

前 言

本标准对 GB/T 3286.3—1982《石灰石、白云石化学分析方法 高氯酸脱水重量法测定二氧化硅》和 GB/T 3286.4—1988《石灰石、白云石化学分析方法 钼蓝光度法测定二氧化硅》进行修订,本次修订将原两个标准合并为一个标准,分二篇叙述,第一篇 硅钼蓝光度法,第二篇 高氯酸脱水重量法。本标准非等效采用 JIS M 8850:1994《石灰石化学分析方法》中二氧化硅量测定方法。

“范围”中明确本标准也适用于冶金石灰中二氧化硅量的测定。“允许差”中增加了实验室内允许差。

硅钼蓝光度法中调整了试料量、熔剂量、浸取酸用量等,制备的试液可同时用于二氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化铝和氧化铁量的测定,使分析方法更具实用性。硅钼蓝光度法测量范围由原 0.05%~1.80% 延伸至 0.05%~4.00%。

高氯酸脱水重量法的试料分解由原标准中酸溶残渣碱熔回收改为将试料先高温灼烧再酸溶的分解方案。

GB/T 3286《石灰石、白云石化学分析方法》包括以下九个分标准:

GB/T 3286.1 氧化钙量和氧化镁量的测定;

GB/T 3286.2 二氧化硅量的测定;

GB/T 3286.3 氧化铝量的测定;

GB/T 3286.4 氧化铁量的测定;

GB/T 3286.5 氧化锰量的测定;

GB/T 3286.6 磷量的测定;

GB/T 3286.7 硫量的测定;

GB/T 3286.8 灼烧减量的测定;

GB/T 3286.9 二氧化碳量的测定。

本标准自实施之日起,代替 GB/T 3286.3—1982 和 GB/T 3286.4—1988。

本标准由中华人民共和国原冶金工业部提出。

本标准由原冶金工业部信息标准研究院归口。

本标准由武汉钢铁(集团)公司负责起草。

本标准起草单位:武汉钢铁(集团)公司技术中心、首钢特钢公司。

本标准主要起草人:刘继先、曹宏燕、邱怀广、刘宛华、徐建平、陈自斌。

本标准 1982 年 7 月首次发布,1988 年 9 月对硅钼蓝光度法进行了修订。

中华人民共和国国家标准

石灰石、白云石化学分析方法 二氧化硅量的测定

GB/T 3286.2—1998

Methods for chemical analysis of
limestone and dolomite—
The determination of silicon
dioxide content

代替 GB/T 3286.3—1982
GB/T 3286.4—1988

1 范围

本标准规定了用硅钼蓝光度法和高氯酸脱水重量法测定二氧化硅量。

本标准适用于石灰石、白云石中二氧化硅量的测定,也适用于冶金石灰中二氧化硅量的测定。第一篇 钼蓝光度法,测定范围:二氧化硅量 0.05%~4.00%;第二篇 高氯酸脱水重量法,测定范围:二氧化硅量大于 2.00%。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 2007.2—1987	散装矿产品的取样、制样通则	手工制样方法
GB/T 3286.1—1998	石灰石、白云石化学分析方法	氧化钙量和氧化镁量的测定
GB/T 3286.3—1998	石灰石、白云石化学分析方法	氧化铝量的测定
GB/T 3286.4—1998	石灰石、白云石化学分析方法	氧化铁量的测定

第一篇 硅钼蓝光度法

3 方法提要

试料用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取。分取部分试液,在约 0.15 mol/L 的盐酸介质中,钼酸铵与硅酸形成硅钼杂多酸,加入草酸-硫酸混合酸,消除磷、砷干扰,用硫酸亚铁铵将其还原为硅钼蓝,于分光光度计波长 680 nm(或 810 nm)处测量吸光度。

4 试剂

- 4.1 混合熔剂:取二份无水碳酸钠与一份硼酸研磨,混匀。
- 4.2 盐酸(1+5)。
- 4.3 盐酸(1+14)。
- 4.4 钼酸铵溶液(60 g/L),必要时过滤后使用。
- 4.5 草酸-硫酸混合酸:称取 35 g 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 1 000 mL 硫酸(1+8)中。

国家质量技术监督局 1998-12-07 批准

1999-07-01 实施

4.6 硫酸亚铁铵溶液(60 g/L):称取 6 g 硫酸亚铁铵($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于少量水中,加 3~5 滴硫酸($\rho 1.84 \text{ g/mL}$),用水稀释至 100 mL。

