



中华人民共和国国家标准

GB/T 1819.11—2004
代替 GB/T 1830—1979

锡精矿化学分析方法 三氧化二铝量的测定 铬天青 S 分光光度法

Methods for chemical analysis of tin concentrates—
Determination of aluminum oxide content—The chromazuol S
spectrophotometric method

2004-02-05 发布

2004-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准是对 GB/T 1830—1979《锡精矿中三氧化二铝量的测定（铬天青 S 吸光光度法）》的修订。本标准与 GB/T 1830—1979 相比，主要有如下变动：

——采用锌粉还原分离锡；

——减少了有机试剂；

——测定范围由 0.02%~3% 修订为 0.020%~4.00%。

本标准自实施之日起，同时代替 GB/T 1830—1979。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会负责归口。

本标准由云南锡业集团有限责任公司、柳州华锡集团有限责任公司负责起草。

本标准由云南锡业集团有限责任公司起草。

本标准由云南省有色地质局 308 队、个旧市冶金研究所参加起草。

本标准主要起草人：赵如琳、林庆权、董建平、彭维宁、魏均兰。

本标准主要验证人：李伟平、姚惠宁、刘智林、缪璐。

本标准由中国有色金属标准化技术委员会负责解释。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 1830—1979。

锡精矿化学分析方法

三氧化二铝量的测定 铬天青 S 分光光度法

1 范围

本标准规定了锡精矿中三氧化二铝含量的测定方法。

本标准适用于锡精矿中三氧化二铝含量的测定。测定范围：0.020%~4.00%。

2 方法原理

试样以过氧化钠熔融分解，浸取后，滤除氢氧化物沉淀，在稀盐酸介质中，以锌粉还原分离锡。于微酸性溶液中铝与铬天青 S 及聚乙二醇辛基苯基醚(OP)显色，于分光光度计波长 610 nm 处，测其吸光度。

3 试剂

- 3.1 锌粉。
- 3.2 过氧化钠。
- 3.3 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 3.4 盐酸(1+9)。
- 3.5 氨水(1+1)。
- 3.6 氯化铵溶液(200 g/L)。
- 3.7 盐酸羟胺溶液(100 g/L)。
- 3.8 浸取液：每 100 mL 溶液中含 9 g 氢氧化钠和 1 mL 无水乙醇。
- 3.9 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH6.8)：称取 300 g 乙酸钠，以水溶解后，加入 3 mL 冰乙酸，用水稀释至 1 000 mL，混匀。
- 3.10 乙二胺四乙酸锌(EDTA-Zn)溶液(0.1 mol/L)：称取 8.1 g 氧化锌，加入 40 mL 盐酸(1+1)，加热溶解；称取 37.2 g 乙二胺四乙酸二钠($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 700 mL 水中，加入 15 mL 氨水使其溶解，将两溶液混合均匀。用氨水(1+1)及盐酸(1+1)调节 pH 为 4~5，以水稀释至 1 000 mL，混匀。此溶液为 0.1 mol/L。将此溶液稀释 10 倍后，可得到 0.01 mol/L EDTA-Zn 溶液。
- 3.11 聚乙二醇辛基苯基醚(OP)溶液(1+99)。
- 3.12 铬天青 S 溶液(2 g/L)：称取 1.00 g 铬天青 S 溶于 250 mL 水中，溶解完全后，再加入 250 mL 无水乙醇，混匀。
- 3.13 百里酚蓝乙醇溶液(1 g/L)。
- 3.14 锌溶液：称取 2.5 g 金属锌($\geq 99.99\%$)，加入 20 mL 盐酸(1+1)，温热分解完全，移入 500 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 5 mg 锌。
- 3.15 铝标准贮存溶液：称取 1.000 0 g 金属铝($\geq 99.99\%$)，加入 15 mL 氢氧化钠溶液(300 g/L)，加热溶解完全后，用盐酸中和至酸性并过量 20 mL，冷却，移入 1 000 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铝。
- 3.16 铝标准溶液：移取 50.00 mL 铝标准贮存溶液于 500 mL 容量瓶中，加入 25 mL 盐酸(1+1)，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 铝。

3.17 铝标准溶液:移取 25.00 mL 铝标准溶液(3.16)于 500 mL 容量瓶中,加入 25 mL 盐酸(1+1),以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 $5 \mu\text{g}$ 铝。

