

ICS 81.080
Q 40



中华人民共和国国家标准

GB/T 6901—2017
代替 GB/T 6901—2008

硅质耐火材料化学分析方法

Chemical analysis of silica refractories

2017-09-29 发布

2018-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 设备	2
4 试样制备	2
5 通则	2
6 试验报告	4
7 灼烧减量的测定	4
8 二氧化硅的测定	4
9 氧化铝的测定	7
10 氧化铁的测定	11
11 二氧化钛的测定	13
12 氧化钙、氧化镁的测定	14
13 氧化钾、氧化钠的测定	19
14 一氧化锰的测定	22
15 五氧化二磷的测定	24
16 氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、一氧化锰、五氧化二磷的测定 [电感耦合等离子体发射光谱法 $\omega(M_xO_y) \leq 15\%$]	25
附录 A (规范性附录) 分析值验收程序	28
附录 B (资料性附录) 电感耦合等离子体发射光谱仪标准曲线的建立	29

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 6901—2008《硅质耐火材料化学分析方法》，与 GB/T 6901—2008 相比，主要技术变化如下：

- 扩大了一氧化锰、五氧化二磷的检测范围(见第 1 章)；
- 修改了灼烧减量的测定依据的标准(见第 7 章,2008 年版第 7 章)；
- 增加了电感耦合等离子发射光谱法测定低含量元素(见第 16 章)。

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

本标准由全国耐火材料标准化技术委员会(SAC/TC 193)提出并归口。

本标准起草单位：中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司、瑞泰科技股份有限公司、北京利尔高温材料股份有限公司、中冶武汉冶金建筑研究院有限公司。

本标准主要起草人：曹海洁、梁献雷、胡建辉、赵继增、许超、徐晓莹、张丽艳、魏瀚、李有奇、杨红、王本辉、符媛媛、王艳辉、黄菲、章艺。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 6901—1986、GB/T 6901—2004、GB/T 6901—2008。

硅质耐火材料化学分析方法

1 范围

本标准规定了硅质耐火材料化学分析方法。本标准分析的项目如下：

- a) 灼烧减量(LOI)；
- b) 二氧化硅(SiO_2)；
- c) 氧化铝(Al_2O_3)；
- d) 氧化铁(Fe_2O_3)；
- e) 二氧化钛(TiO_2)；
- f) 氧化钙(CaO)；
- g) 氧化镁(MgO)；
- h) 氧化钾(K_2O)；
- i) 氧化钠(Na_2O)；
- j) 一氧化锰(MnO)；
- k) 五氧化二磷(P_2O_5)。

本标准适用于分析元素的测定。测定范围见表 1。

表 1 测定范围

分析项目	范围(质量分数)/%	分析项目	范围(质量分数)/%
LOI	≤ 20	MgO	≤ 5
SiO_2	≥ 65	K_2O	≤ 15
Al_2O_3	≤ 35	Na_2O	≤ 15
Fe_2O_3	≤ 5	MnO	≤ 5
TiO_2	≤ 1	P_2O_5	≤ 10
CaO	≤ 5		

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 4513.2 不定形耐火材料 第 2 部分:取样
- GB/T 7728 冶金产品化学分析 火焰原子吸收光谱法通则
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 10325 定形耐火制品验收抽样检验规则
- GB/T 12805 实验室玻璃仪器 滴定管
- GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶
- GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

GB/T 6901—2017

GB/T 17617 耐火原料抽样检验规则

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

3 设备

3.1 天平(感量 0.1 mg)。

3.2 铂坩埚或瓷坩埚(30 mL)。

3.3 铂皿(75 mL)。

3.4 自动控温干燥箱。

3.5 高温炉:最高使用温度 ≥ 1100 °C,且能自动控温的箱式电炉。

3.6 分光光度计,波长范围约 380 nm~780 nm。

3.7 火焰光度计。

火焰光度计在最佳条件下应达到下列指标:

稳定性:同一测试溶液在 15 s 内连续进样,仪器读数漂移应不大于 2。

重现性:同一测试溶液重复测定 7 次,测量值的相对偏差 $< 1.5\%$ 。

3.8 原子吸收光谱仪。

备有空气-乙炔燃烧器,钙、镁、钾、钠、锰空心阴极灯。其精密度的最低要求、特征浓度、检出限和标准曲线的线性(弯曲程度)应符合 GB/T 7728 的规定。

3.9 吸量管:GB/T 12808 A 级。

3.10 滴定管:GB/T 12805 A 级。

3.11 容量瓶:GB/T 12806 A 级。

3.12 玻璃器皿。漏斗、烧杯、量杯、烧瓶、滴瓶等。

3.13 电感耦合等离子发射光谱仪。

4 试样制备

4.1 采样

按 GB/T 10325、GB/T 17617 和 GB/T 4513.2 采集实验室样品。

4.2 制备

4.2.1 将实验室样品全部破碎至 6.7 mm 以下,按四分法缩分至约 200 g。

4.2.2 当合同另有取样约定或由于产品形式的限制,无法取得 ≥ 200 g 的实验室样品时,可以例外。

4.2.3 将缩分后的样品粉碎至 0.5 mm 以下,继续缩分,并加工成粒度小于 0.090 mm 的试样。

4.2.4 试样分析前应在 105 °C~110 °C 烘 2 h,置于干燥器中冷至室温。

5 通则

5.1 一般规定

分析时,仅使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。

5.2 测定次数

在重复性条件下测定 2 次。

5.3 空白试验

在重复性条件下做空白试验。

5.4 结果表述

所得结果应按 GB/T 8170 修约,保留 2 位小数;当含量 $<0.10\%$ 时结果保留 2 位有效数字;如果委托方供货合同或有关标准另有要求时,按要求的位数修约。

5.5 分析结果的采用

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

表 2 分析值允许差

含量范围(质量分数)/%	各元素允许差/%										
	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
≤ 0.1	0.05	—	0.04	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
$>0.1\sim\leq 0.5$					0.02	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02
$>0.5\sim\leq 1$	0.10	—	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.05	0.06
$>1\sim\leq 2$	0.20		0.15	0.15	—	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
$>2\sim\leq 5$			—		0.20	—	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
$>5\sim\leq 15$	0.25	—	0.30	—	—	—	—	0.30	0.30	—	0.20
$>15\sim\leq 35$	0.30	—	0.40	—	—	—	—	—	—	—	—
$>35\sim\leq 65$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$>65\sim<98$	—	0.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
≥ 98	—	0.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—

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

5.6 质量保证和控制

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

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

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

6 试验报告

试验报告应至少包括以下内容：

- 委托单位；
- 试样名称；
- 分析结果；
- 使用标准(GB/T 6901—201X)；
- 与规定的分析步骤的差异(如有必要)；
- 在试验中观察到的异常现象(如有必要)；
- 试验日期。

7 灼烧减量的测定

按 GB/T 32179 中灼烧减量的规定进行。

8 二氧化硅的测定

8.1 氢氟酸重量法[$94\% \leq w(\text{SiO}_2) \leq 99\%$]

8.1.1 原理

试样经灼烧至恒量后,用氢氟酸、硝酸溶解,蒸干挥散除硅,再以硝酸赶氟。于 $1\ 000\ ^\circ\text{C} \sim 1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 灼烧至恒量。两次称量之差,即为二氧化硅量。

8.1.2 试剂

8.1.2.1 硝酸($\rho = 1.42\ \text{g/mL}$)。

8.1.2.2 氢氟酸($\rho = 1.13\ \text{g/mL}$)。

8.1.3 试料量

称取约 $0.50\ \text{g}$ 试样,精确至 $0.1\ \text{mg}$ 。

8.1.4 测定

8.1.4.1 将试料置于铂坩埚中(3.2),加盖并稍留缝隙,放入 $1\ 000\ ^\circ\text{C} \sim 1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 高温炉(3.5)中,灼烧 $1\ \text{h}$ 。取出,稍冷,放入干燥器中冷至室温,称量。重复灼烧(每次 $15\ \text{min}$),称量,直至恒量(两次灼烧称量的差值不大于 $0.2\ \text{mg}$ 即为恒量)。

8.1.4.2 将坩埚置于通风橱内,沿坩埚壁缓缓加入 $3\ \text{mL}$ 硝酸(8.1.2.1)、 $7\ \text{mL}$ 氢氟酸(8.1.2.2),加盖并稍留缝隙,置于低温电炉上,在不沸腾的情况下,加热约 $30\ \text{min}$ (此时试液应清澈)。用少量水洗净坩埚盖,去盖,继续加热蒸干。取下冷却,再加 $5\ \text{mL}$ 硝酸(8.1.2.1)、 $10\ \text{mL}$ 氢氟酸(8.1.2.2)重新蒸发至干。

8.1.4.3 沿坩埚壁缓缓加入 $5\ \text{mL}$ 硝酸(8.1.2.1)蒸发至干,同样再用硝酸(8.1.2.1)处理两次,然后升温至冒尽黄烟。

8.1.4.4 将坩埚置于高温炉(3.5)内,初以低温,然后升温至 $1\ 000\ ^\circ\text{C} \sim 1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 灼烧 $30\ \text{min}$,取出,稍冷,放入干燥器中冷至室温,称量。重复灼烧(每次 $15\ \text{min}$),称量,直至恒量(两次灼烧称量的差值不大于 $0.2\ \text{mg}$ 即为恒量)。

8.1.5 分析结果的计算

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

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 - m_2 + (m_3 - m_4)}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- m_1 ——试料与铂坩埚灼烧后质量的数值,单位为克(g);
- m_2 ——氢氟酸处理并灼烧后残渣与铂坩埚质量的数值,单位为克(g);
- m_3 ——试剂空白与铂坩埚质量的数值,单位为克(g);
- m_4 ——测定试剂空白用铂坩埚质量的数值,单位为克(g);
- m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

8.2 重量-钼蓝光度法 [$w(\text{SiO}_2) \leq 96\%$]

8.2.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,盐酸-硫酸混合溶液浸取,用聚氧化乙烯作凝聚剂凝聚硅酸,经过滤并灼烧成二氧化硅。然后用氢氟酸处理,使硅以四氟化硅的形式除去。氢氟酸处理前后的质量之差即为二氧化硅的主量。再用熔剂处理残渣,稀盐酸浸取,以钼蓝光度法测定滤液中残余的二氧化硅量,两者之和即为试样中二氧化硅的量。

