

中华人民共和国国家标准

GB/T 6900—2016
代替 GB/T 6900—2006

铝硅系耐火材料化学分析方法

Chemical analysis of alumina-silica refractories

2016-08-29 发布

2017-07-01 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

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 仪器和设备	1
4 试样制备	2
5 通则	2
6 试验报告	3
7 灼烧减量的测定	3
8 二氧化硅的测定	3
9 氧化铝的测定	8
10 氧化铁的测定	14
11 二氧化钛的测定	15
12 氧化钙的测定	18
13 氧化镁的测定	22
14 氧化钾和氧化钠的测定	23
15 一氧化锰的测定[火焰原子吸收光谱法 $[0.01\% \leq w(\text{MnO}) \leq 0.25\%]$]	28
16 五氧化二磷的测定[钼蓝分光光度法 $0.05\% \leq w(\text{P}_2\text{O}_5) \leq 5\%$]	29
17 二氧化硅、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、一氧化锰、五氧化二磷、氧化锆、 三氧化二铬的测定[电感耦合等离子体发射光谱法 $w(\text{M}_x\text{O}_y) \leq 15\%$]	31
附录 A (规范性附录) 分析值验收程序	34
附录 B (资料性附录) 电感耦合等离子体发射光谱仪标准曲线的建立	35

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 6900—2006《铝硅系耐火材料化学分析方法》。与 GB/T 6900—2006 相比,主要技术内容变化如下:

- 增加了氧化锆、三氧化二铬项目测定范围(见第 1 章);
- 增加了电感耦合等离子发射光谱法测定残余二氧化硅、氧化铁、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、五氧化二磷、氧化锆、三氧化二铬等元素,扩大了电感耦合等离子发射光谱法测定五氧化二磷、一氧化锰的范围(见第 17 章);
- 修改了分析值允许差(见第 6 章);
- 增加了火焰光度计测定氧化钾、氧化钠方法(见 14.2);
- 增加了电感耦合等离子发射光谱仪标准曲线的建立(见附录 B)。

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这些专利的责任。

本标准由全国耐火材料标准化技术委员会(SAC/TC 193)提出并归口。

本标准起草单位:中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司、浙江铭德新材料科技有限公司、通达耐火技术股份有限公司、北京普析通用仪器有限责任公司、浙江红鹰集团股份有限公司、江苏悦展新型材料有限公司。

本标准主要起草人:曹海洁、虞畅、严培忠、梁献雷、罗华明、虞炳泉、徐晓莹、叶小星、王本辉、郑清林、刘景会、李足年、蔡浩林、张丽艳、张周明。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 6900—1986、GB/T 6900—2006。

铝硅系耐火材料化学分析方法

1 范围

本标准规定了铝硅系耐火材料化学分析方法。

本标准适用于铝硅系耐火材料中灼烧减量、二氧化硅、氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、一氧化锰、五氧化二磷、氧化锆、三氧化二铬含量的测定。测定范围见表1。

表1 测定范围

分析项目	含量范围/%	分析项目	含量范围/%
LOI	≤30	K ₂ O	≤4
SiO ₂	≤95	Na ₂ O	≤8
Al ₂ O ₃	10~97	MnO	≤5
Fe ₂ O ₃	≤15	P ₂ O ₅	≤10
TiO ₂	≤10	ZrO ₂	≤5
CaO	≤20	Cr ₂ O ₃	≤3
MgO	≤2		

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 4984 含锆耐火材料化学分析方法

GB/T 7728 冶金产品化学分析 火焰原子吸收光谱法通则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 10325 定形耐火制品验收抽样检验规则

GB/T 12805 实验室玻璃仪器 滴定管

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

GB/T 17617 耐火原料和不定形耐火材料 取样

GB/T 32179 耐火材料化学分析 湿法、原子吸收光谱法(AAS)和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)的一般要求

3 仪器和设备

3.1 天平(感量 0.1 mg)。

3.2 铂坩埚或瓷坩埚(30 mL)。

3.3 自动控温干燥箱。

GB/T 6900—2016

- 3.4 高温炉:最高使用温度 $\geq 1\ 100\ ^\circ\text{C}$,且能自动控温的箱式电炉。
- 3.5 分光光度计。
- 3.6 火焰光度计。
- 3.7 电感耦合等离子发射光谱仪。
- 3.8 吸量管:GB/T 12808 A级。
- 3.9 滴定管:GB/T 12805 A级。
- 3.10 容量瓶:GB/T 12806 A级。
- 3.11 原子吸收光谱仪:备有空气-乙炔燃烧器,钙、镁、钾、钠、锰空心阴极灯。空气和乙炔气体要足够纯净(不含水、油、钙、镁、钾、钠、锰),以提供稳定清澈的贫燃火焰。其“精密度的最低要求”“特征浓度”“检出限”和“标准曲线的线性(弯曲程度)”应符合 GB/T 7728 的规定。

4 试样制备

4.1 采样

定形耐火材料按照 GB/T 10325,不定形和耐火原料按照 GB/T 17617 采集实验室样品。

4.2 制备

- 4.2.1 将实验室样品破碎至 6.7 mm 以下,按四分法缩分至约 100 g。
- 4.2.2 当合同另有取样约定或由于产品形式的限制,无法取得 $\geq 100\ \text{g}$ 的实验室样品时,可以例外。
- 4.2.3 将缩分后的样品粉碎至 0.5 mm 以下,继续缩分,并加工成粒度小于 0.090 mm 的试样。
- 4.2.4 试样分析前应在 $105\ ^\circ\text{C}\sim 110\ ^\circ\text{C}$ 烘 2 h,置于干燥器中冷至室温。

5 通则

5.1 测定次数

在重复性条件下测定 2 次。

5.2 空白试验

在重复性条件下做空白试验。

5.3 结果表述

所得结果应按 GB/T 8170 修约。当含量 $\geq 0.10\%$ 时保留两位小数;当含量 $< 0.10\%$ 时结果保留两位有效数字;如果委托方供货合同或有关标准另有要求时,可按要求的位数修约。

5.4 分析结果的采用

当所得试样的两个有效分析值之差不大于表 2 所规定的允许差时,以其算术平均值作为最终分析结果;否则,应按附录 A 的规定进行追加分析和数据处理。

5.5 质量保证和控制

5.5.1 标准曲线应定期(不超过 3 个月)用标准物质校准一次。如果仪器维修或更换部件(如灯泡等),应重新绘制标准曲线,并用同类型标准物质校准。当标准物质的分析值与标准值之差大于表 2 所规定允许差的 0.7 倍时,应重新绘制标准曲线。

5.5.2 一般情况下,标准滴定溶液的浓度应每2个月重新标定一次;如果2个月内温度变化超过10℃时,应及时标定一次。重新标定后,应用标准物质进行验证,当标准物质的分析值与标准值之差不大于表2所规定允许差的0.7倍时,则标定结果有效,否则无效。

仲裁试验时,应随同试样分析同类型标准物质。当标准物质的分析值与标准值之差不大于表2所规定允许差的0.7倍时,则试样分析值有效,否则无效。

6 试验报告

试验报告应至少包括以下内容:

- 委托单位;
- 试样名称;
- 分析结果;
- 使用标准(GB/T 6900—2016);
- 与规定的分析步骤的差异(如有必要);
- 在试验中观察到的异常现象(如有必要);
- 试验日期。

表2 分析值的允许差

含量范围/%	各元素允许差/%										
	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO, ZrO ₂ , Cr ₂ O ₃
≤0.1	0.05	0.05	—	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
>0.1~≤0.5			—	0.10	0.02	0.05	0.05	0.06	0.06	0.04	0.02
>0.5~≤1	0.10	0.10	—		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.05
>1~≤2			—	0.20		0.15	0.15	0.20	0.20	0.15	0.10
>2~≤5	0.20	0.20	—	0.20	0.20	0.20	—	0.30	0.30	0.20	0.20
>5~≤15	0.30		0.40		0.30	0.30	0.30	—		—	0.30
>15~≤30		0.30	0.30	0.50	—	—		—	—	—	—
>30~≤60	—	0.50	0.60	—	—	—	—	—	—	—	—
>60	—	0.60	0.70	—	—	—	—	—	—	—	—

对于微量成分,当分析值的平均值小于允许差的2倍时,其允许差为该分析值的1/2。

7 灼烧减量的测定

按照 GB/T 32179 中灼烧减量方法进行测定。

8 二氧化硅的测定

8.1 钼蓝光度法 [$w(\text{SiO}_2) \leq 5\%$]

8.1.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取。在约 0.2 mol/L 盐酸介质中,单硅酸与钼酸铵形

GB/T 6900—2016

成硅钼杂多酸,加入乙二酸-硫酸混合酸,消除磷、砷的干扰,然后用硫酸亚铁铵将其还原为硅钼蓝,于分光光度计波长 810 nm 或 690 nm 处,测其吸光度。

8.1.2 试剂

8.1.2.1 混合熔剂:取 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。

8.1.2.2 盐酸(1+5)。

8.1.2.3 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶液(50 g/L):过滤后使用。

8.1.2.4 乙二酸-硫酸混合酸:取 15 g 乙二酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 250 mL 硫酸(1+8)中,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

8.1.2.5 硫酸亚铁铵 $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶液(40 g/L):取 4 g 硫酸亚铁铵溶于水,加 5 mL 硫酸(1+1),用水稀释至 100 mL,混匀,过滤后使用,用时配制。

8.1.2.6 二氧化硅标准贮存溶液(含 SiO_2 0.5 mg/mL):

称取 0.100 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧 2 h 并冷至室温的二氧化硅(99.99%)于铂坩埚中,加入 2 g~3 g 无水碳酸钠,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 1 000 °C 高温炉中熔融 5 min~10 min,取出,冷却。置于盛有 100 mL 沸水的聚四氟乙烯烧杯中,低温加热浸取熔块至溶液清亮,用热水洗出坩埚及盖,冷至室温。移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

8.1.2.7 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$):移取 10.00 mL 二氧化硅标准贮存溶液(8.1.2.6)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,用时配制。

8.1.2.8 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$):移取 10.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.1.2.7)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,用时配制。

8.1.3 试料量

称取约 0.10 g 试料,精确至 0.1 mg。

8.1.4 测定

8.1.4.1 将试料置于盛有 4 g 混合熔剂(8.1.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,升温至 1 000 °C~1 100 °C 熔融,待试样完全熔解。取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

8.1.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有 60 mL 盐酸(8.1.2.2)的 200 mL 烧杯中,低温加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.1.4.3 移取 10.00 mL 试液(8.1.4.2)于 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 水。

8.1.4.4 加入 5 mL 钼酸铵溶液(8.1.2.3),摇匀,于室温下放置 20 min(室温低于 15 °C 则在约 30 °C 的温水浴中进行)。

8.1.4.5 加入 30 mL 乙二酸-硫酸混合酸(8.1.2.4),摇匀,放置 0.5 min~2 min,加入 5 mL 硫酸亚铁铵溶液(8.1.2.5),用水稀释至刻度,摇匀。

8.1.4.6 用合适吸收皿(见表 3),于分光光度计 810 nm 或 690 nm 处,以空白试验溶液为参比测量其吸光度。

表 3 按二氧化硅的含量选择吸收皿

$w(\text{SiO}_2)/\%$	0.1~0.5	0.5~5
吸收皿/mm	30	10
标准曲线	8.1.5.1	8.1.5.2

8.1.5 标准曲线的绘制

8.1.5.1 用滴定管移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.1.2.8)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 盐酸(8.1.2.2),加水至 20 mL。以下按 8.1.4.4~8.1.4.5 操作,用 30 mm 吸收皿,于分光光度计波长 810 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

8.1.5.2 用滴定管移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.1.2.7)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 盐酸(8.1.2.2),加水至 20 mL。以下按 8.1.4.4~8.1.4.5 操作,用 10 mm 吸收皿,于分光光度计波长 690 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

8.1.6 分析结果的计算

二氧化硅量用质量分数 $w(\text{SiO}_2)$ 计,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1}{mV_1/V} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——由标准曲线查得的二氧化硅量的数值,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——试液总体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

8.2 解聚钼蓝光度法[5% ≤ $w(\text{SiO}_2)$ ≤ 15%]

8.2.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取。加入过量的氟化钾,使高聚合状态的硅酸生成 SiF_6^{2-} ,过量的 F^- 加入硼酸络合,在约 0.2 mol/L 盐酸介质中,单硅酸与钼酸铵形成硅钼杂多酸,加入乙二酸-硫酸混合酸,消除磷、砷的干扰,然后用硫酸亚铁铵将其还原为硅钼蓝,于分光光度计波长 690 nm 处,测其吸光度。

