

中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T 4174.3-XXXX

硅钙合金分析方法 第3部分：氧化钙含量
的测定 电位滴定法

Analytical methods of calcium-silicon alloy—Part 3: Determination of calcium oxide
content—Potentiometric titration method

(报批稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

中华人民共和国工业和信息化部

发布

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。

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。

本文件由中国钢铁工业协会提出。

本文件由全国生铁及铁合金标准化技术委员会（SAC/TC318）归口。

本文件起草单位：河钢股份有限公司、青岛博信达科技有限公司、上海海关工业品与原材料检测技术中心、吉铁铁合金有限责任公司、冶金工业信息标准研究院。

本文件主要起草人：刘键、李建新、吝章国、翟永臻、刘洁、安治国、谭胜楠、杨静波、任玲玲、张志刚、张倩、刘冰、卢春生、张晨。

硅钙合金分析方法 第3部分：氧化钙含量的测定 电位滴定法

警告—使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康保护措施。并符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了用电位滴定法测定硅钙合金中氧化钙含量的方法。

本文件适用于硅钙合金中氧化钙含量的测定，测定范围（质量分数）：0.10 %~5.0 %。

2 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 4010 铁合金化学分析用试样的采取和制备

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第1部分：总则与定义

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

JJG 814 自动电位滴定仪

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义

4 原理

在加热的条件下，使硅钙合金中氧化钙与丙三醇和无水乙醇的混合溶液发生反应，生成相应的丙三醇钙（又叫甘油酸钙）络合物，呈弱碱性，用苯甲酸标准溶液，采用电位滴定仪进行电位滴定，根据单位体积苯甲酸标准溶液相当于氧化钙的质量及其消耗体积，即可测定氧化钙的含量。

5 试剂和材料

分析中除另有说明外，仅使用认可的分析纯试剂，实验用水为 GB/T 6682 规定的三级以上或纯度与其相当的水。

5.1 碳酸钙：基准试剂。

5.2 无水乙醇：体积分数不低于 99.5 %。

5.3 丙三醇：体积分数≥99 %。

5.4 氢氧化钠-无水乙醇溶液：将 0.4 g 氢氧化钠（NaOH）溶于 100 mL 无水乙醇（5.2）中，防止吸潮。

5.5 滴定溶剂：丙三醇（5.3）与无水乙醇（5.2）混合溶液，体积比为 1:2。用氢氧化钠-无水乙醇溶液（5.4）中和至微红色。贮存于干燥密封的瓶中，防止吸潮。

5.6 苯甲酸-乙醇标准滴定溶液：[$c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})=0.1 \text{ mol/L}$]。

5.6.1 苯甲酸-乙醇标准滴定溶液的配制

称取 12.2 g 预先在干燥皿中放置 24 h 的苯甲酸（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ），溶解于 1000 mL 无水乙醇（5.2）中，混匀，贮存于容量瓶中。

5.6.2 苯甲酸-乙醇标准滴定溶液的标定

取一定量碳酸钙（5.1）置于铂（或瓷）坩埚中，在 $950 \text{ }^\circ\text{C}\pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧至恒重，从中称取 0.02 g 氧化钙（ m_1 ），精确至 0.0001 g，放置于预先清洗干燥好的 100 mL 烧杯中。加入 60 mL 滴定溶剂（5.5），加入磁子进行搅拌，同时将电极放入到反应的溶液中，利用电位滴定仪进行检测，以适当的速度搅拌溶液，同时升温并加热煮沸，在搅拌下微沸 20 min，观察溶液电位值或 pH 值稳定后，开始滴加苯甲酸-乙醇标准滴定溶液（5.6），滴定至电位偏转约 200 mV，停止滴加，以加入 0.1 mol/L 苯甲酸-乙醇标准滴定溶液（5.6）的体积对相应的电位值绘制滴定曲线图，取滴定曲线的一阶微分最大值，即滴定等物质的量点。记录滴定等物质的量点消耗的苯甲酸-乙醇标准滴定溶液（5.6）的体积（ V_1 ）。平行测定 3 次，以平行测定的 3 次算术平均值为测定结果，苯甲酸-乙醇标准滴定溶液（5.6）对氧化钙的滴定度按式（1）计算。

$$T_{\text{CaO}} = \frac{m_1 \times 1000}{V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

