



中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T 190.1 ~ 190.11—2001

连铸保护渣化学分析方法

Methods for chemical analysis of continuous
casting mold powder

2001 - 07 - 09 发布

2002 - 01 - 01 实施

国家经济贸易委员会 发布

目 录

YB/T 190.1—2001	连铸保护渣化学分析方法	高氯酸脱水重量法测定二氧化硅含量	1
YB/T 190.2—2001	连铸保护渣化学分析方法	EDTA 滴定法测定氧化铝含量	5
YB/T 190.3—2001	连铸保护渣化学分析方法	EGTA 滴定法测定氧化钙含量	10
YB/T 190.4—2001	连铸保护渣化学分析方法	CyDTA 滴定法测定氧化镁含量	14
YB/T 190.5—2001	连铸保护渣化学分析方法	火焰原子吸收光谱法测定氧化钾、氧化钠含量 ...	19
YB/T 190.6—2001	连铸保护渣化学分析方法	燃烧气体容量法和红外线吸收法测定游离碳 含量	24
YB/T 190.7—2001	连铸保护渣化学分析方法	燃烧气体容量法和红外线吸收法测定碳含量	30
YB/T 190.8—2001	连铸保护渣化学分析方法	邻菲啰啉分光光度法和火焰原子吸收光谱法 测定铁含量	36
YB/T 190.9—2001	连铸保护渣化学分析方法	火焰原子吸收光谱法测定氧化锂含量	42
YB/T 190.10—2001	连铸保护渣化学分析方法	离子选择电极法测定氟含量	46
YB/T 190.11—2001	连铸保护渣化学分析方法	高碘酸钠(钾)光度法和火焰原子吸收光谱法 测定氧化锰含量	51

前 言

YB/T 190 在《连铸保护渣化学分析方法》总标题下,包括以下部分。本标准是其中第 1 部分。

高氯酸脱水重量法测定二氧化硅含量;

EDTA 滴定法测定氧化铝含量;

EGTA 滴定法测定氧化钙含量;

CyDTA 滴定法测定氧化镁含量;

火焰原子吸收光谱法测定氧化钾、氧化钠含量;

燃烧气体容量法和红外线吸收法测定游离碳含量;

燃烧气体容量法和红外线吸收法测定碳含量;

邻菲罗啉分光光度法和火焰原子吸收光谱法测定铁含量;

火焰原子吸收光谱法测定氧化锂含量;

离子选择电极法测定氟含量;

高碘酸钠(钾)光度法和火焰原子吸收光谱法测定氧化锰含量。

本标准由冶金工业信息标准研究院提出并归口。

本标准负责起草单位:邯鄹钢铁集团公司、天津钢管公司。

本标准参加起草单位:宝山钢铁股份有限公司、武汉钢铁集团公司、太原钢铁集团公司、首钢总公司。

本标准主要起草人:卫寿生、侯艳冰、张素霞、郑建华、姚家华。

连铸保护渣化学分析方法
高氯酸脱水重量法测定二氧化硅含量

YB/T 190.1—2001

Methods for chemical analysis of continuous casting mold powder
The perchloric acid dehydration gravimetric method for the
determination of silicon dioxide content

1 范围

本标准规定了高氯酸脱水重量法测定二氧化硅的方法提要、试剂、试样、操作步骤、结果计算和允许差。

本标准适用于连铸保护渣中二氧化硅含量的测定。测定范围:20.00%~50.00%(质量分数)。

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 散装矿产品取样、制样通则 手工制样方法

GB/T 8170—1987 数值修约规则

3 方法提要

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂在铂坩埚中熔融,以含有饱和硼酸的稀盐酸浸取,高氯酸冒烟,用甲醇除硼,盐酸溶解盐类,过滤、洗涤并灼烧成二氧化硅,然后用氢氟酸处理使硅以四氟化硅形式除去。氢氟酸处理前后的重量差为沉淀中二氧化硅含量,用钼蓝光度法测定滤液中二氧化硅含量,两者相加即为试样中二氧化硅含量。

