

A Brief Analysis of the Influencing Factors in Determining the Silicon Dioxide Content in Copper Concentrate by Potassium Fluorosilicate Titrimetric Method

Taiju Xiao Shixin Zuo Yanyan Shi Yi Wu Juzhen Zhang

Chuxiong Dianzhong Nonferrous Metals Co., Ltd., Chuxiong, Yunnan, 675000, China

Abstract

The potassium fluosilicate volumetric method is a widely used analytical technique for determining silica content in copper concentrates. While numerous studies have been conducted on silica detection methods, research specifically focusing on the potassium fluosilicate volumetric method for silica determination in copper concentrates remains relatively limited and incomplete. This paper primarily elucidates the principles, advantages, and key control points of the potassium fluosilicate volumetric method for silica determination in copper concentrates.

Keywords

silica; potassium fluosilicate volumetric method; copper concentrate; influencing factors

浅析氟硅酸钾容量法测定铜精矿中二氧化硅含量的影响因素

肖太菊 左仕新 施艳艳 吴怡 章菊珍

楚雄滇中有色金属有限责任公司, 中国·云南 楚雄 675000

摘 要

氟硅酸钾容量法是测定铜精矿中二氧化硅含量的常用分析方法, 当前关于二氧化硅检测方法的研究较多, 但对氟硅酸钾容量法测定铜精矿中二氧化硅含量的研究相对较少且并不全面。本文主要阐述了氟硅酸钾容量法测定铜精矿中二氧化硅含量的原理、优点、关键环节控制要点, 分别从样品前处理、酸度调节、滴定三个阶段分析了测定过程中存在影响二氧化硅含量测定结果的诸多因素, 本文通过各步骤要点的严格控制减少分析误差, 提高测定结果的准确性。

关键词

二氧化硅; 氟硅酸钾容量法; 铜精矿; 影响因素

1 引言

SiO_2 , 又被称作硅石, 在水中不溶解, 在酸中微溶; 当呈颗粒状态时, 能与熔融碱类发生反应。用于制造玻璃、耐火材料和硅铁等。广泛存在于铜矿资源中, 储量大, 但由于铜精矿成因多样且构造复杂, 化学成分各异, 不同矿类需采用相应的分析方法。因此, 需建立一种普适性分析方法以准确测定铜精矿中的二氧化硅含量, 从而为生产工艺优化提供数据支撑, 指导实际生产, 又能保证创造一个良好的公平贸易氛围。

目前, 二氧化硅的检测方法中, 常用的主要有火焰原子吸收光谱法、重量法、微波消解法、氟硅酸钾滴定法^[1]、碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法等方法, 然而, 鉴于铜矿种类繁多、组成复杂, 且存在较多共存干扰组分,

常规分析方法面临诸多挑战, 故常采用氟硅酸钾容量法这一经典化学分析方法。该方法具有操作成熟、结果稳定等优势, 对于各类复杂铜精矿样品中二氧化硅含量的准确测定展现出良好的适用性。适用范围: 0.50%~32.00%, 分析范围广泛, 分析时间通常为 2~3 小时, 操作流程简便, 设备要求较低。

2 试验部分

2.1 主要试剂及仪器

主要试剂: 邻苯二甲酸氢钾(基准试剂, 使用前于 105~110 °C 烘干 2h)、氢氧化钠标准滴定溶液($C_{\text{NaOH}}=0.1\text{mol/L}$)、氢氧化钾、过氧化钠、氯化钾、硝酸、氟化钾溶液、洗涤液、氯化钾-乙醇溶液、酒石酸钾钠溶液(10g/L)、酚酞乙醇溶液(10g/L)、盐酸。

主要仪器: 电子天平、400mL 的聚四氟乙烯杯, 镍坩埚, 容量瓶, 箱式电阻炉, 碱式滴定管。

2.2 试验方法

试验原理: 试样经碱熔融分解后, 以热水浸取, 酸化处理后, 在强酸性介质中, 加入氯化钾与氟化钾, 使硅酸根

【作者简介】肖太菊(1994-), 女, 中国云南楚雄人, 本科, 工程师, 从事分析检测研究。

离子形成氟硅酸钾沉淀析出。该沉淀经热水水解，释放出等摩尔量的氢氟酸，以酚酞为指示剂，采用氢氧化钠标准滴定溶液进行中和滴定。根据滴定消耗的氢氧化钠标准滴定溶液体积，计算二氧化硅的质量分数。

