

钠钙硅玻璃化学分析方法

1 主题内容与适用范围

本标准规定了钠、钙、硅玻璃的化学分析方法。

本标准适用于钠、钙、硅玻璃，如建筑用平板玻璃或类似组成的玻璃化学分析。

2 分析方法

2.1 标准中对同一组分并列的测定方法，可根据实际情况任选一种。在有争议时，同一组分并列的测定方法以 1 法为准。

2.1.2 化学分析所用的天平应精确至 0.0001 克。天平与砝码应定期进检定。称取试样时应精确至 0.0002 克。

2.1.3 化学分析所用的滴定管、容量瓶、移液管应进行校正。

2.1.4 分析试样应于 105~110℃烘箱中烘干 1 小时，在干燥器中冷却至室温后称量。

2.1.5 化学分析所用的水应为蒸馏水或去离子水；所用试剂应为分析纯或优级纯；用于标定的试剂除另有说明外应为基准试剂，标准溶液应定期标定。在进行分析时，应作空白试验。

2.2 试样的制备

试样经清洗后粉碎，避免引进杂质，通过孔径为 0.08 毫米筛，贮存于带磨口塞的磨口瓶中备用。

2.3 烧失量的测定

称取约 1 克试样于已恒重的铂坩埚或瓷坩埚中，放入高温炉内，从低温升起，在 550℃灼烧 1 小时。在干燥器中冷却至室温，称量。反复灼烧，直至恒重。

G-G1

$$X1 = \frac{G - G1}{G} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

式中：G—灼烧前试样重量，克；

G1—灼烧后试样重量，克。

2.4 二氧化硅的测定

2.4.1 重量法—分光光度法

2.4.1.1 试剂与仪器

- a 无水碳酸钠。
 - b 盐酸(比重 1.19, +1, 5+95, 1M)。
 - c 硫酸(1+4)。
 - d 40%氢氟酸。
 - e 氢氧化钠溶液 [10%(m/v)]：称取 10 克氢氧化钠于塑料杯中，加 1000 毫升水溶解，贮存于塑料瓶中。
 - f 氟化钾溶液 [2%(m/v)]：称取 2 克氟化钾于塑料杯中，加 100 毫升水溶解，贮存于塑料瓶中。
 - g 硼酸溶液 [2%(m/v)]。
 - h 对硝基酚指示剂 [0.5%(m/v)]：溶于乙醇中。
 - i 95%乙醇。
 - j 钼酸铵 [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O]：称取 8 克钼酸铵溶于 100 毫升水中，过滤，贮存于塑料瓶中。
 - h 抗坏血酸溶液 [2%(m/v)]：使用时配制。
 - i 二氧化硅标准溶液：准确称取 0.1000 克预先经 1000℃灼烧 1 小时高纯石英(纯度为 99.99%以上)于铂坩埚中，加 2 克无水碳酸钠，混匀。先低温加热，逐渐升高温度到 1000℃，得到透明熔体，继续熔融 3~5 分钟。冷却，用热水浸取熔块于 300 毫升的塑为杯中，加入 150 毫升沸水，搅拌使期溶解(此时溶液应澄清)。冷却，移入 1 升容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀立即转移到塑料瓶贮存。此溶液每毫升含 0.1 毫克二氧化硅。
 - m 分光光度计。
- 2.4.1.2 二氧化硅比色标准曲线的绘制于一组 100 毫升容量中，加 5 毫升 1M 盐酸及 20 毫升水，摇匀，取 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8 毫升二氧化硅标准溶液，加 8 毫升钼酸铵溶液，摇匀，于 20~30℃放置 15 分钟，15 毫升盐酸(1+1)，用水稀释至 90 毫升左可。加 5 毫升坏血酸溶液用水稀释至标线，摇匀。1 小时

后,于分光光度计上,以试剂空白作参比,选用5毫米比色皿,在波长700纳米处测定溶液的吸光度。按测得吸光度与比色溶液浓度的关系绘制标准曲线。

2.4.1.3 分析步骤

称取约0.5克试样于铂坩埚中,加1.5克无水碳酸钠,与试样混匀,再取0.5克无水碳酸钠铺表面,盖上坩埚盖,先低温加热,逐渐升高温度至1000℃,熔融至透明状态,继续熔融15分钟。用坩埚钳夹持坩埚,小心旋转,使熔融物均匀地附在坩埚内壁。冷却,用热水浸取熔块入铂蒸发皿(或瓷蒸发皿)中。

盖上表面皿,加10毫升盐酸(1+1)溶解熔块,用少量盐酸(1+1)及热水洗净坩埚,洗液并入蒸发皿内,将皿置于水浴上蒸发至无盐酸味,冷却。加5毫升盐酸(比重1.19),放置约5分钟,加50毫升热水,搅拌使盐类溶解。用中速定量滤纸倾泻过滤,滤液用250毫升容量瓶承接,以热盐酸(5+95)洗涤皿壁及沉淀8~10次,热水洗~5次。在沉淀上加4滴硫酸(1+4),将滤纸和沉淀移入铂坩埚中,放在电炉上低温烘干,升高温度使滤纸充分灰化。于1100℃灼烧1小时,在干燥器中冷却至室温,称量。反复灼烧,直到至恒重。将沉淀用水润湿,加4滴硫酸(1+4)及5~7毫升氢氟酸,于低温电炉上蒸发至干,重复处理一交次。逐渐升高温度驱尽三氧化硫白烟,将残渣于1100℃灼烧15分钟,在干燥器中冷却至室温,称量。反复灼烧直至恒重。

