

玻璃工业用白云石化学分析方法

1. 主要内容与适用范围

本标准规定了玻璃工业用白云石化学成分分析的原理,使用的试剂、仪器,分析步骤和结果处理。

本标准适用于玻璃工业用白云石的化学成分分析。

2. 试样的制备

试样必须具有代表性和均匀性,没有外来杂质混入,经过缩分,最后得到约 20g 试样,在玛瑙钵中研磨至全部通过孔径 150 μm (100 目) 筛,然后装于称量瓶中备用。

3. 分析方法

3. 1 一般规定

3. 1. 1 标准中同一成分所列不同分析方法,可根据具体情况选用,如发生争议。以第一种方法为准。

3. 1. 2 所用分析天平感量应为 0. 0001g,天平与砝码应定期进行校验。“恒重”系指连续两次称重之差不大于 0. 0002g。

3. 1. 3 所用仪器和量器应经过校正。

3. 1. 4 分析试样应于烘箱中在 105—110℃ 烘干 1h 以上,冷却至室温,进行称量。

3. 1. 5 分析用水应为蒸馏水或去离子水;所用试剂应为分析纯或优级纯;用于标定溶液的试剂应为基准试剂。对水和试剂应做空白试验。

3. 1. 6 标准中试剂的浓度采用下列表示法:

3. 1. 6. 1 当直接用名称表示下列试剂时,系指符合下列百分浓度的浓试剂:

试剂名称	试剂浓度 (%)
盐酸	36—38
氢氟酸	40 以上

硝酸	65—68
高氯酸	70—72
硫酸	95—98
氨水	25—28

3. 1. 6. 2 被稀释的试剂浓度以下列的形式表示:

盐酸 (5+95) , 系指 5 份体积的盐酸加 95 份体积的水配成之溶液。

3. 1. 6. 3 固体试剂配制的溶液浓度用重量 / 体积的百分浓度表示 (作标准溶液时除外), 例如: 20% 氢氧化钾是指每 20g 氢氧化钾溶于 100mL 水而制成之溶液。在没有特别指明时, 均指水溶液。

3. 1. 7 吸光度测量所用之“试剂空白溶液”指不含待测组分之溶液。

3. 2 烧失量的测定

3. 2. 1 原理

试样中所含碳酸盐、有机物及其他易挥发性物质, 经高温的烧产生气体逸出, 灼烧所损为烧失量。

3. 2. 2 分析步骤

称取约 1g 试样 (精确至 0. 0001g) 于已恒重的铂坩埚中, 盖上坩埚盖。使坩埚与盖间留一缝隙, 放入高温炉内。从室温开始升温, 于 950—1000℃ 灼烧 1h 取出坩埚, 在干燥器中冷却至室温, 迅速称量。反复灼烧, 每次灼烧半小时, 直至恒重。

3. 2. 5 分析结果的计算

烧失量的百分含量 (X1) 按式 (1) 计算:

$$X1=(G-G1)/G \times 100 \quad (1)$$

式中: 试样重量, g

G1 ——灼烧后试样重量, g。

3. 3 二氧化硅的测定

3. 3. 1 硅钼蓝分光光度法

适用于二氧化硅含量小于 3% 的试样。

5. 3. 1. 1 原理

在微酸性 (0.035—0.40mol/L) 溶液中, 单硅酸和钼酸铵生成硅钼酸络合物 (钼黄), 以抗坏血酸使硅钼黄还原为硅钼蓝, 用分光光度计于波长 650nm 处测量吸光度。

3. 3. 1. 2 试剂与仪器

- a. 无水碳酸钠;
- b. 无水碳酸钠-硼酸混合熔剂: 将 2 份重量的无水碳酸钠与 1 份重量的硼酸混匀;
- c. 盐酸 (1+1), (1+3), (1+11);
- d. 丙酮;
- e. 8% 钼酸铵溶液: 称取 8g 钼酸铵, 溶于 100mL 水中, 过滤, 贮存于聚乙烯瓶中;
- f. 1.2% 抗坏血酸 (使用时配制);
- g. 二氧化硅标准溶液: 准确称取 0.1000g 预先经 1000℃ 灼烧 1h 的高纯石英 (99.99%) 于铂皿中, 加 2g 无水碳酸钠, 混匀。先于低温加热, 逐渐升高温度至 1000℃, 得到透明熔体, 冷却。用热水浸取熔块于 300mL 塑料烧杯中, 加入 150mL 沸水, 搅拌使其溶解 (此时溶液应是澄清的), 冷却, 转入 1L 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 立即移入聚乙烯瓶中贮存。此溶液每毫升含 0.1mg 二氧化硅;
- h. 分光光度计。

