



中华人民共和国国家标准

GB/T 5484—2000

石膏化学分析方法

Methods for chemical analysis of gypsum

2000-12-18 发布

2001-07-01 实施

国家质量技术监督局 发布

目 次

前言 I

1 范围 1

2 引用标准 1

3 试验的基本要求 1

4 试剂和材料 2

5 仪器与设备 6

6 试样的制备 7

7 附着水的测定(标准法) 7

8 结晶水的测定(标准法) 7

9 酸不溶物的测定(标准法) 8

10 三氧化硫的测定(标准法)..... 8

11 氧化钙的测定(标准法)..... 9

12 氧化镁的测定(标准法)..... 9

13 三氧化二铁的测定(标准法) 10

14 三氧化二铝的测定(标准法) 10

15 二氧化钛的测定(标准法) 11

16 氧化钾和氧化钠的测定(标准法) 11

17 二氧化硅的测定(代用法) 12

18 三氧化二铁的测定(代用法) 13

19 三氧化二铝的测定(代用法) 13

20 氟的测定(代用法) 14

21 五氧化二磷的测定(代用法) 14

22 烧失量的测定(代用法) 15

前 言

本标准是 GB/T 5484—1985《石膏和硬石膏化学分析方法》的修订版。

本标准考虑到我国石膏品种的特点,规定了石膏化学分析方法的标准法和在一定条件下被认为能给出同等结果的代用法。在有争议时,以标准法为准。

标准法中结晶水的测定与 ISO 3052:1974(E)规定的方法相同;附着水和三氧化硫的测定方法参照 ASTM C471M—1995 标准;三氧化二铁的测定方法参照 JIS R9101 标准。

本标准补充了氟、磷、二氧化钛、氧化钾、氧化钠及烧矢量的测定方法,取消了 GB/T 5484—1985 标准中离子交换法测定三氧化硫的分析方法。标准范围中在“本标准适用于天然石膏、硬石膏的化学分析”后增加“化学石膏及其他石膏的化学分析可参照本标准”。

本标准自实施日期起,代替 GB/T 5484—1985《石膏和硬石膏化学分析方法》。

本标准由国家建筑材料工业局提出。

本标准由全国水泥标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:中国建筑材料科学研究院水泥科学与新型建材研究所。

本标准主要起草人:汤菊萍、罗邦茜、崔健、刘文长。

本标准首次发布于 1985 年。

本标准委托中国建筑材料科学研究院水泥科学与新型建材研究所负责解释。

中华人民共和国国家标准

石膏化学分析方法

GB/T 5484—2000

Methods for chemical analysis of gypsum

代替 GB/T 5484—1985

1 范围

本标准规定了石膏化学分析方法。

本标准适用于天然石膏、硬石膏的化学分析。化学石膏及其他石膏的化学分析可参照本标准。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 2007.1—1987 散装矿产品取样、制样通则 手工取样(neq ISO 1422:1986)

3 试验的基本要求

3.1 试验次数与要求

每项测定的试验次数规定为两次。用两次试验平均值表示测定结果。

在进行化学分析时,各项测定应同时进行空白试验,并对所测结果加以校正。

3.2 质量、体积、体积比、滴定度和结果的表示

质量单位用“克”表示,精确至 0.000 1 g。滴定管体积单位用“毫升”表示,精确至 0.05 mL。

滴定度单位用“毫克/毫升(mg/mL)”表示,滴定度和体积比经修约后保留有效数字四位。各项分析结果均以百分数计,表示至小数二位。

3.3 允许差

本标准所列允许差均为绝对偏差,用百分数表示。

同一试验室的允许差是指:同一分析试验室同一分析人员(或两个分析人员),采用本标准方法分析同一试样时,两次分析结果应符合允许差规定。如超出允许范围,应在短时间内进行第三次测定(或第三者的测定),测定结果与前两次或任一次分析结果之差值符合允许差规定时,则取其平均值,否则,应查找原因,重新按上述规定进行分析。

不同试验室的允许差是指:两个试验室采用本标准方法对同一试样各自进行分析时,所得分析结果的平均值之差应符合允许差规定。

3.4 灼烧

将滤纸和沉淀放入预先已灼烧并恒量的坩锅中,烘干。在氧化性气氛中慢慢灰化,不使有火焰产生,灰化至无黑色炭颗粒后,放入马弗炉中,在规定的温度下灼烧。在干燥器中冷却至室温,称量。

3.5 恒量

经第一次灼烧、冷却、称量后,通过连续对每次 15 min 的灼烧,然后冷却、称量的方法来检查恒定质量,当连续两次称量之差小于 0.000 5 g 时,即达到恒量。

3.6 检查 Cl^- 离子(硝酸银检验)

按规定洗涤沉淀数次后,用数滴水淋洗漏斗的下端,用数毫升水洗涤滤纸和沉淀,将滤液收集在试管中,加几滴硝酸银溶液(见4.8),观察试管中溶液是否浑浊。如果浑浊,继续洗涤并定期检查,直至硝酸银检验不再浑浊为止。

4 试剂和材料

分析过程中,只应使用蒸馏水或同等纯度的水;所用试剂应为分析纯或优级纯试剂。用于标定与配制标准溶液的试剂,除另有说明外应为基准试剂。

除另有说明外,%表示“%(m/m)”。本标准使用的市售浓液体试剂应具有下列密度 $\rho(20^{\circ}\text{C})$,单位: g/cm^3 或浓度%(m/m):

- 盐酸(HCl) $1.18\text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.19\text{ g}/\text{cm}^3$ 或 36%~38%
- 氢氟酸(HF) $1.13\text{ g}/\text{cm}^3$ 或 40%
- 硝酸(HNO_3) $1.39\text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.41\text{ g}/\text{cm}^3$ 或 65%~68%
- 硫酸(H_2SO_4) $1.84\text{ g}/\text{cm}^3$ 或 95%~98%
- 冰乙酸(CH_3COOH) $1.049\text{ g}/\text{cm}^3$ 或 99.8%
- 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) $0.90\text{ g}/\text{cm}^3 \sim 0.91\text{ g}/\text{cm}^3$ 或 25%~28%

