



中华人民共和国国家标准

GB/T 16399—1996

粘土化学分析方法

Method for chemical analysis of clay

1996-05-27 发布

1996-12-01 实施

国家技术监督局 发布

中华人民共和国国家标准

GB/T 16399—1996

粘土化学分析方法

Method for chemical analysis of clay

1 主题内容与适用范围

本标准规定了粘土化学成分分析所用仪器要求、试剂、分析步骤及计算方法。

本标准适用于建材工业用粘土化学成分分析。

2 一般规定

2.1 化学分析所用的天平应精确至 0.000 1 g。天平与砝码应定期进行检定。

2.2 化学分析所用的滴定管、容量瓶、移液管应进行校正。

2.3 化学分析所用的水应为蒸馏水或去离子水；仪器分析所用的水应为二次去离子水，或同等纯度的去离子水；所用试剂应为分析纯或优级纯；用于标定的试剂，除另有说明外，应为基准试剂；标准溶液应定期标定。

2.4 试剂采用下列方法配制：

(1+6)盐酸即为：1 份盐酸与 6 份水混合；20%氢氧化钾溶液即为：20 g 氢氧化钾溶解于 100 mL 水中，其他依此类推。

2.5 本标准中一些成分测定所并列的两种方法同时有效。

3 分析项目

烧失量：	loss；
二氧化硅：	SiO ₂ ；
三氧化二铝：	Al ₂ O ₃ ；
三氧化二铁：	Fe ₂ O ₃ ；
二氧化钛：	TiO ₂ ；
氧化钙：	CaO；
氧化镁：	MgO；
氧化钾：	K ₂ O；
氧化钠：	Na ₂ O；
三氧化硫：	SO ₃ 。

4 制样和取样方法

4.1 分析试样要充分混匀，能表示平均组成。

4.2 分析试样要全部通过孔径为 0.088 mm 筛，约取 5 g 试样平摊在称量瓶(直径为 50 mm)中，在 105～110℃烘箱中烘 2 h 以上，然后保存于干燥器中。分析时，从干燥器里取出，尽快称取。

4.3 称取试样精确至 0.000 2 g。

国家技术监督局 1996-05-27 批准

1996-12-01 实施

5 分析数据的整理方法

5.1 同一试样要进行平行分析,其差值比表 1 所列允许误差大时,再做分析;在允许误差以内,取其平均值。平均值按有效数字修约规则,修约至小数点后第二位。

5.2 在进行分析时,应随同试样做空白试验,修正百分含量。

表 1 分析结果允许的误差范围

%

成 分	含量范围*	允 许 差	含量范围*	允 许 差
loss	5~10	0.25	10~15	0.30
SiO ₂	40~55	0.30	55~70	0.35
Al ₂ O ₃	10~25	0.30	25~40	0.35
Fe ₂ O ₃	0.1~1	0.06	1~2.5	0.10
	2.5~4	0.15	4~6	0.20
	6~10	0.25		
TiO ₂	0.1~0.5	0.05	0.5~1.0	0.08
	1~2	0.12		
CaO, MgO	0.1~0.5	0.05	0.5~1.0	0.10
	1~3	0.15	3~5	0.20
K ₂ O, Na ₂ O	0.1~0.5	0.06	0.5~1	0.10
	1~3	0.15		
SO ₃	>0.1	0.05		

*:含量范围只包括下限,不包括上限。

6 烧失量的测定

6.1 方法类别

烧失量的测定采用重量法。

测定范围:5%~15%。

6.2 方法提要

试样在 1 000℃灼烧至恒量,以损失的质量计算其烧失量。

6.3 分析步骤

6.3.1 称取 1 g 左右试样,置于已恒量的铂(或瓷)坩埚中。

6.3.2 将坩埚放入高温炉中,从低温开始,逐渐升温至 1 000℃,灼烧 1 h。

6.3.3 取出坩埚置于干燥器中,冷至室温,称量。

6.3.4 重复灼烧,每次 20 min,直至恒量。

6.4 分析结果的计算:

按式(1)计算烧失量的质量百分含量:

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

式中: m_1 ——灼烧前试样与铂(或瓷)坩埚质量, g;

m_2 ——灼烧后试样与铂(或瓷)坩埚质量, g;

m ——试样质量, g。

7 二氧化硅的测定

7.1 方法类别

7.1.1 盐酸一次脱水滤液比色法(A 法)

测定范围: 40%~70%。

7.1.2 氟硅酸钾容量法(B 法)

测定范围: 40%~70%。

7.2 盐酸一次脱水滤液比色法(A 法)

7.2.1 方法提要

试样用碳酸钠熔融分解, 盐酸浸取, 蒸干, 再用盐酸溶解可溶性盐类, 过滤并将沉淀灼烧成二氧化硅。然后用氢氟酸-硫酸处理, 使硅呈四氟化硅形式逸出, 氢氟酸处理前后的质量差即为沉淀中二氧化硅量。用硅钼蓝分光光度法测定滤液中残余的二氧化硅量。两者相加即可求得试样中二氧化硅的含量。

