



中华人民共和国国家标准

GB/T 15343—2012
代替 GB/T 15343—1994

滑石化学分析方法

Methods for chemical analysis of talc

2012-12-31 发布

2013-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

| | |
|---------------------------------------|----|
| 前言 | I |
| 1 范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件 | 1 |
| 3 总则 | 1 |
| 4 试样 | 1 |
| 4.1 试样的采取 | 1 |
| 4.2 试样的制备 | 2 |
| 5 分析方法 | 2 |
| 5.1 烧失量的测定 | 2 |
| 5.2 二氧化硅的测定 | 3 |
| 5.3 全铁的测定 | 8 |
| 5.4 三氧化二铝的测定 | 12 |
| 5.5 二氧化钛的测定 | 14 |
| 5.6 氧化钙和氧化镁的测定 | 17 |
| 5.7 氧化钾和氧化钠的测定(火焰光度法) | 19 |
| 5.8 盐酸不溶物的测定 | 21 |
| 5.9 酸溶性铁的测定 | 22 |
| 5.10 酸溶钙的测定 | 23 |
| 5.11 锰的测定 | 24 |
| 5.12 铜的测定 | 26 |
| 5.13 酸溶物的测定 | 29 |
| 5.14 水溶物及酸碱性的测定 | 30 |
| 5.15 铁盐的测定 | 32 |
| 5.16 砷的测定 | 33 |
| 5.17 重金属的测定 | 37 |
| 5.18 铅的测定 | 38 |
| 5.19 氧化钾、氧化钠、氧化钙、全铁的测定(原子吸收光谱法) | 41 |

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 15343—1994《滑石化学分析方法》，本标准与 GB/T 15343—1994 相比，主要技术变化如下：

- 增加了警告语；
- 在规范性引用文件中增加了 GB/T 8170；
- 修改了动物胶凝聚重量法—滤液钼蓝比色法的方法提要(见 5.2.1, 1994 年版的 5.2.1)；
- 修改了聚环氧乙烷凝聚重量法—滤液钼蓝比色法的方法提要(见 5.2.2, 1994 年版的 5.2.2)；
- 将三氧化二铁的测定修改为全铁的测定(见 5.3, 1994 年版的 5.3)；
- 在三氧化二铝的测定中, 将 A 法由“铜盐回滴法”修改为“总量差减法”(见 5.4.1, 1994 年版的 5.4.2)；
- 将“碳酸钙的测定”修改为“酸溶钙的测定”(见 5.10, 1994 年版的 5.10)；
- 删除盐酸可溶物的测定(1994 年版的 5.11)；
- 将“氧化亚锰的测定”修改为“锰的测定”(见 5.11, 1994 年版的 5.12)；
- 修改了锰标准溶液的配制方法(见 5.11.1.2.6, 1994 年版的 5.12.2)；
- 修改了锰的测定方法, 将过硫酸铵比色法修改为高碘酸钾比色法(见 5.11.1, 1994 年版的 5.12)；
- 增加了原子吸收分光光度法测定锰(见 5.11.2)；
- 修改了铜标准溶液的配制方法(见 5.12.1.2.9, 1994 年版的 5.13.2)；
- 修改了二乙基二硫代氨基甲酸钠比色法测定铜(见 5.12.1, 1994 年版的 5.13)；
- 增加了原子吸收分光光度法测定铜(见 5.12.2)；
- 增加了氢化物原子荧光光度法测定砷, 并将此法作为 A 法(见 5.16.1)；
- 将砷的测定图 1 做了修改, 并对测砷装置的具体尺寸作了详细的描述(见 5.16.2.3.4, 1994 年版的 5.17.1.2)；
- 在砷的测定(砷斑法)中, 将图 2 作了修改, 并对测砷装置的具体尺寸作了详细的描述(见 5.16.3.3, 1994 年版的 5.17.2.2)；
- 增加了石墨炉原子吸收分光光度法测定铅, 并将此法作为 A 法(见 5.18.1)。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国非金属矿产品及制品标准化技术委员会(SAC/TC 406)归口。

本标准起草单位: 山东省平度市滑石矿业有限公司、桂林桂广滑石开发有限公司、辽宁艾海滑石有限公司、广西龙广滑石开发有限公司、广西龙胜华美滑石开发有限公司、咸阳非金属矿研究设计院、莱州市滑石工业有限责任公司、核工业二〇三研究所、陕西省咸阳市疾病预防控制中心、陕西省地质矿产实验研究所。

本标准主要起草人: 司玉华、于忠章、卢德云、齐颖、杨德明、赵承建、于洪军、张洁、王绪劳、熊英。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 15343—1994。

滑石化学分析方法

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了滑石产品烧失量、二氧化硅、全铁、三氧化二铝、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、盐酸不溶物、酸溶性铁、酸溶钙、锰、铜、酸溶物、水溶物含量及其酸碱性、铁盐、砷、重金属、铅等化学成分的分析方法。

本标准适用于天然滑石块及滑石粉的成分分析。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 15341 滑石

GB/T 15342 滑石粉

3 总则

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

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

3.3 本方法中所用水,除非另有说明,在分析中仅使用确认为蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。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 1L 溶液中含溶质的质量(g/L)。如(1+1),(1+2)、(m+n)等系指溶质体积与水体积之比。

3.5 除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯或者优级纯的试剂,用于标定的试剂,仅使用确认为基准试剂或者光谱纯、高纯的试剂。除非另有说明,分析中所用酸和氨水仅使用确认为浓酸或者浓氨水。

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,按 GB/T 8170 修约至小数点后两位数。

4 试样

4.1 试样的采取

4.1.1 滑石块试样的采取按 GB/T 15341 进行。

4.1.2 滑石块试样的采取按 GB/T 15342 进行。

4.2 试样的制备

将送往实验室的样品粉碎至全部通过 1 μm 筛,样品不得少于 1 kg,用四分法或缩分器缩减至 1 000 g,再研磨至样品全部通过 180 μm 筛,用四分法或缩分器缩减至 100 g,再研磨至样品全部通过 75 μm 筛,用四分法或缩分器缩减至 50 g,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。

5.1.2 仪器

5.1.2.1 烘箱。

5.1.2.2 天平:感量不大于 0.1 mg。

5.1.2.3 高温炉。

5.1.3 分析步骤

称取约 1 g 试样(精确至 0.000 1 g),放入已恒重的瓷坩埚中,将盖斜置于坩埚上并留有空隙,将坩埚放入高温炉中,自低温逐渐升至规定温度并保温 1 h,取出坩埚,置于干燥器中冷却至室温,称量,反复灼烧直至恒重。

注:烧失量测定的温度根据滑石粉或滑石块的产品标准来确定。

5.1.4 结果计算

烧失量按式(1)计算:

$$\omega(\text{烧失量}) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\omega(\text{烧失量})$ ——烧失量的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;

m_1 ——灼烧前坩埚及试样的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——灼烧后坩埚及试样的质量的数值,单位为克(g);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.1.5 允许差

两个平行测定结果之间的绝对误差应符合表 1 的规定,否则,应重新测定。



表 1 烧失量的允许差

| 烧失量/% | 允许差/% |
|-------|-------|
| <8.00 | ≤0.25 |
| ≥8.00 | ≤0.30 |

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,盐酸浸取,蒸发至湿盐状,加盐酸,用动物胶凝聚硅酸,过滤、灼烧、称量。加氢氟酸、硫酸处理,使硅以四氟化硅形式除去,再灼烧后称量。处理前后质量之差为沉淀中的二氧化硅量。残渣用焦硫酸钾熔融,水提取并入二氧化硅滤液中,经解聚后用钼蓝光度法测定滤液中的残余二氧化硅,两者之和即为试样中二氧化硅的含量。

5.2.1.2 试剂

5.2.1.2.1 无水碳酸钠(固体)。

5.2.1.2.2 焦硫酸钾(固体)。

5.2.1.2.3 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

5.2.1.2.4 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

5.2.1.2.5 盐酸(1+1;2+98)。

5.2.1.2.6 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL)。

5.2.1.2.7 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。

5.2.1.2.8 动物胶溶液(10 g/L):将 1 g 明胶溶于 100 mL 约 70 °C 的水中(用时配制)。

5.2.1.2.9 硫酸溶液(1+1):将 1 体积的硫酸缓缓加于同体积的水中,混匀。

5.2.1.2.10 硫酸溶液(1+4):将 1 体积的硫酸缓缓加于 4 体积的水中,混匀。

5.2.1.2.11 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。

5.2.1.2.12 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。

5.2.1.2.13 抗坏血酸溶液(50 g/L):用时配制。

5.2.1.2.14 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 预先经 950 °C~1 000 °C 灼烧 1 h 的二氧化硅(光谱纯)于铂坩埚中,加 2 g 无水碳酸钠,混匀。再覆盖 1 g 无水碳酸钠,盖好坩埚盖,在 950 °C~1 000 °C 熔融 5 min~10 min,冷却后用热水将熔块浸出于盛有约 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。

5.2.1.2.15 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)。

5.2.1.3 仪器

5.2.1.3.1 烘箱

5.2.1.3.2 天平:感量不大于 0.1 mg。

5.2.1.3.3 高温炉。

5.2.1.3.4 分光光度计。

5.2.1.3.5 恒温水浴。

5.2.1.4 分析步骤

5.2.1.4.1 工作曲线的绘制

5.2.1.4.1.1 准确量取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 二氧化硅标准溶液(乙)(分别含有 0.00 mg、0.02 mg、0.04 mg、0.06 mg、0.08 mg、0.10 mg、0.12 mg 二氧化硅)于一系列的 100 mL 容量瓶中,加水约至 50 mL,混匀。

5.2.1.4.1.2 分别加 0.5 mL 盐酸溶液(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,再分别加 5 mL 硫酸溶液(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,放置 10 min~20 min 后,在分光光度计上,于波长 680 nm 处,用 1 cm 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 放置时间

| 室温/℃ | 放置时间/min |
|-------|----------|
| 10~20 | 30 |
| 20~30 | 15~20 |
| 30~35 | 10~15 |

5.2.1.4.2 测定

5.2.1.4.2.1 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(固体),混匀,再加 1 g 无水碳酸钠(固体)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 ℃,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 mL~250 mL 瓷蒸发皿中,盖上表面皿,从皿中徐徐加入 40 mL 盐酸溶液(1+1),待反应停止后,取下表面皿,用盐酸溶液(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($\rho=1.19$ g/mL)并搅拌均匀,在 70 ℃~80 ℃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 min~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,用温热的盐酸溶液(2+98)洗涤瓷皿及沉淀 6 次~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]。

5.2.1.4.2.2 将沉淀连同滤纸一起放入铂坩埚中,干燥,灰化,在 950 ℃~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。

5.2.1.4.2.3 用少量水湿润沉淀,加 2 滴~3 滴硫酸溶液(1+1),5 mL~8 mL 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL),加热蒸发至近干后,取下稍冷,再加 3 mL 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL),加热蒸发至三氧化硫白烟逸尽,在 950 ℃~1 000 ℃灼烧 10 min~15 min。取下,置干燥器中冷至室温,称量。反复灼烧直至恒重。

5.2.1.4.2.4 将坩埚内残渣用 0.5 g 焦硫酸钾(固体)熔融,冷却,熔融物用热水溶解后合并于烧杯中。

5.2.1.4.2.5 为破坏动物胶,加入 10 mL 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)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。

5.2.1.4.2.6 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,加热至微沸并保持 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 5.2.1.4.1.2。

5.2.1.5 结果计算

二氧化硅的含量按式(2)计算:

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{m_3 - m_4}{m} \times 100 + \frac{c(\text{SiO}_2) \times n}{m \times 1000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$\omega(\text{SiO}_2)$ ——二氧化硅的含量的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;

m_3 ——灼烧后未经氢氟酸处理的沉淀及坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m_4 ——用氢氟酸处理并经灼烧后残渣及坩埚的质量的数值,单位为克(g);

$c(\text{SiO}_2)$ ——由工作曲线上查得的 100 mL 比色溶液中二氧化硅含量的数值,单位为毫克(mg);

n ——试样溶液的总体积与所分取试样溶液的体积之比的数值;

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.2.1.6 允许差

两个平行测定结果之间的绝对误差应符合表 3 的规定,否则,应重新测定。

表 3 二氧化硅含量的允许值

| 二氧化硅含量/% | 允许差/% |
|----------|-------|
| <50 | ≤0.40 |
| ≥50 | ≤0.50 |

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,盐酸浸取,蒸发至小体积,加聚环氧乙烷凝聚硅酸,过滤、灰化、灼烧、称量。加氢氟酸、硫酸处理,使硅以四氟化硅形式除去,再灼烧后称量。处理前后质量之差为沉淀中的二氧化硅含量。残渣用焦硫酸钾熔融,水提取并入二氧化硅滤液中,经解聚后用钼蓝光度法测定滤液中的残余二氧化硅,两者之和即为试样中二氧化硅的含量。

