



中华人民共和国国家标准

GB/T 3044—2020
代替 GB/T 3044—2007

白刚玉、铬刚玉化学分析方法

Chemical analysis methods for white fused alumina and pink fused alumina

2020-07-21 发布

2021-02-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言 I

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 分析试样的制备 1

4 灼减(或灼增)的测定 1

5 二氧化硅的测定 2

6 三氧化二铁的测定 5

7 氧化钾、氧化钠的测定..... 7

8 三氧化二铬的测定..... 10

9 氧化钙的测定(原子吸收分光光度法)..... 13

10 氧化镁的测定(原子吸收分光光度法) 15

11 X 射线荧光光谱分析(熔铸玻璃片法) 16

12 电感耦合等离子体原子发射光谱分析 20

13 三氧化二铝的测定 23

14 试验报告 26



前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 3044—2007《白刚玉、铬刚玉 化学分析方法》，与 GB/T 3044—2007 相比，主要技术变化如下：

- 修改了分析试样的制备(见第 3 章,2007 年版的第 3 章)；
- 增加了三氧化二铁测定的磺基水杨酸比色法(见 6.2)；
- 增加了 X 射线荧光光谱分析(熔铸玻璃片法)(见第 11 章)；
- 增加了电感耦合等离子体原子发射光谱分析(见第 12 章)。

本标准由中国机械工业联合会提出。

本标准由全国磨料磨具标准化技术委员会(SAC/TC 139)归口。

本标准起草单位：郑州磨料磨具磨削研究所有限公司、郑州玉发高新材料有限公司、淄博金纪元研磨材料有限公司、山东鲁信四砂泰山磨料有限公司。

本标准主要起草人：张仪、陈学彬、何世尊、丁建平、徐纪凤、张林州、袁全忠、丁捷、王敏。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 3044—1989、GB/T 3044—2007。

白刚玉、铬刚玉化学分析方法

1 范围

本标准规定了白刚玉、铬刚玉磨料及结晶块中灼减(或灼增)、二氧化硅、三氧化二铁、氧化钾、氧化钠、三氧化二铬、氧化钙、氧化镁、三氧化二铝的测定方法。

本标准适用于白刚玉、铬刚玉磨料及结晶块化学成分的测定。

本标准不适用于因使用后而发生成分变化的产品。

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 4676 普通磨料 取样方法

3 分析试样的制备

3.1 结晶块试样

取具有统计代表性的结晶块,破碎至完全通过网孔基本尺寸为 2 mm 的筛网,用磁铁(每一磁极的磁通量为 3.5×10^{-2} mWb $\sim 4.5 \times 10^{-2}$ mWb,两磁极磁通量之差不大于 0.3×10^{-2} mWb)吸出并去除粉碎中带入的铁质。混合均匀,用四分法缩分至 10 g \sim 20 g。继续用刚玉研钵研细至全部通过网孔基本尺寸为 106 μ m 的筛网。混合均匀,装入试样袋,于 105 $^{\circ}$ C \sim 110 $^{\circ}$ C 的烘箱中烘干 1 h,取出,放入干燥器中,冷却备用。

3.2 磨料试样

按照 GB/T 4676 进行取样和缩分。

粒径大于 106 μ m 的磨料,先缩分至 10 g \sim 20 g,再用刚玉研钵研细至全部通过网孔基本尺寸为 106 μ m 的筛网,混合均匀,装入试样袋,于 105 $^{\circ}$ C \sim 110 $^{\circ}$ C 的烘箱中烘干 1 h,取出,放入干燥器中,冷却备用。

粒径不大于 106 μ m 的磨料,缩分至 10 g \sim 20 g,装入试样袋,于 105 $^{\circ}$ C \sim 110 $^{\circ}$ C 的烘箱中烘干 1 h,取出,放入干燥器中,冷却备用。

4 灼减(或灼增)的测定

4.1 分析步骤

称取试样约 1 g,精确至 0.000 1 g,放入预先在 1 100 $^{\circ}$ C 高温炉中灼烧至恒重的铂坩埚中,记下坩埚加试样的质量,盖微启,置于 1 100 $^{\circ}$ C 的高温炉中灼烧 1 h,取出,置于干燥器中冷却,称重,反复灼烧至恒重,反复灼烧时保温时间为 20 min。

4.2 分析结果的计算

灼减的质量分数 $w(A)$,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$w(A) = \frac{m_a - m_b}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_a ——灼烧前坩埚加试样的质量，单位为克(g)；

m_b ——灼烧后坩埚加试样的质量，单位为克(g)；

m_0 ——试样的质量，单位为克(g)。

计算结果精确到 0.01。

如果灼增，则灼增的质量分数 $w(B)$ 按式(2)计算：

$$w(B) = \frac{m_b - m_a}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

4.3 允许误差

允许误差应符合表 1 的规定。

表 1

试验室	允许误差 %
同一试验室	±0.02
不同试验室	±0.03

5 二氧化硅的测定

5.1 比色法

5.1.1 适用范围

此方法适用于二氧化硅含量小于 5% 的样品分析。

5.1.2 原理

试样用硼砂-碳酸钠混合熔剂分解后，在 0.08 mol/L～0.32 mol/L 的盐酸介质中，加钼酸铵使硅酸离子形成硅钼杂多酸，用 1,2,4-酸(1-氨基-2-萘酚-4-磺酸)还原剂将其还原成钼蓝，在分光光度计上于 700 nm 波长处，测量其吸光度。

5.1.3 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

5.1.3.1 硼砂-碳酸钠混合熔剂：称取两份硼砂与一份无水碳酸钠于玛瑙研钵中研细，混匀，贮存于塑料瓶中。

5.1.3.2 盐酸：(15+85)。

5.1.3.3 钼酸铵溶液(5%)：称取 5 g 钼酸铵溶于水，用水稀释至 100 mL，放置 24 h 后过滤使用。若出现沉淀，应停止使用。

5.1.3.4 酒石酸溶液(5%)。

5.1.3.5 1,2,4-酸还原剂溶液：称取 1,2,4-酸 0.15 g，无水亚硫酸钠 0.7 g，亚硫酸氢钠 9 g 溶于水，用水稀释至 100 mL，贮存于塑料瓶中。该溶液的使用期为 14 天。

5.1.3.6 二氧化硅标准溶液:0.05 mg/mL。

准确称取经 1 000 °C 灼烧过的二氧化硅(高纯试剂或光谱纯试剂)0.100 0 g 于铂坩埚中。加无水碳酸钠(基准试剂)2 g 仔细混匀,再覆盖 0.5 g,送入高温炉中,在 860 °C~900 °C 熔融 20 min,取出,旋转坩埚,使熔融物附于坩埚内壁上,冷却,洗净外壁,在聚四氟乙烯烧杯中用热水浸出,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀后,立即移入清洁而干燥的塑料瓶中贮存,备用。1 mL 此溶液含二氧化硅 0.10 mg。

用移液管移取上述二氧化硅标准溶液(0.10 mg/mL)100 mL 放入预先盛有盐酸(2 mol/L)10 mL 的 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,1 mL 此溶液含二氧化硅 0.05 mg。

5.1.3.7 空白溶液:取 4 g 混合熔剂(5.1.3.1)放入铂坩埚中,在 1 000 °C 的高温炉中熔融 20 min,取出,洗净坩埚外壁,以 100 mL 盐酸(5.1.3.2)加热浸出,移入 250 mL 容量瓶中,冷却后用水稀释至刻度,摇匀。

5.1.4 仪器

分光光度计。

5.1.5 分析步骤

5.1.5.1 工作曲线的绘制

用移液管移取空白溶液(5.1.3.7)8 份各 25 mL,分别放入 8 个 100 mL 的容量瓶中,用微量滴定管依次加入二氧化硅标准溶液(5.1.3.6)0.00 mL,0.20 mL,0.50 mL,1.00 mL,1.50 mL,2.00 mL,3.00 mL,5.00 mL,加水至 60 mL,调节试液温度至 20 °C~25 °C,加入钼酸铵溶液(5.1.3.3)5 mL,放置 10 min,加酒石酸溶液(5.1.3.4)20 mL,加 1,2,4-酸还原剂溶液(5.1.3.5)3 mL,用水稀释至刻度,摇匀,放置 30 min,用水作参比,在分光光度计上于 700 nm 波长处,用 2 cm 比色皿测其吸光度,减去空白吸光度后,与相应的二氧化硅质量相对应,绘制工作曲线。

