



中华人民共和国国家标准

GB/T 27974—2011

建材用粉煤灰及煤矸石化学分析方法

Methods for chemical analysis of fly ash and coal gangue as building material

2011-12-30 发布

2012-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 试验的基本要求	1
4 试剂和材料	2
5 仪器与设备	10
6 试样的制备	12
7 含水量的测定——烘干法	12
8 烧失量的测定——灼烧差减法	12
9 二氧化硅的测定——氟硅酸钾容量法	13
10 三氧化二铁的测定——EDTA 直接滴定法	14
11 三氧化二铝的测定——铅盐回滴—氟化铵置换法(基准法)	14
12 硫酸铜返滴定法(代用法)	15
13 二氧化钛的测定——二安替比林甲烷分光光度法	16
14 氧化钙的测定——EDTA 滴定法	16
15 氧化镁的测定——EDTA 滴定差减法	17
16 一氧化锰的测定——高碘酸钾氧化比色法	18
17 三氧化硫的测定——艾士卡法(基准法)	19
18 三氧化硫的测定——库仑滴定法(代用法)	19
19 氧化钾和氧化钠的测定——火焰光度法	20
20 游离氧化钙的测定——乙二醇法	21
21 重复性限和再现性限	21

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国水泥标准化技术委员会(SAC/TC 184)归口。

本标准负责起草单位:中国建筑材料科学研究总院、河南民安新型材料有限公司、中国建筑材料检验认证中心。

本标准参加起草单位:北京中科建自动化设备有限公司。

本标准主要起草人:刘文长、崔健、刘胜、戴平、于克孝、王文茹、王瑞海、倪竹君、司政凯。

建材用粉煤灰及煤矸石化学分析方法

1 范围

本标准规定了建材用粉煤灰及煤矸石化学分析方法。

本标准适用于建材用粉煤灰及煤矸石和指定采用本标准的其他材料。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 12573 水泥取样方法

3 试验的基本要求

3.1 试验次数与要求

每项试验次数为两次,用两次试验结果的平均值表示测定结果。

在进行化学分析时,除另有说明外,必须同时进行烧失量的测定;其他各项测定应同时进行空白试验,并对测定结果加以校正。

3.2 质量、体积、滴定度和结果的表示

用克(g)表示质量,精确至 0.000 1 g。滴定管体积用毫升(mL)表示,精确至 0.05 mL。滴定度单位用毫克每毫升(mg/mL)表示。

标准滴定溶液的滴定度和体积比经修约后保留有效数字四位。

除另有说明外,各项分析结果均以质量分数计。各项分析结果以%表示至小数后二位。

3.3 空白试验

使用相同量的试剂,不加入试样,按照相同的测定步骤进行试验,对得到的测定结果进行校正。

3.4 灼烧

将滤纸和沉淀放入预先已灼烧并恒量的坩埚中,为避免产生火焰,在氧化性气氛中缓慢干燥、灰化,灰化至无黑色炭颗粒后,放入高温炉(5.7)中,在规定的温度下灼烧。在干燥器(5.5)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 检查氯 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(4.28),观察试管中溶液是否浑浊。如果浑浊,继续洗涤并定期检查,直至用硝酸银检验不再浑浊为止。

4 试剂和材料

除另有说明外,所用试剂应不低于分析纯。所用水应符合 GB/T 6682 中规定的三级水要求。

本标准所列市售浓液体试剂的密度指 20 °C 的密度(ρ),单位为克每立方厘米(g/cm³)。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 盐酸(HCl)

ρ 为 1.18 g/cm³~1.19 g/cm³,质量分数 36%~38%。

4.2 氢氟酸(HF)

ρ 为 1.15 g/cm³~1.18 g/cm³,质量分数 40%。

4.3 硝酸(HNO₃)

ρ 为 1.39 g/cm³~1.41 g/cm³,质量分数 65%~68%。

4.4 硫酸(H₂SO₄)

ρ 为 1.84 g/cm³,质量分数 95%~98%。

4.5 冰乙酸(CH₃COOH)

ρ 为 1.05 g/cm³,质量分数 99.8%。

4.6 磷酸(H₃PO₄)

ρ 为 1.68 g/cm³,质量分数 85%。

4.7 氨水(NH₃·H₂O)

ρ 为 0.90 g/cm³~0.91 g/cm³,质量分数 25%~28%。

4.8 三乙醇胺[N(CH₂CH₂OH)₃]

ρ 为 1.12 g/cm³,质量分数 99%。

4.9 乙醇或无水乙醇(C₂H₅OH)

乙醇的体积分数 95%,无水乙醇的体积分数不低于 99.5%。

4.10 乙二醇(HOCH₂CH₂OH)

体积分数 99%。

4.11 盐酸溶液

4.11.1 盐酸(1+1)

1 份体积的浓盐酸与 1 份体积的水相混合均匀。

4.11.2 盐酸(1+2)

1 份体积的浓盐酸与 2 份体积的水相混合均匀。

4.11.3 盐酸(1+5)

1 份体积的浓盐酸与 5 份体积的水相混合均匀。

4.12 硝酸溶液

4.12.1 硝酸(1+2)

1 份体积的浓硝酸与 2 份体积的水相混合均匀。

4.12.2 硝酸(1+9)

1 份体积的浓硝酸与 9 份体积的水相混合均匀。

4.12.3 硝酸(1+100)

1 份体积的浓硝酸与 100 份体积的水相混合均匀。

4.13 硫酸溶液

4.13.1 硫酸(1+1)

1 份体积的浓硫酸慢慢注入 1 份体积的水中并不断搅拌混合均匀。

4.13.2 硫酸(1+2)

1 份体积的浓硫酸慢慢注入 2 份体积的水中并不断搅拌混合均匀。

4.13.3 硫酸(1+4)

1 份体积的浓硫酸慢慢注入 4 份体积的水中并不断搅拌混合均匀。

4.13.4 硫酸(1+9)

1 份体积的浓硫酸慢慢注入 9 份体积的水中并不断搅拌混合均匀。

4.13.5 硫酸(5+95)

5 份体积的浓硫酸慢慢注入 95 份体积的水中并不断搅拌混合均匀。

4.14 磷酸(1+1)

1 份体积的浓磷酸与 1 份体积的水相混合均匀。

4.15 氨水(1+1)

1 份体积的浓氨水与 1 份体积的水相混合均匀。

4.16 三乙醇胺(1+2)

