



中华人民共和国国家标准

GB/T 5195.8—2006

代替 GB/T 5195.8—1985、GB/T 5195.9—1985

萤石 二氧化硅含量的测定

Fluorspar—Determination of silicon dioxide content

2006-08-16 发布

2007-01-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准代替 GB/T 5195.8—1985《氟石化学分析方法 钼蓝分光光度法测定二氧化硅量》和 GB/T 5195.9—1985《氟石化学分析方法 氢氟酸重量法测定二氧化硅量》。

本标准是对 GB/T 5195.8—1985 和 GB/T 5195.9—1985 的修订,与 GB/T 5195.8—1985 和 GB/T 5195.9—1985 比较,主要变化如下:

- 将标题《氟石化学分析方法 钼蓝分光光度法测定二氧化硅量》、《氟石化学分析方法 氢氟酸重量法测定二氧化硅量》改为《萤石 二氧化硅含量的测定》;
- 增加了前言、规范性引用文件;
- 本标准包括三个方法:钼蓝分光光度法是对 GB/T 5195.8—1985 的修订;氢氟酸重量法是对 GB/T 5195.9—1985 的修订;还原型钼蓝分光光度法为新制订的方法,修改采用 ISO 5438:1993《还原型钼蓝光度法测定二氧化硅量》;
- 钼蓝分光光度法与 GB/T 5195.8—1985 比较,主要不同有:
 - a) 在方法提要中将盐酸的浓度由“0.05~0.20 N”改为“0.05 M~0.20 M”;调整酸度由“3 N”改为“3 M”;
 - b) 增加了空白试验,并调整了相应的计算公式;
 - c) 试样测定次数由原“分析时应称取三份试样进行测定取平均值”改为“同一试样,应取两份试料进行测定”;
 - d) 试验样品改为“样品于玛瑙研钵中研磨并全部通过 0.063 mm 筛孔,并于 105℃±2℃干燥 2 h,干燥器中冷却至室温”;
- 氢氟酸重量法与 GB/T 5195.9—1985 比较,主要不同有:
 - a) 将原分析方法的测定上限由 35.00% 调整到 40.00%;
 - b) 试验样品改为“样品于玛瑙研钵中研磨并全部通过 0.063 mm 筛孔,并于 105℃±2℃干燥 2 h,干燥器中冷却至室温”;
 - 试样测定次数由原“分析时应称取三份试样进行测定取平均值”改为“同一试样,应取两份试料进行测定”;
 - c) 增加了空白试验,并调整了相应的计算公式;
- 还原型钼蓝分光光度法与 ISO 5438:1993《还原型钼蓝光度法测定二氧化硅量》比较,增加了方法允许差。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由冶金工业信息标准研究院归口。

本标准起草单位:宝山钢铁股份有限公司。

本标准主要起草人:刘小平、朱莉、王伟敏、徐元财。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 5195.8—1985、GB/T 5195.9—1985。

萤石 二氧化硅含量的测定

警告:使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了测定萤石中二氧化硅含量方法的原理、试剂、试样、分析步骤、结果计算及允许差。

本标准包括三个方法:钼蓝分光光度法,测定范围(质量分数):0.10%~2.00%;重量法,测定范围(质量分数):1.50%~40.00%;还原型钼蓝分光光度法,测定范围(质量分数):0.05%~4.00%。

本标准适用于萤石中二氧化硅含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 2008 散装氟石取样、制样方法(GB/T 2008—1987, neq ISO 3081:1986)

3 钼蓝分光光度法

3.1 原理

试样以碳酸钠-硼酸熔融,以稀盐酸浸取,在0.05 M~0.20 M酸度下,使硅酸与钼酸铵生成黄色硅钼杂多酸,加入乙醇以提高方法的灵敏度和稳定性。调整酸度为3 M以消除磷、砷的干扰,用抗坏血酸将硅钼黄还原成硅钼蓝。于波长700 nm处测量吸光度。

3.2 试剂和材料

分析中除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水。

3.2.1 无水碳酸钠与四硼酸钠:1+1。

3.2.2 乙醇。

3.2.3 盐酸:1+1。

3.2.4 盐酸:16+84。

3.2.5 钼酸铵溶液:100 g/L。

3.2.6 抗坏血酸溶液:10 g/L,用时现配。

3.2.7 高锰酸钾溶液:10 g/L。

3.2.8 二氧化硅标准溶液:称取0.200 0 g预先在1 050℃灼烧5 min并置于干燥器中冷至室温的二氧化硅(基准试剂)置于铂坩埚中,用2.0 g碳酸钠(基准试剂)混匀,再覆盖1.0 g。盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于高温炉中,由低温升至950℃后熔融30 min,取出,冷至室温。将坩埚放入250 mL聚四氟乙烯烧杯中,加入100 mL水,加热至微沸,待熔块完全溶解后用水洗出坩埚及盖,迅速转入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。再迅速转入干燥的聚乙烯瓶中。