5.1.5.2 试液的制备

称取试样约 0.5 g,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中。加入混合熔剂(5.1.3.1)3 g,搅拌均匀后,再加入混合熔剂(5.1.3.1)1 g,将坩埚送入 1 050 °C 的高温炉中,熔融 1 h,取出,旋转坩埚,使熔融物附于坩埚内壁上,冷却后,用水洗净坩埚外壁,放入盛有近沸的 100 mL 盐酸(5.1.3.2)的 250 mL 烧杯中,于砂浴上加热浸出,用水洗出坩埚及盖,冷却后,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.1.5.3 测定

移取 25 mL 试液(5.1.5.2)置于 100 mL 容量瓶中,加水 35 mL,调节试液温度至 20 °C~25 °C,加入 5 mL 钼酸铵溶液(5.1.3.3),放置 10 min,加 20 mL 酒石酸溶液(5.1.3.4),加 1,2,4-酸还原剂溶液(5.1.3.5)3 mL,用水稀释至刻度,摇匀,放置 30 min,用水作参比,在分光光度计上于 700 nm 波长处,用 2 cm 比色皿测其吸光度,减去空白试验的吸光度后,于工作曲线上查出二氧化硅的质量。

5.1.6 分析结果的计算

二氧化硅的质量分数 $w(\text{SiO}_2)$,数值以 % 表示,按式(3)计算:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 V}{m_0 V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_1 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的二氧化硅的质量,单位为克(g);

V —— 试验溶液的总体积,单位为毫升(mL);

m_0 —— 试样的质量,单位为克(g);

V_1 —— 分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

计算结果精确到 0.01。

5.2 重量法

5.2.1 适用范围

此方法适用于二氧化硅含量大于 5% 的样品分析。

5.2.2 原理

试样经硼砂-碳酸钠熔融分解,用硫酸浸出并蒸发至冒白烟使硅酸脱水,经灼烧而成二氧化硅。然后用氢氟酸处理使二氧化硅以四氟化硅形式除去,氢氟酸处理前后的质量差即为沉淀中二氧化硅的量。

5.2.3 试剂

5.2.3.1 氢氟酸(不小于 40%)。

5.2.3.2 硫酸:(1+4),(1+1),(2+98)。

5.2.3.3 硼砂-碳酸钠混合熔剂(见 5.1.3.1)。

5.2.4 分析步骤

称取试样约 0.5 g,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中。加入混合熔剂(5.2.3.3)3 g,搅拌均匀后,再加入混合熔剂(5.2.3.3)1 g,加盖,将坩埚送入 1 050 °C 的高温炉中,熔融 1 h,取出,旋转坩埚,使熔融物附于坩埚内壁上,冷却后,用水洗净坩埚外壁,放入盛有近沸的 100 mL 硫酸(1+4)的 250 mL 烧杯中,加热溶解熔块,洗出坩埚及盖。

小心蒸发溶液至冒三氧化硫白烟,冷却。加 100 mL 水,煮沸溶解盐类,用无灰中速滤纸过滤,用热的硫酸(2+98)洗净滤纸及沉淀。滤液收集至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此滤液 A 用于三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁的测定。转移滤纸和沉淀于铂坩埚中,低温灰化,再逐渐升温至 1 000 °C,灼烧 1 h,取出,于干燥器中冷却,称重,反复灼烧至恒重。

加水 1 滴~2 滴润湿沉淀物,再加氢氟酸(5.2.3.1)10 mL,硫酸(1+1)2 滴~3 滴,小心蒸干,于 1 000 °C 灼烧约 15 min,取出,于干燥器中冷却,称重,反复灼烧至恒重。

5.2.5 分析结果的计算

二氧化硅的质量分数 $w(\text{SiO}_2)$,数值以 % 表示,按式(4)计算:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m'}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m' —— 沉淀物经氢氟酸、硫酸处理后损失的质量,单位为克(g);

m_0 —— 试样的质量,单位为克(g)。

计算结果精确到 0.01。

5.3 允许误差

允许误差应符合表 2 的规定。

表 2 %

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
≤0.10	±0.02	±0.03
>0.10~0.25	±0.03	±0.04
>0.25~0.50	±0.04	±0.06
>0.50~2.00	±0.06	±0.08
>2.00~5.00	±0.08	±0.10
>5.00	±0.20	±0.30

6 三氧化二铁的测定

6.1 邻菲罗啉比色法

6.1.1 原理

三价铁离子用盐酸羟胺还原成二价铁离子,在 pH2~9 的范围内加入邻菲罗啉,与二价铁离子形成橙红色的络合物,于 510 nm 波长处测其吸光度,从而测定三氧化二铁含量。

6.1.2 试剂

- 6.1.2.1 空白溶液(见 5.1.3.7)。
- 6.1.2.2 酒石酸溶液(5%)。
- 6.1.2.3 盐酸羟胺溶液(5%)。
- 6.1.2.4 邻硝基苯酚指示剂溶液(0.1%)。
- 6.1.2.5 氨水:(1+1)。
- 6.1.2.6 盐酸:(1+1)。
- 6.1.2.7 邻二氮菲溶液(0.1%):称取 0.1 g 邻二氮菲溶于 10 mL 乙醇(95%)中,用水稀释至 100 mL。
- 6.1.2.8 三氧化二铁标准溶液:0.025 mg/mL。

准确称取经 110 °C 烘干 2 h 的三氧化二铁(高纯试剂或光谱纯试剂)0.250 0 g,置于 300 mL 烧杯中,加盐酸(6.1.2.6)40 mL,加盖表面皿,于低温砂浴上加热溶解,待完全溶解后,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,备用。1 mL 此溶液含三氧化二铁 0.25 mg。

用移液管移取上述三氧化二铁标准溶液(0.25 mg/mL)100 mL,放入 1 000 mL 容量瓶中,加盐酸(6.1.2.6)8 mL,用水稀释至刻度,摇匀,即为三氧化二铁标准溶液。1 mL 此溶液含三氧化二铁 0.025 mg。

6.1.3 仪器

分光光度计。

6.1.4 分析步骤

6.1.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取空白溶液(6.1.2.1)9 份各 25 mL,分别放入 9 个 50 mL 容量瓶中,用微量滴定管依次加

入三氧化二铁标准溶液(6.1.2.8) 0.00 mL, 0.20 mL, 0.40 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 4.00 mL, 6.00 mL, 8.00 mL, 10.00 mL, 加酒石酸溶液(6.1.2.2) 5 mL, 用移液管加入盐酸羟胺溶液(6.1.2.3) 2 mL, 邻硝基苯酚指示剂(6.1.2.4) 2 滴, 用氨水(6.1.2.5) 调至黄色, 再用盐酸(6.1.2.6) 调至黄色刚消失, 再过量 3 滴, 加邻二氮菲溶液(6.1.2.7) 5 mL, 摇匀, 于沸水浴中加热 5 min, 取出, 冷却, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用水作参比, 在分光光度计上于 510 nm 波长处, 用 1 cm 比色皿测量其吸光度, 减去空白试验的吸光度后, 与相应的三氧化二铁质量相对应, 绘制工作曲线。

6.1.4.2 测定

用移液管移取试液(5.1.5.2)或滤液 A(5.2.4) 25 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加酒石酸溶液(6.1.2.2) 5 mL, 用移液管加入盐酸羟胺溶液(6.1.2.3) 2 mL, 邻硝基苯酚指示剂(6.1.2.4) 2 滴, 用氨水(6.1.2.5) 调至黄色, 再用盐酸(6.1.2.6) 调至黄色刚消失, 再过量 3 滴, 加邻二氮菲溶液(6.1.2.7) 5 mL, 摇匀, 于沸水浴中加热 5 min, 取出, 冷却, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用水作参比, 在分光光度计上于 510 nm 波长处, 用 1 cm 比色皿测量其吸光度。减去空白试验的吸光度后, 于工作曲线上查出三氧化二铁的质量。

