

ICS 91.100.10
CCS Q 11

JC

中华人民共和国建材行业标准

JC/T 874—2021
代替 JC/T 874—2009

水泥用硅质原料化学分析方法

Methods for chemical analysis of silicious raw materials for cement industry

2021-03-05 发布

2021-07-01 实施



中华人民共和国工业和信息化部 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 试验的基本要求	1
5 试剂和材料	2
6 仪器、设备	9
7 试样的制备	10
8 烧失量的测定——灼烧差减法(基准法)	10
9 二氧化硅的测定——二次蒸干法(基准法)	10
10 三氧化二铁的测定——邻菲罗啉分光光度法(基准法)	12
11 二氧化钛的测定——二安替比林甲烷分光光度法(基准法)	12
12 三氧化二铝的测定——硫酸铜返滴定法(基准法)	13
13 氧化钙的测定——EDTA 滴定法(基准法)	14
14 氧化镁的测定——EDTA 滴定差减法(基准法)	14
15 全硫的测定——碱熔硫酸钡重量法(基准法)	15
16 氧化钾和氧化钠的测定——火焰光度法(基准法)	15
17 烧失量的测定——灼烧差减法(代用法)	16
18 二氧化硅的测定——氟硅酸钾容量法(代用法)	17
19 三氧化二铁的测定——EDTA 直接滴定法(代用法)	18
20 三氧化二铁的测定——重铬酸钾滴定法(代用法)	18
21 三氧化二铝的测定——硫酸铜返滴定法(代用法)	19
22 氧化钙的测定——氢氧化钠熔样-EDTA 滴定法(代用法)	19
23 氧化镁的测定——EDTA 滴定差减法(代用法)	20
24 全硫的测定——库仑滴定法(代用法)	20
25 X 射线荧光分析方法(代用法)	21
26 允许差	21

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 JC/T 874—2009《水泥用硅质原料化学分析方法》，与 JC/T 874—2009 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) “三氧化硫的测定(基准法)”修改为“全硫的测定——碱熔硫酸钡重量法(基准法)”(见第15章，2009年版的第14章)；
- b) “三氧化硫的测定(代用法)”修改为“全硫的测定——库仑滴定法(代用法)”(见第24章，2009年版的第23章)；
- c) 增加了三氧化二铁的测定：邻菲罗啉分光光度法(基准法)(见第10章)；
- d) EDTA直接滴定法测定三氧化二铁中，“pH1.8~2.0”修改为“pH1.8”(见第19章，2009年版的第18章)；
- e) 重铬酸钾滴定法测定三氧化二铁法改为代用法(见第20章，2009年版的第9章)；
- f) 增加了X射线荧光分析方法(代用法)(见第25章)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国建筑材料联合会提出。

本文件由全国水泥标准化技术委员会(SAC/TC 184)归口。

本文件负责起草单位：中国建材检验认证集团股份有限公司、杭州斯曼特建材科技有限公司、安徽科博建材科技有限公司。

本文件参加起草单位：中国建筑材料科学研究总院有限公司、中国联合水泥集团有限公司、葛洲坝松滋水泥有限公司、新疆天山建筑材料检测有限公司。

本文件主要起草人：戴平、郑爱林、刘玉兵、柳勇根、鹿晓泉、卢娟娟、王克东、崔健、邓继涛、张格、王雅兰、刘亚民、王琦、任静怡、段兆辉、王瑞海、张文斌、吴祥新。

本文件所代替文件的历次版本发布情况为：

——JC/T 874—2000、JC/T 874—2009。

水泥用硅质原料化学分析方法

1 范围

本文件规定了水泥用硅质原料的化学分析方法、X 射线荧光分析方法。本文件中的分析方法分为基准法和代用法。如果同一成分列了多种测定方法，当有争议时以基准法为准。

本文件适用于水泥用硅质原料及指定采用本文件的其他材料。

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 176 水泥化学分析方法

GB/T 2007.1 散装矿产品取样、制样通则 手工取样方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 试验的基本要求

4.1 试验次数与要求

每一成分的试验次数规定为采用本文件所列方法测定两次，两次结果的绝对差值在同一试验室允许差(见表 2)内，用两次试验结果的平均值表示测定结果。

例行生产控制分析时，每一项测定的试验次数可以为一次。

在进行化学分析时，除另有说明外，建议同时进行烧失量的测定。

除烧失量外，其他各项测定应同时进行空白试验，并对测定结果加以校正。

4.2 质量、体积、滴定度和结果的表示

用“克(g)”表示质量，精确至 0.000 1 g。滴定管体积用“毫升(mL)”表示，读数精确至 0.01 mL。滴定度用“毫克每毫升(mg/mL)”表示。

标准滴定溶液的浓度、滴定度和体积比保留四位有效数字。

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

数值的修约按 GB/T 8170 进行。

4.3 空白试验

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

4.4 灼烧

将滤纸和沉淀放入预先已灼烧并恒量的坩埚中，为避免产生火焰，在氧化性气氛中缓慢干燥、灰化，并灰化至无黑色炭颗粒后，放入高温炉(见 6.2)，在规定的温度下灼烧。在干燥器中冷却至室温，称量。

4.5 恒量

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

4.6 检查氯离子(硝酸银检验)

按规定洗涤沉淀数次后，用数滴水淋洗漏斗的下端，用数毫升水洗涤滤纸和沉淀，将滤液收集在试管中，加几滴硝酸银溶液(见 5.15)，观察试管中的溶液是否浑浊。如果浑浊，继续洗涤并检验，直至用硝酸银检验不再浑浊为止。

4.7 试剂总则

除另有说明外，所用试剂应不低于分析纯，用于标定的试剂应为基准试剂。所用水应不低于 GB/T 6682 中规定的三级水的要求。

本文件使用的市售浓液体试剂具有下列密度(20 °C，单位为克每立方厘米)和质量分数：

——盐酸(HCl)：1.18 g/cm³~1.19 g/cm³，质量分数 36%~38%；

——氢氟酸(HF)：1.15 g/cm³~1.18 g/cm³，质量分数 40%；

——硝酸(HNO₃)：1.39 g/cm³~1.41 g/cm³，质量分数 65%~68%；

——硫酸(H₂SO₄)：1.84 g/cm³，质量分数 95%~98%；

——冰乙酸(CH₃COOH)：1.05 g/cm³，质量分数 99.8%；

——氨水(NH₃·H₂O)：0.90 g/cm³~0.91 g/cm³，质量分数 25%~28%。

在化学分析中，所用酸或氨水，凡未注浓度者均指市售的浓酸或浓氨水。

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

除另有说明外，标准滴定溶液的有效期为 3 个月，如果超过 3 个月，重新进行标定。

4.8 检验方法的验证

本文件所列检验方法可以依照有证标准样品/标准物质进行对比检验，以验证方法的准确性。

5 试剂和材料

5.1 盐酸(1+1)；(1+5)；(1+9)；(1+11)；(3+97)

5.2 硫酸(1+1)；(1+4)；(1+9)

5.3 氨水(1+1)

5.4 氢氧化钠(NaOH)

5.5 氢氧化钾(KOH)

5.6 无水碳酸钠(Na₂CO₃)

5.7 氢氧化钾溶液(200 g/L)

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

5.8 氯化铵(NH₄Cl)**5.9 焦硫酸钾(K₂S₂O₇)****5.10 氯化亚锡溶液(60 g/L)**

将 60 g 氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O)溶于 200 mL 热盐酸中,用水稀释至 1 L,混匀。

5.11 钨酸钠溶液(250 g/L)

