



中华人民共和国国家标准

GB/T 4984—2007

代替 GB/T 4984—1985, GB/T 14350—1993

含锆耐火材料化学分析方法

Chemical analysis of refractories containing zirconia

2007-04-18 发布

2007-10-01 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	1
4 试样制备	2
5 通则	2
6 试验报告	2
7 灼烧减量的测定	3
8 二氧化硅的测定	4
9 氧化铝的测定	8
10 氧化锆(铪)的测定	15
11 二氧化钛的测定	17
12 氧化铁的测定	18
13 氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁和氧化铁的测定	18
附录 A(规范性附录) 验收分析值程序	22

前 言

本标准是对 GB/T 4984—1985《锆刚玉耐火材料化学分析方法》、GB/T 14350—1993《锆英石耐火材料化学分析方法》的修订。

本标准与原标准相比,主要变化为:

- 将原来 2 个标准的内容整合在一起,并包含了 YB/T 4078—2003《氧化锆质耐火材料化学分析方法》的有关内容,并以分析成分按章编写,同时修改了标准名称;
- 对试样制备作了详细规定,增加了可操作性;
- 增加了对分析值修约位数的规定,并允许采用其他规定;
- 增加了分析结果验收和处理程序;
- 扩展了分析方法的测定范围;
- 修改了分析方法的允许差;
- 增加了铬天青 S 光度法测定低含量 Al_2O_3 的方法。

本标准的附录 A 是规范性附录。

本标准由全国耐火材料标准化技术委员会提出并归口。

本标准起草单位:中国建筑材料科学研究院、洛阳耐火材料研究院。

本标准起草人:崔金华、季金玉、梁献雷。

本标准所代替标准版本的历次发布情况:

- GB/T 4984—1985、GB/T 14350—1993。

含锆耐火材料化学分析方法

1 范围

本标准规定了含锆耐火材料的化学分析方法。本标准分析的项目如下：

- a) 灼烧减量(L.OI)；
- b) 二氧化硅(SiO_2)；
- c) 氧化铝(Al_2O_3)；
- d) 氧化锆(铪)($\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2$)；
- e) 二氧化钛(TiO_2)；
- f) 氧化铁(Fe_2O_3)；
- g) 氧化钾(K_2O)；
- h) 氧化钠(Na_2O)；
- i) 氧化钙(CaO)；
- j) 氧化镁(MgO)。

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)/%
L.OI	-1~40	CaO	≤5
SiO_2	≤50	MgO	≤5
Al_2O_3	≤80	K_2O	≤2
Fe_2O_3	≤2	Na_2O	≤3
TiO_2	≤5	$\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2$	3~98

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 7728—1987 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

GB/T 10325 定形耐火制品抽样验收规则

GB/T 12805—1991 实验室玻璃仪器 滴定管(neq ISO 385:1984)

GB/T 12806—1991 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶(eqv ISO 1042:1983)

GB/T 12808—1991 实验室玻璃仪器 单标线吸量管(eqv ISO 648:1977)

GB/T 17617—1998 耐火原料和不定形耐火材料 取样(neq ISO 8656-1:1988)

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 $\geq 1100^{\circ}\text{C}$,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—1991 A类。
- 3.7 滴定管:GB/T 12805—1991 A类。
- 3.8 容量瓶:GB/T 12806—1991 A类。
- 3.9 原子吸收光谱仪:备有空气-乙炔燃烧器,钙、镁、钾、钠、铁空心阴极灯。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—1987的规定。

4 试样制备

4.1 采样

按GB/T 10325和GB/T 17617—1998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 $105^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘2 h,置于干燥器中冷至室温。

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个有效分析值之差小于表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。如果更换仪器灯泡等,应重新绘制工作曲线,并用同类型标准物质校准。当标准物质的分析值与标准值之差大于表2所规定允许差的0.7倍时,应重新绘制工作曲线。

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小于表2所规定允许差的0.7倍时,则标定结果有效,否则无效。

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

6 试验报告

试验报告应至少包括以下内容:

- 委托单位；
- 试样名称；
- 分析结果；
- 使用标准(GB/T 4984—2007)；
- 与分析步骤的差异(如有必要)；
- 在试验中观察到的异常现象(如有必要)；
- 试验日期。

表 2 分析值允许差

含量范围 (质量分数)/ %	各元素允许差/%										
	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂	
≤0.5	0.04	0.05	—	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	—	
>0.5~1	0.07		—	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	—	
>1~2	0.15	0.15	—	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	—	
>2~3			—	—						0.15	
>3~5			—	—							
>5~10	0.25	0.20	0.30	—	—	—	—	—	—	0.20	
>10~20				—	—	—	—	—			
>20~50			0.40	—	—	—	—	—	—	—	0.30
>50~70				—	—	—	—	—	—	—	0.50
>70	—	—	0.50	—	—	—	—	—	—	0.60	

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。

7 灼烧减量的测定

7.1 原理

试样于 1 050℃±50℃灼烧至恒量,以损失量计算灼烧减量。

7.2 试料量

称取 1g 试料,精确至 0.1 mg。

7.3 测定

将试料置于已恒量(2次灼烧称量的差值≤0.2 mg)的铂坩埚或瓷坩埚中,盖上盖,并留缝隙,放入高温炉内,从低温升至 1 050℃±50℃,保温 1 h,取出稍冷,放入干燥器中,冷至室温,称量。重复灼烧(每次 15 min),称量,直至恒量(当灼烧减量≤1%时,2次灼烧称量的差值≤0.2 mg,当灼烧减量>1%时,差值≤0.4 mg,即为恒量)。

7.4 分析结果的计算

灼烧减量用质量分数 $w(\text{LOI})$ 计,数值以%表示,按式(1)计算:

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

式中:

m_1 ——灼烧后试料的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

8 二氧化硅的测定

二氧化硅的测定可按以下3种方法之一进行：

- a) 钼蓝光度法($\leq 10\%$)——仲裁法(8.1)；
- b) 重量-钼蓝光度法($5\% \sim 50\%$)——仲裁法(8.2)；
- c) 硅钼黄光度法($10\% \sim 35\%$)(8.3)。

8.1 钼蓝光度法($\leq 10\%$)——仲裁法

8.1.1 原理

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

8.1.2 试剂

8.1.2.1 混合熔剂：按质量比将1份硼酸与2份碳酸钠研细，混匀。

8.1.2.2 盐酸(1+1)。

8.1.2.3 盐酸(1+4)。

8.1.2.4 盐酸(1 mol/L)。

8.1.2.5 氟化钾溶液(10 g/L)：将10 g氟化钾溶于1 000 mL的水中，贮于塑料瓶中。

8.1.2.6 硼酸溶液(20 g/L)：将20 g硼酸溶于1 000 mL的水中。

8.1.2.7 氢氧化钠(200 g/L)：称200 g氢氧化钠溶于1 000 mL的水中，贮于塑料瓶中。

8.1.2.8 钼酸铵溶液(70 g/L)：称70 g钼酸铵溶于1 000 mL的水中，稍加热，冷却，过滤，贮于塑料瓶中备用。

8.1.2.9 抗坏血酸溶液(2.5 g/L)：称2.5 g抗坏血酸，用少许水溶解，加硫酸(1+1)至1 000 mL。

8.1.2.10 无水乙醇。

8.1.2.11 对硝基苯酚乙醇溶液(5 g/L)。

8.1.2.12 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 0.1 mg/mL)：

准确称取0.100 0 g预先在1 050℃灼烧1 h并冷却至室温的二氧化硅(99.99%)于铂坩埚中，加2 g混合熔剂，盖上坩埚盖稍留空隙，放到1 050℃高温炉中熔融至透明，取出，冷却，用热水将其浸取于聚四氟乙烯烧杯中。待溶液清亮并冷却至室温后，移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀，贮于塑料瓶中。

8.1.3 试料量

称取0.1 g试料，精确到0.1 mg。

8.1.4 测定

8.1.4.1 将试料置于铂坩埚中，加入2 g混合溶剂(8.1.2.1)，混匀，再覆盖2 g混合熔剂(8.1.2.1)，在950℃~1 050℃熔融至透明，再继续熔融5 min~10 min，取下冷却，用热水冲洗坩埚外壁，放入预先盛有50 mL盐酸(8.1.2.3)的300 mL烧杯中，加热，待熔块溶解后洗出坩埚及盖，冷却至室温移入250 mL容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀。

