

ICS 81.080  
CCS Q 40



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 5069—2024

代替 GB/T 5069—2015

## 镁铝系耐火材料化学分析方法

Chemical analysis of magnesia-alumina refractories



2024-08-23 发布

2025-03-01 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	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 仪器和设备	1
5 试样制备	2
6 通则	2
7 灼烧减量的测定	3
8 二氧化硅的测定	3
9 氧化铝的测定	7
10 氧化铁的测定	11
11 二氧化钛的测定	13
12 氧化钙的测定	16
13 氧化镁的测定	21
14 氧化钾、氧化钠的测定	25
15 氧化锰的测定 [ $w(\text{MnO}) \leq 0.5\%$ ]	27
16 五氧化二磷的测定 [ $w(\text{P}_2\text{O}_5) \leq 3\%$ ]	28
17 镁砂中游离氧化钙的测定	30
18 EDTA 容量法测定氧化锆(钪)	31
19 硫酸亚铁铵容量法测定三氧化二铬	31
20 二氧化硅、氧化铝、氧化铁、氧化钛、氧化钙、氧化钾、氧化钠、氧化锰、五氧化二磷、氧化锆、三氧化二铬的测定(电感耦合等离子体发射光谱法)	31
21 试验报告	33
附录 A (规范性) 分析值验收程序	34
附录 B (资料性) 电感耦合等离子体发射光谱仪标准曲线	35

## 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 5069—2015《镁铝系耐火材料化学分析方法》，与 GB/T 5069—2015 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了要素“范围”对测量含量范围的规定，删除了“表 1 测定范围”（见第 1 章，2015 年版的第 1 章）；
- b) 增加了“术语和定义”一章（见第 3 章）；
- c) 增加了规范性引用文件“GB/T 4513.2”（见 5.1）；
- d) 更改了要素“二安替比林甲烷光度法”测定二氧化钛的含量范围（见 11.1，2015 年版的 11.1）；
- e) 更改了要素“差减法”测定氧化镁含量的计算方法（见 13.3，2015 年版的 13.3）；
- f) 删除了要素“火焰原子吸收法”分析结果中“高精度测量法”（见 2015 年版的 14.1.6.2）；
- g) 删除了要素“氧化锰的测定”分析结果中“高精度测量法”（见 2015 年版的 15.6.2）；
- h) 更改了要素“五氧化二磷的测定”中的测定范围（见第 16 章，2015 年版的第 16 章）；
- i) 更改了要素“二氧化硅、氧化铝、氧化铁、氧化钛、氧化钙、氧化钾、氧化钠、氧化锰、五氧化二磷、氧化锆、三氧化二铬的测定（电感耦合等离子体发射光谱法）”对测定含量范围的规定，删除“ $w(M_xO_y) \leq 15\%$ ”（见第 20 章，2015 年版的第 20 章）；
- j) 更改了“附录 A”分析值验收程序中分析结果取中位数时的规定（见附录 A，2015 年版的附录 A）。

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：中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司、中冶武汉冶金建筑研究院有限公司、上海利尔耐火材料有限公司、阳泉市综合检验检测中心、江苏中磊节能科技发展有限公司、武汉如星科技有限公司、辽宁中镁控股股份有限公司。

本文件主要起草人：徐晓莹、曹海洁、陈宁娜、李洪波、武文霞、彭西高、段雪珂、刘鹏程、曾静、雷小雨、李维锋、张蕾、李向威、茆忠军、敖平、江红超、潘波、李勇伟、李卫平、王晓利、王志彪、徐广平、侯沛东、王树山。

本文件于 1985 年首次发布，2001 年第一次修订，2007 年第二次修订，2015 年第三次修订，本次为第四次修订。



## 引 言

随着镁铝系耐火材料的发展,原化学分析方法标准已不能满足应用要求,电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)可首选用于镁铝系耐火材料的化学分析,但由于 ICP-AES 设备价格昂贵、使用和维护成本高、方法标准出现得晚等原因,在耐火材料行业的实验室普及程度远低于其他行业。分光光度计操作程序简单、性价比高,是耐火材料行业实验室普及率高的常用分析仪器,尤其是针对镁铝系耐火材料中高含量的五氧化二磷和二氧化钛的测定。本次修订目的主要是更改分光光度法测定五氧化二磷和二安替比林甲烷光度法测定二氧化钛的检测范围,并在第 20 章给出了 ICP-AES 测定方法,从而使标准更加科学严谨、与时俱进,更好地服务于行业发展。

# 镁铝系耐火材料化学分析方法

**警告:**使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验,熟知强酸强碱的理化性能,样品前处理过程的高温、强酸强碱都属于危险源,工作人员需掌握其安全操作规程。本文件并未指出所有可能的安全问题,使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

## 1 范围

本文件描述了镁铝系耐火材料的灼烧减量(LOI)、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )等项目的化学分析方法。

本文件适用于镁铝系耐火材料,如镁(锆)砖、镁铝(锆)砖、镁(铝)尖晶石砖、镁硅砖、镁白云石(锆)砖等制品和镁质、尖晶石等原料。

## 2 规范性引用文件

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

GB/T 4513.2 不定形耐火材料 第2部分:取样

GB/T 4984 含锆耐火材料化学分析方法

GB/T 5070 含铬耐火材料化学分析方法

GB/T 7728 冶金产品化学分析 火焰原子吸收光谱法通则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 10325 定形耐火制品验收抽样检验规则

GB/T 12805 实验室玻璃仪器 滴定管

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

GB/T 17617 耐火原料抽样检验规则

GB/T 18930 耐火材料术语

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 自动控温干燥箱:使用温度 110 ℃,温度波动度限值±1.5 ℃。
- 4.4 高温炉:最高使用温度大于或等于 1 100 ℃,且能自动控温的箱式电炉。
- 4.5 分光光度计:波长范围涵盖 380 nm ~700 nm。
- 4.6 恒温磁力搅拌器。
- 4.7 G4 玻璃漏斗。
- 4.8 吸量管:GB/T 12808 中 A 类。
- 4.9 滴定管:GB/T 12805 中 A 类。
- 4.10 容量瓶:GB/T 12806 中 A 类。
- 4.11 原子吸收光谱仪:备有空气-乙炔燃烧器,钙、镁、钾、钠、锰空心阴极灯。空气和乙炔气体的纯净度应不小于 99.9%,以提供稳定清澈的贫燃火焰(均匀带状的蓝白色火焰)。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 火焰光度计:可以测定 K、Na。
- 4.13 电感耦合等离子发射光谱仪:多通道同时型、顺序扫描型、全谱直读型。

## 5 试样制备

### 5.1 采样

按 GB/T 10325、GB/T 17617 或 GB/T 4513.2 采集试验样品。

### 5.2 制备

粉碎试验样品使其通过 6.7 mm 的标准筛,按四分法缩分至约 100 g。当合同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 的实验样品时,可以例外。将缩分后的样品粉碎至 0.5 mm 以下,继续缩分后,将样品磨细至可以通过 90 μm 的标准筛。试样分析前用鼓风干燥箱在 105 ℃~110 ℃下烘干 2 h,置于干燥器中冷却至室温。易水化的样品应采取措施防止水化。

## 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

6.3.1 测定结果应按 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;如果委托方供货合同或有关标准另有要求时,按合同要求的位数修约。

6.3.2 测试过程中的标准溶液标定结果,保留 4 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 1 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 校准曲线应定期(不超过3个月)用标准物质进行校准。若仪器维修或更换部件(如灯泡等),应重新绘制校准曲线,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1所规定允许差的0.7倍时,应重新绘制校准曲线。

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;若2个月内温度变化超过10℃,应及时进行标定并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1所规定允许差的0.7倍时,则标定结果有效,否则无效。

6.5.3 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1所规定允许差的0.7倍时,则试样分析值有效,否则无效。

表1 分析值允许差

含量范围 (质量分数)/%	各分析项目允许差(质量分数)/%									
	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub> 、P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Zr(Hf)O <sub>2</sub> 、Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
≤0.1	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02	—	0.02	0.02	0.02	0.02
>0.1~0.5					0.05	—	0.04	0.04	0.04	0.03
>0.5~1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	—	0.10	0.10	0.10	0.05
>1~2	0.20		0.20	0.20	0.15	—	0.20	—	0.20	0.10
>2~5		0.20	0.30		0.30	0.20	0.30	—	—	—
>5~15	0.30	0.30		0.40		0.40		0.40	—	—
>15~30		0.40	0.40		0.60		—		0.60	—
>30~60	—		0.60	0.70		—		0.70		—
>60	—	0.70	—		—		0.70		—	—

对于微量成分,当分析值的平均值小于允许差的2倍时,其允许差为该分析值的1/2。  
差减法测定高纯镁砂中MgO的允许差为0.30%。

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

#### 8.1.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取。在约0.2 mol/L 盐酸介质中,单硅酸与钼酸铵形成硅钼杂多酸,加乙二酸-硫酸混合酸,消除磷、砷的干扰,然后用硫酸亚铁铵将其还原为硅钼蓝,用分光光度计于波长810 nm 或690 nm 处,测其吸光度。

## 8.1.2 试剂

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

8.1.2.2 盐酸(1+5)。

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

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

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

8.1.2.6 二氧化硅标准溶液(含  $\text{SiO}_2$  0.5 mg/mL):称取 0.100 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧 2 h 并冷却至室温的二氧化硅质量分数(99.99%)于铂坩埚中,加 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,冷却至室温,将坩埚及盖置于盛有 100 mL 沸水的聚四氟乙烯烧杯中,加热至 90 °C~100 °C,保持微沸,待溶液由浑浊反应至清亮,用 70 °C~80 °C 的热水洗出坩埚及盖,冷却至室温。移入 200 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,贮存于塑料瓶中。

8.1.2.7 二氧化硅标准溶液(含  $\text{SiO}_2$  50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):移取 10.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.1.2.6)于 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,用时配制。

8.1.2.8 二氧化硅标准溶液(含  $\text{SiO}_2$  5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):移取 10.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.1.2.7)于 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,用时配制。

## 8.1.3 试料量

称取约 0.10 g 试料,精确至 0.000 1 g。

## 8.1.4 测定

8.1.4.1 将试料置于盛有 3 g~4 g 混合熔剂(8.1.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(8.1.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,升温至 1 050 °C~1 100 °C 熔融 10 min~15 min,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

8.1.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的 60 mL 盐酸(8.1.2.2)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,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

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

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

8.1.4.5 加 30 mL 乙二酸-硫酸混合酸(8.1.2.4),摇匀,放置 0.5 min~2 min,加 5 mL 硫酸亚铁铵溶液(8.1.2.5),用水定容,摇匀。

8.1.4.6 用 3 cm 的吸收皿,用分光光度计于 810 nm 波长处,以空白试验溶液为参比测量其吸光度。若计算出二氧化硅质量分数大于 0.5%,需更换为 1 cm 的吸收皿,用分光光度计于 690 nm 波长处重新进行测试。计算结果需符合表 2 中标准曲线规定的含量范围。



表 2 按二氧化硅的含量选择吸收皿

$w(\text{SiO}_2)/\%$	0.1~0.5	0.5~5.0
吸收皿/cm	3	1
标准曲线	8.1.5.1	8.1.5.2

### 8.1.5 标准曲线的绘制

8.1.5.1 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.1.2.8)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 盐酸(8.1.2.2),加水至 20 mL。再按 8.1.4.4、8.1.4.5 步骤操作,用 3 cm 吸收皿,用分光光度计于波长 810 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

