

UDC 666.658 : 543.06
Q 64



中华人民共和国国家标准

GB/T 15343—94

滑石化学分析方法

Methods for chemical analysis of talc

1994-12-22 发布

1995-08-01 实施

国家技术监督局 发布

滑石化学分析方法

Methods for chemical analysis of talc

1 主题内容与适用范围

本标准规定了滑石化学组成的分析方法。

本标准适用于测定滑石块及滑石粉的化学组成。

2 引用标准

GB 15341 滑石

GB 15342 滑石粉

3 总则

3.1 除水分测定外,试样应在 105~110°C 干燥 2 h,并置于干燥器中冷却至室温后,方可称样。

3.2 试样称量除有特殊规定外,应精确至 0.1 mg。本方法中所指恒重,系指两次称量之差 ≤ 0.3 mg。

3.3 本方法中所指水,系指蒸馏水或以其他方法处理的无离子水。所用溶液除特殊指明外,均系水溶液。

3.4 溶液的浓度为摩尔浓度或 1 L 溶液中含溶质的质量(g/L)。如(1+1)、(1+2)、(n+n)等系指溶质体积与水体积之比。

3.5 本方法所用试剂,应为分析纯或优级纯试剂;用于标定的试剂,除另有说明外,应为基准试剂。所用的酸或氨水,凡未注浓度者,均为浓酸或浓氨水。

3.6 除烧失量的测定外,其他各项测定应同时进行空白试验,并对所测结果加以校正。

3.7 除特殊规定外,分析结果(%)的数值,修约至第二位小数。

4 试样

4.1 试样的采取

4.1.1 滑石块试样的采取按 GB 15341 进行。

4.1.2 滑石粉试样的采取按 GB 15342 进行。

4.2 试样的制备

按 GB 15341、GB 15342 采制、送往实验室的样品(过 180 μm 筛)不得少于 1 kg,用四分法或缩分器缩减至 100 g,研磨至样品通过 75 μm 筛时,筛余量不超过 5%。再用四分法或缩分器缩减至 25 g,然后研磨至全部通过 75 μm 筛,以磁铁吸除破碎样品时带入的铁屑,充分拌匀,备用。

5 分析方法

5.1 烧失量的测定

5.1.1 方法提要

试样中所含的结晶水、碳酸盐、有机物及其他易挥发性物质,经高温灼烧分解逸出,根据试样灼烧前后质量差,计算烧失量的百分含量。

5.1.2 分析步骤

称取约 1 g 试样,精确至 0.0001 g,放入已恒重的瓷坩锅中,将盖斜置于坩锅上。将坩锅放入高温炉,自低温逐渐升至 1 000℃并保温 1 h。取出坩锅,置于干燥器中冷却至室温,称量,反复灼烧直至恒重。

5.1.3 结果计算

烧失量的百分含量(X_1)按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: m_1 ——灼烧前坩锅及试样的质量, g;

m_2 ——灼烧后坩锅及试样的质量, g;

m ——试样的质量, g。

5.1.4 允许差

平行测定结果的允许差见表 1。

表 1

烧失量, %	允许差, %
<8.00	0.25
≥8.00	0.30

若平行测定结果之差在允许范围内,取其算术平均值为测定结果。否则,应重新测定。

5.2 二氧化硅的测定

5.2.1 动物胶凝聚重量法——滤液钼蓝比色法(A法)

5.2.1.1 方法提要

试样经碳酸钠熔融,在盐酸介质中用动物胶溶液使硅酸凝聚析出,经过滤、灼烧,氢氟酸处理,硅以四氟化硅形式逸出。然后以钼蓝比色法测定滤液中残余的二氧化硅。

5.2.1.2 试剂与仪器

- a. 无水碳酸钠;
- b. 盐酸;
- c. 盐酸(1+1;2+98);
- d. 硝酸银溶液(10 g/L):将 1 g 硝酸银溶于 50 mL 水中,加 15 滴硝酸(1+1),用水稀释至 100 mL;
- e. 动物胶溶液(10 g/L):将 1 g 明胶溶于 100 mL 约 70℃的水中(用时配制);
- f. 氢氟酸;
- g. 硫酸(1+1):将 1 体积的硫酸缓缓加于同体积的水中,混匀;
- h. 硫酸(1+4);
- i. 过硫酸铵溶液(100 g/L):称取 10 g 过硫酸铵于塑料杯中,加适量水溶解后稀释至 100 mL;
- j. 钼酸铵溶液(50 g/L):称取 5 g 钼酸铵于塑料杯中,加适量水溶解后,用水稀释至 100 mL;
- k. 焦硫酸钾;
- l. 抗坏血酸溶液(50 g/L):用时配制;

m. 二氧化硅标准溶液(甲)(1 mL 溶液含有 0.2 mg 二氧化硅):准确称取 0.100 0 g 已在 1 000℃灼烧 1 h 的二氧化硅(基准或光谱纯试剂)于铂坩锅中,加 2 g 无水碳酸钠,混匀。再覆盖 1 g 无水碳酸钠,盖好坩锅盖,高温熔融 5~10 min,冷却后用热水将坩锅浸出于盛有约 300 mL 热水的烧杯中,待全

都溶解后,冷至室温,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀,然后移入干燥的塑料瓶中贮存;

n. 二氧化硅标准溶液(乙)(1 mg 溶液含有 0.02 mg 二氧化硅);准确移取 10.00 mL 二氧化硅标准溶液(甲)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀(用时配制);

p. 恒温水浴;

q. 分光光度计。

5.2.1.3 工作曲线的绘制

准确量取 0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00 mL 二氧化硅标准溶液(乙),分别放入 100 mL 容量瓶中,加水约至 50 mL,加 0.5 mL 盐酸(1+1),加 5 mL 钼酸铵溶液(50 g/L),混匀。按表 2 不同室温放置不同时间。然后,加 5 mL 硫酸(1+1),混匀,加 5 mL 抗坏血酸溶液(50 g/L),混匀,用水稀释至标线,混匀。此系列标准溶液中各含有 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12 mg 二氧化硅。

放置 10~20 min 后,在分光光度计上,于波长 680 nm 处,用 10 mm 比色皿,以水作参比测定溶液的吸光度。然后以测得的吸光度为纵坐标,比色溶液的浓度为横坐标,绘制工作曲线。

表 2

室温, C	放置时间, min
10~20	30
20~30	15~20
30~35	10~15

5.2.1.4 分析步骤

称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样于铂坩埚中,加 3 g 无水碳酸钠,混匀,再加 1 g 无水碳酸钠覆盖其上,盖好坩埚盖。置高温炉中(或喷灯上)逐渐升温至 950~1 000°C,熔融 30 min。取出,旋转坩埚,使熔融物均匀地附着于坩埚内壁,冷却。以热水将熔块浸取于 150~250 mL 瓷蒸发皿中,盖上表面皿,从皿中徐徐加入 40 mL 盐酸(1+1),待反应停止后,取下表面皿,用盐酸(1+1)洗净坩埚及盖,洗液合并于瓷蒸发皿中,用水冲洗表面皿及瓷蒸发皿边缘处。置蒸发皿于沸水浴上将溶液蒸发至湿盐状,取下稍冷,加 20 mL 盐酸并搅拌均匀,在 70~80°C 水浴中保温 5 min,缓缓加入 10 mL 动物胶溶液(10 g/L),充分搅拌并保温 10~15 min,取下,加 30 mL 热水,搅拌使盐类溶解,稍冷,用中速定量滤纸过滤,用温热的盐酸(2+98)洗涤瓷皿及沉淀 6~8 次,滤液及洗液盛接于 300 mL 烧杯中。用小片滤纸擦净瓷皿,用温水洗涤沉淀至无氯离子[用硝酸银溶液(10 g/L)检验]。

将沉淀连同滤纸一起放入铂坩埚中,干燥,灰化,在 1 000°C 灼烧 1 h,取出,置干燥器中冷至室温,称量。反复灼烧直至恒重。

用少量水湿润沉淀,加 2~3 滴硫酸(1+1),5~8 mL 氢氟酸,加热蒸发至近干后,取下稍冷,再加 3 mL 氢氟酸,加热蒸发至三氧化硫白烟逸尽,在 1 000°C 灼烧 10~15 min。取下,置干燥器中冷至室温,称量。反复灼烧直至恒重。将坩埚内残渣用 0.5 g 焦硫酸钾熔融,冷却,熔融物用热水溶解后合并于烧杯中。

为破坏动物胶,加入 10 mL 硝酸并煮沸 30 min,直至氮的氧化物气味消失。然后将溶液冷至室温并移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。此为试样溶液(A),可用于测定铁、铝、钛、钙、镁和残留在溶液中的二氧化硅。

分取 10.00 mL 试样溶液(A)于 100 mL 烧杯中,加 5 mL 过硫酸铵溶液(100 g/L),加盖表面皿,加热至沸并保持 2 min(不可蒸干),取下稍冷,用水冲洗表面皿,将溶液移入 100 mL 容量瓶中,加水至约 50 mL。以下操作步骤同工作曲线的绘制。

5.2.1.5 结果计算

二氧化硅的百分含量(X_2)按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 + \frac{c \times n}{m \times 10^3} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

- 式中： m_1 ——灼烧后未经氢氟酸处理的沉淀及坩埚的质量，g；
 m_2 ——用氢氟酸处理并经灼烧后残渣及坩埚的质量，g；
 c ——由工作曲线上查得的 100 mL 比色溶液中二氧化硅的含量，mg；
 n ——试样溶液的总体积与所分取试样溶液的体积之比；
 m ——试样的质量，g。

5.2.1.6 允许差

平行测定结果的允许差见表 3。

表 3

二氧化硅含量，%	允许差，%
<50	0.10
≥50	0.50

若平行测定结果之差在允许范围内，取其算术平均值为测定结果。否则，应重新测定。

5.2.2 聚环氧乙烷凝聚重量法——滤液钼蓝比色法(B法)

5.2.2.1 方法提要

试样经碳酸钠熔融，在盐酸介质中用聚环氧乙烷凝聚析出硅酸，经过滤、灰化、灼烧、氢氟酸处理，硅以四氟化硅形式逸出。用钼蓝比色法测定滤液中残余的二氧化硅。

5.2.2.2 试剂与仪器

- a. 无水碳酸钠；
- b. 盐酸；
- c. 盐酸(1+1；2+98)；
- d. 聚环氧乙烷溶液(2.5 g/L)：称取 0.25 g 聚环氧乙烷于烧杯中，加 100 mL 水，浸泡一段时间后，搅拌使其溶解。加 2~3 滴盐酸(1+1)，贮存于塑料瓶中；
- e. 氢氟酸；
- f. 硫酸(1+1；1+4)；
- g. 钼酸铵溶液(50 g/L)；
- h. 抗坏血酸溶液(50 g/L)。用时配制；
- i. 二氧化硅标准溶液：配制方法同本标准 5.2.1.2；
- j. 水浴；
- k. 分光光度计。

