ICS 91.100.10
CCS Q 11

中华人民共和国国家标准

GB/T 176—2025
代替 GB/T 176—2017

水泥化学分析方法

Methods for chemical analysis of cement

2025-10-31 发布

2026-05-01 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

本文件按照 GB/T 1.1—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 176—2017《水泥化学分析方法》,与 GB/T 176—2017 相比,除结构调整和编辑性改动外,主要技术变化如下:

a) 更改了“重复性限”为“同一实验室允许差”;更改了“再现性限”为“不同实验室允许差”(见4.3、6.48、7.8、8.7,2017 年版的 4.3、6.41、7.7、8.6)。

b) 增加了水泥和熟料试样的制备要求和水泥生料试样的烘干要求(见第 5 章)。

c) 更改了“硝酸铵溶液”为“硝酸-氨水混合溶液”(见 6.1.33、6.6.2、6.29.2,2017 年版的 6.1.33、6.6.2、6.26.2)。

d) 更改了三氧化二铁的灼烧温度(见 6.1.78、7.2.1,2017 年版的 6.1.73、7.2.1)。

e) 更改了烧失量的测定——灼烧差减法中“瓷坩埚”为“铂坩埚或瓷坩埚(有争议时以铂坩埚的结果为准)”(见 6.3.2,2017 年版的 6.3.2)。

f) 更改了“重量法”为“称量法”(见 6.5、6.7、6.18,2017 年版的 6.5、6.7、6.18)。

g) 增加了硫酸盐三氧化硫的测定——硫酸钡称量法(基准法)中溶液快速陈化方式,“或将烧杯置于 80 ℃超声波水浴装置中沉淀 10 min 并冷却至室温”(见 6.5)。

h) 更改了“硫化物的测定——碘量法”为“硫化物的硫的测定——碘量法”(见 6.15,2017 年版的 6.15)。

i) 更改了“氯离子的测定——电位滴定法(代用法)”为基准法;“氯离子的测定——硫氰酸铵容量法(基准法)”更改为代用法(见 6.13、6.34,2017 年版的 6.13、6.31)。

j) 增加了一氧化锰的测定——高碘酸钾氧化分光光度法(基准法)酸分解试样(见 6.16.2.2)。

k) 更改了五氧化二磷的测定——磷钼蓝分光光度法(基准法)试样分解方法,由浓盐酸、硫酸、氢氟酸分解试样后碳酸钠-硼砂混合熔剂熔融不溶渣更改为盐酸分解试样,控制溶液的酸度 (1.18 ± 0.10) mol/L,采用磷钼蓝分光光度法(见 6.17,2017 年版的 6.17)。

l) 增加了氟离子的测定——离子选择电极法(基准法),氢氧化钠熔融试样,有争议时以氢氧化钠熔融试样为准(见 6.20.2.1)。

m) 增加了水溶性碱含量的测定——火焰光度法(见 6.21)。

n) 增加了水泥碱度(pH 值)的测定——离子选择电极法(见 6.22)。

o) 更改了氯离子的测定——离子色谱法(代用法)中试样分解方法,“称取约 1 g 试样,加入 30 mL水,搅拌使试样完全分散,在搅拌下加入 0.5 mL 硝酸”更改为“称取约 0.3 g 试样,加入 30 mL 水,搅拌使试样完全分散,在搅拌下加入 10 mL 硝酸(1+10)”(见 6.35.2,2017 年版的 6.32.2)。

p) 增加了一氧化锰的测定——高锰酸钾滴定法(代用法)(见 6.38)。

q) 增加了五氧化二磷的测定——磷钒钼黄分光光度法(代用法)(见 6.39)。

r) 增加了二氧化碳的测定——红外分析法(代用法)(见 6.40)。

s) 增加了氟离子的测定——离子色谱法(代用法)(见 6.41)。

t) 增加了游离氧化钙的测定——电导法(代用法)(见 6.45)。

u) 更改了对 X 射线荧光分析方法(XRF)的方法提要、试剂、校准和确认,增加了硫化物和卤化物

存在时测定结果的换算和总分析结果的校正(见第7章,2017年版的第7章)。

v) 增加了电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定二氧化硅(见8.6)。

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、依泰可(诸暨)智能装备有限公司、中国建材检验认证集团江苏有限公司、北京建业通工程检测技术有限公司、广东交科检测有限公司、中电建路桥集团有限公司、天山材料股份有限公司、贵州顺康检测股份有限公司、云南省建筑材料产品质量检验研究院、广东省广业检验检测集团有限公司、理学电企(上海)仪器有限公司、天津津贝尔建筑工程试验检测技术有限公司、天津中油渤星工程科技有限公司、遵义市产品质量检验检测院(遵义市综合检验检测中心)、北京金隅节能科技有限公司、招商新疆质量检测技术研究院有限公司、山东省产品质量检验研究院、四川峨胜水泥集团股份有限公司、布鲁克(北京)科技有限公司、内蒙古自治区产品质量检验研究院、冀东水泥铜川有限公司、黑龙江省建筑材料工业规划设计研究院、成都产品质量检验研究院有限责任公司、上海美诺福科技有限公司、山东高速工程检测有限公司、中国水利水电第五工程局有限公司、上海市市政公路工程检测有限公司、广东省韶关市质量计量监督检测所、南方检测认证股份有限公司、九江市建设工程质量检测中心、申铁方圆检测科技有限公司、北京市建设工程质量第一检测所有限责任公司、广东逸华交通工程检测有限公司、保定市交通运输局公路事业发展中心、太科技术有限公司、中能建路桥工程有限公司、同纳检测认证集团有限公司、四川嘉华锦屏特种水泥有限责任公司、天水中材水泥有限责任公司、山西卓越水泥有限公司、唐县冀东水泥有限责任公司、河北科析仪器设备有限公司、湖北楚晟科路桥技术开发有限公司、泰林科技(江苏南通)有限公司、苏州市相城检测股份有限公司、温州信达交通工程试验检测有限公司、安徽盛威工程检测有限公司、苏州恒信建设技术开发检测有限公司、喀什锦源水利水电工程有限责任公司、浙江华正检测有限公司、合肥工大工程试验检测有限责任公司、中金(西安)工程检测有限公司、中交二航局第二工程有限公司、中铁四局集团有限公司、若羌天山水泥有限责任公司、江西省水利科学院、招商局重庆公路工程检测中心有限公司、浙江安科工程检测有限公司、重庆高速工程检测有限公司、四川省科信建设工程质量检测鉴定有限公司、诸暨市宏泰工程检测有限公司、中铁九局集团工程检测试验有限公司、惠州水务集团臻准检测中心有限公司、徐州市建设工程检测中心有限公司、南通耀华建设工程质量检测有限公司、杭州斯曼特建材科技有限公司、四川筠连西南水泥有限公司、江苏山河水泥有限公司。

本文件主要起草人:王伟、宋晓辉、张庆华、王瑞海、吴铁军、袁亦斌、崔健、张全雷、卢娟娟、戴平、丁盛、马赵新、郭猛、郭昊、马世旋、韩大勇、王铭剑、潘红、石东华、冯望生、伍朝利、古小华、刘杰、于克孝、张惠勤、李亮、章斌、邓磊、李广俊、陈倩、冯树涛、冯海军、钱立明、董晓丽、丁峰、应晓浒、梁雪莲、赵俊辉、王长安、王琦、王雅兰、高丹丹、刘姚君、梁慧超、刘波、张宇曦、刘亚民、刘晓婧、姜浩、任静怡、李阳韬、李伟、陈波、王晓佳、何振忠、彭琼、张剑、胡华建、程芸芸、卢海川、寇小健、曾康洋、李彦宁、吴季华、张磊、黄亚宁、秦志庆、张新生、王文茹、曹亦斌、陈智涛、王东、戴刚、沈立中、朱栋、李源、汤生虎、崔飞洋、莫伟强、杨善武、另本春、吴永风、常朋朋、麻军亮、段长华、陆黎艳、赵国银、詹贵贵、顾晓春、柳玉强、方钢、曹金培、杜涛、陈炽锋、周祥荣、王圣娜、陈紫阳、闫敏、董洁、赵伟、方志斌、黎帆、黄秀梅、李春香、徐建伟、王超、张文贵、孙雪梅、田鹏龙、李忠山、刘丽清、冯浩、谭小军、王舜、刘春月、万里鹏、徐扬、孙兵、许焕朋、廖丹、丁政良、孟灵鑫、崔小军、王存江、陶建飞、崔新风、邵雪泉、姜天晓、钟庭颖、杨能辉、王林龙、梁建筑、陈统、曾永华、郑琼、李全、马凯、韩伟、沈红梅、张亚珍、杨林、蒋永垒、胡波、车维斌、王佳佳、程松峰、王丹锋、王强、梁东旭、钱子恒、胡碧辉、张远强、郑明珠、陈会银、黄遵运、田超、曹建明。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为:

——1956 年首次发布为 GB/T 176—1956，1962 年第一次修订，1976 年第二次修订，1987 年第三次修订，1996 年第四次修订；

——2008 年第五次修订时，并入了 GB/T 19140—2003《水泥 X 射线荧光分析通则》的内容；

——2017 年第六次修订；

——本次为第七次修订。

水泥化学分析方法

1 范围

本文件描述了水泥中 LOI、SO_3、IR、SiO_2、Fe_2O_3、Al_2O_3、CaO、MgO、TiO_2、Cl^-、K_2O、Na_2O、S^{2-}、MnO、P_2O_5、CO_2、ZnO、F^-、水溶性 R_2O、水泥碱度(pH 值)、f_{CaO}、SrO 的测定方法。水泥化学分析方法又分为基准法和代用法,如果同一成分提供了多种测定方法,当有争议时以基准法为准。

本文件适用于硅酸盐类水泥、熟料和生料的成分检测。

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 2007.1 散装矿产品取样、制样通则 手工取样方法

GB/T 5762 建材用石灰石、生石灰和熟石灰化学分析方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 12573 水泥取样方法

GB/T 15000(所有部分) 标准样品工作导则

JJG 196 常用玻璃量器检定规程

3 术语和定义

GB/T 15000(所有部分)界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

熔片 bead

X 射线光谱仪分析用熔融样品的玻璃圆片。

3.2

压片 pellet

X 射线光谱仪分析用磨细样品的压缩圆片。

3.3

有证标准样品/标准物质 certified reference material;CRM

采用计量学上有效程序测定的一种或多种规定特性的标准样品/标准物质,并附有证书提供规定特性值及其不确定度和计量溯源性的陈述。

[来源:GB/T 15000.3—2023,3.2]

3.4

校准样品 calibrat

用于设备或测量程序校准的标准样品。

[来源:GB/T 15000.3—2023,3.7]

4 试验的基本要求

4.1 试验次数与要求

每一成分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4、表5和表6)内,用两次试验结果的平均值表示测定结果。

例行生产控制分析时,每一成分测定的试验次数可以为一次。

在进行化学分析时,建议同时进行烧失量的测定。

除烧失量外,其他各项测定应同时进行空白试验,并对测定结果加以校正。

可以采用光电滴定法判断滴定终点。

4.2 质量、体积、滴定度和结果的表示

质量用“克(g)”表示,精确至0.000 1 g;滴定管的体积用“毫升(mL)”表示,分度值不大于0.10 mL,读数精确至0.01 mL;滴定度用“毫克每毫升(mg/mL)”表示。

苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液对氧化钙的滴定度保留3位有效数字,其他标准滴定溶液的浓度、滴定度和体积比保留4位有效数字。

除另有说明外,氯离子、氧化锌的分析结果以质量分数(%)表示至小数点后3位,水泥碱度以pH值表示至小数点后1位,其他各项分析结果以质量分数(%)表示至小数点后2位。

数值的修约按GB/T 8170进行。

4.3 允许差

本文件所列允许差均为绝对偏差,以质量分数(%)表示。

同一实验室的允许差是指同一实验室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4、表5和表6)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),分析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4、表5和表6)规定。

4.4 空白试验

不加入试样,按照相同的测定步骤进行试验并使用相同量的试剂,对得到的测定结果进行校正。其中氢氧化钠熔样-EDTA滴定法(代用法)测定氧化钙时,空白试验不需要加入氟化钾溶液(6.1.56)。

4.5 灼烧

将滤纸和沉淀或不溶渣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,并灰化至无黑色炭粒后,放入高温炉(6.2.7)中,在规定的温度下灼烧。在干燥器(6.2.6)中冷却至室温,称量。

4.6 恒量

经第一次灼烧、冷却、称量后,通过对器皿或试料连续进行15 min的灼烧,然后每次冷却、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。

4.7 检查氯离子的存在(硝酸银检验)

按规定洗涤沉淀数次后,用水冲洗一下漏斗的下端,继续用几毫升水洗涤滤纸和沉淀,并将其收集于试管中,加几滴硝酸银溶液(6.1.31),观察试管中的溶液是否浑浊。如果浑浊,继续洗涤并检验,直至用硝酸银检验不再浑浊为止。

4.8 检验方法的确认

本文件所列检验方法可以与有证标准样品/标准物质(如 GSB 08—1110、GSB 08—1353、GSB 08—1355、GSB 08—1356、GSB 08—1357、GSB 08—2985 和 GSB 08—4136 等)或本文件所列的基准法进行对比检验,以确认方法的准确性。

4.9 试剂

除另有说明外,化学分析方法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;原子吸收分光光度法、离子色谱法和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。无二氧化碳的水是指新煮沸并冷却至室温的水。

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,凡未注明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+2)表示 1 体积的浓盐酸与 2 体积的水相混合。

除另有说明外,标准滴定溶液的有效期为 3 个月,如果超过 3 个月,需重新进行标定。

配制被测元素的标准储备液可采用高纯度金属(纯度不小于 99.99%)或相应金属盐类(基准试剂或高纯度试剂)进行配制,也可以使用由纯试剂制备的有证标准样品/标准物质。

本文件所列工作曲线的浓度为推荐范围,可根据实际测定需要进行调整。

5 试样的制备

送往实验室的样品应是具有代表性的均匀样品。除了另有说明外,应按以下步骤制备试样。

a) 水泥按 GB/T 12573 方法取样。采用四分法或缩分器将试样缩分至约 100 g,经 150 μm 方孔筛筛析后,除去杂物,将筛余物经过研磨后使其全部通过孔径为 150 μm 方孔筛,充分混匀,装入干净、干燥的试样瓶中,密封保存。
b) 水泥熟料按 GB/T 2007.1 方法取样。试样经过破碎或粉磨,采用四分法或缩分器将试样缩分至约 100 g,研磨使其全部通过孔径为 150 μm 方孔筛,充分混匀,装入干净、干燥的试样瓶中,密封保存。
c) 硅酸盐水泥生料试样采用四分法或缩分器将试样缩分至约 100 g,试样经 150 μm 方孔筛筛析后,将筛余物经过研磨后使其全部通过孔径为 150 μm 方孔筛,充分混匀。硅酸盐水泥生料试样分析前在 105 ℃~110 ℃干燥箱(6.2.8)中干燥 2 h 以上,盖好试样瓶盖,放入干燥器(6.2.6)中冷却至室温。

测定游离氧化钙的水泥试样和水泥熟料试样应全部通过孔径为 80 μm 方孔筛。

如果试样制备过程中带入的金属铁可能影响相关的化学特性测定,用磁铁吸去筛余物中的金属铁。

尽可能快速地进行水泥和水泥熟料试样的制备,以确保试样暴露在环境空气中的时间最短,防止受潮。分析水泥和水泥熟料试样前,不需要烘干试样,但应密封保存。

6 化学分析方法

6.1 试剂和材料

6.1.1 盐酸(HCl)

密度为 1.18 g/cm^3~1.19 g/cm^3,质量分数为 36%~38%。

6.1.2 硝酸(HNO_3)

密度为 1.39 g/cm³～1.41 g/cm³,质量分数为 65%～68%。

6.1.3 硫酸(H_2SO_4)

密度为 1.84 g/cm³,质量分数为 95%～98%。

6.1.4 氢氟酸(HF)

密度为 1.15 g/cm³～1.18 g/cm³,质量分数为 40%。

6.1.5 高氯酸($HClO_4$)

密度为 1.60 g/cm³,质量分数为 70%～72%。

6.1.6 冰乙酸(CH_3COOH)

密度为 1.05 g/cm³,质量分数为 99.8%。

6.1.7 磷酸(H_3PO_4)

密度为 1.68 g/cm³,质量分数为 85%。

6.1.8 甲酸(HCOOH)

密度为 1.22 g/cm³,质量分数为 88%。

6.1.9 过氧化氢(H_2O_2)

密度为 1.11 g/cm³,质量分数为 30%。

6.1.10 氨水($NH_3 \cdot H_2O$)

密度为 0.90 g/cm³～0.91 g/cm³,质量分数为 25%～28%。

6.1.11 三乙醇胺[$N(CH_2CH_2OH)_3$]

密度为 1.12 g/cm³,质量分数为 99%。

6.1.12 乙醇

体积分数为 95%。

6.1.13 无水乙醇(C_2H_5OH)

体积分数不低于 99.5%。

6.1.14 丙三醇[$C_3H_5(OH)_3$]

体积分数不低于 99%。

6.1.15 乙二醇($HOCH_2CH_2OH$)

体积分数为 99%。

6.1.16 溴水(Br_2)

质量分数≥3%。

6.1.17 盐酸溶液

盐酸(1+1);盐酸(1+2);盐酸(1+3);盐酸(1+5);盐酸(1+9);盐酸(1+10);盐酸(3+97)。

6.1.18 硝酸溶液

硝酸(1+1);硝酸(1+2);硝酸(1+9);硝酸(1+10);硝酸(1+100)。

6.1.19 硫酸溶液

硫酸(1+1);硫酸(1+4);硫酸(1+9);硫酸(5+95);硫酸(1+99)。

6.1.20 磷酸溶液

磷酸(1+1)。

6.1.21 乙酸溶液

乙酸(1+1)。

6.1.22 甲酸溶液

甲酸(1+1)。

6.1.23 氨水溶液

氨水(1+1)。

6.1.24 乙醇溶液

乙醇(1+4)。

6.1.25 三乙醇胺溶液

三乙醇胺(1+2)。

6.1.26 氢氧化钠(NaOH)

密封保存,防止受潮。

6.1.27 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。

6.1.28 氯化铵(NH_4Cl)

固体,密封保存。

6.1.29 焦硫酸钾($K_2S_2O_7$)

将市售的焦硫酸钾在蒸发皿中加热熔化,加热至无气泡产生,冷却并压碎熔融物,贮存于密封瓶中。

6.1.30 氯化钡溶液(100 g/L)

将 100 g 氯化钡($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)溶于水中,加水稀释至 1 L,若溶液浑浊或者有沉淀,应过滤后使用。

6.1.31 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。

6.1.32 氢氧化钠溶液(10 g/L)

将 10 g 氢氧化钠(NaOH)溶于水中,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

6.1.33 硝酸-氨水混合溶液

在 200 mL 水中,加入 17 mL 硝酸,搅匀,然后加入 16 mL 氨水,加入 2 滴甲基红指示剂溶液(6.1.104),滴加氨水(1+1)至溶液呈黄色,再滴加硝酸(1+1)至呈红色,加水稀释至 1 000 mL,混匀。

6.1.34 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,必要时过滤后使用。此溶液在一周内使用。

6.1.35 抗坏血酸溶液(5 g/L)

将 0.5 g 抗坏血酸溶于 100 mL 水中,若溶液浑浊或者有沉淀,应过滤后使用。用时现配。

6.1.36 邻菲啰啉溶液(10 g/L 乙酸溶液)

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

6.1.37 乙酸铵溶液(100 g/L)

将 10 g 乙酸铵(CH_3COONH_4)溶于 100 mL 水中。

6.1.38 pH3.0 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,加水稀释至 1 L。配制后用精密 pH 试纸(6.1.120)检验。

6.1.39 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。

6.1.40 氯化锶溶液(152 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。

6.1.41 二安替比林甲烷溶液(30 g/L 盐酸溶液)

将 3 g 二安替比林甲烷($C_{23}H_{24}N_4O_2$)溶于 100 mL 热的盐酸(1+10)中,必要时过滤后使用。

6.1.42 碳酸铵溶液(100 g/L)

将 10 g 碳酸铵[$(NH_4)_2CO_3$]溶解于 100 mL 水中。用时现配。

6.1.43 氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)

固体,密封保存。

6.1.44 氨性硫酸锌溶液(100 g/L)

将 50 g 硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)溶于 150 mL 水中,加入 350 mL 氨水。静置至少 24 h 后使用,必要时过滤后使用。

6.1.45 明胶溶液(5 g/L)

将 0.5 g 明胶(动物胶)溶于 100 mL 70 ℃~80 ℃的水中。用时现配。

6.1.46 碳酸钠-硼砂混合熔剂(2+1)

将 2 份质量的无水碳酸钠(Na_2CO_3)与 1 份质量的无水硼砂($Na_2B_4O_7$)混匀研细,贮存于密封瓶中。

6.1.47 高碘酸钾(KIO_4)

6.1.48 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。

6.1.49 钼酸铵溶液[25 g/L 酸溶液,$c(1/2H_2SO_4)=5.3$ mol/L)]

将 12.5 g 钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$]溶于约 150 mL 温水中,移入 500 mL 容量瓶中,加入 250.0 mL 硫酸标准溶液(6.1.96),摇匀,冷却至室温后用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。

6.1.50 抗坏血酸粉末

必要时,研细后使用,易于溶解。

6.1.51 氯化钾(KCl)

颗粒粗大时,研细后使用。

6.1.52 氟化钾溶液(150 g/L)

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

6.1.53 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。

6.1.54 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(6.1.12),混匀。

6.1.55 pH4.3 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,加水稀释至 1 L。配制后用精密 pH 试纸(6.1.120)检验。

6.1.56 氟化钾溶液(20 g/L)

将 20 g 氟化钾($KF \cdot 2H_2O$)置于塑料杯中,加水溶解后,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

6.1.57 草酸铵溶液(50 g/L)

将 50 g 草酸铵[$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$]溶于水中,加水稀释至 1 L,必要时过滤后使用。

6.1.58 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。

6.1.59 pH10 的缓冲溶液

将 67.5 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于水中,加入 570 mL 氨水,加水稀释至 1 L。配制后用广泛 pH 试纸(6.1.121)检验。

6.1.60 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)

固体,密封保存。

6.1.61 氯化亚锡-磷酸溶液

将 1 000 mL 磷酸放在烧杯中,放入通风橱内的电热板上加热脱水,至溶液体积缩减至 850 mL～950 mL 时,停止加热。待溶液温度降至 100 ℃以下时,加入 100 g 氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$),继续加热至溶液透明,且无大气泡冒出时为止。此溶液应在两周内使用。

6.1.62 H 型 732 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂(001×7)

将 250 g H 型 732 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂或钠型 732 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂用 250 mL 乙醇(6.1.12)浸泡 12 h 以上,然后倾出乙醇,再用水浸泡 6 h～8 h。将树脂装入离子交换柱中,用 1 500 mL 盐酸(1+3)以 5 mL/min 的流速淋洗。然后再用蒸馏水逆洗交换柱中的树脂,直至流出液中无氯离子为止(4.7)。将树脂倒出,用布氏漏斗抽气抽滤,然后贮存于广口瓶中备用(树脂久放后,使用时应用水倾洗数次)。

用过的树脂积至一定数量后,除去其中夹带的不溶残渣,浸泡在稀盐酸中,然后再用上述方法进行再生。

6.1.63 五氧化二钒(V_2O_5)

固体,密封保存。

6.1.64 电解液

将 6 g 碘化钾(KI)和 6 g 溴化钾(KBr)溶于 300 mL 水中,加入 10 mL 冰乙酸。

6.1.65 氧化锌粉末(ZnO)

6.1.66 钒钼酸铵溶液

6.1.66.1 将 12 g 钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$]溶于 100 mL 热水中。用时现配,必要时过滤后使用。

6.1.66.2 将 0.3 g 偏钒酸铵(NH_4VO_3)溶于 100 mL 硝酸(1+1)中。

6.1.66.3　将 6.1.66.1 中所制备的溶液倒入 6.1.66.2 中所制备的溶液中，混合，用蒸馏水稀释至 250 mL。

6.1.67　pH6.0 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（6.1.48）调节溶液的 pH 值至 6.0，用精密 pH 试纸（6.1.120）或酸度计（6.2.18）检验，加水稀释至 1 L。

6.1.68　氢氧化钠-无水乙醇溶液（0.1 mol/L）

将 0.4 g 氢氧化钠（NaOH）溶于 100 mL 无水乙醇（6.1.13）中，防止受潮。

6.1.69　甘油-无水乙醇溶液（1＋2）

将 500 mL 丙三醇（6.1.14）与 1 000 mL 无水乙醇（6.1.13）混合，加入 0.1 g 酚酞，混匀。用氢氧化钠-无水乙醇溶液（6.1.68）中和至微红色。贮存于干燥、密封的瓶中，防止受潮。

6.1.70　硝酸锶[$Sr(NO_3)_2$]

固体，密封保存。

6.1.71　乙二醇-无水乙醇溶液（2＋1）

将 1 000 mL 乙二醇（6.1.15）与 500 mL 无水乙醇（6.1.13）混合，加入 0.2 g 酚酞，混匀。用氢氧化钠-无水乙醇溶液（6.1.68）中和至微红色。贮存于干燥密封的瓶中，防止受潮。

6.1.72　邻苯二甲酸氢钾 pH 标准缓冲溶液[pH 4.00（25 ℃）]

