

JB

中华人民共和国机械行业标准

JB/T 7997—XXXX

代替 JB/T 7997—2012

石榴石化学分析方法

Chemical analysis methods for garnet

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布



目 次

前言 ..... II

1 范围 ..... 1

2 规范性引用文件 ..... 1

3 术语和定义 ..... 1

4 试样的制备 ..... 1

5 二氧化硅的测定 ..... 1

6 三氧化二铝的测定 ..... 3

7 三氧化二铁的测定 ..... 5

8 氧化钙的测定 ..... 7

9 氧化镁的测定 ..... 8

10 二氧化钛的测定 ..... 9

11 氧化亚铁的测定 ..... 11

12 氧化锰的测定 ..... 12

13 水溶性氯化物的测定 ..... 14

14 游离二氧化硅的测定 ..... 16

15 试验报告 ..... 17

表 1 二氧化硅测定允许误差..... 3

表 2 三氧化二铝测定允许误差..... 5

表 3 三氧化二铁测定允许误差..... 6

表 4 氧化钙测定允许误差..... 8

表 5 氧化镁测定允许误差..... 9

表 6 二氧化钛测定允许误差..... 10

表 7 氧化亚铁测定允许误差..... 11

表 8 氧化锰测定允许误差..... 14

表 9 氯测定允许误差..... 15

表 10 游离二氧化硅测定允许误差..... 17

## 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JB/T 7997—2012《石榴石化学分析方法》，与JB/T 7997—2012相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了试样的制备方法（见第4章，2012年版的第3章）；
- b) 增加了水溶性氯化物的测定方法（见第13章）；
- c) 增加了游离二氧化硅的测定方法（见第14章）；
- d) 增加了试验报告的规定（见第15章）。

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。

本文件由中国机械工业联合会提出。

本文件由全国磨料磨具标准化技术委员会（SAC/TC 139）归口。

本文件起草单位：郑州磨料磨具磨削研究所有限公司、国家磨料磨具质量检验检测中心、江苏金红新材料股份有限公司。

本文件主要起草人：孙帅浩、张林州、张良、傅卫东、邢波、余佳音、陈学彬。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1989年首次发布为GB 11267—1989；

——1996年4月调整为JB/T 7997—1995，1999年第一次修订，2012年第二次修订；

——本次为第三次修订。

# 石榴石化学分析方法

## 1 范围

本文件描述了石榴石中主要化学成分的分析方法。

本文件适用于石榴石中二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、二氧化钛、氧化亚铁、氧化钙、氧化镁、氧化锰、水溶性氯化物和游离二氧化硅等化学成分的分析活动。

## 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 4676 普通磨料 取样方法

## 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 试样的制备

### 4.1 块状试样

取具有统计代表性的石榴石块，破碎至完全通过网孔基本尺寸为2 mm的筛网，混合均匀，用四分法缩分至10 g~20 g。继续用刚玉研钵研细至全部通过网孔基本尺寸为106 μm的筛网（对测定氧化亚铁、游离二氧化硅的试样，则应通过网孔基本尺寸为75 μm的筛网）。然后混合均匀，装入试样袋，在烘箱中105 °C~110 °C烘干1 h，取出，放入干燥器中，冷却备用。

### 4.2 颗粒试样

按照GB/T 4676的规定进行取样和缩分。

将试样先缩分至10 g~20 g，再用刚玉研钵研细至全部通过网孔基本尺寸为106 μm的筛网（对于粒径≤106 μm的试样可省略此过程），混合均匀，装入试样袋，在烘箱中105 °C~110 °C烘干1 h，取出，放入干燥器中，冷却备用。

测定氧化亚铁和游离二氧化硅时，将试样先缩分至10 g~20 g，再用刚玉研钵研细至全部通过网孔基本尺寸为75 μm的筛网（对于粒径≤75 μm的试样可省略此过程），混合均匀，装入试样袋，放入干燥器中备用。

## 5 二氧化硅的测定

### 5.1 方法原理

试样经四硼酸钠-碳酸钠熔融分解，用硫酸浸出并蒸发至冒白烟使硅酸脱水，经灼烧而成二氧化硅。然后用氢氟酸处理使二氧化硅以四氟化硅形式除去，氢氟酸处理前后的质量差即为沉淀中二氧化硅的量。

### 5.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水（下同）。

5.2.1 氢氟酸：密度为1.14 g/cm<sup>3</sup>。

5.2.2 硫酸：体积分数为20%、50%、2%。

5.2.3 四硼酸钠-碳酸钠混合熔剂：称取两份四硼酸钠与一份无水碳酸钠于玛瑙研钵中研细，混匀，贮存于广口瓶中。

5.2.4 无水碳酸钠：基准试剂。

5.2.5 氨水：密度为  $0.90 \text{ g/cm}^3$ 。

5.2.6 盐酸：体积分数为 15%、25%。

5.2.7 钼酸铵溶液（5%）：溶解 5 g 钼酸铵于水中，用水稀释到 100 mL，放置 24 h 后过滤使用。若出现沉淀，即应停止使用。

5.2.8 对硝基苯酚指示剂：0.2% 乙醇溶液。

5.2.9 草硫混酸溶液（1:1）：量取 5% 草酸溶液一份与体积分数为 25% 的硫酸溶液一份混合均匀。

5.2.10 硫酸亚铁铵溶液（6%）：称取 6 g 硫酸亚铁铵溶于 100 mL 水中，滴加硫酸溶液（体积分数为 50%）5 滴，混匀。

5.2.11 二氧化硅：高纯试剂或光谱纯试剂。

5.2.12 二氧化硅标准溶液：0.03 mg/mL。

准确称取经  $1000^\circ\text{C}$  灼烧过的二氧化硅（5.2.11）0.300 0 g，置于铂坩埚中。加无水碳酸钠（5.2.4）2 g 仔细混匀，再覆盖 0.5 g，加坩埚盖，盖微启，送入高温炉中，在  $860^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  熔融 20 min，取出，旋转坩埚，使熔融物附于坩埚内壁上，冷却，洗净外壁，在聚四氟乙烯烧杯中用热水浸出，用水洗出坩埚及盖，冷却后移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀后，立即移入清洁而干燥的塑料瓶中贮存，备用。1 mL 此溶液含二氧化硅 0.30 mg。

用移液管移取上述二氧化硅标准溶液（0.30 mg/mL）20 mL 放入预先盛有盐酸（2 mol/L）10 mL 的 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，1 mL 此溶液含二氧化硅 0.03 mg。

5.2.13 空白溶液：称取 4 g 混合熔剂（5.2.3）放入铂坩埚中，在  $1000^\circ\text{C}$  的高温炉中熔融 20 min，取出，洗净坩埚外壁，以 100 mL 盐酸（体积分数为 15%）加热浸出，移入 250 mL 容量瓶中，冷却后用水稀释至刻度，摇匀。