5.2.2.3 工作曲线的绘制

同本标准 5.2.1.3。

5.2.2.4 分析步骤

称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样于铂坩埚中，加 3 g 无水碳酸钠，混匀，再覆盖 1 g 无水碳酸钠，盖好坩埚盖，置于高温炉中(或喷灯上)，逐渐升温到 950~1 000℃并保持 20~30 min，取出，旋转坩埚，使熔融物均匀地附着于坩埚内壁，冷却。以热水将熔块浸取于 150~250 mL 瓷蒸发皿中，盖上表面皿，从皿口徐徐加入 40 mL 盐酸(1+1)，待反应停止后，取下表面皿，用盐酸(1+1)洗净坩埚及盖，洗液合并于瓷蒸发皿中，用水冲洗表面皿及蒸发皿边缘处。将蒸发皿置于沸水浴上，加热蒸发至硅酸凝胶完全析出(体积约 10 mL)，加 15 mL 盐酸，在搅拌下加 5 mL 聚环氧乙烷溶液(2.5 g/L)，放置 5 min，用中速滤纸过滤，用热盐酸(2+98)洗涤沉淀 8~10 次，再用热水洗至无氯离子(用硝酸银溶液检验)，滤液及洗液盛接于 250 mL 容量瓶中。

将沉淀连同滤纸一起放入铂坩埚中，干燥，灰化，在 1 000℃灼烧 1 h，取出，置干燥器中冷至室温，称量。反复灼烧直至恒重。

用少量水湿润沉淀,加 2~3 滴硫酸(1+1),5~8 mL 氢氟酸。加热蒸发至近干后,取下稍冷,再加 3 mL 氢氟酸,加热蒸发至三氧化硫白烟逸尽,在 1 000℃灼烧 10~15 min,取下,置干燥器中冷至室温,称量。如此反复灼烧,直至恒重。

将坩埚内残渣用 0.5 g 焦硫酸钾熔融,冷后用热水溶解并合并于滤液中,冷却,用水稀释至标线,混匀。

准确分取 10.00 mL 上述溶液于 100 mL 容量瓶中,以下操作步骤同工作曲线的绘制。

5.2.2.5 结果计算

同本标准 5.2.1.5。

5.2.3 氟硅酸钾容量法(C 法)

5.2.3.1 方法提要

在有过的量的氟、钾离子存在的强酸性溶液中,使硅酸形成氟硅酸钾(K_2SiF_6)沉淀。经过滤、洗涤及中和沉淀与滤纸上的残余酸后,加沸水使氟硅酸钾沉淀水解,生成定量的氢氟酸,然后以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准溶液进行滴定。

5.2.3.2 试剂

- a. 氢氧化钠:粒状;
- b. 硝酸;
- c. 盐酸;
- d. 盐酸(1+5);
- e. 氯化钾:研细后贮存备用;
- f. 氟化钾溶液(150 g/L):将 15 g 氟化钾($KF \cdot 2H_2O$)置于塑料杯中,加 50 mL 水溶解,加入 20 mL 硝酸,以水稀释至 100 mL,在搅拌下加氯化钾至饱和,放置 30 min,用快速滤纸过滤于塑料瓶中;
- g. 氯化钾溶液(50 g/L);
- h. 氯化钾-乙醇溶液(50 g/L):将 5 g 氯化钾溶于 50 mL 水中,加 50 mL 95%的乙醇,混匀;
- i. 酚酞指示剂溶液(10 g/L):将 1 g 酚酞溶于 100 mL 95%的乙醇中,用氢氧化钠溶液调至中性;
- j. 氢氧化钠标准溶液 [$c(NaOH) = 0.15 \text{ mol/L}$]:将 60 g 氢氧化钠溶于 10 L 水中,充分混匀,贮存于带胶塞(装有钠石灰干燥管)的塑料桶中或硬质玻璃瓶内。

标定方法:称取约 0.8 g(精确至 0.000 1 g)苯二钾酸氢钾于 400 mL 烧杯中,加入约 150 mL 新煮沸过的冷水(该冷水用氢氧化钠标准溶液中和至酚酞呈微红色),使其溶解。然后加入 6~7 滴酚酞指示剂,以氢氧化钠标准溶液滴定至微红色。

氢氧化钠标准溶液的摩尔浓度(c)按式(3)计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{204.21 \times V} \quad \dots\dots\dots(3)$$

氢氧化钠标准溶液对二氧化硅的滴定度(T_{SiO_2})按式(4)计算,其值修约至四位小数:

$$T_{\text{SiO}_2} = c \times 15.02 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: m ——苯二钾酸氢钾的质量, g;

204.21——苯二钾酸氢钾的分子量;

V ——滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

15.02——1/4 二氧化硅分子量;

T_{SiO_2} ——1 mL 氢氧化钠标准溶液相当于二氧化硅的质量, mg。

5.2.3.3 分析步骤

称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样于银坩埚中,加数滴无水乙醇,8 g 氢氧化钠,盖上坩盖(应留

有较大空隙),放入高温炉中,从低温升起在 700~750℃ 熔融 1 h(中间取出坩埚摇动一次),取出冷却。将坩埚及盖放入盛有 150 mL 热水的烧杯中,待熔融物完全溶解,立即取出坩埚及盖并用热水冲洗。在搅拌下,一次加入 30 mL 盐酸、1 mL 硝酸。将坩埚及盖用盐酸(1+5)洗净,洗液合并于烧杯中。将烧杯置电炉上加热至微沸并保持 5~10 min。取下,待溶液冷至室温后,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。此为试样溶液(B)。保存该溶液供硅、铁、铝、钛、钙、镁等元素的测定。

分取 25.00 mL 试样溶液(B)于 300 mL 塑料烧杯中,加入 10~15 mL 硝酸,置塑料杯于冷水中冷却,加 10 mL 氯化钾溶液(150 g/L),于塑料棒搅拌下,加入氯化钾至饱和,置冷水中冷却并放置 20 min,用中速滤纸过滤,以氯化钾溶液(50 g/L)洗涤塑料杯与沉淀 3 次。将沉淀连同滤纸一起置于原塑料杯中,沿杯壁加入 10 mL 氯化钾-乙醇溶液(50 g/L)及 10 滴酚酞指示剂溶液(10 g/L),用氢氧化钠标准溶液 [$c(\text{NaOH})=0.15 \text{ mol/L}$] 中和未洗尽的酸,仔细搅动滤纸并随之擦洗杯壁,直至溶液呈红色不消失为止。然后加入 200 mL 沸水(已用氢氧化钠标准溶液中和至酚酞呈微红色),以 0.15 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至微红色。

5.2.3.4 结果计算

二氧化硅的百分含量(X_3)按式(5)计算:

$$X_3 = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times V \times n}{m \times 1000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中: T_{SiO_2} ——1 mL 氢氧化钠标准溶液相当于二氧化硅的质量,mg;

V ——滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积,mL;

n ——试样溶液的总容积与所分取试样溶液的体积之比;

m ——试样的质量,g。

5.2.3.5 允许差

同本标准 5.2.1.6。

5.3 三氧化二铁的测定

5.3.1 邻菲罗啉比色法(A法)

5.3.1.1 方法提要

用抗坏血酸将三价铁还原为二价铁,在 $\text{pH}>2.5$ 时,二价铁与邻菲罗啉生成桔红色络合物,用分光光度计于 510 nm 处测定其吸光度。

5.3.1.2 试剂与仪器

- 氢氧化铵(1+1);
- 盐酸(1+1);
- 对硝基酚指示剂(50 g/L);
- 盐酸羟胺溶液(50 g/L);
- 邻菲罗啉溶液(1 g/L);将 0.1 g 邻菲罗啉溶液溶解于 10 mL 乙醇中,加 90 mL 水混匀;
- 酒石酸溶液(100 g/L);
- 三氧化二铁标准溶液(1 mL 溶液含有 0.05 mg 三氧化二铁);准确称取 0.100 0 g 三氧化二铁(高纯试剂,预先在 950~1 000℃ 灼烧 1 h)于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 水,30 mL 盐酸(1+1),2 mL 硝酸,低温加热至微沸,待完全溶解后,冷至室温,移入 2 000 mL 容量瓶中,加水稀释至标线,摇匀;
- 分光光度计。

5.3.1.3 工作曲线的绘制

准确分取 0.00,1.00,3.00,5.00,7.00 mL 三氧化二铁标准溶液(分别含有 0.00,0.05,0.15,0.25,0.35 mg 三氧化二铁),分别放入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL,加 4 mL 酒石酸溶液(100 g/L),1~2 滴对硝基酚指示剂(5 g/L),滴加氢氧化铵溶液(1+1)至溶液呈黄色,随即滴加盐酸(1+1)至溶液由黄色刚变无色,加 4 mL 盐酸羟胺溶液(50 g/L),10 mL 邻菲罗啉溶液(1 g/L),用水稀

释至标线,混匀。放置 20 min,在分光光度计上,于波长 680 nm 处,用 10 mm 比色皿,以水作参比,测定溶液的吸光度。然后,以测得的吸光度为纵坐标,比色溶液的浓度为横坐标,绘制工作曲线。

5.3.1.4 分析步骤

准确分取 10.00 mL 按本标准 5.2.1.4 制备的试样溶液(A)或按本标准 5.2.3.3 制备的试样溶液(B)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL,以下操作步骤同工作曲线的绘制。

5.3.1.5 结果计算

三氧化二铁的百分含量(X_i)按式(6)计算:

$$X_i = \frac{c \times n}{m \times 1000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中: c ——由工作曲线上查得的 100 mL 比色溶液中三氧化二铁的含量,mg;

n ——试样溶液的总体积与所分取试样溶液的体积之比;

m ——试样的质量,g。

5.3.1.6 允许差

平行测定结果的允许差见表 4。

表 4

三氧化二铁含量, %	允许差, %
<0.5	0.05
≥0.5	0.10

若平行测定结果之差在允许范围内,取其算术平均值为测定结果,否则应重新测定。

5.3.2 EDTA 络合滴定法(B法)

5.3.2.1 方法提要

在 pH1.8~2.0 及 60~70℃ 的溶液中,以磺基水杨酸钠为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定。

5.3.2.2 试剂

a. 氢氧化铵溶液(1+1);

b. 盐酸(1+1);

c. 磺基水杨酸钠指示剂溶液(100 g/L);

d. 精密试纸:pH0.5~5.0;

e. 钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂(简称 CMP):称取 1.000 0 g 钙黄绿素,1.000 0 g 甲基百里香酚蓝,0.200 0 g 酚酞与 50 g 在 105~110℃ 干燥 1 h 的硝酸钾研细混匀,保存于磨口瓶中;

f. 氢氧化钾溶液(200 g/L):将 20 g 氢氧化钾用水溶解后稀释至 100 mL,贮存于塑料瓶中;

g. 碳酸钙标准溶液:称取 0.6 g(精确至 0.000 1 g)已在 105~110℃ 干燥 2 h 的碳酸钙(高纯试剂),置于 400 mL 烧杯中,加入约 100 mL 水。盖上表面皿,沿杯口滴加盐酸(1+1)至碳酸钙全部溶解后,加热煮沸 3~5 min。取下冷至室温,移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀;

h. 乙二胺四乙酸二钠(简称 EDTA)标准溶液($c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}$):称取 56 g EDTA 于 1 000 mL 烧杯中,加 600 mL 水,加热溶解,冷却,过滤,用水稀至 1 000 mL。

标定方法:准确分取 25.00 mL 碳酸钙标准溶液于 400 mL 烧杯中,用水稀释至约 200 mL,加入适量 CMP 混合指示剂,在搅拌下滴加氢氧化钾溶液(200 g/L)至出现绿色荧光后再过量 1~2 mL,用 EDTA 标准溶液滴定至绿色荧光消失呈现红色。

