

中华人民共和国国家标准

GB/T 1549-1994

钠钙硅铝硼玻璃化学分析方法

1995—08—01 实施

国家技术监督局

发布

项 次

项 次.....	2
1 主题内容与适用范围	3
2 引用标准	4
3 一般规定	5
4. 试样制备	6
5. 分析方法	7
5.1 二氧化硅的测定.....	7
5.2 三氧化二硼的测定.....	10
5.3 总铁的测定	12
5.4 二氧化钛的测定.....	14
5.5 三氧化二铝的测定.....	15
5.6 氧化钙的测定	19
5.7 氧化镁的测定	19
5.8 氧化钠和氧化钾的测定	20
5.9 氧化亚铁的测定.....	24
5.10 氟的测定	25
5.11 总砷的测定	28
6 误差分析	32

1 主题内容与适用范围

本标准规定了钠钙硅铝硼玻璃的化学分析方法。

本标准适用于钠钙硅铝硼玻璃如中碱玻璃、无碱玻璃及类似组成玻璃的化学分析。

2 引用标准

GB 1347 钠钙硅玻璃化学分析方法

3 一般规定

3.1 对同一测定对象，有些规定了不同的测定方法，可根据实际情况任选一种。有争议时，以Ⅰ法为仲裁法。

3.2 化学分析用的天平应准确至 0.0001g；天平与砝码应定期进行检定。“恒重”系指连续两次称重之差不大于 0.0002g。

3.3 分析用的滴定管、容量瓶、移液管应进行校正；所用仪器、设备应定期检定。

3.4 分析试样应于 105~110℃烘箱中烘干不少于 1h，在干燥器中冷却至室温后称量。

3.5 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；用于标定的试剂除另有说明外，应为基准试剂。标准溶液应定期标定。在进行分析时应作空白试验。

4. 试样制备

试样经清洗、烘干、砸碎、缩分、研磨至通过 $80\mu\text{m}$ 孔径筛，贮于称量瓶中备用。制备过程应避免引入杂质。

5. 分析方法

5.1 二氧化硅的测定

5.1.1 重量法—分不光度法(Ⅰ法)

5.1.1.1 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。用硅钼蓝分光光度法测定滤液中残余的二氧化硅量。两者相加得二氧化硅的含量。

5.1.1.2 试剂与仪器

- a. 无水碳酸钠：固体；
- b. 氢氟酸：40%；
- c. 乙醇：95%；
- d. 盐酸：密度 1.19g/ml；
- e. 盐酸 1+1；
- f. 盐酸 5+95；
- g. 盐酸： $c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$ ；
- h. 硫酸 1+4；
- i. 氢氧化钠溶液：100g/L，贮于塑料瓶中；
- j. 氟化钾溶液：20g/L，贮于塑料瓶中；
- k. 硼酸溶液：20g/L；
- l. 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Ml7024.4H}_2\text{O}]$ 溶液：80g/L,过滤后贮于塑料瓶中；
- m. 抗坏血酸溶液：20g/L，用时现配；
- n. 二氧化硅标准溶液：称取 $0.10000\pm0.0001\text{g}$ 预先经 1000°C 灼烧 1h 的高纯石英 (99.99%) 于铂坩中，加入 1.5g 无水碳酸钠混匀，再加入 0.5g 无水碳酸钠铺在表面，盖上坩坩盖，先低温加热，逐渐升高温度至 1000°C ，得到透明熔体，继续熔融 3~5min, 冷却。用热水浸取熔块于 300ml 塑料杯中，加入 150ml 沸水，搅拌使其溶解(此时溶液应澄清)，冷却。移入 1L 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀后立刻转移到塑料瓶中贮存。此溶液 0.1mg/ml ；
- o. 对硝基酚指示剂：5g/l 乙醇溶液；

p. 分光光度计。

5.1.1.3 二氧化碳工作曲线的绘制

于一组 100ml 容量瓶中，加入 5ml 盐酸(5.1.1.2g)和 20ml 水，摇匀，分别加入 0.00,1.00,2.00,3.00,4.00,05.00,6.00,7.00,8.00ml 二氧化硅标准溶液，加入 8ml 乙醇、4ml 钼酸铵溶液，摇匀，于 20~30℃放置 15min。加入 15ml 盐酸(5.1.1.2e)，用水稀释至 90ml 左右，加入 5ml 抗坏血酸溶液，用水稀释至标线，摇匀。1h 后，于分光光度计上，用 5mm 比色皿，以试剂空白作参比，在波长 700nm 处测定标准比色溶液的吸光度，按测得的吸光度与标准比色溶液浓度的关系绘制工作曲线。

5.1.1.4 分析步骤

称取约 0.5 克试样，精确至 0.0001g，置于铂坩埚中。加入 1.5g 无水碳酸钠，与试样混匀，再加入 0.5g 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 1000℃，熔融到透明状态，继续熔融 15min 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 10ml 盐酸(5.1.1.2e)溶解熔块，用少量盐酸(5.1.1.2e)及热水洗净坩埚，并入蒸发皿内，将皿置于沸水浴上蒸发至无盐酸味，取下，冷却。加入 5ml 盐酸(5.1.1.2d)，放置约 5min，加入 50ml 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 250ml 容量瓶中，以热盐酸(5.1.1.2f)洗涤皿壁及沉淀 8~10 次，热水洗~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 1100℃灼烧 1h，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 5~7ml 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 1100℃灼烧 15min，在干燥器中冷却至室温，称量。反复灼烧，直至恒重。将上述滤液用水稀释至标线，摇匀。取 25.00ml 于 100ml 塑料杯中，加入 5ml 氟化钾溶液，摇匀。放置 10min 后，加入 5ml 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 5ml 盐酸(5.1.1.2g)，转入 100ml 容量瓶中，加入 8ml 乙醇……以下按第 5.1.1.3 条步骤进行。从工作曲线上查得试样比色溶液中二氧化硅的浓度。

二氧化硅的百分含量(X1)按式(1)计算：

$$X_1 = \left(\frac{m_1 - m_2}{m} \times \frac{V}{v} \times c \times 10 \right) \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

$$m \times 1000$$

式中： m_1 —灼烧后未经氢氟酸处理的沉淀及坩埚质量，g；

m_2 —经氢氟酸处理灼烧后的残渣及坩埚质量，g；

v —试料比色溶液的体积，ml

c —工作曲线上查得试料比色溶液中二氧化硅的浓度，mg/ml；

m —试料的质量，g。

所得结果应表示至二位小数为数。

5.1.2 氟硅酸钾容量法(Ⅱ法)

5.1.2.1 方法提要试料经碱熔融，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，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定，求得二氧化硅的含量。

