



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 5484—2012  
代替 GB/T 5484—2000

## 石膏化学分析方法

Methods for chemical analysis of gypsum

2012-12-31 发布

2013-08-01 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

中华人民共和国

国家标准

**石膏化学分析方法**

GB/T 5484—2012

\*

中国标准出版社出版发行  
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)  
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)  
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235  
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
各地新华书店经销

\*

开本 880×1230 1/16 印张 2.75 字数 78 千字  
2013年6月第一版 2013年6月第一次印刷

\*  
书号: 155066 · 1-47240

如有印装差错 由本社发行中心调换  
版权专有 侵权必究  
举报电话:(010)68510107

## 目 次

前言 .....	III
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 试验的基本要求 .....	1
5 试剂和材料 .....	2
6 仪器与设备 .....	16
7 试样的制备 .....	18
8 膏状试样含水量的测定——干燥差减法 .....	19
9 附着水的测定——干燥差减法 .....	20
10 结晶水的测定——干燥差减法 .....	20
11 三氧化硫的测定——硫酸钡重量法 .....	21
12 二氧化硫的测定——碘量法 .....	22
13 二氧化硅的测定——氟硅酸钾容量法 .....	23
14 二氧化硅的测定——硅钼蓝分光光度法 .....	24
15 三氧化二铁的测定——邻菲罗啉分光光度法(基准法) .....	24
16 三氧化二铝的测定——EDTA 直接滴定铁铝含量(基准法) .....	25
17 氧化钙的测定——EDTA 滴定法 .....	26
18 氧化镁的测定——EDTA 滴定差减法(基准法) .....	26
19 二氧化钛的测定——二安替比林甲烷分光光度法 .....	27
20 氧化钾和氧化钠的测定——火焰光度法 .....	27
21 氯离子的测定——硫氰酸铵容量法(基准法) .....	27
22 氟离子的测定——离子选择电极法 .....	27
23 五氧化二磷的测定——磷钼蓝分光光度法 .....	27
24 二氧化碳的测定——碱石棉吸收重量法(基准法) .....	27
25 pH 值的测定——离子选择电极法 .....	28
26 水溶性五氧化二磷的测定——磷钼蓝分光光度法 .....	28
27 水溶性氧化镁的测定——原子吸收光谱法 .....	29
28 水溶性氧化钾和氧化钠的测定——火焰光度法 .....	29
29 水溶性氯离子的测定——硝酸银滴定法 .....	30
30 水溶性氟离子的测定——离子选择电极法 .....	30
31 酸不溶物的测定——盐酸处理法 .....	31
32 烧失量的测定——灼烧差减法(代用法) .....	31

33 三氧化二铁的测定——EDTA 直接滴定法(代用法) .....	32
34 三氧化二铝的测定——直接滴定法(代用法) .....	32
35 三氧化二铝的测定——硫酸铜返滴定法(代用法) .....	33
36 氧化镁的测定——原子吸收光谱法(代用法) .....	34
37 氯离子的测定——磷酸蒸馏-汞盐滴定法(代用法) .....	34
38 氯离子的测定——(自动)电位滴定法(代用法) .....	34
39 二氧化碳的测定——自动光电滴定法(代用法) .....	35
40 重复性限和再现性限 .....	35
附录 A (资料性附录) 电位滴定法测定氯离子时计量点的计算实例.....	38

## 前　　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 5484—2000《石膏化学分析方法》，与 GB/T 5484—2000 相比主要变化如下：

- 范围由“适应于天然石膏、硬石膏”改为“适应于天然石膏、硬石膏和工业副产石膏”（见第 1 章，2000 年版的第 1 章）。
- 增加了收到基和干燥基的定义（见第 3 章）。
- 报告中附着水、膏状试样含水量的分析结果以收到基（见 3.1）表示；其他分析结果以干燥基（见 3.2）表示。
- 试样的制备分为附着水试样的制备和化学分析试样的制备，附着水试样的制备根据收到基样品的粒度和附着水的多少制备成所需的附着水试样的细度（6 mm 以下、3 mm 以下或 150 μm 以下），化学分析试样的制备由“0.080 mm 方孔筛筛选”改为“全部通过孔径为 150 μm 方孔筛”（见第 7 章，2000 年版的第 6 章）。
- 增加了膏状试样含水量的测定——干燥差减法（见第 8 章）。
- 测定附着水时，由“称取约 1g 试样”改为按照不同的试样细度（6 mm 以下、3 mm 以下或 150 μm 以下）称取不同的试样质量（见第 9 章，2000 年版的第 7 章）。
- 三氧化硫的测定分为“天然石膏、硬石膏和不含有亚硫酸钙的工业副产石膏”和“含有亚硫酸钙的工业副产石膏”（见第 11 章，2000 年版的第 10 章）。
- 增加了二氧化硫的测定——碘量法（见第 12 章）。
- 增加了氯离子的测定——硫氰酸铵容量法（基准法）、磷酸蒸馏-汞盐滴定法（代用法）和（自动）电位滴定法（代用法）（见第 21 章、第 37 章和第 38 章）。
- 五氧化二磷的测定由正丁醇—三氯甲烷萃取—磷钼黄分光光度法改为“磷钼蓝分光光度法”（见第 23 章，2000 年版的第 21 章）。
- 增加了二氧化碳的测定——碱石棉吸收重量法（基准法）和自动光电滴定法（代用法）（见第 24 章和第 39 章）。
- 增加了 pH 值、水溶性五氧化二磷、水溶性氧化镁、水溶性氧化钾和氧化钠、水溶性氯离子、水溶性氟离子的测定（见第 25 章、第 26 章、第 27 章、第 28 章、第 29 章和第 30 章）。

本标准参考 ISO 3052—1974《石膏结晶水含量的测定》、ASTM C471M—01(2006)《石膏和石膏制品化学分析方法》和 JIS R9101—1995《石膏化学分析方法》标准进行修订的。

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院 中国建筑材料检验认证中心有限公司、北京城建建设工程有限公司。

本标准参加起草单位：云南省建筑材料产品质量监督检验站、福建省水泥产品质量监督检验中心（龙岩）、深圳广田高科新材料有限公司。

本标准主要起草人：王瑞海、闫伟志、崔健、王冠杰、朱晓玲、刘文长、周绍波、周桂林、杨军霞、金霞、方理。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 5484—1986、GB/T 5484—2000。

# 石膏化学分析方法

## 1 范围

本标准规定了天然石膏、硬石膏和工业副产石膏化学分析方法的基准法和代用法。

本标准适用于天然石膏、硬石膏和工业副产石膏。

## 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 176—2008 水泥化学分析方法

GB/T 2007.1 散装矿产品取样、制样通则 手工取样方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1 收到基 received base

以收到状态时的石膏为基准。

### 3.2 干燥基 dried base

以除去附着水的石膏为基准,即以石膏试样在 45 ℃±3 ℃干燥至恒量状态时的石膏为基准。

## 4 试验的基本要求

### 4.1 试验次数与要求

每一项测定的试验次数规定为两次,用两次试验结果的平均值表示测定结果。

### 4.2 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,读数精确至 0.01 mL。滴定度单位用“毫克每毫升(mg/mL)”表示。

标准滴定溶液的浓度、滴定度和体积比经修约后保留有效数字四位。

pH 值分析结果保留小数点后一位。除了 pH 值以外的分析结果以质量分数计,氯离子、水溶性五氧化二磷、水溶性氧化镁、水溶性氧化钾和氧化钠、水溶性氯离子、水溶性氟离子分析结果以%表示至小数点后三位,其他各项分析结果以%表示至小数点后二位。

报告中膏状试样含水量、附着水的分析结果以收到基(见 3.1)表示;其他分析结果以干燥基(见 3.2)表示。

#### 4.3 空白试验

除了另有规定外,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。

#### 4.4 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、灰化至无黑色炭颗粒后,放入高温炉(见 6.9)中,在规定的温度下灼烧。在干燥器(见 6.7)中冷却至室温,称量。

#### 4.5 恒量

除了膏状试样含水量的测定(见第 8 章)和附着水的测定(见第 9 章)另有规定外,其他恒量试验时经第一次灼烧或烘干、冷却、称量后,通过连续对每次至少 15 min 的灼烧或烘干,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。

#### 4.6 检查 $\text{Cl}^-$ 离子(硝酸银检验)

按规定洗涤沉淀数次后,用少许水淋洗漏斗的下端,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(见 5.24),观察试管中溶液是否浑浊。如果浑浊,继续洗涤至用硝酸银检验不再浑浊为止。

#### 4.7 检验方法的验证

本标准所列检验方法应依照国家标准样品/标准物质(如 GSB 08—1352 水泥用石膏成分分析标准样品)或不同检测方法之间进行对比检验,以验证方法的准确性。

### 5 试剂和材料

#### 5.1 总则

除另有说明外,所用试剂应为分析纯或优级纯试剂。所用水应不低于 GB/T 6682 中规定的三级水的要求。标准中的无二氧化碳的水是指新煮沸并冷却至室温的水。

本标准所列市售浓液体试剂的密度指 20 ℃的密度( $\rho$ ),单位为克每立方厘米( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

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+5)表示 1 份体积的浓盐酸与 5 份体积的水相混合。

#### 5.2 盐酸(HCl)

1.18  $\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.19 \text{ g}/\text{cm}^3$ , 质量分数 36% ~ 38%。

#### 5.3 硝酸(HNO<sub>3</sub>)

1.39  $\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.41 \text{ g}/\text{cm}^3$ , 质量分数 65% ~ 68%。

#### 5.4 硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

1.84  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 质量分数 95% ~ 98%。

## 5.5 冰乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

1.05 g/cm<sup>3</sup>, 质量分数≥99%。

## 5.6 磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

1.68 g/cm<sup>3</sup>, 质量分数≥85%。

## 5.7 过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

1.11 g/cm<sup>3</sup>, 质量分数 30%。

## 5.8 氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

0.90 g/cm<sup>3</sup>~0.91 g/cm<sup>3</sup>, 质量分数 25%~28%。

## 5.9 三乙醇胺 [ $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ ]

1.12 g/cm<sup>3</sup>, 质量分数≥98%。

## 5.10 乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )

体积分数 95% 或无水乙醇。

## 5.11 乙醇胺 ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ )

1.01 g/cm<sup>3</sup>, 体积分数≥99%。

## 5.12 盐酸溶液

### 5.12.1 盐酸(1+1)

将 1 份体积的浓盐酸与 1 份体积的水混合。

### 5.12.2 盐酸(1+5)

将 1 份体积的浓盐酸与 5 份体积的水混合。

### 5.12.3 盐酸(1+10)

将 1 份体积的浓盐酸与 10 份体积的水混合。

## 5.13 硝酸溶液

### 5.13.1 硝酸(1+1)

将 1 份体积的浓硝酸与 1 份体积的水混合。

### 5.13.2 硝酸(1+20)

将 1 份体积的浓硝酸与 20 份体积的水混合。

## 5.14 硫酸溶液

### 5.14.1 硫酸(1+1)

将 1 份体积的浓硫酸缓慢注入 1 份体积的水中, 混匀。

5.14.2 硫酸(1+2)

将1份体积的浓硫酸缓慢注入2份体积的水中,混匀。

5.15 乙酸(1+1)

将1份体积的冰乙酸与1份体积的水混合。

5.16 氨水(1+1)

将1份体积的氨水与1份体积的水混合。

5.17 乙醇(1+4)

将1份体积的乙醇与4份体积的水混合。

5.18 三乙醇胺(1+2)

将1份体积的三乙醇胺与2份体积的水混合。

5.19 氢氧化钠(NaOH)

固体,密封保存。

5.20 氢氧化钾(KOH)

固体,密封保存。

5.21 氢氧化钠溶液(200 g/L)

