



中华人民共和国国家标准

GB/T 5762—2012
代替 GB/T 5762—2000

建材用石灰石、生石灰和熟石灰 化学分析方法

Methods for chemical analysis of limestone, quicklime and hydrated lime
for building materials industry

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
建材用石灰石、生石灰和熟石灰
化学分析方法
GB/T 5762—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
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 2.25 字数 62 千字
2013年6月第一版 2013年6月第一次印刷

*

书号: 155066·1-47253 定价 33.00 元

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	13
7 试样的制备	15
8 烧失量的测定——灼烧差减法	15
9 二氧化硅的测定——氯化铵重量法(基准法)	15
10 三氧化二铁的测定——邻菲罗啉分光光度法(基准法)	15
11 三氧化二铝的测定——EDTA 直接滴定铁铝含量(基准法)	16
12 氧化钙的测定——EDTA 滴定法(基准法)	17
13 氧化镁的测定——原子吸收光谱法(基准法)	17
14 二氧化钛的测定——二安替比林甲烷分光光度法	17
15 氧化钾和氧化钠的测定——火焰光度法(基准法)	17
16 全硫的测定——硫酸钡重量法(基准法)	17
17 氯离子的测定——硫氰酸铵容量法(基准法)	18
18 一氧化锰的测定——高碘酸钾氧化分光光度法(基准法)	18
19 五氧化二磷的测定——磷钼蓝分光光度法	18
20 二氧化碳的测定——碱石棉吸收重量法(基准法)	18
21 生石灰 A(CaO+MgO)含量的测定——盐酸滴定法	19
22 有效钙的测定——蔗糖钙-盐酸滴定法	19
23 石灰石碳酸钙滴定值的测定——盐酸返滴定法	20
24 游离二氧化硅的测定——磷酸分解-氟硅酸钾容量法	21
25 二氧化硅的测定——氟硅酸钾容量法(代用法)	21
26 三氧化二铁的测定——EDTA 直接滴定法(代用法)	22
27 三氧化二铁的测定——原子吸收光谱法(代用法)	23
28 三氧化二铝的测定——直接滴定法(代用法)	23
29 三氧化二铝的测定——硫酸铜返滴定法(代用法)	23
30 氧化钙的测定——氢氧化钠熔样-EDTA 滴定法(代用法)	24
31 氧化镁的测定——EDTA 滴定差减法(代用法)	25
32 氧化钾和氧化钠的测定——原子吸收光谱法(代用法)	25

33	全硫的测定——库仑滴定法(代用法)	25
34	氯离子的测定——磷酸蒸馏-汞盐滴定法(代用法)	26
35	氯离子的测定——(自动)电位滴定法(代用法)	26
36	一氧化锰的测定——原子吸收光谱法(代用法)	27
37	二氧化碳的测定——自动光电滴定法(代用法)	27
38	重复性限和再现性限	28
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		30

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 5762—2000《建材用石灰石化学分析方法》，与 GB/T 5762—2000 相比主要变化如下：

- 试样的制备由“全部通过孔径为 0.08 mm 方孔筛”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)。
- 氧化镁的测定(基准法), 增加了氢氧化钠熔融-原子吸收光谱法; 取消了硼酸锂熔融-原子吸收光谱法(见第 13 章, 2000 年版 12.2)。
- 增加了全硫的测定——硫酸钡重量法(基准法)和库仑滴定法(代用法)(见第 16 章和第 33 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 17 章、第 34 章和第 35 章)。
- 增加了一氧化锰的测定——高碘酸钾氧化分光光度法(基准法)和原子吸收光谱法(代用法)(见第 18 章和第 36 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 19 章, 2000 年版的第 20 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 20 章和第 37 章)。
- 增加了生石灰 A(CaO+MgO)含量的测定——盐酸滴定法(见第 21 章)。
- 增加了有效钙的测定——蔗糖钙-盐酸滴定法(见第 22 章)。
- 增加了石灰石碳酸钙滴定值的测定——盐酸返滴定法(见第 23 章)。
- 游离二氧化硅的测定由附录 A 改为正文中(见第 24 章, 2000 年版的附录 A)。
- 增加了三氧化二铁的测定——原子吸收光谱法(代用法)(见第 27 章)。
- 增加了氧化钾和氧化钠的测定——原子吸收光谱法(代用法)(见第 32 章)。

本标准参考 ASTM C25-06《石灰石、生石灰和熟石灰化学分析方法》、BS 6463-102—2001《生石灰、熟石灰和天然碳酸钙化学分析方法》、JIS M8850—1994《石灰石化学分析方法》和 JIS R9011—2006《石灰化学分析方法》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总院、中国建筑材料检验认证中心有限公司。

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)、龙口市泛林水泥有限公司、深圳广田高科新材料有限公司、北京新奥混凝土集团有限公司。

本标准主要起草人: 王瑞海、王冠杰、闫伟志、朱晓玲、崔健、刘文长、周绍波、周桂林、金霞、张培良、张渔波、李少强、尚百雨。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 5762—1986、GB/T 5762—2000。



建材用石灰石、生石灰和熟石灰 化学分析方法

1 范围

本标准规定了石灰石、生石灰和熟石灰化学分析方法的基准法和代用法。

本标准适用于建材用石灰石、生石灰和熟石灰。

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

有效钙 *efficacious calcium*

在确定的测定条件下,主要是游离氧化钙、氢氧化钙的含量,不包括碳酸钙、硅酸钙及其他钙盐。通常生石灰以有效氧化钙表示,熟石灰以有效氢氧化钙表示。

3.2

石灰石碳酸钙滴定值 *limestone calcium carbonate titration value*

主要是石灰石中碳酸钙、碳酸镁的含量,以碳酸钙的质量分数表示。

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。

除另有说明外,各项分析结果均以质量分数计,氯离子分析结果以%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。

4.3 空白试验

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

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 6.8)中,在规定的温度下灼烧。在干燥器(见 6.6)中冷却至室温,称量。

4.5 恒量

经第一次灼烧、冷却、称量后,通过连续对每次至少 15 min 的灼烧,然后冷却、称量的方法来检查恒定质量,当连续两次称量之差小于 0.000 5 g 时,即达到恒量。

4.6 检查 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 5.23),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 08-1345 水泥用石灰石成分分析标准样品)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 °C 的密度(ρ),单位为克每立方厘米(g/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 g/cm^3 ~1.19 g/cm^3 ,质量分数 36%~38%。

5.3 硝酸(HNO_3)

