

# 《含碳、碳化硅、氮化物耐火材料化学分析方法》

## 编制说明

### 一、任务来源

根据国家标准化委员会 2023 年 12 月发【2023】63 号文件《国家标准化管理委员会关于下达 2023 年第四批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》，对国标 GB/T 16555-2017《含碳、碳化硅、氮化物耐火材料化学分析方法》进行修订，计划编号为 20232362-T-469。该标准由中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司等单位负责起草，由全国耐火材料标准化技术委员会试验方法分技术委员会执行，全国耐火材料标准化技术委员会归口。

### 二、主要工作过程

根据全国耐标委下达的任务文件，由中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司负责本次修订。任务下达后，作为标准第一起草单位中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司立即成立标准编制小组，明确了成员分工和工作进度。

#### 2.1 预研阶段（项目前期的调研）

标准编制小组对文献资料进行收集、汇总，了解国内外现有的含碳、碳化硅、氮化物耐火材料的测试标准及各标准的适用范围、技术差异，查阅了本标准所引用标准的更新以及应用状况、应用范围，根据标准使用的反馈并结合相关标准、文献，确定了含碳、碳化硅、氮化物耐火材料检测项目的条件试验方案和修订的主要技术参数。

#### 2.2 征求意见稿和编制说明的确定

为使该标准更好的适应当前的发展需要，本工作组主要进行了相关文献、国内外标准查阅，组织主要技术人员召开了专题讨论会，确定了试验方案，2024 年 1 月至 2024 年 4 月进行了各检测项目的条件试验及验证试验。2024 年 6 月按照 GB/T 1.1-2020 的规定进行，根据条件试验的结果，对标准的条款进行了修订，完成征求意见稿和编制说明。

### 三、目的及意义

#### 3.1 意义

本标准于 1996 年首次发布，在 2008 版本中对 GB/T 16555.1~16555.6-1996、GB/T 13245-1991 和 GB/T 13246-1991 三个标准进行了合并调整，更改了标准名称，在 2017 版中增加了总氧量的检测项目，规定了一些检测项目的范围，补充了对电感耦合等离子发射光谱方法的引用。此标准涵盖的产品范围特别广，随着炼钢技术的发展和耐火材料产品的进步，标准中规定的检测元素和部分元素的检测范围已不能满足现有含碳、碳化硅、氮化物耐火材料产品的分析，需要进行方法的完善和设备的改进。例如，随着钢铁工业的不断发展，炼钢用的各种改制剂，发热剂，促进剂等材料相继出现，这些产品的一些特点都是加入了不同含量的金属铝和金属硅，来改善精炼过程脱氧能力，对此类样品中金属铝和金属硅的检测范围也有了要求。因此，本标准有必要进行修订，增加检测项目、调整检测范围和检测装置，修订后的标准内容更规范，操作性、适用性更强，更好的发挥标准在耐火材料行业的作用。

对金属铝和金属硅的检测范围进行修改，实验室也进行了部分试验，气体容量法也是很成熟的方法，增大气体收集装置，可以扩大检测范围。

作为提高铝碳耐火材料抗氧化性的添加物，由于硅酸盐熔体的影响，Mn 添加物虽对抗侵蚀不利，但 Mn 与 Si 共同使用时，可显著提高铝碳材料的抗侵蚀性；铝碳材料中加入 Mn Si 添加剂后，一方面由于锰在含碳材料中能使易被氧化的石墨边缘活性碳、结合剂残碳形成较完整的且难被氧化的石墨，从而使含锰试样的强度和抗氧化性大大提高，另一方面在高温下 Si 形成难熔固相  $\text{SiO}_2$  作为一道屏障延缓或阻止了碳的氧化进一步使得耐火材料的抗侵蚀性增强。所以扩大 Mn 的测试范围也是很有必要的。

炮泥作为高炉炼铁过程中用来堵塞铁口的耐火材料，是保证高炉安全稳定顺行的关键。随着高炉冶炼强度的提高，炮泥从单纯的消耗型耐火材料向功能型耐火材料转型，除了承担封堵出铁口的任务外，还需起到保护铁口区域侧壁和维护出铁口稳定的作用。近年来研究含钛原料加入量对无水炮泥材料性能的影响也在进行中，所以为了更好的服务于行业的发展，帮助研发人员准确了解二氧化钛在炮泥中的含量，本次修订工作也扩大了二氧化钛的检测范围。

