

ICS 71.040.40
Q 37



中华人民共和国国家标准

GB/T 33503—2017

含铅玻璃化学成分分析方法

Analytical method of the chemical composition in the glass containing lead

2017-02-28 发布

2018-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 仪器与设备	1
4 试样制备	2
5 一般要求	2
6 结果	2
7 试验报告	3
8 二氧化硅的测定	3
9 氧化铅的测定(适用于氧化铅含量大于 5%)	6
10 氧化钡的测定(适用于氧化钡含量大于 5%)	9
11 三氧化二硼的测定	10
12 氧化锌的测定(适用于氧化锌含量大于 5%)	14
13 二氧化钛的测定	15
14 总铁(以三氧化二铁计)的测定	16
15 氧化钙等氧化物的测定 火焰原子吸收光谱法(适用于含量不大于 2%)	17
16 27 种氧化物的测定 电感耦合等离子体发射光谱法(适用于含量不大于 10%)	19
附录 A (资料性附录) 分析方法与章条的对应关系	26
附录 B (资料性附录) 各元素不同含量范围的精密度	27
附录 C (资料性附录) 等离子体发射光谱法推荐使用波长	30
附录 D (资料性附录) 元素单质与氧化物换算系数	31

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国工业玻璃和特种玻璃标准化技术委员会(SAC/TC 447)归口。

本标准负责起草单位：中国建材检验认证集团股份有限公司、江苏省玻璃制品及玻璃模具产品质量监督检验中心、中国广州分析测试中心、衢州方圆检测有限公司、中国建材检验认证集团北京天誉有限公司。

本标准参加起草单位：巨石集团有限公司、贵州省分析测试研究院、山东华鹏玻璃股份有限公司、国家特种玻璃质量监督检验中心、广东优科检测技术服务有限公司、通标标准技术服务(上海)有限公司、广东正明检测技术有限公司、广东省中山市质量计量监督检测所、河南省巩义市质量技术监督局、南京市产品质量监督检验院。

本标准主要起草人：崔金华、梅一飞、白永智、张庆华、孟高建、王明玉、赵文燕、郑苏录、汤庆文、关红艳、夏建峰、王巧林、何建强、王海兴、郑微波、陆洋、赵寿建、张涛、郭海根、冯颖、叶旭文、高瑞峰、苏越骁。

含铅玻璃化学成分分析方法

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采用适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了含铅玻璃化学成分分析的试样制备和玻璃中二氧化硅、氧化铅、三氧化二硼、三氧化二铝、三氧化二砷、氧化钡、氧化钙、氧化镉、氧化铈、三氧化二铬、三氧化二钴、氧化铜、总铁、氧化钾、氧化镁、氧化锂、二氧化锰、氧化钠、氧化镍、五氧化二磷、三氧化硫、三氧化二锑、氧化硒、氧化锡、氧化锶、二氧化钛、氧化锌、氧化锆、三氧化二钨等化学成分的分析方法。

本标准适用于含铅玻璃的化学分析以及化学组成类似的其他玻璃化学成分的分析。

注:本标准规定的分析方法对应的章条关系参见附录 A 中的表 A.1。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB 7728 冶金产品化学分析 火焰原子吸收光谱法通则
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 12805 实验室玻璃仪器 滴定管(GB/T 12805—2011,ISO 385:2005,NEQ)
- GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶(GB/T 12806—2011,ISO 1042:1998, NEQ)
- GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管(GB/T 12808—1991,ISO 648:1977,IDT)

3 仪器与设备

- 3.1 天平,感量 0.1 mg。
- 3.2 铂金皿、镍坩埚、石墨坩埚、瓷坩埚。
- 3.3 玛瑙研钵。
- 3.4 自动控温干燥箱。
- 3.5 箱式电阻炉,最高温度高于 950 ℃。
- 3.6 吸量管,符合 GB/T 12808 的规定。
- 3.7 滴定管,符合 GB/T 12805 的规定。
- 3.8 容量瓶,符合 GB/T 12806 的规定。
- 3.9 紫外可见分光光度计。
- 3.10 火焰原子吸收光谱仪。备有空气-乙炔燃烧器,钙、镁、钾、钠、铁空心阴极灯。空气和乙炔气体要足够纯净(不含水、油、钙、镁、钾、钠、铁),以提供稳定清澈的贫燃火焰。其“精密度的最低要求”“特征浓度”“检出限”和“标准曲线的线性(弯曲程度)”应符合 GB 7728 的规定。
- 3.11 电感耦合等离子体发射光谱仪。

4 试样制备

- 4.1 将实验室样品破碎至 6 mm~7 mm 以下,按四分法缩分至约 100 g。
- 4.2 将缩分后的样品粉碎至 0.5 mm 以下,继续缩分至约 20 g。
- 4.3 试样经研磨至粒径均小于 0.08 mm。
- 4.4 试样分析前应在 105 °C~110 °C 烘干 2 h,置于干燥器中冷至室温。

5 一般要求

5.1 水和试剂

5.1.1 实验室用水

所用水应不低于 GB/T 6682 中规定的二级水的要求。

5.1.2 试剂

除非另有说明,分析中使用试剂应不低于分析纯。

5.1.3 市售溶液与酸

本标准所列市售溶液试剂的密度指在 20 °C 环境条件下的密度(ρ)。所用酸,凡未注浓度的均指市售酸浓度。

5.1.4 体积比

用体积比表示试剂稀释程度,例如:盐酸(1+2)表示 1 份体积浓盐酸与 2 份体积的水相混合。

5.1.5 无二氧化碳水

将水注入烧瓶中,煮沸 10 min[事先在水里加入 2 滴~3 滴酚酞指示剂(8.1.2.9),滴加 0.15 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液至水呈微红色],立即用装有钠石灰的胶塞塞紧,冷却。

5.2 测定次数

在重复性条件下测定 2 次。

5.3 空白试验

空白试验应与测定平行进行,并采用相同的分析步骤,取相同量的所有试剂(滴定法中的标准滴定溶液的用量除外),空白试验不加试料。

5.4 恒量

经第一次灼烧、冷却、称量后,重复灼烧,然后冷却、称量,当连续 2 次称量的差值小于或等于 0.000 3 g,即为恒量。

6 结果

6.1 结果表述

所得结果应按 GB/T 8170 修约,保留 2 位小数;当含量小于 0.10% 时结果保留 2 位有效数字;如果

委托方供货合同或有关标准另有要求时,可按要求的位数修约。

6.2 精密度要求

各元素不同含量范围的精密度参见附录 B 中表 B.1。

7 试验报告

试验报告应至少包括以下内容:

- 委托单位;
- 试样名称;
- 分析结果;
- 使用标准(GB/T 33503—2017);
- 与规定的分析步骤的差异(如有必要);
- 在试验中观察到的异常现象(如有必要);
- 试验日期。

8 二氧化硅的测定

8.1 氟硅酸钾容量法(适用于二氧化硅含量大于 5%)

8.1.1 原理

试样用碱熔融,不溶性二氧化硅转化成可溶性的硅酸盐,加酸后生成游离的硅酸,在过量的氟离子和钾离子存在下,硅酸与氟离子作用形成氟硅酸离子(SiF_6^{2-}),进而与钾离子作用生成氟硅酸钾(K_2SiF_6)沉淀。该沉淀在热水中水解并相应生成等物质量的氢氟酸,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。由消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积计算二氧化硅的含量。

8.1.2 试剂

8.1.2.1 氢氧化钾。

8.1.2.2 氯化钾。

8.1.2.3 乙醇。

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

8.1.2.5 氯化钾溶液(50 g/L),称取 5 g 氯化钾,溶于 100 mL 水中,摇匀。

8.1.2.6 氯化钾乙醇溶液(50 g/L),称取 5 g 氯化钾,溶于 50 mL 水中,加 50 mL 乙醇,摇匀。

8.1.2.7 氟化钾溶液(150 g/L)。

称取 15 g 氟化钾放在塑料杯中,加 80 mL 水和 20 mL 硝酸使其溶解,放置 2 h 以上,过滤到塑料瓶中。

8.1.2.8 氢氧化钠标准滴定溶液(0.15 mol/L)。

配制:称取 30 g 氢氧化钠,溶于 5 000 mL 无二氧化碳的水中,转移至塑料瓶中(与空气相通的瓶口最好装有钠石灰干燥管),充分摇匀。

标定:称取约 0.7 g 邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$,基准试剂,105 °C~110 °C 烘干至恒量,干燥器中冷却至室温),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,加入约 150 mL 无二氧化碳的水[事先在水里加入 2~3 滴酚酞指示剂(8.1.2.9),滴加 0.15 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液至水呈微红色],搅拌使其溶解后,加入 2 滴酚酞指示剂(8.1.2.9),用上述配好的氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色,保持 30 s 不

变色。

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度 $c(\text{NaOH})_1$ ，以 mol/L 表示，按式(1)计算，结果保留四位有效数字：

$$c(\text{NaOH})_1 = \frac{m_1 \times 1\,000}{V_1 \times 204.22} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

$c(\text{NaOH})_1$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m_1 ——邻苯二甲酸氢钾的质量，单位为克(g)；

V_1 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

204.22——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

8.1.2.9 酚酞指示剂(10 g/L)。

将 1 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇中，滴加 0.15 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液至微红色。

8.1.3 测定

8.1.3.1 试料量

称取 0.1 g 试料，精确到 0.1 mg。

8.1.3.2 分析步骤

将试料置于已盛放 1 g 氢氧化钾的镍坩埚或石墨坩埚中，再加 2 g 氢氧化钾(8.1.2.1)，先低温熔融，摇动坩埚。然后在 600 °C ~ 650 °C 继续熔融 15 min ~ 20 min。旋转坩埚，使熔融物均匀地附着在坩埚内壁，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(8.1.2.4)，再用少量硝酸(1+1)及水洗净坩埚，控制试液体积在 60 mL 左右。冷却至室温，在搅拌下加入氯化钾(8.1.2.2)至过饱和(过饱和量控制在 0.5 g ~ 1 g)，缓慢加入 10 mL 氟化钾溶液(8.1.2.7)，用塑料棒搅拌，放置 7 min ~ 10 min(期间控制溶液温度小于 25 °C)。用塑料漏斗以快速滤纸过滤，用氯化钾溶液(8.1.2.5)洗涤塑料杯 2 次 ~ 3 次，再洗涤滤纸一次。将滤纸和沉淀放回原塑料杯中，沿杯壁加入 10 mL 氯化钾乙醇溶液(8.1.2.6)及 1 mL 酚酞指示剂(8.1.2.9)。用氢氧化钠标准滴定溶液(8.1.2.8)中和残余酸，将滤纸捣烂，并擦洗杯壁，直至试液呈现微红色不消失，此时不计读数。加入 200 mL ~ 250 mL 中和过的沸水，立即以氢氧化钠标准滴定溶液(8.1.2.8)滴定至微红色。