2.2.1 样品前处理

称取 0.2 g~0.4 g 试样（精确至 0.0001 g），置于已盛有 2 g 氢氧化钾的 30 mL 镍坩埚中，表面覆盖 2 g~3 g 过氧化钠，盖上表皿，置于低温电炉上加热蒸发水分至流体状态，充分摇匀后移入 700℃箱式电阻炉中熔融 15min，取出冷却。用热水洗净坩埚底部，将坩埚移入 400mL 塑料烧杯中，加入 10mL 热水，盖上表面皿，待熔融物作用完毕后，将坩埚内的反应物倒入塑料烧杯中，沿坩埚内壁缓缓滴加数滴盐酸，继以热水充分洗涤坩埚（总体积不得超过 25 mL）。加入 16 mL~17 mL 硝酸，混合均匀后冷却至室温。随后加入 6 mL 氟化钾溶液（200 g/L）及 5 g~6 g 氯化钾，搅拌至饱和状态，搅拌 3 至 5 分钟，静置 15~30 分钟（期间可将容器置于冷水或冰水浴中）。采用塑料漏斗，用中速滤纸过滤，用洗涤液洗涤塑料烧杯 2 ~ 3 次，洗涤沉淀 3 次，将滤纸及沉淀一同放入原塑料烧杯中，加入 10mL 氯化钾乙醇溶液。

2.2.2 酸度调节

加入 1 mL 酚酞乙醇指示剂溶液，以氢氧化钠溶液中和大部分游离酸，充分捣碎滤纸后，继续滴定至溶液呈淡粉色，此阶段消耗的标准溶液体积不计入读数。

2.2.3 滴定

加入 150mL 煮沸的酒石酸钾钠溶液，趁热用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至刚出现粉红色为终点^[2]。

2.2.4 计算

硅的含量以质量分数 ω （SiO₂）计，以 % 表示，

$$\omega_{SiO_2} = \frac{c \cdot (V_3 - V_0) \cdot M \times 10^{-3}}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

式中：C -- 氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度（mol/L）；

V₃ -- 滴定试液消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积（mL）；

V₀ -- 滴定空白试验溶液消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积（mL）；

M -- 1/4 二氧化硅的摩尔质量（g/mol），

M(1/4SiO₂)=15.02g/mol；

m₀ -- 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后两位。

3 影响因素

3.1 样品前处理阶段

3.1.1 试料本身因素的影响

试样受潮现象：称量时试样黏附于称量勺；试样色泽改变，分布不均；上述现象可导致测定结果偏低。消除方法：试样应在 100 ~ 105℃烘烤 1h 后置于干燥器中，冷至室温。试样不均：因试样粒度分布不均及混样不匀，导致测定结果重现性较差、精密度降低。消除方法：制样过程中，试样粒度应不大于 100 μm（160 目），过筛后样品需混匀后密封

装袋备用。

3.1.2 引入待测物质影响

试剂中含有待测组分：引入待测物质导致测定结果偏高。玻璃器具：玻璃会与 F⁻ 生成硅氟化合物，腐蚀玻璃。消除方法：配制试剂、清洗工器具均使用二级水，分析过程中均使用塑料器具，并带空白样品^[3]。

3.1.3 熔剂的影响

表 1 不同熔剂的影响结果

溶剂名称	KOH	NaOH	KOH+Na ₂ O ₂	NaOH+Na ₂ O ₂
影响	样品熔融不完全	样品熔融不完全	样品熔融完全，溶液清亮	样品基本熔融完全，但引入大量钠离子和其它元素干扰

表 2 熔剂加入量的影响结果

	熔剂加入量 KOH+Na ₂ O ₂ （g）			
熔剂 KOH	0.2-0.5	0.5-1.0	1.5-2.0	2.5-3.0
熔剂 Na ₂ O ₂	0.2-0.5	0.5-1.0	1.5-2.0	2.5-3.0
影响结果	样品熔融不完全	样品基本熔融完全	样品熔融完全	样品熔融完全，但熔融时试剂较多易喷溅损伤

