

ICS 91.100.10
CCS Q 11

JC

中华人民共和国建材行业标准

JC/T 850—2021
代替 JC/T 850—2009

水泥用铁质原料化学分析方法

Methods for chemical analysis of iron 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 试样的制备	2
6 试剂和材料	2
7 仪器与设备	9
8 烧失量的测定——灼烧差减法	10
9 二氧化硅的测定——氟硅酸钾容量法(基准法)	11
10 三氧化二铁的测定——重铬酸钾滴定法(基准法)	11
11 三氧化二铝的测定——氟化铵置换法(基准法)	12
12 氧化钙的测定——EDTA 滴定法(基准法)	13
13 氧化镁的测定——EDTA 滴定法(基准法)	13
14 全硫的测定——碱熔-硫酸钡重量法(基准法)	14
15 氧化钾和氧化钠的测定——火焰光度法(基准法)	15
16 三氧化二铁的测定——硝酸钬返滴定法(代用法)	16
17 三氧化二铝的测定——硫酸铜返滴定法(代用法)	16
18 全硫的测定——库仑滴定法(代用法)	17
19 氧化镁的测定方法——原子吸收分光光度法(代用法)	18
20 电感耦合等离子体发射光谱法测定三氧化二铝、氧化镁、氧化钾、氧化钠、二氧化钛(代用法)	19
21 X 射线荧光分析方法(代用法)	19
22 允许差	19

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 850—2009《水泥用铁质原料化学分析方法》，与 JC/T 850—2009 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了氧化镁的测定方法——原子吸收分光光度法(代用法)(见第19章)；
- b) 增加了电感耦合等离子体发射光谱法(见第20章)；
- c) 增加了X射线荧光分析方法(见第21章)；
- d) 删除了二氧化硅的测定(代用法)(见2009年版的第14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：王雅兰、柳玉强、戴平、柳勇根、卢娟娟、杜纪俊、刘玉兵、张格、崔健、邓继涛、郭猛、王琦、鹿晓泉、刘亚民、任静怡、王瑞海、段兆辉、张文斌、陈俊心。

本文件所代替文件的历次版本发布情况为：

——JC/T 850—1999、JC/T 850—2009。

水泥用铁质原料化学分析方法

1 范围

本文件规定了水泥用铁质原料的化学分析方法、X射线荧光分析方法和电感耦合等离子体发射光谱法。分析方法又分为基准法和代用法。在有争议时，以基准法为准。

本文件适用于水泥生产用铁矿石、硫酸渣等铁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

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

X射线荧光分析用系列标准样品 series certified reference materials for X-ray fluorescence analysis
用于校准X射线荧光分析仪等分析仪器与化学成分相关联的成套标准样品。

4 试验的基本要求

4.1 试验次数和要求

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1和表2)内，用两次试验结果的平均值表示测定结果。

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

质量用“克(g)”表示，精确至0.0001g。滴定管的体积用“毫升(mL)”表示，读数精确至0.01mL。滴定度用“毫克每毫升(mg/mL)”表示。

苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液对氧化钙的滴定度保留三位有效数字，其他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。各项分析结果以%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 7.6)中，在规定的温度下灼烧。在干燥器(见 7.5)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，用水冲洗一下漏斗的下端，继续用水洗涤滤纸和沉淀，将滤液收集于试管中，加几滴硝酸银溶液(见 6.50)，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。

5 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 ℃~110 ℃干燥箱(7.7)中干燥 2h，盖好试样瓶盖，放入干燥器中冷却至室温，供测定用。

6 试剂和材料

6.1 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。

本文件所列市售浓液体试剂的密度指 20 ℃的密度(ρ)，单位为克每立方厘米(g/cm³)。

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。

6.2 盐酸(HCl)

1.18 g/cm³~1.19 g/cm³，质量分数 36%~38%。

6.3 硝酸(HNO₃)

1.39 g/cm³~1.41 g/cm³，质量分数 65%~68%。

6.4 氨水(NH₃·H₂O)

0.90 g/cm³~0.91 g/cm³, 质量分数 25%~28%。

6.5 冰乙酸(CH₃COOH)

1.05 g/cm³, 质量分数 99.8%。

6.6 氢氧化钠(NaOH)

6.7 氢氧化钾(KOH)

6.8 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。

6.9 无水碳酸钠(Na₂CO₃)

6.10 无水硼砂(Na₂B₄O₇)

6.11 碳酸钠-硼砂混合熔剂

将 2 份质量的无水碳酸钠(见 6.9)与 1 份质量的无水硼砂(见 6.10)混合研细。

6.12 焦硫酸钾(K₂S₂O₇)

6.13 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。

6.14 钨酸钠溶液(250 g/L)

将 250 g 钨酸钠(NaWO₄·2H₂O)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。

6.15 硫磷混合酸

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。

6.16 三氯化钛溶液(1+19)

取三氯化钛溶液(15%~20%)100 mL, 加盐酸(1+1)1 900 mL 混匀, 加一层液体石蜡保护。

6.17 氯化钡溶液(100 g/L)

将 100 g 二水氯化钡(BaCl₂·2H₂O)溶于水中, 加水稀释至 1 L。

6.18 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(CH₃OOH), 用水稀释至 1 L, 摇匀。

