

ICS 91.100.10
Q 11



中华人民共和国国家标准

GB/T 176—1996
eqv ISO 680:1990

水泥化学分析方法

Method for chemical analysis of cement

1996-05-15 发布

1996-12-01 实施

国家技术监督局 发布

目 次

前言.....	(III)
1 范围	(1)
2 引用标准	(1)
3 试验的基本要求	(1)
4 试剂和材料	(2)
5 仪器与设备	(12)
6 水泥试样的制备	(12)
7 烧失量的测定(基准法)	(12)
8 不溶物的测定(基准法)	(13)
9 二氧化硅的测定(基准法)	(14)
10 三氧化二铁的测定(基准法).....	(15)
11 三氧化二铝的测定(基准法).....	(15)
12 氧化钙的测定(基准法).....	(16)
13 氧化镁的测定(基准法).....	(16)
14 硫酸盐-三氧化硫的测定(基准法)	(17)
15 二氧化钛的测定(基准法).....	(18)
16 一氧化锰的测定(基准法).....	(18)
17 氧化钾和氧化钠的测定(基准法).....	(19)
18 硫化物的测定(基准法).....	(20)
19 二氧化硅的测定(代用法).....	(20)
20 三氧化二铝的测定(代用法).....	(21)
21 氧化钙的测定(代用法).....	(22)
22 氧化镁的测定(代用法).....	(22)
23 三氧化二铁的测定(代用法).....	(24)
24 一氧化锰的测定(代用法).....	(24)
25 氧化钾和氧化钠的测定(代用法).....	(25)
26 硫酸盐-三氧化硫的测定(代用法)	(25)
27 氟的测定(代用法).....	(27)
28 游离氧化钙的测定(代用法).....	(28)

中华人民共和国国家标准
水泥化学分析方法

GB/T 176—1996
equiv ISO 680:1990
代替 GB 176—87

Method for chemical analysis of cement

1 范围

本标准规定了水泥化学分析方法的基准法和在一定条件下被认为能给出同等结果的代用法。在有争议时,以基准法为准。本标准适用于硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥、复合硅酸盐水泥以及制备上述水泥的熟料和适合本标准方法的其他水泥。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。在标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 12573—90 水泥取样方法

3 试验的基本要求

3.1 试验次数与要求

每项测定的试验次数规定为两次。用两次试验平均值表示测定结果。

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

3.2 质量、体积、体积比、滴定度和结果的表示

用“克”表示质量,精确至 0.0001 g。滴定管体积用“毫升”表示,精确至 0.05 mL。滴定度单位用毫克/毫升(mg/mL)表示;溶液的体积比以三次测定平均值表示,滴定度和体积比经修约后保留有效数字四位。各项分析结果均以百分数计,表示至小数二位。

3.3 允许差

本标准所列允许差均为绝对偏差,用百分数表示。

同一试验室的允许差是指:同一分析试验室同一分析人员(或两个分析人员),采用本标准方法分析同一试样时,两次分析结果应符合允许差规定。如超出允许范围,应在短时间内进行第三次测定(或第三者的测定),测定结果与前两次或任一次分析结果之差值符合允许差规定时,则取其平均值,否则,应查找原因,重新按上述规定进行分析。

不同试验室的允许差是指:两个试验室采用本标准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符合允许差规定。如有争议应商定另一单位按本标准进行仲裁分析。以仲裁单位报出的结果为准,与原分析结果比较,若两个分析结果之差值符合允许差规定,则认为原分析结果无误。

3.4 灼烧

将滤纸和沉淀放入预先已灼烧并恒量的坩埚中,烘干。在氧化性气氛中慢慢灰化,不使有火焰产生,灰化至无黑色炭颗粒后,放入马弗炉中,在规定的温度下灼烧。在干燥器中冷却至室温,称量。

3.5 恒量

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

3.6 检查 Cl^- 离子(硝酸银检验)

按规定洗涤沉淀数次后,用数滴水淋洗漏斗的下端,用数毫升水洗涤滤纸和沉淀,将滤液收集在试管中,加几滴硝酸银溶液(见 4.14),观察试管中溶液是否浑浊。如果浑浊,继续洗涤并定期检查,直至用硝酸银检验不再浑浊为止。

4 试剂和材料

分析过程中,只应使用蒸馏水或同等纯度的水;所用试剂应为分析纯或优级纯试剂。用于标定与配制标准溶液的试剂,除另有说明外应为基准试剂。

除另有说明外,%表示“%(m/m)”。本标准使用的市售浓液体试剂具有下列密度(ρ)(20℃,单位 g/cm^3)或%(m/m):

— 盐酸(HCl)	1.18~1.19 g/cm^3 或 36%
— 氢氟酸(HF)	1.13 g/cm^3 或 40%
— 硝酸(HNO_3)	1.39~1.41 g/cm^3 或 65%
— 硫酸(H_2SO_4)	1.84 g/cm^3 或 95%~98%
— 高氯酸(HClO_4)	1.60 g/cm^3 或 70%~72%
— 冰醋酸(CH_3COOH)	1.049 g/cm^3 或 99.8%
— 磷酸(H_3PO_4)	1.68 g/cm^3 或 85%
— 过氧化氢(H_2O_2)	1.11 g/cm^3 或 30%
— 甲酸(HCOOH)	1.22 g/cm^3 或 88%
— 氨水($\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$)	0.90~0.91 g/cm^3 或 25%~28%

在化学分析中,所用酸或氨水,凡未注浓度者均指市售的浓酸或浓氨水。用体积比表示试剂稀释程度,例如:盐酸(1+2)表示:1 份体积的浓盐酸与 2 份体积的水相混合。

4.1 盐酸(1+1);(1+2);(1+9);(1+10);(1+11);(3+97)

4.2 硝酸(1+9)

4.3 硫酸(1+2);(1+4);(1+9);(5+95)

4.4 磷酸(1+1)

4.5 过氧化氢(1+1)

4.6 甲酸(1+1)

4.7 氨水(1+1);(1+2)

4.8 氢氧化钠(NaOH)

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

4.10 氢氧化钠溶液(15 g/L):将 15 g 氢氧化钠(NaOH)溶于水,加水稀释至 1 L。贮存于塑料瓶中。

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

4.12 氯化铵(NH_4Cl)

4.13 无水碳酸钠(Na_2CO_3):将无水碳酸钠用玛瑙研钵研细至粉末状保存。

4.14 硝酸银溶液(5 g/L):将 5 g 硝酸银(AgNO_3)溶于水,加 10 mL 硝酸(HNO_3),用水稀释至 1 L。

4.15 硝酸铵溶液(20 g/L):将 20 g 硝酸铵(NH_4NO_3)溶于水,加水稀释至 1 L。

4.16 钼酸铵溶液(50 g/L):将 5 g 钼酸铵[(NH_4) $_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]溶于水,加水稀释至 100 mL,过滤后贮存于塑料瓶中。此溶液可保存约一周。

- 4.17 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,过滤后使用。用时现配。
- 4.18 焦硫酸钾($K_2S_2O_7$):将市售焦硫酸钾在瓷蒸发皿中加热熔化,待气泡停止发生后,冷却、砸碎,贮存于磨口瓶中。
- 4.19 氯化钡溶液(100 g/L):将 100 g 二水氯化钡($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)溶于水中,加水稀释至 1 L。
- 4.20 氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 4H_2O$)
- 4.21 氯化亚锡-磷酸溶液:将 1 000 mL 磷酸放在烧杯中,在通风橱中于电热板上加热脱水,至溶液体积缩减至 850~950 mL 时,停止加热。待溶液温度降至 100 ℃以下时,加入 100 g 氯化亚锡(见 4.20),继续加热至溶液透明,并无大气泡冒出时为止(此溶液的使用期一般以不超过 2 周为宜)。
- 4.22 氨性硫酸锌溶液(100 g/L):将 100 g 硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)溶于水后加 700 mL 氨水,用水稀释至 1 L,静置 24 h,过滤后使用。
- 4.23 明胶溶液(5 g/L):将 0.5 g 明胶(动物胶)溶于 100 mL 70~80℃的水中。用时现配。
- 4.24 淀粉溶液(10 g/L):将 1 g 淀粉(水溶性)置于小烧杯中,加水调成糊状后,加入沸水稀释至 100 mL,再煮沸约 1 min,冷却后使用。
- 4.25 硼酸锂:将 74 g 碳酸锂(Li_2CO_3)和 124 g 硼酸(H_3BO_3)混匀,在 400℃灼烧数小时,研细,保存于塑料器皿中。
- 4.26 氯化锶溶液(锶 50 g/L):将 152.2 g 氯化锶($SrCl_2 \cdot 6H_2O$)溶解于水中,用水稀释至 1 L,必要时过滤。
- 4.27 氯化铯溶液(铯 50 g/L):将 63.4 g 光谱纯氯化铯($CsCl$)溶解于水中,用水稀释至 1 L。
- 4.28 二安替比林甲烷溶液(30 g/L 盐酸溶液):将 15 g 二安替比林甲烷($C_{23}H_{24}N_4O_2$)溶于 500 mL 盐酸(1+11)中,过滤后使用。
- 4.29 高碘酸钾(KIO_4)
- 4.30 碳酸钠-硼砂混合熔剂:将 2 份质量的无水碳酸钠(Na_2CO_3)与 1 份质量的无水硼砂($Na_2B_4O_7$)混匀研细。
- 4.31 碳酸铵溶液(100 g/L):将 10 g 碳酸铵 $[(NH_4)_2CO_3]$ 溶解于 100 mL 水中。用时现配。
- 4.32 EDTA-铜溶液:按 $[c(EDTA)=0.015 \text{ mol/L}]$ EDTA 标准滴定溶液(见 4.62)与 $[c(CuSO_4)=0.015 \text{ mol/L}]$ 硫酸铜标准滴定溶液(见 4.63)的体积比(见 4.63.2),准确配制成等浓度的混合溶液。
- 4.33 pH3 的缓冲溶液:将 3.2 g 无水乙酸钠(CH_3COONa)溶于水中,加 120 mL 冰乙酸(CH_3COOH),用水稀释至 1 L,摇匀。
- 4.34 pH4.3 的缓冲溶液:将 42.3 g 无水乙酸钠(CH_3COONa)溶于水中,加 80 mL 冰乙酸(CH_3COOH),用水稀释至 1 L,摇匀。
- 4.35 pH10 的缓冲溶液:将 67.5 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于水中,加 570 mL 氨水,加水稀释至 1 L。
- 4.36 三乙醇胺($N(CH_2CH_2OH)_3$):(1+1)
- 4.37 酒石酸钾钠溶液(100 g/L):将 100 g 酒石酸钾钠($C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$)溶于水中,稀释至 1 L。
- 4.38 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)
- 4.39 氯化钾(KCl):颗粒粗大时,应研细后使用。
- 4.40 氟化钾溶液(150 g/L):称取 150 g 氟化钾($KF \cdot 2H_2O$)于塑料杯中,加水溶解后,用水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。
- 4.41 氟化钾溶液(20 g/L):称取 20 g 氟化钾($KF \cdot 2H_2O$)溶于水中,稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。
- 4.42 氯化钾溶液(50 g/L):将 50 g 氯化钾(KCl)溶于水中,用水稀释至 1 L。
- 4.43 氯化钾-乙醇溶液(50 g/L):将 5 g 氯化钾(KCl)溶于 50 mL 水中,加入 50 mL 95%(V/V)乙醇(C_2H_5OH),混匀。
- 4.44 pH6.0 的总离子强度配位缓冲液:将 294.1 g 柠檬酸钠($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$)溶于水中,用盐酸(1+1)和氢氧化钠溶液(见 4.10)调整溶液 pH 至 6.0,然后加水稀释至 1 L。

4.45 无水乙醇(C_2H_5OH):含量不低于99.5%(V/V)。

4.46 乙二醇($1,2-(CH_2OH)_2$):含水量小于0.5%(V/V)。每升乙二醇中加入5 mL 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂溶液(见4.76)。