5.1.2.2 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：59%；

e. 硝酸：密度 1.42g/ml；

f. 硝酸：1+1；

g. 氯化钾溶液：50g/l；

h. 氯化钾乙醇溶液：15g 氯化钾溶于 500ml 水中，加入 500ml 乙醇，摇匀；

i. 氟化钾溶液：15g 氟化钾置于塑料杯中，加入 80ml 水和 20ml 硝酸(5.1.2.2e)wgkq 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： $c(\text{NaOH})=0.15\text{mol/L}$ 。

30g 氢氧化钠置于 500ml 塑料杯中，加入 200~300ml 水溶解，移入 5L 广口瓶中，用水稀释至约 5L，摇匀。加入 2.5~3g 氯化钡，摇匀。放置数小时后再加入 2~3g 硫酸钠，摇匀。瓶盖装上钠石灰管。静置过夜，待标定；氢氧化钠标准滴定溶液的标定：

称取约 0.7g 邻苯二甲酸氢钾，精确至 0.0001g，置于 300ml 烧杯中，加入 150ml 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，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色。

氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度 $c(\text{mol/L})$ 按式(2)计算：

$$C = \frac{m}{v \times 0.2042} \quad (2)$$

式中：m—邻苯二甲酸氢钾的质量，g；

v—消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，ml；

0.2042—与 1.00ml 氢氧化钠标准滴定溶液 [c(NaOH)=1.000mol/L] 相当的，以克表示的邻苯二甲酸氢钾的质量。

k—酚酞指示剂：10g/L 乙醇溶液(中和至微红色)。

5.1.2.3 分析步骤

称取约 0.1g 试样，精确至 0.0001g，置于镍坩埚中。加入 2 克左右氢氧化钾，盖上坩埚盖并留缝隙，置低温电炉上熔融，摇动坩埚，继续升高温度熔融 15min，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 300ml 塑料杯中，盖上表面皿，一次加入 15ml 硝酸(5.1.2.2e)，再用少量硝酸(5.1.2.2f)和水洗净坩埚，控制溶液体积在 60ml 左右，冷却至室温(最好冷至 15~25℃)。在搅拌下加入氯化钾(5.1.2.2b)至过饱和，加入 10ml 氟化钾溶液，用塑料棒搅拌，约 7~10min。用塑料(或涂蜡的玻璃)漏斗以快速定性滤纸，用氯化钾溶液(5.1.2.2g)洗涤塑料杯 2~3 次，再洗涤滤纸 2 次。将滤纸和沉淀置于原塑料杯中，加入 10ml 氯化钾乙醇溶液(5.1.2.2h)及 1ml 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 250ml 中和过的沸水，立即以氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色。

二氧化硅的百分含量(X1)按式(3)计算：

$$X1 = \frac{v \times c \times 0.01502 \times 100}{M} = \frac{v \times c \times 1.502}{m} \quad (3)$$

式中：v—消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，ml；

c—氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

m—试料的质量，g；

0.01502—与 1.00mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [c(NaOH)=1.000mol/L] 相当的，以克表示的二氧化硅的质量。所得结果应表示至二位小数。

5.2 三氧化二硼的测定

5.2.1 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。

5.2.2 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： $c(\text{NaOH})=0.15\text{mol/L}$ ，采用 5.1.2.2j；
- f. 甲基红指示剂：采用 5.1.2.2k。

5.2.3 分析步骤

称取约 0.5g 试样，精确至 0.0001g，置于镍坩埚中。加入氢氧化钠 3~4g，盖上坩埚盖，置电炉上加热，待熔化后，摇动坩埚，再熔融约 20min，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 250mL 烧杯中，滴加盐酸中和，加入 1~2 滴甲基红指示剂，继续滴加盐酸至溶液呈红色。再过量 1~2 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 10min。趁热用快速定性滤纸过滤，用热水洗涤烧杯及沉淀 9~10 次，将滤液及洗液承接于 250mL 烧杯中。

滴加盐酸使滤液刚呈红色，置电炉上煮沸，浓缩至体积约 100mL，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 1g 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 1g 甘露醇，若红色消失，继续用氢氧化钠标准滴定溶液滴定，如此反复，直至加入甘露醇后试液红色不消失为终点。三氧化二硼的百分含量(X2)按式(4)计算：

$$X_2 = \frac{v \times c \times 0.03481 \times 100}{m} = \frac{v \times c \times 3.481}{m} \quad (4)$$

式中： v —消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，ml；

c —氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

m —试料的质量，g；

0.03481—与 1.00mL 氢氧化钠标准滴定溶液 $[c(\text{NaOH})=1.000\text{mol/L}]$ 相当的，以克表示的三氧化二硼的质量。

所得结果应表示至二位小数。

5.3 总铁的测定

5.3.1 化学还原分光光度法(I)

5.3.1.1 方法提要

试料经太硫酸和氢氟酸溶解后，调节溶液 PH 值，用盐酸羟胺将铁(III)还原为铁(II)，。邻菲口罗啉显色分光光度法测定总铁含量。

5.3.1.2 试剂与仪器

- a. 氢氟酸：40%；
- b. 硫酸：1+1；
- c. 盐酸：1+1；
- d. 氨水：1+1；
- e. 酒石酸溶液：100g/L；
- f. 盐酸羟胺溶液：100g/L，贮于棕色瓶中，避光保存；
- g. 邻菲口罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液：1g/L，贮于棕色瓶中，避光保存；
- h. 三氧化二铁标准溶液：称取 $0.1000 \pm 0.0001\text{g}$ 预先经 400°C 灼烧半小时的三氧化二铁于烧杯中，加入 20mL 盐酸，加热溶解，冷却。移入 1L 容量瓶中，用水稀释至杯线，摇匀。此溶液 0.1mg/mL ；
- i. 三氧化二铁稀标准溶液：取 50.00mL 三氧化二铁标准溶液，于 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液 0.05mg/mL ；
- j. 对硝基酚指示剂：采用 5.1.1.2o；
- k. 分光光度计。

5.3.1.3 三氧化二铁工作曲线的绘制于一组 100mL 容量瓶中，加入 50mL 水，分别加入 0.00,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00mL 三氧化二铁稀标准溶液，加入 5mL 酒石酸溶液和 1~2 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 PH 值近似为 5。加入 2mL 盐酸羟胺溶液、100mL 邻菲口罗啉溶液，用水稀释至标线。摇匀。放置 20min 后，于分光光度计上，用 10mm 比色皿，以试剂空白作参比，在波长 510nm 处测定标准比色溶液的吸光度。按测得的吸光度与标准比色溶液浓度的关系绘制工作曲线。

