

中华人民共和国国家标准

GB/T 1574—2007

代替 GB/T 1574—1995, GB/T 4634—1996, GB/T 18856.13—2002

煤灰成分分析方法

Test method for analysis of coal ash

2007-11-01 发布

2008-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 试剂	1
4 仪器设备	1
5 灰样的制备	1
6 二氧化硅、三氧化二铁、二氧化钛、三氧化二铝、氧化钙和氧化镁的半微量分析法	2
6.1 试液的制备	2
6.2 二氧化硅的测定(硅钼蓝分光光度法)	2
6.3 三氧化二铁和二氧化钛的连续测定(钛铁试剂分光光度法)	3
6.4 二氧化钛的单独测定(二安替比林甲烷分光光度法)	5
6.5 三氧化二铝的测定(氟盐取代 EDTA 络合滴定法)	6
6.6 氧化钙的测定(EGTA 络合滴定法)	8
6.7 氧化镁的测定(EDTA 络合滴定法)	9
7 二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁和二氧化钛的常量分析法	10
7.1 二氧化硅的测定(动物胶凝聚质量法)	10
7.2 三氧化二铁和三氧化二铝的连续测定(EDTA 络合滴定法)	11
7.3 氧化钙的测定(EDTA 络合滴定法)	13
7.4 氧化镁的测定(EDTA 络合滴定、差减法)	15
7.5 二氧化钛的测定(过氧化氢分光光度法)	16
8 三氧化硫的测定	17
8.1 硫酸钡质量法	17
8.2 燃烧中和法	18
8.3 库仑滴定法	20
9 五氧化二磷的测定(磷钼蓝分光光度法)	21
9.1 方法一	21
9.2 方法二	23
10 氧化钾和氧化钠的测定(火焰光度法)	24
11 钾、钠、铁、钙、镁、锰的测定方法(原子吸收法)	25
12 试验报告	28

前 言

本标准代替 GB/T 1574—1995《煤灰成分分析》、GB/T 4634—1996《煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰的测定方法(原子吸收法)》和 GB/T 18856.13—2002《水煤浆质量试验方法 第13部分:水煤浆灰成分测定方法》。本次修订将 GB/T 1574—1995、GB/T 4634—1996 和 GB/T 18856.13—2002 三个标准整合为本标准。

本标准与 GB/T 1574—1995、GB/T 4634—1996 和 GB/T 18856.13—2002 相比主要变化如下:

- 修改了二氧化钛标准工作溶液的分取体积(GB/T 1574—1995 中的 6.3.3.1,本版的 6.3.3.1.1);
- 增加了一种单独测定二氧化钛的方法(见 6.4);
- 修改了单位的错误(GB/T 1574—1995 中的 9.1.2.10 和 9.1.2.11,本版的 9.2.2.10 和 9.2.2.11);
- 修改了公式中的错误(GB/T 1574—1995 中的 9.2.7,本版的 9.2.4 中的公式 26);
- 增加了“注”的内容(见 11.2);
- 删除了原标准 GB/T 4634—1996 中的附录 A。

本标准由中国煤炭工业协会提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:煤炭科学研究总院煤炭分析实验室。

本标准主要起草人:张克芮、夏慧丽、陈绥泽、邓秀敏、周国跃、王之谦、隋艳。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB 1574—1979、GB/T 1574—1995;
- GB/T 4634—1984、GB/T 4634—1996;
- GB/T 18856.13—2002。

煤灰成分分析方法

1 范围

本标准规定了测定煤灰中铁、钙、镁、钾、钠、锰、磷、硅、铝、钛、硫的试剂和材料、仪器设备、分析步骤、结果计算及方法精密度。

本标准适用于煤、焦炭、水煤浆和煤矸石。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修改版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 483 煤炭分析试验方法一般规定

3 试剂

所提到的水均为去离子水或同等纯度的蒸馏水。

4 仪器设备

4.1 马弗炉：带有控温装置，并附有热电偶和高温表，能保持 $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ ，炉膛应具有相应的恒温区，炉子后壁上部具有直径 25 mm~30 mm 的烟囱，下部具有插入热电偶的小孔，小孔的位置应使热电偶的热接点在炉膛内能保持距炉底 20 mm~30 mm 的位置，炉门上应有一通气孔，直径约 20 mm。

4.2 高温马弗炉：带有控温装置，能保持 $(1\,000 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。

4.3 分析天平：感量 0.1 mg。

4.4 分光光度计。

4.5 原子吸收分光光度计。

4.6 火焰光度计。

4.7 库仑定硫仪。

4.8 铂坩埚：30 mL。

4.9 银坩埚：30 mL。

4.10 瓷坩埚：30 mL。

4.11 灰皿： $(120 \times 60 \times 14)$ mm。

5 灰样的制备

称取一定量的分析煤样或水煤浆试样于灰皿中（对于一般分析煤样使其每平方厘米不超过 0.15 g，对于水煤浆试样则称取 15 g~18 g 并预先在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 下烘干），将灰皿送入温度不超过 100°C 的马弗炉中，在自然通风和炉门留有 15 mm 左右缝隙的条件下，用 30 min 缓慢升至 500°C ，在此温度下保持 30 min 后，升至 $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ ，在此温度下灼烧 2 h，取出冷却后，用玛瑙乳钵将灰样研细到 0.1 mm。然后，再置于灰皿内，于 $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ 下再灼烧 30 min，直到其质量变化不超过灰样质量的千分之一为止，即为质量恒定。取出，于空气中放置约 5 min，转入干燥器中。如不及时称样，则需在称样前于 $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ 下再灼烧 30 min。

6 二氧化硅、三氧化二铁、二氧化钛、三氧化二铝、氧化钙和氧化镁的半微量分析法

6.1 试液的制备

6.1.1 试剂

6.1.1.1 氢氧化钠(GB/T 629):粒状。

6.1.1.2 盐酸(GB/T 622):相对密度 1.19。

6.1.1.3 盐酸(GB/T 622)溶液:体积比为 1+1。

6.1.1.4 乙醇:无水乙醇(GB/T 678)或 95%乙醇(GB/T 469)。

6.1.2 试样溶液的制备

称取灰样 0.10 g,称准至 0.000 2 g,于银坩埚中,用几滴乙醇润湿。加氢氧化钠 2 g,盖上坩埚盖,放入马弗炉中,在 1 h~1.5 h 内将炉温从室温缓慢升至 650℃~700℃,熔融 15 min~20 min。取出坩埚,用水激冷后,擦净坩埚外壁,放于 250 mL 烧杯中,加入约 150 mL 沸水,立即盖上表面皿,待剧烈反应停止后,用极少量盐酸溶液(6.1.1.3)和热水交替洗净坩埚和坩埚盖,此时溶液体积约 180 mL。在不断搅拌下,迅速加入盐酸(6.1.1.2)20 mL,于电炉上煮沸约 1 min,取下,迅速冷至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液定名为溶液 A。

6.1.3 空白溶液的制备

同 6.1.2,只是不加入灰样。此溶液定名为溶液 B。

6.2 二氧化硅的测定(硅钼蓝分光光度法)

6.2.1 方法提要

在乙醇存在下,于盐酸 $[c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}]$ 介质中,正硅酸与钼酸生成稳定的硅钼黄,提高酸度至 2.0 mol/L 以上,以抗坏血酸还原硅钼黄为硅钼蓝,用分光光度法测定二氧化硅含量。

6.2.2 试剂

6.2.2.1 乙醇:同 6.1.1.4。

6.2.2.2 盐酸(GB/T 622)溶液:同 6.1.1.3。

6.2.2.3 盐酸(GB/T 622)溶液:体积比为 1+9。

6.2.2.4 盐酸(GB/T 622)溶液:体积比为 1+11。

6.2.2.5 钼酸铵溶液:50 g/L。称取钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (GB/T 657)5 g,溶于水中,用水稀释至 100 mL,过滤后,储于聚乙烯瓶中。

6.2.2.6 抗坏血酸(GB/T 15347)溶液:10 g/L。现用现配。

6.2.2.7 二氧化硅标准储备溶液:1 mg/mL。

准确称取已在 1 000℃±10℃下灼烧 30 min 的光谱纯二氧化硅 0.500 0 g(称准至 0.000 2 g)于已有优级纯无水碳酸钠(GB/T 639)5 g 的铂坩埚中,混匀,表面再覆盖优级纯无水碳酸钠(GB/T 639)1 g,盖上坩埚盖,置于高温马弗炉中,由室温缓慢升至 950℃~1 000℃,熔融 40 min。取出坩埚,用水激冷后,擦净坩埚外壁,放于 250 mL 塑料杯中,加沸水约 100 mL 浸取,立即盖上表面皿,待剧烈反应停止后,用热水洗净坩埚和盖,熔块完全溶解后,冷至室温,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,立即转入聚乙烯瓶中保存备用。也可准确称取光谱纯二氧化硅 0.500 0 g(称准至 0.000 2 g)于银坩埚中,加几滴乙醇润湿,加氢氧化钠 4 g,盖上坩埚盖,放入马弗炉(4.1)中,由室温缓慢升至 650℃~700℃,熔融 15 min~20 min,取出坩埚,用水激冷后,擦净坩埚外壁,放于 250 mL 塑料杯中,加沸水约 150 mL 浸取,立即盖上表面皿,待剧烈反应停止后,用热水洗净坩埚和盖,熔块完全溶解后,冷至室温,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,立即转入聚乙烯瓶中保存备用。

6.2.2.8 二氧化硅标准工作溶液:0.05 mg/mL。

准确吸取二氧化硅标准储备溶液 25 mL,在不断搅拌下放入内有盐酸溶液(6.2.2.3)100 mL 的 400 mL 烧杯中,加水约 100 mL,加热煮沸 1 min,取下,立即冷至室温。移入 500 mL 容量瓶中,用水稀

释至刻度,摇匀。

6.2.3 分析步骤

6.2.3.1 工作曲线的绘制

6.2.3.1.1 准确吸取二氧化硅标准工作溶液(6.2.2.8)0 mL,5 mL,10 mL,15 mL,20 mL,25 mL,30 mL,分别注入 100 mL 容量瓶中,依次加入盐酸溶液(6.2.2.4)5 mL,4 mL,3 mL,2 mL,1 mL,0 mL,0 mL,加水至 27 mL,加乙醇 8 mL,加钼酸铵溶液 5 mL,摇匀,在 20℃~30℃下放置 20 min。

6.2.3.1.2 加盐酸溶液(6.2.2.2)30 mL,摇匀,放置 1 min~5 min,加入抗坏血酸溶液 5 mL,摇匀,用水稀释至刻度,摇匀。放置 1 h 后,用 1 cm 比色皿,于波长 620 nm 处,测定吸光度。

6.2.3.1.3 以二氧化硅的质量(mg)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

6.2.3.2 样品的测定

6.2.3.2.1 准确吸取溶液 A(6.1.2)和溶液 B(6.1.3)各 5 mL,分别注入 100 mL 容量瓶中,加乙醇 8 mL,水约 20 mL,钼酸铵溶液 5 mL,摇匀,在 20℃~30℃下放置 20 min。