仪器检测法通常具有优良的检测限，高的分析精度，自动化的仪器还具有简便的操作及多元素同时测定的能力等一系列优点，应用领域不断扩大。以上氧化锰和二氧化钛的检测均采用电感耦合等离子发射光谱法。

### 3.2 国内外标准的介绍

耐火材料国外标准中的包含的元素、使用设备、检测方法都比较全面，例如 ISO 21068

中包括了多种仪器测定总碳、总氧、总氮等，国内测定含碳化硅材料的标准 GB/T 3045 只针对 95%以上的磨料和结晶块，检测的范围相对较窄，JB/T 5204 检测由碳质、石英砂、木屑经高温冶炼而成的碳化硅脱氧剂。

耐火材料是无机非金属材料，成份比较复杂，光谱线较多，尤其是经过高温烧结后，在许多物理性能方面，组织结构等都发生变化。为了尽量减少基体效应，这些标准通过基体匹配的方法消除所测材质中主含量基体的影响。日本标准 JIS R2013 含铝、锆、含碳、碳化硅、氮化物耐火材料化学分析方法、JIS R 2212-2 黏土质耐火材料化学分析以及 JIS R2014 铝镁质耐火材料化学分析方法中都包含了 ICP 分析标准，检测方法、过程与本标准无大的技术差异。

表 1 国内外相关标准比对

比对项目	标准方法				
	GB/T 16555-2017	GB/T 3045-2017	JB/T 5204-2018	ISO 21068 2008	EN 12698-2017
适用范围	含碳、碳化硅、氮化物耐火材料及原料	碳化硅磨料及结晶块，碳化硅含量不小于 95%	由碳质、石英砂、木屑经高温冶炼而成的碳化硅脱氧剂	含碳化硅原料和制品	氮化物结合碳化硅耐火材料
热处理减量	200℃和 400℃热处理减量、900℃挥发分、850℃灼烧减量	/	/	250℃干燥减量、750℃氩气中灼烧减量、200℃和 400℃质量变化、750℃850℃和 1050℃灼烧减量	/
总碳量	燃烧气体容量法、燃烧吸收重量法、高频炉燃烧红外吸收法	吸收重量法、红外吸收法	/	库伦法、重量分析法、电导测定法、红外吸收法、热导法	引用 ISO 21068
游离碳量	燃烧气体容量法、燃烧吸收重量法、燃烧红外吸收法、间接法	燃烧吸收重量法或红外法	灼烧减量法、红外吸收法	采用不加助熔剂的处理方法处理后使用库伦法、重量分析法、电导测定法、红外吸收法、热导法，间接法	热铬酸分解法
碳化硅量	间接法、直接法、高压溶样重量法、氢氟酸挥散重量法	挥散重量法、间接计算法	挥散-焦硫酸钾熔融重量法	间接法、直接法、氢氟酸分解法、燃烧法	间接计算法
总氮量、总氧量	高压溶样容量法测定总氮、仪器法测定总氮总氧	/	/	仪器法测定总氮总氧、加压蒸馏容量法测定总氮、价压蒸馏光度法测定总氮	载气熔融法、熔融分解法、凯氏定氮蒸馏法、微波消解法
氮化硅量	氮含量计算（只含氮化硅）	/	/	氮含量计算（只含氮化硅）	氮含量计算（只含氮化硅）

游离硅量	气体容量法、分光光度法	气体容量法、分光光度法	差减法	气体容量法、氟化银置换法	引用 ISO 21068 中气体容量法
游离铝量	气体容量法、铁盐置换法	/	/	/	气体容量法
游离二氧化硅	/	分光光度法、氟硅酸钾容量法	氟硅酸钾容量法	参照 EN 12698-1:2007	氢氟酸蒸馏法
其它氧化物的测定	灼烧后引用相关材质标准、电感耦合等离子发射光谱法	容量法、光度法、原子吸收、ICP 法	/	灼烧后引用相关材质标准、电感耦合等离子发射光谱法	原子吸收、ICP 法

