

JC

中华人民共和国建材行业标准

JC/T 753—2001

硅质玻璃原料化学分析方法

Methods for chemical analysis of
glass making sands

2001-02-20 发布

2001-10-01 实施

国家建筑材料工业局 发布

目 次

前言

1 范围	1
2 总则	1
3 试样的制备	1
4 烧失量的测定	2
5 二氧化硅的测定	2
6 三氧化二铝的测定	4
7 三氧化二铁的测定	6
8 二氧化钛的测定	7
9 氧化钙的测定	8
10 氧化镁的测定	8
11 火焰光度法测定氧化钾和氧化钠	9
12 原子吸收分光光度法测定三氧化二铁、氧化钙、氧化镁、氧化钾和氧化钠	10
附录 A (标准的附录) 氟硅酸钾容量法和挥散法测定二氧化硅	12
附录 B (标准的附录) 811—砂岩、812—硅砂分析结果的允许误差范围	14
附录 C (标准的附录) 811—砂岩、812—硅砂的分析结果	15

前 言

本标准是 JC/T 753—1982(1996)《硅质玻璃原料化学分析方法》的修订版。本标准参照美国 ASTM C146—1994a《玻璃砂化学标准方法》、英国玻璃学会化学分析委员会制定的《制造玻璃用砂的技术水平及检验分析操作规程》进行修订。

本标准在原标准基础上增加了原子吸收分光光度法测定三氧化二铁、氧化钙、氧化镁、氧化钾和氧化钠的分析方法。另外对原标准的某些章节做了适当的修改，标准中同一成分所列不同方法，可根据具体情况选用。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 为标准的附录。

本标准自实施之日起，同时代替 JC/T 753—1982(1996)。

本标准由国家建材局秦皇岛玻璃研究设计院提出并技术归口。

本标准起草单位：国家建材局秦皇岛玻璃研究设计院、福建省东山县硅砂矿。

本标准主要起草人：聂全来 刘小礼 黄镇祥

硅质玻璃原料化学分析方法

代替 JC/T 753—1982 (1996)

Methods for chemical analysis of
glass making sands

1 范围

本标准适用于硅石、砂岩、硅砂等硅质玻璃原料的化学成分分析。标准中同一成分所列不同分析方法, 根据具体情况选用。

2 总则

2.1 所用分析天平应精确至 0.0001 g, 天平与砝码应定期进行检定。称取试样时读数应精确至 0.0001 g。“恒量”系指连续两次称量之差不大于 0.0002 g。

2.2 所用仪器和量器应经过校正。

2.3 分析试样应于烘箱中在 105℃~110℃烘干 1 h 以上, 然后放入干燥器中, 冷却至室温, 进行称量。

2.4 分析用水, 应为蒸馏水或去离子水; 所用试剂应为分析纯或优级纯; 用于标定溶液浓度的试剂应为基准试剂。对水和试剂应做空白试验。

2.5 标准中试剂的浓度采用下列表示法:

2.5.1 当直接用名称表示酸和氢氧化铵时, 系指符合下列百分浓度的浓试剂。

试剂名称	试剂浓度, %
盐酸	36~38
氢氟酸	40 以上
硝酸	65~68
高氯酸	70~72
硫酸	95~98
氢氧化铵	25~28

2.5.2 被稀释的酸和氢氧化铵浓度以如下的形式表示: 如盐酸 (5+95), 系指 5 份体积的盐酸 (36%~38%) 加 95 份体积的水配成之溶液。

2.5.3 固体试剂配制的溶液浓度用重量/体积百分浓度表示 (作标准溶液时除外)。例如: 20% 氢氧化钾是指每 20 g 氢氧化钾溶于 100 mL 水制成的溶液。在没有特别指出时, 均指水溶液。

2.6 对光度测量的参比液作如下说明:

2.6.1 制作标准曲线时所用“试剂空白溶液”指第一只容量瓶中不含待测氧化物之溶液。

2.6.2 试样分析时所用“试剂空白溶液”指按试样测定操作不含试样所得的溶液。

3 试样的制备

取来的样品必须混合均匀, 并应能代表平均组成, 没有外来杂质混入。将此样品经过缩分, 最后得到约 20 g 试样。在玛瑙乳钵中研磨至全部通过孔径 75 μm 筛, 然后装于称量瓶中备用。

4 烧失量的测定

称取约 1 g 试样于已恒量的铂坩埚中,放入高温炉内,从室温开始升温,于 1000℃~1050℃灼烧 0.5 h。在干燥器中冷却至室温,称量。反复灼烧,直至恒量。

烧失量的百分含量 (X_1) 按式 (1) 计算:

$$X_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

式中: m_1 ——灼烧前试样质量, g;

m_2 ——灼烧后试样质量, g。

5 二氧化硅的测定

5.1 盐酸一次脱水重量法—分光光度法

5.1.1 试剂

无水碳酸钠;

盐酸;

盐酸: 1+1, 1+11, 5+95;

硫酸: 1+1;

氢氟酸;

2%氟化钾水溶液: 称取 2 g 氟化钾 ($KF \cdot 2H_2O$) 于塑料杯中, 加 100 mL 水溶解, 贮存于塑料瓶中;

2%硼酸水溶液;

0.5%对硝基苯酚指示剂乙醇溶液: 称取 0.5 g 对硝基苯酚, 溶于 100 mL 95%乙醇中;

20%氢氧化钾水溶液: 称取 20 g 氢氧化钾于塑料杯中, 加 100 mL 水溶解, 贮存于塑料瓶中;

95%乙醇;

8%钼酸铵水溶液: 称取 8 g 钼酸铵, 溶于 100 mL 水中, 过滤, 贮存于塑料瓶中;

