



中华人民共和国国家标准

GB/T 1549—2008
代替 GB/T 1549—1994

纤维玻璃化学分析方法

Chemical analysis methods of glass, glass marble and vitreous fiber

2008-06-30 发布

2009-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
1 警告	1
2 范围	1
3 规范性引用文件	1
4 通则	1
5 试样制备	2
6 二氧化硅的测定	3
6.1 重量法-硅钼蓝分光光度法(I 法)	3
6.2 氟硅酸钾容量法(II 法)	4
7 三氧化二硼的测定	5
8 总铁的测定	6
8.1 化学还原分光光度法(I 法)	6
8.2 光化学还原分光光度法(II 法)	8
8.3 原子吸收分光光度(AAS)法(III 法)	9
9 二氧化钛的测定	10
9.1 二安替比林甲烷分光光度法(I 法)	10
9.2 过氧化氢分光光度法(II 法)	11
10 氧化锰的测定	11
10.1 原子吸收分光光度法(I 法)	11
10.2 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(II 法)	12
11 二氧化锆的测定	13
12 三氧化二铝的测定	14
12.1 乙酸锌反滴定法(I 法)	14
12.2 硫酸铜反滴定法(II 法)	17
13 氧化钙的测定	18
13.1 EDTA 络合滴定法(I 法)	18
13.2 原子吸收分光光度(AAS)法(II 法)	19
14 氧化镁的测定	20
14.1 EDTA 络合滴定法(I 法)	20
14.2 原子吸收分光光度(AAS)法(II 法)	21
15 氧化锂、氧化钠和氧化钾的测定	22
15.1 原子吸收分光光度(AAS)法(I 法)	22
15.2 火焰原子发射光谱(FES)法测定氧化钠和氧化钾(II 法)	24
16 氧化亚铁的测定	25
17 氟化物的测定	26
17.1 蒸馏-依来铬氰蓝 R-锆分光光度法(I 法)	26
17.2 沉淀-依来铬氰蓝 R-锆分光光度法(II 法)	28
17.3 离子选择性电极法(III 法)	28

18	总砷的测定	29
18.1	蒸馏-砷钼蓝分光光度法(I法)	29
18.2	驱砷差值-砷钼蓝分光光度法(II法)	31
18.3	电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(III法)	32
19	总铋的测定	33
20	总硫的测定	34
20.1	硫酸钡沉淀重量法(I法)	34
20.2	电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(II法)	35
21	五氧化二磷的测定	36
21.1	分光光度法(I法)	36
21.2	电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(II法)	37
22	氧化锆的测定	37
22.1	原子吸收分光光度(AAS)法(I法)	37
22.2	电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(II法)	38
23	氧化锌的测定	39
23.1	EDTA络合滴定法(I法)	39
23.2	原子吸收分光光度(AAS)法(II法)	40
23.3	电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(III法)	41
24	二氧化铈的测定	41
24.1	氧化还原滴定法(I法)	41
24.2	电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(II法)	42
25	钡、镉、铬、汞、铅的测定	43
26	试验报告	45
附录 A	(规范性附录) 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法测定纤维玻璃中的三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、二氧化锆、总铁和二氧化钛含量	46

前 言

本标准参考 ASTM C169-92(2000)《钠钙和硼硅酸盐玻璃化学分析试验方法》、JIS R3101—1995《钠钙镁硅玻璃化学分析方法》。

本标准代替 GB/T 1549—1994《钠钙硅铝硼玻璃化学分析方法》。

本标准与 GB/T 1549—1994 相比,主要技术内容变化如下:

- 扩大了适用范围。将标准名称改为《纤维玻璃化学分析方法》,适用范围除包括原来的无碱(E)玻璃和中碱(C)玻璃外,还包括了无硼无氟无碱(ECR)玻璃、耐碱(AR)玻璃、高碱(A)玻璃、高硅氧玻璃、高强(S)玻璃、玄武岩纤维和玻璃棉、岩棉、矿渣棉、硅酸铝棉等纤维态玻璃。
- 增加了氧化锰、二氧化锆、氧化锂、总锑、总硫、五氧化二磷、氧化铈、氧化锌、二氧化铈和钡、镉、铬、汞、铅等检测项目。
- 增加了用原子吸收分光光度法测定总铁、氧化钙和氧化镁,用过氧化氢分光光度法测定二氧化钛,用离子选择性电极法测定氟化物,用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定总砷等检测方法。
- 增加了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、二氧化锆、总铁和二氧化钛的附录 A。
- 将氧化亚铁的测定由原来的重铬酸钾氧化还原滴定法改为邻菲罗啉分光光度法。
- 在 EDTA 络合滴定法测定氧化钙和氧化镁的方法中,将原来仅用三乙醇胺掩蔽干扰离子改为用三乙醇胺和盐酸羟胺联合掩蔽干扰离子。
- 在重量法-硅钼蓝分光光度法测定二氧化硅的方法中,将硅钼黄的显色酸度由原来的 0.10 mol/L 提高到 0.20 mol/L;增加了硅钼黄显色时的避光操作,以消除光化学还原干扰;将硅钼黄的显色过程也置于塑料杯中进行,消除了 F^- 的干扰。
- 在邻菲罗啉分光光度法测定总铁的方法中,增加了用乙酸-乙酸钠缓冲溶液调显色溶液 pH 值的方法,以适应氧化钙含量高的玻璃的测定要求。
- 在砷钼蓝分光光度法测定总砷的方法中,将显色前标准比色系列溶液滴加高锰酸钾溶液的量改为滴加至溶液显微红色,扩大了工作曲线的范围,并增加了称样量和分取体积。

请注意本标准的某些内容有可能涉及专利,本标准的发布机构不应承担识别这些专利的责任。

本标准附录 A 为规范性附录。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国玻璃纤维标准化技术委员会(SAC/TC 245)归口。

本标准负责起草单位:南京玻璃纤维研究设计院。

本标准参加起草单位:美国利曼-徕伯斯公司北京办事处、巨石集团有限公司。

本标准主要起草人:沙德仁、李勇、吴永坤、杨春颖、金雪霞、张学镭、陈建良。

本标准所替代标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 1549—1979、GB/T 1549—1994。

纤维玻璃化学分析方法

1 警告

本标准中凡使用或稀释市售的盐酸、硝酸和氢氟酸等挥发性强酸时,凡用硫酸、硝酸、盐酸、高氯酸和氢氟酸等溶样时,凡用焦硫酸钾等在喷灯上熔样时,都应在通风厨内进行。凡使用氢氟酸、硫酸、硝酸、高氯酸等强腐蚀性酸时都应戴塑胶手套。

本标准并未指出所有可能的安全问题,使用者有责任采取适当的安全和健康措施。

2 范围

本标准规定了纤维玻璃化学分析的通则、试样制备以及玻璃中二氧化硅、三氧化二硼、总铁、氧化亚铁、二氧化钛、氧化锰、二氧化锆、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、氧化锂、氧化钠、氧化钾、氟化物、总砷、总锑、总硫、五氧化二磷、氧化锶、氧化锌、二氧化铈和钡、镉、铬、汞、铅等化学成分测定的试剂、分析步骤、结果计算和精密度等。

本标准适用于无碱(E和 ECR)、中碱(C)、耐碱(AR)、高碱(A)、高硅氧、高强(S)、玄武岩、玻璃棉、岩棉、矿渣棉、硅酸铝棉等玻璃和纤维状玻璃化学成分的测定,也适用于化学组成类似的其他玻璃化学成分的测定。

3 规范性引用文件

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

GB/T 601—2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602—2002 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 4842 纯氩

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 6819 溶解乙炔

GB/T 8980 高纯氮

GB/T 10624 高纯氩

4 通则

4.1 仪器与校准

干燥样品用电热烘箱;灼烧样品用箱式电阻炉;精确称量用万分之一分析天平;定容玻璃仪器用容量瓶、移液管和滴定管;分光光度法用可见分光光度计;原子吸收分光光度(AAS)法用原子吸收光谱仪;火焰原子发射光谱(FES)法用火焰光度计;电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法用电感耦合等离子体原子发射光谱仪等。上述仪器设备应定期校准,以满足测试要求。

4.2 试剂和气体

所用试剂应为分析纯或优于分析纯;原子吸收、发射光谱测定用试剂应为优级纯或优于优级纯;用于标定的试剂除另有说明外,应为基准试剂。标准溶液的配制、标定和贮存可参照 GB/T 601—2002 和 GB/T 602—2002 的规定。

原子吸收光谱仪用乙炔气应符合 GB 6819 的要求;电感耦合等离子体原子发射光谱仪炬管用氩气

应符合 GB/T 4842 的要求;吹扫光路用气体应符合 GB/T 10624 或 GB/T 8980 的要求。

4.3 分析用水

分析用水应为蒸馏水或去离子水,应符合 GB/T 6682 的规定。用于稀释的溶剂除另有说明外,皆为水。

4.4 物质恒重

分析中坩埚、试剂和试样等物质的烘干、灼烧至恒重是指连续两次称重之差不大于 0.000 3 g。

4.5 空白试验

分析时应同时做空白试验,并与试样分析用试剂为同一瓶试剂,采用相同的分析步骤。应以减去空白试验的数值计算测定结果。

4.6 试验次数

每项测定的试验次数规定为两次。用两次试验的平均值表示测定结果。

4.7 结果表示

计算结果表示到小数点后两位;计算结果小于 0.1% 时,保留两位有效数字。

4.8 精密度

本标准所列精密度值均为绝对差值,用百分数或 mg/kg 表示。

在同一实验室,由同一人员使用相同设备,并在短时间内按本标准方法分析同一试样时,两次独立分析结果的绝对差值应不大于重复性限(r)。

在不同实验室,由不同的人员使用不同的设备,按本标准方法分析同一试样时,各自所得分析结果的平均值之差应不大于再现性限(R)。

4.9 方法选择

对同一检测项目,本标准给出了多种测定方法,有争议时,以下列方法为仲裁法:

- 耐碱玻璃中二氧化钛含量的测定:过氧化氢分光光度法(Ⅱ法);
- 高硅氧玻璃、高强玻璃和硅酸铝棉中氧化钙含量的测定:原子吸收分光光度(AAS)法(Ⅱ法);
- 高硅氧玻璃、耐碱玻璃、无碱 3 号玻璃和硅酸铝棉中氧化镁含量的测定:原子吸收分光光度(AAS)法(Ⅱ法);
- 玻璃中三氧化二砷质量分数 $\leq 0.1\%$ 的总砷的测定:电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(Ⅲ法);
- 玻璃中三氧化硫质量分数 $\leq 0.1\%$ 的总硫的测定:电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(Ⅱ法);
- 玻璃中五氧化二磷质量分数 $\leq 0.1\%$ 的五氧化二磷的测定:电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(Ⅱ法);
- 玻璃中氧化锌质量分数 $< 0.5\%$ 的氧化锌的测定:原子吸收分光光度(AAS)法(Ⅱ法);
- 玻璃中二氧化铈质量分数 $< 0.5\%$ 的二氧化铈的测定:电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(Ⅱ法);
- 其他均以 I 法为仲裁法。

也可用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法测定纤维玻璃中三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、二氧化锆、总铁和二氧化钛的含量,方法按附录 A。

5 试样制备

对球、块、滴料等形状的玻璃样品,取适量经清洗、灼烧、粉碎、缩分后研磨;对纤维形状的玻璃样品,剪取适量先经 625 °C 灼烧 30 min,除去浸润剂等有机物后再缩分研磨。

缩分后的试样用玛瑙研钵研磨至可全部通过 80 μm 孔径筛,质量不少于 10 g。

研磨后的试样贮存于称量瓶中,在 105 °C~110 °C 烘箱中干燥不少于 1 h,置干燥器中冷却至室温

后称量。

制备过程应避免引入杂质。

6 二氧化硅的测定

6.1 重量法-硅钼蓝分光光度法(I 法)

6.1.1 方法提要

试料用碳酸钠熔融,以盐酸浸出后蒸干,再用盐酸溶解,过滤并将沉淀灼烧,然后用氢氟酸处理,其前后的质量差即为沉淀的二氧化硅量,滤液中的二氧化硅用硅钼蓝分光光度法测定,两者相加得二氧化硅的含量。

6.1.2 试剂

- a) 无水碳酸钠:固体;
- b) 氢氟酸:40%;
- c) 乙醇:95%;
- d) 盐酸:密度 1.19 g/mL;
- e) 盐酸:1+1;
- f) 盐酸:5+95;
- g) 硫酸:1+4;
- h) 氢氧化钠溶液:100 g/L。贮于塑料瓶中;
- i) 氟化钾溶液:20 g/L。贮于塑料瓶中;
- j) 硼酸溶液:20 g/L。贮于塑料瓶中;
- k) 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶液:80 g/L。过滤后贮于塑料瓶中;
- l) 抗坏血酸溶液:20 g/L。用时现配;
- m) 二氧化硅标准溶液:称取 0.100 0 g $\pm$ 0.000 1 g 预先经 1 000 °C 灼烧 1 h 的高纯石英(99.99%)于已用 1.5 g 无水碳酸钠铺底的铂坩埚中,混匀,再加入 0.5 g 无水碳酸钠铺在表面,盖上坩埚盖。先低温加热,逐渐升高温度至 1 000 °C,得到透明熔体,继续熔融 3 min~5 min,冷却。用热水浸取熔块于 300 mL 塑料杯中,加入 150 mL 热水,搅拌使其溶解(此时溶液应澄清),冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀后立刻转移到塑料瓶中贮存。此溶液 0.1 mg/mL;
- n) 对硝基酚指示剂:5 g/L 乙醇溶液。

6.1.3 二氧化硅工作曲线的绘制

于一组 100 mL 塑料杯中,分别加入(0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00)mL 二氧化硅标准溶液,加水稀释至 25 mL,加入 5.0 mL 氟化钾溶液,摇动,放置 5 min。加入 10.0 mL 硼酸溶液,摇动,放置 5 min。加入 2.0 mL 盐酸(6.1.2e)),摇动,加入 8 mL 乙醇和 5.0 mL 钼酸铵溶液,摇动,于 20 °C~30 °C 避光放置 15 min。加入 15 mL 盐酸(6.1.2e)),移入 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 抗坏血酸溶液,稀释至标线,摇匀。1 h 后,在分光光度计波长 700 nm 处,用 10 mm 吸收池,以试剂空白为参比,测定吸光度。按吸光度与标准比色溶液浓度的关系绘制工作曲线。

6.1.4 分析步骤

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于已用 1.5 g 无水碳酸钠铺底的铂坩埚中,混匀,再加入 0.5 g 无水碳酸钠铺在表面,盖上坩埚盖。先低温加热,逐渐升高温度至 1 000 °C,熔融至透明状态,继续熔融 15 min,旋转坩埚,使熔融物均匀地附在坩埚内壁,冷却。用热水浸取熔块于铂(或瓷)蒸发皿中。

盖上表面皿,加入 10 mL 盐酸(6.1.2e))溶解熔块,用少量盐酸(6.1.2e))及热水洗净坩埚,并入蒸发皿内,将皿置于沸水浴上或红外灯下蒸发至无盐酸味,取下,冷却。加入 5 mL 盐酸(6.1.2d)),放置

约 5 min,加入 50 mL 热水,搅拌使盐类溶解,用中速定量滤纸倾泻过滤,滤液承接于 250 mL 容量瓶中,用热盐酸(6.1.2f)洗涤皿壁及沉淀 8 次~10 次,再用热水洗 3 次~5 次。在沉淀上加 4 滴硫酸,将滤纸和沉淀移入铂坩埚中,置电炉上低温烘干,升高温度使滤纸充分灰化。于 1 100 °C 灼烧 1 h,在干燥器中冷却至室温,称量。反复灼烧,直至恒重。将沉淀用水润湿,加入 4 滴硫酸及 5 mL~7 mL 氢氟酸,于低温电炉上蒸发至干,重复处理一次,逐渐升高温度驱尽三氧化硫白烟,将残渣于 1 100 °C 灼烧 15 min,在干燥器中冷却至室温,称量。反复灼烧,直至恒重。

向上述铂坩埚中的残留物中加 1 g 焦硫酸钾,至喷灯上熔融,冷却,用热水溶解熔融物,冷却后并入盛滤液的 250 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此为试液(A),供测定二氧化硅(分光光度法)、总铁(8.1 或 8.2)、二氧化钛(9)、二氧化锆(11)、三氧化二铝(12)、氧化钙(13.1)、氧化镁(14.1)和氧化锌(23.1)用。

取 25.00 mL 试液(A)于 100 mL 塑料杯中,加入 5.0 mL 氟化钾溶液,摇动,放置 5 min。加入 10.0 mL 硼酸溶液和 1 滴对硝基酚指示剂,滴加氢氧化钠溶液至试液变黄,加入 2.0 mL 盐酸(6.1.2e)……以下按 6.1.3 步骤进行。从试料比色溶液的吸光度中减去空白试验的吸光度,在工作曲线上查得试料比色溶液中二氧化硅的浓度。

6.1.5 结果计算

二氧化硅(SiO_2)的质量分数 $[w(\text{SiO}_2)]$,数值以%表示,按公式(1)计算:

$$w(\text{SiO}_2) = \left(\frac{m_1 - m_2}{m} + \frac{cV \times 10}{m \times 1\,000} \right) \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——灼烧后未经氢氟酸处理的沉淀及坩埚的质量,单位为克(g);

m_2 ——经氢氟酸处理灼烧后的残渣及坩埚的质量,单位为克(g);

c ——减去空白试验后的试料比色溶液中二氧化硅的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——试料比色溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

6.1.6 精密度

重复性限为 0.20%;再现性限为 0.25%。

6.2 氟硅酸钾容量法(Ⅱ法)

6.2.1 方法提要

试料经氢氧化钾熔融,加入硝酸生成游离硅酸,与过量的钾、氟离子作用,定量生成氟硅酸钾沉淀。沉淀在热水中水解,生成氢氟酸,以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定,求得二氧化硅的含量。

6.2.2 试剂

- a) 氢氧化钾:固体;
- b) 氯化钾:固体;
- c) 邻苯二甲酸氢钾:固体;
- d) 乙醇:95%;
- e) 硝酸:密度 1.42 g/mL;
- f) 硝酸:1+1;
- g) 氯化钾溶液:50 g/L;
- h) 氯化钾乙醇溶液:50 g/L。50 g 氯化钾溶于 500 mL 水中,加入 500 mL 乙醇,摇匀;
- i) 氟化钾溶液:15 g 氟化钾置于塑料杯中,加入 80 mL 水和 20 mL 硝酸(6.2.2e)使其溶解,加氯化钾至饱和。放置过夜,过滤到塑料瓶中;
- j) 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) \approx 0.15 \text{ mol/L}$;

配制:称取 30 g 氢氧化钠置于 500 mL 塑料杯中,加入 200 mL~300 mL 水溶解,移入 5 L 塑料瓶中,稀释至约 5 L,摇匀。加入 2.5 g~3 g 氯化钡,摇匀。放置数小时后再加入 2 g~3 g 硫酸钠,摇匀。瓶盖装上钠石灰管。静置过夜,待标定。

标定:称取约 0.7 g,精确至 0.000 1 g,预先经 105 °C~110 °C 干燥至恒重的基准试剂邻苯二甲酸氢钾,置于 300 mL 烧杯中,加入 150 mL 经煮沸、冷却、中和过的水,搅拌使其溶解,加入 15 滴酚酞指示剂,用已配制好的氢氧化钠溶液滴定至微红色。

氢氧化钠标准滴定溶液的标定浓度 $[c(\text{NaOH})]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按公式(2)计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m \times 1\,000}{VM} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m ——邻苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g);

V ——减去空白试验后的标定用氢氧化钠溶液的体积,单位为毫升(mL);

