

目 次

| | |
|----------------------|-----|
| 前言 | III |
| 1 范围 | i |
| 2 规范性引用文件 | 1 |
| 3 试验方法 | 1 |
| 3.1 烧失量的测定 | 1 |
| 3.2 二氧化硅的测定 | 2 |
| 3.3 三氧化二铁的测定 | 9 |
| 3.4 三氧化二铝的测定 | 13 |
| 3.5 二氧化钛的测定 | 18 |
| 3.6 氧化钙、氧化镁的测定 | 20 |
| 3.7 氧化钾、氧化钠的测定 | 23 |
| 3.8 氧化锰的测定 | 26 |
| 3.9 三氧化二铬的测定 | 29 |
| 3.10 五氧化二磷的测定 | 30 |
| 3.11 氯的测定 | 31 |
| 3.12 二氧化硫的测定 | 35 |
| 3.13 吸附水的测定 | 37 |
| 3.14 化合水的测定 | 38 |
| 3.15 二氧化碳的测定 | 39 |
| 3.16 氧化亚铁的测定 | 40 |
| 3.17 五氧化二钒的测定 | 41 |
| 3.18 氧化锆的测定 | 43 |
| 3.19 三氧化二硼的测定 | 44 |

前 言

JC/T 1021《非金属矿物和岩石化学分析方法》分为以下部分：

- 第 1 部分：术语和通则；
- 第 2 部分：硅酸盐岩石、矿物及硅质原料化学分析方法；
- 第 3 部分：碳酸盐岩石、矿物化学分析方法；
- 第 4 部分：滑石矿化学分析方法；
- 第 5 部分：石墨矿化学分析方法；
- 第 6 部分：萤石矿化学分析方法；
- 第 7 部分：重晶石矿化学分析方法；
- 第 8 部分：石膏矿化学分析方法；
- 第 9 部分：水镁石矿化学分析方法；
-

本部分为 JC/T 1021 的第 2 部分。

本部分由中国建筑材料工业协会提出。

本部分由咸阳非金属矿研究设计院归口。

本部分主要起草单位：中国建筑材料工业地质勘查中心、中国建筑材料工业地质勘查中心陕西总队。

本部分主要起草人：周伟、张雅琴、麻嫣侠、段大桂、徐晓萌、杨向农、司加放。

本部分为首次发布。

非金属矿物和岩石化学分析方法

第2部分 硅酸盐岩石、矿物及硅质原料化学分析方法

1 范围

本部分规定了硅酸盐岩石和矿物及硅质原料主要成分的化学分析方法。

本部分适用于常见硅酸盐岩石和矿物、粘土质原料、硅质原料及其它成分相近的岩石和矿物成分分析。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

JC/T 1021.1—2007《非金属矿物和岩石化学分析方法》第1部分：术语和通则

3 试验方法

本部分遵守JC/T 1021.1—2007中的相关条款。

3.1 烧失量的测定(标准法)

3.1.1 方法提要

试样置于瓷(铂)坩埚中，在950℃~1000℃灼烧至恒重时，所失去的质量即为烧失量。

3.1.2 仪器设备

分析天平：感量不大于0.0001g。

3.1.3 试样

3.1.3.1 试样粒度小于75μm。

3.1.3.2 试样在105℃~110℃干燥2h~3h，置于干燥器中冷却至室温。

3.1.4 分析步骤

称取约0.5g(精确至0.0001g)试样，放入已恒重的瓷(铂)坩埚中，置于高温炉内，从低温升至950℃~1000℃(炉门留一缝隙，到温度后关好炉门)，灼烧1h左右，取出稍冷，放入干燥器中冷却至室温，称重。再在同样温度下反复灼烧，直至恒重。

3.1.5 分析结果计算

3.1.5.1 烧失量的含量以质量分数 $\omega(L, O, D)$ 计，数值以 10^{-2} 或%表示，按式(1)计算：

$$\omega(L, O, D) = \frac{m_s - m_1 - m_2}{m_s} \times 100 \quad (1)$$

式中：

m_s ——试样质量，单位为克(g)；

m_1 ——空坩埚质量，单位为克(g)；

m_2 ——残渣加坩埚质量，单位为克(g)。

3.1.5.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.1.6 允许差

测定结果的允许差(见表 1)。

表 1

| 烧失量的含量(%) | 同 实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-----------|-------------|-------------|
| <5 | 0.20 | 0.30 |
| ≥5 | 0.30 | 0.40 |

3.2 二氧化硅的测定

3.2.1 方法类别

- a) 两次盐酸蒸干重量法(标准法)
测定范围: ≥5%。
- b) 氢氟酸挥发法(标准法)
测定范围: ≥96%。
- c) 一次盐酸脱水加分光光度法(标准法)
测定范围: 40%~96%。
- d) 动物胶凝聚重量法(代用法)
测定范围: 2%~80%。
- e) 氟硅酸钾容量法(代用法)
测定范围: ≥5%。

3.2.2 两次盐酸蒸干重量法

3.2.2.1 方法提要

试样经碳酸钠熔融、热水浸取,在盐酸介质中,采用两次蒸干脱水,过滤,合并两次沉淀灼烧至恒重,再用氢氟酸处理灼烧后的沉淀,根据失去的重量计算二氧化硅含量。

3.2.2.2 试剂

3.2.2.2.1 焦硫酸钾(固体)

3.2.2.2.2 无水碳酸钠(固体)

3.2.2.2.3 氢氟酸(ρ_1 , 15 g/mL)

3.2.2.2.4 盐酸(ρ_1 , 19 g/mL)

3.2.2.2.5 盐酸(1+1)

3.2.2.2.6 盐酸(1+9)

3.2.2.2.7 盐酸(1+99)

3.2.2.2.8 硫酸(1+1)

3.2.2.2.9 硫氰酸钾溶液(10 g/L)

3.2.2.2.10 硝酸银溶液(10 g/L):称取 1 g 硝酸银,溶于水中,加 5 mL 硝酸(1+1),用水稀释至 100 mL,摇匀后贮存于棕色瓶中。

3.2.2.3 仪器设备

分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.2.2.4 试样

3.2.2.4.1 试样粒度小于 75 μm 。

3.2.2.4.2 试样在 105℃~110℃干燥 2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.2.2.5 分析步骤

3.2.2.5.1 称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样置于铂坩埚中,加入 3 g~4 g 无水碳酸钠(3.2.2.2.2),混匀,再覆盖一薄层无水碳酸钠(3.2.2.2.2),放入高温炉中,在 950℃~1 000℃熔融 20 min,取出冷却。

用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有 100 mL 左右沸水的 250 mL 烧杯中,盖上表面皿,稍凉,缓慢加入

30 mL 盐酸(3.2.2.2.5),待反应停止、熔块脱落后,洗出坩锅盖和坩锅。试液在沸水浴或电热板上缓慢蒸干,用玻璃棒捣碎盐块,放入 105℃~110℃烘箱中烘烤 1 h 左右,取出,加入 5 mL 盐酸(3.2.2.2.4),放置 10 min,加热搅拌使盐类溶解,冷却后用定量慢速滤纸过滤,用盐酸(3.2.2.2.7)洗涤沉淀至滤液无铁离子[用硫氰酸钾溶液(3.2.2.2.9)检验],再用温水洗涤沉淀至滤液无氯离子[用硝酸银溶液(3.2.2.2.10)检验],滤液承接于 250 mL 烧杯中。

3.2.2.5.2 将上述滤液在沸水浴或电热板上缓慢蒸干,以下按本部分第 3.2.2.5.1 条进行,重复烘干、加酸溶解、过滤,滤液承接于 250 mL 容量瓶中。

3.2.2.5.3 合并两次沉淀于铂坩锅中,放入高温炉内,半开炉门,从低温升起进行灰化,待灰化完成后关闭炉门继续升温至 950℃~1 000℃灼烧 1 h 左右,取出稍冷,置于干燥器中冷却至室温,称重。再在同样温度下反复灼烧,直至恒重(m_1)。

3.2.2.5.4 将上述恒重后的沉淀用水润湿,加入 0.5 mL 硫酸(3.2.2.2.8)、6 mL~8 mL 氢氟酸(3.2.2.2.3),在电热板上蒸发至冒白烟,再加 5 mL 氢氟酸(3.2.2.2.3),继续加热至白烟冒尽,将铂坩锅移入高温炉内,在 950℃~1 000℃灼烧 1 h 左右,取出稍凉,放入干燥器中冷却至室温,称重。再在同样温度下反复灼烧,直至恒重(m_2)。

3.2.2.5.5 残渣中加 4 g 焦硫酸钾(3.2.2.2.1),移至 650℃~750℃的高温炉中熔融至熔体清亮(15 min~20 min),取出冷却,加 40 mL 热盐酸(3.2.2.2.6)浸取,洗出坩锅,加热使熔块完全溶解,冷却后移入已承接有滤液的 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为试液 A,用以铁、铝、钛、钙、镁等项目测定。

注:若不测定其他项目可不进行第 3.2.2.5.5 条步骤。

3.2.2.6 分析结果计算

3.2.2.6.1 二氧化硅的含量以质量分数 $\omega(\text{SiO}_2)$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(2)计算:

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 - m_2}{m_s} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——氢氟酸处理前沉淀加坩锅质量,单位为克(g);

m_2 ——氢氟酸处理后残渣加坩锅质量,单位为克(g);

m_s ——试料质量,单位为克(g)。

3.2.2.6.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.2.2.7 允许差

测定结果的允许差(见表 2)。

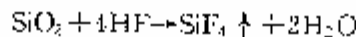
表 2

| 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|
| 0.50 | 0.60 |

3.2.3 氢氟酸挥发法

3.2.3.1 方法提要

试料经灼烧后,用高氯酸、氢氟酸加热处理,使二氧化硅以四氟化硅形态逸出,失去的重量即为二氧化硅的量,反应式如下



3.2.3.2 试剂

3.2.3.2.1 焦硫酸钾(固体)

3.2.3.2.2 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)

3.2.3.2.3 高氯酸(ρ 1.54 g/mL)

3.2.3.2.4 盐酸(1:1)

3.2.3.3 仪器设备

分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.2.3.4 试样

3.2.3.4.1 试样粒度小于 75 μm。

3.2.3.4.2 试样在 105℃~110℃干燥 2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.2.3.5 分析步骤

3.2.3.5.1 称取约 1 g(精确至 0.000 1 g)试样置于铂坩埚中,放入高温炉内,从低温升起,在 350℃~1 000℃灼烧 1 h 左右,取出稍冷,置于干燥器中冷却至室温,称重。再在同样温度下反复灼烧,直至恒重。

3.2.3.5.2 将灼烧过的试样用水润湿,加入 10 滴高氯酸(3.2.3.2.3),10 mL 氢氟酸(3.2.3.2.2),在电热板上低温加热并蒸发至冒白烟,取下稍冷,再加入 10 mL 氢氟酸(3.2.3.2.2),继续蒸发至冒白烟,加入 5 滴高氯酸(3.2.3.2.3),蒸发至白烟冒尽。

注:试样处理也可采取氢氟酸-硝酸、氢氟酸-硫酸分解。

3.2.3.5.3 将铂坩埚移入高温炉中,从低温升起,在 950℃~1 000℃灼烧 30 min,取出稍冷,放入干燥器中冷却至室温,称重。再在同样温度下反复灼烧,直至恒重。

3.2.3.5.4 残渣中加 4 g 焦硫酸钾(3.2.3.2.1),移至 650℃~750℃的高温炉中熔融至熔体清亮(15 min~20 min),冷却后放入 250 mL 烧杯中,加入 40 mL 热盐酸(3.2.3.2.4)浸取,洗出坩埚,加热使熔块完全溶解,冷却后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为试液 B,用以铁、铝、钛、钙、镁等项目测定。

注:如果不测定其它项目可不进行第 3.2.3.5.4 条分析步骤。

3.2.3.6 分析结果计算

3.2.3.6.1 二氧化硅的含量以质量分数 $\omega(\text{SiO}_2)$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(3)计算:

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_1 ——氢氟酸处理前沉淀加坩埚质量,单位为克(g);

m_2 ——氢氟酸处理后残渣加坩埚质量,单位为克(g);

m_3 ——试样质量,单位为克(g)。

3.2.3.6.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.2.3.7 允许差

测定结果的允许差(见表 3)。

表 3

| 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|
| 0.50 | 0.60 |

3.2.4 一次盐酸脱水加分光光度法

3.2.4.1 方法提要

试样经氢氧化钠熔融,一次盐酸蒸干使 97%~99% 的硅酸脱水沉淀,过滤、灼烧、称重。滤液中极小部分可溶性硅酸,采用硅钼蓝分光光度法测定其含量,两次结果相加为二氧化硅的含量。

硅钼蓝分光光度法基于硅酸根离子在低酸度(0.05 mol/L~0.2 mol/L)下与钼酸铵形成硅钼杂多酸黄色络合物,以乙醇为稳定剂,提高试液酸度(0.3 mol/L~1.2 mol/L),加入还原剂使其生成硅钼蓝再进行吸光度测定。

3.2.4.2 试剂

3.2.4.2.1 氢氧化钠(固体)

3.2.4.2.2 乙醇(无水)

3.2.4.2.3 盐酸(ρ : 1.19 g/mL)

3.2.4.2.4 盐酸(1+5)

3.2.4.2.5 盐酸(1+9)

3.2.4.2.6 盐酸(1+99)

3.2.4.2.7 氨水(1+9)

3.2.4.2.8 硫氰酸钾溶液(10 g/L)

3.2.4.2.9 硝酸银溶液(10 g/L);配制方法同本部分 3.2.2.2.10。

3.2.4.2.10 钼酸铵溶液(30 g/L);称取 30 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 置于烧杯中,加 400 mL 水,加热至 50℃~60℃ 搅拌使之溶解,用水稀释至 1 000 mL,摇匀,过滤后使用。现用现配。

3.2.4.2.11 钼蓝显色液;称取 20 g 草酸 $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 、10 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 置于盛有 65 mL 硫酸(1+1)的烧杯中,加适量水加热溶解,冷却后用水稀释至 1 000 mL,摇匀,过滤后使用。

3.2.4.2.12 二氧化硅标准溶液

3.2.4.2.12.1 称取 0.200 0 g 预先经 1 000℃±20℃ 灼烧 1 h 左右的二氧化硅,置于铂坩埚中,加 4 g 无水碳酸钠,在 1 000℃±20℃ 熔融 15 min,用热水浸取,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,移入塑料瓶中保存。此溶液为 $\rho(\text{SiO}_2)=0.20 \text{ mg/mL}$ 。

3.2.4.2.12.2 移取 25 mL 二氧化硅标准溶液(3.2.4.2.12.1)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,移入塑料瓶中保存。此溶液为 $\rho(\text{SiO}_2)=50.0 \mu\text{g/mL}$ 。

3.2.4.2.13 对硝基苯酚溶液(5 g/L)

3.2.4.3 仪器设备

3.2.4.3.1 分析天平,感量不大于 0.000 1 g。

3.2.4.3.2 分光光度计

3.2.4.4 试样

3.2.4.4.1 试样粒度小于 75 μm 。

3.2.4.4.2 试样在 105℃~110℃ 干燥 2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.2.4.5 分析步骤

3.2.4.5.1 称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样置于银坩埚中,加数滴乙醇(3.2.4.2.2)润湿,加 4 g~5 g 氢氧化钠(3.2.4.2.1),盖上银坩埚盖(应留有缝隙),放入高温炉中,升温至 600℃~650℃ 熔融 10 min~20 min,取出冷却。

3.2.4.5.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有 100 mL 左右沸水的 250 mL 烧杯中,盖上表面皿,稍凉,缓慢加入 20 mL 盐酸(3.2.4.2.3),待反应停止、熔块脱落后,洗出坩埚盖和坩埚。试液在沸水浴或电热板上蒸发至湿盐状,取下稍冷,用玻璃棒捣碎盐块,继续蒸干,取下稍冷,加入 10 mL 盐酸(3.2.4.2.3)润湿残渣,5 min 后加入 50 mL 热水,能并使盐类溶解,用定量慢速滤纸过滤,用温热的盐酸(3.2.4.2.4)洗涤烧杯 3~4 次、洗涤沉淀 4~5 次,再用温热的盐酸(3.2.4.2.6)洗涤沉淀至滤液无铁离子[用硫氰酸钾溶液(3.2.4.2.8)检验],用温水洗涤沉淀至滤液无氯离子[用硝酸银溶液(3.2.4.2.9)检验]。滤液承接于 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此滤液为试液 C,用以铁、铝、钛、钙、镁等测定。

3.2.4.5.3 将沉淀连同滤纸一并放入已恒重的瓷坩埚(m_2)中,置于高温炉内,半开炉门,从低温升起进行灰化,待灰化完成后关闭炉门继续升温至 950℃~1 000℃ 灼烧 2 h 左右,取出稍冷,放入干燥器中冷却至室温、称重。再在同样温度下反复灼烧,直至恒重(m_1)。

3.2.4.5.4 分取 5 mL~10 mL 试液 C(本部分 3.2.4.5.2)于 100 mL 容量瓶中,加入 1 滴对硝基苯酚溶液(3.2.4.2.13),加水至 40 mL 左右,用氨水(3.2.4.2.7)调至试液由无色变为黄色,加入 4 mL 盐酸(3.2.4.2.5)、5 mL 乙醇(3.2.4.2.2),摇匀,加入 10 mL 钼酸铵溶液(3.2.4.2.10),放置 10 min~20 min,加入 20 mL 钼蓝显色液(3.2.4.2.11),用水稀释至标线,摇匀。放置 10 min(室温控制为 15℃~30℃),在波长 680 nm~700 nm 处进行吸光度测定。

3.2.4.6 标准系列溶液

移取 0.03、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00……mL 二氧化硅标准溶液(3.2.4.2.12.2)分别置于