8.2.2 试剂

8.2.2.1 混合熔剂:取 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。

8.2.2.2 氟化钾(20 g/L):贮存于塑料瓶中。

8.2.2.3 盐酸(1+5)。

8.2.2.4 盐酸(1+1)。

8.2.2.5 硼酸(20 g/L)。

8.2.2.6 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶液(50 g/L):过滤后使用。

8.2.2.7 乙二酸-硫酸混合酸:取 15 g 乙二酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 250 mL 硫酸(1+8)中,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

8.2.2.8 硫酸亚铁铵 $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶液(40 g/L):取 4 g 硫酸亚铁铵溶于水,加 5 mL 硫酸(1+1),用水稀释至 100 mL,混匀,过滤后使用,用时配制。

8.2.2.9 氢氧化钠溶液(200 g/L):贮存于塑料瓶中。

8.2.2.10 对-硝基苯酚溶液(5 g/L):用乙醇配制。

8.2.2.11 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 0.1 mg/mL):

GB/T 6900—2016

称取 0.100 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧 2 h 并冷至室温的二氧化硅(99.99%)于铂坩埚中,加入 2 g~3 g 无水碳酸钠,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 1 000 °C 高温炉中熔融 5 min~10 min,取出,冷却。置于盛有 100 mL 沸水的聚四氟乙烯烧杯中,低温加热浸取熔块至溶液清亮,用热水洗出坩埚及盖,冷至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

8.2.3 试料量

称取约 0.10 g 试料,精确至 0.1 mg。

8.2.4 测定

8.2.4.1 将试料置于盛有 4 g 混合熔剂(8.2.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,升温至 1 000 °C~1 100 °C 熔融,待试样完全熔解。取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

8.2.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有 20 mL 盐酸(8.2.2.4)和 20 mL 水的 200 mL 烧杯中,低温加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷却至室温,移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.4.3 用吸量管移取 10.00 mL 试液(8.2.4.2)于 100 mL 塑料烧杯中。

8.2.4.4 用塑料量杯加入 5 mL 氟化钾溶液(8.2.2.2),摇匀,静置 10 min。然后加入 7.5 mL 硼酸溶液(8.2.2.5),加 1 滴对-硝基苯酚溶液(8.2.2.10),用氢氧化钠溶液(8.2.2.9)调至恰呈黄色,再加入 2.5 mL 盐酸(8.2.2.3)。

8.2.4.5 加入 5 mL 钼酸铵溶液(8.2.2.6),摇匀,于室温下放置 20 min(室温低于 15 °C 则在约 30 °C 的温水浴中进行)。

8.2.4.6 加入 30 mL 乙二酸-硫酸混合酸(8.2.2.7),摇匀,放置 0.5 min~2 min,加入 5 mL 硫酸亚铁铵溶液(8.2.2.8),将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.4.7 用 5 mm 吸收皿,于分光光度计 690 nm 处,以空白试验溶液为参比测量其吸光度。

8.2.5 标准曲线的绘制

用滴定管移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.2.2.11)分别置于一组 100 mL 的塑料烧杯中,以下按 8.2.4.4~8.2.4.6 操作,用 5 mm 吸收皿,于分光光度计 690nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

8.2.6 分析结果的计算

二氧化硅量用质量分数 $w(\text{SiO}_2)$ 计,数值以 % 表示,按式(2)计算:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1}{mV_1/V} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_1 ——由标准曲线查得的二氧化硅量的数值,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——试液总体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

8.3 凝聚重量法[5% ≤ $w(\text{SiO}_2)$ ≤ 95%]

8.3.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,盐酸浸取,蒸至湿盐状,用聚乙烯作凝聚剂凝聚硅酸,经过

滤并灼烧成二氧化硅。然后用氢氟酸处理,使硅以四氟化硅的形式除去。氢氟酸处理前后的质量之差即为二氧化硅的主量。再用熔剂处理残渣,稀盐酸浸取,并入滤液,以钼蓝光度法或电感耦合等离子体发射光谱法测定溶液中残余的二氧化硅量,两者之和即为试样中二氧化硅的量。

8.3.2 试剂

8.3.2.1 无水碳酸钠。

8.3.2.2 混合熔剂:取 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。

8.3.2.3 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶液(50 g/L):过滤后使用。

8.3.2.4 硫酸亚铁铵溶液(40 g/L):取 4 g 硫酸亚铁铵 $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水中,加 5 mL 硫酸(1+1),用水稀释至 100 mL,混匀,过滤后使用,用时配制。

8.3.2.5 乙二酸-硫酸混合溶液:取 15 g 乙二酸 $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 溶于 250 mL 硫酸(1+8)中,用水稀释至 1 000 mL,混匀,过滤后使用。

8.3.2.6 聚氧化乙烯溶液(2.0 g/L):取 0.4 g 聚氧化乙烯溶解到 200 mL 水中。保证使用期两周。

8.3.2.7 硝酸银溶液(10 g/L)。

8.3.2.8 氢氟酸(40%)。

8.3.2.9 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

8.3.2.10 盐酸(1+1)。

8.3.2.11 硫酸(1+1)。

8.3.2.12 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 0.5 mg/mL):同 8.1.2.6。

8.3.2.13 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 0.005 mg/mL):用吸量管移取 10.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.3.2.12)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.3.3 试料量

称取约 0.50 g 试料,精确至 0.1 mg。

8.3.4 测定

8.3.4.1 将试料置于盛有 4 g 混合熔剂(8.3.2.2)的铂坩埚中,混匀。另取 1 g 混合熔剂(8.3.2.2)覆盖其上,加盖置于约 800 °C 高温炉中,升温至 1 000 °C~1 100 °C 熔融 15 min~20 min,待试样完全溶解。取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

8.3.4.2 将坩埚及盖置于盛有 50 mL 盐酸(8.3.2.10)的烧杯中,放到电炉上加热直到熔融物完全溶解,用水洗出坩埚及盖。

8.3.4.3 将烧杯置于沸水浴上,蒸至湿盐状取下,冷却至室温,用滤纸将玻璃棒及烧杯侧壁擦干净,滤纸放入烧杯中。

8.3.4.4 加 3 mL 聚氧化乙烯溶液(8.3.2.6),搅匀,用玻璃棒将结块捣碎,放置 5 min,然后添加 70 °C~80 °C 的热水 50 mL~70 mL 将盐类完全溶解,用长颈漏斗、中速定量滤纸过滤,滤液用 250 mL 容量瓶承接。将沉淀全部转移到滤纸上,用热水洗至无氯离子(用硝酸银检查)。

8.3.4.5 将沉淀连同滤纸放到铂坩埚中,放到 700 °C 以下马弗炉中,敞开炉门低温灰化,待沉淀完全变白后,开始升温。升至 1 000 °C~1 050 °C 后保温 1 h,取出稍冷,放入干燥器中,冷至室温,称量。重复灼烧(每次 15 min),称量,直至恒量(m_2)(当两次称量的差值 ≤ 0.4 mg 时,即为恒量)。

8.3.4.6 加数滴水润湿沉淀,加 4 滴硫酸(8.3.2.11)、10 mL 氢氟酸(8.3.2.8),低温蒸发至冒尽白烟。将坩埚置于 1 000 °C~1 050 °C 高温炉中灼烧 15 min 取出稍冷,放入干燥器中,冷至室温,称量。重复灼烧(每次 15 min),称量,直至恒量(m_3)。

8.3.4.7 加约 1 g 混合熔剂(8.3.2.2)到烧后的坩埚中,置于 1 000 °C~1 050 °C 高温炉中熔融 5 min,取

出冷却。加 5 mL 盐酸(8.3.2.10)浸取,合并到原滤液(8.3.4.4)中,用水稀释到刻度,摇匀。此溶液为试液 A,可用于测定残余二氧化硅、氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化锆、三氧化二铬。

8.3.4.8 用吸量管移取 10.00 mL 试液 A 于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 水。

8.3.4.9 加 5 mL 钼酸铵溶液(8.3.2.3),摇匀,于室温下放置 20 min(室温低于 15 °C 则在约 30 °C 的温水浴中进行)。

8.3.4.10 加入 30 mL 乙二酸-硫酸混合溶液(8.3.2.5),摇匀,放置 0.5 min~2 min,加入 5 mL 硫酸亚铁铵溶液(8.3.2.4),用水稀释至刻度,摇匀。

8.3.4.11 用 30 mm 吸收皿,于分光光度计波长 810 nm 处,以空白试验溶液为参比测量其吸光度。

8.3.5 标准曲线的绘制

用滴定管移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.3.2.13),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加 1 mL 盐酸(8.3.2.10),加水至 20 mL。以下按 8.3.4.9 和 8.3.4.10 操作,用 30 mm 吸收皿,于分光光度计波长 810 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

8.3.6 分析结果的计算

二氧化硅量用质量分数 $w(\text{SiO}_2)$ 计,数值以%表示,按式(3)计算:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_2 - m_3 + m_4 V/V_1 - m_0}{m} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m_2 ——氢氟酸处理前沉淀与坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m_3 ——氢氟酸处理后沉淀与坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m_4 ——由标准曲线查得的残余二氧化硅量的数值,单位为克(g);

m_0 ——重量法空白试验的二氧化硅量的数值,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——试液总体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

9 氧化铝的测定

9.1 乙酸锌返滴定 EDTA 容量法

9.1.1 原理

试样用混合熔剂熔融,稀盐酸浸取,氢氧化钠分离铁、钛、锆后,加过量 EDTA 标准溶液,在弱酸性溶液中与铝络合,用二甲酚橙作指示剂,用乙酸锌标准滴定溶液回滴过量的 EDTA,借以求得氧化铝的量。

9.1.2 试剂

9.1.2.1 混合熔剂:取 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。

9.1.2.2 氢氧化钠溶液(500 g/L):贮存于塑料瓶中。

9.1.2.3 六次甲基四胺缓冲溶液(pH=5.5):称取 200 g 六次甲基四胺溶于水,加 80 mL 盐酸溶液(1+1),用水稀释至 1 000 mL,混匀。

9.1.2.4 盐酸(1+1)。

9.1.2.5 氨水(1+1)。

9.1.2.6 氧化铝标准溶液 $[c(1/2Al_2O_3) = 0.02 \text{ mol/L}]$ ：

称取 0.539 6 g 金属铝(99.99%)于聚四氟乙烯烧杯中,加约 50 mL 水,10 mL~20 mL 氢氧化钠溶液(9.1.2.2),使其溶解(必要时在水浴上低温加热溶解),稍冷,移入盛有 90 mL 盐酸(1+1)溶液的烧杯中,加热煮沸使溶液透明,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

9.1.2.7 乙酸锌标准滴定溶液(0.012 5 mol/L)：

称取 2.75 g 乙酸锌 $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ 溶于水,用水稀释至 1 000 mL,混匀,用冰乙酸调整溶液 pH=5.5~6.0,混匀。

9.1.2.8 EDTA 标准溶液(0.025 mol/L)：

称取 9.3 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠)于烧杯中,加水搅拌至全部溶解(必要时可稍加热),冷却,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

标定:移取 3 份 10.00 mL EDTA 标准溶液(9.1.2.8)分别置于 400 mL 烧杯中,加水至约 200 mL,加 15 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(9.1.2.3),1 滴溴酚蓝指示剂溶液(9.1.2.11),3 滴~4 滴二甲酚橙指示剂溶液(9.1.2.10),以乙酸锌标准滴定溶液(9.1.2.7)滴定至试液由黄色变为紫红色为终点。3 份 EDTA 标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差应不超过 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

按式(4)计算换算系数 K 值,保留 4 位有效数字:

$$K = \frac{10.00}{V} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

10.00——移取 EDTA 标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V——滴定时所用乙酸锌标准滴定溶液体积的平均值的数值,单位为毫升(mL)。

移取 3 份 40.00 mL 氧化铝标准溶液(9.1.2.6)于 400 mL 烧杯中,加 45 mL EDTA 标准溶液(9.1.2.8),加水至 200 mL,加 1 滴溴酚蓝指示剂溶液(9.1.2.11),用氨水(9.1.2.5)调至试液由黄变蓝,加热煮沸 5 min~10 min,取下,冷却至室温,加 15 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(9.1.2.3),2 滴~3 滴二甲酚橙指示剂溶液(9.1.2.10),以乙酸锌标准滴定溶液(9.1.2.7)滴定至试液由黄色变为紫红色为终点。3 份氧化铝标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差应不超过 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