M ——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) $[M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)=204.22]$ 。

计算结果表示到小数点后四位。

k) 酚酞指示剂:10 g/L 乙醇溶液(中和至微红色)。

6.2.3 分析步骤

称取约 0.1 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于镍坩埚中。加入 2 g 氢氧化钾,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置低温电炉上熔融,摇动坩埚,继续升高温度熔融 15 min。旋转坩埚,使熔融物均匀地附着于坩埚内壁,冷却。用热水浸取熔融物于 300 mL 塑料杯中,盖上表面皿,一次加入 15 mL 硝酸(6.2.2e)),再用少量硝酸(6.2.2f))和热水洗净坩埚及其盖,控制溶液体积在 60 mL 左右,冷却至室温(最好冷至 15 °C~20 °C)。在搅拌下加入氯化钾至过饱和,加入 10 mL 氟化钾溶液,搅拌,放置 7 min~10 min。用塑料(或涂蜡的玻璃)漏斗以快速定性滤纸过滤,用氯化钾溶液洗涤塑料杯 2 次~3 次,再洗涤滤纸 2 次。将滤纸和沉淀置于原塑料杯中,加入 10 mL 氯化钾乙醇溶液及 1 mL 酚酞指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液中和残余酸,仔细搅拌滤纸,擦洗杯壁,直至试液呈现微红色不消失。加入约 250 mL 中和过的水,立即以氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色为终点。

6.2.4 结果计算

二氧化硅(SiO_2)的质量分数 $[w(\text{SiO}_2)]$,数值以%表示,按公式(3)计算:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{cV \times 15.02 \times 100}{m \times 1\,000} = \frac{cV \times 1.502}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的标定浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——减去空白试验后的滴定用氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

15.02——1/4 二氧化硅的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

6.2.5 精密度

重复性限为 0.25%;再现性限为 0.30%。

7 三氧化二硼的测定

7.1 方法提要

试料经碱熔融和酸中和后,溶液中的硼均转变为硼酸盐,加入碳酸钙使硼形成更易溶于水的硼酸钙,与其他杂质元素分离。加入甘露醇,使硼酸定量地转变为离解度较强的醇硼酸,以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。

7.2 试剂

- a) 氢氧化钠:固体;
- b) 碳酸钙:固体;
- c) 甘露醇:固体;
- d) 盐酸:1+1;
- e) 氢氧化钠标准滴定溶液:采用 6.2.2j);
- f) 甲基红指示剂:2 g/L 乙醇溶液;
- g) 酚酞指示剂:采用 6.2.2k)。

7.3 分析步骤

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于镍坩埚中。加入 3 g~4 g 氢氧化钠,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置电炉上加热,待熔化后,摇动坩埚,再熔融约 20 min。旋转坩埚,使熔融物均匀地附着于坩埚内壁,冷却。用热水浸取熔块于 250 mL 烧杯中,用盐酸和热水洗净坩埚及其盖。滴加盐酸中和,加入 1 滴~2 滴甲基红指示剂,继续滴加盐酸至溶液呈红色,再过量 1 滴~2 滴。缓慢加入碳酸钙至红色消失,加盖表面皿,置低温电炉上煮沸 10 min。趁热用快速定性滤纸过滤,用热水洗涤烧杯及沉淀 9 次~10 次,将滤液及洗液承接于 300 mL 烧杯中。滴加盐酸使滤液刚呈红色,置电炉上煮沸,浓缩至约 100 mL,取下,迅速冷却。用氢氧化钠标准滴定溶液中和至溶液刚变黄色(不记读数)。加入约 1 g 甘露醇,10 滴酚酞指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈微红色,再加 1 g 甘露醇,若微红色消失,继续用氢氧化钠标准滴定溶液滴定,如此反复,直至加入甘露醇后溶液微红色不消失为终点。

注:空白试验需用不含三氧化二硼的玻璃按相同方法进行。

7.4 结果计算

三氧化二硼(B_2O_3)的质量分数 $[w(B_2O_3)]$,数值以%表示,按公式(4)计算:

$$w(B_2O_3) = \frac{cV \times 34.81 \times 100}{m \times 1\,000} = \frac{cV \times 3.481}{m} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的标定浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——减去空白试验后的滴定用氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

34.81——1/2 三氧化二硼的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

7.5 精密度

重复性限为 0.20%;

再现性限为 0.25%。

8 总铁的测定

8.1 化学还原分光光度法(I 法)

8.1.1 方法提要

试料经硫酸和氢氟酸分解后,用盐酸羟胺将铁(III)还原为铁(II),控制溶液 pH 值为 3~5,邻菲罗啉与铁(II)生成稳定的橙红色配合物,分光光度计测定总铁含量。

8.1.2 试剂

- a) 焦硫酸钾:固体;
- b) 氢氟酸:40%;
- c) 硫酸:1+1;
- d) 盐酸:1+1;

- e) 氨水:1+1;
- f) 酒石酸:100 g/L;
- g) 盐酸羟胺溶液:100 g/L;
- h) 乙酸-乙酸钠缓冲溶液: $\text{pH} \approx 5$ 。160 g 无水乙酸钠(CH_3COONa)或 270 g 三水合乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于适量水中,加入无水乙酸 60 mL,稀释至 1 L;
- i) 邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液:1 g/L。贮于棕色瓶中,避光保存;
- j) 三氧化二铁标准溶液:称取 0.100 0 g $\pm$ 0.000 1 g 预先经 400 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 30 min 的光谱纯三氧化二铁于 300 mL 烧杯中,加入 40 mL 盐酸和 100 mL 水,加热溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.1 mg/mL;
- k) 三氧化二铁稀标准溶液:取 50.00 mL 三氧化二铁标准溶液,于 100 mL 容量瓶中,加入 2 mL 盐酸,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.05 mg/mL;
- l) 对硝基酚指示剂:采用 6.1.2n)。

8.1.3 三氧化二铁工作曲线的绘制

按下列方法之一绘制工作曲线:

- a) 于一组 100 mL 容量瓶中,加入 40 mL 水,分别加入(0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00)mL 三氧化二铁稀标准溶液。加入 4 mL 盐酸羟胺溶液,摇动。加入 10 mL 邻菲罗啉溶液、20 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,此时溶液 pH 值约为 5。稀释至标线,摇匀。放置 20 min 后,在分光光度计波长 510 nm 处,用 10 mm 吸收池,以试剂空白为参比,测定吸光度。按吸光度与标准比色溶液浓度的关系绘制工作曲线。
- b) 于一组 100 mL 容量瓶中,加入 50 mL 水,分别加入(0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00)mL 三氧化二铁稀标准溶液。加入 5 mL 酒石酸溶液和 1 滴~2 滴对硝基酚指示剂,滴加氨水至溶液呈现黄色,随即滴加盐酸至溶液刚变无色,此时溶液 pH 值约为 5。加入 2 mL 盐酸羟胺溶液,摇动,加入 10 mL 邻菲罗啉溶液,稀释至标线,摇匀……以下按 8.1.3 a) 步骤进行。

8.1.4 分析步骤

8.1.4.1 试液制备

对于铝、锆、钛含量较低的玻璃(例如高硅氧玻璃、高碱玻璃、中碱玻璃、玻璃棉等):称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中。用少量水润湿,加入 2 mL 硫酸和 10 mL 氢氟酸,置电炉上低温加热蒸发至近干,升高温度直至三氧化硫白烟冒尽,冷却。加入 4 mL~5 mL 盐酸和 10 mL~15 mL 水,置电炉上低温加热至盐类完全溶解,冷却后,移入 250 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此为试液(A),供测定总铁、二氧化钛(9.1)、三氧化二铝(12)、氧化钙(13.1)、氧化镁(14.1)和氧化锌(23.1)用。

对于铝、锆、钛含量较高的玻璃(例如硅酸铝棉、高强玻璃、岩棉、矿渣棉、玄武岩纤维、耐碱玻璃、无碱玻璃等):称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中。用少量水润湿,加入 1 mL 硫酸和 10 mL 氢氟酸,置电炉上低温加热蒸发至近干,升高温度直至三氧化硫白烟冒尽,冷却。加入 10 g 焦硫酸钾,盖上铂盖,先在电炉上熔化,然后移至喷灯上熔融至透明状态,冷却。用热水浸取熔块于 300 mL 烧杯中,加入 2 mL~3 mL 硫酸和 2 mL~3 mL 盐酸,加水至 150 mL,置电炉上低温加热至盐类完全溶解,冷却后,移入 250 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此为试液(A),供测定总铁、二氧化钛(9)、氧化锆(11)、三氧化二铝(12)、氧化钙(13.1)、氧化镁(14.1)和氧化锌(23.1)用。

对于铁含量较高的玻璃(例如玄武岩纤维、岩棉、矿渣棉等):称取约 0.1 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中。用少量水润湿,加入 0.5 mL 硫酸和 5 mL 氢氟酸,置电炉上低温加热蒸发至近干,升高温度直至三氧化硫白烟冒尽,冷却。加入 5 mL 盐酸和 10 mL~15 mL 水,置电炉上加热至盐类完全溶

解,冷却后,移入 200 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此为试液(B),供分光光度法测定总铁用。

8.1.4.2 显色测定

取试液(A)25.00 mL 或试液(B)10.00 mL~20.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水至 50 mL,加入 4 mL 盐酸羟胺溶液……以下按 8.1.3a) 步骤进行。从试料比色溶液的吸光度中减去空白试验的吸光度,在工作曲线上查得试料比色溶液中三氧化二铁的浓度。

对于钙含量较低的玻璃(例如高硅氧玻璃、高强玻璃、高碱玻璃、中碱玻璃、玻璃棉、硅酸铝棉等):取试液(A)25.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水至 50 mL,加入 5 mL 酒石酸溶液……以下按 8.1.3b) 步骤进行。从试料比色溶液的吸光度中减去空白试验的吸光度,在工作曲线上查得试料比色溶液中三氧化二铁的浓度。

8.1.5 结果计算

总铁以三氧化二铁(TFe_2O_3)的质量分数 $[w(\text{TFe}_2\text{O}_3)]$ 计,数值以%表示,按公式(5)计算:

$$w(\text{TFe}_2\text{O}_3) = \frac{cV_2 \times 100}{m(V_1/V) \times 1\,000} = \frac{cV_2 V}{mV_1 \times 10} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

c ——减去空白试验后的试料比色溶液中三氧化二铁的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_2 ——试料比色溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

V ——试液的总体积,单位为毫升(mL)。

8.1.6 精密度

精密度见表 1。

表 1 邻菲罗啉分光光度法测定总铁的精密度

含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
$0.1 \leq w \leq 0.5$	0.02	0.03
$0.5 < w \leq 1$	0.05	0.10
$1 < w \leq 5$	0.15	0.20

8.2 光化学还原分光光度法(Ⅱ法)

8.2.1 方法提要

试料经硫酸和氢氟酸分解后,加入缓冲溶液和邻菲罗啉显色剂,置光化学反应箱内还原显色,分光光度计测定总铁含量。

8.2.2 试剂与仪器

a) 柠檬酸三钠溶液:100 g/L;

b) 光化学反应箱:电压 220 V,光源 250 W 钨灯。

其他同 8.1.2。

8.2.3 三氧化二铁工作曲线的绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,加入约 40 mL 水,分别加入(0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00)mL 三氧化二铁稀标准溶液,加入 10 mL 邻菲罗啉溶液、5 mL 柠檬酸三钠溶液和 15 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,此时溶液 pH 值为 5 左右。稀释至标线,摇匀。置光化学反应箱中照光 20 min~25 min,取出冷却至室温。在分光光度计波长 510 nm 处,用 10 mm 吸收池,以试剂空白为参比,测定吸光度。按吸光度与标准比色溶液浓度的关系绘制工作曲线。

8.2.4 分析步骤

试液制备按 8.1.4.1 进行。

取试液(A)25.00 mL 或试液(B)10.00 mL~20.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水至 50 mL,加入 10 mL 邻菲罗啉溶液……以下按 8.2.3 步骤进行。从试料比色溶液的吸光度中减去空白试验的吸光度,在工作曲线上查得试料比色溶液中三氧化二铁的浓度。

还可将测完氧化亚铁(参见 16)后的试液,置光化学反应箱中照光 20 min~25 min,继续测定总铁,进行铁(II)和总铁的连续测定。

8.2.5 结果计算

按公式(5)计算。

8.2.6 精密度

同 8.1.6。

8.3 原子吸收分光光度(AAS)法(Ⅲ法)

8.3.1 方法提要

试料经高氯酸和氢氟酸分解后,在盐酸酸性溶液中,用原子吸收分光光度计,空气-乙炔火焰测定总铁含量。

8.3.2 试剂

- a) 高氯酸:70%;
- b) 氢氟酸:40%;
- c) 盐酸:1+1;
- d) 三氧化二铁标准储备溶液:称取 $1.000\ 0\ \text{g} \pm 0.000\ 1\ \text{g}$ 预先经 $400\ ^\circ\text{C}$ 灼烧 30 min 的光谱纯三氧化二铁于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 水、40 mL 盐酸和 2 mL 硝酸(1+1),加热溶解,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 $1\ \text{mg/mL}$;
- e) 三氧化二铁稀标准溶液:取三氧化二铁标准储备溶液 10.00 mL 于 200 mL 容量瓶中,加入 4 mL 盐酸,稀释至标线,摇匀。此溶液 $0.05\ \text{mg/mL}$;
- f) 三氧化二铁工作曲线系列溶液:于一组 100 mL 的容量瓶中,分别加入三氧化二铁稀标准溶液(0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00、14.00)mL,加入 4 mL 盐酸,稀释至标线,摇匀。此系列溶液三氧化二铁的浓度分别为(0、0.5、1、2、3、4、5、6、7) $\mu\text{g/mL}$ 。

8.3.3 分析步骤

称取约 0.1 g 试样,精确至 $0.000\ 1\ \text{g}$,置于铂坩埚中。用少量水润湿,加入 2 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸,于低温电炉上加热分解,升高温度蒸发至高氯酸白烟冒尽。冷却后,加入 4 mL 盐酸和 10 mL 水,加热至盐类全部溶解,冷却至室温。移入 100 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此为试液(C),供原子吸收分光光度法测定总铁、氧化钙(13.2)、氧化镁(14.2)、氧化锂(15.1)、氧化钠(15.1)、氧化钾(15.1)、氧化铯(22.1)和氧化锌(23.2)用。

对于铁含量较高的玻璃(例如玄武岩纤维、岩棉、矿渣棉等):取试液(C)10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 3.6 mL 盐酸,稀释至标线,摇匀。

仪器预热 20 min 后,调节至最佳工作状态,用空气-乙炔火焰,铁空心阴极灯,在波长 $248.3\ \text{nm}$ 处,用水调零,先测定工作曲线系列溶液的吸光度,再测定试液的吸光度。按校正的吸光度(即减去试剂空白的吸光度)与工作曲线系列溶液浓度的关系绘制工作曲线。从所测试液的吸光度中减去空白试验的吸光度,在工作曲线上查得所测试液的浓度。

8.3.4 结果计算

总铁以三氧化二铁(TFe_2O_3)的质量分数 $[w(\text{TFe}_2\text{O}_3)]$ 计,数值以%表示,按公式(6)计算:

$$w(\text{TFe}_2\text{O}_3) = \frac{cV_2 \times 100}{m(V_1/V) \times 10^6} = \frac{cV_2V}{mV_1 \times 10^4} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

- c ——所测试液中减去空白试验后的三氧化二铁的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
 V_2 ——所测试液的体积,单位为毫升(mL);
 m ——试料的质量,单位为克(g);
 V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);
 V ——试液的总体积,单位为毫升(mL)。

8.3.5 精密度

同 8.1.6。

9 二氧化钛的测定

9.1 二安替比林甲烷分光光度法(I 法)

9.1.1 方法提要

在盐酸酸性溶液中,用抗坏血酸消除铁(Ⅲ)的干扰,以二安替比林甲烷为显色剂,分光光度计测定二氧化钛含量。

9.1.2 试剂

- 盐酸:1+1;
- 抗坏血酸溶液:10 g/L。用时现配;
- 二安替比林甲烷溶液:3 g 二安替比林甲烷溶于 100 mL 盐酸(1+1)中,过滤后使用;
- 二氧化钛标准溶液:称取 0.100 0 g $\pm$ 0.000 1 g 预先经 950 °C 灼烧 1 h 的光谱纯二氧化钛,置于铂坩埚中,加入约 3 g 焦硫酸钾,先在电炉上熔化,再移至喷灯上熔融至透明状态,冷却。用 20 mL 热硫酸(1+1)浸取熔块于预先盛有 80 mL 硫酸(1+1)的烧杯中,加热溶解,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.1 mg/mL;
- 二氧化钛稀标准溶液:取 50.00 mL 二氧化钛标准溶液于 100 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.05 mg/mL。

9.1.3 二氧化钛工作曲线的绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,加入约 30 mL 水,分别加入(0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00)mL 二氧化钛稀标准溶液,加入 10 mL 盐酸、10 mL 抗坏血酸溶液和 20 mL 二安替比林甲烷溶液,稀释至标线,摇匀。放置 40 min 后,在分光光度计波长 400 nm 处,用 10 mm 吸收池,以试剂空白为参比,测定吸光度。按吸光度与标准比色溶液浓度的关系绘制工作曲线。

9.1.4 分析步骤

取试液(A)25.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸……以下按 9.1.3 步骤进行。从试料比色溶液的吸光度中减去空白试验的吸光度,在工作曲线上查得试料比色溶液中二氧化钛的浓度。

9.1.5 结果计算

二氧化钛(TiO_2)的质量分数[$w(\text{TiO}_2)$],数值以%表示,按公式(7)计算:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{cV \times 10 \times 100}{m \times 1\,000} = \frac{cV}{m} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

- c ——减去空白试验后的试料比色溶液中二氧化钛的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
 V ——试料比色溶液的体积,单位为毫升(mL);
 m ——试料的质量,单位为克(g)。

9.1.6 精密度

精密度见表 2。

表 2 二安替比林甲烷分光光度法测定二氧化钛的精密度

含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
$0.1 \leq w \leq 0.5$	0.02	0.03
$0.5 < w \leq 1$	0.05	0.10
$1 < w \leq 5$	0.15	0.20

9.2 过氧化氢分光光度法(Ⅱ法)

9.2.1 方法提要

试料用硫酸、氢氟酸和焦硫酸钾分解,在硫酸酸性溶液中,以过氧化氢为显色剂,分光光度计测定二氧化钛含量。此方法适用于二氧化钛含量较高的玻璃。

9.2.2 试剂

- 过氧化氢:30%;
- 硫酸:1+1;
- 二氧化钛标准溶液:称取 $0.250\,0\,\text{g} \pm 0.000\,1\,\text{g}$ 预先经 $950\,^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的光谱纯二氧化钛,置于铂坩埚中,加入 10 g 焦硫酸钾,先在电炉上熔化,再移至喷灯上熔融至透明状态,冷却。用 20 mL 热硫酸浸取熔块于预先盛有 80 mL 硫酸的烧杯中,加热溶解,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 $0.25\,\text{mg/mL}$ 。

9.2.3 二氧化钛工作曲线的绘制

于一组 100 mL 的容量瓶中,分别加入(0.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00)mL 二氧化钛标准溶液,加入 5 mL 硫酸,加水至约 50 mL,摇动,加入 0.5 mL 过氧化氢,稀释至标线,摇匀。在分光光度计波长 410 nm 处,用 10 mm 吸收池,以试剂空白为参比,测定吸光度。按吸光度与标准比色溶液浓度的关系绘制工作曲线。

9.2.4 分析步骤

取试液(A)25.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硫酸,加水至约 50 mL……以下按 9.2.3 步骤进行。从试料比色溶液的吸光度中减去空白试验的吸光度,在工作曲线上查得试料比色溶液中二氧化钛的浓度。