将20 g氢氧化钠(NaOH)溶于水中,加水稀释至100 mL,贮存于塑料瓶中。

5.22 氢氧化钾溶液(200 g/L)

将20 g氢氧化钾(KOH)溶于水中,加水稀释至100 mL,贮存于塑料瓶中。

5.23 氯化钡溶液(100 g/L)

将10 g氯化钡(BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O)溶于水中,加水稀释至100 mL。

5.24 硝酸银溶液(5 g/L)

将0.5 g硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)溶于水中,加入1 mL硝酸,加水稀释至100 mL,贮存于棕色瓶中。

5.25 无水碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

将无水碳酸钠用玛瑙研钵研细至粉末状,贮存于密封瓶中。

5.26 钼酸铵溶液(50 g/L)

将5 g钼酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O]溶于热水中,冷却后加水稀释至100 mL,贮存于塑料瓶中,必要时过滤后使用。此溶液在一周内使用。

5.27 抗坏血酸溶液(5 g/L)

将0.5 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。

### 5.28 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。

### 5.29 pH 3.0 的缓冲溶液

将 3.2 g 无水乙酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )溶于水中,加入 120 mL 冰乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ),加水稀释至 1 L。

### 5.30 pH 4.3 的缓冲溶液

将 42.3 g 无水乙酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )溶于水中,加入 80 mL 冰乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ),加水稀释至 1 L。

### 5.31 pH 10 的缓冲溶液

将 67.5 g 氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )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。

### 5.32 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。

### 5.33 铬酸铵溶液(15 g/L)

将 3 g 铬酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] 溶于 100 mL 热水中,加入 60 mL 硫酸(1+1),混匀。冷却后加水稀释至 200 mL,贮存于塑料瓶中,必要时过滤后使用。此溶液在一周内使用。

### 5.34 氯化钾(KCl)

颗粒粗大时,应研细后使用。

### 5.35 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。

### 5.36 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(见 5.10),混匀。

### 5.37 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。

### 5.38 氟化钾溶液(150 g/L)

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

### 5.39 邻菲罗啉溶液(10 g/L, 乙酸溶液)

将 1 g 邻菲罗啉( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶于 100 mL 乙酸(1+1)中,用时现配。

### 5.40 乙酸铵溶液(100 g/L)

将 10 g 乙酸铵( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )溶于 100 mL 水中。

### 5.41 乙酸铵溶液(250 g/L)

将 25 g 乙酸铵( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )溶于水中,加水稀释至 100 mL。

**5.42 氯化锶溶液(锶 50 g/L)**

将 152 g 氯化锶( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )溶解于水中,加水稀释至 1 L,必要时过滤后使用。

**5.43 氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)**

将 0.4 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 100 mL 水中。

**5.44 硝酸溶液(0.1 mol/L)**

将 0.7 mL 硝酸,加水稀释至 100 mL。

**5.45 pH 6.0 的总离子强度配位缓冲溶液**

将 294.1 g 柠檬酸钠( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶于水中,用盐酸(1+1)和氢氧化钠溶液(见 5.21)调节溶液的 pH 值至 6.0,加水稀释至 1 L。

**5.46 苯二甲酸氢钾 pH 标准缓冲溶液(pH 4.00,25 °C)**

称取 2.552 g 已于 105 °C ~ 110 °C 烘过 2 h 的苯二甲酸氢钾( $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ ,基准试剂),精确至 0.000 1 g,置于 200 mL 烧杯中,加入约 100 mL 无二氧化碳的水,加热并搅拌使其溶解,冷却至室温后,移入 250 mL 容量瓶中,用无二氧化碳的水洗净烧杯并稀释至标线,摇匀。不同温度下的磷酸盐 pH 标准缓冲溶液的 pH 值见表 1。

**表 1 标准缓冲溶液的 pH 值**

温度/ °C	苯二甲酸氢钾 pH 标准缓冲溶液	磷酸盐 pH 标准缓冲溶液的 pH 值	硼酸盐 pH 标准缓冲溶液的 pH 值
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28
20	4.00	6.88	9.23
25	4.00	6.86	9.18
30	4.01	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.03	6.84	9.07
45	4.04	6.83	9.04

**5.47 磷酸盐 pH 标准缓冲溶液(pH 6.86,25 °C)**

称取 2.238 g 磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )与 0.851 g 磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ),精确至 0.000 1 g,置于 200 mL 烧杯中,加入约 100 mL 无二氧化碳的水,加热并搅拌使其溶解,冷却至室温后,移入 250 mL 容量瓶中,用无二氧化碳的水洗净烧杯并稀释至标线,摇匀。不同温度下的磷酸盐 pH 标准缓冲溶液的 pH 值见表 1。

**5.48 硼酸盐 pH 标准缓冲溶液(pH 9.18,25 °C)**

称取 0.953 g 四硼酸钠( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ),精确至 0.000 1 g,置于 200 mL 烧杯中,加入约 100 mL 无二氧化碳的水,加热并搅拌使其溶解,冷却至室温后,移入 250 mL 容量瓶中,用无二氧化碳的水洗净烧杯并稀释至标线,摇匀。不同温度下的硼酸盐 pH 标准缓冲溶液的 pH 值见表 1。

## 5.49 吸收溶液

在 1 000 mL 试剂瓶中,加入 10 mL 水、50 mL 乙醇胺(见 5.11)、500 mL 无水乙醇(见 5.10)及 7.5 mL 百里香酚酞指示剂溶液(见 5.76),摇匀。

取 60 mL~70 mL 上述溶液置于 200 mL 烧杯中,用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液(见 5.64)滴定至浅蓝色(颜色勿过浅)。然后打开滴定池盖,向滴定池内加入约 50 mL 该溶液,若蓝色变浅再用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液(见 5.64)滴定至浅蓝色。

## 5.50 二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )标准溶液

### 5.50.1 二氧化硅标准溶液的配制

称取 0.100 0 g 已于 1 000 °C~1 100 °C 灼烧过 30 min 的二氧化硅( $\text{SiO}_2$ ,光谱纯),精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中,加入 2 g 无水碳酸钠(见 5.25),搅拌均匀,在 950 °C~1 000 °C 高温下熔融 15 min。冷却后,将熔融物浸出于盛有约 100 mL 沸水的塑料烧杯中,待全部溶解,冷却至室温后,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 0.1 mg 二氧化硅。

### 5.50.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.1 mg 二氧化硅的标准溶液 0 mL;1.00 mL;2.00 mL;3.00 mL;4.00 mL 分别放入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至约 40 mL,依次加入 5 mL 盐酸(1+10),8 mL 乙醇(见 5.10),6 mL 铬酸铵溶液(见 5.26),摇匀。放置 30 min 后,加入 20 mL 盐酸(1+1),5 mL 抗坏血酸溶液(见 5.27),用水稀释至标线,摇匀。放置 60 min 后,用分光光度计(见 6.13),10 mm 比色皿,以水作参比,于波长 660 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硅含量的函数,绘制工作曲线。

## 5.51 三氧化二铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )标准溶液

### 5.51.1 三氧化二铁标准溶液的配制

称取 0.100 0 g 已于 950 °C 灼烧过 60 min 的三氧化二铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,光谱纯),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,依次加入 50 mL 水、30 mL 盐酸(1+1)、2 mL 硝酸,低温加热至微沸,待溶解完全后,冷却至室温后,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 0.1 mg 三氧化二铁。

### 5.51.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.1 mg 三氧化二铁标准溶液 0 mL;1.00 mL;2.00 mL;3.00 mL;4.00 mL;5.00 mL;6.00 mL 分别放入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至约 50 mL,加入 5 mL 抗坏血酸溶液(见 5.27),放置 5 min 后,加入 5 mL 邻菲罗啉溶液(见 5.39)、10 mL 乙酸铵溶液(见 5.40),用水稀释至标线,摇匀。放置 30 min 后,用分光光度计(见 6.13),10 mm 比色皿,以水作参比,于波长 510 nm 处测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的三氧化二铁含量的函数,绘制工作曲线。

## 5.52 五氧化二磷( $\text{P}_2\text{O}_5$ )标准溶液

### 5.52.1 五氧化二磷标准溶液的配制

称取 0.191 7 g 已于 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,基准试剂),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,加水溶解后,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 0.1 mg 五氧化二磷。

吸取 50.00 mL 上述标准溶液放入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摆匀。此标准溶液每毫升含 0.01 mg 五氧化二磷。

### 5.52.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.01 mg 五氧化二磷的标准溶液 0 mL; 2.00 mL; 4.00 mL; 6.00 mL; 8.00 mL; 10.00 mL; 15.00 mL; 20.00 mL; 25.00 mL 分别放入 200 mL 烧杯中, 加水稀释至 50 mL, 加入 10 mL 铅酸铵溶液(见 5.33)和 2 mL 抗坏血酸溶液(见 5.28), 加热煮沸并微沸(1.5±0.5)min, 冷却至室温后, 移入 100 mL 容量瓶中, 用盐酸(1+10)洗涤烧杯并用盐酸(1+10)稀释至标线, 摆匀。用分光光度计(见 6.13), 10 mm 比色皿, 以水作参比, 于波长 730 nm 处测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的五氧化二磷含量的函数, 绘制工作曲线。

## 5.53 氧化镁(MgO)标准溶液

### 5.53.1 氧化镁标准溶液的配制

称取 1.000 0 g 已于 950 °C±25 °C 灼烧过 1 h 的氧化镁(MgO, 基准试剂或光谱纯), 精确至 0.000 1 g, 置于 250 mL 烧杯中, 加入 50 mL 水, 再缓缓加入 20 mL 盐酸(1+1), 低温加热至完全溶解, 冷却至室温后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摆匀。此标准溶液每毫升含 1 mg 氧化镁。

吸取 25.00 mL 上述标准溶液放入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摆匀。此标准溶液每毫升含 0.05 mg 氧化镁。

### 5.53.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.05 mg 氧化镁的标准溶液 0 mL; 2.00 mL; 4.00 mL; 6.00 mL; 8.00 mL; 10.00 mL; 12.00 mL 分别放入 500 mL 容量瓶中, 加入 30 mL 盐酸和 10 mL 氯化锶溶液(见 5.42), 用水稀释至标线, 摆匀。此系列标准溶液分别每毫升含 0.000 2 mg; 0.000 4 mg; 0.000 6 mg; 0.000 8 mg; 0.001 0 mg; 0.001 2 mg 氧化镁。将原子吸收光谱仪(见 6.15)调节至最佳工作状态, 在空气-乙炔火焰中, 用镁元素空心阴极灯, 于波长 285.2 nm 处, 以水校零测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的氧化镁浓度的函数, 绘制工作曲线。

## 5.54 氧化钾(K<sub>2</sub>O)、氧化钠(Na<sub>2</sub>O)标准溶液

### 5.54.1 氧化钾、氧化钠标准溶液的配制

称取 1.582 9 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 1.885 9 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, 加水溶解后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摆匀, 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。

### 5.54.2 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 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, 摆匀, 贮存于塑料瓶中。此系列标准溶液分别每毫升含 0.005 mg; 0.010 mg; 0.020 mg; 0.030 mg; 0.040 mg 氧化钾和氧化钠。将火焰光度计(见 6.14)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浓度的函数, 绘制工作曲线。

## 5.55 氟离子( $F^-$ )标准溶液

### 5.55.1 氟离子标准溶液的配制

称取 0.276 3 g 已于 105 ℃~110 ℃烘过 2 h 的氟化钠(NaF, 优级纯), 精确至 0.000 1 g, 置于塑料烧杯中, 加水溶解后, 移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摆匀, 贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升含 0.25 mg 氟离子。

吸取每毫升含 0.25 mg 氟离子的标准溶液 2.00 mL; 10.00 mL; 20.00 mL; 40.00 mL; 60.00 mL 分别放入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摆匀, 贮存于塑料瓶中。此系列标准溶液分别每毫升含 0.001 mg; 0.005 mg; 0.010 mg; 0.020 mg; 0.030 mg 氟离子。