将上面的滤液用水稀释至标线,摇匀。吸取25毫升滤液于100毫升塑料杯中,加5毫升氟化钾溶液,摇匀。放置10分钟后,加5毫升硼酸溶液,中1滴对硝基酚指示剂,滴加氢氧化钠溶液至溶液变黄色,加5毫升1M盐酸,移入100毫升容量瓶中。加8毫升乙醇,以下分析步骤同标准曲线的绘制,测定吸光度。从标准曲线上查得二氧化硅的含量(C)。

二氧化硅的百分含量(X2)按式(2)计算:

$$X2 = \left(\frac{G1 - G2}{G} + \frac{C \times 10}{G \times 100} \right) \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

式中: G1—灼烧后未经氢氟酸处理的沉淀及坩埚重量,克;

G2—经氢氟酸处理后灼烧的残渣及坩埚重量,克;

G—试样重量,克;

C—在标准曲线上查得所分取滤液中二氧化硅的含量,毫克。

2.4.2 容量法(氟硅酸钾法)

2.4.2.1 试剂

- a 硝酸(比重 1.42)。
- b 盐酸(1+1)。
- c 氢氧化钾。
- d 95%乙醇。
- e 氯化钾。
- f 氟化钾溶液 [5%(m/v)] 。
- g 氯化钾溶液 [5%(m/v)] : 称取 5 克氯化钾, 溶于 50 毫升水中, 加 50 毫升乙醇, 摇匀。
- h 氯化钾乙醇溶液 [15%(m/v)] : 称取 15 克氟化钾放在塑料杯中, 加 80 毫升水和 20 毫升硝酸使其溶解, 加氯化钾至饱和, 放置过夜, 过滤到塑料瓶中。
- i 酚酞指示剂 [1%(m/v)] : 溶于乙醇中。
- j 0.15M 氢氧化钠标准溶液: 称取 30 克氢氧化钠溶于 5 升经煮沸过的冷水中, 贮存于装有钠石灰干燥管的塑料瓶中, 充分摇匀。

氢氧化钠标准溶液的标定: 称取约 0.7 克苯二甲酸钾于 300 毫升烧杯中, 加放 150 毫升经煮沸、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定至微红色。

氢氧化钠标准溶液对二氧化硅的滴定度按式 (3) 计算:

$$GS_{O_2} = \frac{m \times 60.08 \times 1000}{v \times 816.80} \dots \dots \dots (3)$$

式中: Y_{so_2} —氢氧化钠标准溶液对二氧化硅的滴定度, 毫克/毫升;

m—称取苯二甲酸氢钾重量, 克;

v—滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积, 毫升;

60.08—二氧化硅的分子量;

816.08—苯二甲酸氢钾的分子量。

2.4.2.2 分析步骤

称取约 0.1 克试样于镍坩埚中, 加 2 克左右氢氧化钾, 先低温熔融, 经常摇支坩埚。然后, 在 600~650°C 继续熔融 15~20 分钟。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 300 毫升塑料杯中。盖上表面皿, 一次加入 15 毫升硝酸, 再用少量盐酸(1+1)及水洗净坩埚, 洗液并于塑料杯中, 控制试液体积在 60 毫升左右。冷却至室温, 在搅拌下加入氯化钾至过饱和(过饱和控制在 0.5~1 克), 缓慢加入 10 毫升氟化钾溶液, 用塑料棒搅拌, 放置 7~10 分钟。用塑料漏斗或涂蜡玻璃漏斗以快速定性滤纸过滤, 用氯化钾溶液洗涤塑料杯 2~3 次, 再洗涤滤纸一次。将滤纸和沉淀放回原塑料杯中, 沿杯壁加入 10 毫升氯化钾乙醇溶液及 1 毫升酚酞指示剂。用 0.15M 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, 直至试液呈现微红色不消失。加入 200~250 毫升中和过的沸水, 立即以 0.15M 氢氧化钠标准溶液滴定至微红色。

二氧化硅的百分含量(X₂)按式(4)计算:

$$X = \frac{T_{\text{so}_2} \times v}{G \times 1000} \times 100 \dots \dots \dots (4)$$

式中: T_{so₂}—氢氧化钠标准溶液对二氧化硅的滴定度, 毫克/毫升;

v—滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积, 毫升;

