



中华人民共和国国家标准

GB/T 4698.8—2017
代替 GB/T 4698.8—1996

海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第 8 部分：铝量的测定 碱分离- EDTA 络合滴定法和电感耦合 等离子体原子发射光谱法

Methods for chemical analysis of titanium sponge, titanium and titanium alloys—Part 8: Determination of aluminum content—Separation with sodium hydroxide-EDTA complex-metric titration and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

2017-09-29 发布

2018-04-01 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 4698《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法》分为以下部分：

- 第 1 部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 2 部分：铁量的测定；
- 第 3 部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第 4 部分：锰量的测定 高碘酸盐分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 5 部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 6 部分：硼量的测定 次甲基蓝分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法
- 第 7 部分：氧量、氮量的测定；
- 第 8 部分：铝量的测定 碱分离-EDTA 络合滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 9 部分：锡量的测定 碘酸钾滴定法及电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 10 部分：铬量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法(含钒)；
- 第 11 部分：铬量的测定 硫酸亚铁铵滴定法(不含钒)；
- 第 12 部分：钒量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 13 部分：锆量的测定 EDTA 络合滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 14 部分：碳量的测定；
- 第 15 部分：氢量的测定；
- 第 17 部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 18 部分：锡量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 19 部分：钨量的测定 硫氰酸盐示差光度法；
- 第 21 部分：锰、铬、镍、铝、钼、锡、钒、钇、铜、锆量的测定 原子发射光谱法
- 第 22 部分：铈量的测定 5-Br-PADAP 分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 23 部分：钡量的测定 氯化亚锡-碘化钾分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 24 部分：镍量的测定 丁二酮肟分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 25 部分：氟量的测定 氟化银分光光度法；
- 第 26 部分：钽量和钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 27 部分：钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 28 部分：钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本部分为 GB/T 4698 的第 8 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 4698.8—1996《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 碱分离-EDTA 络合滴定法测定铝量》。

本部分与 GB/T 4698.8—1996 相比主要变化如下：

- 删除了“引用标准”(1996 年版的第 2 章)；
- 保留滴定法，增加了试样条款(见 2.3)和精密度条款(见 2.6, 1996 年版的第 7 章)；
- 新增铝的电感耦合等离子体原子发射光谱法，测定范围为 0.010%~8.50%(见第 3 章)；
- 增加了试验报告条款(见第 4 章)。

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(SAC/TC 243)归口。

GB/T 4698.8—2017

本部分起草单位：西北有色金属研究院、宝钛集团有限公司、广东省工业分析检测中心、国标(北京)检验认证有限公司、西部金属材料股份有限公司、遵义钛业股份有限公司、北京矿冶研究总院、中铝沈阳有色金属加工有限公司、遵宝钛业有限公司、朝阳金达钛业股份有限公司、湖南金天钛业科技有限公司。

本部分主要起草人：孙宝莲、周恺、刘雷雷、李波、张丹莉、李震乾、孔令臣、卢思瑜、罗策、黄永红、李剑、麦丽碧、熊晓燕、许洁瑜、张小琴、陈晓东、佟玲、李甜、王立、张殿凯、张斌、李佗、周金芝、魏东、张瑾洁、秦军荣、瞿昕薇、何雄杰、韩晓、郝思文、田晓龙、孙爱平、李娜、杨再江、杨学新、刘伟、车宝彦、许睿佳。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 4698.8—1996。

海绵钛、钛及钛合金化学分析方法

第8部分：铝量的测定 碱分离-EDTA 络合滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

1 范围

GB/T 4698 的本部分规定了海绵钛、钛及钛合金中铝量的测定方法。

本部分适用于海绵钛、钛及钛合金中铝量的测定。测定范围：方法一为 0.80%~8.50%；方法二为 0.010%~8.50%。测定范围重叠时，方法一为仲裁分析方法。

2 方法一 碱分离-EDTA 络合滴定法

2.1 方法提要

试料用硫酸溶解。经氢氧化钠沉淀分离钛、铁、铬、锆、铜、锰及部分钒等元素，在 pH5 的弱酸性介质中，加入 EDTA 络合铝，用乙酸锌标准滴定溶液滴定过量的 EDTA，加入氟化钾络合铝并释放出定量的 EDTA，再用乙酸锌标准滴定溶液滴定释放出的 EDTA，从而求得铝的含量。