8.1.4.2 用吸量管移取10 mL~15 mL试液(8.1.4.1)于100 mL塑料杯中，加10 mL氟化钾(8.1.2.5)，摇匀，放置10 min。加入5 mL硼酸溶液(8.1.2.6)和4 mL盐酸(8.1.2.4)，充分摇匀。

8.1.4.3 加10 mL无水乙醇(8.1.2.10)，再加5 mL钼酸铵(8.1.2.8)，在20℃~30℃放置20 min。移入100 mL容量瓶中，稀释至约80 mL，加10 mL抗坏血酸溶液(8.1.2.9)，用水稀释到刻度，摇匀，放置45 min。用5 mm吸收皿，以试剂空白作参比，于分光光度计690 nm处测定吸光度。

8.1.4.4 工作曲线的绘制

用吸量管移取0.1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL, 6.00 mL, 7.00 mL 二氧化硅标

准溶液(8.1.2.12),分别置于一组 100 mL 塑料烧杯中,分别加入 5 mL 氟化钾溶液(8.1.2.5),摇匀,放置 10 min。再加入 5 mL 硼酸溶液(8.1.2.6),加 1 滴对硝基苯酚(8.1.2.11),用氢氧化钠溶液(8.1.2.7)调至溶液变黄,加入 7 mL 盐酸(8.1.2.4),以下按照 8.1.4.3 的进行。

8.1.5 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(2)计算:

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

式中:

m_1 ——由工作曲线查得的二氧化硅量的数值,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);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

8.2 重量-钼蓝光度法(5%~50%)——仲裁法

8.2.1 原理

试样经混合熔剂熔融分解,以盐酸浸取后蒸干脱水,甲醇挥发,析出硅酸沉淀,过滤并灼烧成二氧化硅。用氢氟酸处理,使硅以四氟化硅形式挥发除去。氢氟酸处理前后的质量差即为沉淀中的二氧化硅量,用硅钼蓝分光光度法测定滤液中残余的二氧化硅量,两者相加即为试样中二氧化硅的含量。

8.2.2 试剂

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

8.2.2.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

8.2.2.3 甲醇(99.5%)。

8.2.2.4 氢氟酸(40%)。

8.2.2.5 乙醇(95%)。

8.2.2.6 盐酸溶液(1+1)。

8.2.2.7 盐酸溶液(1+9)。

8.2.2.8 盐酸溶液(5+95)。

8.2.2.9 硫酸溶液(1+1)。

8.2.2.10 氟化钾溶液(20 g/L);贮于塑料瓶中。

8.2.2.11 硼酸溶液(20 g/L)。

8.2.2.12 硝酸银溶液(10 g/L)。

8.2.2.13 钼酸铵溶液(70 g/L);过滤后贮于塑料瓶中备用。

8.2.2.14 抗坏血酸溶液(20 g/L);用时现配。

8.2.2.15 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

8.2.2.16 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 0.1 mg/mL):

称取 0.100 0 g 预先在 1 050°C 灼烧 1 h 的二氧化硅(99.99%),于铂坩锅中,加 1 g 无水碳酸钠混匀,再覆盖 1 g 无水碳酸钠,加盖,高温熔融至透明。稍冷,用热水浸取熔块于塑料烧杯中,待熔块完全溶解并冷却至室温后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,立即转移到干燥的塑料瓶中保存。

8.2.2.17 氧化锆标准溶液(含 ZrO_2 1.3 mg/mL):

称取 0.325 0 g 氧化锆(光谱纯)于铂坩锅中,加 4 g 混合熔剂(8.2.2.1)混匀,再覆盖 4 g 混合熔剂(8.2.2.1),于 1 050°C 熔融至透明,再继续熔融 15 min,旋转坩锅使熔融物均匀附着在坩锅内壁,冷却。将坩锅及盖置于盛有 80 mL 沸水,40 mL 盐酸溶液(8.2.2.6)的 300 mL 烧杯中。待样品全部溶解后用水洗出坩锅及盖,冷却。移入 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

8.2.2.18 对硝基苯酚乙醇溶液(5 g/L)。

8.2.3 试料量

称取 0.2 g 试料,精确到 0.1 mg。

8.2.4 测定

8.2.4.1 将试料放入铂坩埚中,加 5 g 混合熔剂(8.2.2.1)混匀,再覆盖 3 g 混合熔剂(8.2.2.1),加盖,在 950℃~1 050℃熔融至透明,再继续熔融 5 min~10 min,旋转坩埚使熔融物均匀附着在坩埚内壁,冷却。用水冲洗坩埚外壁,将坩埚及盖置于盛有 80 mL 沸水,40 mL 盐酸溶液(8.2.2.6)的烧杯中,低温加热至熔融物全部溶解,用水洗出坩埚及盖,将溶液转移至瓷蒸发皿中。将瓷蒸发皿置于水浴上,蒸发至近干,冷却。加 10 mL 甲醇(8.2.2.3),在水浴上小心蒸发至干,用平头玻璃棒压碎析出的盐类,如此反复 4~5 次以使硼完全挥发。冷却后,加 5 mL 盐酸溶液(8.2.2.6)润湿残渣,放置 1 min,加 70 mL~80 mL 热水溶解盐类。用慢速定量滤纸加滤纸浆倾斜过滤于 250 mL 容量瓶中,用热盐酸溶液(8.2.2.8)洗涤沉淀 3~5 次。用热水洗至无氯离子(用硝酸银溶液检验)。

8.2.4.2 将沉淀和滤纸置于铂坩埚中,小心干燥并灰化后放入高温炉中,在 1 000℃~1 100℃下灼烧 1 h,取出,置于干燥器中冷至室温,称重。反复灼烧直至恒量(m_1)。沿铂坩埚内壁加 3~5 滴水润湿沉淀,加 3~5 滴硫酸溶液(8.2.2.9),5 mL 氢氟酸(8.2.2.4),于低温下蒸发至冒白烟,取下稍冷。加 10 滴硫酸溶液(8.2.2.9),7 mL 氢氟酸(8.2.2.4),于低温电炉上继续蒸发至近干,逐渐升高温度驱尽三氧化硫白烟。将盛有残渣的铂坩埚在 1 000℃~1 100℃灼烧 15 min,冷却,称量。反复灼烧直至恒量(m_2)。灼烧过的残渣加 2 g 混合熔剂(8.2.2.1)熔融,以热水浸取后并入盛有滤液的 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀【此溶液也可用于测定铝、铁、钛等】。

8.2.4.3 移取 10.00 mL 试液(8.2.4.2)于 100 mL 塑料烧杯,加 6 mL 氯化钾溶液(8.2.2.10),摇匀,放置 10 min。加 5 mL 硼酸溶液(8.2.2.11),加 1 滴对硝基苯酚乙醇溶液(8.2.2.18),用氢氧化钠溶液(8.2.2.15)中和至黄色。加 6 mL 盐酸溶液(8.2.2.7),移入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至约 70 mL,加 8 mL 乙醇(8.2.2.5),5 mL 钼酸铵溶液(8.2.2.13),放置 15 min。加 10 mL 盐酸溶液(8.2.2.6),5 mL 抗坏血酸溶液(8.2.2.14),稀释至刻度,摇匀,放置 1 h 后,用合适的吸收皿,在分光光度计 690 nm 处,以试剂空白为参比,测其吸光度。

8.2.4.4 工作曲线的绘制

移取 10.00 mL 氧化锆标准溶液(8.2.2.17)7 份,置于一组 100 mL 塑料烧杯中,分别加入 0, 0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL,5.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.2.2.16),各加入 6 mL 氯化钾溶液(8.2.2.10),以下按 8.2.3.3 进行。以不加二氧化硅标准溶液的显色液为参比,测其吸光度。以吸光度为纵坐标,二氧化硅的量为横坐标,绘制工作曲线。

8.2.5 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(3)计算:

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

式中:

- m_1 ——氢氟酸处理前沉淀与坩埚的质量的数值,单位为克(g);
- m_2 ——氢氟酸处理后沉淀与坩埚的质量的数值,单位为克(g);
- m_3 ——由工作曲线查得二氧化硅的质量的数值,单位为克(g);
- m_4 ——氢氟酸处理前空白与坩埚的质量的数值,单位为克(g);
- m_5 ——氢氟酸处理后空白与坩埚的质量的数值,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);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

8.3 硅钼黄光度法(10%~35%)

8.3.1 原理

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

8.3.2 试剂

8.3.2.1 混合熔剂:按质量比将1份硼酸与2份碳酸钠研细,混匀。

8.3.2.2 盐酸(1+1)。

8.3.2.3 无水乙醇。

8.3.2.4 钼酸铵溶液(70 g/L):称取70 g钼酸铵溶于1 000 mL水中,过滤,贮于塑料瓶中。

8.3.2.5 氟化铵溶液(10 g/L):称取10 g氟化铵溶于1 000 mL的水中,贮于塑料瓶中。

8.3.2.6 氧化锆溶液(5.0 g/L):称取6.54 g 氟氧化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)溶于500 mL水中。

8.3.2.7 氧化铝溶液(5.0 g/L):称取2.65 g 金属铝片(99.9%),用40 mL王水($HCl+HNO_3=3+1$)加热溶解,用水稀释到1 000 mL。

8.3.2.8 氧化铁溶液(0.1 g/L):称取0.1 g在105℃~110℃烘2 h并冷至室温的氧化铁于300 mL的烧杯中,加少量水润湿后,再加30 mL盐酸(8.3.2.2)和5 mL硝酸($\rho=1.40$),加热溶解,冷却,稀释至1 000 mL。

8.3.2.9 二氧化钛溶液(0.1 g/L):称取0.1 g二氧化钛,置于铂坩锅中,加2 g熔剂(8.3.2.1)高温熔融,用5%硫酸溶解熔块,冷却,用5%硫酸稀释至1 000 mL。

8.3.2.10 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 0.25 mg/mL):

准确称取0.250 0 g 预先在950℃~1 000℃灼烧1 h并冷却至室温的二氧化硅(99.99%)于预先盛有4 g碳酸钠的铂坩锅中,再覆盖4 g碳酸钠,盖上坩锅盖并稍留空隙,放入1 000℃高温炉中熔融至透明,取出,冷却,用热水将其浸取于聚四氟乙烯烧杯中。待溶液清亮并冷却至室温后,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀。贮于塑料瓶中。

8.3.3 试料量

根据试样中二氧化硅含量称取0.1 g~0.2 g试料,精确到0.1 mg。

8.3.4 测定

8.3.4.1 将试料置于盛有4 g混合熔剂(8.3.2.1)的铂坩锅中,混匀,再覆盖4 g混合熔剂(8.3.2.1)。在950℃~1 050℃熔融至透明状,取出,旋转坩锅,使熔融物均匀附着于坩锅内壁,冷却。冲洗坩锅外壁,将坩锅放入预先盛有40 mL盐酸(8.3.2.2)的300 mL烧杯中,加热,待熔块溶解后,洗出坩锅及盖,冷却。移入250 mL容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀。

8.3.4.2 将8 g混合熔剂(8.3.2.1)加80 mL水和40 mL盐酸(8.3.2.2)溶解,移入250 mL容量瓶中,加入15 mL氧化锆溶液(8.3.2.6)、20 mL氧化铝溶液(8.3.2.7)、3 mL氧化铁溶液(8.3.2.8)、3 mL二氧化钛溶液(8.3.2.9)和20 mL~100 mL(视试样中二氧化硅含量而定)二氧化硅标准溶液(8.3.2.10),用水稀释到刻度,摇匀,此为参比溶液(溶液中基体元素的加入量以和样品接近为宜)。

8.3.4.3 移取25.00 mL试液(8.3.4.1)和参比溶液(8.3.4.2)分别置于100 mL容量瓶中,每个容量瓶中分别加2 mL盐酸(8.3.2.2),用塑料漏斗加4 mL氟化铵溶液(8.3.2.5),加10 mL无水乙醇(8.3.2.3),摇匀,再加入15 mL钼酸铵溶液(8.3.2.4),用水稀释到刻度,摇匀,夏天放置10 min,冬天放置20 min~30 min。用5 mm吸收皿,以水作参比,于分光光度计波长390 nm处分别测定试液和参比溶液及空白试液的吸光度。

8.3.5 分析结果的计算

二氧化硅量用质量分数 $w(SiO_2)$ 计,数值以%表示,按式(4)计算:

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

式中:

- m_1 ——标液中二氧化硅的质量的数值,单位为克(g);
- m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g);
- A_0 ——空白试液的吸光度;
- A_1 ——参比溶液的吸光度;
- A_2 ——试液的吸光度。

9 氧化铝的测定

氧化铝的测定可按以下 4 种方法进行:

- a) 铬天青 S 光度法(≤3%)——仲裁法(9.1);
- b) 萃取络合滴定法(≥3%)——仲裁法(9.2);
- c) 多元素联合滴定差减法(≥3%)(9.2);
- d) 苯羟乙酸(苦杏仁酸)-强碱分离络合滴定法(≥3%)(9.4)。

9.1 铬天青 S 光度法(≤3%)——仲裁法

9.1.1 原理

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

9.1.2 试剂

- 9.1.2.1 混合熔剂:按质量比将 1 份硼酸与 1.8 份碳酸钠研细,混匀。
- 9.1.2.2 铬天青 S 溶液(0.5 g/L):称取 0.5 g 铬天青 S,溶于 1 000 mL 水中。
- 9.1.2.3 溴代十六烷基三甲胺(CTMAB)溶液(8 g/L):称取 0.8 g 溴代十六烷基三甲胺溶于 100 mL 乙醇(1+1)中。
- 9.1.2.4 混合掩蔽剂:将 3.2 g EDTA、2.8 g 乙酸锌、0.3 g 氟硼酸钠(NaBF₄)溶于 2000 mL 水中。
- 9.1.2.5 抗坏血酸溶液(10/L):将 1 g 抗坏血酸溶于 100 mL 水中,现用现配。
- 9.1.2.6 氢氧化钠溶液(200/L):将 20 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中。
- 9.1.2.7 盐酸(1+1)。
- 9.1.2.8 缓冲溶液(pH 值=6.28):称 100 g 无水乙酸钠溶于 500 mL 水中,用氢氧化钠溶液(9.1.2.6)和盐酸(9.1.2.7)调节至 pH 值=6.28。
- 9.1.2.9 氧化铝标准溶液(含 Al₂O₃ 0.1 mg/mL):

称取 0.100 0 g 预先于 1 000℃ 烧 2 h 的光谱纯氧化铝,于盛有 2 g 混合熔剂(9.1.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 2 g 混合熔剂(9.1.2.1)。放入高温炉中,将温度升至 1 000℃~1 100℃,熔融至透明。取出,摇动坩埚,使熔融物均匀地附着在坩埚内壁。冷却,放入盛有 20 mL 盐酸(9.1.2.7)的烧杯中,加水没过坩埚,盖上表皿,于电炉上慢慢加热煮沸。待熔块全部溶解后,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

9.1.2.10 氧化铝标准溶液(含 Al₂O₃ 10 μg/mL):

移取 100.00 mL 氧化铝标准溶液(9.1.2.9)于 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

9.1.2.11 氧化铝标准基体溶液:

称取 0.10 g(精确至 0.1g)预先于 1 000℃ 烧 2 h 的光谱纯二氧化锆,于盛有 2 g 混合熔剂(9.1.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 2 g 混合熔剂(9.1.2.1)。放入高温炉中,将温度升至 1 000℃~1 100℃,熔融至透明。取出,摇动坩埚,使熔融物均匀地附着在坩埚内壁。冷却,放入盛有 20 mL 盐酸(9.1.2.7)的烧杯中,加水没过坩埚,盖上表皿,于电炉上慢慢加热煮沸。待熔块全部溶解后,冷却,移入

