

中华人民共和国铁道部部标准

铁路工程岩土化学分析方法

TBJ 103—87

主编单位：铁道部第二勘测设计院

批准部门：铁 道 部

施行日期：1988年9月1日

1990 北 京

编 制 说 明

本方法标准是根据铁道部铁基〔1986〕291号文件的要求,由我院负责编制的。

在编制过程中,进行了广泛的调查研究,征求了路内外有关部门的意见,总结了多年的工作经验,吸取了科研成果,在反复讨论研究的基础上经审查、协调后定稿。

本方法共分五章,另有三个附录。其主要内容有:总则,试样制备,岩土化学组成的分析,阳离子交换量,原子吸收光谱分析等。

在施行过程中,希各单位结合工程实践和科学研究,总结经验,积累资料,如发现需要修改和补充之处,请将意见及有关资料寄铁道部第二勘测设计院(成都市通锦路 3 号),并抄送铁道部专业设计院(北京市西交民巷 23 号),供今后修订时参考。

铁道部第二勘测设计院

1987 年 11 月

通 知

铁基〔1987〕1342 号

根据部铁基〔1986〕291 号文的安排,由第二勘测设计院主编的《铁路工程岩土化学分析方法》**TBJ103—87** 业经审定,现予批准发布,自 **1988 年 9 月 1 日** 施行。解释工作由部基本建设总局负责。出版发行由专业设计院负责组织。

铁 道 部

1987 年 12 月 31 日

目 录

第一章 总 则	1
第二章 试样制备	2
第一节 岩土试样制备	2
第二节 土粘粒(小于 $2\mu\text{m}$)的分离与制备	2
第三章 岩土化学组成的分析	8
第一节 吸 湿 水	8
第二节 化 合 水	8
第三节 灼烧失量	10
第四节 有 机 质	11
第五节 二氧化硅	14
第六节 三氧化二物	20
第七节 氧 化 钙	21
第八节 氧 化 镁	25
第九节 三氧化二铁	29
第十节 三氧化二铝	32
第十一节 二氧化钛	36
第十二节 氧 化 锰	39
第十三节 五氧化二磷	41
第十四节 氧化钾、氧化钠	46
第十五节 酸不溶物	48
第十六节 三氧化硫	50
第十七节 二氧化碳	51
第四章 阳离子交换量	53
第一节 试样制备	53
第二节 阳离子交换量	53
第三节 交换性钙镁离子	59
第四节 交换性钾钠离子	61
第五节 交换性钠离子	63

第五章 原子吸收光谱分析	65
第一节 氧化钙、氧化镁	65
第二节 三氧化二铁	67
第三节 氧化锰	70
第四节 氧化钾、氧化钠	72
附录一 几种常用酸、碱的浓度	75
附录二 日立 180—80 型原子吸收分光光度计工作条件	76
附录三 原始记录表格	77
附录四 本方法用词说明	88
附加说明	89
条文说明	90

第一章 总 则

第 1.0.1 条 为统一铁路工程岩土化学分析方法,判定岩土的物质组成及物理化学特性,评价岩土工程性质,特制定本方法。

第 1.0.2 条 本方法适用于铁路工程中的岩土化学分析。

第 1.0.3 条 试验人员应针对工程类型及岩土性质,选择适用的分析方法,参数及计算公式,并按要求完成仪器校正,试剂配制和分析操作。

第 1.0.4 条 岩土分析工作应积极研究采用新技术、新方法、新仪器,重视试验理论的研究。

第 1.0.5 条 铁路工程岩土化学分析工作,除按本方法进行分析外,尚应符合铁道部现行的《铁路工程地质技术规范》等有关标准规范的要求。

第 1.0.6 条 本方法所用水,除特殊要求外,均为去离子水及蒸馏水。溶液未指明溶剂时,溶剂均为水。

第 1.0.7 条 岩土试样应制备成通过 0.1mm 或 0.074mm 筛孔的颗粒。粘土试样应提取小于 2 μ m 的颗粒。

第 1.0.8 条 本方法中所用试剂的规格一般为“化学纯”,用做基准物质试剂的纯度,均为“分析纯、优级纯”。

第 1.0.9 条 本方法中的“恒量”是指经两次烘干或灼烧后的称量,其允许差不得超过 0.0004g。

第二章 试样制备

第一节 岩土试样制备

第 2.1.1 条 岩土试样应在现场采取具有代表性的样品,用纸袋或布袋包装。取样量应大于 500g。

第 2.1.2 条 潮湿的岩土试样必须置于阴凉通风处风干或置于烘箱内在低于 50℃ 的温度下烘干。

第 2.1.3 条 干燥的试样应置于锰钢研钵内研成粒径小于 2mm 的颗粒,混合均匀,铺平。用四分法去掉两等分,再用四分法反复分取,将试样缩分至 10g 左右,倒入锰钢研钵内继续研磨。使试样通过 0.1mm 或 0.074mm 筛孔,剩余的颗粒应用玛瑙乳钵研细过筛(石膏应全部通过 0.2mm 筛孔,有机质应全部通过 0.15mm 筛孔)。

第 2.1.4 条 研细过筛的试样应置于烘箱内,在 105~110℃ 温度下烘 2h(石膏应在 50℃ 的温度下烘 3h)取出,置于干燥器中保存备用。

第二节 土粘粒(小于 2μm)的分离与制备

(I) 物理化学分散法

第 2.2.1 条 主要仪器和设备

- 一、电炉、烘箱、水浴锅;
- 二、玛瑙乳钵、烧杯、带孔搅拌器、勾状虹吸管、搪瓷盘、皮头玻璃棒等。

第 2.2.2 条 试剂

- 一、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液 10%;
- 二、盐酸(HCL)溶液 1+1、1+4、1+9;
- 三、过氧化氢(H_2O_2 , 又称双氧水)溶液 6%;

四、盐酸溶液：

1. $C(\text{HCL})=0.05\text{mol/l}$, 量取浓盐酸 4.2ml 于 500ml 水中, 用水稀释至 1000ml。

2. $C(\text{HCL})=0.2\text{mol/l}$, 量取浓盐酸 16.7ml 于 500ml 水中, 用水稀释至 1000ml。

第 2.2.3 条 试样制备

一、干燥试样应用四分法缩分至 20~40g(视小于 $2\mu\text{m}$ 含量及分析项目多少而定)于 500ml 高型烧杯中, 用少量水润湿。

二、除去有机质

1. 在试样中滴加过氧化氢数滴, 鉴别是否有有机质。试样中有机质含量很少时, 应用水洗至悬液分散不易澄清为止。

2. 试样中有机质含量较多时, 应滴加 6% 过氧化氢溶液, 用玻棒搅拌, 至试样加过氧化氢不冒泡为止, 过量的过氧化氢用加热法排除。

三、除去碳酸盐

1. 在试样中滴加 1+1 盐酸数滴, 鉴别是否有碳酸盐。试样中含有碳酸盐时, 应用盐酸除去。

2. 将试样置于 500ml 高型烧杯中, 分次滴加 0.2mol/l 盐酸, 至只出现少量气泡(CO_2)为止。再用 0.05mol/l 盐酸溶液处理, 使 $\text{pH}=4$ 左右, 再澄清、过滤或倾析, 直至滤液中检查确无钙离子。随后用抽滤或倾析法洗至无氯离子。

四、小于 $2\mu\text{m}$ 粒径的分离

1. 将已除去有机质及碳酸盐的试样, 加水 250ml, 摇匀, 加入 10% 氨水 5ml, 置电炉上加热煮沸 15min, 冷却。将悬液倾入 2500ml 的烧杯中, 用水稀释至标线。

2. 用带孔搅拌器置于烧杯中, 上下往复搅拌 30 次, 停止, 即沉降时间开始。按表 2.2.3 规定进行悬液提取。

3. 根据水温及比重, 按表 2.2.3 所列的沉降时间, 用勾状虹吸管(图 2.2.3)自液面以下 10cm 处, 吸出小于 $2\mu\text{m}$ 悬液, 用 5000ml 玻璃杯承接。然后再向烧杯里加水至标线。搅拌, 静置,

不同温度,比重下直径小于 $2\mu\text{m}$ 的土粒沉降

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	比								
	2.50			2.55			2.60		
	h	min	s	h	min	s	h	min	s
1	14	42	24	14	13	57	13	47	15
2	14	12	35	13	45	5	13	19	18
3	13	45	13	13	18	36	12	53	39
4	13	18	52	12	53	6	12	28	56
5	12	54	6	12	29	8	12	5	43
6	12	30	39	12	6	26	11	43	44
7	12	8	1	11	44	32	11	22	31
8	11	46	25	11	23	38	11	2	16
9	11	26	8	11	4	0	10	43	15
10	11	6	30	10	45	0	10	24	51
11	10	47	57	10	27	3	10	7	27
12	10	30	7	10	9	47	9	50	44
13	10	13	2	9	53	16	9	34	43
14	9	56	47	9	37	32	9	19	29
15	9	41	14	9	22	29	9	4	54
16	9	26	18	9	8	2	8	50	54
17	9	11	53	8	54	4	8	37	23
18	8	58	10	8	40	48	8	24	32
19	8	44	55	8	27	59	8	12	6
20	8	32	13	8	15	42	8	0	13
21	8	20	0	8	3	52	7	48	45
22	8	8	13	7	52	28	7	37	42
23	7	56	57	7	41	34	7	27	9
24	7	45	57	7	30	55	7	16	49
25	7	85	30	7	20	48	7	7	2
26	7	25	18	7	10	56	6	57	28
27	7	15	31	7	1	28	6	48	18
28	7	6	5	6	52	21	6	39	27
29	6	56	55	6	43	28	6	30	51
30	6	48	6	6	34	56	6	22	35

重

2.65			2.70			2.75			2.80		
h	min	s	h	min	s	h	min	s	h	min	s
13	22	11	12	58	36	12	36	21	12	15	20
12	55	5	12	32	17	12	10	47	11	50	29
12	30	12	12	8	8	11	47	20	11	27	41
12	6	15	11	44	53	11	24	45	11	5	43
11	43	44	11	23	2	11	3	31	10	45	5
11	22	25	11	2	20	10	43	25	10	25	33
11	1	50	10	42	22	10	24	1	10	6	41
10	42	12	10	23	18	10	5	30	9	48	41
10	23	45	10	5	24	9	48	7	9	31	46
10	5	55	9	48	6	9	31	17	9	15	25
9	49	3	9	31	43	9	15	23	8	59	58
9	32	50	9	15	59	9	0	6	8	45	6
9	17	18	9	0	55	8	45	28	8	30	52
9	2	32	8	46	34	8	31	32	8	17	19
8	48	24	8	32	51	8	18	12	8	4	22
8	34	49	8	19	41	8	5	24	7	51	55
8	21	42	8	6	57	7	53	2	7	39	54
8	9	15	7	54	51	7	41	17	7	28	28
7	57	12	7	43	10	7	29	56	7	17	26
7	45	39	7	31	58	7	19	3	7	6	51
7	34	32	7	21	10	7	8	34	6	56	40
7	23	50	7	10	47	6	58	28	6	46	51
7	13	36	7	0	50	6	48	49	6	37	28
7	3	35	6	51	8	6	39	23	6	28	17
6	54	5	6	41	54	6	30	25	6	9	35
6	44	49	6	36	55	6	21	41	6	11	5
6	35	55	6	24	17	6	13	18	6	2	56
6	27	21	6	15	58	6	5	13	5	55	4
6	19	1	6	7	52	5	57	21	5	47	26
6	11	0	6	0	5	5	49	48	5	40	5

虹吸,再提取。如此反复,直至虹吸出的悬液,把手放在烧杯后面看清楚手纹为止(分离 2~3 次后,用 pH 试纸检验悬液 pH 值,并用 10%氨水调 pH=9 左右)。

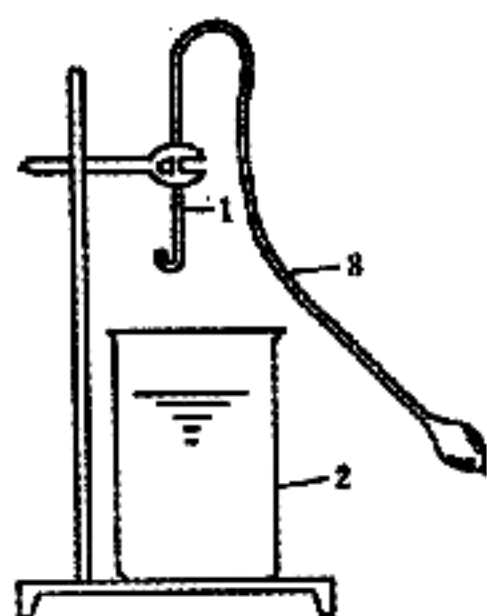


图 2.2.3 勾状虹吸管示意图

1—勾状虹吸管;2—烧杯;
3—橡皮管;4—管夹。

五、将提取的悬液加入 1+4 盐酸调 pH=4~5,待悬液澄清后,倾去上部清液,下部絮凝物用抽滤或倾析法洗至无氯离子。洗净后转入搪瓷盘内晾干或移入烘箱内在低于 50℃ 的温度下烘干。冷后,用玛瑙乳钵磨细,备用。

(II) 湿研磨分散法

第 2.2.4 条 主要仪器和设备

一、电炉、烘箱、水浴锅;
二、烧杯、带孔搅拌器、勾状虹吸

管、搪瓷盘、瓷研钵、粗皮头研棒、玛瑙乳钵等。

第 2.2.5 条 试样制备

一、干燥试样应用四分法缩分至 20~40g 放入瓷研钵中,加少许水润湿,调成泥糊状,用粗皮头研棒研磨 15 分钟。

二、用水冲洗研磨过的稠泥糊,使其通过 0.1mm 或 0.074mm 筛孔,泥浆承接于 2500ml 烧杯中,用水稀释至标线。

三、按本方法第 2.2.3 条第四款的操作步骤提取小于 2 μ m 粒组悬液(不加氨水)。

四、沉降分离几次以后,悬液变稀,将烧杯置于水浴上,在 70℃ 左右浓缩至泥糊状,用粗皮头研棒研磨 15 分钟,再稀释成悬液继续提取小于 2 μ m 粒组,直至虹吸出的悬液用手放在烧杯后面能看清楚手纹为止。

五、将分离出小于 2 μ m 粒组的悬液,收集在烧杯中,置于水浴上,在 70℃ 左右浓缩至稠泥糊(不得干涸),在低于 50℃ 温度下烘干或移入搪瓷盘中置于阴凉通风处风干。用玛瑙乳钵磨细,备用。

第三章 岩土化学组成的分析

第一节 吸 湿 水

第 3.1.1 条 一般岩土吸湿水的测定,采用烘干法。

第 3.1.2 条 试样在 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒量时,所失去的质量即吸湿水。

第 3.1.3 条 主要仪器和设备

一、烘箱。

二、分析天平;感量 0.0001g 。

三、干燥器、铝盒等。

第 3.1.4 条 称取 $0.5000\sim 2.0000\text{g}$ 风干试样,置于已烘至恒量的称量盒中,半开盒盖,放入烘箱内,升温至 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ (石膏升温至 $50\sim 55^{\circ}\text{C}$;铝土矿应在 130°C 烘干)保持 2h ,取出,移入干燥器中冷至室温,称量。再烘 1h ,称量,直至恒量。

烘箱内不得同时烘有其它湿物。

每次烘后的冷却时间必须一致。

第 3.1.5 条 计算

$$\text{H}_2\text{O}^-(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (3.1.5)$$

式中 m_1 ——烘前试样与称量盒质量, g ;

m_2 ——烘后试样与称量盒质量, g ;

m ——试样质量, g 。

计算至 0.01% 。

第二节 化 合 水

第 3.2.1 条 一般岩土化合水的测定,采用潘菲氏法。

第 3.2.2 条 试样放入双玻璃球管中,在 800°C 高温下灼烧,将

凝结有水分的双玻璃球管称量,烘干后再称量,所失去的质量即试样中化合水的含量。

第 3.2.3 条 主要仪器和设备

- 一、烘箱、喷灯;
- 二、分析天平;感量 0.0001g ;
- 三、干燥器、玻璃管等。

第 3.2.4 条 将图 3.2.4 中 I 与 II 两管洗干净,烘干,冷却后,称 I 管质量。

第 3.2.5 条 应将 II 管插入 I 管底部球内,从 II 管漏斗慢慢装入经 $105 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘干的试样 $0.5000 \sim 1.000\text{g}$ 于 I 管中,略振荡 II 管,然后取出(注意不要将 II 管内残余的试样粘附在 I 管壁上),再称 I 管质量,两次质量之差即为试样质量。为了防止加热时水分的损失,在 I 管开口处,用一段橡皮管,将 II 管与 I 管相连接(如图 3.2.4)。

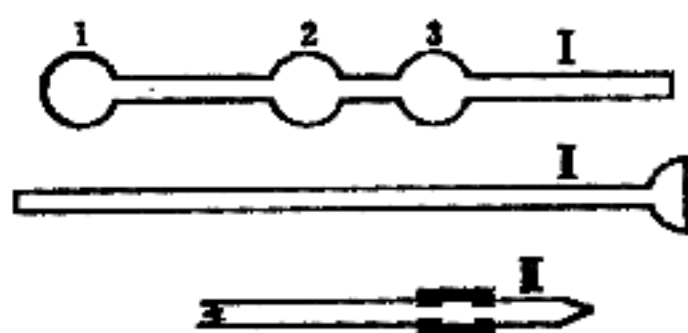


图 3.2.4

- I 管——取长 20cm , 内径 $0.7 \sim 0.8\text{cm}$ 的硬质玻璃管, 吹成 3 个小球;
- II 管——取能插入 I 管的玻璃管在 $20 \sim 21\text{cm}$ 之间吹一球, 将此球从中间分为两半;
- III 管——将玻璃管一头拉成毛细管, 一头套上橡皮套。

第 3.2.6 条 用浸湿的布条或滤纸, 将第 2、第 3 两球及中间的一段玻璃管包裹住, 用试管夹夹住管口附近, 将管子水平放置。

第 3.2.7 条 开始用喷灯较弱的火焰加热盛有样品的 1 球, 至水分大部分放出后, 用 800°C 左右高温灼烧 10 分钟至水份完全放出。为避免玻璃管软化下垂, 在灼烧时应旋转管子。

第 3.2.8 条 灼烧后, 将盛有试样的玻璃球附近的玻璃管熔化, 并用钳子夹着, 细心地将玻璃球拉掉弃去, 封闭好管端。将有水分的玻璃管冷却至室湿, 用干毛巾擦净外壁后称量。

第 3.2.9 条 玻璃管应置于烘箱内, 在 $105 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘 2h , 取出,

移入干燥器中冷至室温,称量再烘 30 分钟,称量,直至恒量。

第 3.2.10 条 计算

$$\text{H}_2\text{O}^+(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (3.2.10)$$

式中 m_1 ——玻管与水分的质量,g;

m_2 ——烘后玻管的质量,g;

m ——试样质量,g。

计算至 0.01%。

第三节 灼 烧 失 量

第 3.3.1 条 一般岩土灼烧失量的测定,采用焙烧法。

第 3.3.2 条 试样在 950℃ 高温下灼烧至恒量,用失去的质量计算灼烧失量。

第 3.3.3 条 主要仪器和设备

一、高温炉;

