

理化检验操作规程

化学分析部分

北京玻璃总厂中心实验室编

1966年8月

北京玻璃总厂中心实验室操作规程

一. 北京玻璃总厂取样总则	1
二. 北京玻璃总厂中心实验室留样制度	4
三. 主要玻璃原材料及成品分析消耗工时	7

化学分析部分

一. 原材料分析	9
1. 碳酸钠的分析	9
2. 硼酸的分析	13
3. 硼砂的分析	15
4. 硝酸钠和硝酸钾的分析	17
5. 碳酸钡的分析	21
6. 氢氧化铝的分析	23
7. 氟硅化钠的分析	25
8. 白砷的分析	26
9. 氧化锌的分析	27
10. 氧化铈的分析	28
11. 二氧化锰的分析	30
12. 硼粉的分析	32
13. 氧化钴的分析	32
14. 红砷钠的分析	33

15. 氧化铜的分析	34
16. 氧化铁的分析	35
17. 铅丹的分析	36
18. 氧化镍的分析	38
19. 硫化镉的分析	39
20. 碳酸镉的分析	40
21. 二氧化钛的分析	40
22. 氧化钽的分析	41
23. 方解石的分析	43
24. 白云石的分析	46
25. 石英粉的分析	47
26. 螢石的分析	49
27. 长石的分析	52
28. 粘土及耐火材料的分析	59
29. 锆英石的分析	59
二. 玻璃的化学分析	65
1. 平板玻璃的全分析	65
2. 特硬质玻璃全分析	71
3. 水杯、酒杯玻璃全分析	75
4. 棕色或深绿色玻璃全分析	77
5. 铈安瓶玻璃全分析	80
6. 铈铈安瓶玻璃全分析	84
7. 铅玻璃及白瓷全分析	87
8. 低铅玻璃全分析	90
三. 比色、分光光度分析	94

1. 原材料中少量铁的比色和分光光度测定	94
(1) 石英中铁的比色测定——硫代乙醇酸法	94
(2) 原材料中铁的比色测定——硫氰化钾法	96
(3) 氧化铜中铁的分光光度测定——磺基水杨酸法	97
(4) 氧化钴中铁的分光光度测定——磺基水杨酸法	99
(5) 氧化镍中铁的分光光度测定——磺基水杨酸法	100
2. 石英中少量铝的比色测定——铝试剂法	101
3. 二氧化硅的比色测定——硅钼蓝法	102
4. 耐火材料中钛的比色测定——过氧化氢法	103
5. 碳酸钙和方解石中微量铬的比色测定——二苯偕肼法	104
6. 玻璃中少量元素的比色和分光光度测定	106
(1) 玻璃中少量铁的比色测定——硫氰化铵法	106
(2) 玻璃中少量铝的比色测定——铝试剂法	107
(3) 玻璃中少量锰的比色测定——高锰酸盐法	107
(4) 玻璃中少量镍的比色测定——二甲基乙二肼法	108
(5) 玻璃中少量铜的比色测定——铜试剂法	109
(6) 玻璃中少量铋的比色测定——PAN—碘化钾萃取比色法	111
(7) 玻璃中少量铊的比色测定——3,3'-二氨基联苯胺法	113
(8) 玻璃中少量氟的分光光度测定——钍—二甲酚橙法	115
(9) 玻璃中少量锆的分光光度测定——偶氮胂Ⅲ法	117
四. 火焰光度法测钾钠锂	119
五. 电导法测配合料均匀度	121

一. 北京玻璃总厂取样总则

为了使本厂取样方法尽可能一致,使样品更具有代表性,根据现有取样设备条件,特规定以下取样原则,希全厂各送样部门按此原则执行。

一. 块状原料的采取:

首先对该批原料进行总览,再从不目深度观察,是否和表面情况相似,检查结晶块状是否正常,色泽变化差别是否悬殊。然后按各种颜色的大致分配比,从富有代表性的大块上,用锤敲取一些小块(其块数应不少于五块)混合、粗碎、用四分法缩分至约300克左右,送交实验室。化验员将粗碎的样品用钢钵再行细碎,用磁铁吸去铁屑,在玛瑙研钵中研细,烘干,备用。