8.2.2 试剂

8.2.2.1 无水碳酸钠。

8.2.2.2 硼酸。

8.2.2.3 混合熔剂:按质量比将 10 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。

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

8.2.2.5 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶液(50 g/L),过滤后存放于塑料瓶中。

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

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

8.2.2.8 聚氧化乙烯溶液(0.5 g/L):取 0.1 g 聚氧化乙烯溶解到 200 mL 水中,再滴加 2 滴盐酸,搅拌溶解。保证使用期两周。

8.2.2.9 硝酸银溶液(10 g/L)。

8.2.2.10 氢氟酸($\rho = 1.13 \text{ g/mL}$)。

8.2.2.11 盐酸(1+1)。

8.2.2.12 盐酸(1+50)。

8.2.2.13 硫酸(1+1)。

8.2.2.14 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 0.2 mg/mL):称取 0.200 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧 2 h 并冷至室温的二氧化硅(99.99%)于铂坩埚中,加入 2 g~3 g 无水碳酸钠,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 1 000 °C 高温炉中熔融 5 min~10 min,取出,冷却。置于盛有 100 mL 沸水的聚四氟乙烯烧杯中,低温加热浸取熔块至溶液清亮,用热水洗出坩埚及盖,冷至室温。移入 1 000 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

8.2.2.15 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 0.04 mg/mL):用吸量管(3.9)移取 20 mL 二氧化硅标准溶液

(8.2.2.14)于 100 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.3 试料量

称取约 0.30 g 试样,精确至 0.1 mg。

8.2.4 测定

8.2.4.1 铂皿熔样法按以下步骤进行:

- a) 将试料置于盛有 4 g 混合熔剂(8.2.2.3)的铂皿(3.3)中,混匀,置于 800 °C~900 °C 高温炉(3.5)中,升温至 1 000 °C~1 100 °C 熔融 5 min~10 min,待试样完全熔解。取出铂皿,冷却。
- b) 分次加入 30 mL 盐酸(8.2.2.11)和 2 mL 硫酸(8.2.2.13),放到电炉上低温加热至熔融物完全溶解。继续加热约 40 min,此时溶液呈胶状,取下铂皿。
- c) 加适量纸浆,搅匀,加 10.0 mL 聚氧化乙烯溶液(8.2.2.8),搅匀,放置 5 min,用短颈漏斗、中速滤纸过滤,滤液用 250 mL 容量瓶(3.11)承接。将沉淀全部转移到滤纸上,并用热盐酸(8.2.2.12)洗涤沉淀 2 次,再用热水洗至无氯离子[用硝酸银溶液(8.2.2.9)检查]。以下按 8.2.4.3 进行。

8.2.4.2 铂坩埚熔样法按以下步骤进行:

- a) 将试料置于盛有 3 g~4 g 混合熔剂(8.2.2.3)的铂坩埚(3.2)中,混匀。再覆盖 1 g~2 g 混合熔剂(8.2.2.3),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,升温至 1 000 °C~1 100 °C 熔融 15 min~30 min,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。
- b) 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的 30 mL 盐酸(8.2.2.11)和 50 mL 水的烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮(硅高时会有硅酸胶体析出),以水洗出坩埚及盖,低温加热蒸发溶液至 10 mL 左右。取下,冷却。
- c) 加入少许纸浆,边搅拌边加入 15.00 mL 聚氧化乙烯溶液(8.2.2.8),放置 5 min,用慢速定量滤纸过滤,滤液用 250 mL 容量瓶(3.11)承接。用热盐酸(8.2.2.12)洗涤并将沉淀全部转移到滤纸上,再洗涤 3~5 次。然后用热水洗至无氯离子[用硝酸银溶液(8.2.2.9)检查]。以下按 8.2.4.3 进行。

8.2.4.3 将 8.2.4.1 c)或 8.2.4.2 c)中的沉淀连同滤纸放到铂坩埚(3.2)中,放到 700 °C 以下高温炉中,敞开炉门低温灰化,待沉淀完全变白后,开始升温。升至 1 000 °C~1 050 °C 后保温 1 h 取出稍冷,即放入干燥器中,冷至室温,称量。重复灼烧(每次 15 min),称量,直至恒量(m_5)(当两次称量的差值不大于 0.2 mg 时,即为恒量)。

8.2.4.4 加数滴水润湿沉淀,加 4 滴硫酸(8.2.2.13)、10 mL 氢氟酸(8.2.2.10),低温蒸发至冒尽白烟。将坩埚置于 1 000 °C~1 050 °C 高温炉中灼烧 15 min 取出稍冷,即放入干燥器中,冷至室温,称量。重复灼烧(每次 15 min),称量,直至恒量(m_6)。

8.2.4.5 加约 1 g 混合熔剂(8.2.2.4)到烧后的坩埚中,置于 1 000 °C~1 050 °C 高温炉中熔融 5 min,取出冷却。加 5 mL 盐酸(8.2.2.11)浸取,合并到原滤液[8.2.4.1 c)或 8.2.4.2 c)]中,用水稀释到刻度,摇匀(此溶液为试液 A,用于测定残余二氧化硅、氧化铝、氧化铁和二氧化钛等元素)。

8.2.4.6 用吸量管(3.9)移取 10 mL 试液 A 于 100 mL 容量瓶(3.11)中。加入 10 mL 水、5 mL 钼酸铵溶液(8.2.2.5),摇匀,于室温下放置 20 min(室温低于 15 °C 则在约 30 °C 的温水浴中进行)。

8.2.4.7 加入 50 mL 乙二酸-硫酸混合溶液(8.2.2.7),摇匀,放置 0.5 min~2 min,加入 5 mL 硫酸亚铁铵溶液(8.2.2.6),用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.4.8 用 10 mm 吸收皿,于分光光度计波长 690 nm 处,以空白试验溶液为参比测量其吸光度。

8.2.5 标准曲线的绘制

用滴定管(3.10)移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL、

8.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.2.2.15),分别置于一组 100 mL 容量瓶(3.11)中,加 1 mL 盐酸(8.2.2.11),加水至 10 mL。以下按 8.2.4.6 和 8.2.4.7 操作,用 10 mm 吸收皿,于分光光度计波长 690 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线或利用仪器工作程序建立回归方程。

8.2.6 分析结果的计算

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

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{(m_5 - m_6) + (m_8 - m_9) + m_7 \times V/V_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- m_5 ——氢氟酸处理前沉淀与坩埚质量的数值,单位为克(g);
- m_6 ——氢氟酸处理后沉淀与坩埚质量的数值,单位为克(g);
- m_7 ——由标准曲线或回归方程求得分取试样溶液中二氧化硅量的数值,单位为克(g);
- m_8 ——试剂空白与铂坩埚质量的数值,单位为克(g);
- m_9 ——测定试剂空白用铂坩埚质量的数值,单位为克(g);
- V_1 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL);
- m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

8.3 差减法 [$w(\text{SiO}_2) \geq 98\%$]

本方法适用于除硅、铁、铝、钛、钙、镁、磷、锰、钾、钠氧化物以外,其他微量元素之和小于 0.05%, $w(\text{SiO}_2) \geq 98\%$ 的高纯硅质材料中二氧化硅量的测定。铁、铝、钛、钙、镁、磷、锰、钾、钠氧化物及灼烧减量按相应分析方法进行测量。

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

$$w(\text{SiO}_2) = 100 - w(\text{Fe}_2\text{O}_3) - w(\text{Al}_2\text{O}_3) - w(\text{TiO}_2) - w(\text{CaO}) - w(\text{MgO}) - w(\text{P}_2\text{O}_5) \\ - w(\text{MnO}) - w(\text{Na}_2\text{O}) - w(\text{K}_2\text{O}) - w(\text{LOI}) \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

$w(M)$ ——分别为各分析物的质量分数。

9 氧化铝的测定

9.1 铬天青 S 光度法 [$w(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 0.75\%$]

9.1.1 原理

试样用氢氟酸-硫酸挥散除硅,残渣用混合熔剂熔融,稀盐酸浸取。分取部分试样溶液,以锌-EDTA 掩蔽铁、锰等离子,在六次甲基四胺溶液缓冲条件下,铝与铬天青 S 生成紫红色络合物,于分光光度计波长 545 nm 处测量吸光度。钛的干扰可加过氧化氢溶液消除。

9.1.2 试剂

- 9.1.2.1 混合熔剂:按质量比将 2 份无水碳酸钠(优级纯)与 1 份硼酸(优级纯)研细,混匀。
- 9.1.2.2 盐酸(1+1),用优级纯盐酸配制。
- 9.1.2.3 盐酸(1+14),用优级纯盐酸配制。
- 9.1.2.4 氢氟酸($\rho = 1.13 \text{ g/mL}$)。
- 9.1.2.5 硫酸(1+1)。
- 9.1.2.6 过氧化氢溶液(3%)。

9.1.2.7 锌-EDTA 溶液:称取 1.276 g 氧化锌于 250 mL 烧杯中,加 100 mL 水和 6 mL 盐酸(1+1),加热溶解,冷却至室温;另取 5.58 g 乙二胺四乙酸二钠于 500 mL 烧杯中,加 200 mL 水,加 5 mL 氨水(1+1),加热溶解,冷却至室温。将两溶液混匀混合,用盐酸(1+1)和氨水(1+1)调节溶液 pH 5~6,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

9.1.2.8 六次甲基四胺溶液(250 g/L),贮于塑料瓶中。

9.1.2.9 氟化铵溶液(5 g/L),贮于塑料瓶中。

9.1.2.10 铬天青 S 溶液(1 g/L),用乙醇(1+9)配制,溶液配制后使用时间不超过一周。

9.1.2.11 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 0.2 mg/mL):称取 0.105 8 g 金属铝(不低于 99.99%)于聚四氟乙烯烧杯中,加 50 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)低温加热溶解,冷却。加盐酸(9.1.2.2)中和至呈酸性后再过量 20 mL,加热至溶液清亮,冷却。将溶液移入 1 000 mL 容量瓶(3.11)中,以水稀释至刻度,混匀。

注:金属铝可以用(1+4)HCl 溶解氧化层(也可以用细砂纸打磨),然后用水、乙醇清洗,晾干后使用。

9.1.2.12 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 4 $\mu\text{g}/\text{mL}$):移取 20.00 mL 氧化铝标准溶液(9.1.2.11)于 1 000 mL 容量瓶(3.11)中,加 10 mL 盐酸(9.1.2.2),以水稀释至刻度,混匀。此溶液含 Al_2O_3 4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