6.19 pH6.0 的缓冲溶液

将 200 g 无水乙酸钠(CH₃COONa)溶于水中, 加 20 mL 冰乙酸(CH₃OOH), 用水稀释至 1 L, 摇匀。

6.20 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。

6.21 三乙醇胺 $[N(CH_2CH_2OH)_3]$ (1+2)

6.22 酒石酸钾钠溶液(100 g/L)

将 100 g 酒石酸钾钠($C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$)溶于水中, 稀释至 1 L。

6.23 苦杏仁酸溶液(50 g/L)

将 50 g 苦杏仁酸(苯羟乙酸) $[C_6H_5CH(OH)COOH]$ 溶于 1 L 热水中, 并用氨水(1+1)调节 pH 约至 4(用 pH 试纸检验)。

6.24 氟化铵溶液(100 g/L)

称取 100 g 氟化铵($NH_4F \cdot 2H_2O$)于塑料杯中, 加水溶解后, 用水稀释至 1 L, 贮存于塑料瓶中。

6.25 氯化钾(KCl)

6.26 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。

6.27 氯化钾溶液(50 g/L)

将 50 g 氯化钾(见 6.25)溶于水中, 用水稀释至 1 L。

6.28 氯化钾-乙醇溶液(50 g/L)

将 5 g 氯化钾(见 6.25)溶于 50 mL 水中, 加入 50 mL 95%乙醇(C_2H_5OH), 混匀。

6.29 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。

6.30 氧化钾(K_2O)、氧化钠(Na_2O)标准溶液

6.30.1 氧化钾、氧化钠标准溶液的配制

称取 1.5829 g 已于 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的氯化钾(KCl, 基准试剂或光谱纯)及 1.8859 g 已于 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的氯化钠(NaCl, 基准试剂或光谱纯), 精确至 0.0001 g, 置于烧杯中, 加水溶解后, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升含 1 mg 氧化钾及 1 mg 氧化钠。

6.30.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 1 mg 氧化钾及 1 mg 氧化钠的标准溶液 0 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL 分别放入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。贮存于塑料瓶中。将火焰光度计(见 7.13)调节至最佳工作状态, 按仪器使用规程进行测定。用测得的检流计读数作为相对应的氧化钾和氧化钠含量的函数, 绘制工作曲线。

6.31 碳酸钙标准溶液 $[c(CaCO_3) = 0.024 \text{ mol/L}]$

称取 0.6 g(m_1)已于 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的碳酸钙($CaCO_3$, 基准试剂), 精确至 0.0001 g, 置于 300 mL 烧杯中, 加入约 100 mL 水, 盖上表面皿, 沿杯口慢慢加入 6 mL 盐酸(1+1), 搅拌至碳酸钙全部溶解, 加热煮沸并微沸 1 min~2 min。冷却至室温后, 移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

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

6.32.1 EDTA 标准滴定溶液的配制

称取 5.6 g EDTA (乙二胺四乙酸二钠, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 置于烧杯中, 加入约 200 mL 水, 加热溶解, 加水稀释至 1 L, 摇匀, 必要时过滤后使用。

6.32.2 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 6.31) 放入 300 mL 烧杯中, 加水稀释至约 200 mL 水, 加入适量的 CMP 混合指示剂 (见 6.44), 在搅拌下加入氢氧化钾溶液 (见 6.8) 至出现绿色荧光后再过量 2 mL~3 mL, 用 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:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m_1 \times 1000}{100.09 \times 10 \times (V_1 - V_{01})} = \frac{m_1}{1.0009 \times (V_1 - V_{01})} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- $c(\text{EDTA})$ ——EDTA 标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);
- m_1 ——按 6.31 配制碳酸钙标准溶液的碳酸钙的质量, 单位为克 (g);
- V_1 ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);
- V_{01} ——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);
- 100.09—— CaCO_3 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。

6.32.3 EDTA 标准滴定溶液对各氧化物的滴定度的计算

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)、(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)。

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

6.33.1 硫酸铜标准滴定溶液的配制

称取 3.7 g 硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中, 加入 4 滴~5 滴硫酸(1+1), 加水稀释至 1 L, 摇匀。

6.33.2 EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液体积比的标定

从滴定管中缓慢放出 10.00 mL~15.00 mL EDTA 标准滴定溶液 (V_2 , 见 6.32) 于 300 mL 烧杯中, 加水稀释至约 150 mL, 加入 15 mL pH4.3 的缓冲溶液(见 6.18), 加热至沸, 取下稍冷, 加入 4 滴~5 滴 PAN 指示剂溶液(见 6.43), 用硫酸铜标准滴定溶液滴定至亮紫色 (V_3)。

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:

$$K_1 = \frac{V_2}{V_3} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

K_1 ——EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比;

V_2 ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

V_3 ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL)。

6.34 硝酸铋标准滴定溶液 [$c[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3] = 0.015 \text{ mol/L}$]

6.34.1 硝酸铋标准滴定溶液的配制

量取 150 mL~200 mL 水, 放入 300 mL 烧杯中, 加入 20 mL 硝酸, 搅匀。加入 7.3 g 硝酸铋 [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] 搅拌溶解, 加水稀释至 1 L, 摇匀。

