



中华人民共和国国家标准

GB/T 39527—2020

实体面材产品中钙、铝、硅元素含量的测定 化学分析法

Determination of calcium, aluminium and silicon in the solid surface materials—
Method of chemical analysis

2020-12-14 发布

2021-11-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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。

本标准由全国石材标准化技术委员会(SAC/TC 460)归口。

本标准起草单位:南京市产品质量监督检验院、北京中材人工晶体研究院有限公司。

本标准主要起草人:王金砖、周俊兴、梁峙、吴海娟、黄臻、夏前峰、赵金龙。

实体面材产品中钙、铝、硅元素含量的测定

化学分析法

1 范围

本标准规定了化学滴定和电感耦合等离子体发射光谱测定实体面材产品中钙、铝和硅元素含量的方法原理、试剂和设备、测试方法及要求、精密度和检验报告。

本标准适用于实体面材产品中钙、铝和硅含量的测定，人造石岗石、人造石石英石可参考采用。实体面材产品各元素测定范围见表 1。

表 1 元素及测定范围

元素名称	测定范围 ^a (质量分数)/%
钙(以 CaO 计)	0.51~51.45
铝(以 Al ₂ O ₃ 计)	0.50~48.96
硅(以 SiO ₂ 计)	0.53~90.49
^a 规定的测量范围表示精密度试验研究过的范围，超出该范围可能也适用，但需要实验室对超出范围的测试进行验证。	

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 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分：总则与定义

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

JC/T 908 人造石

3 术语和定义

JC/T 908 界定的术语和定义适用于本文件。

4 方法原理

试样经氢氧化钠高温熔融得到澄清的待测溶液，采用化学滴定法或者电感耦合等离子体发射光谱法进行待测溶液中钙、铝和硅的定性和定量测试，通过计算得到其氧化物的含量。

5 试剂和设备

5.1 试剂

5.1.1 盐酸:分析纯。

5.1.2 硝酸:分析纯。

5.1.3 硫酸:分析纯。

5.1.4 氢氧化钠:分析纯。

5.1.5 氢氧化钾:分析纯。

5.1.6 乙二胺四乙酸二钠:分析纯。

5.1.7 氯化钾:分析纯。

5.1.8 氟化钾:分析纯。

5.1.9 碱石灰:粒径为 2 mm~5 mm,医药用或化学纯。

5.1.10 无水碳酸钠:分析纯。

5.1.11 氨水:分析纯。

5.1.12 乙醇:体积分数不低于 95%。

5.1.13 无水乙醇:分析纯。

5.1.14 三乙醇胺:分析纯。

5.1.15 邻苯二甲酸氢钾:基准试剂。

5.1.16 碳酸钙:基准试剂。

5.1.17 无水乙酸钠:分析纯。

5.1.18 冰乙酸:分析纯。

5.1.19 盐酸(1+1):盐酸(5.1.1)和水按体积比配制。

5.1.20 盐酸(1+5):盐酸(5.1.1)和水按体积比配制。

5.1.21 硫酸(1+1):硫酸(5.1.3)和水按体积比配制。

5.1.22 氨水(1+1):氨水(5.1.11)和水按体积比配制。

5.1.23 乙醇(1+4):乙醇(5.1.13)和水按体积比配制。

5.1.24 三乙醇胺(1+2):三乙醇胺(5.1.14)和水按体积比配制。

5.1.25 氟化钾溶液(150 g/L):

将 150 g 氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)置于塑料烧杯中,加水溶解后,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

5.1.26 氟化钾溶液(20 g/L):

将 20 g 氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)置于塑料烧杯中,加水溶解后,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

5.1.27 氯化钾溶液(50 g/L):

将 50 g 氯化钾溶液水后,加水稀释至 1 L。

5.1.28 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(5.1.12),摇匀。

5.1.29 氢氧化钾溶液(200 g/L):

将 200 g 氢氧化钾(KOH)溶于水中,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

5.1.30 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):

称取 1.00 g 钙黄绿素、1.00 g 甲基百里香酚蓝、0.20 g 酚酞与 50 g 已在 105 °C~110 °C 烘干过的硝酸钾(KNO_3),混合研细,保存在磨口瓶中。

5.1.31 溴酚蓝指示剂溶液(2 g/L):

将 0.2 g 溴酚蓝溶于 100 mL 乙醇(5.1.23)溶液中。

5.1.32 磺基水杨酸钠指示剂溶液(100 g/L):