5.3.1.4 分析步骤

称取约 0.5g 试样，精确至 0.0001g，置于铂皿中。用少量水润湿，加入 1~2mL 硫酸和 10mL 氢氟酸，置电炉上低温至残渣完全溶解，冷却后，移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此为试液(A)。供测定三氧化二铁、二氧化钛、三氧化二铝、氧化钙和氧化镁之用。取试液(A)25.00mL，于已加入约 30mL 水的 100mL 容量瓶中，加入 5mL 酒石酸溶液……下以按 5.3.1.3 条步骤进行。从工作曲线上查得试料比色溶液中三氧化二铁的浓度。

总铁(以三氧化二铁表示)的查分含量(X3)按式(5)计算：

$$X3 = \frac{v \times c \times 10 \times 100}{m \times 1000} = \frac{v \times c}{m} \quad (5)$$

式中：v — 试料比色溶液的体积，mL；

c — 工作曲线上查得试料比色溶液中三氧化二铁的浓度，mg/mL；

m — 试料的质量，g；

所得结果应表示至二位小数。

5.3.2 光化学还原分光光度法(Ⅱ法)

5.3.2.1 方法提要

试料经硫酸和氢氟酸溶解后，加入缓冲溶液和邻菲口罗啉显色剂，置光化学测铁反应箱内还原显色，分光光度法测定总铁含量。

5.3.2.2 试剂与仪器

- a. 氢氟酸：40%；
- b. 硫酸 1+1；
- c. 盐酸：1+1；
- d. 柠檬酸三钠溶液：100g/L；
- e. 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：270g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于 500mL 水中，加冰乙酸 60mL，用水稀释至 1L，摇匀，此溶液 PH 值 $\approx$ 5；
- f. 邻菲口罗啉溶液：采用 5.3.1.2g；
- g. 三氧化二铁标准溶液：采用 5.3.1.2h；
- h. 三氧化二铁稀标准溶液：采用 5.3.1.2i；
- i. 光化学测铁反应箱：电压 220V，光源 250W 特制钨灯；
- j. 分光光度计。

5.3.2.3 三氧化二铁工作曲线的绘制

于一组 100mL 容量瓶中，加入约 50mL 水，分别加入 0.00, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00mL 三氧化二铁稀标准溶液，加入 5mL 柠檬酸三钠溶液和 5mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液。此时溶液 $\text{PH} \approx 5$ 。加入 10mL 邻菲口罗啉溶液，用水稀释至标线，摇匀。置光化学测铁反应箱中照光 20~25min，取出冷却至室温。于分光光度计上，用 10mm 比色皿，以试剂空白作参比，在波长 510nm 处测定标准比色溶液的消光度。按测得的吸光度与标准经色溶液浓度的关系绘制工作曲线。

5.3.2.4 分析步骤

称取约 0.5g 试样，精确至 0.0001g，置于铂皿中……以下按 5.3.1.1.4 条步骤进行。此为试液(A)。供测定三氧化二铁、二氧化钛、三氧化二铝、氧化钙和氧化镁之用。称试液(A) 25.00mL，于已加入约 30mL 水的容量瓶中，加入 5mL 柠檬酸三钠溶液……以下按 5.3.2.3 条步骤进行。从工作曲线上查得试料比色溶液中三氧化二铁的浓度。总铁(以三氧化二铁表示)的百分含量(X3)按 5.3.1.4 条公式计算。

5.4 二氧化钛的测定

5.4.1 方法提要

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

5.4.2 试剂与仪器

- a. 硫酸：1+1；
- c. 抗坏血酸溶液：10g/L；
- d. 二安替比林甲烷溶液：3g 二安替比林甲烷溶于 100mL $c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$ 盐酸中，过滤后使用；
- e. 二氧化钛标准溶液：称取 $0.1000 \pm 0.0001\text{g}$ 预先经 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ 灼烧 1h 的二氧化钛，置于铂坩埚中，加入约 3g 焦硫酸钾，先在低温电炉上熔化，再移至喷灯上熔融至透明状态，冷却。用 20mL 热硫酸浸取熔块于预先盛有 80mL 硫酸的烧杯中，加热溶解，冷却。移入 1L 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液 0.1mg/mL ；
- f. 二氧化钛稀标准溶液：取 50.00mL 二氧化钛标准溶液于 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液 0.05mg/mL ；
- g. 分光光度计。

5.4.3 二氧化钛工作曲线的绘制

于一组 100mL 容量瓶中，分别加入 0.00,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00mL 二氧化钛稀标准溶液，加入 10mL 盐酸，10mL 抗坏血酸溶液、20mL 二安替比林甲烷溶液，用水稀释到标线，摇匀。放置 40min 后，于分光光度计上，用 10mm 比色皿，以试剂空白作参比。在波长 420nm 处测定标准比色溶液的吸光度，按测得的吸光度与标准比色溶液浓度的关系绘制工作曲线。

5.4.4 分析步骤

取试液(A)25.00mL 于 100mL 容量瓶中，加入 10mL 盐酸……以下按 5.4.3 条步骤进行。从工作曲线上查得试料比色溶液中二氧化钛的浓度。

二氧化钛的碳分含量(X4)按式(6)计算：

$$X_4 = \frac{v \times c \times 10 \times 100}{m \times 1000} = \frac{v \times c}{m} \quad (6)$$

式中：v—试料比色溶液的体积，mL；

c—标准曲线上查得试料比色溶液中二氧化钛的浓度，mg/mL；

m—试料的质量 g。

5.5 三氧化二铝的测定

5.5.1 方法提要

在微酸性溶液中，铝、铁和钛与过量乙二胺四乙酸二钠(EDTA)经加热定量生成稳定的配合物，然后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、钛含量，差减后得三氧化二铝含量。

5.5.1.2 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：200g/L；
- e. 胺水-氯化铵缓冲溶液：337.5g 氯化铵溶于水中，加 2850mL 氨水(比重 0.90)，用水稀释至 5L，摇匀。此溶液 PH≈10；
- f. 氧化锌基准溶液：称取经 500~600℃灼烧半小时的氧化 1.0000±0.0001g，置于 250mL 烧杯中，加约 100mL 水，加热，滴加盐酸使其溶解，冷却。移入 1L 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液 1mg/mL；

f. EDTA 标准滴定溶液： $c(\text{EDTA})=0.015\text{mol/L}$ ，56g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)置于烧杯中，加水加热溶解，冷却。移入 10L 广口瓶中，用水稀释至 10L，摇匀。待标定；EDTA 标准滴定溶液的标定：取 25.00mL 氧化锌基准溶液于 250mL 烧杯中，加约 100mL 水、10mL 氨水-氯化铵缓冲溶液，加入适量的铬黑 T 指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变成纯蓝色为终点；EDTA 标准滴定溶液的实际浓度 $c(\text{mol/L})$ 按式(7)计算：

$$c = \frac{m}{v \times 0.08138} \quad (7)$$

式中： m —所取氧化锌基准溶液中氧化锌的质量，g；

v —标定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，mL；

0.08138—与 1.00mL EDTA 标准滴定溶液 [$c(\text{EDTA})=1.000\text{mol/L}$] 相当的，以克表示的氧化锌的质量。

h. 乙酸锌标准滴定溶液： $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=0.015\text{mol/L}$ 。33g 乙酸锌