#### 四、修订原则及修订内容说明

本标准按照 GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第一部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4-2015 《标准编写规则 第 4 部分： 试验方法标准》的规定进行编写。准确、规范、实用、发展是标准修订的原则，本次修订内容主要扩大了 F.Al 和 F.Si 的分析范围，增加了在 1 050 °C 条件下的灼烧减量测试，增加了氧化锆、氧化钪、氧化钇的测定，增加了附录 B 不同温度下水的饱和蒸汽压，符合材料的检测需求并尽可能与国际国外评价方法接轨。

本次修订与上一版本的主要差异如下：

a) 更改了要素“范围”，增加氧化钪和氧化钇的测定；表 1 中 F·Si 的范围改为 $\geq 0.1\%$ ，F·Al 的范围改为 $\geq 0.1\%$ ；TiO<sub>2</sub> 的范围改为 $\leq 20\%$ ；MnO 的范围改为 $\leq 5\%$ ；增加分析项目 ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。并对其调整部分的允许差做出规定（见第 1 章表 1 和第 6 章表 2，2017 年版的第 1 章和第 6 章）；

b) 增加了规范性引用文件“GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法”，修改引用文件名称“GB/T 17617 耐火原料抽样检验规则”（见第 2 章，2017 年版的第 2 章）；

c) 在“仪器和设备中”增加了 pH 计（见 4.11，2017 年版的第 4 章）；

d) 更改了“试样制备”中试样破碎的粒度要求为使其可通过相对应的标准筛（见 5.2，2017 年版的 5.2）；

e) 更改了要素“通则”中对纯水的规定（见第 6 章，2017 年版的第 6 章）；

f) 增加了要素“箱式高温炉氧化法测定 850 °C 灼烧减量”试验条件，增加了 1 050 °C 灼烧减量的检测（见 8.2.2，2017 年版的 9.2）

g) 更改反应方程式由  $\text{Si} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\uparrow$  改为  $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\uparrow$ ；原理中增加“其中纯水的饱和蒸汽压可查附录 B，表 B.1”（见第 14.1.1，2017 年版的 15.1.1）；

h) 更改了要素“试剂和材料”中量气管、参比管的体积为 25mL 或 50 mL 或合适的体积，读数部分精度 0.1 mL（见第 14.1.2.10，2017 年版的 15.1.2.10）；

i) 对要素“原理”中不适用此方法的材质进行修改说明，“本方法适用于不含游离镁、游离铁等能与盐酸反应产生气体的试样”（见第 15.1.1，2017 年版的 6.1.1）；

j) 氧化物量的测定中增加氧化钪、氧化钇的测定（见第 17 章，2017 年版的第 18 章）；

## 五、试验过程及结果

### 5.1 试验介绍

本次修订试验工作主要进行了 1 050 °C 灼烧减量的测定、气体容量法测定游离硅和游离铝试验，电感耦合等离子发射光谱法测定氧化锆、氧化铅、氧化钇和氧化锰试验，试验内容包括检验方法条件试验、精密度试验、加标回收试验、样品试验等。对未修订的部分进行了验证试验。

采用气体容量法测定游离铝，若样品中含有其它可以和盐酸反应产生气体的元素，会使测定结果有偏差，不适用。因此在原理中进行了补充说明。

### 5.2 1 050 °C 灼烧减量的测定

#### 5.2.1 原理

试样于 1050 °C±25 °C 氧化性气氛下高温灼烧，以重量法来测定附着水、碳、有机化合物、碳化硅和金属引起的质量损失或者增加，以质量损失或者增加量计算灼烧减量。

#### 5.2.2 试验步骤

称取试样平铺于已恒量的铂皿或瓷皿底部，并将其摊平摊薄，置于箱式高温炉内逐渐升温至 1 050 °C±25 °C 灼烧，保温 1 h，取出稍冷，移入干燥器中冷至室温，称量。