4.47 铬酸钡溶液(10 g/L):称取10 g 铬酸钡($BaCrO_4$)置于1 000 mL 烧杯中,加700 mL 水,边搅拌边缓慢加入50 mL 盐酸(1+1),加热溶解后取下。冷却后移入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

4.48 H型732苯乙烯强酸性阳离子交换树脂(1×12):将250 g 钠型732苯乙烯强酸性阳离子交换树脂(1×12)用250 mL 95%(V/V)乙醇浸泡过夜,然后倾出乙醇,再用水浸泡6~8 h。将树脂装入离子交换柱(直径约5 cm,长约70 cm)中,用1 500 mL 盐酸(1+3)以每分钟5 mL 的流速进行淋洗。然后再用蒸馏水逆洗交换柱中的树脂,直至流出液中无氯离子(见3.6)。将树脂倒出,用布氏漏斗以抽气泵抽滤,然后贮存于广口瓶中备用(树脂久放后,使用时应用水倾洗数次)。

用过的树脂应浸泡在稀酸中,当积至一定数量后,倾出其中夹带的不溶残渣,然后再用上述方法进行再生。

4.49 氢氧化钠无水乙醇溶液(0.4 g/L):将0.2 g 氢氧化钠(NaOH)溶于500 mL 无水乙醇(见4.45)中。

4.50 甘油无水乙醇溶液:将220 mL 甘油($C_3H_5(OH)_3$)放入500 mL 烧杯中,在有石棉网的电炉上加热,在不断搅拌下分批加入30 g 硝酸锶($Sr(NO_3)_2$),直至溶解。然后在160~170℃下加热2~3 h(甘油在加热后易变成微黄色,但对试验无影响),取下,冷却至60~70℃后将其倒入1 L 无水乙醇中。加0.05 g 酚酞指示剂溶液(见4.75),以氢氧化钠-无水乙醇溶液(见4.49)中和至微红色。

4.51 二氧化硅(SiO_2)标准溶液

4.51.1 标准溶液的配制

称取0.2 000 g 经1 000~1 100℃新灼烧过30 min 以上的二氧化硅(SiO_2),精确至0.000 1 g,置于铂坩埚中,加入2 g 无水碳酸钠(见4.13),搅拌均匀,在1 000~1 100℃高温下熔融15 min。冷却,用热水将熔块浸出于盛有热水的300 mL 塑料杯中,待全部溶解后冷却至室温,移入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,移入塑料瓶中保存。此标准溶液每毫升含有0.2 mg 二氧化硅。

吸取10.00 mL 上述标准溶液于100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,移入塑料瓶中保存。此标准溶液每毫升含有0.02 mg 二氧化硅。

4.51.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含有0.02 mg 二氧化硅的标准溶液0;2.00;4.00;5.00;6.00;8.00;10.00 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+11)、8 mL 95%(V/V)乙醇、6 mL 钼酸铵溶液(见4.16)。放置30 min 后,加入20 mL 盐酸(1+1)、5 mL 抗坏血酸溶液(见4.17),用水稀释至标线,摇匀。放置1 h 后,使用分光光度计,10 mm 比色皿,以水作参比,于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。

4.52 二氧化钛(TiO_2)标准溶液

4.52.1 标准溶液的配制

称取0.1000 g 经高温灼烧过的二氧化钛(TiO_2),精确至0.000 1 g,置于铂(或瓷)坩埚中,加入2 g 焦硫酸钾(见4.18),在500~600℃下熔融至透明。熔块用硫酸(1+9)浸出,加热至50~60℃使熔块完全溶解,冷却后移入1 000 mL 容量瓶中,用硫酸(1+9)稀释至标线,摇匀。此标准溶液每毫升含有0.1 mg 二氧化钛。

吸取100.00 mL 上述标准溶液于500 mL 容量瓶中,用硫酸(1+9)稀释至标线,摇匀,此标准溶液每毫升含有0.02 mg 二氧化钛。

4.52.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含有0.02 mg 二氧化钛的标准溶液0;2.50;5.00;7.50;10.00;12.50;15.00 mL 分别

放入 100 mL 容量瓶中,依次加入 10 mL 盐酸(1+2)、10 mL 抗坏血酸溶液(见 4.17)、5 mL 95%(V/V)乙醇、20 mL 二安替比林甲烷溶液(见 4.28),用水稀释至标线,摇匀。放置 40 min 后,使用分光光度计,10 mm 比色皿,以水作参比,于 420 nm 处测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的二氧化钛含量的函数,绘制工作曲线。

4.53 一氧化锰(MnO)标准溶液

4.53.1 用硫酸锰(MnSO₄·H₂O)配制

4.53.1.1 标准溶液的配制

称取 0.119 g 硫酸锰(MnSO₄·H₂O),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,加水溶解,加入约 1 mL 硫酸(1+1),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此标准溶液每毫升相当于 0.05 mg 一氧化锰。

4.53.1.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升相当于 0.05 mg 一氧化锰的标准溶液 0;2.00;6.00;10.00;14.00;20.00 mL 分别放入 50 mL 烧杯中,加 5 mL 磷酸(1+1)及 10 mL 硫酸(1+1),用水稀释至约 50 mL,加入 0.5~1 g 高碘酸钾(见 4.29),加热煮沸 10~15 min 至溶液达到最大的颜色深度,冷至室温,转入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。使用分光光度计,10 mm 比色皿,以水作参比,于 530 nm 处测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的一氧化锰含量的函数,绘制工作曲线。

4.53.2 用四氧化三锰(Mn₃O₄)配制

4.53.2.1 标准溶液的配制

称取 0.537 6 g 四氧化三锰(Mn₃O₄,光谱纯),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,依次加入 100 mL 水、12 mL 盐酸(1+1),6 滴过氧化氢,加热溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此标准溶液每毫升相当于 0.5 mg 一氧化锰。

吸取 100.00 mL 上述标准溶液于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此标准溶液每毫升相当于 0.05 mg 一氧化锰。

4.53.2.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升相当于 0.05 mg 一氧化锰的标准溶液 0;5.00;10.00;15.00;20.00;25.00;30.00 mL 分别放入 500 mL 容量瓶中,加入 30 mL 盐酸及 10 mL 氯化锶溶液(见 4.26),用水稀释至标线,摇匀。将原子吸收光谱仪调节至最佳工作状态,在空气-乙炔火焰中,用锰元素空心阴极灯,于 279.5 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一氧化锰含量的函数,绘制工作曲线。

4.54 三氧化二铁(Fe₂O₃)标准溶液

4.54.1 标准溶液的配制

称取 0.1 000 g 已于 950℃灼烧 1 h 的三氧化二铁(Fe₂O₃,高纯试剂),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,低温加热至全部溶解,冷却后移入 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有 0.1 mg 三氧化二铁。

4.54.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含有 0.1 mg 三氧化二铁的标准溶液 0;10.00;20.00;30.00;40.00;50.00 mL 分别放入 500 mL 容量瓶中,加入 25 mL 盐酸及 10 mL 氯化锶溶液(见 4.26),用水稀释至标线,摇匀。将原子吸收光谱仪调节至最佳工作状态,在空气-乙炔火焰中,用铁元素空心阴极灯,于 248.3 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三氧化二铁含量的函数,绘制工作曲线。

4.55 氧化镁(MgO)标准溶液

4.55.1 标准溶液的配制

称取 1.000 g 已于 600℃灼烧过 1.5 h 的氧化镁(MgO),精确至 0.0001 g,置于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 水,再缓缓加入 20 mL 盐酸(1+1),低温加热至全部溶解,冷却后移入 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有 1.0 mg 氧化镁。

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

4.55.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含有 0.05 mg 氧化镁的标准溶液 0;2.00;4.00;6.00;8.00;10.00;12.00 mL,分别放入 500 mL 容量瓶中,加入 30 mL 盐酸及 10 mL 氯化铯溶液(见 4.26),用水稀释至标线,摇匀。将原子吸收光谱仪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 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含量的函数,绘制工作曲线。

4.56 氧化钾(K₂O)、氧化钠(Na₂O)标准溶液

4.56.1 氧化钾标准溶液的配制

称取 0.792 g 已于 130~150℃ 烘过 2 h 的氯化钾(KCl),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,摇匀。贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升相当于 0.5 mg 氧化钾。

吸取 100.00 mL 上述标准溶液于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升相当于 0.05 mg 氧化钾。

4.56.2 氧化钠标准溶液的配制

称取 0.943 g 已于 130~150℃ 烘过 2 h 的氯化钠(NaCl),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,摇匀。贮存于塑料瓶中,此标准溶液每毫升相当于 0.5 mg 氧化钠。

吸取 100.00 mL 上述标准溶液于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升相当于 0.05 mg 氧化钠。

4.56.3 工作曲线的绘制

4.56.3.1 用于火焰光度法的工作曲线的绘制

吸取按 4.56.1 配制的每毫升相当于 0.5 mg 氧化钾的标准溶液 0;1.00;2.00;4.00;6.00;8.00;10.00;12.00 mL 和按 4.56.2 配制的每毫升相当于 0.5 mg 氧化钠的标准溶液 0;1.00;2.00;4.00;6.00;8.00;10.00;12.00 mL 以一一对应的顺序,分别放入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。使用火焰光度计,按仪器使用规程进行测定。用测得的检流计读数作为相对应的氧化钾和氧化钠含量的函数,绘制工作曲线。

4.56.3.2 用于原子吸收光谱法的工作曲线的绘制

吸取按 4.56.1 配制的每毫升相当于 0.05 mg 氧化钾的标准溶液 0;5.00;10.00;15.00;20.00;25.00 mL 和按 4.56.2 配制的每毫升相当于 0.05 mg 氧化钠的标准溶液 0;2.00;4.00;6.00;8.00;10.00 mL 以一一对应的顺序,分别放入 500 mL 容量瓶中,加入 30 mL 盐酸。采用空气-乙炔火焰时,加 10 mL 氯化铯溶液(见 4.27)。采用空气-液化石油气火焰时,加 10 mL 氯化铯溶液(见 4.26)。用水稀释至标线,摇匀。将原子吸收光谱仪调节至最佳工作状态,用空气-乙炔火焰,或空气-液化石油气火焰(宽缝燃烧头),用钾元素空心阴极灯和钠元素空心阴极灯,于 766.5 nm 和 589.0 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钾或氧化钠含量的函数,绘制工作曲线。

4.57 三氧化硫(SO₃)标准溶液

4.57.1 标准溶液的配制

称取 0.887 0 g 已于 105℃ 烘过 2 h 的优级纯硫酸钠(Na₂SO₄),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。此标准溶液每毫升相当于 0.5 mg 三氧化硫。

4.57.2 离子强度调节溶液的配制

称取 0.85 g 的三氧化二铁(Fe₂O₃)置于 400 mL 烧杯中,加入 200 mL 盐酸(1+1),盖上表面皿,加热至微沸,待固体全部溶解后,将此溶液缓慢注入已盛有 21.42 g 碳酸钙(CaCO₃)及 100 mL 水的

1 000 mL烧杯中,待碳酸钙完全溶解后,加入 250 mL 氨水(1+2),再加入盐酸(1+2)至氢氧化铁沉淀刚好消失,冷却。稀释至约 900 mL,用盐酸(1+1)和氨水(1+1)调节溶液 pH 值在 1.0~1.5 之间(用精密 pH 试纸检验)。转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液每毫升含有氧化钙 12 mg,三氧化二铁 0.85 mg。

4.57.3 工作曲线的绘制

吸取每毫升相当于 0.5 mg 三氧化硫的标准溶液 5.00;10.00;15.00;20.00;25.00;30.00 mL 分别放入 150 mL 容量瓶中,加入 20 mL 离子强度调节溶液(见 4.57.2),用水稀释至 100 mL,加入 10 mL 铬酸钡溶液(见 4.47)并每隔 5 min 振荡溶液一次。30 min 后,加入 5 mL 氨水(1+2),用水稀释至标线,摇匀。用中速滤纸干过滤,将滤液搜集于 50 mL 烧杯中,使用分光光度计,20 mm 比色皿,以水作参比,于 420 nm 处测定各滤液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的三氧化硫含量的函数,绘制工作曲线。