将 10 g 磺基水杨酸钠($C_7H_5O_6Na \cdot 2H_2O$)溶于水中,加水稀释至 100 mL。

5.1.33 1-(2-吡啶偶氮)-2 萘酚指示剂溶液(PAN 指示剂)(2 g/L):

将 0.2 g 1-(2-吡啶偶氮)-2 萘酚溶于 100 mL 乙醇(5.1.12)中。

5.1.34 酚酞指示剂(10 g/L):

将 1 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇(5.1.12)中。

5.1.35 缓冲溶液(pH=3.0):

将 3.2 g 无水乙酸钠(5.1.17)溶于水中,加入 120 mL 冰乙酸(5.1.18),加水稀释至 1 L。

5.1.36 缓冲溶液(pH=4.3):

将 42.3 g 无水乙酸钠(5.1.17)溶于水中,加入 80 mL 冰乙酸(5.1.18),加水稀释至 1 L。

5.1.37 EDTA 标准滴定溶液的配制和标定[$c(EDTA)=0.015\text{ mol/L}$]:

称取 5.6 g 的 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,移入 1 L 容量瓶中加水稀释至刻度,摇匀。

称取 0.6 g(m_1)已于 105 °C~110 °C 烘干 2 h 的碳酸钙(5.1.16),精确至 0.000 1 g,置于烧杯中,加入约 100 mL 水,盖上表面皿,沿杯口慢慢加入 6 mL 盐酸(5.1.19),搅拌至碳酸钙全部溶解,加热煮沸并微沸 2 min。冷却至室温后,移入 250 mL 容量瓶中加水稀释至刻度,摇匀,用作碳酸钙标准溶液[$c(CaCO_3)=0.024\text{ mol/L}$]。

吸取 25.00 mL 上述碳酸钙标准溶液放入 300 mL 烧杯中,加入稀释至约 200 mL,加入适量 CMP 指示剂(5.1.30),在搅拌下加入氢氧化钾溶液(5.1.29)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,记录消耗的体积(V_1)。相同步骤进行空白试验,记录消耗的体积(V_{01})。

EDTA 标准滴定溶液的浓度按式(1)计算:

$$c(EDTA) = \frac{m_1 \times 25 \times 1\,000}{250 \times (V_1 - V_{01}) \times 100.09} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- $c(EDTA)$ ——EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L),修约后保留四位有效数字;
- m_1 ——配制碳酸钙标准溶液的质量,单位为克(g);
- V_1 ——滴定时消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_{01} ——空白试验滴定消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 100.09——碳酸钙的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

5.1.38 EDTA 标准滴定溶液对各氧化物的滴定度:

EDTA 标准滴定溶液对氧化钙、三氧化二铝的滴定度分别按式(2)、式(3)计算:

$$T_{CaO} = c(EDTA) \times 56.08 \dots\dots\dots (2)$$

$$T_{Al_2O_3} = c(EDTA) \times 50.98 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- 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),经修约后保留四位有效数字;
- $T_{Al_2O_3}$ ——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),经修约后保留四位有效数字;
- $c(EDTA)$ ——EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- 56.08——CaO 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- 50.98——($1/2Al_2O_3$)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

5.1.39 硫酸铜标准滴定溶液配制和标定[$c(CuSO_4)=0.015\text{ mol/L}$]:

称取 3.7 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,加入 4 滴~5 滴硫酸(5.1.21),加水稀释至 1 L,摇匀。

移取 10.00 mL~15.00 mL EDTA 标准滴定溶液(V_2 , 5.1.37)置于 300 mL 烧杯中,加水稀释至约 150 mL,加入 15 mL 缓冲溶液(5.1.36),加热至沸腾,取下稍冷,加入 4 滴~5 滴 PAN 指示剂溶液(5.1.33),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(4)计算:

$$K_1 = \frac{V_2}{V_3} \quad \dots\dots\dots (4)$$

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,经修约后保留四位有效数字;

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)。

5.1.40 EDTA-铜溶液:

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

5.1.41 氢氧化钠标准滴定溶液的配制和标定 [$c(\text{NaOH})=0.15 \text{ mol/L}$]:

称取 30 g 氢氧化钠(5.1.4)溶于水后,加水稀释至 5 L,充分摇匀,贮存于塑料瓶或带橡胶(装有碱石灰干燥管)的硬质玻璃瓶内。

称取 0.8 g(m_2)邻苯二甲酸氢钾($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$, 5.1.15),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,加入约 200 mL 预先新煮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(5.1.34),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(5)计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m_2 \times 1\,000}{204.2 \times V_4} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$c(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L),经修约后保留四位有效数字;

m_2 ——邻苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g);

