ICS 91.100.10
CCS Q 11

中华人民共和国国家标准

GB/T 5484—2024
代替 GB/T 5484—2012

石膏化学分析方法

Methods for chemical analysis of gypsum

2024-04-25 发布　　2024-11-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会　发布

目　　次

前言 …… Ⅲ
1　范围 …… 1
2　规范性引用文件 …… 1
3　术语和定义 …… 1
4　试验的基本要求 …… 1
5　试剂和材料 …… 2
6　仪器与设备 …… 15
7　试样的制备 …… 17
8　膏状试样含水量的测定——干燥差减法 …… 18
9　附着水的测定——干燥差减法 …… 18
10　结晶水的测定——干燥差减法 …… 19
11　三氧化硫的测定——硫酸钡称量法 …… 19
12　二氧化硫和半水亚硫酸钙的测定——碘量法 …… 21
13　二氧化硅的测定——氟硅酸钾容量法(基准法) …… 22
14　二氧化硅的测定——硅钼蓝分光光度法(代用法) …… 23
15　三氧化二铁的测定——邻菲罗啉分光光度法(基准法) …… 23
16　三氧化二铝的测定——EDTA 直接滴定铁铝合量(基准法) …… 24
17　氧化钙的测定——EDTA 滴定法 …… 25
18　氧化镁的测定——EDTA 滴定差减法(代用法) …… 25
19　二氧化钛的测定——二安替比林甲烷分光光度法(基准法) …… 26
20　氧化钾和氧化钠的测定——火焰光度法(基准法) …… 26
21　氯离子的测定——硫氰酸铵容量法(基准法) …… 26
22　氟离子的测定——离子选择电极法 …… 26
23　五氧化二磷的测定——磷钼蓝分光光度法(基准法) …… 26
24　二氧化碳的测定——碱石棉吸收称量法(基准法) …… 26
25　pH 值的测定——离子选择电极法 …… 27
26　水溶性五氧化二磷的测定——磷钼蓝分光光度法 …… 27
27　水溶性氧化镁的测定——原子吸收光谱法 …… 28
28　水溶性氧化钾和氧化钠的测定——火焰光度法 …… 28
29　水溶性氯离子的测定——硝酸银滴定法 …… 29
30　水溶性氟离子的测定——离子选择电极法 …… 29
31　酸不溶物的测定——盐酸处理法 …… 30
32　烧失量的测定——灼烧差减法(代用法) …… 31

33 三氧化二铁的测定——EDTA 直接滴定法(代用法) …… 31
34 三氧化二铝的测定——EDTA 直接滴定法(代用法) …… 32
35 三氧化二铝的测定——硫酸铜返滴定法(代用法) …… 32
36 氧化镁的测定——原子吸收光谱法(基准法) …… 33
37 氯离子的测定——自动电位滴定法(代用法) …… 33
38 氯离子的测定——离子色谱法(代用法) …… 34
39 二氧化碳的测定——红外分析法(代用法) …… 34
40 电感耦合等离子体发射光谱法测定三氧化二铁、三氧化二铝、氧化镁、二氧化钛、氧化钾、氧化钠、一氧化锰、五氧化二磷(代用法) …… 34
41 水溶性铬(VI)的测定 …… 34
42 允许差 …… 35
附录 A(资料性) 电位滴定法测定氯离子时计量点的计算实例 …… 37

前　言

本文件按照GB/T1.1—2020《标准化工作导则　第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替GB/T 5484—2012《石膏化学分析方法》，与GB/T 5484—2012相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a) 将“其他分析结果以干燥基(见3.2)表示”修改为“其他各项分析结果的表示(收到基或干燥基)由使用者进行选择，必要时注明是收到基结果还是干燥基结果”(见4.2，2012年版的4.2)；

b) 删除了“将除了附着水以外的分析结果换算成干燥基结果。将测定的收到基结果 X_r 换算成干燥基结果 X 按式(17)计算……”(见2012年版的7.1.2)；

c) 删除了“氯离子的测定——磷酸蒸馏-汞盐滴定法(代用法)”(2012年版的第37章)；

d) 增加了“氯离子的测定——离子色谱法(代用法)”(见第38章)；

e) 删除了“二氧化碳的测定——自动光电滴定法(代用法)”(2012年版的第39章)；

f) 增加了“二氧化碳的测定——红外分析法(代用法)”(见第39章)；

g) 增加了“电感耦合等离子体发射光谱法测定三氧化二铁、三氧化二铝、氧化镁、二氧化钛、氧化钾、氧化钠、一氧化锰、五氧化二磷(代用法)”(见第40章)；

h) 增加了“水溶性铬(Ⅵ)的测定”(见第41章)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国建筑材料联合会提出。

本文件由全国水泥标准化技术委员会(SAC/TC 184)归口。

本文件起草单位：中国国检测试控股集团股份有限公司、安徽海螺水泥股份有限公司、北新集团建材股份有限公司、厦门艾思欧标准砂有限公司、包钢冀东水泥有限公司、聊城信源集团有限公司、绵阳职业技术学院、曲阳金隅水泥有限公司、泰山石膏有限公司、中材萍乡水泥有限公司、云南省建筑材料产品质量检验研究院、济宁中联水泥有限公司、宁夏中测计量测试检验院(有限公司)、广西都安西江鱼峰水泥有限公司、三峡公共检验检测中心、齐齐哈尔蒙西水泥有限公司、湖南润攸科技发展有限公司、北京城建建设工程有限公司、安徽美诺福科技有限公司、江苏苏盐井神股份有限公司、山西卓越水泥有限公司、东方雨虹砂粉科技集团有限公司。

本文件主要起草人：卢娟娟、李群峰、戴平、谢发权、孙志胜、崔健、白宏成、王小梅、马兆模、王瑞海、张庆华、张刚、王雅兰、王伟、余波、鹿晓泉、王琦、李春香、王业飞、符辉、高丹丹、贾春利、张军兴、任静怡、段兆辉、刘亚民、黎奉武、包巴力吉、张宇曦、雷震、李承光、邓程鸿、黄华、王欢、郭猛、霍君娣、宋世霞、杨舒华、刘江、兰文献、季少伟、刘杰、刘波、咸士刚、廖丽平、张大春、程文波、姜浩、滕朝晖、毛凯、赵伦。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1985年首次发布，2000年第一次修订，2012年第二次修订；

——本次为第三次修订。

石膏化学分析方法

1 范围

本文件规定了天然石膏、硬石膏和工业副产石膏化学分析方法的基准法和代用法。

本文件适用于天然石膏、硬石膏和工业副产石膏。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 176 水泥化学分析方法

GB/T 2007.1 散装矿产品取样、制样通则 手工取样方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 12960 水泥组分的定量测定

GB 31893 水泥中水溶性铬(Ⅵ)的限量及测定方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

收到基 received base

以收到状态的石膏为基准。

3.2

干燥基 dried base

以除去附着水的石膏为基准，即以石膏试样在 45 ℃±3 ℃干燥至恒量状态时的石膏为基准。

4 试验的基本要求

4.1 试验次数与要求

每一项测定的试验次数规定为两次，两次结果的绝对差值在同一实验室允许差(见表 3)内，用两次试验结果的平均值表示测定结果。

4.2 质量、体积、滴定度和结果的表示

用“克(g)”表示质量，精确至 0.000 1 g。滴定管体积用“毫升(mL)”表示，读数精确至 0.01 mL。滴定度单位用“毫克每毫升(mg/mL)”表示。

标准滴定溶液的浓度、滴定度和体积比经修约后保留有效数字四位。

pH 值分析结果保留至小数点后一位，水溶性铬(Ⅵ)分析结果以毫克每千克(mg/kg)表示至小数

点后一位，氯离子、水溶性五氧化二磷、水溶性氧化镁、水溶性氧化钾和氧化钠、水溶性氯离子、水溶性氟离子分析结果以质量分数(%)表示至小数点后三位，其他各项分析结果以质量分数(%)表示至小数点后二位。

报告中膏状试样含水量、附着水的分析结果以收到基表示；其他各项分析结果的表示(收到基或干燥基)由使用者进行选择，必要时注明是收到基结果还是干燥基结果。

4.3 空白试验

除了另有规定外，使用相同量的试剂，不加入试样，按照相同的测定步骤进行试验，对得到的测定结果进行校正。

4.4 灼烧

将滤纸和沉淀放入预先已灼烧并恒量的坩埚中，盖上坩埚盖(留有缝隙)，为避免产生火焰，在氧化性气氛中缓慢干燥、灰化至无黑色炭颗粒后，放入高温炉(见 6.9)中，在规定的温度下灼烧。在干燥器(见 6.7)中冷却至室温，称量。

4.5 恒量

除了膏状试样含水量的测定(见第 8 章)和附着水的测定(见第 9 章)另有规定外，其他恒量试验时经第一次灼烧或烘干、冷却、称量后，通过连续对器皿或试料每次至少 15 min 的灼烧或烘干，然后冷却、称量的方法来检查恒定质量，当连续两次称量之差小于 0.000 5 g 时，即达到恒量。

4.6 检查氯离子(硝酸银检验)

按规定洗涤沉淀数次后，用少许水淋洗漏斗的下端，用数毫升水洗涤滤纸和沉淀，将滤液收集在试管中，加几滴硝酸银溶液(见 5.24)，观察试管中溶液是否浑浊。如果浑浊，继续洗涤至用硝酸银检验不再浑浊为止。

4.7 检验方法的验证

本文件所列检验方法应按照国家标准样品/标准物质或不同检测方法之间进行对比检验，以验证方法的准确性。

5 试剂和材料

5.1 通则

除另有说明外，所用试剂应不低于分析纯，用于标定的试剂应为基准试剂。所用水应不低于 GB/T 6682 中规定的三级水的要求。本文件中无二氧化碳的水是指新煮沸并冷却至室温的水。离子色谱法、电感耦合等离子体发射光谱法所用试剂应不低于优级纯，所用水应不低于 GB/T 6682 中规定的二级水的要求。

本文件所列市售浓液体试剂的密度指 20 ℃的密度(ρ)，单位为克每立方厘米(g/cm^3)。

在化学分析中，所用酸或氨水，凡未注浓度者均指市售的浓酸或浓氨水。

用体积比表示试剂稀释程度，例如：盐酸(1+5)表示 1 份体积的浓盐酸与 5 份体积的水相混合。

pH 标准缓冲溶液按本文件配制，或使用袋装 pH 标准缓冲溶液粉剂配制。

5.2 盐酸(HCl)

1.18 g/cm³～1.19 g/cm³，质量分数为36%～38%。

5.3 硝酸(HNO_3)

1.39 g/cm³～1.41 g/cm³，质量分数为65%～68%。

5.4 硫酸(H_2SO_4)

1.84 g/cm³，质量分数为95%～98%。

5.5 冰乙酸(CH_3COOH)

1.05 g/cm³，质量分数不小于99%。

5.6 磷酸(H_3PO_4)

1.68 g/cm³，质量分数不小于85%。

5.7 过氧化氢(H_2O_2)

1.11 g/cm³，质量分数为30%。

5.8 氨水($NH_3 \cdot H_2O$)

0.90 g/cm³～0.91 g/cm³，质量分数为25%～28%。

5.9 三乙醇胺[$N(CH_2CH_2OH)_3$]

1.12 g/cm³，质量分数不小于98%。

5.10 乙醇(C_2H_5OH)

体积分数为95%或无水乙醇。

5.11 乙醇胺($HOCH_2CH_2NH_2$)

1.01 g/cm³，体积分数不小于99%。

5.12 盐酸溶液

5.12.1 盐酸(1+1)

将1份体积的浓盐酸与1份体积的水混合。

5.12.2 盐酸(1+5)

将1份体积的浓盐酸与5份体积的水混合。

5.12.3 盐酸(1+10)

将1份体积的浓盐酸与10份体积的水混合。

5.13 硝酸溶液

5.13.1 硝酸(1+1)

将1份体积的浓硝酸与1份体积的水混合。

5.13.2 硝酸(1+20)

将1份体积的浓硝酸与20份体积的水混合。

5.14 硫酸溶液

5.14.1 硫酸(1+1)

