



中华人民共和国国家标准

GB/T 6609.18—2004
代替 GB/T 6609.18—1986

氧化铝化学分析方法 和物理性能测定方法 N,N-二甲基对苯二胺分光光度法 测定硫酸根含量

Chemical analysis methods and
determination of physical performance of alumina
—Determination of sulfate content
—N,N-dimethyl-P-phenylenediamine 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

GB/T 6609—2004 分为 29 部分,本标准为第 18 部分。

本标准是对 GB/T 6609.18—1986《氧化铝化学分析方法 N,N-二甲基对苯二胺光度法测定硫酸根含量》的重新确认,除编辑性整理外,其内容基本没有变化。

本标准自实施之日起,同时代替 GB/T 6609.18—1986。

本标准的附录 A 为规范性附录。

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归口。

本标准由中国铝业股份有限公司郑州研究院、中国有色金属工业标准计量质量研究所负责起草。

本标准由中国铝业股份有限公司贵州分公司起草。

本标准主要起草人:刘祖同、王保生。

本标准由全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 6609.17—1986。

氧化铝化学分析方法 和物理性能测定方法

N,N-二甲基对苯二胺分光光度法 测定硫酸根含量

1 范围

本标准规定了氧化铝中硫酸根含量的测定方法。

本标准适用于氧化铝中硫酸根含量的测定。测定范围：0.005%~0.15%。

2 方法原理

试料于聚四氟乙烯密封溶样器中，加盐酸恒温溶解后，移入蒸馏器中，加入氢碘酸-次磷酸钠还原液，通氮气加热蒸馏，使硫酸根还原为硫化氢，生成的硫化氢用乙酸锌溶液吸收。然后用 N,N-二甲基对苯二胺溶液和三氯化铁溶液使生成次甲基蓝络合物，于分光光度计波长 667 nm 处测量其吸光度，借以测定硫酸根量。

3 试剂

- 3.1 盐酸：(8.0 mol/L)，优级纯。
- 3.2 盐酸(1+1)：优级纯。
- 3.3 盐酸(1+3)：优级纯。
- 3.4 三氯化铁溶液(50 g/L)：称取 50 g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于预先用 1.5 mL 硫酸(1+6)酸化的水中，用水稀释至 1 000 mL，混匀。
- 3.5 过氧化氢(1+9)。
- 3.6 氢氧化钠溶液(20 g/L)。
- 3.7 还原剂溶液：取 500 mL 氢碘酸，加入 125 mL 冰乙酸与 62 g 次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)置于提纯蒸馏器(4.2)中，通氮气并加热至沸，保持微沸状态 3 h 以上，冷却后盖好瓶塞，避光保存。
- 3.8 吸收液：称取 20.0 g 乙酸锌[(CH_3COO)₂Zn · 2H₂O]溶于已加有 3~5 滴冰乙酸的水中，再加入 12.0 g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，溶解后，用水稀释至 1 000 mL，混匀。必要时过滤。
- 3.9 N,N-二甲基对苯二胺(PADA)溶液(2 g/L)：称取 1.00 g N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于硫酸(5.0 mol/L)中，移入 500 mL 容量瓶中，用硫酸(5.0 mol/L)稀释至刻度，混匀。
- 3.10 焦性没食子酸钾溶液：称取 10 g 焦性没食子酸溶于 100 mL 水中，加入 100 mL 氢氧化钾溶液(200 g/L)，混匀。
- 3.11 高锰酸钾-氯化汞溶液：称取 10 g 氯化汞(HgCl_2)和 4 g 高锰酸钾溶于 200 mL 水中，混匀。
- 3.12 硫酸根标准贮存溶液：称取 1.181 4 g 优级纯硫酸钾[预先经 110℃干燥 2 h 后，置于干燥器(4.5)中冷却至室温]，置于 100 mL 烧杯中，加水溶解，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 硫酸根。