4.58 碘酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6\text{KIO}_3)=0.03 \text{ mol/L}$]:将 5.4 g 碘酸钾(KIO_3)溶于 200 mL 新煮沸过的冷水中,加入 5 g 氢氧化钠(见 4.8)及 150 g 碘化钾(KI),溶解后移入棕色玻璃下口瓶中,再以新煮沸过的冷水稀释至 5 L,摇匀。

4.59 重铬酸钾基准溶液 [$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.03 \text{ mol/L}$]

称取 1.471 0 g 已于 150~180℃烘过 2 h 的重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),精确至 0.000 1 g,置于烧杯中,用 100~150 mL 水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

4.60 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.03 \text{ mol/L}$]

4.60.1 标准滴定溶液的配制

将 37.5 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于 200 mL 新煮沸过的冷水中,加入约 0.25 g 无水碳酸钠(见 4.13),搅拌溶解后移入棕色玻璃下口瓶中,再以新煮沸过的冷水稀释至 5 L,摇匀。静置 14 d 后使用。

4.60.2 标定

4.60.2.1 硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的标定

取 15.00 mL 重铬酸钾基准溶液(见 4.59)放入带有磨口塞的 200 mL 锥形瓶中,加入 3 g 碘化钾(KI)及 50 mL 水,溶解后加入 10 mL 硫酸(1+2),盖上磨口塞,于暗处放置 15~20 min。用少量水冲洗瓶壁及瓶塞,以硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色,加入约 2 mL 淀粉溶液(见 4.24),再继续滴定至蓝色消失。

另以 15 mL 水代替重铬酸钾基准溶液,按上述分析步骤进行空白试验。

硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度按式(1)计算:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0.03 \times 15.00}{V_2 - V_1} \quad \dots\dots\dots(1)$$

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, mol/L;

0.03——重铬酸钾基准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——空白试验时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

15.00——加入重铬酸钾基准溶液的体积, mL。

4.60.2.2 碘酸钾标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液体积比的标定

取 15.00 mL 碘酸钾标准滴定溶液(见 4.58)于 200 mL 锥形瓶中,加 25 mL 水及 10 mL 硫酸(1+2),在摇动下用硫代硫酸钠标准滴定溶液(见 4.60)滴定至淡黄色,加入约 2 mL 淀粉溶液(见 4.24),再继续滴定至蓝色消失。

碘酸钾标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液体积比按式(2)计算:

$$K_1 = \frac{15.00}{V_3} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中： K_1 ——每毫升硫代硫酸钠标准滴定溶液相当于碘酸钾标准滴定溶液的毫升数；

V_3 ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

15.00——加入碘酸钾标准滴定溶液的体积，mL。

4.60.2.3 碘酸钾标准滴定溶液对三氧化硫及对硫的滴定度按式(3)及(4)计算：

$$T_{\text{SO}_3} = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V_3 \times 40.03}{15.00} \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$T_s = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V_3 \times 16.03}{15.00} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中： T_{SO_3} ——每毫升碘酸钾标准滴定溶液相当于三氧化硫的毫克数，mg/mL；

T_s ——每毫升碘酸钾标准滴定溶液相当于硫的毫克数，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，mol/L；

V_3 ——标定体积比 K_1 时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

40.03——(1/2 SO_3)的摩尔质量，g/mol；

16.03——(1/2 S)的摩尔质量，g/mol；

15.00——标定体积比 K_1 时加入碘酸钾标准滴定溶液的体积，mL。

4.61 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_3)，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，沿杯口滴加盐酸(1+1)至碳酸钙全部溶解，加热煮沸数分钟。将溶液冷至室温，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

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

4.62.1 标准滴定溶液的配制

称取约 5.6 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠盐)置于烧杯中，加约 200 mL 水，加热溶解，过滤，用水稀释至 1 L。

4.62.2 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 4.61)于 400 mL 烧杯中，加水稀释至约 200 mL，加入适量的 CMP 混合指示剂(见 4.73)，在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 4.11)至出现绿色荧光后再过量 2~3 mL，以 EDTA 标准滴定溶液滴定至绿色荧光消失并呈现红色。

EDTA 标准滴定溶液的浓度按式(5)计算：

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m_1 \times 25 \times 1000}{250 \times V_4 \times 100.09} = \frac{m_1}{V_4} \times \frac{1}{1.0009} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中： $c(\text{EDTA})$ ——EDTA 标准滴定溶液的浓度，mol/L；

V_4 ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，mL；

m_1 ——按 4.61 配制碳酸钙标准溶液的碳酸钙的质量，g；

100.09—— CaCO_3 的摩尔质量，g/mol。

4.62.3 EDTA 标准滴定溶液对各氧化物滴定度的计算

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(6)、(7)、(8)、(9)计算：

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = c(\text{EDTA}) \times 79.84 \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = c(\text{EDTA}) \times 50.98 \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$T_{\text{CaO}} = c(\text{EDTA}) \times 56.08 \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$T_{\text{MgO}} = c(\text{EDTA}) \times 40.31 \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中： $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铁的毫克数，mg/mL；

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铝的毫克数，mg/mL；

T_{CaO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化钙的毫克数,mg/mL;

T_{MgO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化镁的毫克数,mg/mL;

$c(\text{EDTA})$ ——EDTA 标准滴定溶液的浓度,mol/L;

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

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

56.08——CaO 的摩尔质量,g/mol;

40.31——MgO 的摩尔质量,g/mol。

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

4.63.1 标准滴定溶液的配制

将 3.7 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,加 4~5 滴硫酸(1+1),用水稀释至 1 L,摇匀。

4.63.2 EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液体积比的标定

从滴定管缓慢放出 10~15 mL [$c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}$] EDTA 标准滴定溶液(见 4.62)于 400 mL 烧杯中,用水稀释至约 150 mL,加 15 mL pH4.3 的缓冲溶液(见 4.34),加热至沸,取下稍冷,加 5~6 滴 PAN 指示剂溶液(见 4.72),以硫酸铜标准滴定溶液滴定至亮紫色。

EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比按式(10)计算:

$$K_2 = \frac{V_5}{V_6} \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中: K_2 ——每毫升硫酸铜标准滴定溶液相当于 EDTA 标准滴定溶液的毫升数;

V_5 ——EDTA 标准滴定溶液的体积,mL;

V_6 ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积,mL。

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

4.64.1 标准滴定溶液的配制

将 60 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 10 L 水中,充分摇匀,贮存于带胶塞(装有钠石灰干燥管)的硬质玻璃瓶或塑料瓶内。

4.64.2 氢氧化钠标准滴定溶液浓度的标定

称取约 0.8 g (m_2) 苯二甲酸氢钾($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$),精确至 0.000 1 g,置于 400 mL 烧杯中,加入约 150 mL 新煮沸过的已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 4.75),用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色。

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度按式(11)计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m_2 \times 1000}{V_7 \times 204.2} \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中: $c(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,mol/L;

V_7 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,mL;

m_2 ——苯二甲酸氢钾的质量,g;

204.2——苯二甲酸氢钾的摩尔质量,g/mol。

4.64.3 氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度按式(12)计算:

$$T_{\text{SiO}_2} = c(\text{NaOH}) \times 15.02 \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中: T_{SiO_2} ——每毫升氢氧化钠标准滴定溶液相当于二氧化硅的毫克数,mg/mL;

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

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

4.65 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH})=0.06 \text{ mol/L}$]

4.65.1 标准滴定溶液的配制

将 24 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 10 L 水中,充分摇匀,贮存于带胶塞(装有钠石灰干燥管)的硬质玻

璃瓶或塑料瓶内。

4.65.2 氢氧化钠标准滴定溶液浓度的标定

称取约 0.3 g (m_3) 苯二甲酸氢钾 ($C_8H_5KO_4$), 精确至 0.000 1 g, 置于 400 mL 烧杯中, 加入约 200 mL 新煮沸过的已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 4.75), 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色。

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度按式(13)计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m_3 \times 1\,000}{V_8 \times 204.2} \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中: $c(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_8 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

m_3 ——苯二甲酸氢钾的质量, g;

204.2——苯二甲酸氢钾的摩尔质量, g/mol。

4.65.3 氢氧化钠标准滴定溶液对三氧化硫的滴定度按式(14)计算:

$$T_{\text{SO}_3} = c(\text{NaOH}) \times 40.03 \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中: T_{SO_3} ——每毫升氢氧化钠标准滴定溶液相当于三氧化硫的毫克数, mg/mL;

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

40.03——(1/2 SO_3)的摩尔质量, g/mol。

4.66 氟(F^-)标准溶液

4.66.1 标准溶液的配制

称取 0.276 3 g 已于 500°C 左右灼烧 10 min (或在 120°C 烘过 2 h) 的优级纯氟化钠 (NaF), 精确至 0.000 1 g, 置于烧杯中, 加水溶解后移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升相当于 0.25 mg 氟。

吸取一定体积的上述标准溶液, 加水稀释成每毫升相当于 0.005; 0.010; 0.020; 0.030 mg 氟的系列标准溶液, 并分别贮存于塑料瓶中。

4.66.2 工作曲线的绘制

吸取 4.66.1 中系列标准溶液各 10.00 mL, 放入置有一根搅拌子的 50 mL 烧杯中, 加入 10.00 mL pH6.0 的总离子强度配位缓冲液 (见 4.44), 将烧杯置于电磁搅拌器 (见 5.8) 上, 在溶液中插入氟离子选择性电极和饱和氯化钾甘汞电极 (见 5.12), 打开磁力搅拌器搅拌 2 min, 停搅 30 s。用离子计或酸度计测量溶液的平衡电位。用单对数坐标纸, 以对数坐标为氟的浓度, 常数坐标为电位值, 绘制工作曲线。

4.67 盐酸标准滴定溶液 [$c(\text{HCl})=0.1$ mol/L]

4.67.1 标准滴定溶液的配制

将 8.5 mL 盐酸加水稀释至 1 L, 摇匀。

4.67.2 盐酸标准滴定溶液浓度的标定

称取 0.1 g (m_4) 已于 130°C 烘过 2~3 h 的碳酸钠 (Na_2CO_3), 精确至 0.000 1 g, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加 100 mL 水使其完全溶解, 加入 6~7 滴甲基红-溴甲酚绿混合指示剂溶液 (见 4.76), 用盐酸标准滴定溶液滴定至溶液颜色由绿色转变为橙红色。将锥形瓶中溶液加热煮沸 1~2 min, 冷却至室温, 如此时返色, 则再用盐酸标准滴定溶液滴定至出现稳定的橙红色。

盐酸标准滴定溶液的浓度按式(15)计算:

$$c(\text{HCl}) = \frac{m_4 \times 1\,000}{V_9 \times 53.0} \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中: $c(\text{HCl})$ ——盐酸标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_9 ——滴定时消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

m_4 ——苯二甲酸氢钾的质量, g;

53.0——(1/2Na₂CO₃)的摩尔质量, g/mol。

4.67.3 盐酸标准滴定溶液对氧化钙滴定度的标定

取一定量碳酸钙(CaCO₃)置于铂(或瓷)坩埚中,在950~1 000℃下灼烧至恒量(见3.5)。从中称取0.04~0.05 g 氧化钙(m₅),精确至0.000 1 g,置于干燥的内装一搅拌子的200 mL锥形瓶中,加入40 mL乙二醇(见4.46),盖紧锥形瓶,用力摇荡,在65~70℃水浴上加热30 min,每隔5 min摇荡一次(也可用机械连续振荡代替)。用安有合适孔隙干滤纸的烧结玻璃过滤漏斗抽气过滤。如果过滤速度慢,应在烧结玻璃过滤漏斗上紧密塞一个带有钠石灰管的橡皮塞。用无水乙醇(见4.45)仔细洗涤锥形瓶和沉淀共三次,每次用量10 mL。卸下滤液瓶,用盐酸标准滴定溶液滴定至溶液颜色由褐色变为橙色。