EDTA 标准溶液的浓度用物质的量浓度 c_1 计,数值以 mol/L 表示,按式(5)计算,保留 4 位有效数字:

$$c_1 = \frac{V_1 \cdot c_2}{V_2 - V_3 \cdot K} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

V_1 ——移取氧化铝标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——加入 EDTA 标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_3 ——回滴过量 EDTA 标准溶液所用乙酸锌标准滴定溶液体积的平均值的数值,单位为毫升(mL);

c_2 ——氧化铝标准溶液浓度的数值,单位为摩尔[尔]每升(mol/L);

K——乙酸锌标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数。

9.1.2.9 酚酞溶液(10 g/L):用乙醇溶液(60%)配制。

9.1.2.10 二甲酚橙指示剂溶液(5 g/L)。

9.1.2.11 溴酚蓝指示剂溶液(1 g/L)。

9.1.3 试料量

称取约 0.50 g 试料,精确至 0.1 mg。

9.1.4 测定

9.1.4.1 将试料置于盛有 4 g 混合熔剂(9.1.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(9.1.2.1),盖上坩埚盖,并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,升温至 1 000 °C~1 100 °C 熔融。待试样完全熔解,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

9.1.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 30 mL 盐酸(9.1.2.4)和 50 mL 水的 200 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀[此溶液可供铁、铝、钛、钙、镁、锆、铬测定用]。

9.1.4.3 用吸量管移取 50.00 mL 试液(9.1.4.2)于 200 mL 容量瓶中,稀释至约 150 mL 左右,加 1 滴~2 滴酚酞溶液(9.1.2.9),用氢氧化钠溶液(9.1.2.2)中和至试液恰呈红色后再过量 8 mL,在 60 °C~70 °C 水浴保温 30 min,取下,冷至室温,用水稀释至刻度,混匀,放置 10 min,用中速滤纸干过滤,滤液用干烧杯承接,弃去最初 15 mL~20 mL 滤液。

9.1.4.4 用吸量管移取 100.00 mL 滤液(9.1.4.3),加入 20.00 mL~40.00 mL EDTA 标准溶液(9.1.2.8)(视铝含量而定,一般过量 5 mL~10 mL),用盐酸溶液(9.1.2.4)中和溶液至红色消失,并过量 4 滴使其酸化,加入 1 滴溴酚蓝指示剂溶液(9.1.2.11),用氨水(9.1.2.5)调至溶液由黄变蓝,加热煮沸 5 min~10 min,取下,冷至室温,加 15 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(9.1.2.3),3 滴~4 滴二甲酚橙指示剂溶液(9.1.2.10),以乙酸锌标准滴定溶液(9.1.2.7)滴定至试液由黄色变为紫红色为终点。

9.1.5 分析结果的计算

氧化铝量用质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计,数值以 % 表示,按式(6)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{c_1 [(V_2 - V_3 \cdot K) / 1\,000] M}{2m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

c_1 ——EDTA 标准溶液浓度的数值,单位为摩尔[尔]每升(mol/L);

V_2 ——加入 EDTA 标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_3 ——回滴过量 EDTA 标准溶液所用乙酸锌标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

K ——乙酸锌标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数;

M —— Al_2O_3 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔[尔](g/mol)($M=101.961$);

m_1 ——试料或分取试料的质量数值,单位为克(g)。

9.2 氟盐置换 EDTA 容量法(本方法不适用于含锆试样)

9.2.1 原理

试样用混合熔剂熔融,稀盐酸浸取。用苯羟乙酸(苦杏仁酸)掩蔽钛。在过量 EDTA 存在下,调 pH=3~4,加热使铝、铁等离子与 EDTA 络合,加入 pH=5.5 的六次甲基四胺缓冲溶液,以二甲酚橙为指示剂,先用乙酸锌标准滴定溶液滴定过量的 EDTA,再用氟盐取代与铝络合的 EDTA,最后用乙酸锌标准滴定溶液滴定取代出的 EDTA,求得氧化铝量。

9.2.2 试剂

9.2.2.1 混合熔剂:取 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。

9.2.2.2 氟化铵溶液(100 g/L)。

9.2.2.3 苯羟乙酸(苦杏仁酸)溶液(100 g/L):微热溶解。

9.2.2.4 六次甲基四胺缓冲溶液(pH=5.5):称取 200 g 六次甲基四胺于烧杯中,加水溶解,加 80 mL

盐酸(1+1),加水至 1 000 mL 混匀。

9.2.2.5 EDTA 溶液(20 g/L)(此溶液 1 mL 约相当于 2.6 mg Al_2O_3)。

9.2.2.6 氨水($\rho=0.90$ g/mL)。

9.2.2.7 硫酸(1+1)。

9.2.2.8 盐酸(1+1)。

9.2.2.9 氢氧化钠溶液(500 g/L)。

9.2.2.10 氧化铝标准溶液[$c(1/2\text{Al}_2\text{O}_3)=0.02$ mol/L]:同 9.1.2.6。

9.2.2.11 乙酸锌标准滴定溶液 $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$:

称取 4.4 g 乙酸锌[$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]溶于 1 000 mL 水中,用冰乙酸调至溶液的 $\text{pH}=5.5\sim 6.0$ 。

标定:用滴定管移取 3 份 40 mL 氧化铝标准溶液(9.2.2.10)分别置于 400 mL 烧杯中,加 10 mL 苯羟乙酸溶液(9.2.2.3),加 25 mL EDTA 溶液(9.2.2.5),加水至约 100 mL,加热至 $70\text{ }^\circ\text{C}\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$,加 1 滴~2 滴溴酚蓝溶液(9.2.2.13),用氨水(9.2.2.6)调至溶液刚呈蓝色,加热煮沸 3 min~5 min,取下冷却至室温,以下按 9.2.4.4~9.2.4.5 操作,记下第二次滴定终点所消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积。3 份氧化铝标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差应不超过 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

乙酸锌标准滴定溶液的浓度用物质的量浓度 c_3 计,数值以 mol/L 表示,按式(7)计算,保留 4 位有效数字:

$$c_3 = \frac{c_2 V_1}{V_4} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

c_2 ——氧化铝标准溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔]每升(mol/L);

V_1 ——移取氧化铝标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_4 ——滴定时所消耗乙酸锌标准滴定溶液体积的平均值的数值,单位为毫升(mL)。

9.2.2.12 乙酸锌溶液(10 g/L):称取 10 g 乙酸锌溶于 1 000 mL 水中,用冰乙酸调至 $\text{pH}=5.5\sim 6.0$ 。

9.2.2.13 溴酚蓝溶液(1 g/L)。

9.2.2.14 二甲酚橙溶液(5 g/L)。

9.2.3 试料量

称取约 0.10 g 试料,精确至 0.1 mg。

9.2.4 测定

9.2.4.1 将试料置于盛有 3 g~4 g 混合熔剂(9.2.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g~2 g 混合熔剂(9.2.2.1),盖上坩埚盖,并稍留缝隙,置于 $800\text{ }^\circ\text{C}\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 高温炉中,升温至 $1000\text{ }^\circ\text{C}\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融 5 min~15 min。取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

9.2.4.2 用滤纸擦净铂坩埚外壁,将坩埚放到盛有 20 mL 盐酸(9.2.2.8)和 20 mL 水的烧杯中,加热浸取熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷却至室温,移入 200 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。

9.2.4.3 用吸量管移取 100.00 mL 试液(9.2.4.2)(亦可移取 25.00 mL 9.1.4.2 试液或 8.3.4.7 试液 A)于烧杯中,加 10 mL~15 mL 苯羟乙酸溶液(9.2.2.3),搅拌后加足量 EDTA 溶液(9.2.2.5),并过量 5 mL~10 mL,加热至 $70\text{ }^\circ\text{C}\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$,加 2 滴溴酚蓝溶液(9.2.2.13),用氨水(9.2.2.6)调至溶液刚呈蓝色,加热煮沸 5 min~10 min,取下冷至室温。

9.2.4.4 加 15 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(9.2.2.4),加 3 滴二甲酚橙溶液(9.2.2.14),先用乙酸锌溶液(9.2.2.12)滴至近终点,再用乙酸锌标准滴定溶液(9.2.2.11)滴至试液由黄色变为红色为终点(不记读

数)。

9.2.4.5 加 10 mL~15 mL 氟化铵(9.2.2.2),搅匀,煮沸 5 min~10 min,冷至室温,补加 2 滴二甲酚橙溶液(9.2.2.14),用乙酸锌标准滴定溶液(9.2.2.11)滴定至试液变为红色即为终点,记录本次滴定终点所消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积 V_5 。

9.2.5 分析结果的计算

氧化铝量用质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计,数值以 % 表示,按式(8)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{c_3 [(V_5 - V_0) / 1\ 000] M}{2m_1} \times 100 \dots\dots\dots(8)$$

式中:

V_5 ——滴定试液所消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白所消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_3 ——乙酸锌标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩[尔]每升(mol/L);

M —— Al_2O_3 的摩尔质量的数值,单位为克每摩[尔](g/mol)($M=101.961$);

m_1 ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

9.3 铝铁钛联合滴定差减法(本方法适用于不含锆的熔铸氧化铝试样)

9.3.1 原理

试样用混合熔剂熔融,稀盐酸浸取,在分取的试液中加入过量 EDTA 标准溶液,在弱酸性溶液中与铝、铁、钛络合,用二甲酚橙作指示剂,用乙酸锌标准滴定溶液回滴过量的 EDTA,差减法求得氧化铝的量。

9.3.2 试剂

9.3.2.1 混合熔剂:取 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。

9.3.2.2 氨水(1+1)。

9.3.2.3 氢氧化钠溶液(500 g/L)。

9.3.2.4 六次甲基四胺缓冲溶液(pH=5.5):称取 200 g 六次甲基四胺溶于水,加 80 mL 盐酸溶液(1+1),用水稀释至 1 000 mL,混匀。

9.3.2.5 氧化铝标准溶液[$c(1/2\text{Al}_2\text{O}_3)=0.02$ mol/L]:同 9.1.2.6。

9.3.2.6 乙酸锌标准滴定溶液(0.012 5 mol/L):

称取 2.75 g 乙酸锌[$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]溶于水,用水稀释至 1 000 mL,混匀,用冰乙酸调整溶液 pH=5.5~6.0,混匀。

9.3.2.7 EDTA 标准溶液(0.025 mol/L):

称取 9.3 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠)于烧杯中,加水搅拌至全部溶解(必要时可稍加热),冷却,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

标定:移取 3 份 10.00 mL EDTA 标准溶液(9.3.2.7)分别置于 400 mL 烧杯中,加水至约 200 mL,加 15 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(9.3.2.4),1 滴溴酚蓝指示剂溶液(9.3.2.9),3 滴~4 滴二甲酚橙指示剂溶液(9.3.2.8),以乙酸锌标准滴定溶液(9.3.2.6)滴定至试液由黄色变为紫红色为终点。3 份 EDTA 标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差应不超过 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

按式(9)计算换算系数 K 值,保留 4 位有效数字:

$$K = \frac{10.00}{V} \dots\dots\dots(9)$$

式中：

10.00——移取 EDTA 标准溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

V ——滴定时所用乙酸锌标准滴定溶液体积的平均值的数值，单位为毫升(mL)。

移取 3 份 40.00 mL 氧化铝标准溶液(9.3.2.5)分别置于 400 mL 于烧杯中，加 45 mL EDTA 标准溶液(9.3.2.7)，加水至 200 mL，加 1 滴溴酚蓝指示剂溶液(9.3.2.9)，用氨水(9.3.2.2)调至试液由黄变蓝，加热煮沸 5 min~10 min，取下，冷却至室温，加 15 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(9.3.2.4)，2 滴~3 滴二甲酚橙指示剂溶液(9.3.2.8)，以乙酸锌标准滴定溶液(9.3.2.6)滴定至试液由黄色变为紫红色为终点。3 份氧化铝标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差应不超过 0.10 mL，取其平均值，否则，应重新标定。