### 5.3 仪器

分光光度计。

### 5.4 分析方法

#### 5.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取空白溶液（5.2.13）8 份各 5 mL，分别放入 8 个 100 mL 的容量瓶中，用微量滴定管依次加入二氧化硅标准溶液（5.2.12）0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL，加水 10 mL，调节试液温度至  $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ ，加入钼酸铵溶液（5.2.7）5 mL，放置 10 min ~ 15 min，边摇边加入草硫混酸溶液（5.2.9）20 mL，迅速加入硫酸亚铁铵溶液（5.2.10）5 mL，用水稀释至刻度，摇匀。用水作参比，在分光光度计上于波长 700 nm 处，用 1 cm 比色皿测其吸光度，减去空白吸光度后，与相应的二氧化硅质量相对应，绘制工作曲线。

#### 5.4.2 分析步骤

称取不烘试样约 0.5 g，精确至 0.000 1 g，置于铂坩埚中。加入混合熔剂（5.2.3）3 g，搅拌均匀后，再加上混合熔剂（5.2.3）1 g，加盖，将坩埚送入  $1050^\circ\text{C}$  的高温炉中，熔融 1 h，取出，旋转坩埚，使熔融物附于坩埚内壁上，冷却后，用水洗净坩埚外壁，放入盛有近沸的硫酸（体积分数为 20%）100 mL 的 250 mL 烧杯中，加热溶解熔块，洗出坩埚及盖。

小心蒸发溶液至冒三氧化硫白烟，冷却。加 100 mL 水，煮沸溶解盐类，用无灰中速滤纸过滤，用热的硫酸（体积分数为 2%）洗净滤纸及沉淀。滤液收集至 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此滤液 A 用于三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁的测定。转移滤纸和沉淀于铂坩埚中，低温灰化，再逐渐升温至  $1000^\circ\text{C}$ ，灼烧 1 h，取出，于干燥器中冷却，称重，反复灼烧至恒重。

加水 1 滴 ~ 2 滴润湿沉淀物，再加氢氟酸（5.2.1）10 mL，硫酸（体积分数为 50%）2 滴 ~ 3 滴，小心蒸干，于  $1000^\circ\text{C}$  灼烧约 15 min，取出，于干燥器中冷却，称重，反复灼烧至恒重。

用移液管移取上述滤液 A 5 mL 于 100 mL 容量瓶中，加水 40 mL，加对硝基苯酚指示剂（5.2.8）2 滴，以氨水（5.2.5）中和至黄色，立即加入盐酸溶液（体积分数为 25%）5 mL，加入 5 mL 钼酸铵溶液（5.2.7），

放置10 min~15 min，边摇边加入草硫混酸溶液（5.2.9）20 mL，迅速加入硫酸亚铁铵溶液（5.2.10）5 mL，用水稀释至刻度，摇匀。用水作参比，在分光光度计上于波长700 nm处，用1 cm比色皿测其吸光度，减去空白试验的吸光度后，于工作曲线上查出二氧化硅的质量。

5.5 分析结果的计算

二氧化硅的含量以质量分数 $w(\text{SiO}_2)$ 计，按公式（1）计算：

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% + \frac{m_2 V}{m_0 V_1} \times 100\% \cdots \cdots (1)$$

式中：

- $m_1$ ——沉淀物经氢氟酸、硫酸处理的失量的数值，单位为克（g）；
  - $m_0$ ——试样的质量的数值，单位为克（g）；
  - $m_2$ ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的二氧化硅质量的数值，单位为克（g）；
  - $V$ ——试验溶液的总体积的数值，单位为毫升（mL）；
  - $V_1$ ——分取试液的体积的数值，单位为毫升（mL）。
- 计算结果表示到小数点后两位。

5.6 允许误差

允许误差按表1的规定。

表1 二氧化硅测定允许误差

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
≤5.00	±0.20	±0.25
>5.00~10.00	±0.25	±0.30
>10.00~20.00	±0.30	±0.35
>20.00~50.00	±0.35	±0.40
>50.00	±0.40	±0.45

6 三氧化二铝的测定

6.1 方法原理

在强碱性溶液中，铁钛等生成相应的氢氧化物沉淀，铝则以铝酸钠的形式进入溶液中，过滤后，铁钛等即被除去。向试液中加入过量的EDTA使形成Al-EDTA络合物，过量的EDTA用硫酸锌标准溶液滴定。根据消耗EDTA标准溶液的毫升数，求得三氧化二铝的含量。

6.2 试剂

- 6.2.1 氢氧化钠溶液：20%、50%。
- 6.2.2 盐酸：体积分数为5%、50%。
- 6.2.3 六次甲基四胺溶液：15%。
- 6.2.4 硫酸：体积分数为50%。
- 6.2.5 钙试剂羧酸钠盐指示剂（1：100）：称取钙试剂羧酸钠盐 0.5 g 与氯化钠 50 g 在玛瑙研钵中研细混匀。
- 6.2.6 甲基橙指示剂：0.05%。
- 6.2.7 二甲酚橙指示剂（1：100）：称取二甲酚橙指示剂 0.5 g 与氯化钠 50 g 在玛瑙研钵中研细混匀。
- 6.2.8 EDTA 标准溶液：0.05 mol/L。

称取乙二胺四乙酸二钠（EDTA）18.61 g于400 mL烧杯中，加水200 mL，低温加热溶解，冷却后，过滤于1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

标定：

准确称取在110 °C烘干2 h的碳酸钙（基准试剂）1.784 8 g，置于250 mL烧杯中，加水50 mL，滴加盐酸（体积分数为50%）至完全溶解，并过量2滴~3滴，加热煮沸，逐去二氧化碳，冷却后，移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，1 mL此溶液含氧化钙1.00 mg。

用移液管移取上述氧化钙标准溶液（1.00 mg/mL）50 mL于300 mL锥形瓶中，加水100 mL，氢氧化钠（20%）10 mL，摇匀，加适量钙试剂羧酸钠盐指示剂（6.2.5），用制备的EDTA标准溶液滴定至纯蓝色为终点。并在相同条件下做空白试验。

EDTA标准溶液对氧化钙的滴定度按公式（2）计算：

$$T_{\text{CaO}} = \frac{m_3}{V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$m_3$ ——氧化钙的质量的数值，单位为克（g）；

$V_2$ ——滴定时消耗EDTA标准溶液的体积的数值（已扣空白），单位为毫升（mL）；

$T_{\text{CaO}}$ ——EDTA标准溶液对氧化钙的滴定度，单位为克每毫升（g/mL）。

#### 6.2.9 硫酸锌标准溶液：0.025 mol/L。

称取硫酸锌（ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 优级纯）7.2 g于250 mL烧杯中，加水100 mL搅拌溶解，滴加硫酸（6.2.4）使其清亮，移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

