

ICS 81.080
CCS Q 44



中华人民共和国国家标准

GB/T4984—202X
代替 GB/T4984-2007

含锆耐火材料化学分析方法

Chemical analysis of refractories containing zirconia

草案

(2021.3)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

发布

目次

前言	3
1 范围	4
2 规范性引用文件	4
3 仪器和设备	5
4 试样制备	5
5 通则	6
6 试验报告	7
7 灼烧减量的测定	7
8 二氧化硅的测定	8
9 氧化铝的测定	13
10 氧化锆(钎)的测定	22
11 二氧化钛的测定	25
12 氧化铁的测定	26
13 一氧化锰的测定	27
14 五氧化二磷的测定	28
15 氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁和氧化铁的测定	30
16 氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、一氧化锰、 五氧化二磷、三氧化二铬的测定[电感耦合等离子体发射光谱法 $w(M_xO_y) \leq 15\%$].....	33
17 X射线荧光光谱分析(熔铸玻璃片法)	35
附录A	39

前言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替GB/T 4984-2007《含锆耐火材料化学分析方法》。与GB/T 4984-2007相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了一氧化锰的检测项目（见第13章）。
- b) 增加了五氧化二磷的检测项目（见第14章）。
- c) 增加了电感耦合等离子体原子发射光谱分析法（见第16章）。
- d) 增加了X射线荧光光谱分析法（见第17章）。

本文件的附录A是规范性附录。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国耐火材料标准化技术委员会提出并归口。

本文件起草单位：中国建材检验认证集团股份有限公司

本文件主要起草人：

本文件于2007年首次发布，本次为第一次修订。

含锆耐火材料化学分析方法

1 范围

本文件规定了含锆耐火材料的化学分析方法。本文件分析的项目如下:

- a) 灼烧减量(LOI);
- b) 二氧化硅(SiO_2);
- c) 氧化铝(Al_2O_3);
- d) 氧化锆(铪)(ZrO_2);
- e) 二氧化钛(TiO_2);
- f) 氧化铁(Fe_2O_3);
- g) 氧化钾(K_2O);
- h) 氧化钠(Na_2O);
- i) 氧化钙(CaO);
- j) 氧化镁(MgO);
- k) 一氧化锰(MnO);
- l) 五氧化二磷(P_2O_5);
- m) 氧化铪(HfO_2)

本文件适用于分析元素的测定, 测定范围见表1。

表 1 测定范围

分析项目	范围 (质量分数) %	分析项目	范围 (质量分数) %
LOI	-1~40	CaO	≤ 5
SiO_2	≤ 50	MgO	≤ 5
Al_2O_3	≤ 80	K_2O	≤ 5
Fe_2O_3	≤ 5	Na_2O	≤ 3
TiO_2	≤ 5	ZrO_2	3~98
MnO	≤ 5	P_2O_5	≤ 5
HfO ₂	≤ 5		

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T7728-1987冶金产品化学分析火焰原子吸收光谱法通则

GB/T 8170数值修约规则

GB/T10325定形耐火制品抽样验收规则

GB/T 12805-1991实验室玻璃仪器滴定管(neq ISO 385:1984)

GB/T 12806-1991实验室玻璃仪器单标线容量瓶(eqv ISO 1042:1983)

GB/T 12808-1991 实验室玻璃仪器单标线吸量管(eqv ISO 648:1977)

GB/T 17617-1998耐火原料和不定形耐火材料取样(neq Iso 8656-1:1988)

3 仪器和设备

3.1 天平：感量 0.1mg。

3.2 铂坩埚或瓷坩埚(30mL)。

3.3 自动控温干燥箱。

3.4 高温炉：最高使用温度 $\geq 1100^{\circ}\text{C}$ ，且能自动控温的箱式电炉。

3.5 分光光度计：波长范围约 380nm—780nm。

3.6 吸量管：GB/T 12808-1991A 类。

3.7 滴定管：GB/T 12805-1991 A 类。

3.8 容量瓶：GB/T 12806-1991 A 类。

3.9 原子吸收光谱仪：备有空气-乙炔燃烧器，钙、镁、钾、钠、铁、锰等元素空心阴极灯。其“精密度的最低要求”、“特征浓度”、“检出限”和“标准曲线的线性(弯曲程度)”应符合 GB/T 7728-1987 的规定。

3.10 电感耦合等离子体原子发射光谱仪

3.11 X 射线荧光光谱仪：波长色散型 X 射线荧光光谱仪，装配有能准确测量 Si、Fe、K、Na、Cr、Ca、Mg 等元素的激发光源、分光晶体、计数器等。

4 试样制备

4.1 采样：按 GB/T 10325、GB/T 17617 和 GB/T 4513.2 采集实验室样品。

4.2 制备

- 4.2.1 将实验室样品破碎至 6.7mm 以下，按四分法缩分至约 100g。
- 4.2.2 当合同另有取样约定或由于产品形式的限制，无法取得 $\geq 100\text{g}$ 的实验室样品时，可以例外。
- 4.2.3 将缩分后的样品粉碎至 0.5mm 以下，继续缩分，并加工成粒度小于 0.090mm 的试样。
- 4.2.4 试样分析前应在 $105^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘 2h，置于干燥器中冷至室温。

5 通则

5.1 一般规则

分析时，仅使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。

5.2 测定次数

在重复性条件下测定 2 次。

5.3 空白试验

在重复性条件下做空白试验。

5.4 结果表述

所得结果应按 GB/T 8170 修约，保留 2 位小数；当含量 $<0.10\%$ 时结果保留 2 位有效数字；如果委托方供货合同或有关标准另有要求时，可按要求的位数修约。

5.5 分析结果的采用

当所得试样的 2 个有效分析值之差不大于表 2 所规定的允许差时，以其算术平均值作为最终分析结果；否则，应按附录 A 的规定进行追加分析和数据处理。

表 2 分析值允许差

含量范围(质量分数)/%	各元素允许差/%												
	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂	MnO	P ₂ O ₅	HfO ₂
≤ 0.5	0.04	0.05	-	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	-	0.05	0.05	0.05
$>0.5\sim 1$	0.07		-	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	-	0.10	0.10	0.10
$>1\sim 2$	0.15	0.15	-	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	-	0.20	0.20	0.20
$>2\sim 3$			-	-						0.15			
$>3\sim 5$			-	-									

>5~10	0.25	0.20	0.30	-	-	-	-	-	-	0.20	-	-	-
>10~20				-	-	-	-	-	-		-	-	-
>20~50			0.40	-	-	-	-	-	-	0.30	-	-	-
>50~70	-	-		-	-	-	-	0.50	-		-	-	
>70	-	-	0.50	-	-	-	-		-	0.60	-	-	-
对于微量成分,当分析值的平均值小于允许差的2倍时,其允许差为该分析值的1/2。													

5.6 质量保证和控制

5.6.1 工作曲线应定期(不超过3个月)用标准物质校准一次。如果更换仪器灯泡等,应重新绘制工作曲线,并用同类型标准物质校准。当标准物质的分析值与标准值之差大于表2所规定允许差的0.7倍时,应重新绘制工作曲线。

5.6.2 一般情况下,标准滴定溶液的浓度应每2个月重新标定一次;如果2个月内温度变化超过10℃时,应及时标定一次。重新标定后,应用标准物质进行验证,当标准物质的分析值与标准值之差不大于表2所规定允许差的0.7倍时,则标定结果有效,否则无效。

仲裁试验时,应随同试样分析同类型标准物质。当标准物质的分析值与标准值之差不大于表2所规定允许差的0.7倍时,则试样分析值有效,否则无效。

6 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 委托单位;
- b) 试样名称;
- c) 分析结果;
- d) 使用标准(GB/T 4984-2007);
- e) 与规定的分析步骤的差异(如有必要);
- f) 在试验中观察到的异常现象(如有必要);
- g) 试验日期。

7 灼烧减量的测定

7.1 原理

试样于1050℃±50℃灼烧至恒量,以损失量计算灼烧减量。

7.2 试料量

称取lg试料，精确至0.1 mg。

7.3 测定

将试料置于已恒量（2次灼烧称量的差值 ≤ 0.2 mg）的铂坩埚或瓷坩埚中，盖上盖，并留缝隙，放入高温炉内，从低温升至 $1050^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ ，保温1 h，取出稍冷，放入干燥器中，冷至室温，称量。重复灼烧(每次15 min)，称量，直至恒量(当灼烧减量 $\leq 1\%$ 时，2次灼烧称量的差值 ≤ 0.2 mg，当灼烧减量 $> 1\%$ 时，差值 ≤ 0.4 mg，即为恒量)。

7.4 分析结果的计算

灼烧减量用质量分数 $\omega(\text{LOI})$ 计，数值以%表示，按式(1)计算：

$$\omega(\text{LOI}) = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

式中：

m_1 ——灼烧后试料的质量的数值，单位为克(g)；

m ——试料的质量的数值，单位为克(g)。

8 二氧化硅的测定

8.1 钼蓝光度法($\leq 10\%$)——仲裁法

8.1.1 原理

试样用硼酸-碳酸钠混合熔剂熔融，稀盐酸浸取，在约0.2mol/L盐酸介质中，单硅酸与钼酸铵形成硅钼杂多酸，加入氟化钾消除锆的干扰，然后用抗坏血酸将其还原为硅钼蓝，于分光光度计波长690nm处，测定吸光度。

8.1.2 试剂

8.1.2.1混合熔剂：按质量比将1份硼酸与2份碳酸钠研细，混匀。

8.1.2.2盐酸(1+1)。

8.1.2.3盐酸(1+4)。

8.1.2.4盐酸(1 mol/L)。

8.1.2.5氟化钾溶液(10 g/L)：将10g氟化钾溶于1000 mL的水中，贮于塑料瓶中。

8.1.2.6硼酸溶液(20 g/L)：将20g硼酸溶于1 000 mL的水中。

8.1.2.7氢氧化钠(200 g/L)：称200g氢氧化钠溶于1 000 mL的水中，贮于塑料瓶中。

8.1.2.8钼酸铵溶液(70 g/L)：称70g钼酸铵溶于1 000 mL的水中，稍加热，冷却，过滤，贮于塑料瓶中备用。

8.1.2.9抗坏血酸溶液(2.5 g/L)：称2.5 g抗坏血酸，用少许水溶解，加硫酸(1+1)至1 000 mL。

8.1.2.10无水乙醇。

8.1.2.11对硝基苯酚乙醇溶液(5 g/L).

8.1.2.12二氧化硅标准溶液(含 SiO₂ 0.1 mg/mL):

准确称取0.1000g预先在1050℃灼烧1h并冷却至室温的二氧化硅(99.99%)于铂坩埚中,加2g混合熔剂,盖上坩埚盖稍留空隙,放到1050℃高温炉中熔融至透明,取出,冷却,用热水将其浸取于聚四氟乙烯烧杯中。待溶液清亮并冷却至室温后,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀,贮于塑料瓶中。

8.1.3 料量

称取0.1 g试料,精确到0.1 mg.

