

引文格式:秦建,赵希文,朱春要,等. 氟硅酸钾-滴定法及苦杏仁酸-重量法测定硅锆合金中硅和锆[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(3): 81-87.

QIN Jian, ZHAO Xiwen, ZHU Chunyao, et al. Determination of silicon and zirconium in silico-zirconium alloys by potassium fluosilicate titration and amygdalic acid gravimetric method[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(3):81-87.

氟硅酸钾-滴定法及苦杏仁酸-重量法测定 硅锆合金中硅和锆

秦建, 赵希文, 朱春要, 张继明

(江苏省(沙钢)钢铁研究院, 江苏 张家港 215625)

[摘要] 快速准确检测硅锆合金中硅、锆含量对于生产具有重要意义,参考行业标准《出口硅铁中硅含量测定氟硅酸钾容量法》(SN/T 1014.1—2001)对硅含量进行测定,对于锆含量较高的硅锆合金,较难完全反应,测定结果偏低;采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锆时,较适用于测定微量或痕量锆,而硅锆合金中锆质量分数大于10%,且含量范围宽,不适用于此方法,其他方法也均存在各种问题。本研究以硫酸、硝酸、盐酸、氢氟酸溶解硅锆合金,将硅转化为氟硅酸,然后与饱和硝酸钾溶液生成氟硅酸钾沉淀,用热水溶解沉淀,以氢氧化钠标准溶液滴定水解析出的氢氟酸,从而间接测得硅的含量;硅锆合金在酸液溶解下,在盐酸介质中,锆与苦杏仁酸生成苦杏仁酸锆沉淀,过滤,灼烧成二氧化锆,称重,通过氧化锆的含量间接换算出锆含量。6次平行测定试验表明硅和锆含量结果的相对标准偏差($n=6$)为0.13%~1.39%,准确度试验中加标回收率为96.20%~104.60%,结果表明该方法具有较好的精密度和准确度,能够满足硅锆合金中硅和锆的测定要求。

[关键词] 硅锆合金; 硅测定; 锆测定; 氟硅酸钾-滴定法; 苦杏仁酸-重量法

[中图分类号] TF125.2; O655 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2023)03-0081-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.03.010

0 引言

在钢中加入添加剂硅锆合金能有效脱氧,降低氧、硫等有害成分对钢的影响。钢中锆化合物能使晶粒细化,改善钢种的蠕变性和低碳薄钢板的深冲性能,提高材质淬透性及韧性。硅锆合金加入到铸铁中,能促进石墨化进程,提高铸铁的加工性能和机械性能。在国际上被用于铸铁、铸钢、冶金等行业。硅锆合金主要成分为 $w(\text{Zr})=10\% \sim 50\%$ 、 $w(\text{Si})=40\% \sim 70\%$ 、 $w(\text{Al})=1\% \sim 5\%$,余量为Fe。因其中锆和硅含量决定硅锆合金的品位和用途,因而在生产过程中快速准确检测硅锆含量具有重要意义。

硅锆合金中硅和锆含量的国家标准检测方法目前还没有。通常较高硅含量分析采用重量法,例如硅锰、硅铁、硅钙等多种铁合金分析,但在硅锆合金中由于锆随同沉淀导致挥发步骤无法进行,因此并不适用。直接参考行业标准《出口硅铁中硅含量测定氟硅酸钾容量法》(SN/T 1014.1—2001)进行测定发现,对于锆含量较高的硅锆合金,较难完全反应,测定结果偏低;而锆的测定方法有光度法^[1]、重量法^[2]、滴定法^[3-4]和电感耦合等离子体原子发射光谱法^[5],微量或痕量锆测定方法主要是光度法,需加入大量的掩蔽剂,消耗大量试剂,易造成环境污染。在铝锆合金、镁锆合金中锆的测定,通常采用EDTA络合滴定的方法,但滴定干扰严重,终点不易观察,效果不理想。现有的文献报道中主要采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定微量或痕量锆^[5],而硅锆合金中锆质量分数大于10%,且含量