### 5.55.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.001 mg; 0.005 mg; 0.010 mg; 0.020 mg; 0.030 mg 氟离子标准溶液各 10.00 mL, 分别放入 50 mL 干的烧杯中, 分别准确加入 10.00 mL pH6.0 的总离子强度配位缓冲液(见 5.45), 放入一根磁力搅拌棒。把烧杯放在磁力搅拌器(见 6.12)上, 用离子计或酸度计(见 6.18)测量溶液的平衡电位, 在溶液中插入氟离子选择电极和饱和氯化钾甘汞电极, 搅拌 2 min, 待数值稳定后读取电位值。用单对数坐标纸, 以对数坐标为氟离子的浓度, 常数坐标为电位值, 绘制工作曲线。

## 5.56 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 ℃~110 ℃烘过 2 h 的碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>, 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 5 mL~10 mL 盐酸(1+1), 搅拌至碳酸钙全部溶解, 加热煮沸并微沸 1 min~2 min。冷却至室温后, 移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摆匀。

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

### 5.57.1 EDTA 标准滴定溶液的配制

称取 5.6 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>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, 摆匀。

### 5.57.2 EDTA 标准滴定溶液浓度的标定

吸取 25.00 mL 碳酸钙标准溶液(见 5.56)放入 300 mL 烧杯中, 加水稀释至约 200 mL 水, 加入少许的 CMP 混合指示剂(见 5.66), 在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 5.22)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( $V_1$ )。

EDTA 标准滴定溶液的浓度按式(1)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m_1 \times 1000}{(V_1 - V_{01}) \times 10 \times 100.09} = \frac{m_1}{(V_1 - V_{01}) \times 1.000 9} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

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

$m_1$ ——按 5.56 配制碳酸钙标准溶液的碳酸钙的质量, 单位为克(g);

$V_1$ ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$V_{01}$ ——空白试验滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

100.09——CaCO<sub>3</sub> 的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol);

10——全部碳酸钙标准溶液与所分取溶液的体积比。

### 5.57.3 EDTA 标准滴定溶液对各氯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：

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);

$T_{\text{CaO}}$  ——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);

$T_{\text{MgO}}$  ——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 ——(1/2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

50.98 ——(1/2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)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)。

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

### 5.58.1 硫酸铜标准滴定溶液的配制

称取 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, 摆匀。

### 5.58.2 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 10.00 mL~15.00 mL EDTA 标准滴定溶液(见 5.57)( $V_2$ )于 300 mL 烧杯中, 加水稀释至约 150 mL, 加入 15 mL pH4.3 的缓冲溶液(见 5.30), 加热至沸, 取下稍冷, 加入 4~5 滴 PAN 指示剂溶液(见 5.70), 用硫酸铜标准滴定溶液滴定至亮紫色( $V_3$ )。

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：

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)。

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

### 5.59.1 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 5L,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。

## 5.59.2 氢氧化钠标准滴定溶液浓度的标定

称取 0.8 g( $m_2$ )已于 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的苯二甲酸氢钾( $C_8H_5KO_4$ , 基准试剂), 精确至

0.0001 g, 置于 300 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(见 5.68), 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色( $V_4$ )。

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度按式(7)计算：

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);

$m_2$  ——苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g);

$V_4$  ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

204.2 ——苯二甲酸氢钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

### 5.59.3 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(8)计算：

式中：

$T_{\text{SiO}_2}$  ——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 ——(1/4SiO<sub>2</sub>)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

### 5.60 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1\text{ mol/L}$ ]

## 5.60.1 硫代硫酸钠标准滴定溶液的配制

称取 25 g 硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )及 0.2 g 无水碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )溶于约 200 mL 无二氧化  
碳的水中,再用无二氧化碳的水稀释至 1 000 mL,摇匀,贮存于棕色瓶中。

由于硫代硫酸钠标准溶液不稳定，建议在每批试验之前，要重新标定。

### 5.60.2 硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的标定

称取 0.10 g~0.12 g( $m_3$ )已于 120 °C 烘过 2 h 的碘酸钾(KIO<sub>3</sub>, 优级纯), 精确至 0.000 1 g, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 2 g 碘化钾(KI)和 50 mL 水, 摆动溶解后, 加入 20 mL 盐酸(1+1), 用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色后, 加入约 2 mL 淀粉溶液(见 5.74), 再继续滴定至蓝色消失( $V_5$ )。

硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度按式(9)计算：

式中：

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升( mol/L);

$m_3$  ——碘酸钾的质量,单位为克(g);

$V_5$  ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$V_{05}$  ——空白试验滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

35.67 ——(1/6KIO<sub>3</sub>)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

### 5.61 碘标准滴定溶液[ $c(1/2I_2) = 0.1 \text{ mol/L}$ ]

### 5.61.1 碘标准滴定溶液的配制

称取 40 g 碘化钾(KI)溶于 200 mL 水中,再加入 13 g 碘(I<sub>2</sub>),搅拌完全溶解后,加入 1 mL 盐酸

(1+1), 搅匀后用快速滤纸过滤，并用水稀释至 1 000 mL，摇匀，贮存于棕色瓶中。

### 5.61.2 碘标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液体积比的标定

移取 20.00 mL 碘标准滴定溶液于 250 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 水，用硫代硫酸钠标准滴定溶液（见 5.60）滴定至浅黄色后，加入约 2 mL 淀粉溶液（见 5.74），再继续滴定至蓝色消失( $V_5$ )。

碘标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积比按式(10)计算：

式中：

$K_2$  ——碘标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积比；

$V_6$  ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

20.00 ——加入碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

### 5.61.3 碘标准滴定溶液对二氧化硫的滴定度的计算

碘标准滴定溶液对二氧化硫的滴定度按式(11)计算：

式中：

$T_{\text{SO}_2}$  —— 碘标准滴定溶液对二氧化硫的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  —— 硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升( mol/L )

$V_6$  ——标定体积比  $K_2$  时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

20.00 ——标定体积比  $K_2$  时加入碘标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

32.03 ——(1/2SO<sub>2</sub>)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

5.62 氯离子标准溶液 [ $c(\text{NaCl}) = 0.05 \text{ mol/L}$ ]

称取 2.922 2 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 200 mL 烧杯中, 加水溶解后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摆匀。

### 5.63 硝酸银标准滴定溶液 [ $c(\text{AgNO}_3) = 0.05 \text{ mol/L}$ ]

### 5.63.1 硝酸银标准滴定溶液的配制

称取 4.25 g 硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )，加水溶解后，移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，贮存于棕色瓶中，避光保存。

### 5.63.2 硝酸银标准滴定溶液浓度的标定

### 5.63.2.1 用于硝酸银滴定法的浓度的标定

吸取 25.00 mL 氯离子标准溶液(见 5.62)放入 250 mL 锥形瓶中, 加入 10 滴铬酸钾溶液(见 5.75), 用硝酸银标准滴定溶液滴定至浅桔黄色( $V_7$ )。

硝酸银标准滴定溶液浓度按式(12)计算：

式中：

$c(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升( mol/L);

$V_7$  ——滴定时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$V_{07}$  ——滴定空白时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);  
 0.05 ——氯化钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升( mol/L);  
 25.00 ——加入氯化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

#### 5.63.2.2 用于(自动)电位滴定法的浓度的标定

吸取 5.00 mL 氯离子标准溶液(见 5.62)放入 200 mL 烧杯中, 加入 5 mL 硝酸(1+1), 用水稀释至 150 mL, 放入一根磁力搅拌棒。把烧杯放在磁力搅拌器(见 6.12)上, 用氯离子电位滴定装置(见 6.16)测量溶液的电位, 在溶液中插入氯离子选择电极和饱和氯化钾甘汞电极, 开始搅拌。用硝酸银标准滴定溶液逐渐滴定, 化学计量点前后, 每次滴加 0.10 mL 硝酸银标准滴定溶液, 记录滴定管读数和对应的毫伏计读数。计量点前, 毫伏计读数变化越来越大; 过计量点后, 每滴加一次溶液, 变化又将减小。继续滴定至毫伏计读数变化不大时为止。用二次微商法计算或氯离子电位滴定装置(见 6.16)计算出消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积( $V_8$ )。

二次微商法的计算参见附录 A。计算各次加入标准滴定溶液之间毫伏读数差，并把该数值填入附录表格的第 3 列中。再进一步计算第 3 列相邻数值之差，并把结果填入第 4 列中。滴定的计量点位于第 3 列中最大  $\Delta mV$  间隔之内。精确的计量点由第 4 列中的数据，用内插法求得硝酸银标准滴定溶液的体积( $V_8$ )。

硝酸银标准滴定溶液的浓度按式(13)计算：

式中：

$c(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升( mol/L);

$V_8$  ——滴定时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

0.05 ——氯化钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升( mol/L);

5.00 ——加入氯化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

### 5.63.3 硝酸银标准滴定溶液对氯离子的滴定度的计算

硝酸银标准滴定溶液对氯离子的滴定度按式(14)计算：

式中：

$T_{\text{Cl}^-}$  —— 硝酸银标准滴定溶液对氯离子的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

$c(\text{AgNO}_3)$  —— 硝酸银标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升( mol/L);

35.45 ——Cl 的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol)。

### 5.64 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液( $c(\text{KOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ )

#### 5.64.1 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的配制

称取 6.3 g 氢氧化钾(KOH)溶于 20 mL 水中, 加入 100 mL 乙醇胺(见 5.11)、在不断搅拌下缓慢加入 1 000 mL 无水乙醇(见 5.10), 然后加入 15 mL 百里香酚酞指示剂溶液(见 5.76), 摆匀, 贮存于塑料瓶中。

### 5.64.2 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液浓度的标定

标定前,将一个空的反应瓶连接到图 1 所示的仪器装置(见 6.20)上。启动抽气泵,控制气体流速约为  $100 \text{ mL/min} \sim 150 \text{ mL/min}$ ,通气 20 min 以上,以除去系统中的二氧化碳,并用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液自动跟踪滴定(不计体积)。

称取 0.15 g( $m_4$ )已于 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>, 基准试剂), 精确至 0.000 1 g, 置于干燥的 100 mL 反应瓶中, 将反应瓶连接到图 1 所示的仪器装置(见 6.20)上。启动抽气泵, 调节气流量为 100 mL/min~150 mL/min, 加入 15 mL 磷酸到分液漏斗 6 中, 小心旋开分液漏斗活塞, 使磷酸滴入反应瓶 5 中, 并留少许磷酸在漏斗中起液封作用, 关闭活塞。调节电压使电炉丝呈暗红色, 慢慢低温加热使反应瓶中的液体至沸, 并加热微沸 5 min, 关闭电炉, 并继续通气 15 min。加热和通气过程中, 滴定池中的溶液蓝色开始褪色, 用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液自动跟踪滴定至起始颜色为止( $V_5$ )。

氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的浓度按式(15)计算:

式中：

$c(\text{KOH})$ ——氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升( mol/L )

$V_9$  ——滴定时消耗氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$V_{09}$  ——空白试验消耗氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$m_4$  ——称取碳酸钙的质量,单位为克(g);

100.09 —— $\text{CaCO}_3$  的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol)。

### 5.64.3 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液对二氧化碳的滴定度的计算

氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液对二氧化碳的滴定度按式(16)计算：

式中：

$T_{CO_2}$  —— 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液对二氧化碳的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

$c(\text{KOH})$ ——氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

44.01 ——CO<sub>2</sub> 的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol)。

### 5.65 EDTA-铜溶液

按 EDTA 标准滴定溶液(见 5.57)与硫酸铜标准滴定溶液的体积比(见 5.58.2), 准确配制成等物质的量浓度的混合溶液。

## 5.66 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)

将 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( $\text{KNO}_3$ )，混合研细，保存在磨口瓶中。