9.1.2.13 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$):移取 10.00 mL 氧化铝标准溶液(9.1.2.11)于 1 000 mL 容量瓶(3.11)中,加 10 mL 盐酸(9.1.2.2),以水稀释至刻度,混匀。

9.1.3 试料量

称取约 0.50 g 试料,精确至 0.1 mg。

9.1.4 测定

9.1.4.1 将试料置于铂坩埚(3.2)中,用少量水润湿,加 1 mL 硫酸(9.1.2.5)、10 mL 氢氟酸(9.1.2.4),放置 5 min,于低温电炉上加热至冒尽白烟,取下。将坩埚放入 700 $^{\circ}\text{C}$ 高温炉中,逐渐升温至 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 5 min,取出冷却。加入 3 g~4 g 混合熔剂(9.1.2.1),加盖,置于 1 000 $^{\circ}\text{C}$ ~1 100 $^{\circ}\text{C}$ 高温炉中使其完全熔融,取出冷却。

9.1.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 25 mL 盐酸(9.1.2.2)及 50 mL 水的 200 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷却,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀(此溶液为试液 B,用于测定氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁和五氧化二磷)。

9.1.4.3 根据试样含氧化铝量,按表 3 分取 2 份试液 B(9.1.4.2)于 2 个 50 mL 容量瓶中,一份作显色液,一份作参比液。

9.1.4.4 对 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 0.25\%$ 的试样需增加稀释步骤。移取 20.00 mL 试液 B(9.1.4.2)于 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸(9.1.2.3),用水稀释至刻度,混匀。然后再移取 2 份 10.00 mL 稀释后的试样溶液于 2 个 50 mL 容量瓶中,一份作显色液,一份作参比液。

9.1.4.5 显色液:加 5 mL 锌-EDTA 溶液(9.1.2.7),混匀,放置 3 min,加 2.0 mL 铬天青 S 溶液(9.1.2.10),按表 3 加入六次甲基四胺溶液(9.1.2.8),以水稀释至刻度,轻轻混匀。放置 20 min。试样中有钛存在时,在加锌-EDTA 溶液前加 6 滴过氧化氢溶液(9.1.2.6)。

9.1.4.6 参比液:按(9.1.4.5)操作,不同的是在加铬天青 S 溶液之前加 5 滴氟化铵溶液(9.1.2.9)。

9.1.4.7 选择合适的吸收皿(见表 3),于分光光度计波长 545 nm 处测量显色液的吸光度。

表 3 按氧化铝的含量分取试液量

试样中氧化铝含量/%	分取试样溶液量/mL	加六次甲基四胺溶液量/mL	吸收皿/mm	标准曲线
0.01~0.05	10.00	10	30	9.1.5.1
>0.05~0.25	5.00	5	5	9.1.5.2
>0.25~0.75	20.00×(10/100)	5	5	9.1.5.2

9.1.5 标准曲线的绘制

9.1.5.1 用滴定管(3.10)移取 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 氧化铝标准溶液(9.1.2.13)于一组 50 mL 容量瓶中,并按总量 10 mL 计,分别加入不同量的空白试验溶液。另取 10 mL 空白试验溶液按 9.1.4.6 操作制备参比液。以 30 mm 吸收皿,参比液调零,于分光光度计波长 545 nm 处测量吸光度,绘制标准曲线或利用仪器程序建立回归方程。

9.1.5.2 用滴定管(3.10)移取 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 氧化铝标准溶液(9.1.2.12),于一组 50 mL 容量瓶中,并按总量 10 mL 计,分别加入不同量的空白试验溶液。另取 10 mL 空白试验溶液按 9.1.4.6 操作制备参比液。以 5 mm 吸收皿,参比液调零,于分光光度计波长 545 nm 处测量吸光度,绘制标准曲线或利用仪器程序建立回归方程。

9.1.6 分析结果的表述

氧化铝量用质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计,数值以 % 表示,按式(4)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times V_1/V} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- m_1 ——由标准曲线或回归方程求得分取试样溶液中氧化铝量的数值,单位为微克(μg);
- m ——试样质量的数值,单位为克(g);
- V_1 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL)。

9.2 氟盐置换 EDTA 容量法 [$w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 0.3\%$]

9.2.1 原理

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

9.2.2 试剂

- 9.2.2.1 混合熔剂:按质量比将 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。
- 9.2.2.2 氟化铵溶液(100 g/L)。
- 9.2.2.3 苯羟乙酸(苦杏仁酸)溶液(100 g/L):微热溶解。
- 9.2.2.4 六次甲基四胺缓冲溶液(pH=5.5):称取 200 g 六次甲基四胺于烧杯中,加水溶解,加 40 mL 盐酸($\rho=1.19$ g/mL),加水至 1 000 mL 混匀。
- 9.2.2.5 EDTA 溶液(10 g/L),此溶液 1 mL 约相当于 1.3 mg Al_2O_3 。
- 9.2.2.6 氨水($\rho=0.90$ g/mL)。
- 9.2.2.7 硫酸(1+1)。
- 9.2.2.8 盐酸(1+1)。
- 9.2.2.9 氢氟酸($\rho=1.13$ g/mL)。
- 9.2.2.10 氢氧化钠溶液(500 g/L)。
- 9.2.2.11 乙酸锌溶液(10 g/L):称取 10 g 乙酸锌 [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 溶于 1 000 mL 水中,用冰乙酸调至溶液 pH 至(5.5~6.0)。

9.2.2.12 氧化铝基准溶液 $c(1/2\text{Al}_2\text{O}_3)=0.02\text{ mol/L}$:称取 0.539 6 g 金属铝(99.99%),置于聚四氟乙烯烧杯中,加 20 mL 水及 8 mL~10 mL 氢氧化钠溶液(9.2.2.10),待溶解完全后,滴加盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$)至沉淀出现再溶解,再过加 10 mL,加热煮沸使溶液透明,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。

9.2.2.13 乙酸锌标准滴定溶液 $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=0.01\text{ mol/L}$ 或 $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=0.02\text{ mol/L}$:称取表 4 规定量的乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,分别溶于 1 000 mL 水中,用冰乙酸调至溶液 pH 至 5.5~6.0。

表 4 乙酸锌的配制

$c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]/(\text{mol/L})$	乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 的质量/g
0.01	2.2
0.02	4.4

标定:按表 5 规定量用滴定管(3.10)移取 3 份氧化铝基准溶液(9.2.2.12)分别置于 400 mL 烧杯中,加 10 mL 苯羟乙酸溶液(9.2.2.3),加相应量的 EDTA 溶液(9.2.2.5),加水至约 100 mL,加热至 70 °C~80 °C,加 1~2 滴溴酚蓝溶液(9.2.2.14),用氨水(9.2.2.6)调至溶液刚呈蓝色,加热煮沸 3 min~5 min,取下冷却至室温,以下按 9.2.4.4~9.2.4.5 操作,记下第 2 次滴定消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积。3 份氧化铝基准溶液所消耗乙酸锌标准溶液体积(mL)的极差不应超过 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

表 5 乙酸锌的标定

$c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]/(\text{mol/L})$	分取氧化铝基准溶液(9.2.2.12)/mL	加 EDTA 溶液(9.2.2.5)/mL
0.01	15.00	15
0.02	30.00	20

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

$$c_1 = \frac{c_2 V_2}{V_3} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

c_2 ——氧化铝基准溶液(9.2.2.12)浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——移取氧化铝基准溶液(9.2.2.12)体积的数值,单位为毫升(mL);

V_3 ——滴定 3 份氧化铝基准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液(9.2.2.13)的平均体积的数值,单位为毫升(mL)。

9.2.2.14 溴酚蓝溶液(1 g/L)。

9.2.2.15 二甲酚橙溶液(5 g/L):贮存于棕色瓶中,可用一周。

9.2.3 试料量

称取约 0.15 g 试料,精确至 0.1 mg。

9.2.4 测定

9.2.4.1 将试料置于铂坩埚中,用几滴水润湿试料,加 8 mL~10 mL 氢氟酸(9.2.2.9)、1 mL 硫酸

(9.2.2.7),放置 5 min,置于电炉上加热,直至冒尽白烟。将铂坩埚放到 700 °C 高温炉中,逐渐升温至 1 000 °C 灼烧 5 min,取出冷却,加 3 g~4 g 混合熔剂(9.2.2.1),置于 1 000 °C~1 100 °C 高温炉中使其完全熔融,取出,冷却。

9.2.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 20 mL 盐酸(9.2.2.8)和 80 mL 水的 250 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,再加水至约 150 mL[或用吸量管(3.9)移取 100 mL (8.2.4.5)之试液 A,置于 400 mL 烧杯中,再加水至约 150 mL]。

9.2.4.3 加 10 mL 苯羟乙酸溶液(9.2.2.3),搅拌后加足量 EDTA 溶液(9.2.2.5),并过量 5 mL~10 mL,加热至 70 °C~80 °C,加 2 滴溴酚蓝溶液(9.2.2.14),用氨水(9.2.2.6)调至溶液刚呈蓝色,加热煮沸 3 min~5 min,取下冷至室温。

9.2.4.4 加 15 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(9.2.2.4),加 3 滴二甲酚橙溶液(9.2.2.15),用乙酸锌溶液(9.2.2.11)滴至试液由黄色变为红色为终点(不记读数)。

9.2.4.5 加 10 mL 氟化铵溶液(9.2.2.2),搅匀,煮沸 3 min~5 min,冷至室温,补加 2 滴二甲酚橙溶液(9.2.2.15),用乙酸锌标准滴定溶液(9.2.2.13)[$w(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 10\%$ 时,用 $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.01 \text{ mol/L}$ 的标准滴定溶液。 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 10\%$ 时,用 $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.02 \text{ mol/L}$ 的标准滴定溶液]滴定至试液变为红色即为终点。

9.2.5 分析结果的计算

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

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{101.961 \times c_1 (V_1 - V_0) \times 10^{-3}}{2m \times V_1/V} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- c_1 —— 乙酸锌标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 —— 滴定试样溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液(9.2.2.13)体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 —— 滴定空白所消耗乙酸锌标准滴定溶液(9.2.2.13)体积的数值,单位为毫升(mL);
- m —— 试样质量的数值,单位为克(g);
- V_1 —— 分取试样溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V —— 试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL);
- 101.961 —— Al_2O_3 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

