

前 言

本标准等效采用 ISO 9285:1997《磨料和结晶块 电熔刚玉的化学分析》，以利于对外技术交流。

本标准是对 GB/T 3043—1989《棕刚玉化学分析方法》的修订。此次修订，增加了二氧化硅、氧化钙、氧化镁、二氧化锆等组成的重量法测定和三氧化二铁的容量法测定，改进完善了二氧化硅、三氧化二铁、二氧化钛的比色分析方法，从而达到与国际标准的一致。本标准的编写符合 GB/T 1.4—1988《标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定》。

本标准从实施之日起，同时代替 GB/T 3043—1989。

本标准由国家机械工业局提出。

本标准由全国磨料磨具标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：郑州磨料磨具磨削研究所。

本标准主要起草人：苗清、陈文平、王旭、包华。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是由各国家标准团体(ISO 成员团体)构成的世界范围的联合机构。国际标准的制定工作通常是通过 ISO 技术委员会进行的。对某一专业感兴趣的每一个成员团体有权参加该专业的技术委员会。与 ISO 有联系的政府或非政府性的国际组织也参加其工作。ISO 与国际电工委员会(IEC)在所有的电工标准化方面有着紧密的联系。

技术委员会采用的国际标准草案经成员团体投票。参加投票的成员团体至少有 75% 同意,该标准才能作为国际标准出版。

国际标准 ISO 9285 是由 ISO/TC29(小工具技术委员会)/SC5(磨料磨具分委员会)制定的。

本国际标准的附录 A 仅供参考。

中华人民共和国国家标准

棕刚玉化学分析方法

GB/T 3043—2000
eqv ISO 9285:1997

Abrasive grains and crude—
Chemical analysis of brown fused aluminium oxide

代替 GB/T 3043—1989

1 范围

本标准规定了棕刚玉磨料及结晶块中灼减(或灼增)、二氧化硅、三氧化二铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、二氧化锆和三氧化二铝的测定方法。

本标准适用于棕刚玉磨料及结晶块化学成分的测定,不适用于因使用后而发生成分变化的产品。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 4676—1984 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 2 mm 筛网,混匀,用四分法缩分至 10~20 g。继续用钢研钵或刚玉研钵研细至全部通过 150 μm 筛网。用吸力 9.8~14.7 N 的磁铁吸出粉碎中带入的铁质。然后混匀,装入试样袋,于 105~110℃ 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

依照 GB/T 4676 进行取样和缩分。

粒径 > 150 μm 的磨料,先缩分至 10~20 g,再用刚玉研钵研细至全部通过 150 μm 筛网,混合均匀,装入试样袋,烘干放于干燥器中备用。

粒径 ≤ 150 μm 的磨料,缩分至 10~20 g,装入试样袋,烘干放于干燥器中备用。

4 灼减(或灼增)的测定

4.1 分析方法

称取试样约 1 g,精确至 0.000 1 g,放入预先在 1 100℃ 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℃ 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。

4.2 分析结果的计算

灼减百分含量计算公式如下:

$$\text{灼减} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: m_1 ——灼烧前坩埚加试样的质量, g;

国家质量技术监督局 2000-02-18 批准

2000-06-01 实施

m_2 ——灼烧后坩埚加试样的质量, g;

m_0 ——试样的质量, g。

注: 如果灼增, 则计算公式如下:

$$\text{灼增} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

4.3 允许误差按表 1 之规定。

表 1 %

同一试验室	±0.02
不同试验室	±0.03

5 二氧化硅的测定

5.1 重量法

此方法适合于任何二氧化硅含量的棕刚玉样品分析。

5.1.1 方法原理

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, 氢氟酸处理前后的重量差即为沉淀中二氧化硅的量。

5.1.2 试剂

5.1.2.1 氢氟酸(40%)。

5.1.2.2 硫酸:(1+4),(1+1),(2+98)。

5.1.2.3 混合熔剂: 一份无水碳酸钠与一份硼砂研细混匀。

5.1.3 分析方法

称取试样约 1 g, 精确至 0.000 1 g, 放置于事先盛有 5 g 混合熔剂(5.1.2.3)的铂坩埚中, 混匀, 再覆盖 1 g 混合熔剂, 加盖, 于 1 000℃熔融约 1 h, 取出, 转动坩埚, 使熔融物附于坩埚内壁, 冷却, 洗净坩埚外壁, 置于 250 mL 烧杯中, 加硫酸(1+4)100 mL, 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。保留滤液 A 用于三氧化二铁、二氧化钛、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℃, 灼烧 1 h, 取出, 于干燥器中冷却, 称重, 反复灼烧至恒重。