250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

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

9.1.3 试料量

称取 0.1 g 试料,精确到 0.1 mg。

9.1.4 测定

9.1.4.1 将试样置于盛有 2 g 混合熔剂(9.1.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 2 g 混合熔剂(9.1.2.1)。放入高温炉中,将温度升至 1 000℃~1 100℃,熔融至透明。取出,摇动铂坩,使熔融物均匀地附在坩壁上。冷却后,放入盛有 20 mL 盐酸(9.1.2.7)的烧杯中,加水没过坩埚,盖上表皿,于电炉上慢慢加热煮沸。待熔块全部溶解后,冷却,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

9.1.4.2 移取 10.00 mL 试液(9.1.4.1)于 100 mL 容量瓶中,加 20 mL 混合掩蔽剂(9.1.2.4),15 mL 抗坏血酸(9.1.2.5),1 滴对硝基酚指示剂(9.1.2.12),用氢氧化钠(9.1.2.6)调至刚变黄,立即用盐酸(9.1.2.7)调至无色,并过量 5 滴。加入 16.2 mL 铬天青 S(9.1.2.2),3.2 mL 溴代十六烷基三甲胺(9.1.2.3),15 mL 缓冲溶液(9.1.2.8),用水稀释至刻度,摇匀。放置 30 min,用 0.5 cm 吸收皿于波长 603 nm 处测定吸光度。

注:如果铝含量高时,可减小试液分取量。

9.1.4.3 工作曲线的绘制:

移取 0.2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 氧化铝标准溶液(9.1.2.10),分置于一组 100 mL 容量瓶中,依次加入 10 mL 氧化钴标准基体液(9.1.2.11),20 mL 混合掩蔽剂(9.1.2.4),15 mL 抗坏血酸(9.1.2.5),1 滴对硝基酚指示剂(9.1.2.12),用氢氧化钠(9.1.2.6)调至刚变黄,立即用盐酸(9.1.2.7)调至无色,并过量 5 滴。加入 16.2 mL 铬天青 S(9.1.2.2),3.2 mL 溴代十六烷基三甲胺(9.1.2.3),15 mL 缓冲溶液(9.1.2.8),用水稀释至刻度,摇匀。放置 30 min,用 0.5 cm 吸收皿于波长 603 nm 处测定吸光度。

以吸光值为纵坐标,氧化铝浓度为横坐标,绘制工作曲线。

9.1.5 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(5)计算:

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

式中:

c ——由工作曲线查得的氧化铝量质量的数值,单位为微克(μg);

m ——分取试料质量的数值,单位为克(g)。

9.2 萃取络合滴定法($\geq 3\%$)——仲裁法

9.2.1 原理

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

9.2.2 试剂

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

9.2.2.2 盐酸(1+1)。

9.2.2.3 氨水(1+1)。

9.2.2.4 三氯甲烷(氟仿)。

9.2.2.5 铜铁试剂溶液(60 g/L):称取 60 g 铜铁试剂溶于 1 000 mL 的水中,过滤后备用。

9.2.2.6 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:称取 32 g 无水乙酸钠,加 60 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL,此溶

液 pH 值 ≈ 4.3 。

9.2.2.7 硫酸铜标准滴定溶液(含 CuSO_4 0.01 mol/L)：

称取 2.490 0 g 硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于少量水中，加 4~5 滴硫酸 (1+1)，用水稀释至 1 000 mL。

9.2.2.8 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 0.02 mol/L)：

准确称取 0.509 8 g 于 $950^\circ\text{C} \sim 1\,000^\circ\text{C}$ 灼烧 1 h 并冷至室温的高纯氧化铝 (99.99%)，置于铂坩埚中，加入 6 g~7 g 混合熔剂 (9.2.2.1)，于 $950^\circ\text{C} \sim 1\,000^\circ\text{C}$ 熔融至透明。再继续熔融 20 min，用 30 mL 盐酸 (9.2.2.2) 浸取熔块，加热使熔块全部溶解，冷却后，移入 500 mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

9.2.2.9 EDTA 标准溶液(0.02 mol/L)：

称取 7.2 g EDTA (乙二胺四乙酸二钠)，溶于少量水中，用水稀释至 1 000 mL。

标定：移取 3 份 10.00 mL EDTA 标准溶液 (9.1.2.9) 分别置于 250 mL 烧杯中，加水至约 150 mL，加 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (9.2.2.6)，煮沸 3 min。冷却至 $80^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ ，加 2~3 滴 PAN 指示剂 (9.2.2.11)，立即用硫酸铜标准滴定溶液 (9.2.2.7) 滴定至紫色为终点。3 份 EDTA 标准溶液所消耗硫酸铜标准滴定溶液毫升数的极差应不超过 0.10 mL，取其平均值，否则，应重新标定。

按式(6)计算换算系数 (a 值)，保留 4 位有效数字：

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

式中：

10——氧化铝标准溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

V ——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)。

移取 3 份 10.00 mL 氧化铝标准溶液 (9.2.2.8) 分别置于 300 mL 烧杯中，加入 25 mL~30 mL EDTA 标准溶液 (9.2.2.9)，用水稀释至约 150 mL，加 2 滴对硝基苯酚溶液 (9.2.2.10)，用氨水 (9.2.2.3) 调至溶液变黄，然后再用盐酸 (9.2.2.2) 调至无色。加 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (9.2.2.6)，加热煮沸 3 min，稍冷，加 2~3 滴 PAN 指示剂 (9.2.2.11)，立即用硫酸铜标准滴定溶液 (9.2.2.7) 回滴至由黄色变为紫色为终点。3 份氧化铝标准溶液所消耗硫酸铜标准滴定溶液毫升数的极差应不超过 0.10 mL，取其平均值，否则，应重新标定。

EDTA 标准溶液的浓度用物质的量浓度 $c(\text{EDTA})$ 计，数值以 mol/L 表示，按式(7)计算，保留 4 位有效数字：

$$c(\text{EDTA}) = \frac{10c_1}{V_1 - aV_2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

c_1 ——氧化铝标准溶液浓度的数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V_1 ——加入 EDTA 标准溶液体积的数值，单位为毫升 (mL)；

V_2 ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液体积的平均值，单位为毫升 (mL)；

a ——硫酸铜标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数；

10——氧化铝标准溶液体积的数值，单位为毫升 (mL)。

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

9.2.2.11 PAN (1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚) 指示剂：称取 0.1 g PAN 溶于乙醇溶液中，用乙醇稀释至 50 mL。

9.2.3 试料量

称取 0.2 g 试料，精确到 0.1 mg。

9.2.4 测定

9.2.4.1 将试样置于盛有 3 g 混合熔剂 (9.2.2.1) 的铂坩埚中，混合均匀，再覆盖 3 g 混合熔剂

(9.2.2.1), 于 950℃~1 050℃ 熔融至透明, 再继续熔融 15 min~20 min, 取下冷却。用水冲洗坩埚外壁, 放入预先盛有 25 mL 盐酸(9.2.2.2)的 300 mL 烧杯中, 加热, 待熔块溶解后洗出坩埚及盖, 冷却至室温。移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释到刻度, 摇匀。

9.2.4.2 移取 25.00 mL 试液(9.2.4.1 或 8.2.3.2), 置于 150 mL 分液漏斗中, 加入 10 mL 盐酸(9.2.2.2), 用水稀释到 60 mL, 摇匀。加入 3 mL 铜铁试剂溶液(9.2.2.5), 振荡后立即加入 15 mL 氯仿(9.2.2.4), 剧烈震荡萃取 1 min, 静置。分层后弃去有机相。

9.2.4.3 加入 2~3 滴铜铁试剂溶液(9.2.2.5), 再立即加入 5 mL~10 mL 氯仿(9.2.2.4), 震荡萃取 1 min, 静置。分层后弃去有机相。

9.2.4.4 如有机相呈黄色, 则按 9.2.4.3 再萃取一次。

9.2.4.5 将水相移入 300 mL 烧杯中, 用水洗净分液漏斗, 视氧化铝含量准确加入 10 mL~30 mL EDTA 标准溶液(9.2.2.9), 加热至 60℃~70℃, 加入 2 滴对硝基苯酚溶液(9.2.2.10), 再加入 8 mL 氨水(9.2.2.3), 然后先用氨水(9.2.2.3)调至溶液变黄, 再用盐酸(9.2.2.2)调至无色, 加 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(9.2.2.6), 加热煮沸 2 min~3 min, 稍冷, 滴加 2~3 滴 PAN 指示剂(9.2.2.11), 立即用硫酸铜标准滴定溶液(9.2.2.7)回滴至紫色, 即为终点。