标定：

由滴定管准确放取EDTA标准溶液（0.05 mol/L）10 mL于250 mL锥形瓶中，加水50 mL，六次甲基四胺溶液（6.2.3）5 mL，二甲酚橙指示剂（6.2.6）适量，以配制的硫酸锌标准溶液滴定至由黄色变为微橙红色为终点。

计算按公式（3）：

$$K = \frac{V_4}{V_3} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$K$ ——1 mL EDTA标准溶液相当于硫酸锌标准溶液的体积；

$V_4$ ——滴定时消耗硫酸锌标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V_3$ ——所取EDTA标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）。

硫酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度计算如下按公式（4）计算：

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{CaO}} \times 0.9091}{K} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——硫酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度，单位为克每毫升（g/mL）；

$T_{\text{CaO}}$ ——EDTA标准溶液对氧化钙的滴定度，单位为克每毫升（g/mL）；

$K$ ——1 mL EDTA标准溶液相当于硫酸锌标准溶液的体积；

0.909 1——氧化钙换算成三氧化二铝的系数。

### 6.3 分析方法

用移液管移取滤液A（5.4.2）50 mL于250 mL烧杯中，用水稀释至100 mL，加氢氧化钠溶液（50%）至有大量沉淀产生后再过量10 mL，将试液加热至40 °C~60 °C并保温30 min，取下烧杯，冷却至室温，移入250 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀，稍放置，使沉淀物下沉后，以中速滤纸干过滤于干烧杯中，此滤液B用于测定三氧化二铝。漏斗和容量瓶内的沉淀用热盐酸（体积分数为50%）溶解于原烧杯中，再用热盐酸（体积分数为5%）洗至无黄色，用热水洗8次~10次，此溶液C用于测定三氧化二铁。

用移液管移取上述滤液B 100 mL于250 mL锥形瓶中，加甲基橙指示剂（6.2.6）1滴，用盐酸（体积分数为50%）调至呈稳定红色，并过量2滴，加EDTA标准溶液（6.2.8）15 mL，以水吹洗瓶壁，加热煮沸3 min，以流水冷却至室温，加六次甲基四胺溶液（6.2.3）10 mL，二甲酚橙指示剂（6.2.7）1滴，用硫酸锌标准溶液（6.2.9）滴至溶液由黄色变为橙红色为终点。

### 6.4 分析结果的计算



三氧化二铝的含量以质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计，按公式（5）计算：

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3}(V_5K - V_6)V}{m_0 \times V'} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中：  
 $V_5$ ——加入EDTA标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；  
 $K$ ——1mL EDTA标准溶液相当于硫酸锌标准溶液的体积；  
 $V_6$ ——滴定消耗硫酸锌标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；  
 $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——硫酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度，单位为克每毫升（g/mL）；  
 $m_0$ ——试样的质量的数值，单位为克（g）；  
 $V'$ ——分取试液的体积的数值，单位为毫升（mL）；  
 $V$ ——试验溶液的总体积的数值，单位为毫升（mL）。  
计算结果表示到小数点后两位。

6.5 允许误差

允许误差按表2的规定。

表2 三氧化二铝测定允许误差

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
>10.00~20.00	±0.10	±0.15
>20.00~30.00	±0.15	±0.20

7 三氧化二铁的测定

7.1 氯化汞还原重铬酸钾标准溶液滴定法（仲裁法）

7.1.1 方法原理

在盐酸介质中，用氯化亚锡将三价铁离子还原成二价铁离子，再用氯化汞氧化过量的氯化亚锡，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定二价铁离子。

7.1.2 试剂

- 7.1.2.1 重铬酸钾：基准试剂。
- 7.1.2.2 盐酸：体积分数为 50%。
- 7.1.2.3 硫酸-磷酸混合溶液：量取浓硫酸 150 mL 缓慢注入已盛有 700 mL 水的 1 000 mL 烧杯中，再加浓磷酸 150 mL，搅拌备用。
- 7.1.2.4 氯化亚锡溶液（6%）：将 6 g 二氯化锡加热溶于 15 mL 浓盐酸中，加水至 100 mL，搅匀，备用。
- 7.1.2.5 饱和氯化汞溶液（5%）：称取氯化汞 5 g 溶于 100 mL 热水中，冷却后，取上层清液使用。
- 7.1.2.6 二苯胺磺酸钠指示剂：0.5%。
- 7.1.2.7 重铬酸钾标准溶液：0.01 mol/L。

准确称取预先在150℃烘干2 h的重铬酸钾（7.1.2.1）2.942 1 g，置于250 mL烧杯中，加水溶解后移入1 000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀备用。

7.1.3 分析步骤

将溶液C（6.3）低温浓缩至30 mL左右，趁热滴加氯化亚锡溶液（7.1.2.4）至黄色消失，再过量1滴～2滴，以流水冷却至室温，迅速加入饱和氯化汞溶液（7.1.2.5）15 mL，充分搅拌并放置3 min～5 min，

加水50 mL并加硫酸-磷酸混合溶液（7.1.2.3）10 mL，加二苯胺磺酸钠指示剂（7.1.2.6）2滴～3滴，立即用重铬酸钾标准溶液（7.1.2.7）滴定至出现稳定的蓝紫色即为终点。

7.1.4 分析结果的计算

三氧化二铁的含量以质量分数 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 计，按公式（6）计算：

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{MV_7 \times 0.4791}{m_0} \times 100\% - w(\text{FeO}) \times 1.1113 \dots\dots\dots (6)$$

式中：

$M$ ——重铬酸钾标准溶液的摩尔浓度的数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V_7$ ——滴定消耗重铬酸钾标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$m_0$ ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

1.1113——氧化亚铁换算成三氧化二铁的系数。

计算结果表示到小数点后两位。

7.2 三氯化钛还原重铬酸钾标准溶液滴定法

7.2.1 方法原理

试样分解后，以氯化亚锡还原试液中的大部分三价铁，再以钨酸钠为指示剂，加三氯化钛将剩余三价铁离子全部还原为二价铁离子至生成“钨蓝”，以稀重铬酸钾溶液氧化过量的还原剂（或以空气中氧自然氧化）。在硫酸-磷酸介质中，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定二价铁离子，计算全铁的质量含量。