将 250 g 钨酸钠(Na₂WO₄·2H₂O)溶于适量水中(若浑浊需过滤),加 5 mL 磷酸,加水稀释至 1 L,混匀。

5.12 硫磷混酸

将 200 mL 硫酸在搅拌下缓慢注入 500 mL 水中,再加入 300 mL 磷酸,混匀。

5.13 三氯化钛溶液(1+19)

取三氯化钛溶液(15%~20%)用盐酸(1+1)稀释 20 倍,加一层液体石蜡保护。

5.14 氯化钡溶液(100 g/L)

将 100 g 氯化钡(BaCl₂·2H₂O)溶于水中,加水稀释至 1 L。

5.15 硝酸银溶液(5 g/L)

将 5 g 硝酸银(AgNO₃)溶于水中,加 10 mL 硝酸(HNO₃),用水稀释至 1 L。

5.16 pH4.3 的缓冲溶液

将 42.3 g 无水乙酸钠(CH₃COONa)溶于水中,加 80 mL 冰乙酸(CH₃COOH),用水稀释至 1 L,摇匀。

5.17 pH10 的缓冲溶液

将 67.5 g 氯化铵(NH₄Cl)溶于水中,加 570 mL 氨水,加水稀释至 1 L。

5.18 三乙醇胺(1+2)**5.19 酒石酸钾钠溶液(100 g/L)**

将 10 g 酒石酸钾钠(C₄H₄KNaO₆·4H₂O)溶于水中,稀释至 100 mL。

5.20 钼酸铵溶液(50 g/L)

将 5 g 钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]溶于水中,加水稀释至 100 mL,过滤后贮存于塑料瓶中。此溶液可保存约一周。

5.21 抗坏血酸溶液(5 g/L)

将 0.5 g 抗坏血酸(V.C)溶于 100 mL 水中,必要时过滤后使用。用时现配。

5.22 二安替比林甲烷溶液(30 g/L)

将 15 g 二安替比林甲烷($C_{23}H_{24}N_4O_2$)溶于 500 mL 盐酸(1+11)中, 过滤后使用。

5.23 氯化钾(KCl)

5.24 氟化钾溶液(150 g/L)

称取 150 g 氟化钾($KF \cdot 2H_2O$)于塑料杯中, 加水溶解后, 用水稀释至 1 L, 贮存于塑料瓶中。

5.25 氯化钾溶液(50 g/L)

将 50 g 氯化钾(KCl)溶于水中, 用水稀释至 1 L。

5.26 氯化钾-乙醇溶液(50 g/L)

将 5 g 氯化钾(KCl)溶于 50 mL 水中, 加入 50 mL 95%乙醇(C_2H_5OH), 混匀。

5.27 碳酸铵溶液(100 g/L)

将 10 g 碳酸铵 $[(NH_4)_2CO_3]$ 溶于 100 mL 水中, 用时现配。

5.28 过氧化氢(H_2O_2)

1.11 g/cm³, 质量分数 30%。

5.29 邻菲罗啉溶液(10 g/L 乙酸溶液)

将 1 g 邻菲罗啉($C_{12}H_8N_2 \cdot 2H_2O$)溶于 100 mL 乙酸(1+1)中, 用时现配。

5.30 乙酸铵溶液(100 g/L)

将 10 g 乙酸铵(CH_3COONH_4)溶于 100 mL 水中。

5.31 二氧化硅(SiO_2)标准溶液

5.31.1 标准溶液的配制

称取 0.2000 g 于 1000 °C~1100 °C 下灼烧过 30 min 以上的二氧化硅(SiO_2 , 光谱纯), 精确至 0.0001 g, 置于铂坩埚中, 加入 2 g 无水碳酸钠(见 5.6), 搅拌均匀, 在 1000 °C~1100 °C 高温下熔融 15 min。冷却, 用热水将熔块浸出于盛有热水的 300 mL 塑料杯中, 待全部溶解后冷却至室温, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升含有 0.2 mg 二氧化硅。

吸取 10.00 mL 上述标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升含有 0.02 mg 二氧化硅。

5.31.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含有 0.02 mg 二氧化硅的标准溶液 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 分别放入 100 mL 容量瓶中, 加水稀释至约 40 mL, 依次加入 5 mL 盐酸(1+11)、8 mL 95%乙醇、6 mL 钼酸铵溶液(见 5.20)。放置 30 min 后, 加入 20 mL 盐酸(1+1)、5 mL 抗坏血酸溶液(见 5.21), 用水稀释至标线, 摇匀。放置 1 h 后, 使用分光光度计(见 6.6), 10 mm 比色皿, 以水作参比, 于 660 nm 处测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的二氧化硅含量的函数, 绘制工作曲线。

5.32 二氧化钛(TiO_2)标准溶液

5.32.1 标准溶液的配制

称取 0.1000 g 经 (950±25) °C 高温灼烧过 1 h 的二氧化钛 (TiO₂, 光谱纯), 精确至 0.000 1 g, 置于铂坩埚中, 加入 4 g~6 g 焦硫酸钾 (见 5.9), 在 700 °C~750 °C 下熔融至透明。熔块用硫酸 (1+9) 浸出, 加热至 50 °C~60 °C 使熔块完全溶解, 冷却至室温后移入 1 000 mL 容量瓶中, 用硫酸 (1+9) 稀释至标线, 摇匀。此标准溶液每毫升含有 0.1 mg 二氧化钛。

吸取 100.00 mL 上述标准溶液于 500 mL 容量瓶中, 用硫酸 (1+9) 稀释至标线, 摇匀, 此标准溶液每毫升含有 0.02 mg 二氧化钛。

5.32.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含有 0.02 mg 二氧化钛的标准溶液 0 mL、2.50 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.00 mL、12.50 mL、15.00 mL 分别放入 100 mL 容量瓶中, 依次加入 10 mL 盐酸 (1+2)、10 mL 抗坏血酸溶液 (见 5.21)、20 mL 二安替比林甲烷溶液 (见 5.22), 用水稀释至标线, 摇匀。放置 40 min 后, 使用分光光度计 (见 6.6), 10 mm 比色皿, 以水作参比, 于 420 nm 处测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的二氧化钛含量的函数, 绘制工作曲线。

5.33 氧化钾 (K₂O)、氧化钠 (Na₂O) 标准溶液

5.33.1 氧化钾标准溶液的配制

称取 0.792 g 已于 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的氯化钾 (KCl, 基准试剂或光谱纯), 精确至 0.000 1 g, 置于烧杯中, 加水溶解后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升相当于 0.5 mg 氧化钾。

5.33.2 氧化钠标准溶液的配制

称取 0.943 g 已于 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的氯化钠 (NaCl), 精确至 0.000 1 g, 置于烧杯中, 加水溶解后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升相当于 0.5 mg 氧化钠。

5.33.3 氧化钾 (K₂O)、氧化钠 (Na₂O) 系列标准溶液的配制

吸取按 5.33.1 配制的每毫升相当于 0.5 mg 氧化钾的标准溶液 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL 和按 5.33.2 配制的每毫升相当于 0.5 mg 氧化钠的标准溶液 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL 以一一对应的顺序, 分别放入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。所得氧化钾 (K₂O)、氧化钠 (Na₂O) 系列标准溶液的浓度分别为 0 mg/mL、0.005 mg/mL、0.010 mg/mL、0.020 mg/mL、0.030 mg/mL、0.040 mg/mL、0.050 mg/mL、0.060 mg/mL。