5.2.2.2 试剂

5.2.2.2.1 无水碳酸钠(固体)。

5.2.2.2.2 焦硫酸钾(固体)。

5.2.2.2.3 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

5.2.2.2.4 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL)。

5.2.2.2.5 盐酸溶液(1+1;2+98)。

5.2.2.2.6 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 滴~3 滴盐酸溶液(1+1),混匀,贮存于塑料瓶中。

5.2.2.2.7 硫酸溶液(1+1;1+4)。

5.2.2.2.8 硝酸银溶液(10 g/L):配制方法同 5.2.1.2.7。

5.2.2.2.9 钼酸铵溶液(50 g/L)。

5.2.2.2.10 抗坏血酸溶液(50 g/L):用时配制。

5.2.2.2.11 二氧化硅标准溶液:配制方法同 5.2.1.2.15。

5.2.2.3 仪器

5.2.2.3.1 烘箱。

5.2.2.3.2 天平:感量不大于 0.1 mg。

5.2.2.3.3 高温炉。

5.2.2.3.4 分光光度计。

5.2.2.4 分析步骤

5.2.2.4.1 工作曲线的绘制

同 5.2.1.4.1。

5.2.2.4.2 测定

5.2.2.4.2.1 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(固体),混匀,再覆盖 1 g 无水碳酸钠(固体),盖好坩埚盖,置于高温炉中(或喷灯上),逐渐升温到 950 °C~1 000 °C 并保持 20 min~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 mL~250 mL 瓷蒸发皿中,盖上表面皿,从皿口徐徐加入 40 mL 盐酸溶液(1+1),待反应停止后,取下表面皿,用盐酸溶液(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($\rho=1.19$ g/mL),在搅拌下加 5 mL 聚环氧乙烷溶液(2.5 g/L),放置 5 min,用中速定量滤纸过滤,用热盐酸溶液(2+98)洗涤沉淀 8 次~10 次,再用热水洗至无氯离子[用硝酸银溶液(10 g/L)检验],滤液及洗液盛接于 250 mL 容量瓶中。

5.2.2.4.2.2 将沉淀连同滤纸一起放入铂坩埚中,干燥,灰化,在 950 °C~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。

5.2.2.4.2.3 用少量水湿润沉淀,加 2 滴~3 滴硫酸溶液(1+1),5 mL~8 mL 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL),加热蒸发至近干后,取下稍冷,再加 3 mL 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL),加热蒸发至三氧化硫白烟逸尽,在 950 °C~1 000 °C 灼烧 10 min~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。

5.2.2.4.2.4 将坩埚内残渣用 0.5 g 焦硫酸钾(固体)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。

5.2.2.4.2.5 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 5.2.1.4.1。

5.2.2.5 结果计算

同 5.2.1.5。

5.2.2.6 允许差

同 5.2.1.6。

5.2.3 氟硅酸钾容量法(C 法)

5.2.3.1 方法提要

在有过量的氟、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

5.2.3.2.1 氢氧化钠(固体):粒状或片状。

5.2.3.2.2 氯化钾(固体):研细后贮存备用。

5.2.3.2.3 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$)。

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

5.2.3.2.5 盐酸溶液(1+5)。

5.2.3.2.6 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,用快速定量滤纸过滤于塑料瓶中。

5.2.3.2.7 氯化钾溶液(50 g/L)。

5.2.3.2.8 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。

5.2.3.2.9 酚酞指示剂溶液(10 g/L):将 1 g 酚酞溶于 100 mL 95% 乙醇中,用氢氧化钠溶液(0.15 mol/L)调至中性。

5.2.3.2.10 氢氧化钠标准溶液(0.15 mol/L)

其配制和标定方法如下:

——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。

——称取约 0.8 g(精确至 0.000 1 g)苯二钾酸氢钾(基准试剂)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 滴~7 滴酚酞指示(10 g/L),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按式(3)计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m_5 \times 1\,000}{204.21 \times V} \quad \dots\dots\dots (3)$$

氢氧化钠标准溶液对二氧化硅的滴定度按式(4)计算:

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

式中:

$c(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准溶液的摩尔浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m_5 ——苯二钾酸氢钾的质量的数值,单位为克(g);

204.21——苯二钾酸氢钾的分子量的数值;

V ——滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

T_{SiO_2} ——1 mL 氢氧化钠标准溶液相当于二氧化硅的质量的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

15.02——1/4 二氧化硅分子量的数值。

其滴定度值按 GB/T 8170 修约至小数点后四位数。

5.2.3.3 仪器

5.2.3.3.1 烘箱。

5.2.3.3.2 天平；感量不大于 0.1 mg。

5.2.3.3.3 高温炉。

5.2.3.4 分析步骤

5.2.3.4.1 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(固体),盖上锅盖(应留有较大空隙),放入高温炉中,从低温升起在 680 °C~700 °C 下熔融 1 h(中间取出坩埚摇动一次),取出冷却。

5.2.3.4.2 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($\rho=1.19$ g/mL)、1 mL 硝酸($\rho=1.42$ g/mL),将坩埚及盖用盐酸溶液(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 min~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。

5.2.3.4.3 分取 25.00 mL 试样溶液(B)于 300 mL 塑料烧杯中,加入 10 mL~15 mL 硝酸($\rho=1.42$ g/mL),置塑料杯于冷水中,冷却,加 10 mL 氟化钾溶液(150 g/L),于塑料棒搅拌下,加入氯化钾(固体)至饱和,置冷水中冷却并放置 20 min。用中速定量滤纸过滤,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(0.15 mol/L)中和未洗净的酸,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),以氢氧化钠标准溶液(0.15 mol/L)滴定至微红色。

5.2.3.5 结果计算

二氧化硅的含量按式(5)计算:

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times V \times n}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$\omega(\text{SiO}_2)$ ——二氧化硅的含量的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;

T_{SiO_2} ——1 mL 氢氧化钠标准溶液相当于二氧化硅的质量的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

n ——试样溶液的总容积与所分取试样溶液的体积之比的数值;

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.2.3.6 允许差

同 5.2.1.6。

5.3 全铁的测定

5.3.1 邻菲罗啉比色法(A 法)

5.3.1.1 方法提要

用盐酸羟胺将三价铁还原为二价铁,在 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

5.3.1.2.1 氢氧化铵溶液(1+1)。

5.3.1.2.2 盐酸溶液(1+1)。

5.3.1.2.3 盐酸羟胺溶液(50 g/L):现用现配。

5.3.1.2.4 邻菲罗啉溶液(1 g/L):将 0.1 g 邻菲罗啉溶解于 10 mL 无水乙醇中,加 90 mL 水混匀。

5.3.1.2.5 酒石酸溶液(100 g/L)。

5.3.1.2.6 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)于 300 mL 烧杯中,加入少许水润湿,加 30 mL 盐酸溶液(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。

5.3.1.2.7 对硝基酚指示剂(5g/L)。

5.3.1.3 仪器

5.3.1.3.1 烘箱。

5.3.1.3.2 天平:感量不大于 0.1 mg。

5.3.1.3.3 分光光度计。

5.3.1.4 分析步骤

5.3.1.4.1 工作曲线的绘制

准确分取 0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL 三氧化二铁标准溶液(分别含有 0.00 mg、0.05 mg、0.15 mg、0.25 mg、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 滴~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,随即滴加盐酸溶液(1+1)至溶液由黄色刚变至无色,加 4 mL 盐酸羟胺溶液(50 g/L),10 mL 邻菲罗啉溶液(1g/L),用水稀释至标线,混匀。放置 20 min,在分光光度计上,于波长 510 nm 处,用 1 cm 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。

5.3.1.4.2 测定

准确分取 10.00 mL 按 5.2.1.4.2.5 制备的试样溶液(A)或按 5.2.3.4.2 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 5.3.1.4.1。

5.3.1.5 结果计算

全铁的含量按式(6)计算:

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{c(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times n}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——全铁(以三氧化二铁计)的含量的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;

$c(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——由工作曲线上查得的 100 mL 比色溶液中三氧化二铁含量的数值,单位为毫克(mg);

n ——试样溶液的总体积与所分取试样溶液体积之比的数值;

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.3.1.6 允许差

两个平行测定结果之间的绝对误差应符合表 4 的规定,否则,应重新测定。

表 4 全铁含量的允许差

| 全铁含量/% | 允许差/% |
|--------|-------|
| <0.5 | ≤0.05 |
| ≥0.5 | ≤0.10 |

5.3.2 EDTA 络合滴定法(B 法)

5.3.2.1 方法提要

在 pH=1.8~2.0 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

5.3.2.2.1 氢氧化铵溶液(1+1)。

5.3.2.2.2 盐酸溶液(1+1)。

5.3.2.2.3 磺基水杨酸钠指示剂溶液(100 g/L)。

5.3.2.2.4 精密试纸:pH=0.5~5.0。

5.3.2.2.5 钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂(简称 CMP):称取 1.00 g 钙黄绿素,1.00 g 甲基百里香酚蓝,0.20 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。

5.3.2.2.6 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。

5.3.2.2.7 碳酸钙标准溶液(2.4 g/L):称取 0.6 g(精确至 0.000 1 g)已在 105℃~110℃ 下干燥 2 h 的碳酸钙(高纯试剂或基准试剂),置于 400 mL 烧杯中,加入约 100 mL 水,盖上表面皿,沿杯口滴加盐酸溶液(1+1)至碳酸钙全部溶解后,加热煮沸 3 min~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。

5.3.2.2.8 乙二胺四乙酸二钠(简称 EDTA)标准溶液(0.015 mol/L)

其配制和标定方法如下:

——称取 5.6 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。

——准确分取 25.00 mL 碳酸钙标准溶液(2.4 g/L)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 mL~2 mL,用 EDTA 标准溶液(0.015 mol/L)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,分别按式(7)~式(11)计算:

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

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

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

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

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

式中:

- T_{CaCO_3} ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于碳酸钙的质量的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于三氧化二铁的质量的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于三氧化二铝的质量的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- T_{CaO} ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于氧化钙的质量的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- T_{MgO} ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于氧化镁的质量的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- C ——1.00 mL 碳酸钙标准溶液含有碳酸钙的质量的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V_1 ——分取碳酸钙标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_2 ——标定时消耗 EDTA 标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铁的分子量的数值;
- $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铝的分子量的数值;
- M_{CaO} ——氧化钙的分子量的数值;
- M_{MgO} ——氧化镁的分子量的数值;
- M_{CaCO_3} ——碳酸钙的分子量的数值。

滴定度的数值按 GB/T 8170 修约至小数点后四位数。

5.3.2.3 仪器

5.3.2.3.1 烘箱。

5.3.2.3.2 天平:感量不大于 0.1 mg。

5.3.2.4 分析步骤

准确分取 50.00 mL 按 5.2.1.4.2.5 制备的试样溶液(A)或按 5.2.3.4.2 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 pH=1.8~2.0(用精密 pH 试纸检验)。将溶液加热至 70 ℃,加 10 滴磺基水杨酸钠指示剂溶液(100 g/L),用 EDTA 标准溶液(0.015 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 ℃。

5.3.2.5 结果计算

全铁的含量按式(12)计算:

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

式中:

- $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——全铁的含量(以三氧化二铁计)的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;
- $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于三氧化二铁的质量的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V_{EDTA} ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- n ——试样溶液的总体积与所分取试样溶液的体积之比的数值;
- m ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.3.2.6 允许差

两个平行测定结果之间的绝对误差应符合表 5 的规定,否则,应重新测定。

表 5 全铁含量的允许差

| 全铁含量/% | 允许差/% |
|--------|-------|
| <2.0 | ≤0.20 |
| ≥2.0 | ≤0.25 |

5.4 三氧化二铝的测定

5.4.1 总量差减法(A)法

5.4.1.1 方法提要

加入对铁、铝、钛过量的 EDTA 标准溶液,调节 pH=3.5~4.0,加入 pH=4.3 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液,煮沸,以铜盐溶液回滴过量的 EDTA,测得铁、铝、钛总量,然后减去测得的铁、钛含量(分别换算成三氧化二铝),即为三氧化二铝的含量。

5.4.1.2 试剂

5.4.1.2.1 氢氧化铵溶液(1+1)。

5.4.1.2.2 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=4.3):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。

5.4.1.2.3 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 无水乙醇中,混匀。

5.4.1.2.4 硫酸铜标准溶液(0.015 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 滴~5 滴硫酸溶液(1+1),用水稀释至 1 000 mL,混匀。