将1份体积的浓硫酸缓慢注入1份体积的水中,混匀。

5.14.2 硫酸(1+2)

将1份体积的浓硫酸缓慢注入2份体积的水中,混匀。

5.15 乙酸(1+1)

将1份体积的冰乙酸与1份体积的水混合。

5.16 氨水(1+1)

将1份体积的氨水与1份体积的水混合。

5.17 乙醇(1+4)

将1份体积的乙醇与4份体积的水混合。

5.18 三乙醇胺(1+2)

将1份体积的三乙醇胺与2份体积的水混合。

5.19 氢氧化钠(NaOH)

固体,密封保存。

5.20 氢氧化钾(KOH)

固体,密封保存。

5.21 氢氧化钠溶液(200 g/L)

将20 g氢氧化钠(NaOH)溶于水中,加水稀释至100 mL,贮存于塑料瓶中。

5.22 氢氧化钾溶液(200 g/L)

将20 g氢氧化钾(KOH)溶于水中,加水稀释至100 mL,贮存于塑料瓶中。

5.23 氯化钡溶液(100 g/L)

将10 g氯化钡($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)溶于水中,加水稀释至100 mL,若溶液中出现杂质及浑浊,应过滤

后使用。

5.24 硝酸银溶液(5 g/L)

将 0.5 g 硝酸银($AgNO_3$)溶于水中,加入 1 mL 硝酸,加水稀释至 100 mL,贮存于棕色瓶中。

5.25 无水碳酸钠(Na_2CO_3)

将无水碳酸钠用玛瑙研钵研细至粉末状,贮存于密封瓶中。

5.26 钼酸铵溶液(50 g/L)

将 5 g 钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]溶于热水中,冷却后加水稀释至 100 mL,贮存于塑料瓶中,若溶液中出现杂质及浑浊,应过滤后使用。此溶液宜在一周内使用。

5.27 抗坏血酸溶液(5 g/L)

将 0.5 g 抗坏血酸(V.C)溶于 100 mL 水中,必要时过滤后使用。用时现配。

5.28 抗坏血酸溶液(50 g/L)

将 5 g 抗坏血酸(V.C)溶于 100 mL 水中,必要时过滤后使用。用时现配。

5.29 pH 3.0 的缓冲溶液

将 3.2 g 无水乙酸钠(CH_3COONa)溶于水中,加入 120 mL 冰乙酸(CH_3COOH),加水稀释至 1 L。

5.30 pH 4.3 的缓冲溶液

将 42.3 g 无水乙酸钠(CH_3COONa)溶于水中,加入 80 mL 冰乙酸(CH_3COOH),加水稀释至 1 L。

5.31 pH 10 的缓冲溶液

将 67.5 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于水中,加入 570 mL 氨水($NH_3\cdot H_2O$),加水稀释至 1 L。

5.32 酒石酸钾钠溶液(100 g/L)

将 10 g 酒石酸钾钠($C_4H_4KNaO_6\cdot 4H_2O$)溶于水中,加水稀释至 100 mL。

5.33 钼酸铵溶液(15 g/L)

将 3 g 钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]溶于 100 mL 热水中,加入 60 mL 硫酸(1+1),混匀。冷却后加水稀释至 200 mL,贮存于塑料瓶中,必要时过滤后使用。此溶液宜在一周内使用。

5.34 氯化钾(KCl)

颗粒粗大时,应研细后使用。

5.35 氯化钾溶液(50 g/L)

将 50 g 氯化钾(KCl)溶于水中,加水稀释至 1 L。

5.36 氯化钾-乙醇溶液(50 g/L)

将 5 g 氯化钾(KCl)溶于 50 mL 水后,加入 50 mL 乙醇(见 5.10),混匀。

5.37 氟化钾溶液(20 g/L)

将 20 g 氟化钾($KF \cdot 2H_2O$)溶于水中,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

5.38 氟化钾溶液(150 g/L)

将 150 g 氟化钾($KF \cdot 2H_2O$)于塑料杯中,加水溶解后,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

5.39 邻菲罗啉溶液(10 g/L,乙酸溶液)

将 1 g 邻菲罗啉($C_{12}H_8N_2 \cdot 2H_2O$)溶于 100 mL 乙酸(1+1)中,用时现配。

5.40 乙酸铵溶液(100 g/L)

将 10 g 乙酸铵(CH_3COONH_4)溶于 100 mL 水中。

5.41 乙酸铵溶液(250 g/L)

将 25 g 乙酸铵(CH_3COONH_4)溶于水中,加水稀释至 100 mL。

5.42 氯化锶溶液(锶 50 g/L)

将 152 g 氯化锶($SrCl_2 \cdot 6H_2O$)溶解于水中,加水稀释至 1 L,必要时过滤后使用。

5.43 氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)

将 0.4 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 100 mL 水中。

5.44 硝酸溶液(0.1 mol/L)

将 0.7 mL 硝酸,加水稀释至 100 mL。

5.45 pH 6.0 的总离子强度配位缓冲溶液

将 294.1 g 柠檬酸钠($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$)溶于水中,用盐酸(1+1)和氢氧化钠溶液(见 5.21)调节溶液的 pH 值至 6.0,加水稀释至 1 L。

5.46 pH 4.00 标准缓冲溶液(25 ℃)

称取 2.552 g 已于 105 ℃～110 ℃烘过 2 h 的苯二甲酸氢钾($C_8H_5KO_4$,基准试剂),精确至 0.000 1 g,置于 200 mL 烧杯中,加入约 100 mL 无二氧化碳的水,加热并搅拌使其溶解,冷却至室温后,移入 250 mL 容量瓶中,用无二氧化碳的水洗净烧杯并稀释至标线,摇匀。不同温度下的磷酸盐 pH 标准缓冲溶液的 pH 值见表 1。

表 1 标准缓冲溶液的 pH 值

温度/℃	苯二甲酸氢钾 pH 标准缓冲溶液	磷酸盐 pH 标准缓冲溶液的 pH 值	硼酸盐 pH 标准缓冲溶液的 pH 值
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28

表 1　标准缓冲溶液的 pH 值（续）

温度/℃	苯二甲酸氢钾 pH 标准缓冲溶液	磷酸盐 pH 标准缓冲溶液的 pH 值	硼酸盐 pH 标准缓冲溶液的 pH 值
20	4.00	6.88	9.23
25	4.00	6.86	9.18
30	4.01	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.03	6.84	9.07
45	4.04	6.83	9.04

5.47　pH 6.86 标准缓冲溶液(25 ℃)

称取 2.238 g 磷酸氢二钠($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)与 0.851 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)，精确至 0.000 1 g，置于 200 mL 烧杯中，加入约 100 mL 无二氧化碳的水，加热并搅拌使其溶解，冷却至室温后，移入 250 mL 容量瓶中，用无二氧化碳的水洗净烧杯并稀释至标线，摇匀。不同温度下的磷酸盐 pH 标准缓冲溶液的 pH 值见表 1。

5.48　pH 9.18 标准缓冲溶液(25 ℃)

称取 0.953 g 四硼酸钠($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)，精确至 0.000 1 g，置于 200 mL 烧杯中，加入约 100 mL 无二氧化碳的水，加热并搅拌使其溶解，冷却至室温后，移入 250 mL 容量瓶中，用无二氧化碳的水洗净烧杯并稀释至标线，摇匀。不同温度下的硼酸盐 pH 标准缓冲溶液的 pH 值见表 1。

5.49　二氧化硅(SiO_2)标准溶液

5.49.1　二氧化硅标准溶液的配制

称取 0.100 0 g 已于 1 000 ℃～1 100 ℃灼烧过 1 h 的二氧化硅(SiO_2，光谱纯)，精确至 0.000 1 g，置于铂坩埚中，加入 2 g 无水碳酸钠(见 5.25)，搅拌均匀，在 950 ℃～1 000 ℃高温下熔融 15 min。冷却后，将坩埚浸入于盛有约 100 mL 沸水的塑料烧杯中，待熔融物全部溶解，冷却至室温后，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升含 0.1 mg 二氧化硅。

5.49.2　工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.1 mg 二氧化硅的标准溶液 0 mL；1.00 mL；2.00 mL；4.00 mL；6.00 mL；8.00 mL 分别放入 100 mL 容量瓶中，加水稀释至约 40 mL，依次加入 5 mL 盐酸(1＋10)，8 mL 乙醇(见 5.10)，6 mL 钼酸铵溶液(见 5.26)，摇匀。放置 30 min 后，加入 20 mL 盐酸(1＋1)，5 mL 抗坏血酸溶液(见 5.27)，用水稀释至标线，摇匀。放置 60 min 后，用分光光度计(见 6.13)，10 mm 比色皿，以水作参比，于波长 660 nm 处测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的二氧化硅含量的函数，绘制工作曲线。

5.50 三氧化二铁(Fe_2O_3)标准溶液

5.50.1 三氧化二铁标准溶液的配制

称取 0.100 0 g 已于 950 ℃灼烧过 60 min 的三氧化二铁(Fe_2O_3，光谱纯)，精确至 0.000 1 g，置于 300 mL 烧杯中，依次加入 50 mL 水、30 mL 盐酸(1+1)、2 mL 硝酸，低温加热至微沸，待全部溶解，冷却至室温后，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此标准溶液每毫升含 0.1 mg 三氧化二铁。

5.50.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.1 mg 三氧化二铁标准溶液 0 mL；1.00 mL；2.00 mL；3.00 mL；4.00 mL；5.00 mL；6.00 mL 分别放入 100 mL 容量瓶中，加水稀释至约 50 mL，加入 5 mL 抗坏血酸溶液(见 5.27)，放置 5 min 后，加入 5 mL 邻菲罗啉溶液(见 5.39)、10 mL 乙酸铵溶液(见 5.40)，用水稀释至标线，摇匀。放置 30 min 后，用分光光度计(见 6.13)，10 mm 比色皿，以水作参比，于波长 510 nm 处测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的三氧化二铁含量的函数，绘制工作曲线。

5.51 五氧化二磷(P_2O_5)标准溶液

5.51.1 五氧化二磷标准溶液的配制

称取 0.191 7 g 已于 105 ℃～110 ℃烘过 2 h 的磷酸二氢钾(KH_2PO_4，基准试剂)，精确至 0.000 1 g，置于 300 mL 烧杯中，加水溶解后，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此标准溶液每毫升含 0.1 mg 五氧化二磷。

吸取 50.00 mL 上述标准溶液放入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此标准溶液每毫升含 0.01 mg 五氧化二磷。

5.51.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.01 mg 五氧化二磷的标准溶液 0 mL；2.00 mL；4.00 mL；6.00 mL；8.00 mL；10.00 mL；15.00 mL；20.00 mL；25.00 mL 分别放入 200 mL 烧杯中，加水稀释至 50 mL，加入 10 mL 钼酸铵溶液(见 5.33)和 2 mL 抗坏血酸溶液(见 5.28)，加热煮沸并微沸(1.5±0.5)min，冷却至室温后，移入 100 mL 容量瓶中，用盐酸(1+10)洗涤烧杯并用盐酸(1+10)稀释至标线，摇匀。用分光光度计(见 6.13)，10 mm 比色皿，以水作参比，于波长 730 nm 处测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的五氧化二磷含量的函数，绘制工作曲线。

5.52 氧化镁(MgO)标准溶液

5.52.1 氧化镁标准溶液的配制

称取 1.000 0 g 已于 950 ℃±25 ℃灼烧过 1 h 的氧化镁(MgO，基准试剂或光谱纯)，精确至 0.000 1 g，置于 250 mL 烧杯中，加入 50 mL 水，再缓缓加入 20 mL 盐酸(1+1)，低温加热至完全溶解，冷却至室温后，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此标准溶液每毫升含 1 mg 氧化镁。