4 仪器、装置及器具

- 4.1 分光光度计。
- 4.2 提纯蒸馏器(见图 1)。

4.3 还原蒸馏器(见图 2)。

注：还原蒸馏器在使用前需反复用 10 mL 盐酸(3.3)和 20 mL 还原剂溶液(3.7)按 6.4.3~6.4.4 进行蒸馏显色，直至空白稳定方可使用。洗气管中的水须当日更换。每次蒸馏之后用水洗涤仪器。

4.4 聚四氟乙烯密封溶样器(见 GB/T 6609.7—2004 中图 1)。

4.5 干燥器：用新活性氧化铝作干燥剂。

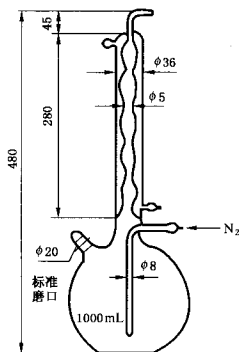
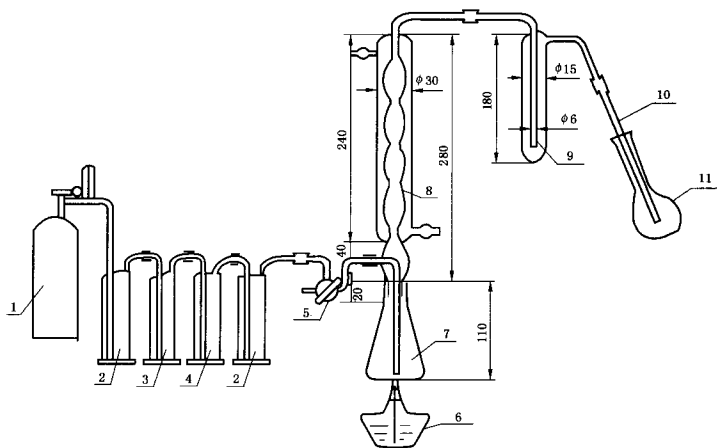


图 1 提纯蒸馏器



- | | |
|---------------|---------------------|
| 1—氮气瓶； | 7—磨口锥形瓶； |
| 2—空瓶； | 8—冷凝管； |
| 3—高锰酸钾-氯化汞洗瓶； | 9—洗气管(内盛约 10 mL 水)； |
| 4—焦性没食子酸钾洗瓶； | 10—聚乙烯毛细管； |
| 5—三通活塞； | 11—50 mL 容量瓶。 |
| 6—酒精灯； | |

图 2 还原蒸馏器

5 试样

- 5.1 试样应通过 0.125 mm 孔径筛网。
5.2 试样预先在 $300^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h, 置于干燥器(4.5)中冷至室温。

6 分析步骤

6.1 试料

称取 0.500 0 g 试样(5), 精确至 0.000 1 g。

6.2 测定次数

独立地进行两次测定, 取其平均值。

6.3 空白试验

随同试料做空白试验, 直至空白稳定后, 取其平均值。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.1)置于聚四氟乙烯密封溶样器(4.4)的反应杯中, 加入 11.0 mL(随同试料空白加入 7.3 mL)盐酸(3.2)盖严, 再将反应杯放入溶样器(4.4)中, 加盖。将溶样器(4.4)放入钢套中, 拧紧钢套盖, 置于烘箱中, 升温至 $240^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$, 保温 5 h, 取出, 自然冷却至室温。

6.4.2 取出反应杯, 将溶液移入 50 mL 容量瓶中, 用 15 mL 盐酸(3.2)和水洗净反应杯[如试样中的硫酸根含量大于 0.06% 时, 将溶液移入 100 mL 容量瓶中, 用 40 mL 盐酸(3.2)和水洗净反应杯], 洗液并入容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。分取 10.00 mL 溶液于还原蒸馏(4.3)的锥形瓶中。碳酸钠-硼酸熔融试料按附录 A(规范性附录)进行。