5.4.1.2.5 乙二胺四乙酸二钠(简称 EDTA)标准溶液(0.015 mol/L):配制及标定方法同 5.3.2.2.8。

5.4.1.2.6 EDTA 标准溶液与硫酸铜标准溶液体积比的测定方法如下:

——从滴定管中缓慢放出 10.00 mL~15.00 mL EDTA 标准溶液(0.015 mol/L)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(pH=4.3),然后加热至沸,取下,稍冷,加 4 滴~5 滴 PAN 指示剂溶液(2 g/L),以硫酸铜标准溶液(0.015 mol/L)滴定至亮紫色。

——EDTA 标准溶液与硫酸铜标准溶液的体积之比按式(13)计算:

$$K = \frac{V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{CuSO}_4}} \dots\dots\dots (13)$$

式中:

K ——1.00 mL 硫酸铜标准溶液相当于 EDTA 标准溶液的毫升数的数值;

V_{EDTA} ——EDTA 标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_{CuSO_4} ——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

5.4.1.3 分析步骤



准确分取 50.00 mL 按 5.2.1.4.2.5 制备的试样溶液(A)或按 5.2.3.4.2 制备的试样溶液(B),放入 400 mL 烧杯中,加入 10.00 mL~20.00 mL EDTA 标准溶液(0.015 mol/L),然后用水稀释至约

200 mL,将溶液加热至 70 ℃~80 ℃,以氢氧化铵溶液(1+1)调节溶液 pH=3.5~4.0(用精密 pH 试纸测试),加 15 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=4.3),煮沸 2 min~3 min,取下稍冷,加 4 滴~5 滴 PAN 指示剂溶液(2 g/L),以硫酸铜标准溶液(0.015 mol/L)滴定至亮紫色。

5.4.1.4 结果计算

三氧化二铝的含量按式(14)计算:

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} (V_{\text{EDTA}} - KV_{\text{CuSO}_4}) \times n}{m \times 1\,000} \times 100 - 0.64\omega(\text{TiO}_2) - 0.64\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdots (14)$$

式中:

$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ——三氧化二铝的含量的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于三氧化二铝的质量的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{EDTA} ——加入 EDTA 标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_{CuSO_4} ——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

K ——1.00 mL 硫酸铜标准溶液相当于 EDTA 标准溶液的毫升数的数值;

n ——试样溶液的总体积与所分取试样溶液的体积之比的数值;

m ——试样的质量的数值,单位为克(g);

0.64 ——三氧化二铁、二氧化钛分别对三氧化二铝的换算系数的数值;

$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——按 5.3 测得的三氧化二铁的含量的数值;

$\omega(\text{TiO}_2)$ ——按 5.5 测得的二氧化钛的含量的数值。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.4.1.5 允许差

两平行测定结果之间的绝对误差应符合表 6 的规定值,否则,应重新测定。

表 6 三氧化二铝含量的允许差

| 三氧化二铝含量/% | 允许差/% |
|-----------|-------|
| <2.0 | ≤0.20 |
| ≥2.0 | ≤0.25 |

5.4.2 铜盐回滴法(B 法)

5.4.2.1 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 pH=4.3 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中,以 PAN 为指示剂,用硫酸铜标准溶液回滴过量的 EDTA。

5.4.2.2 试剂

同 5.4.1.2。

5.4.2.3 分析步骤

在按 5.3.2.4 滴定铁后的溶液中,准确加入 10.00 mL~20.00 mL EDTA 标准溶液(0.015 mol/L),然后用水稀释至约 200 mL,将溶液加热至 70 ℃~80 ℃,以下步骤同 5.4.1.3。

5.4.2.4 结果计算

三氧化二铝的含量按式(15)计算:

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} (V_{\text{EDTA}} - KV_{\text{CuSO}_4}) \times n}{m \times 1\,000} \times 100 - 0.64\omega(\text{TiO}_2) \dots\dots\dots (15)$$

式中:

$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ——三氧化二铝的含量的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于三氧化二铝的质量的数值,单位为毫克每毫升 (mg/mL);

V_{EDTA} ——加入 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升 (mL);

V_{CuSO_4} ——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积的数值,单位为毫升 (mL);

K ——1.00 mL 硫酸铜标准溶液相当于 EDTA 标准溶液的毫升数的数值;

n ——试样溶液的总体积与所分取试样溶液的体积之比的数值;

m ——试样的质量的数值,单位为克 (g);

0.64 ——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数的数值;

$\omega(\text{TiO}_2)$ ——按 5.5 测得的二氧化钛的含量的数值。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.4.2.5 允许差

同 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 $c(\text{HCl})=0.5\text{ mol/L} \sim 1\text{ mol/L}$ 的盐酸溶液中, TiO^{2+} 与二安替比林甲烷生成黄色络合物,用分光光度计于波长 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

5.5.1.2.1 焦硫酸钾(固体)。

5.5.1.2.2 95%乙醇。

5.5.1.2.3 盐酸溶液(1+2)。

5.5.1.2.4 硫酸溶液(1+9):将 1 体积的硫酸缓慢加入到 9 体积的水中,边加边搅拌,混匀,冷却备用。

5.5.1.2.5 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)。

5.5.1.2.6 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 0.100 0 g 二氧化钛(高纯试剂或光谱纯,已于 $950\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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,用硫酸溶液(1+9)浸出,并加热至 $50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$,将熔块完全溶解后,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,以硫酸溶液(1+9)稀释至标线,混匀。

5.5.1.2.7 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,用硫酸溶液(1+9)稀释至标线,混匀。

5.5.1.2.8 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 盐酸溶液(1+1)中,过滤后使用。

5.5.1.3 仪器

5.5.1.3.1 烘箱。

5.5.1.3.2 天平:感量不大于 0.1 mg。

5.5.1.3.3 高温炉。

5.5.1.3.4 分光光度计。

5.5.1.4 分析步骤

5.5.1.4.1 工作曲线的绘制

分取 0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、9.00 mL 二氧化钛标准溶液(乙)(分别含有 0.00 mg、0.02 mg、0.06 mg、0.10 mg、0.14 mg、0.18 mg 二氧化钛)于一系列 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 40 mL,依次加入 10 mL 盐酸溶液(1+2),10 mL 抗坏血酸溶液(10 g/L),5 mL 95%乙醇,20 mL 二安替比林甲烷溶液(30 g/L),每加一种试剂均需摇匀,用水稀释至标线,混匀,放置 40 min 后,使用分光光度计,1 cm 比色皿,以水作参比,于波长 420 nm 处测定溶液的吸光度。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。

5.5.1.4.2 测定

准确分取 25.00 mL 按 5.2.1.4.2.5 制备的试样溶液(A)或按 5.2.3.4.2 制备的试样溶液(B)放入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 40 mL,加入 10 mL 盐酸(1+2),10 mL 抗坏血酸溶液(10 g/L),放置 5 min,再加 5 mL 95%乙醇,20 mL 二安替比林甲烷溶液(30 g/L),每加一种试剂均需摇匀,用水稀释至标线,混匀,放置 40 min 后,使用分光光度计,1 cm 比色皿,以水作参比,于波长 420 nm 处测定溶液的吸光度。

5.5.1.5 结果计算

二氧化钛的含量按式(16)计算:

$$\omega(\text{TiO}_2) = \frac{c(\text{TiO}_2) \times n}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中:

$\omega(\text{TiO}_2)$ ——二氧化钛的含量的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;

$\omega(\text{TiO}_2)$ ——在工作曲线上查得的 100 mL 被测定溶液中二氧化钛的含量的数值,单位为毫克 (mg);

n ——试样溶液的总体积与分取试样溶液的体积之比的数值;

m ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.5.1.6 允许差

两平行测定结果之间的绝对误差应符合表 7 的规定,否则,应重新测定。

表 7 二氧化钛含量的允许差

| 二氧化钛含量/% | 允许差/% |
|----------|-------|
| <0.50 | ≤0.05 |
| ≥0.50 | ≤0.10 |

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,用分光光度计于波长 420 nm 处测其溶液的吸光度。

5.5.2.2 试剂

5.5.2.2.1 硫酸溶液(1+1):将 100 体积的硫酸缓慢加入到 100 体积的水中,边加边搅拌,混匀,冷却备用。

5.5.2.2.2 磷酸溶液(1+1)。

5.5.2.2.3 过氧化氢溶液(1+9)。

5.5.2.2.4 二氧化钛标准溶液(甲):配制方法同 5.5.1.2.6。

5.5.2.2.5 二氧化钛标准溶液(乙):配制方法同 5.5.1.2.7。

5.5.2.3 仪器

分光光度计。

5.5.2.4 分析步骤

5.5.2.4.1 工作曲线的绘制

分别向一系列 100 mL 容量瓶中加入 0.00 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL 二氧化钛标准溶液(乙)(分别含有 0.00 mg、0.02 mg、0.10 mg、0.20 mg、0.30 mg、0.40 mg 二氧化钛),分别用水稀释至约 50 mL,依次加入 10 mL 硫酸溶液(1+1),2 mL 磷酸溶液(1+1)和 5 mL 过氧化氢溶液(1+9),每加一种试剂均需混匀,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。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。

5.5.2.4.2 测定

准确分取 25.00 mL 按 5.2.1.4.2.5 制备的试样溶液(A)或按 5.2.3.4.2 制备的试样溶液(B)放入 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硫酸溶液(1+1),于通风厨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,则用中速定量滤纸过滤,适量热水洗涤],加 2 mL 磷酸(1+1)和 5 mL 过氧化氢溶液(1+9),每加一种试剂均需混匀,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。

5.5.2.5 结果计算

同 5.5.1.5。

5.5.2.6 允许差

同 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 $pH=13$ 使用钙指示剂和在 $pH=10$ 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

5.6.1.2.1 盐酸溶液(1+1)。

5.6.1.2.2 氢氧化铵溶液(1+1)。

5.6.1.2.3 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,摇匀。

5.6.1.2.4 六次甲基四胺溶液(200 g/L)。

5.6.1.2.5 盐酸羟胺溶液(50 g/L):用时配制。

5.6.1.2.6 三乙醇胺溶液(1+1)。

5.6.1.2.7 钙指示剂:将 1 g 钙指示剂与 50 g 已预先在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥过的氯化钠研磨均匀,保存于棕色磨口瓶中。

5.6.1.2.8 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 与 2.5 g 萘酚绿 B 和 50 g 已预先在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥过的硝酸钾混合研细,贮存于棕色磨口瓶中。

5.6.1.2.9 EDTA 标准溶液(0.015 mol/L):配制及标定方法同 5.3.2.2.8。

5.6.1.2.10 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,混匀。

5.6.1.3 仪器

5.6.1.3.1 烘箱。

5.6.1.3.2 天平:感量不大于 0.1 mg。

5.6.1.4 分析步骤

5.6.1.4.1 准确分取两份 25.00 mL 按 5.2.1.4.2.5 制备的试样溶液(A)或按 5.2.3.4.2 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,再加盐酸溶液(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 次~10 次,滤液及洗液盛接于 400 mL 烧杯中,滴加 4 滴~5 滴盐酸羟胺溶液(50 g/L),5 滴~6 滴三乙醇胺溶液(1+1),用水稀释至约 200 mL。

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

5.6.1.4.3 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($pH=10$)和适量酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂,用 EDTA 标准溶液(0.015 mol/L)滴定,溶液由酒红色突变为蓝色为终点。

5.6.1.5 结果计算

氧化钙的含量按式(17)计算:

$$\omega(\text{CaO}) = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_3 \times n}{m \times 1\,000} \times 100 \dots\dots\dots (17)$$

氧化镁的含量按式(18)计算:

$$\omega(\text{MgO}) = \frac{T_{\text{MgO}}(V_4 - V_3) \times n}{m \times 1\,000} \times 100 \dots\dots\dots (18)$$

式中:

- $\omega(\text{CaO})$ ——氧化钙的含量的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;
- $\omega(\text{MgO})$ ——氧化镁的含量的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;
- T_{CaO} ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于氧化钙的质量的数值,单位为毫克每毫升 (mg/mL);
- T_{MgO} ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于氧化镁的质量的数值,单位为毫克每毫升 (mg/mL);
- V_3 ——滴定钙所消耗 EDTA 标准溶液的体积的数值,单位为毫升 (mL);
- V_4 ——滴定钙、镁含量所消耗 EDTA 标准溶液的体积的数值,单位为毫升 (mL);
- n ——试样溶液的总体积与所分取试样溶液的体积之比的数值;
- m ——试样的质量的数值,单位为克 (g)。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.6.1.6 允许差