在化学分析中,所用酸或氨水,凡未注浓度者均指市售的浓酸或浓氨水。用体积比表示试剂稀释程度,例如:盐酸(1+2)表示:1份体积的浓盐酸与2份体积的水相混合。

4.1 氢氧化钠(NaOH)。

4.2 氢氧化钾(KOH)。

4.3 氯化钾(KCl):颗粒粗大时,应研细后使用。

4.4 焦硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$):将市售焦硫酸钾在瓷蒸发皿中加热熔化,待气泡停止发生后,冷却、研碎,贮存于磨口瓶中。

4.5 盐酸(1+1);(1+2);(1+5)。

4.6 硫酸(1+1);(1+9)。

4.7 氨水(1+1);(1+2)。

4.8 硝酸银溶液(10 g/L):将1 g 硝酸银(AgNO_3)溶于90 mL水中,加10 mL 硝酸(HNO_3),摇匀,储存于棕色滴瓶中。

4.9 氯化钡溶液(100 g/L):将100 g 二水氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于水,加水稀释至1 L。

4.10 三乙醇胺 $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]$:(1+2)。

4.11 氢氧化钾溶液(200 g/L):将200 g 氢氧化钾(KOH)溶于水,加水稀释至1 L。贮存于塑料瓶中。

4.12 酒石酸钾钠溶液(100 g/L):将100 g 酒石酸钾钠($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于水稀释至1 L。

4.13 抗坏血酸溶液(10 g/L):将1 g 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)溶于100 mL水中,过滤后使用,用时现配。

4.14 邻菲罗啉溶液(10 g/L):将1 g 邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶于100 mL 乙酸(1+1)中,用时现配。

4.15 乙酸铵溶液(100 g/L):将10 g 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)溶于100 mL水中。

4.16 EDTA-Cu 溶液:按 $[c(\text{EDTA})=0.015\text{ mol/L}]$ EDTA 标准滴定溶液(见4.30)与 $[c(\text{CuSO}_4)=0.015\text{ mol/L}]$ 硫酸铜标准滴定溶液(见4.31)的体积比(见4.31.2),准确配制或等浓度的混合溶液。

4.17 pH3.0 的缓冲溶液:将3.2 g 无水乙酸钠(CH_3COONa)溶于水,加120 mL 冰乙酸(CH_3COOH),用水稀释至1 L,摇匀。

4.18 pH4.3 的缓冲溶液:将42.3 g 无水乙酸钠(CH_3COONa)溶于水,加80 mL 冰乙酸(CH_3COOH),用水稀释至1 L,摇匀。

4.19 pH10 的缓冲溶液:将67.5 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于水,加570 mL 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),加水稀释

至 1 L。

4.20 二安替比林甲烷溶液(30 g/L 盐酸溶液):将 15 g 二安替比林甲烷($C_{23}H_{24}N_4O_2$)溶于 500 mL 盐酸(1+1)中,过滤后使用。

4.21 碳酸铵溶液(100 g/L):将 10 g 碳酸铵 $[(NH_4)_2CO_3]$ 溶解于 100 mL 水中,用时现配。

4.22 氟化钾溶液(150 g/L):称取 150 g 氟化钾($KF \cdot 2H_2O$)于塑料杯中,加水溶解后,用水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

4.23 氯化钾溶液(50 g/L):将 50 g 氯化钾(KCl)溶于水,用水稀释至 1 L。

4.24 氯化钾-乙醇溶液(50 g/L):将 5 g 氯化钾(KCl)溶于 50 mL 水中,加入 95%(V/V)乙醇(C_2H_5OH)50 mL,混匀。

4.25 氢氧化钠溶液(80 g/L):将 80 g 氢氧化钠溶于水,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶内。

4.26 pH6.0 的总离子强度配位缓冲液:将 294.1 g 柠檬酸钠($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$)溶于水,以盐酸(1+1)和氢氧化钠溶液(见 4.25)调节溶液 pH 为 6.0,然后加水稀释至 1 L,摇匀。

4.27 萃取液(又称有机相):将 1 体积的正丁醇与 3 体积的三氯甲烷相混合,摇匀。

4.28 钼酸铵溶液(50 g/L):将 5 g 钼酸铵溶液 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 溶于水,加水稀释至 100 mL,过滤后贮存于塑料瓶中,此溶液可保存约一周。

4.29 碳酸钙标准溶液 $[c(CaCO_3)=0.024 \text{ mol/L}]$

称取约 0.6 g(m_1)已于 105℃~110℃烘过 2 h 的碳酸钙($CaCO_3$),精确至 0.000 1 g,置于 400 mL 烧杯中,加入约 100 mL 水,盖上表面皿,沿杯口滴加盐酸(1+1)至碳酸钙全部溶解,加热煮沸数分钟。将溶液冷至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

4.30 EDTA 标准滴定溶液 $[c(EDTA)=0.015 \text{ mol/L}]$

4.30.1 标准滴定溶液的配制

称取约 5.6 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠盐)置于烧杯中,加入约 200 mL 水,加热溶解,过滤,用水稀释至 1 L。

4.30.2 EDTA 标准滴定溶液浓度的标定

吸取 25.00 mL 碳酸钙标准溶液(见 4.29)于 400 mL 烧杯中,加水稀释至约 200 mL,加入适量的 CMP 混合指示剂(见 4.41),在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 4.11)至出现绿色荧光后再过量 2 mL~3 mL,以 EDTA 标准滴定溶液滴定至绿色荧光消失并呈现红色。

EDTA 标准滴定溶液的浓度按式(1)计算:

$$c(EDTA) = \frac{m_1 \times 25 \times 1\,000}{250 \times V_1 \times 100.09} = \frac{m_1}{V_1} \times \frac{1}{1.000\,9} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: $c(EDTA)$ ——EDTA 标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

m_1 ——按 4.29 配制碳酸钙标准溶液的碳酸钙的质量, g;

100.09—— $CaCO_3$ 的摩尔质量, g/mol。

4.30.3 EDTA 标准滴定溶液对各氧化物滴定度的计算

EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁的滴定度分别按式(2)、(3)、(4)、(5)计算:

$$T_{Fe_2O_3} = c(EDTA) \times 79.84 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$T_{Al_2O_3} = c(EDTA) \times 50.98 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$T_{CaO} = c(EDTA) \times 56.08 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$T_{MgO} = c(EDTA) \times 40.31 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中: $T_{Fe_2O_3}$ ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铁的质量, mg/mL;

