ICS 77.120.10

中国有色金属工业协会

中国有色金属学会

202×-××-××实施

202×-××-××发布

铝灰渣化学分析方法

第2部分：铝含量的测定

Chemical analysis methods of aluminium slags and ash —

Part2: Determination of aluminum content

（送审稿）

 T/CNIA XXX—202X

团体标准

CCS H 12

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是T/CNI A XXX《铝灰渣化学分析方法》的第2部分

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：广东省科学院工业分析检测中心、有色金属技术经济研究院有限责任公司、XXX、XXX。

本文件起草人：黄葡英、李志刚、XXX、XXX、XXX。

引 言

铝灰渣是铝电解和铝加工过程中产生的产物，铝灰渣化学成分测定方法标准保证对铝灰渣进行有效鉴别和分类处置，从而指导铝电解、铝加工企业对铝灰渣进行高效合理的资源回收利用，促进铝工业持续发展。T/CNI A 《铝灰渣化学分析方法》目的在于描述铝灰渣中总铝、金属铝、氯等不同化学元素成分的测定方法。本系列方法在满足行业对铝灰渣生产过程中的工艺指导和对铝灰渣的资源回收利用的要求，在增加检测结果的可靠性和实用性等方面具有重要意义。

本部分描述了采用重铬酸钾滴定法测定铝灰渣中金属铝含量的方法和采用EDTA滴定法测定铝灰渣中总铝含量的方法。本次修订更改了铝灰渣中金属铝的测定范围和测定方法，增加了铝灰渣中总铝的测定方法。通过准确测定铝灰渣中金属铝含量和总铝含量，可以对铝灰渣进行有效鉴别，从而促使铝电解和铝加工企业优化工艺流程的生产需求，也能完全满足对铝灰渣进行分类处置、第三方实验室检测的实际需求。采用统一的分析方法开展检测，有利于减少因检测方法差异造成的商业纠纷，具有很好的经济效益和社会效益。

铝灰渣化学分析方法

第2部分：铝含量的测定

1 范围

本文件规定了铝灰渣中铝含量的测定方法。

本文件适用于铝灰渣中金属铝含量和总铝含量的分析。金属铝的测定范围为1.00%～70.00%，总铝的测定范围为5.00%～85.00%。

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8005.4 铝及铝合金术语 第4部分：回收铝

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

T/CNIA 0226 铝及铝合金熔铸废水、废气、废渣控制规范

3 术语和定义

GB/T 8005.4和T/CNIA 0226界定的术语和定义适用于本文件

4 方法概述

4.1 金属铝

试料中的金属铝与Fe3+反应，生成Fe2+离子，在防止氧化的保护下冷却至室温，加入硫磷混酸，用重铬酸钾标准滴定溶液滴定Fe2+，以重铬酸钾标准滴定溶液消耗的体积数计算金属铝的质量分数，涉及的化学方程式如下：

Al+3Fe3+==Al3++3Fe2+

6Fe2++Cr2O72-+14H+==6Fe3++2Cr3++7H2O

2Al+Cr2O72+14H++==2Al3+2Cr3++7H2O

4.2 总铝

 试料用焦硫酸钾在725℃±25℃的马弗炉中熔融一段时间以驱除尽氟，然后稀盐酸浸取，定容。分取部分滤液在微酸性溶液中加热使铝及残留离子和Na2EDTA络合，在pH5.5的条件下以二甲酚橙做指示剂，用锌标准滴定溶液滴定过量的Na2EDTA后，用氟离子置换出与铝络合的Na2EDTA，再用锌标准滴定溶液滴定置换出的Na2EDTA，从而得出铝含量。

5 试剂或材料

警示——硫磷混酸溶液配置过程中使用的硫酸对人体有强腐蚀性。试验人员应做好防护措施，防止强酸对人体造成伤害。

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T 6682规定的二级水。

5.1 焦硫酸钾。

5.2 氨水（*ρ*0.90 g/mL）。

5.3 盐酸（1+4）。

5.4 硫磷混酸溶液（150+150+700）：将150 mL磷酸（*ρ*1.84 g/mL）一边搅拌一边慢慢加入到700 mL水（冷水浴）中，然后再将150 mL硫酸（*ρ*1.84 g/mL）一边搅拌一边慢慢加入到上述溶液（冷水浴）中。

5.5 硫酸铁溶液（200g/L）：称取200g硫酸铁，溶于1L硫酸（75+925）中。

5.6 乙二胺四乙酸二钠溶液（100 g/L）。

5.7 氯化锌溶液（0.2 mol/L）。

5.8 氟化铵溶液（250 g/L）。

5.9 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：250 g三水合乙酸钠溶于水中，加10 mL冰乙酸，用水稀释至 1L，混匀。此时溶液pH值为5.5。