二、分析天平;感量 0.0001g;

三、干燥器、瓷坩埚等。

第 3.3.4 条 称取在 105~110℃ 烘干的试样 0.5000~1.0000g,于已知质量的瓷坩埚中,半开坩埚盖,移入高温炉内逐渐升温至 950℃(石膏结晶水应升温至 220~230℃)灼烧 1h,取出,稍冷,移入干燥器中冷至室温,称量。再烘 30 分钟,称量,直至恒量。

第 3.3.5 条 计算

$$\text{灼烧失量}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (3.3.5)$$

式中 m_1 ——灼烧前坩埚与试样质量,g;

m_2 ——灼烧后坩埚与试样质量,g;

m ——试样质量,g。

计算至 0.01%。

第四节 有 机 质

第 3.4.1 条 有机质含量小于 15% 的土,采用重铬酸钾容量

法。

第 3.4.2 条 应用标准浓度的重铬酸钾硫酸溶液,氧化土里有机质中的碳,然后,以硫酸亚铁铵回滴过量的重铬酸钾,以求得有机质对重铬酸钾的消耗量。

第 3.4.3 条 主要仪器和设备

一、电炉、油浴锅(内盛植物油)。

二、分析天平;感量 0.0001g。

三、温度计(0~200℃)。

四、滴定管、烧杯、锥形瓶、硬质试管、小漏斗、铁丝网等。

第 3.4.4 条 试剂

一、邻菲罗啉指示剂

称取 1.485g 邻菲罗啉($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$, 又称 1,10—菲罗啉或 1,10—二氮杂菲)和 0.6950g 硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)用水溶解并稀释至 100ml,贮于棕色瓶中,密闭保存。

二、N-苯基邻氨基苯甲酸指示剂

称取 0.2gN—苯基邻氨基苯甲酸($C_{13}H_{11}NO_2$, 又称二苯胺—2—羧酸)溶于 100ml0.2%的碳酸钠溶液中。

三、重铬酸钾—硫酸溶液 $C(K_2Cr_2O_7)=0.0417mol/l$

称取 12.2575g 经 105℃烘 3~4h 的重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$, 又称红矾钾)于 400ml 水中,加热,溶解后,慢慢加入浓硫酸 500ml,并不断搅拌,冷却后,移入 1000ml 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

四、硫酸亚铁铵标准溶液 $C[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]=0.2500mol/l$;

1. 配制:称取 98.0350g 硫酸亚铁铵 $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ 溶于水中,加浓硫酸 20ml,用水稀释至 1000ml,贮于棕色瓶中,临用时标定。

2. 标定:量取重铬酸钾溶液 10.0ml 三份,分别置于锥形瓶中,用水稀释至 50ml 左右,加邻菲罗啉指示剂 3~5 滴,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液由黄色经蓝绿色突变到棕红色,按式 3.4.4 计算硫酸亚铁铵标准溶液的浓度。

$$C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{6 C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_1}{V} \quad (3.4.4)$$

式中 $C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ ——硫酸亚铁按标准溶液浓度, mol/l;

$C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ ——重铬酸钾标准溶液浓度, mol/l;

V_1 ——重铬酸钾标准溶液体积, ml

V ——硫酸亚铁铵标准溶液体积, ml;

6——硫酸亚铁铵与重铬酸钾反应时物质的量之比。

第 3.4.5 条 称取通过 0.15mm 筛孔的风干土样 0.1000~0.5000g(视土中有机质含量而定)于干燥试管底部,用滴定管滴入重铬酸钾标准溶液 10.0ml,摇匀,在试管口上加上小漏斗。

第 3.4.6 条 将试管插入 190℃ 左右的油浴锅中,此后油浴锅温度应控制在 170~180℃,从试管内溶液沸腾时开始计时,煮沸 5 分钟,取下稍冷擦去试管外部的油液。

煮好溶液的颜色,一般是黄色或黄中稍带绿色,如果以绿色为主,则说明重铬酸钾用量不足,应弃去重做。

第 3.4.7 条 冷却后,将试管内溶液洗入锥形瓶中,溶液体积应控制在 60ml 左右。加入邻菲啰啉指示剂 3~5 滴,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定剩余的重铬酸钾,使溶液颜色由黄色经过蓝绿色突变到棕红色(用 N—苯基邻氨基苯甲酸指示剂时,其变色过程则由棕红色经过紫色突变到绿色)。记下硫酸亚铁铵标准溶液的体积(V_1)。

在滴定时,消耗硫酸亚铁铵量小于空白用量的 1/3 时,有氧化不完全的可能,应弃去重做。

第 3.4.8 条 与试样试验的同时,应用纯砂按上述操作步骤做空白试验,记录滴定时硫酸亚铁铵标准溶液的体积(V_2)。

第 3.4.9 条 计算

有机质(%)=

$$\frac{C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot (V_0 - V_1) \cdot M\left[\frac{1}{4}C\right] (1+W) \times 1.724 \times 1.1}{m} \times 100 \quad (3.4.9)$$

式中 $C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ ——硫酸亚铁铵标准溶液浓度，
mol/l;
 V_1 ——硫酸亚铁铵标准溶液体积，
ml;
 V_0 ——空白试验消耗硫酸亚铁铵
标准溶液体积，ml;
 $M\left(\frac{1}{4}C\right)$ ——0.003kg/mol;
1.724 ——有机碳换算为有机质的经
验系数;
 W ——含水量，以小数计;
1.1 ——经验系数;
 m ——风干土质量，g。

计算至 0.01%。

注：①本法不适宜测定含氯化物的土壤，如土样中含氯离子量少，加少许硫酸银可消除部分干扰，但效果不理想。遇含氯离子多的土壤，可考虑用水淋洗的办法来克服。经水淋洗处理后的土壤，测出的有机质总量中不包括水溶性有机质组分，应加以说明。

②重铬酸钾氧化土中有机碳约为土中有机碳总量的 90%，故乘以经验系数 1.1。

第五节 二氧化硅

(I) 凝聚质量法

第 3.5.1 条 本法适用于一般硅酸盐岩土、铁矿石、磷灰石、铬铁矿等二氧化硅的测定。

第 3.5.2 条 岩土中难溶的铝硅酸盐在高温下用碳酸盐熔融，分解成可溶性的硅酸盐，水解后生成硅酸，这是一种亲水性胶体，可经浓酸处理使之脱水析出，用动物胶把它从溶液中凝聚出来，经过滤、灼烧、冷却，加氢氟酸处理，使全部二氧化硅变成高四氟化硅逸出而减重，以求得二氧化硅的含量。

第 3.5.3 条 主要仪器和设备

一、高温炉、电热板。

二、分析天平：感量 0.0001g。

三、铂坩埚、烧杯、容量瓶、漏斗、滤纸、干燥器等。

第 3.5.4 条 试剂

一、无水碳酸钠 (Na_2CO_3) 固体。

二、动物胶 1% (用时新配)：称取 1g 动物胶 (又称明胶，白明胶) 于 200ml 烧杯中，加水至 100ml，加温 70~80℃ 使之溶解。

三、盐酸 (HCL) 1+1。

四、氢氟酸 (HF) 40%。

第 3.5.5 条 先于铂坩埚内垫一薄层 (约 0.5g) 无水碳酸钠 (Na_2CO_3) 称取 0.5000g 经 105~110℃ 烘干的试样及 4g 无水碳酸钠于铂坩埚中，混匀，再覆盖约 0.5g 无水碳酸钠，加盖留一缝隙。置于高温炉内，逐渐升温至 950℃，恒温 1h 至熔融完全，稍冷、取出。将铂坩埚置于盛有约 20ml 水的烧杯中，加 1+1 盐酸 20~30ml 浸取，至坩埚内溶物全部溶解为止，用 2% 盐酸洗出坩埚及盖，置于水浴中低温蒸至湿盐状。

第 3.5.6 条 加 1+1 盐酸 30ml 于烧杯中，加热至沸，加入 1% 动物胶溶液 15ml，温度应控制在 70~80℃ 之间，充分搅拌，趁热用中速定量滤纸过滤，滤液承接于 250ml 容量瓶中，用 2% 热盐酸将沉淀淋洗 2~3 次，用热水洗至无氯离子，冷却，用水稀释至标线，摇匀。备用。此溶液为 A 溶液。

第 3.5.7 条 将沉淀及滤纸移入铂坩埚中，干燥，低温灰化。移入高温炉内，在 950℃ 灼烧 1h，取出，稍冷，置于干燥器中冷却，称量。再烘 30 分钟，称量，直至恒量。

第 3.5.8 条 沉淀用水润湿，加 1+1 硫酸 4~5 滴，氢氟酸 10~15ml，置于低温电热板上蒸发冒尽白烟后，移入高温炉内，在 950℃灼烧 30 分钟，取出，稍冷，置于干燥器中冷却，称量。再烘 30 分钟，称量，直至恒量。

第 3.5.9 条 计算

$$\text{SiO}_2(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (3.5.9)$$

式中 m_1 ——氢氟酸处理前，铂坩埚及残渣质量，g；

m_2 ——氢氟酸处理后，铂坩埚及残渣质量，g；

m ——试样质量，g。

计算至 0.01%。

(II) 钼蓝光度法

第 3.5.10 条 本法适用于一般硅酸盐岩土、碳酸盐岩土等二氧化硅的测定。测定范围 1.00~5.00%。

第 3.5.11 条 试样分解后，在 pH=1 的盐酸介质中加钼酸铵使硅酸离子形成硅钼杂多酸，用抗坏血酸将其还原成钼蓝，于分光光度计上，以 640nm 波长测其吸光度。

第 3.5.12 条 主要仪器和设备

一、高温炉、电炉。

二、分析天平：0.0001g。

三、分光光度计。

四、铂、银、瓷坩埚；容量瓶、塑料烧杯、塑料瓶等。

第 3.5.13 条 试剂

一、氢氧化钠 (NaOH；又称苛性钠)。

二、二氧化硅 (SiO₂) 99.99%。

三、过氧化钠 (Na₂O₂)。

四、无水乙醇 (C₂H₆O)。

五、盐酸 (HCL)：1+1、5+95、2+98。

六、钼酸铵 [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] 溶液 5%。

七、抗坏血酸 ($C_6H_8O_6$) 溶液 1%，(用时新配)。

八、二氧化硅标准溶液 (0.1mg/ml)：先于铂坩埚内垫一薄层无水碳酸钠 (约 0.5g)，称取 0.1000g 经 950℃灼烧过 30 分钟的二氧化硅 (SiO_2 ，又称石英砂) 于铂坩埚中，加 2g 无水碳酸钠，用铂丝拌匀后，覆盖 1g 无水碳酸钠，加盖，留一缝隙。移入高温炉内逐渐升温至 950℃，恒温 20 分钟至熔融完全。取出，冷却。放入塑料杯中用沸水浸取，用水洗出坩埚及盖，冷却，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，转入塑料瓶中保存。此溶液含 SiO_2 0.1mg/ml。

第 3.5.14 条 标准曲线的绘制

一、量取 0.0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、5.0ml 二氧化硅标准溶液，分别置于承有 10ml 2+98 盐酸的 50ml 比色管中。

二、加无水乙醇 5ml，5% 钼酸铵溶液 2.5ml，摇匀，放置 30 分钟。加 1+1 盐酸 15ml，摇匀，放置 5 分钟。加 1% 抗坏血酸溶液 2.5ml，摇匀，用水稀释至标线，摇匀，放置 1h。以试剂空白作参比，用 100mm 比色皿，于分光光度计上，比 640nm 波长测其吸光度。

三、用吸光度为纵坐标，二氧化硅标准溶液的含量为横坐标，绘制标准曲线。或用一元回归方程处理计算结果。

第 3.5.15 条 试样分析

一、称取 0.5000g 经 105~110℃烘干的试样于银坩埚中，随同试样作空白。

二、加几滴无水乙醇润湿试样，再加 2g 氢氧化钠，加盖，留一缝隙，置电炉上加热熔化，取下，加 0.5g 过氧化钠，移入高温炉内在 700℃熔融 15 分钟，取出，冷却，置于 250ml 聚四氟乙烯烧杯中，加入 20~30ml 热水，待熔融物脱落后，用 5+95 盐酸和水洗出坩埚及盖，加水至 150ml，加 1+1 盐酸 20ml，加热煮沸 2~3 分钟，冷却，移入 250ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，备用。此液为 A 溶液。

三、量取 20ml A 溶液于 50ml 比色管中，以下操作步骤同本方法第 3.5.14 条二。以随同试样的空白作参比，测其吸光度。从标准曲线上查相应的二氧化硅含量。

第 3.5.16 条 计算

$$\text{SiO}_2 (\%) = \frac{C \times 10^{-3}}{m \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad (3.5.16)$$

式中 C ——标准曲线上查得二氧化硅含量，mg；

V_1 ——量取试液体积，ml；

V ——试液总体积，ml；

m ——试样质量，g。

计算至 0.01%。

(II) 氟硅酸钾容量法

第 3.5.17 条 本法适用于一般硅酸盐岩土、碳酸盐岩土等二氧化硅的测定。

第 3.5.18 条 在酸性溶液中，有氯化钾存在时，加入氟化钾使硅酸呈氟硅酸钾沉淀。沉淀经水解后生成氢氟酸，用氢氧化钠标准溶液滴定。

第 3.5.19 条 主要仪器和设备

一、高温炉、烘箱、电炉。

二、分析天平：感量 0.0001g；天平：感量 0.01g。

三、滴定管、锥形瓶、塑料烧杯、量杯、塑料漏斗、滤纸等。

第 3.5.20 条 试剂

一、氢氧化钾 (KOH) 固体。

二、氯化钾 (KCL) 固体。

三、盐酸 (HCL)。

四、硝酸 (HNO₃)。

五、酚酞 (C₂₀H₁₄O₄) 乙醇溶液 1%。

六、氟化钾 (KF) 溶液 20%: 称取氟化钾 ($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 20g, 置于塑料烧杯中, 加入 50ml 水和 25ml 硝酸使其溶解并稀释至 100ml。加氯化钾至饱和, 过滤, 贮于塑料瓶中。

七、乙醇洗液: 在 50% 乙醇溶液中加氯化钾至饱和, 用甲基红作指示剂, 用盐酸或氢氧化钾调至溶液变黄色 ($\text{pH}=6$ 左右)。

八、氢氧化钠标准溶液 $C(\text{NaOH}) = 0.0500\text{mol/l}$

1. 配制: 称取 2.0000g 氢氧化钠于烧杯中, 用煮沸冷却后的水溶解, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

2. 标定: 称取 0.1000g 经 120°C 烘至恒量的邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, 又称酞酸氢钾) 三份, 分别置于锥形瓶中, 各加入 50ml 煮沸冷却后的水溶解, 溶完后, 加入酚酞指示剂 3~5 滴, 用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液由无色变为淡红色。按式 3.5.20 计算氢氧化钠浓度:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{m}{V \cdot M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)} \quad (3.5.20)$$

式中 $C(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准溶液浓度, mol/l ;

m ——邻苯二甲酸氢钾质量, g;

V ——氢氧化钠标准溶液体积, ml;

$M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 0.2042\text{kg/mol}$;

第 3.5.21 条 称取 0.1000g 经 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干的试样于银坩埚中, 加几滴无水乙醇润湿试样, 加 2g 氢氧化钾, 将坩埚置于高温炉中, 逐渐升温至 700°C 熔融 15 分钟, 取出, 冷却。

第 3.5.22 条 冷却后的坩埚放入塑料烧杯中用沸水浸取, 用水洗出坩埚。控制溶液在 40~50ml, 温度小于 25°C , 在不断搅拌下, 慢慢加入盐酸 10ml, 氯化钾 3g, 溶解后加 8ml 硝酸及少量纸浆, 加入 20% 氟化钾溶液 10ml, 放置 30 分钟。

第 3.5.23 条 用中速定量滤纸过滤 (用塑料漏斗或涂蜡漏斗), 并用乙醇洗液冲洗烧杯 3 次, 再用乙醇洗液淋洗滤纸及沉淀 4 次。

第 3.5.24 条 将沉淀及滤纸放入烧杯中加乙醇洗液 10ml, 捣碎滤纸, 加入 1% 酚酞溶液 10 滴, 用氢氧化钠标准溶液中和至溶液由无色变为淡红色。

第 3.5.25 条 计算

$$\text{SiO}_2 (\%) = \frac{C (\text{NaOH}) \cdot V \cdot M (\text{SiO}_2)}{m} \times 100 \quad (3.5.25)$$

式中 $C (\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准溶液浓度, mol/l;

V ——氢氧化钠标准溶液体积, ml;

$M (\text{SiO}_2) = 0.06008 \text{ kg/mol}$;

m ——试样质量, g;

计算至 0.01%。

第六节 三氧化二物

第 3.6.1 条 一般岩土三氧化二物的测定采用质量法。

第 3.6.2 条 脱硅后的滤液, 用氨水将铁、铝、钛、磷等沉淀, 灼烧, 称量。

第 3.6.3 条 主要仪器和设备

一、高温炉、电炉。

二、分析天平: 感量 0.0001g。

三、干燥器、容量瓶、烧杯等。

第 3.6.4 条 试剂

一、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1+1。

二、甲基红 ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$), 乙醇溶液 0.1%。

三、硝酸铵 (NH_4NO_3) 溶液 2%。

第 3.6.5 条 量取本方法第 3.5.6 条脱硅后的 A 溶液 50ml 于烧杯中, 加 3~5 滴甲基红指示剂, 置于电炉上加热至沸, 滴加 1+1 氨水, 并不断搅拌使氢氧化物沉淀产生, 直至指示剂由红变为黄色为止。

第 3.6.6 条 趁热, 用中速定量滤纸过滤, 滤液承接于

250ml 容量瓶中，用 2% 的热硝酸铵溶液将沉淀淋洗至无氯离子，冷却，用水稀释至标线，摇匀。此溶液为 **B** 溶液（供测定钙镁用）。

第 3.6.7 条 沉淀及滤纸移至已知质量的瓷坩埚中，半开坩埚盖，干燥、灰化。移入高温炉内在 950°C 灼烧 1h，取出，稍冷，置于干燥器中冷却，称量。再烘 30 分钟，称量，直至恒量。

第 3.6.8 条 计算

$$\text{R}_2\text{O}_3 (\%) = \frac{m_2 - m_1}{m \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad (3.6.8)$$

式中 m_1 ——坩埚质量，g；

m_2 ——灼烧后坩埚和残渣质量，g；

V_1 ——量取滤液体积，ml；

V ——滤液总体积，ml；

m ——试样质量，g。

计算至 0.01%。

第七节 氧 化 钙

(I) EDTA 二钠容量法

第 3.7.1 条 本法适用于一般硅酸盐岩土、碳酸盐岩土等氧化钙的测定。

第 3.7.2 条 在 $\text{pH}=12\sim13$ 的碱性溶液中，以紫尿酸铵为指示剂，用 EDTA 二钠标准溶液滴定水中的钙离子，到达终点时溶液颜色由红色变为紫色。