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铝的质量, mg/mL;

T_{CaO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化钙的质量, mg/mL;

T_{MgO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化镁的质量, mg/mL;

$c(\text{EDTA})$ ——EDTA 标准滴定溶液的浓度, mol/L;

79.84—— $(1/2\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 的摩尔质量, g/mol;

50.98—— $(1/2\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的摩尔质量, g/mol;

56.08——CaO 的摩尔质量, g/mol;

40.31——MgO 的摩尔质量, g/mol。

4.31 硫酸铜标准滴定溶液 [$c(\text{CuSO}_4)=0.015 \text{ mol/L}$]

4.31.1 标准滴定溶液的配制

将 3.7 g 硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中, 加 4 至 5 滴硫酸 (1+1), 用水稀释至 1 L, 摇匀。

4.31.2 EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液体积比的标定

从滴定管中缓慢放出 10 mL~15 mL [$c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}$] EDTA 标准滴定溶液 (见 4.30) 于 400 mL 烧杯中, 用水稀释至约 150 mL, 加 pH4.3 的缓冲溶液 (见 4.18) 15 mL, 加热至沸, 取下稍冷, 加 5 至 6 滴 PAN 指示剂溶液 (见 4.40), 以硫酸铜标准滴定溶液滴定至亮紫色。

EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比按式 (6) 计算:

$$K = \frac{V_2}{V_3} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中: K ——每毫升硫酸铜标准滴定溶液相当于 EDTA 标准滴定溶液的体积;

V_2 ——EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

V_3 ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积, mL。

4.32 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH})=0.15 \text{ mol/L}$]

4.32.1 标准滴定溶液的配制

将 60 g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于 10 L 水中, 充分摇匀, 贮存于带胶塞 (装有钠石灰干燥管) 的硬质玻璃瓶或塑料瓶内。

4.32.2 氢氧化钠标准滴定溶液浓度的标定

称取约 0.8 g (m_2) 苯二甲酸氢钾 ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$), 精确至 0.000 1 g, 置于 400 mL 烧杯中, 加入约 150 mL 新煮沸过的已用氢氧化钠溶液中和至酚酞呈微红色的冷水, 搅拌使其溶解, 加入 6 至 7 滴酚酞指示剂溶液 (见 4.43), 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色。

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度按式 (7) 计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m_2 \times 1\,000}{V_4 \times 204.2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中: $c(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_4 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

m_2 ——苯二甲酸氢钾的质量, g;

204.2——苯二甲酸氢钾的摩尔质量, g/mol。

4.32.3 氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度按式 (8) 计算:

$$T_{\text{SiO}_2} = c(\text{NaOH}) \times 15.02 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中: T_{SiO_2} ——每毫升氢氧化钠标准滴定溶液相当于二氧化硅的质量, mg/mL;

$c(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

15.02—— $(1/4\text{SiO}_2)$ 的摩尔质量, g/mol。

4.33 三氧化二铁 (Fe_2O_3) 标准溶液

4.33.1 标准溶液的配制

称取 0.100 0 g 已于 950℃ 灼烧 1 h 的三氧化二铁(Fe_2O_3),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,依次加入 50 mL 水、30 mL 盐酸(1+1)、2 mL 硝酸,低温加热至全部溶解,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此标准溶液每毫升含有 0.1 mg 三氧化二铁。

4.33.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含有 0.1 mg 三氧化二铁标准溶液 0.1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 分别放入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL,加入 5 mL 抗坏血酸(见 4.13),放置 5 min 后,再加 5 mL 邻菲罗啉溶液(见 4.14),10 mL 乙酸铵溶液(见 4.15),用水稀释至标线,摇匀。放置 30 min 后,使用分光光度计,10 mm 比色皿,以水作参比,于 510 nm 处测定溶液的吸光度,用测得的吸光度作为相对应的三氧化二铁含量的函数,绘制工作曲线。

4.34 氧化钾(K_2O)、氧化钠(Na_2O)标准溶液

4.34.1 氧化钾标准溶液的配制

称取 0.791 5 g 已于 130℃~150℃ 烘过 2 h 的氯化钾(KCl),精确至 0.000 1 g,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,摇匀。贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升相当于 0.5 mg 氧化钾。

4.34.2 氧化钠标准溶液的配制

称取 0.943 0 g 已于 130℃~150℃ 烘过 2 h 的氯化钠(NaCl),精确至 0.000 1 g,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,摇匀。贮存于塑料瓶中,此标准溶液每毫升相当于 0.5 mg 氧化钠。

4.34.3 工作曲线的绘制

吸取按(4.34.1)配制的每毫升相当于 0.5 mg 氧化钾的标准溶液 0.1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL 和按(4.34.2)配制的每毫升相当于 0.5 mg 氧化钠的标准溶液 0.1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL,以一一对应的顺序,分别放入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。使用火焰光度计,按仪器使用规程进行测定。用测得的检流计读数作为相对应的氧化钾和氧化钠含量的函数,绘制工作曲线。

4.35 氟(F^-)标准溶液

4.35.1 标准溶液的配制

称取 0.276 3 g 优级纯氟化钠(NaF),精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚内,于 500℃ 左右灼烧 10 min (或在 120℃ 烘 2 h),置于烧杯中,加水溶解后移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升相当于 0.25 mg 氟。

吸取上述标准溶液 2.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 分别放入 500 mL 容量瓶中,加水稀释成每毫升相当于 0.001 mg、0.005 mg、0.010 mg 氟的系列标准溶液,并分别贮存于塑料瓶中。

4.35.2 工作曲线的绘制

吸取(4.35.1)系列标准溶液各 10.00 mL,放入置有一根搅拌子的 50 mL 烧杯中,加入 pH6.0 的总离子强度配位缓冲溶液(见 4.26)10.00 mL,将烧杯置于电磁搅拌器(见 5.7)上,在溶液中插入氟离子选择性电极和饱和氯化钾甘汞电极(见 5.10),打开磁力搅拌器搅拌 2 min,停搅 30 s。然后用离子计或酸度计测量溶液的平衡电位。用单对数坐标纸,以对数坐标为氟的浓度,常数坐标为电位值,绘制工作曲线。