### 5.67 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(简称 KB 混合指示剂)

将 1.000 g 酸性铬蓝 K、2.500 g 萘酚绿 B 与 50 g 已在 105 ℃~110 ℃烘干过的硝酸钾 ( $\text{KNO}_3$ )，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。

## 5.68 酚酞指示剂溶液(10 g/L)

将 1 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇(见 5.10)中。

## 5.69 碘基水杨酸钠指示剂溶液(10 g/L)

将 10 g 碘基水杨酸钠( $C_7H_5O_6SNa \cdot 2H_2O$ )溶于水中,加水稀释至 100 mL。

**5.70 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(见 5.10)中。

**5.71 甲基红指示剂溶液(2 g/L)**

将 0.2 g 甲基红溶于 100 mL 乙醇(见 5.10)中。

**5.72 溴酚蓝指示剂溶液(2 g/L)**

将 0.2 g 溴酚蓝溶于 100 mL 乙醇(1+4)中。

**5.73 对硝基酚指示剂溶液(2 g/L)**

将 0.2 g 对硝基酚溶于 100 mL 水中。

**5.74 淀粉溶液(10 g/L)**

将 1 g 可溶性淀粉置于烧杯中,加水调成糊状后,在搅拌下加入 100 mL 沸水,煮沸约 1 min,冷却后使用。

**5.75 铬酸钾溶液(50 g/L)**

将 5 g 铬酸钾( $K_2CrO_4$ )溶于少量水中,滴加硝酸银标准滴定溶液(见 5.63)至有红色沉淀生成,静置 12 h 后,过滤后加水稀释至 100 mL。

**5.76 百里香酚酞指示剂溶液(2 g/L)**

将 0.2 g 百里香酚酞溶于 100 mL 乙醇(见 5.10)中。

**5.77 硫酸铜溶液(200 g/L)**

将 20 g 硫酸铜( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )溶于 100 mL 水中。

**5.78 硫酸铜( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )饱和溶液****5.79 硫化氢吸收剂**

将称量过的、粒度在 1 mm~2.5 mm 的干燥浮石放在一个平盘内,然后用一定体积的硫酸铜饱和溶液(见 5.78)浸泡,硫酸铜溶液的质量约为浮石质量的一半。把混合物放在 150 ℃ 的干燥箱(见 6.8)内,在玻璃棒经常搅拌下,蒸发混合物至干,烘干 5 h 以上,将固体混合物冷却后,贮存于密封瓶内。

**5.80 碱石棉**

粒度 1 mm~2 mm (10 目~20 目),化学纯,密封保存。

**5.81 钠石灰**

粒度 2 mm~5 mm,医药用或化学纯,密封保存。

**5.82 变色硅胶**

在 105 ℃~110 ℃ 烘干至蓝色。

### 5.83 滤纸浆

将定量滤纸撕成小块,放入烧杯中,加水浸没,加热煮沸并微沸 10 min 以上,冷却后放入广口瓶中备用。

## 6 仪器与设备

### 6.1 天平

精确至 0.000 1 g。

### 6.2 天平

精确至 0.1 g。

### 6.3 瓷坩埚

带盖,容量 18 mL~25 mL。

### 6.4 铂坩埚

带盖,容量 25 mL~30 mL。

### 6.5 银坩埚

带盖,容量 30 mL。

### 6.6 镍坩埚

带盖,容量 50 mL。

### 6.7 干燥器

内装变色硅胶。

### 6.8 干燥箱

可控制 45 °C±3 °C、230 °C±5 °C、105 °C~110 °C、120 °C、150 °C 温度。

### 6.9 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,并定期进行计量。可控制 650 °C~700 °C、800 °C、850 °C、950 °C~1 000 °C 温度。

### 6.10 滤纸

快速、中速、慢速三种型号的定量滤纸。

### 6.11 玻璃量器

滴定管、容量瓶、移液管。

## 6.12 磁力搅拌器

具有调速和加热功能,带有包着惰性材料的搅拌棒,例如聚四氟乙烯材料。

## 6.13 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。

## 6.14 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。

## 6.15 原子吸收光谱仪

带有镁元素空心阴极灯。

## 6.16 氯离子电位滴定装置

精度为 2 mV,可连接氯离子选择电极和饱和氯化钾甘汞电极。

## 6.17 酸度计

测量 pH 值范围 0~14,精度至 0.01,需通过至少两个不同的标准溶液校准的通用酸度计。

## 6.18 离子计或酸度计

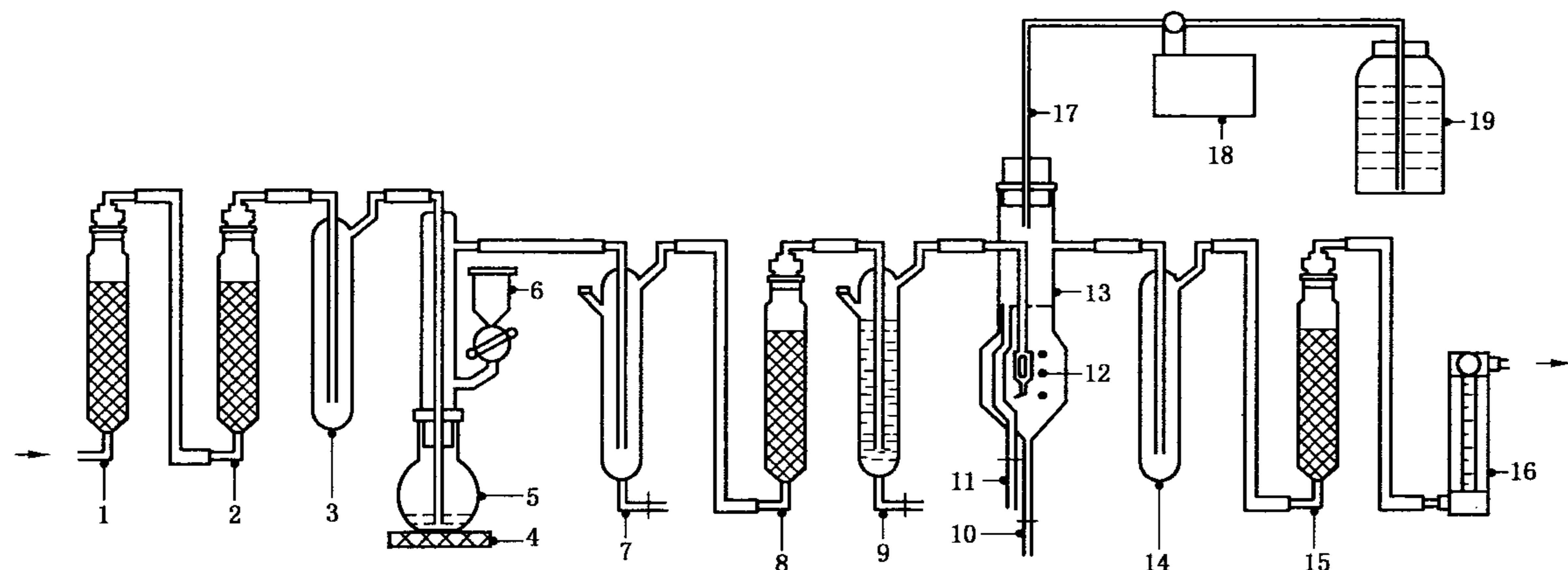
精确至 1 mV,可连接氟离子选择电极和饱和氯化钾甘汞电极。

## 6.19 恒温水浴

可恒温 25.0 °C ± 3.0 °C。

## 6.20 二氧化碳测定装置(自动光电滴定法)

仪器装置示意图如图 1 所示。安装一个适宜的抽气泵和一个玻璃转子流量计,以保证气体通过装置均匀流动。



- 1、2 ——洗气瓶,内装钠石灰(见 5.81)或碱石棉(见 5.80);  
 3、7、14 ——空瓶;  
 4 ——电炉;  
 5 ——反应瓶:100 mL;  
 6 ——带分液漏斗的冷凝管;  
 8 ——洗气瓶,内装硫化氢吸收剂(见 5.79);  
 9 ——洗气瓶,内装硫酸铜溶液(200 g/L);  
 10 ——废液管;  
 11 ——排液管;  
 12 ——光敏元件;  
 13 ——滴定池;  
 15 ——洗气瓶,内装变色硅胶(见 5.82);  
 16 ——气体流量计;  
 17 ——滴定管;  
 18 ——自动滴定、数据处理、液晶显示器;  
 19 ——试剂瓶,内装氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液(见 5.64)。

图 1 自动光电滴定法-二氧化碳测定装置示意图

进入装置的气体先通过含钠石灰(见 5.81)或碱石棉(见 5.80)的洗气瓶 1 和 2, 气体中的二氧化碳被除去。反应瓶 5 上部与带分液漏斗的冷凝管 6 相连接。

气体通过洗气瓶 8 和 9, 洗气瓶 8 内装硫化氢吸收剂(见 5.79), 洗气瓶 9 内装硫酸铜溶液(见 5.77), 气体中的硫化氢被除去, 最后二氧化碳气体进入滴定池 13。

## 7 试样的制备

### 7.1 一般试样的制备程序

#### 7.1.1 附着水试样的制备

试样应具有代表性和均匀性, 按 GB/T 2007.1 方法取样。样品不少于 100 g(如果样品的粒度在 3 mm 以下, 可以不少于 50 g)。根据收到基样品的粒度和附着水多少制备成 9.2 所需的附着水试样的细度(6 mm 以下、3 mm 以下或 150 μm 以下), 将试样混匀后, 用防止水分蒸发的容器盛装, 密封保存,

用于附着水的测定。

### 7.1.2 化学分析试样的制备

将测定附着水后的试样或在 45 °C ± 3 °C 烘干至恒量后的试样缩分至约 50 g。把试样研磨至全部通过孔径为 150 μm 方孔筛，使用机械研磨时应注意研磨过程中试样温度不超过 55 °C，制样前清洗干净设备，避免污染试样。然后充分混匀，装入试样瓶中，密封保存，用于除附着水以外的化学分析。

如果试样不潮湿,可以直接研磨至全部通过孔径为  $150 \mu\text{m}$  方孔筛,混匀后密封保存。此试样可直接用于化学分析,同时进行附着水的测定。测定附着水后的试料可直接用于结晶水的测定。将除了附着水以外的分析结果换算成干燥基结果。

将测定的收到基结果  $X_r$  换算成干燥基结果  $X$  按式(17)计算:

式中：

$X$  —— 干燥基结果的质量分数, %;

$X_r$  —— 收到基结果的质量分数, %;

$w_{\text{附着水}}$  ——附着水的质量分数,%。

## 7.2 木纤维石膏或石膏混凝土试样

用研钵或捣锤人工敲碎试样,用 $150\text{ }\mu\text{m}$ 方孔筛筛分干燥基(3.2)试样,弃去筛上的筛余物,重新称量剩余试样的质量并计算剩余试样的质量分数。过筛后的试样,充分混匀后作为7.1.2的化学分析试样。

### 7.3 石膏板试样

切割并打碎干燥基(3.2)试样成小块,用研钵或捣锤人工敲碎试样,试样与纸片分开。人工从石膏板中分离纸片等填充料,小心地收集剩余的粉料。待所有的纸片等填充料从试样中分离开了,重新称量剩余试样的质量并计算剩余试样的质量分数,分离后的试样按 7.1.2 制备化学分析试样。