5.34 碳酸钙标准溶液 [$c(\text{CaCO}_3) = 0.024 \text{ mol/L}$]

称取 0.6 g (m_1) 已于 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的碳酸钙 (CaCO₃, 基准试剂), 精确至 0.000 1 g, 置于 400 mL 烧杯中, 加入约 100 mL 水, 盖上表面皿, 沿杯口缓慢加入 6 mL 盐酸 (1+1) 至碳酸钙全部溶解, 加热煮沸数分钟。将溶液冷至室温, 移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

5.35 EDTA 标准滴定溶液 [$c(\text{EDTA}) = 0.015 \text{ mol/L}$]

5.35.1 标准滴定溶液的配制

称取约 5.6 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠, $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)置于烧杯中, 加约 200 mL 水, 加热溶解, 过滤, 用水稀释至 1 L, 摇匀。

5.35.2 EDTA 标准滴定溶液浓度的标定

吸取 25.00 mL 碳酸钙标准溶液(见 5.34)于 400 mL 烧杯中, 加水稀释至约 200 mL, 加入适量的 CMP 混合指示剂(见 5.46), 在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 5.7)至出现绿色荧光后再过量 2 mL~3 mL, 以 EDTA 标准滴定溶液滴定至绿色荧光消失并呈现红色(V_1)。

EDTA 标准滴定溶液的浓度按公式(1)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m_1 \times 1000}{100.09 \times 10 \times (V_1 - V_0)} = \frac{m_1}{1.0009 \times (V_1 - V_0)} \dots\dots\dots (1)$$

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 ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);
- V_0 ——空白试验滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);
- m_1 ——按 5.34 配制碳酸钙标准溶液的碳酸钙的质量, 单位为克(g);
- 100.09——碳酸钙的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol);
- 10——全部碳酸钙标准溶液与所分取溶液的体积比。

5.35.3 EDTA 标准滴定溶液对各氧化物滴定度的计算

EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁的滴定度分别按公式(2)、(3)、(4)和(5)计算:

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = c(\text{EDTA}) \times 79.84 \dots\dots\dots (2)$$

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = c(\text{EDTA}) \times 50.98 \dots\dots\dots (3)$$

$$T_{\text{CaO}} = c(\text{EDTA}) \times 56.08 \dots\dots\dots (4)$$

$$T_{\text{MgO}} = c(\text{EDTA}) \times 40.31 \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);
- $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);
- T_{CaO} ——EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);
- T_{MgO} ——EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);
- $c(\text{EDTA})$ ——EDTA 标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);
- 79.84—— $(1/2\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol);
- 50.98—— $(1/2\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol);
- 56.08——CaO 的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol);
- 40.31——MgO 的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol)。

5.36 硫酸铜标准滴定溶液 [$c(\text{CuSO}_4) = 0.015 \text{ mol/L}$]

5.36.1 标准滴定溶液的配制

将 3.7 g 硫酸铜(CuSO₄ · 5H₂O)溶于水中，加 4~5 滴硫酸(1+1)，用水稀释至 1 L，摇匀。

5.36.2 EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液体积比的标定

从滴定管缓慢放出 10.00 mL~15.00 mL EDTA 标准滴定溶液(V₂，见 5.35)于 400 mL 烧杯中，用水稀释至约 150 mL，加 15 mL pH4.3 的缓冲溶液(见 5.16)，加热至沸，取下稍冷，加 5~6 滴 PAN 指示剂溶液(见 5.45)，以硫酸铜标准滴定溶液滴定至亮紫色(V₃)。

EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比按公式(6)计算：

$$K = \frac{V_2}{V_3} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

K——EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比；

V₂——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V₃——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)。

5.37 氢氧化钠标准滴定溶液[c(NaOH) = 0.15 mol/L]

5.37.1 标准滴定溶液的配制

将 60 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 10 L 水中，充分摇匀，贮存于塑料瓶中。

5.37.2 氢氧化钠标准滴定溶液浓度的标定

称取约 0.8 g(m₂)苯二甲酸氢钾(C₈H₅KO₄，基准试剂)，精确至 0.000 1 g，置于 400 mL 烧杯中，加入约 150 mL 新煮沸过并冷却后用氢氧化钠溶液中和至酚酞呈微红色的冷水，搅拌使其溶解，加入 6~7 滴酚酞指示剂溶液(见 5.44)，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色(V₄)。

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度按公式(7)计算：

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m_2 \times 1000}{204.2 \times V_4} \dots\dots\dots (7)$$

式中：

c(NaOH)——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m₂——苯二甲酸氢钾的质量，单位为克(g)；

V₄——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

204.2——苯二甲酸氢钾的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

5.37.3 氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度

氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度按公式(8)计算：

$$T_{\text{SiO}_2} = c(\text{NaOH}) \times 15.02 \dots\dots\dots (8)$$

式中：

T_{SiO₂}——氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

c(NaOH)——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

15.02——(1/4SiO₂)的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

5.38 重铬酸钾标准滴定溶液[c(1/6K₂Cr₂O₇) = 0.05 mol/L]

称取预先在 150 °C 烘干 1 h 的重铬酸钾 2.451 5 g 溶于水，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释到刻度，混匀。

5.39 氟化钾溶液(20 g/L)

称取 20 g 氟化钾(KF·2H₂O)于塑料杯中，加水溶解后，用水稀释至 1 L，贮存于塑料瓶中。

5.40 三氧化二铁(Fe₂O₃)标准溶液

5.40.1 三氧化二铁标准溶液的配制(0.1 mg/mL)

称取 0.100 0 g 已于(950±25) °C 灼烧过 1 h 的三氧化二铁(Fe₂O₃，基准试剂)，精确至 0.000 1 g，置于 300 mL 烧杯中，依次加入 50 mL 水、30 mL 盐酸(1+1)、2 mL 硝酸，低温加热煮沸，待溶解完全，冷却至室温后，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

提示：如果三氧化二铁不能全部溶解，可采用无水碳酸钠(见 5.6)作熔剂在铂坩埚中于 950 °C ~ 1 000 °C 下熔融，酸化后移入 1 000 mL 容量瓶中。

5.40.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.1 mg 三氧化二铁的标准溶液 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 分别放入 100 mL 容量瓶中，加水稀释至约 50 mL，加入 5 mL 抗坏血酸溶液(见 5.21)，放置 5 min 后，加入 5 mL 邻菲罗啉溶液(见 5.29)、10 mL 乙酸铵溶液(见 5.30)，用水稀释至刻度，摇匀。常温下放置 30 min 后，用分光光度计，10 mm 比色皿，以水作参比，于波长 510 nm 处测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的三氧化二铁含量的函数，绘制工作曲线。

5.41 二苯胺磺酸钠指示剂溶液

将 0.2 g 二苯胺磺酸钠溶于 100 mL 水中。

5.42 甲基红指示剂溶液

将 0.2 g 甲基红溶于 100 mL 95% 乙醇中。

5.43 磺基水杨酸钠指示剂溶液

将 10 g 磺基水杨酸钠溶于水中，加水稀释至 100 mL。

5.44 酚酞指示剂溶液

将 1 g 酚酞溶于 100 mL 95% 乙醇中。

5.45 PAN[1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚]指示剂溶液

将 0.2 g PAN 溶于 100 mL 95% 乙醇中。

5.46 CMP 混合指示剂

称取 1.00 g 钙黄绿素、1.00 g 甲基百里香酚蓝、0.20 g 酚酞与 50 g 已在 105 °C ~ 110 °C 烘干过的硝酸钾(KNO₃)混合研细，保存在磨口瓶中。