7.2.2 试剂

- (1) 无水碳酸钠;
- (2) 焦硫酸钾;
- (3) 盐酸(密度为 1.19 g/mL);
- (4) 盐酸(1+6);
- (5) 盐酸(1+9);
- (6) 盐酸(5+95);
- (7) 硫酸(密度为 1.84 g/mL);
- (8) 硫酸(1+1);
- (9) 氢氟酸(40%);
- (10) 硝酸银溶液(1%): 贮存于棕色瓶中;
- (11) 钼酸铵溶液(5%);
- (12) 抗坏血酸溶液(2%): 用时配制;
- (13) 氢氧化钠溶液(10%);
- (14) 氟化钾溶液(2%);
- (15) 0.5%对硝基苯酚指示剂乙醇溶液;
- (16) 95%乙醇溶液;
- (17) 二氧化硅标准贮存溶液(0.5 mg/mL)

准确称取 0.500 0 g 经 1 000℃灼烧 2 h 并冷却后的二氧化硅(光谱纯试剂)于盛有 3 g 无水碳酸钠的铂坩中, 熔融至透明熔体, 继续熔融 7~10 min, 冷却。用热水将熔块浸取于 300 mL 塑料杯中, 加入 150 mL 沸水, 搅拌使其溶解。冷却, 移至 1 000 mL 容量瓶中, 用水冲至刻度, 摇匀后, 转移至干燥洁净的塑料瓶中贮存;

- (18) 二氧化硅标准比色溶液(0.1 mg/mL)

移取 7.2.2(17)二氧化硅标准贮存溶液 50 mL, 置于 250 mL 容量瓶中, 用水冲至刻度, 摇匀, 贮存于塑料瓶中。

7.2.3 仪器

分光光度计。

7.2.4 分析步骤

7.2.4.1 准确称取 0.5 g 试样, 置于盛有 2 g 无水碳酸钠的铂坩中, 混匀, 再用 1 g 无水碳酸钠盖在

上面。

7.2.4.2 盖上坩埚盖并留有缝隙,先从低温加热,逐渐升高温度至 960℃,熔融至透明的熔体,继续熔融 10~15 min 后,旋转坩埚使熔融物均匀地附于坩埚壁周围,冷却。

7.2.4.3 用热水浸出熔块于铂皿(或瓷皿)中。

7.2.4.4 盖上表皿。从缝中滴加 10 mL (1+1) 盐酸,使熔块溶解,用少量盐酸及热水洗净坩埚,并入蒸发皿中。

7.2.4.5 将皿置于水浴上蒸发至无盐酸气味,冷却。

7.2.4.6 加入 10 mL (1+1) 盐酸,放置约 5 min,加热水 50~60 mL,搅拌使盐类溶解,以中速定量滤纸过滤,滤液盛于 250 mL 容量瓶中,以热 (5+95) 盐酸洗涤皿壁及沉淀 10~12 次,再用热水洗涤至无氯离子(用 1% 硝酸银溶液检查)。

7.2.4.7 将沉淀及滤纸一并移入铂坩埚中,加 4~5 滴 (1+1) 硫酸,放在电炉上先以低温烘干,再升高温度使滤纸充分灰化。

7.2.4.8 于 1 000℃ 灼烧 1 h,冷却,称量。反复灼烧(间融 20 min)至恒量。

7.2.4.9 将沉淀用水润湿,加 4 滴 (1+1) 硫酸及 5~7 mL 氢氟酸,于低温电炉上蒸发至干,反复处理一次。逐渐升高温度至三氧化硫白烟驱尽,将残渣在 1 000℃ 灼烧 20 min,冷却,称量。反复灼烧至恒量。

7.2.4.10 将上述带残渣的坩埚,加入约 2~3 g 焦硫酸钾,盖上盖。先低温加热,逐渐升温,待反应结束后,再高温熔融 3~5 min,冷却。

7.2.4.11 用热水浸出,洗净坩埚及盖,冷至室温,并入 7.2.4.6 二氧化硅的滤液中,用水冲至刻度,混匀。此溶液为(A)液,供测定 SiO_2 和 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 用。

7.2.4.12 吸取(A)液 25 mL 于 100 mL 塑料杯中,加 5 mL 2% 氟化钾溶液,摇匀,放置 7~10 min,加 1 滴对硝基苯酚指示剂,滴加 10% 氢氧化钠溶液变黄,加 8 mL (1+6) 盐酸后,转入 100 mL 容量瓶中,加 8 mL 95% 乙醇溶液,4 mL 5% 钼酸铵溶液。于 20~30℃ 下放置 15 min。加 15 mL (1+1) 盐酸,用水稀释至约 90 mL,加入 5 mL 2% 抗坏血酸溶液,用水冲至刻度,摇匀。1 h 后,于分光光度计上,以试剂空白作参比,选用 5 mm 比色槽,在波长 700 nm 处,测量溶液的吸光度。

7.2.4.13 二氧化硅标准曲线的绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,加 8 mL (1+6) 盐酸及约 10 mL 水,分别注入 0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, 7.00, 8.00 mL 二氧化硅标准比色溶液(SiO_2 : 0.1 mg/mL),加 8 mL 95% 乙醇溶液,4 mL 5% 钼酸铵溶液,于 20~30℃ 下放置 15 min。加 15 mL (1+1) 盐酸,用水稀释至约 90 mL,加入 5 mL 2% 抗坏血酸溶液,用水冲至刻度,摇匀。1 h 后,于分光光度计上,以试剂空白作参比,选用 5 mm 比色槽,在波长 700 nm 处,测量溶液的吸光度。绘制标准曲线。