6.34.2 EDTA 标准滴定溶液与硝酸铋标准滴定溶液体积比的标定

从滴定管缓慢放出 5 mL~10 mL EDTA 标准滴定溶液 (V_4 , 见 6.32) 于 300 mL 烧杯中, 用水稀释至约 150 mL, 用硝酸(1+1)及氨水(1+1)调整 pH 值 1~1.5, 加 2 滴半二甲酚橙指示剂溶液(见 6.42), 以硝酸铋标准滴定溶液滴定至红色 (V_5)。EDTA 标准滴定溶液与硝酸铋标准滴定溶液的体积比按公式(7)计算:

$$K_2 = \frac{V_4}{V_5} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

K_2 ——EDTA 标准滴定溶液与硝酸铋标准滴定溶液的体积比;

V_4 ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

V_5 ——滴定时消耗硝酸铋标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL)。

6.35 乙酸铅标准滴定溶液 [$c[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.015 \text{ mol/L}$]

6.35.1 乙酸铅标准滴定溶液的配制

将 5.7 g 乙酸铅 [$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] 溶于 1 L 水中, 加 5 mL 冰乙酸, 摇匀。

6.35.2 EDTA 标准滴定溶液与乙酸铅标准滴定溶液体积比的标定

从滴定管缓慢放出 5 mL~10 mL EDTA 标准滴定溶液 (V_6 , 见 6.32) 于 300 mL 烧杯中, 用水稀释至约 150 mL, 加入 10 mL pH6.0 的缓冲溶液(见 6.19)及 7 滴~8 滴半二甲酚橙指示剂溶液(见 6.42), 以乙酸铅标准滴定溶液滴定至红色 (V_7)。EDTA 标准滴定溶液与乙酸铅标准滴定溶液的体积比按公式(8)计算:

$$K_3 = \frac{V_6}{V_7} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

K_3 ——EDTA 标准滴定溶液与乙酸铅标准滴定溶液的体积比;

V_6 ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

V_7 ——滴定时消耗乙酸铅标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL)。

6.36 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.15 \text{ mol/L}$]

6.36.1 氢氧化钠标准滴定溶液的配制

称取 30 g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于水后, 加水稀释至 5 L, 充分摇匀, 贮存于塑料瓶中。

6.36.2 氢氧化钠标准滴定溶液浓度的标定

称取 0.8 g (m_2) 苯二甲酸氢钾 ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$, 基准试剂), 精确至 0.000 1 g, 置于 300 mL 烧杯中, 加入约 200 mL 预先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 滴~7 滴酚酞指示剂溶液(见 6.46), 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色 (V_8)。

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度按公式(9)计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m_2 \times 1000}{204.2 \times V_8} \dots\dots\dots (9)$$

式中:

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

m_2 ——苯二甲酸氢钾的质量, 单位为克 (g);

V_8 ——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)。

6.36.3 氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度的计算

氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度按公式(10)计算:

$$T_{\text{SiO}_2} = c(\text{NaOH}) \times 15.02 \dots\dots\dots (10)$$

式中:

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);

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

15.02——($1/4\text{SiO}_2$) 的摩尔质量, 单位为克每摩尔 (g/mol)。

6.37 重铬酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.05 \text{ mol/L}$]

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。

6.38 硫酸亚铁铵溶液 [$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = 0.05 \text{ mol/L}$]

称取 19.7 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于硫酸(5+95)中, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用硫酸(5+95)稀释至刻度, 混匀。

6.39 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。

6.40 甲基红指示剂溶液

将 0.2 g 甲基红溶于 100 mL 95%乙醇中。

6.41 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。

6.42 半二甲酚橙指示剂溶液

将 0.5 g 半二甲酚橙溶于 100 mL 水中。

6.43 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。

6.44 钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂(简称 CMP 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(KNO_3), 混合研细, 保存在磨口瓶中。

6.45 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(简称 KB 指示剂)

称取 1.00 g 酸性铬蓝 K、2.50 g 萘酚绿 B 与 50 g 已在 105 °C~110 °C 烘干过的硝酸钾(KNO_3), 混合研细, 保存在磨口瓶中。

滴定终点颜色不正确时, 可调节酸性铬蓝 K 与萘酚绿 B 的配制比例, 并通过有证标准样品/标准物质进行对比确认。

6.46 酚酞指示剂溶液(10 g/L)

将 1 g 酚酞溶于 100 mL 95%乙醇中。

6.47 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(CH_3COOH)。

6.48 氯化锶溶液(锶 50 g/L)

将 152 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于水中, 加水稀释至 1 L, 必要时过滤后使用。

6.49 氧化镁(MgO)标准溶液

6.49.1 氧化镁标准溶液的配制

称取 1.0000 g 已于(950±25) °C 灼烧过 1 h 的氧化镁(MgO , 基准试剂或光谱纯), 精确至 0.0001 g, 置于 300 mL 烧杯中, 加入 50 mL 水, 再缓缓加入 20 mL 盐酸(1+1), 低温加热至全部溶解, 冷却至室温后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此标准溶液每毫升含 1 mg 氧化镁。

吸取 25.00 mL 上述标准溶液放入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此标准溶液每毫升含 0.05 mg 氧化镁。

6.49.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.05 mg 氧化镁的标准溶液 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL 分别放入 500 mL 容量瓶中，加入 30 mL 盐酸及 10 mL 氯化锶溶液(见 6.48)，用水稀释至刻度，摇匀。将原子吸收分光光度计(见 7.12)调节至最佳工作状态，在空气-乙炔火焰中，用镁元素空心阴极灯，于波长 285.2 nm 处，以水校零测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的氧化镁含量的函数，绘制工作曲线。