5.47 K-B 混合指示剂

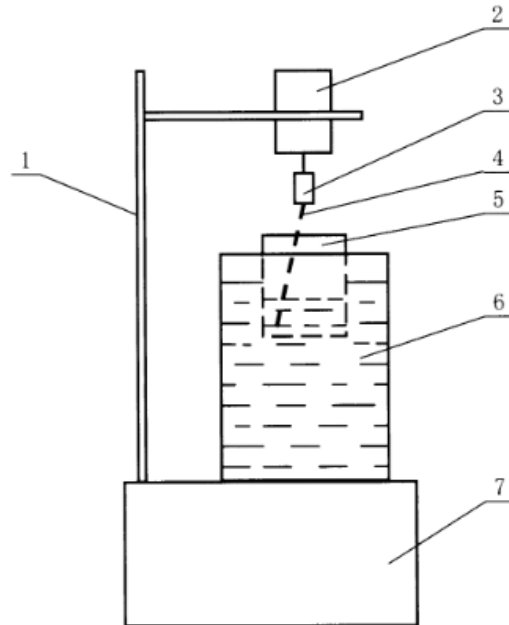
称取 1.00 g 酸性铬蓝 K 与 2.50 g 萘酚绿 B 和 50 g 已在 105 °C ~ 110 °C 烘干过的硝酸钾(KNO₃)混合研细，保存在磨口瓶中。

5.48 电解液

将 6 g 碘化钾(KI)和 6 g 溴化钾(KBr)溶于 300 mL 水中，加入 10 mL 冰乙酸(CH₃COOH)。

6 仪器、设备

6.1 搅拌器：磁力搅拌器(搅拌子带聚四氟乙烯保护层)或如图 1 所示的搅拌装置。



标引序号说明：

- 1——支撑杆；
- 2——搅拌电机；
- 3——搅棒接头，可将塑料搅棒与搅拌电机连接或分开；
- 4——塑料搅棒，Φ6 mm×160 mm；
- 5——400 mL 塑料杯；
- 6——冷却水桶，内盛 25℃ 以下冷却水；
- 7——控制箱，可控制、调节搅拌速度和高温熔样电炉的温度。

图1 搅拌装置示意图

6.2 高温炉：最高工作温度为 1 200℃。

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

6.4 玻璃器皿：主要包括容量瓶、移液管和滴定管等。

6.5 X 射线荧光分析仪：应根据试样的种类、仪器的类型、被测元素及其含量等，设定适当的测量条件以达到性能指标的要求。

6.6 分光光度计：用于在波长 400 nm~800 nm 范围内测定溶液的吸光度，带有 10 mm 比色皿。

6.7 天平：精确至 0.000 1 g。

6.8 干燥器：内装变色硅胶。

6.9 干燥箱：可控制温度(105±5)℃。

7 试样的制备

按 GB/T 2007.1 方法取样, 送往实验室的样品应是具有代表性的均匀性样品。采用四分法或缩分器将试样缩分至约 50 g, 经 80 μm 方孔筛筛析, 用磁铁吸去筛余物中金属铁, 将筛余物经过研磨后使其全部通过孔径为 80 μm 方孔筛, 充分混匀, 装入试样瓶中, 密封保存。

试样分析前在 105 °C~110 °C 干燥箱(见 6.9)中干燥 2 h, 盖好试样瓶盖子, 放入干燥器(见 6.8)中冷却至室温, 供测定用。

8 烧失量的测定——灼烧差减法(基准法)

8.1 方法提要

试样在 1 100 °C 高温下灼烧所失去的质量即为烧失量。

8.2 分析步骤

称取约 2 g(m_3) 试样, 精确至 0.000 1 g, 置于已灼烧恒重的瓷坩埚中, 盖上坩埚盖, 并留有缝隙, 将坩埚放在高温炉(见 6.2)中从低温开始逐渐升高温度, 在 1 100 °C 的温度下, 灼烧 30 min~60 min, 取出坩埚置于干燥器(见 6.8)中, 冷却至室温, 称量(m_4)。反复灼烧, 直至恒量。

8.3 结果表示

烧失量的质量分数 w_{LOI} 按公式(9)计算:

$$w_{LOI} = \frac{m_3 - m_4}{m_3} \times 100\% \dots\dots\dots (9)$$

式中:

w_{LOI} ——烧失量的质量分数, %;

m_3 ——试料的质量, 单位为克(g);

m_4 ——灼烧后试料的质量, 单位为克(g)。

9 二氧化硅的测定——二次蒸干法(基准法)

9.1 方法提要

试样以无水碳酸钠熔融, 盐酸溶解, 于沸水浴上进行二次加热蒸发使硅酸凝聚。滤出的沉淀用氢氟酸处理后, 失去的质量即为二氧化硅量, 加上滤液中比色回收的二氧化硅量即为总二氧化硅量。

9.2 分析步骤

9.2.1 胶凝性二氧化硅的测定

称取约 0.5 g 试样(m_5), 精确至 0.000 1 g, 置于铂坩埚中, 加入 4 g 无水碳酸钠(见 5.6), 混匀, 再将 1 g 无水碳酸钠(见 5.6)盖在上面。盖上坩埚盖并留有缝隙, 从低温加热, 逐渐升高温度至 950 °C~1 000 °C, 熔融至透明的熔体, 旋转坩埚, 使熔体附于坩埚壁上, 放冷。将熔体用热水溶出后, 移入瓷蒸发皿中, 盖上表面皿, 从皿口滴入 10 mL 盐酸及 2~3 滴硝酸, 待反应停止后取下表面皿, 用平头玻璃棒压碎块状物使分解完全, 用热盐酸(1+1)清洗坩埚数次, 洗液合并于蒸发皿中。将蒸发皿置于沸水

浴上，皿上放一玻璃三角架，再盖上表面皿，蒸发至干。取下蒸发皿，加入 10 mL~20 mL 热盐酸(3+97)，搅拌使可溶性盐类溶解。用中速滤纸过滤，用胶头扫棒以热盐酸(3+97)擦洗玻璃棒及蒸发皿，并用热水洗涤沉淀 8~10 次，在沉淀上加 6 滴硫酸(1+4)，滤液及洗液保存在 300 mL 烧杯中。

将烧杯中的滤液移到原蒸发皿中，在水浴上蒸发至干后，取下放入烘箱中，于 105℃~110℃左右的温度下烘 60 min，取出，放冷。加入 10 mL~20 mL 热盐酸(3+97)，搅拌使可溶性盐类溶解。用中速滤纸过滤，用胶头扫棒擦洗玻璃棒及蒸发皿，以热盐酸(3+97)洗涤沉淀 10~12 次，滤液及洗液保存在 250 mL 容量瓶中。在沉淀上加 3 滴硫酸(1+4)，然后将二次所得二氧化硅沉淀连同滤纸一并移入铂坩埚中，烘干并灰化后放入 1200℃的高温炉内灼烧 20 min~40 min，取出坩埚置于干燥器中冷却至室温，称量(m_6)。

向坩埚中加数滴水润湿沉淀，加 6 滴硫酸(1+4)和 10 mL 氢氟酸，放入通风橱内电热板上缓慢蒸发至干，升高温度继续加热至三氧化硫白烟完全冒尽。将坩埚放入 1100℃~1150℃的高温炉内灼烧 30 min 以上，取出坩埚置于干燥器(见 6.8)中冷却至室温，称量(m_7)。