两平行测定结果之间的绝对误差应符合表 8 的规定,否则,应重新测定。

表 8 氧化钙和氧化镁含量的允许值

| 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 |

5.6.2 不分离 R₂O₃-EDTA 络合滴定法(B 法)

5.6.2.1 方法提要

在 pH=13 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 pH=10 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

- 5.6.2.2.1 三乙醇胺溶液(1+2)。
- 5.6.2.2.2 氢氧化钾溶液(200 g/L)。
- 5.6.2.2.3 CMP 混合指示剂:配制方法同 5.3.2.2.5。

- 5.6.2.2.4 氟化钾溶液(20 g/L):将 2 g 氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 100 mL 水中,混匀,贮存在塑料瓶中。
- 5.6.2.2.5 氢氧化铵溶液(1+1)。
- 5.6.2.2.6 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液($\text{pH}=10$):配制方法同 5.6.1.2.10。
- 5.6.2.2.7 酒石酸钾钠溶液(100 g/L)。
- 5.6.2.2.8 K-B 混合指示剂:配制方法同 5.6.1.2.8。
- 5.6.2.2.9 EDTA 标准溶液(0.015 mol/L):配制及标定方法同 5.3.2.2.8。

5.6.2.3 分析步骤

5.6.2.3.1 氧化钙的测定

氧化钙的测定可选下列两种方法之一:

- 准确分取 25.00 mL 按 5.2.1.4.2.5 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 mL~8 mL(此时溶液的 pH 在 13 以上),用 EDTA 标准溶液(0.015 mol/L)滴定至绿色荧光消失并呈现红色。
- 准确分取 25.00 mL 按 5.2.3.4.2 制备的试样溶液(B),放入 400 mL 烧杯中,加入 15 mL 氟化钾溶液(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 mL~8 mL,用 EDTA 标准溶液(0.015 mol/L)滴定至绿色荧光消失并呈现红色。

5.6.2.3.2 氧化镁的测定

氧化镁的测定可选下列两种方法之一:

- 准确分取 25.00 mL 按 5.2.1.4.2.5 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+2),搅拌,用氢氧化铵溶液(1+1)调节 pH 为 9~10,然后加入 20 mL 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液($\text{pH}=10$)及适量 K-B 混合指示剂,以 EDTA 标准溶液(0.015 mol/L)滴定,近终点时应缓慢滴定至纯蓝色。
- 准确分取 25.00 mL 按 5.2.3.4.2 制备的试样溶液(B),放入 400 mL 烧杯中,加入 15 mL 氟化钾溶液(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,用氢氧化铵溶液(1+1)调节 pH 为 9~10,然后加入 20 mL 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液($\text{pH}=10$)及适量 K-B 混合指示剂,以 EDTA 标准溶液(0.015 mol/L)滴定,近终点时应缓慢滴定至纯蓝色。

5.6.2.4 结果计算

同 5.6.1.5。

5.6.2.5 允许差

同 5.6.1.6。

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

5.7.2.1 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL)。

5.7.2.2 无水乙醇。

5.7.2.3 硫酸溶液(1+1)。

5.7.2.4 氢氧化铵溶液(1+1)。

5.7.2.5 碳酸铵溶液(50 g/L):用时配制。

5.7.2.6 盐酸溶液(1+1)。

5.7.2.7 氧化钾、氧化钠混合标准溶液(1 mL 溶液分别含有 0.1 mg 氧化钾、0.1 mg 氧化钠):准确称取 0.158 4 g 氯化钾和 0.188 6 g 氯化钠(光谱纯或基准试剂,已在 130 °C~140 °C 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。

5.7.2.8 甲基红指示剂溶液(2 g/L):将 0.2 g 甲基红溶解于 100 mL 无水乙醇中。

5.7.3 仪器

5.7.3.1 烘箱。

5.7.3.2 天平:感量不大于 0.1 mg。

5.7.3.3 火焰光度计。

5.7.4 分析步骤

5.7.4.1 工作曲线的绘制

分取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 氧化钾、氧化钠混合标准溶液(分别含有 0.00 mg、0.10 mg、0.20 mg、0.30 mg、0.40 mg、0.50 mg 氧化钾和氧化钠)于一系列 100 mL 容量瓶中,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,分别绘制氧化钾、氧化钠的工作曲线。

5.7.4.2 测定

称取 0.3 g~0.4 g(精确至 0.000 1 g)试样于铂(或金)皿中,加入数滴无水乙醇使试样湿润,加约 1 mL 水使试样分散,加 2 mL 硫酸溶液(1+1),10 mL 氢氟酸($\rho=1.15$ mL),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,加热搅拌溶解,取下稍冷,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,用快速定量滤纸过滤,以热水洗涤皿及沉淀 5 次~6 次,滤液及洗液盛于 100 mL 容量瓶中,冷至室温后,滴加盐酸溶液(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氧化钾和氧化钠的发射光谱强度。

5.7.5 结果计算

氧化钾的含量按式(19)计算:

$$\omega(\text{K}_2\text{O}) = \frac{c(\text{K}_2\text{O})}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (19)$$

氧化钠的含量按式(20)计算:

$$\omega(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{O})}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (20)$$

式中:

$\omega(\text{K}_2\text{O})$ ——氧化钾的含量的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;

$\omega(\text{Na}_2\text{O})$ ——氧化钠的含量的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;

$c(\text{K}_2\text{O})$ ——在工作曲线上查得 100 mL 被测定溶液中氧化钾的含量的数值,单位为毫克(mg);

$c(\text{Na}_2\text{O})$ ——在工作曲线上查得 100 mL 被测定溶液中氧化钠的含量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.7.6 允许差

两平行测定结果之间的绝对误差应符合表 9 的规定,否则,应重新测定。

表 9 氧化钾和氧化钠含量的允许差

| 氧化钾含量/% | 允许差/% | 氧化钠含量/% | 允许差/% |
|---------|-------|---------|-------|
| <0.10 | ≤0.02 | <0.10 | ≤0.02 |
| ≥0.10 | ≤0.03 | ≥0.10 | ≤0.03 |

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 1 h,将其不溶物过滤,洗涤,称量。

5.8.2 试剂

5.8.2.1 盐酸溶液(1+3)。

5.8.2.2 盐酸溶液(1+99)。

5.8.2.3 95%乙醇。

5.8.3 仪器

5.8.3.1 烘箱。

5.8.3.2 天平:感量不大于 0.1 mg。

5.8.4 分析步骤

5.8.4.1 称取约 2 g(精确至 0.000 1 g)试样放入 500 mL 烧杯中,加 3 mL~4 mL 无水乙醇湿润,再加 300 mL 盐酸(1+3),搅拌,盖上表面皿并在沸水浴上加热 1h,其间应不断搅拌。用致密定量滤纸过滤,用盐酸溶液(1+99)和热水分别洗涤杯壁及不溶物 5 次~6 次,滤液及洗液盛接于 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、盐酸可溶物用。

5.8.4.2 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,在 800 ℃~850 ℃下灼烧 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。

5.8.5 结果计算

盐酸不溶物的含量按式(21)计算:

$$\omega(\text{盐酸不溶物}) = \frac{m_6}{m} \times 100 \dots\dots\dots (21)$$

式中：
 $\omega(\text{盐酸不溶物})$ ——盐酸不溶物的含量的数值，以 10^{-2} 或 % 表示；
 m_6 ——灼烧后不溶物的质量的数值，单位为克(g)；
 m ——试样的质量的数值，单位为克(g)。
取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.8.6 允许差

两平行测定结果之间的绝对误差应符合表 10 的规定，否则，应重新测定。

表 10 盐酸不溶物含量的允许差

| 盐酸不溶物含量/% | 允许差/% |
|-----------|-------|
| <90.00 | ≤0.40 |
| ≥90.00 | ≤0.50 |

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 5.8.4.1 制备的试样溶液(C)，用盐酸羟胺将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，在 $\text{pH}=1.5$ 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 试剂

同 5.3.1.2。

5.9.1.3 仪器

同 5.3.1.3。

5.9.1.4 分析步骤

准确分取 10.00 mL~25.00 mL 按 5.8.4.1 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 5.3.1.4.1。

5.9.1.5 结果计算

同 5.3.1.5。

5.9.1.6 允许差

同 5.3.1.6。

5.9.2 EDTA 络合滴定法(B 法)

5.9.2.1 方法提要

同 5.3.2.1。

5.9.2.2 试剂

同 5.3.2.2。

5.9.2.3 分析步骤

准确分取 25.00 mL 按 5.8.4.1 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 5.3.2.4。

5.9.2.4 结果计算

同 5.3.2.5。

5.9.2.5 允许差

同 5.3.2.6。

5.10 酸溶钙的测定

5.10.1 方法提要

分取部分按 5.8.4.1 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 时,使用钙指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定钙。

5.10.2 试剂

同 5.6.1.2。

5.10.3 分析步骤

准确分取 50.00 mL 按 5.8.4.1 制备的试样溶液(C),放入 300 mL 烧杯中,以下操作同 5.6.1.4 中氧化钙的测定。

5.10.4 结果计算

酸溶钙(以 CaO 计)的含量按式(22)计算:

$$\omega(\text{酸溶钙}) = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{\text{EDTA}} \times n}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (22)$$

式中:

$\omega(\text{酸溶钙})$ ——酸溶钙的含量的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;

T_{CaO} ——1.00 mL EDTA 标准溶液相当于氧化钙的质量的数值,单位为毫克每毫升 (mg/mL);

V_{EDTA} ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升 (mL);

n ——试样溶液的总体积与所分取试样溶液的体积之比的数值;

m ——试样的质量的数值,单位为克 (g)。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.10.5 允许差

两平行测定结果之间的绝对误差应符合表 11 的规定,否则,应重新测定。

表 11 酸溶钙含量的允许差

| 酸溶钙含量/% | 允许差/% |
|---------|-------|
| <2.00 | ≤0.15 |
| ≥2.00 | ≤0.20 |

5.11 锰的测定

5.11.1 高碘酸钾比色法(A 法)

5.11.1.1 方法提要

试样经硫酸、硝酸、氢氟酸分解处理,制成 5%~10%的硫酸溶液,加高碘酸钾将二价锰氧化成紫红色的高锰酸,在波长 525 nm,用光度法测定锰。

5.11.1.2 试剂

- 5.11.1.2.1 高碘酸钾(固体)。
- 5.11.1.2.2 氢氟酸($\rho=1.15\text{ g/mL}$)。
- 5.11.1.2.3 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$)。
- 5.11.1.2.4 硫酸溶液(1+1):将 1 体积硫酸缓慢加到 1 体积的水中,边加边搅拌,混匀,冷却备用。
- 5.11.1.2.5 磷酸溶液(1+1)。
- 5.11.1.2.6 氧化锰标准溶液甲(1 mL 含有 1.00 mg 氧化锰):称取 2.2277 g 高锰酸钾(KMnO_4)(高纯或基准试剂)溶于 200 mL 水中,加入 20 mL 硫酸溶液(1+1),加热至沸,滴加草酸溶液(50 g/L)至七价锰紫色消失,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。
- 5.11.1.2.7 氧化锰标准溶液乙(1 mL 溶液含有 0.1 mg 氧化锰):准确移取 10 mL 氧化锰标准溶液甲于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。
- 5.11.1.2.8 氧化锰标准溶液丙(1 mL 溶液含有 0.02 mg 氧化锰):准确移取 20 mL 氧化锰标准溶液甲于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

5.11.1.3 仪器

- 5.11.1.3.1 烘箱。
- 5.11.1.3.2 天平:感量不大于 0.1 mg。
- 5.11.1.3.3 分光光度计。

5.11.1.4 分析步骤

5.11.1.4.1 工作曲线的绘制

- 5.11.1.4.1.1 分别向一系列 150 mL 烧杯中注入 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 氧化锰标准溶液乙或 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 氧化锰标准溶液丙,稀释至约 40 mL,加入 10 mL 硫酸溶液(1+1),搅匀,加 4 mL 磷酸溶液(1+1),搅匀,加 0.3 g 高碘酸钾(固体),加热近沸,保温 10 min 以上,显色完全后取下冷却,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。
- 5.11.1.4.1.2 使用分光光度计,以试剂空白作参比,于波长 525 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。

5.11.1.4.2 测定

5.11.1.4.2.1 称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样于铂坩埚(或铂皿)中,滴加少量水润湿,加 1 mL 硫酸溶液(1+1),1 mL 硝酸($\rho=1.42$ g/mL),10 mL~15 mL 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL),在电热板上蒸发至冒白烟(若分解不完全可在未蒸干前补加氢氟酸),取下冷却,用少许水冲洗坩埚内壁,继续加热至白烟冒尽,取下冷却。