9.2.5 结果计算

按公式(7)计算。

9.2.6 精密度

重复性限为 0.20%;再现性限为 0.25%。

10 氧化锰的测定

10.1 原子吸收分光光度法(Ⅰ法)

10.1.1 方法提要

试料用高氯酸和氢氟酸分解后,在盐酸酸性溶液中加入氯化锶抑制干扰剂,用原子吸收分光光度计,空气-乙炔火焰测定氧化锰的含量。

10.1.2 试剂

- 高氯酸:70%;
- 氢氟酸:40%;
- 盐酸:1+1;
- 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶液:20 g/L。贮于塑料瓶中;
- 氧化锰标准溶液:称取 $0.239\,0\,\text{g} \pm 0.000\,1\,\text{g}$ 优级纯硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 $0.1\,\text{mg/mL}$;

- f) 氧化锰稀标准溶液:取氧化锰标准溶液 50.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.05 mg/mL;
- g) 氧化锰工作曲线系列溶液:于一组 100 mL 的容量瓶中,分别加入氧化锰稀标准溶液(0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00)mL,加入 4 mL 盐酸和 5.0 mL 氯化锶溶液,稀释至标线,摇匀。此系列溶液氧化锰的浓度分别为(0、0.25、0.5、1、2、3、4、5) $\mu\text{g/mL}$ 。

10.1.3 分析步骤

对于锰含量较高的玻璃(例如矿渣棉、岩棉、玄武岩纤维等):称取 0.1 g~0.2 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中。用少量水润湿,加入 2 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸,置低温电炉上加热分解,升高温度蒸发至高氯酸白烟冒尽。冷却后,加入 4 mL 盐酸和 10 mL 水,加热至盐类全部溶解。冷却至室温后,移入 100 mL 容量瓶中,加入 5.0 mL 氯化锶溶液,稀释至标线,摇匀。

对于锰含量较低的玻璃(例如中碱玻璃、无碱玻璃等):称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂皿中。用少量水润湿,加入 2 mL 高氯酸和 10 mL 氢氟酸,置低温电炉上加热分解,蒸发至开始冒高氯酸白烟,取下,冷却,再加入 5 mL 氢氟酸,继续蒸发至高氯酸白烟冒尽。冷却后,加入 4 mL 盐酸和 30 mL 水,加热至盐类全部溶解。冷却至室温后,移入 100 mL 容量瓶中,加入 5.0 mL 氯化锶溶液,稀释至标线,摇匀。

仪器预热 20 min 后,调节至最佳工作状态,用空气-乙炔火焰,锰空心阴极灯,在波长 279.5 nm 处,用水调零,先测定工作曲线系列溶液的吸光度,再测定试液的吸光度。按校正的吸光度(即减去试剂空白的吸光度)与工作曲线系列溶液浓度的关系绘制工作曲线。从试液的吸光度中减去空白试验的吸光度,在工作曲线上查得试液的浓度。

10.1.4 结果计算

氧化锰(MnO)的质量分数 $[w(\text{MnO})]$,数值以%表示,按公式(8)计算:

$$w(\text{MnO}) = \frac{cV \times 100}{m \times 10^6} = \frac{cV}{m \times 10^4} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

c ——减去空白试验后的试液中氧化锰的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

10.1.5 精密度

精密度见表 3。

表 3 原子吸收分光光度法测定氧化锰的精密度

含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
$0.01 \leq w \leq 0.05$	0.004	0.008
$0.05 < w \leq 0.1$	0.010	0.020
$0.1 < w \leq 0.5$	0.02	0.03

10.2 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(Ⅱ法)

10.2.1 方法提要

试料用高氯酸和氢氟酸分解制成溶液后,在电感耦合等离子体炬焰中激发,发射出所含元素的特征谱线,根据锰特征谱线的强度测定氧化锰的含量。

10.2.2 试剂

- 高氯酸:70%;
- 氢氟酸:40%;
- 盐酸:1+1;

- d) 氧化锰稀标准溶液:采用 10.1.2 f);
- e) 氧化锰工作曲线系列溶液:于一组 100 mL 的容量瓶中,分别加入氧化锰稀标准溶液(0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00)mL,加入 14 mL 盐酸,稀释至标线,摇匀。此系列溶液氧化锰的浓度分别为(0、0.25、0.5、1、2、3、4、5) $\mu\text{g/mL}$ 。

10.2.3 分析步骤

对于锰含量较高的玻璃(例如矿渣棉、岩棉、玄武岩纤维等):称取 0.1 g~0.2 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中。用少量水润湿,加入 2 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸,置低温电炉上加热分解,升高温度,蒸发至高氯酸白烟冒尽。冷却后,加入 4 mL 盐酸和 10 mL 水,加热至盐类全部溶解,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,再加入 10 mL 盐酸,稀释至标线,摇匀。

对锰含量较低的玻璃(例如中碱玻璃、无碱玻璃等):称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂皿中。用少量水润湿,加入 2 mL 高氯酸和 10 mL 氢氟酸,置低温电炉上加热分解,蒸发至开始冒高氯酸白烟,取下,冷却,再加入 5 mL 氢氟酸,继续蒸发至高氯酸白烟冒尽。冷却后,加入 14 mL 盐酸和 30 mL 水,加热至盐类全部溶解,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。

仪器预热稳定后,于波长 257.610 nm(推荐)处,先测定工作曲线系列溶液的光强度,绘制工作曲线,再测定空白和试液的光强度。

10.2.4 结果计算

按公式(8)计算。

10.2.5 精密度

同 10.1.5。

11 二氧化锆的测定

11.1 方法提要

试料用硫酸、氢氟酸和焦硫酸钾分解后,在 1 mol/L 的盐酸近沸溶液中,以二甲酚橙为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液滴定二氧化锆的含量。

11.2 试剂

- a) 盐酸:1+1;
- b) 二氧化锆标准溶液:称取 0.250 0 g $\pm$ 0.000 1 g 预先经 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 2 h 的光谱纯二氧化锆,置于已加入 5.00 g 碳酸钠-硼酸(1+1)混合熔剂的铂坩埚中,混匀,再加入 3.00 g 碳酸钠-硼酸混合熔剂铺在表面。盖上坩埚盖,置高温炉中,逐渐升高温度至 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 熔融至完全分解,取出坩埚,冷却。将坩埚置于盛有 50 mL 盐酸和 50 mL 热水的烧杯中,加热浸取,洗出坩埚及盖,冷却后移入 500 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.5 mg/mL;
- c) EDTA 标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})\approx 0.015\text{ mol/L}$;

配制:56 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)置于 1 000 mL 烧杯中,加入约 800 mL 水,加热使其溶解,冷却。移入 10 L 下口瓶中,稀释至 10 L,摇匀。待标定。

标定:取二氧化锆标准溶液 25.00 mL 于 300 mL 烧杯中,稀释至约 120 mL,加入 8 mL 盐酸,1 滴~2 滴二甲酚橙指示剂,加热煮沸 2 min~3 min,取下,立即用已配制好的 EDTA 溶液滴定至溶液由红色变为黄色,继续加热煮沸 2 min~3 min,若出现红色,继续用 EDTA 溶液滴定至黄色,直至加热煮沸后溶液仍为亮黄色不再出现红色为终点。同时做空白试验。

EDTA 标准滴定溶液的标定浓度 $[c(\text{EDTA})]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按公式(9)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m \times 1\,000}{VM} \dots\dots\dots (9)$$

式中:

m ——所取二氧化锆标准溶液中二氧化锆的质量,单位为克(g);

V ——减去空白试验后的标定用 EDTA 溶液的体积,单位为毫升(mL);

M ——二氧化锆的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{ZrO}_2)=123.22$]。

计算结果表示到小数点后五位。

d) 二甲酚橙指示剂:5 g/L。贮于棕色滴瓶中。

11.3 分析步骤

取试液(A)50.00 mL于300 mL烧杯中,稀释至约120 mL,加入10 mL盐酸、1滴~2滴二甲酚橙指示剂,加热煮沸2 min~3 min,取下,立即用EDTA标准滴定溶液滴定至溶液由红色变为黄色,继续加热煮沸2 min~3 min,若出现红色,继续用EDTA标准滴定溶液滴定至黄色,直至加热煮沸后溶液仍为亮黄色不再出现红色为终点。

11.4 结果计算

二氧化锆(ZrO_2)的质量分数 [$w(\text{ZrO}_2)$],数值以%表示,按公式(10)计算:

$$w(\text{ZrO}_2) = \frac{cV_0 \times 124.97 \times 5}{m \times 1\,000} \times 100 = \frac{cV_0 \times 62.49}{m} \dots\dots\dots(10)$$

式中:

c ——EDTA标准滴定溶液的标定浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_0 ——减去空白试验后的滴定用EDTA标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

124.97——修正后的二氧化锆的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

11.5 精密度

重复性限为0.20%;

再现性限为0.30%。

12 三氧化二铝的测定

12.1 乙酸锌反滴定法(I法)

12.1.1 方法提要

在酸性和微酸性溶液中,锆、钛、铁和铝与过量的EDTA经加热定量生成稳定的配合物,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,得铝、铁、钛、锆含量,差减后得三氧化二铝含量。

12.1.2 试剂

a) 氨水:1+1;

b) 盐酸:1+1;

c) 硫酸:1+4;

d) 六次甲基四胺溶液:200 g/L;

e) 氨水-氯化铵缓冲溶液:pH $\approx$ 10。337.5 g氯化铵溶于水中,加2 850 mL氨水(密度为0.90 g/mL),稀释至5L,摇匀;

f) 氧化锌基准溶液:称取经800℃ $\pm$ 50℃灼烧至恒重的基准试剂氧化锌1.000 0 g $\pm$ 0.000 1 g,置于250 mL烧杯中,加约100 mL水,加热,滴加盐酸使其溶解,冷却。移入1 000 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液1 mg/mL;

g) 三氧化二铝标准溶液:称取0.529 3 g $\pm$ 0.000 1 g金属铝(99.99%)于塑料烧杯中,加入约50 mL水和5 g~10 g氢氧化钠,使其溶解(必要时可在水浴上低温加热溶解)。加入硫酸(1+1)至酸性后再加约10 mL,移入500 mL烧杯中,加热煮沸使溶液透明,冷却至室温。移入1 000 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液1 mg/mL;

- h) 乙酸锌标准滴定溶液: $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \approx 0.015 \text{ mol/L}$;

配制: 33 g 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, 溶于水中, 加入 20 mL 乙酸(36%)或 7 mL 冰乙酸, 移入 10 L 下口瓶中, 稀释至 10 L, 摇匀。待标定。

乙酸锌标准滴定溶液与 EDTA 标准滴定溶液体积比的测定: 取 10.00 mL EDTA 标准滴定溶液于 250 mL 烧杯中, 加入约 100 mL 水、5 mL~7 mL 六次甲基四胺溶液和 2 滴二甲酚橙指示剂, 用乙酸锌溶液滴定至溶液由黄色变成稳定的玫瑰红色为终点。

乙酸锌标准滴定溶液与 EDTA 标准滴定溶液的体积比(K), 按公式(11)计算:

$$K = \frac{10.00}{V} \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

V ——标定用乙酸锌溶液的体积, 单位为毫升(mL)。

计算结果表示到四位有效数字。

- i) EDTA 标准滴定溶液: $c(\text{EDTA}) \approx 0.015 \text{ mol/L}$;

配制: 同 11.2c)。

1) 氧化锌标定:

取 25.00 mL 氧化锌基准溶液于 250 mL 烧杯中, 加入约 100 mL 水、10 mL 氨水-氯化铵缓冲溶液, 加入适量的铬黑 T 指示剂, 用已配置好的 EDTA 溶液滴定至溶液由紫红色变成纯蓝色为终点。同时做空白试验。

EDTA 标准滴定溶液的标定浓度 $[c(\text{EDTA})]$, 数值以摩尔每升(mol/L)表示, 按公式(12)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m \times 1\,000}{VM} \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

m ——所取氧化锌基准溶液中氧化锌的质量, 单位为克(g);

V ——减去空白试验后的标定用 EDTA 溶液的体积, 单位为毫升(mL);

M ——氧化锌的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol) $[M(\text{ZnO}) = 81.39]$ 。

计算结果表示到小数点后五位。

2) 三氧化二铝标定:

此标定浓度用于铝含量较高的玻璃的测定, 例如硅酸铝棉、高强玻璃、岩棉、矿渣棉、玄武岩纤维、无碱玻璃等。

取 25.00 mL 或 10.00 mL 三氧化二铝标准溶液于 250 mL 烧杯中, 加入 50.00 mL 或 20.00 mL EDTA 溶液, 加水至约 150 mL。加热至 60 °C 以上, 取下, 用氨水和硫酸调节溶液 $\text{pH} = 3.5 \sim 4.0$, 然后加热至微沸, 保持 3 min~5 min, 取下, 用水吹洗杯壁, 冷却至室温。加入 5 mL~7 mL 六次甲基四胺溶液和 2 滴二甲酚橙指示剂, 滴加硫酸至溶液刚变黄色, 用乙酸锌标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变为稳定的玫瑰红色为终点。

EDTA 标准滴定溶液的标定浓度 $[c(\text{EDTA})]$, 数值以摩尔每升(mol/L)表示, 按公式(13)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_2 K) M} \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中:

m ——所取三氧化二铝标准溶液中三氧化二铝的质量, 单位为克(g);

V_1 ——滴定前加入过量 EDTA 溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_2 ——回滴用乙酸锌标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

K ——乙酸锌标准滴定溶液与 EDTA 标准滴定溶液的体积比;

M ——二分之一三氧化二铝的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol) $[M(1/2\text{Al}_2\text{O}_3) = 50.98]$ 。

计算结果表示到小数点后五位。

- j) 铬黑 T 指示剂:0.1 g 铬黑 T 与 10 g 氯化钾在玛瑙研钵中研磨混匀,装入磨口瓶,贮于干燥器中;
- k) 二甲酚橙指示剂:采用 11.2d)。

12.1.3 分析步骤

根据表 4,取试液(A)于 250 mL 烧杯中,加入 EDTA 标准滴定溶液,加水至约 150 mL。加热至 60 ℃ 以上,取下,用氨水和硫酸调节溶液 pH=3.5~4.0,然后加热至微沸,保持 3 min~5 min,取下,用水吹洗杯壁,冷却至室温。加入 5 mL~7 mL 六次甲基四胺溶液和 2 滴二甲酚橙指示剂,滴加硫酸至溶液刚变黄色,用乙酸锌标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变为稳定的玫瑰红色为终点。

表 4 滴定三氧化二铝时分取试液的体积和加入 EDTA 标准滴定溶液的体积

$w(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2/2)/\%$	分取试液体积/mL	加入 EDTA 体积/mL
≤ 1	50	11~12
1~7	25	12~14
12~16	25	18~22
45~52	25	45~50

12.1.4 结果计算

三氧化二铝(Al_2O_3)的质量分数 $[w(\text{Al}_2\text{O}_3)]$,数值以%表示,按公式(14)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{c(V - V_0/2 - V_1K) \times 50.98 \times 100}{mV_2/250 \times 1\,000} - w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times 0.638\,4 - w(\text{TiO}_2) \times 0.638\,0 \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中:

- c ——EDTA 标准滴定溶液的标定浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V ——滴定前加入过量 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——滴定二氧化锆用 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——回滴用乙酸锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- K ——乙酸锌标准滴定溶液与 EDTA 标准滴定溶液的体积比;
- m ——试料的质量,单位为克(g);
- V_2 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);
- $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——三氧化二铁的质量分数,%;
- $w(\text{TiO}_2)$ ——二氧化钛的质量分数,%;
- 50.98——1/2 三氧化二铝的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- 0.638 4——三氧化二铁对三氧化二铝的换算系数;
- 0.638 0——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数。

注:对含有氧化锌和二氧化锆的玻璃,在计算时要减去滴定氧化锌的毫升数或氧化锌和二氧化锆的含量。

12.1.5 精密度

精密度见表 5。

表 5 EDTA 络合滴定法测定三氧化二铝的精密度

含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
$0.5 \leq w \leq 1$	0.10	0.15
$1 < w \leq 5$	0.15	0.20
$5 < w \leq 20$	0.20	0.30
$20 < w \leq 50$	0.30	0.50

12.2 硫酸铜反滴定法(Ⅱ法)

12.2.1 方法提要

在酸性和微酸性溶液中,锆、钛、铁和铝与过量的 EDTA 经加热定量生成稳定的配合物,以 PAN 为指示剂,用硫酸铜标准滴定溶液回滴过量的 EDTA,得铝、铁、钛、锆含量,差减后得三氧化二铝含量。

12.2.2 试剂

- a) 氨水:1+1;
- b) 硫酸:1+1;
- c) 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:pH≈4.2。280 g 乙酸钠(或无水乙酸钠 82 g)溶于水,加冰乙酸 220 mL,稀释至 1 L,摇匀;
- d) 硫酸铜标准滴定溶液: $c(\text{CuSO}_4) \approx 0.015 \text{ mol/L}$;

配制:称取 38 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,加入 8 mL 硫酸,转入 10 L 下口瓶中,稀释至 10 L,摇匀;

硫酸铜标准滴定溶液与 EDTA 标准滴定溶液体积比的测定:取 10.00 mL EDTA 标准滴定溶液于 250 mL 烧杯中,加水至约 150 mL,加入 15 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,煮沸,用少量水吹洗杯壁,使溶液温度为 $80^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$,加入 10 滴 PAN 指示剂,立即用硫酸铜溶液滴定至溶液由黄色变成稳定的紫色为终点。

硫酸铜标准滴定溶液与 EDTA 标准滴定溶液的体积比(K),按公式(15)计算:

$$K = \frac{10.00}{V} \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中:

V ——标定用硫酸铜溶液的体积,单位为毫升(mL)。

计算结果表示到四位有效数字。

- e) EDTA 标准滴定溶液:采用 12.1.2i);

- f) PAN 指示剂:1 g/L 乙醇溶液。

12.2.3 分析步骤

根据表 4,取试液(A)于 250 mL 烧杯中,加入 EDTA 标准滴定溶液,加水至 150 mL。加热至 60°C 以上,取下,用氨水调节溶液 pH=3~3.5,加入 15 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液。然后加热至微沸,保持 3 min~5 min,取下,用少量水吹洗杯壁,使溶液温度为 $80^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$,加入 10 滴 PAN 指示剂,立即用硫酸铜标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变成稳定的紫色为终点。

12.2.4 结果计算

三氧化二铝(Al_2O_3)的质量分数 $[w(\text{Al}_2\text{O}_3)]$,数值以%表示,按公式(16)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{c(V - V_0/2 - V_1K) \times 50.98 \times 100}{mV_2/250 \times 1000} - w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times 0.6384 - w(\text{TiO}_2) \times 0.6380 \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中:

c ——EDTA 标准滴定溶液的标定浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定前加入过量 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定二氧化锆用 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——回滴用硫酸铜标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

K ——硫酸铜标准滴定溶液与 EDTA 标准滴定溶液的体积比;

m ——试料的质量,单位为克(g);

V_2 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

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

$w(\text{TiO}_2)$ ——二氧化钛质量分数, %;

50.98—— $1/2$ 三氧化二铝的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol);

0.638 4——三氧化二铁对三氧化二铝的换算系数;

0.638 0——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数。

注: 对含有氧化锌和二氧化铈的玻璃, 在计算时要减去滴定氧化锌的毫升数或氧化锌和二氧化铈的含量。

12.2.5 精密度

同 12.1.5。

13 氧化钙的测定

13.1 EDTA 络合滴定法(I 法)

13.1.1 方法提要

在 $\text{pH} \geq 12$ 时, 钙与 EDTA 定量生成稳定的配合物, 用三乙醇胺和盐酸羟胺掩蔽铝、铁、钛。以钙黄绿素混合指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定氧化钙含量。