4.36 五氧化二磷(P_2O_5)标准溶液

4.36.1 标准溶液的配制

称取 1.917 0 g 已于 105℃~110℃ 烘过 2 h 的磷酸二氢钾(KH_2PO_4),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此标准溶液每毫升相当于 1.0 mg 五氧化二磷。

吸取 50.00 mL 上述标准溶液于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此标准溶液每毫升相

当于 0.05 mg 五氧化二磷。

4.36.2 工作曲线

吸取每毫升含有 0.05 mg 五氧化二磷标准溶液 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 分别一一对应放入已吸取 9.00 mL、8.00 mL、7.00 mL、6.00 mL 水的四个分液漏斗中,依次加入 5 mL 硝酸(1+1)、移取 15.00 mL 萃取液(见 4.27)、5 mL 钼酸铵(见 4.28),塞上漏斗塞,用力振荡 2 min~3 min,静置分层。然后小心移开塞子,减少漏斗内的压力,放掉少量有机相以洗涤漏斗内壁,再将有机相放入 50 mL 干燥杯中,盖上表面皿。使用分光光度计,10 mm 比色皿,以萃取液(见 4.27)作参比,于波长 420 nm 处测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为对应的五氧化二磷含量的函数,绘制工作曲线。

4.37 二氧化钛(TiO_2)标准溶液

4.37.1 标准溶液的配制

称取 0.100 0 g 经高温灼烧过的二氧化钛(TiO_2),精确至 0.000 1 g,置于铂(或瓷)坩埚中,加入 2 g 焦硫酸钾(见 4.4),在 500℃~600℃下熔融至透明。熔块用硫酸(1+9)浸出,加热至 50℃~60℃使熔块完全溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用硫酸(1+9)稀释至标线,摇匀。此标准溶液每毫升含有 0.1 mg 二氧化钛。

吸取 100.00 mL 上述标准溶液于 500 mL 容量瓶中,用硫酸(1+9)稀释至标线,摇匀。此标准溶液每毫升含有 0.02 mg 二氧化钛。

4.37.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含有 0.02 mg 二氧化钛的标准溶液 0、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL 分别放入 100 mL 容量瓶中,依次加入 10 mL 盐酸(1+2)、10 mL 抗坏血酸溶液(见 4.13)、95%(V/V)乙醇 5 mL、20 mL 二安替比林甲烷溶液(见 4.20),用水稀释至标线,摇匀。放置 40 min 后,使用分光光度计,10 mm 比色皿,以水作参比,于 420 nm 处测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的二氧化钛含量的函数,绘制工作曲线。

4.38 甲基红指示剂溶液(2 g/L):将 0.2 g 甲基红溶于 100 mL 95%(V/V)乙醇中。

4.39 磺基水杨酸钠指示剂溶液(100 g/L):将 10 g 磺基水杨酸钠溶于水,加水稀释至 100 mL。

4.40 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)指示剂溶液(2 g/L):将 0.2 g PAN 溶于 100 mL 95%(V/V)乙醇中。

4.41 钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂(简称 CMP 混合指示剂):称取 1.000 g 钙黄绿素、1.000 g 甲基百里香酚蓝、0.200 g 酚酞与 50 g 已在 105℃烘干过的硝酸钾(KNO_3)混合研细,保存在磨口瓶中。

4.42 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂:称取 1.000 g 酸性铬蓝 K 与 2.5 g 萘酚绿 B 和 50 g 已在 105℃烘干过的硝酸钾(KNO_3)混合研细,保存在磨口瓶中。

4.43 酚酞指示剂溶液(10 g/L):将 1 g 酚酞溶于 100 mL 95%(V/V)乙醇中。

4.44 溴酚蓝指示剂溶液(2 g/L):将 0.2 g 溴酚蓝溶于 100 mL 乙醇(1+4)中。

5 仪器与设备

5.1 天平:不应低于四级,精确至 0.000 1 g。

5.2 银(铂)或瓷坩埚:带盖,容量 15 mL~30 mL。

5.3 铂皿:容量 50 mL~100 mL。

5.4 马弗炉:隔焰加热炉,在炉膛外围进行电阻加热。应使用温度控制器,准确控制炉温,并定期进行校验。

5.5 滤纸:无灰的快速、中速、慢速三种型号定量滤纸。

5.6 玻璃容量器皿:滴定管、容量瓶、移液管、称量瓶。

5.7 磁力搅拌器:带有塑料外壳的搅拌子,配备有调速装置。

- 5.8 分光光度计:可在 400 nm~700 nm 范围内测定溶液的吸光度,带有 10 mm、20 mm 比色皿。
 5.9 火焰光度计:带有 768 nm 和 589 nm 的干涉滤光片。
 5.10 离子计或酸度计:带有氟离子选择性电极及饱和氯化钾甘汞电极。

6 试样的制备

按 GB/T 2007.1 方法取样,送往实验室样品应是具有代表性的均匀样品。采用四分法缩分至约 100 g,经 0.080 mm 方孔筛筛析,用磁铁吸去筛余物中金属铁,将筛余物经过研磨后使其全部通过 0.080 mm 方孔筛。将样品充分混匀后,装入带有磨口塞的瓶中并密封。

7 附着水的测定(标准法)

7.1 分析步骤

称取约 1 g 试样(m_3),精确至 0.000 1 g,放入已烘干至恒量的带有磨口塞的称量瓶中,于 45℃±3℃ 的烘箱内烘 1 h(烘干过程中称量瓶应敞开盖),取出,盖上磨口塞(但不应盖得太紧),放入干燥器中冷至室温。将磨口塞紧密盖好,称量。再将称量瓶敞开盖放入烘箱中,在同样温度下烘干 30 min,如此反复烘干、冷却、称量,直至恒量。

7.2 结果表示

附着水的质量百分数 X_1 按式(9)计算:

$$X_1 = \frac{m_3 - m_4}{m_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中: X_1 ——附着水的质量百分数, %;

m_3 ——烘干前试料质量, g;

m_4 ——烘干后试料质量, g。

7.3 允许差

同一试验室允许差为 0.20%。

8 结晶水的测定(标准法)