经过氢氟酸处理后得到的残渣中加入 0.5 g 焦硫酸钾(见 5.9)熔融，熔块用热水和数滴盐酸(1+1)溶解，溶液并入分离二氧化硅后得到的滤液和洗液中。用水稀释至标线，摇匀。此溶液 A 供测定滤液中残留的胶溶性二氧化硅(见 9.2.2)、三氧化二铁(见 10、19)、三氧化二铝(见 12、21)、氧化钙(见 13)、氧化镁(见 14)、二氧化钛(见 11)用。

9.2.2 胶溶性二氧化硅的测定

从溶液 A 中吸取 25.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至 40 mL，依次加入 5 mL 盐酸(1+11)、8 mL 95%乙醇、6 mL 钼酸铵溶液(见 5.20)，放置 30 min 后加入 20 mL 盐酸(1+1)、5 mL 抗坏血酸溶液(见 5.21)，用水稀释至标线，摇匀。放置 1 h 后，使用分光光度计(见 6.6)，10 mm 比色皿，以水作参比，于 660 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(见 5.31.2)上查出二氧化硅的含量(m_8)。

9.2.3 结果表示

9.2.3.1 胶凝性二氧化硅的质量分数 $w_{\text{SiO}_2,p}$

胶凝性二氧化硅的质量分数 $w_{\text{SiO}_2,p}$ 按公式(10)计算：

$$w_{\text{SiO}_2,p} = \frac{m_6 - m_7}{m_5} \times 100\% \dots\dots\dots (10)$$

式中：

$w_{\text{SiO}_2,p}$ ——胶凝性二氧化硅的质量分数，%；

m_6 ——灼烧后未经氢氟酸处理的沉淀及坩埚的质量，单位为克(g)；

m_7 ——用氢氟酸处理并经灼烧后的残渣及坩埚的质量，单位为克(g)；

m_5 ——试料的质量，单位为克(g)。

9.2.3.2 胶溶性二氧化硅的质量百分数 $w_{\text{SiO}_2,\text{sol}}$

胶溶性二氧化硅的质量百分数 $w_{\text{SiO}_2,\text{sol}}$ 按公式(11)计算：

$$w_{\text{SiO}_2,\text{sol}} = \frac{m_8 \times 10}{m_5 \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (11)$$

式中：

$w_{\text{SiO}_2,\text{sol}}$ ——胶溶性二氧化硅的质量百分数，%；

m_8 ——测定的 100 mL 溶液中二氧化硅的含量，单位为毫克(mg)；

m_5 ——试液 A 中试料的质量，单位为克(g)。

9.2.3.3 二氧化硅的质量分数 w_{SiO_2}

二氧化硅的质量分数 w_{SiO_2} 按公式(12)计算：

$$w_{SiO_2} = w_{SiO_2,p} + w_{SiO_2,sol} \dots\dots\dots (12)$$

式中：

w_{SiO_2} ——二氧化硅的质量分数，%；

$w_{SiO_2,p}$ ——胶凝性二氧化硅的质量分数，%；

$w_{SiO_2,sol}$ ——胶溶性二氧化硅的质量分数，%。

10 三氧化二铁的测定——邻菲罗啉分光光度法(基准法)

10.1 方法提要

在酸性溶液中，加入抗坏血酸溶液，使三价铁离子还原为二价铁离子，与邻菲罗啉生成红色配合物，于波长 510 nm 处测定溶液的吸光度。

10.2 分析步骤

从 9.2.1 溶液 A 或 18.2 溶液 B 中吸取 10.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀后吸取 25.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中(溶液的分取量视三氧化二铁的含量而定)，加水稀释至约 40 mL。加入 5 mL 抗坏血酸溶液(见 5.21)，放置 5 min，然后再加入 5 mL 邻菲罗啉溶液(见 5.29)、10 mL 乙酸铵溶液(见 5.30)，用水稀释至刻度，摇匀。常温下放置 30 min 后，用分光光度计(见 6.6)，10 mm 比色皿，以水作参比，于波长 510 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(5.40.2)上查出三氧化二铁的含量(m_9)。

10.3 结果的计算与表示

三氧化二铁的质量分数 $w_{Fe_2O_3}$ 按公式(13)计算：

$$w_{Fe_2O_3} = \frac{m_9 \times 100}{m_{10} \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (13)$$

式中：

$w_{Fe_2O_3}$ ——三氧化二铁的质量分数，%；

m_9 ——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中三氧化二铁的含量，单位为毫克(mg)；

m_{10} ——9.2.1(m_5)或 18.2(m_{19})中试料的质量，单位为克(g)；

100——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

11 二氧化钛的测定——二安替比林甲烷分光光度法(基准法)

11.1 方法提要

在酸性溶液中钛氧基离子(TiO^{2+})与二安替比林甲烷生成黄色配合物，于波长 420 nm 处测定其吸光度，用抗坏血酸消除三价铁离子的干扰。

11.2 分析步骤

从 9.2.1 溶液 A 或 18.2 溶液 B 吸取 10.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 盐酸(1+2)及 10 mL 抗坏血酸溶液(见 5.21)，放置 5 min。加 20 mL 二安替比林甲烷溶液(见 5.22)，用水稀释至标线，摇匀。放置 40 min 后，使用分光光度计，10 mm 比色皿，以水作参比，于 420 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(见 5.32.2)上查出二氧化钛的含量(m_{11})。

11.3 结果表示

二氧化钛的质量分数 w_{TiO_2} 按公式(14)计算：

$$w_{\text{TiO}_2} = \frac{m_{11} \times 25}{m_{10} \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (14)$$

式中：

- w_{TiO_2} ——二氧化钛的质量分数，%；
- m_{11} ——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中二氧化钛的含量，单位为毫克(mg)；
- m_{10} ——9.2.1(m_5)或 18.2(m_{10})中试料的质量，单位为克(g)。

12 三氧化二铝的测定——硫酸铜返滴定法(基准法)

12.1 方法提要

加入对铁、铝、钛过量的 EDTA 标准滴定溶液，于 pH3.8~4.0 使铁铝钛与 EDTA 完全络合，以 PAN 为指示剂，用硫酸铜标准滴定溶液回滴过量的 EDTA。

12.2 分析步骤

从 9.2.1 溶液 A 或 18.2 溶液 B 中吸取 25.00 mL 溶液放入 300 mL 烧杯中，加水稀释至约 100 mL，用氨水(1+1)和盐酸(1+1)调节溶液 pH 值 1.8(用精密 pH 试纸检验)。将溶液加热至 70℃，加入 EDTA 标准滴定溶液(见 5.35)至过量 10.00 mL~15.00 mL(V_5 ，对铁、铝、钛含量而言)，用水稀释至 150 mL~200 mL。加数滴氨水(1+1)，使溶液 pH 值在 3.0~3.5 之间(用精密 pH 试纸检验)，加 15 mL pH4.3 的缓冲溶液(见 5.16)，煮沸 1 min~2 min，取下稍冷，加入 4~5 滴 PAN 指示剂溶液(见 5.45)，以硫酸铜标准滴定溶液(见 5.36)滴定至亮紫色(V_6)。

12.3 结果表示

三氧化二铝的质量分数 $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 按公式(15)计算：

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_5 - K \times V_6) \times 10}{m_{10} \times 1000} \times 100\% - 0.6385 \times w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.64 \times w_{\text{TiO}_2} \dots\dots\dots (15)$$

式中：

- $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铝的质量分数，%；
- w_{TiO_2} ——二氧化钛的质量分数，%；
- $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铁的质量分数，%；
- $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；
- V_5 ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- V_6 ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- K ——EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比；