EDTA 标准溶液对碳酸钙、三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁的滴定度按式(7)~式(11)计算,其值修约至四位小数:

$$T_{\text{CaCO}_3} = \frac{C \times V_1}{V_2} \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{C \times V_1}{V_2} \times \frac{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{C \times V_1}{V_2} \times 0.7977 \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{C \times V_1}{V_2} \times \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{C \times V_1}{V_2} \times 0.5094 \quad \dots\dots\dots(9)$$

$$T_{\text{CaO}} = \frac{C \times V_1}{V_2} \times \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{C \times V_1}{V_2} \times 0.5603 \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$T_{\text{MgO}} = \frac{C \times V_1}{V_2} \times \frac{M_{\text{MgO}}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{C \times V_1}{V_2} \times 0.4028 \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中: T_{CaCO_3} ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于碳酸钙的质量, mg;

$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于三氧化二铁的质量, mg;

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于三氧化二铝的质量, mg;

T_{CaO} ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于氧化钙的质量, mg;

T_{MgO} ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于氧化镁的质量, mg;

C ——1.00 mL 碳酸钙标准溶液含有碳酸钙的质量, mg;

V_1 ——分取碳酸钙标准溶液的体积, mL;

V_2 ——标定时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铁的分子量;

$M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铝的分子量;

M_{CaO} ——氧化钙的分子量;

M_{MgO} ——氧化镁的分子量;

M_{CaCO_3} ——碳酸钙的分子量。

5.3.2.3 分析步骤

准确分取 50.00 mL 按本标准 5.2.1.4 制备的试样溶液(A)或按本标准 5.2.3.3 制备的试样溶液(B)于 300 mL 烧杯中,加水稀释至约 100 mL,用氢氧化铵溶液(1+1)调节溶液 pH1.8~2.0,(用精密 pH 试纸检验)。将溶液加热至 70°C,加 10 滴磺基水杨酸钠指示剂溶液(100 g/L),用 EDTA 标准溶液 $C(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}$ 缓慢滴定至亮黄色(铁含量少时为无色),终点时的温度应不低于 60°C。

5.3.2.4 结果计算

三氧化二铁的百分含量(X_5)按式(12)计算:

$$X_5 = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times V \times n}{m \times 1000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中: $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于三氧化二铁的质量, mg;

V ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

n ——试样溶液的总体积与所分取试样溶液的体积之比;

m ——试样的质量, g。

5.3.2.5 允许差

平行测定结果的允许差见表 5。

表 5

三氧化二铁含量, %	允许差, %
<2.0	0.20
≥2.0	0.25

若平行测定结果之差在允许范围内,取其算术平均值为测定结果。否则,应重新测定。

5.4 三氧化二铝的测定

5.4.1 铜盐回滴法(A法)

5.4.1.1 方法提要

在滴定铁后的溶液中,加入对铝、钛过量的 EDTA 标准溶液,于 pH3.8~4.0,以 PAN 为指示剂,用硫酸铜标准溶液回滴过量的 EDTA。

5.4.1.2 试剂

- 氢氧化铵溶液(1+1);
- 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH4.3):将 42.3 g 无水乙酸钠溶解于水中,加 80 mL 冰乙酸,然后加水稀释至 1 000 mL,混匀;
- 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(简称 PAN)指示剂溶液(2 g/L):将 0.2 g PAN 溶解于 100 mL 乙醇中;
- 硫酸铜标准溶液($c(\text{CuSO}_4)=0.015 \text{ mol/L}$):将 3.7 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶解于水中,加 4~5 滴硫酸(1+1),用水稀释至 1 000 mL,混匀;
- 乙二胺四乙酸二钠(简称 EDTA)标准溶液($c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}$)配制及标定方法见本标准 5.3.2.2;
- EDTA 标准溶液与硫酸铜标准溶液体积比的测定:从滴定管中缓慢放出 10.00~15.00 mL 0.015 mol/L EDTA 标准溶液于 400 mL 烧杯中,用水稀释至约 200 mL,加 15 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH4.3),然后加热至沸,取下,稍冷,加 4~5 滴 PAN 指示剂溶液,以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之比(K)按式(13)计算:

$$K = \frac{V_1}{V_2} \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中: K ——1.00 mL 硫酸铜标准溶液相当于 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_1 ——EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积, mL。

5.4.1.3 分析步骤

在按本标准 5.3.2.3 滴定铁后的溶液中,准确加入 10.00~20.00 mL 0.015 mol/L EDTA 标准溶液,然后用水稀释至约 200 mL。将溶液加热至 70~80°C 后,以氢氧化铵溶液(1+1)调节溶液 pH3.5~4.0,加 15 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH4.3),煮沸 2~3 min,取下稍冷,加 4~5 滴 PAN 指示剂溶液,以硫酸铜标准溶液滴定至亮紫色。

5.4.1.4 结果计算

三氧化二铝的百分含量(X_6)按式(14)计算:

$$X_6 = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_1 - KV_2) \times n}{m \times 1000} \times 100 - 0.64X_8 \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中: $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于三氧化二铝的质量, mg;

V_1 ——加入 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积, mL;

K ——1.00 mL 硫酸铜标准溶液相当于 EDTA 标准溶液的体积, mL;

n ——试样溶液的总体积与所分取试样溶液的体积之比;

m ——试样的质量, g;

0.64——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数;

X_8 ——按本标准 5.5 条测得的二氧化钛的百分含量。

5.4.1.5 允许差

平行测定结果的允许差见表 6。

表 6

三氧化二铝含量, %	允许差, %
<2.0	0.20
≥2.0	0.25

若平行测定结果之差在允许范围内, 取其算术平均值为测定结果。否则, 应重新测定。

5.4.2 总量差减法(B)法

5.4.2.1 方法提要

加入对铁、铝、钛过量的 EDTA 标准溶液, 调节 pH=4, 煮沸, 以铜盐溶液回滴过量的 EDTA, 测得铁、铝、钛总量, 然后减去比色法测得的铁、钛含量(分别换算成三氧化二铝), 即为三氧化二铝的含量。

5.4.2.2 试剂

同本标准 5.4.1.2。

5.4.2.3 分析步骤

准确分取 50.00 mL 按本标准 5.2.1.4 制备的试样溶液(A)或按本标准 5.2.3.3 制备的试样溶液(B), 放入 400 mL 烧杯中, 加入 10.00~20.00 mL 0.015 mol/L EDTA 标准溶液, 然后用水稀释至约 200 mL, 以下操作步骤同本标准 5.4.1.3。

5.4.2.4 结果计算

三氧化二铝的百分含量(X_7)按式(15)计算:

$$X_7 = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_1 - KV_2) \times n}{m \times 1000} \times 100 - 0.64X_4 - 0.64X_8 \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中: $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于三氧化二铝的质量, mg;

V_1 ——加入 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积, mL;

K ——1.00 mL 硫酸铜标准溶液相当于 EDTA 标准溶液的体积, mL;

n ——试样溶液的总体积与所分取试样溶液的体积之比;

m ——试样的质量, g;

0.64——二氧化铁、二氧化钛分别对三氧化二铝的换算系数;

X_4 ——按本标准 5.3.1 测得的三氧化铁的百分含量;

X_8 ——按本标准 5.5 条测得的二氧化钛的百分含量。

5.4.2.5 允许差

同本标准 5.4.1.5。

5.5 二氧化钛的测定

5.5.1 二安替比林甲烷法(A法)

5.5.1.1 方法提要

在 $c(\text{HCl})=0.5\sim 1\text{ mol/L}$ 盐酸溶液中, TiO^{2+} 与二安替比林甲烷生成黄色络合物, 以分光光度计于波长 420 nm 处测定溶液的吸光度。

加抗坏血酸以消除 Fe^{3+} 的干扰; 加入乙醇消除经氢氧化钠-银坩埚熔样后在显色时的沉淀现象。

5.5.1.2 试剂与仪器

- a. 盐酸(1+2);
- b. 抗坏血酸溶液(10 g/L): 将 1 g 抗坏血酸溶解于 100 mL 水中, 过滤后使用(用时配制);
- c. 二安替比林甲烷溶液(30 g/L): 将 15 g 二安替比林甲烷溶解于 500 mL 盐酸(1+1)中, 过滤后使用;
- d. 二氧化钛标准溶液(甲)(1 mL 溶液含有 0.1 mg 二氧化钛): 准确称取 0.1 000 g 二氧化钛(高纯试剂或光谱纯, 已于 950~1 000°C 灼烧 10 min)于铂坩埚中, 加入 2 g 焦硫酸钾。在喷灯上逐渐升温熔融至透明, 冷却, 用硫酸(1+9)浸出, 并加热至 50~60°C, 将熔块完全溶解后, 冷至室温, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 以硫酸(1+9)稀释至标线, 混匀;
- e. 二氧化钛标准溶液(乙)(1 mL 溶液含有 0.02 mg 二氧化钛): 分取 100 mL 二氧化钛标准溶液(甲), 放入 500 mL 容量瓶中, 用硫酸(1+9)稀释至标线, 混匀;
- f. 分光光度计。

5.5.1.3 工作曲线的绘制

分别向 100 mL 容量瓶中加入 0.00, 1.00, 3.00, 5.00, 7.00, 9.00 mL 二氧化钛标准溶液(乙)(分别含有 0.00, 0.02, 0.06, 0.10, 0.14, 0.18 mg 二氧化钛), 依次加入 10 mL 盐酸(1+2)、10 mL 抗坏血酸溶液、5 mL 95% 的乙醇、20 mL 二安替比林甲烷溶液, 然后用水稀释至标线, 混匀。放置 40 min 后, 使用分光光度计, 10 mm 比色皿, 以水作参比, 于波长 420 nm 处测定溶液的吸光度。然后, 以测得的吸光度为纵坐标, 比色溶液的浓度为横坐标, 绘制工作曲线。

5.5.1.4 分析步骤

准确分取 25.00 mL 按本标准 5.2.1.4 制备的试样溶液(A)或按本标准 5.2.3.3 制备的试样溶液(B)放入 100 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 盐酸(1+2)、10 mL 抗坏血酸溶液, 放置 5 min, 再加 5 mL 乙醇、20 mL 二安替比林甲烷溶液。以下操作步骤同工作曲线的绘制。

5.5.1.5 结果计算

二氧化钛的百分含量(X_a)按式(16)计算:

$$X_a = \frac{c \times n}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中: c ——在工作曲线上查得的 100 mL 被测定溶液中二氧化钛的含量, mg;

n ——试样溶液的总体积与分取试样溶液的体积之比;

m ——试样的质量, g。

5.5.1.6 允许差

平行测定结果的允许差见表 7。

表 7

二氧化钛含量, %	允许差, %
<0.50	0.05
≥0.50	0.10

若平行测定结果之差在允许范围内, 取其算术平均值为测定结果。否则, 应重新测定。

5.5.2 过氧化氢比色法(B法)

5.5.2.1 方法提要

钛离子与过氧化氢在酸性介质中生成黄色络合物,以磷酸作掩蔽剂消除三价铁的干扰,以分光光度计于波长 420 nm 处测其溶液的吸光度。

5.5.2.2 试剂

- a. 硫酸(1+1;1+9);
- b. 磷酸(1+1);
- c. 过氧化氢溶液(1+9);
- d. 二氧化钛标准溶液(甲);配制方法同本标准 5.5.1.2;
- e. 二氧化钛标准溶液(乙);配制方法同本标准 5.5.1.2。