4 试剂

- 4.1 混合溶剂:取 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细混匀。
- 4.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 4.3 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。
- 4.4 甲醇(ρ 0.72 g/mL)。
- 4.5 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。
- 4.6 盐酸(5+95)。
- 4.7 硝酸银溶液(10 g/L)。
- 4.8 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。
- 4.9 盐酸(1+1)硼酸饱和液:取盐酸(ρ 1.19 g/mL)与水等体积混合,逐次加入硼酸搅拌直至有固体硼酸不再溶解。
- 4.10 钼酸铵溶液(60 g/L):过滤后使用。

4.11 草-硫混酸:草酸(40 g/L)与硫酸(1+3.5)以4:1混合。

4.12 硫酸亚铁铵溶液(50 g/L):称5 g 硫酸亚铁铵,加水溶解,加1 mL 硫酸(1+1),用水稀至100 mL(现用现配)。

4.13 硫酸(1+1)。

4.14 二氧化硅标准溶液:

4.14.1 二氧化硅标准贮存溶液:称取0.250 0 g 预先灼烧2 h 的二氧化硅(基准试剂),置于盛有3 g 无水碳酸钠的铂坩埚中,混匀。另取1 g 无水碳酸钠覆盖其上,将坩埚加盖后置于约800℃的高温炉中,然后升温至约1 000℃保持5 min,取出冷却,置于塑料杯中,用400 mL 沸水浸出,以水洗出坩埚及盖,冷却至室温,移入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮于塑料瓶中。此溶液1 mL 含250 μg 二氧化硅。

4.14.2 二氧化硅标准溶液:移取10.00 mL 二氧化硅标准贮存溶液,置于250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮于塑料瓶中。此溶液1 mL 含10 μg 二氧化硅。

5 试样

按GB/T 2007.2的规定制备试样,试样应全部通过0.097 mm(160目)筛孔,并在105℃~110℃预干燥1 h~2 h,置于干燥器中冷却至室温。

6 分析步骤

安全须知:通常在有氨、亚硝酸蒸气或有机物存在时,冒高氯酸烟可能会引起爆炸。高氯酸冒烟操作必须在通风柜中进行。

6.1 测定次数:同一试样,应称取两份试料进行测定。

6.2 试料量:称取0.500 0 g 试料。

6.3 空白试验:随同试料进行空白试验,试剂必须取自同一试剂瓶。

6.4 测定

6.4.1 将试料置于铂坩埚中,在800℃左右的高温炉中烧30 min 取出冷却。

6.4.2 加3 g 混合溶剂(4.1)于铂坩埚中与试料搅匀,再覆盖2 g 混合溶剂(4.1),于950℃的高温炉中熔5 min~6 min 取出坩埚,摇动使熔融物附于坩埚壁上冷却。

6.4.3 置铂坩埚于盛有40 mL 盐酸硼酸液(4.9)的烧杯中,低温加热浸取,以水洗出坩埚。

6.4.4 将溶液低温蒸至体积约10 mL 左右,加入20 mL 甲醇(4.4),继续低温蒸至干涸。

6.4.5 加入20 mL 盐酸(4.2)和少量水加热溶解盐类,再加入20 mL 高氯酸(4.3)加热至冒浓厚白烟20 min 取下。

6.4.6 加入10 mL 盐酸(4.2)和50 mL 热水,加热搅拌溶解盐类后以加有少许纸浆的中速定量滤纸过滤,滤液收集于250 mL 容量瓶中,以热盐酸(4.6)洗净烧杯,洗沉淀5~6次,再用热水洗至无氯离子[用硝酸银溶液(4.7)检验],滤液冷却至室温,以水稀至刻度混匀,保留用于残留硅的测定。

6.4.7 沉淀连同滤纸置铂坩埚中低温烘干灰化,于1 000℃高温炉内烧40 min 取出,稍冷置于干燥器中冷至室温称量,并反复灼烧(每次15 min)至恒量(m_1)。