8.1.4测定

8.1.4.1将试料置于铂坩埚中,加入2g混合溶剂(8.1.2.1),混匀,再覆盖2g混合熔剂(8.1.2.1),在950℃~1 050℃熔融至透明,再继续熔融5 min~10 min,取下冷却,用热水冲洗坩埚外壁,放入预先盛有50 mL盐酸(8.1.2.3)的300 mL烧杯中,加热,待熔块溶解后洗出坩埚及盖,冷却至室温移入250 mL容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀。

8.1.4.2用吸量管移取10 mL~15 mL试液(8.1.4.1)于100 mL塑料杯中,加10 mL氟化钾(8.1.2.5),摇匀,放置10 min。加入5 mL硼酸溶液(8.1.2.6)和4 mL盐酸(8.1.2.4),充分摇匀。

8.1.4.3 加10 mL无水乙醇(8.1.2.10).再加5 mL钼酸铵(8.1.2.8).在20℃~30℃放置20 min。移入100mL容量瓶中,稀释至约80mL.加10mL抗坏血酸溶液(8.1.2.9),用水稀释到刻度,摇匀,放置45min。用5mm吸收皿,以试剂空白作参比,于分光光度计690nm处测定吸光度。

8.1.4.4 工作曲线的绘制

用吸量管移取0.00mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 ml, 4.00 mL, 5.00 mL, 6.00 mL, 7.00 mL二氧化硅标准溶液(8.1.2.12),分别置于一组100 mL塑料烧杯中,分别加入5 mL氟化钾溶液(8.1.2.5),摇匀,放置10 min.再加入5 mL硼酸溶液(8.1.2.6),加1滴对硝基苯酚(8.1.2.11),用氢氧化钠溶液(8.1.2.7)调至溶液变黄,加入7 mL盐酸(8.1.2.4),以下按照8.1.4.3的进行。

8.1.5分析结果的计算

二氧化硅量用质量分数 $\omega(\text{SiO}_2)$ 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

式中:

m_1 ——由工作曲线查得的二氧化硅量的数值,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——试液总体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

8.2 重量-钼蓝光度法(5%~50%)——仲裁法

8.2.1 原理

试样经混合熔剂熔融分解，以盐酸浸取后蒸干脱水，甲醇挥发硼，析出硅酸沉淀，过滤并灼烧成二氧化硅。用氢氟酸处理。使硅以四氟化硅形式挥散除去。氢氟酸处理前后的质量差即为沉淀中的二氧化硅量，用硅钼蓝分光光度法测定滤液中残余的二氧化硅量，两者相加即为试样中二氧化硅的含量。

8.2.2 试剂

8.2.2.1 混合熔剂:按质量比将 2份无水碳酸钠与1份硼酸研细混匀。

8.2.2.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

8.2.2.3 甲醇(99.5%)。

8.2.2.4 氢氟酸(40%)。

8.2.2.5 乙醇(95%)。

8.2.2.6 盐酸溶液(1+1)。

8.2.2.7 盐酸溶液(1+9)。

8.2.2.8 盐酸溶液(5+95)。

8.2.2.9 硫酸溶液(1+1)。

8.2.2.10 氟化钾溶液(20 g/L):贮于塑料瓶中。

8.2.2.11 硼酸溶液(20 g/L)。

8.2.2.12 硝酸银溶液(10 g/L)。

8.2.2.13 钼酸铵溶液(70 g/L):过滤后贮于塑料瓶中备用。

8.2.2.14 抗坏血酸溶液(20 g/L):用时现配。

8.2.2.15 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

8.2.2.16 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 0.1 mg/mL):

称取0.1000g预先在1050℃灼烧1 h的二氧化硅(99.99%)，于铂坩锅中，加1 g无水碳酸钠混匀，再覆盖1 g无水碳酸钠，加盖，高温熔融至透明。稍冷，用热水浸取熔块于塑料烧杯中，待熔块完全溶解并冷却至室温后，移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，立即转移到干燥的塑料瓶中保存。

8.2.2.17 氧化锆标准溶液(含 ZrO_2 : 1.3 mg/mL):

称取0.3250g氧化锆(光谱纯)于铂坩锅中，加4 g混合熔剂(8.2.2.1)混匀，再覆盖4 g混合熔剂(8.2.2.1)，于1050℃熔融至透明，再继续熔融15min，旋转坩锅使熔融物均匀附着在坩锅内壁，冷却。将坩锅及盖置于盛有80mL沸水，40mL盐酸溶液(8.2.2.6)的300mL烧杯中。待样品全部溶解后用水洗出坩锅及盖，冷却。移入250 mL容量瓶中.稀释至刻度，摇匀。

8.2.2.18 对硝基苯酚乙醇溶液(5 g/L)。

8.2.3 试料量

称取0.2 g试料，精确到0.1 mg。

8.2.4 测定

8.2.4.1 将试料放入铂坩埚中，加5g混合熔剂(8.2.2.1)混匀，再覆盖3g混合熔剂(8.2.2.1)，加盖，在950℃~1050℃熔融至透明，再继续熔融5 min~10 min，旋转坩埚使熔融物均匀附着在坩埚内壁，冷却。用水冲洗坩埚外壁，将坩埚及盖置于盛有80 mL沸水，40 mL盐酸溶液(8.2.2.6)的烧杯中，低温加热至熔融物全部溶解，用水洗出坩埚及盖，将溶液转移至瓷蒸发皿中。将瓷蒸发皿置于水浴上，蒸发至近干，冷却。加10 mL甲醇(8.2.2.3)，在水浴上小心蒸发至干，用平头玻璃棒压碎析出的盐类，如此反复4~5次以使硼完全挥发。冷却后，加5mL盐酸溶液(8.2.2.6)润湿残渣，放置1 min，加70 mL~80 mL热水溶解盐类。用慢速定量滤纸加滤纸浆倾斜过滤于250 mL容量瓶中，用热盐酸溶液(8.2.2.8)洗涤沉淀3~5次。用热水洗至无氯离子(用硝酸银溶液检验)。

8.2.4.2 将沉淀和滤纸置于铂坩埚中，小心干燥并灰化后放入高温炉中，在1 000℃~1 100℃下灼烧1 h，取出，置于干燥器中冷至室温，称重，反复灼烧直至恒量(m)，沿铂坩埚内壁加3~5滴水润湿沉淀，加3~5滴硫酸溶液(8.2.2.9)，5 mL氢氟酸(8.2.2.4)，于低温下蒸发至冒白烟，取下稍冷。加10滴硫酸溶液(8.2.2.9)，7 mL氢氟酸(8.2.2.4)，于低温电炉上继续蒸发至近干，逐渐升高温度驱尽三氧化硫白烟。将盛有残渣的铂坩埚在1 000℃~1 100℃灼烧15 min，冷却，称量。反复灼烧直至恒量(m₂)。灼烧过的残渣加2 g混合熔剂(8.2.2.1)熔融，以热水浸取后并入盛有滤液的250 mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀【此溶液也可用于测定铝、铁、钛等】。

8.2.4.3 移取10.00 mL试液(8.2.4.2)于100 mL塑料烧杯，加6 mL氟化钾溶液(8.2.2.10)，摇匀，放置10 min。加5 mL硼酸溶液(8.2.2.11)，加1滴对硝基苯酚乙醇溶液(8.2.2.18)，用氢氧化钠溶液(8.2.2.15)中和至黄色。加6 mL盐酸溶液(8.2.2.7)，移入100 mL容量瓶中，加水稀释至约70 mL，加8 mL乙醇(8.2.2.5)，5 mL钼酸铵溶液(8.2.2.13)，放置15 min，加10 mL盐酸溶液(8.2.2.6)，5 mL抗坏血酸溶液(8.2.2.14)，稀释至刻度，摇匀，放置1 h后，用合适的吸收皿，在分光光度计690 nm处，以试剂空白为参比，测其吸光度。

8.2.4.4 工作曲线的绘制

移取10.00 mL氧化锆标准溶液(8.2.2.17)7份，置于一组100 mL塑料烧杯中，分别加入0, 0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL二氧化硅标准溶液(8.2.2.16)，各加入6 mL氟化钾溶液(8.2.2.10)，以下按8.2.3.3进行。以不加二氧化硅标准溶液的显色液为参比，测其吸光度。以吸光度为纵坐标，二氧化硅的量为横坐标，绘制工作曲线。

8.2.5 分析结果的计算

二氧化硅量用质量分数 $w(\text{SiO}_2)$ 计，数值以%表示，按式(3)计算：

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 - m_2 + m_3(V/V_1) - (m_4 - m_5)}{m} \times 100 \dots \dots \dots (3)$$

式中：

m_1 ——氢氟酸处理前沉淀与坩埚的质量的数值，单位为克(g)；

- m_2 ——氢氟酸处理后沉淀与坩埚的质量的数值, 单位为克(g);
- m_3 ——由工作曲线查得二氧化硅的质量的数值, 单位为克(g);
- m_4 ——氢氟酸处理前空白与坩埚的质量的数值, 单位为克(g);
- m_5 ——氢氟酸处理后空白与坩埚的质量的数值, 单位为克(g);
- V_1 ——分取试液的体积的数值.单位为毫升(mL);
- V ——试液总体积的数值, 单位为毫升(mL);
- m ——试料的质量的数值, 单位为克(g)。

8.3 硅钼黄光度法(10%~35%)

8.3.1 原理

试样用硼酸-碳酸钠混合熔剂熔融, 稀盐酸浸取, 用钼酸铵显色, 测定吸光度。以标液作参比, 用直接比较的方法求出二氧化硅的含量。

8.3.2 试剂

8.3.2.1 混合熔剂:按质量比将 1份硼酸与2份碳酸钠研细, 混匀。

8.3.2.2 盐酸(1+1)。

8.3.2.3 无水乙醇。

8.3.2.4 钼酸铵溶液(70 g/L):称取70 g钼酸铵溶于1 000 mL水中, 过滤, 贮于塑料瓶中。

8.3.2.5 氟化铵溶液(10 g/L):称取10g氟化铵溶于1 000 ml的水中, 贮于塑料瓶中。

8.3.2.6 氧化锆溶液(5.0 g/L):称取6.54 g氯氧化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)溶于500 mL水中。

8.3.2.7 氧化铝溶液(5.0g/L):称取2.65 g金属铝片(99.9%), 用40 mL王水($HCl+HNO_3=3+1$)加热溶解, 用水稀释到1 000 mL。

8.3.2.8 氧化铁溶液(0.1 g/L):称取0.1 g在 $105^{\circ}C\sim 110^{\circ}C$ 烘2 h并冷至室温的氧化铁于300 mL的烧杯中, 加少量水润湿后, 再加30 mL盐酸(8.3.2.2)和5 mL硝酸(pH.40), 加热溶解, 冷却, 稀释至1 000 mL。

8.3.2.9 二氧化钛溶液(0.1 g/L):称取0.1 g二氧化钛, 置于铂坩埚中, 加2 g熔剂(8.3.2.1)高温熔融, 用5%硫酸溶解熔块, 冷却, 用5%硫酸稀释至1 000 mL。

8.3.2.10 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 0.25 mg/mL):

准确称取0.2500 g预先在 $950^{\circ}C\sim 1\ 000^{\circ}C$ 灼烧1 h并冷却至室温的二氧化硅(99.99%)于预先盛有4 g碳酸钠的铂坩埚中, 再覆盖4 g碳酸钠, 盖上坩埚盖并稍留空隙, 放入 $1\ 000^{\circ}C$ 高温炉中熔融至透明, 取出, 冷却, 用热水将其浸取于聚四氟乙烯烧杯中。待溶液清亮并冷却至室温后, 移入1 000 mL容量瓶中, 用水稀释到刻度, 据匀。贮于塑料瓶中。

8.3.3 试料量

根据试样中二氧化硅含量称取0.1 g~0.2 g试料, 精确到0.1 mg。

8.3.4 测定

8.3.4.1 将试料置于盛有 4 g混合熔剂(8.3.2.1)的铂坩埚中, 混匀, 再覆盖4 g混合熔剂

(8.3.2.1).在950°C~1050°C熔融至透明状,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。冲洗坩埚外壁,将坩埚放入预先盛有40 mL盐酸(8.3.2.2)的300 mL烧杯中,加热,待熔块溶解后,洗出坩埚及盖,冷却。移入250mL容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀。

8.3.4.2 将8 g混合熔剂(8.3.2.1)加80 mL水和40 mL盐酸(8.3.2.2)溶解,移入250 mL容量瓶中,加入15 mL氧化锆溶液(8.3.2.6)、20 mL氧化铝溶液(8.3.2.7)、3 mL氧化铁溶液(8.3.2.8)、3 mL二氧化钛溶液(8.3.2.9)和20 mL~100 mL(视试样中二氧化硅含量而定)二氧化硅标准溶液(8.3.2.10),用水稀释到刻度。摇匀,此为参比溶液(溶液中基体元素的加入量以和样品接近为宜)。