[收稿日期] 2023-11-01

[第一作者] 秦建(1990—),男,硕士研究生,工程师,主要研究方向为冶金材料检测分析。

范围宽,通过适当降低称样量和增大试液的稀释体积的方式造成测量不确定度较大,因此也不适用。本文在考虑硅锆合金中硅和锆高含量等诸多因素下,选择氟硅酸钾滴定法及苦杏仁酸重量法分别测定硅锆合金中硅和锆含量,结果满意。

1 试验部分

1.1 试剂及制备

1) 硝酸钾洗液,称取 100 g 硝酸钾溶于 900 mL 水中,再加入 100 mL 乙醇,搅匀。

2) 溴麝香草酚蓝指示剂,称取 1 g 溴麝香草酚蓝溶于 100 mL 乙醇中。

3) 酚酞指示剂,称取 1 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇中。

4) 苦杏仁酸溶液,称取 20 g 苦杏仁酸溶于 100 mL 的盐酸(1+4)。

5) 苦杏仁酸洗液,称取 2 g 苦杏仁酸试剂溶于 100 mL 的盐酸(1+9)。

6) 邻苯二甲酸氢钾标准溶液, $c(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 0.5000 \text{ mol/L}$,准确称取在 105 ~ 110 °C 干燥至恒重的基准物邻苯二甲酸氢钾 2.5528 g 放于 50 mL 烧杯中,加煮沸过的冷水 5 ~ 15 mL 完全溶解,然后定容于 25 mL 容量瓶中。

7) 氢氧化钠标准滴定溶液, $c(\text{NaOH}) \approx 0.500 \text{ mol/L}$,称取 20 g 氢氧化钠溶于 1000 mL 煮沸过的冷水中。

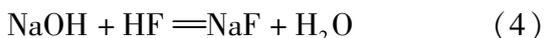
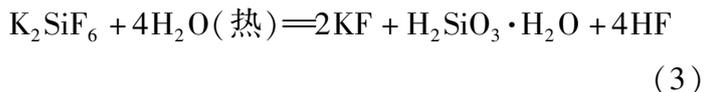
邻苯二甲酸氢钾为基准试剂,其余的化学试剂均为分析纯,试验用水为去离子水。

1.2 试验原理

1.2.1 硅的测定

将试样用硫酸、硝酸、盐酸分解,生成硅酸,再与氢氟酸生成氟硅酸,然后加入硝酸钾,生成氟硅酸钾沉淀,经过滤并洗涤中和滤纸上残余酸后,加中性热水使氟硅酸钾水解,析出氢氟酸;以氢氧化钠标准溶液滴定水解析出的氢氟酸,从而间接测得硅的含量。

发生的主要反应见式(1)~(4)。



1.2.2 锆的测定

将试样用硝酸、氢氟酸分解,高氯酸冒烟驱氟,在盐酸介质中,锆与苦杏仁酸生成白色的苦杏仁酸锆沉淀,经过滤、洗涤、灰化后,在 900 °C 下灼烧至恒重,称量并计算出锆含量。

1.3 试验方法

1.3.1 硅锆合金中硅含量测定

称取试样 0.20 g(准确至 0.1 mg)于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 硫酸(1+1),加热溶解;加入 10 mL 硝酸氧化,蒸发至冒硫酸烟后取下(发烟时间长易迸溅);稍冷后加入盐酸(1+1)20 mL 溶解盐类,用热水(80 °C 以上)稀释至 100 mL 左右;以慢速滤纸过滤,以热盐酸(1+9)将硅酸洗入漏斗中,擦净杯壁上的硅酸,再洗涤 4 ~ 5 次后,将沉淀连同滤纸移入聚四氟乙烯烧杯中;加入 20 mL 硝酸,边搅拌边缓慢加入 10 mL 氢氟酸,捣碎滤纸,反应完成后加入 30 mL 饱和硝酸钾溶液,搅匀,流水浴中放置 15 min 以上,使氟硅酸钾沉淀完全。用塑料漏斗,将慢速滤纸垫一层布抽滤,沿滤纸周围滴加 0.1% 甲基橙指示剂 3 ~ 5 滴,用硝酸钾洗液洗至红色消失后再洗涤 1 ~ 2 次;以煮沸的中性水将纸浆及沉淀冲洗入 300 mL 烧杯中,保持体积 100 ~ 150 mL,震荡使滤纸散开,加入溴麝香草酚蓝指示剂 8 ~ 10 滴,放在磁力搅拌器上自动搅拌;以氢氧化钠标准溶液滴定至呈蓝色为终点。