$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ，溶于水中，加入 20mL 乙酸(36%)或 7mL 冰乙酸，移入 10L 广口瓶中，用水稀释至 10L，摇匀；乙酸锌标准滴定溶液与 EDTA 标准滴定溶液体积比的测定：了 10.00mL EDTA 标准滴定溶液于 250mL 烧杯中，加约 100mL 水、5~7mL 六次甲基四胺溶液和 2 滴二甲酚橙指示剂，用乙酸锌标准滴定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按式(8)计算：

$$K = \frac{10}{v} \quad (8)$$

式中： K —每毫升乙酸锌标准滴定溶液相当于 EDTA 标准滴定溶液的体积，mL；

v —滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积，mL。

i. 铬黑 T 指示剂：0.1g 铬黑 T 与 10g 氯化钾在玛瑙研钵中磨混匀，装入磨口瓶于干燥器内贮存；

j. 二甲酚橙指示剂：5g/L。贮于棕色滴瓶中。

5.5.3.1 分析步骤

取试液(A)25.00mL 于 250mL 烧杯中，加入 EDTA 标准滴定溶液 20.00mL[1]，加约 100mL 水，加热至 60℃以上，取下，用氨水和硫酸调节溶液 PH 值 3.5~4.0，然后，加热至微沸，保持 2~3min，取醋酸锌标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变成稳定的玫瑰红色为

终点。

注：1)中碱玻璃只加入 14.00mL。

三氧化二铝的百分含量(X5)按式(9)计算：

$$X5 = \frac{(v - v_1K) \times c \times 0.05098 \times 10 \times 100}{m} - X3 \times 0.6384 - X4 \times 0.6380 \cdots \cdots (9)$$

式中：v—滴定前加入过量 EDTA 标准滴定溶液的体积，mL；

v₁—滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液的体积，mL；

c—EDTA 标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

K—每毫升乙酸锌标准滴定溶液相当于 EDTA 标准滴定溶液的体积，mL；

m—试料的质量，g；

X₃—三氧化二铁的百分含量；

X₄—二氧化钛的百分含量；

0.684—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；

0.05098—与 1.00mLEDTA 标准滴定溶液 [c(EDTA)=1.000MOL/L] 相当的，以克表示的三氧化二铝的质量。

所得结果应表示至二位小数。

5.5.2 硫酸铜反滴定法(Ⅱ法)

5.5.2.1 方法提要

在微酸性溶液中，铝、铁和钛与过量 EDTA 经加热定量生成稳定的配合物，然后以 PAN 为指示剂，用硫酸铜标准滴定溶液回滴过量的 EDTA。得铝、铁、钛含量，差减后得三氧化二铝含量。

5.5.2.2 试剂

a. 氨水：1+1；

b. 硫酸：1+1；

c. 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：280g(或无水乙酸钠 82g)溶于水，加冰乙酸 220mL，用水稀释至 1L，摇匀。此溶液 PH≈4.2；

d. EDTA 标准滴定溶液：c(EDTA)=0.015mol/L,采用 4.5.1.2g；

e. 硫酸铜标准滴定溶液：c(CUSO₄)=0.015mol/L,38g 硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)溶于水，

加 8mL 硫酸，转入 10L 下口瓶中，用水稀释至 10L，摇匀；硫酸铜标准滴定溶液与 EDTA 标准滴定溶液本积比的测定：取 10mL EDTA 标准滴定溶液于 250mL 烧杯中，加约 150mL 水、15mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液，煮沸。用少量水冲洗杯壁，使溶液温度为 80~90℃，加入 10 滴 PAN 指示剂，趁热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；硫酸铜标准滴定溶液与 EDTA 标准滴定溶液的体积经按式(10)计算：

$$K = \frac{10}{V} \dots\dots\dots (10)$$

式中：K—每毫升硫酸铜标准滴定溶液相当于 EDTA 标准滴定溶液的体积，mL；

V—滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积，mL。

5.5.2.3 分析步骤

取试液(A) 25.00mL 于 250mL 烧杯中，加入 20.00mL [1] EDTA 标准滴定溶液，加约 100mL 水，加热至 60℃以上，用氨水调节溶液 PH3~3.5，然后加入 15mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液加热至 2~5min，取下，用少量水吹杯壁，使溶液温度为 80~90℃，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。

注：1) 中碱玻璃只加入 14.00mL。

三氧化二铝的百分含量(X5)按式(11)计算：

$$X5 = \frac{(V^3 - V1) \times c \times 0.05098 \times 10 \times 100}{m - X3 \times 0.6384 - X4 \times 0.6380} \dots\dots\dots (11)$$

式中：V—滴定前加入过量 EDTA 标准滴定溶液的体积，，mL；

V1—滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积，mL；

c—EDTA 标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

K—每毫升硫酸铜标准滴定溶液相当于 EDTA 标准滴定溶液的体积，mL；

m—试料的质量，g；

X3—三氧化二铁的百分含量；

X4—二氧化钛的百分含量；

0.6384—三氧化二铁对三氧化二铝的换算系数；

0.6384—二氧化钛对三所化二铝的换算系数；

0.05098—与 1.00mL EDTA 标准滴定溶液 [c() EDTA=1.000mol/L] 相当的，以克表示的

三氧化二铝的质量。

所得结果应表示至二位小数。

5.6 氧化钙的测定

5.6.1 方法提要

在 $\text{PH} \geq 12$ 时，钙能与 EDTA 定量生成稳定配合物。镁不干扰测定，铁、铝、钛用三乙醇胺掩蔽。用钙黄绿素混合指示剂。EDTA 标准滴定溶液滴定。

5.6.2 试剂

- 三乙醇胺：1+1；
- 氢氧化钾溶液：200g/L，贮于塑料瓶中；
- 0.015mol/L EDTA 标准滴定溶液：采用 4.5.1.2g；
- 钙黄绿素混合指示剂：称取 0.02g 钙黄绿素，0.13g 百里酚酞络合剂和 20g 硝酸钾于玛瑙研钵中研磨混匀，装入磨口瓶，贮于干燥器中。

5.6.3 分析步骤

取试液(A)25.00mL 于 250mL 烧杯中，加入 2mL 三乙醇胺，加水至约 150mL。滴加氢氧化钾溶液使 PH 约为 12，再过量 2mL。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色变成稳定的红色为终点。

氧化钪的百分含量(X6)按式(12)计算：

$$X_6 = \frac{v \times c \times 0.05608 \times 10 \times 100}{m} = \frac{v \times c \times 56.08}{m} \quad (12)$$