二. 粉料的采取:

1. 袋(箱)中取样:首先检查该批原料共有多少,同一批原料中包装材料是否相同,若不同,则应分开采样。

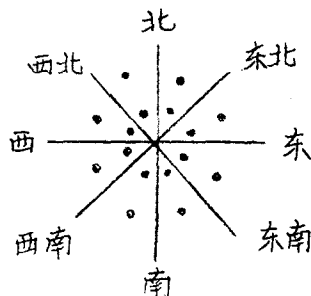
抽样袋(箱)数应符合以下要求。

粉料总袋(箱)数	抽样袋(箱)数
< 20	50%
20 ~ 30	10 ~ 20
50 ~ 100	20 ~ 30
100 ~ 200	30 ~ 40
200 ~ 500	40 ~ 50
500 ~ 1000	50 ~ 70
> 1000	70以上

100袋以上的大工业产品如 Na_2CO_3 ,抽样袋数可适当减少,但不得少于规定数的 $\frac{1}{3}$ 。

20吨以上的原料最好在卸车时取样。有一定间隔地用取样针头插入袋中至少10厘米以上。取出后，将样品放在干净的纸上混匀，用四分法缩分至约300克左右，送交实验室，化验员将样品混匀研细，烘干，备用。

2. 散装粉料的取样：将散装的原料用取样针划分八个方位，然后在每个方位的不同深度上至少取二点，取样的重量应符合以下要求：



粉料总重(吨)	最少采样量(Kg)	• 为取样点
< 1	0.5	
1~5	1	
5~10	2	
10~20	3	
20~50	4	
50~100	5	
> 100	6	

三. 配合料均匀度样品的采取：

1. 自动加料机中配合料的取样，当配合料在混料机中混合均匀后放入卷扬机时，用小铲子在中途连续采取三个样品，分别放在三个培养皿中，分别过筛，并各自混匀备用。

2. 小斗人工混料的取样：取样可在料斗中进行。在料斗不同位置和深度采取三个样品。以下手续与三、1同。

3. 人工加料口料堆上取样：在料堆顶上三个不同位置

和深度上采取三个样品。以下手续与三、1同。

四. 玻璃的取样:

1. 化学分析用正常玻璃样品的采取: 玻璃中不允许有结石、疙瘩柳子、失透等现象, 亦不允许有铁屑, 泥土等杂质。为了便于粉碎尽可能采取片状的样品, 至少50克, 送交实验室。化验员先检查样品是否洁净, 若表面有灰尘或退火之白雾, 则必须用蒸馏水洗净, 烘干、粉碎、研细、烘干、备用。

2. 物理性能测试样品的要求:

(1) 棒状法耐热: 选取直径5.8~6.2毫米的玻璃棒长4米, 内无气泡、气线、柳子、白砖等缺陷。

(2) 抗酸: 选取直径48~50毫米, 壁厚1-1.5毫米的玻璃管2米, 内无气泡、条纹、白砖等缺陷, 管子要直。

(3) 抗碱: 选取直径15~17毫米, 壁厚0.8~1毫米的管子2米, 内无气泡、条纹、白砖等缺陷, 管子要直。

(4) 抗水: 玻璃片50克, 内无条纹, 白砖等缺陷。

(5) 膨胀系数: 作为标准样品的试样必须采取直径3.5-4.0毫米玻璃棒1米, 直径4-5毫米玻璃棒10米。日常检验4-5毫米玻璃棒0.5米即可。

3. 成品性能试验样品要求:

(1) 外观合格。

(2) 退火良好。

各送检单位必须有专职(或兼职)取样员, 并详细阅读本总则, 取样者应对样品代表性负责。

各原材料仓库保管员必须与取样员密切配合, 必要时, 应配合取样员倒垛取样。

二. 北京玻璃总厂

中心实验室留样制度

本制度仅对化学分析样品而言，物理检验部分目前尚难确定误差指标，待经过一段时间摸索后，再行补充。

一. 留样办法：

1. 总厂入库原材料：由供销科提出送检单交中心实验室，由中心实验室取样员会同供销科仓库原材料保管员共同取样，经混匀缩分后，由取样员带回实验室，随同送检单交化验员。化验员将样品再行缩分，并充分研细混匀，其中将实验需用量5~10倍的样品装入留样袋内，并注明名称、批号、产地、送检单位和编号、送检期、分析人以及完成期等项，封口后，放入当月留样箱内。