7.2.2 试剂

7.2.2.1 钨酸钠溶液（25%）：称取 25 g 钨酸钠，溶于适量水中，加 5 mL 磷酸，稀释至 100 mL。

7.2.2.2 重铬酸钾溶液：0.1%。

7.2.2.3 高锰酸钾溶液：0.4%。

7.2.2.4 三氯化钛溶液（1%）：取 2 mL 三氯化钛溶液（约 15%质量体积浓度），用 20%盐酸溶液稀释至 30 mL。

7.2.3 分析步骤

将溶液C（6.3）低温浓缩到50 mL左右，趁热滴加氯化亚锡溶液（7.1.2.4）至溶液呈微黄色，以流水冷却至室温，加水至100 mL，加钨酸钠溶液（7.2.2.1）1 mL，边摇动边滴加三氯化钛溶液（7.2.2.4）至溶液出现蓝色，过量1滴～2滴，加重铬酸钾溶液（7.2.2.2）至无色，或稍等至空气中的氧氧化至无色，立即加入硫酸-磷酸混合溶液（7.1.2.3）10 mL，加二苯胺磺酸钠指示剂（7.1.2.6）3滴～5滴，立即用重铬酸钾标准溶液（7.1.2.7）滴定至试液由绿色至蓝绿色到最后一滴变为紫红色即为终点。

注：如氯化亚锡溶液过量，溶液呈无色，可滴加高锰酸钾溶液（7.2.2.3），至溶液成微黄色，再按分析步骤进行。

7.2.4 分析结果的计算

同7.1.4。

7.3 允许误差

允许误差按表3的规定。

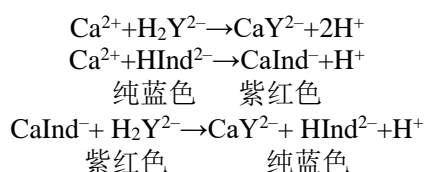
表3 三氧化二铁测定允许误差

含量范围	允许误差		%
	同一试验室	不同试验室	
>5.00～10.00	±0.10	±0.15	
>10.00～20.00	±0.15	±0.20	
>20.00～40.00	±0.20	±0.25	

## 8 氧化钙的测定

### 8.1 方法原理

用六次甲基四胺-铜试剂分离铝、铁、钛、锰等干扰元素。根据钙离子在pH值为8~13时可与EDTA定量络合的原理, 本法采用pH≥12时, 少量镁离子形成 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 不干扰测定, 此时钙离子与钙试剂生成紫红色络合物, 但钙离子能与EDTA生成更稳定的络合物, 以EDTA络合物滴定时, 从中夺取钙离子而游离出钙试剂, 当溶液呈现蓝色时即为终点, 由EDTA标准溶液消耗的量求出氧化钙的含量。其反应式如下:



### 8.2 试剂

8.2.1 碳酸钙: 基准试剂。

8.2.2 二乙基二硫代氨基甲酸钠盐(铜试剂)。

8.2.3 六次甲基四胺溶液: 2%、15%。

8.2.4 氢氧化钠溶液: 20%。

8.2.5 盐酸溶液: 体积分数为50%。

8.2.6 钙试剂羧酸钠盐指示剂(1:100): 称取钙试剂羧酸钠盐0.5 g与氯化钠50 g在玛瑙研钵中研细混匀。

8.2.7 EDTA标准溶液: 0.01 mol/L。

称取3.75 g乙二胺四乙酸二钠(EDTA)于400 mL烧杯中, 加水200 mL, 低温加热溶解, 冷却后过滤于1 000 mL容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀。

标定:

准确称取在110℃烘干2 h的碳酸钙(8.2.1) 1.784 8 g, 置于250 mL烧杯中, 加水50 mL, 滴加盐酸溶液(8.2.5)至完全溶解, 并过量2滴~3滴, 加热煮沸, 除去二氧化碳, 冷却后, 移入1 000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。1 mL此溶液含氧化钙1.00 mg。

用移液管移取上述氧化钙标准溶液(1.00 mg/mL) 10 mL于300 mL锥形瓶中。加水100 mL, 加入氢氧化钠溶液(8.2.4) 10 mL, 摇匀, 加适量钙试剂羧酸钠盐指示剂(8.2.6), 用制备的EDTA标准溶液滴定至纯蓝色为终点。并在相同条件下做空白试验。

EDTA标准溶液对氧化钙和氧化镁的滴定度分别按公式(7)和公式(8)计算:

$$T_{\text{CaO}} = \frac{m_3}{V_2} \dots\dots\dots (7)$$

$$T_{\text{MgO}} = T_{\text{CaO}} \times 0.7188 \dots\dots\dots (8)$$

式中:

$T_{\text{CaO}}$ ——EDTA标准溶液对氧化钙的滴定度, 单位为克每毫升(g/mL);

$m_3$ ——氧化钙的质量的数值, 单位为克(g);

$V_2$ ——滴定时消耗EDTA标准溶液的体积的数值(已扣空白), 单位为毫升(mL);

$T_{\text{MgO}}$ ——EDTA标准溶液对氧化镁的滴定度, 单位为克每毫升(g/mL);

0.7188——CaO换算成MgO的系数。

### 8.3 分析方法

#### 8.3.1 试液的制备

用移液管移取滤液A(5.4.2) 50 mL于250 mL烧杯中, 加水80 mL, 用氢氧化钠溶液(8.2.4)调至有沉淀生成, 再滴加盐酸溶液(8.2.5)至沉淀溶解, 加六次甲基四胺(15%) 5 mL, 加热至沉淀凝聚, 冷

却后，加铜试剂（8.2.2）0.3 g，放置1 h以上，过滤于250 mL容量瓶中，用六次甲基四胺溶液（2%）洗涤8次~10次，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液D用于测定CaO、MgO。

8.3.2 分析步骤

用移液管移取溶液D（8.3.1）100 mL于300 mL锥形瓶中，加氢氧化钠溶液（8.2.4）20 mL，放置5 min~10 min，加适量钙试剂羧酸钠盐指示剂（8.2.6），用制备的EDTA标准溶液（8.2.7）滴定至纯蓝色为终点。并在相同条件下做空白试验。

8.4 分析结果的计算

氧化钙的含量以质量分数 $w(\text{CaO})$ 计，按公式（9）计算：

$$w(\text{CaO}) = \frac{T_{\text{CaO}}(V_9 - V_8)}{m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (9)$$

式中：  
 $T_{\text{CaO}}$ ——EDTA标准溶液对氧化钙的滴定度的数值，单位为克每毫升（g/mL）；  
 $V_9$ ——滴定时试液消耗EDTA标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；  
 $V_8$ ——滴定时空白溶液消耗EDTA标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；  
 $m_0$ ——试样的质量的数值，单位为克（g）。  
计算结果表示到小数点后两位。

8.5 允许误差

允许误差按表4的规定。

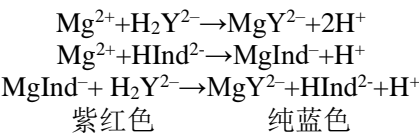
表4 氧化钙测定允许误差

含量范围	允许误差		%
	同一试验室	不同试验室	
≤1.00	±0.15	±0.18	
>1.00~3.00	±0.20	±0.23	
>3.00~5.00	±0.25	±0.28	
>5.00~10.00	±0.30	±0.33	