称取 2.552 g 邻苯二甲酸氢钾（$C_8H_5KO_4$，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，低温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。不同温度下的邻苯二甲酸氢钾 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/℃	邻苯二甲酸氢钾 pH 标准缓冲溶液的 pH 值[a]	磷酸盐 pH 标准缓冲溶液的 pH 值[a]	硼酸盐 pH 标准缓冲溶液的 pH 值[a]
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28
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

[a] 可以购买市售的标准缓冲溶液，按照说明使用。

6.1.73　磷酸盐 pH 标准缓冲溶液[pH 6.86（25 ℃）]

称取 0.887 2 g 已于 105 ℃～110 ℃烘过 2 h 并在干燥器中冷却至室温的磷酸氢二钠（Na_2HPO_4）

和 0.850 6 g 已于 105 ℃～110 ℃烘过 2 h 并在干燥器中冷却至室温的磷酸二氢钾(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,低温加热并搅拌使其溶解,冷却至室温后,转移至 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。

6.1.74 硼酸盐 pH 标准缓冲溶液[pH 9.18(25 ℃)]

称取 0.953 4 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100 mL 无二氧化碳的水,低温加热并搅拌使其溶解,冷却至室温后,转移至 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。不同温度下硼酸盐 pH 标准缓冲溶液的 pH 值见表 1。

6.1.75 硝酸银标准溶液[$c(AgNO_3)$=0.05 mol/L]

称取 2.123 5 g 已于(150±5)℃烘过 2 h 的硝酸银($AgNO_3$),精确至 0.000 1 g,置于烧杯中,加水溶解后,移入 250 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。贮存于棕色瓶中,避光保存。

6.1.76 硫氰酸铵标准滴定溶液[$c(NH_4SCN)$=0.05 mol/L]

称取(3.8±0.1) g 硫氰酸铵(NH_4SCN)溶于水,稀释至 1 L。

6.1.77 二氧化硅(SiO_2)标准溶液

6.1.77.1 二氧化硅标准溶液的配制

称取 0.200 0 g 已于(1 175±25)℃或 950 ℃～1 000 ℃灼烧过 1 h 并在干燥器中冷却至室温的二氧化硅(SiO_2,光谱纯),精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中,加入 2.0 g 无水碳酸钠(6.1.27),搅拌均匀,在 950 ℃～1 000 ℃高温下熔融至少 15 min。冷却后,将熔融物浸入盛有约 100 mL 沸水的塑料烧杯中,待全部溶解,冷却至室温后,移入 1 000 mL 容量瓶中。用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升含 0.2 mg 二氧化硅。

吸取 50.00 mL 上述标准溶液放入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升含 0.02 mg 二氧化硅。

6.1.77.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.02 mg 二氧化硅的标准溶液 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 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(6.1.12)、6 mL 钼酸铵溶液(6.1.34),摇匀。放置 30 min 后,加入 20 mL 盐酸(1+1)、5 mL 抗坏血酸溶液(6.1.35),用水稀释至刻度,摇匀。常温下放置 1 h 后,用分光光度计(6.2.12),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。此系列标准溶液每 100 mL 分别含 0 mg、0.04 mg、0.08 mg、0.10 mg、0.12 mg、0.16 mg、0.20 mg 二氧化硅。

6.1.78 三氧化二铁(Fe_2O_3)标准溶液

6.1.78.1 三氧化二铁标准溶液的配制(0.1 mg/mL)

称取 0.100 0 g 已于(700±25)℃灼烧过 1 h 并在干燥器中冷却至室温的三氧化二铁(Fe_2O_3,基准试剂),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,盖上表面皿,低温加热至微沸,待溶解完全后,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.1.78.2 工作曲线的绘制

6.1.78.2.1 用于分光光度法的工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.1 mg 三氧化二铁的标准溶液 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(6.1.35)，放置 5 min 后，加入 5 mL 邻菲啰啉溶液(6.1.36)、10 mL 乙酸铵溶液(6.1.37)，用水稀释至刻度，摇匀。常温下放置 30 min 后，用分光光度计(6.2.12)，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。此系列标准溶液每 100 mL 分别含 0 mg、0.1 mg、0.2 mg、0.3 mg、0.4 mg、0.5 mg、0.6 mg 三氧化二铁。

6.1.78.2.2 用于原子吸收分光光度法的工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.1 mg 三氧化二铁的标准溶液 0 mL、10.00 mL、20.00 mL、30.00 mL、40.00 mL、50.00 mL 分别放入 500 mL 容量瓶中，加入 30 mL 盐酸及 10 mL 氯化锶溶液(6.1.40)，用水稀释至刻度，摇匀。将原子吸收分光光度计(6.2.13)调节至最佳工作状态，在空气-乙炔火焰中，用铁元素空心阴极灯，于波长 248.3 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三氧化二铁含量的函数，绘制工作曲线。此系列标准溶液每毫升分别含 0 μg、2.0 μg、4.0 μg、6.0 μg、8.0 μg、10.0 μg 三氧化二铁。

6.1.79 氧化镁(MgO)标准溶液

6.1.79.1 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 并在干燥器中冷却至室温的氧化镁(MgO，基准试剂或光谱纯)，精确至 0.000 1 g，置于 300 mL 烧杯中，加入 50 mL 水，再缓缓加入 20 mL 盐酸(1+1)，低温加热至全部溶解，冷却至室温后，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，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，用水稀释至刻度，摇匀。此标准溶液每毫升含 0.05 mg 氧化镁。

6.1.79.2 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 盐酸及 15 mL 氯化锶溶液(6.1.40)，用水稀释至刻度，摇匀。将原子吸收分光光度计(6.2.13)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含量的函数，绘制工作曲线。此系列标准溶液每毫升分别含 0 μg、0.2 μg、0.4 μg、0.6 μg、0.8 μg、1.0 μg、1.2 μg 氧化镁。

6.1.80 二氧化钛(TiO_2)标准溶液

6.1.80.1 二氧化钛标准溶液的配制

称取0.100 0 g 已于(950±25)℃灼烧过 1 h 并在干燥器中冷却至室温的二氧化钛(TiO_2，光谱纯)，精确至0.000 1 g，置于铂坩埚中，加入 5 g～6 g 焦硫酸钾(6.1.29)，在 700 ℃～750 ℃喷灯或高温炉中熔融 15 min。冷却后，将坩埚放入 300 mL 烧杯中，加入 100 mL 硫酸(1+9)，加热至 50 ℃～60 ℃使熔块全部溶解，冷却至室温后，移入1 000 mL 容量瓶中，用硫酸(5+95)稀释至刻度，摇匀。此标准溶液

每毫升含0.1 mg 二氧化钛。

吸取100.00 mL 上述标准溶液放入 500 mL 容量瓶中，用硫酸(5＋95)稀释至刻度，摇匀。此标准溶液每毫升含0.02 mg 二氧化钛。

6.1.80.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.02 mg 二氧化钛的标准溶液 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL、15.00 mL 分别放入 100 mL 容量瓶中，依次加入 10 mL 盐酸(1＋2)、10 mL 抗坏血酸溶液(6.1.35)、5 mL 乙醇(6.1.12)、20 mL 二安替比林甲烷溶液(6.1.41)，用水稀释至刻度，摇匀。常温下放置 40 min 后，使用分光光度计(6.2.12)，10 mm 比色皿，以水作参比，于波长 420 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钛含量的函数，绘制工作曲线。此系列标准溶液每 100 mL 分别含 0 mg、0.04 mg、0.08 mg、0.12 mg、0.16 mg、0.20 mg、0.24 mg、0.30 mg 二氧化钛。

6.1.81 氧化钾(K_2O)、氧化钠(Na_2O)标准溶液

6.1.81.1 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 并在干燥器中冷却至室温的氯化钾(KCl，基准试剂或光谱纯)及1.885 9 g 已于 105 ℃～110 ℃烘过 2 h 并在干燥器中冷却至室温的氯化钠(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，用水稀释至刻度，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。

吸取50.00 mL 上述标准溶液放入1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升含0.05 mg 氧化钾和0.05 mg 氧化钠。

6.1.81.2 工作曲线的绘制

6.1.81.2.1 用于火焰光度法的工作曲线的绘制

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，用水稀释至刻度，摇匀。贮存于塑料瓶中。将火焰光度计(6.2.14)调节至最佳工作状态，按仪器使用规程进行测定。用测得的检测器读数作为相对应的氧化钾和氧化钠含量的函数，绘制工作曲线。此系列标准溶液每毫升分别含 0 μg、5 μg、10 μg、20 μg、30 μg、40 μg 氧化钾和氧化钠。

6.1.81.2.2 用于原子吸收分光光度法的工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.05 mg 氧化钾及 0.05 mg 氧化钠的标准溶液 0 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00mL、20.00 mL、25.00 mL 分别放入 500 mL 容量瓶中，加入 30 mL 盐酸及 10 mL 氯化锶溶液(6.1.40)，用水稀释至刻度，摇匀，贮存于塑料瓶中。将原子吸收分光光度计(6.2.13)调节至最佳工作状态，在空气-乙炔火焰中，分别用钾元素空心阴极灯于波长 766.5 nm 处和钠元素空心阴极灯于波长 589.0 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钾和氧化钠含量的函数，绘制工作曲线。此系列标准溶液每毫升分别含 0 μg、0.25 μg、0.5 μg、1.0 μg、1.5 μg、2.0 μg、2.5 μg 氧化钾和氧化钠。

6.1.82 一氧化锰(MnO)标准溶液

6.1.82.1 无水硫酸锰($MnSO_4$)

取一定量硫酸锰($MnSO_4$，基准试剂或光谱纯)或含水硫酸锰($MnSO_4 \cdot xH_2O$，基准试剂或光谱

纯)置于称量瓶中,在(250±10)℃温度下烘干至恒量,所获得的产物成分为无水硫酸锰($MnSO_4$)。

6.1.82.2 一氧化锰标准溶液的配制(0.05 mg/mL)

称取0.106 4 g无水硫酸锰(6.1.82.1),精确至0.000 1 g,置于烧杯中,加水溶解后,加入约1 mL硫酸(1+1),移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.1.82.3 工作曲线的绘制

6.1.82.3.1 用于分光光度法的工作曲线的绘制

吸取每毫升含0.05 mg一氧化锰的标准溶液0 mL、2.00 mL、6.00 mL、10.00 mL、14.00 mL、20.00 mL分别放入200 mL烧杯中,加水稀释至约50 mL,加入5 mL磷酸(1+1)、10 mL硫酸(1+1)和1 g高碘酸钾(6.1.47),盖上表面皿,加热微沸30 min左右至溶液达到最大颜色深度,冷却至室温后,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。使用分光光度计(6.2.12),10 mm比色皿,以水作参比,于波长530 nm处测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为对应的一氧化锰含量的函数,绘制工作曲线。此系列标准溶液每100 mL分别含0 mg、0.1 mg、0.3 mg、0.5 mg、0.7 mg、1.0 mg一氧化锰。

6.1.82.3.2 用于原子吸收分光光度法的工作曲线的绘制

吸取每毫升含0.05 mg一氧化锰的标准溶液0 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL、25.00 mL、30.00 mL分别放入500 mL容量瓶中,加入30 mL盐酸及10 mL氯化锶溶液(6.1.40),用水稀释至刻度,摇匀。将原子吸收分光光度计(6.2.13)调节至最佳工作状态,在空气-乙炔火焰中,用锰元素空心阴极灯,于波长279.5 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一氧化锰含量的函数,绘制工作曲线。此系列标准溶液每毫升分别含0 μg、0.5 μg、1.0 μg、1.5 μg、2.0 μg、2.5 μg、3.0 μg一氧化锰。

6.1.83 五氧化二磷(P_2O_5)标准溶液

6.1.83.1 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并在干燥器中冷却至室温的磷酸二氢钾(KH_2PO_4,基准试剂),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,用水稀释至刻度,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,用水稀释至刻度,摇匀。此标准溶液每毫升含0.01 mg五氧化二磷。

6.1.83.2 工作曲线的绘制

6.1.83.2.1 用于磷钼蓝分光光度法的工作曲线的绘制

用于磷钼蓝分光光度法的工作曲线的绘制步骤如下:

a) 配制五氧化二磷系列标准溶液:吸取每毫升含0.01 mg五氧化二磷的标准溶液0 mL、5.00 mL、10.00 mL、25.00 mL、50.00 mL、100.00 mL和125.00 m分别放入250 mL容量瓶中,加入25.0 mL盐酸标准溶液(6.1.97),用水稀释至刻度,摇匀;
b) 吸取上述五氧化二磷系列标准溶液各50.00 mL分别放入250 mL烧杯中,加入5.0 mL钼酸铵溶液(6.1.49)和0.1 g抗坏血酸固体粉末(6.1.50),将溶液加热至沸,在不盖表面皿的情况下煮沸(1.5±0.5)min,冷却至室温后,移入50 mL容量瓶中,用少量水洗涤,用水稀释至刻度,摇匀。用分光光度计(6.2.12),10 mm比色皿,以水作参比,于波长725 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。此五氧化二磷系列标准溶液每 50 mL 分别含 0 mg、0.01 mg、0.02 mg、0.05 mg、0.10 mg、0.20 mg 和0.25 mg五氧化二磷。

6.1.83.2.2 用于磷钒钼黄分光光度法的工作曲线的绘制

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、10.00mL、15.00 mL、20.00 mL、25.00 mL 分别移入 100 mL 容量瓶中,加入 8 mL 硝酸(1+1),加入 20 mL 钒钼酸铵溶液(6.1.66),用水稀释至刻度,摇匀。溶液温度在 20 ℃～30 ℃下放置 30 min 后,用分光光度计(6.2.12),10 mm 比色皿,以水作参比,于波长 420 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。此系列标准溶液每 100 mL 分别含 0 mg、0.02 mg、0.04 mg、0.06 mg、0.08 mg、0.10 mg、0.15 mg、0.20 mg、0.25 mg 五氧化二磷。

6.1.84 氧化锌(ZnO)标准溶液

6.1.84.1 氧化锌标准溶液的配制

称取 1.000 0 g 已于 800 ℃灼烧过 1 h 并在干燥器中冷却至室温的氧化锌(ZnO,基准试剂),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 水,再加入 20 mL 盐酸(1+1),加热溶解,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此标准溶液每毫升含 1 mg 氧化锌。

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

6.1.84.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.05 mg 氧化锌的标准溶液 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 分别放入 500 mL 容量瓶中,加入 30 mL 盐酸及 10 mL 氯化锶溶液(6.1.40),用水稀释至刻度,摇匀。将原子吸收分光光度计(6.2.13)调节至最佳工作状态,在空气-乙炔火焰中,用锌元素空心阴极灯,于波长 213.8 nm 处,以水校零测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为对应的氧化锌含量的函数,绘制工作曲线。此系列标准溶液每毫升分别含 0 μg、0.1 μg、0.2 μg、0.3 μg、0.4 μg、0.5 μg、0.6 μg 氧化锌。

6.1.85 氯离子标准溶液

6.1.85.1 氯离子标准溶液的配制(1 mg/mL)

称取 1.648 5 g 已于 105 ℃～110 ℃烘过 2 h 并在干燥器中冷却至室温的氯化钠(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,用水稀释至刻度,摇匀。

6.1.85.2 氯离子标准溶液的配制(0.1 mg/mL)

吸取 100.00 mL 氯离子标准溶液(6.1.85.1)放入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.1.85.3 氯离子标准溶液的配制(0.01 mg/mL)

吸取 100.00 mL 氯离子标准溶液(6.1.85.2)放入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.1.85.4 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.01 mg 氯离子的标准溶液(6.1.85.3)0 mL、1.00 mL、10.00 mL、25.00 mL、 50.00 mL分别放入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。与每毫升含 0.01 mg 氯离子的标准溶液(6.1.85.3)组成系列标准溶液，此系列标准溶液每毫升分别含 0 mg、0.000 1 mg、0.001 0 mg、0.002 5 mg、0.005 0 mg、0.010 0 mg 氯离子。将系列标准溶液注入离子色谱仪中分离，得到色谱图，测定所得色谱峰的峰面积或峰高。用测得的峰面积或峰高作为相对应的氯离子浓度的函数，绘制工作曲线。

6.1.86 氟离子(F^-)标准溶液

6.1.86.1 氟离子标准溶液的配制(0.25 mg/mL)

称取 0.276 3 g 已于 105 ℃～110 ℃烘过 2 h 并在干燥器中冷却至室温的氟化钠(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，用水稀释至刻度，摇匀，贮存于塑料瓶中。

6.1.86.2 氟离子标准溶液的配制(0.1 mg/mL)

吸取 100.00 mL 氟离子标准溶液(6.1.86.1)放入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，贮存于塑料瓶中。

6.1.86.3 氟离子标准溶液的配制(0.01 mg/mL)

吸取 100.00 mL 氟离子标准溶液(6.1.86.2)放入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，贮存于塑料瓶中。

6.1.86.4 用于离子选择电极法的工作曲线的绘制

6.1.86.4.1 吸取每毫升含 0.25 mg 氟离子的标准溶液(6.1.86.1)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，用水稀释至刻度，摇匀，贮存于塑料瓶中。此系列标准溶液每毫升分别含 1 μg、5 μg、10 μg、20 μg、30 μg 氟离子。

6.1.86.4.2 移取 6.1.86.4.1 中系列标准溶液各 10.00 mL，分别放入置有一磁力搅拌子的 50 mL 干塑料烧杯或干玻璃烧杯中。加入 10.00 mL pH 值为 6 的总离子强度配位缓冲液(6.1.67)，将烧杯置于磁力搅拌器(6.2.11)上，在溶液中插入氟离子电极(6.2.20)和饱和氯化钾甘汞电极(6.2.17)，开动磁力搅拌器(6.2.11)搅拌 2 min，停搅 30 s。用离子计或酸度计(6.2.18)测量溶液的平衡电位。以氟离子浓度的对数值为横坐标，以电位值为纵坐标，绘制工作曲线。

6.1.86.5 用于离子色谱法的工作曲线的绘制

吸取每毫升含0.01 mg 氟离子的标准溶液(6.1.86.3)0 mL、1.00 mL、10.00 mL、25.00 mL、50.00 mL 分别放入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。与每毫升含0.01 mg 氟离子标准溶液(6.1.86.3)组成系列标准溶液，此系列标准溶液每毫升分别含 0 mg、0.000 1 mg、0.001 0 mg、0.002 5 mg、0.005 0 mg、0.010 0 mg 氟离子。将系列标准溶液注入离子色谱仪中分离，得到色谱图，测定所得色谱峰的峰面积或峰高。用测得的峰面积或峰高作为相对应的氟离子浓度的函数，绘制工作曲线。

6.1.87 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 并在干燥器中冷却至室温的碳酸钙($CaCO_3$，基准试剂)，精确至 0.000 1 g，置于 300 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，加热煮沸并微沸约 1 min。冷却至室温后，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.1.88 EDTA 标准滴定溶液[c(EDTA)=0.015 mol/L]

6.1.88.1 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,加水稀释至 1 L,摇匀,必要时过滤后使用。

6.1.88.2 EDTA 标准滴定溶液浓度的标定

吸取 25.00 mL 碳酸钙标准溶液(6.1.87)放入 300 mL 烧杯中,加水稀释至约 200 mL,加入适量的 CMP 混合指示剂(6.1.102),在搅拌下加入氢氧化钾溶液(6.1.39)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:

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

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 6.1.87 配制碳酸钙标准溶液的碳酸钙的质量,单位为克(g);
100.09 ——$CaCO_3$ 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
10 ——全部碳酸钙标准溶液与所分取溶液的体积比;
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)。

6.1.88.3 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:

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

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

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

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

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 ——$\left(\frac{1}{2}Fe_2O_3\right)$的摩尔质量,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 ——$\left(\frac{1}{2}Al_2O_3\right)$的摩尔质量,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)。

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

6.1.89.1 硫酸铜标准滴定溶液的配制

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

6.1.89.2 EDTA 标准滴定溶液与硫酸铜标准滴定溶液体积比的标定

用滴定管准确加入 10.00 mL～15.00 mLEDTA 标准滴定溶液(V_2，6.1.88)于 300 mL 烧杯中，加水稀释至约 150 mL，加入 15 mL pH4.3 的缓冲溶液(6.1.55)，加热至沸，取下稍冷，加入 4 滴～5 滴 PAN 指示剂溶液(6.1.107)，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)。

6.1.90 氢氧化钠标准滴定溶液[$c(NaOH)=0.15$ mol/L]

6.1.90.1 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。

6.1.90.2 氢氧化钠标准滴定溶液浓度的标定

称取 0.8 g(m_2)邻苯二甲酸氢钾($C_8H_5KO_4$，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(6.1.105)，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：

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

式中：

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

m_2——(邻)苯二甲酸氢钾的质量，单位为克(g)；

204.2——(邻)苯二甲酸氢钾的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

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)。

6.1.90.3 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：

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

式中：

$T_{\mathrm{SiO_2}}$——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)；

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

15.02——($\frac{1}{4}SiO_2$)的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

6.1.91 氯离子标准溶液[c(NaCl)＝0.02 mol/L]

称取1.168 9 g已于105 ℃～110 ℃烘过2 h并在干燥器中冷却至室温的氯化钠(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,用水稀释至刻度,摇匀。

6.1.92 硝酸银标准滴定溶液[$c(AgNO_3)$＝0.02 mol/L]

6.1.92.1 硝酸银标准滴定溶液的配制

称取1.70 g硝酸银($AgNO_3$),精确至0.000 1 g,置于烧杯中,加水溶解后,移入500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于棕色瓶中,避光保存。

6.1.92.2 硝酸银标准滴定溶液浓度的标定

吸取10.00 mL氯离子标准溶液(6.1.91)放入250 mL烧杯中,加入2 mL硝酸(1＋1),用水稀释至约150 mL,放入一根磁力搅拌棒。把烧杯放在氯离子电位滴定装置(6.2.15)上,在溶液中插入氯离子电极(6.2.16)和甘汞电极(6.2.17),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为止。用二次微商法计算或氯离子电位滴定装置(6.2.15)计算出消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积(V_5)。二次微商法的计算参见附录A。

硝酸银标准滴定溶液的浓度按式(9)计算:

$$c(AgNO_3)=\frac{0.02\times 10.00}{V_5}=\frac{0.2}{V_5} \qquad \cdots\cdots(9)$$

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);

0.02 ——加入氯离子标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

10.00 ——加入氯离子标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_5 ——滴定时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

6.1.92.3 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(10)计算:

$$T_{Cl^-}=c(AgNO_3)\times 35.45 \qquad \cdots\cdots(10)$$

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)。

6.1.93 碘酸钾标准滴定溶液[$c(1/6KIO_3)$＝0.03 mol/L]

称取1.070 1 g已于(120±5)℃烘过2 h并在干燥器中冷却至室温的碘酸钾(KIO_3,基准试剂),精确至0.000 1 g,溶于约200 mL新煮沸过的冷水中,加入0.2 g～0.5 g氢氧化钠(NaOH)及25 g碘化钾(KI),溶解后移入1 000 mL容量瓶中,再用新煮沸过的冷水稀释至刻度,摇匀。

6.1.94 硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(Na_2S_2O_3)$=0.03 mol/L]

6.1.94.1 硫代硫酸钠标准滴定溶液的配制

将7.5 g硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)溶于200 mL新煮沸过的冷水中,加入0.05 g无水碳酸钠(6.1.27),溶解后再用新煮沸过的冷水稀释至1 L,摇匀,贮存于棕色瓶中。

提示:由于硫代硫酸钠标准溶液不稳定,建议在每批试验之前,要重新标定碘酸钾标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积比。

6.1.94.2 碘酸钾标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液体积比的标定

用滴定管准确加入15.00 mL碘酸钾标准滴定溶液(6.1.93)于250 mL锥形瓶中,加入50 mL水及20 mL盐酸(1+1),在摇动下用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色后,加入约2 mL淀粉溶液(6.1.111),再继续滴定至蓝色消失(V_6)。

碘酸钾标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积比按式(11)计算:

$$K_2=\frac{15.00}{V_6} \qquad \cdots\cdots(11)$$

式中:

K_2 ——碘酸钾标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积比;

15.00 ——加入碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

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)。

6.1.95 氢氧化钠标准滴定溶液[$c'(NaOH)$=1.0 mol/L]

6.1.95.1 氢氧化钠标准滴定溶液的配制

称取40 g氢氧化钠(NaOH)溶于水后,加水稀释至1 L,充分摇匀,贮存于塑料瓶中。

6.1.95.2 氢氧化钠标准滴定溶液浓度的标定

称取2.5 g(m_3)(邻)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(6.1.105),用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色(V_7)。

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度按式(12)计算:

$$c'(NaOH)=\frac{m_3\times 1\,000}{204.2\times V_7} \qquad \cdots\cdots(12)$$

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_3 ——(邻)苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g);

204.2 ——(邻)苯二甲酸氢钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

V_7 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

6.1.96 硫酸标准溶液[$c(1/2H_2SO_4)$=(10.6±0.1) mol/L]

6.1.96.1 硫酸标准溶液的配制

在1 000 mL烧杯中加入约600 mL水,然后在搅拌下小心缓慢加入300 mL硫酸。冷却至室温后,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.1.96.2 硫酸标准溶液浓度的标定

移取 2.00 mL 上述硫酸标准溶液于 300 mL 烧杯中，加入约 150 mL 无二氧化碳的水和 6 滴～7 滴酚酞指示剂溶液（6.1.105），用已知浓度的氢氧化钠标准滴定溶液（6.1.95）滴定至微红色（V_8）。