6.4.8 将沉淀以水湿润加3~4滴硫酸(4.13),加入5 mL 氢氟酸(4.5)加热冒尽硫酸烟。

6.4.9 将铂坩埚置1 000℃炉中烧20 min 取出,干燥器中冷却至室温,称量,并反复灼烧到恒量(m_2)。

6.4.10 分取滤液5.00 mL 于100 mL 容量瓶中,加水15 mL,钼酸铵溶液5 mL(4.10)混匀,放置10 min~15 min(室温低于20℃时放置20 min~30 min),加草-硫混酸10 mL(4.11)并混匀,立即加硫酸亚铁铵溶液5 mL(4.12),混匀,用水稀至刻度摇匀。用1 cm 吸收皿,以试验空白溶液为参比,于分光光度计波长650 nm 处,测量吸光度,从工作曲线上求得二氧化硅含量。

6.4.11 工作曲线绘制

分取 0、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 二氧化硅标准溶液(4.14.2),分别置于 100 mL 容量瓶中,分别加入试验空白溶液 5 mL,用水补充体积至 20 mL,以下按 6.4.10 中,从加钼酸铵溶液 5 mL 比色测定步骤进行。绘制工作曲线。

7 分析结果计算

7.1 按式(1)计算二氧化硅的质量分数:

$$w(\text{SiO}_2)(\%) = \left[\frac{(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)}{m} + \frac{m_5 \times 10^{-6}}{m \times \frac{V_1}{V}} \right] \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中: m_1 ——氢氟酸处理前沉淀与坩埚重量,单位为 g;
 m_2 ——氢氟酸处理后残渣与坩埚重量,单位为 g;
 m_3 ——氢氟酸处理前空白试验的沉淀与坩埚重量,单位为 g;
 m_4 ——氢氟酸处理后空白试验的残渣与坩埚重量,单位为 g;
 m_5 ——工作曲线上查得滤液中二氧化硅含量,单位为 μg ;
 m ——称样量,单位为 g;
 V_1 ——分取试液体积,单位为 mL;
 V ——试液总体积,单位为 mL。

7.2 最终结果计算:当所测得试样的两个分析值之差不大于表 1 所规定的允许差时,则予以平均计算为最终分析结果。数值修约按 GB/T 8170 的规定进行。

8 允许差

表 1 %

二氧化硅的质量分数	允 许 差
20.00~30.00	0.50
>30.00~50.00	0.60

9 试验报告

- 试验报告应包括下列内容:
- a) 鉴别试料、实验室的分析日期等资料;
 - 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本标准未包括的操作,或者任选的操作。

前 言

YB/T 190 在《连铸保护渣化学分析方法》总标题下,包括以下部分。本标准是其中的第 2 部分。

- 高氯酸脱水重量法测定二氧化硅含量;
- EDTA 滴定法测定氧化铝含量;
- EGTA 滴定法测定氧化钙含量;
- CyDTA 滴定法测定氧化镁含量;
- 火焰原子吸收光谱法测定氧化钾、氧化钠含量;
- 燃烧气体容量法和红外线吸收法测定游离碳含量;
- 燃烧气体容量法和红外线吸收法测定碳含量;
- 邻菲罗啉分光光度法和火焰原子吸收光谱法测定铁含量;
- 火焰原子吸收光谱法测定氧化锂含量;
- 离子选择电极法测定氟含量;
- 高碘酸钠(钾)光度法和火焰原子吸收光谱法测定氧化锰含量。

本标准由冶金工业信息标准研究院提出并归口。

本标准负责起草单位:首钢总公司、天津钢管公司。

本标准参加起草单位:宝山钢铁股份有限公司、太原钢铁(集团)有限公司、武汉钢铁(集团)公司、邯郸钢铁(集团)公司。

本标准主要起草人:宁伟光、张东生、张 磊、姜桂连、马小冬。

中华人民共和国黑色冶金行业标准

连铸保护渣化学分析方法
EDTA 滴定法测定氧化铝含量

YB/T 190.2—2001

Methods for chemical analysis of continuous casting mold powder
EDTA titrimetric method for
determination of aluminium oxide content

1 范围

本标准规定了 EDTA 滴定法测定氧化铝量的方法提要、试剂、试样、分析步骤、结果计算、允许差。
本标准适用于连铸保护渣中氧化铝的测定。测定范围:1.00%~30.00%(质量分数)。

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 散装矿产品取样、制样通则 手工制样方法
GB/T 8170—1987 数值修约规则