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

5.52.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.05 mg 氧化镁的标准溶液 0 mL;2.00 mL;4.00 mL;6.00 mL;8.00 mL;10.00 mL;12.00 mL 分别放入 500 mL 容量瓶中,加入 30 mL 盐酸和 15 mL 氯化锶溶液(见 5.42),用水稀释至标线,摇匀。此系列标准溶液分别每毫升含0.000 2 mg;0.000 4 mg;0.000 6 mg;0.000 8 mg;0.001 0 mg;0.001 2 mg 氧化镁。将原子吸收分光光度计(见6.15)调节至最佳工作状态,在空气-乙炔火焰中,用镁元素空心阴极灯,于波长285.2 nm 处,以水校零测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的氧化镁浓度的函数,绘制工作曲线。

5.53 氧化钾(K_2O)、氧化钠(Na_2O)标准溶液

5.53.1 氧化钾、氧化钠标准溶液的配制

称取 1.582 9 g 已于 105 ℃～110 ℃烘过 2 h 的氯化钾(KCl,基准试剂或光谱纯)及 1.885 9 g 已于 105 ℃～110 ℃烘过 2 h 的氯化钠(NaCl,基准试剂或光谱纯),精确至 0.000 1 g,置于烧杯中,加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升含 1 mg 氧化钾及 1 mg 氧化钠。

5.53.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 1 mg 氧化钾及 1 mg 氧化钠的标准溶液 0 mL;2.50 mL;5.00 mL;10.00 mL;15.00 mL;20.00 mL 分别放入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,贮存于塑料瓶中。此系列标准溶液分别每毫升含 0.005 mg;0.010 mg;0.020 mg;0.030 mg;0.040 mg 氧化钾和氧化钠。将火焰光度计(见 6.14)调节至最佳工作状态,按仪器使用规程进行测定。用测得的检流计读数作为相对应的氧化钾和氧化钠浓度的函数,绘制工作曲线。

5.54 氟离子(F^-)标准溶液

5.54.1 氟离子标准溶液的配制

称取 0.276 3 g 已于 105 ℃～110 ℃烘过 2 h 的氟化钠(NaF,优级纯),精确至 0.000 1 g,置于塑料烧杯中,加水溶解后,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升含 0.25 mg 氟离子。

吸取每毫升含 0.25 mg 氟离子的标准溶液 2.00 mL;10.00 mL;20.00 mL;40.00 mL;60.00 mL 分别放入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,贮存于塑料瓶中。此系列标准溶液分别每毫升含 0.001 mg;0.005 mg;0.010 mg;0.020 mg;0.030 mg 氟离子。

5.54.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.001 mg;0.005 mg;0.010 mg;0.020 mg;0.030 mg 氟离子标准溶液各 10.00 mL,分别放入 50 mL 干的烧杯中,分别准确加入 10.00 mL pH 6.0 的总离子强度配位缓冲液(见 5.45),放入一根磁力搅拌棒。将烧杯放在磁力搅拌器(见 6.12)上,用离子计或酸度计(见 6.18)测量溶液的平衡电位,在溶液中插入氟离子选择电极和饱和氯化钾甘汞电极,搅拌 2 min,待数值稳定后读取电位值。用单对数坐标纸,以对数坐标为氟离子的浓度,常数坐标为电位值,绘制工作曲线。

5.55 碳酸钙标准溶液[$c(CaCO_3)=0.024$ mol/L]

称取 0.6 g(m_1)已于 105 ℃～110 ℃烘过 2 h 的碳酸钙($CaCO_3$,基准试剂),精确至 0.000 1 g,置于

400 mL 烧杯中，加入约 100 mL 水，盖上表面皿，沿杯口慢慢加入 6 mL 盐酸(1+1)，搅拌至碳酸钙全部溶解，加热煮沸并微沸 1 min～2 min。冷却至室温后，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

5.56 EDTA 标准滴定溶液[c(EDTA)=0.015 mol/L]

5.56.1 EDTA 标准滴定溶液的配制

称取 5.6 g EDTA(乙二胺四乙酸二钠，$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)置于烧杯中，加入约 200 mL 水，加热溶解，过滤，加水稀释至 1 L，摇匀。

5.56.2 EDTA 标准滴定溶液浓度的标定

吸取 25.00 mL 碳酸钙标准溶液(见 5.55)放入 300 mL 烧杯中，加水稀释至约 200 mL 水，加入少许的 CMP 混合指示剂(见 5.64)，在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 5.22)至出现绿色荧光后再过量 2 mL～3 mL，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至绿色荧光消失并呈现红色(V_1)。

EDTA 标准滴定溶液的浓度按式(1)计算：

$$c(\mathrm{EDTA}) = \frac{m_1 \times 1\,000}{(V_1 - V_{01}) \times 10 \times 100.09} = \frac{m_1}{(V_1 - V_{01}) \times 1.000\,9} \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

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

m_1——按 5.55 配制碳酸钙标准溶液的碳酸钙的质量，单位为克(g)；

V_1——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_{01}——空白试验滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

10——全部碳酸钙标准溶液与所分取溶液的体积比；

100.09——$CaCO_3$ 的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

5.56.3 EDTA 标准滴定溶液对各氧化物的滴定度的计算

EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁的滴定度分别按式(2)、式(3)、式(4)、式(5)计算：

$$T_{Fe_2O_3} = c(\mathrm{EDTA}) \times 79.84 \quad \cdots\cdots(2)$$

$$T_{Al_2O_3} = c(\mathrm{EDTA}) \times 50.98 \quad \cdots\cdots(3)$$

$$T_{CaO} = c(\mathrm{EDTA}) \times 56.08 \quad \cdots\cdots(4)$$

$$T_{MgO} = c(\mathrm{EDTA}) \times 40.31 \quad \cdots\cdots(5)$$

式中：

$T_{Fe_2O_3}$——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/ mL)；

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

79.84——Fe_2O_3 的 1/2 摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

$T_{Al_2O_3}$——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/ mL)；

50.98——Al_2O_3 的 1/2 摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

T_{CaO}——EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/ mL)；

56.08——CaO 的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

T_{MgO}——EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/ mL)；

40.31——MgO 的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

5.57 硫酸铜标准滴定溶液[$c(CuSO_4)=0.015$ mol/L]

5.57.1 硫酸铜标准滴定溶液的配制

称取3.7 g硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)溶于约200 mL水，加入4滴～5滴硫酸(1+1)，加水稀释至1 L，摇匀。

5.57.2 EDTA标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液体积比的标定

从滴定管中缓慢放出10.00 mL～15.00 mLEDTA标准滴定溶液(见5.56)(V_2)于300 mL烧杯中，加水稀释至约150 mL，加入15 mL pH 4.3的缓冲溶液(见5.30)，加热至沸，取下稍冷，加入4滴～5滴PAN指示剂溶液(见5.68)，用硫酸铜标准滴定溶液滴定至亮紫色(V_3)。

EDTA标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比按式(6)计算：

$$K_1=\frac{V_2}{V_3} \qquad \cdots\cdots(6)$$

式中：

K_1——EDTA标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比；

V_2——加入EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_3——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)。

5.58 氢氧化钠标准滴定溶液[$c(NaOH)=0.15$ mol/L]

5.58.1 氢氧化钠标准滴定溶液的配制

称取30 g氢氧化钠(NaOH)溶于水后，加水稀释至5 L，充分摇匀，贮存于塑料瓶中，宜采用装有钠石灰干燥管的胶塞。

5.58.2 氢氧化钠标准滴定溶液浓度的标定

称取0.8 g(m_2)已于105 ℃～110 ℃烘过2 h的苯二甲酸氢钾($C_8H_5KO_4$，基准试剂)，精确至0.000 1 g，置于300 mL烧杯中，加入约200 mL预先新煮沸过并冷却后用氢氧化钠溶液中和至酚酞呈微红色的冷水，搅拌使其溶解，加入6滴～7滴酚酞指示剂溶液(见5.66)，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色(V_4)。

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度按式(7)计算：

$$c(NaOH)=\frac{m_2\times 1\,000}{V_4\times 204.2} \qquad \cdots\cdots(7)$$

式中：

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

m_2——苯二甲酸氢钾的质量，单位为克(g)；

V_4——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

204.2——苯二甲酸氢钾的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

5.58.3 氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度的计算

氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度按式(8)计算：

$$T_{SiO_2}=c(NaOH)\times 15.02 \qquad \cdots\cdots(8)$$

式中：

T_{SiO_2} ——氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/ mL)；

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

15.02 ——SiO_2 的 1/4 摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

5.59 硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.1$ mol/L]

5.59.1 硫代硫酸钠标准滴定溶液的配制

称取 25 g 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$)及 0.2 g 无水碳酸钠(Na_2CO_3)溶于约 200 mL 无二氧化碳的水中，再用无二氧化碳的水稀释至 1 000 mL，摇匀，贮存于棕色瓶中。

由于硫代硫酸钠标准溶液不稳定，建议在每批试验之前重新标定。

5.59.2 硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的标定

称取 0.10 g～0.12 g(m_3)已于 120 ℃烘过 2 h 的碘酸钾(KIO_3，基准试剂)，精确至 0.000 1 g，置于 250 mL 锥形瓶中，加入 2 g 碘化钾(KI)和 50 mL 水，摇动溶解后，加入 20 mL 盐酸(1+1)，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色后，加入约 2 mL 淀粉溶液(见 5.72)，再继续滴定至蓝色消失(V_5)。

硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度按式(9)计算：

$$c(Na_2S_2O_3)=\frac{m_3\times 1\,000}{(V_5-V_{05})\times 35.67} \qquad \cdots\cdots(9)$$

式中：

$c(Na_2S_2O_3)$——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m_3 ——碘酸钾的质量，单位为克(g)；

V_5 ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_{05} ——空白试验滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

35.67 ——KIO_3 的 1/6 摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

5.60 碘标准滴定溶液[$c(1/2I_2)=0.1$ mol/L]

5.60.1 碘标准滴定溶液的配制

称取 40 g 碘化钾(KI)溶于 200 mL 水中，再加入 13 g 碘(I_2)，搅拌完全溶解后，加入 1 mL 盐酸(1+1)，搅匀后用快速滤纸过滤，并用水稀释至 1 000 mL，摇匀，贮存于棕色瓶中。

5.60.2 碘标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液体积比的标定

移取 20.00 mL 碘标准滴定溶液于 250 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 水，用硫代硫酸钠标准滴定溶液(见 5.59)滴定至浅黄色后，加入约 2 mL 淀粉溶液(见 5.72)，再继续滴定至蓝色消失(V_6)。

碘标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积比按式(10)计算：

$$K_2=\frac{20.00}{V_6} \qquad \cdots\cdots(10)$$

式中：

K_2 ——碘标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积比；

V_6 ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

20.00——加入碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)。

5.60.3 碘标准滴定溶液对二氧化硫的滴定度的计算

碘标准滴定溶液对二氧化硫的滴定度按式(11)计算：

$$T_{SO_2}=\frac{c(Na_2S_2O_3)\times V_6\times 32.03}{20.00} \quad \cdots\cdots(11)$$

式中：

T_{SO_2} ——碘标准滴定溶液对二氧化硫的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/ mL)；

$c(Na_2S_2O_3)$——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_6 ——标定体积比 K_2 时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

20.00 ——标定体积比 K_2 时加入碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

32.03 ——SO_2 的 1/2 摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

5.61 氯离子标准溶液[c(NaCl)=0.05 mol/L]

称取 2.922 2 g 已于 105 ℃～110 ℃烘过 2 h 的氯化钠(NaCl，基准试剂或光谱纯)，精确至 0.000 1 g，置于 200 mL 烧杯中，加水溶解后，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

5.62 硝酸银标准滴定溶液[$c(AgNO_3)$=0.05 mol/L]

5.62.1 硝酸银标准滴定溶液的配制

称取 4.25 g 硝酸银($AgNO_3$)，加水溶解后，移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，贮存于棕色瓶中，避光保存。

5.62.2 硝酸银标准滴定溶液浓度的标定

5.62.2.1 用于硝酸银滴定法的浓度的标定

吸取 25.00 mL 氯离子标准溶液(见 5.61)放入 250 mL 锥形瓶中，加入 10 滴铬酸钾溶液(见 5.73)，用硝酸银标准滴定溶液滴定至浅桔黄色(V_7)。

硝酸银标准滴定溶液浓度按式(12)计算：

$$c(AgNO_3)=\frac{0.05\times 25.00}{V_7-V_{07}}=\frac{1.25}{V_7-V_{07}} \quad \cdots\cdots(12)$$