第 3.7.3 条 主要仪器和设备

一、烘箱、电炉。

二、分析天平：感量 0.0001g。

天平：感量 0.01g；

三、移液管、滴定管、烧杯、塑料瓶、锥形瓶等。

第 3.7.4 条 试剂

一、氢氧化钠 (NaOH) 8% 溶液。

二、固体紫尿酸铵：称取 1g 紫尿酸铵 ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$ ，又称红紫酸铵) 与 20g 干燥的氯化钠混合研细，贮于棕色瓶中，于干燥器中保存。

注：氯化钠的干燥，可采用电炉炒至无爆裂声或置于高温炉内经 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 恒温 40~50 分钟取出，置于干燥器中冷却。

三、铬黑 T 指示剂：称取 1g 铬黑 T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$ ，又称依来铬黑 T) 与 99g 干燥的氯化钠混合研细，贮于棕色瓶中，于干燥器中保存。

四、钙指示剂：称取 1g 钙指示剂 ($\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$ ，又称铬蓝黑 R，依来铬蓝黑 R) 与 99g 干燥的氯化钠混合研细，贮于棕色瓶中，于干燥器中保存。

五、氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) 1+1。

六、铵盐缓冲溶液 ($\text{pH} = 10.1$)：称取 67.5g 氯化铵 (NH_4Cl) 溶于 200ml 水中，加入 570ml 浓氨水，用水稀释至 1000ml。

七、锌标准溶液 $C(\text{Zn}) = 0.0250\text{mol/l}$ ：称取 1.6345g 经处理干燥过的光谱纯锌粒于烧杯中，加 1+1 盐酸 20ml 溶解（可稍加热，切勿溅失），移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

八、EDTA 二钠标准溶液 $C(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8) = 0.0250\text{mol/l}$ ：

1. 配制：称取 9.3060g EDTA 二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ ，乙二胺四乙酸二钠盐) 于烧杯中，用热水溶解，冷却，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

2. 标定：量取锌标准溶液 25.0ml，加水至 50ml，加入铵盐缓冲溶液 5~10ml，铬黑 T 指示剂少许，用 EDTA 二钠标准溶液滴定至酒红色经紫色变为蓝色，按式 3.7.4 计算 EDTA 二钠

标准溶液的浓度：

$$C(C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8) = \frac{C(Zn) \cdot V_1}{V_2} \quad (3.7.4)$$

式中 $C(Zn)$ —— 锌标准溶液浓度, mol/l;

V_1 —— 锌标准溶液体积, ml;

$C(C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8)$ —— EDTA 二钠标准溶液浓度, mol/l;

V —— EDTA 二钠标准溶液体积, ml。

计算至 0.01%。

第 3.7.5 条 量取按本方法第 3.5.6 条制备的脱硅后的 *A* 溶液或按第 3.6.6 条制备的去三氧化二物后的 *B* 溶液 25ml 于锥形瓶中, 加水至 50ml, 加 8% 氢氧化钠溶液 5ml 调 pH=12~13, 再加入紫尿酸铵少许, 用 EDTA 二钠标准溶液滴定至溶液由红色变为淡紫色 (用钙指示剂时, 其变色过程则由酒红色经紫色变为蓝色)。溶液留着测定氧化镁用。

注: ①当溶液中含有微量的铜和锌时, 在加氢氧化钠以前, 先加入数滴 10% 硫化钠溶液, 消除其干扰。

②当锰含量超过 1mg/l 时, 在加氢氧化钠以前, 先加入 5 滴 1% 盐酸羟氨 ($NH_2OH \cdot HCl$) 溶液, 消除其干扰。

③当铁和铝含量超过 2mg/l 时, 可加入 0.2g 酒石酸钾钠 ($KNaC_4O_6$), 消除其干扰。

第 3.7.6 条 计算

$$CaO(\%) = \frac{C(C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8) \cdot V_2 \cdot M(CaO)}{m \cdot \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad (3.7.6)$$

式中 $C(C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8)$ —— EDTA 二钠标准溶液浓度, mol/l;

V_2 —— EDTA 二钠标准溶液体积, ml;

V_1 —— 量取滤液体积, ml;

V —— 滤液总体积, ml;

$M(CaO) = 0.05608 \text{ kg/mol};$

m ——试样质量, g。

计算至 0.01%。

(II) EGTA 容量法

第 3.7.7 条 本法适用于碳酸盐中氧化钙的测定。测定范围 25~56%。

第 3.7.8 条 量取脱硅后或去三氧化二物后的滤液, 以三乙醇胺掩蔽干扰元素, 在强碱性介质中, 用钙红作指示剂, 用 EGTA 标准溶液滴定钙。

第 3.7.9 条 主要仪器和设备

同本方法 3.7.3 条。

第 3.7.10 条 试剂

一、盐酸 (HCL) 1+4;

二、氢氧化钾 (KOH) 溶液 20%: 贮于塑料瓶中。

三、钙红指示剂: 取 1g 钙-羧酸钠 ($C_{21}H_{13}N_2NaO_7S$) 与 100g 氯化钠混合研细, 贮于棕色瓶中。

四、碳酸钙标准溶液 $C(CaCO_3) = 0.0200mol/l$, 称取 2.0018g 经 105~110℃ 烘干 1h 的碳酸钙 ($CaCO_3$) 于烧杯中, 加水约 50ml, 慢慢加入 1+1 盐酸 25ml 使其溶解, 加热煮沸驱尽二氧化碳, 冷却。移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

五、氧化镁标准溶液 $C(MgO) = 0.0200mol/l$: 称取 0.8062g 经 950℃ 灼烧 1h 的氧化镁 (MgO) 于烧杯中。加水约 50ml, 慢慢加入 1+1 盐酸 30ml 使其溶解, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

六、乙二醇二乙醚二胺四乙酸 (EGTA) 标准溶液 $C(C_{14}H_{24}N_2O_{10}) = 0.0200mol/l$:

1. 配制: 称取 7.6070g EGTA ($C_{14}H_{24}N_2O_{10}$) 置于烧杯中, 加热水约 300ml, 低温加热, 在不断搅拌下滴加 20% 氢氧化钾溶液至试剂溶解, 冷却。移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线,

摇匀。

2. 标定：量取 25.0ml 碳酸钙标准溶液 3 份，分别置于锥形瓶中，加氧化镁标准溶液 1ml，加水约 25ml，加 20% 氢氧化钾溶液 10ml，加钙红指示剂少许，用 EGTA 标准溶液滴定至溶液由红色变为亮蓝色。同时作试剂空白试验。按式 3.7.10 计算 EGTA 标准溶液浓度：

$$C(C_{14}H_{24}N_2O_{10}) = \frac{C(CaCO_3) \cdot V_1}{V - V_0} \quad (3.7.10)$$

式中 $C(CaCO_3)$ ——碳酸钙标准溶液浓度，mol/l；

V_1 ——碳酸钙标准溶液体积，ml；

$C(C_{14}H_{24}N_2O_{10})$ ——EGTA 标准溶液浓度，mol/l；

V ——EGTA 标准溶液体积，ml；

V_0 ——空白试验消耗 EGTA 标准溶液体积，ml；

第 3.7.11 条 量取本方法第 3.5.6 条脱硅后的 A 溶液或第 3.6.6 条去三氧化二物后的 B 溶液 25ml 于锥形瓶中，加 1+4 三乙醇胺 5ml，摇匀。加 20% 氢氧化钾溶液 20ml，加钙红指示剂少许，用 EGTA 标准溶液滴定至溶液由红色变为亮蓝色。

第 3.7.12 条 按本方法第 3.7.11 条的操作步骤作试剂空白试验。在用 EGTA 标准溶液滴定前，加氧化镁标准溶液 1ml，以便观察终点。

第 3.7.13 条 计算

$$CaO(\%) = \frac{C(C_{14}H_{24}N_2O_{10}) \cdot (V_2 - V_0) \cdot M(CaO)}{m \cdot \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad (3.7.13)$$

式中 $C(C_{14}H_{24}N_2O_{10})$ ——EGTA 标准溶液浓度，mol/l；

V_2 ——EGTA 标准溶液体积，ml；

V_0 ——空白试验消耗 EGTA 标准溶液体积，ml；

V_1 ——量取滤液体积, ml;

V ——滤液总体积, ml;

$M(\text{CaO}) = 0.05608 \text{ kg/mol}$;

m ——试样质量, g。

计算至 0.01%。

第八节 氧 化 镁

(I) EDTA 二钠容量法

第 3.8.1 条 本法适用于一般硅酸盐岩土、碳酸盐岩土等氧化镁的测定。

第 3.8.2 条 将测定过钙的溶液用盐酸酸比, 使氢氧化镁沉淀溶解, 加入铵盐缓冲溶液调 $\text{pH}=10.1$, 以铬黑 T 为指示剂, 用 EDTA 二钠标准溶液滴定镁。

第 3.8.3 条 主要仪器和设备
同本方法第 3.7.3 条。

第 3.8.4 条 试剂

一、刚果红试纸。

二、盐酸 (HCL) 1+1。

三、其它试剂同本方法第 3.7.4 条。

第 3.8.5 条 滴定钙后的溶液, 滴加 1+1 盐酸中和至刚果红试纸变为蓝紫色, 放置 5~10 分钟, 溶液退为无色 (若颜色不退时, 可加热 40~50℃使之退色)。

第 3.8.6 条 加入 8% 氢氧化钠溶液, 使刚果红试纸刚变红。加铵盐缓冲溶液 5ml, 铬黑 T 指示剂少许, 用 EDTA 二钠标准溶液滴定至溶液由酒红色经紫色变为蓝色。

注: 当溶液中含有微量的铜、锌、锰、铁、铝时, 用本方法第 3.7.5 条注①②③的掩蔽方法消除其干扰。

第 3.8.7 条 计算

$$\text{MgO}(\%) = \frac{C(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8) \cdot V_2 \cdot M(\text{MgO})}{m \cdot \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad (3.8.7)$$

式中 $C(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8)$ ——EDTA 二钠标准溶液浓度, mol/l;
 V_2 ——EDTA 二钠标准溶液体积, ml;
 V_1 ——量取滤液体积, ml;
 V ——滤液总体积, ml;
 $M(\text{MgO}) = 0.04030 \text{ kg/mol}$;
 m ——试样质量, g。

计算至 0.01%。

(II) CyDTA 容量法

第 3.8.8 条 本法适用于石灰石、白云石中氧化镁的测定。
 测定范围 2.50~22.00%。

第 3.8.9 条 量取脱硅后或去三氧化二物后的滤液, 以三乙醇胺掩蔽干扰元素, 用稍过量的 EGTA 标准溶液掩蔽钙, 在氨性缓冲介质中, 用酸性铬蓝 K 与萘酚绿 B 混合指示剂, 以 CyDTA 标准溶液滴定镁。

第 3.8.10 条 主要仪器和设备

同本方法第 3.7.3 条。

第 3.8.11 条 试剂

一、K—B 指示剂: 称取酸性铬蓝 K ($\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{12}\text{S}_3$, 又称酸性媒介蓝 K) 1g, 萘酚绿 B ($\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{FeN}_3\text{Na}_3\text{O}_{15}\text{S}_3$) 2g, 硫酸钾 98g, 先将硫酸钾研细, 然后将酸性铬蓝 K 和萘酚绿 B 混入, 共同研细, 贮于棕色瓶中, 置于干燥器中保存。

二、三乙醇胺 ($\text{C}_3\text{H}_{15}\text{NO}_3$) 1+4

三、铵盐缓冲溶注 (pH=10.1)

同本方法第 3.7.4 条第六款。

四、氧化镁标准溶液：

同本方法3.7.10条第五款。

五、环己烷二胺四乙酸 (CyDTA) 标准溶液 C ($C_{14}H_{22}N_2O_8$)
 $=0.0200\text{mol/l}$;

1. 配制：称取6.9270gCyDTA ($C_{14}H_{22}N_2O_8$) 置于烧杯中，加热水约 300ml，低温加热，在不断搅拌下滴加氢氧化钾至试剂溶解，冷却。移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

2. 标定：量取氧化镁标准溶液 25.0ml 3 份，分别置于锥形瓶中，加入 25ml 水，加铵盐缓冲溶液 10ml，加 K—B 指示剂少许，用 CyDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为蓝绿色。按式 3.8.11 计算 CyDTA 标准溶液浓度：

$$C(C_{14}H_{22}N_2O_8) = \frac{C(\text{MgO}) \cdot V_1}{V_2 - V_0} \quad (3.8.11)$$

式中 $C(\text{MgO})$ ——氧化镁标准溶液浓度，mol/l；

V_1 ——氧化镁标准溶液体积，ml；

$C(C_{14}H_{22}N_2O_8)$ ——CyDTA 标准溶液浓度，mol/l

V_2 ——CyDTA 标准溶液体积，ml；

V_0 ——空白试验消耗 CyDTA 标准溶液体积，ml。

计算至 0.01%。

第 3.8.12 条 量取本方法第3.5.6条脱硅后的 A 溶液或第 3.6.6 条去三氧化二物后的 B 溶液 25ml 于锥形瓶中，加入 1+4 三乙醇胺 5ml，摇匀。加入 EGTA 标准溶液，(其加入量等于滴定钙时所消耗 EGTA 标准溶液的体积并过量 0.4ml)，加铵盐缓冲溶液 10ml，K—B 指示剂少许，用 CyDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为蓝绿色。同时作试剂空白试验。

第 3.8.13 条 计算

$$\text{MgO}(\%) = \frac{C(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8) \cdot (V_2 - V_0) M(\text{MgO})}{m \cdot \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad (3.8.13)$$

式中 $C(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8)$ ——CyDTA 标准溶液浓度, mol/l;
 V_2 ——CyDTA 标准溶液体积 ml;
 V_0 ——空白试验消耗 CyDTA 标准溶液体积, ml;
 V_1 ——量取滤液体积, ml;
 V ——滤液总体积, ml;
 $M(\text{MgO}) = 0.04030\text{kg/mol}$;
 m ——试样质量, g。

计算至 0.01%。

第九节 三氧化二铁

(I) 磺基水杨酸法

第 3.9.1 条 本法适用于含三氧化二铁在 17% 以下的试样。

第 3.9.2 条 在氨性溶液 (pH=8~10) 中铁离子与磺基水杨酸生成稳定的黄色络合物, 进行比色测定。

第 3.9.3 条 主要仪器和设备

一、高温炉、电炉。

二、分析天平: 感量 0.0001g,

三、分光光度计;

四、量杯、烧杯、容量瓶、比色管、比色架管。

第 3.9.4 条 试剂

一、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1+1

二、盐酸 (HCL) 1+1

三、磺基水杨酸 ($C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$) 溶液 25%。

四、三氧化二铁标准溶液

1. 贮备溶液 (2.0000mg/ml): 称取 2.0000g 经 400℃灼烧 30 分钟的三氧化二铁 (Fe_2O_3 , 又称红色氧化铁) 于烧杯中, 加 1+1 盐酸 30ml, 加热溶解, 冷却, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液含 Fe_2O_3 2.0000mg/ml。

2. 工作溶液 (0.1000mg/ml): 量取贮备溶液 50.0ml 于 1000ml 容量瓶中, 加 1+1 盐酸 10ml, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液含 Fe_2O_3 0.1000mg/ml。

第 3.9.5 条 标准曲线的绘制

一、量取 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0ml 三氧化二铁标准溶液分别置于 50ml 比色管中。

二、于各管中加 25% 磺基水杨酸溶液 5ml, 用 1+1 氨水中 和至黄色并过量 2ml, 用水稀释至标线, 摇匀。以试剂空白作参比, 用 10mm 比色皿, 于分光光度计上, 以 450nm 波长, 或在光电比色计上用蓝色滤光片测其吸光度。

三、用吸光度为纵坐标, 三氧化二铁工作溶液的量为横坐标, 绘制标准曲线。或用一元回归方程处理计算结果。

第 3.9.6 条 试液分析

一、量取本方法 3.5.6 条脱硅后的 A 溶液 5ml 于比色管中, 用水冲洗管壁, 再按本方法; 第 3.9.5 条第二款操作。

二、以随同试样的空白作参比, 测其吸光度。从标准曲线上查出相应的三氧化二铁含量。

注 ①滤液中含锰量较高 (溶液呈棕色), 可在未加入氨水前加 0.2~1.0g 盐酸羟胺, 以消除锰的影响。

②加氨水后有氢氧化物析出, 表示磺基水杨酸用量不够, 应适当补加显色剂。

第 3.9.7 条 计算

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) = \frac{C \times 10^{-3}}{m \cdot \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad (3.9.17)$$

式中 C ——从标准曲线上查得三氧化二铁含量, mg;

V_1 ——量取滤液体积, ml;

V ——滤液总体积, ml;

m ——试样质量, g。

计算至 0.01%。

(II) EDTA 二钠容量法

第 3.9.8 条 本法适用于一般硅酸盐岩土等三氧化二铁的测定。

第 3.9.9 条 量取脱硅后的滤液, 调溶液的 $\text{pH}=1\sim 2$, 以磺基水杨酸为指示剂, 用 EDTA 二钠标准溶液滴定铁。

第 3.9.10 条 主要仪器和设备

一、电炉。

二、分析天平: 感量 0.0001g。

三、滴定管、锥形瓶、量杯、移液管等。

第 3.9.11 条 试剂

一、硝酸 (HNO_3)。

二、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1+1。

三、盐酸 ($C(\text{HCL})=0.2\text{mol/l}$): 量取浓盐酸 8.4ml 于 250ml 水中, 用水稀释至 500ml, 摇匀。

四、磺基水杨酸 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶液 5%。

五、锌标准溶液 $C(\text{Zn})=0.0250\text{mol/l}$;

按本方法第 3.7.4 条第七款配制。

六、EDTA 二钠标准溶液 $C(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8)=0.0250\text{mol/l}$;

按本方法第 3.7.4 条第八款操作

第 3.9.12 条 量取本方法第 3.5.6 条脱硅后的 A 液 25ml 于

锥形瓶中，用水稀释至 50ml。加 1ml 硝酸，加热至近沸，取下，加 5% 磺基水杨酸溶液 1ml，滴加 1+1 氨水使溶液由紫色刚变黄色，加 0.2mol/l 盐酸 2.5ml，加热至 50℃ 左右，用 EDTA 标准溶液滴定至紫色变为黄色。

注：EDTA 二钠对铁的络合反应较慢，滴定时温度应控制在 50℃ 左右为宜，温度太高终点提前到达，太低反应很慢，在整个滴定过程中应多振荡。

第 3.9.13 条 计算

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) = \frac{C(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8) \cdot V_2 \cdot M\left[\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\right]}{m \cdot \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad (3.9.13)$$

式中 $C(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8)$ ——EDTA 二钠标准溶液浓度，mol/l；