- 0.64——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数；
- 0.6385——三氧化二铁对三氧化二铝的换算系数；
- m_{10} ——9.2.1(m_5)或 18.2(m_{19})中试料的质量，单位为克(g)。

13 氧化钙的测定——EDTA 滴定法(基准法)

13.1 方法提要

将分离硅后的试液稀释后，以三乙醇胺掩蔽铁、铝等干扰元素，调节溶液 pH13 以上，用 CMP 混合指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

13.2 分析步骤

从 9.2.1 溶液 A 中吸取 50.00 mL 溶液放入 300 mL 烧杯中，加水稀释至约 200 mL，加 5 mL 三乙醇胺(1+2)及少许的 CMP 混合指示剂(见 5.46)，在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 5.7)至出现绿色荧光后再过量 5 mL~8 mL，用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.35)滴定至绿色荧光消失并呈现红色(V_7)。

13.3 结果表示

氧化钙的质量分数 w_{CaO} 按公式(16)计算：

$$w_{CaO} = \frac{T_{CaO} \times V_7 \times 5}{m_5 \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (16)$$

式中：

- w_{CaO} ——氧化钙的质量分数，%；
- T_{CaO} ——EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；
- V_7 ——滴定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- m_5 ——试料的质量，单位为克(g)。

14 氧化镁的测定——EDTA 滴定差减法(基准法)

14.1 方法提要

在分离硅后的溶液中，以酒石酸钾钠和三乙醇胺联合掩蔽残余的铁、铝等干扰元素，加入 pH10 缓冲溶液，用 K-B 混合指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定钙、镁含量，用差减法求得氧化镁含量。

14.2 分析步骤

从 9.2.1 溶液 A 中吸取 50.00 mL 溶液放入 400 mL 烧杯中，加水稀释至约 200 mL，加 1 mL 酒石酸钾钠溶液(见 5.19)，5 mL 三乙醇胺(1+2)，搅拌，然后加入 25 mL pH10 缓冲溶液(见 5.17)及少许 K-B 混合指示剂(见 5.47)，用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.35)滴定，近终点时应缓慢滴定至纯蓝色(V_8)。

14.3 结果表示

氧化镁的质量分数 w_{MgO} 按公式(17)计算：

$$w_{MgO} = \frac{T_{MgO} \times (V_8 - V_7) \times 5}{m_5 \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (17)$$

式中:

w_{MgO} ——氧化镁的质量分数, %;

T_{MgO} ——EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_8 ——滴定钙、镁含量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_7 ——测定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

m_5 ——试料的质量, 单位为克(g)。

15 全硫的测定——碱熔硫酸钡重量法(基准法)

15.1 方法提要

试样用氢氧化钾熔融, 用盐酸酸化生成硫酸根离子, 用氯化钡溶液沉淀硫酸盐, 经过滤、灼烧后, 以硫酸钡的形式称量。测定结果以三氧化硫计。

15.2 分析步骤

称取约 0.2 g 试样(m_{12}), 精确至 0.000 1 g, 置于镍坩埚中, 加入 4 g~5 g 氢氧化钾(见 5.5), 盖上坩埚盖, 并留有缝隙, 在电炉上熔融 30 min 以上, 期间摇动 2~3 次, 取下, 冷却, 用热水将熔体全部浸出到 300 mL 烧杯中, 用 20 mL 盐酸(1+1)溶解。加入少许滤纸浆, 加热至沸, 加氨水(1+1)至氢氧化物沉淀析出, 再过量约 1 mL, 用中速滤纸过滤, 用热水洗涤 5~6 次。将滤液收集于 400 mL 烧杯中, 加 2 滴甲基红指示剂溶液(见 5.42), 用盐酸(1+1)中和至溶液变红, 再过量 2 mL, 加水稀释至约 200 mL, 玻璃棒底部压一小片定量滤纸, 盖上表面皿, 加热煮沸, 在微沸下从杯口缓慢滴加 10 mL 热的氯化钡溶液(见 5.14), 继续煮沸数分钟后, 在常温下静置 12 h~24 h 或温热处静置至少 4 h(有争议时, 以常温下静置 12 h~24 h 的结果为准), 此时溶液体积应保持在约 200 mL。用慢速滤纸过滤, 用热水洗涤, 用胶头擦棒和定量滤纸片擦洗烧杯及玻璃棒, 洗涤至检验无氯离子为止(见 4.6)。将沉淀及滤纸一并移入已灼烧恒量的瓷坩埚中, 灰化后在 800 °C~950 °C 的高温炉内灼烧 30 min 以上, 取出坩埚置于干燥器中冷却至室温, 称量。反复灼烧, 直至恒量(m_{13})。

15.3 结果的计算与表示

全硫的质量分数(以三氧化硫计) w_{SO_3} 按公式(18)计算:

$$w_{\text{SO}_3} = \frac{0.343 \times m_{13}}{m_{12}} \times 100\% \dots\dots\dots (18)$$

式中:

w_{SO_3} ——全硫的质量分数(以三氧化硫计), %;

m_{13} ——灼烧后沉淀的质量, 单位为克(g);

m_{12} ——试料的质量, 单位为克(g),

0.343——硫酸钡对三氧化硫的换算系数。

16 氧化钾和氧化钠的测定——火焰光度法(基准法)

16.1 方法提要

试样经氢氟酸-硫酸蒸发处理除去硅, 用热水浸取残渣。以氨水和碳酸铵分离铁、铝、钙、镁。滤液中的钾、钠用火焰光度计进行测定。

16.2 分析步骤

称取约 0.1g 试样 (m_{14})，精确至 0.0001g，置于铂皿或四氟乙烯皿中，用少量水润湿，加 5mL~7mL 氢氟酸及 15~20 滴硫酸(1+1)，置于低温电热板上蒸发。近干时摇动铂皿或四氟乙烯皿，以防溅失，待氢氟酸驱尽后逐渐升高温度，继续将三氧化硫白烟赶尽。取下放冷，加入 50mL 热水，压碎残渣使其溶解，加 1 滴甲基红指示剂溶液(见 5.42)，用氨水(1+1)中和至黄色，加入 10 mL 碳酸铵溶液(见 5.27)，搅拌，置于电热板上加热 20min~30min。用快速滤纸过滤，以热水洗涤，滤液及洗液盛于 250mL 容量瓶中，冷却至室温。用盐酸(1+1)中和至溶液呈微红色，用水稀释至标线，摇匀。

在火焰光度计上，以氧化钾(K_2O)、氧化钠(Na_2O)系列标准溶液为基准，按仪器使用规程测定试液中氧化钾和氧化钠的含量。

16.3 结果表示

氧化钾和氧化钠的质量百分数 w_{K_2O} 和 w_{Na_2O} 按公式(19)和(20)计算：

$$w_{K_2O} = \frac{m_{15}}{m_{14} \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (19)$$

$$w_{Na_2O} = \frac{m_{16}}{m_{14} \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (20)$$

式中：

w_{K_2O} ——氧化钾的质量分数，%；

w_{Na_2O} ——氧化钠的质量分数，%；

m_{15} ——250 mL 测定溶液中氧化钾的含量，单位为毫克(mg)；

m_{16} ——250 mL 测定溶液中氧化钠的含量，单位为毫克(mg)；

m_{14} ——试料的质量，单位为克(g)。

17 烧失量的测定——灼烧差减法(代用法)