8.1 分析步骤

称取约 1 g 试样(m_5),精确至 0.000 1 g,放入已烘干、恒量的带磨口塞的称量瓶中,在 230℃±5℃ 的烘箱中加热 1 h,用坩埚钳将称量瓶取出,盖上磨口塞,放入干燥器中冷至室温,称量。再放入烘箱中于同样温度下加热 30 min,如此反复加热、冷却、称量,直至恒量。

8.2 结果表示

结晶水的质量百分数 X_2 按式(10)计算:

$$X_2 = \frac{m_5 - m_6}{m_5} \times 100 - X_1 \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中: X_2 ——结晶水的质量百分数, %;

m_5 ——加热前试料质量, g;

m_6 ——加热后试料质量, g;

X_1 ——按 7.2 测得附着水的质量百分数, %。

8.3 允许差

同一试验室允许差为 0.15%;

不同试验室允许差为 0.20%。

9 酸不溶物的测定(标准法)

9.1 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_7),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 烧杯中,用水润湿后盖上表面皿。从杯口慢慢加入 40 mL 盐酸(1+5),待反应停止后,用水冲洗表面皿及杯壁并稀释至约 75 mL。加热煮沸 3 min~4 min,用慢速滤纸过滤,以热水洗涤,直至检验无氯离子为止(见 3.6)。将残渣和滤纸一并移入已灼烧、恒量的瓷坩埚中,灰化,在 950℃~1 000℃ 的温度下灼烧 20 min,取出,放入干燥器中,冷却至室温,称量。如此反复灼烧、冷却、称量,直至恒量。

9.2 结果表示

酸不溶物的质量百分数 X_3 按式(11)计算:

$$X_3 = \frac{m_8}{m_7} \times 100 \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中: X_3 ——酸不溶物的质量百分数, %;

m_8 ——灼烧后残渣的质量, g;

m_7 ——试料质量, g。

9.3 允许差

同一试验室允许差为 0.15 %;

不同试验室允许差为 0.20 %。

10 三氧化硫的测定(标准法)

10.1 方法提要

在酸性溶液中,用氯化钡溶液沉淀硫酸盐,经过滤灼烧后,以硫酸钡形式称量。测定结果以三氧化硫计。

10.2 分析步骤

称取约 0.2 g 试样(m_9),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,加入 30 mL~40 mL 水使其分散。加 10 mL 盐酸(1+1),用平头玻璃棒压碎块状物,慢慢地加热溶液,直至试样分解完全。将溶液加热煮沸 5 min。用中速滤纸过滤,用热水洗涤 10~12 次。调整滤液体积至 200 mL,煮沸,在搅拌下滴加 15 mL 氯化钡溶液(见 4.9),继续煮沸数分钟,然后移至温热处静置 4 h 或过夜(此时溶液的体积应保持在 200 mL)。用慢速滤纸过滤,用温水洗涤,直至检验无氯离子为止(见 3.6)。将沉淀及滤纸一并移入已灼烧恒量的瓷坩埚中,灰化后在 800℃ 的马弗炉(见 5.4)内灼烧 30 min,取出坩埚置于干燥器中冷却至室温,称量。反复灼烧,直至恒量。

10.3 结果表示

三氧化硫的质量百分数 X_{SO_3} 按式(12)计算:

$$X_{\text{SO}_3} = \frac{m_{10} \times 0.343}{m_9} \times 100 \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中: X_{SO_3} ——三氧化硫的质量百分数, %;

m_{10} ——灼烧后沉淀的质量, g;

m_9 ——试料的质量, g;

0.343——硫酸钡对三氧化硫的换算系数。

10.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.25 %;

不同试验室的允许差为 0.40 %。

11 氧化钙的测定(标准法)

11.1 方法提要

在 pH13 以上强碱性溶液中,以三乙醇胺为掩蔽剂,用钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂,以 EDTA 标准滴定溶液滴定。

11.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_{11}),精确至 0.000 1 g,置于银坩埚中,加入 6 g~7 g 氢氧化钠(见 4.1),在 650℃~700℃ 的高温下熔融 20 min。取出冷却,将坩埚放入已盛有 100 mL 近沸水的烧杯中,盖上表面皿,于电炉上加热,待熔块完全浸出后,取出坩埚,用水冲洗坩埚和盖,在搅拌下一次加入 25 mL 盐酸,再加入 1 mL 硝酸。用热盐酸(1+5)洗净坩埚和盖,将溶液加热至沸,冷却,然后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液 A 供测定氧化钙、氧化镁(见第 12 章)、三氧化二铁(见第 13 章)、三氧化二铝(见第 14 章)、二氧化钛(见第 15 章)用。

吸取 25.00 mL 溶液 A,放入 300 mL 烧杯中,加水稀释至约 200 mL,加 5 mL 三乙醇胺(1+2)及少许的钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂(见 4.41),在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 4.11)至出现绿色荧光后再过量 5 mL~8 mL,此时溶液在 pH13 以上,用 $[c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}]$ EDTA 标准滴定溶液(见 4.30)滴定至绿色荧光消失并呈现红色。

11.3 结果表示

氧化钙的质量百分数 X_{CaO} 按式(13)计算:

$$X_{\text{CaO}} = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_5 \times 10}{m_{11} \times 1\,000} \times 100 = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_5}{m_{11}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中: X_{CaO} ——氧化钙的质量百分数, %;

T_{CaO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化钙的质量, mg/mL;

V_5 ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

10——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比;

m_{11} ——试料的质量, g。

11.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.25 %;

不同试验室的允许差为 0.40 %。

12 氧化镁的测定(标准法)

12.1 方法提要

在 pH10 的溶液中,以三乙醇胺、酒石酸钾钠为掩蔽剂,用酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂,以 EDTA 标准滴定溶液滴定。

12.2 分析步骤

吸取 25.00 mL 溶液 A(见 11.2),放入 400 mL 烧杯中,加水稀释至约 200 mL,加 1 mL 酒石酸钾钠溶液(见 4.12),5 mL 三乙醇胺(1+2),搅拌,然后加入 pH10 缓冲溶液(见 4.19)25 mL 及少许酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(见 4.42),用 $[c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}]$ EDTA 标准滴定溶液(见 4.30)滴定,近终点时应缓慢滴定至纯蓝色。