1.39 g/cm^3 ~1.41 g/cm^3 ,质量分数 65%~68%。

5.4 硫酸(H_2SO_4)

1.84 g/cm^3 ,质量分数 95%~98%。

5.5 冰乙酸(CH_3COOH)

1.05 g/cm^3 ,质量分数 99.8%。

5.6 磷酸(H_3PO_4)

1.68 g/cm³, 质量分数 85%。

5.7 氟硼酸(HBF_4)

1.84 g/cm³, 质量分数 $\geq 40\%$ 。

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

0.90 g/cm³ ~ 0.91 g/cm³, 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/cm³, 质量分数 $\geq 98\%$ 。

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

体积分数 $\geq 95\%$ 或无水乙醇。

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

1.01 g/cm³, 体积分数 $\geq 99\%$ 。

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。

5.13 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(1+1)

将 1 份体积的浓硫酸缓慢注入 1 份体积的水中, 混匀。

5.15 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 氢氧化钾溶液(200 g/L)

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

5.22 氯化钡溶液(100 g/L)

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

5.23 硝酸银溶液(5 g/L)

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

5.24 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。

5.25 pH3.0的缓冲溶液

将3.2 g 无水乙酸钠(CH_3COONa)溶于水中,加入120 mL 冰乙酸,加水稀释至1 L。

5.26 pH4.3的缓冲溶液

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

5.27 pH10的缓冲溶液

将67.5 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于水中,加入570 mL 氨水,加水稀释至1 L。

5.28 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。

5.29 氯化钾(KCl)

颗粒粗大时,研细后使用。

5.30 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。

5.31 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。

5.32 氟化钾溶液(150 g/L)

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

5.33 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。

5.34 邻菲罗啉溶液(10 g/L 乙酸溶液)

将 1 g 邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 100 mL 乙酸(1+1)中,用时现配。

5.35 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。

5.36 乙酸铵溶液(250 g/L)

将 25 g 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)溶于 100 mL 水中。

5.37 五氧化二钒(V_2O_5)

固体,细粉。

5.38 电解液

将 6 g 碘化钾(KI)和 6 g 溴化钾(KBr)溶于 300 mL 水中,加入 10 mL 冰乙酸。

5.39 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 5.63),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 5.53)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 5.53)滴定至浅蓝色。

5.40 氢氧化钠溶液[$c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$]

将 0.4 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 100 mL 水中。

5.41 蔗糖溶液(300 g/L)

将 300 g 蔗糖溶于无二氧化碳的水中,用无二氧化碳的水稀释至 1 000 mL,加入 1 mL 酚酞指示剂溶液(见 5.57),用氢氧化钠(见 5.40)中和至微红色,密封保存。

5.42 硝酸铵溶液(2 g/L)

将 2 g 硝酸铵溶于 1 000 mL 水中,加 2 滴甲基红指示剂溶液(见 5.60),滴加氨水(1+1)至溶液呈黄色。

5.43 三氧化二铁(Fe_2O_3)标准溶液

5.43.1 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(Fe_2O_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, 低温加热煮沸, 待溶解完全, 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。

5.43.2 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 5.24), 放置 5 min 后, 加入 5 mL 邻菲罗啉溶液(见 5.34)、10 mL 乙酸铵溶液(见 5.35), 用水稀释至标线, 摇匀。放置 30 min 后, 用分光光度计(见 6.12), 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。

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

称取 0.6 g (m_1) 已于 105 °C ~ 110 °C 烘过 2 h 的碳酸钙(CaCO_3 , 基准试剂), 精确至 0.000 1 g, 置于 400 mL 烧杯中, 加入约 100 mL 水, 盖上表面皿, 沿杯口慢慢加入 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, 摇匀。

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

5.45.1 EDTA 标准滴定溶液的配制

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

5.45.2 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 5.44) 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 5.55), 在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 5.21) 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:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m_1 \times 1\,000}{(V_1 - V_{01}) \times 10 \times 100.09} = \frac{m_1}{(V_1 - V_{01}) \times 1.000\,9} \quad \dots\dots\dots(1)$$

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 5.44 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_3 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。

5.45.3 EDTA 标准滴定溶液对各氧化物的滴定度的计算

EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁的滴定度分别按式(2)、式(3)、式(4)、式(5)计算:

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

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

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

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

式中:

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

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

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

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

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

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

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

56.08 —— CaO 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

40.31 —— MgO 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

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

5.46.1 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,摇匀。

5.46.2 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 5.45)(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 5.26),加热至沸,取下稍冷,加入 4~5 滴 PAN 指示剂溶液(见 5.59),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:

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

式中:

K_1 —— EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比;

V_2 —— 加入 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 —— 滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

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

5.47.1 氢氧化钠标准滴定溶液的配制

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

5.47.2 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($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$,基准试剂),精确至

0.000 1 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 5.57),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:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m_2 \times 1\,000}{V_4 \times 204.2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

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)。

5.47.3 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:

$$T_{\text{SiO}_2} = c(\text{NaOH}) \times 15.02 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

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

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

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

5.48 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.25 \text{ mol/L}$]

5.48.1 氢氧化钠标准滴定溶液的配制

称取 10 g 氢氧化钠(NaOH)溶于水后,加水稀释至 1 L,充分摇匀,贮存于塑料瓶或带胶塞(装有钠石灰干燥管)的硬质玻璃瓶内。

5.48.2 氢氧化钠标准滴定溶液浓度的标定

称取 1 g(m_3)已于 105℃~110℃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 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 5.57),用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色(V_5)。

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度按式(9)计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m_3 \times 1\,000}{V_5 \times 204.2} \quad \dots\dots\dots (9)$$

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_3 ——苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g);

V_5 ——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)。

5.49 盐酸标准滴定溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.5 \text{ mol/L}$]

5.49.1 盐酸标准滴定溶液的配制

将 42 mL 盐酸(HCl),加水稀释至 1 000 mL。

5.49.2 盐酸标准滴定溶液浓度的标定

从滴定管中缓慢放出 10.00 mL 盐酸标准滴定溶液于 300 mL 烧杯中(V_6),加入约 150 mL 无二氧化碳的水和 6~7 滴酚酞指示剂溶液(见 5.57),用已知浓度的氢氧化钠标准滴定溶液(见 5.48)滴定至微红色(V_7)。

盐酸标准滴定溶液的浓度按式(10)计算:

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \times V_7}{V_6} \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

- $c(\text{HCl})$ —— 盐酸标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $c(\text{NaOH})$ —— 已知氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为克每摩尔(g/mol);
- V_7 —— 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_6 —— 加入盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