1 份体积的三乙醇胺与 1 份体积的水相混合均匀。

4.17 氢氧化钠(NaOH)

固体颗粒,密封保存。

4.18 无水碳酸钠(Na_2CO_3)

将无水碳酸钠(Na_2CO_3)用玛瑙研钵研细至粉末状保存。

4.19 焦硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$)

将市售的焦硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$)在瓷蒸发皿中加热熔化,加热至无泡沫发生,冷却并压碎熔融物,贮存于密封瓶中。

4.20 碳酸钠-硼砂混合溶剂(2+1)

将2份质量的无水碳酸钠(Na_2CO_3)与1份质量的无水硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)混匀研细,贮存于密封瓶中。

4.21 艾士卡试剂

将2份质量的轻质氧化镁(MgO)与1份质量的无水碳酸钠(Na_2CO_3)混匀并研细至粒度小于0.2 mm后,贮存于密封瓶中。

4.22 高碘酸钾(KIO_4)

固体研细,密闭保存。

4.23 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)

固体研细,密闭保存。

4.24 五氧化二钒(V_2O_5)

粉末状固体,密闭保存。

4.25 氢氧化钠溶液(10 g/L)

将10 g 氢氧化钠(NaOH)溶于水中,加水稀释至1 L。贮存于塑料瓶中。

4.26 氢氧化钾溶液(200 g/L)

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

4.27 氯化钡溶液(100 g/L)

将100 g 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,加水稀释至1 L。

4.28 硝酸银溶液(5 g/L)

将0.5 g 硝酸银(AgNO_3)溶于水中,加入1 mL 硝酸,加水稀释至100 mL,贮存于棕色瓶中。

4.29 二安替比林甲烷溶液(30 g/L 盐酸溶液)

将6 g 二安替比林甲烷($\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$)溶于200 mL 盐酸(1+11)中,必要时过滤后使用。

4.30 碳酸铵溶液(100 g/L)

将 10 g 碳酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ 溶解于 100 mL 水中。用时现配。

4.31 pH4.3 的缓冲溶液

将 42.3 g 无水乙酸钠(CH_3COONa)溶于水中,加入 80 mL 冰乙酸(CH_3COOH),加水稀释至 1 L。

4.32 pH6 的缓冲溶液

将 200 g 无水乙酸钠(CH_3COONa)溶于水中,加入 20 mL 冰乙酸(CH_3COOH),加水稀释至 1 L。

4.33 pH10 的缓冲溶液

将 67.5 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于水中,加入 570 mL 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),加水稀释至 1 L。

4.34 酒石酸钾钠溶液(100 g/L)

将 10 g 酒石酸钾钠($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,加水稀释至 100 mL。

4.35 氯化钾(KCl)

颗粒粗大时,应研细后使用。

4.36 氯化钾溶液(50 g/L)

将 50 g 氯化钾(KCl)溶于水中,加水稀释至 1 L。

4.37 氯化钾-乙醇溶液(50 g/L)

将 5 g 氯化钾(KCl)溶于 50 mL 水后,加入 50 mL 乙醇(4.9),混匀。

4.38 氟化钾溶液(150 g/L)

将 150 g 氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)放入塑料杯中,加水溶解后,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

4.39 氟化钾溶液(20 g/L)

将 20 g 氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

4.40 电解液

将 6 g 碘化钾(KI)和 6 g 溴化钾(KBr)溶于 100 mL 水中,加入 10 mL 冰乙酸(CH_3COOH),加水稀释至 300 mL。

4.41 氢氧化钠-无水乙醇溶液(0.1 mol/L)

将 0.4 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 100 mL 无水乙醇(4.9)中。

4.42 乙二醇-无水乙醇溶液(2+1)

将 1 000 mL 乙二醇(4.10)与 500 mL 无水乙醇(4.9)混合,加入 0.5 g 酚酞,混匀。用氢氧化钠-无水乙醇溶液(4.41)中和至微红色。贮存于干燥密封的容器中,防止吸潮。

4.43 氟化铵溶液(100 g/L)

称取 100 g 氟化铵($\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)放入塑料烧杯中,加入 200 mL 水溶解后,用水稀释至 1 L。

4.44 苦杏仁酸溶液(100 g/L)

将 100 g 苦杏仁酸(苯羟乙酸)[$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$]溶于 1 L 热水中,并用氨水(1+1)调节 pH 值约为 4(用精密 pH 试纸检验)。

4.45 抗坏血酸溶液(50 g/L)

将 5 g 抗坏血酸(V.C)溶于 100 mL 水中,必要时过滤后使用。用时现配。

4.46 二氧化钛(TiO_2)标准溶液工作曲线的绘制

4.46.1 标准溶液的配制

称取 0.100 0 g 已于 950 °C 灼烧过 60 min 的二氧化钛(TiO_2 ,光谱纯),精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中,加入 2 g 焦硫酸钾(4.19),在 500 °C~600 °C 下熔融至透明。冷却后,熔块用硫酸(1+9)浸出,加热至 50 °C~60 °C 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 0.1 mg 二氧化钛。

吸取 100.00 mL 上述标准溶液放入 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 0.02 mg 二氧化钛。

4.46.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.02 mg 二氧化钛的标准溶液 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL、15.00 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(4.45)、5 mL 乙醇(4.9)、20 mL 二安替比林甲烷溶液(4.29),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,于波长 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。

4.47 氧化钾(K_2O)、氧化钠(Na_2O)标准溶液工作曲线的绘制

4.47.1 氧化钾、氧化钠标准溶液的配制

称取 1.583 g 已于 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的氯化钾(KCl,基准试剂或光谱纯)及 1.886 g 已于 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的氯化钠(NaCl ,基准试剂或光谱纯),精确至 0.000 1 g,置于烧杯中,加水完全溶解后,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。此标准溶液每毫升含 1 mg 氧化钾及 1 mg 氧化钠。

吸取 50.00 mL 上述标准溶液放入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升含 0.05 mg 氧化钾和 0.05 mg 氧化钠。

4.47.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 1 mg 氧化钾及 1 mg 氧化钠的标准溶液 0.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL,分别放入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。贮存于塑料瓶中。将火焰光度计调节至最佳工作状态,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。

4.48 一氧化锰(MnO)标准溶液工作曲线的绘制

4.48.1 无水硫酸锰(MnSO_4)