#### 5.2.3 称样量确定

分别称取 4 组 0.5 g、1.0 g、2.0 g 和 3.0 g 试样于铂皿中，将其摊平摊薄，置于高温炉中灼烧 1 h，试验结果见表 2。从表中结果可以看出，称取 0.5 g 试样的结果 RSD 普遍偏高，是由于样品的不均匀取样量偏少造成的，称取 1.0 g 和 2.0 g 时，几种材质的结果基本一致，称取 3.0 g 时，样品一磨损料，结果偏高，这是由于样品称取量比较大，在一个小时的时间内，该样品中的金属等物质还没有完全氧化，灼增偏低，使结果偏高。对于样品四半石墨碳砖，在称取 3.0 g 样品时，结果相对偏低，这是由于样品碳含量高，样品里的碳还没有完全氧化，使结果偏低。综上所述，样品的称取量为 1.0 g 合适。

表 2 不同称样量的测试结果

	称样量/g	0.50	1.0	2.0	3.0
测 试 结 果	样品一 (磨损料)	-0.85, -0.88	-0.85, -0.86	-0.90, -0.93	-0.92, -0.93
		-0.90, -0.84	-0.86, -0.84	-0.93, -0.94	-0.95, -0.94
		-0.95, -0.89	-0.85, -0.83	-0.92, -0.90	-0.95, -0.96
	平均值/%	-0.89	-0.85	-0.92	-0.94
	RSD/%	-4.45	-1.22	-1.82	-1.48

样品二 (出钢口填料)	5.76, 5.31	5.46, 5.52	5.37, 5.56	5.26, 5.22
	5.49, 5.29	5.55, 5.39	5.22, 5.55	5.39, 5.57
	5.68, 5.61	5.46, 5.52	5.42, 5.38	5.60, 5.39
平均值/%	5.52	5.48	5.42	5.45
RSD/%	3.52	1.06	2.34	2.88
样品三 (镁碳砖)	15.26, 15.39	15.27, 15.21	15.35, 15.26	15.21, 15.26
	15.15, 15.10	15.33, 15.15	15.25, 15.16	15.25, 15.39
	15.26, 15.35	15.26, 15.35	15.30, 15.28	15.21, 15.20
平均值/%	15.26	15.26	15.27	15.25
RSD/%	0.98	0.49	0.41	0.47
样品四 (半石墨碳转)	93.46, 93.59	93.39, 93.55	93.56, 93.19	93.25, 93.18
	93.18, 92.85	93.48, 93.62	93.28, 93.65	93.26, 93.05
	93.48, 93.52	93.51, 93.45	93.58, 93.47	93.19, 93.46
平均值/%	93.35	93.50	93.46	93.23
RSD/%	0.30	0.09	0.20	0.14

#### 5.2.4 灼烧时间的确定

确定称样量 1.0 g，对以上四种材质进行灼烧时间试验，称取各样品 1.0 g，分别放入高温炉中灼烧 0.5 h，1.0 h，2.0 h 和 3.0 h 试验结果见表 3。从表中结果可以看出，灼烧 0.5 h 试样的结果 RSD 普遍偏高，是由于灼烧时间不足，样品氧化程度不一样造成的，保证灼烧 1 h 之后，测试结果趋于稳定，所以灼烧时间为 1 h 合适。

表 3 不同灼烧时间测试结果

测试 结果	灼烧时间/h	0.50	1.0	2.0	3.0
	样品一 (磨损料)	-0.92, -0.95	-0.85, -0.86	-0.88, -0.86	-0.82, -0.83
-0.90, -0.97		-0.86, -0.84	-0.84, -0.86	-0.85, -0.84	
-0.95, -0.89		-0.85, -0.83	-0.85, -0.82	-0.86, -0.86	
平均值/%	-0.93	-0.85	-0.85	-0.84	
RSD/%	-3.40	-1.22	-2.35	-1.95	
样品二 (出钢口填料)	5.56, 5.45	5.46, 5.52	5.48, 5.56	5.46, 5.59	
	5.29, 5.48	5.55, 5.39	5.35, 5.45	5.42, 5.47	
	5.62, 5.69	5.46, 5.52	5.32, 5.48	5.50, 5.59	
平均值/%	5.52	5.48	5.44	5.49	
RSD/%	2.56	1.06	1.65	1.04	
样品三 (镁碳砖)	15.17, 15.08	15.27, 15.21	15.26, 15.31	15.26, 15.23	
	15.35, 14.95	15.33, 15.15	15.22, 15.18	15.20, 15.18	

