



中华人民共和国国家标准

GB/T 4734—××××

代替 GB/T 4734—1996

日用陶瓷材料及制品化学分析方法

Test methods of chemical analysis for domestic ceramic materials and articles

××××-××-×× 发布

××××-××-×× 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 4734—1996《陶瓷材料及制品化学分析方法》。与 GB/T 4734—1996 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 更改了范围(见第 1 章,1996 年版的第 1 章)；
- 增加了术语与定义(见第 3 章)；
- 更改了通则(见第 4 章,1996 年版的第 3 章)；
- 增加了多元素联合滴定差减法测定氧化铝的含量(见 6.3.3)；
- 增加了氧化锂的测定(见 6.8)；
- 增加了三氧化二硼的测定(见 6.9)；
- 增加了氧化锌的测定(见 6.10)；
- 增加了磷钼酸喹啉重量法测定五氧化二磷的含量(见 6.12.2)；
- 增加了氧化钾、氧化钠、氧化锂、氧化钙、氧化镁、三氧化铁的测定(原子吸收光谱法)(见 6.14)；
- 增加了 X 射线荧光光谱法(见 6.15)；
- 增加了质量保证与控制(见第 7 章)；
- 增加了试验报告(见第 8 章)；
- 增加了原子吸收分光光度法中各元素对应波长(见附录 A)；
- 增加了日用陶瓷材料及制品中主、次成分量的 X 荧光光谱法测量条件(见附录 B)；
- 增加了日用陶瓷材料及制品中主、次成分量的 X 荧光光谱法测定范围(见附录 C)；
- 更改了测定范围及分析值允许差(见附录 D,1996 年版的表 1)；
- 增加了验收分析值程序(见附录 E)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国轻工业联合会提出。

本文件由全国日用陶瓷标准化技术委员会(SAC/TC 405)归口。

本文件起草单位：江西省陶瓷检测中心、深圳市国瓷永丰源瓷业有限公司、福建华夏金刚科技股份有限公司、福建省佳美集团公司、佛山市大角鹿大理石瓷砖有限公司、厦门敦海艺术品有限公司、广东省大埔陶瓷工业研究所、内蒙古华宸再生资源科技有限公司。

本文件主要起草人：程睿、金盈、聂文志、林贵基、黄诗福、南顺芝、苏晨义、黄南兴、王玉臣。

本文件所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1984 年首次发布为 GB 4734—1984,1996 年第一次修订；
- 本次为第二次修订。

日用陶瓷材料及制品化学分析方法

1 范围

本文件规定了日用陶瓷材料及制品中灼烧减量、二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、氧化锂、三氧化二硼、氧化锌、一氧化锰、五氧化二磷、三氧化硫、二氧化锆、锶、铜等主次成分量的测定方法。

本文件适用于日用陶瓷材料及制品。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 1871.1 磷矿石和磷精矿中五氧化二磷含量的测定 磷钼酸喹啉重量法和容量法
- GB/T 5000 日用陶瓷名词术语
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 9721 化学试剂 分子吸收分光光度法通则（紫外和可见光部分）
- GB/T 12810 实验室玻璃仪器 玻璃量器的容量校准和使用方法
- GB/T 21187 原子吸收分光光度计
- JJG 630 火焰光度计检定规程

3 术语和定义

GB/T 5000 界定的术语和定义适用于本文件。

4 通则

- 4.1 本文件规定的试验用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规格。
- 4.2 试剂应为分析纯或分析纯以上纯度，标准溶液的配制和标定所需试剂应为基准试剂或优级纯。
- 4.3 二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠和灼烧减量九项列入常规全分析项目，当需测定其他项目时应特别指明。
- 4.4 分析过程中的恒重（为处理前后两次之间的质量差）应不大于 0.000 2 g。
- 4.5 分析时应进行平行试验。
- 4.6 所得结果应按照 GB/T 8170 修约，保留 2 位小数；当含量小于 0.1% 时保留 2 位有效数字；如果委托方合同或有关标准另有要求时，按要求的位数修约。

5 样品

5.1 样品获取方法

送检单位按产品标准中的规定或技术要求抽样，使其对全体具有代表性。将送检样粉碎、过筛、四

分法或缩分处理成分析试样,按公式(1)分取样品量:

$$Q = kd^2 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- Q —— 样品量,单位为千克(kg);
- k —— 特性常数,本文件中定为 0.2;
- d —— 处理后的最大粒径,单位为毫米(mm)。

5.2 试样要求

分析试样最大粒径应小于 0.09 mm,最低重量应大于或等于 50 g,分析试样在各组分测定之前,应经过 105 °C~110 °C干燥 2 h~3 h。

6 分析方法

6.1 灼烧减量的测定

6.1.1 原理

试样经 1 025 °C ± 25 °C灼烧,所损失的质量为灼烧减量。

6.1.2 仪器设备

6.1.2.1 分析天平:感量 0.000 1 g。

6.1.2.2 高温炉:最高使用温度 ≥ 1 100 °C,且能自动控温的箱式电炉。

6.1.2.3 铂金坩埚($w_{Pt} \geq 99\%$):规格:30 mL,带盖。

6.1.3 试验步骤

称取试样约 1 g,精确至 0.000 1 g,置于已灼烧至恒重的铂金坩埚中,将盖斜置于坩埚上,放入高温炉中,从低温逐渐升温至 1 025 °C ± 25 °C,灼烧 1 h,取出坩埚于干燥器中冷却至室温,称量,再灼烧 15 min,称量,反复操作直至恒重。

6.1.4 试验数据处理

灼烧减量的质量分数按公式(2)计算:

$$w_{L.O.I.} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- $w_{L.O.I.}$ —— 试样灼烧后质量损失的质量分数;
- m_1 —— 灼烧前坩埚及试样质量,单位为克(g);
- m_2 —— 灼烧后坩埚及试样质量,单位为克(g);
- m —— 试样质量,单位为克(g)。

6.2 二氧化硅的测定

6.2.1 聚环氧乙烷凝聚与硅钼蓝光度联用法

6.2.1.1 原理

试样用碳酸钠(或混合熔剂)熔融,在盐酸介质中,用聚环氧乙烷使硅酸凝聚析出,灼烧沉淀,称量。

用氢氟酸使二氧化硅挥发,再灼烧、称量,由其减量求出主二氧化硅含量。分取滤液,用硅钼蓝光度法测出滤液中残留二氧化硅含量,二者之和则为试样的二氧化硅含量。

6.2.1.2 试剂或材料

6.2.1.2.1 无水碳酸钠。

6.2.1.2.2 焦硫酸钾。

6.2.1.2.3 混合熔剂 A:取无水碳酸钠与硼砂各一份混匀。

6.2.1.2.4 丙三醇(密度为 1.261 g/cm^3)。

6.2.1.2.5 盐酸(密度为 1.19 g/cm^3)。

6.2.1.2.6 盐酸(1+1):取盐酸(密度为 1.19 g/cm^3)1 体积与水 1 体积混匀。

6.2.1.2.7 氢氟酸(密度为 1.14 g/cm^3)。

6.2.1.2.8 硫酸(1+1):取硫酸(密度为 1.84 g/cm^3)1 体积与水 1 体积混匀。

6.2.1.2.9 聚环氧乙烷溶液(0.5 g/L):称取 0.1 g 聚环氧乙烷溶于 200 mL 水中,加盐酸(密度为 1.19 g/cm^3)2~3 滴,保存于塑料瓶中。

6.2.1.2.10 钼酸铵溶液(80 g/L):称取钼酸铵 8 g,溶于 100 mL 水中。

6.2.1.2.11 抗坏血酸溶液(50 g/L):称取抗坏血酸 1 g,溶于 20 mL 水中,用时配制。

6.2.1.2.12 氟化钾溶液(20 g/L):称取氟化钾 2 g,溶于 100 mL 水中。

6.2.1.2.13 硼酸溶液(20 g/L):称取硼酸 2 g,溶于 100 mL 水中。

6.2.1.2.14 氢氧化钠溶液(100 g/L):称取氢氧化钠 10 g,溶于 100 mL 水中。

6.2.1.2.15 酒石酸溶液(100 g/L):称取酒石酸 10 g,溶于 100 mL 水中。

6.2.1.2.16 乙醇(95%)。

6.2.1.2.17 对硝基苯酚指示剂溶液(5 g/L):称取硝基苯酚 0.5 g 溶于 100 mL 乙醇中。

6.2.1.2.18 二氧化硅标准溶液(0.01 mg/mL):称取在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h 的二氧化硅(99.99%)0.500 0 g;精确至 0.000 1 g,置于铂金坩埚中,加无水碳酸钠 5 g,搅拌均匀。于 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 熔融 10 min,冷却后放入 500 mL 烧杯中,用沸水浸出,冷却后移入 1 L 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,置于塑料瓶中保存。此二氧化硅标准贮存液溶液浓度为 0.5 mg/mL。将上述溶液稀释 10 倍,使其浓度为每 1 mL 含二氧化硅为 0.01 mg。

6.2.1.3 仪器设备

6.2.1.3.1 分析天平:感量 0.000 1 mg。

6.2.1.3.2 高温炉:最高使用温度 $\geq 1\ 100\ ^\circ\text{C}$,且能自动控温的箱式电炉。

6.2.1.3.3 分光光度计:符合 GB/T 9721 规定。

6.2.1.3.4 恒温水浴锅。

6.2.1.3.5 铂金坩埚($w_{\text{Pt}} \geq 99\%$):规格:30 mL,带盖。

6.2.1.4 试验步骤

6.2.1.4.1 碱融试样的制备

称取试样约 0.5 g,精确至 0.000 1 g,置于铂金坩埚中。取无水碳酸钠 4 g(或 3 g 混合熔剂 A),将熔剂的三分之二与试样混匀,剩下的三分之一覆盖于上面,先低温加热,逐渐升高至 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$,熔融 10 min~15 min,取出冷却后,将熔块用热水浸出于 500 mL 烧杯中,加入盐酸(密度为 1.19 g/cm^3) 20 mL,盖上表面皿,待反应停止后用盐酸(1+1)及热水洗净坩埚、坩埚盖及表面皿,将烧杯移至水浴锅上,浓缩至硅酸胶体析出仅带少量液体为止(约 10 mL)。取下,冷却至室温,加入丙三醇 10 mL 以除

硼;摇匀,再加入聚环氧乙烷溶液(0.5 g/L)10 mL,搅匀,放置 5 min;加沸水 10 mL 使盐类溶解;然后使用慢速定量滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中,用热盐酸(1+1)洗涤 5~6 次;最后用一小片滤纸及带胶头的玻璃棒擦洗烧杯,使沉淀转移完全。再用热水洗涤沉淀至无氯离子,将沉淀移入已恒重的铂坩埚中,加硫酸(1+1)1 滴,加盖并留一缝隙,先炭化再灰化至白色,然后放入高温炉内于 950 °C~1 000 °C 灼烧 1 h;移入干燥器中冷却至室温,反复操作至恒重,记为 m_1 。润湿上述沉淀后,加入硫酸(1+1)5 滴和氢氟酸(密度为 1.14 g/cm³)10 mL,先小火逐渐升温蒸至开始冒白烟,取下冷却再加硫酸(1+1)3 滴,氢氟酸(密度为 1.14 g/cm³)5 mL,蒸至白烟逸尽,移入 950 °C~1 000 °C 高温炉中灼烧 1 h,移入干燥器中冷却至室温,称量,反复操作直至恒重,记为 m_2 (如果残渣超出 10 mg 应重新称样返工重做)。用焦硫酸钾 1 g 在 500 °C~600 °C 熔融残渣,冷却后用几滴盐酸(1+1)和少量水加热溶解,并入滤液,稀释至刻度,摇匀,得到试液 A。此试液供残留二氧化硅、三氧化铝、三氧化二铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁含量的测定。

