

中华人民共和国国家标准

GB/T 4984—2023

代替 GB/T 4984—2007

含锆耐火材料化学分析方法

Chemical analysis of refractories containing zirconia

2023-12-28 发布

2024-07-01 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	2
4 仪器和设备	2
5 试样制备	2
6 通则	3
7 试验报告	4
8 灼烧减量的测定	4
9 二氧化硅的测定	5
10 氧化铝的测定	9
11 氧化锆(钎)的测定	17
12 二氧化钛的测定	20
13 氧化铁的测定	21
14 氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁和氧化铁的测定	22
15 一氧化锰的测定	24
16 五氧化二磷的测定	26
17 三氧化二铬的测定	28
18 二氧化硅、氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、一氧化锰、五氧化二磷、氧化锆、氧化钎、三氧化二铬、氧化钷的测定——电感耦合等离子体发射光谱法	32
19 二氧化硅、氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、五氧化二磷、三氧化二铬、一氧化锰、氧化锆、氧化钎的测定——X射线荧光光谱法	35
附录 A(规范性) 验收分析值程序	37
附录 B(资料性) 电感耦合等离子体发射光谱仪标准曲线的建立	38

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 4984—2007《含锆耐火材料化学分析方法》，与 GB/T 4984—2007 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了适用范围，增加了 Zr(Hf)O₂ 等 6 项分析项目及其适用的测定范围(见表 1, 2007 年版的表 1)；
- b) 更改了分析值允许差，增加了新增分析项目的分析值允许差(见表 2, 2007 年版的表 2)；
- c) 增加了电感耦合等离子体原子发射光谱仪等 2 台仪器设备(见 4.12~4.13)；
- d) 增加了一氧化锰的测定方法(见第 15 章)；
- e) 增加了五氧化二磷的测定方法(见第 16 章)；
- f) 增加了三氧化二铬的测定方法(见第 17 章)；
- g) 增加了电感耦合等离子体原子发射光谱法(见第 18 章)；
- h) 增加了 X 射线荧光光谱法(见第 19 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专利的责任。

本文件由全国耐火材料标准化技术委员会(SAC/TC 193)提出并归口。

本文件起草单位：中国国检测试控股集团股份有限公司、中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司、上海利尔耐火材料有限公司、枣庄市新达节能技术开发有限责任公司、杭州中瑞瑞泰克复合材料有限公司、江苏天瑞仪器股份有限公司、国检测试控股集团北京科技有限公司、瑞泰科技股份有限公司、郑州远东耐火材料有限公司、山东鲁阳节能材料股份有限公司、长兴县质量技术监督检测中心、无锡市南方耐材有限公司、浙江嘉吉石化工程有限公司、北京建筑材料检验研究院股份有限公司、中冶检测认证有限公司、天津创导热材料有限公司、河北节能耐火材料集团有限公司、西安建筑科技大学、中冶焦耐(大连)工程技术有限公司、郑州东方安彩耐火材料有限公司、理学电企仪器(北京)有限公司、郑州方信新材料有限公司、湖北烁砺新材料科技有限公司、青岛正望新材料股份有限公司、河北国亮新材料股份有限公司、中国二十二冶集团有限公司、郑州亨瑞达新材料有限公司、铁正检测科技有限公司、挪亚检测技术有限公司、贵州省建材产品质量检验检测院、洛阳大洋高性能材料有限公司、泰州市恒信建设工程质量检测有限公司。

本文件主要起草人：韩蔚、陈慧娟、曹海洁、李洪波、李巍、李维锋、孙建华、孙新国、郭中宝、李勇伟、马四凯、刘静、丁建军、马文武、徐晓莹、王晓利、敖平、关红艳、李曼、袁庆丹、王明玉、徐丹华、朱生高、卢俏、詹超、贾德华、闫雅坤、胡建辉、尹超男、原秀芳、刘实华、裴一朴、贾祺、赵文燕、李倩男、刘志刚、李轩、许丹、蔡寒梅、刘丽娜、李昕阳、郭子健、刘璐、吴为民、邱云幸、夏霞云、张卫国、张国芳、李建卫、吴敏、李享儒、徐亮、周甦、崔泰、马飞、王琳、傅新鑫、刘丽、王顺利、杭文明、刘为、赵海峰、张连进、苗正、钟英卓、马远、耿靖玮、李丹、朱学谦、马卫星。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1985 年首次发布为 GB/T 4984—1985；
- 2007 年第一次修订时，并入了 GB/T 14350—1993《锆英石耐火材料化学分析方法》的内容(GB/T 14350—1993 于 1993 年首次发布)；
- 本次为第二次修订。

含锆耐火材料化学分析方法

1 范围

本文件规定了含锆耐火材料的化学分析方法。本文件的分析项目如下：

- a) 灼烧减量(LOI)；
- b) 二氧化硅(SiO_2)；
- c) 氧化铝(Al_2O_3)；
- d) 氧化锆(铪)[$\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2$]；
- e) 氧化锆(ZrO_2)；
- f) 氧化铪(HfO_2)；
- g) 二氧化钛(TiO_2)；
- h) 氧化铁(Fe_2O_3)；
- i) 氧化钾(K_2O)；
- j) 氧化钠(Na_2O)；
- k) 氧化钙(CaO)；
- l) 氧化镁(MgO)；
- m) 一氧化锰(MnO)；
- n) 五氧化二磷(P_2O_5)；
- o) 三氧化二铬(Cr_2O_3)；
- p) 三氧化二钇(Y_2O_3)。

本文件适用于分析项目的测定范围见表1。

表1 测定范围

分析项目	测定范围(质量分数)/%	分析项目	测定范围(质量分数)/%
LOI	-1~40	K_2O	≤ 20
SiO_2	≤ 50	Na_2O	≤ 20
Al_2O_3	≤ 90	CaO	≤ 20
$\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2$	1~99	MgO	≤ 20
ZrO_2	≤ 95	MnO	≤ 20
HfO_2	≤ 20	P_2O_5	≤ 20
TiO_2	≤ 20	Cr_2O_3	≤ 40
Fe_2O_3	≤ 20	Y_2O_3	≤ 20

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(包括所有的更改单)适用于

本文件。

- GB/T 7728 冶金产品化学分析 火焰原子吸收光谱法通则
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 10325 定形耐火制品验收抽样检验规则
- GB/T 12805 实验室玻璃仪器 滴定管
- GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶
- GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管
- GB/T 17617 耐火原料抽样检验规则
- GB/T 18930 耐火材料术语
- GB/T 21114 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 熔铸玻璃片法
- 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 术语和定义

GB/T 18930 界定的术语和定义适用于本文件。

4 仪器和设备

- 4.1 天平:分度值 0.1 mg。
- 4.2 铂坩埚或瓷坩埚:30 mL。
- 4.3 铂皿或聚四氟乙烯烧杯:75 mL。
- 4.4 自动控温干燥箱。
- 4.5 高温炉:最高使用温度 $\geq 1\ 100\ ^\circ\text{C}$,且能自动控温的箱式电炉。
- 4.6 紫外可见分光光度计。
- 4.7 吸量管:GB/T 12808 中 A 类。
- 4.8 滴定管:GB/T 12805 中 A 类。
- 4.9 容量瓶:GB/T 12806 中 A 类。
- 4.10 玻璃器皿:漏斗、烧杯、量杯、烧瓶、滴瓶等。
- 4.11 原子吸收光谱仪:备用空气-乙炔燃烧器,钙、镁、钾、钠、铁等空心阴极灯。空气和乙炔气体要足够纯净,以提供稳定清澈的贫燃火焰。
其精密度的最低要求、特征浓度、检出限和标准曲线的线性(弯曲程度)应符合 GB/T 7728 的规定。
- 4.12 电感耦合等离子体原子发射光谱仪:应符合 GB/T 32179 的规定。
- 4.13 X 射线荧光光谱仪和配套设备:应符合 GB/T 21114 的规定。

5 试样制备

5.1 采样

按 GB/T 10325 和 GB/T 17617 的规定采集实验室样品。

5.2 制备

- 5.2.1 将实验室样品破碎至直径 6.7 mm 以下,按四分法缩分至约 100 g。
- 5.2.2 当另有取样约定或由于产品形式的限制,无法取得大于或等于 100 g 的实验室样品时,可以按约

定取样。

5.2.3 将缩分后的样品粉碎至 0.5 mm 以下,继续按四分法缩分,并粉碎至粒度小于 0.090 mm 的试样。

5.2.4 试样分析前应于 105 ℃~110 ℃的自动控温干燥箱中干燥 2 h,置于干燥器中冷至室温。

6 通则

6.1 测定次数

在重复性条件下测定 2 次。

6.2 空白试验

在重复性条件下做空白试验。

6.3 结果表述

所得结果应按 GB/T 8170 修约,当含量大于 0.10% 时,结果保留 2 位小数;当含量小于或等于 0.10% 时,结果保留 2 位有效数字。

6.4 分析结果的采用

当试样的 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。

6.5 质量保证和控制

6.5.1 标准曲线应定期(有效期不超过 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。

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	Zr(Hf)O ₂	ZrO ₂	HfO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
≤0.5	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	—	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
>0.5~1	0.07		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	—	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
>1~2	0.15	0.15	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.15	0.15	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
>2~3				0.20								—				
>3~5				0.20								—				
>5~10	0.25	0.20	0.30	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	—	0.20	0.20	0.30	0.30
>10~20				0.20								—				
>20~50				—								—				
>50~70	—	—	0.40	—	—	—	—	—	—	0.30	0.30	—	—	—	0.40	—
>70				—								—				
>70	—	—	0.50	—	—	—	—	—	—	0.60	0.60	—	—	—	—	—

当分析值的算术平均值小于允许差的 2 倍时,其允许差为该分析值的 1/2

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

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

7 试验报告

试验报告应至少包括以下内容:

- a) 委托单位;
- b) 试样名称;
- c) 分析项目;
- d) 分析结果;
- e) 本文件编号;
- f) 与规定的分析步骤的差异(如有必要);
- g) 在试验中观察到的异常现象(如有必要);
- h) 试验日期。

8 灼烧减量的测定

8.1 原理

试样于 1 050 °C ± 50 °C 灼烧至恒量,以损失量计算灼烧减量。

8.2 试样量

称取 1 g 试样,精确至 0.1 mg。

8.3 测定

将试样置于已恒量(2 次灼烧称量的差值 ≤ 0.3 mg)的铂坩埚或瓷坩埚中,盖上盖,并留有缝隙,放入高温炉内,从室温升至 1 050 °C ± 50 °C,保温 1 h,取出稍冷,放入干燥器中,冷却至室温,称量。重复灼烧(每次保温 15 min),称量,直至恒量(当灼烧减量小于或等于 1%时,2 次灼烧称量的差值小于或等于 0.3 mg;当灼烧减量大于 1%时,差值小于或等于 0.5 mg,即为恒量)。

8.4 分析结果的计算

灼烧减量按式(1)计算:

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

式中:

- $w(\text{LOI})$ ——灼烧减量的质量分数;
- m_1 ——灼烧后试样的质量,单位为克(g);
- m ——试样的质量,单位为克(g)。

9 二氧化硅的测定

9.1 通则

二氧化硅的测定可按以下 3 种方法进行：

- a) 钼蓝光度法($\leq 10\%$)(见 9.2)；
- b) 重量-钼蓝光度法($5\% \sim 50\%$)(见 9.3)；
- c) 硅钼黄光度法($10\% \sim 35\%$)(见 9.4)。

9.2 钼蓝光度法($\leq 10\%$)

9.2.1 原理

试样用硼酸-碳酸钠混合熔剂熔融，稀盐酸浸取，在约 0.2 mol/L 盐酸介质中，单硅酸与钼酸铵形成硅钼杂多酸，加入氟化钾消除锆的干扰，然后用抗坏血酸将其还原为硅钼蓝，于分光光度计波长 690 nm 处，测定吸光度。

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 硫酸(1+1)。

9.2.2.3 盐酸(1+4)。

9.2.2.4 盐酸(1 mol/L)。

9.2.2.5 氟化钾溶液(10 g/L)：称取 10 g 氟化钾溶于 1 000 mL 的去离子水中，贮于加盖塑料瓶中。

9.2.2.6 硼酸溶液(20 g/L)：称取 20 g 硼酸溶于 1 000 mL 的去离子水中。

9.2.2.7 氢氧化钠溶液(200 g/L)：称取 200 g 氢氧化钠溶于 1 000 mL 的去离子水中，贮于加盖塑料瓶中。

9.2.2.8 钼酸铵溶液(70 g/L)：称取 70 g 钼酸铵溶于 1 000 mL 的去离子水中，稍加热，冷却，过滤，贮于加盖塑料瓶中。

9.2.2.9 抗坏血酸溶液(2.5 g/L)：称取 2.5 g 抗坏血酸，用少许去离子水溶解，加硫酸(1+1)至 1 000 mL。

9.2.2.10 无水乙醇。

9.2.2.11 对硝基苯酚乙醇溶液(5 g/L)：称取 5 g 对硝基苯酚溶于 1 000 mL 的乙醇中。

9.2.2.12 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 0.1 mg/mL)：准确称取 0.100 0 g 预先在 1 050 °C 灼烧 1 h 并冷却至室温的二氧化硅(99.99%)于铂坩埚中，加 2 g 混合熔剂，盖上坩埚盖稍留空隙，放到 1 050 °C 高温炉中熔融至透明，取出，冷却，用热去离子水将其浸取于塑料烧杯中。待溶液清亮并冷却至室温后，移入 1 000 mL 容量瓶中，用去离子水稀释到刻度，摇匀，贮于加盖塑料瓶中。

9.2.3 试样量

称取 0.1 g 试样，精确到 0.1 mg。

9.2.4 测定

9.2.4.1 将试样置于铂坩埚中，加入 2 g 混合熔剂(见 9.2.2.1)，混匀，再覆盖 2 g 混合熔剂(见 9.2.2.1)，在 950 °C ~ 1 050 °C 熔融至透明，再继续熔融 5 min ~ 10 min，取下冷却，用热去离子水冲洗坩埚外壁，放入预先盛有 50 mL 盐酸(见 9.2.2.3)的 300 mL 烧杯中，加热，待熔块溶解后清洗坩埚及盖，冷却至室温移

入 250 mL 容量瓶中,用去离子水稀释到刻度,摇匀。

9.2.4.2 用吸量管移取 10 mL~15 mL 试液(见 9.2.4.1)于 100 mL 塑料杯中,加 10 mL 氯化钾溶液(见 9.2.2.5),摇匀,放置 10 min。加入 5 mL 硼酸溶液(见 9.2.2.6)和 4 mL 盐酸(见 9.2.2.4),充分摇匀。