选用碱（KOH）熔融，可使硅完全转化为硅酸钾：SiO₂ + 2KOH = K₂SiO₃ + H₂O，它可以提供更多的 K⁺，防止引入大量钠离子，且制成的试液清澈便于观察。加入量应适当约 2 克，加入量过少，导致样品熔融不完全，加入量过多，熔融时易发生喷溅且浪费试剂。过氧化钠为助熔剂，加入量约为 2.0 克。

3.1.4 熔融时间的影响

表 3 熔融时间的影响结果

	熔融时间（min）			
熔剂（KOH+Na ₂ O ₂ ）	2-8	10-15	18-20	20-25
影响结果	部分样品熔融不完全	样品熔融完全	样品熔融完全	样品熔融完全，杯壁粘结试剂、样品较多

熔融过程选用镍坩埚作为容器，因其具有优异的耐久性（氧化膜的抗腐蚀特性），所得溶液澄清透明，且杂质引入量较低。熔融前需置于电炉上加热，温度高或受热不均匀时，反应剧烈会发生喷溅，应轻轻摇匀至呈流体状，盖上表皿，放入马弗炉 700℃熔融 15min 或直至熔融完全。时间不足，则试样未能充分熔融，导致结果偏低。

3.1.5 浸取方式、硝酸酸化影响

熔融物浸取：镍坩埚底部需置于热水中洗净，因为镍坩埚底部置于箱式电阻炉后会有硅及其他杂质粘在底部，导致结果偏高。用热水少量多次浸取反应物，熔融物作用完毕后沿坩埚壁滴加数滴盐酸，再用热水洗净坩埚，浸取时控制体积不超过 25mL，体积太大会影响氟硅酸钾沉淀。

介质和酸度(加入16mL~17mL硝酸):一般酸度控制在3~4mol/L,酸度过高会增加氟硅酸钾沉淀的溶解性,导致二氧化硅测定结果偏低;酸度过低则易引发铝、钙等杂质形成氟化物共沉淀,从而造成测定结果偏高。杂质干扰最少:加入硝酸后,铝钛生成的氟铝酸钾和氟钛酸钾的溶解度比在盐酸中大,硝酸可加速铝络合物的溶解,减少铝钛的干扰,但样品中钙、钛、铝均高时采用盐酸硝酸混合酸较好。

3.1.6 沉淀剂、沉淀温度的影响

a. 氟硅酸钾沉淀不完全: K^+ 、 F^- 、 H^+ 的浓度不够。沉淀反应为: $SiO_3^{2-} + 2K^+ + 6F^- + 6H^+ = K_2SiF_6 \downarrow + 3H_2O$, 消除方法: K^+ 、 F^- 、 H^+ 的浓度可适当过量。 K^+ 、 F^- 可有效抑制氟硅酸钾沉淀的溶解,为确保氟硅酸钾(K_2SiF_6)沉淀完全生成并维持其稳定性,溶液中 F^- 浓度通常需维持在100 g/L以上,同时氯化钾溶液应保持饱和状态以提供充足的钾离子并维持过饱和环境。

b. 沉淀温度高: 室温 <35℃可生成氟硅酸钾沉淀,该反应为吸热反应,必要时可将塑料杯置于冷水或冰水中沉淀完全。室温 ≥35℃或湿度 >70%时,沉淀在洗涤过程中会有部分溶解,用氟硅酸钾沉淀法测定硅分析结果影响较大,不适合使用该方法。

3.1.7 沉淀静置时间、滤纸选择的影响

表4 沉淀静置时间的影响

	静置时间 (min)			
沉淀	2-10	11-14	15-30	60分钟以上
影响结果	未完全形成晶型沉淀,结果偏低	未完全形成晶型沉淀	形成晶型沉淀,沉淀完全	形成的沉淀部分发生水解,结果偏低

沉淀静置时间过长或过短:沉淀未完全就过滤,导致结果偏低。生成沉淀后放置时间超过1h,沉淀吸附杂质、共沉淀会给测定结果带来误差。缩短沉淀放置时间可减少氟铝酸钾沉淀影响。

3.2 中和阶段

3.2.1 指示剂的选择(1mL酚酞乙醇溶液)