5.11.1.4.2.2 向坩埚中加 10 mL 硫酸溶液(1+1),加热使盐类溶解(必要时过滤),洗至 150 mL 烧杯中,用少许水洗净坩埚,加 4 mL 磷酸溶液(1+1),搅匀,加 0.3 g 高碘酸钾(固体),加热近沸,保温 10 min 以上,显色完全后取下冷却,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。以下步骤同 5.11.1.4.1.2。

5.11.1.5 结果计算

锰的含量按式(23)计算:

$$\omega(\text{Mn}) = \frac{c(\text{MnO})}{m \times 1\,000} \times 0.774\,5 \times 100 \quad \dots\dots\dots (23)$$

式中:

$\omega(\text{Mn})$ —— 锰的含量的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;

$c(\text{MnO})$ —— 在工作曲线上查得的 100 mL 被测定溶液中氧化锰的含量的数值,单位为毫克(mg);

m —— 试样的质量的数值,单位为克(g);

0.774 5 —— 锰与氧化锰的换算系数的数值。

计算结果按照 GB/T 8170 修约至小数点后三位数。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.11.1.6 允许差

两平行测定结果之间的绝对误差应符合表 12 的规定,否则,应重新测定。

表 12 锰含量的允许差

| 锰含量/% | 允许差/% |
|--------------|--------------|
| <0.010 | ≤ 0.004 |
| ≥ 0.010 | ≤ 0.005 |

5.11.2 原子吸收分光光度法(B 法)

5.11.2.1 方法提要

试样经高氯酸和氢氟酸分解,在 2% 的盐酸介质中,于原子吸收分光光度计上,在空气-乙炔火焰中原子化,于波长 279.5 nm 处进行锰的测定,与标准系列比较定量。

5.11.2.2 试剂

5.11.2.2.1 高氯酸($\rho=1.68$ g/mL):优级纯。

5.11.2.2.2 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL):优级纯。

5.11.2.2.3 盐酸溶液(1+1):用优级纯配制。



5.11.2.2.4 氧化锰标准溶液乙(1 mL 溶液含有 0.1 mg 氧化锰):同 5.11.1.2.7。

5.11.2.2.5 氧化锰标准溶液丁(1 mL 溶液含有 0.01 mg 氧化锰):准确移取 10 mL 氧化锰标准溶液甲于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

5.11.2.3 仪器

5.11.2.3.1 烘箱。

5.11.2.3.2 分析天平;感量不大于 0.1 mg。

5.11.2.3.3 原子吸收分光光度计。

5.11.2.4 分析步骤



5.11.2.4.1 标准曲线的绘制

5.11.2.4.1.1 准确移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 氧化锰标准溶液丁或 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.0 mL、4.00 mL、5.00 mL 氧化锰标准溶液乙于一系列 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL 盐酸溶液(1+1),用水稀释至标线,摇匀。

5.11.2.4.1.2 在原子吸收分光光度计上,根据仪器操作规程调至最佳工作状态,在波长 279.5 nm,点燃空气-乙炔火焰,用水调零,依次喷测标准系列溶液,绘制标准系列曲线或采用仪器浓度直读。

5.11.2.4.2 测定

称取约 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 3 mL~4 mL 高氯酸($\rho=1.68$ g/mL),20 mL 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL),在电热板上加热蒸发直至白烟冒尽为止(若试样分解不完全可在未蒸干前补加适量氢氟酸),取下冷却,加入 4 mL 盐酸溶液(1+1),少许水冲洗坩埚内壁,加热使可溶性盐类溶解,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。以下步骤同 5.11.2.4.1.2。

5.11.2.5 结果计算

同 5.11.1.5。

5.11.2.6 允许差

同 5.11.1.6。

5.12 铜的测定

5.12.1 二乙基二硫代氨基甲酸铜比色法(A 法)

5.12.1.1 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铜相互作用,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。

5.12.1.2 试剂

5.12.1.2.1 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

5.12.1.2.2 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL)。

5.12.1.2.3 氨水($\rho=0.91$ g/mL)。

5.12.1.2.4 四氯化碳($\omega \geq 99.5\%$)。

5.12.1.2.5 硝酸溶液(1+1)。

5.12.1.2.6 硫酸溶液(1+1):将1体积的硫酸缓慢加入到1体积的水中,边加边搅拌,冷却后,备用。

5.12.1.2.7 柠檬酸铵和乙二胺四乙酸二钠混合溶液:称取20 g 柠檬酸铵、5 g 乙二胺四乙酸二钠溶于水中,加水稀释至100 mL,用定量慢速滤纸过滤后使用。

5.12.1.2.8 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 水中,混匀,必要时过滤,贮存于棕色瓶内。

5.12.1.2.9 铜标准溶液甲(1 mL 溶液含有1.00 mg 铜):准确称取1.000 0 g 金属铜片(99.99%)置于400 mL 烧杯中,加入25 mL 硝酸溶液(1+4),盖上表面皿,温热溶解完全后,在水浴上蒸发至出现结晶,用水溶解盐类,冷却后,移入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

5.12.1.2.10 铜标准溶液乙(1 mL 溶液含有0.005 mg 铜):吸取5.00 mL 铜标准溶液甲于1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.12.1.2.11 酚红溶液(1 g/L):称取0.1 g 酚红,用无水乙醇溶解并稀释至100 mL。

5.12.1.3 仪器

5.12.1.3.1 烘箱。

5.12.1.3.2 天平:感量不大于0.1 mg。

5.12.1.3.3 分光光度计。



5.12.1.4 分析步骤

5.12.1.4.1 工作曲线的绘制

5.12.1.4.1.1 分别向一系列125 mL 分液漏斗中加入0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL 铜标准溶液乙(分别含有0.00 mg、0.0025 mg、0.005 mg、0.010 mg、0.015 mg、0.025 mg 铜),加水稀释至40 mL,依次加5 mL 柠檬酸铵和乙二胺四乙酸二钠混合溶液,摇匀,加2滴酚红溶液(1 g/L),滴加氨水($\rho = 0.91$ g/mL)至溶液变为红色,然后加2 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(1 g/L),摇匀,静置10 min。

5.12.1.4.1.2 准确加入10 mL 四氯化碳($\omega \geq 99.5\%$),盖上分液漏斗塞,剧烈振摇1 min~2 min,放置5 min,待萃取物分层后,过滤,使用分光光度计,选择1 cm 比色皿,以四氯化碳($\omega \geq 99.5\%$)作参比,于波长440 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,绘制工作曲线或计算直线回归方程来求得含量。

5.12.1.4.2 测定

称取0.5 g~1 g(精确至0.000 1 g)试样于铂皿中,加5 mL 硫酸溶液(1+1)和8 mL~10 mL 氢氟酸($\rho = 1.15$ g/mL),加热蒸发,直至出现三氧化硫白烟,取下稍冷,加4 mL~5 mL 水、3滴~4滴硝酸($\rho = 1.42$ g/mL),加热蒸发至三氧化硫白烟逸尽。将残渣用10 mL 硝酸($\rho = 1.42$ g/mL)和少量水溶解,移至100 mL~150 mL 烧杯中,用少量热水洗净铂皿,盖上表皿,微沸10 min,取下冷至室温,加入5 mL 柠檬酸铵和乙二胺四乙酸二钠混合溶液,混匀,加2滴~3滴酚红溶液(1 g/L),滴加氨水($\rho = 0.91$ g/mL)至溶液变为红色,冷至室温,移至125 mL 分液漏斗中,用少量水洗净烧杯,然后加2 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(1 g/L),摇匀,静置10 min。以下操作同5.12.1.4.1.2。

5.12.1.5 结果计算

铜的含量按式(24)进行计算:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{c(\text{Cu})}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (24)$$

式中：
 $\omega(\text{Cu})$ ——铜的含量的数值，以 10^{-2} 或 % 表示；
 $c(\text{Cu})$ ——在工作曲线上查得的被测溶液中铜的含量的数值，单位为毫克(mg)；
 m ——试样的质量的数值，单位为克(g)。
 计算结果的数值按照 GB/T 8170 修约至小数点后四位数。
 取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.12.1.6 允许差

两平行测定结果之间的绝对误差应符合表 13 的规定，否则，应重新测定。

表 13 铜含量的允许差

| 铜含量/% | 允许差/% |
|----------|----------|
| <0.003 0 | ≤0.000 4 |
| ≥0.003 0 | ≤0.000 5 |

5.12.2 原子吸收分光光度法(B 法)

5.12.2.1 方法提要

试样经处理后，残渣用稀盐酸加热浸取，制成 5% 盐酸溶液，导入原子吸收分光光度计中，在空气-乙炔火焰中原子化，在 324.7 nm 波长处测定铜含量。

5.12.2.2 试剂

- 5.12.2.2.1 盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$):优级纯。
- 5.12.2.2.2 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$):优级纯。
- 5.12.2.2.3 氢氟酸($\rho=1.15\text{ g/mL}$):优级纯。
- 5.12.2.2.4 高氯酸($\rho=1.68\text{ g/mL}$):优级纯。
- 5.12.2.2.5 盐酸溶液(1+1):用优级纯配制。
- 5.12.2.2.6 铜标准溶液(1 mL 溶液相当于 0.005 mg 铜):同 5.12.1.2.9。

5.12.2.3 仪器

- 5.12.2.3.1 烘箱。
- 5.12.2.3.2 天平:感量不大于 0.1 mg。
- 5.12.2.3.3 原子吸收分光光度计(配有铜空心阴极灯)。

5.12.2.4 分析步骤

5.12.2.4.1 工作曲线系列溶液的配制

准确移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL、25.00 mL 铜标准溶液(分别含有 0.00 mg、0.005 mg、0.01 mg、0.025 mg、0.05 mg、0.075 mg、0.10 mg、0.125 mg 铜)于一系列 100 mL 容量瓶中，各加入 10 mL 盐酸溶液(1+1)，用水稀释至刻度，摇匀。

5.12.2.4.2 试液的制备

称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)试样于铂皿中,用少量水润湿,加 20 mL 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL)、3 mL~4 mL 高氯酸($\rho=1.68$ g/mL),于电热板上加热蒸发至高氯酸白烟冒尽(若样品分解不完全,可在未蒸干前补加氢氟酸继续蒸干),取下铂皿冷却,加入 5 mL 盐酸溶液(1+1),加热使盐类溶解,冷却至室温,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

对于难分解的滑石,可先加入 15 mL 盐酸($\rho=1.19$ g/mL),盖上表面皿,置于电热板上加热分解,煮沸 5 min,取下稍冷,加 5 mL 硝酸($\rho=1.42$ g/mL),继续加热至剧烈反应停止,稍冷,用水冲洗表面皿,然后再加入 20 mL 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL),以下的步骤再按试液的制备进行。

5.12.2.4.3 测量

根据仪器操作规程以及所选定的仪器工作条件将仪器调至最佳工作状态,在波长 324.7 nm,点燃空气-乙炔火焰,用水调零,测标准系列溶液和待测溶液,绘制工作曲线或采用仪器浓度直读。

5.12.2.5 结果计算

铜的含量按式(25)进行计算:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{c(\text{Cu}) \times V}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (25)$$

式中:

$\omega(\text{Cu})$ ——铜的含量的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;

$c(\text{Cu})$ ——在工作曲线上查得的被测溶液中铜的含量的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——试样溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

计算结果的数值按照 GB/T 8170 修约至小数点后四位数。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.12.2.6 允许差

同 5.12.1.6。

5.13 酸溶物的测定

5.13.1 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。

5.13.2 试剂

5.13.2.1 盐酸溶液(3 mol/L):将 250 mL 盐酸用水稀释至 1 000 mL,混匀。

5.13.2.2 硫酸溶液(1 mol/L):将 56 mL 硫酸缓缓注入适量水中,边加边搅拌,冷至室温后用水稀释至 1 000 mL,摇匀。

5.13.3 仪器

5.13.3.1 烘箱。

5.13.3.2 天平:感量不大于 0.1 mg。

5.13.3.3 高温炉。

5.13.3.4 离心机:0~4 000 r/min。

5.13.3.5 恒温水浴。

5.13.4 分析步骤

5.13.4.1 一次离心法(A 法)

5.13.4.1.1 称取约 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 盐酸溶液(3 mol/L),搅匀,称量(精确至 0.01 g),置于 50 °C±3 °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。

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

5.13.4.1.3 准确分取 10.00 mL 滤液于已恒重的 25 mL~30 mL 瓷坩埚中,加 1 mL 硫酸溶液(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 °C±25 °C 下灼烧 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。

5.13.4.2 过滤法(B 法)

5.13.4.2.1 称取约 1 g(精确至 0.000 1 g)试样,放入 50 mL 烧杯中,准确加入 20 mL 盐酸溶液(3 mol/L),搅匀,置于 50 °C±3 °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。