式中：

$c(AgNO_3)$——硝酸银标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_7 ——滴定时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_{07} ——滴定空白时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

0.05 ——氯化钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

25.00 ——加入氯化钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)。

5.62.2.2 用于自动电位滴定法的浓度的标定

吸取 5.00 mL 氯离子标准溶液(见 5.61)放入 200 mL 烧杯中，加入 5 mL 硝酸(1+1)，用水稀释至 150 mL，放入一根磁力搅拌棒。将烧杯放在磁力搅拌器(见 6.12)上，用氯离子电位滴定装置(见 6.16)测量溶液的电位，在溶液中插入氯离子选择电极和饱和氯化钾甘汞电极，开始搅拌。用硝酸银标准滴定溶液逐渐滴定，化学计量点前后，每次滴加 0.10 mL 硝酸银标准滴定溶液，记录滴定管读数和对应的毫伏计读数。计量点前，毫伏计读数变化越来越大；过计量点后，每滴加一次溶液，变化又将减小。继续滴定至毫伏计读数变化不大时为止。用二次微商法计算或氯离子电位滴定装置(见 6.16)计算出消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积(V_8)。

二次微商法的计算见附录 A。计算各次加入标准滴定溶液之间毫伏读数差，并将该数值填入附录

表格的第3列中。再进一步计算第3列相邻数值之差，并将结果填入第4列中。滴定的计量点位于第3列中最大ΔmV间隔之内。精确的计量点由第4列中的数据，用内插法求得硝酸银标准滴定溶液的体积(V_8)。

硝酸银标准滴定溶液的浓度按式(13)计算：

$$c(AgNO_3)=\frac{0.05\times 5.00}{V_8}=\frac{0.25}{V_8} \qquad \cdots\cdots(13)$$

式中：

$c(AgNO_3)$——硝酸银标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_8——滴定时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

0.05——氯化钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

5.00——加入氯化钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)。

5.62.3 硝酸银标准滴定溶液对氯离子的滴定度的计算

硝酸银标准滴定溶液对氯离子的滴定度按式(14)计算：

$$T_{Cl^-}=c(AgNO_3)\times 35.45 \qquad \cdots\cdots(14)$$

式中：

T_{Cl^-}——硝酸银标准滴定溶液对氯离子的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

$c(AgNO_3)$——硝酸银标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

35.45——Cl的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

5.63 EDTA-铜溶液

按EDTA标准滴定溶液(见5.56)与硫酸铜标准滴定溶液的体积比(见5.57.2)，准确配制成等物质的量浓度的混合溶液。

5.64 钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂(简称CMP混合指示剂)

将1.000 g钙黄绿素、1.000 g甲基百里香酚蓝、0.200 g酚酞与50 g已在105 ℃～110 ℃烘干过的硝酸钾(KNO_3)，混合研细，保存在磨口瓶中。

5.65 酸性铬蓝K-萘酚绿B混合指示剂(简称KB混合指示剂)

将1.000 g酸性铬蓝K、2.500 g萘酚绿B与50 g已在105 ℃～110 ℃烘干过的硝酸钾(KNO_3)，混合研细，保存在磨口瓶中。

滴定终点颜色不正确时，可调节酸性铬蓝K与萘酚绿B的配制比例，并通过国家标准样品/标准物质进行对比确认。

5.66 酚酞指示剂溶液(10 g/L)

将1 g酚酞溶于100 mL乙醇(见5.10)中。

5.67 磺基水杨酸钠指示剂溶液(10 g/L)

将10 g磺基水杨酸钠($C_7H_5O_6SNa\cdot 2H_2O$)溶于水中，加水稀释至100 mL。

5.68 1-(2-吡啶偶氮)-2萘酚指示剂溶液(简称PAN指示剂溶液)(2 g/L)

将0.2 g 1-(2-吡啶偶氮)-2萘酚溶于100 mL乙醇(见5.10)中。

5.69 甲基红指示剂溶液(2 g/L)

将 0.2 g 甲基红溶于 100 mL 乙醇(见 5.10)中。

5.70 溴酚蓝指示剂溶液(2 g/L)

将 0.2 g 溴酚蓝溶于 100 mL 乙醇(1+4)中。

5.71 对硝基酚指示剂溶液(2 g/L)

将 0.2 g 对硝基酚溶于 100 mL 水中。

5.72 淀粉溶液(10 g/L)

将 1 g 可溶性淀粉置于烧杯中,加水调成糊状后,在搅拌下加入 100 mL 沸水,煮沸约 1 min,冷却后使用。

5.73 铬酸钾溶液(50 g/L)

将 5 g 铬酸钾(K_2CrO_4)溶于少量水中,滴加硝酸银标准滴定溶液(见 5.62)至有红色沉淀生成,静置 12 h 后,过滤后加水稀释至 100 mL。

5.74 滤纸浆

将定量滤纸撕成小块,放入烧杯中,加水浸没,加热煮沸并微沸 10 min 以上,冷却后放入广口瓶中备用。

6 仪器与设备

6.1 天平

量程不小于 200 g,分度值为 0.000 1 g。

6.2 天平

量程不小于 200 g,分度值为 0.1 g。

6.3 瓷坩埚

带盖,容量为 18 mL～25 mL。

6.4 铂坩埚

带盖,容量为 25 mL～30 mL。

6.5 银坩埚

带盖,容量为 30 mL。

6.6 镍坩埚

带盖,容量为 50 mL。

6.7 干燥器

内装变色硅胶。

6.8 干燥箱

可控制温度 42 ℃～48 ℃、225 ℃～235 ℃、105 ℃～110 ℃、120 ℃、150 ℃。

6.9 高温炉

可控制温度 650 ℃～700 ℃、800 ℃、850 ℃、950 ℃～1 000 ℃，定期进行计量。

6.10 滤纸

快速、中速、慢速三种型号的定量滤纸。

6.11 玻璃量器

滴定管、容量瓶、移液管。

6.12 磁力搅拌器

具有调速和加热功能，带有包着惰性材料的搅拌棒，例如聚四氟乙烯材料。

6.13 分光光度计

可在波长 400 nm～800 nm 范围内测定溶液的吸光度，带有 10 mm、20 mm 比色皿。

6.14 火焰光度计

可稳定地测定钾在波长 768 nm 处和钠在波长 589 nm 处的谱线强度。

6.15 原子吸收分光光度计

带有镁元素空心阴极灯。

6.16 氯离子电位滴定装置

精度为 2 mV，可连接氯离子选择电极和饱和氯化钾甘汞电极。

6.17 酸度计

测量 pH 范围 0～14，精度至 0.01，需通过至少两个不同的标准溶液校准的通用酸度计。

6.18 离子计或酸度计

精确至 1 mV，可连接氟离子选择电极和饱和氯化钾甘汞电极。

6.19 恒温水浴

可恒温 22.0 ℃～28.0 ℃。

6.20 离子色谱仪

离子色谱仪主要包括：

a) 电导检测器；
b) 离子色谱柱：
阴离子分离柱(聚合物基质，具有烷基季铵或者烷醇季铵功能团、高容量色谱柱)；
c) 淋洗液：
碳酸盐淋洗液体系或氢氧化钾体系，淋洗液浓度和流速根据仪器性能可自行设定；
d) 抑制器：
连接在分离柱和检测器之间，目的降低淋洗液的背景电导，增加被测离子电导值，改善信噪比；
e) 一次性注射器；
f) 溶剂过滤器：
0.45 μm 水性滤膜；
g) 针头过滤器：
0.22 μm 或 0.20 μm 水性滤膜。

6.21 电感耦合等离子体发射光谱仪

能够检测不同元素的原子激发或电离时发射出的特征光谱。

7 试样的制备

7.1 一般试样的制备程序

7.1.1 附着水试样的制备

试样应具有代表性和均匀性，按 GB/T 2007.1 方法取样。样品不少于 100 g(如果样品的粒度在 3 mm 以下，可以不少于 50 g)。根据收到基样品的粒度和附着水多少制备成 9.2 所需的附着水试样的细度(6 mm 以下、3 mm 以下或 150 μm 以下)，将试样混匀后，用防止水分蒸发的容器盛装，密封保存，用于附着水的测定。

7.1.2 化学分析试样的制备

将测定附着水后的试样或在 45 ℃±3 ℃烘干至恒量后的试样缩分至约 50 g。将试样研磨至全部通过孔径为 150 μm 方孔筛，使用机械研磨时应注意研磨过程中试样温度不超过 55 ℃，制样前清洗干净设备，避免污染试样。然后充分混匀，装入试样瓶中，密封保存，用于除附着水以外的化学分析。

如果试样不潮湿，可以直接研磨至全部通过孔径为 150 μm 方孔筛，混匀后密封保存。此试样可直接用于化学分析，同时进行附着水的测定。测定附着水后的试料可直接用于结晶水的测定。

7.2 木纤维石膏或石膏混凝土试样

用研钵或捣锤人工敲碎试样，用 150 μm 方孔筛筛分干燥基试样，弃去筛上的筛余物，重新称量剩余试样的质量并计算剩余试样的质量分数。过筛后的试样，充分混匀后作为 7.1.2 的化学分析试样。

7.3 石膏板试样

切割并将干燥基试样打碎成小块，用研钵或捣锤人工敲碎试样，试样与纸片分开。人工从石膏板中分离纸片等填充料，小心地收集剩余的粉料。待所有的纸片等填充料从试样中分离开后，重新称量剩余试样的质量并计算剩余试样的质量分数，分离后的试样按 7.1.2 制备化学分析试样。

7.4 膏状试样

样品不少于 200 g，将试样混匀后，用防止水分蒸发的容器盛装，密封保存，用于膏状试样含水量的

测定。按 7.1.2 制备化学分析试样。

8 膏状试样含水量的测定——干燥差减法

8.1 方法提要

膏状试样在 42 ℃～48 ℃下烘干所失去的水分为含水量。

8.2 分析步骤

从 7.4 中称取约 50 g 试样(m_4),精确至 0.1 g,平铺于已烘干至恒量的适宜的容器内,将装有试样的容器在 42 ℃～48 ℃的干燥箱(见 6.8)中烘干至恒量(m_5),连续两次称量之差小于 0.1 g。

8.3 结果的计算与表示

膏状试样含水量的质量分数 w_g 按式(15)计算:

$$w_g = \frac{m_4 - m_5}{m_4} \times 100 \qquad \cdots\cdots(15)$$

式中:

w_g ——膏状试样含水量的质量分数,%;

m_5 ——烘干后试料的质量,单位为克(g);

m_4 ——试料的质量,单位为克(g)。

9 附着水的测定——干燥差减法

9.1 方法提要

试样在 42 ℃～48 ℃下烘干所失去的附着水分为附着水。

9.2 分析步骤

按表 2 规定的称取试样的质量,从 7.1.1 中称取试样(m_6),平铺于已烘干至恒量的适宜容器内,将装有试样的容器在 42 ℃～48 ℃的干燥箱(见 6.8)中烘干 2 h 以上,取出放入干燥器(见 6.7)中(如果使用称量瓶,将磨口塞紧密盖好),冷却至室温,马上称量。在同样温度下再烘干 30 min 以上,如此反复烘干,直至恒量(m_7)。

如果称取约 1 g 150 μm 以下的试样,需采用 40 mm×25 mm 的称量瓶。

必要时保留测定附着水后的试样于密封容器内或置于干燥器内,可用于化学分析试样的制备。

表 2 称取试样的质量

试样细度	称取试样的质量/g	天平分度值/g	连续两次称量之差/g
6 mm 以下	50	不大于 0.01	小于 0.1
3 mm 以下	10	不大于 0.001	小于 0.01
150 μm 以下	1	不大于 0.000 1	小于 0.000 5