8.1.3.3 分析结果的计算

二氧化硅的质量分数 $w(\text{SiO}_2)$ ，按式(2)计算：

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{c(\text{NaOH})_1 \times (V_2 - V_3) \times 15.02}{m_2 \times 10^3} \times 100\% \dots\dots\dots(2)$$

式中：

$c(\text{NaOH})_1$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_2 ——滴定试料溶液时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_3 ——滴定空白溶液时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m_2 ——试料质量，单位为克(g)；

15.02——二氧化硅的摩尔质量的四分之一，单位为克每摩尔(g/mol)。

8.2 电感耦合等离子体发射光谱法(适用于二氧化硅含量不大于 10%)

8.2.1 原理

试料经氢氧化钾熔融，酸浸取，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定试料溶液和标准溶液中的硅

的特征谱线强度,从而得出试料中二氧化硅的含量。

8.2.2 试剂

8.2.2.1 氢氧化钾

优级纯。

8.2.2.2 硝酸(1+1)

优级纯。

8.2.2.3 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 1 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 已在 950 °C 灼烧 2 h 并冷却至室温的二氧化硅(纯度不小于 99.99%),放入已盛 2 g 优级纯无水碳酸钾的铂金坩埚中,再覆盖 2 g 无水碳酸钾,在喷灯上熔融,摇匀,冷却,热水浸出熔块,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标液含二氧化硅为 1 mg/mL。转移至塑料瓶中保存,此溶液有效期为 1 个月。

8.2.2.4 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 100 $\mu\text{g/mL}$)

称取 12 g 氢氧化钾用水溶解后,加入 80 mL 硝酸(1+1)(8.2.2.2)酸化后转移至 1 000 mL 容量瓶中,准确移取 100.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.2.2.3)至此 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标液含 SiO_2 为 100 $\mu\text{g/mL}$ 。转移至塑料瓶中保存,此溶液有效期为 1 个月。

8.2.2.5 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 50 $\mu\text{g/mL}$)

称取 12 g 氢氧化钾用水溶解后,加入 80 mL 硝酸(1+1)(8.2.2.2)酸化后转移至 1 000 mL 容量瓶中,准确移取 50.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.2.2.3)至此 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标液含 SiO_2 为 50 $\mu\text{g/mL}$ 。转移至塑料瓶中保存,此溶液有效期为 1 个月。

8.2.2.6 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 25 $\mu\text{g/mL}$)

称取 12 g 氢氧化钾用水溶解后,加入 80 mL 硝酸(1+1)(8.2.2.2)酸化后转移至 1 000 mL 容量瓶中,准确移取 25.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.2.2.3)至此 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标液含 SiO_2 为 25 $\mu\text{g/mL}$ 。转移至塑料瓶中保存,此溶液有效期为 1 个月。

8.2.2.7 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 10 $\mu\text{g/mL}$)

称取 10.8 g 氢氧化钾用水溶解后,加入 72 mL 硝酸(1+1)(8.2.2.2)酸化后转移至 1 000 mL 容量瓶中,准确移取 100.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.2.2.4)至此 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标液含 SiO_2 为 10 $\mu\text{g/mL}$ 。转移至塑料瓶中保存,此溶液有效期为 1 个月。

8.2.2.8 二氧化硅标准溶液(含 SiO_2 1 $\mu\text{g/mL}$)

称取 10.8 g 氢氧化钾用水溶解后,加入 72 mL 硝酸(1+1)(8.2.2.2)酸化后转移至 1 000 mL 容量瓶中,然后准确移取 100.00 mL 二氧化硅标准溶液(8.2.2.7)至此 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标液含 SiO_2 为 1 $\mu\text{g/mL}$ 。转移至塑料瓶中保存,此溶液有效期为 1 个月。

8.2.2.9 甲基红指示剂(1 g/L)

将 0.1 g 甲基红溶于 100 mL 乙醇中(pH 4.4~6.2)。

8.2.3 测定

8.2.3.1 试料量

称取 0.2 g 试料,精确至 0.1 mg。

8.2.3.2 分析步骤

将试料置于已盛放 1 g 氢氧化钾(8.2.2.1)镍坩埚或石墨坩埚中,再覆盖 2 g 氢氧化钾(8.2.2.1),于电炉上低温熔融,待氢氧化钾完全熔融后,将电炉调至高温(400 °C左右),高温熔融 15 min,旋转坩埚使熔融体均匀地附着于坩埚内壁,冷却。用热水浸取熔块于 300 mL 烧杯中,待溶液冷却后,加入 20 mL 硝酸(1+1)(8.2.2.2),加入 1 滴~2 滴甲基红指示剂(8.2.2.9),如溶液仍为碱性,继续滴加硝酸(1+1)至溶液呈红色,过量 2 滴~3 滴,转移至 250 mL 容量瓶,用水稀释至刻度。

按仪器要求设定分析控制程序。待仪器工作稳定后,按照分析控制程序分别吸入合适的标准溶液进行仪器的标准化,建立标准曲线。完成标准化工作后,按程序吸入试料溶液和空白溶液,转入试料分析,确定试料溶液中二氧化硅的浓度。

8.2.3.3 分析结果的计算

二氧化硅的质量分数 $w(\text{SiO}_2)$,按式(3)计算:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{[c(\text{SiO}_2) - c_0] \times V_4}{m_3 \times 10^6} \times 100\% \dots\dots\dots(3)$$

式中:

$c(\text{SiO}_2)$ ——从标准曲线上查的试料溶液中二氧化硅的含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_0 ——从标准曲线上查的空白溶液中二氧化硅的含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_4 ——试料溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_3 ——试料质量,单位为克(g)。

9 氧化铅的测定(适用于氧化铅含量大于 5%)

9.1 原理

在稀硫酸溶液中,使铅、钡呈硫酸盐沉淀而与其他元素分离。然后用乙酸铵溶液处理沉淀,硫酸铅被溶解而硫酸钡则不溶。将所得溶液调节 pH 值到 5~6,以二甲酚橙为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定铅,滤液中氧化铅用电感耦合等离子发射光谱法测定,两者之和即为试料中氧化铅的含量。

9.2 试剂

9.2.1 氢氟酸

警告——氢氟酸有毒并有腐蚀性,操作时应戴手套,防止皮肤接触!
优级纯,密度 $1.15 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.18 \text{ g}/\text{cm}^3$,质量分数 40%。

9.2.2 硫酸(1+1)

警告——不当稀释易发生危险!
将 1 份体积的浓硫酸缓慢注入 1 份体积的水中,混匀。

9.2.3 硫酸(2+98)

警告——不当稀释易发生危险!

将 2 份体积的浓硫酸缓慢注入 98 份体积的水中,混匀。

9.2.4 硫酸铵

9.2.5 氧化铅标准溶液(含 PbO 1 mg/mL)

准确称取 1.484 3 g 硝酸铅(纯度不小于 99.99%),用 20 mL 硝酸溶液(1+9)溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,此标液含 PbO 为 1 mg/mL。

9.2.6 氧化铅标准溶液(含 PbO 100 μg/mL)

准确移取 100.00 mL 氧化铅标准溶液(9.2.5)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 80 mL 硝酸(1+1),用水稀释至刻度,此标液含 PbO 为 100 μg/mL。

9.2.7 氧化铅标准溶液(含 PbO 25 μg/mL)

准确移取 25.00 mL 氧化铅标准溶液(9.2.5)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 80 mL 硝酸(1+1),用水稀释至刻度,此标液含 PbO 为 25 μg/mL。

9.2.8 氧化铅标准溶液(含 PbO 10 μg/mL)

移取 100.00 mL 氧化铅标准溶液(9.2.6)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 72 mL 硝酸(1+1),用水稀释至刻度,此标液含 PbO 为 10 μg/mL。

9.2.9 氧化铅标准溶液(含 PbO 1 μg/mL)

移取 100.00 mL 氧化铅标准溶液(9.2.8)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 72 mL 硝酸(1+1),用水稀释至刻度,此溶液含 PbO 为 1 μg/mL。

9.2.10 硫酸铵溶液(20 g/L)

称取 20 g 硫酸铵溶解到 1 000 mL 水中。

9.2.11 乙酸铵溶液(150 g/L)

称取 150 g 乙酸铵溶解到 1 000 mL 水中。

9.2.12 六次甲基四胺溶液(200 g/L)

称取 200 g 六次甲基四胺[(CH₂)₆N₄]溶于水中,加入 40 mL 盐酸,用水稀释至 1 000 mL。

9.2.13 EDTA 标准滴定溶液(0.01 mol/L)

配制:称取 3.6 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠),溶于少量水中,用水稀释至 1 000 mL。

标定:移取 25.00 mL 氧化铅标准溶液(9.2.5)于 300 mL 烧杯中,加约 150 mL 水,加入(8~10)mL 六次甲基四胺溶液(9.2.12)和 3 滴~4 滴二甲酚橙指示剂(9.2.14),用 0.01 mol/L EDTA 标准滴定溶液(9.2.13)滴定至溶液由紫红色变为黄色不变为止。

EDTA 标准滴定溶液的浓度 $c(\text{EDTA})_1$,以 mol/L 表示,按式(4)计算,保留四位有效数字:

$$c(\text{EDTA})_1 = \frac{m_4}{223.19 \times V_5} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$c(\text{EDTA})_1$ ——EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

- m_4 ——氧化铅的质量,单位为毫克(mg);
- V_5 ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 223.19 ——氧化铅的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

9.2.14 二甲酚橙指示剂(2 g/L)