100 mL 容量瓶中,加入 1 滴对硝基苯酚溶液(3.2.1.2.13),加水至 40 mL 左右,以下按本部分第 3.2.1.5.4 条分析步骤进行,绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.2.4.7 分析结果计算

3.2.4.7.1 二氧化硅的含量以质量分数 $\omega(\text{SiO}_2)$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(4)计算:

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{m_2 - m_1}{m_3} \times 100 = \frac{m_4 \times V_c \times 10^{-6}}{m_5 \times V_1} \times 100 \dots \dots \dots (4)$$

式中:

m_1 ——二氧化硅沉淀加坩埚质量,单位为克(g);

m_2 ——空坩埚质量,单位为克(g);

m_3 ——试料质量,单位为克(g);

m_4 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中二氧化硅的量,单位为微克(μg);

V_c ——试液总体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——比色分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

3.2.4.7.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.2.4.8 允许差

测定结果的允许差(见表 4)。

表 4

| 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|
| 0.50 | 0.60 |

3.2.5 动物胶凝聚重量法

3.2.5.1 方法提要

试料经氢氧化钠熔融,在盐酸介质中,动物胶使硅酸凝聚,析出的沉淀经过滤、灼烧,称重,计算二氧化硅含量。

3.2.5.2 试剂

3.2.5.2.1 氢氧化钠(固体)

3.2.5.2.2 乙醇(无水)

3.2.5.2.3 盐酸(ρ_1 : 1.19 g/mL)

3.2.5.2.4 盐酸(1+5)

3.2.5.2.5 盐酸(1+99)

3.2.5.2.6 硫氰酸钾溶液(10 g/L)

3.2.5.2.7 硝酸银溶液(10 g/L): 配制方法同本部分 3.2.2.2.10。

3.2.5.2.8 动物胶溶液(10 g/L): 称取 1 g 动物胶,溶于 100 mL 热水中,现用现配。

3.2.5.3 仪器设备

分析天平: 感量不大于 0.000 1 g。

3.2.5.4 试样

3.2.5.4.1 试样粒度小于 75 μm 。

3.2.5.4.2 试样在 105°C ~ 110°C 干燥 2 h ~ 3 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.2.5.5 分析步骤

3.2.5.5.1 称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样置于银坩埚中,加数滴乙醇(3.2.5.2.2)润湿,加 4 g ~ 5 g 氢氧化钠(3.2.5.2.1),盖上银坩埚盖(应留有缝隙),放入高温炉中,升温至 600°C ~ 650°C 熔融 10 min ~ 20 min,取出冷却。

注:若试料难熔时,可采用铂坩埚以无水碳酸钠为熔剂熔矿。

3.2.5.5.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有 100 mL 左右沸水的 250 mL 烧杯中,盖上表面皿,稍凉,缓慢加入 20 mL 盐酸(3.2.5.2.3),待反应停止、熔块脱落后,洗出坩埚盖和坩埚。试液在沸水浴或电热板

上蒸发至干盐状,取下冷却,用玻璃棒捣碎盐块,继续蒸干,取下冷却,加入 20 mL 盐酸(3.2.5.2.3),煮沸 5 min,降低温度至 70℃~80℃时,加入 10 mL 动物胶溶液(3.2.5.2.8),充分搅拌后于 70℃~80℃水浴中或电热板上保温 15 min,用定量中速滤纸过滤,用温热的盐酸(3.2.5.2.4)洗涤烧杯 3~4 次,擦净杯壁,再用温热的盐酸(3.2.5.2.5)洗涤沉淀至滤液无铁离子[用硫氰酸钾溶液(3.2.5.2.6)检验],用水洗涤沉淀至滤液无氯离子[用硝酸银溶液(3.2.5.2.7)检验],滤液承接于 250 mL 容量瓶中并用水稀释至标线,摇匀。此滤液为试液 D,用以铁、铝、钛、钙、镁等测定。

3.2.5.5.3 将沉淀连同滤纸一并放入已恒重的瓷坩埚中,置于高温炉内,半开炉门,从低温升起进行灰化,待灰化完成后关闭炉门继续升温至 950℃~1 000℃灼烧 2 h 左右,取出稍冷,放入干燥器中冷却至室温,称重。再在同样温度下反复灼烧,直至恒重。

3.2.5.6 分析结果计算

3.2.5.6.1 二氧化硅的含量以质量分数 $\omega(\text{SiO}_2)$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(5)计算:

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m_1 ——沉淀加坩埚质量,单位为克(g);

m_2 ——空坩埚质量,单位为克(g);

m_3 ——试料质量,单位为克(g)。

3.2.5.6.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.2.5.7 允许差

测定结果的允许差(见表 5)。

表 5

| 二氧化硅的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|------------|-------------|-------------|
| <30 | 0.50 | 0.55 |
| ≥30 | 0.60 | 0.65 |

3.2.6 氟硅酸钾容量法

3.2.6.1 方法提要

试料经氢氧化钾熔融,热水浸取,盐酸酸化,分取溶液,在强酸性介质中及钾离子的存在下,可溶性硅酸与过量的氟离子作用,定量生成氟硅酸钾沉淀,经过滤、洗涤除去游离酸后,在热水中水解,生成等量的氢氟酸用氢氧化钠标准滴定溶液滴定,根据其消耗量计算二氧化硅的含量。

3.2.6.2 试剂

3.2.6.2.1 氢氧化钾(固体)

3.2.6.2.2 氯化钾(固体)

3.2.6.2.3 乙醇(无水)

3.2.6.2.4 盐酸(ρ : 1.19 g/mL)

3.2.6.2.5 硝酸(ρ : 1.42 g/mL)

3.2.6.2.6 硝酸(1+1)

3.2.6.2.7 氟化钾溶液(50 g/L):称取 15 g 氟化钾,加入 5 mL 无水乙醇及少量水,溶解后用水稀释至 100 mL,摇匀,贮存于塑料瓶中。

3.2.6.2.8 硝酸钾、氟化钾混合洗液(70 g/L):称取 50 g 硝酸钾、20 g 氟化钾置于烧杯中,加水溶解,用水稀释至 1 000 mL,加几滴淡甲酚紫溶液(5 g/L),用氢氧化钠标准滴定溶液(0.15 mol/L)调节至明显的紫色,贮存于塑料瓶中。

3.2.6.2.9 二氧化硅标准溶液:称取 0.100 0 g 预先经 1 000℃±20℃灼烧 1 h 左右的二氧化硅,置于铂坩埚中,加 4 g 无水碳酸钠,在 1 000℃±20℃熔融 15 min,用热水浸取,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,移入塑料瓶中保存。此溶液为 $\rho(\text{SiO}_2) = 100.0 \mu\text{g/mL}$ 。

3.2.6.2.10 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH})=0.15 \text{ mol/L}$]

3.2.6.2.10.1 氢氧化钠标准滴定溶液的配制

称取 6 g 氢氧化钠溶解于水(3.2.6.2.12)中,冷却后,用水(3.2.6.2.12)稀释至 1 000 mL,摇匀,保存于塑料瓶中(或硬质玻璃瓶中),瓶塞上装有一支内盛钠石灰的球形管,以防止空气中二氧化碳的影响。

3.2.6.2.10.2 氢氧化钠标准滴定溶液的标定

移取 10 mL~20 mL 二氧化硅的标准溶液(3.2.6.2.9)于 250 mL 塑料杯中,加入 10 mL 硝酸(3.2.6.2.5),以下按本部分第 3.2.6.5.2 条分析步骤进行。

3.2.6.2.10.3 氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度按式(6)计算,其值修约至四位小数:

$$T = \frac{\rho \times V_1 \times 10^{-3}}{V_2} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

T ——氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

ρ ——移取二氧化硅标准溶液的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_1 ——移取二氧化硅标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

3.2.6.2.11 酚酞溶液(10 g/L):称取 1 g 酚酞($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$),溶于 80 mL 无水乙醇中,用水稀释至 100 mL,摇匀。

3.2.6.2.12 水:经煮沸过的冷却水。现用现煮。

3.2.6.3 仪器设备

分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.2.6.4 试样

3.2.6.4.1 试样粒度小于 75 μm 。

3.2.6.4.2 试样在 105℃~110℃干燥 2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.2.6.5 分析步骤

3.2.6.5.1 称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样于银坩埚中,加入数滴乙醇(3.2.6.2.3)润湿,加入 4 g~5 g 氢氧化钾(3.2.6.2.1),置于高温炉中,升温至 600℃~650℃熔融 10 min~15 min,取出冷却,放入盛有 100 mL 左右沸水的 250 mL 烧杯中,盖上表面皿,待熔块完全溶解,洗出坩埚,在不断搅拌下加入 25 mL 盐酸(3.2.6.2.4)(若出现硅酸沉淀则重新试验),稍凉,加入 2 mL 硝酸(3.2.6.2.6),加热煮沸至试液清亮,冷却后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

3.2.6.5.2 分取 50 mL 上述溶液于 250 mL 塑料杯中,加入 10 mL 磷酸(3.2.6.2.5),10 g~15 g 氯化钾(3.2.6.2.2),用塑料棒充分搅拌,加入 10 mL 氟化钾溶液(3.2.6.2.7),经充分搅拌后放置 15 min 以上,用定量快速滤纸在塑料漏斗上过滤,以硝酸钾、氟化钾混合洗液(3.2.6.2.8)洗涤塑料棒和沉淀至滤液呈紫色,将沉淀连同滤纸一并放入原塑料杯中,加入 150 mL~200 mL 沸水、1 mL 酚酞溶液(3.2.6.2.11),用氢氧化钠标准滴定溶液(3.2.6.2.10)滴定至红色为终点。

3.2.6.6 分析结果计算

3.2.6.6.1 二氧化硅的含量以质量分数 $\omega(\text{SiO}_2)$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(7)计算:

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{T \times V_2 \times V_3 \times 10^{-3}}{m_s \times V_1} \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

式中:

T ——氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_2 ——消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_s ——试料质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

3.2.6.6.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.2.6.7 允许差

测定结果的允许差(见表6)。

表6

| 二氧化硅的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|------------|-------------|-------------|
| <30 | 0.50 | 0.55 |
| ≥30 | 0.60 | 0.65 |

3.3 三氧化二铁的测定

3.3.1 方法类别

- EDTA 容量法(标准法)
测定范围: >0.50%。
- 磺基水杨酸分光光度法(标准法)
测定范围: 0.050%~10%。
- 邻菲罗啉分光光度法(标准法)
测定范围: 0.005 0%~1%。
- 原子吸收分光光度法(代用法)
测定范围: 0.010%~5%。

3.3.2 EDTA 容量法

3.3.2.1 方法提要

分取分离二氧化硅后的溶液,在 pH=1.8~2.5 时,以磺基水杨酸为指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定至紫红色消失呈现亮黄色为终点。

3.3.2.2 试剂

3.3.2.2.1 盐酸(1+1)

3.3.2.2.2 氨水(1+1)

3.3.2.2.3 磺基水杨酸溶液(300 g/L)

3.3.2.2.4 三氧化二铁标准溶液:称取 1.000 0 g 经 105℃~110℃干燥 2 h 左右的三氧化二铁于烧杯中,加入 40 mL 盐酸(1+1),低温加热至全部溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{Fe}_2\text{O}_3)=1.00 \text{ mg/mL}$ 。

3.3.2.2.5 EDTA 标准滴定溶液 [$c(\text{EDTA})=0.008 \text{ mol/L}$]

3.3.2.2.5.1 EDTA 标准滴定溶液配制

称取 3.0 g 乙二胺四乙酸二钠盐溶于水,加热溶解,冷却后用水稀释至 1 000 mL,摇匀。

3.3.2.2.5.2 EDTA 标准滴定溶液的标定

移取 10 mL 三氧化二铁标准溶液(3.3.2.2.4)于锥形瓶中,用水稀释至 30 mL 左右,加热近沸,加入 1 mL 磺基水杨酸溶液(3.3.2.2.3),以下按本部分第 3.3.2.4 条分析步骤进行。

3.3.2.2.5.3 EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁的滴定度按式(8)计算,其值修约至四位小数:

$$T = \frac{\rho \times V_1}{V_2} \dots \dots \dots (8)$$

式中:

T ——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

ρ ——移取三氧化二铁标准溶液的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——移取三氧化二铁标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

3.3.2.3 仪器设备

分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.3.2.4 分析步骤

分取 25 mL 试液 A(本部分 3.2.2.5.5)或试液 C(本部分 3.2.4.5.2)或试液 D(本部分 3.2.5.5.2)置于 250 mL 烧杯中,加热至近沸,加入 1 mL 磺基水杨酸溶液(3.3.2.2.5),用氨水(3.3.2.2.2)调节试液由紫色变为红棕色,再用盐酸(3.3.2.2.1)调节至红棕色变为紫色并过量 3~5 滴(此时 pH 值应为 1.8~2.5),趁热(试液温度以 50℃~60℃为宜)用 EDTA 标准滴定溶液(3.3.2.2.5)滴定至紫色褪去呈现亮黄色(铁含量低时颜色很浅)为终点。此试液为 A₁,可留作三氧化二铁的络合滴定。

3.3.2.5 分析结果计算

3.3.2.5.1 三氧化二铁的含量以质量分数 ω(Fe₂O₃)计,数值以 10⁻³或%表示,按式(9)计算:

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{T \times V_2 \times V_3 \times 10^{-3}}{m_5 \times V_4} \times 100 \quad (9)$$

式中:

T——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V₂——消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V₃——试液总体积,单位为毫升(mL);

m₅——试样质量,单位为克(g);

V₄——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

3.3.2.5.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.3.2.6 允许差

测定结果的允许差(见表 7)。

表 7

| 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|
| 0.20 | 0.55 |

3.3.3 磺基水杨酸分光光度法

3.3.3.1 方法提要

分取分离二氧化硅后的试液,在 pH=8~11.5 的碱性介质中,三价铁与磺基水杨酸生成稳定的黄色络合物,在波长 420 nm 处进行吸光度测定。

3.3.3.2 试剂

3.3.3.2.1 氨水(1+1)

3.3.3.2.2 磺基水杨酸溶液(100 g/L)

3.3.3.2.3 三氧化二铁标准溶液

3.3.3.2.3.1 三氧化二铁标准溶液[ρ(Fe₂O₃)=1.00 mg/mL]: 配制方法同本部分 3.3.2.2.4。

3.3.3.2.3.2 移取 100 mL 三氧化二铁标准溶液(3.3.3.2.3.1)于 1 000 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(1+1),用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 ρ(Fe₂O₃)=100.0 μg/mL。

3.3.3.3 仪器设备

3.3.3.3.1 分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.3.3.3.2 分光光度计

3.3.3.4 分析步骤

分取 5 mL~25 mL 试液 A(本部分 3.2.2.5.5)或试液 B(本部分 3.2.3.5.4)或试液 C(本部分 3.2.4.5.2)置于 100 mL 容量瓶中,加水至 50 mL 左右,加入 10 mL 磺基水杨酸溶液(3.3.3.2.2),用氨水(3.3.3.2.1)中和至试液刚呈黄色并过量 2 mL,用水稀释至标线,摇匀。在波长 420 nm 处进行吸光度测定。

3.3.3.5 标准系列溶液

移取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、4.00、5.00…… mL 三氧化二铁标准溶液(3.3.3.2.3.2)分别置于 100 mL 容量瓶中,加水至 50 mL 左右,以下按本部分第 3.3.3.4 条分析步骤进

行,绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.3.3.6 分析结果计算

3.3.3.6.1 三氧化二铁的的含量以质量分数 $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(10)计算:

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 \times V_2 \times 10^{-6}}{m_2 \times V_1} \times 100 \quad \text{..... (10)}$$

式中:

m_1 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中三氧化二铁的量,单位为微克(μg);

V_2 ——试液总体积,单位为毫升(ml);

m_2 ——试料质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(ml)。

3.3.3.6.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.3.3.7 允许差

测定结果的允许差(见表 8)。

| 三氧化二铁的的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|--------------|-------------|-------------|
| <0.10 | 0.020 | 0.025 |
| 0.10—0.50 | 0.080 | 0.10 |
| >0.50 | 0.25 | 0.30 |

3.3.4 邻菲罗啉分光光度法

3.3.4.1 方法提要

分取分离、氧化后的溶液,在 pH=2~9 的条件下,三价铁被盐酸羟胺还原为二价铁,与邻菲罗啉生成橙红色的络合物,在波长 510 nm 处进行吸光度测定。

3.3.4.2 试剂

3.3.4.2.1 盐酸(1+1)

3.3.4.2.2 氨水(1+1)

3.3.4.2.3 盐酸羟胺溶液(50 g/L)

3.3.4.2.4 酒石酸溶液(50 g/L)

3.3.4.2.5 乙酸钠溶液(250 g/L)

3.3.4.2.6 邻菲罗啉溶液(2.5 g/L):称取 0.25 g 邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)置于烧杯中,加入 100 mL 水,加热溶解,搅匀。

3.3.4.2.7 三氧化二铁标准溶液

3.3.4.2.7.1 三氧化二铁标准溶液 [$\rho(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.00 \text{ mg/mL}$]:配制方法同本部分 3.3.2.2.4。

3.3.4.2.7.2 移取 20 mL 三氧化二铁标准溶液(3.3.4.2.7.1)于 1 000 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(1+1),用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 20.0 \mu\text{g/mL}$ 。

3.3.4.2.8 对硝基苯酚溶液(1 g/L)

3.3.4.3 仪器设备

3.3.4.3.1 分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.3.4.3.2 分光光度计

3.3.4.4 分析步骤

分取 10 mL~25 mL 试液 A(3.2.2.5.5)或试液 B(3.2.3.5.4)或试液 C(3.2.4.5.2)于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸羟胺溶液(3.3.4.2.3),摇匀,放置 10 min,加入 10 mL 酒石酸溶液(3.3.4.2.4)、1 滴对硝基苯酚溶液(3.3.4.2.8),用氨水(3.3.4.2.2)中和至试液呈黄色,再用盐酸(3.3.4.2.1)中和至黄色刚刚消失,加入 10 mL 邻菲罗啉溶液(3.3.4.2.6)、10 mL 乙酸钠溶液