9.3 结果的计算与表示

附着水的质量分数 w_f 按式(16)计算：

$$w_f = \frac{m_6 - m_7}{m_6} \times 100 \quad \cdots\cdots(16)$$

式中：

w_f ——附着水的质量分数，%；

m_7 ——烘干后试料的质量，单位为克(g)；

m_6 ——试料的质量，单位为克(g)。

10 结晶水的测定——干燥差减法

10.1 方法提要

试样在 225 ℃～235 ℃下烘干所失去的化合水分。

试样中的有些物质会造成结晶水的结果偏高，如有机物和氢氧化物与石膏的结晶水有相同的分解温度范围。

10.2 分析步骤

从 7.1.2 中称取约 1 g 试样(m_8)，精确至 0.000 1 g，平铺于已烘干至恒量的带磨口塞的称量瓶中，将磨口塞斜至于称量瓶上，将装有试样的称量瓶在 230 ℃±5 ℃的干燥箱(见 6.8)中烘干 1 h 以上，取出称量瓶置于干燥器(见 6.7)中，将磨口塞紧密盖好，冷却至室温，称量。如此反复烘干，直至恒量(m_9)。

10.3 结果的计算与表示

结晶水的质量分数 w_j 按式(17)计算：

$$w_j = \frac{m_8 - m_9}{m_8} \times 100 \quad \cdots\cdots(17)$$

式中：

w_j ——结晶水的质量分数，%；

m_9 ——烘干后试料的质量，单位为克(g)；

m_8 ——试料的质量，单位为克(g)。

11 三氧化硫的测定——硫酸钡称量法

11.1 方法提要

对于天然石膏、硬石膏和不含有亚硫酸钙的工业副产石膏，试样用盐酸分解，过滤后在酸性溶液中，用氯化钡溶液沉淀硫酸盐，经过灼烧后，以硫酸钡形式称量。测定结果以三氧化硫计。

对于含有亚硫酸钙的工业副产石膏，试样用过氧化氢氧化后，在酸性溶液中硫酸钡称量法测定三氧化硫和二氧化硫合量，再减去测得的二氧化硫的量。

11.2 分析步骤

11.2.1 天然石膏、硬石膏和不含有亚硫酸钙的工业副产石膏

11.2.1.1 试样的分解

从 7.1.2 中称取约 0.2 g 试样(m_{10})，精确至 0.000 1 g，置于 200 mL 烧杯中，加入 40 mL 水，搅拌使试样分散，在搅拌下加入 10 mL 盐酸(1+1)，用平头玻璃棒压碎块状物。将溶液加热煮沸并微沸 5 min～10 min。用中速滤纸过滤，用热水洗涤 10 次～12 次，滤液及洗液收集于 400 mL 烧杯中，加水稀释至约 250 mL。

11.2.1.2 硫酸钡的沉淀、灼烧和称量

玻璃棒底部压一小片定量滤纸，盖上表面皿，加热煮沸，在微沸下从杯口缓慢逐滴加入 15 mL 热的氯化钡溶液(见 5.23)，继续微沸数分钟至沉淀良好的形成，然后在常温下静置 12 h～24 h 或温热处静置至少 4 h(仲裁分析应在常温下静置 12 h～24 h)，溶液体积应保持在约 200 mL。用慢速定量滤纸过滤，以热水洗涤，用胶头擦棒和一小片定量滤纸擦洗烧杯及玻璃棒，洗涤至检验无氯离子为止(见 4.6)。

将沉淀及滤纸一并移入已灼烧恒量的瓷坩埚中，灰化完全后，放入 800 ℃～950 ℃的高温炉(见 6.9)内灼烧 30 min，取出坩埚，置于干燥器(见 6.7)中冷却至室温，称量。反复灼烧，直至恒量(m_{11})。

11.2.2 含有亚硫酸钙的工业副产石膏

从 7.1.2 中称取约 0.2 g 试样(m_{12})，精确至 0.000 1 g，置于 200 mL 烧杯中，加入 30 mL 水，搅拌使试样分散，加入 5 mL 过氧化氢(见 5.7)和 15 mL pH 4.3 的缓冲溶液(见 5.30)，加热煮沸并微沸 5 min～10 min，取下稍冷，在搅拌下加入 10 mL 盐酸(1+1)，将溶液加热煮沸并微沸 5 min。用中速滤纸过滤，用热水洗涤 10 次～12 次，滤液及洗液收集于 400 mL 烧杯中，加水稀释至约 250 mL。

以下分析步骤按 11.2.1.2 进行(m_{13})。

11.3 结果的计算与表示

11.3.1 天然石膏、硬石膏和不含有亚硫酸钙的工业副产石膏

试样中三氧化硫的质量分数 w_{SO_3} 按式(18)计算：

$$w_{SO_3}=\frac{(m_{11}-m_{011})\times 0.343}{m_{10}}\times 100 \qquad \cdots\cdots(18)$$

式中：

w_{SO_3} ——三氧化硫的质量分数，%；

m_{11} ——灼烧后沉淀的质量，单位为克(g)；

m_{011} ——空白试验灼烧后沉淀的质量，单位为克(g)；

0.343 ——硫酸钡对三氧化硫的换算系数；

m_{10} ——试料的质量，单位为克(g)。

11.3.2 含有亚硫酸钙的工业副产石膏

试样中三氧化硫的质量分数 w_{SO_3} 按式(19)计算：

$$w_{SO_3}=\frac{(m_{13}-m_{013})\times 0.343}{m_{12}}\times 100-1.25\times w_{SO_2} \qquad \cdots\cdots(19)$$

式中：

w_{SO_3}——三氧化硫的质量分数，%；

m_{13}——灼烧后沉淀的质量，单位为克(g)；

m_{013}——空白试验灼烧后沉淀的质量，单位为克(g)；

m_{12}——试料的质量，单位为克(g)；

1.25——二氧化硫对三氧化硫的换算系数；

w_{SO_2}——按 12.2 测得的二氧化硫的质量分数，%。

12 二氧化硫和半水亚硫酸钙的测定——碘量法

12.1 方法提要

往试样中加入过量的碘标准滴定溶液将亚硫酸钙氧化，酸化后，用硫代硫酸钠标准滴定溶液返滴定过量的碘。

试样中含有硫化物等低价态的元素时，将对测定结果造成误差。

12.2 分析步骤

从 7.1.2 中称取约 1 g 试样(m_{14})，精确至 0.000 1 g，置于 250 mL 干燥的带磨口塞的锥形瓶中，加入 50 mL 水，摇动使试样分散，移入 20.00 mL 碘标准滴定溶液(见 5.60)后摇匀，加入 20 mL 盐酸(1+1)，放入一根磁力搅拌棒，盖上瓶塞，将锥形瓶放在磁力搅拌器(见 6.12)上，搅拌 10 min，于暗处放置 5 min。用水冲洗瓶塞和瓶壁，用硫代硫酸钠标准滴定溶液(见 5.59)滴定至浅黄色后，加入约 2 mL 淀粉溶液(见 5.72)，再继续滴定至蓝色消失(V_9)。

12.3 二氧化硫结果的计算与表示

二氧化硫的质量分数 w_{SO_2} 按式(20)计算：

$$w_{SO_2}=\frac{T_{SO_2}\times(20.00-K_2\times V_9)}{m_{14}\times 1\,000}\times 100=\frac{T_{SO_2}\times(20.00-K_2\times V_9)\times 0.1}{m_{14}} \quad \cdots\cdots(20)$$

式中：

w_{SO_2}——二氧化硫的质量分数，%；

T_{SO_2}——碘标准滴定溶液对二氧化硫的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/ mL)；

K_2——碘标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积比；

V_9——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m_{14}——试料的质量，单位为克(g)；

20.00——加入碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)。

12.4 半水亚硫酸钙结果的计算与表示

半水亚硫酸钙的质量分数 $w_{CaSO_3\cdot 1/2H_2O}$ 按式(21)计算：

$$w_{CaSO_3\cdot 1/2H_2O}=w_{SO_2}\times 2.016 \quad \cdots\cdots(21)$$

式中：

w_{SO_2}——二氧化硫的质量分数，%；

$w_{CaSO_3\cdot 1/2H_2O}$——半水亚硫酸钙的质量分数，%；

2.016　　——二氧化硫对半水亚硫酸钙的换算系数。

13　二氧化硅的测定——氟硅酸钾容量法(基准法)

13.1　方法提要

在有过量的氟、钾离子存在的强酸性溶液中,使硅酸形成氟硅酸钾(K_2SiF_6)沉淀。经过滤、洗涤及中和残余酸后,加入沸水使氟硅酸钾沉淀水解生成等物质的量的氢氟酸。然后以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液进行滴定。

13.2　方法一

13.2.1　分析步骤

从7.1.2中称取约0.3 g试样(m_{15}),精确至0.000 1 g,置于镍坩埚或银坩埚中,加4 g～5 g氢氧化钾(见5.20),盖上坩埚盖(留有缝隙),放在电炉上加热熔融20 min～30 min,期间摇动1次～2次。取下冷却,用温水将熔块提取到300 mL塑料杯中,用硝酸(1+20)及温水洗净坩埚和盖(此时溶液的体积控制在50 mL左右),然后在搅拌下加入20mL硝酸,冷却至30 ℃以下。加入10 mL氟化钾溶液(见5.38),加入氯化钾(见5.34),仔细搅拌至氯化钾充分饱和,并有约2 g固体氯化钾析出,在10 ℃～26 ℃下放置15 min～20 min,其间搅拌1次。用中速滤纸过滤,先过滤溶液,固体氯化钾和沉淀留在杯底,溶液滤完后用氯化钾溶液(见5.35)洗涤塑料杯及沉淀3次,洗涤过程中使固体氯化钾溶解,洗涤液总量不超过25 mL。将滤纸连同沉淀取下,置于原塑料杯中,沿杯壁加入10 mL 30 ℃以下的氯化钾-乙醇溶液(见5.36)及1 mL酚酞指示剂溶液(见5.66),将滤纸展开,用氢氧化钠标准滴定溶液(见5.58)中和未洗尽的酸,仔细搅动、挤压滤纸并随之擦洗杯壁直至溶液呈红色(过滤、洗涤、中和残余酸的操作应迅速,以防止氟硅酸钾沉淀的水解)。向杯中加入约200 mL沸水(煮沸后用氢氧化钠溶液中和至酚酞呈微红色的沸水),用氢氧化钠标准滴定溶液(见5.58)滴定至微红色(V_{10})。

13.2.2　结果的计算与表示

二氧化硅的质量分数w_{SiO_2}按式(22)计算:

$$w_{SiO_2}=\frac{T_{SiO_2}\times(V_{10}-V_{010})}{m_{15}\times 1\,000}\times 100=\frac{T_{SiO_2}\times(V_{10}-V_{010})\times 0.1}{m_{15}} \quad \cdots\cdots(22)$$

式中:

w_{SiO_2}——二氧化硅的质量分数,%;

T_{SiO_2}——氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

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);

V_{010}——空白试验消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_{15}——试料的质量,单位为克(g)。

13.3　方法二

按GB/T 176中氟硅酸钾容量法(代用法)进行。

14 二氧化硅的测定——硅钼蓝分光光度法(代用法)

14.1 方法提要

在酸性(0.05 mol/L～0.2 mol/L)介质中,硅酸根离子与钼酸铵形成硅钼杂多酸黄色配合物,提高溶液酸度(约 1.2 mol/L),加入抗坏血酸溶液,将其还原成硅钼蓝,于波长 660 nm 处测定溶液的吸光度。

此方法适用于二氧化硅的质量分数在 6%以下的试样。

14.2 分析步骤

从 7.1.2 中称取约 0.5 g 试样(m_{16}),精确至 0.000 1 g,置于银坩埚中,加入 6 g～7 g 氢氧化钠(见 5.19),盖上坩埚盖(留有缝隙),放入高温炉(见 6.9)中,从低温升起,在 650 ℃～700 ℃的高温下熔融 20 min,期间取出摇动 1 次。取出冷却,将坩埚放入已盛有约 100 mL 沸水的 300 mL 烧杯中,盖上表面皿,在电炉上适当加热,待熔块完全浸出后,取出坩埚,用水冲洗坩埚和盖。在搅拌下一次加入 25 mL～30 mL 盐酸,再加入 1 mL 硝酸,用热盐酸(1+5)洗净坩埚和盖。将溶液加热煮沸,冷却至室温后,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液 A 供测定二氧化硅(见 13.3 或 14.2)、三氧化二铁(见 15.2 或 33.2)、三氧化二铝(见 16.2、34.2 或 35.2)、氧化钙(见 17.2)、氧化镁(见 18.2)、二氧化钛(见 19.2)。