称取 0.2 g 二甲酚橙,溶于 100 mL 水中。

9.3 测定

9.3.1 试料量

称取 0.2 g 试料,精确到 0.1 mg。

9.3.2 分析步骤

9.3.2.1 EDTA 滴定氧化铅的含量

将试料置于铂金皿中,用水润湿,加入 3 mL~4 mL 硫酸(1+1)(9.2.2)和 5 mL~10 mL 氢氟酸(9.2.1),于低温电炉上蒸发至氢氟酸赶走、刚冒 SO₃ 白烟,冷却后,用热水浸出残渣于 300 mL 烧杯中,必要时用滤纸擦拭,用水稀释至 100 mL 左右。加热溶液至近沸,滴加 8 mL~9 mL 硫酸(9.2.2),加入 1 g~2 g 硫酸铵(9.2.4),加热微沸 3 min~5min,放置 3 h~4 h 或过夜。以慢速滤纸过滤,滤液用 250 mL 容量瓶承接,沉淀用硫酸铵溶液(9.2.10)洗涤沉淀 10 次~12 次,再用水洗 1 次~2 次。滤液稀释至刻度,摇匀,此为待测液 A(可以用来分析溶液中氧化铅、氧化钡、氧化铝、氧化铁等氧化物含量)。将滤纸摊开于原烧杯中,滴加 15 mL~18 mL 热的乙酸铵溶液(9.2.11)以溶解沉淀,将滤纸捣碎,将所得溶液用水稀释至 150 mL 左右,加热煮沸 15 min~20 min,冷却。加入 2 mL~3 mL 六次甲基四胺(9.2.12)和 3 滴~4 滴二甲酚橙指示剂(9.2.14),用 0.01 mol/L EDTA 标准滴定溶液(9.2.13)滴定至溶液由紫红色变为黄色,继续加热微沸 5 min~10 min,若黄色不变即为终点。若重复出现紫红色,待溶液冷却后,继续用 0.01 mol/L EDTA 标准滴定溶液(9.2.13)滴定至溶液呈黄色不变为止(通常重复 1 次)。

9.3.2.2 待测液 A 中氧化铅的测定

按仪器要求设定分析控制程序。待仪器工作稳定后,按照分析控制程序分别吸入合适的标准溶液进行仪器的标准化,建立标准曲线。完成标准化工作后,按程序吸入待测液 A 和空白溶液,确定待测液 A 中氧化铅的浓度。

9.3.3 分析结果的表示

氧化铅的质量分数 $w(\text{PbO})$,按式(5)计算:

$$w(\text{PbO}) = \frac{(V_6 - V_7) \times c(\text{EDTA})_1 \times 223.19}{m_5 \times 10^3} \times 100\% + \frac{[c(\text{PbO}) - c_1] \times V_8}{m_5 \times 10^6} \times 100\% \dots\dots\dots(5)$$

式中:

- V_6 ——滴定试料溶液中氧化铅时消耗的 EDTA 的体积,单位为毫升(mL);
- V_7 ——滴定空白溶液中氧化铅消耗的 EDTA 的体积,单位为毫升(mL);
- $c(\text{EDTA})_1$ ——EDTA 的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $c(\text{PbO})$ ——待测液 A 中氧化铅的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- c_1 ——空白溶液中氧化铅的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

- V_8 —— 试料溶液 A 的体积,单位为毫升(mL);
 m_5 —— 试料质量,单位为克(g);
 223.19 —— 氧化铅的分子量,单位为克每摩尔(g/mol)。

10 氧化钡的测定(适用于氧化钡含量大于 5%)

10.1 原理

滴定铅之后的溶液(9.3.2.1)中含有的不溶的硫酸钡沉淀,过滤并灼烧后,以 $BaSO_4$ 形式称重,换算成氧化钡的含量。收集过滤硫酸钡沉淀时的滤液,滤液中氧化钡用电感耦合等离子体发射光谱法测定。两者之和即为试料中氧化钡的含量。

10.2 试剂

10.2.1 硫酸(2+98)

10.2.2 氯化钡溶液(5 g/L)

称取 5 g 氯化钡溶解在 100 mL 的水中。

10.2.3 氧化钡标准溶液(含 BaO 1 mg/mL)

准确称取 1.287 0 g 已在 105 °C~110 °C 烘干 2 h,并冷却至室温的碳酸钡(纯度不小于 99.99%),溶于少量盐酸中,加热赶走二氧化碳后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,此标液含 BaO 浓度为 1 mg/mL。

10.2.4 氧化钡标准溶液(含 BaO 100 μg/mL)

准确移取 100.00 mL 氧化钡标准溶液(10.2.3),至 1 000 mL 容量瓶中,加 80 mL 硝酸(1+1),稀释至刻度,此标液含 BaO 为 100 μg/mL。

10.2.5 氧化钡标准溶液(含 BaO 50 μg/mL)

准确移取 50.00 mL 氧化钡标准溶液(10.2.3),至 1 000 mL 容量瓶中,加 80 mL 硝酸(1+1),稀释至刻度,此标液含 BaO 为 50 μg/mL。

10.2.6 氧化钡标准溶液(含 BaO 10 μg/mL)

准确移取 100.00 mL 氧化钡标准溶液(10.2.4),至 1 000 mL 容量瓶中,加 72 mL 硝酸(1+1),稀释至刻度,此标液含 BaO 为 10 μg/mL。

10.2.7 氧化钡标准溶液(含 BaO 5 μg/mL)

准确移取 100.00 mL 氧化钡标准溶液(10.2.5),至 1 000 mL 容量瓶中,加 72 mL 硝酸(1+1),稀释至刻度,此标液含 BaO 为 5 μg/mL。

10.2.8 氧化钡标准溶液(含 BaO 1 μg/mL)

准确移取 100.00 mL 氧化钡标准溶液(10.2.6),至 1 000 mL 容量瓶中,加 72 mL 硝酸(1+1),稀释至刻度,此标液含 BaO 为 1 μg/mL。

10.3 测定

10.3.1 试料量

称取 0.2 g 试料,精确到 0.1 mg。

10.3.2 分析步骤

10.3.2.1 硫酸钡沉淀的过滤洗涤

将滴定铅后的溶液(9.3.2.1),放置至少 4 h,以慢速滤纸过滤,用硫酸(2+98)(10.2.1)溶液洗涤沉淀 8 次~10 次,并用水洗 8 次~10 次,用氯化钡溶液(10.2.2)检测滤液中无硫酸根离子,收集滤液 B。将沉淀和滤纸一并移入已恒重的瓷坩埚中,烘干、灰化,在 850 °C 灼烧至恒重,冷却,称量。

10.3.2.2 滤液 B 中氧化钡的测定

按仪器要求设定分析控制程序。待仪器工作稳定后,按照分析控制程序分别吸入合适的低浓度标准溶液和高浓度标准溶液进行仪器的标准化,建立标准曲线。完成标准化工作后,按程序吸入滤液 B 和空白溶液,确定滤液 B 中氧化钡的浓度。

10.3.3 结果计算

氧化钡的质量分数 $w(\text{BaO})$,按式(6)进行计算:

$$w(\text{BaO}) = \frac{[(m_6 - m_7) - (m_8 - m_9)] \times 0.657 0}{m_5} \times 100\% + \frac{[c(\text{BaO}) - c_2] \times V_9}{m_5 \times 10^6} \times 100\% \dots\dots\dots(6)$$

式中:

- m_6 —— 试料灼烧后硫酸钡和瓷坩埚的质量,单位为克(g);
- m_7 —— 瓷坩埚(盛放试料)的质量,单位为克(g);
- m_8 —— 空白灼烧后硫酸钡和瓷坩埚的质量,单位为克(g);
- m_9 —— 瓷坩埚(盛放空白)的质量,单位为克(g);
- $c(\text{BaO})$ —— 滤液 B 中氧化钡的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- c_2 —— 空白溶液中氧化钡的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- V_9 —— 待测液 B 的体积,单位为毫升(mL);
- m_5 —— 试料的质量,单位为克(g);
- 0.657 0 —— BaSO_4 对 BaO 的换算系数。

11 三氧化二硼的测定

11.1 酸碱滴定法(适用于三氧化二硼含量大于 1%)

11.1.1 原理

试料经碱熔融和酸中和之后,溶液中硼均转变为硼酸盐。加硫酸和硫酸盐沉淀铅,过滤后加入碳酸钙,溶液的 pH 值在 7.5 左右。硼形成更易溶于水的硼酸钙而与铁、铝、钙、镁等元素分离。然后在甘露醇存在下,以酚酞作指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定醇酸硼。

11.1.2 试剂

11.1.2.1 氢氧化钾

11.1.2.2 碳酸钙

11.1.2.3 甘露醇

11.1.2.4 盐酸

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

11.1.2.5 盐酸(1+1)

11.1.2.6 硫酸(1+1)

11.1.2.7 氢氧化钠标准滴定溶液(0.1 mol/L)

配制:称取 20 g 氢氧化钠,溶于 5 000 mL 无二氧化碳的水中,充分摇匀,贮于塑料瓶中(与空气相通的瓶口最好装有钠石灰干燥管)。

标定:称取 0.5 g 邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$,基准试剂,105 °C~110 °C 烘干至恒量,干燥器中冷却至室温),精确至 0.000 1 g,分别置于 300 mL 烧杯中,加入约 150 mL 新煮沸、冷却的水[事先在水里加入 2 滴~3 滴酚酞指示剂(11.1.2.8),滴加 0.1 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液至水呈微红色],搅拌使其溶解后,加入 10 滴酚酞指示剂(11.1.2.8),用上述配好的氢氧化钠标准滴定溶液分别滴定至为微红色。

氢氧化钠溶液的浓度 $c(\text{NaOH})_2$,以 mol/L 表示,按式(7)计算,结果保留四位有效数字:

$$c(\text{NaOH})_2 = \frac{m_{10} \times 1\,000}{V_{10} \times 204.22} \dots\dots\dots(7)$$

式中:

$c(\text{NaOH})_2$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m_{10} ——邻苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g);

V_{10} ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

204.22——邻苯二甲酸氢钾的分子量,单位为克每摩尔(g/mol)。

11.1.2.8 酚酞指示剂(10 g/L)

将 1 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇中,滴加 0.1 mol/L 的氢氧化钠标准滴定溶液至为红色(pH 值为 8.0~10.0)。

11.1.2.9 甲基红指示剂(1 g/L)