(3.3.4.2.5),用水稀释至标线,摇匀。在波长 510 nm 处进行吸光度测定。

3.3.4.5 标准系列溶液

移取 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00、8.00、10.00……mL 三氧化二铁标准溶液(3.3.4.2.7.2)分别置于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸羟胺溶液(3.3.4.2.3),摇匀,放置 10 min,以下按本部分第 3.3.4.4 条分析步骤进行,绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.3.4.6 分析结果计算

3.3.4.6.1 三氧化二铁的含量以质量分数 $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(11)计算:

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 \times V_S \times 10^{-6}}{m_S \times V_1} \times 100 \dots\dots\dots (11)$$

式中:

- m_1 从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中三氧化二铁的量,单位为微克(μg);
- V_S ——试液总体积,单位为毫升(mL);
- m_S ——试料质量,单位为克(g);
- V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

3.3.4.6.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.3.4.7 允许差

测定结果的允许差(见表 9)。

表 9

| 三氧化二铁的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|-------------|
| <0.10 | 0.020 | 0.025 |
| 0.10~0.50 | 0.080 | 0.10 |
| >0.50 | 0.25 | 0.30 |

3.3.5 原子吸收分光光度法

3.3.5.1 方法提要

试料经高氯酸、氢氟酸分解处理后,残渣用稀盐酸加热溶解;或分取分离二氧化硅后的溶液,在 2% 的盐酸介质中,于原子吸收分光光度计上波长 248.3 nm 处,以空气-乙炔火焰进行三氧化二铁的测定。

3.3.5.2 试剂

- 3.3.5.2.1 高氯酸(ρ 1.68 g/mL)
- 3.3.5.2.2 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)
- 3.3.5.2.3 盐酸(1+1)
- 3.3.5.2.4 三氧化二铁标准溶液

3.3.5.2.4.1 三氧化二铁标准溶液 [$\rho(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.00 \text{ mg/mL}$]: 配制方法同本部分 3.3.2.2.4。

3.3.5.2.4.2 移取 100 mL 三氧化二铁标准溶液(3.3.5.2.4.1)于 1 000 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(1+1),用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 100.0 \mu\text{g/mL}$ 。

3.3.5.3 仪器设备

- 3.3.5.3.1 分析天平:感量不大于 0.000 1 g。
- 3.3.5.3.2 原子吸收分光光度计

3.3.5.4 分析步骤

3.3.5.4.1 分取系统溶液

分取 5 mL~20 mL 试液 A(本部分 3.2.2.5.5)或试液 B(本部分 3.2.3.5.4)或试液 C(本部分 3.2.4.5.2)于 100 mL 容量瓶中,补加盐酸(3.3.5.2.3)至酸度为 2 并,用水稀释至标线,摇匀。按本部分第 3.3.5.6 条测量。

3.3.5.4.2 单独称取试样

试样粒度小于 75 μm; 试样在 105℃~110℃干燥 2 h~3 h, 置于干燥器中冷却至室温。

称取约 0.1 g(精确至 0.000 1 g)试样置于铂坩埚中, 用水润湿, 加入 0.5 mL 高氯酸(3.3.5.2.1)、10 mL~15 mL 氢氟酸(3.3.5.2.2), 在电热板上加热分解至白烟冒尽(若试样分解不完全可在未蒸干前补加氢氟酸), 取下冷却, 再加入 0.5 mL 高氯酸(3.3.5.2.1), 在电热板上加热至白烟冒尽, 取下冷却, 加入 4 mL 盐酸(3.3.5.2.3)、10 mL~15 mL 水, 加热使可溶性盐类溶解, 冷却后移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。按本部分第 3.3.5.6 条测量。

3.3.5.5 标准系列溶液

移取 0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00、15.00……mL 三氧化二铁标准溶液(3.3.5.2.4.2)分别置于 100 mL 容量瓶中, 加入 4 mL 盐酸(3.3.5.2.3), 用水稀释至标线, 摇匀。按本部分第 3.3.5.6 条测量, 绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.3.5.6 测量

在原子吸收分光光度计上, 根据仪器操作规程将仪器调至最佳工作状态, 调节波长为 248.3 nm, 点燃空气-乙炔火焰, 用水调零, 依次喷测标准系列溶液和待测溶液, 在喷测待测溶液的过程中, 须经常喷测标准系列溶液中的某一份, 以检查仪器是否稳定。

3.3.5.7 分析结果计算

3.3.5.7.1 三氧化二铁的含量以质量分数 ω(Fe₂O₃)计, 数值以 10⁻³或%表示, 单独称取试样按式(12-1)、分取系统溶液按式(12-2)计算:

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m_s} \times 100 \dots\dots\dots (12-1)$$

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 \times V_s \times 10^{-6}}{m_s \times V_1} \times 100 \dots\dots\dots (12-2)$$

式中:

- m₁——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中三氧化二铁的量, 单位为微克(μg);
- m_s——试样质量, 单位为克(g);
- V_s——试液总体积, 单位为毫升(mL);
- V₁——分取试液的体积, 单位为毫升(mL)。

3.3.5.7.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.3.5.8 允许差

测定结果的允许差(见表 10)。

表 10

| 三氧化二铁的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|-------------|
| <0.50 | 0.080 | 0.10 |
| ≥0.50 | 0.20 | 0.25 |

3.4 三氧化二铝的测定

3.4.1 方法类别

- a) KF 取代-EDTA 容量法(标准法)
测定范围: >2%。
- b) 铝试剂分光光度法(标准法)
测定范围: <10%。
- c) EDTA 容量法(代用法)
测定范围: 2%~20%。

3.4.2 KF 取代-EDTA 容量法

3.4.2.1 方法提要

分取分离二氧化硅后的溶液, 在 pH=5~6 时, 过量的 EDTA 与铝、铁充分络合, 以二甲酚橙为指示

剂,用锌盐溶液回滴过量的 EDTA,加入氟化钾取代与铝、钛络合的 EDTA,再用锌盐标准滴定溶液返滴释放出来的 EDTA,此为铝、钛含量的滴定,差减计算三氧化二铝的含量。

3.4.2.2 试剂

3.4.2.2.1 盐酸(1+1)

3.4.2.2.2 乙酸(1+1)

3.4.2.2.3 氨水(1+1)

3.4.2.2.4 六次甲基四胺溶液(200 g/L)

3.4.2.2.5 乙酸锌溶液(5 g/L)

3.4.2.2.6 氟化钾溶液(200 g/L):称取 20 g 氟化钾,溶于 100 mL 水中,摇匀,贮存于塑料瓶中。

3.4.2.2.7 EDTA 溶液[$c(\text{EDTA})=0.025 \text{ mol/L}$]:称取 9.31 g 乙二胺四乙酸二钠盐溶于水中,加热溶解,冷却后用水稀释至 1 000 mL,摇匀。

3.4.2.2.8 三氧化二铝标准溶液:称取 0.529 3 g 金属铝片(99.99%) [铝表面有氧化膜时,用盐酸(1+9)除去,用水洗净,再用乙醇及乙醚依次洗过,风干后使用]置于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 盐酸(1+4),在水浴上低温溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.30 \text{ mg/mL}$ 。

3.4.2.2.9 乙酸锌标准滴定溶液[$c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=0.015 \text{ mol/L}$]

3.4.2.2.9.1 乙酸锌标准滴定溶液的配制

称取 3.3 g 乙酸锌[$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]溶于水,加几滴乙酸,用水稀释至 1 000 mL,摇匀。

3.4.2.2.9.2 乙酸锌标准滴定溶液的标定

移取 10 mL 三氧化二铝标准溶液(3.4.2.2.8)于 250 mL 烧杯中,加入 25 mL EDTA 溶液(3.4.2.2.7),加热 40°C~60°C,加入 1 滴甲基橙溶液(3.4.2.2.10),以下按本部分第 3.4.2.4 条分析步骤进行。

3.4.2.2.9.3 乙酸锌标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度按式(13)计算,其值修约至四位小数:

$$T = \frac{\rho \times V_1}{V_2} \dots\dots\dots (13)$$

式中:

T ——乙酸锌标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

ρ ——移取三氧化二铝标准溶液的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——移取三氧化二铝标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

3.4.2.2.10 甲基橙溶液(1 g/L)

3.4.2.2.11 二甲酚橙溶液(2 g/L)

3.4.2.3 仪器设备

分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.4.2.4 分析步骤

分取 25 mL 试液 A(本部分 3.2.2.5.5)或试液 C(本部分 3.2.4.5.2)或试液 D(本部分 3.2.5.5.2)于 250 mL 烧杯中,或使用滴定铁后的试液 A₁(本部分 3.3.2.4),加入 20 mL~25 mL EDTA 溶液(3.4.2.2.7) (加入量要保持过量 10 mL~15 mL 为宜),加热 40°C~60°C,加入 1 滴甲基橙溶液(3.4.2.2.10),用氨水(3.4.2.2.3)调至试液刚变黄,加入 1 mL 乙酸(3.4.2.2.2)[此时试液应为红色,否则滴加盐酸(3.4.2.2.1)使之刚变红],再加入 10 mL 六次甲基四胺溶液(3.4.2.2.4),煮沸 2 min,冷却。

将上述试液加水至 100 mL 左右,加入 5~8 滴二甲酚橙溶液(3.4.2.2.11),用乙酸锌溶液(3.4.2.2.5)滴定至接近终点时,再用乙酸锌标准滴定溶液(3.4.2.2.9)滴定至试液呈玫瑰红色为终点(不计其读数),立即加入 10 mL 氟化钾溶液(3.4.2.2.6),加一小片滤纸用玻璃棒压住,煮沸 2 min~3 min,冷却。

在上述试液中补加 1~2 滴二甲酚橙溶液(3.4.2.2.11),再用乙酸锌标准滴定溶液(3.4.2.2.9)滴定至试液呈玫瑰红色为终点,记下读数。

3.4.2.5 分析结果计算

3.4.2.5.1 三氧化二铝的含量以质量分数 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(14)计算:

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{T \times V_3 \times V_5 \times 10^{-4}}{m_S \times V_1} \times 100 - \omega(\text{TiO}_2) \times 0.6381 \dots\dots\dots (14)$$

式中:

T——乙酸锌标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_3 ——消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_5 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_S ——试样质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

$\omega(\text{TiO}_2)$ ——按本部分第 3.5 条测得的二氧化钛的百分含量;

0.6381——二氧化钛相当于三氧化二铝的换算系数。

3.4.2.5.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.4.2.6 允许差

测定结果的允许差(见表 11)。

表 11

| 三氧化二铝的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|-------------|
| <10 | 0.25 | 0.30 |
| ≥10 | 0.35 | 0.40 |

3.4.3 铝试剂分光光度法

3.4.3.1 方法提要

分取分离二氧化硅后的溶液,在 pH=4.6~4.8 的条件下,以铝试剂为显色剂,生成红色的络合物,于波长 530 nm~540 nm 处进行吸光度测定。

3.4.3.2 试剂

3.4.3.2.1 盐酸(1+9)

3.4.3.2.2 氨水(1+1)

3.4.3.2.3 氨水(1+9)

3.4.3.2.4 抗坏血酸溶液(20 g/L),现用现配。

3.4.3.2.5 铝试剂显色液(1 g/L):称取 1 g 铝试剂($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$),溶于 200 mL 水中,加 150 g 乙酸铵、60 mL 盐酸(ρ_1 :19 g/mL),用水稀释至 1 000 mL,摇匀,过滤后使用。

3.4.3.2.6 三氧化二铝标准溶液

3.4.3.2.6.1 三氧化二铝标准溶液[$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.00 \text{ mg/mL}$]:配制方法同本部分 3.4.2.2.8。

3.4.3.2.6.2 移取 20 mL 三氧化二铝的标准溶液(3.4.3.2.6.1)于 1 000 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(1+1),用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 20.0 \mu\text{g/mL}$ 。

3.4.3.2.7 对硝基苯酚溶液(1 g/L)

3.4.3.3 仪器设备

3.4.3.3.1 分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.4.3.3.2 分光光度计

3.4.3.4 分析步骤

分取 5 mL 试液 A(本部分 3.2.2.5.5)或试液 B(本部分 3.2.3.5.4)或试液 C(本部分 3.2.4.5.2)于 100 mL 容量瓶中,加入 1 滴对硝基苯酚溶液(3.4.3.2.7),先后用氨水(3.4.3.2.2)、氨水(3.4.3.2.3)中和至试液呈黄色,再用盐酸(3.4.3.2.1)中和至恰到无色,加入 1 mL~2 mL(视铁含量而定)。

定)抗坏血酸溶液(3.4.3.2.4),用水冲洗瓶壁并稀释体积至50 mL左右,准确加入10 mL铝试剂显色液(3.4.3.2.5),用水稀释至标线,摇匀。放置2 h~3 h(放置温度为25℃~30℃),在波长530 nm~540 nm处进行吸光度测定。

3.4.3.5 标准系列溶液

移取0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、8.00、10.00、12.00……mL三氧化二铝标准溶液(3.4.3.2.6.2)分别置于100 mL容量瓶中,加入1滴对硝基苯酚溶液(3.4.3.2.7),以下按本部分第3.4.3.4条分析步骤进行,绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.4.3.6 分析结果计算

3.4.3.6.1 三氧化二铝的含量以质量分数 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计,数值以 10^{-2} 或%表示,按式(15)计算:

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 \times V_S \times 10^{-5}}{m_G \times V_1} \times 100 \quad \text{..... (15)}$$

式中:

m_1 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中三氧化二铝的量,单位为微克(μg);

V_S ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_G ——试料质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

3.4.3.6.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.4.3.7 允许差

测定结果的允许差(见表12)。

表 12

| 三氧化二铝的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|-------------|
| <0.10 | 0.025 | 0.030 |
| 0.10~0.50 | 0.050 | 0.060 |
| >0.50~1 | 0.15 | 0.20 |
| >1 | 0.30 | 0.35 |

3.4.4 EDTA 容量法

3.4.4.1 方法提要

分取分离二氧化硅后的溶液在滴定铁后,用酒石酸钒掩蔽铁,加入过量的 EDTA 溶液与铝络合,在 pH=5~6 时,以二甲酚橙溶液为指示剂,用乙酸锌标准滴定溶液回滴过量的 EDTA 溶液,根据实际消耗 EDTA 溶液的量计算三氧化二铝的含量。

3.4.4.2 试剂

3.4.4.2.1 盐酸(1+1)

3.4.4.2.2 氨水(1+1)

3.4.4.2.3 酒石酸钾钠溶液(200 g/L)

3.4.4.2.4 六次甲基四胺溶液(200 g/L)

3.4.4.2.5 EDTA 溶液 [$c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}$]:称取 5.58 g 乙二胺四乙酸二钠盐,溶于水中,加热溶解,冷却后用水稀释至 1000 mL,摇匀。

3.4.4.2.6 三氧化二铝标准溶液 [$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.00 \text{ mg/mL}$]:配制方法同本部分 3.4.2.2.8。

3.4.4.2.7 乙酸锌标准滴定溶液 [$c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=0.015 \text{ mol/L}$]

3.4.4.2.7.1 乙酸锌标准滴定溶液的配制:配制方法同本部分 3.4.2.2.9.1。

3.4.4.2.7.2 乙酸锌标准滴定溶液的标定

移取 30 mL 三氧化二铝标准溶液(3.4.4.2.6)于 250 mL 烧杯中,准确加入 25 mL EDTA 溶液(3.4.4.2.5),加热煮沸 3 min,以下按本部分第 3.4.4.4 条分析步骤进行。

3.4.4.2.7.3 乙酸锌标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度按式(16)计算,其值修约至四位小数;

$$T = \frac{\rho \times V_1}{K V_2 - V_3} \quad \text{..... (16)}$$

式中:

T ——乙酸锌标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

ρ ——移取三氧化二铝标准溶液的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——移取三氧化二铝标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

K ——按第3.4.4.2.7.4条所得每毫升EDTA溶液相当于乙酸锌标准滴定溶液的毫升数;

V_2 ——加入EDTA溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

3.4.4.2.7.4 每毫升EDTA溶液相当于乙酸锌标准滴定溶液的毫升数

移取25 mL EDTA溶液(3.4.4.2.5)于250 mL烧杯中,加水至100 mL左右,加入10 mL六次甲基四胺溶液(3.4.4.2.4)、4滴二甲酚橙溶液(3.4.4.2.8),用氨水(3.4.4.2.2)调节试液呈红色,再用盐酸(3.4.4.2.1)调至刚变黄色并过量2滴,用乙酸锌标准滴定溶液滴定至呈酒红色为终点。

每毫升EDTA溶液相当于乙酸锌标准滴定溶液的毫升数按式(17)计算,其值修约至四位小数;

$$K = \frac{V_4}{V_5} \quad \text{..... (17)}$$

式中:

K ——每毫升EDTA溶液相当于乙酸锌标准滴定溶液的毫升数;

V_4 ——消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_5 ——移取EDTA溶液的体积,单位为毫升(mL)。

3.4.4.2.8 二甲酚橙溶液(2 g/L)

3.4.4.3 仪器设备

分析天平:感量不大于0.0001 g。

3.4.4.4 分析步骤

向滴定铁后的试液 A_1 (本部分3.3.2.4)中加入5 mL~10 mL酒石酸钾钠溶液(3.4.4.2.3),摇匀后准确加入25 mL EDTA溶液(3.4.4.2.5)(视铝含量而定),加热煮沸3 min,取下冷却,用水冲洗杯壁并稀释至70 mL左右,加入10 mL六次甲基四胺溶液(3.4.4.2.4)、4~5滴二甲酚橙溶液(3.4.4.2.8),用氨水(3.4.4.2.2)调节试液呈红色,再用盐酸(3.4.4.2.1)调至刚变黄色并过量2~3滴(此时pH值应为5~6),用乙酸锌标准滴定溶液(3.4.4.2.7)滴定至试液呈酒红色为终点。