9.2.4.3 加 10 mL 无水乙醇(见 9.2.2.10),再加 5 mL 钼酸铵溶液(见 9.2.2.8),在 20 °C~30 °C 放置 20 min。移入 100 mL 容量瓶中,稀释至约 80 mL,加 10 mL 抗坏血酸溶液(见 9.2.2.9),用去离子水稀释到刻度,摇匀,放置 45 min。用 5 mm 吸收皿,以试剂空白作参比,于分光光度计 690 nm 处测定吸光度。

9.2.4.4 标准曲线的绘制。用吸量管移取 0 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL, 6.00 mL, 7.00 mL 二氧化硅标准溶液(见 9.2.2.12),分别置于一组 100 mL 塑料烧杯中,分别加入 5 mL 氯化钾溶液(见 9.2.2.5),摇匀,放置 10 min。再加入 5 mL 硼酸溶液(见 9.2.2.6),加 1 滴对硝基苯酚乙醇溶液(见 9.2.2.11),用氢氧化钠溶液(见 9.2.2.7)调至溶液变黄,加入 7 mL 盐酸(见 9.2.2.4),再按照 9.2.4.3 的规定进行。

9.2.5 分析结果的计算

二氧化硅的质量分数按式(2)计算:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$w(\text{SiO}_2)$ ——二氧化硅的质量分数;

m_1 ——由标准曲线查得的二氧化硅量,单位为克(g);

V ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

9.3 重量-钼蓝光度法(5%~50%)

9.3.1 原理

试样经硼酸-碳酸钠熔融分解,以盐酸浸取后蒸干脱水,甲醇挥发硼,析出硅酸沉淀,过滤并灼烧成二氧化硅。用氢氟酸处理,使硅以四氟化硅形式挥发除去。氢氟酸处理前后的质量差即为沉淀中的二氧化硅量,用硅钼蓝分光光度法或电感耦合等离子体发射光谱法测定滤液中残余的二氧化硅量,两者相加即为试样中二氧化硅的含量。

9.3.2 试剂

9.3.2.1 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。

9.3.2.2 甲醇(99.5%)。

9.3.2.3 氢氟酸(40%)。

9.3.2.4 乙醇(95%)。

9.3.2.5 盐酸溶液(1+1)。

9.3.2.6 盐酸溶液(1+9)。

9.3.2.7 盐酸溶液(5+95)。

9.3.2.8 硫酸溶液(1+1)。

9.3.2.9 氯化钾溶液(20 g/L):称取 20 g 氯化钾溶于 1 000 mL 去离子水中,贮于加盖塑料瓶中。

9.3.2.10 硼酸溶液(20 g/L):称取 20 g 硼酸溶于 1 000 mL 的去离子水中。

9.3.2.11 硝酸银溶液(10 g/L):称取 10 g 硝酸银溶于 1 000 mL 的去离子水中。

9.3.2.12 钼酸铵溶液(70 g/L):称取 70 g 钼酸铵溶于 1 000 mL 的去离子水中,过滤后贮于加盖塑料瓶中。

9.3.2.13 抗坏血酸溶液(20 g/L):现用现配。

9.3.2.14 氢氧化钠溶液(200 g/L):称取 200 g 氢氧化钠溶于 1 000 mL 的去离子水中。

9.3.2.15 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 0.1 mg/mL):准确称取 0.100 0 g 预先在 1 050 °C 灼烧 1 h 并冷却至室温的二氧化硅(99.99%),于铂坩埚中,加 2 g 混合熔剂(见 9.3.2.1),加盖并稍留空隙,于 1 050 °C 熔融至透明。稍冷,用热水浸取熔块于塑料烧杯中,待熔块完全溶解并冷却至室温后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用去离子水稀释到刻度,摇匀,立即转移到干燥的加盖塑料瓶中保存。

9.3.2.16 氧化锆标准溶液(含 ZrO_2 1.3 mg/mL):准确称取 0.325 0 g 氧化锆(光谱纯)于铂坩埚中,加 4 g 混合熔剂(见 9.3.2.1)混匀,再覆盖 4 g 混合熔剂(见 9.3.2.1),于 1 050 °C 熔融至透明,再继续熔融 15 min,旋转坩埚使熔融物均匀附着在坩埚内壁,冷却。将坩埚及盖置于盛有 80 mL 沸水和 40 mL 盐酸溶液(见 9.3.2.5)的 300 mL 烧杯中。待样品全部溶解后用去离子水清洗坩埚及盖,冷却。移入 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

9.3.2.17 对硝基苯酚乙醇溶液(5 g/L):称取 5 g 对硝基苯酚溶于 1 000 mL 的乙醇中。

9.3.3 试样量

称取 0.2 g 试样,精确到 0.1 mg。

9.3.4 测定

9.3.4.1 将试样放入铂坩埚中,加 5 g 混合熔剂(见 9.3.2.1)混匀,再覆盖 3 g 混合熔剂(见 9.3.2.1),铂坩埚加盖并稍留空隙,在 950 °C~1 050 °C 熔融至透明,再继续熔融 5 min~10 min,旋转坩埚使熔融物均匀附着在坩埚内壁,冷却。用去离子水冲洗坩埚外壁,将坩埚及盖置于盛有 80 mL 沸水和 40 mL 盐酸溶液(见 9.3.2.5)的烧杯中,低温加热至熔融物全部溶解,用去离子水清洗坩埚及盖,将溶液转移至瓷蒸发皿中。将瓷蒸发皿置于水浴上,蒸发至近干,冷却。加 10 mL 甲醇(见 9.3.2.2),在水浴上小心蒸发至干,用平头玻璃棒压碎析出的盐类,如此反复 4 次~5 次以使硼完全挥发。冷却后,加 50 mL 盐酸溶液(见 9.3.2.5)润湿残渣,放置 1 min,加 70 mL~80 mL 热去离子水溶解盐类。用慢速定量滤纸加滤纸浆倾斜过滤于 250 mL 容量瓶中,用热盐酸溶液(见 9.3.2.7)洗涤沉淀 3 次~5 次。用热去离子水洗至无氯离子[用硝酸银溶液(见 9.3.2.11)检验]。

9.3.4.2 将沉淀和滤纸置于铂坩埚中,小心干燥并灰化后放入高温炉中,在 1 000 °C~1 100 °C 下灼烧 1 h,取出,置于干燥器中冷却至室温,称重。反复灼烧直至恒量(m_1)。沿铂坩埚内壁加 3 滴~5 滴去离子水润湿沉淀,加 3 滴~5 滴硫酸溶液(见 9.3.2.8),5 mL 氢氟酸(见 9.3.2.3),于低温下蒸发至冒白烟,取下稍冷。加 10 滴硫酸溶液(见 9.3.2.8),7 mL 氢氟酸(见 9.3.2.3),于低温电炉上继续蒸发至近干,逐渐升高温度驱尽三氧化硫白烟。将盛有残渣的铂坩埚在 1 000 °C~1 100 °C 的高温炉中灼烧 15 min,冷却,称量。反复灼烧直至恒量(m_2)。灼烧过的残渣加 2g 混合熔剂(见 9.3.2.1)熔融,以热水浸取酸化后并入盛有滤液的 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,此溶液也可用于测定铝、铁、钛等。

9.3.4.3 移取 10.00 mL 试液(见 9.3.4.2)于 100 mL 塑料烧杯,加 6 mL 氟化钾溶液(见 9.3.2.9),摇匀,放置 10 min。加 5 mL 硼酸溶液(见 9.3.2.10),加 1 滴对硝基苯酚乙醇溶液(见 9.3.2.17),用氢氧化钠溶液(见 9.3.2.14)中和至黄色。加入 6 mL 盐酸溶液(见 9.3.2.6),移入 100 mL 容量瓶中,加去离子水稀释至约 70 mL,加入 8 mL 乙醇(见 9.3.2.4)、5 mL 钼酸铵溶液(见 9.3.2.12),放置 15 min。加 10 mL 盐酸溶液(见 9.3.2.5),5 mL 抗坏血酸溶液(见 9.3.2.13),稀释至刻度,摇匀,放置 1 h 后,用合适的吸收皿在分光光度计 690 nm 处,以试剂空白为参比,测其吸光度。也可采用电感耦合等离子体发射光谱法测定试液(见 9.3.4.2)中残余二氧化硅的含量。

9.3.4.4 标准曲线的绘制。移取 10.00 mL 氧化锆标准溶液(见 9.3.2.16)7 份,置于一组 100 mL 塑料烧杯中,分别加入 0 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL,5.00 mL 二氧化硅标准溶液(见 9.3.2.15),各加入 6 mL 氯化钾溶液(见 9.3.2.9),再按照 9.3.4.3 的规定进行。以不加二氧化硅标准溶液的显色液为参比,测其吸光度。以吸光度为纵坐标,以二氧化硅含量为横坐标,绘制标准曲线。

9.3.5 分析结果的计算

二氧化硅的质量分数按式(3)计算:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 - m_2 + m_3 \left(\frac{V}{V_1} \right) - (m_4 - m_5)}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$w(\text{SiO}_2)$ ——二氧化硅的质量分数;

m_1 ——氢氟酸处理前沉淀与坩埚的质量,单位为克(g);

m_2 ——氢氟酸处理后沉淀与坩埚的质量,单位为克(g);

m_3 ——由标准曲线查得二氧化硅的质量,单位为克(g);

V ——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);

m_4 ——氢氟酸处理前空白与坩埚的质量,单位为克(g);

m_5 ——氢氟酸处理后空白与坩埚的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

9.4 硅钼黄光度法(10%~35%)

9.4.1 原理

试样用硼酸-碳酸钠混合熔剂熔融,稀盐酸浸取,用钼酸铵显色,测定吸光度。以标液作参比,用直接比较的方法求出二氧化硅的含量。

9.4.2 试剂

9.4.2.1 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。

9.4.2.2 盐酸(1+1)。

9.4.2.3 无水乙醇。

9.4.2.4 钼酸铵溶液(70 g/L):称取 70 g 钼酸铵溶于 1 000 mL 去离子水中,过滤,贮于加盖塑料瓶中。

9.4.2.5 氟化铵溶液(10 g/L):称取 10 g 氟化铵溶于 1 000 mL 的去离子水中,贮于加盖塑料瓶中。

9.4.2.6 氧化锆溶液(5.0 g/L):称取 6.54 g 氯氧化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)溶于 500 mL 去离子水中。

9.4.2.7 氧化铝溶液(5.0 g/L):称取 2.65 g 金属铝片(99.9%),用 40 mL 王水($\text{HCl} + \text{HNO}_3 = 3 + 1$)加热溶解,用去离子水稀释到 1 000 mL。

9.4.2.8 氧化铁溶液(0.1 g/L):称取 0.1 g 在 105 °C~110 °C 烘干 2 h 并冷却至室温的氧化铁于 300 mL 的烧杯中,加少量去离子水润湿后,再加 30 mL 盐酸(见 9.4.2.2)和 5 mL 硝酸($\rho 1.40$),加热溶解,冷却,稀释至 1 000 mL。

9.4.2.9 二氧化钛溶液(0.1 g/L):称取 0.1 g 二氧化钛,置于铂坩埚中,加 2 g 混合熔剂(见 9.4.2.1)高温熔融,用 5%硫酸溶解熔块,冷却,用 5%硫酸稀释至 1 000 mL。

9.4.2.10 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 0.25 mg/mL):准确称取 0.250 0 g 预先在 1 050 °C 灼烧 1 h 并冷却至室温的二氧化硅(99.99%)于预先盛有 4 g 混合熔剂(见 9.4.2.1)的铂坩埚中,再覆盖 4 g 混合熔剂(见 9.4.2.1),盖上坩埚盖并稍留空隙,放入 1 050 °C 高温炉中熔融至透明,取出,冷却,用热水将其浸取

于塑料烧杯中。待溶液清亮并冷却至室温后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用去离子水稀释到刻度,摇匀。贮于加盖塑料瓶中。

9.4.3 试样量

称取 0.1 g~0.2 g 试样,精确到 0.1 mg。

9.4.4 测定

9.4.4.1 将试样置于盛有 4 g 混合熔剂(见 9.4.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 4 g 混合熔剂(见 9.4.2.1)。在 950 °C~1 050 °C 熔融至透明状,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。冲洗坩埚外壁,将坩埚放入预先盛有 40 mL 盐酸(见 9.4.2.2)的 300 mL 烧杯中,加热,待熔块溶解后,清洗坩埚及盖,冷却。移入 250 mL 容量瓶中,用去离子水稀释到刻度,摇匀。

9.4.4.2 将 8 g 混合熔剂(见 9.4.2.1)加 80 mL 去离子水和 40 mL 盐酸(见 9.4.2.2)溶解,移入 250 mL 容量瓶中,加入 15 mL 氧化锆溶液(见 9.4.2.6)、20 mL 氧化铝溶液(见 9.4.2.7)、3 mL 氧化铁溶液(见 9.4.2.8)、3 mL 二氧化钛溶液(见 9.4.2.9)和 20 mL~100 mL(视试样中二氧化硅含量而定)二氧化硅标准溶液(见 9.4.2.10),用去离子水稀释到刻度,摇匀,此为参比溶液(溶液中基体元素的加入量以和样品接近为宜)。

9.4.4.3 移取 25.00 mL 试液(见 9.4.4.1)和参比溶液(见 9.4.4.2)分别置于 100 mL 容量瓶中,每个容量瓶中分别加 2 mL 盐酸(见 9.4.2.2),用塑料漏斗加 4 mL 氟化铵溶液(见 9.4.2.5),加 10 mL 无水乙醇(见 9.4.2.3),摇匀,再加入 15 mL 钼酸铵溶液(见 9.4.2.4),用去离子水稀释至刻度,摇匀,夏天放置 10 min,冬天放置 20 min~30 min。用 5 mm 吸收皿,以去离子水作参比,于分光光度计波长 390 nm 处分别测定试液和参比溶液及空白试液的吸光度。

9.4.5 分析结果的计算

二氧化硅的质量分数按式(4)计算:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 \times (A_2 - A_0)}{m \times (A_1 - A_0)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- $w(\text{SiO}_2)$ ——二氧化硅的质量分数;
- m_1 ——标液中二氧化硅的质量,单位为克(g);
- A_2 ——试液的吸光度;
- A_0 ——空白试液的吸光度;
- m ——分取试样的质量,单位为克(g);
- A_1 ——参比溶液的吸光度。

10 氧化铝的测定

10.1 通则

氧化铝的测定可按以下 4 种方法进行:

- a) 铬天青 S 光度法($\leq 3\%$)(见 10.2);
- b) 萃取络合滴定法($> 3\%$)(见 10.3);
- c) 多元素联合滴定差减法($\geq 3\%$)(见 10.4);
- d) 苯羧乙酸(苦杏仁酸)-强碱分离络合滴定法($\geq 3\%$)(见 10.5)。

10.2 铬天青 S 光度法(≤3%)

10.2.1 原理

铝离子在 pH=6.28 时,与铬天青 S、溴代十六烷基三甲胺形成三元络合物。用抗坏血酸、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)-Zn-F 掩蔽铁钛锆的干扰,于波长 622 nm 处测定其吸光度。

10.2.2 试剂

10.2.2.1 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。

10.2.2.2 铬天青 S 溶液(0.5 g/L):称取 0.5 g 铬天青 S,溶于 1 000 mL 去离子水中。

10.2.2.3 溴代十六烷基三甲胺(CTMAB)溶液(8 g/L):称取 0.8 g 溴代十六烷基三甲胺溶于 100 mL 乙醇(1+1)中。

10.2.2.4 混合掩蔽剂:将 3.2 g EDTA、2.8 g 乙酸锌、0.3 g 氟硼酸钠(NaBF_4)溶于 2 000 mL 去离子水中。

10.2.2.5 抗坏血酸溶液(10 g/L):现用现配。

10.2.2.6 氢氧化钠溶液(200 g/L):将 20 g 氢氧化钠溶于 100 mL 去离子水中。

10.2.2.7 盐酸(1+1)。

10.2.2.8 缓冲溶液(pH=6.28):称 100 g 无水乙酸钠溶于 500 mL 去离子水中,用氢氧化钠溶液(见 10.2.2.6)和盐酸(见 10.2.2.7)调节至 pH=6.28。

10.2.2.9 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 0.1 mg/mL):准确称取 0.100 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧 2 h 的光谱纯氧化铝于盛有 2 g 混合熔剂(见 10.2.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 2 g 混合熔剂(见 10.2.2.1)。放入高温炉中,将温度升至 1 000 °C~1 100 °C,熔融至透明。取出,摇动坩埚,使熔融物均匀地附着在坩埚内壁。冷却,放入盛有 20 mL 盐酸(见 10.2.2.7)的烧杯中,加去离子水至没过坩埚,盖上表面皿,于电炉上慢慢加热煮沸。待熔块全部溶解后,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

10.2.2.10 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 10 μg/mL):称取 100.00 mL 氧化铝标准溶液(见 10.2.2.9)于 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

10.2.2.11 氧化锆标准溶液:称取 0.1 g(精确至 0.1 mg)预先在 1 000 °C 灼烧 2 h 的光谱纯二氧化锆于盛有 2 g 混合熔剂(见 10.2.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 2 g 混合熔剂(见 10.2.2.1)。放入高温炉中,将温度升至 1 000 °C~1 100 °C,熔融至透明。取出,摇动坩埚,使熔融物均匀地附着在坩埚内壁。冷却,放入盛有 20 mL 盐酸(见 10.2.2.7)的烧杯中,加去离子水至没过坩埚,盖上表面皿,于电炉上慢慢加热煮沸。待熔块全部溶解后,冷却,移入 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

10.2.2.12 对硝基酚指示剂:将 0.2 g 对硝基酚溶于 100 mL 乙醇中。

10.2.3 试样量

称取 0.1 g 试样,精确到 0.1 mg。

10.2.4 测定

10.2.4.1 将试样置于盛有 2 g 混合熔剂(见 10.2.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 2 g 混合熔剂(见 10.2.2.1)。放入高温炉中,将温度升至 1 000 °C~1 100 °C,熔融至透明。取出,摇动铂坩埚,使熔融物均匀地附在坩埚壁上。冷却后,放入盛有 20 mL 盐酸(见 10.2.2.7)的烧杯中,加去离子水至没过坩埚,盖上表面皿,于电炉上慢慢加热煮沸。待熔块全部溶解后,冷却,移入 250 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

10.2.4.2 移取 5.00 mL~10.00 mL(视试样中氧化铝含量而定)试液(见 10.2.4.1)于 100 mL 容量瓶

中,加 20 mL 混合掩蔽剂(见 10.2.2.4)、15 mL 抗坏血酸溶液(见 10.2.2.5)、1 滴对硝基酚指示剂(见 10.2.2.12),用氢氧化钠溶液(见 10.2.2.6)调至刚变黄,立即用盐酸(见 10.2.2.7)调至无色,并过量 5 滴。加入 16.2 mL 铬天青 S 溶液(见 10.2.2.2)、3.2 mL 溴代十六烷基三甲胺溶液(见 10.2.2.3)、15 mL 缓冲溶液(见 10.2.2.8),用去离子水稀释至刻度,摇匀。放置 30 min,用 0.5 cm 吸收皿于波长 603 nm 处测定吸光度。

10.2.4.3 标准曲线的绘制。移取 0 mL,2.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,8.00 mL 氧化铝标准溶液(见 10.2.2.10),分置于一组 100 mL 容量瓶中,依次加入 10 mL 氧化锆标准溶液(见 10.2.2.11)、20 mL 混合掩蔽剂(见 10.2.2.4)、15 mL 抗坏血酸溶液(见 10.2.2.5)、1 滴对硝基酚指示剂(见 10.2.2.12),用氢氧化钠溶液(见 10.2.2.6)调至刚变黄,立即用盐酸(见 10.2.2.7)调至无色,并过量 5 滴。加入 16.2 mL 铬天青 S 溶液(见 10.2.2.2)、3.2 mL 溴代十六烷基三甲胺溶液(见 10.2.2.3)、15 mL 缓冲溶液(见 10.2.2.8),用去离子水稀释至刻度,摇匀。放置 30 min,用 0.5 cm 吸收皿于波长 603 nm 处测定吸光度。以吸光值为纵坐标,以氧化铝浓度为横坐标,绘制标准曲线。

10.2.5 分析结果的计算

氧化铝的质量分数按式(5)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{c \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ——氧化铝的质量分数;

c ——由标准曲线查得的氧化铝的质量,单位为微克(μg);

m ——分取试样的质量,单位为克(g)。

10.3 萃取络合滴定法($\geq 3\%$)

10.3.1 原理

试样用硼酸-碳酸钠混合熔剂熔融,稀盐酸浸取,在酸性溶液中,铜铁试剂与锆(钪)铁钛等生成疏水性螯合物,加入三氯甲烷萃取于有机相中,借以消除对铝的干扰。在分离后的水相溶液中,加入过量的 EDTA 标准溶液,在 pH 约等于 4 的溶液中铝与 EDTA 络合,过量的 EDTA 标准溶液以 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)为指示剂,用硫酸铜标准溶液回滴。根据标准溶液消耗量计算氧化铝的量。

10.3.2 试剂

10.3.2.1 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。

10.3.2.2 盐酸(1+1)。

10.3.2.3 氨水(1+1)。

10.3.2.4 硫酸(1+1)

10.3.2.5 三氯甲烷(氯仿)。

10.3.2.6 铜铁试剂溶液(60 g/L):称取 60 g 铜铁试剂溶于 1 000 mL 的去离子水中,过滤后备用。

10.3.2.7 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:称取 32 g 无水乙酸钠,加 60 mL 冰乙酸,用去离子水稀释至 1 000 mL,此溶液 pH 约为 4.3。

10.3.2.8 对硝基苯酚溶液(5 g/L):称取 5 g 对硝基苯酚溶于 1 000 mL 的乙醇中。

10.3.2.9 PAN 指示剂:称取 0.1 g PAN 溶于乙醇溶液中,用乙醇稀释至 50 mL。

10.3.2.10 硫酸铜标准滴定溶液(含 CuSO_4 0.01 mol/L):准确称取 2.490 0 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于少量去离子水中,加 4 滴~5 滴硫酸(见 10.3.2.4),用去离子水稀释至 1 000 mL。

10.3.2.11 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 0.01 mol/L):准确称取 0.509 8 g 于 $950\text{ }^\circ\text{C}\sim 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 1 h 并冷却至室温的高纯氧化铝(99.99%),置于铂坩埚中,加入 6 g~7 g 混合熔剂(见 10.3.2.1),于 $950\text{ }^\circ\text{C}\sim 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融至透明。再继续熔融 20 min,用 30 mL 盐酸(见 10.3.2.2)浸取熔块,加热使熔块全部溶解,冷却后,移入 500 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

10.3.2.12 EDTA 标准溶液(0.02 mol/L):

- a) 称取 7.2 g EDTA,溶于少量去离子水中,用去离子水稀释至 1 000 mL;
- b) 标定:移取 3 份 10.00 mL EDTA 标准溶液[见 10.3.2.12 a)]分别置于 250 mL 烧杯中,加去离子水至约 150 mL,加 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(见 10.3.2.7),煮沸 3 min。冷却至 $80\text{ }^\circ\text{C}\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$,加 2 滴~3 滴 PAN 指示剂(见 10.3.2.9),立即用硫酸铜标准滴定溶液(见 10.3.2.10)滴定至紫色为终点。3 份 EDTA 标准溶液所消耗硫酸铜标准滴定溶液毫升数的极差应不超过 0.10 mL,取其算术平均值,否则,应重新标定。

按式(6)计算换算系数,保留 4 位有效数字:

$$\alpha = \frac{10}{V} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

- α —— 换算系数;
- 10 —— 氧化铝标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V —— 滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

移取 3 份 10.00 mL 氧化铝标准溶液(见 10.3.2.11)分别置于 300 mL 烧杯中,加入 25 mL~30 mL EDTA 标准溶液[见 10.3.2.12a)],用去离子水稀释至约 150 mL,加 2 滴对硝基苯酚溶液(见 10.3.2.8),用氨水(见 10.3.2.3)调至溶液变黄,然后再用盐酸(见 10.3.2.2)调至无色。加 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(见 10.3.2.7),加热煮沸 3 min,稍冷,加 2 滴~3 滴 PAN 指示剂(见 10.3.2.9),立即用硫酸铜标准滴定溶液(见 10.3.2.10)回滴至由黄色变为紫色为终点。3 份氧化铝标准溶液所消耗硫酸铜标准滴定溶液毫升数的极差应不超过 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

EDTA 标准溶液的浓度按式(7)计算,保留 4 位有效数字:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{10 c_1}{V_1 - \alpha V_2} \dots\dots\dots(7)$$

式中:

- $c(\text{EDTA})$ —— EDTA 标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- c_1 —— 氧化铝标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 —— 加入 EDTA 标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- α —— 硫酸铜标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数;
- V_2 —— 滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);
- 10 —— 氧化铝标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

10.3.3 试样量

称取 0.2 g 试样,精确到 0.1 mg。

10.3.4 测定

10.3.4.1 将试样置于盛有 3 g 混合熔剂(见 10.3.2.1)的铂坩埚中,混合均匀,再覆盖 3 g 混合熔剂(见 10.3.2.1),于 $950\text{ }^\circ\text{C}\sim 1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融至透明,再继续熔融 15 min~20 min,取下冷却。用去离子水冲洗坩埚外壁,放入预先盛有 25 mL 盐酸(见 10.3.2.2)的 300 mL 烧杯中,加热,待熔块溶解后洗出坩埚及盖,冷却至室温。移入 250 mL 容量瓶中,用去离子水稀释到刻度,摇匀。

10.3.4.2 移取 25.00 mL 试液(10.3.4.1 或 9.3.4.2),置于 150 mL 分液漏斗中,加入 10 mL 盐酸(见 10.3.2.2),用去离子水稀释到 60 mL,摇匀。加入 3 mL 铜铁试剂溶液(见 10.3.2.6),振荡后立即加入 15 mL 三氯甲烷(见 10.3.2.5),剧烈振荡萃取 1 min,静置。分层后弃去有机相。

10.3.4.3 加入 2 滴~3 滴铜铁试剂溶剂(见 10.3.2.6),再立即加入 5 mL~10 mL 三氯甲烷(见 10.3.2.5),振荡萃取 1 min,静置。分层后弃去有机相。

10.3.4.4 如有机相呈黄色,则按 10.3.4.3 再萃取一次。

10.3.4.5 将水相移入 300 mL 烧杯中,用去离子水洗净分液漏斗,视氧化铝含量准确加入 10 mL~30 mL EDTA 标准溶液[见 10.3.2.12a)],加热至 60 °C~70 °C,加入 2 滴对硝基苯酚溶液(见 10.3.2.8),再加入 8 mL 氨水(见 10.3.2.3),然后先用氨水(见 10.3.2.3)调至溶液变黄,再用盐酸(见 10.3.2.2)调至无色,加 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(见 10.3.2.7),加热煮沸 2 min~3 min,稍冷,加入 2 滴~3 滴 PAN 指示剂(见 10.3.2.9),立即用硫酸铜标准滴定溶液(见 10.3.2.10)回滴至紫色,即为终点。

10.3.5 分析结果的计算

氧化铝的质量分数按式(8)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{c \times 50.98 \times (V_1 - \alpha V_2) / 1\,000}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ——氧化铝的质量分数;

c ——EDTA 标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——加入 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

α ——硫酸铜标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数;

V_2 ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——分取试样的质量,单位为克(g);

50.98—— Al_2O_3 摩尔质量的数值的 1/2,单位为克每摩尔(g/mol)。

10.4 多元素联合滴定差减法($\geq 3\%$)

10.4.1 原理

试样用硼酸和碳酸钠混合熔剂熔融,用稀盐酸浸取,用 EDTA 络合返滴定法测定氧化铝、二氧化钛、氧化铁、氧化锆(钪)的和量[用 $w(\text{R}_2\text{O}_3)$ 表示],然后从中减去氧化铁、二氧化钛、氧化锆(钪)的和量,即为氧化铝的含量。

10.4.2 试剂

10.4.2.1 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。

10.4.2.2 盐酸(1+1)。

10.4.2.3 氨水(1+1)。

10.4.2.4 六次甲基四胺缓冲溶液(200 g/L):称取 200 g 六次甲基四胺溶于 1 000 mL 的去离子水中。

10.4.2.5 二甲酚橙指示剂(0.2%)。

10.4.2.6 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 1 mg/mL):准确称取 0.500 0 g 于 950 °C~1 000 °C 灼烧 1 h 并冷至室温的高纯氧化铝(99.99%),置于铂坩埚中,加入 6 g~7 g 混合熔剂(见 10.4.2.1),于 950 °C~1 000 °C 熔融至透明。再继续熔融 20 min,用 30 mL 盐酸(见 10.4.2.2)浸取熔块,加热使熔块全部溶解,冷却后,移入 500 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

10.4.2.7 乙酸锌标准滴定溶液($c[\text{Zn}(\text{AC})_2]=0.015$ mol/L):称取 2.8 g 乙酸锌于烧杯中,加去离子水

