

前 言

本标准对 GB/T 3286.5—1982《石灰石、白云石化学分析方法 EDTA 容量法测定氧化铝》和 GB/T 3286.6—1982《石灰石、白云石化学分析方法 铬天青 S 光度法测定氧化铝》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 铬天青 S 光度法,第二篇 EDTA 滴定法。本标准 EDTA 滴定法非等效采用 JIS M 8850:1994《石灰石化学分析方法》中 EDTA 滴定法测定氧化铝量方法。

“范围”中明确本标准也适用于冶金石灰中氧化铝量的测定。铬天青 S 光度法测量范围由原 0.010%~0.50% 延伸为 0.010%~0.75%。“允许差”中增加了实验室内允许差。

铬天青 S 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氧化铝、氧化钙、氧化镁、二氧化硅和氧化铁量的测定,使分析方法更具实用性。方法中控制试液酸度、分取量和六次甲基四胺溶液加入量,使显色液的酸度自动调节在适当范围内,代替原标准用酸、碱溶液逐个调节酸度的操作。

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 3286.5—1982 和 GB/T 3286.6—1982。

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。

本标准主要起草人:刘继先、曹宏燕、方仲君、张文荣、徐建平。

本标准 1982 年 7 月首次发布。

中华人民共和国国家标准

石灰石、白云石化学分析方法 氧化铝量的测定

GB/T 3286.3—1998

Methods for chemical analysis of
limestone and dolomite—
The determination of aluminium
oxide content

代替 GB/T 3286.5—1982
GB/T 3286.6—1982

1 范围

本标准规定了用铬天青 S 光度法和 EDTA 滴定法测定氧化铝量。

本标准适用于石灰石、白云石中氧化铝量的测定,也适用于冶金石灰中氧化铝量的测定。第一篇 铬天青 S 光度法,测定范围:氧化铝量 0.010%~0.75%;第二篇 EDTA 滴定法,测定范围:氧化铝量大于 0.50%。

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 3286.2—1998	石灰石、白云石化学分析方法	二氧化硅量的测定
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 铬天青 S 光度法

3 方法提要

试剂用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取。分取部分试液,以锌-EDTA 掩蔽铁、锰等离子,在六次甲基四胺缓冲体系中,铝与铬天青 S 生成紫红色络合物,于分光光度计波长 545 nm 处测量吸光度。钛的干扰可加过氧化氢溶液消除。

4 试剂

- 4.1 混合熔剂:取二份无水碳酸钠和一份硼酸研磨,混匀。
- 4.2 盐酸(1+5)。
- 4.3 盐酸(1+14)。
- 4.4 锌-EDTA 溶液:取 1.276 g 氧化锌于 250 mL 烧杯中,加 100 mL 水,6 mL 盐酸(1+1),加热溶解,冷却至室温;另取 5.58 g 乙二胺四乙酸二钠于 500 mL 烧杯中,加 200 mL 水,加 5 mL 氨水(1+1),

加热溶解,冷却至室温。将两溶液均匀混合,用盐酸(1+1)和氨水(1+1)调节溶液 pH5~6,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

4.5 六次甲基四胺溶液(250 g/L),贮于塑料瓶中。

4.6 氟化铵溶液(5 g/L),贮于塑料瓶中。

4.7 过氧化氢溶液(3%)。

4.8 铬天青 S 溶液(1 g/L),用乙醇(1+9)配制,溶液配制后使用时间不超过一周。

4.9 氧化铝标准溶液

4.9.1 称取 0.105 8 g 金属铝(不低于 99.9%)于聚四氟乙烯烧杯中,加 50 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L),低温加热溶解,冷却。加盐酸(1+1)中和至呈酸性后再过量 20 mL,加热至溶液清亮,冷却。将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 200 μ g 氧化铝。

4.9.2 移取 20.00 mL 氧化铝标准溶液(4.9.1)于 1 000 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸(1+1),以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 4.0 μ g 氧化铝。

4.9.3 移取 10.00 mL 氧化铝标准溶液(4.9.1)于 1 000 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸(1+1),以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 2.0 μ g 氧化铝。

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 0.000 1 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 950~1 000℃,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。低温加热至溶液清亮,冷却至室温。将溶液移入 250 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液作为测定氧化铝、氧化钙、氧化镁、二氧化硅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 邻二氯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 根据试样含氧化铝量,按表 1 分取二份储备液(7.3.2)于二个 50 mL 容量瓶中,一份作显色液,一份作参比液。