7.2.5 分析结果的计算

按式(2)计算二氧化硅的质量百分含量:

$$\text{SiO}_2(\%) = \left(\frac{m_1 - m_2}{m} + \frac{c \times 10}{m \times 1\,000} \right) \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: m_1 ——灼烧后未经氢氟酸处理的沉淀与坩埚质量, g;

m_2 ——氢氟酸处理后灼烧残渣与坩埚质量, g;

c ——由标准曲线上查得所分取试样溶液中二氧化硅的含量, mg/100 mL;

m ——试样质量, g。

7.3 氟硅酸钾容量法(B 法)

7.3.1 方法提要

试样经碱熔融生成可溶性硅酸盐,在硝酸介质中,与过量钾离子、氟离子作用,定量生成氟硅酸钾沉

淀。沉淀在热水中水解生成氢氟酸,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定,求得试样中二氧化硅的含量。

7.3.2 试剂

- (1) 氢氧化钾;
- (2) 硝酸(密度为 1.42 g/mL);
- (3) 盐酸(1+1);
- (4) 氯化钾;
- (5) 氟化钾溶液(15%);
- (6) 氯化钾溶液(5%);
- (7) 5%氯化钾-乙醇溶液;
- (8) 酚酞指示剂(1%);
- (9) 氢氧化钠标准滴定溶液($c(\text{NaOH})=0.15 \text{ mol/L}$)

配制:将 30 g 氢氧化钠溶于已煮沸除去二氧化碳并冷却至室温的 5 L 水中,充分摇匀,贮存于聚乙烯瓶中(与空气相通的瓶口装上钠石灰干燥管)。

标定:准确称取 0.6 g 苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)基准试剂置于 300 mL 烧杯中,加入约 150 mL 新煮沸、冷却、并用 0.15 mol/L 氢氧化钠溶液中和至酚酞呈微红色的水,搅拌使其溶解。加 10 滴 1%酚酞指示剂,用上述配好的氢氧化钠溶液滴定至微红色。

氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度按下式计算:

$$T_{\text{SiO}_2} = \frac{m \times 60.08 \times 1\,000}{V \times 204.22 \times 4}$$

式中: T_{SiO_2} ——氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度,mg/mL;

m ——称取苯二甲酸氢钾质量,g;

60.08——二氧化硅的分子量;

V ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,mL;

204.22——苯二甲酸氢钾的分子量;

4——转换系数。

7.3.3 分析步骤

7.3.3.1 称取约 0.1 g 试样于镍(或银)坩埚中,加入 3 g 左右氢氧化钾。

7.3.3.2 先低温熔融,经常摇动坩埚。然后于 600~700℃温度下熔融 15~20 min。旋转坩埚,使熔融物均匀地附着在坩埚内壁。

7.3.3.3 冷却,用热水浸取熔融物于 300 mL 塑料杯中。

7.3.3.4 盖上表皿,一次加入 15 mL 浓硝酸。再用少量(1+1)盐酸及水洗净坩埚,洗液并于塑料杯中,控制试液体积在 60 mL 左右,冷却至室温。

7.3.3.5 在搅拌下加入氯化钾至过饱和(过饱和量控制在 0.5~1 g)。然后缓慢加入 10 mL 15%氟化钾溶液,边搅拌边加入。放置 7~10 min。

7.3.3.6 用塑料漏斗或涂蜡的玻璃漏斗以快速定性滤纸过滤,用 5%氯化钾溶液洗涤塑料杯 2~3 次,再洗涤滤纸一次。

7.3.3.7 将滤纸和沉淀放回原塑料杯中,沿杯壁加入 5~7 mL 5%氯化钾-乙醇溶液及 15 滴 1%酚酞指示剂。用 0.15 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液中和未洗净的残余酸,仔细搅拌滤纸,并擦洗杯壁直至试液及滤纸呈微红色不消失。

7.3.3.8 加入 200~250 mL 中和过的沸水,立即以 0.15 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色。

7.3.4 分析结果的计算

按式(3)计算二氧化硅的质量百分含量:

$$\text{SiO}_2(\%) = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times V}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

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毫克数, mg/mL;

V ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

m ——试样质量, g。

8 三氧化二铝的测定

8.1 方法类别

8.1.1 锌盐回滴法(A法)

测定范围: 10%~40%。

适用范围: Fe_2O_3 含量小于 2% 的粘土。

8.1.2 铜盐回滴法(B法)

测定范围: 10%~40%。

适用范围: Fe_2O_3 含量不小于 2% 的粘土。

8.2 试剂

(1) 混合熔剂: 2 份无水碳酸钠与 1 份无水四硼酸钠混合;

(2) 盐酸(密度为 1.19 g/mL);

(3) 氨水(1+1);

(4) 盐酸(1+1);

(5) 二甲酚橙指示剂(0.2%);

(6) 六次甲基四胺溶液(20%);

(7) 对硝基苯酚指示剂(0.5%);

(8) PAN 指示剂(0.2%乙醇溶液);

(9) 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=4.3): 将 42.3 g 无水乙酸钠溶于水中, 加 80 mL 冰乙酸, 然后加水稀释至 1 L, 摇匀;

(10) 三氧化二铝标准溶液(1 mg/mL)

准确称取 0.529 2 g 金属铝粉(99.99%)于 250 mL 烧杯中, 加入 20 mL(1+1)盐酸, 加热溶解, 冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀;

(11) 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液($c_{\text{EDTA}}=0.015 \text{ mol/L}$)

称取 5.58 g EDTA 溶于 200 mL 水中, 加热溶解, 冷却。用水稀释至 1 L, 摇匀;