5.5.2.3 工作曲线的绘制

分别向 100 mL 容量瓶中放入 0.00,1.00,5.00,10.00,15.00,20.00 mL 二氧化钛标准溶液(乙)(分别含有 0.00,0.02,0.10,0.20,0.30,0.40 mg 二氧化钛),分别用水稀释至 50 mL,加 10 mL 硫酸(1+1),2 mL 磷酸(1+1)和 5 mL 过氧化氢溶液(1+9),用水稀释至标线,混匀。使用分光光度计,3 cm 比色皿,以水作参比,于波长 420 nm 处测定溶液的吸光度。然后,以测得的吸光度为纵坐标,比色溶液浓度为横坐标,绘制工作曲线。

5.5.2.4 分析步骤

准确分取 25.00 mL 按本标准 5.2.1.4 制备的试样溶液(A)或按本标准 5.2.3.3 制备的试样溶液(B)放入 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硫酸(1+1),于通风橱内加热蒸发至产生三氧化硫白烟,取下冷却,加约 20 mL 水,用少量水冲洗杯壁,加热溶液至澄清,冷至室温,移入 100 mL 容量瓶中(如使用试样溶液(B)时析出硅酸,则用中速滤纸过滤,适量热水洗涤)。加 2 mL 磷酸(1+1),5 mL 过氧化氢溶液(1+9),用水稀释至标线,混匀。以下分析步骤同工作曲线的绘制。

5.5.2.5 结果计算

同本标准 5.5.1.5。

5.5.2.6 允许差

同本标准 5.5.1.6。

5.6 氧化钙和氧化镁的测定

5.6.1 分离 R_2O_3 -EDTA 络合滴定法(A 法)

5.6.1.1 方法提要

用六次甲基四胺分离三氧化二物,在 pH13 使用钙指示剂和 pH10 使用酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂,用 EDTA 标准溶液分别滴定钙和钙、镁含量。

5.6.1.2 试剂

- a. 盐酸(1+1);
- b. 氢氧化铵(1+1);
- c. 氢氧化钾溶液(200 g/L):称取 20 g 氢氧化钾于塑料杯中,加水溶解并稀释至 100 mL;
- d. 六次甲基四胺溶液(200 g/L);
- e. 盐酸羟胺溶液(50 g/L);
- f. 三乙醇胺溶液(1+1);
- g. 钙指示剂:将 1 g 钙指示剂与 50 g 已在 105~110°C 干燥过的氯化钠研磨均匀,保存于棕色磨口瓶中;
- h. 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(简写 K-B 混合指示剂):称取 1 g 酸性铬蓝 K($C_{16}H_7(OH)_2(NaSO_3)_2N$)与 2.5 g 萘酚绿 B 和 50 g 已在 105~110°C 干燥过的硝酸钾混合研细,贮存于棕色磨口瓶中;
- i. EDTA 标准溶液($c(EDTA)=0.015$ mol/L):配制及标定方法同本标准 5.3.2.2;
- j. 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液(pH=10):将 67.6 g 氯化铵溶于 200 mL 水中,加 570 mL 氨水,用

水稀释至 1 000 mL。

5.6.1.3 分析步骤

准确分取两份 25.00 mL 按本标准 5.2.1.4 制备的试样溶液(A)或按本标准 5.2.3.3 制备的试样溶液(B),分别放入 300 mL 烧杯中,滴加氢氧化钾溶液(200 g/L)至出现沉淀,再加盐酸(1+1)至沉淀消失(此时 pH=4),加 10 mL 六次甲基四胺溶液(200 g/L),加热煮沸,取下稍冷,用快速定性滤纸过滤,以热水洗涤 8~10 次,滤液及洗液盛接于 400 mL 烧杯中,滴加 4~5 滴盐酸羟胺溶液(50 g/L),5~6 滴三乙醇胺溶液(1+1),用水稀释至约 200 mL。

氧化钙的测定:于其中一杯滤液中滴加氢氧化钾溶液(200 g/L)至溶液 pH=12~13,过量 2 mL,加入适量钙指示剂,用 0.015 mol/L EDTA 标准溶液滴定至纯蓝色为终点。

氧化钙、氧化镁含量的测定:于另一杯滤液中滴加氢氧化铵溶液(1+1)至溶液 pH 约为 10,加入 10 mL 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液和适量酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂,用 0.015 mol/L EDTA 标准溶液滴定,溶液由酒红色突变为蓝色为终点。

5.6.1.4 结果计算

氧化钙的百分含量(X_9)按式(17)计算,氧化镁的百分含量(X_{10})按式(18)计算:

$$X_9 = \frac{T_{CaO} \times V_1 \times n}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(17)$$

$$X_{10} = \frac{T_{MgO} \times (V_2 - V_1) \times n}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中: T_{CaO} ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于氧化钙的质量,mg;

T_{MgO} ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于氧化镁的质量,mg;

V_1 ——滴定钙所消耗 EDTA 标准溶液的体积,mL;

V_2 ——滴定钙、镁含量所消耗 EDTA 标准溶液的体积,mL;

n ——试样溶液的总体积与所分取试样溶液的体积之比;

m ——试样的质量,g。

5.6.1.5 允许差

平行测定结果的允许差见表 8。

表 8

氧化钙含量,%	允许差,%	氧化镁含量,%	允许差,%
<3.00	0.25	<25.00	0.30
≥3.00	0.30	≥25.00	0.35

若平行测定结果之差在允许范围内,取其算术平均值为测定结果。否则,应重新测定。

5.6.2 不分离 R_2O_3 -EDTA 络合滴定法(B法)

5.6.2.1 方法提要

在 pH13 以上的强碱性溶液中,以三乙醇胺为掩蔽剂,用 CMP 混合指示剂,以 EDTA 标准溶液直接滴定钙。

在 pH10 的溶液中,以酒石酸钾钠、三乙醇胺为掩蔽剂,用 K-B 混合指示剂,以 EDTA 标准溶液滴定钙、镁总量。

预先在酸性溶液中加入适量氟化钾,以抑制硅酸的干扰。

5.6.2.2 试剂

a. 三乙醇胺(1+2);

b. 氢氧化钾溶液(200 g/L);

- c. CMP 混合指示剂; 配制方法同本标准 5.3.2.2;
- d. 氯化钾溶液(20 g/L); 将 2 g 氯化钾(KF·2H₂O)溶于 100 mL 水中, 贮存在塑料瓶中;
- e. 氢氧化铵溶液(1+1);
- f. 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液(pH=10); 配制方法同本标准 5.6.1.2;
- g. 酒石酸钾钠溶液(100 g/L);
- h. K-B 混合指示剂; 配制方法同本标准 5.6.1.2;
- i. EDTA 标准溶液(c(EDTA)=0.015 mol/L); 配制及标定方法同本标准 5.3.2.2.

5.6.2.3 分析步骤

5.6.2.3.1 氧化钙的分析步骤

准确分取 25.00 mL 按本标准 5.2.1.4 制备的试样溶液(A), 放入 400 mL 烧杯中, 用水稀释至约 250 mL。加 5 mL 三乙醇胺(1+2)及适量 CMP 混合指示剂。在搅拌下加入氢氧化钾溶液(200 g/L), 至出现绿色荧光后再过量 5~8 mL(此时溶液的 pH 在 13 以上), 用 0.015 mol/L 的 EDTA 标准溶液滴定至绿色荧光消失并呈现红色。

或准确分取 25.00 mL 按本标准 5.2.3.3 制备的试样溶液(B), 放入 400 mL 烧杯中, 加入 15 mL 氯化钾溶液(20 g/L), 搅拌并放置 2 min 以上, 然后用水稀释至约 250 mL。加 5 mL 三乙醇胺(1+2)及适量 CMP 混合指示剂, 在搅拌下加入氢氧化钾溶液(200 g/L), 至出现绿色荧光后再过量 5~8 mL, 用 0.015 mol/L EDTA 标准溶液滴定至绿色荧光消失并呈现红色。

5.6.2.3.2 氧化镁的分析步骤

准确分取 25.00 mL 按本标准 5.2.1.4 制备的试样溶液(A), 放入 400 mL 烧杯中, 用水稀释至约 250 mL。加 1 mL 酒石酸钾钠溶液(100 g/L), 5 mL 三乙醇胺溶液(1+1), 搅拌, 然后加入 20 mL 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液(pH=10)及适量 K-B 混合指示剂, 以 0.015 mol/L EDTA 标准溶液滴定, 近终点时应缓慢滴定至纯蓝色。

或准确分取 25.00 mL 按本标准 5.2.3.3 制备的试样溶液(B), 放入 400 mL 烧杯中, 加入 15 mL 氯化钾溶液(20 g/L), 搅拌并放置 2 min 以上, 加水稀释至约 250 mL, 加 1 mL 酒石酸钾钠溶液(100 g/L), 5 mL 三乙醇胺溶液(1+2), 搅拌, 然后加入 20 mL 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液(pH=10)及适量 K-B 混合指示剂, 以 0.015 mol/L EDTA 标准溶液滴定, 近终点时应缓慢滴定至纯蓝色。

5.6.2.4 结果计算

同本标准 5.6.1.4。

5.6.2.5 允许差

同本标准 5.6.1.5。

5.7 氧化钾和氧化钠的测定(火焰光度法)

5.7.1 方法提要

试样用氢氟酸-硫酸分解并除去硅酸后, 残渣用热水浸取。以氨水和碳酸铵分离高铁、铝、钙、镁。滤液中的钾、钠以火焰光度法测定。

当试样溶液经火焰光度计的雾化装置化为细雾、送入喷灯的火焰中时, 钾、钠原子被火焰的热能所激发, 产生特征谱线, 其谱线强度与元素含量在一定范围内呈直线关系, 因此可采用相应的滤色片分离出被测元素的特征谱线。该特征谱线投射在光电池上, 所产生的光电流可用检流计测量, 从而测得钾、钠的含量。

5.7.2 试剂与仪器

- a. 乙醇(95%);
- b. 氢氟酸;
- c. 硫酸(1+1);
- d. 甲基红指示剂溶液(2 g/L); 将 0.2 g 甲基红溶解于 100 mL 乙醇中;

- e. 氢氧化铵溶液(1+1);
- f. 碳酸铵溶液(50 g/L):用时配制;
- g. 盐酸(1+1);
- h. 氯化钾、氯化钠混合标准溶液(1 mL 溶液含有 0.1 mg 氯化钾、0.1 mg 氯化钠):准确称取 0.158 4 g 氯化钾和 0.188 6 g 氯化钠(光谱纯,已在 130~140℃干燥 2 h),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,混匀;
- i. 火焰光度计。

5.7.3 工作曲线的绘制

分别向 100 mL 容量瓶中注入 0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 氯化钾、氯化钠混合标准溶液(分别含有 0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 mg 氯化钾和氯化钠),用水稀释至标线,混匀。然后分别于火焰光度计上按仪器使用规程进行测定,根据测得的读数与溶液浓度的关系,分别绘制氯化钾、氯化钠的工作曲线。