8.3.4.3 移取25.00 mL试液(8.3.4.1)和参比溶液(8.3.4.2)分别置于100 mL容量瓶中,每个容量瓶中分别加2 mL盐酸(8.3.2.2),用塑料漏斗加4 mL氯化铵溶液(8.3.2.5),加10 mL无水乙醇(8.3.2.3)。摇匀,再加入15 mL钼酸铵溶液(8.3.2.4),用水稀释至刻度,摇匀,夏天放置10 min.冬天放置20min~30min,用5mm吸收皿,以水作参比,于分光光度计波长390nm处分别测定试液和参比溶液及空白试液的吸光度。

8.3.5 分析结果的计算

二氧化硅量用质量分数 $\omega(\text{SiO}_2)$ 计,数值以%表示,按式(4)计算:

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{m_1(A_2 - A_0)}{m(A_1 - A_0)} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m_1 ——标液中二氧化硅的质量的数值,单位为克(g);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g);

A_0 ——空白试液的吸光度;

A_1 ——参比溶液的吸光度;

A_2 ——试液的吸光度。

9 氧化铝的测定

氧化铝的测定可按以下4种方法进行:

- a) 铬天青S光度法($\leq 3\%$)——仲裁法(9.1);
- b) 萃取络合滴定法($\geq 3\%$)——仲裁法(9.2);
- c) 多元素联合滴定差减法($\geq 3\%$)(9.2);
- d) 苯羟乙酸(苦杏仁酸)-强碱分离络合滴定法($\geq 3\%$)(9.4).

9.1 铬天青S光度法($\leq 3\%$)——仲裁法

9.1.1 原理

铝离子在pH值=6.28时,与铬天青S、溴代十六烷基三甲胺形成三元络合物。用抗坏血酸、ED-TA-Zn-F掩蔽铁钛锆的干扰。于波长622 nm处测定其吸光度。

9.1.2 试剂

- 9.1.2.1混合熔剂:按质量比将1份硼酸与1.8份碳酸钠研细,混匀。
- 9.1.2.2铬天青s溶液(0.5 g/L):称取0.5g铬天青S,溶于1 000 mL水中。
- 9.1.2.3溴代十六烷基三甲胺(CTMAB)溶液(8 g/L):称取0.8 g溴代十六烷基三甲胺溶于100 mL乙醇(1+1)中。
- 9.1.2.4混合掩蔽剂:将3.2 g EDTA、2.8 g乙酸锌、0.3 g氟硼酸钠(NaBF_4)溶于2000 mL水中。
- 9.1.2.5抗坏血酸溶液(10/L):将1 g抗坏血酸溶于100 mL水中,现用现配。
- 9.1.2.6氢氧化钠溶液(200/L):将20 g氢氧化钠溶于100 mL水中。
- 9.1.2.7盐酸(1+1)。
- 9.1.2.8缓冲溶液(pH值=6.28):称100 g无水乙酸钠溶于500 mL水中,用氢氧化钠溶液(9.1.2.6)和盐酸(9.1.2.7)调节至pH值=6.28。
- 9.1.2.9氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 0.1 mg/mL):

称取0.1000g预先于1 000°C烧2 h的光谱纯氧化铝,于盛有2 g混合熔剂(9.1.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖2g混合熔剂(9.1.2.1)。放入高温炉中,将温度升至1 000°C~1 100°C,熔融至透明。取出,摇动坩埚,使熔融物均匀地附着在坩埚内壁。冷却,放入盛有20 mL盐酸(9.1.2.7)的烧杯中,加水没过坩埚,盖上表皿,于电炉上慢慢加热煮沸。待熔块全部溶解后。冷却,移入1 000 mL容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

- 9.1.2.10氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 10 ug/mL):

移取100.00 mL氧化铝标准溶液(9.1.2.9)于1 000 mL容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

- 9.1.2.11 氧化锆标准基体溶液:

称取0.10 g(精确至0.1g)预先于1 000°C烧2 h的光谱纯二氧化锆,于盛有2 g混合熔剂(9.1.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖2 g混合熔剂(9.1.2.1)。放入高温炉中,将温度升至1 000°C~1 100°C,熔融至透明。取出,摇动坩埚,使熔融物均匀地附着在坩埚内壁。冷却,放入盛有20 mL盐酸(9.1.2.7)的烧杯中,加水没过坩埚,盖上表面皿,于电炉上慢慢加热煮沸。待熔块全部溶解后。冷却,移入250 mL容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

- 9.1.2.12 对硝基酚指示剂:将0.2 g对硝基酚溶于100 mL乙醇中。

9.1.3 试料量

称取0.1 g试料,精确到0.1 mg。

9.1.4 测定

9.1.4.1 将试样置于盛有2 g混合熔剂(9.1.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖2 g混合熔剂(9.1.2.1)。放入高温炉中,将温度升至1000°C~1100°C,熔融至透明。取出,摇动铂坩埚,使熔融物均匀地附在坩埚壁上。冷却后,放入盛有20 mL盐酸(9.1.2.7)的烧杯中,加水没过坩埚,盖上表皿,于电炉上慢慢加热煮沸。待熔块全部溶解后,冷却,移入250 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

- 9.1.4.2 移取10.00 mL试液(9.1.4.1)于100 mL容量瓶中,加20 mL混合掩蔽剂(9.1.2.4),15

mL抗坏血酸(9.1.2.5), 1滴对硝基酚指示剂(9.1.2.12), 用氢氧化钠(9.1.2.6)调至刚变黄, 立即用盐酸(9.1.2.7)调至无色, 并过量5滴。加入16.2 mL铬天青S (9.1.2.2), 3.2 mL溴代十六烷基三甲胺(9.1.2.3), 15 mL缓冲溶液(9.1.2.8), 用水稀释至刻度, 摇匀。放置30 min, 用0.5 cm吸收皿于波长603nm处测定吸光度。

注:如果铝含量高时, 可减小试液分取量。

9.1.4.3 工作曲线的绘制:

移取0、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL氧化铝标准溶液(9.1.2.10), 分置于一组100 mL容量瓶中, 依次加入10 mL氧化锆标准基体液(9.1.2.11), 20 mL混合掩蔽剂(9.1.2.4), 15 mL抗坏血酸(9.1.2.5), 1滴对硝基酚指示剂(9.1.2.12), 用氢氧化钠(9.1.2.6)调至刚变黄, 立即用盐酸(9.1.2.7)调至无色, 并过量5滴。加入16.2 mL铬天青S(9.1.2.2)、3.2 mL溴代十六烷基三甲胺(9.1.2.3), 15 mL缓冲溶液(9.1.2.8), 用水稀释至刻度, 摇匀。放置30 min, 用0.5 cm吸收皿于波长603 nm处测定吸光度。以吸光值为纵坐标, 氧化铝浓度为横坐标, 绘制工作曲线。

9.1.5 分析结果的计算

氧化铝量用质量分数 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计, 数值以%表示, 按式(5)计算:

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{c \times 10^{-6}}{m} \times 100 \dots\dots\dots(5)$$

式中:

c——由工作曲线查得的氧化铝量质量的数值, 单位为微克(μg);

m——分取试料质量的数值, 单位为克(g)。

9.2 萃取络合滴定法($\geq 3\%$)——仲裁法.

9.2.1 原理

试样用硼酸碳酸钠混合熔剂熔融, 稀盐酸浸取.在酸性溶液中, 铜铁试剂与锆(钪)铁钛等生成疏水性螯合物, 加入三氯甲烷萃取于有机相中, 借以消除对铝的干扰。分离后的水相溶液中, 加入过量的EDTA标准溶液, 在pH值 ≈ 4 的溶液中铝与EDTA络合, 过量的EDTA标准溶液以PAN为指示剂, 用硫酸铜标准溶液回滴。根据EDTA消耗量计算氧化铝的量。

9.2.2 试剂

9.2.2.1 混合熔剂:按质量比将2份无水碳酸钠与1份硼酸研细, 混匀。

9.2.2.2 盐酸(1-1)。

9.2.2.3 氨水(1+1)。

9.2.2.4 三氯甲烷(氯仿)。

9.2.2.5 铜铁试剂溶液(60 g/L):称取60 g铜铁试剂溶于1 000 mL的水中, 过滤后备用。

9.2.2.6 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:称取32g无水乙酸钠, 加60 mL冰乙酸, 用水稀释至1 000 mL, 此溶液pH值 ≈ 4.3 。

9.2.2.7 硫酸铜标准滴定溶液(含 CuSO_4 0.01 mol/L):

称取2.4900 g硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于少量水中, 加4~5滴硫酸(1+1), 用水稀释至1000

mL。

9.2.2.8 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 0.02 mol/L);

准确称取0.5098g于950°C~1000°C灼烧1h并冷至室温的高纯氧化铝(99.99%)。置于铂坩埚中,加入6g~7g混合熔剂(9.2.2.1),于950°C~1000°C熔融至透明。再继续熔融20 min,用30 mL盐酸(9.2.2.2)浸取熔块,加热使熔块全部溶解,冷却后,移入500 mL容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

9.2.2.9 EDTA标准溶液(0.02 mol/L):

称取7.2 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠),溶于少量水中,用水稀释至1000 mL。

标定:移取3份10.00mLEDTA标准溶液(9.1.2.9)分别置于250mL烧杯中,加水至约150mL。加10 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液(9.2.2.6),煮沸3 min。冷却至80°C~90°C,加2~3滴PAN指示剂(9.2.2.11),立即用硫酸铜标准滴定溶液(9.2.2.7)滴定至紫色为终点。3份EDTA标准溶液所消耗硫酸铜标准滴定溶液毫升数的极差应不超过0.10mL,取其平均值,否则,应重新标定。

按式(6)计算换算系数(a值),保留4位有效数字:

$$a = \frac{10}{V} \dots \dots \dots (6)$$

式中:

10——氧化铝标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

移取3份10.00mL氧化铝标准溶液(9.2.2.8)分别置于300mL烧杯中,加入25mL~30mLEDTA标准溶液(9.2.2.9),用水稀释至约150 mL,加2滴对硝基苯酚溶液(9.2.2.10)。用氨水(9.2.2.3)调至溶液变黄,然后再用盐酸(9.2.2.2)调至无色。加10 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液(9.2.2.6),加热煮沸3 min,稍冷,加2~3滴PAN指示剂(9.2.2.11),立即用硫酸铜标准滴定溶液(9.2.2.7)回滴至由黄色变为紫色为终点。3份氧化铝标准溶液所消耗硫酸铜标准滴定溶液毫升数的极差应不超过0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

EDTA标准溶液的浓度用物质的量浓度(EDTA)计,数值以mol/L表示,按式(7)计算,保留4位有效数字:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{10c_1}{V_1 - aV_2} \dots \dots \dots (7)$$

式中:

c_1 ——氧化铝标准溶液浓度的数值.单位为摩(尔)每升(mol/L);

V_1 ——加入EDTA标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);

a——硫酸铜标准滴定溶液换算成EDTA标准溶液的系数;

10——氧化铝标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL)。

9.2.2.10 对硝基苯酚溶液(5 g/L):称取5 g对硝基苯酚溶于1000 mL的乙醇中。

9.2.2.11 PAN (1-(2吡啶偶氮)-2-萘酚)指示剂:称取0.1 g PAN溶于乙醇溶液中,用乙醇稀释至

50 mL。

9.2.3 试料量

称取0.2 g试料,精确到0.1 mg。

9.2.4 测定

9.2.4.1 将试样置于盛有3 g混合熔剂(9.2.2.1)的铂坩埚中,混合均匀,再覆盖3 g混合熔剂(9.2.2.1),于950°C~1050°C熔融至透明,再继续熔融15 min~20 min,取下冷却。用水冲洗坩埚外壁,放入预先盛有25 mL盐酸(9.2.2.2)的300 mL烧杯中,加热,待熔块溶解后洗出坩埚及盖,冷却至室温。移入250 mL容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀。