加 1~2 滴水润湿沉淀物, 再加 10 mL 氢氟酸, 2~3 滴硫酸(1+1), 小心蒸干, 于 1 000℃灼烧约 15 min, 取出, 于干燥器中冷却, 称重, 反复灼烧至恒重。

5.1.4 分析结果的计算

二氧化硅的百分含量计算公式如下:

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

式中: m_1 ——沉淀物经硫酸、氢氟酸处理的失量, g;

m_0 ——试样的质量, g。

5.2 比色法

此方法适合于二氧化硅含量小于 10% 的棕刚玉样品分析。

5.2.1 方法原理

试样用硼砂-碳酸钠混合熔剂分解后, 用硫酸溶液浸出, 在 pH1.8~2.0 的硫酸介质中, 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 处测其吸光度。

5.2.2 试剂

5.2.2.1 硫酸:(5+95)。

5.2.2.2 酒石酸溶液(10%)。

5.2.2.3 钼酸铵溶液(5%):溶解 5 g 钼酸铵于 100 mL 水中,放置 24 h 后过滤使用。若出现沉淀则应停止使用。

5.2.2.4 还原试液:称取 25 g 亚硫酸氢钠溶解于 25 mL 水中;称取 2 g 亚硫酸钠和 0.4 g 1,2,4-三酸解于 25 mL 水中。合并两溶液于 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,备用。此溶液保质期为 14 d。

5.2.2.5 二氧化硅标准溶液:称取 0.100 0 g 高纯二氧化硅(经过 1 000℃灼烧过),精确至 0.000 1 g,1 g 无水碳酸钠(高纯试剂),于铂坩埚中混匀,在 800~900℃的高温炉中熔融 20 min,取出,转动坩埚使熔融物附于坩埚内壁,在聚四氟乙烯烧杯中用热水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中定容。然后贮存于干燥的塑料瓶中,备用。1 mL 此溶液含 0.100 0 mg 的二氧化硅。

5.2.2.6 混合熔剂:(同 5.1.2.3)。

5.2.2.7 空白溶液:称取 6 g 混合熔剂放入铂坩埚中,在 1 000℃熔融约 20 min,取出,冷却,洗净坩埚外壁,用硫酸(5.2.2.1)100 mL 溶解,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,备用。

5.2.3 仪器

5.2.3.1 聚四氟乙烯烧杯,250 mL。

5.2.3.2 分光光度计。

5.2.4 分析方法

5.2.4.1 称取试样和稀释比例的选择

根据试样中二氧化硅的大致含量参照表 2 选择试样称取量和稀释关系。

表 2

SiO ₂ 估计含量 %	称取试样量 g	稀 释 mL	稀释系数 d
0.1~0.5	1	250~25	10
0.5~2.0	0.5	250~10	25
1.0~5.0	0.2	250~10	25
3.0~10.0	0.1	250~10	25

5.2.4.2 试验溶液的制备

参照 5.2.4.1 称取试样于事先盛有 5 g 混合熔剂(5.2.2.6)的铂坩埚中混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂,加盖,将坩埚置于 1 000℃高温炉内熔融约 1 h,取出,转动坩埚使熔融物附于坩埚内壁,冷却后用水洗净坩埚外壁,放入盛有近沸的硫酸(5.2.2.1)100 mL 的 250 mL 烧杯中,于砂浴上加热浸出,用水洗出坩埚及盖,移入 250 mL 容量瓶中,冷却,用水稀释至刻度,摇匀。此为试验溶液 B。

5.2.4.3 分析步骤

移取一定量(见表 2)上述试验溶液 B 于 100 mL 容量瓶中,调节试液温度至 20℃以上,加 5 mL 钼酸铵溶液(5.2.2.3),混匀放置 7 min,加 10 mL 酒石酸溶液(5.2.2.2),5 mL 还原试液(5.2.2.4),稀释至刻度,摇匀,放置 30 min,以水作参比,用 1 cm 比色皿,于 700 nm 波长处测其吸光度。用同样方法做空白实验,减去空白溶液的吸光度后,于工作曲线上查出二氧化硅量。

5.2.4.4 工作曲线的绘制

移取空白溶液(5.2.2.7)共八份各 5.00 mL,分别放入八个 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(5.2.2.5)0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 mL,按 5.2.4.3 方法操作,测定其吸光度,减去空白溶液吸光度后,与相应的二氧化硅量对应,绘制成工作曲线。

5.2.5 分析结果的计算

二氧化硅的百分含量计算公式如下:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 \times d}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: d ——稀释系数;

m_1 ——在工作曲线上查得的二氧化硅量, g;

m_0 ——试样的重量, g。

5.3 允许误差按表 3 之规定。

表 3

%

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
≤ 0.50	± 0.04	± 0.06
$> 0.50 \sim 2.00$	± 0.06	± 0.08
> 2.00	± 0.08	± 0.10

