



中华人民共和国国家标准

GB/T 16399—2021

代替 GB/T 16399—1996

黏土化学分析方法

Methods for chemical analysis of clay

2021-10-11 发布

2022-05-01 实施



国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

发布

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 基本要求	1
4.1 检定与校准	1
4.2 质量、体积、滴定度和结果的表示	1
4.3 空白试验	1
4.4 灼烧	1
4.5 恒量	2
4.6 试剂总则	2
5 制样和取样	2
6 化学分析方法	2
6.1 烧失量的测定	2
6.2 二氧化硅的测定	3
6.3 三氧化二铝的测定	7
6.4 三氧化二铁的测定	10
6.5 二氧化钛的测定	12
6.6 氧化钙 EDTA 容量法的测定	13
6.7 氧化镁 EDTA 容量法的测定	14
6.8 氧化钾、氧化钠火焰光度法的测定	15
6.9 氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、一氧化锰原子吸收分光光度法的测定	16
6.10 三氧化硫(全硫)的测定	18
7 X 射线荧光光谱法	19
7.1 方法提要	19
7.2 试剂	19
7.3 仪器与设备	20
7.4 试样片的制备	20
7.5 校准和验证	22
7.6 结果的计算与表示	26
8 电感耦合等离子体发射光谱法	26
8.1 方法提要	26
8.2 试剂	26
8.3 仪器与设备	28
8.4 三氧化二铁、氧化镁、氧化钛、氧化钾、氧化钠、一氧化锰、氧化锌、五氧化二磷的测定	28
8.5 硫酸盐三氧化硫的测定	28
9 测定结果的允许差	29

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 16399—1996《粘土化学分析方法》，与 GB/T 16399—1996 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 删除了“一般规定”和“分析项目”(见 1996 年版的第 2 章和第 3 章)；
- b) 增加了“规范性引用文件”“术语和定义”和“试验的基本要求”(见第 2 章、第 3 章和第 4 章)；
- c) 更改了“制样和取样”(见第 5 章, 1996 年版的第 4 章)；
- d) 删除了方法类别(见 1996 年版的 6.1、7.1、8.1、9.1、10.1、11.1、12.1、13.1、15.1)；
- e) 更改了烧失量的测定方法(见 6.1, 1996 年版的第 6 章)；
- f) 更改了二氧化硅的测定方法(见 6.2, 1996 年版的第 7 章)；
- g) 将三氧化二铝的测定方法——锌盐回滴法(A 法)中的指示剂“二甲酚橙指示剂”更改为“半二甲酚橙指示剂”，修改了铜盐回滴法(B 法)的分析步骤(见 6.3, 1996 年版的第 8 章)；
- h) 将三氧化二铁的测定方法——EDTA 容量法(B 法)中的“pH 1.5~pH 1.7”更改为“pH 1.7~pH 1.8”(见 6.4, 1996 年版的第 9 章)；
- i) 更改了二氧化钛的测定方法(见 6.5, 1996 年版的第 10 章)；
- j) 更改了氧化钙的测定方法——EDTA 容量法(见 6.6, 1996 年版的第 11 章)；
- k) 更改了氧化镁的测定方法——EDTA 容量法(见 6.7, 1996 年版的第 12 章)；
- l) 增加了一氧化锰的测定方法——原子吸收分光光度法(见 6.9)；
- m) 删除了原子吸收法“待测溶液浓度的计算”(见 1996 年版的 14.5.1)；
- n) 将三氧化硫的测定中“静置 4 h 以上或过夜”更改为“常温下静置 12 h~24 h 或温热处静置至少 4 h”(见 6.10.3, 1996 年版的 15.4.3)；
- o) 增加了 X 射线荧光分析方法测定二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、三氧化硫、一氧化锰(见第 7 章)；
- p) 增加了电感耦合等离子体发射光谱法测定三氧化二铁、三氧化二铝、氧化镁、氧化钛、氧化钾、氧化钠、一氧化锰、氧化锌、五氧化二磷、三氧化硫(见第 8 章)；
- q) 更改了“测定结果的允许差”(见第 9 章, 1996 年版的第 5 章)。

请注意本文件的某些内容有可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国建筑材料联合会提出。

本文件由全国非金属矿产品及制品标准化技术委员会(SAC/TC 406)归口。

本文件起草单位：中国建材检验认证集团股份有限公司、中国科学院兰州化学物理研究所、陕西煤田地质化验测试有限公司、咸阳非金属矿研究设计院有限公司、中国建筑材料科学研究总院有限公司、浙江丰虹新材料股份有限公司、山西金宇科林科技有限公司、浙江南方水泥有限公司、中国葛洲坝集团水泥有限公司、厦门欣意盛新材料科技有限公司、江苏天瑞仪器股份有限公司、山西中条山新型建材有限公司、赛默飞世尔科技(中国)有限公司、淮阴师范学院、佛山市顺德区质量技术监督标准与编码所、广东塔牌集团股份有限公司、陕西富平生态水泥有限公司、长兴南方水泥有限公司、新疆天山建筑材料检测有限公司、瑞洲建设集团有限公司、中国建材检验认证集团咸阳有限公司。

本文件主要起草人：马振珠、卢娟娟、王爱勤、戴平、张格、王雅兰、王瑞海、杨莉荣、罗一、石珍明、顾快、崔健、刘涛、任静怡、胡启明、鹿晓泉、黄冲、张建忠、吕勇、童孟、王琦、叶秋杉、刘亚民、关瑞、段兆辉、

GB/T 16399—2021

侯彩红、周守勇、王芳、丘增海、庞龙、周俊牛、张桂英、张文斌、朱萌、麻玉侠。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——本文件 1996 年首次发布为 GB/T 16399—1996，本次为第一次修订。

黏土化学分析方法

1 范围

本文件规定了黏土成分化学分析方法的基本要求、制样和取样、化学分析方法、X 射线荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法和测定结果的允许差。

本文件适用于天然黏土的化学成分分析。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 15000(所有部分) 标准样品工作导则

JJF 1343 标准物质定值的通用原则及统计学原理

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 基本要求

4.1 检定与校准

4.1.1 化学分析所用的天平应精确至 0.000 1 g。天平或砝码应定期进行检定。

4.1.2 化学分析所用的滴定管、容量瓶、移液管应进行校正。

4.2 质量、体积、滴定度和结果的表示

4.2.1 质量以克(g)表示,精确至 0.000 1 g;滴定管的体积以毫升(mL)表示,读数精确至 0.01 mL;滴定度以毫克每毫升(mg/mL)表示。

4.2.2 标准滴定溶液的浓度、滴定度和体积比保留四位有效数字。

4.2.3 除另有说明外,各项分析结果均以质量分数计,各项分析结果以百分数(%)表示至小数点后二位。

4.2.4 数值的修约应符合 GB/T 8170 的规定。

4.3 空白试验

不加入试样,按照相同的测定步骤进行试验并使用相同量的试剂对得到的测定结果进行校正。

4.4 灼烧

将滤纸和沉淀放入预先已灼烧并恒量的坩埚中,为避免产生火焰,在氧化性气氛中缓慢干燥、灰化,

并灰化至无黑色炭颗粒后,放入高温炉中,在规定的温度下灼烧。在干燥器中冷却至室温,称量。

4.5 恒量

通过对器皿、试料进行反复灼烧、冷却、称量检查恒定质量,每次灼烧应不少于 15 min,当连续两次称量之差小于 0.000 5 g 时,即达到恒量。

4.6 试剂总则

4.6.1 除非另有说明,所用试剂应不低于分析纯,用于标定的试剂应为基准试剂。标准溶液应定期标定,所用水应不低于 GB/T 6682 中规定的三级水的要求;仪器分析所用水为二级水或同等纯度的去离子水。

4.6.2 本文件所列市售浓液体试剂的密度为 20 ℃ 的密度(ρ),单位为克每立方厘米(g/cm³)。

4.6.3 在化学分析中所用酸或氨水,凡未注浓度者均为市售的浓酸或浓氨水。

4.6.4 试剂稀释程度以体积比表示,例如:盐酸(1+2)表示 1 份体积的浓盐酸与 2 份体积的水相混合。

4.6.5 标准溶液可采用市售的一定浓度标准溶液或进行稀释使用。

5 制样和取样

5.1 试样应具有代表性和均匀性。

5.2 由实验室样品缩分后的试样应不少于 100 g,采用四分法或缩分器将试样缩分至约 50 g,研磨后使其全部通过孔径为 0.080 mm 方孔筛,充分混匀,装入试样瓶中,密封保存。

5.3 试样分析前在 105 ℃±5 ℃干燥箱中干燥 2 h(至恒量),盖好试样瓶盖,放入干燥器中冷却至室温,供测定用。

6 化学分析方法

6.1 烧失量的测定

6.1.1 方法提要

试样在 975 ℃±25 ℃灼烧至恒量,以损失的质量计算其烧失量。

6.1.2 分析步骤

称取约 1 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于已恒量的铂(或瓷)坩埚中。将坩埚放入高温炉中,从低温开始,逐渐升温至 975 ℃±25 ℃,灼烧 30 min。取出坩埚置于干燥器中,冷至室温,称量。反复灼烧直至恒量或者灼烧约 1 h(有争议时,以反复灼烧直至恒量的结果为准),置于干燥器中冷却至室温后称量。

6.1.3 分析结果的计算

烧失量(w_{LOI})按公式(1)计算:

$$w_{\text{LOI}} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w_{LOI} ——烧失量;

m_1 ——灼烧前试样与铂(或瓷)坩埚质量,单位为克(g);

m_2 ——灼烧后试样与铂(或瓷)坩埚质量,单位为克(g);

m ——试样质量,单位为克(g)。

6.2 二氧化硅的测定

6.2.1 盐酸二次蒸干称量分析法(A法)

6.2.1.1 方法提要

试样用无水碳酸钠熔融,盐酸浸取,蒸干,使硅酸凝聚。用盐酸溶解可溶性盐类,过滤后,再将滤液蒸干,再用盐酸溶解可溶性盐类,过滤,并将二次沉淀灼烧,称量后,用氢氟酸-硫酸处理,失去质量即为沉淀中二氧化硅的质量。用硅钼蓝分光光度法测定滤液中残余的二氧化硅量。两者相加即可求得试样中二氧化硅的含量。

6.2.1.2 试剂

6.2.1.2.1 无水碳酸钠(Na_2CO_3):将无水碳酸钠用玛瑙研钵研细至粉末状,贮存于密封瓶中。

6.2.1.2.2 焦硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$):将市售的焦硫酸钾在蒸发皿中加热熔化,加热至无气泡产生,冷却并压碎熔融物,贮存于密封瓶中。

6.2.1.2.3 盐酸(HCl):密度为 $1.18\text{ g/cm}^3 \sim 1.19\text{ g/cm}^3$,质量分数为 $36\% \sim 38\%$ 。

6.2.1.2.4 硫酸(H_2SO_4):密度为 1.84 g/cm^3 ,质量分数为 $95\% \sim 98\%$ 。

6.2.1.2.5 氢氟酸(HF):密度为 $1.15\text{ g/cm}^3 \sim 1.18\text{ g/cm}^3$,质量分数为 40% 。

6.2.1.2.6 盐酸(1+1)、(1+6)、(3+97)。

6.2.1.2.7 硫酸(1+1)、(1+4)。

6.2.1.2.8 硝酸银溶液(10 g/L):将 1 g 硝酸银(AgNO_3)溶于水中,加入 1 mL 硝酸,加水稀释至 100 mL,贮存于棕色瓶中。

6.2.1.2.9 钼酸铵溶液(50 g/L):将 5 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于热水中,冷却后加水稀释至 100 mL,贮存于塑料瓶中,必要时过滤后使用。此溶液在一周内使用。

6.2.1.2.10 抗坏血酸溶液(20 g/L):将 2 g 抗坏血酸(V.C)溶于 100 mL 水中,必要时过滤后使用。用时现配。

6.2.1.2.11 氢氧化钠溶液(100 g/L):将 10 g 氢氧化钠(NaOH)溶于水中,加水稀释至 100 mL,贮存于塑料瓶中。

6.2.1.2.12 氟化钾溶液(20 g/L):将 20 g 氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)置于塑料杯中,加水溶解后,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