5.13.4.2.2 将容量瓶中的溶液用慢速定量滤纸干过滤于已干燥过的 50 mL 烧杯中。

5.13.4.2.3 准确分取 25.00 mL 滤液于已恒重 30 mL~50 mL 瓷坩埚中,加 1 mL 硫酸溶液(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 °C±25 °C 下灼烧 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。

5.13.5 结果计算

酸溶物的含量按式(26)进行计算:

$$\omega(\text{酸溶物}) = \frac{(m_8 - m_9) \times 2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (26)$$

式中:

$\omega(\text{酸溶物})$ ——酸溶物的含量的数值,以 10⁻²或 % 表示;

m_8 ——灼烧后残渣及坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m_9 ——坩埚的质量的数值,单位为克(g);

2——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比的数值;

m ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.13.6 允许差

两平行测定结果之间的绝对误差为 0.10%,否则,应重新测定。

5.14 水溶物及酸碱性的测定

5.14.1 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。

5.14.2 试剂

5.14.2.1 蒸馏水或去离子水： $\text{pH}=5.5\sim 7.2$ 。

5.14.2.2 无水乙醇。

5.14.2.3 盐酸溶液(0.1 mol/L)：将 9 mL 盐酸用水稀释至 1 000 mL，混匀。

5.14.2.4 氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)：将 4 g 氢氧化钠，溶解于 1 000 mL 水(煮沸且除去二氧化碳)中，混匀。

5.14.2.5 石蕊指示液：取石蕊粉末 10 g，加 40 mL 无水乙醇，回流煮沸 1h，静置，倾去上层清液，再用同一方法处理两次，每次用无水乙醇 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 $\text{pH}=4.5\sim 8.0$ (红色变蓝色)。

5.14.2.6 红色石蕊试纸：

其制备方法和灵敏度检查如下：

——取滤纸条浸入石蕊指示液中，加少量盐酸溶液(0.1 mol/L)使指示液呈红色。将滤纸条取出，干燥，贮存于玻璃瓶中。

——取 0.5 mL 氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)于烧杯中，加 100 mL 新沸过的冷水，混匀，投入 10 mm~12 mm 宽的红色石蕊试纸一条，搅动，30 s 内试纸应即变色。

5.14.2.7 蓝色石蕊试纸：

其制备方法和灵敏度检查如下：

——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。

——取 0.5 mL 盐酸溶液(0.1 mol/L)于烧杯中，加 100 mL 新沸过的冷水，混匀，投入 10 mm~12 mm 宽的蓝色石蕊试纸一条，搅动，45 s 内试纸应即变色。

5.14.3 仪器

5.14.3.1 烘箱。

5.14.3.2 天平：感量不大于 0.1 mg。

5.14.3.3 离心机：0~4 000 r/min。

5.14.3.4 离心管：50 mL。

5.14.3.5 恒温水浴。

5.14.4 分析步骤

5.14.4.1 一次离心法(A 法)

5.14.4.1.1 称取约 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($\text{pH}=5.5\sim 7.2$)，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，滴加水至原来的质量，混匀。

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

5.14.4.1.3 用石蕊试纸检查滤液的酸碱性。

5.14.4.1.4 水溶物的测定：

准确分取 25.00 mL 滤液于已恒重的 30 mL~50 mL 瓷蒸发皿中，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。

5.14.4.2 过滤法(B法)

5.14.4.2.1 称取约 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($\text{pH}=5.5\sim 7.2$),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,混匀。

5.14.4.2.2 将锥形瓶中的溶液用慢速定量滤纸干过滤于已干燥过的 100 mL 烧杯中。

注:对于超细粉滑石,可先在离心分离机上进行离心处理,然后再用双层定量慢速滤纸干过滤,直至澄清。

5.14.4.2.3 用石蕊试纸检查滤液的酸碱性。

5.14.4.2.4 水溶物的测定:

准确分取 25.00 mL 澄清滤液于已恒重的 30 mL~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 °C~110 °C 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。

5.14.5 结果计算

5.14.5.1 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。

5.14.5.2 水溶物的含量按式(27)进行计算:

$$\omega(\text{水溶物}) = \frac{(m_{10} - m_{11}) \times 2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (27)$$

式中:

$\omega(\text{水溶物})$ ——水溶物的含量的数值,以 10^{-2} 或 % 表示;

m_{10} ——干燥后残渣及瓷蒸发皿的质量的数值,单位为克(g);

m_{11} ——瓷蒸发皿的质量的数值,单位为克(g);

2 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比的数值;

m ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

计算结果的数值按照 GB/T 8170 修约至小数点后三位数。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.14.6 允许差

两平行测定结果之间的绝对误差为 0.015%,否则,应重新测定。

5.15 铁盐的测定

5.15.1 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。

5.15.2 试剂

5.15.2.1 盐酸溶液(3 mol/L):配制方法同 5.13.2.1。

5.15.2.2 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,混匀(用时配制)。

5.15.3 分析步骤

分取 10 mL 按 5.14.4 测定水溶物后剩余的澄清液于 50 mL 烧杯中,加 1 mL 盐酸溶液(3 mol/L),混匀。然后加入 1 mL 亚铁氰化钾溶液(100 g/L),观察溶液是否即时呈显蓝色。

5.16 砷的测定

5.16.1 氢化物原子荧光光度法(A法)

5.16.1.1 方法提要

试样经处理后,加入硫脲使五价砷还原为三价砷,再加入硼氢化钠或硼氢化钾使还原生成砷化氢,由氩气载入石英原子化器中分解为原子态砷,在特制砷空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光,其荧光强度在固定条件下与被测液中的砷浓度成正比,与标准系列比较定量。

5.16.1.2 试剂

5.16.1.2.1 正辛醇($\omega \geq 99\%$)。

5.16.1.2.2 盐酸溶液(0.5 mol/L):将1体积的盐酸(优级纯)与23体积的水混合。

5.16.1.2.3 盐酸溶液(1+1):用优级纯配制。

5.16.1.2.4 碘化钾(100 g/L)-硫脲混合溶液(50 g/L):称取碘化钾 10 g,硫脲 5 g 溶于水中,并稀释至 100 mL,混匀。

5.16.1.2.5 硼氢化钾溶液(7 g/L):称取硼氢化钾 3.5 g 溶于 500 mL 氢氧化钾溶液(2 g/L)中,混匀。

5.16.1.2.6 砷(As^{3+})标准溶液(甲)(1 mL 溶液含有 1 mg 砷):准确称取三氧化二砷 0.132 0 g(高纯或基准,已在 100 °C~105 °C 干燥 2 h),加 10 mL 氢氧化钾溶液(100 g/L)和少量水溶解,移入 100 mL 容量瓶中定容。

5.16.1.2.7 砷(As^{3+})标准溶液(乙)(1 mL 溶液含有 1 μg 砷):准确移取 1.0 mL 三价砷(As^{3+})标准溶液(甲)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。冰箱保存可使用 7 d。

5.16.1.3 仪器

玻璃仪器使用前经硝酸溶液(3+17)浸泡 24 h。

5.16.1.3.1 天平:感量不大于 0.1 mg。

5.16.1.3.2 原子荧光光度计(附有砷空心阴极灯)。

5.16.1.3.3 恒温水浴锅。

5.16.1.4 分析步骤

5.16.1.4.1 工作曲线的绘制

准确吸取砷(As^{3+})标准溶液(乙)0.00 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL 于一系列 10 mL 容量瓶中(分别含有 0.00 μg 、0.05 μg 、0.10 μg 、0.25 μg 、0.50 μg 、1.00 μg 砷),分别加 4 mL 盐酸溶液(1+1)溶液,1 mL 碘化钾(100 g/L)-硫脲(50 g/L)混合溶液,8 滴正辛醇($\omega \geq 99\%$),用水稀释至刻度,摇匀。根据仪器操作规程将仪器调至最佳工作状态,然后以测得的读数为纵坐标,溶液的浓度为横坐标,绘制工作曲线。

5.16.1.4.2 测定

5.16.1.4.2.1 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 盐酸溶液(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,用热水冲洗不溶物和长颈瓶内壁,再将全部不溶物移入 100 mL 容量瓶中,待冷至室温后,用水稀释至标线,混匀,过滤,保存滤液。此滤液为试样溶液(D),供测定砷、铅、重金属用。

5.16.1.4.2.2 准确分取 1 mL~4 mL 按 5.16.1.4.2.1 制备的试液溶液 D 于 10 mL 容量瓶中,分别

加 4 mL 盐酸溶液(1+1)溶液,1 mL 碘化钾(100 g/L)-硫脲(50 g/L)混合溶液,8 滴正辛醇($\omega \geq 99\%$),用水稀释至刻度,摇匀。根据仪器操作规程将仪器调至最佳工作状态,测待测液。

5.16.1.5 结果计算

砷的含量按式(28)计算:

$$\omega(\text{As}) = \frac{c(\text{As}) \times n}{m \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (28)$$

式中:

$\omega(\text{As})$ ——砷的含量的数值,单位为毫克每千克(mg/Kg);

$c(\text{As})$ ——从工作曲线上查得的溶液中所分取试样溶液中砷的含量的数值,单位为毫克(mg);

n ——试样溶液(D)的总体积与所分取试样溶液的体积之比的数值;

m ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

计算结果的数值按 GB/T 8170 修约至小数点后一位数。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.16.1.6 允许差

两平行测定结果之间的绝对误差为 0.5 mg/kg,否则,应重新测定。

5.16.2 二乙基二硫代氨基甲酸银比色法(B 法)

5.16.2.1 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,三价砷与新生态氢作用生成砷化氢,经乙酸铅脱脂棉除去硫化氢后,砷化氢被吸收于二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺-三氯甲烷溶液中,生成红色络合物,使用分光光度计,在波长 515 nm 处测定溶液的吸光度。

5.16.2.2 试剂

5.16.2.2.1 三氯甲烷($\omega \geq 99.0\%$)。

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

5.16.2.2.3 硫酸($\rho = 1.84 \text{ g/mL}$)。

5.16.2.2.4 盐酸溶液(0.5 mol/L):将 1 体积的盐酸与 23 体积的水混合。

5.16.2.2.5 硫酸溶液(1 mol/L):将 28 mL 硫酸缓慢注入适量水中,边加边搅拌,冷至室温,用水稀释至 500 mL。

5.16.2.2.6 硫酸溶液(1+1):将 1 体积硫酸缓慢加到 1 体积的水中,边加边搅拌,混匀,冷至室温。

5.16.2.2.7 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

5.16.2.2.8 碘化钾溶液(150 g/L):将 15.0 g 碘化钾用水溶解后,稀释至 100 mL(贮存于棕色瓶内,用时配制)。

5.16.2.2.9 酸性氯化亚锡溶液(400 g/L):将 20 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 50 mL 盐酸,混匀,加适量无砷锡粒,贮存于棕色瓶中。

5.16.2.2.10 无砷锌粒:直径 0.5 mm~2 mm。

5.16.2.2.11 乙酸铅溶液(100 g/L):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。

5.16.2.2.12 乙酸铅脱脂棉:将脱脂棉浸于乙酸铅溶液(100 g/L)中,2 h 后取出晾干。

5.16.2.2.13 二乙基二硫代氨基甲酸银溶液(2.5 g/L):称取 0.25 g 研碎后的二乙基二硫代氨基甲酸银于 200 mL 烧杯中,用适量三氯甲烷溶解,加 1 mL 三乙醇胺,再用三氯甲烷稀释至 100 mL,摇匀。静

置后过滤于棕色瓶中,贮存于冰箱内备用。

5.16.2.2.14 砷标准溶液(丙)(1 mL 溶液含有 0.1 mg 砷):准确称取 0.132 0 g 三氧化二砷(高纯或基准,预先在 100 ℃~105 ℃中干燥 2 h)于烧杯中,加 5 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)溶解后,加入 25 mL 硫酸(1 mol/L),移入 1 000 mL 容量瓶中,用新煮沸过的冷水稀释至标线,混匀。

5.16.2.2.15 砷标准溶液(丁)(1 mL 溶液含有 0.001 mg 砷):准确分取 1 mL 砷标准溶液(丙)于 100 mL 容量瓶中,加 1 mL 硫酸(1 mol/L),用新煮沸过的冷水稀释至标线,摇匀。用时配制。