9.2.5 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(8)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{c \times 50.98 \times (V_1 - aV_2) / 1\,000}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

c ——EDTA 标准溶液的浓度的准确数值, 单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——加入 EDTA 标准溶液的体积的数值, 单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升(mL);

a ——硫酸铜标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数;

m ——分取试料质量的数值, 单位为克(g);

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

9.3 多元素联合滴定差减法(≥3%)

9.3.1 原理

试样用硼酸和碳酸钠混合熔剂熔融, 用稀盐酸浸取, EDTA 络合返滴定法测定氧化铝、二氧化钛、氧化铁、氧化锆(铪)的合量(用 R_2O_3 % 表示), 然后从中减去氧化铁、二氧化钛、氧化锆(铪)的合量, 即为氧化铝的含量。

9.3.2 试剂

9.3.2.1 混合熔剂: 按质量比将 1 份硼酸与 2 份碳酸钠研细, 混匀。

9.3.2.2 盐酸(1+1)。

9.3.2.3 氨水(1+1)。

9.3.2.4 六次甲基四胺缓冲溶液(200 g/L): 称取 200 g 六次甲基四胺溶于 1 000 mL 的水中。

9.3.2.5 氢氧化钠溶液(200 g/L): 称取 200 g 氢氧化钠溶于 1 000 mL 的水中, 贮于塑料瓶中。

9.3.2.6 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 1 mg/mL):

称取 0.500 0 g 于 950℃~1 000℃ 灼烧 1 h 并冷至室温的高纯氧化铝(99.99%), 置于铂坩埚中, 加入 6 g~7 g 混合熔剂, 于 950℃~1 000℃ 熔融至透明。再继续熔融 20 min, 用 30 mL 盐酸(9.3.2.2)浸取熔块, 加热使熔块全部溶解, 冷却后, 移入 500 mL 容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀。

9.3.2.7 乙酸锌标准滴定溶液($c(\text{Zn}(\text{AC})_2) = 0.015 \text{ mol/L}$):

称取 2.8 g 乙酸锌于烧杯中, 加水加热溶解, 冷却, 加 10 mL 醋酸, 用水稀释到 1 000 mL。

9.3.2.8 EDTA 标准溶液(0.02 mol/L):

称取 7.2 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠),溶于少量水中,用水稀释至 1 000 mL。

标定:移取 3 份 10.00 mL EDTA 标准溶液(9.3.2.8),分别置于 300 mL 的烧杯中,用水稀释至约 150 mL,加 5 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(9.3.2.4)和 2~3 滴二甲酚橙指示剂(9.3.2.9),用乙酸锌标准滴定溶液(9.3.2.7)滴定至溶液由黄色变为紫红色为终点。3 份 EDTA 标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差不应超过 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

按式(9)计算换算系数(a 值),保留 4 位有效数字:

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

式中:

10——EDTA 标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V——滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

准确移取 3 份 10.00 mL 氧化铝标准溶液(9.3.2.6),分别置于 300 mL 烧杯中,加入 25 mL~30 mL EDTA 标准溶液(9.3.2.8),用水稀释至约 150 mL,加 2 滴二甲酚橙指示剂(9.2.2.9),用氨水(9.2.2.3)调至溶液变黄,然后再用盐酸(9.3.2.2)调至无色。加热煮沸 3 min,稍冷,加 10 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(9.3.2.4),立即用乙酸锌标准滴定溶液(9.3.2.7)回滴至溶液由黄色变为紫色即为终点。3 份氧化铝标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差不应超过 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

EDTA 标准溶液的浓度用物质的量浓度 c(EDTA)计,数值以 mol/L 表示,按式(10)计算,保留 4 位有效数字:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{10c_1}{V_1 - aV_2} \dots\dots\dots(10)$$

式中:

c₁——氧化铝标准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V₁——加入 EDTA 标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V₂——滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);

a——乙酸锌标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数;

10——氧化铝标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL)。

9.3.2.9 二甲酚橙指示剂(0.2%)。

9.3.3 试料量

称取 0.2 g 试料,精确到 0.1 mg。

9.3.4 测定

9.3.4.1 将试料置于盛有 4 g 混合熔剂(9.3.2.1)的铂坩锅中,混匀,再覆盖 4 g 混合熔剂(9.3.2.1)。于 950℃~1 050℃熔融至透明,取出,旋转坩锅,使熔融物均匀附着于坩锅内壁,冷却。冲洗坩锅外壁,将坩锅放入预先盛有 40 mL 盐酸(9.3.2.2)和 80 mL 水的 300 mL 烧杯中,加热,待熔块溶解后,洗出坩锅及盖,冷却。移入 250 mL 容量瓶,用水稀释到刻度,摇匀。

9.3.4.2 移取 25.00 mL 试液(9.3.4.1 或 8.2.3.2)置于 300 mL 的烧杯中,滴加 25.00 mL EDTA 标准溶液(9.3.2.8),用水稀释至 150 mL,放到电炉上微热,用氨水(9.3.2.3)和盐酸(9.3.2.2)调至 pH 值为(3~4)(用广泛 pH 试纸检验),放到电炉上加热煮沸 5 min,取下冷却,加 5 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(9.3.2.4),此时 pH 值为(5~6),加 2~3 滴二甲酚橙指示剂(9.3.2.9),用乙酸锌标准滴定溶液(9.3.2.7)滴定至溶液颜色由黄色变为紫红色为终点。

9.3.5 分析结果的计算

9.3.5.1 混合氧化物(氧化铝、氧化铁、氧化锆(钆)和二氧化钛)量用质量分数 w(R₂O₃)计,数值以%表示,按式(11)计算:

$$w(\text{R}_2\text{O}_3) = \frac{50.98(V - aV_1) \times c / 1000}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

- a ——乙酸锌标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数;
- c ——EDTA 标准溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V ——加入 EDTA 标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_1 ——消耗乙酸锌标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- m ——分取试料质量的数值,单位为克(g);

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

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

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = w(\text{R}_2\text{O}_3) - w(\text{ZrO}_2) \times 0.4080 - w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times 0.6385 - w(\text{TiO}_2) \times 0.6381 \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中:

- $w(\text{R}_2\text{O}_3)$ ——混合氧化物量的质量分数,%;
- $w(\text{ZrO}_2)$ ——氧化锆量的质量分数,%;
- $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——氧化铁量的质量分数,%;
- $w(\text{TiO}_2)$ ——二氧化钛量的质量分数,%;
- 0.4080——1/2 氧化铝摩尔质量对氧化锆(钪)加权平均摩尔质量的比值;
- 0.6385——氧化铝摩尔质量对氧化铁摩尔质量的比值;
- 0.6381——1/2 氧化铝摩尔质量对二氧化钛摩尔质量的比值。

9.4 苯羟乙酸(苦杏仁酸)-强碱分离络合滴定法($\geq 3\%$)

9.4.1 原理

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

9.4.2 试剂

- 9.4.2.1 盐酸(1+1)。
- 9.4.2.2 盐酸(0.1 mol/L)。
- 9.4.2.3 氨水(1+1)。
- 9.4.2.4 苯羟乙酸(苦杏仁酸)溶液(100 g/L)。
- 9.4.2.5 六次甲基四胺缓冲溶液(200 g/L)。
- 9.4.2.6 氢氧化钾溶液(200 g/L)。
- 9.4.2.7 氢氧化钾溶液(1 mol/L)。
- 9.4.2.8 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 1 mg/mL):

称取 0.500 0 g 于 950℃~1 000℃ 灼烧 1 h 并冷至室温的高纯氧化铝(纯度 99.99%),置于铂坩埚中,加入 6 g~7 g 混合熔剂,于 950℃~1 000℃ 熔融至透明。再继续熔融 20 min,用 30 mL 盐酸(9.4.2.1)浸取熔块,加热使熔块全部溶解,冷却后,移入 500 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

