

ICS 81.080
Q 40



中华人民共和国国家标准

GB/T 5070—2015
代替 GB/T 5070—2007

含铬耐火材料化学分析方法

Chemical analysis of refractories containing chrome

2015-12-10 发布

2016-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国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 仪器和设备	2
4 试样制备	2
5 通则	2
6 试验报告	3
7 灼烧减量的测定	4
8 二氧化硅的测定	4
9 氧化铁的测定	6
10 氧化铝的测定	8
11 二氧化钛的测定	10
12 氧化钙的测定	11
13 氧化镁的测定	15
14 三氧化二铬的测定	18
15 氧化钾和氧化钠的测定	22
16 氧化锰的测定 [$w(\text{MnO}) \leq 1\%$]	24
17 氧化锆(铪)的测定(EDTA 容量法)	25
18 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、氧化锆的 测定(电感耦合等离子体发射光谱法) [$w(\text{M}_x\text{O}_y) \leq 15\%$]	27
附录 A (规范性附录) 分析值验收程序	30
附录 B (资料性附录) 电感耦合等离子体发射光谱仪标准曲线的建立	31

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 5070—2007《含铬耐火材料化学分析方法》，与 GB/T 5070—2007 相比，主要技术变化如下：

- 增加了氧化锆(钎)、五氧化二磷检测项目(见第 1 章)；
- 增加了氧化锆(钎)、五氧化二磷分析值允许差(见表 2)；
- 增加了氧化钾、氧化钠火焰光度计检测方法(见 15.2)；
- 增加了等离子体发射光谱法测定低含量元素方法(见第 18 章)；
- 增加了 EDTA 容量法测定氧化锆(钎)的方法(见第 17 章)；
- 增加了资料性附录,提供等离子体发射光谱仪工作的参考条件(见附录 B)。

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

本标准由全国耐火材料标准化技术委员会(SAC/TC 193)提出并归口。

本标准起草单位:中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司、中冶武汉冶金建筑研究院有限公司、北京利尔高温材料股份有限公司、浙江自立股份有限公司、山西省耐火材料产品质量监督检验站。

本标准主要起草人:曹海洁、牛俊高、高雄、杨红、翟耀杰、闫中广、梁献雷、朱珠、赵伟、王本辉、张周明、曾静、方斌祥、徐琳琳、康睿。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 5070—1985、GB/T 5070—2002、GB/T 5070—2007。

含铬耐火材料化学分析方法

1 范围

本标准规定了含铬耐火材料的化学分析。本标准分析的项目如下：

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

本标准适用于分析元素的测定范围见表1。

表1 测定范围

分析项目	范围(质量分数)/%	分析项目	范围(质量分数)/%
LOI	—	K_2O	≤ 2
SiO_2	≤ 10	Na_2O	≤ 1
Al_2O_3	2~97	MnO	≤ 3
Fe_2O_3	≤ 30	Cr_2O_3	≥ 1
TiO_2	≤ 5	P_2O_5	≤ 5
CaO	0.5~15	$\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2$	≤ 5
MgO	10~96		

2 规范性引用文件

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

- GB/T 4984 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 5070—2015

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 耐火原料和不定形耐火材料 取样

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 仪器和设备

3.1 天平(感量 0.1 mg)。

3.2 铂坩埚或瓷坩埚(30 mL)。

3.3 自动控温干燥箱。

3.4 高温炉:最高使用温度 ≥ 1100 °C,且能自动控温的箱式电炉。

3.5 分光光度计。

3.6 吸量管:GB/T 12808 A级。

3.7 滴定管:GB/T 12805 A级。

3.8 容量瓶:GB/T 12806 A级。

3.9 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。

3.10 火焰光度计。

3.11 电感耦合等离子发射光谱仪。

4 试样制备

4.1 采样

按 GB/T 10325 和 GB/T 17617 采集实验室样品。

4.2 制备

4.2.1 将实验室样品破碎至 6.7 mm 以下,按四分法缩分至约 100 g。

4.2.2 当合同另有取样约定或由于产品形式的限制,无法取得 ≥ 100 g 的实验室样品时,可以例外。

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

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

5 通则

5.1 测定次数

在重复性条件下测定 2 次。

5.2 空白试验

在重复性条件下做空白试验。

5.3 结果表述

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

5.4 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。

5.5 质量保证和控制

5.5.1 工作曲线应定期(不超过 3 个月)用标准物质校准一次。如果仪器维修或更换部件(如灯泡等),应重新绘制校准曲线,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 2 所规定分析值允许差的 0.7 倍时,应重新绘制校准曲线。

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	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO、TiO ₂ P ₂ O ₅ 、Zr(Hf)O ₂
≤ 0.1	0.05	—	—	0.03	—	—	—	0.01	0.01	0.02
$> 0.1 \sim \leq 0.5$		—	—	0.10	—	—	—	0.05	0.05	0.03
$> 0.5 \sim \leq 1$	0.10	0.10	—		0.14	—	—	0.10	0.10	0.05
$> 1 \sim \leq 2$		—	—	0.20	0.30	—	0.15	0.20	—	0.10
$> 2 \sim \leq 5$	0.20	0.20	0.25		—	—		—	—	—
$> 5 \sim \leq 10$		0.30	0.40	0.30	0.40	0.40	0.20	—	—	—
$> 10 \sim \leq 20$		—		0.30	0.60		0.30	—	—	—
$> 20 \sim \leq 50$	0.30	—	0.5	0.30	—	0.60	0.40	—	—	—
$> 50 \sim \leq 80$	0.40	—	0.6	—	—	0.70	0.50	—	—	—
> 80		—	0.7	—	—	0.80	0.60	—	—	—

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

5.5.2 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 所规定分析值允许差的 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 所规定分析值允许差的 0.7 倍时,则试样分析值有效,否则无效。

6 试验报告

试验报告应至少包括以下内容:

- a) 委托单位;
- b) 试样名称;

- c) 分析结果;
- d) 使用标准(GB/T 5070—2015);
- e) 与规定的分析步骤的差异(如有必要);
- f) 在试验中观察到的异常现象(如有必要);
- g) 试验日期。

7 灼烧减量的测定

按 GB/T 32179 中灼烧减量的规定进行。

8 二氧化硅的测定

8.1 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,加入乙二酸-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,于分光光度计波长 810 nm 或 690 nm 处,测其吸光度。

8.2 试剂

8.2.1 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 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。

8.2.3 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。

8.2.4 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。

8.2.5 盐酸(1+5)。

8.2.6 无水乙醇。

8.2.7 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 1.0 mg/mL):

称取 0.200 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧 2 h 并于干燥器中冷却至室温的二氧化硅($\geq 99.99\%$)于铂坩埚中,加入 2 g~3 g 无水碳酸钠,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 1 000 °C 高温炉中熔融 5 min~10 min,取出,冷却。置于盛有 100 mL 沸水的聚四氟乙烯烧杯中,低温加热浸取熔块至溶液清亮,用热水洗出坩埚及盖,冷却至室温。移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

8.2.8 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 0.1 mg/mL):

移取 10.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.2.7)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,用时配制。

8.2.9 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 50 $\mu\text{g/mL}$):

移取 50.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.2.8)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,用时配制。

8.2.10 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 5 $\mu\text{g/mL}$):

移取 10.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.2.9)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,用时配制。

8.3 试料量

称取约 0.10 g 试料,精确至 0.1 mg。

8.4 测定

8.4.1 将试料置于盛有 2 g 混合熔剂(8.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(8.2.1),盖上坩埚

盖并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,升温至 1 000 °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。

8.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的 60 mL 盐酸(8.2.5)的 200 mL 烧杯中,低温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,用水稀释至刻度,摇匀。

8.4.3 移取 10.00 mL 试液(8.4.2)[试样中 $w(\text{SiO}_2) > 6\%$ 时,则移取 5.00 mL 试液,加 5 mL 空白试液]于 100 mL 容量瓶中。

8.4.4 加入 10 mL 无水乙醇(8.2.6)、5 mL 钼酸铵溶液(8.2.2),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)。

8.4.5 加入 50 mL 乙酸-硫酸混合溶液(8.2.4),摇匀,放置 0.5 min~2 min,加入 5 mL 硫酸亚铁铵溶液(8.2.3),用水稀释至刻度,摇匀。

8.4.6 用合适的吸收皿(见表 3),于分光光度计波长 810 nm 或 690 nm 处,以空白试验溶液为参比测量其吸光度。

表 3 按二氧化硅的含量选择吸收皿

$w(\text{SiO}_2)/\%$	≤ 0.5	≤ 5	5~10
吸收皿/mm	30	10	5
标准曲线	8.5.1	8.5.2	8.5.3

8.5 标准曲线的绘制

8.5.1 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(8.2.10)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 盐酸(8.2.5),加水至 20 mL。以下按 8.4.4~8.4.5 操作。用 30 mm 吸收皿,于分光光度计波长 810 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

8.5.2 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(8.2.9),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 盐酸(8.2.5),加水至 20 mL。以下按 8.4.4~8.4.5 操作。用 10 mm 吸收皿,于分光光度计波长 690 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

8.5.3 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL、8.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.2.8),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 盐酸(8.2.5),加水至 20 mL。以下按 8.4.4~8.4.5 操作。用 5 mm 吸收皿,于分光光度计波长 690 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

8.6 分析结果的计算

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

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1}{mV_1/V} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 —— 由标准曲线查得的二氧化硅量的数值,单位为克(g);

m —— 试料质量的数值,单位为克(g);

V_1 —— 分取试液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V —— 试液总体积的数值,单位为毫升(mL)。