5.50 盐酸标准滴定溶液[$c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$]

5.50.1 盐酸标准滴定溶液的配制

将 83 mL 盐酸(HCl),加水稀释至 1 000 mL。

5.50.2 盐酸标准滴定溶液浓度的标定

称取 0.8 g(m_4)已于 130 °C 烘过 2 h 的碳酸钠(Na_2CO_3 ,基准试剂),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 干燥的锥形瓶中,加入 100 mL 水使其溶解,加入 2~3 滴甲基红指示剂溶液(见 5.60),然后用盐酸标准滴定溶液缓慢滴定至红色,将溶液加热煮沸并微沸 2 min,盖上瓶塞或表面皿,冷却到室温,并继续滴定,直至出现稳定的红色(V_8)。

盐酸标准滴定溶液的浓度按式(11)计算:

$$c(\text{HCl}) = \frac{m_4 \times 1\,000}{V_8 \times 53.0} \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

- $c(\text{HCl})$ —— 盐酸标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m_4 —— 称取碳酸钠的质量,单位为克(g);
- V_8 —— 滴定时消耗盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 53.0 —— $(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

5.50.3 盐酸标准滴定溶液对氧化钙和氢氧化钙的滴定度的计算

盐酸标准溶液对氧化钙和氢氧化钙的滴定度分别按式(12)和式(13)计算:

$$T_{\text{CaO}} = c(\text{HCl}) \times 28.04 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$T_{\text{Ca(OH)}_2} = c(\text{HCl}) \times 37.05 \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

- T_{CaO} —— 盐酸标准滴定溶液对氧化钙的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- $T_{\text{Ca(OH)}_2}$ —— 盐酸标准滴定溶液对氢氧化钙的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- $c(\text{HCl})$ —— 盐酸标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- 28.04 —— $(1/2\text{CaO})$ 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- 37.05 —— $[1/2\text{Ca(OH)}_2]$ 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

5.51 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, 摇匀。

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

5.52.1 硝酸银标准滴定溶液的配制

称取 4.25 g 硝酸银 (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。

5.52.2 硝酸银标准滴定溶液浓度的标定

吸取 5.00 mL 氯离子标准溶液 (见 5.51) 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 6.11) 上, 用氯离子电位滴定装置 (见 6.13) 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 6.13) 计算出消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积 (V_9)。

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 ΔmV 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_9)。

硝酸银标准滴定溶液浓度按式 (14) 计算:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{0.05 \times 5.00}{V_9} = \frac{0.25}{V_9} \quad \dots\dots\dots (14)$$

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_9 —— 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)。

5.52.3 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 (15) 计算:

$$T_{\text{Cl}^-} = c(\text{AgNO}_3) \times 35.45 \quad \dots\dots\dots (15)$$

式中:

- T_{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)。

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

5.53.1 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 5.63), 摇匀, 贮存于塑料瓶中。

5.53.2 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 6.17)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-乙醇标准滴定溶液自动跟踪滴定(不计体积)。

称取 0.15 g(m_5)已于 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的碳酸钙(CaCO_3 , 基准试剂), 精确至 0.000 1 g, 置于干燥的 100 mL 反应瓶中, 将反应瓶连接到图 1 所示的仪器装置(见 6.17)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_{10})。

氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的浓度按式(16)计算:

$$c(\text{KOH}) = \frac{m_5 \times 1\,000}{(V_{10} - V_{010}) \times 100.09} = \frac{m_5}{(V_{10} - V_{010}) \times 0.100\,09} \quad \dots\dots\dots(16)$$

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_{10} ——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_{010} ——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_5 ——称取碳酸钙的质量, 单位为克(g);

100.09—— CaCO_3 的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol)。

5.53.3 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(17)计算:

$$T_{\text{CO}_2} = c(\text{KOH}) \times 44.01 \quad \dots\dots\dots(17)$$

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_2 的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol)。

5.54 EDTA-铜溶液

按 EDTA 标准滴定溶液(见 5.45)与硫酸铜标准滴定溶液的体积比(见 5.46.2), 准确配制成等物质质量浓度的混合溶液。

5.55 钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂(简称 CMP 混合指示剂)

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(KNO_3)混合研细, 保存在磨口瓶中。

5.56 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 °C~110 °C 烘干过的硝酸钾(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。

5.57 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。

5.58 磺基水杨酸钠指示剂溶液(10 g/L)

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

5.59 1-(2-吡啶偶氮)-2 萘酚指示剂溶液(简称 PAN 指示剂溶液)(2 g/L)

将 0.2 g 1-(2-吡啶偶氮)-2 萘酚溶于 100 mL 乙醇(见 5.10)中。

5.60 甲基红指示剂溶液(2 g/L)

将 0.2 g 甲基红溶于 100 mL 乙醇(见 5.10)中。

5.61 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。

5.62 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。

5.63 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。

5.64 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。

5.65 硫酸铜饱和溶液

将硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)溶于水中,搅拌至饱和。

5.66 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 5.65)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 °C 的干燥箱(见 6.7)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。