2%抗坏血酸溶液 (使用时配制);

二氧化硅标准溶液: 准确称取 0.1000 g 预先经 1000℃灼烧 1 h 的高纯石英 (99.99%) 于铂坩埚中, 加 2g 无水碳酸钠, 混匀。先于低温加热, 逐渐升高温度至 1000℃, 以得到透明熔体, 冷却。用热水浸取熔块于 300 mL 塑料杯中, 加入 150 mL 沸水, 搅拌使其溶解 (此时溶液应是澄清的), 冷却。转入 1 L 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀后立即转移到塑料瓶中贮存。此溶液每毫升含 0.1 mg 二氧化硅。

5.1.2 仪器

分光光度计。

5.1.3 二氧化硅 (硅钼蓝) 比色标准曲线的绘制

于一组 100 mL 容量瓶中, 分别加 8 mL 盐酸 (1+1) 及 10 mL 水, 摇匀。用刻度移液管依次加入 0.00 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL, 6.00 mL 二氧化硅标准溶液, 加 8 mL 95%乙醇, 4 mL 8%钼酸铵, 摇匀。室温高于 20℃时放置 15 min, 低于 20℃时, 于 30℃~50℃的温水中放置 5 min~10 min, 冷却至室温。加 15 mL 盐酸 (1+1), 用水稀释至近 90 mL, 加 5 mL 2%抗坏血酸, 用水稀释至标线, 摇匀。1 h 后, 于分光光度计上, 以试剂空白溶液作参比, 选用 0.5 cm 比色皿, 在波长 700 nm 处测定溶液的吸光度。按测得的吸光度与比色溶液浓度的关系绘制标准曲线。

5.1.4 分析步骤

称取约 0.5 g 试样于铂皿中 (铂皿容积约 75 mL~100 mL), 加 1.5 g 无水碳酸钠, 与试样混匀, 再取 0.5 g 无水碳酸钠铺在表面。先于低温加热, 逐渐升高温度至 1000℃, 熔融呈透明熔体, 继续熔融约 5 min, 用包有铂金头的坩埚钳夹持铂皿, 小心旋转, 使熔融物均匀地附着在皿的内壁。冷却, 盖上表皿, 加 20 mL 盐酸 (1+1) 溶解熔块, 将皿再置水浴上加热至碳酸盐完全分解, 不再冒汽泡。取下, 用热水洗净表皿, 除去表皿, 将铂皿再置水浴上, 蒸发至无盐酸味。

冷却, 加 5 mL 盐酸, 放置约 5 min, 加约 20 mL 热水搅拌使盐类溶解, 加适量滤纸浆搅拌。用中速定量滤纸过滤, 滤液及洗涤液用 250 mL 容量瓶承接, 以热盐酸 (5+95) 洗涤皿壁及沉淀 10~12 次, 热水洗涤 10~12 次。

在沉淀上加 2 滴硫酸 (1+1), 将滤纸和沉淀一并移入铂坩埚中, 放在电炉上低温烘干, 升高温度使滤纸充分灰化。于 1100℃灼烧 1 h, 在干燥器中冷却至室温, 称量, 反复灼烧, 直至恒量。

将沉淀用水润湿。加 3 滴硫酸 (1+1) 和 5 mL~7 mL 氢氟酸, 在砂浴上加热, 蒸发至干, 重复处理一次, 继续加热至冒尽三氧化硫白烟为止。将坩埚在 1100℃灼烧 15 min, 在干燥器中冷却至室温, 称量。反复灼烧, 直至恒量。

将上面的滤液用水稀释至标线, 摇匀。吸取 25 mL 滤液于 100 mL 塑料杯中, 加 5 mL 2% 氟化钾, 摇匀, 放置 10 min 加 5 mL 2% 硼酸, 加 1 滴对硝基苯酚指示剂, 滴加 20% 氢氧化钾至溶液变黄, 加 8 mL 盐酸 (1+11), 转入 100 mL 容量瓶中, 加 8 mL 95% 乙醇, 4 mL 8% 钼酸铵, 摇匀。室温高于 20℃ 时, 放置 15 min; 低于 20℃ 时, 于 30℃~50℃ 的温水中放置 5 min~10 min, 冷却至室温。加 15 mL 盐酸 (1+1), 用水稀释至近 90 mL, 加 5 mL 2% 抗坏血酸, 用水稀释至标线, 摇匀。1 h 后, 于分光光度计上, 以试剂空白溶液作参比, 选用 0.5 cm 比色皿, 在波长 700 nm 处测定溶液的吸光度。

二氧化硅的百分含量 (X_2) 按式 (2) 计算:

$$X_2 = \left[\frac{m_4 - m_5}{m_3} + \frac{m_6 \times 10}{m_3 \times 1000} \right] \times 100 \quad (2)$$

式中: m_4 ——灼烧后未经氢氟酸处理的沉淀及坩埚质量, g;

m_5 ——经氢氟酸处理并灼烧后残渣及坩埚质量, g;

m_3 ——试样质量, g;

m_6 ——在标准曲线上查得所分取滤液中二氧化硅的含量, mg。

注: 回收二氧化硅, 也可用硅钼黄比色法, 见 5.2.4。

5.2 凝聚重量法—分光光度法

5.2.1 试剂

0.1% 聚环氧乙烷溶液: 称取 0.1 g 聚环氧乙烷于烧杯中, 加少量水浸泡一段时间, 搅拌使其溶解, 稀释至 100 mL。贮存于塑料瓶中, 溶液保留至有沉淀产生弃去重配;