T_{CaO} — 苯甲酸-乙醇标准滴定溶液对氧化钙的滴定度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

V_1 — 苯甲酸-乙醇标准滴定溶液的滴定体积，单位为毫升（mL）；

m_1 — 称取的氧化钙的质量，单位为克（g）。

5.7 pH 4.00、pH 6.86、pH 9.18 的标准缓冲溶液，用于电极标定。

6 仪器

6.1 手动电位滴定仪

6.1.1 仪表：伏特计或电位计。仪表应采取隔离外部静电场，以免操作时干扰仪表读数。这些措施包括应有接地线，对玻璃电极表面的暴露部分、玻璃电极导线、滴定台或仪表等，应采取接地措施或进行屏蔽。

6.1.2 玻璃电极：标准 pH 电极，适合非水溶液滴定，检测温度应达到 $90 \text{ }^\circ\text{C}\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

6.1.3 参比电极：银/氯化银（Ag/AgCl）参比电极，适合非水溶液滴定，检测温度应达到 $90 \text{ }^\circ\text{C}\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

6.1.4 复合电极：将 Ag/AgCl 参比电极和玻璃电极复合在同一电极体上，适用于低电导率介质，适合非水溶液滴定，检测温度应达到 $90 \text{ }^\circ\text{C}\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

6.1.5 搅拌器：可调速的电动搅拌器或磁力搅拌器。

6.1.6 滴定管：50 mL，分度 0.1 mL；10 mL，分度 0.05 mL；5 mL，分度 0.02 mL；2 mL，分度 0.01 mL。

6.1.7 滴定用烧杯：50 mL、80 mL、100 mL。

6.1.8 量筒：10 mL、100 mL。

6.1.9 容量瓶：100 mL、1000 mL。

6.1.10 滴定台：用于承载电极、搅拌器和滴定管等。

6.1.11 加热系统：用于滴定过程中，反应溶液的保温，加热温度应达到 $90 \text{ }^\circ\text{C}\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

6.1.12 温度传感器。

6.2 自动电位滴定仪

自动滴定体系除应符合 JJG 814 的相关要求外，还应符合 6.1 及以下技术要求。

a) 具有专门的电位平衡功能的动态模式，能够根据系统变化的速率自动调节滴定速度。能够进行匀速等量滴加。建议在滴定过程中能提供的最大体积增量为 0.5 mL、最小体积增量为 0.01 mL。

b) 在滴定过程中能够连续记录所滴加标准溶液的体积和相应的电位值或 pH 值。

6.3 辅助仪器

6.3.1 高温炉：额定温度应为 $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6.3.2 分析天平：感量为 0.1 mg。

7 取样和制样

取样按 GB/T 4010 中相关的规定采取和制备，试样应全部通过 0.125 mm 的筛孔。制备好的试样装入试样瓶中，密封保存。

完成制样的样品应避免暴露在空气中，制样后立即进行试验。

8 试样的分析

8.1 按照表 1 称取硅钙样品，精确至 0.0001 g，放置于预先清洗干燥好的 100 mL 烧杯中。

表 1 试料量

待测样品	范围 (质量分数), %	试料量, g
硅钙合金试样	0.10~0.50	0.30
	>0.50~1.0	0.20
	>1.0~5.0	0.10

8.2 加入 60 mL 滴定溶剂 (5.5)，加入磁子进行搅拌，同时将电极放入到反应的溶液中。

8.3 准备好电极，将滴定烧杯置于滴定台上合适的位置，将电极的下半部浸入液面以下。同时继续搅拌，在不引起溶液飞溅和产生气泡的情况下尽可能加大搅拌速度。升温并加热煮沸，在搅拌下微沸 20 min。

8.4 按 6.1.6 选择合适的滴定管，在其中充满苯甲酸-乙醇标准滴定溶液 (5.6)，然后将滴定管安装在滴定架上。

8.5 以适宜的速度缓慢滴加苯甲酸-乙醇标准滴定溶液 (5.6)，记录标准溶液的量并读取相应的电位值。当电位变化小于 5 mV/min 时，可认为电位稳定。

8.6 继续滴加苯甲酸-乙醇标准滴定溶液 (5.6)，滴定至电位偏转约 200mV，停止滴加，以加入苯甲酸-乙醇标准滴定溶液 (5.6) 的体积对相应的电位值绘制滴定曲线图，取滴定曲线的一阶微分最大值，即滴定等物质的量点。平行测定 2 次，以平行测定的 2 次算术平均值为测定结果，记录滴定到等物质的量点时所消耗的苯甲酸-乙醇标准滴定溶液的体积 (V_2)。