6.2.3.2.2 按 6.2.3.1.2 进行操作。

6.2.3.2.3 将 6.2.3.2.2 测得的吸光度做空白校正后,在工作曲线上查出相应的二氧化硅质量(mg)。

6.2.4 结果计算

二氧化硅的质量分数 $w(\text{SiO}_2)(\%)$ 按式(1)计算:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{5 \times m(\text{SiO}_2)}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$m(\text{SiO}_2)$ ——由工作曲线上查得的二氧化硅的质量,单位为毫克(mg);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

6.2.5 方法精密度

二氧化硅测定结果的精密度如表 1 规定。

表 1 二氧化硅(硅钼蓝法)测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤60.00	1.00	2.00
>60.00	1.20	2.50

6.3 三氧化二铁和二氧化钛的连续测定(钛铁试剂分光光度法)

6.3.1 方法提要

在 pH=4.7~4.9 的条件下,三价铁离子与钛铁试剂生成紫色络合物,用分光光度法测定三氧化二铁。然后加入适量的抗坏血酸,使溶液的紫色消失,四价钛离子与钛铁试剂生成黄色络合物,用分光光度法测定二氧化钛。

6.3.2 试剂和材料

6.3.2.1 抗坏血酸。

6.3.2.2 钛铁试剂溶液:20 g/L。称取钛铁试剂($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2$)2 g 溶于水,用水稀释至 100 mL。

6.3.2.3 氨水(GB/T 631):体积比为 1+6。

6.3.2.4 盐酸(GB/T 622)溶液:体积比为 1+19。

6.3.2.5 硫酸溶液:体积分数为 50 mL/L。量取硫酸(GB/T 625)5 mL,缓缓加入水中并用水稀释至 100 mL。

6.3.2.6 缓冲溶液:pH=4.7。称取三水乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)(GB/T 693)68 g 或无水乙酸钠(CH_3COONa)(GB/T 694)41 g 于 400 mL 烧杯中,加水溶解,加冰乙酸(GB/T 676)29 mL,用水稀释

至 1 L。

6.3.2.7 三氧化二铁标准储备溶液:1 mg/mL。

准确称取已在 105℃~110℃干燥 1 h 的优级纯三氧化二铁 1.000 0 g(称准至 0.000 2 g),置于 400 mL 烧杯中,加入浓盐酸(GB/T 622、优级纯)50 mL,盖上表面皿,加热溶解后冷至室温,移入 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.3.2.8 三氧化二铁标准工作溶液:0.1 mg/mL。

准确吸取三氧化二铁标准储备溶液 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(6.3.2.4)稀释至刻度,摇匀。

6.3.2.9 二氧化钛标准储备溶液:1 mg/mL。

准确称取已在 1 000℃灼烧 30 min 的优级纯二氧化钛 0.500 0 g(称准至 0.000 2 g),置于 30 mL 瓷坩埚中,加入焦硫酸钾(HG 3-921)8 g,置于马弗炉中,逐渐升温至 800℃,并在此温度下保温 30 min,使熔融物呈透明状。取出,冷却后,放入 250 mL 烧杯中,加入硫酸溶液 150 mL 浸取,待熔融物脱落后,用硫酸溶液洗净坩埚,在低温下加热至溶液清澈透明,冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶中,并用硫酸溶液稀释至刻度,摇匀。

6.3.2.10 二氧化钛标准工作溶液:0.1 mg/mL。

准确吸取二氧化钛标准储备溶液 10 mL,注入 100 mL 容量瓶中,用硫酸溶液稀释至刻度,摇匀。

6.3.2.11 刚果红试纸。

6.3.3 分析步骤

6.3.3.1 工作曲线的绘制

6.3.3.1.1 准确吸取三氧化二铁标准工作溶液(6.3.2.8)0 mL,2 mL,4 mL,6 mL,8 mL,10 mL 和二氧化钛标准工作溶液(6.3.2.10)0.0 mL,0.2 mL,0.4 mL,0.6 mL,0.8 mL,1.0 mL,分别注入 50 mL 容量瓶中,加入钛铁试剂溶液 10 mL,摇匀。滴加氨水至溶液呈红色,加入缓冲溶液 5 mL,用水稀释至刻度,摇匀。放置 1 h 后,用 1 cm 比色皿,于波长 570 nm 处,测定吸光度。

6.3.3.1.2 于测定完三氧化二铁后的试液中,加入少量抗坏血酸并摇动,直至溶液的紫色消失呈现黄色为止。放置片刻,用 1 cm 比色皿,于波长 420 nm 处,测定吸光度。

6.3.3.1.3 以三氧化二铁和二氧化钛的质量(mg)为横坐标,吸光度为纵坐标,分别绘制三氧化二铁和二氧化钛的工作曲线。

6.3.3.2 测定

6.3.3.2.1 准确吸取溶液 A 和溶液 B 各 5 mL,分别注入 50 mL 容量瓶中,加入钛铁试剂溶液 10 mL,摇匀。滴加氨水至溶液恰呈红色(如铁含量很低,可加入小块刚果红试纸,滴加氨水至试纸变为红色),加入缓冲溶液 5 mL,用水稀释至刻度,摇匀。放置 1 h 后,用 1 cm 比色皿,于波长 570 nm 处,测定吸光度。

6.3.3.2.2 按 6.3.3.1.2 进行操作。

6.3.3.2.3 将所测得的灰样溶液的吸光度扣除空白溶液的吸光度后,在工作曲线上查得相应的三氧化二铁和二氧化钛的质量(mg)。

6.3.4 结果计算

6.3.4.1 三氧化二铁的质量分数 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)(\%)$ 按式(2)计算:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{5 \times m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——从工作曲线上查得的三氧化二铁的质量,单位为毫克(mg);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

6.3.4.2 二氧化钛的质量分数 $w(\text{TiO}_2)$ (%)按式(3)计算:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{5 \times m(\text{TiO}_2)}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$m(\text{TiO}_2)$ ——从工作曲线上查得的二氧化钛的质量,单位为毫克(mg);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

6.3.5 方法精密度

6.3.5.1 三氧化二铁测定结果的精密度见表 2。

表 2 三氧化二铁(钛铁试剂分光光度法)测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤ 5.00	0.30	0.60
5.00(不含)~10.00	0.40	0.80
> 10.00	0.60	1.20

6.3.5.2 二氧化钛(钛铁试剂分光光度法)测定结果的精密度见表 3。

表 3 二氧化钛(钛铁试剂分光光度法)测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤ 1.00	0.15	0.20
> 1.00	0.20	0.30

6.4 二氧化钛的单独测定(二安替比林甲烷分光光度法)

6.4.1 方法提要

在(0.5~1.0) mol/L 的酸度下,以抗坏血酸消除铁的干扰,四价钛离子与二安替比林甲烷生成黄色络合物,用分光光度法测定二氧化钛的含量。

6.4.2 试剂

6.4.2.1 盐酸(GB/T 622)溶液:体积比为(1+5)。

6.4.2.2 盐酸(GB/T 622)溶液:体积比为(1+1)。

6.4.2.3 二安替比林甲烷溶液:20 g/L。将 20 g 二安替比林甲烷(YHC)溶于盐酸溶液(6.4.2.1)中,并用盐酸溶液(6.4.2.1)稀释至 1 000 mL。

6.4.2.4 抗坏血酸溶液:同 6.2.2.6。

6.4.2.5 硫酸溶液:同 6.3.2.5。

6.4.2.6 二氧化钛标准储备溶液:同 6.3.2.9。

6.4.2.7 二氧化钛标准工作溶液:0.05 mg/mL。

准确吸取二氧化钛标准储备溶液 5 mL,注入 100 mL 容量瓶中,用硫酸溶液(6.4.2.5)稀释至刻度,摇匀。

6.4.3 分析步骤

6.4.3.1 工作曲线的绘制

6.4.3.1.1 准确吸取二氧化钛标准工作溶液(6.4.2.7)0 mL,1 mL,2 mL,3 mL,4 mL,分别注入 50 mL 容量瓶中,加水至 10 mL,加盐酸溶液(6.4.2.2)2 mL,抗坏血酸溶液(6.4.2.4)1 mL,摇匀。放置 2 min 后,加二安替比林甲烷溶液 10 mL,用水稀释至刻度,摇匀。放置 40 min 后,用 1 cm 比色皿,于波长 450 nm 处,测定吸光度。

6.4.3.1.2 以二氧化钛的质量(mg)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制二氧化钛的工作曲线。

6.4.3.2 测定

6.4.3.2.1 准确吸取溶液 A 和溶液 B 各 10 mL,分别注入 50 mL 容量瓶中,加入抗坏血酸溶液(6.4.2.4)1 mL,摇匀。其余步骤同 6.4.3.1.1。

6.4.3.2.2 将所测得的灰样溶液的吸光度扣除空白溶液的吸光度后,在工作曲线上查得相应的二氧化钛的质量(mg)。

6.4.4 结果计算

二氧化钛的质量分数 $w(\text{TiO}_2)$ (%)按式(4)计算:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{2.5 \times m(\text{TiO}_2)}{m} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$m(\text{TiO}_2)$ ——从工作曲线上查得的二氧化钛的质量,单位为毫克(mg);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

6.4.5 方法精密度

二氧化钛(二安替比林甲烷分光光度法)测定结果的精密度见表 4。

表 4 二氧化钛(二安替比林甲烷分光光度法)测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤1.00	0.10	0.20
>1.00	0.20	0.40

6.5 三氧化二铝的测定(氟盐取代 EDTA 络合滴定法)

6.5.1 方法提要

于弱酸性溶液中,加入过量 EDTA 溶液,使之与铁、铝、钛等离子络合,在 pH=5.9 的条件下,以二甲酚橙为指示剂,用锌盐回滴剩余的 EDTA 溶液,然后加入氟盐置换出与铝、钛络合的 EDTA,用乙酸锌标准溶液滴定,扣除钛的量,得到铝的量。

6.5.2 试剂

6.5.2.1 EDTA 溶液:11 g/L。称取 EDTA($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)(GB/T 1401)1.1 g,溶于水中,用水稀释至 100 mL。

6.5.2.2 缓冲溶液:pH=5.9。称取三水乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)(GB/T 693)200 g 或无水乙酸钠(CH_3COONa)120.6 g,溶于水中,加冰乙酸(GB/T 676)6.0 mL,用水稀释至 1 000 mL。

6.5.2.3 乙酸锌溶液:20 g/L。称取乙酸锌[$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$](HG 3-1098)2 g,溶于水中,用水稀释至 100 mL。

6.5.2.4 氟化钾溶液:100 g/L。称取氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)(GB/T 1271)10 g,溶于水中,用水稀释至 100 mL。储于聚乙烯瓶中。

6.5.2.5 冰乙酸(GB/T 676)溶液:体积比为(1+3)。

6.5.2.6 氨水(GB/T 631)溶液:体积比为(1+1)。

6.5.2.7 三氧化二铝标准工作溶液:1 mg/mL。

将光谱纯铝片放于烧杯中,用(1+9)盐酸(GB/T 622)溶液浸溶几分钟,使表面氧化层溶解,用倾斜法倒去盐酸溶液,用水洗涤数次后,用无水乙醇(GB/T 678)洗涤数次,放入干燥器中干燥 4 h。选用以下任一方法处理。方法一(酸溶法):准确称取处理后的铝片 0.529 3 g(称准至 0.000 2 g),置于 150 mL 烧杯中,加(1+1)盐酸(GB/T 622)溶液 50 mL,在电炉上低温加热溶解,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。方法二(碱溶法):准确称取处理后的铝片 0.529 3 g(称准至 0.000 2 g),置