EDTA 标准溶液的浓度用物质的量浓度 c_1 计，数值以 mol/L 表示，按式(10)计算，保留 4 位有效数字：

$$c_1 = \frac{V_1 \cdot c_2}{V_2 - V_3 \cdot K} \dots\dots\dots(10)$$

式中：

V_1 ——移取氧化铝标准溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

V_2 ——加入 EDTA 标准溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

V_3 ——回滴过量 EDTA 标准溶液所用乙酸锌标准滴定溶液体积的平均值的数值，单位为毫升(mL)；

c_2 ——氧化铝标准溶液浓度的数值，单位为摩[尔]每升(mol/L)；

K ——乙酸锌标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数。

9.3.2.8 二甲酚橙指示剂溶液(5 g/L)。

9.3.2.9 溴酚蓝指示剂溶液(1 g/L)。

9.3.3 试料量

称取约 0.25 g 试料，精确至 0.1 mg。

9.3.4 测定

9.3.4.1 将试料置于盛有 4 g 混合熔剂(9.3.2.1)的铂坩埚中，混匀，再覆盖 1 g 混合熔剂(9.3.2.1)，盖上坩埚盖，并稍留缝隙，置于 800 °C~900 °C 高温炉中，升温至 1 000 °C~1 100 °C 熔融。待试样完全熔解，取出，旋转坩埚，使熔融物均匀附着于坩埚内壁，冷却。

9.3.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁，放入盛有煮沸的含 30 mL 盐酸(1+1)和 50 mL 水的 200 mL 烧杯中，加热浸出熔融物至溶液清亮，用水洗出坩埚及盖，冷至室温，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

9.3.4.3 用吸量管移取 50.00 mL 滤液(9.3.4.2)，加入 20.00 mL~40.00 mL EDTA 标准溶液(9.3.2.7)，(视铝含量而定，一般过量 5 mL~10 mL)，加入 1 滴溴酚蓝指示剂溶液(9.3.2.9)，用氨水(9.3.2.2)调至溶液由黄变蓝，加热煮沸 5 min~10 min，取下，冷至室温，加 15 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(9.3.2.4)，3 滴~4 滴二甲酚橙指示剂溶液(9.3.2.8)，以乙酸锌标准滴定溶液(9.3.2.6)滴定至试液由黄色变为紫红色为终点。

9.3.5 分析结果的计算

氧化铝量用质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计，数值以 % 表示，扣除空白后按式(11)计算：

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{c_1 [(V_2 - V_3 \cdot K) / 1\,000] M}{2m_1} \times 100 - w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times 0.638\,5 - w(\text{TiO}_2) \times 0.638\,1 \dots\dots(11)$$

式中：

- c_1 —— EDTA 标准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
 V_2 —— 加入 EDTA 标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
 V_3 —— 回滴过量 EDTA 标准溶液所用乙酸锌标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
 K —— 乙酸锌标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数;
 M —— Al_2O_3 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=101.961$);
 m_1 —— 分取试料的质量的数值,单位为克(g);
 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ —— 氧化铁量的质量分数;
 $w(\text{TiO}_2)$ —— 二氧化钛量的质量分数。

10 氧化铁的测定

10.1 原理

黏土质试样用硫酸-氢氟酸挥发除硅后,残渣用混合熔剂熔融;高铝质和熔铸氧化铝质试样直接用混合熔剂熔融,盐酸浸取。用盐酸羟胺将 Fe(III)还原为 Fe(II),在弱酸性溶液中,Fe(II)与邻二氮杂菲形成橙红色络合物,于分光光度计波长 510 nm 处测量其吸光度。

10.2 试剂

10.2.1 混合熔剂:取 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。

10.2.2 盐酸羟胺溶液(50 g/L)。

10.2.3 邻二氮杂菲($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液(5 g/L):用乙醇(1+1)配制。

10.2.4 乙酸铵溶液(200 g/L)。

10.2.5 氢氟酸(40%)。

10.2.6 硫酸(1+1)。

10.2.7 盐酸(1+1)。

10.2.8 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 1.0 mg/mL):

称取 0.200 0 g 预先在 600 °C 灼烧 30 min 并于干燥器中冷却至室温的氧化铁(99.99%),置于烧杯中,用少许水湿润,加入 40 mL 盐酸(10.2.7),低温加热溶解至溶液清亮,冷至室温,移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

10.2.9 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 0.1 mg/mL):

用滴定管移取 10.00 mL 氧化铁标准溶液(10.2.8),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用时配制。

10.2.10 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 10 μg/mL):

用滴定管移取 10.00 mL 氧化铁标准溶液(10.2.9),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用时配制。

10.3 试料量

称取约 0.10 g 试料,精确至 0.1 mg。

10.4 测定

10.4.1 黏土质试样:将试料置于铂坩埚中,用少量水润湿,加 1 mL 硫酸(10.2.6)、10 mL 氢氟酸(10.2.5),于低温电炉上加热至冒尽白烟,将坩埚置于 600 °C 高温炉中灼烧 20 min~30 min,取出冷却。加 5 g 混合熔剂(10.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于约 800 °C 的高温炉中,升温至 1 000 °C ~

1 050 ℃ 熔融,使其完全溶解,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

高铝质和熔铸氧化铝质试样:将试料置于盛有 4 g 混合熔剂(10.2.1)的铂坩埚中,仔细混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(10.2.1),加盖,置于约 800 ℃ 的高温炉中,升温至 1 050 ℃~1 100 ℃ 熔融,使其完全溶解,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

10.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 20 mL 盐酸(10.2.7)200 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

10.4.3 用吸量管移取 10.00 mL 试液(10.4.2)[$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) > 8\%$ 则移取 5 mL 试液](亦可移取 8.3.4.7 的试液 A;高铝质和熔铸氧化铝质试样亦可移取 9.1.4.2 试液),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL。

10.4.4 加入 5 mL 盐酸羟胺溶液(10.2.2),5 mL 邻二氮杂菲溶液(10.2.3),5 mL 乙酸铵溶液(10.2.4),用水稀释至刻度,摇匀,放置 30 min。

10.4.5 用合适的吸收皿(见表 4),于分光光度计波长 510 nm 处,以空白试验溶液为参比测量其吸光度。

10.5 标准曲线的绘制

10.5.1 用滴定管移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 氧化铁标准溶液(10.2.10),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL。以下按 10.4.4 进行,用 30 mm 吸收皿,于分光光度计波长 510 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

10.5.2 用滴定管移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL、8.00 mL 氧化铁标准溶液(10.2.9),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL。以下按 10.4.4 进行,用 5 mm 吸收皿,于分光光度计波长 510 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

表 4 按氧化铁的含量选择吸收皿

$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	≤ 1	1~15
吸收皿/mm	30	5
标准曲线	10.5.1	10.5.2

10.6 分析结果的计算

氧化铁量用质量分数 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 计,数值以 % 表示,按式(12)计算:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{mV_1/V} \times 100 \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

m_1 ——由标准曲线查得的分取试液中的氧化铁的质量的数值,单位为毫克(mg);

V_1 ——分取试液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——试液总体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

11 二氧化钛的测定

11.1 二安替比林甲烷光度法 [$w(\text{TiO}_2) < 0.5\%$]

11.1.1 原理

试样用混合熔剂熔融,稀盐酸浸取。在酸性介质中钛与二安替比林甲烷形成黄色络合物,于分光光

度计波长 390 nm 处测量其吸光度。用抗坏血酸还原三价铁,消除其干扰。

11.1.2 试剂

11.1.2.1 混合熔剂:取 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。

11.1.2.2 抗坏血酸溶液(10 g/L),用时配制。

11.1.2.3 二安替比林甲烷溶液(50 g/L):用盐酸(1+23)配制。

11.1.2.4 硫酸($\rho=1.84$ g/mL)。

11.1.2.5 盐酸(1+1)。

11.1.2.6 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 0.1 mg/mL):

称取 0.100 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧 1 h 并于干燥器中冷至室温的二氧化钛(99.99%),置于铂坩埚中,加入 5 g~8 g 焦硫酸钾,置于高温炉中,逐渐升温至 700 °C~800 °C 熔融,熔融物用 200 mL 硫酸(1+9)加热溶解,冷至室温后移入 1 000 mL 容量瓶中,用硫酸(5+95)稀释至刻度,摇匀。

11.1.2.7 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 10 μg /mL):

用吸量管移取 50mL 二氧化钛标准溶液(11.1.2.6)置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

11.1.3 试料量

称取约 0.20 g 试料,精确至 0.1 mg。

11.1.4 测定

11.1.4.1 将试料置于盛有 4 g 混合熔剂(11.1.2.1)的铂坩埚中,仔细混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(11.1.2.1),加盖,稍留缝隙,置于约 800 °C 的高温炉中,升温至 1 050 °C~1 100 °C 熔融,使其完全熔融,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

11.1.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 20 mL 盐酸(11.1.2.5)、50 mL 水的 200 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

11.1.4.3 用吸量管移取 25 mL 试液(11.1.4.2)(亦可移取 8.3.4.7 的试液 A 或 9.1.4.2 试液)于 50 mL 容量瓶中。

11.1.4.4 加入 5 mL 抗坏血酸溶液(11.1.2.2),混匀,放置 3 min~5 min,加入 6 mL 二安替比林甲烷溶液(11.1.2.3)、12 mL 盐酸(11.1.2.5),用水稀释至刻度,摇匀,放置 40 min。

11.1.4.5 用 30 mm 吸收皿,于分光光度计波长 390 nm 处,以空白试验溶液为参比测量其吸光度。

11.1.5 标准曲线的绘制

用滴定管移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 二氧化钛标准溶液(11.1.2.7),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,以下按 11.1.4.4 进行,用 30 mm 吸收皿,于分光光度计波长 390 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度。绘制标准曲线。

11.1.6 分析结果的计算

二氧化钛量用质量分数 $w(\text{TiO}_2)$ 计,数值以%表示,按式(13)计算:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m V_1 / V} \times 100 \dots\dots\dots(13)$$

式中:

m_1 ——由标准曲线查得分取试液中二氧化钛质量的数值,单位为微克(μg);

V_1 ——分取试液体积的数值,单位为毫升(mL);

V —— 试液总体积的数值,单位为毫升(mL);

m —— 试料质量的数值,单位为克(g)。

11.2 过氧化氢光度法 $[0.5\% \leq w(\text{TiO}_2) \leq 10\%]$

11.2.1 原理

试样用混合熔剂熔融,盐酸浸取,硫酸赶氯,在5%硫酸介质中四价钛与过氧化氢生成黄色络合物,于分光光度计波长410 nm处测量其吸光度。三氯化铁黄色及其共存离子的干扰以硫酸赶氯及试液空白来消除。

11.2.2 试剂

11.2.2.1 混合熔剂:取2份无水碳酸钠与1份硼酸研细,混匀。

11.2.2.2 过氧化氢(1+4)。

11.2.2.3 硫酸(1+1)。

11.2.2.4 硫酸(5+95)。

11.2.2.5 盐酸(1+1)。

11.2.2.6 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 1.0 mg/mL):

称取0.500 0 g预先在1 000 °C灼烧1 h并于干燥器中冷却至室温的二氧化钛(99.99%),置于铂坩埚中,加入10 g~15 g焦硫酸钾,置于高温炉中,逐渐升温至700 °C~800 °C熔融,熔融物用200 mL硫酸(1+9)加热溶解,冷至室温后移入500 mL容量瓶中,用硫酸(11.2.2.4)稀释至刻度,摇匀。

11.2.2.7 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$):

用吸量管移取50 mL二氧化钛标准溶液(11.2.2.6)置于500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

11.2.3 试料量

称取约0.50 g试样,精确至0.1 mg。

11.2.4 测定

11.2.4.1 将试料置于盛有4 g混合熔剂(11.2.2.1)的铂皿中,混匀,再覆盖1g混合熔剂(11.2.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于800 °C~900 °C高温炉中,升温至1 000 °C~1 100 °C熔融,待试样完全熔解。取出铂坩埚,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

11.2.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含20 mL盐酸(11.2.2.5)和50 mL水的250 mL烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷至室温,移入250 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

11.2.4.3 用吸量管移取100 mL试液(11.2.4.2)(亦可移取8.3.4.7的试液A或9.1.4.2试液)于烧杯中,加10 mL硫酸(11.2.2.3),在电炉盘上蒸发至开始冒白烟,稍冷后,用水吹洗烧杯壁及表面皿,继续蒸发至约20 mL,稍冷,趁热用水吹洗烧杯壁及表面皿,冷却至室温,移入100 mL容量瓶中(如有硅析出需过滤),用水稀释至刻度,混匀。

11.2.4.4 移取2份25.00 mL试液(11.2.4.3),分别置于2个50 mL容量瓶中,其中1个加入5 mL过氧化氢(11.2.2.2),另1个不加。分别用硫酸(11.2.2.4)稀释至刻度,用合适的吸收皿(见表5),于分光光度计波长410 nm处,以不加过氧化氢的试液为参比,测量其吸光度。