V_4 ——滴定时消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

204.2——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

5.1.42 氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度:

氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度按式(6)计算:

$$T_{\text{SiO}_2} = c(\text{NaOH}) \times 15.02 \quad \dots\dots\dots (6)$$

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),经修约后保留四位有效数字;

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

15.02——($1/4\text{SiO}_2$)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

5.1.43 钙标准溶液(1 000.0 $\mu\text{g/mL}$):

称取 2.497 3 g 碳酸钙(CaCO_3 , 质量分数不小于 99.99%, 预先在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h 并在干燥器中冷却至室温)置于 300 mL 烧杯中,慢慢滴加 100 mL 盐酸(5.1.19)溶解,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 000 μg 钙。或者购买经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

5.1.44 铝标准溶液(1 000.0 $\mu\text{g/mL}$):

称取 0.250 0 g 纯铝(质量分数不小于 99.99%),用 25 mL 盐酸(5.1.19)加热溶解,转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此标准溶液保存于聚乙烯瓶中。此溶液 1 mL 含有 1 mg 硅。或者购买经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

5.1.45 硅标准溶液(1 000.0 $\mu\text{g/mL}$):

称取 0.535 7 g 预先经 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧至恒重并在干燥器内冷却至室温的二氧化硅(质量分数不小于 99.99%)于预先加入 3 g 无水碳酸钠(5.1.10)的铂金坩埚内,覆盖 1 g~2 g 无水碳酸钠,先于低温处加热,再于 950 $^{\circ}\text{C}$ 熔融至透明,继续熔融 3 min,取出冷却,用水浸出于聚四氟乙烯烧杯中,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮存于塑料瓶中。此溶液 1 mL 含有 1 mg 硅。或者购买有证的标准样品/标准物质。

5.2 设备

5.2.1 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES):检测方式可以是多通道型或顺序型,目标元素的光学分辨率优于 0.02 nm,检测限优于 0.05 mg/L,具有背景校正功能。

5.2.2 马弗炉:范围为室温至 800 $^{\circ}\text{C}$,温度控制精度为 ± 10 $^{\circ}\text{C}$,并具有程序升温功能。

5.2.3 酸度计:精度为 ± 0.2 pH 单位。

5.2.4 盘式粉磨机。

5.2.5 方孔筛:孔径不大于 0.15 mm。

5.2.6 鼓风式干燥箱:范围为室温至 200 $^{\circ}\text{C}$,温度控制精度为 ± 2 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.2.7 电子天平:精确至 0.000 1 g。

5.2.8 银坩埚:带盖,容量 50 mL。

5.2.9 滤纸:快速、中速、慢速三种型号的定量滤纸。

6 测试方法及要求

6.1 基本要求

除非另有说明,在分析中所用试剂应不低于分析纯,所用水应不低于 GB/T 6682 中规定的三级水的要求,标准滴定溶液有效期为 3 个月,如果超过 3 个月,应重新进行标定。

6.2 化学滴定法

6.2.1 试样前处理

从试样不同的部位取样(沿对角线顶点和交点处取样不少于 5 处,每处不少于 120 g),采用盘式粉磨机进行粉碎研磨并混匀,研磨得到样品用 0.15 mm 方孔筛子进行过筛,筛余物重新研磨过筛后进行混匀。利用四分法随机选择一份(约 150 g),将其在(45 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘至恒重(差值 ≤ 0.002 g)密封保存,用作待分析试样。

称取待分析试样约 0.5 g(m_3),精确至 0.000 1 g。置于 50 mL 银坩埚中,加入 2.0 g~2.5 g 氢氧化钠(5.1.4),盖上银坩埚盖,在马弗炉中从室温升到(550 \pm 10) $^{\circ}\text{C}$,升温时间为 30 min,在该条件下保温 20 min,恒温期间取出充分摇动一次。取出冷却,向银坩埚中加入 20 mL 水并加热搅拌使其溶解,然后将银坩埚中试液缓慢倒入含有 10 mL~15 mL 盐酸(5.1.1)的 100 mL 微沸的水溶液中,并保持微沸 3 min,取出银坩埚和坩埚盖用 10 mL 盐酸(5.1.20)清洗,清洗液并入试样溶液,再加入 1 mL 硝酸(5.1.2),加热微沸 1 min。冷却至室温后,移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线、定容、摇匀,此溶液用作滴定法测定钙、铝和硅含量的待测溶液。