3 方法提要

试样用盐酸、氢氟酸溶解,高氯酸冒烟赶氟,残渣用混合熔剂熔融,稀盐酸浸取,氨水分离钙、镁,沉淀其中的铁、钛用氢氧化钠分离。加入过量 EDTA 标准溶液,在弱酸性溶液中,铝与 EDTA 络合,用 PAN 作指示剂,硫酸铜标准溶液回滴过量的 EDTA,测定氧化铝量。

4 试剂

- 4.1 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。
- 4.2 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。
- 4.3 氨水(ρ 0.90 g/mL)。
- 4.4 盐酸(1+1)。
- 4.5 盐酸(1+99)。
- 4.6 硫酸(1+1)。
- 4.7 氯化铵溶液(200 g/L)。
- 4.8 氯化铵溶液(10 g/L)。
- 4.9 氢氧化钠溶液(500 g/L)。
- 4.10 氢氧化钠溶液(10 g/L)。
- 4.11 氧化铝标准溶液:称取 0.529 3 g 金属铝(99.99%),置于聚四氟乙烯烧杯中,加 20 mL 水,10 mL ~15 mL 氢氧化钠溶液(4.9),低温溶解,以盐酸(4.4)中和至沉淀出现,并过量 20 mL,加热煮沸 1 min ~2 min 至溶液清亮,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化

铝。

4.12 硫酸铜标准溶液 $[c(\text{CuSO}_4)=0.01\text{ mol/L}]$:称取 2.5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于水,加 2~4 滴硫酸(4.6),用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.13 EDTA 标准溶液 $[c(\text{EDTA})=0.015\text{ mol/L}]$:称取 5.58 g 乙二胺四乙酸二钠于 1 000 mL 烧杯中,加水 500 mL,加热全部溶解,冷却,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

按下述方法求硫酸铜标准溶液换算成 EDTA 标准溶液的换算系数(K 值):移取 10.00 mL EDTA 标准溶液(4.13)于烧杯中,加水至约 200 mL,加 20 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液(4.18),12 滴 PAN 指示剂溶液(4.14),以硫酸铜标准溶液(4.12)滴定至溶液由桔红色变为玫瑰红色,即为终点。

按式(1)计算 K 值:

$$K = \frac{10.00}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中: 10.00——移取 EDTA 标准溶液的体积,单位为 mL;

V ——滴定时所用硫酸铜标准溶液的体积,单位为 mL。

注:若极差超过 0.1 mL 时,应重新标定。

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 氧化铝标准溶液(4.11)于烧杯中,加入 30.00 mL EDTA 标准溶液(4.13),加水至约 200 mL,加 1~2 滴酚酞指示剂(4.17),用氢氧化钠溶液(4.9)中和至微红色,再用盐酸(4.4)调至红色消失,加 20 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液(4.18),加热煮沸 5 min,取下,加 5 mL PAN 指示剂溶液(4.14),以硫酸铜标准溶液(4.12)趁热滴定至溶液由桔红色变为玫瑰红色,即为终点。按式(2)计算滴定度。

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

式中: V_1 ——移取氧化铝标准溶液的体积,单位为 mL;

V_2 ——加入 EDTA 标准溶液的体积,单位为 mL;

V_3 ——回滴过量 EDTA 标准溶液所用硫酸铜标准溶液的体积,单位为 mL;

c ——氧化铝标准溶液的浓度,单位为 g/mL;

K ——硫酸铜标准溶液换算成 EDTA 标准溶液的换算系数;

T ——滴定度,单位为 g/mL。

注:若极差超过 0.1 mL 时,应重新标定。

4.14 PAN 指示剂溶液(1 g/L):称取 0.1 g 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)溶于乙醇中,并用乙醇稀释至 100 mL。

4.15 甲基红指示剂溶液(1 g/L):称取 0.1 g 甲基红溶于 60 mL 乙醇中,用水稀释至 100 mL,混匀。

4.16 甲基橙指示剂溶液(1 g/L):称取 0.1 g 甲基橙溶于 60 mL 乙醇中,用水稀释至 100 mL,混匀。

4.17 酚酞指示剂溶液(1 g/L):称取 1 g 酚酞溶于 50 mL 乙醇中,用水稀释至 100 mL,混匀。

4.18 乙酸-乙酸铵缓冲溶液($\text{pH}=4.5$):称取 77 g 乙酸铵溶液溶于水,加 58.9 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.19 混合熔剂:2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细混匀,贮于磨口瓶中。