9 结果计算和表示

测定结果按照式 (2) 计算。

$$\omega_{CaO} = \frac{T_{CaO} \times V_2}{m_2 \times 1000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ω_{CaO} — 氧化钙的质量分数，以质量百分数（%）表示；

T_{CaO} — 苯甲酸-乙醇标准滴定溶液对氧化钙的滴定度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

V_2 — 苯甲酸-乙醇标准滴定溶液的滴定体积，单位为毫升（mL）；

m_2 — 称取的硅钙合金的质量，单位为克（g）。

同一试样两次独立分析结果差值的绝对值不大于重复性限 r ，则取算术平均值作为分析结果。否则按附录A中的规定追加测量次数并确定分析结果。

分析结果按GB/T 8170的规定进行修约，结果修约至小数点后三位。

10 精密度

本文件的精密度是由 6 个实验室对氧化钙的 7 个水平进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平在 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下测定 2 次。按照 GB/T 6379.2 对得到的结果进行统计分析，结果表明，氧化钙含量 m 与试验结果的重复性限 r 和再现性限 R 呈线性函数关系，精密度见表 2。精密度原始数据和统计分析结果参见附录 B。

表 2 精密度

元素	范围（质量分数），%	重复性限 r ，%	再现性限 R ，%
CaO	0.10~5.0	$r=0.0457m+0.0196$	$R=0.0602m+0.0268$