5.10铝标准溶液：称取1.000 0 g金属铝（*w*Al≥99.99%）于300 mL烧杯中，加入20 mL 氢氧化钠溶液

（300 g/L），待剧烈反应停止后，加热溶解，取下，冷却。加入盐酸至析出的沉淀溶解并过量50 mL，冷却，移入100 0 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铝。或市售。

5.11 重铬酸钾标准滴定溶液[C(1/6K2Cr2O7)=0.05000mol/L]：将重铬酸钾已在120℃±2℃电烘箱中干燥至恒重，准确称取2.4515g于250mL烧杯中，加约200mL水，低温加热不断搅拌。待完全溶解后，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀。

5.12 锌标准滴定溶液按以下步骤配制和标定：

5.12.1配制：称取10 g氯化锌，置于300 mL烧杯中，加入20 mL水，5mL盐酸，低温加热溶解完全，取下，冷却，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.12.2标定：移取50.00 mL铝标准溶液（5.10）置于 300 mL 锥形瓶中，加入15 mL乙二胺四乙酸二钠溶液，加入1滴二甲酚橙溶液，用氨水调至试液恰好变紫色，再用盐酸调至试液恰好变黄色，加入20 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液，置于电热板上微沸5min，取下，流水冷却。 加入3滴二甲酚橙溶液，用氯化锌溶液（5.2.6）滴定至试液接近出现红色，再用锌标准滴定溶液（5.2.9）滴定至红色（此时不计数）。加入10 mL氟化铵溶液，置于电热板上微沸5 min，取下，流水冷却。加入3滴二甲酚橙溶液，用锌标准滴定溶液（5.2.9）滴定至试液由黄色变为红色即为终点进行标定。平行标定4份，其极差值不大于8×10-5 mol/L时，取其平均值。否则重新标定。随同标定做空白试验。

5.12.3计算：锌标准滴定溶液浓度*c*Zn按公式（1）计算，数值以摩尔每升（mol/L）：

 …………………………………………（1）

式中：

*m*0——分取铝标准溶液所含铝的质量，单位为克（g）；

*V*1 ——滴定铝标准溶液时消耗锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0——滴定空白试验时消耗锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M* ——铝的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），数值为26.98。

5.13 二苯磺酸钠指示剂（1g/L）。

5.14 二甲酚橙指示剂（1g/L）。

6 仪器与设备

 恒温设备：带搅拌水浴恒温槽或水平震动水浴恒温槽。

7 试样

按附录A制样，得到铝豆和筛下试样。

8 试验步骤

8.1 金属铝

8.1.1 试料

按表1称取筛下试样，精确至0.0001 g。

表1 试料量及分取试液体积

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*Al % | 试料量g | 硫酸铁溶液加入量mL | 分取试液体积mL |
| 1.00～3.00 | 1.00 | 20 | 100.00 |
| >3.00～5.00 | 0.50 | 40 | 100.00 |
| ＞5.00～15.00 | 0.50 | 50 | 50.00 |
| ＞15.00～40.00 | 0.50 | 60 | 20.00 |
| ＞40.00～70.00 | 0.50 | 120 | 10.00 |

8.1.2 测定次数

平行地做两份试验，取其平均值。

8.1.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.1.4 测定

8.1.4.1 将试料置于300 mL碘量瓶中，按表1加入硫酸铁溶液，加入搅拌子，盖上盖子，置于带搅拌水浴恒温槽或水平震动水浴恒温槽中。95℃±5℃下恒温搅拌或水平震荡2 h，取下，冷却至室温，移入200 mL容量瓶中，用水稀释到刻度，混匀。

8.1.4.2 按表1移取试液置于200 mL烧杯中，立即加入10 mL硫磷混酸溶液和5滴二苯磺酸钠指示剂，用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至紫红色即为终点。

8.2 总铝

8.2.1 试料

按表2称取筛下试样，精确至0.0001 g。

表2 试料量及分取试液体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *w*Al% | 试料量g | 分取试液体积mL |
| 5.00～20.00 | 0.50 | 100.00 |
| ＞20.00～45.00 | 0.50 | 50.00 |
| ＞45.00～85.00 | 0.25 | 50.00 |

8.2.2 测定次数

平行地做两份试验，取其平均值。

8.2.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.2.4 测定

8.2.4.1 将试料置于30 mL铂坩埚中，加入10 mL盐酸，低温电炉上蒸至干。取下，加入8 g焦硫酸钾，置于中温电热板上烤至流动。取下，置于已升温至725 ℃±25 ℃的马弗炉中，并在此温度保温熔融20 min~25 min至样品熔融完全，取出，冷却。

8.2.4.2 用水吹洗坩埚外壁及底部，将坩埚放入250 mL烧杯中，缓慢加入100 mL盐酸，置于电热板上微热至浸取完全，取下，洗出坩埚，洗液并入烧杯中，冷却。将试液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

8.2.4.3 按表2分取试液于300 mL锥形瓶中，加入15 mL乙二胺四乙酸二钠溶液，加入1滴二甲酚橙指示剂，用氨水调至试液变紫色，再用盐酸调至试液突变至黄色，加入20 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液，置于电热板上微沸5 min，取下，流水冷却。