9 氧化铁的测定

9.1 邻二氮杂菲分光光度法(≤15%)

9.1.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀硫酸浸取,经 717 强碱性阴离子交换树脂静态交换,铬(VI)以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式吸附于树脂上,过滤后被分离。用盐酸羟胺将 Fe(III) 还原为 Fe(II),在弱酸性溶液中,Fe(II) 与邻二氮杂菲形成橙红色络合物,于分光光度计波长 510 nm 处测量其吸光度。

9.1.2 试剂

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

9.1.2.2 717 强碱性阴离子交换树脂:先将干树脂用水反复浸泡清洗,再用水浸泡过夜。用盐酸(0.5 mol/L~1 mol/L)浸泡 3 次,每次 1 h~2 h,再用水反复清洗,过滤,最后用水洗至无氯离子,备用。

9.1.2.3 盐酸羟胺溶液(100 g/L)。

9.1.2.4 邻二氮杂菲($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液(10 g/L):用乙醇(1+1)配制。

9.1.2.5 乙酸铵溶液(200 g/L)。

9.1.2.6 硫酸(1+1)。

9.1.2.7 硫酸(0.5+99.5)。

9.1.2.8 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 1 mg/mL):

称取 1.000 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氧化铁(99.99%),置于烧杯中,用少许水湿润,加入 40 mL 盐酸(1+1),低温加热溶解至溶液清亮,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

9.1.2.9 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 0.1 mg/mL):

移取 50.00 mL 氧化铁标准溶液(9.1.2.8),置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

9.1.2.10 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 10 μg/mL):

移取 10.00 mL 氧化铁标准溶液(9.1.2.9),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用时配制。

9.1.3 试料量

称取约 0.25 g 试料,精确至 0.1 mg。

9.1.4 测定

9.1.4.1 将试料放入盛有 4 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 高温炉中升温至 1 000 °C~1 100 °C 熔融 15 min~30 min,取出,旋转坩埚使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

9.1.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 20 mL 硫酸(9.1.2.6)和 100 mL 水的 250 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷却至室温,用水稀释至约 150 mL。

9.1.4.3 加入约 10 g~15 g 717 强碱性阴离子交换树脂(9.1.2.2),搅拌 3 min~5 min,立即过滤于 250 mL 容量瓶中,用硫酸(9.1.2.7)洗烧杯 3 次,洗树脂 8 次~10 次,然后用水稀释至刻度,摇匀。此滤液为试液 A,可供测 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2$ 使用。

9.1.4.4 移取 10.00 mL 试液 A(9.1.4.3)[$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) > 8\%$ 时,移取 5.00 mL 试液],置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL。

9.1.4.5 加入 5 mL 盐酸羟胺溶液(9.1.2.3), 5 mL 邻二氮杂菲溶液(9.1.2.4), 15 mL 乙酸铵溶液(9.1.2.5), 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置 30 min。

9.1.4.6 用合适的吸收皿(见表 4), 于分光光度计波长 510 nm 处, 以空白试验溶液为参比测量其吸光度。

表 4 按氧化铁的含量选择吸收皿

$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	≤ 1	1~15
吸收皿/mm	30	5
标准曲线	9.1.5.1	9.1.5.2

9.1.5 标准曲线的绘制

9.1.5.1 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(9.1.2.10), 分别置于一组 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至约 50 mL。以下按 9.1.4.5 进行, 用 30 mm 吸收皿, 于分光光度计波长 510 nm 处, 以试剂空白为参比测量其吸光度, 绘制标准曲线。

9.1.5.2 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 氧化铁标准溶液(9.1.2.9), 分别置于一组 100 mL 容量瓶(3.8)中, 用水稀释至 50 mL。以下按 9.1.4.5 进行, 用 5 mm 吸收皿, 于分光光度计波长 510 nm 处, 以试剂空白为参比测量其吸光度, 绘制标准曲线。

9.1.6 分析结果的计算

氧化铁量用质量分数 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 计, 数值以 % 表示, 按式(2)计算:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{mV_1/V} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_1 —— 由标准曲线查得的氧化铁质量的数值, 单位为毫克(mg);

m —— 试料的质量的数值, 单位为克(g);

V_1 —— 分取试液的体积的数值, 单位为毫升(mL);

V —— 试液总体积的数值, 单位为毫升(mL)。

9.2 EDTA 容量法(15%~30%)

9.2.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融, 稀硫酸浸取, 经 717 强碱性阴离子交换树脂静态交换, 铬(VI)以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式吸附于树脂上, 过滤后被分离。在 pH 值为 1.5~2.5 的酸性溶液中, 磺基水杨酸溶液与三价铁离子作用生成紫红色络合物, 这种络合物的稳定性远小于 EDTA 与三价铁络合物的稳定性, 根据 EDTA 标准溶液消耗的毫升数, 求得氧化铁的含量。

9.2.2 试剂

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

9.2.2.2 氨水(1+1)。

9.2.2.3 磺基水杨酸溶液(100 g/L)。

9.2.2.4 氧化铁基准溶液 [$c(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$]

称取 0.798 5 g 预先于 105 °C~110 °C 烘干 2 h 的氧化铁(99.99%)置于 250 mL 烧杯中, 加少量水

和 40 mL 盐酸(1+1),低温加热溶解,冷却至室温后,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

9.2.2.5 EDTA 标准滴定溶液 [$c(\text{EDTA})=0.025 \text{ mol/L}$]:

- a) 配制:称取 9.3 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 10.00 mL 氧化铁基准溶液(9.2.2.4)分别置于 300 mL 烧杯中,用水稀释至 50 mL,滴加氨水(9.2.2.2)使溶液 pH=2.0~2.2(用精密 pH 试纸检测),然后加 10 滴磺基水杨酸溶液(9.2.2.3),加热至 50 °C~60 °C,用 EDTA 标准滴定溶液(9.2.2.5)缓慢滴定至试液由紫红色变为亮黄色即为终点。3 份氧化铁基准溶液所用 EDTA 标准滴定溶液体积的极差 ≤0.10 mL时,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用物质的当量浓度 $c(\text{EDTA})$ 计,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(3)计算,保留 4 位有效数字:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{c_1 V_1}{V_2} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- c_1 —— 氧化铁基准溶液(9.2.2.4)浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 —— 移取氧化铁基准溶液(9.2.2.4)体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_2 —— 滴定氧化铁基准溶液所用 EDTA 标准滴定溶液(9.2.2.5)体积的平均值,单位为毫升(mL)。

9.2.2.6 精密试纸:pH 值为 1.4~3.0。

9.2.3 测定

9.2.3.1 移取 50.00 mL 试液 A(9.1.4.3),置于 400 mL 烧杯中,加 3 滴~5 滴硝酸(9.2.2.1),煮沸 1 min,取下冷却。

9.2.3.2 滴加氨水(9.2.2.2)使溶液 pH=2.0~2.2(用精密 pH 试纸检测),加 10 滴磺基水杨酸溶液(9.2.2.3),低温加热至 50 °C~60 °C,用 EDTA 标准滴定溶液(9.2.2.5)缓慢滴定至试液由紫红色变为亮黄色即为终点。

9.2.4 分析结果的计算

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

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{159.692 \times c [(V - V_0) / 1\ 000]}{m_1} \times 100\% \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- c —— EDTA 标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V —— 滴定试液所用 EDTA 标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 —— 滴定空白所用 EDTA 标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- m_1 —— 分取试料质量的数值,单位为克(g);
- 159.692 —— Fe_2O_3 摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

10 氧化铝的测定

10.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀硫酸浸取,经 717 强碱性阴离子交换树脂静态交换,铬(VI)以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式吸附于树脂上,过滤后被分离。钛用苦杏仁酸掩蔽。在过量 EDTA 存在下,调 pH 值为

3~4,加热使铝、铁等离子与 EDTA 络合,加入 pH=5.5 的六次甲基四胺缓冲溶液,以二甲酚橙为指示剂,先用乙酸锌标准滴定溶液滴定过量的 EDTA,再用氟盐取代与铝络合的 EDTA,最后用乙酸锌标准滴定溶液滴定取代出的 EDTA,求得氧化铝量。

10.2 试剂

10.2.1 氟化铵。

10.2.2 苯羟乙酸(苦杏仁酸)溶液(100 g/L):微热溶解。

10.2.3 六次甲基四胺缓冲溶液(pH=5.5):称取 200 g 六次甲基四胺于烧杯中,加水溶解,加 40 mL 盐酸($\rho=1.19$ g/mL),加水至 1 000 mL 混匀。

10.2.4 EDTA 溶液(10 g/L)。

10.2.5 氨水($\rho=0.90$ g/mL)。

10.2.6 氧化铝基准溶液[$c(1/2Al_2O_3)=0.02$ mol/L]:

称取 0.539 6 g 金属铝(99.99%),置于聚四氟乙烯烧杯中,加 20 mL 水及 4 g~5 g 氢氧化钠,待溶解完全后,加入盐酸至呈酸性,再过加 10 mL,加热煮沸 1 min~2 min 至溶液清亮,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