6 三氧化二铁、二氧化钛、氯化钙、氯化镁与三氧化二铝的分离

取由重量法测定二氧化硅所得滤液 A (也可移取一定量比色法测二氧化硅的试验溶液 B), 蒸发至 150~200 mL, 用氢氧化钠 (550 g/L) 溶液调节酸度至近中性。逐滴滴加氢氧化钠 (550 g/L) 溶液至沉淀恰好溶解。把溶液转入预先盛有 150 mL 氢氧化钠 (150 g/L) 溶液和 1 g 无水碳酸钠的烧杯中, 小心加热近沸 1 h, 冷却, 用中速滤纸过滤, 用碳酸钠 (10 g/L) 溶液洗涤, 弃去滤液。然后用 25 mL 热的盐酸 (1+9) 溶解沉淀, 并用热的盐酸 (2+98) 洗涤干净, 保持溶液体积约 150 mL。加 5 mL 双氧水 (3%), 煮沸, 加入 1 g 氯化铵和 3 滴甲基红指示剂。逐滴滴加氨水 (1+1) 至出现稳定的黄色, 再过量约 10 滴, 煮沸, 放置 1 min。用中速滤纸过滤, 用热的已被氨水调至碱性的氯化钠 (20 g/L) 溶液洗净滤纸和沉淀。转移滤纸和沉淀于原烧杯中, 加 100 mL 盐酸 (1+9), 搅拌使沉淀溶解, 用水稀释至 200 mL, 煮沸。

重复用氨水沉淀和过滤步骤, 合并滤液留做测定氯化钙和氯化镁, 此为溶液 C。沉淀用 50 mL 硫酸 (1+4) 溶解, 移入 100 mL 容量瓶中, 留作测定三氧化二铁和二氧化钛, 此为溶液 D。

7 三氧化二铁的测定

7.1 容量法

此方法适合于三氧化二铁含量大于 2% 的棕刚玉样品分析。

7.1.1 方法原理

在盐酸介质中, 以氯化亚锡为还原剂, 将溶液中的三价铁离子还原为二价铁离子之后, 再以二氯化汞将稍过量的氯化亚锡氧化, 最后用重铬酸钾标准溶液来滴定二价铁离子, 从而计算出三氧化二铁的含量。

7.1.2 试剂

7.1.2.1 盐酸: (1+1)。

7.1.2.2 氢氧化钠 (20%)。

7.1.2.3 硫酸-磷酸混合溶液: 在搅拌下, 将 150 mL 浓硫酸慢慢地加到 700 mL 水中, 稍冷, 再加 150 mL 磷酸。

7.1.2.4 二氯化锡溶液 (10%): 称取 10 g 二氯化锡于 20 mL 盐酸中加热溶解, 用水稀释至 100 mL, 搅匀。放数粒锡粒, 并保持有锡粒存在。

7.1.2.5 二氯化汞饱和溶液 (约 5%): 称取二氯化汞 5 g 溶于 100 mL 热水中, 冷却, 用时取上层清液。

7.1.2.6 二甲胺磺酸钠指示剂溶液 (0.5%)。

7.1.2.7 重铬酸钾标准溶液 (0.010 0 mol/L): 称取经 150℃ 烘干 2 h 的重铬酸钾 (基准试剂) 2.942 4 g

溶于 100 mL 水中,转入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

7.1.3 分析方法

移取 50.00 mL 混合氧化物溶液 D(见第 6 章)或 100.00 mL 比色法测定二氧化硅所制备的试验溶液 B,放于 250 mL 烧杯中,滴加氢氧化钠溶液(7.1.2.2)至产生大量白色沉淀再溶解,并过量 10 mL,加热至近沸,搅拌并保温 10 min,待沉淀凝聚后以中速滤纸过滤,弃去滤液,沉淀用热盐酸(7.1.2.1)40 mL 溶解于原烧杯中,用热水洗涤 8~10 次。将溶液蒸发至 20 mL 左右,趁热滴加氯化亚锡溶液(7.1.2.4)至黄色消失,再过量 1~2 滴,以流水冷却至室温,迅速加入 20 mL 二氯化汞饱和溶液(7.1.2.5),静置 3~5 min,加水 50 mL,加 10 mL 硫酸-磷酸混合溶液(7.1.2.3),滴加 2~3 滴二苯胺磺酸钠指示剂(7.1.2.6),立即用重铬酸钾标准溶液(7.1.2.7)滴定至出现兰紫色并且半分钟不褪色为终点。

7.1.4 分析结果的计算

三氧化二铁的百分含量计算公式如下:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{V \times 0.4791 \times c \times V_0}{m_0 \times V_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中: V ——滴定消耗重铬酸钾标准溶液的体积, mL;

V_0 ——混合氧化物溶液的总体积, mL;