9 氧化镁的测定

9.1 方法原理

用六次甲基四胺-铜试剂分离铁、钛、铝、锰等干扰元素，根据镁离子在碱性溶液中能与EDTA定量络合的原理，本法采用在pH为10时，使试液中的镁、钙离子与络黑T生成紫红色络合物，用EDTA标准溶液滴定，镁、钙离子与EDTA形成更稳定的无色络合物，从而游离出络黑T指示剂。当溶液出现蓝色即为终点，由EDTA标准溶液消耗的量减去滴定钙时消耗EDTA标准溶液的量，求得氧化镁的含量。其反应式如下：



9.2 试剂

- 9.2.1 氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液（pH=10）：称取氯化铵 67.50 g 溶于 250 mL 水中，加氢氧化铵 570 mL，以水稀释至 1 000 mL，摇匀。
- 9.2.2 EDTA 标准溶液（8.2.7）。

9.2.3 铬黑 T 指示剂（1：100）：称取铬黑 T 0.5 g 与氯化钠 50 g 在玛瑙研钵中研细混匀。

9.3 分析步骤

用移液管移取溶液D（8.3.1）100 mL于300 mL锥形瓶中，加氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液（9.2.1）10 mL，加适量铬黑T指示剂（9.2.3），摇匀，用制备的EDTA标准溶液（9.2.2）滴定至纯蓝色为终点。此为钙、镁的合量。并在相同条件下做空白试验。

9.4 分析结果的计算

氧化镁的含量以质量分数 $w(\text{MgO})$ 计，按公式（10）计算：

$$w(\text{MgO}) = \frac{T_{\text{MgO}}(V_{11}-V_{10})}{m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (10)$$

式中：  
 $T_{\text{MgO}}$ ——EDTA标准溶液对氧化镁的滴定度，单位为克每毫升（g/mL）；  
 $V_{11}$ ——滴定钙、镁合量时试液消耗EDTA标准溶液的体积的数值（已减空白），单位为毫升（mL）；  
 $V_{10}$ ——滴定钙时溶液消耗EDTA标准溶液的体积的数值（已减空白），单位为毫升（mL）；  
 $m_0$ ——试样的质量的数值，单位为克（g）。  
计算结果表示到小数点后两位。

9.5 允许误差

允许误差按表5的规定。

表5 氧化镁测定允许误差

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
≤1.00	±0.15	±0.18
>1.00~3.00	±0.20	±0.23
>3.00~5.00	±0.25	±0.28
>5.00~10.00	±0.30	±0.33

10 二氧化钛的测定

10.1 方法原理

在pH1.2~3.5的酸性介质中，四价钛离子与过氧化氢生成黄色络合物，于分光光度计波长420 nm~430 nm处测量溶液的吸光度。三价铁离子的黄色干扰测定，铁的干扰借测定络合物吸光度时，以试样空白（不加过氧化氢）为参比溶液来消除。为使溶液中二价铁离子全部氧化成三价铁离子，可加入少量亚硝酸钠氧化剂。

10.2 试剂

- 10.2.1 硫酸铵。
- 10.2.2 四硼酸钠-碳酸钠混合熔剂（5.2.3）。
- 10.2.3 硫酸：密度为 1.84 g/cm³。
- 10.2.4 硫酸溶液：体积分数为 10%、25%。
- 10.2.5 过氧化氢（3%）：以市售 30%过氧化氢用水稀释 10 倍。
- 10.2.6 亚硝酸钠溶液：3%。
- 10.2.7 二氧化钛：高纯试剂或光谱纯试剂。
- 10.2.8 二氧化钛标准溶液：0.25 mg/mL。

准确称取经980℃~1 000℃灼烧1 h的二氧化钛(10.2.7)0.250 0 g于300 mL烧杯中,加硫酸铵(10.2.1) 20 g,硫酸(10.2.3) 30 mL,加盖表面皿,于电炉上加热到完全溶解,待完全冷却后,在搅拌下缓慢注入另一预先盛有250 mL水的400 mL烧杯中,冷却后移入1 000 mL容量瓶中,洗净两只烧杯,洗液合并入1 000 mL容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。1 mL此溶液含二氧化钛0.25 mg。

#### 10.2.9 空白溶液。

称取2 g混合熔剂置于铂坩埚中,在950℃~1 000℃的高温炉中熔融20 min,取出,冷却,洗净坩埚外壁,以硫酸溶液(体积分数为10%) 100 mL加热浸出,冷却后,移入250 mL容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀,备用。

### 10.3 仪器

分光光度计。

### 10.4 分析方法

#### 10.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取空白溶液(10.2.9) 6份各25 mL,分别放入6个50 mL的容量瓶中,用微量滴定管依次加入二氧化钛标准溶液(10.2.8) 0.00 mL, 0.20 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL,加硫酸(体积分数为25%) 10 mL、过氧化氢(10.2.5) 5 mL,用水稀释至刻度,摇匀,用水作参比,在分光光度计上于波长420 nm处,用2 cm比色皿测其吸光度,减去空白吸光度后,与相应的二氧化钛质量相对应,绘制工作曲线。

#### 10.4.2 试液的制备

称取不烘试样约0.25 g,精确至0.000 1 g,置于铂坩埚中。加入混合熔剂(10.2.2) 3 g,搅拌均匀后,再加上混合熔剂(10.2.2) 1 g,加坩埚盖,盖微启,将坩埚送入1 050℃的高温炉中,熔融1 h,取出,旋转坩埚,使熔融物附于坩埚内壁上,冷却后,用水洗净坩埚外壁,放入盛有近沸的硫酸(体积分数为5%) 100 mL的250 mL的烧杯中,于砂浴上加热浸出,用水洗出坩埚及盖,移入250 mL容量瓶中,冷却后,用水稀释至刻度,摇匀。

#### 10.4.3 分析步骤

用移液管移取试液(10.3.2) 2份各25 mL,分别放入2个50 mL容量瓶中,向其中一份加入硫酸(体积分数为25%) 10 mL,在摇动中滴加亚硝酸钠(10.2.6) 5滴,以水稀释至刻度,摇匀,于另一份溶液中加入硫酸(体积分数为25%) 10 mL,过氧化氢(10.2.5) 5 mL,用水稀释至刻度,摇匀。用上述加亚硝酸钠的溶液为参比,在分光光度计上于波长420 nm处,用1 cm比色皿测其吸光度,减去空白试验的吸光度后,于工作曲线上查出二氧化钛的质量。