6.2.1.4.2 二氧化硅的测定

主二氧化硅的测定:碱融试样的制备完成后,按公式(3)计算得到主二氧化硅含量。

残留二氧化硅的测定:分取试液 A 10.0 mL 于塑料烧杯中,加入氟化钾溶液(20 g/L)5 mL,混匀放置 10 min,加入硼酸溶液(20 g/L)5 mL,摇匀。加对硝基苯酚指示剂溶液(5 g/L)1 滴,用氢氧化钠溶液(100 g/L)逐滴中和至黄色,然后用盐酸(1+1)中和至黄色消失,再多加 4 mL 盐酸(1+1),加钼酸铵溶液(80 g/L)4 mL 和乙醇(95%)8 mL,摇匀。于 20 °C~40 °C 放置 15 min,然后加盐酸(1+1)20 mL,酒石酸溶液(100 g/L)5 mL,立即加入抗坏血酸溶液(50 g/L)5 mL,移入 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。放置约 1 h,以试剂空白为参比,在分光光度计上,于波长 650 nm 处。用 2 cm 比色皿测定吸光度。由标准曲线得出相应二氧化硅浓度,然后按公式(4)计算出滤液中残余二氧化硅的含量。

6.2.1.4.3 标准曲线的绘制

准确分取二氧化硅标准溶液(0.01 mg/mL)5.0 mL,7.0 mL,9.0 mL,11.0 mL,13.0 mL,15.0 mL,分别移入 6 个塑料杯中,然后按 6.2.1.4.2 步骤进行,以试剂空白为参比,测其吸光度,并绘制吸光度-二氧化硅浓度标准曲线。

6.2.1.5 试验数据处理

6.2.1.5.1 主二氧化硅的质量分数按公式(3)计算:

$$\omega_{\text{SiO}_2\text{主}} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- $\omega_{\text{SiO}_2\text{主}}$ ——试样中主要二氧化硅的质量分数;
- m_1 ——沉淀与坩埚质量,单位为克(g);
- m_2 ——氢氟酸处理后残渣与坩埚质量,单位为克(g);
- m ——试样质量,单位为克(g)。

6.2.1.5.2 残留二氧化硅的质量分数按公式(4)计算。

$$\omega_{\text{SiO}_2\text{残}} = \frac{\rho \times 10^{-3} \times 25}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- $\omega_{\text{SiO}_2\text{残}}$ ——试样中残留二氧化硅的质量分数;
- ρ ——从标准曲线查出二氧化硅的质量浓度,单位为毫克每百毫升(mg/100 mL);
- m ——试样质量,单位为克(g)。

6.2.1.5.3 二氧化硅总量按公式(5)计算:

$$w_{\text{SiO}_2\text{总}} = w_{\text{SiO}_2\text{主}} + w_{\text{SiO}_2\text{残}} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

$w_{\text{SiO}_2\text{总}}$ ——试样中全部二氧化硅的质量分数;

$w_{\text{SiO}_2\text{主}}$ ——试样中主要二氧化硅的质量分数;

$w_{\text{SiO}_2\text{残}}$ ——试样中残留二氧化硅的质量分数。

6.2.2 氢氟酸法

6.2.2.1 原理

当二氧化硅含量在 98% 以上,可采用此法。测定灼烧减量后之试样,加入氢氟酸使二氧化硅挥发,再灼烧,称量,由其减量求出二氧化硅含量。

6.2.2.2 试剂或材料

6.2.2.2.1 硫酸(见 6.2.1.2.8)。

6.2.2.2.2 氢氟酸(见 6.2.1.2.7)。

6.2.2.3 仪器设备

6.2.2.3.1 高温炉(见 6.2.1.3.3)。

6.2.2.3.2 电阻炉:额定功率 $\geq 1\ 000\ \text{W}$ 。

6.2.2.3.3 铂金坩埚($w_{\text{Pt}} \geq 99\%$);规格:30 mL,带盖。

6.2.2.4 试验步骤

将 6.1.3 中测定灼烧减量后的试样加数滴水湿润,然后加硫酸(1+1)0.5 mL,氢氟酸(密度为 1.14 g/cm³)10 mL,盖上坩埚盖,并稍留有空隙,在不沸腾的情况下加热约 15 min,打开坩埚盖并用少量水洗二遍(洗液并入坩埚内),在电阻炉上小心蒸发至近干,取下坩埚,稍冷后用水冲洗坩埚壁,再加氢氟酸(密度为 1.14 g/cm³)3 mL,并蒸发至干,待三氧化硫散尽后放入高温炉内,逐渐升高至 950 °C ~ 1 000 °C,灼烧 1 h 后,取出置于干燥器中冷至室温后称量,如此反复操作(复烧为 30 min)。

6.2.2.5 试验数据处理

二氧化硅的质量分数按公式(6)计算:

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

w_{SiO_2} ——试样中二氧化硅的质量分数;

m_1 ——灼烧后坩埚与试样质量,单位为克(g);

m_2 ——氢氟酸处理后坩埚质量,单位为克(g);

m ——试样质量,单位为克(g)。

6.3 三氧化二铝的测定

6.3.1 铜铁试剂-三氯甲烷萃取分离,乙二胺四乙酸络合滴定法

6.3.1.1 原理

分取分离硅后之滤液(或氢氟酸去硅后,溶解残渣之溶液)调节溶液酸度为 2.5 mol/L;用铜铁试剂

和三氯甲烷萃取分离铁、钛等干扰元素,在过量乙二胺四乙酸钠标准溶液中,以二甲酚橙作指示剂,用乙酸锌返滴过量乙二胺四乙酸。

6.3.1.2 试剂或材料

6.3.1.2.1 盐酸(密度为 1.19 g/cm³)。

6.3.1.2.2 盐酸(1+1):取盐酸(密度为 1.19 g/cm³)1 体积与水 1 体积混匀。

6.3.1.2.3 高氯酸(密度为 1.75 g/cm³)。

6.3.1.2.4 氢氟酸(密度为 1.14 g/cm³)。

6.3.1.2.5 氟化钠(固体)。

6.3.1.2.6 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH≈5.5):称取三水乙酸钠 250 g,溶于 1 L 水中,加冰乙酸(密度为 1.05 g/cm³)直到 pH≈5.5(用精密 pH 试纸或 pH 计测)。

6.3.1.2.7 三氯甲烷(99.5%)。

6.3.1.2.8 铜铁试剂(60 g/L):称取 6 g 铜铁试剂,溶于 100 mL 水中,过滤,该溶液用时配制。

6.3.1.2.9 盐酸(1+19):取盐酸(密度为 1.19 g/cm³)1 体积与水 19 体积混匀。

6.3.1.2.10 三氧化二铝标准溶液(1 mg/mL):称取纯铝丝(99.99%)0.529 2 g[铝丝应预先处理:先用盐酸(1+19)洗去氧化膜,再用水洗,然后依次用乙醇、乙醚洗,风干],置于 30 mL 烧杯中,加盐酸(1+1)50 mL 及硝酸(密度为 1.42 g/cm³)10 滴,加热溶解后用水稀释至 1 000 mL,此溶液相当于三氧化二铝 1 mg/mL。

6.3.1.2.11 乙二胺四乙酸二钠标准溶液(0.02 mol/L):称取 37.5 g 乙二胺四乙酸二钠,6.3 先用少量水溶解,再用水稀释到 5 000 mL。

6.3.1.2.12 乙酸锌标准溶液(0.02 mol/L):称取 22 g 乙酸锌,溶于少量水中,加冰乙酸(密度为 1.05 g/cm³) 50 mL,用水稀释至 5 000 mL。

6.3.1.2.13 甲基橙指示剂溶液(1 g/L):称取甲基橙 0.1 g 溶于 100 mL 水中。

6.3.1.2.14 二甲酚橙指示剂溶液(2 g/L):称取二甲酚橙 0.2 g 溶于 100 mL 水中,贮存于棕色瓶内,保存于阴凉处,贮存时间不超过一个月。如果呈现红色,可用盐酸(1+19)中和至黄色。

6.3.1.2.15 氨水溶液(1+9):取氨水(密度为 0.90 g/cm³)1 体积与水 9 体积混匀。

6.3.1.3 仪器设备

6.3.1.3.1 电阻炉:额定功率≥1 000 W。

6.3.1.3.2 铂金坩埚($w_{Pt} \geq 99\%$):规格:30 mL,带盖。

6.3.1.4 试验步骤

6.3.1.4.1 碱融试样制备

见 6.2.1.4.1。

6.3.1.4.2 酸融试样制备

当二氧化硅含量在 98%以上,可用此法制备试液。称取试样约 1 g,精确至 0.000 1 g,置于铂金坩埚中,加水湿润,加入 1 mL 高氯酸(密度为 1.75 g/cm³)、10 mL 氢氟酸(密度为 1.14 g/cm³),盖上坩埚盖并使之留有空隙,在不沸腾的情况下加热约 15 min,打开铂金坩埚盖用少量水洗二遍(洗液并入坩埚内),在电阻炉上小心蒸发至近干,取下坩埚。稍冷后用少量水冲洗坩埚壁,再加 3 mL 氢氟酸(密度为 1.14 g/cm³)并蒸发至近干,稍冷后加 4 滴高氯酸(密度为 1.75 g/cm³),继续蒸发至干,稍冷后加入盐酸(1+1)10 mL,放在电阻炉上加热分解至溶液澄清。用热水将溶液洗至烧杯内,冷却后移至 250 mL 容

量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀得到试液 B,以上溶液供三氧化二铝、三氧化二铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠含量的测定。

6.3.1.4.3 标定乙酸锌标准溶液与乙二胺四乙酸钠标准溶液对滴时的体积比(K 值)

分取两份各为 25 mL 的乙二胺四乙酸钠标准溶液(0.02 mol/L)于两个 250 mL 的三角瓶中,各加沸水 50 mL,乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH≈5.5)10 mL,二甲酚橙指示剂溶液(2 g/L)5 滴,并用乙酸锌标准溶液(0.02 mol/L)滴定至溶液由黄色变为微红色。

乙二胺四乙酸钠标准溶液与乙酸锌标准溶液对滴时的体积比 K 值可按公式(7)计算:

$$K = \frac{V}{V_1} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

K ——乙二胺四乙酸钠标准溶液与乙酸锌标准溶液对滴时的体积比;

V ——分取乙二胺四乙酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V₁ ——消耗乙酸锌标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

6.3.1.4.4 乙二胺四乙酸钠标准溶液对三氧化二铝的滴定度标定

取三氧化二铝标准溶液(1 mg/mL)2 份(10.0 mL)分别于两个 25 mL 三角瓶中,各加乙二胺四乙酸钠标准溶液(0.02 mol/L)25 mL,加沸水 50 mL,甲基橙指示剂溶液(1 g/L)1 滴,用氨水(1+9)调至微橙色,再用盐酸(1+19)调微橙色,再过量 2 滴,加乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH≈5.5)10 mL 加热煮沸 7 min~10 min,取下,用流水冷却至室温,加二甲酚橙指示剂溶液(2 g/L)5 滴,用乙酸锌标准溶液(0.02 mol/L)滴定至溶液由黄色突变为微红色。乙二胺四乙酸钠标准溶液对三氧化二铝的滴定度按公式(8)计算:

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{V_1 \rho}{V_2 - V_3 K} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

T_{Al₂O₃} ——乙二胺四乙酸钠标准溶液对三氧化二铝的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V₁ ——分取铝标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V₂ ——加入乙二胺四乙酸钠标准溶液的体积;单位为毫升(mL);

V₃ ——回滴过量乙二胺四乙酸钠标准溶液消耗乙酸锌标准溶液体积,单位为毫升(mL);

ρ ——铝标准溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

K ——1 mL 乙酸锌标准溶液相当于乙二胺四乙酸钠标准溶液的毫升数(即对滴时的体积比)。

6.3.1.4.5 测定

分取试液 A 或试液 B 25 mL 于 250 mL 分液漏斗中,加盐酸(1+1)10 mL,铜铁试剂溶液(60 g/L)5 mL,三氯甲烷(99.5%)20 mL,拧好塞子,振摇 1 min,重复操作,直至三氯甲烷层无色为止。待分层后除去三氯甲烷层,将水相转移至 500 mL 三角瓶中,用水冲洗分液漏斗及塞子,加入乙二胺四乙酸钠标准溶液(0.02 mol/L)30 mL(三氧化二铝含量较高时,可适当增加乙二胺四乙酸钠标准溶液的毫升数),加热使溶液保持 50 °C 左右,加 1 滴甲基橙指示剂溶液(1 g/L),用氨水(1+9)调至橙色,再用盐酸(1+19)调至微红色,再过量 2 滴,加热煮沸 7 min~10 min,冷却至室温,加乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH≈5.5)10 mL,二甲酚橙指示剂溶液(2 g/L)5 滴,用乙酸锌标准溶液(0.02 mol/L)滴定至由黄色突变为微红色,同时做一空白试验。

6.3.1.5 试验数据处理

三氧化二铝的质量分数按公式(9)计算:

$$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{(V - V_1)KT_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{ma \times 10^3} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

- $\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——试样中三氧化二铝的质量分数;
 V ——滴定试液时所消耗的乙酸锌溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_1 ——空白试验时所消耗的乙酸锌溶液的体积,单位为毫升(mL);
 $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——乙二胺四乙酸钠标准溶液对三氧化二铝的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
 K ——1 mL 乙酸锌溶液相当于乙二胺四乙酸钠标准溶液的毫升数(即对滴时的体积比);
 m ——试样质量,单位为克(g);
 a ——分取试液的体积与总体积之比。

6.3.2 氟化物取代,乙二胺四乙酸钠络合滴定法

6.3.2.1 原理

分取分离硅后之滤液(或氢氟酸去硅后,用盐酸溶解残渣之滤液),加入过量的乙二胺四乙酸钠,调节 pH \approx 4,使之与铝、钛等离子完全络合,以二甲酚橙为指示剂;以乙酸锌标准溶液回滴过量的乙二胺四乙酸,再加氟化钠置换出铝、钛络合的乙二胺四乙酸,然后继续用乙酸锌标准溶液滴定铝、钛含量。

6.3.2.2 试剂与材料

见 6.3.1.2。

6.3.2.3 仪器设备

见 6.3.1.3。

6.3.2.4 试验步骤

分取试液 A 或试液 B 25 mL,置于 500 mL 三角瓶中,加入乙二胺四乙酸钠标准溶液(0.02 mol/L) 30 mL(三氧化二铝含量较高时,可适当增加乙二胺四乙酸钠标准溶液的毫升数),加热使溶液保持 50 °C 左右,加入甲基橙指示剂溶液(1 g/L)1 滴,用氨水溶液(1+9)调至溶液变成橙色,再用盐酸(1+19)调成微红色,再过量 2 滴。此时溶液的 pH 约为 3.8~4。煮沸 3 min~5 min,流水冷却至室温,加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH \approx 5.5)10 mL,二甲酚橙指示剂溶液(2 g/L)5 滴,用乙酸锌标准溶液(0.02 mol/L)滴定至由黄色突变为微红色。加入 2 g 氟化钠[加入氟化钠后试液的颜色如不是黄色,可滴加盐酸(1+19)使其变为黄色],加热煮沸 5 min 流水冷却至室温,补加乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH \approx 5.5)5 mL,再补加二甲酚橙指示剂溶液(2 g/L)1 滴,继续用乙酸锌标准溶液(0.02 mol/L)滴定至溶液由黄色变为微红色,同时做一空白试验。

6.3.2.5 试验数据处理

三氧化二铝的质量分数按公式(10)计算:

$$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{(V - V_1)KT_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{ma \times 10^3} \times 100\% - \omega_{\text{TiO}_2} \times 0.638 \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

- $\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——试样中三氧化二铝的质量分数;
 V ——第二次消耗的乙酸锌标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_1 ——空白试验时所消耗的乙酸锌溶液的体积,单位为毫升(mL);

- $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——乙二胺四乙酸标准溶液对三氧化二铝的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- K ——1 mL 乙酸锌标乙二胺四乙酸标准溶液相当于乙二胺四乙酸标准溶液毫升数(即对滴时的体积比);
- m ——试样质量,单位为克(g);
- a ——分取试液的体积与总体积之比;
- ω_{TiO_2} ——试样中二氧化钛的质量分数;
- 0.638 ——二氧化钛换算三氧化二铝的系数。

6.3.3 多元素联合滴定差减法

当试样含有氧化锌,则采用多元素联合滴定(用氢氧化钠分离后,铝、锌因两性而存在于溶液,过滤除去干扰,一份溶液加氟化铵,一份溶液不加氟化铵,以二甲酚橙作指示剂,乙二胺四乙酸标准溶液络合滴定,氧化锌含量的测定见 6.10),并以差减法求出氧化锌的含量后再计算三氧化二铝的含量,按公式(22)计算。

6.4 三氧化二铁的测定

6.4.1 原理

邻菲罗啉光度法:分取碱熔之滤液或酸溶之溶液、用柠檬酸掩蔽共存干扰离子,以抗坏血酸将三价铁还原成二价后,在 $\text{pH}\approx 3$ 的溶液中。加邻菲罗啉使与 Fe^{2+} 共成橘红色络合物。在分光光度计上于 510 nm 处测吸光度。

6.4.2 试剂或材料

- 6.4.2.1 盐酸(1+1):取盐酸(密度为 1.19 g/cm^3)1 体积与水 1 体积混匀。
- 6.4.2.2 氨水(1+1):取氨水(密度为 0.90 g/cm^3)1 体积与水 1 体积混匀。
- 6.4.2.3 抗坏血酸溶液(10 g/L):称取抗坏血酸 0.2 g,溶于 20 mL 水中,用时配制。
- 6.4.2.4 柠檬酸溶液(1 mol/L):称取 84 g 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$),溶于 400 mL 水中。
- 6.4.2.5 邻菲罗啉溶液(4 g/L):称取 0.4 g 邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),溶于 20 mL 无水乙醇中,加水稀释至 100 mL,着色时重新配制。
- 6.4.2.6 乙酸-乙酸钠缓冲溶液($\text{pH}\approx 5.5$):称取乙酸钠 250 g,溶于 1 L 水中,加冰乙酸(密度为 1.05 g/cm^3)直到 $\text{pH}\approx 5.5$ (用精密 pH 试纸或 pH 计测)。
- 6.4.2.7 三氧化二铁标准溶液(0.1 mg/mL):称取经 400 °C 灼烧的三氧化二铁(光谱纯)0.100 0 g 于烧杯中,加入盐酸(1+1)30 mL,硝酸(密度为 1.42 g/cm^3)5 mL,于水浴上溶解之后,移入 1 L 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含三氧化二铁 0.1 mg。
- 6.4.2.8 对硝基苯酚指示剂溶液(5 g/L):称取对硝基苯酚 0.5 g 溶于 100 mL 乙醇中。

6.4.3 仪器设备

分光光度计:符合 GB/T 9721 规定。

6.4.4 试验步骤

6.4.4.1 测定

分取试液 A 或试液 B 25 mL 于 100 mL 容量瓶中(三氧化二铁含量较高时,可少取样,大稀释),加抗坏血酸溶液(10 g/L)3 mL,摇匀,放置 10 min。加柠檬酸溶液(1 mol/L)3 mL、对硝基苯酚指示剂溶液(5 g/L)1 滴,滴加氨水(1+1)调至黄色,滴加盐酸(1+1)10 滴,加乙酸-乙酸钠缓冲溶液($\text{pH}\approx 5.5$)

5 mL、邻菲罗啉溶液(4 g/L)3 mL,用水稀释至刻度。放置 15 min,在分光光度计上以试剂空白作参比,于波长 510 nm 处,用 1 cm 比色皿,测定其吸光度。

6.4.4.2 标准曲线的绘制

取三氧化二铁标准溶液(0.1 mg/mL)50 mL,用水稀释至 500 mL,此溶液每毫升含三氧化二铁 0.01 mg。取每毫升含三氧化二铁 0.01 mg 的标准溶液 5.0 mL,10.0 mL,15.0 mL,20.0 mL mL,分别置于 100 mL 容量瓶中,以下按 6.4.4.1 步骤进行,以试剂空白为参比,测其吸光度,绘制吸光度-三氧化二铁浓度标准曲线。

6.4.5 试验数据处理

三氧化二铁的质量分数按公式(11)计算:

$$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{\rho V}{m a \times 10^3} \times 100\% \dots\dots\dots(11)$$

式中:

$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——试样中三氧化二铁的质量分数;

ρ ——在标准曲线上查得的三氧化二铁的质量浓度,单位为毫克每百毫升(mg/100 mL);

V ——试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

a ——分取试液体积与总体积之比。

6.5 二氧化钛的测定

6.5.1 原理

二安替比林甲烷分光光度法:四价钛离子与二安替比林甲烷,在盐酸酸度为 1.2 mol/L~2.5 mol/L 之间形成稳定的黄色络合物。用抗坏血酸消除铁的干扰,在分光光度计上于波长 390 nm 处测定钛黄色络合物的吸光度。

6.5.2 试剂或材料

6.5.2.1 盐酸(1+1):取盐酸(密度为 1.19 g/cm³)1 体积与水 1 体积混匀。

6.5.2.2 抗坏血酸溶液(50 g/L):称取抗坏血酸 1 g,溶于 20 mL 水中,用时配制。

6.5.2.3 硫酸(1+19):取 1 体积硫酸(密度为 1.84 g/cm³)与 19 体积水混匀。

6.5.2.4 二安替比林甲烷溶液(60 g/L):称取二安替比林甲烷 6 g,溶于 100 mL 盐酸[1+5:盐酸(密度为:1.19 g/cm³)与水以体积比 1:5 混合]中,过滤。

6.5.2.5 二氧化钛标准溶液(10 μg/mL):称取于 800 °C 灼烧 1 h 的纯二氧化钛 0.100 0 g 于铂金坩埚中,加焦硫酸钾 3 g,先低温,然后移至 700 °C 高温炉中熔融至透明。冷却后将铂金坩埚移入 300 mL 烧杯中,加硫酸(1+9)50 mL,加热使熔块溶解,铂金坩埚用硫酸[1+9:硫酸(密度为 1.84 g/cm³)与水以体积比 1:9 混合]洗净取出,溶液冷却后移入 1 L 容量瓶中,用硫酸(1+9)稀释至刻度,摇匀。此液作为标准贮存液(100 μg/mL)。从标准贮存液中取 10.0 mL 移入 100 mL 容量瓶中,用硫酸(1+19)准确稀释至刻度,作为二氧化钛标准溶液(10 μg/mL)。