于 150 mL 烧杯中,加氢氧化钾(HGB 3006)2 g,水 10 mL,待溶解后,用(1+1)盐酸酸化,使氢氧化铝沉淀又溶解,再过量 10 mL,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.5.2.8 乙酸锌标准溶液: $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=0.01\text{ mol/L}$ 。

配制:称取乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (HG 3-1098)2.3 g 或无水乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 1.9 g 于 250 mL 烧杯中,加冰乙酸(GB/T 676)1 mL,用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

标定:准确吸取三氧化二铝标准工作溶液 10 mL 于 250 mL 烧杯中,加水稀释至约 100 mL,加 EDTA 溶液 10 mL,加二甲酚橙指示剂(6.5.2.9)1 滴,用氨水溶液中和至刚出现浅藕合色,再加冰乙酸溶液至浅藕合色消失,然后,加缓冲溶液 10 mL,于电炉上煮沸 3 min~5 min,取下,冷至室温。

加入二甲酚橙指示剂(6.5.2.9)4 滴~5 滴,立即用乙酸锌溶液滴定至近终点,再用乙酸锌标准溶液滴定至橙红(或紫红)色。

加入氟化钾溶液 10 mL,煮沸 2 min~3 min,冷至室温,加二甲酚橙指示剂(6.5.2.9)2 滴,用乙酸锌标准溶液滴定至橙红(或紫红)色,即为终点。

乙酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度 $T(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 按式(5)计算:

$$T(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{10 \times \rho}{V_1} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

ρ ——三氧化二铝标准工作溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——标定时所耗乙酸锌标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

6.5.2.9 二甲酚橙溶液:1 g/L。称取二甲酚橙 0.1 g 溶于 pH=5.9 的缓冲溶液中,并用该缓冲溶液稀释至 100 mL。保存期不超过两个星期。

6.5.3 分析步骤

吸取溶液 A 50 mL,加水稀释至约 100 mL,其余步骤按 6.5.2.8 中乙酸锌标准溶液的标定方法进行操作。

6.5.4 结果计算

三氧化二铝的质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)(\%)$ 按式(6)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{0.5 \times T(\text{Al}_2\text{O}_3) \times V_2}{m} - 0.638w(\text{TiO}_2) \dots\dots\dots (6)$$

式中:

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

V_2 ——试液所耗乙酸锌标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——灰样的质量,单位为克(g);

0.638——由二氧化钛换算为三氧化二铝的因数。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

6.5.5 方法精密度

三氧化二铝测定结果的精密度见表 5。

表 5 三氧化二铝测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤ 20.00	0.60	1.20
> 20.00	0.80	1.50

6.6 氧化钙的测定(EGTA 络合滴定法)

6.6.1 方法提要

在适当稀释的溶液中,以三乙醇胺掩蔽铁、铝、钛和锰等,在 $\text{pH} \geq 12.5$ 的条件下,以钙黄绿素-百里酚酞为指示剂,用 EGTA 标准溶液滴定。

6.6.2 试剂

6.6.2.1 氢氧化钾溶液:250 g/L。称取氢氧化钾 25 g 溶于水中并用水稀释至 100 mL,储于聚乙烯瓶中。

6.6.2.2 三乙醇胺溶液:体积比为(1+4)。

6.6.2.3 氧化钙标准工作溶液:0.5 mg/mL。

准确称取预先在 120℃ 干燥 2 h 的优级纯碳酸钙 0.892 4 g(称准至 0.000 2 g),置于 250 mL 烧杯中,用水润湿,盖上表面皿,沿杯口慢慢滴加(1+1)盐酸(GB/T 622、优级纯)溶液 5 mL,待溶解完毕后,煮沸驱尽二氧化碳,用水冲洗表面皿和杯壁,取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.6.2.4 EGTA 标准溶液: $c(\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}) = 0.005 \text{ mol/L}$ 。

配制:称取 EGTA 1.9 g,溶于 10 mL 氢氧化钠溶液[$c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$]中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。标定方法如下:

标定:准确吸取氧化钙标准工作溶液 10 mL 于 200 mL 烧杯中,加水约 75 mL、三乙醇胺溶液 5 mL、氢氧化钾溶液 10 mL、钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂(6.6.2.5)少许,每加一种试剂,均应搅匀,于黑色底板上,立即用 EGTA 标准溶液滴定至绿色荧光完全消失,即为终点。同时做空白试验。EGTA 标准溶液对氧化钙的滴定度 $T(\text{CaO})$ 按式(7)计算:

$$T(\text{CaO}) = \frac{10 \times \rho}{V_1 - V_2} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

ρ ——氧化钙标准工作溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——标定时所耗 EGTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白测定时所耗 EGTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

6.6.2.5 钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂:称取钙黄绿素($\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{13}$)0.20 g 和百里酚酞 0.16 g,与预先在 110℃ 干燥的氯化钾(GB/T 646)10 g 研磨均匀,装入磨口瓶中,存放于干燥器内。

6.6.3 分析步骤

准确吸取溶液 A 和溶液 B 各 25 mL 分别注入 200 mL 烧杯中,加水约 50 mL,其余步骤按 6.6.2.4 中的标定标准溶液的标定方法进行操作。

6.6.4 结果计算

氧化钙的质量分数 $w(\text{CaO})(\%)$ 按式(8)计算:

$$w(\text{CaO}) = \frac{T(\text{CaO}) \times (V_3 - V_4)}{m} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

$T(\text{CaO})$ ——EGTA 标准溶液对氧化钙的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_3 ——试液所耗 EGTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——空白溶液所耗 EGTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

6.6.5 方法精密度

氧化钙测定结果的精密度见表 6。

表 6 氧化钙测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤5.00	0.30	0.60
5.00(不含)~10.00	0.40	0.80
>10.00	0.60	1.20

6.7 氧化镁的测定(EDTA 络合滴定法)

6.7.1 方法提要

在适当稀释的溶液中,以三乙醇胺和酒石酸钾钠掩蔽铁、铝、钛和锰等,以 EGTA 掩蔽钙,在 pH≥10 的溶液中,以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定。

6.7.2 试剂

6.7.2.1 酒石酸钾钠溶液:50 g/L。称取酒石酸钾钠(GB/T 1288)5 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL。

6.7.2.2 三乙醇胺溶液:体积比为(1+4)。

6.7.2.3 氨水(GB/T 631)溶液:体积比为(1+1)。

6.7.2.4 氧化镁标准工作溶液:0.5 mg/mL。

准确称取预先在 800℃灼烧过 1 h 的光谱纯氧化镁 0.500 0 g(称准至 0.000 2 g),置于 200 mL 烧杯中,加水 20 mL,加(1+1)盐酸(GB/T 622)10 mL,溶解完全后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.7.2.5 EDTA 标准溶液: $c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.004 \text{ mol/L}$ 。

配制:称取 EDTA(GB/T 1401)1.5 g 于 200 mL 烧杯中,用水溶解,加数粒固体氢氧化钠(GB/T 629)调节溶液 pH 值至 5 左右,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。标定方法如下:

标定:准确吸取氧化镁标准工作溶液 10 mL,置于 200 mL 烧杯中,加盐酸(GB/T 629)[$c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$]溶液 20 mL,加水约 50 mL,酒石酸钾钠溶液 5 mL、三乙醇胺溶液 5 mL,氨水溶液 15 mL,每加一种试剂均应搅匀。加酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂少许或加液体混合指示剂(6.7.2.6)数滴,立即用 EDTA 标准溶液滴定,近终点时应缓慢滴定至纯蓝色,同时做空白试验。EDTA 标准溶液对氧化镁的滴定度 $T(\text{MgO})$,按式(9)计算:

$$T(\text{MgO}) = \frac{10 \times \rho}{V_1 - V_2} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

ρ ——氧化镁标准工作溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——标定时所耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白测定时所耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

6.7.2.6 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂:

称取酸性铬蓝 K(HG10-1282)0.50 g 和萘酚绿 B 1.25 g,于预先在 110℃干燥的氯化钾(GB/T 646)10 g,研磨均匀,装入磨口瓶中,存放于干燥器内。或分别配成水溶液,即称取酸性铬蓝 K 0.04 g 和萘酚绿 B 0.08 g,分别溶于 20 mL 水中,使用前应先经试验确定其合适的混合比例。酸性铬蓝 K 不稳定,需用现配。

6.7.3 分析步骤

准确吸取溶液 A 和溶液 B 各 25 mL,分别注入 200 mL 烧杯中,加水约 50 mL,酒石酸钾钠溶液 5 mL、三乙醇胺溶液 5 mL、氨水溶液 15 mL,加入相应滴定钙时所消耗的 EGTA 的量,并过量 0.1 mL~0.2 mL,每加一种试剂均应搅匀,加酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂少许或加液体混合指示

剂数滴,立即用 EDTA 标准溶液滴定,近终点时应缓慢滴定至纯蓝色。

6.7.4 结果计算

氧化镁的质量分数 $w(\text{MgO})(\%)$ 按式(10)计算:

$$w(\text{MgO}) = \frac{T(\text{MgO}) \times (V_3 - V_4)}{m} \dots\dots\dots (10)$$

式中:

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

V_3 ——试液所耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——空白溶液所耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

6.7.5 方法精密度

氧化镁测定结果的精密度见表 7。

表 7 氧化镁测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤2.00	0.30	0.60
>2.00	0.40	0.80

7 二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁和二氧化钛的常量分析法

7.1 二氧化硅的测定(动物胶凝聚质量法)

7.1.1 方法提要

灰样加氢氧化钠熔融,沸水浸取,盐酸酸化,蒸发至干。于盐酸介质中用动物胶凝聚硅酸,沉淀过滤,灼烧,称重。

7.1.2 试剂和材料

7.1.2.1 氢氧化钠(GB/T 629):粒状。

7.1.2.2 盐酸(GB/T 622)。

7.1.2.3 95%乙醇(GB/T 679)或无水乙醇(GB/T 678)。

7.1.2.4 盐酸溶液:体积比为(1+1)。

7.1.2.5 盐酸溶液:体积比为(1+3)。

7.1.2.6 盐酸溶液:体积比为(1+50)。

7.1.2.7 动物胶水溶液:10 g/L。称取动物胶 1 g,溶于 100 mL70℃~80℃的水中。现用现配。

7.1.3 试验步骤

7.1.3.1 称取灰样 0.48 g~0.52 g(称准至 0.000 2 g)于银坩埚中,用几滴乙醇(7.1.2.3)润湿,加氢氧化钠 4 g,盖上坩埚盖,放入马弗炉(4.1)中,在 1 h~1.5 h 内将炉温从室温缓慢升至 650℃~700℃,熔融 15 min~20 min。取出坩埚,用水激冷后,擦净坩埚外壁,放于 250 mL 烧杯中,加乙醇(7.1.2.3) 1 mL和适量的沸水,立即盖上表面皿,待剧烈反应停止后,用少量盐酸溶液(7.1.2.4)和热水交替洗净坩埚和坩埚盖。再加盐酸溶液(7.1.2.2)20 mL,搅匀。