V_2 ——EDTA 二钠标准溶液体积，ml；

V_1 ——量取滤液体积，ml；

V ——滤液总体积，ml；

$$M\left[\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\right] = 0.07985\text{kg/mol}；$$

m ——试样质量，g。

计算至 0.01%。

第十节 三氧化二铝

(I) 铝试剂比色法

第 3.10.1 条 本法适用于硅酸盐岩土三氧化二铝的测定。

第 3.10.2 条 铝离子与铝试剂作用生成红色络合物。取脱硅后的适量滤液，加入缓冲溶液调 $\text{pH}=4.8$ ，用铝试剂显色进行比色测定。

第 3.10.3 条 主要仪器和设备

一、高温炉。

二、分析天平：感量 0.0001g。

三、分光光度计、酸度计。

四、铂坩埚、移液管、容量瓶、烧杯、量杯、比色管、比色架等。

第 3.10.4 条 试剂

一、盐酸 (HCl)：1+1、1+9。

二、抗坏血酸 ($C_6H_8O_6$) 溶液 10%，用时新配。

三、显色溶液

称取 0.7g 铝试剂 ($C_{22}H_{23}N_3O_9$ ，又称玫红三羧酸铵) 溶于 800ml 水中，放置 1h，加入 150g 醋酸铵 ($C_2H_7NO_2$ ，又称乙酸铵)，用盐酸调 $pH=4.8$ ，用水稀释至 1000ml，过滤，放置过夜，备用。

四、三氧化二铝标准溶液

1. 贮备溶液 (0.2000mg/ml)

先于铂坩埚内垫一薄层约 0.5g 无水碳酸钠，称取 0.2000g (经 700℃灼烧过的) 三氧化二铝 (Al_2O_3 ，又称氧化铝) 及 3g 无水碳酸钠于铂坩埚中，用铂丝拌匀后，再覆盖约 0.5g 无水碳酸钠，加盖留一缝隙。置于高温炉内，逐渐升温至 950℃恒温 1h 至熔融完全。稍冷，取出，冷却。置于烧杯中用 1+1 盐酸 50ml 浸取，洗出铂坩埚及盖，将试液移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 $Al_2O_3 0.2000mg/ml$ 。

2. 工作溶液 (0.0100mg/ml)

量取贮备溶液 50.00ml 于 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 $Al_2O_3 0.0100mg/ml$ 。

第 3.10.5 条 标准曲线的绘制

一、量取三氧化二铝工作溶液 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0ml 分别置于 50ml 比色管中。

二、于各管中加入 1+9 盐酸 0.5ml，10% 抗坏血酸 2 滴，显色液 10ml，用水稀释至标线，摇匀。放置 3h，以试剂空白作参比，用 30mm 比色皿，于分光光度计上，以 550nm 波长，或

在光电比色计上用绿色滤光片测其吸光度。

三、用吸光度为纵坐标，三氧化二铝工作溶液的含量为横坐标，绘制标准曲线。或用一元回归方程处理计算结果。

第 3.10.6 条 试液分析

一、量取本方法第 3.5.6 条脱硅后的 A 溶液 5.0ml 于 50ml 比色管中，用水冲洗管壁，稀释至 25ml，再按本方法第 3.10.5 条第二款（不加 1+9 盐酸）操作。

二、以随同试样的空白作参比，测其吸光度。从标准曲线上查出相应的三氧化二铝含量。

第 3.10.7 条 计算

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\%) = \frac{C \times 10^{-3}}{m \cdot \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad (3.10.7)$$

式中 C ——从标准曲线上查得的三氧化二铝含量，mg；

V_1 ——量取滤液体积，ml；

V ——滤液总体积，ml；

m ——试样质量，g。

计算至 0.01%。

(II) EDTA 二钠容量法

第 3.10.8 条 本法适用于一般硅酸盐岩土、碳酸盐岩土、硫酸盐岩土等三氧化二铝的测定。测定范围大于 2%。

第 3.10.9 条 滤液中加入过量的 EDTA 二钠，在 pH=6 的条件下，置于水浴上加热煮沸，与铁、铝、钛等元素络合，用锌盐标准溶液回滴守量的 EDTA 二钠再加入氟化钾进行煮沸，氟化钾将与铝、钛络合的 EDTA 二钠取代到溶液中来，再用锌盐标准溶液滴定释放出来的 EDTA 二钠。所测得的是铝、钛含量，减去钛量即得铝量。

第 3.10.10 条 主要仪器和设备

一、水浴锅。

二、分析天平：感量 0.0001g。

三、移液管、滴定管、量杯、锥形瓶等。

第 3.10.11 条 试剂

一、二甲酚橙 ($C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$ ，又称二甲酚桔黄) 溶液 0.2%，用时新配。

二、氨水 ($NH_3 \cdot H_2O$) 1+1。

三、盐酸 (HCl) 5+95。

四、氟化钾 (KF) 固体。

五、无水乙酸 ($C_2H_4O_2$)。

六、醋酸—醋酸铵缓冲溶液 (pH=6)；

称取 60g 醋酸铵 ($C_2H_7NO_2$) 溶于水中，加无水乙酸 (又称冰醋酸或冰乙酸) 2ml，用水稀释至 1000ml。用醋酸或氨水调 pH=6。

七、EDTA 二钠标准溶液， $C(C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8) = 0.0250mol/l$ ；

按本方法第 3.7.4 条第八款操作。

八、醋酸锌标准溶液 $C(C_4H_6O_4Zn) = 0.0250mol/l$ ；

1. 配制：称取 5.4875g 醋酸锌 ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) 于烧杯中，用水溶解，加无水乙酸 1~2 滴，过滤于 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

2. 标定：量取 EDTA 二钠标准溶液 25.00ml 于锥形瓶中，加 1 滴二甲酚橙溶液，滴加 1+1 氨水调节溶液呈紫色，再用 5+95 盐酸调溶液呈黄色，加 pH=6 缓冲溶液 5ml，用醋酸锌标准溶液滴定溶液至微紫色。按式 3.10.11 计算醋酸锌标准溶液的浓度：

$$C(C_4H_6O_4Zn) = \frac{C(C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8) \cdot V_1}{V_2} \quad (3.10.11)$$

式中 $C(C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8)$ ——EDTA 二钠标准溶液浓度，mol/l；

$C(C_4H_6O_4Zn)$ ——醋酸锌标准溶液浓度，mol/l；

V_1 ——EDTA 二钠标准溶液体积，ml；

V_2 ——醋酸锌标准溶液体积, ml。

第 3.10.12 条 量取按本方法第3.5.6条制备的脱硅后的 A 溶液 25ml 于锥形瓶中, 煮沸 1~2 分钟, 加 EDTA 二钠标准溶液 25.00ml, 加水至 80ml 左右, 加热 70~80℃, 加 0.2%二甲酚橙溶液 3~5 滴, 用 1+1 氨水调节溶液至紫色, 加 15ml pH=6 缓冲溶液煮沸 10 分钟, 冷却, 再加二甲酚橙溶液 3~5 滴, 用醋酸锌标准溶液滴定溶液至红紫色 (不记录消耗量)。

第 3.10.13 条 加入 2g 氟化钾, 摇匀, 煮沸 5 分钟, 再加 0.2%二甲酚橙溶液 3~5 滴, 再用醋酸锌标准溶液滴定溶液至红紫色。记录用量 (V_2)。

第 3.10.14 条 计算

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\%) = \frac{C(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}) \cdot V_2 \cdot M\left[\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3\right]}{m \cdot \frac{V_1}{V}} \times 100 \\ - (\text{TiO}_2\% \times 0.6381) \quad (3.10.14)$$

式中 $C(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn})$ ——醋酸锌标准溶液浓度, mol/l;

V_2 ——第二次滴定醋酸锌标准溶液体积, ml;

V_1 ——量取滤液体积, ml;

V ——滤液总体积, ml;

$$M\left[\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3\right] = 0.05098\text{kg/mol};$$

0.6381——二氧化钛换算为三氧化二铝的系数;

m ——试样质量, g。

计算至 0.01%。

第十一节 二氧化钛

(I) 过氧化氢光度法

第 3.11.1 条 本法适用于一般硅酸盐岩土、碳酸岩土等二

氧化钛的测定。测定范围 0.02~7.00%。

第 3.11.2 条 在 0.8~0.9mol/l 硫酸介质中，四价钛与过氧化氢生成黄色络合物，在 410nm 波长处测其吸光度。

第 3.11.3 条 主要仪器和设备

一、高温炉、电炉。

二、分析天平：感量 0.0001g。

三、分光光度计。

四、银坩埚、滴定管、移液管、烧杯、量杯、比色管、比色架等。

第 3.11.4 条 试剂

一、硫酸 (H_2SO_4) 1+1、1+5。

二、亚硝酸钠 (NaNO_2) 溶液 3%。

三、过氧化氢 (H_2O_2 ，又称双氧水) 溶液 3%。

四、氢氧化钠 (NaOH)，固体。

五、二氧化钛标准溶液：

1. 贮备溶液 (0.5000mg/ml)

称取 0.2500g 经 800℃灼烧 1h 的二氧化钛 (TiO_2 ，又称钛白) 于银坩埚中，加几滴无水乙醇润湿试样，再加 3~4g 氢氧化钠，加盖留一缝隙。置于高温炉内，逐渐升温至 700℃熔融 20 分钟取出，冷却。置于烧杯中，加 30ml 热水，待熔融物脱落后，用热水洗出坩埚及盖，加入 1+1 硫酸 50ml，盖上表皿，加热至溶液澄清，取下，冷却，移入 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 TiO_2 0.5000mg/ml。

2. 工作溶液 (0.1000mg/ml)

量取贮备溶液 100.00ml 于 500ml 容量瓶中，加 1+5 硫酸 60ml，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 TiO_2 0.1000mg/ml。

第 3.11.5 条 标准曲线的绘制

一、量取 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0ml 二氧化钛工作溶液，分别置于 50ml 比色管中，加 1+1 硫酸 20ml，3%过氧化氢 5ml，用水稀释至标线，摇匀。以

试剂空白作参比，用 20mm 比色皿，于分光光度计上，以 410nm 波长，测其吸光度。

二、用吸光度为纵坐标，二氧化钛工作溶液的含量为横坐标，绘制标准曲线。或用一元回归方程处理计算结果。

第 3.11.8 条 试液分析

一、量取本方法第 3.5.6 条脱硅后的 A 溶液 25ml 两份，分别置于两个 50ml 比色管中，向其中一份滤液中加 1+5 硫酸 15ml，在摇动中加亚硝酸钠溶液 3 滴，用水稀释至标线，摇匀。

二、于另一份滤液中加 1+5 硫酸 15ml，3% 过氧化氢 5ml，用水稀释至标线，摇匀。

用上述加亚硝酸钠的溶液作参比，用 20mm 比色皿，于分光光度计上，以 410nm 波长测其吸光度。

注 滴加亚硝酸钠溶液时，不得使其沿比色管壁流下。

第 3.11.7 条 计算

$$\text{TiO}_2(\%) = \frac{C \times 10^{-3}}{m \times \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad (3.11.7)$$

式中 C ——从标准曲线上查得的二氧化钛含量，mg；

V_1 ——量取滤液体积，ml；

V ——滤液总体积，ml；

m ——试样质量，g。

计算至 0.01%。

(II) 变色酸比色法

第 3.11.8 条 本法适用于微量钛的测定。

第 3.11.9 条 在酸性溶液 ($\text{pH}=1$) 中，变色酸与钛生成红棕色络合物。三价铁的干扰可加抗坏血酸还原消除。如铁含量大于 10mg 时，应在标准系列溶液中加入铁校正。

第 3.11.10 条 主要仪器和设备

同本方法第 3.11.3 条。

第 3.11.11 条 试剂

- 一、抗坏血酸 ($C_6H_8O_6$) 溶液 5% (用时新配);
- 二、变色酸 ($C_6H_8O_6S_2$) 溶液 5%, (用时新配);
- 三、2, 4-二硝基酚 ($C_6H_4N_2O_5$) 溶液 0.1%。
- 四、氨水 ($NH_3 \cdot H_2O$) 1+1。
- 五、盐酸 (HCl) 1+1。
- 六、二氧化钛标准溶液。

1. 贮备溶液: (含 $TiO_2 0.0500mg/ml$)。

按本方法第 3.11.4 条第五款操作。

2. 工作溶液 ($0.0100mg/ml$): 量取贮备溶液 10.0ml 于 500ml 容量瓶中, 加 1+5 硫酸溶液 60ml, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液含 $TiO_2 0.0100mg/ml$ 。

第 3.11.12 条 标准曲线的绘制

一、量取 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0ml 二氧化钛工作溶液分别置于 50ml 比色管中。

二、加入 5% 抗坏血酸溶液 5ml, 用水稀释至约 35ml, 加 0.1% 2, 4-二硝基酚指示剂 2 滴, 用 1+1 氨水中和至黄色, 用 1+1 盐酸中和至黄色, 消失并过量 5 滴。加入 5% 变色酸溶液 3ml, 用水稀释至标线, 摇匀。放置 10 分钟, 以试剂空白作参比, 用 20mm 比色皿, 于分光光度计上, 以 470nm 波长测其吸光度。

三、用吸光度为纵坐标, 二氧化钛标准溶液的含量为横坐标, 绘制标准曲线, 或用一元回归方程处理计算结果。

第 3.11.13 条 试液分析

量取本方法第 3.5.6 条脱硅后的 A 溶液 5~15ml, 置于 50ml 比色管中, 以下操作步骤同本方法第 3.11.12 条二。以试剂空白作参比, 测其吸光度。从标准曲线上查出相应的二氧化钛含量。

第 3.11.14 条 按式 3.11.7 计算二氧化钛含量。

第十二节 氧 化 锰

第 3.12.1 条 一般岩土中氧化锰的测定，采用高碘酸盐比色法。测定范围 $0.005\sim 0.300\%$ 。

第 3.12.2 条 量取脱硅后的滤液，除去氯根及其他还原物质后，在磷酸和硝酸混合溶液中，在加热条件下，用高碘酸盐将二价锰氧化为高锰酸进行比色测定。

第 3.12.3 条 主要仪器和设备

一、电炉。

二、分析天平：感量 0.0001g 。

三、分光光度计。

四、烧杯、容量瓶、移液管、比色管、比色架等。

第 3.12.4 条 试剂

一、高氯酸 (HClO_4 ，又称过氯酸)。

二、硝酸 (HNO_3)。

三、磷硝混合酸 (H_3PO_4 、 HNO_3) 1+8。

四、硫酸 (H_2SO_4) 1+1。

五、高碘酸钾 (KIO_4 ，又称过碘酸钾)。

六、锰标准溶液：

1. 贮备溶液 (1.0000mg/ml)：称取硫酸锰 ($\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) 1.5384g 于烧杯中，滴加 1+1 硫酸溶解，溶解后移入 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 $\text{Mn}1.0000\text{mg/ml}$ 。

2. 工作溶液 (0.1000mg/ml)：量取贮备溶液 50ml 于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 $\text{Mn}0.1000\text{mg/ml}$ 。

第 3.12.5 条 标准曲线的绘制

一、量取锰工作溶液 0.0 、 1.0 、 2.0 、 3.0 、 4.0 、 5.0 、 6.0 、 7.0 、 8.0 、 9.0ml 分别置于 250ml 烧杯中。

二、于各烧杯中加入 1+8 的磷硝混合酸 9ml ，高碘酸钾 $0.30\sim 0.50\text{g}$ ，用水稀释至 40ml 左右，加热煮沸 30 分钟，冷却，移入 50ml 比色管中，用水稀释至标线，摇匀。以试剂空白作参

比，用 20mm 比色皿，于分光光度计上，以 530nm 波长，或在光电比色计上，用绿色滤光片测其吸光度。

三、用吸光度为纵坐标，锰工作溶液的含量为横坐标，绘制标准曲线。或用一元回归方程处理计算结果。

第 3.12.6 条 试液分析

一、量取本方法第 3.5.6 条脱硅后的 A 溶液 25ml 于烧杯中，加硝酸 10ml，高氯酸 1~2ml 蒸至冒烟近干，按本方法第 3.12.5 条第二款操作。

二、以试剂空白作参比，测其吸光度。从标准曲线上查出相应的锰含量。

注：①带入溶液的氯离子和有机物影响显色，本法采用高氯酸冒烟除去。也可用硫酸代替。

②最后稀释用的水，应在每 1000ml 水中加硝酸 5ml，高锰酸钾 0.1g，加热煮沸数分钟，冷却，备用。

第 3.12.7 条 计算

$$\text{MnO}(\%) = \frac{C \times 10^{-3}}{m \times \frac{V_1}{V}} \times 1.2912 \times 100 \quad (3.12.7)$$

式中 C ——从标准曲线上查得的氧化锰含量，mg；

V_1 ——量取滤液体积，ml；

V ——滤液总体积，ml；

1.2912——锰换算成氧化锰的系数；

m ——试样质量，g。

计算至 0.01%。

第十三节 五氧化二磷

(I) 钼蓝光度法

第 3.13.1 条 本法适用于一般硅酸盐岩土、碳酸盐岩土等五氧化二磷的测定。测定范围 0.001~0.200%。

第 3.13.2 条 试样经高温灼烧、用盐酸、氢溴酸和高氯酸分解，在约 0.5mol/l 的盐酸介质中，以盐酸羟胺和抗坏血酸作还原剂，将生成的磷钼杂多酸还原为磷钼蓝。于分光光度计上，以 680nm 波长测其吸光度。

第 3.13.3 条 主要仪器和设备

- 一、烘箱、电炉、水浴锅。
- 二、分析天平：感量 0.0001g 。
- 三、分光光度计。
- 四、容量瓶、移液管、比色管、比色架等。

第 3.13.4 条 试剂

- 一、盐酸 (HCl) $1+4$ 。
- 二、氢溴酸 (HBr ，又称溴氢酸)。
- 三、高氯酸 (HClO_4 ，又称过氯酸)。
- 四、盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ，又称盐酸胍) 溶液 4% 。
- 五、抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 溶液 1% 。
- 六、柠檬酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，又称柠檬酸三钠) 溶液 1.5% 。
- 七、钼酸铵 [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$] 溶液 1.5% 。
- 八、磷标准溶液：

1. 贮备溶液 (0.1000mg/ml)：称取 0.4394g 经 105°C 烘干的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 于烧杯中，加 50ml 水溶解，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 $\text{P}0.1\text{mg/ml}$ 。

2. 工作溶液 (0.0100mg/ml)：量取 100.0ml 上述磷标准溶液于 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 $\text{P}0.0100\text{mg/ml}$ 。

第 3.13.5 条 标准曲线的绘制

- 一、根据试样含磷量，取不同的磷工作溶液于一组 50ml 比色管中。
- 二、分别加水至 20ml ，加 $1+4$ 盐酸 10ml ， 4% 盐酸羟胺溶

液 4ml, 1%抗坏血酸溶液 4ml, 摇匀。加入 1.5%柠檬酸钠溶液 5ml, 摇匀。加入 1.5%钼酸铵溶液 5ml, 摇匀。置于沸水浴上加热 5 分钟取下, 冷却, 用水稀释至标线, 摇匀。以试剂空白作参比, 用 20mm 比色皿, 于分光光度计上, 以 680nm 波长测其吸光度。

三、以吸光度为纵坐标, 磷工作溶液的含量为横坐标绘制标准曲线。或用一元回归方程处理计算结果。

第 3.13.6 条 试样分析

一、称取 1.000g 经 105~110℃烘干的试样于瓷坩埚中, 移入高温炉内逐渐升温至 950℃并保持 30 分钟, 取出, 冷却。将试样移入烧杯中, 加水润湿, 随同试样作空白。