2. 分厂复查的原材料，未入厂的原材料以及外单位送检的原材料均由送检单位送样，并填明样品名称、产地、送检单位和编号，送检期、取样人等项，送交中心实验室化验，以下手续与第一、1项同。

3. 玻璃分析的样品均由各单位按工程师室规定的次数送检，并必须填明名称、炉号、送检单位及编号，取样日期和分析项目等项，送交中心实验室。以下手续与第一、1同。

二. 留样期限：

1. 留样期为四个月的有玻璃全分析的样品，耐火材料二种。

2. 留样期为三个月的除第二、3项以外的一切原材料。

3. 不予留样的有：容易变质的样品：硼酸、硼砂、纯碱水份等，剧毒样品：砒霜等，液体样品：HF红矾钠等，颗粒

度，均匀度及单测 K_2ONa_2O 的玻璃样品。但发现均匀度极不均匀者予以留样至次日中午12点，以便复查。

三、化学分析允许误差范围：

名 称	含 量 %	测 定 方 法	允 许 误 差	
			同一实验室	不同实验室
SiO_2	60—80	氟硅酸钾容量法	± 0.20	± 0.25
	60—80	一次脱水, HF处理比色补偿	± 0.13	± 0.15
	> 98	差 减 法	± 0.15	± 0.20
Al_2O_3	< 1	EDTA法	± 0.05	± 0.10
	1—7	"	± 0.20	± 0.30
	15—30	"	± 0.30	± 0.40
	30—50	"	± 0.40	± 0.50
	> 50	"	± 0.50	± 0.60
Fe_2O_3	< 0.05	比 色 法	± 0.005	± 0.01
	0.05—0.10	"	± 0.01	± 0.015
	0.10—0.30	"	± 0.02	± 0.03
	0.30—1.00	EDTA法	± 0.04	± 0.05
	1.0—5.0	氧化还原法	± 0.05	± 0.07
	> 50	EDTA法	± 0.50	± 0.60
CaO	0.50—1.0	"	± 0.05	± 0.07
	1.0—8.0	"	± 0.15	± 0.20
	8.0—30.0	"	± 0.20	± 0.25
	50—60	"	± 0.30	± 0.35
MgO	0.5—1.0	"	± 0.05	± 0.07
	1.0—5.0	"	± 0.20	± 0.25
	5.0—20.0	"	± 0.25	± 0.30

名 称	含 量 %	测 定 方 法	允 许 误 差	
			同一实验室	不同实验室
Na_2O	< 3.0	火焰光度法	± 0.15	± 0.20
	3.0-10.0	"	± 0.25	± 0.30
	10.0-15.0	"	± 0.40	± 0.45
K_2O	< 3.0	"	± 0.10	± 0.15
	3.0-10.0	"	± 0.20	± 0.25
	10.0-15.0	"	± 0.35	± 0.40
B_2O_3	1-5	酸 碱 法	± 0.15	± 0.20
	5-13	"	± 0.25	± 0.30

四、说明：

1. 本制度内所规定的允许误差仅对同一样品而言。
2. 各单位在上述期限内，对分析结果有怀疑时，可向中心实验室提出复查要求，经中心实验室同意后予以复查。
3. 若复查的结果在允许误差范围之内，则仍以第一次结果为准，假使超过允许误差则中心实验室须进行第三次分析：若其中有二个结果的误差在允许范围之内，则以二个结果的前一个结果为准。
4. 提请复查的单位须再交一次化验费用，若复查结果与第一次分析结果不符者，则复查化验费由中心实验室自己负责。
5. 各单位必须慎重地使用这个权利，以免无谓地浪费药品，仪器和劳动力，甚至影响化验工作的正常进行。