1.3.2 硅锆合金中锆含量测定

称取试样 0.20 g(准确至 0.1 mg)于聚四氟乙烯烧杯中,加入 5 mL 硝酸,缓慢滴加约 5 mL 氢氟酸,使试样溶解,加入约 5 mL 高氯酸,加热至冒高氯酸烟,少量水冲洗,再加入 2 ~ 3 mL 高氯酸,继续加热至冒尽高氯酸烟;取下冷却,加入盐酸(1+1)20 mL,加热溶解后,转移至 250 mL 烧杯中,以水冲洗至体积约 150 mL,加热,滴加氨水(1+1)至呈碱性并过量 2 ~ 4 mL,静置;沉淀凝聚后,以快速滤纸过滤,以氨水(2+98)洗涤沉淀 4 ~ 6 次,滤纸及沉淀转入 100 mL 盐酸(1+4)中溶解,在 80 ~ 90 °C 恒温水浴中,加入 20% 苦杏仁酸 25 mL,充分搅拌后,保温 30 ~ 50 min,并不时搅拌;沉淀完全沉降后以慢速滤纸过滤,用 2% 苦杏仁酸洗涤沉淀 10 次,沉淀灰化后于 900 °C 马弗炉中灼烧 30 min 取出在干燥器中冷却至室温后称重,并反复灼烧至恒重(再次灼烧为 15 min,恒重至两次质量之差 < 0.3 mg)。

1.3.3 试验结果

根据消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积和灼烧后沉淀的质量,可以得出硅和锆含量,计算公式见式(5)~(6)。

$$W_{\text{Si}}(\%) = \frac{0.007\,023 \times C \times (V - V_0)}{M} \times 100 \quad (5)$$

$$W_{\text{Zr}}(\%) = \frac{(m_t - m_0) \times 91.22}{123.22 \times M} \times 100 \quad (6)$$

式中: C 为氢氧化钠标准滴定溶液浓度, mol/L; V 为滴定试料溶液时消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL; V_0 为空白试验消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL; M 为称取试样质量, g; m_t 为灼烧后坩埚与沉淀质量之和, g; m_0 为空坩埚质量, g。

表1 不同溶样方法比较

Table 1 Comparison of different sample dissolution methods

编号	溶样方法	溶样情况	测定结果/%
1 [#]	加入 30 mL 硝酸钾-硝酸溶液, 缓慢加入 10 mL 氢氟酸溶解, 按照《硅铁硅含量的测定高氯酸脱水重量法和氟硅酸钾容量法》(GB/T 4333.1—2019) 溶解	部分未溶解	48.56
2 [#]	加入 40 mL 硝酸(1+1), 滴加 10 mL 氢氟酸加热溶解	部分未溶解	42.56
3 [#]	加入 30 mL 硝酸(1+1), 10 mL 盐酸(1+1), 滴加 10 mL 氢氟酸, 加热溶解	完全溶解	45.69
4 [#]	加入 20 mL 硫酸(1+1) 加热溶解, 加入 10 mL 硝酸氧化, 加热蒸发冒硫酸烟, 稍冷加 20 mL 盐酸(1+1) 加热溶解盐类, 过滤、将沉淀同滤纸转入聚四氟乙烯烧杯, 加入 20 mL 硝酸, 缓慢加入 10 mL 氢氟酸	完全溶解	51.23

解试样,且加热时硅以 SiF_4 形式逃逸导致结果偏低; 3[#]方法在溶清试样过程中硅以 SiF_4 形式逃逸, 导致测定结果偏低; 4[#]方法能溶清试样, 且能避免 SiF_4 逃逸, 结果满意。因此, 溶样选择 4[#]方法。