8.1.5.2 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.1.2.7)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 盐酸(8.1.2.2),加水至 20 mL。再按 8.1.4.4、8.1.4.5 步骤操作,用 1 cm 吸收皿,用分光光度计于波长 690 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

### 8.1.6 分析结果的计算

二氧化硅的质量分数按式(1)计算:

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

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的质量,单位为克(g);

$m$  —— 分取试料的质量,单位为克(g)。

## 8.2 凝聚重量-钼蓝光度法 [ $w(\text{SiO}_2) \geq 5\%$ ]

### 8.2.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,以盐酸浸出并蒸至湿盐状,加聚环氧乙烷凝聚硅酸,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逸出。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,溶解于原滤液中,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 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。

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

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

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

8.2.2.5 聚环氧乙烷溶液(2.5 g/L):称取 0.25 g 聚环氧乙烷加 100 mL 水,放置 24 h 后摇动溶解,加 2 滴~3 滴盐酸(1+1),贮于塑料瓶中(有效期两周)。

- 8.2.2.6 硝酸银溶液(10 g/L)。
- 8.2.2.7 氢氟酸( $\rho=1.15$  g/mL)。
- 8.2.2.8 盐酸( $\rho=1.19$  g/mL)。
- 8.2.2.9 盐酸(1+5)。
- 8.2.2.10 盐酸(5+95)。
- 8.2.2.11 硫酸(1+1)。
- 8.2.2.12 二氧化硅标准溶液(含  $\text{SiO}_2$  5  $\mu\text{g/mL}$ ):同 8.1.2.8。

### 8.2.3 试料量

称取约 0.50 g 试料,精确至 0.000 1 g。

### 8.2.4 测定

8.2.4.1 将试料置于盛有 3 g~4 g 混合熔剂(8.2.2.1)的铂坩埚中,混匀。再覆盖 2 g 混合熔剂(8.2.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,升温至 1 050 °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。

8.2.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的 70 mL 盐酸(8.2.2.9)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),用 70 °C~80 °C 的热水洗出坩埚及盖,继续加热蒸发溶液至湿盐状,取下,冷却。

8.2.4.3 加少许纸浆,在边搅拌下加 3.00 mL 聚环氧乙烷溶液(8.2.2.5),放置 5 min,用慢速定量滤纸过滤,滤液用烧杯承接。用热盐酸(8.2.2.10)洗涤并将沉淀全部转移到滤纸上,再洗涤 3 次~5 次。然后用 70 °C~80 °C 的热水洗至无氯离子[用硝酸银溶液(8.2.2.6)检查],此溶液为原滤液。

8.2.4.4 将沉淀连同滤纸放到铂坩埚中,在电热板上加热炭化至无烟,然后移入冷的高温炉中,放置炉门口边缘稍敞开炉门,从室温缓慢升温至 500 °C~550 °C,保温 20 min,将坩埚推至高温炉靠里位置,关上炉门,升温至 1 000 °C~1 050 °C,灼烧 1 h 取出,置于干燥器中冷却至室温,称量并反复灼烧直至恒量( $m_1$ )(当两次称量的差值小于或等于 0.4 mg 时,即为恒量)。

8.2.4.5 加 3 滴~5 滴水润湿沉淀,加 4 滴硫酸(8.2.2.11)、8 mL~10 mL 氢氟酸(8.2.2.7),加热蒸发至冒尽白烟。将坩埚置于 1 000 °C~1 050 °C 高温炉中灼烧 15 min 取出,置于干燥器中冷却至室温,称量。重复灼烧(每次 15 min),称量,直至恒量( $m_2$ )。

8.2.4.6 加约 1 g 混合熔剂(8.2.2.1)到烧后的坩埚中,置于 1 000 °C~1 050 °C 高温炉中熔融 3 min,取出冷却。加 5 mL 盐酸(8.2.2.8)浸取,合并到原滤液(8.2.4.3)中,冷却至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀[此溶液为试样溶液 A,用于测定残余二氧化硅、氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙和氧化镁]。

8.2.4.7 移取 10.00 mL 试样溶液 A(8.2.4.6)于 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 水。

8.2.4.8 加 5 mL 钼酸铵溶液(8.2.2.2),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)。加 30 mL 乙二酸-硫酸混合溶液(8.2.2.4),摇匀,放置 0.5 min~2 min,加 5 mL 硫酸亚铁铵溶液(8.2.2.3),用水定容,摇匀。

8.2.4.9 用 3 cm 吸收皿,用分光光度计于波长 810 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

移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.2.2.12),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 盐酸(8.2.2.9),加水稀释至 20 mL。再按 8.2.4.8 和 8.2.4.9 操作,绘制标准曲线。

## 8.2.6 分析结果的计算

二氧化硅的质量分数按式(2)计算:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 - m_2 + m_3 V / V_1 - m_4}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

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);

$m_3$  —— 由标准曲线查得的二氧化硅的质量,单位为克(g);

$m_4$  —— 重量法空白试验的二氧化硅的质量,单位为克(g);

$V$  —— 试样溶液总体积,单位为毫升(mL);

$V_1$  —— 移取试样溶液的体积,单位为毫升(mL);

$m$  —— 试料的质量,单位为克(g)。

## 9 氧化铝的测定

### 9.1 铬天青 S 光度法 [ $w(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 2\%$ ]

#### 9.1.1 原理

试料用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取。分取部分试样溶液,以锌-EDTA(乙二胺四乙酸二钠)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,用分光光度计于波长 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+5)。

9.1.2.3 盐酸(1+14)。

9.1.2.4 过氧化氢(1+9)。

9.1.2.5 锌-EDTA 溶液:称取 1.276 g 氧化锌于 250 mL 烧杯中,加 100 mL 水,6 mL 盐酸(1+1),加热溶解,冷却至室温;另称取 5.58 g 乙二胺四乙酸二钠于 500 mL 烧杯中,加 200 mL 水,5 mL 氨水(1+1),加热溶解,冷却至室温。将两溶液混合均匀,用盐酸(1+1)和氨水(1+1)调节溶液的 pH 值为 5~6,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

9.1.2.6 六次甲基四胺溶液(250 g/L),贮于塑料瓶中。

9.1.2.7 氟化铵溶液(5 g/L),贮于塑料瓶中。

9.1.2.8 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。

9.1.2.9 氧化铝标准溶液(含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.2 mg/mL):称取 0.105 8 g 金属铝质量分数(99.99%)于聚四氟乙烯烧杯中,加 50 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)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,冷却至室温。将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

9.1.2.10 氧化铝标准溶液(含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):移取 20.00 mL 氧化铝标准溶液(9.1.2.9)于 1 000 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸(1+1),用水定容,摇匀。

9.1.2.11 氧化铝标准溶液(含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):移取 10.00 mL 氧化铝标准溶液(9.1.2.9)于 1 000 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸(1+1),用水定容,摇匀。

### 9.1.3 试料量

称取约 0.50 g 试料,精确至 0.000 1 g。

### 9.1.4 测定

9.1.4.1 将试料置于盛有 3.0 g 混合熔剂(9.1.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(9.1.2.1),盖上坩埚盖,并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 的高温炉中。逐渐升温至 1 050 °C~1 100 °C,熔融 10 min~15 min,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却至室温。

9.1.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 75 mL 盐酸(9.1.2.2)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,用水定容,摇匀。

9.1.4.3 根据试样中氧化铝含量,按表 3 移取 2 份 10.00 mL 或 5.00 mL 试样溶液(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 对含氧化铝 0.25%~0.75% 的试样需增加稀释步骤。移取 20.00 mL 试样溶液(9.1.4.2)于 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸(9.1.2.3),用水定容,摇匀。然后再移取 2 份 10.00 mL 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(9.1.2.5),摇匀,放置 3 min,加 2.0 mL 铬天青 S 溶液(9.1.2.8),按表 3 加六次甲基四胺溶液(9.1.2.6),用水定容,摇匀。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(9.1.2.4)。

表 3 按试样中氧化铝含量移取试样溶液

试样中氧化铝含量 (质量分数)/%	分取试样溶液量/mL	加六次甲基四胺溶液量/mL	吸收皿/cm	标准曲线
0.01~0.05	10.00	10	3	9.1.5.1
>0.05~0.25	5.00	5	0.5	9.1.5.2
>0.25~0.75	20.00×(10/100)	5	0.5	9.1.5.2

9.1.4.6 参比液:同 9.1.4.5 操作,在加铬天青 S 溶液之前加 5 滴氟化胺溶液(9.1.2.7)。

9.1.4.7 用 3 cm 或 0.5 cm 的吸收皿,以参比液调零,用分光光度计波长于 545 nm 处测量显色液的吸光度。计算结果需符合表 3 中标准曲线规定的含量范围。

### 9.1.5 标准曲线的绘制

9.1.5.1 移取 1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL,5.00 mL 氧化铝标准溶液(9.1.2.11)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 步骤操作制备参比液。以 3 cm 吸收皿,参比液调零,用分光光度计波长于 545 nm 处测量吸光度,绘制标准曲线。

9.1.5.2 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(9.1.2.10)于一组 50 mL 容量瓶中,并按总量 10 mL 计,分别加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 步骤操作制备参比液。以 0.5 cm 吸收皿,参比液调零,用分光光度计波长于 545 nm 处测量吸光度,绘制标准曲线。

### 9.1.6 分析结果的表述

氧化铝的质量分数按式(3)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

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

$m_1$ ——由标准曲线查得的氧化铝的质量,单位为克(g);

$m$ ——分取试料的质量,单位为克(g)。

## 9.2 氟盐置换 EDTA 络合滴定法 [ $w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 2\%$ ]

### 9.2.1 原理

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

### 9.2.2 试剂

9.2.2.1 混合熔剂: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 氨水( $\rho=0.90 \text{ g/mL}$ )。

9.2.2.3 硫酸(1+1)。

9.2.2.4 盐酸(1+1)。

9.2.2.5 氟化铵溶液(100 g/L)。

9.2.2.6 氢氧化钠溶液(500 g/L)。

9.2.2.7 苯羟乙酸(苦杏仁酸)溶液(100 g/L):微热溶解。

9.2.2.8 乙酸锌溶液(10 g/L):称取 10 g 乙酸锌溶于 1 000 mL 水中,用冰乙酸调溶液 pH 值为 5.5~6.0。

9.2.2.9 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( $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ ),加水至 1 000 mL 混匀。

9.2.2.10 EDTA 溶液(18.6 g/L):此溶液 1 mL 约相当于 2.5 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

9.2.2.11 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 金属铝质量分数(99.99%),置于聚四氟乙烯烧杯中,加 50 mL 水,10 mL~20 mL 氢氧化钠溶液(9.2.2.6),待溶解完全后,冷却,移入盛有 90 mL 盐酸溶液(9.2.2.4)的烧杯中,加热煮沸至溶液清亮,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

9.2.2.12 乙酸锌标准滴定溶液 [ $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=0.01 \text{ mol/L}$  或  $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=0.02 \text{ mol/L}$ ] 配制、标定和计算。

a) 配制:称取表 4 规定量的乙酸锌 [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] 溶于 1 000 mL 水中,用冰乙酸调节溶液的 pH 为 5.5~6.0。