13.1.2 试剂

- 氨水: 1+1;
- 三乙醇胺: 1+1;
- 盐酸羟胺溶液: 100 g/L;
- 氢氧化钾溶液: 200 g/L。贮于塑料瓶中;
- 氧化钙标准溶液: 称取 $1.7848 \text{ g} \pm 0.0001 \text{ g}$ 预先经 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 的高纯碳酸钙于 300 mL 烧杯中, 加入 100 mL 水, 逐滴加入 20 mL 盐酸(1+1), 完全溶解后加热至微沸, 驱尽二氧化碳。冷却后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。此溶液 1 mg/mL;
- EDTA 标准滴定溶液: $c(\text{EDTA}) \approx 0.015 \text{ mol/L}$;

配制: 同 11.2c)。

标定: 取氧化钙标准溶液 10.00 mL 于 250 mL 烧杯中, 加水至约 150 mL, 滴加氢氧化钾溶液使 pH 约为 12, 再过量 2 mL。加入适量钙黄绿素混合指示剂, 用已配制好的 EDTA 溶液滴定至溶液由带绿色荧光的灰蓝色变成稳定的红色为终点。同时做空白试验。

EDTA 标准滴定溶液的标定浓度 [$c(\text{EDTA})$], 数值以摩尔每升(mol/L)表示, 按公式(17)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m \times 1\,000}{VM} \quad \dots\dots\dots(17)$$

式中:

m ——所取氧化钙标准溶液中氧化钙的质量, 单位为克(g);

V ——减去空白试验后标定用 EDTA 溶液的体积, 单位为毫升(mL);

M ——氧化钙的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol) [$M(\text{CaO}) = 56.08$]。

计算结果表示到小数点后五位。

- 钙黄绿素混合指示剂: 称取 0.20 g 钙黄绿素, 0.13 g 百里酚酞络合剂和 20 g 硝酸钾于玛瑙研钵中研磨混匀, 装入磨口瓶, 贮于干燥器中。

13.1.3 分析步骤

取试液(A) 25.00 mL 于 250 mL 烧杯中, 加入 2 mL 三乙醇胺, 加水至约 150 mL, 加入 2 mL ~ 4 mL 盐酸羟胺溶液, 搅拌, 加氢氧化钾溶液使 pH 约为 12, 再过量 2 mL。加入适量钙黄绿素混合指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由带绿色荧光的灰蓝色变成稳定的红色为终点。

对于铅、钛含量较高的玻璃(例如耐碱玻璃): 取试液(A) 25.00 mL 于 100 mL 烧杯中, 用氨水调节溶液 pH 值 6 左右, 加热至沸, 趁热用中速定性滤纸过滤, 用热水洗涤烧杯和沉淀 7 次 ~ 8 次, 将滤液和

洗液承接于 250 mL 烧杯中。滤液冷却至室温后,加入 2 mL 三乙醇胺,加水至约 150 mL,加入 2 mL~4 mL 盐酸羟胺溶液,搅拌,加氢氧化钾溶液使 pH 约为 12,再过量 2 mL。加入适量钙黄绿素混合指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由带绿色荧光的灰蓝色变成稳定的红色为终点。

13.1.4 结果计算

氧化钙(CaO)的质量分数 $w(\text{CaO})$,数值以%表示,按公式(18)计算:

$$w(\text{CaO}) = \frac{cV \times 56.08 \times 10 \times 100}{m \times 1\,000} = \frac{cV \times 56.08}{m} \dots\dots\dots (18)$$

式中:

c ——EDTA 标准滴定溶液的标定浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——减去空白试验后的滴定用 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

56.08——氧化钙的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

13.1.5 精密度

精密度见表 6。

表 6 EDTA 络合滴定法测定氧化钙的精密度

含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
$1 \leq w \leq 10$	0.15	0.20
$10 < w \leq 20$	0.20	0.25
$20 < w \leq 40$	0.25	0.30

13.2 原子吸收分光光度(AAS)法(Ⅱ法)

13.2.1 方法提要

试料经高氯酸和氢氟酸分解后,在盐酸酸性溶液中加入氯化锶抑制干扰剂,用原子吸收分光光度计,空气-乙炔火焰测定氧化钙含量。

13.2.2 试剂

a) 高氯酸:70%;

b) 氢氟酸:40%;

c) 盐酸:1+1;

d) 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶液:20 g/L。贮于塑料瓶中;

e) 氧化钙标准储备溶液:称取 1.784 8 g $\pm$ 0.000 1 g 预先经 105 ℃~110 ℃干燥 2h 的高纯碳酸钙于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 水,逐滴加入 20 mL 盐酸,溶解后,加热至微沸,驱尽二氧化碳,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 1 mg/mL;

f) 氧化镁标准储备溶液:称取 1.000 0 g $\pm$ 0.000 1 g 预先经 950 ℃灼烧至恒重的高纯氧化镁于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 水和 20 mL 盐酸,加热溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 1 mg/mL;

g) 氧化钙和氧化镁混合标准溶液:取 20.00 mL 氧化钙标准储备溶液和 10.00 mL 氧化镁标准储备溶液于 200 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液氧化钙的浓度为 0.1 mg/mL,氧化镁的浓度为 0.05 mg/mL;

h) 氧化钙和氧化镁混合工作曲线系列溶液:取氧化钙和氧化镁混合标准溶液(0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、8.00、10.00、12.00)mL 分别放入一组 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL 盐酸和 5.0 mL 氯化锶溶液,稀释至标线,摇匀。此溶液氧化钙的浓度为(0、0.5、1、2、3、4、5、6、8、10、12) $\mu\text{g/mL}$,氧化镁的浓度(0、0.25、0.5、1、1.5、2、2.5、3、4、5、6) $\mu\text{g/mL}$ 。供测定氧化钙和氧化镁用。

13.2.3 分析步骤

对于钙、镁含量较低的玻璃(例如高硅氧玻璃、硅酸铝棉和钙含量低的高强玻璃等):称取约 0.1 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中。用少量水润湿,加入 2 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸,置低温电炉上加热分解,升高温度蒸发至高氯酸白烟冒尽。冷却后,加入 4 mL 盐酸和 10 mL 水,加热至盐类全部溶解,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,加入 5.0 mL 氯化锶溶液,稀释至标线,摇匀。此为试液(D),供原子吸收分光光度法测定氧化钙和氧化镁(14.2)用。

对于钙、镁含量较高的玻璃(例如岩棉、玻璃棉、无碱玻璃、中碱玻璃、高碱玻璃、玄武岩纤维和钙含量高的耐碱玻璃等):取试液(C)10.00 mL 于 200 mL 容量瓶中,加 7.6 mL 盐酸和 10.0 mL 氯化锶溶液,稀释至标线,摇匀。此为试液(D),供原子吸收分光光度法测定氧化钙和氧化镁(14.2)用。

仪器预热 20 min 后,调节至最佳工作状态,用空气-乙炔火焰,钙空心阴极灯,在波长 422.7 nm 处,用水调零,先测定混合工作曲线系列溶液的吸光度,再测定试液的吸光度。按校正的吸光度(即减去试剂空白的吸光度)与混合工作曲线系列溶液中氧化钙浓度的关系绘制工作曲线。从所测试液的吸光度中减去空白试验的吸光度,在工作曲线上查得所测试液的浓度。

13.2.4 结果计算

氧化钙(CaO)的质量分数 $[w(\text{CaO})]$,数值以%表示,按公式(19)计算:

$$w(\text{CaO}) = \frac{cV_2 \times 100}{mV_1/V \times 10^6} = \frac{cV_2}{mV_1/V \times 10^4} \quad \dots\dots\dots(19)$$

式中:

c ——所测试液中减去空白试验后的氧化钙的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_2 ——所测试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

V ——试液的总体积,单位为毫升(mL)。

13.2.5 精密度

精密度见表 7。

表 7 原子吸收分光光度法测定氧化钙的精密度

含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
$0.1 \leq w \leq 0.5$	0.04	0.06
$0.5 < w \leq 1$	0.10	0.15
$1 < w \leq 5$	0.15	0.20
$5 < w \leq 10$	0.20	0.25
$10 < w \leq 20$	0.25	0.30

14 氧化镁的测定

14.1 EDTA 络合滴定法(I 法)

14.1.1 方法提要

在 pH=10 时,镁、钙和锰与 EDTA 定量生成稳定的配合物,用三乙醇胺和盐酸羟胺掩蔽铝、铁、钛。以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定镁、钙、锰含量,差减后得氧化镁含量。

14.1.2 试剂

a) 三乙醇胺:1+1;

b) 氨水:1+1;

- c) 盐酸羟胺溶液:100 g/L;
- d) 氨水-氯化铵缓冲溶液:采用 12.1.2e);
- e) EDTA 标准滴定溶液:采用 12.1.2i)1);
- f) 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B(1:3)混合指示剂:混合指示剂与硝酸钾按 1:50 于玛瑙研钵中研磨均匀,装入棕色磨口瓶,贮于干燥器中。

14.1.3 分析步骤

取试液(A)25.00 mL 于 250 mL 烧杯中,加入 3 mL 三乙醇胺,加水至约 150 mL。加入 2 mL~4 mL 盐酸羟胺溶液,搅拌,用氨水调至 pH 值约为 10,再加 10 mL 氨水-氯化铵缓冲溶液及适量酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变成蓝绿色为终点。

14.1.4 结果计算

氧化镁(MgO)的质量分数 $[w(\text{MgO})]$,数值以%表示,按公式(20)计算:

$$w(\text{MgO}) = \frac{c(V_2 - V_1) \times 40.30 \times 10 \times 100}{m \times 1\,000} - w(\text{MnO}) \times 0.568\,2 = \frac{c(V_2 - V_1) \times 40.30}{m} - w(\text{MnO}) \times 0.568\,2 \quad \dots\dots\dots(20)$$

式中:

- c ——EDTA 标准滴定溶液的标定浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_2 ——减去空白试验体积后的滴定镁、钙、锰含量用 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——减去空白试验体积后的滴定氧化钙用 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——试料的质量,单位为克(g);
- $w(\text{MnO})$ ——氧化锰的质量分数,%;
- 40.30——氧化镁的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- 0.568 2——氧化锰对氧化镁的换算系数。

注:对含有氧化锌的玻璃,在计算时要减去滴定氧化锌的毫升数或氧化锌的含量。

14.1.5 精密度

重复性限为 0.20%;再现性限为 0.30%。

14.2 原子吸收分光光度(AAS)法(Ⅱ法)

14.2.1 方法提要

试料经高氯酸和氢氟酸分解后,在盐酸酸性溶液中加入氯化锶抑制干扰剂,用原子吸收分光光度计,空气-乙炔火焰测定氧化镁含量。

14.2.2 试剂

同 13.2.2。

14.2.3 分析步骤

对于镁含量较低的玻璃(例如无碱 3 号玻璃、耐碱 1 号玻璃等):称取约 0.1 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中。用少量水润湿,加入 2 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸,置低温电炉上加热分解,升高温度蒸发至高氯酸白烟冒尽。冷却后,加入 4 mL 盐酸和 10 mL 水,加热至盐类全部溶解,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,加入 5.0 mL 氯化锶溶液,稀释至标线,摇匀。

其他玻璃采用试液(D)。

仪器预热 20 min 后,调节至最佳工作状态,用空气-乙炔火焰,镁空心阴极灯,在波长 285.2 nm 处,用水调零,先测定混合工作曲线系列溶液的吸光度,再测定试液的吸光度。按校正的吸光度(即减去试剂空白的吸光度)与混合工作曲线系列溶液中氧化镁浓度的关系绘制工作曲线。从所测试液的吸光度中减去空白试验的吸光度,在工作曲线上查得所测试液的浓度。

14.2.4 结果计算

氧化镁(MgO)的质量分数[$w(\text{MgO})$],数值以%表示,按公式(21)计算:

$$w(\text{MgO}) = \frac{cV_2 \times 100}{mV_1/V \times 10^6} = \frac{cV_2}{mV_1/V \times 10^4} \quad \dots\dots\dots(21)$$

式中:

c ——所测试液中减去空白试验后的氧化镁的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_2 ——所测试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

V ——试液的总体积,单位为毫升(mL)。

14.2.5 精密度

精密度见表 8。

表 8 原子吸收分光光度法测定氧化镁的精密度

含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
$0.1 \leq w \leq 0.5$	0.02	0.04
$0.5 < w \leq 1$	0.05	0.10
$1 < w \leq 5$	0.15	0.20
$5 < w \leq 10$	0.20	0.25
$10 < w \leq 15$	0.25	0.30

15 氧化锂、氧化钠和氧化钾的测定

15.1 原子吸收分光光度(AAS)法 (I 法)

15.1.1 方法提要

试料经高氯酸和氢氟酸分解后,在盐酸酸性溶液中加入氯化钾、氯化钠消电离剂,用原子吸收分光光度计,空气-乙炔火焰分别测定氧化锂、氧化钠和氧化钾的含量。

15.1.2 试剂

- 高氯酸:70%;
- 氢氟酸:40%;
- 盐酸:1+1;
- 氯化钠溶液:18.9 g 高纯氯化钠溶于水,移入 1 L 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液每毫升含 10 mg 氧化钠;
- 氯化钾溶液:15.9 g 高纯氯化钾溶于水,移入 1 L 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液每毫升含 10 mg 氧化钾;
- 氧化锂标准储备溶液:称取 2.472 9 g $\pm$ 0.000 1 g 预先经 105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2h 的高纯碳酸锂于 300 mL 烧杯中,加入 100 mL 水,逐滴加入 20 mL 盐酸,完全溶解后加热至微沸,驱尽二氧化碳。冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 1 mg/mL;
- 氧化锂标准溶液:取 10.00 mL 氧化锂标准储备溶液于 200 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.05 mg/mL;
- 氧化钠标准储备溶液:称取 1.885 9 g $\pm$ 0.000 1 g 预先经 500 $^{\circ}\text{C}$ ~600 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 30 min 的高纯氯化钠溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 1 mg/mL;

- i) 氧化钠标准溶液:取 10.00 mL 氧化钠标准储备溶液于 200 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.05 mg/mL;
- j) 氧化钾标准储备溶液:称取 $1.5829 \text{ g} \pm 0.0001 \text{ g}$ 预先经 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 灼烧 30 min 的高纯氯化钾溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 1 mg/mL;
- k) 氧化钾标准溶液:取 10.00 mL 氧化钾标准储备溶液于 200 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.05 mg/mL;
- l) 氧化钠工作曲线系列溶液:取氧化钠标准溶液(0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00、14.00、16.00)mL 分别放入一组 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL 盐酸和 10.00 mL 氯化钾溶液,稀释至标线,摇匀。移入塑料瓶中。此溶液氧化钠的浓度分别为(0、0.25、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8) $\mu\text{g/mL}$;
- m) 氧化锂和氧化钾混合工作曲线系列溶液:分别取氧化锂和氧化钾标准溶液(0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00)mL 分别放入一组 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL 盐酸和 10.00 mL 氯化钠溶液,稀释至标线,摇匀。移入塑料瓶中。此溶液氧化锂和氧化钾的浓度分别为(0、0.25、0.5、1、2、3、4、5) $\mu\text{g/mL}$ 。

15.1.3 分析步骤

对于氧化锂或氧化钾或氧化钠含量 $<0.2\%$ 的玻璃,称取约 $0.1 \text{ g} \sim 0.2 \text{ g}$ 试样,精确至 0.0001 g ,置于铂坩埚中。用少量水润湿,加入 2 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸,于低温电炉上加热分解,升高温度蒸发至高氯酸白烟冒尽。冷却后,加入 4 mL 盐酸和 10 mL 水,加热至盐类全部溶解,冷却至室温。移入 100 mL 容量瓶中,加入 10.00 mL 氯化钠溶液或 10.00 mL 氯化钾溶液,稀释至标线,摇匀。

对于氧化钠含量较高的玻璃(例如高碱玻璃、耐碱玻璃、中碱玻璃、高硅氧玻璃、玄武岩纤维、玻璃棉等):取试液(C)10.00 mL 于 200 mL 容量瓶中,加入 7.6 mL 盐酸和 20.00 mL 氯化钾溶液,稀释至标线,摇匀。

对于氧化钠含量较低的玻璃(例如硅酸铝棉、岩棉、矿渣棉、无碱玻璃等):取试液(C)25.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入 1.0 mL 盐酸和 5.00 mL 氯化钾溶液,稀释至标线,摇匀。

对于氧化钾含量较高的玻璃(例如耐碱玻璃等):取试液(C)10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 3.6 mL 盐酸和 10.00 mL 氯化钠溶液,稀释至标线,摇匀。

对于氧化锂和氧化钾含量较低的玻璃:取试液(C)25.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入 1.0 mL 盐酸和 5.00 mL 氯化钠溶液,稀释至标线,摇匀。

仪器预热 20 min 后,调节至最佳工作状态,用空气-乙炔火焰,锂空心阴极灯,在波长 670.8 nm 处;钠空心阴极灯,在波长 589.0 或 589.6 nm 处;钾空心阴极灯,在波长 766.5 nm 处,用水调零,先测定工作曲线系列溶液的吸光度,再测定试液的吸光度。按校正的吸光度(即减去试剂空白的吸光度)与工作曲线系列溶液浓度的关系绘制工作曲线。从所测试液的吸光度中减去空白试验的吸光度,在工作曲线上查得所测试液的浓度。

15.1.4 结果计算

氧化锂(Li_2O)、氧化钠(Na_2O)和氧化钾(K_2O)的质量分数 $[w(\text{Li}_2\text{O})]$ 、 $[w(\text{Na}_2\text{O})]$ 和 $[w(\text{K}_2\text{O})]$,数值以%表示,按公式(22)计算:

$$w(\text{Li}_2\text{O}) \text{ 或 } w(\text{Na}_2\text{O}) \text{ 或 } w(\text{K}_2\text{O}) = \frac{cV_2 \times 100}{mV_1/V \times 10^6} = \frac{cV_2}{mV_1/V \times 10^4} \dots\dots\dots(22)$$

式中:

c ——所测试液中减去空白试验后的氧化锂或氧化钠或氧化钾的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_2 ——所测试液氧化锂或氧化钠或氧化钾的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

V——试液的总体积,单位为毫升(mL)。

15.1.5 精密度

精密度见表9。

表9 原子吸收分光光度法测定氧化锂、氧化钠和氧化钾的精密度

含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
$0.1 \leq w \leq 0.5$	0.03	0.05
$0.5 < w \leq 1$	0.05	0.10
$1 < w \leq 5$	0.15	0.20
$5 < w \leq 10$	0.20	0.25
$10 < w \leq 20$	0.25	0.30

15.2 火焰原子发射光谱(FES)法测定氧化钠和氧化钾(Ⅱ法)