6.1.5 分析结果的计算

三氧化二铁的质量分数 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, 数值以 % 表示, 按式(5)计算:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m_2 V}{m_0 V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m_2 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的三氧化二铁的质量, 单位为克(g);

V ——试验溶液的总体积, 单位为毫升(mL);

m_0 ——试样的质量, 单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积, 单位为毫升(mL)。

计算结果精确到 0.01。

6.2 磺基水杨酸比色法

6.2.1 原理

在 pH8~11 的氨性溶液中, 三价铁与磺基水杨酸生成稳定的黄色络合物, 于 420 nm 波长处测其吸光度, 从而测定三氧化二铁含量。

6.2.2 试剂

6.2.2.1 空白溶液(见 5.1.3.7)。

6.2.2.2 磺基水杨酸溶液(15%)。

6.2.2.3 氨水:(1+1)。

6.2.2.4 三氧化二铁标准溶液:0.025 mg/mL(见 6.1.2.8)。

6.2.3 仪器

分光光度计。

6.2.4 分析步骤

6.2.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取空白溶液(6.2.2.1) 9 份各 25 mL, 分别放入 9 个 50 mL 容量瓶中, 用微量滴定管依次

加入三氧化二铁标准溶液(6.2.2.4)0.00 mL,0.20 mL,0.40 mL,1.00 mL,2.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,8.00 mL,10.00 mL,加磺基水杨酸溶液(6.2.2.2)10 mL,边摇动边滴加氨水(6.2.2.3)至溶液出现稳定的黄色,并过量 2 mL,冷却,用水稀释至刻度,摇匀,用水作参比,在分光光度计上于 420 nm 波长处,用 1 cm 比色皿测量其吸光度,减去空白试验的吸光度后,与相应的三氧化二铁质量相对应,绘制工作曲线。

6.2.4.2 测定

用移液管移取试液(5.1.5.2)或滤液 A(5.2.4)25 mL 于 50 mL 容量瓶中,加磺基水杨酸溶液(6.2.2.2)10 mL,边摇动边滴加氨水(6.2.2.3)至溶液出现稳定的黄色,并过量 2 mL,冷却,用水稀释至刻度,摇匀,用水作参比,在分光光度计上于 420 nm 波长处,用 1 cm 比色皿测量其吸光度。减去空白试验的吸光度后,于工作曲线上查出三氧化二铁的质量。

6.2.5 分析结果的计算

三氧化二铁的质量分数 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$,数值以 % 表示,按式(6)计算:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m_2 V}{m_0 V_1} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- m_2 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的三氧化二铁的质量,单位为克(g);
 - V ——试验溶液的总体积,单位为毫升(mL);
 - m_0 ——试样的质量,单位为克(g);
 - V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。
- 计算结果精确到 0.01。

6.3 允许误差

允许误差应符合表 3 的规定。

表 3

试验室	允许误差 %
同一试验室	±0.02
不同试验室	±0.03

7 氧化钾、氧化钠的测定

7.1 火焰光度法

7.1.1 原理

试样用硼酸分解,其中的钾、钠与硼酸作用,生成硼酸钾、硼酸钠,以稀盐酸浸出、分离残渣后,用火焰分光光度法测定氧化钾、氧化钠的含量。

7.1.2 试剂

7.1.2.1 硼酸:一级试剂。

7.1.2.2 盐酸:(3+97)。

7.1.2.3 氧化钾标准溶液:0.02 mg/mL。

准确称取经 110 °C 烘干 2 h 的氯化钾(高纯试剂)0.158 3 g,置于 100 mL 烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,即为氧化钾标准溶液。1 mL 此溶液含氧化钾 0.10 mg。

用移液管移取 50 mL 上述氧化钾标准溶液(0.10 mg/mL)放入 250 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。1 mL 此溶液含氧化钾 0.02 mg。

7.1.2.4 氧化钠标准溶液:0.20 mg/mL。

准确称取经 110 °C 烘干 2 h 的氯化钠(高纯试剂)0.377 2 g,置于 100 mL 烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,即为氧化钠标准溶液。1 mL 此溶液含氧化钠 0.20 mg。

7.1.2.5 空白溶液。

取 8 g 硼酸(7.1.2.1)溶于水中,加盐酸 2 mL,移入 250 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。

7.1.3 仪器

火焰分光光度计。

7.1.4 分析步骤

7.1.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取空白溶液(7.1.2.5)9 份各 25 mL,分别放入 9 个 100 mL 容量瓶中,用微量滴定管依次分别加入氧化钾标准溶液(7.1.2.3)、氧化钠标准溶液(7.1.2.4)0.00 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,8.00 mL,10.00 mL,用水稀释至刻度,摇匀。在火焰光度计上选择适当的工作条件,测定其检流计值 $f(i)$,减去空白试验的检流计值后,与相应的氧化钾质量、氧化钠质量相对应,分别绘制工作曲线。

7.1.4.2 测定

称取试样约 0.5 g,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中,与 2.5 g 硼酸(7.1.2.1)混合,再加入 0.5 g 硼酸(7.1.2.1),加盖,盖微启,外套一大小适宜的瓷坩埚,于明丝电炉上加热,待大部分水分逐去后,将铂坩埚送入 980 °C 的高温炉中熔融 30 min,取出,冷却,洗净坩埚外壁,于 250 mL G 型烧杯中,用热的盐酸(7.1.2.2) 100 mL 加热浸出,移入 250 mL 容量瓶中,冷却后,用水稀释至刻度,摇匀,待残渣沉淀后,干过滤,取部分滤液在火焰分光光度计上,用绘制工作曲线相同的工作条件测定其检流计值 $f(i)$,减去空白试验的检流计值后,于工作曲线上分别查出氧化钾的质量、氧化钠的质量。

7.1.5 分析结果的计算

氧化钾的质量分数 $w(K_2O)$,数值以%表示,按式(7)计算:

$$w(K_2O) = \frac{m_3 \times 2.5}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (7)$$

氧化钠的质量分数 $w(Na_2O)$,数值以%表示,按式(8)计算:

$$w(Na_2O) = \frac{m_4 \times 2.5}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

m_3 ——自工作曲线上查得的氧化钾的质量,单位为克(g);

m_4 ——自工作曲线上查得的氧化钠的质量,单位为克(g);

m_0 ——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果精确到 0.01。

7.2 原子吸收分光光度法

7.2.1 原理

试样用无水四硼酸锂在 1 050 ℃进行熔融,熔融物用盐酸浸出,制备成试液,用原子吸收分光光度计测出吸光度,用标准曲线法计算结果。

7.2.2 试剂

- 7.2.2.1 无水四硼酸锂。
- 7.2.2.2 盐酸:(15+85)。
- 7.2.2.3 氧化钾标准溶液(见 7.1.2.3)。
- 7.2.2.4 氧化钠标准溶液:0.02 mg/mL。

用移液管移取 100 mL 氧化钠标准溶液(7.1.2.4)置于 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。1 mL 此溶液含氧化钠 0.02 mg。

7.2.2.5 三氧化二铝基体溶液。

称取经 1 100 ℃灼烧 1 h 后的三氧化二铝(光谱纯试剂)约 0.2 g,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中,加无水四硼酸锂(7.2.2.1)2 g 混合后,再加无水四硼酸锂(7.2.2.1)0.5 g,加盖,盖微启,将坩埚送入1 050 ℃的高温炉中熔融 30 min,熔融物用盐酸(7.2.2.2)80 mL 加热浸出,冷却,移入 250 mL 容量瓶中用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中备用。