加热溶解,冷却,加 10 mL 醋酸,用去离子水稀释到 1 000 mL。

10.4.2.8 EDTA 标准溶液(0.02 mol/L):

- a) 称取 7.2 g EDTA,溶于少量去离子水中,用去离子水稀释至 1 000 mL;
- b) 标定:移取 3 份 10.00 mL EDTA 标准溶液[见 10.4.2.8 a)],分别置于 300 mL 的烧杯中,用去离子水稀释至约 150 mL,加 5 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(见 10.4.2.4)和 2 滴~3 滴二甲酚橙指示剂(见 10.4.2.5),用乙酸锌标准滴定溶液(见 10.4.2.7)滴定至溶液由黄色变为紫红色为终点。3 份 EDTA 标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差不应超过 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

按式(9)计算换算系数,保留 4 位有效数字:

$$\alpha = \frac{10}{V} \dots\dots\dots(9)$$

式中:

- α —— 换算系数;
- 10 —— EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V —— 滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

准确移取 3 份 10.00 mL 氧化铝标准溶液(见 10.4.2.6),分别置于 300 mL 烧杯中,加入 25 mL~30 mL EDTA 标准溶液[见 10.4.2.8 a)],用去离子水稀释至约 150 mL,加 2 滴二甲酚橙指示剂(见 10.4.2.5),用氨水(见 10.4.2.3)调至溶液变黄,然后再用盐酸(见 10.4.2.2)调至无色。加热煮沸 3 min,稍冷,加 10 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(见 10.4.2.4),立即用乙酸锌标准滴定溶液(见 10.4.2.7)回滴至溶液由黄色变为紫色即为终点。3 份氧化铝标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差不应超过 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

EDTA 标准溶液的浓度按式(10)计算,保留 4 位有效数字:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{10 c_1}{V_1 - \alpha V_2} \dots\dots\dots(10)$$

式中:

- $c(\text{EDTA})$ —— EDTA 标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- c_1 —— 氧化铝标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 —— 加入 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- α —— 乙酸锌标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数;
- V_2 —— 滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 10 —— 氧化铝标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

10.4.3 试样量

称取 0.2 g 试样,精确到 0.1 mg。

10.4.4 测定

10.4.4.1 将试样置于盛有 4 g 混合熔剂(见 10.4.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 4 g 混合熔剂(见 10.4.2.1)。于 950 °C~1 050 °C 熔融至透明,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。冲洗坩埚外壁,将坩埚放入预先盛有 40 mL 盐酸(见 10.4.2.2)和 80 mL 去离子水的 300 mL 烧杯中,加热,待熔块溶解后,清洗坩埚及盖,冷却。移入 250 mL 容量瓶,用去离子水稀释到刻度,摇匀。

10.4.4.2 移取 25.00 mL 试液(见 10.4.4.1 或 9.3.4.2)置于 300 mL 的烧杯中,滴加 25.00 mL EDTA 标准溶液(见 10.4.2.8),用去离子水稀释至 150 mL,放到电炉上微热,用氨水(见 10.4.2.3)和盐酸(见 10.4.2.2)调至 pH 为 3~4(用广泛 pH 试纸检验),放到电炉上加热煮沸 5 min,取下冷却,加 5 mL 六次

甲基四胺缓冲溶液(见 10.4.2.4),此时 pH 为 5~6,加 2 滴~3 滴二甲酚橙指示剂(见 10.4.2.5),用乙酸锌标准滴定溶液(见 10.4.2.7)滴定至溶液颜色由黄色变为紫色为终点。

10.4.5 分析结果的计算

10.4.5.1 混合氧化物(氧化铝、氧化铁、氧化锆(铪)和二氧化钛)的质量分数按式(11)计算:

$$w(\text{R}_2\text{O}_3) = \frac{50.98 \times (V - \alpha V_1) \times c / 1\,000}{m} \times 100\% \dots\dots\dots(11)$$

式中:

- $w(\text{R}_2\text{O}_3)$ ——混合氧化物的质量分数;
- V ——加入 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- α ——乙酸锌标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数;
- V_1 ——消耗乙酸锌标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- c ——EDTA 标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m ——分取试样的质量,单位为克(g);
- 50.98—— Al_2O_3 摩尔质量的数值的 1/2,单位为克每摩尔(g/mol)。

10.4.5.2 氧化铝量用质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计,数值以%表示,按式(12)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = w(\text{R}_2\text{O}_3) - w[\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2] \times 0.408\,0 - w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times 0.638\,5 - w(\text{TiO}_2) \times 0.638\,1 \dots\dots\dots(12)$$

式中:

- $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ——氧化铝的质量分数;
- $w(\text{R}_2\text{O}_3)$ ——混合氧化物量的质量分数;
- $w[\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2]$ ——氧化锆(铪)量的质量分数;
- $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——氧化铁量的质量分数;
- $w(\text{TiO}_2)$ ——二氧化钛量的质量分数;
- 0.408 0——1/2 氧化铝摩尔质量对氧化锆(铪)加权平均摩尔质量的比值;
- 0.638 5——氧化铝摩尔质量对氧化铁摩尔质量的比值;
- 0.638 1——1/2 氧化铝摩尔质量对二氧化钛摩尔质量的比值。

10.5 苯羟乙酸(苦杏仁酸)-强碱分离络合滴定法(>3%)

10.5.1 原理

除去硅后的溶液用苯羟乙酸(苦杏仁酸)及强碱分离干扰元素后,加过量 EDTA 标准溶液,弱酸性溶液中与铝络合,以二甲酚橙为指示剂,用乙酸锌标准滴定溶液回滴过量的 EDTA,借以求得氧化铝的量。

10.5.2 试剂

10.5.2.1 盐酸(1+1)。

10.5.2.2 盐酸(0.1 mol/L)。

10.5.2.3 氨水(1+1)。

10.5.2.4 苯羟乙酸(苦杏仁酸)溶液(100 g/L):称取苯羟乙酸(苦杏仁酸)10 g 于 300 mL 烧杯中,加 40 mL 盐酸(见 10.5.2.1),用去离子水稀释至 100 mL。

10.5.2.5 六次甲基四胺缓冲溶液(200 g/L):称取 200 g 六次甲基四胺溶于 1 000 mL 的去离子水中。

10.5.2.6 氢氧化钾溶液(200 g/L):称取 200 g 氢氧化钾溶于 1 000 mL 的去离子水中。

10.5.2.7 氢氧化钾溶液(1 mol/L):称取 56.106 g 氢氧化钾溶于少量去离子水中,用去离子水稀释至 1 000 mL。

10.5.2.8 乙酸。

10.5.2.9 二甲酚橙指示剂(0.2%)。

10.5.2.10 氧化铝标准溶液(含 Al₂O₃ 1 mg/mL):准确称取 0.500 0 g 于 950 °C~1 000 °C 灼烧 1 h 并冷至室温的高纯氧化铝(纯度 99.99%),置于铂坩埚中,加入 6 g~7 g 混合熔剂,于 950 °C~1 000 °C 熔融至透明。再继续熔融 20 min,用 30 mL 盐酸(见 10.5.2.1)浸取熔块,加热使熔块全部溶解,冷却后,移入 500 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

10.5.2.11 乙酸锌标准滴定溶液{c[Zn(AC)₂]=0.015 mol/L}:称取 2.8 g 乙酸锌于烧杯中,加去离子水加热溶解,冷却,加 10 mL 乙酸(见 10.5.2.8),用去离子水稀释到 1 000 mL。

10.5.2.12 EDTA 标准溶液(0.02 mol/L):

- a) 称取 7.2 g EDTA,溶于少量去离子水中,用去离子水稀释至 1 000 mL;
- b) 标定:移取 3 份 10.00 mL EDTA 标准溶液[见 10.5.2.12 a)],分别置于 300 mL 的烧杯中,用去离子水稀释至 150 mL,加 5 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(见 10.5.2.5)和 2~3 滴二甲酚橙指示剂(见 10.5.2.9),用乙酸锌标准滴定溶液(见 10.5.2.11)滴定至溶液由黄色变为紫红色为终点。3 份 EDTA 标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差应不超过 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

按式(13)计算换算系数,保留 4 位有效数字:

$$\alpha = \frac{10}{V} \dots\dots\dots(13)$$

式中:

- α —— 换算系数;
- V —— 滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 10 —— EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

准确吸取 3 份 10.00 mL 氧化铝标准溶液(见 10.5.2.10),分别置于 300 mL 烧杯中,加入 25 mL~30 mL EDTA 标准溶液[见 10.5.2.12 a)],用去离子水稀释至约 150 mL,加 2 滴二甲酚橙指示剂(见 10.5.2.9),用氨水(见 10.5.2.3)调至溶液变黄,然后再用盐酸(见 10.5.2.1)调至无色。加热煮沸 3 min,稍冷,加 10 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(见 10.5.2.5),立即用乙酸锌标准滴定溶液(见 10.5.2.11)回滴至溶液由黄色变为紫色即为终点。3 份氧化铝标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差应不超过 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

EDTA 标准溶液的浓度以物质的量浓度计,按式(14)计算,保留 4 位有效数字:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{10 \times c_1}{V_1 - \alpha V_2} \dots\dots\dots(14)$$

式中:

- $c(\text{EDTA})$ —— EDTA 标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- c_1 —— 氧化铝标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 —— 加入 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- α —— 乙酸锌标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数;
- V_2 —— 滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);
- 10 —— 氧化铝标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

10.5.3 测定

移取 25.00 mL 试液(见 9.3.4.2)于 300 mL 烧杯中,调节溶液 pH 等于 2,加 0.5 mL 盐酸溶液(见

10.5.2.1)。于电炉上加热至 60 °C ~ 70 °C，边搅拌边加入 4 mL 苯羟乙酸溶液(见 10.5.2.4)，保湿 40 min。取下，用经盐酸溶液(见 10.5.2.2)洗 2 次的中速定量滤纸加纸浆过滤，用盐酸溶液(见 10.5.2.2)洗涤沉淀 8 次~10 次。滤液收集于 300 mL 烧杯中。用氢氧化钾溶液(见 10.5.2.6)调节滤液 pH 大于或等于 14，并过量 6 mL，放置 20 min。用经氢氧化钾溶液(见 10.5.2.7)洗 2 次的定量慢速滤纸加纸浆过滤，用氢氧化钾溶液(见 10.5.2.7)洗涤沉淀 8 次~10 次。滤液收集于 300 mL 烧杯中。用盐酸溶液(见 10.5.2.1)中和，加 15.00 mL EDTA 标准溶液[见 10.5.2.12 a)]，电炉上加热至 40 °C ~ 50 °C，调节滤液 pH 等于 3~4，煮沸 2 min~3 min，取下冷却。加 5 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(见 10.5.2.5)，稀释至 150 mL~200 mL，加 2 滴~3 滴二甲酚橙指示剂(见 10.5.2.9)，用乙酸锌标准滴定溶液(见 10.5.2.11)滴至红色不消失为止。

10.5.4 分析结果的计算

氧化铝的质量分数按式(15)计算：

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{50.98 \times (V - \alpha V_1) \times c / 1\,000}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中：

- $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ —— 氧化铝的质量分数；
- 50.98 —— Al_2O_3 摩尔质量的数值的 1/2，单位为克每摩尔(g/mol)；
- V —— 加入 EDTA 标准溶液的总体积，单位为毫升(mL)；
- α —— 乙酸锌标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数；
- V_1 —— 消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- c —— EDTA 标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
- m —— 分取试样的质量，单位为克(g)。

11 氧化锆(钪)的测定

11.1 通则

氧化锆(钪)的测定可按以下 2 种方法进行：

- a) 苯羟乙酸(苦杏仁酸)法(≤99%)(见 11.2)；
- b) EDTA 络合滴定法(≤98%)(见 11.3)。

11.2 苯羟乙酸(苦杏仁酸)法(≤99%)

11.2.1 原理

试样用氢氟酸除去硅，加硫酸冒白烟完全去除氟后，用硼酸和无水碳酸钠分解不溶物，酸浸取后，用氨水分离碱金属硫酸盐，沉淀用盐酸溶解，于盐酸介质中，加入苯羟乙酸(苦杏仁酸)使其生成难溶性的苯羟乙酸锆(钪)白色絮状沉淀，加热陈化后转变为白色结晶形沉淀。过滤后于 900 °C 灼烧成氧化物形式恒量。

11.2.2 试剂

- 11.2.2.1 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。
- 11.2.2.2 氢氟酸(40%)。
- 11.2.2.3 盐酸($\rho = 1.19$ g/mL)。
- 11.2.2.4 盐酸溶液(1+1)。

11.2.2.5 盐酸溶液(1+4)。

11.2.2.6 硫酸溶液(1+1)。

11.2.2.7 氨水(1+1)。

11.2.2.8 苯羟乙酸(苦杏仁酸)溶液(160 g/L):称取苯羟乙酸(苦杏仁酸)16 g于300 mL烧杯中,加20 mL盐酸(见11.2.2.3),用去离子水稀释至100 mL。

11.2.2.9 苯羟乙酸(苦杏仁酸)洗涤液(10 g/L):称取苯羟乙酸(苦杏仁酸)1 g于300 mL烧杯中,加10 mL盐酸(见11.2.2.3),用去离子水稀释至100 mL。

11.2.2.10 甲基红乙醇溶液(1 g/L):称取1 g甲基红溶于1 000 mL乙醇中。

11.2.3 试样量

称取0.2 g试样,精确到0.1 mg。

11.2.4 测定

将试样置于铂坩埚中,沿坩埚内壁加3滴~5滴去离子水润湿试料,加5 mL氢氟酸(见11.2.2.2)和0.5 mL硫酸溶液(见11.2.2.6),于低温电炉上蒸发至近干,取下,稍冷。加10 mL氢氟酸(见11.2.2.2)、1 mL硫酸溶液(见11.2.2.6),于低温电炉上继续蒸发近干,升高温度至冒尽三氧化硫白烟。加4 g~5 g混合熔剂(见11.2.2.1),于950 °C~1 050 °C熔融至透明,继续熔融15 min。旋转坩埚使熔融物均匀附着在坩埚内壁,冷却。