取一定量硫酸锰(MnSO_4 ,光谱纯)或含水硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)置于称量瓶中,在 250 °C 温度

下烘干至恒量,所获得的产物为无水硫酸锰(MnSO_4)。

4.48.2 标准溶液的配制

称取 0.106 4 g 无水硫酸锰(MnSO_4),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,加水溶解后,加入约 1 mL 硫酸(1+1),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 0.05 mg 一氧化锰。

4.48.3 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.05 mg 一氧化锰的标准溶液 0.00 mL、2.00 mL、6.00 mL、10.00 mL、14.00 mL、20.00 mL 分别放入 50 mL 烧杯中,加入 5 mL 磷酸(1+1)及 10 mL 硫酸(1+1),加水稀释至约 50 mL,加入约 1 g 高碘酸钾(4.22),加热煮沸 15 min 至溶液达到最大颜色深度,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。使用分光光度计,10 mm 比色皿,以水作参比,于波长 530 nm 处测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的一氧化锰含量的函数,绘制工作曲线。

4.49 碳酸钙标准溶液 [$c(\text{CaCO}_3) = 0.024 \text{ mol/L}$]

称取 0.6 g (m_1) 已于 105 °C ~ 110 °C 烘过 2 h 的碳酸钙(CaCO_3 , 基准试剂),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,沿杯口慢慢加入 10 mL 盐酸(1+1),至碳酸钙全部溶解,加热煮沸 2 min ~ 3 min。将溶液冷却至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

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

4.50.1 EDTA 标准滴定溶液的配制

称取约 5.6 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 置于烧杯中,加入约 200 mL 水,加热溶解,过滤,加水稀释至 1 L,摇匀。

4.50.2 EDTA 标准滴定溶液浓度的标定

吸取 25.00 mL 碳酸钙标准溶液(4.49)放入 400 mL 烧杯中,加水稀释至约 200 mL,加入适量的 CMP 混合指示剂(4.55),在搅拌下加入氢氧化钾溶液(4.26)至出现绿色荧光后再过量 2 mL ~ 3 mL,用 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:

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

式中:

$c(\text{EDTA})$ ——EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——按(4.49)配制碳酸钙标准溶液的碳酸钙的质量,单位为克(g);

25——吸取溶液的体积,单位为毫升(mL);

250——溶液的总体积,单位为毫升(mL);

100.09—— CaCO_3 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

4.50.3 EDTA 标准滴定溶液对各氧化物的滴定度的计算

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)、式(3)、式(4)、式(5)计算:

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = c(\text{EDTA}) \times 79.84 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = c(\text{EDTA}) \times 50.98 \quad \dots\dots\dots (3)$$

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

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

式中:

$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

T_{CaO} ——EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

T_{MgO} ——EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

$c(\text{EDTA})$ ——EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

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

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

56.08 ——CaO 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

40.31 ——MgO 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

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

4.51.1 硫酸铜标准滴定溶液的配制

称取约 3.7 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于约 200 mL 水,加入 4~5 滴硫酸(1+1),加水稀释至 1 L,摇匀。

4.51.2 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 EDTA 标准滴定溶液(4.50)于 400 mL 烧杯中,加水稀释至约 150 mL,加入 15 mL pH 值为 4.3 的缓冲溶液(4.31),加热至沸,取下稍冷,加入 5~6 滴 PAN 指示剂溶液(4.59),用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:

$$K_1 = \frac{V_2}{V_3} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

K_1 ——EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比;

V_2 ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

4.52 乙酸铅标准滴定溶液 [$c(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 0.015 \text{ mol/L}$]

4.52.1 乙酸铅标准滴定溶液的配制

称取 5.7 g 乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 置于 400 mL 烧杯中,溶于约 250 mL 水,加入 5 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 L,摇匀,放置过夜后标定。

4.52.2 EDTA 标准滴定溶液与乙酸铅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 EDTA 标准滴定溶液(4.50)于 300 mL 烧杯中,用水稀释至约 150 mL,加入 10 mL pH 值为 6 的缓冲溶液(4.32)及 7~8 滴二甲酚橙指示剂溶液(4.62),以乙酸铅标准滴定溶液滴定至红色。

EDTA 标准滴定溶液与乙酸铅标准滴定溶液的体积比按式(7)计算:

$$K_2 = \frac{V_4}{V_5} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

K_2 ——每毫升乙酸铅标准滴定溶液相当于 EDTA 标准滴定溶液的毫升数;

V_4 ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_5 ——滴定时消耗乙酸铅标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

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

4.53.1 氢氧化钠标准滴定溶液的配制

称取 30 g 氢氧化钠(NaOH)溶于水后,加水稀释至 5 L,充分摇匀,贮存于塑料瓶或带胶塞(装有钠石灰干燥管)的硬质玻璃瓶内。

4.53.2 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($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$,基准试剂),精确至 0.000 1 g,置于 400 mL 烧杯中,加入约 200 mL 预先新煮沸过并冷却后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 6~7 滴酚酞指示剂溶液(4.57),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(8)计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m_2 \times 1\,000}{V_6 \times 204.2} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

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

V_6 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_2 ——称取苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g);

204.2——苯二甲酸氢钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

4.53.3 氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度的计算

氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度按式(9)计算:

$$T_{\text{SiO}_2} = c(\text{NaOH}) \times 15.02 \dots\dots\dots (9)$$

式中:

T_{SiO_2} ——氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

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

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

4.54 苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液 [$c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$]

4.54.1 苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液的配制

称取 12.2 g 已在干燥器(5.5)中干燥 24 h 后的苯甲酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)溶于 1 000 mL 无水乙醇(4.9)中,贮存在带胶塞(装有硅胶干燥管)的玻璃瓶内。

4.54.2 苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液对氧化钙滴定度的标定

取一定量碳酸钙(CaCO_3 ,基准试剂)置于铂(或瓷)坩埚中,在 950 °C 下灼烧至恒量,从中称取 0.04 g 氧化钙(m_3),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 干燥的锥形瓶中,加入 30 mL 乙二醇-无水乙醇溶液(4.42),放入一根搅拌子,装上回流冷凝管,置于游离氧化钙测定仪(5.15)上,打开电源开关,以适当

的速度搅拌溶液,同时升温并加热煮沸,当冷凝下的乙醇开始连续滴下时,继续在搅拌下微沸 4 min 后,取下锥形瓶,立即用苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液滴定至微红色消失。

苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液对氧化钙的滴定度按式(10)计算:

$$T_{\text{CaO}} = \frac{m_3 \times 1\,000}{V_7} \dots\dots\dots (10)$$

式中:

T_{CaO} ——苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液对氧化钙的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_7 ——滴定时消耗苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液的总体积,单位为毫升(mL);

m_3 ——称取氧化钙的质量,单位为克(g)。

4.55 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 °C~110 °C 烘干过的硝酸钾(KNO₃)混合研细,保存在磨口瓶中。

4.56 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(简称 K-B 混合指示剂)

称取 1.000 g 酸性铬蓝 K、2.500 g 萘酚绿 B 与 50 g 已在 105 °C~110 °C 烘干过的硝酸钾(KNO₃)混合研细,保存在磨口瓶中。

滴定终点颜色不正确时,可调节酸性铬蓝 K 与萘酚绿 B 的配制比例,并通过国家标准样品/标准物质进行对比确认。

4.57 酚酞指示剂溶液(10 g/L)

将 1 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇(4.9)中。

4.58 磺基水杨酸钠指示剂溶液(100 g/L)

将 10 g 磺基水杨酸钠(C₇H₅O₆SNa·2H₂O)溶于水中,加水稀释至 100 mL。

4.59 1-(2-吡啶偶氮)-2 萘酚指示剂溶液(简称 PAN 指示剂溶液)(2 g/L)

将 0.2 g 1-(2-吡啶偶氮)-2 萘酚溶于 100 mL 乙醇(4.9)中。

4.60 甲基红指示剂溶液(2 g/L)

将 0.2 g 甲基红溶于 100 mL 乙醇(4.9)中。

4.61 硝酸银溶液(5 g/L)

将 5 g 硝酸银(AgNO₃)溶于水中,加水稀释至 1 L。

4.62 半二甲酚橙指示剂溶液(5 g/L)

将 0.5 g 半二甲酚橙溶于 100 mL 水中。

5 仪器与设备

5.1 天平

精确至 0.000 1 g。

5.2 铂、银、瓷坩埚

带盖,容量 20 mL~50 mL。

5.3 铂皿

容量 50 mL~100 mL。

5.4 瓷蒸发皿

容量 100 mL~150 mL。

5.5 干燥器

内装变色硅胶。

5.6 干燥箱

可控制在 $(105\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 、 $(150\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 、 $(250\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 温度。

5.7 高温炉

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,可控制 $(700\pm 25)^{\circ}\text{C}$ 、 $(950\pm 25)^{\circ}\text{C}$ 温度。

5.8 滤纸

快速、中速、慢速三种型号的定量滤纸。

5.9 玻璃容量器皿

滴定管、容量瓶、移液管。

5.10 磁力搅拌器

带有塑料壳的搅拌子,具有调速和加热功能。

5.11 分光光度计

可在波长 400 nm~800 nm 范围内测定溶液的吸光度,带有 10 mm、20 mm 比色皿。

5.12 火焰光度计

可稳定地测定钾在波长 768 nm 处和钠在波长 589 nm 处的谱线强度。

5.13 库仑积分测硫仪

由管式高温炉、电解池、磁力搅拌器和库仑积分器组成。

5.14 瓷舟

长 70 mm~80 mm,能耐温 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

5.15 游离氧化钙测定仪

具有加热、搅拌、计时功能,并配有回流冷凝管。

6 试样的制备

6.1 含水量测定用试样制备

按 GB/T 12573 方法取样,样品应是具有代表性的均匀性样品。经过破碎后,采用四分法或缩分器将试样缩分至约 200 g,充分混匀,一分为二,装入两个试样瓶中,密封保存,试样标识,其中一个试样,供测定含水量用。另一个试样供化学分析试样制备用。

6.2 化学分析用试样制备

供化学分析试验所用试样,如因水份较大无法研磨时,需先在 105 °C ~ 110 °C 的温度下加热烘干。经研磨后,用磁铁吸去筛余物中金属铁,使其全部通过孔径为 80 μm 方孔筛,充分混匀,装入试样瓶中,再在 105 °C ~ 110 °C 的温度下加热烘干 2 h 以上,取出密封保存于干燥器中。

7 含水量的测定——烘干法

7.1 方法提要

试样在 105 °C ~ 110 °C 的温度下,水分经高温加热完全蒸发,然后在干燥器中冷却到室温,称量。

7.2 分析步骤

称取测定含水量的试样(6.1)10 g(m_4),精确至 0.000 1 g,放入已恒重的瓷蒸发皿(m_5)中,放至鼓风干燥箱中,在 105 °C ~ 110 °C 的温度下烘干 1 h,取出瓷蒸发皿置于干燥器(5.5)中,冷却至室温,称量。反复烘干,直至恒量(m_6)。

7.3 结果的计算与表示

含水量的质量百分数 w_{H_2O} 按式(11)计算:

$$w_{H_2O} = \frac{m_5 - m_6}{m_4} \times 100 \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

w_{H_2O} —— 含水量的质量分数, %;

m_4 —— 试料的质量,单位为克(g);

m_5 —— 烘干前试料和瓷蒸发皿的质量,单位为克(g);

m_6 —— 烘干后试料和瓷蒸发皿的质量,单位为克(g)。

8 烧失量的测定——灼烧差减法

8.1 方法提要

试样在 950 °C ± 25 °C 的高温炉中灼烧,去除二氧化碳和水分,同时将存在的易氧化的元素氧化。

8.2 分析步骤

称取化学分析用试样(6.2)约 1 g(m_7),精确至 0.000 1 g,放入已灼烧恒量的瓷坩埚(m_8)中,将盖斜置于坩埚上,放在高温炉(5.7)内,从低温开始逐渐升高温度,在 950 °C ± 25 °C 下灼烧 15 min ~ 20 min,取出坩埚置于干燥器(5.5)中,冷却至室温,称量。反复灼烧,直至恒量(m_9)。

8.3 结果的计算与表示

烧失量的质量分数 w_{LOI} 按式(12)计算:

$$w_{\text{LOI}} = \frac{m_8 - m_9}{m_7} \times 100 \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中:

w_{LOI} ——烧失量的质量分数, %;

m_7 ——试料的质量, 单位为克(g);

m_8 ——灼烧前试料和瓷坩埚的质量, 单位为克(g);

m_9 ——灼烧后试料和瓷坩埚的质量, 单位为克(g)。

9 二氧化硅的测定——氟硅酸钾容量法

9.1 方法提要

在有过量的氟、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, 加入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滴定。