		15.23, 15.39	15.26, 15.35	15.25, 15.26	15.26, 15.30
	平均值/%	15.20	15.26	15.25	15.24
	RSD/%	1.09	0.49	0.29	0.28
	样品四 (半石墨碳转)	93.02, 93.55 92.86, 93.49 93.28, 92.65	93.39, 93.55 93.48, 93.62 93.51, 93.45	93.47, 93.50 93.65, 93.42 93.63, 93.51	93.55, 93.47 93.56, 93.60 93.46, 93.58
	平均值/%	93.14	93.50	93.53	93.54
	RSD/%	0.39	0.09	0.10	0.06

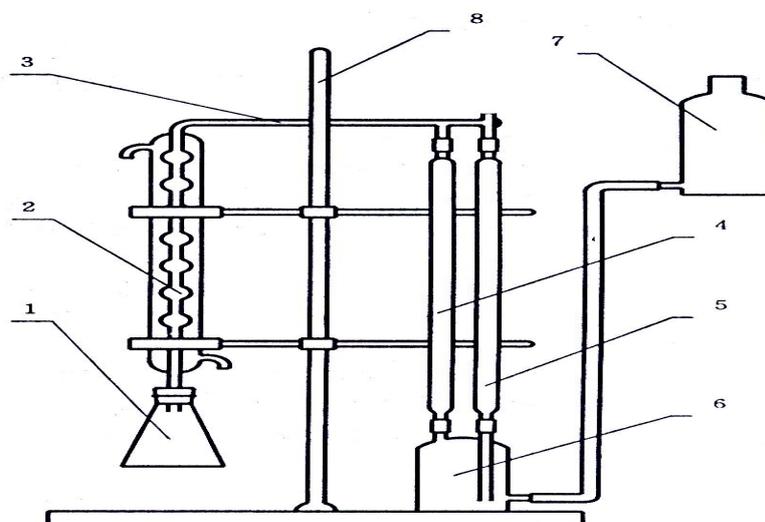
### 5.3 气体容量法测定游离硅量

#### 5.3.1 原理

试料在氢氧化钠溶液中煮沸，游离硅按  $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\uparrow$  反应产生氢气。测量产生的氢气体积及其状态参数，然后根据气体状态方程及反应式计算游离硅量。

#### 5.3.2 测量装置

测量装置见图 1。贮气瓶和水准瓶内装入适量封闭液。整套测量装置不允许漏气或漏水。



标引序号说明：

- 1——锥型瓶；
- 2——冷凝管；
- 3——三通活塞；
- 4——量气管；
- 5——参比管；
- 6——贮气瓶；
- 7——水准瓶；
- 8——支架。

图 1 游离硅气体容量法测量装置

### 5.3.3 试验步骤

#### a) 测量装置的准备和检查

用衡量法或容量比较法测量所用装置中锥型瓶（放入称量瓶）和冷凝管的总有效体积  $V_0$ ，精确至1 mL。检查测量装置的气密性，并用标样对测量装置校准后方可进行试样测定。

#### b) 游离铝、游离铁、游离镁等影响的消除

将试料置于锥型瓶中，加10 mL盐酸（1+1），轻轻摇动试料散开，置于沸水浴上蒸干，然后取下冷至室温。

#### c) 零点及初始参数的确定

往锥型瓶内加入 40.0 mL 氢氧化钠（150 L/g），锥型瓶与冷凝管连接后置于水浴杯中，然后同时进行冷凝和流水浴。10 min 后将三通活塞转至三通位置（如图 1 所示）。调节水准瓶高度，当量气管和参比管二者的液面均稳定于量气管零点处时，将三通活塞顺时针转动 135°，并立即测量水浴杯内冷却水温度  $T_1$ 。

#### d) 氢气的产生

停止水浴，将锥型瓶外壁擦干，置于电炉盘上加热，沸腾后调低电炉盘温度使反应在微沸状态下进行，并降低水准瓶使其液面与贮气瓶液面之差保持在 50 mm 以内。煮沸 100 min 后停止加热。