12.3 结果表示

氧化镁的质量百分数 X_{MgO} 按式(14)计算:

$$X_{\text{MgO}} = \frac{T_{\text{MgO}} \times (V_5 - V_6) \times 10}{m_{11} \times 1\,000} \times 100 = \frac{T_{\text{MgO}} \times (V_5 - V_6)}{m_{11}} \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中: X_{MgO} ——氧化镁的质量百分数, %;

T_{MgO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化镁的质量, mg/mL;

V_6 ——滴定钙、镁总量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

V_5 ——测定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

10——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比;

m_{11} ——试料的质量(见 11.2), g。

12.4 允许差

同一试验室允许差为 0.15%;

不同试验室允许差为 0.25%。

13 三氧化二铁的测定(标准法)

13.1 方法提要

用抗坏血酸将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , pH1.5~9.5 条件下, Fe^{2+} 与邻菲罗啉生成稳定的桔红色配合物, 在 510 nm 处, 测定吸光度, 并计算三氧化二铁的含量。

13.2 分析步骤

吸取 25.00 mL 溶液 A(见 11.2), 放入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至约 50 mL。加入 5 mL 抗坏血酸溶液(见 4.13), 放置 5 min, 再加入 5 mL 邻菲罗啉溶液(见 4.14), 10 mL 乙酸铵溶液(见 4.15)。用水稀释至标线, 摇匀。放置 30 min 后, 用分光光度计, 10 mm 比色皿, 以水作参比, 在 510 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(4.33.2)上查得三氧化二铁的含量(m_{12})。

13.3 结果表示

三氧化二铁的质量百分数($X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$)按式(15)计算

$$X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m_{12} \times 10}{m_{11} \times 1000} \times 100 = \frac{m_{12}}{m_{11}} \dots\dots\dots (15)$$

式中: $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铁的质量百分数, %;

m_{12} ——100 毫升测定溶液中三氧化二铁的含量, mg;

m_{11} ——试料的质量(见 11.2), g;

10——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

13.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.05%;

不同试验室的允许差为 0.10%。

14 三氧化二铝的测定(标准法)

14.1 方法提要

调整溶液 pH 至 3.0, 在煮沸下用 EDTA-Cu 和 PAN 为指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定铁、铝含量, 并扣除三氧化二铁的含量。

14.2 分析步骤

吸取 25.00 mL 溶液 A(见 11.2), 放入 300 mL 烧杯中, 用水稀释至约 200 mL, 加 1 至 2 滴溴酚蓝指示剂溶液(见 4.44), 滴加氨水(1+2)至溶液出现蓝紫色, 再滴加盐酸(1+2)至溶液出现黄色, 加入 pH3.0 的缓冲溶液(见 4.18)15 mL, 加热煮沸并保持 1 min, 加入 10 滴 EDTA-Cu 溶液(见 4.16)及 2 至 3 滴 PAN 指示剂溶液(见 4.40), 用 $[c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}]$ EDTA 标准滴定溶液(见 4.30)滴定至红色消失, 继续煮沸, 滴定, 直至溶液经煮沸后红色不再出现, 呈稳定的亮黄色为止。

14.3 结果表示

三氧化二铝的质量百分数 $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 按式(16)计算:

$$X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times V_7 \times 10}{m_{11} \times 1\,000} \times 100 - 0.64 \times X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$= \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times V_7}{m_{11}} - 0.64 \times X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中: $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铝的质量百分数, %;

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铝的质量, mg/mL;

V_7 ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

$X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——按 13.2 测得三氧化二铁的质量百分数, %;

0.64——三氧化二铁对三氧化二铝的换算系数;

10——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比;

m_{11} ——试料的质量(见 11.2), g。

14.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.15%;

不同试验室的允许差为 0.20%。

15 二氧化钛的测定(标准法)

15.1 方法提要

在酸性溶液中 TiO^{2+} 与二安替比林甲烷生成黄色配合物, 于波长 420 nm 处测定其吸光度。用抗坏血酸消除三价铁离子的干扰。

15.2 分析步骤

从 11.2 溶液 A 或 18.2 溶液 B 中, 吸取 25.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 盐酸(1+2)及 10 mL 抗坏血酸溶液(见 4.13), 放置 5 min。加 95%(V/V)乙醇 5 mL、20 mL 二安替比林甲烷溶液(见 4.20), 用水稀释至标线, 摇匀。放置 40 min 后, 使用分光光度计, 10 mm 比色皿, 以水作参比, 于 420 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(见 4.37.2)上查出二氧化钛的含量(m_{13})。

15.3 结果表示

二氧化钛的质量百分数 X_{TiO_2} 按式(17)计算:

$$X_{\text{TiO}_2} = \frac{m_{13} \times 10}{m \times 1\,000} \times 100 = \frac{m_{13}}{m} \quad \dots\dots\dots (17)$$

式中: X_{TiO_2} ——二氧化钛的质量百分数, %;

m_{13} ——100 mL 测定溶液中二氧化钛的含量, mg;

m ——试料的质量[见 11.2(m_{11})或 18.2(m_{18})], g;

10——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

15.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.05%;

不同试验室的允许差为 0.10%。

16 氧化钾和氧化钠的测定(标准法)

16.1 方法提要

试样经氢氟酸-硫酸蒸发处理除去硅, 用热水浸取残渣。以氨水和碳酸铵分离铁、铝、钙、镁。滤液中的钾、钠用火焰光度计进行测定。

16.2 分析步骤

称取约 0.2 g 试样(m_4), 精确至 0.000 1 g, 置于铂皿中, 用少量水润湿, 加 5 mL 氢氟酸及 15 滴硫酸(1+1), 置于低温电热板上蒸发。近干时摇动铂皿, 以防溅失, 待氢氟酸驱尽后逐渐升高温度, 继续将