6.2.1.2.13 对硝基酚指示剂(5 g/L):将 0.5 g 对硝基酚溶于 100 mL 水中。

6.2.1.2.14 乙醇:体积分数为 95% 。

6.2.1.2.15 二氧化硅标准贮存溶液(0.5 mg/mL):准确称取 0.5000 g 经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h 并冷却的二氧化硅(光谱纯试剂)于盛有 3 g 无水碳酸钠的铂锅中,熔融至透明熔体,继续熔融 $7\text{ min} \sim 10\text{ min}$,然后冷却。用热水将熔块浸取于 300 mL 塑料杯中,加入 150 mL 沸水,搅拌使其溶解并冷却;移至 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀后,转移至干燥洁净的塑料瓶中贮存。

6.2.1.2.16 二氧化硅标准溶液(0.1 mg/mL):移取二氧化硅标准贮存溶液(见 6.2.1.2.15)50 mL,置于 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

6.2.1.3 仪器

带有 10 mm 比色皿的分光光度计,用于在波长 $400\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ 测定溶液的吸光度。

6.2.1.4 分析步骤

6.2.1.4.1 胶凝性二氧化硅的测定 第一次蒸干

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中,加入 3 g~4 g 无水碳酸钠,混匀,再用 1 g 无水碳酸钠盖在上面,盖上坩埚盖并留有缝隙,从低温开始加热,逐渐将温度升至 950 ℃~1 000 ℃,熔融至透明,继续熔融 10 min~15 min 后,旋转坩埚使熔融物均匀地附于坩埚壁周围,冷却后再加热至暗红,冷却。用热水浸出熔块于铂皿(或瓷皿)中。盖上表面皿。从皿口滴入 10 mL~15 mL 盐酸及 2~3 滴硝酸,反应停止后取下表面皿,用平头玻璃棒压碎块状物,用盐酸(1+1)和热水洗净坩埚和盖。将蒸发皿置于水浴上,盖上表面皿,蒸发至干,中间过程搅拌数次,并压碎块状物。取下蒸发皿,加入 10 mL~20 mL 热盐酸(3+97),搅拌使可溶性盐类溶解。以中速定量滤纸过滤,用胶头扫棒擦洗蒸发皿和玻璃棒,以热盐酸(3+97)洗涤 3~4 次,再用热水充分洗涤,在沉淀上加 6 滴硫酸(1+4)。滤液及洗液保存在 300 mL 烧杯中。

6.2.1.4.2 胶凝性二氧化硅的测定 第二次蒸干

将烧杯中的滤液转移到蒸发皿中,在沸水浴上蒸发至干后,取下放入烘箱中,在 105 ℃~110 ℃烘干 1 h,取出,放冷。加入 10 mL~20 mL 热盐酸(3+97),搅拌使可溶性盐类溶解,用慢速定量滤纸过滤,用胶头扫棒擦洗蒸发皿和玻璃棒,以热盐酸(3+97)洗涤 3~4 次,再用热水充分洗涤沉淀 10~12 次,滤液及洗液保存在 250 mL 容量瓶中。将沉淀及滤纸一并移入铂坩埚中,加 3 滴硫酸(1+4),放在电炉上先以低温烘干,再升高温度使滤纸灰化完全。于 1 000 ℃灼烧 1 h,冷却,称量,反复灼烧至恒量。

将沉淀用水润湿,加 6 滴硫酸(1+4)及 10 mL 氢氟酸,于低温电炉上蒸发至干,反复处理一次。逐渐升高温度至三氧化硫白烟驱尽,将残渣在 1 000 ℃灼烧 20 min,冷却,称量,反复灼烧至恒量。

6.2.1.4.3 可溶性二氧化硅的测定

在带残渣的坩埚(见 6.2.1.4.2)中加入约 2 g~3 g 焦硫酸钾,盖上盖。先低温加热,逐渐升温,熔融至杂质完全分解,冷却。熔块用热水和 3 mL~5 mL 盐酸(1+1)转移到 150 mL 烧杯中,加热煮沸使熔块全部溶解,冷却后,并入上述分离二氧化硅后得到的滤液和洗液中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液为 A 溶液,供测定 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 和 MgO 用。

吸取 A 溶液 25 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 氟化钾溶液(见 6.2.1.2.12),摇匀,放置 7 min~10 min,加入 1 滴对硝基苯酚指示剂(见 6.2.1.2.13),滴加氢氧化钠溶液(见 6.2.1.2.11)变黄,加入 8 mL 盐酸(1+6)后,转入 100 mL 容量瓶中,加入 8 mL 乙醇溶液(见 6.2.1.2.14),4 mL 钼酸铵溶液(见 6.2.1.2.9)。于 20 ℃~30 ℃下放置 30 min,加入 20 mL 盐酸(1+1),用水稀释至约 90 mL,加入 5 mL 抗坏血酸溶液(见 6.2.1.2.10),用水稀释至刻度,摇匀。1 h 后,于分光光度计上,以试剂空白作参比,选用 10 mm 比色槽,在波长 700 nm 处,测量溶液的吸光度。

于一组 100 mL 容量瓶中,加入 8 mL 盐酸(1+6)及约 10 mL 水,分别注入 0.00 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 二氧化硅标准溶液(见 6.2.1.2.16),加入 8 mL 乙醇溶液(见 6.2.1.2.14),4 mL 钼酸铵溶液(见 6.2.1.2.9)。于 20 ℃~30 ℃下放置 30 min,加入 20 mL 盐酸(1+1),用水稀释至约 90 mL,加入 5 mL 抗坏血酸溶液(见 6.2.1.2.10),用水稀释至刻度,摇匀。1 h 后,于分光光度计上,以试剂空白作参比,选用 10 mm 比色槽,在波长 700 nm 处,测量溶液的吸光度。绘制二氧化硅标准曲线。

6.2.1.5 分析结果的计算

二氧化硅含量(w_{SiO_2})按公式(2)计算:

$$w_{\text{SiO}_2} = \left(\frac{m_3 - m_4}{m_5} + \frac{c \times 10}{m_5 \times 1\,000} \right) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_{SiO_2} —— 二氧化硅的含量;

m_3 —— 灼烧后未经氢氟酸处理的沉淀与坩埚质量,单位为克(g);

m_4 —— 氢氟酸处理后灼烧残渣与坩埚质量,单位为克(g);

c —— 由标准曲线上查得所分取试样溶液中二氧化硅的含量,单位为毫克(mg);

m_5 —— 试样质量,单位为克(g)。

6.2.2 氟硅酸钾容量法(B法)

6.2.2.1 方法提要

试样经碱熔融生成可溶性硅酸盐,在硝酸介质中,与过量钾离子、氟离子作用,定量生成氟硅酸钾沉淀。沉淀在热水中水解生成等物质量的氢氟酸,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定,求得试样中二氧化硅的含量。

6.2.2.2 试剂

6.2.2.2.1 氢氧化钾(KOH):固体。

6.2.2.2.2 氢氧化钠(NaOH):固体。

6.2.2.2.3 硝酸(HNO_3):密度为 $1.39 \text{ g/cm}^3 \sim 1.41 \text{ g/cm}^3$,质量分数为 65%~68%。

6.2.2.2.4 盐酸(HCl):密度为 $1.18 \text{ g/cm}^3 \sim 1.19 \text{ g/cm}^3$,质量分数为 36%~38%。

6.2.2.2.5 盐酸(1+1)、(1+5)。

6.2.2.2.6 氯化钾(KCl):颗粒粗大时,研细后使用。

6.2.2.2.7 氟化钾溶液(150 g/L):将 150 g 氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)置于塑料杯中,加水溶解后,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

6.2.2.2.8 氯化钾溶液(50 g/L):将 50 g 氯化钾(KCl)溶于水,加水稀释至 1 L。

6.2.2.2.9 氯化钾-乙醇溶液(50 g/L):将 5 g 氯化钾(KCl)溶于 50 mL 水后,加入 50 mL 乙醇(见 6.2.1.2.14),混匀。

6.2.2.2.10 酚酞指示剂溶液(10 g/L):将 1 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇(见 6.2.1.2.14)中。

6.2.2.2.11 氢氧化钠标准滴定溶液[$c(\text{NaOH})=0.15 \text{ mol/L}$]按下列程序配制和标定:

——氢氧化钠标准滴定溶液的配制:将 30 g 氢氧化钠溶于已煮沸除去二氧化碳并冷却至室温的 5 L 水中,充分摇匀,贮存于聚乙烯瓶中(与空气相通的瓶口装上钠石灰干燥管);

——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的标定:称取 0.8 g(邻)苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)基准试剂,精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,加入约 200 mL 新煮沸、冷却,并用 0.15 mol/L 氢氧化钠溶液中和至酚酞呈微红色的水,搅拌使其溶解。加入 6~7 滴酚酞指示剂(见 6.2.2.2.10),用氢氧化钠标准滴定溶液(见 6.2.2.2.11)滴定至微红色。氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度按公式(3)计算:

$$T_{\text{SiO}_2} = \frac{m_6 \times 60.08 \times 1\,000}{V \times 204.22 \times 4} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

T_{SiO_2} —— 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);

m_6 —— 苯二甲酸氢钾质量,单位为克(g);

V —— 滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

60.08 —— 二氧化硅的分子量;

204.22 —— 苯二甲酸氢钾的分子量；

4 —— 转换系数。

6.2.2.3 氢氧化钠熔样-氟硅酸钾容量法

6.2.2.3.1 试样溶液的制备

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于银坩埚中,加入 6 g~7 g 氢氧化钠(见 6.2.2.2.2),盖上坩埚盖(留有缝隙),放入高温炉中,从低温升起,在 650 ℃~700 ℃的高温下熔融 20 min,其间取出充分摇动 1 次,取出冷却。将坩埚放入已盛有约 100 mL 沸水的 300 mL 烧杯中,盖上表面皿,在电炉上适当加热,待熔块完全浸出后,取出坩埚,用水冲洗坩埚和盖。在搅拌下一次加入 25 mL~30 mL 盐酸,再加入 1 mL 硝酸,用热盐酸(1+5)洗净坩埚和盖。将溶液加热煮沸约 1 min,冷却至室温后,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液为 B 溶液,供测定 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 和 MgO 用。

6.2.2.3.2 二氧化硅含量的测定

从 B 溶液中吸取 50.00 mL 溶液,放入 300 mL 塑料杯中,加入 15 mL 硝酸,搅拌,冷却至 30 ℃以下。加入氯化钾(见 6.2.2.2.6),仔细搅拌、压碎大颗粒氯化钾至饱和并有约 2 g 氯化钾析出。然后加入 10 mL 氟化钾溶液(见 6.2.2.2.7),仔细搅拌、压碎大颗粒氯化钾,使其完全饱和,并有少量氯化钾析出(此时搅拌,溶液应该比较浑浊,如氯化钾析出量不够,应再补充加入氯化钾,但氯化钾的析出量不宜过多),在 10 ℃~26 ℃下放置 15 min~20 min,其间搅拌 1 次。用中速滤纸过滤,先过滤溶液,固体氯化钾和沉淀留在杯底,溶液滤完后用氯化钾溶液(见 6.2.2.2.8)洗涤塑料杯及沉淀,洗涤过程中使固体氯化钾溶解,洗液总量不超过 25 mL。将滤纸连同沉淀取下,置于原塑料杯中,沿杯壁加入 10 mL 氯化钾-乙醇溶液(见 6.2.2.2.9)及 1 mL 酚酞指示剂溶液(见 6.2.2.2.10),将滤纸展开,用氢氧化钠标准滴定溶液(见 6.2.2.2.11)中和未洗净的酸,仔细搅动、挤压滤纸并随之擦洗杯壁直至溶液呈红色(过滤、洗涤、中和残余酸的操作应迅速,以防止氟硅酸钾沉淀的水解)。向杯中加入约 200 mL 沸水(煮沸后用氢氧化钠标准滴定溶液中和至酚酞呈微红色的沸水),用氢氧化钠标准滴定溶液(见 6.2.2.2.11)滴定至微红色。

6.2.2.3.3 分析结果的计算

二氧化硅含量(w_{SiO_2})按公式(4)计算:

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times V_1 \times 5}{m_7 \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

w_{SiO_2} —— 二氧化硅的含量;

T_{SiO_2} —— 每毫升氢氧化钠标准滴定溶液相当于二氧化硅的毫克数,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 —— 滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_7 —— 试样质量,单位为克(g)。

6.2.2.4 氢氧化钾熔样-氟硅酸钾容量法

6.2.2.4.1 分析步骤

称取约 0.1 g 试样于镍(或银)坩埚中,精确至 0.000 1 g,加入约 3 g 氢氧化钾,先低温熔融,经常摇动坩埚。然后于 600 ℃~700 ℃温度下熔融 15 min~20 min,旋转坩埚,使熔融物均匀地附着在坩埚内壁。冷却,用热水浸取熔融物于 300 mL 塑料杯中。盖上表面皿,一次加入 15 mL 硝酸。再用少量盐酸(1+1)及水洗净坩埚,洗液并于塑料杯中,控制试液体积在 60 mL 左右,冷却至室温。加入氯化钾(见 6.2.2.2.6),仔细搅拌、压碎大颗粒氯化钾至饱和并有约 2 g 氯化钾析出,然后按 6.2.2.3.2 进行操作。

6.2.2.4.2 分析结果的计算

二氧化硅含量(w_{SiO_2})按公式(5)计算:

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times V_2}{m_s \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

w_{SiO_2} —— 二氧化硅的含量;

T_{SiO_2} —— 每毫升氢氧化钠标准滴定溶液相当于二氧化硅的毫克数,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_2 —— 滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_s —— 试样质量,单位为克(g)。

6.3 三氧化二铝的测定

6.3.1 试剂

6.3.1.1 混合熔剂:2份无水碳酸钠(Na_2CO_3)与1份无水四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)混合。

6.3.1.2 盐酸(HCl):密度为 $1.18\text{ g/cm}^3 \sim 1.19\text{ g/cm}^3$,质量分数为 $36\% \sim 38\%$ 。

6.3.1.3 氨水(1+1)。

6.3.1.4 盐酸(1+1)。

6.3.1.5 半二甲酚橙指示剂(5 g/L):将 0.25 g 半二甲酚橙,溶解到 50 mL 水中。

6.3.1.6 六次甲基四胺溶液(200 g/L):称取 200 g 六次甲基四胺溶于 1 L 的水中。

6.3.1.7 对硝基酚指示剂(5 g/L):将 0.5 g 对硝基酚溶于 100 mL 水中。

6.3.1.8 1-(2-吡啶偶氮)-2 萘酚指示剂溶液(简称 PAN 指示剂溶液)(2 g/L):将 0.2 g 1-(2-吡啶偶氮)-2 萘酚溶于 100 mL 乙醇中。

6.3.1.9 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=4.3):将 42.3 g 无水乙酸钠(CH_3COONa)溶于水中,加入 80 mL 冰乙酸,然后加水稀释至 1 L,摇匀。

6.3.1.10 三氧化二铝标准滴定溶液(1 g/L):称取 0.529 2 g 金属铝粉(99.99%),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(1+1),加热溶解,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.3.1.11 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液[$c(\text{EDTA})=0.015\text{ mol/L}$]:称取 5.58 g EDTA 溶于 200 mL 水中,加热溶解,冷却。用水稀释至 1 L,摇匀。

6.3.1.12 乙酸锌标准滴定溶液[$c(\text{Zn}(\text{Ac})_2)=0.01\text{ mol/L}$]:称取 2.2 g 乙酸锌[$\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]溶于 1 L 水中,然后用冰乙酸调整溶液 pH ≈ 5.7 (用 pH 试纸检验)。

6.3.1.13 EDTA 标准滴定溶液与乙酸锌标准溶液的体积比(K_1):移取 3 份 10.00 mL EDTA 标准溶液(见 6.3.1.11),分别置于 300 mL 的烧杯中,用水稀释至约 150 mL,加入 5 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(见 6.3.1.6)和 2~3 滴半二甲酚橙指示剂(见 6.3.1.5),用乙酸锌标准滴定溶液(见 6.3.1.12)滴定至溶液由黄色变为红色为终点。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大于 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

EDTA 标准滴定溶液与乙酸锌标准溶液的体积比(K_1)按公式(6)计算:

$$K_1 = \frac{10.00}{V_3} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

K_1 —— EDTA 标准滴定溶液与乙酸锌标准溶液的体积比;

10.00 —— EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——滴定所用乙酸锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

6.3.1.14 EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度(T):移取 10.00 mL 的三氧化二铝标准溶液(见 6.3.1.10)于 300 mL 烧杯中,加入 25.00 mL EDTA 标准滴定溶液(见 6.3.1.11),加入 1~2 滴半二甲酚橙指示剂(见 6.3.1.5),加热至 40 ℃~50 ℃,滴加氨水(1+1)至溶液刚变紫红色,再用盐酸(1+1)调整到黄色,并过量 1~2 滴。加热煮沸 3 min~5 min。冷却后,用水稀释至约 150 mL,加入 5 mL 六次甲基四胺溶液(见 6.3.1.6)和 3~4 滴半二甲酚橙指示剂(见 6.3.1.5),用乙酸锌标准滴定溶液(见 6.3.1.12)滴定至溶液由黄色变为红色。

EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度按公式(7)计算:

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{V_4 \times c_2}{V_5 - V_6 \times K_1} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铝的毫克数,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_4 ——移取三氧化二铝标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_2 ——三氧化二铝标准溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_5 ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_6 ——回滴过量 EDTA 标准滴定溶液所用乙酸锌标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

K_1 ——EDTA 标准滴定溶液与乙酸锌标准滴定溶液的体积比。

6.3.1.15 硫酸铜标准滴定溶液 [$c(\text{CuSO}_4) = 0.01 \text{ mol/L}$]:将 2.5 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,加入 4~5 滴硫酸(1+1),用水稀释至 1 L,摇匀。

6.3.1.16 EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比(K_2):加入 10.00 mL EDTA 标准滴定溶液于 400 mL 烧杯中,用水稀释至约 200 mL,加入 15 mL pH 4.3 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液(见 6.3.1.9),然后加热至沸,取下稍冷,加入 5~6 滴 PAN 指示剂(见 6.3.1.8),以硫酸铜标准滴定溶液滴定至亮紫色。

EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比(K_2)按公式(8)计算:

$$K_2 = \frac{10.00}{V_7} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

K_2 ——EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比;

10.00 ——EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_7 ——滴定所用硫酸铜标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

6.3.2 试样溶液制备

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于盛有 2 g 混合熔剂(见 6.3.1.1)的铂坩埚中,混匀,再用 1 g 混合溶剂(见 6.3.1.1)覆盖其上。加盖并留有缝隙,以室温开始升至 960 ℃熔融至无二氧化碳产生,继续熔融 7 min~10 min。取下,旋转坩埚使熔体均匀地附于坩埚内壁,冷却。将坩埚及盖放入盛有约 100 mL 热水的烧杯中,浸取熔块至松软状,并用玻璃棒将大块压碎。一次加入 10 mL 盐酸,搅拌使溶解,移至电炉上加热煮沸至二氧化碳气泡逸尽为止。用水洗出坩埚及盖,冷却(如有必要时可进行过滤)。将溶液转移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液为 C 溶液,供测定 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 和 MgO 用。

6.3.3 锌盐回滴法(A 法)

6.3.3.1 方法提要

移取待测溶液,加入过量 EDTA 标准滴定溶液,在弱酸性溶液中,铝、铁、钛与 EDTA 络合,用半二甲酚橙作指示剂,乙酸锌回滴过量的 EDTA,求得三氧化二铝的含量。

6.3.3.2 分析步骤

吸取 A 溶液(见 6.2.1.4.3)或 B 溶液(见 6.2.2.3.1)、C 溶液(见 6.3.2)25.00 mL 于 300 mL 烧杯中,加入过量的 EDTA 标准滴定溶液(见 6.3.1.11)(视三氧化二铝含量而定,一般 EDTA 过量 10 mL 左右为宜)。加入 1~2 滴半二甲酚橙指示剂(见 6.3.1.5),加热 40 °C~50 °C,滴加氨水(1+1)至溶液刚变紫红色,再用盐酸(1+1)调整至黄色,并过量 1~2 滴。加热煮沸 3 min~5 min,冷却后用水稀释至 150 mL 左右,加入 5 mL 六次甲基四胺溶液(见 6.3.1.6)和 3~4 滴半二甲酚橙指示剂(见 6.3.1.5),用乙酸锌标准滴定溶液(见 6.3.1.12)滴定至溶液由黄色变为红色。

6.3.3.3 分析结果的计算

三氧化二铝含量($w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)按公式(9)计算:

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \left[\frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_8 - V_9 \times K_1) \times 10}{m_9 \times 1\,000} \times 100\% \right] - 0.638\,1 w_{\text{TiO}_2} - 0.638\,4 w_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdots \cdots (9)$$

式中:

$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铝的含量;

V_8 ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_9 ——消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

K_1 ——EDTA 标准滴定溶液与乙酸锌标准滴定溶液的体积比;

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铝的毫克数,单位为毫克每毫升(mg/mL);

m_9 ——试样质量,单位为克(g);

w_{TiO_2} ——试样中二氧化钛的百分含量;

$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——试样中三氧化二铝的百分含量;

0.638 1——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数;

0.638 4——三氧化二铁对三氧化二铝的换算系数。

6.3.4 铜盐回滴法(B 法)

6.3.4.1 方法提要

在滴定铁后的溶液中,加入对铝、钛过量的 EDTA 溶液,于 pH≈4 时,以 PAN 为指示剂,用硫酸铜标准滴定溶液回滴过量的 EDTA。

6.3.4.2 分析步骤

在 6.4.2.3 滴定铁后的溶液中,加入过量的 EDTA 标准滴定溶液(见 6.3.1.11)(视三氧化二铝含量而定,一般 EDTA 过量 10 mL~15 mL 为宜),然后加水稀释至 150 mL~200 mL。将溶液加热至 70 °C~80 °C 后,在搅拌下滴加氨水(1+1)至溶液的 pH 值为 3.0~3.5(用精密 pH 试纸检验),加入 15 mL pH 4.3 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液(见 6.3.1.9),煮沸 3 min~5 min,取下稍冷,加入 4~5 滴 PAN(见 6.3.1.8)指示剂,以硫酸铜标准滴定溶液滴定至亮紫色。

6.3.4.3 分析结果的计算

三氧化二铝含量($w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)按公式(10)计算:

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{10} - V_{11} \times K_2) \times n}{m_{10} \times 1\,000} \times 100\% - 0.638\,1 w_{\text{TiO}_2} \cdots \cdots (10)$$

式中:

- $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ —— 三氧化二铝的含量;
- V_{10} —— 加入 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_{11} —— 滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- K_2 —— 每毫升硫酸铜标准溶液相当于 EDTA 标准滴定溶液的毫升数;
- $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ —— 每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铝的毫克数,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- n —— 全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比;
- w_{TiO_2} —— 试样中二氧化钛的百分含量;
- m_{10} —— 试样质量,单位为克(g);
- 0.638 1 —— 二氧化钛对三氧化二铝的换算系数。

6.4 三氧化二铁的测定

6.4.1 硫氰酸钾比色法(A 法)

6.4.1.1 方法提要

在硝酸介质中,三价铁离子与硫氰酸根离子生成一种红色络合物,于分光光度计波长 520 nm 处,测其吸光度。

6.4.1.2 试剂

6.4.1.2.1 盐酸(1+1)。

6.4.1.2.2 硝酸(HNO_3):密度为 1.39 g/cm³~1.41 g/cm³,质量分数为 65%~68%。

6.4.1.2.3 过氧化氢(H_2O_2):密度为 1.11 g/cm³,质量分数为 30%。

6.4.1.2.4 硫氰酸钾溶液(200 g/L):将 20 g 硫氰酸钾溶于 100 mL 水中。

6.4.1.2.5 三氧化二铁标准贮存液(1 mg/mL):称取 1.000 0 g 预先在 105 °C~110 °C 烘 2 h 的三氧化二铁(光谱纯)精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(1+1),低温加热溶解至溶液清亮,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.4.1.2.6 三氧化二铁标准溶液(0.1 mg/mL):移取 50.00 mL 三氧化二铁标准贮存液(见 6.4.1.2.5)于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.4.1.3 仪器