7.1.3.2 将烧杯置于电热板上,缓慢蒸干(带黄色盐粒)。取下,稍冷,加盐酸溶液(7.1.2.2)20 mL,盖上表面皿,热至约 80℃。加 70℃~80℃的动物胶溶液 10 mL,剧烈搅拌 1 min,保温 10 min。取下,稍冷,加热水约 50 mL,搅拌,使盐类完全溶解。用定量滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中。将沉淀先用盐酸(7.1.2.5)洗涤 4 次~5 次,再用带橡皮头的玻璃棒以热盐酸溶液(7.1.2.6)擦净杯壁和玻璃棒,并洗涤沉淀 3 次~5 次,再用热水洗 10 次左右。

7.1.3.3 将滤纸和沉淀移入已恒重的瓷坩埚中,先在低温下灰化滤纸,然后于 $1\,000^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 的高温马弗炉(4.2)内灼烧 1 h,取出稍冷,放入干燥器内,冷至室温,称重。

7.1.3.4 将滤液(7.1.3.2)冷至室温,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液名为溶液 C,以做测定其他项目之用。按上述步骤同时做空白试验,所得溶液名为溶液 D。

7.1.4 结果计算

二氧化硅的质量分数 $w(\text{SiO}_2)(\%)$ 按式(11)计算:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

m_1 ——二氧化硅的质量,单位为克(g);

m_2 ——空白测定时二氧化硅的质量,单位为克(g);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

7.1.5 方法精密度

二氧化硅测定结果的精密度见表 8。

表 8 二氧化硅测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤ 60.00	0.50	0.80
> 60.00	0.60	1.00

7.2 三氧化二铁和三氧化二铝的连续测定(EDTA 络合滴定法)

7.2.1 方法提要

在 $\text{pH}=1.8 \sim 2.0$ 的条件下,以磺基水杨酸为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定。然后加入过量的 EDTA,使之与铝、钛等络合,在 $\text{pH}=5.9$ 的条件下,以二甲酚橙为指示剂,以锌盐回滴剩余的 EDTA,再加入氟盐置换出与铝、钛络合的 EDTA,然后再用乙酸锌标准溶液滴定。

7.2.2 试剂

7.2.2.1 氨水(GB/T 631)溶液:体积比为(1+1)。

7.2.2.2 盐酸(GB/T 622)溶液:体积比为(1+5)。

7.2.2.3 EDTA 溶液:11 g/L。称取 EDTA($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)(GB/T 1401)1.1 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL。

7.2.2.4 缓冲溶液: pH 值为 5.9。称取三水乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)(GB/T 693)200 g 或无水乙酸钠(CH_3COONa)120.6 g,溶于水中,加冰乙酸(GB/T 676)6.0 mL,用水稀释至 1 000 mL。

7.2.2.5 乙酸锌溶液:20 g/L。称取乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (HG 3-1098)2 g,溶于水中,用水稀释至 100 mL。

7.2.2.6 氟化钾溶液:100 g/L。称取氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)(GB/T 1271)10 g,溶于水中,用水稀释至 100 mL。储于聚乙烯瓶中。

7.2.2.7 冰乙酸(GB/T 676)溶液:体积比为(1+3)。

7.2.2.8 三氧化二铁标准工作溶液:1 mg/mL。

准确称取已在 $105^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 h 的优级纯三氧化二铁 1.000 0 g(称准至 0.000 2 g),置于 400 mL 烧杯中,加入浓盐酸(GB/T 622、优级纯)50 mL,盖上表面皿,加热溶解后冷至室温,移入 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

7.2.2.9 EDTA 标准溶液: $c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.004 \text{ mol/L}$ 。

配制:称取 EDTA(GB/T 1401)1.5 g 于 200 mL 烧杯中,用水溶解,加数粒固体氢氧化钠

(GB/T 629)调节溶液 pH 值至 5 左右,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。标定方法如下:

标定:准确吸取三氧化二铁标准工作溶液 10 mL 于 300 mL 烧杯中,加水稀释至约 100 mL,加磺基水杨酸指示剂(7.2.2.12)0.5 mL,滴加氨水溶液至溶液由紫色恰变为黄色,再加入盐酸溶液调节溶液 pH 值至 1.8~2.0(用精密 pH 试纸检验)。

将溶液加热至约 70℃,取下,立即用 EDTA 标准溶液滴定至亮黄色(铁低时为无色,终点时温度应在 60℃左右)。EDTA 标准溶液对三氧化二铁的滴定度 $T(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 按式(12)计算:

$$T(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{10 \times \rho}{V_1} \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中:

ρ ——三氧化二铁标准工作溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——标定时所耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

7.2.2.10 三氧化二铝标准工作溶液:1 mg/mL。

将光谱纯铝片放于烧杯中,用(1+9)盐酸(GB/T 622)溶液浸溶几分钟,使表面氧化层溶解,用倾斜法倒去盐酸溶液,用水洗涤数次后,用无水乙醇(GB/T 678)洗涤数次,放入干燥器中干燥 4 h。选用以下任一方法处理。方法一(酸溶法):准确称取处理后的铝片 0.529 3 g(称准至 0.000 2 g),置于 150 mL 烧杯中,加(1+1)盐酸(GB/T 622)溶液 50 mL,在电炉上低温加热溶解,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。方法二(碱溶法):准确称取处理后的铝片 0.529 3 g(称准至 0.000 2 g),置于 150 mL 烧杯中,加氢氧化钾(HGB 3006)2 g,水 10 mL,待溶解后,用(1+1)盐酸酸化,使氢氧化铝沉淀又溶解,再过量 10 mL,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

7.2.2.11 乙酸锌标准溶液: $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=0.01 \text{ mol/L}$ 。

配制:称取乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (HG 3-1098)2.3 g 或无水乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 1.9 g 于 250 mL 烧杯中,加冰乙酸(GB/T 676)1 mL,用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。标定方法如下:

标定:准确吸取三氧化二铝标准工作溶液 10 mL 于 250 mL 烧杯中,加水稀释至约 100 mL,加 EDTA 溶液 10 mL,加二甲酚橙指示剂(7.2.2.13)1 滴,用氨水溶液中和至刚出现浅藕合色,再加冰乙酸溶液至浅藕合色消失,然后,加缓冲溶液 10 mL,于电炉上煮沸 3 min~5 min,取下,冷至室温。

加入二甲酚橙指示剂(7.2.2.13)4 滴~5 滴,立即用乙酸锌溶液滴定至近终点,再用乙酸锌标准溶液滴定至橙红(或紫红)色。

加入氟化钾溶液 10 mL,煮沸 2 min~3 min,冷至室温,加二甲酚橙指示剂(7.2.2.13)2 滴,用乙酸锌标准溶液滴定至橙红(或紫红)色,即为终点。

乙酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度 $T(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 按式(13)计算:

$$T(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{10 \times \rho}{V_1} \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

ρ ——三氧化二铝标准工作溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——标定时所耗乙酸锌标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

7.2.2.12 磺基水杨酸指示剂溶液:100 g/L。称取磺基水杨酸(HG 3-991)10 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL。

7.2.2.13 二甲酚橙溶液:1 g/L。称取二甲酚橙 0.1 g 溶于 pH=5.9 的缓冲溶液中,并用该缓冲溶液稀释至 100 mL。保存期不超过两个星期。

7.2.3 分析步骤

7.2.3.1 准确吸取溶液 C 20 mL 于 250 mL 烧杯中,加水稀释至约 50 mL,其余步骤按 7.2.2.9 中的

标定方法进行操作。

7.2.3.2 于滴定完铁的溶液中,加入 EDTA 溶液(7.2.2.3)20 mL,其余步骤按 7.2.2.11 中的标定方法进行操作。

7.2.4 结果计算

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

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{1.25 \times T(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times V_3}{m} \dots\dots\dots (14)$$

式中:

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

V_3 ——试液所耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——灰样的质量,单位为克(g);

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

7.2.4.2 三氧化二铝的质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)(\%)$ 按式(15)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1.25 \times T(\text{Al}_2\text{O}_3) \times V_4}{m} - 0.638w(\text{TiO}_2) \dots\dots\dots (15)$$

式中:

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

V_4 ——试液所耗乙酸锌标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——灰样的质量,单位为克(g);

0.638——由二氧化钛换算为三氧化二铝的因数。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

7.2.5 方法精密度

7.2.5.1 三氧化二铁测定结果的精密度。

三氧化二铁测定结果的精密度见表 9。

表 9 三氧化二铁测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤ 5.00	0.30	0.60
5.00(不含)~10.00	0.40	0.80
> 10.00	0.50	1.00

7.2.5.2 三氧化二铝测定结果的精密度

三氧化二铝测定结果的精密度见表 10。

表 10 三氧化二铝测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤ 20.00	0.40	0.80
> 20.00	0.50	1.00

7.3 氧化钙的测定(EDTA 络合滴定法)

7.3.1 方法提要

以三乙醇胺掩蔽铁、铝、钛、锰等离子,在 $\text{pH} \geq 12.5$ 的条件下,以钙黄绿素-百里酚酞为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定。

7.3.2 试剂

7.3.2.1 氢氧化钾溶液:250 g/L。称取氢氧化钾 25 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL,储于聚乙烯瓶中。

7.3.2.2 三乙醇胺溶液:体积比为(1+4)。

7.3.2.3 氧化钙标准工作溶液:0.5 mg/mL。

准确称取预先在 120℃干燥 2 h 的优级纯碳酸钙 0.892 4 g(称准至 0.000 2 g),置于 250 mL 烧杯中,用水润湿,盖上表面皿,沿杯口慢慢滴加(1+1)盐酸(GB/T 622、优级纯)溶液 5 mL,待溶解完毕后,煮沸驱尽二氧化碳,用水冲洗表面皿和杯壁,取下冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

7.3.2.4 EDTA 标准溶液: $c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.004 \text{ mol/L}$ 。

配制:称取 EDTA(GB/T 1401)1.5 g 于 200 mL 烧杯中,用水溶解,加数粒固体氢氧化钠(GB/T 629)调节溶液 pH 值至 5 左右,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。标定方法如下:

标定:准确吸取氧化钙标准工作溶液 15 mL,置于 250 mL 烧杯中,加水稀释至约 100 mL,加三乙醇胺溶液 2 mL、氢氧化钾溶液 10 mL、钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂(7.3.2.5)少许,每加一种试剂,均应搅匀,于黑色底板上,立即用 EDTA 标准溶液滴定至绿色荧光完全消失,即为终点。同时做空白试验。EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度 $T(\text{CaO})$ 按式(16)计算:

$$T(\text{CaO}) = \frac{15 \times \rho}{V_1 - V_2} \dots\dots\dots (16)$$

式中:

ρ ——氧化钙标准工作溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——标定时所耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白测定时所耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

7.3.2.5 钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂:称取钙黄绿素($\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{13}$)0.20 g 和百里酚酞 0.16 g,与预先在 110℃干燥的氯化钾(GB/T 646)10 g 研磨均匀,装入磨口瓶中,存放于干燥器内。

7.3.3 试验步骤

准确吸取溶液 C 和溶液 D 各 10 mL 分别注入 250 mL 烧杯中,加水稀释至约 100 mL,其余步骤按 7.3.2.4 中的标定方法进行操作。

7.3.4 结果计算

氧化钙的质量分数 $w(\text{CaO})(\%)$ 按式(17)计算:

$$w(\text{CaO}) = \frac{2.5 \times T(\text{CaO}) \times (V_3 - V_4)}{m} \dots\dots\dots (17)$$