氟硅酸钾水解后生成了氢氟酸和硅酸,因氢氟酸的电离常数较大,因此,滴定时,氢氟酸首先发生反应。若 $pH > 8.5$,部分硅酸将解离而被滴定,因此,需严格控制滴定终点 pH 值于7.5~8.0。因此,选择指示剂酚酞乙醇,酚酞刚变红即是终点,几份平行溶液终点的红色深浅应一致,最后中和酸的颜色、中和水的颜色与滴定终点颜色应一致,以减少颜色不一致带来的误差。

3.2.2 中和残余酸

先滴加氢氧化钠溶液中和大部分酸,然后将滤纸捣碎,中和残余酸时不计消耗体积,当氢氧化钠溶液的用量超过10毫升时,氟硅酸钾沉淀可能部分溶解,导致测定结果偏低^[4]。

3.3 滴定阶段

3.3.1 氟硅酸钾沉淀水解不完全、干扰离子影响

氟硅酸钾沉淀水解过程是吸热反应,反应温度 < 50℃

反应速度慢、终点不稳定。蒸馏水中溶解的 CO_2 等物质也会影响酸度,因此需使用150ml煮沸的酒石酸钾钠溶液,使生成的氟硅酸钾沉淀完全水解,并保持滴定温度为70~90℃,必要时可用热水保温进行滴定。

滴定反应: $K_2SiF_6 + 3H_2O = 4HF + H_2SiO_3 + 2KF$
 $HF + NaOH = NaF + H_2O$

干扰离子影响: Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等金属离子在碱性条件下易生成氢氧化物沉淀,导致测定结果偏高,加入酒石酸钾钠作为掩蔽剂,与金属离子形成稳定的、水溶性的五元环螯合物,从而“包裹”住金属离子,阻止它们与 OH^- 反应。

3.3.2 终点的确定

酚酞乙醇指示剂酸性时为无色,滴定过程中不停地搅拌,随酸性的减弱快接近终点时,颜色变化由白色变成刚出现粉红色,继续搅拌30秒不褪色为终点。

3.3.3 氢氧化钠标准溶液的质量

质量控制要点:a. 满足贮存条件,在低温(20~25℃为宜),易与 CO_2 发生反应,保存时间通常为2个月。b. 标定人员需操作熟练规范,标定结果准确接近真实值。解决方法:配制时,使用煮沸冷却后的蒸馏水,储存于密闭带盖的玻璃瓶中(与干燥剂相连隔绝水分、 CO_2 等干扰),再用基准物标定。若发现溶液浑浊变质,需要重新配制。

4 总结

氟硅酸钾容量法测定铜精矿中二氧化硅含量,虽原理简明且对设备要求较低,但操作流程较为复杂,需精准掌握各环节的影响因素及减小或消除误差的方法。否则误差的累积传递将影响分析结果的准确性。因此,欲采用氟硅酸钾容量法准确测定铜精矿中二氧化硅含量,需首先消除误差影响。前处理阶段:需注意观察试样性状并据此作出初步判定。样品需熔融完全、防溅失,采用硝酸作为介质(3~4mol/L),保证足够 K^+ 、 F^- 浓度使氟硅酸钾沉淀完全,控制沉淀时间约15-30min,过滤、中和时防止沉淀水解;中和阶段:选择合适的指示剂酚酞乙醇,中和残余酸,消除因残余酸带来的影响;滴定阶段应避免氟硅酸钾沉淀水解不完全,滴定温度控制在70~90℃为宜,并严格控制氢氧化钠标准溶液的质量。消除各环节的影响因素,不仅能提高测定的准确度,还可为误差分析提供理论依据与方向指导。

参考文献

- [1] 孙宝莲,张俊芳,李波,周恺,孙惠娜.氟硅酸钾滴定法测定红土镍矿中二氧化硅[J].冶金分析.2012(04)
- [2] GB/T 3884.16-2014,铜精矿化学分析方法第16部分:二氧化硅量的测定氟硅酸钾滴定法和重量法[S].
- [3] 赵秀梅,许丽岩,苏楠.氟硅酸钾法测定涂料专用型钛白粉中二氧化硅方法浅析[J].中国涂料,2025,40(02):72-76.
- [4] 杨荣清.浅析碘量法测定铜精矿中铜含量的影响因素[J].科学技术创新,2018(29):9-10.