5.7.4 分析步骤

称取 0.3~0.4 g(精确至 0.000 1 g)试样于铂(或金)皿中,加入数滴乙醇使试样湿润,加约 1 mL 水使试样分散,加 2 mL 硫酸(1+1)、10 mL 氢氟酸。加热蒸发,近干时摇动铂皿以防溅失,待氢氟酸驱尽后,逐渐升高温度,直至三氧化硫白烟逸尽。取下稍冷,加入约 50 mL 热水,加 1 滴甲基红指示剂溶液(2 g/L),搅拌,用氢氧化铵溶液(1+1)中和至黄色,再加 10 mL 碳酸铵溶液(50 g/L),加热至微沸并保持 20 min,用快速滤纸过滤,以热水洗涤皿及沉淀 5~6 次,滤液及洗液盛于 100 mL 容量瓶中,冷至室温后,滴加盐酸(1+1)至溶液呈微红色,用水稀释至标线,混匀。用火焰光度计按仪器操作规程分别测定氯化钾和氯化钠的发射光谱强度。

5.7.5 结果计算

氯化钾的百分含量(X_{11})按式(19)及氯化钠的百分含量(X_{12})按式(20)计算:

$$X_{11} = \frac{c_1}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(19)$$

$$X_{12} = \frac{c_2}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(20)$$

式中: c_1 ——在工作曲线上查得 100 mL 被测定溶液中氯化钾的含量,mg;

c_2 ——在工作曲线上查得 100 mL 被测定溶液中氯化钠的含量,mg;

m ——试样的质量,g。

5.7.6 允许差

平行测定结果的允许差见表 9。

表 9

氯化钾含量,%	允许差,%	氯化钠含量,%	允许差,%
<0.10	0.02	<0.10	0.02
≥0.10	0.03	≥0.10	0.03

若平行测定结果之差在允许范围内,取其算术平均值为测定结果。否则,应重新测定。

5.8 盐酸不溶物的测定

5.8.1 方法提要

定量试样与定量盐酸在沸水浴上加热一定时间,将其不溶物过滤,洗涤,称量。

5.8.2 试剂

- a. 盐酸(1+3);

b. 盐酸(1+99);

c. 乙醇(95%)。

5.8.3 分析步骤

称取约 2 g(精确至 0.000 1 g)试样放入 500 mL 烧杯中,加 3~4 mL 乙醇湿润,再加 300 mL 盐酸(1+3),搅拌。盖上玻璃并在沸水浴上加热 1 h,其间应不断搅拌。用致密滤纸过滤,用盐酸(1+99)和热水分别洗涤杯壁及不溶物 5~6 次,滤液及洗涤液盛接于 500 mL 容量瓶中,待冷至室温后用水稀释至标线,混匀。此为试样溶液(C),供测定酸溶性铁、碳酸钙、盐酸可溶物之用。

将滤纸及不溶物移入预先灼烧恒重的瓷坩埚中,干燥,灰化,再放入高温炉中,逐渐升温,在 800~850℃灼烧 1 h,取出稍冷,放入干燥器中冷至室温,称量,反复灼烧,直至恒重。

5.8.4 结果计算

盐酸不溶物的百分含量(X_{13})按式(21)计算:

$$X_{13} = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(21)$$

式中: m_1 ——灼烧后不溶物的质量, g;

m ——试样的质量, g。

5.8.5 允许差

平行测定结果的允许差见表 10。

表 10

盐酸不溶物含量, %	允许差, %
<90.00	0.40
≥90.00	0.50

若平行测定结果之差在允许范围内,取其算术平均值为测定结果。否则,应重新测定。

5.9 酸溶性铁的测定

5.9.1 邻菲罗啉比色法(A法)

5.9.1.1 方法提要

分取按本标准 5.8.3 制备的试样溶液(C),用抗坏血酸将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,在 pH=1.5 时, Fe^{2+} 与邻菲罗啉生成桔红色络合物,使用分光光度计于波长 510 nm 处测定吸光度。

5.9.1.2 分析步骤

准确分取 10.00~25.00 mL 按本标准 5.8.3 制备的试样溶液(C),放入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL,以下操作步骤同本标准 5.3.1.4。

5.9.1.3 结果计算

同本标准 5.3.1.5。

5.9.1.4 允许差

同本标准 5.3.1.6。

5.9.2 EDTA 络合滴定法(B法)。

5.9.2.1 方法提要

使用按本标准 5.8.3 制备的试样溶液(C)。其他同本标准 5.3.2.1。

5.9.2.2 试剂

同本标准 5.3.2.2。

5.9.2.3 分析步骤

准确分取 25.00 mL 按本标准 5.8.3 制备的试样溶液(C),放入 300 mL 烧杯中,加水稀释至约 100 mL,以下分析步骤同本标准 5.3.2.3。

5.9.2.4 结果计算

同本标准 5.3.2.4。

5.9.2.5 允许差

同本标准 5.3.2.5。

5.10 碳酸钙的测定

5.10.1 方法提要

分取部分按本标准 5.8.3 制备的试样溶液(C),用六次甲基四胺分离三氧化二物,在 pH=12~13,使用钙指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定钙。

5.10.2 试剂

同本标准 5.6.1.2。

5.10.3 分析步骤

准确分取 50.00 mL 按本标准 5.8.3 制备的试样溶液(C),放入 300 mL 烧杯中,加水稀释至 200 mL。以下操作步骤同本标准 5.6.1.3 中氧化钙的测定。

5.10.4 结果计算

碳酸钙的百分含量(X_{14})按式(22)计算:

$$X_{14} = \frac{T_{\text{CaCO}_3} \times V \times n}{m \times 1000} \dots\dots\dots(22)$$

式中: T_{CaCO_3} ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于碳酸钙的质量,mg;

V ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积,mL;

n ——试样溶液的总体积与所分取试样溶液的体积之比;

m ——试样的质量,g。

5.10.5 允许差

平行结果的允许差见表 11。

表 11

碳酸钙含量, %	允许差, %
<2.00	0.15
≥2.00	0.20

若平行测定结果之差在允许范围内,取其算术平均值为测定结果。否则,应重新测定。

5.11 盐酸可溶物的测定

5.11.1 方法提要

分取部分按本标准 5.8.3 制备的试样溶液(C),加热蒸发至干。将残余物灼烧,称量。

5.11.2 仪器

a. 高温炉;

b. 干燥器。

5.11.3 分析步骤

准确分取 100.00 mL 按本标准 5.8.3 制备的试样溶液(C),放入预先在 800~850℃灼烧恒重的瓷蒸发皿中,加热蒸发至干。然后置高温炉中逐渐升温,在 800~850℃灼烧 1 h,取出,置干燥器中冷至室温,称量。反复灼烧,直至恒重。

5.11.4 结果计算

盐酸可溶物的百分含量(X_{15})按式(23)计算:

$$X_{15} = \frac{m_1 \times n}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(23)$$

式中: m_1 ——灼烧后残余物的质量,mg;

n ——试样溶液的总体积与所分取试样溶液的体积之比;

m ——试样的质量,g。

5.11.5 允许差

平行测定结果的允许差为 0.10%。

若平行测定结果之差在允许范围内,取其算术平均值为测定结果。否则,应重新测定。

5.12 氧化亚锰的测定

5.12.1 方法提要

在酸性介质中以硝酸银作催化剂,用过硫酸铵使 Mn^{2+} 氧化成 MnO_2^- (玫瑰色),然后用分光光度计测定其吸光度。

5.12.2 试剂与仪器

a. 硝酸;

b. 氢氟酸;

c. 硝酸银溶液(10 g/L):将 1 g 硝酸银溶解于 50 mL 水中,加 15 滴硝酸(1+1),用水稀释至 100 mL,贮存于棕色瓶中;

d. 磷酸;

e. 氧化亚锰标准溶液(1 mL 溶液含有 0.1 mg 氧化亚锰):称取 2.128 7 g 硫酸锰($MnSO_4$)溶解于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。取 100 mL 此溶液放入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。

5.12.3 工作曲线的绘制

分别向 150 mL 烧杯中注入 0.00, 1.00, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 30.00, 40.00 mL 氧化亚锰标准溶液(分别含有 0.00, 0.10, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 3.00, 4.00 mg 氧化亚锰),再分别加入 10 mL 硝酸、3 mL 磷酸、5 mL 硝酸银溶液(10 g/L)、1~2 g 过硫酸铵,将溶液加热使其沸腾,直至出现稳定的玫瑰红色。冷却,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。

使用分光光度计,20 mm 比色皿,以水作参比,于波长 540 nm 处测定溶液的吸光度。然后以测得的吸光度为纵坐标,比色溶液的浓度为横坐标,绘制工作曲线。

5.12.4 分析步骤

称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样于铂坩埚中,滴加少量水润湿,再加 5~6 滴硝酸、5~10 mL 氢氟酸,加热蒸发直至出现棕褐色二氧化氮为止。加适量水,加热使残渣溶解,然后移入 300 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸、5 mL 硝酸银溶液(10 g/L)、1~3 g 过硫酸铵,将溶液加热使其沸腾,直至出现稳定的玫瑰红色。待溶液冷至室温后,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。以下操作步骤同工作曲线的绘制。

5.12.5 结果计算

氧化亚锰的百分含量(X_{16})按式(24)计算,计算结果的数值修约至三位小数:

$$X_{16} = \frac{c}{m \times 1\,000} \times 100 \dots\dots\dots(24)$$

式中: c ——在工作曲线上查得的 100 mL 被测定溶液中氧化亚锰的含量,mg;

m ——试样的质量,g。

5.12.6 允许差

平行结果的允许差见表 12。

表 12

氧化亚锰含量, %	允许差, %
< 0.010	0.005
≥ 0.010	0.007

若平行测定结果之差在允许范围内, 取其算术平均值为测定结果。否则, 应重新测定。

5.13 铜的测定

5.13.1 方法提要

试样经硫酸-氢氟酸分解后, 加热蒸发至三氧化硫白烟逸尽。在硝酸介质中, 铜离子与二乙基二硫代氨基甲酸钠相互作用, 用四氯化碳萃取形成的二乙基二硫代氨基甲酸铜, 然后用分光光度计测定其萃取液的吸光度。

5.13.2 试剂与仪器

- a. 硝酸;
- b. 硫酸(1+1);
- c. 氢氟酸;
- d. 氨水;
- e. 氯化钠溶液(200 g/L);
- f. 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(1 g/L): 将 0.1 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶解于 100 mL 氯化钠溶液中(200 g/L);
- g. 铜标准溶液(1 mL 溶液含有 0.005 mg 铜): 称取 0.3928 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 用水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。分取 25 mL 上述溶液于 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀;
- h. 乙醇;
- i. 百里酚钛溶液(1 g/L): 将 0.1 g 百里酚钛溶于 20 mL 乙醇中, 用水稀释至 100 mL;
- j. 四氯化碳;
- k. 分光光度计。

5.13.3 工作曲线的绘制

分别向 125 mL 分液漏斗中注入 0.00, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 25.00 mL 铜标准溶液(分别含有 0.00, 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.125 mg 铜), 再分别加入 2 滴百里酚钛溶液(1 g/L), 滴加氨水至溶液变为天蓝色, 然后加 1 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(1 g/L), 摇匀, 静置 10 min。准确加入 10 mL 四氯化碳, 盖上分液漏斗塞, 摇混 1~2 min, 放置 5 min, 待萃取物分层后, 使用分光光度计, 30 mm 比色皿, 以四氯化碳作参比, 于波长 436 nm 处测定萃取液的吸光度。每个溶液的吸光度取三次测定结果的平均值。然后以测得的吸光度为纵坐标, 比色溶液的浓度为横坐标, 绘制工作曲线。

5.13.4 分析步骤

称取约 1 g(精确至 0.000 1 g)试样于铂坩埚中, 加 5 mL 硫酸(1+1)和 8~10 mL 氢氟酸, 加热蒸发, 直至出现三氧化硫白烟, 取下稍冷, 加 4~5 mL 水、3~4 滴硝酸, 加热蒸发至干。将残渣用 10 mL 硝酸溶解, 移至 100~150 mL 烧杯中, 用少量热水洗净坩埚, 盖上表玻璃, 煮沸 10 min, 取下冷至室温, 移至 125 mL 分液漏斗中, 加 2~3 滴百里酚钛溶液(1 g/L), 滴加氨水至溶液变为天蓝色。然后加 1 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(1 g/L), 摇匀, 静置 10 min。以下操作步骤同工作曲线的绘制。

5.13.5 结果计算

铜的百分含量(X_{17})按式(25)计算, 计算结果的数值修约至四位小数:

$$X_{17} = \frac{c}{m \times 1000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(25)$$

式中: c ——在工作曲线上查得的被测定溶液中氧化亚锰的含量, mg;

m ——试样的质量, g.