V_1 ——分取试液的体积, mL;

c ——重铬酸钾标准溶液的浓度, mol/L;

m_0 ——试样的重量, g。

7.2 比色法

此方法适合于三氧化二铁含量不大于 2% 的棕刚玉样品分析。

7.2.1 方法原理

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啶,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。

7.2.2 试剂

7.2.2.1 氨水(密度 0.90 g/cm³)。

7.2.2.2 空白溶液:(见 5.2.2.7)。

7.2.2.3 酒石酸溶液(10%)。

7.2.2.4 盐酸羟胺溶液(5%)。

7.2.2.5 刚果红试纸。

7.2.2.6 硫酸:(1+1)。

7.2.2.7 乙酸铵溶液(30%)。

7.2.2.8 邻菲罗啶溶液(0.1%):称取 0.1 g 邻菲罗啶,用 10 mL 乙醇(95%)溶解,用水稀释至 100 mL。

7.2.2.9 三氧化二铁标准溶液

准确称取经 110℃ 烘干 2 h 的三氧化二铁(高纯试剂)0.250 0 g,精确至 0.000 1 g,于 300 mL 烧杯中,加盐酸(1+1)40 mL,低温加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,冷却,用水稀释至刻度,摇匀,1 mL 此溶液含三氧化二铁 0.250 0 mg。

移取上述三氧化二铁溶液 100 mL 放入 1 000 mL 容量瓶中,加硫酸(7.2.2.6)5 mL,以水稀释至刻度,摇匀,1 mL 此溶液含三氧化二铁 0.025 0 mg。

7.2.3 仪器

分光光度计。

7.2.4 分析方法

7.2.4.1 分析步骤

移取 10.00 mL 混合氧化物溶液 D(见第 6 章)或 25.00 mL 比色法测定二氧化硅所制备的试验溶液 B 于 150 mL 烧杯中,加 10 mL 酒石酸(7.2.2.3),10 mL 盐酸羟胺(7.2.2.4),混匀。逐滴滴加氨水(7.2.2.1),使刚果红试纸显示碱性,再逐滴滴加硫酸(7.2.2.6)使刚果红试纸显示酸性。加入乙酸铵(7.2.2.7)直至溶液又为碱性,然后过量 5 mL。加入 10 mL 邻菲罗啉溶液(7.2.2.8),混匀,转入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用 1 cm 比色皿在 500 nm 波长处测其吸光度。用同样方案做空白试验,减去空白溶液的吸光度后,于工作曲线上查出三氧化二铁量。

7.2.4.2 工作曲线的绘制

移取空白溶液(7.2.2.2)九份各 20.00 mL,分别放入九个 100 mL 容量瓶中,用微量滴定管依次加入三氧化二铁标准溶液(0.025 0 mg/mL)0.00、0.20、0.40、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL,按 7.2.4.1 方法操作,测定其吸光度,减去空白溶液吸光度后,与相应的三氧化二铁量对应,绘制成工作曲线。

7.2.5 分析结果的计算

三氧化二铁的百分含量计算公式如下:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 \times V_0}{1\,000 \times m_0 \times V_1} \times 100\% \quad \text{.....(6)}$$

式中: m_1 ——在工作曲线上查得的三氧化二铁量,mg;

V_0 ——混合氧化物溶液的总体积,mL;

V_1 ——分取试样体积,mL;

m_0 ——试样重量,g;

1 000——g 转换成 mg 的换算系数。

7.3 允许误差按表 4 之规定。

表 4

%

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

8 二氧化钛的比色法测定

8.1 方法原理

在 0.7~1.8 mol/L 的硫酸环境中,四价钛离子与过氧化氢生成 $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ 的黄褐色络离子,借此进行比色法测定二氧化钛的含量。

8.2 试剂

8.2.1 硫-磷混合酸:取水 146 mL 放入 250 mL 烧杯中,在搅拌下慢慢加入磷酸 4 mL,冷却后,在不断搅拌下,慢慢加入硫酸 50 mL,冷却后备用。

8.2.2 过氧化氢(3%):取过氧化氢(30%)10 mL,用水稀释到 100 mL。

8.2.3 二氧化钛标准溶液

称取经 1 000℃灼烧 1 h 后的二氧化钛(高纯试剂)0.250 0 g,精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,加硫酸铵 20 g,浓硫酸 30 mL,加盖表面皿,于明丝电炉上加热到完全溶解,待完全冷却后,在搅拌下缓慢注入另一预先盛有 250 mL 水的 400 mL 烧杯中。冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶中。洗净上述两只烧杯,洗液亦合并入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,1 mL 此溶液含二氧化钛 0.250 0 mg。