将 0.1 g 甲基红溶于 100 mL 乙醇中。

11.1.3 测定

11.1.3.1 试料量

称取 0.3 g 试料,精确至 0.1 mg。

11.1.3.2 分析步骤

将试料置于已盛放 1 g 氢氧化钾(11.1.2.1)的镍坩埚或石墨坩埚中,再覆盖 2 g 氢氧化钾(11.1.2.1),

于电炉上低温熔融,待氢氧化钾完全熔融后,将电炉调至高温(400℃左右),高温熔融 15 min,旋转坩埚使熔融体均匀地附着于坩埚内壁。冷却,用热水浸取熔块于 300 mL 烧杯中,加入 5 mL 硫酸(1+1)(11.1.2.6)和 2 g 硫酸铵,放置 3 h~4 h 或过夜。定量滤纸过滤,滤液中加入过量的碳酸钙(11.1.2.2),将多余的酸反应完全,至溶液不再冒泡为止,此时溶液应为中性。加热煮沸 5 min~10 min,用氢氧化钠标准滴定溶液(11.1.2.7)调节溶液的 pH 值到 9~10 之间,煮沸 5 min~10 min,放置 2 h~3 h,用快速滤纸过滤,用水洗涤沉淀 10 次(控制滤液体积 250 mL),滤液承接于 250 mL 锥形瓶中。滤液中加 2 滴甲基红指示剂(11.1.2.9),并滴加盐酸(1+1)(11.1.2.5)至溶液变为红色,加入 1 mL EDTA 标准滴定溶液(9.2.13)络合滤液中残余的锌和铅。加入 1 小片滤纸并用玻璃棒压于瓶底,置于电炉上浓缩至约 100 mL,冷却至室温。加入 10 滴酚酞指示剂(11.1.2.8),用氢氧化钠标准滴定溶液(11.1.2.7)滴定至溶液由红变亮黄色再变成微红(不计读数)。加入 1 g 甘露醇(11.1.2.3),在不断搅拌下,用氢氧化钠标准滴定溶液(11.1.2.7)滴定至溶液呈粉红色,再加入少量甘露醇后粉红色不消失即为终点,记下读数,否则应该继续用氢氧化钠标准滴定溶液(11.1.2.7)滴定至溶液呈粉红色,直至加入少量甘露醇后粉红色不消失,即为终点。

11.1.3.3 分析结果的计算

三氧化二硼的质量分数 $w(B_2O_3)$,按式(8)进行计算:

$$w(B_2O_3) = \frac{(V_{11} - V_{12}) \times c(NaOH)_2 \times 34.81}{m_{11} \times 10^3} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

- V_{11} —— 滴定试料溶液时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_{12} —— 滴定空白溶液消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $c(NaOH)_2$ —— 氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m_{11} —— 试料质量,单位为克(g);
- 34.81 —— B_2O_3 分子量的二分之一,单位为克每摩尔(g/mol)。

11.2 电感耦合等离子体发射光谱法(适用于三氧化二硼含量不大于 10%)

11.2.1 原理

试料经碱熔融和酸化之后,溶液中硼均转变为硼酸盐。酸浸取,用电感耦合等离子体发射光谱仪测定试料溶液和标准溶液中的硼的特征谱线强度,从而得出试料中含三氧化二硼的含量。

11.2.2 试剂

11.2.2.1 氢氧化钾

优级纯。

11.2.2.2 硝酸(1+1)

优级纯,密度 1.39 g/cm³~1.41 g/cm³,质量分数 65%~68%。

11.2.2.3 三氧化二硼标准溶液(含 B_2O_3 1 mg/mL)

准确称取 1.776 3 g 硼酸(优级纯,事先在干燥器中放置 24 h),用水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,此标液含 B_2O_3 为 1 mg/mL。

11.2.2.4 三氧化二硼标准溶液(含 B_2O_3 100 μg/mL)

准确移取 100.00 mL 上述三氧化二硼的标准溶液(11.2.2.3),置于 1 000 mL 容量瓶中,并在

300 mL 的塑料烧杯中溶解 12 g 氢氧化钾, 倒入此 1 000 mL 容量瓶中, 再加入 80 mL 硝酸(1+1), 用水稀释至刻度, 此标液中含 B_2O_3 为 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

11.2.2.5 三氧化二硼标准溶液(含 B_2O_3 50 $\mu\text{g/mL}$)

准确移取 50.00 mL 上述三氧化二硼的标准溶液(11.2.2.3), 置于 1 000 mL 容量瓶中, 并在 300 mL 的塑料烧杯中溶解 12 g 氢氧化钾, 倒入此 1 000 mL 容量瓶中, 再加入 80 mL 硝酸(1+1), 用水稀释至刻度, 此标液中含 B_2O_3 为 50 $\mu\text{g/mL}$ 。

11.2.2.6 三氧化二硼标准溶液(含 B_2O_3 25 $\mu\text{g/mL}$)

准确移取 25.00 mL 上述三氧化二硼的标准溶液(11.2.2.3), 置于 1 000 mL 容量瓶中, 并在 300 mL 的塑料烧杯中溶解 12 g 氢氧化钾, 倒入此 1 000 mL 容量瓶中, 再加入 80 mL 硝酸(1+1), 用水稀释至刻度, 此标液中含 B_2O_3 为 25 $\mu\text{g/mL}$ 。

11.2.2.7 三氧化二硼标准溶液(含 B_2O_3 10 $\mu\text{g/mL}$)

准确移取 100.00 mL 上述三氧化二硼的标准溶液(11.2.2.4), 置于 1 000 mL 容量瓶中, 并在 300 mL 的塑料烧杯中溶解 10.8 g 氢氧化钾, 倒入此 1 000 mL 容量瓶中, 再加入 72 mL 硝酸(1+1), 用水稀释至刻度, 此标液中含 B_2O_3 为 10 $\mu\text{g/mL}$ 。

11.2.2.8 三氧化二硼标准溶液(含 B_2O_3 1 $\mu\text{g/mL}$)

准确移取 100.00 mL 上述三氧化二硼的标准溶液(11.2.2.7), 置于 1 000 mL 容量瓶中, 并在 300 mL 的塑料烧杯中溶解 10.8 g 氢氧化钾, 倒入此 1 000 mL 容量瓶中, 再加入 72 mL 硝酸(1+1), 用水稀释至刻度, 此标液中含 B_2O_3 为 1 $\mu\text{g/mL}$ 。

11.2.2.9 甲基红指示剂(1 g/L)

将 0.1 g 甲基红溶于 100 mL 乙醇中。

11.2.3 测定

11.2.3.1 试料量

试料量与定容体积见表 1。

表 1 试料量、定容体积与含量范围的对应关系

含量范围/%	试料量/g	稀释体积/mL	加入的溶剂量/g	加入硝酸(1+1)的体积/mL
≤ 1	0.4	100	1.2	8
$1 < w \leq 10$	0.3~0.1	250	3	20

11.2.3.2 分析步骤

将试料置于已盛放 1 g 氢氧化钾(11.2.2.1)镍坩埚或石墨坩埚中, 再覆盖 2 g 氢氧化钾(11.2.2.1), 于电炉上低温熔融, 待氢氧化钾完全熔融后, 将电炉调制高温(400 $^{\circ}\text{C}$ 左右), 高温熔融 15 min, 旋转坩埚使熔融体均匀地附着于坩埚内壁, 冷却。用热水浸取熔块于 300 mL 烧杯中, 待溶液冷却后, 加入 20 mL 硝酸(1+1)(11.2.2.2), 加入 1 滴~2 滴甲基红指示剂(11.2.2.9), 如溶液仍为碱性, 继续滴加硝酸(1+1)(11.2.2.2)至溶液呈红色, 过量 2 滴~3 滴, 转移至相应的容量瓶, 用水稀释至刻度。

按仪器要求设定分析控制程序。待仪器工作稳定后,按照分析控制程序分别吸入合适的低浓度标准溶液和高浓度标准溶液进行仪器的标准化,建立标准曲线。完成标准化工作后,按程序吸入试料溶液和空白溶液,确定样品溶液中三氧化二硼的浓度。

11.2.3.3 分析结果的计算

三氧化二硼的质量分数 $w(B_2O_3)$,按式(9)进行计算:

$$w(B_2O_3) = \frac{[c(B_2O_3) - c_3] \times V_{13}}{m_{12} \times 10^6} \times 100\% \dots\dots\dots(9)$$

式中:

$c(B_2O_3)$ ——试料溶液中三氧化二硼的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_3 ——空白溶液中三氧化二硼的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_{13} ——试料溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_{12} ——试料质量,单位为克(g)。

12 氧化锌的测定(适用于氧化锌含量大于5%)

12.1 原理

氢氟酸-硫酸处理后的样品,在稀硫酸溶液中氧化铅、氧化钡生成硫酸铅、硫酸钡沉淀后,过滤,滤液中氧化锌用 EDTA 滴定。

12.2 试剂

12.2.1 氟化铵

12.2.2 六次甲基四胺溶液(200 g/L)

将 200 g 六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ 溶于水中,加入 40 mL 盐酸,用水稀释至 1 000 mL。

12.2.3 氧化锌标准溶液(含 ZnO 1 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 高纯氧化锌(纯度不小于 99.99%),溶解于 20 mL 盐酸(1+1)中,加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,此标液中含 ZnO 为 1 mg/mL。

12.2.4 EDTA 标准滴定溶液 $[c(\text{EDTA})$ 为 0.01 mol/L]

配制和标定见 9.2.13,这里采用氧化锌标准溶液代替氧化铅标准溶液。

12.2.5 二甲酚橙指示剂溶液(2 g/L)

称取 0.2 g 二甲酚橙,溶于 100 mL 水中。

12.3 测定

12.3.1 分析步骤

准确移取 50.00 mL 待测液 A(9.3.2.1)置于 300 mL 烧杯中,用氨水(1+1)调节 pH 值至 3~4,加入 0.5 g 氟化铵,搅拌均匀后放置 3 min~5 min,加 10 mL 六次甲基四胺溶液(12.2.2),加水稀释至 150 mL,加 1 滴~2 滴二甲酚橙指示剂溶液(12.2.5),用 EDTA 标准滴定溶液(12.2.4)滴定至溶液由紫红色变成亮黄色。

12.3.2 分析结果的计算

氧化锌的质量分数 $w(\text{ZnO})$,按式(10)计算:

$$w(\text{ZnO}) = \frac{(V_{14} - V_{15}) \times c(\text{EDTA})_1 \times V_8 \times 81.38}{m_5 \times V_{16} \times 10^3} \times 100\% \dots\dots\dots(10)$$