#### 7.4 膏状试样

样品不少于 200 g, 将试样混匀后, 用防止水分蒸发的容器盛装, 密封保存, 用于膏状试样含水量的测定。按 7.1.2 制备化学分析试样。

## 8 膏状试样含水量的测定——干燥差减法

## 8.1 方法提要

试样在  $45^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  下烘干所失去的水分。

## 8.2 分析步骤

从 7.4 中称取约 50 g 试样( $m_5$ ), 精确至 0.1 g, 平铺于已烘干至恒量的适宜的容器内, 将装有试样的容器在 45 °C ± 3 °C 的干燥箱(见 6.8)中烘干至恒量( $m_6$ ), 连续两次称量之差小于 0.1 g。

### 8.3 结果的计算与表示

膏状试样含水量的质量分数  $w_{\text{含水量}}$  按式(18)计算:

式中：

$w_{\text{含水量}}$ ——膏状试样含水量的质量分数，%；

$m_5$  ——烘干后试料的质量,单位为克(g);

$m_5$  ——试料的质量,单位为克(g)。

## 9 附着水的测定——干燥差减法

## 9.1 方法提要

试样在  $45^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  下烘干所失去的附着水分。

## 9.2 分析步骤

按表 2 规定的称取试样的质量,从 7.1.1 中称取试样( $m_7$ ),平铺于已烘干至恒量的适宜的容器内,将装有试样的容器在  $45^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  的干燥箱(见 6.8)中烘干 2 h 以上,取出放入干燥器(见 6.7)中(如果使用称量瓶,将磨口塞紧密盖好),冷却至室温,马上称量。在同样温度下再烘干 30 min 以上,如此反复烘干,直至恒量( $m_8$ )。

如果称取约 1 g 150  $\mu\text{m}$  以下的试样, 需采用 40 mm  $\times$  25 mm 的称量瓶。

必要时保留测定附着水后的试样于密封容器内或置于干燥器内,可用于化学分析试样的制备。

表 2 称取试样的质量

试样细度	称取试样的质量/g	天平分度值/g	连续两次称量之差/g
6 mm 以下	50	不大于 0.01	小于 0.1
3 mm 以下	10	不大于 0.001	小于 0.01
150 μm 以下	1	不大于 0.000 1	小于 0.000 5

### 9.3 结果的计算与表示

附着水的质量分数  $w_{\text{附着水}}$  按式(19)计算：

式中：

$w_{\text{附着水}}$ ——附着水的质量分数，%；

$m_8$  ——烘干后试料的质量,单位为克(g);

$m_7$  ——试料的质量,单位为克(g)。

## 10 结晶水的测定——干燥差减法

## 10.1 方法提要

试样在 230 °C±5 °C下烘干所失去的化合水分。

试样中的有些物质会造成结晶水的结果偏高,如有机物和氢氧化物与石膏的结晶水有相同的分解温度范围。

## 10.2 分析步骤

从 7.1.2 中称取约 1 g 试样( $m_9$ )，精确至 0.000 1 g，平铺于已烘干至恒量的带磨口塞的称量瓶中，将磨口塞斜置于称量瓶上，将装有试样的称量瓶在 230 °C ± 5 °C 的干燥箱(见 6.8)中烘干 1 h 以上，取出称量瓶置于干燥器(见 6.7)中，将磨口塞紧密盖好，冷却至室温，称量。如此反复烘干，直至恒量( $m_{10}$ )。

### 10.3 结果的计算与表示

结晶水的质量分数  $w_{\text{结晶水}}$  按式(20)计算：

式中：

$w_{\text{结晶水}}$  —— 结晶水的质量分数, %;  
 $m_{10}$  —— 烘干后试料的质量, 单位为克(g);  
 $m_9$  —— 试料的质量, 单位为克(g)。

## 11 三氧化硫的测定——硫酸钡重量法

## 11.1 方法提要

对于天然石膏、硬石膏和不含有亚硫酸钙的工业副产石膏，试样用盐酸分解，过滤后在酸性溶液中，用氯化钡溶液沉淀硫酸盐，经过灼烧后，以硫酸钡形式称量。测定结果以三氧化硫计。

对于含有亚硫酸钙的工业副产石膏，试样用过氧化氢氧化后，在酸性溶液中测定三氧化硫和二氧化硫含量，再减去测得的二氧化硫的量。

## 11.2 分析步骤

### 11.2.1 天然石膏、硬石膏和不含有亚硫酸钙的工业副产石膏

#### 11.2.1.1 试样的分解

从 7.1.2 中称取约 0.2 g 试样( $m_{11}$ )，精确至 0.000 1 g，置于 200 mL 烧杯中，加入 40 mL 水，搅拌使试样分散，在搅拌下加入 10 mL 盐酸(1+1)，用平头玻璃棒压碎块状物。将溶液加热煮沸并微沸 5 min。用中速滤纸过滤，用热水洗涤 10~12 次，滤液及洗液收集于 400 mL 烧杯中，加水稀释至约 250 mL。

### 11.2.1.2 硫酸钡的沉淀、灼烧和称量

玻璃棒底部压一小片定量滤纸，盖上表面皿，加热煮沸，在微沸下从杯口缓慢逐滴加入 15 mL 热的氯化钡溶液(见 5.23)，继续微沸数分钟至沉淀良好的形成，然后在常温下静置 12 h~24 h 或温热处静置至少 4 h(仲裁分析须在常温下静置 12 h~24 h)，溶液体积应保持在约 200 mL。用慢速定量滤纸过滤，以温水洗涤，用胶头擦棒和一小片定量滤纸擦洗烧杯及玻璃棒，洗涤至检验无氯离子为止(见 4.6)。

将沉淀及滤纸一并移入已灼烧恒量的瓷坩埚中，灰化完全后，放入  $800\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$  的高温炉（见 6.9）内灼烧 30 min，取出坩埚，取出坩埚置于干燥器（见 6.7）中冷却至室温，称量。反复灼烧，直至恒量( $m_{12}$ )。

#### 11.2.2 含有亚硫酸钙的工业副产石膏

从 7.1.2 中称取约 0.2 g 试样( $m_{13}$ )，精确至 0.000 1 g，置于 200 mL 烧杯中，加入 30 mL 水，搅拌

使试样分散,加入5 mL过氧化氢(见5.7)和15 mL pH 4.3的缓冲溶液(见5.30),加热煮沸并微沸5 min~10 min,取下稍冷,在搅拌下加入10 mL盐酸(1+1),将溶液加热煮沸并微沸5 min。用中速滤纸过滤,用热水洗涤10~12次,滤液及洗液收集于400 mL烧杯中,加水稀释至约250 mL。

以下分析步骤按 11.2.1.2 进行( $m_{14}$ )。

### 11.3 结果的计算与表示

### 11.3.1 天然石膏、硬石膏和不含有亚硫酸钙的工业副产石膏

试样中三氧化硫的质量分数  $w_{SO_3}$  按式(21)计算:

式中：

$w_{\text{SO}_3}$  —— 三氧化硫的质量分数, %;

$m_{12}$  ——灼烧后沉淀的质量,单位为克(g);

$m_{012}$  ——空白试验灼烧后沉淀的质量, 单位为克(g);

$m_{11}$  ——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。

### 11.3.2 含有亚硫酸钙的工业副产石膏

试样中三氧化硫的质量分数  $w_{SO_3}$  按式(22)计算：

式中：

$w_{\text{SO}_3}$  ——三氧化硫的质量分数, %;

$m_{14}$  ——灼烧后沉淀的质量,单位为克(g);

$m_{014}$  ——空白试验灼烧后沉淀的质量, 单位为克(g);

$m_{13}$  —— 试料的质量, 单位为克(g);

$w_{SO_2}$  ——按 12.2 测得的二氧化硫的质量分数, %;

1.25 ——二氧化硫对三氧化硫的换算系数。

## 12 二氧化硫的测定——碘量法

## 12.1 方法提要

往试样中加入过量的碘标准滴定溶液把亚硫酸钙氧化，酸化后，用硫代硫酸钠标准滴定溶液返滴定过量的碘。

试样中含有硫化物等低价态的元素时，将对测定结果造成误差。

## 12.2 分析步骤

从 7.1.2 中称取约 1 g 试样( $m_{15}$ )，精确至 0.000 1 g，置于 250 mL 干燥的带磨口塞的锥形瓶中，加入 50 mL 水，摇动使试样分散，移入 20.00 mL 碘标准滴定溶液(见 5.61)后摇匀，加入 20 mL 盐酸(1+1)，放入一根磁力搅拌棒，盖上瓶塞，把锥形瓶放在磁力搅拌器(见 6.12)上，搅拌 10 min，于暗处放置 5 min。用水冲洗瓶塞和瓶壁，用硫代硫酸钠标准滴定溶液(见 5.60)滴定至浅黄色后，加入约 2 mL 淀粉溶液(见 5.74)，再继续滴定至蓝色消失( $V_{10}$ )。

### 12.3 结果的计算与表示

二氧化硫和半水亚硫酸钙的质量分数  $w_{SO_2}$  和  $w_{CaSO_3 \cdot 1/2H_2O}$  按式(23)或式(24)计算:

$$w_{\text{SO}_2} = \frac{T_{\text{SO}_2} \times (20.00 - K_2 \times V_{10})}{m_{15} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{SO}_2} \times (20.00 - K_2 \times V_{10}) \times 0.1}{m_{15}} \dots\dots (23)$$

式中：

$w_{SO_2}$  ——二氧化硫的质量分数, %;  
 $w_{CaSO_3 \cdot 1/2H_2O}$  ——半水亚硫酸钙的质量分数, %;  
 $T_{SO_2}$  ——碘标准滴定溶液对二氧化硫的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);  
 $V_{10}$  ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);  
 $K_2$  ——碘标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积比;  
 $m_{15}$  ——试料的质量, 单位为克(g);  
20.00 ——加入碘标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);  
2.016 ——二氧化硫对半水亚硫酸钙的换算系数。

## 13 二氧化硅的测定——氟硅酸钾容量法

## 13.1 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进行滴定。

## 13.2 分析步骤

从 7.1.2 中称取约 0.3 g 试样( $m_{16}$ ), 精确至 0.000 1 g, 置于镍坩埚或银坩埚中, 加 4 g~5 g 氢氧化钾(见 5.20), 盖上坩埚盖(留有缝隙), 放在电炉上加热熔融 20 min~30 min, 期间摇动 1~2 次。取下冷却, 用温水将熔块提取到 300 mL 塑料杯中, 用硝酸(1+20)及温水洗净坩埚和盖(此时溶液的体积控制在 50 mL 左右), 然后加入 20 mL 硝酸, 冷却至 30 °C 以下。加入 10 mL 氟化钾溶液(见 5.38), 加入氯化钾(见 5.34), 仔细搅拌至氯化钾充分饱和, 并有少量氯化钾(约 2 g)析出, 在 30 °C 以下放置 15 min~20 min, 期间搅拌 1~2 次。用中速滤纸过滤, 先过滤溶液, 固体氯化钾和沉淀留在杯底, 溶液滤完后用氯化钾溶液(见 5.35)洗涤塑料杯及沉淀 3 次, 洗涤过程中使固体氯化钾溶解, 洗涤液总量不超过 25 mL。将滤纸连同沉淀取下, 置于原塑料杯中, 沿杯壁加入 10 mL 30 °C 以下的氯化钾-乙醇溶液(见 5.36)及 1 mL 酚酞指示剂溶液(见 5.68), 将滤纸展开, 用氢氧化钠标准滴定溶液(见 5.59)中和未洗尽的酸, 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)。向杯中加入约 200 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(见 5.59)滴定至微红色( $V_{11}$ )。

### 13.3 结果的计算与表示

二氧化硅的质量百分数  $w_{\text{SiO}_2}$  按式(25)计算：

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times (V_{11} - V_{011})}{m_{16} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times (V_{11} - V_{011}) \times 0.1}{m_{16}} \quad \dots \dots \dots \quad (25)$$