10 氧化铁的测定

10.1 原理

试样用硫酸-氢氟酸挥散除硅后,残渣用混合熔剂熔融,盐酸浸取。用盐酸羟胺将 Fe(III) 还原为 Fe(II),在弱酸性溶液中,Fe(II) 与邻二氮杂菲形成橙红色络合物,于分光光度计波长 510 nm 处测量其吸光度。

10.2 试剂

- 10.2.1 混合熔剂:按质量比将 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。
- 10.2.2 盐酸羟胺溶液(100 g/L)。
- 10.2.3 邻二氮杂菲($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液(10 g/L):用乙醇(1+1)配制。
- 10.2.4 乙酸铵溶液(200 g/L)。
- 10.2.5 氢氟酸($\rho = 1.13 \text{ g/mL}$)。
- 10.2.6 硫酸(1+1)。

10.2.7 盐酸(1+1)。

10.2.8 氧化铁标准溶液(含 Fe₂O₃ 1 mg/mL):称取 1.000 0 g 预先在 105 °C~110 °C 烘 2 h 并于干燥器中冷却至室温的氧化铁(99.99%),置于烧杯中,用少许水湿润,加入 40 mL 盐酸(10.2.7),低温加热溶解至溶液清亮,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。

10.2.9 氧化铁标准溶液(含 Fe₂O₃ 0.1 mg/mL):用吸量管(3.9)移取 50 mL 氧化铁标准溶液(10.2.8),置于 500 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。

10.2.10 氧化铁标准溶液(含 Fe₂O₃ 0.01 mg/mL):用吸量管(3.9)移取 50 mL 氧化铁标准溶液(10.2.9),置于 500 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。

10.3 试料量

称取约 0.50 g 试样,精确至 0.1 mg。

10.4 测定

10.4.1 将试料置于铂坩埚中,用少量水润湿,加 1 mL 硫酸(10.2.6)、10 mL 氢氟酸(10.2.5),于低温电炉上加热至冒尽白烟,将坩埚置于 700 °C 高温炉中,逐渐升温至 1 000 °C 灼烧 5 min,取出冷却。加 3 g~4 g 混合熔剂(10.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 1 000 °C~1 050 °C 高温炉中使其完全熔融,取出,冷却。

10.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 25 mL 盐酸(10.2.7)和 50 mL 水的 250 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀(此溶液作为试液 C,可供氧化铁、三氧化二铝、氧化钛比色等测定用)。

10.4.3 用吸量管(3.9)移取表 6 规定量的试液 C(10.4.2)或试液 B(9.1.4.2)[也可取相当量的试液 A(8.2.4.5)],置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL。

10.4.4 加入 5 mL 盐酸羟胺溶液(10.2.2)、5 mL 邻二氮杂菲溶液(10.2.3)、10 mL 乙酸铵溶液(10.2.4),用水稀释至刻度,摇匀,放置 30 min。

10.4.5 参考表 6 选择吸收皿,于分光光度计波长 510 nm 处,以空白试验溶液为参比测量其吸光度。

表 6 按氧化铁的含量选择吸收皿

氧化铁量/%	0.050~0.25	>0.25~2.00	>2.00~5.00
吸收皿/mm	30	5	5
标准曲线	10.5.1	10.5.2	10.5.2
试液 C(10.4.2)或试液 B(9.1.4.2)量/mL	20	20	10

10.5 标准曲线的绘制

10.5.1 用滴定管(3.10)移取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL 氧化铁标准溶液(10.2.10),分别置于一组 100 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至 50 mL,以下按(10.4.4)进行。用 30 mm 吸收皿,于分光光度计波长 510 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线或利用仪器程序建立回归方程。

10.5.2 用滴定管(3.10)移取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL 氧化铁标准溶液(10.2.9),分别置于一组 100 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至 50 mL,以下按(10.4.4)进行。用 5 mm 吸收皿,于分光光度计波长 510 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线或利用仪器程序建立回归方程。

10.6 分析结果的计算

氧化铁量用质量分数 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 计,数值以%表示,按式(7)计算:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times V_1/V} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

- m_1 ——由标准曲线或回归方程求得分取试样溶液中氧化铁量的数值,单位为毫克(mg);
- m ——试料质量的数值,单位为克(g);
- V_1 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL)。

11 二氧化钛的测定

11.1 原理

试样用硫酸-氢氟酸挥发除硅后,残渣用混合熔剂熔融,盐酸浸取。在强酸性介质中钛与二安替比林甲烷形成黄色络合物,于分光光度计波长 390 nm 处测量其吸光度。

11.2 试剂

- 11.2.1 混合熔剂:按质量比将 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。
- 11.2.2 抗坏血酸溶液(20 g/L),用时配制。
- 11.2.3 二安替比林甲烷溶液(50 g/L):用盐酸(1+23)配制。
- 11.2.4 氢氟酸($\rho=1.13$ g/mL)。
- 11.2.5 硫酸(1+1)。
- 11.2.6 盐酸(1+1)。
- 11.2.7 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 0.1 mg/mL):称取 0.100 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧 1 h 并于干燥器中冷却至室温的二氧化钛(99.99%),置于铂坩埚中,加入 5 g~8 g 焦硫酸钾,置于高温炉中,逐渐升温至 700 °C~800 °C 熔融,熔融物用 200 mL 硫酸(1+9)加热溶解,冷至室温后移入 1 000 mL 容量瓶(3.11)中,用硫酸(5+95)稀释至刻度,摇匀。
- 11.2.8 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$):用吸量管(3.9)移取 50 mL 二氧化钛标准溶液(11.2.7)置于 500 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。

11.3 试料量

称取约 0.50 g 试料,精确至 0.1 mg。

11.4 测定

- 11.4.1 将试料置于铂坩埚中,用少量水润湿,加 1 mL 硫酸(11.2.5)、10 mL 氢氟酸(11.2.4),于低温电炉上加热至冒尽白烟,将坩埚置于 700 °C 高温炉中,逐渐升温至 1 000 °C 灼烧 5 min,取出冷却。加 3 g~4 g 混合熔剂(11.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 1 000 °C~1 100 °C 高温炉中使其完全熔融,取出,冷却。
- 11.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 25 mL 盐酸(11.2.6)和 50 mL 水的 250 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀(此溶液作为试液 D 可供氧化铁、三氧化二铝、氧化钛比色等测定用)。
- 11.4.3 用吸量管(3.9)移取 5 mL~25 mL 试液 D(11.4.2)或试液 C(10.4.2)[或试液 B(9.1.4.2),或相

当量的试液 A(8.2.4.5)],于 50 mL 容量瓶中。

11.4.4 加入 5 mL 抗坏血酸溶液(11.2.2),混匀,放置 3 min~5 min,再加入 6 mL 二安替比林甲烷溶液(11.2.3)、12 mL 盐酸(11.2.6),用水稀释至刻度,摇匀,放置 40 min。

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

11.5 标准曲线的绘制

用滴定管(3.10)移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 二氧化钛标准溶液(11.2.8),分别置于一组 50 mL 容量瓶(3.11)中,以下按(11.4.4)进行。用 30 mm 吸收皿,于分光光度计波长 390 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度。绘制标准曲线或利用仪器程序建立回归方程。

11.6 分析结果的计算

二氧化钛量用质量分数 $w(\text{TiO}_2)$ 计,数值以 % 表示,按式(8)计算:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times V_1/V} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

- m_1 ——由标准曲线或回归方程求得分取试样溶液中二氧化钛量的数值,单位为微克(μg);
- m ——试料质量的数值,单位为克(g);
- V_1 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL)。

12 氧化钙、氧化镁的测定

12.1 EDTA 容量法测定氧化钙量 [$w(\text{CaO}) \geq 0.5\%$]

12.1.1 原理

试样用硫酸-氢氟酸挥发除硅后,残渣用混合熔剂熔融,盐酸浸取,用氨水分离铁、铝、钛等,取部分滤液,用三乙醇胺掩蔽干扰,加氢氧化钠使试样溶液 $\text{pH} \approx 13$,以钙指示剂指示,用 EDTA 标准溶液滴定氧化钙量。

12.1.2 试剂

- 12.1.2.1 混合熔剂:按质量比将 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细,混匀。
- 12.1.2.2 盐酸(1+1)。
- 12.1.2.3 氢氟酸($\rho = 1.13 \text{ g/mL}$)。
- 12.1.2.4 硫酸(1+1)。
- 12.1.2.5 氢氧化钠溶液(200 g/L)。
- 12.1.2.6 氨水(1+1)。
- 12.1.2.7 氯化铵饱和溶液:称取 40 g 氯化铵,溶于 100 mL 水中,混匀。
- 12.1.2.8 甲基红溶液(1 g/L):称取 0.1 g 甲基红溶于 60 mL 乙醇中,加水至 100 mL,混匀。
- 12.1.2.9 硝酸铵溶液(10 g/L):称取 1 g 硝酸铵溶于 100 mL 水中,加 1~2 滴甲基红(12.1.2.8),滴加氨水(12.1.2.6),呈弱碱性。
- 12.1.2.10 三乙醇胺溶液(1+10)。
- 12.1.2.11 氧化镁溶液(10 g/L):称取 1 g 氧化镁(99.99%)于烧杯中,加少量水,滴加 10 mL 盐酸

(12.1.2.2),加热煮沸溶解,用水稀释至 100 mL。

12.1.2.12 氧化钙标准溶液 $c(\text{CaO})=0.01 \text{ mol/L}$:称取 1.000 9 g 已于 $105 \text{ }^\circ\text{C} \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘至恒量的碳酸钙(99.99%)于 400 mL 烧杯中,加少量水,盖上表面皿,从杯口滴入 10 mL 盐酸(12.1.2.2),加热煮沸使其溶解,取下,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

12.1.2.13 EDTA 标准滴定溶液 $c(\text{EDTA})=0.01 \text{ mol/L}$:称取 3.72 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)于烧杯中,加水加热溶解,冷却,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

标定:移取 3 份 20.00 mL 氧化钙标准溶液(12.1.2.12),分别置于 400 mL 烧杯中,加 3~4 滴氧化镁溶液(12.1.2.11),加水至约 250 mL,加 5 mL 三乙醇胺溶液(12.1.2.10),20 mL 氢氧化钠溶液(12.1.2.5),及少量钙指示剂(12.1.2.14),用 EDTA 标准溶液(12.1.2.13)滴定至溶液由红色变为纯蓝色为终点,3 份氧化钙标准溶液所消耗 EDTA 标准滴定溶液体积的极差应不超过 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