4.7 无水乙醇。

4.8 二氧化硅标准溶液

4.8.1 称取 0.2500 g 已于 950~1000℃灼烧 30 min 并冷却至室温的高纯二氧化硅(不低于 99.99%)于铂坩埚中,加 3 g 混合熔剂(4.1),混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(4.1)。盖上铂盖(留一缝隙),将铂坩埚置于 950℃高温炉中熔融 10 min,取出,冷却至室温。将铂坩埚和铂盖置于盛有 100 mL 热水的聚四氟乙烯烧杯中,低温加热浸取熔块至溶液清亮。用热水洗出铂坩埚及铂盖,冷却至室温。将溶液移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,立即转移至塑料瓶中贮存。此溶液 1.00 mL 含 500 μg 二氧化硅。

4.8.2 移取 50.00 mL 二氧化硅标准溶液(4.8.1)于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,立即转移至塑料瓶中,此溶液 1.00 mL 含 50.0 μg 二氧化硅。

4.8.3 移取 20.00 mL 二氧化硅标准溶液(4.8.1)于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,立即转移至塑料瓶中。此溶液 1.00 mL 含 20.0 μg 二氧化硅。

5 仪器

分析中,仅使用通常实验室仪器、设备。

6 制样

按 GB/T 2007.2 制备试样。

6.1 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。

6.2 石灰石、白云石试样分析前在 105~110℃干燥 2 h,置于干燥器中冷却至室温。

6.3 冶金石灰试样的制备应迅速进行,制成后试样立即置于磨口瓶或塑料袋中密封,于干燥器中保存,分析前试样不进行干燥。

7 分析步骤

7.1 试料量

称取 0.50 g 试料,精确至 0.0001 g。对冶金石灰试样,应快速称取试料。

7.2 空白试验

随同试料做空白试验。

7.3 试料分解和储备液制备

7.3.1 将试料(7.1)置于预先盛有 3.0 g 混合熔剂(4.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1.0 g 混合熔剂(4.1)。将铂坩埚置于炉温低于 300℃的高温炉中,盖上铂盖(留一缝隙)。将炉温逐渐升至 950~1000℃,熔融 10 min,取出,转动铂坩埚,冷却。

7.3.2 用水冲洗铂坩埚外壁,将铂坩埚及铂盖置于 300 mL 烧杯中,加 75 mL 盐酸(4.2),低温加热浸出熔块,用水洗出铂坩埚及铂盖。低温加热至试液清亮,冷却至室温。将溶液移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液作为测定二氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化铝和氧化铁量的储备液。

注:GB/T 3286.1 络合滴定法测定氧化钙量和氧化镁量,GB/T 3286.2 钼蓝光度法测定二氧化硅量,GB/T 3286.3 铬天青 S 光度法测定氧化铝量,GB/T 3286.4 邻二氮杂菲光度法测定氧化铁量各分析方法制备的储备液相同。

如同时测定试样中这些化学成分的含量,可只制备一份该试样的储备液,分取后按各分析方法测定。

7.4 测定

7.4.1 根据试样含二氧化硅量,按表 1 分取储备液(7.3.2)于 100 mL 容量瓶中,加 8 mL 无水乙醇(4.7),按表 1 加相应量盐酸(4.3),立即用水稀释至 50 mL,混匀。

表 1

含二氧化硅量, %	分取体积, mL	加盐酸体积, mL
0.05~0.25	20.00	0
>0.25~1.00	10.00	5.0
>1.00~4.00	5.00	8.0

7.4.2 加 5 mL 钼酸铵溶液(4.4), 混匀, 于室温放置 20 min, 室温低于 15℃ 时, 于约 30℃ 的温水浴中放置 15~20 min。

7.4.3 加 20 mL 草酸-硫酸混合酸(4.5), 混匀, 放置 1~2 min, 立即加入 5 mL 硫酸亚铁铵溶液(4.6), 用水稀释至刻度, 混匀。

7.4.4 将部分显色液移入适当吸收皿中, 以相应的空白试验溶液为参比, 于分光光度计波长 680 nm 处测量吸光度, 从工作曲线上查得相应的二氧化硅量。

注: 对低含量二氧化硅的显色溶液, 可在波长 810 nm 处测量吸光度。

7.5 工作曲线的绘制

移取 0, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 mL 二氧化硅标准溶液(4.8.3)或 0, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 mL 二氧化硅标准溶液(4.8.2)置于一组预先盛有 10 mL 盐酸(4.3)的 100 mL 容量瓶中, 加 8 mL 无水乙醇(4.7), 用水稀释至 50 mL, 混匀。以下按 7.4.2~7.4.4 操作, 以试剂空白为参比, 测量吸光度。以二氧化硅量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制工作曲线。

8 分析结果的表述

按式(1)计算二氧化硅的质量的百分数:

$$\text{SiO}_2(\%) = \frac{m_1 \cdot V}{m \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: V ——储备液体积, mL;