### 10.5 分析结果的计算

二氧化钛的含量以质量分数 $w(\text{TiO}_2)$ 计,按公式(11)计算:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{m_4 V}{m_0 V'} \times 100\% \quad (11)$$

式中:

$m_4$ ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的二氧化钛的质量的数值,单位为克(g);

$m_0$ ——试样的质量的数值,单位为克(g);

$V'$ ——分取试液的体积的数值,单位为毫升(mL);

$V$ ——试验溶液的总体的数值,单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后两位。

### 10.6 允许误差

允许误差按表6的规定。

表6 二氧化钛测定允许误差

%

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
0.50~3.00	±0.05	±0.07

11 氧化亚铁的测定

11.1 方法原理

试样用氢氟酸-硫酸快速分解，加入饱和硼酸溶液消除剩余氟离子的影响，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定。

11.2 试剂

- 11.2.1 氢氟酸：密度为 1.14 g/cm³。
- 11.2.2 硫酸溶液：体积分数为 50%。
- 11.2.3 硫酸-磷酸混合溶液：量取硫酸 150 mL 缓慢注入已盛有 700 mL 水的 1 000 mL 烧杯中，再加磷酸 150 mL，混匀，备用。
- 11.2.4 硼酸饱和溶液：称取 25 g 硼酸溶于 100 mL 热水中，冷却后取清液使用。
- 11.2.5 二苯胺磺酸钠指示剂：0.5%。
- 11.2.6 重铬酸钾标准溶液（7.1.2.7）。

11.3 分析步骤

称取不烘试样约0.1 g，精确至0.000 1 g，置于铂坩埚中，用水润湿，加氢氟酸（11.2.1）5 mL和已加热至近沸的硫酸（11.2.2）10 mL，盖上坩埚盖，加热煮沸15 min，将坩埚迅速移入预先盛有200 mL含有硼酸饱和溶液（11.2.4）25 mL的新煮沸并冷却至室温的蒸馏水中，加硫磷混合酸（11.2.3）15 mL，二苯胺磺酸钠指示剂（11.2.5）1滴~2滴，用重铬酸钾标准溶液（11.2.6）滴定至溶液呈现稳定的紫色即为终点。

11.4 分析结果的计算

氧化亚铁的含量以质量分数w(FeO)计，按公式（12）计算：

$$w(\text{FeO}) = \frac{MV_7 \times 0.4311}{m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (12)$$

式中：  
M——重铬酸钾标准溶液的摩尔浓度的数值，单位为摩尔每升（mol/L）；  
V<sub>7</sub>——滴定消耗重铬酸钾标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）。  
m<sub>0</sub>——试样的质量的数值，单位为克（g）；  
计算结果表示到小数点后两位。

11.5 允许误差

允许误差按表7的规定。

表7 氧化亚铁测定允许误差

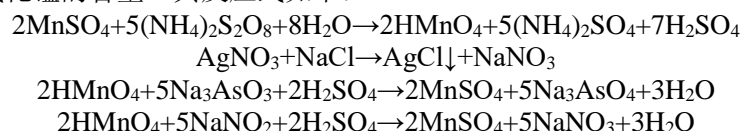
含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
>10.00~20.00	±0.10	±0.15
>20.00~30.00	±0.20	±0.25

## 12 氧化锰的测定

### 12.1 亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液滴定法

#### 12.1.1 方法原理

试样在硫酸、磷酸介质中，以硝酸银为触媒剂，加过硫酸铵将锰氧化为七价，在室温下，加氯化钠使银沉淀，用亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液滴定，使锰还原成二价，当溶液红色消失即为终点，由标准溶液消耗的量，求得氧化锰的含量。其反应式如下：



#### 12.1.2 试剂

- 12.1.2.1 四硼酸钠-碳酸钠混合熔剂（5.2.3）。
- 12.1.2.2 金属锰：高纯试剂。
- 12.1.2.3 过硫酸铵。
- 12.1.2.4 亚砷酸钠：有毒，使用时应做好身体防护。
- 12.1.2.5 亚硝酸钠。
- 12.1.2.6 硫酸：体积分数为10%、20%、40%、50%。
- 12.1.2.7 磷酸：体积分数为50%。
- 12.1.2.8 硝酸银：1%。
- 12.1.2.9 氢氧化钠：15%。
- 12.1.2.10 碳酸钠：10%。
- 12.1.2.11 氯化钠：1%。
- 12.1.2.12 锰标准溶液：0.4 mg/mL。

准确称取金属锰（12.1.2.2）0.400 0 g于250 mL烧杯中，加硫酸（体积分数为20%）20 mL，低温加热溶解，取下冷却，移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。1 mL此溶液含锰0.4 mg。

#### 12.1.2.13 亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液：0.05 mol/L。

称取亚砷酸钠（12.1.2.4）3.2 g于已盛有氢氧化钠（12.1.2.9）15 mL的烧杯中，搅拌溶解，加水至约200 mL，加酚酞指示剂（12.1.2.14），用硫酸（体积分数为50%）中和，再用碳酸钠（12.1.2.10）调节溶液呈微碱性（pH约为6~7），加亚硝酸钠（12.1.2.5）1.7 g，移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

标定：

用移液管移取锰标准溶液（12.1.2.12）25 mL于500 mL锥形瓶中，加硫酸（体积分数为40%）10 mL，加磷酸（12.1.2.7）10 mL，加水稀释至100 mL左右，加硝酸银（12.1.2.8）5 mL，过硫酸铵（12.1.2.3）3 g，加热至溶液冒大气泡1 min~2 min，取下，冷却至室温后，加入氯化钠（12.1.2.11）5 mL，充分摇动，立即用亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液滴定至粉红色消失呈现乳白色为终点。并在相同条件下做空白试验。

亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液对锰的滴定度按公式（13）计算：

$$T_{\text{Mn}} = \frac{m_5}{V_{12}} \dots\dots\dots (13)$$

式中：

$T_{\text{Mn}}$ ——亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液对锰的滴定度，单位为克每毫升（g/mL）；

$m_5$ ——所取锰的质量的数值，单位为克（g）；

$V_{12}$ ——滴定时消耗亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液的体积的数值（已减空白），单位为毫升（mL）。

#### 12.1.2.14 酚酞指示剂（0.5%乙醇溶液）：称取0.5 g酚酞，用95%乙醇溶解，并稀释至100 mL。

#### 12.1.3 分析步骤

称取不烘试样约0.2 g，精确至0.000 1 g，置于已盛有混合熔剂（12.1.2.1）2 g的铂坩埚中，混匀，再覆盖混合熔剂（12.1.2.1）1 g，将其放入高温炉中，由低温升至950℃~1 000℃熔融1 h，取出，冷却，