10.2.7 乙酸锌标准滴定溶液{ $c[Zn(CH_3COO)_2]=0.01$ mol/L 和 $c[Zn(CH_3COO)_2]=0.02$ mol/L}:

a) 配制:按表 5 规定量称取乙酸锌,分别溶于 1 000 mL 水中,用冰乙酸调至溶液 pH 值为 5.5~6.0。

表 5 乙酸锌称量表

$c[Zn(CH_3COO)_2]/(mol/L)$	乙酸锌[$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$]/g
0.01	2.2
0.02	4.4

b) 标定:按表 6 规定量移取 3 份氧化铝基准溶液(10.2.6)分别置于 400 mL 烧杯中,加相应量的 EDTA 溶液(10.2.4),加水至约 100 mL,加热至 70 °C~80 °C,加 2 滴~3 滴溴酚蓝溶液(10.2.8),用氨水(10.2.5)调至溶液刚呈蓝色,加热煮沸 3 min~5 min,取下冷却至室温,以下按 10.3.2~10.3.3 操作,记下第 2 次滴定所用乙酸锌标准滴定溶液(10.2.7)的体积。3 份氧化铝基准溶液所用乙酸锌标准溶液体积的极差 ≤ 0.10 mL 时,取其平均值。否则,应重新标定。

表 6 标定加液量表

$c[Zn(CH_3COO)_2]/(mol/L)$	氧化铝基准溶液(10.2.6)/mL	加 EDTA 溶液(10.2.4)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用物质的量浓度 $c[Zn(CH_3COO)_2]$ 计,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(5)计算,保留 4 位有效数字:

$$c[Zn(CH_3COO)_2] = \frac{c_1 V_1}{V_2} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

c_1 ——氧化铝基准溶液(10.2.6)浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——移取氧化铝基准溶液(10.2.6)体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定氧化铝基准溶液所用乙酸锌标准滴定溶液(10.2.7)体积的平均值,单位为毫升(mL)。

10.2.8 溴酚蓝溶液(1 g/L)。

10.2.9 二甲酚橙溶液(5 g/L),贮存于棕色瓶中。

10.3 测定

10.3.1 移取 100.00 mL 试液 A(9.1.4.3),置于 400 mL 烧杯中,加 10 mL 苯羟乙酸溶液(10.2.2),搅拌后加足量 EDTA 溶液(10.2.4),并过量 5 mL~10 mL,加热至 70 °C~80 °C,加 2 滴溴酚蓝溶液(10.2.8),用氨水(10.2.5)调至溶液刚呈蓝色,加热煮沸 3 min~5 min,取下冷却至室温。

10.3.2 加 15 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(10.2.3),加 3 滴二甲酚橙溶液(10.2.9),用乙酸锌标准滴定溶液(10.2.7)滴至试液由黄色变为红色为终点(不记读数)。

10.3.3 加氟化铵(10.2.1)1 g,搅匀,煮沸 3 min~5 min,冷却至室温,补加 2 滴二甲酚橙溶液(10.2.9),用乙酸锌标准滴定溶液(10.2.7)[试样中 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 3\%$ 时,用 0.01 mol/L 的标准滴定溶液; $w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 3\%$ 时,用 0.02 mol/L 的标准滴定溶液]滴定至试液变为红色即为终点。

10.4 分析结果的计算

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

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{101.961 \times c [(V_1 - V_0) / 1\ 000]}{2m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

- c ——乙酸锌标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 ——滴定试液所用乙酸锌标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 ——滴定空白所用乙酸锌标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- m_1 ——分取试料质量的数值,单位为克(g);
- 101.961 —— Al_2O_3 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

11 二氧化钛的测定

11.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀硫酸浸取,经 717 强碱性阴离子交换树脂静态交换,铬(VI)以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式吸附于树脂上,过滤后被分离。三价铁的干扰,加入抗坏血酸消除。在强酸性介质中钛(IV)与二安替比林甲烷形成黄色络合物,于分光光度计波长 390 nm 处测量其吸光度。

11.2 试剂

11.2.1 抗坏血酸溶液(20 g/L):现用现配。

11.2.2 二安替比林甲烷溶液(50 g/L):用盐酸(1+23)配制。

11.2.3 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 0.1 mg/mL):

称取 0.100 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧 1 h 并于干燥器中冷却至室温的二氧化钛($\geq 99.99\%$),置于铂坩埚中,加入 5 g~8 g 焦硫酸钾,置于高温炉中,逐渐升温至 700 °C~800 °C 熔融,熔融物用 200 mL 硫酸(1+9)加热溶解,冷却至室温后移入 1 000 mL 容量瓶(3.8)中,用硫酸(5+95)稀释至刻度,摇匀。

11.2.4 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$):

移取 50.00 mL 二氧化钛标准溶液(11.2.3)置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

11.2.5 盐酸(1+1)。

11.3 测定

11.3.1 移取 10.00 mL 试液 A(9.1.4.3)[当试样中 $w(\text{TiO}_2) < 0.1\%$ 时,移取 20.00 mL]于 50 mL 容量

瓶中。

11.3.2 加入 5 mL 抗坏血酸溶液(11.2.1),再加入 6 mL 二安替比林甲烷溶液(11.2.2)、12 mL 盐酸(11.2.5),用水稀释至刻度,摇匀,放置 40 min。

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

11.4 标准曲线的绘制

移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 二氧化钛标准溶液(11.2.4),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,以下按 11.3.2 进行,用 30 mm 吸收皿,于分光光度计波长 390 nm 处,以试剂空白为参比测量其吸光度,绘制标准曲线。

11.5 分析结果的计算

二氧化钛量用质量分数 $w(\text{TiO}_2)$ 计,数值以 % 表示,按式(7)计算:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{mV_1/V} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

m_1 ——由标准曲线查得的二氧化钛质量的数值,单位为微克(μg);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

V_1 ——分取试液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——试液总体积的数值,单位为毫升(mL)。

12 氧化钙的测定

12.1 EDTA 容量法

12.1.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取,用乙醇还原高价铬,以六次甲基四胺二次分离铁、铝、铬、钛等。取部分滤液,用三乙醇胺掩蔽干扰元素,加氢氧化钠使试液 pH 值约为 13,以钙指示剂指示,用 EDTA 标准滴定溶液滴定氧化钙量。

12.1.2 试剂

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

12.1.2.2 氢氧化钾溶液(300 g/L):贮存于塑料瓶中。

12.1.2.3 六次甲基四胺溶液(300 g/L)。

12.1.2.4 六次甲基四胺溶液(10 g/L)。

12.1.2.5 氢氧化钠溶液(200 g/L):贮存于塑料瓶中。

12.1.2.6 盐酸(1+1)。

12.1.2.7 盐酸(2+98)。

12.1.2.8 乙醇。

12.1.2.9 三乙醇胺溶液(1+10)。

12.1.2.10 氧化镁溶液(10 g/L):称取 1 g 氧化镁(99.99%)于烧杯中,加少量水,滴加 10 mL 盐酸(12.1.2.6)加热煮沸溶解,用水稀释至 100 mL。

12.1.2.11 氧化钙基准溶液 [$c(\text{CaO})=0.01 \text{ mol/L}$]:

称取 1.000 9 g 预先在 105 °C~110 °C 烘干 2 h 并于干燥器中冷却至室温的碳酸钙(不小于 99.99%),

置于 400 mL 烧杯中,加少量水,盖上表面皿,沿杯嘴慢慢加入 10 mL 盐酸(12.1.2.6),加热溶解并煮沸,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

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

- a) 配制:称取乙二胺四乙酸二钠(EDTA) 3.72 g 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 25.00 mL 氧化钙基准溶液(12.1.2.11),分别置于 400 mL 烧杯中,加 3 滴~4 滴氧化镁溶液(12.1.2.10),加水至约 250 mL,加 5 mL 三乙醇胺溶液(12.1.2.9),搅拌后加 20 mL 氢氧化钠溶液(12.1.2.5)及少量钙指示剂(12.1.2.14),用 EDTA 标准滴定溶液(12.1.2.12)滴定至溶液由红色变为纯蓝色为终点。3 份氧化钙基准溶液所用 EDTA 标准滴定溶液体积的极差 $\leq 0.10 \text{ mL}$ 时,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以物质的量浓度 $c(\text{EDTA})$ 计,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(8)计算,保留 4 位有效数字:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{c_1 V_1}{V_2} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

c_1 ——氧化钙基准溶液(12.1.2.11)浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——移取氧化钙基准溶液(12.1.2.11)体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定氧化钙基准溶液所用 EDTA 标准滴定溶液(12.1.2.12)体积的平均值,单位为毫升(mL)。

12.1.2.13 刚果红试纸。

12.1.2.14 钙指示剂:称取 1.0 g 钙指示剂(或钙试剂羧酸钠盐)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。

12.1.3 试料量

称取约 0.20 g 试样,精确至 0.1 mg。

12.1.4 测定

12.1.4.1 将试料置于盛有 3 g~4 g 混合熔剂(12.1.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 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 1 000 °C~1 100 °C 熔融 15 min~30 min,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

12.1.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,置于盛有 30 mL 盐酸(12.1.2.6)、60 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(12.1.2.7)洗出坩埚及盖,加 20 mL 乙醇(12.1.2.8),煮沸 5 min,冷却至室温。

12.1.4.3 向溶液中投入一小块刚果红试纸(12.1.2.13)用氢氧化钾溶液(12.1.2.2)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(12.1.2.3)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。

12.1.4.4 氢氧化物沉淀用中速定性滤纸过滤,用热六次甲基四胺溶液(12.1.2.4)洗烧杯 2 次~3 次,沉淀 5 次~6 次,滤液用 500 mL 容量瓶承接。

12.1.4.5 打开滤纸将其贴于原烧杯壁上,以 10 mL 盐酸(12.1.2.6)将沉淀溶解,用热的稀盐酸(12.1.2.7)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。

12.1.4.6 用氢氧化钾溶液(12.1.2.2)中和大部分酸,再加六次甲基四胺溶液(12.1.2.3)至沉淀产生,过量 15 mL,在约 70 °C 保温 10 min。

12.1.4.7 再次用中速滤纸过滤,洗涤,两次滤液合并。冷却至室温,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液为