5.16.2.3 仪器

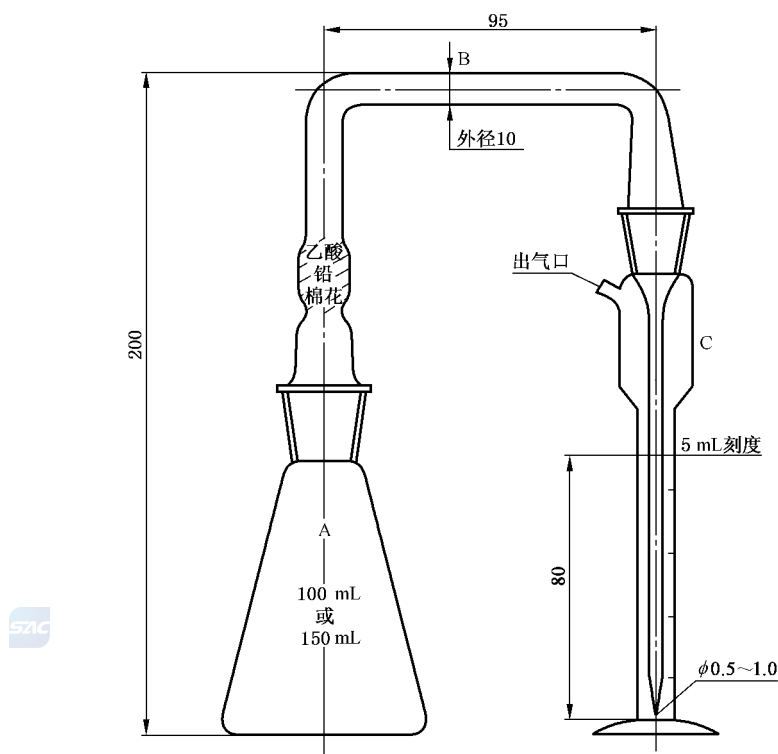
5.16.2.3.1 烘箱。

5.16.2.3.2 天平:感量不大于 0.1 mg。

5.16.2.3.3 分光光度计。

5.16.2.3.4 测砷装置(见图 1)。

单位为毫米



说明:

1——100 mL~150 mL 锥形瓶(A)(19 号标准口);

2——导气管(B):管口为 19 号标准口,与锥形瓶 A 密合时不应漏气,管尖直径 0.5 mm~1.0 mm,与吸收管 C 接合部为 14 号标准口,插入后,管尖距管 C 底为 1 mm~2 mm;

3——吸收管(C):管口为 14 号标准口,5 mL 刻度,高度不低于 8 cm,吸收管的质料应一致。

图 1 测砷装置

5.16.2.4 分析步骤

5.16.2.4.1 工作曲线的绘制

5.16.2.4.1.1 准确移取 0.0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、

10.00 mL 砷标准溶液(丁)(分别含有 0.000 mg、0.001 mg、0.002 mg、0.003 mg、0.004 mg、0.006 mg、0.008 mg、0.010 mg 砷)于一系列锥形瓶中,用水稀释至约 40 mL,加 10 mL 硫酸溶液(1+1),混匀,加 3 mL 碘化钾溶液(150 g/L),混匀,放置 5 min。

5.16.2.4.1.2 分别加 1 mL 酸性氯化亚锡溶液(400 g/L),混匀,放置 15 min,各加 4 g 无砷锌粒,立即塞上装有乙酸铅脱脂棉的导气管(B),并使管(B)的尖端插入盛有 5.0 mL 二乙基二硫代氨基甲酸银溶液(2.5 g/L)的吸收管(C)中,室温反应 1 h 后,取下吸收管(C),挥发的少量溶剂用三氯甲烷($\omega \geq 99.0\%$)补充到 5.0 mL。使用分光光度计,1 cm 比色皿,以试剂空白作参比,于波长 515 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。

5.16.2.4.2 测定

准确移取 10.00 mL~40 mL 按 5.16.1.4.2.1 制备的试样溶液(D)于锥形瓶中,补加硫酸($\rho=1.84$ g/mL)至总量为 5 mL,用水稀释至约 50 mL,混匀,加 3 mL 碘化钾溶液(150 g/L),混匀,放置 5 min。以下步骤同 5.16.2.4.1.2。

5.16.2.5 结果计算

同 5.16.1.5。

5.16.2.6 允许差

同 5.16.1.6。

5.16.3 砷斑法(C 法)

5.16.3.1 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,三价砷与新生态氢作用生成砷化氢,经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,判定砷的含量。

5.16.3.2 试剂

5.16.3.2.1 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

5.16.3.2.2 溴化汞溶液(50 g/L):称取 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。

5.16.3.2.3 溴化汞试纸:将剪成直径 2 cm 的圆形滤纸片,在溴化汞溶液(50 g/L)中浸渍 1 h 以上,保存于冰箱中,临用前取出置暗处阴干备用。

5.16.3.2.4 乙酸铅脱脂棉:同 5.16.2.2.12。

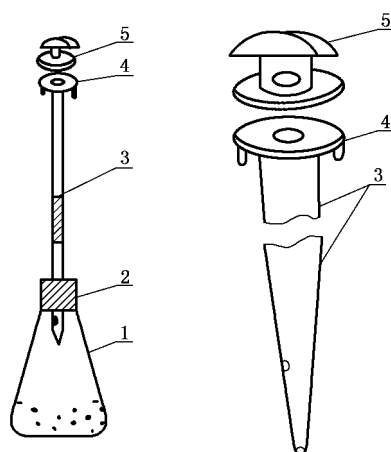
5.16.3.2.5 酸性氯化亚锡溶液(400 g/L):同 5.16.2.2.9。

5.16.3.2.6 碘化钾溶液(150 g/L):同 5.16.2.2.8。

5.16.3.2.7 砷标准溶液(丁)(1 mL 溶液含有 0.001 mg 砷):同 5.16.2.2.15。

5.16.3.3 仪器

测砷装置:见图 2。



说明:

- 1——锥形瓶:100 mL;
- 2——橡皮塞:中间有一孔;
- 3——玻璃测砷管:全长 18 cm,上粗下细,自管口向下至 14 cm 一段的内径为 6.5 mm,自此以下逐渐狭细,末端内径约为 1 mm~3 mm,近末端 1 cm 处有一孔,直径 2 mm,狭细部分紧密插入橡皮塞中,使下部伸出至小孔恰在橡皮塞下面;上部较粗分装入乙酸铅棉花长 5 cm~6 cm,上端至管口处至少 3 cm,测砷管顶端为圆形扁平的管口,上面磨平,下面两侧各有一钩,为固定玻璃帽用;
- 4——管口;
- 5——玻璃帽:下面磨平,上面有弯月形凹槽,中央有圆孔,直径 6.5 mm;使用时将玻璃帽盖在测砷管的管口,使圆孔互相吻合,中间夹一溴化汞试纸,用橡皮圈或其他适宜的方法将玻璃帽与测砷管固定。

图 2 测砷装置

5.16.3.4 分析步骤

5.16.3.4.1 标准砷斑的制作

准确分取 1.50 mL 砷标准溶液(丁)(含有 0.001 5 mg 砷)于锥形瓶中,加 5 mL 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)(试样液中如含有硫酸或盐酸,则要减去试样液中所含酸的毫升数),加水至 30 mL,再加 5 mL 碘化钾溶液(150 g/L)及 5 滴酸性氯化亚锡溶液(400 g/L),混匀,室温放置 10 min 后,再加 3 g 无砷锌粒,并立即塞上预先装有乙酸铅脱脂棉及溴化汞试纸的测砷管,于 25 °C 放置 1 h,取出溴化汞试纸,所得砷斑即为标准砷斑。

5.16.3.4.2 测定

5.16.3.4.2.1 准确分取 5.00 mL 按 5.16.1.4.2.1 制备的试样溶液(D)于锥形瓶中,加 5 mL 盐酸,以下步骤同 5.16.3.4.1。

5.16.3.4.2.1 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 3 mg/kg;反之,试样中的砷含量小于 3 mg/kg。

5.17 重金属的测定

5.17.1 方法提要

试样中的铅、铋、汞、镉、铜、铟、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。

5.17.2 试剂

5.17.2.1 氨水($\rho=0.91\text{ g/mL}$)。

5.17.2.2 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$)。

5.17.2.3 盐酸溶液(1+1)。

5.17.2.4 氢氧化铵溶液(1+1)。

5.17.2.5 盐酸羟胺饱和溶液:将 45.57 g 盐酸羟胺溶于 100 mL 水中,混匀。

5.17.2.6 盐酸溶液(7 mol/L):将 583 mL 的盐酸加入到适量水中,稀释至 1 000 mL,混匀备用。

5.17.2.7 乙酸盐缓冲溶液($\text{pH}=3.5$):将 25 g 乙酸铵放入烧杯中,加 25 mL 水溶解,再加 38 mL 盐酸溶液(7 mol/L),用盐酸溶液(1+1)和氢氧化铵溶液(1+1)准确调节 $\text{pH}=3.5$ (用酸度计检查),用水稀释至 100 mL,混匀。

5.17.2.8 氢氧化钠溶液(1 mol/L):将 4.00 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水(煮沸且除去二氧化碳)中,混匀。

5.17.2.9 硫代乙酰胺溶液:将 4 g 硫代乙酰胺溶解于 100 mL 水中,混匀,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 氢氧化钠溶液(1 mol/L),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。

5.17.2.10 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 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h 的硝酸铅(高纯)于烧杯中,加 5 mL 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$)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。

5.17.2.11 铅标准溶液(乙)(1 mL 溶液含有 0.01 mg 铅):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。现用现配。

5.17.3 仪器

5.17.3.1 烘箱。

5.17.3.2 天平:感量不大于 0.1 mg。

5.17.3.3 纳氏比色管:50 mL。

5.17.4 分析步骤

准确分取 10.00 mL 按 5.16.1.4.2.1 制备的试样溶液(D)和 4.00 mL 铅标准溶液(乙)分别放入 50 mL 纳氏比色管中,分别用水稀释至 25 mL。用盐酸溶液(1+1)和氢氧化铵溶液(1+1)调节溶液 pH 至 3~3.5,在摇动下滴加盐酸羟胺饱和溶液至黄色消失,依次加 2 mL 乙酸盐缓冲溶液($\text{pH}=3.5$),混匀,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 40 mg/kg;反之,则试样中重金属的含量小于 40 mg/kg。

5.18 铅的测定

5.18.1 石墨炉原子吸收分光光度法(A法)

5.18.1.1 方法提要

试样经酸化后,注入原子吸收分光光度计石墨炉中,电热原子化后吸收 283.3 nm 共振线,在一定浓度范围,其吸收值与铅含量成正比,与标准系列比较定量。

5.18.1.2 试剂

5.18.1.2.1 硝酸溶液(0.5 mol/L):将 3.2 mL 硝酸(优级纯)加入到 50 mL 水中,混匀,稀释至 100 mL。

5.18.1.2.2 硝酸溶液(1 mol/L):将 6.4 mL 硝酸(优级纯)加入到 50 mL 水中,混匀,稀释至 100 mL。

5.18.1.2.3 磷酸二氢铵溶液(20 g/L)。

5.18.1.2.4 铅标准溶液(1 mL 溶液含 0.001 mg 铅):准确吸取 1.0 mL 铅标准溶液甲(5.17.2.10)于 100 mL 容量瓶中,加硝酸(0.5 mol/L)或硝酸(1 mol/L)至刻度,摇匀。

5.18.1.3 仪器

所用玻璃仪器均需以硝酸(1+5)浸泡过夜,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

5.18.1.3.1 烘箱。

5.18.1.3.2 天平:感量不大于 0.1 mg。

5.18.1.3.3 原子吸收分光光度计(附石墨炉及铅空心阴极灯)。

5.18.1.4 分析步骤

5.18.1.4.1 工作曲线系列溶液的配制

准确吸取铅标准溶液(1 mL 溶液含 0.001 mg 铅)0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL(分别含有 0.000 mg、0.001 mg、0.002 mg、0.004 mg、0.006 mg、0.008 mg 铅)于一系列 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(0.5 mol/L)或硝酸溶液(1 mol/L)至刻度,摇匀。

5.18.1.4.2 测定

5.18.1.4.2.1 准确吸取 2 mL~10 mL 按 5.16.1.4.2.1 制备的试样溶液(D)于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(0.5 mol/L)或硝酸溶液(1 mol/L)至刻度,摇匀。

5.18.1.4.2.2 在原子吸收分光光度计上,根据仪器操作规程调至最佳工作状态,在波长 283.3 nm,分别吸取标准系列溶液和待测液 10 μ L,注入石墨炉,测其吸光值,并求得吸光值与浓度关系的一元线性回归方程,由一元线性回归方程求得待测液的铅含量。