用去离子水冲洗坩埚外壁,放入预先盛有70 mL盐酸溶液(见11.2.2.5)的300 mL烧杯中,加热待熔块溶解后洗出坩埚及盖。将溶液加热至50 °C~60 °C,加1滴甲基红乙醇溶液(见11.2.2.10),用氨水(见11.2.2.7)中和溶液呈黄色并过量10滴,加热煮沸2 min~3 min,取下。待沉淀沉降后,趁热用中速定量滤纸过滤,用热水洗涤烧杯及沉淀8次~10次,将沉淀连同滤纸放回原烧杯中。加40 mL盐酸溶液(见11.2.2.4),加热溶解并捣碎滤纸,加去离子水至溶液体积约100 mL。将烧杯置于80 °C水浴中,边搅拌边缓慢加入50 mL苯羟乙酸溶液(见11.2.2.8),保温30 min,并不时搅拌。将烧杯从水浴中取出,放置4 h,用慢速定量滤纸过滤,用苯羟乙酸洗涤液(见11.2.2.9)洗涤烧杯及沉淀10次。将沉淀和滤纸一并移入已灼烧至恒量的坩埚中,烘干灰化,在900 °C高温炉中灼烧30 min,冷却,称量,重复灼烧(每次15 min),称量,直至恒量(2次灼烧称量的差值小于或等于0.5 mg,即为恒量)。

11.2.5 分析结果的计算

氧化锆(钪)的质量分数按式(16)计算:

$$w[\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2] = \frac{m_1 - m_2 - m_0}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中:

$w[\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2]$ ——氧化锆和氧化钪的质量分数;

m_1 ——沉淀与坩埚的质量,单位为克(g);

m_2 ——空坩埚的质量,单位为克(g);

m_0 ——随同试样的空白的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

11.3 EDTA络合滴定法(≤98%)

11.3.1 原理

试样用硼酸和碳酸钠混合熔剂熔融,用稀盐酸浸取,在酸性介质下,以二甲酚橙为指示剂,用

EDTA 标准溶液滴定氧化锆和氧化铪的合量。

11.3.2 试剂

11.3.2.1 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。

11.3.2.2 盐酸(1+1)。

11.3.2.3 二甲酚橙指示剂(0.2%)。

11.3.2.4 氧化锆标准溶液(0.01 mol/L):准确称取 0.308 1 g 预先在 1 000 °C±50 °C 灼烧 1 h 并于干燥器中冷却至室温的氧化锆(99.99%),置于盛有 4 g 混合熔剂(见 11.3.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 4 g 混合熔剂(见 11.3.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于高温炉中,逐渐升温至 1 000 °C±50 °C,熔融至透明,取出,旋转坩埚使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。放入盛有 40 mL 盐酸(见 11.3.2.2)的烧杯中,加去离子水至 150 mL,加热浸出熔融物至溶液清亮,用去离子水洗出坩埚及盖,移入 250 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

11.3.2.5 EDTA 标准滴定溶液[$c(\text{EDTA})=0.01 \text{ mol/L}$]:

- a) 称取 3.6 g EDTA 于烧杯中,用去离子水加热溶解,冷却,用去离子水稀释到 1 000 mL,混匀;
- b) 标定:移取 3 份 25.00 mL 氧化锆标准溶液(见 11.3.2.4),分别置于 250 mL 的烧杯中,加 20 mL 盐酸(见 11.3.2.2),加去离子水稀释至 150 mL,加热煮沸,加 1 滴~2 滴二甲酚橙指示剂(见 11.3.2.3),用 EDTA 标准滴定溶液[见 11.3.2.5a)]滴定至溶液由紫红色变为亮黄色。如果返色,加热煮沸后再滴定,如此反复,一直滴定至稳定的亮黄色为终点。3 份氧化锆基准溶液所消耗 EDTA 标准滴定溶液毫升数的极差应不超过 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

EDTA 标准滴定溶液的浓度以物质的量浓度表示,按式(17)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{V_1 \times c_1}{V_2} \dots\dots\dots (17)$$

式中:

$c(\text{EDTA})$ ——EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——移取氧化锆基准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——氧化锆基准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——所消耗的 EDTA 标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL)。

11.3.3 试样量

称取 0.2 试样,精确到 0.1 mg。

11.3.4 测定

11.3.4.1 将试样置于盛有 4 g 混合熔剂(见 11.3.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 4 g 混合熔剂(见 11.3.2.1)。在 950 °C~1 050 °C 熔融至透明,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

11.3.4.2 含磷试样的处理:将试样置于盛有 2 g 无水碳酸钠的铂坩埚中,混匀,盖上坩埚盖并稍留缝隙,在 950 °C~1 050 °C 熔融 10 min~20 min,取出,用去离子水浸取,用中速滤纸过滤,用去离子水洗 5~6 次,将不熔残渣连同滤纸放回原坩埚中,低温灰化。再按照 11.3.4.1 的规定进行操作。

11.3.4.3 冲洗坩埚外壁,将坩埚放入预先盛有 40 mL 盐酸(见 11.3.2.2)的 300 mL 烧杯中,加热使熔块溶解,冷却。移入 250 mL 容量瓶中,用去离子水稀释到刻度,摇匀。

11.3.4.4 移取 25.00 mL~50.00 mL 试液(见 11.3.4.3)于 300 mL 的烧杯中,加 20 mL 盐酸(见 11.3.2.2),稀释至 150 mL。加热煮沸,加 2 滴~3 滴二甲酚橙指示剂(见 11.3.2.3),用 EDTA 标准滴定溶液[见 11.3.2.5a)]滴定至溶液由紫红色变为亮黄色。如果返色,加热煮沸后再滴定,如此反复,一直

滴定至稳定的亮黄色为终点。

11.3.5 分析结果的计算

氧化锆(钪)的质量分数按式(18)计算:

$$w(\text{Zr(Hf)O}_2) = \frac{M(V - V_0) \times c / 1\,000}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中:

$w[\text{Zr(Hf)O}_2]$ ——氧化锆和氧化钪的质量分数;

M ——氧化锆(钪)的平均摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[$w(\text{HfO}_2) = 2\%$ 时,
 $M = 124.97 \text{ g/mol}$];

V ——滴定试液所消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试液所消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——分取试样的质量,单位为克(g)。

12 二氧化钛的测定

12.1 原理

试样用硼酸-碳酸钠混和熔剂熔融,稀盐酸浸取,用二安替比林甲烷显色,于波长 390 nm 处测定其吸光度。

12.2 试剂

12.2.1 盐酸(1+1)。

12.2.2 二安替比林甲烷溶液(40 g/L):称取二安替比林甲烷 40 g 溶于 100 mL 盐酸(见 12.2.1)中,用去离子水稀释至 1 000 mL,摇匀,备用。

12.2.3 抗坏血酸溶液(10 g/L):现用现配。

12.2.4 硫酸(1+1)。

12.2.5 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 0.1 mg/mL):准确称取 0.100 0 g 在 950 °C 灼烧 1 h 并冷至室温的二氧化钛(99.99%),置于铂坩埚中,加 2 g~3 g 焦硫酸钾,先在电炉上加热脱水,然后于 800 °C 熔融至透明。冷却后,用 20 mL 硫酸(见 12.2.4)浸取熔块,置于盛有 80 mL 硫酸(见 12.2.4)的 300 mL 的烧杯中,加热溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

12.3 测定

移取 25.00 mL 试液(见 9.3.4.2)置于 50 mL 容量瓶中,加 10 mL 抗坏血酸溶液(见 12.2.3),加 10 mL 二安替比林甲烷溶液(见 12.2.2),用去离子水稀释至刻度,摇匀,放置 1 h。以空白试液作参比,用 1 cm 吸收皿,于波长 390 nm 处测定吸光度。

12.4 标准曲线的绘制

移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 二氧化钛标准溶液(见 12.2.5),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸(见 12.2.1),放置 5 min。加 10 mL 抗坏血酸溶液(见 12.2.3),加 10 mL 二安替比林甲烷溶液(见 12.2.2),用去离子水稀释至刻度,摇匀,放置 1 h。以空白试液作参比,用 1 cm 吸收皿,于波长 390 nm 处测定吸光度,绘制标准曲线。

12.5 分析结果的计算

二氧化钛的质量分数按式(19)计算:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{c/1\ 000}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(19)$$

式中:

$w(\text{TiO}_2)$ ——二氧化钛的质量分数;

c ——在标准曲线上获得的二氧化钛的质量,单位为毫克(mg);

m ——分取试样的质量,单位为克(g)。

13 氧化铁的测定

13.1 原理

试样用硼酸-碳酸钠混合熔剂熔融,稀盐酸浸取,在 pH 为(2~9)时,用邻菲罗啉显色,于波长 510 nm 处测定吸光度。

13.2 试剂

13.2.1 盐酸(1+1)。

13.2.2 显色溶液:邻菲罗啉溶液(10 g/L)、乙酸铵溶液(200 g/L)、盐酸羟胺溶液(100 g/L)分别配制,使用时按照体积比 1:1:2 混合。

13.2.3 硝酸($\rho=1.40$ g/mL)。

13.2.4 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 0.5 mg/mL):准确称取 0.500 0 g 在 600 °C 灼烧 30 min 并冷至室温的氧化铁(99.99%)于 300 mL 烧杯中,加少量去离子水润湿后,再加 30 mL 盐酸(见 13.2.1)和 5 mL 硝酸($\rho=1.40$ g/mL)(见 13.2.3),加热溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

13.2.5 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 0.1 mg/mL):移取 200.00 mL 氧化铁标准溶液(见 13.2.4)于 1 000 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

13.3 测定

移取 25.00 mL 试液(见 9.3.4.2)于 50 mL 容量瓶中,加 10 mL 显色溶液(见 13.2.2),用去离子水稀释至刻度,摇匀,放置 1 h。以空白试液作参比,用 1 cm 吸收皿于波长 510 nm 处测定吸光度。

13.4 标准曲线的绘制

移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 氧化铁标准溶液(见 13.2.5),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 显色剂(见 13.2.2),用去离子水稀释至刻度,摇匀,放置 1 h。以空白试液作参比,用 1 cm 吸收皿于波长 510 nm 处测定吸光度,绘制标准曲线。

13.5 分析结果的计算

氧化铁的质量分数按式(20)计算:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{c/1\ 000}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(20)$$

式中:

$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——氧化铁的质量分数;

c ——在标准曲线上获得的氧化铁的质量,单位为毫克(mg);

m ——分取试样的质量,单位为克(g)。

14 氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁和氧化铁的测定

14.1 通则

氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁和氧化铁可采用以下 2 种方法进行测定:

- a) 偏硼酸锂熔融-火焰原子吸收光谱法($\geq 5\%$)(见 14.2);
- b) 氢氟酸-高氯酸分解-火焰原子吸收光谱法($\geq 5\%$)(见 14.3)。

14.2 偏硼酸锂熔融-火焰原子吸收光谱法($\geq 5\%$)

14.2.1 原理

试样用偏硼酸锂熔融,稀盐酸浸取,于原子吸收光谱仪波长 766.5 nm、589.0 nm、422.7 nm、285.2 nm、248.3 nm 处分别测定氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁、氧化铁的吸光度。

14.2.2 试剂

14.2.2.1 偏硼酸锂(LiBO_2):由 $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 于 625 °C 以上脱水制得。

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

14.2.2.3 硝酸($\rho = 1.40 \text{ g/mL}$):优级纯。

14.2.2.4 盐酸(1+1):用优级纯试剂配制。

14.2.2.5 盐酸(4+96):用优级纯试剂配制。

14.2.2.6 氯化锶溶液(200 g/L):称取 200 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于 1000 mL 的去离子水中,贮于加盖塑料瓶中。

14.2.2.7 氧化锆溶液(5 mg/mL):称取 6.54 g 氢氧化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)溶于 500 mL 去离子水中。

14.2.2.8 氧化铝溶液:称取 2.65 g 金属铝片(99.99%),用 40 mL 王水($\text{HCl} + \text{HNO}_3 = 3 + 1$)加热溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用去离子水稀释到刻度,摇匀。

14.2.2.9 氧化钾标准溶液(含 K_2O 1 mg/mL):准确称取 1.583 0 g 在 400 °C ~ 450 °C 灼烧 1.5 h 并冷至室温的氯化钾(99.99%)于 300 mL 烧杯中,用去离子水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,摇匀,贮于加盖塑料瓶中。

14.2.2.10 氧化钠标准溶液(含 Na_2O 1 mg/mL):准确称取 1.885 9 g 在 400 °C ~ 450 °C 灼烧 1.5 h 并冷至室温的氯化钠(99.99%)于 300 mL 烧杯中,用去离子水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,摇匀,贮于加盖塑料瓶中。

14.2.2.11 氧化钙标准溶液(含 CaO 1 mg/mL):准确称取 1.784 8 g 在 105 °C ~ 110 °C 烘干 2 h 并冷却至室温的碳酸钙(99.99%)于 300 mL 烧杯中,加少量去离子水润湿后,盖上表面皿,滴加盐酸(见 14.2.2.4),使其溶解后再过量少许,加热煮沸除去二氧化碳。冷却,移入 1 000 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

14.2.2.12 氧化镁标准溶液(含 MgO 1 mg/mL):准确称取 1.000 0 g 在 950 °C ~ 1 000 °C 灼烧 2 h 并冷却至室温的氧化镁(99.99%)于 300 mL 烧杯中,加入少量去离子水,盖上表面皿逐滴加入 20 mL 盐酸(见 14.2.2.4),加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

14.2.2.13 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 1 mg/mL):准确称取 1.000 0 g 在 600 °C 灼烧 30 min 并冷却至室温的氧化铁(99.99%)于 300 mL 烧杯中,加少量去离子水润湿后,再加 30 mL 盐酸(见 14.2.2.4)和 5 mL 硝酸(见 14.2.2.3),加热溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

14.2.2.14 混合标准溶液(含混合氧化物各 50 $\mu\text{g/mL}$):分别移取 50.00 mL 氧化钾标准溶液(见

14.2.2.9)、氧化钠标准溶液(见 14.2.2.10)、氧化钙标准溶液(见 14.2.2.11)、氧化镁标准溶液(见 14.2.2.12)、氧化铁标准溶液(见 14.2.2.13),置于 1 000 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

14.2.3 试样量

称取 0.1 g 试样,精确到 0.1 mg。

14.2.4 测定

14.2.4.1 将试样置于铺有 0.5 g 偏硼酸锂(见 14.2.2.1)的铂坩埚中,用铂丝或细玻璃棒搅拌均匀,再覆盖 0.2 g 偏硼酸锂(见 14.2.2.1),压实。于 950 °C~1 050 °C 熔融至透明,再继续熔融 5 min~10 min,使试样完全分解。取出,旋转坩埚使熔融物均匀附着于坩埚内壁。

14.2.4.2 将坩埚及盖放入盛有约 70 mL 盐酸(见 14.2.2.5)的 100 mL 烧杯中,坩埚内放入包有聚四氟乙烯外壳的搅拌子,在电磁搅拌器上边加热边搅拌,待熔块全部溶解后,取下冷却,将坩埚和盖及搅拌子用盐酸(见 14.2.2.5)清洗,溶液转移到 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 氯化锶溶液(见 14.2.2.6),再用盐酸(见 14.2.2.5)稀释至刻度,摇匀,待测。