9.2 系统溶液的制备

称取化学分析用试样(6.2)约 0.5 g(m_{10}), 精确至 0.000 1 g, 置于银坩埚中, 盖上盖子并留有缝隙, 放入高温炉中, 在 700 °C~750 °C 的高温下预烧 15 min~20 min, 取出, 放冷, 加入 6 g~7 g 氢氧化钠, 从低温升起, 在 700 °C~750 °C 的高温下熔融 30 min, 中间取出摇动 1 次。取出冷却, 将坩埚放入已盛有约 100 mL 沸水的 300 mL 烧杯中, 盖上表面皿, 在电炉上适当加热, 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 30 mL 盐酸, 再加入 2 mL~5 mL 硝酸, 用热盐酸(1+5)洗净坩埚和盖。将溶液加热至沸 2 min~3 min, 冷却后, 转移至 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液供测定二氧化硅(9.3)、三氧化二铁(10.2)、三氧化二铝(11.2 或 12.2)、氧化钙(14.2)、氧化镁(15.2)和二氧化钛(13.2)用。

9.3 分析步骤

从溶液(9.2)中吸取 50.00 mL 溶液, 放入 300 mL 塑料杯中, 然后加入 15 mL 硝酸, 搅拌, 冷却至 30 °C 以下。加入氯化钾(4.35), 仔细搅拌至饱和并有少量氯化钾析出, 然后再加入 2 g 氯化钾(4.35), 仔细搅拌并压碎大颗粒氯化钾, 使氯化钾完全饱和(此时搅拌, 溶液应该比较浑浊, 氯化钾颗粒呈悬浮状, 如氯化钾析出量不够, 应再补充加入, 使氯化钾的析出量约 2 g, 不宜过多), 加入 10 mL 氟化钾溶液(4.38), 搅拌, 在环境温度 30 °C 以下放置 15 min~20 min, 其间搅拌 1~2 次。用中速滤纸过滤, 先过滤溶液将固体氯化钾和沉淀留在杯底, 溶液滤完后用氯化钾溶液(4.36)洗涤塑料杯及沉淀, 洗涤过程中使固体氯化钾溶解, 洗涤液总量不超过 30 mL。将滤纸连同沉淀取下, 置于原塑料杯中, 沿杯壁加入 15 mL 30 °C 以下的氯化钾-乙醇溶液(4.37)及 1 mL 酚酞指示剂溶液(4.57), 将滤纸展开, 用氢氧化钠标准滴定溶液(4.53)中和未洗净的酸, 仔细搅动、挤压滤纸并随之擦洗杯壁直至溶液呈红色(过滤、洗涤、中和残余酸的操作应迅速, 以防止氟硅酸钾沉淀的水解)。向杯中加入 250 mL 沸水(煮沸后用氢氧化钠溶液中和至酚酞呈微红色的沸水), 用氢氧化钠标准滴定溶液(4.53)滴定至微红色(30 s 之内不褪色)。

9.4 结果的计算与表示

二氧化硅的质量分数 w_{SiO_2} 按式(13)计算:

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times V_8 \times 5}{m_{10} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

w_{SiO_2} ——二氧化硅的质量分数, %;

T_{SiO_2} ——氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_8 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

5 ——全部试样溶液与所分取溶液的体积比;

m_{10} ——9.2 中试料的质量, 单位为克(g)。

10 三氧化二铁的测定——EDTA 直接滴定法

10.1 方法提要

在 pH 值为 1.8~2.0、温度为 60 °C~70 °C 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。

10.2 分析步骤

从溶液(9.2)中吸取 25.00 mL 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 试纸或酸度计检验)。将溶液加热至 70 °C, 加入 10 滴磺基水杨酸钠指示剂溶液(4.58), 用 EDTA 标准滴定溶液(4.50)缓慢地滴定至亮黄色(终点时溶液温度应不低于 60 °C, 如终点前溶液温度降至近 60 °C 时, 须再加热至 65 °C~70 °C)。保留此溶液供测定三氧化二铝(11.2 或 12.2)用。

10.3 结果的计算与表示

三氧化二铁的质量分数 $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 按式(14)计算:

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times V_9 \times 10}{m_{10} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中:

$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铁的质量分数, %;

$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_9 ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

10 ——全部试样溶液与所分取溶液的体积比;

m_{10} ——9.2 中试料的质量, 单位为克(g)。

11 三氧化二铝的测定——铅盐回滴—氟化铵置换法(基准法)

11.1 方法提要

在 EDTA 存在下, 调整溶液 pH 值至 6.0, 煮沸使铝及其他金属离子和 EDTA 配位, 以半二甲酚橙为指示剂, 用铅盐溶液回滴过量的 EDTA, 再加入氟化铵, 煮沸置换铝-EDTA 配合物中的 EDTA, 用乙

酸铅标准滴定溶液滴定置换出来的 EDTA,测定出铝的含量。

11.2 分析步骤

在滴定三氧化二铁后的溶液(10.2)中,加入 10 mL 苦杏仁酸溶液(4.44),然后加入对铁、铝过量 10 mL~15 mL EDTA 标准滴定溶液,用氨水(1+1)调整溶液 pH 值至 4 左右(pH 试纸检验),然后将溶液加热至 70 °C~80 °C,再加入 10 mL pH 值为 6 的缓冲溶液(4.32),并加热煮沸 5 min~10 min。取下,冷至室温,加 7~8 滴半二甲酚橙指示剂溶液(4.62),用乙酸铅标准滴定溶液(4.52)滴定至由黄色至橙红色(不记读数)。然后立即向溶液中加入 10 mL 氟化铵溶液(4.43),并加热煮沸 1 min~2 min,取下,冷至室温,补加 2~3 滴半二甲酚橙指示剂溶液(4.62),用乙酸铅标准滴定溶液(4.52)滴定至由黄色至橙红色(记读数)。

11.3 结果的计算与表示

三氧化二铝的质量百分数 $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 按式(15)计算:

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times K_2 \times V_{10} \times 10}{m_{10} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (15)$$

式中:

$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——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毫克数, mg/mL;

K_2 ——每毫升乙酸铅标准滴定溶液相当于 EDTA 标准滴定溶液的毫升数;