9.2.4.2 移取 25.00 mL试液(9.2.4.1或8.2.3.2),置于150 mL分液漏斗中,加入10 mL盐酸(9.2.2.2),用水稀释到60 mL,摇匀。加入3 mL铜铁试剂溶液(9.2.2.5),振荡后立即加入15 mL氯仿(9.2.2.4),剧烈震荡萃取1 min,静置。分层后弃去有机相。

9.2.4.3 加入 2~3滴铜铁试剂溶液(9.2.2.5),再立即加入5 mL~10 mL氯仿(9.2.2.4),震荡萃取1 min,静置。分层后弃去有机相。

9.2.4.4 如有机相呈黄色,则按9.2.4.3再萃取一次。

9.2.4.5 将水相移入 300 mL烧杯中,用水洗净分液漏斗,视氧化铝含量准确加入10 mL~30 mL LED-TA标准溶液(9.2.2.9),加热至60°C~70°C,加入2滴对硝基苯酚溶液(9.2.2.10),再加入8 mL氨水(9.2.2.3),然后先用氨水(9.2.2.3)调至溶液变黄,再用盐酸(9.2.2.2)调至无色,加10 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液(9.2.2.6),加热煮沸2 min~3 min,稍冷,滴加2~3滴PAN指示剂(9.2.2.11),立即用硫酸铜标准滴定溶液(9.2.2.7)回滴至紫色,即为终点。

9.2.5 分析结果的计算

氧化铝量用质量分数 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计,数值以%表示,按式(8)计算:

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{c \times 50.98 \times (V_1 - aV_2) / 1000}{m} \times 100 \dots\dots\dots (8)$$

式中:

c——EDTA标准溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——加入EDTA标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

a——硫酸铜标准滴定溶液换算成EDTA标准溶液的系数;

m——分取试料质量的数值,单位为克(g);

50.98—— Al_2O_3 摩尔质量的数值的1/2,单位为克每摩尔(g/mol)。

9.3 多元素联合滴定差减法($\geq 3\%$)

9.3.1 原理

试样用硼酸和碳酸钠混合熔剂熔融,用稀盐酸浸取,EDTA络合返滴定法测定氧化铝、二氧化钛、氧化铁、氧化锆(铪)的含量(用 R_2O_3 %表示),然后从中减去氧化铁、二氧化钛、氧化锆(铪)的含量,即为氧化铝的含量。

9.3.2 试剂

9.3.2.1 混合熔剂:按质量比将 1份硼酸与2份碳酸钠研细,混匀。

9.3.2.2 盐酸(1+1)。

9.3.2.3 氨水(1+1)。

9.3.2.4 六次甲基四胺缓冲溶液(200g/L):称取200g六次甲基四胺溶于1000mL的水中。

9.3.2.5 氢氧化钠溶液(200 g/L):称取200 g氢氧化钠溶于1 000 mL的水中,贮于塑料瓶中。

9.3.2.6 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 1 mg/mL):

称取0.500g于950℃~1 000℃灼烧1 h并冷至室温的高纯氧化铝(99.99%),置于铂坩埚中,加入6 g~7 g混合熔剂,于950℃~1 000℃熔融至透明。再继续熔融20 min,用30 mL盐酸(9.3.2.2)浸取熔块。加热使熔块全部溶解,冷却后,移入500 mL容量瓶。用水稀释至刻度。摇匀。

9.3.2.7 乙酸锌标准滴定溶液($c(\text{Zn}(\text{AC})_2)=0.015 \text{ mol/L}$):

称取2.8g乙酸锌于烧杯中,加水加热溶解,冷却,加10mL醋酸。用水稀释到1000mL。

9.3.2.8 EDTA 标准溶液(0.02 mol/L):

称取7.2 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠),溶于少量水中,用水稀释至1 000 mL。

标定:移取3份10.00 mL EDTA标准溶液(9.3.2.8),分别置于300 mL的烧杯中,用水稀释至约150 mL,加5 mL六次甲基四胺缓冲溶液(9.3.2.4)和2~3滴二甲酚橙指示剂(9.3.2.9),用乙酸锌标准滴定溶液(9.3.2.7)滴定至溶液由黄色变为紫红色为终点。3份EDTA标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差不应超过0.10mL,取其平均值,否则,应重新标定。

按式(9)计算换算系数(a值),保留4位有效数字:

$$a = \frac{10}{V} \dots \dots \dots (9)$$

式中:

10——EDTA 标准溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V——滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

准确移取3份10.00 mL氧化铝标准溶液(9.3.2.6),分别置于300 mL烧杯中,加入25 mL~30 mL EDTA标准溶液(9.3.2.8),用水稀释至约150 mL,加2滴二甲酚橙指示剂(9.2.2.9)。用氨水(9.2.2.3)调至溶液变黄,然后再用盐酸(9.3.2.2)调至无色。加热煮沸3 min,稍冷,加10 mL六次甲基四胺缓冲溶液(9.3.2.4),立即用乙酸锌标准滴定溶液(9.3.2.7)回滴至溶液由黄色变为紫色即为终点。3份氧化铝标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差不应超过0.10mL,取其平均值,否则,应重新标定。

EDTA标准溶液的浓度用物质的量浓度 $c(\text{EDTA})$ 计,数值以mol/L表示,按式(10)计算,保留4位有效数字:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{10c_1}{V_1 - aV_2} \dots \dots \dots (10)$$

式中:

c_1 ——氧化铝标准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——加入 EDTA 标准溶液体积的数值, 单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液体积的平均值, 单位为毫升(mL);

a ——乙酸锌标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数;

10——氧化铝标准溶液体积的数值, 单位为毫升(mL)。

9.3.2.9 二甲酚橙指示剂(0.2%)

9.3.3 试料量

称取 0.2 g 试料, 精确到 0.1 mg。

9.3.4 测定

9.3.4.1 将试料置于盛有 4 g 混合熔剂(9.3.2.1)的铂坩埚中, 混匀, 再覆盖 4 g 混合熔剂(9.3.2.1)。于 950°C~1050°C 熔融至透明, 取出, 旋转坩埚, 使熔融物均匀附着于坩埚内壁, 冷却。冲洗坩埚外壁, 将坩埚放入预先盛有 40 mL 盐酸(9.3.2.2)和 80 mL 水的 300 mL 烧杯中。加热, 待熔块溶解后, 洗出坩埚及盖, 冷却。移入 250 mL 容量瓶, 用水稀释到刻度, 摇匀。

9.3.4.2 移取 25.00 mL 试液(9.3.4.1 或 8.2.3.2)置于 300 mL 的烧杯中, 滴加 25.00 mL EDTA 标准溶液(9.3.2.8), 用水稀释至 150 mL, 放到电炉上微热, 用氨水(9.3.2.3)和盐酸(9.3.2.2)调至 pH 值为(3~4)(用广泛 pH 试纸检验), 放到电炉上加热煮沸 5 min, 取下冷却, 加 5 mL 六次甲基四胺缓冲溶液(9.3.2.4), 此时 pH 值为(5~6), 加 2~3 滴二甲酚橙指示剂(9.3.2.9), 用乙酸锌标准滴定溶液(9.3.2.7)滴定至溶液颜色由黄色变为紫红色为终点。

9.3.5 分析结果的计算

9.3.5.1 混合氧化物(氧化铝、氧化铁、氧化锆(钪)和二氧化钛)量用质量分数 $\omega(R_2O_3)$ 计, 数值以 % 表示, 按式(11)计算:

$$\omega(R_2O_3) = \frac{50.98(V - aV_1) \times c / 1000}{m} \times 100 \dots\dots\dots(11)$$

式中:

a ——乙酸锌标准滴定溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数;

c ——EDTA 标准溶液的浓度的准确数值, 单位为摩尔每升(mol/L);

V ——加入 EDTA 标准溶液的体积的数值.单位为毫升(mL);

V_1 ——消耗乙酸锌标准溶液的体积的数值, 单位为毫升(mL);

m ——分取试料质量的数值, 单位为克(g);

50.98—— Al_2O_3 摩尔质量的数值的 1/2.单位为克每摩尔(g/mol)。

9.3.5.2 氧化铝量用质量分数 $w(Al_2O_3)$ 计, 数值以 % 表示, 按式(12)计算:

$$\begin{aligned} \omega(Al_2O_3) = & \omega(R_2O_3) - \omega(ZrO_2) \times 0.4080 \\ & - \omega(Fe_2O_3) \times 0.6385 - \omega(TiO_2) \times 0.6381 \\ & \dots\dots\dots(12) \end{aligned}$$

式中:

$\omega(R_2O_3)$ ——混合氧化物量的质量分数, %;

$\omega(\text{ZrO}_2)$ ——氧化锆量的质量分数, %;

$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——氧化铁量的质量分数, %;

$\omega(\text{TiO}_2)$ ——二氧化钛量的质量分数, %;

0.4080——1/2氧化铝摩尔质量对氧化锆(钪)加权平均摩尔质量的比值;

0.638 5——氧化铝摩尔质量对氧化铁摩尔质量的比值;

0.6381——1/2氧化铝摩尔质量对二氧化钛摩尔质量的比值。

9.4 苯羟乙酸(苦杏仁酸)-强碱分离络合滴定法($\geq 3\%$)

9.4.1 原理

除去硅后的溶液用苯羟乙酸(苦杏仁酸)及强碱分离干扰元素后, 加过量EDTA标准溶液, 弱酸性溶液中与铝络合, 以二甲酚橙为指示剂, 用乙酸锌标准滴定溶液回滴过量的EDTA, 借以求得氧化铝的量。

9.4.2 试剂

9.4.2.1 盐酸(1+1)。

9.4.2.2 盐酸(0.1 mol/L)。

9.4.2.3 氨水(1+1)。

9.4.2.4 苯羟乙酸(苦杏仁酸)溶液(100 g/L)。

9.4.2.5 六次甲基四胺缓冲溶液(200 g/L)。

9.4.2.6 氢氧化钾溶液(200 g/L)。

9.4.2.7 氢氧化钾溶液(1 mol/L)。

9.4.2.8 氧化铝标准溶液(含Al.0 1 mg/ mL);

称取0.5000g于950°C~1 000°C灼烧1 h并冷至室温的高纯氧化铝(纯度99.99%), 置于铂坩埚中, 加入6g~7 g混合熔剂, 于950°C~1 000°C熔融至透明。再继续熔融20 min, 用30 mL盐酸(9.4.2.1)浸取熔块, 加热使熔块全部溶解, 冷却后, 移入500 mL容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀。

9.4.2.9 乙酸锌标准滴定溶液($c(\text{Zn}(\text{AC})_2)=0.015 \text{ mol/L}$):

称取2.8g乙酸锌于烧杯中, 加水加热溶解, 冷却, 加10 mL醋酸, 用水稀释到1000 mL。

9.4.2.10 EDTA标准溶液(0.02 mol/L):

称取7.2 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠), 溶于少量水中, 用水稀释至1 000 mL。

标定: 移取3份10.00 mL EDTA标准溶液(9.4.2.10), 分别置于300 mL的烧杯中, 用水稀释至150 mL, 加5 mL六次甲基四胺溶液(9.4.2.5)和2~3滴二甲酚橙指示剂(9.4.2.11), 用乙酸锌标准滴定溶液(9.4.2.9)滴定至溶液由黄色变为紫红色为终点。3份EDTA标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差应不超过0.10mL, 取其平均值, 否则, 应重新标定。

按式(13)计算换算系数(a值), 保留4位有效数字:

$$a = \frac{10}{V} \cdots \cdots (13)$$

式中:

V ——滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升(mL);

10 ——EDTA标准溶液的体积的数值, 单位为毫升(mL).