5.67 碱石棉

粒度 1 mm~2 mm(10 目~20 目),化学纯,密封保存。

5.68 钠石灰

粒度 2 mm~5 mm,医药用或化学纯,密封保存。

5.69 变色硅胶

在 105 °C~110 °C 烘干至蓝色。

5.70 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 瓷坩埚

带盖,容量 18 mL~25 mL。

6.3 铂坩埚

带盖,容量 25 mL~30 mL。

6.4 银坩埚

带盖,容量 30 mL。

6.5 镍坩埚

带盖,容量 50 mL。

6.6 干燥器

内装变色硅胶。

6.7 干燥箱

可控制 105 °C~110 °C、150 °C 温度。

6.8 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、950 °C~1 000 °C 温度。

6.9 滤纸

快速、中速、慢速三种型号的定量滤纸。

6.10 玻璃容量器皿

滴定管、容量瓶、移液管。

6.11 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。

6.12 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。

6.13 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。

6.14 酸度计

测量 pH 值范围 0~14,精度 pH 为 0.02,需通过至少两个不同的标准溶液校准的通用酸度计。

6.15 库仑积分测硫仪

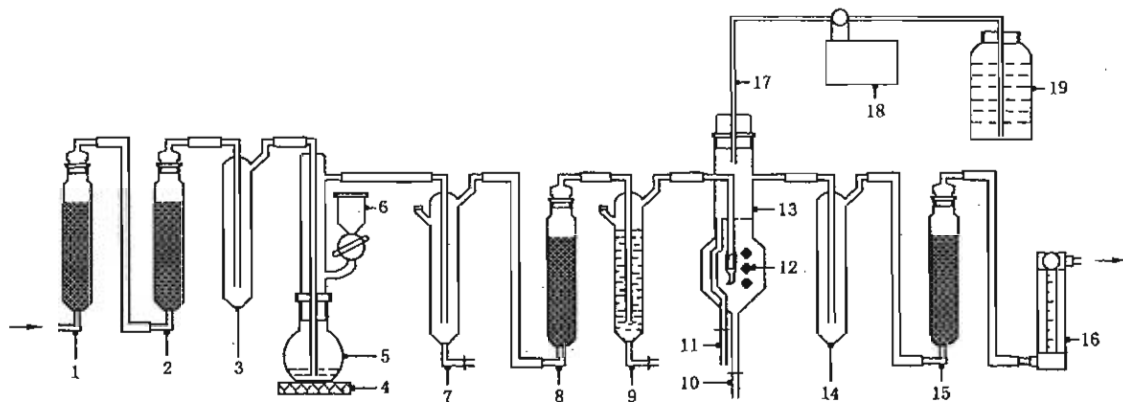
由管式高温炉、电解池、磁力搅拌器和库仑积分器组成。

6.16 瓷舟

长 70 mm~80 mm,可耐温 $1\frac{2}{3}$ 200 ℃。

6.17 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。



说明:

- | | |
|---------------------------------------|----------------------------------|
| 1、2 —— 洗气瓶,内装钠石灰(见 5.68)或碱石棉(见 5.67); | 11——排液管; |
| 3、7、14 —— 空瓶; | 12——光敏元件; |
| 4 —— 电炉; | 13——滴定池; |
| 5 —— 反应瓶:100 mL; | 15——洗气瓶,内装变色硅胶(见 5.69); |
| 6 —— 带分液漏斗的冷凝管; | 16——气体流量计; |
| 8 —— 洗气瓶,内装硫化氢吸收剂(见 5.66); | 17——滴定管; |
| 9 —— 洗气瓶,内装硫酸铜溶液(200 g/L); | 18——自动滴定、数据处理、液晶显示器; |
| 10 —— 废液管; | 19——试剂瓶,内装氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液(见 5.53)。 |

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 5.68)或碱石棉(见 5.67)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 5.66),洗气瓶 9 内装硫酸铜溶液(见 5.64),气体中的硫化氢被除去,最后二氧化碳气体进入滴定池 13。

6.18 恒温水浴

可恒温 $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

7 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。采用四分法或缩分器将试样缩分至约 100 g,石灰石、生石灰、粉状熟石灰经 $150\text{ }\mu\text{m}$ 方孔筛筛析,将筛余物经过研磨后使其全部通过孔径为 $150\text{ }\mu\text{m}$ 方孔筛,充分混匀,装入试样瓶中,密封保存。

石灰石试样分析前在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥箱(见 6.7)中干燥 2 h,盖好试样瓶盖,放入干燥器(见 6.6)中冷却至室温,供测定用。

制备生石灰、熟石灰试样时,应尽可能快速地进行试样制备的全过程,密封保存试样,以防止吸潮。分析生石灰、熟石灰试样前,不用进行试样的干燥。

8 烧失量的测定——灼烧差减法

8.1 方法提要

试样在 $950\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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。

8.2 分析步骤

称取约 1 g 试样(m_6),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 6.8)内,从低温开始逐渐升高温度,在 $950\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 1 h 或达到恒量,取出坩埚置于干燥器(见 6.6)中,冷却至室温,称量(m_7)。

8.3 结果的计算与表示

烧失量的质量分数 w_{LOI} 按式(18)计算:

$$w_{\text{LOI}} = \frac{m_6 - m_7}{m_6} \times 100 \quad \text{..... (18)}$$

式中:

w_{LOI} ——烧失量的质量分数, %;

m_7 ——灼烧后试料的质量,单位为克(g);

m_6 ——试料的质量,单位为克(g)。

9 二氧化硅的测定——氟化铵重量法(基准法)

称取约 0.6 g 试样(m_8),分析步骤按 GB/T 176—2008 第 11 章进行。所得溶液 A 供测定三氧化二铁(见 10.2 或 26.2)、三氧化二铝(见 11.2、28.2 或 29.2)、氧化钙(见 12)、氧化镁(见 31.2)、二氧化钛(见 14)。

10 三氧化二铁的测定——邻菲罗啉分光光度法(基准法)

10.1 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。

10.2 分析步骤

称取约 0.6 g 试样(m_9),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 6.8)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 B 供测定三氧化二铁(见 10.2 或 26.2)、三氧化二铝(见 11.2、28.2 或 29.2)、氧化钙(见 30.2)、氧化镁(见 31.2)和二氧化钛(见 14)用。

从第 9 章溶液 A 或 10.2 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 5.24),放置 5 min,然后再加入 5 mL 邻菲罗啉溶液(见 5.34)、10 mL 乙酸铵溶液(见 5.35),用水稀释至标线,摇匀。放置 30 min 后,用分光光度计(见 6.12)、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 5.43.2)上查出三氧化二铁的含量(m_{11})。

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 5.62),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)。

10.3 结果的计算与表示

三氧化二铁的质量分数 $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 按式(19)计算:

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m_{11} \times 25}{m_{10} \times 1\,000} \times 100 = \frac{m_{11} \times 2.5}{m_{10}} \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中:

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

m_{11} ——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_{10} ——第 9 章(m_8)或 10.2(m_9)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。

11 三氧化二铝的测定——EDTA 直接滴定铁铝含量(基准法)

11.1 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。

11.2 分析步骤

从第 9 章溶液 A 或 10.2 溶液 B 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 5.36),加入 1~2 滴溴酚蓝指示剂溶液(见 5.61),滴加乙酸铵溶液(见 5.36)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 5.25),加热至微沸并保持 1 min,加入 10 滴 EDTA-铜溶液(见 5.54)及 2~3 滴 PAN 指示剂溶液(见 5.59),用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.45)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_{11})。

11.3 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(20)计算:

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{11} - V_{011}) \times 5}{m_{10} \times 1\,000} \times 100 - 0.64 \times w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$= \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{11} - V_{011}) \times 0.5}{m_{10}} - 0.64 \times w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad \dots\dots\dots(20)$$

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_{11} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_{011} ——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_{10} ——第 9 章(m_8)或 10.2(m_9)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。

12 氧化钙的测定——EDTA 滴定法(基准法)