盐酸标准滴定溶液对氧化钙的滴定度按式(16)计算:

$$T_{CaO} = \frac{m_5 \times 1\,000}{V_{10}} \dots\dots\dots(16)$$

式中: T_{CaO}——每毫升盐酸标准滴定溶液相当于氧化钙的毫克数, mg/mL;

V₁₀——滴定时消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

m₅——氧化钙的质量, g。

4.68 苯甲酸无水乙醇标准滴定溶液[c(C₆H₅COOH)=0.1 mol/L]

4.68.1 标准滴定溶液的配制

将苯甲酸(C₆H₅COOH)置于硅胶干燥器中干燥24 h后,称取12.3 g溶于1 L无水乙醇中,贮存在带胶塞(装有硅胶干燥管)的玻璃瓶内。

4.68.2 苯甲酸无水乙醇标准滴定溶液对氧化钙滴定度的标定

取一定量碳酸钙(CaCO₃)置于铂(或瓷)坩埚中,在950~1 000℃下灼烧至恒量(见3.5)。从中称取0.04~0.05 g 氧化钙(m₆),精确至0.000 1 g,置于150 mL干燥的锥形瓶中,加入15 mL甘油无水乙醇溶液(见4.50),装上回流冷凝器,在放有石棉网的电炉上加热煮沸,至溶液呈红色后取下锥形瓶,立即以苯甲酸无水乙醇标准滴定溶液(见4.68.1)滴定至红色消失。再将冷凝器装上,继续加热煮沸至红色出现,再取下滴定。如此反复操作,直至在加热10 min后不出现红色为止。

苯甲酸无水乙醇标准滴定溶液对氧化钙的滴定度按式(17)计算:

$$T_{CaO} = \frac{m_6 \times 1\,000}{V_{11}} \dots\dots\dots(17)$$

式中: T_{CaO}——每毫升苯甲酸无水乙醇标准滴定溶液相当于氧化钙的毫克数, mg/mL;

V₁₁——滴定时消耗苯甲酸无水乙醇标准滴定溶液的总容积, mL;

m₆——氧化钙的质量, g。

4.69 甲基红指示剂溶液:将0.2 g甲基红溶于100 mL95%(V/V)乙醇中。

4.70 磺基水杨酸钠指示剂溶液:将10 g磺基水杨酸钠溶于水中,加水稀释至100 mL。

4.71 溴酚蓝指示剂溶液:将0.2 g溴酚蓝溶于100 mL乙醇(1+4)中。

4.72 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)指示剂溶液:将0.2 gPAN溶于100 mL95%(V/V)乙醇中。

4.73 钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂(简称CMP混合指示剂):称取1.000 g钙黄绿素、1.000 g甲基百里香酚蓝、0.200 g酚酞与50 g已在105℃烘干过的硝酸钾(KNO₃)混合研细,保存在磨口瓶中。

4.74 酸性铬蓝K-萘酚绿B混合指示剂:称取1.000 g酸性铬蓝K与2.5 g萘酚绿B和50 g已在105℃烘干过的硝酸钾(KNO₃)混合研细,保存在磨口瓶中。

4.75 酚酞指示剂溶液:将1 g酚酞溶于100 mL95%(V/V)乙醇中。

4.76 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂溶液:将0.05 g甲基红与0.05 g溴甲酚绿溶于约50 mL无水乙醇(见4.45)中,用无水乙醇(见4.45)稀释至100 mL。

5 仪器与设备

- 5.1 天平:不应低于四级,精确至 0.000 1 g。
- 5.2 铂、银或瓷坩埚:带盖,容量 15~30 mL。
- 5.3 铂皿:容量 50~100 mL。
- 5.4 瓷蒸发皿:容量 150~200 mL。
- 5.5 马弗炉: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,并定期进行校验。
- 5.6 滤纸:无灰的快速、中速、慢速三种型号滤纸。
- 5.7 玻璃容量器皿:滴定管、容量瓶、移液管。
- 5.8 磁力搅拌器:带有塑料外壳的搅拌子,配备有调速和加热装置。
- 5.9 分光光度计:可在 400~700 nm 范围内测定溶液的吸光度,带有 10 mm、20 mm 比色皿。
- 5.10 火焰光度计:带有 768 nm 和 589 nm 的干涉滤光片。
- 5.11 原子吸收光谱仪:带有铁、锰、镁、钾、钠等元素的空心阴极灯。
- 5.12 离子计或酸度计:带有氟离子选择性电极及饱和氯化钾甘汞电极。
- 5.13 测定硫化物及硫酸盐的仪器装置

测定硫化物及硫酸盐的仪器装置如图 1 所示:

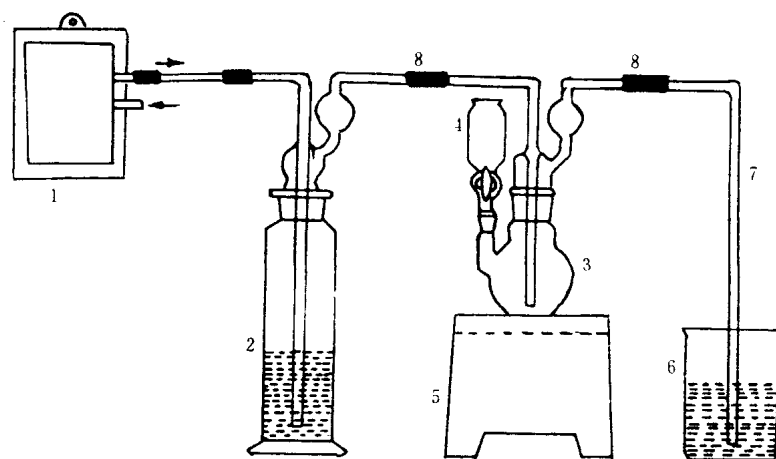


图 1 仪器装置示意图

- 1—微型空气泵;2—洗气瓶(250 mL),内盛 100 mL 硫酸铜溶液(50 g/L);3—反应瓶(100 mL);
4—加液漏斗(20 mL);5—电炉(600 W,与 1~2 kVA 调压变压器相连接);6—吸收杯(400 mL),
内盛 300 mL 水及 20 mL 氨性硫酸锌溶液(见 4.22);7—导气管;8—硅橡胶管

6 水泥试样的制备

按 GB 12573 方法进行取样,送往实验室样品应是具有代表性的均匀样品。采用四分法缩分至约 100 g,经 0.080 mm 方孔筛筛析,用磁铁吸去筛余物中金属铁,将筛余物经过研磨后使其全部通过 0.080 mm 方孔筛。将样品充分混匀后,装入带有磨口塞的瓶中并密封。

7 烧失量的测定(基准法)

7.1 方法提要

试样在 950~1 000℃ 的马弗炉中灼烧,驱除水分和二氧化碳,同时将存在的易氧化元素氧化。由硫化物的氧化引起的烧失量误差必须进行校正,而其他元素存在引起的误差一般可忽略不计。

7.2 分析步骤

称取约 1 g 试样(m_7),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,放在马弗炉(见 5.5)内从低温开始逐渐升高温度,在 950~1 000℃下灼烧 15~20 min,取出坩埚置于干燥器中冷却至室温,称量。反复灼烧,直至恒量。

7.3 结果表示

7.3.1 烧失量的质量百分数 X_{LOI} 按式(18)计算:

$$X_{LOI} = \frac{m_7 - m_8}{m_7} \times 100 \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中: X_{LOI} ——烧失量的质量百分数, %;

m_7 ——试料的质量, g;

m_8 ——灼烧后试料的质量, g。

7.3.2 矿渣水泥在灼烧过程中由于硫化物的氧化引起烧失量测定的误差,可通过式(19)、(20)进行校正:

$$\begin{aligned} &0.8 \times (\text{水泥灼烧后测得的 } SO_3 \text{ 百分数} - \text{水泥未经灼烧时的 } SO_3 \text{ 百分数}) \\ &= 0.8 \times (\text{由于硫化物的氧化产生的 } SO_3 \text{ 百分数}) = \text{吸收空气中氧的百分数} \dots\dots\dots(19) \end{aligned}$$

$$\text{校正后的烧失量}(\%) = \text{测得的烧失量}(\%) + \text{吸收空气中氧的百分数} \dots\dots\dots(20)$$

7.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.15%。

8 不溶物的测定(基准法)

8.1 方法提要

试样先以盐酸溶液处理,滤出的不溶残渣再以氢氧化钠溶液处理,经盐酸中和、过滤后,残渣在高温下灼烧,称量。

8.2 分析步骤

称取约 1 g 试样(m_9),精确至 0.000 1 g,置于 150 mL 烧杯中,加 25 mL 水,搅拌使其分散。在搅拌下加入 5 mL 盐酸,用平头玻璃棒压碎块状物使其分解完全(如有必要可将溶液稍稍加温几分钟),加水稀释至 50 mL,盖上表面皿,将烧杯置于蒸汽浴中加热 15 min。用中速滤纸过滤,用热水充分洗涤 10 次以上。

将残渣和滤纸一并移入原烧杯中,加入 100 mL 氢氧化钠溶液(见 4.9),盖上表面皿,将烧杯置于蒸汽浴中加热 15 min,加热期间搅动滤纸及残渣 2~3 次。取下烧杯,加入 1~2 滴甲基红指示剂溶液(见 4.69),滴加盐酸(1+1)至溶液呈红色,再过量 8~10 滴。用中速滤纸过滤,用热的硝酸铵溶液(见 4.15)充分洗涤 14 次以上。

将残渣和滤纸一并移入已灼烧恒量的瓷坩埚中,灰化后在 950~1 000℃的马弗炉(见 5.5)内灼烧 30 min,取出坩埚置于干燥器中冷却至室温,称量。反复灼烧,直至恒量。

8.3 结果表示

不溶物的质量百分数 X_{IR} 按式(21)计算:

$$X_{IR} = \frac{m_{10}}{m_9} \times 100 \quad \dots\dots\dots(21)$$

式中: X_{IR} ——不溶物的质量百分数, %;

m_{10} ——灼烧后不溶物的质量, g;

m_9 ——试料的质量, g。

8.4 允许差

同一试验室的允许差为:含量 < 3% 时, 0.10%;

含量 > 3% 时, 0.15%。

不同试验室的允许差为:含量 $<3\%$ 时,0.10%;
含量 $>3\%$ 时,0.20%。

9 二氧化硅的测定(基准法)

9.1 方法提要

试样以无水碳酸钠烧结,盐酸溶解,加固体氯化铵于沸水浴上加热蒸发,使硅酸凝聚。滤出的沉淀用氢氟酸处理后,失去的质量即为纯二氧化硅量,加上滤液中比色回收的二氧化硅量即为总二氧化硅量。

9.2 分析步骤

9.2.1 纯二氧化硅的测定

9.2.1.1 碳酸钠烧结,氯化铵重量法测定

称取约 0.5 g 试样(m_{11}),精确至 0.000 1 g,置于铂坩锅中,在 950~1 000℃下灼烧 5 min,冷却。用玻璃棒仔细压碎块状物,加入 0.3 g 无水碳酸钠(见 4.13),混匀,再将坩锅置于 950~1 000℃下灼烧 10 min,放冷。

将烧结块移入瓷蒸发皿中,加少量水润湿,用平头玻璃棒压碎块状物,盖上表面皿,从皿口滴入 5 mL 盐酸及 2~3 滴硝酸,待反应停止后取下表面皿,用平头玻璃棒压碎块状物使分解完全,用热盐酸(1+1)清洗坩锅数次,洗液合并于蒸发皿中。将蒸发皿置于沸水浴上,皿上放一玻璃三角架,再盖上表面皿。蒸发至糊状后,加入 1 g 氯化铵(见 4.12),充分搅匀,继续在沸水浴上蒸发至干。

取下蒸发皿,加入 10~20 mL 热盐酸(3+97),搅拌使可溶性盐类溶解。用中速滤纸过滤,用胶头扫棒以热盐酸(3+97)擦洗玻璃棒及蒸发皿,并洗涤沉淀 3~4 次,然后用热水充分洗涤沉淀,直至检验无氯离子为止(见 3.6)。滤液及洗液保存在 250 mL 容量瓶中。