含 0.25%~0.75% 氧化铝试样,分取 20.00 mL 储备液(7.3.2)于 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸(4.3),用水稀释至刻度,混匀。然后再分取二份 10.00 mL 试液于二个 50 mL 容量瓶中。

表 1

氧化铝量, %	分取储备液量, mL	六次甲基四胺溶液量, mL	氧化铝标准溶液, $\mu\text{g/mL}$
0.010~0.050	10.00	10	2.0
>0.050~0.25	5.00	5	4.0
>0.25~0.75	20.00×(10/100)	5	4.0

7.4.2 显色液:加 5 mL 锌-EDTA 溶液(4.4),混匀,放置 3 min,加 2.0 mL 铬天青 S 溶液(4.8),按表 1 加入六次甲基四胺溶液(4.5),以水稀释刻度,轻轻混匀。放置 20 min。试样中有钇存在时,在加锌-EDTA 溶液(4.4)前加六滴过氧化氢溶液(4.7)。

7.4.3 参比液:同 7.4.2 操作,唯在加铬天青 S 溶液(4.8)之前加五滴氟化铵溶液(4.6)。

7.4.4 选择适当吸收皿,于分光光度计波长 545 nm 处测量显色液的吸光度,在工作曲线上查得相应的氧化铝量。

7.5 工作曲线的绘制

根据试样含氧化铝量,按表 1 分取空白试验溶液数份于一组 50 mL 容量瓶中作底液,分别加入 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 氧化铝标准溶液(4.9.3)或 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 mL 氧化铝标准溶液(4.9.2),以下同 7.4.2 操作;另取一份空白试验溶液按 7.4.3 操作制备参比液。选择适当吸收皿,于分光光度计波长 545 nm 处测量吸光度。以氧化铝量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

8 分析结果的表述

按式(1)计算氧化铝的质量百分数:

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\%) = \frac{V \cdot m_1}{V_1 \cdot m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:V——储备液体积, mL;

V_1 ——分取试液相当于储备液的体积, mL;

m_1 ——从工作曲线上查得的氧化铝量, g;

m ——试料量, 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 所列相应的允许差。对冶金石灰试样,不作实验室间允许差要求。

表 2

%

氧化铝量	实验室内允许差	实验室间允许差
0.01~0.05	0.005	0.008
>0.05~0.10	0.015	0.02
>0.10~0.50	0.03	0.05
>0.50~0.75	0.04	0.006

第二篇 EDTA 滴定法

10 方法提要

试剂用碳酸钠-硼酸混合剂熔融,盐酸浸取。用六次甲基四胺分离,使铝、铁成氢氧化物沉淀析出与

钙、镁等分离。沉淀用盐酸溶解,加入过量的 EDTA 络合铝和其它元素离子,以二甲酚橙为指示剂,用锌标准溶液滴定过量的 EDTA,再用氟化钠置换出与铝络合的 EDTA,以锌标准溶液滴定。钛干扰铝的滴定,加入苯羟乙酸消除其影响。

11 试剂

- 11.1 混合熔剂:取二份无水碳酸钠与一份硼酸研磨,混匀。
- 11.2 氟化钠。
- 11.3 苯羟乙酸。
- 11.4 盐酸(1+1)。
- 11.5 盐酸(1+2)。
- 11.6 盐酸(2+98)。
- 11.7 氨水(ρ 0.90 g/mL)。
- 11.8 氨水(1+3)。
- 11.9 六次甲基四胺溶液(250 g/L),贮于塑料瓶中。
- 11.10 铁溶液:称取 0.35 g 纯铁粉于 250 mL 烧杯中,加 20 mL 盐酸(11.4),加热溶解,加数滴硝酸(ρ 1.42 g/mL)氧化,煮沸至溶液清亮,冷却。将溶液移入 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 1.0 mg 三氧化二铁。
- 11.11 氯化铵洗液(20 g/L)。
- 11.12 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:取 300 g 乙酸钠溶于 500 mL 水中,加入 15 mL 冰乙酸(ρ 1.05 g/mL),以水稀释至 1 L。用盐酸(11.4)和氨水(11.8)调节溶液 pH 为 5.8~6.0。
- 11.13 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液 [$c(\text{EDTA})=0.020 \text{ mol/L}$]。
- 11.14 甲基橙溶液(1 g/L)。
- 11.15 二甲酚橙溶液(2 g/L),贮于棕色瓶中。溶液配制后,使用时间不超过一周。
- 11.16 锌标准溶液 [$c(\text{Zn})=0.010 00 \text{ mol/L}$]:称取 0.813 9 g 已于 800°C 灼烧 20 min 并冷却至室温的高纯氧化锌(不低于 99.9%)置于 300 mL 烧杯中,加少量水湿润,加 15 mL 盐酸(11.4),加热至溶解,加 100 mL 水。加两滴 2,4-二硝基酚溶液(2 g/L,用乙醇(1+1)配制),用氨水(11.7)缓缓中和至溶液呈微黄色,再用盐酸(11.5)中和至呈无色,并过量 5~6 滴。将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