5.13.6 允许差

平行结果的允许差见表 13.

表 13

铜含量, %	允许差, %
<0.003 0	0.000 4
≥0.003 0	0.000 5

若平行测定结果之差在允许范围内, 取其算术平均值为测定结果。否则, 应重新测定。

5.14 酸溶物的测定

5.14.1 方法提要

试样与一定浓度、体积的盐酸混合, 在规定条件下使之充分溶解。过滤, 滤液中加少量硫酸, 蒸干, 灼烧, 称量。

5.14.2 试剂与仪器

- 盐酸 [$c(\text{HCl})=3 \text{ mol/L}$]: 将 250 mL 盐酸用水稀释至 1 000 mL;
- 硫酸 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}$]: 将 56 mL 硫酸缓缓注入适量水中, 冷至室温后用水稀释至 1 000 mL;
- 离心机: 0~4 000 r/min;
- 恒温水浴。

5.14.3 分析步骤

5.14.3.1 一次离心法(A法)

称取 1 g(精确至 0.000 1 g)试样, 放入 50 mL 烧杯中, 准确加入 20.00 mL 盐酸(3 mol/L), 搅匀, 称量(精确至 0.01 g), 置于 $50 \pm 3^\circ\text{C}$ 的水浴中加热并不断搅拌 15 min, 取下, 冷至室温, 滴加水至原来的质量。

将杯内悬浊物搅匀, 移入 50 mL 离心管内, 置离心机以上以 4 000 r/min 的转速离心处理 3~5 min。将离心管内的上层清液用慢速滤纸过滤于干燥过的 50 mL 烧杯中。

准确分取 10.00 mL 滤液于已恒重的 25~30 mL 瓷坩埚中, 加 1 mL 硫酸(1 mol/L), 置电炉上缓慢蒸发至干, 待三氧化硫白烟逸尽后, 将坩埚置于高温炉中, 在 $800 \pm 25^\circ\text{C}$ 灼烧 1 h, 取出, 于干燥器中冷至室温, 称量(精确至 0.000 1 g)。反复灼烧, 直至恒重。

5.14.3.2 过滤法(B法)

称取 1 g(精确至 0.000 1 g)试样, 放入 50 mL 烧杯中, 准确加入 20 mL 盐酸(3 mol/L), 搅匀, 置于 $50 \pm 3^\circ\text{C}$ 的水浴中加热并不断搅拌 15 min, 取下, 冷至室温后, 移入 50 mL 容量瓶中, 用水仔细冲洗杯壁, 冲洗液盛接于同一容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。

将容量瓶中的溶液用致密滤纸过滤于已干燥过的 50 mL 烧杯中。准确分取 25.00 mL 滤液于已恒重的 25~30 mL 瓷坩埚中, 加 1 mL 硫酸(1 mol/L), 置电炉上缓慢蒸发至干, 待三氧化硫白烟逸尽后, 将坩埚置于高温炉中, 在 $800 \pm 25^\circ\text{C}$ 灼烧 1 h, 取出, 于干燥器中冷至室温, 称量(精确至 0.000 1 g)。反复灼烧, 直至恒重。

5.14.4 结果计算

酸溶物的百分含量(X_{18})按式(26)计算:

$$X_{18} = \frac{(m_1 - m_2) \times 2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(26)$$

式中： m_1 ——灼烧后残渣及坩埚的质量，g；

m_2 ——坩埚的质量，g；

2——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比；

m ——试样的质量，g。

5.14.5 允许差

平行测定结果的允许差为 0.10%。

若平行测定结果之差在允许范围内，取其算术平均值为测定结果。否则，应重新测定。

5.15 水溶物及酸碱性的测定

5.15.1 方法提要

试样与一定体积的水混合，加热煮沸，用石蕊试纸检查澄清液的酸碱性。将澄清液蒸发，干燥，称量，由残渣的质量和试样的质量计算水溶物含量。

5.15.2 试剂与仪器

a. 蒸馏水或去离子水：pH 为 5.5~7.2；

b. 离心机：0~4 000 r/min；

c. 离心管：50 mL；

d. 恒温水浴；

e. 石蕊指示液：取石蕊粉末 10 g，加 40 mL 乙醇，回流煮沸 1 h，静置，倾去上层清液，再用同一方法处理两次，每次用乙醇 30 mL。残渣用 10 mL 水洗涤，倾去洗液，再加水 50 mL，煮沸，取下放冷，过滤。该指示液的变色范围为 pH=4.5~8.0(红色变蓝色)；

f. 红色石蕊试纸；

制备方法：取滤纸条浸入石蕊指示液中，加少量盐酸使指示液呈红色。将滤纸条取出，干燥，贮存于玻璃瓶中。

灵敏度检查：取 0.5 mL [$c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$] 氢氧化钠于烧杯中，加 100 mL 新沸过的冷水，混匀。投入 10~12 mm 宽的红色石蕊试纸一条，搅动，30 s 内试纸应立即变色。

g. 蓝色石蕊试纸；

制备方法：取滤纸条浸入石蕊指示液中湿透后取出，干燥，贮存于玻璃瓶中。

灵敏度检查：取 0.5 mL [$c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$] 的盐酸于烧杯中，加 100 mL 新沸过的冷水，混匀。投入 10~12 mm 宽的蓝色石蕊试纸一条，搅动，45 s 内试纸应立即变色。

5.15.3 分析步骤

5.15.3.1 一次离心法(A法)

称取 10 g(精确至 0.01 g)试样，放入 100 mL 烧杯中，准确加入 50.00 mL 水(pH5.5~7.2)，搅匀，称量(精确至 0.01 g)，加热煮沸 30 min 并不断搅拌和随时补充蒸发的水。取下，冷至室温，滴加水至原来的质量。

将杯内悬浊物搅匀，移入 50 mL 离心管内，置离心机以上以 4 000 r/min 的转速离心处理 8~10 min 至溶液澄清。将离心管内的上层清液用慢速滤纸干过滤于已干燥过的 50 mL 烧杯中。

用石蕊试纸检查滤液的酸碱性。

准确分取 25.00 mL 滤液于已恒重的 30~50 mL 瓷坩埚中，置沸水浴上蒸发至干，移至干燥箱内，于 105~110℃ 干燥 1 h，取出，置于干燥器中冷至室温，称量(精确至 0.000 1 g)。反复干燥，直至恒重。

5.15.3.2 过滤法(B法)

称取 10 g(精确至 0.01 g)试样，放入干燥过的 150 mL 锥形瓶中，准确加入 50.00 mL 水(pH5.5~7.2)，搅匀，称量(精确至 0.01 g)，加热煮沸 30 min，不断搅拌并随时加水以保持水溶液的原体积。取下，冷至室温，补水至原质量，搅匀。

将锥形瓶中的溶液用致密滤纸干过滤于已干燥过的 100 mL 烧杯中。

用石蕊试纸检查滤液的酸碱性。

准确分取 25.00 mL 澄清滤液于已恒重的 30~50 mL 瓷蒸发皿中,置沸水浴上蒸发至干,然后移至干燥箱中,在 105~110°C 干燥 1 h,取出,置于干燥器中冷至室温,称量(精确至 0.0001 g)。反复干燥,直至恒重。

5.15.4 结果计算

5.15.4.1 酸碱性:当红色石蕊试纸变色时,水溶液为碱性;当蓝色石蕊试纸变色时,水溶液为酸性;当两种石蕊试纸都不变色时,水溶液为中性。

5.15.4.2 水溶物的百分含量(X_{19})按式(27)计算,计算结果的数值修约至三位小数:

$$X_{19} = \frac{(m_1 - m_2) \times 2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(27)$$

式中: m_1 ——干燥后残渣及瓷蒸发皿的质量,g;

m_2 ——瓷蒸发皿的质量,g;

2——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比;

m ——试样的质量,g。

5.15.5 允许差

平行测定结果之间的允许差为 0.015%。

若平行测定结果之差在允许范围内,取其算术平均值为测定结果。否则,应重新测定。

5.16 铁盐的测定

5.16.1 方法提要

本方法基于水溶性铁盐在中性或弱酸性环境中与亚铁氰化钾反应生成蓝色普鲁士蓝沉淀。

5.16.2 试剂

a. 盐酸[$c(\text{HCl})=3 \text{ mol/L}$];

b. 亚铁氰化钾溶液(100 g/L):将 1.0 g 亚铁氰化钾溶于 10.0 mL 水中(用时配制)。

5.16.3 分析步骤

分取 10 mL 按本标准 5.15.3 测定水溶物后剩余的澄清液于 50 mL 烧杯中,加 1 mL 盐酸(3 mol/L),混匀。然后加入 1 mL 亚铁氰化钾试液(100 g/L),观察溶液是否即时呈显蓝色。

5.17 砷的测定

5.17.1 二乙基二硫代氨基甲酸银比色法(A 法)

5.17.1.1 方法提要

在酸性溶液中,五价神经碘化钾与氯化亚锡还原为三价砷。三价砷与新生态氢作用生成砷化氢。以乙酸铅脱脂棉除去硫化氢后,砷化氢吸收于二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺-氯仿溶液中,生成红色络合物。使用分光光度计,在波长 530 nm 处测定溶液的吸光度。

5.17.1.2 试剂与仪器

a. 盐酸溶液:[$c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol/L}$];将 1 体积的盐酸与 23 体积的水混合;

b. 硫酸(1+1);

c. 砷标准溶液(甲)(1 mL 溶液含有 0.1 mg 砷):称取 0.132 0 g 三氧化二砷(预先在 105~110°C 干燥 1 h)于烧杯中,加 5 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)溶解后,用硫酸(1+9)中和后再过量 10 mL,移入 1 000 mL 容量瓶中,以新煮沸过的冷水稀释至标线,混匀;

d. 砷标准溶液(乙)(1 mL 溶液含有 0.001 mg 砷):准确分取 10.00 mL 砷标准溶液(甲)于 1 000 mL 容量瓶中,加 10 mL 硫酸(1+9),用新煮沸过的冷水稀释至标线,摇匀;

e. 碘化钾溶液:将 16.5 g 碘化钾用水溶解后,稀释至 100 mL(用时配制);

f. 硫酸[$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}$]:将 56 mL 硫酸注入适量水中,冷至室温,用水稀释至 1 000 mL;

g. 酸性氯化亚锡溶液:将 20 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)用盐酸溶解并稀释至 50 mL,加适量无砷