6.4.3 向锥形瓶中加入 20.00 mL 还原剂溶液(3.7), 按图 2 与还原蒸馏器的冷凝管相接, 通入氮气(50 mL/min~60 mL/min), 冷凝管通入冷却水, 洗气管支端接以聚乙烯毛细管, 插入盛有 40 mL 吸收液(3.8)的 50 mL 容量瓶中, 管嘴浸至近底部通氮气 2 min 排除空气, 并仔细检查仪器连接是否严密不漏气。然后用酒精灯加热锥形瓶底部, 使溶液于 3 min~5 min 之内达到沸腾并保持微沸状态, 由沸腾起计时 30 min, 取下容量瓶, 打开洗气管与冷凝管的接头, 移去酒精灯。

6.4.4 沿毛细管内外壁向容量瓶中加入 5.00 mL PADA 溶液(3.9), 摇匀, 迅速加入 1.00 mL 三氯化铁溶液(3.4), 加塞摇匀, 用水稀释至刻度, 振荡 30 s, 放置 10 min。将部分溶液移入 1 cm 吸收池中, 于分光光度计波长 667 nm 处, 以水为参比测量其吸光度。将所测吸光度减去空白试验溶液的吸光度, 从工作曲线上查出相应的硫酸根量。

注: 温度对显色强度有影响, 室温低吸光度增加, 显色缓慢。在 $15^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 显色较好。工作曲线和试液的显色温度应尽量控制一致。

6.5 工作曲线的绘制

于一组 100 mL 容量瓶中, 分别加入 0, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 mL 硫酸根标准溶液(3.12), 分别加入 50 mL 盐酸(3.2)用水稀释至刻度, 混匀。依次移取 10.00 mL 硫酸根系列标准溶液于还原蒸馏器锥形瓶中, 以下按 6.4.3~6.4.4 部分进行。将所测吸光度减去试剂空白溶液的吸光度后, 以硫酸根量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

按下式计算硫酸根含量 $w(\text{SO}_4^{2-})(\%)$:

$$w(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{m_1 \cdot V_0}{m_0 \cdot V_1 \times 10^6} \times 100$$

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得的硫酸根量, 单位为微克(μg);

V_0 ——试液的总体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

8 精密度

8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)情况不超过5%,重复性限(r)按以下数据采用线性内插法求得:

$w(\text{SO}_4^{2-})$ (%) 0.074 1 0.180 0.752

重复性限 r (%) 0.005 3 0.020 0.060

8.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表1所列允许差。

表 1 %

$w(\text{SO}_4^{2-})$	允许差
0.005~0.010	0.003
>0.010~0.030	0.006
>0.030~0.060	0.010
>0.060~0.150	0.02

9 质量保证与控制

分析时,应用国家标准样品或行业级标样,校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时应找出原因。纠正错误后,重新进行校核。

附 录 A
(规范性附录)

碳酸钠-硼酸熔融试样

- A.1 将本部分中试料(6.1)置于 30 mL 铂坩锅中,加入 0.500 g 硼酸(优级纯)1.300 g 无水碳酸钠(优级纯),搅匀,盖上铂坩锅盖,置于约 700℃ 的高温炉中,升温至 $1\,000^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 熔融 20 min。取出稍冷。随同试料空白试验直接置于 $1\,000^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中熔融 2 min~3 min。取出稍冷。
- A.2 向坩锅中加入少量沸水,加热至近沸使熔块全部溶解,将溶液经漏斗移入 50 mL 容量瓶中,继续用 25 mL 盐酸(2+1)和热水洗净坩锅和漏斗〔如试料中硫酸根含量大于 0.06% 时,则将溶液移入 100 mL 容量瓶中,继续用 45 mL 盐酸(2+1)和热水洗净坩锅及漏斗〕,洗液并入容量瓶中,摇动容量瓶使沉淀溶解,冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。分取 10.00 mL 溶液于还原蒸馏器的锥形瓶中,以下按 6.4.3~6.4.4 进行。按本部分第 7 章计算分析结果。
-