(12) 乙酸锌标准溶液($c[\text{Zn}(\text{Ac})_2]=0.01 \text{ mol/L}$)

称取 2.2 g 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 1 L 水中, 然后用冰乙酸调整溶液 pH 约为 5.7(用 pH 试纸检验)。

按下列方法标定 EDTA 标准滴定溶液与乙酸锌标准溶液的体积比(K_1):

用滴定管准确加入 10.00 mL 0.015 mol/L EDTA 标准滴定溶液, 置于 300 mL 烧杯中, 用水稀释至 150 mL 左右。加入 5 mL 20% 六次甲基四胺溶液和 3~4 滴 0.2% 二甲酚橙指示剂, 以 0.01 mol/L 乙酸锌标准溶液滴定至溶液由黄色变为紫红色。

按下式计算 K_1 值:

$$K_1 = \frac{10.00}{V}$$

式中：10.00——EDTA 标准滴定溶液的体积，mL；

V ——滴定所用乙酸锌标准溶液的体积，mL。

EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度(T)按下述方法标定：

准确移取 10 mL 1 mg/mL 的三氧化二铝标准溶液于 300 mL 烧杯中，加入 25.00 mL 0.015 mol/L EDTA 标准滴定溶液，加 1~2 滴 0.2% 二甲酚橙指示剂，加热至 40~50℃，滴加(1+1)氨水至溶液刚变紫红色，再用(1+1)盐酸调整到黄色，并过量 1~2 滴。加热煮沸 3~5 min。冷却后，用水稀释至 150 mL 左右，加 5 mL 20% 六次甲基四胺溶液和 3~4 滴 0.2% 二甲酚橙指示剂，用 0.01 mol/L 乙酸锌标准溶液滴定至溶液由黄色变为紫红色。

按下式计算 EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度($T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)：

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{V_1 \times c}{V_2 - V_3 \times K_1}$$

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

V_1 ——移取三氧化二铝标准溶液的体积，mL；

c ——三氧化二铝标准溶液的浓度，mg/mL；

V_2 ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积，mL；

V_3 ——回滴过量 EDTA 标准滴定溶液所用乙酸锌标准溶液体积，mL；

K_1 ——EDTA 标准滴定溶液与乙酸锌标准溶液的体积比。

(13) 硫酸铜标准溶液($c(\text{CuSO}_4)=0.01 \text{ mol/L}$)

将 2.5 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于水中，加 4~5 滴(1+1)硫酸，用水稀释至 1 L，摇匀。

按下列方法标定 EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准溶液的体积比(K_2)：

用滴定管准确加入 10.00 mL 0.015 mol/L EDTA 标准滴定溶液于 400 mL 烧杯中，用水稀释至约 200 mL，加 15 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=4.3)，然后加热至沸，取下稍冷，加 5~6 滴 PAN 指示剂(0.2% 乙醇溶液)，以硫酸铜标准溶液滴定至亮紫色。

按下式计算 K_2 值：

$$K_2 = \frac{10.00}{V_2}$$

式中：10.00——移取 EDTA 标准滴定溶液的体积，mL；

V_2 ——滴定时所用硫酸铜标准溶液的体积，mL。

8.3 试样溶液制备

8.3.1 准确称取 0.5 g 左右试样，置于盛有 2 g 混合熔剂的铂坩埚中，混匀，再用 1 g 混合溶剂覆盖其上。

8.3.2 加盖并留有缝隙，以室温开始升至 960℃ 熔融至无二氧化碳产生，继续熔融 7~10 min。取下，旋转坩埚使熔体均匀地附于坩埚内壁，冷却。

8.3.3 将坩埚及盖放入盛有约 100 mL 热水的烧杯中，浸取熔块至松软状，并用玻璃棒将大块压碎。一次加入 10 mL 浓盐酸，搅拌使溶解，移至电炉上加热煮沸至二氧化碳气泡逸尽为止。用水洗出坩埚及盖，冷却。

8.3.4 将上述溶液转移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液为(B)溶液，供测定 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 和 MgO 用。

8.4 锌盐回滴法(A 法)

8.4.1 方法提要

移取待测溶液，加入过量 EDTA 标准滴定溶液，在弱酸性溶液中，铝、铁、钛与 EDTA 络合，用二甲酚橙作指示剂，乙酸锌回滴过量的 EDTA，间接求得三氧化二铝的含量。

8.4.2 分析步骤

准确吸取(A)液或(B)液 25 mL 于 300 mL 烧杯中,加入过量的 0.015 mol/L EDTA 标准滴定溶液(视三氧化二铝含量而定,一般 EDTA 过量 10 mL 左右为宜)。加 1~2 滴 0.2%二甲酚橙指示剂,加热 40~50℃,滴加(1+1)氨水至溶液刚变紫红色,再用(1+1)盐酸调整至黄色,并过量 1~2 滴。加热煮沸 3~5 min,冷却后用水稀释至 150 mL 左右,加入 5 mL 20%六次甲基胺溶液和 3~4 滴 0.2%二甲酚橙指示剂,用 0.01 mol/L 乙酸锌标准溶液滴定至溶液由黄色变为紫红色。

8.4.3 分析结果的计算

按式(4)计算三氧化二铝的质量百分含量:

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\%) = \left[\frac{(V - V_1 \times K_1) \times T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 10}{m \times 1\,000} \times 100 \right] - 0.638\,1\,X_1 - 0.638\,4\,X_2 \quad \dots(4)$$