其余试剂同 5.1.1。

5.2.2 仪器

分光光度计。

5.2.3 二氧化硅 (硅钼黄) 比色标准曲线的绘制

于一组 100 mL 容量瓶中, 分别加 8 mL 盐酸 (1+11) 及 10 mL 水, 摇匀。用刻度移液管依次加入 0.00 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL, 6.00 mL 二氧化硅标准溶液, 加 8 mL 95%

乙醇, 4 mL 8% 钼酸铵, 摇匀。室温高于 20℃ 时, 放置 15 min; 低于 20℃ 时, 于 30℃~50℃ 的温水中放置 5 min~10 min, 冷却至室温。用水稀释至标线, 摇匀。2 h 内, 于分光光度计上, 以试剂空白溶液作参比, 选用 3 cm 比色皿, 在波长 420 nm 处测定溶液的吸光度, 按测得吸光度与比色溶液浓度的关系绘制标准曲线。

注: 加钼酸铵后, 应避免阳光照射。

5.2.4 分析步骤

称取约 0.5 g 试样于铂皿中, 加 1.5 g 无水碳酸钠与试样混匀, 再取 0.5 g 无水碳酸钠铺在表面。先于低温加热, 逐渐升高温度至 1000℃, 熔融呈透明熔体, 继续熔融约 5 min, 用包有铂金头的坩埚钳夹持铂皿小心旋转, 使熔融物均匀地附着在皿的内壁。冷却, 盖上表皿, 加 20 mL 盐酸 (1+1) 溶解熔体, 将皿置水浴上加热至碳酸盐完全分解, 不再冒气泡。取下, 用热水洗净表皿, 除去表皿, 将铂皿再置水浴上蒸发至 10 mL 以下或糊状, 将铂皿从水浴上取下, 加适量滤纸浆搅拌, 加约 5 mL 聚环氧乙烷溶液, 充分搅拌, 放置 5 min。用中速定量滤纸过滤, 冲洗表皿。滤液及洗涤液用 250 mL 容量瓶承接, 用热盐酸 (5+95) 洗涤沉淀及铂皿 10~12 次, 再用热水洗涤 10~12 次。

在沉淀上加 2 滴硫酸 (1+1), 以下步骤按 5.1.4 进行。

滤液中残留二氧化硅, 除了用硅钼蓝比色回收外, 还可用硅钼黄比色回收。步骤如下: 吸取 25 mL 滤液于 100 mL 塑料杯中, 加 5 mL 2% 氟化钾, 摇匀, 放置 10 min。加 5 mL 2% 硼酸。加 1 滴对硝基苯酚指示剂, 滴加 20% 氢氧化钾至溶液变黄, 加 8 mL 盐酸 (1+11), 转入 100 mL 容量瓶中, 加 8 mL 95% 乙醇, 4 mL 8% 钼酸铵, 摇匀。室温高于 20℃ 时, 放置 15 min, 低于 20℃ 时, 于 30℃~50℃ 的温水中放置 5 min~10 min, 冷却至室温。用水稀释至标线, 摇匀。2 h 内, 于分光光度计上, 以试剂空白溶液作参比, 选用 3 cm 比色皿, 在波长 420 nm 处测定溶液的吸光度。

二氧化硅百分含量 (X_2) 按式 (3) 计算:

$$X_2 = \left[\frac{m_8 - m_9}{m_7} + \frac{m_{10} \times 10}{m_7 \times 1000} \right] \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: m_8 ——灼烧后未经氢氟酸处理的沉淀及坩埚质量, g;

m_9 ——经氢氟酸处理并灼烧后残渣及坩埚质量, g;

m_7 ——试样质量, g;

m_{10} ——在标准曲线上查得所分取滤液中二氧化硅的含量, mg;

注: 试剂空白溶液中不要加聚环氧乙烷, 因其与钼酸铵形成白色沉淀。

6 三氧化二铝的测定

6.1 试剂

无水碳酸钠;

硼酸;

氢氟酸;

硫酸: 1+1;

盐酸: 1+1;

0.2% 二甲酚橙指示剂水溶液;

20% 氢氧化钾水溶液;

乙酸—乙酸钠缓冲溶液 (pH5.6): 将 250 g 三水乙酸钠 (或 150.7 g 无水乙酸钠) 溶于水, 加 12 mL 冰乙酸, 用水稀释至 1 L, 摇匀。

0.01 M 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准溶液: 称取 EDTA 3.7 g 于烧杯中, 加水约 200 mL, 加热溶解, 用水稀释至 1 L。

0.01 M 乙酸锌标准溶液: 称取二水乙酸锌 2.2 g 溶于少量水中, 加乙酸 (36%) 2 mL, 用水稀释至 1 L。

氧化钙标准溶液: 准确称取经 105℃~110℃ 烘干 4 h 的碳酸钙 1.7848 g 于 300 mL 烧杯中, 加水约 150 mL, 盖上表皿, 滴加 10 mL 盐酸 (1+1) 使其溶解, 加热煮沸数分钟以驱尽溶液中的二氧化碳。冷却后移入 1 L 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含 1 mg 氧化钙。

钙黄绿素混合指示剂: 称取 0.2g 钙黄绿素, 0.2g 百里香酚酞络合剂, 与 20 g 已在 105℃ 烘过的硝酸钾混合研细, 贮存于磨口瓶中。

EDTA 标准溶液的标定: 准确移取 10 mL 氧化钙标准溶液于 300 mL 烧杯中, 加水约 150 mL。滴加 20% 氢氧化钾调节溶液 pH 值约为 12, 再过量 2 mL, 加适量钙黄绿素混合指示剂, 用 0.01 M EDTA 标准溶液滴定至绿色荧光消失并呈现淡红色。

EDTA 对三氧化二铝、氧化钙、氧化镁的滴定度按式 (4)、式 (5) 和式 (6) 计算:

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{m_{11} \times \frac{101.96}{2}}{V_1 \times 56.08} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$T_{\text{CaO}} = \frac{m_{11}}{V_1} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$T_{\text{MgO}} = \frac{m_{11} \times 40.30}{V_1 \times 56.08} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中: m_{11} ——所取氧化钙的毫克数;

V_1 ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——EDTA 标准溶液对三氧化二铝的滴定度, mg/mL;

T_{CaO} ——EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度, mg/mL;

T_{MgO} ——EDTA 标准溶液对氧化镁的滴定度, mg/mL;

101.96——三氧化二铝分子量;

56.08——氧化钙的分子量;

40.30——氧化镁的分子量;

EDTA 标准溶液与乙酸锌标准溶液体积比的测定: 从滴定管放出 10.00 mL 0.01 M EDTA 标准溶液于 300 mL 烧杯中, 加水约 150 mL, 加 5 mL pH5.6 的缓冲溶液, 加二甲酚橙指示剂 4 滴, 用 0.01 M 乙酸锌标准溶液滴定至溶液由黄色变为红色。

EDTA 标准溶液与乙酸锌标准溶液的体积比按式 (7) 计算:

$$K_1 = \frac{10}{V_2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中: K_1 ——每毫升乙酸锌标准溶液相当于 EDTA 标准溶液的毫升数;

V_2 ——滴定时消耗乙酸锌标准溶液的体积, mL。

6.2 分析步骤

根据试样中二氧化硅的含量范围,试液制备步骤分述如下:

a) 二氧化硅的含量在 95% 以上者,称取约 1 g 试样于铂皿中,用少量水润湿,加 1 mL 硫酸 (1+1) 和 10 mL 氢氟酸,于低温电炉上蒸发至冒三氧化硫白烟,重复处理一次,逐渐升高温度,驱尽三氧化硫,冷却。加 5 mL 盐酸 (1+1) 及适量水,加热溶解,冷却后,转入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液供测定三氧化二铁、二氧化钛、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁之用。

b) 二氧化硅含量在 95% 以下者,称取约 1 g 试样于铂皿中,用少量水润湿,加约 1 mL 硫酸 (1+1) 和 10 mL 氢氟酸,在低温电炉上蒸发至冒三氧化硫白烟,逐渐升高温度驱尽三氧化硫,放冷,将 1.5 g 无水碳酸钠和 1 g 硼酸混匀后,加于残渣上。先低温加热,逐渐升高温度至 1000℃~1100℃ 熔融约 10 min,使残渣全部熔解。盖上表皿,放冷后加 10 mL 盐酸 (1+1) 及适量水,加热溶解,冷却后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液供测定三氧化二铁、二氧化钛、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁之用。

c) 从上述 a) 或 b) 制取的溶液中,移取适量试样溶液 (含三氧化二铝在 2% 以下者移取 50 mL,在 2% 以上者移取 25 mL) 于 300 mL 烧杯中,用滴定管加入 20.00 mL 0.01 M EDTA 标准溶液,在电炉上加热至 50℃ 以上,加 1 滴二甲酚橙指示剂,在搅拌下滴加氢氧化铵 (1+1) 至溶液由黄色刚好变成紫红色,加 5 mL pH5.6 缓冲溶液,此时溶液由紫红变黄。继续加热煮沸 2 min~3 min,冷却,用水稀释至约 150 mL。加 2~3 滴二甲酚橙指示剂,用 0.01 M 乙酸锌标准溶液滴定至溶液由黄色变为红色。

d) 三氧化二铝的百分含量 (X_3) 按式 (8) 计算:

$$X_3 = \frac{T_{Al_2O_3} A (V_3 - V_4 K_1)}{m_{12} \times 1000} \times 100 - (0.6384 \times Fe_2O_3\% + 0.6380 \times TiO_2\%) \dots\dots\dots (8)$$

式中: $T_{Al_2O_3}$ ——EDTA 标准溶液对三氧化二铝的滴定度, mg/mL;

V_3 ——加入 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_4 ——滴定过量 EDTA 消耗乙酸锌标准溶液的体积, mL;

K_1 ——每毫升乙酸锌标准溶液相当于 EDTA 标准溶液的毫升数;

A ——系数

当移取 25 mL 试液时, $A=10$

当移取 50 mL 试液时, $A=5$

m_{12} ——试样质量, g;

0.6384 ——三氧化二铁对三氧化二铝的换算系数;

0.6380 ——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数。

7 三氧化二铁的测定

7.1 试剂

氢氧化铵: 1+1;

盐酸: 1+1;

对硝基苯酚指示剂: 0.5% 乙醇溶液;

10% 盐酸羟胺水溶液;

0.1% 邻菲罗啉: 称取 0.1 g 邻菲罗啉溶于 10 mL 乙醇, 加 90 mL 水混匀;

10%酒石酸水溶液；

三氧化二铁标准溶液：

准确称取 0.1000 g 预先经 400℃灼烧 0.5 h 的三氧化二铁于烧杯中，加 10 mL 盐酸（1+1），加热溶解，冷却后，转入 1 L 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含 0.1 mg 三氧化二铁。

移取 100 mL 上面配制的三氧化二铁标准溶液，放入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含 0.02 mg 三氧化二铁。