式中：

$w_{\text{SiO}_2}$  ——二氧化硅的质量分数，%；

$T_{\text{SiO}_2}$  —— 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);  
 $V_{11}$  —— 滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);  
 $V_{011}$  —— 空白试验消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);  
 $m_{16}$  —— 试料的质量, 单位为克(g)。

## 14 二氧化硅的测定——硅钼蓝分光光度法

## 14.1 方法提要

在酸性(0.05 mol/L~0.2 mol/L)介质中,硅酸根离子与钼酸铵形成硅钼杂多酸黄色配合物,提高溶液酸度(约1.2 mol/L),加入抗坏血酸溶液,将其还原成硅钼蓝,于波长660 nm处测定溶液的吸光度。

此方法适用于二氧化硅的质量分数在 6% 以下的试样。

## 14.2 分析步骤

从 7.1.2 中称取约 0.5 g 试样( $m_{17}$ )，精确至 0.000 1 g，置于银坩埚中，加入 6 g~7 g 氢氧化钠(见 5.19)，盖上坩埚盖(留有缝隙)，放入高温炉(见 6.9)中，从低温升起，在 650 °C~700 °C 的高温下熔融 20 min，期间取出摇动 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 25 mL~30 mL 盐酸，再加入 1 mL 硝酸，用热盐酸(1+5)洗净坩埚和盖。将溶液加热煮沸，冷却至室温后，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液 A 供测定二氧化硅(见 14.2)、三氧化二铁(见 15.2 或 33.2)、三氧化二铝(见 16.2、34.2 或 35.2)、氧化钙(见 17.2)、氧化镁(见 18.2)、二氧化钛(见 19.2)。

从溶液 A 中吸取 5.00 mL 溶液(溶液的分取量视试样中二氧化硅含量而定), 放入 100 mL 容量瓶中, 加水稀释至 40 mL, 依次加入 2 mL~3 mL 盐酸(1+10)、8 mL 乙醇(见 5.10)、6 mL 钼酸铵溶液(见 5.26), 摆匀。放置 30 min 后, 加入 20 mL 盐酸(1+1)、5 mL 抗坏血酸溶液(见 5.27), 用水稀释至标线, 摆匀。放置 60 min 后, 用分光光度计(见 6.13), 10 mm 比色皿, 以水作参比, 于波长 660 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(见 5.50.2)上查出二氧化硅的含量( $m_{18}$ )。

### 14.3 结果的计算与表示

二氧化硅的质量百分数  $w_{\text{SiO}_2}$  按式(26)计算：

式中：

$w_{\text{SiO}_2}$  ——二氧化硅的质量分数，%；

$m_{18}$  ——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中二氧化硅的含量, 单位为毫克( mg);

$m_{17}$  —— 试料的质量, 单位为克(g);

50 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

## 15 三氧化二铁的测定——邻菲罗啉分光光度法(基准法)

15.1 方法提要

在酸性溶液中，加入抗坏血酸溶液，使三价铁离子还原为二价铁离子，与邻菲罗啉生成红色配合物，于波长 510 nm 处测定溶液的吸光度。

## 15.2 分析步骤

从 14.2 溶液 A 中吸取 10.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中(试样溶液的分取量视三氧化二铁的含量而定), 加水稀释至约 40 mL。加入 5 mL 抗坏血酸溶液(见 5.27), 放置 5 min, 然后再加入 5 mL 邻菲罗啉溶液(见 5.39)、10 mL 乙酸铵溶液(见 5.40), 用水稀释至标线, 摆匀。放置 30 min 后, 用分光光度计(见 6.13)、10 mm 比色皿, 以水作参比, 于波长 510 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(见 5.51.2)上查出三氧化二铁的含量( $m_{19}$ )。

当吸取溶液大于 10.00 mL 时, 应按以下步骤调节溶液的酸度。加入 1~2 滴对硝基酚指示剂溶液(见 5.73), 滴加氨水(1+1)至溶液呈黄色, 再滴加盐酸(1+1)至无色, 并过量 1~2 滴盐酸(1+1)。

### 15.3 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(27)计算:

式中：

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

$m_{19}$  ——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中三氧化二铁的含量,单位为毫克( mg);

$m_{17}$  —— 14.2 中试料的质量, 单位为克(g);

25 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

## 16 三氧化二铝的测定——EDTA 直接滴定铁铝含量(基准法)

## 16.1 方法提要

将分取的试样溶液调节 pH 值至 3.0, 用铵盐抑制金属离子的水解, 在煮沸下以 EDTA-铜和 PAN 为指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定铁、铝含量, 扣除三氧化二铁的含量。

## 16.2 分析步骤

从 14.2 溶液 A 中吸取 50.00 mL 溶液放入 300 mL 烧杯中, 加水稀释至约 150 mL, 加入 25 mL 乙酸铵溶液(见 5.41), 加入 1~2 滴溴酚蓝指示剂溶液(见 5.72), 滴加乙酸铵溶液(见 5.41)至溶液出现蓝紫色, 再滴加盐酸(1+1)至黄色。加入 15 mL pH3.0 的缓冲溶液(见 5.29), 加热至微沸并保持 1 min, 加入 10 滴 EDTA-铜溶液(见 5.65)及 2~3 滴 PAN 指示剂溶液(见 5.70), 用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.57)滴定至红色消失。继续煮沸, 滴定, 直至溶液经煮沸后红色不再出现呈稳定的亮黄色为止 ( $V_{12}$ )。

### 16.3 结果的计算与表示

三氧化二铝的质量分数  $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  按式(28)计算：

式中：

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

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  —— 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);  
 $V_{12}$  —— 滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);  
 $V_{012}$  —— 空白试验滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);  
 $m_{17}$  —— 14.2 中试料的质量, 单位为(克)g;  
 $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  —— 测得的三氧化二铁的质量分数, %;  
0.64 —— 三氧化二铁对三氧化二铝的换算系数;  
5 —— 全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

## 17 氧化钙的测定——EDTA 滴定法

## 17.1 方法提要

在酸性溶液中加入适量的氟化钾，以抑制硅酸的干扰。在 pH 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。

## 17.2 分析步骤

从 14.2 溶液 A 中吸取 25.00 mL 溶液放入 400 mL 烧杯中, 加入 2 mL 氟化钾溶液(见 5.37)(氟化钾溶液的加入量视试样中二氧化硅含量而定), 搅拌并放置 2 min 以上。然后加水稀释至约 200 mL。加入 5 mL 三乙醇胺溶液(1+2)及少许的 CMP 混合指示剂(见 5.66), 在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 5.22)至出现绿色荧光后再过量 5 mL~8 mL, 用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.57)滴定至绿色荧光完全消失并呈现红色( $V_{13}$ )。

### 17.3 结果的计算与表示

氧化钙的质量分数  $w_{\text{CaO}}$  按式(29)计算：

式中：

$w_{\text{CaO}}$ ——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)。

$V_{013}$  ——空自试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$m_{17}$  ——14.2 中试料的质量,单位为(克)g;

10 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

## 18 氧化镁的测定——EDTA 滴定差减法(基准法)

## 18.1 方法提要

在 pH 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。

## 18.2 分析步骤

从 14.2 溶液 A 中吸取 25.00 mL 溶液于 400 mL 烧杯中, 加水稀释至约 200 mL, 依次加入 1 mL 酒石酸钾钠(见 5.32)和 5 mL 三乙醇胺(1+2), 搅拌, 加入 25 mL pH 10 缓冲溶液(见 5.31)及少许的

酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(见 5.67),用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.57)滴定,近终点时应缓慢滴定至纯蓝色( $V_{14}$ )。

### 18.3 结果的计算与表示

氧化镁的质量百分数  $w_{MgO}$  按式(30)计算:

式中：

$w_{\text{MgO}}$ ——氧化镁的质量分数，%；

$T_{\text{MgO}}$ ——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);

$V_{014}$  ——滴定钙、镁总量时空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$V_{13}$  ——按 17.2 测定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$V_{013}$  ——按 17.2 测定氧化钙时空自试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$m_{17}$  ——14.2 中试料的质量, 单位为克(g);

10 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

## 19 二氧化钛的测定——二安替比林甲烷分光光度法

从 14.2 溶液 A 中吸取 25.00 mL 溶液, 分析步骤按 GB/T 176—2008 第 16 章进行。

## 20 氧化钾和氧化钠的测定——火焰光度法

分析步骤按 GB/T 176—2008 第 17 章进行。

## 21 氯离子的测定——硫氰酸铵容量法(基准法)

分析步骤按 GB/T 176—2008 第 18 章进行。

## 22 氟离子的测定——离子选择电极法

分析步骤按 GB/T 176—2008 第 37 章进行。

## 23 五氧化二磷的测定——磷钼蓝分光光度法

分析步骤按 GB/T 176—2008 第 21 章进行。

## 24 二氧化碳的测定——碱石棉吸收重量法(基准法)

分析步骤按 GB/T 176—2008 第 22 章进行。

## 25 pH 值的测定——离子选择电极法

## 25.1 方法提要

试样用分散，溶液温度控制在  $25.0^{\circ}\text{C} \pm 3.0^{\circ}\text{C}$ ，干过滤后用离子选择电极测定溶液的 pH 值。

## 25.2 分析步骤

称取 10.00 g 试样( $m_{20}$ )，精确至 0.01 g，置于 250 mL 的干燥锥形瓶中，加入 200.00 mL 无二氧化碳的水及一根磁力搅拌棒，盖上瓶塞，放在磁力搅拌器(见 6.12)上，控制溶液温度 25.0 °C ± 3.0 °C，搅拌 30 min 后，静置沉降 5 min，用干燥的快速滤纸过滤(不要洗涤)，滤液收集于干燥的玻璃容器中，密封保存。此溶液 B 供测定 pH 值(见 25.2)、水溶性五氧化二磷(见 26.2)、水溶性氧化镁(见 27.2)、水溶性氧化钾和氧化钠(见 28.2)、水溶性氯离子(见 29.2)、水溶性氟离子(见 30.2)。

按照仪器的使用规程,分别用磷酸盐 pH 标准缓冲溶液(见 5.47)和硼酸盐 pH 标准缓冲溶液(见 5.48)或苯二甲酸氢钾 pH 标准缓冲溶液(见 5.46)校准酸度计(见 6.17)。如果测定的 pH 值 $>7$ 时,用磷酸盐 pH 标准缓冲溶液(见 5.47)和硼酸盐 pH 标准缓冲溶液(见 5.48)校准;如果测定的 pH 值 $\leq 7$ 时,用磷酸盐 pH 标准缓冲溶液(见 5.47)和苯二甲酸氢钾 pH 标准缓冲溶液(见 5.46)校准。

将适量的溶液 B 置于 50 mL 干燥的烧杯中, 控制溶液温度 25.0 °C ± 3.0 °C, 可以使用恒温水浴(见 6.19)控制溶液的温度。用校准好的酸度计(见 6.17)测定 pH。将电极插入溶液中, 搅拌 1 min, 待数值稳定后读取 pH 值。

## 26 水溶性五氧化二磷的测定——磷钼蓝分光光度法

26.1 方法提要

试样用水分散，在酸性(约 1 mol/L)介质中，磷与钼酸铵和抗坏血酸生成蓝色配合物，于波长 730 nm 处测定溶液的吸光度。

## 26.2 分析步骤

从 25.2 溶液 B 中吸取 50.00 mL 溶液放入 200 mL 烧杯中(试样溶液的分取量视五氧化二磷的含量而定,如果分取试样溶液不足 50.00 mL,需加水稀释至 50 mL),加入 10 mL 钼酸铵溶液(见 5.33)和 2 mL 抗坏血酸(见 5.28),加热微沸(1.5±0.5)min,冷却至室温后,移入 100 mL 容量瓶中,用盐酸(1+10)洗涤烧杯并用盐酸(1+10)稀释至标线,摇匀。用分光光度计(见 6.13),10 mm 比色皿,以水作参比,于波长 730 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(见 5.52.2)上查出五氧化二磷的含量( $m_{21}$ )。