2.2 酸度对 K_2SiF_6 沉淀的形成和溶解性的影响

试样经硫酸、盐酸、硝酸及氢氟酸溶解后生成氟硅酸, 加入饱和硝酸钾反应生成氟硅酸钾沉淀, 盐酸能增加 K_2SiF_6 的溶解度, 且 K_3AlF_6 在硝酸中的溶解度比在盐酸中大得多^[7], 试验分别加入 5~30 mL 硝酸和 5~20 mL 氢氟酸进行试验, 结果见表 2 (所用试样为硅锆合金标样 $W_{\text{Si}} = 26.1\%$)。试验发现, 加入酸量少时, 酸度小, 容易形成其他盐类的氟化物沉淀, 干扰测定; 加入酸量大时, 酸度太高, 会增加 K_2SiF_6 的溶解度, 使沉淀不完全; 选择加入 20 mL 硝酸和 10 mL 氢氟酸来控制酸度 $C(\text{H}^+) = 2 \sim 3 \text{ mol/L}$ ^[6]。

2.3 K_2SiF_6 沉淀生成的介质选择

试样中硅经酸溶解生成氟硅酸后, 加入钾盐反

2 结果与讨论

2.1 溶样条件

称取 4 份试样 0.20 g (准确至 0.1 mg) 于聚四氟乙烯烧杯中, 分别按表 1 中的 4 种方法去溶解处理后加入硝酸钾饱和溶液, 生成氟硅酸钾沉淀, 经过滤, 洗涤中和滤纸上残余酸后, 加中性热水使氟硅酸钾水解, 析出氢氟酸, 以氢氧化钠标准溶液滴定水解析出的氢氟酸, 从而间接测得硅的含量, 测定结果如表 1 所示。试验发现, 1[#]方法按照《硅铁硅含量的测定高氯酸脱水重量法和氟硅酸钾容量法》(GB/T 4333.1—2019) 溶解, 无法完全溶解试样, 导致生成氟硅酸钾沉淀有包夹, 影响滴定结果; 2[#]方法无法溶

表2 酸度对沉淀形成和溶解性的影响

Table 2 Effect of acidity on precipitation formation and solubility

溶液		W_{Si} 测定结果/%
硝酸/mL	氢氟酸/mL	
5	5	25.12
10	5	25.39
20	10	26.08
25	15	25.57
30	20	25.43

应生成氟硅酸钾沉淀, 试验分别选择硝酸钾、硫酸钾及氯化钾与氟硅酸反应生成氟硅酸钾沉淀, 分析结果如表 3 所示 (所用试样为硅锆合金标样 $W_{\text{Si}} = 26.1\%$)。试验发现, 沉淀生成的介质以硝酸介质最好, 在这个条件下, 沉淀溶解度小, 又能减少铝等形成沉淀。因此选择硝酸钾溶液与氟硅酸反应生成氟硅酸钾沉淀。

表3 沉淀生成的介质选择

Table 3 Select the medium of precipitation generation

反应物	钾盐	生成物	W_{Si} 测定结果/%
	硝酸钾	氟硅酸钾 + 硝酸	26.09
氟硅酸	硫酸钾	氟硅酸钾 + 硫酸	25.68
	氯化钾	氟硅酸钾 + 盐酸	25.97

2.4 过滤方式

在试验中,生成 K_2SiF_6 沉淀后,应尽快过滤(一般不超过 2 h),这样可以使铝以 AlF_4^- 、 AlF_2^+ 等配离子形式存在,有效防止冰晶石(K_3AlF_6)沉淀的生成,避免干扰测定结果。如果长时间放置,硅锆合金中铝元素也会产生共沉淀,使得测定结果明显偏高^[7]。为避免 K_2SiF_6 沉淀水解或共沉淀,本试验选择使用塑料漏斗(加滤纸)抽滤来加快过滤速度,提高分析效率。