注:当EDTA溶液用量不足时,调节试液的pH值时会出现氢氧化铝沉淀,重新试验。

3.4.4.5 分析结果计算

3.4.4.5.1 三氧化二铝的含量以质量分数 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计,数值以 10^{-2} 或%表示,按式(18)计算:

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{T \times (V_6 K - V_7) \times V_8 \times 10^{-3}}{m_S \times V_9} \times 100 \quad \text{..... (18)}$$

式中:

T ——乙酸锌标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_6 ——加入EDTA溶液的体积,单位为毫升(mL);

K ——每毫升EDTA溶液相当于乙酸锌标准滴定溶液的毫升数;

V_7 ——消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_8 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_S ——试料质量,单位为克(g);

V_9 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

3.4.4.5.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.4.4.5 允许差

测定结果的允许差(见表 13)。

表 13

| 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|
| 5.40 | 3.50 |

3.5 二氧化钛的测定

3.5.1 方法类别

- a) 二安替比林甲烷分光光度法(标准法)

测定范围:0.050%~7%。

- b) 过氧化氢分光光度法(代用法)

测定范围:0.20%~8%。

3.5.2 二安替比林甲烷分光光度法

3.5.2.1 方法提要

分取分离二氧化硅后的溶液,在 0.5 mol/L~2 mol/L 盐酸介质中,二安替比林甲烷与四价钛生成水溶性黄色络合物,于波长 390 nm~420 nm 处进行吸光度测定,用抗坏血酸消除三价铁离子的干扰。

3.5.2.2 试剂

3.5.2.2.1 盐酸(1+1)

3.5.2.2.2 抗坏血酸溶液(20 g/L)

3.5.2.2.3 二安替比林甲烷溶液(20 g/L):称取 2 g 二安替比林甲烷($C_{21}H_{24}N_4O_2$),溶于 100 mL 盐酸(2 mol/L)中。

3.5.2.2.4 二氧化钛标准溶液:称取 0.169 0 g 经 950℃~1 000℃灼烧 2 h 左右的二氧化钛于铂坩埚中,加 2 g~3 g 焦硫酸钾,在 700℃±20℃ 高温炉内熔融 15 min 左右,取下冷却,放入预先盛有 50 mL 硫酸(1+1)的 400 mL 烧杯中,加热溶解,洗出坩埚,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(TiO_2)=100.0 \mu\text{g/mL}$ 。

3.5.2.3 仪器设备

3.5.2.3.1 分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.5.2.3.2 分光光度计

3.5.2.4 分析步骤

分取 5 mL~25 mL 试液 A(本部分 3.2.2.5.5)或试液 B(本部分 3.2.3.5.4)或试液 C(本部分 3.2.4.5.2)或试液 D(本部分 3.2.5.5.2)于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸(3.5.2.2.1),摇匀,再加入 10 mL 抗坏血酸溶液(3.5.2.2.2),摇匀,放置数分钟,加入 20 mL 二安替比林甲烷溶液(3.5.2.2.3),用水稀释至标线,摇匀,放置 1 h 左右,在波长 390 nm~420 nm 处进行吸光度测定。

3.5.2.5 标准系列溶液

移取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、4.00、5.00、7.00……mL 二氧化钛标准溶液(3.5.2.2.4)分别置于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸(3.5.2.2.1)、10 mL 抗坏血酸溶液(3.5.2.2.2),摇匀,以下按本部分第 3.5.2.4 条分析步骤进行,绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.5.2.6 分析结果计算

3.5.2.6.1 二氧化钛的含量以质量分数 $\omega(TiO_2)$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(19)计算:

$$\omega(TiO_2) = \frac{m_2 \times V_S \times 10^{-5}}{m_1 \times V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中:

m_2 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中二氧化钛的量,单位为微克(μg);

V_S ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——试样质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

3.5.2.6.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.5.2.7 允许差

测定结果的允许差(见表 14)。

表 14

| 二氧化钛的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|------------|-------------|-------------|
| <0.10 | 0.020 | 0.025 |
| 0.10~0.50 | 0.050 | 0.060 |
| >0.50~1 | 0.15 | 0.20 |
| >1 | 0.30 | 0.35 |

3.5.3 过氧化氢分光光度法

3.5.3.1 方法提要

分取分离二氧化硅后的溶液,在硫酸介质中,用磷酸掩蔽铁,四价钛与过氧化氢生成黄色络合物,于波长 390 nm~420 nm 处进行吸光度测定。

3.5.3.2 试剂

3.5.3.2.1 过氧化氢(1+9)

3.5.3.2.2 硫、磷混合溶液(32+12+76):将 120 mL 浓硫酸,缓慢加入到 760 mL 水中,冷却后加入 120 mL 磷酸,摇匀。

3.5.3.2.3 二氧化钛标准溶液[$\rho(\text{TiO}_2)=100.0 \mu\text{g/mL}$]:配制方法同本部分 3.5.2.2.4。

3.5.3.3 仪器设备

3.5.3.3.1 分析天平:感量不大于 0.0001 g。

3.5.3.3.2 分光光度计

3.5.3.4 分析步骤

分取 5 mL~25 mL 试液 A(本部分 3.2.2.5.5)或试液 B(本部分 3.2.3.5.4)或试液 C(本部分 3.2.4.5.2)或试液 D(本部分 3.2.5.5.2)于 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硫、磷混合溶液(3.5.3.2.2),摇匀,加入 2 mL 过氧化氢(3.5.3.2.1),用水稀释至标线,摇匀。在波长 390 nm~420 nm 处进行吸光度测定。

3.5.3.5 标准系列溶液

移取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、4.00、5.00、7.00……mL 二氧化钛标准溶液(3.5.3.2.3)分别置于 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硫、磷混合溶液(3.5.3.2.2),以下按本部分第 3.5.3.4 条分析步骤进行,绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.5.3.6 分析结果计算

3.5.3.6.1 二氧化钛的含量以质量分数 $\omega(\text{TiO}_2)$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(20)计算:

$$\omega(\text{TiO}_2) = \frac{m_1 \times V_2 \times 10^{-6}}{m_s \times V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (20)$$

式中:

m_1 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中二氧化钛的量,单位为微克(μg);

V_2 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_s ——试样质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

3.5.3.6.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.5.3.7 允许差

测定结果的允许差(见表 15)。

表 15

| 二氧化硅的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|------------|-------------|-------------|
| <0.50 | 0.10 | 0.15 |
| ≥0.50 | 0.25 | 0.30 |

3.6 氧化钙、氧化镁的测定

3.6.1 方法类别

a) EDTA 容量法(标准法)

测定范围:氧化钙>0.50%、氧化镁>0.30%。

b) 原子吸收分光光度法(标准法)

测定范围:氧化钙 0.050%~9%,氧化镁 0.005 0%~4%。

3.6.2 EDTA 容量法

3.6.2.1 方法提要

分取分离二氧化硅后的溶液,用六次甲基四胺分离干扰元素后,分取一份试液,在 $\text{pH} \geq 12$ 时,以钙黄绿素-酚酞为指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定氧化钙,分取另一份试液,在 $\text{pH} = 10$ 时,以铬黑 T 或酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定氧化钙、氧化镁合点,差减计算氧化镁的含量。

3.6.2.2 试剂

3.6.2.2.1 六次甲基四胺(固体)

3.6.2.2.2 三乙醇胺(1+2)

3.6.2.2.3 盐酸(1+1)

3.6.2.2.4 氢氧化钾溶液(200 g/L),贮存在塑料瓶中。

3.6.2.2.5 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液($\text{pH} \approx 10$)。称取 67.5 g 氯化铵溶于 200 mL 水中,加入 570 mL 氨水,用水稀释至 1 000 mL,摇匀。

3.6.2.2.6 氧化钙标准溶液:称取 1.784 8 g 经 $150^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 左右的碳酸钙于 400 mL 烧杯中,加入 50 mL 左右的水,盖上表面皿,从杯口滴入 20% 盐酸(1+1),加热使其完全溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{CaO}) = 1.00 \text{ mg/mL}$ 。

3.6.2.2.7 EDTA 标准滴定溶液 [$c(\text{EDTA}) = 0.010 \text{ mol/L}$]

3.6.2.2.7.1 EDTA 标准滴定溶液的配制

称取 3.72 g 乙二胺四乙酸二钠盐溶于水中,加热溶解,冷却后用水稀释至 1 000 mL,摇匀。

3.6.2.2.7.2 EDTA 标准滴定溶液对氧化钙滴定度的标定

移取 5 mL~25 mL 氧化钙标准溶液(3.6.2.2.5)于 250 mL 烧杯中,加水至 80 mL 左右,加入 8 mL 氢氧化钾溶液(3.6.2.2.4)、适量的钙黄绿素-酚酞混合指示剂(3.6.2.2.8),以黑色为背景,用 EDTA 标准滴定溶液滴定至绿色荧光消失红色出现为终点。

EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度按式(21)计算,其值修约至四位小数:

$$T_1 = \frac{\rho \times V_1}{V_2} \quad (21)$$

式中:

T_1 ——EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

ρ ——移取氧化钙标准溶液的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——移取氧化钙标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

3.6.2.2.7.3 EDTA 标准滴定溶液对氧化镁滴定度的标定

氧化镁的含量较低,采用换算法,按式(22)计算,其值修约至四位小数:

$$T_2 = T_1 \times 0.718 5 \quad (22)$$

式中:

T_1 ——EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

T_2 ——EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

0.7189——氧化钙相当于氧化镁的换算系数。

3.6.2.2.8 钙黄绿素-酚酞混合指示剂:称取 1g 钙黄绿素($C_{20}H_{12}N_2Na_2O_6$)和 0.1 g 酚酞($C_{20}H_{14}O_2$)与 100 g 经 105℃~110℃烘干的氯化钾混匀,研细后保存于棕色磨口瓶中。

3.6.2.2.9 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂:称取 3 g 酸性铬蓝 K 和 6 g 萘酚绿 B 与 100 g 经 105℃~110℃烘干的氯化钾混匀,研细后保存于磨口瓶中。

3.6.2.2.10 铬黑 T 指示剂:称取 1 g 铬黑 T($C_{20}H_{12}N_2Na_2O_6S$)与 50 g 经 105℃~110℃烘干的氯化钠混匀,研细后保存于棕色磨口瓶中。

3.6.2.3 仪器设备

分析天平,感量不大于 0.0001 g。

3.6.2.4 分析步骤

3.6.2.4.1 试液的制备

分取 100 mL 试液 A(本部分 3.2.5.5)或试液 C(本部分 3.2.5.2)或试液 D(本部分 3.2.5.5.2)置于 150 mL 烧杯中,在电热板上蒸发至近干,加入 2 g~4 g 六次甲基四胺(3.6.2.2.1),混匀,加入 30 mL 热水,充分搅拌,加热煮沸后取下冷却,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,澄清(或干过滤),此溶液为试液 E。

注:若试料中含锡及其他重金属干扰时,可在加入六次甲基四胺后加热 2 min~3 min,加入 2 mL 铜试剂(50 g/L)再加热煮沸。

3.6.2.4.2 氧化钙的滴定

分取 20 mL 上层清液或经干过滤的试液 E(本部分 3.6.2.4.1)置于 250 mL 烧杯中,加水至 100 mL 左右,加入 2~4 滴盐酸(3.6.2.2.3)酸化,加入 2 mL 三乙醇胺(3.6.2.2.2)、3 mL 氢氧化钾溶液(3.6.2.2.4)、适量的钙黄绿素-酚酞混合指示剂,以黑色为背景,用 EDTA 标准滴定溶液(3.6.2.2.7)滴定至绿色荧光消失红色出现为终点。

注:若铁铝含量较低,可不采用六次甲基四胺分离,直接分取分离二氧化硅后的清液,加入 2 mL 盐酸羟胺溶液(50 g/L)、2 mL 三乙醇胺(3.6.2.2.2),加入 1 小片甲基红试纸,用氢氧化钾溶液(3.6.2.2.4)调至试纸刚变红色并过量 0 mL,加适量的钙黄绿素-酚酞混合指示剂(3.6.2.2.8),以黑色为背景,用 EDTA 标准滴定溶液(3.6.2.2.7)滴定至绿色荧光消失红色出现为终点。

3.6.2.4.3 氧化钙、氧化镁含量的测定

分取 20 mL 上层清液或经干过滤的试液 E(本部分 3.6.2.4.1)置于 250 mL 烧杯中,加水至 100 mL 左右,加入 2~4 滴盐酸(3.6.2.2.3)酸化,加入 2 mL 三乙醇胺(3.6.2.2.2)、10 mL 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液(3.6.2.2.5)、适量的铬黑 T 指示剂(3.6.2.2.10)或酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(3.6.2.2.9),用 EDTA 标准滴定溶液(3.6.2.2.7)滴定至纯蓝色为终点。

注:若铁铝含量较低,可不采用六次甲基四胺分离,直接分取分离二氧化硅后的清液,加 5 mL 酒石酸钾钠溶液(10 g/L)、2 mL 盐酸羟胺溶液(50 g/L)、2 mL 三乙醇胺(3.6.2.2.2),加 1 小片甲基红试纸,用氢氧化钾溶液(3.6.2.2.4)调至试纸刚变红色,加入 10 mL 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液(3.6.2.2.5),加适量的铬黑 T 指示剂(3.6.2.2.10)或酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(3.6.2.2.9),用 EDTA 标准滴定溶液(3.6.2.2.7)滴定至纯蓝色为终点。

3.6.2.5 分析结果计算

3.6.2.5.1 氧化钙的含量以质量分数 $\omega(CaO)$ 计,数值以 10^{-3} 或 % 表示,按式(23)计算:

$$\omega(CaO) = \frac{T_2 \times V_2 - V_3 \times 10^{-3}}{m_s \times V_1} \times 100 \dots \dots \dots (23)$$

式中:

T_2 ——EDTA 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 ——滴定氧化钙消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_s ——试液总体积,单位为毫升(ml.);

m_s ——试料质量,单位为克(g);

V_c ——分取试液的体积,单位为毫升(ml.)。

3.6.2.5.2 氧化镁的含量以质量分数 $\omega(\text{MgO})$ 计,数值以 10^{-1} 或 % 表示,按式(24)计算:

$$\omega(\text{MgO}) = \frac{T_2 \times (V_2 - V_1) \times V_s \times 10^{-5}}{m_s \times V_c} \times 100 \quad (24)$$

式中:

T_2 ——EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/ml.);

V_2 ——滴定氧化钙、氧化镁合剂消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(ml.);

V_1 ——滴定氧化钙消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(ml.);

V_s ——试液总体积,单位为毫升(ml.);

m_s ——试料质量,单位为克(g);

V_c ——分取试液的体积,单位为毫升(ml.)。

3.6.2.5.3 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.6.2.6 允许差

测定结果的允许差(见表 16)。

表 16

| 测定项目 | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|------|-------------|-------------|
| 氧化钙 | 0.35 | 0.40 |
| 氧化镁 | 0.25 | 0.30 |

3.6.3 原子吸收分光光度法

3.6.3.1 方法提要

试料经高氯酸、氢氟酸分解或分取分离二氧化硅后的溶液,在 2% 的盐酸介质中,加总盐作释放剂消除干扰,于原子吸收分光光度计上波长氧化钙 422.7 nm,氧化镁 285.2 nm 处,以空气-乙炔火焰进行测定。

3.6.3.2 试剂

3.6.3.2.1 高氯酸($\rho=1.68 \text{ g/ml}$)

3.6.3.2.2 氢氟酸($\rho=1.15 \text{ g/ml}$)

3.6.3.2.3 盐酸(1+1)

3.6.3.2.4 氯化镱溶液(250 $\mu\text{g/L}$)

3.6.3.2.5 氧化钙、氧化镁混合标准溶液

3.6.3.2.5.1 氧化钙标准溶液 $\rho(\text{CaO})=1.00 \text{ mg/ml}$: 配制方法同本部分 3.6.2.2.6。

3.6.3.2.5.2 氧化镁标准溶液: 称取 1.000 0 g 经 800 °C ± 20 °C 灼烧 2 h 左右的氧化镁于 400 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(1+1),溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{MgO})=1.00 \text{ mg/ml}$ 。

3.6.3.2.5.3 分别移取 50 mL 氧化钙标准溶液(3.6.3.2.5.1)和 25 mL 氧化镁标准溶液(3.6.3.2.5.2)于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{CaO})=100.0 \mu\text{g/ml}$ 、 $\rho(\text{MgO})=50.0 \mu\text{g/ml}$ 。

3.6.3.3 仪器设备

3.6.3.3.1 分析天平,感量不大于 0.000 1 g。

3.6.3.3.2 原子吸收分光光度计

3.6.3.4 分析步骤

3.6.3.4.1 分取系统溶液

分取 2 mL~10 mL 试液 A(本部分 3.2.2.5.5)或试液 B(本部分 3.2.3.5.4)或试液 C(本部分

3.2.4.5.2)或试液 D(本部分 3.2.5.5.2)置于 100 mL 容量瓶中,补加盐酸(3.6.3.2.3)至酸度为 2%,加入 10 mL 氯化铯溶液(3.6.3.2.4),用水稀释至标线,摇匀。按本部分第 3.6.3.6 条测量。

3.6.3.4.2 单独称取试样

试样粒度小于 75 μm ;试样在 105℃~110℃干燥 2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

称取约 0.2 g(精确至 0.000 1 g)试样置于铂坩埚中,用水润湿,加入 0.5 mL 高氯酸(3.6.3.2.1)、10 mL~15 mL 氢氟酸(3.6.3.2.2),在电热板上加热分解至白烟冒尽(若试样分解不完全可在未蒸干前补加氢氟酸),取下冷却。加入 0.5 mL 高氯酸(3.6.3.2.1),在电热板上加热至白烟冒尽,取下冷却,加入 4 mL 盐酸(3.6.3.2.3)、10 mL~15 mL 水,加热使可溶性盐类溶解,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 氯化铯溶液(3.6.3.2.4),用水稀释至标线,摇匀。按本部分第 3.6.3.6 条测量。