9.4.2.9 乙酸锌标准滴定溶液($c(\text{Zn}(\text{AC})_2) = 0.015 \text{ mol/L}$):

称取 2.8 g 乙酸锌于烧杯中,加水加热溶解,冷却,加 10 mL 醋酸,用水稀释到 1 000 mL。

9.4.2.10 EDTA 标准溶液(0.02 mol/L):

称取 7.2 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠),溶于少量水中,用水稀释至 1 000 mL。

标定:移取 3 份 10.00 mL EDTA 标准溶液(9.4.2.10),分别置于 300 mL 的烧杯中,用水稀释至 150 mL,加 5 mL 六次甲基四胺溶液(9.4.2.5)和 2~3 滴二甲酚橙指示剂(9.4.2.11),用乙酸锌标准滴

定溶液(9.4.2.9)滴定至溶液由黄色变为紫红色为终点。3份EDTA标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差应不超过0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

按式(13)计算换算系数(a值),保留4位有效数字:

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

式中:

V——滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

10——EDTA标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

准确吸取3份10.00 mL氧化铝标准溶液(9.4.2.8),分别置于300 mL烧杯中,加入25 mL~30 mL EDTA标准溶液(9.4.2.10),用水稀释至约150 mL,加2滴二甲酚橙指示剂(9.4.2.11),用氨水(9.4.2.3)调至溶液变黄,然后再用盐酸(9.4.2.4)调至无色。加热煮沸3min,稍冷,加10 mL六次甲基四胺缓冲溶液(9.4.2.5),立即用乙酸锌标准滴定溶液(9.4.2.9)回滴至溶液由黄色变为紫色为终点。3份氧化铝标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差应不超过0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

EDTA标准溶液的浓度用物质的量浓度c(EDTA)计,数值以mol/L表示,按式(14)计算,保留4位有效数字:

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

式中:

c₁——氧化铝标准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V₁——加入EDTA标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V₂——滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);

a——乙酸锌标准滴定溶液换算成EDTA标准溶液的系数;

10——氧化铝标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL)。

9.4.2.11 二甲酚橙指示剂(0.2%)。

9.4.3 测定

移取25.00 mL试液(8.2.3.2)于300 mL烧杯中,调节溶液pH值=2,加0.5 mL盐酸溶液(9.3.2.2)。于电炉上加热至60℃~70℃,边搅拌边加入4 mL苯羟乙酸溶液(9.4.2.4),保温40 min。取下,用经盐酸溶液(9.4.2.2)洗2次的中速定量滤纸加纸浆过滤,用盐酸溶液(9.4.2.2)洗涤沉淀8~10次。滤液收集于300 mL烧杯中。用氢氧化钾溶液(9.4.2.6)调节滤液pH值≥14,并过量6 mL,放置20 min。用经氢氧化钾溶液(9.4.2.7)洗2次的定量慢速滤纸加纸浆过滤,用氢氧化钾溶液(9.4.2.7)洗涤沉淀8~10次。滤液收集于300 mL烧杯中。用盐酸溶液(9.4.2.1)中和,加15.00 mL EDTA标准溶液,电炉上加热至40℃~50℃,调节溶液pH值=(3~4),煮沸2 min~3 min,取下冷却。加5 mL六次甲基四胺溶液(9.4.2.5),稀释至150 mL~200 mL,加2~3滴二甲酚橙溶液,用乙酸锌标准滴定溶液(9.4.2.9)滴至红色不消失为止。

9.4.4 分析结果的计算

氧化铝用量质量分数w(Al₂O₃)计,数值以%表示,按式(15)计算:

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

式中:

50.98——Al₂O₃摩尔质量的数值的1/2,单位为克每摩尔(g/mol);

a——乙酸锌标准滴定溶液换算成EDTA标准溶液的系数;

c——EDTA标准溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——加入 EDTA 标准溶液的总体的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

10 氧化锆(钪)的测定

氧化锆(钪)的测定可按以下 2 种方法进行:

a) 苯羟乙酸(苦杏仁酸)重量法($\leq 99\%$)(10.1);

b) EDTA 络合滴定法($\leq 98\%$)(10.2)。

10.1 苯羟乙酸(苦杏仁酸)重量法($\leq 99\%$)

10.1.1 原理

试样用氢氟酸除去硅,加硫酸冒白烟赶尽氟后,用混合熔剂分解不溶物,酸浸取后,用氨水分离金属硫酸盐,沉淀用盐酸溶解,于盐酸介质中,加入苯羟乙酸(苦杏仁酸)使其生成难溶性的苯羟乙酸锆(钪)白色絮状沉淀,加热陈化后转变为白色结晶形沉淀。过滤后于 900℃ 灼烧成氧化物形式恒量。

10.1.2 试剂

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

10.1.2.2 氢氟酸(40%)。

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

10.1.2.4 盐酸溶液(1+1)。

10.1.2.5 盐酸溶液(1+4)。

10.1.2.6 硫酸溶液(1+1)。

10.1.2.7 氨水(1+1)。

10.1.2.8 苯羟乙酸(苦杏仁酸)溶液(160 g/L):称取苯羟乙酸(苦杏仁酸)16 g 于 300 mL 烧杯中,加 20 mL 盐酸(10.1.2.3),用水稀释至 100 mL。

10.1.2.9 苯羟乙酸(苦杏仁酸)洗涤液(10 g/L):称取苯羟乙酸(苦杏仁酸)1 g 于 300 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(10.1.2.3),用水稀释至 100 mL。

10.1.2.10 甲基红乙醇溶液(1 g/L)。

10.1.3 试料量

称取 0.2 g 试料,精确到 0.1 mg。

10.1.4 测定

将试料置于铂坩埚中,沿坩埚内壁加 3~5 滴水润湿试料,加 5 mL 氢氟酸溶液(10.1.2.2)和 0.5 mL 硫酸溶液(10.1.2.6),于低温电炉上蒸发至近干,取下,稍冷。加 10 mL 氢氟酸(10.1.2.2),1 mL 硫酸溶液(10.1.2.6),于低温电炉上继续蒸发近干,升高温度至冒尽三氧化硫白烟。加 4 g~5 g 混合熔剂(10.1.2.1),于 950℃~1 050℃ 熔融至透明,继续熔融 15 min。旋转坩埚使熔融物均匀附着在坩埚内壁,冷却。

用水冲洗坩埚外壁,放入预先盛有 70 mL 盐酸溶液(10.1.2.5)的 300 mL 烧杯中,加热待熔块溶解后洗出坩埚及盖。将溶液加热至 50℃~60℃,加 1 滴甲基红乙醇溶液(10.1.2.10),用氨水(10.1.2.7)中和溶液呈黄色并过量 10 滴,加热煮沸 2 min~3 min,取下。待沉淀沉降后,趁热用中速定量滤纸过滤,用热水洗涤烧杯及沉淀 8~10 次,将沉淀连同滤纸放回原烧杯中。加 40 mL 盐酸(10.1.2.4),加热溶解并捣碎滤纸,加水至溶液体积约 100 mL。将烧杯置于 80℃ 水浴中,边搅拌边缓慢加入 50 mL 苯羟乙酸溶液(10.1.2.8),保温 30 min,并不时搅拌。将烧杯从水浴中取出,放置 4 h,用慢速定量滤纸过滤,用苯羟乙酸洗涤液(10.1.2.9)洗涤烧杯及沉淀 10 次。沉淀和滤纸一并移入已灼烧恒量的坩埚中,烘干灰化,在 900℃ 高温炉中灼烧 30 min,冷却,称量,重复灼烧(每次 15 min),称量,直至恒量(2 次灼烧称量的差值 $\leq 0.4 \text{ mg}$,即为恒量)。

10.1.5 分析结果的计算

氧化锆(铪)的量用质量分数 $w(\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2)$ 计,数值以%表示,按式(16)计算:

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

式中:

- m_1 ——沉淀与坩埚的质量的数值,单位为克(g);
- m_2 ——空坩埚的质量的数值,单位为克(g);
- m_0 ——随同试料的空白的质量的数值,单位为克(g);
- m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