2.5 指试剂的选择

氟硅酸钾滴定法常用的指示剂有酚酞^[8-10]和溴麝香草酚蓝^[11-12]。本试验采用酚酞和溴麝香草酚蓝指示剂,结果发现酚酞试剂显色不稳定,采用其做指示剂时,滴定终点不明显且滞后,显色温度需控制 60~80℃ 间才能显示稳定。而采用溴麝香草酚蓝指示剂显色温度范围宽,且显色灵敏,色泽更明锐清晰,易判断。因此氢氧化钠标准溶液滴定时选择溴麝香草酚蓝指示剂。

2.6 锆沉淀时间

称取 9 份 0.20 g 硅锆合金加酸溶解,在恒温水浴中加入 20% 苦杏仁酸 25 mL,分别搅拌反应 5 min、10 min、20 min、30 min、35 min、40 min、45 min、50 min、60 min,得到白色沉淀过滤灼烧后称重。结果发现沉淀时间小于 30 min 时,沉淀不完全,测定结果偏低。沉淀时间大于 50 min 时,生成其他盐类的氟化物沉淀,造成测定结果偏高。因此选择锆沉淀时间为 30~50 min。

2.7 锆沉淀温度

称取 8 份 0.20 g 硅锆合金加酸溶解,在不同温度下的恒温水浴中加入 20% 苦杏仁酸 25 mL 反应,充分搅拌,保温 30 min,将得到白色沉淀过滤灼烧后称重。结果发现温度低于 80℃ 时,苦杏仁酸不能与锆完全反应沉淀下来,测定结果偏低。当温度高于 90℃ 时,苦杏仁酸锆沉淀的在水中溶解度增大,造

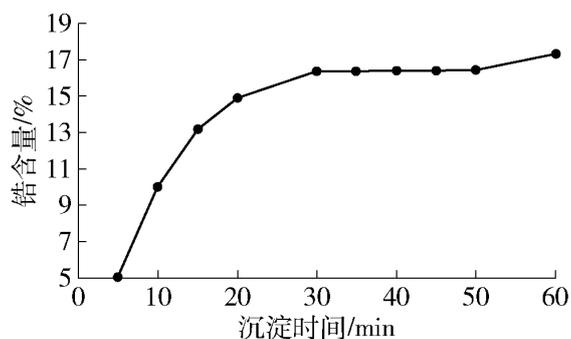


图1 含量与沉淀时间关系

Fig. 1 Relationship between content and precipitation time

成测定结果偏低,因此选择在 80~90℃ 水浴锅中加入苦杏仁酸与锆反应沉淀。

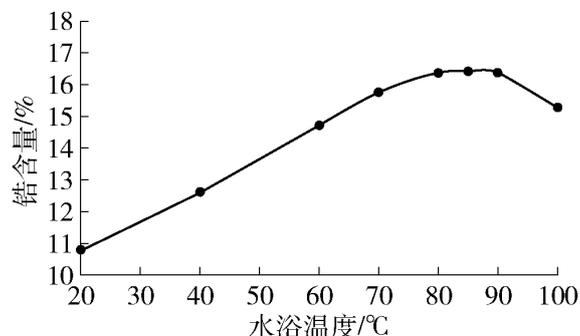


图2 含量与温度关系

Fig. 2 Relation between content and temperature

2.8 精密度试验

按照试验方法对不同含量硅锆合金进行精密度试验,结果见表 4。数据表明,测定结果的相对标准偏差为 0.13%~1.39%。

2.9 准确度试验

由于目前硅锆合金标准样品市场上基本没有,试验采用对硅锆合金中加入硅铁标样(YSCB28608—90)及纯锆来进行硅和锆的加标回收试验来验证准确性,结果见表 5~6,结果显示硅锆加标回收率在 96.20%~104.60%。

3 结论

对于硅锆合金中硅和锆含量的测定,试样经硫酸、硝酸、盐酸分解生成硅酸,再与氢氟酸生成氟硅酸,加入硝酸钾,生成氟硅酸钾沉淀,通过加入中性热水使氟硅酸钾水解,以氢氧化钠标准溶液滴定析出的氢氟酸,从而间接测得硅的含量。在盐酸介质中,锆与苦杏仁酸在 80~90℃ 水浴锅中沉淀 30~50 min 生成白色的苦杏仁酸锆沉淀,过滤,灼烧成二