表 4 乙酸锌的配制

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

- b) 标定:按表 5 规定量移取 3 份氧化铝基准溶液(9.2.2.11)分别置于 400 mL 烧杯中,加 10 mL 苯羟乙酸溶液(9.2.2.7),加相应量的 EDTA 溶液(9.2.2.10),加水至约 100 mL,加热至 70 °C~80 °C,加 1 滴~2 滴溴酚兰溶液(9.2.2.13),用氨水(9.2.2.2)调至溶液刚呈蓝色,加热煮沸 3 min~5 min,取下冷却至室温,按 9.2.4.4、9.2.4.5 步骤操作,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。

表 5 乙酸锌的标定

$c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]/(\text{mol/L})$	氧化铝基准溶液(9.2.2.11)体积/mL	EDTA 溶液(9.2.2.10)加入量/mL
0.01	15.00	15
0.02	30.00	20

- c) 计算:乙酸锌标准滴定溶液的浓度按式(4)计算:

$$c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = \frac{c_1 V_1}{V} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  —— 乙酸锌标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $c_1$  —— 氧化铝基准溶液(9.2.2.11)浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- $V_1$  —— 移取氧化铝基准溶液(9.2.2.11)体积的数值,单位为毫升(mL);
- $V$  —— 滴定氧化铝基准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液(9.2.2.12)体积的平均值,单位为毫升(mL)。

9.2.2.13 溴酚兰溶液(1 g/L)。

9.2.2.14 二甲酚橙溶液(5 g/L):贮存于棕色瓶中。

9.2.3 试料量

称取约 0.10 g 试料,精确至 0.000 1 g。

9.2.4 测定



9.2.4.1 将试料置于盛有 3 g~4 g 混合熔剂(9.2.2.1)铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(9.2.2.1),盖上坩埚盖,并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,升温至 1 050 °C~1 100 °C 熔融 10 min~15 min,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却至室温。

9.2.4.2 用滤纸擦净铂坩埚外壁,将坩埚放到盛有 20 mL 盐酸(9.2.2.4)和 20 mL 水的烧杯中,加热浸取熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷却至室温,移入 200 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

9.2.4.3 移取 100.00 mL 试样溶液(9.2.4.2)或 25.00 mL 试样溶液 A(8.2.4.6)于烧杯中,加 10 mL~15 mL 苯羟乙酸(苦杏仁酸)溶液(9.2.2.7),搅拌后加 40 mL EDTA 溶液(9.2.2.10),加热至 70 °C~80 °C,加 2 滴溴酚兰溶液(9.2.2.13),用氨水(9.2.2.2)调至溶液刚呈蓝色,加热煮沸 5 min,取下冷却至室温。

9.2.4.4 加 15 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(9.2.2.9),加 3 滴二甲酚橙溶液(9.2.2.14),先用乙酸锌溶液(9.2.2.8)滴至近终点,再用乙酸锌标准滴定溶液(9.2.2.12)滴至试样溶液由黄色变为红色为终点(不记读数)。

9.2.4.5 加 10 mL~15 mL 氟化铵(9.2.2.5),搅匀,煮沸 5 min,冷却至室温,补加 2 滴二甲酚橙溶液(9.2.2.14),用乙酸锌标准滴定溶液(9.2.2.12)滴定至试样溶液变为红色即为终点,记录第 2 次滴定消

耗乙酸锌标准滴定溶液(9.2.2.12)的体积。

### 9.2.5 分析结果的计算

氧化铝的质量分数按式(5)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{101.961c(V_1 - V_0)/1000}{2m} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中:

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

$V_1$  ——滴定试样溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液(9.2.2.12)的体积,单位为毫升(mL);

$V_0$  ——滴定空白所消耗乙酸锌标准滴定溶液(9.2.2.12)的体积,单位为毫升(mL);

$c$  ——乙酸锌标准滴定溶液(9.2.2.12)浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$m$  ——分取试料的质量,单位为克(g);

101.961 —— $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 邻二氮杂菲光度法

#### 10.1.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取。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,用分光光度计于波长 510 nm 处测量其吸光度。

#### 10.1.2 试剂

10.1.2.1 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。

10.1.2.2 盐酸羟胺溶液(50 g/L)。

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

10.1.2.4 乙酸铵溶液(200 g/L)。

10.1.2.5 盐酸(1+5)。

10.1.2.6 氧化铁标准溶液(含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.0 mg/mL):称取 0.200 0 g 预先在 600 °C 灼烧 30 min 并于干燥器中冷却至室温的氧化铁质量分数(99.99%),置于烧杯中,用少许水湿润,加 20 mL 盐酸,加热溶解至溶液清亮,冷却至室温,移入 200 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

10.1.2.7 氧化铁标准溶液(含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.1 mg/mL):移取 10.00 mL 氧化铁标准溶液(10.1.2.6),置于 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。用时配制。

10.1.2.8 氧化铁标准溶液(含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):移取 10.00 mL 氧化铁标准溶液(10.1.2.7),置于 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。用时配制。

#### 10.1.3 试料量

称取约 0.10 g 试料,精确至 0.000 1 g。



#### 10.1.4 测定

10.1.4.1 将试料置于盛有 3 g~4 g 混合熔剂(10.1.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(10.1.2.1),加盖,置于约 800 °C~900 °C 的高温炉中,升温至 1 050 °C~1 100 °C 熔融 10 min~15 min,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

10.1.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 60 mL 盐酸(10.1.2.5)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,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

10.1.4.3 用吸量管移取 10.00 mL[试样中  $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) > 8\%$  时,则移取 5.00 mL]试样溶液(10.1.4.2)或 5.00 mL 试样溶液 A(8.2.4.6),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL。

10.1.4.4 加 5 mL 盐酸羟胺溶液(10.1.2.2),5 mL 邻二氮杂菲溶液(10.1.2.3),10 mL 乙酸铵溶液(10.1.2.4),用水定容,摇匀,放置 30 min。

10.1.4.5 用 3 cm 的吸收皿,用分光光度计于 510 nm 波长处,以空白试验溶液为参比测量其吸光度。若计算出氧化铁质量分数大于 1%,需更换 0.5 cm 吸收皿重新测定。计算结果需符合表 6 中标准曲线规定的含量范围。

表 6 按氧化铁的含量选择吸收皿

$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	$\leq 1$	1~15
吸收皿/cm	3	0.5
标准曲线	10.1.5.1	10.1.5.2

10.1.5 标准曲线的绘制

10.1.5.1 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 氧化铁标准溶液(10.1.2.8),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL。按 10.1.4.4 步骤进行,用 3 cm 吸收皿,用分光光度计于波长 510 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

10.1.5.2 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 氧化铁标准溶液(10.1.2.7),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL。按 10.1.4.4 步骤进行,用 3 cm 吸收皿,用分光光度计于波长 510 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

10.1.6 分析结果的计算

氧化铁的质量分数按式(6)计算:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

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

$m_1$  ——由标准曲线查得的氧化铁的质量,单位为克(g);

$m$  ——分取试料的质量,单位为克(g)。

10.2 火焰原子吸收光谱法

10.2.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取,制备成试样溶液,用原子吸收光谱仪于波长 248.3 nm 处,测量其吸光度。

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(优级纯)与 1 份硼酸(优级纯)研细,混匀。

10.2.2.2 混合熔剂-盐酸溶液:称取 12.0 g 混合溶剂(10.2.2.1)于盛有 80 mL 盐酸(10.2.2.3)、50 mL 水的烧杯中,盖上表面皿,加热溶解,冷却至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。



10.2.2.3 盐酸(1+1):用优级纯盐酸配制。

10.2.2.4 氧化铁标准溶液(含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.3 mg/mL):称取 0.300 0 g 预先 600 °C 灼烧 30 min 并在干燥器中冷却至室温的氧化铁质量分数(99.99%)于 300 mL 烧杯中,加 30 mL 盐酸(10.2.2.3)加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

### 10.2.3 试料量

称取约 0.20 g 试料,精确至 0.000 1 g。

### 10.2.4 测定

10.2.4.1 将试料置于盛有 4.0 g 混合溶剂(10.2.2.1)的铂坩埚中搅匀,再覆盖 2.0 g 混合溶剂(10.2.2.1),盖上坩埚盖,并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,升温至 1 050 °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。

10.2.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,置于盛有 40 mL 盐酸(10.2.2.3)和 50 mL 水的烧杯中,盖上表面皿,加热浸出熔融物至清亮,用 70 °C~80 °C 的热水洗出坩埚及盖,溶液冷却至室温,将溶液移入 250 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

10.2.4.3 移取 50.00 mL 试样溶液(10.2.4.2)于 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

10.2.4.4 用空气-乙炔火焰,以水调零,用原子吸收光谱仪于波长 248.3 nm 处测量吸光度。

10.2.4.5 从标准曲线上查出空白试验溶液和试样溶液(10.2.4.3)中氧化铁的含量。

### 10.2.5 标准曲线的绘制

移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 氧化铁标准溶液(10.2.2.4)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,各加 25.0 mL 混合溶剂-盐酸溶液(10.2.2.2),用水定容,摇匀。按 10.2.4.4 步骤测量其吸光度,以氧化铁的浓度为横坐标,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。

### 10.2.6 分析结果的计算

氧化铁的质量分数按式(7)计算:

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

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

$m_1$  ——由标准曲线查得的试样溶液中的氧化铁的质量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$m_0$  ——由标准曲线查得的空白试验溶液的氧化铁的质量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$m$  ——分取试料的质量,单位为克(g)。

## 11 二氧化钛的测定

### 11.1 二安替比林甲烷光度法 [ $w(\text{TiO}_2) \leq 4\%$ ]

#### 11.1.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取。在盐酸介质中钛与二安替比林甲烷形成黄色络合物,用分光光度计波长于 390 nm 处测量其吸光度。三价铁的干扰加抗坏血酸消除。

## 11.1.2 试剂

11.1.2.1 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。

11.1.2.2 抗坏血酸溶液(10 g/L),用时配制。

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

11.1.2.4 盐酸(1+1)。

11.1.2.5 盐酸(1+5)。

11.1.2.6 二氧化钛标准溶液(含  $\text{TiO}_2$  0.2 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质量分数(99.99%),置于铂坩埚中,加 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,冷却至室温后移入 500 mL 容量瓶中,用硫酸(5+95)定容,摇匀。

11.1.2.7 二氧化钛标准溶液(含  $\text{TiO}_2$  20  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):移取 10.00 mL 二氧化钛标准溶液(11.1.2.6)置于 100 mL 容量瓶中,用硫酸(5+95)定容,摇匀。

11.1.2.8 二氧化钛标准溶液(含  $\text{TiO}_2$  10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):移取 50.00 mL 二氧化钛标准溶液(11.1.2.7)置于 100 mL 容量瓶中,用硫酸(5+95)定容,摇匀。

## 11.1.3 试料量

称取约 0.20 g 试料,精确至 0.000 1 g。

## 11.1.4 测定

11.1.4.1 将试料置于盛有 3 g~4 g 混合熔剂(11.1.2.1)的铂坩埚中,仔细混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(11.1.2.1),加盖,稍留缝隙,置于约 800 °C~900 °C 的高温炉中,升温至 1 050 °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。

11.1.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 60 mL 盐酸(11.1.2.5)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,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

11.1.4.3 移取 20.00 mL 试样溶液(11.1.4.2)或 20.00 mL 试样溶液 A(8.2.4.6)置于 50 mL 容量瓶中。

11.1.4.4 加 5 mL 抗坏血酸溶液(11.1.2.2)、6 mL 二安替比林甲烷溶液(11.1.2.3)、12 mL 盐酸(11.1.2.4),用水定容,摇匀,放置 40 min。