硫酸标准溶液的浓度按式（13）计算：

$$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=\frac{c'(NaOH)\times V_8}{2.00} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (13)$$

式中：

$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$——硫酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

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

V_8 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

2.00 ——加入硫酸标准溶液的体积，单位为毫升（mL）。

6.1.96.3 硫酸标准溶液浓度的调整

6.1.96.3.1 标定后，若标定的硫酸标准溶液的浓度大于 10.70 mol/L，稀释时需要加入水的体积按式（14）计算：

$$V_9=\frac{(c_1-10.6)\times V_{10}}{10.6} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (14)$$

式中：

V_9 ——稀释时需要加入水的体积，单位为毫升（mL）；

c_1 ——加水稀释前硫酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

10.6 ——欲调节至的硫酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_{10} ——加水稀释前硫酸标准溶液的体积，单位为毫升（mL）。

6.1.96.3.2 标定后，若标定的硫酸标准溶液的浓度小于 10.50 mol/L，需要加入硫酸的体积按式（15）计算：

$$V_{11}=\frac{(10.6-c_2)\times V_{12}}{36-10.6}=\frac{(10.6-c_2)\times V_{12}}{25.4} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (15)$$

式中：

V_{11} ——需要加入硫酸的体积，单位为毫升（mL）；

10.6 ——欲调节至的硫酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

c_2 ——加入硫酸前硫酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_{12} ——加入硫酸前硫酸标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

36 ——加入硫酸的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）。

6.1.97 盐酸标准溶液[c(HCl)=(6.5±0.1) mol/L]

6.1.97.1 盐酸标准溶液的配制

在 1 000 mL 容量瓶中加入约 300 mL 水，加入 540 mL 盐酸，用水稀释至刻度，摇匀。

6.1.97.2 盐酸标准溶液浓度的标定

移取 5.00 mL 盐酸标准溶液于 300 mL 烧杯中，加入约 150 mL 无二氧化碳的水和 6 滴～7 滴酚酞指示剂溶液（6.1.105），用已知浓度的氢氧化钠标准滴定溶液（6.1.95）滴定至微红色（V_{13}）。

盐酸标准溶液的浓度按式(16)计算：

$$c(\mathrm{HCl})=\frac{c'(\mathrm{NaOH})\times V_{13}}{5.00} \qquad \cdots\cdots(16)$$

式中：

$c(\mathrm{HCl})$ ——盐酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
$c'(\mathrm{NaOH})$ ——已知氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
V_{13} ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
5.00 ——加入盐酸标准溶液的体积，单位为毫升(mL)。

6.1.97.3 盐酸标准溶液浓度的调整

6.1.97.3.1 标定后，若标定的盐酸标准溶液的浓度大于 6.60 mol/L，稀释时需要加入水的体积按式(17)计算：

$$V_{14}=\frac{(c_3-6.5)\times V_{15}}{6.5} \qquad \cdots\cdots(17)$$

式中：

V_{14} ——稀释时需要加入水的体积，单位为毫升(mL)；
c_3 ——加水稀释前盐酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
6.5 ——欲调节至的盐酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
V_{15} ——加水稀释前盐酸标准溶液的体积，单位为毫升(mL)。

6.1.97.3.2 标定后，若标定的盐酸标准溶液的浓度小于 6.40 mol/L，需要加入盐酸的体积按式(18)计算：

$$V_{16}=\frac{(6.5-c_4)\times V_{17}}{12-6.5}=\frac{(6.5-c_4)\times V_{17}}{5.5} \qquad \cdots\cdots(18)$$

式中：

V_{16} ——需要加入盐酸的体积，单位为毫升(mL)；
6.5 ——欲调节至的盐酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
c_4 ——加入盐酸前盐酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
V_{17} ——加入盐酸前盐酸标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；
12 ——加入盐酸的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)。

6.1.98 高锰酸钾标准滴定溶液[$c(1/5\mathrm{KMnO_4})=0.18$ mol/L]

6.1.98.1 高锰酸钾标准滴定溶液的配制

称取 5.7 g 高锰酸钾($KMnO_4$)置于 2 000 mL 烧杯中，溶于 1 050 mL 水中，加热微沸 15 min 左右，于暗处放置一周后，用玻璃砂芯漏斗(6.2.28)或垫有一层玻璃棉的漏斗过滤上面的清液，不扰动底部的沉淀物。然后将滤液贮存于棕色瓶中，摇匀。不要用含有机质的材料进行过滤。

提示：由于高锰酸钾标准滴定溶液不稳定，建议每次使用前重新标定。

6.1.98.2 高锰酸钾标准滴定溶液浓度的标定

称取 0.5 g(m_4)已于 105 ℃～110 ℃烘过 2 h 并在干燥器中冷却至室温的草酸钠($Na_2C_2O_4$，基准试剂)，精确至 0.0001 g，置于 400 mL 烧杯中，加入约 150 mL 水、20 mL 硫酸(1＋1)，加热至 70 ℃～80 ℃，用高锰酸钾标准滴定溶液滴定至微红色出现，并保持 30 s 不消失(V_{18})。

高锰酸钾标准滴定溶液的浓度按式(19)计算：

$$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=\frac{m_4\times 1\ 000}{67.00\times(V_{18}-V_{018})} \qquad \cdots\cdots(19)$$

式中：

$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$——高锰酸钾标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m_4——草酸钠的质量，单位为克(g)；

67.00——$(1/2Na_2C_2O_4)$的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

V_{18}——滴定时消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_{018}——空白试验滴定时消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)。

6.1.98.3 高锰酸钾标准滴定溶液对氧化钙的滴定度的计算

高锰酸钾标准滴定溶液对氧化钙的滴定度按式(20)计算：

$$T'_{CaO}=c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)\times 28.04 \qquad \cdots\cdots(20)$$

式中：

T'_{CaO}——高锰酸钾标准滴定溶液对氧化钙的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$——高锰酸钾标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

28.04——$(\frac{1}{2}CaO)$的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

6.1.98.4 高锰酸钾标准滴定溶液对一氧化锰的滴定度的计算

高锰酸钾标准滴定溶液对一氧化锰的滴定度按式(21)计算：

$$T_{MnO}=c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)\times 21.28 \qquad \cdots\cdots(21)$$

式中：

T_{MnO}——高锰酸钾标准滴定溶液对一氧化锰的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$——高锰酸钾标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

21.28——(3/10MnO)的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

6.1.99 氢氧化钠标准滴定溶液[$c''(NaOH)=0.06$ mol/L]

6.1.99.1 氢氧化钠标准滴定溶液的配制

称取 12 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。

6.1.99.2 氢氧化钠标准滴定溶液浓度的标定

称取 0.3 g(m_5)邻苯二甲酸氢钾($C_8H_5KO_4$，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(6.1.105)，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色(V_{19})。

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度按式(22)计算：

$$c''(NaOH)=\frac{m_5\times 1\ 000}{204.2\times V_{19}} \qquad \cdots\cdots(22)$$

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_5 ——邻苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g);
204.2 ——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
V_{19} ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

6.1.99.3 氢氧化钠标准滴定溶液对三氧化硫的滴定度的计算

氢氧化钠标准滴定溶液对三氧化硫滴定度按式(23)计算:

$$T_{SO_3} = c''(NaOH) \times 40.03 \qquad (23)$$

式中:
T_{SO_3} ——氢氧化钠标准滴定溶液对三氧化硫的滴定度,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);
40.03 ——($\frac{1}{2}SO_3$)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

6.1.100 苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液[$c(C_6H_5COOH)=0.1$ mol/L]

6.1.100.1 苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液的配制

称取 12.2 g 已在干燥器(6.2.6)中干燥 24 h 后的苯甲酸(C_6H_5COOH)溶于 1 000 mL 无水乙醇(6.1.13)中,贮存于带胶塞(装有硅胶干燥管)的玻璃瓶内。

6.1.100.2 苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液对氧化钙滴定度的标定

6.1.100.2.1 用于甘油酒精法的滴定度的标定

取一定量碳酸钙($CaCO_3$,基准试剂)置于铂(或瓷)坩埚中,在(950±25)℃下灼烧至恒量,移入干净、干燥的称量瓶中,盖上称量瓶盖后在干燥器中冷却至室温,从中称取 0.04 g 氧化钙粉末(m_6),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 干燥的锥形瓶中,加入 30 mL 甘油-无水乙醇溶液(6.1.69),加入 1 g 硝酸锶(6.1.70),放入一根干燥的搅拌子,装上冷凝管,置于游离氧化钙测定装置(6.2.26)上,以适当的速度搅拌溶液,同时升温并加热煮沸,在搅拌下微沸 10 min 后,取下锥形瓶,立即用苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液滴定至微红色消失。再装上冷凝管,继续在搅拌下煮沸至红色出现,再取下滴定。如此反复操作,直至在加热 10 min 后不出现红色为止(V_{20})。

苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液对氧化钙的滴定度按式(24)计算:

$$T''_{CaO} = \frac{m_6 \times 1\,000}{V_{20}} \qquad (24)$$

式中:
T''_{CaO}——苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液对氧化钙的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
m_6 ——氧化钙的质量,单位为克(g);
V_{20} ——滴定时消耗苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液的总体积,单位为毫升(mL)。

6.1.100.2.2 用于乙二醇法的滴定度的标定

取一定量碳酸钙($CaCO_3$,基准试剂)置于铂(或瓷)坩埚中,在(950±25)℃下灼烧至恒量,移入干净、干燥的称量瓶中,盖上称量瓶盖后在干燥器中冷却至室温,从中称取 0.04 g 氧化钙粉末(m_7),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 干燥的锥形瓶中,加入 30 mL 乙二醇-无水乙醇溶液(6.1.71),放入一根干燥的搅拌子,装上冷凝管,置于游离氧化钙测定装置(6.2.26)上,以适当的速度搅拌溶液,同时升温并加热煮沸,当冷凝下的乙醇开始连续滴下时,继续在搅拌下加热微沸 5 min,取下锥形瓶,立即用苯甲酸-无水

乙醇标准滴定溶液滴定至微红色消失(V_{21})。

苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液对氧化钙的滴定度按式(25)计算:

$$T'''_{CaO}=\frac{m_7\times 1\ 000}{V_{21}} \tag{25}$$

式中:

T'''_{CaO}——苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液对氧化钙的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

m_7 ——氧化钙的质量,单位为克(g);

V_{21} ——滴定时消耗苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

6.1.101 EDTA-铜溶液

按EDTA标准滴定溶液(6.1.88)与硫酸铜标准滴定溶液的体积比(6.1.89.2),准确配制成等物质的量浓度的混合溶液。按下列步骤进行配制:

用滴定管准确加入20.00 mL~25.00 mL硫酸铜标准滴定溶液(V_{22},6.1.89)于50 mL~125 mL的小滴瓶中,然后用滴定管准确加入一定体积的EDTA标准滴定溶液(6.1.88),摇匀。

EDTA标准滴定溶液(6.1.88)的加入体积按公式(26)计算:

$$V_{23}=V_{22}\times K_1 \tag{26}$$

式中:

V_{23}——加入EDTA标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{22}——加入的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。

6.1.102 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 ℃~110 ℃烘干过的硝酸钾(KNO_3),混合研细,保存在磨口瓶中。

6.1.103 酸性铬蓝K-萘酚绿B混合指示剂(简称KB混合指示剂)

称取1.00 g酸性铬蓝K、2.50 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,并通过有证标准样品/标准物质进行对比确认。

6.1.104 甲基红指示剂溶液(2 g/L)

将0.2 g甲基红溶于100 mL乙醇(6.1.12)中。

6.1.105 酚酞指示剂溶液(10 g/L)

将1 g酚酞溶于100 mL乙醇(6.1.12)中。

6.1.106 磺基水杨酸钠指示剂溶液(100 g/L)

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

6.1.107 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 g1-(2-吡啶偶氮)-2萘酚溶于100 mL乙醇(6.1.12)中。

6.1.108 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。

6.1.109 硫酸铁铵指示剂溶液

将 10 mL 硝酸(1+2)加入 100 mL 冷的硫酸铁(Ⅲ)铵[$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]饱和水溶液中。

6.1.110 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。

6.1.111 淀粉溶液(10 g/L)

将 1 g 淀粉(水溶性)置于烧杯中,加水调成糊状后,加入 100 mL 沸水,煮沸约 1 min,冷却后使用。此溶液在两周内使用。

6.1.112 硫酸铜溶液(50 g/L)

将 5 g 硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)溶于 100 mL 水中。

6.1.113 硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)饱和溶液

6.1.114 硫化氢吸收剂

将一定量的粒度在 1 mm～2.5 mm 的干燥浮石放在一个平盘内,然后用一定体积的硫酸铜饱和溶液(6.1.113)浸泡,硫酸铜溶液的质量约为浮石质量的一半。把混合物放在(150±5)℃的干燥箱(6.2.8)内,在玻璃棒的搅拌下,蒸发混合物至干,烘干 5 h 以上,将固体混合物冷却后,密封保存。

6.1.115 钠石灰

粒度 2 mm～5 mm,医药用或化学纯,密封保存。

6.1.116 碱石棉

碱石棉:粒度 1 mm～2 mm(10 目～20 目),化学纯,吸收率大于 40%,密封保存。

6.1.117 无水高氯酸镁[$Mg(ClO_4)_2$]

制成粒度 0.6 mm～2 mm,贮存于密封瓶内。

6.1.118 滤纸

快速、中速、慢速三种型号的定量滤纸。

6.1.119 滤纸浆

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

6.1.120 精密 pH 试纸

测量范围:pH 0.5～5.0。

6.1.121 广泛 pH 试纸

测量范围:pH 1～14。

6.2 仪器和设备

6.2.1 天平

最大量程不小于 100 g,分度值不大于 0.000 1 g。

6.2.2 瓷坩埚

带盖,容量为 20 mL～25 mL。

6.2.3 铂、银、镍坩埚

带盖,铂、银坩埚容量 30 mL;镍坩埚容量 50 mL。

6.2.4 铂皿

容量为 50 mL～100 mL。

6.2.5 瓷蒸发皿

容量为 150 mL～200 mL。

6.2.6 干燥器

内装变色硅胶。

6.2.7 高温炉

可控制温度(700±25)℃、(750±25)℃、(800±25)℃、(950±25)℃、(1 100±25)℃、(1 175±25)℃。

6.2.8 干燥箱

可控制温度(105±5)℃、(120±5)℃、(150±5)℃、(250±10)℃。

6.2.9 蒸汽浴

加热产生水蒸气,以水蒸气进行可控加热。

6.2.10 玻璃容量器皿

滴定管、容量瓶、移液管应符合 JJG 196 中的 A 类要求。

6.2.11 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。

6.2.12 分光光度计

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

6.2.13 原子吸收分光光度计

带有镁、钾、钠、铁、锰、锌元素的空心阴极灯。

6.2.14 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。

6.2.15 氯离子电位滴定装置

精度≤2 mV,可连接氯离子电极和双盐桥甘汞电极或甘汞电极。

6.2.16 氯离子(选择性)电极

使用前应将氯离子电极在低浓度氯离子的溶液(如浓度为 0.001 mol/L)中浸泡 1 h 以上,这样可以对氯离子电极进行活化,然后用水清洗,再用滤纸吸干电极表面的水分。使用完毕后用水清洗到电极的空白电位值(如 260 mV 左右)。若长时间不使用,用滤纸吸干电极表面的水分,底部应套好保护帽,放回包装盒中干燥保存。

6.2.17 双盐桥饱和甘汞电极或饱和氯化钾甘汞电极

双盐桥饱和甘汞电极使用前需拧开分为两节,内盐桥和外盐桥。内盐桥填充的是饱和氯化钾溶液,使用前应观察溶液的高度,并在饱和氯化钾溶液中浸泡 30 min 以上,以保证电极正常性能。外盐桥填充饱和硝酸钾溶液。使用时,将内盐桥插进外盐桥中,拧紧。

实验结束后,外盐桥的溶液清理干净,可用蒸馏水清洗数次。内盐桥底部套上橡胶保护帽,以防止内盐桥的溶液渗漏。

6.2.18 离子计或酸度计

可连接离子选择电极和参比电极或复合电极。

测定 pH 值,通过 6.1.72、6.1.73、6.1.74 pH 标准缓冲溶液校准离子计或酸度计。

6.2.19 pH 电极

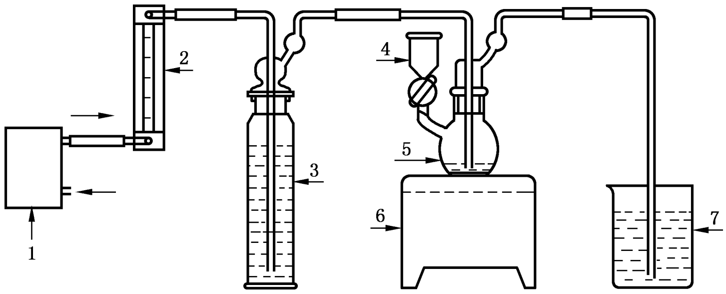
使用前 pH 电极在水中的浸泡(活化)时间按照电极使用说明书进行。

6.2.20 氟离子(选择性)电极

使用前应将氟离子电极在低浓度氟离子的溶液(如浓度为 1 μg/mL)中浸泡 1h 以上,这样可以对氟离子电极进行活化,然后用水清洗,再用滤纸吸干电极表面的水分。使用完毕后用水清洗到电极的空白电位值(如−300 mV 左右),用滤纸吸干电极表面的水分后放回包装盒干燥保存。

6.2.21 测定硫化物及硫酸盐的仪器装置

测定硫化物及硫酸盐的仪器装置示意图如图 1 所示。



标引序号说明：

1——吹气泵；

2——转子流量计；

3——洗气瓶，250 mL，内盛 100 mL 硫酸铜溶液(50 g/L)(6.1.112)；

4——分液漏斗，20 mL；

5——反应瓶，100 mL；

6——电炉，600 W，与 1 kVA～2 kVA 调压变压器相连接；

7——烧杯，400 mL，内盛 20 mL 氨性硫酸锌溶液(6.1.44)和 300 mL 水。

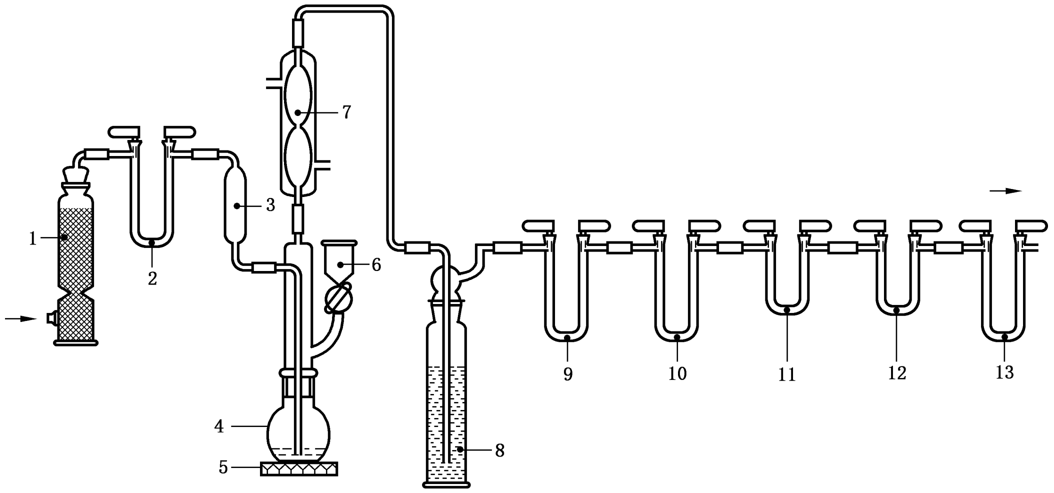
图 1 测定硫化物及硫酸盐的仪器装置示意图

6.2.22 二氧化碳测定装置

碱石棉吸收称量法二氧化碳测定装置示意图如图 2 所示。安装一个适宜的抽气泵和一个玻璃转子流量计，以保证气体通过装置均匀流动。

进入装置的气体先通过含钠石灰(6.1.115)的吸收塔 1 和含碱石棉(6.1.116)的 U 形管 2，气体中的二氧化碳被除去。反应瓶 4 上部与球形冷凝管 7 相连接。

气体通过球形冷凝管 7 后，进入含硫酸的洗气瓶 8，然后通过含硫化氢吸收剂(6.1.114)的 U 形管 9 和无水高氯酸镁(6.1.117)的 U 形管 10，气体中的硫化氢和水分被除去。接着通过两个可以称量的 U 形管 11 和 12，分别内装 3/4 碱石棉(6.1.116)和 1/4 无水高氯酸镁(6.1.117)。对气体流向而言，碱石棉(6.1.116)应装在无水高氯酸镁(6.1.117)之前，以吸收被测二氧化碳和吸收反应生产的水分。U 形管 11 和 12 后面接一个附加的 U 形管 13，内装钠石灰(6.1.115)或碱石棉(6.1.116)，以防止空气中的二氧化碳和水分进入 U 形管 12 中。



标引序号说明：

1——吸收塔，内装钠石灰(6.1.115)；
2——U形管，内装碱石棉(6.1.116)；
3——缓冲瓶；
4——反应瓶，100 mL；
5——电炉；
6——分液漏斗；
7——球形冷凝管；
8　　——洗气瓶，内装硫酸；
9　　——U形管，内装硫化氢吸收剂(6.1.114)；
10　　——U形管，内装无水高氯酸镁(6.1.117)；
11、12——U形管，内装碱石棉(6.1.116)和无水高氯酸镁(6.1.117)；
13　　——U形管，内装钠石灰(6.1.115)或碱石棉(6.1.116)。

图2　碱石棉吸收称量法二氧化碳测定装置示意图

6.2.23　U形管

可以称量的U形管11和12的尺寸应符合下述规定：

a)　两支直管之间内侧距离25 mm～30 mm；
b)　内径15 mm～20 mm；
c)　管底部和磨口段上部之间距离为100 mm～120 mm；
d)　管壁厚度为1 mm～1.5 mm。

6.2.24　库仑积分测硫仪

由管式高温炉、电解池和库仑积分器组成。

6.2.25　瓷舟

长70 mm～80 mm，可耐温1 200 ℃。

6.2.26　游离氧化钙测定装置

具有加热、搅拌、计时功能，并配有冷凝管。

6.2.27　水泥游离氧化钙测定装置(电导法)

电导率测量范围：0 μs/cm～2 000 μs/cm。
电导分辨率：1 μs/cm。
使用前和测量过程中应将电导电极浸泡在乙二醇(6.1.15)中。

6.2.28 玻璃砂芯漏斗

直径为 40 mm～60 mm，型号 G4(平均孔径为 3 μm～4 μm)。

6.2.29 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自行设定；
d) **抑制器**：连接在分离柱和检测器之间，目的是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**：容量 10 mL；
f) **溶剂过滤器**：0.45 μm 水性滤膜；
g) **针头过滤器**：0.22 μm 水性滤膜。

6.2.30 超声波水浴装置

频率范围：20 kHz～100 kHz；
功率密度：≥0.3 W/cm²；
可控温度(80±5)℃。

6.2.31 红外二氧化碳测定仪

量程：0 μL/L～20 000 μL/L。
分辨率：1 μL/L。

6.3 烧失量的测定——灼烧差减法

6.3.1 方法提要

试样在(950±25)℃的高温炉中灼烧，灼烧所失去的质量分数即为烧失量。烧失量主要指水泥中的二氧化碳和总水分。

本方法不适用于矿渣硅酸盐水泥烧失量的测定，矿渣硅酸盐水泥烧失量的测定按 6.4 或 6.46 进行。

6.3.2 分析步骤

称取约 1 g 试样(m_8)，精确至 0.000 1 g，放入已灼烧恒量的铂坩埚或瓷坩埚中(当有争议时以铂坩埚的结果为准)，盖上坩埚盖(留有缝隙)，放在高温炉(6.2.7)内，从低温开始逐渐升高温度，在(950±25)℃下灼烧 15 min～20 min，取出坩埚，置于干燥器(6.2.6)中冷却至室温，称量，反复灼烧直至恒量或灼烧约 1 h(当有争议时以反复灼烧直至恒量的结果为准)，置于干燥器中冷却至室温后称量(m_9)。

6.3.3 结果的计算与表示

烧失量的质量分数 $w(\mathrm{LOI})$ 按式(27)计算：

$$w(\mathrm{LOI})=\frac{m_8-m_9}{m_8}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(27)$$

式中：

$w(\mathrm{LOI})$——烧失量的质量分数；
m_8 ——试料的质量，单位为克(g)；
m_9 ——灼烧后试料的质量，单位为克(g)。

6.4 矿渣硅酸盐水泥烧失量的测定——校正法(基准法)

6.4.1 方法提要

试样在(950±25)℃的高温炉中灼烧，由于试样中硫化物的氧化而引起试料质量的增加，通过测定灼烧前和灼烧后硫酸盐三氧化硫含量的增加来校正此类水泥的烧失量。

6.4.2 分析步骤

称取约 1 g 试样(m_{10})，精确至 0.000 1 g，放入已灼烧恒量的铂坩埚或瓷坩埚中(当有争议时以铂坩埚的结果为准)，盖上坩埚盖(留有缝隙)，放在高温炉(6.2.7)内，在(950±25)℃下灼烧 15 min～20 min，取出坩埚，置于干燥器(6.2.6)中冷却至室温，称量(m_{11})，不用恒量。