二、加入盐酸 10ml, 氢溴酸 1ml, 高氯酸 5ml, 加热蒸发至冒白烟, 继续蒸发至溶液剩下 1ml 左右, 取下, 冷却。加入热水 30~40ml, 加热至沸, 溶解盐类, 取下, 冷却, 移入 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

三、将上述试液干过滤, 根据试样的含磷量, 量取适量试液于 50ml 比色管中, 按本方法第 3.13.5 条第二款操作。以试剂空白作参比, 测其吸光度。从标准曲线上查出相应的磷含量。

注: 在试液制备的蒸发中, 不得蒸发至干, 以免形成磷酸钙沉淀。

第 3.13.7 条 计算

$$P_2O_5(\%) = \frac{C \times 10^{-3}}{m \cdot \frac{V_1}{V}} \times 2.2914 \times 100 \quad (3.13.7)$$

式中 C ——从标准曲线上查得的磷含量, mg;

V_1 ——量取滤液体积, ml;

V ——滤液总体积, ml;

2.2914——磷换算为五氧化二磷的系数;

m ——试样质量, g。

计算至 0.01%。

(II) 钼酸喹啉容量法

第 3.13.8 条 本法适用于各种岩土中磷的测定。

第 3.13.9 条 在酸性介质中磷酸根与钼酸喹啉形成大分子的磷钼喹啉沉淀，将沉淀溶于过量的氢氧化钠标准溶液中，用盐酸标准溶液回滴过量的碱。

第 3.13.10 条 主要仪器和设备

一、电炉。

二、分析天平：感量 0.0001g。

三、滴定管、容量瓶、烧杯、量杯、滤纸、玻璃棒、脱脂棉、漏斗、漏斗架等。

第 3.13.11 条 试剂

一、硝酸 (HNO_3) 1+1。

二、喹钼柠酮试剂：

1. 称取 70g 钼酸钠 ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，溶于 150ml 水中 (溶液 1)；

2. 称取 60g 柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶于 85ml 浓硝酸和 150ml 水的混合溶液中，冷却 (溶液 2)；

3. 在不断搅拌下，慢慢地将溶液 1 注入溶液 2 中 (溶液 3)；

4. 量取喹啉 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ，又称苯并吡啶) 5ml 溶于 35ml 浓硝酸和 100ml 水混合的溶液中 (溶液 4)。

缓缓地将溶液 4 注入溶液 3 中，混匀后在暗处放置 24h，过滤，滤液中加入 280ml 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ，又称二甲酮)，用水稀释至 1000ml，摇匀，贮于聚乙烯瓶中，放置暗处备用。

注：此试剂每 20ml 可沉淀约 7mgP 或 16mg P_2O_5 。

三、混合指示剂

1. 百里香酚蓝 0.1%。

称取 0.1g 百里香酚蓝 ($\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$ ，又称麝香草酚蓝) 于烧杯中，加入 0.3mol/l 氢氧化钠溶液 0.8ml，用 50% 乙醇溶液稀释至 100ml。

2. 酚酞 0.1%乙醇溶液

称取 0.1 酚酞 ($C_{20}H_{14}O_4$) 溶于 100ml 乙醇中。

将 3 体积 0.1%百里香酚蓝溶液与 2 体积 0.1%酚酞溶液混合。

四、氢氧化钠标准溶液, $C(NaOH) = 0.3mol/l$

1. 配制: 称取 12g 氢氧化钠于烧杯中, 用煮沸冷却后的水溶解, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

2. 标定: 按本方法第 3.5.20 条第八款操作。

五、盐酸标准溶液, $C(HCl) = 0.2mol/l$

1. 配制: 量取浓盐酸 16.7ml 于 500ml 水中, 用水稀释至 1000ml, 摇匀。

2. 标定: 称取 0.1000g 经 180℃烘干 2h 的无水碳酸钠三份, 分别置于锥形瓶内, 加入 40~50ml 煮沸冷却水使其溶解, 加甲基橙指示剂 2~3 滴, 用盐酸标准溶液滴定溶液由黄色变为橙红色为止。按式 3.13.11 计算盐酸标准溶液的浓度:

$$C(HCl) = \frac{m}{V \cdot M(Na_2CO_3)} \quad (3.13.11)$$

式中 $C(HCl)$ ——盐酸标准溶液的浓度, mol/l;

m ——无水碳酸钠的质量, g;

V ——盐酸标准溶液的体积, ml;

$M(Na_2CO_3) = 0.106kg/mol$ 。

第 3.13.12 条 量取按本方法第 3.5.6 条制备的脱硅后的 A 溶液 25ml 于烧杯中, 加 1+1 硝酸 10ml, 加水 50ml, 加热至近沸, 加入 30ml 喹钼柠酮试剂, 盖上表面皿, 煮沸 1 分钟, 取下, 冷却。

第 3.13.13 条 用中性定量滤纸过滤, 沉淀用水淋洗 4~5 次后, 取数滴滤液于表面皿中, 加入混合指示剂 1 滴, 0.3mol/l 氢氧化钠标准溶液 1 滴, 若呈紫色, 说明沉淀已洗至中性。若紫色消失应再淋洗沉淀, 直至中性为止。

第 3.13.14 条 将沉淀及滤纸移入原烧杯中, 用 50ml 水冲

洗漏斗，将洗液注入原烧杯中，用玻璃棒将沉淀搅匀，用滴定管滴加 0.3mol/l 氢氧化钠标准溶液至沉淀完全溶解并过量 10ml ，记下加入的总体积 (V_1)，并加混合指示剂 10 滴，用 0.2mol/l 盐酸标准溶液滴定溶液由紫色经灰蓝色转变为黄色。记录体积 (V_2)。

第 3.13.15 条 按本方法第 3.13.12 条～第 3.13.14 条做空白试验。

第 3.13.16 条 计算

$$\text{P}_2\text{O}_5 (\%) =$$

$$\frac{[C(\text{NaOH})(V_1 - V_4) - C(\text{HCl})(V_2 - V_5)] \cdot M\left[\frac{1}{52}\text{P}_2\text{O}_5\right]}{m \cdot V_3/V} \times 100$$

式中 $C(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准溶液浓度， mol/l ；

$C(\text{HCl})$ ——盐酸标准溶液浓度， mol/l ；

V_1 ——氢氧化钠标准溶液体积， ml ；

V_2 ——盐酸标准溶液体积， ml ；

V_3 ——量取滤液体积， ml ；

V_4 ——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液体积， ml ；

V_5 ——空白试验消耗盐酸标准溶液体积， ml ；

V ——滤液总体积， ml ；

$$M\left(\frac{1}{52}\text{P}_2\text{O}_5\right) = 0.00273\text{kg/mol}；$$

m ——试样质量， g 。

计算至 0.01% 。

第十四节 氧化钾、氧化钠

第 3.14.1 条 一般岩土中氧化钾、氧化钠的测定，采用火焰光度法。

第 3.14.2 条 用硫酸和氢氟酸分解试样，加热驱尽氢氟酸

和硫酸后，以水提取，用火焰光度法测定氧化钾和氧化钠的含量。

第 3.14.3 条 主要仪器和设备

- 一、烘箱、电热板。
- 二、分析天平：感量 0.0001g。
- 三、火焰光度计。
- 四、容量瓶、量杯等。

第 3.14.4 条 试剂

- 一、硫酸 (H_2SO_4)。
- 二、氢氟酸 (HF)。
- 三、氧化钾、氧化钠标准溶液

1. 氧化钾贮备溶液 (1.0mg/ml)

称取 1.5829g 经 105℃ 烘干 4~6h 的氯化钾 (KCl) 于烧杯中，用水溶解后，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 K_2O 1.0mg/ml。

2. 氧化钠贮备溶液 (1.0000mg/ml)

称取 1.8859g 经 105℃ 烘干 4~6h 的氯化钠 (NaCl) 于烧杯中，用水溶解后，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 Na_2O 1.0000mg/ml。

3. 工作溶液 (0.5000mg/ml)：将氧化钾和氧化钠的贮备溶液等体积混合，此混合溶液含 K_2O 、 Na_2O 0.5000mg/ml。

第 3.14.5 条 标准曲线的绘制

一、量取氧化钾、氧化钠工作溶液 0.0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、35.0、40.0、50.0ml，分别置于 250ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。上述溶液每毫升含氧化钾、氧化钠各为 0.00、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.10mg。

二、在火焰光度计上，按仪器使用说明书，以每毫升含 0.00、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.10mg 的氧化钾、氧化钠工作溶液喷入火焰，记下检流计读数

(吸光度)。

三、以检流计读数 (吸光度) 为纵坐标, 氧化钾、氧化钠工作溶液的浓度为横坐标, 绘制标准曲线。或用一元回归方程处理计算结果。

第 3.14.6 条 试样分析

一、称取 $0.1000 \sim 0.5000\text{g}$ 经 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干的试样于铂坩埚中, 用水润湿, 加入硫酸 0.5ml 、氢氟酸 $20 \sim 25\text{ml}$, 于电热板上加热蒸发至近干, 然后升高温度至不再出现白烟为止。取下, 冷却。加水 25ml , 低温加热使可溶盐类溶解, 将溶液连同残渣移入 250ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

二、澄清后, 吸取上部清液 (或干过滤的滤液), 在火焰光度计上按仪器使用说明书进行测定, 记下检流计读数 (吸光度), 从标准曲线上查出相应的氧化钾, 氧化钠的浓度。

注: 试样中, 氧化钾、氧化钠含量高时, 应减少称样量或稀释后进行测定或根据试样含量选定相适应的浓度曲线。

第 3.14.7 条 计算

$$\text{K}_2\text{O}(\%) = \frac{C_1 \cdot V \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad (3.14.7-1)$$

$$\text{NaO}(\%) = \frac{C_2 \cdot V \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad (3.14.7-2)$$

式中 C_1 ——从标准曲线上查得的氧化钾浓度 mg/ml ;

C_2 ——从标准曲线上查得的氧化钠浓度 mg/ml ;

V ——试液总体积, ml ;

m ——试样质量, g ;

计算至 0.01% 。

第十五节 酸不溶物

第 3.15.1 条 碳酸盐岩土、硫酸盐岩土等酸不溶物的测定, 采用质量法。

第 3.15.2 条 试样用盐酸溶解, 残渣在 950°C 灼烧至恒量

即酸不溶物。

第 3.15.3 条 主要仪器和设备

一、高温炉、电炉。

二、分析天平：感量 0.0001g。

三、干燥器、容量瓶、瓷坩埚、滤纸、漏斗、漏斗架等。

第 3.15.4 条 试剂

一、盐酸 (HCl) 溶液 1%。

二、硝酸银 (AgNO_3) 溶液 1%。

三、盐酸溶液, $C(\text{HCl}) = 2\text{mol/l}$ 。

量取 167ml 浓盐酸于 500ml 水中, 用水稀释至 1000ml, 摇匀。

第 3.15.5 条 称取 1.0000g 经 105~110℃ 烘干的试样于烧杯中, 加 2mol/l 盐酸溶液 50ml, 盖上表面皿, 加热微沸 1h, 加入 100ml 热水, 趁热用中速定量滤纸过滤, 先用 1% 盐酸淋洗数次, 再用热水洗至无氯离子 (用 1% 硝酸银检查无乳白色沉淀)。滤液承接于 250ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 此液为 C 溶液。供测定三氧化硫、氧化钙、氧化镁、三氧化二铝、三氧化二铁用。

注 ①为防止硫酸钙析出, 必然趁热过滤, 过滤前体积不能小于 150ml。应用热稀盐酸淋洗残渣数次后再用热水洗涤。

②煮沸时间和最后剩余体积必须严格控制。体积小于 30ml 应加水补充。

③酸不溶物大于 3% 时, 应将试样用碱熔融后测定二氧化硅, 不再测定酸不溶物。

第 3.15.6 条 计算

$$\text{酸不溶物 (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (3.15.6)$$

式中 m_1 ——灼烧后酸不溶物和坩埚质量, g;

m_2 ——坩埚质量, g;

m ——试样质量, g。

计算至 0.01%。

第十六节 三氧化硫

第 3.18.1 条 硫酸盐岩土三氧化硫的测定，采用质量法。

第 3.18.2 条 试样用盐酸分解，其可溶性硫酸根与氯化钡作用，生成硫酸钡沉淀，经灼烧测得三氧化硫的含量。

第 3.18.3 条 主要仪器和设备

一、高温炉、电炉。

二、分析天平：0.0001g。

三、干燥器、移液管、量杯、瓷坩埚、滤纸、漏斗、漏斗架等。

第 3.18.4 条 试剂

一、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1+1。

二、盐酸 (HCl) 1+1。

三、氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶液 10%。

四、甲基红 ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2$) 乙醇溶液 0.1%。

五、硝酸银 (AgNO_3) 溶液 1%。

第 3.18.5 条 量取按本方法第3.15.5条制备的酸不溶物 *C* 溶液 50ml 于烧杯中，加水至 200ml 左右，加甲基红指示剂 3~5 滴，滴加 1+1 氨水调溶液至黄色，加入 1+1 盐酸 10ml 加热至沸。

第 3.18.6 条 在不断搅拌下滴加 10% 氯化钡溶液 15ml，继续煮沸 3~5 分钟，在 60~70℃ 静置 3h，用中速定量滤纸过滤，以热水淋洗沉淀至无氯离子（用 1% 硝酸银检查无乳白色沉淀）。

第 3.18.7 条 将沉淀及滤纸一起移入已知质量的瓷坩埚中，半开坩埚盖，干燥，灰化。在 800℃ 高温炉中灼烧 30 分钟，取下，置于干燥器中，冷却，称量。再灼烧 30 分钟，称量，直至恒量。

注：应在滤纸完全灰化后，才能高温灼烧沉淀，否则硫酸钡可能部分被还原（沉淀为黄色），造成结果偏低，遇此情况可加入数滴硫酸将沉淀润湿，过剩的硫酸加热除去，然后重新灼烧。

第 3.16.8 条 计算

$$\text{SO}_3(\%) = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.343}{m \cdot \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad (3.16.8)$$

式中 m_1 ——灼烧后残渣及坩埚质量, g;

m_2 ——坩埚质量, g;

V_1 ——量取酸不溶物体积, ml;

0.343——硫酸钡换算为三氧化硫的系数;

m ——试样质量, g。

计算至 0.01%。

第十七节 二氧化碳

第 3.17.1 条 碳酸盐岩石的二氧化碳测定, 采用容量法。

第 3.17.2 条 用硫酸溶液分解试样, 过量的酸用酚酞作指示剂, 以氢氧化钠标准溶液滴定, 求二氧化碳含量。

第 3.17.3 条 主要仪器和设备

一、烘箱、水浴锅。

二、分析天平: 感量 0.0001g。

三、移液管、滴定管、具塞锥形瓶等。

第 3.17.4 条 试剂

一、硫酸溶液, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1\text{mol/l}$ 。

量取浓硫酸 (H_2SO_4) 5.6ml 于 500ml 水中, 用水稀释至 1000ml。

二、酚酞 ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$) 乙醇溶液 1%。

三、氢氧化钠标准溶液 $C(\text{NaOH}) = 0.0500\text{mol/l}$ 。

按本方法第 3.5.20 条第八款操作。

第 3.17.5 条 称取 0.2000g 经 105~110℃烘干的试样三份, 分别置于 250ml 具塞锥形瓶中, 用滴定管各加 0.1mol/l 硫酸溶液 40.00ml。

第 3.17.6 条 加塞振荡使试样溶解, 将锥形瓶置于 80℃左

右的水浴锅上加热 30 分钟。

第 3.17.7 条 取下锥形瓶冷却 30 分钟，用水冲洗瓶壁，加酚酞指示剂 3~5 滴，用氢氧化钠标准溶液中和至溶液由无色变为淡红色（保持 1 分钟不褪色）。

注：用氢氧化钠滴定时，当开始滴入 1 滴氢氧化钠，溶液就呈现稳定的粉红色，这表明溶解试样所加的酸量不足。应适当增加硫酸溶液的用量，另取试样重做。

第 3.17.8 条 按本方法第 3.17.5 条~第 3.17.7 条操作步骤进行空白试验。

第 3.17.9 条 计算

$$\begin{aligned} & \text{CO}_2 (\%) \\ &= \frac{C(\text{NaOH}) \cdot (V_0 - V) \times M(\frac{1}{2} \text{CO}_2)}{m} \times 100 (3.17.9) \end{aligned}$$

式中 $C(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/l；

V_0 ——空白消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

V ——测定试样消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

$M(\frac{1}{2} \text{CO}_2) = 0.022 \text{ kg/mol}$ ；

m ——试样质量，g。

计算至 0.01%。

第四章 阳离子交换量

第一节 试样制备

第 4.1.1 条 阳离子交换量是土对溶液中的阳离子交换吸附性能强弱的指标，以每 100g 试样所能交换吸附铵或氢离子物质的量 $[\text{mmol} \cdot (\text{NH}^+)/100\text{g 干土}]$ 表示。

第 4.1.2 条 小于 $2\mu\text{m}$ 粒组的分离制备按本方法第二章第二节操作。

第 4.1.3 条 风干土制备按本方法第二章第一节操作。

第二节 阳离子交换量

(I) EDTA 铵盐速测法

第 4.2.1 条 本法适用于中性、酸性和含碳酸盐土的阳离子量的测定。

第 4.2.2 条 以 EDTA 铵盐混合溶液为交换剂，在适宜的 pH 条件下，这种交换络合剂可与土中阳离子进行交换，形成稳定性较大的络合物、铵质土，再用 95% 乙醇洗去过剩的铵盐，用蒸馏法分析交换量。对于酸性土的交换液，同时可作为交换性盐基组成的试液用（碳酸盐土则不能测定盐基）。

第 4.2.3 条 主要仪器和设备

一、离心机：4000r/min。

二、蒸馏装置：如图 4.2.9 所示。

三、分析天平：感量 0.0001g。

天平：感量 0.01g。

四、橡皮头玻璃棒、滴定管、烧杯、锥形瓶等。

第 4.2.4 条 试剂

一、EDTA 铵盐溶液

称取 77.08g 醋酸铵 ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$) 和 1.461g EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ 乙二胺四乙酸), 用水溶解并稀释至 1000ml, 用醋酸或氨水调节酸度, pH 值 7.0 适用于酸性、中性土; pH 值 8.5 适用于碳酸盐土。

二、纳氏试剂

1. 称取 29.13g 氢氧化钾溶于 100ml 水中。

2. 称取 5.00g 碘化钾溶于 12.50ml 水中, 加入碘化汞 (约 8.0g) 使溶液呈饱和状态。

3. 将 1 与 2 溶液混合即为纳氏试剂。

三、混合指示剂

1. 甲基红乙醇溶液 0.1%, 称取 0.1g 甲基红 ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$), 用 95% 乙醇溶解并稀释至 100ml。

2. 溴甲酚绿乙醇溶液 0.1%, 称取 0.1g 溴甲酚绿 ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$ 又称溴甲酚蓝), 用 95% 乙醇溶解并稀释至 100ml。