在沉淀上加 3 滴硫酸(1+4),然后将沉淀连同滤纸一并移入铂坩锅中,烘干并灰化后放入 950~1 000℃的马弗炉(见 5.5)内灼烧(见 3.4)1 h,取出坩锅置于干燥器中冷却至室温,称量。反复灼烧,直至恒量(m_{12})。

向坩锅中加数滴水润湿沉淀,加 3 滴硫酸(1+4)和 10 mL 氢氟酸,放入通风橱内电热板上缓慢蒸发至干,升高温度继续加热至三氧化硫白烟完全逸尽。将坩锅放入 950~1 000℃的马弗炉(见 5.5)内灼烧 30 min,取出坩锅置于干燥器中冷却至室温,称量。反复灼烧,直至恒量(m_{13})。

9.2.1.2 纯二氧化硅的质量百分数 $X_{\text{纯SiO}_2}$ 按式(22)计算:

$$X_{\text{纯SiO}_2} = \frac{m_{12} - m_{13}}{m_{11}} \times 100 \dots\dots\dots(22)$$

式中: $X_{\text{纯SiO}_2}$ ——纯二氧化硅的质量百分数, %;

m_{12} ——灼烧后未经氢氟酸处理的沉淀及坩锅的质量, g;

m_{13} ——用氢氟酸处理并经灼烧后的残渣及坩锅的质量, g;

m_{11} ——试料的质量, g。

9.2.2 经氢氟酸处理后的残渣的分解

向按 9.2.1.1 经过氢氟酸处理后得到的残渣中加入 0.5 g 焦硫酸钾(见 4.18)熔融,熔块用热水和数滴盐酸(1+1)溶解,溶液并入按 9.2.1.1 分离二氧化硅后得到的滤液和洗液中。用水稀释至标线,摇匀。此溶液 A 供测定滤液中残留的可溶性二氧化硅(见 9.2.3)、三氧化二铁(见 10.2)、三氧化二铝(见 11.2)、氧化钙(见 12.2)、氧化镁(见 22.1)、二氧化钛(见 15.2)用。

9.2.3 可溶性二氧化硅的测定

9.2.3.1 硅钼蓝光度法测定

从 9.2.2 溶液 A 中吸取 25.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至 40 mL,依次加入 5 mL 盐酸(1+11)、8 mL 95%(V/V)乙醇、6 mL 钼酸铵溶液(见 4.16),放置 30 min 后加入 20 mL 盐酸(1+1)、5 mL 抗坏血酸溶液(见 4.17),用水稀释至标线,摇匀。放置 1 h 后,使用分光光度计,10 mm 比色

皿,以水作参比,于 660 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(见 4.51.2)上查出二氧化硅的含量(m_{14})。

9.2.3.2 可溶性二氧化硅的质量百分数 $X_{\text{可溶SiO}_2}$ 按式(23)计算:

$$X_{\text{可溶SiO}_2} = \frac{m_{14} \times 250}{m_{11} \times 25 \times 1\,000} \times 100 = \frac{m_{14}}{m_{11}} \dots\dots\dots (23)$$

式中: $X_{\text{可溶SiO}_2}$ ——可溶性二氧化硅质量百分数,%;
 m_{14} ——按 9.2.3.1 测定的 100 mL 溶液中二氧化硅的含量,mg;
 m_{11} ——9.2.1.1 中试料的质量,g。

9.3 结果表示

总 SiO_2 按式(24)计算:

$$\text{总 SiO}_2 = \text{纯 SiO}_2 + \text{可溶性 SiO}_2 \dots\dots\dots (24)$$

9.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.15%;
 不同试验室的允许差为 0.20%。

10 三氧化二铁的测定(基准法)

10.1 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。

10.2 分析步骤

从 9.2.2 溶液 A 中吸取 25.00 mL 溶液放入 300 mL 烧杯中,加水稀释至约 100 mL,用氨水(1+1)和盐酸(1+1)调节溶液 pH 值在 1.8~2.0 之间(用精密 pH 试纸检验)。将溶液加热至 70℃,加 10 滴磺基水杨酸钠指示剂溶液(见 4.70),用 $c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}$ EDTA 标准滴定溶液(见 4.62)缓慢地滴定至亮黄色(终点时溶液温度应不低于 60℃)。保留此溶液供测定三氧化二铝(见 11.2)用。

10.3 结果表示

三氧化二铁的质量百分数 $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 按式(25)计算:

$$X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times V_{12} \times 10}{m_{11} \times 1\,000} \times 100 = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times V_{12}}{m_{11}} \dots\dots\dots (25)$$

式中: $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铁的质量百分数,%;
 $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铁的毫克数,mg/mL;
 V_{12} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,mL;
 m_{11} ——9.2.1.1 中试料的质量,g。

10.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.15%;
 不同试验室的允许差为 0.20%。

11 三氧化二铝的测定(基准法)

11.1 方法提要

于滴定铁后的溶液中,调整 pH 至 3,在煮沸下用 EDTA-铜和 PAN 为指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

11.2 分析步骤

将 10.2 中测完铁的溶液用水稀释至约 200 mL,加 1~2 滴溴酚蓝指示剂溶液(见 4.71),滴加氨水(1+2)至溶液出现蓝紫色,再滴加盐酸(1+2)至黄色,加入 15 mL pH3 的缓冲溶液(见 4.33),加热至微

沸并保持 1 min,加入 10 滴 EDTA-铜溶液(见 4.32)及 2~3 滴 PAN 指示剂溶液(见 4.72),用 $[c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}]$ EDTA 标准滴定溶液(见 4.62)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。

11.3 结果表示

三氧化二铝的质量百分数 $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 按式(26)计算:

$$X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times V_{13} \times 10}{m_{11} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times V_{13}}{m_{11}} \dots\dots\dots (26)$$

式中: $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铝的质量百分数, %;

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铝的毫克数, mg/mL;

V_{13} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

m_{11} ——9.2.1.1 中试料的质量, g。

11.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.20%;

不同试验室的允许差为 0.30%。

12 氧化钙的测定(基准法)

12.1 方法提要

在 pH13 以上强碱性溶液中,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。

12.2 分析步骤

从 9.2.2 溶液 A 中吸取 25.00 mL 溶液放入 300 mL 烧杯中,加水稀释至约 200 mL,加 5 mL 三乙醇胺(1+2)及少许的钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂(见 4.73),在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 4.11)至出现绿色荧光后再过量 5~8 mL,此时溶液在 pH13 以上,用 $[c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}]$ EDTA 标准滴定溶液(见 4.62)滴定至绿色荧光消失并呈现红色。

12.3 结果表示

氧化钙的质量百分数 X_{CaO} 按式(27)计算:

$$X_{\text{CaO}} = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{14} \times 10}{m_{11} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{14}}{m_{11}} \dots\dots\dots (27)$$

式中: X_{CaO} ——氧化钙的质量百分数, %;

T_{CaO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化钙的毫克数, mg/mL;

V_{14} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

m_{11} ——9.2.1.1 中试料的质量, g。

12.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.25%;

不同试验室的允许差为 0.40%。

13 氧化镁的测定(基准法)¹⁾

13.1 方法提要

以氢氟酸-高氯酸分解或用硼酸锂熔融-盐酸溶解试样的方法制备溶液,分取一定量的溶液,用锶盐消除硅、铝、钛等对镁的抑制干扰,在空气-乙炔火焰中,于 285.2 nm 处测定吸光度。

采用说明: 1) ISO 采用 EGTA 和 DCTA 光度测定法,现国内还不能大量供应 EGTA 和 DCTA,且价格甚高,难以普及,故采用 JIS(日本标准)的原子吸收光谱法。

13.2 分析步骤

13.2.1 氢氟酸-高氯酸分解

称取约 0.1 g 试样 (m_{15}), 精确至 0.000 1 g, 置于铂坩埚(或铂皿)中, 用 0.5~1 mL 水润湿, 加 5~7 mL 氢氟酸和 0.5 mL 高氯酸, 置于电热板上蒸发。近干时摇动铂坩埚以防溅失, 待白色浓烟驱尽后取下放冷。加入 20 mL 盐酸(1+1), 温热至溶液澄清, 取下放冷。转移到 250 mL 容量瓶中, 加 5 mL 氯化锶溶液(见 4.26), 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液 B 供原子吸收光谱法测定氧化镁(见 13.2.3)、三氧化二铁(见 23.2)、氧化锰(见 24.2)、氧化钾和氧化钠(见 25.2)用。

13.2.2 硼酸锂熔融

称取约 0.1 g 试样 (m_{16}), 精确至 0.000 1 g, 置于铂坩埚中, 加入 0.4 g 硼酸锂(见 4.25), 搅匀。用喷灯在低温下熔融, 逐渐升高温度至 1 000℃使熔成玻璃体, 取下放冷。在铂坩埚内放入一个搅拌子(塑料外壳), 并将坩埚放入预先盛有 150 mL 盐酸(1+10)并加热至约 45℃的 200 mL 烧杯中, 用磁力搅拌器(见 5.8)搅拌溶解, 待熔块全部溶解后取出坩埚及搅拌子, 用水洗净, 将溶液冷却至室温, 移至 250 mL 容量瓶中, 加 5 mL 氯化锶溶液(见 4.26), 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液 C 供原子吸收光谱法测定氧化镁(见 13.2.3)、三氧化二铁(见 23.2)、氧化锰(见 24.2)、氧化钾和氧化钠(见 25.2)用。

13.2.3 氧化镁的测定

从 13.2.1 溶液 B 或 13.2.2 溶液 C 中吸取一定量的溶液放入容量瓶中(试样溶液的分取量及容量瓶的容积视氧化镁的含量而定), 加入盐酸(1+1)及氯化锶溶液(见 4.26), 使测定溶液中盐酸的浓度为 6%(V/V), 锶浓度为 1 mg/mL。用水稀释至标线, 摇匀。用原子吸收光谱仪, 镁空心阴极灯, 于 285.2 nm 处在与 4.55.2 相同的仪器条件下测定溶液的吸光度, 在工作曲线(见 4.55.2)上查出氧化镁的浓度 (c_1)。

13.3 结果表示

氧化镁的质量百分数 X_{MgO} 按式(28)计算:

$$X_{MgO} = \frac{c_1 \times V_{15} \times n \times 10^{-3}}{m_{17}} \times 100 = \frac{c_1 \times V_{15} \times n \times 0.1}{m_{17}} \dots\dots\dots(28)$$

式中: X_{MgO} ——氧化镁的质量百分数, %;

c_1 ——测定溶液中氧化镁的浓度, mg/mL;

V_{15} ——测定溶液的体积, mL;

m_{17} ——13.2.1(m_{15})或 13.2.2(m_{16})中试料的质量, g;

n ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

13.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.15%;

不同试验室的允许差为 0.25%。

14 硫酸盐-三氧化硫的测定(基准法)

14.1 方法提要

在酸性溶液中, 用氯化钡溶液沉淀硫酸盐, 经过滤灼烧后, 以硫酸钡形式称量。测定结果以三氧化硫计。

14.2 称取约 0.5 g 试样 (m_{11}), 精确至 0.000 1 g, 置于 300 mL 烧杯中, 加入 30~40 mL 水使其分散。加入 10 mL 盐酸(1+1), 用平头玻璃棒压碎块状物, 慢慢地加热溶液, 直至水泥分解完全。将溶液加热煮沸 5 min。用中速滤纸过滤, 用热水洗涤 10~12 次。调整滤液体积至 200 mL, 煮沸, 在搅拌下滴加 10 mL 热的氯化钡溶液(见 4.19), 继续煮沸数分钟, 然后移至温热处静置 4 h 或过夜(此时溶液的体积应保持在 200 mL)。用慢速滤纸过滤, 用温水洗涤, 直至检验无氯离子为止(见 3.6)。

将沉淀及滤纸一并移入已灼烧恒量的瓷坩埚中, 灰化后在 800℃的马弗炉(见 5.5)内灼烧 30 min。

取出坩埚置于干燥器中冷却至室温,称量。反复灼烧,直至恒量。

14.3 结果表示

三氧化硫的质量百分数 X_{SO_3} 按式(29)计算:

$$X_{\text{SO}_3} = \frac{m_{19} \times 0.343}{m_{18}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (29)$$