6.50 硝酸银溶液(5 g/L)

将 0.5 g 硝酸银(AgNO_3)溶于水中，加入 1 mL 硝酸，加水稀释至 100 mL，贮存于棕色瓶中。

6.51 滤纸浆

将定量滤纸撕成小块，放入烧杯中，加水浸没，在搅拌下加热煮沸 10 min 以上，冷却后放入广口瓶中备用。

7 仪器和设备

7.1 天平

可精确至 0.000 1 g。

7.2 瓷坩埚

带盖，容量 20 mL~30 mL。

7.3 铂、银坩埚

带盖，容量 30 mL。

7.4 铂皿

容量 50 mL~100 mL。

7.5 干燥器

内装变色硅胶。

7.6 高温炉

可控制温度(950±25)℃、(750±25)℃、(650±25)℃和(800±25)℃。

7.7 干燥箱

可控制温度 105℃~110℃。

7.8 滤纸

快速、中速、慢速三种型号的定量滤纸。

7.9 pH 试纸

pH0.5~5.0; pH1~14。

7.10 玻璃器皿

滴定管、容量瓶、移液管。

7.11 磁力搅拌器

具有调速和加热功能，带有包着惰性材料的搅拌棒，例如聚四氟乙烯材料。

7.12 原子吸收分光光度计

带有镁元素空心阴极灯。

7.13 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。

7.14 库仑积分测硫仪

由管式高温炉、电解池和库仑积分器组成。

7.15 瓷舟

长 70 mm~80 mm，可耐温 1 200 ℃。

7.16 电感耦合等离子体发射光谱仪

7.17 X 射线荧光分析仪

可采用 X 射线荧光分析用系列标准样品校正。

8 烧失量的测定——灼烧差减法

8.1 方法提要

试样在(950±25)℃的氧化气氛下，除去水分和二氧化碳，低价硫、铁等元素被氧化成高价，烧失量是试样挥发失去质量与吸氧增加质量的代数和。

8.2 分析步骤

称取约 1 g(m_3)试样，精确至 0.000 1 g，放入已灼烧恒量的瓷坩埚中，盖上坩埚盖，并留有缝隙，放在高温炉(见 7.6)内，从低温开始逐渐升高温度，在(950±25)℃下灼烧 20 min，取出坩埚，置于干燥器(见 7.5)中冷却至室温，称量(m_4)。

8.3 结果的计算与表示

烧失量的质量分数 w_{LOI} 按公式(11)计算：

$$w_{LOI} = \frac{m_3 - m_4}{m_3} \times 100\% \dots\dots\dots (11)$$

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——氟硅酸钾容量法(基准法)

9.1 方法提要

在过量的氟离子和过饱和氯化钾存在的条件下, 使硅酸形成氟硅酸钾沉淀。经过滤、洗涤及中和残余酸后, 加入沸水使氟硅酸钾沉淀水解生成等物质的量的氢氟酸。然后以酚酞为指示剂, 用氢氧化钠标准滴定溶液进行滴定。

9.2 溶液的制备

称取约 0.3 g 试样(m_5), 精确至 0.0001 g, 置于银坩埚中, 在 750 °C 的高温炉中灼烧 20 min~30 min, 取出, 冷却至室温。加入 10 g 氢氧化钠熔剂(见 6.6), 在 750 °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 3 mL~4 mL 盐酸(1+5)及少量水洗净坩埚和盖, 在搅拌下加入 20 mL 硝酸溶液, 加热使溶液澄清, 冷却至室温后, 移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液供测定二氧化硅(见 9)、三氧化二铁(见 16)、三氧化二铝(见 11)、氧化钙(见 12)、氧化镁(见 13)用。

9.3 分析步骤

吸取 50.00 mL 溶液(见 9.2), 放入 300 mL 塑料杯中, 加入 15 mL 硝酸, 冷却。加入 10 mL 氟化钾溶液(见 6.26), 搅拌。加入固体氯化钾(见 6.25), 搅拌并压碎未溶颗粒, 直至饱和并过量 1 g~2 g, 冷却并静置 15 min, 用中速滤纸过滤, 用氯化钾溶液(见 6.27)冲洗塑料杯并沉淀 2 次~3 次。

将滤纸连同沉淀取下, 置于原塑料杯中, 沿杯壁加入 10 mL 氯化钾-乙醇溶液(见 6.28)及 1 mL 酚酞指示剂溶液(见 6.46), 用氢氧化钠标准滴定溶液(见 6.36)中和未洗净的酸, 仔细搅动滤纸并随之擦洗杯壁, 直至溶液呈现红色。向杯中加入约 200 mL 已中和至使酚酞指示剂微红的沸水, 用氢氧化钠标准滴定溶液(见 6.36)滴定至微红色(V_9)。

9.4 结果的计算与表示

二氧化硅的质量分数 w_{SiO_2} , 按公式(12)计算:

$$w_{SiO_2} = \frac{T_{SiO_2} \times V_9 \times 5}{m_5 \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (12)$$

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_5 ——试料的质量, 单位为克(g)。

10 三氧化二铁的测定——重铬酸钾滴定法(基准法)