#### e) 氢气表观体积及终态参数的确定

等锥型瓶稍冷后再次进行水浴，当 5 min 内量气管液面变化不超过 0.1 mL 时抬高水准瓶，将三通活塞顺时针转动 45°，然后调节水准瓶高度使量气管和参比管二者的液面稳定于同一高度，从量气管上读出氢气的表观体积  $V_1$ ，并立即测量量气管附近的室温  $T$ ，水浴杯内冷却水的温度  $T_2$  和实验室大气压  $P$ 。

#### f) 氢气真实体积的确定

当始态和终态下冷却水温度变化 ( $|T_1 - T_2|$ ) 不大于 1.0 K 时，以氢气的表观体积  $V_1$  作为氢气的真实体积 ( $V$ )，否则，氢气的真实体积 ( $V$ ) 按式 (1) 计算：

$$V = V_1 - \frac{(P - p_1) \times T_2 - (P - p_2) \times T_1}{(P - p_2) T_1} \times (V_0 - 40.0) \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $V$ ——氢气的真实体积，单位为毫升（mL）；
- $V_1$ ——氢气的表观体积，单位为毫升（mL）；
- $P$ ——实验室大气压，单位为千帕（kPa）；
- $T_1$ 、 $T_2$ ——始、终态下水浴杯内冷却水温度，单位为开（K）；
- $p_1$ 、 $p_2$ —— $T_1$ 、 $T_2$ 时纯水的饱和蒸气压，单位为千帕（kPa）；
- $V_0$ ——测量装置中锥型瓶和冷凝管的总有效体积，单位为毫升（mL）；
- 40.0——氢氧化钠（150 g/L）加入量的体积，单位为毫升（mL）。

#### g) 分析结果的计算

游离硅的质量分数按式(2)计算：

$$\omega(\text{F} \cdot \text{Si}) = \frac{(P-p) \times V \times 0.001689}{m \times T} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- $\omega(\text{F} \cdot \text{Si})$  ——游离硅的质量分数；
- $P$  ——实验室大气压，单位为千帕（kPa）；
- $T$  ——终态下的室温，单位为开（K）；
- $p$  ——温度为 $T$ 时纯水的饱和蒸气压，单位为千帕（kPa）；
- $V$  ——氢气的真实体积，单位为毫升（mL）；
- $m$  ——试料的质量，单位为克（g）；
- 0.001 689 ——氢气换算成游离硅的系数。

### 5.3.4 试验结果

气体容量法属于比较成熟的分析测试方法，影响测定结果的原因有以下几点，需要特别注意：

- a)  $P$  和  $p$  值（即温度、气压）：首先气压计和温度计的摆放位置。在我们的实际工作中，气压计和温度计的放置是一个值得注意的问题，必须将气压计温度计与收集装置放在同一间工作室中，还要远离热源，如果离热源太近，热辐射对气压计的影响较大。
- b)  $V$  值：游离硅含量需要由换算成氢气气体的体积来换算。读数一定要准确，必须等液面静止时读数，平视与液面凹处最低点相切读取数值。测定前后体积读数保持一致性，否则  $V$  值不准确造成分析结果误差。试样能测的分析范围取决于测试体积的收集，若收集的气体大于所用的量气管，则可改用更大的量气管以获得更大的分析测试范围。
- c) 操作前必须严格检查整个装置是否密闭。将全部装置连通，打开加热板，然后关闭量气管上的活塞，查看洗气瓶有无气泡产生，并注意量气管内的红色液面是否下降。如果无气泡产生或液面下降，表示仪器不漏气，否则漏气将使分析结果偏低。检查氧气空白值是否趋于零，必须燃烧标准试样。检查仪器的准确度。

#### 5.3.4.1 量气管的体积

文件中给了两个测试量气管的体积，分别为 25 mL 和 50 mL，实际测试体积实验室可根据样品含量选择合适的量气管。实验室适宜的温度为（20±5）℃，取平均温度 20℃为例，大气压在 99.50 kPa，查表 B.120℃时水的饱和蒸汽压为 2.339 kPa，称取 0.1 g 样品，把此条件下的数据带入公式（2），可以得出当收集气体为 25 mL 时的结果为 14%，所以可推测出常规温度下和大气压下，称取 0.1 g 试料，25 mL 的量气管测试上限为≤14%，50 mL 的量气管测试上限为≤28%，若扩大量气管则可测得游离硅质量分数范围也相应扩大，实验室可根据样品游离硅含量选择合适的量气管。