试液 B(该试液可供钙、镁分析使用)。

12.1.4.8 移取 100.00 mL 试液 B(12.1.4.7),置于 400 mL 烧杯中,加水至 250 mL,加 5 mL 三乙醇胺溶液(12.1.2.9),搅拌后加 20 mL 氢氧化钠溶液(12.1.2.5)及少量钙指示剂(12.1.2.14),用 EDTA 标准滴定溶液(12.1.2.12)滴定至试液由红色变为纯蓝色即为终点。

12.1.5 分析结果的计算

氧化钙量用质量分数 $w(\text{CaO})$ 计,数值以 % 表示,按式(9)计算:

$$w(\text{CaO}) = \frac{56.079 \times c [(V - V_0) / 1\ 000]}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

- c —— EDTA 标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V —— 滴定试液所用 EDTA 标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 —— 滴定空白所用 EDTA 标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- m_1 —— 分取试料质量的数值,单位为克(g);
- 56.079 —— CaO 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

12.2 EGTA 容量法

12.2.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取,用乙醇还原高价铬,以六次甲基四胺二次分离铁、铝、铬、钛等。取部分滤液,加过量 EGTA 标准滴定溶液,在 pH 值大于 13 时加钙黄绿素-茜素混合指示剂,用氧化钙基准溶液进行返滴并过量,再以 EGTA 标准滴定溶液回滴过量的氧化钙。

12.2.2 试剂

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 氢氧化钾溶液(300 g/L):贮存于塑料瓶中。

12.2.2.3 六次甲基四胺溶液(300 g/L)。

12.2.2.4 六次甲基四胺溶液(10 g/L)。

12.2.2.5 盐酸(1+1)。

12.2.2.6 盐酸(2+98)。

12.2.2.7 乙醇。

12.2.2.8 三乙醇胺溶液(1+10)。

12.2.2.9 氧化钙基准溶液[$c(\text{CaO})=0.01$ mol/L]:

称取 1.000 9 g 预先在 105 °C~110 °C 烘干 1 h 并于干燥器中冷却至室温的碳酸钙($\geq 99.99\%$),置于 400 mL 烧杯中,加少量水,盖上表面皿,沿杯嘴慢慢加入 10 mL 盐酸(12.2.2.5),加热溶解并煮沸,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶(3.8)中,用水稀释至刻度,摇匀。

12.2.2.10 EGTA 标准滴定溶液(0.01 mol/L):

a) 配制:称取乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA)3.8 g,置于 250 mL 烧杯中,分次加适量氢氧化钾溶液(12.2.2.2)稍加热至刚好溶解,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

b) 标定:移取 3 份 25.00 mL 氧化钙基准溶液(12.2.2.9),分别置于 250 mL 烧杯中,加 50 mL 水、10 mL 氢氧化钾溶液(12.2.2.2),加少量钙黄绿素-茜素混合指示剂(12.2.2.12),以 EGTA 标准滴定溶液(12.2.2.10)滴定(滴定台底座与背景用黑色衬托)至绿色荧光消失,呈现稳定的红紫

色即为终点。3份氧化钙基准溶液所用 EGTA 标准滴定溶液体积的极差 ≤ 0.10 mL 时,取其平均值。否则,应重新标定。

- c) 计算:EGTA 标准滴定溶液的浓度用物质的量浓度 $c(\text{EGTA})$ 计,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(10)计算,保留 4 位有效数字:

$$c(\text{EGTA}) = \frac{c_1 V_1}{V_2} \dots\dots\dots(10)$$

式中:

c_1 ——氧化钙基准溶液(12.2.2.9)浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——移取氧化钙基准溶液(12.2.2.9)体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定氧化钙基准溶液所用 EGTA 标准滴定溶液(12.2.2.10)体积的平均值,单位为毫升(mL)。

12.2.2.11 刚果红试纸

12.2.2.12 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。

12.2.3 试料量

称取约 0.20 g 试样,精确至 0.1 mg。

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 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 1 000 °C~1 100 °C 熔融 15 min~30 min,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

12.2.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,置于盛有 30 mL 盐酸(12.2.2.5)、60 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(12.2.2.6)洗出坩埚及盖,加 20 mL 乙醇(12.2.2.7),煮沸 5 min,冷却至室温。

12.2.4.3 向溶液中投入一小块刚果红试纸(12.2.2.11)用氢氧化钾溶液(12.2.2.2)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(12.2.2.3)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。

12.2.4.4 氢氧化物沉淀用中速定性滤纸过滤,用热六次甲基四胺溶液(12.2.2.4)洗烧杯 2 次~3 次,沉淀 5 次~6 次,滤液用 500 mL 容量瓶承接。

12.2.4.5 打开滤纸将其贴于原烧杯壁上,以 10 mL 盐酸(12.2.2.5)将沉淀溶解,用热稀盐酸(12.2.2.6)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。

12.2.4.6 用氢氧化钾溶液(12.2.2.2)中和大部分酸,再加六次甲基四胺溶液(12.2.2.3)至沉淀产生,过量 15 mL,在约 70 °C 保温 10 min。

12.2.4.7 再次用中速滤纸过滤,洗涤,两次滤液合并。冷却至室温,用水稀释至刻度,摇匀(该试液可供钙、镁分析使用)。

12.2.4.8 移取 100.00 mL 试液(12.2.4.7)或试液 B(12.1.4.7),[试样中 $w(\text{CaO}) < 1\%$ 时,分取 200.00 mL],置于 400 mL 烧杯中,加 50 mL 水稀释,加 1 mL 三乙醇胺溶液(12.2.2.8),按试样的钙含量加 EGTA 标准滴定溶液(12.2.2.10),并过量 5 mL~10 mL(记下读数 V_1),加 12 mL 氢氧化钾溶液(12.2.2.2),放置 20 min~30 min,加少量钙黄绿素-茜素混合指示剂(12.2.2.12),用氧化钙基准溶液(12.2.2.9)滴定至试液呈现稳定的绿色荧光,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(12.2.2.12),用 EGTA 标准滴定溶液(12.2.2.10)在黑色背景下滴定至试液呈现粉紫色即为终点(记下读数 V_3)。

12.2.5 分析结果的计算

氧化钙量用质量分数 $w(\text{CaO})$ 计,数值以 % 表示,按式(11)计算:

$$w(\text{CaO}) = \frac{[c(V_1 + V_3 - V_0) / 1\,000 - c_1(V_2 / 1\,000)] \times 56.079}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

- c ——EGTA 标准滴定溶液(12.2.2.10)浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- c_1 ——氧化钙基准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 ——加入 EGTA 标准滴定溶液(12.2.2.10)体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_2 ——回滴所用的氧化钙基准溶液(12.2.2.9)体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_3 ——返滴所用的 EGTA 标准滴定溶液(12.2.2.10)体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 ——滴定空白所用的 EGTA 标准滴定溶液(12.2.2.10)体积的数值,单位为毫升(mL);
- m_1 ——分取试料质量的数值,单位为克(g);
- 56.079 ——CaO 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 容量法

13.1.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取,用乙醇还原高价铬,以六次甲基四胺二次分离铁、铝、铬、钛等。取部分滤液,用三乙醇胺掩蔽干扰元素,加氨性缓冲溶液(pH=10),以铬黑 T 指示,用 EDTA 标准滴定溶液滴定氧化钙、氧化镁含量,计算出氧化镁量。

13.1.2 试剂

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

13.1.2.2 三乙醇胺溶液(1+10)。

13.1.2.3 氧化镁基准溶液[$c(\text{MgO})=0.025$ 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($\geq 99.99\%$),置于 250 mL 烧杯中,加少量水,盖上表面皿,由杯嘴慢慢加入 10 mL 盐酸(1+1),加热煮沸溶解,冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶(3.8)中,用水稀释至刻度,摇匀。

13.1.2.4 EDTA 标准滴定溶液[$c(\text{EDTA})=0.025$ mol/L]:

- a) 配制:称取 9.3 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 40.00 mL 氧化镁基准溶液(13.1.2.3),分别置于 400 mL 烧杯中,加水至约 250 mL,加 5 mL 三乙醇胺溶液(13.1.2.2),搅拌后加 15 mL 氨性缓冲溶液(13.1.2.1)及少许铬黑 T 指示剂(13.1.2.5),用 EDTA 标准滴定溶液(13.1.2.4)滴定至溶液由红色变为蓝色即为终点。3 份氧化镁基准溶液所用 EDTA 标准滴定溶液体积的极差 ≤ 0.10 mL 时,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用物质的量浓度 $c(\text{EDTA})$ 计,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(12)计算,保留 4 位有效数字:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{c_1 V_1}{V_2} \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

c_1 ——氧化镁基准溶液(13.1.2.3)浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——移取氧化镁基准溶液(13.1.2.3)体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定氧化镁基准溶液所用 EDTA 标准滴定溶液(13.1.2.4)体积的平均值,单位为毫升(mL)。

13.1.2.5 铬黑 T 指示剂:称取 1.0 g 铬黑 T 与 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 试液 B(12.1.4.7)或试液(12.2.4.7),置于 400 mL 烧杯中,加水至约 250 mL,加 5 mL 三乙醇胺溶液(13.1.2.2),搅拌后加 15 mL 氨性缓冲溶液(13.1.2.1)及少许铬黑 T 指示剂(13.1.2.5),用 EDTA 标准滴定溶液(13.1.2.4)滴定至试液由红色变为蓝色即为终点。

13.1.4 分析结果的计算

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

$$w(\text{MgO}) = \frac{40.311 \times c [(V_1 - V_0) / 1\ 000]}{m_1} \times 100\% - w(\text{CaO}) \times 0.718\ 7 \dots\dots\dots (13)$$