3.3 试样

3.3.1 按照GB/T 2008制备试样。

3.3.2 试样于玛瑙研钵中研磨并全部通过0.063 mm筛孔,并于105℃±2℃干燥2 h,干燥器中冷却至室温。

3.4 分析步骤

3.4.1 测定次数

对同一试样,应称取两份试料进行测定。

3.4.2 试料量

称取 0.20 g 试样(准确至 0.000 1 g)。

3.4.3 空白试验

随同试料分析做空白试验。

3.4.4 测定

3.4.4.1 将试料(3.4.2)置于预先盛有 2.0 g 碳酸钠-四硼酸钠混合熔剂(3.2.1)的铂坩埚中,小心混匀并覆盖 1.0 g。

3.4.4.2 盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于高温炉中,由低温升至 900℃~950℃ 后熔融 20 min~30 min,取出冷至室温。

3.4.4.3 将坩埚放入 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 100 mL 盐酸(3.2.4),加热至微沸,待熔块完全溶解后用热水洗出坩埚及盖,溶液冷却至室温。

3.4.4.4 将溶液(3.4.4.3)用快速滤纸过滤于 200 mL 容量瓶中,用水洗涤烧杯及滤纸各 4 次~5 次,并稀释刻度。混匀后立即将试液转入至另一干燥塑料杯中。

3.4.4.5 移取 5.00 mL 溶液(3.4.4.4)置于 150 mL 烧杯中,加 20 mL 水、1 滴高锰酸钾溶液(3.2.7),混匀。加入 10 mL 乙醇(3.2.2)混匀,加热至沸,立即转入预先盛有 2.5 mL 钼酸铵溶液(3.2.5)的 100 mL 容量瓶中,混匀。

3.4.4.6 将溶液(3.4.4.5)放置 10 min,加入 50 mL 盐酸(3.2.3)混匀,放置 2 min,立即加入 5 mL 抗坏血酸溶液(3.2.6)混匀。放置 30 min,用水稀释制刻度,混匀。

3.4.4.7 将部分溶液(3.4.4.6)移入 1 cm 的比色皿中,以随同试料的空白为参比,于分光光度计波长 700 nm 处测量其吸光度。从校准曲线上查出相应的二氧化硅量。

3.4.5 校准曲线的绘制

3.4.5.1 移取 0.00、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL、0.50 mL、0.75 mL、1.00 mL 二氧化硅标准溶液(3.2.8)于一组预先盛有 5.0 mL 空白溶液的 150 mL 烧杯中,以下按 3.4.4.5~3.4.4.6 向时显色。按 3.4.4.7 测量其吸光度。以二氧化硅量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

3.5 结果计算

按式(1)计算二氧化硅质量分数 w ,数值以 % 表示:

$$w = \frac{(m_2 - m_1)}{m_0 \times \frac{V_1}{V_0}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——自校准曲线上查得的空白试验二氧化硅量,单位为克(g);

m_2 ——自校准曲线上查得的二氧化硅量,单位为克(g);

m_0 ——试料量,单位为克(g)。

3.6 允许差

两次独立分析结果的差值不大于表 1 所列允许差。

表 1 允许差

%

二氧化硅含量(质量分数)	允许差
0.10~0.20	0.05
>0.20~1.00	0.07
>1.00~2.00	0.10

4 重量法

4.1 原理

试样以稀乙酸分解,将碳酸钙分离,用氢氟酸处理残渣,二氧化硅生成四氟化硅挥散,按氢氟酸处理前后的质量差,计算二氧化硅的质量百分数。

4.2 试剂和材料

分析中除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水。

4.2.1 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。

4.2.2 冰乙酸:1+9。

4.2.3 氨水:1+1。

4.3 试样

4.3.1 按照 GB/T 2008 制备试样。

4.3.2 试样于玛瑙研钵中研磨并全部通过 0.063 mm 筛孔,并于 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h,干燥器中冷却至室温。

4.4 分析步骤

4.4.1 测定次数

对同一试样,应称取两份试料进行测定。

4.4.2 试料量

称取 0.25 g 试样(准确至 0.000 1 g)。

4.4.3 空白试验

随同试料分析做空白试验。

4.4.4 测定

4.4.4.1 将试料(4.4.2)置于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 冰乙酸(4.2.2),混匀,盖上表皿,放置 30 min,每隔 10 min 摇匀一次,然后以慢速定量滤纸过滤,用擦棒将附在烧杯壁上的沉淀擦净,用水洗净烧杯及沉淀 4 次~5 次。