7.2 仪器

分光光度计。

7.3 三氧化二铁比色标准曲线的绘制

移取 0.00 mL, 1.00 mL, 3.00 mL, 5.00 mL, 7.00 mL, 10.00 mL, 13.00 mL, 15.00 mL 三氧化二铁标准溶液（每毫升含 0.02 mg 三氧化二铁），分别放入一组 100 mL 容量瓶中，用水稀释至 40 mL~50 mL。加 4 mL 10% 酒石酸，1~2 滴对硝基苯酚指示剂，滴加氢氧化铵（1+1）至溶液呈现黄色，随即滴加盐酸（1+1）至溶液刚无色，此时，溶液 pH 值约为 5。加 2 mL 10% 盐酸羟胺，10 mL 0.1% 邻菲罗啉，用水稀释至标线，摇匀。放置 20 min 后，于分光光度计上，以试剂空白溶液作参比，选用 1 cm 比色皿，在波长 510 nm 处测量溶液的吸光度。按测得的吸光度与比色溶液浓度的关系绘制标准曲线。

7.4 分析步骤

从 6.2a) 或 b) 制取的溶液中，吸取 25 mL 移置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至 40 mL~50 mL。加 4 mL 10% 酒石酸，1~2 滴对硝基苯酚指示剂，滴加氢氧化铵（1+1）至溶液呈现黄色，随即滴加盐酸（1+1）至溶液刚无色，此时，溶液 pH 值约为 5。加 2 mL 10% 盐酸羟胺，10 mL 0.1% 邻菲罗啉，用水稀释至标线，摇匀。放置 20 min 后，于分光光度计上，以试剂空白溶液作参比，选用 1 cm 比色皿，在波长 510 nm 处测量溶液的吸光度。

三氧化二铁的百分含量 X_4 按式（9）计算。

$$X_4 = \frac{m_{13} \times 10}{m_{12} \times 1000} \times 100 \quad \text{..... (9)}$$

式中： m_{13} ——在标准曲线上查得所分取试样溶液中三氧化二铁的含量，mg；

m_{12} ——试样质量，g

8 二氧化钛的测定

8.1 试剂

硫酸：1+1；

盐酸：1+1；

氢氧化铵：1+1；

对硝基苯酚指示剂：0.5%乙醇溶液；

5%抗坏血酸水溶液（使用时配制）；

5%变色酸水溶液（使用时配制）。

二氧化钛标准溶液：准确称取 0.1000 g 预先经 800℃~950℃灼烧 0.5 h 的二氧化钛于铂坩埚中，加约 3 g 焦硫酸钾，先在电炉上熔融，再移到喷灯上熔至呈透明状态。放冷后，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。冷却后，转入 1 L 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含 0.1 mg 二氧化钛；

吸取 100 mL 上面配制的二氧化钛标准溶液于 1 L 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含 0.01 mg 二氧化钛。

8.2 仪器

分光光度计。

8.3 二氧化钛比色标准曲线的绘制

吸取 0.00 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL, 6.00 mL, 7.00 mL 二氧化钛标准溶液 (每毫升含 0.01 mg 二氧化钛) 分别放入一组 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至 40 mL~50 mL。加 5 mL 抗坏血酸和 1~2 滴对硝基苯酚指示剂, 滴加氢氧化铵 (1+1) 至溶液呈现黄色, 随即滴加盐酸 (1+1) 至溶液刚无色, 再加 3 滴, 加 5 mL 5% 变色酸, 用水稀释至标线, 摇匀, 放置 10 min, 于分光光度计上, 以试剂空白溶液作参比, 选用 3 cm 比色皿, 在波长 470 nm 处测量溶液的吸光度。按测得的吸光度与比色溶液浓度的关系绘制标准曲线。

8.4 分析步骤

从 6.2a) 或 b) 制取的溶液中, 吸取 25 mL 移置于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至 40 mL~50 mL, 加 5 mL 5% 抗坏血酸和 1~2 滴对硝基苯酚指示剂, 滴加氢氧化铵 (1+1) 至溶液呈现黄色、随即滴加盐酸 (1+1) 至溶液刚无色, 再加 3 滴, 加 5 mL 5% 变色酸, 用水稀释至标线, 摇匀, 放置 10 min。于分光光度计上, 以试剂空白溶液作参比, 选用 3 cm 比色皿, 在波长 470 nm 处测量溶液的吸光度。

二氧化钛的百分含量 (X_5) 按式 (10) 计算:

$$X_5 = \frac{m_{14} \times 10}{m_{12} \times 1000} \times 100 \quad (10)$$

式中: m_{14} ——在标准曲线上查得所分取试样溶液中二氧化钛的含量, mg;

m_{12} ——试样质量, g。

9 氧化钙的测定

9.1 试剂

三乙醇胺: 1+1;

20% 氢氧化钾水溶液;

钙黄绿素混合指示剂: 同 6.1;

0.01 M EDTA 标准溶液。

9.2 分析步骤

从 6.2a) 或 b) 制取的溶液中, 吸取 50 mL 移置于 300 mL 烧杯中, 加 3 mL 三乙醇胺 (1+1), 用水稀释至约 150 mL。滴加 20% 氢氧化钾调节溶液 pH 值约为 12, 再过量 2 mL, 加适量钙黄绿素混合指示剂, 用 0.01 M EDTA 标准溶液滴定至绿色荧光消失并呈现淡红色。

氧化钙的百分含量 (X_6) 按式 (11) 计算:

$$X_6 = \frac{T_{CaO} \cdot V_5 \times 5}{m_{12} \times 1000} \times 100 \quad (11)$$

式中: T_{CaO} ——EDTA 标准溶液对氧化钙滴定度, mg/mL;

V_5 ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

m_{12} ——试样质量, g。

10 氧化镁的测定

10.1 试剂

三乙醇胺: 1+1;

氢氧化胺: 1+1;

氢氧化胺—氯化铵缓冲溶液 (pH=10): 称取 67.5 g 氯化铵溶于水中, 加 570 mL 氢氧化胺 (1+1), 用水稀释至 1 L;