式中:

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

V_3 ——试液所耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——空白溶液所耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

7.3.5 方法精密度

氧化钙测定结果的精密度见表 11。

表 11 氧化钙测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤5.00	0.20	0.50
5.00(不含)~10.00	0.30	0.60
>10.00	0.40	0.80

7.4 氧化镁的测定(EDTA 络合滴定、差减法)

7.4.1 方法提要

以三乙醇胺、铜试剂掩蔽铁、铝、钛及微量的铅、锰等,在 $\text{pH} \geq 10$ 的氨性溶液中,以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定钙、镁含量。

7.4.2 试剂

7.4.2.1 三乙醇胺溶液:体积比为(1+4)。

7.4.2.2 氨水(GB/T 631)溶液:体积比为(1+1)。

7.4.2.3 二乙基二硫代氨基甲酸钠(简称铜试剂)溶液:50 g/L。称取铜试剂(HG 3-962)2.5 g 溶于水中,加氨水溶液(7.4.2.2)5 滴,用水稀释至 50 mL,以快速滤纸过滤后,储于棕色瓶中。

7.4.2.4 酒石酸钾钠溶液:100 g/L。称取酒石酸钾钠(GB/T 1288)10 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL。

7.4.2.5 EDTA 标准溶液:同 7.3.2.4 的 EDTA 标准溶液。其对氧化镁的滴定度 $T(\text{MgO})$ 按式(18)换算:

$$T(\text{MgO}) = 0.7187 \times T(\text{CaO}) \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中:

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

0.7187——由氧化钙换算为氧化镁的因数。

7.4.2.6 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂:

称取酸性铬蓝 K(HG 10—1282)0.50 g 和萘酚绿 B 1.25 g,与预先在 110℃ 干燥的氯化钾(GB/T 646)10 g 一起,研磨均匀,装入磨口瓶中,存放于干燥器内。或分别配成水溶液,即称取酸性铬蓝 K 0.04 g 和萘酚绿 B 0.08 g,分别溶于 20 mL 水中,使用前应先经试验确定其合适的混合比例。酸性铬蓝 K 水溶液不稳定,需现用现配。

7.4.3 分析步骤

准确吸取溶液 C 和溶液 D 各 10 mL,分别注入 250 mL 烧杯中,用水稀释至约 100 mL,加三乙醇胺溶液 10 mL(若二氧化钛含量大于 4.00%,可先加酒石酸钾钠溶液 5 mL)、氨水溶液 10 mL 和铜试剂 1 滴,每加一种试剂均应搅匀,再加入稍少于滴钙时所消耗的 EDTA 标准溶液(7.3.2.4)的量,然后加酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂少许或加液体混合指示剂数滴,继续用 EDTA 标准溶液滴定,近终点时,应缓慢滴定至纯蓝色。

7.4.4 结果计算

氧化镁的质量分数 $w(\text{MgO})(\%)$ 按式(19)计算:

$$w(\text{MgO}) = \frac{2.5 \times T(\text{MgO}) \times (V_1 - V_2)}{m} \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中:

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

V_1 ——试液所耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定氧化钙时所耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

7.4.5 方法精密度

氧化镁测定结果的精密度见表 12。

表 12 氧化镁测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤2.00	0.30	0.60
>2.00	0.40	0.80

7.5 二氧化钛的测定(过氧化氢分光光度法)

7.5.1 方法提要

在硫酸介质中,以磷酸掩蔽铁离子,钛与过氧化氢形成黄色络合物,用分光光度法进行测定。

7.5.2 试剂

7.5.2.1 磷酸(GB/T 1282)溶液:体积比为(1+1)。

7.5.2.2 硫酸(GB/T 625)溶液:体积比为(1+1)。

7.5.2.3 过氧化氢溶液:体积比为(1+9)。量取过氧化氢(HG 3-1082)10 mL,用水稀释至 100 mL,储于聚乙烯瓶中。

7.5.2.4 硫酸溶液:体积比为(1+19)。量取硫酸(GB/T 625)5 mL,缓慢加入水中,并用水稀释至 100 mL。

7.5.2.5 二氧化钛标准储备溶液:1 mg/mL。

准确称取已在 1 000℃灼烧 30 min 的优级纯二氧化钛 0.500 0 g(称准至 0.000 2 g),置于 30 mL 瓷坩埚中,加入焦硫酸钾(HG 3-921)8 g,置于马弗炉(4.1)中,逐渐升温至 800℃,并在此温度下保温 30 min,使熔融物呈透明状。取出,冷却后,放入 250 mL 烧杯中,加入硫酸溶液(6.3.2.5)150 mL 浸取,待熔融物脱落后,用硫酸溶液(6.3.2.5)洗净坩埚,在低温下加热至溶液清澈透明,冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶中,并用硫酸溶液(6.3.2.5)稀释至刻度,摇匀。

7.5.2.6 二氧化钛标准工作溶液:0.1 mg/mL。

准确吸取二氧化钛标准储备溶液 10 mL,注入 100 mL 容量瓶中,用硫酸溶液(6.3.2.5)稀释至刻度,摇匀。

7.5.3 分析步骤

7.5.3.1 工作曲线的绘制

7.5.3.1.1 准确吸取二氧化钛标准工作溶液 0 mL,2 mL,4 mL,6 mL,8 mL,分别注入 50 mL 容量瓶中,加水至约 40 mL,加磷酸溶液 2 mL、硫酸溶液 5 mL(若出现浑浊,可于水浴上加热澄清,冷却),再加过氧化氢溶液 3 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

7.5.3.1.2 放置 30 min 后,用 3 cm 比色皿,于波长 430 nm 处,测定吸光度。

7.5.3.1.3 以二氧化钛的质量(mg)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

7.5.3.2 样品的测定

7.5.3.2.1 准确吸取溶液 C 和溶液 D 各 10 mL,分别注入 50 mL 容量瓶中,其余步骤同 7.5.3.1.1 和 7.5.3.1.2。

7.5.3.2.2 将所测得的灰样溶液的吸光度扣除空白溶液的吸光度后,在工作曲线上查得相应的二氧化钛的质量(mg)。

7.5.4 结果计算

二氧化钛的质量分数 $w(\text{TiO}_2)$ (%)按式(20)计算:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{2.5 \times m(\text{TiO}_2)}{m} \dots\dots\dots (20)$$

式中:

$m(\text{TiO}_2)$ ——从工作曲线上查得的二氧化钛的质量,单位为毫克(mg);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

7.5.5 方法精密度

二氧化钛测定结果的精密度见表 13。

表 13 二氧化钛测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤ 1.00	0.10	0.20
> 1.00	0.20	0.30

8 三氧化硫的测定

本标准包括三种测定三氧化硫的方法,即硫酸钡质量法、燃烧中和法和库仑滴定法。

8.1 硫酸钡质量法

8.1.1 方法提要

用盐酸浸取灰样中的硫,将溶液过滤,滤液用氢氧化铵中和并沉淀铁。过滤后的溶液,加氯化钡,生成硫酸钡沉淀,称量。

8.1.2 试剂

8.1.2.1 盐酸(GB/T 622)溶液:体积比为(1+3)。

8.1.2.2 氨水(GB/T 631)溶液:体积比为(1+1)。

8.1.2.3 盐酸(GB/T 622)溶液:体积比为(1+1)。

8.1.2.4 氯化钡溶液:100 g/L。称取氯化钡(GB/T 652)10 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL。

8.1.2.5 硝酸银溶液:10 g/L。称取硝酸银(GB/T 670)1 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL。加几滴硝酸(GB/T 626),储于棕色瓶中。

8.1.2.6 甲基橙指示剂:2 g/L。称取甲基橙 0.2 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL。

8.1.2.7 滤纸:中速定性滤纸。

8.1.2.8 滤纸:慢速定量滤纸。

8.1.3 分析步骤

8.1.3.1 称取灰样 0.2 g~0.5 g(称准至 0.000 2 g),置于 250 mL 烧杯中,加入盐酸溶液(8.1.2.1) 50 mL,盖上表面皿,加热煮沸 20 min,取下,趁热加入甲基橙指示剂 2 滴,滴加氨水中和至溶液刚变色,再过量 3 滴~6 滴,待氢氧化铁沉淀下降后,用中速定性滤纸(8.1.2.7)过滤于 300 mL 烧杯中,用近沸的热水洗涤沉淀 10 次~12 次,向滤液中滴加盐酸溶液(8.1.2.3)至溶液刚变色,再过量 2 mL,往溶液中加入水稀释至约 250 mL。

8.1.3.2 将溶液加热至沸,在不断搅拌下滴加氯化钡溶液 10 mL,在电热板或沙浴上煮沸 5 min,保温 2h,溶液最后体积保持在 150 mL 左右。

8.1.3.3 用慢速定量滤纸(8.1.2.8)过滤,用热水洗至无氯离子为止(用硝酸银溶液检验)。

8.1.3.4 将沉淀连同滤纸移入已恒重的瓷坩埚中,先在低温下灰化滤纸,然后在 800℃~850℃的马弗炉(3.1)中灼烧 40 min,取出坩埚,稍冷,放入干燥器中,冷至室温后,称重。

8.1.3.5 每配制一批试剂或改换其他任一试剂时,应进行空白试验(除不加灰样外,其余全部同 8.1.3)。

8.1.4 结果计算

三氧化硫的质量分数 $w(\text{SO}_3)(\%)$ 按式(21)计算:

$$w(\text{SO}_3) = \frac{34.3 \times (m_1 - m_2)}{m} \dots\dots\dots (21)$$

式中:

m_1 ——硫酸钡的质量,单位为克(g);

m_2 ——空白测定时硫酸钡的质量,单位为克(g);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

8.1.5 方法精密度

三氧化硫测定结果的精密度见表 14。

表 14 三氧化硫测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤5.00	0.20	0.40
>5.00	0.30	0.60

8.2 燃烧中和法

8.2.1 方法提要

灰样以活性炭粉为添加剂,于 1 300 ℃ 的空气流中分解,用过氧化氢溶液吸收,以甲基红-溴甲酚绿为指示剂,用氢氧化钠标准溶液滴定。

8.2.2 试剂和材料

8.2.2.1 活性炭粉:粒度小于 0.1 mm。

8.2.2.2 硫酸(GB/T 625):相对密度 1.84。

8.2.2.3 过氧化氢溶液:量取过氧化氢(HG 3-1082)10 mL,稀释至 100 mL,加入适量混合指示剂(8.2.2.7),混合均匀备用。

8.2.2.4 氢氧化钾溶液:250 g/L。称取氢氧化钾(GB/T 3006)25 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL。

8.2.2.5 氢氧化钠标准溶液: $c(\text{NaOH})=0.025 \text{ mol/L}$ 。

配制:称取氢氧化钠(GB/T 629)5 g 溶于 5 L 已煮沸并放冷的水中,充分混匀,储于聚乙烯瓶中,并隔绝二氧化碳保存。

标定:准确称取预先在 120℃ 干燥 1 h 的苯二甲酸氢钾(GB/T 1291)基准试剂 0.100 0 g(称准至 0.000 2 g),置于 300 mL 烧杯中,加入已煮沸 5 min 并经中和、放冷的水 150 mL,加酚酞指示剂(8.2.2.8)2 滴~3 滴,用氢氧化钠标准溶液滴定至微红色。用氢氧化钠标准溶液对三氧化硫的滴定度 $T(\text{SO}_3)$ 按式(22)计算:

$$T(\text{SO}_3) = \frac{0.040\ 03 \times 1\ 000 \times m}{0.204\ 2V_1} \dots\dots\dots (22)$$