带有 10 mm 比色皿的分光光度计,用于在波长 400 nm~800 nm 测定溶液的吸光度。

6.4.1.4 分析步骤

移取 10.00 mL~50.00 mL(视试样中三氧化二铁含量而定)A 溶液(见 6.2.1.4.3)或 B 溶液(见 6.2.2.3.1)、C 溶液(见 6.3.2)于 100 mL 容量瓶中,加水至 50 mL。加入 2 mL 硝酸,1 滴过氧化氢(见 6.4.1.2.3),15 mL 硫氰酸钾溶液(见 6.4.1.2.4)(每加一种试剂后均需摇匀),用水稀释至刻度,摇匀,放置 20 min 后。用 10 mm 比色皿于分光光度计波长 520 nm 处,以水作参比,测定其吸光度。

6.4.1.5 标准曲线的绘制

取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL、3.50 mL、4.00 mL、4.50 mL 和 5.00 mL 三氧化二铁标准溶液(见 6.4.1.2.6),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加水至 50 mL,然后按 6.4.1.4 进行操作。用 10 mm 比色皿于分光光度计波长 520 nm 处,以水作参比,测量其吸光度,绘制标准曲线。

6.4.1.6 分析结果的计算

三氧化二铁含量($w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$)按公式(11)计算:

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m_{11} \times n}{m_{12} \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ —— 三氧化二铁含量;

m_{11} —— 由标准曲线上查得所分取试样溶液中三氧化二铁含量,单位为毫克(mg);

n —— 全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比;

m_{12} —— 试样质量,单位为克(g)。

6.4.2 EDTA 容量法(B 法)

6.4.2.1 方法提要

在 pH 1.7~pH 1.8 酸性溶液中,以磺基水杨酸钠为指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定,以求得三氧化二铁含量。

6.4.2.2 试剂

6.4.2.2.1 氨水(1+1)。

6.4.2.2.2 磺基水杨酸钠指示剂(100 g/L):将 10 g 磺基水杨酸钠($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{SNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,加水稀释至 100 mL。

6.4.2.2.3 氢氧化钾溶液(200 g/L):将 200 g 氢氧化钾(KOH)溶于水中,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

6.4.2.2.4 钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂(简称 CMP 混合指示剂):称取 1.000 g 钙黄绿素、1.000 g 甲基百里香酚蓝、0.200 g 酚酞与 50 g 已在 105 °C~110 °C 烘干过的硝酸钾(KNO_3),混合研细,保存在磨口瓶中。

6.4.2.2.5 氧化钙标准溶液(0.5 g/L):称取 0.892 4 g 已在 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的碳酸钙(基准试剂),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 烧杯中加入约 100 mL 水。盖上表皿,沿杯口滴加盐酸(1+1)至碳酸钙全部溶解后,加热煮沸 2 min~3 min。待冷却后,转移到 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀。

6.4.2.2.6 EDTA 标准滴定溶液[$c(\text{EDTA})=0.005 \text{ mol/L}$]:称取 1.86 g EDTA 溶于 200 mL 水中,加热溶解冷却,用水稀释至 1 L,摇匀。

6.4.2.2.7 EDTA 标准滴定溶液对各三氧化二铝、氧化钙和氧化镁滴定度的测定:移取氧化钙标准溶液(见 6.4.2.2.5)10.00 mL 于 300 mL 烧杯中,用水稀释至 200 mL 左右,加入少许 CMP 混合指示剂(见 6.4.2.2.4),在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 6.4.2.2.3)至出现绿色荧光后再过量 2 mL~3 mL,用 EDTA 标准滴定溶液(见 6.4.2.2.6)滴定至绿色荧光消失并呈现红色。

EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁、氧化钙和氧化镁的滴定度按公式(12)、公式(13)、公式(14)计算:

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{c_3 \times V_{12}}{V_{13}} \times \frac{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{c_3 \times V_{12}}{V_{13}} \times 0.797\,7 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$T_{\text{CaO}} = \frac{c_3 \times V_{12}}{V_{13}} \times \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{c_3 \times V_{12}}{V_{13}} \times 0.560\,3 \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$T_{\text{MgO}} = \frac{c_3 \times V_{12}}{V_{13}} \times \frac{M_{\text{MgO}}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{c_3 \times V_{12}}{V_{13}} \times 0.402\,6 \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中:

$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ —— 每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铁的毫克数,单位为毫克每毫升(mg/mL);

T_{CaO} —— 每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化钙的毫克数,单位为毫克每毫升(mg/mL);

T_{MgO} —— 每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化镁的毫克数,单位为毫克每毫升(mg/mL);

c_3 —— 氧化钙标准溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{12} —— 吸取氧化钙标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{13} —— 标定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ —— 三氧化二铁的相对分子质量,159.69;

M_{CaCO_3} —— 碳酸钙的相对分子质量,100.09;

M_{CaO} —— 氧化钙的相对分子质量,56.08;

M_{MgO} —— 氧化镁的相对分子质量,40.30。

6.4.2.3 分析步骤

移取 A 溶液(见 6.2.1.4.3)或 B 溶液(见 6.2.2.3.1)、C 溶液(见 6.3.2)25.00 mL~50.00 mL(视试样中三氧化二铁含量而定)于 300 mL 烧杯中,加入 15 滴磺基水杨酸钠指示剂(见 6.4.2.2.2),用水稀释至 100 mL,用氨水(1+1)调节 pH 值至 1.7~1.8(以精密 pH 试纸检验)。将溶液加热至约 70 °C,用 EDTA 标准滴定溶液(见 6.4.2.2.6)缓慢地滴定至溶液由紫色变为亮黄色(或无色)为终点(终点时溶液温度应不低于 60 °C,如终点前溶液温度降至近 60 °C 时,应再加热至 65 °C~70 °C)。

6.4.2.4 分析结果的计算

三氧化二铁含量 $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 按公式(15)计算:

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times V_{13} \times n}{m_{13} \times 1000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (15)$$

式中:

$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ —— 三氧化二铁的含量;

$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ —— 每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铁的毫克数,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{13} —— 滴定所消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

n —— 全部试样溶液与所分取试样的体积比;

m_{13} —— 试样质量,单位为克(g)。

6.5 二氧化钛的测定

6.5.1 方法提要

在 0.5 mol/L~2 mol/L 的盐酸溶液中, Ti^{4+} 与二安替比林甲烷生成黄色可溶性络合物,于分光光度计波长 390 nm 处,测量其吸光度。

6.5.2 试剂

6.5.2.1 盐酸(1+1)。

6.5.2.2 硫酸(5+95)。

6.5.2.3 乙醇:乙醇的体积分数 95%。

6.5.2.4 抗坏血酸溶液(10 g/L):将 1 g 抗坏血酸(V.C)溶于 100 mL 水中,必要时过滤后使用。用时现配。

6.5.2.5 二安替比林甲烷溶液(20 g/L):将 2 g 二安替比林甲烷($\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$)溶于 100 mL 热的盐酸

(1+10)中,必要时过滤后使用。

6.5.2.6 二氧化钛标准贮存溶液(0.5 mg/mL):称取已在 950 ℃灼烧 1 h 的二氧化钛(光谱纯)0.125 0 g 于铂坩埚中,精确至 0.000 1 g。加入 4 g 焦硫酸钾在喷灯(或马弗炉)中熔融,用硫酸(5+95)溶解,冷至室温。移入 250 mL 容量瓶中,用硫酸(5+95)定容至刻度,摇匀。

6.5.2.7 二氧化钛标准溶液(0.02 mg/mL):移 10.00 mL 二氧化钛标准贮存溶液(见 5.5.2.6)于 250 mL 容量瓶中,用硫酸(5+95)定容至刻度,摇匀。

6.5.3 仪器

带有 10 mm 比色皿的分光光度计,用于在波长 400 nm~800 nm 测定溶液的吸光度。

6.5.4 分析步骤

移取 A 溶液(见 6.2.1.4.3)或 B 溶液(见 6.2.2.3.1)、C 溶液(见 6.3.2)10.00 mL~25.00 mL(视试样中二氧化钛含量而定)于 100 mL 容量瓶中,加水至约 50 mL。加入 10 mL 盐酸(1+1),摇匀放置 3 min~5 min,加入 5 mL 乙醇(见 6.5.2.3),加入 10 mL 抗坏血酸溶液(见 6.5.2.4),再加入 20 mL 二安替比林甲烷溶液(见 6.5.2.5),用水稀释至刻度,摇匀,放置 40 min。用 10 mm 比色皿于分光光度计波长 390 nm 处,以水作参比,测量其吸光度。

6.5.5 标准曲线的绘制

分取 0.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.00 mL、12.50 mL 和 15.00 mL 二氧化钛标准溶液(见 6.5.2.7),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加水至约 50 mL,然后按 6.5.4 进行操作。用 10 mm 比色皿,于分光光度计波长 390 nm 处,以水作参比,测量其吸光度,绘制标准曲线。

6.5.6 分析结果的计算

二氧化钛含量(w_{TiO_2})按公式(16)计算:

$$w_{\text{TiO}_2} = \frac{m_{14} \times n}{m_{15} \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中:

w_{TiO_2} ——二氧化钛的含量;

m_{14} ——由标准曲线上查得所分取试样溶液中二氧化钛的含量,单位为毫克(mg);

n ——全部试样溶液与所分取试样的体积比;

m_{15} ——试样质量,单位为克(g)。

6.6 氧化钙 EDTA 容量法的测定

6.6.1 方法提要

用三乙醇胺联合掩蔽铝、铁、钛等元素。在带硅滴钙时,预先于酸性溶液中加适量氟化钾,以抑制硅酸的干扰。在 pH 值大于 13 的碱性介质中,以 CMP 为指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定氧化钙量。

6.6.2 试剂

6.6.2.1 三乙醇胺溶液(1+2)。

6.6.2.2 氢氧化钾溶液(200 g/L):将 200 g 氢氧化钾(KOH)溶于水中,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

6.6.2.3 氟化钾溶液(20 g/L):将 20 g 氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)置于塑料杯中,加水溶解后,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

6.6.2.4 钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂(简称 CMP 混合指示剂):配制方法详见 6.4.2.2.4。

6.6.2.5 EDTA 标准滴定溶液(0.005 mol/L):配制方法详见 6.4.2.2.6。

6.6.3 分析步骤

吸取 50.00 mL(视氧化钙含量而定)A 溶液(见 6.2.1.4.3)或 25.00 mL B 溶液(见 6.2.2.3.1)、C 溶液(见 6.3.2)于 400 mL 烧杯中[采用 B 溶液或 C 溶液时,加入 15 mL 氟化钾溶液(见 6.6.2.3),搅拌并放置 3 min~5 min],然后用水稀释至 250 mL 左右。加入 10 mL 三乙醇胺(1+2)溶液及适量的 CMP 指示剂(见 6.6.2.4)。在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 6.6.2.2)至出现绿色荧光后再过量 5 mL~8 mL(此时溶液的 pH 值大于 13),用 EDTA 标准滴定溶液(见 6.6.2.5)滴至绿色荧光消失并呈现红色。

6.6.4 分析结果的计算

氧化钙含量(w_{CaO})按公式(17)计算:

$$w_{\text{CaO}} = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{15} \times n}{m_{16} \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (17)$$

式中:

w_{CaO} ——氧化钙的含量;

T_{CaO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化钙的毫克数,单位为毫升(mL);

V_{15} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

n ——全部试样溶液与所分取试样的体积比;

m_{16} ——试样质量,单位为克(g)。

6.7 氧化镁 EDTA 容量法的测定

6.7.1 方法提要

用三乙醇胺-酒石酸钾钠联合掩蔽铝、铁、钛等元素,在 pH 10 的氨性介质中,以 K-B 为指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定钙、镁含量。

6.7.2 试剂

6.7.2.1 氨水(1+1)。

6.7.2.2 三乙醇胺溶液(1+2)。

6.7.2.3 酒石酸钾钠溶液(100 g/L):将 10 g 酒石酸钾钠($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,加水稀释至 100 mL。