10.1 方法提要

试样用盐酸和氯化亚锡分解、过滤，滤液作为主液保存；残渣以氢氟酸处理，焦硫酸钾熔融，酸浸取后合并入主液。以钨酸钠为指示剂，用三氯化钛将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，加入硫磷混合酸，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准滴定溶液滴定。

10.2 测定步骤

称取约 0.2 g (m_6) 试样精确至 0.0001 g，置于 250 mL 烧杯中，加 30 mL 盐酸 (1+9)，低温加热 10 min~20 min，滴加氯化亚锡溶液 (见 6.13) 至浅黄色，继续加热 10 min (体积 10 mL) 左右，取下。加 20 mL 温水，用中速滤纸过滤，滤液收集于 400 mL 烧杯中，用擦棒擦净杯壁，用盐酸 (1+99) 洗烧杯 2 次~3 次，残渣 7 次~8 次，再用热水洗残渣 6 次~7 次，滤液作为主液保存。

将残渣连同滤纸移入铂坩埚中，灰化，在 800 °C 左右灼烧 20 min，冷却，加水润湿残渣，加 4 滴硫酸 (1+1)，加 5 mL 氢氟酸，低温加热蒸发至三氧化硫白烟冒尽，取下，加 2 g 焦硫酸钾 (见 6.12)，在 650 °C 左右熔融约 5 min，冷却。将坩埚放入原 250 mL 烧杯中，加 5 mL 盐酸 (1+9)，加热浸取熔融物，溶解后，用水洗出坩埚，合并入主液。

调整溶液体积至 150 mL~200 mL，加 5 滴钨酸钠溶液 (见 6.14)，用三氯化钛 (见 6.16) 滴到呈蓝色，再滴加重铬酸钾标准滴定溶液 (见 6.37) 到无色 (不计读数)，立即加 10 mL 硫磷混合酸 (见 6.15)、5 滴二苯胺磺酸钠指示剂 (见 6.39)，用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至稳定的紫色 (V_{10})。

10.3 结果的计算与表示

三氧化二铁的质量分数 $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ，按公式 (13) 计算：

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{79.84 \times c(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times V_{10}}{m_6 \times 1000} \times 100\% \dots \dots \dots (13)$$

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_{10} ——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_6 ——试料的质量，单位为克 (g)；

79.84—— $1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 摩尔质量，单位为 (g/mol)。

11 三氧化二铝的测定——氟化铵置换法 (基准法)

11.1 方法提要

在 EDTA 存在下，调节溶液 pH 值 6.0，煮沸使铝及其他金属离子和 EDTA 络合，以半二甲酚橙为指示剂，用铅溶液回滴过量的 EDTA，再加入氟化铵，煮沸置换铝-EDTA 络合物中的 EDTA，用铅标准溶液滴定。

11.2 测定步骤

吸取 25.00 mL 溶液 (见 9.2)，用水稀释至约 150 mL，加 15 mL 苦杏仁酸溶液 (见 6.23)，然后加入对铁、铝过量 10 mL~15 mL EDTA 标准滴定溶液，用氨水 (1+1) 调节溶液 pH 值 4.0 (用精密 pH 试纸)，然后将溶液加热至 70 °C~80 °C，再加入 10 mL pH6.0 的缓冲溶液 (见 6.19)，并加热煮沸 3 min~5 min，取下，冷却至室温，加 7 滴~8 滴半二甲酚橙指示剂溶液 (见 6.42)，用乙酸铅标准滴定溶液 (见 6.35)

滴定至由黄色至橙红色(不记读数),然后立即向溶液中加入 10mL 氟化铵溶液,并加热煮沸 1min~2min,取下,冷却至室温,补加 2 滴~3 滴半二甲酚橙指示剂溶液(见 6.42),用乙酸铅标准滴定溶液(见 6.35)滴定至由黄色至红色(V_{11})。

11.3 结果的计算与表示

三氧化二铝的质量分数 $w_{Al_2O_3}$ 按公式(14)计算:

$$w_{Al_2O_3} = \frac{T_{Al_2O_3} \times K_3 \times V_{11} \times 10}{m_s \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (14)$$

式中:

$w_{Al_2O_3}$ ——三氧化二铝的质量分数, %;

$T_{Al_2O_3}$ ——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);

K_3 ——每毫升乙酸铅标准滴定溶液相当于 EDTA 标准滴定溶液的毫升数;

V_{11} ——滴定时消耗乙酸铅标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_s ——9.2 中试料的质量,单位为克(g)。

12 氧化钙的测定——EDTA 滴定法(基准法)

12.1 方法提要

用氨水沉淀分离大部分铁、铝后,以三乙醇胺掩蔽残余的铁、铝等干扰元素,在 pH13 以上的强碱溶液中,用 CMP 指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

12.2 分析步骤

吸取 50.00 mL 溶液(见 9.2),放入 300 mL 烧杯中,加水稀释至约 100 mL,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,用快速滤纸过滤,用热水洗涤 5 次~6 次。将滤液收集于 400 mL 烧杯中,冷却至 30 ℃ 以下,加 5 mL 三乙醇胺(见 6.21)及少许 CMP 混合指示剂(见 6.44),在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 6.8)至出现绿色荧光后再过量 12 mL~15 mL,用 EDTA 标准滴定溶液(见 6.32)滴定到绿色荧光消失并呈现红色(V_{12})。