式中: X_{SO_3} ——三氧化硫的质量百分数, %;

m_{19} ——灼烧后沉淀的质量, g;

m_{18} ——试料的质量, g;

0.343——硫酸钡对三氧化硫的换算系数。

14.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.15%;

不同试验室的允许差为 0.20%。

15 二氧化钛的测定(基准法)^{2]}

15.1 方法提要

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

15.2 分析步骤

从 9.2.2 溶液 A 或 16.2 溶液 D 或 19.2 溶液 E 中,吸取 25.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸(1+2)及 10 mL 抗坏血酸溶液(见 4.17),放置 5 min,加 5 mL 95%(V/V)乙醇、20 mL 二安替比林甲烷溶液(见 4.28),用水稀释至标线,摇匀。放置 40 min 后,使用分光光度计,10 mm 比色皿,以水作参比,于 420 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(见 4.52.2)上查出二氧化钛的含量(m_{20})。

15.3 结果表示

二氧化钛的质量百分数 X_{TiO_2} 按式(30)计算:

$$X_{\text{TiO}_2} = \frac{m_{20} \times 10}{m_{21} \times 1000} \times 100 = \frac{m_{20}}{m_{21}} \quad \dots\dots\dots (30)$$

式中: X_{TiO_2} ——二氧化钛的质量百分数, %;

m_{20} ——100 mL 测定溶液中二氧化钛的含量, mg;

m_{21} ——9.2.1.1(m_{11})或 16.2.1(m_{22})或 19.2(m_{28})中试料的质量, g。

15.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.05%;

不同试验室的允许差为 0.10%。

16 一氧化锰的测定(基准法)

16.1 方法提要

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

16.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_{22}),精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中,加 3 g 碳酸钠-硼砂混合熔剂(见 4.30),混匀,在 950~1 000℃ 下熔融 10 min,用坩埚钳夹持坩埚旋转,使熔融物均匀地附着于坩埚内壁,放冷。

采用说明:2] ISO 680:1990 中无此元素测定,列入此项是为了物料平衡计算的需要。

将坩埚放在已盛有 50 mL 硝酸(1+9)及 100 mL 硫酸(5+95)并加热至微沸的 400 mL 烧杯中,保持微沸状态,直至熔融物全部溶解。洗净坩埚及盖,用快速滤纸将滤液过滤至 250 mL 容量瓶中,并用热水洗涤数次。将溶液冷却至室温,用水稀释至标线,摇匀。此溶液 D 供测定一氧化锰及二氧化钛(见 15.2)用。

从溶液 D 中,吸取 50.00 mL 溶液放入 150 mL 烧杯中,依次加入 5 mL 磷酸(1+1)、10 mL 硫酸(1+1)及 0.5~1 g 高碘酸钾(见 4.29),加热微沸 10~15 min,至溶液达到最大的颜色深度,冷却至室温,转入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。使用分光光度计,10 mm 比色皿,以水作参比,于 530 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(见 4.53.1.2)上查出一氧化锰的含量(m_{23})。

16.3 结果表示

一氧化锰的质量百分数 X_{MnO} 按式(31)计算:

$$X_{MnO} = \frac{m_{23} \times 5}{m_{22} \times 1000} \times 100 = \frac{m_{23} \times 0.5}{m_{22}} \quad \dots\dots\dots (31)$$

式中: X_{MnO} ——一氧化锰的质量百分数, %;

m_{23} ——100 mL 测定溶液中一氧化锰的含量, mg;

m_{22} ——试料的质量, g。

16.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.05 %;

不同试验室的允许差为 0.10 %。

17 氯化钾和氯化钠的测定(基准法)

17.1 方法提要

水泥经氢氟酸-硫酸蒸发处理除去硅,用热水浸取残渣。以氨水和碳酸铵分离铁、铝、钙、镁。滤液中的钾、钠用火焰光度计进行测定。

17.2 分析步骤

称取约 0.2 g 试样(m_{24}),精确至 0.000 1 g,置于铂皿中,用少量水润湿,加 5~7 mL 氢氟酸及 15~20 滴硫酸(1+1),置于低温电热板上蒸发。近干时摇动铂皿,以防溅失,待氢氟酸驱尽后逐渐升高温度,继续将三氧化硫白烟赶尽。取下放冷,加入 50 mL 热水,压碎残渣使其溶解,加 1 滴甲基红指示剂溶液(见 4.69),用氨水(1+1)中和至黄色,加入 10 mL 碳酸铵溶液(见 4.31),搅拌,置于电热板上加热 20~30 min。用快速滤纸过滤,以热水洗涤,滤液及洗液盛于 100 mL 容量瓶中,冷却至室温。用盐酸(1+1)中和至溶液呈微红色,用水稀释至标线,摇匀。在火焰光度计上,按仪器使用规程进行测定。在工作曲线(见 4.56.3.1)上分别查出氯化钾和氯化钠的含量(m_{25})和(m_{26})。

17.3 结果表示

氯化钾和氯化钠的质量百分数 X_{K_2O} 和 X_{Na_2O} 按式(32)和按式(33)计算:

$$X_{K_2O} = \frac{m_{25}}{m_{24} \times 1000} \times 100 = \frac{m_{25} \times 0.1}{m_{24}} \quad \dots\dots\dots (32)$$

$$X_{Na_2O} = \frac{m_{26}}{m_{24} \times 1000} \times 100 = \frac{m_{26} \times 0.1}{m_{24}} \quad \dots\dots\dots (33)$$

式中: X_{K_2O} ——氯化钾的质量百分数, %;

X_{Na_2O} ——氯化钠的质量百分数, %;

m_{25} ——100 mL 测定溶液中氯化钾的含量, mg;

m_{26} ——100 mL 测定溶液中氯化钠的含量, mg;

m_{24} ——试料的质量, g。

17.4 允许差

同一试验室的允许差:K₂O 与 Na₂O 均为 0.10%;

不同试验室的允许差:K₂O 与 Na₂O 均为 0.15%。

18 硫化物的测定(基准法)

18.1 方法提要

在还原条件下,试样用盐酸分解,产生的硫化氢收集于氨性硫酸锌溶液中,然后用碘量法测定。

如试样中除硫化物(S²⁻)和硫酸盐外,还有其它状态硫存在时,将给测定造成误差。

18.2 分析步骤

使用 5.13 中规定的仪器装置。称取约 0.5 g 试样(*m*₂₇),精确至 0.000 1 g,置于 100 mL 的干燥反应瓶中,轻轻摇动使其均匀地分散于反应瓶底部,加入 1 g 氯化亚锡(见 4.20),按 5.13 中仪器装置图连接各部件。

由分液漏斗向反应瓶中加入 15 mL 盐酸(1+1),迅速关闭活塞。开动空气泵,在保持通气速度为每秒 4~5 个气泡的条件下加热反应瓶中的试样,当吸收杯中刚出现氯化铵白色烟雾时(一般约在加热后 5 min 左右),停止加热,再继续通气 5 min。

取下吸收杯,关闭空气泵,用水冲洗插入吸收液内的玻璃管,加 10 mL 明胶溶液(见 4.23),用滴定管加入 5.00 mL [*c*(1/6KIO₃)=0.03 mol/L] 碘酸钾标准滴定溶液(见 4.58),在搅拌下一次加入 30 mL 硫酸(1+2),用 [*c*(Na₂S₂O₃)=0.03 mol/L] 硫代硫酸钠标准滴定溶液(见 4.60)滴定至淡黄色,加入 2 mL 淀粉溶液(见 4.24),再继续滴定至蓝色消失。

18.3 结果表示

硫化物的质量百分数 *X*_s 按式(34)计算:

$$X_s = \frac{T_s \times (V_{16} - K_1 V_{17})}{m_{27} \times 1000} \times 100 = \frac{T_s \times (V_{16} - K_1 V_{17}) \times 0.1}{m_{27}} \dots\dots\dots (34)$$

式中: *X*_s——硫化物的质量百分数, %;

*T*_s——每毫升碘酸钾标准滴定溶液相当于硫的毫克数, mg/mL;

*V*₁₆——加入碘酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

*V*₁₇——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

*K*₁——每毫升硫代硫酸钠标准滴定溶液相当于碘酸钾标准滴定溶液的毫升数;

*m*₂₇——试料的质量, g。

18.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.03%;

不同试验室的允许差为 0.05%。

19 二氧化硅的测定(代用法)

19.1 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(K₂SiF₆)沉淀,经过滤、洗涤及中和残余酸后,加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。

19.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(*m*₂₈),精确至 0.000 1 g,置于银坩埚中,加入 6~7 g 氢氧化钠(见 4.8),在 650~700℃ 的高温下熔融 20 min。取出冷却,将坩埚放入已盛有 100 mL 近沸腾水的烧杯中,盖上表面皿,于电热板上适当加热,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 25~30 mL 盐酸,再加入 1 mL 硝酸。用热盐酸(1+5)洗净坩埚和盖,将溶液加热至沸,冷却,然后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液 E 供测定二氧化硅(见 19.2)、三氧化二铁(见 20.2)、三氧化二铝

(见 20.2)、氧化钙(见 21.2)、氧化镁(见 22.1)、二氧化钛(见 15.2)用。

吸取 50.00 mL 溶液 E, 放入 250~300 mL 塑料杯中, 加入 10~15 mL 硝酸, 搅拌, 冷却至 30℃ 以下。加入氯化钾(见 4.39), 仔细搅拌至饱和并有少量氯化钾析出, 再加 2 g 氯化钾(见 4.39)及 10 mL 氟化钾溶液(见 4.40), 仔细搅拌(如氯化钾析出量不够, 应再补充加入), 放置 15~20 min。用中速滤纸过滤, 用氯化钾溶液(见 4.42)洗涤塑料杯及沉淀 3 次。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 4.43)及 1 mL 酚酞指示剂溶液(见 4.75), 用 $c(\text{NaOH}) = 0.15 \text{ mol/L}$ 氢氧化钠标准滴定溶液(见 4.64)中和未洗净的酸, 仔细搅动滤纸并随之擦洗杯壁直至溶液呈红色。向杯中加入 200 mL 沸水(煮沸并用氢氧化钠溶液中和至酚酞呈微红色), 用 $c(\text{NaOH}) = 0.15 \text{ mol/L}$ 氢氧化钠标准滴定溶液(见 4.64)滴定至微红色。

19.3 结果表示

二氧化硅的质量百分数 X_{SiO_2} 按式(35)计算:

$$X_{\text{SiO}_2} = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times V_{18} \times 5}{m_{28} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times V_{18} \times 0.5}{m_{28}} \dots\dots\dots (35)$$

式中: X_{SiO_2} ——二氧化硅的质量百分数, %;

T_{SiO_2} ——每毫升氢氧化钠标准滴定溶液相当于二氧化硅的毫克数, mg/mL;

V_{18} ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

m_{28} ——试料的质量, g;

5——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

19.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.20%;

不同试验室的允许差为 0.35%。

20 三氧化二铝的测定(代用法)

20.1 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, 于 pH3.8~4.0 以 PAN 为指示剂, 用硫酸铜标准滴定溶液回滴过量的 EDTA。

本法只适用于一氧化锰含量在 0.5% 以下的试样。

20.2 分析步骤

从 19.2 溶液 E 中吸取 25.00 mL 溶液放入 300 mL 烧杯中, 按 10.2 中规定的分析步骤测定溶液中的三氧化二铁。

向滴完铁的溶液中加入 $c(\text{EDTA}) = 0.015 \text{ mol/L}$ EDTA 标准滴定溶液(见 4.62)至过量 10~15 mL(对铝、钛含量而言), 用水稀释至 150~200 mL。将溶液加热至 70~80℃ 后, 加数滴氨水(1+1)使溶液 pH 值在 3.0~3.5 之间, 加 15 mL pH4.3 的缓冲溶液(见 4.34), 煮沸 1~2 min, 取下稍冷, 加入 4~5 滴 PAN 指示剂溶液(见 4.72), 以 $c(\text{CuSO}_4) = 0.015 \text{ mol/L}$ 硫酸铜标准滴定溶液(见 4.63)滴定至亮紫色。