式中:

c ——EDTA 标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定钙镁含量所用的 EDTA 标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

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

m_1 ——分取试料质量的数值,单位为克(g);

$w(\text{CaO})$ ——试样中氧化钙含量的质量百分数, %;

40.311 ——MgO 摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol);

0.718 7 ——MgO 与 CaO 摩尔质量之比。

13.2 CyDTA 容量法

13.2.1 原理

试样用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,稀盐酸浸取,用乙醇还原高价铬,以六次甲基四胺二次分离铁、铝、铬、钛等。取部分滤液,加过量 EGTA 掩蔽钙,以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合溶液作指示剂,用 CyDTA 标准滴定溶液滴定至试液变为蓝绿色即为终点。

13.2.2 试剂

13.2.2.1 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。

13.2.2.2 氢氧化钾溶液(300 g/L):贮存于塑料瓶中。

13.2.2.3 六次甲基四胺溶液(300 g/L)。

13.2.2.4 六次甲基四胺溶液(10 g/L)。

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

13.2.2.6 盐酸(1+1)。

13.2.2.7 盐酸(2+98)。

13.2.2.8 乙醇。

13.2.2.9 三乙醇胺溶液(1+10)。

13.2.2.10 EGTA 溶液(3.8 g/L):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,低温加热,搅拌下滴加氢氧化钾溶液(13.2.2.2)至刚好溶解,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

13.2.2.11 氧化镁基准溶液[$c(\text{MgO})=0.025 \text{ mol/L}$]:

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($\geq 99.99\%$),置于 250 mL 烧杯中,加少量水,盖上表面皿,由杯嘴慢慢加入 10 mL 盐酸(13.2.2.6),加热煮沸溶解,冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶(3.8)中,用水稀释至刻度,摇匀。

13.2.2.12 CyDTA 标准滴定溶液[$c(\text{CyDTA})=0.025 \text{ mol/L}$]:

- a) 配制:称取 9.1 g 环己二胺四乙酸(CyDTA),置于 250 mL 烧杯中,分次加适量氢氧化钾溶液(13.2.2.2)加热到刚溶,取下,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- b) 标定:移取 3 份 40.00 mL 氧化镁基准溶液(13.2.2.11),分别置于 400 mL 烧杯中,加约 100 mL 沸水,加 10 mL 氨性缓冲溶液(13.2.2.5),加 2 滴酸性铬蓝 K 指示剂(13.2.2.14)与 6 滴萘酚绿 B 指示剂(13.2.2.15),用 CyDTA 标准滴定溶液(13.2.2.12)滴定至试液红色消失变为蓝绿色即为终点。3 份氧化镁基准溶液所消耗 CyDTA 标准滴定溶液体积的极差 $\leq 0.10 \text{ mL}$ 时,取其平均值。否则,应重新标定。
- c) 计算: CyDTA 标准滴定溶液的浓度用物质的量浓度 $c(\text{CyDTA})$ 计,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(14)计算,保留 4 位有效数字:

$$c(\text{CyDTA}) = \frac{c_1 V_1}{V_2} \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中:

c_1 ——氧化镁基准溶液(13.2.2.11)浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——移取氧化镁基准溶液(13.2.2.11)体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定氧化镁基准溶液所用 CyDTA 标准滴定溶液(13.2.2.12)体积的平均值,单位为毫升(mL)。

13.2.2.13 刚果红试纸。

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

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

13.2.3 试料量

称取约 0.20 g 试料,精确至 0.1 mg。

13.2.4 测定

13.2.4.1 将试料置于盛有 3 g~4 g 混合熔剂(13.2.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(13.2.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中,升温至 1 000 °C~1 100 °C 熔融 15 min~30 min,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

13.2.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,置于盛有 30 mL 盐酸(13.2.2.6)、60 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(13.2.2.7)洗出坩埚及盖,加 20 mL 乙醇(13.2.2.8),煮沸 5 min,冷却至室温。

13.2.4.3 向溶液中投入一小块刚果红试纸(13.2.2.13)用氢氧化钾溶液(13.2.2.2)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(13.2.2.3)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。

13.2.4.4 氢氧化物沉淀用中速定性滤纸过滤,用热六次甲基四胺溶液(13.2.2.4)洗烧杯 2 次~3 次,沉

淀 5 次~6 次,滤液用 500 mL 容量瓶承接。

13.2.4.5 打开滤纸将其贴于原烧杯壁上,以 10 mL 盐酸(13.2.2.6)将沉淀溶解,用热稀盐酸(13.2.2.7)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。

13.2.4.6 用氢氧化钾溶液(13.2.2.2)中和大部分酸,再加六次甲基四胺溶液(13.2.2.3)至沉淀产生,过量 15 mL,在约 70 °C 保温 10 min。

13.2.4.7 再次用中速滤纸过滤,洗涤,两次滤液合并。冷却至室温,用水稀释至刻度,摇匀(该试液可供钙、镁分析使用)。

13.2.4.8 移取 100.00 mL 试液(13.2.4.7)或移取试液 B(12.1.4.7),置于 400 mL 烧杯中,加约 150 mL 的沸水,加 5 mL 三乙醇胺溶液(13.2.2.9),搅拌后加 10 mL 氨性缓冲溶液(13.2.2.5),加足量的 EGTA 溶液(13.2.2.10),以络合试液中的 Ca(II)并过量 0.5 mL,加 2 滴酸性铬蓝 K 指示剂溶液(13.2.2.14)、6 滴萘酚绿 B 指示剂溶液(13.2.2.15),用 CyDTA 标准滴定溶液(13.2.2.12)滴定至试液变为蓝绿色即为终点。

13.2.5 分析结果的计算

氧化镁量用质量分数 $w(\text{MgO})$ 计,数值以 % 表示,按式(15)计算:

$$w(\text{MgO}) = \frac{40.311 \times c [(V_1 - V_0) / 1\ 000]}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中:

- c —— CyDTA 标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 —— 滴定试液所用的 CyDTA 标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 —— 滴定空白所用的 CyDTA 标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- m_1 —— 分取试料质量的数值,单位为克(g);
- 40.311 —— MgO 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

14 三氧化二铬的测定

14.1 碱熔法

试样分解后,可以采用直接滴定法和返滴定法。

14.1.1 原理(返滴定法)

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。

14.1.2 试剂

14.1.2.1 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。

14.1.2.2 硝酸银溶液(10 g/L)。

14.1.2.3 硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液(10 g/L)。

14.1.2.4 过硫酸铵溶液(250 g/L)。

14.1.2.5 氯化钠溶液(100 g/L)。

14.1.2.6 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 水中,再加入 150 mL 磷酸混匀。

14.1.2.7 硫酸(1+1)。

14.1.2.8 重铬酸钾基准溶液 [$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.05\ \text{mol/L}$]:

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(≥99.99%), 溶于 500 mL 水中, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

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

- 配制: 称取 20 g 硫酸亚铁铵 $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 溶于含有 100 mL 硫酸(14.1.2.7) 的水中, 用水稀释至 1000 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(14.1.2.9), 分别置于 400 mL 烧杯中, 加入 200 mL 水、20 mL 硫酸(14.1.2.7)、15 mL 硫酸-磷酸混合溶液(14.1.2.6)、0.5 mL 二苯胺磺酸钠溶液(14.1.2.10), 立即用重铬酸钾基准溶液(14.1.2.8)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≤0.10 mL 时, 取其平均值。否则, 应重新标定。
- 空白的测定: 移取 5.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液(14.1.2.9), 置于 400 mL 烧杯中, 加入 200 mL 水、20 mL 硫酸(14.1.2.7)、15 mL 硫酸-磷酸混合溶液(14.1.2.6)、0.5 mL 二苯胺磺酸钠指示剂溶液(14.1.2.10), 用 10 mL 半微量滴定管(3.7)立即以重铬酸钾基准溶液(14.1.2.8) 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(14.1.2.9), 用重铬酸钾基准溶液(14.1.2.8)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(14.1.2.8)的体积为恒定值(V_B)时, 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。
- 计算: 硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度用物质的量浓度 $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 计, 数值以摩尔每升(mol/L)表示, 按式(16)计算, 保留 4 位有效数字:

$$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{c_1(V_1 - V_0)}{25} \dots\dots\dots(16)$$

式中:

- c_1 —— 重铬酸钾基准溶液浓度的数值, 单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 —— 标定所用重铬酸钾基准溶液(14.1.2.8)体积的平均值, 单位为毫升(mL);
- V_0 —— 测定空白所用重铬酸钾基准溶液(14.1.2.8)体积的数值, 单位为毫升(mL);
- 25 —— 标定时移取硫酸亚铁铵标准滴定溶液(14.1.2.9)体积的数值, 单位为毫升(mL)。

14.1.2.10 二苯胺磺酸钠指示剂溶液(1 g/L)。存贮于棕色瓶中。

14.1.3 试料量

按表 7 称取试料, 精确至 0.1 mg。

表 7 试料量

含量范围/%	试料量/g
1~10	0.25
>10~≤30	0.15
>30	0.10

14.1.4 试样的测定

14.1.4.1 将试料放入盛有 4 g 混合熔剂(14.1.2.1)的铂坩埚中, 混匀, 再覆盖 1 g 混合熔剂(14.1.2.1), 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, 熔融至试料完全融解取出, 旋转坩埚使熔融物均匀附着于坩埚内壁, 冷却。

14.1.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的 20 mL 硫酸(14.1.2.7)、50 mL 水的 400 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,加水至约 200 mL。

当试样中 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) > 50\%$ 时,则需将浸出液先冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。再移取 50.00 mL 试液于 400 mL 烧杯中,加水至约 200 mL。