## 26.3 结果的计算与表示

水溶性五氧化二磷的质量分数  $w_{\text{水溶性P}_2\text{O}_5}$  按式(31)计算：

式中：

$w_{\text{水溶性P}_2\text{O}_5}$  ——水溶性五氧化二磷的质量分数, %;

$m_{21}$  ——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中五氧化二磷的含量, 单位为毫克( mg);

10.00 ——25.2 中试料的质量,单位为克(g);

4 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

## 27 水溶性氯化镁的测定——原子吸收光谱法

27.1 方法提要

试样用水分散,用锶盐消除硅、铝、钛等对镁的干扰,在空气-乙炔火焰中,于波长 285.2 nm 处测定溶液的吸光度。

## 27.2 分析步骤

从 24.2 溶液 B 中吸取 10.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中(试样溶液的分取量视氧化镁的含量而定), 加入 12 mL 盐酸(1+1) 及 2 mL 氯化锶溶液(见 5.42), 使测定溶液中盐酸的体积分数为 6%, 锶的浓度为 1 mg/mL。用水稀释至标线, 摆匀。用原子吸收光谱仪(见 6.15), 在空气-乙炔火焰中, 用镁空心阴极灯, 于波长 285.2 nm 处, 在与 5.53.2 相同的仪器条件下测定溶液的吸光度。在工作曲线(见 5.53.2) 上查出氧化镁的浓度( $c_1$ )。

### 27.3 结果的计算与表示

水溶性氧化镁的质量分数  $w_{\text{水溶性MgO}}$  按式(32)计算：

式中：

$w_{\text{水溶性MgO}}$ ——水溶性氧化镁的质量分数，%；

$c_1$  ——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中氯化镁的浓度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

100 ——测定溶液的体积,单位为毫升(mL);

10.00 ——25.2 中试料的质量,单位为克(g);

——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

## 28 水溶性氯化钾和氯化钠的测定——火焰光度法

28.1 方法提要

试样用水分散，钾、钠用火焰光度计进行测定。

### 28.1.1 分析步骤

从 25.2 溶液 B 中吸取 50.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中(试样溶液的分取量视钾、钠的含量而定), 加入 1 滴甲基红指示剂溶液(5.71), 用氨水(1+1)中和至溶液呈黄色, 再用盐酸(1+1)中和至微红色, 用水稀释至标线, 摆匀。在火焰光度计(见 6.14)上, 按仪器使用规程, 在与 5.54.2 相同的仪器条件下进行测定。在工作曲线(见 5.54.2)上分别查出氧化钾和氧化钠的浓度( $c_2$ )和( $c_3$ )。

### 28.1.2 结果的计算与表示

水溶性氧化钾和水溶性氧化钠的质量分数  $w_{\text{水溶性K}_2\text{O}}$  和  $w_{\text{水溶性Na}_2\text{O}}$  分别按式(33)和式(34)计算:

式中：

$w_{\text{水溶性K}_2\text{O}}$ ——水溶性氧化钾的质量分数，%；

$w_{\text{水溶性Na}_2\text{O}}$  —— 水溶性氧化钠的质量分数, %;  
 $c_2$  —— 扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中氯化钾的浓度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);  
 $c_3$  —— 扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中氯化钠的浓度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);  
100 —— 测定溶液的体积, 单位为毫升(mL);  
10.00 —— 25.2 中试料的质量, 单位为克(g);  
4 —— 全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

## 29 水溶性氯离子的测定——硝酸银滴定法

### 29.1 方法提要

试样用水分散, 以铬酸钾为指示剂, 用硝酸银标准滴定溶液滴定。

### 29.2 分析步骤

从 25.2 溶液 B 中吸取 50 mL 溶液放入 250 mL 锥形瓶中, 加入 1 滴酚酞指示剂溶液(见 5.68), 用氢氧化钠(见 5.43)调节至溶液呈红色, 然后用硝酸(见 5.44)调节至红色刚好退去, 加入 10 滴铬酸钾溶液(见 5.75), 用硝酸银标准滴定溶液(见 5.63)滴定至浅桔黄色( $V_{15}$ )。

### 29.3 结果的计算与表示

水溶性氯离子的质量分数  $w_{\text{水溶性Cl}^-}$  按式(35)计算:

$$w_{\text{水溶性Cl}^-} = \frac{T_{\text{Cl}^-} \times (V_{15} - V_{015}) \times 4}{10.00 \times 1000} \times 100 = T_{\text{Cl}^-} \times (V_{15} - V_{015}) \times 0.04 \quad \dots \dots \dots \quad (35)$$

式中:

$w_{\text{水溶性Cl}^-}$  —— 水溶性氯离子的质量分数, %;  
 $T_{\text{Cl}^-}$  —— 硝酸银标准滴定溶液对氯离子的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);  
 $V_{15}$  —— 滴定时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);  
 $V_{015}$  —— 滴定空白时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);  
10.00 —— 25.2 中试料的质量, 单位为克(g);  
4 —— 全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

## 30 水溶性氟离子的测定——离子选择电极法

### 30.1 方法提要

试样用水分散, 在 pH 6.0 的总离子强度配位缓冲溶液的存在下, 以氟离子选择电极作指示电极, 饱和氯化钾甘汞电极作参比电极, 用离子计或酸度计测量含氟离子溶液的电极电位。

### 30.2 分析步骤

从 25.2 溶液 B 中吸取 50.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中(试样溶液的分取量视氟离子的含量而定), 加入 2~3 滴溴酚蓝指示剂溶液(5.72), 用盐酸(1+1)和氢氧化钠溶液(5.21)调节溶液酸度, 使溶液颜色刚由蓝色变为黄色(应防止氢氧化铝沉淀生成), 用水稀释至标线, 摆匀。

吸取 10.00 mL 上述溶液放入 50 mL 干烧杯中, 准确加入 10.00 mL pH 6.0 的总离子强度配位缓冲溶液(见 5.45), 放入一根磁力搅拌棒。把烧杯放在磁力搅拌器(见 6.12)上, 用离子计或酸度计(见 6.18)测量溶液的平衡电位, 在溶液中插入氟离子选择电极和饱和氯化钾甘汞电极, 搅拌 2 min, 待

数值稳定后读取电位值。在工作曲线(见 5.55.2)上查出氟离子的浓度( $c_4$ )。

### 30.3 结果的计算与表示

水溶性氟离子的质量分数  $w_{\text{水溶性F}^-}$  按式(36)计算:

式中：

$w_{\text{水溶性F}^-}$  —— 水溶性氟离子的质量分数, %.

$c_4$  ——测定溶液中氟离子的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

100 ——测定溶液的体积,单位为毫升(mL);

10.00 ——25.2 中试料的质量, 单位为克(g);

4 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比

### 31 酸不溶物的测定——盐酸处理法

### 31.1 方法提要

试样以盐酸溶液处理, 经过滤后, 残渣经灼烧, 称量。

### 31.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样( $m_{22}$ )，精确至 0.000 1 g，置于 250 mL 烧杯中，用水润湿后盖上表面皿，从杯口慢慢加入 40 mL 盐酸(1+5)，待反应停止后，用水冲洗表面皿及杯壁并用水稀释至 75 mL，加热煮沸 3 min~4 min。用慢速滤纸过滤，以热水洗涤，用胶头擦棒和一小片定量滤纸擦洗烧杯及玻璃棒，洗涤至检验无氯离子为止(见 4.6)。

将沉淀及滤纸一并移入已灼烧恒量的瓷坩埚中，灰化完全后，放在  $950\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$  的高温炉（见 6.9）内灼烧 30 min 或达到恒量，取出坩埚，置于干燥器（见 6.7）中冷却至室温 ( $m_{23}$ )。

### 31.3 结果的计算与表示

酸不溶物的质量分数  $w_R$  按式(37)计算：

式中：

$w_{IR}$ ——酸不溶物的质量分数, %;

$m_{23}$ ——灼烧后不溶物的质量,单位为克(g);

$m_{023}$ ——空白试验灼烧后不溶物的质量,单位为克(g);

$m_{22}$ ——试料的质量,单位为克(g)。

### 32 烧失量的测定——灼烧差减法(代用法)

### 32.1 方法提要

试样在 850 °C 的高温炉中灼烧，驱除二氧化碳和水分，灼烧所失去的质量即为烧失量。

## 32.2 分析步骤

称取约 1 g 试样( $m_{24}$ )，精确至 0.000 1 g，置于已灼烧恒量的瓷坩埚中，将盖斜置于坩埚上，放在高

温炉(见 6.9)内,从低温开始逐渐升高温度,在 850 °C下灼烧 1 h 或达到恒量,取出坩埚置于干燥器(见 6.7)中,冷却至室温,称量( $m_{25}$ )。

### 32.3 结果的计算与表示

烧失量的质量分数  $w_{\text{LOI}}$  按式(38)计算:

式中：

$w_{\text{LOI}}$ ——烧失量的质量分数, %;

$m_{25}$  ——灼烧后试料的质量,单位为克(g);

$m_{24}$  ——试料的质量,单位为克(g)。

### 33 三氧化二铁的测定——EDTA 直接滴定法(代用法)

### 33.1 方法提要

在 pH 1.8~2.0、温度为 60 °C~70 °C 的溶液中,以碘基水杨酸钠为指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

## 33.2 分析步骤

从 14.2 溶液 A 中吸取 50.00 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)调节溶液的 pH 值在 1.8~2.0 之间(用精密 pH 试纸检验或酸度计)。将溶液加热至 70 °C, 加入 10 滴碘基水杨酸钠指示剂溶液(见 5.69), 用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.57)缓慢地滴定至无色或亮黄色(终点时溶液温度应不低于 60 °C, 终点前溶液降至近 60 °C 时, 须再加热至 65 °C~70 °C)( $V_{16}$ )。保留此溶液供测定三氧化二铝(见 34.2 或 35.2)用。

### 33.3 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(39)计算:

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times (V_{16} - V_{016}) \times 5}{m_{17} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times (V_{16} - V_{016}) \times 0.5}{m_{17}} \quad \dots\dots (39)$$

式中：

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

$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  ——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);

$V_{16}$  ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$V_{016}$  ——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$m_{17}$  ——14.2 中试料的质量,单位为克(g);

5 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

## 34 三氧化二铝的测定——直接滴定法(代用法)

### 34.1 方法提要

于滴定铁后的溶液中,调节 pH 值至 3.0,在煮沸下以 EDTA-铜和 PAN 为指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

### 34.2 分析步骤

将 33.2 中测完铁的溶液加水稀释至约 200 mL, 加入 1~2 滴溴酚蓝指示剂溶液(见 5.72), 滴加氨水(1+1)至溶液出现蓝紫色, 再滴加盐酸(1+1)至黄色。加入 15 mL pH3.0 的缓冲溶液(见 5.29), 加热煮沸并保持微沸 1 min, 加入 10 滴 EDTA-铜溶液(见 5.65)及 2~3 滴 PAN 指示剂溶液(见 5.70), 用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.57)滴定至红色消失。继续煮沸, 滴定, 直至溶液经煮沸后红色不再出现呈稳定的亮黄色为止( $V_{17}$ )。

### 34.3 结果表示

三氧化二铝的质量分数  $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  按式(40)计算:

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{17} - V_{017}) \times 5}{m_{17} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{17} - V_{017}) \times 0.5}{m_{17}} \quad \dots\dots (40)$$

式中 :

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

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  —— 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);

$V_{17}$  —— 滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$V_{017}$  —— 空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$m_{17}$  —— 14.2 中试料的质量, 单位为克(g);