表 5 按二氧化钛的含量选择吸收皿

$w(\text{TiO}_2)/\%$	0.5~2.5	2.5~10
吸收皿/mm	30	10
标准曲线	11.2.5.1	11.2.5.2

11.2.5 标准曲线的绘制

11.2.5.1 用滴定管移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL 二氧化钛标准溶液(11.2.2.7),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 过氧化氢(11.2.2.2),用硫酸(11.2.2.4)稀释至刻度,混匀,用 30 mm 吸收皿,于分光光度计波长 410 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度。绘制标准曲线。

11.2.5.2 用滴定管移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 二氧化钛标准溶液(11.2.2.6),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 过氧化氢(11.2.2.2),用硫酸(11.2.2.4)稀释至刻度,混匀,用 10 mm 吸收皿,于分光光度计波长 410 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度。绘制标准曲线。

11.2.6 分析结果的计算

二氧化钛量用质量分数 $w(\text{TiO}_2)$ 计,数值以 % 表示,按式(14)计算:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{mV_1/V} \times 100 \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中:

m_1 —— 由标准曲线查得分取试液中二氧化钛质量的数值,单位为微克(μg);

V_1 —— 分取试液体积的数值,单位为毫升(mL);

V —— 试液总体积的数值,单位为毫升(mL);

m —— 试料质量的数值,单位为克(g)。

12 氧化钙的测定

12.1 火焰原子吸收光谱法[$0.05\% \leq w(\text{CaO}) \leq 1\%$]

12.1.1 原理

试样用氢氟酸-高氯酸分解后,制成盐酸溶液,加镧作释放剂,于原子吸收光谱仪波长 422.7 nm 和 285.2 nm 处分别测量氧化钙、氧化镁的吸光度。

12.1.2 试剂

12.1.2.1 镧溶液(50 g/L):称取 58.64 g 氧化镧,置于 400 mL 烧杯中,加少量水润湿,在搅拌下滴加浓盐酸至溶解完(约需 90 mL 盐酸),加热煮沸至溶液清亮,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

12.1.2.2 氢氟酸(40%):优级纯。

12.1.2.3 高氯酸(70%):优级纯。

12.1.2.4 盐酸($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$):优级纯。

12.1.2.5 盐酸(1+1):用优级纯盐酸配制。

12.1.2.6 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$):优级纯。

12.1.2.7 氧化钙标准溶液(含 CaO 1 mg/mL):

称取 1.7848 g 预先在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 2 h 并于干燥器中冷却至室温的碳酸钙(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加约 100 mL 水,盖上表皿,从杯嘴滴加 10 mL 盐酸(12.1.2.5)溶解,加热煮沸以驱尽二氧化碳。取下冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

12.1.2.8 氧化镁标准溶液(含 MgO 1 mg/mL):

称取 0.5000 g 预先在 $950\text{ }^\circ\text{C}\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 1 h 并于干燥器中冷至室温的氧化镁(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加少量水,盖上表皿,由杯嘴慢慢加入 10 mL 盐酸(12.1.2.4),加热煮沸溶解,冷至室温,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

12.1.2.9 氧化钙-氧化镁混合标准溶液(含 CaO 0.05 mg/mL , MgO 0.01 mg/mL):

用吸量管移取 50.00 mL 氧化钙标准溶液(12.1.2.7)和 10.00 mL 氧化镁标准溶液(12.1.2.8),置于同一个 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。现用现配。

12.1.2.10 氧化铝溶液(含 Al_2O_3 22.5 mg/mL):

称取 1.1908 g 金属铝(99.999%),置于 250 mL 烧杯中,加 26 mL 盐酸(12.1.2.5),加热至完全溶解,冷却,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

12.1.2.11 镧-盐酸混合溶液:移取 20.00 mL 镧溶液(12.1.2.1),置于 200 mL 容量瓶中,加 5.0 mL 盐酸(12.1.2.4),用水稀释至刻度,摇匀。

12.1.3 试料量

称取约 0.10 g 试料,精确至 0.1 mg 。

12.1.4 测定

12.1.4.1 将试料置于铂皿中(若无铂皿,也可用聚四氟乙烯烧杯),用少量水湿润,加入 2 mL 硝酸(12.1.2.6)、 5 mL 高氯酸(12.1.2.3)、 10 mL 氢氟酸(12.1.2.2),加热分解至冒尽白烟,取下,稍冷,用水冲洗铂皿壁,加入 3 mL 高氯酸(12.1.2.3),继续加热至冒尽白烟,取下,冷却。加入 2 mL 盐酸(12.1.2.5), 5 mL 水加热蒸干,取下,冷却。

12.1.4.2 加入 2.5 mL 盐酸(12.1.2.5)、 10 mL 水,低温加热至盐类溶解,取下,冷却。移入 50 mL 容量瓶中,加 5.0 mL 镧溶液(12.1.2.1),用水稀释至刻度,摇匀,澄清。

12.1.4.3 根据试样中氧化钙、氧化镁的含量,按表 6 用吸量管移取不同体积上述试液(12.1.4.2),置于 50 mL 容量瓶中,分别用镧-盐酸混合溶液(12.1.2.11)稀释至刻度,摇匀。

12.1.4.4 用空气-乙炔火焰,以水调零,于火焰原子吸收光谱仪波长 422.7 nm 和 285.2 nm 处,分别测量试液(12.1.4.2)或(12.1.4.3)中氧化钙、氧化镁的吸光度。从标准曲线(12.1.5)上查出相应的氧化钙、氧化镁量。

12.1.5 标准曲线的绘制

用滴定管移取 0 mL 、 1.00 mL 、 2.00 mL 、 4.00 mL 、 6.00 mL 、 8.00 mL 、 10.00 mL 氧化钙-氧化镁混合标准溶液(12.1.2.9),置于一组 50 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 盐酸(12.1.2.5), 5.0 mL 镧溶液(12.1.2.1), 2.0 mL 氧化铝溶液(12.1.2.10)用水稀释至刻度,摇匀。按 12.1.4.4 测量其吸光度。以氧化钙、氧化镁浓度为横坐标,吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,分别绘制标准曲线。

表 6 试样含氧化钙、氧化镁量与移取试液的关系

含量范围/%		移取试液量/mL
氧化钙	氧化镁	
≤0.5	≤0.1	50.00
0.5~1	0.1~0.5	10.00
1~5	0.5~1	5.00
—	1~2	2.00

12.1.6 分析结果的计算

氧化钙(氧化镁)量用质量分数 w (CaO 或 MgO) 计, 数值以 % 表示, 按式(15)计算:

$$w(\text{CaO 或 MgO}) = \frac{(c_1 - c_0)V \times 10^{-6}}{m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中:

c_1 —— 自标准曲线上查得的试液中的氧化钙或氧化镁的浓度的数值, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

c_0 —— 自标准曲线上查得空白试液中的氧化钙或氧化镁浓度的数值, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V —— 被测试液的体积的数值, 单位为毫升(mL);

m_1 —— 分取试料的质量的数值, 单位为克(g)。

12.2 EDTA 容量法 [$1\% \leq w(\text{CaO}) \leq 20\%$]

12.2.1 原理

试样用混合熔剂熔融, 稀盐酸浸取, 用氨水分离铁、铝、钛等干扰元素后, 取部分滤液, 用三乙醇胺掩蔽干扰, 加氢氧化钠使试液 $\text{pH} \approx 13$, 以钙指示剂指示, 用 EDTA 标准溶液滴定氧化钙量。

12.2.2 试剂

12.2.2.1 混合熔剂: 取 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细, 混匀。

12.2.2.2 盐酸(1+1)。

12.2.2.3 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

12.2.2.4 氨水(1+1)。

12.2.2.5 氯化铵饱和溶液: 称取 40 g 氯化铵, 溶于 100 mL 水中, 混匀。

12.2.2.6 甲基红溶液(1 g/L): 称取 0.1 g 甲基红溶于 60 mL 乙醇中, 加水至 100 mL, 混匀。

12.2.2.7 硝酸铵溶液: 称取 1 g 硝酸铵溶于 100 mL 水中, 加 1 滴~2 滴甲基红(12.2.2.6), 滴加氨水(12.2.2.4), 呈弱碱性。

12.2.2.8 三乙醇胺溶液(1+10)。

12.2.2.9 氧化钙标准溶液(含 CaO 1.0 mg/mL):

称取 0.892 4 g 已于 $105\text{ }^\circ\text{C} \sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘至恒量的碳酸钙(基准试剂)于 400 mL 烧杯中, 加少量水, 盖上表面皿, 从杯口滴入 10 mL 盐酸(12.2.2.2), 加热微沸使其溶解, 取下, 冷却至室温, 移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

12.2.2.10 EDTA 标准滴定溶液(0.01 mol/L):

称取 3.720 0 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠)于烧杯中, 加水加热溶解, 冷却, 用水稀释至 1 000 mL, 混匀。

标定:移取3份10 mL氧化钙标准溶液(12.2.2.9),分别置于400 mL烧杯中,加3滴~4滴氧化镁溶液(10 g/L),加水至约250 mL,加5 mL三乙醇胺溶液(12.2.2.8),10 mL氢氧化钠溶液(12.2.2.3),及少量钙指示剂(12.2.2.11),以EDTA标准滴定溶液(12.2.2.10)滴定至试液由红色变为纯蓝色为终点。3份氧化钙标准溶液所消耗EDTA标准滴定溶液体积的极差不超过0.05 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

EDTA标准滴定溶液的浓度用物质的量浓度 c_2 计,数值以mol/L表示,按式(16)计算,保留4位有效数字:

$$c_2 = \frac{V_1 c_3}{V_2 - V_0} \dots\dots\dots (16)$$

式中:

V_1 ——移取氧化钙标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c_3 ——氧化钙标准溶液浓度的数值,单位为摩[尔]每升(mol/L);

V_2 ——滴定时所用EDTA标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白时所用EDTA标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL)。

12.2.2.11 钙指示剂:称取1 g钙指示剂(或钙指示剂羧酸钠盐)与50 g已于105 °C~110 °C烘干的氯化钠研细,混匀,贮于磨口瓶中。

12.2.3 试料量

称取约0.25 g试料,精确至0.1 mg。

12.2.4 测定

12.2.4.1 将试料置于盛有2 g~3 g混合熔剂(12.2.2.1),铂坩埚中,混匀,再覆盖1 g~2 g混合熔剂(12.2.2.1),盖上坩埚盖,并稍留缝隙,置于800 °C~900 °C高温炉中,升温至1 000 °C~1 100 °C熔融,待试样完全熔解,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

12.2.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有约50 mL沸水、30 mL盐酸(12.2.2.2)的烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷至室温,移入250 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

12.2.4.3 移取50.00 mL试液(12.2.4.2)(亦可移取8.3.4.7的试液A或9.1.4.2试液)于200 mL烧杯中,加50 mL水,10 mL饱和氯化铵溶液(12.2.2.5),加热煮沸,加1滴~2滴甲基红试剂(12.2.2.6),在搅拌下滴加氨水(12.2.2.4)至溶液呈黄色后,过加1滴~2滴,加热至刚沸,取下,静置片刻,待沉淀沉降后立即用中速或快速滤纸过滤于400 mL烧杯中,用热硝酸铵溶液(12.2.2.7)充分洗涤烧杯和沉淀,冷至室温,然后加水至约250 mL,加5 mL三乙醇胺溶液(12.2.2.8),20 mL氢氧化钠溶液(12.2.2.3)及少量钙指示剂(12.2.2.11),以EDTA标准滴定溶液(12.2.2.10)滴定至试液由红色变为纯蓝色为终点。

12.2.5 分析结果的计算

氧化钙量用质量分数 $w(\text{CaO})$ 计,数值以%表示,按式(17)计算:

$$w(\text{CaO}) = \frac{c_2 [(V_2 - V_0) / 1\ 000] M}{m_1} \times 100 \dots\dots\dots (17)$$

式中:

c_2 ——EDTA标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩[尔]每升(mol/L);

M ——CaO的摩尔质量的数值,单位为克每摩[尔](g/mol)($M=56.079$);

V_2 ——滴定时所用EDTA标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白所用EDTA标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m_1 ——分取试料质量的数值,单位为克(g)。

13 氧化镁的测定

13.1 二甲苯胺蓝 I-溴化十六烷基三甲铵光度法

13.1.1 原理

试样用混合熔剂熔融,盐酸浸取。以六次甲基四胺除去大量铝、钛和铁,在 pH=10 的氨性介质中,以 CyDTA-Ca、三乙醇胺-四乙烯五胺掩蔽锰和重金属离子,镁与二甲苯胺蓝 I、溴化十六烷基三甲铵生成有色络合物,于分光光度计波长 520 nm 处测量其吸光度。