V_{10} ——测定时消耗乙酸铅标准滴定溶液的体积,单位为毫升, mL;

10 ——全部试样溶液与所分取溶液的体积比;

m_{10} ——9.2 中试料的质量,单位为克(g)。

12 硫酸铜返滴定法(代用法)

12.1 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,控制溶液 pH 值在 3.8~4.0,以 PAN 为指示剂,用硫酸铜标准滴定溶液回滴过量的 EDTA。

12.2 分析步骤

往溶液(10.2)中测完铁的溶液中加入 EDTA 标准滴定溶液(4.50)至过量 10 mL~15 mL(对铝、钛含量而言),加水稀释至 150 mL~200 mL。将溶液加热至 70 °C~80 °C 后,加入数滴氨水(1+1)调节溶液 pH 值在 3.0~3.5 之间(用精密 pH 试纸检验),加入 15 mL pH 4.3 的缓冲溶液(4.31),加热煮沸并保持 1 min~2 min,取下加入 4~5 滴 PAN 指示剂溶液(4.59),用硫酸铜标准滴定溶液(4.51)滴定至亮紫色。

12.3 结果的计算与表示

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

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{11} - K_1 \times V_{12}) \times 10}{m_{10} \times 1\,000} \times 100 - 0.64w_{\text{TiO}_2} \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中:

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

w_{TiO_2} ——按第 13 章测得的二氧化钛的质量分数, %;

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{11} ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_{12} ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

K_1 ——EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比;

10 ——全部试样溶液与所分取溶液的体积比;

m_{10} ——9.2 中试料的质量, 单位为克(g);

0.64 ——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数。

13 二氧化钛的测定——二安替比林甲烷分光光度法

13.1 方法提要

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

13.2 分析步骤

从溶液(9.2)中吸取 10.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 盐酸(1+2)、10 mL 抗坏血酸溶液(4.45), 放置 5 min, 加入 5 mL 乙醇(4.9)、20 mL 二安替比林甲烷溶液(4.29)。用水稀释至标线, 摇匀。放置 40 min 后, 用分光光度计, 10 mm 比色皿, 以水作参比, 于波长 420 nm 处测定溶液的吸光度, 在工作曲线(4.46.2)上查出二氧化钛的含量(m_{11})。

13.3 结果的计算与表示

二氧化钛的质量分数 w_{TiO_2} 按式(17)计算:

$$w_{\text{TiO}_2} = \frac{m_{11} \times 25}{m_{10} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (17)$$

式中:

w_{TiO_2} ——二氧化钛的质量分数, %;

25 ——全部试样溶液与所分取溶液的体积比;

m_{11} ——100 mL 测定溶液中二氧化钛的含量, 单位为毫克(mg);

m_{10} ——9.2 中试料的质量, 单位为克(g)。

14 氧化钙的测定——EDTA 滴定法

14.1 方法提要

在 pH 值为 13 以上的强碱性溶液中, 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, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

对于氢氧化钠熔融制备的试样溶液, 须预先在酸性溶液中加入适量的氟化钾, 以抑制硅酸的干扰。

14.2 分析步骤

从溶液(9.2)中吸取 25.00 mL 溶液放入 400 mL 烧杯中,先加入 15 mL 氟化钾溶液(4.39),搅拌并放置 2 min 以上。加水稀释至约 200 mL。加入 5 mL 三乙醇胺溶液(1+2)及适量的 CMP 混合指示剂(4.55),在搅拌下加入氢氧化钾溶液(4.26)至出现绿色荧光后再过量 7 mL~8 mL,此时溶液酸度在 pH 值 13 以上,用 EDTA 标准滴定溶液(4.50)滴定至绿色荧光完全消失并呈现红色。

14.3 结果的计算与表示

氧化钙的质量分数 w_{CaO} 按式(18)计算:

$$w_{\text{CaO}} = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{13} \times 10}{m_{10} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中:

w_{CaO} ——氧化钙的质量分数, %;

T_{CaO} ——EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{13} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

10——全部试样溶液与所分取溶液的体积比;

m_{10} ——9.2 中试料的质量,单位为克(g)。

15 氧化镁的测定——EDTA 滴定差减法

15.1 方法提要

在 pH 值为 10 的溶液中,以酒石酸钾钠、三乙醇胺为掩蔽剂,用酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

当试样中一氧化锰含量在 0.5% 以上时,在盐酸羟胺存在下,测定钙、镁、锰总量,差减法测得氧化镁含量。

15.2 分析步骤

15.2.1 一氧化锰含量在 0.5% 以下时

从溶液(9.2)中吸取 25.00 mL 溶液放入 400 mL 烧杯中,加入 15 mL 氟化钾溶液(4.39),搅拌 2 min 以上,加水稀释至约 200 mL,依次加入 2 mL 酒石酸钾钠溶液(4.34)和 10 mL 三乙醇胺(1+2)溶液(4.16),搅拌。然后加入 25 mL pH 值为 10 缓冲溶液(4.33)及适量的酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(4.56),用 EDTA 标准滴定溶液(4.50)滴定,近终点时应缓慢滴定至纯蓝色不再变色为止。

氧化镁的质量分数 w_{MgO} 按式(19)计算:

$$w_{\text{MgO}} = \frac{T_{\text{MgO}} \times (V_{14} - V_{13}) \times 10}{m_{10} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中:

w_{MgO} ——氧化镁的质量分数, %;

T_{MgO} ——EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{14} ——滴定钙、镁总量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{13} ——按(14.2)测定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

10——全部试样溶液与所分取溶液的体积比;

m_{10} ——(9.2)中试料的质量,单位为克(g)。

15.2.2 一氧化锰含量在 0.5% 以上时

除在滴定前加入 0.5 g~1 g 盐酸羟胺(4.23)外,其余分析步骤同(15.2.1)。

氧化镁的质量分数 w_{MgO} 按式(20)计算:

$$w_{\text{MgO}} = \frac{T_{\text{MgO}} \times (V_{15} - V_{13}) \times 10}{m_{10} \times 1\,000} \times 100 - 0.57 \times w_{\text{MnO}} \quad \dots\dots\dots (20)$$

式中:

w_{MgO} ——氧化镁的质量分数, %;

