

前 言

本标准编写规则是根据 GB/T 1.1—1993《标准化工作导则 第1单元：标准的起草与表达规则第1部分：标准编写的基本规定》进行的。

本标准的碳化硅耐火材料中三氧化二铝的测定原理、试剂、分析步骤及结果计算是参考 JIS R 6124 的有关规定而制定的。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由全国耐火材料标准化技术委员会提出并归口。

本标准起草单位：武汉冶金建筑研究所。

本标准主要起草人：林炳熹、冯毅。

中华人民共和国国家标准

碳化硅耐火材料化学分析方法 EDTA 容量法测定三氧化二铝量

GB/T 16555.4—1996

Chemical analysis for silicon carbide refractories—
Determination of alumina—
EDTA gas volumetric method

1 范围

本标准规定了 EDTA 容量法测定三氧化二铝量的方法提要、试剂、试样、分析步骤、分析结果的表述及允许差。

本标准适用于不含锆、锰、铬等重金属的碳化硅耐火材料中三氧化二铝量的测定。

测定范围：三氧化二铝 1.00%~60.00%。

本标准遵守 GB 1467《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。

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。在标准出版时，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 8170 数值修约规则

GB/T 2007.1—87 散装矿石产品取样、制样通则 手工取样方法

GB/T 2007.2—87 散装矿石产品取样、制样通则 手工制样方法

GB/T 10325—88 耐火制品堆放、取样、验收、保管和运输规则

3 方法提要

试样用混合熔剂熔融，硝酸浸取，在 pH1 左右加 EDTA 掩蔽铁，加苦杏仁酸掩蔽钛，在 pH 3.5~4.0，加过量 EDTA，铋盐回滴测定铝。

4 试剂

4.1 混合熔剂：4 份无水碳酸钠与 1 份硼酸混匀研细。

4.2 硝酸($\rho=1.42\text{ g/cm}^3$)。

4.3 氨水(1+1)。

4.4 硝酸(1 mol/L)。

4.5 苦杏仁酸溶液：称苦杏仁酸 10 g 溶于 50 mL 水中，用氨水(1+1)调至 pH3~4，稀至 100 mL 过滤备用。

4.6 缓冲液(pH3.6)：称取无水乙酸钠 35 g 溶于 400 mL 水中，加入 300 mL 冰乙酸，用水稀释至 1 000 mL 混匀。

4.7 缓冲液(pH4.0)：称取无水乙酸钠 69 g 溶于 400 mL 水中，加入 200 mL 冰乙酸，用水稀释至

国家技术监督局 1996-09-27 批准

1997-03-01 实施

1 000 mL混匀。

4.8 二甲酚橙指示剂(5 g/L)。

4.9 次甲基兰指示剂(1 g/L)。

4.10 磺基水杨酸溶液(0.1 g/mL)。

4.11 氧化铝标准溶液:称取 0.5 292 g 金属铝(99.999%)于塑料烧杯中,加约 50 mL 水,5~10 g 氢氧化钠,使其溶解(必要时在水浴上低温加热溶解)。稍冷,加硝酸($\rho=1.42\text{ g/cm}^3$)至呈酸性后过加约 10 mL,移入 600 mL 烧杯中,加热煮沸使溶液透明,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.0 010 g 氧化铝。

4.12 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液(0.01 mol/L):称取 3.72 g EDTA($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,下同)于烧杯中,分次加水搅拌至全部溶解(必要时可稍加热),冷却,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.13 硝酸铋标准溶液(0.01 mol/L):称取 5 g 硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,下同)溶于 37.5 mL 硝酸(1+1)中,加热煮沸 1 min 左右,冷却,稀释至 1 000 mL,混匀。

4.14 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液(0.05 mol/L):称取 18.6 g EDTA 于烧杯中,分次加水搅拌至全部溶解(必要时可稍加热),冷却,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.15 硝酸铋标准溶液(0.025 mol/L):称取 12 g 硝酸铋溶于 37.5 mL 硝酸(1+1)中,加热煮沸 1 min 左右,冷却,稀释至 1 000 mL,混匀。

按下述方法求硝酸铋标准溶液换算成 EDTA 标准溶液的换算系数(K 值):

称取 20.00 mL EDTA 标准溶液(4.12 或 4.14)加水至约 200 mL,加 pH4 缓冲液 20 mL,加二甲酚橙指示剂(4.8)4~5 滴,次甲基兰指示剂(4.9)1~2 滴,以相应浓度的硝酸铋标准溶液(4.13 或 4.15)滴到紫红色,再以相应浓度的 EDTA 标准溶液滴到亮黄(绿)色即为终点。按式(1)计算 K 值。

$$K = \frac{V_1}{V_2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: V_1 ——EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定时所用硝酸铋标准溶液的体积, mL。

按下述方法标定 EDTA 标准溶液对氧化铝的滴定度(T):