6.5.3 仪器设备

分光光度计:符合 GB/T 9721 规定。

6.5.4 试验步骤

6.5.4.1 测定

分取试液 A 或试液 B 20 mL 于 50 mL 容量瓶中(二氧化钛含量较高时,可少取样,大稀释),加抗坏血酸溶液(50 g/L)2 mL,摇匀,加入盐酸(1+1)7 mL,二安替比林甲烷溶液(60 g/L)8 mL,用水稀释至刻度,摇匀。放置 1 h 后,以试剂空白为参比,在分光光度计上,于波长 390 nm 如用 2 cm 比色皿,测其吸光度,并在标准曲线上查出相应的二氧化钛的浓度。

6.5.4.2 标准曲线的绘制

在 8 个 100 mL 容量瓶中,分别加入 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL、6.0 mL、7.0 mL、8.0 mL 二氧化钛标准溶液(10 μg/mL),各用硫酸(1+19)补至 8 mL。加水 10 mL,以下按 6.5.4.1 步骤进行,绘制吸光度-二氧化钛浓度标准曲线。

6.5.5 试验数据处理

二氧化钛的质量分数按公式(12)计算:

$$w_{\text{TiO}_2} = \frac{\rho V}{m a \times 10^3} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

w_{TiO_2} —— 试样中二氧化钛的质量分数;

ρ —— 由标准曲线上查得二氧化钛的质量浓度,单位为微克每百毫升(μg/100 mL);

V —— 试液的体积,单位为毫升(mL);

m —— 试样质量,单位为克(g);

a —— 分取试液的体积与总体积之比。

6.6 氧化钙和氧化镁的测定

6.6.1 原理

乙二胺四乙酸络合滴定法:分取试液 A 或试液 B 两份,其中一份加三乙醇胺掩蔽铁、铝、钛。在强碱性溶液中,加钙黄绿素与百里酚酞混合指示剂,用乙二胺四乙酸标准溶液滴定钙;另一份同样以三乙醇胺作掩蔽剂。在氨性溶液中,加甲基百里酚蓝络合指示剂,用乙二胺四乙酸标准溶液滴定钙、镁含量,以差减法求出氧化镁的含量。

6.6.2 试剂或材料

6.6.2.1 氨水(1+1):取氨水(密度为 0.90 g/cm³)1 体积与水 1 体积混匀。

6.6.2.2 三乙醇胺溶液(1+2):取三乙醇胺(密度为 1.12 g/cm³)1 体积与水 2 体积混匀。

6.6.2.3 氨-氯化铵缓冲溶液(pH≈10):称取 54 g 氯化铵,溶于水,加 350 mL 氨水(密度为 0.90 g/cm³),稀释至 1 000 mL,保存于塑料瓶中。

6.6.2.4 氢氧化钾溶液(4 mol/L):称取 224 g 氢氧化钾,溶于 1 L 水中。

6.6.2.5 氧化钙标准溶液(0.1 mg/mL):称取经 110 °C 烘 2 h 的碳酸钙 1.784 8 g,置于 250 mL 烧杯中,滴加盐酸(1+1)溶解,煮沸片刻,冷却至室温。移入 1 L 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,此液每毫升含氧化钙 1 mg。将上述溶液稀释 10 倍,使其浓度为 1 mL 溶液含氧化钙 0.1 mg。

6.6.2.6 乙二胺四乙酸标准溶液(0.01 mol/L):称取 7.4 g 乙二胺四乙酸二钠,置于 1 L 烧杯中,加水约 500 mL,搅拌至完全溶解后,移入 2 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.6.2.7 甲基橙指示剂溶液(1 g/L):称取甲基橙 0.1 g 溶于 100 mL 水中。

6.6.2.8 钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂:称取钙黄绿素 0.1 g,加百里酚酞 0.06 g 和氯化钾 10 g,研细。

6.6.2.9 甲基百里酚蓝络合指示剂:称取甲基百里酚蓝 0.2 g,加硝酸钾 20 g,研细。

6.6.3 试验步骤

6.6.3.1 乙二胺四乙酸钠标准溶液的物质的量浓度 M 及对氧化钙、氧化镁的滴定度标定

吸取氧化钙标准溶液(0.1 mg/mL)5 mL,置于 250 mL 烧杯中,加三乙醇胺溶液(1+2)5 mL,氢氧化钾溶液(4 mol/L)5 mL,补水至 200 mL,加入钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂 50 mg,用乙二胺四乙酸钠标准溶液(0.1 mg/mL)滴定至荧光绿消失,突变成玫瑰红色即为终点。

乙二胺四乙酸钠标准溶液的物质的量浓度 M 及对氧化钙、氧化镁的滴定度 T_{CaO} 、 T_{MgO} 依次按公式(13)、公式(14)、公式(15)计算:

$$M = \frac{W}{56.08V} \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$T_{\text{CaO}} = 56.08M \quad \dots\dots\dots(14)$$

$$T_{\text{MgO}} = 40.30M \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中:

M ——乙二胺四乙酸钠标准溶液的物质的量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

W ——吸取钙标准溶液中含氧化钙的质量,单位为毫克(mg);

V ——消耗乙二胺四乙酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

56.08 ——氧化钙的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

40.30 ——氧化镁的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

T_{CaO} ——乙二胺四乙酸钠;标准溶液对氧化钙的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

T_{MgO} ——乙二胺四乙酸钠;标准溶液对氧化镁的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL)。

6.6.3.2 氧化钙的测定

分取试液 A 或试液 B 25 mL 于 250 mL 烧杯中,加甲基橙指示剂溶液(1 g/L)1 滴,三乙醇胺溶液(1+2)5 mL,滴加氢氧化钾溶液(4 mol/L)至黄色后,再加 10 mL 氢氧化钾溶液(4 mol/L),然后加水至 200 mL,加入钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂 50 mg,用乙二胺四乙酸钠标准溶液(0.01 mol/L)滴定至荧光绿消失,突变成玫瑰红色即为终点,同时做一空白试验。

6.6.3.3 氧化镁的测定

分取试液 A 或试液 B 25 mL,加三乙醇胺溶液(1+2)5 mL,氨-氯化铵缓冲溶液(pH≈10)25 mL、氨水(1+1)25 mL,补水至 200 mL,加甲基百里酚蓝络合指示剂 30 mg,用乙二胺四乙酸钠标准溶液(0.01 mg/mL)滴定至蓝色消失,突变成浅灰色或无色即为终点。同时做一空白试验。

6.6.4 试验数据处理

氧化钙、氧化镁的质量分数依次按公式(16)、(17)计算:

$$\omega_{\text{CaO}} = \frac{(V_1 - V_2) T_{\text{CaO}}}{ma \times 10^3} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中:

ω_{CaO} ——试样中氧化钙的质量分数;

V_1 ——滴定试液时消耗的乙二胺四乙酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗的乙二胺四乙酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

T_{CaO} ——乙二胺四乙酸钠标准溶液对氧化钙的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

a ——分取试液体积与总体积之比。

$$\omega_{MgO} = \frac{[(V_3 - V_4) - (V_1 - V_2)] T_{MgO}}{ma \times 10^3} \times 100\% \dots\dots\dots(17)$$

式中:

ω_{MgO} ——试样中氧化镁的质量分数;

V_3 ——测定钙镁含量时,试液消耗乙二胺四乙酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——测定钙镁含量时,空白试验消耗的乙二胺四乙酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 、 V_2 ——与公式(16)中相同;

T_{MgO} ——乙二胺四乙酸钠标准溶液对氧化镁的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

a ——分取试液体积与总体积之比。

6.7 氧化钾、氧化钠的测定

6.7.1 原理

火焰光度法:试样用氢氟酸-硫酸分解并除去硅酸后,残渣用热水浸取,滤液中的钾、钠于火焰光度计上分别测定其相对辐射强度,以计算氧化钾或氧化钠的含量。

6.7.2 试剂或材料

6.7.2.1 硫酸(1+1):取硫酸(密度为 1.42 g/cm³)1 体积与水 1 体积混匀。

6.7.2.2 氢氟酸(密度为 1.14 g/cm³)。

6.7.2.3 盐酸(1+1):取盐酸(密度为 1.19 g/cm³)1 体积与水 1 体积混匀。

6.7.2.4 氧化钾和氧化钠混合参比标准溶液(氧化钾 0.1 mg/mL+氧化钠 0.1 mg/mL):分别称取经 150 °C 烘干 2 h 的氯化钾 1.583 0 g 和氯化钠 1.886 0 g,置于同一烧杯中加水溶解,移入 1 L 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,此溶液每毫升含氧化钾和氧化钠各 1 mg。将上述溶液稀释 10 倍,使其浓度为每 1 mL 含氧化钾和氧化钠各为 0.1 mg。

6.7.3 仪器设备

6.7.3.1 分析天平:感量 0.000 1 g。

6.7.3.2 火焰光度计:符合 JJG 630 规定,以石油气、液化石油气或煤气为燃气。其灵敏度对氧化钾、氧化钠和氧化锂均应高于每分度 0.05 μg/mL。

6.7.3.3 铂金蒸发皿($\omega_{Pt} \geq 99\%$):规格:150 mL。

6.7.3.4 电阻炉:额定功率 $\geq 1\ 000$ W。

6.7.4 试验步骤

6.7.4.1 测定

称取试样 0.1 g,精确至 0.000 1 g 于铂金蒸发皿中,加几滴水湿润,加硫酸(1+1)0.5 mL、氢氟酸(密度为 1.14 g/cm³)10 mL,置于电阻炉上小火蒸发至干。冷却后加入热水 20 mL,1 滴盐酸(1+1)小火加热 20 min 后,用快速定量滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中(如氧化钾、氧化钠含量较高,可过滤于较大的容量瓶中),用水稀释到刻度,摇匀。置于火焰光度计上,按选定的仪器最佳工作条件,以水作参比进行测定,读取分格值或吸光度。

6.7.4.2 标准曲线的绘制

从氧化钾和氧化钠混合参比标准溶液(氧化钾 0.1 mg/mL+氧化钠 0.1 mg/mL)中分别移取 1.0 mL, 2.0 mL, 3.0 mL, 4.0 mL, 5.0 mL, 6.0 mL, 7.0 mL, 8.0 mL, 9.0 mL, 10.0 mL, 分别置于 10 个 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。以下按 6.7.4.1 步骤进行。绘制分格-浓度曲线或吸光度-浓度曲线。

6.7.5 试验数据处理

氧化钾或氧化钠的质量分数分别按公式(18)计算:

$$\omega_{\text{K}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})} = \frac{\rho V}{m a \times 10^6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中:

- $\omega_{\text{K}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})}$ —— 试样中氧化钾或氧化钠的质量分数;
- ρ —— 在标准曲线上查得氧化钾或氧化钠质量浓度, 单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- V —— 试液的体积, 单位为毫升(mL);
- m —— 试样质量, 单位为克(g);
- a —— 分取试液的体积与总体积之比。