从第 9 章溶液 A 中吸取 25.00 mL 溶液, 分析步骤按 GB/T 176—2008 第 14 章进行。

13 氧化镁的测定——原子吸收光谱法(基准法)

分析步骤按 GB/T 176—2008 第 15 章进行。

14 二氧化钛的测定——二安替比林甲烷分光光度法

从第 9 章溶液 A 或 10.2 溶液 B 中吸取 25.00 mL 溶液, 分析步骤按 GB/T 176—2008 第 16 章进行。

15 氧化钾和氧化钠的测定——火焰光度法(基准法)

分析步骤按 GB/T 176—2008 第 17 章进行。

16 全硫的测定——硫酸钡重量法(基准法)

16.1 方法提要

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。

16.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_{12}), 精确至 0.000 1 g, 置于镍坩埚中, 加入 6 g~7 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,放入盛有 100 mL 热水的 300 mL 烧杯中,待熔体全部浸出后,用热水洗净坩埚和盖,加入 10 mL~15 mL 盐酸溶解,加入 2~3 滴甲基红溶液(见 5.60)测定时显酸性,加热至沸。加入少许滤纸浆(见 5.70),用氨水(1+1)调至溶液呈黄色并过量 1~2 滴(产生氢氧化物沉淀),用中速滤纸过滤,用热水洗涤 5~6 次,滤液及洗液收集于 400 mL 烧杯中。加入 5 mL 盐酸(1+1),加水稀释至约 250 mL,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 10 mL 热的氯化钡溶液(见 5.22),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,此时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 °C~950 °C 的高温炉(见 6.8)内灼烧 30 min,取出坩埚置于干燥器(见 6.6)中冷却至室温,称量。反复灼烧,直至恒量(m_{13})。

16.3 结果的计算与表示

试样中三氧化硫的质量分数 w_{SO_3} 按式(21)计算:

$$w_{\text{SO}_3} = \frac{(m_{13} - m_{013}) \times 0.343}{m_{12}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (21)$$

式中:

w_{SO_3} ——三氧化硫的质量分数, %;

m_{13} ——灼烧后沉淀的质量,单位为克(g);

m_{013} ——空白试验灼烧后沉淀的质量,单位为克(g);

m_{12} ——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。

17 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。

18 一氧化锰的测定——高碘酸钾氧化分光光度法(基准法)

分析步骤按 GB/T 176—2008 第 20 章进行。

19 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。

20 二氧化碳的测定——碱石棉吸收重量法(基准法)

称取约 0.3 g 试样,精确至 0.000 1 g,其他分析步骤按 GB/T 176—2008 第 22 章进行。并用碳酸钙(CaCO_3 , 基准试剂)进行校正。

校正方法:称取约 0.3 g 已于 105 °C~110 °C 烘过 2 h 的碳酸钙(CaCO_3 , 基准试剂),精确至 0.000 1 g,按 GB/T 176—2008 第 22 章测定二氧化碳的质量分数。校准系数等于碳酸钙中二氧化碳的质量分数(43.97%)与碳酸钙中二氧化碳的实测值之比。测定结果乘以该校正系数。

21 生石灰 A(CaO+MgO)含量的测定——盐酸滴定法

21.1 方法提要

本方法基于将 CaO 与 MgO 水化成氢氧化物,用盐酸标准溶液滴定。

21.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_{14}),准确至 0.000 1 g;置于 500 mL 的干锥形瓶中,加入 200 mL 无二氧化碳的水,摇动锥形瓶使试样分散,盖上表面皿,加热煮沸并微沸 5 min,冷却后用蒸馏水冲洗表面皿,加入 6~7 滴酚酞指示剂溶液(见 5.57),然后用盐酸标准滴定溶液(见 5.50)缓慢滴定,并不断摇动锥形瓶,直到溶液粉红色消失,加入最后一滴盐酸标准溶液后,5 min 内不再出现粉红色为止(V_{12})。

21.3 结果计算

以 CaO 表示 A(CaO+MgO)质量分数按式(22)计算:

$$A(\text{CaO} + \text{MgO}) = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{12}}{m_{14} \times 1\,000} \times 100 = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{12} \times 0.1}{m_{14}} \dots\dots\dots(22)$$

式中:

A(CaO+MgO)——(CaO+MgO)的质量分数,%;

T_{CaO} ——盐酸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_{12} ——滴定时消耗盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_{14} ——试样质量,单位为克(g)。

22 有效钙的测定——蔗糖钙-盐酸滴定法

22.1 方法提要

用水将试样消化并分散,通过与蔗糖反应,石灰被溶解并形成蔗糖钙,然后以酚酞为指示剂,用盐酸标准滴定溶液滴定蔗糖钙。

22.2 分析步骤

22.2.1 用于生石灰的分析步骤

22.2.1.1 试样的分散

称取约 1 g 试样(m_{15}),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 的干锥形瓶中,快速加入 20 mL 无二氧化碳的水,迅速盖上瓶塞,摇动锥形瓶使试样分散,打开瓶塞,加入 25 mL 沸水,摇动,迅速地加热煮沸 1 min,取下锥形瓶,较松地盖上瓶塞,放在冷水浴中冷却至室温。

22.2.1.2 蔗糖钙的生成和滴定

加入 50 mL 蔗糖溶液(见 5.41),盖上瓶塞,摇动,静置 15 min,在此期间每 5 min 摇动一次,取下瓶塞,用不含二氧化碳的水冲洗瓶塞和瓶壁。加入 6~7 滴酚酞指示剂溶液(见 5.57),用盐酸标准滴定溶液(见 5.50)滴定,近终点时以约每秒钟加入 1 滴的滴定速度,并不断摇动锥形瓶,直到溶液粉红色消失,加入最后一滴盐酸标准溶液后,30 s 内不再出现粉红色为止(V_{13})。

22.2.2 用于熟石灰的分析步骤

称取约 1 g 试样(m_{16}),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 的干锥形瓶中,迅速加入 50 mL 无二氧化碳的水,摇动锥形瓶使试样分散。

以下分析步骤按 22.2.1.2 进行(V_{14})。

22.3 结果的计算与表示

有效氧化钙或有效氢氧化钙的质量分数 $w_{\text{有效CaO}}$ 和 $w_{\text{有效Ca(OH)}_2}$ 按式(23)或式(24)计算:

$$w_{\text{有效CaO}} = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{13}}{m_{17} \times 1\,000} \times 100 = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{13} \times 0.1}{m_{17}} \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$w_{\text{有效Ca(OH)}_2} = \frac{T_{\text{Ca(OH)}_2} \times V_{13}}{m_{17} \times 1\,000} \times 100 = \frac{T_{\text{Ca(OH)}_2} \times V_{13} \times 0.1}{m_{17}} \quad \dots\dots\dots (24)$$