所用瓷坩埚应内部釉完整、表面光滑。

灼烧后试料中硫酸盐三氧化硫的质量分数可按以下两种方法测定，当有争议时以方法一为准。

方法一：用铂坩埚灼烧后的全部试料测定

将灼烧后的试料全部转移至 200 mL 烧杯中，用少许热盐酸(1+10)洗净坩埚，用平头玻璃棒压碎试料。以下操作按 6.5 测定硫酸盐三氧化硫的质量分数。

方法二：称取约 0.5 g 灼烧后的试料测定

将灼烧后的试料压碎搅匀，称取约 0.5 g 灼烧后的试料(m_{12})，以下操作按 6.5 测定硫酸盐三氧化硫的质量分数。

按本文件测定水泥试样(未灼烧)中的硫酸盐三氧化硫的质量分数 w_1。

6.4.3 结果的计算与表示

6.4.3.1 实测的烧失量质量分数的计算

实际测定的烧失量的质量分数 $w(\mathrm{LOI})$按式(28)计算：

$$w(\mathrm{LOI})=\frac{m_{10}-m_{11}}{m_{10}}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(28)$$

式中：

$w(\mathrm{LOI})$——实际测定的烧失量的质量分数；
m_{10} ——试料的质量，单位为克(g)；
m_{11} ——灼烧后试料的质量，单位为克(g)。

6.4.3.2 灼烧后试料中硫酸盐中三氧化硫质量分数的计算

按方法一，以水泥基表示灼烧后试料中硫酸盐三氧化硫的质量分数 w_2 按 6.5 式(31)计算，试样质量按 m_{10}。

按方法二，以灼烧基表示的灼烧后试料中硫酸盐三氧化硫的质量分数 w_3 按 6.5 式(31)计算，试样质量按 m_{12}。再将灼烧基换算为水泥基表示的灼烧后的试料中硫酸盐三氧化硫质量分数 w_2 按式(29)计算：

$$w_2=w_3\times\frac{100-w(\mathrm{LOI})}{100} \qquad \cdots\cdots(29)$$

式中：

w_2 ——以水泥基表示灼烧后试料中硫酸盐三氧化硫的质量分数；

w_3 ——以灼烧基表示灼烧后试料中硫酸盐三氧化硫的质量分数；

$w(\mathrm{LOI})$ ——实际测定的烧失量的质量分数。

6.4.3.3 烧失量的校正计算

根据灼烧前和灼烧后硫酸盐三氧化硫含量的变化，矿渣硅酸盐水泥在灼烧过程中由于硫化物氧化引起烧失量的误差可按式(30)进行校正：

$$w'(\mathrm{LOI}) = w(\mathrm{LOI}) + 0.8 \times (w_2 - w_1) \qquad (30)$$

式中：

$w'(\mathrm{LOI})$——校正后烧失量的质量分数；

$w(\mathrm{LOI})$ ——实测的烧失量的质量分数；

0.8 ——S^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} 时增加的氧与 SO_3 的摩尔质量比，即(4×16)/80=0.8；

w_2 ——以水泥基表示灼烧后试料中硫酸盐三氧化硫的质量分数；

w_1 ——水泥试样(未灼烧)中硫酸盐三氧化硫的质量分数。

6.5 硫酸盐三氧化硫的测定——硫酸钡称量法(基准法)

6.5.1 方法提要

用盐酸分解试样生成硫酸根离子，在煮沸下用氯化钡溶液沉淀，生成硫酸钡沉淀，经过滤、灼烧后称量。测定结果以三氧化硫计。

6.5.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_{13})，精确至 0.000 1 g，置于 200 mL 干烧杯中，加入约 40 mL 水，搅拌使试样完全分散，在搅拌下加入 10 mL 盐酸(1+1)，用平头玻璃棒压碎块状物，加热煮沸并保持微沸 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，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 10 mL 热的氯化钡溶液(6.1.30)，继续微沸数分钟使沉淀良好地形成，然后在常温下静置 12 h～24 h 或温热处静置至少 4 h 或将烧杯置于 80 ℃超声波水浴装置(6.2.30)中沉淀 10 min 并冷却至室温(有争议时以常温下静置 12 h～24 h 的结果为准)，控制溶液的体积不小于 180 mL。用慢速定量滤纸过滤，用热水洗涤，用胶头擦棒和定量滤纸片擦洗烧杯及玻璃棒，洗涤至检验无氯离子为止(4.7)。

将沉淀及滤纸一并移入已灼烧恒量的瓷坩埚中，盖上坩埚盖，并留有缝隙，灰化完全后，放入 800 ℃～950 ℃的高温炉(6.2.7)内灼烧 30 min 以上，取出坩埚，置于干燥器(6.2.6)中冷却至室温，称量，反复灼烧直至恒量或灼烧约 30 min(有争议时以反复灼烧直至恒量的结果为准)，置于干燥器中冷却至室温后称量(m_{14})。

6.5.3 结果的计算与表示

试样中硫酸盐三氧化硫的质量分数 $w(SO_3)$按式(31)计算：

$$w(SO_3) = \frac{(m_{14} - m_{014}) \times 0.343}{m_{13}} \times 100\% \qquad (31)$$

式中：

$w(SO_3)$——硫酸盐三氧化硫的质量分数；

m_{14} ——灼烧后沉淀的质量，单位为克(g)；

m_{014} ——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_{13} ——试料的质量，单位为克(g)。

6.6 不溶物的测定——盐酸-氢氧化钠处理

6.6.1 方法提要

试样经水分散后用盐酸处理，避免试样结块和二氧化硅的析出，滤出的不溶渣再用氢氧化钠溶液处理，以盐酸中和溶液，经过滤、灼烧后称量。

6.6.2 分析步骤

称取约 1 g 试样(m_{15})，精确至 0.000 1 g，置于 150 mL 干烧杯中，加入 25 mL 水，搅拌使试样完全分散，在搅拌下快速加入 5 mL 盐酸，用平头玻璃棒压碎块状物使其完全分散。用近沸的热水稀释至 50 mL，盖上表面皿，将烧杯置于蒸汽浴(6.2.9)中加热 15 min。用中速定量滤纸过滤，用热水充分洗涤 10 次以上。

将残渣和滤纸一并移入原烧杯中，加入 100 mL 近沸的氢氧化钠溶液(6.1.32)，盖上表面皿，置于蒸汽水浴(6.2.9)中加热 15 min。加热期间搅拌滤纸及残渣 2 次～3 次，并将滤纸搅碎。取下烧杯，加入 1 滴～2 滴甲基红指示剂溶液(6.1.104)，在搅拌下用盐酸(1＋1)中和至溶液呈红色，再过量 8 滴～10 滴。用中速定量滤纸过滤，用热的硝酸-氨水混合溶液(6.1.33)充分洗涤残渣和滤纸至少 14 次，每次等上次洗液漏完后再洗涤下次。

将残渣及滤纸一并移入已灼烧恒量的瓷坩埚中，盖上坩埚盖，并留有缝隙，在电炉上灰化后，放入(950±25)℃的高温炉(6.2.7)内灼烧 30 min 以上。取出坩埚，置于干燥器(6.2.6)中冷却至室温，称量，反复灼烧直至恒量或灼烧约 30 min(有争议时以反复灼烧直至恒量的结果为准)，置于干燥器中冷却至室温后称量(m_{16})。

6.6.3 结果的计算与表示

不溶物的质量分数 $w(\mathrm{IR})$ 按式(32)计算：

$$w(\mathrm{IR})=\frac{m_{16}-m_{016}}{m_{15}}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(32)$$

式中：

$w(\mathrm{IR})$——不溶物的质量分数；

m_{16} ——灼烧后不溶物的质量，单位为克(g)；

m_{016} ——空白试验灼烧后不溶物的质量，单位为克(g)；

m_{15} ——试料的质量，单位为克(g)。

6.7 二氧化硅的测定——氯化铵称量法(基准法)

6.7.1 方法提要

试样以无水碳酸钠烧结，盐酸溶解，蒸发至糊状后加入固体氯化铵，蒸发至干使硅酸凝聚，经过滤、灼烧后称量。用氢氟酸处理后，失去的质量即为胶凝性二氧化硅含量，加上滤液中比色回收的可溶性二氧化硅含量即为总二氧化硅含量。

6.7.2 分析步骤

6.7.2.1 胶凝性二氧化硅的测定

称取约 0.5 g 试样(m_{17})，精确至 0.000 1 g，置于铂坩埚中，盖上坩埚盖(留有缝隙)，在 950 ℃～

1 000 ℃下灼烧 5 min,取出坩埚冷却。加入 0.30 g~0.32 g 已磨细的无水碳酸钠(6.1.27),用细玻璃棒仔细压碎块状物并搅拌均匀,把黏附在玻璃棒上的试料全部刷回坩埚内,再将坩埚置于 950 ℃~1 000 ℃下灼烧 10 min,取出坩埚冷却。

将烧结块移入 150 mL~200 mL 瓷蒸发皿中,加入少量水润湿,盖上表面皿,从皿口慢慢加入 5 mL 盐酸及 2 滴~3 滴硝酸,待反应停止后取下表面皿,用平头玻璃棒压碎块状物使其充分分解,用热盐酸(1+1)清洗坩埚数次,洗液合并于蒸发皿中。将蒸发皿置于蒸汽水浴(6.2.9)上,皿上放一玻璃三角架,再盖上表面皿。蒸发至糊状后,加入 1 g 氯化铵(6.1.28),搅匀,在蒸汽水浴(6.2.9)上蒸发至干后继续蒸发 10 min~15 min,其间不时搅拌并压碎大颗粒。

取下蒸发皿,加入 10 mL~20 mL 热盐酸(3+97),搅拌使可溶性盐类溶解。立即用中速定量滤纸过滤,将沉淀转移到滤纸上,用胶头擦棒和滤纸片擦洗玻璃棒及蒸发皿,用热的盐酸(3+97)洗涤沉淀 3 次,然后用热水洗涤沉淀 10 次~12 次,滤液及洗液收集于 250 mL 容量瓶中。

在沉淀上加入 3 滴~4 滴硫酸(1+4),然后将沉淀连同滤纸一并移入铂坩埚中,盖上坩埚盖,并留有缝隙,在电炉上灰化完全后,放入(1 175±25)℃或 950 ℃~1 000 ℃的高温炉(6.2.7)内灼烧 1 h 以上〔有争议时以(1 175±25)℃灼烧的结果为准〕,取出坩埚,置于干燥器(6.2.6)中冷却至室温,称量,反复灼烧直至恒量或灼烧约 1 h(有争议时以反复灼烧直至恒量的结果为准),置于干燥器中冷却至室温后称量(m_{18})。

向坩埚中慢慢加入数滴水润湿沉淀,加入 3 滴硫酸(1+4)和 10 mL 氢氟酸,放入通风橱内的电炉上低温加热,蒸发至干,升高温度继续加热至三氧化硫白烟冒尽。将坩埚放入 950 ℃~1 000 ℃的高温炉(6.2.7)内灼烧 30 min 以上,取出坩埚,置于干燥器(6.2.6)中冷却至室温,称量,反复灼烧直至恒量或灼烧约 30 min(有争议时以反复灼烧直至恒量的结果为准),置于干燥器中冷却至室温后称量(m_{19})。

6.7.2.2 经氢氟酸处理后的残渣的分解(溶液 A 的制备)

向按 6.7.2.1 经过氢氟酸处理后得到的残渣中加入约 1 g 焦硫酸钾(6.1.29),加热至暗红色,熔融至杂质被分解。熔块用热水和 3 mL~5 mL 盐酸(1+1)转移到 150 mL 烧杯中,加热微沸使熔块全部溶解,冷却后,将溶液合并入按 6.7.2.1 分离二氧化硅后得到的滤液和洗液中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 A 供测定滤液中残留的可溶性二氧化硅(6.7.2.3)、三氧化二铁(6.8 或 6.24)、三氧化二铝(6.9 或 6.26、6.27)、氧化钙(6.10)、氧化镁(6.30)和二氧化钛(6.12)用。

6.7.2.3 可溶性二氧化硅的测定——硅钼蓝分光光度法

从 6.7.2.2 溶液 A 中吸取 25.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至 40 mL,依次加入 5 mL盐酸(1+10)、8 mL 乙醇(6.1.12)、6 mL 钼酸铵溶液(6.1.34),摇匀。放置 30 min 后,加入 20 mL 盐酸(1+1)、5 mL 抗坏血酸溶液(6.1.35),用水稀释至刻度,摇匀。常温下放置 1 h 后,用分光光度计(6.2.12),10mm 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(6.1.77.2)上求出二氧化硅的含量(m_{20})。

6.7.3 结果的计算与表示

6.7.3.1 胶凝性二氧化硅质量分数的计算

胶凝性二氧化硅的质量分数 $w(SiO_2,P)$按式(33)计算:

$$w(SiO_2,P)=\frac{(m_{18}-m_{19})-(m_{018}-m_{019})}{m_{17}}\times 100\% \quad \cdots\cdots (33)$$

式中:

$w(SiO_2,P)$——胶凝性二氧化硅的质量分数；
m_{18} ——灼烧后未经氢氟酸处理的沉淀及坩埚的质量，单位为克(g)；
m_{19} ——用氢氟酸处理并经灼烧后的残渣及坩埚的质量，单位为克(g)；
m_{018} ——空白试验灼烧后未经氢氟酸处理的沉淀及坩埚的质量，单位为克(g)；
m_{019} ——空白试验用氢氟酸处理并经灼烧后的残渣及坩埚的质量，单位为克(g)；
m_{17} ——6.7.2.1 中试料的质量，单位为克(g)。

6.7.3.2 可溶性二氧化硅质量分数的计算

可溶性二氧化硅的质量分数 $w(SiO_2,Sol)$ 按式(34)计算：

$$w(SiO_2,Sol)=\frac{m_{20}\times 10}{m_{17}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(34)$$

式中：
$w(SiO_2,Sol)$——可溶性二氧化硅的质量分数；
m_{20} ——按 6.7.2.3 测定的扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中二氧化硅的含量，单位为毫克(mg)；
10 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比；
m_{17} ——6.7.2.1 中试料的质量，单位为克(g)。

6.7.3.3 二氧化硅质量分数的计算

二氧化硅的质量分数 $w(SiO_2)$ 按式(35)计算：

$$w(SiO_2)=w(SiO_2,P)+w(SiO_2,Sol) \qquad \cdots\cdots(35)$$

式中：
$w(SiO_2)$ ——二氧化硅的质量分数；
$w(SiO_2,P)$ ——胶凝性二氧化硅的质量分数；
$w(SiO_2,Sol)$——可溶性二氧化硅的质量分数。

6.8 三氧化二铁的测定——邻菲罗啉分光光度法(基准法)

6.8.1 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，与邻菲罗啉生成橘红色配合物，于波长 510 nm 处测定溶液的吸光度。

6.8.2 分析步骤

6.8.2.1 氢氧化钠熔融试样(溶液 B 的制备)

称取约 0.5 g 试样(m_{21})，精确至 0.000 1 g，置于银坩埚中，加入 6 g～7 g 氢氧化钠(6.1.26)，盖上坩埚盖(留有缝隙)，放入高温炉(6.2.7)中，从低温升起，在 650 ℃～700 ℃的高温下熔融 20 min，其间取出充分摇动 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，用水洗涤坩埚和盖。在搅拌下一次性加入 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。将溶液加热微沸约 1 min，冷却至室温后，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 B 供测定二氧化硅(6.23)、三氧化二铁(6.8 或 6.24)、三氧化二铝(6.9 或 6.26、6.27)、氧化钙(6.28)、氧化镁(6.30)和二氧化钛(6.12)用。

6.8.2.2 三氧化二铁的测定

从 6.7.2.2 溶液 A 或 6.8.2.1 溶液 B 中吸取 10.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻

度，摇匀后吸取 25.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中(试样溶液的分取体积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(6.1.35)，放置 5 min，然后再加入 5 mL 邻菲罗啉溶液(6.1.36)、10mL 乙酸铵溶液(6.1.37)，用水稀释至刻度，摇匀。常温下放置 30 min 后，用分光光度计(6.2.12)，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(6.1.78.2.1)上求出三氧化二铁的含量(m_{22})。

6.8.3 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：

$$w(Fe_2O_3)=\frac{m_{22}\times n_1}{m_{23}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(36)$$

式中：

$w(Fe_2O_3)$——三氧化二铁的质量分数；

m_{22} ——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)；

n_1 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比，如分取溶液体积无改变按照 $n_1=100$ 计算；

m_{23} ——6.7.2.1(m_{17})或 6.8.2.1(m_{21})中试料的质量，单位为克(g)。

6.9 三氧化二铝的测定——EDTA 直接滴定铁铝合量(基准法)

6.9.1 方法提要

在 pH 值为 1.8、温度为 60 ℃～70 ℃的溶液中，以磺基水杨酸钠为指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至亮黄色。然后调节溶液的 pH 值至 3.0，在煮沸下以 EDTA－铜和 PAN 为指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至稳定的亮黄色。计算铁铝合量，扣除三氧化二铁的含量。

6.9.2 分析步骤

从 6.7.2.2 溶液 A 或 6.8.2.1 溶液 B 中吸取 25.00 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 值至 1.8，用精密 pH 试纸(6.1.120)检验。将溶液加热至约 70 ℃，加入 10 滴磺基水杨酸钠指示剂溶液(6.1.106)，用 EDTA 标准滴定溶液(6.1.88)缓慢地滴定至亮黄色(V_{24})。

将上述测铁后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(6.1.108)，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 pH3.0 的缓冲溶液(6.1.38)，加热煮沸并保持微沸 1 min，加入 10 滴 EDTA-铜溶液(6.1.101)及 2 滴～3 滴 PAN 指示剂溶液(6.1.107)，用 EDTA 标准滴定溶液(6.1.88)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_{25})。

6.9.3 结果的计算与表示

三氧化二铝的质量分数 $w(Al_2O_3)$ 按式(37)计算：

$$w(Al_2O_3)=\frac{T(Al_2O_3)\times[(V_{24}+V_{25})-(V_{0\,24}+V_{0\,25})]\times 10}{m_{23}\times 1\ 000}\times 100\%-0.639\times w(Fe_2O_3) \qquad \cdots\cdots(37)$$

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)；

$(V_{24}+V_{25})$ ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的总体积，单位为毫升(mL)；
$(V_{024}+V_{025})$ ——空白试验滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的总体积，单位为毫升(mL)；
10 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比；
m_{23} ——6.7.2.1(m_{17})或 6.8.2.1(m_{21})中试料的质量，单位为克(g)；
$w(Fe_2O_3)$ ——按 6.8 测得的三氧化二铁的质量分数。

6.10 氧化钙的测定——EDTA 滴定法(基准法)

6.10.1 方法提要

在 pH13 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。

6.10.2 分析步骤

从 6.7.2.2 溶液 A 中吸取 25.00 mL 溶液放入 300 mL 烧杯中，加水稀释至约 200 mL。加入 5 mL 三乙醇胺溶液(1+2)及适量的 CMP 混合指示剂(6.1.102)，在搅拌下加入氢氧化钾溶液(6.1.39)至出现绿色荧光后再过量 5 mL～8 mL，用 EDTA 标准滴定溶液(6.1.88)滴定至绿色荧光完全消失并呈现红色(V_{26})。

6.10.3 结果的计算与表示

氧化钙的质量分数 $w(CaO)$按式(38)计算：

$$w(CaO)=\frac{T(CaO)\times(V_{26}-V_{026})\times 10}{m_{17}\times 1\ 000}\times 100\% \quad \cdots\cdots(38)$$

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_{26} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
V_{026} ——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
10 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比；
m_{17} ——6.7.2.1 中试料的质量，单位为克(g)。

6.11 氧化镁的测定——原子吸收分光光度法(基准法)

6.11.1 方法提要

以氢氟酸-高氯酸分解或氢氧化钠熔融或碳酸钠熔融试样的方法制备溶液(当有争议时以氢氟酸-高氯酸分解试样的结果为准)，分取一定量的溶液，用锶盐消除硅、铝、钛等的干扰，在空气-乙炔火焰中，于波长 285.2 nm 处测定溶液的吸光度。

6.11.2 分析步骤

6.11.2.1 氢氟酸-高氯酸分解试样(溶液 C 的制备)

称取约 0.1 g 试样(m_{24})，精确至 0.000 1 g，置于铂坩埚(或铂皿、聚四氟乙烯器皿)中，加入 0.5 mL～1 mL 水润湿，加入 5 mL～7 mL 氢氟酸和 0.5 mL 高氯酸，放入通风橱内低温电热板上加热，近干时摇动铂坩埚以防溅失，待白色浓烟完全驱尽后，取下冷却。加入 20 mL 盐酸(1+1)，加热至

溶液澄清，冷却后，移入 250 mL 容量瓶中，加入 5 mL 氯化锶溶液(6.1.40)，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 C 供原子吸收分光光度法测定氧化镁(6.11.2.4)、氧化锌(6.19)、三氧化二铁(6.25)、氧化钾和氧化钠(6.36)、一氧化锰(6.37)用。

6.11.2.2 氢氧化钠熔融试样(溶液 D 的制备)

称取约 0.1 g 试样(m_{25})，精确至 0.000 1 g，置于银坩埚中，加入 3 g～4 g 氢氧化钠(6.1.26)，盖上坩埚盖，并留有缝隙，放入高温炉(6.2.7)中，从低温升起，在 750 ℃下熔融 10 min～15 min，取出坩埚摇匀，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，待熔块完全浸出后(必要时适当加热)，取出坩埚，用水冲洗坩埚和盖。在搅拌下一次性加入 35 mL 盐酸(1＋1)，用热盐酸(1＋9)洗净坩埚和盖。将溶液加热煮沸，冷却后，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 D 供原子吸收分光光度法测定氧化镁(6.11.2.4)。

6.11.2.3 碳酸钠熔融试样(溶液 E 的制备)

称取约 0.1 g 试样(m_{26})，精确至 0.000 1 g，置于铂坩埚中，加入 0.4 g 无水碳酸钠(6.1.27)，搅拌均匀，放入高温炉(6.2.7)中，在 950 ℃下熔融 10 min，取出冷却。将坩埚放入已盛有 50 mL 盐酸(1＋1)的 250 mL 烧杯中，盖上表面皿，加热至熔块完全浸出后，取出坩埚，用水洗净坩埚和盖。将溶液加热煮沸，冷却后，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 E 供原子吸收分光光度法测定氧化镁(6.11.2.4)。

6.11.2.4 氧化镁的测定

从 6.11.2.1 溶液 C 或 6.11.2.2 溶液 D、6.11.2.3 溶液 E 中吸取 5.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中(试样溶液的分取体积及容量瓶的容积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(6.1.40)(测定溶液中盐酸的体积分数为 6%，锶的质量浓度为 1.5 mg/mL)。用水稀释至刻度，摇匀。用原子吸收分光光度计(6.2.13)，在空气-乙炔火焰中，用镁元素空心阴极灯，于波长 285.2 nm 处，在与 6.1.79.2 相同的仪器条件下测定溶液的吸光度，在工作曲线(6.1.79.2)上求出氧化镁的浓度(c_5)。

6.11.3 结果的计算与表示

氧化镁的质量分数 $w(\mathrm{MgO})$ 按式(39)计算：

$$w(\mathrm{MgO})=\frac{c_5\times100\times n_2}{m_{27}\times10^6}\times100\% \qquad \cdots\cdots(39)$$

式中：

$w(\mathrm{MgO})$——氧化镁的质量分数；

c_5 ——扣除空白试验值后测定溶液中氧化镁的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

100 ——测定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

n_2 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比，如分取溶液体积无改变按照 $n_2=50$ 计算；

m_{27} ——6.11.2.1(m_{24})或 6.11.2.2(m_{25})、6.11.2.3(m_{26})中试料的质量，单位为克(g)。

6.12 二氧化钛的测定——二安替比林甲烷分光光度法(基准法)

6.12.1 方法提要

在酸性溶液中，用抗坏血酸消除三价铁离子的干扰，钛氧基离子(TiO^{2+})与二安替比林甲烷生成黄

色配合物，于波长 420 nm 处测定溶液的吸光度。

6.12.2 分析步骤

从 6.7.2.2 溶液 A 或 6.8.2.1 溶液 B 中，吸取 25.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 盐酸(1＋2)、10 mL 抗坏血酸溶液(6.1.35)，放置 5 min，加入 5 mL 乙醇(6.1.12)、20 mL 二安替比林甲烷溶液(6.1.41)。用水稀释至刻度，摇匀。常温下放置 40 min 后，用分光光度计(6.2.12)，10 mm 比色皿，以水作参比，于波长 420 nm 处测定溶液的吸光度，在工作曲线(6.1.80.2)上求出二氧化钛的含量(m_{28})。

6.12.3 结果的计算与表示

二氧化钛的质量分数 $w(TiO_2)$ 按式(40)计算：

$$w(TiO_2)=\frac{m_{28}\times 10}{m_{23}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(40)$$

式中：

$w(TiO_2)$——二氧化钛的质量分数；

m_{28} ——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中二氧化钛的质量，单位为毫克(mg)；

10 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比；

m_{23} ——6.7.2.1(m_{17})或 6.8.2.1(m_{21})中试料的质量，单位为克(g)。

6.13 氯离子的测定——电位滴定法(基准法)

6.13.1 方法提要

用硝酸分解试样，加入氯离子标准溶液，提高检测灵敏度，然后加入过氧化氢以氧化共存的干扰组分，并加热溶液，冷却到室温，用氯离子电位滴定装置测量溶液的电位，用硝酸银标准滴定溶液滴定。