14.2.4.3 根据使用的仪器型号,选择适当的工作参数(如空心阴极灯电流值、狭缝宽度、燃烧器高度、火焰状态、标尺扩展倍数等),采用空气-乙炔火焰,测定试液(见 14.2.4.2)和空白溶液中各待测元素的吸光度。测定波长见表 3。

表 3 各元素的测定波长

单位为纳米

元素	K	Na	Ca	Mg	Fe
测定波长	766.5	589.0	422.7	285.2	248.3

14.2.4.4 标准曲线的绘制。移取 0 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、40.00 mL、60.00 mL、80.00 mL、100.00 mL、150.00 mL、200.00 mL 混合标准溶液(见 14.2.2.14),置于一组 500 mL 容量瓶中,分别加入 7 g 偏硼酸锂(见 14.2.2.1)、40 mL 盐酸(见 14.2.2.2)、50 mL 氯化锶溶液(见 14.2.2.6)、100 mL 氧化铝溶液(见 14.2.2.8)、80 mL 氧化锆溶液(见 14.2.2.7),稀释至刻度,摇匀,贮存于加盖塑料瓶中备用。该混合标准溶液含等量混合氧化物的浓度为 0 μg/mL、0.5 μg/mL、1.0 μg/mL、2.0 μg/mL、4.0 μg/mL、6.0 μg/mL、8.0 μg/mL、10.0 μg/mL、15.0 μg/mL、20.0 μg/mL。按 14.2.4.3 测量其吸光度。以待测元素氧化物浓度为横坐标,以吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,绘制标准曲线。

14.2.5 分析结果的计算

试样中待测元素氧化物的质量分数按式(21)计算:

$$w(M) = \frac{(c_1 - c_0)V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(21)$$

式中:

$w(M)$ ——试样中待测元素氧化物的质量分数;

c_1 ——标准溶液中待测元素氧化物的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

c_0 ——自标准曲线上查得的空白溶液中的待测元素氧化物的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——被测试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

14.3 氢氟酸-高氯酸分解-火焰原子吸收光谱法(≥5%)

14.3.1 原理

试样以氢氟酸-高氯酸分解,盐酸浸取,于原子吸收光谱仪波长 766.5 nm、589.0 nm、422.7 nm、285.2 nm、248.3 nm 处分别测定氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁、氧化铁的吸光度。

14.3.2 试剂

14.3.2.1 高氯酸(70%~72%):优级纯。

14.3.2.2 氢氟酸(40%):优级纯。

14.3.2.3 盐酸($\rho=1.19$ g/mL):优级纯。

14.3.2.4 氯化锶溶液(200 g/L):称取 200 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于 1 000 mL 的去离子水中,贮于加盖塑料瓶中。

14.3.3 试样量

称取 0.1 g 试样,精确到 0.1 mg。

14.3.4 测定

14.3.4.1 将试样置于铂皿中(若无铂皿,也可用聚四氟乙烯烧杯),加去离子水润湿后,加入 0.5 mL 高氯酸(见 14.3.2.1),使试料尽量分散。加 10 mL~15 mL 氢氟酸(见 14.3.2.2),在低温电炉上加热分解。保持不沸腾状态蒸发至冒高氯酸烟,冷却。加 5 mL 氢氟酸(见 14.3.2.2),加热蒸发至干,冷却。加 4 mL 盐酸(见 14.3.2.3),温热浸取 3 min~4 min,加 20 mL 去离子水,继续加热浸取 15 min~20 min,冷却,连同不溶物一并转移到 100 mL 容量瓶中。加 5 mL 氯化锶溶液(见 14.3.2.4),用去离子水稀释至刻度,摇匀。静置 4 h 以上,取上层清液用于测定。也可采用离心沉降或过滤,将滤液转入容量瓶中。

14.3.4.2 根据使用的仪器型号,选择适当的工作参数,采用空气-乙炔火焰和表 3 规定的波长,测定试液(见 14.3.4.1)和空白溶液中各待测元素的吸光度。

14.3.5 标准曲线的绘制

移取 0 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、40.00 mL、60.00 mL、80.00 mL、100.00 mL、150.00 mL、200.00 mL 混合标准溶液(见 14.2.2.14),置于一组 500 mL 容量瓶中,分别加入 40 mL 盐酸(见 14.3.2.3)、50 mL 氯化锶溶液(见 14.3.2.4)、100 mL 氧化铝溶液(见 14.2.2.8)、80 mL 氧化锆溶液(见 14.2.2.7),稀释至刻度,摇匀,贮存于加盖塑料瓶中备用。该混合标准溶液系列含等量混合氧化物的浓度为 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、6.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、8.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、15.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。按照 14.3.4.2 的规定测量其吸光度。以待测元素氧化物浓度为横坐标,以吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,绘制标准曲线。

14.3.6 分析结果的计算

试样中待测元素氧化物的量用质量分数 $w(M)$ 计,数值以 % 表示,按式(21)计算。

15 一氧化锰的测定

15.1 原理

试样用氢氟酸-高氯酸分解后,不熔残渣用混合熔剂熔融,制成盐酸溶液。硅的干扰借氢氟酸分解

试样挥散消除。于原子吸收光谱仪波长 279.5 nm 处测量一氧化锰的吸光度。

15.2 试剂

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

15.2.2 氢氟酸(40%):优级纯。

15.2.3 高氯酸(70%):优级纯。

15.2.4 盐酸(1+1):用优级纯盐酸配制。

15.2.5 混合熔剂-盐酸溶液:准确称取 10.0 g 混合熔剂(见 15.2.1),加入 40 mL 盐酸(见 15.2.4),溶解后移入 100 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

15.2.6 硫酸(1+9)。

15.2.7 硫酸(5+95)。

15.2.8 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 1 mg/mL):准确称取 0.500 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧 1 h 并于干燥器中冷却至室温的二氧化钛(99.99%),置于铂坩埚中,加入 10 g~15 g 焦硫酸钾,置于高温炉中,逐渐升温至 700 °C 熔融,熔融物用 200 mL 硫酸(见 15.2.6)加热溶解,冷至室温后移入 500 mL 容量瓶中,用硫酸(见 15.2.7)稀释至刻度,摇匀。

15.2.9 一氧化锰标准溶液(含 MnO 1 mg/mL):准确称取 0.193 6 g 金属锰(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(见 15.2.4),待其溶解后移入 250 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

15.2.10 一氧化锰标准溶液(含 MnO 0.1 mg/mL):移取 50.00 mL 一氧化锰标准溶液(见 15.2.9),置于 500 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

15.2.11 一氧化锰标准溶液(含 MnO 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$):移取 50.00 mL 一氧化锰标准溶液(见 15.2.10),置于 200 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

15.3 试样量

称取 0.1 g 试样,精确至 0.1 mg。

15.4 测定

15.4.1 将试样置于铂皿中(若无铂皿,也可用聚四氟乙烯烧杯),用少量去离子水润湿,加入 10 mL 氢氟酸(见 15.2.2)、3 mL 高氯酸(见 15.2.3),加热分解至冒尽高氯酸白烟,取下,稍冷,用去离子水冲洗铂皿壁,加入 2 mL 高氯酸(见 15.2.3),继续加热至冒尽高氯酸白烟,取下,冷却,用去离子水冲洗铂皿壁。

15.4.2 加入 4 mL 盐酸(见 15.2.4)、10 mL 去离子水,低温加热至盐类溶解,用慢速定量滤纸过滤,滤液用 100 mL 容量瓶承接,用热水洗涤铂皿及滤纸 3 次~4 次(此为主液)。

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

15.4.4 向铂坩埚中分次加入 4 mL 盐酸(见 15.2.4),少量去离子水,加热浸取熔融物,将溶液并入主液(见 15.4.2)中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

15.4.5 移取 50.00 mL 试液(见 15.4.4),置于 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL 盐酸(见 15.2.4),用去离子水稀释至刻度,摇匀。

15.4.6 根据使用的仪器型号,选择适当的工作参数(如空心阴极灯电流值、狭缝宽度、燃烧器高度、火焰状态、标尺扩展倍数等),采用空气-乙炔火焰,于火焰原子吸收光谱仪波长 279.5 nm 处,测量试样溶液(见 15.4.5)和空白溶液的吸光度。从标准曲线(见 15.5)上获得相应的一氧化锰的浓度。

15.4.7 当试样中 $w(\text{MnO}) < 0.5\%$ 时,直接用试液(见 15.4.4)按照 15.4.6 的规定测量吸光度。

15.5 标准曲线的绘制

分别移取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 一氧化锰标准溶液(见

15.2.11), 置于一组 100 mL 容量瓶中, 加入 4 mL 盐酸(见 15.2.4)、10 mL 混合溶剂-盐酸溶液(见 15.2.5), 3 mL 二氧化钛标准溶液(见 15.2.8), 用去离子水稀释至刻度, 摇匀。按照 15.4.6 的规定测量其吸光度。以一氧化锰浓度为横坐标, 以吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标, 绘制标准曲线。

15.6 分析结果的计算

一氧化锰的质量分数按式(22)计算:

$$w(\text{MnO}) = \frac{(c_1 - c_0)V \times 10^{-6}}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(22)$$

式中:

$w(\text{MnO})$ ——MnO 的质量分数;

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

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

V ——被测试液的体积, 单位为毫升(mL);

m_1 ——分取试样的质量, 单位为克(g)。

16 五氧化二磷的测定

16.1 原理

试样用盐酸-氢氟酸分解, 以高氯酸去除硅、氟, 再用硼酸和无水碳酸钠熔融分解不溶物, 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。

16.2 试剂

16.2.1 混合溶剂: 按质量比将 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细, 混匀。

16.2.2 抗坏血酸-盐酸羟胺-硝酸铋混合溶液: 称取 2 g 硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 20 mL 盐酸(见 16.2.7)中。另称取 25 g 抗坏血酸和 25 g 盐酸羟胺溶于 480 mL 盐酸(见 16.2.9)中。将上述两种溶液合并, 混匀。

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

16.2.4 氢氟酸(40%)。

16.2.5 高氯酸(70%)。

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

16.2.7 盐酸(1+1)。

16.2.8 盐酸(4+96)。

16.2.9 盐酸(1+47)。

16.2.10 氢氧化钾溶液(300 g/L): 称取 300 g 氢氧化钾溶于 1 000 mL 的去离子水中。

16.2.11 对硝基苯酚溶液(10 g/L): 称取 10 g 对硝基苯酚溶于 1 000 mL 的乙醇中。

16.2.12 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 0.1 mg/mL): 准确称取 0.191 8 g 预先在 105 °C ~ 110 °C 烘干 2 h 并于干燥器中冷却至室温的磷酸二氢钾(99.99%), 置于烧杯中, 加去离子水溶解, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀。

16.2.13 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$): 移取 100.00 mL 五氧化二磷标准溶液(见 16.2.12), 置于 1 000 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀。

16.3 试样量

称取 0.2 g 试样,精确至 0.1 mg。

16.4 测定

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

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

16.4.3 移取 20.00 mL 试液(见 16.4.2),置于 50 mL 容量瓶中,加 2 滴对硝基苯酚溶液(见 16.2.11),用氢氧化钾溶液(见 16.2.10)中和至黄色,再用盐酸(见 16.2.7)中和至无色,再加 5 mL 盐酸(见 16.2.8),加 5 mL 抗坏血酸-盐酸羟胺-硝酸铋混合溶液(见 16.2.2),5 mL 钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液(见 16.2.3),用去离子水稀释至刻度,摇匀,放置 20 min~30 min。

16.4.4 用合适的吸收皿(见表 4),于分光光度计波长 740 nm 或 700 nm 处,以空白溶液为参比测量其吸光度。

表 4 按五氧化二磷的含量选择吸收皿

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

16.5 标准曲线的绘制

16.5.1 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL、8.00 mL 五氧化二磷标准溶液(见 16.2.13),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸(见 16.2.8),用去离子水稀释至 20 mL,加 5 mL 抗坏血酸-盐酸羟胺-硝酸铋混合溶液(见 16.2.2),5 mL 钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液(见 16.2.3),用去离子水稀释至刻度,摇匀,放置 20 min~30 min。用 30 mm 吸收皿于分光光度计波长 740 nm 处,以空白试液为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

16.5.2 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL、8.00 mL 五氧化二磷标准溶液(见 16.2.12),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸(见 16.2.8),用去离子水稀释至 20 mL,加 5 mL 抗坏血酸-盐酸羟胺-硝酸铋混合溶液(见 16.2.2),5 mL 钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液(见 16.2.3),用去离子水稀释至刻度,摇匀,放置 20 min~30 min。用 10 mm 吸收皿于分光光度计波长 740 nm 处,以空白试液为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

16.6 分析结果的计算

五氧化二磷的质量分数按式(23)计算:

$$w(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{m_1 V \times 10^{-6}}{m V_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(23)$$

式中:

$w(\text{P}_2\text{O}_5)$ —— P_2O_5 的质量分数;

m_1 ——由标准曲线获得的分取试液中的五氧化二磷的质量,单位为微克(μg);

V ——试液总体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量的数值,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

17 三氧化二铬的测定

17.1 通则

三氧化二铬的测定可按以下3种方法进行:

- 滴定法(1%~40%)(见17.2);
- 光度法($\leq 5\%$)(见17.3);
- 原子吸收光谱法($\leq 5\%$)(见17.4)。

17.2 滴定法(1%~40%)

17.2.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀硫酸浸取,在硝酸银存在下,用过硫酸铵将铬氧化,加入过量的硫酸亚铁铵标准滴定溶液,以二苯胺磺酸钠作指示剂,用重铬酸钾基准溶液滴定至终点。

17.2.2 试剂

17.2.2.1 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。

17.2.2.2 硝酸银溶液(10 g/L):称取10 g硝酸银溶于1 000 mL的去离子水中。

17.2.2.3 硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液(10 g/L):称取10 g硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶于1 000 mL的去离子水中。

17.2.2.4 过硫酸铵溶液(250 g/L):称取250 g过硫酸铵溶于1 000 mL的去离子水中。

17.2.2.5 氯化钠溶液(100 g/L):称取100 g氯化钠溶于1 000 mL的去离子水中。

17.2.2.6 硫酸-磷酸混合溶液:在不断搅拌下,将150 mL硫酸缓慢注入700 mL去离子水中,再加入150 mL磷酸混匀。

17.2.2.7 硫酸(1+1)。

17.2.2.8 二苯胺磺酸钠指示剂溶液(1 g/L):贮存于棕色瓶中。

17.2.2.9 重铬酸钾标准溶液 [$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.05 \text{ mol/L}$]:准确称取2.451 5 g预先在150 °C~170 °C烘干2 h并于干燥器中冷却至室温的重铬酸钾($\geq 99.99\%$),溶于500 mL去离子水中,移入1 000 mL容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