移取 10.00 mL 或 50.00 mL 氧化铝标准溶液(4.11)于烧杯中,加 20 mL 或 50 mL EDTA 标准溶液(4.12 或 4.14),视铝含量而定,一般过量 10 mL 左右,以下按分析步骤中的 Al_2O_3 的测定(同 6.4.3)。

按式(2)计算滴定度(T):

$$T = \frac{V_1 \times c}{V_2 - V_3 \times K} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: V_1 ——移取氧化铝标准溶液的体积, mL;

c ——氧化铝标准溶液的浓度, g/mL;

V_2 ——二次加入 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_3 ——所用硝酸铋标准溶液的体积, mL;

K ——硝酸铋标准溶液换算成 EDTA 标准溶液的换算系数。

5 试样

5.1 实验室样品的采制

对定型制品,按 GB 10325—88 第三章采样,在切(钻)取有关的物理检验用试样后,将剩余部分的表皮除去,然后各取 100 g 以上,合并作为实验室样品;对不定形材料,可按 GB 2007.1 和 GB 2007.2 分别进行采样和制样。

5.2 试样的制备

对定型制品,将 5.1 所得实验室样品全部破碎至 2.0 mm 以下,缩分出 100 g。再用钢研钵击碎至

0.9 mm 以下,缩分出 25 g,然后用钢研钵反复击碎至全部通过 0.088 mm 筛,并用磁铁吸除引入的铁;对不定形材料,从 5.1 所得实验室样品中缩分出 25 g,用钢研钵反复击碎至全部通过 0.088 mm 筛,用磁铁吸除引入的铁。

最后将试样于 110℃ 烘 2 h,置于干燥器中冷至室温。

6 分析步骤

6.1 试料

称取 0.25 g 试料,精确至 0.000 1 g。用二份试料进行测定。

6.2 空白试验

随同试样做空白试验,所用试剂须取自同一试剂瓶。

6.3 校证试验

随同试样分析同类标准样品。

6.4 测定

6.4.1 将试料置于铂坩埚中放在高温炉里逐渐升温至 1 000℃,保温 30 min,取出冷却,加混合熔剂(4.1)3~4 g,混匀,另取 1 g 混合熔剂(4.1)复盖其上,加盖并留有缝隙,置于高温炉中(炉温在 800℃ 以下)升温至 1 100~1 150℃,保持 30~40 min,(熔样过程摇动坩埚 2~3 次),等试料完全分解,取出坩埚,冷却。

6.4.2 将坩埚置于盛有 150~200 mL 沸水及 30 mL 硝酸(4.2)的烧杯中,加热至熔融物全部溶解,用水洗出坩埚及盖,将溶液煮沸 1 min,冷至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。放置 10 min,用快速滤纸干过滤(若未见胶状沉淀可省去干过滤)。

6.4.3 移取 50.00 mL 滤液(6.4.2)于烧杯中,用氨水(4.3)调至恰好出现稳定沉淀,立即加入硝酸(4.4)15~20 mL,调节试液 pH1(精密 pH 试纸检验,下同),滴加磺基水杨酸(4.10)2~3 滴至试液出现红色,用 EDTA 标准溶液(4.12 或 4.14,与下面测定用同一浓度),慢慢滴至红色褪尽并过量 1 mL,搅拌 0.5 min,加入 4~5 滴二甲酚橙指示剂(4.8),1~2 滴次甲基兰指示剂(4.9),用硝酸铋标准溶液(4.13 或 4.15,与下面测定用同一浓度),慢慢滴至稳定红色后再用原 EDTA 标准溶液(4.12 或 4.14)滴至亮(黄)绿色不变。(此时 EDTA 不计量)。

6.4.4 搅拌下加入 20~50 mL EDTA 标准溶液(4.12 或 4.14,由试液中含铝量而定,一般过量 10 mL),加入 10 mL 苦杏仁酸溶液(2.4),用氨水(4.3)调至 pH2~3,加入 pH3.6 缓冲液(4.6)10 mL,加热至沸搅拌后取下冷至室温,加 pH4.0 缓冲液(4.7)20 mL,补加 2~3 滴二甲酚橙指示剂(4.8),以硝酸铋标准溶液(4.13 或 4.15,与 EDTA 标准溶液相对应浓度)滴至稳定红色,用原 EDTA 标准溶液(4.12 或 4.14,用先加入的同一浓度)慢慢滴至亮(黄)绿色即为终点。

7 分析结果的表述

7.1 分析值的计算

按式(3)计算三氧化二铝的质量百分数:

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\%) = \frac{T \times (V_1 - V_2 \times K)}{m \times \frac{V}{250}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: T ——EDTA 标准溶液对氧化铝的滴定度, g/mL;

V_1 ——二次加入 EDTA 标准溶液的总体积, mL;

V_2 ——所用硝酸铋标准溶液的体积, mL;

K ——硝酸铋标准溶液换算成 EDTA 标准溶液的换算系数;

m ——试料的质量, g;