15.2.1 方法提要

试料经高氯酸和氢氟酸分解后,在盐酸酸性溶液中,用火焰光度计分别测定氧化钠和氧化钾的含量。

15.2.2 试剂

- 高氯酸:70%;
- 氢氟酸:40%;
- 盐酸:1+1;
- 氧化钠标准储备溶液:采用15.1.2h);
- 氧化钾标准储备溶液:采用15.1.2j);
- 氧化钠和氧化钾混合标准溶液(Ⅰ):取氧化钠标准储备溶液和氧化钾标准储备溶液各25.00 mL于250 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液氧化钠和氧化钾的浓度各0.1 mg/mL;
- 氧化钠和氧化钾混合标准溶液(Ⅱ):取氧化钠标准储备溶液100.00 mL和氧化钾标准储备溶液10.00 mL于200 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液氧化钠的浓度为0.5 mg/mL,氧化钾的浓度为0.05 mg/mL;
- 氧化钠和氧化钾混合作曲线系列溶液(Ⅰ):于一组100 mL容量瓶中,分别加入(0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00)mL氧化钠和氧化钾混合标准溶液(Ⅰ),加入4 mL盐酸,稀释至标线,摇匀。移入塑料瓶中。此系列溶液氧化钠和氧化钾的浓度分别为(0、0.5、1、2、4、6、8、10、12) $\mu\text{g/mL}$ 。供测定氧化钠和氧化钾含量较低的玻璃用;
- 氧化钠和氧化钾混合作曲线系列溶液(Ⅱ):于一组100 mL容量瓶中,分别加入(0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00)mL氧化钠和氧化钾混合标准溶液(Ⅱ),加入4 mL盐酸,稀释至标线,摇匀。移入塑料瓶中。此系列溶液氧化钠的浓度为(0、2.5、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50) $\mu\text{g/mL}$,氧化钾的浓度为(0、0.25、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5) $\mu\text{g/mL}$ 。供测定氧化钠含量高、氧化钾含量低的玻璃用。

15.2.3 分析步骤

称取约0.1 g试样,精确至0.000 1 g,置于铂坩埚中。用少量水润湿,加入2 mL高氯酸和5 mL氢氟酸,于低温电炉上加热分解,升高温度蒸发至高氯酸白烟冒尽。冷却后,加入4 mL盐酸和10 mL水,加热至盐类全部溶解,冷却至室温,移入100 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此为试液(E)。

对于氧化钠或氧化钾含量较高的玻璃(例如玻璃棉、高碱玻璃、中碱玻璃、耐碱玻璃、高硅氧玻璃、玄武岩纤维等):取试液(E)10.00 mL于100 mL容量瓶中,加入3.6 mL盐酸,稀释至标线,摇匀。

对于氧化钠和氧化钾含量较低的玻璃(例如无碱玻璃、高强玻璃、硅酸铝棉、矿渣棉、岩棉等)或氧化

钾含量较低的玻璃(例如玻璃棉、高碱玻璃、中碱玻璃、高硅氧玻璃等):直接用试液(E)测定。

仪器预热 20 min 后,调节至最佳工作状态,用水调零,先测定混合工作曲线系列溶液的发射光强度,再测定空白和试液的发射光强度。按校正的发射光强度(即减去试剂空白的发射光强度)与混合工作曲线系列溶液浓度的关系绘制工作曲线。从所测试液的发射光强度中减去空白试验的发射光强度,在工作曲线上查得所测试液的浓度。

15.2.4 结果计算

按公式(22)计算。

15.2.5 精密度

同 15.1.5。

16 氧化亚铁的测定

16.1 方法提要

试料经硫酸和氢氟酸分解后,在避光条件下,用邻菲罗啉作显色剂,分光光度计测定氧化亚铁含量。

16.2 试剂

- a) 氢氟酸:40%;
- b) 硫酸:1+1;
- c) 饱和硼酸溶液;
- d) 乙酸钠溶液:160 g/L。160 g 无水乙酸钠(CH_3COONa)或 270 g 三水合乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于适量水中,稀释至 1 L;
- e) 邻菲罗啉溶液:10 g/L。1 g 邻菲罗啉溶于 50 mL 水,加入 2 mL 硫酸,稀释至 100 mL。贮于棕色瓶中,避光保存;
- f) 柠檬酸三钠溶液:100 g/L;
- g) 盐酸羟胺溶液:100 g/L;
- h) 三氧化二铁稀标准溶液:采用 8.1.2k)。

16.3 三氧化二铁工作曲线的绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 水,分别加入(0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00)mL 三氧化二铁稀标准溶液。加入 1.0 mL 邻菲罗啉溶液,1.0 mL 硫酸,20 mL 饱和硼酸溶液,4 mL 盐酸羟胺溶液,5 mL 柠檬酸三钠溶液(若连续测定总铁时加,否则可不加),20 mL 乙酸钠溶液,加水至标线,摇匀。20 min 后,在分光光度计波长 510 nm 处,用 10 mm 吸收池,以水为参比,测定吸光度。从每一个标准比色溶液的吸光度中减去试剂空白的吸光度,进行吸光度校正。按吸光度与标准比色溶液浓度的关系绘制工作曲线。

16.4 分析步骤

称取约 0.1 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于塑料杯中。加入 1.0 mL 邻菲罗啉溶液,1.0 mL 硫酸,1.0 mL 氢氟酸,搅拌。室温放置 3 min~5 min 后,置沸水浴上加热 3 min,取下,随即加入 20 mL 饱和硼酸溶液,移入 100 mL 棕色容量瓶(若连续测定总铁用无色容量瓶)中。在暗室(红灯)或暗箱中,加入 5 mL 柠檬酸三钠溶液(若连续测定总铁时加,否则可不加),20 mL 乙酸钠溶液,此时溶液 $\text{pH} \geq 3$ 。稀释至标线,摇匀。

对于氧化亚铁含量较高的玻璃(例如岩棉、矿渣棉、玄武岩纤维等),在暗室内分取 10.00 mL 至 100 mL 容量瓶中,再加 1.0 mL 邻菲罗啉溶液,稀释至标线,摇匀。

置无光处显色 20 min(若溶液浑浊可多静置一段时间)。吸取静置后的上层清液,在分光光度计波长 510 nm 处,用 10 mm 吸收池,以水为参比,避光测定试料比色溶液的吸光度。从试料比色溶液的吸光度中减去空白试验的吸光度,在工作曲线上查得试料比色溶液中三氧化二铁的浓度。

16.5 结果计算

氧化亚铁(FeO)的质量分数 $[w(\text{FeO})]$,数值以%表示,按公式(23)计算:

$$w(\text{FeO}) = \frac{cV_2 \times 100 \times 0.8999}{m(V_1/V) \times 1000} = \frac{cV_2 \times 0.08999}{mV_1/V} \dots\dots\dots(23)$$

式中:

c ——减去空白试验后的试料比色溶液中三氧化二铁的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_2 ——试料比色溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

V ——试液的总体积,单位为毫升(mL);

0.8999——三氧化二铁(Fe_2O_3)换算成氧化亚铁(FeO)的系数。

16.6 精密度

重复性限见表10。由于缺乏有效的实验室间的测试数据,暂不能给出本方法的再现性限。

17 氟化物的测定

17.1 蒸馏-依来铬氰蓝 R-锆分光光度法(I法)

17.1.1 方法提要

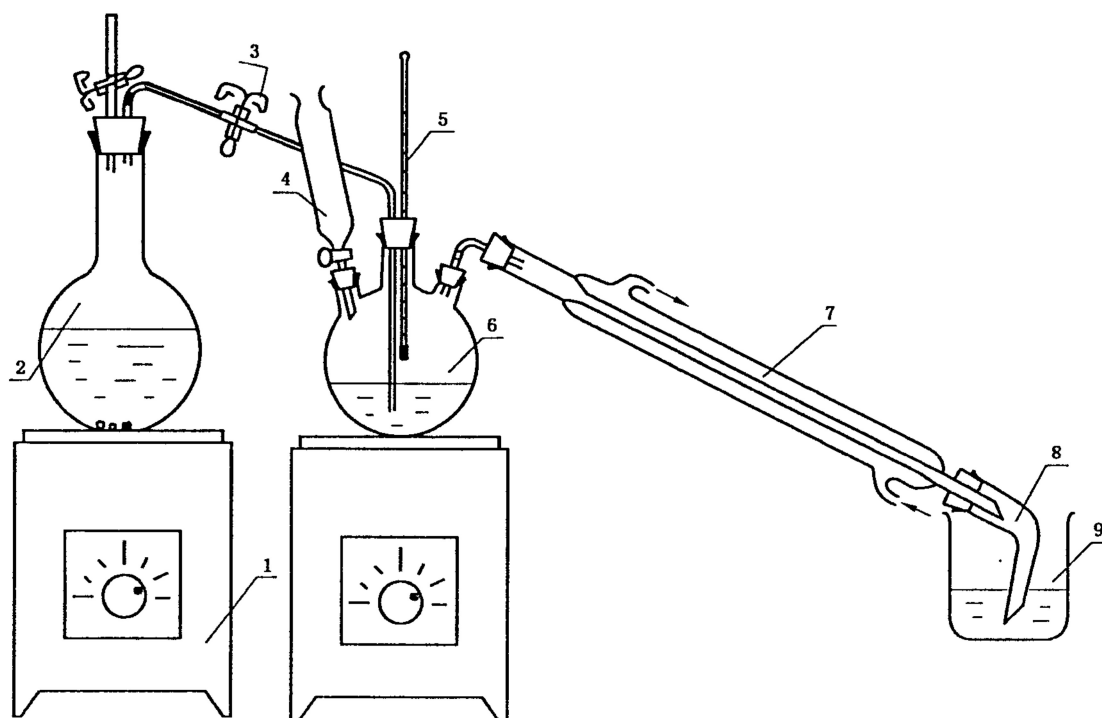
试料用碱熔融制成溶液,在高氯酸介质中蒸馏,氟成氟硅酸馏出。氟离子能夺取依来铬氰蓝 R-锆橙红色配合物中的锆离子生成更稳定的无色配合物而使其褪色,其褪色程度与氟的浓度成正比,分光光度计间接测定氟的含量。

表 10 邻菲罗啉分光光度法测定氧化亚铁的精密度

含量范围/%	重复性限/%
$0.05 \leq w \leq 0.1$	0.015
$0.1 < w \leq 0.5$	0.03
$0.5 < w \leq 1$	0.10
$1 < w \leq 5$	0.20

17.1.2 试剂与仪器

- 氢氧化钠:固体;
- 高氯酸:70%;
- 高氯酸:1+1;
- 氢氧化钠溶液:20 g/L。贮于塑料瓶中;
- 硝酸锆溶液:称取 $0.215 \text{ g} \pm 0.001 \text{ g}$ 硝酸锆 $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$,用少量水溶解,加入 700 mL 盐酸(密度:1.19 g/mL),稀释至 1 000 mL,贮于棕色瓶中,放置暗处;
- 依来铬氰蓝 R[依来铬菁 R $[\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}]$]溶液:1.35 g/L;
- 酚酞指示剂:采用 6.2.2k);
- 氟标准溶液:称取 $0.2210 \text{ g} \pm 0.0001 \text{ g}$ 经 120 °C 干燥不少于 2 h 的氟化钠,置于塑料杯中,加水溶解,转入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。立即贮存于干燥的塑料瓶中。此溶液 0.1 mg/mL;
- 氟稀标准溶液:取 10.00 mL 氟标准溶液于 100 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。立即移入干燥的塑料瓶中。此溶液 0.01 mg/mL;
- 蒸馏装置(如图 1 所示)。



- | | | |
|------------------|----------|---------|
| 1——立式可调电炉(1 kW); | 4——分液漏斗; | 7——冷凝管; |
| 2——烧瓶; | 5——温度计; | 8——接液管; |
| 3——弹簧夹; | 6——三口烧瓶; | 9——烧杯。 |

图1 蒸馏氟装置示意图

17.1.3 氟工作曲线的绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,先加入约 40 mL 水,再分别加入(0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00)mL 氟标准溶液,加入 10.00 mL 氢氧化钠溶液和 1 滴酚酞指示剂,边摇动边滴加高氯酸(17.1.2c)至红色刚消失。加入 10.00 mL 硝酸镧溶液和 10.00 mL 依来铬氰蓝 R 溶液,稀释至标线,摇匀。在分光光度计波长 550 nm 处,用 10 mm 吸收池,以水调零,测定吸光度,绘制工作曲线。

17.1.4 分析步骤

称取约 0.1 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于镍坩埚中。加入约 1.5 g 氢氧化钠,置电炉上加热熔融,使试样分解。冷却后,用 20 mL~30 mL 热水浸取熔块于 250 mL 三口烧瓶中,用高氯酸(17.1.2c)及少量热水洗净坩埚。将插有温度计及水蒸气导管的瓶塞塞上,接上冷凝管,冷凝管另一端的接液管插入盛有 50 mL~70 mL 水的 500 mL 烧杯中,冷凝管通入冷却水,由三口烧瓶上的分液漏斗加入 20 mL 高氯酸(17.1.2b)。加热蒸馏,当温度达到 120 °C~130 °C 时,停止蒸馏。把馏出液移入 500 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。

取上述馏出液 20.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 10.00 mL 氢氧化钠溶液和 1 滴酚酞指示剂……以下按 17.1.3 步骤进行。在工作曲线上查得试样比色溶液中氟的浓度。

17.1.5 结果计算

氟化物以氟(F)的质量分数 $[w(F)]$ 计,数值以%表示,按公式(24)计算:

$$w(F) = \frac{cV \times 25 \times 100}{m \times 1\,000} = \frac{cV \times 2.5}{m} \quad \dots\dots\dots(24)$$

式中:

c ——在工作曲线上查得的试样比色溶液中氟的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——试样比色溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

17.1.6 精密度

重复性限为 0.04%;再现性限为 0.05%。

17.2 沉淀-依来铬氰蓝 R-锆分光光度法(Ⅱ法)

17.2.1 方法提要

试料用碱熔融制成溶液,用氯化钡除去硫酸根,再用碳酸铵把硅、铁、钛、铝、钙、镁等沉淀分离。氟离子能夺取依来铬氰蓝 R-锆橙红色配合物中的锆离子生成更稳定的无色配合物而使其褪色,其褪色程度与氟的浓度成正比,分光光度计间接测定氟的含量。

17.2.2 试剂

- 碳酸铵溶液:100 g/L;
- 氯化钡溶液:100 g/L;
- 高氯酸:1+13;
- 氢氧化钠溶液:200 g/L。贮于塑料瓶中;
- 钠-铍溶液:1.5 g 氢氧化钠溶于约 150 mL 水中,加热至沸,边搅拌边逐滴加入约 20 滴氯化钡溶液,继续加热约 2 min。然后边搅拌边慢慢加入 50 mL 碳酸铵溶液,微沸 2 min~3 min,冷却。移入 250 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀,静置澄清。

其他同 17.1.2。

17.2.3 氟工作曲线的绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,先加入约 40 mL 水,再分别加入(0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00)mL 氟标准溶液,加入 10.00 mL 澄清的钠-铍溶液、1 滴酚酞指示剂和 10.00 mL 高氯酸,摇动 2 min~3 min,以驱逐溶液中的二氧化碳,然后边摇动边滴加氢氧化钠溶液至刚出现红色。加入 10.00 mL 硝酸锆溶液……以下按 17.1.3 步骤进行。

17.2.4 分析步骤

称取约 0.1 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于镍坩埚中。加入 1.5 g 氢氧化钠,置电炉上加热熔融,使试料分解。冷却后,用热水浸取熔块于 250 mL 烧杯中,加水至约 150 mL,加热至沸。边搅拌边逐滴加入约 20 滴氯化钡溶液,继续加热约 2 min,然后边搅拌边慢慢加入 50 mL 碳酸铵溶液,微沸 2 min~3 min,冷却。移入 250 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀,静置澄清。

吸取上述试液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 1 滴酚酞指示剂和 10.00 mL 高氯酸,摇动 2 min~3 min……以下按 17.2.3 步骤进行。

17.2.5 结果计算

按公式(24)计算。

17.2.6 精密度

同 17.1.6。

17.3 离子选择性电极法(Ⅲ法)

17.3.1 方法提要

试料用氢氧化钠熔融,制成 pH5~6 的试液,加入离子强度缓冲溶液消除干扰,用氟离子浓度计或 pH 计(毫伏档),以氟离子电极测定氟的含量。

17.3.2 试剂与仪器

- 氯化钠:固体;
- 氢氧化钠:固体;
- 盐酸:1+1;
- 离子强度缓冲溶液:290 g 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 11/2\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,稀释至 1 L,加入 2 滴对硝基酚指示剂,滴加盐酸至溶液刚变无色,此时 pH 为 5~6;

- e) 氟标准溶液:采用 17.1.2h);
- f) 对硝基酚指示剂:采用 6.1.2n);
- g) 氟离子选择性电极;
- h) 饱和氯化钾甘汞电极;
- i) 氟离子浓度计或 pH 计(毫伏档):量程-1 400 mV~0~+1 400 mV;
- j) 磁力搅拌器。

17.3.3 氟工作曲线的绘制

于一组 500 mL 容量瓶中,各加入 2.2 g 氯化钠和 300 mL 水,溶解后再分别加入(1.00、2.50、5.00、7.50、10.00、20.00)mL 氟标准溶液,摇匀。随即移入塑料瓶中。

分别取上述溶液 25.00 mL 于一组 100 mL 干燥的塑料杯中,加入 25.00 mL 离子强度缓冲溶液,此系列溶液的浓度为(0.1、0.25、0.5、0.75、1、2) $\mu\text{g/mL}$ 。各放入一只塑包磁搅拌子,按从低浓度到高浓度的顺序,插入电极:以氟离子选择性电极为指示电极,饱和氯化钾甘汞电极为参比电极,氟离子浓度计或 pH 计(毫伏档)预热 30 min 后,在强烈搅拌下,待电位计的指示值达到稳定后,记录电位值。用半对数坐标纸,以氟离子浓度为横坐标,电极电位为纵坐标,绘制工作曲线。

17.3.4 分析步骤

称取约 0.1 g~0.2 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于镍坩埚中。加入 1.5 g 氢氧化钠,在电炉上加热熔融,使试料完全分解。冷却后用热水浸取熔融物于 300 mL 塑料杯中,加入 2 滴对硝基酚指示剂,滴加盐酸至溶液刚变无色,此时 pH 为 5~6,冷却至室温。移入 500 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。

待试液温度与工作曲线溶液温度相同时,取试液 25.00 mL 于 100 mL 干燥的塑料杯中,加入 25.00 mL 离子强度缓冲溶液,放入一只塑包磁搅拌子……以下按 17.3.3 步骤进行,在工作曲线上查得试料溶液中氟的浓度。

17.3.5 结果计算

氟化物以氟(F)的质量分数 $[w(\text{F})]$ 计,数值以%表示,按公式(25)计算:

$$w(\text{F}) = \frac{c \times 50 \times 20 \times 100}{m \times 10^6} = \frac{c}{m \times 10} \quad \dots\dots\dots(25)$$

式中:

c ——在工作曲线上查得的试料溶液中氟的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m ——试料的质量,单位为克(g);

50——所测电极电位试液的体积,单位为毫升(mL)。

17.3.6 精密度

精密度见表 11。

表 11 离子选择性电极法测定氟化物的精密度

含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
≤ 0.25	0.03	0.04
> 0.25	0.04	0.05

18 总砷的测定

18.1 蒸馏-砷钼蓝分光光度法(I 法)