准确吸取3份10.00mL氧化铝标准溶液(9.4.2.8), 分别置于300mL烧杯中, 加入25 mL~30 mL EDTA标准溶液(9.4.2.10), 用水稀释至约150mL, 加2滴二甲酚橙指示剂(9.4.2.11), 用氨水(9.4.2.3)调至溶液变黄, 然后再用盐酸(9.4.2.4)调至无色。加热煮沸3min, 稍冷, 加10 mL六次甲基四胺缓冲溶液(9.4.2.5), 立即用乙酸锌标准滴定溶液(9.4.2.9)回滴至溶液由黄色变为紫色为终点。

3份氧化铝标准溶液所消耗乙酸锌标准滴定溶液毫升数的极差应不超过0.10mL, 取其平均值, 否则, 应重新标定。

EDTA标准溶液的浓度用物质的量浓度 c (EDTA)计, 数值以mol/L表示, 按式(14)计算, 保留4位有效数字:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{10 \times c_1}{V_1 - a \times V_2} \dots\dots\dots (14)$$

式中:

c_1 ——氧化铝标准溶液浓度的数值, 单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——加入EDTA标准溶液体积的数值, 单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液体积的平均值, 单位为毫升(mL);

a ——乙酸锌标准滴定溶液换算成EDTA标准溶液的系数;

10 ——氧化铝标准溶液体积的数值, 单位为毫升(mL).

9.4.2.11 二甲酚橙指示剂(0.2%)。

9.4.3 测定

移取25.00 mL试液(8.2.3.2)于300 mL烧杯中, 调节溶液pH值=2, 加0.5 mL盐酸溶液(9.3.2.2). 于电炉上加热至60°C~70°C, 边搅拌边加入4 mL苯羟乙酸溶液(9.4.2.4), 保温40 min。取下, 用经盐酸溶液(9.4.2.2)洗2次的中速定量滤纸加纸浆过滤, 用盐酸溶液(9.4.2.2)洗涤沉淀8~10次。滤液收集于300 mL烧杯中, 用氢氧化钾溶液(9.4.2.6)调节滤液pH值 ≥ 14 . 并过量6 mL, 放置20 min。用经氢氧化钾溶液(9.4.2.7)洗2次的定量慢速滤纸加纸浆过滤, 用氢氧化钾溶液(9.4.2.7)洗涤沉淀8~10次。滤液收集于300 mL烧杯中。用盐酸溶液(9.4.2.1)中和, 加15.00mLEDTA标准溶液, 电炉上加热至40°C~50°C, 调节溶液pH值=(3~4), 煮沸2min~3min, 取下冷却。加5 mL六次甲基四胺溶液(9.4.2.5), 稀释至150 mL~200 mL, 加2~3滴二甲酚橙溶液, 用乙酸锌标准滴定溶液(9.4.2.9)滴至红色不消失为止。

9.4.4 分析结果的计算

氧化铝量用质量分数 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 计, 数值以%表示. 按式(15)计算:

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{50.98 \times (V - a \times V_1) \times c / 1000}{m} \times 100 \dots\dots\dots (15)$$

式中:

- 50.98—— Al_2O_3 摩尔质量的数值的1/2, 单位为克每摩尔(g/mol);
 a——乙酸锌标准滴定溶液换算成EDTA标准溶液的系数;
 c——EDTA标准溶液的浓度的准确数值, 单位为摩尔每升(mol/L);
 V_1 ——加入EDTA标准溶液的总体积的数值, 单位为毫升(mL);
 V_2 ——消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升(mL);
 m——分取试料的质量的数值, 单位为克(g)。

10 氧化锆(钪)的测定

氧化锆(钪)的测定可按以下2种方法进行:

- a) 苯羟乙酸(苦杏仁酸)重量法($\leq 99\%$) (10.1);
 b) EDTA络合滴定法($\leq 98\%$) (10.2)。

10.1 苯羟乙酸(苦杏仁酸)重量法($\leq 99\%$)

10.1.1 原理

试样用氢氟酸除去硅, 加硼酸冒白烟赶尽氟后, 用混合熔剂分解不溶物, 酸浸取后, 用氨水分离碱金属硫酸盐, 沉淀用盐酸溶解, 于盐酸介质中, 加入苯羟乙酸(苦杏仁酸)使其生成难溶性的苯羟乙酸锆(钪)白色絮状沉淀, 加热陈化后转变为白色结晶形沉淀。过滤后于900°C灼烧成氧化物形式恒量。

10.1.2 试剂

10.1.2.1 混合熔剂: 按质量比将2份无水碳酸钠与1份硼酸研细混匀。

10.1.2.2 氢氟酸(40%)。

10.1.2.3 盐酸(p1.19 g/mL)。

10.1.2.4 盐酸溶液(1+1)。

10.1.2.5 盐酸溶液(1+4)。

10.1.2.6 硫酸溶液<1+1)。

10.1.2.7 氨水(1+1)。

10.1.2.8 苯羟乙酸(苦杏仁酸)溶液(160 g/L): 称取苯羟乙酸(苦杏仁酸)16g于300 mL烧杯中, 加20 mL盐酸(10.1.2.3), 用水稀释至100 mL。

10.1.2.9 苯羟乙酸(苦杏仁酸)洗涤液(10g/L): 称取苯羟乙酸(苦杏仁酸)1 g于300 mL烧杯中, 加10 mL盐酸(10.1.2.3), 用水稀释至100 mL。

10.1.2.10 甲基红乙醇溶液(1 g/L)。

10.1.3 试料量

称取0.2 g试料, 精确到0.1 mg。

10.1.4 测定

将试料置于铂坩埚中,沿坩埚内壁加3~5滴水润湿试料,加5 mL氢氟酸溶液(10.1.2.2)和0.5 mL硫酸溶液(10.1.2.6).于低温电炉上蒸发至近干,取下,稍冷。加10 mL氢氟酸(10.1.2.2),1 mL硫酸溶液(10.1.2.6).于低温电炉上继续蒸发近干,升高温度至冒尽三氧化硫白烟。加4 g~5 g混合熔剂(10.1.2.1),于950°C~1 050°C熔融至透明,继续熔融15 min.旋转坩埚使熔融物均匀附着在坩埚内壁,冷却。用水冲洗坩埚外壁,放入预先盛有70 mL盐酸溶液(10.1.2.5)的300 mL烧杯中.加热待熔块溶解后洗出坩埚及盖。将溶液加热至50°C~60°C.加1滴甲基红乙醇溶液(10.1.2.10),用氨水(10.1.2.7)中和溶液呈黄色并过量10滴,加热煮沸2 min~3 min,取下。待沉淀沉降后,趁热用中速定量滤纸过滤,用热水洗涤烧杯及沉淀8~10次,将沉淀连同滤纸放回原烧杯中。加40 mL盐酸(10.1.2.4),加热溶解并捣碎滤纸.加水至溶液体积约100mL.将烧杯置于80°C水浴中,边搅拌边缓慢加入50mL苯羟乙酸溶液(10.1.2.8).保温30 min,并不时搅拌。将烧杯从水浴中取出,放置4h,用慢速定量滤纸过滤,用苯羟乙酸洗涤液(10.1.2.9)洗涤烧杯及沉淀10次。沉淀和滤纸一并移入已灼烧恒量的坩埚中,烘干灰化。在900C高温炉中灼烧30 min,冷却,称量,重复灼烧(每次15 min),称量.直至恒量(2次灼烧称量的差值≤0.4 mg,即为恒量)。

10.1.5 分析结果的计算

氧化锆(铪)的量用质量分数 $\omega(\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2)$ 计.数值以%表示,按式(16)计算:

$$\omega(\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2) = \frac{m_1 - m_2 - m_0}{m} \times 100 \dots \dots \dots (16)$$

式中:

m_1 ——沉淀与坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——空坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m_0 ——随同试料的空白的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

10.2 EDTA络合滴定法

10.2.1 原理

试样用硼酸和碳酸钠混和熔剂熔融,用稀盐酸浸取,在酸性介质下,以二甲酚橙为指示剂,用ED-TA标准溶液滴定氧化锆和氧化铪的含量。

10.2.2 试剂

10.2.2.1混合熔剂:按质量比将 1份硼酸与1.8份碳酸钠研细,混匀。

10.2.2.2盐酸(1+1)。

10.2.2.3氧化锆基准溶液(0.01 mol/L):

称取0.3081g预先在1000°C ±50°C灼烧1 h并于干燥器中冷却至室温的氧化锆(99.99%),置于盛有4 g混合溶剂(10.2.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖4 g混合溶剂(10.2.2.1),盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于高温炉中,逐渐升温至1000°C ±50°C,熔融至透明,取出.旋转

坩埚使熔融物均匀附着于坩埚内壁。冷却。放入盛有40 mL盐酸(10.2.2.2)的烧杯中,加水至150 mL,加热浸出熔融物至溶液清亮,用水洗出坩埚及盖,移入250 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

10.2.2.4 EDTA 标准滴定溶液($c(\text{EDTA})=0.01 \text{ mol/L}$):

称取3.6 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)于烧杯中,用水加热溶解,冷却,用水稀释到1000 mL,混匀。

标定:移取3份25.00 mL氧化锆基准溶液(10.2.2.3),分别置于250 mL的烧杯中,加20 mL盐酸(10.2.2.2),加水稀释至150 mL,加热煮沸,加1~2滴二甲酚橙指示剂(10.2.2.5),用EDTA标准滴定溶液(10.2.2.4)滴定至溶液由紫红色变成亮黄色。如果返色,加热煮沸后再滴定,如此反复,一直滴定至稳定的亮黄色为终点。3份氧化锆基准溶液所消耗EDTA标准滴定溶液毫升数的极差应不超过0.10 mL,取其平均值,否则,应重新标定。

EDTA标准滴定溶液的浓度 $c(\text{EDTA})$ 以物质的量浓度表示,单位为摩尔每升(mol/L),按式(17)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{V_1 \times c_1}{V_2} \dots \dots \dots (17)$$

式中:

c_1 ——氧化锆基准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——移取氧化锆基准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——所消耗的EDTA标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL)。

10.2.2.5 二甲酚橙指示剂(0.2%)。

10.2.3 试料量

称取0.2g试料,精确到0.1 mg。

10.2.4 测定

10.2.4.1 将试样置于盛有4 g混合熔剂(10.2.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖4 g混合熔剂(10.2.2.1)。在 $950^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ 熔融至透明,取出,旋转坩埚,使熔融物均匀附着于坩埚内壁,冷却。

10.2.4.2 含磷试料的处理:将试样置于盛有2 g无水碳酸钠的铂坩埚中,混匀,盖上坩埚盖并稍留缝隙,在 $950^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ 熔融10min~20min,取出,用水浸取,中速滤纸过滤,用水洗涤5~6次,将不熔残渣连同滤纸放回原坩埚中,低温灰化。以下按10.2.4.1进行。

10.2.4.3 冲洗坩埚外壁。将坩埚放入预先盛有40 mL盐酸(10.2.2.2)的300 mL烧杯中,加热使熔块溶解,冷却。移入250 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

10.2.4.4 移取25.00 mL~50.00 mL试液(10.2.4.3)于300mL的烧杯中,加20mL盐酸(10.2.2.2),稀释至150 mL。加热煮沸,加2~3滴二甲酚橙指示剂(10.2.2.5),用EDTA标准滴定溶液(10.2.2.4)滴定至溶液由紫红色变为亮黄色。如果返色,加热煮沸后再滴定,如此反复,一直滴定至稳定的亮黄色为终点。