6.7.2.4 氟化钾溶液(20 g/L):将 20 g 氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)置于塑料杯中,加水溶解后,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

6.7.2.5 氨水-氯化铵缓冲溶液(pH=10):将 67.5 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于水中,加入 570 mL 氨水,加水稀释至 1 L。配制后用精密 pH 试纸或酸度计检验。

6.7.2.6 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(简称 K-B 混合指示剂):称取 1.000 g 酸性铬蓝 K、2.500 g 萘酚绿 B 与 50 g 经 105 °C~110 °C 烘干过的硝酸钾(KNO_3),混合研细,保存在磨口瓶中。滴定终点颜色不正确时,可调节酸性铬蓝 K 与萘酚绿 B 的配制比例,并通过有证标准样品/标准物质进行对比确认。

6.7.2.7 EDTA 标准滴定溶液(0.005 mol/L):配制方法详见 6.4.2.2.6。

6.7.3 分析步骤

吸取 50.00 mL(视氧化钙、氧化镁含量而定)A 溶液(见 6.2.1.4.3)或 25.00 mL B 溶液(见 6.2.2.3.1)、C 溶液(见 6.3.2)于 400 mL 烧杯中[采用 B 溶液或 C 溶液时,加入 15 mL 氯化钾溶液(见 6.7.2.4)搅拌并放置 3 min],然后用水稀释至 250 mL 左右,加入 5 mL 酒石酸钾钠溶液(见 6.7.2.3),搅拌,然后加入 10 mL 三乙醇胺(1+2)溶液,搅拌。用氨水(1+1)调节溶液 pH 值约为 10,加入 20 mL 氨水-氯化铵缓冲溶液(见 6.7.2.5)及适量的 K-B 混合指示剂(见 6.7.2.6)。用 EDTA 标准滴定溶液(见 6.7.2.7)滴定,近终点时应缓慢滴定至纯蓝色。

6.7.4 分析结果的计算

氧化镁的含量(w_{MgO})按公式(18)计算:

$$w_{\text{MgO}} = \frac{T_{\text{MgO}} \times (V_{17} - V_{16}) \times n}{m_{17} \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中:

w_{MgO} ——氧化镁的含量;

T_{MgO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化镁的毫克数,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{16} ——滴定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{17} ——滴定氧化钙、氧化镁含量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

n ——全部试样溶液与所分取试样的体积比;

m_{17} ——试样质量,单位为克(g)。

6.8 氧化钾、氧化钠火焰光度法的测定

6.8.1 方法提要

试样经氢氟酸-硫酸分解,残渣用盐酸提取。以氨水和碳酸铵分离铁、铝、钙、镁。滤液中的钾、钠用火焰光度计测定。

6.8.2 试剂

6.8.2.1 氢氟酸(HF):密度为 1.15 g/cm³~1.18 g/cm³,质量分数为 40%。

6.8.2.2 硫酸(1+1)。

6.8.2.3 盐酸(1+1)。

6.8.2.4 氨水(1+1)。

6.8.2.5 碳酸铵溶液(100 g/L):将 10 g 碳酸铵[(NH₄)₂CO₃]溶解于 100 mL 水中,用时现配。

6.8.2.6 甲基红指示剂(2 g/L):将 0.2 g 甲基红溶于 100 mL 乙醇。

6.8.2.7 氧化钾、氧化钠混合标准溶液:称取已在 105 ℃~110 ℃烘过 2 h 的氯化钾 0.791 5 g 及氯化钠 0.942 9 g 置于烧杯中,加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至刻线,摇匀。此标准溶液每毫升含氧化钾及氧化钠各 0.5 mg。

6.8.3 仪器

火焰光度计,可稳定地测定钾在波长 768 nm 处和钠在波长 589 nm 处的谱线强度。

6.8.4 分析步骤

称取 0.1 g~0.2 g(视 K_2O 、 Na_2O 含量而定)试样,精确至 0.000 1 g,置于铂(或黄金)皿中,用少量水润湿。加入 15 滴硫酸(1+1)及 10 mL~15 mL 氢氟酸,置于低温电炉或电热板上,加热分解至冒尽白烟,取下,冷却。加入 8 mL 盐酸(1+1),30 mL 热水并将残渣压碎使其溶解,放在低温电炉上,煮沸 7 min~10 min,取下。加 1 滴甲基红指示剂(见 6.8.2.6),用氨水(1+1)中和至黄色,再加入 10 mL 碳酸铵溶液(见 6.8.2.5),搅拌,再置于低温电炉上加热煮沸 20 min。用快速滤纸过滤,以热水洗涤,滤液及洗液盛于 100 mL 的容量瓶(视 K_2O 、 Na_2O 含量而定)中,冷却至室温。用盐酸(1+1)中和至溶液呈微红色,然后用水稀释至刻度,摇匀。以火焰光度计按仪器使用规程进行测定。

6.8.5 工作曲线的绘制

分别将 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(分别相当于氧化钾和氧化钠各 0.50 mg、1.00 mg、2.00 mg、3.00 mg、4.00 mg、5.00 mg)移入一组 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻线,摇匀。然后分别于火焰光度计上按仪器使用规程进行测定,根据测得的检流计读数与溶液浓度的关系,分别绘制氧化钾与氧化钠的工作曲线。

6.8.6 分析结果的计算

氧化钾、氧化钠含量 w_x 按公式(19)计算:

$$w_x = \frac{c_4}{m_{18} \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中:

w_x ——氧化钾、氧化钠的含量;

c_4 ——在工作曲线上查得被测溶液中氧化钾或氧化钠的含量,单位为毫克(mg);

m_{18} ——试样质量,单位为克(g)。

6.9 氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、一氧化锰原子吸收分光光度法的测定

6.9.1 方法提要

试样用氢氟酸和高氯酸分解,盐酸浸取,氯化铯作释放剂,用原子吸收分光光度计,以空气-乙炔火焰测定溶液中氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、一氧化锰及其标准溶液的吸光度,换算成百分含量。

6.9.2 试剂

6.9.2.1 氢氟酸(HF):密度为 1.15 g/cm³~1.18 g/cm³,质量分数为 40%。

6.9.2.2 高氯酸(HClO₄):密度为 1.60 g/cm³,质量分数为 70%~72%。

6.9.2.3 盐酸:(1+1)。

6.9.2.4 硫酸:(1+1)。

6.9.2.5 氯化铯溶液(200 g/L):称取 200 g 氯化铯($SrCl_2 \cdot 6H_2O$)溶于水中,加入 50 mL 盐酸(1+1)至 1 L,保存于塑料瓶中。

6.9.2.6 三氧化二铝溶液(10 g/L):称取 0.529 2 g 金属铝(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加入 30 mL 水,放在低温电炉上,分数次滴加入 25 mL 盐酸(1+1)至完全溶解,冷却,移入 100 mL 量瓶中,用水定容至刻度,混匀。

6.9.2.7 氧化钙标准贮存溶液(1 g/L):准确称取 0.892 4 g 预先经 105 °C~110 °C 烘干 2 h 的碳酸钙,精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 烧杯中,加入少量水,盖上表面皿,沿杯壁滴加入 10 mL 盐酸(1+1),加

热微沸,以驱尽二氧化碳,冷却。移入 500 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中。

6.9.2.8 氧化镁标准贮存溶液(1 g/L):称取 0.500 0 g 预先经 950 °C 灼烧过的氧化镁,精确至 0.000 1 g,溶于 20 mL 盐酸(1+1)中,加热溶解,冷却,移入 500 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中。

6.9.2.9 氧化钾标准贮存溶液(1 g/L):称取 0.791 5 g 预先经 105 °C~110 °C 烘干 2 h 的氯化钾,精确至 0.000 1 g,溶于水中,移入 500 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中。

6.9.2.10 氧化钠标准贮存溶液(1 g/L):称取 0.942 9 g 预先经 105 °C~110 °C 烘干 2 h 的氯化钠,精确至 0.000 1 g,溶于水中,移入 500 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中。

6.9.2.11 一氧化锰标准贮存溶液(1 g/L):取一定量硫酸锰(MnSO_4 ,基准试剂或光谱纯)或含水硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,基准试剂或光谱纯)置于称量瓶中,在 (250 ± 10) °C 温度下烘干至恒量,所获得的产物为无水硫酸锰(MnSO_4)。称取 1.064 2 g 无水硫酸锰,精确至 0.000 1 g,置于烧杯中,加水溶解后,加入约 1 mL 硫酸(1+1),移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

6.9.2.12 混合标准贮存溶液:分别吸取 25.00 mL 氧化钙标准贮存溶液(见 6.9.2.7)、氧化镁标准贮存溶液(见 6.9.2.8)、氧化钾标准贮存溶液(见 6.9.2.9)、氧化钠标准贮存溶液(见 6.9.2.10)、一氧化锰标准贮存溶液(见 6.9.2.11)各标准贮存溶液于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中,此溶液每毫升含氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、一氧化锰均为 50 μg 。

6.9.2.13 标准系列溶液 I (测定时用):准确吸取混合标准贮存溶液(见 6.9.2.12)2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL、14.00 mL、16.00 mL、18.00 mL、20.00 mL 分别放入一组 100 mL 容量瓶中。加入 4 mL 三氧化二铝溶液(见 6.9.2.6)、8 mL 盐酸(1+1)和 5 mL 氯化锶溶液(见 6.9.2.5),用水稀释至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶。此标准系列溶液分别含氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、一氧化锰各为 1 $\mu\text{g/mL}$ 、2 $\mu\text{g/mL}$ 、3 $\mu\text{g/mL}$ 、4 $\mu\text{g/mL}$ 、5 $\mu\text{g/mL}$ 、6 $\mu\text{g/mL}$ 、7 $\mu\text{g/mL}$ 、8 $\mu\text{g/mL}$ 、9 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 。

6.9.3 仪器

带有钙、镁、钾、钠、锰元素空心阴极灯的原子吸收分光光度计。

6.9.4 分析步骤

称取 0.1 g~0.2 g(视试样中 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MnO 含量而定)试样,精确至 0.000 1 g,于铂皿或铂坩埚中,用少量水润湿,加入 2 mL 高氯酸,10 mL 氢氟酸。放在低温电炉或砂浴中,加热分解至冒尽白烟,取下,稍冷。用少量水冲洗皿壁,再加入 2 mL 高氯酸,继续加热至白烟冒尽,取下冷却。加入 8 mL 盐酸(1+1)及 10 mL 水,低温加热至盐类溶解,取下,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 氯化锶溶液(见 6.9.2.5),用水定容至刻度,摇匀,澄清。此溶液为 D 溶液。

按照仪器操作规程将仪器调节至最佳工作状态。用空气-乙炔火焰,以试剂空白作参比,对 D 溶液和标准系列溶液 I (见 6.9.2.13)进行测定,从而计算得出待测溶液质量分数。

6.9.5 分析结果的计算

氧化物含量 w_y 按公式(20)计算:

$$w_y = \frac{c_x \times V_{18} \times n}{m_{19} \times 10^6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(20)$$

式中:

- w_y ——氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、一氧化锰的含量;
- c_x ——待测溶液中元素氧化物质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- V_{18} ——被测试液的体积,单位为毫升(mL);

n ——试样溶液稀释的倍数；

m_{19} ——试样的质量，单位为克(g)。

6.10 三氧化硫(全硫)的测定

6.10.1 方法提要

在弱酸性溶液中，硫酸根离子与钡离子生成硫酸钡白色沉淀。沉淀过滤后，于 800 ℃～950 ℃温度下灼烧，以硫酸钡形式称量。

6.10.2 试剂

6.10.2.1 硝酸(HNO₃)：密度为 1.39 g/cm³～1.41 g/cm³，质量分数为 65%～68%。

6.10.2.2 高氯酸(HClO₄)：密度为 1.60 g/cm³，质量分数为 70%～72%。

6.10.2.3 氢氟酸(HF)：密度为 1.15 g/cm³～1.18 g/cm³，质量分数为 40%。

6.10.2.4 盐酸(1+1)。

6.10.2.5 氨水(1+1)。

6.10.2.6 六次甲基四胺溶液(200 g/L)：称取 200 g 六次甲基四胺溶于 1 L 的水中。

6.10.2.7 氯化钡溶液(100 g/L)：将 100 g 氯化钡(BaCl₂·2H₂O)溶于水中，加水稀释至 1 L，必要时过滤后使用。

6.10.2.8 硝酸银溶液(10 g/L)：将 1 g 硝酸银(AgNO₃)溶于水中，加入 1 mL 硝酸，加水稀释至 100 mL，贮存于棕色瓶中。

6.10.3 分析步骤

称取 0.5 g～1 g 试样，精确至 0.000 1 g，置于铂皿中，加入 2 mL 硝酸，1 mL 高氯酸和 10 mL 氢氟酸，于低温电炉上加热蒸发至白烟冒尽，冷却。再加入 5 mL 氢氟酸重复处理一次。加入 20 mL 水及 8 mL 盐酸(1+1)，加热至盐类溶解，转移至 400 mL 烧杯中。加氨水(1+1)调至 pH 4，加入 5 mL 六次甲基四胺溶液(见 6.10.2.6)，加热煮沸 3 min～5 min。取下，趁热用快速滤纸过滤，用热水洗涤沉淀 8～10 次，弃去沉淀。向滤液中加入 1 mL 盐酸(1+1)，加水稀释至约 200 mL～250 mL，加热煮沸，在不断搅拌下滴加 10 mL 热的氯化钡溶液(见 6.10.2.7)，继续煮沸 10 min，取下，常温下静置 12 h～24 h 或温热处静置至少 4 h。用慢速定量滤纸过滤，用温水洗涤，用胶头擦棒和定量滤纸片擦洗烧杯及玻璃棒，洗涤至无氯离子反应为止[用硝酸银溶液(见 6.10.2.8)检验]。将滤纸及沉淀移入已恒量的铂(或瓷)坩埚中，灰化后，在 800 ℃～950 ℃下灼烧 30 min 以上取出，反复灼烧直至恒量或者在 800 ℃～950 ℃下灼烧约 1 h(有争议时，以反复灼烧直至恒量的结果为准)，放入干燥器中冷却至室温，称量。

6.10.4 分析结果的计算

三氧化硫含量(w_{SO_3})按公式(21)计算：

$$w_{\text{SO}_3} = \frac{m_{20} \times 0.3430}{m_{21}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (21)$$

式中：

w_{SO_3} ——三氧化硫的含量；

m_{20} ——灼烧后沉淀的质量，单位为克(g)；

m_{21} ——试样的质量，单位为克(g)；

0.3430 ——硫酸钡对三氧化硫的换算系数。

7 X 射线荧光光谱法

7.1 方法提要

X 射线荧光分析方法(XRF)测定 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 SO_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 、 MnO 等成分。在玻璃熔片上测量待测元素特征 X 射线的强度,根据校准曲线或校正方程式分析,计算出待测成分的含量。如果元素间的效应显著影响校准精度,应进行元素间干扰效应校正。该方法是基于熔融样片,使用标准样品/标准物质进行分析确认其技术指标,则分析结果认为同等有效。

7.2 试剂

7.2.1 纯试剂

所用试剂应不低于分析纯,尽可能使用纯的氧化物或碳酸盐,除了不能形成稳定的氧化物或碳酸盐的元素,如硫、氯、溴和磷等,但应保证准确的化学计量。

制备熔片时称量的试剂应无水(或对水分进行校正),氧化物应不含二氧化碳,应知道试剂的氧化态。用规定的程序保证正确的氧化态。

用于制备校准标准熔片的试剂应为纯度不低于 99.95%(不含水分和二氧化碳)的氧化物或碳酸盐。所使用试剂的组成应为已知的,在使用前应进行以下处理。

- 二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)和氧化镁(MgO)的烧失量测定步骤:在 $(1175 \pm 25)^\circ\text{C}$ 或 $950^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 下灼烧过 2 h。在干燥器中冷却至室温,并反复称量。依据烧失量,称量适宜质量。
- 三氧化二铁(Fe_2O_3)、氧化钛(TiO_2)干燥步骤:在 $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$ 下灼烧过 1 h。在干燥器中冷却至室温后使用。
- 碳酸钙(CaCO_3)、碳酸钾(K_2CO_3)、碳酸钠(Na_2CO_3)干燥步骤:在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 烘过 2 h。在干燥器中冷却至室温后使用。

7.2.2 熔剂

7.2.2.1 熔剂的选择

用于黏土分析的熔剂:质量分数为 33%的四硼酸锂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)加 67%的偏硼酸锂(LiBO_2)、100%的四硼酸锂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)或它们的其他比例的混合物。

预先熔融熔剂的优点是水分含量低。已经证明减小熔剂颗粒粒度可改善在给定温度下的熔融状况。

7.2.2.2 熔融

在确定的条件下应使试样全部被熔剂溶解,而且在熔样制片过程中不应溢出。

7.2.2.3 熔剂的纯度

熔剂相对于被测元素应无杂质。应对每批试剂进行检验。当更换试剂批次时,应制作玻璃熔片进行检查(见 7.5.4)。

7.2.2.4 熔剂中的水分

预先熔融过的熔剂的烧失量应不大于 0.50%。如果熔剂中含有水分,应先在适宜的温度下烘干。

7.2.2.5 熔剂与试料的比例

熔剂与试料质量的比例(稀释比)选择应满足 7.5.2 给定的技术要求。在校准时所用的熔剂与试料的质量比例也同样应用于其后的分析中。熔剂与试料质量的比例大于 1 时,熔剂中的杂质会影响测定结果。熔剂的比例越高,影响越大。根据特定的铸模选择试料和熔剂的总质量,且该质量要保持不变。

7.2.2.6 脱模剂

必要时可使用少量的脱模剂,加到熔融物中可以防止冷却时玻璃熔片发生破裂并易于脱模,如溴化锂、溴化铵、碘化锂、碘酸锂或碘化铵。如果使用脱模剂,所有的熔片均应使用相同量的脱模剂并采用相同的制片步骤。

7.2.2.7 氧化剂

如果试样中含有一定量的低价态元素,在熔片时加入少量的氧化剂,如硝酸铵。

7.3 仪器与设备

7.3.1 X 射线荧光分析仪:能满足 7.5.2 性能指标的要求。

7.3.2 天平:精确至 0.000 1 g。

7.3.3 铂金坩埚和铸模:坩埚和铸模应为铂合金,如 95%铂/5%金。铸模内部底面应保持光洁平整且无缺陷。

7.3.4 盖子:可选择用铂合金制成。

7.3.5 熔炉:用于灼烧试剂或熔融样品的熔炉,如电阻炉、高频感应电炉,可控制温度高达 1 100 ℃,精确至 ±25 ℃。

7.3.6 自动熔样设备:用于自动制备玻璃熔片,应满足 7.5.2 的技术指标。

7.3.7 冷却装置:可采用压缩空气喷嘴对准模底部的中心位置直吹,使熔体快速冷却,以得到均匀的玻璃熔片并且容易与铸模分离;也可采用水冷却金属板。通常情况下,在空气中冷却是足够的。

7.3.8 流动气体:尽可能保持在恒定的室温。为了防止正比计数管灵敏度的漂移,控制气瓶及输送管线的温度是非常重要的。输送管道应尽可能短,并且尽可能放在安置光谱仪的温控室内。若不可能,应将气瓶放置在温度控制柜(室温 ±2 ℃)内,否则应放在一个恒定室温的地方。同样的原因,新气瓶在使用前应在室内至少恒温 2 h。气瓶中的气体快用尽时,气体的组成会发生变化,应在气体全部用尽前及时更换气瓶。

注:该气体用于有流气式正比计数管的 X 射线荧光分析仪。

7.4 试样片的制备

7.4.1 玻璃熔片的制备

7.4.1.1 试样的称量

按选择的稀释比分别称量试样、熔剂和脱模剂,精确至 0.000 1 g。脱模剂如为液态,应通过微量移液管加入。所用试样可用下述两种方法之一进行称量。

a) 称量未灼烧过的试样:用未灼烧过的试样制备玻璃熔片时,应称量试样的质量(m_{22})按公式(22)计算:

$$m_{22} = m_{23} \times \frac{100\%}{100\% - w_{1.01}} \dots\dots\dots (22)$$

式中:

m_{22} ——应称量的未灼烧过的试样质量,单位为克(g);

m_{23} ——制备玻璃熔片所需的试样质量,单位为克(g);

w_{LOI} ——测得的烧失量。

- b) 称量灼烧过的试样:按 6.1 灼烧试样。灼烧过的试样贮存于干燥器中。当用灼烧过的试样制备玻璃熔片时,应快速称量试样,以防污染。如果试样中碳酸盐含量较高,灼烧时可能发生溅失;如含有碳化物、铁或其他金属,将与铂发生反应,损坏坩埚。这时,应该用灼烧过的试样制备玻璃熔片。灼烧的试样质量应不超过 5 g,因为反复灼烧大量的试样很难达到恒量。如果灼烧大量的试样时,应将第一次灼烧后的大块试样碾碎。

7.4.1.2 熔样步骤

熔样前,应将试样、熔剂和脱模剂充分混合。如果使用液体脱模剂,应在熔样前将试样和熔剂进行混合,在低温下加热除去水分,然后再加入液体脱模剂。在选定的控制温度的电炉内,在规定的时间内(如 10 min)熔融该混合物,其间应不时地摇动,直至试样熔解,且熔融物均匀。

应根据试样和被测元素的类型选择适宜的熔融温度。

7.4.1.3 玻璃熔片的铸造

熔片的测量表面应平整光滑,无气泡,无污点,应用以下方法制备玻璃熔片。

- 炉外铸造:熔融 5 min 后从炉中取出铸模,放在一个水平面上。从炉中取出坩埚,立即取下坩埚的盖子,将熔融物注入铸模里。
- 炉内铸造:熔融 5 min 后取出坩埚盖子,在炉内将熔融物注入铸模里,尽可能将熔融物全部转移至铸模里。从炉中取出铸模,放在一个水平面上。
- 二合一熔铸模具:熔融 5 min 后从炉中取出熔铸模具,摇动,确保将全部熔融物转移至圆的模具中。
- 喷灯加热模具:将制备好的熔融物注入预热的铸模中后,关闭喷灯。
- 在熔铸模具内:熔融之后,将熔融物留在熔盘中,从炉中取出熔盘。

7.4.1.4 熔片的冷却

将铸模放在水平面上冷却。如果需要快速冷却,当熔体由红热状态冷却后,将铸模置于压缩空气流上方的水平位置冷却(或用水冷板)。使压缩空气能直接吹至铸模底部中心。当熔片已成固体并自动脱模后,关掉压缩空气。

有必要在此阶段小心地轻敲铸模,促使熔片从铸模中脱模。

7.4.2 自动制备玻璃熔片

可用自动熔样设备制备熔片。

7.4.3 玻璃熔片的贮存

应防止由于温度和湿度条件不适宜而导致熔片损坏,例如可以将熔片贮存于聚乙烯自封袋中。若实验室条件可以适当控制(如有空调),则应将袋子放在干燥器中;若环境条件不能控制,则应将其贮存于 25 °C~30 °C 的温控箱中。

聚乙烯袋中所含的抗硬化剂可对玻璃熔片表面产生污染(此影响对轻元素较为明显)。长期贮存后,在使用前应用乙醇或丙酮彻底清洗表面。

注:已见诸报道的污染来源如下:硫来源于光谱仪中的真空油或实验室空气;钠和氯来源于接触手;如果实验室靠

近海边,钠和氯来源于空气;钠和钾来源于香烟烟气。

将熔片贮存于密封的聚乙烯袋中,再放入干燥器中。长期贮存后,在使用前应用乙醇或丙酮彻底清洗表面。

7.5 校准和验证

7.5.1 校准和验证样品

7.5.1.1 系列校准样品的配制

使用与待测试样相同的物料、纯试剂、标准样品/标准物质,制备一系列熔片或压片作为校准标准样品。该系列校准样品应覆盖每种被测元素的浓度范围,且应有较均等的含量梯度,校准样品中每种元素变化应相互独立。每一系列不少于7个样品,通常制备的系列校准样品多于10个。