8.2.4.4 加入3滴二甲酚橙指示剂，用氯化锌溶液（5.2.6）滴定至试液出现不稳定红色，再用锌标准滴定溶液（5.2.9）滴定至稳定红色（此时不计数）。加入10 mL氟化铵溶液，置于电热板上微沸5 min，取下，流水冷却。

8.2.4.5 加入3滴二甲酚橙指示剂，用锌标准滴定溶液滴定至试液由黄色变为稳定红色即为终点。

9 试验数据处理

9.1筛下试样中金属铝含量以金属铝的质量分数*wm*Al1 计，数值以%表示，按公式（2）计算：

…………………………………………（2）

式中：

*C*0——重铬酸钾滴定溶液的浓度（C(1/6K2Cr2O7))，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V3* ——滴定试剂试液所消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*2——滴定空白试液所消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V4* ——试液定容体积，单位为毫升（mL）；

*V*5——移取试液体积，单位为毫升（mL）；

*K* ——2,1个重铬酸钾对应2个铝；

*M*——0.02698，铝的毫摩尔质量，单位为克每毫摩尔（g/mmol）；

*m*1—— 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果保留至小数点后二位，数值修约按照GB/T 8170规定执行。

9.2 试样中金属铝含量以金属铝的质量分数*wm*Al2 计，数值以%表示，按公式（3）计算：

  ........................................................(3)

式中：

*wmAl1*——筛下试样中金属铝含量，数值以%表示;

*M2*——筛下试样的质量，单位为克（g）；

*M1*——铝豆的质量，单位为克（g）；

计算结果表示至小数点后一位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

9.3 计算试样中铝豆的质量百分比*w*，数值以%表示，按公式（4）计算：

 ………………………………………….(4)

式中：

*M1*——铝豆的质量，单位为克（g）；

*M2*——筛下试样的质量，单位为克（g）；

计算结果表示至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

9.4 筛下试样中总铝含量以铝的质量分数*w*Al1 计，数值以%表示，按公式（5）计算：

 …………………………………………（5）

式中：

*C*1——锌标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V6* ——试液定容体积，单位为毫升（mL）；

*V8* —— 滴定时，滴定试剂试液所消耗锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V* 9——滴定时，滴定空白试液所消耗锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*7——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*m*2—— 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后两位小数，数值修约按照GB/T 8170规定执行。

9.5 试样中总铝含量以铝的质量分数*w*Al2 计，数值以%表示，按公式（6）计算：

 .........................................................(6)

式中：

*w*Al1——筛下试样中总铝含量，数值以%表示;

*M2*——筛下试样的质量，单位为克（g）；

*M1*——铝豆的质量，单位为克（g）；

计算结果表示至小数点后一位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表5数据采用线性内插法或外延法求得：

表5 重复性

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w mAl*/ % | 1.74  | 3.14  | 8.55  | 18.83  | 36.49  | 67.37  |
| *r* / % | 0.12 | 0.21 | 0.45 | 0.46 | 1.03 | 4.85 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w* *Al*/ % | 10.81 | 31.32 | 41.37 | 52.44 | 60.40 | 71.51  |
| *r* / % | 0.30 | 0.49 | 0.53 | 0.49 | 0.59 | 0.69 |

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不大于再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表6数据采用线性内插法或外延法求得：

表6 再现性

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w mAl*/ % | 1.74  | 3.14  | 8.55  | 18.83  | 36.49  | 67.37  |
| *R*/ % | 0.22 | 0.29 | 0.49 | 0.77 | 3.10 | 9.60 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w* *Al* / % | 10.81 | 31.32 | 41.37 | 52.44 | 60.40 | 71.51  |
| *R*/ % | 0.44 | 0.52 | 0.60 | 0.59 | 0.64 | 0.76 |

6 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

试验对象；

本文件编号；

使用的方法；

分析结果及其表示；

与基本试验步骤的差异；

观察到的异常现象；

试验日期。

附录A

（规范性）

试样制备

A.1 方法概述

对粒度大于0.25 mm的铝灰渣采用振动磨进行破碎后，过筛，得到铝豆和筛下试样。

A.2 仪器与设备

A.2.1 振动磨，碳化钨磨盘。

A.2.2 天平，感量为0.01 g。

A.2.3 标准筛，孔径为0.25 mm。

A.3 制样

A.3.1 当样品量低于500 g时，取全部铝灰渣作为试样。

A.3.2 当样品量高于500 g时，采用四分法将铝灰渣缩分至400 g~500 g作为试样。

A.3.3 试样全部过标准筛。将筛上物放入震动磨，磨制15 s后，使用标准筛进行筛分，分离出铝豆，用天平称量其质量*M*1（精确至0.01 g）。将两次筛下物合并，作为筛下试样，用天平称量其质量*M*2（精确至0.01 g）。