14.1.4.3 采用返滴定法时,以下按 14.1.4.4 进行。直接滴定法,以下按 14.2.4.2~14.2.5 进行。

14.1.4.4 加入 5 mL 硝酸银溶液(14.1.2.2)、1 mL 硫酸锰溶液(14.1.2.3),加热煮沸,缓慢加入 10 mL 过硫酸铵溶液(14.1.2.4),待溶液呈现紫红色再煮沸 5 min~10 min,加入 10 mL 氯化钠溶液(14.1.2.5),煮沸至溶液的紫红色消失,取下,冷却至室温。

14.1.4.5 加入 15 mL 硫酸-磷酸混合溶液(14.1.2.6),滴加硫酸亚铁铵标准滴定溶液(14.1.2.9)至试液的黄色消失,并过加 15.00 mL。加入 0.5 mL 二苯胺磺酸钠指示剂溶液(14.1.2.10),立即用重铬酸钾基准溶液(14.1.2.8)滴定至试液呈现稳定的紫红色即为终点。

14.1.5 空白液的测定

14.1.5.1 将 5 g 混合熔剂(14.1.2.1)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 1000 °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。

14.1.5.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的 20 mL 硫酸(14.1.2.7)、50 mL 水的 400 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,加水至约 200 mL。

14.1.5.3 加入 5 mL 硝酸银溶液(14.1.2.2)、1 mL 硫酸锰溶液(14.1.2.3),加热煮沸,分次加入 10 mL 过硫酸铵溶液(14.1.2.4),待溶液呈现紫红色再煮沸 5 min~10 min,加入 10 mL 氯化钠溶液(14.1.2.5),煮沸至溶液的紫红色消失,取下,冷却至室温。

14.1.5.4 加入 5.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液(14.1.2.9)、15 mL 硫酸-磷酸混合溶液(14.1.2.6)及 0.5 mL 二苯胺磺酸钠指示剂溶液(14.1.2.10),用 10 mL 半微量滴定管,立即以重铬酸钾基准溶液(14.1.2.8)滴定至试液呈现稳定的紫红色。记下读数(V_C)。

14.1.5.5 加入 5.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液(14.1.2.9),用重铬酸钾基准溶液(14.1.2.8)滴定至试液呈现稳定的紫红色即为终点。

14.1.5.6 重复 14.1.5.5 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 值与 V_D 值之差。

14.1.6 分析结果的计算

三氧化二铬量用质量分数 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 计,数值以 % 表示,按式(17)计算:

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{[c_2 V_1 / 1\ 000 - c_1 (V_2 - V_0) / 1\ 000] \times 25.332}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots(17)$$

式中:

- c_1 ——重铬酸钾基准溶液的浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- c_2 ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 ——加入硫酸亚铁铵标准滴定溶液(14.1.2.9)的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_2 ——滴定过量硫酸亚铁铵所用重铬酸钾基准溶液(14.1.2.8)的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 ——空白试液所用重铬酸钾基准溶液(14.1.2.8)的体积的数值,单位为毫升(mL);
- m_1 ——分取试料的质量的数值,单位为克(g);
- 25.332 —— Cr_2O_3 摩尔质量数值的 1/6,单位为克每摩尔(g/mol)。

14.2 酸溶法

本方法主要适用于工业三氧化二铬的分析,其他可酸溶的含铬材料也可参照本方法。

14.2.1 原理(直接滴定法)

试样用硫磷混合酸和高氯酸溶解,在硝酸银存在下,用过硫酸铵将铬氧化将三价铬氧化成六价铬,在酸性介质中二价铁离子与六价铬离子发生氧化还原反应,以 N-苯基邻氨基苯甲酸为指示剂,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至终点。

14.2.2 试剂

14.2.2.1 硫磷混合酸溶液:磷酸+硫酸=6+4。

14.2.2.2 硫磷混合酸水溶液:磷酸+硫酸+水=1+1+4。

14.2.2.3 高氯酸(70%)。

14.2.2.4 硝酸银溶液(10 g/L)。

14.2.2.5 硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液(10 g/L)。

14.2.2.6 过硫酸铵。

14.2.2.7 氯化钠溶液(100 g/L)。

14.2.2.8 重铬酸钾基准溶液: $[c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.15 \text{ mol/L}]$ 。

称取 7.354 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(99.99%),溶于 500 mL 水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

14.2.2.9 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=0.20 \text{ mol/L}\}$:

- 配制:称取 80 g 硫酸亚铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,溶于 400 mL 硫酸溶液(1+1)中用水稀释至 1 000 mL,混匀,用时现标定。
- 标定:移取 3 份 25.00 mL 重铬酸钾基准溶液置于 400 mL 烧杯中,加入 150 mL 水、20 mL 硫磷混合酸水溶液(14.2.2.2),用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至黄绿色,然后加入 1 mL N-苯基邻氨基苯甲酸指示剂溶液(14.2.2.10),继续滴定至紫红色变为亮绿色为终点。记下硫酸亚铁铵标准滴定溶液所用的体积。3 份重铬酸钾基准溶液所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积的极差 $\leq 0.10 \text{ mL}$ 时,取其平均值。否则,应重新标定。
- 计算:硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度用物质的量浓度 $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 计,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(18)计算,保留 4 位有效数字:

$$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{c_1 V_1}{V_2} \dots\dots\dots (18)$$

式中:

c_1 ——重铬酸钾基准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——移取重铬酸钾基准溶液(14.2.2.8)体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定重铬酸钾基准溶液所用硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL)。

14.2.2.10 N-苯基邻氨基苯甲酸指示剂溶液(2 g/L):称取 0.2 g 邻苯氨基苯甲酸,溶于 100 mL 碳酸钠溶液(2 g/L)中。

14.2.3 试料量

称取约 0.20 g 试料,精确至 0.1 mg。

14.2.4 测定

14.2.4.1 将试料置于 400 mL 烧杯中,加入 20 mL 硫磷混合酸溶液(14.2.2.1),2 mL 高氯酸(14.2.2.3)于电炉上加热至溶液透明,底部无颗粒物。将烧杯取下冷却至室温,加 200 mL 水。

14.2.4.2 加 5 mL 硝酸银溶液(14.2.2.4),3 滴~5 滴硫酸锰溶液(14.2.2.5),加热煮沸,分次加入 4 g~5 g

过硫酸铵(14.2.2.6),待溶液呈现紫红色再煮沸 5 min~10 min,加入 10 mL 氯化钠溶液(14.2.2.7),继续加热煮沸至溶液的紫红色消失,取下,冷却至室温。

14.2.4.3 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(14.2.2.9)滴定至溶液呈浅黄色,加入 1 mL N-苯基邻氨基苯甲酸指示剂溶液(14.2.2.10),继续滴定至溶液由紫红色变为亮绿色即为终点,同时作空白试验。

14.2.5 分析结果的计算

三氧化二铬量用质量分数 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 计,数值以%表示,按式(19)计算:

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{25.332 \times c(V - V_0) / 1\,000}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(19)$$

式中:

- c —— 硫酸亚铁铵标准滴定溶液(14.2.2.9)的实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V —— 滴定试液所用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(14.2.2.9)体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 —— 滴定空白所用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(14.2.2.9)体积的数值,单位为毫升(mL);
- m —— 试料质量的数值,单位为克(g);
- 25.332 —— Cr_2O_3 摩尔质量数值的 1/6,单位为克每摩尔(g/mol)。

15 氧化钾和氧化钠的测定

15.1 火焰原子吸收光谱法

15.1.1 原理

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

15.1.2 试剂

15.1.2.1 氢氟酸:优级纯。

15.1.2.2 高氯酸:优级纯。

15.1.2.3 硝酸(1+1),用优级纯硝酸配制。

15.1.2.4 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 并于干燥器中冷却至室温的氯化钾(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

15.1.2.5 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(15.1.2.4),置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

15.1.2.6 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 并于干燥器中冷却至室温的氯化钠(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

15.1.2.7 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(15.1.2.6),置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

15.1.2.8 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(含 K_2O 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Na_2O 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$):

移取 50.00 mL 氧化钾标准溶液(15.1.2.5)和 25.00 mL 氧化钠标准溶液(15.1.2.7),置于同一个 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。现配现用。

15.1.3 试料量

称取约 0.10 g 试样,精确至 0.1 mg。

15.1.4 测定

15.1.4.1 将试料置于铂皿中,用少量水湿润,加入 10 mL 氢氟酸(15.1.2.1)、2.0 mL 高氯酸(15.1.2.2),加热分解至冒尽高氯酸白烟,取下,稍冷,用水冲洗铂皿壁,加入 2.0 mL 高氯酸(15.1.2.2),继续加热至冒尽高氯酸白烟,取下,冷却。

15.1.4.2 加入 4.0 mL 硝酸(15.1.2.3)、10 mL 水,低温加热至盐类溶解,取下,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,澄清。

15.1.4.3 移取 10.00 mL 试液(15.1.4.2),置于 100 mL 容量瓶中,加入 3.6 mL 硝酸(15.1.2.3)、用水稀释至刻度,摇匀。

15.1.4.4 用空气-乙炔火焰,以水调零,于火焰原子吸收光谱仪波长 766.5 nm 和 589.0 nm 处,分别测量氧化钾、氧化钠的吸光度。

15.1.4.5 当试样中 $w(\text{K}_2\text{O}) < 0.20\%$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O}) < 0.10\%$ 时,直接用试液(15.1.4.2)按 15.1.4.4 测定吸光度。从标准曲线上(15.1.5)查出相应氧化钾、氧化钠的量。