8.2.4 空白溶液:(见 5.2.2.7)。

8.3 仪器

分光光度计。

8.4 分析方法

8.4.1 分析步骤

移取 10.00 mL 混合氧化物溶液 D(见第 6 章)或 25.00 mL 比色法测二氧化硅所制备的试验溶液 B 于 50 mL 容量瓶中,用移液管加入 10 mL 硫-磷混合酸(8.2.1),3 mL 过氧化氢(8.2.2),用水稀释至刻度,摇匀。用水作参比,在分光光度计上于 425 nm 波长处,用 1 cm 比色皿测定其吸光度。用同样方法做空白试验,减去空白溶液的吸光度后,于工作曲线上查出二氧化钛量。

8.4.2 工作曲线的绘制

移取空白溶液(8.2.4)6 份各 10.00 mL,分别放入 6 个 50 mL 容量瓶中,用微量滴定管依次加入二氧化钛标准溶液 0.00,0.40,1.00,2.00,4.00,6.00 mL,用移液管加入硫-磷混合酸(8.2.1)各 10 mL,摇匀,加过氧化氢(8.2.2)各 3 mL,用水稀释至刻度,摇匀。用水作参比,在分光光度计上于 425 nm 波长处,用 1 cm 比色皿,测定其吸光度,减去空白溶液的吸光度后,与相应的二氧化钛量对应,绘制成工作曲线。

8.5 分析结果的计算

二氧化钛的百分含量计算公式如下:

$$w(\text{TiO}_2) = \frac{m_1 \times V_0}{1\,000 \times m_0 \times V_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中: m_1 ——自工作曲线上查到的二氧化钛量,mg;

m_0 ——试样重量,g;

V_1 ——分取试液的体积,mL;

V_0 ——混合氧化物溶液的总体积,mL;

1 000——g 转换成 mg 的换算系数。

8.6 允许误差按表 5 之规定。

表 5

%

含量范围	允 许 误 差	
	同一试验室	不同试验室
≤0.50	±0.05	±0.07
>0.50~2.50	±0.07	±0.10
>2.50	±0.10	±0.13

9 氯化钙的重量法测定

9.1 方法原理

在分离过铝、铁等元素后的试液中,加入草酸铵使钙形成草酸盐沉淀($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。将此草酸钙沉淀经高温灼烧成氧化钙并称重,以求出氧化钙的含量。

9.2 试剂

9.2.1 盐酸(密度 1.19 g/cm³)。

9.2.2 盐酸:(1+4)。

9.2.3 氨水:(1+1)。

9.2.4 草酸铵饱和溶液。

9.2.5 草酸铵溶液(0.1%)。

9.2.6 甲基红指示剂(0.1%):0.1 g 甲基红指示剂溶解于 100 mL 60%乙醇中制成。

9.3 分析方法

蒸发混合氧化物溶液 C(见第 6 章)至约 100 mL,加入 1 滴甲基红指示剂(9.2.6),用盐酸(9.2.1)调节试液为酸性,煮沸,缓缓加入 10 mL 草酸铵饱和溶液(9.2.4),加 5 mL 氨水(9.2.3),继续煮沸 5 min。在 70~80℃保温 2 h,放置过夜,用慢速滤纸过滤,用草酸铵溶液(9.2.5)洗涤滤纸和沉淀。

滤液收集留作氧化镁的测定。

用 50 mL 盐酸(9.2.2)在滤纸上溶解沉淀,同上述过程再进行一次沉淀作用。滤液与上述滤液合并留作测定氧化镁,把沉淀并滤纸放入已灼烧至恒重的铂坩埚中,先低温灰化,再于 1 000℃灼烧约 1 h,于干燥器中冷却,迅速称重。

9.4 分析结果的计算

氧化钙的百分含量计算公式如下:

$$w(\text{CaO}) = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中: m_1 ——沉淀质量, g;

m_0 ——试样质量, g。

9.5 允许误差按表 6 之规定。

表 6 %

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 氧化镁的重量法测定

10.1 方法原理

草酸铵重量法测氧化钙之后的滤液经酸化,加入过量的磷酸铵及氨水,使之形成磷酸铵镁沉淀。经过两次沉淀,以减少共沉淀的发生。然后将沉淀于 1 000℃以上灼烧成焦磷酸镁,以求出氧化镁的含量。