6.2.2 钙元素含量的测定(以 CaO 计)——EDTA 滴定法

6.2.2.1 方法概要

在酸性试样溶液中加入适量的氟化钾,以抑制硅酸的干扰。然后在 pH 值大于 13 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。

6.2.2.2 分析步骤

取 6.2.1 待测溶液 25.00 mL 放入 300 mL 烧杯中,加入 7 mL 氟化钾(5.1.26)溶液,搅拌并放置 2 min 以上。然后加入水稀释至约 200 mL。加入 5 mL 三乙醇胺溶液(5.1.24)及适量的 CMP 混合指示剂(5.1.30),在搅拌下加入氢氧化钾溶液(5.1.29)至出现绿色荧光后再过量 5 mL~8 mL,此时溶液 pH 值在 13 以上,用 EDTA 标准滴定溶液(5.1.37)滴定至绿色荧光完全消失并呈现红色(V_5)。相同步骤进行空白试验,记录消耗的体积(V_{05})。

6.2.2.3 测量结果的计算

氧化钙的质量分数 w_{CaO} 按式(7)计算:

$$w_{\text{CaO}} = \frac{T_{\text{CaO}} \times (V_5 - V_{05}) \times 10}{m_3 \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

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_5 ——滴定时消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{05} ——空白试验滴定消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_3 ——6.1.1 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。

6.2.3 铝元素含量的测定(以 Al_2O_3 计)——EDTA 直接滴定法

6.2.3.1 方法概要

在测定铝的含量需要首先进行铁的测定,然后使用完成测定铁后的溶液进行铝的测定;将滴定铁后的溶液 pH 值调节到 3.0,在煮沸的条件下以 EDTA-铜和 PAN 为指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

6.2.3.2 分析步骤

取 6.2.1 待测溶液 25.00 mL 放入 300 mL 烧杯中,加水稀释至约 100 mL,用氨水(5.1.22)和盐酸(5.1.19)调节溶液 pH 值在 1.8(用精密 pH 试纸或酸度计测定)。将溶液加热至 70 °C,加入 10 滴磺基水杨酸钠指示剂(5.1.32)溶液,用 EDTA 标准滴定溶液(5.1.37)缓慢滴定至亮黄色[终点时溶液温度应不低于 60 °C,如终点前溶液温度降至近 60 °C 时,应再加热至 65 °C~70 °C],保留此溶液用于三氧化二铝的测定。将上述溶液加水稀释至约 200 mL,加入 1 滴~2 滴溴酚蓝指示剂溶液(5.1.31),滴加氨水(5.1.22)至溶液出现蓝紫色,再滴加盐酸(5.1.19)至黄色。加入 15 mL 缓冲溶液(pH=3.0, 5.1.35),加热煮沸并保持微沸 1 min,加入 10 滴 EDTA-铜溶液(5.1.40)及 2 滴~3 滴 PAN 指示剂溶液(5.1.33),用 EDTA 标准滴定溶液(5.1.37)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并呈稳定的亮黄色为止(V_6),相同步骤进行空白试验,记录消耗的体积(V_{06})。

6.2.3.3 测量结果的计算

三氧化二铝的质量分数 $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 按式(8)计算:

$$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (V_6 - V_{06}) \times 10}{m_3 \times 1\,000} \times 100\% \dots\dots\dots (8)$$

- 式中：
- $\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铝的质量分数；
 - $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——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_6 ——滴定时消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
 - V_{06} ——空白试验滴定消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
 - m_3 ——6.1.1 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。

6.2.4 硅元素含量的测定(以 SiO₂ 计)——氟硅酸钾容量法

6.2.4.1 方法概要

在过量的氟离子、钾离子存在的强酸性溶液中，使硅酸形成氟硅酸钾(K₂SiF₆)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。