式中:

- V_{14} —— 滴定试料溶液中氧化锌消耗的 EDTA 的体积,单位为毫升(mL);
- V_{15} —— 滴定空白溶液中氧化锌消耗的 EDTA 的体积,单位为毫升(mL);
- V_{16} —— 滴定时分取待测液 A 的体积,单位为毫升(mL);
- V_8 —— 待测液 A 体积,单位为毫升(mL);
- $c(\text{EDTA})_1$ —— EDTA 的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m_5 —— 试料质量,单位为克(g);
- 81.38 —— 氧化锌的分子量,单位为克每摩尔(g/mol)。

13 二氧化钛的测定

13.1 原理

试料经氢氟酸-硫酸处理,沉淀除去氧化铅和氧化钡后,滤液中的二氧化钛用二安替比林甲烷显色,在 390 nm 处测定其吸光度。

13.2 试剂

13.2.1 盐酸(1+1)

13.2.2 二安替比林甲烷溶液(40 g/L)

称取二安替比林甲烷 40 g 溶于 100 mL 盐酸(1+1)(13.2.1)中,用水稀释至 1 000 mL,摇匀,备用。

13.2.3 抗坏血酸(10 g/L)

称取 10 g 抗坏血酸溶于 1 000 mL 的水中。

13.2.4 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 0.1 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 在 950 °C 灼烧 30 min 并冷至室温的二氧化钛(纯度不小于 99.99%),置于铂坩埚中,加 2 g~3 g 焦硫酸钾,先在电炉上加热脱水,再移至喷灯上熔至透明。冷却后,用 20 mL 硫酸(1+1)浸取熔块,置于盛有 80 mL 硫酸(1+1)的 300 mL 的烧杯中,加热溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀,此标液中含 TiO_2 为 0.1 mg/mL。

13.2.5 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 0.01 mg/mL)

准确移取 50.00 mL 二氧化钛标准溶液(13.2.4)置于 500 mL 容量瓶中,用 5%硫酸稀释至刻度,摇匀。此标液中含 TiO_2 为 0.01 mg/mL

13.3 测定

13.3.1 分析步骤

准确移取 25.00 mL 待测液 A(9.3.2.1)置于 50 mL 容量瓶中,加 10 mL 抗坏血酸(13.2.3),加

10 mL 二安替比林甲烷溶液(13.2.2),用水稀释至刻度,摇匀,放置 1 h。以空白溶液作参比,用 1 cm 比色皿,于波长 390 nm 处测定吸光度。

13.3.2 工作曲线的绘制

准确移取 0、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 二氧化钛标准溶液(13.2.5),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸(1+1)(13.2.1),放置 5 min。加 10 mL 抗坏血酸(13.2.3),加 10 mL 二安替比林甲烷溶液(13.2.2),用水稀释至刻度,摇匀,放置 1 h。以空白溶液作参比,用 1 cm 比色皿,于波长 390 nm 处测定吸光度,绘制工作曲线。

13.3.3 分析结果的计算

二氧化钛的质量分数 $w(\text{TiO}_2)$,按式(11)计算:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{[c(\text{TiO}_2) - c_4] \times V_{17} \times V_8}{m_5 \times V_{18} \times 10^6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

- $c(\text{TiO}_2)$ ——在工作曲线上查得的显色溶液中二氧化钛的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- c_4 ——在工作曲线上查得的空白溶液中二氧化钛的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- V_{17} ——显色溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_{18} ——分取待测液 A 的体积,单位为毫升(mL);
- V_8 ——待测液 A 的体积,单位为毫升(mL);
- m_5 ——试料质量,单位为克(g)。

14 总铁(以三氧化二铁计)的测定

14.1 原理

试料经氢氟酸-硫酸处理,沉淀除去氧化铅和氧化钡,滤液中的铁离子在 pH 值为 2~9 时,用邻菲罗啉溶液显色,在 510 nm 测定吸光度。

14.2 试剂

14.2.1 盐酸(1+1)

14.2.2 邻菲罗啉溶液(10 g/L)

称取 1 g 邻菲罗啉溶于 100 mL 水中。

14.2.3 乙酸铵溶液(200 g/L)

称取 20 g 乙酸铵溶于 100 mL 水中。

14.2.4 盐酸羟胺溶液(100 g/L)

称取 10 g 盐酸羟胺溶于 100 mL 水中。

14.2.5 显色溶液

邻菲罗啉溶液(10 g/L)、乙酸铵溶液(200 g/L)、盐酸羟胺溶液(100 g/L)按照体积比 1 : 1 : 2 混合,备用,有效期 2 个月。

14.2.6 三氧化二铁标准溶液(含 Fe₂O₃ 0.5 mg/mL)

称取 0.500 0 g 在 105 °C~110 °C 烘干 2 h 并冷却至室温的三氧化二铁于 300 mL 烧杯中,加少量水润湿后,再加 30 mL 盐酸(1+1)(14.2.1)和 5 mL 硝酸(密度为 1.40 g/cm³),加热溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀,此标液中含 Fe₂O₃ 为 0.5 mg/mL。

14.2.7 三氧化二铁标准溶液(含 Fe₂O₃ 0.1 mg/mL)

准确移取 100.00 mL 三氧化二铁标准溶液(14.2.6)于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标液中含 Fe₂O₃ 为 0.1 mg/mL。

14.2.8 三氧化二铁标准溶液(含 Fe₂O₃ 0.01 mg/mL)

准确移取 100.00 mL 三氧化二铁标准溶液(14.2.7)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标液中含 Fe₂O₃ 为 0.01 mg/mL。

14.3 测定

14.3.1 分析步骤

移取 25 mL 待测液 A(9.3.2.1)置于 50 mL 容量瓶中,加 10 mL 显色溶液(14.2.5),用水稀释至刻度,摇匀,放置 1 h,以空白试液作参比,用 1 cm 比色皿于波长 510 nm 处测定吸光度。

14.3.2 工作曲线的绘制

准确移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 三氧化二铁标准溶液(14.2.8),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 显色溶液(14.2.5),用水稀释至刻度,摇匀,放置 1 h。以空白试液作参比,用 1 cm 比色皿于波长 510 nm 处测定吸光度,绘制工作曲线。

14.3.3 分析结果的计算

总铁的质量分数 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$,按式(12)计算:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{[c(\text{Fe}_2\text{O}_3) - c_5] \times V_{19} \times V_8}{m_5 \times V_{20} \times 10^6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

$c(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——在工作曲线上查得的显色溶液中三氧化二铁的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_5 ——在工作曲线上查得的空白溶液中三氧化二铁的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_{19} ——显色溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{20} ——分取待测液 A 的体积,单位为毫升(mL);

V_8 ——待测液 A 的体积,单位为毫升(mL);

m_5 ——试料质量,单位为克(g)。

15 氧化钙等氧化物的测定 火焰原子吸收光谱法(适用于含量不大于 2%)

15.1 原理

试料以氢氟酸分解,硝酸浸取,于火焰原子吸收光谱仪波长 766.5 nm、589.0 nm、422.7 nm、285.2 nm、248.3 nm 处分别测定氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁、三氧化二铁的吸光度。

15.2 试剂

15.2.1 硝酸

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

15.2.2 氢氟酸

优级纯,密度 $1.15 \text{ g/cm}^3 \sim 1.18 \text{ g/cm}^3$,质量分数 40% 。

15.2.3 盐酸(1+1)

15.2.4 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶液(200 g/L)

将 20 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于水中,用水稀释至 100 mL,必要时过滤后使用。贮于塑料瓶中。

15.2.5 氧化钾标准贮存溶液(含 K_2O 1 mg/mL)

称取 1.583 0 g 在 $400 \text{ }^\circ\text{C} \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h 并冷却至室温的氯化钾(纯度不小于 99.99%),置于 300 mL 烧杯中,用水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀,此标液含 K_2O 为 1 mg/mL。

15.2.6 氧化钠标准贮存溶液(含 Na_2O 1 mg/mL)

称取 1.885 9 g 在 $400 \text{ }^\circ\text{C} \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h 并冷却至室温的氯化钠(纯度不小于 99.99%),置于 300 mL 烧杯中,用水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀,此标液含 Na_2O 为 1 mg/mL。

15.2.7 氧化钙标准贮存溶液(含 CaO 1 mg/mL)

称取 1.784 8 g 在 $105 \text{ }^\circ\text{C} \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘 2 h 并冷却至室温的碳酸钙(纯度不小于 99.99%),置于 300 mL 烧杯中,加少量水润湿后,盖上表皿,滴加盐酸(1+1)(15.2.3),使其溶解后再过量少许,加热煮沸除去二氧化碳,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标液含 CaO 为 1 mg/mL。

15.2.8 氧化镁标准贮存溶液(含 MgO 1 mg/mL)

称取 1.000 0 g 经 $950 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h 并冷却至室温的氧化镁(纯度不小于 99.99%),置于 300 mL 烧杯中,加少量水润湿后,再加 20 mL 盐酸(1+1)(15.2.3),盖上表皿,加热溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标液含 MgO 为 1 mg/mL。

15.2.9 三氧化二铁标准贮存溶液(含 Fe_2O_3 1 mg/mL)

称取 1.000 0 g 在 $105 \text{ }^\circ\text{C} \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘 2 h 并冷却至室温的氧化铁(纯度不小于 99.99%)置于 300 mL 烧杯中,加少量水润湿后,再加 30 mL 盐酸(1+1)(15.2.3)和 5 mL 硝酸,加热溶解,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标液含 Fe_2O_3 为 1 mg/mL。

15.2.10 混合标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$)

分别准确移取氧化钾(15.2.5)、氧化钠(15.2.6)、氧化钙(15.2.7)、氧化镁(15.2.8)、三氧化二铁(15.2.9)标准溶液各 100.00 mL,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此标液含 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 为 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

15.2.11 标准系列溶液

分别移取 0 mL、5 mL、10 mL、20 mL、30 mL、40 mL、50 mL、……、100 mL 混合标准溶液(15.2.10)于一组 1 000 mL 容量瓶中,各加入 40 mL 硝酸,50 mL 氯化铈溶液(15.2.4),用水稀释至刻度,摇匀。贮于塑料瓶中。该混合标准溶液系列含等量混合氧化物的浓度为 0 μg/mL、0.50 μg/mL、1.00 μg/mL、2.00 μg/mL、3.00 μg/mL、4.00 μg/mL、5.00 μg/mL、……、10.00 μg/mL。