11.1.4.5 用 3 cm 吸收皿,用分光光度计波长于 390 nm 处,以空白试验溶液为参比测量其吸光度。若计算出二氧化钛质量分数大于 0.4%,需更换 0.5 cm 吸收皿重新进行测定。计算结果需符合表 7 中标准曲线规定的含量范围。

表 7 按二氧化钛的含量选择吸收皿

$w(\text{TiO}_2)/\%$	$\leq 0.4$	$> 0.4 \sim 4.0$
吸收皿/cm	3	0.5
标准曲线	11.1.5.1	11.1.5.2

## 11.1.5 标准曲线的绘制

11.1.5.1 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 二氧化钛标准溶液(11.1.2.8),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 抗坏血酸溶液(11.1.2.2)、6 mL 二安替比林甲烷溶液(11.1.2.3)、12 mL 盐酸(11.1.2.4),用水定容,摇匀,放置 40 min。用 3 cm 吸收皿,用分光光度计于波长 390 nm

处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

11.1.5.2 移取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、12.00 mL、16.00 mL、20.00 mL 二氧化钛标准溶液(11.1.2.7),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 抗坏血酸溶液(11.1.2.2)、6 mL 二安替比林甲烷溶液(11.1.2.3)、12 mL 盐酸(11.1.2.4),用水定容,摇匀,放置 40 min。用 0.5 cm 吸收皿,用分光光度计于波长 390 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度。绘制标准曲线。

### 11.1.6 分析结果的计算

二氧化钛的质量分数按式(8)计算:

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

式中:

$w(\text{TiO}_2)$  —— 二氧化钛的质量分数;

$m_1$  —— 由标准曲线查得的二氧化钛的质量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$m$  —— 分取试料的质量,单位为克(g)。

## 11.2 过氧化氢光度法[0.5% < $w(\text{TiO}_2)$ < 4%]

### 11.2.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,盐酸浸取,酸介质中四价钛与过氧化氢生成黄色络合物,用分光光度计于波长 410 nm 处测量其吸光度。三氯化铁的黄色干扰用自身空白来消除。

### 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 过氧化氢(1+4)。

11.2.2.3 硫酸(1+4)。

11.2.2.4 盐酸(1+5)。

11.2.2.5 二氧化钛标准溶液(含  $\text{TiO}_2$  0.2 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质量分数(99.99%),置于铂坩埚中,加 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,冷却至室温后移入 500 mL 容量瓶中,用硫酸(5+95)定容,摇匀。

### 11.2.3 试料量

称取约 0.10 g 试料,精确至 0.000 1 g。

### 11.2.4 测定

11.2.4.1 将试料置于盛有 2 g 混合熔剂(11.2.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(11.2.2.1),加盖,稍留缝隙,置于约 800 °C~900 °C 的高温炉中,升温至 1 050 °C~1 100 °C 熔融 10 min~15 min,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

11.2.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 60 mL 盐酸(11.2.2.4)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,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

11.2.4.3 移取 2 份 25.00 mL 试样溶液(11.2.4.2)或 2 份 10.00 mL 试样溶液 A(8.2.4.6),分别置于 2 个 50 mL 容量瓶中,各加 5 mL 硫酸(11.2.2.3),其中 1 份加 5 mL 过氧化氢(11.2.2.2),另 1 份不加,用水定容,摇匀,用 3 cm 吸收皿用分光光度计于波长 410 nm 处,以不加过氧化氢的试样溶液为参比,

测量其吸光度。

### 11.2.5 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、6.00 mL 二氧化钛标准溶液(11.2.2.5), 分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 硫酸(11.2.2.3),5 mL 过氧化氢(11.2.2.2),用水定容,摇匀,用 3 cm 吸收皿,用分光光度计于波长 410 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度。绘制标准曲线。

### 11.2.6 分析结果的计算

二氧化钛的质量分数按式(9)计算:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

$w(\text{TiO}_2)$  —— 二氧化钛的质量分数;

$m_1$  —— 由标准曲线查得的二氧化钛的质量,单位为克(g);

$m$  —— 分取试料的质量,单位为克(g)。

## 12 氧化钙的测定

### 12.1 火焰原子吸收光谱法 [ $w(\text{CaO}) \leq 2\%$ ]

#### 12.1.1 原理

试样经碳碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,用稀盐酸浸取,制备成试样溶液,采用氯化铯为释放剂,以消除铝、钛等对测定的干扰,用原子吸收光谱仪于波长 422.7 nm 处,测量其吸光度。

#### 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(优级纯)与 1 份硼酸(优级纯)研细,混匀。

12.1.2.2 盐酸(1+1),用优级纯配制。

12.1.2.3 氯化铯溶液(100 g/L):称取 168.2 g 氯化铯( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

12.1.2.4 氧化钙标准液(含 CaO 0.8 mg/mL):称取 1.427 8 g 于 140 °C 烘干 2 h 并在干燥器中冷却至室温的碳酸钙质量分数(99.99%),置于烧杯中,加少量水及 5 mL 盐酸( $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ ),加热溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。贮存于塑料瓶中。

12.1.2.5 氧化钙标准溶液(含 CaO 40  $\mu\text{g/mL}$ ):移取 25.00 mL 氧化钙标准液(12.1.2.4)置于 500 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

12.1.2.6 氧化铝-氧化镁混合溶液:称取经 1 100 °C 灼烧 1 h 并在干燥器中冷却至室温的氧化铝质量分数(99.99%)、氧化镁质量分数(99.99%)各 0.25 g,置于盛有 4.0 g 混合熔剂(12.1.2.1)的铂坩埚中搅匀,再覆盖 2.0 g 混合熔剂(12.1.2.1)盖上坩埚盖,置于高温炉 1 050 °C~1 100 °C 熔融 30 min~45 min 后取出,冷却至室温。用滤纸擦净坩埚外壁,置于盛有 40 mL 盐酸(12.1.2.2)和 50 mL 水的烧杯中,盖上表面皿,加热浸出熔融物至溶液清亮,用 70 °C~80 °C 的热水洗出坩埚及盖,冷却至室温,将溶液移入 250 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

#### 12.1.3 试料量

称取约 0.50 g 试料,精确至 0.000 1 g。

#### 12.1.4 测定

12.1.4.1 将试料置于盛有 4.0 g 混合熔剂(12.1.2.1)的铂坩埚中搅匀,再覆盖 2.0 g 混合熔剂(12.1.2.1),盖上坩埚盖,并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,升温至 1 050 °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,冷却至室温。

12.1.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,置于盛有 40 mL 盐酸(12.1.2.2)和 50 mL 水的烧杯中,盖上表面皿,加热浸出熔融物至溶液清亮,用 70 °C~80 °C 的热水洗出坩埚及盖,冷却至室温,将溶液移入 250 mL 容量瓶中,以水定容,摇匀。

12.1.4.3 移取 10.00 mL 试样溶液(12.1.4.2)于 100 mL 容量瓶中,加 3.0 mL 氯化锶溶液(12.1.2.3),用水定容,摇匀。

12.1.4.4 用空气-乙炔火焰,以水调零,用原子吸收光谱仪于波长 422.7 nm 处,测量吸光度。

12.1.4.5 通过标准曲线查出空白试验溶液和试样溶液(12.1.4.3)中氧化钙的含量。

#### 12.1.5 标准曲线的绘制

移取 0 mL、0.50 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 氧化钙标准溶液(12.1.2.5)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,各加 10.0 mL 氧化铝-氧化镁混合溶液(12.1.2.6),3.0 mL 氯化锶溶液(12.1.2.3),用水定容,摇匀。按 12.1.4.4 测量其吸光度,以氧化钙的量为横坐标,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。

#### 12.1.6 分析结果的计算

氧化钙的质量分数按式(10)计算:

$$w(\text{CaO}) = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

$w(\text{CaO})$  ——氧化钙的质量分数;

$m_1$  ——标准曲线上查得的试样溶液中的氧化钙的质量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$m_0$  ——标准曲线上查得空白试验溶液中的氧化钙的质量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$m$  ——分取试料的质量,单位为克(g)。

### 12.2 EDTA 络合滴定法 [ $w(\text{CaO}) \geq 0.5\%$ ]

#### 12.2.1 原理

12.2.2.1 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。

12.2.2.2 盐酸(1+1)。

12.2.2.3 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

12.2.2.4 氨水(1+1)。

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

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

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

(12.2.2.4)至溶液变黄再过加 4 滴。

12.2.2.8 三乙醇胺溶液,1+10。

12.2.2.9 氧化镁溶液(10 g/L):称取 1 g 氧化镁质量分数(99.99%)于烧杯中,加少量水,滴加 10 mL 盐酸(12.2.2.2),加热煮沸溶解,用水稀释至 100 mL。

12.2.2.10 氧化钙标准溶液 $[c(\text{CaO})=0.01 \text{ mol/L}]$ :称取 1.000 9 g 已于 105 °C~110 °C 烘干至恒量的碳酸钙质量分数(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(12.2.2.2),加热微沸使其溶解,取下,冷却至室温,移入 100 0 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

12.2.2.11 EDTA 标准滴定溶液 $[c(\text{EDTA})=0.01 \text{ mol/L}]$ 配制、标定和计算。

- a) 配制: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。
- b) 标定:移取 3 份 10 mL 氧化钙标准溶液(12.2.2.10),分别置于 400 mL 烧杯中,加 3 滴~4 滴氧化镁溶液(12.2.2.9),加水至约 250 mL,加 5 mL 三乙醇胺溶液(12.2.2.8),20 mL 氢氧化钠溶液(12.2.2.3),及少量钙指示剂(12.2.2.12),用 EDTA 标准溶液(12.2.2.11)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。
- c) 计算:EDTA 标准滴定溶液的浓度按式(11)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{V_1 c}{V - V_0} \dots\dots\dots(11)$$

式中:

- $c(\text{EDTA})$  —— EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $V_1$  —— 移取氧化钙标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- $c$  —— 氧化钙标准溶液的浓度,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,单位为毫升(mL)。

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

12.2.3 试料量

称取约 0.25 g 试料,精确至 0.000 1 g。

12.2.4 测定

12.2.4.1 将试料置于盛有 3 g~4 g 混合熔剂(12.2.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g~2 g 混合熔剂(12.2.2.1),盖上坩埚盖,并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,升温至 1 050 °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。

12.2.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的 30 mL 盐酸(12.2.2.2)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,冷却至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

12.2.4.3 移取 100.00 mL 试样溶液(12.2.4.2)或 50.00 mL 试样溶液 A(8.2.4.6)于 200 mL 烧杯中,加 50 mL 水、10 mL 饱和氯化铵溶液(12.2.2.5),加热煮沸,加 1 滴~2 滴甲基红溶液(12.2.2.6),在搅拌下滴加氨水(12.2.2.4)至溶液呈黄色后,再滴加 1 滴~2 滴,加热至刚沸,取下,静置片刻,待沉淀沉降后立即用快速或中速滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中,用热硝酸铵溶液(12.2.2.7)充分洗涤烧杯和沉淀,至滤液近刻度,冷却至室温,用水定容,摇匀(供 EDTA 法测定 CaO、MgO 使用)。

12.2.4.4 移取 100.00 mL 分离后试液(12.2.4.3)于 400 mL 烧杯中,加水至约 250 mL,加 5 mL 三乙醇胺溶液(12.2.2.8),20 mL 氢氧化钠溶液(12.2.2.3)及少量钙指示剂(12.2.2.12),以 EDTA 标准滴定溶