EDTA 标准滴定溶液的浓度用物质的量浓度 c_1 计,数值以 mol/L 表示,按式(9)计算,保留 4 位有效数字:

$$c_1 = \frac{V_1 c_2}{V - V_0} \dots\dots\dots(9)$$

式中:

V_1 ——移取氧化钙标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c_2 ——氧化钙标准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定氧化钙标准溶液所用 EDTA 标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);

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

12.1.2.14 钙指示剂:称取 1.0 g 钙指示剂(或钙指示剂羧酸钠盐)与 50 g 已于 $105 \text{ }^\circ\text{C} \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干的氯化钠研细,混匀,贮于磨口瓶中。

12.1.3 试料量

称取约 0.50 g 试料,精确至 0.1 mg。

12.1.4 测定

12.1.4.1 将试料置于铂坩埚中,用少量水润湿,加 1 mL 硫酸(12.1.2.4)、10 mL 氢氟酸(12.1.2.3),于低温电炉上加热至冒尽白烟,将坩埚置于 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温炉中,逐渐升温至 $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 5 min,取出冷却。加 3 g~4 g 混合熔剂(12.1.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1\ 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温炉中使其完全熔融,取出,冷却。

12.1.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的 25 mL 盐酸(12.1.2.2)和 50 mL 水的烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

12.1.4.3 移取 100.00 mL 试样溶液(12.1.4.2)或试液 B(9.1.4.2)于 200 mL 烧杯中,加 50 mL 水、10 mL 饱和氯化铵溶液(12.1.2.7),加热煮沸,加 1~2 滴甲基红溶液(12.1.2.8),在搅拌下滴加氨水(12.1.2.6)至溶液呈黄色后,过加 1~2 滴,加热至刚沸腾,取下,静置片刻,待沉淀沉降后立即用快速或中速滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中,用热硝酸铵溶液(12.1.2.9)充分洗涤烧杯和沉淀,至滤液接近刻度,冷至室温,用水稀释至刻度,摇匀(此溶液为试液 E,供 EDTA 法测定 CaO、MgO 用)。

12.1.4.4 移取 100.00 mL 试液 E(12.1.4.3)于 400 mL 烧杯中,加水至约 250 mL,加 5 mL 三乙醇胺溶液(12.1.2.10),20 mL 氢氧化钠溶液(12.1.2.5)及少量钙指示剂(12.1.2.14),以 EDTA 标准滴定溶液(12.1.2.13)滴定至溶液由红色变为纯蓝色为终点。

12.1.5 分析结果的计算

氧化钙量用质量分数 $w(\text{CaO})$ 计,数值以 % 表示,按式(10)计算:

$$w(\text{CaO}) = \frac{56.079 \times c_2 (V_2 - V_0) \times 10^{-3}}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

- c_2 ——EDTA 标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_2 ——滴定试样溶液时所用 EDTA 标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 ——滴定空白溶液所用 EDTA 标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- m_1 ——分取试样质量的数值,单位为克(g);
- 56.079——CaO 摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

12.2 EDTA 容量法测定氧化镁量 [$w(\text{MgO}) \geq 0.5\%$]

12.2.1 原理

试样用硫酸-氢氟酸挥发除硅后,残渣用混合熔剂熔融,盐酸浸取,用氨水分离铁、铝、钛等,取部分滤液,用三乙醇胺掩蔽干扰,加氢氧化钠使试样溶液 pH \approx 13,以钙指示剂指示,用 EDTA 标准溶液滴定氧化钙量,另取部分滤液用三乙醇胺掩蔽干扰,加氨性缓冲溶液(pH=10),以铬黑 T 指示,用 EDTA 标准溶液滴定氧化钙、氧化镁含量。

12.2.2 试剂

12.2.2.1 盐酸(1+1)。

12.2.2.2 三乙醇胺(1+10)。

12.2.2.3 氨性缓冲溶液(pH=10):称取 67.5 g 氯化铵溶于水中,加 570 mL 氨水($\rho=0.90$ g/mL),用水稀释至 1 000 mL,混匀。

12.2.2.4 氧化镁标准溶液 [$c(\text{MgO})=0.01$ mol/L]:称取 0.403 1 g 预先在 950 $^{\circ}\text{C}$ ~1 000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h,并冷却至室温的氧化镁(99.99%),于 250 mL 烧杯中,加少量水,盖上表皿,由杯嘴慢慢加入 5 mL 盐酸(12.2.2.1),加热煮沸溶解,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

12.2.2.5 EDTA 标准滴定溶液 [$c(\text{EDTA})=0.01$ mol/L]:称取 3.72 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)于烧杯中,加水加热溶解,冷却,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

标定:移取 3 份 15.00 mL 氧化镁标准溶液(12.2.2.4),分别置于 400 mL 烧杯中,加水至约 250 mL,加 5 mL 三乙醇胺(12.2.2.2),15 mL 氨性缓冲溶液(12.2.2.3)及少许铬黑 T 指示剂(12.2.2.6),用 EDTA 标准滴定溶液(12.2.2.5)滴定至溶液由红色变为蓝色为终点。3 份氧化镁标准溶液所消耗 EDTA 标准溶液的体积的极差应不超过 0.10 mL,取其平均值。否则,应重新标定。

EDTA 标准滴定溶液的浓度用物质的量浓度 c_1 计,数值以 mol/L 表示,按式(11)计算,保留 4 位有效数字:

$$c_1 = \frac{V_3 c_3}{V_4 - V_5} \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

- V_3 ——移取氧化镁标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- c_3 ——氧化镁标准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_4 ——滴定氧化镁标准溶液时所用 EDTA 标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_5 ——滴定空白溶液时所用 EDTA 标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL)。

12.2.2.6 铬黑 T 指示剂:称取 1 g 铬黑 T 和 50 g 预先于 105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 烘干的氯化钠研细,混匀,贮存于磨口瓶中。

12.2.3 测定

移取 100.00 mL 试液 E(12.1.4.3)于 400 mL 烧杯中,加水至约 250 mL,加 5 mL 三乙醇胺(12.2.2.2),

15 mL 氨性缓冲溶液(12.2.2.3),少许铬黑 T 指示剂(12.2.2.6),用 EDTA 标准滴定溶液(12.2.2.5)滴定至溶液由红色变为蓝色为终点。

12.2.4 分析结果的计算

氧化镁量用质量分数 $w(\text{MgO})$ 计,数值以%表示,按式(12)计算:

$$w(\text{MgO}) = \frac{40.311 \times c_1 (V_6 - V_0) \times 10^{-3}}{m_1} \times 100\% - w(\text{CaO}) \times 0.7187 \quad \dots\dots(12)$$

式中:

- c_1 ——EDTA 标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_6 ——滴定时所用 EDTA 标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 ——滴定空白所用 EDTA 标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- m_1 ——分取试料质量的数值,单位为克(g);
- 40.311 ——MgO 摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol);
- 0.7187 ——CaO 换算成 MgO 的系数。

12.3 原子吸收光谱法测定氧化钙、氧化镁量 [$w(\text{CaO}) \leq 5\%$ 、 $w(\text{MgO}) \leq 2\%$]

12.3.1 原理

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

12.3.2 试剂

12.3.2.1 镧溶液(50 g/L):称取 58.64 g 氧化镧,置于 400 mL 烧杯中,加少量水润湿,在搅拌下滴加盐酸(12.3.2.4)至溶解完全(约需盐酸 90 mL),加热煮沸至溶液清亮,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。

12.3.2.2 氢氟酸($\rho = 1.13$ g/mL):优级纯。

12.3.2.3 高氯酸($\rho = 1.67$ g/mL):优级纯。

12.3.2.4 盐酸($\rho = 1.19$ g/mL):优级纯。

12.3.2.5 盐酸(1+1):用优级纯配制。

12.3.2.6 硝酸($\rho = 1.42$ g/mL):优级纯。

12.3.2.7 氧化钙标准溶液(含 CaO 1 mg/mL):称取 1.784 8 g 预先在 140 °C 烘 2 h 并于干燥器中冷却至室温的碳酸钙(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加约 100 mL 水,盖上表皿,从杯嘴滴加 10 mL 盐酸(12.3.2.5)溶解,加热煮沸以驱尽二氧化碳。取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。

12.3.2.8 氧化镁标准溶液(含 MgO 1 mg/mL):称取 0.500 0 g 预先在 950 °C ~ 1 000 °C 灼烧 1 h 并于干燥器中冷却至室温的氧化镁(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加少量水,盖上表皿,由杯嘴慢慢加入 10 mL 盐酸(12.3.2.4),加热煮沸溶解,冷至室温,移入 500 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。

12.3.2.9 氧化钙-氧化镁混合标准溶液(含 CaO 0.1 mg/mL, MgO 0.02 mg/mL):

用吸量管(3.9)移取 100.00 mL 氧化钙标准溶液(12.3.2.7)和 20.00 mL 氧化镁标准溶液(12.3.2.8),置于同一个 1 000 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。现配现用。

12.3.3 试料量

称取约 0.1 g ~ 0.5 g 试样,精确至 0.1 mg。

12.3.4 测定

12.3.4.1 将试料置于铂皿(3.3)中,用少量水湿润,加入 2.0 mL 硝酸(12.3.2.6)、2.0 mL 高氯酸(12.3.2.3)、10.0 mL 氢氟酸(12.3.2.2),加热分解至冒尽白烟,取下,稍冷,用水冲洗铂皿壁,加入 3.0 mL 高氯酸(12.3.2.3),继续加热至冒尽白烟,取下,冷却。加入 3.0 mL 盐酸(12.3.2.5),加热蒸干,取下,冷却。

12.3.4.2 加入 4.0 mL 盐酸(12.3.2.5)、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 5.0 mL 镧溶液(12.3.2.1),用水稀释至刻度,摇匀。

12.3.4.3 用吸量管(3.9)移取 10 mL 试液(12.3.4.2),置于 100 mL 容量瓶中,加 3.5 mL 盐酸(12.3.2.5),加 4.5 mL 镧溶液(12.3.2.1),用水稀释至刻度,摇匀。

12.3.4.4 用空气-乙炔火焰,以水调零,于火焰原子吸收光谱仪波长 422.7 nm 和 283.9 nm 处,分别测量试液(12.3.4.2)或(12.3.4.3)中氧化钙、氧化镁的吸光度,并测量空白试验溶液的吸光度。从标准曲线(12.3.5)或回归方程求出试液中氧化钙、氧化镁浓度及空白值,按(12.3.7.1)计算分析结果。

