

前 言

GB/T 6609—2004 分为 29 部分,本标准为第 3 部分。

本标准是对 GB/T 6609.3—1986《氧化铝化学分析方法 钼蓝光度法测定二氧化硅含量》的修订。修订的内容是:

- 为适应氧化铝产品质量的变化情况,将方法的测定范围由原来的 0.01%~0.30% 修订为 0.005%~0.30%,并相应修订了允许差。
- 为简化操作手续,增加了抗坏血酸作为第二种还原剂。

本标准非等效采用 ISO 1232:1976《主要用于铝生产的氧化铝 硅含量的测定 钼蓝光度法》,主要技术差异如下:

- 将国际标准中关于试样的分解,称样 5 g 于大铂皿中用碳酸钠和硼酸熔融,制成 250 mL 或 500 mL 酸性试液从中分取测定,修改为称样 0.5 g 制成 100 mL 试液,熔剂和酸化试剂不变,用量相应缩减。
- 国际标准控制显色酸度 pH 为 0.85~0.90,是在 pH 计指示下,测定每份试液的加酸量,然后另外分取试液按所测定的加酸量加酸显色。本部分通过试验采用固定加酸量的方法控制显色酸度,省去了用 pH 计逐个测定加酸量的手续。
- 显色剂硅钼酸的显色速度和稳定性与温度有较大影响,国际标准规定了温度 18℃~35℃ 时的显色时间,修改后只规定了温度 20℃~25℃ 时显色时间为 10 min~15 min。
- 磷钒共存时,由于形成磷钒钼酸产生正干扰,方法原理类似 ISO 1232:1976 加了注明。

本标准自实施之日起,同时代替 GB/T 6609.3—1986。

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山东分公司起草。

本标准主要起草人:陈金魁、裴存燕、屈谓年、冯志好。

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 6609.3—1986。

氧化铝化学分析方法 和物理性能测定方法 钼蓝光度法测定二氧化硅含量

1 范围

本标准规定了氧化铝中二氧化硅含量的测定方法。

本标准适用于氧化铝中二氧化硅含量的测定。测定范围：0.005%~0.30%。

2 方法原理

试料用碳酸钠-硼酸熔融，将熔融物用硝酸溶解后，在 pH 0.80~0.85 的硝酸介质中，使硅酸与钼酸形成硅钼杂多酸。然后，在酒石酸-硫酸介质中，用氨基磺酸或抗坏血酸选择还原为硅钼蓝。于分光光度计波长 815 nm 处，测量其吸光度，借以测定二氧化硅量。

磷、钒共存($V_2O_5 + P_2O_5$) $\leq 0.02\%$ (质量分数)时对测定无影响。

3 试剂

3.1 硼酸：优级纯。

3.2 碳酸钠：无水，优级纯。

3.3 硫酸：(1+1)。

3.4 硝酸：(3.00 mol/L)。

3.5 混合酸：称取 33.0 g 酒石酸溶于水，加水至 60 mL，混匀(必要时过滤)。加硫酸(3.3)至 1 000 mL，混匀。如溶液发黄需另配。

3.6 钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 溶液(100 g/L)：必要时过滤，如沉淀较多需重配。贮存于聚乙烯瓶中。

3.7 还原剂

3.7.1 还原剂一，氨基磺酸溶液：将 7.00 g 无水亚硫酸钠溶解于 50 mL 水中，加入 1.50 g 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸($C_{10}H_7NO_3S$)，搅拌使之溶解。在另一烧杯中，将 90.00 g 无水偏重亚硫酸钠($Na_2S_2O_5$)溶解于 900 mL 水中。将两种溶液合并，并稀释至 1 000 mL，混匀。使用前用慢速定量滤纸过滤。此溶液低温避光贮存于聚乙烯瓶中，可稳定 20 天。

3.7.2 还原剂二，抗坏血酸 $[C_6H_8O_6]$ 溶液(20 g/L)：使用时配制。

3.8 二氧化硅标准贮存溶液：称取 0.500 0 g 基准试剂二氧化硅[预先用玛瑙研钵研细，于 1 000℃灼烧 2 h，置于干燥器(4.6)中冷却至室温]，置于铂坩埚中，加入 5.0 g 碳酸钠(3.2)，搅匀，再覆盖 0.5 g，盖上坩埚盖，置于 950℃高温炉中熔融 12 min，取出稍冷。加入热水，低温加热待熔块松动后，将溶液和熔块移入聚四氟乙烯烧杯(4.3)中，用热水充分洗净坩埚和盖。将烧杯置于电热板(4.4)上，加热至熔块全部溶解后，取下冷却至室温。将溶液移入预先加有约 600 mL 水的 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，立即移入聚乙烯瓶中保存。此溶液 1 mL 含 0.5 mg 二氧化硅。

3.9 二氧化硅标准溶液：移取 25.00 mL 二氧化硅标准贮存溶液(3.8)于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，移入聚乙烯瓶中。此溶液 1 mL 含 25 μ g 二氧化硅。使用时配制。