液(12.2.2.11)滴定至试样溶液由红色变为纯蓝色为终点。

### 12.2.5 分析结果的计算

氧化钙的质量分数按式(12)计算:

$$w(\text{CaO}) = \frac{56.079 \times c(V - V_0)/1000}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (12)$$

式中:

$w(\text{CaO})$  —— 氧化钙的质量分数;

$c$  —— EDTA 标准滴定溶液准确浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$V$  —— 滴定时所用 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$V_0$  —— 滴定空白所用 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$m$  —— 分取试料的质量,单位为克(g);

56.079 —— CaO 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

## 12.3 EGTA 络合滴定法 [ $w(\text{CaO}) \geq 1\%$ ]

### 12.3.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取,以六次甲基四胺溶液二次分离铁、铝、钛、硅等。取部分滤液,加过量 EGTA 标准溶液,在 pH 值大于 13 时加钙黄绿素-茜素混合指示剂,用氧化钙标准溶液进行反滴并过量,再以 EGTA 标准溶液回滴过量的氧化钙。

### 12.3.2 试剂

12.3.2.1 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。

12.3.2.2 盐酸(1+1)。

12.3.2.3 盐酸(2+98)。

12.3.2.4 氢氧化钾溶液(300 g/L),贮于塑料瓶中。

12.3.2.5 六次甲基四胺溶液(300 g/L)。

12.3.2.6 六次甲基四胺溶液(10 g/L)。

12.3.2.7 三乙醇胺(1+10)。

12.3.2.8 氨性缓冲溶液(pH=10):称取 67.5 g 氯化铵,加水溶解,加 570 mL 氨水( $\rho=0.90$  g/mL),以水稀释至 1 000 mL。

12.3.2.9 氧化钙标准溶液 [ $c(\text{CaO})=0.01$  mol/L]:称取 1.000 9 g 预先在 105 °C~110 °C 烘干至恒量的碳酸钙(基准试剂),置于 400 mL 烧杯中,加少量水,盖上表皿,沿杯嘴慢慢加盐酸(12.3.2.2),加热煮沸溶解,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

12.3.2.10 EGTA 标准溶液 [ $c(\text{EGTA})=0.01$  mol/L] 的配制、标定和计算。

a) 配制:称取 3.8 g 乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA),置于 500 mL 烧杯中,加 250 mL 水,加热,搅拌下滴加氢氧化钾溶液(12.3.2.4)至刚好溶解,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

b) 标定:移取 25.00 mL 氧化钙标准溶液(12.3.2.9)3 份分别置于 250 mL 烧杯中,加 50 mL 水、10 mL 氢氧化钾溶液(12.3.2.4),加少量钙黄绿素-茜素混合指示剂(12.3.2.11),以 EGTA 标准溶液(12.3.2.10)滴定(滴定台底与背景用黑色衬托)至绿色荧光消失,呈现稳定的红紫色即为终点。3 份氧化钙标准溶液所消耗 EGTA 标准溶液体积的极差不应超过 0.10 mL,取平均值。否则,应重新标定。

c) 计算:EGTA 标准滴定溶液的浓度,按式(13)计算:

$$c(\text{EGTA}) = \frac{V_1 c}{V - V_0} \dots\dots\dots (13)$$

式中:

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

$V_1$  ——移取氧化钙标准溶液体积,单位为毫升(mL);

$c$  ——氧化钙标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$V$  ——滴定氧化钙标准溶液所用 EGTA 标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

$V_0$  ——滴定空白时所用 EGTA 标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)。

12.3.2.11 钙黄绿素-茜素混合指示剂(2+1):取 0.1 g 钙黄绿素、0.05 g 茜素,加 10 g 硫酸钾研细,混匀。

12.3.2.12 刚果红试纸。

### 12.3.3 试料量

称取约 0.20 g 试料,精确至 0.000 1 g。

### 12.3.4 测定

12.3.4.1 将试料(12.3.2.1)置于盛有 3 g~4 g 混合熔剂(12.3.2.1)的铂坩埚中,搅匀,再覆盖 1 g~2 g 混合熔剂(12.3.2.1)盖上坩埚盖,并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,升温至 1 050 °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。

12.3.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,置于盛有煮沸的 30 mL 盐酸(12.3.2.2)和 50 mL 水的烧杯中,盖上表面皿,加热浸出熔融物至溶液清亮,用热稀盐酸(12.3.2.3)洗出坩埚及盖,冷却至室温,向溶液中投入一小块刚果红试纸(12.3.2.12),用氢氧化钾溶液(12.3.2.4)中和大部分酸(刚果红试纸变为蓝紫色),加六次甲基四胺溶液(12.3.2.5)至沉淀刚出现(刚果红试纸呈红色),过量 20 mL,在约 70 °C 保温 5 min~10 min。氢氧化物沉淀用中速或快速滤纸过滤,用热六次甲基四胺溶液(12.3.2.6)洗烧杯 2 次~3 次,洗沉淀 5 次~6 次,滤液保留。

12.3.4.3 打开滤纸将其贴于原烧杯壁上,用 10 mL 盐酸(12.3.2.2)将沉淀溶解,用热盐酸(12.3.2.3)将滤纸冲洗干净,用水稀释至体积约 150 mL,溶液煮沸,取下,冷却至室温,用氢氧化钾溶液(12.3.2.4)中和大部分酸,再加六次甲基四胺溶液(12.3.2.5)至沉淀产生,过量 15 mL,在约 70 °C 保温 10 min,再次用中速或快速滤纸过滤,用热六次甲基四胺溶液(12.3.2.6)充分洗涤烧杯及沉淀,两次滤液合并移入 500 mL 容量瓶中,冷却至室温,用水定容,摇匀(供 EGTA 法测定 CaO 和 CyDTA 法测定 MgO 用)。

12.3.4.4 移取分离后的试样溶液(12.3.4.3)100.00 mL,置于 400 mL 烧杯中,加 50 mL 水稀释,加 5 mL 三乙醇胺(12.3.2.7),按试样中氧化钙的含量,加 EGTA 标准溶液(12.3.2.10)并过量 5 mL~10 mL(记下读数  $V_1$ ),加 12 mL 氢氧化钾溶液(12.3.2.4),放置 20 min~30 min,加少量钙黄绿素-茜素混合指示剂(12.3.2.11),用氧化钙标准溶液(12.3.2.9)滴定至稳定荧光并过量 2 mL 左右(调整为一整数,记下读数  $V_2$ ),补加少量钙黄绿素-茜素混合指示剂(12.3.2.11),用 EGTA 标准溶液(12.3.2.10)在黑色背景下滴至粉紫色为终点(记下读数  $V_3$ )。

### 12.3.5 分析结果的计算

氧化钙的质量分数按式(14)计算:

$$\omega(\text{CaO}) = \frac{56.079 \times [c(V_1 + V_3 - V_0) - c_1 \times V_2]}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (14)$$



式中：

- $w(\text{CaO})$ ——氧化钙的质量分数；  
 $V_1$ ——加 EGTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)；  
 $V_2$ ——回滴所消耗的氧化钙基准溶液的体积,单位为毫升(mL)；  
 $V_3$ ——返滴所消耗的 EGTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)；  
 $V_0$ ——空白所消耗的 EGTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)；  
 $c$ ——EGTA 标准滴定溶液的准确浓度,单位为摩尔每升(mol/L)；  
 $c_1$ ——氧化钙基准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)；  
 $m$ ——分取试料的质量,单位为克(g)；  
 56.079 ——CaO 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

### 13 氧化镁的测定

#### 13.1 EDTA 络合滴定法 [ $w(\text{MgO}) \leq 98\%$ ]

##### 13.1.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,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,另取部分滤液用三乙醇胺掩蔽干扰,加氨性缓冲溶液( $\text{pH}=10$ ),以铬黑 T 指示,用 EDTA 标准溶液滴定氧化钙、氧化镁含量。

##### 13.1.2 试剂

13.1.2.1 盐酸(1+1)。

13.1.2.2 三乙醇胺(1+10)。

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

13.1.2.4 氧化镁标准溶液 [ $c(\text{MgO})=0.025 \text{ mol/L}$ ]:称取 0.503 9 g 预先在  $950 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$  灼烧 1 h,并冷却至室温的氧化镁质量分数(99.99%),于 250 mL 烧杯中,加少量水,盖上表皿,由杯嘴慢慢加 5 mL 盐酸(13.1.2.1),加热煮沸溶解,冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

13.1.2.5 EDTA 标准滴定溶液 [ $c(\text{EDTA})=0.01 \text{ mol/L}$  和  $c(\text{EDTA})=0.025 \text{ mol/L}$ ] 配制、标定和计算。

- a) 配制:称取表 8 规定量的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)于烧杯中,加水加热溶解,冷却,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

表 8 EDTA 标准滴定溶液的配制

$c(\text{EDTA})/(\text{mol/L})$	乙二胺四乙酸二钠的质量/g
0.01	3.72
0.025	9.3

- b) 标定:按表 9 规定量移取 3 份氧化镁标准溶液(13.1.2.4),分别置于 400 mL 烧杯中,加水至约 250 mL、加 5 mL 三乙醇胺(13.1.2.2),15 mL 氨性缓冲溶液(13.1.2.3)及少许铬黑 T 指示剂(13.1.2.6),用 EDTA 标准滴定溶液(13.1.2.5)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。

表 9 EDTA 标准滴定溶液的标定

$c(\text{EDTA})/(\text{mol/L})$	氧化镁标准溶液体积/mL
0.01	15.00
0.025	40.00

c) 计算:EDTA 标准滴定溶液的浓度按式(15)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{V_1 c}{V - V_0} \dots\dots\dots (15)$$

式中:

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

$V_1$  —— 移取氧化镁标准溶液体积,单位为毫升(mL);

$c$  —— 氧化镁标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$V$  —— 滴定时所用 EDTA 标准滴定溶液的平均体积,单位为毫升(mL);

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

13.1.2.6 铬黑 T 指示剂:称取 1 g 铬黑 T 和 50 g 预先于 105 °C~110 °C 烘干的氯化钠研细,混匀,贮存于磨口瓶中。

### 13.1.3 测定

移取 100.00 mL 分离后的试样溶液(12.2.4.3)于 400 mL 烧杯中,加水至约 250 mL,加 5 mL 三乙醇胺(13.1.2.2),15 mL 氨性缓冲溶液(13.1.2.3),少许铬黑 T 指示剂(13.1.2.6),用合适浓度的 EDTA 标准滴定溶液(13.1.2.5)滴定至溶液由红色变为蓝色为终点。

注:试样中  $w(\text{MgO}) < 30\%$  时,用  $c(\text{EDTA}) = 0.01 \text{ mol/L}$  的标准溶液滴定;  $w(\text{MgO}) \geq 30\%$  时,用  $c(\text{EDTA}) = 0.025 \text{ mol/L}$  的标准溶液滴定。

### 13.1.4 分析结果的计算

氧化镁的质量分数按式(16)计算:

$$w(\text{MgO}) = \frac{40.311 \times c(V_1 - V_0)/1000}{m} \times 100\% - w(\text{CaO}) \times 0.7187 \dots\dots\dots (16)$$

式中:

$w(\text{MgO})$  —— 氧化镁的质量分数;

$c$  —— EDTA 标准滴定溶液的准确浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$V_1$  —— 滴定时所用 EDTA 标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