17.2.2.10 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 [$c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2]=0.05 \text{ mol/L}$]:

- 准确称取20 g硫酸亚铁铵 [$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$],溶于含有100 mL硫酸(见17.2.2.7)的去离子水中,用去离子水稀释至1 000 mL,混匀,用时现标定;
- 标定:移取3份25.00 mL硫酸亚铁铵标准滴定溶液[见17.2.2.10 a)],分别置于400 mL烧杯中,加入200 mL去离子水、20 mL硫酸(见17.2.2.7)、15 mL硫酸-磷酸混合溶液(见17.2.2.6)、0.5 mL二苯胺磺酸钠溶液(见17.2.2.8),立即用重铬酸钾标准溶液(见17.2.2.9)滴定至试液呈稳定的紫红色即为终点。3份硫酸亚铁铵标准滴定溶液所消耗重铬酸钾基准溶液体积的极差小于或等于0.10 mL时,取其算术平均值。否则,应重新标定。

- c) 空白的测定:移取 5.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液[见 17.2.2.10 a)],置于 400 mL 烧杯中,加入 200 mL 去离子水、20 mL 硫酸(见 17.2.2.7)、15 mL 硫酸-磷酸混合溶液(见 17.2.2.6)、0.5 mL 二苯胺磺酸钠指示剂溶液(见 17.2.2.8),立即在 10 mL 半微量滴定管,以重铬酸钾基准溶液(见 17.2.2.9)滴定至试液呈现稳定的紫红色即为终点。记下所用重铬酸钾基准溶液的体积(V_A)。加入 5.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液[见 17.2.2.10 a)],用重铬酸钾基准溶液(见 17.2.2.9)滴定至试液呈现稳定的紫红色即为终点。重复上述操作,直至所用的重铬酸钾基准溶液(见 17.2.2.9)的体积为恒定值(V_B),则空白所用的重铬酸钾基准溶液的体积 V_0 为 V_A 值与 V_B 值之差。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度用物质的量浓度按式(24)计算,保留 4 位有效数字:

$$c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2] = \frac{c_1(V_1 - V_0)}{25} \dots\dots\dots(24)$$

式中:

$c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2]$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_1 ——重铬酸钾标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——标定所用重铬酸钾标准溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);

V_0 ——测定空白所用重铬酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

17.2.3 试样量

按表 5 称取试样,精确至 0.1 mg。

表 5 试样量

含量范围(质量分数)	试样量/g
1%~10%	0.25
>10%~30%	0.15
>30%	0.10

17.2.4 测定

17.2.4.1 将试样放入盛有 4 g 混合熔剂(见 17.2.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(见 17.2.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,逐渐升温至 1 000 °C~1 100 °C,熔融至试料完全熔融,取出,旋转坩埚使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

17.2.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的 20 mL 硫酸(见 17.2.2.7)、50 mL 去离子水的 400 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用去离子水洗出坩埚及盖,加去离子水至约 200 mL。

17.2.4.3 加入 5 mL 硝酸银溶液(见 17.2.2.2)、1 mL 硫酸锰溶液(见 17.2.2.3),加热煮沸,缓慢加入 10 mL 过硫酸铵溶液(见 17.2.2.4),待溶液呈现紫红色再煮沸 5 min~10 min,加入 10 mL 氯化钠溶液(见 17.2.2.5),煮沸至溶液的紫红色消失,取下,冷却至室温。

17.2.4.4 加入 15 mL 硫酸-磷酸混合溶液(见 17.2.2.6),滴加硫酸亚铁铵标准滴定溶液[见 17.2.2.10 a)]至试液的黄色消失,并再加入 15.00 mL。加入 0.5 mL 二苯胺磺酸钠指示剂溶液(见 17.2.2.8),立即用重铬酸钾基准溶液(见 17.2.2.9)滴定至试液呈现稳定的紫红色即为终点。

17.2.5 空白试液的测定

17.2.5.1 将 5 g 混合熔剂(见 17.2.2.1)放入铂坩埚中,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高

温炉中。逐渐升温至 1 000 °C ~ 1 100 °C, 熔融 5 min, 取出, 旋转坩埚使熔融物均匀附着于坩埚内壁, 冷却。

17.2.5.2 用滤纸擦净坩埚外壁, 放入盛有煮沸的 20 mL 硫酸(见 17.2.2.7)、50 mL 去离子水的 400 mL 烧杯中, 加热浸出熔融物至溶液清亮, 用去离子水洗出坩埚及盖, 加去离子水至约 200 mL。

17.2.5.3 加入 5 mL 硝酸银溶液(见 17.2.2.2)、1 mL 硫酸锰溶液(见 17.2.2.3), 加热煮沸, 分次加入 10 mL 过硫酸铵溶液(见 17.2.2.4), 待溶液呈现紫红色再煮沸 5 min ~ 10 min, 加入 10 mL 氯化钠溶液(见 17.2.2.5), 煮沸至溶液的紫红色消失, 取下, 冷却至室温。

17.2.5.4 加入 5.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液[见 17.2.2.10 a)], 15 mL 硫酸-磷酸混合溶液(见 17.2.2.6)及 0.5 mL 二苯胺磺酸钠指示剂溶液(见 17.2.2.8), 用 10 mL 半微量滴定管, 立即以重铬酸钾标准溶液(见 17.2.2.9)滴定至试液呈现稳定的紫红色。记下读数(V_C)。

17.2.5.5 加入 5.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液[见 17.2.2.10 a)], 用重铬酸钾基准溶液(见 17.2.2.9)滴定至试液呈现稳定的紫红色即为终点。

17.2.5.6 重复 17.2.5.5 的操作, 直至所消耗的重铬酸钾基准溶液的毫升数为稳定值(V_D)时, 则空白试液所用的重铬酸钾基准溶液的体积 V_0 为 V_C 与 V_D 之差。

17.2.6 分析结果的计算

三氧化二铬的质量分数按式(25)计算:

$$\omega(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{[c_2 V_1 / 1\,000 - c_1 (V_2 - V_0) / 1\,000] \times 25.332}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (25)$$

式中:

- $\omega(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ —— Cr_2O_3 的质量分数;
- c_2 —— 硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 —— 加入硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);
- c_1 —— 重铬酸钾基准溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);
- V_2 —— 滴定过量硫酸亚铁铵所用重铬酸钾标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);
- V_0 —— 空白试液所用重铬酸钾基准溶液的体积, 单位为毫升(mL);
- m_1 —— 试样的质量, 单位为克(g);
- 25.332 —— Cr_2O_3 摩尔质量的 1/6, 单位为克每摩尔(g/mol)。

17.3 光度法(≤5%)

17.3.1 原理

试样与硼酸-碳酸钠共熔后用去离子水浸出, 于碱性溶液中, 借铬酸盐本身的黄色进行分光光度法测定, 以求出三氧化二铬的含量。

17.3.2 试剂

17.3.2.1 氢氧化钠。

17.3.2.2 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。

17.3.2.3 三氧化二铬标准溶液(含 Cr_2O_3 0.25 mg/mL): 准确称取 0.483 9 g 经 110 °C 烘干 2 h 的重铬酸钾(基准试剂), 置于 100 mL 烧杯中, 加去离子水溶解后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 加去离子水稀释至刻度, 摇匀。

17.3.3 试样量

称取 0.5 g 试样, 精确至 0.1 mg。

17.3.4 测定

17.3.4.1 将试样置于铂坩埚中,加入 2 g 混合熔剂(见 17.3.2.2),混匀,再覆盖 2 g 混合熔剂(见 17.3.2.2),在 1 050 °C~1 100 °C 熔融 1 h,取出,旋转坩埚,使熔融物附于坩埚内壁上,冷却后,洗净坩埚外壁,置坩埚于 300 mL 烧杯中,加热,待熔块完全浸出后,洗出坩埚及盖后,加 2 g 氢氧化钠(见 17.3.2.1),加热 20 min,取下,移入 250 mL 容量瓶中,冷却后,以去离子水稀释至刻度,摇匀(有沉淀时干过滤)。同时做空白试验。

17.3.4.2 用去离子水作参比,在分光光度计上于 420 nm 波长处,用 2 cm 比色皿测量其吸光度,减去空白溶液的吸光度后,于标准曲线上查出三氧化二铬的质量。

17.3.4.3 标准曲线的绘制。用移液管移取空白溶液 7 份各 25 mL,分别放入 7 个 50 mL 容量瓶中,用微量滴定管依次加入三氧化二铬标准溶液(见 17.3.2.3)0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL,用去离子水稀释至刻度,摇匀。测试步骤同 17.3.4.2。以三氧化二铬质量为横坐标,以吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,绘制标准曲线。

17.3.5 分析结果的计算

三氧化二铬的质量分数按式(26)计算:

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{m_5 \times 5}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(26)$$

式中:

$w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ ——三氧化二铬的质量分数;

m_5 ——50 mL 试样溶液中自标准曲线上查得的三氧化二铬的质量,单位为克(g);

m_0 ——试样的质量,单位为克(g);

5——试样溶液的总体积与测定溶液体积的比值(250/50)。

17.4 原子吸收光谱法(≤5%)

17.4.1 原理

试样用无水四硼酸锂在 1 050 °C 进行熔融,熔融物用盐酸浸出制备成试液,六价铬用无水亚硫酸钠还原成三价铬,于原子吸收光谱仪 387.9 nm 处测量三氧化二铬的吸光度。

17.4.2 试剂

17.4.2.1 无水四硼酸锂。

17.4.2.2 盐酸(15+85)。

17.4.2.3 无水亚硫酸钠溶液(2%):称取 2 g 无水亚硫酸钠于 100 mL 的去离子水中。

17.4.2.4 三氧化二铬标准溶液(含 Cr_2O_3 0.05 mg/mL):准确称取 0.096 8 g 在 110 °C 烘干 2 h 的重铬酸钾(基准试剂),置于 100 mL 烧杯中,加去离子水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,加去离子水稀释至刻度,摇匀。

17.4.2.5 标准溶液系列:分别移取三氧化二铬标准溶液(见 17.4.2.4)0 mL、1.20 mL、2.00 mL、2.80 mL、3.60 mL、4.40 mL、5.20 mL、6.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入 2 mL 无水亚硫酸钠溶液(见 17.4.2.3),用去离子水稀释至刻度,摇匀。

17.4.3 试样量

称取 0.2 g 试样,精确至 0.1 mg。

17.4.4 测定

17.4.4.1 将试样置于铂坩埚中,加 2 g 无水四硼酸锂(见 17.4.2.1),混匀,再加 0.5 g 无水四硼酸锂(见 17.4.2.1),在 1 050 °C 熔融 30 min,熔融物用 80 mL 盐酸(见 17.4.2.2)加热浸出,冷却后,移入 250 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

17.4.4.2 移取试液 25 mL,于 50 mL 容量瓶中,加入 2 mL 无水亚硫酸钠溶液(见 17.4.2.3),用去离子水稀释至刻度,摇匀。同时作空白试验。

17.4.4.3 根据使用的仪器型号,选择适当的工作参数(如空心阴极灯电流值、狭缝宽度、燃烧器高度、火焰状态、标尺扩展倍数等),采用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 387.9 nm 处,测量试样溶液(见 17.4.4.2)和空白溶液中三氧化二铬的吸光度。

17.4.5 标准曲线的绘制

将标准溶液(见 17.4.2.5)按 17.4.4.3 的步骤测量其吸光度,以三氧化二铬质量为横坐标,以吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,绘制标准曲线。

17.4.6 分析结果的计算

三氧化二铬的质量分数按式(27)计算:

$$\omega(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{m_5 \times V}{m_0 \times V_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(27)$$

式中:

$\omega(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ ——三氧化二铬的质量分数;

m_5 ——分取试样溶液中自标准曲线上查得的三氧化二铬的质量,单位为克(g);

V ——试样溶液的总体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试样的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

18 二氧化硅、氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、一氧化锰、五氧化二磷、氧化锆、氧化铪、三氧化二铬、氧化钇的测定——电感耦合等离子体发射光谱法

18.1 原理

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

18.2 试剂

18.2.1 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。

18.2.2 盐酸(1+1):优级纯。

18.2.3 硝酸($\rho=1.40$ g/mL):优级纯。

18.2.4 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 1.0 mg/mL):准确称取 0.200 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧 2 h 并冷却至室温的二氧化硅(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 沸水的塑料烧杯中,低温加热浸取熔块至溶液清亮,用热水洗出坩埚及盖,冷至室温。移入 200 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀,贮存于加盖塑料瓶中。

18.2.5 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 1.0 mg/mL):准确称取 1.000 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧 2 h 的光谱纯氧化铝于盛有 2 g 混合熔剂(见 18.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 2 g 混合熔剂(见 18.2.1)。放入高温炉中,将温度升至 1 000 °C~1 100 °C,熔融至透明。取出,摇动坩埚,使熔融物均匀地附着在坩埚内壁。冷却,放入盛有 20 mL 盐酸(见 18.2.2)的烧杯中,加去离子水没过坩埚,盖上表面皿,于电炉上慢慢加热煮沸。待熔块全部溶解后,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

18.2.6 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 1.0 mg/mL):准确称取 1.000 0 g 在 600 °C 灼烧 30 min 并冷至室温的氧化铁(99.99%)于 300 mL 烧杯中,加少量去离子水润湿后,再加 30 mL 盐酸(见 18.2.2)和 5 mL 硝酸(见 18.2.3),加热溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

18.2.7 氧化钙标准溶液(含 CaO 1.0 mg/mL):准确称取 1.784 8 g 在 105 °C~110 °C 烘干 2 h 并冷却至室温的碳酸钙(99.99%)于 300 mL 烧杯中,加少量去离子水润湿后,盖上表面皿,滴加盐酸(见 18.2.2),使其溶解后再过量少许,加热煮沸除去二氧化碳。冷却,移入 1 000 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

18.2.8 氧化镁标准溶液(含 MgO 1.0 mg/mL):准确称取 1.000 0 g 在 950 °C~1 000 °C 灼烧 2 h 并冷却至室温的氧化镁(99.99%)于 300 mL 烧杯中,加入少量去离子水,盖上表面皿逐滴加入 20 mL 盐酸(见 18.2.2),加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