3.10 基体溶液：称取 13.0 g 碳酸钠(3.2)缓慢加入预先盛有 253 mL 硝酸(3.4)的 1 000 mL 烧杯中，加入 36.8 g 硝酸铝 $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 、5.0 g 硼酸(3.1)，加水至约 500 mL，加热煮沸，滴加高锰酸钾

溶液(1.0 g/L)至呈明显的红色并在 2 min 内不褪色,再过加 2 滴,加热至红色褪去。冷却后用水稀释至 1 000 mL,混匀。用中速定量滤纸过滤后备用。

4 仪器、装置及器具

- 4.1 铂坩埚:30 mL,带盖。
- 4.2 高温炉:1 000℃±20℃。
- 4.3 聚四氟乙烯烧杯:150 mL,带盖。
- 4.4 电热板:用调压器控制加热温度不高于 250℃。
- 4.5 分光光度计。
- 4.6 干燥器:用活性氧化铝作干燥剂。
- 4.7 烘箱:300℃±10℃。

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℃±10℃烘干 2 h,置于干燥器(4.6)中,冷却至室温。

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。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.1)置于铂坩埚(4.1)中,加入 0.50 g 硼酸(3.1)和 1.30 g 碳酸钠(3.2),用铂勺搅匀,盖上坩埚盖,置于约 700℃的高温炉(4.2)中,升温至 1 000℃±20℃熔融 20 min,取出稍冷。空白试验直接在 1 000℃熔融 2 min~3 min 后,取出稍冷。

6.4.2 向坩埚中加入沸水,加热至近沸使熔块全部溶解,将溶液移入预先盛有 22.3 mL(空白试验则为 12.6 mL)硝酸(3.4)的 150 mL 聚四氟乙烯烧杯(4.3)中,坩埚用热水冲洗两次,用聚四氟乙烯棒搅拌使沉淀尽量溶解,坩埚和盖用 3.0 mL 硝酸(3.4)和热水充分洗净,洗涤液并入烧杯中,盖上表皿,置电热板(4.4)上加热至沸,待沉淀完全溶解后,取下,置冷水槽中冷却至室温。将溶液移入 100 mL 容量瓶中,用水洗净烧杯,洗涤液并入容量瓶中,并用水稀释至刻度,混匀(此溶液也可用以测定氧化铁含量)。

6.4.3 分取 25.00 mL 试液于 100 mL 容量瓶中,加入 2.4 mL 硝酸(3.4)[如试样中二氧化硅大于 0.12%时,分取 10.00 mL 试液,加 3.5 mL 硝酸(3.4),对应做空白试验],用水稀释至约 60 mL,混匀。

6.4.4 向容量瓶中加入 5.0 mL 钼酸铵溶液(3.6),用水冲洗瓶颈,并使体积为 70 mL,混匀。于 20℃~25℃放置 10 min~15 min,加入 15.0 mL 混合酸(3.5),混匀,立即加入 4.0 mL 氨基磺酸溶液(3.7.1)或 5.0 mL 抗坏血酸溶液(3.7.2),用水稀释至刻度,混匀,放置 10 min。

6.4.5 将部分溶液移入 1 cm~2 cm 吸收池中,于分光光度计波长 815 nm 处,以水为参比,测量其吸光度。

注:亦可用 2 cm~3 cm 吸收池,于波长 700 nm 处测量其吸光度。

6.4.6 将所测得试料溶液的吸光度,减去随同空白试验溶液的吸光度后,根据试料溶液的分取量,从对应基体溶液体积的工作曲线(6.5.1)或(6.5.2)上,查出相应的二氧化硅量。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 移取 0.1, 0.0, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, 7.00 mL 二氧化硅标准溶液(3.9), 置于一组预先加入 25.00 mL 基体溶液(3.10)的 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至约 60 mL, 以下按 6.4.4~6.4.5 进行。将测得系列标准溶液的吸光度, 减去试剂空白溶液的吸光度, 以二氧化硅量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制工作曲线。

6.5.2 移取 0.1, 0.0, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, 7.00 mL 二氧化硅标准溶液(3.9), 置于一组预先加入 10.00 mL 基体溶液(3.10)的 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至约 60 mL, 以下按 6.4.4~6.1.5 进行。将测得系列标准溶液的吸光度, 减去试剂空白溶液的吸光度, 以二氧化硅量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

按下式计算二氧化硅含量 $w(\text{SiO}_2)(\%)$:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 \cdot V_0}{m_0 \cdot V_1 \times 10^6} \times 100$$

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得的二氧化硅质量, 单位为微克(μg);

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);

V_0 ——试液的总体积, 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:

$w(\text{SiO}_2)(\%)$	0.020 2	0.075 2	0.128 2
重复性限 $r(\%)$	0.000 8	0.002 4	0.001 3

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

%

$w(\text{SiO}_2)$	允许差
0.005 0~0.010 0	0.003 5
>0.010~0.030	0.005
>0.030~0.060	0.007
>0.060~0.100	0.010
>0.100~0.150	0.012
>0.150~0.300	0.016

9 质量保证和控制

应用标准样品或控制样品, 每月至少对本标准的有效性校核一次。当失效时应找出原因, 纠正后重新进行校核。