3.6.3.5 标准系列溶液

移取 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00…… mL 氧化钙、氧化镁标准溶液(3.6.3.2.5.3)分别置于 100 mL 容量瓶中,加水至 50 mL 左右,加入 4 mL 盐酸(3.6.3.2.3)、10 mL 氯化铯溶液(3.6.3.2.4),用水稀释至标线,摇匀。按本部分第 3.6.3.6 条测量,绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.6.3.6 测量

在原子吸收分光光度计上,根据仪器操作规程将仪器调至最佳工作状态,调节波长为氧化钙 422.7 nm、氧化镁 285.2 nm,点燃空气-乙炔火焰,用水调零,依次喷测标准系列溶液和待测溶液,在喷测待测溶液的过程中,须经再喷测标准系列溶液中的某一份,以检查仪器是否稳定。

3.6.3.7 分析结果计算

3.6.3.7.1 氧化钙、氧化镁的含量以质量分数 $\omega(\text{CaO})$ 、 $\omega(\text{MgO})$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,单独称取试样按式(25-1)、分取系统溶液按式(25-2)计算:

$$a(\text{CaO}, \text{MgO}) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m_s} \times 100 \quad (25-1)$$

$$\omega(\text{CaO}, \text{MgO}) = \frac{m_1 \times V_2 \times 10^{-6}}{m_s \times V_1} \times 100 \quad (25-2)$$

式中:

m_1 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中氧化钙、氧化镁的量,单位为微克(μg);

m_s ——试样质量,单位为克(g);

V_1 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

3.6.3.7.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.6.3.8 允许差

测定结果的允许差(见表 17)。

表 17

| 氧化钙、氧化镁的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|---------------|-------------|-------------|
| <0.50 | 0.050 | 0.060 |
| 0.50~1 | 0.15 | 0.20 |
| >1 | 0.30 | 0.35 |

3.7 氧化钾、氧化钠的测定

3.7.1 方法类别

a) 原子吸收分光光度法(标准法)

测定范围:氧化钾 0.005 0%~15%,氧化钠 0.005 0%~15%。

b) 火焰光度法(代用法)

测定范围:氧化钾 0.15%~15%、氧化钠 0.15%~15%。

3.7.2 原子吸收分光光度法

3.7.2.1 方法提要

试样用高氯酸、氢氟酸分解,在 2% 的盐酸介质中,于原子吸收分光光度计上波长氧化钾 766.5 nm、氧化钠 589.0 nm 处,以空气-乙炔火焰进行测量。

3.7.2.2 试剂

3.7.2.2.1 高氯酸(ρ 1.68 g/mL)

3.7.2.2.2 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)

3.7.2.2.3 盐酸(1+1)

3.7.2.2.4 氧化钾、氧化钠混合标准溶液

3.7.2.2.4.1 称取 0.7915 g 经 105℃~110℃干燥 2 h 左右的氯化钾及 0.9429 g 经 105℃~110℃干燥 2 h 左右的氯化钠于 250 mL 烧杯中,加水溶解后移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,贮存于塑料瓶中。此溶液为 $\rho(K_2O, Na_2O) = 1.00$ mg/mL。

3.7.2.2.4.2 移取 50 mL 氧化钾、氧化钠混合标准溶液(3.7.2.2.4.1)置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,贮存于塑料瓶中。此溶液为 $\rho(K_2O, Na_2O) = 100.0$ μ g/mL。

3.7.2.3 仪器设备

3.7.2.3.1 分析天平:感量不大于 0.0001 g。

3.7.2.3.2 原子吸收分光光度计

3.7.2.4 试样

3.7.2.4.1 试样粒度小于 75 μ m。

3.7.2.4.2 试样在 105℃~110℃干燥 2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.7.2.5 分析步骤

称取约 0.2 g(精确至 0.0001 g)试样置于铂坩埚中,用水润湿,加入 0.5 mL 高氯酸(3.7.2.2.1)、10 mL~15 mL 氢氟酸(3.7.2.2.2),在电热板上加热分解至白烟冒尽(若试样分解不完全可在未蒸干前补加氢氟酸),取下冷却,再加入 0.5 mL 高氯酸(3.7.2.2.1),在电热板上蒸发至冒白烟后再升高温度使白烟冒尽,取下冷却,加入 4 mL 盐酸(3.7.2.2.3)、10 mL~15 mL 水,加热使可溶性盐类溶解,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。按本部分第 3.7.2.7 条测量。

3.7.2.6 标准系列溶液

移取 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、15.00……mL 氧化钾、氧化钠混合标准溶液(3.7.2.2.4.2)分别置于 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL 盐酸(3.7.2.2.3),用水稀释至标线,摇匀。按本部分第 3.7.2.7 条测量,绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.7.2.7 测量

在原子吸收分光光度计上,根据仪器操作规程将仪器调至最佳工作状态,调节波长为氧化钾 766.5 nm、氧化钠 589.0 nm,点燃空气-乙炔火焰,用水调零,依次喷测标准系列溶液和待测溶液,在喷测待测溶液的过程中,须经常喷测标准系列溶液中的某一份,以检查仪器是否稳定。

3.7.2.8 分析结果计算

3.7.2.8.1 氧化钾、氧化钠的含量以质量分数 $\omega(K_2O)$ 、 $\omega(Na_2O)$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(26)计算:

$$\omega(K_2O, Na_2O) = \frac{m_1 \times 10^{-5}}{m_s} \times 100 \dots\dots\dots (26)$$

式中:

m_1 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中氧化钾、氧化钠的量,单位为微克(μ g);

m_s ——试样质量,单位为克(g)。

3.7.2.8.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.7.2.9 允许差

测定结果的允许差(见表 18)。

表 18

| (氧化钾+氧化钠)的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-----------------|-------------|-------------|
| <1 | 0.10 | 0.15 |
| 1~6 | 0.25 | 0.30 |
| >6 | 0.40 | 0.45 |

3.7.3 火焰光度法

3.7.3.1 方法提要

试料经硫酸、氢氟酸分解,在硝酸介质中,于火焰光度计上进行测定。

3.7.3.2 试剂

3.7.3.2.1 氢氟酸($\rho=1.15\text{ g/mL}$)

3.7.3.2.2 硫酸(1+1)

3.7.3.2.3 硝酸(1+1)

3.7.3.2.4 氧化钾、氧化钠混合标准溶液

3.7.3.2.4.1 氧化钾、氧化钠混合标准溶液 [$\rho(\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}) = 1.00\text{ mg/mL}$]; 配制方法同本部分 3.7.2.2.4.1。3.7.3.2.4.2 移取 50 mL 氧化钾、氧化钠混合标准溶液(3.7.3.2.4.1)置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,贮存于塑料瓶中。此溶液为 $\rho(\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}) = 100.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

3.7.3.3 仪器设备

3.7.3.3.1 分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.7.3.3.2 火焰光度计

3.7.3.4 试样

3.7.3.4.1 试样粒度小于 $75\text{ }\mu\text{m}$ 。3.7.3.4.2 试样在 $105\text{ }^\circ\text{C} \sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.7.3.5 分析步骤

称取约 0.2 g(精确至 0.000 1 g)试样置于铂(或聚四氟乙烯)坩埚中,用水润湿,加入 0.5 mL 硫酸(3.7.3.2.2)、5 mL~10 mL 氢氟酸(3.7.3.2.1),低温加热分解试料,待蒸发至冒白烟后升高温度(使用聚四氟乙烯坩埚时不超过 $250\text{ }^\circ\text{C}$)使白烟冒尽,取下冷却,加入 2 mL 硝酸(3.7.3.2.3)、15 mL~20 mL 水,加热使可溶性盐类溶解,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,放置澄清。按本部分第 3.7.3.7 条测量。

3.7.3.6 标准系列溶液

移取 0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、15.00、20.00……mL 氧化钾、氧化钠混合标准溶液(3.7.3.2.4.2)分别置于 100 mL 容量瓶中,加入 2 mL 硝酸(3.7.3.2.3),用水稀释至标线,摇匀。按本部分第 3.7.3.7 条测量,绘制标准系列曲线。

3.7.3.7 测量

在火焰光度计上,按仪器操作规程将仪器调至最佳工作状态进行氧化钾、氧化钠测定。

3.7.3.8 分析结果计算

3.7.3.8.1 氧化钾、氧化钠的含量以质量分数 $\omega(\text{K}_2\text{O})$ 、 $\omega(\text{Na}_2\text{O})$ 计,数值以 10^{-3} 或 % 表示,按式(27)计算:

$$\omega(\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}) = \frac{m_1 \times 10^{-4}}{m_s} \times 100 \dots\dots\dots (27)$$

式中:

m_1 ——从标准系列曲线上所得待测溶液中氧化钾、氧化钠的质,单位为微克(μg);

m_s 试料质量,单位为克(g)。

3.7.3.6.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.7.3.9 允许差

测定结果的允许差(见表 19)。

表 19

| (氧化钾+氧化钠)的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-----------------|-------------|-------------|
| <1 | 0.10 | 0.15 |
| 1~8 | 0.20 | 0.30 |
| >8 | 0.40 | 0.45 |

3.8 氧化锰的测定

3.8.1 方法类别

a) 原子吸收分光光度法(标准法)

测定范围:0.005 0%~5%。

b) 高碘酸钾分光光度法(代用法)

测定范围:0.010%~2%。

3.8.2 原子吸收分光光度法

3.8.2.1 方法提要

试料用高氯酸、氢氟酸分解,或分取分离二氧化硅后的溶液,在 2%的盐酸介质中,于原子吸收分光光度计上波长 279.5 nm 处,以空气-乙炔火焰进行氧化锰的测定。

3.8.2.2 试剂

3.8.2.2.1 高氯酸(ρ : 58 g/mL)

3.8.2.2.2 氢氟酸(ρ : 15 g/mL)

3.8.2.2.3 盐酸(1+1)

3.8.2.2.4 氧化锰标准溶液

3.8.2.2.4.1 称取 2.227 7 g 高锰酸钾(KMnO₄)溶于 200 mL 水中,加入 20 mL 硫酸(1+1),加热至沸腾,滴加草酸溶液(50 g/L)至七价锰的紫色消失,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{MnO})=1.00 \text{ mg/mL}$ 。

3.8.2.2.4.2 移取 100 mL 氧化锰标准溶液(3.8.2.2.4.1)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{MnO})=100.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

3.8.2.3 仪器设备

3.8.2.3.1 分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.8.2.3.2 原子吸收分光光度计

3.8.2.4 分析步骤

3.8.2.4.1 分取系统溶液

分取 20 mL 试液 A(本部分 3.2.2.5.5)或试液 C(本部分 3.2.4.5.2)或试液 D(本部分 3.2.5.5.2)置于 100 mL 容量瓶中,补加盐酸(3.8.2.2.3)至酸度为 2%,用水稀释至标线,摇匀。按本部分第 3.8.2.6 条测量。

3.8.2.4.2 单独称取试样

试样粒度小于 75 μm ;试样在 105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

称取约 0.1 g(精确至 0.000 1 g)试样置于铂坩埚中,用水润湿,加入 0.5 mL 高氯酸(3.8.2.2.1)、10 mL~15 mL 氢氟酸(3.8.2.2.2),在电热板上加热分解至白烟冒尽(若试料分解不完全可在未蒸干前补加氢氟酸),取下冷却,加入 0.5 mL 高氯酸(3.8.2.2.1),在电热板上加热至白烟冒尽,取下冷却,加入 4 mL 盐酸(3.8.2.2.3)、10 mL~15 mL 水,加热使可溶性盐类溶解,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,用水

稀释至标线,摇匀。按本部分第 3.8.2.6 条测量。

注:可采用原子吸收分光光度法对钾钠的制备液测定氧化锰。

3.8.2.5 标准系列溶液

移取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、4.00、5.00……ml 氧化锰标准溶液(3.8.2.2.4.2) 分别置于 100 ml 容量瓶中,加入 4 ml 盐酸(3.8.2.2.3),用水稀释至标线,摇匀。按本部分第 3.8.2.6 条测量,绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.8.2.6 测量

在原子吸收分光光度计上,根据仪器操作规程将仪器调至最佳工作状态,调节波长为 279.5 nm,点燃空气-乙炔火焰,用水调零,依次喷测标准系列溶液和待测溶液,在喷测待测溶液的过程中,须经常喷测标准系列溶液中的某一份,以检查仪器是否稳定。

3.8.2.7 分析结果计算

3.8.2.7.1 氧化锰的含量以质量分数 $\omega(\text{MnO})$ 计,数值以 10^{-5} 或 % 表示,单独称取试样按式(28-1)、分取系统溶液按式(28-2)计算:

$$\omega(\text{MnO}) = \frac{m_1 \times 10^{-5}}{m_s} \times 100 \dots\dots\dots (28-1)$$

$$\omega(\text{MnO}) = \frac{m_1 \times V_s \times 10^{-5}}{m_s \times V_1} \times 100 \dots\dots\dots (28-2)$$

式中:

m_1 ---从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中氧化锰的量,单位为微克(μg);

m_s ---试样质量,单位为克(g);

V_s ---试液总体积,单位为毫升(ml);

V_1 ---分取试液的体积,单位为毫升(ml)。

3.8.2.7.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.8.2.8 允许差

测定结果的允许差(见表 20)。

表 20

| 氧化锰的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|------------|-------------|-------------|
| <0.050 | 0.005 0 | 0.006 0 |
| 0.050~0.50 | 0.035 | 0.040 |
| >0.50~1 | 0.15 | 0.20 |
| >1 | 0.30 | 0.35 |

3.8.3 高碘酸钾分光光度法

3.8.3.1 方法提要

试样经硫酸、氢氟酸分解或者分取分离二氧化硅后的溶液,在 5%~10% 的硫酸和含有磷酸的介质中,用高碘酸钾将二价锰氧化成紫红色的七价锰,在波长 530 nm 处进行吸光度测定。

3.8.3.2 试剂

3.8.3.2.1 高碘酸钾(固体)

3.8.3.2.2 氢氟酸($\rho=1.15 \text{ g/ml}$)

3.8.3.2.3 硝酸($\rho=1.42 \text{ g/ml}$)

3.8.3.2.4 硫酸(1+1)

3.8.3.2.5 磷酸(1+1)

3.8.3.2.6 氧化锰标准溶液

3.8.3.2.6.1 氧化锰标准溶液 [$\rho(\text{MnO})=1.00 \text{ mg/ml}$]: 配制方法同本部分 3.8.2.2.4.1。

3.8.3.2.6.2 移取 100 ml 氧化锰标准溶液(3.8.3.2.6.1)于 1 000 ml 容量瓶中,用水稀释至标线,摇

匀。此溶液为 $\rho(\text{MnO})=100.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

3.8.3.3 仪器设备

3.8.3.3.1 分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.8.3.3.2 分光光度计

3.8.3.4 分析步骤

3.8.3.4.1 单独称取试样

试样粒度小于 75 μm ; 试样在 105℃~110℃干燥 2 h~3 h, 置于干燥器中冷却至室温。

称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g) 试样置于铂坩埚中, 用水润湿, 加入 1 mL 硫酸(3.8.3.2.4)、5 mL~7 mL 氢氟酸(3.8.3.2.2), 在电热板上蒸发至冒白烟, 加入 5 mL 氢氟酸(3.8.3.2.2)[如有黑色有机物, 则加入 1 mL 硝酸(3.8.3.2.3)], 继续蒸发至白烟冒尽, 取下冷却。

向坩埚中加入 10 mL 硫酸(3.8.3.2.4), 加热使盐类溶解, 过滤, 滤液承接于 150 mL 烧杯中, 用水洗涤残渣 4~5 次后弃去残渣, 滤液中加入 4 mL 磷酸(3.8.3.2.5)、0.2 g~0.3 g 高碘酸钾(3.8.3.2.1), 加热近沸, 保温 10 min 以上, 显色完全后取下冷却, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。在波长 530 nm 处进行吸光度测定。

3.8.3.4.2 分取系统溶液

分取 50 mL~100 mL 试液 A(本部分 3.2.2.5.5)或试液 C(本部分 3.2.4.5.2)或试液 D(本部分 3.2.5.5.2)置于 150 mL 烧杯中, 加入 6 mL 硫酸(3.8.3.2.4)、2 mL 硝酸(3.8.3.2.3), 加热至冒浓白烟, 稍凉, 用水冲洗杯壁, 再蒸发至冒浓白烟, 稍凉, 加水至 30 mL 左右, 加入 10 mL 硫酸(3.8.3.2.4), 加热使盐类溶解, 过滤, 滤液承接于 150 mL 烧杯中, 以下按本部分第 3.8.3.4.1 条分析步骤进行。

3.8.3.5 标准系列溶液

移取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、4.00、5.00……mL 氧化锰标准溶液(3.8.3.2.6.2)分别置于 150 mL 烧杯中, 加水至 30 mL 左右, 加入 10 mL 硫酸(3.8.3.2.4)、4 mL 磷酸(3.8.3.2.5)、0.2 g~0.3 g 高碘酸钾(3.8.3.2.1), 加热近沸, 保温 10 min 以上, 显色完全后取下冷却, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。在波长 530 nm 处进行吸光度测定, 绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.8.3.6 分析结果计算

3.8.3.6.1 氧化锰的含量以质量分数 $\omega(\text{MnO})$ 计, 数值以 10^{-2} 或 % 表示, 单独称取试样按式(29-1)、分取系统溶液按式(29-2)计算:

$$\omega(\text{MnO}) = \frac{m_1 \times 10^{-5}}{m_2} \times 100 \dots\dots\dots (29-1)$$

$$\omega(\text{MnO}) = \frac{m_1 \times V_2 \times 10^{-5}}{m_2 \times V_1} \times 100 \dots\dots\dots (29-2)$$