式中：v—滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，mL；

c—EDTA 标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

m—试料的质量，g；

0.05608—与 1.00mL EDTA 标准滴定溶液 [$c(\text{EDTA})=1.000\text{mol/L}$] 相当的，以克表示的氧化钙的质量。

所得结果应表示至二位小数。

5.7 氧化镁的测定

5.7.1 方法提要

在 PH=10 时，镁和钙能与 EDTA 定量生成稳定的配合物，铁、铝、钛用三乙醇胺掩蔽。用酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂，EDTA 标准滴定溶液滴定，得钙、镁含量，差减后得氧化镁含量。

5.7.2 试剂

- a. 三乙醇胺：1+1；
- b. 按水：1+1；
- c. 胺水-氯化铵缓冲溶液：采用 5.5.1.2g；
- d. 0.015mol/L EDTA 标准溶液：采用 5.5.1.2g；
- e. 酸性铬蓝 K-萘酚绿 N(1：3)混合指示剂：混合指示剂与硝酸钾铵 1：50 在玛瑙研钵中研磨混匀，装入棕色磨口瓶，贮于干燥器中。

5.7.3 分析步骤

取试液(A)25.00mL 于 250mL 烧杯中，加入 3mL 三乙醇胺。加入至约 150mL，用氨水调至 PH 约为 10，再加 10mL 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。

氧化镁的百分含量(X7)按式(13)计算：

$$X7 = \frac{(v - v_1) \times c \times 0.04030 \times 10 \times 100}{m} - \frac{(v_2 - v_1) \times c \times 40.30}{m} \dots (13)$$

式中：v 1—滴定钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，mL；

v 2—滴定钙镁含量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，mL；

c—EDTA 标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

m—试料的质量，g；

0,04030—与 1.00mL EDTA 标准溶液 [c(EDTA)=1.000MOL/L] 相当的，以克表示的氧化镁的质量。

所得结果应表示至二位小数。

5.8 氧化钠和氧化钾的测定

5.8.1 原子吸收光谱法(Ⅰ法)

5.8.1.1 方法提要

试料经高氯酸和氢氟酸溶解后，在盐酸酸性溶液中加入氯化钾或氯化钠抑制干扰剂，在原子吸收分光光度计上，空气-乙炔火焰，用内插法分别测定钠和钾。

5.8.1.2 试剂与仪器

- a. 高氯酸：70%；
- b. 氢氟酸：40%；
- c. 盐酸：1+1；
- d. 氯化钠溶液：18.9g 氯化钠(高纯 99.99%)溶于水，移入 1L 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 10mg/mL 氧化钠；
- f. 氧化钠标准储备溶液 称取 1.8859 ± 0.0001 g 预先经 500~600℃灼烧半小时的氯经钠(高纯 99.99%)溶于水，移入 1L 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮于塑料瓶中，此溶液 1mg/mL；
- g. 氧化钠标准溶液：取 25.00mL 氧化钠标准储备溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 0.05mg/mL；
- h. 氧化钾标准储备溶液：称取 1.582 ± 0.0001 g 预先经 500~600℃灼烧半小时的氯化钾(高纯 99.99%)溶于水，移入 1L 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮于塑料瓶。此溶液 1mg/mL；
- i. 氧化钾标准溶液：取 25.00mL 氧化钾标准储备溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 0.05mg/mL；
- j. 氧化钾标准溶液：取 25.00mL 氧化钾标准储备溶液于 500mL 水和 4mL 盐酸，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, 11.00, 12.00, mL 氧化钠标准溶液，再加入 10.00mL 氯化钾溶液，用水稀释至标线，摇匀。移入塑料瓶中；
- k. 氧化钾参考标准系列溶液，于一组 100mL 容量瓶中，加入 50mL 水和 4mL 盐酸，分别加入 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, mL 氧化钾标准溶液，再加入 10.00mL 氯化钠溶液，用水稀释至标线，摇匀。移入塑料瓶中；
- l. 原子吸收分光光度计

5.8.1.3 分析步骤

称取约 0.1g 试样，精确至 0.0001g，置于铂皿中。用少量水润湿，加入 2~3mL 高氯酸和 3~4mL 氢氟酸，置低温电炉上加热分解，蒸发至高氯酸白烟冒尽。冷却后，加入 10~15mL 盐酸，缓慢加热至残渣全部溶解，冷却至室温。移入 100mL 容量瓶中，加水稀释至标线。摇匀。此为试液(B)。

若为无碱玻璃，则取试液(B)25.00mL 于两只已加入 50mL 水和 3mL 盐酸的 100mL 容量

瓶中，向其中一只容量瓶加入 10.00mL 氯化钾溶液，用水稀释至标线，摇匀。此溶液供测定氧经钠；向另一只容量瓶加入 10.00mL 氯化钠溶液，用水稀释至标线，摇匀。此溶液供测定氧化钾。

若为中碱玻璃，则取试液(B)10.00mL 于已加入 100mL 水和 9.6mL 盐酸的 250mL 容量瓶中，再加入 25.00mL 氯化钾溶液，用水稀释至标线，摇匀。此溶液供测定氯化钠；吸取试液(B)25.00mL 于已加入 50mL 水和 3mL 盐酸的 100mL 容量瓶中，再加入 10.00mL 氯化钠溶液，用水稀释至标线，摇匀。此溶液供测定氯化钾。

将仪器调至最佳工作状态，用空气-乙炔火焰，钠灯在 589.0nm 或 589.6nm 处，钾灯在 766.5nm 处，以试剂空白作参比，用内插法测定试液和两个对照的参考标准溶液钠或钾的吸光度。

试液中氧化钠或氧化钾的浓度(c_x)按式(14)计算：

$$c_x = \frac{c_{\text{标}2} - c_{\text{标}1}}{A_{\text{标}2} - A_{\text{标}1}} (A_{\text{样}} - A_{\text{标}1}) \quad (14)$$

式中：c_{标1}、c_{标2}—参考标准溶液的浓度，mg/mL；

A_{标1}、A_{标2}—分别为 c_{标1}、c_{标2} 的吸光度；

A_样—试液的吸光度。

氧化钠的百分含量(X₈)按式(15)计算：

$$X_8 = \frac{v_1 \times c_1 \times 100}{m \times 1000} = \frac{v_1 \times c_1}{m \times 10} \quad (15)$$

氧化钾的百分含量(X₉)按式(16)计算：

$$X_9 = \frac{v_2 \times c_2 \times 100}{m \times 1000} = \frac{v_2 \times c_2}{m \times 10} \quad (16)$$