5 —— 全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

## 35 三氧化二铝的测定——硫酸铜返滴定法(代用法)

### 35.1 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 3.8~4.0, 以 PAN 为指示剂, 用硫酸铜标准滴定溶液返滴定过量的 EDTA。

本法只适用于一氧化锰含量在 0.5% 以下的试样。

### 35.2 分析步骤

往 33.2 中测完铁的溶液中加入 EDTA 标准滴定溶液(见 5.57)至过量 10.00 mL~15.00 mL(对铝、钛含量而言)( $V_{18}$ ), 加水稀释至 150 mL~200 mL。将溶液加热至 70 °C~80 °C 后, 在搅拌下用氨水(1+1)调节溶液的 pH 值在 3.0~3.5 之间(用精密 pH 试纸检验), 加入 15 mL pH4.3 的缓冲溶液(见 5.30), 加热煮沸并保持微沸 1 min~2 min, 取下稍冷, 加入 4~5 滴 PAN 指示剂溶液(见 5.70), 用硫酸铜标准滴定溶液(见 5.58)滴定至亮紫色( $V_{19}$ )。

### 35.3 结果的计算与表示

三氧化二铝的质量分数  $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  按式(41)计算:

$$\begin{aligned} w_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{18} - K_1 \times V_{19}) \times 5}{m_{17} \times 1000} \times 100 - 0.64w_{\text{TiO}_2} \\ &= \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{18} - K_1 \times V_{19}) \times 0.5}{m_{17}} - 0.64w_{\text{TiO}_2} \quad \dots\dots (41) \end{aligned}$$

式中:

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

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  ——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);  
 $V_{18}$  ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);  
 $V_{19}$  ——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;  
 $m_{17}$  ——14.2 中试料的质量, 单位为克(g);  
 $w_{\text{TiO}_2}$  ——测得的二氧化钛的质量分数, %;  
0.64 ——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数;  
5 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

### 36 氧化镁的测定——原子吸收光谱法(代用法)

分析步骤按 GB/T 176—2008 第 15 章进行。

### 37 氯离子的测定——磷酸蒸馏-汞盐滴定法(代用法)

分析步骤按 GB/T 176—2008 第 35 章进行。

### 38 氯离子的测定——(自动)电位滴定法(代用法)

#### 38.1 方法提要

用电位滴定法, 以氯电极作为指示电极, 饱和氯化钾甘汞电极作为参比电极, 以硝酸银为滴定剂, 在滴定过程中, 氯离子和银离子的浓度发生变化, 指示电极的电位随着变化。在化学计量点前后, 指示电极的电位急剧变化, 用二次微商法计算或氯离子电位滴定装置自动计算出化学计量点。

#### 38.2 分析步骤

称取约 5 g 试样( $m_{26}$ ), 精确至 0.000 1 g, 置于 200 mL 烧杯中, 加入 50 mL 水, 搅拌使试样分散, 在搅拌下加入 10 mL 硝酸(1+1), 用玻璃棒搅碎试样块, 盖上表面皿, 加热煮沸并微沸 1 min~2 min。加入少许滤纸浆(见 5.83), 用快速滤纸过滤, 滤液收集于 200 mL 烧杯中, 用热水洗涤烧杯、玻璃棒和滤纸, 直至滤液和洗液总体积达到约 150 mL, 溶液冷却至 25 °C 以下。

吸取 5.00 mL 氯离子标准溶液(见 5.62)放入溶液中。把烧杯放在磁力搅拌器(见 6.12)上, 放一根磁力搅拌棒。用氯离子电位滴定装置(见 6.16)测量溶液的电位, 在溶液中插入氯离子选择电极和饱和氯化钾甘汞电极, 开始搅拌。用硝酸银标准滴定溶液(见 5.63)逐渐滴定, 化学计量点前后, 每次滴加 0.10 mL 硝酸银标准滴定溶液(见 5.63), 记录滴定管读数和对应的毫伏计读数。计量点前, 毫伏计读数变化越来越大; 过计量点后, 每滴加一次溶液, 变化又将减小。继续滴定至毫伏计读数变化不大时为止。用二次微商法计算或氯离子电位滴定装置(见 6.16)计算出消耗的硝酸银标准滴定溶液(见 5.63)的体积( $V_{20}$ )。

二次微商法的计算参见附录 A。计算各次加入标准滴定溶液之间毫伏读数差, 并把该数值填入附录表格的第 3 列中。再进一步计算第 3 列相邻数值之差, 并把结果填入第 4 列中。滴定的计量点位于第 3 列中最大  $\Delta mV$  间隔之内。精确的计量点由第 4 列中的数据, 用内插法求得硝酸银标准滴定溶液的体积( $V_{20}$ )。

不加入试样, 硝酸(1+1)的加入量改为 5 mL, 按上述步骤进行空白试验, 记录空白滴定所用硝酸银标准滴定溶液(见 5.63)的体积( $V_{020}$ )。

### 38.3 结果的计算与表示

氯离子的质量分数  $w_{\text{Cl}^-}$  按式(42)计算：

$$w_{\text{Cl}^-} = \frac{T_{\text{Cl}^-} \times (V_{20} - V_{020})}{m_{26} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{Cl}^-} \times (V_{20} - V_{020}) \times 0.1}{m_{26}} \quad \dots\dots\dots (42)$$

式中：

$w_{\text{Cl}^-}$  ——氯离子的质量分数, %;

$T_{\text{Cl}^-}$  ——硝酸银标准滴定溶液对氯离子的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

$V_{20}$  ——滴定时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$V_{020}$  ——滴定空白时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$m_{26}$  ——试料的质量, 单位为克(g)。

## 39 二氧化碳的测定——自动光电滴定法(代用法)

### 39.1 方法提要

用磷酸分解试样, 碳酸盐分解释放出的二氧化碳先由不含二氧化碳的气流带入硫酸铜洗气瓶, 除去硫化氢, 然后被乙醇-乙醇胺溶液吸收, 以百里香酚酞为指示剂, 用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液自动跟踪滴定。

### 39.2 分析步骤

每次测定前, 将一个空的反应瓶连接到图1所示的仪器装置(见6.20)上。启动抽气泵, 控制气体流速约为100 mL/min~150 mL/min, 通气20 min以上, 以除去系统中的二氧化碳。并用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液(见5.64)自动跟踪滴定(不计体积)。

称取约1 g试样( $m_{27}$ ), 精确至0.000 1 g, 置于干燥的100 mL反应瓶中, 将反应瓶连接到图1所示的仪器装置(见6.20)上。启动抽气泵, 调节气流量为100 mL/min~150 mL/min, 加入15 mL磷酸到分液漏斗6中, 小心旋开分液漏斗活塞, 使磷酸滴入反应瓶5中, 并留少许磷酸在漏斗中起液封作用, 关闭活塞。调节电压使电炉丝呈暗红色, 慢慢低温加热使反应瓶中的液体至沸, 并加热微沸5 min, 关闭电炉, 并继续通气15 min。加热和通气过程中, 滴定池中的溶液蓝色开始褪色, 用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液(见5.64)自动跟踪滴定至起始颜色为止( $V_{21}$ )。

### 39.3 结果的计算与表示

二氧化碳的含量  $w_{\text{CO}_2}$  按式(43)计算：

$$w_{\text{CO}_2} = \frac{T_{\text{CO}_2} \times (V_{21} - V_{021})}{m_{27} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{CO}_2} \times (V_{21} - V_{021}) \times 0.1}{m_{27}} \quad \dots\dots\dots (43)$$

式中：

$w_{\text{CO}_2}$  ——水泥中二氧化碳的质量分数, %;

$T_{\text{CO}_2}$  ——氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液对二氧化碳的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

$V_{21}$  ——滴定时消耗氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$V_{021}$  ——空白试验消耗氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$m_{27}$  ——试料的质量, 单位为克(g)。

## 40 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(见表3)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(见表3)内。

化学分析方法测定结果的重复性限和再现性限见表3。

表3 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
膏状试样含水量/%	干燥差减法	≤3 >3	0.20 0.40	—
附着水/%	干燥差减法	≤3 >3	0.20 0.40	—
结晶水/%	干燥差减法		0.15	0.20
三氧化硫/%	硫酸钡重量法		0.25	0.40
二氧化硫/%	碘量法		0.15	0.20
二氧化硅/%	氟硅酸钾容量法		0.20	0.25
二氧化硅/%	硅钼蓝分光光度法		0.20	0.25
三氧化二铁(基准法)/%	邻菲罗啉分光光度法	≤1 >1	0.05 0.10	0.10 0.15
三氧化二铝(基准法)/%	EDTA 直接滴定铁铝含量		0.15	0.20
氧化钙/%	EDTA 滴定法		0.25	0.40
氧化镁(基准法)/%	EDTA 滴定差减法	≤2 >2	0.15 0.20	0.25 0.30
二氧化钛/%	二安替比林甲烷分光光度法		0.05	0.10
氧化钾/%	火焰光度法		0.05	0.10
氧化钠/%	火焰光度法		0.05	0.10
氯离子(基准法)/%	硫氰酸铵容量法	≤0.10 >0.10	0.003 0.010	0.005 0.015
氟离子/%	离子选择电极法		0.05	0.10
五氧化二磷/%	磷钼蓝分光光度法	≤1 >1	0.05 0.10	0.10 0.20
二氧化碳(基准法)/%	碱石棉吸收重量法		0.20	0.30
pH 值,pH	离子选择电极法		0.3	0.5
水溶性五氧化二磷/%	磷钼蓝分光光度法	≤0.10 >0.10	0.010 0.020	0.020 0.030
水溶性氧化镁/%	原子吸收光谱法		0.010	0.020

表 3 (续)

成 分	测定方法	含量范围	重复性限	再现性限
水溶性氧化钾/%	火焰光度法	≤0.10	0.010	0.020
		>0.10	0.020	0.030
水溶性氧化钠/%	火焰光度法	≤0.10	0.010	0.020
		>0.10	0.020	0.030
水溶性氯离子/%	硝酸银滴定法	≤0.10	0.010	0.020
		>0.10	0.020	0.030
水溶性氟离子/%	离子选择电极法		0.005	0.010
酸不溶物/%	盐酸处理法		0.15	0.20
烧失量(代用法)/%	灼烧差减法		0.20	0.25
三氧化二铁(代用法)/%	EDTA 直接滴定法		0.15	0.20
三氧化二铝(代用法)/%	直接滴定法		0.20	0.25
三氧化二铝(代用法)/%	硫酸铜返滴定法		0.20	0.25
氧化镁(代用法)/%	原子吸收光谱法		0.15	0.25
氯离子(代用法)/%	磷酸蒸馏-汞盐滴定法	≤0.10	0.003	0.005
		>0.10	0.010	0.015
氯离子(代用法)/%	(自动)电位滴定法	≤0.10	0.005	0.010
		>0.10	0.010	0.015
二氧化碳(代用法)/%	自动光电滴定法		0.30	0.40

**附录 A**  
**(资料性附录)**

**电位滴定法测定氯离子时计量点的计算实例**

第一列 AgNO <sub>3</sub> /mL	第二列 电位/mV	第三列 $\Delta/mV^A$	第四列 $\Delta^2/mV^B$
4.70	230	7	
4.80	237	11	4
4.90	248	17	6
5.00	265	32	15
5.10	297	13	-19
5.20	310	9	-4
5.30	319	6	-3
5.40	325	5	-1
5.50	330		

A 是第二列读数之差，B 是第三列数据之差“二次微分”。

计量点是在最大的  $\Delta mV$  之间(见第 3 列)，即在 5.00 mL 和 5.10 mL 之间。由  $\Delta^2 mV$  数值(见第 4 列)按下式计算在 0.1 间隔内的准确计量点：

$$V = 5.00 + \frac{15}{15 - (-19)} \times 0.1 = 5.04 \text{ mL}$$



GB/T 5484-2012

版权专有 侵权必究

\*

书号：155066 · 1-47240