17.1 方法提要

试样在(950±25)℃高温下灼烧，灼烧所失去的质量即为烧失量

17.2 分析步骤

称取约 1g(m_{17})试样，精确至 0.0001g，置于已灼烧恒重的瓷坩埚中，将坩埚放在高温炉(见 6.2)中从低温开始逐渐升高温度，在(950±25)℃灼烧 30min~60min，取出坩埚置于干燥器(见 6.8)中，冷却至室温，称量。反复灼烧，直至恒量(m_{18})。

17.3 结果表示

烧失量的质量分数 w_{LOI} 按公式(21)计算：

$$w_{LOI} = \frac{m_{17} - m_{18}}{m_{17}} \times 100\% \dots\dots\dots (21)$$

式中：

- w_{LOI} ——烧失量的质量分数，%；
- m_{17} ——试料的质量，单位为克(g)；
- m_{18} ——灼烧后试料的质量，单位为克(g)。

18 二氧化硅的测定——氟硅酸钾容量法(代用法)

18.1 方法提要

在适量的氟离子和钾离子存在的条件下，使硅酸形成氟硅酸钾沉淀，经过滤、洗涤及中和残余酸后，加沸水使氟硅酸钾沉淀水解生成等物质量的氢氟酸，然后用氢氧化钠标准滴定溶液对所生成的氢氟酸进行滴定。

18.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_{19})，精确至 0.000 1 g，置于银坩埚中，加入 6 g~7 g 氢氧化钠熔剂(见 5.4)，在 650 °C~700 °C 的高温下熔融 30 min~40 min。取出，放冷。在 300 mL 烧杯中，加入 100 mL 水，加热至沸，然后将坩埚放入烧杯中，盖上表面皿，加热，待熔块完全浸出后，取出坩埚，用水冲洗坩埚和盖。在搅拌下加入 25 mL~30 mL 盐酸，再加入 1 mL 硝酸，用热盐酸(1+5)洗净坩埚和盖。将溶液加热微沸约 1 min，冷至室温后，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液 B 供测定二氧化硅(见 18.2)、三氧化二铁(见 10、19)、三氧化二铝(见 12、21)、氧化钙(见 22)、氧化镁(见 23)、二氧化钛(见 11)用。

吸取 50.00 mL 溶液 B，放入 300 mL 塑料杯中，加 10 mL~15 mL 硝酸，10 mL 氟化钾溶液(见 5.24)，搅拌，加入适量的氯化钾(见 5.23)，加入量见表 1。用搅拌器(见 6.1)搅拌 10 min(用磁力搅拌器搅拌时应预先将塑料杯在 25 °C 以下的水中冷却 5 min)，取下塑料杯，用中速滤纸过滤，用氯化钾溶液(见 5.25)冲洗塑料杯 1 次，冲洗滤纸 2 次，将滤纸连同沉淀取下，置于原塑料杯中，沿杯壁加入 20 mL~30 mL 氯化钾-乙醇溶液(见 5.26)及 2 滴甲基红指示剂溶液(见 5.42)，用氢氧化钠标准滴定溶液(见 5.37)中和至溶液由红刚刚变黄。向杯中加入约 300 mL 已中和至使酚酞指示剂微红的沸水及 1 mL 酚酞指示剂溶液(见 5.44)，用氢氧化钠标准滴定溶液(见 5.37)滴定到溶液由红变黄，再至微红色(V_9)。

表1 氯化钾加入量表

实验室温度/°C	<15	15~20	21~25	26~30	>30
氯化钾加入量/g	5	8	10	13	16

18.3 结果表示

二氧化硅的质量分数 w_{SiO_2} 按公式(22)计算：

$$w_{SiO_2} = \frac{T_{SiO_2} \times V_9 \times 5}{m_{19} \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (22)$$

式中：

- w_{SiO_2} ——二氧化硅的质量分数，%；
- T_{SiO_2} ——氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；
- V_9 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- m_{19} ——试料的质量，单位为克(g)。

19 三氧化二铁的测定——EDTA 直接滴定法(代用法)

19.1 方法提要

在 pH1.8, 温度为 60℃~70℃ 的溶液中, 以磺基水杨酸钠为指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

19.2 分析步骤

从 9.2.1 溶液 A 或 18.2 溶液 B 中吸取 25.00mL 溶液放入 300mL 烧杯中, 加水稀释至约 100mL, 用氨水(1+1)和盐酸(1+1)调节溶液 pH1.8(用精密 pH 试纸检验)。将溶液加热至 70℃, 加 10 滴磺基水杨酸钠指示剂溶液(见 5.43), 用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.35)缓慢地滴定至亮黄色(V_{10}) (终点时溶液温度应不低于 60℃)。

19.3 结果表示

三氧化二铁的质量分数 $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 按公式(23)计算:

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times V_{10} \times 10}{m_{10} \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (23)$$

式中:

$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铁的质量分数, %;

$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{10} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

m_{10} ——9.2.1(m_5)或 18.2(m_{19})中试料的质量, 单位为克(g)。

20 三氧化二铁的测定——重铬酸钾滴定法(代用法)

20.1 方法提要

试样用氢氟酸处理, 用盐酸溶解残渣。大部分高价铁用氯化亚锡还原后, 以钨酸钠为指示剂, 用三氯化钛将剩余高价铁还原成低价至生成“钨蓝”, 再用重铬酸钾氧化至蓝色消失, 加入硫磷混酸, 以二苯胺磺酸钠为指示剂, 用重铬酸钾标准滴定溶液滴定。

20.2 测定步骤

称取约 0.5g(m_{20})试样精确至 0.0001g, 置于铂皿中, 加水润湿试料, 加 10 滴硫酸(1+1), 加 10mL 氢氟酸, 低温加热蒸发至三氧化硫白烟冒尽, 加入 20mL HCl(1+1), 继续加热使可溶性残渣溶解。将溶液移入 400mL 烧杯中, 洗净铂皿。加热至近沸, 在搅拌下慢慢滴加氯化亚锡溶液(见 5.10)至溶液呈浅黄色, 迅速将烧杯放在水槽中冷却。

调整溶液体积至 150mL~200mL, 加 5 滴钨酸钠溶液(见 5.11), 用三氯化钛(见 5.13)滴到呈蓝色, 再滴加重铬酸钾标准滴定溶液(见 5.38)到无色, (不计读数), 立即加 10mL 硫磷混酸(见 5.12)、5 滴二苯胺磺酸钠指示剂(见 5.41), 用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至稳定的紫色(V_{11})。

20.3 结果表示

三氧化二铁的质量分数 $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 按公式(24)计算:

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{79.84 \times c(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times V_{11}}{m_{20} \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (24)$$

式中:

- $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铁的质量分数, %;
- $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ ——重铬酸钾标准滴定溶液浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);
- V_{11} ——测定时消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);
- m_{20} ——试料的质量, 单位为克(g);
- 79.84——(1/2Fe₂O₃)的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol)。

21 三氧化二铝的测定——硫酸铜返滴定法(代用法)

21.1 方法提要

在滴定铁后的溶液中, 加入用对于铝、钛过量的 EDTA 标准滴定溶液, 于 pH3.8~4.0 使铁铝钛与 EDTA 完全络合, 以 PAN 为指示剂, 用硫酸铜标准滴定溶液回滴过量的 EDTA

21.2 分析步骤

向滴完铁的溶液中加入 EDTA 标准滴定溶液(见 5.35)至过量 10mL~15mL(V_{12} , 对铝、钛含量而言), 用水稀释至 150 mL~200 mL。将溶液加热至 70 °C~80 °C 后, 加数滴氨水(1+1), 使溶液 pH 值在 3.0~3.5 之间, 加 15 mL pH4.3 的缓冲溶液(见 5.16), 煮沸 1 min~2 min, 取下稍冷, 加入 4~5 滴 PAN 指示剂溶液(见 5.45), 以硫酸铜标准滴定溶液(见 5.36)滴定至亮紫色(V_{13})。