3. 将 1 与 2 溶液按 1+5 混合。

四、硼酸溶液 2%

称取 20.0g 硼酸 (H_3BO_3) 用热水 (60℃) 溶解, 冷却, 加入 5ml 混合指示剂, 用水稀释至 1000ml。用稀盐酸或稀氢氧化钠调节溶液刚呈紫色 (pH=4.5)。

五、甲基橙 ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ 又称金莲橙 D) 溶液 0.1%。

六、乙醇溶液 95%。

七、丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) 或苯 (C_6H_6)。

八、氧化镁 (MgO) 固体。

九、液体石蜡 (又称液体凡士林)。

十、盐酸标准溶液 $C(\text{HCl}) = 0.02\text{mol/l}$ 。

1. 配制: 量取浓盐酸 1.7ml 于 1000ml 水中, 摇匀。

2. 标定:

按本方法第 3.13.11 条第五款操作。

第 4.2.5 条 称取 0.500~1.000g 通过 0.25mm 筛孔的风干

土，放入 100ml 离心管中，沿管壁加入少量 EDTA 铵盐溶液，用橡皮头玻璃棒搅拌成糊状，再加 EDTA 铵盐溶液 70~80ml，搅拌 1 分钟，洗净橡皮头玻璃棒。

第 4.2.6 条 将离心管放入离心机中（注意对称平衡），在 3000~5000r/min 的转速下，离心 5 分钟左右。将离心管上部清液收集在 250ml 容量瓶中，用 EDTA 铵盐溶液稀至标线。此液为 D 溶液，供酸性及中性土测定盐基组成用。

注：碳酸盐土应用 EDTA 铵盐溶液（pH=8.5）提取 2~3 次。

第 4.2.7 条 于离心管中加 95% 乙醇溶液 50ml，搅拌，离心，洗去剩余铵盐，淋洗两次至无铵离子。在洗涤过程中，离心后的溶液出现浑浊，应加 40ml 丙酮或苯，搅拌，离心洗涤。

注：检查铵离子的方法：取数滴淋洗液放在白瓷比色板的孔穴中，立即加 1 滴纳氏试剂，如无黄色产生，表示无铵离子。并用乙醇作空白对照。

第 4.2.8 条 洗净铵盐后，将离心管口向下，用水冲洗离心管外壁沾附的铵盐，然后往离心管中加入少量的水，搅拌成糊状，用水把泥浆洗入开氏瓶中，洗入水的体积控制在 80~90ml。

第 4.2.9 条 蒸馏前往开氏瓶内加 2ml 液体石蜡和 1g 左右经 600℃灼烧 2h 的氧化镁，按图 4.2.9 立即把开氏瓶装上。在冷凝管下端放一只盛有 25ml 2% 硼酸溶液的锥形瓶作为吸收氨的承接瓶（管口应插在液面以下）。检查各接头不漏气后，

接通冷凝管的冷却水，将蒸气发生器内的水预先加热至沸，随后摇动开氏瓶内的溶液使其混合均匀。打开开氏瓶下的电炉，蒸馏约 20 分钟，用纳氏试剂检查无黄色产生，即表示蒸馏完毕。

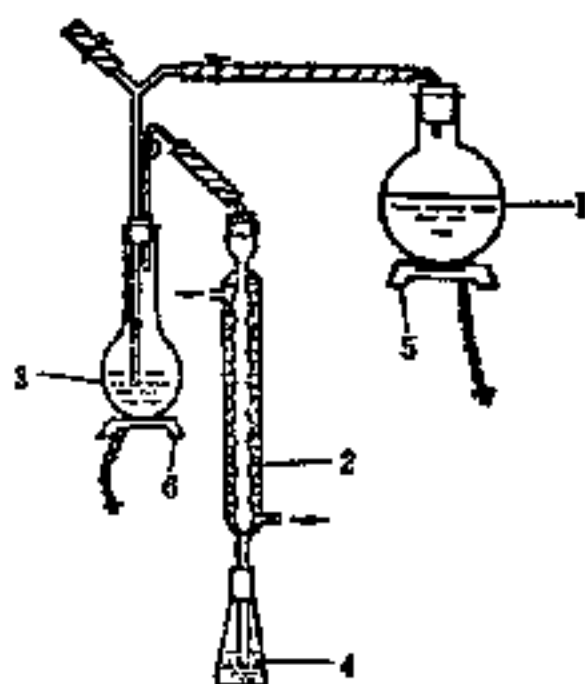


图 4.2.9 蒸馏装置示意图

1—蒸气发生器；2—冷凝箱；
3—开氏瓶；4—吸收瓶；5，6—电炉。

先取下吸收氨的锥形瓶，后停止通蒸气，以免发生溶液倒吸现象。

第 4.2.10 条 向吸收过氨的硼酸溶液中，加入混合指示剂 3~5 滴，用盐酸标准溶液滴定至溶液由兰色变为微紫红色，记下盐酸溶液体积 (V)。

第 4.2.11 条 按本方法第 4.2.9 条~第 4.2.10 条的操作步骤以蒸馏水作空白试验，记下盐酸标准溶液的体积 (V_0)。

第 4.2.12 条 计算

阳离子交换量 $\text{mmol} \cdot (\text{NH}_4^+) / 100\text{g}$ 干土

$$= \frac{C(\text{HCl}) \cdot (V - V_0) \cdot (1 + W)}{m} \times 100 \quad (4.2.12)$$

式中 $C(\text{HCl})$ ——盐酸标准溶液浓度， mol/l ；

V ——滴定试样时消耗盐酸标准溶液体积， ml ；

V_0 ——空白试验消耗盐酸标准溶液体积， ml ；

W ——风干土含水量，以小数计；

m ——风干土质量， g 。

计算至 $0.01\text{mmol} \cdot (\text{NH}_4^+) / 100\text{g}$ 干土。

(II) 醋 酸 铵 法

第 4.2.13 条 本法适用于中性和酸性土阳离子交换量的测定

第 4.2.14 条 主要仪器和设备

一、蒸馏装置：如图 4.2.9。

二、天平：感量 0.01g 。

三、烧杯、锥形瓶、漏斗、表面皿、滤纸、漏斗架等。

第 4.2.15 条 试剂

一、醋酸铵溶液 $C(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2) = 1\text{mol/l}$ 。

称取 77.08g 醋酸铵 ($\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2$)，用水溶解并稀释至 1000ml ，用氨水或醋酸调 $\text{pH}=7$ 。

二、K—B 指示剂

按本方法第 3.8.11 条第一款操作。

三、铵盐缓冲溶液 ($\text{pH}=10.1$)

按本方法第 3.7.4 条第六款操作。

四、盐酸标准溶液 $C(\text{HCl})=0.0500\text{mol/l}$

1. 配制：量取浓盐酸 4.2ml 于 500ml 水中，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀；

2. 标定：按本方法第 3.13.11 条第五款操作。

第 4.2.16 条 称取 2.00~4.00g (通过 0.25mm 筛孔的) 风干土样二份，分别置于烧杯中，加入 100~150ml 醋酸铵溶液，搅拌，浸泡一昼夜 (或在振荡器上振荡 30 分钟)。

第 4.2.17 条 过滤，用醋酸铵溶液少量多次反复淋洗，至无钙离子为止。(取少量滤液，加铵盐缓冲溶液调 $\text{pH}=10.1$ ，加入少量 K—B 指示剂，溶液呈蓝色，表示无钙离子)。若是氢质试样，应淋洗至溶液的 $\text{pH}=7$ 。

第 4.2.18 条 过滤，淋洗土样的醋酸铵溶液，应承接于 500ml 容量瓶中，淋洗至滤液无钙离子后用醋酸铵溶液稀释至标线，摇匀。此溶液为 E 溶液，供测定交换性盐基用。

第 4.2.19 条 用 95% 乙醇溶液淋洗至无铵离子 (用纳氏试剂检验，不显黄色)。洗涤过程中若发现滤液浑浊，应用丙酮或苯淋洗。将洗净的试样连同滤纸，放入开氏瓶中待蒸馏。

第 4.2.20 条 按本方法第 4.2.9 条~第 4.2.11 条操作步骤进行蒸馏，滴定。

第 4.2.21 条 按本方法式 4.2.12 计算阳离子交换量。

(II) 草酸铵—氯化铵法

第 4.2.22 条 本法适用于有机质含量在 5% 以下的碳酸盐土阳离子交换量的测定。

第 4.2.23 条 主要仪器和设备

一、蒸馏装置：如图 4.2.9。

二、振荡器。

三、天平：感量 0.01g。

四、移液管，具塞锥形瓶、容量瓶、漏斗、漏斗架、滤纸等。

第 4.2.24 条 试剂

一、硼酸 (H_3BO_3) 溶液 2%

按本方法第 4.2.4 条第四款配制。

二、混合指示剂

按本方法第 4.2.4 条第二款配制。

三、氢氧化钠 (NaOH) 溶液 8%。

四、草酸铵 [$C(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4) = 0.025\text{mol/l}$] 一氯化铵 [$\text{CNH}_4\text{Cl} = 0.025\text{mol/l}$] 溶液 ($\text{pH}=7$)

称取 3.55g 草酸铵 ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 及 1.34g 氯化铵 (NH_4Cl) 于烧杯中，用水溶解，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线。用稀盐酸或氨水调 $\text{pH}=7$ 。

五、盐酸标准溶液 $C(\text{HCl}) = 0.0200\text{mol/l}$

按本方法第 4.2.4 条第十款配制；

第 4.2.25 条 称取 10.00g 通过 0.5mm 筛孔的风干土样，置于具塞锥形瓶中。加入草酸铵一氯化铵溶液 125ml，塞好瓶塞在振荡器上振荡 10 分钟，用滤纸干过滤或离心分离。

第 4.2.26 条 量取滤液 50ml，按图 4.2.9 安装蒸馏装置，按本方法第 4.2.9~第 4.2.10 条蒸馏、滴定。记下盐酸标准溶液体积 (V_1)。

第 4.2.27 条 量取草酸铵一氯化铵溶液 50ml，在与上述滤液相同条件下蒸馏、滴定。记下盐酸标准溶液体积 (V_2)。

第 4.2.28 条 计算

阳离子交换量 $\text{mmol} \cdot (\text{NH}_4^+) / 100\text{g}$ 干土

$$= \frac{C(\text{HCl}) \cdot (V_2 - V_1) \cdot (1 + W)}{m \cdot \frac{V_0}{V}} \times 100$$

式中 $C(\text{HCl})$ ——盐酸标准溶液浓度, ml/l ;
 V_1 ——测定滤液时消耗盐酸标准溶液体积, ml ;
 V_2 ——测定草酸铵—氯化铵溶液时消耗;
 V_0 ——量取滤液体积, ml ;
 V ——滤液总体积, ml ;
 W ——风干土含水量, 以小数计;
 m ——风干土质量, g 。

计算至 $0.01\text{mmol} \cdot (\text{NH}_4^+)/100\text{g}$ 干土。

第三节 交换性钙镁离子

第 4.3.1 条 中性和酸性土交换性钙镁的测定, 采用 **EDTA** 二钠容量法

第 4.3.2 条 取制备试液, 用酸性铬蓝 **K** 与萘酚绿 **B** 混合剂为指示剂, 在 $\text{pH}=10.1$ 的条件下, 测定钙镁含量, 在 $\text{pH}=12$ 时, 测定钙。用钙镁含量减去钙量, 求得镁量。

第 4.3.3 条 主要仪器和设备

- 一、烘箱、电热板。
- 二、分析天平、感量 0.0001g 。
- 三、移液管、滴定管、锥形瓶、烧杯等。

第 4.3.4 条 试剂

- 一、盐酸 (HCl), $1+3$ 。
- 二、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), $1+1$ 。
- 三、铵盐缓冲溶液 ($\text{pH}=10.1$)。

按本方法第 3.7.4 条第六款配制;

四、**K—B** 指示剂

按本方法第 3.8.11 条第一款配制。

五、氢氧化钠 (NaOH) 溶液 8% 。

六、**EDTA** 二钠标准溶液 $C(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8) = 0.0250\text{mol/l}$ 。

按本方法第 3.7.4 条第八款配制。

第 4.3.5 条 量取按本方法第 4.2.18 条配制的 E 溶液 25ml 两份，分别于烧杯中，置于电热板上蒸干，向蒸干残渣中各加 1+3 盐酸溶液 5 滴使残渣溶解，用少量水洗净烧杯内壁，然后用水稀释至 25ml。供测定钙、镁用。

第 4.3.6 条 取一份制备试液加 1+1 氨水调 pH=10（用 pH 试纸检查），再加铵盐缓冲溶液（pH=10.1）5ml，加 K—B 指示剂少许，用 EDTA 二钠标准溶液滴定，溶液由酒红色经紫色变为蓝色，记录体积（ V_2 ）。

第 4.3.7 条 将另一份试液用 8% 氢氧化钠溶液调 pH=12~13，加 K—B 指示剂少许。用 EDTA 二钠标准溶液滴定，溶液由酒红色经紫色变为蓝色，记录体积（ V_1 ）。

第 4.3.8 条 计算

交换性钙离子 mmol·(NH₄⁺)/100g 干土

$$= \frac{C(C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8) \cdot V_1 \cdot (1+W)}{m \cdot \frac{V_0}{V}} \times 100 \quad (4.3.8-1)$$

交换性镁离子 mmol·(NH₄⁺)/100g 干土

$$= \frac{C(C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8) \cdot (V_2 - V_1)(1+W)}{m \cdot \frac{V_3}{V}} \times 100 \quad (4.3.8-2)$$

式中 $C(C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8)$ ——EDTA 二钠标准溶液浓度，mol/l；

V_1 ——滴定钙时消耗 EDTA 二钠标准溶液体积，ml；

V_2 ——滴定钙镁含量时消耗 EDTA 二钠标准溶液体积，ml；

V_3 ——量取醋酸铵滤液体积，ml；

V ——醋酸铵滤液总体积，ml；

W ——风干土含水量，以小数计；

m ——风干土质量，g。

每 mol 的钙或镁离子相当于 2mol 的氢离子。计算至 0.01mmol (NH₄⁺) /100g 干土。

第四节 交换性钾钠离子

第 4.4.1 条 中性和酸性土交换性钾钠的测定, 采用火焰光度法。

第 4.4.2 条 用 1mol/l 醋酸铵溶液交换的土壤浸出液, 直接在火焰光度计上测定钾和钠。从标准曲线上查出相应的含量。

第 4.4.3 条 主要仪器和设备

一、火焰光度计。

二、烘箱、高温炉。

三、容量瓶、塑料瓶、烧杯等。

第 4.4.4 条 试剂

一、钠标准溶液 (0.1000mg/ml)

称取 0.2542g 经 105℃ 烘干 4~6h 的氯化钠 (NaCl) 于烧杯中, 用 1mol/l 醋酸铵溶液溶解, 移入 1000ml 容量瓶中, 用 1mol/l 醋酸铵溶液稀释至标线, 摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液含 Na0.1000mg/ml。

二、钾标准溶液 (0.1000mg/ml)

称取 0.1907g 经 105℃ 烘干 4~6h 的氯化钾 (KCl) 于烧杯中, 用 1mol/l 醋酸铵溶液溶解, 移入 1000ml 容量瓶中, 用 1mol/l 醋酸铵溶液稀释至标线, 摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液含 K0.1000mg/ml。

第 4.4.5 条 标准曲线的绘制

一、分别取浓度适宜的钾或钠标准系列, 在火焰光度计上, 按仪器使用说明书进行测定。记录检流计读数 (吸光度), 注明试验条件。

二、以检流计读数 (吸光度) 为纵座标, 钠或钾标准溶液的浓度为横座标绘制标准曲线。或用一元回归方程处理计算结果。

第 4.4.6 条 试液分析

量取按本方法第 4.2.18 条配制的 E 溶液，直接或稀释后（当钾、钠含量超过仪器允许测定范围时），在火焰光度计上，按仪器使用说明书进行测定。记录检流计读数（吸光度）。从标准风线上查出钾、钠的浓度。

第 4.4.7 条 计算

交换性钠离子 $\text{mmol} \cdot (\text{NH}_4^+) / 100\text{g}$ 干土

$$= \frac{C_1 \cdot V \cdot (1 + W)}{m \cdot M(\text{Na})} \times 100$$

(4.4.7-1)

交换性钾离子 $\text{mmol} \cdot (\text{NH}_4^+) / 100\text{g}$ 干土

$$= \frac{C_2 \cdot V \cdot (1 + W)}{m \cdot M(\text{K})} \times 100$$

(4.4.7-2)

式中 C_1 ——由标准曲线上查出的钠浓度 mg/ml ;

C_2 ——由标准曲线上查出的钾浓度 mg/ml ;

V ——醋酸铵滤液总体积， ml ;

$M(\text{Na}) = 23\text{g/mol}$;

$M(\text{K}) = 39.1\text{g/mol}$;

m ——风干土质量， g ;

W ——风干土含水量，以小数计。

计算至 $0.01\text{mmol} \cdot (\text{NH}_4^+) / 100\text{g}$ 干土。

第五节 交换性钠离子

第 4.5.1 条 碳酸盐土交换性钠的测定，采用碱性醋酸铵—火焰光度法。

第 4.5.2 条 土样经乙醇溶液洗去水溶盐后，用碱性醋酸铵溶液作交换剂，把土壤吸收复合体上的交换性钠离子交换到溶液中，用火焰光度计测定。

第 4.5.3 条 主要仪器和设备

一、火焰光度计。

二、天平：感量 0.01g。

三、烧杯、容量瓶、漏斗、漏斗架、滤纸等。

第 4.5.4 条 试剂

一、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

二、氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶液 5%。

三、乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) 溶液 50%。

四、碱性醋酸铵溶液 $C(\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2) = 1\text{mol/l}$

称取 77.08g 醋酸铵 ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$)，加水溶解并稀释至 1000ml，用氨水调 $\text{pH}=9$ 。

五、钠标准溶液 (0.1000mg/ml)

称取 0.2542g 经 105°C 烘干 4~6h 的氯化钠 (NaCl) 于烧杯中，用 1mol/l 碱性醋酸铵溶液溶解，移入 1000ml 容量瓶中，用 1mol/l 碱性醋酸铵溶液稀释至标线，摇匀。此溶液含 $\text{Na} 0.1000\text{mg/ml}$ 。

第 4.5.5 条 标准曲线的绘制

一、量取适宜的钠标准系列，在火焰光度计上，按仪器使用说明进行测定，记录检流计读数 (吸光度)。注明试验条件。

二、以检流计读数 (吸光度) 为纵座标，钠标准溶液的浓度为横座标绘制标准曲线。或用一元回归方程处理计算结果。

第 4.5.6 条 试液分析

一、在铺有中速定性滤纸漏斗中，加 3~5g 石英砂，称取 5.00g 风干土样于漏斗中，用 $50^\circ\text{C} 50\%$ 乙醇溶液反复淋洗土样，至滤液中仅有微量硫酸根为止 (用氯化钡溶液检查)。土中易溶盐很少时，洗盐操作可省去。

二、用 1mol/ml 碱性醋酸铵溶液，少量多次反复淋洗土样，将滤液承接于 100ml 容量瓶中，淋洗至滤液接近标线时用碱性醋酸铵溶液稀释至标线，摇匀。此液为 F 溶液，供测定钠用。