3. 3. 1. 3 二氧化硅比色标准曲线的绘制

于一组 100mL 容量瓶中, 分别加 7mL 盐酸 (1+1) 及 10mL 水, 摇匀, 用刻度移液管依次加入 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00mL 二氧化硅标准溶液, 各加 5mL 丙酮, 4mL 8% 钼酸铵, 摇匀。室温高于 20℃ 时, 放置 15min, 低于 20℃ 时, 放入 30—50℃ 的温水中放置 5—10min, 冷却至室温。加 15mL 盐酸 (1+1), 用水稀释至约 90mL, 加 5mL 2% 抗坏血酸, 用水稀释至标线, 摇匀。1h 后, 于分光光度计上以试剂空白溶液作参比, 选用 0.5cm 比色皿, 在波长 650nm 处测量溶液的吸光度。按测得吸光度与比色溶液浓度的关系绘制标准曲线。

3. 3. 1. 4 分析步骤。

称取约 0.4g 试样 (精确至 0.0001g) 于铂坩埚中, 加 2g 碳酸钠-硼酸混合熔剂, 用细玻璃棒混匀, 再以少许熔剂清洗玻璃棒, 并铺于试样表面, 盖上坩埚盖。从低温开始, 逐渐升高温度至停止产生气泡后, 于 1000℃ 熔融至呈透明熔体, 继续熔融约 5min, 用头上包有铂的坩埚钳夹持坩埚小心旋转, 使熔融物均匀地

附着在坩埚内壁，冷却。将坩埚连盖一放入 300mL 烧杯中，加 75mL 盐酸(1+3)，低温加热浸取熔融物，直至完全溶解。用水洗净坩埚及盖。冷却至室温，将溶液转移至 250mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此为试液 A 供测定二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝、二氧化钛、氧化钙、氧化镁之用。

吸取适量试液 A(二氧化硅含量小于 1%时吸取 25mL, 大于 1%时吸取 10mL) 于 100mL 容量瓶中，加 5mL 丙酮，4mL8%钼酸铵，摇匀。室温高于 20℃时，放置 15min; 低于 20℃时，于 30—50℃的温水中放置 5—10min，冷却至室温。加 15mL 盐酸(1+1)，用水稀释至约 90mL，加 5mL2%抗坏血酸，用水稀释至标线，摇匀。1h 后，于分光光度计上以试剂空白溶液作参比，选用 0.5cm 比色皿，在波长=650nm 处测量溶液的吸光度。

3. 3. 1. 5 分析结果的计算

二氧化硅的百分含量 (x2) 按式 (2) 计算:

$$X_2 = C \cdot A / (G \times 1000) \times 100 \quad (2)$$

式中: C — 在标准曲线上查得所分取试液中二氧化硅的含量, mg;

A — 系数 (移取 25mL 试液时, A=1110; 移取 10mL 试液时, A=25) ;

G — 试样重量, g。

3. 3. 2 氟硅酸钾容量法

5. 3. 2. 1 原理

试样经碱熔生成可溶性硅酸，在硝酸溶液中与过量的钾离子、氟离子作用，定量生成氟硅酸钾沉淀，沉淀在热水中水解，生成氢氟酸，用氢氧化钠标准溶液滴走，以消耗当量氢氧化钠标准溶液，计算二氧化硅的含量。

3. 3. 2. 2 试剂

a. 氢氧化钾;

b. 硝酸;

c. 盐酸 (1+1)

d. 氯化钾;

e. 5%氯化钾溶液;

f. 5%氯化钾-乙醇溶液: 称取 5g 氯化钾溶于 50mL 水中，加 50mL95%乙醇，摇匀;

g. 15%氟化钾溶液: 称取 15g 氟化钾 (KF · 2H₂O) 于塑料烧杯中, 加 80mL 水及 20mL 硝酸使其溶解, 加氯化钾至饱和, 放置过夜, 过滤到塑料瓶中;

h. 1%酚酞指示剂乙醇溶液, 将 18 酚酞溶于 100mL 乙醇中, 滴加 0. 15mol / L 氢氧化钠至微红色;

i. 0. 15mol / L 氢氧化钠标准溶液: 称取 30g 氢氧化钠, 溶于 5L 经煮沸过的冷水中, 充分摇匀, 贮存于装有钠石灰干燥管的塑料桶中。

氢氧化钠标准溶液的标定: 准确称取 0. 3g 苯二甲酸氢钾于 300mL 烧杯中, 加入 150mL 经煮沸、冷却、中和过的水, 搅拌使其溶解, 加 15 滴酚酞指示剂, 用氢氧化钠标准溶液滴走至微红色。

氢氧化钠标准溶液对二氧化硅的滴走度按式 (3) 计算:

$$T_{\text{SiO}_2} = W \times 60.08 \times 1000 / v \times 816.80 \quad (3)$$

式中: T_{SiO_2} 一氢氧化钠标准溶液对二氧化硅的滴定度, mg / mL;