锡干扰测定，可以加入碘化钾挥发除去。钒影响滴定终点的判断，加入盐酸羟胺可消除其干扰。

2.2 试剂

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和实验室二级水。

2.2.1 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

2.2.2 硫酸(1+1)。

2.2.3 盐酸(1+1)。

2.2.4 碘化钾溶液(200 g/L)。

2.2.5 三氯化铁溶液(50 g/L)：称取 5 g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于 100 mL 盐酸(1+99)中。

2.2.6 氢氧化钠溶液(300 g/L)。

2.2.7 氢氧化钠溶液(150 g/L)。

2.2.8 氯化铜溶液(10 g/L)：称取 1 g 氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶解于 100 mL 水中。

2.2.9 盐酸羟胺溶液(100 g/L)。

2.2.10 乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)溶液 [$c(\text{Na}_2\text{EDTA})=0.05$ mol/L]：称取 18.6g Na_2EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)置于 500 mL 烧杯中，加 300 mL 水溶解，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

2.2.11 六次甲基四胺缓冲溶液(pH5)：称取 150 g 六次甲基四胺于 1 000 mL 烧杯中，加 400 mL 水溶解，加入约 50 mL 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)，调节溶液约为 pH5(以 pH 试纸检查)，用水稀释至 500 mL，混匀。

2.2.12 氟化钾溶液(200 g/L)，贮存于塑料瓶中。

2.2.13 铝标准贮存溶液：称取 1.000 0 g 金属铝($w_{\text{Al}} \geq 99.99\%$)于 300 mL 烧杯中，加入 20 mL 氢氧化钠溶液(2.2.6)，待剧烈反应停止后，加热溶解，取下，冷却。加入盐酸(2.2.3)至析出的沉淀溶解并过量

GB/T 4698.8—2017

20 mL,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0mg 铝。

2.2.14 乙酸锌标准滴定溶液[$c(\text{Zn}^{2+}) \approx 0.014 \text{ mol/L}$]。

2.2.14.1 配制:称取 3 g 乙酸锌[$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]置于 200 mL 烧杯中,加 50 mL 水溶解,加入 2 mL 冰乙酸($\rho = 1.05 \text{ g/mL}$),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

2.2.14.2 标定:移取三份各 5.00 mL 铝标准贮存溶液(2.2.13)分别置于三个 300 mL 锥形瓶中,各加入 50 mL 水、2 滴甲基红乙醇溶液(2.2.15),用氢氧化钠溶液(2.2.7)中和至溶液恰变为黄色,滴加盐酸(2.2.3)至溶液恰变为红色并过量 5 滴~6 滴,加入 5 mL 氯化铜溶液(2.2.8)、12 mL EDTA 溶液(2.2.10)、10 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(2.2.11),加热煮沸 3 min。以下按 2.4.4.8~2.4.4.9 进行。平行标定所消耗的乙酸锌标准滴定溶液(2.2.14)的体积的极差应不大于 0.10 mL,取其平均值。

按式(1)计算乙酸锌标准滴定溶液(2.2.14)的实际浓度:

$$c = \frac{m_1}{V_1 \times 0.02698} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

c ——乙酸锌标准滴定溶液(2.2.14)的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m_1 ——铝的质量,单位为克(g);

V_1 ——平行滴定铝标准贮存溶液(2.2.13)消耗乙酸锌标准滴定溶液(2.2.14)的体积的平均值,单位为毫升(mL);

0.02698 ——与 1.00 mL 乙酸锌标准滴定溶液[$c(\text{Zn}^{2+}) = 1.000 \text{ mol/L}$]相当的,以克表示的铝的质量。

2.2.15 甲基红乙醇溶液(1.0 g/L)。

2.2.16 1-(2-吡啶偶氮)2-萘酚(PAN)乙醇溶液(1.0 g/L)。

2.3 试样

按照已颁布的海绵钛、钛及钛合金取制样标准进行。

2.4 分析步骤

2.4.1 试料

按表 1 称取试样(2.3),精确至 0.000 1 g。

表 1 试料量、硫酸及 EDTA 溶液加入量

铝的质量分数/%	试料质量/g	加入硫酸(2.2.2)体积/mL	加入 EDTA 溶液(2.2.10)量/mL
0.80~2.00	1.00	30	10
>2.00~8.50	0.50	25	15