放入已盛有近沸硫酸（体积分数为10%）100 mL的烧杯中，加热浸取，用水洗出坩埚，稍冷，加磷酸溶液（12.1.2.7）10 mL，加入硝酸银（12.1.2.8）5 mL，过硫酸铵（12.1.2.3）3 g，加热至溶液冒大气泡1 min~2 min，取下，冷却至室温后，加入氯化钠（12.1.2.11）5 mL，充分摇动，立即用亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液（12.1.2.13）滴定至粉红色消失呈现乳白色为终点。并在相同条件下做空白试验。

#### 12.1.4 分析结果的计算

氧化锰的含量以质量分数 $w(\text{MnO})$ 计，按公式（14）计算：

$$w(\text{MnO}) = \frac{T_{\text{Mn}}(V_{14}-V_{13})}{m_0} \times 1.2912 \times 100\% \quad (14)$$

式中：

$T_{\text{Mn}}$ ——亚砷酸钠-硝酸钠标准溶液对锰的滴定度，单位为克每毫升（g/mL）；

$V_{14}$ ——滴定时消耗亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V_{13}$ ——滴定时空白溶液消耗亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$m_0$ ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

1.2912——金属锰换算为氧化锰的系数。

计算结果表示到小数点后两位。

### 12.2 高碘酸钾氧化分光光度法

#### 12.2.1 方法原理

试样在硫酸、磷酸介质中，在加热条件下，用高碘酸钾将二价锰离子氧化为七价锰离子，于分光光度计波长530 nm处测量吸光度，以标准曲线法求出氧化锰含量。

#### 12.2.2 试剂

12.2.2.1 四硼酸钠-碳酸钠混合熔剂（5.2.3）。

12.2.2.2 高碘酸钾。

12.2.2.3 硫酸：体积分数为10%。

12.2.2.4 磷酸：密度为1.71 g/cm<sup>3</sup>。

12.2.2.5 硝酸：体积分数为50%。

12.2.2.6 锰标准溶液：0.04 mg/mL。

用移液管移取锰标准溶液（12.1.2.12）25 mL于250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，备用。1 mL此溶液含锰0.04 mg。

#### 12.2.3 仪器

分光光度计。

#### 12.2.4 分析方法

##### 12.2.4.1 工作曲线的绘制

用微量滴定管依次加入锰标准溶液（12.2.2.6）0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL于一组150 mL烧杯中，加硝酸（12.2.2.5）20 mL，磷酸（12.2.2.4）5 mL，用水稀释至约75 mL，加热至近沸，加入高碘酸钾（12.2.2.2）0.5 g，充分搅拌溶液，加热至沸并保持3 min~5 min，取下烧杯，冷却至室温，分别移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，用水作参比，在分光光度计上于波长530 nm处，用1 cm比色皿测其吸光度，减去空白试验的吸光度后，与相应的锰质量相对应，绘制工作曲线。

##### 12.2.4.2 试液的制备

称取不烘试样约0.2 g，精确到0.0001 g，放入已盛有3 g混合熔剂（12.2.2.1）的铂坩埚中，混匀，再覆盖混合熔剂（12.2.2.1）1 g，将其放入高温炉中，由低温升至950℃~1000℃熔融1 h，取出，冷却，放入已盛有近沸硫酸（12.2.2.3）100 mL的烧杯中，加热浸取，用水洗出坩埚，冷至室温，移入250 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

12.2.4.3 分析步骤

用移液管移取试液（12.2.4.2）50 mL（若MnO含量大于1.0%，则取25 mL溶液）于250 mL烧杯中，加硝酸（12.2.2.5）20 mL，磷酸（12.2.2.4）5 mL，加热至近沸，加入高碘酸钾（12.2.2.2）0.5 g，充分搅拌溶液，加热至沸并保持3 min~5 min，取下烧杯，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，用水作参比，在分光光度计上于波长530 nm处，用1 cm比色皿测量其吸光度，减去空白试验的吸光度后，于工作曲线上查出锰的质量。

12.2.5 分析结果的计算

氧化锰的含量以质量分数 $w(\text{MnO})$ 计，按公式（15）计算：

$$w(\text{MnO}) = \frac{m_6 V}{m_0 V'} \times 1.2912 \times 100\% \dots\dots\dots (15)$$

式中：

$m_6$ ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的锰的质量的数值，单位为克（g）；

$V$ ——试验溶液的总体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V'$ ——分取试液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$m_0$ ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

1.2912——金属锰换算为氧化锰的系数。

计算结果表示到小数点后两位。

12.3 允许误差

允许误差按表8的规定。

表8 氧化锰测定允许误差

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
≤1.00	±0.10	±0.15
>1.00~2.00	±0.15	±0.20
>2.00~3.00	±0.20	±0.25

13 水溶性氯化物的测定

13.1 方法原理

试样中氯化物溶于水，用离子色谱仪测定水溶液中氯离子含量。

13.2 试剂

13.2.1 碳酸钠：优级纯。

13.2.2 碳酸氢钠：优级纯。

13.2.3 淋洗贮备液：根据所用分析柱，用碳酸钠（13.2.1）和碳酸氢钠（13.2.2）用一定配比配制而成。

13.2.4 氯离子标准贮备液（1 000.0 μg/mL）：称取 1.648 5 g 氯化钠（优级纯，105 °C烘干 2 h）溶于去离子水，移入 1 000 mL 容量瓶中，加入 10.00mL 淋洗贮备液，用去离子水稀释到标线，贮存于高密度聚乙烯瓶中，4 °C冷藏存放。

13.2.5 标准使用液（氯离子浓度为 100.0 μg/mL）：从氯离子标准贮备液（13.2.4）中移取 50.00 mL 于 500 mL 容量瓶中，加入适量的淋洗贮备液（13.2.3），用去离子水稀释到标线，摇匀。

13.2.6 淋洗使用液：根据所用分析柱，对淋洗贮备液进行稀释，待用。

13.3 仪器

离子色谱仪，由下列部件组成：

- 淋洗液泵：泵接触水的部件应为非金属材料，这样不会对分析柱造成金属污染。
- 分析柱：能辨认待测阴离子。
- 抑制器：电解膜抑制器。
- 电导检测器：可进行温度补偿和自动调整量程。
- 在线过滤器。
- 柱后 CO<sub>2</sub> 抑制器。
- 数据处理系统，色谱工作站，用于数据的记录、处理和存储等。
- 淋洗液贮存罐。
- 0.22 μm 微孔滤膜过滤器。

