

前 言

GB/T 6609—2004 分为 29 部分,本标准为第 9 部分。

本标准是对 GB/T 6609.9—1986《氧化铝化学分析方法 二乙基二硫代氨基甲酸铅光度法测定氧化铜量》的修订,本次修订主要有如下内容:

——分析方法由原来的“二乙基二硫代氨基甲酸铅光度法”修改为“新亚铜灵光度法”。

——测量范围由原来的 0.000 2%~0.014%修改为 0.000 1%~0.014 0%,并相应修改了允许差。

本标准自实施之日起,同时代替 GB/T 6609.9—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、中国有色金属标准工业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广西分公司起草。

本标准由中国铝业股份有限公司河南分公司、中国铝业股份有限公司郑州研究院参加起草。

本标准主要起草人:何麒麟、杨韵屏。

本标准主要验证人:梁倩、郭永恒、王成英、刘战伟。

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 6609.9—1986。

氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法

新亚铜灵光度法测定氧化铜含量

1 范围

本标准规定了氧化铝中氧化铜量的测定方法。

本标准适用于氧化铝中氧化铜量的测定。测定范围：0.000 1%~0.014 0%。

2 方法原理

试料用碳酸钠-硼酸熔融，热水浸取熔融物，盐酸酸化后用盐酸羟胺将铜(Ⅱ)还原为铜(Ⅰ)，在 pH4~5 的溶液中，用三氯甲烷萃取铜(Ⅰ)与 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉形成的黄色络合物。于分光光度计波长 460 nm 处进行吸光度测定。

3 试剂

3.1 无水碳酸钠：优级纯。

3.2 硼酸：优级纯。

3.3 三氯甲烷。

3.4 盐酸(1+1)。

3.5 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

3.6 盐酸羟胺溶液(100 g/L)：用时配制。

3.7 柠檬酸铵溶液(500 g/L)。

3.8 新亚铜灵-乙醇溶液(1.0 g/L)：称取 0.10 g 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉溶于无水乙醇中，用无水乙醇稀释至 100 mL，放置不少于 12 h。

3.9 氧化铜标准贮存溶液：称取 0.079 9 g 铜粉(99.9%，预先置于用新活性氧化铝作干燥剂的干燥器中干燥 24 h)于烧杯中，加入 10 mL 水和 10 mL 硝酸(1+1)，盖上表皿，待溶解完全后，加热煮沸除去氮的氧化物，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 0.1 mg 氧化铜。

3.10 氧化铜标准溶液：移取 10.00 mL 氧化铜标准贮存溶液(3.9)置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 0.01 mg 氧化铜，用时配制。

3.11 氧化铜标准溶液：移取 20.00 mL 氧化铜标准溶液(3.10)置于 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 0.004 mg 氧化铜，用时配制。

4 仪器、装置及器具

4.1 铂坩埚：30 mL~50 mL，带盖。

4.2 高温炉：1 000℃±20℃。

4.3 烘箱：300℃±10℃。

4.4 干燥器：用新活性氧化铝作干燥剂。

4.5 分光光度计。

5 试样

5.1 试样应通过 0.125 mm 孔径筛网。

5.2 试样应预先于 300℃±10℃干燥 2 h,置于干燥器(4.4)中冷却至室温。

6 分析步骤

6.1 试料

按表 1 称取试样(5)和加入试剂。

表 1

氧化铜含量/%	试料/g	熔剂量/g		盐酸(3.4)量/mL		吸收池/ cm
		碳酸钠(3.1)	硼酸(3.2)	加入试样	加入随同 试样空白中	
0.000 1~0.002 0	1.000 0	2.600	1.000	22.0	12.0	2
>0.002 0~0.014 0	0.500 0	1.300	0.500	12.0	7.0	1

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 按表 1 称取试料和熔剂置于铂坩埚(4.1)中,用铂勺搅匀,盖上铂坩埚盖,置于约 700℃的高温炉(4.2)中,缓慢升温至 1 000℃±20℃熔融 20 min,试样空白直接在 1 000℃±20℃熔融 2 min~3 min。取出,稍冷。向坩埚中加入沸水,置于电热板上加热使熔块全部溶解。取下,稍冷。移入预先按表 1 加有盐酸(3.4)的 100 mL 烧杯中,坩埚用热水洗净,洗涤液并入烧杯中。搅拌并加热溶解沉淀,取下,冷却至室温。

6.4.2 加入 10.0 mL 柠檬酸铵溶液(3.7),混匀,加入 5.0 mL 盐酸羟胺溶液(3.6),混匀,加入 5.0 mL 新亚铜灵-乙醇溶液(3.8),混匀,用氢氧化钠溶液(3.5)调节至刚果红试纸刚变红。将溶液移入 125 mL 分液漏斗中,用水冲洗烧杯,洗涤液并入分液漏斗中,使溶液体积约为 70 mL,摇匀。加入 10.00 mL 三氯甲烷(3.3),振荡萃取 1 min,静置分层。

6.4.3 用滤纸擦干漏斗颈,将有机相按表 1 放入吸收池中,在分光光度计波长 460 nm 处,以三氯甲烷(3.3)作参比,测定其吸光度。将测得吸光度减去空白试验溶液吸光度后,从工作曲线上查得相应的氧化铜量。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 当氧化铜含量不大于 0.002 0%时:于一组 125 mL 分液漏斗中分别加入 25 mL 水及 3.0 mL 盐酸(3.4),再分别加入 0.0, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 氧化铜标准溶液(3.11),摇匀,加入 10.0 mL 柠檬酸铵溶液(3.7),摇匀,以下按 6.4.2 进行,用滤纸擦干漏斗颈。将有机相放入 2 cm 吸收池中,在分光光度计波长 460 nm 处,以三氯甲烷(3.3)为参比,测定其吸光度。将测得的吸光度减去试剂空白溶液吸光度后,以氧化铜量为横坐标,以吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

6.5.2 当氧化铜含量大于 0.002 0%时:于一组 125 mL 分液漏斗中分别加入 25 mL 水及 3.0 mL 盐酸(3.4),再分别加入 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 mL 氧化铜标准溶液(3.10),摇匀,加入 10.0 mL 柠檬酸铵溶液(3.7),摇匀,以下按 6.4.2 进行,用滤纸擦干漏斗颈,将有机相放入 1 cm 吸收池中,在分光光度计波长 460 nm 处,以三氯甲烷(3.3)为参比,测定其吸光度。将测得的吸光度减去试剂空白溶液吸光度后,以氧化铜量为横坐标,以吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

按下式计算氧化铜含量 $w(\text{CuO})(\%)$:

$$w(\text{CuO}) = \frac{m_1}{m_0 \times 10^3} \times 100$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的氧化铜量,单位为毫克(mg);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g)。

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)的情况不超过5%,重复性限(r)按以下数据采用线性内差法求得:

$w(\text{CuO})$ (%)	0.000 16	0.003 8	0.007 0	0.013 0
重复性限 r (%)	0.000 06	0.000 5	0.000 7	0.001 1

8.2 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

%

$w(\text{CuO})$	允许差
0.000 1~0.000 5	0.000 1
>0.000 5~0.001 0	0.000 2
>0.001 0~0.002 0	0.000 4
>0.002 0~0.006 0	0.000 6
>0.006 0~0.010 0	0.001 2
>0.010 0~0.014 0	0.001 6

9 质量保证与控制

分析时,用国家标准样品或控制样品进行校核,或每年至少用国家标准样品或控制样品对分析方法校核一次。当过程失控时,应找出原因。纠正错误后,重新进行校核。