G—试样重量, 克。

2.5 三氧化二铝的测定

2.5.1 试剂

- a 40%氢氟酸。
- b 硫酸(1+1)。
- c 盐酸(1+1)。
- d 氨水(1+1)。
- e 36%乙酸。
- f 氢氧化钾溶液 [20%(m/v)] : 贮存于塑料瓶中。
- g 六次甲基四胺溶液。
- h 二甲酚橙指示剂 [0.2%(m/v)] 。

i 0.01M 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液: 称取 3.7 克 EDTA 于烧杯中, 加入约 200 毫升水, 加热溶解, 用水稀释至 1 升;

j 0.01M 乙酸锌标准溶液: 称取 2.1 克乙酸锌于烧杯中, 加入少量水及 2 毫升乙酸溶液, 用水稀释至 1 升。

k 氧化钙标准溶液: 准确称取 1.7848 克预先经 105~110°C 烘干 2 小时的碳酸钙溶于 20 毫升盐酸(1+1)中, 加热煮沸, 以驱尽二氧化碳。冷却, 移入 1 升容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含 1 毫克氧化钙。

i 钙指示剂 [2-羟基(2)羟基-4-磺酸-1 重氮萘]-萘酸]: 将 1 克钙指示剂与 50 克硫酸钾混合, 在玛瑙乳钵中研磨混匀, 贮存于磨口棕色瓶中。

EDTA 标准溶液的标定: 吸取 10 毫升氧化钙标准溶液于 300 毫升烧杯中, 加约 150 毫升水, 滴加氢氧化钾溶液调节 PH 值近似为 12 后, 再加 2 毫升氢氧化钾溶液于。加入适量的钙指示剂, 用 0.01MEDTA 标准溶液滴定至由酒红色变为亮蓝色。

EDTA 标准溶液对三氧化二铝、氧化钙、氧化镁的滴定度按式(5)、(6)、(7)计算:

$$TA_{1203} = \frac{m}{v \times 56.08} \times \frac{101.96}{2} \dots\dots\dots (5)$$

$$TCaO = \frac{m}{v} \dots\dots\dots (6)$$

$$TMgO = \frac{m}{v \times 56.08} \times 40.30 \dots\dots\dots (7)$$

式中: TA₁₂₀₃—EDTA 标准溶液对三氧化二铝的滴定度, 毫克/毫升;

TCa—EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度, 毫克/毫升;

TMgO—EDTA 标准溶液对氧化镁的滴定度, 毫克/毫升;

m—取氧化钙的量, 毫克;

v—标定时消耗 EDTA 标准溶液的体积, 毫升;

101.96—三氧化二铝的分子量;

56.08—氧化钙的分子量;

40.03—氧化镁的分子量。

乙酸锌标准溶液与 EDTA 标准溶液体积比的测定: 取 10 毫升 0.01MEDTA 标准溶液于 300 毫升烧杯中, 加约 150 毫升水, 再加 5 毫升六次甲基四胺溶液(此时溶液 PH 应为 5.5~5.8)和 3~4 滴二甲酚橙指示剂, 用 0.01M 乙酸锌标准溶液滴定至溶液由黄色变为红色。

乙酸锌标准溶液体积比按式(8)计算:

$$K = \frac{10}{v} \dots \dots \dots (8)$$

式中: K—每毫升乙酸锌标准溶液相当于 EDTA 标准溶液的毫升数;

v—滴定时消耗乙酸锌标准溶液的体积, 毫升。

2.5.2 分析步骤

称取约 0.5 克试样于铂皿中, 用少量水润湿, 加 1 毫升硫酸(1+1)和 7~10 毫升氢氟酸, 于低温电炉上蒸发至冒三氧化硫白烟。重复处理一次, 逐渐升高温度, 驱尽三氧化硫白烟。冷却, 加 10 毫升盐酸(1+1)及适量水, 加热溶解。冷却后, 移入 250 毫升容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此为试液(A)。

吸取 25 毫升试液(A)于 300 毫升烧杯中, 有滴定管准确加入 10 毫升 0.01MEDTA 标准溶液, 以氨水(1+1)调节试液 PH 至 3~3.5 煮沸 2~3 分钟, 冷却至室温, 用水冲稀到 200 毫升左右。加 5 毫升六次甲基四胺溶液(此时溶液 PH 应为 5.5~5.8)和 3~4 滴二甲酚橙指示剂, 用 0.01M 乙酸锌标准溶液滴定至试液由黄色变为红色。

三氧化二铝的百分含量(X3)按式(9)计算:

$$X3 = \frac{TA1203 \times (v1 - v2 \times K) \times 10}{G \times 1000} \times 100 - (0.6380X4 + 0.6384X5) \dots \dots \dots (9)$$

式中: TA1203—EDTA 标准溶液对三氧化二铝的滴定度, 毫克/毫升;

v1—1 加入 EDTA 标准溶液的体积, 毫升;

v2—滴定过量 EDTA 消耗乙酸锌标准溶液的体积, 毫升;

K—每毫升乙酸锌标准溶液相当于 EDTA 标准溶液的毫升数;

G—试样重量，克；

0.684—三氧化二铁对三氧化二铝的换算系数；

0.6380—二氧化钛对三氧化二铝的换算系数；

X4—二氧化钛的百分含量，%’