式中:

m_1 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中氧化锰的量, 单位为微克(μg);

m_2 ——试样质量, 单位为克(g);

V_2 ——试液总体积, 单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液的体积, 单位为毫升(mL)。

3.8.3.6.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.8.3.7 允许差

测定结果的允许差(见表 21)。

表 21

| 氧化锰的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-----------|-------------|-------------|
| <0.50 | 0.050 | 0.080 |
| 0.50~1 | 0.10 | 0.15 |
| >1 | 0.20 | 0.30 |

3.9 三氧化二铬的测定

3.9.1 方法类别

二苯基碳酰二胍分光光度法(标准法)

测定范围:0.000 30%~2%

3.9.2 方法提要

试样经硫酸、氢氟酸分解,残渣用碳酸钠熔融,热水浸取,分取清液,在0.10 mol/L的硫酸介质中,六价铬与二苯基碳酰二胍生成可溶性红紫色络合物,在波长550 nm处进行吸光度测定。

3.9.3 试剂

3.9.3.1 无水碳酸钠(固体)

3.9.3.2 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)

3.9.3.3 硫酸(1+1)

3.9.3.4 碳酸钠溶液(10 g/L)

3.9.3.5 硫酸(1+5):在5份体积水中,缓慢加入1份体积的浓硫酸,边加边搅拌,冷却后滴加高锰酸钾溶液(0.005 mol/L)使之呈微红色为止。

3.9.3.6 二苯基碳酰二胍溶液(2 g/L):称取0.2 g二苯基碳酰二胍(又名二苯胺基胍)($C_{13}H_{14}N_4O$),溶于100 mL丙酮中。

3.9.3.7 三氧化二铬标准溶液

3.9.3.7.1 称取0.193 6 g经150℃±5℃干燥2 h左右的重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)溶于水,加0.5 g无水碳酸钠,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(Cr_2O_3)=100.0 \mu\text{g/mL}$ 。

3.9.3.7.2 移取5 mL三氧化二铬标准溶液(3.9.3.7.1)于100 mL容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(Cr_2O_3)=5.0 \mu\text{g/mL}$ 。

3.9.3.8 对硝基苯酚溶液(1 g/L)

3.9.4 仪器设备

3.9.4.1 分析天平:感量不大于0.000 1 g。

3.9.4.2 分光光度计

3.9.5 试样

3.9.5.1 试样粒度小于75 μm 。

3.9.5.2 试样在105℃~110℃干燥2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.9.6 分析步骤

3.9.6.1 称取约1 g(精确至0.000 1 g)试样于铂坩埚中,加入5滴硫酸(3.9.3.3)、10 mL氢氟酸(3.9.3.2),在电热板上低温蒸干,稍凉,加入5 mL氢氟酸(3.9.3.2),继续蒸发至白烟冒尽。加入5 g~6 g无水碳酸钠(3.9.3.1),在950℃±20℃高温炉中熔融10 min~15 min,取出稍冷,放入250 mL烧杯中,用热水浸取,洗出坩埚,加热使熔块溶解,用定性或者定量快速滤纸过滤,用碳酸钠溶液(3.9.3.4)洗涤烧杯和残渣8~10次,弃去残渣,滤液承接于100 mL容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

3.9.6.2 分取50 mL上述清液于100 mL容量瓶中,加入1滴对硝基苯酚溶液(3.9.3.8),用硫酸(3.9.3.5)中和至黄色刚消失并过量3.5 mL,准确加入2 mL二苯基碳酰二胍溶液(3.9.3.6),用水稀释至标线,摇匀。放置10 min后,在波长550 nm处进行吸光度测定。

3.9.7 标准系列溶液

移取0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00……mL三氧化二铬标准溶液(3.9.3.7.2)分别置于100 mL容量瓶中,加入3.5 mL硫酸(3.9.3.5),加水至80 mL左右,准确加入2 mL二苯基碳酰二胍溶液(3.9.3.6),用水稀释至标线,摇匀。在波长550 nm处进行吸光度测定,绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.9.8 分析结果计算

3.9.8.1 三氧化二铬的含量以质量分数 $\omega(Cr_2O_3)$ 计,数值以10⁻²或%表示,按式(30)计算:

$$\omega(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 \times V_s \times 10^{-6}}{m_s \times V_1} \times 100 \quad (3)$$

式中:

m_1 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中三氧化二铬的量,单位为微克(μg);

V_s ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_s ——试料质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

3.9.8.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.9.9 允许差

测定结果的允许差(见表 22)。

表 22

| 三氧化二铬的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|---------------|-------------|-------------|
| <0.005 0 | 0.000 50 | 0.000 80 |
| 0.005 0~0.050 | 0.010 | 0.004 5 |
| >0.050~0.50 | 0.010 | 0.045 |
| >0.50 | 0.20 | 0.25 |

3.10 五氧化二磷的测定

3.10.1 方法类别

磷钒钼黄分光光度法(标准法)

测定范围:0.005 0%~2%。

3.10.2 方法提要

试料经硝酸、氢氟酸分解或者分取分离二氧化硅后的溶液,在 5%~8%的硝酸介质中,正磷酸盐与钒酸铵、钼酸铵络合而生成可溶性磷钒钼黄络合物,在波长 420 nm 处进行吸光度的测定。

3.10.3 试剂

3.10.3.1 硝酸(ρ :1.42 g/mL):加热煮沸除去游离氮氧化物,冷却后使用。

3.10.3.2 氢氟酸(ρ :1.15 g/mL)

3.10.3.3 钒酸铵-钼酸铵混合显色液

3.10.3.3.1 钒酸铵溶液(3 g/L):称取 0.3 g 钒酸铵(NH_4VO_3),溶于 50 mL 水中,加入 30 mL 硝酸,用水稀释至 100 mL ,摇匀。

3.10.3.3.2 钼酸铵溶液(100 g/L):称取 10 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,溶于 60 mL 水中,加热至 50 $^\circ\text{C}$ ~60 $^\circ\text{C}$ 搅拌使之溶解,用水稀释至 100 mL ,摇匀,过滤后使用。现用现配。

3.10.3.3.3 钒酸铵-钼酸铵混合显色液:在不断搅拌下,将钼酸铵溶液(3.10.3.3.2)缓慢倒入钒酸铵溶液(3.10.3.3.1),使两者等体积混匀。现用现配。

3.10.3.4 五氧化二磷标准溶液

3.10.3.4.1 称取 1.917 5 g 经 105 $^\circ\text{C}$ ~110 $^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 左右的磷酸二氢钾(KH_2PO_4)溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{P}_2\text{O}_5)=1.00 \text{ mg/mL}$ 。

3.10.3.4.2 移取 100 mL 五氧化二磷标准溶液(3.10.3.4.1)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{P}_2\text{O}_5)=100.0 \text{ } \mu\text{g/mL}$ 。

3.10.4 仪器设备

3.10.4.1 分析天平,感量不大于 0.000 1 g 。

3.10.4.2 分光光度计

3.10.5 分析步骤

3.10.5.1 单独称取试样

试样粒度小于 75 μm ；试样在 105℃~110℃干燥 2 h~3 h，置于干燥器中冷却至室温。

称取 0.5 g~1 g(精确至 0.000 1 g)试样，置于铂坩埚中，加入 4 mL 硝酸(3.10.3.1)、3 mL~5 mL 氢氟酸(3.10.3.2)，在电热板上蒸发至干，再加入 2 mL 硝酸(3.10.3.1)，继续蒸干，取下稍冷后加入 5 mL 硝酸(3.10.3.1)、10 mL~15 mL 水，加热使残渣溶解，过滤，用温水洗涤残渣，滤液承接于 100 mL 容量瓶中并控制滤液体积不超过 80 mL。

向滤液中加入 10 mL 钒酸铵-钼酸铵混合显色液(3.10.3.3.3)，用水稀释至标线，摇匀，放置 20 min(显色温度为 15℃~30℃)，在波长 420 nm 处进行吸光度测定。

3.10.5.2 分取系统溶液

分取 100 mL 试液 A(本部分 3.2.2.5.5)或试液 C(本部分 3.2.4.5.2)或试液 D(本部分 3.2.5.5.2)置于 200 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸(3.10.3.1)，在电热板上蒸发至近干，再加入 5 mL 硝酸(3.10.3.1)，继续蒸发至近干，取下冷却，加入 5 mL 硝酸(3.10.3.1)，加水至 30 mL 左右，加热使盐类溶解，冷却后移入 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 钒酸铵-钼酸铵混合显色液(3.10.3.3.3)，用水稀释至标线，摇匀，放置 20 min(显色温度为 15℃~30℃)，在波长 420 nm 处进行吸光度测定。

3.10.6 标准系列溶液

移取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、4.00、5.00、7.00……mL 五氧化二磷标准溶液(3.10.3.4.2)分别置于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硝酸(3.10.3.1)，加水至 60 mL 左右，加入 10 mL 钒酸铵-钼酸铵混合显色液(3.10.3.3.3)，用水稀释至标线，摇匀，放置 20 min(显色温度为 15℃~30℃)，在波长 420 nm 处进行吸光度测定，绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.10.7 分析结果计算

3.10.7.1 五氧化二磷的含量以质量分数 $\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$ 计，数值以 10^{-3} 或 % 表示，单独称取试样按式(31-1)、分取系统溶液按式(31-2)计算：

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m_s} \times 100 \dots\dots (31-1)$$

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{m_1 \times V_s \times 10^{-6}}{m_s \times V_1} \times 100 \dots\dots (31-2)$$

式中：

m_1 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中五氧化二磷的量，单位为微克(μg)；

m_s ——试样质量，单位为克(g)；

V_s ——试液总体积，单位为毫升(mL)；

V_1 ——分取试液的体积，单位为毫升(mL)。

3.10.7.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.10.8 允许差

测定结果的允许差(见表 23)。

表 23

| 五氧化二磷的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|-------------|
| <0.010 | 0.002 0 | 0.002 5 |
| 0.010~0.050 | 0.006 0 | 0.008 0 |
| >0.050~0.50 | 0.035 | 0.040 |
| >0.50 | 0.10 | 0.20 |

3.11 氯的测定

3.11.1 方法类别

a) 高温热解法(标准法)

测定范围：0.005 0%~0.50%

b) 硫氰酸汞分光光度法(代用法)

测定范围:0.001 0%~0.50%。

3.11.2 高温热解法

3.11.2.1 方法提要

试样在氧气和水蒸气混合气流中灼烧和水解,使氯全部转化为氯化物并定量的溶于水,再采用氯化银比浊或硫氰酸汞比色来测定氯的含量。

3.11.2.2 试剂

3.11.2.2.1 水:无氯离子水(本方法试验用水均为此水)。

3.11.2.2.2 硫氰酸汞溶液(3 g/L):称取 3 g 硫氰酸汞,溶于 100 mL 无水乙醇中,经过滤用无水乙醇洗涤至 1 000 mL,摇匀,贮于阴凉处备用。

警告:此试剂有剧毒,必须在适当的安全与防护措施下配制和使用。

3.11.2.2.3 硫酸铁铵溶液(300 g/L):称取 300 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$,溶于水,加入 300 mL 硝酸(ρ 1.42 g/mL,不应有 NO_2 存在),过滤除去不溶物,用水稀释至 1 000 mL。

3.11.2.2.4 硝酸(2 mol/L)

3.11.2.2.5 硝酸银溶液(2 g/L):称取 2 g 硝酸银溶于水,加入 10 mL 硝酸(1+1),用水稀释至 1 000 mL,摇匀,贮于棕色瓶中置暗处保存,保存时间不宜过长。

3.11.2.2.6 氯标准溶液

3.11.2.2.6.1 称取 2.102 6 g 经 105℃~110℃干燥 2 h 左右的氯化钾溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{Cl})=1.00 \text{ mg/mL}$ 。

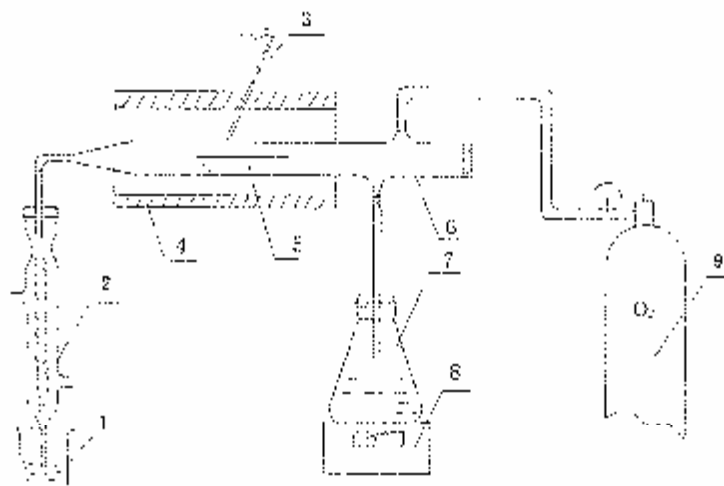
3.11.2.2.6.2 移取 10 mL 氯标准溶液(3.11.2.2.6.1)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{Cl})=10.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

3.11.2.3 仪器设备

3.11.2.3.1 分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.11.2.3.2 分光光度计

3.11.2.3.5 热解装置(见图 1)



- 1—吸收杯;
- 2—冷凝管;
- 3—热电偶;
- 4—管式炉;
- 5—瓷舟;
- 6—石英管;
- 7—平底烧瓶;
- 8—可调压圆盘电炉;
- 9—氧气瓶。

图 1 热解装置

- 3.11.2.3.3.1 石英管(6);可耐高温 1 300℃以上。
- 3.11.2.3.3.2 水蒸汽发生器;由 500 mL 内装水的平底烧瓶(7)与 0.5 kW、0 V~220 V 可调压圆盘电炉(8)构成。
- 3.11.2.3.3.3 瓷舟(5);经 950℃~1 000℃灼烧 2 h 后贮存于干燥器中备用。
- 3.11.2.3.3.4 吸收杯(1);100 mL 烧杯。

3.11.2.4 试样

- 3.11.2.4.1 试样粒度小于 75 μm。
- 3.11.2.4.2 试样在 105℃~110℃干燥 2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.11.2.5 分析步骤

3.11.2.5.1 将管式炉升温至 1 100℃左右,在吸收杯中预先加入 15 mL 左右的水,将冷凝管口插入水中,连接全部装置并打开冷凝水,通入氧气及水蒸汽,检查装置是否漏气。

3.11.2.5.2 称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样均匀铺于瓷舟中,打开燃烧管右端的橡皮塞,用镍铬丝钩将瓷舟推入石英管 600℃左右的温度区,迅速将橡皮塞塞紧,通入氧气气流(氧气及水蒸汽气流不宜太大,整个过程控制水蒸汽的蒸发量为 2 mL/min),预热 5 min 后推入高温区,热解 15 min 左右,并控制氧气及水蒸汽气流使吸收杯中吸收液总体积为 70 mL~80 mL,停止热解。将吸收杯中的溶液转入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,备用。此溶液为试液 F。

a) 硫氰酸汞比色:分取 25 mL 试液 F(本部分 3.11.2.5.2)于 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硫酸铁铵溶液(3.11.2.2.3),边加边摇,再加入 5 mL 硫氰酸汞溶液(3.11.2.2.2),用水稀释至标线,摇匀。放置 1 h 左右,在波长 470 nm 处进行吸光度测定。

注:试样中硫含量大于 1%时,采用氯化钡比色法测定。

b) 氯化钡比色:分取 25 mL 试液 F(本部分 3.11.2.5.2)于 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸(3.11.2.2.4),边加边摇,加入 5 mL 硝酸银溶液(3.11.2.2.5),立即用水稀释至标线,摇匀,置于 40℃的烘箱中保温 30 min,取出迅速冷却至室温,在波长 450 nm 处,40 min 内完成吸光度的测定。

3.11.2.6 标准系列溶液

移取 0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00……mL 氯标准溶液(3.11.2.2.3.2)分别置于 50 mL 容量瓶中,加水至 25 mL 左右,以下按本部分第 3.11.2.5.2 条中 a)或 b)分析步骤进行,绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.11.2.7 分析结果计算

3.11.2.7.1 氯的含量以质量分数 $\alpha(\text{Cl})$ 计,数值以 10^{-3} 或 % 表示,按式(32)计算:

$$\alpha(\text{Cl}) = \frac{m_1 \times V_s \times 10^{-3}}{m_s \times V_1} \times 100 \dots\dots\dots (32)$$

式中:

- m_1 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中氯的量,单位为微克(μg);
- V_s ——试液总体积,单位为毫升(mL);
- m_s ——试样质量,单位为克(g);
- V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

3.11.2.7.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.11.2.8 允许差

测定结果的允许差(见表 24)。

表 24

| 氯的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|-------------|
| <0.015 | 0.004 0 | 0.005 0 |
| 0.015~0.050 | 0.008 0 | 0.010 |
| >0.050 | 0.020 | 0.025 |

3.11.3 硫氰酸汞分光光度法

3.11.3.1 方法提要

试样经硝酸溶解后,氯离子在硝酸介质中与硫氰酸汞反应,生成氯化汞,析出相等物质质量的硫氰酸根,在有二价铁存在时,生成红色络合物,于波长 470 nm 处进行吸光度测定。

3.11.3.2 试剂

3.11.3.2.1 水:无氯离子水(本方法试验用水均为此水)。

3.11.3.2.2 硝酸(1+1)

3.11.3.2.3 硫氰酸汞溶液(3 g/L):配制方法同本部分 3.11.2.2.2。

3.11.3.2.4 硫酸铁铵溶液(300 g/L):配制方法同本部分 3.11.2.2.3。

3.11.3.2.5 氯标准溶液

3.11.3.2.5.1 氯标准溶液[$\rho(\text{Cl})=1.00 \text{ mg/mL}$]:配制方法同本部分 3.11.2.2.6.1。

3.11.3.2.5.2 移取 10 mL 氯标准溶液(3.11.3.2.5.1)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{Cl})=10.0 \text{ } \mu\text{g/mL}$ 。