式中: V ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——消耗乙酸锌标准溶液的体积, mL;

K_1 ——EDTA 标准滴定溶液与乙酸锌标准溶液的体积比;

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

m ——试样质量, g;

0.638 1——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数;

X_1 ——试样中二氧化钛的百分含量, %;

0.638 4——三氧化二铁对三氧化二铝的换算系数;

X_2 ——试样中三氧化二铁的百分含量, %。

8.5 铜盐回滴法(B法)

8.5.1 方法提要

在滴定铁后的溶液中,加入对铝、钛过量的 EDTA 溶液,于 pH=4 左右以 PAN 为指示剂,用硫酸铜标准溶液回滴过量的 EDTA。

8.5.2 分析步骤

在滴定铁后的溶液中,加入过量的 0.015 mol/L EDTA 标准滴定溶液(视三氧化二铝含量而定,一般 EDTA 过量 10 mL 为宜),然后用水稀释至约 200 mL。将溶液加热至 70~80℃后,加 15 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=4.3),煮沸 3~5 min,取下稍冷,加 4~5 滴 PAN 指示剂,以硫酸铜标准溶液滴定至亮紫色。

8.5.3 分析结果的计算

按式(5)计算三氧化二铝的百分含量:

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\%) = \frac{(V - V_1 \times K_2) \times T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times n}{m \times 1\,000} \times 100 - 0.638\,1\,X \quad \dots\dots\dots(5)$$

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

V ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积, mL;

K_2 ——每毫升硫酸铜标准溶液相当于 EDTA 标准滴定溶液的毫升数;

n ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比;

0.638 1——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数;

X ——试样中二氧化钛的百分含量;

m ——试样质量, g。

9 三氧化二铁的测定

9.1 方法类别

9.1.1 硫氰酸钾比色法(A法)

测量范围: 0.1%~2%。

9.1.2 EDTA 容量法(B法)

测量范围: $\geq 2\%$ 。

9.2 硫氰酸钾比色法(A法)

9.2.1 方法提要

在硝酸介质中, 三价铁离子与硫氰酸根离子生成一种红色络合物, 于分光光度计波长 520 nm 处, 测其吸光度。

9.2.2 试剂

- (1) 盐酸(1+1);
- (2) 硝酸(密度为 1.42 g/mL);
- (3) 过氧化氢(30%);
- (4) 硫氰酸钾溶液(20%);
- (5) 三氧化二铁标准贮存液(1 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 预先在 105~110℃ 烘 2 h 的三氧化二铁(光谱纯)于 250 mL 烧杯中。加 20 mL (1+1)盐酸, 低温加热溶解至溶液清亮, 冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水冲至刻度, 摇匀;

- (6) 三氧化二铁标准比色溶液(0.1 mg/mL)

移取 50 mL 9.2.2(5)三氧化二铁标准贮存液于 500 mL 容量瓶中, 用水冲至刻度, 摇匀。

9.2.3 仪器

分光光度计。

9.2.4 分析步骤

9.2.4.1 移取 10~50 mL(视试样中三氧化二铁含量而定)7.2.4.11(A)液或 8.3.4(B)液于 100 mL 容量瓶中, 加水至 50 mL。

9.2.4.2 加 2 mL 浓硝酸, 1 滴 30%过氧化氢, 15 mL 20%硫氰酸钾溶液(每加一种试剂后均需摇匀), 用水冲至刻度, 摇匀, 放置 20 min。

9.2.4.3 用 1 cm 比色皿于分光光度计波长 520 nm 处, 以随同试样的空白为参比, 测定其吸光度。

9.2.5 标准曲线的绘制

分取 0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 4.50 和 5.00 mL 三氧化二铁标准比色溶液, 分别置于一组 100 mL 容量瓶中, 加水至 50 mL。以下按 9.2.4.2 进行。用 1 cm 比色皿于分光光度计波长 520 nm 处, 以试剂空白为参比, 测量其吸光度, 绘制标准曲线。

9.2.6 分析结果的计算

按式(6)计算三氧化二铁的质量百分含量:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中: m_1 ——由标准曲线上查得三氧化二铁量, mg/100 mL;

m ——试样质量, g;

V_1 ——分取试液的体积, mL;

V ——试液总体积, mL。

9.3 EDTA 容量法(B 法)

9.3.1 方法提要

在 pH=1.5~1.7 酸性溶液中, 以磺基水杨酸钠为指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定, 借以求得三氧化二铁含量。

9.3.2 试剂

(1) 氨水(1+1);

(2) 磺基水杨酸钠指示剂(10%);

(3) 氢氧化钾溶液(20%);

(4) CMP 混合指示剂: 准确称取 1 g 钙黄绿素, 1 g 甲基百里香酚蓝, 0.2 g 酚酞, 与 50 g 已在 105~110℃ 烘干过的硝酸钾混合研细, 保存在磨口瓶中备用;

(5) 氧化钙标准溶液(0.5 mg/mL): 准确称取 0.892 4 g 碳酸钙(基准试剂), 置于 250 mL 烧杯中, 加入约 100 mL 水。盖上表皿, 沿杯口滴加(1+1)盐酸至碳酸钙全部溶解后, 加热煮沸 2~3 min。待冷却后, 转移到 1 000 mL 容量瓶中, 用水冲至刻度, 摇匀;