V——分取试液的体积, mL。

7.2 分析值的验收

检查校正试验中标准样品的分析值与其标准值是否一致。只有当标准样品的分析值与其标准值一致时, 试样中该成分的分析值才有效, 方能按 7.3 进行该成分最终结果的计算, 否则应重新进行该成分的测定。

7.3 最终结果的计算

当所得的二个有效分析值之差的绝对值不大于其对应的允许差(见表 1)时, 计算其算术平均值, 按 GB 8170 的进舍规则修约至小数第二位作为该成分的最终结果, 否则按附录 A(标准的附录)进行追加分析和数据处理, 以所得平均值按 GB 8170 的进舍规则修约至小数第二位作为该成分的最终结果。

8 允许差

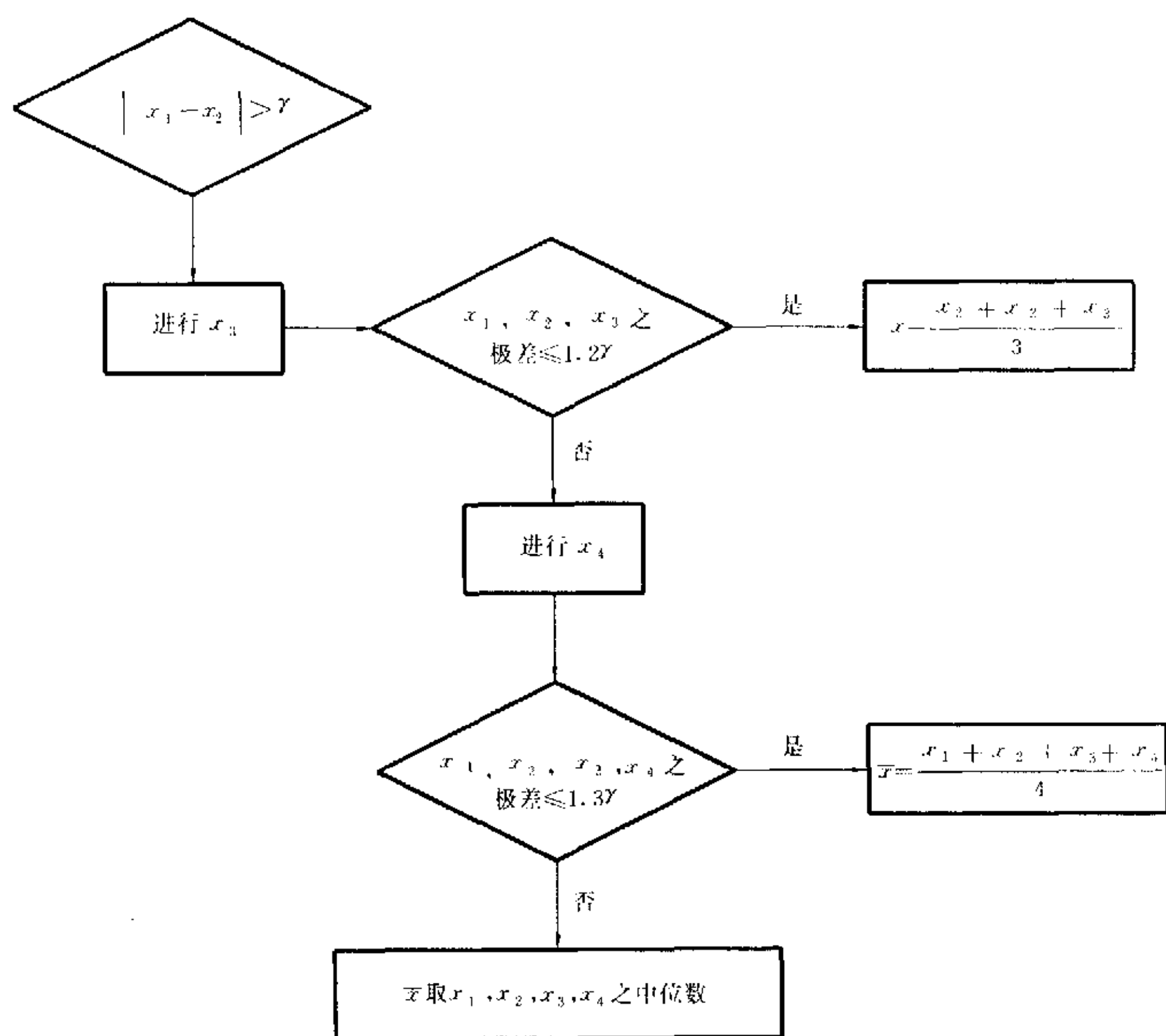
在重复性条件所得二个单次分析值的允许差见表 1。

表 1 允许差

%

三氧化二铝含量	允许差
≤ 5.00	0.40
5.01~20.00	0.50
20.01~60.00	0.60

附录 A
(标准的附录)
追加分析和数据处理程序



上述: x_i ——单次分析值;
 γ ——允许差。