10.2.5 分析结果的计算

氧化锆(钪)量以质量分数 $w(\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2)$ 计,数值以%表示,按式(18)计算:

$$\omega(\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2) = \frac{M(V-V_0) \times \frac{c}{1000}}{m} \times 100 \dots \dots \dots (18)$$

式中:

V ——滴定试液所消耗的EDTA标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试液所消耗的EDTA标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——EDTA标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——氧化锆(钪)的平均摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($\text{HfO}_2=2\%$ 时, $M=124.97$ g/mol);

m ——分取试料质量的数值,单位为克(g)。

11 二氧化钛的测定

11.1 原理

试样用硼酸碳酸钠混和熔剂熔融,稀盐酸浸取,用二安替比林甲烷显色,于波长390 nm处测定其吸光度。

11.2 试剂

11.2.1 盐酸(1+1)。

11.2.2 二安替比林甲烷溶液(40 g/L):称取二安替比林甲烷40 g溶于100 mL盐酸(11.2.2)中,用水稀释至1 000 mL,摇匀,备用。

11.2.3 抗坏血酸溶液(10 g/L):现用现配。

11.2.4 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 0.1 mg/mL);

准确称取0.1000 g在950°C灼烧1h并冷至室温的二氧化钛(99.99%),置于铂坩埚中,加2g~3g焦硫酸钾,先在电炉上加热脱水,然后于800°C熔融至透明。冷却后,用20mL硫酸(1+1)浸取熔块,置于盛有80 mL硫酸(1+1)的300 mL的烧杯中,加热溶解,冷却,移入1000 mL容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

11.3 测定

移取25.00 mL试液(8.2.3.2)置于50 mL容量瓶中,加10mL抗坏血酸溶液(11.2.3),加10 mL二安替比林甲烷溶液(11.2.2),用水稀释至刻度,摇匀,放置1h。以空白试液作参比,用1 cm吸收皿,于波长390 nm处测定吸光度。

11.4 工作曲线的绘制

移取0、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL二氧化钛标准溶液(11.2.4),分别置于一组50 mL容量瓶中,加5 mL盐酸(11.2.1),放置5 min。加10 mL抗坏血酸溶液(11.2.3),加10 mL二安替比林甲烷溶液(11.2.2),用水稀释至刻度,摇匀,

放置1 h, 以空白试液作参比, 用1cm吸收皿, 于波长390nm处测定吸光度, 绘制工作曲线。

11.5 分析结果的计算

二氧化钛量用质量分数 $\omega(\text{TiO}_2)$ 计, 数值以%表示, 按式(19)计算:

$$\omega(\text{TiO}_2) = \frac{c/1000}{m} \times 100 \dots \dots \dots (19)$$

式中:

c——在工作曲线上查得的二氧化钛量的数值, 单位为毫克(mg);

m——分取试料质量的数值, 单位为克(g)。

12 氧化铁的测定

12.1 原理

试样用硼酸碳酸钠混和熔剂熔融, 稀盐酸浸取, 在pH值为(2~9)时, 用邻菲罗啉显色, 于波长510 nm处测定吸光度。

12.2 试剂

12.2.1 盐酸(1+1)。

12.2.2 显色溶液: 邻菲罗啉溶液(10g/L)、乙酸铵溶液(200 g/L)、盐酸羟胺溶液(100 g/L)分别配制, 使用时按照体积比1 : 1 : 2混合。

12.2.3 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 0.5 mg/mL):

称取0.5000g在600℃烧30 min并冷至室温的氧化铁(99.99%)于300 mL烧杯中, 加少量水润湿后, 再加30 mL盐酸(12.2.1)和5 mL硝酸(ρ 1.40 g/mL), 加热溶解, 冷却, 移入1000 mL容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀。

12.2.4 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 0.1 mg/mL):

移取200.00 mL氧化铁标准溶液(12.2.3)于1000mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

12.3 测定

移取25.00 mL试液(8.2.3.2)于50 mL容量瓶中, 加10 mL显色剂(12.2.2), 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置1 h. 以空白试液作参比, 用1 cm吸收皿于波长510 nm处测定吸光度。

12.4 工作曲线的绘制

移取0、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL氧化铁标准溶液(12.2.4). 分别置于一组50mL容量瓶中, 加入10 mL显色剂(12.2.2), 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置1 h. 以空白试液作参比, 用1cm吸收皿于波长510nm处测定吸光度, 绘制工作曲线。

12.5 分析结果的计算

氧化铁量用质量分数 $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 计, 数值以%表示, 按式(20)计算:

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{c/1000}{m} \times 100 \dots \dots \dots (20)$$

式中:

c ——在工作曲线上查得的氧化铁量的数值,单位为毫克(mg);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

13 一氧化锰的测定

13.1 原理

试样用氢氟酸-高氯酸分解后,制成盐酸溶液。硅的干扰借氢氟酸分解试样挥散消除。钛的干扰加入锶盐消除影响。于原子吸收光谱仪波长 279.5 nm 处测量一氧化锰的吸光度。

13.2 试剂

13.2.1 锶溶液(含Sr 50 mg/mL):称取 152 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)于250 mL 烧杯中,用水溶解,移入1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

13.2.2 氢氟酸($\rho = 1.13 \text{ g/mL}$):优级纯。

13.2.3 高氯酸($\rho = 1.67 \text{ g/mL}$):优级纯。

13.2.4 盐酸(1+1):用优级纯盐酸配制。

13.2.5 一氧化锰标准溶液(含MnO 1 mg/mL):称取 0.387 2 g 金属锰(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(14.2.4),待其溶解后移入500 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。

13.2.6 一氧化锰标准溶液(含MnO 0.1 mg/mL):用吸量管(3.9)移取 50 mL 一氧化锰标准溶液(13.2.5),于 500 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。

13.2.7 一氧化锰标准溶液(含MnO 25 $\mu\text{g/mL}$):用吸量管(3.9)移取 50 mL 一氧化锰标准溶液(14.2.5),置于 200 mL 容量瓶(3.11)中,用水稀释至刻度,摇匀。

注:金属宜预先用硫酸(5+95)处理,溶解表面氧化物,用水洗净,再用无水乙醇洗3~4次,自然干燥后使用。

13.3 试料量

称取约 0.1 g~0.5 g 试料,精确至 0.1 mg。

13.4 测定

13.4.1 将试料置于铅皿(3.3)中,用少量水湿润,加入 10 mL 氢氟酸(14.2.2)、2 mL 高氯酸(14.2.3),加热分解至冒尽高氯酸白烟,取下,稍冷,用水冲洗铅皿壁,加入 2 mL 高氯酸(14.2.3),继续加热至冒尽高氯酸白烟,取下,冷却。

13.4.2 加入 2 mL 盐酸(14.2.4)、10 mL 水,低温加热至盐类溶解,取下,冷却。移入 50 mL 容量瓶(3.11)中,加 3 mL 锶溶液(4.2.1)用水稀释至刻度,摇匀($w(\text{MnO}) \geq 0.1\%$ 时分取部分溶液稀释后再测量)。

13.4.3 用空气-乙炔火焰,以水调零,于火焰原子吸收光谱仪波长 279.5 nm 处,测量其吸光度。从标准曲线(14.5)或回归方程求出试液中一氧化锰浓度和空白值,按 14.7.1 计算分析结果。

13.5 标准曲线法标准曲线的绘制

用滴定管(3.10)移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 一氧化锰标准溶液(14.2.6), 置于一组 50 mL 容量瓶(3.11)中, 加入 2 mL 盐酸、3 mL 锶溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。用空气-乙炔火焰, 以水调零, 于火焰原子吸收光谱仪波长 279.5 nm 处测量其吸光度。以一氧化锰浓度为横坐标, 吸光度(减去零浓度溶液的吸光度)为纵坐标, 绘制标准曲线或利用仪器程序建立回归方程。

13.6 分析结果的计算

一氧化锰用质量分数 $w(\text{MnO})$ 计, 数值以%表示, 按式计算:

$$w(\text{MnO}) = \frac{(C_1 - C_0) \times V_2 \times 10^{-6}}{m \times \frac{V_1}{V}} \times 100\%$$

式中:

C_1 ——由标准曲线或回归方程求得待测试液中一氧化锰浓度的数值, 单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

C_0 ——由标准曲线或回归方程求得空白试液中一氧化锰浓度的数值, 单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_2 ——待测试液体积的数值, 单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值, 单位为克(g);

V_1 ——分取试样溶液体积的数值, 单位为毫升(mL);

V ——试样溶液总体积的数值, 单位为毫升(mL)。

14 五氧化二磷的测定

14.1 原理

试样用盐酸-氢氟酸挥散除硅后, 以高氯酸赶氟, 再用焦硫酸钾熔融分解不溶物, 盐酸浸取。加抗坏血酸、盐酸羟胺及铋盐混合溶液, 再加钼酸铵与酒石酸钾钠混合溶液显色, 于分光光度计波长740nm处测量其吸光度。

14.2 试剂

14.2.1 焦硫酸钾

14.2.2 抗坏血酸-盐酸羟胺-硝酸铋混合溶液: 称取2g硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 溶于20mL盐酸(1+1)中。另称取25g抗坏血酸和25g盐酸羟胺溶于480mL盐酸(1+47)中。将上述两种溶液合并, 混匀。

14.2.3 钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液: 称取10g钼酸铵、25g酒石酸钾钠溶于500mL水中, 混匀。

14.2.4 氢氟酸($\rho = 1.13 \text{ g/mL}$)。

14.2.5 高氯酸($\rho = 1.67 \text{ g/mL}$)。

14.2.6 盐酸($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$)。

14.2.7 盐酸(1+9)。

14.2.8 盐酸(4+96)。

14.2.9 五氧化二磷标准溶液 (含P2O5 0.1 mg/mL): 称取 0.191 8 g 预先在 105°C~110°C 烘 2 h 的磷酸二氢钾 (基准试剂) 置于烧杯中, 加水溶解, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

14.2.10 五氧化二磷标准溶液 (含P2O5 10μg/mL): 用吸量管(3.9) 移取 100 mL 五氧化二磷标准溶液 (14.2.9) 置于 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

14.3 试料量

称取 0.1 g~0.5 g 试料, 精确至 0.1 mg。

14.4 测定

14.4.1 将试料置于铂坩埚中, 用少量水润湿, 加 10 mL 盐酸、5 mL 氢氟酸、1 mL 高氯酸于低温电炉上加热至冒尽白烟, 取下, 再加 5 mL 盐酸、5 mL 氢氟酸, 继续加热至冒尽白烟并蒸干, 取下。将坩埚置于 700°C 高温炉中灼烧 5 min, 取出冷却。加 2 g 焦硫酸钾, 置于高温炉中, 在约 700°C 熔融 15 min~20 min, 取出, 冷却。

14.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁, 放入盛有煮沸的含 10 mL 盐酸和 50 mL 水的 250 mL 烧杯中, 加热浸出熔融物至溶液清亮, 用水洗出坩埚及盖, 冷却至室温, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

14.4.3 当 $w(P2O5) \geq 0.5\%$ 时, 应分取部分溶液进行稀释。

14.4.4 用吸量管移取 5 mL~20 mL 试液, 置于 50 mL 容量瓶中, 加 5 mL 抗坏血酸-盐酸羟胺-硝酸铋混合溶液, 5 mL 钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置 20 min~30 min。

14.4.5 用 30 mm 吸收皿, 于分光光度计波长 740 nm 或 700 nm 处, 以相应的空白试验溶液为参比测量其吸光度。

14.5 标准曲线的绘制

用滴定管移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 五氧化二磷标准溶液 (15.2.10), 分别置于一组 50 mL 容量瓶中, 加 5 mL 盐酸。以下按(14.4.4) 进行, 用 30 mm 吸收皿, 于分光光度计波长 740 nm 或 700 nm 处, 以试剂空白为参比测量其吸光度, 绘制标准曲线或利用仪器程序建立回归方程。