式中：v₁、v₂—分别为氧化钠、氧化钾试液的总体积。计算无碱玻璃时，v₁、v₂=100×4mL；计算中碱玻璃时，v₁=150mL×10mL；v₂=100×4mL；

c₁、c₂—分别为测得的试液中氧化钠、氧化钾的浓度，mg/mL；

m—试料的质量，g。

所得结果应表示至二位小数。

5.8.2 火焰光度法(Ⅱ法)

5.8.2.1 方法提要

试料经高氯酸和氢氟酸溶解后，在盐酸酸性溶液中，用火焰光度计，内插法测定钠和钾。

5.8.2.2 试剂与仪器

- a. 高氯酸：70%；
- b. 氢氟酸：40%；
- c. 盐酸：40%；
- d. 氧化钠标准储备溶液：称取 $9.429 \pm 0.0001\text{g}$ 预先经 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 灼烧半小时的氯化钾(高纯 99.99%溶于水，移入 1L 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 5mg/mL ；
- e. 氧化钾标准储备溶液：采用 5.8.1.2h；
- f. 氧化钠和氧化钾混合标准溶液，分别取 50.00mL 氧化钠标准储备溶液和 25.00mL 氧化钾标准储备溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮于塑料瓶中。此溶液 5mg/mL 氧化钠和 0.05mg/mL 氧化钾；
- g. 氧化钠和氧化钾参考标准系列溶液：于一组 100mL 容量瓶中，加入 50mL 水和 4mL 盐酸，分别加入 $0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, 7.00, 8.00, 9.00, 10.00\text{mL}$ 氧化钠和 氧化钾混合标准溶液，用水稀释至标线，摇匀。移入塑料瓶中。每份溶液中氧化钾和氧化钠的含量之比为 1：10；
- h. 火焰光度计。

5.8.2.3 分析步骤

称取约 0.1g 试样，精确至 0.0001g ，置于铂皿中……以下按第 5.8.1.3 条步骤进行。此为试液(B)。

若为无碱玻璃，则用试液(B)直接测定氧化钠和氧化钾。

若为中碱玻璃，则取试液(B) 10.00mL 于已加入 50mL 水和 3.6mL 盐酸的 100mL 容量瓶中，用水稀释至杯线，摇匀。此溶液供测定氧化钠和氧化钾，或用试液(B)直接测定氧化钾。在火焰光度计上工作状态稳定后，用内插法测定试液和两个对照的参考标准溶液钠或钾的发射光强度。

试液中氧化钠或氧化钾的浓度(C_x)按式(17)计算：

$$C_x = C_{\text{标 1}} + \frac{C_{\text{标 2}} - C_{\text{标 3}}}{E_{\text{标 2}} - E_{\text{标 1}}} (E_{\text{样}} - E_{\text{标}}) \dots\dots\dots (17)$$

式中：C 标 1、C 标 2—参考标准溶液的浓度，mg/mL；

E 标 1、E 标 2—分别为 C 标 1、C 标 2 的检流计读数；

E 样—试液的检流计读数。

氧化钠的查分含量(X8)按式(18)计算：

$$X8 = \frac{v_1 \times C1 \times 100}{m \times 1000} = \frac{v_1 \times C1}{m \times 10} \quad (18)$$

式中：v 1、v 2—分别为氧化钠、氧化钾试液的总体积。计算无碱玻璃时，v 1 v 2=100mL；

计算中碱玻璃时，v 1、v 2=100×10mL；或 v 2=100mL；

C1、C2—分别为测得试液中氧化钠、氧化钾的浓度，mg/mL；

m—试料的质量，g。

所得结果应表示至二位小数。

5.9 氧化亚铁的测定

5.9.1 容量法(I

5.9.1.1 方法提要

在二氧化碳保护下，用硫酸和氢氟酸在常温下分解试样，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准滴定溶液滴定。

5.9.1.2 试剂与仪器

a. 氢氟酸：40%；

b. 磷酸：密度 1.70g/mL；

c. 硫酸：1+1；

d. 硼酸溶液：20g/L；

e. 0.001 500mol/L 重铬酸钾标准滴定溶液：称取经 150℃烧干不少于 2h 的重铬酸钾 0.4413±0.0001g，置于烧杯中，用水溶解，移入 1L 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀；

f. 二苯胺磺酸钠指示剂：1g/L，贮于棕色滴瓶，用时现配；

g. 二氧化碳发生装置。

5.9.1.3 分析步骤

称取约 0.5g 试样，精确至 0.0001g，置于 250mL 塑料杯中。用 2~3mL 水润湿，摇动，用有机琉璃板盖住，从板中央的圆孔把胶管一直插入塑料杯底，由乳胶管通入二氧化碳，

约 1min 后, 加入 15mL 硫酸, 盖好, 再通约 1min 二氧化碳, 由缝隙加入约 15mL 氢氟酸, 盖好, 继续通入 15min 二氧化碳。在分解期间, 摇动塑料杯几次。然后, 由缝隙加入约刚煮沸、冷却的硼酸溶液约 150mL。接着加入约 2mL 磷酸和 4 滴二苯胺磺酸钠指示剂, 立即用重铬酸钾标准滴定溶液滴定(用微量滴定管)至试液由无色变为紫红色, 半分钟不褪为终点;

氧化亚铁的查分含量(X10)按式(20)计算:

$$X_{10} = \frac{v \times c \times 0.4311 \times 100}{m} = \frac{v \times c \times 43.11}{m} \quad (20)$$

式中: v —滴定时消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

c —重铬酸钾标准滴定溶液的学度, mol/L;

m —试料的质量, g;

0.4311h—与 1.00mL 重铬酸钾标准滴定溶液 [$c(K_2Cr_2O_7)=1.000\text{mol/L}$] 相当的, 以克表示的氧化亚铁的质量。

所得结果应表示至三位小数。

5.9.2 快速容量法(Ⅱ法)

5.9.2.1 方法提要

用硫酸和氢氟酸在常温下分解试样, 以二苯胺磺酸钠为指示剂, 用重铬酸钾标准滴定溶液滴定。

5.9.2.2 试剂

采用 5.9.1.2。

5.9.2.3 分析步骤

称取约 0.3g 试料, 精确至 0.0001g, 置于 250mL 塑料杯中。和少量水润湿, 加入 15mL 硫酸, 搅拌均匀后再加入 5mL 氢氟酸, 充分搅拌半分钟, 放置 5~10min(中间搅拌一次)。加入 150mL 水和 4 滴二苯胺磺酸钠指示剂, 立即用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至溶液由无色变为紫红色。半分钟不褪为终点。

氧化亚铁的百分含量(X10)按第 5.9.1.3 条公式计算。

5.10 氟的测定

5.10.1 蒸馏-分光光度法(Ⅰ法)