系列校准样品的制备应遵守 GB/T 15000 系列标准或 JJF 1343 技术规范。

系列校准样品的定值方法可采用本文件分析方法进行,应溯源到有证标准样品/标准物质。用于溯源的有证标准样品/标准物质中的主成分的质量分数宜尽可能与待定值的校准样品相近。

用化学分析方法确定校准样品中各成分的质量分数。宜采用不同原理的测定方法,且多家实验室定值。

7.5.1.2 验证校准曲线用有证标准样品/标准物质或质控标准样品

不使用制备的系列校准标准样品(见 7.5.1.1)时,可以选择一个或多个质控标准样品,其成分在每种被测元素的校准范围内,与系列标准样品同源,制备方法亦同,也可以准备满足 7.5.1.1 要求的有证标准物质。

7.5.1.3 强度校正样品/监控样品

使用一个或多个样品(玻璃熔片或其他稳定材质)时,每个成分给出的强度高低类似于每个被分析元素的校准范围。如果使用多个样品,则对每个元素选择高含量和低含量的样品。这些样品应不同于系列校准标准(见 7.5.1.1)。这些样品应足够稳定,避免被 X 射线过度照射,以防老化。

考虑仪器的老化(X 光管、探测器等)因素,用这些样品计算一个校正系数,以对测量到的原始强度进行校正。

7.5.1.4 重校准标准样品

选择两个系列校准样品(见 7.5.1.1),比如工作曲线的低样和高样(每种被测元素宜具有相关的高含量和低含量值)对工作曲线进行校准,贮存以供以后参考。

如果强度漂移校正步骤(见 7.5.3.2)不能充分地校正仪器的漂移,则应对校准曲线方程进行调整。

7.5.1.5 光谱仪控制样品

在校准范围内或接近校准范围准备并贮存一个或多个熔片。可使用验证校准曲线用有证标准样品(见 7.5.1.2)。如果熔片与初始测定结果的偏差超出表 1 中所列的同一实验室的允许差,则怀疑熔片老化,应准备一个替代的熔片。

7.5.1.6 制样过程控制样品

制备一个验证校准曲线用有证标准样品(见 7.5.1.2)的熔片,用作制样过程控制样品。

7.5.2 校准的建立和验证

7.5.2.1 校准样品灼烧基含量

采用玻璃熔片制作校准曲线时,浓度坐标采用校准样品的灼烧基含量。校准样品的灼烧基浓度按公式(23)计算:

$$w_{\text{FI}} = w_{\text{RI}} \times \frac{100\%}{100\% - w_{\text{LOI}}} \quad \dots\dots\dots (23)$$

式中:

w_{FI} ——校准样品的灼烧基中某元素的含量;
 w_{RI} ——校准样品的收到基中某元素的含量;
 w_{LOI} ——校准样品中烧失量。

7.5.2.2 校准曲线方程的建立

7.5.2.2.1 校准曲线

在选定的工作条件下,用 X 射线荧光光谱仪测量一系列的校准标准样品或试样成分相近的有证标准样品/标准物质熔片中的每种被测元素的谱线强度。在测量得到的 X 射线强度与元素含量之间建立校准关系,包括对质量吸收的校正和谱线叠加的校正。

在一个合理的计数时间内(例如 200 s),测量并记录所有校准熔片或压片中每种被测元素的谱线强度。利用回归分析,例如用最小二乘法,按公式(24)建立每种被测元素的校准曲线:

$$w_i = aI_i^2 + bI_i + c \quad \dots\dots\dots (24)$$

式中:

w_i ——标准样品中成分 i 的含量;
 I_i ——成分 i 的 X 射线强度;
 a, b, c ——系数(一次方程时 $a=0$)。

7.5.2.2.2 校准方程

如果元素间的效应显著影响校准精度,例如钾对钙的影响,则应进行校正。综合校准、基体效应校正和谱线重叠干扰校正,用数学公式(25)回归计算,如:

$$w_i = (aI_i^2 + bI_i + c)(1 + \sum \alpha_{ij}w_j) + \sum \beta_{ij}w_j \quad \dots\dots\dots (25)$$

式中:

w_i ——标准样品中成分 i 的含量;
 I_i ——成分 i 的 X 射线强度;
 a, b, c ——系数(一次方程时 $a=0$);
 α_{ij} ——共存成分 j 对成分 i 的理论 α 系数;
 w_j ——共存成分 j 的含量;
 β_{ij} ——共存成分 j 重叠校正系数。

7.5.2.3 校准的验证

通过对至少一个验证校准曲线用标准样品(见 7.5.1.2,有证标准样品/标准物质)的重复测定,对被测元素校准的准确度进行验证。

被测成分的允许差应在表 1 所列的同一实验室的允许差内。

如果被测成分的允许差超出表 1 所列的同一实验室的允许差,则该校准无效,应考虑:

- a) 调整对元素间干扰的校正;
- b) 所使用的一套标准样品是否适当;
- c) 确定其他因素,并采取适当的校正措施;
- d) 按照 7.5.2 重新校准曲线和方程的建立。

7.5.2.4 重复性的确认

7.5.2.4.1 一般要求

当使用一个新的光谱仪,或对光谱仪、制备程序进行了重大调整后,应进行分析的重复性验证。

7.5.2.4.2 光谱仪的重复性

在不超过一周的时间内,重复测定同一个光谱仪控制样品(见 7.5.1.5)熔片,至少 10 次。记录平均值并且计算其标准偏差。为了验证仪器的重复性,标准偏差应不大于表 1 所列的同一实验室的允许差的 $1/3$ 。

如果该仪器重复性未通过验证,应检查下述各项,并对重复性进行再次验证:

- a) 检查仪器的稳定性(气流、温度调节等);
- b) 增加计数时间;
- c) 增大熔片中试料与熔剂的比例,提高灵敏度。

7.5.2.4.3 方法的重复性

在经过一段适当的时间周期后,准备至少 10 个不同制备过程的制样过程控制样品(见 7.5.1.6)。记录平均值并计算其标准偏差。为了验证方法的重复性,标准偏差应不大于表 1 中所列的同一实验室允许差的 $1/2$ 。

如果标准偏差大于表 1 中所列的同一实验室允许差的 $1/2$,则该方法的重复性是无效的,应考虑:

- a) 检查仪器的稳定性(如气流、温度调节等);
- b) 增加计数时间;
- c) 增大熔片中试料与熔剂的比例,提高灵敏度;
- d) 提高样品细度;
- e) 熔融时提高熔样温度或延长熔样时间;
- f) 在压片时考虑使用助磨剂或粘合剂;
- g) 增加制作压片时的压制时间或压力。

7.5.2.5 强度校正样品的初始值

在初次校准时,记录强度校正样品/监控样品(见 7.5.1.3)的初始值。

注:通常把这些值贮存在软件中。

贮存相应的样品以供参考。

7.5.2.6 重校准标准样品的初始值

在初次校准时,记录重校准标准样品(见 7.5.1.4)的初始值。

注:一般按 7.5.1.4 定义两个校准标准(见 7.5.1.1)作为重校准标准样品。

7.5.2.7 光谱仪控制样品的初始值

在初次校准时,记录光谱仪控制样品的平均值,按 7.5.2.4.2 进行计算。

如果怀疑光谱仪控制样品老化,应制作一个新的熔片,并且确定新的初始值。

7.5.2.8 制样过程控制样品的初始值

在初次校准时,记录按 7.5.2.4.3 计算的平均值,作为制样过程控制样品的初始值。

7.5.3 光谱仪的监测

7.5.3.1 熔片校准的重新验证

如果测定结果与初始数据相比,其差不大于表 1 中所列的同一实验室允许差,则熔片校准是有效的。

7.5.3.2 强度漂移的校正

如有必要应对每种被测元素计算其校正系数,以补偿由于 X 光管、探测器等老化而引起的强度漂移。随后,将校正后的强度应用于校准方程中,得到含量。

注:在许多应用软件中,强度漂移校正用于每种被测元素所有的校准。

强度随时间的漂移应很小且有规律。如果强度突然下降,说明仪器出了问题。这时,用这种方法校正强度漂移是不合适的。

7.5.3.3 重校准

如果强度漂移的校正(见 7.5.3.2)不足以得到准确的分析验证结果(大于表 1 所列的不同实验室允许差)时,可将重校准标准样品得到的校正系数应用在校准曲线中。

由于仪器的漂移而对校准方程的修正应比较小,且随着时间的变化有一定的规律。如果分析结果急速或严重偏离,则表明仪器或分析操作有问题,此时用重校准方法校正是不合适的。

7.5.4 制样过程的监测

7.5.4.1 熔片和压片的制样验证

通常,当检测数据发生漂移时,应检查整个分析过程,包括熔片、压片的制备和光谱仪的测量。制备新制样过程控制样品(见 7.5.1.6)时,应满足下列要求:

- 新的分析结果与初始值(见 7.5.2.8)差别应在表 1 所列的不同实验室允许差范围内;
- 新的分析结果的平均值与有证标准物质或工业标准物质的证书值相比较,其差别应在表 1 所列的不同实验室允许差范围内。

7.5.4.2 制样偏差的补救措施

如果测定不能满足 7.5.4.1 重复性限的要求,则应检查是否存在下列情况:

- 熔剂的烧失量增加;
- 制样设备引起的漂移(检查温度、细度、样品表面的质量等);
- 使用了一批新的熔剂;
- 使用了新的熔片;
- 改变或修改了样品的制备程序,例如,由手工改变为自动;
- 采用了新类型的熔剂,或试料与熔剂的比例发生了变化;
- 其他程序或仪器发生了变化。

若为 a)和 b)情况,应采取补救措施,重新检查分析;若为其他情况,应进行全面的重新校准,包括重新制备 7.5.1 所述的所有样品。

7.6 结果的计算与表示

通过校正过的校准曲线(见 7.5.2.2.1)计算熔融基中各种元素的含量,必要时考虑元素间的干扰(见 7.5.2.2.2)。

直接粉末压片法的测定结果:通过校准曲线和方程计算被测元素的含量,以质量分数表示。

熔融法的测定结果:根据未灼烧试样(收到基)中烧失量($w_{L,OI}$)的结果,按公式(26)将灼烧基结果换算成收到基结果:

$$w_{R2} = w_{F2} \times \frac{100\% - w_{L,OI}}{100\%} \quad \dots\dots\dots (26)$$

式中:

w_{R2} ——试样收到基的测定结果;

w_{F2} ——试样灼烧基的测定结果;

$w_{L,OI}$ ——未灼烧试样中烧失量。

8 电感耦合等离子体发射光谱法

8.1 方法提要

试料用氢氟酸-高氯酸分解,用盐酸浸取,溶液经 ICP-OES 检测,不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱,分别测定待测元素的发射光谱强度。特征光谱的强弱与试样中原子含量有关,通过与标准溶液所对应的元素的光谱强度进行比较,定量测定试样中 Fe_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 MnO 、 ZnO 、 P_2O_5 、 SO_3 含量。

8.2 试剂

8.2.1 盐酸(HCl):优级纯,密度为 $1.18\text{ g/cm}^3 \sim 1.19\text{ g/cm}^3$,质量分数为 $36\% \sim 38\%$ 。

8.2.2 硝酸(HNO_3):优级纯,密度为 $1.39\text{ g/cm}^3 \sim 1.41\text{ g/cm}^3$,质量分数为 $65\% \sim 68\%$ 。

8.2.3 硫酸(H_2SO_4):优级纯,密度为 1.84 g/cm^3 ,质量分数为 $95\% \sim 98\%$ 。

8.2.4 氢氟酸(HF):优级纯,密度为 $1.15\text{ g/cm}^3 \sim 1.18\text{ g/cm}^3$,质量分数为 40% 。

8.2.5 高氯酸($HClO_4$):优级纯,密度为 1.60 g/cm^3 ,质量分数为 $70\% \sim 72\%$ 。

8.2.6 盐酸(1+1)。

8.2.7 硫酸(1+1)。

8.2.8 三氧化二铁标准溶液(含 Fe_2O_3 1 mg/mL):称取 1.000 g 已在 $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$ 灼烧过 1 h 或 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 烘过 2 h 的三氧化二铁(Fe_2O_3 ,基准试剂),精确至 0.000 g ,置于 300 mL 烧杯中,加入少量水润湿后,加入 50 mL 盐酸(1+1),盖上表面皿,加热溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标准溶液每毫升含 1 mg 三氧化二铁。