15.1.5 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、12.00 mL、16.00 mL、20.00 mL 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(15.1.2.8),置于一组 100 mL 容量瓶中,加 2 mL 硝酸(15.1.2.3),用水稀释至刻度,摇匀。按 15.1.4.4 测量其吸光度。以氧化钾、氧化钠浓度为横坐标,吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,分别绘制标准曲线。

15.1.6 分析结果的计算

氧化钾(氧化钠)量用质量分数 $w(\text{K}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{O})$ 计,数值以 % 表示,按式(20)计算:

$$w(\text{K}_2\text{O} \text{ 或 } \text{Na}_2\text{O}) = \frac{(c_1 - c_0)V \times 10^{-6}}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(20)$$

式中:

c_1 ——自标准曲线上查得的试液中氧化钾或氧化钠浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_0 ——自标准曲线上查得的空白中氧化钾或氧化钠浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——被测试液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m_1 ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

15.2 火焰光度法

15.2.1 试剂

15.2.1.1 硝酸(1+1),优级纯硝酸配制。

15.2.1.2 氢氟酸,优级纯。

15.2.1.3 硫酸(1+1),优级纯硫酸配制。

15.2.1.4 氧化钾-氧化钠混合标准溶液(含 K_2O 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,含 Na_2O 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$):

准确移取 50.00 mL 氧化钾标准溶液(15.1.2.5)和 25.00 mL 氧化钠标准溶液(15.1.2.7),置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用时配制。

15.2.2 试料量

称取 0.10 g 试样,精确至 0.1 mg。

15.2.3 测定

15.2.3.1 将试料置于铂皿中,用少量水润湿,加 4 滴硫酸(15.2.1.3)和 10 mL 氢氟酸(15.2.1.2),于低温电炉上蒸发至干,逐渐升高温度至冒尽白烟。取下,冷却,加 30 mL 水及 5 mL 硝酸(15.2.1.1)缓慢加热 20 min~30 min,冷却,移入 100 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

15.2.3.2 用水调零,在火焰光度计上测定氧化钾、氧化钠的发光强度值。

15.2.4 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(15.2.1.4),置于一组 100 mL 容量瓶中,加 2 mL 硝酸(15.2.1.1),用水稀释至刻度,摇匀。在火焰光度计上测量其强度,以氧化钾、氧化钠的量为横坐标,强度(减去零浓度溶液的强度值)为纵坐标,分别绘制标准曲线。

15.2.5 分析结果的计算

氧化钾(氧化钠)量用质量分数 $w(K_2O$ 或 $Na_2O)$ 计,数值以 % 表示,按式(21)计算:

$$w(K_2O \text{ 或 } Na_2O) = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(21)$$

式中:

m_1 ——自标准曲线上查得的试样溶液中的氧化钾或氧化钠量的数值,单位为微克(μg);

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数值,单位为微克(μg);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

16 氧化锰的测定 [$w(\text{MnO}) \leq 1\%$]

16.1 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。硅的干扰借用氢氟酸分解试样挥发消除。于原子吸收光谱仪波长 279.5 nm 处测量氧化锰的吸光度。

16.2 试剂

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

16.2.2 混合熔剂-盐酸溶液:称取 20.00 g 混合熔剂(16.2.1),加入 40 mL 盐酸(16.2.3),溶解后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

16.2.3 盐酸(1+1),用优级纯盐酸配制。

16.2.4 氢氟酸:优级纯。

16.2.5 高氯酸:优级纯。

16.2.6 氧化锰标准溶液(含 MnO 1 mg/mL):

称取 0.387 2 g 金属锰(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(16.2.3),待其溶解后移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

16.2.7 氧化锰标准溶液(含 MnO 50 μg /mL):

移取 25.00 mL 氧化锰标准溶液(16.2.6),置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

16.3 试料量

称取约 0.10 g 试料,精确至 0.1 mg。

16.4 测定

16.4.1 将试料置于铂皿中,用少量水湿润,加入 10 mL 氢氟酸(16.2.4)、2 mL 高氯酸(16.2.5),加热分解至冒尽高氯酸白烟,取下,稍冷,用水冲洗铂皿壁,加入 2 mL 高氯酸(16.2.5),继续加热至冒尽高氯酸白烟,取下,冷却。

16.4.2 加入 4 mL 盐酸(16.2.3)、10 mL 水,低温加热至盐类溶解,用慢速定量滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中,用热水洗涤铂皿及滤纸 3 次~4 次(此为主液)。

16.4.3 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(16.2.1),仔细混匀,置于高温炉中,于 1 000 °C 熔融 10 min~15 min(空白熔融 5 min),取出,冷却。

16.4.4 向坩埚中分次加入 6 mL 盐酸(16.2.3)、少量水,加热浸取熔融物,将溶液并入主液(16.4.2)中,用水稀释至刻度,摇匀。

16.4.5 移取 50.00 mL 试液(16.4.4),置于 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL 盐酸(16.2.3),用水稀释至刻度,摇匀。

16.4.6 用空气-乙炔火焰,以水调零,于火焰原子吸收光谱仪波长 279.5 nm 处,测量吸光度。

16.4.7 当试样中 $w(\text{MnO}) < 0.5\%$ 时,直接用试液(16.4.4)按 16.4.6 测量吸光度。

16.4.8 从标准曲线(16.5)上查出相应的氧化锰量。

16.5 标准曲线的绘制

移取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL 氧化锰标准溶液(16.2.7),置于一组 100 mL 容量瓶中,加入 8 mL 盐酸(16.2.3)、5 mL 混合熔剂-盐酸溶液(16.2.2),用水稀释至刻度,摇匀。按 16.4.6 测量其吸光度。以氧化锰浓度为横坐标,吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标,绘制标准曲线。

16.6 分析结果的计算

氧化锰量用质量分数 $w(\text{MnO})$ 计,数值以 % 表示,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:

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

V ——被测试液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m_1 ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

17 氧化锆(钪)的测定(EDTA 容量法)

17.1 原理

试样用硼酸和无水碳酸钠混合熔剂熔融,用硫酸浸取,经 717 强碱性阴离子交换树脂静态交换,铬(VI)以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式吸附于树脂上,过滤后被分离,在酸性介质下,以二甲酚橙为指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液测定氧化锆(钪)的质量分数。

17.2 试剂

17.2.1 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。

17.2.2 717 强碱性阴离子交换树脂:先将干树脂用水反复浸泡清洗,再用水浸泡过夜。用盐酸(0.5 mol/L~1 mol/L)浸泡 3 次,每次 1 h~2 h,再用水反复清洗,过滤,用水洗至无氯离子,备用。

17.2.3 硫酸(1+1)。

17.2.4 盐酸(1+1)。

17.2.5 氧化锆基准溶液(0.01 mol/L):称取 0.308 1 g 预先在 1 000 °C 温度下灼烧 1 h 并于干燥器中冷却至室温的氧化锆($\geq 99.99\%$),置于盛有 2 g 混合熔剂(17.2.1)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(17.2.4)的烧杯中,加水 150 mL,加热浸取。用水洗出坩埚及盖,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度摇匀。

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

- 配制:称取乙二胺四乙酸二钠(EDTA)3.72 g 于烧杯中,加水加热溶解,冷却,用水稀释至 1 000 mL,混匀。
- 标定:移取 3 份 25.00 mL 氧化锆基准溶液(17.2.5),分别置于 400 mL 烧杯中,加 20 mL 盐酸(17.2.4),稀释至 150 mL,加热煮沸,加 2 滴二甲酚橙指示剂(17.2.7),用 EDTA 标准滴定溶液(17.2.6)滴定至溶液由紫红色变为亮黄色。如果反色,加热煮沸后再滴定,如此反复至稳定的亮黄色为终点。3 份氧化锆基准溶液所用 EDTA 标准滴定溶液体积的极差 $\leq 0.10 \text{ mL}$ 时,取其平均值。否则,应重新标定。
- 计算:EDTA 标准滴定溶液的浓度以物质的量浓度 $c(\text{EDTA})$ 计,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(23)计算,保留 4 位有效数字:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{c_1 V_1}{V_2} \dots\dots\dots (23)$$

式中:

c_1 ——氧化锆基准溶液(17.2.5)浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——移取氧化锆基准溶液(17.2.5)体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——标定用 EDTA 标准滴定溶液(17.2.6)体积的平均值,单位为毫升(mL)。

17.2.7 二甲酚橙指示剂(0.2%)。

17.3 试料量

称取 0.2 g 试料,精确至 0.1 mg。

17.4 测定

17.4.1 将试料放入盛有 4 g 混合熔剂(17.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(17.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于 800 °C~900 °C 高温炉中升温至 1 000 °C~1 100 °C 熔融 15 min~30 min,取出,旋转坩埚使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

17.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有煮沸的含 20 mL 硫酸(17.2.3)和 100 mL 水的 250 mL 烧杯中,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,冷却至室温,用水稀释至约 150 mL。

17.4.3 加入约 10 g~15 g 717 强碱性阴离子交换树脂(17.2.2),搅拌 3 min~5 min,立即过滤于 250 mL 容量瓶中,用水洗烧杯 3 次,洗树脂 8 次~10 次。

17.4.4 加热滤液煮沸,加 2 滴二甲酚橙指示剂(17.2.7),用 EDTA 标准滴定溶液(17.2.6)滴定至溶液由紫红色变为亮黄色。如果反色,加热煮沸后再滴定,如此反复至稳定的亮黄色为终点。

17.5 分析结果的计算

氧化锆(钪)量用质量分数 $w[\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2]$ 计,数值以%表示,按式(24)计算:

$$w[\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2] = \frac{M \times c [(V - V_0) / 1\,000]}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (24)$$