三. 主要玻璃原材料及成品分析消耗工时指标

样品名称	测定项目	消耗工时
碳酸钠	Na_2CO_3 Fe_2O_3	2
硼酸	H_3BO_3	0.5
硼砂	B_2O_3 Na_2O	1
碳酸钡	BaCO_3 Fe_2O_3	12
氧化铝	Al_2O_3 , Fe_2O_3	3
氧化锌	ZnO , Fe_2O_3	2
二氧化锰	MnO_2 , Fe_2O_3	6
硒粉	Se	8
红矾钠	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2
氧化铁	Fe_2O_3	3
铅丹	PbO , Fe_2O_3	4
硫化镉	CdS	2
氧化钛	TiO_2 Fe_2O_3	4
方解石	CaO , Fe_2O_3 , Cr , 试熔	2天
白云石	CaO , MgO , Fe_2O_3	2
石英粉	SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO	4
萤石	SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaCO_3 , CaF_2	6
长石	SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O	3
粘土及耐火材料	全上 + TiO_2	3
锆英石	ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2	6
平板玻璃	SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O	3
特硬质玻璃	全上 + B_2O_3	3
水杯酒杯玻璃	SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , BaO	12

接上表

样品名称	测定项目	消耗工时
棕色玻璃	$SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, MnO_2, CaO, MgO, Na_2O, K_2O$	5.0
含铈玻璃	$SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, ZrO_2, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, B_2O_3$	3.5
锆铈玻璃	全上 + ZrO_2	4
铅玻璃	$SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, PbO, CaO, MgO, K_2O, Na_2O$	5
均匀度	电导法	3分钟

一. 原材料分析

碳酸钠的分析

分析项目：水不溶物、 Na_2SO_4 、 NaCl 、 Fe_2O_3 、 Na_2CO_3 。

〔水不溶物的测定〕：

精确称取已在 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干的试样10克置于烧杯中加水100 ml，煮沸使其溶解。用已恒重的4号玻璃漏斗过滤于50 ml容量瓶中，以热水洗涤6次（滤液留测 Na_2SO_4 、 NaCl ）。然后将漏斗及不溶物置于 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥一小时。取出置于干燥器中冷至室温，称量，如此反复操作。直至恒重。

水不溶物按下式计算：

$$\text{水不溶物 \%} = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100$$

G = 试样重

G_1 = 不溶物及漏斗重

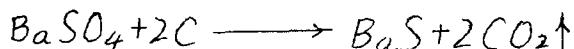
G_2 = 漏斗重

〔硫酸钠的测定〕：

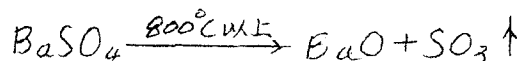
〔原理〕：方法基于硫酸根和钡离子生成硫酸钡沉淀。从沉淀的量可计算硫酸根的含量：



如有砷土金属存在时，由于砷土金属硫酸盐的共同沉淀，会使得结果偏高。因此，宜于在被盐酸氯化（酸度0.5~1%）的溶液中进行。为保证反应不向左进行，所以加入过量沉淀剂。硫酸钡在灼烧时能被碳还原：



因而灼烧时需尽量接触空气。灼烧温度不应高于 800°C ，否则硫酸钡分解，而且不得使用铂坩埚：



〔需用试剂〕：

- (1) 盐酸：比重1.18，盐酸(2:98)
- (2) 10% BaCl_2 溶液：配制后，过滤，备用。
- (3) 0.1% 甲基红：60% 的乙醇溶液

〔分析手续〕：

吸取水不溶物滤液100 ml于烧杯中。稀释至约200 ml。加入甲基红2滴，以盐酸氯化并过量1~2 ml，煮沸，趁热在搅拌下慢慢滴加10% BaCl_2 10 ml，再煮沸数分钟。静置过夜或温热 $70^\circ\sim 80^\circ\text{C}$ 陈化四小时，以细密滤纸过滤，用2% HCl 洗涤10~12次，滤纸及沉淀移入已恒重的瓷坩埚中。低温烤干、灰化、并在 800°C 灼烧一小时。取出置于干燥器中冷至室温，称量。如此反复操作直至恒重。

硫酸钠含量按下式计算：

$$\text{Na}_2\text{SO}_4\% = \frac{G_1 \times \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{BaSO}_4} \times A}{G} \times 100$$