10.2 试剂

10.2.1 硝酸(密度 1.40 g/cm³)。

10.2.2 盐酸:(1+9)、(1+4)。

10.2.3 氨水(密度 0.90 g/cm³)。

10.2.4 磷酸氢二铵溶液(10%)。

10.2.5 硝酸铵溶液(2%)。

10.2.6 磷酸铵溶液(10%)。

10.3 分析方法

取测定氧化钙收集的滤液(见 9.3)用硝酸调至强酸性,小心蒸发至干。用 200 mL 盐酸(1+9)溶解残渣,用慢速滤纸过滤,用水洗涤干净,逐滴加入氨水至显碱性,并过量 10 mL。加入 20 mL 磷酸氢二铵溶液(10.2.4),用力搅拌 1~2 min,放置过夜。用中速滤纸过滤,用硝酸铵溶液(10.2.5)洗涤。然后用 50 mL 热的盐酸(1+4)溶解沉淀于烧杯中,并用热水洗涤干净。逐滴加入氨水使溶液显碱性,并过量 5 mL。加 5 mL 磷酸铵溶液(10.2.6),搅拌,放置到沉淀完全,同上述一样过滤并洗涤沉淀。把滤纸及沉淀一同转入已灼烧至恒重的铂坩埚内,从室温开始升温至 1 100℃,在 1 100℃的氧化性气氛内灼烧约 1 h,取出,于干燥器中冷却,称重。

10.4 分析结果的计算

氧化镁的百分含量计算公式如下：

$$w(\text{MgO}) = \frac{m_1 \times 0.3622}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中：\$m_1\$——沉淀质量，g；

\$m_0\$——试样质量，g；

0.3622——\$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\$与\$\text{MgO}\$的重量换算系数。

10.5 允许误差按表7之规定。

表 7 %

含量范围	允 许 误 差	
	同一试验室	不同试验室
\$\leq 0.50\$	\$\pm 0.05\$	\$\pm 0.08\$
\$> 0.50 \sim 1.00\$	\$\pm 0.07\$	\$\pm 0.10\$

11 二氧化锆的重量法测定

11.1 磷酸盐重量法

此方法适合于二氧化锆含量小于1.5%的棕刚玉样品分析。

11.1.1 方法原理

在1~2 mol/L盐酸或1.5~2 mol/L硫酸溶液中，有过量磷酸根存在时，锆可定量地沉淀为磷酸锆\$[\text{ZrH}_2(\text{PO}_4)_2]\$，经灼烧成焦磷酸锆称量，以求出二氧化锆的百分含量。

11.1.2 试剂

11.1.2.1 焦硫酸钾。

11.1.2.2 盐酸：(1+9)。

11.1.2.3 硫酸：(1+10)。

11.1.2.4 双氧水(3%)。

11.1.2.5 磷酸氢二铵溶液(10%)。

11.1.2.6 硝酸铵溶液(1%)。

11.1.3 分析方法

称取约0.5 g试样，精确到0.0001 g，放置于铂坩埚中，加10 g焦硫酸钾，加盖，于850℃高温炉中加热熔融1 h，取出，冷却，在250 mL烧杯中用100 mL盐酸(11.1.2.2)溶解沉淀物。洗出坩埚及盖，然后小心蒸发至干，保持1 h，冷却，用100 mL硫酸(11.1.2.3)溶解固体物，用中速滤纸过滤，用热水洗涤干净。加10 mL双氧水(11.1.2.4)，再加20 mL磷酸氢二铵溶液(11.1.2.5)，于60~80℃下保温2~3 h，放置过夜，用中速滤纸过滤，用硝酸铵溶液(11.1.2.6)洗涤6次，转移滤纸和沉淀于恒重的铂坩埚中，先低温灰化，再于1000℃灼烧至恒重，取出，在干燥器中冷却，称取所得焦磷酸锆的质量。

11.1.4 分析结果的计算

二氧化锆百分含量计算公式如下：

$$w(\text{ZrO}_2) = \frac{m_1 \times 0.4647}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中：\$m_1\$——焦磷酸锆质量，g；

\$m_0\$——试样质量，g；

0.4647——\$\text{ZrP}_2\text{O}_7\$与\$\text{ZrO}_2\$的质量换算系数。

11.2 苦杏仁酸重量法

此方法适合于二氧化锆含量不小于1.5%的棕刚玉样品分析。

11.2.1 方法原理

苦杏仁酸在盐酸溶液中与锆生成 $Zr(C_8H_7O_6)_2$ 沉淀,灼烧后,即为二氧化锆,铁、钛、铝、钙、镁等元素均不干扰测定。

11.2.2 试剂

11.2.2.1 混合熔剂:(同 5.1.2.3)。

11.2.2.2 盐酸(密度 1.19 g/cm^3)。

11.2.2.3 盐酸:(1+9)。

11.2.2.4 氢氧化钠(25%)。

11.2.2.5 苦杏仁酸(固体试剂)。

11.2.2.6 苦杏仁酸洗液:50 g 苦杏仁酸溶解于 1 000 mL 2% 盐酸中。

11.2.3 分析方法

称取约 0.5 g 试样,精确到 0.000 1 g,放置于事先盛有 3 g 混合熔剂(11.2.2.1)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂。于 1 000℃ 的高温炉熔融约 1 h,取出,冷却,放入 400 mL 烧杯中,加 100 mL 盐酸(11.2.2.3)浸取,再加 15~20 mL 浓盐酸并煮沸至全溶,冷却,洗出坩埚及盖,加入氢氧化钠溶液(11.2.2.4)直到出现白色沉淀。