仪器

7.2.3 原子吸收分光光度计。

- 7.2.3.1 钾空心阴极灯。
- 7.2.3.2 钠空心阴极灯。

7.2.4 测定用标准溶液系列的配制

用移液管移取三氧化二铝基体溶液(7.2.2.5)9 份各 25 mL,分别放入 9 个 50 mL 容量瓶中,用微量滴定管依次加入氧化钾标准溶液(7.2.2.3)、氧化钠标准溶液(7.2.2.4)0.00 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,8.00 mL,10.00 mL,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于干燥的塑料瓶中。

7.2.5 仪器测定条件

仪器测定条件见表 4。

表 4

辐射源	波长 nm	狭缝 mm	火焰类型
钾空心阴极灯	766.5	0.1	空气-乙炔
钠空心阴极灯	589.0	0.1	空气-乙炔
注:实验室可根据不同仪器类型选择合适工作条件。			

7.2.6 分析步骤

称取试样约 0.2 g,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中,加无水四硼酸锂(7.2.2.1)2 g,混匀,再加无水

四硼酸锂(7.2.2.1)0.5 g, 加盖, 盖微启, 将坩埚送入 1 050 ℃ 的高温炉中熔融 30 min, 熔融物用盐酸(7.2.2.2)80 mL 加热浸出, 冷却, 移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。用移液管移取 25 mL 此试液, 放入 50 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。同时作空白试验。

按照选定的仪器工作条件调整仪器, 空心阴极灯预热 20 min, 点燃火焰, 燃烧正常后, 调节空气和乙炔流量, 用水喷雾, 调整零点, 然后用标准溶液系列和试液进行喷雾, 读取相应的吸光度。同一份溶液重复测定, 由测定标准溶液的吸光度的平均值和标准溶液浓度系列, 绘出吸光度-浓度标准曲线。根据试液的吸光度与空白的吸光度之差, 直接在标准曲线上查出试液中氧化钾的质量、氧化钠的质量。

7.2.7 分析结果的计算

氧化钾的质量分数 $w(K_2O)$, 数值以 % 表示, 按式(9)计算:

$$w(K_2O) = \frac{m_3 V}{m_0 V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (9)$$

氧化钠的质量分数 $w(Na_2O)$, 数值以 % 表示, 按式(10)计算:

$$w(Na_2O) = \frac{m_4 V}{m_0 V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

m_3 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的氧化钾的质量, 单位为克(g);

V ——试验溶液的总体积, 单位为毫升(mL);

m_0 ——试样的质量, 单位为克(g);

V_1 ——测定氧化钾或氧化钠分取试液的体积, 单位为毫升(mL);

m_4 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的氧化钠的质量, 单位为克(g)。

计算结果精确到 0.01。

7.3 允许误差

允许误差应符合表 5 的规定。

表 5 %

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
≤ 0.25	± 0.04	± 0.05
$> 0.25 \sim 0.50$	± 0.05	± 0.07
$> 0.50 \sim 1.50$	± 0.07	± 0.10

8 三氧化二铬的测定

8.1 比色法

8.1.1 原理

试样与混合熔剂共熔后用水浸出, 于碱性溶液中, 借铬酸盐本身的黄色进行分光光度法测定, 以求出三氧化二铬的含量。

8.1.2 试剂

8.1.2.1 氢氧化钠。

8.1.2.2 硼砂-碳酸钠混合熔剂(见 5.1.3.1)。

8.1.2.3 三氧化二铬标准溶液:0.25 mg/mL。

准确称取经 110 °C 烘干 2 h 的重铬酸钾(基准试剂)0.483 9 g,置于 100 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,1 mL 此溶液含三氧化二铬 0.25 mg。

8.1.2.4 空白溶液。

取 8 g 混合熔剂(8.1.2.2)于铂坩埚中,将铂坩埚送入 1 000 °C 的高温炉中熔融 20 min,取出,洗净坩埚外壁,在 300 mL 烧杯中,用热水浸出熔块,洗出坩埚后,加氢氧化钠 4 g,稍冷移入 250 mL 容量瓶中,冷却后用水稀释至刻度,摇匀,备用。

8.1.3 仪器

分光光度计。

8.1.4 分析步骤

8.1.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取空白溶液(8.1.2.4)7 份各 25 mL,分别放入 7 个 50 mL 容量瓶中,用微量滴定管依次加入三氧化二铬标准溶液(8.1.2.3)0.00 mL,1.00 mL,2.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,8.00 mL,10.00 mL,用水稀释至刻度,摇匀。用水作参比,在分光光度计上于 420 nm 波长处,用 2 cm 比色皿测量其吸光度,减去空白的吸光度后,与相应的三氧化二铬质量相对应,绘制工作曲线。

8.1.4.2 测定

称取试样约 0.5 g,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中,加 3 g 混合熔剂(8.1.2.2),搅拌均匀后,再加混合熔剂(8.1.2.2)1 g,加盖,盖微启,将坩埚送入高温炉中,经 1 060 °C~1 100 °C 熔融 1h,取出,旋转坩埚,使熔融物附于坩埚内壁上,冷却后,洗净坩埚外壁,置坩埚于 300 mL 烧杯中,用 100 mL 沸水于砂浴上加热浸出,待熔块完全浸出后,洗出坩埚及盖后,加氢氧化钠(8.1.2.1)2 g,于砂浴上煮沸 20 min,取下,移入 250 mL 容量瓶中,冷却后,以水稀释至刻度,摇匀(有沉淀时干过滤)。用水作参比,在分光光度计上于 420 nm 波长处,用 2 cm 比色皿测量其吸光度,减去空白的吸光度后,于工作曲线上查出三氧化二铬的质量。

8.1.5 分析结果的计算

三氧化二铬的质量分数 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$,数值以 % 表示,按式(11)计算:

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{m_5 \times 5}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

m_5 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的三氧化二铬的质量,单位为克(g);

m_0 ——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果精确到 0.01。

8.2 原子吸收分光光度法

8.2.1 原理

试样用无水四硼酸锂在 1 050 °C 进行熔融,熔融物用盐酸浸出制备成试液,六价铬用无水亚硫酸钠

还原成三价铬后,用原子吸收分光光度计测出吸光度,用标准曲线法计算结果。

8.2.2 试剂

- 8.2.2.1 无水四硼酸锂。
- 8.2.2.2 盐酸:(15+85)。
- 8.2.2.3 无水亚硫酸钠溶液(2%)。
- 8.2.2.4 三氧化二铬标准溶液:0.05 mg/mL。

准确称取在 110 ℃ 烘干 2 h 的重铬酸钾(基准试剂)0.096 8 g,置于 100 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,1 mL 此溶液含三氧化二铬 0.05 mg。

- 8.2.2.5 三氧化二铝基体溶液(见 7.2.2.5)。

8.2.3 仪器

- 8.2.3.1 原子吸收分光光度计。
- 8.2.3.2 铬空心阴极灯。

8.2.4 测定用标准溶液系列的配制

用移液管移取三氧化二铝基体溶液(8.2.2.5)8 份各 25 mL,分别放入 8 个 50 mL 容量瓶中,用微量滴定管依次加入三氧化二铬标准溶液(8.2.2.4)0.00 mL,1.20 mL,2.00 mL,2.80 mL,3.60 mL,4.40 mL,5.20 mL,6.00 mL,加入无水亚硫酸钠溶液(8.2.2.3)2 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.5 仪器测定条件

仪器测定条件见表 6。



表 6

辐射源	波长 nm	狭缝 mm	火焰类型
铬空心阴极灯	387.9	0.1	空气-乙炔
注：实验室可根据不同仪器类型选择合适工作条件。			

8.2.6 分析步骤

称取试样约 0.2 g,精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中,加无水四硼酸锂(8.2.2.1)2 g,混匀,再加无水四硼酸锂(8.2.2.1)0.5 g,加盖,盖微启,将坩埚送入 1 050 ℃ 的高温炉中熔融 30 min,熔融物用盐酸(8.2.2.2)80 mL 加热浸出,冷却后,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用移液管移取此试液 25 mL,放入 50 mL 容量瓶中,加无水亚硫酸钠溶液(8.2.2.3)2 mL,用水稀释至刻度,摇匀。同时作空白试验。