W-称取苯二甲酸氢钾的重量, g;

V-滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

60. 08—二氧化硅的分子量;

816. 80—苯二甲酸氢钾的分子量。

3. 3. 2. 3 分析步骤

称取约 0. 5g 试样 (精确至 0. 0001g) 于镍坩埚中, 加约 2g 氢氧化钾, 置于低温电炉上熔融, 经常摇动坩埚, 在 600—650 °C 继续熔融 15—20min, 旋转坩埚, 使熔融物均匀地附着在坩埚内壁, 冷却。用热水浸取熔融物于 300mL 塑料杯中, 盖上表面皿。一次加入 5mL 硝酸, 再用少量盐酸 (1+1) 及水洗净坩埚, 控制体积在 60mL 左右。冷却至室温。在搅拌下加入固体氯化钾至饱和 (过饱和量控制在 0. 5—1. 0g), 加 10mL 15% 氟化钾, 用塑料棒搅拌, 放置 7min, 用塑料漏斗或涂蜡的玻璃漏斗以快速定性滤纸过滤, 用 5% 氯化钾溶液洗涤塑料杯 2~3 次。再洗涤滤纸一次。将滤纸及沉淀放回到原塑料杯中, 沿杯壁加入约 10mL 5% 氯化钾。乙醇溶液及 1mL 酚酞指示剂, 用 0. 15mol / L 氢氧化钠标准溶液中和未洗净的残余酸, 仔细搅拌滤纸, 并擦洗杯壁, 直至试液呈微红色不消失。加入 200—250mL 中和过的沸水, 立即以 0. 15mol / L 氢氧化钠标准溶液滴定至微红色。

3. 3. 2. 4 分析结果的计算:

二氧化硅百分含量 (X_2) 按式 (4) 计算:

$$x_2 = T_{\text{SiO}_2} V / G \times 1000 \times 100 \quad (4)$$

式中: T_{SiO_2} —氢氧化钠标准溶液对二氧化硅的滴定度, g / mL:

V —滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL

G —试样重量, g。

3. 4 三氧化二铁的测定

3. 4. 1 邻菲罗啉分光光度法

3. 4. 1. 1 原理

pH 值为 2~9 时, 亚铁与邻菲罗啉生成稳定的橙红色络合物, 用盐酸羟胺将高铁还原为亚铁, 在 pH 值为 5 时显色, 用分光光度计于波氏 510nm 处测量吸光度。

3. 4. 1. 2 试剂和仪器—

a. 氨水 (1+1)

b. 盐酸 (1+1) :

c. 0. 5%对硝基苯酚指示剂乙醇溶液: 将 0. 5g 对硝基苯酚溶于 100mL 乙醇中;

d. 10%盐酸羟胺溶液;

e. 0. 1%邻菲罗啉溶液: 称取 0. 1g 邻菲罗啉溶于 10mL 乙醇, 加 90mL 水混匀;

f. 10%酒石酸溶液:

g. 三氧化二铁标准溶液: 准确称取 0. 1000g 经 105—110℃烘干 2h 的三氧化二铁于烧杯中,

加 10mL 盐酸 (1+1) . 加热溶解, 冷却后转入容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含 0. 1 mg 三氧化二铁, 供原子吸收分光光度法使用。

移取 100mL 上面配制的三氧化二铁标准溶液, 放入 500mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含 0. 02mg 三氧化二铁, 供分光光度法用。

h. 分光光度计。

3. 4. 1. 3 三氧化二铁比色标准曲线的绘制

移取 0, 1.00, 3.00, 5.00, 7.00, 9.00mL 三氧化二铁标准溶液 (每毫升含 0.82mg 三氧化二铁), 分别放入一组 100mL 容量瓶中, 用水稀释至 40—50mL。加 4mL10%酒石酸, 1~2 滴对硝基苯酚指示剂。

滴加氨水 (1+1) 至溶液呈现黄色, 随即滴加盐酸 (1+1) 至溶液刚无色, 此时, 溶液 pH (值为 5 左右。加 2mL10% 盐酸羟胺, 10mL0.1% 邻菲罗啉, 用水稀释至标线, 摇匀。放置 20min 后于分光光度计上以试剂空白溶液作参比, 选用 1cm 比色皿, 在波长 510nm 处测量溶液的吸光度, 按测得的吸光度与比色溶液浓度的关系绘制标准曲线。

3.4.1.4 分析步骤

吸取 3.3.1.4 制备的试液 A25mL 于 100mL 容量瓶中用水稀释至 10—5mL, 加 4mL10% 酒石酸, 1~2 滴对硝基苯酚指示剂, 滴加氨水 (1+1) 至溶液呈现黄色, 随即加盐酸 (1+1) 至溶液刚无色, 此时 pH 值为 5 左右。加 2mL10% 盐酸羟胺, 10mL0.1% 邻菲罗啉, 用水稀释至标线, 摇匀。放置 20min, 于分光光度计上以试剂空白溶液作参比, 选用 1cm 比色皿, 在波长 510nm 处测量溶液的吸光度。