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°C 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

根据试样中氧化铝含量按表 3 称取试料,精确至 0.000 1 g。对冶金石灰试样,应快速称取试料。

表 3

氧化铝量, %	试料量, g	混合熔剂量, g
0.50~1.00	1.00	6
>1.00~2.00	0.50	6
>2.00	0.25	3

14.2 空白试验

随同试样做空白试验。

14.3 测定

14.3.1 将试料(14.1)置于铂坩埚中,按表3加入混合熔剂(11.1),混匀,再覆盖1g混合熔剂(11.1)。将铂坩埚置于炉温低于300℃的高温炉内,盖上铂盖(留一间隙),将温度逐渐升至950~1000℃,在此温度熔融10min,取出,转动铂坩埚,冷却。

14.3.2 将铂坩埚及铂盖置于300mL烧杯中,加40mL盐酸(11.4),微热浸出熔块,取出铂坩埚及铂盖,用热水冲洗干净。加热溶解熔块,煮沸至试液清亮,冷却。

如试料中所含三氧化二铁量不足3mg时,试液中加入3mL铁溶液(11.10)。

14.3.3 加水稀释试液至约150mL,加1~2滴甲基橙溶液(11.14),加5mL六次甲基四胺溶液(11.9),用氨水(11.7)中和至溶液呈黄色,滴加盐酸(11.4)至溶液呈红色并过量3~4滴。在不断搅拌下加入20mL六次甲基四胺溶液(11.9),加热煮沸1~2min,取下,冷却。待沉淀下沉后趁热用快速定量滤纸过滤,用热氯化铵洗液(11.11)洗涤烧杯和沉淀各2~3次。

14.3.4 将滤纸展开贴于原烧杯壁上,用热水将沉淀洗入烧杯,用30mL热盐酸(11.5)分次溶解滤纸上残留的沉淀,以热盐酸(11.6)洗净滤纸。加热将沉淀溶解完全,将试液移入500mL锥形瓶中,此时试液的体积控制在120mL左右。

14.3.5 加入EDTA溶液(11.13),其量应足以使溶液中铁、铝等离子完全络合并过量3~5mL,混匀。如试液中含0.1~5mg二氧化钛时,在加EDTA溶液后,加0.6g苯羟乙酸(11.3),温热溶解。

14.3.6 加1滴甲基橙溶液(11.14),加氨水(11.7)中和大部分酸后滴加氨水(11.8)至溶液刚呈黄色,加10mL乙酸-乙酸铵缓冲溶液(11.12),加热煮沸2~3min,取下,流水冷却至室温。加4~5滴二甲酚橙溶液(11.15),用锌标准溶液(11.16)滴定至试液由黄色变为微红色为第一终点。

如试液中加入有苯羟乙酸时需滴定至稳定的微红色。

14.3.7 加入约0.8g氟化钠(11.2),补加5mL乙酸-乙酸铵缓冲溶液(11.12),混匀,煮沸2~3min,取下,流水冷却至室温。补加2~3滴二甲酚橙溶液(11.15),用锌标准溶液(11.16)滴定至与第一终点颜色一致的微红色。记录第二次滴定所消耗锌标准溶液的体积。

15 分析结果的表述

按式(2)计算氧化铝的质量百分数:

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\%) = \frac{(V_1 - V_0)c \times 0.05098}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: V_1 ——滴定试料溶液消耗锌标准溶液的体积, mL;

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗锌标准溶液的体积, mL;

c ——锌标准溶液的浓度, mol/L;

m ——试料量, g;

0.05098——与1.00mL锌标准溶液 [$c(\text{Zn})=1.00\text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氧化铝的质量。

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4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4

%

氧化铝量	实验室内允许差	实验室间允许差
0.50~1.00	0.05	0.08
>1.00~2.00	0.08	0.12
>2.00	0.12	0.15