6.8 氧化锂的测定

6.8.1 原理

火焰光度法: 试样用氢氟酸-硫酸分解并除去硅酸后, 残渣用热水浸取, 滤液中的钾、钠于火焰光度计上分别测定其相对辐射强度, 以计算氧化锂的含量。

6.8.2 试剂或材料

6.8.2.1 硫酸(1+1): 取硫酸(密度为 1.42 g/cm³)1 体积与水 1 体积混匀。

6.8.2.2 氢氟酸(密度为 1.14 g/cm³)。

6.8.2.3 盐酸(1+1): 取盐酸(密度为 1.19 g/cm³)1 体积与水 1 体积混匀。

6.8.2.4 氧化锂标准溶液(0.1 mg/mL): 精确称取在 150 °C~170 °C 烘 2 h 的碳酸锂(基准试剂)2.472 9 g, 置于 250 mL 烧杯中, 加约 50 mL 水, 慢慢滴加硫酸(1+1)使其完全溶解, 加热煮沸 5 min~10 min, 冷却后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液每毫升含氧化锂 1 mg。将上述溶液稀释 10 倍, 使其浓度为每 1 mL 含氧化锂为 0.1 mg。

6.8.3 仪器设备

6.8.3.1 分析天平: 感量 0.000 1 g。

6.8.3.2 火焰光度计: 符合 JJG 630 规定, 以石油气、液化石油气或煤气为燃气。其灵敏度对氧化钾、氧化钠和氧化锂均应高于每分度 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

6.8.3.3 电阻炉: 额定功率 \geq 1 000 W。

6.8.3.4 铂金蒸发皿($w_{\text{Pt}} \geq 99\%$): 规格: 150 mL。

6.8.4 试验步骤

6.8.4.1 测定

称取试样 0.1 g, 精确至 0.000 1 g 于铂金蒸发皿中, 加几滴水湿润, 加硫酸(1+1)0.5 mL、氢氟酸(密度为 1.14 g/cm³)10 mL, 置于电阻炉上小火蒸发至干。冷却后加入热水 20 mL, 1 滴盐酸(1+1)小

火加热 20 min 后。用快速定量滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中(如氧化锂含量较高,可过滤于较大的容量瓶中),用水稀释到刻度,摇匀。置于火焰光度计上,按选定的仪器最佳工作条件,以水作参比进行测定,读取分格值或吸光度。

6.8.4.2 标准曲线的绘制

从氧化锂标准溶液(0.1 mg/mL)中分别移取 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL、6.0 mL、7.0 mL、8.0 mL、9.0 mL、10.0 mL,分别置于 10 个 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。以下按 6.8.4.1 步骤进行。绘制分格-浓度曲线或吸光度-浓度曲线。

6.8.5 试验数据处理

氧化锂的质量分数按公式(19)计算:

$$\omega_{\text{Li}_2\text{O}} = \frac{\rho V}{m a \times 10^6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中:

$\omega_{\text{Li}_2\text{O}}$ ——试样中氧化锂的质量分数;

ρ ——在标准曲线上查得氧化锂质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

a ——分取试液的体积与总体积之比。

6.9 三氧化二硼的测定

6.9.1 原理

试样碱熔后经酸中和,硼以硼酸的形式存在,pH=6.5~7.0 条件下在碳酸钡作用下与铁、铝、钙、镁、钛、锌等元素分离,过滤后将溶液中和。加入甘露醇,使其由弱酸成为强酸后进行酸碱滴定。

6.9.2 试剂或材料

6.9.2.1 氢氧化钠(固体)。

6.9.2.2 盐酸(密度为 1.19 g/cm³)。

6.9.2.3 盐酸(1+1):取盐酸(密度为 1.19 g/cm³)1 体积与水 1 体积混匀。

6.9.2.4 盐酸(1+5):取盐酸(密度为 1.19 g/cm³)1 体积与水 5 体积混匀。

6.9.2.5 硝酸(1+1):取硝酸(密度为 1.42 g/cm³)1 体积与水 1 体积混匀。

6.9.2.6 甲基红指示剂(1 g/L):称取 0.1 g 甲基红溶于 100 mL 乙醇中。

6.9.2.7 酚酞指示剂溶液(10 g/L):称取 1 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇中。

6.9.2.8 甘露醇(固体)。

6.9.2.9 碳酸钡(固体)。

6.9.2.10 硝酸钠溶液(20 g/L):称取 2 g 硝酸钠,溶于 100 mL 水中。

6.9.2.11 氢氧化钠溶液(500 g/L)。

6.9.2.12 氢氧化钠标准滴定溶液(0.15 mol/L):称取 6 g 氢氧化钠溶于 1 L 水中,氢氧化钠浓度标定见

6.9.4.1, $T_{\text{B}_2\text{O}_3} = c_{\text{NaOH}} \times 34.81$ 。

6.9.2.13 苯二甲酸氢钾。

6.9.3 设备仪器

6.9.3.1 分析天平:感量 0.000 1 g。

6.9.3.2 高温炉:最高使用温度 $\geq 1\ 100\ ^\circ\text{C}$,且能自动控温的箱式电炉。

6.9.3.3 电阻炉:额定功率 $\geq 1\ 000\ \text{W}$ 。

6.9.3.4 银坩埚($w_{\text{Ag}} \geq 99\%$):规格:30 mL,带盖。

6.9.4 试验步骤

6.9.4.1 氢氧化钠浓度标定

称取约 0.8 g 苯二甲酸氢钾,精确至 0.000 1 g,置于 400 mL 烧杯中,加入 150 mL 经电阻炉煮沸后冷却至室温的水中使其溶解,然后加入 5~6 滴酚酞指示剂溶液(10 g/L),以氢氧化钠标准溶液(0.15 mol/L)滴定至微红。

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度按公式(20)计算:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{m \times 1\ 000}{204.21 \times V} \dots\dots\dots(20)$$

式中:

c_{NaOH} ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定时消耗的氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g)。

6.9.4.2 测定

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g,置银坩埚中,加入 8 g 氢氧化钠,盖上坩埚盖(留有缝隙)小火烘干片刻后,放入高温炉内于 $700\ ^\circ\text{C}$ 熔融,保温 30 min,取出冷却,用热水洗出熔块于 300 mL 烧杯中,加 20 mL 盐酸(密度为 $1.19\ \text{g}/\text{cm}^3$)溶液分解熔块,用水和盐酸(1+1)清洗坩埚和盖,洗液合并于烧杯中,加几滴硝酸(1+1)小火加热至熔块完全溶解。冷却至室温后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀得到试液 C。

分取 100 mL 试液 C 于 500 mL 烧杯中,加入 1 滴甲基红指示剂溶液(1 g/L),在滴加氢氧化钠溶液(500 g/L)至红色消失并瞬间显现黄色,并伴随有絮状沉淀。再用盐酸(1+1)中和至刚好红色,絮状沉淀消失,并过量 2 滴盐酸(1+1)。小心加入碳酸钡中和剩余的酸,并过量 4 g 碳酸钡,将烧杯放在水浴中蒸煮约 30 min 后,静置 2 h。向上述沉淀溶液中加入 1 滴酚酞指示剂溶液(10 g/L),用氢氧化钠标准滴定溶液(0.15 mol/L)中和至淡红色,用中速定性滤纸过滤,用热硝酸钠溶液(20 g/L)洗涤烧杯及沉淀 10 次,弃去沉淀。在滤液中滴加 1 滴甲基红指示剂溶液(1 g/L),以盐酸(1+5)中和至红色,加一片滤纸压于玻璃杯下,于低温电炉上微沸 15 min 迅速冷却,用氢氧化钠标准滴定溶液(0.15 mol/L)滴定至溶液刚出现黄色。加入 10 滴酚酞指示剂(10 g/L)和 1 g 甘露醇,用氢氧化钠标准滴定溶液(0.15 mol/L)滴定至溶液刚出现微红色,如此反复直至加入甘露醇后微红色不褪为止。同时做一空白试验。

6.9.5 试验数据处理

三氧化二硼的质量分数按公式(21)计算:

$$w_{\text{B}_2\text{O}_3} = \frac{c \times [(V_1 - V_0)/1\ 000] \times M}{2 \times m \times V_2/V} \times 100\% \dots\dots\dots(21)$$

式中:

$w_{\text{B}_2\text{O}_3}$ ——试样中三氧化二硼的质量分数;

M ——三氧化二硼的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_0 ——滴定空白试液所消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V ——试液溶液总体积,单位为毫升(mL);

- V_1 ——滴定试液所消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_2 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);
 m ——试样的质量,单位为克(g)。

6.10 氧化锌的测定

6.10.1 原理

用氢氧化钠分离后,铝、锌因两性而存在于溶液,过滤除去干扰,一份溶液加氟化铵,一份溶液不加氟化铵,以二甲酚橙作指示剂,乙二胺四乙酸二钠标准溶液络合滴定,差减法求出氧化锌的含量。

6.10.2 试剂或材料

- 6.10.2.1 盐酸(1+1):取优级纯盐酸(密度为 1.19 g/cm³)1 体积与水 1 体积混匀,用优级纯盐酸配制。
 6.10.2.2 氢氧化钠溶液(500 g/L)。
 6.10.2.3 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH≈5.5):称取三水乙酸钠 250 g,溶于 1 L 水中,加冰乙酸(密度为 1.05 g/cm³)直到 pH≈5.5(用精密 pH 试纸或 pH 计测)。
 6.10.2.4 乙二胺四乙酸二钠标准溶液(0.02 mol/L):称取 37.5 g 乙二胺四乙酸二钠,先用少量水溶解,再用水稀释到 5 000 mL。
 6.10.2.5 乙酸锌标准溶液(0.02 mol/L):称取 22 g 乙酸锌,溶于少量水中,加冰乙酸(密度为 1.05 g/cm³) 50 mL,用水稀释至 5 000 mL。
 6.10.2.6 酚酞指示剂(10 g/L):称取 1 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇中。
 6.10.2.7 二甲酚橙指示剂溶液(2 g/L):称取二甲酚橙 0.2 g 溶于 100 mL 水中,贮存于棕色瓶内,保存于阴凉处,贮存时间不超过一个月。如果呈现红色,可用盐酸(1+19)中和至黄色。
 6.10.2.8 氟化铵(固体)。

6.10.3 仪器设备

恒温水浴锅。

6.10.4 试验步骤

分取 50 mL 试液 C(见 6.9.4.2)于 250 容量瓶中,用水稀释至约 150 mL。滴加两滴酚酞指示剂(10 g/L),在摇动下加氢氧化钠溶液(500 g/L)使试液恰呈红色后再过量 16 mL。在 60 ℃~70 ℃水浴锅上保温 30 min,取下,冷却至室温。用水稀释至刻度,混匀,放置 10 min,用中速滤纸过滤。

移取 100 mL 滤液于 400 mL 烧杯中,加入足量乙二胺四乙酸二钠标准溶液(0.02 mol/L),并过量 5 mL~10 mL,用盐酸(1+1)中和至试液红色消失。加热煮沸 5 min,取下,冷却至室温。用水冲洗烧杯壁及表面皿,加 15 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH≈5.5)和 2 滴二甲酚橙指示剂溶液(2 g/L),以乙酸锌标准溶液(0.02 mol/L)滴定至紫红色即为终点。同时做一空白试验。

移取 100 mL 滤液于 400 mL 烧杯中,用盐酸(1+1)中和至红色消失,加 0.5 g~1 g 氟化铵。加热煮沸 5 min 取下,冷却至室温。用水冲洗烧杯壁及表面皿,加 15 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH≈5.5)和 2 滴二甲酚橙指示剂溶液(2 g/L),以乙酸锌标准溶液(0.02 mol/L)滴定至紫红色即为终点。同时做一空白试验。