6.2.4.2 分析步骤

取 6.2.1 溶液 50 mL 放入 300 mL 塑料杯中，然后加入 15 mL 硝酸(5.1.2)，搅拌，冷却至 30 ℃ 以下。加入氯化钾(5.1.7)，搅拌、压碎大颗粒氯化钾至饱和并有少量氯化钾析出，然后再加入 2 g 氯化钾(5.1.7)和 10 mL 氟化钾溶液(5.1.25)，搅拌、压碎大颗粒氯化钾，使其完全饱和，并有少量氯化钾析出(此时搅拌，溶液应该比较浑浊，如氯化钾析出量不够，应再补充加入氯化钾(5.1.7)，但氯化钾析出量不宜过多)，在 10 ℃ ~ 26 ℃ 以下放置 15 min ~ 20 min，期间搅拌 1 次 ~ 2 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，溶液过滤完成后用氯化钾溶液(5.1.27)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 的 30 ℃ 以下的氯化钾-乙醇溶液(5.1.28)及 1 mL 酚酞指示剂溶液(5.1.34)，将滤纸展开，用氢氧化钠标准溶液滴定溶液(5.1.41)中和未洗净的酸，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红色的沸水)，用氢氧化钠标准溶液(5.1.41)滴定至为红色(V₇)，相同步骤进行空白试验，记录消耗的体积(V₀₇)。

6.2.4.3 测量结果的计算

二氧化硅的质量分数 ω_{SiO_2} 按式(9)计算：

$$\omega_{\text{SiO}_2} = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times (V_7 - V_{07}) \times 5}{m_3 \times 1\,000} \times 100\% \dots\dots\dots (9)$$

- 式中：
- ω_{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_7 ——滴定时消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
 - V_{07} ——空白试验滴定消耗 NaOH 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
 - m_3 ——6.1.1 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。



6.3 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法

6.3.1 方法原理

试样消解处理后,采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定钙、铝和硅元素特征发射光的强度。在一定浓度范围内钙、铝和硅元素的发射光强度与其含量成正比,并与校准系列比较得出目标元素的含量,通过计算得到其氧化物的含量。

6.3.2 试样溶液的制备

称取 6.2.1 待分析试样约 0.1 g(m_4),精确至 0.000 1 g。将试样置于 50 mL 银坩埚中,加入 0.3 g 氢氧化钠(5.1.4),盖上银坩埚盖,在马弗炉中从室温升到 $(550 \pm 10)^\circ\text{C}$,升温时间为 30 min,在该条件下保温 20 min,恒温期间取出充分摇动一次。取出冷却,向银坩埚中加入 20 mL 水并加热搅拌使其溶解,然后将银坩埚中试液缓慢倒入含有 6 mL~8 mL 盐酸(5.1.1)的 100 mL 微沸水溶液中,并保持微沸 3 min,取出银坩埚和坩埚盖用 10 mL 盐酸(5.1.20)清洗,清洗液并入试样溶液,再加入 1 mL 硝酸(5.1.2),加热微沸 1 min。冷却至室温后,移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线、定容、摇匀,此溶液用作电感耦合等离子体发射光谱法测定钙、铝和硅含量的待测溶液。按上述相同的步骤操作制备试剂空白溶液。

6.3.3 校准曲线的绘制

准确移取硅、钙、铝元素标准溶液 0 mL、0.05 mL、0.2 mL、0.8 mL、3.2 mL 于 100 mL 容量瓶,加入 2 mL 硝酸溶液(5.1.2),并用水稀释至标线,摇匀得到浓度依次 0 mg/L、0.5 mg/L、2.0 mg/L、8.0 mg/L、32.0 mg/L 的钙、铝、硅元素校准溶液。将标准液按浓度由低到高的顺序进样,测定元素特征发射光强度,以标准溶液的浓度为横坐标,相应的发射光强度为纵坐标,绘制标准曲线并求出发射光强度与浓度关系的一元线性回归方程。标准系列溶液原则上应不少于 3 个点的不同浓度的标准溶液,相关系数不应小于 0.999。如果有自动进样装置,也可用程序稀释来配制标准系列。推荐元素测试分析线见表 2。

表 2 推荐元素测试分析线

测试元素	分析线波长/nm	其他可用波长/nm
钙	317.933	422.673
铝	308.215	309.271
硅	288.258	212.412

6.3.4 测量结果的计算

试样中钙(以 CaO 计)、铝(以 Al_2O_3 计)、硅(以 SiO_2 计)的含量按式(10)计算:

$$w_{\text{X-C}} = \frac{(C_{\text{X}} - C_0) \times V \times M_{\text{X-C}}}{m_4 \times M_{\text{X}} \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

$w_{\text{X-C}}$ ——试样中钙、铝、硅元素各氧化物的含量;

C_{X} ——试样溶液中钙、铝、硅元素的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——空白溶液中钙、铝、硅元素的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$M_{\text{X-C}}$ ——试样中钙、铝、硅各元素氧化物的分子量,单位为克每摩尔(g/mol);

