



中华人民共和国国家标准

GB/T 23273.4—2009

草酸钴化学分析方法 第4部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法

Methods for chemical analysis of cobalt oxalate—
Part 4: Determination of silicon content—
Molybdenum blue spectrophotometry

2009-01-15 发布

2009-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 23273《草酸钴化学分析方法》共 8 个部分：

- 第 1 部分：钴量的测定 电位滴定法
- 第 2 部分：铅量的测定 电热原子吸收光谱法
- 第 3 部分：砷量的测定 氢化物发生—原子荧光光谱法
- 第 4 部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法
- 第 5 部分：钙、镁、钠量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第 6 部分：氯离子量的测定 离子选择性电极法
- 第 7 部分：硫酸根离子量的测定 燃烧-碘量法
- 第 8 部分：镍、铜、铁、锌、铝、锰、铅、砷、钙、镁、钠量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

本部分为第 4 部分。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会归口。

本部分由金川集团有限公司负责起草。

本部分由株洲冶炼集团股份有限公司、北京矿冶研究总院参加起草。

本部分主要起草人：张发志、于乾勇、杨秀萍、董丽萍、张继红、林秀英、张毅、高颖剑。

草酸钴化学分析方法

第 4 部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法

1 范围

GB/T 23273 的本部分规定了草酸钴中硅量的测定方法。

本部分适用于草酸钴中硅量的测定。测定范围：0.001%~0.01%。

2 方法提要

试料用高氯酸溶解并蒸至近干，其中不溶性硅加入氢氟酸溶解。在 pH1.0~pH1.5 时，硅与钼酸铵形成钼黄杂多酸，于硫酸介质中用正丁醇萃取，有机相用硫酸联胺和氯化亚锡还原成钼蓝，于分光光度计波长 630 nm 处测量其吸光度。

3 试剂

所用试剂除有特殊要求外其余均为优级纯，制备溶液和分析用水均为二次蒸馏水，试剂配制后均贮存于塑料瓶中。

3.1 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。

3.2 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

3.3 硫酸(1+3)。

3.4 硫酸(7+93)。

3.5 氢氟酸(1+1)。

3.6 盐酸(1+1)。

3.7 硼酸饱和溶液。

3.8 钼酸铵溶液(100 g/L)：称取 10 g 高纯钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 80 mL 热水中，冷却，用水稀释至 100 mL，混匀，过滤后使用。

3.9 柠檬酸溶液(500 g/L)。

3.10 硫酸联胺溶液(2.5 g/L)，用硫酸(1.5+98.5)配制。

3.11 氯化亚锡(100 g/L)：称取 10 g 优级纯氯化亚锡溶于 100 mL 盐酸(3.6)中，混匀，现用现配。

3.12 氨水，用饱和法精制。

3.13 正丁醇，分析纯。

3.14 硅标准贮存溶液：称取 0.214 2 g 二氧化硅(二氧化硅质量分数 $\geq 99.9\%$)于铂金坩埚中，加入 5 g 优级纯无水碳酸钠，混匀，加盖，置于 400 °C 的马弗炉中，升温至 900 °C，熔融 1 h，取出，用水洗净坩埚外壁，置于盛有 100 mL 热水的聚四氟乙烯杯中，低温溶解，取下，冷至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，立即移入干燥的塑料瓶中。此溶液 1 mL 含 100 μg 硅。

3.15 硅标准溶液：移取 50.00 mL 硅标准贮存溶液(3.14)于 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，立即移入干燥的塑料瓶中。此溶液 1 mL 含 5 μg 硅。

4 仪器

分光光度计。

5 分析步骤

5.1 试料

称取 0.250 g 试样(m_0),精确至 0.000 1 g。

5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

5.3 测定

5.3.1 将试料(5.1)置于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加入 3 mL 高氯酸(3.2),加盖坩埚盖,加热溶解,将溶液蒸至近干,取下冷却。

5.3.2 加水至 10 mL 左右,加入 0.3 mL~0.5 mL 氢氟酸(3.5),混匀,放置 30 min。

5.3.3 加入 8 mL 硼酸饱和溶液(3.7),摇匀,放置 15 min。

5.3.4 用氨水(3.12)或硫酸(3.3)调节 pH 值至 1.0~1.5,加 5.0 mL 钼酸铵(3.8),混匀,在 20 °C~30 °C,放置 15 min。

5.3.5 加 5.0 mL 柠檬酸(3.9),用塑料棒搅匀。

5.3.6 将溶液移入 125 mL 分液漏斗中,用 15 mL 硫酸(3.3)冲洗坩埚并移入分液漏斗中,加入 14 mL 水,摇匀,加入 25.00 mL 正丁醇(3.13),振荡 1 min,静置分层,弃去水相。

5.3.7 向有机相中加入 15 mL 硫酸(3.4),振荡 30 s,静置分层后弃去水相,重复此操作一次。

5.3.8 向分液漏斗中加入 5 mL 硫酸联胺(3.10),0.5 mL 氯化亚锡(3.11),振荡 30 s,静置分层后弃去水相,有机相移入 25 mL 干燥的比色管中,加入少许无水硫酸钠,静置澄清。

5.3.9 移取部分溶液(5.3.8)于 1 cm 比色皿中,以随同试样的空白溶液为参比,于分光光度计波长 630 nm 处,测量其吸光度,从工作曲线上查出相应的硅量(m_1)。

5.4 工作曲线的绘制

5.4.1 移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 硅标准溶液(3.15)分别置于一组 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,以下按 5.3.2~5.3.8 进行。

5.4.2 移取部分溶液(5.4.1)于 1 cm 比色皿中,以试剂空白溶液为参比,于分光光度计波长 630 nm 处测量吸光度,以硅量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算硅的质量分数 w_{Si} ,数值以 % 表示:

$$w_{\text{Si}} = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——自工作曲线上查出的硅量,单位为微克(μg);

m_0 ——试样的质量,单位为克(g);

结果保留两位有效数字。

7 精密度

7.1 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 1 数据采用线性内插法求得:

表 1 重复性限

%

硅的质量分数	0.001	0.005	0.01
r	0.000 2	0.001	0.002
注：重复性(r)为 $2.8S_r$ ， S_r 为重复性标准差。			

7.2 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超过再现性限(R)，超过再现性限(R)的情况不超过 5%，再现性限(R)按表 2 数据采用线性内插法求得：

表 2 再现性限

%

硅的质量分数	0.001	0.005	0.01
R	0.000 3	0.001 5	0.003
注：再现性(R)为 $2.8S_R$ ， S_R 为再现性标准差。			

8 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业级标准样品(当两者没有时,也可用控制标样替代),每周或每两周校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误后,重新进行校核。