6.10.5 试验数据处理

三氧化二铝的质量分数按公式(22)计算:

$$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{c \times [(V - V_1 \times K - V_2 - V_0) / 1\,000] \times M}{2 \times m \times a} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(22)$$

式中：

$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——试样中三氧化二铝的质量分数；

c ——乙二胺四乙酸钠标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升(mol/L)；

M ——三氧化二铝的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

V_0 ——空白试验时所消耗的乙酸锌溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V ——加入乙二胺四乙酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_1 ——回滴过量乙二胺四乙酸钠标准滴定溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_2 ——滴定氧化锌时所消耗加入乙二胺四乙酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

K ——乙酸锌标准滴定溶液换算成乙二胺四乙酸钠标准溶液的系数；

m ——试样质量，单位为克(g)；

a ——分取试液的体积与总体积之比。

氧化锌的质量分数按公式(23)计算：

$$w_{\text{ZnO}} = \frac{c \times [(V_2 - V_0) / 1\,000] \times M}{m \times a} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(23)$$

式中：

w_{ZnO} ——试样中氧化锌的质量分数；

c ——乙二胺四乙酸钠标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升(mol/L)；

M ——氧化锌的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

V_0 ——空白试验时所消耗的乙酸锌溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_2 ——滴定试液时所消耗加入乙二胺四乙酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m ——试样质量，单位为克(g)；

a ——分取试液的体积与总体积之比。

6.11 一氧化锰的测定

6.11.1 原理

试样以硫酸-氢氟酸分解，在磷酸介质中，用高碘酸钾将低价锰氧化成紫红色高锰酸，用分光光度计于波长 530 nm 处测定溶液的吸光度。本法适用于测定样品中一氧化锰含量为 0.01%~1% 的样品。

6.11.2 试剂或材料

6.11.2.1 硫酸(1+1)：取硫酸(密度为 1.84 g/cm³)1 体积与水 1 体积混匀。

6.11.2.2 氢氟酸(密度为 1.14 g/cm³)。

6.11.2.3 硝酸(1+1)：取硝酸(密度为 1.42 g/cm³)1 体积与水 1 体积混匀。

6.11.2.4 磷酸(1+1)：取磷酸(密度为 1.70 g/cm³)1 体积与水 1 体积混匀。

6.11.2.5 高碘酸钾(固体)。

6.11.2.6 一氧化锰标准溶液(0.1 mg/mL)：称取硫酸锰(MnSO₄·H₂O)0.119 1 g，于水中。待溶解后加入硫酸(1+1)1 mL，移入 500 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀，此溶液 1 mL 含有 MnO 0.1 mg。

6.11.3 仪器设备

6.11.3.1 分析天平：感量 0.000 1 g。

6.11.3.2 分光光度计：符合 GB/T 9721 规定。

6.11.3.3 铂金蒸发皿($w_{\text{Pt}} \geq 99\%$)：规格：150 mL。

6.11.3.4 电阻炉:额定功率 $\geq 1\ 000\ \text{W}$ 。

6.11.4 试验步骤

6.11.4.1 测定

称取试样 0.5 g,精确至 0.000 1 g,于铂金蒸发皿中,加几滴水湿润,加硫酸(1+1)1 mL,氢氟酸(密度为 $1.14\ \text{g}/\text{cm}^3$)10 mL,在电阻炉上加热蒸发至近干;重复处理一次至冒白烟,冷却,加水 40 mL,硝酸(1+1)10 mL,加热溶解残渣;将溶液过滤于 250 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀得到试液。

分取上述试液 25 mL 于 100 mL 烧杯中,加硫酸(1+1)10 mL,磷酸(1+1)20 mL,加固体高碘酸钾,加热煮沸 3 min,在沸水中保温 15 min,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。在分光光度计上,用 2 cm 比色皿,于波长 530 nm 处,以试剂空白为参比,测定吸光度。

6.11.4.2 标准曲线的绘制

取 6 个 100 mL 烧杯,分别加入一氧化锰标准溶液(0.1 mg/mL)1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL、6.0 mL。以下按 6.11.4.1 步骤进行,以试剂空白为参比,测定吸光度。绘制吸光度-氧化锰浓度标准曲线。

6.11.5 试验数据处理

一氧化锰的质量分数按公式(24)计算:

$$w_{\text{MnO}} = \frac{\rho V}{m a \times 10^3} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(24)$$

式中:

w_{MnO} ——试样中一氧化锰的质量分数;

ρ ——从标准曲线上查得分取试液中一氧化锰的质量浓度,单位为毫克每百毫升(mg/100 mL);

V ——试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

a ——分取试液的体积与总体积之比。

6.12 五氧化二磷的测定

6.12.1 分光光度计法

6.12.1.1 原理

试样以硝酸-氢氟酸分解,在硝酸介质中,磷酸与钒酸盐和钼酸盐生成黄色络合物,在分光光度计上于 390 nm 处测定溶液的吸光度。本法适用于五氧化二磷含量在 0.01%~0.5%之间的样品。

6.12.1.2 试剂或材料

6.12.1.2.1 硝酸(密度为 $1.42\ \text{g}/\text{cm}^3$)。

6.12.1.2.2 硝酸(1+1):取硝酸(密度为 $1.42\ \text{g}/\text{cm}^3$)1 体积与水 1 体积混匀。

6.12.1.2.3 氢氟酸(密度为 $1.14\ \text{g}/\text{cm}^3$)。

6.12.1.2.4 硝酸(1+3):取硝酸(密度为 $1.42\ \text{g}/\text{cm}^3$)1 体积与水 3 体积混匀。

6.12.1.2.5 钼酸铵溶液(50 g/L):称取钼酸铵 5 g,溶于 100 mL 水中。

6.12.1.2.6 钒酸铵溶液(1.25 g/L):称取钒酸铵 0.25 g,溶于 50 mL 温水中,加入硝酸(密度为 $1.42\ \text{g}/\text{cm}^3$)30 mL,待溶解后稀释至 200 mL。

6.12.1.2.7 五氧化二磷标准溶液(0.1 mg/mL):称取磷酸二氢钾 0.191 7 g,溶于 300 mL 水中,移入 1 L 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含五氧化二磷 0.1 mg。

6.12.1.3 仪器设备

6.12.1.3.1 分析天平:感量 0.000 1 g。

6.12.1.3.2 分光光度计:符合 GB/T 9721 规定。

6.12.1.3.3 铂金蒸发皿($w_{Pt} \geq 99\%$):规格:150 mL。

6.12.1.4 试验步骤

6.12.1.4.1 测定

称取试样 0.5 g,精确至 0.000 1 g,于金蒸发皿中,加几滴水湿润,加硝酸(密度为 1.42 g/cm³) 5 mL,氢氟酸(密度为 1.14 g/cm³)10 mL,加热蒸发至近干,重复处理一次。加硝酸(1+1)20 mL、热水 40 mL 溶解残渣,将溶液过滤于 250 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀得到试液。

分取 25 mL 上述试液于 100 mL 容量瓶中,加硝酸(1+3)15 mL,准确加入钒酸铵溶液(1.25 g/L) 10 mL,加入钼酸铵溶液(50 g/L)10 mL,在 20 °C 以上放置 15 min,稀释至刻度,摇匀。在分光光度计上,于波长 390 nm 处,用 1 cm 比色皿,以试剂空白为参比,测定吸光度。

6.12.1.4.2 标准曲线的绘制

取 5 个 100 mL 容量瓶,分别加入五氧化二磷标准溶液(0.1 mg/mL)1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL。以下按 6.12.1.4.1 步骤进行,以试剂空白为参比,测定吸光度。绘制吸光度-五氧化二磷浓度标准曲线。

6.12.1.5 试验数据处理

五氧化二磷的质量分数按公式(25)计算:

$$w_{P_2O_5} = \frac{\rho V}{m a \times 10^3} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(25)$$

式中:

$w_{P_2O_5}$ ——试样中五氧化二磷的质量分数;

ρ ——从标准曲线上查得分取试液中的五氧化二磷的质量浓度,单位为毫克每百毫升(mg/100 mL);

V ——试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

a ——分取试液的体积与总体积之比。

6.12.2 磷钼酸喹啉重量法

本方法适用于五氧化二磷含量大于 0.5% 的样品,测定方法按 GB/T 1871.1 进行。

6.13 三氧化硫的测定

6.13.1 原理

试样用碳酸钠-氧化镁混合熔剂熔融,将硫全部转化成可溶性硫酸盐后,在盐酸介质中,加入氯化钡,使硫生成硫酸钡沉淀,经 800 °C 灼烧,称量,计算三氧化硫含量。

6.13.2 试剂或材料

6.13.2.1 混合熔剂 B:取 3 份无水碳酸钠与 2 份氧化镁混合研细。

- 6.13.2.2 碳酸钠洗液(20 g/L):称取碳酸钠 2 g,溶于 100 mL 水中。
- 6.13.2.3 氯化钡溶液(100 g/L):称取氯化钡 10 g,溶于 100 mL 水中。
- 6.13.2.4 硝酸银溶液(10 g/L):称取硝酸银 1 g,溶于 100 mL 水中。
- 6.13.2.5 甲基橙指示剂溶液(1 g/L):称取 0.1 g 甲基红溶于 100 mL 乙醇中。
- 6.13.2.6 盐酸(1+1):取盐酸(密度为 1.19 g/cm³)1 体积与水 1 体积混匀。

6.13.3 仪器设备

- 6.13.3.1 分析天平:感量 0.000 1 g。
- 6.13.3.2 高温炉:最高使用温度 $\geq 1\ 100\ ^\circ\text{C}$,且能自动控温的箱式电炉。
- 6.13.3.3 瓷坩埚:($w_{\text{Al}_2\text{O}_3} \geq 45\%$):规格:30 mL。

6.13.4 试验步骤

称取试样 1 g,精确至 0.000 1 g,置于预先装入 12~15 g 混合熔剂 B(见 6.13.2.1)的瓷坩埚中,混匀。上面再覆盖一层混合熔剂 B,压紧,将坩埚放入高温炉中,从低温逐渐升到 800 $^\circ\text{C}$,熔融 1 h,取出冷却。

将烧结物倒入 400 mL 烧杯中,坩埚内残余物用热水加热浸出,洗净坩埚,补加水至 150 mL~200 mL。加热煮沸 5 min,用中速滤纸过滤,以碳酸钠洗液(20 g/L)洗涤残渣及滤纸 10~15 次。

将滤液稀释至 300 mL,加甲基橙指示剂溶液(1 g/L)2 滴,盖上表面皿,从烧杯嘴缓缓加入盐酸(1+1)使溶液刚变成红色,再多加盐酸(1+1)5 mL,加热煮沸 5 min 除尽二氧化碳,在不断搅拌下,滴加氯化钡溶液(100 g/L)10 mL,煮沸数分钟,然后保温 2 h,放置过夜。用慢速滤纸过滤,以水洗净烧杯及沉淀至无氯离子[用硝酸银溶液(10 g/L)检查],将沉淀及滤纸一并放入已恒重的坩埚内,灰化至白色后,放入高温炉中由低温升至 800 $^\circ\text{C}$ 保温 30 min,取出于干燥器中冷却至室温,称量,反复灼烧至恒重。同时做一空白试验。