3.4.1.5 分析结果的计算

三氧化二铁的百分含量 (x3) 按式 (5) 计算:

$$x3 = C \times 10 / G \times 1000 \times 100 \quad (5)$$

式中: C—在标准曲线上查得所分取试样溶液中三氧化二铁的含量, mg

G—按 3.3.1.4 中称取的试样重量, g。

3.4.2 原子吸收分光光度法

3.4.2.1 原理

将 3.3.1.4 制备的试液, 直接用原子吸收分光光度法测量三氧化二铁的含量。

3.4.2.2 试剂与仪器

a. 盐酸 (1+1);

b. 三氧化二铁标准溶液 (0.1mg/mL): 同 3.4.1.2 中 g 项;

c. 三氧化二铁标准系列溶液: 向 5 个 100mL 容量瓶中依次加入 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00mL

三氧化二铁标准溶液 (0.1mc/mL), 12mL 盐酸 (1+1), 用水稀释至标线, 摇匀。此系列含三氧化二铁分别为 1, 2, 3, 4, 5 μ g/mL:

d. 原子吸收分光光度计。

5. 4. 2. 3 分析步骤

按所用仪器的使用规程将原子吸收分光光度计调整到工作状态。使用铁空心阴极灯，以空气·乙炔火焰，波长 248.3nm，选择适当的仪器参数，按如下操作测定三氧化二铁：

喷雾 3. 3. 1. 4 制备的试液 A，读取吸光度 D；从三氧化二铁标准系列中，选取比试液浓度略小的标准溶液进行喷雾，读取吸光度 D；选取比试液浓度略大的标准溶液进行喷雾，读取吸光度 D₂。

3. 4. 2. 4 分析结果的计算

三氧化二铁的百分含量 (x₃%) 按式 (6) 计算：

$$x_3 = \{ [C_1 + (C_2 - C_1) (D - D_1) / (D_2 - D_1)] 250 \times 10^{-6} \} / G \times 100 \quad (6)$$

式中：C₁ —— 比试样溶液浓度略小的标准溶液浓度，mg / mL

C₂ —— 比试样溶液浓度略大的标准溶液浓度，mg / mL

G —— 3. 3. 1. 4 中称取的试样重量，g。

3. 5 三氧化二铝的测定

3. 5. 1 原理

在试液中加入过量 EDTA 标准溶液，加热至 70—80℃，调节溶液 pH 值至 3.8—4.0，将溶液煮沸—2min，以 PAN 为指示剂，用硫酸铜标准溶液回滴，测得三氧化二铁、二氧化钛、三氧化二铝总量。总量减去三氧化二铁、二氧化钛的含量，即为三氧化二铝的含量。

3. 5. 2 试剂

a. 氨水 (1+1) ；

b. 盐酸 (1+1) ；

c. 钙黄绿素混合指示剂：称取 1. 0g 钙黄绿素，1. 0g 甲基百里香酚蓝，0. 2g 酚酞与 100g 已在 105℃ 烘过的硝酸钾混合研细，贮存于磨口瓶中；

d. 20% 氢氧化钾溶液：贮存于塑料瓶中；

e. 氧化钙标准溶液：准确称取经 105—110℃ 烘干 2h 的碳酸钙 1. 7848g 于 300mL 烧杯中，加水约 150mL，盖上表面皿，滴加 10mL 盐酸 (1+1) 使其溶解，加热

煮沸数分钟以驱尽溶液中的二氧化碳，冷却后移入 1L 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含 1mg 氧化钙。

f. 0.01mol / L 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准溶液: 称取 3.72g 乙二胺四乙酸二钠于烧杯中，加约 200mL 水，加热溶解，用水稀释至 1 L g. 0.01 mol / L 硫酸铜标准溶液: 将 2.47g 硫酸铜 (CuSO₄·5H₂O) 溶于水中，加 4~5 滴硫酸 (1+1)，用水稀释至 1L，摇匀;

h. 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (pH 值为 4.3): 将 42.39 无水乙酸钠溶于水中，加 80mL 冰乙酸，加水稀释至 1L，摇匀 (用 PH 计或精密试纸检验);

i. 0.1% (1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 1 (PAN) 指示剂: 将 0.1gPAN 溶于 100mL 乙醇中。

EDTA 标准溶液的标定: 准确吸取 10mL 氧化钙标准溶液于 300mL 烧杯中，加水约 150mL。滴加 20% 氢氧化钾，调节溶液 pH 值约为 12，过量 2ml，加适量钙黄绿素混合指示剂，用 0.01mol / LEDTA 标准溶液滴定至绿色荧光消失并呈现淡红色。