锡粒,贮存于棕色瓶中;

h. 无砷锌粒:直径 0.5~2 mm;

i. 乙酸铅溶液:将 10 g 乙酸铅用新煮沸过的冷水溶解后,滴加乙酸使溶液澄清,再以新煮沸过的冷水稀释至 100 mL;

j. 乙酸铅脱脂棉:将适量脱脂棉浸入乙酸铅与水的等容混合溶液中,湿透后,挤压除去过多的溶液并使之疏松.在常温干燥后贮存于带塞玻璃瓶中;

k. 二乙基二硫代氨基甲酸银溶液(6 g/L):称取 0.60 g 二乙基二硫代氨基甲酸银(亦称二乙氨基二硫代甲酸银,分子式为 $C_5H_{10}NS_2Ag$)于 100 mL 容量瓶中,加适量氯仿溶成糊状,加 3 mL 三乙醇胺,用氯仿稀释至标线,摇匀至溶解.静置过夜,过滤于棕色瓶中,置阴凉处保存;

l. 长颈烧瓶:250 mL,并配有回流冷凝器;

m. 分光光度计;

n. 砷化氢发生-吸收器:见图 1。

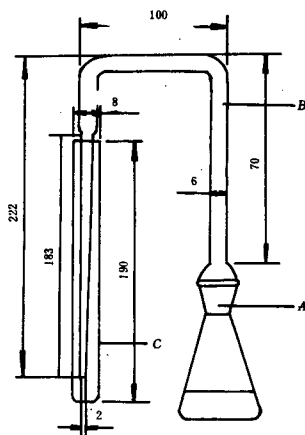


图 1

A—砷化氢发生瓶(磨口),B—导管,C—吸收管

5.17.1.3 工作曲线的绘制

分别向砷化氢发生瓶中注入 0.00, 2.00, 3.00, 4.00, 6.00, 8.00 mL 砷标准溶液(乙)(分别含有 0.000, 0.002, 0.003, 0.004, 0.006, 0.008 mg 砷),再分别加入 7 mL 硫酸(1+1),用水稀释至约 40 mL,加 10 mL 碘化钾溶液,再滴加 4 mL 酸性氯化亚锡溶液,放置 10 min,加 4 g 无砷锡粒,立即将生成的砷化氢气体导入盛有 5.0 mL 二乙基二硫代氨基甲酸银溶液(6 g/L)的吸收管中(在导气管中预先装入适量乙酸铅脱脂棉),在 25~40℃、反应 45 min 后,取下吸收管,挥发的少量溶剂用氯仿补充.使用分光光度计、10 mm 比色皿,以试剂空白作参比,于波长 530 nm 处测定溶液的吸光度.然后以测得的吸光度为纵坐标,比色溶液的浓度为横坐标,绘制工作曲线。

5.17.1.4 分析步骤

准确称取 10.00 g 试样于附有回流冷凝器的 250 mL 长颈烧瓶中,加入 50 mL 盐酸(0.5 mol/L),

摇动使试样充分分散,在沸水浴上加热 30 min,取下稍冷,用中速滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中,用约 30 mL 热水冲洗不溶物和长颈瓶内壁,再用 15 mL 热水冲洗滤纸和沉淀,待滤液冷至室温后,用水稀释至标线,混匀。此溶液为试样溶液(D),供测定砷、铅、重金属用。

准确分取 10.00 mL 试样溶液(D)于砷化氢发生瓶中(或准确称取约 1.000 0 g 试样于砷化氢发生瓶中,加 20 mL 0.5 mol/L 盐酸,在沸水浴上加热 30 min),加 6 mL 硫酸(1+1),用水稀释至约 40 mL,以下操作步骤同工作曲线的绘制。

5.17.1.5 结果计算

砷的百分含量(X_{20})按式(28)计算,计算结果的数值修约至五位小数。

$$X_{20} = \frac{c \times n}{m \times 10^3} \times 100 \quad \dots\dots\dots(28)$$

式中: c ——从工作曲线上查得的所分取试样溶液中砷的含量,mg;

n ——试样溶液(D)的总体积与所分取试样溶液的体积之比;

m ——试样的质量,g。

5.17.1.6 允许差

平行测定结果之间的允许差见表 14。

表 14

砷含量, %	允许差, %
< 0.000 30	0.000 05
≥ 0.000 30	0.000 07

如果两个平行测定结果之差在允许范围内,取其算术平均值为测定结果。否则,应重新测定。

5.17.2 砷斑法(B法)

5.17.2.1 方法提要

在酸性溶液中,五价砷经碘化钾与氯化亚锡还原为三价砷,三价砷与新生态氢生成砷化氢。以乙酸铅脱脂棉除去硫化氢后,通过溴化汞试纸,产生砷斑。根据砷标准溶液与试样溶液砷斑颜色的深浅对比,判断砷的含量。

5.17.2.2 试剂与仪器

- a. 盐酸;
- b. 溴化汞溶液:取 2.5 g 溴化汞,加 50 mL 乙醇,微热使之溶解,置玻璃瓶内,在暗处保存;
- c. 溴化汞试纸:取长约 10 cm、宽约 3 cm 的滤纸条浸入溴化汞溶液中,1 h 后取出,在暗处自然干燥,贮于避光的容器中,使用时剪成合适的圆形小片;
- d. 乙酯铅脱脂棉:制备方法同本标准 5.17.1.2;
- e. 硫酸[$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$]:配制方法同本标准 5.17.1.2;
- f. 酸性氯化亚锡溶液:配制方法同本标准 5.17.1.2;
- g. 碘化钾溶液:配制方法同本标准 5.17.1.2;
- h. 砷标准溶液(乙):配制方法同本标准 5.17.1.2;
- i. 砷化氢发生器:见图 2。

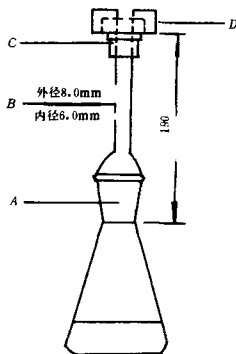


图 2

A—砷化氢发生瓶(磨口);B—导管;C—套帽(有机玻璃制);D—旋塞

5.17.2.3 标准砷斑的制作

于导管中装入乙酸铅脱脂棉约 60 mg(装管高度约 60~80 mm),在套帽顶端处放一小片溴化汞试纸(试纸大小以能覆盖孔径而不露出平面以外为宜),盖上旋塞并旋紧。

准确分取 1.50 mL 砷标准溶液(乙)(含有 0.001 5 mg 砷)于磨口砷化氢发生瓶中,加 5 mL 盐酸、21 mL 水、5 mL 碘化钾溶液及 5 滴酸性氯化亚锡溶液。室温放置 5 min 后,加 2 g 无砷锌粒,立即将导管装入磨口砷化氢发生瓶上。将磨口砷化氢发生瓶置于 25~40°C 水浴中反应 45 min,取出溴化汞试纸,所得砷斑即为标准砷斑。

5.17.2.4 分析步骤

准确分取 5.00 mL 按本标准 5.17.1.4 制备的试样溶液(D)于磨口砷化氢发生瓶中(或准确称取 0.500 0 g 试样于砷化氢发生瓶中,加 20 mL 0.5 mol/L 盐酸,在沸水浴上加热 30 min),加 5 mL 盐酸,以下操作步骤同标准砷斑的制作。取出溴化汞试纸,将所得砷斑与标准砷斑进行比较;其颜色深于标准砷斑时,说明试样中砷含量大于 0.000 3%;反之,试样中的砷含量小于 0.000 3%。

5.18 重金属的测定

5.18.1 方法提要

试样中的铅、铋、汞、镉、铜、镉、锡等重金属元素,在酸性溶液中,能与硫代乙酰胺作用生成不溶性的有色硫化物,用比色对比法进行测定,其含量以铅表示。

5.18.2 试剂与仪器

a. 铅标准溶液(甲)(1 mL 溶液含有 0.1 mg 铅):准确称取 0.159 8 g 已在 105~110°C 干燥 2 h 的硝酸铅于烧杯中,加 5 mL 硝酸和约 50 mL 水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀;

b. 铅标准溶液(乙)(1 mL 溶液含有 0.01 mg 铅):临用前,准确分取 10.0 mL 铅标准溶液(甲)于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至标线,混匀;

c. 盐酸羟胺饱和溶液:将 45.57 g 盐酸羟胺溶于 100 mL 水中;

d. 乙酸缓冲溶液(pH3.5):将 25 g 乙酸铵放入烧杯中,加 25 mL 水溶解,再加 38 mL 盐酸(7 mol/L),用稀盐酸和氢氧化铵溶液准确调节 pH=3.5(用酸度计检查),用水稀释至 100 mL,混匀;

e. 硫代乙酰胺溶液:将 4 g 硫代乙酰胺溶解于 100 mL 水中,贮存于冷藏箱中。临用前,取 0.2 mL 上述溶液与 1 mL 混合液(由 15 mL 1 mol/L 的氢氧化钠溶液、5 mL 水和 20 mL 甘油混合)于试管中,置水浴上加热 20 s,冷却,立即使用;

f. 纳氏比色管(50 mL)及管架。

5.18.3 分析步骤

准确分取 10.00 mL 按本标准 5.17.1.4 制备的试样溶液(D)和 4.00 mL 铅标准溶液(乙)分别放入 50 mL 烧杯中,各用水稀释至 25 mL。用稀盐酸和氢氧化铵溶液调节 pH=3~3.5,在摇动下滴加盐酸羟胺至黄色消失。然后移入 50 mL 纳氏比色管中,洗净烧杯。加 2 mL 乙酸盐缓冲溶液(pH3.5),2 mL 硫代乙酰胺溶液,用水稀释至标线,混匀。放置 5 min,以白色为背景,从纳氏比色管的正上方目视比色,进行比较。如果试样溶液的颜色深于铅标准溶液的颜色,则试样中重金属的含量大于 0.004%;反之,则试样中的重金属量小于 0.004%。

5.19 铅的测定(双硫脲萃取法)

5.19.1 方法提要

在弱碱性(pH=8~10)溶液中,铅与双硫脲生成红色螯合物。严格控制溶液的 pH 和加入适当掩蔽剂,用氯仿萃取,使铅与其他干扰离子分离,然后比色测定铅含量。

5.19.2 仪器与试剂

5.19.2.1 仪器

所用玻璃器皿均须用硝酸溶液(1+9)浸泡,并用水冲洗干净。

- 分液漏斗:125 mL;
- 分光光度计。

5.19.2.2 试剂

- 所用试剂含铅应尽可能少。试剂溶液应贮存于硅硼玻璃容器中;
- 氯仿:氯仿必须纯净,如有氧化物存在时可用亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶液(200 g/L)萃取两次,重新蒸馏后使用。或将含有氧化物的氯仿加入适量的盐酸羟胺溶液(200 g/L)萃取一次后,再用纯水洗去残留的盐酸羟胺,分去水相后使用;
- 氨水:如试剂空白高,可用扩散吸收法精制。其精制方法是将 500 mL 氨水倾入空干燥器中,将盛有 500 mL 水的大蒸发皿置于干燥器的隔板上,盖严,在室温下放置 48 h,收取大蒸发皿中的氨水于试剂瓶中,备用;
- 双硫脲氯仿贮备溶液(1 g/L):称取 0.1 g 双硫脲($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$)溶于氯仿中并稀释至 100 mL,贮存于棕色瓶中,在 1~10°C 保存。