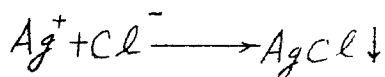
G_1 = 灼烧后沉淀重

G = 试样重

A = 吸取试液的倍数

[氯化钠的测定]:

[原理]: 银离子 Ag^+ 和氯离子 Cl^- 作用生成白色 AgCl 沉淀:



铬酸银是红棕色的, 所以利用铬酸钾为指示剂。因铬酸银易溶于强酸, 所以反应宜于中性或微酸性溶液中进行。银离子为溶解的铬合物, 所以中和时宜用 NaOH 。铬酸银溶解度较大, 因而滴定体积宜小。

[需用试剂]:

- (1) 0.1N AgNO_3 标准溶液: 用基准或一级氯化钠标定
- (2) $10\% \text{K}_2\text{CrO}_4$
- (3) 硝酸 1:1
- (4) 1N NaOH

[分析手续]:

吸取水不溶物试液 100ml 于三角锥形瓶中。以 HNO_3 (1:1) 及 1N NaOH 调至 $\text{pH } 5\sim 6$, 加入 $3\text{ml } 10\% \text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液, 以 0.1N AgNO_3 滴定至溶液出现红棕色为终点。

氯化钠含量按下式计算:

$$NaCl\% = \frac{N V \frac{NaCl}{1000} \times A}{G} \times 100$$

$N = AgNO_3$ 标准溶液的当量浓度

$V =$ 消耗 $AgNO_3$ 标准溶液的毫升数

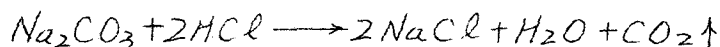
$A =$ 吸取试液的倍数

$G =$ 试样重

[碳酸钠的测定]:

[原理]:

碳酸钠溶解于水, 碱性的溶液可用盐酸进行定量中和, 以甲基橙指示终点:



[需用试剂]:

(1) 0.1N 标准 HCl 溶液: 用基准碳酸钠标定。

(2) 0.1% 甲基橙指示剂

[分析手续]:

精确称取已在 $105 \sim 110^\circ C$ 烘干的试样 0.2 克于三角瓶中。加入 50 ml 已煮沸的热水, 试样溶解后冷却。加入甲基橙二滴, 以标准 0.1N HCl 滴定至溶液呈现橙红色为终点。

碳酸钠含量按下式计算:

$$Na_2CO_3\% = \frac{N V \frac{Na_2CO_3}{2000}}{G} \times 100$$

$N =$ 标准 HCl 溶液的当量浓度

$V =$ 消耗标准 HCl 溶液的毫升数

$G =$ 试样重

$$M_{Na_2CO_3} = 105.993$$

注意事项:

- (1) Na_2CO_3 易吸水, 称样易迅速。
- (2) 热时盐酸易挥发, 故溶液应冷至室温。
- (3) 滴定的后一阶段, 宜放慢进行。

〔三氧化二铁的测定〕

精确称取已在 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干过的试样 2 克于 250 ml 烧杯中。以水润湿, 加 5 ml 浓 HCl 及 5 滴浓 HNO_3 。加热煮沸。用定性滤纸过滤于 100 ml 容量瓶中。用硫氰酸盐以光电比色计测定 Fe_2O_3 含量。(以下手续详见比色部分)

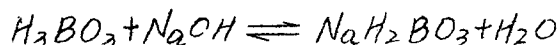
硼 酸 的 分 析

分析项目: H_3BO_3 , Fe_2O_3

〔硼酸的测定〕:

原理:

硼酸是一种弱酸, 因此它的盐容易水解。因而, 在用 NaOH 滴定时, 形成可逆反应。使不能到达终点。



为了消除此一缺陷, 于滴定前加入甘油或甘露醇。它们形成的甘油——硼酸络合物(或甘露醇——硼酸络合物)是一种比硼酸本身强得多的酸。因此它的盐就不容易水解。因而, 在滴定过程中不致发生可逆反应。而能观得真正的终点。

需用试剂:

- (1) 0.1N 标准 NaOH 溶液: 用基准磷苯二甲酸氢钾标定。