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

18.2.10 三氧化二钇标准溶液(含 Y_2O_3 1.0 mg/mL):准确称取 0.200 0 g 预先在 1 000 °C \pm 50 °C 灼烧 1 h 并于干燥器中冷却至室温的三氧化二钇(99.99%),置于盛有 4 g 混合熔剂的铂坩埚中,混匀,再覆盖 4 g 混合熔剂,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于高温炉中,逐渐升温至 1 000 °C \pm 50 °C,熔融至透明,取出,旋转坩埚使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。放入盛有 40 mL 盐酸(见 18.2.2)的烧杯中,加去离子水 150 mL,加热浸出熔融物至溶液清亮,用去离子水洗出坩埚及盖,移入 200 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度摇匀。

18.2.11 一氧化锰标准溶液(含 MnO 1.0 mg/mL):准确称取 0.193 6 g 金属锰(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(见 18.2.2),待其溶解后移入 250 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

18.2.12 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 1.0 mg/mL):准确称取 1.918 0 g 预先在 105 °C~110 °C 烘干 2 h 并于干燥器中冷却至室温的磷酸二氢钾(99.99%),置于烧杯中,加去离子水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

18.2.13 氧化锆标准溶液(含 ZrO_2 1.0 mg/mL):准确称取 0.200 0 g 预先在 1 000 °C \pm 50 °C 灼烧 1 h 并于干燥器中冷却至室温的氧化锆(99.99%),置于盛有 4 g 混合熔剂的铂坩埚中,混匀,再覆盖 4 g 混合熔剂,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于高温炉中,逐渐升温至 1 000 °C \pm 50 °C,熔融至透明,取出,旋转坩埚使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。放入盛有 40 mL 盐酸(见 18.2.2)的烧杯中,加去离子水 150 mL,加热浸出熔融物至溶液清亮,用去离子水洗出坩埚及盖,移入 200 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度摇匀。

18.2.14 氧化铪标准溶液(含 HfO_2 1.0 mg/mL):准确称取 0.200 0 g 预先在 1 000 °C \pm 50 °C 灼烧 1 h 并于干燥器中冷却至室温的二氧化铪(99.99%),置于盛有 4 g 混合熔剂的铂坩埚中,混匀,再覆盖 4 g 混合熔剂,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于高温炉中,逐渐升温至 1 000 °C \pm 50 °C,熔融至透明,取出,旋转坩埚使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。放入盛有 40 mL 盐酸(见 18.2.2)的烧杯中,加去离子水 150 mL,加热浸出熔融物至溶液清亮,用去离子水洗出坩埚及盖,移入 200 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度摇匀。

18.2.15 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 1.0 mg/mL):准确称取 0.200 0 g 在 950 °C 灼烧 1 h 并冷却至室温的二氧化钛(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。

18.2.16 氧化钾标准溶液(含 K_2O 1.0 mg/mL):准确称取 1.583 0 g 在 400 °C~450 °C 灼烧 1.5 h 并冷至室温的氯化钾(99.99%)于 300 mL 烧杯中,用去离子水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,摇匀,贮于加盖塑料瓶中。

18.2.17 氧化钠标准溶液(含 Na_2O 1.0 mg/mL):准确称取 1.885 9 g 在 400 °C~450 °C 灼烧 1.5 h 并冷至室温的氯化钠(99.99%)于 300 mL 烧杯中,用去离子水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,摇匀,贮于加盖塑料瓶中。

18.2.18 混合标准溶液-1(含各氧化物元素 0.1 mg/mL):分别准确移取 50 mL 二氧化硅标准溶液(见 18.2.4)、氧化铝标准溶液(见 18.2.5)、氧化铁标准溶液(见 18.2.6)、氧化钙标准溶液(见 18.2.7)、氧化镁标准溶液(见 18.2.8)、三氧化二铬标准溶液(见 18.2.9)、三氧化二钇标准溶液(见 18.2.10)、一氧化锰标准溶液(见 18.2.11)、五氧化二磷标准溶液(见 18.2.12),放入 500 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

18.2.19 混合标准溶液-2(含各氧化物元素 0.1 mg/mL):分别准确移取 50 mL 氧化锆标准溶液(见 18.2.13)、氧化铪标准溶液(见 18.2.14)、二氧化钛标准溶液(见 18.2.15),放入 500 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

18.2.20 混合标准溶液-3(含各氧化物元素 0.1 mg/mL):分别准确移取 50 mL 氧化钾标准溶液(见 18.2.16)、氧化钠标准溶液(见 18.2.17),放入 500 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

注:标准溶液的配制除采用上述方法外,也可选用市售标准溶液。

18.3 试样量

称取约 0.1 g 试样,精确至 0.1 mg。

18.4 分析试液的制备

18.4.1 将试样置于盛有 2 g 混合熔剂(见 18.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 2 g 混合熔剂(见 18.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,在 950 °C~1 050 °C 熔融至透明,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的 20 mL 盐酸(见 18.2.2)的 200 mL 烧杯中,低温加热浸出熔融物至溶液清亮,用去离子水洗出坩埚及盖,冷却至室温,移入 200 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。同时按上述相同操作步骤制备空白溶液。

18.4.2 氧化钾、氧化钠分析溶液的制备:将试料置于铂皿中(若无铂皿,也可用聚四氟乙烯烧杯),加去离子水润湿后,加入 0.5 mL 高氯酸,使试料尽量分散。加 10 mL~15 mL 氢氟酸,在低温电炉上加热分解。保持不沸状态蒸发至冒高氯酸烟,冷却。加 5 mL 氢氟酸,加热蒸发至干,冷却。加 8 mL 盐酸(见 18.2.2),温热浸取 3 min~4 min,加 20 mL 去离子水,继续加热浸取 15 min~20 min,冷却,连同不溶物一并转移到 100 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。静置 4 h 以上,取上层清液用于测定。也可采用离心沉降或过滤,滤液用于测定。同时按上述相同操作步骤制备空白溶液。

18.5 标准曲线的绘制

18.5.1 标准溶液系列。移取适量待测元素标准溶液置于三组 200 mL 容量瓶中,其基体和酸度与试样溶液一致,以去离子水稀释至刻度混匀,转移至加盖塑料瓶中存贮。待测元素含量应在所做标准曲线范围内,每组系列标准溶液的数量不少于 5 个,见附录 B。

18.5.2 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。

18.6 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。

18.7 结果计算

氧化物的质量分数按式(28)计算:

$$\omega(M_xO_y) = \frac{(c - c_0)V}{m \times 10^6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(28)$$

式中:

$\omega(M_xO_y)$ —— M_xO_y 的质量分数;

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

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

V ——测定试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g)。

19 二氧化硅、氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、五氧化二磷、三氧化二铬、一氧化锰、氧化锆、氧化铪的测定——X射线荧光光谱法

19.1 原理

将试样熔铸成玻璃样片,用X射线荧光光谱仪进行测量,根据标准样片各元素荧光强度与其氧化物成分含量之间的校准曲线方程计算出试样中各元素对应氧化物成分的含量。

19.2 试剂

19.2.1 熔剂

按照 GB/T 21114 对熔剂的规定进行。

19.2.2 脱模剂

为防止冷却时玻璃样片发生破裂并易于脱模,通常采用溴化锂、溴化铵、碘化锂或碘化铵作为脱模剂。当采用溴化锂或溴化铵时,应计算溴对铝的干扰;当采用碘化锂或碘化铵时,应计算碘对钛的干扰。

19.3 玻璃熔片的制备

19.3.1 称量

按选择的稀释比分别称量试样、熔剂和脱模剂于熔样皿中,精确至 0.000 1 g,用搅拌棒混匀。如脱模剂为液态,应通过微量吸管加入。所用试样可用下述 2 种方法之一进行称量。

a) 未灼烧试样的称量

用未灼烧试样制备玻璃样片时,称量试样的质量(m_1),按式(29)计算:

$$m_1 = m \times \frac{100}{100 - \omega(\text{LOI})} \quad \dots\dots\dots(29)$$

式中:

m_1 ——未灼烧过的试样质量,单位为克(g);

m ——制备玻璃熔片所需的试样质量,单位为克(g);

$\omega(\text{LOI})$ ——灼烧减量的质量分数, %。

b) 灼烧后试样的称量

按 8.3 灼烧试样,并将灼烧后试样贮存于干燥器中。使用灼烧后试样制备玻璃样片时,应快速称取试样,以防止吸收水分和二氧化碳。

19.3.2 熔样和铸片

按照 GB/T 21114 对熔样和铸片的规定进行。

19.4 标准曲线的绘制

19.4.1 标准样品

按照 GB/T 21114 对试剂和系列标准样品(SeRMs)的规定进行。

19.4.2 绘制标准曲线

测量校准标准玻璃样片中的二氧化硅、氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、五氧化二磷、三氧化二铬、一氧化锰、氧化锆、氧化钨的 X 射线荧光强度,根据校准标准样品中各氧化物的标准值及对应的 X 射线荧光强度,分别绘制各氧化物的标准曲线。方程式可通过最小二乘法计算,求出标准曲线常数 a 、 b 、 c 。根据待测样品的 X 射线测量强度,按式(30)计算质量分数。

$$w(i) = a I^2(i) + b I(i) + c \dots\dots\dots(30)$$

式中:

$w(i)$ ——标准样品中元素 i 对应氧化物成分的质量分数;

$I(i)$ ——元素 i 的 X 射线荧光强度的数值;

a 、 b 、 c ——标准曲线常数。

19.4.3 漂移校正

按照 GB/T 21114 对漂移校正的规定进行。

19.5 测定

测量试样玻璃熔片中各分析元素的 X 射线荧光强度,由标准曲线得出各个氧化物成分的质量分数。

19.6 结果计算

各元素对应氧化物的质量分数按式(31)计算:

$$w(M_xO_y) = w \times \frac{100 - w(LOI)}{100} \times 100\% \dots\dots\dots(31)$$

式中:

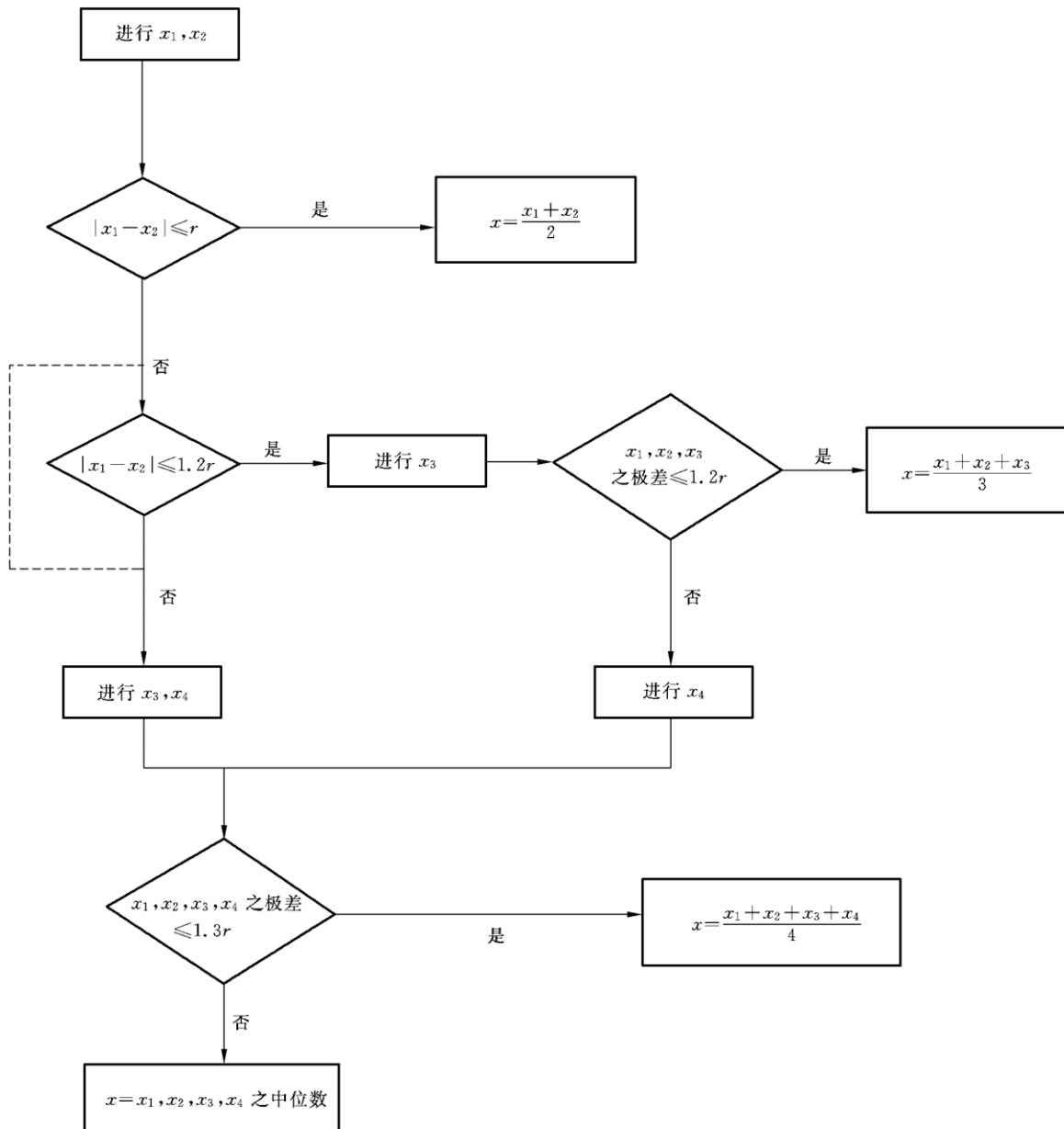
$w(M_xO_y)$ ——试样中 M_xO_y 的质量分数;

w ——灼烧后试样中元素 i 对应氧化物的质量分数, %;

$w(LOI)$ ——灼烧减量的质量分数, %。

附录 A
(规范性)
验收分析值程序

分析值验收程序见图 A.1。



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)

电感耦合等离子体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体发射光谱仪分析用标准曲线的浓度范围和本文件的条件对应的各元素质量分数范围。

表 B.1 标准曲线的浓度范围和各元素的质量分数范围

质量分数/%	标准溶液	分取量/mL	元素浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	$w(\text{M}_x\text{O}_y)$
0~5.0	低浓度标准溶液 (各元素标准溶液浓度 0.1 mg/mL)	0	0.0	0.0
		2	1.0	0.2
		5	2.5	0.5
		10	5.0	1.0
		15	7.5	1.5
		20	10.0	2.0
		30	15.0	3.0
		40	20.0	4.0
		50	25.0	5.0
>5.0~20	高浓度标准溶液 (各元素标准溶液浓度 1.0 mg/mL)	5	25.0	5.0
		10	50.0	10.0
		15	75.0	15.0
		20	100.0	20.0