21.3 结果表示

三氧化二铝的质量分数 $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 按公式(25)计算:

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{12} - K \times V_{13}) \times 10}{m_{10} \times 1000} \times 100\% - 0.64 \times w_{\text{TiO}_2} \dots\dots\dots (25)$$

式中:

- $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铝的质量分数, %;
- $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V_{12} ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);
- V_{13} ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);
- K ——EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比;
- w_{TiO_2} ——二氧化钛的质量分数, %;
- 0.64——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数;
- m_{10} ——9.2.1(m_5)或 18.2(m_{19})中试料的质量, 单位为克(g)。

22 氧化钙的测定——氢氧化钠熔样-EDTA 滴定法(代用法)

22.1 方法提要

以氟化钾掩蔽硅, 三乙醇胺掩蔽铁、铝等干扰元素, 在 pH13 以上的强碱溶液中, 用 CMP 混合指示剂为指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

22.2 分析步骤

从 18.2 溶液 B 中吸取 25.00mL 溶液放入 400mL 烧杯中，加入 15 mL 氟化钾溶液(见 5.39)，搅拌并放置 2 min 以上，加水稀释至约 200 mL，加 5 mL 三乙醇胺(1+2)及少许的 CMP 混合指示剂(见 5.46)，在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 5.7)至出现荧光绿后，再过量 5 mL~8 mL，用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.35)滴定至绿色荧光完全消失(V_{14} ，呈微红色)。

22.3 结果表示

氧化钙的质量分数 w_{CaO} 按公式(26)计算：

$$w_{\text{CaO}} = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{14} \times 10}{m_{19} \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (26)$$

式中：

w_{CaO} ——氧化钙的质量分数，%；

T_{CaO} ——EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_{14} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m_{19} ——试料的质量，单位为克(g)。

23 氧化镁的测定——EDTA 滴定差减法(代用法)

23.1 方法提要

用氟化钾掩蔽硅，以酒石酸钾钠和三乙醇胺联合掩蔽铁、铝等干扰元素，在 pH10 的碱性溶液中，用 K-B 混合指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定钙、镁含量，用差减法求得氧化镁含量。

23.2 分析步骤

从 18.2 溶液 B 中吸取 25.00mL 溶液放入 400mL 烧杯中，加入 15mL 氟化钾溶液(见 5.39)，搅拌并放置 2min 以上，加水稀释至约 200mL，加 1mL 酒石酸钾钠溶液(见 5.19)，5mL 三乙醇胺(1+2)，搅拌，然后加入 25mL pH10 缓冲溶液(见 5.17)及少许 K-B 混合指示剂(见 5.47)，用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.35)滴定，近终点时应缓慢滴定至纯蓝色(V_{15})。

23.3 结果表示

氧化镁的质量分数 w_{MgO} 按公式(27)计算：

$$w_{\text{MgO}} = \frac{T_{\text{MgO}} \times (V_{15} - V_{14}) \times 10}{m_{19} \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (27)$$

式中：

w_{MgO} ——氧化镁的质量分数，%；

T_{MgO} ——EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

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

V_{14} ——测定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m_{19} ——试料的质量，单位为克(g)。

24 全硫的测定——库仑滴定法(代用法)

24.1 方法提要

试样中的硫在助熔剂五氧化二钒存在条件下，于 1200℃ 以上的高温可生成二氧化硫气体。以铂电极为电解电极，用库仑积分电解碘进行跟踪滴定，用另一对铂电极为指示电极指示滴定终点，根据法拉第定律 ($Q=nFZ$)，由电解时电量消耗值确定碘的生成量，进而确定样品中的硫含量。

24.2 分析步骤

24.2.1 仪器正常工作状态调整

将库仑积分测硫仪的管式电热炉升温至 1200℃ 以上，并控制其恒温，按照说明书在仪器的电解池中加入适量的电解液(见 5.48)，打开仪器开关后，用约 0.05g 三氧化硫含量为 0%~3% 的样品于瓷舟中，在样品上加盖一层五氧化二钒，然后送入管式电热炉中，样品在恒温区数分钟内能启动电解碘的生成，说明仪器工作正常，待此样品测定完毕后可开始试样的测定。

24.2.2 试样测定

称取约 0.05g 试样 (m_{21})，精确至 0.0001，将试样均匀地平铺于瓷舟中，在试样上加盖一层五氧化二钒，送入管式电热炉中进行测定，仪器显示结果为试样中三氧化硫的毫克数 (m_{22})。

24.3 结果的计算与表示

全硫的质量分数 w_{SO_3} (以三氧化硫计)按公式 (28) 计算：

$$w_{\text{SO}_3} = \frac{m_{22}}{m_{21} \times 1000} \times 100\% \dots \dots \dots (28)$$

式中：

w_{SO_3} ——三氧化硫的质量分数，%；

m_{21} ——试料的质量，单位为克(g)；

m_{22} ——仪器显示的三氧化硫的质量，单位为毫克(mg)。

25 X 射线荧光分析方法(代用法)

按 GB/T 176 进行试验。

26 允许差

本文件所列允许差均为绝对偏差，以百分数(%)表示。

同一试验室的允许差是指：同一分析试验室同一分析人员(或两个分析人员)，采用本文件所列方法分析同一试样时，两次分析结果应符合允许差(见表 2)规定。如超出允许范围，应在短时间内进行第三次测定(或第三者的测定)，测定结果与前两次或任一次分析结果之差值符合允许差规定时，则取其平均值，否则，应查找原因，重新按上述规定进行分析。

不同试验室的允许差是指：两个试验室采用本文件所列方法对同一试样各自进行分析时，所得分析结果的平均值之差应符合允许差(见表 2)规定。

表2 测定结果的允许差

化学成份	测定方法	同一试验室的允许差 %	不同试验室的允许差 %
LOI(烧失量)	灼烧差减法	0.25	0.40
SiO ₂ (二氧化硅)	二次蒸干法(基准法) 氟硅酸钾容量法(代用法) X 射线荧光分析法(代用法)	0.40	0.60
Fe ₂ O ₃ (三氧化二铁)	邻菲罗啉分光光度法(基准法) EDTA 直接滴定法(代用法) 重铬酸钾滴定法(代用法) X 射线荧光分析法(代用法)	0.25	0.40
Al ₂ O ₃ (三氧化二铝)	硫酸铜返滴定法(基准法) X 射线荧光分析法(代用法)	0.25	0.40
CaO(氧化钙)	EDTA 滴定法(基准法) 氢氧化钠熔样-EDTA 滴定法(代用法) X 射线荧光分析法(代用法)	0.25	0.40
MgO(氧化镁)	EDTA 滴定差减法(基准法) X 射线荧光分析法(代用法)	0.25	0.40
TiO ₂ (二氧化钛)	二安替比林甲烷分光光度法(基准法) X 射线荧光分析法(代用法)	0.05	0.10
全硫(SO ₃)	碱熔硫酸钡重量法(基准法) 库仑滴定法(代用法) X 射线荧光分析法(代用法)	0.25	0.40
K ₂ O(氧化钾)	火焰光度法(基准法) X 射线荧光分析法(代用法)	0.10	0.15
Na ₂ O(氧化钠)	火焰光度法(基准法) X 射线荧光分析法(代用法)	0.08	0.10