如双硫脲不纯,可用下述方法纯化:称取 0.2 g 双硫脲溶于 100 mL 氯仿中,经脱脂棉过滤于 250 mL 分液漏斗中,每次用 20 mL 氨水(3+97)连续反萃取数次,直至氯仿相几乎无绿色为止。合并水相至另一分液漏斗中,每次用 10 mL 四氯化碳振荡洗涤水相共两次,弃去四氯化碳相。水相用硫酸(1+9)酸化至有双硫脲析出,在每次用 100 mL 氯仿萃取两次,合并氯仿相,贮存于棕色瓶中,置冷藏箱内保存;

e. 吸光度为 0.15 的双硫脲氯仿溶液:临用前,取适量双硫脲氯仿贮备溶液(1 g/L),用氯仿稀释至吸光度为 0.15(使用分光光度计,波长 500 nm,10 mm 比色皿);

f. 百里酚蓝指示剂溶液(1 g/L):称取 0.1 g 百里酚蓝溶于 20 mL 乙醇中,用水稀释至 100 mL;

g. 柠檬酸铵溶液(500 g/L):称取 50 g 柠檬酸铵用水溶解后稀释至 100 mL。加入 5 滴百里酚蓝指示剂溶液,在搅拌下滴加氨水至溶液呈绿色。移入分液漏斗中,每次用 5 mL 吸光度为 0.15 的双硫脲氯仿溶液反复萃取,至有机相呈绿色为止。再每次用 10 mL 氯仿萃取除去水相中残留的双硫脲至氯仿相无色为止,弃去有机相,将水相经脱脂棉过滤于试剂瓶中贮存;

h. 盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取 10 g 盐酸羟胺溶于水并稀释至 100 mL。如试剂不纯,按上述柠檬酸铵溶液(50 g/L)纯化方法进行纯化;

i. 氯化钾溶液(100 g/L):称取 10 g 氯化钾溶解于 100 mL 水中。如试剂不纯需要纯化时,应先称 10 g 氯化钾溶于 20 mL 水中,按柠檬酸铵溶液(50 g/L)纯化方法,用 2 mL 吸光度为 0.15 的双硫脲氯

仿溶液萃取一次,纯化后用水稀释至 100 mL。经纯化的氟化钾溶液易变为黄褐色,应在临用前进行纯化处理。必须注意,氟化钾剧毒,应安全使用;

j. 铅标准溶液(甲)(1 mL 溶液含有 0.1 mg 铅);配制方法同本标准 5.18.2;

k. 铅标准溶液(乙)(1 mL 溶液含有 0.001 mg 铅);配制方法同本标准 5.18.2。

5.19.3 分析步骤

5.19.3.1 分光光度法(A 法)

5.19.3.1.1 工作曲线的绘制:

准确分取 0.00, 1.00, 3.00, 5.00, 10.00 mL 铅标准溶液(乙)(分别含有 0.000, 0.001, 0.003, 0.005, 0.010 mg 铅),分别放入 125 mL 分液漏斗中,各用水稀释至 25 mL。依次加入 2 mL 柠檬酸铵溶液(500 g/L), 1 mL 盐酸羟胺溶液(100 g/L), 3 滴百里酚蓝指示剂溶液(1 g/L), 摇匀。滴加氨水调节溶液呈绿色, 加 1.0 mL 氟化钾溶液(100 g/L), 摇匀, 再加 10.0 mL 吸光度为 0.15 的双硫腙氯仿溶液, 振荡 2 min, 静置分层。然后, 使用分光光度计, 10 mm 比色皿, 以氯仿作参比, 在波长 510 nm 处测定氯仿层的吸光度。以测得的吸光度为纵坐标, 氯仿层比色溶液中铅的浓度为横坐标, 绘制工作曲线。

5.19.3.1.2 试样的测定

分取 5.00~25.00 mL(视铅含量而定)按本标准 5.17.1.4 制备的试样溶液(D), 放入 125 mL 分液漏斗中, 用水稀释至 25 mL。以下操作步骤同工作曲线的绘制。

铅的百分含量(X_{21})按式(29)计算, 计算结果的数值修约至四位小数。

$$X_{21} = \frac{c \times n}{m \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(29)$$

式中: c ——从工作曲线上查得的所分取试样溶液中铅的含量, mg;

n ——试样溶液(D)的总体积与所分取试样溶液的体积之比;

m ——试样的质量, g。

5.19.3.1.3 允许差

平行测定结果之间的允许差为 0.000 2%。

如果两个平行测定结果之差在允许范围内, 取其算术平均值为测定结果。否则, 应重新测定。

5.19.3.2 目视比色法(B 法)

取两支 125 mL 分液漏斗, 在一支中放入 5.00 mL 按本标准 5.17.1.4 制备的试样溶液(D), 在另一支放入 5.00 mL(或 10.00 mL)铅标准溶液(乙)(1 mL 溶液含有 0.001 mg 铅)。各用水稀释至 25 mL。依次加入 2 mL 柠檬酸铵溶液(500 g/L), 1 mL 盐酸羟胺溶液(100 g/L), 3 滴百里酚蓝指示剂溶液(1 g/L), 摇匀。滴加氨水至溶液呈绿色, 再加 1.0 mL 氟化钾溶液(100 g/L), 摇匀。加 10.00 mL 吸光度为 0.15 的双硫腙氯仿溶液, 振荡 2 min, 静置分层。

比较两分液漏斗中氯仿层的颜色, 其试样氯仿层的紫红色程度深于标准铅氯仿层的颜色, 此时试样中铅的含量大于 0.001 0%(或 0.002 0%)。反之, 试样中铅的含量小于 0.001 0%(或 0.002 0%)。

5.20 氟化钾、氟化钠、氟化钙和三氧化二铁的测定(原子吸收光谱法)。

5.20.1 方法提要

试样用高氯酸-氢氟酸分解后, 制成盐酸溶液, 加铍盐做释放剂, 使用原子吸收分光光度计测定试样溶液中钾、钠、钙、铁的吸光度, 计算其含量。

5.20.2 试剂与仪器

- 盐酸: 优级纯;
- 盐酸(1+1);
- 硝酸: 优级纯;
- 氯化铍: 优级纯;
- 高氯酸: 优级纯;

f. 氯化锶溶液(200 g/L):称取 336 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)置于 1 000 mL 烧杯中,加入约 500 mL 水,温热使其溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。贮存于塑料瓶中;

g. 氯化钙标准溶液(1 mL 溶液含有 0.1 mg 氯化钙):称取 0.178 5 g 已在 105~110°C 干燥 2 h 的碳酸钙(光谱纯)于烧杯中,加少量水润湿后盖上表面皿,滴加盐酸(1+1)使其溶解并过量少许,用水冲洗杯壁,加热煮沸以除去二氧化碳,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀;

h. 氯化钾标准溶液(1 mL 溶液含有 0.1 mg 氯化钾):称取 0.158 3 g 已在 105~110°C 干燥 2 h 的氯化钾(光谱纯)于烧杯中,加适量水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀,贮存于塑料瓶中;

i. 氯化钠标准溶液(1 mL 溶液含有 0.1 mg 氯化钠):称取 0.188 6 g 已在 105~110°C 干燥 2 h 的氯化钠(光谱纯)于烧杯中,加适量水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀,贮存于塑料瓶中;

j. 三氧化二铁标准溶液(1 mL 溶液含有 0.1 mg 三氧化二铁):准确称取 0.100 0 g 已在 105~110°C 干燥 2 h 的三氧化二铁(光谱纯)于 300 mL 烧杯中,加约 50 mL 水,30 mL 盐酸(1+1),5 mL 硝酸,低温加热至全部溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀;

k. 氯化钾、氯化钠、氯化钙、三氧化二铁混合系列标准溶液:准确分取氯化钾、氯化钠、氯化钙、三氧化二铁标准溶液(1 mL 溶液含有 0.1 mg 氯化钾,0.1 mg 氯化钠,0.1 mg 氯化钙,0.1 mg 三氧化二铁)各 0.00,0.10,0.20,0.30,0.40,0.50,0.60,0.70,0.80,0.90,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00,7.00,8.00,9.00,10.00 mL,分别置于 100 mL 容量瓶中,加 4 mL 盐酸,5 mL 氯化锶溶液(200 g/L),用水稀释至标线,混匀。贮存于塑料瓶中,备用。该混合系列标准溶液的浓度分别为 0.000 0,0.000 1,0.000 2,0.000 3,0.000 4,0.000 5,0.000 6,0.000 7,0.000 8,0.000 9,0.001 0,0.002 0,0.003 0,0.004 0,0.005 0,0.006 0,0.007 0,0.008 0,0.009 0,0.010 0 mg/mL;

l. 原子吸收分光光度计。

5.20.3 分析步骤

5.20.3.1 试样处理

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)试样置于铂皿中,用少量水润湿,加 0.5 mL 高氯酸,10 mL 氢氟酸,加热分解至白烟逸尽,取下稍冷,用少量水冲洗皿壁,加入 8 mL 盐酸(1+1),低温加热至盐类溶解。取下冷却,移入 100 mL 容量瓶中,加 5 mL 氯化锶溶液(200 g/L),用水稀释至标线,混匀。

5.20.3.2 仪器工作条件

根据使用仪器的型号,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、波长等)。通用测定条件列于表 15。

表 15

元素	波长, nm	火焰类型	火焰状态	测定特征浓度, $\mu\text{g/mL}/1\%$
K	766.5	空气-乙炔	氧化焰	0.10
Na	589.0	空气-乙炔	氧化焰	0.01
Fe	248.3	空气-乙炔	氧化焰	0.08
Ca	422.7	空气-乙炔	还原焰	0.06

5.20.3.3 测定

按表 15 所列仪器工作条件,比较测定试样溶液,空白试验溶液及与试样溶液浓度相近的混合系列标准溶液的氯化钾、氯化钠、氯化钙、三氧化二铁的吸光度值。

5.20.4 结果计算

试样溶液中待测元素氧化物的浓度 c_x (mg/mL)按式(30)计算:

$$c_x = \frac{c_A}{E_A - E_R} \times (E_x - E_K) \quad \dots\dots\dots (30)$$

氧化钾、氧化钠、氧化钙、三氧化二铁的百分含量(X_{22})按式(31)计算:

$$X_{22} = \frac{c_x \times V}{m \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (31)$$

式中: c_A ——标准溶液的浓度, mg/mL;
 E_A ——标准溶液的吸光度值;
 E_R ——标准空白溶液的吸光度值;
 E_x ——试样溶液的吸光度值,
 E_K ——试样空白溶液的吸光度值;
 V ——试样溶液的体积, mL;
 m ——试样的质量, g。

5.20.5 允许差

氧化钾、氧化钠的允许差同本标准 5.7.6。

三氧化二铁的允许差同本标准 5.3.1.6。

氧化钙的允许差同本标准 5.6.5。

附加说明:

本标准由国家建筑材料工业局提出。

本标准由山东工业陶瓷研究设计院、武汉工业大学、咸阳非金属矿研究所、烟台进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人王茂一、刘宪忠、臧荣立、颜翠华、王向荣、王锡波、谢文斌、张志华。

自本标准实施之日起,原国家建筑材料工业局部标准 JC 167—81《滑石化学分析方法》、JC 310—81《滑石次要成分化学分析方法》作废。