酸性铬蓝 K—萘酚绿 B (1:3) 混合指示剂: 将混合指示剂与硝酸钾按 1:50 的比例在玛瑙乳钵中研细混匀, 贮存于带磨口塞的棕色瓶中;

0.01 M EDTA 标准溶液。

10.2 分析步骤

从 6.2a) 或 b) 制取的溶液中, 吸取 50 mL 移置于 300 mL 烧杯中, 加 3 mL 三乙醇胺 (1+1), 用水稀释至约 150 mL, 滴加氢氧化胺 (1+1) 调节溶液 pH 值约为 10, 再加 10 mL pH 值为 10 的氢氧化胺—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 0.01 M EDTA 标准溶液滴定至试液由紫红色变为蓝绿色。

氧化镁的百分含量 (X_7) 按式 (12) 计算:

$$X_7 = \frac{T_{\text{MgO}}(V_7 - V_6) \times 5}{m_{12} \times 1000} \times 100 \quad (12)$$

式中: T_{MgO} ——EDTA 标准溶液对氧化镁的滴定度, mg/mL;

V_7 ——滴定钙、镁含量时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_6 ——滴定氧化钙时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

m_{12} ——试样质量, g。

11 火焰光度法测定氧化钾和氧化钠

11.1 试剂

氢氟酸;

硫酸: 1+1;

盐酸: 1+11;

氧化钾标准溶液: 准确称取预先在 130℃~150℃烘干 2 h 的氯化钾 1.5830 g 于烧杯中, 加水溶解, 移入 1 L 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含 1 mg 氧化钾;

氧化钠标准溶液: 准确称取预先在 130℃~150℃烘干 2 h 的氯化钠 1.8859 g 于烧杯中, 加水溶解, 移入 1 L 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含 1 mg 氧化钠;

氧化钾、氧化钠混合标准系列的配制: 从滴定管向 10 个 1 L 容量瓶依次加入 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL, 6.00 mL, 7.00 mL, 8.00 mL, 9.00 mL, 10.00 mL 氧化钾标准溶液, 从另一滴定管向上述容量瓶中依次加入同样数量的氧化钠标准溶液。各加 100 mL 盐酸 (1+11), 用水稀释至标线, 摇匀。贮存于塑料瓶中。此系列含氧化钾和氧化钠均为 1 μg/mL~10 μg/mL。

注: 上述混合标准系列中, 氧化钾、氧化钠的浓度比为 1:1, 在实际工作中, 应注意使其尽可能接近试样溶液中氧化钾、氧化钠的浓度比。

11.2 仪器

火焰光度计。

11.3 分析步骤

依样品中氧化钾和氧化钠的含量准确称取试样 0.1 g~0.5 g (通常含量大于 0.5% 者称取 0.1 g~0.2 g, 小于 0.5% 者称取 0.2 g~0.5 g) 于铂皿中, 用少量水润湿, 加 10~15 滴硫酸 (1+1) 和 10 mL 氢氟酸, 置于低温电炉上蒸发至冒三氧化硫白烟, 放冷后, 加 3 mL~5 mL 氢氟酸, 继续蒸发至三氧化硫白烟冒尽。取下放冷, 加 25 mL 盐酸 (1+1), 加热溶解, 放冷, 移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

将火焰光度计按仪器使用规程调整到工作状态, 按如下操作, 分别使用钾滤光片 (波长 767 nm) 测定氧化钾, 钠滤光片 (波长 589 nm) 测定氧化钠。

喷雾试样溶液, 读取检流计读数 (D_1)。

从氧化钾、氧化钠混合标准系列中, 选取比试样溶液浓度略小的标准溶液进行喷雾, 读取检流计读数 (D_2)。再选取比试样溶液浓度略大的标准溶液进行喷雾, 读取检流计读数 (D_3)。

氧化钾和氧化钠的百分含量 (X_K 或 X_{Na}) 按式 (13) 计算:

$$X_K \text{ 或 } X_{Na} = \frac{\left[C_1 + (C_2 - C_1) \frac{D_1 - D_2}{D_3 - D_2} \right] \times 250 \times 10^{-6}}{m_{13}} \times 100 \quad (13)$$

式中: C_1 ——比试样溶液浓度略小的标准溶液浓度, $\mu\text{g/mL}$;

C_2 ——比试样溶液浓度略大的标准溶液浓度, $\mu\text{g/mL}$;

m_{13} ——试样质量, g。

12 原子吸收分光光度法测定三氧化二铁、氧化钙、氧化镁、氧化钾和氧化钠

12.1 试剂

去离子水: 电阻率大于 $1.0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, 本方法中均使用去离子水;

氢氟酸;

过氯酸;

盐酸: 1+1;

氯化锶溶液 (50 mgSr/mL): 称取 152 g 优级纯六水氯化锶 ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于水, 移入 1 L 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。贮存于塑料瓶中备用。

三氧化二铁标准溶液: 准确称取 1.000 g 预先经 400°C 灼烧 0.5 h 的三氧化二铁于烧杯中, 加 20 mL 盐酸 (1+1) 加热溶解, 冷却后移入 1L 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含 1 mg 三氧化二铁;

氧化钙标准溶液: 见 6.1;

氧化镁标准溶液: 将金属镁先放在稀盐酸中洗涤除去表面的氧化层, 然后用水, 最后用乙醇 (或乙醚) 洗净, 擦干。准确称取此处理过的金属镁 0.6032 g 于 300 mL 烧杯中, 加 10 mL 盐酸 (1+1) 溶解, 移入 1 L 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含 1 mg 氧化镁。

氧化钾标准溶液: 见 11.1;

氧化钠标准溶液: 见 11.1;