#### 5.3.4.2 测试结果

连接好装置后选择实验室样品五（脱氧剂）、样品六（发热剂 1#）和样品七（硅质复合抗氧化剂）用本方法连续测量 8 次，游离硅测定结果及平均值、标准偏差和相对标准偏差统计见表 4，由统计结果看出气体容量法测定游离硅结果精密度高，达到检测标准的要求。由于缺乏标准样品，采用高纯金属硅基准物质进行加标回收实验，实验结果见表 5，四组浓度的平均回收率分别为 101.3%、101.8%、101.5%和 101.7%，总平均回收率为 101.6%，表明该方法的回收率良好。

表 4 实验室样品游离硅测定结果

样品名称	测定值%				平均值%	标准偏差%	RSD%
样品五（脱氧剂）	23.21	23.55	23.68	23.42	23.61	0.2185	0.92
	23.67	23.53	23.22	23.84			
样品六（发热剂 1#）	34.49	34.68	34.88	34.52	34.45	0.1538	0.45
	34.29	34.45	34.22	34.58			
样品七 （硅质复合抗氧化剂）	39.58	39.49	39.65	39.29	39.51	0.1904	0.48
	39.78	39.35	39.23	39.71			

表 5 游离硅测定加标回收结果

标准样品 (JZ94-86)	第一组			第二组			第三组			第四组		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
标样中游离硅含量%	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
实测游离硅含量%	15.42	14.89	15.60	25.69	25.85	25.00	36.00	35.94	34.93	45.90	46.17	44.92
测得加入游离硅含量%	15.32	14.79	15.50	25.59	25.75	24.90	35.90	35.84	34.83	45.80	46.07	44.82
实际加入游离硅含量%	15.00	15.00	15.00	25.00	25.00	25.00	35.00	35.00	35.00	45.00	45.00	45.00
回收率%	102.1	98.6	103.3	102.4	103.3	99.6	102.6	102.4	99.51	102.4	103.0	99.6
平均回收率%	101.3			101.8			101.5			101.7		
总回收率%	101.6											

## 5.4 气体容量法测定游离铝量

### 5.4.1 原理

试料在盐酸溶液中煮沸，游离铝按  $2\text{Al}+6\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}=2\text{AlCl}_3+3\text{H}_2\uparrow$  反应产生氢气。测量产生的氢气体积及其状态参数，然后根据气体状态方程及反应式计算游离铝量。本方法适用

于不含游离镁、游离铁等能与盐酸反应产生气体的试样。

#### 5.4.2 测量装置

测量装置同 5.3.2，见图 1。

#### 5.4.3 试验步骤

##### a) 测量装置的准备和检查

用衡量法或容量比较法测量所用装置中锥型瓶（放入称量瓶）和冷凝管的总有效体积  $V_0$ ，精确至 1 mL。检查测量装置的气密性，并用标样对测量装置校准后方可进行试样测定。

##### b) 零点及初始参数的确定

将盛有试料的称量瓶放入加有 40.0 mL 盐酸（1+1）的锥型瓶中，锥型瓶与冷凝管连接后置于水浴杯中，然后同时进行冷凝和流水浴。10 min 后将三通活塞转至三通位置（如图 1 所示）。调节水准瓶高度，当量气管和参比管二者的液面均稳定于量气管零点处时，将三通活塞顺时针转动 135°，并立即测量水浴杯内冷却水温度  $T_1$ 。

##### c) 氢气的产生

停止水浴，将锥型瓶外壁擦干，轻轻摇动锥型瓶，使试料与盐酸溶液（1+1）反应，必要时置于电炉盘上加热，微沸腾后调低电炉盘温度使反应在微沸状态下进行，每 10 min 摇动一次，并降低水准瓶使其液面与贮气瓶液面之差保持在 50 mm 以内。微沸 50 min 后停止加热。