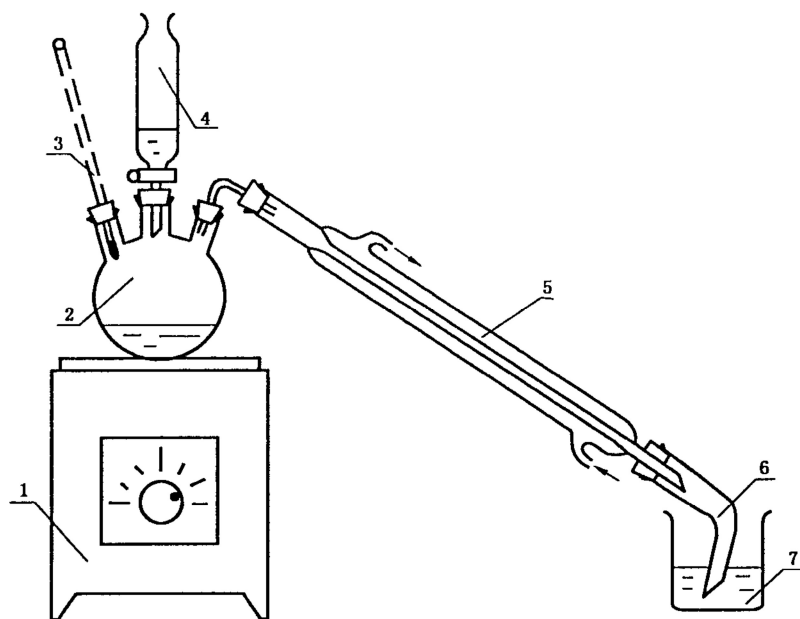
18.1.1 方法提要

试料在硝酸和高锰酸钾存在下用硫酸和氢氟酸分解,加入硫酸胍将砷(V)还原为砷(III),在盐酸和溴化钾介质中蒸馏,用砷钼蓝分光光度法测定总砷含量。

18.1.2 试剂与仪器

- a) 溴化钾:固体;

- b) 硫酸胂(硫酸联胺):固体;
 - c) 硝酸:密度 1.42 g/mL;
 - d) 氢氟酸:40%;
 - e) 盐酸:密度 1.19 g/mL;
 - f) 盐酸:1+1;
 - g) 硫酸:1+1;
 - h) 氢氧化钠溶液:采用 17.2.2d);
 - i) 钼酸铵溶液:5 g 钼酸铵溶于 1 L 1.5 mol/L 硫酸中;
 - j) 硫酸胂溶液:0.5 g/L;
 - k) 高锰酸钾溶液:10 g/L。贮于棕色滴瓶中;
 - l) 高锰酸钾溶液:1 g/L。贮于棕色滴瓶中;
 - m) 三氧化二砷标准溶液:称取 0.100 0 g $\pm$ 0.000 1 g 高纯三氧化二砷于塑料杯中,加入 2 mL 氢氧化钠溶液,使之完全溶解,加入 20 mL~30 mL 水和 1 滴酚酞指示剂,滴加硫酸至红色刚消失并过量 20 滴,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 0.1 mg/mL。
- 警告——三氧化二砷及其溶液有剧毒,进入人体有害健康或致死。
- n) 三氧化二砷稀标准溶液:取 20.00 mL 三氧化二砷标准溶液于 100 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.02 mg/mL;
 - o) 蒸馏装置(如图 2 所示)。



- | | |
|------------------|---------|
| 1——立式可调电炉(1 kW); | 5——冷凝管; |
| 2——三口烧瓶; | 6——接液管; |
| 3——温度计; | 7——烧杯。 |
| 4——分液漏斗; | |

图 2 蒸馏砷装置示意图

18.1.3 三氧化二砷工作曲线的绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,加入 40 mL 水,分别加入(0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00)mL 三氧化二砷稀标准溶液,滴加高锰酸钾溶液(18.1.2l)至溶液显微红色,加入 10.0 mL 钼酸铵溶液,摇

动,加入 10.0 mL 硫酸肼溶液,稀释至标线,摇匀。取下瓶塞,把容量瓶放入沸水浴中加热约 10 min,冷却。在分光光度计波长 840 nm 处,用 10 mm 吸收池,以试剂空白为参比,测定吸光度。按吸光度与标准比色溶液浓度的关系绘制工作曲线。

18.1.4 分析步骤

称取 0.1 g~0.2 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂皿中。用水润湿,加入 2 mL 硝酸、8 滴~10 滴高锰酸钾溶液(18.1.2k)、1 mL 硫酸和 5 mL 氢氟酸,置电炉上低温加热,蒸发至浓糖浆状,立即取下,冷却。然后加入 5 mL 水和 5 mL 盐酸(18.1.2f),加热溶解,移入 250 mL 三口烧瓶中,用 15 mL 盐酸(18.1.2f)分数次洗涤铂皿,冷却。加入 0.5 g 溴化钾和 0.5 g 硫酸肼(18.1.2b)。将三口烧瓶塞好,冷凝管另一端的接液管插入盛有 70 mL~80 mL 水的 250 mL 烧杯中,冷凝管通入冷却水,由三口烧瓶的分液漏斗加入 15 mL 盐酸(18.1.2e),加热蒸馏,直至近干。由分液漏斗慢慢加入 10 mL 盐酸(18.1.2e),继续蒸馏至近干。

馏出液中加入 10 mL 硝酸,移入 250 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。取 50.00 mL 于 100 mL 烧杯中,加热蒸发至近干,在低温下继续加热至刚干,冷却。加入少量水使残余物溶解,移入 100 mL 容量瓶中,滴加高锰酸钾溶液(18.1.2l)至溶液显微红色……以下按 18.1.3 步骤进行。从试料比色溶液的吸光度中减去空白试验的吸光度,在工作曲线上查得试料比色溶液中三氧化二砷的浓度。

18.1.5 结果计算

总砷以三氧化二砷(As_2O_3)的质量分数 $[w(\text{As}_2\text{O}_3)]$ 计,数值以%表示,按公式(26)计算:

$$w(\text{As}_2\text{O}_3) = \frac{cV \times 5 \times 100}{m \times 1\,000} = \frac{cV}{2m} \quad \dots\dots\dots(26)$$

式中:

c ——减去空白试验后的试料比色溶液中三氧化二砷的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——试料比色溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

18.1.6 精密度

重复性限为 0.04%;

再现性限为 0.05%。

18.2 驱砷差值-钼蓝分光光度法(Ⅱ法)

18.2.1 方法提要

试料在硝酸和高锰酸钾存在下用硫酸和氢氟酸分解,取等量试液两份,一份直接生成混合钼蓝,另一份加入氢溴酸把砷驱除,再生成无砷钼蓝,两者的差值便为总砷的含量。

18.2.2 试剂

a) 氢溴酸:40%;

b) 硫酸:1+9;

c) 酚酞指示剂:采用 6.2.2k);

其他同 18.1.2。

18.2.3 三氧化二砷工作曲线的绘制

按 18.1.3 进行。

18.2.4 分析步骤

称取 0.1 g~0.2 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂皿中。用水润湿,加入 2 mL 硝酸、8 滴~10 滴高锰酸钾溶液(18.1.2k)、2 mL 硫酸和 5 mL 氢氟酸,置电炉上低温加热,蒸发至浓糖浆状,冷却,再加入 5 mL 氢氟酸,继续加热蒸发至浓糖浆状,冷却。加入 20 mL 水和 2 mL 盐酸(18.1.2f),加热溶解,冷却,移入 100 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此为试液(F)。

取试液(F)20.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 1 滴酚酞指示剂,滴加氢氧化钠溶液至溶液变红,

再滴加硫酸(18.2.2b))至红色消失,加入 10.0 mL 钼酸铵溶液……以下按 18.1.3 步骤进行。此为试料比色溶液(1)。

取试液(F)20.00 mL 于 100 mL 烧杯中,加入 8 滴~10 滴氢溴酸及 8 滴~10 滴硫酸(18.1.2g)),置低温电炉上加热,蒸发至刚干,加入约 20 mL 水和 8 滴~10 滴盐酸(18.1.2f)),加热溶解,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,加入 1 滴酚酞指示剂,滴加氢氧化钠至溶液变红,再滴加硫酸(18.2.2b))至红色消失,加入 10.0 mL 钼酸铵溶液……以下按 18.1.3 步骤进行。此为试料比色溶液(2)。

18.2.5 结果计算

总砷以三氧化二砷(As_2O_3)的质量分数 $[w(\text{As}_2\text{O}_3)]$ 计,数值以%表示,按公式(27)计算:

$$w(\text{As}_2\text{O}_3) = \frac{(c_1 - c_2)V \times 5 \times 100}{m \times 1\,000} = \frac{(c_1 - c_2)V}{2m} \dots\dots\dots(27)$$

式中:

c_1 ——减去空白试验后的试料比色溶液(1)中三氧化二砷和混合物的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

c_2 ——试料比色溶液(2)中驱砷后混合物的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——试料比色溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

18.2.6 精密度

同 18.1.6。

18.3 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(Ⅲ法)

18.3.1 方法提要

试料在硝酸和高锰酸钾存在下用硫酸和氢氟酸分解制成溶液,在电感耦合等离子体炬焰中激发,发射出所含元素的特征谱线,根据砷特征谱线的强度测定总砷的含量。

18.3.2 试剂

a) 硝酸:密度 1.42 g/mL;

b) 氢氟酸:40%;

c) 硫酸:1+1;

d) 盐酸:1+1;

e) 高锰酸钾溶液:10 g/L;

f) 三氧化二砷标准溶液:采用 18.1.2m);

g) 三氧化二锑标准溶液:称取 0.229 2 g $\pm$ 0.000 1 g 优级纯酒石酸锑钾($\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7\text{Sb} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$),溶于盐酸(1+3)中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用盐酸(1+3)稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 0.1 mg/mL;

h) 三氧化二砷和三氧化二锑混合工作曲线系列溶液:于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入(0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00)mL 三氧化二砷和三氧化二锑标准溶液,加入 14 mL 盐酸,稀释至标线,摇匀。移入塑料瓶中。此系列溶液三氧化二砷和三氧化二锑的浓度分别为(0、0.25、0.5、1、2、4、6、8) $\mu\text{g/mL}$ 。

18.3.3 分析步骤

称取约 1 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂皿中。用水润湿,加入 5 mL 硝酸、8 滴~10 滴高锰酸钾溶液、2 mL 硫酸和 10 mL 氢氟酸,置电炉上低温加热蒸发至浓糖浆状,立即取下,冷却,再加入 5 mL 氢氟酸,继续低温加热蒸发至浓糖浆状,取下,冷却。加入 14 mL 盐酸和 30 mL 水,加热至盐类完全溶解,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此为试液(G),供 ICP 法测定总砷和总锑(19)用。

对于用三氧化二砷、三氧化二锑做澄清剂的玻璃,称取 0.1 g~0.2 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中。用水润湿,加入 2 mL 硝酸、8 滴~10 滴高锰酸钾溶液、1 mL 硫酸和 5 mL 氢氟酸,置电炉上

低温加热蒸发至浓糖浆状,立即取下,冷却。加入 4 mL 盐酸和 15 mL 水,加热至盐类完全溶解,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,再加入 10 mL 盐酸,稀释至标线,摇匀。此为试液(G),供 ICP 法测定总砷和总锑(19)用。

仪器预热稳定后,于波长 197.262 nm 或 193.759 nm(推荐)处,先测定混合工作曲线系列溶液的光强度,绘制工作曲线,再测定空白和试液的光强度。

18.3.4 结果计算

总砷以三氧化二砷(As_2O_3)的质量分数 $[w(\text{As}_2\text{O}_3)]$ 计,数值以%表示,按公式(28)计算:

$$w(\text{As}_2\text{O}_3) = \frac{cV \times 100}{m \times 10^6} = \frac{cV}{m \times 10^4} \quad \dots\dots\dots (28)$$

式中:

c ——减去空白试验后的试液中三氧化二砷的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

18.3.5 精密度

重复性限见表 12。由于缺乏有效的实验室间的测试数据,暂不能给出本方法的再现性限。

19 总锑的测定

19.1 方法提要

试料在硝酸和高锰酸钾存在下用硫酸和氢氟酸分解制成溶液,在电感耦合等离子体炬焰中激发,发射出所含元素的特征谱线,根据锑特征谱线的强度测定总锑的含量。

19.2 试剂

同 18.3.2。

表 12 ICP 法测定总砷的精密度

含量范围/%	重复性限/%
$0.001 \leq w \leq 0.005$	0.001 0
$0.005 < w \leq 0.01$	0.002 0
$0.01 < w \leq 0.05$	0.005
$0.05 < w \leq 0.1$	0.010
$0.1 < w \leq 0.5$	0.03

19.3 分析步骤

试样分解按 18.3.3 进行。

仪器预热稳定后,于波长 206.833 nm(推荐)处,先测定混合工作曲线系列溶液的光强度,绘制工作曲线,再测定空白和试液的光强度。

19.4 结果计算

总锑以三氧化二锑(Sb_2O_3)的质量分数 $[w(\text{Sb}_2\text{O}_3)]$ 计,数值以%表示,按公式(29)计算:

$$w(\text{Sb}_2\text{O}_3) = \frac{cV \times 100}{m \times 10^6} = \frac{cV}{m \times 10^4} \quad \dots\dots\dots (29)$$

式中:

c ——减去空白试验后的试液中三氧化二锑的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

19.5 精密度

重复性限见表 13。由于缺乏有效的实验室间的测试数据,暂不能给出本方法的再现性限。

表 13 ICP 法测定总锑的精密密度

含量范围/%	重复性限/%
$0.001 \leq w \leq 0.005$	0.001 0
$0.005 < w \leq 0.01$	0.002 0
$0.01 < w \leq 0.05$	0.005
$0.05 < w \leq 0.1$	0.010
$0.1 < w \leq 0.5$	0.02

20 总硫的测定

20.1 硫酸钡沉淀重量法(Ⅰ法)

20.1.1 方法提要

试料用硝酸、高氯酸和氢氟酸分解或碱熔分离去硅、铁、钛后,用氯化钡与硫酸根离子作用生成硫酸钡沉淀,重量法测定总硫含量。

20.1.2 试剂

- 氢氧化钠:固体;
- 硝酸:密度 1.42 g/mL;
- 高氯酸:70%;
- 氢氟酸:40%;
- 盐酸:1+1;
- 氯化钡溶液:50 g/L;
- 硝酸银溶液:称取 1 g 硝酸银溶于 95 mL 水中,加入 5 mL 硝酸,贮存于棕色滴瓶中。

20.1.3 分析步骤

称取约 1 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂皿中。加入 3 mL 硝酸,1 mL 高氯酸和 10 mL 氢氟酸,置低温电炉上缓慢加热蒸发至开始逸出高氯酸白烟,冷却,再加入 2 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸,继续低温加热蒸发至干,冷却。加入 20 mL 水及 5 mL 盐酸,加热至盐类完全溶解。移入 300 mL 烧杯中,稀释至约 150 mL,加热微沸,在不断搅拌下滴加 5 mL 氯化钡溶液,继续微沸约 10 min。保温静置 1 h,再于室温下静置过夜。用慢速定量滤纸(加入少量纸浆)过滤,以温水洗涤至用硝酸银溶液检验无氯离子反应为止。

对于硫化物含量较高的玻璃(例如矿渣棉、岩棉等):称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于镍坩埚中。加入 3 g 氢氧化钠,置电炉上加热熔融,使试料分解。冷却后,用热水浸取熔块于 250 mL 烧杯中,滴加盐酸中和至 pH 值 4~5,体积控制在 150 mL 左右,盖上表面皿,加热微沸 10 min,趁热用快速定性滤纸过滤,滤液和洗液承接于 250 mL 烧杯中。用热水洗涤烧杯及沉淀 10 次~12 次。滤液体积控制在 200 mL。加入 2 mL 硝酸,将滤液置电炉上加热至微沸,在不断搅拌下滴加 10 mL 氯化钡溶液,继续微沸约 10 min。保温静置 1h,再于室温下静置过夜。用慢速定量滤纸(加入少量纸浆)过滤,以温水洗涤至用硝酸银溶液检验无氯离子反应为止。

将滤纸及沉淀移入已恒重的铂坩埚中,经烘干,灰化后,在 850 ℃灼烧 30 min,在干燥器中冷却至室温,称量。反复灼烧,直至恒重。

20.1.4 结果计算

总硫以三氧化硫(SO₃)的质量分数[w(SO₃)]计,数值以%表示,按公式(30)计算:

$$w(\text{SO}_3) = \frac{(m_1 - m_0) \times 0.343 0 \times 100}{m} = \frac{(m_1 - m_0) \times 34.30}{m} \dots\dots\dots(30)$$

式中:

m_1 ——灼烧后硫酸钡沉淀和坩埚的质量,单位为克(g);

m_0 ——已恒重的坩埚的质量,单位为克(g);

m ——试料的质量,单位为克(g);

0.343 0——硫酸钡对三氧化硫的换算系数。

20.1.5 精密度

重复性限为 0.03%;再现性限为 0.04%。

20.2 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(Ⅱ法)

20.2.1 方法提要

试料用硝酸、高氯酸和氢氟酸分解或碱熔制成溶液后,在电感耦合等离子体炬焰中激发,发射出所含元素的特征谱线,根据硫特征谱线的强度测定总硫的含量。

20.2.2 试剂

a) 氢氧化钾:固体;

b) 三氧化硫标准溶液:称取 $0.1775 \text{ g} \pm 0.0001 \text{ g}$ 预先经 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的优级纯无水硫酸钠,溶于水后移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 0.1 mg/mL ;

c) 五氧化二磷标准溶液:称取 $0.1918 \text{ g} \pm 0.0001 \text{ g}$ 预先经 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的优级纯磷酸二氢钾(KH_2PO_4),溶于水后移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 0.1 mg/mL ;

d) 三氧化硫和五氧化二磷混合工作曲线系列溶液:于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入(0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00)mL 三氧化硫和五氧化二磷标准溶液,加入 14 mL 盐酸或 10 mL 硝酸(供硫化物含量高的碱熔试样的测定),稀释至标线,摇匀。移入塑料瓶中。此系列溶液三氧化硫和五氧化二磷的浓度分别为(0、0.5、1、2、4、6、8、10) $\mu\text{g/mL}$ 。

其他试剂同 20.1.2。

20.2.3 分析步骤

称取 $0.5 \text{ g} \sim 1 \text{ g}$ 试样,精确至 0.0001 g ,置于铂皿中。加入 3 mL 硝酸、1 mL 高氯酸和 10 mL 氢氟酸,置低温电炉上缓慢加热蒸发至开始逸出高氯酸白烟,冷却,再加入 2 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸,继续加热蒸发至干,冷却。加入 14 mL 盐酸和 30 mL 水,加热至盐类完全溶解,移入 100 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此为试液(H),供 ICP 法测定总硫和五氧化二磷(21)用。

对于硫化物含量较高的玻璃(例如矿渣棉、岩棉等):称取约 0.1 g 试样,精确至 0.0001 g ,置于镍坩埚中。加入 1.00 g 氢氧化钾,置电炉上加热熔融,使试料分解。冷却后,用热水浸取熔块于 250 mL 塑料杯中,加入 10 mL 硝酸(20.1.2b)),冷却。移入 100 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此为试液(H),供 ICP 法测定总硫和五氧化二磷(21)用。

将仪器预热,同时用高纯氩气或高纯氮气吹扫光路和检测器系统至稳定状态,于波长 182.254 nm (推荐)处,先测定混合工作曲线系列溶液的光强度,绘制工作曲线,再测定空白和试液的光强度。

20.2.4 结果计算

总硫以三氧化硫(SO_3)的质量分数[$w(\text{SO}_3)$]计,数值以%表示,按公式(31)计算:

$$w(\text{SO}_3) = \frac{cV \times 100}{m \times 10^6} = \frac{cV}{m \times 10^4} \quad \dots\dots\dots(31)$$

式中:

c ——减去空白试验后的试液中三氧化硫的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

20.2.5 精密度

重复性限见表 14。由于缺乏有效的实验室间的测试数据,暂不能给出本方法的再现性限。

表 14 ICP 法测定总硫的精密度

含量范围/%	重复性限/%
$0.01 \leq w \leq 0.05$	0.010
$0.05 < w \leq 0.1$	0.015
$0.1 < w \leq 0.5$	0.03
$0.5 < w \leq 1$	0.05

21 五氧化二磷的测定

21.1 分光光度法(I 法)