表4 精密度试验

Table 4 Results of precision experiments ($n = 6$)

样品号	成分	测定值 W/%	平均值 W/%	相对标准偏差 RSD/%
1#	Si	51.33, 51.37, 51.24, 51.19, 51.11, 51.15	51.23	0.20
	Zr	16.33, 16.28, 16.34, 16.39, 16.44, 16.46	16.37	0.42
2#	Si	62.22, 62.33, 62.15, 62.21, 62.18, 62.25	62.23	0.13
	Zr	11.56, 11.89, 11.66, 11.55, 11.87, 11.54	11.68	1.39
3#	Si	45.72, 45.60, 45.59, 45.74, 45.79, 45.69	45.69	0.17
	Zr	26.61, 26.94, 26.93, 26.88, 26.75, 26.92	26.84	0.49

表5 硅加标回收率试验结果

Table 5 Silicon recovery test results

样品号	成分	测定值/%	样品量 m/g	硅铁标样 YSBC28608—90 ($W_{Si} = 73.67\%$) 加标质量/g	本底值/%	加标量/%	测定总量/%	回收率/%
1#	Si	51.23	0.200 00	0.014 55	47.76	5.00	52.65	97.80
				0.031 42	44.27	10.00	53.89	96.20
				0.051 12	40.80	15.00	55.61	98.73
2#	Si	62.23	0.200 00	0.014 55	58.01	5.00	62.89	97.60
				0.031 42	53.78	10.00	63.79	101.07
				0.051 12	49.56	15.00	64.31	98.33
3#	Si	45.69	0.200 00	0.014 55	42.59	5.00	47.82	104.60
				0.031 42	39.49	10.00	49.72	102.30
				0.051 12	36.39	15.00	51.29	99.33

表6 锆加标回收率试验结果

Table 6 Zirconium recovery test results

样品号	成分	测定值/%	样品量/g	纯锆加标质量/g	本底值/%	加标量/%	测定总量/%	回收率/%
1#	Zr	16.37	0.200 00	0.010 53	15.55	5.00	20.51	99.20
				0.022 22	14.73	10.00	24.81	100.80
				0.035 30	13.91	15.00	28.78	99.13
2#	Zr	11.68	0.200 00	0.010 53	11.10	5.00	16.11	100.20
				0.022 22	10.51	10.00	20.70	101.90
				0.035 30	9.93	15.00	24.67	98.27
3#	Zr	26.84	0.200 00	0.010 53	25.50	5.00	30.45	99.00
				0.022 22	24.16	10.00	34.26	101.00
				0.035 30	22.81	15.00	37.76	99.67

注: 本底值 = $\frac{\text{测定值} \times \text{样品量}}{\text{样品量} + \text{加标质量}} \times 100$; 加标量 = $\frac{\text{加标质量} \times \text{元素百分含量}}{\text{加标质量} + \text{样品量}} \times 100$; 回收率 = $\frac{\text{测定总量} - \text{本底值}}{\text{加标量}} \times 100$

氧化锆, 称重, 通过氧化锆的含量间接换算出锆含量, 从而建立硅锆合金中硅和锆的测定方法。该方法精密度试验相对标准偏差为 0.13% ~ 1.39%, 准确度试验中加标回收率为 96.20% ~ 104.60%。测

定结果可知该方法具有较好的精密度和准确度, 能够满足硅锆合金中硅和锆的测定要求。

[参考文献]