14.6 分析结果的计算

五氧化二磷用质量分数 $w(P_2O_5)$ 计, 数值以 % 表示, 按下式计算:

$$w(P2O5) = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times V_1 / V} \times 100\%$$

式中:

m_1 ——由标准曲线或回归方程求得分取试样溶液中五氧化二磷量的数值, 单位为微克 (μ g);

m ——试料质量的数值, 单位为克 (g);

V_1 ——分取试样溶液体积的数值, 单位为毫升 (mL);

V——试样溶液总体积的数值，单位为毫升(mL)。

15 氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁和氧化铁的测定

氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁和氧化铁可采用以下2种方法测定：

- a) 偏硼酸锂熔融-火焰原子吸收光谱法；
- b) 氢氟酸-高氯酸分解-火焰原子吸收光谱法。

15.1 偏硼酸锂熔融-火焰原子吸收光谱法

15.1.1 原理

试样用偏硼酸锂熔融，稀盐酸浸取，于原子吸收光谱仪波长766.5 nm、589.0 nm、422.7 nm、285.2 nm、248.3 nm处分别测定氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁、氧化铁的吸光度。

15.1.2 试剂

15.1.2.1 偏硼酸锂(LiBO_2):由 $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 于625°C以上脱水制得。

15.1.2.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL):优级纯。

15.1.2.3 硝酸(ρ 1.40 g/mL):优级纯。

15.1.2.4 盐酸(1+1):用优级纯试剂配制。

15.1.2.5 盐酸(4+96):用优级纯试剂配制。

15.1.2.6 氯化锶溶液(200 g/L):称取200 g氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于1 000 mL的水中，贮于塑料。

15.1.2.7 氧化锆溶液(5 mg/mL):称取6.54 g氯氧化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)溶于500 mL水中。

15.1.2.8 氧化铝溶液:称取2.65g金属铝片(99.99%)，用40mL王水($\text{HCl} + \text{HNO}_3 = 3 + 1$)加热溶解后，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀。

15.1.2.9 氧化钾标准溶液(含 K_2O 1 mg/mL)；

称取1.5830g在400°C~450°C烧1.5 h并冷至室温的氯化钾(99.99%)于300 mL烧杯中，用水溶解，移入1000 mL容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀，贮于塑料瓶中。

15.1.2.10 氧化钠标准溶液(含 Na_2O 1 mg/mL)；

称取1.8859g在400°C~450°C烘1.5 h并冷至室温的氧化钠(99.99%)于300 mL烧杯中，用水溶解，移入1 000 mL容量瓶，用水稀释至刻度，据匀，贮于塑料瓶中。

15.1.2.11 氧化钙标准溶液(含 CaO 1 mg/mL)；

称取1.7848g在105°C~110°C烘2h并冷至室温的碳酸钙(99.99%)于300mL烧杯中，加少量水润湿后，盖上表面皿，滴加盐酸(13.1.2.4)，使其溶解后再过量少许，加热煮沸除去二氧化碳。冷却，移入1000mL容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

15.1.2.12 氧化镁标准溶液(含 MgO 1 mg/mL)；

称取1.00g在950°C~1 000°C灼烧2 h并冷至室温的氧化镁(99.99%)于300 mL烧杯中，加

入少量水，盖上表面皿逐滴加入20 mL盐酸(13.1.2.4)，加热溶解，移入1000 mL容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

15.1.2.13 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 1 mg/mL)：

称取1.0000g在600°C烘30 min并冷至室温的氧化铁(99.99%)于300 mL烧杯中，加少量水润湿后，再加30 mL盐酸(13.1.2.4)和5 mL硝酸(13.1.2.3)，加热溶解，冷却，移入1000 mL容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

15.1.2.14 混合标准溶液(含混合氧化物各50 mg/mL)；

分别移取50.00 mL氧化钾标准溶液(13.1.2.9)、氧化钠标准溶液(13.1.2.10)、氧化钙标准溶液(13.1.2.11)、氧化镁标准溶液(13.1.2.12)、氧化铁标准溶液(13.1.2.13)置于1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

15.1.2.15 混合标准溶液系列：

移取0、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、40.00 mL、60.00 mL、80.00 mL、100.00 mL、150.00 mL、200.00 mL混合标准溶液，置于一组500 mL容量瓶中，分别加入7 g偏硼酸锂、40 mL盐酸、50 mL氧化锶溶液、100 mL氧化铝溶液、80 mL氧化铅溶液，稀释至刻度，摇匀，贮存于塑料瓶中备用。该混合标准溶液系列含等量混合氧化物的浓度为0、0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、6.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、8.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、15.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

15.1.3 试料量

称取0.1 g试料，精确到0.1 mg。

15.1.4 测定

15.1.4.1 将试料置于铺有0.5 g偏硼酸锂(13.1.2.1)的铂坩埚中，用铂丝或细玻棒搅拌均匀，再覆盖0.2 g偏硼酸锂(13.1.2.1)，压实。于950°C~1050°C熔融至透明，再继续熔融5 min~10 min，使试样完全分解。取出，旋转坩埚使熔融物均匀附着于坩埚内壁。

15.1.4.2 将坩埚及盖放入盛有约70 mL盐酸(13.1.2.5)的100 mL烧杯中，坩埚内放入包有聚四氟乙烯外壳的搅拌子，在电磁搅拌器上边加热边搅拌，待熔块全部溶解后，取下冷却，将坩埚和盖及搅拌子用盐酸洗出溶液转移到100 mL容量瓶中，加入5 mL氯化锶，再用盐酸稀释至刻度，摇匀，待测。

15.1.4.3 根据使用的仪器型号，选择适当的工作参数(如空心阴极灯电流值，狭缝宽度、燃烧器高度，火焰状态，标尺扩展倍数等)，采用空气-乙炔火焰，比较测定试液(13.1.4.2)和混合标准溶液系列(13.1.2.15)空白溶液中各待测元素的吸光度。测定波长见表3。

表3

元素	K	Na	Ca	Mg	Fe
测定波长/nm	766.5	589.0	422.7	285.2	248.3

15.1.5 分析结果的计算

按直接比较法或紧密内差法计算试样中待测元素氧化物的量,用质量分数 $\omega(M)$ 计.数值以%表示,直接比较法按式(21)计算(应分别扣除标准溶液和试液的空白值):

$$\omega(M) = \frac{c \times E_M \times 10^{-6}}{m \times E} \dots \dots \dots (21)$$

式中:

c ——标准溶液中待测元素氧化物M的浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

E ——标准溶液中待测元素氧化物M的吸光度的数值;

E_M ——试液中待测元素氧化物M的吸光度的数值;

m ——试料的质量的数值,单位为克(g).

15.2 氢氟酸-高氯酸分解-火焰原子吸收光谱法

15.2.1 原理

试料以氢氟酸-高氯酸分解,盐酸浸取.于原子吸收光谱仪波长766.5 nm、589.0 nm、422.7 nm、285.2nm、248.3nm处分别测定氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁、氧化铁的吸光度.

15.2.2 试剂

15.2.2.1 高氯酸(70%~72%):优级纯。

15.2.2.2 氢氟酸(40%):优级纯。

15.2.2.3 盐酸($\rho=1.19 \text{ g/mL}$):优级纯。

15.2.3 试料量

称取0.1 g试料,精确到0.1 mg.

15.2.4 测定

15.2.4.1 将试料置于铂皿中,加水润湿后,加入0.5 mL高氯酸(13.2.2.1),使试料尽量分散.加10 mL~15 mL氢氟酸(13.2.2.2),在低温电炉上加热分解.保持不沸状态蒸发至冒高氯酸烟,冷却.加5 mL氢氟酸(13.2.2.2),加热蒸发至干,冷却.加4 mL盐酸(13.2.2.3),温热浸取3 min~4 min,加20 mL水,继续加热浸取15 min~20 min.冷却,连同不溶物一并转移到100 mL容量瓶中.加5 mL氯化锶溶液(13.1.2.6),用水稀释至刻度,摇匀.静置4h以上,取上层清液用于测定.也可采用离心沉降或过滤,将滤液转入容量瓶中。

15.2.4.2 根据使用的仪器型号,选择适当的工作参数,采用空气-乙炔火焰和表3规定的波长,比较测定试液(13.2.4.1)和混合标准系列溶液(13.1.2.15)中各待测元素的吸光度。

15.2.5 分析结果的计算

按直接比较法或紧密内差法计算试样中待测元素氧化物的量,用质量分数 $w(M)$ 计,数值以%表示.直接比较法按式(21)计算(应分别扣除标准溶液和试液的空白值)。

16 氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、一氧化锰、五氧化二磷、三氧化二铬的测定[电感耦合等离子体发射光谱法 $w(M_xO_y) \leq 15\%$]

16.1 原理

试样用硫酸-氢氟酸挥发除硅后，残渣用混合熔剂熔融，盐酸浸取，制备成溶液，雾化后引入电感耦合等离子体发射光谱仪炬室内，测定其中各元素分析谱线处的强度值，根据建立的标准曲线，计算出试样溶液中各元素的浓度，从而计算得到试样中各元素的质量分数。

16.2 试剂

16.2.1 混合熔剂：优级纯，按质量比将 2 份无水碳酸钠与 1 份硼酸研细，混匀。

16.2.2 硫酸，优级纯，1+1。

16.2.3 氢氟酸($\rho = 1.13 \text{ g/mL}$)，优级纯。

16.2.4 盐酸，优级纯，1+1。

16.2.5 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 1.0 mg/mL)：称 0.5292g 金属铝(99.99%)于聚四氟乙烯烧杯中，加 50mL 氢氧化钠溶液(200g/L)低温加热溶解，冷却。加盐酸(1+1)中和至呈酸性后再过量 20mL，加热至溶液清亮，冷却。将溶液移入 1000mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

注：金属铝需用(1+4) HCl 溶解氧化层(也可以用细砂纸打磨)，然后用水、乙醇清洗，晾干后使用。

16.2.6 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 1.0mg/mL)：同 13.1.2.13

16.2.7 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 1.0mg/mL)：称取 0.2000g 二氧化钛(99.99%)，加 5 克硫酸铵，加 10mL 硫酸，加热溶解，冷却，移入 200mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

16.2.8 氧化钙标准溶液(含 CaO 1.0mg/mL)：同 13.1.2.11

16.2.9 氧化镁标准溶液(含 MgO 1.0mg/mL)：同 13.1.2.12

16.2.10 氧化钾标准溶液(含 K_2O 1.0mg/mL)：同 13.1.2.9

16.2.11 氧化钠标准溶液(含 Na_2O 1.0mg/mL)：同 13.1.2.10

16.2.12 一氧化锰标准溶液(含 MnO 1.0mg/mL)：称取 0.3872g 金属锰(99.99%)，置于 250mL 烧杯中，加入 10mL 盐酸中，待其溶解后移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

16.2.13 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 1.0mg/mL)：称取量为 1.9180g，配制步骤同。

16.2.14 三氧化二铬标准溶液(含 Cr_2O_3 1.0mg/mL)：称取 2.8289g 于 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 2h 的重铬酸钾(基准试剂)，置于 100mL 烧杯中，加水溶解后，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

16.2.14混合标准溶液：分别准确移取标准溶液（16.2.5~16.2.13）各50mL，放入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。氧化钾、氧化钠单独配制。此溶液含氧化物元素0.1mg/mL。

16.2.15 试剂空白：称取混合熔剂30g至烧杯，加20mL盐酸（1+1）溶解后移入200mL容量瓶中，稀释至刻度摇匀。绘制标准曲线加入量20mL。

16.3 试料量

称取0.20g试样，精确至0.1mg。

16.4分析试液的制备

16.4.1将试料置于铂坩埚中，用少量水润湿，加1mL硫酸（16.2.2），10 mL氢氟酸（16.2.3），于低温电炉上加热至冒尽白烟，将坩埚置于700℃高温炉中，逐渐升温至1000℃灼烧5min，取出冷却。加3g~4g混合熔剂（16.2.1），盖上坩埚盖并稍留缝隙，置于1000℃~1050℃高温炉中使其完全熔融，取出，冷却。