(6) EDTA 标准滴定溶液($c_{\text{EDTA}}=0.005 \text{ mol/L}$): 称取 1.86 g EDTA 溶于 200 mL 水中, 加热溶解。冷却, 用水稀释至 1L, 摇匀。

按下列方法标定 EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁、氧化钙和氧化镁的滴定度:

准确吸取上述氧化钙标准溶液 10 mL 于 300 mL 烧杯中, 用水稀释至 200 mL 左右, 滴加 20% 氢氧化钾至溶液 pH 约为 12, 过量 2 mL, 加少许 CMP 指示剂。用 0.005 mol/L EDTA 标准滴定溶液滴定至绿色荧光消失并呈现红色。

按下式计算 EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁、氧化钙和氧化镁的滴定度:

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{c \cdot V_1}{V_2} \times \frac{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{c \cdot V_1}{V_2} \times 0.7977$$

$$T_{\text{CaO}} = \frac{c \cdot V_1}{V_2} \times \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{c \cdot V_1}{V_2} \times 0.5603$$

$$T_{\text{MgO}} = \frac{c \cdot V_1}{V_2} \times \frac{M_{\text{MgO}}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{c \cdot V_1}{V_2} \times 0.4026$$

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

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

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

c ——每毫升氧化钙标准溶液含有氧化钙的毫克数, mg/mL;

V_1 ——吸取氧化钙标准溶液的体积, mL;

V_2 ——标定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铁的分子量, 159.69;

M_{CaCO_3} ——碳酸钙的分子量, 100.09;

M_{CaO} ——氧化钙的分子量 56.08;

M_{MgO} ——氧化镁的分子量, 40.30。

9.3.3 分析步骤

9.3.3.1 移取 7.2.4.11(A)液或 8.3.4(B)液 25~50 mL(视试样中三氧化二铁含量而定)于 300 mL

烧杯中,加 15 滴 10% 磺基水杨酸钠指示剂,用水稀释至 100 mL,用 (1+1) 氨水调节 pH 值至 1.5~1.7 (以 pH 计或精密 pH 试纸检验)。

9.3.3.2 加热 70~80℃,用 0.005 mol/L EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由紫色变为亮黄色(或无色)为终点(终点时溶液温度应不低于 65℃)。

9.3.4 分析结果的计算

按式(7)计算三氧化二铁的质量百分含量:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times V_1}{m \times \frac{V_2}{V} \times 1000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (7)$$

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

V_1 ——滴定所消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积,mL;

m ——试样质量,g;

V_2 ——移取试液的体积,mL;

V ——试液总体积,mL。

10 二氧化钛的测定

10.1 方法类别

二氧化钛的测定采用二安替比啉甲烷比色法。

测定范围:0.02%~2%。

10.2 方法提要

在 0.5~2 mol/L 的盐酸溶液中, Ti^{4+} 与二安替比啉甲烷生成黄色可溶性络合物,于分光光度计波长 390 nm 处,测量其吸光度。

10.3 试剂

(1) 盐酸(1+1);

(2) 硫酸(5+95);

(3) 抗坏血酸溶液(1%):用时配制;

(4) 二安替比啉甲烷溶液(2%);

(5) 二氧化钛标准贮存溶液(0.5 mg/mL):准确称取已在 950℃灼烧 1 h 的二氧化钛(光谱纯)0.125 0 g 于铂坩埚中。加 4 g 焦硫酸钾在喷灯(或马弗炉)中熔融,用(5+95)硫酸溶解,冷至室温。移入 250 mL 容量瓶中,用(5+95)硫酸冲至刻度,摇匀;

(6) 二氧化钛标准比色溶液(0.02 mg/mL):移 10 mL 10.3.(5)二氧化钛标准贮存溶液于 250 mL 容量瓶中,用(5+95)硫酸冲至刻度,摇匀。

10.4 仪器

分光光度计。

10.5 分析步骤

10.5.1 移取 7.2.4.11(A)液或 8.3.4(B)液 10~25 mL(视试样中二氧化钛含量而定)于 100 mL 容量瓶中,加水至约 50 mL。

10.5.2 加 10 mL (1+1) 盐酸,摇匀放置 3~5 min,加 10 mL 1% 抗坏血酸溶液,再加入 20 mL 2% 二安替比啉甲烷溶液。用水冲至刻度,摇匀,放置 40 min。

10.5.3 用 1 cm 比色皿于分光光度计波长 390 nm 处,以随同试样的空白为参比,测量其吸光度。

10.5.4 标准曲线的绘制

分取 0.00, 2.50, 5.00, 7.50, 10.00, 12.50 和 15.00 mL 二氧化钛标准比色溶液, 分别置于一组 100 mL 容量瓶中, 加水至约 50 mL。以下按 10.5.2 进行。用 1 cm 比色皿, 于分光光度计波长 390 nm 处, 以试剂空白为参比, 测量其吸光度, 绘制标准曲线。

10.6 分析结果的计算

按式(8)计算二氧化钛的质量百分含量:

$$\text{TiO}_2(\%) = \frac{m_1 \times 10^{-2}}{m \times \frac{V_1}{V}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中: m_1 ——由标准曲线上查得的二氧化钛量, mg/100 mL;

V_1 ——分取试液的体积, mL;

V ——试液的总体积, mL;

m ——试样质量, g。

11 氧化钙的测定

11.1 方法类别

11.1.1 EDTA 容量法(A 法)

测定范围: 该法适用于氧化钙含量在 0.5% 以上的试样。

11.1.2 原子吸收法(B 法)