从溶液 A 中吸取 5.00 mL 溶液(溶液的分取量视试样中二氧化硅含量而定),放入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至 40 mL,依次加入 2 mL～3 mL 盐酸(1+10)、8 mL 乙醇(见 5.10)、6 mL 钼酸铵溶液(见 5.26),摇匀。放置 30 min 后,加入 20 mL 盐酸(1+1)、5 mL 抗坏血酸溶液(见 5.27),用水稀释至标线,摇匀。放置 60 min 后,用分光光度计(见 6.13),10 mm 比色皿,以水作参比,于波长 660 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(见 5.49.2)上查出二氧化硅的含量(m_{17})。

14.3 结果的计算与表示

二氧化硅的质量分数 w_{SiO_2} 按式(23)计算:

$$w_{SiO_2}=\frac{m_{17}\times 50}{m_{16}\times 1\,000}\times 100=\frac{m_{17}\times 5}{m_{16}} \qquad \cdots\cdots(23)$$

式中:

w_{SiO_2}——二氧化硅的质量分数,%;

m_{17}——扣除空白试验值后 100mL 测定溶液中二氧化硅的含量,单位为毫克(mg);

m_{16}——试料的质量,单位为克(g);

50——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

15 三氧化二铁的测定——邻菲罗啉分光光度法(基准法)

15.1 方法提要

在酸性溶液中,加入抗坏血酸溶液,使三价铁离子还原为二价铁离子,与邻菲罗啉生成红色配合物,于波长 510 nm 处测定溶液的吸光度。

15.2 分析步骤

从 14.2 溶液 A 中吸取 10.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中(试样溶液的分取量视三氧化二铁的

含量而定)，加水稀释至约 40 mL。加入 5 mL 抗坏血酸溶液(见 5.27)，放置 5 min，然后再加入 5 mL 邻菲罗啉溶液(见 5.39)、10 mL 乙酸铵溶液(见 5.40)，用水稀释至标线，摇匀。放置 30 min 后，用分光光度计(见 6.13)、10 mm 比色皿，以水作参比，于波长 510 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(见 5.50.2)上查出三氧化二铁的含量(m_{18})。

当吸取溶液大于 10.00 mL 时，应按以下步骤调节溶液的酸度。加入 1 滴～2 滴对硝基酚指示剂溶液(见 5.71)，滴加氨水(1+1)至溶液呈黄色，再滴加盐酸(1+1)至无色，并过量 1 滴～2 滴盐酸(1+1)。

15.3 结果的计算与表示

三氧化二铁的质量分数 $w_{Fe_2O_3}$ 按式(24)计算：

$$w_{Fe_2O_3}=\frac{m_{18}\times 25}{m_{16}\times 1\,000}\times 100=\frac{m_{18}\times 2.5}{m_{16}} \qquad \cdots\cdots(24)$$

式中：

$w_{Fe_2O_3}$ ——三氧化二铁的质量分数，%；

m_{18} ——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中三氧化二铁的含量，单位为毫克(mg)；

m_{16} ——14.2 中试料的质量，单位为克(g)；

25 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

16 三氧化二铝的测定——EDTA 直接滴定铁铝合量(基准法)

16.1 方法提要

将分取的试样溶液调节 pH 值至 3.0，用铵盐抑制金属离子的水解，在煮沸下以 EDTA-铜和 PAN 为指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定铁、铝合量，扣除三氧化二铁的含量。

16.2 分析步骤

从 14.2 溶液 A 中吸取 50.00 mL 溶液放入 300 mL 烧杯中，加水稀释至约 150 mL，加入 25 mL 乙酸铵溶液(见 5.41)，加入 1 滴～2 滴溴酚蓝指示剂溶液(见 5.70)，滴加乙酸铵溶液(见 5.41)至溶液出现蓝紫色，再滴加盐酸(1+1)至黄色。加入 15 mL pH 3.0 的缓冲溶液(见 5.29)，加热至微沸并保持 1 min，加入 10 滴 EDTA-铜溶液(见 5.63)及 2 滴～3 滴 PAN 指示剂溶液(见 5.68)，用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.56)滴定至红色消失。继续煮沸，滴定，直至溶液经煮沸后红色不再出现呈稳定的亮黄色为止(V_{11})。

16.3 结果的计算与表示

三氧化二铝的质量分数 $w_{Al_2O_3}$ 按式(25)计算：

$$\begin{aligned} w_{Al_2O_3}&=\frac{T_{Al_2O_3}\times(V_{11}-V_{011})\times 5}{m_{16}\times 1\,000}\times 100-0.64\times w_{Fe_2O_3}\\ &=\frac{T_{Al_2O_3}\times(V_{11}-V_{011})\times 0.5}{m_{16}}-0.64\times w_{Fe_2O_3} \end{aligned} \qquad \cdots\cdots(25)$$

式中：

$w_{Al_2O_3}$ ——三氧化二铝的质量分数，%；

$T_{Al_2O_3}$ ——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_{11} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_{011} ——空白试验滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m_{16} ——14.2 中试料的质量，单位为克(g)；

$w_{Fe_2O_3}$ ——测得的三氧化二铁的质量分数，%；

0.64 ——三氧化二铁对三氧化二铝的换算系数；

5 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

17 氧化钙的测定——EDTA 滴定法

17.1 方法提要

在酸性溶液中加入适量的氟化钾，以抑制硅酸的干扰。在 pH 13 以上的强碱性溶液中，以三乙醇胺为掩蔽剂，用钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

17.2 分析步骤

从 14.2 溶液 A 中吸取 25.00 mL 溶液放入 400 mL 烧杯中，加入 2 mL 氟化钾溶液(见 5.37)(氟化钾溶液的加入量视试样中二氧化硅含量而定)，搅拌并放置 2 min 以上。然后加水稀释至约 200 mL。加入 5 mL 三乙醇胺溶液(1+2)及少许的 CMP 混合指示剂(见 5.64)，在搅拌下加入氢氧化钾溶液(见 5.22)至出现绿色荧光后再过量 5 mL～8 mL，用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.56)滴定至绿色荧光完全消失并呈现红色(V_{12})。

17.3 结果的计算与表示

氧化钙的质量分数 w_{CaO} 按式(26)计算：

$$w_{CaO}=\frac{T_{CaO}\times(V_{12}-V_{012})\times 10}{m_{16}\times 1\,000}\times 100=\frac{T_{CaO}\times(V_{12}-V_{012})}{m_{16}} \quad \cdots\cdots(26)$$

式中：

w_{CaO} ——氧化钙的质量分数，%；

T_{CaO} ——EDTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_{12} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_{012} ——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m_{16} ——14.2 中试料的质量，单位为克(g)；

10 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

18 氧化镁的测定——EDTA 滴定差减法(代用法)

18.1 方法提要

在 pH 10 的溶液中，以酒石酸钾钠、三乙醇胺为掩蔽剂，用酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

18.2 分析步骤

从 14.2 溶液 A 中吸取 25.00 mL 溶液于 400 mL 烧杯中，加水稀释至约 200 mL，依次加入 1 mL 酒石酸钾钠(见 5.32)和 5 mL 三乙醇胺(1+2)，搅拌，加入 25 mL pH 10 缓冲溶液(见 5.31)及少许的酸性

铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(见 5.65),用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.56)滴定,近终点时应缓慢滴定至纯蓝色(V_{13})。

18.3 结果的计算与表示

氧化镁的质量分数 w_{MgO} 按式(27)计算:

$$w_{MgO}=\frac{T_{MgO}\times[(V_{13}-V_{013})-(V_{12}-V_{012})]\times 10}{m_{16}\times 1\,000}\times 100$$

$$=\frac{T_{MgO}\times[(V_{13}-V_{013})-(V_{12}-V_{012})]}{m_{16}} \quad \cdots\cdots(27)$$

式中:

w_{MgO}——氧化镁的质量分数,%;

T_{MgO}——EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{13}——滴定钙、镁总量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{013}——滴定钙、镁总量时空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{12}——按 17.2 测定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{012}——按 17.2 测定氧化钙时空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_{16}——14.2 中试料的质量,单位为克(g);

10——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

19 二氧化钛的测定——二安替比林甲烷分光光度法(基准法)

从 14.2 溶液 A 中吸取 25.00 mL 溶液,分析步骤按 GB/T 176 的要求进行。

20 氧化钾和氧化钠的测定——火焰光度法(基准法)

分析步骤按 GB/T 176 的要求进行。

21 氯离子的测定——硫氰酸铵容量法(基准法)

分析步骤按 GB/T 176 的要求进行。

22 氟离子的测定——离子选择电极法

分析步骤按 GB/T 176 的要求进行。

23 五氧化二磷的测定——磷钼蓝分光光度法(基准法)

分析步骤按 GB/T 176 的要求进行。

24 二氧化碳的测定——碱石棉吸收称量法(基准法)

分析步骤按 GB/T 176 的要求进行。

25 pH 值的测定——离子选择电极法

25.1 方法提要

试样用水分散，溶液温度控制在 25.0 ℃±3.0 ℃，干过滤后用离子选择电极测定溶液的 pH 值。

25.2 分析步骤

称取 10.00 g 试样(m_{19})，精确至 0.01 g，置于 250 mL 的干燥锥形瓶中，加入 200.00 mL 无二氧化碳的水及一根磁力搅拌棒，盖上瓶塞，放在磁力搅拌器(见 6.12)上，控制溶液温度 25.0 ℃±3.0 ℃，搅拌 30 min 后，静置沉降 5 min，用干燥的快速滤纸过滤(不要洗涤)，滤液收集于干燥的玻璃容器中，密封保存。此溶液 B 供测定 pH 值(见 25.2)、水溶性五氧化二磷(见 26.2)、水溶性氧化镁(见 27.2)、水溶性氧化钾和氧化钠(见 28.2)、水溶性氯离子(见 29.2)、水溶性氟离子(见 30.2)。

按照仪器的使用规程，分别用磷酸盐 pH 标准缓冲溶液(见 5.47)和硼酸盐 pH 标准缓冲溶液(见 5.48)或苯二甲酸氢钾 pH 标准缓冲溶液(见 5.46)校准酸度计(见 6.17)。如果测定的 pH 值>7 时，用磷酸盐 pH 标准缓冲溶液(见 5.47)和硼酸盐 pH 标准缓冲溶液(见 5.48) 校准；如果测定的 pH 值≤7 时，用磷酸盐 pH 标准缓冲溶液(见 5.47)和苯二甲酸氢钾 pH 标准缓冲溶液(见 5.46)校准。

将适量的溶液 B 置于 50 mL 干燥的烧杯中，控制溶液温度 25.0 ℃±3.0 ℃，可以使用恒温水浴(见 6.19)控制溶液的温度。用校准好的酸度计(见 6.17)测定 pH。将电极插入溶液中，搅拌 1 min，待数值稳定后读取 pH 值。

26 水溶性五氧化二磷的测定——磷钼蓝分光光度法

26.1 方法提要

试样用水分散，在酸性(约 1 mol/L)介质中，磷与钼酸铵和抗坏血酸生成蓝色配合物，于波长 730 nm 处测定溶液的吸光度。

26.2 分析步骤

从 25.2 溶液 B 中吸取 50.00 mL 溶液放入 200 mL 烧杯中(试样溶液的分取量视五氧化二磷的含量而定，如果分取试样溶液不足 50.00 mL，需加水稀释至 50.00 mL)，加入 10 mL 钼酸铵溶液(见 5.33)和 2 mL 抗坏血酸(见 5.28)，加热微沸(1.5±0.5)min，冷却至室温后，移入 100 mL 容量瓶中，用盐酸(1+10)洗涤烧杯并用盐酸(1+10)稀释至标线，摇匀。用分光光度计(见 6.13)，10 mm 比色皿，以水作参比，于波长 730 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(见 5.51.2)上查出五氧化二磷的含量(m_{20})。