混合标准溶液: 移取上述 5 种标准溶液各 100 mL 于 1 L 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含三氧化二铁、氧化钙、氧化镁、氧化钾和氧化钠各 0.1 mg;

混合标准系列的配制：从滴定管向 11 只 1 L 容量瓶依次加入 5.00 mL, 10.00 mL, 20.00 mL, 30.00 mL, 40.00 mL, 50.00 mL, 60.00 mL, 70.00 mL, 80.00 mL, 90.00 mL, 100.00 mL 混合标准溶液。各加 100 mL 氯化锶溶液和 4 mL 盐酸 (1+1), 用水稀释至标线, 摇匀。分别贮存于容积为 1 L 的塑料瓶中, 用小塑料瓶分出部分溶液使用。此混合标准系列含各元素氧化物 $0.5 \mu\text{g/mL} \sim 10 \mu\text{g/mL}$ 。

12.2 仪器

原子吸收分光光度计。

12.3 分析步骤

称取试样的数量通常可按试样中氧化铝的含量来决定, 一般含氧化铝 1% 以上者称取 0.1 g~0.2 g; 含 1% 以下者称取 0.2 g~0.5 g。称取试样于铂皿中, 用少量水润湿, 加 1 mL 高氯酸和 10 mL 氢氟酸, 置低温电炉上蒸发至冒高氯酸白烟, 取下放冷。加 3 mL~5 mL 氢氟酸, 继续蒸发至高氯酸白烟冒尽, 取下放冷。加 4 mL 盐酸 (1+1) 和约 20 mL 水, 加热溶解, 放冷。移入 100 mL 容量瓶中, 加 10 mL 氯化锶溶液, 用水稀释至标线, 摇匀。

将原子吸收分光光度计按所用仪器的使用规程调整到工作状态。使用各元素的空心阴极灯, 以空气—乙炔火焰, 用表 1 中所列波长:

表 1 各元素测定波长

元素	Fe	Ca	Mg	K	Na
测定波长, A	2483	4227	2852	7665	5890

选择适当的仪器参数 (狭缝宽度、灯电流、燃烧器高度、火焰状态、放大增益、对数转换、曲线校直、标尺扩展等), 按如下操作分别测定三氧化二铁、氧化钙、氧化镁、氧化钾和氧化钠。

喷雾试样溶液, 读取吸光度 (D_4);

从混合标准系列中, 选取比试样溶液浓度略小的标准溶液进行喷雾, 读取吸光度 (D_5)。再选取比试样溶液浓度略大的标准溶液进行喷雾, 读取吸光度 (D_6)。

三氧化二铁、氧化钙、氧化镁、氧化钾和氧化钠的百分含量 (X_{10}) 按式 (14) 计算:

$$X_{10} = \frac{\left[C_3 + (C_4 - C_3) \frac{D_4 - D_5}{D_6 - D_5} \right] \times V_8 \times 10^{-6}}{m_{14}} \times 100 \quad (14)$$

式中: C_3 ——比试样溶液浓度略小的标准溶液浓度, $\mu\text{g/mL}$;

C_4 ——比试样溶液浓度略大的标准溶液浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V_8 ——试样溶液的体积, mL;

m_{14} ——试样质量, g。

附录 A (标准的附录)

氟硅酸钾容量法和挥发法测定二氧化硅

在日常分析工作中, 可选用挥发法或容量法测定试样中的二氧化硅。

A1 氟硅酸钾容量法

A1.1 试剂

氢氧化钾;

硝酸;

盐酸: 1+1;

氯化钾;

5%氯化钾水溶液;

5%氯化钾—乙醇溶液: 称取 5 g 氯化钾溶于 50 mL 水中, 加 50 mL 95%乙醇, 摇匀;

15%氟化钾溶液: 称取 15 g 氟化钾 ($KF \cdot 2H_2O$) 于塑料烧杯中, 加 80 mL 水及 20 mL 硝酸使其溶解, 加氯化钾至饱和。放置过夜, 过滤到塑料瓶中;

1%酚酞指示剂乙醇溶液;

0.15 mol/L 氢氧化钠标准溶液: 称取 30 g 氢氧化钠, 溶于 5 L 经煮沸过的冷水中, 贮存于装有钠石灰干燥管的塑料桶中, 充分摇匀。

氢氧化钠溶液的标定: 精确称取约 0.7 g 苯二甲酸氢钾于 300 mL 烧杯中, 加入约 150 mL 经煮沸, 冷却, 中和过的水, 搅拌使其溶解。加 15 滴酚酞指示剂, 用氢氧化钠标准溶液滴定至微红色。

氢氧化钠标准溶液对二氧化硅的滴定度按式 (A1) 计算:

$$T_{SiO_2} = \frac{m_{15} \times 0.01502 \times 1000}{V_9 \times 0.2042} \quad \text{..... (A1)}$$

式中: T_{SiO_2} ——氢氧化钠标准溶液对二氧化硅的滴定度, mg/mL;

m_{15} ——称取苯二甲酸氢钾的质量, g;

V_9 ——滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

0.01502——二氧化硅的毫克当量;

0.2042——苯二甲酸氢钾的毫克当量。

A1.2 分析步骤

称取约 0.08 g 试样于镍坩埚中, 加 2 g 左右氢氧化钾, 置低温电炉上熔融, 经常摇动坩埚, 在 600℃~650℃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, 再用少量盐酸 (1+1) 及水洗净坩埚, 控制体积在 60 mL 左右。冷却至室温, 在搅拌下加入固体氯化钾至过饱和 (过饱和量控制在 0.5 g~1.0 g), 加 10 mL 15%氟化钾, 用塑料棒搅拌, 放置 7 min。用塑料漏斗或涂蜡的玻璃漏斗及快速定性滤纸过滤, 用 5%氯化钾水溶液洗涤塑料杯 2~3 次, 再洗涤滤纸一次。将滤纸及沉淀放回到原塑料杯中, 沿杯壁加入 10 mL 5%氯化钾—乙醇溶液及 1 mL 酚酞指示剂。用 0.15 mol/L 氢氧化钠标准溶液中和未洗净的残余酸, 仔细搅拌滤纸, 并擦洗杯壁, 直至试液呈微红色不消失。加入 200 mL~250 mL 中和过的沸水, 立即以 0.15 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至微红色。