21.1.1 方法提要

试料用硝酸、高氯酸和氢氟酸分解后,在硝酸介质中,磷酸根离子与钼酸铵-钒酸铵作用生成黄色的磷钼钒杂多酸,分光光度计测定五氧化二磷含量。

21.1.2 试剂

- 硝酸:密度 1.42 g/mL;
- 高氯酸:70%;
- 氢氟酸:40%;
- 硝酸:1+2;
- 钼酸铵溶液:50 g/L。将 50 g 钼酸铵溶于 500 mL 水中(必要时加热),稀释至 1 L。贮于塑料瓶中;
- 偏钒酸铵溶液:2.5 g/L。将 2.5 g 偏钒酸铵(NH_4VO_3)溶于 150 mL 水中(必要时加热),待溶解冷却后,加入 20 mL 硝酸(21.1.2a)),稀释至 1 L。贮于塑料瓶中;
- 五氧化二磷标准溶液:采用 20.2.2c)。

21.1.3 五氧化二磷工作曲线的绘制:

于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入(0.00、2.50、5.00、7.50、10.00、12.50、15.00)mL 五氧化二磷标准溶液,加水至 50 mL,加入 10 mL 硝酸(21.1.2d)),加入 10.0 mL 偏钒酸铵溶液,摇动,加入 10.0 mL 钼酸铵溶液,摇动,稀释至标线,摇匀。放置 10 min 后,在分光光度计波长 460 nm 处,用 10 mm 吸收池,以试剂空白为参比,测定吸光度。按吸光度与标准比色溶液浓度的关系绘制工作曲线。

21.1.4 分析步骤

称取 0.5 g~1 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂皿中。用少量水润湿,加入 5 mL 高氯酸、3 mL 硝酸(21.1.2a)) 和 10 mL 氢氟酸,于低温电炉上蒸发至近干,用水冲洗皿壁,再加 1 mL 硝酸继续蒸发至干。冷却,加入 10 mL 硝酸(21.1.2d)) 及适量水,加热溶解。冷却后,移入 100 mL 容量瓶中,溶液的体积控制在 60 mL 左右,加入 10.0 mL 偏钒酸铵溶液……以下按 21.1.3 步骤进行。从试料比色溶液的吸光度中减去空白试验的吸光度,在工作曲线上查得试料比色溶液中五氧化二磷的浓度。

21.1.5 结果计算

五氧化二磷(P_2O_5)的质量分数 [$w(\text{P}_2\text{O}_5)$],数值以 % 表示,按公式(32)计算:

$$w(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{cV \times 100}{m \times 1\,000} = \frac{cV}{m \times 10} \quad \dots\dots\dots (32)$$

式中:

c ——减去空白试验后的试料比色溶液中五氧化二磷的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——试料比色溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

21.1.6 精密度

重复性限为 0.02%;

再现性限为 0.03%。

21.2 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(Ⅱ法)

21.2.1 方法提要

试料用硝酸、高氯酸和氢氟酸分解制成溶液后,在电感耦合等离子体炬焰中激发,发射出所含元素的特征谱线,根据磷特征谱线的强度测定五氧化二磷含量。

21.2.2 试剂

同 20.2.2。

21.2.3 分析步骤

试样分解按 20.2.3 进行。

仪器预热稳定后,于波长 213.618 nm(推荐)处,先测定混合工作曲线系列溶液的光强度,绘制工作曲线,再测定空白和试液的光强度。

21.2.4 结果计算

五氧化二磷(P_2O_5)的质量分数 $[w(P_2O_5)]$,数值以%表示,按公式(33)计算:

$$w(P_2O_5) = \frac{cV \times 100}{m \times 10^6} = \frac{cV}{m \times 10^4} \quad \dots\dots\dots (33)$$

式中:

c ——减去空白试验后的试液中五氧化二磷的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

21.2.5 精密度

重复性限见表 15。由于缺乏有效的实验室间的测试数据,暂不能给出本方法的再现性限。

表 15 ICP 法测定五氧化二磷的精密度

含量范围/%	重复性限/%
$0.01 \leq w \leq 0.05$	0.010
$0.05 < w \leq 0.1$	0.015
$0.1 < w \leq 0.5$	0.03
$0.5 < w \leq 1$	0.04

22 氧化铈的测定

22.1 原子吸收分光光度(AAS)法(Ⅰ法)

22.1.1 方法提要

试料经高氯酸和氢氟酸分解后,在硝酸酸性溶液中加入铈抑制干扰剂,用原子吸收分光光度计,空气-乙炔火焰测定氧化铈的含量。

22.1.2 试剂

a) 高氯酸:70%;

b) 氢氟酸:40%;

c) 硝酸:1+1;

d) 硝酸铈溶液:铈含量为 20 g/L。24 g 氧化铈(99.99%)溶于 45 mL 浓硝酸中,稀释至 1 L;

e) 氧化铈标准储备溶液:称取 1.424 8 g $\pm$ 0.000 1 g 预先经 105℃~110℃干燥 2 h 的高纯碳酸

锶于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 水,逐滴加入 20 mL 盐酸,溶解后,加热至微沸,驱尽二氧化碳,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 1 mg/mL;

f) 氧化锶稀标准溶液:取 10.00 mL 氧化锶标准溶液于 100 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液为 0.1 mg/mL;

g) 氧化锶工作曲线系列溶液:取氧化锶稀标准溶液(0.00、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00)mL 分别放入一组 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL 硝酸和 5.0 mL 硝酸镧溶液,稀释至标线,摇匀。此溶液氧化锶的浓度为(0、0.5、1、3、5、7、10) $\mu\text{g/mL}$ 。

22.1.3 分析步骤

称取约 0.1 g~0.2 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中。用少量水润湿,加入 2 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸,置低温电炉上加热分解,升高温度蒸发至高氯酸白烟冒尽。冷却后,加入 4 mL 硝酸和 10 mL 水,加热至盐类全部溶解,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,加入 5.0 mL 硝酸镧溶液,稀释至标线,摇匀。

对于锶含量较高的玻璃:取试液(C)10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加 3.6 mL 硝酸和 5.0 mL 硝酸镧溶液,稀释至标线,摇匀。

仪器预热 20 min 后,调节至最佳工作状态,用空气-乙炔火焰,锶空心阴极灯,在波长 460.7 nm 处,用水调零,先测定工作曲线系列溶液的吸光度,再测定试液的吸光度。按校正的吸光度(即减去试剂空白的吸光度)与工作曲线系列溶液中氧化锶浓度的关系绘制工作曲线。从所测试液的吸光度中减去空白试验的吸光度,在工作曲线上查得所测试液的浓度。

22.1.4 结果计算

氧化锶(SrO)的质量分数 $[w(\text{SrO})]$,数值以%表示,按公式(34)计算:

$$w(\text{SrO}) = \frac{cV_2 \times 100}{mV_1/V \times 10^6} = \frac{cV_2}{mV_1/V \times 10^4} \quad \dots\dots\dots(34)$$

式中:

c ——所测试液中减去空白试验后的氧化锶的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_2 ——所测试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

V ——试液的总体积,单位为毫升(mL)。

22.1.5 精密度

精密度见表 16。

表 16 原子吸收分光光度法测定氧化锶的精密度

含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
$0.1 \leq w \leq 0.5$	0.03	0.05
$0.5 < w \leq 1$	0.06	0.10
$1 < w \leq 5$	0.15	0.20

22.2 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(Ⅱ法)

22.2.1 方法提要

试料用高氯酸和氢氟酸分解制成溶液后,在电感耦合等离子体炬焰中激发,发射出所含元素的特征谱线,根据锶特征谱线的强度测定氧化锶的含量。

22.2.2 试剂

a) 高氯酸:70%;

b) 氢氟酸:40%;

- c) 盐酸:1+1;
- d) 氧化锆稀标准溶液:采用 22.1.2f);
- e) 氧化锆工作曲线系列溶液:取氧化锆稀标准溶液(0.00、0.50、1.00、2.50、5.00、7.50、10.00)mL 分别放入一组 100 mL 容量瓶中,加入 14 mL 盐酸,稀释至标线,摇匀。此系列溶液氧化锆的浓度为(0、0.5、1、2.5、5、7.5、10) $\mu\text{g/mL}$ 。

22.2.3 分析步骤

称取 0.1 g~0.2 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中。用少量水润湿,加入 2 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸,置低温电炉上加热分解,升高温度,蒸发至高氯酸白烟冒尽。冷却后,加入 4 mL 盐酸和 10 mL 水,加热至盐类全部溶解,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,再加入 10 mL 盐酸,稀释至标线,摇匀。此为试液(I),供 ICP 法测定氧化锆、氧化铈(23.3)和二氧化铈(24.2)用。对于氧化锆、氧化铈和二氧化铈含量较高的玻璃可适当稀释后测定(保持与工作曲线系列溶液相同的盐酸浓度)。

仪器预热稳定后,于灵敏波长 407.771 nm 或次灵敏波长 460.733 nm(推荐)处,先测定工作曲线系列溶液的光强度,绘制工作曲线,再测定空白和试液的光强度。

22.2.4 结果计算

按公式(34)计算。

22.2.5 精密度

同 22.1.5。

23 氧化铈的测定

23.1 EDTA 络合滴定法(I 法)

23.1.1 方法提要

先在 pH=1.6~2.0 时,用 EDTA 标准滴定溶液滴定铁,尔后调节试液 pH 至 4.0 左右,用氟化铵掩蔽钛、铝、锆,再在 pH=5~6 时,以二甲酚橙为指示剂,继续用 EDTA 标准滴定溶液滴定氧化铈的含量。

23.1.2 试剂

- a) 氟化铵:固体。
 - b) 磺基水杨酸钠:100 g/L
- 其他同 12.1.2。

23.1.3 分析步骤

取试液(A)25.00 mL 于 250 mL 烧杯中,加入 1 mL 磺基水杨酸钠,稀释至 70 mL,微热,用氨水调节 pH=1.6~2.0,继续加热至 60 $^{\circ}\text{C}$ ~70 $^{\circ}\text{C}$,立即用 EDTA 标准滴定溶液缓慢滴定至试液由紫红色变为无色。再用氨水调节试液 pH 值至 4.0 左右,加入 0.5 g 氟化铵,煮沸 1 min,取下,以少量水吹洗杯壁,冷却。加入 5 mL 六次甲基四胺溶液、2 滴硫酸(12.1.2c)) 和 2 滴二甲酚橙指示剂,继续用 EDTA 标准滴定溶液缓慢滴定至溶液由紫红色变为黄色为终点。

23.1.4 结果计算

氧化铈(ZnO)的质量分数 $[w(\text{ZnO})]$,数值以%表示,按公式(35)计算:

$$w(\text{ZnO}) = \frac{cV \times 81.39 \times 10 \times 100}{m \times 1\,000} - w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times 1.019 = \frac{cV \times 81.39}{m} - w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times 1.019 \quad \dots\dots(35)$$

式中:

c ——EDTA 标准滴定溶液的标定浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——减去空白试验后的滴定用 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

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

81.39——氧化锌的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol);

1.019——三氧化二铁对氧化锌的换算系数。

23.1.5 精密度

重复性限为 0.20%; 再现性限为 0.25%。

23.2 原子吸收分光光度(AAS)法(Ⅱ法)

23.2.1 方法提要

试料经高氯酸和氢氟酸分解后, 在盐酸酸性溶液中, 用原子吸收分光光度计, 空气-乙炔火焰测定氧化锌的含量。

23.2.2 试剂

a) 高氯酸: 70%;

b) 氢氟酸: 40%;

c) 盐酸: 1+1;

d) 氧化锌标准储备溶液: 称取经 800 °C ± 50 °C 灼烧至恒重的高纯氧化锌 1.000 0 g ± 0.000 1 g, 置于 250 mL 烧杯中, 加入约 100 mL 水, 加热, 滴加盐酸使其溶解, 冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 1 mg/mL;

e) 氧化锌稀标准溶液: 取氧化锌标准储备溶液 10.00 mL 于 200 mL 容量瓶中, 加入 4 mL 盐酸, 稀释至标线, 摇匀。此溶液 0.05 mg/mL;

f) 氧化锌工作曲线系列溶液: 取氧化锌稀标准溶液 (0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00) mL 分别放入一组 100 mL 容量瓶中, 加入 4 mL 盐酸, 稀释至标线, 摇匀。此系列溶液氧化锌的浓度为 (0、0.25、0.5、1、2、3、4、5) μg/mL。

23.2.3 分析步骤

称取约 0.1 g 试样, 精确至 0.000 1 g, 置于铂坩埚中。用少量水润湿, 加入 2 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸, 置低温电炉上加热分解, 升高温度蒸发至高氯酸白烟冒尽。冷却后, 加入 4 mL 盐酸和 10 mL 水, 加热至盐类全部溶解, 冷却至室温, 移入 100 mL 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。

对于锌含量较高的玻璃: 取试液 (C) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加 3.6 mL 盐酸, 稀释至标线, 摇匀。

仪器预热 20 min 后, 调节至最佳工作状态, 用空气-乙炔火焰, 锌空心阴极灯, 在波长 213.9 nm 处, 用水调零, 先测定工作曲线系列溶液的吸光度, 再测定试液的吸光度。按校正的吸光度 (即减去试剂空白的吸光度) 与工作曲线系列溶液中氧化锌浓度的关系绘制工作曲线。从所测试液的吸光度中减去空白试验的吸光度, 在工作曲线上查得所测试液的浓度。

23.2.4 结果计算

氧化锌 (ZnO) 的质量分数 [$w(\text{ZnO})$], 数值以 % 表示, 按公式 (36) 计算:

$$w(\text{ZnO}) = \frac{cV_2 \times 100}{mV_1/V \times 10^6} = \frac{cV_2}{mV_1/V \times 10^4} \quad \dots\dots\dots (36)$$

式中:

c ——所测试液中减去空白试验后的氧化锌的浓度, 单位为微克每毫升 (μg/mL);

V_2 ——所测试液的体积, 单位为毫升 (mL);

m ——试料的质量, 单位为克 (g);

V_1 ——分取试液的体积, 单位为毫升 (mL);

V ——试液的总体积, 单位为毫升 (mL)。

23.2.5 精密度

精密度见表 17。

表 17 原子吸收分光光度法测定氧化锌的精密性

含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
$0.1 \leq w \leq 0.5$	0.02	0.03
$0.5 < w \leq 1$	0.05	0.10
$1 < w \leq 5$	0.15	0.20

23.3 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(Ⅲ法)

23.3.1 方法提要

试样用高氯酸和氢氟酸分解制成溶液后,在电感耦合等离子体炬焰中激发,发射出所含元素的特征谱线,根据锌特征谱线的强度测定氧化锌的含量。

23.3.2 试剂

- 氧化锌稀标准溶液:采用 23.2.2e);
- 氧化锌工作曲线系列溶液:取氧化锌稀标准溶液(0.00、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00)mL 分别放入一组 100 mL 容量瓶中,加入 14 mL 盐酸,稀释至标线,摇匀。此系列溶液氧化锌的浓度为(0、0.25、0.5、1、2.5、5、10) $\mu\text{g/mL}$ 。

其他同 22.2.2。

23.3.3 分析步骤

试样分解按 22.2.3 进行。

仪器预热稳定后,于灵敏波长 213.856 nm 或次灵敏波长 206.200 nm(推荐)处,先测定工作曲线系列溶液的光强度,绘制工作曲线,再测定空白和试液的光强度。

23.3.4 结果计算

按公式(36)计算。

23.3.5 精密性

同 23.2.5。

24 二氧化铈的测定

24.1 氧化还原滴定法(I 法)

24.1.1 方法提要

试样经硫酸和氢氟酸溶解、焦硫酸钾熔融后,用氢氧化钠使铈、铁呈氢氧化物沉淀,而与铝、钙、镁等元素分离,随后灼烧成氢氧化物,再用磷酸和高氯酸溶解,在硫磷混酸介质中,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定二氧化铈的含量。

24.1.2 试剂

- 焦硫酸钾:固体;
- 磷酸:85%;
- 高氯酸:70%;
- 氢氟酸:40%;
- 硫酸:1+1;
- 氢氧化钠溶液:200 g/L;
- 硝酸铵:20 g/L;
- 硫磷混酸:将 150 mL 硫酸缓慢加入 700 mL 水中,冷却后,加入 150 mL 磷酸,摇匀;
- 重铬酸钾基准溶液 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.010\,00\text{ mol/L}$;

配制:称取经 120 °C 烘干至恒重的重铬酸钾 0.490 4 g,置于烧杯中,用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。

j) 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $c \approx 0.01 \text{ mol/L}$:

配制:称取 4 g 硫酸亚铁铵 $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 于 1 L 烧杯中,加入 500 mL 水,缓慢加入 50 mL 硫酸,搅拌使其溶解,加水至 1 L,用快速滤纸过滤。用前标定。

标定:取已配制的硫酸亚铁铵溶液 10.00 mL 于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 硫磷混酸,用水稀释至约 100 mL,加入 4 滴二苯胺磺酸钠指示剂,以重铬酸钾基准溶液滴定至溶液呈紫色不消失为终点。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液的标定浓度 $[c(\text{Fe}^{2+})]$,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按公式(37)计算:

$$c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{0.010\ 00V_1}{V} \dots\dots\dots(37)$$

式中:

V_1 ——减去空白试验后的标定用重铬酸钾基准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V ——标定用硫酸亚铁铵溶液的体积,单位为毫升(mL);

0.010 00——重铬酸钾($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)基准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

计算结果表示到小数点后五位。

k) 酚酞指示剂:采用 6.2.2k);

l) 二苯胺磺酸钠指示剂:5 g/L;

m) 邻苯氨基苯甲酸指示剂:1 g/L。0.1 g 溶于 100 mL 0.2%的碳酸钠溶液中。

24.1.3 分析步骤

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中。用少量水润湿,加入 5 滴硫酸和 10 mL 氢氟酸,置电炉上低温加热蒸发至近干,升高温度直至三氧化硫白烟冒尽,冷却。加入 5 g~6 g 焦硫酸钾,盖上铂盖,先在电炉上熔化,然后移至喷灯上熔融至透明状态,冷却。用热水浸取熔块于 300 mL 烧杯中,加热使其溶解,用热水稀释至 100 mL 左右,加热至沸,滴加氢氧化钠溶液至刚出现浑浊时,滴加 1 滴酚酞指示剂,继续滴加氢氧化钠溶液至刚出现红色,再过量 1 mL。于低温电炉上保温 30 min,用快速滤纸过滤,以热的硝酸铵溶液洗涤沉淀 5 次~7 次。沉淀置铂坩埚中烘干灰化后,移入 250 mL 三角瓶中,加入 10 mL 磷酸和 5 mL~7 mL 高氯酸,置低温电炉上加热至冒高氯酸白烟 3 min~6 min,取下稍冷,加入 25 mL 硫酸和 20 mL 水,煮沸 3 min~5 min,冷却,加入 1 滴~2 滴邻苯氨基苯甲酸指示剂,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至溶液由紫色变为橙红色为终点。

24.1.4 结果计算

二氧化铈(CeO_2)的质量分数 $[w(\text{CeO}_2)]$,数值以%表示,按公式(38)计算:

$$w(\text{CeO}_2) = \frac{cV \times 172.1 \times 100}{m \times 1\ 000} = \frac{cV \times 17.21}{m} \dots\dots\dots(38)$$

式中:

c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的标定浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——减去空白试验后的滴定用硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

172.1——二氧化铈的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

24.1.5 精密度

重复性限为 0.15%;再现性限为 0.20%。

24.2 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法(Ⅱ法)