三氧化硫白烟赶尽。取下放冷,加入 50 mL 热水,压碎残渣使其溶解,加 1 滴甲基红指示剂溶液(见 4.38),用氨水(1+1)中和至黄色,加入 10 mL 碳酸铵溶液(见 4.21),搅拌,置于电热板上加热 20 min~30 min。用快速滤纸过滤,以热水洗涤,滤液及洗液盛于 100 mL 容量瓶中,冷却至室温。用盐酸(1+1)中和至溶液呈微红色,用水稀释至标线,摇匀。在火焰光度计上,按仪器使用规程进行测定。在工作曲线(见 4.34.3)上分别查出氧化钾和氧化钠的含量(m_{15})和(m_{16})。

16.3 结果表示

氧化钾和氧化钠的质量百分数 X_{K_2O} 和 X_{Na_2O} 按式(18)和式(19)计算:

$$X_{K_2O} = \frac{m_{15}}{m_{14} \times 1\,000} \times 100 = \frac{m_{15} \times 0.1}{m_{14}} \dots\dots\dots (18)$$

$$X_{Na_2O} = \frac{m_{16}}{m_{14} \times 1\,000} \times 100 = \frac{m_{16} \times 0.1}{m_{14}} \dots\dots\dots (19)$$

式中: X_{K_2O} ——氧化钾的质量百分数, %;

X_{Na_2O} ——氧化钠的质量百分数, %;

m_{15} ——100 mL 测定溶液中氧化钾的含量, mg;

m_{16} ——100 mL 测定溶液中氧化钠的含量, mg;

m_{14} ——试料的质量, g。

16.4 允许差

同一试验室的允许差: K_2O 与 Na_2O 均为 0.05 %;

不同试验室的允许差: K_2O 与 Na_2O 均为 0.10 %。

17 二氧化硅的测定(代用法)

17.1 方法提要

在有过的量的氟、钾离子存在的强酸性溶液中,使硅酸形成氟硅酸钾(K_2SiF_6)沉淀,经过滤、洗涤及中和残余酸后,加沸水使氟硅酸钾沉淀水解生成等物质的量的氢氟酸,然后以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液进行滴定。

17.2 分析步骤

称取约 0.3 g 试样(m_{17}),精确至 0.000 1 g,置于镍或银坩埚中,加入 4 g 氢氧化钾(见 4.2),盖上坩埚盖(留有一定缝隙),放在电炉上(600℃~650℃)熔融至试样完全分解(约 20 min)。取下坩埚,放冷,用热水将熔块提取到 300 mL 的塑料杯中,坩埚及盖以少量硝酸(1+20)及热水洗净(此时溶液的体积应为 40 mL 左右)。加入 15 mL 硝酸,冷却后,加入 10 mL 氟化钾溶液(见 4.22),再加入氯化钾(见 4.3),仔细搅拌至氯化钾充分饱和,再过量 1 g~2 g,冷却放置 15 min,以中速滤纸过滤,塑料杯与沉淀用氯化钾溶液(见 4.23)洗涤 2~3 次。将沉淀连同滤纸一起放入原塑料杯中,沿杯壁加入 10 mL 氯化钾-乙醇溶液(见 4.24)及 1 mL 酚酞指示剂溶液(见 4.43),用 $[c(NaOH)=0.15 \text{ mol/L}]$ 氢氧化钠标准滴定溶液(见 4.32)中和未洗净的酸,仔细搅动滤纸并随之擦拭杯壁,直至溶液呈红色。然后加入 200 mL 沸水(用氢氧化钠溶液中和至酚酞呈微红色),用 $[c(NaOH)=0.15 \text{ mol/L}]$ 氢氧化钠标准滴定溶液(见 4.32)滴定至微红色。

17.3 结果表示

二氧化硅的质量百分数 X_{SiO_2} 按式(20)计算:

$$X_{SiO_2} = \frac{T_{SiO_2} \times V_8}{m_{17} \times 1\,000} \times 100 = \frac{T_{SiO_2} \times V_8 \times 0.1}{m_{17}} \dots\dots\dots (20)$$

式中: X_{SiO_2} ——二氧化硅的质量百分数, %;

T_{SiO_2} ——每毫升氢氧化钠标准溶液相当于二氧化硅的质量, mg/mL;

V_8 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

m_{17} ——试料的质量, g。

17.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.15%；

不同试验室的允许差为 0.20%。

18 三氧化二铁的测定(代用法)

18.1 方法提要

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

18.2 分析步骤

称取约 0.8 g 试样(m_{18}), 精确至 0.000 1 g, 置于银坩埚中, 加入 6 g 氢氧化钠(见 4.1), 盖上坩埚盖(留有一定缝隙), 放入高温炉中, 从低温升起至 650℃, 并在此温度下熔融 20 min。取出, 冷却。将坩埚放入盛有 100 mL 热水的 300 mL 烧杯中, 盖上表面皿加热, 待熔块完全分解后, 取出坩埚, 用热水冲洗坩埚和盖, 在搅动下, 一次加入 20 mL 盐酸, 再加入 1 mL 硝酸, 用热盐酸(1+5)洗净坩埚和盖, 将溶液加热至沸, 冷却, 移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液 B 供测定三氧化二铁、三氧化二铝(见第 19 章)、二氧化钛(见第 15 章)、五氧化二磷(见第 21 章)用。

吸取 50.00 mL B 溶液, 放入 300 mL 烧杯中, 加水稀释至约 100 mL, 用氨水(1+1)和盐酸(1+1)调节溶液 pH 值在 1.8~2.0 之间(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(见 4.39), 用 $c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}$ EDTA 标准滴定溶液(见 4.30)缓慢地滴定至无色或亮黄色(终点时溶液温度应不低于 60℃)。保留此溶液供测定三氧化二铝(见 19.2)用。

18.3 结果表示

三氧化二铁的质量百分数 $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 按式(21)计算:

$$X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times V_9 \times 5}{m_{18} \times 1\,000} \times 100 = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times V_9 \times 0.5}{m_{18}} \quad \dots\dots\dots (21)$$

式中: $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铁的质量百分数, %;

$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铁的质量, mg/mL;

V_9 ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

5——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比;

m_{18} ——试料的质量, g。

18.4 允许差

同一试验室允许差为 0.15%；

不同试验室允许差为 0.20%。

19 三氧化二铝的测定(代用法)