式中:

- c —— EDTA 标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- M —— $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2$ 的平均摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($\text{HfO}_2=2\%$ 时, $M=124.97$ g/mol);
- V —— 滴定试液所用 EDTA 标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 —— 滴定空白所用 EDTA 标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- m —— 试料量数值,单位为克(g)。

18 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、氧化锆的测定(电感耦合等离子体发射光谱法)[$w(\text{M}_x\text{O}_y) \leq 15\%$]

18.1 原理

试样用混合熔剂熔融-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,从而计算得到试料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),优级纯盐酸配制。
- 18.2.3 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 1.0 mg/mL):同 8.2.7。
- 18.2.4 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 1.0 mg/mL):称取量为 0.529 2 g,配制步骤同 10.2.6。
注:金属物应预先用硫酸(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。
- 18.2.5 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 1.0 mg/mL):同 9.1.2.8。
- 18.2.6 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 1.0 mg/mL):称取 0.200 0 g 二氧化钛($\geq 99.99\%$),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。
- 18.2.7 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 12.1.2.11。
- 18.2.8 氧化钾(含 K_2O 1.0 mg/mL):配制步骤同 15.1.2.4。
- 18.2.9 氧化钠(含 Na_2O 1.0 mg/mL):配制步骤同 15.1.2.6。
- 18.2.10 氧化锰标准溶液(含 MnO 1.0 mg/mL):配制步骤同 16.2.6。
- 18.2.11 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 1.0 mg/mL):称取量为 1.918 0 g 预先在 105 °C~110 °C 烘干 1 h 的磷酸二氢钾(99.99%)置于烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- 18.2.12 氧化锆标准溶液(含 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($\geq 99.99\%$),置于盛有 2 g 混合熔剂(18.2.1)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(18.2.2)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,用水稀释至刻度,摇匀。
- 18.2.13 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 二氧化硅标准溶液(18.2.3)、氧化铝标准溶液(18.2.4)、氧化铁标准溶液(18.2.5)、二氧化钛标准溶液(18.2.6)、氧化钙标准溶液(18.2.7)、氧化钾标准溶液(18.2.8)、氧化钠标准溶液(18.2.9)、氧化锰标准溶液(18.2.10)、五氧

化二磷标准溶液(18.2.11)、氧化锆标准溶液(18.2.12)标准溶液,放入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。五氧化二磷和氧化锆分别配制,氧化钾和氧化钠单独配制。

18.2.14 氧化镁基体溶液(含 MgO 5 mg/mL):称取预先在 950 °C~1 000 °C 灼烧 1 h 的 MgO 5.0 g 置于 250 mL 烧杯中,加 40 mL HCl(1+1),低温加热溶解,冷却,定容 1 000 mL 容量瓶,摇匀。

18.2.15 氧化铝基体溶液(含 Al₂O₃ 5 mg/mL):称取金属铝 2.5 g 置于 250 mL 烧杯中,加玻璃盖,40 mL HCl(1+1)加热溶解。冷却,定容 1 000 ml 容量瓶,摇匀。

18.2.16 三氧化二铬基体溶液(含 Cr₂O₃ 5.0 mg/mL):称取 110 °C 烘干 2 h 后的 K₂Cr₂O₇ 9.675 g,用水溶解,定容 1 000 mL 容量瓶,摇匀。

18.2.17 试剂空白:称取混合熔剂 30 g 至烧杯,加 20 mL 盐酸(1+1)溶解,定容 200 mL 容量瓶,摇匀。绘制标准曲线加入量 20 mL。

18.3 试料量

称取 0.20 g 试样,精确至 0.1 mg。

18.4 分析试液的制备

18.4.1 将试料置于盛有 2 g 混合熔剂(18.2.1)的铂坩锅中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(18.2.1),盖上坩锅盖并稍留缝隙,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,旋转坩锅,使熔融物均匀附着于坩锅内壁,冷却。用滤纸擦净坩锅外壁,放入盛有煮沸的 20 mL 盐酸(18.2.2)的 200 mL 烧杯中,低温加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩锅及盖,冷却至室温,移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

注:试样中同时含氧化锆和五氧化二磷时,依照 GB/T 4984 中 EDTA 络合滴定法中含磷试料的处理方法进行,试样处理后分别测定氧化锆和五氧化二磷。

18.4.2 氧化钾、氧化钠分析溶液的制备:用 15.1.4.2 步骤中得到的待测溶液。

18.5 标准曲线的绘制

18.5.1 标准溶液系列。参照附录 B,移取一定量待测元素标准溶液至一组 200 mL 容量瓶,其基体和酸度与试样溶液一致,以水稀释至刻度混匀,转移至塑料瓶中存贮。以不加标准溶液的试样作为空白溶液,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、氧化钠单独建立标准曲线。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(M_XO_Y 5 mg/mL)依照样品中相应含量匹配加入。含量为 50%、体积为 200 mL 的加入量为 20 mL。

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。线性相关系数必须大于 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 空白试验

随同试料做空白试验。

18.8 结果计算

氧化物量用质量分数 ω (M_XO_Y)计,数值以%表示,按式(25)计算:

$$\omega(M_X O_Y) = \frac{(c_x - c_0) V}{m \times 10^6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (25)$$

式中：

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

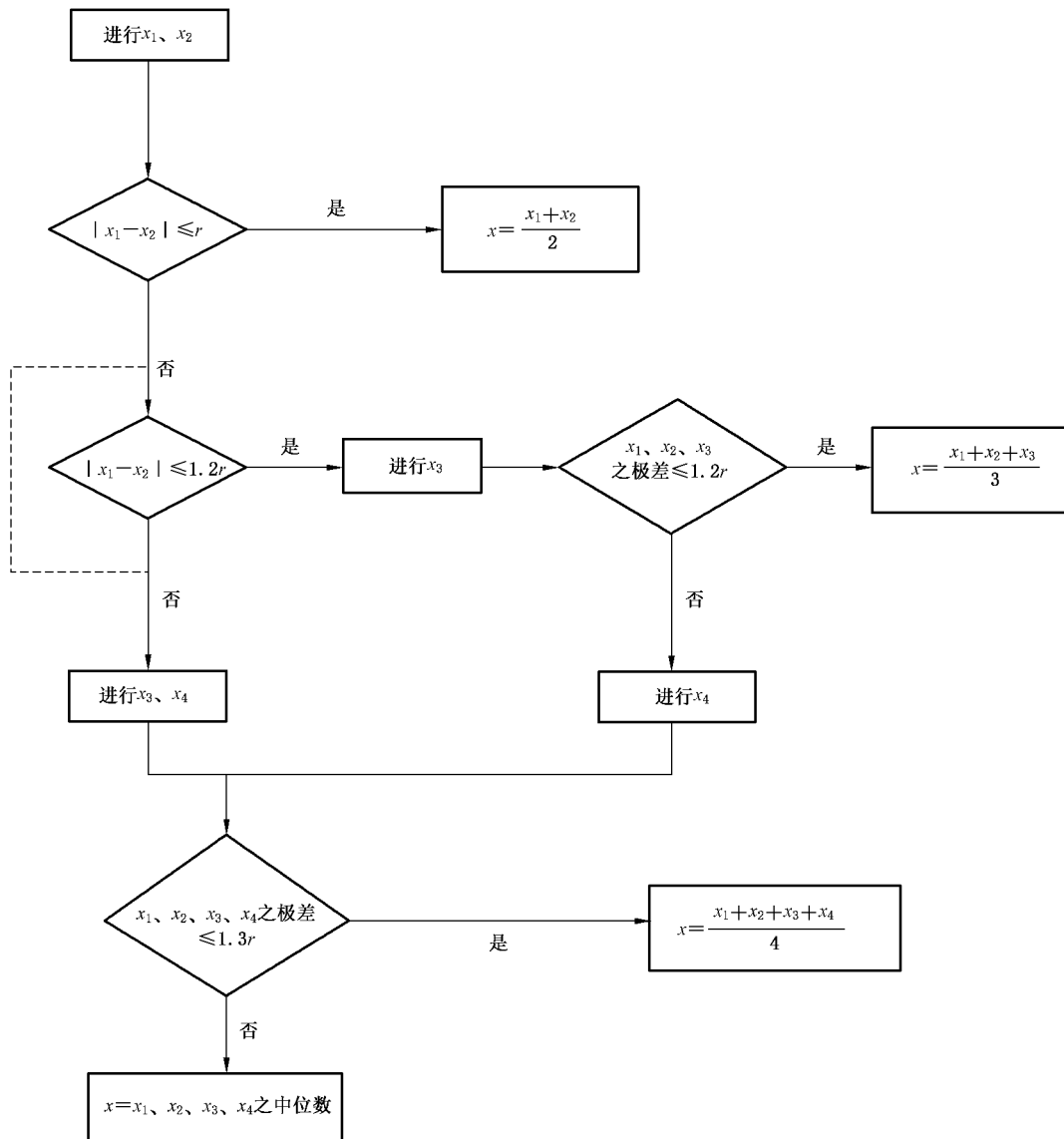
c_0 ——标准曲线上查得空白试验溶液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

V ——测定试液的体积，单位为毫升(mL)；

m ——试料量(或分取试料量)，单位为克(g)。

附录 A
(规范性附录)
分析值验收程序

分析值验收程序如图 A.1 所示。



说明：

x_i ——分析值, $i=1, 2, 3, 4$;

r ——允许差。

图 A.1 分析值验收程序

附 录 B
(资料性附录)

电感耦合等离子发射光谱仪标准曲线的建立

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

表 B.1 标准曲线和范围

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