式中:

m ——苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g);

V_1 ——标定时所耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

0.204 2——苯二甲酸氢钾的摩尔质量,单位为克每毫摩尔(g/m mol);

0.040 03——三氧化硫的摩尔质量,单位为克每毫摩尔(g/m mol)。

8.2.2.6 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂:称取溴甲酚绿 1 g 溶于 14 mL 氢氧化钠(GB/T 629) [$c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$] 溶液中,用水稀释至 1 L。另取甲基红(HG 3-958)1 g 溶于 37 mL 氢氧化钠(GB/T 629) [$c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$] 溶液中,用水稀释至 1 L,使用时,两种溶液等体积混合。

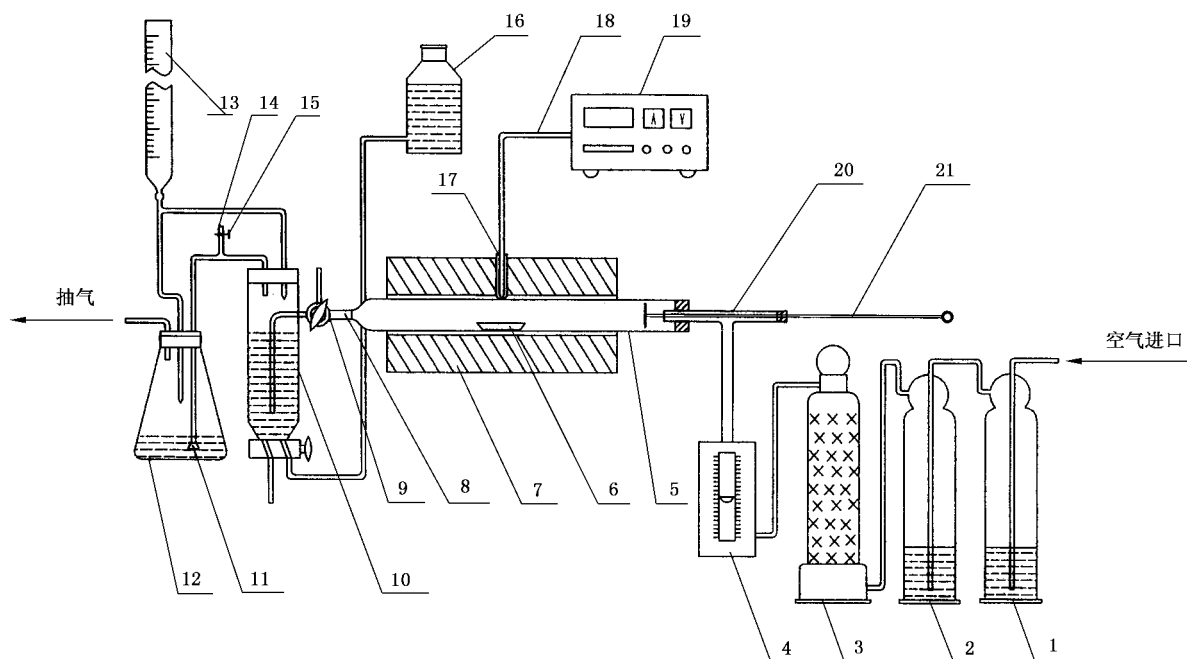
8.2.2.7 酚酞指示剂:10 g/L。称取酚酞 1 g 溶于 95%乙醇(GB/T 679)中,并用乙醇稀释至 100 mL。

8.2.3 仪器设备

8.2.3.1 燃烧炉:管状,硅碳棒或硅碳管加热,炉温能保持在 $1\ 300\text{℃} \pm 20\text{℃}$,恒温带 80 mm~100 mm,配有铂铑-铂热电偶和毫伏计。

8.2.3.2 异径燃烧管:刚玉制,管长约 750 mm,一端外径 22 mm、内径 19 mm、长约 690 mm,另一端外径 10 mm、内径 7 mm、长约 60 mm。

- 8.2.3.3 燃烧舟:刚玉制或耐火度大于 1 400℃的瓷舟,长 77 mm、上宽 22 mm、高 8 mm。
- 8.2.3.4 镍铬丝推棒:直径约 2 mm,长约 650 mm,一端卷成直径约 10 mm 的圆垫,作为推进燃烧舟用。
- 8.2.3.5 T 形玻璃管:安装推棒兼作进空气用。
- 8.2.3.6 气体转子流量计:最大测量范围为 1 L/min。
- 8.2.3.7 气体过滤器:由玻璃砂烧结而成的玻璃熔板,熔板型号 G₂,孔径 4.9 μm~9 μm,分散气体用。
- 8.2.3.8 锥形瓶:250 mL。
- 8.2.3.9 洗气瓶:250 mL,2 个,一个内装氢氧化钾溶液(8.2.2.4),一个内装浓硫酸(8.2.2.2)。
- 8.2.3.10 干燥塔:250 mL,内装变色硅胶。
- 8.2.3.11 水力抽气泵或真空泵一台。
- 8.2.3.12 硅橡胶管:外径 11 mm,内径 6 mm。
- 8.2.3.13 定硫吸收器:60 mL。
- 8.2.4 分析步骤
- 8.2.4.1 按图 1 装好仪器,通电升温至 1 300℃±20℃,往定硫吸收器和锥形瓶中注入过氧化氢溶液 50 mL。



- | | |
|-------------------|-------------|
| 1——洗气瓶(内装氢氧化钾溶液); | 11——气体过滤器; |
| 2——洗气瓶(内装浓硫酸); | 12——锥形瓶; |
| 3——干燥塔(内装变色硅胶); | 13——滴定管; |
| 4——气体转子流量计; | 14——玻璃三通; |
| 5——异径燃烧管; | 15——弹簧夹; |
| 6——燃烧舟; | 16——吸收液下口瓶; |
| 7——燃烧炉; | 17——热电偶套管; |
| 8——硅橡胶管; | 18——热电偶; |
| 9——玻璃三通活塞; | 19——控温器; |
| 10——定硫吸收器; | 20——T形玻璃管; |
| | 21——推棒。 |

图 1 三氧化硫燃烧法测定装置示意图

8.2.4.2 开动抽气泵,调节空气流速约为 500 mL/min,并用氢氧化钠标准溶液(8.2.2.6)调节过氧化氢溶液至亮绿色,玻璃三通活塞的测管内注入约 3 mL 水。

8.2.4.3 称取灰样约 0.1 g(称准至 0.000 2 g)、活性炭粉 0.1 g 于燃烧舟中,用细镍铬丝充分混匀,放入燃烧管内,塞上带有镍铬丝推棒和 T 形玻璃管的塞子,用推棒将燃烧舟推入炉内中心恒温带,立即抽回推棒,以免变形。

8.2.4.4 燃烧 10 min 后,用氢氧化钠标准溶液(8.2.2.6)滴定至定硫吸收器内的过氧化氢溶液由红变绿,拧动玻璃三通活塞,使在侧管内的水被抽入定硫吸收器内,冲洗存在侧管内的酸,此时过氧化氢溶液又由绿变红,继续滴定至亮绿色为终点。

8.2.4.5 关上抽气泵,取出燃烧舟,接着放入装有第二个灰样的燃烧舟,重复上述操作。

8.2.5 结果计算

三氧化硫的质量分数 $w(\text{SO}_3)(\%)$ 按式(23)计算:

$$w(\text{SO}_3) = \frac{T(\text{SO}_3) \times V_2}{10m} \dots\dots\dots(23)$$

式中:

$T(\text{SO}_3)$ ——氢氧化钠标准溶液对三氧化硫的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_2 ——试液所耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

8.2.6 方法精密度

三氧化硫测定结果的精密度见表 15。

表 15 三氧化硫测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤5.00	0.20	0.40
>5.00	0.30	0.60

8.3 库仑滴定法

8.3.1 方法提要

灰样在 1 150℃高温和催化剂作用下,于净化过的空气流中燃烧,煤灰中的硫酸盐分解为二氧化硫和少量的三氧化硫而逸出,被空气带到库仑定硫仪的电解池内与水化合生成亚硫酸和少量硫酸,仪器立即以自动电解碘化钾溶液生成的碘来氧化滴定亚硫酸,电解产生碘所消耗的电量经仪器转换为相应的硫含量(mg)或质量分数(%),根据显示值计算出灰样中三氧化硫含量。

8.3.2 试剂

8.3.2.1 三氧化钨。

8.3.2.2 氢氧化钠(GB/T 629):粒状。

8.3.2.3 电解液:称取碘化钾(GB/T 1272)5 g、溴化钾(GB/T 649)5 g,加冰乙酸(GB/T 676)10 mL,溶于水中,并用水稀释至 250 mL~300 mL。

8.3.3 仪器设备

8.3.3.1 送样程序控制器:灰样可按指定的程序前进或后退。

8.3.3.2 高温炉:用硅碳棒做加热元件,有不小于 70 mm 长的高温带(1 150℃±10℃),燃烧管和燃烧舟需耐温 1 300℃,采用铂铑-铂热电偶。

8.3.3.3 搅拌器和电解池:搅拌器转速为 500 r/min,连续可调,电解池高约 120 mm,容量约 400 mL,内安有二块面积为 150 mm² 的铂电解电极和二块面积为 15 mm² 的铂指示电极,指示电极响应时间小于 1 s。

8.3.3.4 库仑积分器:电解电流 0 mA~350 mA 范围内积分线形度应为 $\pm 0.1\%$,并配有 5~6 位数字的数码管。

8.3.3.5 空气净化系统:由抽气泵供出的约 1 500 mL/min 的空气,经过内装氢氧化钠及变色硅胶的干燥管净化、干燥。

8.3.4 试验准备

8.3.4.1 接通电源后,使高温炉升至 1 150℃,另取一组已校正过的铂铑-铂热电偶高温计测定燃烧管中高温带的位置、长度及 600℃预分解的位置。

8.3.4.2 调节送样程序控制器,使预分解及高温分解的位置分别处于高温炉的 600℃和 1 150℃处。

8.3.4.3 在燃烧管中充填厚度为 3 mm 的硅酸铝棉,分别放置于高温带后端及燃烧管出口处。

8.3.4.4 将送样程序控制器、高温炉(内装燃烧管)、库仑积分器、搅拌器、电解池和空气净化系统组装在一起。

8.3.4.5 开动送气抽气泵,将抽气速度调节到 1 L/min,然后关闭电解池与燃烧管间的活塞。如抽气速度可降到 500 mL/min 以下,表示电解池、干燥管等部件均气密。否则需重新检查电解池等部件。

8.3.5 分析步骤

8.3.5.1 将炉温升至在 1 150℃。

8.3.5.2 将抽气泵的抽气速度调到 1 L/min,于抽气条件下,将 250 mL~300 mL 电解液倒入电解池内。开动搅拌器后,再将旋钮转到自动电解位置。