X5—三氧化二铁的百分含量，%。

2.6 二氧化钛的测定(二安替比林甲烷比色法)

2.6.1 试剂与仪器

a 硫酸(1+1)。

b 盐酸(1+1, 1+2)。

c 抗坏血酸溶液 [1 % (m/v)]：使用时配制。

d 二安替比林甲烷溶液 [3% (m/v)]：将 3 克二安替比林甲烷溶于 100 毫升 1M 盐酸中，过滤后使用。

e 二氧化钛标准溶液：准确称取 0.1000 克预先经 800~950℃灼烧 2 小时的二氧化钛于铂坩埚中，加约 3 克焦硫酸钾，先在低温电炉上熔融，再移至喷灯上熔至呈透明状态。放冷后，用 20 毫升热硫酸(1+1)浸取熔块于预先盛有 80 毫升硫酸(1+1)的烧杯中，加热溶解，冷却后，移入 1 升空量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含 0.1 毫克二氧化钛。

吸取 100 毫升上述二氧化钛标准溶液于 1 升容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升各含 0.01 毫克二氧化钛。

f 分光光度计

2.6.2 二氧化钛标准曲线的绘制

取 0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 毫升二氧化钛标准溶液(每毫升含 0.01 毫克二氧化钛)，分别放入一组 100 毫升容量瓶中，依次加入 10 毫升盐酸(1+2)，10 毫升抗坏血酸溶液，20 毫升二安替比林甲烷溶液，用水稀释至标线，摇匀。放置 40 分钟后，于分光光度计上，以试剂空白作参比，选用 2 厘米比色皿，在波长 430 纳米处测定溶液的吸光度，按测得的吸光度与比色溶液浓度的关系绘制标准曲线。

2.6.3 分析步骤

吸取 50 毫升 2.5.2 试液(A)于 100 毫升容量中, 以下步骤同标准曲线的绘制, 测定吸光度, 从标准曲线上查得所分取试液中二氧化钛的含量(C)。

二氧化钛的百分含量(X4)按式(10)计算:

$$X4 = \frac{C \times 5}{G \times 1000} \times 100 \dots \dots \dots (10) g$$

式中: C—在标准曲线上查得所分取试液中二氧化钛的含量, 毫克;

G—2.5.2 中试样重量, 克。

2.7 三氧化二铁的测定

2.7.1 邻菲口罗啉比色法

2.7.1.1 试剂与仪器

- a 氨水(1+1)。
 - b 盐酸(1+1)。
 - c 硝酸(比重 1.42)。
 - d 对硝酚指示剂 [0.5(m/v)] :溶于乙醇中。
 - e 盐酸羟胺溶液 [10(m/v)] 。
 - f 邻菲口罗啉溶液 [0.1(m/v)] : 称取 0.1 克邻菲口罗啉溶于 10 毫升乙醇, 加 90 毫升水混匀。
 - g 酒石酸溶液 [10(m/v)] 。
 - h 三氧化二铁标准溶液: 准确称取 0.1000 克预先经 105~110°C 烘干 2 小时的三氧化二铁于烧杯中, 加 20 毫升盐酸(1+1)2 毫升硝酸加热溶解。冷却, 移入 1 升容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含 0.1 克三氧化二铁。
- 取了 100 毫升述三氧化二铁标准溶液, 放入 500 毫升容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含 0.02 毫克三氧化二铁。
- i 分光光度计。

2.7.1.2 三氧化二铁标准曲线的绘制

取 0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0 毫升三氧化二铁标准溶液(每毫升含 0.02 毫克三氧化二铁), 分别放入一组 100 毫升容量瓶中, 用水稀释至 40~50 毫升。加 4 毫升酒石酸溶液, 1~2 滴对硝基酚指示剂, 滴中胺水(1+1)至溶液呈现黄色, 随即滴加盐酸至溶液刚无色。此时溶液 PH 值近似为 5, 加 2 毫升盐酸羟胺溶液, 10 毫升邻菲口罗啉溶液, 用水稀释至标线, 摇匀。放置 20 分钟后, 于分光光度计上, 以试剂空白作参比, 选用 1 厘米比色皿, 在波长 510 米处测定溶液的吸光度。按测得的吸光度与比色溶液浓度的关系绘制标准曲线。

2.7.1.3 分析步骤

吸取 25 毫升 2.5.2 中试液(A)于 100 毫升容量瓶中, 用水稀释至 40~50 毫升, 以下分析步骤同标准曲线的绘制。测定吸光度, 从标准曲线上查得三氧化二铁的含量(C)。

三氧化二铁的百分含量(X3)按式(11)计算:

$$X_3 = \frac{C \times 10}{G \times 1000} \times 100 \dots \dots \dots (11)$$

式中: C—在标准曲线上查得所分取试液中三氧化二铁的含量, 毫克;