按照选定的仪器工作条件调整仪器,空心阴极灯预热 20 min,点燃火焰,燃烧正常后,调节空气和乙炔流量,用水喷雾,调整零点,然后用标准溶液系列和试液进行喷雾,读取相应的吸光度。同一份溶液重复测定,由测定标准溶液的吸光度的平均值和标准溶液浓度系列,绘出吸光度-浓度标准曲线。根据试液的吸光度与空白的吸光度之差,直接在标准曲线上查出试液中三氧化二铬的质量。

8.2.7 分析结果的计算

三氧化二铬的质量分数 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$,数值以 % 表示,按式(12)计算:

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{m_5 V}{m_0 V_1} \times 100 \dots\dots\dots (12)$$

式中：
 m_5 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的三氧化二铬的质量，单位为克(g)；
 V ——试验溶液的总体积，单位为毫升(mL)；
 m_0 ——试样的质量，单位为克(g)；
 V_1 ——分取试液的体积，单位为毫升(mL)。
 计算结果精确到 0.01。

8.3 允许误差

允许误差应符合表 7 的规定。

表 7 %

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
≤0.50	±0.04	±0.05
>0.50~1.00	±0.05	±0.07
>1.00~2.50	±0.07	±0.10

9 氧化钙的测定(原子吸收分光光度法)

9.1 原理

试样用硼砂-碳酸钠混合熔剂熔融分解后，熔融物用盐酸浸出，加入释放剂氯化锶，消除铝对钙的干扰，测出吸光度，用标准曲线法计算结果，由于氯化锶不能完全消除铝的干扰，故在标准系列溶液中加入相同量的三氧化二铝。

9.2 试剂

- 9.2.1 氯化锶溶液(10%)：称取氯化锶(SrCl₂ · 6H₂O)168.2 g 溶于水中，用水稀释至 1 000 mL，摇匀。
- 9.2.2 盐酸：(15+85)，(1+1)。
- 9.2.3 硼砂-碳酸钠混合熔剂(见 5.1.3.1)。
- 9.2.4 三氧化二铝基体溶液。

称取在 1 100 ℃灼烧 1 h 后的三氧化二铝(光谱纯试剂)约 0.5 g，精确至 0.000 1 g，置于铂坩埚中，加混合熔剂(9.2.3)3 g，搅拌均匀，再覆盖 1 g 混合熔剂(9.2.3)，加盖，盖微启，将坩埚送入 1 050 ℃的高温炉中熔融 30 min，取出，熔融物用盐酸(15+85)100 mL 浸出，冷却后，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

9.2.5 氧化钙标准溶液：0.10 mg/mL。

准确称取经 110 ℃烘干 2 h 的碳酸钙(基准试剂)0.892 4 g，置于 250 mL 烧杯中，加水 50 mL，滴加盐酸(1+1)至完全溶解后，再过量 2 滴~3 滴，加热煮沸，逐去二氧化碳，冷却后，移入 500 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。1 mL 此溶液含氧化钙 1.00 mg。

用移液管移取上述氧化钙标准溶液(1.00 mg/mL)50 mL，放入另一个 500 mL 容量瓶中，用水稀释

至刻度,摇匀。1 mL 此溶液含氧化钙 0.10 mg。

9.3 仪器

9.3.1 原子吸收分光光度计。

9.3.2 钙空心阴极灯。

9.4 测定用标准溶液系列的配制

用移液管移取三氧化二铝基体溶液(9.2.4)9 份各 25 mL,分别放入 9 个 50 mL 容量瓶中,用微量滴定管依次加入氧化钙标准溶液(9.2.5)0.00 mL,0.25 mL,0.50 mL,1.00 mL,1.50 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL,5.00 mL,加氯化锶溶液(9.2.1)5 mL,用水稀释至刻度,摇匀。贮存于干燥的塑料瓶中。

9.5 仪器测定条件

仪器测定条件见表 8。

表 8

辐射源	波长 nm	狭缝 mm	火焰类型
钙空心阴极灯	422.7	0.1	空气-乙炔
注:实验室可根据不同仪器类型选择合适工作条件。			



9.6 分析步骤

用移液管移取试液(5.1.5.2)或滤液 A(5.2.4)25 mL,放入 50 mL 容量瓶中,加氯化锶溶液(9.2.1)5 mL,用水稀释至刻度,摇匀。同时于相同条件下作一空白试验。

按照选定的仪器工作条件调整仪器,空心阴极灯预热 20 min,点燃火焰,燃烧正常后,调节空气和乙炔流量,用水喷雾,调整零点,然后用标准溶液系列和试液进行喷雾,读取相应的吸光度。同一份溶液重复测定,由测定标准溶液的吸光度的平均值和标准溶液浓度系列,绘出吸光度-浓度标准曲线。根据试液的吸光度与空白吸光度之差,直接在标准曲线上查出试液中氧化钙的质量。

9.7 分析结果的计算

氧化钙的质量分数 $w(\text{CaO})$,数值以 % 表示,按式(13)计算:

$$w(\text{CaO}) = \frac{m_6 V}{m_0 V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

m_6 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的氧化钙的质量,单位为克(g);

V ——试验溶液的总体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试样的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

计算结果精确到 0.01。

9.8 允许误差

允许误差应符合表 9 的规定。

表 9 %

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
≤0.50	±0.05	±0.08
>0.50~1.00	±0.07	±0.10

10 氧化镁的测定(原子吸收分光光度法)

10.1 原理



试样用硼砂-碳酸钠混合熔融分解后,熔融物用盐酸浸出,加入释放剂氯化锶,消除铝的干扰,测出吸光度,用标准曲线法计算结果,由于氯化锶不能完全消除铝的干扰,故在标准系列溶液中加入相同量的三氧化二铝。

10.2 试剂

10.2.1 氯化锶溶液(见 9.2.1)。

10.2.2 三氧化二铝基体溶液(见 9.2.4)

10.2.3 盐酸(密度 1.19 g/cm³)。

10.2.4 氧化镁标准溶液:0.05 mg/mL。

准确称取经 1 000 °C 灼烧 1 h 后的氧化镁(高纯试剂或光谱纯试剂)0.250 0 g,置于烧杯中,加水 20 mL,盐酸(10.2.3)5 mL,加热溶解,冷却后,移入 500 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。1 mL 此溶液含氧化镁 0.50 mg。

用移液管移取上述氧化镁标准溶液(0.50 mg/mL)50 mL,放入另一个 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。1 mL 此溶液含氧化镁 0.05 mg。

10.3 仪器

10.3.1 原子吸收分光光度计。

10.3.2 镁空心阴极灯。

10.4 测定用标准溶液系列的配制

用移液管移取三氧化二铝基体溶液(10.2.2)9 份各 25 mL,分别放入 9 个 50 mL 容量瓶中,用微量滴定管依次加入氧化镁标准溶液(10.2.4)0.00 mL,0.20 mL,0.40 mL,0.80 mL,1.50 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL,5.00 mL,加氯化锶溶液(10.2.1)5 mL,用水稀释至刻度,摇匀。贮存于干燥的塑料瓶中。

10.5 仪器测定条件

仪器测定条件见表 10。

表 10

辐射源	波长 nm	狭缝 mm	火焰类型
镁空心阴极灯	285.2	0.1	空气-乙炔
注：实验室可根据不同仪器类型选择合适工作条件。			

10.6 分析步骤

用移液管移取试液(5.1.5.2)或滤液 A(5.2.4)25 mL,放入 50 mL 容量瓶中,加氯化锶溶液(10.2.1)5 mL,用水稀释至刻度,摇匀。同时于相同条件下作一空白试验。

按照选定的仪器工作条件调整仪器,空心阴极灯预热 20 min,点燃火焰,燃烧正常后,调节空气和乙炔流量,用水喷雾,调整零点,然后用标准溶液系列和试液进行喷雾,读取相应的吸光度。同一份溶液重复测定,由测定标准溶液的吸光度的平均值和标准溶液浓度系列,绘出吸光度-浓度标准曲线。根据试液的吸光度与空白吸光度之差,直接在标准曲线上查出试液中氧化镁的质量。