式中:

$w_{\text{有效CaO}}$ ——有效氧化钙的质量分数, %;

$w_{\text{有效Ca(OH)}_2}$ ——有效氢氧化钙的质量分数, %;

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

$T_{\text{Ca(OH)}_2}$ ——盐酸标准滴定溶液对氢氧化钙的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{13} ——按 22.2.1 或 22.2.2 滴定时消耗盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_{17} ——22.2.1(m_{15})或 22.2.2(m_{16})试料的质量,单位为克(g)。

23 石灰石碳酸钙滴定值的测定——盐酸返滴定法

23.1 方法提要

试样用已知量的盐酸加热分解,过量的酸用氢氧化钠返滴定,测定结果以碳酸钙计。

23.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_{18}),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 锥形瓶中,用少量水冲洗瓶壁使试料润湿,从滴定管中缓慢加入 25.00 mL 盐酸标准溶液(见 5.49)(V_{16}),摇动锥形瓶,盖上表面皿,加热煮沸并煮沸 2 min,冷却后用水冲洗表面皿和瓶壁,加入 6~7 滴酚酞指示剂溶液(见 5.57),用氢氧化钠标准滴定溶液(见 5.48)滴定至微红色(V_{17})。

23.3 结果的计算与表示

碳酸钙滴定值的质量分数 w_{CaCO_3} 按式(25)计算:

$$\begin{aligned} w_{\text{CaCO}_3} &= \frac{50.045 \times [c(\text{HCl}) \times V_{16} - c(\text{NaOH}) \times V_{17}]}{m_{18} \times 1\,000} \times 100 \\ &= \frac{5.004\,5 \times [c(\text{HCl}) \times V_{16} - c(\text{NaOH}) \times V_{17}]}{m_{18}} \quad \dots\dots\dots (25) \end{aligned}$$

式中:

w_{CaCO_3} ——碳酸钙滴定值的质量分数, %;

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

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

V_{16} ——加入盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{17} ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_{18} ——试料的质量,单位为克(g);

50.045 —— $(1/2\text{CaCO}_3)$ 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

24 游离二氧化硅的测定——磷酸分解-氟硅酸钾容量法

24.1 方法提要

热的浓磷酸几乎能溶解所有硅酸盐矿物,但对石英(游离二氧化硅)的溶解度很小,利用此特性进行分离,然后以氢氧化钾熔融,用氟硅酸钾容量法进行测定。

24.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_{19}),精确至 0.000 1 g,置于 200 mL~300 mL 干燥的高型烧杯中,沿杯壁加入 30 mL 磷酸,摇动烧杯使试样完全分散,并用玻璃棒压碎块状物,反着盖上表面皿或无颈漏斗,然后在电炉上加热煮沸并微沸 10 min。取下冷却至 50 °C~60 °C,用水冲洗表面皿或无颈漏斗,再加入 50 mL 70 °C~80 °C 的热水,充分搅拌后加入 10 mL 氟硼酸,在 50 °C±5 °C 的恒温水浴(见 6.18)中保温 30 min(期间搅拌 2 次)。加入少许滤纸浆(见 5.70),以慢速滤纸过滤,用胶头擦棒和一小片定量滤纸擦洗烧杯及玻璃棒,用热的硝酸铵溶液(见 5.42)洗涤 10~12 次。

将沉淀连同滤纸一并移入镍坩埚或银坩埚中,将盖斜置于坩埚上,在电炉上干燥、灰化完全后,加入 4 g~5 g 氢氧化钾(见 5.20),以下分析步骤按 25.2 进行(V_{18})。

24.3 结果的计算与表示

游离二氧化硅的质量分数 $w_{f\text{SiO}_2}$ 按式(26)计算:

$$w_{f\text{SiO}_2} = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times (V_{18} - V_{018})}{m_{19} \times 1\,000} \times 100 = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times (V_{18} - V_{018}) \times 0.1}{m_{19}} \dots\dots\dots(26)$$

式中:

$w_{f\text{SiO}_2}$ ——游离二氧化硅的质量分数,%;

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

V_{18} ——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_{018} ——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_{19} ——试料的质量,单位为克(g)。

25 二氧化硅的测定——氟硅酸钾容量法(代用法)

25.1 方法提要

在有过的氟、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。

25.2 分析步骤

称取约 0.3 g 试样(m_{20}),精确至 0.000 1 g,置于镍坩埚或银坩埚中,加入 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 5.32),加入氯化

钾(见 5.29), 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 ℃ 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 5.30)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 ℃ 以下的氯化钾-乙醇溶液(见 5.31)及 1 mL 酚酞指示剂溶液(见 5.57), 将滤纸展开, 用氢氧化钠标准滴定溶液(见 5.47)中和未洗净的酸, 仔细搅动、挤压滤纸并随之擦洗杯壁直至溶液呈红色(过滤、洗涤、中和残余酸的操作应迅速, 以防止氟硅酸钾沉淀的水解)。向杯中加入约 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 5.47)滴定至微红色(V_{19})。

25.3 结果的计算与表示

二氧化硅的质量分数 w_{SiO_2} 按式(27)计算:

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times (V_{19} - V_{019})}{m_{20} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times (V_{19} - V_{019}) \times 0.1}{m_{20}} \quad \dots\dots\dots (27)$$

式中:

- w_{SiO_2} —— 二氧化硅的质量分数, %;
- T_{SiO_2} —— 氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V_{19} —— 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_{019} —— 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_{20} —— 试料的质量, 单位为克(g)。

26 三氧化二铁的测定——EDTA 直接滴定法(代用法)

26.1 方法提要

在 pH1.8~2.0、温度为 60 ℃~70 ℃ 的溶液中, 以磺基水杨酸钠为指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

26.2 分析步骤

从第 9 章溶液 A 或 10.2 溶液 B 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 值到 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 ℃, 加入 10 滴磺基水杨酸钠指示剂溶液(见 5.58), 用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.45)缓慢地滴定至无色或亮黄色(终点时溶液温度应不低于 60 ℃, 终点前溶液降至近 60 ℃ 时, 须再加热至 65 ℃~70 ℃)(V_{20})。保留此溶液供测定三氧化二铝(见 28.2 或 29.2)用。

26.3 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(28)计算:

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times (V_{20} - V_{020}) \times 5}{m_{10} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times (V_{20} - V_{020}) \times 0.5}{m_{10}} \quad \dots\dots\dots (28)$$

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_{20} —— 滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);
- V_{020} —— 空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

- m_{10} ——第9章(m_g)或10.2(m_g)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。

27 三氧化二铁的测定——原子吸收光谱法(代用法)

分析步骤按 GB/T 176—2008 第 25 章进行。

28 三氧化二铝的测定——直接滴定法(代用法)

28.1 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。

28.2 分析步骤

将 26.2 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 5.61),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 5.25),加热煮沸并保持微沸 1 min,加入 10 滴 EDTA-铜溶液(见 5.54)及 2~3 滴 PAN 指示剂溶液(见 5.59),用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.45)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_{21})。

28.3 结果表示

三氧化二铝的质量分数 $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 按式(29)计算:

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{21} - V_{021}) \times 5}{m_{10} \times 1\,000} \times 100 = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{21} - V_{021}) \times 0.5}{m_{10}} \quad \dots\dots\dots (29)$$

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_{21} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_{021} ——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 m_{10} ——第9章(m_g)或10.2(m_g)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。

29 三氧化二铝的测定——硫酸铜返滴定法(代用法)

29.1 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 pH3.8~4.0,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。

29.2 分析步骤

往 26.2 中测完铁的溶液中加入 EDTA 标准滴定溶液(见 5.45)至过量 10.00 mL~15.00 mL(对铝、钛含量而言)(V_{22}),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 5.26),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 5.59),用硫酸铜标准滴定溶液(见 5.46)滴定至亮紫色(V_{23})。

29.3 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(30)计算:

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{22} - K_1 \times V_{23}) \times 5}{m_{10} \times 1\,000} \times 100 - 0.64w_{\text{TiO}_2}$$

$$= \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{22} - K_1 \times V_{23}) \times 0.5}{m_{10}} - 0.64w_{\text{TiO}_2} \quad \dots\dots\dots (30)$$

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_{22} ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{23} ——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_{10} ——第 9 章(m_8)或 10.2(m_9)中试料的质量,单位为克(g);

w_{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。

30 氧化钙的测定——氢氧化钠熔样-EDTA 滴定法(代用法)

30.1 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。然后在 pH13 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。

30.2 分析步骤

从 10.2 溶液 B 中吸取 25.00 mL 溶液放入 300 mL 烧杯中,加入 2 mL 氟化钾溶液(见 5.33)(氟化钾溶液的加入量视试样中二氧化硅含量而定),搅匀并放置 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 5.55),在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 5.21)至出现绿色荧光后再过量 5 mL~8 mL,用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.45)滴定至绿色荧光完全消失并呈现红色(V_{24})。

30.3 结果的计算与表示

氧化钙的质量分数 w_{CaO} 按式(31)计算:

$$w_{\text{CaO}} = \frac{T_{\text{CaO}} \times (V_{24} - V_{024}) \times 10}{m_9 \times 1\,000} \times 100 = \frac{T_{\text{CaO}} \times (V_{24} - V_{024})}{m_9} \quad \dots\dots\dots (31)$$

式中:

w_{CaO} ——氧化钙的质量分数, %;

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

V_{24} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{024} ——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

- m_9 —— 10.2 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。

31 氧化镁的测定——EDTA 滴定差减法(代用法)

31.1 方法提要

在 pH10 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。

31.2 分析步骤

从第 9 章溶液 A 或 10.2 溶液 B 中吸取 25.00 mL 溶液放入 300 mL 烧杯中,加水稀释至约 200 mL,加入 1 mL 酒石酸钾钠溶液(见 5.28),搅拌,然后加入 5 mL 三乙醇胺(1+2),搅拌。加入 25 mL pH10 缓冲溶液(见 5.27)及少许的酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(见 5.56),用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.45)滴定,近终点时应缓慢滴定至纯蓝色(V_{26})。

31.3 结果的计算与表示

氧化镁的质量分数 w_{MgO} 按式(32)计算:

$$w_{\text{MgO}} = \frac{T_{\text{MgO}} \times [(V_{26} - V_{026}) - (V_{25} - V_{025})] \times 10}{m_{10} \times 1000} \times 100$$

$$= \frac{T_{\text{MgO}} \times [(V_{26} - V_{026}) - (V_{25} - V_{025})]}{m_{10}} \dots\dots\dots (32)$$

式中:

- w_{MgO} —— 氧化镁的质量分数,%;
 T_{MgO} —— EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
 V_{26} —— 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_{026} —— 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_{25} —— 按 12 或 30.2 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_{025} —— 按 12 或 30.2 测定氧化钙时空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 m_{10} —— 第 9 章(m_9)或 10.2(m_9)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。

32 氧化钾和氧化钠的测定——原子吸收光谱法(代用法)

分析步骤按 GB/T 176—2008 第 34 章进行。

33 全硫的测定——库仑滴定法(代用法)

33.1 方法提要

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

33.2 分析步骤

使用 6.15 库仑积分测硫仪,将管式高温炉升温并控制在 1 150 ℃。

开动供气泵和抽气泵并将抽气流量调节到约 1 000 mL/min。在抽气下,将约 300 mL 电解液(见 5.38)加入电解池内,开动电磁搅拌器。

调节电位平衡:在瓷舟中放入少量含一定硫的试样,并盖一薄层五氧化二砷(见 5.37),将舟置于一石英托盘上,送进炉内,库仑滴定随即开始。如果试验结束后库仑积分器的显示值为零,应再次测定直至显示值不为零为止。

称取约(0.05±0.01)g 试样(m_{21}),精确至 0.000 1 g,铺于瓷舟中,在试样上复盖一薄层五氧化二砷(见 5.37),将瓷舟置于石英托盘上,送进炉内,库仑滴定随即开始,试验结束后,库仑积分器显示出硫的毫克数(m_{22})。并用有证标准样品/标准物质进行校正。

33.3 结果的计算与表示

三氧化硫的质量分数 w_{SO_3} 按式(33)计算:

$$w_{\text{SO}_3} = \frac{(m_{22} - m_{022}) \times 2.50}{m_{21} \times 1000} \times 100 = \frac{(m_{22} - m_{022}) \times 0.25}{m_{21}} \quad \dots\dots\dots (33)$$

式中:

- w_{SO_3} ——三氧化硫的质量分数, %;
- m_{22} ——库仑积分器上显示的硫的质量,单位为毫克(mg);
- m_{022} ——空白试验库仑积分器上显示的硫的质量,单位为毫克(mg);
- m_{21} ——试料的质量,单位为克(g);
- 2.50 ——硫对三氧化硫的换算系数。