6.13.2 分析步骤

称取约 5 g 试样(m_{29})，精确至 0.000 1 g，置于 250 mL 干烧杯中，加入 20 mL 水，搅拌使试样完全分散，然后在搅拌下加入 25 mL 硝酸(1＋1)，加水稀释至约 100 mL。加入 2.00 mL 氯离子标准溶液(6.1.91)和 2 mL 过氧化氢(6.1.9)，盖上表面皿，缓慢加热并煮沸，取下冷却至室温，用水冲洗表面皿和玻璃棒，并从烧杯中取出玻璃棒，控制溶液的体积约 150 mL。放入一根磁力搅拌棒，把烧杯放在氯离子电位滴定装置(6.2.15)上，在溶液中插入氯离子电极(6.2.16)和双盐桥饱和甘汞电极(6.2.17)，开始搅拌。用硝酸银标准滴定溶液(6.1.92)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(6.1.92)，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(6.2.15)计算出消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积(V_{27})。二次微商法的计算参见附录 A。

对于氯离子含量大于 0.10％的水泥或其他材料，按比例适当减少试样质量或增加标准滴定溶液的浓度。

6.13.3 空白试验

吸取 2.00 mL 氯离子标准溶液(6.1.91)放入 250 mL 烧杯中，加水稀释至约 100 mL。加入 2 mL 硝酸(1＋1)和 2 mL 过氧化氢(6.1.9)。盖上表面皿，缓慢加热并煮沸，取下冷却至室温，用水冲洗表面皿和玻璃棒，并从烧杯中取出玻璃棒，控制溶液的体积约 150 mL。以下按 6.13.2 用硝酸银标准溶液

滴定。

进行两份空白试验,两份空白值的差值不大于 0.10 mL,取其平均值(V_{027})。

6.13.4 结果的表示和计算

氯离子的质量分数 $w(Cl^-)$按式(41)计算:

$$w(Cl^-)=\frac{T(Cl^-)\times(V_{27}-V_{027})}{m_{29}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad (41)$$

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_{27} ——滴定时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{027} ——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_{29} ——试料的质量,单位为克(g)。

6.14 氧化钾和氧化钠的测定(碱含量)——火焰光度法(基准法)

6.14.1 方法提要

试样经氢氟酸-硫酸蒸发处理除去硅,用热水浸取残渣,以氨水和碳酸铵分离铁、铝、钙、镁。滤液中的钾、钠用火焰光度计进行测定。

6.14.2 分析步骤

称取约 0.2 g 试样(m_{30}),精确至 0.000 1 g,置于铂皿(或聚四氟乙烯器皿)中,加入少量水润湿,加入 5 mL~7 mL 氢氟酸和 15 滴~20 滴硫酸(1+1),放入通风橱内的电热板上低温加热,近干时摇动铂皿,以防溅失,待氢氟酸驱尽后逐渐升高温度,继续加热至三氧化硫白烟冒尽,取下冷却。加入 40 mL~50 mL 热水,用胶头擦棒压碎残渣使其分散,加入 1 滴甲基红指示剂溶液(6.1.104),用氨水(1+1)中和至黄色,再加入 10 mL 碳酸铵溶液(6.1.42),搅拌,然后放入通风橱内电热板上加热至沸并继续微沸 20 min~30 min。用快速滤纸过滤,以热水充分洗涤,用胶头擦棒擦洗铂皿,滤液及洗液收集于 100 mL 容量瓶中,冷却至室温。用盐酸(1+1)中和至溶液呈微红色,用水稀释至刻度,摇匀。在火焰光度计(6.2.14)上,按仪器使用规程,在与 6.1.81.2.1 相同的仪器条件下进行测定。在工作曲线(6.1.81.2.1)上分别求出氧化钾和氧化钠的浓度(c_6)和(c_7)。

6.14.3 结果的计算与表示

氧化钾和氧化钠的质量分数 $w(K_2O)$和 $w(Na_2O)$分别按式(42)和式(43)计算:

$$w(K_2O)=\frac{\rho_6\times 100}{m_{30}\times 10^6}\times 100\% \qquad (42)$$

$$w(Na_2O)=\frac{\rho_7\times 100}{m_{30}\times 10^6}\times 100\% \qquad (43)$$

式中:

$w(K_2O)$ ——氧化钾的质量分数;

ρ_6 ——扣除空白试验值后测定溶液中氧化钾的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

m_{30} ——试料的质量,单位为克(g);

$w(Na_2O)$ ——氧化钠的质量分数;

ρ_7 ——扣除空白试验值后测定溶液中氧化钠的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL)。

碱含量的质量分数 $w(R_2O)$按式(44)计算:

$$w(R_2O)=w(Na_2O)+0.658\times w(K_2O) \quad (44)$$

式中：

$w(R_2O)$ ——碱含量的质量分数；

$w(Na_2O)$ ——氧化钠的质量分数；

$w(K_2O)$ ——氧化钾的质量分数。

6.15 硫化物的硫的测定——碘量法

6.15.1 方法提要

在还原条件下，试样用盐酸分解，产生的硫化氢收集于氨性硫酸锌溶液中，然后用碘量法测定。

试样中除硫化物和硫酸盐外，还有其他状态的硫存在时，将造成测定误差。

6.15.2 分析步骤

使用6.2.21规定的仪器装置进行测定。

向400 mL烧杯中加入20 mL氨性硫酸锌溶液(6.1.44)和300 mL水，按6.2.21中仪器装置图将玻璃导气管插入到烧杯中。

称取约1 g试样(m_{31})，精确至0.000 1 g，置于100 mL的干燥反应瓶中，加入2 g固体氯化亚锡(6.1.43)，加入10 mL水，轻轻摇动使试样完全分散，立即按6.2.21中仪器装置图连接各部件。

由分液漏斗向反应瓶中加入20 mL盐酸(1+1)，迅速关闭活塞，开动空气泵，控制气体流量为100 mL/min～150 mL/min(每秒4个～5个气泡)，将反应瓶的溶液加热煮沸并微沸4 min～5 min，停止加热，继续通气4 min～5 min。

关闭空气泵，把插入吸收液内的玻璃导气管作为搅棒，将溶液冷却至室温，加入5.00 mL碘酸钾标准滴定溶液(V_{28}，6.1.93)，在搅拌下一次加入40 mL盐酸(1+1)，用硫代硫酸钠标准滴定溶液(6.1.94)滴定至淡黄色，加入约2 mL淀粉溶液(6.1.111)，再继续滴定至蓝色消失(V_{29})。如果V_{29}小于1.5 mL，应减少一半的试样质量重新试验。建议称取约1 g试样，碘酸钾标准滴定溶液(6.1.93)的加入量见表2。

表2 推荐碘酸钾标准滴定溶液(6.1.93)的加入量

硫化物硫的质量分数范围/%	碘酸钾标准滴定溶液建议的加入量/mL
0～0.15	5
0.15～0.2	5～7
0.2～0.3	6～10
0.3～0.5	9～14

6.15.3 结果的计算与表示

硫化物硫的质量分数$w(S^{2-})$按式(45)计算：

$$w(S^{2-})=\frac{0.481\,0\times[(V_{28}-K_2\times V_{29})-(V_{028}-K_2\times V_{029})]}{m_{31}\times 1\,000}\times 100\% \quad (45)$$

式中：

$w(S^{2-})$ ——硫化物硫的质量分数；

0.481 0 ——碘酸钾标准滴定溶液对硫的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_{28} ——加入碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
K_2 ——碘酸钾标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积比;
V_{29} ——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_{028} ——空白试验加入碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
V_{029} ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
m_{31} ——试料的质量,单位为克(g)。

6.16 一氧化锰的测定——高碘酸钾氧化分光光度法(基准法)

6.16.1 方法提要

碳酸钠-硼砂混合熔剂熔融试样或酸分解试样(有争议时以碳酸钠-硼砂混合熔剂熔融试样为准),在硫酸介质中,用磷酸掩蔽三价铁离子的干扰,用高碘酸钾将锰氧化成紫红色高锰酸根,于波长530 nm处测定溶液的吸光度。

6.16.2 分析步骤

6.16.2.1 碳酸钠-硼砂混合熔剂熔融试样(溶液 F 的制备)

称取约0.5 g试样(m_{32}),精确至0.000 1 g,置于铂坩埚中,加入3 g碳酸钠-硼砂混合熔剂(6.1.46),搅拌均匀,再用1 g熔剂擦洗玻璃棒,并铺于试样表面。盖上坩埚盖,从低温开始升高温度,在950 ℃~1 000 ℃下熔融10 min,用坩埚钳夹持坩埚旋转,使熔融物均匀地附于坩埚内壁,冷却后,将坩埚放入已盛有50 mL硝酸(1+9)及100 mL硫酸(5+95)并加热至微沸的300 mL烧杯中,继续保持微沸状态,直至熔融物全部溶解,用水洗净坩埚及盖,用中速滤纸过滤,滤液收集于250 mL的容量瓶中,用热水充分洗涤数次,冷却至室温,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液F供高碘酸钾氧化分光光度法测定一氧化锰(6.16.2.3)用。

6.16.2.2 酸分解试样(溶液 G 的制备)

称取约0.2 g试样(m_{33}),精确至0.000 1 g,置于250 mL烧杯中,加入少量水使试样分散,加入5 mL盐酸后低温加热至无剧烈反应,取下稍冷,加5 mL硝酸后继续加热并蒸发至2 mL~3 mL,加10 mL硫酸(1+1),加热蒸发冒三氧化硫白烟并蒸发至湿盐状,取下放冷,加入约30 mL水,加热至微沸使可溶盐类溶解,然后用快速滤纸过滤于另一250 mL烧杯中,用热的硫酸(1+99)洗涤3次,然后用热水洗涤6次~7次,该溶液作为主溶液。

若在上述分解试样操作中看到有明显的残渣,并怀疑残渣含有锰元素,应将残渣和滤纸一并移入铂坩埚中,在电炉上灰化完全,取下,冷却后向坩埚中慢慢加入数滴水润湿残渣,加入1滴硫酸(1+1)和5 mL氢氟酸,放入通风橱内的电炉上低温加热,加热至三氧化硫白烟冒尽。加入1.5 g焦硫酸钾(6.1.29),加热至暗红色,熔融至残渣被分解。熔块用热水转移到主溶液中,加热微沸使熔块全部溶解,冷却后,将溶液移入250 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液G供高碘酸钾氧化分光光度法测定一氧化锰(6.16.2.3)用。

6.16.2.3 测定

从6.16.2.1溶液F或6.16.2.2溶液G中吸取50.00 mL上述溶液放入150 mL烧杯中(试样溶液的分取体积视氧化锰的含量而定)。依次加入5 mL磷酸(1+1)、10 mL硫酸(1+1)和1 g高碘酸钾(6.1.47),盖上表面皿,加热微沸30 min左右至溶液达到最大颜色深度,冷却至室温后,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用分光光度计(6.2.12),10 mm比色皿,以水作参比,于波长530 nm处测定溶液的吸光度。在工作曲线(6.1.82.3.1)上求出一氧化锰的含量(m_{34})。

6.16.3 结果的计算与表示

一氧化锰的质量分数 $w(\mathrm{MnO})$ 按式(46)计算：

$$w(\mathrm{MnO})=\frac{m_{34}\times n_3}{m_{35}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(46)$$

式中：

$w(\mathrm{MnO})$——一氧化锰的质量分数；

m_{34} ——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中一氧化锰的含量，单位为毫克(mg)；

n_3 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比，如分取溶液体积无改变按照 $n_3=5$ 计算；

m_{35} ——6.16.2.1(m_{32})或 6.16.2.2(m_{33})中试料的质量，单位为克(g)。

6.17 五氧化二磷的测定——磷钼蓝分光光度法(基准法)

6.17.1 方法提要

在酸度 1.18 mol/L 下，磷酸盐与钼酸铵反应生成磷钼黄，用抗坏血酸还原为磷钼蓝后，于波长 725 nm处测定溶液的吸光度。在测定条件下，通常水泥中的共存成分不干扰测定。

6.17.2 分析步骤

称取约 0.25 g 试样(m_{36})，精确至 0.000 1 g，置于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 水，搅拌使试样完全分散，加 25.0 mL 盐酸标准溶液(6.1.97)，缓慢加热煮沸并保持微沸 5 min～10 min，用快速滤纸过滤，滤液收集于 250 mL 的容量瓶中，用热水充分洗涤数次，冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀。

空白溶液：在 250 mL 容量瓶中加入 25.0 mL 盐酸标准溶液(6.1.97)，用水稀释至刻度，摇匀。

吸取 50.00 mL 上述试样溶液和空白溶液分别放入 250 mL 烧杯中(试样溶液的分取量视五氧化二磷的含量而定，如分取试样溶液不足 50 mL，需移取空白溶液稀释至 50.0 mL)，分别加入 5.0 mL 钼酸铵溶液(6.1.49)和 0.1 g 抗坏血酸固体粉末(6.1.50)，将溶液加热至沸，在不盖表面皿的情况下煮沸(1.5±0.5) min，冷却至室温后，移入 50 mL 容量瓶中，用少量水洗涤，用水稀释至刻度，摇匀。用分光光度计(6.2.12)，10 mm 比色皿，以水作参比，于波长 725 nm 处测定溶液的吸光度。在工作曲线(6.1.83.2.1)上求出五氧化二磷的含量(m_{37})。

6.17.3 结果的计算与表示

五氧化二磷的质量分数 $w(\mathrm{P_2O_5})$ 按式(47)计算：

$$w(\mathrm{P_2O_5})=\frac{m_{37}\times 5}{m_{36}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(47)$$

式中：

$w(\mathrm{P_2O_5})$——五氧化二磷的质量分数；

m_{37} ——扣除空白试验值后 50 mL 溶液中五氧化二磷的含量，单位为毫克(mg)；

5 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比；

m_{36} ——试料的质量，单位为克(g)。

6.18 二氧化碳的测定——碱石棉吸收称量法(基准法)

6.18.1 方法提要

用磷酸分解试样,碳酸盐分解释放出的二氧化碳由不含二氧化碳的气流带入一系列的U形管,先除去硫化氢和水分,然后被碱石棉吸收,通过称量来确定二氧化碳的含量。

6.18.2 分析步骤

使用6.2.22规定的仪器装置进行测定。

每次测定前,将一个空的反应瓶连接到6.2.22所示的仪器装置上,连通U形管9、10、11、12、13。启动抽气泵,控制气体流速为50 mL/min~100 mL/min(每秒3个~5个气泡),通气30 min以上,以除去系统中的二氧化碳和水分。

关闭抽气泵,关闭U形管10、11、12、13的磨口塞。取下U形管11和12放在干燥器(6.2.6)中,恒温10 min,然后分别称量。

提示:取用U形管时,应小心避免影响质量、损坏或受伤。进行操作时,戴防护手套。

称取约1 g试样(m_{38}),精确至0.000 1 g,置于100 mL的干燥反应瓶中,将反应瓶连接到6.2.22所示的仪器装置上,并将已称量的U形管11和12连接到6.2.22所示的仪器装置上。启动抽气泵,控制气体流速为50 mL/min~100 mL/min(每秒3个~5个气泡)。加入20 mL磷酸到分液漏斗6中,小心旋开分液漏斗活塞,使磷酸滴入反应瓶4中,并留少许磷酸在漏斗中起液封作用,关闭活塞。打开反应瓶下面的小电炉,调节加热电压,缓慢加热约5 min至溶液煮沸,并微沸约5 min,关闭电炉,并继续通气25 min。

提示:切勿剧烈加热,以防反应瓶中的液体产生倒流现象。

关闭抽气泵,关闭U形管10、11、12、13的磨口塞。取下U形管11和12放在干燥器(6.2.6)中,恒温10 min,然后分别称量。用每根U形管增加的质量(m_{39}和m_{40})计算水泥中二氧化碳的含量。

如果第二根U形管12的质量变化小于0.000 5 g,计算时忽略。实际上二氧化碳应全部被第一根U形管11吸收。

同时进行空白试验。计算时从测定结果中扣除空白试验值(m_{039})。

6.18.3 结果的计算与表示

二氧化碳的质量分数$w(CO_2)$按式(48)计算:

$$w(CO_2)=\frac{m_{39}+m_{40}-m_{039}}{m_{38}}\times 100\% \qquad (48)$$

式中:

$w(CO_2)$——水泥中二氧化碳的质量分数;

m_{39}——吸收后U形管11增加的质量,单位为克(g);

m_{40}——吸收后U形管12增加的质量,单位为克(g);

m_{039}——空白试验值,单位为克(g);

m_{38}——试料的质量,单位为克(g)。

6.19 氧化锌的测定——原子吸收分光光度法

6.19.1 方法提要

用氢氟酸-高氯酸分解试样,以锶盐消除硅、铝、钛等的干扰,在空气-乙炔火焰中,于波长213.8 nm处测定吸光度。

6.19.2 分析步骤

直接取用6.11.2.1中溶液C，用原子吸收分光光度计(6.2.13)，在空气-乙炔火焰中，用锌元素空心阴极灯，于波长213.8 nm处，在与6.1.84.2相同的仪器条件下测定溶液的吸光度，在工作曲线(6.1.84.2)上求出氧化锌的浓度(c_8)。

6.19.3 结果的计算与表示

氧化锌的质量分数$w(ZnO)$按式(49)计算：

$$w(ZnO)=\frac{c_8\times 250}{m_{24}\times 10^6}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(49)$$

式中：

$w(ZnO)$——氧化锌的质量分数；

c_8 ——扣除空白试验值后试样溶液中氧化锌的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

250 ——测定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m_{24} ——6.11.2.1中试料的质量，单位为克(g)。

6.20 氟离子的测定——离子选择电极法(基准法)

6.20.1 方法提要

氢氧化钠熔融试样或酸分解试样(有争议时以氢氧化钠熔融试样为准)，在pH6.0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溶液的电极电位。

6.20.2 分析步骤

6.20.2.1 氢氧化钠熔融试样(溶液H的制备)

称取约0.2 g试样(m_{41})，精确至0.000 1 g，置于镍坩埚中，加入3 g氢氧化钠(6.1.26)，盖上坩埚盖，并留有缝隙，放入高温炉(6.2.7)中，从低温升起，在650 ℃～700 ℃下熔融20 min，其间取出摇动1次。取出冷却，用热水分几次将熔块提取到200 mL烧杯中(必要时适当加热)，在搅拌下一次加入8 mL盐酸，用约10 mL热盐酸(1+9)洗净坩埚和盖，用快速滤纸过滤，用热水洗涤2次～3次，滤液及洗液收集于100 mL容量瓶中，冷却至室温。加入2滴溴酚蓝指示剂溶液(6.1.108)，用盐酸(1+1)和氢氧化钠溶液(6.1.48)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)，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液H供离子选择电极法测定氟离子(6.20.2.3)。

6.20.2.2 盐酸分解试样(溶液I的制备)

称取约0.2 g试样(m_{42})，精确至0.000 1 g，置于100 mL干烧杯中，加入10 mL水使试样分散，在搅拌下加入5 mL盐酸(1+1)，加热煮沸并继续微沸1 min～2 min。用快速滤纸过滤，用热水洗涤5次～6次，滤液及洗液收集于100 mL容量瓶中，冷却至室温。加入2滴溴酚蓝指示剂溶液(6.1.108)，用盐酸(1+1)和氢氧化钠溶液(6.1.48)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)，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液I供离子选择电极法测定氟离子(6.20.2.3)。

6.20.2.3 氟离子的测定

从6.20.2.1溶液H或6.20.2.2溶液I吸取10.00 mL溶液放入50 mL干塑料烧杯或干玻璃烧杯中，加入10.00 mL pH6.0的总离子强度配位缓冲溶液(6.1.67)，放入一根搅拌子，将烧杯置于磁力搅拌

器(6.2.11)上，在溶液中插入氟离子电极(6.2.20)和饱和氯化钾甘汞电极(6.2.17)，搅拌 2 min 后，停止搅拌 30 s，用离子计或酸度计(6.2.18)测量溶液的平衡电位，用回归方程计算或在工作曲线上(6.1.86.4)求出氟离子的质量浓度(ρ_9)。

6.20.3 结果的计算与表示

氟离子的质量分数 $w(F^-)$ 按式(50)计算：

$$w(F^-)=\frac{\rho_9\times 100}{m_{43}\times 10^6}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(50)$$

式中：

$w(F^-)$ ——氟离子的质量分数；

ρ_9 ——扣除空白试验值后试样溶液中氟离子的质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

100 ——试样溶液的总体积，单位为毫升(mL)；

m_{43} ——6.20.2.1(m_{41})或 6.20.2.2(m_{42})中试料的质量，单位为克(g)。

6.21 水溶性碱含量的测定——火焰光度法

6.21.1 方法提要

控制溶液温度(25±2)℃，水灰比 1∶40，水泥试样和水充分混合并基本全部水化，干过滤后用火焰光度法测定水溶性氧化钾和氧化钠的含量，从而计算水泥中的水溶性碱含量。

6.21.2 分析步骤

称取约 5 g 试样(m_{44})，精确至 0.01 g，置于 250 mL 的干燥锥形瓶中，加入 200.0 mL(25±2)℃的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(6.2.11)上，控制溶液温度(25±2)℃，搅拌 10 min 后，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。

吸取 25.00 mL 滤液放入 100 mL 容量瓶中(滤液的分取体积视水溶性氧化钾和氧化钠的含量而定)，加入 1 滴甲基红指示剂溶液(6.1.104)，用盐酸(1+1)中和至溶液呈微红色，用水稀释至刻度，摇匀。

在火焰光度计(6.2.14)上，按仪器使用规程，在与 6.1.81.2.1 相同的仪器条件下进行测定。在工作曲线(6.1.81.2.1)上分别求出水溶性氧化钾和氧化钠的浓度(c_{10})和(c_{11})。

6.21.3 结果的计算与表示

水溶性氧化钾和氧化钠的质量分数 $w'(K_2O)$ 和 $w'(Na_2O)$ 分别按式(51)和式(52)计算：

$$w'(K_2O)=\frac{c_{10}\times 100\times n_4}{m_{44}\times 10^6}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(51)$$

$$w'(Na_2O)=\frac{c_{11}\times 100\times n_4}{m_{44}\times 10^6}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(52)$$

式中：

$w'(K_2O)$ ——水溶性氧化钾的质量分数；

c_{10} ——扣除空白试验值后测定溶液中氧化钾的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

100 ——测定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

n_4 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比，如分取溶液体积无改变按照 $n_4=8$ 计算；

m_{44} ——试料的质量，单位为克(g)；

$w'(Na_2O)$ ——水溶性氧化钠的质量分数；

c_{11} ——扣除空白试验值后测定溶液中氧化钠的浓度，单位为微克每毫升（$\mu g/mL$）。

水溶性碱含量的质量分数 $w'(R_2O)$ 按式（53）计算：

$$w'(R_2O) = w'(Na_2O) + 0.658 \times w'(K_2O) \tag{53}$$

式中：

$w'(R_2O)$ ——水溶性碱含量的质量分数；

$w'(Na_2O)$——水溶性氧化钠的质量分数；

$w'(K_2O)$ ——水溶性氧化钾的质量分数。

6.22 水泥碱度（pH 值）的测定——离子选择电极法

6.22.1 方法提要

控制溶液温度（20±2）℃，水灰比 1∶10，水泥试样和水充分混合并基本全部水化，干过滤后用离子选择电极测定溶液的 pH 值，用 pH 值来表征水泥的碱度。

6.22.2 分析步骤

称取 10.00 g 试样，精确至 0.01 g，置于 200 mL 的干燥锥形瓶中，加入 100.00 mL（20±2）℃的无二氧化碳的水及一根磁力搅拌棒，立即盖上瓶塞，摇动锥形瓶使试样分散，然后将锥形瓶放在磁力搅拌器（6.2.11）上，控制溶液温度（20±2）℃，搅拌 60 min 后，立即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 J 供测定 pH 值。

按照仪器的使用规程，分别用磷酸盐 pH 标准缓冲溶液（6.1.73）和硼酸盐 pH 标准缓冲溶液（6.1.74）校准酸度计（6.2.18）。

将适量的溶液 J 置于 50 mL 干燥的烧杯中，控制溶液温度（20±2）℃，可以使用恒温水浴（6.19）控制溶液的温度。用校准好的酸度计（6.2.18）测定 pH 值。将电极插入溶液中，搅拌，待数值稳定后读取 pH 值，测定结果保留一位小数。

6.23 二氧化硅的测定——氟硅酸钾容量法（代用法）

6.23.1 方法提要

在有过量的氟离子、钾离子存在的强酸性溶液中，使硅酸形成氟硅酸钾（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。

6.23.2 分析步骤

从 6.8.2.1 溶液 B 中吸取 50.00 mL 溶液，放入 300 mL 塑料烧杯中，加入 15 mL 硝酸，搅拌，冷却至 30 ℃以下。加入固体氯化钾（6.1.51），搅拌、压碎大颗粒至溶液饱和，且过量少量氯化钾，加入10 mL氟化钾溶液（6.1.52），仔细搅拌、压碎大颗粒氯化钾，使其完全饱和，并有约 2 g 固体氯化钾析出，（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，但氯化钾的析出量不宜过多），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，溶液过滤完后用氯化钾溶液（6.1.53）洗涤塑料杯及沉淀，洗涤过程中使固体氯化钾溶解，洗液总量不超过 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 氯化钾-乙醇溶液（6.1.54）及 1 mL 酚酞指示剂溶液（6.1.105），将滤纸展开，用氢氧化钠标准滴定溶液（6.1.90）中和未洗净的酸，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（煮沸后用氢氧化钠标准滴定溶液中和