4.4.4.2 将沉淀连同滤纸置于洁净的铂坩埚中,低温灰化,然后移入高温炉,在 650°C 灼烧 30 min 取出,冷至室温称量,并反复灼烧至恒量。

4.4.4.3 将残渣用少量水湿润,加入 5 mL 氢氟酸(4.2.1),低温蒸发至干,取下,冷却,再加入 2 mL~3 mL 氢氟酸(4.2.1)蒸发至干时(如硅量高时可再重复进行一次),取下冷却,滴加 4 滴~5 滴氨水(4.2.3)到微碱性,再低温蒸发至干。置于高温炉中在 650°C 灼烧 20 min,取出,稍冷,置于干燥器中,冷至室温后称量,并反复灼烧至恒量。

4.5 结果计算

按式(2)计算二氧化硅的质量分数 w ,数值以 % 表示:

$$w = \frac{(m_4 - m_3) - (m_2 - m_1)}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_1 ——氢氟酸处理后空白连同铂坩埚的质量,单位为克(g);

m_2 ——灰化后空白连同铂坩埚的质量,单位为克(g);

m_3 ——氢氟酸处理后残渣连同铂坩埚的质量,单位为克(g);

m_4 ——灰化后残渣连同铂坩埚的质量,单位为克(g);

m_0 ——试料量,单位为克(g)。

4.6 允许差

两次独立分析结果的差值不大于表 2 所列允许差。

表 2 允许差

%

二氧化硅含量(质量分数)	允许差
1.50~2.00	0.10
>2.00~3.00	0.15
>3.00~5.00	0.18
>5.00~10.00	0.20
>10.00~20.00	0.25
>20.00~40.00	0.30

5 还原型钼蓝分光光度法

5.1 原理

试样以碳酸钠熔融分解,盐酸酸化,加硼酸络合氟化物,加钼酸铵形成硅钼杂多酸,以抗坏血酸消除磷的干扰,加入酒石酸还原成硅钼蓝。

5.2 试剂和材料

分析中除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水。

5.2.1 无水碳酸钠。

5.2.2 硼酸:40 g/L。

5.2.3 盐酸:7 mol/L。

5.2.4 硫酸:7 mol/L。

5.2.5 硫酸:18 mol/L。

5.2.6 钼酸盐溶液:含钼 55 g/L。

a) 称取 28 g 钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 150 mL 水中,稀释至 200 mL。

b) 称取 20 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 150 mL 水中,稀释至 200 mL。

溶液储存于贮存瓶(5.3.3)中,若溶液出现沉淀,需重新配制。

5.2.7 酒石酸溶液:100 g/L。

5.2.8 抗坏血酸溶液:20 g/L。

5.2.9 二氧化硅标准溶液: SiO_2 500 mg/L。

称取 0.250 g(准确至 0.000 2 g)二氧化硅(预先在 1 000℃灼烧至恒量)于铂金坩埚加入 2.5 g 无水碳酸钠(5.2.1),搅拌混匀,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于高温炉,由低温升至 950℃后熔融 30 min,取出,冷至室温。将坩埚放入聚四氟烧杯中,加入温水,小心加热至完全溶解。冷却,移入 500 mL 容量瓶中,稀释刻度。

5.2.10 二氧化硅标准溶液: SiO_2 100 mg/L。

移取 100.00 mL 二氧化硅标准溶液(5.2.9)于 500 mL 容量瓶,稀释至刻度。

5.2.11 缓冲溶液:称取 4 g 无水碳酸钠(5.2.1)于 600 mL 烧杯,加入 300 mL 水,20 mL 硼酸(5.2.2),滴加盐酸(5.2.3)调节 pH 至 2(以 pH 试纸检测),以水稀至 500 mL。

5.3 仪器

5.3.1 铂金坩埚:30 mL。

5.3.2 烧杯:100 mL、250 mL、600 mL、1 000 mL,材质不含硅。

5.3.3 贮存瓶:材质不含硅。

5.3.4 容量瓶:材质不含硅。

5.3.5 分光光度计。

5.3.6 pH 计:配有玻璃电极和甘汞电极,精度 0.05 pH。

5.3.7 烘箱:可控温 105℃±2℃。

5.4 试样

5.4.1 按照 GB/T 2008 制备试样。

5.4.2 试样于玛瑙研钵中研磨并全部通过 0.063 mm 筛孔,并于 105℃±2℃干燥 2 h,干燥器中冷却至室温。

5.5 分析步骤

5.5.1 试料量

称取 0.200 0 g 试料(准确至 0.000 1 g)置于 30 mL 铂金坩埚(5.3.1)中,加 4 g 无水碳酸钠(5.2.1),以搅棒混匀,盖上盖子,于高温炉中至 950℃后熔融 30 min,取出,冷却,于 600 mL 烧杯中加入 200 mL 水于水浴中放置 30 min 溶解,冷却,加水至 300 mL,加硼酸(5.2.2)20 mL,搅拌,混匀,滴加盐酸(5.2.3)调节 pH 至 2(以 pH 试纸检测),移入 500 mL 容量瓶,以水稀至刻度,混匀。