34 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。

35 氯离子的测定——(自动)电位滴定法(代用法)

35.1 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。

35.2 分析步骤

称取约 5 g 试样(m_{23}),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,在搅拌下加入一定量的硝酸(1+1)(石灰石加入 20 mL、生石灰加入 30 mL、熟石灰加入 25 mL),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 5.70),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℃以下。

吸取 5.00 mL 氯离子标准溶液(见 5.51)放入溶液中。把烧杯放在磁力搅拌器(见 6.11)上,放入一根磁力搅拌棒。用氯离子电位滴定装置(见 6.13)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 5.52)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 5.52),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 6.13)计算出消耗的硝酸银标准滴定溶液(见

5.52)的体积(V_{27})。

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 ΔmV 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_{27})。

按上述步骤进行空白试验,不加入试样,硝酸(1+1)的加入量改为 5 mL,记录空白滴定所用硝酸银标准滴定溶液(见 5.52)的体积(V_{027})。

35.3 结果的计算与表示

氯离子的质量分数 w_{Cl^-} 按式(34)计算:

$$w_{Cl^-} = \frac{T_{Cl^-} \times (V_{27} - V_{027})}{m_{23} \times 1\,000} \times 100 = \frac{T_{Cl^-} \times (V_{27} - V_{027}) \times 0.1}{m_{23}} \dots\dots\dots (34)$$

式中:

w_{Cl^-} ——氯离子的质量分数, %;

T_{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_{27} ——滴定时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{027} ——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_{23} ——试料的质量,单位为克(g)。

36 一氧化锰的测定——原子吸收光谱法(代用法)

分析步骤按 GB/T 176—2008 第 36 章进行。

37 二氧化碳的测定——自动光电滴定法(代用法)

37.1 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。

37.2 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 6.17)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 5.53)自动跟踪滴定(不计体积)。

称取约 0.15 g 试样(m_{24}),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 6.17)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 5.53)自动跟踪滴定至起始颜色为止(V_{28})。

37.3 结果的计算与表示

二氧化碳的含量 w_{CO_2} 按式(35)计算:

$$w_{\text{CO}_2} = \frac{T_{\text{CO}_2} \times (V_{28} - V_{028})}{m_{24} \times 1\,000} \times 100 = \frac{T_{\text{CO}_2} \times (V_{28} - V_{028}) \times 0.1}{m_{24}} \quad \dots\dots\dots (35)$$

式中:

w_{CO_2} ——水泥中二氧化碳的质量分数, %;

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);

V_{28} ——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_{028} ——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_{24} ——试料的质量, 单位为克(g)。

38 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1)内。如超出重复性限, 应在短时间内进行第三次测定, 测定结果与前两次或任一次分析结果之差值符合重复性限的规定时, 则取其平均值, 否则, 应查找原因, 重新按上述规定进行分析。

在再现性条件下, 采用本标准所列方法对同一试样各自进行分析时, 所得分析结果的平均值之差应在所列的再现性限(见表1)内。

化学分析方法测定结果的重复性限和再现性限见表1。

表1 化学分析方法测定结果的重复性限和再现性限 单位为质量分数(%)

成 分	测定方法	含量范围	重复性限	再现性限
烧失量	灼烧差减法		0.25	0.40
二氧化硅(基准法)	氯化钡重量法		0.15	0.20
三氧化二铁(基准法)	邻菲罗啉分光光度法	≤ 1	0.05	0.10
		> 1	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(基准法)	EDTA 滴定法		0.25	0.40
氧化镁(基准法)	原子吸收光谱法		0.15	0.25
二氧化钛	二安替比林甲烷分光光度法		0.05	0.10
氧化钾(基准法)	火焰光度法		0.05	0.10
氧化钠(基准法)	火焰光度法		0.05	0.10
全硫(基准法)	硫酸钡重量法		0.05	0.10
氟离子(基准法)	硫氰酸铵容量法	≤ 0.10	0.003	0.005
		> 0.10	0.010	0.015
一氧化锰(基准法)	高碘酸钾氧化分光光度法		0.05	0.10
五氧化二磷	磷钼蓝分光光度法		0.05	0.10
二氧化碳(基准法)	碱石棉吸收重量法		0.30	0.50
生石灰 A(CaO+MgO)	盐酸滴定法		0.40	0.60
有效钙的测定	蔗糖钙-盐酸滴定法		0.30	0.50
石灰石碳酸钙滴定值	盐酸返滴定法		0.30	0.50

表 1 (续)

单位为质量分数(%)

成 分	测定方法	含量范围	重复性限	再现性限
游离二氧化硅	磷酸分解-氟硅酸钾容量法		0.20	0.30
二氧化硅(代用法)	氟硅酸钾容量法		0.20	0.25
三氧化二铁(代用法)	EDTA 直接滴定法		0.15	0.20
三氧化二铁(代用法)	原子吸收光谱法		0.10	0.15
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
氧化钙(代用法)	氢氧化钠熔样-EDTA 滴定法		0.25	0.40
氧化镁(代用法)	EDTA 滴定差减法	≤ 2	0.15	0.25
		> 2	0.20	0.30
氧化钾(代用法)	原子吸收光谱法		0.05	0.10
氧化钠(代用法)	原子吸收光谱法		0.05	0.10
全硫的测定(代用法)	库仑滴定法		0.05	0.10
氟离子(代用法)	磷酸蒸馏-汞盐滴定法	≤ 0.10	0.003	0.005
		> 0.10	0.010	0.015
氟离子(代用法)	(自动)电位滴定法	≤ 0.10	0.005	0.010
		> 0.10	0.010	0.015
一氧化锰(代用法)	原子吸收光谱法		0.05	0.10
二氧化碳(代用法)	自动光电滴定法		0.40	0.60

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 ₃ /mL	第二列 电位/mV	第三列 Δ/mV ^A	第四列 Δ ² /mV ^B
4.70	230		
		7	
4.80	237		4
		11	
4.90	248		6
		17	
5.00	265		15
		32	
5.10	297		-19
		13	
5.20	310		-4
		9	
5.30	319		-3
		6	
5.40	325		-1
		5	
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 ΔmV 之间(见第 3 列), 即在 5.00 mL 和 5.10 mL 之间。由 Δ²mV 数值(见第 4 列)按下式计算在 0.1 间隔内的准确计量点:

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



版权专有 侵权必究
*
书号: 155066 · 1-47253
定价: 33.00 元