10.7 分析结果的计算

氧化镁的质量分数 $w(\text{MgO})$,数值以 % 表示,按式(14)计算:

$$w(\text{MgO}) = \frac{m_7 V}{m_0 V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中:

m_7 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的氧化镁的质量,单位为克(g);

V ——试验溶液的总体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试样的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

计算结果精确到 0.01。

10.8 允许误差

允许误差应符合表 11 的规定。

表 11

%

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
≤ 0.50	± 0.05	± 0.08
$> 0.50 \sim 1.00$	± 0.07	± 0.10

11 X 射线荧光光谱分析(熔铸玻璃片法)

11.1 适用范围

此方法适用于二氧化硅、三氧化二铁、氧化钾、氧化钠、三氧化二铬、氧化钙、氧化镁含量的测定。

此方法的测量范围应在校准曲线覆盖范围内。

11.2 原理

将试样熔铸成玻璃样片,用 X 射线荧光光谱仪进行测量,根据标准样片各元素强度与其氧化物成分含量之间的校准曲线计算出试样中各元素对应氧化物成分的含量。

11.3 试剂

11.3.1 熔剂

11.3.1.1 熔剂制备

熔剂为 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 LiBO_2 按质量比 2 : 1 均匀混合而成。

11.3.1.2 熔剂灼减校正

每次配制的熔剂取 2 份,各 1 g,在 1 050 °C 下灼烧 14 min,按式(1)分别计算灼减,取灼减量大者 L 校正熔剂用量。

按式(15)计算校正因子 F :

$$F = \frac{100}{100 - L} \dots\dots\dots (15)$$

称取未灼烧熔剂量为应称取已灼烧熔剂量乘以 F 。如果测定的灼烧减量不大于 0.5%,也可不校正。

11.3.2 脱模剂

溴化铵溶液:20%。

11.4 仪器

11.4.1 X 射线荧光光谱仪

波长色散型 X 射线荧光光谱仪,装配有能准确测量 Si、Fe、K、Na、Cr、Ca、Mg 等元素的激发光源、分光晶体、计数器等。

11.4.2 熔样皿

熔样皿用非浸润的铂合金(可用 Pt/Au 95%/5%)制成。如带盖子,盖子应用铂合金(不限于非浸润合金)制成。

11.4.3 铸型模

用非浸润的铂合金(可用 Pt/Au 95%/5%)制成。底部尺寸应满足所使用 X 射线荧光光谱仪样品盒对样品的尺寸要求。铸型模和熔样皿可以合二为一。

11.4.4 熔样炉

能加热到 1 050 °C ~1 100 °C,控温允许误差不大于 15 °C 的电阻炉或高频感应炉。

11.4.5 自动熔样机

用于玻璃片的自动制备,样品台应能自动摇摆、旋转,温度应能控制到 1 050 °C ~1 100 °C,控温允许误差不大于 15 °C。

11.5 分析步骤

11.5.1 熔铸玻璃片

11.5.1.1 要求

样品应被熔剂全部溶解,熔铸的玻璃样片无结晶现象、表面光滑平整、流动性好、易脱模。

11.5.1.2 混合

按照熔剂和试样稀释比为 3 : 1,称取熔剂(11.3.1)3.600 g(若需进行灼减校正,应按 11.3.1.2 称取未灼烧熔剂量)和经过灼减(或灼增)的试样 1.200 g,转入熔样皿(11.4.2)内混合均匀,加入 2 滴~4 滴的脱模剂(11.3.2)。

11.5.1.3 熔融

将装有混合试料的熔样皿(11.5.1.2)放入已升温至 1 050 °C 的熔样炉(11.4.4)中,熔融 14 min,熔融过程中每隔 2 min,应转动或摇动熔样皿使粘在壁上的小熔珠和样品进入熔融体内,将气泡赶尽,并使熔融物均匀。若使用自动熔样机(11.4.5)熔融样品,程序应设置为静止熔融 4 min,样品台摆动熔融 5 min,样品台摆动、旋转熔融 5 min,以保证赶尽气泡、熔融物均匀。

11.5.1.4 浇铸

将熔样皿中熔融试样(11.5.1.3)倾入已加热至 800 °C 的铸型模(11.4.3)中。将铸型模移离火焰,冷却,然后将已成型的玻璃样片与铸型模剥离。试样在熔样皿中熔融后直接成型的应在冷却前摇动熔样皿,赶走气泡。

11.5.1.5 样片保存

取出样片,在非测量面粘上标签,放于干燥器内保存,防止吸潮和污染。测量时应拿样片的边缘,以避免 X 射线测量面的沾污。

11.5.2 校正

11.5.2.1 背景校正

对于常量元素可选择测量一个或两个背景。若能通过其他手段保证检测结果满足本标准允许误差要求,可不测量背景。

11.5.2.2 仪器漂移校正

通过测量监控样品校正仪器漂移。若能通过其他手段保证检测结果满足本标准允许误差要求,可不进行仪器漂移校正。

11.5.2.3 校准曲线的绘制

选择白刚玉、铬刚玉标准样品(或内控标准样品)作为校准样品绘制校准曲线,每个元素都应有一个具有足够的其氧化物成分含量范围又有一定梯度的标准系列。如上述标样不能满足时,应加配适当人工配制标准样品进行补充。

标准样品玻璃样片制备过程按 11.5.1 进行,其 X 射线强度的测定按 11.5.3 进行。

绘制校准曲线,得到各元素 X 射线强度与其对应氧化物成分浓度的二次方程或一次方程,二次方

程式可通过最小二乘法计算。求出校准曲线常数 a 、 b 、 c ，得到校准曲线公式(16)，必要时应对有谱线重叠干扰的元素进行元素间干扰效应校正，可采用理论 α 系数、基本参数法等方法进行校正，并保存在计算机的定量分析软件中。现在很多设备均内置定量分析软件，自动拟合校准曲线、自动进行干扰效应校正。

$$w_s(i) = aI^2(i) + bI(i) + c \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中：
 $w_s(i)$ ——标准样品(或内控标准样品)中元素 i 对应氧化物成分的质量分数，%；
 $I(i)$ ——元素 i 的 X 射线强度的数值，单位为 kcps；
 a 、 b 、 c ——校准曲线常数。

11.5.3 测定

11.5.3.1 设备准备

将 X 射线荧光光谱仪(11.4.1)预热使其稳定。调节至确定的管电压和管电流。根据 X 射线荧光光谱仪的型号选定工作参数。

11.5.3.2 测量监控样品

设置监控样品名，测量监控样品中分析元素的 X 射线强度。监控样品中分析元素的参考强度应与标准样品在同一次开机中测量，以保证漂移校准的有效性。

11.5.3.3 测量样品

启动定量分析程序，输入样品名，测量样品中分析元素的 X 射线强度，从校准曲线上找出对应的分析元素的氧化物成分的质量分数 $w_A(i)$ [或 $w_B(i)$]。必要时应在测量未知样品前，测量标准样品，确认其检测结果误差满足标准要求。

11.6 分析结果的计算

各元素对应氧化物的质量分数 $w(i)$ ，数值以 % 表示，按式(17)和式(18)计算：

$$w(i) = w_A(i) \times \frac{100 - w(A)}{100} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$w(i) = w_B(i) \times \frac{100 + w(B)}{100} \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中：
 $w_A(i)$ [或 $w_B(i)$]——灼减(或灼增)试样中元素 i 对应氧化物成分的质量分数，%；
 $w(A)$ ——按式(1)计算的试样灼减的质量分数，%；
 $w(B)$ ——按式(2)计算的试样灼增的质量分数，%。
计算结果精确到 0.01。

11.7 允许误差

各成分允许误差应符合表 2、表 3、表 5、表 7、表 9、表 11 的规定。

11.8 质量保证和控制

应用标准样品或监控样品至少每三个月校核一次本方法标准的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误后，重新进行校核。