EDTA 对三氧化二铝、氧化钙、氧化镁的滴定度按式 (7)、(8)、(9) 计算:

$$T_{Al_2O_3} = \frac{W}{V \times 56.08} \times \frac{101.96}{2} \quad (7)$$

$$T_{CaO} = W/V \quad (8)$$

$$T_{MgO} = \frac{W}{V \times 56.08} \times 40.30 \quad (9)$$

式中: W —— 所取氧化钙的毫克数;

V —— 滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL

T_{Al₂O₃} — EDTA 标准溶液对三氧化二铝的滴定度, mg / mL —

T_{CaO} — EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度, mg / mL;

T_{MgO} — EDTA 标准溶液对氧化镁的滴走度, mg / mL:

101.96 — 三氧化二铝的分子量;

56.08 —— 氧化钙的分子量;

40. 30 一氧化镁的分子量。

EDTA 标准溶液与硫酸铜标准溶液体积比的测定：从滴定管缓慢放出

10. 00mL 0. 01mol / L EDTA

标准溶液于 300mL 烧杯中，用水稀释至约 150mL，加 10mL 乙酸。乙酸钠缓冲溶液（pH 值为 4. 3），加热至沸，取下稍冷，加入 2—3 滴 PAN 指示剂，用 0. 01mol / L 硫酸铜标准溶液滴定至亮紫色。

EDTA 标准溶液与硫酸铜标准溶液的体积比按式（10）计算：

$$K=10/v \quad (10)$$

式中：K——每毫升硫酸铜标准溶液相当于 EDTA 标准溶液的毫升数；

V——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积，mL。

3. 5. 5 分析步骤

吸取 3. 3. 1. 4 制取的试液 A 50mL 于 300mL 烧杯中，准确加入 10mL 0. 01mol / L EDTA 标准溶液，

用水稀释至约 150mL，加热至 70—80℃，用氨水（t11t）调节溶液 pH 值至 4 左右。加 10mL 乙酸乙酸钠缓冲溶液（pH 值为 4. 3），煮沸 1—2min，取下稍冷，加 2~3 滴 0. 1% PAN 指示剂，用硫酸铜标准溶液滴走至亮紫色。

3. 5. 4 分析结果的计算

三氧化二铝的百分含量（x4）按式（11）计算：

$$x_4 = \frac{T_{Al_2O_3} \times A \times (V_1 - V_2 \cdot K)}{G \times 1000} \times 100 - (0. 6384 \times Fe_{2O_3}\% + 0. 6380 \times TiO_2\%) \quad (11)$$

式中：T_{Al₂O₃}—EDTA 标准溶液对三氧化二铝的滴定度，mg / mL；

V₁——加入 EDTA 标准溶液的体积，mL

V₂——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积，mL

K——每毫升硫酸铜标准溶液相当于 EDTA 标准溶液的毫升数；

A——试液总体积与所分取试液的体积比；

Fe₂O₃%——三氧化二铁百分含量；

TiO₂%——二氧化钛百分含量;

G—3. 3. 1. 4 中称取的试样重量, g;

0. 638 4—三氧化二铁对三氧化二铝的换算系数;

0. 638 0—二氧化钛对三氧化二铝的换算系数。

3. 6 二氧化钛的测定

3. 8. 1 原理

在 pH 值为 3 左右, 钛离子与变色酸形成橙红色络合物, 少量铁的干扰用抗坏血酸消除, 用分光光度计于波长 470nm 处测量吸光度。

5. 6. 2 试剂和仪器

a. 硫酸 (1+1)

b. 盐酸 (1+1);

c. 氨水 (1+1)

d. 0.5%对硝基苯酚指示剂乙醇溶液: 同 3. 4. 1. 2 中 c 项;

e. 5%抗坏血酸溶液 (使用时配制);

f. 5%变色酸溶液 (使用时配制);

g. 二氧化钛标准溶液: 准确称取 0. 1000g 预先经 800—950℃的烧半小时的二氧化钛于铂坩埚

中, 加约 3g 焦硫酸钾, 先在电炉上熔融, 再移到喷灯上熔至呈透明状态。冷却后, 用 20mL 热硫酸 (1+1) 浸取熔块于预先盛有 80mL 硫酸 (1、1) 的烧杯中, 加热溶解, 冷却后, 转入容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含 0. 1mg 二氧化钛。

吸取 100mL 上述配制的二氧化钛标准溶液于 1L 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含 0. 01mg 二氧化钛。

3. 6. 3 二氧化钛比色标准曲线的绘制

吸取 0, 0. 50, 1. 00, 2. 00, 3. 00, 4. 00, 5. 00mL 二氧化钛标准溶液 (每毫升含 0. 0111g 二氧化钛), 分别放入一组 100mL 容量瓶中, 用水稀释至 40—50mL, 5mL 5%抗坏血酸和 1—2 滴 5%对硝基苯酚指示剂乙醇溶液, 滴加氨水 (1+1) 至溶液呈现黄色, 随即滴加盐酸 (1+1) 至溶液刚无色, 再加滴 3 滴,