5 试样

按 GB/T 2007.2 的规定制备试样。

5.1 试样应全部通过 0.097 mm(160 目)的筛孔。

5.2 试样分析前应在 105℃~110℃烘 2 h,置于干燥器冷至室温,备用。

6 分析步骤

安全须知: 通常在有氨、亚硝酸蒸汽或有机物存在时,冒高氯酸烟可能会引起爆炸。高氯酸冒烟操作必须在通风柜中进行。

6.1 测定次数

同一试样,在同一实验室,应由同一人在不同时间内进行 2 次测定。

6.2 试料量

称取 0.250 0 g 试料。

6.3 空白试验

随同试样做空白试验,所用试剂必须取自同一试剂瓶。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.2)置于聚四氟乙烯烧杯中,少许水湿润,加入 15 mL 盐酸(4.4),5 mL 氢氟酸(4.2),低温加热溶解,加 10 mL 高氯酸(4.1),加热赶尽高氯酸至干,取下稍冷,用水冲洗杯壁,加 5 mL 高氯酸,加热冒烟,赶尽高氯酸。加水 100 mL,冲洗杯壁,加盐酸(4.4)5 mL,加热,溶液沸腾 2 min,溶解盐类。溶液过滤,洗烧杯 3 遍~4 遍,洗沉淀 7 遍~8 遍,滤液保留。

6.4.2 将不溶物连同滤纸放入铂坩埚中灰化,加入 1 g~2 g 混合熔剂(4.19),盖上铂盖,置于高温炉中,在 950℃~1 050℃熔融,6 min 取出,冷却至室温。用滤纸擦净坩埚外壁,置于盛有 20 mL 盐酸(4.4)和 50 mL 水的烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用热的稀盐酸(4.5)洗净坩埚及盖,溶液同滤液(6.4.1)合并,加 10 mL 氯化铵溶液(4.7),2 滴甲基红指示剂溶液(4.15),用氨水调溶液至刚好黄色,过量 2 滴。加热,煮沸 1 min,70℃保温 20 min 至沉淀完全,用快速滤纸过滤,用热的氯化铵溶液(4.8)洗烧杯 3 遍~4 遍,洗沉淀 7 遍~8 遍,沉淀保留。

6.4.3 用热盐酸(4.5)及热水洗净滤纸加热溶解沉淀,冷却后将溶液移到 250 mL 容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀。取 50.00 mL 上述溶液于 250 mL 烧杯中加水到 100 mL,加氢氧化钠溶液(4.9)至铁沉淀完全再过量 10 mL,煮沸 1 min,取下冷却。用快速滤纸过滤于 400 mL 烧杯中,用热的氢氧化钠溶液(4.10)洗涤烧杯及沉淀 7 遍~8 遍,弃去沉淀。

6.4.4 烧杯中加入 15.00 mL~40.00 mL EDTA 标准溶液(4.13),记下读数 V_1 (视铝含量而定,一般过量 5 mL~10 mL),加甲基橙指示剂溶液(4.16)1 滴,用盐酸(4.4)中和至溶液呈红色,再过量 2 滴,煮沸取下,再以氨水调至溶液呈黄色。加 10 mL~12 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液(4.18),加热煮沸 2 min,取下,用水洗杯壁及表皿,加 12 滴 PAN 指示剂溶液(4.14),用硫酸铜标准溶液(4.12)趁热滴定至溶液变为紫红色,即为终点,记下读数 V_2 。

7 分析结果的计算

7.1 按式(3)计算氧化铝的质量分数:

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

式中: T ——EDTA 标准溶液对氧化铝的滴定度,单位为 g/mL;

V_1 ——加入 EDTA 标准溶液的体积,单位为 mL;

V_2 ——回滴过量 EDTA 标准溶液所用硫酸铜标准溶液的体积,单位为 mL;