二氧化硅百分含量 (X_{11}) 按式 (A2) 计算:

$$X_{11} = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times V_9}{m_{16} \times 1000} \times 100 \quad \text{..... (A2)}$$

式中: V_9 ——滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

m_{16} ——试样质量, g;

T_{SiO_2} ——氢氧化钠标准溶液对二氧化硅的滴定度, mg/mL。

注: 本法可用于含二氧化硅 95% 以下硅砂试样的日常分析。

A2 挥散法

A2.1 试剂

硫酸: 1+1;

氢氟酸。

A2.2 分析步骤

将测定烧失量后的试样加数滴水润湿, 加 10 滴硫酸 (1+1), 10 mL 氢氟酸, 于低温电炉上蒸发至近干。取下坩埚, 冷却后用水冲洗坩埚内壁, 加 3 mL~5 mL 氢氟酸, 再蒸发至干, 逐渐升高温度除尽三氧化硫。冷却后用干净的湿滤纸擦净坩埚外壁。置高温炉内, 于 1000~1050℃ 灼烧 15 min, 在干燥器中冷却至室温, 称量。反复灼烧, 直至恒量。

二氧化硅百分含量 (X_{12}) 按式 (A3) 计算:

$$X_{12} = \frac{m_{17} - m_{18}}{m_1} \times 100 \quad \text{..... (A3)}$$

式中: m_{17} ——测定烧失量后试样与坩埚的质量, g;

m_{18} ——氢氟酸处理后试样与坩埚的质量, g;

m_1 ——试样质量, g。

注: (1) 本法适用于砂岩、硅石等含二氧化硅高的试样。

(2) 灼烧应在高温电炉中进行, 应严格控制灼烧温度。

附 录 B
(标准的附录)

811—砂岩、812—硅砂分析结果的允许误差范围

本方法所列允许误差,均为绝对误差。

在同一试验室内,采用本方法分析同一试样时,每一项目须独立地进行两次测定,取其平均值作为报告值。如两次分析结果超出室内允许误差范围,则应进行第三次测定,所得分析结果与前两次或任何一次分析结果之差符合室内允许误差规定时,则取其平均值作为报告值。否则,应查找原因,重新按上述规定进行分析。

两个试验室,采用本方法对同一试样各自进行分析时,每一项目分析结果平均值之差应符合室间允许误差的规定。如有争议,应商定另一单位按本标准进行仲裁分析。以仲裁单位报出的结果为准,与原分析结果比较,若两个测定结果之差值符合室间允许误差的规定,则认为原分析结果无误,若超差则认为不准确。

分析结果的允许误差范围如表 B1:

表 B1

测定项目		室内允许误差, %	室间允许误差, %
烧失量		0.06	0.06
SiO ₂	盐酸一次脱水重量法	0.20	0.25
	凝聚重量法	0.20	0.25
Fe ₂ O ₃		0.01	0.02
TiO ₂		0.01	0.01
Al ₂ O ₃		≤2% 0.06	≤2% 0.08
		> 2% 0.10	> 2% 0.12
CaO		0.04	0.05
MgO		0.04	0.05
K ₂ O		< 0.5% 0.03	< 0.5% 0.05
		0.5%~1% 0.05	0.5%~1% 0.10
		> 1% 0.10	> 1% 0.15
Na ₂ O		< 0.5% 0.03	< 0.5% 0.05
		0.5%~1% 0.05	0.5%~1% 0.10
		> 1% 0.10	> 1% 0.15

注: 建材地质部门, 允许差可参照国家有关规定。

附 录 C
(标准的附录)

811—砂岩、812—硅砂的分析结果

在起草和验证本标准所列的分析方法时, 根据我国硅质玻璃原料的使用情况, 秦皇岛玻璃研究设计院制备了两个标准砂样: 811—砂岩、812—硅砂。标准砂的分析结果列表 C1:

表 C1

测定项目		811—砂岩		812—硅砂	
		平均值, %	标准偏差	平均值, %	标准偏差
烧失量		0.18	0.031	0.47	0.050
SiO ₂	盐酸一次脱水重量法	98.22	0.052	89.87	0.094
	凝聚重量法	98.24	0.054	89.88	0.052
Fe ₂ O ₃		0.15	0.008	0.31	0.011
TiO ₂		0.04	0.005	0.06	0.005
Al ₂ O ₃		0.94	0.024	5.36	0.045
CaO		0.13	0.028	0.31	0.017
MgO		0.05	0.017	0.09	0.012
K ₂ O		0.28	0.018	2.46	0.066
Na ₂ O		0.03	0.015	1.04	0.055

中 华 人 民 共 和 国
建 材 行 业 标 准
硅质玻璃原料化学分析方法
Methods for chemical analysis of
class making sands
JC/T 753-2001

*

国家建筑材料工业局标准化研究所出版发行
地址：北京朝阳区管庄
邮政编码：100024
传真电话：(010) 65755125
机械科学研究院标准出版中心印刷
版权专用 不得翻印

*

开本 880 × 1230 1/16 印张 1 字数 32,000
2001 年 12 月第一版 2001 年 12 月第一次印刷
印数 1—200 定价 10.00 元

*

编号 1190