3.11.3.3 仪器设备

3.11.3.3.1 分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.11.3.3.2 分光光度计

3.11.3.4 试样

3.11.3.4.1 试样粒度小于 75 μm 。

3.11.3.4.2 试样在 105℃~110℃干燥 2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.11.3.5 分析步骤

3.11.3.5.1 称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL~20 mL 水、10 mL 硝酸(3.11.3.2.2),盖上表面皿,置于电热板上煮沸 10 min(温度不宜过高),用水冲洗表面皿及杯壁,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,澄清备用。

3.11.3.5.2 分取 25 mL 上述清液于 50 mL 容量瓶中,加水至 30 mL 左右,加入 5 mL 硫酸铁铵溶液(3.11.3.2.4),边加边摇,再加入 5 mL 硫氰酸汞溶液(3.11.3.2.3),用水稀释至标线,摇匀。放置 1 h 左右,在波长 470 nm 处进行吸光度测定。

3.11.3.6 标准系列溶液

移取 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00、8.00、10.00……mL 氯标准溶液(3.11.3.2.5.2)分别置于 50 mL 容量瓶中,加入 1.5 mL 硝酸(3.11.3.2.2),加水至 30 mL 左右,以下按本部分第 3.11.3.5.2 条分析步骤进行,绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.11.3.7 分析结果计算

3.11.3.7.1 氯的含量以质量分数 $\omega(\text{Cl})$ 计,数值以 10^{-3} 或 % 表示,按式(33)计算:

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{m_1 \times V_3 \times 10^{-6}}{m_s \times V_1} \times 100 \dots\dots\dots (33)$$

式中:

m_1 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中氯的量,单位为微克(μg);

V_3 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_s ——试样质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

3.11.3.7.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.11.3.8 允许差

测定结果的允许差(见表 25)。

表 25

| 氯的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|-------------|
| <0.015 | 0.004 0 | 0.006 0 |
| 0.015~0.050 | 0.008 0 | 0.010 |
| >0.050 | 0.020 | 0.025 |

3.12 三氧化硫的测定

3.12.1 方法类别

燃烧碘量法(标准法)

测定范围:0.010%~2%。

3.12.2 方法提要

试样在管式炉中,通入氧气(或空气)气流,在150℃~1250℃灼烧,使硫、硫化物及硫酸盐以二氧化硫形态逸出,并随着通入的气流带进吸收杯中与水化合生成亚硫酸,以淀粉为指示剂,用含有碘化钾的碘标准滴定溶液滴定。

3.12.3 试剂

3.12.3.1 淀粉溶液(10 g/L):称取1 g淀粉,溶于100 mL热水中。现用现配。

3.12.3.2 重铬酸钾标准溶液 $[c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)=0.010 0 \text{ mol/L}]$:称取0.490 3 g经150℃±5℃干燥2 h左右的重铬酸钾,溶于水中,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

3.12.3.3 硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(Na_2S_2O_3)=0.01 \text{ mol/L}]$

3.12.3.3.1 硫代硫酸钠标准滴定溶液的配制

称取2.5 g硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)溶于水中,加0.1 g碳酸钠,用水稀释至1 000 mL,放置数日后使用。

3.12.3.3.2 硫代硫酸钠标准滴定溶液的标定

移取20 mL重铬酸钾标准溶液(3.12.3.2)于锥形瓶中,加入10 mL硫酸(1+5),10 mL碘化钾溶液(200 g/L),于暗处放置5 min,加入50 mL左右水,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色,加入5 mL淀粉溶液(10 g/L),继续滴定至蓝色消失为终点。

3.12.3.3.3 硫代硫酸钠标准滴定溶液物质的量浓度按式(34)计算,其值修约至四位小数:

$$c_1 = \frac{V_2 \times c_2}{V_1} \dots\dots\dots (34)$$

式中:

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液物质的量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——移取重铬酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_2 ——重铬酸钾标准溶液($\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$)物质的量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

3.12.3.4 碘标准滴定溶液 $[c(\frac{1}{2}I_2)=0.015 \text{ mol/L}]$

3.12.3.4.1 碘标准滴定溶液的配制

称取1.85 g碘于烧杯中,加10 g碘化钾、100 mL左右水,溶解后移入1 000 mL棕色容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。存放时远离热源和免受日光照射。

3.12.3.4.2 碘标准滴定溶液的标定

移取10 mL碘标准滴定溶液于锥形瓶中,加入50 mL左右水,用硫代硫酸钠标准滴定溶液(3.12.3.3)滴定至浅黄色,加入5 mL淀粉溶液(3.12.3.1),继续滴定至蓝色消失为终点。

3.12.3.4.3 碘标准滴定溶液对硫的滴定度按式(35)计算,其值修约至四位小数。

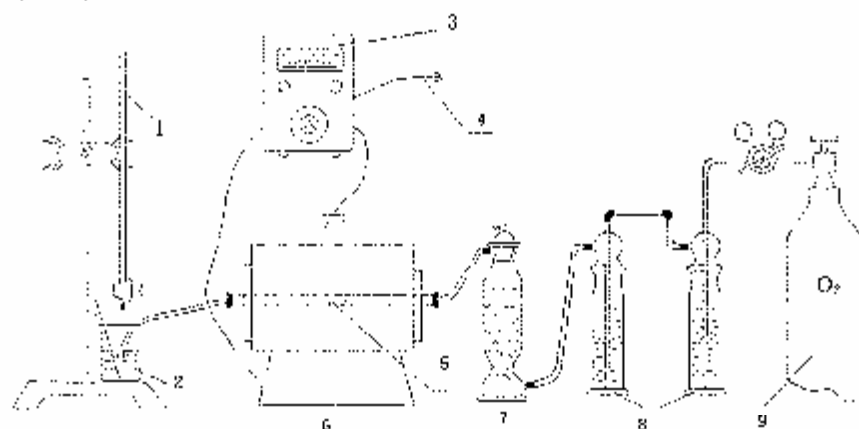
$$T = \frac{c_1 \times V_3 \times M}{V_4} \dots\dots\dots (35)$$

式中:

- T——碘标准滴定溶液对硫的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液物质的量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V_3 ——消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- M——硫的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[$M(\frac{1}{2}S) = 16.03$];
- V_4 ——移取碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

3.12.4 仪器设备

- 3.12.4.1 分析天平:感量不大于0.000 1 g。
- 3.12.4.2 测试装置(见图2)



- 1——碘标准溶液;
- 2——吸收杯;
- 3——控温器;
- 4——铂钨热电偶;
- 5——瓷舟;
- 6——管式炉;
- 7——干燥塔;
- 8——洗气瓶;
- 9——氧气瓶。

图2 三氧化硫测定装置

- 3.12.4.2.1 瓷舟(5):经950℃~1 000℃灼烧2 h左右后贮于干燥器中备用。
- 3.12.4.2.2 干燥塔(7):内装固体氯化钙。
- 3.12.4.2.3 洗气瓶(8):气流先入的洗气瓶内盛硫酸铜溶液(50 g/L),另一个内盛高锰酸钾溶液(50 g/L)。

3.12.5 试样

- 3.12.5.1 试样粒度小于75 μm。
- 3.12.5.2 试样在105℃~110℃干燥2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.12.6 分析步骤

- 3.12.6.1 将管式炉升温至1 150℃~1 200℃,在吸收杯中加入80 mL~100 mL水、10 mL淀粉溶液(3.12.3.1),连接全部装置,通入氧气(或空气)以排除管内的空气,1 min后将与燃烧管相连的导气管放入吸收杯中,调节气流速度以有连续气泡发生(每秒4~6个)为宜,检查仪器密封情况,确信不漏气后,用碘标准滴定溶液(3.12.3.4)滴定吸收液至稳定的蓝色。
- 3.12.6.2 称取0.1 g~0.5 g(精确至0.000 1 g)试样均匀铺于瓷舟中,打开燃烧管右端的橡皮塞,用镍铬丝钩将盛有试料的瓷舟推入燃烧管的高温区,迅速将橡皮塞塞紧,通入氧气(或空气)气流,当吸收液

的蓝色开始褪色时,应及时的用碘标准滴定溶液(3.12.3.4)滴定,使试液始终保持蓝色,待试液褪色减慢时,加大气流使管中的二氧化硫气体全部排出,继续滴定至与开始时的蓝色一致,并保持1 min内不褪色为终点。

3.12.7 分析结果计算

3.12.7.1 三氧化硫的含量以质量分数 $\omega(\text{SO}_3)$ 计,数值以 10^{-2} 或%表示,按式(36)计算:

$$\omega(\text{SO}_3) = \frac{T \times V_5 \times 2.4969 \times 10^{-3}}{m_S} \times 100 \quad (36)$$

式中:

T ——碘标准滴定溶液对硫的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_5 ——消耗碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_S ——试料质量,单位为克(g);

2.4969——硫相当于三氧化硫的换算系数。

3.12.7.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.12.8 允许差

测定结果的允许差(见表26)。

表 26

| 三氧化硫的含量(%) | 同一试验室允许差(%) | 不同试验室允许差(%) |
|------------|-------------|-------------|
| <0.50 | 0.050 | 0.060 |
| ≥0.50 | 0.20 | 0.25 |

3.13 吸附水的测定(标准法)

3.13.1 方法提要

试料经105℃~110℃烘干至恒重,失去的重量即为吸附水量。

3.13.2 仪器设备

分析天平:感量不大于0.0001g。

3.13.3 试样

3.13.3.1 试样粒度小于75 μm 。

3.13.3.2 试样在21℃~30℃的条件下置于干燥器中放置24h左右。

3.13.4 分析步骤

称取约1g(精确至0.0001g)试样,置于经105℃~110℃恒重的称量瓶中,平铺于底部,半开瓶盖,放入105℃~110℃烘箱内干燥2h左右,取出,盖紧瓶盖后置于干燥器中冷却至室温,称重(称重前打开瓶盖后再盖上)。再在相同温度下反复烘干,直至恒重。

3.13.5 分析结果计算

3.13.5.1 吸附水的含量以质量分数 $\omega(\text{H}_2\text{O}^-)$ 计,数值以 10^{-2} 或%表示,按式(37)计算:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}^-) = \frac{m_S + m_1 - m_2}{m_S} \times 100 \quad (37)$$

式中:

m_S ——试料质量,单位为克(g);

m_1 ——空称量瓶质量,单位为克(g);

m_2 ——烘干后试料加称量瓶质量,单位为克(g)。

3.13.5.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.13.6 允许差

测定结果的允许差(见表27)。

表 27

| 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|
| 0.25 | 0.30 |

3.14 化合水的测定

3.14.1 方法类别

平菲尔特法(标准法)

测定范围: >0.50%。

3.14.2 方法提要

试料置于玻璃三球管的底部,高温进行热解灼烧至白炽状,析出的水份凝聚在管内,将含有水份的玻璃管称重,烘干水份后再称重,两次重量之差即为化合水的重量。

3.14.3 仪器设备

3.14.3.1 分析天平,感量不大于 0.000 1 g。

3.14.3.2 平菲尔特管(见图 3);玻璃三球管,测定前于 105℃~110℃烘干。

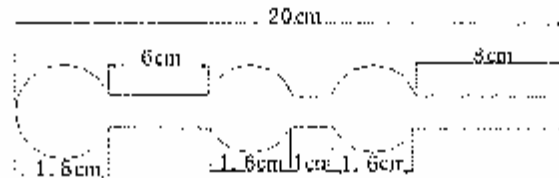


图 3 平菲尔特管

3.14.4 试样

3.14.4.1 试样粒度小于 75 μm。

3.14.4.2 试样在 105℃~110℃干燥 2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.14.5 分析步骤

3.14.5.1 在平菲尔特管(三球管)中插入细颈漏斗至底球,称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样经细颈漏斗装入平菲尔特管(三球管)的底球内,抽出细颈漏斗(勿使试料粘附在细颈漏斗和管壁上),在三球管管口套上带有毛细管的乳胶管,用湿纱布包裹空球,放平三球管,开口一端稍微向下倾斜,在喷灯的低温处预热盛有试料的底球 2 min~3 min,再在高温处灼烧 15 min 左右(边加热边旋转以免底球软化下垂),且不时向湿布处滴冷水,使逸出的水分充分冷却,待水份完全释出后,将盛有试料的底球熔封并弃去,取下、冷至室温。取下带有毛细管的乳胶管和湿纱布,用干布擦净玻璃管的外部,称重(m_1)。

3.14.5.2 将带水的玻璃球管放入烘箱内,在 105℃~110℃干燥 2 h~3 h 使玻璃球内的水份烘干,取出,冷却至室温,称重(m_2)。

3.14.6 分析结果计算

3.14.6.1 化合水的含量以质量分数 $\omega(\text{H}_2\text{O}^-)$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(38)计算:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}^-) = \frac{m_1 - m_2}{m_s} \times 100 \quad (38)$$

式中:

m_1 ——玻璃球管加水分质量,单位为克(g);

m_2 ——烘干后的玻璃球管质量,单位为克(g);

m_s ——试料质量,单位为克(g)。

3.14.6.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.14.7 允许差

测定结果的允许差(见表 28)。

表 28

| 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|
| 0.40 | 0.50 |

3.15 二氧化碳的测定

3.15.1 方法类别

烧碱石棉吸收重量法(标准法)

测定范围: >0.50%。

3.15.2 方法提要

试样用盐酸溶解,释放出的二氧化碳经干燥分离杂质后,用烧碱石棉吸收,根据吸收管增加的重量,计算二氧化碳的含量。

3.15.3 试剂

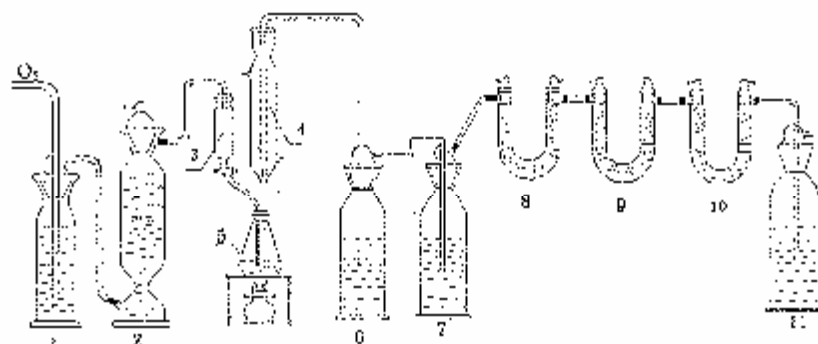
3.15.3.1 盐酸(1+4)

3.15.3.2 氯化钙:经二氧化碳饱和并于 200℃~205℃干燥 1 h 左右的无水氯化钙。

3.15.4 仪器设备

3.15.4.1 分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.15.4.2 二氧化碳测定装置(见图 5)。



- 1——洗气瓶;
 2——干燥塔;
 3——分液漏斗;
 4——冷凝管;
 5——试样分解瓶;
 6——洗气瓶;
 7——洗气瓶;
 8——U形管;
 9、10——二氧化碳吸收管;
 11——洗气瓶。

图 5 二氧化碳测定装置

3.15.4.2.1 洗气瓶(1):内盛硫酸,以除去气流中的水分。

3.15.4.2.2 干燥塔(2):上部为氯化钙(3.15.3.2),下部为烧碱石棉,以除去气流中的二氧化碳。

3.15.4.2.3 分液漏斗(3):内盛盐酸(1+4)

3.15.4.2.4 洗气瓶(6):内盛硫酸铜溶液(50 g/L),以吸收硫化氢或氯化氢气体。

3.15.4.2.5 洗气瓶(7):内盛含三氧化铬的硫酸溶液(5 g/L~8 g/L,溶剂为浓硫酸)。

3.15.4.2.6 U形管(8):内装氯化钙(3.15.3.2)

3.15.4.2.7 二氧化碳吸收管(9,10)(见图 4)。

3.15.4.2.8 洗气瓶(11):内盛硫酸,用以隔绝空气和观察气流。

3.15.5 试样

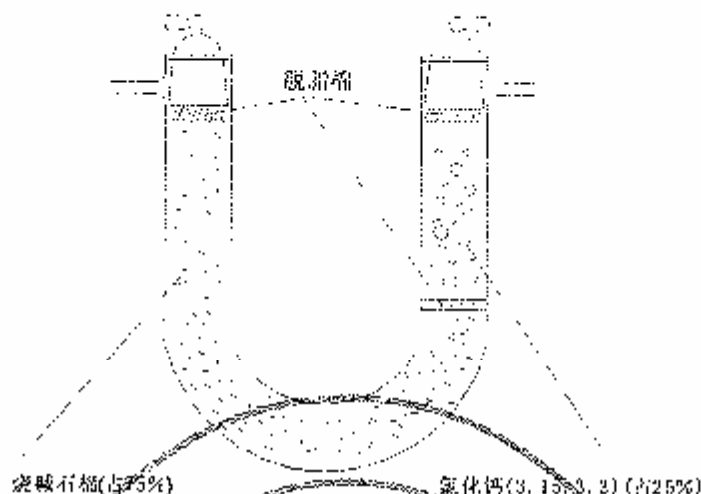


图4 二氧化碳吸收管

- 3.15.5.1 试样粒度小于75 μm。
- 3.15.5.2 试样在105℃~110℃干燥2.5~3 h,置于干燥器中冷却至室温。
- 3.15.6 分析步骤
- 3.15.6.1 连接全部装置,通入氧气检查仪器密封情况,确信不漏气后重复进行空白试验,直至二氧化碳吸收管两次称量结果之差不大于0.5 mg。
- 3.15.6.2 称取1 g~2 g(精确至0.0001 g)试样置于锥形瓶中,加水使分液漏斗的下端浸入水中,通入氧气几分钟排除瓶中的二氧化碳,打开水阀使水流过冷凝管,将已称过重量的吸收管(9)、(10)装上,关闭分液漏斗的活塞,在分液漏斗中加入20 mL 盐酸(3.15.3.1),控制活塞向锥形瓶逐渐加入盐酸至剩余少量时关上活塞,加热试液使其保持微沸5 min,再打开分液漏斗活塞并开始通气,调节气流每秒2~5个气泡,15 min~20 min后停止通气,关闭所有活塞,取下(9)、(10)吸收管,擦拭干净后称重。