M_{X} ——试样中钙、铝、硅各元素的原子量,单位为克每摩尔(g/mol);

V ——6.2.2 中试样待测溶液的定容体积,单位为升(L);
 m_4 ——6.2.2 中试样的质量,单位为克(g);
1 000 ——换算系数。

6.4 结果的表示

独立地进行两次测定,两次结果的绝对差值在重复性限内,取其平均值。测定结果以质量分数(%)的形式报告,计算结果保留小数点后 2 位数字。如两次结果的绝对差值超出重复性限,应在短时间内进行第三次测定,测定结果与前两次或任意一次分析结果的绝对差值符合重复性限的规定时,则取平均值,否则,应查找原因,重新进行测定。

7 精密度

7.1 综述

按照 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 要求,确定本试验方法的精密度。在 5 个~7 个实验室对实体面材产品 6 个水平的氧化钙、4 个水平的三氧化二铝、6 个水平的二氧化硅进行测定,每个水平的各元素在规定的条件下测定 2 次,即在同一实验室,由同一操作者使用相同的设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试。

7.2 化学滴定法

化学滴定法测定各元素含量的精密度试验结果见表 3、表 4、表 5。

表 3 实体面材产品钙元素含量(以 CaO 计)的精密度试验结果

钙元素的含量 (以 CaO 计)/%	精密度结果/%	
	重现性限 r	再现性限 R
0.51	0.10	0.20
3.45	0.20	0.30
7.82	0.20	0.30
36.83	0.30	0.40
40.34	0.30	0.40
51.45	0.30	0.40

表 4 实体面材产品铝元素含量(以 Al₂O₃ 计)的精密度试验结果

铝元素的含量 (以 Al ₂ O ₃ 计)/%	精密度数据/%	
	重现性限 r	再现性限 R
0.50	0.20	0.30
0.66	0.20	0.30
41.23	0.30	0.50
48.96	0.30	0.50

表 5 实体面材产品硅元素含量(以 SiO_2 计)的精密度试验结果

硅元素的含量 (以 SiO_2 计)/%	精密度数据/%	
	重现性限 r	再现性限 R
0.53	0.20	0.30
2.40	0.20	0.30
17.73	0.30	0.40
64.46	0.40	0.50
78.52	0.40	0.50
90.49	0.40	0.50

7.3 电感耦合等离子体发射光谱法

电感耦合等离子体发射光谱法测定各元素含量的精密度试验结果见表 6、表 7、表 8。

表 6 实体面材产品钙元素含量(以 CaO 计)的精密度试验结果

钙元素的含量 (以 CaO 计)/%	精密度数据/%	
	重现性限 r	再现性限 R
0.51	0.02	0.03
3.45	0.03	0.04
7.82	0.03	0.04
36.83	0.10	0.15
40.34	0.15	0.20
51.45	0.20	0.30

表 7 实体面材产品铝元素含量(以 Al_2O_3 计)的精密度试验结果

铝元素的含量 (以 Al_2O_3 计)/%	精密度数据/%	
	重现性限 r	再现性限 R
0.50	0.01	0.02
0.66	0.01	0.02
41.23	0.20	0.30
48.96	0.25	0.35

表 8 实体面材产品硅元素含量(以 SiO_2 计)的精密度试验结果

硅元素的含量 (以 SiO_2 计)/%	精密度数据/%	
	重现性限 r	再现性限 R
0.53	0.03	0.04
2.40	0.06	0.09
17.73	0.10	0.20

表 8（续）

硅元素的含量 (以 SiO ₂ 计)/%	精密度数据/%	
	重现性限 <i>r</i>	再现性限 <i>R</i>
64.46	0.20	0.30
78.52	0.30	0.40
90.49	0.30	0.40

7.4 准确度

在重复性条件下,获得的两次测试结果的绝对差值不大于重复性限(*r*),大于重复性限(*r*)的情况以 95%的置信水平为前提。

在再现性条件下,获得的两次测试结果的绝对差值不大于再现性限(*R*),大于再现性限(*R*)的情况以 95%的置信水平为前提。

8 检验报告

检验报告应包含下列内容:

- a) 试样的名称编号、实验室名称和分析日期等资料;实验中用到的有证标准样品/标准物质全名。
- b) 分析结果及其表示,以两次测量的平均值表示。
- c) 测试中观测到的异常现象。