5.10.1.1 方法提要

试料经氢氧化钠熔融，用高氯酸蒸馏，氟成氟硅酸馏出。然后利用氟与依来铬青 R-锆的橙红色配合物中的锆生成更稳定的无色配合物。根据褪色反应分光光度法测定氟。

5.10.1.2 试剂与仪器

- a. 氢氧化钠：固体；
- b. 高氯酸：70%；
- c. 高氯酸：1+1；
- d. 氢氧化钠溶液：20g/L，贮于塑料瓶中；
- e. 硝酸锆溶液：称取 0.125 ± 0.001 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 700mL 密度 1.19g/mL 盐酸，用水稀释至 1L，贮于棕色瓶中，暗处保存；
- f. 依来铬青 R(铬青 $[\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}]$) 溶液：1.35g/L；
- g. 酚酞指示剂：采用 5.1.2.2k；
- h. 氟标准溶液：称取经 120°C 烘干 9 不少于 2h 的氟化钠 0.221 ± 0.0001 g，置于塑料瓶中，加入溶解，移入 1L 容量瓶，用不稀释至标线，摇匀。立即转入干燥的塑料瓶中，此溶液 0.1mg/mL；
- i. 氟稀标准溶液：取 10.00mL 氟标准溶液于 100mL 空量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。立即移入干燥的塑料瓶中。此溶液 0.01mg/mL；
- j. 蒸馏装置(图 1)；
- k. 分光光度计。

图 1 蒸馏氟装置 (图略)

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

5.10.1.3 氟工作线的绘制

于一组 100mL 容量瓶中，加入约 40mL 水，分别加入 0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00mL 氟稀标准溶液，加入 10.00mL 氢氧化钠溶液和 1 滴酚酞指示剂，边摇动边滴加高氯酸(5.10.12c)至红色刚消失。加入 10.0mL 硝酸锆溶液和 10.0mL 依来铬青 R 溶液，用水稀释至标线，摇匀。于分光光度计上，用 30mm 比色皿，在波长 550nm 处测定标准比色溶液的吸光度。按测得的吸光度与标准比色溶液浓度的关系绘制工作曲线。

5.10.1.4 分析步骤

称取约 0.1g 试样，精确至 0.0001g，置于镍坩埚中，加入约 1.5g 氢氧化钠，置电

炉上加热熔融，使试料分解，冷却后用 20~30mL 热水浸取熔块于 250mL 三口烧瓶中，用高氯酸(5.10.1.2c)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 50~70mL 水的 500mL 烧杯中，冷凝管通入冷却水，由三口烧瓶上的分液漏斗加入 20mL 高氯酸(5.10.1.2b)。中热蒸馏，当温度达到 120~130℃时，停止蒸馏。把馏出液移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

取上述馏出液 20.00mL 于 100mL 容量瓶中，加入 10.00mL 氢氧化钠溶液和 1 滴酚酞指示剂……以下按第 5.10.1.3 条步骤进行。从工作曲线上查得试料比色溶液中氟的浓度。氟的百分含量(X11)按式(21)计算：

$$X_{11} = \frac{v \times c \times 25 \times 100}{m \times 1000} = \frac{v \times c \times 25}{m \times 10} \quad (21)$$

式中：v—试料比色溶液的体积，mL；

c—工作曲线上查得试料比色溶液中氟的浓度，mg/mL；

m—试料的质量，g。

所得结果应表示至二位小数。

5.10.2 沉淀-分光光度法(Ⅱ法)

5.10.2.1 方法提要

试料用氢氧化钠熔融。用氯化钡除去硫酸根，再用碳酸铵把硅、铁、铝、钙、镁等沉淀分离。利用氟与依来铬青 T-锆配合物的褪色反应分光光度法测定氟。

5.10.2.2 试剂与仪器

a. 碳酸铵溶液：100g/L；

b. 氯化钡溶液：100g/L；

c. 高氯酸：1+13；

d. 氢氧化钠溶液：200g/L。贮于塑料瓶中；

e. 钠-铵溶液：1.5g 氢氧化钠溶于约 150mL 水中中热至沸，边搅边逐滴加入约 20 滴氯化钡溶液，继续加热约 2min。然后边搅拌边慢慢加入 50mL 碳酸铵溶液，微沸 2~3min，冷却。移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，静置澄清。

其他试剂采用 5.10.1.2。

5.10.2.3 氟工作曲线的绘制

于一组 100mL 容量瓶中，加约 40mL 水，分别加入 0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00mL

氟标准溶液，加入 10.00mL 澄清的钠-铵溶液、1 滴酚酞指示剂和 10.00mL 高氯酸，摇动 2~3min，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 10.00mL 硝酸锆溶液……以下按第 5.10.1.3 条步骤进行。

5.10.2.4 分析步骤

称取约 0.1g 试样，精确至 0.0001g，置于镍坩锅中。加入 1.5g 氢氧化钠，加热熔融，使试样分解。冷却后用热水浸取熔块约 250mL 烧杯中，加水至约 150mL 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 2min，然后边搅拌边慢慢加入 50mL 碳酸铵溶液，煮沸 2~3min，冷却。移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至杯线，摇匀，静置澄清。

取上述试液 10.00mL 容量瓶中，加入 1 滴酚酞指示剂和 10.00mL 高氯酸，摇动 2~3min……以下按第 5.10.2.3 条步骤进行。氟的百分含量(X₁₁)按第 5.10.1.4 条公式计算。

5.11 总砷的测定

5.11.1 蒸馏-分光光度法(Ⅰ法)

5.11.1.1 方法提要

试样在硝酸和高锰酸钾存在下，用硫酸和氢氟酸分解，加硫酸肼将五价砷还原为三价，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。

5.11.1.2 试剂与仪器

- a. 溴化钾：固体；
- b. 硫酸肼(硫酸联胺)：固体；
- c. 硝酸：密度 1.42g/mL；
- d. 氢氟酸：40%；
- e. 盐酸：密度 1.19g/mL；
- f. 盐酸：1+1；
- g. 硫酸：1+1；
- h. 氢氧化钠溶液：采用 5.10.2.2d；
- i. 钼酸铵溶液：5g 钼酸铵溶于 1L 1.5mol/L 硫酸中；
- j. 硫酸肼溶液：0.45g/L；
- k. 高锰酸钾溶液：10g/L，贮于棕色滴瓶中；
- l. 高锰酸钾溶液：1g/L，贮于棕色滴瓶中；

m. 三氧化二砷标准溶液：称取 $0.1000 \pm 0.0001\text{g}$ 三氧化二砷置于烧杯中，加入 2mL 氢氧化钠溶液，使之溶解，加入 20~30mL 水和 1 滴酚酞指示剂，滴加硫酸至红色消失并过量 2 滴，移入 1L 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液 0.1mg/mL ；

n. 三氧化二砷稀标准溶液：取 10.00mL 三氧化二砷标准溶液于 100mL 空量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液 0.01mg/mL ；

o. 分光光度计；

p. 蒸馏装置(图 2)。

图 2 蒸馏装置(图略)