13.1.2 试剂

13.1.2.1 混合熔剂:取 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。

13.1.2.2 六次甲基四胺溶液(200 g/L)。

13.1.2.3 氨水($\rho=0.90$ g/mL)。

13.1.2.4 氨水(1+1)。

13.1.2.5 盐酸(1+1)。

13.1.2.6 盐酸(1+2)。

13.1.2.7 环己烷二胺四乙酸-钙(CyDTA-Ca)溶液:

称取 0.866 0 g 环己烷二胺四乙酸(CyDTA)于烧杯中,加 50 mL 水,稍加热,取下,滴加氨水(13.1.2.4)至溶解。

称取 0.500 0 g 碳酸钙于烧杯中,加 10 mL 盐酸(13.1.2.6)溶解。

将上述两种溶液混合,用水稀释至 500 mL,以中性红溶液(0.1%)为指示剂,滴加氨水(13.1.2.4)至恰变黄色。

13.1.2.8 三乙醇胺-四乙烯五胺混合液:将 85 mL 三乙醇胺和 10 mL 四乙烯五胺混合后,用水稀释至 500 mL。

13.1.2.9 氨-氯化铵缓冲溶液(pH=10):将 67.5 g 氯化铵溶于 570 mL 氨水(13.1.2.3)中,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

13.1.2.10 溴化十六烷基三甲铵(CTAB)溶液(15 g/L):将 3 g 溴化十六烷基三甲铵(CTAB)溶于 200 mL 无水乙醇中。

13.1.2.11 二甲苯胺蓝 I 溶液(0.40 g/L):将 0.40 g 二甲苯胺蓝 I 溶于 1 000 mL 水中,充分混匀,放置一天后使用。

13.1.2.12 氧化镁标准贮存溶液(含 MgO 0.1 mg/mL):

称取 0.100 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧过的氧化镁(基准试剂)于 150 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(13.1.2.6)溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

13.1.2.13 氧化镁标准溶液(含 MgO 0.01 mg/mL):

用吸量管移取 10.00 mL 氧化镁标准贮存溶液(13.1.2.12),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

13.1.3 试料量

称取约 0.20 g 试料,精确至 0.1 mg。

13.1.4 测定

13.1.4.1 将试料置于盛有 2 g~3 g 混合熔剂(13.1.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g~2 g 混合熔剂

(13.1.2.1), 盖上坩埚盖, 并稍留缝隙, 置于 800 °C~900 °C 高温炉中, 升温至 1 000 °C~1 050 °C 熔融 5 min~15 min。取出, 旋转坩埚, 使熔融物均匀附着于坩埚内壁, 冷却。用滤纸擦净坩埚外壁, 放入盛有煮沸的含 15 mL 盐酸(13.1.2.5)和 50 mL 水的烧杯中, 加热浸出熔融物至溶液清亮, 用水洗出坩埚及盖, 冷至室温, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

13.1.4.2 用吸量管移取 50 mL 试液(13.1.4.1)(亦可移取 8.3.4.7 的试液 A 或 9.1.4.2 试液)于 150 mL 烧杯中, 在搅拌下滴加氨水(13.1.2.4)至氢氧化物沉淀析出, 再滴加盐酸(13.1.2.5)至沉淀刚刚溶解, 加 10 mL 六次甲基四胺溶液(13.1.2.2), 混匀。加热煮沸 1 min~2 min, 取下, 冷至室温, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 用快速滤纸干过滤。

13.1.4.3 按试样中氧化镁的量(见表 7), 分取 2.00 mL~20.00 mL 试液(13.1.4.2)于 50 mL 容量瓶中, 加水稀释至约 25 mL。

表 7 按试样中氧化镁的含量分取试液

$w(\text{MgO})/\%$	0.05~0.25	0.25~0.5	0.5~1	1~2
分取试液体积/mL	20.00	10.00	5.00	2.00

13.1.4.4 在摇动下依次加入 1 mL CyDTA-Ca 溶液(13.1.2.7), 1 mL 三乙醇胺-四乙烯五胺混合液(13.1.2.8)和 5 mL 氨-氯化铵缓冲溶液(13.1.2.9), 沿瓶颈内壁加 1 mL CTAB 溶液(13.1.2.10), 轻轻摇匀。加 10.00 mL 二甲苯胺蓝 I 溶液(13.1.2.11), 用水稀释至刻度, 混匀, 放置 45 min。

13.1.4.5 用 10 mm 吸收皿于分光光度计波长 520 nm 处, 以随同试样的空白为参比, 测量其吸光度。

13.1.5 标准曲线的绘制

用滴定管移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 氧化镁标准溶液(13.1.2.13), 分别置于一组 50 mL 容量瓶中, 加 2 mL 六次甲基四胺溶液(13.1.2.2), 加水至约 25 mL。以下按 13.1.4.4 进行。用 10 mm 吸收皿, 于分光光度计波长 520 nm 处, 以试剂空白为参比测量其吸光度, 绘制标准曲线。

13.1.6 分析结果的计算

氧化镁量用质量分数 $w(\text{MgO})$, 按式(18)计算:

$$w(\text{MgO}) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times 50/100 \times V_1/V} \times 100 \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中:

m_1 ——由标准曲线查得分取试液中氧化镁质量的数值, 单位为毫克(mg);

V_1 ——分取试液体积的数值, 单位为毫升(mL);

V ——试液总体积的数值, 单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值, 单位为克(g)。

13.2 火焰原子吸收光谱法

见 12.1。

14 氧化钾和氧化钠的测定

14.1 火焰原子吸收法

14.1.1 原理

黏土质试样用硫酸-氢氟酸分解, 高铝质和熔铸氧化铝试样用偏硼酸锂熔解, 制成硝酸溶液, 于原子

吸收光谱仪波长 766.5 nm 和 589.0 nm 处分别测量氧化钾、氧化钠的吸光度。

14.1.2 试剂

14.1.2.1 氢氟酸(40%):优级纯。

14.1.2.2 硫酸(1+1):用优级纯硫酸配制。

14.1.2.3 硝酸(1+1):用优级纯硝酸配制。

14.1.2.4 无水偏硼酸锂:先将盛有八水偏硼酸锂($\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)的铂皿放入烘箱内,逐渐升温至 170 °C 烘 2 h,再置于 600 °C~650 °C 高温炉中灼烧 2 h,冷却,研细,贮存于磨口瓶中。

14.1.2.5 偏硼酸锂溶液(20 g/L):称取 15.60 g 八水偏硼酸锂($\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$),置于 200 mL 烧杯中,加 50 mL 水,加热溶解,加 40.0 mL 硝酸(14.1.2.3),冷却,移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

14.1.2.6 氧化铝溶液(8 g/L):称取 2.116 8 g 高纯铝(99.999%),置于 250 mL 烧杯中,加 60 mL 盐酸(1+1),加 1 滴汞助溶,待激烈反应停止后,加热至完全溶解,冷却,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

14.1.2.7 氧化钾标准溶液(含 K_2O 1.0 mg/mL):

称取 0.791 5 g 预先在 450 °C~500 °C 灼烧 1.5 h 并于干燥器中冷却至室温的氯化钾(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

14.1.2.8 氧化钾标准溶液(含 K_2O 0.1 mg/mL):

用吸量管移取 50.00 mL 氧化钾标准溶液(14.1.2.7),置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮于塑料瓶中。

14.1.2.9 氧化钠标准溶液(含 Na_2O 1.0 mg/mL):

称取 0.943 0 g 预先在 450 °C~500 °C 灼烧 1.5 h 并于干燥器中冷却至室温的氯化钠(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

14.1.2.10 氧化钠标准溶液(含 Na_2O 0.1 mg/mL):

用吸量管移取 50.00 mL 氧化钠标准溶液(14.1.2.9),置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

14.1.2.11 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(含 K_2O 10 μg /mL, Na_2O 10 μg /mL):

用吸量管移取 50.00 mL 氧化钾标准溶液(14.1.2.8)和 50.00 mL 氧化钠标准溶液(14.1.2.10),置于同一个 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。现配现用。

14.1.2.12 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(含 K_2O 50 μg /mL, Na_2O 50 μg /mL):

用吸量管移取 50.00 mL 氧化钾标准溶液(14.1.2.7)和 50.00 mL 氧化钠标准溶液(14.1.2.9),置于同一个 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。现配现用。

14.1.3 试料量

称取约 0.10 g 试料,精确至 0.1 mg。

14.1.4 测定

14.1.4.1 黏土质试液的制备

14.1.4.1.1 将试料置于铂皿中(若无铂皿,也可用聚四氟乙烯烧杯),用少量水湿润,加入 10 mL 氢氟酸(14.1.2.1)、2.0 mL 硫酸(14.1.2.2),加热分解至冒尽白烟,取下,稍冷,用水冲洗铂皿壁,在加入 2.0 mL 硫酸(14.1.2.2),继续加热至冒尽白烟,取下,冷却,加入 4.0 mL 硝酸(14.1.2.3)、10 mL 水,低温加热至盐类溶解,取下,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

14.1.4.1.2 根据试样中氧化钾、氧化钠的含量,按表 8 移取不同体积上述试液(14.1.4.1.1),置于 100 mL 容量瓶中,补加不同量的硝酸(14.1.2.3),用水稀释至刻度,摇匀。

表 8 黏土质试样分取试液量

含量范围/%		分取试液量/mL	补加硝酸量/mL
氧化钾	氧化钠		
<0.2	<0.1	100.00	0
0.2~1	0.1~0.5	20.00	3.2
1~4	0.5~2	5.00	3.8

14.1.4.2 高铝和熔铸氧化铝质试液的制备

14.1.4.2.1 将试样置于铂坩锅中,加 0.4 g 无水偏硼酸锂(14.1.2.4),混匀,再覆盖 0.1 g 无水偏硼酸锂(14.1.2.4),加盖,置于 950 °C 高温炉中熔融 10 min,取出,冷却,用滤纸擦净坩锅外壁,置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加 5.0 mL 硝酸(14.1.2.3),30 mL 沸水,加热浸取熔融物,用水洗出坩锅,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

14.1.4.2.2 根据试样中氧化钾、氧化钠的含量,按表 9 移取不同体积上述试液(14.1.4.2.1),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

表 9 高铝和熔铸氧化铝质试样分取试液量

含量范围/%		分取试液量/mL	标准曲线
氧化钾	氧化钠		
<0.2	<0.2	100.00	14.1.5.2.1
0.2~1	0.2~1	20.00	
1~4	1~4	5.00	
—	4~8	5.00	14.1.5.2.2

14.1.4.3 试液吸光度的测量

将试液(14.1.4.1.2 或 14.1.4.2.2)于火焰原子吸收光谱仪波长 766.5 nm 和 589.0 nm 处,用空气-乙炔火焰,以水调零,分别测量氧化钾、氧化钠的吸光度。从标准曲线(14.1.5.1、14.1.5.2.1 或 14.1.5.2.2)上查出相应的氧化钾、氧化钠量。

14.1.5 标准曲线的绘制

14.1.5.1 黏土质试样:用滴定管移取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL、16.00 mL、20.00 mL 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(14.1.2.11),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,各加入 4.0 mL 硝酸(14.1.2.3),根据测量范围按表 10 加入不同量的氧化铝溶液(14.1.2.6),用水稀释至刻度,摇匀。

表 10 黏土质试样加入氧化铝溶液量

含量范围/%		加入氧化铝溶液量/mL
氧化钾	氧化钠	
<0.2	<0.2	5.0
0.2~4	0.2~4	1.0

14.1.5.2 高铝和熔铸氧化铝质试样:测量范围<4%时,按 14.1.5.2.1 配制标液系列;测量范围 4%~8%时,按 14.1.5.2.2 配制标液系列。

14.1.5.2.1 用滴定管移取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL、16.00 mL、20.00 mL 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(14.1.2.11),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,根据不同测量范围按表 11 加入不同量偏硼酸锂溶液(14.1.2.5)和氧化铝溶液(14.1.2.6),用水稀释至刻度,摇匀。

表 11 高铝和熔铸氧化铝质试样加入偏硼酸锂和氧化铝溶液量

含量范围/%		加入偏硼酸锂溶液量/mL	加入氧化铝溶液量/mL
氧化钾	氧化钠		
<0.2	<0.2	25.0	10.0
0.2~4	0.2~4	5.0	2.0

14.1.5.2.2 用滴定管移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(14.1.2.12),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,各加入 1.5 mL 偏硼酸锂溶液(14.1.2.5)和 0.5 mL 氧化铝溶液(14.1.2.6),用水稀释至刻度,摇匀。