6.13.5 试验数据处理

三氧化硫的质量分数按公式(26)计算:

$$w_{\text{SO}_3} = \frac{0.343(m_2 - m_1 - m_0)}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (26)$$

式中:

- w_{SO_3} ——试样中三氧化硫的质量分数;
- m_0 ——试剂空白值,单位为克(g);
- m_1 ——坩埚质量,单位为克(g);
- m_2 ——坩埚加沉淀质量,单位为克(g);
- m ——试样质量,单位为(g);
- 0.343——硫酸钡换算成三氧化硫的系数。

6.14 氧化钾、氧化钠、氧化锂、氧化钙、氧化镁、三氧化铁的测定(原子吸收光谱法)

6.14.1 原理

将试样用氢氟酸和高氯酸分解后,蒸干后溶于盐酸,制成盐酸溶液,加锶盐做释放剂。用原子吸收分光光度计在特定波长处测定钾、钠、锂、钙、铁的吸光度,从而计算其含量。

6.14.2 试剂或材料

- 6.14.2.1 氯化锶溶液(200 g/L):称取优级纯氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)20 g,溶于 100 mL 水中,保存于塑

料瓶中。

6.14.2.2 氢氟酸(密度为 1.14 g/cm³):优级纯。

6.14.2.3 高氯酸(密度为 1.67 g/cm³):优级纯。

6.14.2.4 硝酸(密度为 1.42 g/cm³):优级纯。

6.14.2.5 盐酸(1+1):取盐酸(优级纯,密度为 1.19 g/cm³)1 体积与水 1 体积混匀,用优级纯盐酸配制。

6.14.2.6 氧化镁标准溶液(0.1 mg/mL):称取经过 950 °C 灼烧 30 min 的氧化镁 0.100 0 g,于 250 mL 烧杯中,加盐酸(1+1)10 mL,微热溶解,冷却后移入 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含氧化镁 0.1 mg。

6.14.2.7 氧化钾、氧化钠、氧化锂、氧化钙、氧化镁、三氧化二铁混合标准溶液:分别吸取氧化钾和氧化钠混合参比标准溶液(氧化钾 0.1 mg/mL+氧化钠 0.1 mg/mL,见 6.7.2.4)、三氧化二铁标准溶液(0.1 mg/mL,见 6.4.2.7)、氧化锂标准溶液(0.1 mg/mL,6.8.2.4)、氧化钙标准溶液(0.1 mg/mL,见 6.6.2.5)、氧化镁标准溶液(0.1 mg/mL,见 6.14.2.6)1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL、6.0 mL、7.0 mL、8.0 mL、9.0 mL、10.0 mL,分别置于 10 个 100 mL 容量瓶中,用水稀释,加入 5 mL 氯化铯溶液(200 g/L,见 6.14.2.1),加入 4 mL 盐酸(优级纯,密度为 1.19 g/cm³),用水稀释至刻度,摇匀,保存于塑料瓶中。此混合标准溶液各氧化物浓度为 1 μg/mL、2 μg/mL、3 μg/mL、4 μg/mL、5 μg/mL、6 μg/mL、7 μg/mL、8 μg/mL、9 μg/mL、10 μg/mL。

6.14.3 仪器设备

6.14.3.1 分析天平:感量 0.000 1 g。

6.14.3.2 原子吸收分光光度计:符合 GB/T 21187 规定,备有空气-乙炔燃烧器,锌、钙、镁、铁、钾、钠、锂空心阴极灯。铁在波长 248.3 nm 处的灵敏度应高于 0.1 μg/mL(1%吸收);钙在波长 422.7 nm 处的灵敏度应高于 0.1 μg/mL(1%吸收),镁在波长 285.2 nm 处的灵敏度应高于 0.1 μg/mL(1%吸收)。

6.14.3.3 铂金蒸发皿($w_{Pt} \geq 99\%$):规格:150 mL。

6.14.4 试验步骤

6.14.4.1 试液制备

称取试样 0.5 g,精确至 0.000 1 g,于铂金蒸发皿中,用水润湿,加高氯酸(优级纯,密度为 1.67 g/cm³) 1 mL,硝酸(优级纯,密度为 1.42 g/cm³)0.5 mL,氢氟酸(优级纯,密度为 1.14 g/cm³)10 mL,小心加热蒸干,冷却,如果一次分解不完全,可重复一次并加热至白烟冒尽。冷却,加盐酸(1+1)20 mL,加适量的水。加热溶解,过滤于 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀得到试液。

分取 25 mL 上述试液于 100 mL 容量瓶中(氧化物含量较高时,可少取样,大稀释),加入 5 mL 氯化铯溶液(200 g/L)用水稀释至刻度,混匀。

6.14.4.2 测定

在已调试好的原子吸收分光光度计上,根据仪器操作规程,选择适合对应元素的空心阴极灯及波长(各元素对应波长见附录 A),用乙炔-空气火焰,依次测混合标准溶液(见 6.14.2.7)和待测液,以试剂空白作参比测其吸光度,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。

6.14.5 试验数据处理

各氧化物的质量分数按公式(27)计算:

$$w_M = \frac{(\rho_x - \rho_0)V}{ma \times 10^6} \times 100\% \dots\dots\dots(27)$$

式中：

w_M ——各氧化物质量分数；

ρ_x ——从标准曲线上查得试液中各氧化物的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

ρ_0 ——空白溶液中各氧化物的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

V ——试液的体积，单位为毫升(mL)；

a ——分取试液体积与总体积之比；

m ——试样质量，单位为克(g)。

6.15 X 射线荧光光谱法

6.15.1 原理

试样用一定比例的四硼酸锂与偏硼酸锂混合物为熔剂熔融，以硝酸铵为氧化剂，加少量溴化锂作脱模剂。试样与熔剂的比例为 3 : 37。在熔样机上于 1 150 °C ~ 1 250 °C 熔融，制成玻璃样片。在 X 射线荧光光谱仪上进行测量，除镍、铜、铈和钆用康普顿散射线作内标校正基体效应外，其余各分析元素均用理论 α 系数校正元素间的基体效应，根据荧光强度计算主、次成分的量。

6.15.2 试剂或材料

6.15.2.1 混合熔剂 C: 四硼酸锂比偏硼酸锂为 67 : 33(质量比)。

6.15.2.2 硝酸铵溶液: 饱和溶液(25 °C \pm 2 °C)。

6.15.2.3 溴化锂溶液: 15% 溶液(质量分数)。

6.15.3 仪器设备

6.15.3.1 铂-金合金坩埚($w_{\text{Pt}}=95\%$, $w_{\text{Au}}=5\%$)，规格: 30 mL。

6.15.3.2 铂-金合金铸模($w_{\text{Pt}}=95\%$, $w_{\text{Au}}=5\%$)，规格: 上端内径 38.4 mm; 下端内径 36 mm; 高 4 mm; 铸模材料厚度约 1 mm, 使其不易变形。铸模定期用粒度为 14 μm 的金刚砂软膏抛光, 使玻璃片易从铸模中剥落而不破裂。

6.15.3.3 熔样机: 电阻辐射加热熔样机或高频电感熔样机。

6.15.3.4 波长散射 X 射线荧光光谱仪: 端窗铑靶 X 射线管, 功率 3 kW。

6.15.3.5 天平: 感量 0.000 1 g。

6.15.4 样品

6.15.4.1 样品获取: 按照 5.1 要求进行。

6.15.4.2 标准化试样: 选择硅酸盐岩石、粘土、铝土矿、石灰岩、钾长石、钠长石等国家一级标准物质作为标准化试样, 分析元素含量按照表 1 要求。

6.15.4.3 试样要求: 最大粒径应小于 74 μm , 试样在分析测定前, 应在 105 °C ~ 110 °C 下烘干 2 h ~ 4 h, 并置于干燥器中, 冷却至室温。

6.15.5 试验步骤

6.15.5.1 测定数量

同一试样, 在同一实验室, 应由同一操作者在不同时间内进行 2 次 ~ 3 次测定。

6.15.5.2 验证试验

随同试样分析同类型的标准物质。

6.15.5.3 测定

6.15.5.3.1 样片的制备

称取 0.6 g 试样或标准化试样(见 6.15.4.2,精确至 0.000 1 g)置于铂-金合金坩埚中,加入 7.4 g 混合熔剂 C(见 6.15.2.1),混合均匀后,加入 0.1 mL 硝酸铵溶液(见 6.15.2.2)和 0.6 mL 的溴化锂溶液(见 6.15.2.3)。将坩埚置于熔样机上,于 1 100 °C~1 200 °C 熔融 10 min~15 min。熔融过程中,熔样机应使坩埚摇动,将气泡赶尽,并使熔融物混匀。熔融物在铸模中成型:熔样机自动将坩埚内熔融物倾入已加热至 800 °C 的铸模中。静置空气中自然冷却。已成型原型玻璃圆片与铸模剥离。取出样片,贴上标签,置于干燥器内保存,防止吸潮和污染。测量或拿取时,只能拿取样片的边缘,避免 X 射线测量面的沾污和划伤。

6.15.5.3.2 校准系列的配制

选用标准化试样(见 6.15.4.2)作为标准绘制校准曲线。每个元素都应有一个具有足够含量范围又有一定梯度的标准系列。如上述标准物质不能完全满足时,应加配适当人工混合标准进行补充。

表 1 校准系列范围

组分	含量范围/%	组分	含量范围/%	组分	含量范围/%
Al ₂ O ₃	0.017~90.63	K ₂ O	0.01~9.60	Zr	0.044~0.099
SiO ₂	0.021~98.51	Na ₂ O	0.007~13.77	Cu	0.002~0.004 8
TFe ₂ O ₃	0.085~16.11	P ₂ O ₅	0.001~0.25	Pb	0.002 7~0.022 4
TiO ₂	0.005~3.80	MnO	0.001 5~0.096		
CaO	0.12~55.34	Zn	0.000 7~0.004		
MgO	0.054~31.89	Sr	0.021~0.095		

6.15.5.3.3 X 荧光光谱分析

X 射线管电压为 30 kV~60 kV,电流为 60 mA~120 mA,粗狭缝,视野光栏直径为 30 mm 的条件下,各主次成分分析元素的测量条件见附录 B。

采用一点法扣背景,扣除背景的分析线强度按公式(28)计算。

通过标准化样片测量校正仪器漂移。

$$I_N = I_p - I_b \quad \dots\dots\dots(28)$$

式中:

I_N ——扣除背景的分析线强度;

I_p ——峰值强度;

I_b ——背景强度。

6.15.5.3.4 校准与校正

校准、基体效应校正和谱线重叠干扰校正采用数学方法进行回归,按公式(29)计算。

锆、铜、铅、锌和铟五元素则以强度与 Rh 的 K α 线康普顿散射强度之比值与推荐值回归分析进行校准。

对有谱线重叠干扰的元素,应进行谱线重叠干扰校正。

理论 α 系数的值由设备自带软件根据系列标准样品测试结果计算得出。

$$C_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \cdot C_j + D_i + E_i \cdot R_i (1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \cdot C_j) \quad \dots\dots\dots (29)$$