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

$m$  —— 分取试料的质量,单位为克(g);

40.311 —— MgO 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol);

0.7187 —— CaO 换算成 MgO 的系数。

13.2 CyDTA 络合滴定法 [ $w(\text{MgO}) \leq 98\%$ ]

## 13.2.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取,以六次甲基四胺溶液二次分离铁、铝、钛、硅等。取部分滤液,加过量 EGTA 标准溶液掩蔽钙,加 pH=10 的氨性缓冲溶液,以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂指示,用 CyDTA 标准溶液滴定氧化镁。

## 13.2.2 试剂

13.2.2.1 三乙醇胺(1+10)。

13.2.2.2 氢氧化钾溶液(300 g/L)。

13.2.2.3 氨性缓冲溶液(pH=10):移取 67.5 g 氯化铵,加水溶解,加 570 mL 氨水( $\rho=0.90 \text{ g/mL}$ ),以水稀释至 1 000 mL。

13.2.2.4 氧化镁标准溶液 [ $c(\text{MgO})=0.025 \text{ mol/L}$ ]:称取 0.503 9 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 5 mL 盐酸,加热煮沸溶解,冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶中,定容,摇匀。

13.2.2.5 CyDTA 标准滴定溶液 [ $c(\text{CyDTA})=0.01 \text{ mol/L}$  和  $c(\text{CyDTA})=0.025 \text{ mol/L}$ ] 配制、标定和计算。

- a) 配制:按表 10 规定量称取环己二胺四乙酸(CyDTA),分别置于 500 mL 烧杯中,加 250 mL 水,加热,搅拌下滴加氢氧化钾溶液(13.2.2.2)至刚溶,取下,冷却至室温,分别移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

表 10 CyDTA 标准溶液的配制

$c(\text{CyDTA})/(\text{mol/L})$	环己二胺四乙酸的质量/g
0.01	3.64
0.025	9.1

- b) 标定:按表 11 规定量移取两组各 3 份氧化镁标准溶液(13.2.2.4),分别置于 400 mL 烧杯中,加约 100 mL 沸水,加 10 mL 氨性缓冲溶液(13.2.2.3),加 2 滴酸性铬蓝 K 指示剂(13.2.2.6)与 6 滴萘酚绿 B 指示剂(13.2.2.7),每组分别用不同浓度的 CyDTA 标准滴定溶液(13.2.2.5)滴定至红色消失转为蓝色为终点。3 份氧化镁标准溶液所消耗 CyDTA 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。

表 11 CyDTA 标准溶液的标定

$c(\text{CyDTA})/(\text{mol/L})$	氧化镁标准溶液体积/mL
0.01	15.00
0.025	40.00

- c) 计算: CyDTA 标准滴定溶液的浓度按式(17)计算:

$$c(\text{CyDTA}) = \frac{V_1 c}{V - V_0} \dots\dots\dots (17)$$

式中:

- $c(\text{CyDTA})$  ——CyDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $V_1$  ——移取氧化镁标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- $c$  ——氧化镁标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $V$  ——滴定氧化镁标准溶液所用 CyDTA 标准滴定溶液的平均体积,单位为毫升(mL);
- $V_0$  ——滴定空白时所用 CyDTA 标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)。

13.2.2.6 酸性铬蓝 K 指示剂溶液(5 g/L):用三乙醇胺(1+1)配制。

13.2.2.7 萘酚绿 B 指示剂溶液(5 g/L):用三乙醇胺(1+1)配制。

### 13.2.3 测定

移取 100.00 mL 分离后的试样溶液(12.3.4.3),置于 500 mL 烧杯中,加约 150 mL 的沸水、5 mL 三乙醇胺(13.2.2.1)、10 mL 氨性缓冲溶液(13.2.2.3),加滴定钙所需的 EGTA 标准溶液(12.3.2.10)并过量 0.5 mL,加 2 滴酸性铬蓝 K 指示剂溶液(13.2.2.6)、6 滴萘酚绿 B 指示剂溶液(13.2.2.7),用合适浓度的 CyDTA 标准滴定溶液(13.2.2.5) 滴至蓝绿色为终点。

注:试样中  $w(\text{MgO}) < 30\%$  时,用  $c(\text{CyDTA}) = 0.01 \text{ mol/L}$  的标准滴定溶液滴定;  $w(\text{MgO}) \geq 30\%$  时,用  $c(\text{CyDTA}) = 0.025 \text{ mol/L}$  的标准滴定溶液滴定。

### 13.2.4 分析结果的表述



氧化镁的质量分数按式(18)计算:

$$w(\text{MgO}) = \frac{40.311 \times c(V_1 - V_0)/1\,000}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (18)$$

式中:

- $w(\text{MgO})$  ——氧化镁的质量分数;
- $c$  ——CyDTA 标准滴定溶液的准确浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $V_1$  ——滴定时所用 CyDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $V_0$  ——滴定空白所用 CyDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $m_1$  ——分取试料的质量,单位为克(g);
- 40.311 ——MgO 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

### 13.3 差减法[ $w(\text{MgO}) \geq 97\%$ ]

氧化镁质量分数大于或等于 97% 的氧化镁原料或制品按差减法进行测定。差减法适用于未知检测项目含量之和小于 0.05%。如有公式中未列出的其他成分大于或等于 0.05%,也应减去。

氧化镁的质量分数按式(19)计算:

$$w(\text{MgO}) = 100\% - w(\text{SiO}_2) - w(\text{Fe}_2\text{O}_3) - w(\text{Al}_2\text{O}_3) - w(\text{CaO}) - w(\text{TiO}_2) - w(\text{P}_2\text{O}_5) - w(\text{MnO}) - w(\text{灼烧减量}) \dots\dots\dots (19)$$

式中:

- $w(\text{MgO})$  ——氧化镁的质量分数;
- $w(M)$  ——分别为各检测项目的质量分数。

## 14 氧化钾、氧化钠的测定

### 14.1 火焰原子吸收光谱法

#### 14.1.1 原理

试样用氢氟酸-高氯酸分解后,制成硝酸溶液,用原子吸收光谱仪于波长 766.5 nm 和 589.0 nm 处分别测量钾、钠的吸光度。

#### 14.1.2 试剂

14.1.2.1 硝酸(1+1),用优级纯硝酸配制。

14.1.2.2 氢氟酸( $\rho=1.15$  g/mL):优级纯。

14.1.2.3 高氯酸( $\rho=1.68$  g/mL):优级纯。

14.1.2.4 氧化钾标准溶液(含  $K_2O$  1.0 mg/mL):称取 0.791 5 g 预先在 450 °C~500 °C 灼烧 1.5 h 的氯化钾质量分数(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 500 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,贮于塑料瓶中。

14.1.2.5 氧化钾标准溶液(含  $K_2O$  0.1 mg/mL):移取 50.00 mL 氧化钾标准溶液(14.1.2.4),置于 500 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,贮于塑料瓶中。

14.1.2.6 氧化钠标准溶液(含  $Na_2O$  1.0 mg/mL):称取 0.943 0 g 预先在 450 °C~500 °C 灼烧 1.5 h 并于干燥中冷却至室温的氯化钠质量分数(99.99%),置于 250 mL 烧瓶中,加水溶解后,移入 500 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,贮于塑料瓶中。

14.1.2.7 氧化钠标准溶液(含  $Na_2O$  0.1 mg/mL):移取 50.00 mL 氧化钠标准溶液(14.1.2.6),置于 500 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,贮于塑料瓶中。

14.1.2.8 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(含  $K_2O$  10  $\mu$ g/mL,含  $Na_2O$  5  $\mu$ g/mL):移取 50.00 mL 氧化钾标准溶液(14.1.2.5)和 25.00 mL 氧化钠标准溶液(14.1.2.7),置于 500 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。用时配制。

#### 14.1.3 试料量

称取约 0.20 g 试料,精确到 0.000 1 g。

#### 14.1.4 测定

14.1.4.1 将试料置于铂皿中,用少量水湿润,加 10 mL 氢氟酸(14.1.2.2)、2.0 mL 高氯酸(14.1.2.3),加热分解至冒尽高氯酸白烟,取下,稍冷,用水冲洗铂皿壁,加 2.0 mL 高氯酸(14.1.2.3),继续加热至冒尽高氯酸白烟,取下,冷却。

14.1.4.2 加 4.0 mL 硝酸(14.1.2.1)、10 mL 水,加热至盐类溶解,取下,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,澄清。

14.1.4.3 用原子吸收光谱仪于波长 766.5 nm 和 589.0 nm 处,用空气-乙炔火焰,以水调零,分别测量试样溶液和空白试验溶液的吸光度。

14.1.4.4 若试样中  $w(K_2O) > 0.2\%$ 、 $w(Na_2O) > 0.1\%$ ,移取 5.00 mL 试样溶液(14.1.4.2),置于 100 mL 容量瓶中,加 3.8 mL 硝酸(14.1.2.1),用水定容,摇匀。按 14.1.4.3 测量吸光度。

#### 14.1.5 标准曲线的绘制

移取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.00 mL、16.00 mL、20.00 mL 氧化钾-氧化钠混合标准溶

液(14.1.2.8),置于一组 100 mL 容量瓶中,加 2 mL 硝酸(14.1.2.1),用水定容,摇匀。按 14.1.4.3 步骤测量其吸光度,以氧化钾或氧化钠的量为横坐标,吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,分别绘制标准曲线。

#### 14.1.6 分析结果的表述

氧化钾(氧化钠)的质量分数按式(20)计算:

$$w(\text{K}_2\text{O 或 Na}_2\text{O}) = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (20)$$

式中:

- $w(\text{K}_2\text{O 或 Na}_2\text{O})$  ——氧化钾(氧化钠)的质量分数;
- $m_1$  ——自标准曲线上查得的试样溶液中的氧化钾或氧化钠的质量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );
- $m_0$  ——自标准曲线上查得空白试样溶液中的氧化钾或氧化钠量的质量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );
- $m$  ——分取试料的质量,单位为克(g)。

### 14.2 火焰光度法

#### 14.2.1 试剂与仪器

14.2.1.1 硝酸(1+1),用优级纯硝酸配制。

14.2.1.2 氢氟酸( $\rho = 1.15 \text{ g/mL}$ ):优级纯。



14.2.1.3 硫酸( $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$  1+1):优级纯。

14.2.1.4 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(含  $\text{K}_2\text{O}$  10  $\mu\text{g/mL}$ ,含  $\text{Na}_2\text{O}$  5  $\mu\text{g/mL}$ ):移取 50.00 mL 氧化钾标准溶液(14.1.2.5)和 25.00 mL 氧化钠标准溶液(14.1.2.7),置于 500 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。用时配制。

14.2.1.5 火焰光度计。

#### 14.2.2 试料量

称取 0.10 g 试样,精确至 0.000 1 g。

#### 14.2.3 测定

14.2.3.1 将试料置于铂皿中,用少量水润湿,加 4 滴硫酸(14.2.1.3)和 10 mL 氢氟酸(14.2.1.2),在电炉上加热分解,逐渐升高温度至冒尽白烟。取下,冷却,加 30 mL 水及 5 mL 硝酸(14.2.1.1)缓慢加热 20 min~30 min,冷却,移入 100 mL 容量瓶,用水定容,摇匀。