15.3 测定

15.3.1 试料量

称取 0.1 g 试料,精确到 0.1 mg。

15.3.2 分析步骤

将试料置于铂皿中,加水润湿后,使试料尽量分散。加 10 mL~15 mL 氢氟酸(15.2.2),在低温电炉上加热分解。冷却,加 5 mL 氢氟酸(15.2.2),加热蒸发至干,冷却。加 4 mL 硝酸(15.2.1),温热浸取 3 min~4 min,加 20 mL 水,继续加热浸取 15 min~20 min,冷却,过滤,滤液用 100 mL 容量瓶承接。加 5 mL 氯化铈溶液(15.2.4),用水稀释至刻度,摇匀,待测。必要时可以进行稀释后进行测定。

根据使用的仪器型号,选择适当的工作参数,采用空气-乙炔火焰,测定试料溶液和标准系列溶液(15.2.11)中各待测元素的吸光度,以浓度和吸光度绘制标准工作曲线。

15.3.3 分析结果的计算

试料中待测元素氧化物的质量分数 $w(\text{MO})$,按式(13)计算:

$$w(\text{MO}) = \frac{[c(\text{MO}) - c_6] \times V_{21} \times K_1}{m_{13} \times 10^6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中:

$c(\text{MO})$ ——从标准曲线上查得试料溶液中各个元素氧化物的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_6 ——从标准曲线上查得空白溶液各个元素氧化物的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_{21} ——试料溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_{13} ——试料的质量,单位为克(g);

K_1 ——稀释倍数。

16 27 种氧化物的测定 电感耦合等离子体发射光谱法(适用于含量不大于 10%)

16.1 原理

上述各元素在电感耦合等离子体发射光谱仪中均能产生特征的发射谱线,并且发射谱线的强度与溶液中的离子浓度成正比,根据标准溶液绘制成的标准曲线定值试料溶液中各氧化物的浓度。

16.2 试剂

16.2.1 氢氟酸

优级纯,密度 $1.15 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.18 \text{ g}/\text{cm}^3$,质量分数 40%。

16.2.2 硝酸

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

16.2.3 标准溶液系列 1(含 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 TiO_2)

16.2.3.1 三氧化二铝标准溶液(含 Al_2O_3 1 mg/mL)

准确称取 0.529 3 g 已用稀盐酸浸洗并在硅胶干燥器内存放的金属铝(纯度不小于 99.99%),置于 200 mL 烧杯中,加 20 mL 水,40 mL 盐酸(1+1),滴加 1 mL~2 mL 硝酸,低温加热使其完全溶解,再煮沸数分钟,取下冷却至室温后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。贮存于塑料瓶中,此标液含 Al_2O_3 为 1 mg/mL。

16.2.3.2 氧化钙标准溶液(含 CaO 1 mg/mL)

准确称取 1.784 6 g 已在 110 °C 烘干 2 h,并冷却至室温的碳酸钙(纯度不小于 99.99%),溶解于盐酸(1+1)中,加热煮沸除去二氧化碳,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至 1 000 mL,此标液含 CaO 为 1 mg/mL。

16.2.3.3 三氧化二铁标准溶液(含 Fe_2O_3 1 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 已在 110 °C 烘干 2 h,并冷却至室温的三氧化二铁(纯度不小于 99.99%)。溶解于 50 mL 盐酸(1+1)中,加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至 1 000 mL,此标液含 Fe_2O_3 为 1 mg/mL。

16.2.3.4 氧化钾标准溶液(含 K_2O 1 mg/mL)

准确称取 1.583 0 g 预先经 400 °C~500 °C 灼烧至恒重并冷却至室温的氯化钾(纯度不小于 99.99%)溶于水中,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,此溶液含 K_2O 为 1 mg/mL。

16.2.3.5 氧化镁标准溶液(含 MgO 1 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 已在 950 °C~1 000 °C 灼烧 2 h,并冷却至室温的氧化镁(纯度不小于 99.99%),溶解于 20 mL 反王水(1+1)中,加热溶解。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至 1 000 mL,此标液含 MgO 为 1 mg/mL。

16.2.3.6 氧化钠标准溶液(含 Na_2O 1 mg/mL)

准确称取 1.885 9 g 已在 400 °C~500 °C 灼烧至恒重,并冷却至室温的氯化钠(纯度不小于 99.99%),加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至 1 000 mL,此标液含 Na_2O 为 1 mg/mL。

16.2.3.7 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 1 mg/mL)

准确称取 0.599 5 g 的高纯金属钛,加入 20 mL(1+1)氢氟酸,赶尽,再加入 20 mL 盐酸(1+1),加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用盐酸(1+1)稀释至 1 000 mL,此标液含 TiO_2 为 1 mg/mL。

16.2.3.8 标准溶液系列 1-1(100 $\mu\text{g/mL}$)

准确移取 100.00 mL 三氧化二铝标准溶液(16.2.3.1)、氧化钙标准溶液(16.2.3.2)、三氧化二铁标准溶液(16.2.3.3)、氧化钾标准溶液(16.2.3.4)、氧化镁标准溶液(16.2.3.5)、氧化钠标准溶液(16.2.3.6)、二氧化钛标准溶液(16.2.3.7),置于 1 000 mL 容量瓶中,再加入 36 mL 浓硝酸,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液含 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 TiO_2 为 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

16.2.3.9 标准溶液系列 1-2(50 μg/mL)

准确移取 50.00 mL 三氧化二铝标准溶液(16.2.3.1)、氧化钙标准溶液(16.2.3.2)、三氧化二铁标准溶液(16.2.3.3)、氧化钾标准溶液(16.2.3.4)、氧化镁标准溶液(16.2.3.5)、氧化钠标准溶液(16.2.3.6)、二氧化钛标准溶液(16.2.3.7),置于 1 000 mL 容量瓶中,再加入 38 mL 浓硝酸,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液含 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 TiO_2 为 50 μg/mL。

16.2.3.10 标准溶液系列 1-3(25 μg/mL)

准确移取 25.00 mL 三氧化二铝标准溶液(16.2.3.1)、氧化钙标准溶液(16.2.3.2)、三氧化二铁标准溶液(16.2.3.3)、氧化钾标准溶液(16.2.3.4)、氧化镁标准溶液(16.2.3.5)、氧化钠标准溶液(16.2.3.6)、二氧化钛标准溶液(16.2.3.7),置于 1 000 mL 容量瓶中,再加入 39 mL 浓硝酸,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液含 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 TiO_2 为 25 μg/mL。

16.2.3.11 标准溶液系列 1-4(10 μg/mL)

准确移取 100.00 mL 标准溶液系列 1-1(16.2.3.8)置于 1 000 mL 容量瓶中,再加入 36 mL 浓硝酸,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液含 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 TiO_2 为 10 μg/mL。

16.2.3.12 标准溶液系列 1-5(1 μg/mL)

准确移取 100.00 mL 标准溶液系列 1-4(16.2.3.11)置于 1 000 mL 容量瓶中,再加入 36 mL 浓硝酸,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液含 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 TiO_2 为 1 μg/mL。

16.2.3.13 标准溶液系列 1-6(0.1 μg/mL)

准确移取 100.00 mL 标准溶液系列 1-5(16.2.3.12)置于 1 000 mL 容量瓶中,再加入 36 mL 浓硝酸,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液含 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 TiO_2 为 0.1 μg/mL。

16.2.3.14 标准溶液系列 1-7(5 μg/mL)

准确移取 100.00 mL 标准溶液系列 1-2(16.2.3.9)置于 1 000 mL 容量瓶中,再加入 36 mL 浓硝酸,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液含 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 TiO_2 为 5 μg/mL。

16.2.4 标准溶液系列 2(含 BaO 、 CdO 、 Cr_2O_3 、 Co_2O_3 、 CuO 、 Li_2O 、 MnO_2 、 NiO 、 SrO 、 ZnO 、 ZrO_2)

16.2.4.1 标准溶液系列 2 之各氧化物的溶解

16.2.4.1.1 氧化钡标准溶液(1 mg/mL)

准确称取 1.287 0 g 已在 105 °C~110 °C 烘干 2 h,并冷却至室温的碳酸钡(纯度不小于 99.99%),溶于少量盐酸中,加热赶尽二氧化碳后,移入 1 000 mL 容量瓶中。

16.2.4.1.2 氧化镉标准溶液(1 mg/mL)

准确称取 1.778 0 g 氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,移入容量瓶(16.2.4.1.1)中。

16.2.4.1.3 三氧化二铬标准溶液(1 mg/mL)

准确称取 1.935 6 g 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)溶于水,移入容量瓶(16.2.4.1.1)中。

16.2.4.1.4 三氧化二钴标准溶液(1 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 已在 110 °C 烘干,并冷却至室温的三氧化钴(纯度不小于 99.99%)溶解于

50 mL(1+1)的盐酸中,加热使其完全溶解后,移入容量瓶(16.2.4.1.1)中。

16.2.4.1.5 氧化铜标准溶液(1 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 已在 110 °C 烘干 2 h,并冷却至室温的氧化铜(纯度不小于 99.99%),溶解于 25 mL(1+1)硝酸中,加热溶解后,移入容量瓶(16.2.4.1.1)中。

16.2.4.1.6 氧化锂标准溶液(1 mg/mL)

准确称取 2.473 0 g 已在 110 °C 烘干 2 h,并冷却至室温的 LiCO_3 (纯度不小于 99.99%),溶解于 25 mL 盐酸(1+1)或硝酸(1+1),加热溶解,移入容量瓶(16.2.4.1.1)中。

16.2.4.1.7 二氧化锰标准溶液(1 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 已在 110 °C 烘干 2 h,并冷却至室温的二氧化锰(纯度不小于 99.99%),溶解于 20 mL(1+1)反王水(硝酸与盐酸的体积比为 3 : 1)中,加热溶解,移入(16.2.4.1.1)容量瓶中。

16.2.4.1.8 氧化镍标准溶液(1 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 已在 110 °C 烘干 2 h,并冷却至室温的 NiO ,溶解于 20 mL(1+1)硝酸中,加热溶解,移入容量瓶(16.2.4.1.1)中。

16.2.4.1.9 氧化锶标准溶液(1 mg/mL)