16.4.2用滤纸擦净坩埚外壁，放入盛有煮沸的含25mL盐酸（16.2.4）和50mL水的250mL烧杯中，加热浸出熔融物至溶液清亮，用水洗出坩埚及盖，冷却至室温，移入200mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

16.4.3氧化钾、氧化钠分析溶液的制备：用13.1.4.2、13.2.4.2步骤中得到的待测溶液。

16.5标准曲线的绘制

16.5.1 标准溶液系列

移取适量待测元素标准溶液，置于一组200 mL容量瓶，其酸度与试样溶液一致，以水稀释至刻度混匀，转移至塑料瓶中存贮。以不加标准溶液的试液作为空白溶液，待测元素含量应在所做标准曲线范围内，系列标准溶液的数量不少于3个。氧化钾、氧化钠单独建立标准曲线。

16.5.2 标准曲线

把标准溶液系列依次雾化后引入电感耦合等离子体发射光谱仪炬室内，根据标准溶液系列中各元素分析谱线处的强度值和相应的浓度绘制标准曲线。线性相关系数应大于0.999。

16.6 测定

绘制标准曲线后，分别测定空白溶液和分析试液中各被测元素的强度值，根据标准曲线测定各被测元素的浓度，然后计算出试样中相应元素的含量。

16.7 结果计算

氧化物量用质量 $w(M_xO_y)$ 计，数值以%表示，按下式计算，

$$w(M_xO_y) = \frac{(C_n - C_o)V}{m \times 10^6} \times 100\%$$

式中,

c_n ——标准曲线上查得被测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

c_0 ——标准曲线上查得空白溶液中被测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——测定试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料质量,单位为克(g)。

17 X射线荧光光谱分析(熔铸玻璃片法)

17.1 适用范围

此方法适用于二氧化硅、三氧化二铁、氧化钾、氧化钠、三氧化二铬、氧化钙、氧化镁、氧化锰、五氧化二磷、三氧化二铬含量的测定。

此方法的测量范围应在校准曲线覆盖范围内。

17.2 原理

将试样熔铸成玻璃样片,用X射线荧光光谱仪进行测量,根据标准样片各元素强度与其氧化物成分含量之间的校准曲线计算出试样中各元素对应氧化物成分的含量。

17.3 试剂

17.3.1 熔剂

17.3.1.1 熔剂制备

熔剂为 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 LiB_2O_4 按质量比2:1均匀混合而成。

17.3.1.2 熔剂灼减校正

每次配制的熔剂取2份,各1g,在 1050°C 下灼烧14min,按式(1)分别计算灼减,取灼减量较大者L校正熔剂用量。

按下式计算校正因子F:

$$F = \frac{100}{100 - L}$$

称取未灼烧熔剂量为应称取已灼烧熔剂量乘以F。如果测定的灼烧减量不大于0.5%,也可不校正。

17.3.2 脱模剂

溴化铵或溴化锂溶液:20%。

17.4 仪器

17.4.1 X射线荧光光谱仪

波长色散型X射线荧光光谱仪,装配有能准确测量Si、Fe、K、Na、Cr、Ca、Mg等元素的激发光源、分光晶体、计数器等。

17.4.2 熔样皿

熔样皿用非浸润的铂合金（可用Pt/Au95%/5%）制成。如带盖子，盖子应用铂合金（不限于非浸润合金）制成。

17.4.3 铸型模

用非浸润的铂合金（可用Pt/Au95%/5%）制成。底部尺寸应满足所使用X射线荧光光谱仪样品盒对样品的尺寸要求。铸型模和熔样皿可以合二为一。

17.4.4 熔样炉

能加热到1050℃~1100℃，控温允许误差不大于15℃的电阻炉或高频感应炉。

17.4.5 自动熔样机

用于玻璃片的自动制备，样品台应能自动摇摆、旋转，温度应能控制到1050℃~1100℃，控温允许误差不大于15℃。

17.5 分析步骤

17.5.1 熔铸玻璃片

17.5.1.1 要求

样品应被熔剂全部溶解，熔铸的玻璃样片无结晶现象、表面光滑平整、流动性好、易脱模。

17.5.1.2 混合

按照熔剂和试样稀释比为10:1，称取熔剂（11.3.1）6.0000 g（若需进行灼减校正，应按11.3.1.2称取未灼烧熔剂量）和经过灼减（或灼增）的试样0.6000 g，转入熔样皿（11.4.2）内混合均匀，加入2滴~4滴的脱模剂（11.3.2）。

17.5.1.3 熔融

将装有混合试料的熔样皿（11.5.1.2）放入已升温至1050℃的熔样炉（11.4.4）中，熔融14min，熔融过程中每隔2min，应转动或摇动熔样皿使粘在壁上的小熔珠和样品进入熔融体内，将气泡赶尽，并使熔融物均匀。若使用自动熔样机（11.4.5）熔融样品，程序应设置为静止熔融3min，样品台摆动熔融大于5min，样品台摆动、旋转熔融大于5min，以保证赶尽气泡、熔融物均匀。

17.5.1.4 浇铸

将熔样皿中熔融试样（11.5.1.3）倾入已加热至800℃的铸型模（11.4.3）中。将铸型模移离火焰，冷却，然后将已成型的玻璃样片与铸型模剥离。试样在熔样皿中熔融后直接成型的应在冷却前摇动熔样皿，赶走气泡。

17.5.1.5 样片保存

取出样片，在非测量面粘上标签，放于干燥器内保存，防止吸潮和污染。测量时应

拿样片的边缘，以避免X射线测量面的沾污。

17.5.2 校正

17.5.2.1 背景校正

对于常量元素可选择测量一个或两个背景。若能通过其他手段保证检测结果满足本文件允许误差要求，可不测量背景。

17.5.2.2 仪器漂移校正

通过测量监控样品校正仪器漂移。若能通过其他手段保证检测结果满足本文件允许误差要求，可不进行仪器漂移校正。

17.5.2.3 校准曲线的绘制

选择标准样品（或内控标准样品）作为校准样品绘制校准曲线，每个元素都应有一个具有足够的其氧化物成分含量范围又有一定梯度的标准系列。如上述标样不能满足时，应加配适当人工配制标准样品进行补充。

标准样品玻璃样片制备过程按11.5.1进行，其X射线强度的测定按11.5.3进行。

绘制校准曲线，得到各元素X射线强度与其对应氧化物成分浓度的二次方程或一次方程，二次方程式可通过最小二乘法计算。求出校准曲线常数 a 、 b 、 c ，得到校准曲线公式，必要时应对有谱线重叠干扰的元素进行元素间干扰效应校正，可采用理论 α 系数、基本参数法等方法进行校正，并保存在计算机的定量分析软件中。现在很多设备均内置定量分析软件，自动拟合校准曲线、自动进行干扰效应校正。

$$w(i) = aI^2(i) + bI(i) + c$$

式中：

$W(i)$ ——标准样品（或内控标准样品）中元素 i 对应氧化物成分的质量分数，%；

$I(i)$ ——元素的X射线强度的数值，单位为kcp；

a 、 b 、 c ——校准曲线常数。

17.5.3 测定

17.5.3.1 设备准备

将X射线荧光光谱仪（11.4.1）预热使其稳定。调节至确定的管电压和管电流。根据X射线荧光光谱仪的型号选定工作参数。

17.5.3.2 测量监控样品

设置监控样品名，测量监控样品中分析元素的X射线强度。监控样品中分析元素的参考强度应与标准样品在同一次开机中测量，以保证漂移校准的有效性。

17.5.3.3 测量样品

启动定量分析程序，输入样品名，测量样品中分析元素的X射线强度，从校准曲线上找出对应的分析元素的氧化物成分的质量分数 $w_A(i)$ [或 $w_B(i)$]。必要时应在测量未

知样品前，测量标准样品，确认其检测结果误差满足标准要求。

17.6 分析结果的计算

各元素对应氧化物的质量分数 $w(i)$ ，数值以%表示，按式和式计算：

$$w(i) = wA(i) \times \frac{100 - W(A)}{100}$$

$$w(i) = wB(i) \times \frac{100 - W(B)}{100}$$

式中：

$w_A(i)$ [或 $w_B(i)$] ——灼减（或灼增）试样中元素对应氧化物成分的质量分数，%；

$w(A)$ ——按式（1）计算的试样灼减的质量分数，%；

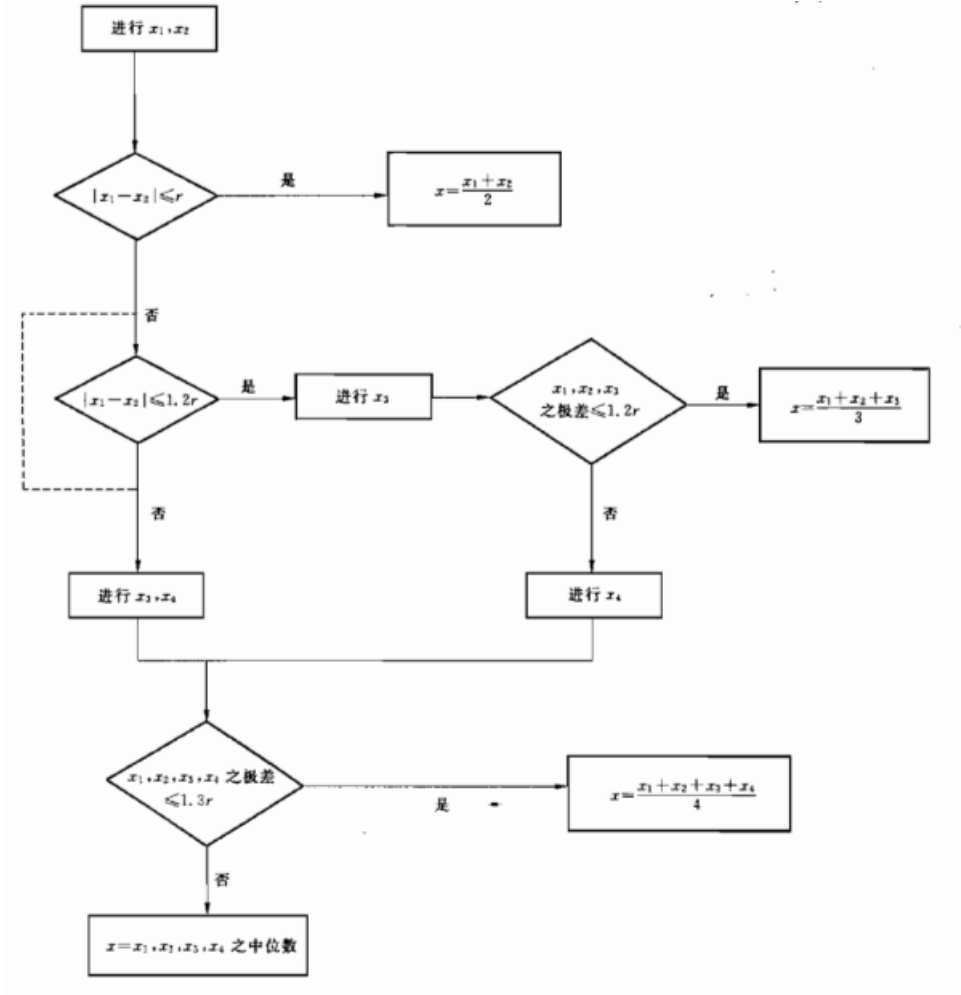
$w(B)$ ——按式（2）计算的试样灼增的质量分数，%。

计算结果精确到0.01。

附录A

(规范性附录)

验收分析值程序

 x_1 ——分析值: r ——允许差。