至酚酞呈微红色的沸水),用氢氧化钠标准滴定溶液(6.1.90)滴定至微红色(V_{30})。

6.23.3 结果的计算与表示

二氧化硅的质量分数 $w(SiO_2)$ 按式(54)计算:

$$w(SiO_2)=\frac{T(SiO_2)\times(V_{30}-V_{030})\times 5}{m_{21}\times 1\,000}\times 100\% \qquad (54)$$

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_{30}——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_{030}——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);

5——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比;

m_{21}——6.8.2.1 中试料的质量,单位为克(g)。

6.24 三氧化二铁的测定——EDTA 直接滴定法(代用法)

6.24.1 方法提要

在 pH1.8、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。

6.24.2 分析步骤

从 6.7.2.2 溶液 A 或 6.8.2.1 溶液 B 中吸取 25.00 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 值至 1.8,用精密 pH 试纸(6.1.120)检验。将溶液加热至约 70 ℃,加入 10 滴磺基水杨酸钠指示剂溶液(6.1.106),用 EDTA 标准滴定溶液(6.1.88)缓慢地滴定至亮黄色(V_{31},终点时溶液温度应不低于 60 ℃,如终点前溶液温度降至近 60 ℃时,应再加热至 65 ℃~70 ℃)。保留此溶液供测定三氧化二铝(6.26 或 6.27)用。

6.24.3 结果的计算与表示

三氧化二铁的质量分数 $w(Fe_2O_3)$ 按式(55)计算:

$$w(Fe_2O_3)=\frac{T(Fe_2O_3)\times(V_{31}-V_{031})\times 10}{m_{23}\times 1\,000}\times 100\% \qquad (55)$$

式中:

$w(Fe_2O_3)$——三氧化二铁的质量分数;

$T(Fe_2O_3)$——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_{31}——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{031}——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

10——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比;

m_{23}——6.7.2.1(m_{17})或 6.8.2.1(m_{21})中试料的质量,单位为克(g)。

6.25 三氧化二铁的测定——原子吸收分光光度法(代用法)

6.25.1 方法提要

分取一定量的试样溶液,以锶盐消除硅、铝、钛等的干扰,在空气-乙炔火焰中,于波长 248.3 nm 处

测定吸光度。

6.25.2 分析步骤

从6.11.2.1溶液C中吸取25.00 mL溶液放入100 mL容量瓶中(试样溶液的分取体积视三氧化二铁的含量而定),加入2 mL氯化锶溶液(6.1.40)(测定溶液中锶的浓度为1 mg/mL)。用水稀释至刻度,摇匀。用原子吸收分光光度计(6.2.13),在空气-乙炔火焰中,用铁元素空心阴极灯,于波长248.3 nm处,在与6.1.78.2.2相同的仪器条件下测定溶液的吸光度,在工作曲线(6.1.78.2.2)上求出三氧化二铁的浓度(c_{12})。

6.25.3 结果的计算与表示

三氧化二铁的质量分数$w(Fe_2O_3)$按式(56)计算:

$$w(Fe_2O_3)=\frac{c_{12}\times 100\times n_5}{m_{24}\times 10^6}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(56)$$

式中:

$w(Fe_2O_3)$——三氧化二铁的质量分数;

c_{12} ——扣除空白试验值后测定溶液中三氧化二铁的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

100 ——测定溶液的体积,单位为毫升(mL);

n_5 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比,如分取溶液体积无改变,按照$n_5=10$计算;

m_{24} ——6.11.2.1中试料的质量,单位为克(g)。

6.26 三氧化二铝的测定——EDTA直接滴定法(代用法)

6.26.1 方法提要

将滴定铁后的溶液调节pH值至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。

6.26.2 分析步骤

将6.24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(6.1.108),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 pH3.0的缓冲溶液(6.1.38),加热煮沸并保持微沸1 min,加入10滴EDTA-铜溶液(6.1.101)及2滴~3滴PAN指示剂溶液(6.1.107),用EDTA标准滴定溶液(6.1.88)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_{32})。

6.26.3 结果的计算与表示

三氧化二铝的质量分数$w(Al_2O_3)$按式(57)计算:

$$w(Al_2O_3)=\frac{T(Al_2O_3)\times(V_{32}-V_{032})\times 10}{m_{23}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(57)$$

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_{32} ——滴定时消耗EDTA标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{032} ——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
10 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比；
m_{23} ——6.7.2.1(m_{17})或 6.8.2.1(m_{21})中试料的质量，单位为克(g)。

6.27 三氧化二铝的测定——硫酸铜返滴定法(代用法)

6.27.1 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 pH3.8～4.0，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。

6.27.2 分析步骤

往 6.24 中测完铁的溶液中用滴定管准确加入 EDTA 标准滴定溶液(6.1.88)至过量 10.00 mL～15.00 mL(V_{33}，对铝、钛合量而言)，加水稀释至 150 mL～200 mL。将溶液加热至 70 ℃～80 ℃后，在搅拌下滴加氨水(1+1)至溶液的 pH 值至 3.0～3.5，用精密 pH 试纸(6.1.120)检验，加入 15 mL pH4.3 的缓冲溶液(6.1.55)，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(6.1.107)，用硫酸铜标准滴定溶液(6.1.89)滴定至亮紫色(V_{34})。

如果 V_{35} 小于 10 mL，增加 EDTA 标准滴定溶液(6.1.88)的加入量重新试验。

6.27.3 结果的计算与表示

三氧化二铝的质量分数 $w(Al_2O_3)$按式(58)计算：

$$w(\mathrm{Al_2O_3}) = \frac{T(\mathrm{Al_2O_3}) \times (V_{33} - K_1 \times V_{34}) \times 10}{m_{23} \times 1\ 000} \times 100\% - 0.64 \times w(\mathrm{TiO_2}) \quad \cdots\cdots(58)$$

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_{33} ——加入 EDTA 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；
V_{34} ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；
10 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比；
m_{23} ——6.7.2.1(m_{17})或 6.8.2.1(m_{21})中试料的质量，单位为克(g)；
0.64 ——二氧化钛对三氧化二铝的换算系数；
$w(TiO_2)$——测得的二氧化钛的质量分数。

6.28 氧化钙的测定——氢氧化钠熔样-EDTA 滴定法(代用法)

6.28.1 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。然后在 pH13 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。

6.28.2 分析步骤

从 6.8.2.1 溶液 B 中吸取 25.00 mL 溶液放入 300 mL 烧杯中，加入 5 mL～7 mL 氟化钾溶液(6.1.56)，搅匀并放置 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)及适量

的 CMP 混合指示剂(6.1.102),在搅拌下加入氢氧化钾溶液(6.1.39)至出现绿色荧光后再过量5 mL～8 mL,用 EDTA 标准滴定溶液(6.1.88)滴定至绿色荧光完全消失并呈现红色(V_{35})。

测定水泥及其熟料中氧化钙含量,加入 7 mL 氟化钾溶液(6.1.56)。

测定生料中氧化钙含量,加入 5 mL 氟化钾溶液(6.1.56)。

6.28.3 结果的计算与表示

氧化钙的质量分数 $w(\mathrm{CaO})$按式(59)计算:

$$w(\mathrm{CaO})=\frac{T(\mathrm{CaO})\times(V_{35}-V_{035})\times 10}{m_{21}\times 1\,000}\times 100\% \tag{59}$$

式中:

$w(\mathrm{CaO})$——氧化钙的质量分数;

$T(\mathrm{CaO})$——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_{35} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{035} ——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

10 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比;

m_{21} ——6.8.2.1 中试料的质量,单位为克(g)。

6.29 氧化钙的测定——高锰酸钾滴定法(代用法)

6.29.1 方法提要

以氨水将铁、铝、钛等沉淀为氢氧化物,过滤除去。然后将钙以草酸钙形式沉淀,过滤和洗涤后将草酸钙溶解,用高锰酸钾标准滴定溶液滴定。

6.29.2 分析步骤

称取约 0.3 g 试样(m_{45}),精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中,盖上坩埚盖(留有缝隙),在 950 ℃～1 000 ℃下灼烧 5 min,取出坩埚冷却。用玻璃棒仔细压碎块状物,加入 0.20 g～0.22 g 已磨细的无水碳酸钠(6.1.27),仔细搅拌均匀。再将坩埚置于 950 ℃～1 000 ℃下灼烧 10 min,取出坩埚冷却。

将烧结块移入 300 mL 烧杯中,加入 30 mL～40 mL 水,盖上表面皿。从杯口慢慢加入 10 mL 盐酸(1+1)及 2 滴～3 滴硝酸,待反应停止后取下表面皿,用热盐酸(1+1)清洗坩埚数次,洗液合并于烧杯中,加热煮沸使熔块全部溶解,加水稀释至 150 mL,煮沸取下,加入 3 滴～4 滴甲基红指示剂溶液(6.1.104),搅拌下缓慢滴加氨水(1+1)至溶液呈黄色,再过量 2 滴～3 滴,加热微沸 1 min,加入少许滤纸浆(6.1.119),静置待氢氧化物下沉后,趁热用快速滤纸过滤,并用热硝酸-氨水混合溶液(6.1.33)洗涤烧杯及沉淀 8 次～10 次,滤液及洗液收集于 500 mL 烧杯中,弃去沉淀。

注 1:当试样中锰含量较高时,应用以下方法除去锰。把滤液用盐酸(1+1)调节至甲基红呈红色,加热蒸发至约 150 mL,加入 40 mL 溴水(6.1.16)和 10 mL 氨水(1+1),再煮沸 5 min 以上。静置待氢氧化物下沉后,用中速滤纸过滤,用热水洗涤 7 次～8 次,弃去沉淀。滴加盐酸(1+1)使滤液呈酸性,煮沸,使溴完全驱尽,然后按以下步骤进行操作。

加入 10 mL 盐酸(1+1),调整溶液体积至约 200 mL(需要时加热浓缩溶液),加入 30 mL 草酸铵溶液(6.1.57),煮沸取下,然后加 2 滴～3 滴甲基红指示剂溶液(6.1.104),在搅拌下缓慢逐滴加入氨水(1+1),至溶液呈黄色,并过量 2 滴～3 滴,静置(60±5) min,在最初的 30 min 期间内,搅拌混合溶液2 次～3 次。加入少许滤纸浆(6.1.119),用慢速滤纸过滤,用热水洗涤沉淀 8 次～10 次(洗涤烧杯和沉淀用水总量不超过 75 mL)。在洗涤时,洗涤水应该直接绕着滤纸内部以便将沉淀冲下,然后水流缓缓地直接朝着滤纸中心洗涤,目的是搅动和彻底清洗沉淀。

注2：缓慢地逐滴加入氨水(1+1)，否则生成的草酸钙在过滤时可能有透过滤纸的趋向。当同时进行几个测定时，下列方法有助于保证缓慢地中和。边搅拌边向第一个烧杯中加入2滴~3滴氨水(1+1)，再向第二个烧杯中加入2滴~3滴氨水(1+1)，以此类推。然后返回来再向第一个烧杯中加2滴~3滴，直至每个烧杯中的溶液呈黄色，并过量2滴~3滴。

将沉淀连同滤纸置于原烧杯中，加入150 mL~200 mL热水，10 mL硫酸(1+1)，加热至70 ℃~80 ℃，搅拌使沉淀溶解，将滤纸展开，贴附于烧杯内壁上部，立即用高锰酸钾标准滴定溶液(6.1.98)滴定至微红色后，再将滤纸浸入溶液中充分搅拌，继续滴定至微红色出现并保持30 s不消失(V_{36})。

注3：当测定空白试验或草酸钙的量很少时，开始时高锰酸钾($KMnO_4$)的氧化作用很慢，为了加速反应，在滴定前溶液中加入少许硫酸锰($MnSO_4$)。

6.29.3 结果的计算与表示

氧化钙的质量分数 $w(CaO)$ 按式(60)计算：

$$w(CaO)=\frac{T'(CaO)\times(V_{36}-V_{036})}{m_{45}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad (60)$$

式中：

$w(CaO)$——氧化钙的质量分数；

$T'(CaO)$——高锰酸钾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_{36} ——滴定时消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_{036} ——空白试验消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m_{45} ——试料的质量，单位为克(g)。

6.30 氧化镁的测定——EDTA滴定差减法(代用法)

6.30.1 方法提要

在pH10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。

当试样中一氧化锰含量>0.5%时，在盐酸羟胺存在下，测定钙、镁、锰总量，差减法测得氧化镁的含量。

6.30.2 分析步骤

6.30.2.1 一氧化锰含量≤0.5%时，氧化镁的测定

从6.7.2.2溶液A或6.8.2.1溶液B中吸取25.00 mL溶液放入300 mL烧杯中，加水稀释至约200 mL，加入1 mL酒石酸钾钠溶液(6.1.58)，搅拌，然后加入5 mL三乙醇胺(1+2)，搅拌。加入25 mL pH10缓冲溶液(6.1.59)及适量的KB混合指示剂(6.1.103)，用EDTA标准滴定溶液(6.1.88)滴定，近终点时应缓慢滴定至纯蓝色(V_{37})。

氧化镁的质量分数 $w(MgO)$ 按式(61)计算：

$$w(MgO)=\frac{T(MgO)\times[(V_{37}-V_{037})-(V_{38}-V_{038})]\times 10}{m_{23}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad (61)$$

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_{37} ——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_{037} ——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_{38} ——按 6.10(V_{26})或 6.28(V_{35})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_{038} ——按 6.10(V_{026})或 6.28(V_{035})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);

10 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比;

m_{23} ——6.7.2.1(m_{17})或 6.8.2.1(m_{21})中试料的质量,单位为克(g)。

6.30.2.2 一氧化锰含量>0.5%时,氧化镁的测定

除将三乙醇胺(1+2)的加入量改为 10 mL,并在滴定前加入 0.5 g～1 g 盐酸羟胺(6.1.60)外,其余分析步骤按 6.30.2.1 进行(m_{39})。

氧化镁的质量分数 $w(\mathrm{MgO})$ 按式(62)计算:

$$w(\mathrm{MgO})=\frac{T(\mathrm{MgO})\times[(V_{39}-V_{039})-(V_{38}-V_{038})]\times 10}{m_{23}\times 1\ 000}\times 100\%-0.57\times w(\mathrm{MnO}) \qquad (62)$$

式中:

$w(\mathrm{MgO})$——氧化镁的质量分数;

$T(\mathrm{MgO})$——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_{39} ——滴定钙、镁、锰总量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{039} ——滴定钙、镁、锰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_{38} ——按 6.10(V_{26})或 6.28(V_{35})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_{038} ——按 6.10(V_{026})或 6.28(V_{035})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);

10 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比;

m_{23} ——6.7.2.1(m_{17})或 6.8.2.1(m_{21})中试料的质量,单位为克(g);

0.57 ——一氧化锰对氧化镁的换算系数;

$w(\mathrm{MnO})$——测得的一氧化锰的质量分数。

6.31 硫酸盐中三氧化硫的测定——碘量法(代用法)

6.31.1 方法提要

试样先经磷酸处理,将硫化物分解除去。再加入氯化亚锡-磷酸溶液并加热,将硫酸盐的硫还原成等物质的量的硫化氢,收集于氨性硫酸锌溶液中,然后用碘量法进行测定。

试样中除硫化物和硫酸盐外,还有其他状态的硫存在时,可能对测定造成误差。

6.31.2 分析步骤

使用 6.2.21 规定的仪器装置进行测定。

向 400 mL 烧杯中加入 20 mL 氨性硫酸锌溶液(6.1.44)和 300 mL 水,按 6.2.21 中仪器装置图将玻璃导气管插入到烧杯中。

称取约 0.5 g 试样(m_{46}),精确至 0.000 1 g,置于 100 mL 的干燥反应瓶中,加入 10 mL 磷酸,置于小电炉上加热至沸,并继续在微沸下加热至无大气泡、液面平静、无白烟出现时为止。取下放冷,向反应瓶中加入 10 mL 氯化亚锡-磷酸溶液(6.1.61),按 6.2.21 中仪器装置图连接各部件。

开动空气泵,控制气体流量为 100 mL/min～150 mL/min(每秒 4 个～5 个气泡),加热煮沸并微沸

15 min,停止加热。

提示:试验结束时反应瓶中的溶液温度较高,注意冷却后再洗涤反应瓶。

关闭空气泵,把插入吸收液内的玻璃导气管作为搅棒,将溶液冷却至室温,加入 10 mL 明胶溶液(6.1.45),加入 15.00 mL 碘酸钾标准滴定溶液(V_{40},6.1.93),在搅拌地同时一次性加入 40 mL 盐酸(1+1),用硫代硫酸钠标准滴定溶液(6.1.94)滴定至淡黄色,加入 2 mL 淀粉溶液(6.1.111),继续滴定至蓝色消失(V_{41})。如果 V_{42} 小于 1.5 mL,应减少一半的试样质量重新试验。宜称取 0.5 g 试样,碘酸钾标准滴定溶液(6.1.93)的加入量见表 3。

表 3　推荐碘酸钾标准滴定溶液(6.1.93)的加入量

硫酸盐三氧化硫含量范围/%	碘酸钾标准滴定溶液建议的加入量/mL
1.5~2.0	9~12
2.0~2.5	11~14
2.5~3.0	13~16
3.0~3.5	15~18
3.5~4.0	17~20

6.31.3　结果的计算与表示

硫酸盐中三氧化硫的质量分数 $w(SO_3)$ 按式(63)计算:

$$w(SO_3)=\frac{1.201\times[(V_{40}-K_2\times V_{41})-(V_{040}-K_2\times V_{041})]}{m_{46}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad (63)$$

式中:

$w(SO_3)$——硫酸盐中三氧化硫的质量分数;

1.201　——碘酸钾标准滴定溶液对三氧化硫的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{40}　——加入碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

K_2　——碘酸钾标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积比;

V_{41}　——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_{040}　——空白试验加入碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{041}　——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_{46}　——试料的质量,单位为克(g)。

6.32　硫酸盐中三氧化硫的测定——库仑滴定法(代用法)

6.32.1　方法提要

试样经甲酸处理,将硫化物分解除去。在催化剂的作用下,于空气流中熔融分解,试样中硫生成二氧化硫并被碘化钾溶液吸收,以电解碘化钾溶液所产生的碘进行滴定。

试样中含有大量的硫化物(S^{2-})或其状态的硫时,硫化物或其状态的硫可能未完全被甲酸所分解,将给测定结果造成正误差,如掺入大量矿渣的水泥。

6.32.2　分析步骤

使用库仑积分测硫仪(6.2.24)进行测定,将管式高温炉升温并控制在 1 150 ℃~1 200 ℃。

开动供气泵和抽气泵并将抽气流量调节到约 1 000 mL/min。在抽气下,将约 200 mL~300 mL 电

解液(6.1.64)加入电解池内(电解液的加入量按仪器说明书要求加入),开动磁力搅拌器。

调节电位平衡:在瓷舟中放入少量含一定硫的试样,并盖一薄层五氧化二钒(6.1.63),将瓷舟置于一稍大的石英舟上,送进炉内,库仑滴定随即开始。如果试验结束后库仑积分器的显示值为零,应再次调节,直至显示值不为零为止。

称取(0.05±0.01) g试样(m_{47}),精确至0.000 1 g,将试样均匀地平铺于瓷舟中,慢慢滴加4滴~5滴甲酸(1+1),用拉细的玻璃棒沿舟方向搅拌几次,使试样完全被甲酸润湿,再用2滴~3滴甲酸(1+1)将玻璃棒上沾有的少量试样冲洗于瓷舟中,将瓷舟放在电炉上,控制电炉丝呈暗红色,低温加热并烤干,防止溅失,再升高温度加热3 min~5 min。取下冷却后在试料上覆盖一薄层五氧化二钒(6.1.63)将瓷舟置于石英舟上,送进炉内,库仑滴定随即开始,试验结束后,库仑积分器显示出硫的毫克数(m_{48})。并用有证标准样品/标准物质进行校正。

6.32.3 结果的计算与表示

硫酸盐中三氧化硫的质量分数 $w(SO_3)$ 按式(64)计算:

$$w(SO_3)=\frac{(m_{48}-m_{048})\times 2.50}{m_{47}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad (64)$$

式中:

$w(SO_3)$——硫酸盐中三氧化硫的质量分数;

m_{48} ——库仑积分器上显示的硫(S)的质量,单位为毫克(mg);

m_{048} ——空白试验库仑积分器上显示的硫的质量,单位为毫克(mg);

2.50 ——硫对三氧化硫的换算系数;

m_{47} ——试料的质量,单位为克(g)。

6.33 硫酸盐中三氧化硫的测定——离子交换法(代用法)

6.33.1 方法提要

在水介质中,用氢型阳离子交换树脂对水泥中的硫酸钙进行两次静态交换,生成等物质的量的氢离子,以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。

试样中的氟离子、氯离子和磷酸根离子对测定结果会造成正误差。

6.33.2 分析步骤

称取约0.2 g试样(m_{49}),精确至0.000 1 g,置于已放有5 g树脂(6.1.62)、10 mL热水及一根磁力搅拌子的150 mL烧杯中,摇动烧杯使试样分散。然后加入40 mL沸水,立即置于磁力搅拌器(6.2.11)上,加热搅拌10 min。取下,以快速滤纸过滤,用热水洗涤烧杯和滤纸上的树脂4次~5次,滤液及洗液收集于已放有2 g树脂(6.1.62)及一根磁力搅拌子的150 mL烧杯中(此时溶液体积在100 mL左右)。将烧杯再置于磁力搅拌器(6.2.11)上,搅拌3 min。取下,以快速滤纸将溶液过滤于300 mL烧杯中,用热水洗涤烧杯和滤纸上的树脂5次~6次。

向溶液中加入5滴~6滴酚酞指示剂溶液(6.1.105),用氢氧化钠标准滴定溶液(6.1.99)滴定至微红色(V_{42})。

保存滤纸上的树脂,可以回收处理后再利用。

6.33.3 结果的计算与表示

硫酸盐中三氧化硫的质量分数 $w(SO_3)$ 按式(65)计算:

$$w(SO_3)=\frac{T(SO_3)\times(V_{42}-V_{042})}{m_{49}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(65)$$

式中：

$w(SO_3)$——硫酸盐中三氧化硫的质量分数；

$T(SO_3)$——氢氧化钠标准滴定溶液对三氧化硫的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_{42}——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_{042}——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_{49}——试料的质量，单位为克(g)。

6.34 氯离子的测定——硫氰酸铵容量法(代用法)

6.34.1 方法提要

本方法给出总氯加溴的含量，以氯离子(Cl^-)表示结果。试样用硝酸进行分解，同时消除硫化物的干扰。加入已知量的硝酸银标准溶液使氯离子以氯化银的形式沉淀。煮沸、过滤后，将滤液和洗液冷却至25 ℃以下，以铁(Ⅲ)盐为指示剂，用硫氰酸铵标准滴定溶液滴定过量的硝酸银。

6.34.2 分析步骤

称取约5 g试样(m_{50})，精确至0.000 1 g，置于400 mL烧杯中，加入50 mL水，搅拌使试样完全分散，在搅拌下加入50 mL硝酸(1+2)，加热煮沸，微沸1 min～2 min。取下，用移液管加入5.00 mL硝酸银标准溶液(6.1.75)，搅匀，煮沸1 min～2 min，加入少许滤纸浆(6.1.119)，用预先用硝酸(1+100)洗涤过的快速滤纸过滤或玻璃砂芯漏斗(6.2.28)抽气过滤，滤液收集于250 mL锥形瓶中，用硝酸(1+100)洗涤烧杯、玻璃棒和滤纸，直至滤液和洗液总体积达到约200 mL，溶液在弱光线或暗处冷却至25 ℃以下。

加入5 mL硫酸铁铵指示剂溶液(6.1.109)，用硫氰酸铵标准滴定溶液滴定(6.1.76)至产生的红棕色在摇动下不消失为止(V_{43})。如果V_{43}小于0.5 mL，用减少一半的试样质量重新测定。

不加入试样，按上述步骤进行两份空白试验，记录空白滴定所用硫氰酸铵标准滴定溶液的体积。两份空白值的差值不大于0.10 mL，取其平均值(V_{44})。

6.34.3 结果的计算与表示

氯离子的质量分数$w(Cl^-)$按式(66)计算：

$$w(Cl^-)=\frac{1.773\times 5.00\times(V_{44}-V_{43})}{V_{44}\times m_{50}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(66)$$

式中：

$w(Cl^-)$——氯离子的质量分数；

1.773——硝酸银标准溶液对氯离子的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_{44}——空白试验消耗的硫氰酸铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_{43}——滴定时消耗硫氰酸铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m_{50}——试料的质量，单位为克(g)。

6.35 氯离子的测定——离子色谱法(代用法)

6.35.1 方法提要

用硝酸分解试样。试样溶液进入离子交换树脂为固定相的离子色谱柱，经适当的淋洗液洗脱，被测

阴离子由于其在色谱柱上的保留特性不同而分离,再流经自再生电解抑制器时,由抑制器扣除淋洗液背景电导,增加被测离子的电导响应值,最后通过电导检测器检测,检测氯离子色谱峰的峰面积或峰高。

6.35.2 分析步骤

6.35.2.1 硝酸分解试样(溶液 K 的制备)