准确称取 1.424 7 g 已在 110 °C 烘干 2 h,并冷却至室温的 SrCO_3 (纯度不小于 99.99%),用少量水润湿,加少量盐酸(1+1),加热除去二氧化碳,加热溶解,移入容量瓶(16.1.4.1.1)中。

16.2.4.1.10 氧化锌标准溶液(1 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 氧化锌(纯度不小于 99.99%),溶解于 20 mL(1+1)盐酸中,加热溶解,移入容量瓶(16.2.4.1.1)中。

16.2.4.1.11 氧化锆标准溶液(1 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 氧化锆(纯度不小于 99.99%),再加入 20 mL 硝酸(1+1)和 15 mL 氢氟酸于铂金皿中,待溶解完全后,移入(16.2.4.1.1)容量瓶中。

16.2.4.2 标准溶液系列 2 混合标液的稀释

用水将容量瓶(16.2.4.1.1)稀释至刻度,摇匀。此标液中含 BaO 、 CdO 、 Cr_2O_3 、 Co_2O_3 、 CuO 、 Li_2O 、 MnO 、 NiO 、 SrO 、 ZnO 、 ZrO_2 为 1 mg/mL。

16.2.4.3 标准溶液系列 2-1(100 μg/mL)

准确移取 100.00 mL 标准溶液系列 2(16.2.4.2)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 30 mL 硝酸,用水稀释至刻度,此标液中含 BaO 、 CdO 、 Cr_2O_3 、 Co_2O_3 、 CuO 、 Li_2O 、 MnO_2 、 NiO 、 SrO 、 ZnO 、 ZrO_2 为 100 μg/mL。

16.2.4.4 标准溶液系列 2-2(50 μg/mL)

准确移取 50.00 mL 标准溶液系列 2(16.2.4.2)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 35 mL 硝酸,用水稀释至刻度,此标液中含 BaO 、 CdO 、 Cr_2O_3 、 Co_2O_3 、 CuO 、 Li_2O 、 MnO_2 、 NiO 、 SrO 、 ZnO 、 ZrO_2 为 50 μg/mL。

16.2.4.5 标准溶液系列 2-3(25 μg/mL)

准确移取 25.00 mL 标准溶液系列 2(16.2.4.2)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 37 mL 硝酸,用水稀释

至刻度,此标液中含 BaO、CdO、Cr₂O₃、Co₂O₃、CuO、Li₂O、MnO₂、NiO、SrO、ZnO、ZrO₂ 为 25 μg/mL。

16.2.4.6 标准溶液系列 2-4(10 μg/mL)

准确移取 100.00 mL 标准溶液系列 2-1(16.2.4.3)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 36 mL 硝酸,用水稀释至刻度,此标液中含 BaO、CdO、Cr₂O₃、Co₂O₃、CuO、Li₂O、MnO₂、NiO、SrO、ZnO、ZrO₂ 为 10 μg/mL。

16.2.4.7 标准溶液系列 2-5(1 μg/mL)

准确移取 100.00 mL 标准溶液系列 2-4(16.2.4.6)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 36 mL 硝酸,用水稀释至刻度,此标液中含 BaO、CdO、Cr₂O₃、Co₂O₃、CuO、Li₂O、MnO₂、NiO、SrO、ZnO、ZrO₂ 为 1 μg/mL。

16.2.4.8 标准溶液系列 2-6(0.1 μg/mL)

分别移取 100 mL 标准溶液系列 2-5(16.2.4.7)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 36 mL 硝酸,用水稀释至刻度,此标液中含 BaO、CdO、Cr₂O₃、Co₂O₃、CuO、Li₂O、MnO₂、NiO、SrO、ZnO、ZrO₂ 为 0.1 μg/mL。

16.2.5 标准溶液系列 3(含 CeO₂、P₂O₅、SO₃、Sb₂O₃、SeO₂、SnO)

16.2.5.1 氧化铈标准溶液(含 CeO₂ 1 mg/mL)

准确称取 1.000 g 已在 105℃~110℃ 烘干 2 h,并冷却至室温的氧化铈(纯度不小于 99.99%),溶解于硝酸(1+1)和 30% H₂O₂ 各 25 mL,加热溶解完全后,煮沸分解多余的 H₂O₂,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至 1 000 mL,此标液含 CeO₂ 为 1 mg/mL。

16.2.5.2 五氧化二磷标准溶液(含 P₂O₅ 1 mg/mL)

准确称取 1.917 5 g 已在 105℃~110℃ 烘干 2 h,并冷却至室温的磷酸二氢钾(纯度不小于 99.99%),加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至 1 000 mL,此标液含 P₂O₅ 为 1 mg/mL。

16.2.5.3 三氧化硫标准溶液(含 SO₃ 1 mg/mL)

准确称取 1.775 0 g 已在 105℃~110℃ 烘干 2 h,并冷却至室温的 Na₂SO₄(纯度不小于 99.99%),加水稀释至刻度,此标液含 SO₃ 为 1 mg/mL。

16.2.5.4 三氧化二锑标准溶液(含 Sb₂O₃ 1 mg/mL)

准确称取 2.289 4 g 酒石酸锑钾(C₄H₄KO₇Sb·1/2H₂O)(纯度不小于 99.99%)溶于盐酸(1+9)中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用盐酸(1+9)稀释到刻度,此标液含 Sb₂O₃ 为 1 mg/mL。

16.2.5.5 氧化硒标准溶液(含 SeO₂ 1 mg/mL)

准确称取 1.000 0 g 高纯 SeO₂(纯度不小于 99.99%),溶解于浓硝酸中,加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至 1 000 mL,此标液含 SeO₂ 为 1 mg/mL。

16.2.5.6 氧化锡标准溶液(含 SnO 1 mg/mL)

准确称取 0.881 2 g 的高纯锡粒(纯度不小于 99.99%),溶解于 20 mL(1+1)反王水(硝酸与盐酸的体积比为 3:1)中,加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用盐酸(2+8)稀释至 1 000 mL,此标液含 SnO 为 1 mg/mL。

16.2.5.7 标准溶液系列 3-1(100 μg/mL)

准确移取 100.00 mL 氧化铈标准溶液(16.2.5.1)、五氧化二磷标准溶液(16.2.5.2)、三氧化硫标准溶

液(16.2.5.3)、三氧化二锑标准溶液(16.2.5.4)、氧化硒标准溶液(16.2.5.5)、氧化锡标准溶液(16.2.5.6)置于1 000 mL容量瓶中,再加入40 mL浓硝酸,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液含P₂O₅、CeO₂、SO₃、Sb₂O₃、SeO₂、SnO为100 μg/mL。

16.2.5.8 标准溶液系列 3-2(50 μg/mL)

准确移取50.00 mL氧化铈标准溶液(16.2.5.1)、五氧化二磷标准溶液(16.2.5.2)、三氧化硫标准溶液(16.2.5.3)、三氧化二锑标准溶液(16.2.5.4)、氧化硒标准溶液(16.2.5.5)、氧化锡标准溶液(16.2.5.6)置于1 000 mL容量瓶中,再加入40 mL浓硝酸,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液含P₂O₅、CeO₂、SO₃、Sb₂O₃、SeO₂、SnO为50 μg/mL。

16.2.5.9 标准溶液系列 3-3(10 μg/mL)

准确移取100.00 mL标准溶液系列 3-1(16.2.5.7)置于1 000 mL容量瓶中,再加入36 mL浓硝酸,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液含CeO₂、P₂O₅、SO₃、Sb₂O₃、SeO₂、SnO为10 μg/mL。

16.2.5.10 标准溶液系列 3-4(1 μg/mL)

准确移取100.00 mL标准溶液系列 3-3(16.2.5.9)置于1 000 mL容量瓶中,再加入36 mL浓硝酸,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液含CeO₂、P₂O₅、SO₃、Sb₂O₃、SeO₂、SnO为1 μg/mL。

16.2.6 氧化铅标准溶液系列的配制

参照9.2.5~9.2.9。

16.2.7 三氧化二砷标准溶液和三氧化二钨标准溶液

可以购买再稀释成不同浓度的标准溶液。

16.3 测定

16.3.1 试样量

称取的试料量见表2。

表2 试料量与含量范围的对应关系

含量范围/%	试料量/g	稀释体积/mL	加入硝酸的体积/mL
≤0.01	0.3	50	2
0.01<w≤1	0.15~0.2	50	2
1<w≤10	0.1	100	4

16.3.2 分析步骤

16.3.2.1 标准曲线法样品处理过程

准确称取定量的样品,置于50 mL铂金皿中,加30 mL氢氟酸(16.2.1)和3滴高氯酸,将铂金皿放在电热板上蒸至白烟冒尽,冷却,加入适量的硝酸,稍热,再加入适量的水,待溶液澄清后转移入容量瓶中,稀释至刻度。

当样品中氧化钾或氧化钠的含量超过10%时,标准溶液除按上述步骤配制和稀释外,还应加入与

试料中氧化钾或氧化钠含量接近的氧化钾或氧化钠溶液做基体匹配。

16.3.2.2 标准加入法样品处理过程(当需要测定含量小于 0.001%的氧化物时)

准确称取 5 个 0.30 g 样品,分别置于 50 mL 铂金皿中,加入 30 mL 氢氟酸(16.2.1)和 3 滴高氯酸,将铂金皿放在电热板上蒸至白烟冒尽,冷却,加入适量的硝酸,再加入适量的水,待溶液澄清后转移入容量瓶中,然后在每个容量瓶中分别加入 0 mL、1 mL、2 mL、3 mL、4 mL 的 10 μg/mL 的单元素氧化物的标准溶液,稀释至刻度。

16.3.2.3 标准曲线的绘制

按仪器要求设定分析控制程序。待仪器工作稳定后,按照分析控制程序分别吸入合适的低浓度标准溶液和高浓度标准溶液进行仪器的标准化,建立标准曲线。完成标准化工作后,按程序吸入试料溶液和空白溶液,确定试料溶液中各氧化物的浓度。分析波长可参考附录 C 中表 C.1。

电感耦合等离子体光谱分析测定的是元素单质的浓度,建材行业通常结果以氧化物的形式表示,购买的标液通常为单质浓度,单质与氧化物的换算系数请参考附录 D 中表 D.1。