##### d) 氢气表观体积及终态参数的确定

等锥型瓶稍冷后再次进行水浴，当 5 min 内量气管液面变化不超过 0.1 mL 时，抬高水准瓶，将三通活塞顺时针转动 45°，然后调节水准瓶高度使量气管和参比管二者的液面稳定于同一高度，从量气管上读出氢气的表观体积  $V_1$ ，并立即测量量气管附近的室温  $T$ ，水浴杯内冷却水的温度  $T_2$  和实验室大气压  $P$ 。

##### e) 氢气真实体积的确定

当始态和终态下冷却水温度变化 ( $|T_1 - T_2|$ ) 不大于 1.0 K 时，以氢气的表观体积  $V_1$  作为氢气的真实体积 ( $V$ )，否则，氢气的真实体积 ( $V$ ) 按式(3)计算：

$$V = V_1 - \frac{(P - p_1)T_2 - (P - p_2)T_1}{(P - p_2)T_1} \times (V_0 - 40.0) \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$V$ ——氢气的真实体积，单位为毫升（mL）；

$V_1$ ——氢气的表观体积，单位为毫升（mL）；

$P$ ——实验室大气压，单位为千帕（kPa）；

$T_1$ 、 $T_2$ ——始、终态下水浴杯内冷却水温度，单位为开（K）；

$p_1$ 、 $p_2$ —— $T_1$ 、 $T_2$ 时纯水的饱和蒸气压，单位为千帕（kPa）；

$V_0$ ——测量装置中锥型瓶（放入称量瓶）和冷凝管的总有效体积的数值，单位为毫升（mL）；

40.0——盐酸（14.1.2.1）加入量的体积，单位为毫升（mL）。

f) 分析结果的计算

游离铝的质量分数按式(4)计算:

$$\omega(\text{F}\cdot\text{Al}) = \frac{(P - p)V \times 0.002164}{m \times T} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$\omega(\text{F}\cdot\text{Al})$  ——游离铝的质量分数;

$P$  ——试验室大气压, 单位为千帕 (kPa);

$T$  ——终态下的室温, 单位为开 (K);

$p$  ——温度为 $T$  时纯水的饱和蒸气压的数值, 单位为千帕 (kPa);

$V$  ——氢气的真实体积的数值, 单位为毫升 (mL);

$m$  ——试料的质量, 单位为克 (g);

0.002 164 ——氢气换算成游离铝的系数。

5.4.4 试验结果

5.4.4.1 量气管的体积

文件中给了两个测试量气管的体积, 分别为 25 mL 和 50 mL, 实际测试体积实验室可根据样品含量选择合适的量气管。实验室适宜的温度为 (20±5) °C, 取平均温度 20 °C 为例, 大气压在 99.50 kPa, 查表 B.120 °C 时水的饱和蒸汽压为 2.339, 称取 0.1 g 样品, 把此条件下的数据带入公式 (4), 所以可推测出常规温度下和大气压下, 称取 0.1 g 试料, 25 mL 的量气管测试上限为 ≤ 17.9%, 50 mL 的量气管测试上限为 ≤ 35.8%, 若扩大量气管则可测得游离铝质量分数范围也相应扩大, 实验室可根据样品游离硅含量选择合适的量气管。

5.4.4.2 测试结果

游离铝的测定装置同游离硅装置一样, 实验前同样需要注意保密性等关键事项, 确保实验成功, 连接好装置后选择实验室样品八 (发热剂 2#)、样品九 (铝渣球) 和样品十 (环保高效铝基还原剂) 用本方法连续测量 8 次, 游离铝测定结果及平均值、标准偏差和相对标准偏差统计见表 6, 由统计结果看出气体容量法测定游离铝结果精密度高, 达到检测标准的要求。同样由于缺乏标准样品, 采用高纯金属铝粉进行加标回收实验, 实验结果见表 7, 四组试验的平均回收率分别为 101.3%、101.4%、102.2%和 98.9%, 总平均回收率为 101.0%, 表明该方法的回收率良好。

表 6 实验室样品游离铝的测定结果

样品名称	测定值%				平均值%	标准偏差 %	RSD%
样品八 (发热剂 2#)	20.52	20.56	20.35	20.61	20.44	0.1140	0.56
	20.46	20.42	20.34	20.29			
样品九 (铝渣球)	32.99	33.16	32.85	32.84	33.01	0.1565	0.47
	33.09	33.15	33.24	32.81			

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/077124062163010010>