### 13.4 分析步骤

#### 13.4.1 工作曲线的绘制

用微量滴定管依次加入氯离子标准使用液（13.2.5）0.00 mL，0.10 mL，0.50 mL，1.00 mL，2.00 mL，5.00 mL，10.00 mL于100 mL容量瓶中，依据所用色谱柱型号加入适量的淋洗贮备液（13.2.3），用去离子水稀释到标线，摇匀，贮存于聚乙烯瓶中，配制成的氯离子标准工作溶液氯离子浓度为0.00 μg/mL、0.10 μg/mL、0.50 μg/mL、1.00 μg/mL、2.00 μg/mL、5.00 μg/mL、10.00 μg/mL。按照仪器使用说明书调试准备仪器，平衡系统至基线平稳。按照操作规程规定的色谱条件选择其余工作条件。分析氯离子标准工作溶液，按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪，记录峰面积（或峰高）。以离子的质量浓度（mg/L）为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制标准曲线。

#### 13.4.2 试液制备

称取试样约1.0 g，精确至0.000 1 g，置于100 mL烧杯中加入40 mL去离子水，置于加热板上煮沸30 min，冷却，将试液转入100 mL容量瓶中，加入一定量的淋洗贮备液（13.2.3），用去离子水稀释到标线，摇匀备用，并随同试样制备空白溶液。

#### 13.4.3 测定

在与分析标准工作溶液相同的测试条件下，对空白溶液和样品试液用0.22 μm微孔滤膜过滤器过滤后进行分析测定。根据被测阴离子的峰高或峰面积由相应的标准工作曲线确定氯离子质量浓度。

### 13.5 分析结果的计算

水溶性氯化物的质量分数 $w(\text{Cl})$ 按公式（16）计算：

$$w(\text{Cl}) = \frac{(C_1 - C_0) V}{m_0 \times 10^6} \times 100\% \quad (16)$$

式中：

$C_1$ ——试样溶液中自工作曲线上查得的氯离子的浓度的数值，单位为微克每毫升（μg/mL）；

$C_0$ ——空白溶液中自工作曲线上查得的氯离子的浓度的数值，单位为微克每毫升（μg/mL）；

$V$ ——试验溶液的总体的数值，单位为毫升（mL）；

$m_0$ ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

计算结果表示到小数点后四位。

### 13.6 允许误差

允许误差按表9的规定。

表9 氯测定允许误差

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
<0.001 0	±0.000 1	±0.000 2

%

>0.001 0	±0.000 2	±0.000 3
----------	----------	----------

14 游离二氧化硅的测定

14.1 方法原理

试样中的硅酸盐及金属氧化物能溶于加热到 245℃~250℃的焦磷酸中，游离二氧化硅几乎不溶，而实现分离。然后称量分离出的游离二氧化硅，计算其含量。

14.2 试剂

- 14.2.1 磷酸：密度为 1.71 g/cm<sup>3</sup>。
- 14.2.2 硝酸：密度为 1.42 g/cm<sup>3</sup>。
- 14.2.3 焦磷酸：将 85%（W/W）的磷酸加热到沸腾，至 250℃不冒泡为止，放冷，贮存于试剂瓶中。
- 14.2.4 氢氟酸：40%。
- 14.2.5 硝酸铵。
- 14.2.6 盐酸溶液：0.1 mol/L。
- 14.2.7 硫酸溶液：9 mol/L

14.3 分析步骤

准确称取 0.100 0g~0.120 0 g样品于25mL 锥形瓶中，加入15mL 焦磷酸（14.2.3）及10 mg硝酸铵（14.2.5），搅拌，使样品全部湿润。将锥形瓶放在可调电炉上，迅速加热到245℃~250℃，同时用带有温度计的玻璃棒不断搅拌，保持15 min。取下锥形瓶，在室温下冷却至60℃，加50℃~80℃的蒸馏水约40 mL，一边加蒸馏水一边搅拌使焦磷酸盐完全溶解。将锥形瓶中内容物小心转移入烧杯，并用热蒸馏水冲洗温度计、玻璃棒和锥形瓶，洗液倒入烧杯中，加蒸馏水至150mL~200mL。用慢速定量滤纸趁热过滤，用盐酸溶液（14.2.6）洗涤烧杯，并移入漏斗中，将滤纸上的沉渣冲洗3~5次，再用热蒸馏水洗至无磷酸为止。上述过程应在当天完成。将有沉渣的滤纸折叠数次，放入已在900℃烧至恒量的光滑瓷坩埚中，在电炉上干燥、灰化，然后放入高温电炉内，逐步升温至900℃灼烧30 min，取出，室温下稍冷后，放入干燥器中冷却15 min，重复灼烧至恒重。并在相同条件下做空白试验。

若试样中含有焦磷酸难溶物质（如碳化硅、绿柱石、电气石、黄玉等），灼烧至恒重的沉渣需用硫酸、氢氟酸处理后再次灼烧至恒重。方法如下：将带有沉渣的滤纸放入铂坩埚内，灼烧至恒重。然后加入数滴硫酸溶液（14.2.7），使沉渣全部湿润。置于通风柜内，加入5 mL~10 mL氢氟酸（14.2.4），稍加热，使沉渣中游离二氧化硅溶解，继续加热至不冒白烟为止（要防止沸腾）。再次于900℃下灼烧至恒重。

14.4 分析结果的计算

若试样中不含焦磷酸难溶物质，游离二氧化硅的含量以质量分数 $w(\text{SiO}_{2\text{F}})$ 计，按公式（17）计算：

$$w(\text{SiO}_{2\text{F}}) = \frac{m_8 - m_7}{m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (17)$$

式中：

- $m_8$ ——灼烧至恒重的瓷坩埚和沉渣的质量的数值，单位为克（g）；
- $m_7$ ——灼烧至恒重的瓷坩埚的质量的数值，单位为克（g）；
- $m_0$ ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

若试样中含有焦磷酸难溶物质，游离二氧化硅的含量以质量分数 $w(\text{SiO}_{2\text{F}})$ 计，按公式（18）计算：

$$w(\text{SiO}_{2\text{F}}) = \frac{m_9 - m_{10}}{m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (18)$$

式中：

- $m_{10}$ ——用硫酸、氢氟酸处理后再次灼烧至恒重的瓷坩埚和沉渣的质量的数值，单位为克（g）；
- $m_9$ ——第一次灼烧至恒重的瓷坩埚和沉渣的质量的数值，单位为克（g）；
- $m_0$ ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

计算结果表示到小数点后两位。

14.5 允许误差

允许误差按表10的规定。

表10 游离二氧化硅测定允许误差

含量范围	允许误差		%
	同一试验室	不同试验室	
>0.01~0.25	±0.04	±0.06	
>0.25~1.00	±0.08	±0.10	
>1.00	±0.10	±0.12	

15 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- a) 试样名称；
- b) 所使用的标准（本文件编号）；
- c) 所使用的方法；
- d) 分析结果；
- e) 观察到的异常现象；
- f) 试验人员；
- g) 试验日期。

\_\_\_\_\_