19.1 方法提要

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

19.2 分析步骤

在滴定铁后的溶液中加入 15 mL $c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}$ EDTA 标准滴定溶液(见 4.30), 然后用水稀释至约 200 mL。将溶液加热至 70℃~80℃, 加数滴氨水(1+1)使溶液 pH 值在 3.5 左右, 加 pH4.3 缓冲溶液(见 4.18)15 mL, 煮沸 1 min~2 min, 取下稍冷, 加 4 至 6 滴 PAN 指示剂溶液(见 4.40), 以 $c(\text{CuSO}_4)=0.015 \text{ mol/L}$ 硫酸铜标准滴定溶液(见 4.31)滴定至亮紫色。

19.3 结果表示

三氧化二铝的质量百分数 $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 按式(22)计算:

$$X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{10} - KV_{11}) \times 5}{m_{18} \times 1\,000} \times 100 - 0.64 \times X_{\text{TiO}_2} \\ = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{10} - KV_{11}) \times 0.5}{m_{18}} - 0.64 \times X_{\text{TiO}_2} \dots\dots\dots (22)$$

式中: $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铝的质量百分数, %;

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铝的质量, mg/mL;

V_{10} ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

V_{11} ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积, mL;

K ——每毫升硫酸铜标准滴定溶液相当于 EDTA 标准滴定溶液的体积;

X_{TiO_2} ——按 15.2 测得二氧化钛的质量百分数, %;

0.64——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数;

5——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比;

m_{18} ——试料的质量(见 18.2), g。

19.4 允许差

同一试验室允许差为 0.15%;

不同试验室允许差为 0.20%。

20 氟的测定(代用法)

20.1 方法提要

在 pH6.0 的总离子强度配位缓冲溶液的存在下, 以氟离子选择性电极作指示电极, 饱和氯化钾甘汞电极作参比电极, 用离子计或酸度计测量含氟溶液的电极电位。

20.2 分析步骤

称取约 0.2 g 试样(m_{19}), 精确至 0.000 1 g, 置于 100 mL 烧杯中。加入 10 mL 水使试样分散, 然后加入 5 mL 盐酸(1+1), 加热至微沸并保持 1 min~2 min。用水稀释至约 50 mL, 冷却至室温。加入 2 滴溴酚蓝指示剂溶液(见 4.44), 用盐酸(1+1)和氢氧化钠溶液(见 4.25)调节溶液颜色刚由蓝色变为黄色(应防止氢氧化铝沉淀生成), 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

吸取 10.00 mL 溶液, 于 50 mL 烧杯中。加入 pH6.0 的总离子强度配位缓冲液(见 4.26) 10.00 mL, 放入搅拌子, 插入氟离子选择电极和饱和氯化钾甘汞电极。搅拌 2 min, 停止搅拌 30 s, 用离子计或酸度计测量溶液的平衡电位。由工作曲线(见 4.35.2)上查得氟的含量(m_{20})。

20.3 结果表示

氟的质量百分数 X_F 按式(23)计算:

$$X_F = \frac{m_{20}}{m_{19} \times 1\,000} \times 100 = \frac{m_{20} \times 0.1}{m_{19}} \dots\dots\dots (23)$$

式中: X_F ——氟的质量百分数, %;

m_{20} ——100 mL 测定溶液中氟的含量, mg;

m_{19} ——试料的质量, g。

20.4 允许差

同一试验室允许差为 0.05%;

不同试验室允许差为 0.10%。

21 五氧化二磷的测定(代用法)

21.1 方法提要

控制溶液中硝酸浓度在 0.8 mol/L~1.2 mol/L 范围内,加入钼酸铵,生成磷钼酸黄色络合物,以正丁醇-三氯甲烷萃取磷钼黄,在波长 420 nm 处,测定有机相溶液的吸光度,并计算五氧化二磷的含量。

21.2 分析步骤

吸取 10.00 mL 溶液 B(见 18.2),放入分液漏斗中,加入 5 mL 硝酸(1+1),用移液管加入 15.00 mL 萃取液(见 4.27),加入 5 mL 钼酸铵溶液(见 4.28),塞紧漏斗塞,用力振荡 2 min~3 min,静置分层,小心移开塞子减轻漏斗内压力,先放掉少量有机相洗涤漏斗颈壁,然后将有机相转移到 50 mL 干燥杯里,加盖。用分光光度计,10 mm 比色皿,以萃取液作参比,在 420 nm 处测定有机相溶液的吸光度,在工作曲线(4.36.2)上查得五氧化二磷的含量(m_{21})。

21.3 结果表示

五氧化二磷的质量百分数 $X_{P_2O_5}$ 按式(24)计算:

$$X_{P_2O_5} = \frac{m_{21} \times 25}{m_{18} \times 1\,000} \times 100 = \frac{m_{21} \times 2.5}{m_{18}} \dots\dots\dots (24)$$

式中: $X_{P_2O_5}$ ——五氧化二磷的质量百分数, %;

m_{21} ——被测溶液中五氧化二磷的含量, mg;

m_{18} ——试料的质量(见 18.2), g;

25——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

21.4 允许差

同一试验室允许差为 0.05 %;

不同试验室允许差为 0.10 %。

22 烧失量的测定(代用法)

22.1 方法提要

试样中所含水分、碳酸盐经高温灼烧即分解逸出,灼烧所失去的质量即为烧失量。

22.2 分析步骤

称取约 1 g 试样(m_{22}),精确至 0.000 1 g,置于已灼烧恒量的瓷坩埚中,将盖斜置于坩埚上,放在马弗炉(见 5.4)内。从低温开始逐渐升高温度,在 800℃~850℃下灼烧 1 h,取出坩埚置于干燥器中,冷却至室温,称量。反复灼烧,直至恒量。

22.3 结果表示

烧失量的质量百分数 X_{LO1} 按式(25)计算:

$$X_{LO1} = \frac{m_{22} - m_{23}}{m_{22}} \times 100 \dots\dots\dots (25)$$

式中: X_{LO1} ——烧失量的质量百分数, %;

m_{22} ——试料的质量, g;

m_{23} ——灼烧后试料的质量, g。

22.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.20 %;

不同试验室的允许差为 0.25 %。