12.3 结果的计算与表示

氧化钙的质量分数 w_{CaO} 按公式(15)计算:

$$w_{CaO} = \frac{T_{CaO} \times V_{12} \times 5}{m_s \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (15)$$

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_{12} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_s ——9.2 中试料的质量,单位为克(g)。

13 氧化镁的测定——EDTA 滴定法(基准法)

13.1 方法提要

用氨水沉淀分离大部分铁、铝后，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，在 pH10 的氨性溶液中，用 KB 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。

13.2 分析步骤

吸取 50.00 mL 溶液(见 9.2)，放入 300 mL 烧杯中，加水稀释至约 100 mL，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，用快速滤纸过滤，用热水洗涤 5 次~6 次。将滤液收集于 400 mL 烧杯中，冷却至 30 ℃ 以下，加 1 mL 酒石酸钾钠(见 6.22)，5 mL 三乙醇胺(见 6.21)，用氨水(1+1)调节溶液 pH 值 10，然后加入 20 mL pH10 缓冲溶液(见 6.20)及少许 KB 指示剂(见 6.45)，用 EDTA 标准滴定溶液(见 6.32)滴定到纯蓝色(V_{13})。

13.3 结果的计算与表示

氧化镁的质量分数 w_{MgO} 按公式(16)计算：

$$w_{\text{MgO}} = \frac{T_{\text{MgO}} \times (V_{13} - V_{12}) \times 5}{m_5 \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (16)$$

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_{13} ——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_{12} ——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 ——9.2 中试料的质量，单位为克(g)。

14 全硫的测定——碱熔-硫酸钡重量法(基准法)

14.1 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。

14.2 分析步骤

称取约 0.2 g 试样(m_7)，精确至 0.0001 g，置于镍坩埚中，加入 4 g~5 g 氢氧化钾(见 6.7)，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 次~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 6.40)，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 6.17)，继续煮沸数分钟，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)，此时溶液的体积应保持在 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 ℃~950 ℃ 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_8)。

14.3 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(17)计算:

$$w_{SO_3} = \frac{0.343 \times m_8}{m_7} \times 100\% \dots\dots\dots (17)$$

式中:

w_{SO_3} ——三氧化硫的质量分数, %;

m_8 ——灼烧后沉淀的质量, 单位为克(g);

m_7 ——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。

15 氯化钾和氯化钠的测定——火焰光度法(基准法)

15.1 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。

15.2 分析步骤

称取约 0.2 g 试样(m_9), 精确至 0.0001 g, 置于铂皿(或聚四氟乙烯器皿)中, 用少量水润湿, 加 5 mL~7 mL 氢氟酸及 15 滴~20 滴硫酸(1+1), 置于低温电热板上蒸发。近干时摇动铂皿, 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冒尽。取下放冷, 加入 50 mL 热水, 压碎残渣使其溶解, 加入 1 滴甲基红指示剂溶液(见 6.40), 用氨水(1+1)中和至黄色, 加入 10 mL 碳酸铵溶液(见 6.29), 搅拌, 置于电热板上加热 20 min~30 min。用快速滤纸过滤, 以热水洗涤, 滤液及洗液盛于 100 mL 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(见 7.13)上, 按仪器使用规程, 在与 6.30.2 相同的仪器条件下进行测定。在工作曲线(见 6.30.2)上分别求出氯化钾和氯化钠的含量(m_{10})和(m_{11})。

15.3 结果的计算与表示

氯化钾和氯化钠的质量分数 w_{K_2O} 和 w_{Na_2O} 按公式(18)和公式(19)计算:

$$w_{K_2O} = \frac{m_{10}}{m_9 \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (18)$$

$$w_{Na_2O} = \frac{m_{11}}{m_9 \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (19)$$

式中:

w_{K_2O} ——氯化钾的质量分数, %;

w_{Na_2O} ——氯化钠的质量分数, %;

m_{10} ——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中氯化钾的含量, 单位为毫克(mg);

m_{11} ——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中氯化钠的含量, 单位为毫克(mg);

m_9 ——试料的质量, 单位为克(g)。

16 三氧化二铁的测定——硝酸铋返滴定法(代用法)

16.1 方法提要

在试液 pH1~pH1.5 的酸度下,加入对于铁过量的 EDTA 标准滴定溶液,使铁与 EDTA 完全络合,以半二甲酚橙为指示剂,用硝酸铋标准滴定溶液回滴过量的 EDTA。

16.2 分析步骤

吸取 25.00 mL 溶液(见 9.2),放入 300 mL 烧杯中,加水至约 150 mL,用硝酸(1+1)和氨水(1+1)调整溶液 pH 至 1~1.5(以精密 pH 试纸检验)。加入 2 滴磺基水杨酸钠指示剂溶液(见 6.41),在搅拌下用 EDTA 标准滴定溶液(见 6.32)滴定到红色消失后,再过量 1 mL~2 mL,搅拌并放置 1 min。加入 2 滴~3 滴半二甲酚橙指示剂溶液(见 6.42),立即用硝酸铋标准滴定溶液缓慢滴定至溶液由黄变为橙红色(V_{15})。

16.3 结果的计算与表示

三氧化二铁的质量分数 $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 按公式(20)计算:

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times (V_{14} - K_2 \times V_{15}) \times 10}{m_5 \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (20)$$

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);

K_2 ——EDTA 标准滴定溶液与硝酸铋标准滴定溶液的体积比;