式中：

C_i ——标准物质中分析元素 i 的浓度值，即工作曲线的浓度；

C_j ——干扰元素 j 的含量；

L_{ij} ——谱线重叠系数；

D_i ——工作曲线的截距；

E_i ——工作曲线的斜率；

R_i ——分析元素 i 的校准曲线常数；

α_{ij} ——共存元素 j 对分析元素 i 的影响系数：理论 α 系数；

6.15.5.3.5 测量

输入分析元素测量条件，和各标准物质中各元素含量。

输入标准化样品名称，测量标准化样品的元素分析强度，得到结果曲线 X 。

输入标准物质样片名称，测量标准样品的元素分析线强度。

回归分析：测得一系列标准样品样片各分析元素的强度，利用数学校正模型通过 Super Q 软件进行回归分析计算，得到适当的 R.M.S. 值、回归线性良好的分析曲线 Y ，相应结果存入计算机软件。

关联标准样品曲线与标准化样品：将测量结果曲线 X 与分析曲线 Y 进行关联，得到由标准化样品监控的分析曲线 Z ，并存入计算机软件。

测量未知样品：输入未知样品名称，测得未知样片各元素的分析线强度。

6.15.6 试验数据处理

测得未知样片分析元素的强度，由计算机软件按照分析曲线 Z 计算各元素含量并打印结果。各元素测定范围按附录 C 规定。

7 质量保证与控制

7.1 已绘制的工作曲线应定期(不超过 3 个月)用标准物质校准一次。如果仪器维修或更换部件，应重新绘制工作曲线，并用同类型标准物质校准。当标准物质的分析值与标准值之差大于表 4 所规定的允许差的 0.7 倍时，应重新绘制工作曲线。

7.2 一般情况下，标准滴定溶液的浓度应每两个月重新标定一次。如果温度变化超过 10 °C 时，应及时标定一次。重新标定后，应用标准物质进行验证，当标准物质的分析值与标准值之差不大于表 4 所规定的允许差的 0.7 倍时，则标定结果有效，否则无效。

7.3 仲裁实验时，应随同试样分析同类型标准物质。采用经典分析法测定时，当标准物质的分析值与标准值之差不大于附录 D 所规定的允许差的 0.7 倍时，则试样分析值有效，否则无效。

7.4 当分析试样的 2 个有效分析值之差不大于附录 D 所规定的允许差值时，且全分析各组分总和在 99.50%~100.50% 时，以其算数平均值作为最终分析结果；否则，应按附录 E 规定的程序进行追加分析和数据处理。

8 试验报告

试验报告应至少包括以下内容：

GB/T 4734—××××

- a) 试验依据；
- b) 样品描述(名称、数量、种类、规格等)；
- c) 分析方法；
- d) 分析结果；
- e) 试验日期、检验人员；
- f) 其他需要说明的情况。

附录 A

(资料性)

原子吸收分光光度法中各元素对应波长

日用陶瓷材料及制品中原子吸收分光光度法中各元素对应波长见表 A.1。

表 A.1 各元素对应波长

测定元素	K	Na	Ca	Mg	Li	Fe
波长/nm	766.5	589.0	422.7	285.2	670.8	248.3

附录 B

(资料性)

日用陶瓷材料及制品中主、次成分量的 X 荧光光谱法测量条件

日用陶瓷材料及制品中主、次成分量的 X 荧光光谱分析测量条件见表 B.1。

表 B.1 X 荧光光谱分析测量条件

组分	分析线	分析晶体	$2\theta/(\circ)$		计数时间/s		探测器	PHD ^b		衰减器	干扰谱线
			峰值 ^a	背景	峰值	背景		下限	上限		
SiO ₂	K α	PE002	109.08	111.28	20	10	Flow ^c	24	78	No	
Al ₂ O ₃	K α	PE002	144.88	143.40	20	10	Flow	22	78	No	Br L α
Fe ₂ O ₃	K α	LiF200	57.50	58.23	20	10	Scint. ^d	15	78	No	
TiO ₂	K α	LiF200	86.17	84.58	24	10	Flow	11	71	No	
CaO	K α	LiF200	113.14	114.51	20	10	Flow	28	73	No	
MgO	K α	PX1	22.97	24.09	40	10	Flow	35	65	No	Ca K α 2
K ₂ O	K α	LiF200	136.74	138.50	24	10	Flow	34	74	No	
Na ₂ O	K α	PX1	27.80	29.18	60	10	Flow	35	65	No	
P ₂ O ₅	K α	Ge111	140.99	139.65	36	10	Flow	35	65	No	
MnO	K α	LiF200	62.99	63.82	40	10	Flow	14	64	No	Cr K β 1
Zr	K α	LiF200	22.50	23.01	24	10	Scint.	24	78	No	Sr K β 1
Cu	K α	LiF200	44.99	46.31	40	10	Scint.	22	71	No	
Pb	L β 1	LiF200	28.26	28.88	34	10	Scint.	28	70	No	
Zn	K α	LiF200	41.75	42.46	24	10	Scint.	23	72	No	
Sr	K α	LiF200	25.11	25.80	20	10	Scint.	22	78	No	

^a 峰值是实测值,非理论值。
^b 脉冲高度分析器。
^c 气流正比计数器。
^d 闪烁计数器。

附 录 C

(规范性)

日用陶瓷材料及制品中主、次成分量的 X 荧光光谱法测定范围

日用陶瓷材料及制品中主、次成分量的 X 荧光光谱法测定范围见表 C.1。

表 C.1 日用陶瓷材料及制品中主、次成分量的测定范围

组分	测定范围/%	组分	测定范围/%
Al ₂ O ₃	0.02~90.00	P ₂ O ₅	0.01~0.20
SiO ₂	0.05~98.00	MnO	0.002~0.090
Fe ₂ O ₃	0.01~16.00	Zn	0.001~0.002
TiO ₂	0.01~3.70	Sr	0.03~0.09
CaO	0.01~55.00	Zr	0.05~0.095
MgO	0.01~31.00	Cu	0.003~0.004 8
K ₂ O	0.05~9.40	Pb	0.01~0.02
Na ₂ O	0.01~13.50		

附录 D

(规范性)

日用陶瓷材料及制品化学分析的测定范围及分析值允许差

日用陶瓷材料及制品化学分析的测定范围及分析值允许差见表 D.1。

表 D.1 测定范围及分析值允许差

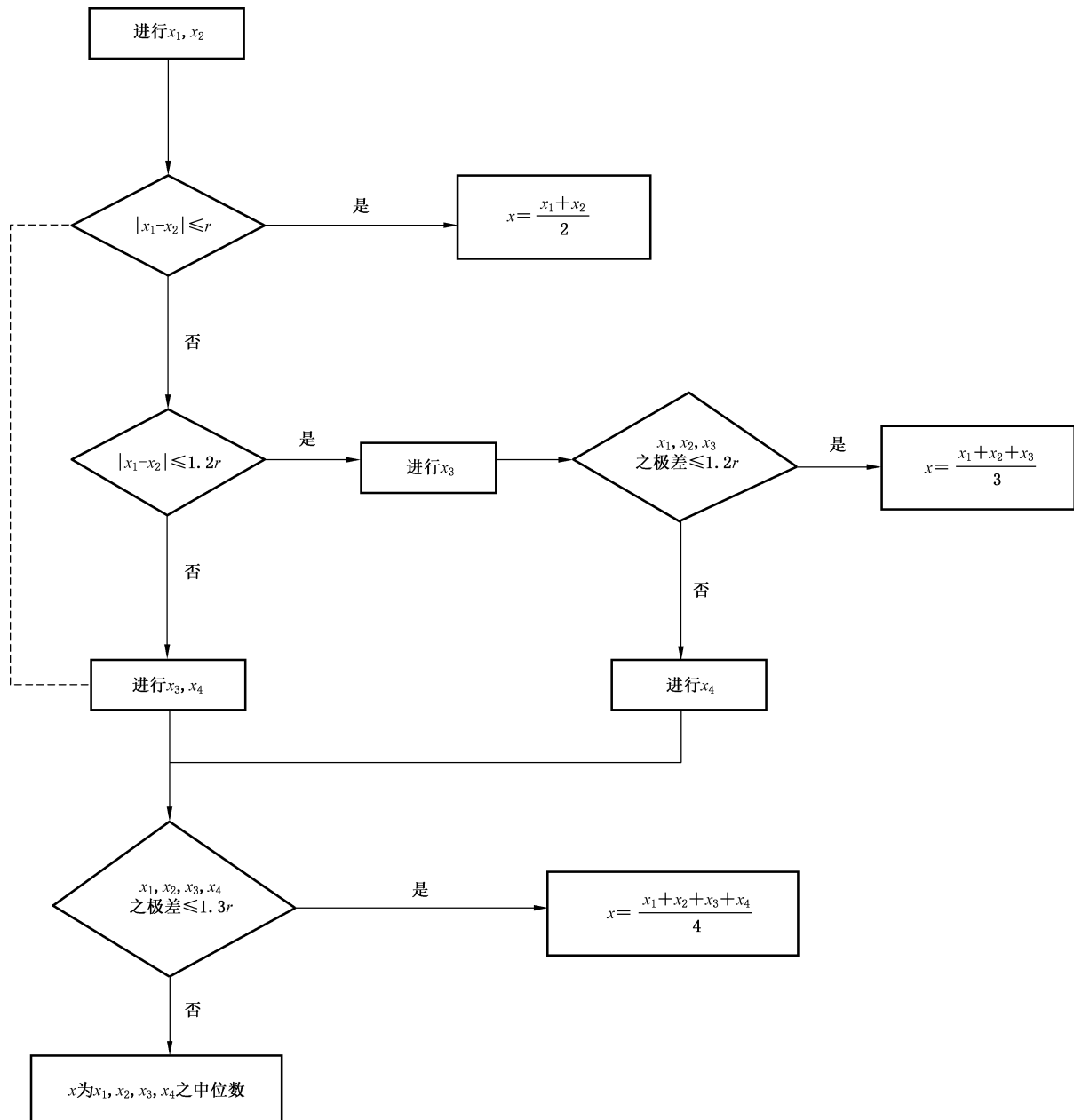
化学成分	含量范围/%	允许差/%
SiO ₂	≤60	0.30
	>60	0.40
Al ₂ O ₃	≤10.00	0.10
	10.01~20.00	0.30
	>20.00	0.40
Fe ₂ O ₃	≤0.50	0.05
	0.51~1.00	0.10
	1.01~2.00	0.15
TiO ₂	≤0.30	0.05
	0.31~1.00	0.10
	>1.00	0.15
CaO 或 MgO	≤0.10	0.05
	0.11~1.00	0.10
	>1.00	0.15
K ₂ O、Na ₂ O 或 Li ₂ O	≤1.00	0.15
	1.01~5.00	0.25
	5.01~10.00	0.35
	>10.00	0.45
MnO	≤0.10	0.02
	0.11~0.50	0.05
	>0.50	0.10
B ₂ O ₃	≤1	0.10
	1.01~3.00	0.15
	>3.00	0.20
ZnO	≤1.00	0.1
	1.01~5.00	0.15
	>5.00	0.2
P ₂ O ₅	≤0.20	0.02
	0.21~0.50	0.04

表 D.1 测定范围及分析值允许差 (续)

化学成分	含量范围/%	允许差/%
SO ₃	≤0.50	0.08
	0.51~2.00	0.10
	2.01~5.00	0.20
	>5.00	0.30
灼烧减量	≤1.00	0.05
	1.01~5.00	0.10
	>5.00	0.15

附录 E
(规范性)
验收分析值程序

验收分析值程序见图 E.1。



标引序号说明：
 x_i —— 分析值；
 r —— 允许值。

图 E.1 验收分析值程序