加 30 mL 浓盐酸并稀释至 250 mL。煮沸 2~3 min,沸腾下加 16~18 g 苦杏仁酸,当开始起泡时离开电热板,加入滤纸浆,混合均匀,在电热板上保温放置 1~2 h 直到上部澄清,再加入一些滤纸浆,用慢速滤纸过滤,过滤时保持溶液温热。用苦杏仁酸洗液(11.2.2.6)洗涤干净。将滤纸和沉淀一起转入已灼烧至恒重的铂坩埚中,于 1 000℃ 灼烧至恒重,称取最后所得二氧化锆的质量。

11.2.4 分析结果的计算

二氧化锆的百分含量计算公式如下:

$$w(ZrO_2) = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中: m_1 ——沉淀质量, g;

m_0 ——试样质量, g。

11.3 允许误差按表 8 之规定。

表 8

%

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
≤ 0.20	± 0.02	± 0.03
$> 0.20 \sim 0.50$	± 0.04	± 0.06
> 0.50	± 0.06	± 0.08

12 三氧化二铝的测定

12.1 直接计算三氧化二铝的百分含量。

三氧化二铝百分含量的计算公式如下:

$$w(Al_2O_3) = 100 - (A + B + C + D + E + F + G) \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中: A——灼减百分含量;

B——二氧化硅百分含量;

C——三氧化二铁百分含量;

D ——二氧化钛百分含量;

E ——氧化钙百分含量;

F ——氧化镁百分含量;

G ——二氧化锆百分含量。

注: 如果试样中含有钾、钠、锶等杂质, 则计算公式如下:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100 - (A + B + C + D + E + F + G + H) \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中: H ——氯化钠+氧化钾+氧化锶之百分含量。

12.2 EDTA 容量法测定三氧化二铝

12.2.1 方法原理

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, 须采用返滴定。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 值 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、四价钛离子和锆离子在此条件下也一起与 EDTA 络合, 在计算时扣除即可。

12.2.2 试剂

12.2.2.1 氨水: (1+1)。

12.2.2.2 盐酸: (1+1)。

12.2.2.3 甲基橙指示剂溶液 (0.05%)。

12.2.2.4 六次甲基四胺溶液 (15%)。

12.2.2.5 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。

12.2.2.6 钙试剂羧酸钠盐指示剂 (1:100): 称取钙试剂羧酸钠盐 0.5 g, 氯化钠 50 g, 研细混匀。

12.2.2.7 EDTA 标准溶液 (0.05 mol/L): 称取 EDTA 18.16 g 于 400 mL 烧杯中, 加水 200 mL, 低温加热溶解, 冷却后, 过滤于 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

标定:

准确称取在 110℃ 烘干 2 h 的碳酸钙 (基准试剂) 1.784 8 g, 精确至 0.000 1 g, 置于 250 mL 烧杯中, 加水 50 mL, 滴加盐酸 (1+1) 至完全溶解, 并过量 2~3 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 1.000 0 mg。

移取氧化钙标准溶液 50.00 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, 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。

计算:

$$T_{\text{CaO}} = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中: m ——氧化钙的质量, g;

V ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL (已减去空白值);

T_{CaO} ——EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度, g/mL。

12.2.2.8 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) 10.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中, 加水 50 mL, 六次甲基四胺溶液 (15%) 5 mL, 二甲酚橙指示剂适量, 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。

计算:

$$K = \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots (15)$$

式中: K ——1 mL EDTA 标准溶液相当于硫酸锌标准溶液的体积;

V_1 ——所取 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定消耗硫酸锌标准溶液的体积, mL。

硫酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度计算如下:

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{CaO}} \times 0.9091}{K} \quad \dots\dots\dots (16)$$

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, g/mL;

T_{CaO} ——EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度, g/mL;

0.9091——由氧化钙换算成三氧化二铝的系数;

K ——1 mL EDTA 标准溶液相当于硫酸锌标准溶液的体积。

12.2.3 分析方法

移取试液(称取试样约 0.5 g, 精确至 0.0001 g, 试液制备同 5.2.4.2)25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中, 加水 50 mL, 25 mL EDTA 标准溶液(12.2.2.7), 摇匀, 加热至 40~50℃, 加一滴甲基橙指示剂(12.2.2.3), 用氨水(12.2.2.1)调至黄色, 再用盐酸(12.2.2.2)调至刚呈微红色, 并过量两滴, 以水吹洗瓶壁, 加热煮沸 3 min, 以流水冷却至室温, 加 10 mL 六次甲基四胺溶液(12.2.2.4), 二甲酚橙指示剂(12.2.2.5)适量, 用硫酸锌标准溶液(12.2.2.8)滴定至由黄色变为微橙红色为终点。