14.2.3.2 用火焰光度计测定氧化钾、氧化钠的发光强度。

#### 14.2.4 标准曲线的绘制

移取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.00 mL、16.00 mL、20.00 mL 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(14.2.1.4),置于一组 100 mL 容量瓶中,加 2 mL 硝酸(14.2.1.1),用水定容,摇匀。在火焰光度计上测量其强度,以氧化钾或氧化钠的量为横坐标,发光强度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,分别绘制标准曲线。

#### 14.2.5 分析结果的计算

氧化钾(氧化钠)的质量分数按式(21)计算:

$$w(\text{K}_2\text{O 或 Na}_2\text{O}) = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (21)$$

式中:

$w(\text{K}_2\text{O 或 Na}_2\text{O})$ ——氧化钾(氧化钠)的质量分数;

$m_1$ ——自标准曲线上查得的试样溶液中的氧化钾或氧化钠的质量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$m_0$ ——自标准曲线上查得空白试样溶液中的氧化钾或氧化钠的质量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$m$ ——分取试料的质量,单位为克(g)。

## 15 氧化锰的测定 [ $w(\text{MnO}) \leq 0.5\%$ ]

### 15.1 原理

试样用氢氟酸-高氯酸分解后,不溶残渣用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,制成盐酸溶液,用原子吸收光谱仪于波长 279.5 nm 处,测量其吸光度。镁石试样用氢氟酸-高氯酸分解后,制成盐酸溶液直接进行测定。硅的干扰用氢氟酸分解试样挥散消除。

### 15.2 试剂

15.2.1 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。

15.2.2 盐酸(1+1),用优级纯盐酸配制。

15.2.3 氢氟酸( $\rho=1.15 \text{ g/mL}$ ):优级纯。

15.2.4 高氯酸( $\rho=1.68 \text{ g/mL}$ ):优级纯。

15.2.5 混合熔剂-盐酸溶液:准确称取 20.0 g 混合熔剂(15.2.1),加 40 mL 盐酸(15.2.2),溶解后移入 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

15.2.6 氧化锰标准溶液(含 MnO 1.0 mg/mL):金属锰预先用硫酸(5+95)处理,溶解表面氧化物,用水洗净,再用无水乙醇洗 3 次~4 次,自然干燥后使用。称取 0.387 2 g 金属锰质量分数(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(15.2.2),待其溶解后移入 500 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

15.2.7 氧化锰标准溶液(含 MnO 20  $\mu\text{g/mL}$ ):移取 20.00 mL 氧化锰标准溶液(15.2.6),置于 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

### 15.3 试料量

称取约 0.10 g 试料,精确至 0.000 1 g。

### 15.4 测定

15.4.1 将试料置于铂皿中,用少量水湿润,加 10 mL 氢氟酸(15.2.3)、2 mL 高氯酸(15.2.4),加热分解至冒尽高氯酸白烟,取下,稍冷,用水冲洗铂皿壁,加 2 mL 高氯酸(15.2.4),继续加热至冒尽高氯酸白烟,取下,冷却。

15.4.2 加 4 mL 盐酸(15.2.2)、10 mL 水,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 70  $^{\circ}\text{C}$ ~80  $^{\circ}\text{C}$  的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锅中干燥,灰化后,加 1 g 混合熔剂(15.2.1),仔细混匀,置于高温炉中于 1 000  $^{\circ}\text{C}$  熔融 5 min~15 min(空白熔融 5 min),取出,冷却。

15.4.4 向铂坩锅中分次加 6 mL 盐酸(15.2.2)和少量水,加热浸取熔融物,将溶液并入主液(15.4.2)中,用水定容,摇匀。再按 15.4.6 步骤或 15.4.7 步骤操作。

15.4.5 若是镁石试样,按 15.4.1 分解后,加 8 mL 盐酸(15.2.2)、10 mL 水,加热至盐类溶解,取下,冷

却,移入 100 mL 容量瓶,用水定容,摇匀,溶液应澄清。再按 15.4.7 步骤操作。

15.4.6 若试样中  $w(\text{MnO}) > 0.3\%$  时,移取 50.00 mL 试样溶液(15.4.4),置于 100 mL 容量瓶中,加 4 mL 盐酸(15.2.2)、2.5 mL 混合熔剂-盐酸溶液(15.2.5),用水定容,摇匀,溶液应澄清。

15.4.7 用原子吸收光谱仪于波长 279.5 nm 处,用空气-乙炔火焰,以水调零,测量试样溶液和空白试验溶液的吸光度。

## 15.5 标准曲线的绘制

15.5.1 移取 0 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、9.00 mL、11.00 mL、13.00 mL、15.00 mL 氧化锰标准溶液(15.2.7),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加 8 mL 盐酸(15.2.2)、5 mL 混合熔剂-盐酸溶液(15.2.5),用水定容,摇匀。

15.5.2 镁石试样曲线的绘制。移取 0 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、9.00 mL、11.00 mL、13.00 mL、15.00 mL 氧化锰标准溶液(15.2.7),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加 8 mL 盐酸(15.2.2),用水定容,摇匀。

15.5.3 用原子吸收光谱仪于波长 279.5 nm 处,用空气-乙炔火焰,以水调零,测量吸光度。以氧化锰量为横坐标,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。

## 15.6 分析结果的计算

氧化锰的质量分数按式(22)计算:

$$w(\text{MnO}) = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (22)$$

式中:

$w(\text{MnO})$  ——氧化锰的质量分数;

$m_1$  ——标准曲线上查得的试样溶液中的氧化锰的质量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$m_0$  ——标准曲线上查得的空白溶液中的氧化锰的质量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$m$  ——分取试料的质量,单位为克(g)。

## 16 五氧化二磷的测定 [ $w(\text{P}_2\text{O}_5) \leq 3\%$ ]

### 16.1 原理

试样用混合熔剂熔融,盐酸浸取,以铋盐为催化剂,用抗坏血酸、盐酸羟胺还原,加钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液显色。用分光光度计于波长 700 nm 处,测量其吸光度。

### 16.2 试剂

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

16.2.2 盐酸(1+2)。

16.2.3 盐酸(4+96)。

16.2.4 氢氧化钾溶液(30 g/L)。

16.2.5 抗坏血酸-盐酸羟胺-硝酸铋混合溶液:称取 2 g 硝酸铋溶于 20 mL 盐酸(1+1)中。另称取 25 g 抗坏血酸与 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。用时配制。

16.2.6 钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液:称取 10 g 钼酸铵与 20 g 酒石酸钾钠溶于 500 mL 水中。

16.2.7 对硝基酚溶液(1 g/L):用乙醇配制。

16.2.8 五氧化二磷标准溶液(含  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.1 mg/mL):称取 0.191 8 g 预先在 105 °C~110 °C 烘干 1 h 的磷



酸二氢钾质量分数(99.99%)置于烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

16.2.9 五氧化二磷标准溶液(含  $P_2O_5$  50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):移取 100.00 mL 五氧化二磷标准溶液(16.2.8)置于 200 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

16.2.10 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(16.2.8)置于 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

### 16.3 试料量

称取约 0.20 g 试料,精确至 0.000 1 g。

### 16.4 测定

16.4.1 将试料置于盛有 3 g~4 g 混合熔剂(16.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(16.2.1),盖上坩埚盖,并稍留缝隙,置于 800  $^{\circ}\text{C}$ ~900  $^{\circ}\text{C}$  高温炉中,逐渐升温,在 1 000  $^{\circ}\text{C}$ ~1 100  $^{\circ}\text{C}$  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,用水冲洗坩埚外壁,置于盛有 75 mL 盐酸(16.2.2)的 250 mL 烧杯中,加热浸取,洗出坩埚及盖,冷却至室温,移入 200 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

16.4.2 移取 20 mL 试样溶液(16.4.1),置于 50 mL 容量瓶中。

16.4.3 加 2 滴对硝基酚溶液(16.2.7),用氢氧化钾溶液(16.2.4)中和至黄色,再用盐酸(16.2.3)中和至无色,加 5 mL 盐酸(16.2.3),5 mL 抗坏血酸-盐酸羟胺-硝酸铋混合溶液(16.2.5),摇匀,加 5 mL 钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液(16.2.6),用水定容,摇匀,放置 20 min。

16.4.4 用 3 cm 吸收皿,用分光光度计于波长 700 nm 处,以空白试验溶液为参比测量其吸光度。若计算出五氧化二磷的质量分数大于 0.3%,需更换 0.5 cm 吸收皿重新进行测定。计算结果需符合表 12 中标准曲线规定的含量范围。

16.4.5 试样中含锆时,按照 GB/T 4984 中 EDTA 络合滴定法中的规定分离氧化锆(钪)后测定五氧化二磷。

表 12 按五氧化二磷的含量选择吸收皿

$w(P_2O_5)/\%$	$\leq 0.3$	$> 0.3 \sim 3.0$
吸收皿/cm	3	0.5
移取量/mL	20	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 五氧化二磷标准溶液(16.2.10),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加水至 20 mL,再按 16.4.3 步骤进行。用分光光度计于波长 700 nm 处,以试剂空白为参比,用 3 cm 吸收皿,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 五氧化二磷标准溶液(16.2.9),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加水至 20 mL,再按 16.4.3 步骤进行。用分光光度计于波长 700 nm 处,以试剂空白为参比,用 0.5 cm 吸收皿,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:

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

式中:

$w(\text{P}_2\text{O}_5)$  ——五氧化二磷的质量分数;

$m_1$  ——由标准曲线上查得的五氧化二磷的质量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$m$  ——分取试料的质量,单位为克(g)。

## 17 镁砂中游离氧化钙的测定

### 17.1 原理

在  $60\text{ }^\circ\text{C}\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ , 乙二醇与游离氧化钙生成弱碱性乙二醇钙, 以甲基橙为指示剂, 用盐酸滴定, 根据盐酸消耗的量计算游离氧化钙量。

### 17.2 试剂

17.2.1 乙二醇。

17.2.2 无水乙醇。

17.2.3 碳酸钠, 基准试剂。

17.2.4 盐酸标准滴定溶液的配制、标定和计算。

a) 配制: 用量杯量取 6 mL 盐酸(1+1), 置于 1 000 mL 容量瓶中, 用水定容。

b) 标定: 精确称取 1.907 8 g 已在  $130\text{ }^\circ\text{C}$  烘干 2 h 并冷却至室温的碳酸钠(17.2.3), 于 250 mL 烧杯中, 加 100 mL 水, 加热溶解, 冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀。移取 20.00 mL 上述溶液, 于 250 mL 锥形瓶中, 加 3 滴甲基橙指示剂(17.2.5), 用盐酸标准滴定溶液滴定至红色即为终点(反复加热煮沸, 流水冷却, 滴定至橙红色不变)。

c) 计算: 盐酸标准滴定溶液浓度按式(24)计算:

$$c(\text{HCl}) = \frac{1.9078V_1}{2 \times 105.99V_2} \quad \dots\dots\dots (24)$$

式中:

$c(\text{HCl})$  ——盐酸标准滴定溶液浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

$V_1$  ——移取碳酸钠标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$V_2$  ——滴定所消耗盐酸标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

1.907 8 ——碳酸钠溶液的浓度, 单位为(g/L);