26.3 结果的计算与表示

水溶性五氧化二磷的质量分数 $w_{Sol.P_2O_5}$ 按式(28)计算：

$$w_{Sol.P_2O_5}=\frac{m_{20}\times 4}{10.00\times 1\,000}\times 100=m_{20}\times 0.04 \qquad \cdots\cdots(28)$$

式中：

$w_{Sol.P_2O_5}$ ——水溶性五氧化二磷的质量分数，%；

m_{20} ——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中五氧化二磷的含量，单位为毫克(mg)；

10.00 ——25.2 中试料的质量，单位为克(g)；

4 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

27 水溶性氧化镁的测定——原子吸收光谱法

27.1 方法提要

试样用水分散，用锶盐消除硅、铝、钛等对镁的干扰，在空气-乙炔火焰中，于波长 285.2 nm 处测定溶液的吸光度。

27.2 分析步骤

从 25.2 溶液 B 中吸取 10.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中(试样溶液的分取量视氧化镁的含量而定)，加入 12 mL 盐酸(1+1)及 3 mL 氯化锶溶液(见 5.42)，使测定溶液中盐酸的体积分数为 6%，锶的浓度为 1 mg/mL。用水稀释至标线，摇匀。用原子吸收分光光度计(见 6.15)，在空气-乙炔火焰中，用镁空心阴极灯，于波长 285.2 nm 处，在与 5.52.2 相同的仪器条件下测定溶液的吸光度。在工作曲线(见 5.52.2)上查出氧化镁的浓度(c_1)。

27.3 结果的计算与表示

水溶性氧化镁的质量分数 $w_{Sol,MgO}$ 按式(29)计算：

$$w_{Sol,MgO}=\frac{c_1\times 100\times 20}{10.00\times 1\,000}\times 100=c_1\times 20 \qquad \cdots\cdots(29)$$

式中：

$w_{Sol,MgO}$——水溶性氧化镁的质量分数，%；

c_1 ——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中氧化镁的浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

100 ——测定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

10.00 ——25.2 中试料的质量，单位为克(g)；

20 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

28 水溶性氧化钾和氧化钠的测定——火焰光度法

28.1 方法提要

试样用水分散，钾、钠用火焰光度计进行测定。

28.2 分析步骤

从 25.2 溶液 B 中吸取 50.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中(试样溶液的分取量视钾、钠的含量而定)，加入 1 滴甲基红指示剂溶液(见 5.69)，用氨水(1+1)中和至溶液呈黄色，再用盐酸(1+1)中和至微红色，用水稀释至标线，摇匀。在火焰光度计(见 6.14)上，按仪器使用规程，在与 5.53.2 相同的仪器条件下进行测定。在工作曲线(见 5.53.2)上分别查出氧化钾的浓度(c_2)和氧化钠的浓度(c_3)。

28.3 结果的计算与表示

水溶性氧化钾的质量分数 w_{Sol,K_2O} 按式(30)计算，水溶性氧化钠的质量分数 w_{Sol,Na_2O} 按式(31)计算：

$$w_{Sol,K_2O}=\frac{c_2\times 100\times 4}{10.00\times 1\,000}\times 100=c_2\times 4 \qquad \cdots\cdots(30)$$

$$w_{\mathrm{Sol.Na_2O}}=\frac{c_3\times 100\times 4}{10.00\times 1\,000}\times 100=c_3\times 4 \qquad \cdots\cdots(31)$$

式中：

$w_{\mathrm{Sol.K_2O}}$——水溶性氧化钾的质量分数，%；

$w_{\mathrm{Sol.Na_2O}}$——水溶性氧化钠的质量分数，%；

c_2——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中氧化钾的浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

c_3——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中氧化钠的浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

100——测定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

10.00——25.2 中试料的质量，单位为克(g)；

4——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

29 水溶性氯离子的测定——硝酸银滴定法

29.1 方法提要

试样用水分散，以铬酸钾为指示剂，用硝酸银标准滴定溶液滴定。

29.2 分析步骤

从 25.2 溶液 B 中吸取 50 mL 溶液放入 250 mL 锥形瓶中，加入 1 滴酚酞指示剂溶液(见 5.66)，用氢氧化钠(见 5.43)调节至溶液呈红色，然后用硝酸(见 5.44)调节至红色刚好退去，加入 10 滴铬酸钾溶液(见 5.73)，用硝酸银标准滴定溶液(见 5.62)滴定至浅桔黄色(V_{14})。

29.3 结果的计算与表示

水溶性氯离子的质量分数 $w_{\mathrm{Sol.Cl^-}}$ 按式(32)计算：

$$\begin{aligned} w_{\mathrm{Sol.Cl^-}} &= \frac{T_{\mathrm{Cl^-}}\times(V_{14}-V_{014})\times 4}{10.00\times 1\,000}\times 100 \\ &= T_{\mathrm{Cl^-}}\times(V_{14}-V_{014})\times 0.04 \end{aligned} \qquad \cdots\cdots(32)$$

式中：

$w_{\mathrm{Sol.Cl^-}}$——水溶性氯离子的质量分数，%；

$T_{\mathrm{Cl^-}}$——硝酸银标准滴定溶液对氯离子的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_{14}——滴定时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_{014}——滴定空白时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

10.00——25.2 中试料的质量，单位为克(g)；

4——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

30 水溶性氟离子的测定——离子选择电极法

30.1 方法提要

试样用水分散，在 pH 6.0 的总离子强度配位缓冲溶液的存在下，以氟离子选择电极作指示电极，饱和氯化钾甘汞电极作参比电极，用离子计或酸度计测量含氟离子溶液的电极电位。

30.2 分析步骤

从 25.2 溶液 B 中吸取 50.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中(试样溶液的分取量视氟离子的含量

而定），加入 2 滴～3 滴溴酚蓝指示剂溶液（见 5.70），用盐酸（1＋1）和氢氧化钠溶液（见 5.21）调节溶液酸度，使溶液颜色刚由蓝色变为黄色（应防止氢氧化铝沉淀生成），用水稀释至标线，摇匀。

吸取 10.00 mL 上述溶液放入 50 mL 干烧杯中，准确加入 10.00 mL pH 6.0 的总离子强度配位缓冲溶液（见 5.45），放入一根磁力搅拌棒。将烧杯放在磁力搅拌器（见 6.12）上，用离子计或酸度计（见 6.18）测量溶液的平衡电位，在溶液中插入氟离子选择电极和饱和氯化钾甘汞电极，搅拌 2 min，待数值稳定后读取电位值。在工作曲线（见 5.54.2）上查出氟离子的浓度（c_4）。

30.3 结果的计算与表示

水溶性氟离子的质量分数 w_{Sol,F^-} 按式（33）计算：

$$w_{Sol,F^-}=\frac{c_4\times 100\times 4}{10.00\times 1\,000}\times 100=c_4\times 4 \qquad \cdots\cdots(33)$$

式中：

w_{Sol,F^-} ——水溶性氟离子的质量分数，%；

c_4 ——测定溶液中氟离子的浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

100 ——测定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

10.00 ——25.2 中试料的质量，单位为克（g）；

4 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

31 酸不溶物的测定——盐酸处理法

31.1 方法提要

试样以盐酸溶液处理，经过滤后，残渣经灼烧，称量。

31.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样（m_{21}），精确至 0.000 1 g，置于 250 mL 烧杯中，用水润湿后盖上表面皿，从杯口慢慢加入 40 mL 盐酸（1＋5），待反应停止后，用水冲洗表面皿及杯壁并用水稀释至 75 mL，加热煮沸 3 min～4 min。用慢速滤纸过滤，以热水洗涤，用胶头擦棒和一小片定量滤纸擦洗烧杯及玻璃棒，洗涤至检验无氯离子为止（见 4.6）。

将沉淀及滤纸一并移入已灼烧恒量的瓷坩埚中，灰化完全后，放在 950 ℃～1 000 ℃的高温炉（见 6.9）内灼烧 30 min 或达到恒量，取出坩埚，置于干燥器（见 6.7）中冷却至室温（m_{22}）。

31.3 结果的计算与表示

酸不溶物的质量分数 w_{IR} 按式（34）计算：

$$w_{IR}=\frac{m_{22}-m_{022}}{m_{21}}\times 100 \qquad \cdots\cdots(34)$$

式中：

w_{IR} ——酸不溶物的质量分数，%；

m_{22} ——灼烧后不溶物的质量，单位为克（g）；

m_{022} ——空白试验灼烧后不溶物的质量，单位为克（g）；

m_{21} ——试料的质量，单位为克（g）。

32 烧失量的测定——灼烧差减法(代用法)

32.1 方法提要

试样在850 ℃的高温炉中灼烧,驱除二氧化碳和水分,灼烧所失去的质量即为烧失量。

32.2 分析步骤

称取约1 g试样(m_{23}),精确至0.000 1 g,置于已灼烧恒量的瓷坩埚中,将盖斜置于坩埚上,放在高温炉(见6.9)内,从低温开始逐渐升高温度,在850 ℃下灼烧1 h或达到恒量,取出坩埚置于干燥器(见6.7)中,冷却至室温,称量(m_{24})。

32.3 结果的计算与表示

烧失量的质量分数w_{LOI}按式(35)计算:

$$w_{LOI}=\frac{m_{23}-m_{24}}{m_{23}}\times 100 \quad \cdots\cdots(35)$$

式中:

w_{LOI}——烧失量的质量分数,%;

m_{24}——灼烧后试料的质量,单位为克(g);

m_{23}——试料的质量,单位为克(g)。

33 三氧化二铁的测定——EDTA直接滴定法(代用法)

33.1 方法提要

在pH 1.8、温度为60 ℃～70 ℃的溶液中,以磺基水杨酸钠为指示剂,用EDTA标准滴定溶液滴定。

33.2 分析步骤

从14.2溶液A中吸取50.00 mL溶液放入300 mL烧杯中,加水稀释至约100 mL,用氨水(1+1)和盐酸(1+1)调节溶液的pH 1.8(用精密pH试纸检验)。将溶液加热至70 ℃,加入10滴磺基水杨酸钠指示剂溶液(见5.67),用EDTA标准滴定溶液(见5.56)缓慢地滴定至至无色或亮黄色(V_{15})(终点时溶液温度应不低于60 ℃,终点前溶液降至近60 ℃时,应再加热至65 ℃～70 ℃)。保留此溶液供测定三氧化二铝(见34.2或35.2)使用。

33.3 结果的计算与表示

三氧化二铁的质量分数$w_{Fe_2O_3}$按式(36)计算:

$$w_{Fe_2O_3}=\frac{T_{Fe_2O_3}\times(V_{15}-V_{015})\times 5}{m_{16}\times 1\,000}\times 100$$

$$=\frac{T_{Fe_2O_3}\times(V_{15}-V_{015})\times 0.5}{m_{16}} \quad \cdots\cdots(36)$$

式中:

$w_{Fe_2O_3}$——三氧化二铁质量分数,%;

$T_{Fe_2O_3}$——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_{15}——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_{015}——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m_{16}——14.2 中试料的质量，单位为克(g)；

5——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

34 三氧化二铝的测定——EDTA 直接滴定法(代用法)

34.1 方法提要

于滴定铁后的溶液中，调节 pH 值 3.0，在煮沸下以 EDTA-铜和 PAN 为指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

34.2 分析步骤

将 33.2 中测完铁的溶液加水稀释至约 200 mL，加入 1 滴～2 滴溴酚蓝指示剂溶液(见 5.70)，滴加氨水(1+1)至溶液出现蓝紫色，再滴加盐酸(1+1)至黄色。加入 15 mL pH 3.0 的缓冲溶液(见 5.29)，加热煮沸并保持微沸 1 min，加入 10 滴 EDTA-铜溶液(见 5.63)及 2 滴～3 滴 PAN 指示剂溶液(见 5.68)，用 EDTA 标准滴定溶液(见 5.56)滴定至红色消失。继续煮沸，滴定，直至溶液经煮沸后红色不再出现呈稳定的亮黄色为止(V_{16})。