G—2.5.2 中试样重量, 克。

2.7.2 原子吸光谱法

2.7.2.1 试剂与仪器

- a 盐酸(1+1)。
- b 硝酸(比重 1.42)。
- c 40%氢氟酸。
- d 70%高氯酸。
- e 氯化锶(SrCl₂ · 6H₂O)溶液 [20%(m/v)] 贮存于塑料瓶中。
- f 氯化钾溶液 [20%(m/v)] , 贮存于塑料瓶中。
- g 氧化钠标准溶液: 准确称取 1.885 克预先经 105~110℃烘干 2 小时的氯化钠溶于水, 移入 1 升容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。贮存于塑料瓶中。此溶液每毫升含 1 毫克氧化钠。

h 氧化钾标准溶液: 准确称取 1.580 克预先经 105~110℃ 烘干 2 小时的氯化钾溶于水, 移入 1 升容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。贮存于塑料瓶中, 此溶液每毫升含 1 毫克氧化钾。

i 氧化钙标准溶液: 准确称取 1.7848 克预先经 105~110℃ 烘干 2 小时的碳酸钙溶于 20 毫升盐酸(1+1), 加热煮沸, 以驱尽二氧化碳, 冷却, 移入 1 升容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。贮存于塑料瓶中, 此溶液每毫升含 1 毫克氧化钙。

j 氧化镁标准溶液: 准确称取 0.5000 克预先经 950℃ 灼烧过的氧化镁溶于 20 毫升盐酸(1+1)中, 加热溶解, 冷却, 移入 500 毫升容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。贮存于塑料瓶中, 此溶液每毫升含 1 毫克氧化镁。

k 三氧化二铁标准溶液: 准确称取 0.5000 克预先经 105~110℃ 烘干 2 小时的三氧化二铁溶于 40 毫升盐酸(1+1)2 毫升硝酸中, 加热溶解, 冷却。移入 500 毫升容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。贮存于塑料瓶中, 此溶液每毫升含 1 毫克三氧化二铁。

l 混合标准溶液: 分别吸取浓度为每毫升含 1 毫克的氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁、三氧化二铁标准溶液各 20 毫升, 放入同一个 1 升容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。得到浓度为 20 微克/毫升混合标准溶液。

m 标准系列溶液: 准确吸取混合标准溶液

5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 35.0, 40.0 毫升分别放入一组 100 毫升容量瓶中, 加 4 毫升盐酸(1+1)和 5 毫升氯化锶溶液, 用水稀释至标线, 摇匀。此标准系列溶液中氧化钾、氧化钙、氧化镁、三氧化二铁浓度 1 2 3 4 5 6 7 8 微克/毫升, 供测定氧化钾、氧化钙、氧化镁、三氧化二铁用。另取混合标准溶液 25.0, 30.0, 35.0, 40.0 毫升, 分别放入一组 100 毫升容量瓶中, 加 4 毫升盐酸(1+1)和 5 毫升氯化钾溶液, 用水稀释至标线, 摇匀。此标准系列溶液中氧化钠、氧化钙、氧化镁、三氧化二铁浓度为 5 6 7 8 微克/毫升, 供测定氧化钠用。

n 原子吸光光度计

2.7.2.2 分析步骤

称取约 0.1 克试样置于铂皿中, 用少量水润湿, 加 1 毫升高氯酸和 10~15 毫升氢氟酸, 于低温炉上加热分解, 蒸发至糊状, 用水冲洗皿壁, 再加 0.5 毫升高氯酸, 继续加热蒸发至高氯酸白烟冒尽。冷却后, 加约 25 毫升水和 8 毫升盐酸(1+1), 缓慢加热 20~30 分钟, 待残渣一部溶解后, 冷却至室温移入 200 毫升容量瓶中, 用水稀释到标线, 摇匀。此为试液(B), 供测定三氧化二铁用。

将仪器调节至最佳工作状态, 用空气-乙炔火焰, 用镁灯在 248 纳米处以试剂空白作参比, 对试液(B)和标准系列溶液进行测定。如果试样溶液和标准系列溶液浓度接近则按直接比较法计算, 否则, 需测定两个参考标准, 按内插法计算:

AX

$$CX = \frac{AX}{A} \times C_{\text{标}} \dots \dots \dots (12)$$

A 标

式中: CX—被测溶液中元素氧化物浓度, 微克/毫升;

CX—标准溶液浓度, 微克/毫升;

A—被测溶液的吸光度;

A 标—标准溶液的吸光度。

内插法按式(13)计算:

$$CX = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{A_2 - A_1} (AX - A_1) \dots \dots \dots (13)$$

A2-A1

式中: CX—被测溶液中元素氧化物浓度, 微克/毫升;

C1、C2—标准溶液浓度, 微克/毫升;

A1、A2—标准溶液吸光度;

AX—待测溶液的吸光度。

三氧化二铁的百分含量(X5)按式(14)计算:

$$X_5 = \frac{CX \times v}{G \times 10^{[6]}} \times 100 \dots \dots \dots (14)$$

G×10^[6]

式中: CX—被测溶液中三氧化二铁浓度, 微克/毫升;

v—测量溶液的体积, 毫升;