10.2 EDTA 络合滴定法

10.2.1 原理

试样用硼酸和碳酸钠混和熔剂熔融,用稀盐酸浸取,在酸性介质下,以二甲酚橙为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定氧化锆和氧化铪的合量。

10.2.2 试剂

10.2.2.1 混合熔剂:按质量比将 1 份硼酸与 1.8 份碳酸钠研细,混匀。

10.2.2.2 盐酸(1+1)。

10.2.2.3 氧化锆基准溶液(0.01 mol/L):

称取 0.308 1 g 预先在 1 000℃±50℃灼烧 1 h 并于干燥器中冷却至室温的氧化锆(99.99%),置于盛有 4 g 混合溶剂(10.2.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 4 g 混合溶剂(10.2.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于高温炉中,逐渐升温至 1 000℃±50℃,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(10.2.2.2)的烧杯中,加水至 150 mL,加热浸出熔融物至溶液清亮,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。

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

称取 3.6 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)于烧杯中,用水加热溶解,冷却,用水稀释到 1 000 mL,混匀。

标定:移取 3 份 25.00 mL 氧化锆基准溶液(10.2.2.3),分别置于 250 mL 的烧杯中,加 20 mL 盐酸(10.2.2.2),加水稀释至 150 mL,加热煮沸,加 1~2 滴二甲酚橙指示剂(10.2.2.5),用 EDTA 标准滴定溶液(10.2.2.4)滴定至溶液由紫红色变成亮黄色。如果返色,加热煮沸后再滴定,如此反复,一直滴定至稳定的亮黄色为终点。3 份氧化锆基准溶液所消耗 EDTA 标准滴定溶液毫升数的极差应不超过 0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

EDTA 标准滴定溶液的浓度 $c(\text{EDTA})$ 以物质的量浓度表示,单位为摩尔每升(mol/L),按式(17)计算:

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

式中:

- c_1 ——氧化锆基准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 ——移取氧化锆基准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_2 ——所消耗的 EDTA 标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL)。

10.2.2.5 二甲酚橙指示剂(0.2%)。

10.2.3 试料量

称取 0.2 g 试料,精确到 0.1 mg。

10.2.4 测定

10.2.4.1 将试样置于盛有 4 g 混合熔剂(10.2.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 4 g 混合熔剂

(10.2.2.1)。在 950℃~1 050℃ 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。

10.2.4.2 含磷试料的处理:将试样置于盛有 2 g 无水碳酸钠的铂坩埚中,混匀,盖上坩埚盖并稍留缝隙,在 950℃~1 050℃ 熔融 10 min~20 min,取出,用水浸取,中速滤纸过滤,用水洗涤 5~6 次,将不熔残渣连同滤纸放回原坩埚中,低温灰化。以下按 10.2.4.1 进行。

10.2.4.3 冲洗坩埚外壁,将坩埚放入预先盛有 40 mL 盐酸(10.2.2.2)的 300 mL 烧杯中,加热使熔块溶解,冷却。移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

10.2.4.4 移取 25.00 mL~50.00 mL 试液(10.2.4.3)于 300 mL 的烧杯中,加 20 mL 盐酸(10.2.2.2),稀释至 150 mL。加热煮沸,加 2~3 滴二甲酚橙指示剂(10.2.2.5),用 EDTA 标准滴定溶液(10.2.2.4)滴定至溶液由紫红色变为亮黄色。如果返色,加热煮沸后再滴定,如此反复,一直滴定至稳定的亮黄色为终点。

10.2.5 分析结果的计算

氧化锆(铪)量以质量分数 $w(\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2)$ 计,数值以%表示,按式(18)计算:

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

式中:

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

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

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

M ——氧化锆(铪)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);

m ——分取试料质量的数值,单位为克(g)。

11 二氧化钛的测定

11.1 原理

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

11.2 试剂

11.2.1 盐酸(1+1)。

11.2.2 二安替比林甲烷溶液(40 g/L):称取二安替比林甲烷 40 g 溶于 100 mL 盐酸(11.2.2)中,用水稀释至 1 000 mL,摇匀,备用。

11.2.3 抗坏血酸溶液(10 g/L):现用现配。

11.2.4 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 0.1 mg/mL):

准确称取 0.100 0 g 在 950℃ 灼烧 1 h 并冷至室温的二氧化钛(99.99%),置于铂坩埚中,加 2 g~3 g 焦硫酸钾,先在电炉上加热脱水,然后于 800℃ 熔融至透明。冷却后,用 20 mL 硫酸(1+1)浸取熔块,置于盛有 80 mL 硫酸(1+1)的 300 mL 的烧杯中,加热溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

11.3 测定

移取 25.00 mL 试液(8.2.3.2)置于 50 mL 容量瓶中,加 10 mL 抗坏血酸溶液(11.2.3),加 10 mL 二安替比林甲烷溶液(11.2.2),用水稀释至刻度,摇匀,放置 1 h。以空白试液作参比,用 1 cm 吸收皿,于波长 390 nm 处测定吸光度。

11.4 工作曲线的绘制

移取 0.1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 二氧化钛标准溶液(11.2.4),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸(11.2.1),放置 5 min。加 10 mL 抗坏血酸溶液

(11.2.3),加 10 mL 二安替比林甲烷溶液(11.2.2),用水稀释至刻度,摇匀,放置 1 h。以空白试液作参比,用 1 cm 吸收皿,于波长 390 nm 处测定吸光度,绘制工作曲线。

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(19)计算:

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

式中:

c ——在工作曲线上查得的二氧化钛量的数值,单位为毫克(mg);

m ——分取试料质量的数值,单位为克(g)。

12 氧化铁的测定

12.1 原理

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

12.2 试剂

12.2.1 盐酸(1+1)。

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

12.2.3 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 0.5 mg/mL):

称取 0.500 0 g 在 600°C 烧 30 min 并冷至室温的氧化铁(99.99%)于 300 mL 烧杯中,加少量水润湿后,再加 30 mL 盐酸(12.2.1)和 5 mL 硝酸(ρ 1.40 g/mL),加热溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

12.2.4 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 0.1 mg/mL):

移取 200.00 mL 氧化铁标准溶液(12.2.3)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

12.3 测定

移取 25.00 mL 试液(8.2.3.2)于 50 mL 容量瓶中,加 10 mL 显色剂(12.2.2),用水稀释至刻度,摇匀,放置 1 h。以空白试液作参比,用 1 cm 吸收皿于波长 510 nm 处测定吸光度。

12.4 工作曲线的绘制

移取 0、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 氧化铁标准溶液(12.2.4),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 显色剂(12.2.2),用水稀释至刻度,摇匀,放置 1 h。以空白试液作参比,用 1 cm 吸收皿于波长 510 nm 处测定吸光度,绘制工作曲线。

12.5 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(20)计算:

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

式中:

c ——在工作曲线上查得的氧化铁量的数值,单位为毫克(mg);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

13 氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁和氧化铁的测定

氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁和氧化铁可采用以下 2 种方法测定:

- a) 偏硼酸铯熔融-火焰原子吸收光谱法;
- b) 氢氟酸-高氯酸分解-火焰原子吸收光谱法。

13.1 偏硼酸锂熔融-火焰原子吸收光谱法

13.1.1 原理

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

13.1.2 试剂

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

13.1.2.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL):优级纯。

13.1.2.3 硝酸(ρ 1.40 g/mL):优级纯。

13.1.2.4 盐酸(1+1):用优级纯试剂配制。

13.1.2.5 盐酸(4+96):用优级纯试剂配制。

13.1.2.6 氯化铯溶液(200 g/L):称取 200 g 氯化铯($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于 1 000 mL 的水中,贮于塑料瓶中。

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

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

13.1.2.9 氧化钾标准溶液(含 K_2O 1 mg/mL):

称取 1.583 0 g 在 $400^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 烧 1.5 h 并冷至室温的氯化钾(99.99%)于 300 mL 烧杯中,用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀,贮于塑料瓶中。

13.1.2.10 氧化钠标准溶液(含 Na_2O 1 mg/mL):

称取 1.885 9 g 在 $400^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 烘 1.5 h 并冷至室温的氯化钠(99.99%)于 300 mL 烧杯中,用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀,贮于塑料瓶中。