注:对含硫量较高的试样,产生较多的硫化氢,可在洗气瓶(7)与U形管(8)之间增加一个装有粒状无水硫酸铜的U形管,以增强吸收硫化氢的能力。

3.15.7 分析结果计算

- 3.15.7.1 二氧化碳的含量以质量分数 $\omega(\text{CO}_2)$ 计,数值以 10^{-3} 或%表示,按式(39)计算:

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{m_1 + m_2}{m_s} \quad (39)$$

式中:

- m_1 ——吸收管(9)吸收后增加的质量,单位为克(g)。
- m_2 ——吸收管(10)吸收后增加的质量,单位为克(g)。
- m_s ——试样质量,单位为克(g)。

- 3.15.7.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.15.8 允许差

测定结果的允许差(见表29)。

表 29

| 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|
| 0.35 | 0.40 |

3.16 氧化亚铁测定

3.16.1 方法类别

重铬酸钾容量法(标准法)

测定范围: >0.30%。

3.16.2 方法提要

试料经硫酸、氢氟酸快速分解,用饱和硼酸消除氟的影响,以二苯胺磺酸钠为指示剂,用重铬酸钾标准滴定溶液滴定试液中的氧化亚铁,并同时测定吸附水校正,最终以干燥试料计算结果。

3.16.3 试剂

3.16.3.1 氢氟酸(ρ : 1.5 g/mL)

3.16.3.2 硼酸溶液(饱和)

3.16.3.3 硫酸(1+1)

3.16.3.4 硫、磷混合酸溶液(15+15+70);分取 150 mL 硫酸,缓慢加入 700 mL 水中,边加边搅拌,冷却后加入 150 mL 磷酸,摇匀。

3.16.3.5 重铬酸钾标准滴定溶液 [$c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) = 0.0100 \text{ mol/L}$]:称取 0.4903 g 经 150℃±5℃干燥 2 h 左右的重铬酸钾溶于水中,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液对氧化亚铁的滴定度为 $T = 0.7184 \text{ mg/mL}$ 。

3.16.3.6 二苯胺磺酸钠溶液(10 g/L)

3.16.4 仪器设备

分析天平:感量不大于 0.0001 g。

3.16.5 试样

3.16.5.1 试样粒度小于 149 μm 。

3.16.5.2 试样在 21℃~30℃的条件下置于干燥器中放置 24 h 左右。

3.16.6 分析步骤

称取约 0.5 g(精确至 0.0001 g)试样置于铂坩埚中,用水润湿,加入 5 mL 氢氟酸(3.16.3.1)、10 mL 硫酸(3.16.3.3),盖上铂坩埚盖(留缝隙),加热煮沸 10 min(不要间断)使试料完全分解,将坩埚立即放入预先盛有 150 mL 新煮沸的冷却水、25 mL 硼酸溶液(3.16.3.2)的烧杯中,洗出坩埚,试液中加入 15 mL 硫磷混合酸溶液(3.16.3.4)、3~5 滴二苯胺磺酸钠溶液(3.16.3.6),立即用重铬酸钾标准滴定溶液(3.16.3.5)滴定至兰紫色为终点。

3.16.7 分析结果计算

3.16.7.1 氧化亚铁的含量以质量分数 $\omega(\text{FeO})$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(40)计算:

$$\omega(\text{FeO}) = \frac{T \times V \times 10^{-3}}{m_s} \times 100 \times \frac{100}{100 - \omega(\text{H}_2\text{O})} \dots\dots\dots (40)$$

式中:

T ——重铬酸钾标准滴定溶液对氧化亚铁的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_s ——试料质量,单位为克(g);

$\omega(\text{H}_2\text{O})$ ——按本部分第 3.13 条测得吸附水的百分含量。

3.16.7.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.16.8 允许差

测定结果的允许差(见表 30)。

表 30

| 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|
| 0.30 | 0.10 |

3.17 五氧化二钒的测定

3.17.1 方法类别

钒试剂分光光度法(标准法)

测定范围:0.0050%~2%。

3.17.2 方法提要

试样经碱熔分离沉淀,分取清液,在 3.5 mol/L~5.5 mol/L 的盐酸介质中,五价钒与钼试剂(N-苯甲酰苯基羟胺)生成紫色络合物,以苯、乙酸丁酯萃取比色。

3.17.3 试剂

3.17.3.1 过氧化钠(固体)

3.17.3.2 盐酸(ρ : 1.19 g/mL)

3.17.3.3 磷酸(ρ : 70 g/mL)

3.17.3.4 硫酸(1+1)

3.17.3.5 高锰酸钾溶液(0.5 g/L)

3.17.3.6 硫酸亚铁铵溶液(20 g/L):现用现配。

3.17.3.7 钼试剂溶液(2 g/L):称取 0.2 g 钼试剂,即 N-苯甲酰苯基羟胺($C_{17}H_{11}NO_2$),溶于 100 mL 苯、乙酸丁酯混合溶液(7+3)中。现用现配。

3.17.3.8 五氧化二钒标准溶液

3.17.3.8.1 称取 0.100 0 g 经 500°C \pm 20°C 灼烧 2 h 左右的五氧化二钒于烧杯中,加入 10 mL 氢氧化钠溶液(40 g/L),溶解后用硫酸(1+5)中和至中性并过量 5 mL,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(V_2O_5)=0.10$ mg/mL。

3.17.3.8.2 移取 20 mL 五氧化二钒标准溶液(3.17.3.8.1)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(V_2O_5)=20.0$ μ g/mL。

3.17.3.9 酚酞溶液(10 g/L):称取 1 g 酚酞($C_{20}H_{14}O_3$),溶于 80 mL 无水乙醇中,用水稀释至 100 mL,摇匀。

3.17.4 仪器设备

3.17.4.1 分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.17.4.2 分光光度计

3.17.5 试样

3.17.5.1 试样粒度小于 75 μ m。

3.17.5.2 试样在 105°C~110°C 干燥 2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.17.6 分析步骤

3.17.6.1 称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样于铁坩埚中,加 4 g~5 g 过氧化钠(3.17.3.1),混匀,再覆盖一薄层过氧化钠(3.17.3.1),放入高温炉内,在 650°C 熔融 10 min,取出冷却,放入 250 mL 烧杯中,用热水浸取,洗出坩埚,加热煮沸数分钟使可溶性盐类溶解,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,澄清。

注:熔矿时也可使用过氧化钠、碳酸钠混合熔剂(2+1),除用铁坩埚外,还可使用镍或高铝坩埚。

3.17.6.2 分取 5 mL 上述溶液的上层清液于 25 mL 具塞比色管中,加入 1 滴酚酞溶液(3.17.3.9),用硫酸(3.17.3.4)中和至无色并过量 3 滴,加入 1 mL 磷酸(3.17.3.3)、1 滴硫酸亚铁铵溶液(3.17.3.6),摇匀,滴加高锰酸钾溶液(3.17.3.5)至试液呈粉红色并稳定 5 min~10 min,加水至 10 mL 左右,加 4 mL 盐酸(3.17.3.2),摇匀,立即准确加入 5 mL 钼试剂溶液(3.17.3.7),振荡半分钟,放置 30 min,吸取有机相在 530 nm 处进行吸光度测定。

注:苯、乙酸丁酯混合溶液(7+3)也可以用三氯甲烷、二甲苯等代替。

3.17.7 标准系列溶液

移取 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、8.00……mL 五氧化二钒标准溶液(3.17.3.8.2)分别置于 25 mL 具塞比色管中,加入 1 滴酚酞溶液(3.17.3.9),用硫酸(3.17.3.4)中和至无色并过量 3 滴,加水至 5 mL 左右,加入 1 mL 磷酸(3.17.3.3),以下按本部分第 3.17.6.2 条分析步骤进行,绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.17.8 分析结果计算

3.17.8.1 五氧化二钒的含量以质量分数 $m(V_2O_5)$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(41)计算:

$$\omega(\text{V}_2\text{O}_5) = \frac{m_1 \times V_S \times 10^{-6}}{m_S \times V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (41)$$

式中:

m_1 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中五氧化二钒的量,单位为微克(μg);

V_S ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_S ——试料质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

3.17.8.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.17.9 允许差

测定结果的允许差(见表31)。

表 31

| 五氧化二钒的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|-------------|-------------|-------------|
| <0.050 | 0.006 0 | 0.008 0 |
| 0.050~0.10 | 0.030 | 0.035 |
| >0.10~0.50 | 0.060 | 0.080 |
| >0.50 | 0.15 | 0.20 |

3.18 氧化锂的测定

3.18.1 方法类别

原子吸收分光光度法(标准法)

测定范围:0.005 0%~2%。

3.18.2 方法提要

试料经硫酸、氢氟酸分解,制成2%的硫酸或盐酸溶液,以钾盐为消电离剂,在原子吸收分光光度计上于波长670.8 nm处,以空气-乙炔火焰进行氧化锂的测定。

3.18.3 试剂

3.18.3.1 氢氟酸(ρ :15 g/mL)

3.18.3.2 硫酸(1+1)

3.18.3.3 硫酸钾溶液:称取22.31 g硫酸钾溶于水,用水稀释至500 mL,摇匀。此溶液为 $c(\text{K})=0.5 \text{ mol/L}$ 。

3.18.3.4 氧化锂标准溶液

3.18.3.4.1 称取0.247 3 g经105℃~110℃干燥2 h左右的碳酸锂(Li_2CO_3)于烧杯中,加入100 mL水,盖上表面皿,从杯口加入硫酸(1+1)使其恰好溶解,煮沸,冷却后移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{Li}_2\text{O})=0.30 \text{ mg/mL}$ 。

3.18.3.4.2 移取100 mL氧化锂标准溶液(3.18.3.4.1)于500 mL容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{Li}_2\text{O})=20.0 \mu\text{g/mL}$ 。

3.18.4 仪器设备

3.18.4.1 分析天平,感量不大于0.000 1 g。

3.18.4.2 原子吸收分光光度计

3.18.5 试样

3.18.5.1 试样粒度小于75 μm 。

3.18.5.2 试样在105℃~110℃干燥2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.18.6 分析步骤

称取0.1 g~0.5 g(精确至0.000 1 g)试样于铂坩埚中,用水润湿,加入0.5 mL硫酸(3.18.3.2)、10 mL~15 mL氢氟酸(3.18.3.1),在电热板上加热分解至白烟冒尽,取下冷却,加入2 mL硫酸

(3.18.3.2)、15 mL 左右水,加热使可溶性盐类溶解,冷却后移入 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硫酸钾溶液(3.18.3.3),用水稀释至标线,摇匀。按本部分第 3.18.8 条测量。

3.18.7 标准系列溶液

移取 0.00、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、4.00……mL 氧化锂标准溶液(3.18.3.4.2)分别置于 50 mL 容量瓶中,加入 2 mL 硫酸(3.18.3.2)、5 mL 硫酸钾溶液(3.18.3.3),用水稀释至标线,摇匀。按本部分第 3.18.8 条测量,绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.18.8 测量

在原子吸收分光光度计上,根据仪器操作规程将仪器调至最佳工作状态,调节波长为 670.8 nm,点燃空气-乙炔火焰,用水调零,依次喷测标准系列溶液和待测溶液,在喷测待测溶液的过程中,须经常喷测标准系列溶液中的某一份,以检查仪器是否稳定。

3.18.9 分析结果计算

3.18.9.1 氧化锂的含量以质量分数 $\omega(\text{Li}_2\text{O})$ 计,数值以 10^{-4} 或 % 表示,按式(42)计算:

$$\omega(\text{Li}_2\text{O}) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m_s} \times 100 \dots\dots\dots (42)$$

式中:

m_1 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中氧化锂的量,单位为微克(μg);

m_s ——试料质量,单位为克(g)。

3.18.9.2 分析结果表示至小数点后两位有效数字。

3.18.10 允许差

测定结果的允许差(见表 32)。

表 32

| 氧化锂的含量(%) | 同一实验室允许差(%) | 不同实验室允许差(%) |
|------------|-------------|-------------|
| <0.050 | 0.006 0 | 0.008 0 |
| 0.050~0.10 | 0.030 | 0.035 |
| >0.10~0.50 | 0.060 | 0.080 |
| >0.50 | 0.15 | 0.20 |

3.19 三氧化二硼的测定

3.19.1 方法类别

亚氨基甲烷-H 酸分光光度法(标准法)

测定范围:0.010%~2%。

3.19.2 方法提要

试料经氢氧化钠-碳酸钠混合熔剂熔融、热水浸取,分取清液,在 pH=5.2~5.8 的盐酸和乙酸铵介质中,硼酸根与亚氨基甲烷-H 酸生成可溶性黄色络合物,在波长 420 nm 处进行吸光度测定。

3.19.3 试剂

3.19.3.1 无水碳酸钠(固体)

3.19.3.2 氢氧化钠(固体)

3.19.3.3 乙醇(无水)

3.19.3.4 盐酸(1+1)

3.19.3.5 盐酸(1+4)

3.19.3.6 草酸溶液(50 g/L)

3.19.3.7 氢氧化钠溶液(500 g/L),贮存于塑料瓶中。

3.19.3.8 乙酸铵溶液(500 g/L):称取 250 g 乙酸铵,用水溶解并稀释至 500 mL,用盐酸(1+1),调节 pH=5.2。

3.19.3.9 抗坏血酸溶液(20 g/L):现用现配。

3.19.3.10 EDTA 溶液[$c(\text{EDTA})=0.025 \text{ mol/L}$]:称取 9.31 g 乙二胺四乙酸二钠盐,溶于水中,加热溶解,冷却后用水稀释至 1 000 mL,摇匀。

3.19.3.11 三氧化二硼标准溶液

3.19.3.11.1 称取 0.177 6 g 经 45°C+5°C 干燥 2 h 左右的硼酸(H_3BO_3)溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{B}_2\text{O}_3)=100.0 \mu\text{g/mL}$ 。

3.19.3.11.2 移取 100 mL 三氧化二硼标准溶液(3.19.3.11.1)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液为 $\rho(\text{B}_2\text{O}_3)=10.0 \mu\text{g/mL}$ 。

3.19.3.12 亚氨基甲烷-H 酸溶液(8 g/L):称取 0.8 g 亚氨基甲烷-H 酸,溶于 100 mL 水中,加 2 g 抗坏血酸,溶解,摇匀。

注:亚氨基甲烷-H 酸试剂,可用 H 酸与水杨醛合成,即:称取 18 g H 酸钠盐(8-氨基-1-萘酚-3,6-二磺酸一钠),溶于 1 000 mL 水中,用盐酸(1+1)调节 $\text{pH}=1.5\sim 3$,加入 20 mL 水杨醛($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$),充分搅拌,加 0.8 g 氢氧化钠,再用盐酸(1+1)调节至沉淀完全析出,放置 2 h 以上,搅拌数次,析出的金黄色沉淀用定性滤纸过滤,用乙醇洗涤沉淀至滤液无色,沉淀在 90°C+5°C 烘干,研细备用。

3.19.4 仪器设备

3.19.4.1 分析天平:感量不大于 0.000 1 g。

3.19.4.2 分光光度计

3.19.5 试样

3.19.5.1 试样粒度小于 75 μm 。

3.19.5.2 试样在 105°C~110°C 干燥 2 h~3 h,置于干燥器中冷却至室温。

3.19.6 分析步骤

3.19.6.1 称取 0.5 g~1 g(精确至 0.000 1 g)试样置于石墨坩埚中,加数滴乙醇(3.19.3.3)润湿,加 4 g~5 g 氢氧化钠(3.19.3.2),混匀,再覆盖 1 g 无水碳酸钠(3.19.3.1),于 650°C~750°C 电炉上(可调压电炉并带石棉圈及盖子)熔融至亮红色后再熔融 15 min~20 min,取出冷却,放入 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用热水浸取熔融物并用盐酸(3.19.3.4)和热水洗净坩埚,试液加热煮沸,冷却后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,澄清。

3.19.6.2 分取 50 mL 上述溶液的上层清液(或干过滤)于 100 mL 容量瓶中,加一小片 pH 试纸,分别用盐酸(3.19.3.4)和氢氧化钠溶液(3.19.3.7)调至试液刚变酸性,加 5 mL 盐酸(3.19.3.5),在充分振荡下加 8 mL EDTA 溶液(3.19.3.10)、4 mL 抗坏血酸溶液(3.19.3.9)、2 mL 草酸溶液(3.19.3.6)、10 mL 乙酸铵溶液(3.19.3.3)、10 mL 亚氨基甲烷-H 酸溶液(3.19.3.12),用水稀释至标线,摇匀。在室温条件下于暗处放置 12 h 左右,在波长 420 nm 处进行吸光度测定。

3.19.7 标准系列溶液

移取 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00、8.00、10.00、20.00……mL 三氧化二硼标准溶液(3.19.3.11.2)分别置于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(3.19.3.5),以下按本部分第 3.19.6.2 条分析步骤进行,绘制标准系列曲线或者采用仪器浓度直读。

3.19.8 分析结果计算

3.19.8.1 三氧化二硼的含量以质量分数 $\omega(\text{B}_2\text{O}_3)$ 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(43)计算:

$$\omega(\text{B}_2\text{O}_3)=\frac{m_1 \times V_S \times 10^{-5}}{m_S \times V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (43)$$

式中:

m_1 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中三氧化二硼的量,单位为微克(μg);

V_S ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_S ——试料质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。