三、量取 F 溶液，直接或经稀释后 (当钠含量超过仪器允许测定范围时) 在火焰光度计上，按仪器使用说明进行测定，记下检流计读数 (吸光度)，从标准曲线上查出钠的浓度。

第 4.5.8 条 计算

交换性钠离子 $\text{mmol (NH}_4^+) / 100\text{g 干土}$

$$= \frac{C \cdot V \cdot (1 + W)}{m \cdot M(\text{Na})} \times 100$$

(4.5.8)

式中 C ——由标准曲线上查出的钠浓度 mg/ml ;

V ——碱性醋酸铵滤液总体积, ml ;

W ——风干土含水量, 以小数计;

$M(\text{Na}) = 23\text{g/mol}$;

m ——风干土质量, g 。

计算至 $0.01\text{mmol (NH}_4^+) / 100\text{g 干土}$ 。

第五章 原子吸收光谱分析

第一节 氧化钙、氧化镁

第 5.1.1 条 采用火焰原子吸收光谱法，可测定 $0.0x \sim xx\%$ 的氧化钙和 $0.00x \sim x\%$ 的氧化镁。

第 5.1.2 条 试样经碱熔融或氢氟酸—高氯酸分解后，在 2% 的盐酸介质中进行测定，加入氯化锶作为释放剂消除干扰，采用预混合燃烧器，在空气—乙炔火焰中，以分析曲线法于 422.7nm 波长处测定氧化钙、 285.2nm 波长处测定氧化镁的吸光度。

第 5.1.3 条 主要仪器和设备

- 一、原子吸收分光光度计（火焰部分）。
- 二、光源：钙、镁空心阴极灯。
- 三、分析天平：感量 0.0001g 。
- 四、电热板：温度可调。
- 五、铂坩埚或聚四氟乙烯坩埚： 30ml 。
- 六、容量瓶、烧杯、移液管等。

第 5.1.4 条 试剂

- 一、盐酸（ HCl ）： $1+1$ 。
- 二、氢氟酸（ HF ）。
- 三、高氯酸（ HClO_4 ）。
- 四、氯化锶（ SrCl_2 ）溶液 10%

称取 16.8g 氯化锶（ $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）于 100ml 烧杯中，加 50ml 水溶解，移入 100ml 容量瓶中，加 1.0ml 盐酸，用水稀释至标线，摇匀。

五、氧化钙标准贮备溶液（ 1.0000mg/ml ）

称取 1.7848g 经 $110 \sim 120^\circ\text{C}$ 烘干的碳酸钙（ CaCO_3 ）于

250ml 烧杯中，加 100ml 水，随搅拌滴加 1+1 盐酸 20ml，加热除去二氧化碳 (CO_2)，冷却后，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 $\text{CaO} 1.0000\text{mg/ml}$ 。

六、氧化镁标准贮备溶液 (1.0000mg/ml)

称取 1.0000g 经 800°C 灼烧 1h 的氧化镁 (MgO) 于 100ml 烧杯中，加 1+1 盐酸 20ml 置于电热板上加热溶解，冷却后，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 $\text{MgO} 1.0000\text{mg/ml}$ 。

七、氧化钙、氧化镁混合标准工作溶液

分别量取氧化钙，氧化镁标准贮备溶液 (1.0000mg/ml) 50.0ml 于 500ml 容量瓶中。用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 CaO 和 $\text{MgO} 0.1000\text{mg/ml}$ 。

第 5.1.5 条 标准曲线的绘制

一、标准溶液系列

量取 0.00 、 1.00 、 2.00 、 3.00 、 4.00 、 5.00 、 6.00 、 7.00 、 8.00 、 9.00 、 10.00ml 氧化钙，氧化镁混合标准工作溶液 (0.1000mg/ml) 分别置于 100ml 容量瓶中，加入 1+1 盐酸 4.0ml 和 10% 氯化锶溶液 10.0ml ，用水稀释至标线，摇匀。该系列溶液的浓度分别为 0.00 、 1.00 、 2.00 、 3.00 、 4.00 、 5.00 、 6.00 、 7.00 、 8.00 、 9.00 、 $10.00\mu\text{g/ml}$ 。

二、日立 180—80 型仪器工作条件见附录二。

三、标准曲线的绘制。

将仪器调至工作最佳状态，用标准溶液系列的零浓度溶液调零点，测定标准溶液系列的吸光度，以测得的吸光度为纵坐标。氧化钙或氧化镁浓度为横坐标，绘制标准曲线。

第 5.1.8 条 试样分析

一、称取 $0.0500 \sim 0.1000\text{g}$ 经 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干的试样于 30ml 铂坩埚或聚四氟乙烯坩埚中，用少量水润湿，加入约 0.5ml 高氯酸和 $5 \sim 10\text{ml}$ 氢氟酸，置于电热板上低温加热溶解，蒸发至白烟冒尽，取下冷却，加 $5 \sim 10$ 滴高氯酸，用水吹洗坩埚

壁后，置于电热板上加热至白烟冒尽，反复冒烟三次，取下冷却，加入 1+1 盐酸 4.0ml 和少量水，加热使可溶性盐类溶解，取下，冷却，移入 100ml 容量瓶中，加入 10% 氯化锶溶液 10.0ml，用水稀释至标线，摇匀。用制备试样溶液的相同方法制备不含待测元素的空白试验溶液，与标准溶液系列同时进行测定。

二、测定硅酸盐系统分析中的氧化钙、氧化镁时，可直接量取相当于 50~100mg 试样的分离二氧化硅后的滤液（见本方法第 3.5.6 条制备的 A 溶液）于 100ml 容量瓶中，加 1+1 盐酸 2ml，加 10% 氯化锶溶液 10.0ml，用水稀释至标线，摇匀。与标准溶液系列同时进行测定。

注：①用碱熔剂制备试样溶液时，大量氯化钠的存在对钙、镁的测定有干扰，故应在标准溶液系列中加入大致相同量的氯化钠。

②本节制备的试样溶液可以测定钾、钠、钙、镁、铁、锰。锶的存在不干扰测定。

第 5.1.7 条 计算

$$\text{CaO 或 MgO}(\%) = \frac{C \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m \cdot \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad (5.1.7)$$

式中 C ——试样溶液的吸光度减去空白值后，在标准曲线上查得的氧化钙或氧化镁浓度 $\mu\text{g/ml}$ ；

V_1 ——量取试样体积，ml；

V_2 ——测定溶液体积，ml；

V ——试样总体积，ml；

m ——试样质量，g。

计算至 0.01%。

第二节 三氧化二铁

第 5.2.1 条 采用火焰原子吸收光谱法，可测定 $0.0x \sim x\%$ 的三氧化二铁。

第 5.2.2 条 试样经氢氟酸—高氯酸溶解后，在 2% 的盐酸介质中，采用预混合燃烧器，在空气—乙炔火焰中，以分析曲线法于 248.3nm 波长处测定铁的吸光度。

第 5.2.3 条 主要仪器和设备

一、原子吸收分光光度计（火焰部分）。

二、光源：铁空心阴极灯。

三、分析天平：感量 0.0001g。

四、电热板：温度可调。

五、铂坩埚或聚四氟乙烯坩埚。30ml。

六、容量瓶、烧杯、移液管等。

第 5.2.4 条 本法应用优级纯试剂

一、盐酸（HCl）：1+1。

二、氢氟酸（HF）。

三、高氯酸（HClO₄）。

四、三氧化二铁标准溶液

1. 贮备溶液（1.0000mg/ml）

称取 1.0000g 经 105~110℃ 烘干的三氧化二铁（Fe₂O₃）于 100ml 烧杯中，加入 1+1 盐酸 20ml 加热溶解，冷却后，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 Fe₂O₃ 1.0000mg/ml。

2. 工作溶液 0.1000mg/ml

量取三氧化二铁标准贮备溶液（0.1000mg/ml）50.0ml 于 500ml 容量瓶中，加 1+1 盐酸 4.0ml 用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 Fe₂O₃ 0.1000mg/ml。

第 5.2.5 条 标准曲线的绘制

一、标准溶液系列

量取 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00ml。三氧化二铁标准工作溶液（0.1000mg/ml）分别置于 100ml 容量瓶中，加入 1+1 盐酸 4.0ml，用水稀释至标线，摇匀。该系列溶液的浓度分别为 0.00、1.00、2.00、

3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

二、日立 180—80 型仪器工作条件见附录二。

三、标准曲线的绘制

将仪器调至最佳工作状态，用标准溶液系列的零浓度溶液调零点，测定标准溶液系列的吸光度。以测得的吸光度为纵坐标，三氧化二铁浓度为横坐标，绘制标准曲线。

第 5.2.6 条 试样分析

一、称取 0.0500~0.1000g 经 105~110 $^{\circ}\text{C}$ 烘干的试样于 30ml 铂坩埚或聚四氟乙烯坩埚中，用少量水润湿，加入约 0.5ml 高氯酸和 5~10ml 氢氟酸在电热板上低温加热溶解，蒸发至白烟冒尽，取下冷却，加 5~10 滴高氯酸，用水吹洗坩埚壁后，置于电热板上加热至白烟冒尽，反复 3 次，取下，冷却，加水 1+1 盐酸 4.0ml 和少量水，加热使可溶性盐类溶解，取下冷却，移入 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。用制备试样溶液的相同方法制备不含待测元素的空白试验溶液，与标准溶液系列同时进行测定。

二、测定硅酸盐系统分析中的三氧化二铁时，可直接量取相当于 50~100mg 试样分离二氧化硅后的滤液（见本方法第 3.5.6 条制备的 A 溶液）于 100ml 容量瓶中，加 1+1 盐酸 2ml，用水稀释至标线，摇匀。与标准系列同时进行测定。

第 5.2.7 条 计算

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) = \frac{C \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m \cdot \frac{V_1}{V}} \times 100$$

式中 C ——试样溶液的吸光度减去空白值后在标准曲线上查得的三氧化二铁浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

V_1 ——量取试样溶液体积，ml；

V_2 ——测定溶液体积，ml；

V ——试样溶液总体积，ml；

m ——试样质量，g。

计算至 0.01%。

第三节 氧 化 锰

第 5.3.1 条 采用火焰原子吸收光谱法，可测定 0.00x~10%的锰。

第 5.3.2 条 试样经氢氟酸—高氯酸溶解，在 2%的盐酸介质中，一般常见元素不干扰锰的测定。采用预混合燃烧器，在空气—乙炔火焰中，以分析曲线法于 279.5nm 波长处测定锰的吸光度。

第 5.3.3 条 主要仪器和设备

一、原子吸收分光光度计（火焰部分）。

二、光源：锰元素空心阴极灯。

三、分析天平：感量 0.0001g。

四、电热板：温度可调。

五、铂坩埚或聚四氟乙烯坩埚：30ml。

六、容量瓶、烧杯、移液管等。

第 5.3.4 条 本法应用优级纯试剂

一、盐酸（HCl）：1+1。

二、硝酸（HNO₃）：1+1。

三、氢氟酸（HF）。

四、高氯酸（HClO₄）。

五、锰标准溶液

1. 贮备溶液（1.0000mg/ml）

称取 1.000g 金属锰于 100ml 烧杯中，加入 1+1 硝酸 20ml，加热溶解，蒸至近干，加盐酸 5.0ml，再蒸干，加 1+1 盐酸 2.0ml 和水溶解，冷却后，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 Mn²⁺1.0mg/ml。

2. 工作溶液 0.1000mg/ml

量取 50.0ml 锰标准贮备溶液 0.1000mg/ml，于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 Mn²⁺0.1000mg/ml。

第 5.3.5 条 工作曲线的绘制

一、标准溶液系列

量取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50、4.00、4.50、5.00ml 锰标准工作溶液 (0.1000mg/ml) 分别置于 100ml 容量瓶中, 各加入 1+1 盐酸 4.0ml, 用水稀释至标线, 摇匀。该系列溶液的浓度分别为: 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50、4.00、4.50、5.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

二、日立 180—80 型仪器工作条件见附录二。

三、标准曲线的绘制。

将仪器调节至最佳工作状态, 用标准溶液系列的零浓度溶液调零点, 测定标准溶液系列的吸光度, 以测得的吸光度为纵坐标。锰浓度为横坐标。绘制标准曲线。

第 5.3.6 条 试样分析

一、用本方法第 5.2.6 条制备的试样溶液与锰标准溶液系列同时进行测定。

二、测定硅酸盐系统分析中的锰时, 可直接量取相当于 50~100mg 分离二氧化硅后的滤液 (见本方法第 3.5.6 条) 于 100ml 容量瓶中, 加 1+1 盐酸 2ml, 用水稀释至标线, 摇匀。与标准溶液系列同时进行测定。

第 5.3.7 条 计算

$$\text{MnO}(\%) = \frac{C \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m \cdot \frac{V_1}{V}} \times 100 \times 1.2912 \quad (5.3.7)$$

式中 C ——试样溶液的吸光度减去空白值后, 在标准曲线上查得的锰浓度, $\mu\text{g}/\text{ml}$;

V_1 ——量取试样溶液体积, ml;

V_2 ——测定溶液体积, ml;

V ——试样总体积, ml;

m ——试样质量, g;

1.2912——二价锰离子 (Mn^{2+} 换算成氧化锰 (MnO) 的系

数。

计算至 0.01%。

第四节 氧化钾、氧化钠

第 5.4.1 条 采用火焰原子吸收光谱法或火焰发射法，可测定 0.00%~10% 的氧化钾或氧化钠。

第 5.4.2 条 试样经氢氟酸—高氯酸溶解后，在盐酸介质中，采用预混合燃烧器，在空气—乙炔火焰中，用原子吸收或火焰发射法在 766.5nm 波长处测定氧化钾，589.0nm 波长处测定氧化钠。

第 5.4.3 条 主要仪器和设备

一、原子吸收分光光度计（火焰部分）。

二、光源：钾、钠空心阴极灯。

三、分析天平：感量 0.0001g。

四、电热板：温度可调。

五、铂坩埚或聚四氟乙烯坩埚：30ml。

六、容量瓶、烧杯、移液管等。

第 5.4.4 条 本法应用优级纯试剂

一、盐酸（HCl）：1+1。

二、氢氟酸（HF）。

三、高氯酸（HClO₄）。

四、氧化钾标准溶液

1. 贮备溶液（1.0000mg/ml）

按本方法第 3.14.4 条第三款配制。

2. 工作溶液（0.1000mg/ml）

量取氧化钾标准贮备溶液（1.0mg/ml）50.0ml 于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液含 K₂O 0.1000mg/ml。

五、氧化钠标准溶液

1. 贮备溶液（0.1000mg/ml）

按本方法第 3.14.4 条第四款配制。

2. 工作溶液 (0.1000mg/ml)

量取氧化钠标准贮备溶液 (1.0000mg/ml) 50.0ml 于 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液含 Na_2O 0.1000mg/ml。

第 5.4.5 条 标准曲线的绘制

一、标准溶液系列

量取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50、4.00、4.50、5.00ml 氧化钾或氧化钠标准工作溶液分别置于 22 个 100ml 容量瓶中, 各加入 1+1 盐酸 2.0ml, 用水稀释至标线, 摇匀。该系列溶液的浓度分别为: 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50、4.00、4.50、5.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的氧化钾或氧化钠。

二、日立 180—80 型仪器工作条件见附录二。

三、标准曲线的绘制

将仪器调至最佳工作状态, 用标准溶液系列的零浓度溶液调零点, 测定标准溶液系列的吸光度, 以测得的吸光度为纵坐标, 氧化钾或氧化钠浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

第 5.4.6 条 试样分析

按本方法第 5.2.6 条制备的试样溶液与标准溶液系列同时进行测定。

测定钾、钠的试样溶液不能放置过久, 应尽快测定。

采用火焰发射法测定钾、钠时, 火焰波动性大, 应尽快测定。每测定 5~10 个试样溶液应用标准溶液抽查, 及时校正标准曲线。

第 5.4.7 条 计算

$$\text{K}_2\text{O 或 Na}_2\text{O}(\%) = \frac{C \cdot V \times 10^{-6}}{m \cdot \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad (5.4.7)$$

式中 C ——试样溶液的吸光度减去空白值后, 在标准曲线上查得的氧化钾或氧化钠浓度 $\mu\text{g}/\text{ml}$;

V_1 ——量取试样溶液体积，ml；

V_2 ——测定溶液体积，ml；

V ——试样溶液体积，ml；

m ——试样质量，g。

计算至 0.01%。

附录一

几种常用酸、碱的浓度

附表 1

酸 或 碱	分 子 式	密度 (g/ml)	溶质百分数 (%)	浓度 (mol/l)
冰醋酸 稀醋酸	CH_3COOH	1.05 1.04	99.5 34	17 6
浓盐酸 稀盐酸	HCl	1.18 1.10	36 20	12 6
浓硝酸 稀硝酸	HNO_3	1.42 1.19	72 32	16 6
浓硫酸 稀硫酸	H_2SO_4	1.84 1.18	96 25	18 3
浓氨水 稀氨水	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.90 0.96	28~30 (NH_3) 10	15 6
稀氢氧化钠	NaOH	1.22	20	6

附录二 日立 180—80 型原子吸收 分光光度计工作条件

火焰法测定各元素的参考条件

附表 2

元 素	波长 nm	灯 电 流 mA	狭缝 宽度 nm	燃烧 高度 cm	空气 流量 l/min	乙炔 流量 l/min	燃烧 器 类型	分析 方式	标准曲线 直线范围 mg/l	测定浓度 范 围 mg/l
Ca	422.7	7.5	2.6	12.5	9.4	2.3	标准	浓度 直读	20.00	0.20~50.00
Fe	248.3	12.5	0.2	7.5	9.4	2.3	标准	浓度 直读	5.00	0.02~20.00
K	766.5	10.0	2.6	7.5	9.4	2.3	标准	浓度 直读	5.00	0.003~10.00
Mg	285.2	7.5	2.6	7.5	9.4	2.3	标准	浓度 直读	2.00	0.20~2.00
Mn	279.5	7.5	0.4	7.5	9.4	2.3	标准	浓度 直读	5.00	0.005~20.00
Na	589.0	10.0	0.4	7.5	9.4	2.3	标准	浓度 直读	4.00	0.001~4.00

附录三 原始记录表格

(1) 质量分析记录

[illegible]

分析者

复核者

年

月

11

(2) 比色分析记录

分析项目:

[illegible]

分析者

复核者

年

月

(3) 容量分析记录

分析项目:

[illegible]

分析者

复核者

年

月

日

(4) 有机质分析记录

分析方法:

[illegible]

分析者

复核者

年

月

11

(5) 阳离子交换量记录

试验方法:

[illegible]

分析者

复核者

年

月

11

(6) 阳离子交换成分记录

[illegible]

分析者

复核者

年

月

11

(7) 阳离子交换成分记录

[illegible]

分析者

复核者

年

月

11

(8) 原子吸收分析记录

分析项目:

[illegible]