12 电感耦合等离子体原子发射光谱分析

12.1 适用范围

此方法适用于二氧化硅、三氧化二铁、氧化钾、氧化钠、三氧化二铬、氧化钙、氧化镁含量的测定。各成分的测定范围见表 12。

表 12

成分	质量分数 %
SiO ₂	0.005~0.50
Fe ₂ O ₃	0.005~0.50
K ₂ O	0.005~0.50
Na ₂ O	0.005~1.00
Cr ₂ O ₃	0.005~3.00
CaO	0.005~0.50
MgO	0.005~0.50

12.2 原理

试样用四硼酸锂高温熔融分解后,试液引入氩气等离子体中,选定合适的仪器工作条件,用电感耦合等离子体发射光谱仪测定待测元素发射的特征波长的谱线强度,对照标准工作曲线确定待测元素的含量。

12.3 试剂

12.3.1 氩气:99.995%

12.3.2 过氧化氢:密度 1.10 g/mL,优级纯。

12.3.3 盐酸:密度 1.19 g/mL,优级纯。

12.3.4 盐酸(1+9)溶液:量取盐酸(12.3.3)与水按体积比 1:9 稀释。

12.3.5 盐酸(1+3)溶液:量取盐酸(12.3.3)与水按体积比 1:3 稀释。

12.3.6 四硼酸锂:优级纯。

12.3.7 四硼酸锂溶液:10 g/L。

称取 1.0 g 四硼酸锂(12.3.6),加入 50 mL 盐酸溶液(12.3.4),微热使其溶解,冷却,移入 100 mL 容量瓶中,摇匀。

12.3.8 铝标准溶液:10 mg/mL。

准确称取 1.0 000 g 高纯铝(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加入 40 mL 盐酸溶液(12.3.5),煮沸至清亮,如溶解不完全,可加入适量过氧化氢(12.3.2),冷却,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。1 mL 此溶液含铝 10 mg。

12.3.9 硅标准溶液:0.1 mg/mL。

称取 0.213 9 g 于 1 000 °C 灼烧过的二氧化硅(高纯试剂),置于铂坩埚中。加 1 g 四硼酸锂混匀,于 1 000 °C 加热至完全熔融,旋转坩埚,使熔融物附于坩埚内壁上,冷却,洗净外壁,在聚四氟乙烯烧杯中

用热水浸出,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于聚乙烯瓶中。1 mL 此溶液含硅 0.10 mg。

12.3.10 钠标准溶液:0.2 mg/mL。

称取 0.508 g 于 500 ℃~600 ℃灼烧至恒重的氯化钠,置于 100 mL 烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于聚乙烯瓶中。1 mL 此溶液含钠 0.2 mg。

12.3.11 铁标准溶液:0.1 mg/mL。

准确称取 0.143 0 g 于 105 ℃~110 ℃烘干 2 h 的三氧化二铁(高纯试剂),置于 250 mL 烧杯中,加盐酸(12.3.3)40 mL,加盖表面皿,于砂浴上加热溶解,待完全溶解后,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。1 mL 此溶液含铁 0.1 mg。

12.3.12 钙标准溶液:0.1 mg/mL。

准确称取 0.249 7 g 于 105 ℃~110 ℃烘干 2 h 的碳酸钙(基准试剂),置于 250 mL 烧杯中,加水 50 mL,滴加盐酸(12.3.5)至完全溶解后,再过量 2 滴~3 滴,加热煮沸,逐去二氧化碳,冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。1 mL 此溶液含钙 0.1 mg。

12.3.13 镁标准溶液:0.1 mg/mL。

准确称取 0.165 8 g 于 1 000 ℃灼烧 1 h 的氧化镁(高纯试剂),置于烧杯中,加水 20 mL,盐酸(12.3.3)5 mL,加热溶解,冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。1 mL 此溶液含镁 0.1 mg。

12.3.14 钾标准溶液:0.1 mg/mL。

准确称取 0.190 7 g 于 500 ℃~600 ℃灼烧至恒重的氯化钾(基准试剂),置于 100 mL 烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。1 mL 此溶液含钾 0.1 mg。

12.3.15 铬标准溶液:1 mg/mL。

准确称取 2.828 9 g 于 105 ℃~110 ℃烘干 2 h 的重铬酸钾(基准试剂),置于 100 mL 烧杯中,加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。1 mL 此溶液含铬 1 mg。

12.3.16 混合标准溶液 I。

分别移取硅、铁、钾、钠、钙、镁等 6 种单元素标准溶液(12.3.9~12.3.14)各 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中。此溶液供测定白刚玉样品中硅、铁、钾、钠、钙、镁用,此溶液各元素浓度见表 13。

12.3.17 混合标准溶液 II。

分别移取硅、铁、钾、钠、钙、镁、铬等 7 种单元素标准溶液(12.3.9~12.3.15)各 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,再稀释至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中。此溶液供测定铬刚玉样品中硅、铁、钾、钠、钙、镁、铬用,此溶液各元素浓度见表 13。

表 13

混合标准溶液编号	混合标准溶液各元素浓度 μg/mL						
	Si	Fe	Ca	Mg	K	Na	Cr
I	10	10	10	10	10	20	0
II	10	10	10	10	10	20	100

12.4 仪器

12.4.1 高温炉

最高工作温度不低于 1 000 ℃。



12.4.2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪

应符合下述性能指标：

a) 波长

可供参考的待测元素波长见表 14。

表 14

分析元素	Si	Fe	Ca	Mg	K	Na	Cr
波长 1/nm	251.611	259.940	393.366	280.270	766.491	588.995	267.716
波长 2/nm	250.690	239.563	396.847	279.553	769.897	589.592	283.563
注：考虑到不同厂家，不同型号的仪器存在个体差异，具体参数可根据仪器的实际情况选择而定。							

b) 短期稳定性

测量 10 次各待测元素标准水溶液(浓度大于检出限 100 倍)发射线的绝对强度,其相对标准偏差应不大于 2.0%。

c) 工作曲线特性

各待测元素工作曲线的相关系数 R 应不小于 0.999。

12.5 分析步骤

12.5.1 工作曲线标准溶液的配制

取混合标准溶液(12.3.16 或 12.3.17)0 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 5.00 mL, 10.00 mL 分别放入一组 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸溶液(12.3.4),再加入 4.00 mL 铝标准溶液(12.3.8),加入 40 mL 四硼酸锂溶液(12.3.7),用水稀释至刻度。各元素含量见表 15。

表 15

加液量 mL	Si $\mu\text{g/mL}$	Fe $\mu\text{g/mL}$	Ca $\mu\text{g/mL}$	Mg $\mu\text{g/mL}$	K $\mu\text{g/mL}$	Na $\mu\text{g/mL}$	Cr $\mu\text{g/mL}$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.00	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.20	1.00
2.00	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.40	2.00
5.00	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	1.00	5.00
10.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00	10.00

12.5.2 试液制备

称取 0.2 g 试样,精确至 0.000 1 g,将试样与 1.0 g 四硼酸锂(12.3.6)混匀,置于铂金坩埚中,加盖,将坩埚送入 1 050 ℃ 的高温炉中,熔融 1 h,取出,旋转坩埚,使熔融物附于坩埚内壁上,冷却后,用水洗净坩埚外壁,放入盛有 100 mL 近沸的盐酸溶液(12.3.4)的 250 mL 烧杯中,加热溶解熔块,洗出坩埚及盖。移入 250 mL 容量瓶中,冷却后,用水稀释至刻度,摇匀。随同试样做空白试验。

12.5.3 工作曲线的绘制

按照试验要求和仪器情况,启动电感耦合等离子体原子发射光谱仪,设置仪器工作条件。点燃等离子体炬焰,待炬焰稳定 30 min 后,按顺序测定混合标准溶液系列(12.5.1)的光谱强度。以光谱强度为 Y 轴,以标准溶液中各被测元素的浓度($\mu\text{g/mL}$)为 X 轴,得到各元素的工作曲线,并作线性回归,计算相关系数,相关系数应符合 12.4.2 c) 的规定。若相关系数 $R < 0.999$,则重新配制混合标准溶液系列,绘制工作曲线。