V_{14} ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{15} ——测定时消耗硝酸铋标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_5 ——9.2 中试料的质量,单位为克(g)。

17 三氧化二铝的测定——硫酸铜返滴定法(代用法)

17.1 方法提要

试样用氢氧化钠熔融后,用热水溶解铝酸盐,过滤使与铝、铁、钛等元素分离。将滤液酸化后,在 pH 值 1.8 的酸度下用 EDTA 标准滴定溶液滴定残余的铁,用铜盐回滴法测定铝。

17.2 分析步骤

称取约 0.1 g 试样(m_{12}),精确至 0.0001 g,置于银坩埚中,加入 4 g~5 g 氢氧化钠(见 6.6),在 750 °C 的高温下熔融 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,使熔块溶解。取出坩埚用水洗净,用快速滤纸过滤,用热水洗涤烧杯及沉淀 3 次,滤液及洗涤液收集于 400 mL 烧杯中。将滤液用盐酸酸化,并用氨水(1+1)和盐酸(1+1)调整溶液 pH1.8,加热溶液至 70 °C,加 10 滴磺基水杨酸钠指示剂溶液(见 6.41),用 EDTA 标准滴定溶液(见 6.32)滴定至亮黄色,然后加入 EDTA 标准滴定溶液(见 6.32)至铝完全络合并过量 10 mL~15 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,加 15 mL pH4.3 的缓冲溶液(见 6.18),煮沸 1 min~2 min,取下,加入 4 滴~5 滴 PAN 指示剂溶液(见 6.43),以硫酸铜标准滴定溶液(见 6.33)滴定至亮紫色。

将滤纸及沉淀放回原 300 mL 烧杯中加入 50 mL 水及 5 mL~10 mL 盐酸(1+1)加热煮沸,使沉淀溶解,加氢氧化钾溶液(见 6.8)至产生氢氧化铁沉淀,再过量 7 mL~8 mL,搅拌并放置 2 min,用快速滤纸过滤,用热水洗涤烧杯及沉淀 3 次,滤液及洗涤液收集于 400 mL 烧杯中。将滤液用盐酸酸化,并用氨水(1+1)和盐酸(1+1)调整溶液 pH1.8,加热溶液至 70 ℃,加 10 滴基水杨酸钠指示剂溶液(见 6.41),用 EDTA 标准滴定溶液(见 6.32)滴定至亮黄色,然后加入 EDTA 标准滴定溶液(见 6.32)10 mL~15 mL,将溶液加热至 70 ℃~80 ℃后,加数滴氨水(1+1)使溶液 pH 值在 3.0~3.5,加 15 mL pH4.3 的缓冲溶液(见 6.18),煮沸 1 min~2 min,取下,加入 4 滴~5 滴 PAN 指示剂溶液(见 6.43),以硫酸铜标准滴定溶液(见 6.33)滴定到亮紫色。

17.3 结果的计算与表示

三氧化二铝的质量分数 $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 按公式(21)计算:

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{16} - K_1 \times V_{17})}{m_{12} \times 1000} \times 100\% \dots \dots \dots (21)$$

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);

K_1 ——EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比;

V_{16} ——两次测定加入 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{17} ——两次测定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_{12} ——试料的质量,单位为克(g)。

18 全硫的测定——库仑滴定法(代用法)

18.1 方法提要

试样中的硫在助剂五氧化二钒存在条件下,于在 1 150 ℃~1 200 ℃以上的高温可生成二氧化硫气体,以铂电极为电解电极,用库仑积分测硫仪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($Q=nFZ$),由电解碘时电量消耗值确定碘的生成量,进而确定样品中的硫含量。

18.2 分析步骤

18.2.1 仪器工作状态的调整

将库仑积分测硫仪的管式电热炉升温至 1 150 ℃~1 200 ℃,开动供气泵和抽气泵并将抽气流量调节到约 1 000 mL/min。在抽气下,将约 200 mL~300 mL 电解液(见 6.47)加入电解池内(电解液的加入量按仪器说明书要求加入),开动磁力搅拌器。

调节电位平衡:在瓷舟中放入少量含一定硫的试样,并盖一薄层五氧化二钒,将瓷舟置于一稍大的石英舟上,送进炉内,库仑滴定随即开始。如果试验结束后库仑积分器的显示值为零,应再次调节直至显示值不为零为止。

18.2.2 试样测定

称取约 0.05 g (视 SO₃ 含量而定) 试样 (m_{13})，精确至 0.000 1，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，将瓷舟置于石英舟上，送进炉内，库仑滴定随即开始，试验结束后，库仑积分仪器显示出三氧化硫的毫克数 (m_{14})。并用有证标准样品/标准物质进行校正。

18.3 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 (22) 计算：

$$w_{SO_3} = \frac{m_{14}}{m_{13} \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (22)$$

式中：

w_{SO_3} ——三氧化硫的质量分数，%；

m_{13} ——试料的质量，单位为克 (g)；

m_{14} ——库仑积分仪显示的三氧化硫质量，单位为毫克 (mg)。

19 氧化镁的测定方法——原子吸收分光光度法 (代用法)

19.1 方法提要

以氢氟酸-高氯酸分解或氢氧化钠熔融试样的方法制备溶液，分取一定量的溶液，用锶盐消除硅、铝、钛等的干扰，在空气-乙炔火焰中，于波长 285.2 nm 处测定溶液的吸光度。