34.3 结果表示

三氧化二铝的质量分数 $w_{Al_2O_3}$ 按式(37)计算：

$$w_{Al_2O_3}=\frac{T_{Al_2O_3}\times(V_{16}-V_{016})\times 5}{m_{16}\times 1\,000}\times 100=\frac{T_{Al_2O_3}\times(V_{16}-V_{016})\times 0.5}{m_{16}} \quad \cdots\cdots(37)$$

式中：

$w_{Al_2O_3}$——三氧化二铝的质量分数，%；

$T_{Al_2O_3}$——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_{16}——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_{016}——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m_{16}——14.2 中试料的质量，单位为克(g)；

5——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

35 三氧化二铝的测定——硫酸铜返滴定法(代用法)

35.1 方法提要

在滴定铁后的溶液中，加入对铝、钛过量的 EDTA 标准滴定溶液，控制溶液 pH 3.8～4.0，以 PAN 为指示剂，用硫酸铜标准滴定溶液返滴定过量的 EDTA。

本法只适用于一氧化锰含量在 0.5%以下的试样。

35.2 分析步骤

往 33.2 中测完铁的溶液中加入 EDTA 标准滴定溶液(见 5.56)至过量 10.00 mL～15.00 mL(对铝、

钛合量而言)(V_{17}),加水稀释至 150 mL～200 mL。将溶液加热至 70 ℃～80 ℃后,在搅拌下用氨水(1+1)调节溶液的 pH 值在 3.0～3.5 之间(用精密 pH 试纸检验),加入 15 mL pH 4.3 的缓冲溶液(见 5.30),加热煮沸并保持微沸 1 min～2 min,取下稍冷,加入 4 滴～5 滴 PAN 指示剂溶液(见 5.68),用硫酸铜标准滴定溶液(见 5.57)滴定至亮紫色(V_{18})。

35.3 结果的计算与表示

三氧化二铝的质量分数 $w_{Al_2O_3}$ 按式(38)计算:

$$w_{Al_2O_3}=\frac{T_{Al_2O_3}\times(V_{17}-K_1\times V_{18})\times 5}{m_{16}\times 1\,000}\times 100-0.64w_{TiO_2}$$

$$=\frac{T_{Al_2O_3}\times(V_{17}-K_1\times V_{18})\times 0.5}{m_{16}}-0.64w_{TiO_2} \quad \cdots\cdots(38)$$

式中:

$w_{Al_2O_3}$ ——三氧化二铝的质量分数,%;

$T_{Al_2O_3}$ ——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{17} ——加入 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{18} ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

K_1 ——EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液的体积比;

m_{16} ——14.2 中试料的质量,单位为克(g);

w_{TiO_2} ——测得的二氧化钛的质量分数,%;

0.64 ——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数;

5 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

36 氧化镁的测定——原子吸收光谱法(基准法)

分析步骤按 GB/T 176 进行。

37 氯离子的测定——自动电位滴定法(代用法)

37.1 方法提要

用电位滴定法,以氯电极作为指示电极,饱和氯化钾甘汞电极作为参比电极,以硝酸银为滴定剂,在滴定过程中,氯离子和银离子的浓度发生变化,指示电极的电位随着变化。在化学计量点前后,指示电极的电位急剧变化,用二次微商法计算或氯离子电位滴定装置自动计算出化学计量点。

37.2 分析步骤

称取约 5 g 试样(m_{25}),精确至 0.000 1 g,置于 200 mL 烧杯中,加入 50 mL 水,搅拌使试样分散,在搅拌下加入 10 mL 硝酸(1+1),用玻璃棒搅碎试样块,盖上表面皿,加热煮沸并微沸 1 min～2 min。加入少许滤纸浆(见 5.74),用快速滤纸过滤,滤液收集于 200 mL 烧杯中,用热水洗涤烧杯、玻璃棒和滤纸,直至滤液和洗液总体积达到约 150 mL,溶液冷却至 25 ℃以下。

吸取 5.00 mL 氯离子标准溶液(见 5.61)放入溶液中。将烧杯放在磁力搅拌器(见 6.12)上,放入一根磁力搅拌棒。用氯离子电位滴定装置(见 6.16)测量溶液的电位,在溶液中插入氯离子选择电极和饱和氯化钾甘汞电极,开始搅拌。用硝酸银标准滴定溶液(见 5.62)逐渐滴定,化学计量点前后,每次滴加

0.10 mL 硝酸银标准滴定溶液(见 5.62),记录滴定管读数和对应的毫伏计读数。计量点前,毫伏计读数变化越来越大;过计量点后,每滴加一次溶液,变化又将减小。继续滴定至毫伏计读数变化不大时为止。用二次微商法计算或氯离子电位滴定装置(见 6.16)计算出消耗的硝酸银标准滴定溶液(见 5.62)的体积(V_{19})。

二次微商法的计算见附录 A。计算各次加入标准滴定溶液之间毫伏读数差,并将该数值填入附录表格的第 3 列中。再进一步计算第 3 列相邻数值之差,并将结果填入第 4 列中。滴定的计量点位于第 3 列中最大 ΔmV 间隔之内。精确的计量点由第 4 列中的数据,用内插法求得硝酸银标准滴定溶液的体积(V_{19})。

不加入试样,硝酸(1+1)的加入量改为 5 mL,按上述步骤进行空白试验,记录空白滴定所用硝酸银标准滴定溶液(见 5.62)的体积(V_{019})。

37.3 结果的计算与表示

氯离子的质量分数 w_{Cl^-} 按式(39)计算:

$$w_{Cl^-} = \frac{T_{Cl^-} \times (V_{19} - V_{019})}{m_{25} \times 1\,000} \times 100 = \frac{T_{Cl^-} \times (V_{19} - V_{019}) \times 0.1}{m_{25}} \quad \cdots\cdots (39)$$

式中:

w_{Cl^-} ——氯离子的质量分数,%;

T_{Cl^-} ——硝酸银标准滴定溶液对氯离子的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{19} ——滴定时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{019} ——滴定空白时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_{25} ——试料的质量,单位为克(g)。

38 氯离子的测定——离子色谱法(代用法)

按 GB/T 176 的要求进行。

39 二氧化碳的测定——红外分析法(代用法)

按照 GB/T 12960 的要求进行。

40 电感耦合等离子体发射光谱法测定三氧化二铁、三氧化二铝、氧化镁、二氧化钛、氧化钾、氧化钠、一氧化锰、五氧化二磷(代用法)

按 GB/T 176 的要求进行。

41 水溶性铬(Ⅵ)的测定

按 GB 31893 的要求进行。

注:若待测样品在 0.50 的水灰比条件下不能充分过滤时,按 GB 31893 要求提高水灰比。

42 允许差

本文件所列允许差为绝对偏差，以质量分数(%)表示。

同一实验室的允许差是指：同一分析实验室同一分析人员(或两个分析人员)，采用本文件所列方法分析同一试样时，两次分析结果应符合允许差(见表3)规定。如超出允许范围，应在短时间内进行第三次测定(或第三者的测定)，测定结果与前两次或任一次分析结果之差值符合允许差规定时，则取其平均值，否则，应查找原因，重新按上述规定进行分析。

不同实验室的允许差是指：两个实验室采用本文件所列方法对同一试样各自进行分析时，所得分析结果的平均值之差应符合允许差(见表3)规定。

化学分析方法测定结果的允许差见表3。

表3 化学分析方法测定结果的允许差

成 分	测定方法	含量范围	同一实验室 允许差	不同实验室 允许差
膏状试样含水量	干燥差减法	≤3% >3%	0.20% 0.40%	—
附着水	干燥差减法	≤3% >3%	0.20% 0.40%	—
结晶水	干燥差减法	—	0.15%	0.20%
烧失量	灼烧差减法(代用法)	—	0.20%	0.25%
酸不溶物	盐酸处理法	—	0.15%	0.20%
三氧化硫	硫酸钡称量法	—	0.25%	0.40%
二氧化硫	碘量法	—	0.15%	0.20%
半水亚硫酸钙	碘量法	—	0.30%	0.40%
二氧化硅	氟硅酸钾容量法(基准法) 硅钼蓝分光光度法(代用法)	—	0.20%	0.25%
三氧化二铁	邻菲罗啉分光光度法(基准法) EDTA直接滴定法(代用法) 电感耦合等离子体发射光谱法(代用法)	≤1% >1%	0.05% 0.10%	0.10% 0.15%
三氧化二铝	EDTA直接滴定铁铝合量(基准法) EDTA直接滴定法(代用法) 硫酸铜返滴定法(代用法) 电感耦合等离子体发射光谱法(代用法)	—	0.20%	0.25%
氧化钙	EDTA滴定法	—	0.25%	0.40%
氧化镁	原子吸收分光光度法(基准法) EDTA滴定差减法(代用法) 电感耦合等离子体发射光谱法(代用法)	≤2% >2%	0.15% 0.20%	0.25% 0.30%

表 3　化学分析方法测定结果的允许差（续）

成 分	测定方法	含量范围	同一实验室 允许差	不同实验室 允许差
二氧化钛	二安替比林甲烷分光光度法(基准法) 电感耦合等离子体发射光谱法(代用法)	—	0.05%	0.10%
氧化钾	火焰光度法(基准法) 电感耦合等离子体发射光谱法(代用法)	—	0.10%	0.15%
氧化钠	火焰光度法(基准法) 电感耦合等离子体发射光谱法(代用法)	—	0.05%	0.10%
氯离子	硫氰酸铵容量法(基准法) 自动电位滴定法(代用法) 离子色谱法(代用法)	≤0.10% >0.10%	0.005% 0.010%	0.010% 0.015%
氟离子	离子选择电极法	—	0.05%	0.10%
一氧化锰	电感耦合等离子体发射光谱法(代用法)	—	0.05%	0.10%
五氧化二磷	磷钼蓝分光光度法(基准法) 电感耦合等离子体发射光谱法(代用法)	≤1% >1%	0.05% 0.10%	0.10% 0.20%
二氧化碳(基准法)	碱石棉吸收称量法(基准法) 红外分析法(代用法)	—	0.20%	0.30%
pH 值	离子选择电极法	—	0.3%	0.5%
水溶性五氧化二磷	磷钼蓝分光光度法	≤0.10% >0.10%	0.010% 0.020%	0.020% 0.030%
水溶性氧化镁	原子吸收光谱法	—	0.010%	0.020%
水溶性氧化钾	火焰光度法	≤0.10% >0.10%	0.010% 0.020%	0.020% 0.030%
水溶性氧化钠	火焰光度法	≤0.10% >0.10%	0.010% 0.020%	0.020% 0.030%
水溶性氯离子	硝酸银滴定法	≤0.10% >0.10%	0.010% 0.020%	0.020% 0.030%
水溶性氟离子	离子选择电极法	—	0.005%	0.010%
水溶性铬(Ⅵ)	分光光度法	≤5.00 mg/kg >5.00 mg/kg	0.30 mg/kg 0.40 mg/kg	0.80 mg/kg 1.00 mg/kg

附 录 A
（资料性）
电位滴定法测定氯离子时计量点的计算实例

表 A.1 列出了电位滴定法测定氯离子时计量点的计算实例。

表 A.1 电位滴定法测定氯离子时计量点的计算实例

第一列 V_{AgNO_3}/mL	第二列 电位/mV	第三列[a] Δ/mV[A]	第四列[b] Δ^2/mV[B]
4.70	230	—	—
—	—	7	—
4.80	237	—	4
—	—	11	—
4.90	248	—	6
—	—	17	—
5.00	265	—	15
—	—	32	—
5.10	297	—	−19
—	—	13	—
5.20	310	—	−4
—	—	9	—
5.30	319	—	−3
—	—	6	—
5.40	325	—	−1
—	—	5	—
5.50	330	—	—

[a] 是第二列读数之差，[b] 是第三列数据之差“二次微分”。

计量点是在最大的 Δ/mV 之间（见第三列），即在 5.00 mL 和 5.10 mL 之间。由 Δ^2/mV 数值（见第四列）按下式计算在 0.1 间隔内的准确计量点：

$$V=5.00+\frac{15}{15-(-19)}\times 0.1(\text{mL})=5.04\ \text{mL}$$