注： m 是分析元素的质量分数，以质量百分数（%）表示。

重复性限 r 、再现性限 R 按表 2 给出的方程求得。

在重复性条件下，获得的两次独立测量结果的绝对差值不大于重复性限 r ，以大于重复性限 r 的情况不超过 5%为前提。

在再现性条件下，获得的两次独立测量结果的绝对差值不大于再现性限 R ，以大于再现性限 R 的情况不超过 5%为前提。

11 试验报告

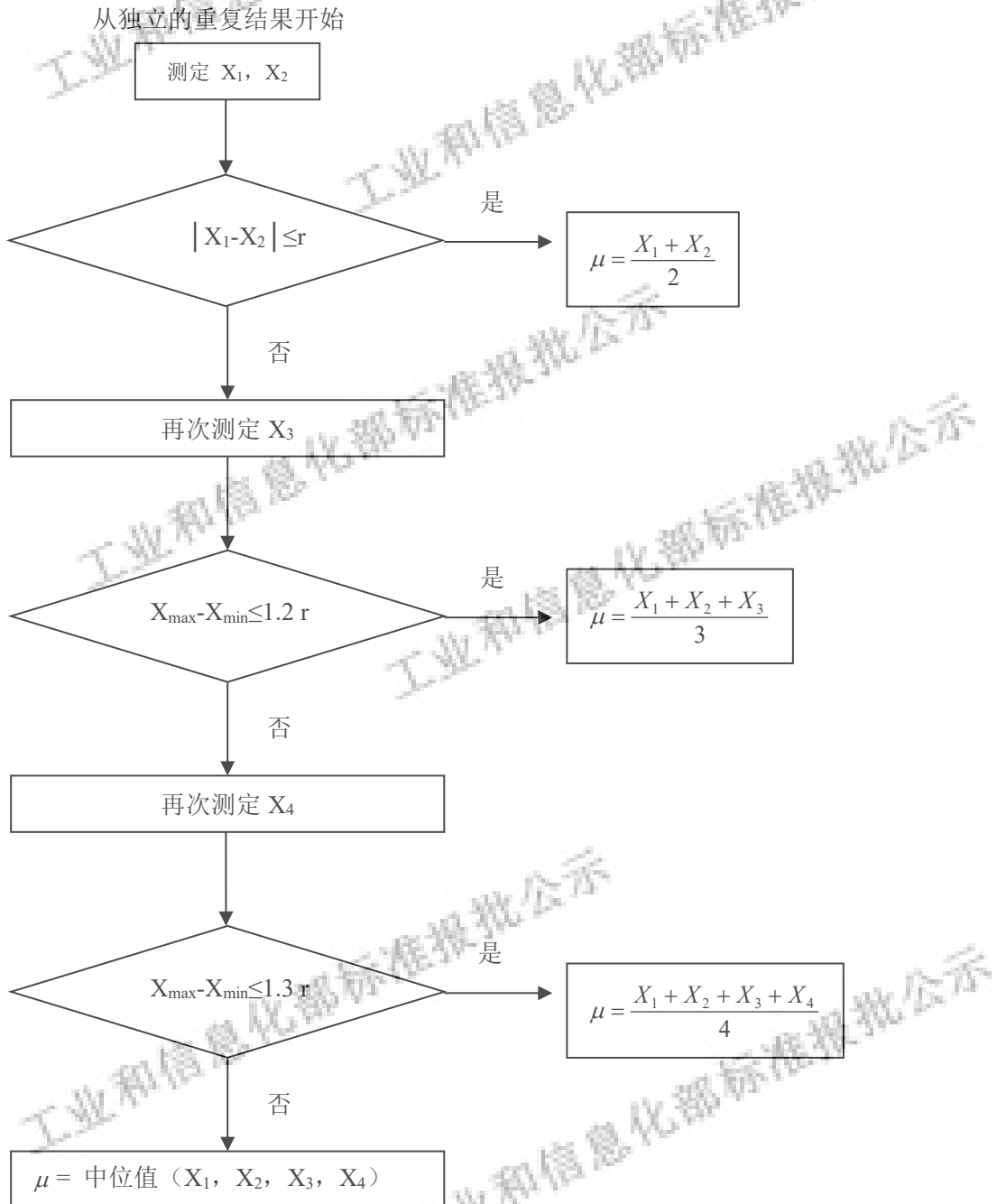
试验报告应包括下列内容：

- 实验室名称和地址；
- 试验报告发布日期；
- 本文件编号；
- 样品识别必要的详细说明；
- 分析结果；
- 结果的测定次数；
- 测定过程中存在的任何异常特性以及本文件中未规定的可能对试样和认证标准物质的分析结果产生影响的任何操作。

附录 A
(规范性)

试验结果接受程序流程图

图 A.1 为试验结果接受程序流程图。



图A.1 试样分析值接受程序流程图

附录 B
(资料性)

精密度实验原始数据

表 B.1 和表 B.2 是由 6 家实验室 7 个水平硅钙合金样品进行共同试验得到的精密度原始数据和统计分析结果。

表 B.1 精密度试验原始数据

实验室	CaO 含量 (质量分数), %						
	CaO-1	CaO-2	CaO-3	CaO-4	CaO-5	CaO-6	CaO-7
1	0.120	0.495	0.870	1.383	2.636	3.942	4.632
	0.116	0.468	0.834	1.348	2.587	3.814	4.859
2	0.123	0.485	0.780	1.321	1.719	3.859	4.750
	0.144	0.451	0.997	1.371	1.673	3.639	4.860
3	0.098	0.496	0.804	1.423	2.517	4.065	4.505
	0.096	0.512	0.802	1.415	2.504	3.971	4.488
4	0.133	0.457	0.866	1.380	2.572	3.798	4.844
	0.118	0.487	0.825	1.426	2.643	3.973	4.681
5	0.115	0.472	0.814	1.391	2.514	3.844	4.583
	0.123	0.483	0.827	1.408	2.562	3.918	4.627
6	0.125	0.473	0.842	1.348	2.496	3.996	4.654
	0.109	0.492	0.865	1.365	2.563	3.821	4.648

表 B.2 精密度试验统计结果

试样	CaO 含量, %	精密度, %	
	平均值	重复性限 r	再现性限 R
CaO-1	0.118	0.0258	0.0387
CaO-2	0.481	0.0470	0.0484
CaO-3	0.844	0.0514	0.0772
CaO-4	1.382	0.0649	0.0942
CaO-5	2.416	0.0965	0.474
CaO-6	3.887	0.274	0.309
CaO-7	4.660	0.150	0.319