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

5.11.1.3 三氧化二砷工作曲线的绘制

于一组 100mL 容量瓶中，分别加入 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00mL 三氧化二砷稀标准溶液。加入 1 滴高锰酸钾(5.11.1.2L)、10.0mL 钼酸铵溶液和 10.0mL 硫酸肼溶液，用不稀释至标线，摇匀。取下瓶塞，把容量瓶放入沸水浴中加热约 10min，冷却。于分光光度计上，用 30mm 比色皿，以试剂空白作参比，在波长 680nm 处测定标准比色溶液的吸光度，按测得的吸光度与标准比色溶液浓度的关系绘制工作曲线。

5.11.1.4 分析步骤

称取约 0.1g 试样，精确至 0.0001g ，置于铂皿中。用水润湿，加入 1mL 硝酸、6~8 滴高锰酸钾溶液(5.11.1.2k)、1mL 硫酸和 5mL 氢氟酸，置电炉上加热蒸发至浓糖浆状，立即取下，冷却。然后加入 5mL 水和 5mL 盐酸(5.11.1.2f)，加热溶解，移入 250mL 三口烧瓶中，用 15mL 盐酸(5.11.1.2f)分数次洗涤铂皿，冷却。加入 0.5g 溴化钾和 0.5g 硫酸肼(5.11.1.2b)。将三口烧瓶塞好，冷凝管另一端的接液管插入盛有 70~80mL 水的 250mL 烧杯中，冷凝管通入冷却水，由三口烧瓶上的分液漏斗加入 15mL 盐酸(5.1.1.2e)，加热蒸馏，直至近干。由分液漏斗慢慢加入 10.0mL 盐酸(5.11.1.2e)，继续蒸馏至近干。馏出液中加入 10mL 硝酸，移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。取 25.00mL 烧杯中，加热蒸发至近干，在低温下继续加热至刚干，冷却，加少量水使残余物溶解。移入 100mL 容量瓶中，加入 1 滴高锰酸钾溶液……以下按第 5.11.1.3 条步骤进行。

三氧化二砷的百分含量(X12)按式(22)计算：

$$X_{12} = \frac{v \times c \times 10 \times 100}{m \times 1000} = \frac{v \times c}{m} \quad (22)$$

式中： v —试料比色溶液的体积，mL；

c —工作曲线上查得试料比色溶液中三氧化二砷的浓度，mg/mL；

m —试料的质量，g；

所得结果应表示至二位小数。

5.11.2 驱砷差值分光光度法(Ⅱ法)

5.11.2.1 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含量。

5.11.2.1 试剂与仪器

a. 氢溴酸：40%；

b. 硫酸：1+9；

c. 酚酞指示剂：采用 5.11.1.2k；

其他试剂采用 5.11.1.2。

5.11.2.3 三氧化二砷工作曲线的绘制

按第 5.11.1.2 条步骤进行。

5.11.2.4 分析步骤

称取约 0.1g 试样，精确至 0.0001g；置于铂皿中。用水润湿，加入 1mL 硝酸，6~8 滴高锰酸钾溶液(5.11.1.2k)、2mL 硫酸(5.11.1.2g)、mL 氢氟酸，置电炉上低温加热，蒸发至浓糖浆状，冷却，再加入 5mL 氢氟酸。继续加热蒸发至浓糖浆状。冷却。加入 20~30mL 水和 2mL 盐酸(5.11.1.2f)，加热溶解，冷却。移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此为试液(C)。

取试液(C)10.00mL 于 100mL 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(b)至红色消失，加入 10.00mL 钼酸铵溶液……以下按第 5.11.1.3 条步骤进行。此为试液比色溶液(M)。

取试液(C)10.mL 于 100mL 烧杯中，加入 8~10 滴氢溴酸及 8~10 滴硫酸(5.11.1.2g)，置低温电炉上加热，蒸发至刚干，加入约 20mL 水和 8~10 滴盐酸，加热溶解，冷却。移入 100mL 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(b)至红色消失，加入 10.0mL 钼铵溶液……以下按第 5.11.1.3 条步骤进行。此试料比色溶液(N)。

三氧化二砷的百分含量(X12)按式(2)计算：

$$X_{12} = \frac{v \times (c_M - c_N) \times 10 \times 100}{m \times 1000} = \frac{v \times (c_M - c_N)}{m} \quad (23)$$

式中：v — 试料比色溶液的体积，mL；

c_M — 工作曲线上查得试料比色溶液(M)中三氧化二砷的浓度，mg/mL；

c_N — 工作曲线上查得试料比色溶液(N)中驱砷后的空白值，mg/mL；

m — 试料的质量，g。

所得结果应表示至二位小数。

6 误差分析

分析结果允许的误差范围

允许误差范围 A B

测定项目 同一试验室 不同试验室

SiO₂(X₁) 0.25 0.30

B₂O₃(X₂) 0.20 0.20

Fe₂O₃(X₃) 0.02 0.02

TiO₂(X₄) 0.02 0.02

Al₂O₃(X₅) 0.20 0.25

CaO(X₆) 0.20 0.20(无碱 0.25)

MgO(X₇) 0.20 0.20(无碱 0.25)

Na₂O(X₈) 0.25 0.30(无碱 0.05)

K₂O(X₉) 0.05 0.05

FeO(X₁₀) 0.01 0.01

F(X₁₁) 0.05 0.05

As₂O₃(X₁₂) 0.05 0.05

在采用本方法测定同一试样时，同一试验室的同一分析员，须重复进行两次测定，两次分析结果之差应符合 A 项规定，如超出 A 项规定，须进行第三次测定，所得结果与前两次其中之一分析结果之差，符合 A 项规定时，则取其平均值，否则应找原则，重新进行测定。

在采用本方法测定同一试料时，同一试验室的两个分析人员所得分析结果之差应符合 A 项规定，如超出 A 项规定，须找第三者按本标准同一方法进行测定，分析结果与前者或其中之一分析结果之差符合 A 项规定，则取其平均值。

在采用本方法测定同一试样时，不同试验室所得的分析结果之差应符合 B 项规定，如有争议，应共同商定由另一单位按本标准(I)法进行测定。以仲裁单位报出的分析结

果为准，与两个单位的分析结果进行比较，若与其中任何一方分析结果之差符合 B 项规定，则认为此分析结果是准确的，对超出 B 项规定的分析结果，则被认为是不准确的。

附加说明：

本标准由国家建筑材料工业局提出，由南京玻璃纤维研究设计院归口。

本标准由南京玻璃纤维研究设计负责起草。

本标准主要起草人李辉仁、张德清、瞿安萍、沙德仁。