20.3 结果表示

三氧化二铝的质量百分数 $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 按式(36)计算:

$$X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{19} - K_2 \times V_{20}) \times 10}{m_{28} \times 1000} \times 100 - 0.64 \times X_{\text{TiO}_2}$$

$$= \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_{19} - K_2 \times V_{20})}{m_{28}} - 0.64 \times X_{\text{TiO}_2} \dots\dots\dots (36)$$

式中: $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铝的质量百分数, %;

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铝的毫克数, mg/mL;

- V_{19} ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;
 V_{20} ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积, mL;
 K_2 ——每毫升硫酸铜标准滴定溶液相当于 EDTA 标准滴定溶液的毫升数;
 X_{TiO_2} ——按 15.2 测得二氧化钛的质量百分数;
0.64——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数;
 m_{28} ——19.2 中试料的质量, g。

20.4 允许差

- 同一试验室的允许差为 0.20%;
不同试验室的允许差为 0.30%。

21 氧化钙的测定(代用法)

21.1 方法提要

预先在酸性溶液中加入适量氯化钾,以抑制硅酸的干扰,然后在 pH13 以上强碱性溶液中,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,以 EDTA 标准滴定溶液滴定。

21.2 分析步骤

从 19.2 溶液 E 中吸取 25.00 mL 溶液放入 400 mL 烧杯中,加入 7 mL 氯化钾溶液(见 4.41),搅拌并放置 2 min 以上,加水稀释至约 200 mL,以下操作按 12.2 步骤进行。

21.3 结果表示

氧化钙的质量百分数 X_{CaO} 按式(37)计算:

$$X_{\text{CaO}} = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{21} \times 10}{m_{28} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{21}}{m_{28}} \dots\dots\dots (37)$$

式中: X_{CaO} ——氧化钙的质量百分数, %;

T_{CaO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化钙的毫克数, mg/mL;

V_{21} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

m_{28} ——19.2 中试料的质量, g。

21.4 允许差

- 同一试验室的允许差为 0.25%;
不同试验室的允许差为 0.40%。

22 氧化镁的测定(代用法)

22.1 配位滴定法

22.1.1 方法提要

在 pH10 的溶液中,以三乙醇胺、酒石酸钾钠为掩蔽剂,用酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂,以 EDTA 标准滴定溶液滴定。

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

22.1.2 分析步骤

22.1.2.1 一氧化锰含量在 0.5% 以下时

从 19.2 溶液 E 或 9.2.2 溶液 A 中吸取 25.00 mL 溶液放入 400 mL 烧杯中,加水稀释至约 200 mL,加 1 mL 酒石酸钾钠溶液(见 4.37),5 mL 三乙醇胺(1+2),搅拌,然后加入 25 mL pH10 缓冲溶液(见 4.35)及少许酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(见 4.74),用 $c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}$ EDTA 标准滴定溶液(见 4.62)滴定,近终点时应缓慢滴定至纯蓝色。

氧化镁的质量百分数 X_{MgO} 按式(38)计算:

$$X_{\text{MgO}} = \frac{T_{\text{MgO}} \times (V_{22} - V_{23}) \times 10}{m_{29} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{MgO}} \times (V_{22} - V_{23})}{m_{29}} \dots\dots\dots(38)$$

式中: X_{MgO} ——氧化镁的质量百分数, %;

T_{MgO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化镁的毫克数, mg/mL;

V_{22} ——滴定钙、镁总量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

V_{23} ——按 21.2 或 12.2 测定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

m_{29} ——19.2(m_{28})或 9.2.1.1(m_{11})中试料的质量, g。

22.1.2.2 一氧化锰含量在 0.5% 以上时

除将三乙醇胺(1+2)的加入量改为 10 mL,并在滴定前加入 0.5~1 g 盐酸羟胺(见 4.38)外,其余分析步骤同 22.1.2.1。

氧化镁的质量百分数 X_{MgO} 按式(39)计算:

$$\begin{aligned} X_{\text{MgO}} &= \frac{T_{\text{MgO}} \times (V_{24} - V_{23}) \times 10}{m_{29} \times 1000} \times 100 - 0.57 \times X_{\text{MnO}} \\ &= \frac{T_{\text{MgO}} \times (V_{24} - V_{23})}{m_{29}} - 0.57 \times X_{\text{MnO}} \dots\dots\dots(39) \end{aligned}$$

式中: X_{MgO} ——氧化镁的质量百分数, %;

T_{MgO} ——每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化镁的毫克数, mg/mL;

V_{24} ——滴定钙、镁、锰总量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

V_{23} ——按 21.2 或 12.2 测定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

m_{29} ——19.2(m_{28})或 9.2.1.1(m_{11})中试料的质量, g;

X_{MnO} ——按 16.2 或 24.2 测得的氧化锰的质量百分数;

0.57——一氧化锰对氧化镁的换算系数。

22.1.3 允许差

同一试验室的允许差为:含量 < 2% 时, 0.15%;

含量 > 2% 时, 0.20%。

不同试验室的允许差为:含量 < 2% 时, 0.25%;

含量 > 2% 时, 0.30%。

22.2 原子吸收光谱法

22.2.1 方法提要

用氢氧化钠熔融-盐酸分解的方法制备溶液。分取一定量的溶液,以镉盐消除硅、铝、钛等对镁的抑制干扰,在空气-乙炔火焰中,于 285.2 nm 处测定吸光度。

22.2.2 分析步骤

称取约 0.1 g 试样(m_{30}),精确至 0.000 1 g,置于银坩锅中,加入 3~4 g 氢氧化钠(见 4.8),在 750~780°C 的高温下熔融 5 min。取出冷却,将坩锅放入已盛有 70 mL 以上近沸腾水的烧杯中,盖上表面皿,待熔块完全浸出后(必要时可适当加热),取出坩锅,用水冲洗坩锅和盖,在搅拌下一次加入 35 mL 盐酸(1+1),用热盐酸(1+9)洗净坩锅和盖,将溶液加热至沸,冷却,然后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。分取一定量的溶液放入容量瓶中(溶液的分取量及容量瓶的容积视氧化镁含量而定),以下操作按 13.2.3 步骤进行。

22.2.3 结果表示

氧化镁的质量百分数 X_{MgO} 按式(40)计算:

$$X_{\text{MgO}} = \frac{c_2 \times V_{25} \times n \times 10^{-3}}{m_{30}} \times 100 = \frac{c_2 \times V_{25} \times n \times 0.1}{m_{30}} \dots\dots(40)$$

式中: X_{MgO} ——氧化镁的质量百分数, %;

c_2 ——测定溶液中氧化镁的浓度,mg/mL;

V_{25} ——测定溶液的体积,mL;

m_{30} ——试料的质量,g;

n ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

22.2.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.15%;

不同试验室的允许差为 0.25%。

23 三氧化二铁的测定(代用法)

23.1 方法提要

分取一定量的溶液,以铈盐消除硅、铝、钛等对铁的抑制干扰,在空气-乙炔火焰中,于 248.3 nm 处测定吸光度。

23.2 分析步骤

从 13.2.1 溶液 B 或 13.2.2 溶液 C 中直接取用或分取一定量的溶液,放入容量瓶中(试样溶液的分取量及容量瓶的容积视三氧化二铁的含量而定),加入氯化铈溶液(见 4.26),使测定溶液中铈的浓度为 1 mg/mL。用水稀释至标线,摇匀。用原子吸收光谱仪,铁元素空心阴极灯,于 248.3 nm 处在与 4.54.2 相同的仪器条件下测定溶液的吸光度,在工作曲线(见 4.54.2)上查出三氧化二铁的浓度(c_3)。

23.3 结果表示

三氧化二铁的质量百分数 $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 按式(41)计算:

$$X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{c_3 \times V_{26} \times n \times 10^{-3}}{m_{31}} \times 100 = \frac{c_3 \times V_{26} \times n \times 0.1}{m_{31}} \quad \dots\dots(41)$$

式中: $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铁的质量百分数, %;

c_3 ——测定溶液中三氧化二铁的浓度,mg/mL;

V_{26} ——测定溶液的体积,mL;

m_{31} ——13.2.1(m_{15})或 13.2.2(m_{16})中试料的质量,g;

n ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

23.4 允许差

同一试验室的允许差为 0.15%;

不同试验室的允许差为 0.20%。

24 一氧化锰的测定(代用法)

24.1 方法提要

直接取用制备好的试样溶液,以铈盐消除硅、铝、钛等对锰的抑制干扰,在空气-乙炔火焰中,于 279.5 nm 处测定吸光度。

24.2 分析步骤

直接取用 13.2.1 中溶液 B 或 13.2.2 中溶液 C,用原子吸收光谱仪,锰元素空心阴极灯,于 279.5 nm 处在与 4.53.2.2 相同的仪器条件下测定溶液的吸光度,在工作曲线(见 4.53.2.2)上查出一氧化锰的浓度(c_4)。

24.3 结果表示

一氧化锰的质量百分数 X_{MnO} 按式(42)计算:

$$X_{\text{MnO}} = \frac{c_4 \times V_{27} \times n \times 10^{-3}}{m_{31}} \times 100 = \frac{c_4 \times V_{27} \times n \times 0.1}{m_{31}} \quad \dots\dots(42)$$

式中: X_{MnO} ——一氧化锰的质量百分数, %;

c_4 ——测定溶液中一氧化锰的浓度,mg/mL;

V_{27} ——测定溶液的体积,mL;

m_{31} ——13.2.1(m_{15})或13.2.2(m_{16})中试料的质量,g。

24.4 允许差

同一试验室的允许差为0.05%;

不同试验室的允许差为0.10%。

25 氯化钾和氧化钠的测定(代用法)

25.1 方法提要

分取一定量的试样溶液,用空气-液化石油气火焰时,以铯盐消除硅、铝、钛的化学干扰;用空气-乙炔火焰时,加铯盐抑制钾、钠的电离,分别在766.5 nm处和589.0 nm处测定钾和钠的吸光度。

25.2 分析步骤

分取一定量的13.2.1中溶液B或13.2.2中溶液C,放入容量瓶中(试样溶液的分取量及容量瓶的容积视氧化钾、氧化钠的含量而定),加入盐酸(1+1),使测定溶液中盐酸的浓度为6%(V/V),当采用空气-液化石油气火焰时,加入氯化铯溶液(见4.26),使测定溶液中铯浓度为1 mg/mL,当采用空气-乙炔火焰时,加入氯化铯溶液(见4.27),使测定溶液中铯浓度为1 mg/mL,用水稀释至标线,摇匀。用原子吸收光谱仪,分别用钾元素空心阴极灯在766.5 nm处和用钠元素空心阴极灯在589.0 nm处,在与4.56.3.2相同的仪器条件下测定溶液的吸光度。在工作曲线(见4.56.3.2)上查出氧化钾(c_5)和氧化钠(c_6)的浓度。

25.3 结果表示

氧化钾和氧化钠的质量百分数 X_{K_2O} 和 X_{Na_2O} 按式(43)和按式(44)计算:

$$X_{K_2O} = \frac{c_5 \times V_{28} \times n \times 10^{-3}}{m_{31}} \times 100 = \frac{c_5 \times V_{28} \times n \times 0.1}{m_{31}} \dots\dots\dots(43)$$

$$X_{Na_2O} = \frac{c_6 \times V_{28} \times n \times 10^{-3}}{m_{31}} \times 100 = \frac{c_6 \times V_{28} \times n \times 0.1}{m_{31}} \dots\dots\dots(44)$$

式中: X_{K_2O} ——氧化钾的质量百分数,%;

X_{Na_2O} ——氧化钠的质量百分数,%;

c_5 ——测定溶液中氧化钾的浓度,mg/mL;

c_6 ——测定溶液中氧化钠的浓度,mg/mL;