T_{MgO} ——EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{15} ——滴定钙、镁总量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{13} ——按(14.2)测定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_{10} ——(9.2)中试料的质量,单位为克(g);

w_{MnO} ——按(16.2)测定的一氧化锰的质量分数, %;

10 ——全部试样溶液与所分取溶液的体积比;

0.57 ——一氧化锰对氧化镁的换算系数。

16 一氧化锰的测定——高碘酸钾氧化比色法

16.1 方法提要

在硫酸介质中,用高碘酸钾将锰氧化成高锰酸,于波长 530 nm 处测定溶液的吸光度。用磷酸掩蔽三价铁离子的干扰。

16.2 分析步骤

称取化学分析用试样(6.2)约 0.5 g(m_{12}),精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中,加入 3 g 碳酸钠-硼砂混合熔剂(2+1),混匀,在 950 °C~1 000 °C 下熔融 10 min,用坩埚钳夹持坩埚旋转,使熔融物均匀地附于坩埚内壁,冷却后,将坩埚放入已至微沸的盛有 50 mL 硝酸(1+9)及 100 mL 硫酸(5+95)的 400 mL 烧杯中,并继续保持微沸状态,直至熔融物完全溶解,用水洗净坩埚及盖,用快速滤纸将溶液过滤至 250 mL 容量瓶中,并用热水洗涤数次。将溶液冷却至室温后,用水稀释至标线,摇匀。

吸取 50.00 mL 上述溶液放入 150 mL 烧杯中,依次加入 5 mL 磷酸(1+1)、10 mL 硫酸(1+1)和约 1 g 高碘酸钾(4.22),加热微沸 15 min 至溶液达到最大颜色深度,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。用分光光度计,10 mm 比色皿,以水作参比,于波长 530 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(4.48.3)上查出一氧化锰的含量(m_{13})。

16.3 结果的计算与表示

一氧化锰的质量分数 w_{MnO} 按式(21)计算:

$$w_{\text{MnO}} = \frac{m_{13} \times 5}{m_{12} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (21)$$

式中:

w_{MnO} ——一氧化锰的质量百分数, %;

m_{13} ——100 mL 测定溶液中一氧化锰的含量,单位为毫克(mg);

m_{12} ——试料的质量,单位为克(g)。

17 三氧化硫的测定——艾士卡法(基准法)

17.1 方法提要

将试样与艾士卡试剂混合灼烧,试样中硫生成硫酸盐,之后使硫酸根离子生成硫酸钡沉淀,将沉淀过滤、灼烧恒量。根据硫酸钡的质量计算试样中全硫的含量,测定结果以三氧化硫计。

17.2 分析步骤

称取化学分析用试样(6.2)约 1.0 g(m_{14}),精确至 0.000 1 g,置于 50 mL 瓷坩埚(m_{15})中,再将 6 克艾士卡试剂(4.21)置于瓷坩埚中,与试样混合均匀;将坩埚盖斜置于坩埚上放入马弗炉内,从室温逐渐加热到 800 °C~850 °C,并在该温度下保持 40 min~50 min;将坩埚从马弗炉内取出,冷却到室温。用玻璃棒将坩埚中的灼烧物仔细搅动捣碎,然后转移到 400 mL 的烧杯中。用热水洗涤坩埚内壁,将洗液收集于烧杯中,再加入 100 mL~150 mL 热水,充分搅拌,并保持微沸,搅拌使其完全分散,在充分搅拌下加入 10 mL 盐酸(1+1),用平头玻璃棒压碎块状物,加热至沸并保持微沸 1 min~2 min;用慢速定量滤纸以倾泻法过滤,用热水洗涤 3 次,然后将残渣移入滤纸中,用热水仔细洗涤至少 10 次,洗液总体积约为 200 mL~250 mL;向滤液中滴入 2~3 滴甲基红指示剂溶液(4.60),滴加盐酸(1+1)至溶液呈红色,然后加入 10 mL 盐酸(1+1),将溶液煮沸至澄清,在近煮沸状态下滴加 10 mL 氯化钡溶液,在 50 °C~60 °C 下保温 4 h,或常温下保持 12 h 以上,用慢速定量滤纸过滤,用热水洗至无氯离子为止[用硝酸银溶液(4.28)检验];将滤纸连同沉淀移入已恒量的 20 mL 瓷坩埚中,先低温灰化滤纸,盖上盖子,然后在温度为 800 °C~850 °C 的马弗炉内灼烧 30 min 以上,取出坩埚,在空气中稍加冷却后放入干燥器中,冷却至室温,称量。反复灼烧,直至恒量(m_{16})。

同时进行空白试验,空白试验中灼烧后沉淀的质量为 m_{17} 。

17.3 结果的计算与表示

试样中三氧化硫的质量分数 w_{SO_3} 按式(22)计算:

$$w_{\text{SO}_3} = \frac{(m_{16} - m_{15} - m_{17}) \times 0.343}{m_{14}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (22)$$

式中:

w_{SO_3} ——三氧化硫的质量分数, %;

m_{15} ——瓷坩埚的质量,单位为克(g);

m_{16} ——灼烧后瓷坩埚和沉淀的质量,单位为克(g);

m_{17} ——空白试验中灼烧后沉淀的质量,单位为克(g);

m_{14} ——试料的质量,单位为克(g);

0.343——硫酸钡对三氧化硫的换算系数。

18 三氧化硫的测定——库仑滴定法(代用法)

18.1 方法提要

试样在催化剂的作用下,于空气流中燃烧分解,试样中硫生成二氧化硫并被碘化钾溶液吸收,以电解碘化钾溶液所产生的碘进行滴定。

18.2 分析步骤

使用库仑积分测硫仪(5.13),将管式高温炉升温并控制在 $1\,150\,^{\circ}\text{C}\sim 1\,200\,^{\circ}\text{C}$ 。

开动供气泵和抽气泵并将抽气流量调节到约 $1\,000\,\text{mL}/\text{min}$ 。在抽气下,将约 $300\,\text{mL}$ 电解液(4.40)加入电解池内,开动磁力搅拌器。

调节电位平衡:在瓷舟中放入少量含一定硫的试样,并盖一薄层五氧化二钒(4.24),将瓷舟置于一稍大的石英舟上,送进炉内,库仑滴定随即开始。如果试验结束后库仑积分器的显示值为零,应再次调节直至显示值不为零为止。