G—试样重量, 克。

2.8 氧化钙的测定

2.8.1 络合滴定法

2.8.1.1 试剂

- a 三乙醇胺(1+1)。
- b 氢氧化钾溶液 [20%(m/ v)] 。
- c 钙指示剂(见 2. 5. 1)。
- d 0. 01MEDTA 标准溶液(见 2. 5. 1)。

2. 8. 1. 2 吸取 25 毫升 2. 5. 2 中试液(A)于 300 毫升烧杯中, 用水稀释至约 150 毫升, 加 3 毫升三乙醇胺(1+1), 滴加氢氧化钾溶液至溶液 PH 值近似为 12, 再加 2 毫升氢氧化钾溶液。加入适量钙指示剂, 用 0. 01MEDTA 标准溶液滴定至试液由酒红变为亮蓝色。

氧化钙的百分含量(X[6])按式(15)计算:

$$X[6]=\frac{TCa0 \times v 1 \times 10}{G \times 1000} \times 100 \dots \dots \dots (15)$$

式中: TCa0—EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度, 毫克/毫升;

v 1—滴定钙时消耗 EDTA 标准溶液的体积, 毫升;

G—2. 5. 2 试样重量, 克。

2. 8. 2 原子吸收光谱法

2. 8. 2. 1 试剂与仪器同 2. 7. 2. 1。

2. 8. 2. 2 分析步骤

吸取 20 毫升 2. 7. 2. 2 中试液(B)于 100 毫升容量瓶中, 加 4 毫升盐酸(1+1)及 5 毫升氯化锶溶液, 用水稀释至杯线, 摇匀。此为试液(C)供测定氧化钾、氧化钙、氧化镁用。

将依器调至最佳工作状态, 用空气-乙炔火焰, 用在 422. 7 纳米处以试剂空白作参比, 参照 2. 7. 2. 2 对试液(C)和标准系列溶液进行测定。

氧化钙的百分含量(X[6])按式(16)计算:

$$X[6]=\frac{CX \times v \times 10}{G \times 106} \times 100 \dots \dots \dots (15)$$

式中: CX—被测溶液中氧化钙的浓度, 微克/毫升;

v—测量溶液的体积, 毫升;

G—2.7.2.2 中试样重量, 克。

2.9 氧化镁的测定

2.9.1 络合滴定法

2.9.1.1 试剂

a 三乙醇胺(1+1)。

b 氨水(1+1)。

c 氨水-氯化铵缓冲溶液(PH 为 10): 称取 67.5 克氯化铵溶于适量水中, 加 570 毫升氨水(比重 0.90), 然后用水稀释至 1 升。

d 酸性铬深蓝-萘酚绿 B(1: 3)混合指示剂: 将混合指示剂与硝酸钾按 1: 50 的比例在玛瑙乳钵中研磨混匀, 贮存于磨口棕色瓶中。

e 0.01MEDTA 标准溶液(见 2.5.1)。

2.9.1.2 分析步骤

吸取 25 毫升 2.5.2 中试液(A)于 300 毫升烧杯中, 用水稀释至约 150 毫升, 加 3 毫升三乙醇胺(1+1), 氨水调至 PH 值近似为 10, 再加 10 毫升氨水-氯化铵缓冲溶液及适量酸性铬深蓝-萘酚绿 B 混合指示剂, 用 0.01MEDTA 标准溶液滴定至试液由紫红变为蓝绿色。

氧化镁的百分含量(X7)按式(17)计算:

$$X[7]=\frac{TMgO \times (v_2 - v_1) \times 10}{G \times 1000} \times 100 \dots \dots \dots (17)$$

式中: TMgO—EDTA 标准溶液对氧化镁的滴定度, 毫克/毫升;

v₁—1 滴定钙时消耗 EDTA 标准溶液的体积, 毫升;

v₂—滴定钙、镁含量时消耗 EDTA 标准溶液的体积, 毫升;

G—2.5.2 中试样重量, 克。

2.9.2 原子吸收光谱法

2.9.2.1 试剂与仪器同 2.7.2.1

2.9.2.2 分析步骤

将仪器调至最佳工作状态，用空气-乙炔火焰，用镁灯在 285.2 米处以试剂空白作参比，参照氧化镁的百分含量 (X2) 对试液 (C) 和标准系列溶液进行测定。氧化镁的百分含量 (X7) 按式 (18) 计算：

$$X7 = \frac{C_x \times v \times 10}{G \times 10} \times 100 \dots \dots \dots (18)$$

式中：CX—被测溶液中氧化镁的浓度，微克/毫升；

v—测量溶液的体积，毫升；

G—2.7.2.2 中试样重量，克。

2.10 氧化钾和氧化钠的测定

2.10.1 原子吸光谱法

2.10.1.1 试剂与仪器同 2.7.2.1。

2.10.1.2 分析步骤

吸取 10 毫升 2.7.2.2 试液 (B) 于 100 毫升容量瓶中，加 4 毫升直酸 (1+1) 和 5 毫升氯化钾溶液，用水稀释至标线，摇匀。供测定氧化钠。