K ——硫酸铜标准溶液换算成 EDTA 标准溶液的换算系数;

m ——试料量,单位为 g;

V ——分取试液的体积,单位为 mL。

7.2 最终结果计算

当所得试样的两个有效分析值之差不大于表 1 规定的允许差时,则可予以平均,计算为最终分析结果。数值修约按 GB/T 8170 的规定进行。

8 允许差

表 1%

氧化铝的质量分数	允 许 差
<5.00	0.30
≥5.00~<10.00	0.40
≥10.00~<30.00	0.60

9 试验报告

- 试验报告应包括下列内容：
- a) 鉴别试料、实验室的分析日期等资料；
 - 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本标准未包括的操作,或者任选的操作。

前 言

YB/T 190 在《连铸保护渣化学分析方法》总标题下,包括以下部分。本标准是其中的第 3 部分。

- 高氯酸脱水重量法测定二氧化硅含量;
- EDTA 滴定法测定氧化铝含量;
- EGTA 滴定法测定氧化钙含量;
- CyDTA 滴定法测定氧化镁含量;
- 火焰原子吸收光谱法测定氧化钾、氧化钠含量;
- 燃烧气体容量法和红外线吸收法测定游离碳含量;
- 燃烧气体容量法和红外线吸收法测定碳含量;
- 邻菲罗啉分光光度法和火焰原子吸收光谱法测定铁含量;
- 火焰原子吸收光谱法测定氧化锂含量;
- 离子选择电极法测定氟含量;
- 高碘酸钠(钾)光度法和火焰原子吸收光谱法测定氧化锰含量。

本标准由冶金工业信息标准研究院提出并归口。

本标准起草单位:首钢总公司、天津钢管公司。

本标准参加起草单位:宝山钢铁股份有限公司、太原钢铁(集团)有限公司、包头钢铁稀土公司。

本标准主要起草人:宁伟光、张东生、张 磊、胡秉仁、王惠斌。

连铸保护渣化学分析方法
EGTA 滴定法测定氧化钙含量

YB/T 190.3—2001

Methods for chemical analysis of continuous casting mold powder
EGTA titrimetric method for the
determination of calcium oxide content

1 范围

本标准规定了乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA)滴定法测定氧化钙含量的方法提要、试剂、试样、分析步骤、结果计算、允许差。

本标准适用于连铸保护渣中氧化钙含量的测定。测定范围:20.00%~50.00%(质量分数)。

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 散装矿产品取样、制样通则 手工制样方法
- GB/T 8170—1987 数值修约规则

3 方法提要

试样用盐酸、氢氟酸溶解,高氯酸冒烟赶氟,残渣用混合熔剂熔融,稀盐酸浸取,以氨水分离铁、铝、钛,铜试剂分离锰。取部分滤液,在 pH 大于 13 时,加钙黄绿素-茜素混合指示剂,用 EGTA 标准溶液滴定,测定氧化钙含量。

4 试剂

- 4.1 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。
- 4.2 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。
- 4.3 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。
- 4.4 氨水(ρ 0.90 g/mL)。
- 4.5 盐酸(1+1)。
- 4.6 盐酸(2+98)。
- 4.7 氢氧化钾溶液(300 g/L)。
- 4.8 氯化铵溶液(400 g/L)。
- 4.9 氯化铵溶液(10 g/L)。
- 4.10 二乙醇胺溶液(1+10)。
- 4.11 氧化钙标准溶液:称取 0.892 3 g 预先在 105℃~110℃烘 1 h 的碳酸钙(基准试剂),置于 400 mL 烧杯中加少量水,盖上表皿,沿杯嘴慢慢加入盐酸(4.5),加热溶解并煮沸,冷至室温,移入 1 000 mL 容

量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 0.50 mg 氧化钙。

4.12 EGTA 标准溶液(0.01 mol/L):称取 3.80 g EGTA 置于 250 mL 烧杯中,分次加适量氢氧化钾溶液(4.7),稍加热至刚好溶解,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