14.1.5.3 将标准溶液系列(14.1.5.1、14.1.5.2.1 或 14.1.5.2.2)于火焰原子吸收光谱仪波长 766.5 nm 和 589.0 nm 处,用空气-乙炔火焰,以水调零,分别测量氧化钾、氧化钠的吸光度。以氧化钾、氧化钠浓度为横坐标,吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,分别绘制标准曲线。

14.1.6 分析结果的计算

氧化钾(氧化钠)量用质量分数 $w(K_2O$ 或 $Na_2O)$ 计,数值以 % 表示,按式(19)计算:

$$w(K_2O \text{ 或 } Na_2O) = \frac{(c_1 - c_0) V \times 10^{-6}}{m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中:

- c_1 ——自标准曲线上查得的试液中的氧化钾或氧化钠的浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- c_0 ——自标准曲线上查得空白试液中的氧化钾或氧化钠浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- V ——被测试液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- m_1 ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

14.2 火焰光度法

14.2.1 原理

试样采用硫酸、氢氟酸分解或硼酸熔融,硝酸溶液浸取,用火焰光度计测定氧化钾、氧化钠发射强度,根据标准曲线查得氧化钾、氧化钠的含量,从而计算出样品中氧化钾、氧化钠的质量分数。

14.2.2 试剂

14.2.2.1 硝酸(1+1):优级纯硝酸配制。

14.2.2.2 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL):优级纯。

14.2.2.3 硫酸(1+1):优级纯硫酸配制。

14.2.2.4 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(含 K_2O 50 $\mu\text{g/mL}$, 含 Na_2O 100 $\mu\text{g/mL}$):

移取 25.00 mL 氧化钾标准溶液(14.1.2.7)和 50.00 mL 氧化钠标准溶液(14.1.2.9),置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用时配制。

14.2.2.5 硼酸:优级纯。

14.2.3 试料量

称取 0.10 g 试样,精确至 0.1 mg。

14.2.4 测定

14.2.4.1 黏土质试液制备。将试料置于铂皿中(若无铂皿,也可用聚四氟乙烯烧杯),用少量水湿润,加入 10 mL 氢氟酸(14.2.2.2)、2.0 mL 硫酸(14.2.2.3),加热分解至冒尽白烟,取下,稍冷,用水冲洗铂皿壁,加入 2.0 mL 硫酸(14.2.2.3),继续加热至冒尽白烟,取下,冷却,加入 4.0 mL 硝酸(14.2.2.1)、10 mL 水,低温加热至盐类溶解,取下,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

14.2.4.2 高铝质试液制备。将试样置于铂坩埚中,加 0.4 g 硼酸(14.2.2.5),混匀,再覆盖 0.1 g 硼酸(14.2.2.5),加盖,置于 950 $^{\circ}\text{C}$ 高温炉中熔融 10 min,取出,冷却,用滤纸擦净坩埚外壁,置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加 4.0 mL 硝酸(14.2.2.1),30 mL 沸水,加热浸取熔融物,用水洗出坩埚,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

14.2.4.3 测定。将试液(14.2.4.1 或 14.2.4.2)在火焰光度计上用曲线法进行氧化钾、氧化钠的测定。从标准曲线(14.2.5)上查出相应的氧化钾、氧化钠的量。

14.2.4.4 若试液中氧化钾、氧化钠的强度超出标准曲线的范围,可分取 10 mL 母液至 100 mL 容量瓶中,补加 3.6 mL 硝酸(14.2.2.1),稀释至刻度摇匀,再按照 14.2.4.3 进行测定。

14.2.5 标准曲线的绘制

移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(14.2.2.4),置于一组 100 mL 容量瓶中,加 4 mL 硝酸(14.2.2.1),用水稀释至刻度,摇匀。在火焰光度计上测量其强度,以氧化钾、氧化钠的量为横坐标,强度(减去零浓度溶液的强度值)为纵坐标,分别绘制标准曲线。

14.2.6 分析结果的计算

氧化钾(氧化钠)用质量分数 $w(K_2O$ 或 $Na_2O)$ 计,数值以%表示,按式(20)计算:

$$w(K_2O \text{ 或 } Na_2O) = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(20)$$

式中:

m_1 ——自标准曲线上查得的试样溶液中的氧化钾或氧化钠量的数值,单位为微克(μg);

m_0 ——自标准曲线上查得空白试样溶液中的氧化钾或氧化钠量的数值,单位为微克(μg);

m ——试料或分取试料质量,单位为克(g)。

15 一氧化锰的测定[火焰原子吸收光谱法[$0.01\% \leq w(\text{MnO}) \leq 0.25\%$]]

15.1 原理

试样用氢氟酸-高氯酸分解后,不熔残渣用混合熔剂熔融,制成盐酸溶液。硅的干扰借氢氟酸分解试样挥发消除。于原子吸收光谱仪波长 279.5 nm 处测量一氧化锰的吸光度。

15.2 试剂

15.2.1 混合熔剂:取 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。

15.2.2 氢氟酸(40%):优级纯。

15.2.3 高氯酸(70%):优级纯。

15.2.4 盐酸(1+1):用优级纯盐酸配制。

15.2.5 混合熔剂-盐酸溶液:准确称取 10.0 g 混合熔剂,加入 40 mL 盐酸(15.2.4),溶解后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

15.2.6 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 1 mg/mL):

称取 0.500 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧 1 h 并于干燥器中冷至室温的二氧化钛(99.99%),置于铂坩埚中,加入 10 g~15 g 焦硫酸钾,置于高温炉中,逐渐升温至 700 °C 熔融,熔融物用 200 mL 硫酸(1+9)加热溶解,冷至室温后移入 500 mL 容量瓶中,用硫酸(5+95)稀释至刻度,摇匀。

15.2.7 一氧化锰标准溶液(含 MnO 1 mg/mL):

称取 0.193 6 g 金属锰(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(15.2.4),待其溶解后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

15.2.8 一氧化锰标准溶液(含 MnO 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$):

用吸量管移取 20.00 mL 一氧化锰标准溶液(15.2.7),置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

15.3 试料量

称取约 0.10 g 试料,精确至 0.1 mg。

15.4 测定

15.4.1 将试料置于铂皿中(若无铂皿,也可用聚四氟乙烯烧杯),用少量水湿润,加入 10 mL 氢氟酸(15.2.2)、3 mL 高氯酸(15.2.3),加热分解至冒尽高氯酸白烟,取下,稍冷,用水冲洗铂皿壁,加入 2 mL 高氯酸(15.2.3),继续加热至冒尽高氯酸白烟,取下,冷却,用水冲洗铂皿壁。

15.4.2 加入 4 mL 盐酸(15.2.4)、10 mL 水,低温加热至盐类溶解,能完全溶解的试样冷却后可直接移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀后按 15.4.6 进行。

15.4.3 不能完全溶解的试样,用慢速定量滤纸过滤,滤液用 100 mL 容量瓶承接,用热水洗涤铂皿及滤纸 3 次~4 次(此为主液)。

15.4.4 将沉淀连同滤纸置于铂坩埚中干燥,灰化后,加 1 g 混合熔剂(15.2.1)仔细混匀,置于高温炉中于 1 000 °C 熔融 5 min~15 min(空白熔融 5 min),取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

15.4.5 向铂坩埚中分次加入 4 mL 盐酸(15.2.4),少量水,加热浸取熔融物,将溶液并入主液(15.4.3)中,用水稀释至刻度,摇匀。

15.4.6 用空气-乙炔火焰,以水调零,于火焰原子吸收光谱仪波长 279.5 nm 处,测量试样溶液(15.4.2 或

15.4.5)的吸光度。从标准曲线(15.5)上查出相应的一氧化锰量。

15.5 标准曲线的绘制

用滴定管移取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 一氧化锰标准溶液(15.2.8), 置于一组 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL 盐酸(15.2.4)、10 mL 混合熔剂-盐酸溶液(15.2.5),3 mL 二氧化钛标准溶液(15.2.6),用水稀释至刻度,摇匀。按 15.4.6 测量其吸光度。以一氧化锰浓度为横坐标,吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,绘制标准曲线。

15.6 分析结果的计算

一氧化锰量用质量分数 $w(\text{MnO})$ 计,数值以 % 表示,按式(21)计算:

$$w(\text{MnO}) = \frac{(c_1 - c_0) V \times 10^{-6}}{m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(21)$$

式中:

c_1 ——自标准曲线上查得的试液中的一氧化锰的浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_0 ——自标准曲线上查得的空白溶液中的一氧化锰浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——被测试液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m_1 ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

16 五氧化二磷的测定[钼蓝分光光度法 $0.05\% \leq w(\text{P}_2\text{O}_5) \leq 5\%$]

16.1 原理

试样用盐酸-氢氟酸分解,以高氯酸赶硅、氟,再用混合熔剂熔融分解不溶物,盐酸浸取。加抗坏血酸、盐酸羟胺及铋盐混合溶液,再加钼酸铵与酒石酸钾钠混合溶液显色,于分光光度计波长 740 nm 或 700 nm 处测量其吸光度。

16.2 试剂

16.2.1 混合熔剂:1.5 份无水碳酸钠,1.5 份无水碳酸钾与 0.7 份硼酸混匀研细,贮于磨口瓶中。

16.2.2 抗坏血酸-盐酸羟胺-硝酸铋混合溶液:称取 2 g 硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 溶在 20 mL 盐酸(1+1)中。另称取 25 g 抗坏血酸和 25 g 盐酸羟胺溶在 480 mL 盐酸(1+47)中。将上述两种溶液合并,混匀。

16.2.3 钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液:称取 10 g 钼酸铵、20 g 酒石酸钾钠溶于 500 mL 水中,混匀。

16.2.4 氢氟酸(40%)。

16.2.5 高氯酸(70%)。

16.2.6 盐酸($\rho = 1.19 \text{ g}/\text{mL}$)。

16.2.7 盐酸(1+1)。

16.2.8 盐酸(4+96)。

16.2.9 氢氧化钾溶液(300 g/L)。

16.2.10 对硝基苯酚溶液(10 g/L):用乙醇配制。

16.2.11 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 0.1 mg/mL):

称取 0.191 8 g 预先在 105 °C ~ 110 °C 烘 2 h 并于干燥器中冷却至室温的磷酸二氢钾(99.99%),置于烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

16.2.12 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$):

用吸量管移取 100.00 mL 五氧化二磷标准溶液(16.2.11),置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

16.3 试料量

称取约 0.20 g 试样,精确至 0.1 mg。

16.4 测定

16.4.1 将试料置于铂坩埚中,用少量水润湿,加 10 mL 盐酸(16.2.6)、5 mL 氢氟酸(16.2.4)、1 mL 高氯酸(16.2.5)于低温电炉上加热至冒浓白烟,取下,再加 5 mL 盐酸(16.2.6)、5 mL 氢氟酸(16.2.4),继续加热至冒浓白烟并蒸干。取下,将坩埚置于 600 °C 高温炉中灼烧,取出冷却。加 2 g 混合熔剂(16.2.1),置于约 800 °C 高温炉中,升温至 1 000 °C~1 100 °C 熔融,待试样完全熔解,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

16.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 10 mL 盐酸(16.2.7)和 50 mL 水的 200 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,加热至可溶性盐类溶解,冷至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

16.4.3 用吸量管移取 20.00 mL 试液(16.4.2),置于 50 mL 容量瓶中,加 2 滴对硝基苯酚溶液(16.2.10),用氢氧化钾溶液(16.2.9)中和至黄色,再用盐酸(16.2.7)中和至无色,再加 5 mL 盐酸(16.2.8),加 5 mL 抗坏血酸-盐酸羟胺-硝酸铋混合溶液(16.2.2),5 mL 钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液(16.2.3),用水稀释至刻度,摇匀,放置 20 min~30 min。

16.4.4 用合适的吸收皿(见表 13),于分光光度计波长 740 nm 或 700 nm 处,以空白试验溶液为参比测量其吸光度。

表 12 按五氧化二磷的含量选择吸收皿

$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	0.1~0.5	0.5~5
吸收皿/mm	30	10
标准曲线	16.5.1	16.5.2

16.5 标准曲线的绘制

16.5.1 用滴定管移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL、8.00 mL 五氧化二磷标准溶液(16.2.12),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸(16.2.8),用水稀释至 20 mL,加 5 mL 抗坏血酸-盐酸羟胺-硝酸铋混合溶液(16.2.2),5 mL 钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液(16.2.3),用水稀释至刻度,摇匀,放置 20 min~30 min。用 30 mm 吸收皿于分光光度计波长 740 nm 或 700 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