称取约 0.3 g 试样(m_{51}),精确至 0.000 1 g,置于 100 mL 干烧杯中,加入 30 mL 水,搅拌使试样完全分散,然后在搅拌下加入 10 mL 硝酸(1+10),加热煮沸,微沸 1 min~2 min。冷却至室温后,移入 100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。溶液通过 0.22 μm 水性针头微孔滤器或离子色谱仪配套的在线过滤器。若溶液中不溶渣较多,可用预先用硝酸(1+100)洗涤过的快速滤纸过滤溶液,冷却至室温后,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 K 供测定氯离子(6.35)、氟离子(6.40)用。

6.35.2.2 氯离子的测定

碳酸盐淋洗液参考色谱条件及色谱图参见附录 B。

将上述试样溶液 K 和空白溶液注入离子色谱中(6.2.29)分离,得到色谱图,测定所得色谱峰的峰面积或峰高。在工作曲线(6.1.85.4)上求出氯离子的质量浓度(ρ_{13})。

6.35.3 结果的计算与表示

氯离子的质量分数 $w(Cl^-)$按式(67)计算:

$$w(Cl^-)=\frac{\rho_{13}\times 100}{m_{51}\times 1\,000}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(67)$$

式中:

$w(Cl^-)$——氯离子的质量分数;

ρ_{13} ——扣除空白试验值后试样溶液中氯离子的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

100 ——试样溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_{51} ——试料的质量,单位为克(g)。

6.36 氧化钾和氧化钠的测定(碱含量)——原子吸收分光光度法(代用法)

6.36.1 方法提要

用氢氟酸-高氯酸分解试样,以锶盐消除硅、铝、钛等的干扰,在空气-乙炔火焰中,分别于波长 766.5 nm 处和波长 589.0 nm 处测定氧化钾和氧化钠的吸光度。

6.36.2 分析步骤

直接取用 6.11.2.1 中溶液 C,用原子吸收分光光度计(6.2.13),在空气-乙炔火焰中,分别用钾元素空心阴极灯于波长 766.5 nm 处和钠元素空心阴极灯于波长 589.0 nm 处,在与 6.1.81.2.2 相同的仪器条件下测定溶液的吸光度,在工作曲线(6.1.81.2.2)上求出氧化钾的浓度(c_{14})和氧化钠的浓度(c_{15})。

6.36.3 结果的计算与表示

氧化钾和氧化钠的质量分数 $w(K_2O)$和 $w(Na_2O)$分别按式(68)和式(69)计算:

$$w(K_2O)=\frac{\rho_{14}\times 250}{m_{24}\times 10^6}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(68)$$

$$w(Na_2O)=\frac{\rho_{15}\times 250}{m_{24}\times 10^6}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(69)$$

式中：

$w(K_2O)$ ——氧化钾的质量分数；

ρ_{14} ——扣除空白试验值后试样溶液中氧化钾的质量浓度，单位为微克每毫升（$\mu g/mL$）；

250 ——试样溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m_{24} ——6.11.2.1 中试料的质量，单位为克（g）；

$w(Na_2O)$ ——氧化钠的质量分数；

ρ_{15} ——扣除空白试验值后试样溶液中氧化钠的质量浓度，单位为微克每毫升（$\mu g/mL$）。

碱含量的质量分数 $w(R_2O)$ 按 6.14.3 公式（44）进行计算。

6.37 一氧化锰的测定——原子吸收分光光度法（代用法）

6.37.1 方法提要

用氢氟酸-高氯酸分解试样，以锶盐消除硅、铝、钛等的干扰，在空气-乙炔火焰中，于波长 279.5 nm 处测定吸光度。

6.37.2 分析步骤

直接取用 6.11.2.1 中溶液 C，用原子吸收分光光度计（6.2.13），在空气-乙炔火焰中，用锰元素空心阴极灯，于波长 279.5 nm 处，在与 6.1.82.3.2 相同的仪器条件下测定溶液的吸光度，在工作曲线（6.1.82.3.2）上求出一氧化锰的质量浓度（ρ_{16}）。

6.37.3 结果的计算与表示

一氧化锰的质量分数 $w(MnO)$ 按式（70）计算：

$$w(MnO)=\frac{\rho_{16}\times 250}{m_{24}\times 10^{6}}\times 100\% \quad \cdots\cdots(70)$$

式中：

$w(MnO)$ ——氧化锰的质量分数；

ρ_{16} ——扣除空白试验值后试样溶液中一氧化锰的质量浓度，单位为微克每毫升（$\mu g/mL$）；

250 ——试样溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m_{24} ——6.11.2.1 中试料的质量，单位为克（g）。

6.38 一氧化锰的测定——高锰酸钾滴定法（代用法）

6.38.1 方法提要

试样用盐酸分解，加热微沸至近干以除去氯离子，加入氧化锌中和溶液中的酸，用高锰酸钾标准滴定溶液滴定，使二价锰氧化成二氧化锰，当二价锰被完全氧化后，溶液中稍过量的高锰酸钾呈现粉红色。

6.38.2 分析步骤

称取约 2 g 试样（m_{52}），精确至 0.000 1 g，置于 250 mL 干烧杯中，加入约 50 mL 水，搅拌使其完全分散，然后加入 15 mL 盐酸，将混合液缓慢加热使其尽可能地溶解。向溶液中加入 5 mL 硝酸和 50 mL 水，加热微沸至近干。然后加入热水稀释至约 100 mL，煮沸后取下烧杯，向溶液中缓慢加入氧化锌粉末（6.1.65）直至溶液中的氧化锌不再溶解，并过量加入氧化锌粉末 3 g～5 g，煮沸 2 min～3 min。

不用过滤，用间断或继续加热的方式来保持溶液的温度在 90 ℃～100 ℃，用高锰酸钾标准滴定溶液（6.1.98）滴定，滴定至加入 1 滴标准滴定溶液后溶液呈粉红色不褪为止（V_{45}）。

提示：当滴定至接近终点时，逐滴加入标准滴定溶液，每滴定 1 滴后，搅拌溶液，使沉淀物稍微沉淀，并通过烧杯侧

面观察上层溶液的颜色。

6.38.3 结果的计算与表示

一氧化锰的质量分数 $w(\mathrm{MnO})$ 按式(71)计算：

$$w(\mathrm{MnO})=\frac{T(\mathrm{MnO})\times(V_{45}-V_{045})}{m_{52}\times 1\ 000}\times 100\% \quad \cdots\cdots(71)$$

式中：

$w(\mathrm{MnO})$——一氧化锰的质量分数；

$T(\mathrm{MnO})$——高锰酸钾标准滴定溶液对一氧化锰的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_{45}——滴定时消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_{045}——空白试验滴定时消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m_{52}——试料的质量，单位为克(g)。

6.39 五氧化二磷的测定——磷钒钼黄分光光度法(代用法)

6.39.1 方法提要

试料用氢氟酸、硫酸、硝酸加热分解。在硝酸溶液中，磷酸盐与钒酸铵、钼酸铵生成可溶性的磷钒钼黄色络合物。在分光光度计上，波长 420 nm 处测量其吸光度，计算五氧化二磷量。

6.39.2 分析步骤

称取约 0.2 g 试样(m_{53})，精确至 0.000 1 g，置于铂坩埚中，加入少量水润湿，慢慢加入 1 mL 硫酸(1+1)、1 mL 硝酸和 7 mL～8 mL 氢氟酸，放入通风橱内低温电热板上加热，近干时摇动坩埚，以防溅失，蒸发至冒白烟，取下冷却，用水冲洗坩埚内壁，继续放入通风橱内电热板上蒸发至白烟冒尽。

取下冷却，加入 5 mL 硝酸(1+1)，加入 10 mL 水，加热浸取，用中速滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中，用热水洗涤 6 次～7 次，冷却至室温后，用水稀释至刻度，摇匀。

从上述溶液中吸取 50.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中(试样溶液的分取体积视五氧化二磷的含量而定)，加入 8 mL 硝酸(1+1)，加入 20 mL 钒钼酸铵溶液(6.1.66)，用水稀释至刻度，摇匀。溶液温度在 20 ℃～30 ℃下放置 30 min 后，用分光光度计(6.2.12)，10 mm 比色皿，以水作参比，于波长 420 nm处测定溶液的吸光度。在工作曲线(6.1.83.2.2)上求出五氧化二磷的质量(m_{54})。

6.39.3 结果的计算与表示

五氧化二磷的质量分数 $w(\mathrm{P_2O_5})$ 按式(72)计算：

$$w(\mathrm{P_2O_5})=\frac{m_{54}\times n_6}{m_{53}\times 1\ 000}\times 100\% \quad \cdots\cdots(72)$$

式中：

$w(\mathrm{P_2O_5})$——五氧化二磷的质量分数；

m_{54}——扣除空白试验值后 100 mL 溶液中五氧化二磷的质量，单位为毫克(mg)；

n_6——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比，如分取溶液体积无改变按照 $n_6=5$ 计算；

m_{53}——试料的质量，单位为克(g)。

6.40 二氧化碳的测定——红外分析法(代用法)

6.40.1 方法提要

二氧化碳是一种能吸收特定红外线的气体，当红外线光源辐射到系统中时遇到二氧化碳会被吸收，这导致了经过二氧化碳后光的强度会被减弱。在同一吸收峰吸收强度与二氧化碳浓度成正比例关系，通过检测气体吸收强度，进而计算出气体中二氧化碳的浓度。

6.40.2 分析步骤

用红外二氧化碳测定仪(6.2.31)测定试样中二氧化碳的质量(m_{55})。

同时进行空白试验。计算时从测定结果中扣除空白试验值(m_{055})。

6.40.3 结果的计算与表示

二氧化碳的质量分数 $w(CO_2)$按式(73)计算：

$$w(CO_2)=\frac{m_{55}-m_{055}}{m_{56}}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(73)$$

式中：

$w(CO_2)$——水泥中二氧化碳的质量分数；

m_{55} ——测定的试样中二氧化碳的质量，单位为克(g)；

m_{055} ——空白试验值，单位为克(g)；

m_{56} ——试料的质量，单位为克(g)。

6.41 氟离子的测定——离子色谱法(代用法)

6.41.1 方法提要

用硝酸分解试样。试样溶液进入离子交换树脂为固定相的离子色谱柱，经适当的淋洗液洗脱，被测阴离子由于其在色谱柱上的保留特性不同而分离，再流经自再生电解抑制器时，由抑制器扣除淋洗液背景电导，增加被测离子的电导响应值，最后通过电导检测器检测，检测氟离子色谱峰的峰面积或峰高。

6.41.2 分析步骤

碳酸盐淋洗液参考色谱条件及色谱图参见附录 B。

将 6.35.2.1 试样溶液 K 和空白溶液注入离子色谱中(6.2.29)分离，得到色谱图，测定所得色谱峰的峰面积或峰高。在工作曲线(6.1.86.5)上求出氟离子的质量浓度(ρ_{17})。

6.41.3 结果的计算与表示

氟离子的质量分数 $w(F^-)$按式(74)计算：

$$w(F^-)=\frac{\rho_{17}\times 100}{m_{51}\times 1\,000}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(74)$$

式中：

$w(F^-)$——氟离子的质量分数；

ρ_{17} ——扣除空白试验值后试样溶液中氟离子的质量浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

100 ——试样溶液的总体积，单位为毫升(mL)；

m_{51} ——6.35.2.1 中试料的质量，单位为克(g)。

6.42 游离氧化钙的测定——甘油法(代用法)

6.42.1 方法提要

在加热搅拌下,以硝酸锶为催化剂,使试样中的游离氧化钙与甘油作用生成弱碱性的甘油钙,以酚酞为指示剂,用苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液滴定。

6.42.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_{57}),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 干燥的锥形瓶中,加入 30 mL 甘油-无水乙醇溶液(6.1.69),加入 1 g 硝酸锶(6.1.70),放入一根干燥的搅拌子,装上冷凝管,置于游离氧化钙测定装置(6.2.26)上,以适当的速度搅拌溶液,同时升温并加热煮沸,在搅拌下微沸 10 min 后,取下锥形瓶,立即用苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液(6.1.100)滴定至微红色消失。再装上冷凝管,继续在搅拌下煮沸至红色出现,再取下滴定。如此反复操作,直至在加热 10 min 后不出现红色为止(V_{46})。

6.42.3 结果的计算与表示

游离氧化钙的质量分数 $w(f\mathrm{CaO})$按式(75)计算:

$$w(f\mathrm{CaO})=\frac{T''(\mathrm{CaO})\times V_{46}}{m_{57}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(75)$$

式中:

$w(f\mathrm{CaO})$——游离氧化钙的质量分数;

$T''(\mathrm{CaO})$——苯甲酸-无水乙醇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_{46}——滴定时消耗苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液的总体积,单位为毫升(mL);

m_{57}——试料的质量,单位为克(g)。

6.43 游离氧化钙的测定——乙二醇法(代用法)

6.43.1 方法提要

在加热搅拌下,使试样中的游离氧化钙与乙二醇作用生成弱碱性的乙二醇钙,以酚酞为指示剂,用苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液滴定。

6.43.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_{58}),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 干燥的锥形瓶中,加入 30 mL 乙二醇-无水乙醇溶液(6.1.71),放入一根干燥的搅拌子,装上冷凝管,置于游离氧化钙测定装置(6.2.26)上,以适当的速度搅拌溶液,同时升温并加热煮沸,当冷凝下的乙醇开始连续滴下时,继续在搅拌下加热微沸 5 min,取下锥形瓶,立即用苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液(6.1.100)滴定至微红色消失(V_{47})。

6.43.3 结果的计算与表示

游离氧化钙的质量分数 $w(f\mathrm{CaO})$按式(76)计算:

$$w(f\mathrm{CaO})=\frac{T'''(\mathrm{CaO})\times V_{47}}{m_{58}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(76)$$

式中:

$w(f\mathrm{CaO})$——游离氧化钙的质量分数;

$T'''(\mathrm{CaO})$——苯甲酸-无水乙醇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_{47}——滴定时消耗苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_{58} ——试料的质量,单位为克(g)。

6.44 游离氧化钙的测定——乙二醇提取—EDTA 滴定法(代用法)

6.44.1 方法提要

在加热搅拌下,使试样中的游离氧化钙与乙二醇作用生成弱碱性的乙二醇钙,过滤后在 pH 值为 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。

6.44.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_{59}),精确至 0.000 1 g,置于 250 mL 干燥的锥形瓶中,加入 10 mL 无水乙醇(6.1.13)和 20 mL 乙二醇(6.1.15),放入一根干燥的搅拌子,装上冷凝管,置于游离氧化钙测定装置(6.2.26)上,以适当的速度搅拌溶液,同时升温并加热煮沸,当冷凝下的乙醇开始连续滴下时,继续在搅拌下加热微沸 5 min,取下锥形瓶,用装有真空抽气装置的玻璃砂芯漏斗(6.2.28)或快速滤纸将试样溶液趁热过滤到 250 mL 抽滤瓶中,用无水乙醇(6.1.13)洗涤锥形瓶和沉淀 3 次～4 次。在抽滤瓶中加入 50 mL 水和 5 mL 盐酸(1＋1),摇匀,加入 5 mL 三乙醇胺溶液(1＋2)及适量的 CMP 混合指示剂(6.1.102),在摇动下加入氢氧化钾溶液(6.1.39)至出现绿色荧光后再过量 5 mL～8 mL,用 EDTA 标准滴定溶液(6.1.88)滴定至绿色荧光完全消失并呈现红色(V_{48})。

6.44.3 结果的计算与表示

游离氧化钙的质量分数 $w(f\text{CaO})$按式(77)计算:

$$w(f\text{CaO})=\frac{T(\text{CaO})\times(V_{48}-V_{048})}{m_{59}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad (77)$$

式中:

$w(f\text{CaO})$——游离氧化钙的质量分数;

$T(\text{CaO})$ ——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_{48} ——滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{048} ——空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_{59} ——试料的质量,单位为克(g)。

6.45 游离氧化钙的测定——电导法(代用法)

6.45.1 方法提要

在加热搅拌下,试样中的游离氧化钙与乙二醇作用生成乙二醇钙,在乙二醇介质中乙二醇钙电离为乙二醇离子和钙离子,其导电程度与其浓度有一定的线性关系,通过测定电导率的方法来测定游离氧化钙的含量。

6.45.2 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_{60}),置于 50 mL 干燥的反应瓶中,加入 30.0 mL 乙二醇(V_{49},6.1.15),放入搅拌子,摇匀,使试样充分分散,将反应瓶放入已恒温(80±3)℃的游离钙测定装置的恒温水槽中,启动搅拌,以适当的速度搅拌溶液,将电导电极插入三角反应瓶,10 min 后测量电导率。

先按上述步骤测定若干不同游离氧化钙含量的试样,用测得的电导率作为对应的氧化钙浓度的函数,绘制工作曲线。然后测定试样的电导率,从曲线上查出氧化钙的质量浓度(ρ_{18})。

6.45.3 结果的计算与表示

游离氧化钙的质量分数 $w(f\text{CaO})$按式(78)计算：

$$w(f\text{CaO})=\frac{\rho_{18}\times V_{49}}{m_{60}\times 1\ 000}\times 100\% \qquad (78)$$

式中：

$w(f\text{CaO})$——游离氧化钙的质量分数；

ρ_{18} ——从曲线上查出氧化钙的质量浓度，单位毫克每毫升(mg/mL)；

V_{49} ——加入乙二醇的体积，单位毫升(mL)；

m_{60} ——试料的质量，单位为克(g)。

6.46 矿渣硅酸盐水泥烧失量的测定——校正法(代用法)

6.46.1 方法提要

试样在(950±25)℃的高温炉中灼烧，由于试样中硫化物的氧化而引起试料质量的增加，通过测定灼烧前和灼烧后硫化物含量的减少来校正此类水泥的烧失量。

6.46.2 分析步骤

实测的烧失量的分析步骤按 6.4.2 进行。

灼烧后试料中硫化物的质量分数可按以下两种方法测定。

方法一：用灼烧后的全部试料测定

仔细地将灼烧后的试料全部转移至 100 mL 反应瓶中，用水洗涤，用平头玻璃棒压碎试料，以下操作按 6.15 步骤测定硫化物的质量分数。

方法二：称取约 0.5 g 灼烧后的试料测定

将灼烧后的试料压碎搅匀，称取约 0.5 g 灼烧后的试料(m_{61})，以下操作按 6.15 步骤测定硫化物的质量分数。

按 6.15 步骤测定未灼烧水泥试样中硫化物的质量分数 w_4。

6.46.3 结果的计算与表示

6.46.3.1 实测的烧失量质量分数的计算

实际测定的烧失量的质量分数 $w(\text{LOI})$按式(28)计算。

6.46.3.2 灼烧后试料中硫化物质量分数的计算

按方法一，以水泥基表示灼烧后试料中硫化物的质量分数 w_5按式(45)计算，试样质量按 m_{10}。

按方法二，以灼烧基表示的灼烧后试料中硫化物的质量分数 w_6按式(45)计算，试样质量按 m_{61}。将灼烧基换算为水泥基表示的灼烧后试料中硫化物的质量分 w_5数按式(79)计算：

$$w_5=w_6\times\frac{100\%-w_{\text{LOI}}}{100\%} \qquad (79)$$

式中：

w_5 ——以水泥基表示灼烧后试料中硫化物的质量分数；

w_6 ——以灼烧基表示灼烧后试料中硫化物的质量分数；

$w(\text{LOI})$——实际测定的烧失量的质量分数。

6.46.3.3 烧失量的校正计算

根据灼烧前和灼烧后硫化物含量的变化，矿渣硅酸盐水泥在灼烧过程中由于硫化物氧化引起烧失量的误差可按式(80)进行校正：

$$w''(\mathrm{LOI}) = w(\mathrm{LOI}) + 2 \times (w_4 - w_5) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (80)$$

式中：

$w''(\mathrm{LOI})$——校正后烧失量的质量分数；

$w(\mathrm{LOI})$ ——实际测定的烧失量的质量分数；

2 ——S^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} 时增加的氧与硫的摩尔质量比，即(4×16)/32=2；

w_4 ——未灼烧水泥试样中硫化物的质量分数；

w_5 ——以水泥基表示灼烧后试料中硫化物的质量分数。

6.47 硅酸盐水泥生料中全硫的测定

分析步骤按 GB/T 5762 进行，硅酸盐水泥生料中全硫的结果以三氧化硫计。

6.48 水泥化学分析方法测定结果的允许差

化学分析方法测定结果的允许差见表 4。

表 4 化学分析方法测定结果的允许差

成分	测定方法	含量范围	同一实验室的允许差	不同实验室的允许差
烧失量/%	灼烧差减法	—	0.15	0.25
矿渣硅酸盐水泥烧失量(基准法)/%	校正法	—	0.20	0.30
硫酸盐三氧化硫(基准法)/%	硫酸钡称量法	≤1	0.10 0.15	0.15 0.20
		>1		
不溶物/%	盐酸-氢氧化钠处理	≤0.50	0.10	0.10
		>0.50～2	0.10	0.15
		>2	0.15	0.20
二氧化硅(基准法)/%	氯化铵称量法	—	0.15	0.20
三氧化二铁(基准法)/%	邻菲罗啉分光光度法	≤0.50	0.10	0.15
		>0.50～5	0.15	0.20
		>5	0.20	0.30
三氧化二铝(基准法)/%	EDTA 直接滴定铁铝合量	—	0.20	0.30
氧化钙(基准法)/%	EDTA 滴定法	—	0.25	0.40

表 4 化学分析方法测定结果的允许差（续）

<table>
<tr><th>成分</th><th>测定方法</th><th>含量范围</th><th>同一实验室的允许差</th><th>不同实验室的允许差</th></tr>
<tr><td>氧化镁(基准法)/%</td><td>原子吸收分光光度法</td><td>—</td><td>0.15</td><td>0.25</td></tr>
<tr><td>二氧化钛(基准法)/%</td><td>二安替比林甲烷分光光度法</td><td>—</td><td>0.05</td><td>0.10</td></tr>
<tr><td rowspan="3">氯离子(基准法)/%</td><td rowspan="3">电位滴定法</td><td>≤0.10</td><td>0.005</td><td>0.010</td></tr>
<tr><td>>0.10～0.20</td><td>0.010</td><td>0.020</td></tr>
<tr><td>>0.20</td><td>0.050</td><td>0.100</td></tr>
<tr><td>氧化钾(基准法)/%</td><td>火焰光度法</td><td>—</td><td>0.10</td><td>0.15</td></tr>
<tr><td>氧化钠(基准法)/%</td><td>火焰光度法</td><td>—</td><td>0.05</td><td>0.10</td></tr>
<tr><td>硫化物/%</td><td>碘量法</td><td>—</td><td>0.03</td><td>0.05</td></tr>
<tr><td>一氧化锰(基准法)/%</td><td>高碘酸钾氧化分光光度法</td><td>—</td><td>0.05</td><td>0.10</td></tr>
<tr><td>五氧化二磷(基准法)/%</td><td>磷钼蓝分光光度法</td><td>—</td><td>0.05</td><td>0.10</td></tr>
<tr><td rowspan="2">二氧化碳(基准法)/%</td><td rowspan="2">碱石棉吸收称量法</td><td>≤5</td><td>0.20</td><td>0.35</td></tr>
<tr><td>>5</td><td>0.30</td><td>0.45</td></tr>
<tr><td>氧化锌/%</td><td>原子吸收分光光度法</td><td>—</td><td>0.030</td><td>0.050</td></tr>
<tr><td>氟离子(基准法)/%</td><td>离子选择电极法</td><td>—</td><td>0.05</td><td>0.10</td></tr>
<tr><td>水溶性氧化钾/%</td><td>火焰光度法</td><td>—</td><td>0.10</td><td>0.15</td></tr>
<tr><td>水溶性氧化钠/%</td><td>火焰光度法</td><td>—</td><td>0.05</td><td>0.10</td></tr>
<tr><td>水泥碱度(pH 值)</td><td>离子选择电极法</td><td>—</td><td>0.3</td><td>0.5</td></tr>
<tr><td>二氧化硅(代用法)/%</td><td>氟硅酸钾容量法</td><td>—</td><td>0.20</td><td>0.30</td></tr>
<tr><td rowspan="3">三氧化二铁(代用)/%</td><td rowspan="3">EDTA 直接滴定法
原子吸收分光光度法</td><td>≤0.50</td><td>0.10</td><td>0.15</td></tr>
<tr><td>>0.50～5</td><td>0.15</td><td>0.20</td></tr>
<tr><td>>5</td><td>0.20</td><td>0.30</td></tr>
<tr><td>三氧化二铝(代用法)/%</td><td>EDTA 直接滴定法
硫酸铜返滴定法</td><td>—</td><td>0.20</td><td>0.30</td></tr>
<tr><td>氧化钙(代用法)/%</td><td>氢氧化钠熔样-EDTA 滴定法
高锰酸钾滴定法</td><td>—</td><td>0.25</td><td>0.40</td></tr>
<tr><td rowspan="2">氧化镁(代用法)/%</td><td rowspan="2">EDTA 滴定差减法</td><td>≤2</td><td>0.15</td><td>0.25</td></tr>
<tr><td>>2</td><td>0.20</td><td>0.30</td></tr>
<tr><td>硫酸盐三氧化硫(代用法)/%</td><td>碘量法
库仑滴定法
离子交换法</td><td>—</td><td>0.15</td><td>0.20</td></tr>
<tr><td rowspan="3">氯离子(代用法)/%</td><td rowspan="3">硫氰酸铵容量法
离子色谱法</td><td>≤0.10</td><td>0.005</td><td>0.010</td></tr>
<tr><td>>0.10～0.20</td><td>0.010</td><td>0.020</td></tr>
<tr><td>>0.20</td><td>0.05</td><td>0.10</td></tr>
<tr><td>氧化钾(代用法)/%</td><td>原子吸收分光光度法</td><td>—</td><td>0.10</td><td>0.15</td></tr>
<tr><td>氧化钠(代用法)/%</td><td>原子吸收分光光度法</td><td>—</td><td>0.05</td><td>0.10</td></tr>
<tr><td>一氧化锰(代用法)/%</td><td>原子吸收分光光度法
高锰酸钾滴定法</td><td>—</td><td>0.05</td><td>0.10</td></tr>
</table>