12.3.5 标准曲线的绘制或建立回归方程

用滴定管(3.10)移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 氧化钙-氧化镁混合标准溶液(12.3.2.9),置于一组 100 mL 容量瓶(3.11)中,加 4 mL 盐酸(12.3.2.5),5.0 mL 镧溶液(12.3.2.1),用水稀释至刻度,摇匀。用空气-乙炔火焰,以水调零,于火焰原子吸收光谱仪波长 422.7 nm 和 285.2 nm 处,分别测量氧化钙、氧化镁的吸光度。以氧化钙、氧化镁浓度为横坐标,吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,分别绘制标准曲线或利用仪器程序建立回归方程。

12.3.6 高精度测量法(紧密内插法)

采用高精度测量法,用空气-乙炔火焰,以空白试验溶液调零,于火焰原子吸收光谱仪波长 422.7 nm 和 285.2 nm 测量氧化钙、氧化镁低校准溶液(12.3.5)、试样溶液(12.3.4.2)或(12.3.4.3)和高校准溶液(12.3.5)的吸光度,按(12.3.7.2)计算分析结果。

12.3.7 分析结果的计算

12.3.7.1 标准曲线法

氧化钙或氧化镁量用质量分数 $w(\text{CaO}$ 或 $\text{MgO})$ 计,数值以 % 表示,按式(13)计算:

$$w(\text{CaO 或 MgO}) = \frac{(c_4 - c_5) \times V_8 \times 10^{-3}}{m \times V_7 / V} \times 100\% \dots\dots(13)$$

式中:

c_4 ——待测试液中氧化钙或氧化镁浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

c_5 ——空白试液中氧化钙或氧化镁浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_8 ——待测试液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

V_7 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL)。

12.3.7.2 高精度测量法

氧化钙或氧化镁量用质量分数 $w(\text{CaO}$ 或 $\text{MgO})$ 计,数值以 % 表示,按式(14)计算:

$$w(\text{CaO 或 MgO}) = \left[c_6 + \frac{c_7 - c_6}{A_2 - A_1} \times (A - A_1) \right] \times \frac{V_{10} \times 10^{-3}}{m \times V_9 / V} \times 100\% \dots\dots(14)$$

式中:

c_6 ——低校准溶液中氧化钙或氧化镁浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

c_7 ——高校准溶液中氧化钙或氧化镁浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

A_2 ——高校准溶液中氧化钙或氧化镁的吸光度;

A_1 ——低校准溶液中氧化钙或氧化镁的吸光度;

A ——待测试液中氧化钙或氧化镁的吸光度;

V_{10} ——待测试液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

V_9 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL)。

13 氧化钾、氧化钠的测定

13.1 原子吸收光谱法 [$w(\text{K}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{O}) \leq 5\%$]

13.1.1 原理

试样用氢氟酸-高氯酸分解后,制成硝酸溶液,于原子吸收光谱仪波长 766.5 nm 和 589.0 nm 处分别测量氧化钾、氧化钠的吸光度。

13.1.2 试剂

13.1.2.1 氢氟酸($\rho = 1.13$ g/mL):优级纯。

13.1.2.2 高氯酸($\rho = 1.67$ g/mL):优级纯。

13.1.2.3 硝酸(1+1):用优级纯硝酸配制。

13.1.2.4 氧化钾标准溶液(含 K_2O 1 mg/mL):称取 0.791 5 g 预先在 450 °C ~ 500 °C 灼烧 1.5 h 并于干燥器中冷却至室温的氯化钾(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 500 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

13.1.2.5 氧化钾标准溶液(含 K_2O 0.1 mg/mL):用吸量管(3.9)移取 50 mL 氧化钾标准溶液(13.1.2.4),置于 500 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀,贮于塑料瓶中。

13.1.2.6 氧化钠标准溶液(含 Na_2O 1 mg/mL):称取 0.943 0 g 预先在 450 °C ~ 500 °C 灼烧 1.5 h 并于干燥器中冷却至室温的氯化钠(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 500 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

13.1.2.7 氧化钠标准溶液(含 Na_2O 0.1 mg/mL):用吸量管(3.9)移取 50 mL 氧化钠标准溶液(13.1.2.6),置于 500 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

13.1.2.8 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(含 K_2O 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Na_2O 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$):用吸量管(3.9)移取 50 mL 氧化钾标准溶液(13.1.2.5)和 25 mL 氧化钠标准溶液(13.1.2.7),置于同一个 500 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。现配现用。

13.1.3 试料量

称取 0.1 g ~ 0.5 g 试料,精确到 0.1 mg。

13.1.4 测定

13.1.4.1 将试料置于铂皿(3.3)中,用少量水湿润,加入 10 mL 氢氟酸(13.1.2.1)、2.0 mL 高氯酸(13.1.2.2),加热分解至冒尽高氯酸白烟,取下,稍冷,用水冲洗铂皿壁,加入 2.0 mL 高氯酸(13.1.2.2),

继续加热至冒尽高氯酸白烟,取下,冷却。

注:也可采用聚四氟乙烯坩埚,在隔热板上加热熔样。

13.1.4.2 加入 4.0 mL 硝酸(13.1.2.3)、10 mL 水,低温加热至盐类溶解,取下,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

13.1.4.3 用空气-乙炔火焰,以水调零,于火焰原子吸收光谱仪波长 766.5 nm 和 589.0 nm 处,分别测量氧化钾、氧化钠的吸光度(含量大于 0.1%时,可分取部分试液稀释后测定)并测量空白试验溶液的吸光度。从标准曲线(13.1.5)或回归方程求出试液中的氧化钾、氧化钠浓度及空白值,按(13.1.7.1)计算分析结果。

13.1.5 标准曲线法标准曲线的绘制

用滴定管(3.10)移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL、14.00 mL、16.00 mL、18.00 mL、20.00 mL 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(13.1.2.8),置于一组 100 mL 容量瓶(3.11)中,加 4.0 mL 硝酸(13.1.2.3),用水稀释至刻度,摇匀。用空气-乙炔火焰,以水调零,于火焰原子吸收光谱仪波长 766.5 nm 和 589.0 nm 处,分别测量氧化钾、氧化钠的吸光度。以氧化钾、氧化钠浓度为横坐标,吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,分别绘制标准曲线或利用仪器程序建立回归方程。

13.1.6 高精度测量法(紧密内插法)

采用高精度测量法,用空气-乙炔火焰,以空白试验溶液调零,于火焰原子吸收光谱仪波长 766.5 nm 和 589.0 nm 测量氧化钾、氧化钠低校准溶液(13.1.5)、待测试液(13.1.4.2)和高校准溶液(13.1.5)的吸光度,按 13.1.7.2 计算分析结果。

13.1.7 分析结果的计算

13.1.7.1 标准曲线法:氧化钾或氧化钠用质量分数 ω (K_2O 或 Na_2O) 计,数值以 % 表示,按式(15)计算:

$$\omega(K_2O \text{ 或 } Na_2O) = \frac{(c_1 - c_0) \times V_2 \times 10^{-3}}{m \times V_1/V} \times 100\% \quad \dots\dots(15)$$

式中:

c_1 ——待测试液中氧化钾或氧化钠浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

c_0 ——空白试液中氧化钾或氧化钠浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_2 ——待测试液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

V_1 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL)。

13.1.7.2 高精度测量法:氧化钾(氧化钠)用质量分数 ω (K_2O 或 Na_2O) 计,数值以 % 表示,按式(16)计算:

$$\omega(K_2O \text{ 或 } Na_2O) = \left[c_2 + \frac{c_3 - c_2}{A_2 - A_1} \times (A - A_1) \right] \times \frac{V_2 \times 10^{-3}}{m \times V_1/V} \times 100\% \quad \dots\dots(16)$$

式中:

c_2 ——低校准溶液中氧化钾或氧化钠浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

c_3 ——高校准溶液中氧化钾或氧化钠浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

A_2 ——高校准溶液中氧化钾或氧化钠的吸光度;

A_1 ——低校准溶液中氧化钾或氧化钠的吸光度;

- A ——待测试液氧化钾或氧化钠的吸光度；
 V_2 ——待测试液体积的数值,单位为毫升(mL)；
 m ——试料质量的数值,单位为克(g)；
 V_1 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL)；
 V ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL)。

13.2 火焰光度法[$w(\text{K}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{O}) > 0.1\%$]

13.2.1 原理

试样用硫酸-氢氟酸分解后,制备成硫酸介质,直接用火焰光度计测定氧化钾、氧化钠辐射强度。

13.2.2 试剂

13.2.2.1 氢氟酸($\rho = 1.13 \text{ g/mL}$):优级纯。

13.2.2.2 硫酸($\rho = 11.84 \text{ g/mL}$):优级纯。

13.2.2.3 氧化钾标准溶液(含 K_2O 2 mg/mL):称取 0.7915 g 预先在 $450 \text{ }^\circ\text{C} \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 1.5 h 并于干燥器中冷却至室温的氯化钾(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 250 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

13.2.2.4 氧化钠标准溶液(含 Na_2O 2 mg/mL):称取 0.9430 g 预先在 $450 \text{ }^\circ\text{C} \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 1.5 h 并于干燥器中冷却至室温的氯化钠(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 250 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

13.2.2.5 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(含 K_2O 0.5 mg/mL , Na_2O 0.5 mg/mL):用吸量管(3.9)移取 50 mL 氧化钾标准溶液(13.2.2.3)和 50 mL 氧化钠标准溶液(13.2.2.4),置于同一个 200 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。现配现用。

13.2.3 试料量

称取 $0.1 \text{ g} \sim 0.5 \text{ g}$ 试料,精确到 0.1 mg 。

13.2.4 测定

13.2.4.1 将试料置于铂皿(3.3)中,用少量水湿润,加入 1.0 mL 硫酸(13.2.2.2)、 10 mL 氢氟酸(13.2.2.1),在低温电炉上加热蒸发至近干,取下,稍冷,再加入 5 mL 氢氟酸(13.2.2.1),继续加热蒸发至干,在蒸发过程中要经常摇动,以防止不溶物结块,稍升高炉温加热分解至冒尽硫酸白烟,取下,稍冷,用水冲洗铂皿壁,加入 1.0 mL 硫酸(13.2.2.2),继续加热至冒尽硫酸白烟,取下,冷却。