13.1.2.11 氧化钙标准溶液(含 CaO 1 mg/mL):

称取 1.784 8 g 在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 烘 2 h 并冷至室温的碳酸钙(99.99%)于 300 mL 烧杯中,加少量水润湿后,盖上表面皿,滴加盐酸(13.1.2.4),使其溶解后再过少量少许,加热煮沸除去二氧化碳。冷却,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

13.1.2.12 氧化镁标准溶液(含 MgO 1 mg/mL):

称取 1.000 0 g 在 $950^\circ\text{C} \sim 1\,000^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h 并冷至室温的氧化镁(99.99%)于 300 mL 烧杯中,加入少量水,盖上表面皿逐滴加入 20 mL 盐酸(13.1.2.4),加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

13.1.2.13 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 1 mg/mL):

称取 1.000 0 g 在 600°C 烘 30 min 并冷至室温的氧化铁(99.99%)于 300 mL 烧杯中,加少量水润湿后,再加 30 mL 盐酸(13.1.2.4)和 5 mL 硝酸(13.1.2.3),加热溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

13.1.2.14 混合标准溶液(含混合氧化物各 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$):

分别移取 50.00 mL 氧化钾标准溶液(13.1.2.9)、氧化钠标准溶液(13.1.2.10)、氧化钙标准溶液(13.1.2.11)、氧化镁标准溶液(13.1.2.12)、氧化铁标准溶液(13.1.2.13),置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

13.1.2.15 混合标准溶液系列:

移取 0.5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、40.00 mL、60.00 mL、80.00 mL、100.00 mL、150.00 mL、200.00 mL 混合标准溶液(13.1.2.14),置于一组 500 mL 容量瓶中,分别加入 7 g 偏硼酸锂(13.1.2.1)、40 mL 盐酸(13.1.2.2)、50 mL 氯化铯溶液(13.1.2.6)、100 mL 氧化铝溶液(13.1.2.8)、80 mL 氧化锆溶液(13.1.2.7),稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中备用。该混合标准溶液系列含等量混合氧化物的浓度为 0.0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、6.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、8.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、

10.0 μg/mL、15.0 μg/mL、20.0 μg/mL。

13.1.3 试料量

称取 0.1 g 试料,精确到 0.1 mg。

13.1.4 测定

13.1.4.1 将试料置于铺有 0.5 g 偏硼酸锂(13.1.2.1)的铂坩埚中,用铂丝或细玻璃棒搅拌均匀,再覆盖 0.2 g 偏硼酸锂(13.1.2.1),压实。于 950℃~1 050℃熔融至透明,再继续熔融 5 min~10 min,使试样完全分解。取出,旋转坩埚使熔融物均匀附着于坩埚内壁。

13.1.4.2 将坩埚及盖放入盛有约 70 mL 盐酸(13.1.2.5)的 100 mL 烧杯中,坩埚内放入包有聚四氟乙烯外壳的搅拌子,在电磁搅拌器上边加热边搅拌,待熔块全部溶解后,取下冷却,将坩埚和盖及搅拌子用盐酸(13.1.2.5)洗出,溶液转移到 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 氯化锶(13.1.2.6),再用盐酸(13.1.2.5)稀释至刻度,摇匀,待测。

13.1.4.3 根据使用的仪器型号,选择适当的工作参数(如空心阴极灯电流值,狭缝宽度,燃烧器高度,火焰状态,标尺扩展倍数等),采用空气-乙炔火焰,比较测定试液(13.1.4.2)和混合标准溶液系列(13.1.2.15)、空白溶液中各待测元素的吸光度。测定波长见表 3。

表 3

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

13.1.5 分析结果的计算

按直接比较法或紧密内差法计算试样中待测元素氧化物的量,用质量分数 $w(M)$ 计,数值以 % 表示,直接比较法按式(21)计算(应分别扣除标准溶液和试液的空白值):

$$w(M) = \frac{c \times E_M \times 10^{-4}}{m \times E} \times 100 \quad \dots\dots\dots (21)$$

式中:

c ——标准溶液中待测元素氧化物 M 的浓度的数值,单位为微克每毫升(μg/mL);

E ——标准溶液中待测元素氧化物 M 的吸光度的数值;

E_M ——试液中待测元素氧化物 M 的吸光度的数值;

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

13.2 氢氟酸-高氯酸分解-火焰原子吸收光谱法

13.2.1 原理

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

13.2.2 试剂

13.2.2.1 高氯酸(70%~72%);优级纯。

13.2.2.2 氢氟酸(40%);优级纯。

13.2.2.3 盐酸(ρ_1 1.19 g/mL);优级纯。

13.2.3 试料量

称取 0.1 g 试料,精确到 0.1 mg。

13.2.4 测定

13.2.4.1 将试料置于铂皿中,加水润湿后,加入 0.5 mL 高氯酸(13.2.2.1),使试料尽量分散。加 10 mL~15 mL 氢氟酸(13.2.2.2),在低温电炉上加热分解。保持不沸状态蒸发至冒高氯酸烟,冷却。加 5 mL 氢氟酸(13.2.2.2),加热蒸发至干,冷却。加 4 mL 盐酸(13.2.2.3),温热浸取 3 min~4 min,加 20 mL 水,继续加热浸取 15 min~20 min,冷却,连同不溶物一并转移到 100 mL 容量瓶中。加 5 mL

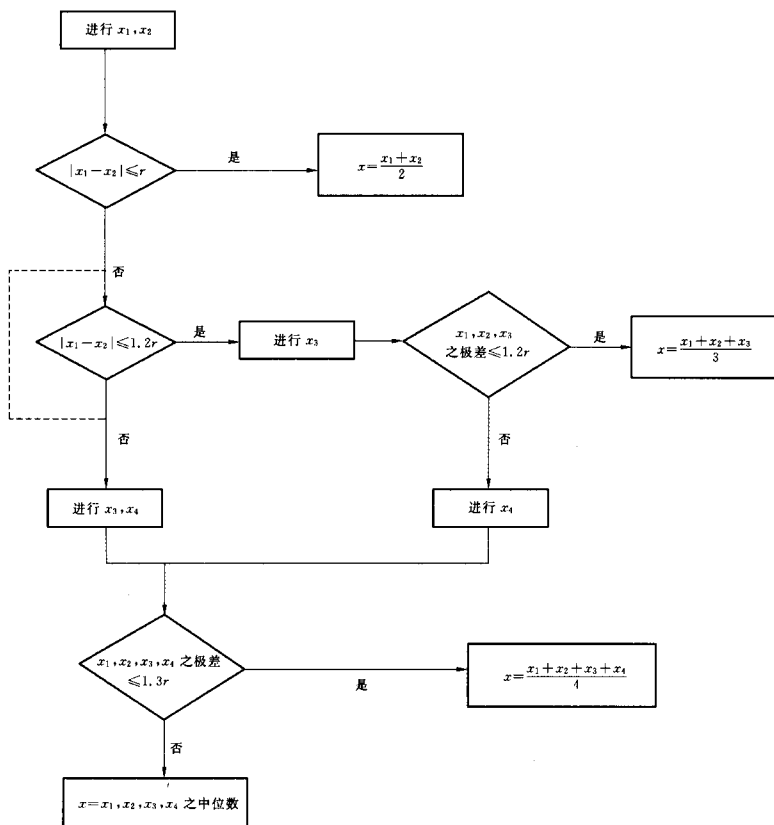
氯化锶溶液(13.1.2.6),用水稀释至刻度,摇匀。静置4 h以上,取上层清液用于测定。也可采用离心沉降或过滤,将滤液转入容量瓶中。

13.2.4.2 根据使用的仪器型号,选择适当的工作参数,采用空气-乙炔火焰和表3规定的波长,比较测定试液(13.2.4.1)和混合标准系列溶液(13.1.2.15)中各待测元素的吸光度。

13.2.5 分析结果的计算

按直接比较法或紧密内差法计算试样中待测元素氧化物的量,用质量分数 $w(M)$ 计,数值以%表示,直接比较法按式(21)计算(应分别扣除标准溶液和试液的空白值)。

附录 A
(规范性附录)
验收分析值程序



x_i ——分析值；
 r ——允许差。