2.4.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

2.4.3 空白试验

随同试料做空白试验。

2.4.4 测定

2.4.4.1 将试料(2.4.1)置于 200 mL 烧杯中,按表 1 加入硫酸(2.2.2),加热使试料溶解。

2.4.4.2 滴加硝酸(2.2.1)至溶液清亮,加热至刚冒硫酸白烟,冷却。如试料为含锡的钛合金,再加入 10 mL 碘化钾溶液(2.2.4),加热蒸发至红色蒸汽除尽,冷却,用水吹洗杯壁,加热至刚冒浓白烟,冷却。

2.4.4.3 加入约 30 mL 水,混匀,加热至盐类溶解,冷却。加入 10 mL 三氯化铁溶液(2.2.5)。

2.4.4.4 在搅拌作用下加入氢氧化钠溶液(2.2.6)至出现的氢氧化物沉淀不再溶解,将溶液及沉淀移入已盛有 100 mL 氢氧化钠溶液(2.2.7)的 400 mL 烧杯中,混匀,加热煮沸 1 min~2 min,冷却。移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。静置至溶液澄清。

2.4.4.5 干过滤,移取 50.00 mL 滤液于 300 mL 锥形瓶中。如试料为含钒的钛合金,再加入 5 mL 盐酸羟胺溶液(2.2.9)。

2.4.4.6 加入 2 滴甲基红乙醇溶液(2.2.15),用盐酸(2.2.3)中和至溶液由黄色恰变为红色并过量 5 滴~6 滴。

2.4.4.7 加入 5 mL 氯化铜溶液(2.2.8),按表 1 加入 EDTA 溶液(2.2.10),加入 10 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(2.2.11),加热煮沸 3 min。

2.4.4.8 加入 12 滴 PAN 乙醇溶液(2.2.16),趁热用乙酸锌标准滴定溶液(2.2.14)滴定至溶液由绿色恰变为紫红色,不记录所消耗乙酸锌标准滴定溶液(2.2.14)体积。

2.4.4.9 加入 10 mL 氟化钾溶液(2.2.12),加热煮沸 1 min,加入 4 滴 PAN 乙醇溶液(2.2.16),趁热用乙酸锌标准滴定溶液(2.2.14)滴定至溶液由绿色恰变为紫红色即为终点,记录所消耗乙酸锌标准滴定溶液(2.2.14)体积。对于含钒的钛合金,滴定前将溶液冷却至 60 ℃~70 ℃再进行滴定。

2.5 分析结果的计算

铝量以铝的质量分数 w_{Al} 计,按式(2)计算:

$$w_{Al} = \frac{c \cdot (V_2 - V_3) \cdot V_0 \times 0.026\ 98}{m_0 \cdot V_4} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- c ——乙酸锌标准滴定溶液(2.2.14)的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_2 ——滴定试液消耗的乙酸锌标准滴定溶液(2.2.14)的体积,单位为毫升(mL);
- V_3 ——滴定随同试料的空白溶液消耗的乙酸锌标准滴定溶液(2.2.14)的体积,单位为毫升(mL);
- V_4 ——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 ——试料的质量,单位为克(g);
- 0.026 98 ——与 1.00 mL 乙酸锌标准滴定溶液 [$c(\text{Zn}^{2+}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的铝的质量。

计算结果表示至小数点后两位。

2.6 精密度

2.6.1 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 2 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 2 重复性限

$w_{Al}/\%$	1.79	3.14	4.14	6.61	7.85
$r/\%$	0.07	0.13	0.16	0.21	0.22

2.6.2 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3数据采用线性内插法或外延法求得。

表 3 再现性限

$w_{Al}/\%$	1.79	3.14	4.14	6.61	7.85
$R/\%$	0.15	0.21	0.23	0.28	0.30

3 方法二 电感耦合等离子体原子发射光谱法

3.1 方法提要

用盐酸和氢氟酸溶解试料,滴加硝酸氧化钛。用电感耦合等离子体原子发射光谱法进行测定,按工作曲线法计算铝的质量浓度,以质量分数表示测定结果。

3.2 试剂

除另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和实验室二级水。

3.2.1 盐酸($\rho=1.18$ g/mL)。

3.2.2 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL)。

3.2.3 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

3.2.4 金属钛($w_{Ti}\geq 99.9\%$, $w_{Al}<0.005\%$)。

3.2.5 铝标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 金属铝($w_{Al}\geq 99.99\%$)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(3.2.1)至析出的沉淀溶解并过量 20 mL,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铝。