[1] 熊小梅, 安宝兰, 李波, 等. 二甲酚橙光度法钼锆合金中锆的测

- 定[C]//全国第八届稀有金属难熔金属分析学术会议论文集. 海口:中国有色金属学会理化检验学术委员会,2003:21-23.
- XIONG Xiaomei, AN Baolan, LI Bo, et al. Determination of zirconium in Niobium zirconium alloy by xylenol orange spectrophotometry [C] // Proceedings of the Eighth National Conference on Refractory Metal Analysis of Rare Metals. Haikou: Academic Committee of Physical and Chemical Inspection of Chinese Society of Non-ferrous Metals, 2003: 21-23.
- [2] 王海舟. 铁合金分析[M]. 北京:科学出版社,2003:362-363.
- WANG Haizhou. Analysis of ferroalloys [M]. Beijing: Science Press, 2003: 362-363.
- [3] 孙宇红,徐炜. EDTA络合滴定法测定铝锆中间合金中的锆[J]. 兵器材料科学与工程,2004,27(5):47-48.
- SUN Yuhong, XU Wei. Determination of zirconium in Al zirconium intermediate alloy by EDTA complexometric titration [J]. Ordnance Materials Science and Engineering, 2004, 27(5): 47-48.
- [4] 周锡林,尹继先,刘纪勇,等. 铝锆合金的微波消解及锆测定[J]. 稀有金属与硬质合金,2010,38(4):56-59.
- ZHOU Xilin, YIN Jixian, LIU Jiyong, et al. Microwave digestion and zirconium determination of Al-Zr alloy [J]. Rare Metals and Cemented Metals, 2010, 38(4): 56-59.
- [5] 年季强,华剑,刘青青,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅锆合金中锆[J]. 冶金分析,2017,37(5):64-67.
- NIAN Jiqiang, HUA Jian, LIU Qingqing, et al. Determination of zirconium in silicon-zirconium alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(5): 64-67.
- [6] 卢钟录,符宁,宋纯智. 实用冶金分析[M]. 辽宁:辽宁科技出版社,1990:68-69.
- LU Zhonglu, FU Ning, SONG Chunzhi. Practical metallurgical analysis [M]. Liaoning: Liaoning Science and Technology Press, 1990: 68-69.
- [7] 董礼男,朱春要,张良芬,等. 氟硅酸钾沉淀-酸碱滴定法测定超低碳碳化稻中二氧化硅[J]. 中国测试,2015,41(8):48-51.
- DONG Li'nan, ZHU Chunyao, ZHANG Liangfen, et al. Determination of silicon dioxide in ultra-low carbon carbonised rice husk by potassium fluosilicate precipitation-acid-base titration method [J]. China Measurement & Test, 2015, 41(8): 48-51.
- [8] 全国生铁及铁合金标准化技术委员会. 锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰硅含量的测定:GB/T 5686.2-2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- Pig irons and Ferroalloys. Ferromanganese, ferromanganese-silicon, nitrogen-bearing ferromanganese and manganese metal—Determination of silicon content: GB/T 5686.2—2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [9] 王璐,边立槐. 氟硅酸钾容量法测定高炉渣中的二氧化硅[J]. 天津冶金,2011(4):56-58.
- WNAG Lu, BIAN Lihuai. Determination of silica in blast furnace slag by potassium fluosilicate volumetric method [J]. Tianjin Metallurgy, 2011(4): 56-58.
- [10] 黄仁彬. 氟硅酸钾法测定萤石中二氧化硅[J]. 四川冶金,2003(1):32-33.
- HUANG Renbin. Determination of silicon dioxide in fluorite by potassium fluosilicate method [J]. Sichuan Metallurgy, 2003 (1): 32-33.
- [11] 魏恩双,包红霞,张勤,等. 用氟硅酸钾沉淀法快速测定硅铁中的硅[J]. 莱钢科技,2003(5):53.
- WEI Enshuang, BAO Hongxia, ZHANG Qin, et al. Rapid determination of silicon in ferrosilicon by potassium fluosilicate precipitation method [J]. Laigang Science and Technology, 2003 (5): 53.
- [12] 戚淑芳,邴一宏,张杰,等. 氟硅酸钾滴定法测定铬矿中二氧化硅[J]. 冶金分析,2010,30(9):74-76.
- QI Shufang, BING Yihong, ZHANG Jie, et al. Determination of silicon dioxide in chromium ore by potassium fluosilicate titrimetry [J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(9): 74-76.