加 5 mL 5% 变色酸, 用水稀释至标线, 摇匀, 放置 10min. 于分光光度计上以试剂空白溶液作参比, 选用 3cm 比色皿, 在波长 470nm 处测量溶液吸光度, 按测得的吸光度与比色溶液浓度的关系绘制标准曲线。

3. 6. 4 分析步骤

吸取 3. 3. 1. 4 制取的试液 A50mL 置于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至 40~50mL。加 5mL 5% 抗

坏血酸和 1~2 滴 5% 对硝基苯酚指示剂乙醇溶液, 滴加氨水 (1+1) 至溶液呈现黄色, 随即滴加盐酸 (1+1) 至溶液刚无色, 用水稀释至标线, 摇匀, 放置 10min. 于分光光度计上以试剂空白溶液作参比, 选用 3cm 比色皿, 在波长 470nm 处测量溶液的吸光度。

3. 6. 5 分析结果的计算

二氧化钛的百分含量 (X5) 按式 (12) 计算:

$$X5 = CX5/G \times 1000 \times 100 \quad (12)$$

式中: C — 在标准曲线上查得所分取试样溶液中二氧化钛的含量, mg;

G — 按 3. 3. 1. 4 中称取的试样重量, g。

3. 7 氧化钙的测定

3, 7. 1 原理

在 pH 值大于 12 的溶液中, 以氟化钾 (2%) 掩蔽硅, 三乙醇胺掩蔽铁、铝, 以钙黄绿-甲基百里香酚蓝-酚酞为指示剂, 用 EDTA 标准溶液直接滴定钙。

3. 7. 2 试剂

a. 盐酸 (1+1) :

b. 2% 氟化钾溶液: 将 2g 氟化钾 (KF · 2H₂O) 溶于 100mL 水中, 贮存在塑料瓶中;

c. 三乙醇胺 (1+1) :

d. 20% 氢氧化钾溶液: 贮存于塑料瓶中;

钙黄绿素混合指示剂: 同 3. 5. 2 中 C 项; ;

f. 0. 01mol / LEDTA 标准溶液: 同 3. 5. 2 中 f 项。

3. 7. 3 分析步骤

吸取 3. 3. 1. 4 制取的试液 425mL 于 300mL 烧杯中, 加 5mL 2% 氟化钾溶液, 搅拌并放置 2min 以上, 用水稀释至 200ml, 加 3mL 三乙醇胺 (1+1), 滴加 20% 氢氧比钾调节溶液 pH 值为 12 左右. 过垦

2mL, 加适量钙黄绿素混合指示剂, 用 0. 01mol / EDTA 标准溶液滴足至绿色荧光消失并呈现淡红色。

5. 7. 4 分析结果的计算

氧化钙百分含量 (x6) 按式 (13) 计算:

$$X_6 = \frac{TCaO \times V_1 \times 10}{G \times 1000} \times 100 \quad (13)$$

式中: TCaO—EDTA 标准溶液对氧比钙的滴定度, mg / mL;

V₁—滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积, ml

G—按 3. 3. 1. 4 中称取取的试样重量, g。

3. 8 氧化镁的测定

3. 8. 1 原理

在 pH 值为 10 的溶液中, 以氟化钾掩蔽硅, 以三乙醇胺掩蔽铁、铝, 以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定钙镁, 减去 3. 7 条分析步骤测得的钙量后, 求得氧化镁含量。

3. 8. 2 试剂

a. 2% 氟化钾溶液: 同 3. 7. 2 中 b 项;

b. 三乙醇胺 (1+1);

c. 氨水 (1+1);

d. 氨水—氯化铬缓冲溶液 (pt1 值为 10): 称取 67. 5g 氯化铬溶于水中, 加 570mL 氨水, 用水稀释 1L;

e. 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂: 称取 0. 3g 酸性铬蓝 K, 0. 9g 萘酚绿 B, 与 100g 已在 105℃ 烘过的硝酸钾混合研细, 贮存于磨口瓶中;

f. 0. 01mol / EDTA 标准溶液: 同 3. 5. 2 中 f 项。

3. 8. 3 分析步骤

吸取 3. 3. 1. 4 制取的试液 A25mL 于 300mL 烧杯中, 加 5ml2%氟化钾溶液, 搅拌并放置 2min 以上, 用水稀释至约 200mL, 加 3mL 三乙醇胺 (1+1), 用氨水 (1+1) 调节溶液 pH 值为 10 左右, 再加 10mLpH 值为 10 的氨水·氯化铵缓冲溶液及适量酸性铬蓝 K。萘酚绿 B 混合指示剂, 用 0. 01mol / LEDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为蓝绿色。