3.18 无水乙醇。

4 试样

4.1 试样粒度应不大于 0.074 mm。

4.2 试样应在 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 烘箱中烘 1 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

5 分析步骤

5.1 试料

按表 1 称取试样(4),精确至 0.001 g。

表 1

三氧化二铝含量/ %	试料/ g	分取试液(5.4.1)体积/ mL	分取试液(5.4.3)体积/ mL	锌粉量/ g	EDTA-Zn 溶液/ (mol/L)
0.020~0.10	0.5	50	20	3	0.1
>0.10~1.00	0.5	20	5	2.5	0.1
>1.00~4.00	0.2	10	5	1.5	0.01

5.2 测定次数

独立地进行 2 次测定,取其平均值。

5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.4 测定

5.4.1 将试料(5.1)置于 30 mL 银坩埚(或镍坩埚)中,加入过氧化钠(一般是试料量的 10 倍),混匀,加盖,移入已升温至 600°C 的箱式电阻炉中熔融(15~20)min,取出稍冷,放入盛有 60 mL 浸取液的 250 mL 烧杯中,微热浸取,待激烈作用停止后,摇尽过氧化氢气泡,用钳子夹住坩埚充分搅拌溶液,并用此溶液反复洗净坩埚,取出,用浸取液移入 100 mL 容量瓶中并稀释至刻度,混匀。用双层中速滤纸干过滤。定容。

5.4.2 按表 1 分取试液(5.4.1)于 250 mL 塑料烧杯中,滴加盐酸至 pH 为 3~5,再过量(5~7)mL 盐酸,使盐酸浓度为(1+9),溶液体积控制在(50~70) mL。

5.4.3 按表 1 在上述试液中分 3~4 次加入锌粉,并不时摇动,使之还原分离完全;待反应停止后,向试液中补加 4 mL 盐酸,并不时摇动至反应停止,静置 30 min,移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。用慢速滤纸干过滤。

5.4.4 按表 1 分取试液(5.4.3)于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至 40 mL,加入 5 mL 氯化铵溶液,2 mL 盐酸羟胺溶液,按表 1 加入 5 mL EDTA-Zn 溶液,放置(2~3) min,每加一种试剂均需摇匀。加 4 滴百里酚蓝溶液,用氨水(1+1)调至微黄色,再用盐酸(1+9)调至微红色并过量 2 滴,立即加入 3 mL 镓天青 S 溶液,3 mL 乳化剂 OP 溶液,10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,以水稀释至刻度,混匀,放置 15 min。

注:当试样含氟量高于 0.05% 时,应将分取试液放于 50 mL 烧杯中,加 5 mL 高氯酸,加热、冒烟,蒸至近干二次,加 5 mL 盐酸(3.4),用水吹洗移入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至 40 mL,以下按 5.4.4 条进行。

5.4.5 将部分试液移入 1 cm 吸收皿中,于分光光度计波长 610 nm 处,以随同试料的空白试验溶液为参比,测定吸光度。自工作曲线上查出铝含量。

5.5 工作曲线的绘制

5.5.1 移取 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 mL 铝标准溶液(3.17)置于一组 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 锌

溶液,加入 5 mL EDTA-Zn 溶液(0.01 mol/L),以下按 5.4.4 条相关内容进行。

5.5.2 分别移取部分铝标准系列溶液于一组 1 cm 吸收皿中,于分光光度计波长 610 nm 处,以水为参比,测定其吸光度,减去试剂空白溶液的吸光度,以铝量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

6 分析结果的计算

按式(1)计算三氧化二铝含量 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)(\%)$:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 \cdot V_{01} \cdot V_{02} \times 10^{-6} \times 1.8895}{m_0 \cdot V_1 \cdot V_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的铝量,单位为微克(μg);

V_{01} ——试液(5.4.1)的体积,单位为毫升(mL);

V_{02} ——试液(5.4.3)的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液(5.4.1)体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——分取试液(5.4.3)体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g);

1.8895——铝换算成三氧化二铝的系数。

所得结果表示至两位小数。若三氧化二铝含量小于 0.10% 时,表示至三位小数。

7 精密度

7.1 重复性条款

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)(\%)$: 0.05	0.38	3.60
$r(\%)$: 0.008	0.04	0.20

7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2

%

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	允许差
0.020~0.10	0.010
>0.10~0.20	0.03
>0.20~0.50	0.05
>0.50~1.00	0.10
>1.00~2.00	0.15
>2.00~4.00	0.25