12.2.4 分析结果的计算

EDTA 容量法测定三氧化二铝百分含量计算公式如下:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{(V_1 \cdot K - V_2) \times T_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m} \times 100\% - [w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times 0.6383 + w(\text{TiO}_2) \times 0.6381 + w(\text{ZrO}_2) \times 0.4138] \quad \dots\dots\dots (17)$$

式中: V_1 ——加入 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定消耗硫酸锌标准溶液的体积, mL;

K ——1 mL EDTA 标准溶液相当于硫酸锌标准溶液的体积;

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

m ——试样的质量, g。

12.3 允许误差按表 9 之规定。

表 9

%

同一试验室	±0.25
不同试验室	±0.30

13 原子吸收光谱分析

13.1 试剂

13.1.1 四硼酸锂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)。

13.1.2 氟硼酸(HBF_4)溶液: 48%~50%。

13.1.3 三氯化镧溶液: 称取 75 g 三氯化镧($\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)或 35 g 氧化镧(La_2O_3)溶解于 400 mL 盐酸(1+1)中, 用水稀释至 1 000 mL。

13.2 仪器

光谱仪。每台仪器读数都要有自己的独立标准曲线,每条曲线要定期校正以确保重现性。

13.3 分析试样的制备

同第3章的操作方法。为了更好地熔融,试样应通过75 μm 筛。

13.4 操作方法

13.4.1 校正

称取一定量标准物质,此标准物质应和被测试样有相同的组成和相近含量,按13.4.2所述经熔融、溶解,配制成标准溶液,以此标准溶液制定标准曲线。

为了得到最好的精度,可以把两个标样分类来确定未知溶液,用一个浓度稍高的标样和一个浓度稍低的标样,根据仪器或火焰稳定性要求修正标准曲线或其斜率。

为消除仪器不稳定性 and 线性误差,可按“标样—试样—标样”重复二至三次取其平均值。

13.4.2 试验溶液的制备

准确称取1.000 0 g试样,精确至0.000 1 g与5 g四硼酸锂在铂坩埚中混匀,加盖,于1 000℃下熔融约30 min。取出,冷却,在盛有25 mL盐酸和100 mL水的烧杯中加热溶解,洗去坩埚及盖,把溶液转移到250 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此为溶液A。

1 mL溶液A \approx 4 000 μg 试样

移取100.00 mL A溶液于200 mL容量瓶中,加10 mL盐酸,用水稀释至刻度,摇匀,此为溶液B。

1 mL溶液B \approx 2 000 μg 试样

13.4.3 仪器测试条件的选择

仪器测定条件见表10。

表 10

测定项目	火焰类型	波长(nm)	溶 液	范 围 和 精 度	
SiO ₂	笑气/乙炔	251.6	B	0.1%~0.5% 0.5%~2%	$\pm 0.02\% \sim \pm 0.04\%$ $\pm 0.04\% \sim \pm 0.05\%$
Fe ₂ O ₃	空气/乙炔 或笑气/乙炔	248.3	B	0.1%~1%	$\pm 0.01\% \sim \pm 0.03\%$
TiO ₂	笑气/乙炔	365.3	B	0.1%~0.5% 0.5%~3%	$\pm 0.02\% \sim \pm 0.04\%$ $\pm 0.04\% \sim \pm 0.05\%$
ZrO ₂	笑气/乙炔	360.1	1)	15%~50%(Al ₂ O ₃ 基)	$\pm 0.20\%$
CaO	笑气/乙炔	422.7	2)	0.01%~0.30%	$\pm 0.01\%$
MgO	空气/乙炔 或笑气/乙炔	285.2	2)	0.01%~0.10%	$\pm 0.005\%$
Na ₂ O	空气/乙炔 或笑气/乙炔	589.0	B	0.01%~0.15%	$\pm 0.005\%$
K ₂ O	空气/乙炔	766.5	B	0.01%~0.10%	$\pm 0.005\%$
Cr ₂ O ₃	空气/乙炔	357.9	A	0.1%~1.8%	

1) ZrO₂ 测试溶液的配制:移取25.00 mL溶液A于50 mL容量瓶中,加6 mL氟硼酸溶液(13.1.2),用水稀释至刻度,摇匀,1 mL此溶液 \approx 2 000 μg 试样。

2) CaO和MgO测试溶液的配制:移取10.00 mL溶液A于50 mL容量瓶中,加15 mL三氯化硼溶液(13.1.3),用水稀释至刻度,摇匀,1 mL此溶液 \approx 800 μg 试样。