V_{28} ——测定溶液的体积,mL;

m_{31} ——13.2.1(m_{14})或13.2.2(m_{15})中试料的质量,g;

n ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

25.4 允许差

同一试验室的允许差:K₂O 与 Na₂O 均为0.10%;

不同试验室的允许差:K₂O 与 Na₂O 均为0.15%。

26 硫酸盐-三氧化硫的测定(代用法)

26.1 碘量法

26.1.1 方法提要

水泥先经磷酸处理,使硫化物分解逸出后,再加氯化亚锡-磷酸溶液,将硫酸盐硫还原成硫化氢,收集于氨性硫酸锌溶液中,然后用碘量法测定。

如试样中除硫化物(S²⁻)和硫酸盐外,还有其他状态硫存在时,将给测定造成误差。

26.1.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_{32}),精确至 0.000 1 g,置于 100 mL 的干燥反应瓶中,加 10 mL 磷酸,置于电炉上加热至沸,然后继续在微沸温度下加热至无大气泡、液面平静、无白烟出现时为止。放冷,加入 10 mL 氯化亚锡-磷酸溶液(见 4.21),按 5.13 中仪器装置图连接各部件。

开动空气泵,保持通气速度为每秒钟 4~5 个气泡,于电压 200 V 下加热 10 min,然后将电压降至 160 V,加热 5 min 后停止加热,取下吸收杯,关闭空气泵。

用水冲洗插入吸收液内的玻璃管,加 10 mL 明胶溶液(见 4.23),用滴定管加入 15.00 mL [$c(1/6\text{KIO}_3) = 0.03 \text{ mol/L}$]碘酸钾标准滴定溶液(见 4.58),在搅拌下一次加入 30 mL 硫酸(1+2),用 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.03 \text{ mol/L}$]硫代硫酸钠标准滴定溶液(见 4.60)滴定至淡黄色,加入 2 mL 淀粉溶液(见 4.24),再继续滴定至蓝色消失。

26.1.3 结果表示

三氧化硫的质量百分数 X_{SO_3} 按式(45)计算:

$$X_{\text{SO}_3} = \frac{T_{\text{SO}_3} \times (V_{29} - K_1 \times V_{30})}{m_{32} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{SO}_3} \times (V_{29} - K_1 \times V_{30}) \times 0.1}{m_{32}} \quad \dots (45)$$

式中: X_{SO_3} ——三氧化硫的质量百分数, %;

T_{SO_3} ——每毫升碘酸钾标准滴定溶液相当于三氧化硫的毫克数, mg/mL;

V_{29} ——加入碘酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

V_{30} ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

K_1 ——每毫升硫代硫酸钠标准滴定溶液相当于碘酸钾标准滴定溶液的毫升数;

m_{32} ——试料的质量, g。

26.2 硫酸钡-铬酸钡分光光度法

26.2.1 方法提要

样品经盐酸溶解,在 pH2 时,加入过量铬酸钡,使生成与硫酸根等物质的量的铬酸根。在微碱性条件下,使过量铬酸钡重新析出。干过滤后在 420 nm 处测定游离铬酸根离子的吸光度。

如试样中除硫化物(S^{2-})和硫酸盐外,还有其他状态硫存在时,将给测定造成误差。

26.2.2 分析步骤

称取 0.33~0.36 g 试样(m_{34}),精确至 0.000 1 g,置于带有标线的 200 mL 烧杯中,加 4 mL 甲酸(1+1),分散试样,低温干燥,取下。加 10 mL 盐酸(1+2)及 1~2 滴过氧化氢(1+1),将试样搅起后加热至小气泡冒尽,冲洗杯壁,再煮沸 2 min,其间冲洗杯壁 2 次。取下,加水至约 90 mL,加 5 mL 氨水(1+2),并用盐酸(1+1)和氨水(1+1)调节酸度至 pH2(用精密 pH 试纸检验),稀释至 100 mL。加 10 mL 铬酸钡溶液(见 4.47),搅匀。流水冷却至室温并放置,时间不少于 10 min,放置期间搅拌三次。加入 5 mL 氨水(1+2),将溶液连同沉淀转移到 150 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。用中速滤纸干过滤,收集滤液于 50 mL 烧杯中,使用分光光度计,20 mm 比色皿,以水作参比,于 420 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(见 4.57.3)上查出三氧化硫的含量(m_{33})。

26.2.3 结果表示

三氧化硫的质量百分数 X_{SO_3} 按式(46)计算:

$$X_{\text{SO}_3} = \frac{m_{33}}{m_{34} \times 1000} \times 100 = \frac{m_{33} \times 0.1}{m_{34}} \quad \dots (46)$$

式中: X_{SO_3} ——三氧化硫的质量百分数, %;

m_{33} ——测定溶液中三氧化硫的含量, mg;

m_{34} ——试料的质量, g。

26.3 离子交换法

26.3.1 方法提要

在水介质中,用氢型阳离子交换树脂对水泥中的硫酸钙进行两次静态交换,生成等物质的量的氢离子,以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。

本方法只适用于掺加天然石膏并且不含有氟、磷、氯的水泥中三氧化硫的测定。

26.3.2 分析步骤

称取约 0.2 g 试样(m_{35}),精确至 0.000 1 g,置于已盛有 5 g 树脂(见 4.48)、一根搅拌子及 10 mL 热水的 150 mL 烧杯中,摇动烧杯使其分散。向烧杯中加入 40 mL 沸水,置于磁力搅拌器(见 5.8)上,加热搅拌 10 min,以快速滤纸过滤,并用热水洗涤烧杯与滤纸上的树脂 4~5 次。滤液及洗液收集于另一装有 2 g 树脂(见 4.48)及一根搅拌子的 150 mL 烧杯中(此时溶液体积在 100 mL 左右)。再将烧杯置于磁力搅拌器(见 5.8)上搅拌 3 min,用快速滤纸过滤,用热水冲洗烧杯与滤纸上的树脂 5~6 次,滤液及洗液收集于 300 mL 烧杯中。

向溶液中加入 5~6 滴酚酞指示剂溶液(见 4.75),用 $[c(\text{NaOH})=0.06 \text{ mol/L}]$ 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色。保存用过的树脂以备再生。

26.3.3 结果表示

三氧化硫的质量百分数 X_{SO_3} 按式(47)计算:

$$X_{\text{SO}_3} = \frac{T_{\text{SO}_3} \times V_{31}}{m_{35} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{SO}_3} \times V_{31} \times 0.1}{m_{35}} \dots\dots\dots (47)$$

式中: X_{SO_3} ——三氧化硫的质量百分数, %;

T_{SO_3} ——每毫升氢氧化钠标准滴定溶液相当于三氧化硫的毫克数, mg/mL;

V_{31} ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

m_{35} ——试料的质量, g。

26.4 允许差

同一试验室的允许差为: 0.15%;

不同试验室的允许差为: 0.20%。

27 氟的测定(代用法)

27.1 方法提要

在 pH6.0 的总离子强度配位缓冲液的存在下,以氟离子选择性电极作指示电极,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溶液的电极电位。

27.2 分析步骤

称取约 0.2 g 试样(m_{36}),精确至 0.000 1 g,置于 100 mL 干烧杯中,加入 10 mL 水使其分散,加入 5 mL 盐酸(1+1),加热至微沸并保持 1~2 min。用快速滤纸过滤,用温水洗涤 5~6 次,冷却,加入 2~3 滴溴酚蓝指示剂溶液(见 4.71),用盐酸(1+1)和氢氧化钠溶液(见 4.10)调整溶液的酸度,使溶液的颜色刚由蓝色变为黄色(应防止氢氧化铝沉淀产生),然后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

吸取 10.00 mL 溶液,放入置有一根搅拌子的 50 mL 烧杯中,加入 10.00 mL pH6.0 的总离子强度配位缓冲液(见 4.44),将烧杯置于电磁搅拌器(见 5.8)上,在溶液中插入氟离子选择性电极和饱和氯化钾甘汞电极(见 5.12),打开磁力搅拌器搅拌 2 min,停止搅拌 30 s,用离子计或酸度计测量溶液的平衡电位,由工作曲线(见 4.66.2)上查出氟的浓度。

27.3 结果表示

氟的质量百分数 X_{F} 按式(48)计算:

$$X_{\text{F}} = \frac{c_7 \times V_{32}}{m_{36} \times 1000} \times 100 = \frac{c_7 \times V_{32} \times 0.1}{m_{36}} \dots\dots\dots (48)$$

式中: X_{F} ——氟的质量百分数, %;

c_7 ——测定溶液中氟的浓度, mg/mL;

V_{32} ——测定溶液稀释的总体积, mL;

m_{36} ——试料的质量, g。

27.4 允许差

同一试验室的允许差为: 0.10%;

不同试验室的允许差为: 0.15%。

28 游离氧化钙的测定(代用法)

28.1 乙二醇法

28.1.1 方法提要

乙二醇在 65~70℃ 时与水泥熟料中游离氧化钙作用生成乙二醇钙, 经过滤分离残渣后, 以甲基红-溴甲酚绿作指示剂, 用盐酸标准滴定溶液滴定。

28.1.2 分析步骤

称取约 1 g 试样(m_{37}), 精确至 0.000 1 g, 置于干燥的内装有一根搅拌子的 200 mL 锥形瓶中, 加 40 mL 乙二醇(见 4.46), 盖紧锥形瓶, 用力摇荡, 在 65~70℃ 水浴上加热 30 min, 每隔 5 min 摇荡一次(也可用机械连续振荡代替)。

用安有合适孔隙干滤纸的烧结玻璃过滤漏斗抽气过滤(如果过滤速度慢, 应在烧结玻璃过滤漏斗上紧密塞一个带有钠石灰管的橡皮塞)。用无水乙醇(见 4.45)或热的乙二醇(见 4.46)仔细洗涤锥形瓶和沉淀共三次, 每次用量 10 mL。卸下滤液瓶, 用 $[c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}]$ 盐酸标准滴定溶液(见 4.67)滴定至溶液颜色由褐色变为橙色。

28.1.3 结果表示

游离氧化钙的质量百分数 X_{CaO} 按式(49)计算:

$$X_{\text{CaO}} = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{33}}{m_{37} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{33} \times 0.1}{m_{37}} \dots\dots\dots (49)$$

式中: X_{CaO} ——游离氧化钙的质量百分数, %;

T_{CaO} ——每毫升盐酸标准滴定溶液相当于氧化钙的毫克数, mg/mL;

V_{33} ——滴定时消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

m_{37} ——试料的质量, g。

28.2 甘油酒精法

28.2.1 方法提要

以硝酸铯为催化剂, 使试样与甘油无水乙醇溶液在微沸的温度下作用生成甘油钙, 以酚酞为指示剂, 用苯甲酸无水乙醇标准滴定溶液滴定。

28.2.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_{38}), 精确至 0.000 1 g, 置于 150 mL 干燥的锥形瓶中, 加入 15 mL 甘油无水乙醇溶液(见 4.50), 摇匀。装上回流冷凝器, 在放有石棉网的电炉上加热煮沸 10 min, 至溶液呈红色时取下锥形瓶, 立即以 $[c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})=0.1 \text{ mol/L}]$ 苯甲酸无水乙醇标准滴定溶液(见 4.68.1)滴定至红色消失。再将冷凝器装上, 继续加热煮沸至红色出现, 再取下滴定。如此反复操作, 直至在加热 10 min 后不出现红色为止。

28.2.3 结果表示

游离氧化钙的质量百分数 X_{CaO} 按式(50)计算:

$$X_{\text{CaO}} = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{34}}{m_{38} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{CaO}} \times V_{34} \times 0.1}{m_{38}} \dots\dots\dots (50)$$

式中: X_{CaO} ——游离氧化钙的质量百分数, %;

T_{CaO} ——每毫升苯甲酸无水乙醇标准滴定溶液相当于氧化钙的毫克数, mg/mL;

V_{34} ——滴定时消耗苯甲酸无水乙醇标准滴定溶液的总体积, mL;

m_{38} ——试料的质量, g。

28.3 允许差

同一试验室的允许差为:含量 $<2\%$ 时, 0.10% ;

含量 $>2\%$ 时, 0.20% 。