16.5.2 用滴定管移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL、8.00 mL 五氧化二磷标准溶液(16.2.11),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸(16.2.8),用水稀释至 20 mL,加 5 mL 抗坏血酸-盐酸羟胺-硝酸铋混合溶液(16.2.2),5 mL 钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液(16.2.3),用水稀释至刻度,摇匀,放置 20 min~30 min。用 10 mm 吸收皿于分光光度计波长 740 nm 或 700 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

16.6 分析结果的计算

五氧化二磷量用质量分数 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 计,数值以 % 表示,按式(22)计算:

$$w(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{mV_1/V} \times 100 \quad \dots\dots\dots (22)$$

式中:

- m_1 ——由标准曲线查得的分取试液中的五氧化二磷的质量的数值,单位为微克(μg);
- V_1 ——分取试液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V ——试液总体积的数值,单位为毫升(mL);
- m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

17 二氧化硅、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、一氧化锰、五氧化二磷、氧化锆、三氧化二铬的测定[电感耦合等离子发射光谱法 $w(\text{M}_i\text{O}_x) \leq 15\%$]

17.1 原理

试样用混合熔剂熔融-盐酸浸取或氢氟酸、高氯酸分解-盐酸浸取,制备成溶液,雾化后引入电感耦合等离子发射光谱仪体炬内,测定其中各元素分析谱线处的强度值,根据建立的标准曲线,计算出试料溶液中各元素的浓度,从而计算得到试料中各元素的质量分数。

17.2 试剂

17.2.1 混合熔剂:优级纯,按质量比将 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。

17.2.2 盐酸,优级纯,1+1。

17.2.3 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 1.0 mg/mL):称取 0.200 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧 2 h 并冷至室温的二氧化硅(99.99%)于铂坩埚中,加入 2 g~3 g 无水碳酸钠,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 1 000 °C 高温炉中熔融 5 min~10 min,取出,冷却。置于盛有 100 mL 沸水的聚四氟乙烯烧杯中,低温加热浸取熔块至溶液清亮,用热水洗出坩埚及盖,冷至室温。移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

17.2.4 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 1.0 mg/mL):同 10.2.8。

17.2.5 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 1.0 mg/mL):称取 0.200 0 g 二氧化钛(99.99%),加 5 g 硫酸铵,加 10 mL 硫酸,加热溶解,冷却,移入 200 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

17.2.6 氧化钙标准溶液(含 CaO 1.0 mg/mL):同 12.1.2.7。

17.2.7 氧化镁标准溶液(含 MgO 1.0 mg/mL):同 12.1.2.8。

17.2.8 氧化钾标准溶液(含 K_2O 1.0 mg/mL):同 14.1.2.7。

17.2.9 氧化钠标准溶液(含 Na_2O 1.0 mg/mL):同 14.1.2.9。

17.2.10 一氧化锰标准溶液(含 MnO 1.0 mg/mL):同 15.2.7。

17.2.11 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 1.0 mg/mL):称取量为 1.918 0 g,配制步骤同 16.2.11。

17.2.12 氧化锆标准溶液(含 ZrO_2 1.0 mg/mL):称取 0.200 0 g 预先在 1 000 °C 下灼烧 1 h 并于干燥器中冷却至室温的氧化锆(99.99%),置于盛有 2 g 混合熔剂(17.2.1)的铂坩埚中,再覆盖 2 g 混合熔剂(17.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于高温炉中熔融至透明,取出,旋转坩埚使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。放入盛有 40 mL 盐酸(17.2.2)的烧杯中,加水 150 mL,加热浸取。用水洗出坩埚及盖,移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度摇匀。

17.2.13 三氧化二铬标准溶液(含 Cr_2O_3 1.0 mg/mL):称取 1.935 0 g 在 110 °C 干燥 2 h 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (不小于 99.99%)用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度摇匀。

17.2.14 低浓度混合标准过渡溶液(含各氧化物元素 0.1 mg/mL):准确移取 50 mL 标准溶液(17.2.3~

17.2.13),放入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。五氧化二磷和氧化锆分别配制,氧化钾、氧化钠单独配制。

17.2.15 氧化铝基体溶液(含 Al_2O_3 5 mg/mL):称取金属铝 2.5 g 置于 250 mL 烧杯中,加入 40 mL 盐酸(1+1),盖上玻璃盖,加热溶解。冷却,转移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度、摇匀。

17.2.16 试剂空白:称取混合熔剂 30 g 至烧杯,加 20 mL 盐酸(1+1)溶解后移入 200 mL 容量瓶,稀释至刻度摇匀。绘制标准曲线加入量 20 mL。

17.3 试料量

称取 0.20 g 试样,精确至 0.1 mg。

17.4 分析试液的制备

17.4.1 将试料置于盛有 2 g 混合熔剂(17.2.1)的铂坩锅中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(17.2.1),盖上坩锅盖并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,升温至 1 050 °C~1 100 °C 熔融 5 min~15 min,取出,旋转坩锅,使熔融物均匀附着于坩锅内壁,冷却。用滤纸擦净坩锅外壁,放入盛有煮沸的 20 mL 盐酸(17.2.2)的 200 mL 烧杯中,低温加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩锅及盖,冷却至室温,移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

注 1:黏土质等二氧化硅含量高的试样可先加入氢氟酸、硫酸、硝酸挥发除硅,再按照 17.4.1 进行测定。

注 2:试样中同时含氧化锆和五氧化二磷时,依照 GB/T 4984 中 EDTA 络合滴定法测定氧化锆中含磷试料的处理方法,进行锆、磷的分离,再分别测定氧化锆和五氧化二磷。

17.4.2 氧化钾、氧化钠分析溶液的制备:用 14.1.4.1.1、14.1.4.2.1、14.2.4.1 或 14.2.4.2 步骤中得到的待测溶液。

17.4.3 残余二氧化硅的测定:用 8.3.4.7 得到的待测溶液进行测定。

17.5 标准曲线的绘制

17.5.1 标准溶液系列。参照附录 B 移取适量待测元素标准溶液,置于一组 200 mL 容量瓶,其基体和酸度与试样溶液一致,以水稀释至刻度混匀,转移至塑料瓶中存贮。以不加标准溶液的试样作为空白溶液。待测元素含量应在所做标准曲线范围内,系列标准溶液的数量不少于 5 个。氧化钾、氧化钠单独建立标准曲线。试样同时含氧化锆和五氧化二磷时,分别建立标准曲线。

注:基体溶液 (M_xO_y 5 mg/mL)依照样品中相应含量匹配加入。例如:元素质量分数为 50%、待测液体积为 200 mL,基体溶液的加入量为 20 mL。

17.5.2 标准曲线。把标准溶液系列依次雾化后引入电感耦合等离子发射光谱仪体炬内,根据标准溶液系列中各元素分析谱线处的强度值和相应的浓度绘制标准曲线。线性相关系数应大于 0.999。

17.6 测定

绘制标准曲线后,分别测定空白溶液和分析试液中各被测元素的强度值,根据标准曲线测定各被测元素的浓度,然后计算出试样中相应元素的含量。

17.7 结果计算

氧化物量用质量分数 $w(\text{M}_x\text{O}_y)$ 计,数值以 % 表示,按式(23)计算:

$$w(\text{M}_x\text{O}_y) = \frac{(c - c_0)V}{m \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(23)$$

式中：

c ——标准曲线上查得被测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

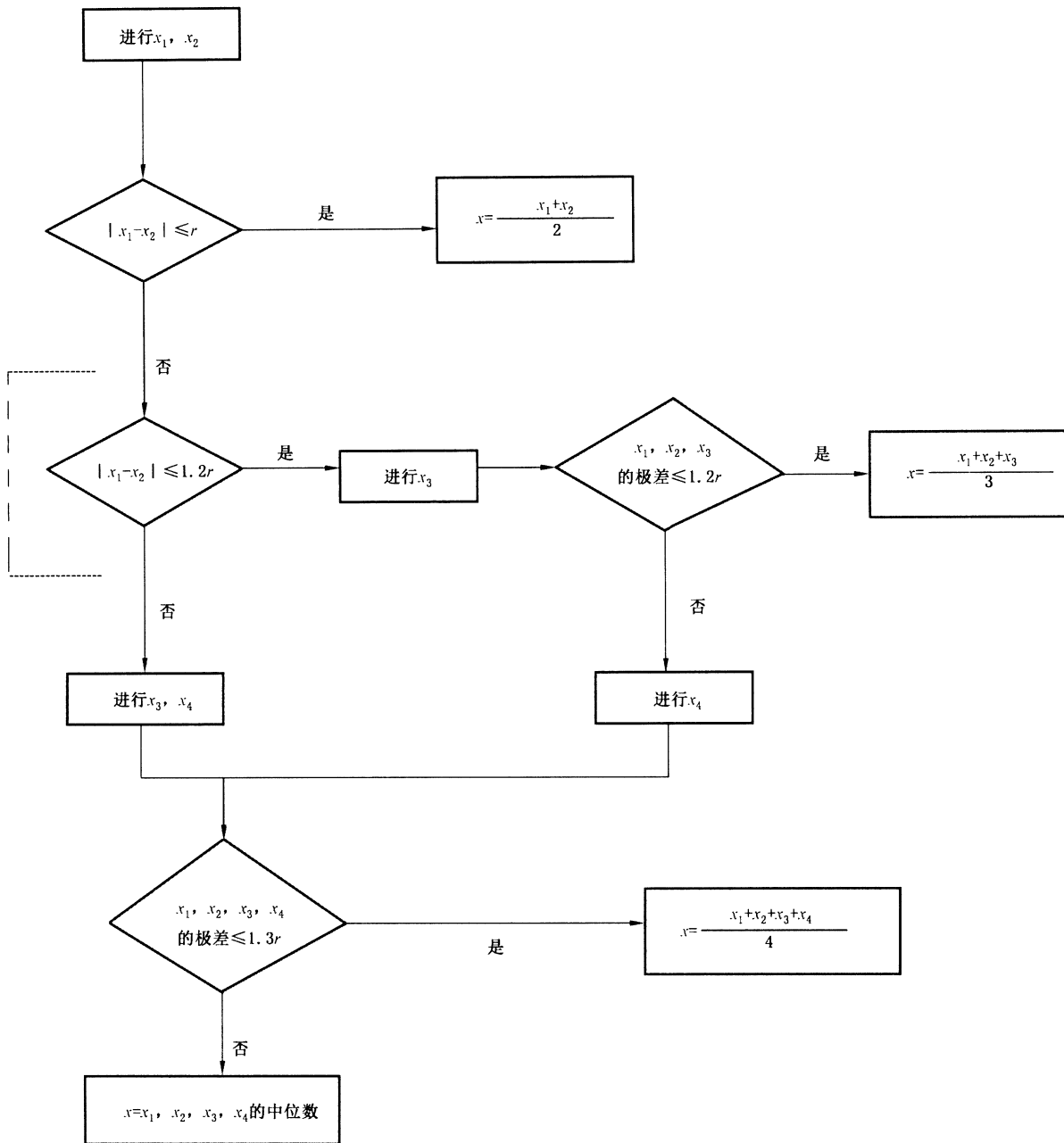
c_0 ——标准曲线上查得空白溶液中被测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

V ——测定试液的体积,单位为毫升(mL)；

m ——试料质量(或分取试料量),单位为克(g)。

附录 A
(规范性附录)
分析值验收程序

分析值验收程序见图 A.1。



说明：

x_i —— 分析值；

r —— 允许差。

图 A.1 分析值验收程序

附 录 B
(资料性附录)

电感耦合等离子发射光谱仪标准曲线的建立

表 B.1 推荐了电感耦合等离子发射光谱仪分析用标准曲线的绘制方法和依照本标准规定的条件对应的各元素质量分数范围。

表 B.1 标准曲线和范围

含量/%	标准溶液	分取量/mL	元素浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	$w(\text{M}_x\text{O}_y)/\%$
0~2.5	低浓度标准溶液 (含各元素 0.1 mg/mL)	5	2.5	0.25
		10	5.0	0.50
		15	7.5	0.75
		20	10.0	1.0
		25	12.0	1.25
		40	20.0	2.0
		50	25.0	2.5
2.5~15	高浓度标准溶液 (含各元素 1.0 mg/mL)	5	25.0	2.5
		10	50.0	5.0
		15	75.0	7.5
		20	100.0	10.0
		25	125.0	12.5
		30	150.0	15.0