30%~32% 的灼减量。所以除了水份外可能还有较大量的 CO<sub>2</sub>。而 CO<sub>2</sub> 只能来源于碳酸盐的分解。从灼烧减量最大的温度 850°C 看, 正是碳酸盐开始分解的温度。因此推断白土子中的 Mg 和 Ca 的物相是碳酸盐而并非是氧化物。通过理论计算 Mg、Ca 为碳酸盐时, 其分解出的 CO<sub>2</sub> 与灼减量相当。基于这种推断, 用化学分析方法测定了白土子中的 CO<sub>2</sub>, 其结果与 Mg、Ca 碳酸盐所产生的 CO<sub>2</sub> 的计算值大致相当。所以在白土子中 Mg、Ca 是以碳酸盐的形态存在。从而说明白土子是一种硅酸盐和碳酸盐的混合矿物。这一化学物相测定的结果对焊条配方的设计和调整具有十

分重要的意义。同时也充分地解释了白土子中为何有较大的灼减量。今后需进一步对白土子中 Mg 和 Ca 的物相作 X 衍射, 以确证化学物相分析的结果及推断。

## 6. 试样的测定

按照所给定的试验方法和条件对白土子的试样进行了分析测定。测定前对试样进行了缩分, 缩分后的试样须全部通过 0.074 mm 筛孔, 并在 110°C 烘干 1 小时。各项目测定的称样量见表 10。不同实验室的测定结果见表 11。

**Table 10.** The weighing sample of each item

**表 10.** 各项目测定的称样量

测定项目	试样称量(mg)
灼烧减量	1.000 (精确至 0.0001 g)
SiO <sub>2</sub>	0.200 (精确至 0.0001 g)
MgO	分取滤液 25.00 mL
CaO	分取滤液 25.00 mL
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	分取滤液 50.00 mL
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	分取滤液 10.00 mL
P	0.100 (精确至 0.0001 g)
S	1.000 (精确至 0.0001 g)

**Table 11.** Results from different laboratories

**表 11.** 不同实验室的测定结果

测定项目	测定单位	本实验室	浙江省地矿测试中心实验室
SiO <sub>2</sub>		22.15	22.24
MgO		21.11	21.53
CaO		20.80	20.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1.84	1.76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.60	0.60
S		0.0028	0.002
P		0.0090	0.010
灼烧减量		31.93	31.83

## 7. 结束语

1) 用所拟的化学分析方法对白土子进行分析能获得满意的结果。方法简便、实用, 能满足日常分析的需要。

2) 白土子中镁和钙的物相应是碳酸盐, 所以它是一种硅酸盐和碳酸盐的混合矿物。

## 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版) [M]. 北京: 地质出版社, 2011.
- [2] 潘教麦, 陈亚森, 严恒太. 显色剂及其在冶金分析中的应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.

- [3] GB/T 6730.68-2009 铁矿石灼烧减量的测定重量法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [4] 秦克刚. 二氧化硅测定方法的总结[J]. 广东建材, 2001(4): 52.
- [5] G.施瓦岑巴赫, H.弗拉施卡, 著. 阎大任, 译. 络合滴定法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- [6] 陆连萍. 刚玉砂中三氧化二铝的测定[J]. 热力透平, 2006, 35(3): 205-207.
- [7] 国营长安机器制造厂. 工厂分析化学手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1982.
- [8] 王敏. 化学分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.