12.5.4 测定

按照 12.5.3 所设定的仪器条件,测定空白溶液和试液中各被测溶液的光谱强度,依据工作曲线,由计算机自动计算各被测元素的浓度。若样品数量多时,可在样品测量间隙插入标准样品做控制样,以控制分析结果的准确性。

12.6 分析结果的计算

各元素对应氧化物的质量分数 $w(i)$,数值以 % 表示,按式(19)计算:

$$W(i) = \frac{(c - c_0)V}{m_0 \times 10^6} \times K \times 100 \dots\dots\dots (19)$$

式中:

- c ——试料溶液中各被测元素的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
 - c_0 ——空白溶液中各被测元素的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
 - V ——试验溶液的体积,单位为毫升(mL);
 - m_0 ——试样的质量,单位为克(g);
 - K ——单质元素转化为其氧化物的系数,见表 16。
- 计算结果精确到 0.01。

表 16

元素	Si-SiO ₂	Fe-Fe ₂ O ₃	Ca-CaO	Mg-MgO	K-K ₂ O	Na-Na ₂ O	Cr-Cr ₂ O ₃
转化系数	2.139 3	1.429 7	1.399 2	1.658 3	2.409 2	2.695 9	1.461 6

12.7 允许误差

各成分允许误差应符合表 2、表 3、表 5、表 7、表 9、表 11 的规定。

13 三氧化二铝的测定

13.1 直接计算白刚玉中三氧化二铝的质量分数(适用于杂质总量不大于 3% 的刚玉样品分析)

白刚玉中三氧化二铝的质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$,数值以 % 表示,按式(20)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100 - [w(\text{A}) + w(\text{SiO}_2) + w(\text{Fe}_2\text{O}_3) + w(\text{K}_2\text{O}) + w(\text{Na}_2\text{O}) + w(\text{CaO}) + w(\text{MgO})] \dots\dots\dots (20)$$

13.2 直接计算铬刚玉中三氧化二铝的质量分数

铬刚玉中三氧化二铝的质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$,数值以 % 表示,按式(21)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100 - [w(\text{A}) + w(\text{SiO}_2) + w(\text{Fe}_2\text{O}_3) + w(\text{K}_2\text{O}) + w(\text{Na}_2\text{O}) + w(\text{CaO}) + w(\text{MgO}) + w(\text{Cr}_2\text{O}_3)] \dots\dots\dots (21)$$

13.3 乙二胺四乙酸(EDTA)容量法测定三氧化二铝(适用于杂质总量大于3%的白刚玉中三氧化二铝的测定)

13.3.1 原理

在弱酸性溶液中,三价铝离子与 EDTA 生成中等强度的络合物,此反应进行缓慢,不能直接用于滴定,应采用返滴定。即先加入过量的 EDTA 标准溶液,调整 pH 值在 2.3 左右,加热使三价铝离子与 EDTA 完全络合,再调整 pH 至 5~6,以二甲酚橙为指示剂,用锌盐标准溶液滴定过量的 EDTA,溶液由黄色变为橙红色为滴定终点。

三价铁离子在此条件下也一起与 EDTA 络合,在计算时扣除即可。

13.3.2 试剂

13.3.2.1 氨水:(1+1)。

13.3.2.2 盐酸:(1+1)。

13.3.2.3 甲基橙指示剂溶液(0.05%)。

13.3.2.4 六次甲基四胺溶液(15%)。

13.3.2.5 二甲酚橙指示剂(1:100):称取二甲酚橙指示剂 0.5 g 与氯化钠 50 g 在玛瑙研钵中研细混匀。

13.3.2.6 钙试剂羧酸钠盐指示剂(1:100):称取钙试剂羧酸钠盐 0.5 g 与氯化钠 50 g 在玛瑙研钵中研细混匀。

13.3.2.7 EDTA 标准溶液:0.05 mol/L。

称取 EDTA 18.61 g 于 400 mL 烧杯中,加水 200 mL,低温加热溶解,冷却后,过滤到 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

标定:

准确称取在 110 °C 烘干 2 h 的碳酸钙(基准试剂)1.784 8 g,置于 250 mL 烧杯中,加水 50 mL,滴加盐酸(13.3.2.2)至完全溶解,并过量 2 滴~3 滴,加热煮沸,逐去二氧化碳,冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,1 mL 此溶液含氧化钙 1.00 mg。

用移液管移取上述氧化钙标准溶液(1.00 mg/mL)50 mL 于 300 mL 锥形瓶中,加水 100 mL,氢氧化钠(20%)10 mL,摇匀,加适量钙试剂羧酸钠盐指示剂(13.3.2.6),用制备的 EDTA 标准溶液滴定至纯蓝色为终点,并在相同条件下做空白试验。

EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度按式(22)计算:

$$T_{\text{CaO}} = \frac{m}{V_2} \dots\dots\dots (22)$$

式中:

T_{CaO} ——EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

m ——氧化钙的质量,单位为克(g);

V_2 ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

13.3.2.8 硫酸锌标准溶液:0.025 mol/L。

称取硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,优级纯)7.2 g 于 250 mL 烧杯中,加水 100 mL 搅拌溶解,滴加硫酸(1+1)使其清亮,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

标定:

由滴定管准确放取 EDTA 标准溶液(0.05 mol/L)10 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加水 50 mL,六次

甲基四胺溶液(13.3.2.4)5 mL,二甲酚橙指示剂(13.3.2.5)适量,以配制的硫酸锌标准溶液滴定至由黄色变为微橙红色为终点。

按式(23)计算:

$$K' = \frac{V_3}{V_2} \dots\dots\dots (23)$$

式中:

K' ——1 mL EDTA 标准溶液相当于硫酸锌标准溶液的体积的数值;

V_3 ——滴定消耗硫酸锌标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——所取 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

硫酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度按式(24)计算:

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{CaO}} \times 0.9091}{K'} \dots\dots\dots (24)$$

式中:

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——硫酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

T_{CaO} ——EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

K' ——1 mL EDTA 标准溶液相当于硫酸锌标准溶液的体积的数值;

0.9091——由氧化钙换算成三氧化二铝的系数。

13.3.3 分析步骤

用移液管移取试液(5.1.5.2)或滤液 A(5.2.4)25 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加水 50 mL,加 EDTA 标准溶液(13.3.2.7)25 mL,摇匀,加 1 滴甲基橙指示剂(13.3.2.3),用氨水(13.3.2.1)调至黄色,再用盐酸(13.3.2.2)调至刚呈微红色,并过量两滴,以水吹洗瓶壁,加热微沸 3 min,以流水冷却至室温,加 10 mL 六次甲基四胺(13.3.2.4),二甲酚橙指示剂(13.3.2.5)适量,用硫酸锌标准溶液(13.3.2.8)滴定至由黄色变为微橙红色为终点。

13.3.4 分析结果的计算

三氧化二铝的质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$,数值以 % 表示,按式(25)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{(V_2 K' - V_3)V \times T_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m_0 V_1} \times 100 - w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times 0.6383 \dots\dots\dots (25)$$

式中:

V_2 ——加入 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

K' ——1 mL EDTA 标准溶液相当于硫酸锌标准溶液的体积的数值;

V_3 ——滴定消耗硫酸锌标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V ——试验溶液的总体积,单位为毫升(mL);

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——硫酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

m_0 ——试样的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

0.6383——三氧化二铁换算成三氧化二铝的系数。

计算结果精确到 0.01。

13.4 允许误差

允许误差应符合表 17 的规定。

表 17

试验室	允许误差 %
同一试验室	± 0.25
不同试验室	± 0.30

14 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- 试样名称；
 - 所使用的标准(本标准编号)；
 - 所使用的方法；
 - 分析结果；
 - 观察到的异常现象；
 - 试验日期。
-