24.2.1 方法提要

试料用高氯酸和氢氟酸分解制成溶液后,在电感耦合等离子体炬焰中激发,发射出所含元素的特征谱线,根据铈特征谱线的强度测定二氧化铈的含量。

24.2.2 试剂

- a) 二氧化铈标准溶液:称取 0.100 0 g±0.000 1 g 预先经 105 ℃~110 ℃干燥至恒重的光谱纯二氧化铈,置于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 硫酸(1+2),置电炉上加热溶解,溶解完全后冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 0.1 mg/mL;
- b) 二氧化铈工作曲线系列溶液:取二氧化铈标准溶液(0.00、0.50、1.00、2.50、5.00、7.50、10.00)mL 分别放入一组 100 mL 容量瓶中,加入 14 mL 盐酸,稀释至标线,摇匀。此系列溶液二氧化铈的浓度为(0、0.5、1、2.5、5、7.5、10)μg/mL。

其他同 22.2.2。

24.2.3 分析步骤

试样分解按 22.2.3 进行。

仪器预热稳定后,于波长 401.239 nm 或 399.924 nm(推荐)处,先测定工作曲线系列溶液的光强度,绘制工作曲线,再测定空白和试液的光强度。

24.2.4 结果计算

二氧化铈(CeO₂)的质量分数[w(CeO₂)],数值以%表示,按公式(39)计算:

$$w(\text{CeO}_2) = \frac{cV_2 \times 100}{mV_1/V \times 10^6} = \frac{cV_2}{mV_1/V \times 10^4} \quad \dots\dots\dots(39)$$

式中:

c ——所测试液中减去空白试验后的二氧化铈的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

V_2 ——所测试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

V ——试液的总体积,单位为毫升(mL)。

24.2.5 精密度

重复性限见表 18。由于缺乏有效的实验室间的测试数据,暂不能给出本方法的再现性限。

表 18 ICP 法测定二氧化铈的精密度

含量范围/%	重复性限/%
$0.05 \leq w \leq 0.1$	0.01
$0.1 < w \leq 0.5$	0.03
$0.5 < w \leq 1$	0.06
$1 < w \leq 5$	0.15

25 钡、镉、铬、汞、铅的测定

25.1 方法提要

试料用硝酸、高氯酸和氢氟酸分解制成溶液后,在电感耦合等离子体炬焰中激发,发射出所含元素的特征谱线,根据钡、镉、铬、汞、铅各特征谱线的强度测定钡、镉、铬、汞、铅的含量。

25.2 试剂

- a) 硝酸:密度 1.42 g/mL;
- b) 高氯酸:70%;
- c) 氢氟酸:40%;
- d) 盐酸:1+1;
- e) 钡标准储备溶液:称取 1.437 0 g±0.000 1 g 预先经 105 ℃~110 ℃干燥 2 h 的高纯碳酸钡于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 水,逐滴加入 20 mL 盐酸,溶解后,加热至微沸,驱尽二氧化碳,冷

- 却,移入1 000 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液1 mg/mL;
- f) 镉标准储备溶液:称取1.142 4 g $\pm$ 0.000 1 g预先经700 ℃灼烧2 h的高纯氧化镉于250 mL烧杯中,加入20 mL盐酸,溶解后移入1 000 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液1 mg/mL;
- g) 铬标准储备溶液:称取2.828 7 g $\pm$ 0.000 1 g预先经110 ℃干燥至恒重的优级纯重铬酸钾溶于水,移入1 000 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液1 mg/mL;
- h) 汞标准储备溶液:称取1.353 6 g $\pm$ 0.000 1 g优级纯氯化汞溶于10 mL硝酸(1+9)中,移入1 000 mL容量瓶,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液1 mg/mL;
- i) 铅标准储备溶液:称取1.000 0 g $\pm$ 0.000 1 g高纯铅〔预先用硝酸(1+9)洗净表面,然后分别用水和无水乙醇洗涤,风干〕于250 mL烧杯中,加入10 mL硝酸,盖上表面皿,加热溶解,冷却后移入1 000 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液1 mg/mL;
- j) 钡、镉、铬、铅混合标准溶液:分别取5.00 mL钡、镉、铬、铅标准储备溶液于250 mL容量瓶中,加入5 mL盐酸,稀释至标线,摇匀。此溶液钡、镉、铬、铅的浓度各为0.02 mg/mL;
- k) 汞标准溶液:取5.00 mL汞标准储备溶液于250 mL容量瓶中,加入5 mL盐酸,稀释至标线,摇匀。此溶液0.02 mg/mL;
- l) 钡、镉、铬、铅混合工作曲线系列溶液:于一组100 mL容量瓶中,分别加入(0.00、0.50、1.25、2.50、5.00、10.00)mL钡、镉、铬、铅混合标准溶液,加入14 mL盐酸,稀释至标线,摇匀。移入塑料瓶中。此系列溶液钡、镉、铬、铅的浓度分别为(0、0.1、0.25、0.5、1、2) μ g/mL;
- m) 汞工作曲线系列溶液:于一组100 mL容量瓶中,分别加入(0.00、0.50、1.25、2.50、5.00)mL汞标准溶液,加入14 mL盐酸,稀释至标线,摇匀。此系列溶液汞的浓度分别为(0、0.1、0.25、0.5、1) μ g/mL。

25.3 分析步骤

称取约1 g试样,精确至0.000 1 g,置于铂皿中。加入3 mL硝酸、2 mL高氯酸和10 mL氢氟酸,置低温电炉上加热蒸发至开始逸出高氯酸白烟,冷却,再加入5 mL氢氟酸,继续加热蒸发至干,冷却。加入14 mL盐酸和30 mL水,加热至盐类完全溶解,移入100 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。

仪器预热稳定后,用表19推荐的波长,先测定混合工作曲线系列溶液的光强度,绘制工作曲线,再测定空白和试液的光强度。

表 19 ICP 法测定钡、镉、铬、汞、铅的推荐波长

单位为纳米

元 素	Ba	Cd	Cr	Hg	Pb
波长 1	493.409	226.502	267.716	194.227	283.305
波长 2	455.403	214.441	205.552	184.950	220.353

25.4 结果计算

钡(Ba)、镉(Cd)、铬(Cr)、汞(Hg)、铅(Pb)的质量分数 $[w(\text{Ba})]$ 、 $[w(\text{Cd})]$ 、 $[w(\text{Cr})]$ 、 $[w(\text{Hg})]$ 、 $[w(\text{Pb})]$,数值以 mg/kg 表示,按公式(40)计算:

$$w(\text{Ba}) \text{ 或 } w(\text{Cd}) \text{ 或 } w(\text{Cr}) \text{ 或 } w(\text{Hg}) \text{ 或 } w(\text{Pb}) = \frac{cV}{m} \dots\dots\dots(40)$$

式中:

c ——减去空白试验后的试液中钡或镉或铬或汞或铅的浓度,单位为微克每毫升(μ g/mL);

V ——试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

25.5 精密度

重复性限见表20。由于缺乏有效的实验室间的测试数据,暂不能给出本方法的再现性限。

表 20 ICP 法测定钡、镉、铬、汞、铅的精密性

含量范围/ (mg/kg)		重复性限/ (mg/kg)
Ba	$50 \leq w \leq 100$	15
	$100 < w \leq 500$	20
Cd Hg	$5 \leq w \leq 10$	5
	$10 < w \leq 50$	10
	$50 < w \leq 100$	15
Cr Pb	$10 \leq w \leq 50$	10
	$50 < w \leq 100$	15
	$100 < w \leq 500$	20

26 试验报告

试验报告至少应给出以下几方面的内容：

- a) 委托单位；
- b) 样品名称、编号、规格型号、形貌、日期等；
- c) 使用的标准(GB/T 1549—2008)；
- d) 使用的方法；
- e) 试验结果；
- f) 与规定的分析步骤的差异(如有必要)；
- g) 在试验中观察到的异常现象(如有必要)；
- h) 试验日期。

附录 A

(规范性附录)

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)法测定纤维玻璃中的
三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、二氧化锆、总铁和二氧化钛含量

A.1 方法提要

试料用硝酸、高氯酸和氢氟酸分解制成溶液后,在电感耦合等离子体炬焰中激发,发射出所含元素的特征谱线,根据铝、钙、镁、锆、铁和钛各特征谱线的强度测定三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、二氧化锆、总铁和二氧化钛的含量。

A.2 试剂

A.2.1 硝酸:密度 1.42 g/mL。

A.2.2 高氯酸:70%。

A.2.3 氢氟酸:40%。

A.2.4 盐酸:1+1。

A.2.5 三氧化二铝标准储备溶液:称取 $0.5293 \text{ g} \pm 0.0001 \text{ g}$ 高纯金属铝于塑料杯中。加入约 50 mL 水和 5 g 氢氧化钠,使其溶解(必要时在水浴上低温加热)。加入盐酸至呈酸性后再加约 20 mL,移入 500 mL 烧杯中,加热煮沸使溶液清亮透明,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 1 mg/mL。

A.2.6 三氧化二铝标准溶液(I):取三氧化二铝标准储备溶液 100.00 mL 于 200 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.5 mg/mL。

A.2.7 三氧化二铝标准溶液(II):取三氧化二铝标准储备溶液 25.00 mL 于 250 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.1 mg/mL。

A.2.8 氧化钙标准储备溶液:采用 13.2.2e)。

A.2.9 氧化钙标准溶液(I):取氧化钙标准储备溶液 100.00 mL 于 200 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.5 mg/mL。

A.2.10 氧化钙标准溶液(II):取氧化钙标准储备溶液 10.00 mL 于 200 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.05 mg/mL。

A.2.11 氧化镁标准储备溶液:采用 13.2.2f)。

A.2.12 氧化镁标准溶液(I):取氧化镁标准储备溶液 100.00 mL 于 200 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.5 mg/mL。

A.2.13 氧化镁标准溶液(II):取氧化镁标准储备溶液 10.00 mL 于 200 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.05 mg/mL。

A.2.14 二氧化锆标准溶液:称取 $0.2500 \text{ g} \pm 0.0001 \text{ g}$ 预先经 1 000 °C 灼烧 2 h 的光谱纯二氧化锆,置于已加入 5.00 g 优级纯的碳酸钠-硼酸(1+1)混合熔剂的铂坩埚中,混匀,再加入 3.00 g 碳酸钠-硼酸混合熔剂铺在表面。盖上坩埚盖,置高温炉中,逐渐升高温度至 1 000 °C 熔融至完全分解,取出坩埚,冷却。将坩埚置于盛有 50 mL 盐酸和 50 mL 热水的烧杯中,加热浸取,洗出坩埚及盖。冷却后移入 500 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 0.5 mg/mL。

A.2.15 二氧化钛标准储备溶液:称取 $0.2500 \text{ g} \pm 0.0001 \text{ g}$ 预先经 1 000 °C 灼烧 2 h 的二氧化钛(>99.9%)。置于已加入 5.00 g 优级纯碳酸钠-硼酸(1+1)混合熔剂的铂坩埚中,混匀,再加入 3.00 g 碳酸钠-硼酸混合熔剂铺在表面。盖上坩埚盖,置高温炉中,逐渐升高温度至 1 000 °C 熔融至完全分解,

取出坩埚,冷却。将坩埚置于盛有 50 mL 盐酸和 50 mL 热水的烧杯中,加热浸取,洗出坩埚及盖。冷却后移入 500 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 0.5 mg/mL。

A.2.16 二氧化铅稀标准溶液:取二氧化铅标准储备溶液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.05 mg/mL。

A.2.17 三氧化二铁标准储备溶液:采用 8.3.2d)。

A.2.18 三氧化二铁标准溶液(I):取三氧化二铁标准储备溶液 100.00 mL 于 200 mL 容量瓶中,加入 8 mL 盐酸,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.5 mg/mL。

A.2.19 三氧化二铁标准溶液(II):取三氧化二铁标准储备溶液 10.00 mL 于 200 mL 容量瓶中,加入 8 mL 盐酸,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.05 mg/mL。

A.2.20 二氧化钛标准储备溶液:称取 $0.1000 \text{ g} \pm 0.0001 \text{ g}$ 预先经 950°C 灼烧 1 h 的光谱纯二氧化钛于 100 mL 烧杯中。加入 3.00 g 硫酸铵和 10 mL 硫酸(密度为 1.84 g/mL),加热溶解,冷却。移入 200 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 0.5 mg/mL。

A.2.21 二氧化钛稀标准溶液:取二氧化钛标准储备溶液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液 0.05 mg/mL。

A.2.22 混合工作曲线系列溶液:溶液的浓度推荐配制与 0.1 g 试样定容于 200 mL 等组成相近的浓度,酸介质和酸浓度也与试液相同。具体参见表 A.1。

表 A.1 推荐各试样测定时混合工作曲线系列溶液的配制浓度

样品名称	混合工作曲线系列溶液					
	组分	浓度/($\mu\text{g/mL}$)				
无碱 1 号玻璃	Al_2O_3	0	65	70	75	80
	CaO	0	75	80	85	90
	MgO	0	15	20	25	30
	Fe_2O_3	0	1	2	3	4
	TiO_2	0	1	2	3	4
无碱 2 号玻璃	Al_2O_3	0	65	70	75	80
	CaO	0	90	95	100	105
	MgO	0	5	10	15	20
	Fe_2O_3	0	1	2	3	4
	TiO_2	0	1	2	3	4
无碱 3 号玻璃	Al_2O_3	0	60	65	70	75
	CaO	0	105	110	115	120
	MgO	0	1	2	3	4
	Fe_2O_3	0	1	2	3	4
	TiO_2	0	1	2	3	4
中碱 5 号玻璃	Al_2O_3	0	25	30	35	40
	CaO	0	40	45	50	55
	MgO	0	15	20	25	30
	Fe_2O_3	0	0.5	1	2	3
	TiO_2	0	0.5	1	2	3

表 A.1 (续)

样品名称	混合工作曲线系列溶液					
	组分	浓度/($\mu\text{g/mL}$)				
高碱玻璃和 玻璃棉	Al_2O_3	0	5	10	15	20
	CaO	0	25	30	35	40
	MgO	0	5	10	15	20
	Fe_2O_3	0	0.25	0.5	1	2
	TiO_2	0	0.25	0.5	1	2
耐碱 1 号玻璃	ZrO_2	0	65	70	75	80
	HfO_2	0	0.25	0.5	1	2
	Al_2O_3	0	2	2.5	5	7.5
	CaO	0	15	20	25	30
	MgO	0	0.5	1	2	3
	Fe_2O_3	0	0.5	1	2	3
	TiO_2	0	20	25	30	35
高硅氧玻璃	Al_2O_3	0	1	5	10	15
	CaO	0	0.25	0.5	1	2
	MgO	0	0.25	0.5	1	2
	Fe_2O_3	0	0.25	0.5	1	2
	TiO_2	0	0.25	0.5	1	2
高强玻璃	Al_2O_3	0	115	120	125	130
	CaO	0	0.5	1	2	3
	MgO	0	50	60	70	80
	Fe_2O_3	0	1	3	5	7
	TiO_2	0	0.5	1	2	3
玄武岩纤维	Al_2O_3	0	45	50	55	60
	CaO	0	45	50	55	60
	MgO	0	30	35	40	45
	Fe_2O_3	0	45	50	55	60
	TiO_2	0	2.5	5	10	15
岩棉	Al_2O_3	0	60	70	80	90
	CaO	0	90	100	110	120
	MgO	0	40	50	60	70
	Fe_2O_3	0	20	25	30	35
	TiO_2	0	2.5	5	7.5	10

表 A. 1 (续)

样品名称	混合工作曲线系列溶液					
	组分	浓度/(μg/mL)				
矿渣棉	Al ₂ O ₃	0	50	60	70	80
	CaO	0	145	155	165	175
	MgO	0	30	40	50	60
	Fe ₂ O ₃	0	5	10	15	20
	TiO ₂	0	2.5	5	7.5	10
硅酸铝棉	Al ₂ O ₃	0	80	90	100	110
	CaO	0	0.25	0.5	1	2
	MgO	0	0.25	0.5	1	2
	Fe ₂ O ₃	0	0.5	1	2	4
	TiO ₂	0	1	2	4	6

A.3 分析步骤

称取约 0.1 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中。加入 2 mL 硝酸、2 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸,置低温电炉上加热分解,用水吹洗坩埚壁,继续蒸发至干,再升高温度至高氯酸白烟冒尽,冷却。加入 5 mL 盐酸和 10 mL 水,加热至盐类完全溶解,移入 200 mL 容量瓶中,再加入 23 mL 盐酸,稀释至标线,摇匀。

对于三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、三氧化二铁和二氧化钛含量低的玻璃(例如高硅氧玻璃等),可定容于 100 mL。

对于三氧化二铝含量高的玻璃(例如硅酸铝棉等),可定容于 500 mL。

仪器预热稳定后,用表 A. 2 推荐的波长,先测定混合工作曲线系列溶液的光强度,绘制工作曲线,再测定空白和试液的光强度。

表 A. 2 ICP 法测定各元素的推荐波长

单位为纳米

元 素	Al	Ca	Mg	Zr	Fe	Ti	Hf
波长 1	396.152	317.933	285.213	339.198	259.940	336.122	277.336
波长 2	309.271	315.887	279.553	343.823	239.563	337.280	264.141

A.4 结果计算

三氧化二铝(Al₂O₃)、氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)、二氧化锆(ZrO₂)、总铁(TFe₂O₃)、二氧化钛(TiO₂)的质量分数[w(Al₂O₃)],[w(CaO)],[w(MgO)],[w(ZrO₂)],[w(TFe₂O₃)],[w(TiO₂)],数值以%表示,按公式(A. 1)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) \text{ 或 } w(\text{CaO}) \text{ 或 } w(\text{MgO}) \text{ 或 } w(\text{ZrO}_2) \text{ 或 } w(\text{TFe}_2\text{O}_3) \text{ 或 } w(\text{TiO}_2) = \frac{cV \times 100}{m \times 10^6} = \frac{cV}{m \times 10^4} \dots\dots (\text{A. 1})$$

式中:

c——减去空白试验后的试液中三氧化二铝或氧化钙或氧化镁或二氧化锆或三氧化二铁或二氧化钛的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

V——试液的体积,单位为毫升(mL);

m——试料的质量,单位为克(g)。

对于二氧化锆含量较高的玻璃(例如耐碱玻璃、含锆硅酸铝棉等),二氧化锆测定结果的报告值可为 $w(\text{ZrO}_2) + w(\text{HfO}_2)$ 。

A.5 精密度

重复性限见表 A.3。由于缺乏有效的实验室间的测试数据,暂不能给出本方法的再现性限。

表 A.3 ICP 法测定纤维玻璃成分的精密度

试样名称	测定项目	重复性限/%
无碱玻璃	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{CaO})$	0.30
	$w(\text{MgO})$: $\leq 1\%$	0.03
	$> 1\%$	0.20
中碱玻璃、高碱玻璃 玻璃棉	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{CaO})$ 、 $w(\text{MgO})$	0.25
	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{TiO}_2)$	0.02
耐碱 1 号玻璃	$w(\text{ZrO}_2)$	0.30
	$w(\text{TiO}_2)$ 、 $w(\text{CaO})$	0.25
	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	0.10
	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{MgO})$	0.02
高硅氧玻璃	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	0.05
	$w(\text{MgO})$ 、 $w(\text{CaO})$ 、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{TiO}_2)$	0.01
高强玻璃	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	0.35
	$w(\text{MgO})$	0.30
	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	0.10
	$w(\text{CaO})$ 、 $w(\text{TiO}_2)$	0.02
玄武岩纤维 岩棉、矿渣棉	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	0.30
	$w(\text{CaO})$: $\leq 25\%$	0.30
	$> 25\%$	0.40
	$w(\text{MgO})$ 、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	0.25
	$w(\text{TiO}_2)$: $\leq 1\%$	0.03
硅酸铝棉	$> 1\%$	0.15
	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	0.50
	$w(\text{TiO}_2)$ 、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{MgO})$ 、 $w(\text{CaO})$: $\leq 1\%$ $> 1\%$	0.03 0.15