将仪器调至最佳状态，用空气-乙炔火焰，用钾灯在 766.5 纳米处和钠灯在 589. 纳米处以试剂空白作参比，参照 2.7.2.2 对 2.8.2.2 试注 (C) 和上述溶液以及标准系列溶液进行氧化钾、氧化钠的测定。

氧化钾及氧化钠的百分含量 (X8、X9) 按式 (19)、(20) 计算：

$$X8 = \frac{G_{x1} \times v \times 10}{G \times 10 [6]} \times 100 \dots \dots \dots (19)$$

$$X9 = \frac{C_{x2} \times v \times 20}{G \times 10 [6]} \times 100 \dots \dots \dots (20)$$

$$G \times 10^6$$

式中: CX1—被测溶液中氧化钾的浓度, 微克/毫升;

CX2—被测溶液中氧化钠的浓度, 微克/毫升;

v—测量溶液的体积, 毫升;

G—2.7.2.2 中试样重量, 克。

2.10.2 火焰光度法

2.10.2.1 试剂与仪器

- a 硫酸(1+1)。
- b 40%氢氟酸。
- c 盐酸(1+1)。
- d 氧化钾标准溶液(每毫升含 1 毫克氧化钾, 见 2.7.2.1)。
- e 氧化钠标准溶液: 准确称取 4.764 克预先经 105~110℃烘干 2 小时的氯化钠溶液于水中, 移入 500 毫升容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。贮存于塑料瓶中。此溶液每毫升含 5 毫克氧化钠。
- f 混合标准溶液: 分别吸取氧化钾溶液(每毫升含 1 毫克氧化钾)10 毫升和氧化钠标准溶液(每毫升含 5 毫克氧化钠)20 毫升, 放入 100 毫升容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。得到每毫升含 0.1 毫克氧化钾和 1 毫克氧化钠混合标准溶液。
- g 火焰光度计。

2.10.2.2 氧化钾、氧化钠标准曲线的绘制

准确吸取上述混合标准溶液 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 毫升, 分别放入一组 100 毫升容量瓶中(每份溶液中氧化钾与氧化钠的含量之比为 1: 10)。加入 2 毫升盐酸(1+1), 用水稀释至标线, 摇匀。分别于火焰光度计上进行测定, 读取检流计读数, 按读取检流计读数与溶液浓度的关系绘制氧化钾与氧化钠的标准曲线。

2.10.2.3 分析步骤

称取约 0.1 克试样于铂皿中, 用少量水润湿, 加 4~5 滴硫酸(1+1)和 7~9 毫升氢氟酸, 于低温电炉上蒸发至干, 逐渐升高温度驱尽三氧化硫白烟。取下, 冷却, 加约 30 毫升水及 5 毫升盐酸(1+1), 缓慢加热 20~30 分钟, 待残渣全部溶解后,

冷却，移入 250 毫升容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此为试液 (D) 供测定氧化钾。

吸取 50 毫升试液 (D) 于 100 毫升容量瓶中，加 1 毫升盐酸 (1+1) 用水稀释至标线，摇匀。此为试液 (E) 供测定氧化钠。在火焰光度计上用曲线法 (或内插法) 进行氧化钾和氧化钠的测定。氧化钾及氧化钠的百分含量 (X8、X9) 按式 (21)、(22) 计算：

$$X8 = \frac{G1 \times 250}{G \times 1000} \times 100 \dots \dots \dots (21)$$

$$X9 = \frac{G2 \times 250 \times 2}{G \times 1000} \times 100 \dots \dots \dots (22)$$

式中：C1— 在氧化钾的标准曲线上查得被测溶液中氧化钾的含量，毫克/毫升；

C2— 在氧化钠的标准曲线上查得被测溶液中氧化钠的含量，毫克/毫升；

G— 试样重量，克。

2.11 三氧化硫的测定

2.11.1 试剂

- a 硝酸 (比重 1.42)。
- b 盐酸 (1+1)。
- c 70% 高氯酸。
- d 40% 氢氟酸。
- e 氯化钡溶液 [5 % (m/v)] 。
- f 硝酸银溶液 [1% (m/v)] ，称取 1 克硝酸银溶于 95 毫升水中，加入 5 毫升硝酸，贮存于棕色瓶中

2.11.2 分析步骤

称取约 1 克试样于铂皿中，加 2 毫升高氯酸和 10 毫升氢氟酸，于低温电炉上缓慢加热蒸发至开始逸出高氯酸白烟。冷却，再加 2 毫升高氯酸和 5 毫升氢氟酸，继续加热蒸发至干，冷却，加 20 毫升水及 4 毫升盐酸 (1+1)，加热至盐类完全溶