16.3.2.4 标准加入法曲线的绘制

分别对 5 个标准加入法制备的溶液进行等离子发射光谱的测定,绘制谱线强度与浓度标准曲线,将标准曲线延长至于横坐标相交处,交点至原点的距离就是试样中待测氧化物浓度。

16.3.3 分析结果的表示

每种氧化物的质量分数 $w(\text{RO})$,按式(14)计算:

$$w(\text{RO}) = \frac{[c(\text{RO}) - c_7] \times V_{22} \times K_2}{m_{14} \times 10^6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中:

$c(\text{RO})$ ——从标准曲线上查得试料溶液中各个元素氧化物的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

c_7 ——从标准曲线上查得空白溶液各个元素氧化物的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

V_{22} ——试料溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_{14} ——试料的质量,单位为克(g);

K_2 ——稀释倍数。

附 录 A
(资料性附录)
分析方法与章条的对应关系

本标准分析方法与章条的对应关系见表 A.1。

表 A.1 分析方法与章条的对应关系

序号	对应的章条	分析方法名称	适合分析的氧化物	分析范围
1	8.1	氟硅酸钾容量法	SiO ₂	>5%
2	8.2	电感耦合等离子体发射光谱法	SiO ₂	≤10%
3	9	硫酸铅沉淀-EDTA 容量法	PbO	>5%
4	10	硫酸钡重量法	BaO	>5%
5	11.1	酸碱滴定法	B ₂ O ₃	>1%
6	11.2	电感耦合等离子体发射光谱法	B ₂ O ₃	≤10%
7	12	EDTA 容量法	ZnO	>5%
8	13	二安替比林甲烷分光光度法	TiO ₂	≤2%
9	14	邻菲罗啉分光光度法	总铁(以 Fe ₂ O ₃ 计)	≤2%
10	15	火焰原子吸收光谱法	CaO、MgO、K ₂ O、Na ₂ O、Fe ₂ O ₃	≤2%
11	16	电感耦合等离子体发射光谱法	Al ₂ O ₃ 、As ₂ O ₃ 、BaO、CaO、CdO、 CeO ₂ 、Cr ₂ O ₃ 、Co ₂ O ₃ 、CuO、 Fe ₂ O ₃ 、K ₂ O、MgO、Li ₂ O、MnO ₂ 、 Na ₂ O、NiO、P ₂ O ₅ 、SO ₃ 、PbO、 Sb ₂ O ₃ 、SeO ₂ 、SnO、SrO、TiO ₂ 、 ZnO、ZrO ₂ 、Nd ₂ O ₃	≤10%

附录 B

(资料性附录)

各元素不同含量范围的精密度

本标准所列重复性限和再现性限为绝对偏差,以质量分数(%)表示。含量大于0.1%的氧化物重复性限和再现性限参照表 B.1 的执行,含量小于等于0.1%的氧化物的相对标准偏差小于或等于10%。

表 B.1 含量大于0.1%的氧化物测定结果的重复性限和再现性限

%

序号	分析项目	测定方法	含量范围	重复性限	再现性限
1	SiO ₂	氟硅酸钾容量法	>10	0.25	0.35
		氟硅酸钾容量法 等离子体发射光谱法	≤10	0.20	0.30
2	PbO	EDTA 容量法	>10	0.25	0.35
		EDTA 容量法 等离子体发射光谱法	5<w≤10	0.2	0.30
			1<w≤5	0.15	0.25
			0.1<w≤1	0.05	0.10
3	B ₂ O ₃	酸碱滴定法	>10	0.25	0.35
		酸碱滴定法 等离子体发射光谱法	5<w≤10	0.20	0.30
			1<w≤5	0.15	0.25
			0.1<w≤1	0.05	0.10
4	Al ₂ O ₃	等离子发射光谱法	5<w≤10	0.20	0.30
			1<w≤5	0.15	0.25
			0.1<w≤1	0.05	0.10
5	As ₂ O ₃	等离子发射光谱法	1<w≤5	0.15	0.20
			0.1<w≤1	0.05	0.10
6	BaO	硫酸钡沉淀-重量法	>10	0.25	0.35
		硫酸钡沉淀-重量法 等离子体发射光谱法	5<w≤10	0.20	0.30
			等离子体发射光谱法	1<w≤5	0.15
		0.1<w≤1		0.05	0.10
7	CaO	火焰原子吸收法 等离子体发射光谱法	5<w≤10	0.20	0.30
			1<w≤5	0.15	0.25
			0.1<w≤1	0.05	0.10
8	CdO	等离子体发射光谱法	5<w≤10	0.20	0.30
			1<w≤5	0.15	0.25
			0.1<w≤1	0.05	0.10

表 B.1 (续)

%

序号	分析项目	测定方法	含量范围	重复性限	再现性限
9	CeO ₂	等离子体发射光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
10	Cr ₂ O ₃	等离子体发射光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
11	Co ₂ O ₃	等离子体发射光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
12	CuO	等离子体发射光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
13	Fe ₂ O ₃	可见分光光度法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
		等离子体发射光谱法	1 < w ≤ 5	0.15	0.25
		火焰原子吸收光谱法	0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
14	K ₂ O	等离子体发射光谱法 火焰原子吸收光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
15	MgO	等离子体发射光谱法 火焰原子吸收光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
16	Li ₂ O	等离子体发射光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
17	MnO ₂	等离子体发射光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
18	Na ₂ O	等离子体发射光谱法 火焰原子吸收光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
19	NiO	等离子体发射光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10

表 B.1 (续)

%

序号	分析项目	测定方法	含量范围	重复性限	再现性限
20	P ₂ O ₅	等离子体发射光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
21	SO ₃	等离子体发射光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
			0.1 < w ≤ 0.5	0.03	0.10
22	Sb ₂ O ₃	等离子体发射光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.03	0.10
23	SeO ₂	等离子体发射光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
24	SnO	等离子体发射光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
25	SrO	等离子体发射光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
26	TiO ₂	等离子体发射光谱法 火焰原子吸收光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
27	ZnO	EDTA 容量法	> 10	0.25	0.35
		EDTA 容量法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
		等离子体发射光谱法	1 < w ≤ 5	0.15	0.25
		火焰原子吸收光谱法	0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
28	ZrO ₂	等离子体发射光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.25
			1 < w ≤ 5	0.15	0.20
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10
29	Nd ₂ O ₃	等离子体发射光谱法	5 < w ≤ 10	0.20	0.30
			1 < w ≤ 5	0.15	0.25
			0.1 < w ≤ 1	0.05	0.10

附录 C

(资料性附录)

等离子体发射光谱法推荐使用波长

各元素分析时推荐的等离子体发射光谱法的推荐波长见表 C.1。

表 C.1 等离子体发射光谱法推荐使用波长

元素	推荐波长/nm		元素	推荐波长/nm	
	波长 1	波长 2		波长 1	波长 2
Al	237.312	396.152	Ca	393.366	396.847
Fe	238.204	259.940	K	766.491	769.897
Mg	279.553	280.270	Na	589.592	588.995
Ti	334.941	336.122	Ba	455.403	493.408
Cd	214.439	226.502	Cr	205.560	267.716
Co	228.615	238.892	Cu	324.754	327.395
Li	610.365	670.783	Mn	257.610	259.372
Ni	216.555	231.604	Sr	407.771	421.552
Zn	202.548	213.857	Zr	339.198	343.823
Ce	418.659	446.021	P	213.618	177.434
S	180.669	181.972	Sb	206.834	217.582
Se	196.026	203.985	Sn	189.927	283.998
Pb	220.353	182.143	As	188.980	193.696
Nd	401.224	406.108	B	249.772	249.678

附录 D

(资料性附录)

元素单质与氧化物换算系数

通常外购的有证标准溶液以单质浓度计,然而建材行业中玻璃成分含量是以氧化物形式计,现将元素单质与氧化物换算系数列表如下(见表 D.1)。

表 D.1 元素单质与氧化物的换算关系表

元素	氧化物	换算系数	元素	氧化物	换算系数
Si	SiO ₂	2.139 4	Ca	CaO	1.399 2
Al	Al ₂ O ₃	1.889 5	K	K ₂ O	1.204 6
Fe	Fe ₂ O ₃	1.429 7	Na	Na ₂ O	1.348 0
Mg	MgO	1.658 3	Ba	BaO	1.116 5
Ti	TiO ₂	1.668 5	Cr	Cr ₂ O ₃	1.461 6
Cd	CdO	1.142 3	Cu	CuO	1.251 8
Co	Co ₂ O ₃	1.407 2	Mn	MnO	1.291 2
Li	LiO ₂	2.152 5	Sr	SrO	1.182 6
Ni	NiO	1.272 6	Zr	ZrO ₂	1.350 8
Zn	ZnO	1.244 6	P	P ₂ O ₃	2.291 4
Ce	CeO ₂	1.228 4	Sb	Sb ₂ O ₃	1.197 1
S	SO ₃	2.496 9	Sn	SnO	1.134 8
Se	SeO ₂	1.405 3	As	As ₂ O ₃	1.320 3
Pb	PbO	1.077 2	B	B ₂ O ₃	3.219 9
Nd	Nd ₂ O ₃	1.166 4	—	—	—

中华人民共和国
国家标准
含铅玻璃化学成分分析方法
GB/T 33503—2017

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

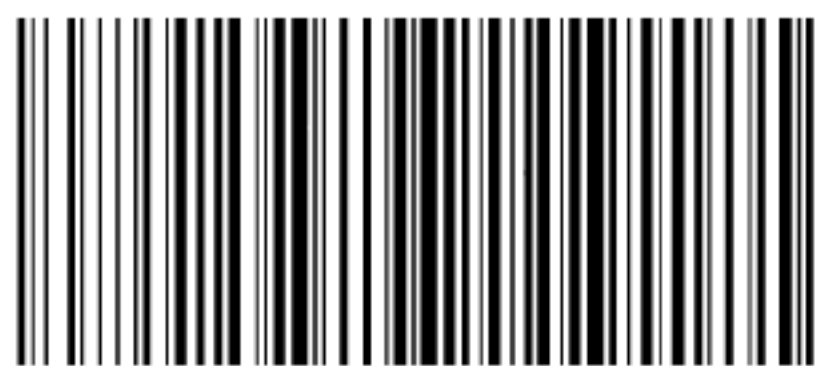
服务热线: 400-168-0010

2017年3月第一版

*

书号: 155066·1-55402

版权专有 侵权必究



GB/T 33503—2017