标定:移取 3 份 25.00 mL 氧化钙标准溶液(4.11),分别置于 250 mL 烧杯中,加 50 mL 水、10 mL 氢氧化钾溶液(4.7),加少量钙黄绿素-茜素混合指示剂(4.13),以 EGTA 标准溶液(4.12)滴定(滴定台底座与背景用黑色衬托)至绿色荧光消失,呈现稳定的红紫色即为终点。

按式(1)计算 EGTA 标准溶液对氧化钙的滴定度:

$$T = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中: T ——滴定度,单位为 g/mL;

m ——移取氧化钙标准溶液所含氧化钙的量,单位为 g;

V ——滴定 3 份氧化钙标准溶液所消耗 EGTA 标准溶液的平均体积,单位为 mL。

注:若极差超过 0.1 mL 时,应重新标定。

4.13 钙黄绿素-茜素混合指示剂(2+1):取 0.1 g 钙黄绿素、0.05 g 茜素,加 10 g 硫酸钾混匀,研细。

4.14 铜试剂。

4.15 混合熔剂:取 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。

5 试样

按 GB/T 2007.2 的规定制备试样。

5.1 试样应全部通过 0.097 mm(160 目)的筛孔。

5.2 试样应在 105 C~110 C 预干燥 1 h~2 h,置于干燥器中,冷却至室温。

6 分析步骤

安全须知:通常在有氨、亚硝酸蒸汽或有机物存在时,冒高氯酸烟可能会引起爆炸。高氯酸冒烟操作必须在通风柜中进行。

6.1 测定次数

同一试样,在同一实验室,应由同一操作者在不同时间内进行 2 次测定。

6.3 试料量

称取 0.250 0 g 试料。

6.3 空白试验

随同试样进行双份空白试验,所用试剂必须取自同一试剂瓶。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.2)置于铂皿或聚四氟乙烯烧杯中,少许水湿润,加入 15 mL 盐酸(4.5),5 mL 氢氟酸(4.3),低温加热溶解,加 10 mL 高氯酸(4.2),加热赶尽高氯酸至干,加水 100 mL 冲洗烧杯壁,加盐酸(4.5)5 mL,加热,溶液沸腾 2 min,溶解盐类。溶液过滤,洗烧杯 3 遍~4 遍,洗沉淀 7 遍~8 遍,滤液保留。

6.4.2 将不溶物连滤纸放入铂坩锅中灰化,灰化后,加入 1 g~2 g 混合熔剂(4.15)盖上铂盖,置于高温炉中,950 C~1 000 C 熔融,6 min 取出,冷却至室温。用滤纸擦净坩锅外壁,置于盛有 20 mL 盐酸(4.5)、50 mL 水的烧杯中,盖上表皿,加热浸出熔融物至溶液清亮,用热稀盐酸(4.6)洗净坩锅及盖,溶液同(6.4.1)滤液合并,加 10 mL 氯化铵溶液(4.8),用氨水(4.4)调至 pH=7~8,加热煮沸 1 min,约 70 C 保温 20 min 至沉淀完全,趁热用快速滤纸过滤,用热的氯化铵溶液(4.9)洗烧杯 3 遍~4 遍,洗沉淀 7 遍~8 遍,滤液保留。

6.4.3 打开滤纸将其贴于烧杯壁上,以 10 mL 盐酸(4.5)将沉淀溶解,用热稀盐酸(4.6)将滤纸冲洗干

净,用水稀释至体积约 150 mL,溶液煮沸,取下,冷却至室温,用氨水(4.4)调 pH=7~8,加热煮沸 1 min,约 70℃保温 20 min,至沉淀完全,趁热用中速滤纸过滤,用热的氯化铵溶液(4.9)洗烧杯 3 遍~4 遍,洗沉淀 7 遍~8 遍,滤液保留。两次滤液移入 500 mL 容量瓶中合并,冷至室温,加铜试剂(4.14)1 g~2 g,用水稀释至刻度,摇匀。放置 2 h 后,用快速滤纸干过滤。

6.4.4 移取干过滤后的试样溶液(6.4.3)100 mL 置于 400 mL 烧杯中,加 50 mL 水稀释,加 1 mL 三乙醇胺溶液(4.10),加 12 mL 氢氧化钾溶液(4.7),加少量钙黄绿素-茜素混合指示剂(4.13),用 EGTA 标准溶液(4.12)在黑色背景下滴定至绿色荧光消失,呈现稳定红紫色为终点(记下读数 V_1)。