解。将所得试液移入 300 毫升烧杯中，用水稀释至约 150 毫升，加热煮沸，在不断搅拌下滴加 5 毫升氯化钡溶液继续煮沸约 10 分钟。移至温处静置约 1 小时，再于室温下静置 4 小时或过夜。用慢速定量滤纸过滤，以温水洗涤至无氯根反应为止(用硝酸银溶液检验)。将滤纸及沉淀移入已恒重的铂坩埚中，灰化后，在 850℃灼烧 30 分钟，在干燥器中冷却至室温，称量。反复灼烧，直至恒重。三氧化硫的百分含量(X10)按式(23)计算：

$$X10 = \frac{G1 \times 0.340}{G} \times 100 \dots \dots \dots (23)$$

式中： G1—灼烧后沉淀的重量；

G—试样重量，克；

0.3430—硫酸钡对三氧化硫的换算系数。

2.12 五氧化二磷的测定(磷钒钼黄比色法)

2.12.1 试剂与仪器

a 硝酸(比重 1.42, 1+2)。

b 70%高氯酸。

c 40%氢氟酸。

d 钼酸铵-钒酸铵显色剂：

钼酸铵溶液(甲)：将 25 克钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 溶于约 150 毫升水中，加热至 60℃，待溶解后(必要时过滤)用水稀释至 250 毫升，并加入 1 毫升硝酸(比重 1.42)。

钒酸铵溶液(乙)：将 0.75 克钒酸铵 (NH_4VO_3) 溶于约 150 毫升水中，加热至 60℃，待溶解后冷却，加 15 毫升硝酸(比重 1.42)用水稀释至 250 毫升。将甲、乙两溶液混合，混匀后保存在棕色瓶中。

e 五氧化二磷标准溶液：准确称取 0.1816 克预先经 105~110℃烘干 2 小时的磷酸氢二铵 $[(NH_4)_2HPO_4]$ 溶于水中，然后移入容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含 0.1 毫克五氧化二磷。

f 分光光度计。

2.12.2 五氧化二磷标准曲线的绘制

吸取 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0 毫升五氧化二磷标准溶液(分别相当于 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50 毫克五氧化二磷)。加入 5 毫升硝酸(1+2), 然后用水稀释至 50~60 毫升, 加入 10 毫升钼酸铵-钒酸铵显色剂, 用水稀释至标线, 摇匀。放置 10 分钟后于分光光度计上, 以试剂空白作参比, 选用 1 厘米的比色皿, 在波长 460 纳米处测量溶液的吸光度, 按测得的吸光度与比色溶液的关系绘制标准曲线。

2.12.3 分析步骤

称取约 1 克试样于铂皿中, 用少量水润湿, 加入 5~6 毫升高氯酸、2~3 毫升硝酸和 7~10 毫升氢氟酸, 于低温电炉上蒸发至近干, 用水冲洗皿壁, 再加 1 毫升硝酸继续蒸发至干, 冷却, 加 5 毫升硝酸(1+2)及适量水, 加热溶解, 冷却后, 移入 100 毫升容量瓶中, 溶液的体积保持在 50~60 毫升, 加入 10 毫升钼酸铵-钒酸铵显色剂, 用水稀释至杯线, 摇匀。以下步骤同标准曲线的绘制。测定吸光度。从标准曲线上查得五氧化二磷的含量(C)。

五氧二磷的百分含量(X11)按式(24)计算:

$$X11 = \frac{C}{G \times 1000} \times 100 \dots \dots \dots (24)$$

式中: C—在标准曲线上查得被测溶液中五氧化二磷的含量, 毫克;

G—试样重量, 克。

3 分析结果的允许误差

3.1 分析结果允许的误差范围见下表。

允许误差范围	A	B
测定项目	同一试验室	不同试验室
烧失量(X1)	0.05	0.06
SiO2(X2)	0.20	0.25
Al2O3(X3)	0.06	0.08
TiO2(X4)	0.01	0.01
Fe2O3(X5)	0.01	0.02
CaO(X6)	0.10	0.15
MgO(X7)	0.10	0.15
K2O(X8)	0.05	0.07
Na2O(X9)	0.20	0.25
SO2(X10)	0.03	0.04
P2O5(X1)	0.02	0.03

3.2 在采有用本方法测定同一试样时,同一试验室的同一分析人员,须重复进行两次测定,两次分析结果之差应符合 A 项规定,如超出 A 项规定,须进行第三次测定,所得分析结果与前两次其中之一次分析结果之差符合 A 项规定时,则取其平均值,否则应查找原因,重新进行测定。

3.3 在采用本方法测定同一试样时,同一试验室的两个分析人员所得分析结果之差应符合 A 项规定,如超出 A 项规定须找第三者按本标准同一方法进行测定,分析结果与前者或其中之一的分析结果之差符合 A 项规定时,则取其平均值。

3.4 在采用本方法测定同一试样时,不同试验室所得的分析结果之差应符合 B 项规定。如有争议,应共同商定由另一单位按仲裁分析方法进行测定。以仲裁单位报出的分析结果为准,与两个单位的分析结果比较,若与其中任何一方分析结果之差符合 B 项规定,则认为此分析结果是准确的,对超出 B 项规定的分析结果,则认为是不准确的。