105.99 ——碳酸钠的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol)。

17.2.5 甲基橙指示剂(1 g/L)。

### 17.3 试料量

称取约 1 g 试料, 精确至 0.000 1 g。

### 17.4 测定

将试料置于 150 mL 锥形瓶中, 加 25 mL 乙二醇(17.2.1), 在  $60\text{ }^\circ\text{C}\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$  的恒温磁力搅拌器上, 搅拌 20 min 取下, 趁热抽滤于 500 mL 锥形瓶中, 用无水乙醇(17.2.2)洗涤 4 次锥形瓶及残渣, 加 3 滴甲基橙指示剂(17.2.5)于滤液中, 用盐酸标准滴定溶液(17.2.4)滴定至橙红色即为终点。

## 17.5 分析结果的计算

游离氧化钙的质量分数按式(25)计算:

$$\omega(\text{F}\cdot\text{CaO}) = \frac{56.08 \times cV}{1000 \times m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (25)$$

式中:

$\omega(\text{F}\cdot\text{CaO})$  —— 游离氧化钙的质量分数;

$c$  —— 盐酸标准滴定溶液的准确浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$V$  —— 滴定所消耗盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$m$  —— 试料的质量,单位为克(g);

56.08 —— 氧化钙的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

## 18 EDTA 容量法测定氧化锆(钪)

按照 GB/T 4984 中 EDTA 络合滴定法的规定进行测定。

### 20.2 试剂与仪器

20.2.1 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。

20.2.2 盐酸(1+1),优级纯配制。

20.2.3 二氧化硅标准溶液(含  $\text{SiO}_2$  1.0 mg/mL):称取量为 0.200 0 g,配制步骤同 8.2.2.12。

20.2.4 氧化铝标准溶液(含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.0 mg/mL):称取量为 0.529 2 g,配制步骤同 9.1.2.9。

20.2.5 氧化铁标准溶液(含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.0 mg/mL):同 10.1.2.6。

20.2.6 二氧化钛标准溶液(含  $\text{TiO}_2$  1.0 mg/mL):称取 0.200 0 g 二氧化钛质量分数(不小于 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,用水定容,摇匀。

20.2.7 氧化钙标准溶液(含 CaO 1.0 mg/mL):称取量为 1.784 8 g,配制步骤同 12.1.2.4。

20.2.8 氧化钾标准溶液(含  $\text{K}_2\text{O}$  1.0 mg/mL):同 14.1.2.4。

20.2.9 氧化钠标准溶液(含  $\text{Na}_2\text{O}$  1.0 mg/mL):同 14.1.2.6。

20.2.10 氧化锰标准溶液(含 MnO 1.0 mg/mL):同 15.2.6。

20.2.11 五氧化二磷标准溶液(含  $\text{P}_2\text{O}_5$  1.0 mg/mL):称取量为 1.918 0 g,配制步骤同 16.2.8。

20.2.12 氧化锆标准溶液(含  $\text{ZrO}_2$  1.0 mg/mL):称取 0.200 0 g 预先在 1 000 °C 下灼烧 1 h 并于干燥器中冷却至室温的氧化锆质量分数(不小于 99.99%),置于盛有 2 g 混合熔剂(20.2.1)的铂坩埚中,再覆盖 2 g 混合熔剂,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于高温炉中熔融至透明,取出,旋转坩埚使熔融物均匀附

着于坩埚内壁,冷却。放入盛有 40 mL 盐酸(20.2.2)的烧杯中,加水 150 mL,加热浸取。用水洗出坩埚及盖,移入 200 mL 容量瓶中,用水定容摇匀。

20.2.13 三氧化二铬标准溶液(含  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  1.0 mg/mL):称取 1.935 0 g 在 110 °C 干燥 2 h 的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  质量分数(不小于 99.99%)用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

20.2.14 低浓度混合标准过渡溶液(含各氧化物元素 0.1 mg/mL/):分别准确移取 50 mL 二氧化硅(20.2.3)、氧化铝(20.2.4)、氧化铁(20.2.5)、二氧化钛(20.2.6)、氧化钙(20.2.7)、氧化钾(20.2.8)、氧化钠(20.2.9)、氧化锰(20.2.10)、五氧化二磷(20.2.11)、氧化锆(20.2.12)、三氧化二铬(20.2.13)标准溶液,放入 500 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。五氧化二磷和氧化锆分别配制,氧化钾、氧化钠单独配制。

20.2.15 氧化镁基体溶液(含  $\text{MgO}$  5 mg/mL):称取预先在 950 °C~1 000 °C 灼烧 1 h 的  $\text{MgO}$  5.0 g 置于 250 mL 烧杯中,加 40 mL 盐酸(20.2.2),加热溶解,冷却后定容 1 000 mL,摇匀。

20.2.16 氧化铝基体溶液(含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5 mg/mL):称取金属铝 2.5 g 置于 250 mL 烧杯中,盖上表面皿,加 40 mL 盐酸(20.2.2)加热溶解。冷却,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

20.2.17 试剂空白:称取混合熔剂(20.2.1)30 g 至烧杯中,加 20 mL 盐酸(20.2.2)溶解后移入 200 mL 容量瓶,用水定容,摇匀。绘制标准曲线加入量 20 mL。

### 20.3 试料量

称取约 0.20 g 试样,精确至 0.000 1 g。

### 20.4 分析试液的制备

20.4.1 将试料置于盛有 2 g 混合熔剂(20.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(20.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,升温至 1 050 °C~1 100 °C 熔融 5 min~15 min,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的 20 mL 盐酸(20.2.2)和 50 mL 水的 200 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷却至室温,移入 200 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。试样中同时含氧化锆和五氧化二磷时,按照 GB/T 4984 中 EDTA 络合滴定法含磷试料的处理方法进行锆磷的分离,分别测定氧化锆和五氧化二磷。

20.4.2 氧化钾、氧化钠分析溶液的制备:按照 14.1.4.2 步骤进行,得到待测溶液。

### 20.5 校准曲线的绘制

20.5.1 标准溶液系列。移取一组待测元素标准溶液至 200 mL 容量瓶(可参考附录 B 中示例的两条典型标准曲线),其基体和酸度应与试样溶液一致,用水定容,摇匀,转移至塑料瓶中存贮。以不加标准溶液的试样作为空白溶液,待测元素含量应在所做标准曲线范围内,系列标准溶液的数量不少于 3 个。氧化钾、氧化钠单独建立校准曲线。试样同时含氧化锆和五氧化二磷时,分别建立标准曲线。

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

20.5.2 校准曲线。把标准溶液系列依次雾化后引入电感耦合等离子体发射光谱仪内,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。

### 20.6 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,根据校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。

### 20.7 结果计算

氧化物的质量分数按式(26)计算:

$$w(M_xO_y) = \frac{(c_x - c_0)V}{m \times 10^6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (26)$$

式中：

- $w(M_xO_y)$ ——氧化物的质量分数；
- $c_x$ ——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试验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( $\text{mL}$ )；
- $m$ ——试料质量(或分取试料量),单位为克( $\text{g}$ )。

## 21 试验报告

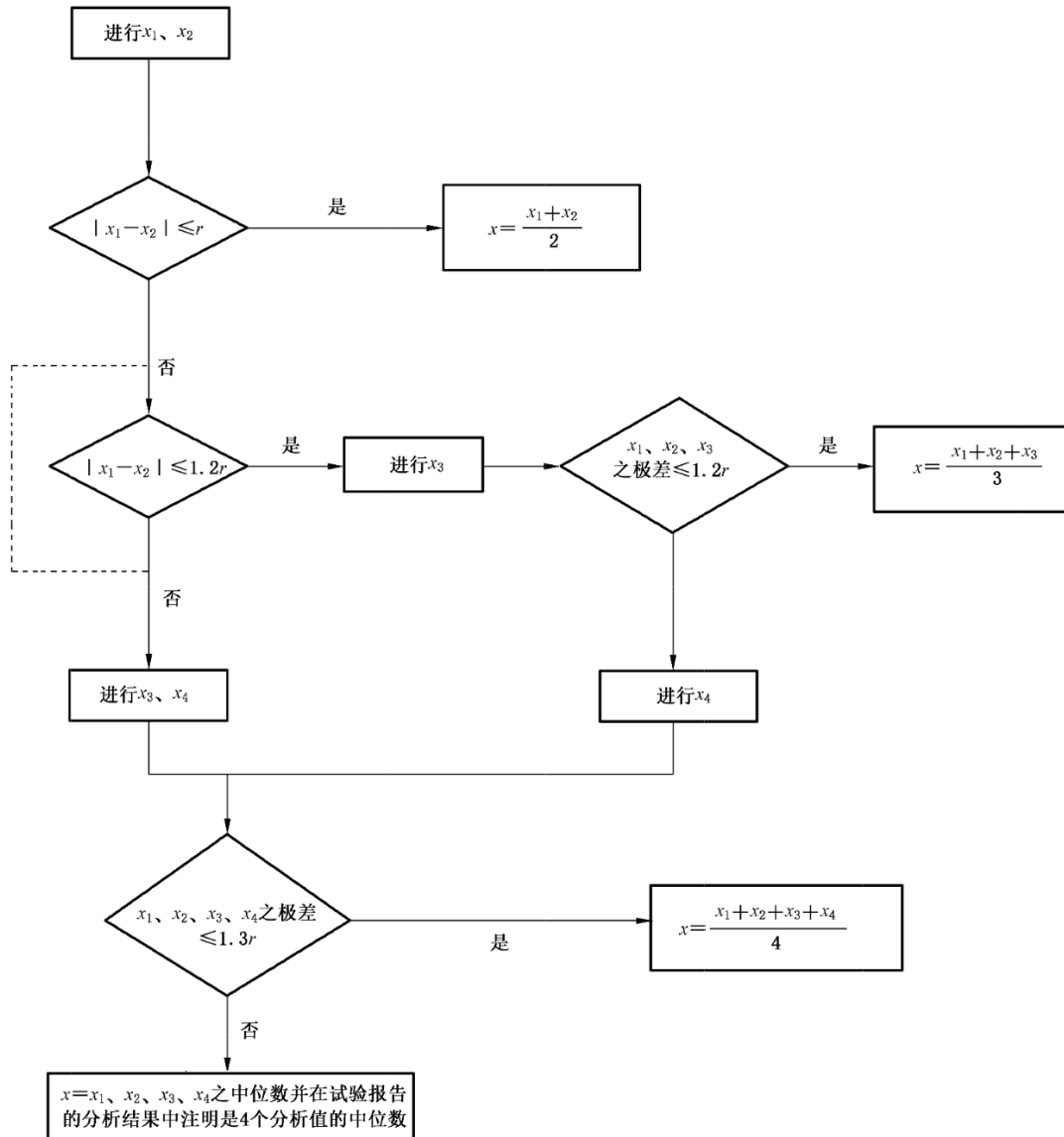
试验报告应至少包括以下内容：

- 委托单位；
- 试样名称；
- 分析结果；
- 本文件编号；
- 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)；
- 试验人员；
- 试验日期。



附录 A  
(规范性)  
分析值验收程序

分析值验收程序如图 A.1 所示。



注：此图为分析值的验收程序。 $x_i$ 为分析值( $i=1,2,3,4$ )。 $r$ 为分析值的允许差。

图 A.1 分析值验收程序

## 附录 B

(资料性)

## 电感耦合等离子发射光谱仪标准曲线

按照 20.5.1 中的方法,列出了两条典型的电感耦合等离子发射光谱仪分析用标准曲线,见表 B.1。

表 B.1 系列标准曲线示例

编号	所用标准溶液	移取量/mL	含量范围/%
1	低浓度标准溶液 (含各元素 0.1 mg/mL)	5	0~2.5
		10	
		15	
		20	
		25	
		40	
		50	