测定范围: 该法适用于氧化钙含量在 0.05~5% 范围内的试样。

(详见第 14 章氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠原子吸收法的测定。)

11.2 EDTA 容量法(A 法)

11.2.1 方法提要

用三乙醇胺-酒石酸钾钠联合掩蔽铝、铁、钛等元素。在带硅滴钙时, 预先于酸性溶液中加入适量氟化钾, 以抑制硅酸的干扰。在 pH>13 的碱性介质中, 以 CMP 为指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定氧化钙量。

11.2.2 试剂

(1) 酒石酸钾钠溶液(10%);

(2) 三乙醇胺溶液(1+1);

(3) 氢氧化钾溶液(20%);

(4) 氟化钾溶液(2%);

(5) CMP 指示剂: 准确称取 1 g 钙黄绿素, 1 g 甲基百里香酚蓝, 0.2 g 酚酞, 与 50 g 已在 105~110℃ 烘干过的硝酸钾混合研细, 保存在磨口瓶中备用;

(6) EDTA 标准滴定溶液(0.005 mol/L): 详见 9.3.2(6)。

11.2.3 分析步骤

吸取 25~50 mL (视氧化钙含量而定) 7.2.4.11(A) 液或 8.3.4(B) 液于 400 mL 烧杯中 [采用 8.3.4(B) 液时, 加入 15 mL 2% 氟化钾溶液搅拌并放置 3~5 min], 然后用水稀释至 250 mL 左右。加入 5 mL (1+1) 三乙醇胺溶液, 5 mL 10% 酒石酸钾钠溶液及适量的 CMP 指示剂。在搅拌下加入 20% 氢氧化钾溶液至出现绿色荧光后再过量 2 mL (此时溶液的 pH 在 13 以上), 用 0.005 mol/L EDTA 标准滴定溶液滴至绿色荧光消失并呈现红色。

11.2.4 分析结果的计算

按式(9)计算氧化钙的质量百分含量:

$$\text{CaO}(\%) = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_2}{m \times \frac{V_1}{V} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中: T_{CaO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化钙的毫克数, mg/mL;

V_1 ——移取试液的体积, mL;

V_2 ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

V ——试样溶液的总体积, mL;

m ——试样质量, g。

12 氧化镁的测定

12.1 方法类别

12.1.1 EDTA 容量法(A 法)

测定范围: 该法适用于氧化镁含量在 0.5% 以上的试样。

12.1.2 原子吸收法(B 法)

测定范围: 该法适用于氧化镁含量在 0.05%~5% 范围内的试样。

(详见第 14 章氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠原子吸收法的测定。)

12.2 EDTA 容量法(A 法)

12.2.1 方法提要

用三乙醇胺-酒石酸钾钠联合掩蔽铝、铁、钛等元素, 在 pH=10 的氨性介质中, 以 K-B 为指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定钙、镁含量。

12.2.2 试剂

(1) 氨水(1+1);

(2) 三乙醇胺溶液(1+1);

(3) 酒石酸钾钠溶液(10%);

(4) 氟化钾溶液(2%);

(5) 氨水-氯化铵缓冲溶液(pH=10): 将 67.5 g 氯化铵溶于 570 mL 浓氨水中, 用水稀释至 1 L, 摇匀;

(6) K-B 混合指示剂: 称取 1 g 酸性铬蓝 K [$\text{C}_{16}\text{H}_7(\text{OH})_3(\text{NaSO}_3)_2\text{N}$] 与 2.5 g 萘酚绿 B 和 50 g 已在 105~110℃ 烘干过的硝酸钾混合研细, 贮存于磨口瓶中;

(7) EDTA 标准滴定溶液(0.005 mol/L): 详见 9.3.2(6)。

12.2.3 分析步骤

吸取 25~50 mL (视氧化钙、氧化镁含量而定) 7.2.4.11(A) 液或 8.3.4(B) 液于 400 mL 烧杯中 [采用 8.3.4(B) 液时, 加 10 mL 2% 氟化钾溶液, 搅拌并放置 3 min], 然后用水稀释至 250 mL 左右, 加 5 mL (1+1) 三乙醇胺溶液和 5 mL 10% 酒石酸钾钠溶液, 搅拌。用 (1+1) 氨水调节溶液 pH 约为 10, 加 8 mL 氨水-氯化铵缓冲溶液 (pH=10) 及适量的 K-B 混合指示剂。用 0.005 mol/L 的 EDTA 标准滴定溶液滴定, 近终点时应缓慢滴定至纯蓝色。

12.2.4 分析结果的计算

按式(10)计算氧化镁的质量百分含量:

$$\text{MgO}(\%) = \frac{T_{\text{MgO}} \times (V_3 - V_2)}{m \times \frac{V_1}{V} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中: T_{MgO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化镁的毫克数, mg/mL;

V_1 ——移取试液的体积, mL;

V_2 ——滴定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

V_3 ——滴定氧化钙、氧化镁含量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

V ——试样溶液的总体积, mL;

m ——试样质量, g。

13 氧化钾、氧化钠的测定

13.1 方法类别

13.1.1 火焰光度法(A 法)

测定范围:该法适用于氧化钾、氧化钠含量在 0.1%~3%范围内的试样。

13.1.2 原子吸收法(B 法)