3.2.6 铝标准溶液 A:移取 10.00 mL 铝标准贮存溶液(3.2.5)于 100 mL 容量瓶中,补加 5 mL 盐酸(3.2.1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μ g 铝。

3.2.7 铝标准溶液 B:移取 10.00 mL 铝标准溶液 A(3.2.6)于 100 mL 容量瓶中,补加 5 mL 盐酸(3.2.1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10 μ g 铝。

3.2.8 氩气(体积分数 $\geq 99.99\%$)。

3.3 仪器

电感耦合等离子体原子发射光谱仪:配耐氢氟酸进样系统,分辨率小于 0.006 nm(200 nm 处)。

3.4 试样

按照已颁布的海绵钛、钛及钛合金取制样标准进行。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料

称取 0.10 g 试样(3.4),精确至 0.000 1 g。

3.5.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

3.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

3.5.4 分析试液的制备

3.5.4.1 将试料(3.5.1)置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,吹入少量水,加入 5 mL 盐酸(3.2.1),加入 1 mL 氢氟酸(3.2.2),低温加热至样品完全溶解,然后逐滴加入 0.5 mL 硝酸(3.2.3)至溶液清亮,继续加热驱除氮的氧化物,取下冷却至室温。

3.5.4.2 移入 100 mL 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.5.5 工作曲线溶液的制备

3.5.5.1 称取与试料(3.5.1)含钛量相当的金属钛(3.2.4)6 份于一系列 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,随同试料按 3.5.4.1 进行操作。

3.5.5.2 将溶液转入 6 个 100 mL 塑料容量瓶中,依次加入 0 mL、1.00 mL 铝标准溶液 B(3.2.7)、1.00 mL 铝标准溶液 A(3.2.6)、1.00 mL、3.00 mL、6.00 mL、9.00 mL 铝标准贮存溶液(3.2.5),用水稀释至刻度,混匀。

3.5.6 测量

于电感耦合等离子体原子发射光谱仪,在选定的波长处(没有特别规定光谱线,铝元素推荐分析线波长 237.312 nm、394.401 nm,在使用时,应检查谱线的干扰情况),测定工作曲线溶液(3.5.5.2),当工作曲线线性 $r \geq 0.999$ 时,进行分析试液(3.5.4.2)的测定,检查元素谱线的背景并在适当的位置进行校正,由计算机自动给出铝元素的质量浓度。

3.6 分析结果的计算

铝量以铝的质量分数 w_{Al} 计,按式(3)计算:

$$w_{Al} = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \cdot V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

ρ_1 ——自工作曲线上查得的测定溶液中铝的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_2 ——自工作曲线上查得的空白溶液中铝的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m ——试料质量,单位为克(g)。

计算结果表示至小数点后两位。

GB/T 4698.8—2017

3.7 精密度

3.7.1 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4数据采用线性内插法或外延法获得。

表4 重复性限

$w_{Al}/\%$	1.79	3.22	4.21	6.66	7.89
$r/\%$	0.06	0.12	0.13	0.19	0.22

3.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差不大于再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过5%,再现性限(R)按表5数据采用线性内插法或外延法获得。

表5 再现性限

$w_{Al}/\%$	1.79	3.22	4.21	6.66	7.89
$R/\%$	0.07	0.14	0.16	0.26	0.29

4 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- 试样;
- 使用的标准(GB/T 4698.8—2017);
- 分析结果及其表示;
- 与基本分析步骤的差异;
- 测定中观察到的异常现象;
- 试验日期。

中华人民共和国
国家标准
海绵钛、钛及钛合金化学分析方法
第8部分：铝量的测定 碱分离-
EDTA络合滴定法和电感耦合
等离子体原子发射光谱法
GB/T 4698.8—2017

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室：(010)68533533 发行中心：(010)51780238

读者服务部：(010)68523946

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 16 千字
2017年10月第一版 2017年10月第一次印刷

*

书号：155066·1-57360 定价 16.00 元