19.2 分析步骤

19.2.1 氢氟酸-高氯酸分解试样

称取约 0.1 g 试样 (m_{15})，精确至 0.000 1 g，置于铂坩埚 (或铂皿、聚四氟乙烯器皿) 中，加入 0.5 mL ~ 1 mL 水润湿，加入 5 mL ~ 7 mL 氢氟酸和 0.5 mL 高氯酸，放入通风橱内低温电热板上加热，近干时摇动铂坩埚以防溅失，待白色浓烟完全驱尽后，取下冷却。加入 20 mL 盐酸 (1+1)，加热至溶液澄清，冷却后，移入 250 mL 容量瓶中，加入 5 mL 氯化锶溶液 (见 6.48)，用水稀释至刻度，摇匀。

19.2.2 氢氧化钠熔融试样

称取约 0.1 g 试样 (m_{16})，精确至 0.000 1 g，置于银坩埚中，加入 3 g ~ 4 g 氢氧化钠 (见 6.6)，盖上坩埚盖，并留有缝隙，放入高温炉中，在 750 °C 下熔融 10 min，取出冷却。将坩埚放入已盛有约 100 mL 沸水的 300 mL 烧杯中，盖上表面皿，待熔块完全浸出后 (必要时适当加热)，取出坩埚，用水冲洗坩埚和盖。在搅拌下一次加入 35 mL 盐酸 (1+1)，用热盐酸 (1+9) 洗净坩埚和盖。将溶液加热煮沸，冷却后，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

19.2.3 氧化镁的测定

从 19.2.1 溶液或 19.2.2 溶液中吸取 5.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中 (试样溶液的分取量及容量瓶的容积视氧化镁的含量而定)，加入 12 mL 盐酸 (1+1) 及 2 mL 氯化锶溶液 (见 6.48) (测定溶液中盐酸的体积分数为 6%，锶的浓度为 1 mg/mL)。用水稀释至刻度，摇匀。用原子吸收分光光度计 (见 7.12)，在空气-乙炔火焰中，用镁元素空心阴极灯，于波长 285.2 nm 处，在与 6.49.2 相同的仪器条件下测定溶液的吸光度，在工作曲线 (见 6.49.2) 上求出氧化镁的浓度 (c_1)。

19.3 结果的计算与表示

氧化镁的质量分数 w_{MgO} 按公式(23)计算:

$$w_{MgO} = \frac{c_1 \times 100 \times 50}{m_{17} \times 10^6} \times 100\% \dots\dots\dots (23)$$

式中:

- w_{MgO} ——氧化镁的质量分数, %;
- c_1 ——扣除空白试验值后测定溶液中氧化镁的浓度, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- m_{17} ——19.2.1(m_{15})或19.2.2(m_{16})中试料的质量, 单位为克(g);
- 100——测定溶液的体积, 单位为毫升(mL);
- 50——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

20 电感耦合等离子体发射光谱法测定三氧化二铝、氧化镁、氧化钾、氧化钠、二氧化钛(代用法)

参考 GB/T 176。

21 X 射线荧光分析方法(代用法)

参考 GB/T 176。

22 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1和表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1和表2)规定。化学分析方法和 X 射线荧光分析法测定结果的允许差见表1。电感耦合等离子体发射光谱法测定结果的允许差见表2。

表1 化学分析方法和 X 射线荧光分析法测定结果的允许差

成份	测定方法	同一实验室的允许差	不同实验室的允许差
LOI(烧失量)	灼烧差减法	0.25	0.40
SiO ₂ (二氧化硅)	氟硅酸钾容量法(基准法) X 射线荧光分析法(代用法)	0.40	0.50
Fe ₂ O ₃ (三氧化二铁)	重铬酸钾滴定法(基准法) 硝酸铋返滴定法(代用法) X 射线荧光分析法(代用法)	0.50	0.60
Al ₂ O ₃ (三氧化二铝)	氟化铵置换法(基准法) 硫酸铜返滴定法(代用法) 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) X 射线荧光分析法(代用法)	0.25	0.30

表 1 (续)

成份	测定方法	同一实验室的允许差	不同实验室的允许差
MgO(氧化镁)	EDTA 滴定法(基准法)	0.25	0.30
	原子吸收分光光度法(代用法)		
	X 射线荧光分析法(代用法)		
SO ₃ (全硫)	碱熔-硫酸钡重量法(基准法)	0.25	0.30
	库仑滴定法(代用法)		
	X 射线荧光分析法(代用法)		
K ₂ O(氧化钾)	火焰光度法(基准法)	0.10	0.15
	X 射线荧光分析法(代用法)		
Na ₂ O(氧化钠)	火焰光度法(基准法)	0.08	0.10
	X 射线荧光分析法(代用法)		

表 2 电感耦合等离子体发射光谱法测定结果的允许差

%

成份	含量范围	同一试验室的允许差	不同试验室的允许差
MgO(氧化镁)	≤2	0.15	0.25
	>2	0.20	0.30
TiO ₂ (二氧化钛)	—	0.05	0.10
K ₂ O(氧化钾)	—	0.10	0.15
Na ₂ O(氧化钠)	—	0.05	0.10
Al ₂ O ₃ (三氧化二铝)	<10	0.20	0.30



版权专有 侵权必究

*

统一书号: 155160·2508

定价: 32.00 元