V_1 ——分取储备液体积, mL;

m_1 ——从工作曲线上查得的二氧化硅量, g;

m ——试样量, g。

9 允许差

实验室内二个独立分析结果的差值和二个实验室分析结果的差值不应大于表 2 所列相应允许差。对冶金石灰试样, 不作实验室间允许差要求。

表 2 %

二氧化硅量	实验室内允许差	实验室间允许差
0.05~0.20	0.02	0.03
>0.20~0.50	0.04	0.06
>0.50~1.00	0.05	0.08
>1.00~2.00	0.07	0.12
>2.00~4.00	0.10	0.15

第二篇 高氯酸脱水重量法

10 方法提要

试样经高温灼烧, 盐酸分解, 加高氯酸蒸发冒烟使硅酸脱水, 过滤, 灼烧称量。不纯二氧化硅加氢氟酸、硫酸处理, 使硅以四氟化硅形式挥发除去, 再次灼烧。由氢氟酸处理前后质量差计算二氧化硅含量。

11 试剂

- 11.1 盐酸(1+1)。
- 11.2 盐酸(5+95)。
- 11.3 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。
- 11.4 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。
- 11.5 氢氟酸(ρ 1.13 g/mL)。

12 仪器

分析中,仅用通常的实验室仪器、设备。

13 制样

按 GB/T 2007.2 制备试样。

- 13.1 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。
- 13.2 石灰石、白云石试样分析前在 105~110℃干燥 2 h,置于干燥器中冷却至室温。
- 13.3 冶金石灰试样的制备应迅速进行,制成后试样立即置于磨口瓶或塑料袋中密封,于干燥器中保存,分析前试样不进行干燥。

14 分析步骤

14.1 试料量

称取 1.00 g 试料,精确至 0.0001 g。对冶金石灰试样,应快速称取试料。

14.2 空白试验

随同试料做空白试验。

14.3 测定

14.3.1 将试料(14.1)均匀置于铂坩埚中。将铂坩埚置于炉温低于 300℃的高温炉中,盖上铂盖,使铂坩埚与铂盖间留一间隙。将炉温逐渐升温至 1 000℃,并在此温度下保持 30 min。取出铂坩埚和铂盖,冷却。

注:也可将测定灼烧减量后的灼烧残留物作为本方法测定的试料,以下按 14.3.2~14.3.7 操作。

14.3.2 用少量水和盐酸(11.1)将铂坩埚内灼烧残留物转移至 300 mL 烧杯中,洗净铂坩埚和铂盖。盖上表皿,缓缓加入 60 mL 盐酸(11.1),将试液加热至沸。稍冷,用水冲洗表皿和杯壁,加入 20 mL 高氯酸(11.3)。

14.3.3 盖上表皿(留一间隙),加热至冒高氯酸白烟,并保持冒烟 15 min,冷却。

14.3.4 加 5 mL 盐酸(11.1),100 mL 热水,用少量热水冲洗表皿和杯壁,搅拌使盐类溶解。用中速定量滤纸加适量纸浆过滤,用带橡皮头的玻璃棒和小片滤纸擦净杯壁上的沉淀,合并到滤纸上。用热盐酸(11.2)洗涤烧杯和沉淀六次,再用热水洗涤沉淀 10 次以上。

14.3.5 于滤液及洗液中加入 10 mL 高氯酸(11.3),以下按 14.3.3~14.3.4 重复操作。

14.3.6 将两次所得沉淀及滤纸置于铂坩埚中,仔细干燥、灰化后,将铂坩埚置于 1 000℃高温炉中灼烧 30 min。取出,稍冷,将铂坩埚置于干燥器中冷却至室温,称量,并重复灼烧至恒量。

14.3.7 沿铂坩埚内壁用少量水湿润不纯的二氧化硅,加三滴硫酸(11.4),5 mL 氢氟酸(11.5),加热蒸发至冒尽白烟。将铂坩埚置于 1 000℃高温炉中灼烧 20 min。取出,稍冷,将铂坩埚置于干燥器中冷却至室温,称量,并重复灼烧至恒量。

15 分析结果的表述

按式(2)计算二氧化硅的质量百分数:

$$\text{SiO}_2(\%) = \frac{(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)}{m} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

式中: m_1 ——氢氟酸处理前沉淀与铂坩埚的质量, g;
 m_2 ——氢氟酸处理后沉淀与铂坩埚的质量, g;
 m_3 ——氢氟酸处理前空白试验与铂坩埚的质量, g;
 m_4 ——氢氟酸处理后空白试验与铂坩埚的质量, g;
 m ——试料量, g。

16 允许差

实验室内二个独立分析结果的差值和二个实验室分析结果的差值不应大于表3所列相应的允许差。对冶金石灰试样, 不作实验室间允许差要求。

表 3

%

二氧化硅量	实验室内允许差	实验室间允许差
2.00~4.00	0.10	0.15
>4.00	0.15	0.20