5.18.1.4.2.3 基体改进剂的使用:对有干扰试样,则注入适量的基体改进剂磷酸二氢铵溶液(20 g/L)一般为 5 μ L 或与试样同量消除干扰。绘制铅工作曲线时也要加入与试样测定时等量的基体改进剂磷酸二氢铵溶液(20 g/L)。

5.18.1.5 结果计算

铅的含量按式(29)进行计算:

$$\omega(\text{Pb}) = \frac{c(\text{Pb}) \times n}{m \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (29)$$

式中:

$\omega(\text{Pb})$ ——铅的含量的数值,单位为毫克每千克(mg/kg);

$c(\text{Pb})$ ——从工作曲线上查得的试样溶液中铅的质量的数值,单位为毫克(mg);

n ——试样溶液的总容积与所分取试液的体积比的数值;

m ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

计算结果按照 GB/T 8170 修约至小数点后一位数。

取两个平行测定结果的算术平均值作为报告值。

5.18.1.6 允许差

两平行测定结果之间的绝对误差应符合表 14 的规定,否则,应重新测定。

表 14 铅含量的允许值

| 铅含量/(mg/kg) | 允许差/(mg/kg) |
|-------------|-------------|
| ≥ 10 | ≤ 2.0 |
| < 10 | ≤ 1.0 |

5.18.2 双硫脲萃取比色法(B 法)

5.18.2.1 方法提要

在弱碱性($\text{pH}=8.5\sim 9.0$)溶液中,铅离子与双硫脲生成红色络合物。严格控制溶液的 pH 和加入适量的掩蔽剂,用三氯甲烷萃取,使铅与其他干扰离子分离,然后比色测定铅含量。

5.18.2.2 试剂

所用玻璃器皿均须用硝酸溶液(1+9)浸泡,并用水冲洗干净。

5.18.2.2.1 三氯甲烷($\omega\geq 99.0\%$):三氯甲烷必须纯净,如有氧化物存在时可用亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶液(200 g/L)萃洗两次,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。

5.18.2.2.2 氨水($\rho=0.91\text{ g/mL}$):如试剂空白高,可用扩散吸收法精制。其方法是将 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。

5.18.2.2.3 双硫脲三氯甲烷贮备溶液:称取 0.5 g 研细的双硫脲溶于 50 mL 三氯甲烷中,如有残渣,经脱脂棉过滤于 250 mL 分液漏斗中,用 100 mL 氨水(1+99)提取三次,将提取液用脱脂棉过滤至 500 mL 分液漏斗中,用盐酸(1+1)调至酸性,将沉淀出的双硫脲用 200 mL、200 mL、100 mL 三氯甲烷提取三次,合并三氯甲烷层为双硫脲贮备溶液。置于冷藏箱内保存。

5.18.2.2.4 吸光度为 0.15 的双硫脲三氯甲烷溶液:取适量双硫脲三氯甲烷贮备溶液,用三氯甲烷稀释至吸光度为 0.15(使用分光光度计,波长为 510 nm,1 cm 比色皿,以三氯甲烷作参比)。

5.18.2.2.5 柠檬酸铵溶液(500 g/L):称取 100 g 柠檬酸铵于烧杯中,溶于 100 mL 水中,加 2 滴酚红指示剂溶液,在搅拌下滴加氨水(1+1)至 8.5~9.0(由黄变红,再加 2 滴),用双硫脲三氯甲烷溶液提取数次,每次 10 mL~20 mL,至三氯甲烷层绿色不变为止,弃去三氯甲烷层,再用三氯甲烷洗涤两次,每次 5 mL,弃去三氯甲烷层,用水稀释至 200 mL。

5.18.2.2.6 盐酸羟胺溶液(200 g/L):称取 20 g 盐酸羟胺于烧杯中,溶于 40 mL 水中,加 2 滴酚红指示剂溶液,在搅拌下滴加氨水(1+1)至 8.5~9.0(由黄变红,再加 2 滴),用双硫脲三氯甲烷溶液提取数次,每次 10 mL~20 mL,至三氯甲烷层绿色不变为止,再用三氯甲烷洗涤两次,每次 5 mL,弃去三氯甲烷层,水层加盐酸(1+1)呈酸性,用水稀释至 100 mL。

5.18.2.2.7 氰化钾溶液(100 g/L):称取 10 g 氰化钾溶于 20 mL 水中,按柠檬酸铵溶液(500 g/L)纯化方法,用 2 mL 的双硫脲三氯甲烷溶液萃取一次,纯化后用水稀释至 100 mL。经纯化的氰化钾溶液易变为黄褐色,应在临用前进行纯化处理。

5.18.2.2.8 铅标准溶液(丙)(1 mL 溶液含有 0.001 mg 铅):准确分取 1.0 mL 铅标准溶液(甲)(5.17.2.10)于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至标线,混匀。

5.18.2.2.9 酚红指示液(1 g/L):称取 0.10 g 酚红,用少量多次无水乙醇溶解后,移入 100 mL 容量瓶中并定容至刻度。

5.18.2.3 仪器

所用玻璃器皿均须用硝酸溶液(1+9)浸泡,用自来水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

5.18.2.3.1 分液漏斗:125 mL。

5.18.2.3.2 分光光度计。

5.18.2.4 分析步骤

5.18.2.4.1 工作曲线的绘制

准确分取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.00 mL 铅标准溶液(丙)(分别含有 0.000 mg、0.001 mg、0.002 mg、0.003 mg、0.005 mg、0.007 mg、0.010 mg 铅)于一系列 125 mL 分液漏斗中,各用水稀释至 25 mL,依次加入 1 mL 柠檬酸铵溶液(500 g/L),1 mL 盐酸羟胺溶液(200 g/L)和 2 滴酚红指示液(1 g/L),摇匀,滴加氨水(1+1)调至红色,再加入 2.0 mL 氰化钾溶液(100 g/L),摇匀,再加 10.0 mL 吸光度为 0.15 的双硫脲三氯甲烷溶液,振摇 2 min,静置分层,三氯甲烷层经脱脂棉过滤于 1 cm 比色皿中,以三氯甲烷($\omega \geq 99.0\%$)作参比,在波长 510 nm 处测定三氯甲烷层的吸光度,以测得的吸光度为纵坐标,三氯甲烷层比色溶液中铅的浓度为横坐标,绘制工作曲线。

5.18.2.4.2 测定

准确分取 5.00 mL~25.00 mL(视铅含量而定)按 5.16.1.4.2.1 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 5.18.2.4.1。

5.18.2.5 结果计算

同 5.18.1.5。

5.18.2.6 允许差

同 5.18.1.6。

5.18.3 目视比色法(C 法)

5.18.3.1 取两支 125 mL 分液漏斗,在一支中放入 5.00 mL 按 5.16.1.4.2.1 制备的试样溶液(D),另一支放入 5.00 mL 铅标准溶液(丙),各用水稀释至 25 mL,依次加入 1 mL 柠檬酸铵溶液(500 g/L),1 mL 盐酸羟胺溶液(200 g/L)和 2 滴酚红指示液(1 g/L),摇匀,滴加氨水(1+1)调至红色,加入 2.0 mL 氰化钾溶液(100 g/L),摇匀,加 10.0 mL 吸光度为 0.15 的双硫脲三氯甲烷溶液,振摇 2 min,静置分层。

5.18.3.2 比较两分液漏斗中三氯甲烷层的颜色,其试样三氯甲烷层的紫红色程度深于标准铅三氯甲烷层的颜色,此时试样中铅的含量大于 10 mg/kg(或 20 mg/kg)。反之,试样中铅的含量小于 10 mg/kg(或 20 mg/kg)。

5.19 氧化钾、氧化钠、氧化钙、全铁的测定(原子吸收光谱法)

5.19.1 方法提要

试样用高氯酸-氢氟酸分解后,制成盐酸溶液,加铈盐做释放剂,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。

5.19.2 试剂

5.19.2.1 氯化锶(200 g/L):优级纯。

5.19.2.2 盐酸($\rho=1.19$ g/mL):优级纯。

5.19.2.3 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL):优级纯。

5.19.2.4 硝酸($\rho=1.42$ g/mL):优级纯。

5.19.2.5 高氯酸($\rho=1.67$ g/mL):优级纯。

5.19.2.6 盐酸溶液(1+1):用优级纯配制。

5.19.2.7 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。

5.19.2.8 氧化钙标准溶液(1 mL 溶液含有 0.1 mg 氧化钙):准确称取 0.178 5 g 已在 105 °C~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,滴加盐酸溶液(1+1)使其溶解并过量少许,用水冲洗杯壁,加热微沸以除去二氧化碳,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。

5.19.2.9 氧化钾标准溶液(1 mL 溶液含有 0.1 mg 氧化钾):准确称取 0.158 3 g 已在 105 °C~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。

5.19.2.10 氧化钠标准溶液(1 mL 溶液含有 0.1 mg 氧化钠):准确称取 0.188 6 g 已在 105 °C~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。

5.19.2.11 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 °C~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 盐酸溶液(1+1),5 mL 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)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。

5.19.3 仪器

5.19.3.1 烘箱。

5.19.3.2 天平:感量不大于 0.1 mg。

5.19.3.3 原子吸收分光光度计。

5.19.4 分析步骤

5.19.4.1 氧化钾、氧化钠、氧化钙、全铁混合系列标准溶液的配制

准确分取氧化钾、氧化钠、氧化钙、三氧化二铁标准溶液(1 mL 溶液含有 0.1 mg 氧化钾、0.1 mg 氧化钠、0.1 mg 氧化钙、0.1 mg 三氧化二铁) 0.00 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL、0.50 mL、0.60 mL、0.70 mL、0.80 mL、0.90 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL、8.00 mL、9.00 mL、10.00 mL 于一系列 100 mL 容量瓶中,加 4 mL 盐酸溶液($\rho=1.19$ g/mL),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 100 mL 溶液中含有 0.00 mg、0.01 mg、0.02 mg、0.03 mg、0.04 mg、0.05 mg、0.06 mg、0.07 mg、0.08 mg、0.09 mg、0.10 mg、0.20 mg、0.30 mg、0.40 mg、0.50 mg、0.60 mg、0.70 mg、0.80 mg、0.90 mg、1.00 mg 氧化钾、氧化钠、氧化钙、三氧化二铁。

5.19.4.2 试液制备

称取约 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

($\rho=1.67\text{ g/mL}$), 10 mL 氢氟酸($\rho=1.15\text{ mL}$), 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 盐酸溶液(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。

5.19.4.3 测定

在原子吸收分光光度计上, 根据仪器操作规程调至最佳工作状态, 点燃火焰, 用水调零, 依次测标准系列溶液和待测液, 并绘制工作曲线, 由工作曲线上查得待测物质的浓度或采用浓度直读。通用测定条件列于表 15。

表 15 测试条件

| 元素 | 波长/nm | 火焰类型 | 火焰状态 | 测定特征浓度/ $[\mu\text{g}/(\text{mL} \cdot 1\%)]$ |
|----|-------|-------|------|---|
| 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 |

5.19.5 结果计算

氧化钾、氧化钠、氧化钙、全铁(以 Fe_2O_3 计)的含量按式(30)计算:

$$\omega(\text{K}_2\text{O})、\omega(\text{Na}_2\text{O})、\omega(\text{CaO})、\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{c(X)}{m \times 1\,000} \times 100 \dots\dots\dots (30)$$

式中:

$\omega(\text{K}_2\text{O})$ ——氧化钾的含量的数值, 以为 10^{-2} 或 % 表示;

$\omega(\text{Na}_2\text{O})$ ——氧化钠的含量的数值, 以为 10^{-2} 或 % 表示;

$\omega(\text{CaO})$ ——氧化钙的含量的数值, 以为 10^{-2} 或 % 表示;

$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——全铁(以 Fe_2O_3 计)的含量的数值, 以为 10^{-2} 或 % 表示;

$c(X)$ ——从工作曲线上查得的 100 mL 待测溶液中各氧化物含量的数值, 单位为毫克, mg;

m ——试样质量的数值, 单位为克(g)。

取两个平行测定结果的的算术平均值作为报告值。

5.19.6 允许差

氧化钾、氧化钠的允许差同 5.7.6。

全铁的允许差同 5.3.2.6。

氧化钙的允许差同 5.6.1.6。



中 华 人 民 共 和 国

国 家 标 准

滑石化学分析方法

GB/T 15343—2012

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

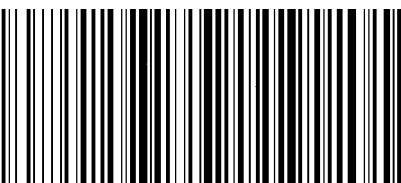
网址: www.gb168.cn

服务热线: 010-68522006

2013年5月第一版

*

书号: 155066 · 1-47001



GB/T 15343-2012

版权专有 侵权必究