测定范围:该法适用于氧化钾、氧化钠含量在 0.05%~3%范围内的试样。

(详见第 14 章氧化钙,氧化镁,氧化钾,氧化钠的原子吸收法测定。)

13.2 火焰光度法(A 法)

13.2.1 方法提要

试样经氢氟酸-硫酸分解,残渣用盐酸提取。以氨水和碳酸铵分离铁、铝、钙、镁。滤液中的钾、钠用火焰光度计测定。

13.2.2 试剂

(1) 氢氟酸(40%);

(2) 硫酸(1+1);

(3) 盐酸(1+1);

(4) 氨水(1+1);

(5) 碳酸铵溶液(10%);

(6) 甲基红指示剂(0.2%乙醇溶液);

(7) 氧化钾、氧化钠混合标准溶液:称取已在 105~110℃烘过 2 h 的氯化钾 0.791 5 g 及氯化钠 0.942 9 g 置于烧杯中,加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水冲至刻线,摇匀。此标准溶液每毫升含氧化钾及氧化钠各 0.5 mg。

13.2.3 仪器

火焰光度计。

13.2.4 分析步骤

13.2.4.1 称取约 0.1~0.2 g(视 K_2O 、 Na_2O 含量而定)试样置于铂(或黄金)皿中,用少量水润湿。加入 15 滴(1+1)硫酸及 15 mL 40%氢氟酸,置于低温电炉或电热板上,加热分解至冒尽白烟。取下,冷却。

13.2.4.2 加入 8 mL(1+1)盐酸,30 mL 热水并将残渣压碎使其溶解,放在低温电炉上,微沸 7~10 min,取下。

13.2.4.3 加 1 滴 0.2%甲基红指示剂,用(1+1)氨水中和至黄色,再加 10 mL 10%碳酸铵溶液,搅拌。再置于低温电炉上加热 20 min。

13.2.4.4 用快速滤纸过滤,以热水洗涤,滤液及洗液盛于 100 mL 的容量瓶中,冷却至室温。

13.2.4.5 用(1+1)盐酸中和至溶液呈微红色。然后用水冲至刻度,摇匀。以火焰光度计按仪器使用规程进行测定。

13.2.5 工作曲线的绘制

分别向 100 mL 容量瓶中移入 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 mL 的氧化钾、氧化钠混合标准溶液(分别相当于氧化钾和氧化钠各 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mg),用水冲至刻线,摇匀。然后

分别于火焰光度计上按仪器使用规程进行测定,根据测得的检流计读数与溶液浓度的关系,分别绘制氧化钾与氧化钠的工作曲线。

13.2.6 分析结果的计算

按式(11)计算氧化钾、氧化钠的质量百分含量:

$$K_2O(Na_2O)(\%) = \frac{c}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中: c ——在工作曲线上查得每 100 mL 被测溶液中氧化钾或氧化钠的含量,mg;

m ——试样质量,g。

14 氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠原子吸收法的测定(B 法)

14.1 方法提要

试样用氢氟酸和高氯酸分解,盐酸浸取,氯化铯作释放剂,用原子吸收分光光度计,以空气-乙炔火焰测定溶液中钙、镁、钾、钠及其标准溶液的吸光度,换算成百分含量。

14.2 试剂

(1) 氢氟酸(40%);

(2) 高氯酸(70%);

(3) 盐酸(1+1);

(4) 氯化铯溶液(20%):称取 200 g 氯化铯[$SrCl_2 \cdot 6H_2O$]溶于水中,加入 50 mL(1+1)盐酸,冲至 1 L,保存于塑料瓶中;

(5) 三氧化二铝溶液(10 mg/mL):称取 0.529 2 g 金属铝(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加入 30 mL 水,放在低温电炉上,分数次滴加 25 mL(1+1)盐酸至完全溶解,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,用水冲至刻度混匀;

(6) 氧化钙标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.892 4 g 预先经 105~110℃烘干 2 h 的碳酸钙于 250 mL 烧杯中,加入少量水,盖上表面皿,沿杯壁滴加 10 mL(1+1)盐酸,加热微沸,以驱尽二氧化碳,冷却,移入 500 mL 容量瓶中,用水冲至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中;

(7) 氧化镁标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.500 0 g 预先经 950℃灼烧过的氧化镁溶于 20 mL(1+1)盐酸中,加热溶解,冷却,移入 500 mL 容量瓶中,用水冲至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中;

(8) 氧化钾标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.791 5 g 预先经 105~110℃烘干 2 h 的氯化钾溶于水中,移入 500 mL 容量瓶中,用水冲至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中;

(9) 氧化钠标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.942 9 g 预先经 105~110℃烘干 2 h 的氯化钠溶于水中,移入 500 mL 容量瓶中,用水冲至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中;

(10) 混合标准贮存溶液:分别吸取 25 mL 14.2.(6)、(7)、(8)、(9)各标准贮存溶液于 500 mL 容量瓶中,用水冲至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中,此溶液每毫升含氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠均为 50 μ g;

(11) 标准系列溶液 I (测定时用):准确吸取 14.2.(10)混合标准贮存溶液 2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00、14.00、16.00、18.00、20.00 mL 分别放入一组 100 mL 容量瓶中。加 4 mL 10 mg/mL 三氧化二铝溶液,8 mL(1+1)盐酸和 5 mL 20%氯化铯溶液,用水冲至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中,此标准系列溶液分别含氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠各为 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 μ g/mL。

14.3 仪器

原子吸收分光光度计。

14.4 分析步骤