3. 8. d 分析结果的计算

氧化镁的百分含量 (X7)按式 (14) 计算:

$$x7 = \frac{TMgO(V2-V1)10}{G \times 1000} \times 100 \quad (14)$$

$$G \times 1000$$

式中: TMgO—EDTA 标准溶液对氧化镁的滴定度, mg / ml

V1 ——同 3. 7. 4:

V2——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

G ——按 3. 3. 1. 4 中称取的试样重量, g。

3. 9 氧化钾、氧化钠的测定

3. 9. 1 火焰光度法

3. 9. 1. 1 原理

试样用氢氟酸-硫酸分解, 以氨水和碳酸铵分离铁、铝及大量钙, 用火焰光度法测定氯化钾, 氧化钠的含量。

3. 9. 1. 2 试剂与仪器

a. 硫酸 (1+1) ;

b. 氢氟酸;

c. 盐酸 (1+1)

d. 0. 2%甲基红溶液: 将 0. 2g 甲基红溶于 100mL 乙醇中;

e. 氨水 (1+1)

f. 10%碳酸铵溶液（使用时配制）；

g. 氧化钾标准溶液：准确称取预先在 105—110℃烘于 2h 的氯化钾 0. 1583g) 烧杯中，

加水溶解，移入 1L 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，贮存于聚乙烯瓶中。此溶液每毫升含 0. 1mg 氯化钾；

h. 氧化钠标准溶液：准确称取预先在 105—110℃烘干 26 的氯化钠 0. 1886g 于烧杯中，加水溶

解，移入 1L 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，贮存于聚乙烯瓶中。此溶液每毫升含 0. 1mg 氧化钠；

i. 氧化钾、氧化钠混合标准系列溶液：向 6 个 100mL 容量瓶中依次加入 0. 50, 1. 00, 2. 00, 3. 00,

4. 00, 5. 00mL 氧化钾标准溶液，0. 50, 1. 00, 2. 00, 3. 00, 4. 00, 5. 00mL 氧化钠标准溶液及 2mL 盐酸（1+1），用水稀释至标线，摇匀。此系列含氧化钾和氧化钠分别为 0. 5, 1. 0, 2. 0, 3. 0, 4. 0. 5. 011s / mL:

j. 火焰光度计。

5. 9. 1. 3 分析步骤

称取约 0. 39 试样（精确至 0. 0001g）于铂皿中，用少量水润湿，加 15—20 滴硫酸（1+1）及 5~10mL 氢氟酸，置低温电炉上蒸发，近干时摇动铂皿，以防溅失。待氢氟酸驱尽后，逐渐升高温度，赶走二氧化硫白烟，取下，冷却。加约 50mL 热水，将残渣压碎，使其溶解，加 1 滴 0. 2% 甲基红溶液，用氨水（1+1）中和至黄色，再加入 10mL 10% 碳酸铵溶液，搅拌，加热 20—30min，用快速定性滤纸过滤，以热水洗涤，滤液承接于 100mL 容量瓶中。冷至室温后用盐酸（1+1）中和至溶液呈微红色，过量 2mL，用水稀释至标线，摇匀。此溶液可用于火焰光度法或原子吸收分光光度法测定氧化钾、氧化钠。

按仪器使用规程将火焰光度计调整到工作状态，分别使用钾滤光片（波长 767nm）测定氧化钾，钠滤光片（波长 589nm）测定氧化钠。按如下操作：

喷雾试样溶液，读取检流计读数 0；从氧化钾、氧化钠混合标准系列中，选取比试样溶液浓度略小的标准溶液进行喷雾，读取检流计读数 D1；选取比试样溶液浓度略大的标准溶液进行喷雾，读取检流计读数 D2。

3. 9. 1. 4 分析结果的计算

氧化钾、氧化钠的百分含量（X8、X9）按式（15）计算：

$$x8(x9) = \frac{[C1 + (C2 - C1) (D - d1) / (d2 - D1) \times 100 \times 10^{-6}]}{\dots} \times 100 \quad (15)$$

G

式中: C1 —— 比试样溶液浓度略小的标准溶液浓度, ug / mL

C2 —— 比试样溶液浓度略大的标准溶液浓度, Ug / mL;

G —— 试样重量, g

3. 9. 2 原子吸收分光光度法

3. 9. 2. 1 原理

将 3. 9. 1. 3 制备的溶液用原子吸收分光光度法测定氧化钾、氧化钠的含量。

3. 9. 2. 2 试剂与仪器

试剂同 3. 9. 1. 2

原子吸收分光光度计。

5. 9. 2. 3 分析步骤

按所用仪器的使用规程将原子吸收分光光度计调整到工作状态。使用钾、钠空心阴极灯, 选择适当的仪器参数, 以空气·乙炔火焰用钾滤光片(波长 767nm)、钠滤光片(波长 589nm), 按如下操作分别测定氧化钾和氯化钠:

喷雾 3. 9. 1. 3 制备的溶液, 读取吸光度 D; 从氯化钾、氧化钠混合标准系列中, 选取比试样溶液浓度略小的标准溶液进行喷雾, 读取吸光度 D1; 选取比试样溶液浓度略大的标准溶液进行喷雾, 读取吸光度 D2 。

3. 9. 2. 4 分析结果的计算

同 3. 9. 1. 4。

4 误差分析

4. 分析结果允许的绝对误差如下表。

测定项目	含量	室内允许误差	室间允许误差
------	----	--------	--------

烧失量 - 0.20 0.30

<1.00 0.05 0.08 SiO₂ 1.00-3.00 0.06 0.10

————— Fe₂O₃ - 0.02 0.04 Al₂O₃ - 0.05 0.10 TiO₂ - 0.01 0.02 CaO
- 0.20 0.30 MgO - 0.15 0.25 K₂O <0.10 0.02 0.03 Na₂O <0.10 0.02 0.04

————— 4. 2 在同一试验室内, 采用本方法分析同一试样时, 每一项目须独立地进行两次测定, 取其平均值作为报告值。如两次分析结果之差超出室内允许误差, 则应进行第三次测定, 所得分析结果与前两次中任何一次分析结果之差符合室内允许误差规定时, 则取其平均值作为报告值。否则, 应查找原因, 重新按上述 规定进行分析。

4•5 两个试验室, 采用本方法对同一试样各自进行分析时, 每一项目分析结果平均值之差应符合室间 允许误差的规定, 如有争议, 应共同商定由仲裁单位按仲裁方法进行测定, 以仲裁单位报出的结果为准, 与原分析结果比较, 若与其中任何一方分析结果之差符合室间允许误差的规定, 则认为原分析结果无误, 若超差, 则认为不准确。附录 A 硅钼黄分光光度法测定二氧化硅(参考件)在日常分析工作中, 可使用硅钼黄分光光度法测定二氧化硅。

A1 原理 吸取碳酸钠-硼酸熔样制得的试液。在微酸性(0.035—0.40mol/L)溶液中, 单硅酸和钼酸铵生成硅钼酸络合物(钼黄)。以丙酮作稳定剂, 在波长420nm处测量吸光度。

A2 试剂与仪器 同本标准 3. 3. 1. 2。

A3 二氧化硅比色标准曲线的绘制于一组100mL容量瓶中, 分别加7mL盐酸(1+11)及10mL水, 摇匀。用刻度移液管依次加入0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00mL二氧化硅标准溶液, 各加5mL丙酮, 4mL8%钼酸铵, 摇匀。室温高于20℃时放置15min 低于20℃时, 于30—50℃的温水中放置5—10min, 冷却至室温, 用水稀释至标线, 摇匀。2h内, 于分光光度计上以试剂空白溶液作参比, 选用3cm比色皿, 在波长420nm处测量溶液的吸光度。测得吸光度与比色溶液浓度的关系绘制标准曲线。

A4 分析步骤 吸取本标准 3. 3. 1. 4 制取的试液 A(二氧化硅含量小于1%时吸取25mL 大于1%时吸取10mL)于100mL容量瓶中, 加5mL丙酮, 4mL8%钼酸铵溶液, 摇匀。室温高于20℃时放置15min: 低于20℃时, 于30—50℃的温水中放置5—10min, 冷却至室温, 用水稀释至标线, 摇匀。2h内, 于分光光度计

上 以试剂空白溶液作参比, 选用 3cm 比色皿, 在波长 420nm 处测量溶液的吸光度。 A5 分析结果的计算 同本标准 3.

3. 1. 5。 附录 B 氧化钙、氧化镁的快速分析 (参考件) 在日常生产控制中, 可选用本法测定氧化钙、氧化镁。 B1 原理 用盐酸溶样制备试液, 供测定氧化钙、氧化镁。 B2 试剂 同本标准 3. 7. 2 和 3. 8. 2。 B3 分析步骤 称取 0. 2g (精确至 0. 0001g) 试样于 300mL 烧杯中, 加入 100mL 水, 盖上表面皿。从杯口处缓慢加入 5mL 盐酸 (1+1), 待反应停止后, 加热煮沸至一氧化碳气泡逸出, 冷却, 移入 250mL 容量瓶中, 用水稀至标线, 摇匀。上层清液供测定用。吸取上层清液代替本标准 3. 3. 1. 4 试液 A, 按本标准 3. 7. 3 或 3. 8. 3, 不加氟化钾, 测定氧化钙或 氧化镁含量。注: 本法适用于二氧化硅含量小于 1%, 白云石为较纯净碳酸盐的试样