8.3.5.3 称取灰样 0.05 g(称准至 0.000 2 g)于燃烧舟中(当三氧化硫含量大于 10%时,可将称样量减至 0.02 g~0.03 g),在灰样上盖一薄层三氧化钨,将送样舟置于炉内的石英托盘上,开启程序控制器,石英托盘即自动进炉,库仑滴定即开始(对三氧化硫含量高的灰样需适当延长在高温区的停留时间),积分仪显示硫的值。

8.3.6 结果计算

三氧化硫的质量分数 $w(\text{SO}_3)(\%)$ 按式(24)计算:

$$w(\text{SO}_3) = \frac{m(\text{S})}{10 \times m} \times 2.5 \quad \dots\dots\dots (24)$$

式中:

$m(\text{S})$ ——积分仪显示的硫的质量,单位为毫克(mg);

m ——灰样的质量,单位为克(g);

2.5——由硫换算成三氧化硫的因数。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

8.3.7 方法精密度

三氧化硫测定结果的精密度见表 16。

表 16 三氧化硫测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤ 5.00	0.20	0.40
> 5.00	0.40	0.80

9 五氧化二磷的测定(磷钼蓝分光光度法)

本标准包括两种测定五氧化二磷的方法:方法一和方法二。

9.1 方法一

9.1.1 方法提要

灰样用氢氟酸-高氯酸分解以脱除二氧化硅,吸取部分溶液加入钼酸铵和抗坏血酸溶液,生成磷钼

蓝,用分光光度法进行测定。

9.1.2 试剂

9.1.2.1 氢氟酸(GB/T 620)。

9.1.2.2 高氯酸(GB/T 623):优级纯。

9.1.2.3 盐酸(GB/T 622):优级纯。

9.1.2.4 盐酸(GB/T 622)溶液:体积比为(1+1)。

9.1.2.5 抗坏血酸溶液:50 g/L。称取抗坏血酸 5 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL。现用现配。

9.1.2.6 硫酸(GB/T 625)溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=7.2\text{ mol/L}$ 。

9.1.2.7 钼酸铵-硫酸溶液:称取钼酸铵(GB/T 657)17.2 g 溶于硫酸溶液(9.1.2.6)中,并用该酸稀释至 1 L。

9.1.2.8 酒石酸锑钾溶液:称取酒石酸锑钾 0.34 g 溶于 250 mL 水中。

9.1.2.9 试剂溶液:往 35 mL 钼酸铵-硫酸溶液(9.1.2.7)中加入 10 mL 抗坏血酸溶液(9.1.2.5)和 5 mL 酒石酸锑钾溶液(9.1.2.8),混匀。现用现配。

9.1.2.10 五氧化二磷标准储备溶液:0.229 2 g/L。

准确称取已在 110℃干燥 1 h 的优级纯磷酸二氢钾 0.439 2 g(称准至 0.000 2 g),溶于水中,移入 1 L 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

9.1.2.11 五氧化二磷标准工作溶液:0.022 92 g/L。

准确吸取五氧化二磷标准储备溶液 10 mL,注入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。现用现配。

9.1.3 分析步骤

9.1.3.1 待测样品溶液的制备

称取灰样 0.100 0 g(称准至 0.000 2 g)于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用水润湿,加高氯酸 2 mL、氢氟酸 10 mL,置于电热板上低温缓缓加热(温度不高于 250℃),蒸至近干,再升高温度继续加热至白烟基本冒尽,溶液蒸至干涸但不焦黑为止。取下坩埚稍冷,加入盐酸溶液(9.1.2.4)10 mL、水 10 mL,再放在电热板上加热至近沸,并保温 2 min。取下坩埚,用热水将坩埚中的试样溶液移入 100 mL 容量瓶中,冷至室温,用水稀释至刻度,摇匀。

9.1.3.2 空白溶液的制备

同待测样品溶液的制备(9.1.3.1),只是不加入灰样。

9.1.3.3 工作曲线的绘制

9.1.3.3.1 准确吸取五氧化二磷标准工作溶液 0 mL、1 mL、2 mL、3 mL 分别注入 50 mL 容量瓶中,加入试剂溶液(9.1.2.9)5 mL,放置 1 min~2 min 后,用水稀释至刻度,摇匀。于 20℃~30℃下放置 1 h 后,在分光光度计上,用 1 cm~3 cm 的比色皿,在波长 650 nm 处,测定吸光度。

9.1.3.3.2 以五氧化二磷的质量(mg)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

9.1.3.4 测定

准确吸取待测样品溶液(9.1.3.1)和空白溶液(9.1.3.2)各 10 mL,分别注入 50 mL 容量瓶中,按 9.1.3.3.1 进行操作(若测得的吸光度超出工作曲线范围,应适当减少分取溶液的量)。从工作曲线上查得相应的五氧化二磷的质量(mg)。

9.1.4 结果计算

五氧化二磷的质量分数 $w(\text{P}_2\text{O}_5)(\%)$ 按式(25)计算:

$$w(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{10 \times m(\text{P}_2\text{O}_5)}{m \times V_1} \dots\dots\dots (25)$$

式中:

$m(\text{P}_2\text{O}_5)$ ——由工作曲线上查得的五氧化二磷的质量,单位为毫克(mg);

V_1 ——从灰样溶液总体积(100 mL)中分取的溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

9.1.5 方法精密度

五氧化二磷测定结果的精密度见表 17。

表 17 五氧化二磷测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤ 1.00	0.05	0.15
1.00~5.00	0.15	0.50

9.2 方法二

9.2.1 方法提要

灰样用氢氟酸-硫酸分解以脱出二氧化硅,吸取部分溶液加入钼酸铵和抗坏血酸溶液,生成磷钼蓝,用分光光度法进行测定。

9.2.2 试剂

9.2.2.1 氢氟酸(GB/T 620)。

9.2.2.2 硫酸(GB/T 625):相对密度 1.84。

9.2.2.3 硫酸(GB/T 625)溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.2\text{ mol/L}$ 。

9.2.2.4 硫酸(GB/T 625)溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=4\text{ mol/L}$ 。

9.2.2.5 抗坏血酸溶液:50 g/L。称取抗坏血酸 5 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL。现用现配。

9.2.2.6 硫酸(GB/T 625)溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=7.2\text{ mol/L}$ 。

9.2.2.7 钼酸铵-硫酸溶液:称取钼酸铵(GB/T 657)17.2 g 溶于硫酸溶液(9.2.2.6)中,并用该酸稀释至 1 L。

9.2.2.8 酒石酸锑钾溶液:称取酒石酸锑钾 0.34 g 溶于 250 mL 水中。

9.2.2.9 试剂溶液:往 35 mL 钼酸铵-硫酸溶液(9.2.2.7)中加入 10 mL 抗坏血酸溶液(9.2.2.5)和 5 mL 酒石酸锑钾溶液(9.2.2.8),混匀。现用现配。

9.2.2.10 五氧化二磷标准储备溶液:229.2 g/L。

准确称取已在 110℃干燥 1 h 的优级纯磷酸二氢钾 0.439 2 g(称准至 0.000 2 g),溶于水中,移入 1 L 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

9.2.2.11 五氧化二磷标准工作溶液:22.9 g/L。

准确吸取五氧化二磷标准储备溶液 10 mL,注入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。现用现配。

9.2.3 分析步骤

9.2.3.1 待测样品溶液的制备

称取灰样 0.200 0 g(称准至 0.000 2 g),置于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,氢氟酸 10 mL、硫酸(9.2.2.2)0.5 mL,于通风橱内,在电热板上低温缓缓加热,蒸至近干,再升高温度继续加热至白烟基本冒尽,溶液蒸至干涸但不焦黑为止。取下坩埚冷却后,用热水将坩埚中的熔融物洗入 100 mL 烧杯中,加硫酸溶液(9.2.2.3)20 mL 和适量水,加热至盐类溶解,冷至室温,移入 200 mL 容量瓶中,并用水稀释至刻度,摇匀,澄清后备用。

9.2.3.2 空白溶液的制备

同待测样品溶液的制备(9.2.3.1),只是不加入灰样。

9.2.3.3 工作曲线的绘制

9.2.3.3.1 准确吸取五氧化二磷标准工作溶液 0 mL、1 mL、2 mL、3 mL 分别注入 50 mL 容量瓶中,加

入试剂溶液(9.2.2.9)5 mL,放置 1 min~2 min 后,用水稀释至刻度,摇匀。于 20℃~30℃下放置 1 h 后,在分光光度计上,用 1 cm~3 cm 的比色皿,在波长 650 nm 处,测定吸光度。

9.2.3.3.2 以五氧化二磷的质量(mg)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

9.2.3.4 测定

准确吸取待测样品溶液(9.2.3.1)和空白溶液(9.2.3.2)各 10 mL,分别注入 50 mL 容量瓶中,加入硫酸溶液(9.2.2.4)0.4 mL。再按 9.2.3.3.1 进行操作(若测得的吸光度超出工作曲线范围,应适当减少分取溶液的量)。从工作曲线上查得相应的五氧化二磷的质量(mg)。

9.2.4 结果计算

五氧化二磷的质量分数 $w(\text{P}_2\text{O}_5)(\%)$ 按式(26)计算:

$$w(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{20 \times m(\text{P}_2\text{O}_5)}{m \times V_2} \dots\dots\dots (26)$$

式中:

$m(\text{P}_2\text{O}_5)$ ——由工作曲线上查得的五氧化二磷的质量,单位为毫克(mg);

V_2 ——从灰样溶液总体积(200 mL)中分取的溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

9.2.5 方法精密度

同 9.1.5。

10 氧化钾和氧化钠的测定(火焰光度法)

10.1 方法提要

灰样经氢氟酸、硫酸分解,制成稀硫酸溶液,用火焰光度法测定。

10.2 试剂

10.2.1 硫酸(GB/T 625)溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.2 \text{ mol/L}$ 。

10.2.2 氧化钾、氧化钠的标准混合溶液:0.4 mg/mL。

准确称取预先在 600℃灼烧 30 min 的优级纯氯化钾(GB/T 646)0.633 2 g 和优级纯氯化钠 0.754 4 g 溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。储于聚乙烯瓶中。

10.2.3 合成灰溶液:称取相当于 0.5 g 氧化铁、1.0 g 氧化铝、0.5 g 氧化钙、0.2 g 氧化镁、0.2 g 三氧化硫、0.01 g 五氧化二磷、0.05 g 四氧化三锰和 0.05 g 二氧化钛等相应的试剂,分别溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。储于聚乙烯瓶中。

10.2.4 满度调节液:吸取氧化钾、氧化钠的标准混合溶液(10.2.2)、合成灰溶液(10.2.3)和硫酸溶液(10.2.1)各 100 mL,注入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,倒入 5 000 mL 聚乙烯瓶中,再重复上述操作 3 次(每次均应清洗容量瓶),将所得 4 000 mL 满度调节液充分摇匀,备用。

10.2.5 零点调节液:吸取合成灰溶液(10.2.3)和硫酸溶液(10.2.1)各 100 mL,注入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,倒入 5 000 mL 聚乙烯瓶中,再重复上述操作 1 次(每次均应清洗容量瓶),将所得 2 000 mL 零点调节液充分摇匀,备用。