注:此时可能出现乳白色沉淀(BaS),则需静置。

5.5.2 空白试验

随同试料分析做空白试验。

5.5.3 校准曲线的绘制

5.5.3.1 校准溶液的制备

按表 3 移取二氧化硅标准溶液(5.2.10)于 6 个 600 mL 烧杯中,加入 4 g 无水碳酸钠(5.2.1),加 300 mL 水溶解后,滴加盐酸(5.2.3)调节 pH 至 2(以 pH 试纸检测),移入 500 mL 容量瓶,以水稀至刻度,混匀。

表 3 校准溶液的制备

二氧化硅标准溶液(5.2.10)/mL	相应的二氧化硅的质量/μg
0 ^a	0
2.0	8
5.0	20
10.0	40
20.0	80
25.0	100

^a 空白标准溶液(用于绘制标准曲线的试剂空白溶液)。

5.5.3.2 pH 值的调整

移取 20 mL 含二氧化硅 100 μg 溶液(5.5.3.1)于 100 mL 容量瓶中,用水稀至 60 mL,在搅拌下,以硫酸(5.2.4)调节至 pH1.1。

5.5.3.3 显色

移取 20 mL 溶液(5.5.3.1)于 100 mL 容量瓶中,用水稀至 60 mL,根据 5.5.3.2 所示的体积加入硫酸(5.2.4)调节至 pH1.1,加入 10 mL 钼酸盐溶液(5.2.6),摇匀,放置 15 min,加入 5 mL 酒石酸溶液(5.2.7),摇匀,放置 5 min,加入 10 mL 硫酸(5.2.5),2 mL 抗坏血酸溶液(5.2.8),以水稀释至刻度,摇匀,放置 30 min。

5.5.3.4 吸光度的测定

将溶液(5.5.3.3)移入适宜的比色皿,以试剂空白为参比,在波长 800 nm 处测定吸光度,以二氧化硅的质量分数横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

5.5.4 测定

5.5.4.1 pH 值的调整

移取 20 mL 含测试溶液(5.5.1)于 100 mL 容量瓶中,用水稀至 60 mL,在搅拌下,以硫酸(5.2.4)调节至 pH1.1。

5.5.4.2 显色

按表 4 移取溶液(5.5.1)(SiO₂ 量不超过 100 μg)于 100 mL 容量瓶中,按表 2 加入相应的缓冲溶液,用水稀至 60 mL,根据 5.5.4.1 所示的体积加入硫酸(5.2.4)调节至 pH1.1,加入 10 mL 钼酸盐溶液(5.2.6),摇匀,放置 15 min,加入 5 mL 酒石酸溶液(5.2.7),摇匀,放置 5 min,加入 10 mL 硫酸(5.2.5),2 mL 抗坏血酸溶液(5.2.8),以水稀释至刻度,摇匀,放置 30 min。

表 4 分取量及缓冲溶液量的加入

二氧化硅的质量分数(质量分数)/%	分取量/mL	缓冲溶液(5.2.11)加入量/mL
0.05~1.00	20	0
>1.00~2.00	10	10
>2.00~4.00	5	15

5.5.4.3 吸光度的测定

将溶液(5.5.4.2)移入适宜的比色皿,以水为参比,在波长 800 nm 处测定吸光度。

5.6 结果计算

按式(3)计算二氧化硅的质量分数 w ,数值以 % 表示:

$$w = \frac{(m_1 - m_2) \times V_0}{m_0 \times V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- m_0 ——试料量,单位为克(g);
- m_1 ——校准曲线查得试样中的二氧化硅的质量,单位为克(g);
- m_2 ——校准曲线查得空白的二氧化硅的质量,单位为克(g);
- V_0 ——试样稀释的体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——分取的体积,单位为毫升(mL)。

5.7 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 鉴别试料、实验室和分析日期等资料;
- b) 遵守本标准规定的程度;
- c) 分析结果及其表示;
- d) 测定中观察到的异常现象;
- e) 对分析结果可能有影响而本标准未包括的操作,或者任选的操作。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
萤石 二氧化硅含量的测定
GB/T 5195.8—2006

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.bzcbbs.com

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2006 年 12 月第一版 2006 年 12 月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-28377 定价 10.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话: (010)68533533



GB/T 5195.8—2006