7 分析结果计算

7.1 按式(2)计算氧化钙(CaO)的质量分数:

$$w(\text{CaO})(\%) = \frac{(V_1 - V_2) \times T}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中: V_1 ——加入 EGTA 标准溶液体积,单位为 mL;
 V_2 ——空白所消耗的 EGTA 标准溶液体积,单位为 mL;
 T ——滴定度,单位为 g/mL;
 m ——分取试液相当的试料量,单位为 g。

7.2 最终结果计算

当所得试样的两个有效分析值之差小于等于试样允许差时,则可予以平均,计算为最终分析结果。数值修约按 GB/T 8170 的规定进行。

8 允许差

表 1 %

氧化钙的质量分数	允 许 差
20.00~50.00	0.50

9 试验报告

- 试验报告应包括下列内容:
- a) 鉴别试料、实验室的分析日期等资料;
 - 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本标准未包括的操作,或者任选的操作。

前 言

YB/T 190 在《连铸保护渣化学分析方法》总标题下,包括以下部分。本标准是其中的第 4 部分。

- 高氯酸脱水重量法测定二氧化硅含量;
 - EDTA 滴定法测定氧化铝含量;
 - EGTA 滴定法测定氧化钙含量;
 - CyDTA 滴定法测定氧化镁含量;
 - 火焰原子吸收光谱法测定氧化钾、氧化钠含量;
 - 燃烧气体容量法和红外线吸收法测定游离碳含量;
 - 燃烧气体容量法和红外线吸收法测定碳含量;
 - 邻菲罗啉分光光度法和火焰原子吸收光谱法测定铁含量;
 - 火焰原子吸收光谱法测定氧化锂含量;
 - 离子选择电极法测定氟含量;
 - 高碘酸钠(钾)光度法和火焰原子吸收光谱法测定氧化锰含量。
- 本标准由冶金工业信息标准研究院提出并归口。
- 本标准负责起草单位:首钢总公司、天津钢管公司。
- 本标准参加起草单位:宝山钢铁股份有限公司、太原钢铁(集团)有限公司、包头钢铁稀土公司。
- 本标准主要起草人:张东生、宁伟光、张 磊、邱 峰、杨 楠。

连铸保护渣化学分析方法
CyDTA 滴定法测定氧化镁含量

YB/T 190.4—2001

Methods for chemical analysis of continuous casting mold powder
CyDTA titrimetric method for the
determination of magnesiumoxide content

1 范围

本标准规定了环己二胺四乙酸(CyDTA)滴定法测定氧化镁含量的方法提要、试剂、试样、分析步骤、结果计算、允许差。

本标准适用于连铸保护渣中氧化镁的测定。测定范围:1.00%~15.00%(质量分数)。

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 散装矿产品取样、制样通则 手工制样方法

GB/T 8170—1987 数值修约规则

3 方法提要

试样用盐酸、氢氟酸溶解,高氯酸冒烟赶氟,残渣用混合熔剂熔融,稀盐酸浸取,以氨水分离铁、铝、钛,铜试剂分离锰。取部分滤液,加过量 EGTA 标准溶液掩蔽钙,以酸性铬蓝 K、萘酚绿 B 指示剂,用 CyDTA 标准溶液滴定,以测定氧化镁的量。

4 试剂

4.1 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

4.2 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

4.3 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。

4.4 氨水(ρ 0.90 g/mL)。

4.5 盐酸(1+1)。

4.6 盐酸(2+98)。

4.7 氢氧化钾溶液(300 g/L)。

4.8 氯化铵溶液(400 g/L)。

4.9 氯化铵溶液(10 g/L)。

4.10 三乙醇胺溶液(1+10)。

4.11 氧化钙标准溶液:称取 0.892 3 g 预先在 105℃~110℃烘 1 h 的碳酸钙(基准试剂),置于 400 mL 烧杯中加少量水,盖上表皿,沿杯嘴慢慢加入盐酸(4.5),加热溶解并煮沸,冷至室温,移入 1 000 mL 容