分析者

复核者

年

月

11

(9) 岩土化学成分分析记录

试验编号

工程名称

送样单位

野外编号

取样地点及深度

试验日期

年 月 日

容 量 分 析									
分 析 项 目	取 样 量 (ml)	试 剂 及 浓 度 C	测 定 量 (ml)	含 量 (%)	分 析 项 目	取 样 量 (ml)	试 剂 及 浓 度 C	测 定 量 (ml)	含 量 (%)
CaO									
MgO									
					CO ₂	试样质量 m(g)	试剂及浓度 C	空白测定量 V ₀	试样测定量 V ₁
									含量 (%)
分析项目	取 样 量 (ml)	吸 光 度 A	查 得 含 量 C	含 量 %	分 析 项 目	取 样 量 (ml)	吸 光 度 A	查 得 含 量 C	含 量 %
Al ₂ O ₃					K ₂ O				
Fe ₂ O ₃					Na ₂ O				
TiO ₂									

续上表

分析项目	皿号	试样质量 m (g)	皿物水 质量 m (g)	皿质量 (g)	皿质量 m_2 (g)	物质量 (g)	含量 (%)	分析项目	皿号	试样质量 m (g)	皿物烘 前质量 m_1 (g)	皿物量 (g)	皿物烘 后质量 m_2 (g)	物质量 (g)	含量 (%)
灼烧 失量								H_2O^+							
SiO_2								H_2O^-							
SO_3								酸不 溶物							
$\frac{SiO_2}{R_2O_3} = \frac{SiO_2\%}{60.06} = \frac{Al_2O_3\%}{101.96} + \frac{Fe_2O_3\%}{157.70}$															
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = \frac{SiO_2\%}{60.06} = \frac{Al_2O_3\%}{101.96}$															

分析者

复核者

年 月 日

(10) 岩、土化学成分及粘土染色分析报告

试验编号

工程名称

送样单位

野外编号

取样地点及深度

试验日期

年 月 日

化 学 成 分				阳离子交换量 mmol. (NH ₄ ⁺) /100g 干土	
项 目	含量%	项 目	含量%	阳离子交换量	
SiO ₂		CO ₂		交换性盐基	
CaO		H ₂ O ⁺		交换性氢离子	
MgO		H ₂ O ⁻		交换性铝离子	
Fe ₂ O ₃		SO ₃		交换性钙离子	
Al ₂ O ₃		P ₂ O ₅		交换性镁离子	
TiO ₂		灼烧失量		交换性钠离子	
MnO		有机质		交换性钾离子	
K ₂ O		酸不溶物			
Na ₂ O					
SiO ₂ /Al ₂ O ₃			SiO ₂ /R ₂ O ₃		
染色分析					
染 色 剂	颜色反应				
亚甲基兰					
亚甲基兰 +KCl					
孔雀石绿					
孔雀石绿 +KCl					
橘 橙					
盐酸联苯胺					
甲 基 紫					

分析者

审核者

技术负责人

年 月 日

附录四 本方法用词说明

执行本方法标准条文时，对于要求严格程度的用词说明如下以便在执行中区别对待：

1. 表示很严格，非这样作不可的用词：

正面词采用“必须”；

反面词采用“严禁”。

2. 表示严格，在正常情况下均应这样作的用词：

正面词采用“应”；

反面词采用“不应”或“不得”。

3. 表示允许稍有选择，在条件许可时首先应这样作的用词：

正面词采用“宜”或“可”；

反面词采用“不宜”。

附加说明

本方法主编单位和主要 起草人名单

主 编 单 位：铁道部第二勘测设计院

主要起草人：潘 达 朱万勤 杜政国
韩 鹏

条 文 说 明

本条文说明系对重点条文的编制依据，存在的问题，以及在执行中应注意的事项等予以说明。为了减少篇幅，只列条文号，未抄录原条文。

第 1.0.7 条

粘土矿物分析的试样，应根据工程的要求选用不同粒组试样进行分析。

第 2.2.3 条

土的矿物组成十分复杂，粘土矿物只是其中的一部分，它们主要存在于细粒组中。为了顺利地提取小于 $2\mu\text{m}$ 的粘粒，在预先进行处理，从试样中分离出来。

影响土粒分散的主要因素有五种：

1. 易溶盐的絮凝作用；
2. 粘粒上吸附的多价离子（如钙、镁等）的絮凝作用；
3. 游离硅、铁、铝氧化物的胶结作用；
4. 有机质的胶结作用；
5. 钙镁碳酸盐的胶结作用。

土的分散处理，就是利用各种方法将这些影响分散的因素减弱或消除，使土充分分散。

分离时土悬液的浓度以 3% 左右为宜，应小于 5%。悬液过浓，沉降时土粒相互碰撞频繁，影响分散效果。

将土样中小于 $2\mu\text{m}$ 的粘粒和胶体部分分离出来，供粘土矿物鉴定，小于 $2\mu\text{m}$ 粒组的化学分析及阳离子代换量的测定。

第 2.2.5 条

一、湿研磨分离制备时，加水量对分散效果影响较大，应将水量控制在液限值以下。

四、分离出的小于 $2\mu\text{m}$ 粒级试样，宜在室温下晾干。若是

烘干，温度应控制在 50°C 以下，否则某些胶体由于高温脱水而发生不可逆的凝聚，影响其吸附性能，将导致阳离子交换量测定结果偏低。

第 3.1.2 条

吸湿水不算作物质的组成部分，其含量是一个变数。它与物质的性质，研细程度，空气的湿度有关。样品越细表面积越大，吸湿水也越多，空气湿度增大，吸湿水也增大。

第 3.2.2 条

样品中含有氟、氯、硫、砷等化合物以及能使水份还原的亚铁时，必须加入能降低排水温度阻止亚铁氧化和能与挥发物化合的特种溶剂，如氧化铅、铬酸铅钨酸钠、重铬酸钾等。试样中含有卤素、硫化物、砷和亚铁时，灼烧前应加入适量铬酸铅。

第 3.3.2 条

灼烧失量是减轻质量和增加质量的代数和。当样品不含或含少量氟、氯、硫化物、挥发成份和有机质以及易氧化的亚铁和易还原的二氧化锰等化合物的情况下，所得的结果可以代替结晶水或二氧化碳的含量。

样品中含亚铁较高时，灼烧失量结果应进行校正。其方法是将 FeO 的百分含量乘以 0.1113 加入灼烧减量的百分数中。

第 3.4.6 条

严格控制消煮温度在 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ 之间，消煮时间为 5 分钟是准确测定土壤有机质的关键。要做到这一点，应将油浴锅预热到 190°C 左右，如室内温度过低时，可加热到 205°C 左右，向油锅中下铁丝网，试管插入铁丝网中，这时油浴温度下降至 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

应将电炉旋钮向低温度方向调 $1\sim 2$ 格，消煮时间 5 分钟，可按空白（对照）试管内的溶液沸腾开始计时。

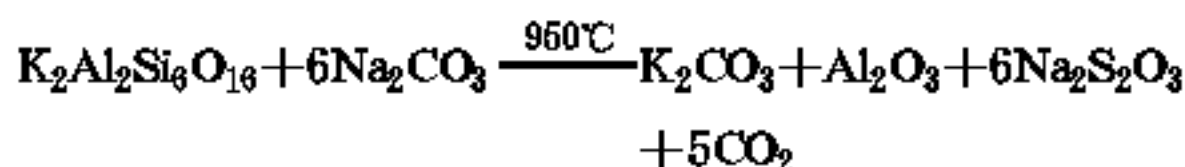
应控制消煮温度和每批样品测定的个数（ $18\sim 20$ 个），空白液试管 2 个，这样既有助于受热均匀，又有利于有机质的充分氧化。

对含游离碳酸盐的土壤，为防止消煮过程中的飞溅现象，应在缓缓加入浓硫酸的同时，充分摇动，便于将碳酸盐分解所产生的二氧化碳排出。

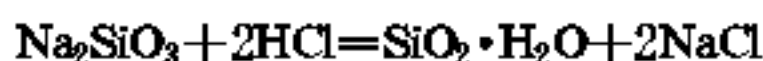
第 3.5.2 条

在酸性溶液中，硅酸质点吸附硅酸根而带负电荷，动物胶质点吸附氢离子带正电荷，二者在 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 温度下，起电性中和作用，使硅酸凝聚，析出沉淀。动物胶凝聚硅酸，应有一定的酸度和温度，并在充分搅拌的情况下才能析出沉淀。

硅酸盐与无水碳酸钠在高温时的化学反应如下：



硅酸盐与盐酸反应式如下：



二氧化硅与氢氟酸反应式如下：



第 3.5.5 条

溶液不得蒸得太干，以免金属碱式盐析出，使硅酸沉淀夹杂大量杂质。

第 3.5.6 条

淋洗硅酸沉淀时应先用稀盐酸溶液洗涤，以免铁、铝、钛等水解。

第 3.5.7 条

灰化沉淀时升温不宜太快，防止二氧化硅夹杂碳粒。如果碳粒被二氧化硅包裹。即使用高温灼烧也很难烧尽，而在氢氟酸处理后，再灼烧，碳又被烧去，使结果偏高。

被动物胶凝聚的硅酸沉淀较纯，在作一般分析时，如样品中铝的含量不高，可直接在瓷坩埚中灼烧恒量，不必用氢氟酸处理。

第 3.5.14 条 一元线性回归分析的应用：

回归分析就是研究变量间相互关系的统计方法。用于建立某种分析方法的标准曲线，评价和度量变量间关系的密切程度——相关系数及其检验。

比色分析中，溶液中某成分的浓度决定了吸收值读数的高低，故设溶液的浓度为自变量 x ，吸收值为因变量 y 。作图时用 X 轴表示溶液浓度， Y 轴表示吸收值。两个变量间的关系用一元线性回归方程表示：

$$y = a + bx \quad (3.5.14-1)$$

式中 a ——直线的截距；

b ——直线的斜率（亦称回归系数）。

设某一标准物的浓度为 $x_1 x_2 x_3 \cdots x_n$ ，相应的吸光度为 $y_1 y_2 y_3 \cdots y_n$ ，根据式 3.5.14—2.3. 求解：

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (3.5.14-2)$$

$$a = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (3.5.14-3)$$

求得 a 、 b 后，代入回归方程式 3.5.14—1，即可绘出最接近直实的标准曲线。

回归线的相关系数 r 定义为：

$$r = \frac{\sum xy - (\sum x)(\sum y)/n}{\sqrt{[\sum x^2 - (\sum x)^2/n][\sum y^2 - (\sum y)^2/n]}} \quad (3.5.14-4)$$

其绝对值越接近于 1， x 和 y 的线性关系越好；如果 r 接近于 0，就可以认为 x 和 y 之间没有线性关系。

第 3.5.15 条

熔矿时，一般试样可不加过氧化钠 (Na_2O_2) 但遇难溶的岩石（如玄武岩），应加过氧化钠。

第 3.5.18 条

沉淀氟硅酸钾应在硝酸溶液中进行，因为在硝酸溶液中氟铝（钛）酸钾的溶解度比在盐酸溶液中大得多，可避免铝（钛）的干扰。

第 3.5.22 条

加入氯化钾是为了降低硅氟酸钾的溶解。加入氯化钾量可参照下表数值：

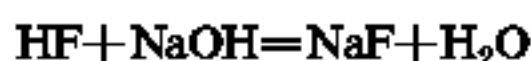
温度℃	10	15	20	>25
KCl g	3	5	8	>10

沉淀时硝酸的酸度应为 3mol/l 。酸度过高，会增加氟硅酸钾的溶解度，使沉淀不完全。酸度太低，易形成其他盐类的氟化物沉淀，影响测定。

沉淀应放置 20 分钟后过滤，如果沉淀立即过滤结果会偏低。

第 3.5.24 条

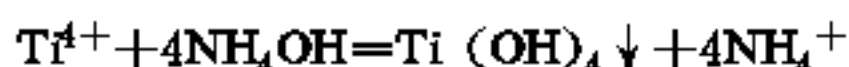
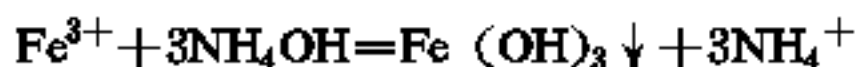
氟硅酸钾沉淀经水解后生成氢氟酸，用氢氧化钠标准溶液滴定其反应式如下：



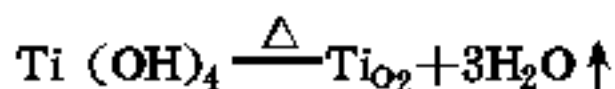
由于硅氟酸钾水解是吸热反应，故滴定时溶液的温度不应过低，若低于 50°C 则反应缓慢，终点不稳定。一般采用加沸水使硅氟酸钾沉淀水解，溶液温度应保持在 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 使水解反应迅速，滴定终点明显。

第 3.6.2 条

三氧化二物的沉淀中，包括铁、铝、钛及五氧经二磷等氧化物。其沉淀是用氨水从脱硅后的滤液中分离出来的，其反应式如下：



过滤后，灼烧至恒量，此混合氧化物以 R_2O_3 表示。



沉淀时如加氨水过量，则氢氧化铝会重新溶解，所以必须控制溶液的 pH 值。氢氧化铝完全沉淀的 $\text{pH}=4.0\sim 6.0$ ，与甲基红的变色一致，因此 pH 值的控制应用甲基红做指示剂。

第 3.7.8 条

钙、镁与 EGTA 络合常数的对数值相差 5.8，

$$\log k_{\text{Ca-EGTA}}=11.0, \log k_{\text{Mg-EGTA}}=5.2$$

因此能在镁存在下用 EGTA 二钠滴定钙；又能用 EDTA 掩蔽钙，然后用 EDTA 二钠滴定镁。适合于大量钙少量镁以及大量钙大量镁的测定。

第 3.9.6 条

铅、钙、镁、钛及稀土元素与磺基水杨酸生成无色的络合物，虽不干扰测定，但要消耗显色剂。应加入过量的显色剂。

第 3.11.6 条

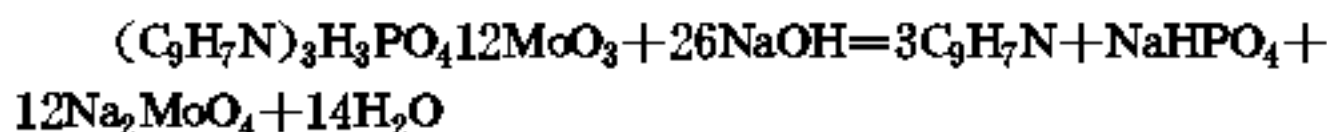
三价铁离子的黄色干扰测定。铁的干扰在测定络合物吸光度时以试样空白（不加过氧化氢）为参比溶液来消除，为使参比溶液中二价铁全部呈三价形式，可加入少量亚硝酸钠氧化剂。

第 3.12.5 条

用高碘酸钾氧化低价锰时，一般煮沸 15 分钟即氧化完全，锰量过低时，应延长加热时间，若溶液中有还原物质存在，也应延长加热时间，使被还原的高价锰再次氧化。

第 3.13.9 条

磷钼酸喹啉沉淀溶于过量的氢氧化钠标准溶液其反应式如下：



铁、钙、镁和碱金属对本法测定无影响硅的影响因试剂中含

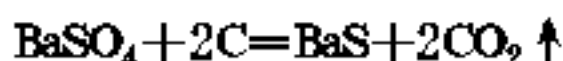
有柠檬酸可以掩蔽。

第 3.14.8 条

用硫酸—氢氟酸分解试样，必须蒸干以防氟腐蚀容量瓶。提取后溶液出现浑浊，应放置澄清或过滤后再进行测定。燃料，冬天宜用乙醚，夏天宜用丙酮。

第 3.18.7 条

灰化温度应小于 600°C ，否则将发生下列反应：



灼烧温度应小于 800°C ，否则硫酸钡会分解，使结果偏低；



第 4.1.1 条

离子交换吸附作用是粘土矿物重要的一种物理化学性质。不同的粘土矿物由于晶格同晶代替作用，晶格边缘的破键和裸露的氢氧基上氢的活性和数量的差异，以及分散度的不同等原因，使其阳离子交换量有明显的区别。

第 4.2.9 条

可用甲醛法代替蒸馏法。

第 5.1.2 条

测定硫酸盐含量高的试样时，应改用钨盐作为释放剂。

第 5.1.3 条

要求量具量取溶液的绝对误差，应小于 0.5% 。

第 5.1.4 条

四、市售氯化锶： $(\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 试剂中含有钙、镁时，应用重结晶法提纯氯化锶：称取 100g 氯化锶于 250ml 烧杯中，加 40ml 水，加热至 70°C 左右溶解，趁热加 40ml 无水乙醇，低温重结晶后，抽滤，在 $40\sim 45^{\circ}\text{C}$ 下烘干。

五、配制标准工作溶液时，量取标准贮备溶液应大于 1.0ml ，稀释体积应大于 100ml ，标准工作溶液一般浓度较低，应采用逐级稀释的方法，用时配制。

第 5.1.8 条

用高氯酸除去氟离子，蒸发一次后剩余 $1.5\sim 5.0\mu\text{g}$ 氟，蒸发两次则剩余 $0.7\sim 1.0\mu\text{g}$ 氟，要赶尽氟离子，必须用高氯酸反复冒烟三次以上。

第 5.2.2 条

试样中有铝对铁的测定干扰时，可加入锑盐消除。

第 5.2.4 条

标准贮备溶液的浓度应大于 1.0000mg/ml 。

第 5.2.6 条

如果岩土试样中含硫较高或含有机质，在分解试样时应预先进行处理，称取试样后先加入 $3\sim 5\text{ml}$ 盐酸，加热除硫，再滴加数滴硝酸，加热，除去有机质，取下，冷却，再加入高氯酸和氢氟酸溶解试样。

使用高氯酸时应避免引起爆炸。用盐酸和硝酸预处理样品时，严禁使用铂坩埚，否则铂坩埚将被溶解损坏。应在聚四氟乙烯坩埚中进行预处理和溶解试样。

第 5.3.1 条

锰的吸收与乙炔中丙酮的含量有关，乙炔钢瓶压力低于 5.0kPa 时，丙酮逸入火焰对锰测定有干扰。

第 5.3.2 条

硫酸的酸度大于 3% 时，对测定锰有抑制作用，不宜使用。

采用分析曲线法测定时，随实验条件的变化，工作曲线斜率也随之改变。所以每次测定试样前应用标准溶液校正工作曲线，测定试样溶液的过程中每测定 $5\sim 10$ 个样品后，应用标准溶液抽查，当抽查与标准曲线之间差异大于 5% 时应重新调整仪器工作条件，也必须重新校正标准工作曲线、分析结果，应在相同工作条件下测出的工作曲线中求出。仪器条件一经改变，原标准工作曲线就随之失效。

第 5.4.1 条

原子吸收分光光度计可采用火焰发射法测定钾、钠、钙、镁。

第 5.4.2 条

当试样溶液中钠的浓度小于 $5.0\mu\text{m}/\text{ml}$ 时,测定小于 $5.0\mu\text{m}/\text{ml}$ 钾时标准曲线的线性较差,钾的电离干扰增大。加入 $4.0000\text{mg}/\text{l}$ 氯化铯时,钠量的变化对钾的测定无影响。

第 5.4.3 条

测定钾、钠的准确度及干扰程度,在很大程度上取决于使用仪器的性能和操作方法及待测元素的浓度。因此应根据仪器性能及待测元素含量,选择最适宜的工作条件。