Determination of silicon and zirconium in silico-zirconium alloys by potassium fluosilicate titration and amygdalic acid gravimetric method

QIN Jian, ZHAO Xiwen, ZHU Chunyao, ZHANG Jiming

(Institute of Research of Iron and Steel, Jiangsu Province/Sha-Steel, Zhangjiagang 215625, China)

Abstract: Rapid and accurate detection of silicon and zirconium content in silicon-zirconium alloy is of great significance for production. The silicon content was determined by referring to the industry standard “Method for determination of potassium fluosilicate Content in export ferrosilicon” (SN/T 1014.1—2001), For silicon-zirconium alloys with high zirconium content, it is difficult to react completely, and the measured results are low. The inductively coupled plasma atomic emission spectrometry is more suitable for the determination of trace or trace zirconium. However, the mass fraction of zirconium in silicon zirconium alloy is greater than 10% and the content range is wide, which is not suitable for this method. In this study, the silicon-zirconium alloy was dissolved with

sulfuric acid, nitric acid, hydrochloric acid and hydrofluoric acid, and then the silicon was converted into fluorosilicate, and then the potassium fluorosilicate was precipitated with saturated potassium nitrate solution, and dissolved and precipitated with hot water. The hydrofluoric acid was titrated with sodium hydroxide standard solution, so as to measure the silicon content indirectly. Zircon alloy is dissolved in acid solution, zirconium and amygdalic acid form zirconium amygdalic acid precipitation, filtration, burning into zirconia, weighing, indirect conversion of zirconia content by zirconia content. The relative standard deviation ($n=6$) of silicon and zirconium content was 0.13% ~ 1.39%, and the standard recovery of accuracy test was 96.20% ~ 104.60%. The results show that the method has good precision and accuracy, and can meet the determination requirements of silicon and zirconium in silicon-zirconium alloy.

Key words: silicon zirconium alloy; silicon determination; zirconium determination; potassium fluosilicate titration method; mandelic acid - gravimetric method

新材料 新技术 新动能 先进铜功能材料产业集群发展大会召开

5月16日,2024先进铜功能材料产业集群发展暨铜产业链“百场万企”供需对接大会在江西省鹰潭市召开。

葛红林在报告中总结了一季度我国有色金属工业运行情况及发展特点。今年以来,我国有色金属行业运行开局良好,主要呈现出生产增长势头稳健、固定资产投资持续升温、主要有色金属进出口贸易活跃、多数金属价格较年初上涨、规模以上有色企业效益稳步提升等几个方面特点。

葛红林指出,2023年,铜行业实现利润749亿元,同比增长8%,占全行业利润的20%;今年1—3月份,铜行业实现利润达149亿元,同比增长11%,占全行业利润的22%,并在众多领域取得了显著成效:一是形成了完整的产业链,加工产品保障能力不断提高;二是产业布局持续优化,产业集中度不断提升;三是绿色与智能发展已经成为铜行业秉持的重要理念;四是技术创新不断取得突破,综合利用水平不断提升;五是铜产业企业积极践行“一带一路”倡议,国际产能合作成效斐然。

葛红林强调,全球铜产业链的稳定性、价格链的合理性正面临新的挑战。上游矿铜价格的高企波动,进一步加剧了中下游企业的经营风险,如果得不到理性回归,不仅上游被“反噬”的风险加大,而且减量化与替代也将成为终端用户降低成本的必然选择,从一个侧面来看,也将加快以铝节铜的步伐。又如,资源所在国的就地铜冶炼及加工的新要求,正加剧动摇全球现有产业分工和布局。

就如何在铜产业发展的新形势下,加快新质生产力的赋能,努力赢得发展主动权和竞争新优势,葛红林提出几点建议,一是不断强化科技创新和产业创新深度融合,用新技术改造提升传统产业;二是始终坚持产业高端化、智能化、绿色化,提升可持续发展能力;三是不断推动产业深度转型升级,培育高质量发展新动能;四是不断聚焦产业链供应链建设,不断提升产业链的韧性和安全性;五是不断优化产业布局 and 区域协同发展,形成优势互补、错位发展的产业新格局;六是不断提升产业自律能力,通过转型升级实现产业平稳健康发展。

(资料来源:中国有色金属报)