8.2.9 氧化镁标准溶液(含 MgO 1 mg/mL):称取 1.000 g 已在 $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$ 灼烧过 1 h 的氧化镁(MgO ,基准试剂或光谱纯),精确至 0.000 g ,置于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 水,再缓缓加入 20 mL 盐酸(1+1),盖上表面皿,低温加热至全部溶解,冷却至室温后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此标准溶液每毫升含 1 mg 氧化镁。

8.2.10 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 1 mg/mL):称取 0.599 g 已在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干过 2 h 的高纯钛(纯度不小于 99.99%),精确至 0.000 g ,置于烧杯中,加入 100 mL 硫酸(1+1),加热溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标准溶液每毫升含 1 mg 二氧化钛。

8.2.11 氧化钾标准溶液(含 K_2O 1 mg/mL):称取 1.582 g 已在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干过 2 h 的氯化钾(KCl ,基准试剂或光谱纯),精确至 0.000 g ,置于烧杯中,加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水

稀释至刻度,摇匀,此标准溶液每毫升含 1 mg 氧化钾。

8.2.12 氧化钠标准溶液(含 Na_2O 1 mg/mL):称取 1.885 9 g 已在 105 °C~110 °C 烘干过 2 h 的氯化钠(NaCl ,基准试剂或光谱纯),精确至 0.000 1 g,置于烧杯中,加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标准溶液每毫升含 1 mg 氧化钠。

8.2.13 一氧化锰标准溶液(含 MnO 1 mg/mL):称取 2.128 1 g 已在(250±10) °C 烘干过 2 h 的无水硫酸锰(MnSO_4 ,基准试剂或光谱纯),精确至 0.000 1 g,置于烧杯中,加水溶解后,加入约 20 mL 硫酸(1+1),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.14 氧化锌标准溶液(含 ZnO 1 mg/mL):称取 1.000 0 g 氧化锌(ZnO ,纯度不小于 99.99%),精确至 0.000 1 g,置于烧杯中,加入 50 mL 水,再加入 20 mL 盐酸(1+1),加热溶解,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.15 混合标准溶液 A(含混合氧化物各 100 $\mu\text{g/mL}$):分别移取 100 mL 三氧化二铁标准溶液(见 8.2.8)、氧化镁标准溶液(见 8.2.9)、二氧化钛标准溶液(见 8.2.10)、氧化钾标准溶液(见 8.2.11)、氧化钠标准溶液(见 8.2.12)、一氧化锰标准溶液(见 8.2.13)、氧化锌标准溶液(见 8.2.14),置于 1 000 mL 容量瓶中,加入 30 mL 盐酸,用水稀释到刻度,摇匀。

8.2.16 混合标准溶液 B(含混合氧化物各 50 $\mu\text{g/mL}$):分别移取 50 mL 三氧化二铁标准溶液(见 8.2.8)、氧化镁标准溶液(见 8.2.9)、二氧化钛标准溶液(见 8.2.10)、氧化钾标准溶液(见 8.2.11)、氧化钠标准溶液(见 8.2.12)、一氧化锰标准溶液(见 8.2.13)、氧化锌标准溶液(见 8.2.14),置于 1 000 mL 容量瓶中,加入 35 mL 盐酸,用水稀释到刻度,摇匀。

8.2.17 混合标准溶液 C(含混合氧化物各 25 $\mu\text{g/mL}$):分别移取 25 mL 三氧化二铁标准溶液(见 8.2.8)、氧化镁标准溶液(见 8.2.9)、二氧化钛标准溶液(见 8.2.10)、氧化钾标准溶液(见 8.2.11)、氧化钠标准溶液(见 8.2.12)、一氧化锰标准溶液(见 8.2.13)、氧化锌标准溶液(见 8.2.14),置于 1 000 mL 容量瓶中,加入 36 mL 盐酸,用水稀释到刻度,摇匀。

8.2.18 混合标准溶液 D(含混合氧化物各 10 $\mu\text{g/mL}$):移取 100 mL 混合标准溶液 A(见 8.2.15)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 36 mL 盐酸,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.19 混合标准溶液 E(含混合氧化物各 5 $\mu\text{g/mL}$):移取 100 mL 混合标准溶液 B(见 8.2.16)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 36 mL 盐酸,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.20 混合标准溶液系列 F(含混合氧化物各 1 $\mu\text{g/mL}$):移取 100 mL 混合标准溶液 D(见 8.2.18)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 36 mL 盐酸,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.21 混合标准溶液系列 G(含混合氧化物各 0.1 $\mu\text{g/mL}$):移取 100 mL 混合标准溶液 F(见 8.2.20)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 36 mL 盐酸,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.22 三氧化硫标准溶液(含 SO_3 1 mg/mL):称取 1.774 2 g 已在 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的硫酸钠(Na_2SO_4 ,基准试剂),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,加入 100 mL 水,加热溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标准溶液每毫升含 1 mg 三氧化硫。

8.2.23 三氧化硫标准溶液系列:移取 10 mL、25 mL、50 mL、100 mL 三氧化硫标准溶液(见 8.2.22)置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此系列标准溶液的三氧化硫质量浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 、25 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 。

8.2.24 三氧化硫标准溶液(含 SO_3 1 $\mu\text{g/mL}$):移取 100 mL 含三氧化硫为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液(见 8.2.23)置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此标准溶液的三氧化硫质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 。

8.2.25 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 1 mg/mL):称取 1.917 5 g 经 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的磷酸二氢钾(KH_2PO_4 ,基准试剂),精确至 0.000 1 g,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标准溶液的五氧化二磷质量浓度为 1 mg/mL。

8.2.26 五氧化二磷标准溶液系列:移取 10 mL、25 mL、50 mL、100 mL 五氧化二磷标准溶液(见 8.2.25)置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此系列标准溶液的五氧化二磷质量浓度分别为

10 $\mu\text{g/mL}$ 、25 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 。

8.2.27 五氧化二磷标准溶液(质量浓度为 5 $\mu\text{g/mL}$)：移取 100 mL 五氧化二磷质量浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液(见 8.2.26)置于 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此标准溶液的五氧化二磷质量浓度为 5 $\mu\text{g/mL}$ 。

8.2.28 五氧化二磷标准溶液(质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$)：移取 100 mL 五氧化二磷质量浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液(见 8.2.26)置于 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此标准溶液的五氧化二磷质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 。

8.2.29 五氧化二磷标准溶液(质量浓度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$)：移取 100 mL 五氧化二磷质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液(见 8.2.28)置于 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此标准溶液的五氧化二磷质量浓度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 。

8.3 仪器与设备

等离子发射光谱仪，能够检测不同元素的原子激发或电离时发射出的特征光谱。

8.4 三氧化二铁、氧化镁、氧化钛、氧化钾、氧化钠、一氧化锰、氧化锌、五氧化二磷的测定

8.4.1 分析步骤

称取约 0.1 g 试样，精确至 0.000 1 g，置于铂皿或聚四氟乙烯烧杯中，加入少量水润湿，加入 0.5 mL 高氯酸，摇动使试料分散。加入 10 mL~15 mL 氢氟酸，放入通风橱内的电炉上低温加热，以防溅失，蒸发至冒高氯酸白烟，冷却。加入 5 mL 氢氟酸，继续加热蒸发至白烟冒尽，冷却。加入 4 mL 盐酸，温热 3 min~4 min，加入 20 mL 水，继续加热浸取 15 min~20 min，冷却，用快速滤纸过滤，用热水洗涤，滤液及洗液收集于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，待测。

根据使用的仪器型号，选择适当的工作参数(如功率，观察高度，清洗时间等)，分别测定空白溶液、标准溶液(合适的浓度)和上述待测液中各待测元素的发射光谱强度。测定波长参考厂家推荐值。

8.4.2 分析结果的计算

8.4.2.1 工作曲线的绘制

分别以各氧化物标准溶液质量浓度为横坐标，强度为纵坐标，绘制工作曲线。

8.4.2.2 结果的计算

各氧化物含量(w)按公式(27)计算：

$$w = \frac{c_5 \times V_{19}}{m_{24} \times 10^6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (27)$$

式中：

w ——各氧化物的含量；

c_5 ——在工作曲线上查得的各氧化物的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

V_{19} ——试样溶液定容体积，单位为毫升(mL)；

m_{24} ——试料质量的数值，单位为克(g)。

8.5 硫酸盐三氧化硫的测定

8.5.1 分析步骤

称取约 0.5 g 试样，精确至 0.000 1 g，置于 200 mL 烧杯中，加入约 40 mL 水，搅拌使试样完全分散，在

搅拌下加入 10 mL 盐酸(1+1),用平头玻璃棒压碎块状物,加热煮沸并保持微沸 10 min~15 min。用中速滤纸过滤,用热水洗涤 10~12 次,滤液及洗涤液收集到 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,待测。

根据使用的仪器型号,选择适当的工作参数(如功率,观察高度,清洗时间等),分别测定空白溶液、三氧化硫标准溶液(合适的浓度)和上述待测液中硫元素的发射光谱强度。测定波长参考厂家推荐值。

8.5.2 分析结果的计算

8.5.2.1 工作曲线的绘制

以三氧化硫标准溶液质量浓度为横坐标,强度为纵坐标,绘制工作曲线。

8.5.2.2 结果的计算

三氧化硫含量(w_{SO_3})按公式(28)计算:

$$w_{\text{SO}_3} = \frac{c_6 \times V_{20}}{m_{25} \times 10^6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (28)$$

式中:

w_{SO_3} ——三氧化硫的含量;

c_6 ——在工作曲线上查得的三氧化硫的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_{20} ——试样溶液定容体积,单位为毫升(mL);

m_{25} ——试料质量的数值,单位为克(g)。

9 测定结果的允许差

9.1 同一试样应进行平行分析,若其差值比表 1 所列允许误差大,则应重新称样进行再次分析测试;若在允许误差范围内,则取其平均值。平均值按有效数字修约规则,修约至小数点后第二位。

9.2 在进行分析时,应随同试样做空白试验,修正百分含量。

表 1 测定结果的允许差

成分	含量范围 %	同一实验室的允许差 %	不同实验室的允许差 %
烧失量	<10	0.25	0.30
	10~15	0.30	0.35
SiO_2	40~55	0.30	0.35
	55~70	0.35	0.40
Al_2O_3	10~25	0.30	0.35
	25~50	0.35	0.40
Fe_2O_3	0.1~1.0	0.06	0.10
	1.0~2.5	0.10	0.15
	2.5~4.0	0.15	0.20
	4.0~6.0	0.20	0.25
	6.0~10	0.25	0.30
TiO_2	0.1~0.5	0.05	0.08
	0.5~1.0	0.08	0.12
	1.0~2.0	0.10	0.15

表 1 测定结果的允许差 (续)

成分	含量范围 %	同一实验室的允许差 %	不同实验室的允许差 %
CaO、MgO	0.1~0.5	0.05	0.10
	0.5~1.0	0.10	0.15
	1.0~5.0	0.15	0.20
K ₂ O、Na ₂ O	0.1~0.5	0.06	0.10
	0.5~1.0	0.10	0.15
	1.0~4.0	0.15	0.20
MnO	—	0.05	0.10
SO ₃	—	0.05	0.10
ZnO	—	0.05	0.10

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

黏土化学分析方法

GB/T 16399—2021

*

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

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

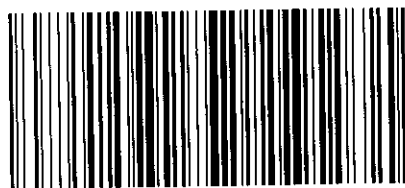
*

开本 880×1230 1/16 印张 2.25 字数 65 千字
2021年10月第一版 2021年10月第一次印刷

*

书号: 155066·1-67873 定价 41.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 16399-2021



码上扫一扫 正版服务到