10.3 分析步骤

10.3.1 待测样品溶液的制备:同 9.2.3.1。

10.3.2 空白溶液的制备:同 9.2.3.2。

10.3.3 工作曲线的绘制

10.3.3.1 准确吸取氧化钾、氧化钠的标准混合溶液 0 mL、2 mL、4 mL、6 mL、8 mL、10 mL 分别注入 100 mL 容量瓶中,加硫酸溶液(10.2.1)10 mL,合成灰溶液 10 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

10.3.3.2 预热火焰光度计 15 min,调节最佳的空气压和燃气压,放入钾滤光镜,分别以零点调节液和

满度调节液调节光栅使检流计指针读数分别在“0”和满度的位置上,反复调节到稳定为止。然后依次进行测定,记录钾的读数。

10.3.3.3 换上钠滤光镜,分别以零点调节液和满度调节液重新调节光栅使检流计指针读数分别在“0”和“1/2”满度的位置上,反复调节到稳定为止。然后依次进行测定,记录钠的读数。

10.3.3.4 分别以氧化钾、氧化钠的质量(mg)为横坐标,相应的读数为纵坐标,绘制工作曲线。

10.3.4 测定

按 10.3.3.2 和 10.3.3.3 的步骤分别对样品溶液(10.3.1)和空白溶液(10.3.2)进行测定,记录钾和钠的读数,然后从工作曲线上查出氧化钾、氧化钠的质量(mg)。

10.4 结果计算

氧化钾和氧化钠的质量分数 $w(K_2O)(\%)$ 和 $w(Na_2O)(\%)$ 分别按式(27)和式(28)计算:

$$w(K_2O) = \frac{0.2 \times m(K_2O)}{m} \dots\dots\dots (27)$$

$$w(Na_2O) = \frac{0.2 \times m(Na_2O)}{m} \dots\dots\dots (28)$$

式中:

$m(K_2O)$ 、 $m(Na_2O)$ ——分别由工作曲线上查得的氧化钾和氧化钠的质量,单位为毫克(mg);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

10.5 方法精密度

氧化钾和氧化钠测定结果的精密度分别见表 18 和表 19。

表 18 氧化钾测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤ 1.00	0.10	0.20
> 1.00	0.20	0.30

表 19 氧化钠测定结果的精密度

质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
≤ 1.00	0.10	0.20
> 1.00	0.20	0.30

11 钾、钠、铁、钙、镁、锰的测定方法(原子吸收法)

11.1 方法提要

灰样经氢氟酸、高氯酸分解,在盐酸介质中,加入释放剂镧或锶消除铝、钛等对钙、镁的干扰,用空气-乙炔火焰进行原子吸收测定。

11.2 试剂

11.2.1 氢氟酸(GB/T 620):40%以上。

11.2.2 高氯酸(GB/T 623):70.0%以上。

11.2.3 盐酸(GB/T 626)溶液:体积比为(1+1)。

11.2.4 盐酸(GB/T 626)溶液:体积比为(1+3)。

11.2.5 镧溶液:50 mg/mL。称取高纯(99.99%)三氧化二镧 29.4 g 于 400 mL 烧杯中,加水 50 mL,缓缓加入盐酸溶液(11.2.3)100 mL,加热溶解,冷后移入 500 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。转入塑料瓶中。

11.2.6 锶溶液:50 mg/mL。称取经重结晶提纯的氯化锶($SrCl_2 \cdot 6H_2O$)152 g 于 400 mL 烧杯中,加

水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。转入塑料瓶中。

注:氯化锶提纯方法:1 000 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)加水 400 mL,加热至 70℃左右溶解,趁热加入 400 mL 乙醇,低温重结晶后抽滤,在 40℃~50℃下烘干。

11.2.7 铝溶液:含 Al_2O_3 量 1 mg/mL。称取氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)4.736 g 于 400 mL 烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。转入塑料瓶中。

11.2.8 氧化钾标准储备溶液:1 mg/mL。

称取已在 500℃灼烧 30 min 的高纯氯化钾(99.99%)1.582 9 g 于 400 mL 烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。转入塑料瓶中。

11.2.9 氧化钠标准储备溶液:1 mg/mL。

称取已在 500℃灼烧 30 min 的高纯氯化钠(99.99%)1.885 9 g 于 400 mL 烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。转入塑料瓶中。

11.2.10 氧化钙标准储备溶液:1 mg/mL。

称取已在 110℃烘过 1 h 的高纯碳酸钙(99.99%)1.784 0 g 于 400 mL 烧杯中,加水 50 mL,盖上表面皿,沿杯壁缓缓加入盐酸溶液(11.2.3)20 mL,溶解完全后,加热煮沸驱尽二氧化碳,用水冲洗表面皿及杯壁,冷至室温,转入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。转入塑料瓶中。

11.2.11 氧化镁标准储备溶液:1 mg/mL。

称取高纯金属镁(99.99%)0.603 0 g 于 400 mL 烧杯中,加入盐酸溶液(11.2.3)40 mL,加热溶解完全,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。转入塑料瓶中。

11.2.12 三氧化二铁标准储备溶液:1 mg/mL。

称取已在 110℃烘过 1 h 的高纯三氧化二铁(99.99%)1.0000 g 于 400 mL 烧杯中,加入盐酸溶液(11.2.3)40 mL,盖上表面皿缓缓加热溶解,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。转入塑料瓶中。

11.2.13 二氧化锰标准储备溶液:1 mg/mL。

称取高纯二氧化锰(99.99%)1.000 0 g 于 400 mL 烧杯中,加入盐酸溶液(11.2.3)40 mL,盖上表面皿,缓缓加热至全部溶解后,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。转入塑料瓶中。

注:钾、钠、铁、钙、镁、锰标准储备溶液也可使用市售的有证标准物质。

11.2.14 铁、钙、镁混合标准工作溶液:含 Fe_2O_3 量 200 $\mu\text{g/mL}$ 、 CaO 量 200 $\mu\text{g/mL}$ 、 MgO 量 50 $\mu\text{g/mL}$ 。

准确吸取三氧化二铁标准储备溶液 100 mL、氧化钙标准储备溶液 100 mL 及氧化镁标准储备溶液 25 mL 于 500 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。转入塑料瓶中。

11.2.15 钾、钠、锰混合标准工作溶液:含 K_2O 量 50 $\mu\text{g/mL}$ 、 Na_2O 量 50 $\mu\text{g/mL}$ 、 MnO_2 量 50 $\mu\text{g/mL}$ 。

准确吸取氧化钾标准储备溶液、氧化钠标准储备溶液及二氧化锰标准储备溶液各 25 mL 于 500 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。转入塑料瓶中。

11.3 分析步骤

11.3.1 样品溶液的制备

称取灰样 0.1 g $\pm$ 0.01 g(称准至 0.000 2 g)于聚四氟乙烯坩埚中,用水润湿,加高氯酸 2 mL、氢氟酸 10 mL,置于电热板上低温缓缓加热(温度不高于 250℃),蒸至近干,再升高温度继续加热至白烟基本冒尽,溶液蒸至干涸但不焦黑为止。取下坩埚稍冷,加入盐酸溶液(11.2.3)10 mL、水 10 mL,再放在电热板上加热至近沸,并保温 2 min。取下坩埚,用热水将坩埚中的试样溶液移入 100 mL 容量瓶中,冷至室温,用水稀释至刻度,摇匀。

11.3.2 样品空白溶液的制备

分解一批样品应同时制备一个样品空白溶液,样品空白溶液的制备除不加样品外,其余操作同11.3.1。

11.3.3 待测样品溶液的制备

11.3.3.1 铁、钙、镁待测样品溶液:准确吸取样品溶液(11.3.1)及样品空白溶液(11.3.2)各5 mL于50 mL容量瓶中,加镧溶液2 mL(用锶作释放剂时,改加锶溶液2 mL)、盐酸溶液(11.2.4)1 mL,加水稀释至刻度,摇匀。

11.3.3.2 钾、钠、锰待测样品溶液:准确吸取样品溶液(11.3.1)及样品空白溶液(11.3.2)各5 mL于50 mL容量瓶中,加盐酸溶液(11.2.4)1 mL,加水稀释至刻度,摇匀。

11.3.4 混合标准系列溶液的制备

11.3.4.1 铁、钙、镁混合标准系列溶液:分别吸取铁、钙、镁混合标准工作溶液0 mL、1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL、6 mL、7 mL、8 mL、9 mL、10 mL于100 mL容量瓶中,加镧溶液4 mL(用锶作释放剂时,改加锶溶液4 mL和铝溶液3 mL)、盐酸溶液(11.2.4)4 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

11.3.4.2 钾、钠、锰混合标准系列溶液:分别吸取钾、钠、锰混合标准工作溶液0 mL、1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL、6 mL、7 mL、8 mL、9 mL、10 mL于100 mL容量瓶中,加盐酸溶液(11.2.4)4 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

注:11.3.4.1和11.3.4.2的混合标准系列溶液的浓度间隔视仪器性能及工作曲线弯曲情况可增大或减小。

11.3.5 铁、钙、镁、钾、钠、锰的测定

11.3.5.1 仪器工作条件的确定:除表20所规定的各元素的分析线和所使用的火焰气体外,将仪器的其他参数,如灯电流、通带宽度、燃烧器高度及转角,燃气和助燃气的流量、压力等调至最佳值。

表20 推荐的仪器工作条件

元素	分析线/nm	火焰气体
K	766.5	乙炔-空气
Na	589.0	乙炔-空气
Fe	248.3	乙炔-空气
Ca	422.7	乙炔-空气
Mg	285.2	乙炔-空气
Mn	279.5	乙炔-空气

11.3.5.2 测定:按11.3.5.1确定的仪器工作条件,分别测定标准系列溶液(11.3.4.1和11.3.4.2)及待测样品溶液(11.3.3.1和11.3.3.2)中相应元素的吸光度。

11.3.5.3 工作曲线的绘制:以标准系列溶液中测定的成分质量浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制各成分的工作曲线。

11.4 结果计算

各成分的质量分数 $w(\text{R}_m\text{O}_n)(\%)$ 按式(29)计算:

$$w(\text{R}_m\text{O}_n) = \frac{\rho \times 0.001 \times 100}{m} \dots\dots\dots (29)$$

式中:

ρ ——由工作曲线上查得的测定成分的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m ——灰样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 数字修约规则,修约至小数点后二位。

11.5 方法精密度

各成分测定结果的精密度见表21。

表 21 各成分测定结果的精密度

成分	质量分数/%	重复性限/%	再现性临界差/%
Fe ₂ O ₃	<5.00	0.20	0.40
	5.00~10.00	0.40	0.80
	>10.00	0.80	1.50
CaO	<5.00	0.20	0.40
	5.00~10.00	0.40	0.80
	>10.00	0.80	1.50
MgO	≤2.00	0.10	0.20
	>2.00	0.20	0.40
K ₂ O	≤1.00	0.10	0.20
	>1.00	0.20	0.40
Na ₂ O	≤1.00	0.10	0.20
	>1.00	0.20	0.40
MnO ₂	≤0.50	0.05	0.10
	>0.50	0.10	0.20

12 试验报告

试验报告应包含下列信息：

- a) 试样编号；
- b) 依据标准；
- c) 使用方法；
- d) 试验结果；
- e) 与标准的偏离；
- f) 试验中观察到的异常现象；
- g) 试验日期。