注:也可采用聚四氟乙烯坩埚,在隔热板上加热熔样。

13.2.4.2 加入 40 mL 水、 1.0 mL 硫酸(13.2.2.2),低温加热至盐类溶解,取下,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。氧化钾、氧化钠 $\geq 5\%$ 时,应分取部分试液稀释后测定。

13.2.4.3 用火焰光度计测定氧化钾、氧化钠辐射强度。从标准曲线(13.2.5)或回归方程求出试液中氧化钾、氧化钠浓度及空白值,按(13.2.7.1)计算分析结果。

13.2.5 标准曲线法标准曲线的绘制

用滴定管(3.9)移取 0 mL 、 1.00 mL 、 2.00 mL 、 4.00 mL 、 6.00 mL 、 8.00 mL 、 10.00 mL 、 12.00 mL 、 14.00 mL 、 16.00 mL 、 18.00 mL 、 20.00 mL 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(13.2.2.5),置于一组 100 mL 容量瓶(3.11)中,加 1.0 mL 硫酸(13.2.2.2),用水稀释至刻度,摇匀。用火焰光度计测量氧化钾、氧化钠辐射强度。以氧化钾、氧化钠浓度为横坐标,辐射强度(减去零浓度溶液的辐射强度)为纵坐标,分别绘制

标准曲线或利用仪器程序建立回归方程。

13.2.6 高精度测量法(紧密内插法)

采用高精度测量法,用火焰光度计测量氧化钾、氧化钠低校准溶液(13.2.5)、待测试溶液(13.2.4.2)和高校准溶液(13.2.5)的氧化钾、氧化钠辐射强度,按(13.2.7.2)计算分析结果。

13.2.7 分析结果的计算

13.2.7.1 标准曲线法:氧化钾(氧化钠)用质量分数 $w(K_2O$ 或 $Na_2O)$ 计,数值以%表示,按式(17)计算:

$$w(K_2O \text{ 或 } Na_2O) = \frac{(c_1 - c_0) \times V_2 \times 10^{-6}}{m \times V_1/V} \times 100\% \quad \dots\dots(17)$$

式中:

- c_1 ——待测试液中氧化钾或氧化钠浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- c_0 ——空白试液中氧化钾或氧化钠浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V_2 ——待测试液体积的数值,单位为毫升(mL);
- m ——试料质量的数值,单位为克(g);
- V_1 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL)。

13.2.7.2 高精度测量法:氧化钾(氧化钠)用质量分数 $w(K_2O$ 或 $Na_2O)$ 计,数值以%表示,按式(18)计算:

$$w(K_2O \text{ 或 } Na_2O) = \left[c_2 + \frac{c_3 - c_2}{A_4 - A_3} \times (A_5 - A_3) \right] \times \frac{V_2 \times 10^{-6}}{m \times V_1/V} \times 100\% \quad \dots\dots(18)$$

式中:

- c_2 ——低校准溶液中氧化钾或氧化钠浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- c_3 ——高校准溶液中氧化钾或氧化钠浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- A_4 ——高校准溶液中氧化钾或氧化钠的辐射强度;
- A_3 ——低校准溶液中氧化钾或氧化钠的辐射强度;
- A_5 ——待测试液中氧化钾或氧化钠的辐射强度;
- V_2 ——待测试液体积的数值,单位为毫升(mL);
- m ——分取试料质量的数值,单位为克(g);
- V_1 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL)。

14 一氧化锰的测定 [$w(MnO) \leq 1\%$]

14.1 原理

试样用氢氟酸-高氯酸分解后,制成盐酸溶液。硅的干扰借氢氟酸分解试样挥散消除。钛的干扰加入锶盐消除影响。于原子吸收光谱仪波长 279.5 nm 处测量一氧化锰的吸光度。

14.2 试剂

14.2.1 锶溶液(含 Sr 50 mg/mL):称取 152 g 氯化锶($SrCl_2 \cdot 6H_2O$)于 250 mL 烧杯中,用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

14.2.2 氢氟酸($\rho = 1.13$ g/mL):优级纯。

14.2.3 高氯酸($\rho=1.67\text{ g/mL}$):优级纯。

14.2.4 盐酸(1+1):用优级纯盐酸配制。

14.2.5 一氧化锰标准溶液(含 MnO 1 mg/mL):称取 0.387 2 g 金属锰(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(14.2.4),待其溶解后移入 500 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。

14.2.6 一氧化锰标准溶液(含 MnO 0.1 mg/mL):用吸量管(3.9)移取 50 mL 一氧化锰标准溶液(14.2.5),于 500 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。

14.2.7 一氧化锰标准溶液(含 MnO 25 $\mu\text{g/mL}$):用吸量管(3.9)移取 50 mL 一氧化锰标准溶液(14.2.5),置于 200 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。

注:金属锰宜预先用硫酸(5+95)处理,溶解表面氧化物,用水洗净,再用无水乙醇洗 3~4 次,自然干燥后使用。

14.3 试料量

称取约 0.1 g~0.5 g 试料,精确至 0.1 mg。

14.4 测定

14.4.1 将试料置于铂皿(3.3)中,用少量水湿润,加入 10 mL 氢氟酸(14.2.2)、2 mL 高氯酸(14.2.3),加热分解至冒尽高氯酸白烟,取下,稍冷,用水冲洗铂皿壁,加入 2 mL 高氯酸(14.2.3),继续加热至冒尽高氯酸白烟,取下,冷却。

14.4.2 加入 2 mL 盐酸(14.2.4)、10 mL 水,低温加热至盐类溶解,取下,冷却。移入 50 mL 容量瓶(3.11)中,加 3 mL 锶溶液(14.2.1)用水稀释至刻度,摇匀。 $w(\text{MnO})\geq 0.1\%$ 时分取部分溶液稀释后再测量。

14.4.3 用空气-乙炔火焰,以水调零,于火焰原子吸收光谱仪波长 279.5 nm 处,测量其吸光度。从标准曲线(14.5)或回归方程求出试液中一氧化锰浓度和空白值,按 14.7.1 计算分析结果。

14.5 标准曲线法标准曲线的绘制

用滴定管(3.10)移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 一氧化锰标准溶液(14.2.6),置于一组 50 mL 容量瓶(3.11)中,加入 2 mL 盐酸(14.2.4)、3 mL 锶溶液(14.2.1),用水稀释至刻度,摇匀。用空气-乙炔火焰,以水调零,于火焰原子吸收光谱仪波长 279.5 nm 处测量其吸光度。以一氧化锰浓度为横坐标,吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,绘制标准曲线或利用仪器程序建立回归方程。

14.6 高精度测量法(紧密内插法)

采用高精度测量法,用空气-乙炔火焰,以水调零,于火焰原子吸收光谱仪波长 279.5 nm 处测量低校准溶液(14.5),待测试溶液(14.4.2)和高校准溶液(14.5)的吸光度,按 14.7.2 计算分析结果。

14.7 分析结果的计算

14.7.1 标准曲线法:一氧化锰用质量分数 $w(\text{MnO})$ 计,数值以 % 表示,按式(19)计算:

$$w(\text{MnO}) = \frac{(c_1 - c_0) \times V_2 \times 10^{-6}}{m \times V_1/V} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(19)$$

式中:

c_1 ——由标准曲线或回归方程求得待测试液中一氧化锰浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

c_0 ——由标准曲线或回归方程求得空白试液中一氧化锰浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_2 ——待测试液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

V_1 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL)。

14.7.2 高精度测量法:一氧化锰用质量分数 $w(\text{MnO})$ 计,数值以%表示,按式(20)计算:

$$w(\text{MnO}) = \left[c_2 + \frac{c_3 - c_2}{A_2 - A_1} \times (A - A_1) \right] \times \frac{V_2 \times 10^{-6}}{m \times V_1 / V} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(20)$$

式中:

c_2 ——低校准溶液中一氧化锰浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_3 ——高校准溶液中一氧化锰浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

A_2 ——高校准溶液中一氧化锰的吸光度;

A_1 ——低校准溶液中一氧化锰的吸光度;

A ——待测试液一氧化锰的吸光度;

V_2 ——待测试液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

V_1 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL);

15 五氧化二磷的测定 [$w(\text{P}_2\text{O}_5) \leq 5\%$]

15.1 原理

试样用盐酸-氢氟酸挥发除硅后,以高氯酸赶氟,再用焦硫酸钾熔融分解不溶物,盐酸浸取。加抗坏血酸、盐酸羟胺及铋盐混合溶液,再加钼酸铵与酒石酸钾钠混合溶液显色,于分光光度计波长 740 nm 处测量其吸光度。

15.2 试剂

15.2.1 焦硫酸钾。

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

15.2.3 钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液:称取 10 g 钼酸铵、25 g 酒石酸钾钠溶于 500 mL 水中,混匀。

15.2.4 氢氟酸($\rho = 1.13 \text{ g}/\text{mL}$)。

15.2.5 高氯酸($\rho = 1.67 \text{ g}/\text{mL}$)。

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

15.2.7 盐酸(1+9)。

15.2.8 盐酸(4+96)。

15.2.9 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 0.1 mg/mL):称取 0.191 8 g 预先在 105 °C~110 °C 烘 2 h 的磷酸二氢钾(基准试剂)置于烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

15.2.10 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$):用吸量管(3.9)移取 100 mL 五氧化二磷标准溶液(15.2.9)置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

15.3 试样量

称取 0.1 g~0.5 g 试样,精确至 0.1 mg。

15.4 测定

15.4.1 将试样置于铂坩埚中,用少量水润湿,加 10 mL 盐酸(15.2.6)、5 mL 氢氟酸(15.2.4)、1 mL 高

氯酸(15.2.5)于低温电炉上加热至冒尽白烟,取下,再加 5 mL 盐酸(15.2.6)、5 mL 氢氟酸(15.2.4),继续加热至冒尽白烟并蒸干,取下。将坩埚置于 700 °C 高温炉中灼烧 5 min,取出冷却。加 2 g 焦硫酸钾(15.2.1),置于高温炉中,在约 700 °C 熔融 15 min~20 min,取出,冷却。

15.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 10 mL 盐酸(15.2.7)和 50 mL 水的 250 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

15.4.3 当 $w(\text{P}_2\text{O}_5) \geq 0.5\%$ 时,应分取部分溶液(15.4.2)进行稀释。

15.4.4 用吸量管(3.9)移取 5 mL~20 mL 试液(15.4.2 或 15.4.3)或试液 B(9.1.4.2),置于 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 抗坏血酸-盐酸羟胺-硝酸铋混合溶液(15.2.2),5 mL 钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液(15.2.3),用水稀释至刻度,摇匀,放置 20 min~30 min。