称取化学分析用试样(6.2)约 $0.05\,\text{g}(m_{18})$,精确至 $0.000\,1\,\text{g}$,铺于瓷舟中,在试样上覆盖一薄层五氧化二钒(4.24),将瓷舟置于石英舟上,输入试样的质量(mg),将石英舟连同盛有试样的瓷舟送进炉内燃烧,库仑滴定随即开始,试验结束后,库仑积分器显示出的结果通过标准样品进行校正后,得到硫(或三氧化硫)的质量分数(w_s)。

18.3 结果的计算与表示

三氧化硫的质量分数 w_{SO_3} 按式(23)计算:

$$w_{\text{SO}_3} = 2.5 \times w_s \quad \dots\dots\dots (23)$$

式中:

w_{SO_3} ——三氧化硫的质量分数, %;

w_s ——测得硫的质量分数, %;

2.5 ——三氧化硫相对分子质量与硫相对分子质量的比值。

19 氧化钾和氧化钠的测定——火焰光度法

19.1 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。

19.2 分析步骤

称取化学分析用试样(6.2)约 $0.2\,\text{g}(m_{19})$,精确至 $0.000\,1\,\text{g}$,置于 $100\,\text{mL}$ 铂皿中,放入 $700\,^{\circ}\text{C}\sim 750\,^{\circ}\text{C}$ 的高温炉内灼烧 $15\,\text{min}\sim 20\,\text{min}$,取出,放冷。加入少量水润湿,加入 $10\,\text{mL}$ 氢氟酸和 $1\,\text{mL}$ 硫酸(1+1),放入通风橱内电热板上缓慢加热,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,取下冷却。加入少量热水,压碎残渣使其溶解,加入 1 滴甲基红指示剂溶液(4.60),用氨水(1+1)中和至黄色,再加入 $10\,\text{mL}$ 碳酸铵溶液(4.30),搅拌,加入热水,使溶液的体积约为 $50\,\text{mL}$,然后放入通风橱内电热板上加热煮沸并继续微沸至溶液中没有刺激性气味为止。用快速滤纸过滤,以热水充分洗涤,滤液及洗液盛于 $250\,\text{mL}$ 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,在与 4.47.2 相同的仪器条件下进行测定。在工作曲线(4.47.2)上分别查出氧化钾和氧化钠的含量(m_{20})和(m_{21})。

19.3 结果的计算与表示

氧化钾和氧化钠的质量分数 $w_{\text{K}_2\text{O}}$ 和 $w_{\text{Na}_2\text{O}}$ 分别按式(24)和(25)计算:

$$w_{K_2O} = \frac{m_{20}}{m_{19} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (24)$$

$$w_{Na_2O} = \frac{m_{21}}{m_{19} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (25)$$

式中:

w_{K_2O} ——氧化钾的质量分数, %;

w_{Na_2O} ——氧化钠的质量分数, %;

m_{20} ——250 mL 测定溶液中氧化钾的含量, 单位为毫克(mg);

m_{21} ——250 mL 测定溶液中氧化钠的含量, 单位为毫克(mg);

m_{19} ——试料的质量, 单位为克(g)。

20 游离氧化钙的测定——乙二醇法

20.1 方法提要

在微沸温度下, 使试样中的游离氧化钙与乙二醇作用生成弱碱性的乙二醇钙, 使酚酞指示剂呈红色, 用苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液滴定。

20.2 分析步骤

称取化学分析用试样(6.2)约 0.5 g(m_{22}), 精确至 0.000 1 g, 置于 250 mL 干燥的锥形瓶中, 加入 30 mL 乙二醇-乙醇溶液(4.42), 放入一根搅拌子, 装上回流冷凝管, 置于游离氧化钙测定仪(5.15)上, 打开电源开关, 以适当的速度搅拌溶液, 同时升温并加热煮沸, 当冷凝下的乙醇开始连续滴下时, 继续在搅拌下微沸 4 min 后, 取下锥形瓶, 用干燥的漏斗快速干过滤, 用无水乙醇(4.9)洗涤 3 次, 滤液及洗液收集于 250 mL 干燥的抽滤瓶中, 立即用苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液(4.54)滴定至微红色消失。

20.3 结果的计算与表示

游离氧化钙的质量分数 $w_{f\text{CaO}}$ 按式(26)计算:

$$w_{f\text{CaO}} = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{16}}{m_{22} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (26)$$

式中:

$w_{f\text{CaO}}$ ——游离氧化钙的质量分数, %;

T_{CaO} ——苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液对氧化钙的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{16} ——滴定时消耗苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液的总体积, 单位为毫升(mL);

m_{22} ——试料的质量, 单位为克(g)。

21 重复性限和再现性限

本标准所列重复性限和再现性限为绝对偏差, 以质量分数(%)表示。

在重复性条件下, 采用本标准所列方法分析同一试样时, 两次分析结果之差应在所列的重复性限(表 1)内。如超出重复性限, 应在短时间内进行第三次测定, 测定结果与前两次或任一次分析结果之差值符合重复性限的规定时, 则取其平均值, 否则, 应查找原因, 重新按上述规定进行分析。

在再现性条件下, 采用本标准所列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在所列的再现性限(表 1)内。

化学分析方法测定结果的重复性极限和再现性极限见表 1。

表 1 化学分析方法测定结果的重复性限和再现性限

成 分	测定方法	含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
含水量	烘干法		0.05	0.10
烧失量	灼烧差减法		0.15	0.25
二氧化硅	氟硅酸钾容量法		0.20	0.40
三氧化二铁	EDTA 直接滴定法		0.15	0.20
三氧化二铝(基准法)	氟化铵置换法		0.25	0.40
三氧化二铝(代用法)	硫酸铜返滴定法	$\leq 15\%$	0.25	0.40
二氧化钛	二安替比林甲烷分光光度法		0.05	0.10
一氧化锰	高碘酸钾氧化分光光度法		0.05	0.10
氧化钙	EDTA 滴定法		0.25	0.40
氧化镁	EDTA 滴定差减法	$\leq 2\%$	0.15	0.25
		$> 2\%$	0.20	0.30
三氧化硫(基准法)	艾士卡法		0.15	0.20
三氧化硫(代用法)	库仑滴定法		0.15	0.20
氧化钾	火焰光度法		0.10	0.15
氧化钠	火焰光度法		0.10	0.15
游离氧化钙	乙二醇法	$\leq 2\%$	0.10	0.20
		$> 2\%$	0.20	0.30