15.4.5 用 30 mm 吸收皿,于分光光度计波长 740 nm 或 700 nm 处,以相应的空白试验溶液为参比测量其吸光度。

15.5 标准曲线的绘制

用滴定管(3.10)移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 五氧化二磷标准溶液(15.2.10),分别置于一组 50 mL 容量瓶(3.11)中,加 5 mL 盐酸(15.2.8)。以下按(15.4.4)进行,用 30 mm 吸收皿,于分光光度计波长 740 nm 或 700 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线或利用仪器程序建立回归方程。

15.6 分析结果的计算

五氧化二磷用质量分数 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 计,数值以 % 表示,按式(21)计算:

$$w(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times V_1/V} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(21)$$

式中:

m_1 ——由标准曲线或回归方程求得分取试样溶液中五氧化二磷量的数值,单位为微克(μg);

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

V_1 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL)。

16 氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、一氧化锰、五氧化二磷的测定[电感耦合等离子体发射光谱法 $w(\text{M}_x\text{O}_y) \leq 15\%$]

16.1 原理

试样用硫酸-氢氟酸挥发除硅后,残渣用混合熔剂熔融,盐酸浸取,制备成溶液,雾化后引入电感耦合等离子体发射光谱仪体炬内,测定其中各元素分析谱线处的强度值,根据建立的标准曲线,计算出试样溶液中各元素的浓度,从而计算得到试样中各元素的质量分数。

16.2 试剂

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

16.2.2 硫酸,优级纯,1+1。

16.2.3 氢氟酸($\rho = 1.13 \text{ g/mL}$),优级纯。

16.2.4 盐酸,优级纯,1+1。

16.2.5 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 1.0 mg/mL):称 0.529 2 g 金属铝(99.99%)于聚四氟乙烯烧杯中,

加 50 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)低温加热溶解,冷却。加盐酸(1+1)中和至呈酸性后再过量 20 mL,加热至溶液清亮,冷却。将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

注:金属铝需用(1+4)HCl 溶解氧化层(也可以用细砂纸打磨),然后用水、乙醇清洗,晾干后使用。

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

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

16.2.8 氧化钙标准溶液(含 CaO 1.0 mg/mL):同 12.3.2.7。

16.2.9 氧化镁标准溶液(含 MgO 1.0 mg/mL):同 12.3.2.8。

16.2.10 氧化钾标准溶液(含 K_2O 1.0 mg/mL):同 13.1.2.4。

16.2.11 氧化钠标准溶液(含 Na_2O 1.0 mg/mL):同 13.1.2.6。

16.2.12 一氧化锰标准溶液(含 MnO 1.0 mg/mL):同 14.2.5。

16.2.13 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 1.0 mg/mL):称取量为 1.918 0 g,配制步骤同 15.2.9。

16.2.14 混合标准溶液:分别准确移取标准溶液(16.2.5~16.2.13)各 50 mL,放入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。氧化钾、氧化钠单独配制。此溶液含氧化物元素 0.1 mg/mL。

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

16.3 试料量

称取 0.20 g 试样,精确至 0.1 mg。

16.4 分析试液的制备

16.4.1 将试料置于铂坩埚中,用少量水润湿,加 1 mL 硫酸(16.2.2)、10 mL 氢氟酸(16.2.3),于低温电炉上加热至冒尽白烟,将坩埚置于 700 °C 高温炉中,逐渐升温至 1 000 °C 灼烧 5 min,取出冷却。加 3 g~4 g 混合熔剂(16.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 1 000 °C~1 050 °C 高温炉中使其完全熔融,取出,冷却。

16.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 25 mL 盐酸(16.2.4)和 50 mL 水的 250 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷至室温,移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

16.4.3 氧化钾、氧化钠分析溶液的制备:用 13.1.4.2、13.2.4.2 步骤中得到的待测溶液。

16.5 标准曲线的绘制

16.5.1 标准溶液系列

参照附录 B 移取适量待测元素标准溶液,置于一组 200 mL 容量瓶,其酸度与试样溶液一致,以水稀释至刻度混匀,转移至塑料瓶中存贮。以不加标准溶液的试液作为空白溶液,待测元素含量应在所做标准曲线范围内,系列标准溶液的数量不少于 3 个。氧化钾、氧化钠单独建立标准曲线。

16.5.2 标准曲线

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

16.6 测定

绘制标准曲线后,分别测定空白溶液和分析试液中各被测元素的强度值,根据标准曲线测定各被测

元素的浓度,然后计算出试样中相应元素的含量。

16.7 结果计算

氧化物量用质量分数 $w(M_xO_y)$ 计,数值以 % 表示,按式(22)计算:

$$w(M_xO_y) = \frac{(c_x - c_0)V}{m \times 10^6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(22)$$

式中:

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

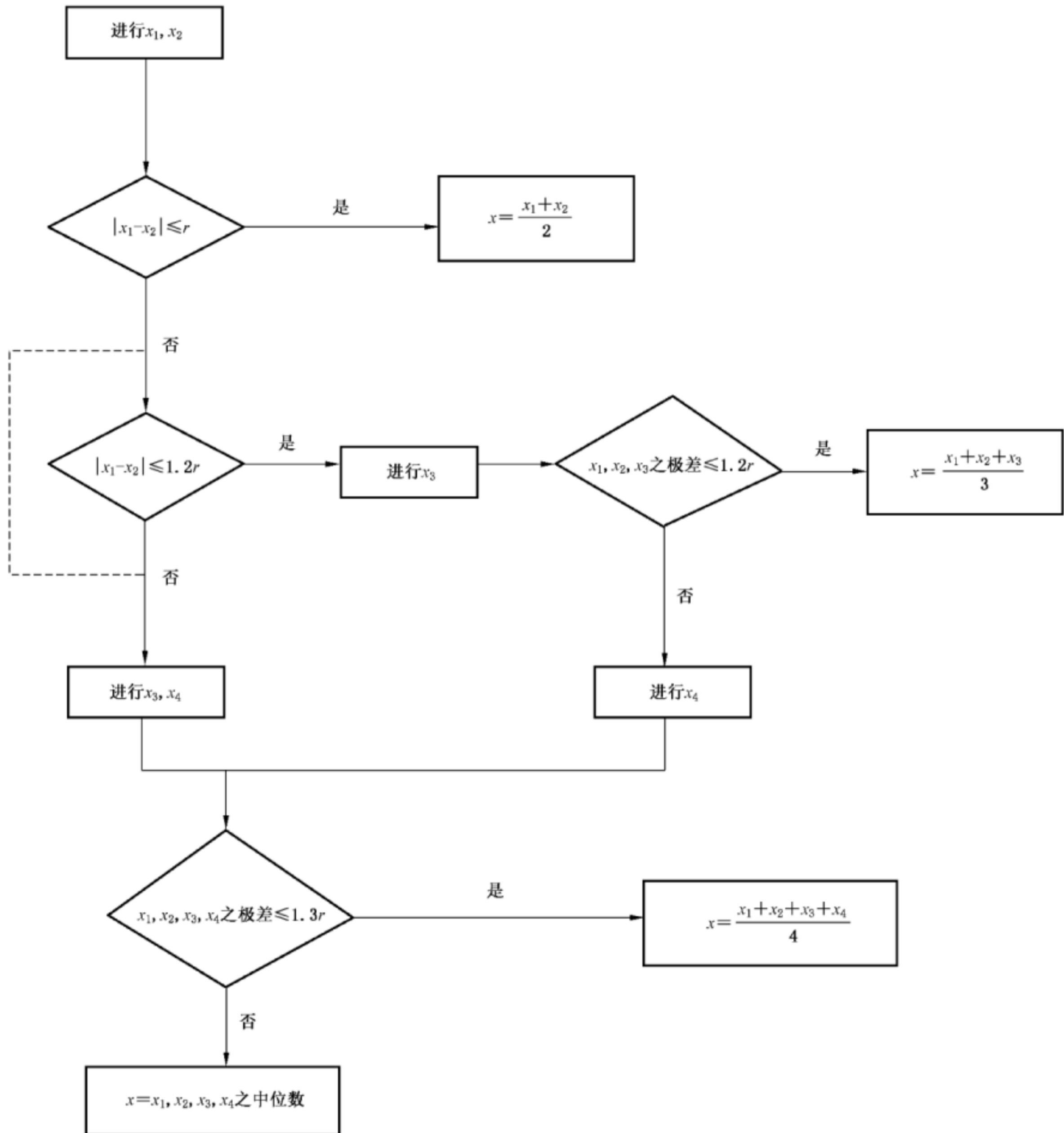
c_0 ——标准曲线上查得空白溶液中被测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——测定试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料质量,单位为克(g)。

附录 A
(规范性附录)
分析值验收程序

分析值验收程序见图 A.1。



说明：

x_i ——分析值；

r ——允许差。

图 A.1 分析值验收程序

附录 B

(资料性附录)

电感耦合等离子发射光谱仪标准曲线的建立

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

表 B.1 标准曲线和范围

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

中华人民共和国
国家标准
硅质耐火材料化学分析方法
GB/T 6901—2017

*

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

网址: www.spc.org.cn

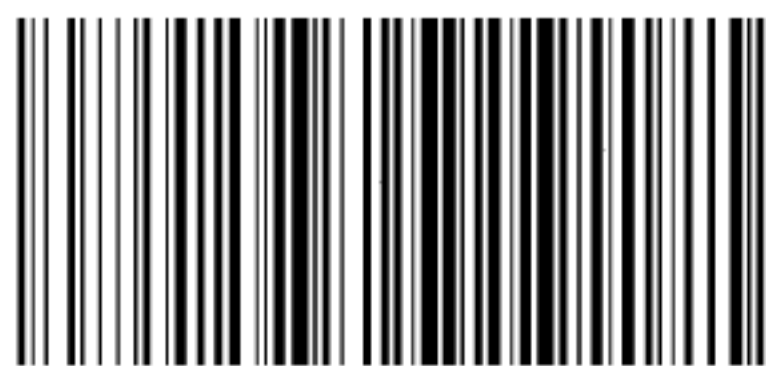
服务热线: 400-168-0010

2017年9月第一版

*

书号: 155066·1-57565

版权专有 侵权必究



GB/T 6901—2017