表 4 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	同一实验室的允许差	不同实验室的允许差
五氧化二磷(代用法)/%	磷钒钼黄分光光度法	—	0.05	0.10
二氧化碳(代用法)/%	红外分析法	≤5	0.20	0.35
		>5	0.30	0.45
氟离子(代用法)/%	离子色谱法	—	0.05	0.10
游离氧化钙(代用法)/%	甘油法 乙二醇法 乙二醇提取—EDTA 滴定法 电导法	≤2	0.15	0.20
		>2	0.20	0.30
矿渣硅酸盐水泥烧失量(代用法)/%	校正法	—	0.20	0.30
硅酸盐水泥生料全硫(SO_3)/%	—	—	0.10	0.15

7 X 射线荧光分析方法(代用法)

7.1 方法提要

X 射线荧光分析方法(以下简称 XRF)测定 SiO_2、Fe_2O_3、Al_2O_3、CaO、MgO、SO_3、K_2O、Na_2O、TiO_2、P_2O_5、MnO、SrO、Cl^- 和 Br^- 等化学成分,使用标准样品/标准物质或基准法进行分析确认其技术指标,则分析结果认为同等有效。当建立了符合要求的校准后,也可应用于相关元素的测定。

XRF 主要应用于水泥、水泥熟料和生料的成分分析,也可应用于水泥原材料(钙质、硅质和铁质原料等)的成分分析。

如果元素间的效应显著影响分析的准确性,需进行元素间干扰效应校正。在玻璃熔片或压片上测量待测元素特征 X 射线的强度,根据校准曲线、校正方程来校正分析,计算出待测化学成分的含量。

使用熔片法通常会提高非挥发性元素分析的准确性,因为它消除了矿物形式或氧化状态差异引起的可变性。压片法通常提高挥发性元素分析的准确性,并且可以为非挥发性元素的常规分析提供符合要求的准确度。

7.2 试剂

7.2.1 纯试剂

所用试剂应不低于分析纯,尽可能使用纯的氧化物或碳酸盐,除了不能形成稳定的氧化物或碳酸盐的元素,如硫、氯、溴和磷等,但需要保证准确的化学计量。

制备熔片时称量的试剂应不含水分(或对水分进行校正),如果是氧化物应不含二氧化碳,应知道试剂的氧化态。用规定的程序来保证正确的氧化态。

用于制备阳离子标准熔片的试剂应为纯度不低于 99.95% 的纯氧化物或碳酸盐(不含水分或 CO_2)。

所使用试剂的组成应该是已知化学计量的,为此,在使用前需要将试剂进行如下处理。

a) 二氧化硅(SiO_2)、三氧化二铝(Al_2O_3)和氧化镁(MgO)的烧失量测定如下:

1) 灼烧试剂,如在(1 175±25)℃温度下灼烧 30 min 或在 950 ℃~1 000 ℃温度下灼烧 2 h;
2) 在干燥器中冷却至室温后使用;
3) 根据烧失量,称量适宜质量的未灼烧试剂制备熔片。

b) 氧化锰(Mn_2O_3)和氧化钛(TiO_2)进行如下干燥:
1) 灼烧试剂,如在(950±25)℃温度下灼烧 1 h;
2) 在干燥器中冷却至室温后使用。

c) 三氧化二铁(Fe_2O_3)进行如下干燥:
1) 灼烧试剂,如在(700±25)℃温度下灼烧 1 h;
2) 在干燥器中冷却至室温后使用。

d) 碳酸钙($CaCO_3$)、碳酸锶($SrCO_3$)、碳酸钾(K_2CO_3)和碳酸钠(Na_2CO_3)进行如下干燥:
1) 干燥试剂,如在 105 ℃~110 ℃温度下烘干 2 h;
2) 在干燥器中冷却至室温后使用。

7.2.2 熔剂

7.2.2.1 熔剂的选择

XRF 熔片法的优点之一是有多种熔剂可供选择。对于一个给定的校准步骤,应始终使用相同的熔剂。通常用于水泥分析的熔剂:质量分数 67%四硼酸锂($Li_2B_4O_7$)+33%偏硼酸锂($LiBO_2$)、100%四硼酸锂($Li_2B_4O_7$)或它们其他比例的混合物。

预先熔融熔剂的优点是水分含量低。已经证明减小熔剂颗粒粒度能改善熔融状况。

7.2.2.2 熔融

在所使用的制备条件下应使试样完全被熔剂熔解,而在熔样制片过程中不应溢出。

7.2.2.3 熔剂的纯度

熔剂相对于被测元素应无杂质,但应对每批试剂进行检验。当更换试剂批次时,应制作玻璃熔片进行检查(见 7.6.5)。

7.2.2.4 熔剂中的水分

预先熔融过的熔剂的烧失量质量分数应不大于 0.50%。如果熔剂中含有水分,应先在适宜的温度下烘干。

7.2.2.5 熔剂与试料的比例

熔剂与试料质量的比例(稀释比)应满足 7.6.3 给定的性能指标。在校准时所用的熔剂与试料的质量比同样应用于其后的分析中。熔剂与试料质量比大于 1 时,熔剂中的杂质会影响测定结果。熔剂的比例越高,影响越大。根据特定的铸模来选择试料和熔剂的总质量,且该质量要保持不变。

7.2.2.6 重元素吸收剂

重元素吸收剂,可以混在熔剂里,为了减少或抵消基体效应,如五氧化二钒或氧化镧。对其要求是:

a) 尽管灵敏度降低,但仍需满足 7.6.3 给定的性能指标;
b) 重元素不应与任何待测元素有谱线重叠。

7.2.2.7 脱模剂

必要时可使用少量的脱模剂,加到熔融物中可以防止冷却时玻璃熔片发生破裂并易于脱模,如溴化

锂、溴化铵、碘化锂、碘酸锂或碘化铵。如果使用脱模剂，所有的熔片都应使用相同量的脱模剂并采用相同的制片步骤。

提示：在某些熔融条件下，脱模剂中的溴和碘可能残留于玻璃熔片中，因为溴的 L_{α} 线可能与铝的 K_{α} 线重叠，碘的 $L_{\beta2}$ 线可能与钛的 K_{α} 线重叠，因此使用相应的脱模剂前，应对残留的溴和碘对结果的影响进行验证。

7.2.2.8 氧化剂

如果试样中含有一定量的低价态元素，在熔片时加入少量的氧化性物质，如硝酸铵。

7.2.3 黏合剂

使样品易于高压成型，已经验证了其对被测元素分析的影响，在研磨样品制备压片时使用。当更换黏结剂时，应制备压片进行检查(7.6.5)。常用的黏结剂有硼酸、纤维素、淀粉、石蜡、硬脂酸等。

7.2.4 助磨剂

提高研磨效率的添加剂，如三乙醇胺、乙醇、异丙醇等。

7.3 仪器与设备

7.3.1 X 射线荧光分析仪

能满足 7.6.3 给出的性能指标。

提示：应根据试样的种类、仪器的类型、被测元素及其含量等，设定适当的测量条件以达到性能指标的要求。

7.3.2 天平

最大量程不小于 100 g，分度值不大于 0.000 1 g。

7.3.3 铂金坩埚和铸模

坩埚和铸模应是铂合金，如 95%铂/5%金。铸模内部底面应保持光洁平整且无缺陷。

为准确地分析，坩埚和铸模的清洗是很重要的。例如，可以用盐酸(1+10)煮沸清洗，或柠檬酸(100 g/L)。

7.3.4 盖子

可选择用铂合金制成。

7.3.5 熔炉

用于灼烧试剂或熔融样品的熔炉，如电阻炉、高频感应电炉，可控制温度为(700±25)℃、(950±25)℃、(1 000±25)℃和(1 175±25)℃。

7.3.6 自动熔样设备

用于自动制备玻璃熔片。所使用的自动熔样设备应满足 7.6.3 给出的性能指标。

7.3.7 冷却装置

冷却装置可采用压缩空气喷嘴对准模底部的中心位置直吹，使熔体快速冷却，以得到均匀的玻璃熔片并且容易与铸模分离；也可采用水冷却金属板。通常情况下，在空气中冷却就可以满足要求。

7.3.8 流动气体

该气体用于有流气式正比计数器的 X 射线荧光分析仪。

尽可能保持恒定的室温。为了防止正比计数器灵敏度漂移，控制气瓶及输送管线的温度是非常重要的。输送管道应尽可能短，并且尽可能放在安置光谱仪的温控室内。若不可能，应将气瓶放置在温度控制柜(室温±2 ℃)内。同样的原因，新气瓶在使用前应在房间内至少恒温 2 h。

气瓶中的气体快用尽时，气体的组成会发生变化。应在气体用尽前及时更换气瓶。

7.3.9 粉磨设备

粉磨设备能将样品粉磨至适宜细度，如圆盘磨。必要时可加入黏合剂(7.2.3)。

7.3.10 压片机

在一定压力条件下，将粉末样品压制成具有一定强度且分析表面平滑、无明显裂纹等缺陷的试样片。

7.3.11 模具

具有适宜的强度，能承受压力，不变形，具有适宜的尺寸，用其压制的样片能满足 X 射线光谱仪分析的需要。

7.4 硫化物和卤化物存在时测定结果的换算和总分析结果的校正

7.4.1 一般要求

可采用熔片法或压片法进行测定。在使用熔片法进行测定时，有必要确定熔融过程中试料质量的变化(6.3)，以便推导出将熔融基测定结果换算成收到基测定结果的校正系数。

此外，在存在硫化物、氯化物或溴化物的情况下，宜校正水泥分析的总氧化物，这一校正方法也适用于使用压片法测定。

7.4.2 换算熔片分析的测定结果

7.4.2.1 方法提要

在采用熔片法的情况下，宜测定熔融过程中试料质量的变化，以便推导出将熔融基测定结果换算成收到基测定结果的换算系数。

在(950±25)℃的温度下，在空气中将一定质量的试料灼烧至恒量，由此计算“实测”烧失量，从而确定熔融过程中试料发生的质量变化，参见 6.3。

提示：试料在空气中熔融时质量发生变化通常认为是烧失量，一般来说是释放出水分和二氧化碳。然而，如试样中含有可氧化的物质，在熔融过程中这些物质的质量会因吸收氧气而增加。这有可能会导致试料质量的总体增加，这取决于减少的质量与增加的质量的平衡。可导致试料整体质量增加的可氧化物质是硫，通常以硫化物的形式(如硫化钙)存在于含有粒化高炉矿渣成分的试料中；其中可氧化物质，如金属铁、二价铁或二价锰，通常以少量存在，对质量变化的影响很小。

试样中硫化物的存在也会限制使用基于熔片法的 XRF 分析的范围。特别是由于未知量的硫化物对测定结果的影响，不能直接从这种熔片中测定硫酸盐三氧化硫(SO_3)的含量。反之，硫化物也无法直接测定(需准确、间接的)，因为未知量的硫酸盐对其测定结果的影响，以及一些硫化物可能因熔融过程中的挥发而损失。

7.4.2.2 熔片测定结果换算系数的计算：

把熔融基测定结果换算成收到基测定结果的换算系数(f_{LOI})按式(81)计算：

$$f(\mathrm{LOI})=\frac{100\%-w(\mathrm{LOI})}{100\%} \qquad \cdots\cdots(81)$$

式中：

f(LOI)——把熔融基测定结果换算成收到基测定结果的换算系数;
w(LOI)——实测的烧失量的质量分数。
当 w(LOI)为负值时,试料质量增加,将负号也保留在公式(81)中。

7.4.2.3 换算系数[f(LOI)]的使用

通过将每个测定结果乘以换算系数(f_{LOI}),将熔融基测定结果换算成收到基测定结果。

7.4.3 用硫化物和卤化物校正总氧化物分析结果

7.4.3.1 用硫化物校正总氧化物分析结果

无论分析是按熔片法还是压片法进行测定,都应按照6.15测定水泥基试样中硫化物的含量。
含有硫化物的水泥中总分析结果的校正值(f_S)按式(82)计算:

$$f_S = w(S^{2-}) + w(LOI) + w(O,tot) - w(O,S^{2-}) \tag{82}$$

式中:
f_S ——含有硫化物的水泥中总分析结果的校正值;
$w(S^{2-})$ ——硫化物的质量分数;
w(LOI) ——“校准”后烧失量的质量分数;
w(O,tot)——所有氧化物总和的质量分数;
$w(O,S^{2-})$——硫化物相当于氧的质量分数,按式(83)进行计算:

$$w(O,S^{2-}) = 0.5 \times w_{S^{2-}} \tag{83}$$

7.4.3.2 用卤化物校正总氧化物分析结果

7.4.3.2.1 用氯化物校正总氧化物分析结果

无论分析是按熔片法还是压片法进行测定,含有氯化物的水泥中总分析结果的校正值(f_{Cl^-})按式(84)进行计算:

$$f(Cl^-) = w(Cl^-) + w'(LOI) + w(O,tot) - w(O,Cl^-) \tag{84}$$

式中:
$f(Cl^-)$ ——含有氯化物的水泥中总分析结果的校正值;
$w(Cl^-)$ ——氯离子的质量分数;
w'(LOI) ——“校准”后烧失量的质量分数;
w(O,tot)——所有氧化物总和的质量分数;
w(O,Cl^-)——氯化物相当于氧的量,以质量分数计,按式(85)进行计算:

$$w(O,Cl^-) = 0.2 \times w(Cl^-) \tag{85}$$

提示:对氯化物存在的任何校正一般都很小,通常会被忽略。

7.4.3.2.2 用溴化物校正氧化物总分析结果

无论分析是按熔片法还是压片法进行测定,含有溴化物的水泥中总分析结果的校正值(f_{Br^-})按式(86)进行校正:

$$f(Br^-) = w(Br^-) + w'(LOI) + w(O,tot) - w(O,Br^-) \tag{86}$$

式中:

$f(Br^-)$ ——含有溴化物的水泥中总分析结果的校正值；

$w(Br^-)$ ——溴离子的质量分数；

$w'(LOI)$ ——“校准”后烧失量的质量分数；

$w(O,tot)$ ——所有氧化物总和的质量分数；

$w(O,Br^-)$——溴化物相当于氧的量，以质量分数计，按式(87)进行计算：

$$w(O,Br^-) = 0.1 \times w(Br^-) \quad \cdots\cdots (87)$$

提示：对溴化物存在的任何校正一般都很小，通常被忽略。

7.5 熔片和压片的制备

7.5.1 一般要求

在几个阶段，给出了步骤的选择。一旦做出选择，应在整个校准和分析过程中按照该步骤，除非根据 7.6 进行了新的校准。

应设置熔片和压片的制备条件，以满足 7.6.3 给出的性能指标。

7.5.2 熔片的制备

7.5.2.1 试样的称量

按选择的稀释比分别称量试样、熔剂和脱模剂。脱模剂如为液态，应通过微量吸管加入。可用下述两种方法之一对所用试样进行称量。

a) 称量未灼烧过的试样

用未灼烧过的试样制备玻璃熔片时，应称量试样的质量(m_{62})按式(88)计算：

$$m_{62} = m_{63} \times \frac{100\%}{100\% - w(LOI)} \quad \cdots\cdots (88)$$

式中：

m_{62} ——应称量的未灼烧过的试样质量，单位为克(g)；

m_{63} ——制备玻璃熔片所需的试样质量，单位为克(g)；

$w(LOI)$——测得的烧失量的质量分数。

b) 称量灼烧过的试样

按 6.3 或 6.4 灼烧试样。灼烧后的试样贮存于干燥器中。当用灼烧过的试样制备玻璃熔片时，尽可能快速地称取试样，以防止吸收水分和二氧化碳。

如果试样中碳酸盐含量较高，灼烧时可能发生溅失；如含有碳化物、铁或其他金属，将与铂发生反应，损坏坩埚。这时，应该用灼烧过的试样制备玻璃熔片。

灼烧的试样质量不应超过 5 g，因为反复灼烧大量的试样很难达到恒重。如果灼烧大量的试样，应将第一次灼烧后的大块试料碾碎。

7.5.2.2 熔样步骤

熔样前，需把试样、熔剂和脱模剂充分混合。如果使用液体脱模剂，熔样前应先将试样和熔剂混合，在低温下加热除去水分，然后再加入液体脱模剂。在选定的控制温度的电炉内，在规定的时间里(如 15 min)熔融该混合物，其间不时地摇动，直至试样熔解，且熔融物均匀。

应根据试样和被测元素的类型选择适宜的熔融温度和熔融时间。对于要检测的易挥发性元素，如硫酸盐、硫化物、氯化物或碱金属元素化合物，应降低熔融温度，或使用压片技术，以达到所需的准确度。

分两个阶段升高温度，可以提高测定的准确度。

7.5.2.3 熔片的制备

用下列方法之一制备熔片，熔片的测量表面应平整光滑，无气泡，无污点。

a) 炉外：按规定的时间熔融后从炉中取出铸模，放在一个水平面上。从炉中取出坩埚，立即取下坩埚的盖子，将熔融物倒入铸模中。

b) 炉内：按规定的时间熔融后取出坩埚盖子，将熔融物倒入炉内的铸模中，尽可能地将熔融物全部转移至铸模里。从炉中取出铸模，放在一个水平面上。

c) 组合熔融模具：按规定的时间熔融后从炉中取出熔融模具，并通过旋转确保将全部熔融物转移至圆的模具部分中。

d) 喷灯加热模具：将制备好的熔融物倒入预热的铸模中后，关闭喷灯。

e) 在熔融模具内：熔融之后，将熔融物留在熔融盘中，从炉中取出熔融盘。

7.5.2.4 熔片的冷却

将铸模放在水平面上冷却。

如果需要快速冷却，当熔体由红热状态冷却后，将铸模置于压缩空气流上方的水平位置冷却(7.3.7)(或用水冷板)。在此阶段，该熔体可能是熔融的或固体状的。使压缩空气流直接吹至铸模底部中心。当熔片已成固体并自动脱模后，关掉压缩空气。

提示：有必要在此阶段小心地轻敲铸模，促使熔片从铸模中脱模。

7.5.3 自动制备熔片

可用自动熔样设备制备熔片。

7.5.4 样片的贮存

应防止由于温度和湿度条件不适宜而导致熔片损坏，例如可以将熔片贮存于聚乙烯自封袋中。如果实验室环境条件可以适当控制(如有空调)，应将袋子放在干燥器中。若环境条件不能控制，应将袋子贮存于 25 ℃～30 ℃的温控箱中。

如果压片贮存时间较短，可以不包装直接放入干燥器中。

聚乙烯袋中所含的抗黏结剂可对玻璃熔片表面产生污染(此影响对轻元素较为明显)。长期贮存后，在使用前应彻底清洁熔片的测量表面，例如用乙醇或丙酮清洗或抛光。

提示：已知的污染源有：光谱仪中的真空油或实验室空气中的硫；如果实验室靠近海边，大气中的钠和氯；手动接触的钠和氯；香烟烟雾中的钾和钠。

7.5.5 压片

7.5.5.1 一般要求

采用粉末压片时，样品应首先进行粉磨，为防止样品粘磨和改善粉末压片质量，可使用不超过 3% 的黏合剂。

7.5.5.2 操作步骤

称取适量的试样，精确至 0.1 g，试样的量应能够填满模具。必要时，添加黏合剂(7.2.3)，将试样研磨至合适的细度。将磨细试样置于压片模具(7.3.11)中，并均匀铺平。以适当的速率和时间施加压力，压片表面光洁、无杂物、无开裂，以确保符合 7.6.3 给定的性能指标。按 7.5.4 贮存备用。

7.6 校准和确认

7.6.1 方法提要

用标准样品建立校准方程式和元素之间的校正。标准样品使用纯试剂、有证标准样品/标准物质(以下简称 CRM)、标准样品(以下简称 RM)或将其组合制成熔片或压片。通过分析一个或多个 CRM 来确认校准的有效性,CRM 应代表正在进行的测定范围。在测定过程中每隔一段时间立即对正在进行的强度测量、熔片的制备和漂移进行实时校准监测。附录 C 中给出了适用于 GB 175 中硅酸盐水泥校准标准样品有代表性的含量范围。在 7.8 中列出了 XRF 测定结果的允许差。

7.6.2 校准和确认样品

7.6.2.1 系列标准样品

使用纯试剂、标准样品/标准物质或这些物质的组合,制备一系列熔片或压片作为标准样品。该系列校准样品应覆盖每种被测元素的最小值到最大值的范围,并应在这些限值之间均匀分布。校准样品中各种元素浓度的变化应相互独立。每一系列标准样品至少 7 个,通常制备的系列校准样品 10 个以上。系列校准样品的制备应按照 GB/T 15000 系列标准进行。

附录 C 中给出了适用于 GB 175 中硅酸盐水泥的系列标准样品示例。可添加其他试剂以覆盖被测成分的浓度范围。

如果使用的标准样品小于或等于 10 个,则应制备重复的熔片或压片。在使用大量标准品的情况下,单次熔片或压片就够了。

对于压片法,由于矿物效应,由 CRM 或 RM 进行的校准可能不会提供令人满意的结果。在这种情况下,可以使用由实验室日常分析的样品,这些样品通过基准法或使用熔片 X 射线荧光法进行了至少一次分析。系列校准样品的定值方法可采用本文件的化学分析方法(第 6 章)进行。

7.6.2.2 标准样品的校准确认

预备一个或多个 CRM,这些 CRM 不用于标准样品(7.6.2.1),并且其成分在所分析的每种元素的校准范围内。

当仅使用一个 CRM 验证时,选择浓度范围中间的样品。在使用多个 CRM 验证的情况下,选择覆盖高值和低值的样本。

如果没有合适的 CRM,可选择能满足上述要求的 RM。建议每个 RM 至少由四家实验室进行验证。

提示:在压片的情况下,尤其是复合硅酸盐水泥,矿物的变化可能会影响准确性。在这种情况下,有必要使用与被测样品基质接近的 RM,最好是由实验室日常分析的样品制成。

7.6.2.3 强度校正样品/监控样品

使用一个或多个样品(玻璃熔片或其他稳定材料),每个样品的成分给出的强度数值高低类似于每种被测元素的校准范围。如果使用多个样品,对每种元素选择高含量和低含量的样品。这些样品应不同于校准标准(7.6.2.1)。保存这些样品以备将来参考。这些样品应避免被 X 射线过度照射,以防老化。

提示:以压片形式贮存的样品会快速老化,因此,即使测定主要使用压片校准,也建议使用熔片或者玻璃来进行强度监测。

考虑仪器(X 光管、探测器等)的老化因素,用这些样品计算一个校正系数,把测量到的原始强度进行校正(7.6.4.3)。

7.6.2.4 重校准标准样品

选择两个标准样品(7.6.2.1),每种被测元素都有相关的高值和低值,贮存以供将来参考。

提示:根据仪器设备,需要在起始校准时定义"重校准标准样品"。

如果通过强度校正步骤(7.6.4.4)不能充分地校正仪器的漂移,则应使用它们来调整校准曲线方程。

7.6.2.5 光谱仪控制样品

7.6.2.5.1 熔片分析的控制

在校准范围内或接近校准范围准备并贮存一个或多个熔片,可以使用校准确认样品(7.6.2.2)。如果熔片与初始测定结果的偏差超出表 5 中所列的同一实验室允许差,则怀疑熔片老化,应准备替代熔片。

7.6.2.5.2 压片分析的控制

由于压片的老化速度更快,无法确保使用压片控制光谱仪。因此,应使用熔片或玻璃样品进行压片分析的光谱仪控制。

7.6.2.6 制样过程控制样品

制备校准确认样品(7.6.2.2)的新的熔片或压片,作为制样过程的控制样品。

7.6.3 初始校准

7.6.3.1 校准步骤

建立测量的 X 射线强度与元素浓度之间的校准关系,包括对任何质量吸收和谱线重叠影响的校正,见图 3。

在一个合理的计数时间内(例如 200 s),测量并记录所有校准熔片或压片中每种被测元素的谱线强度。使用回归分析,建立每种被测元素的校准曲线。

注:增加标准品测量的计数时间能够提高校准的准确性。

7.6.3.2 元素间影响的校正

当元素间的效应显著影响校准的准确性时,例如钾对钙的影响,宜进行校正。对于所应用的每种元素间的校正,至少准备一个额外的标准样品熔片或压片。

7.6.3.3 校准的确认

通过重复测定至少一个准确度被确认的样品(7.6.2.2,CRM),对被测元素校准后的准确度进行确认。

如果所有被测成分的误差不大于表 5 规定的同一实验室允许差,则该校准是有效的。

如果被测成分的误差大于表 5 规定的同一实验室允许差,则该校准是无效的,应考虑:

a) 调整对元素间干扰的校准(7.6.3.2);

b) 使用一套标准样品是否适宜;

c) 确定其他因素,并采取适当的纠正措施;

d) 按照 7.6.3 重复初始校准。

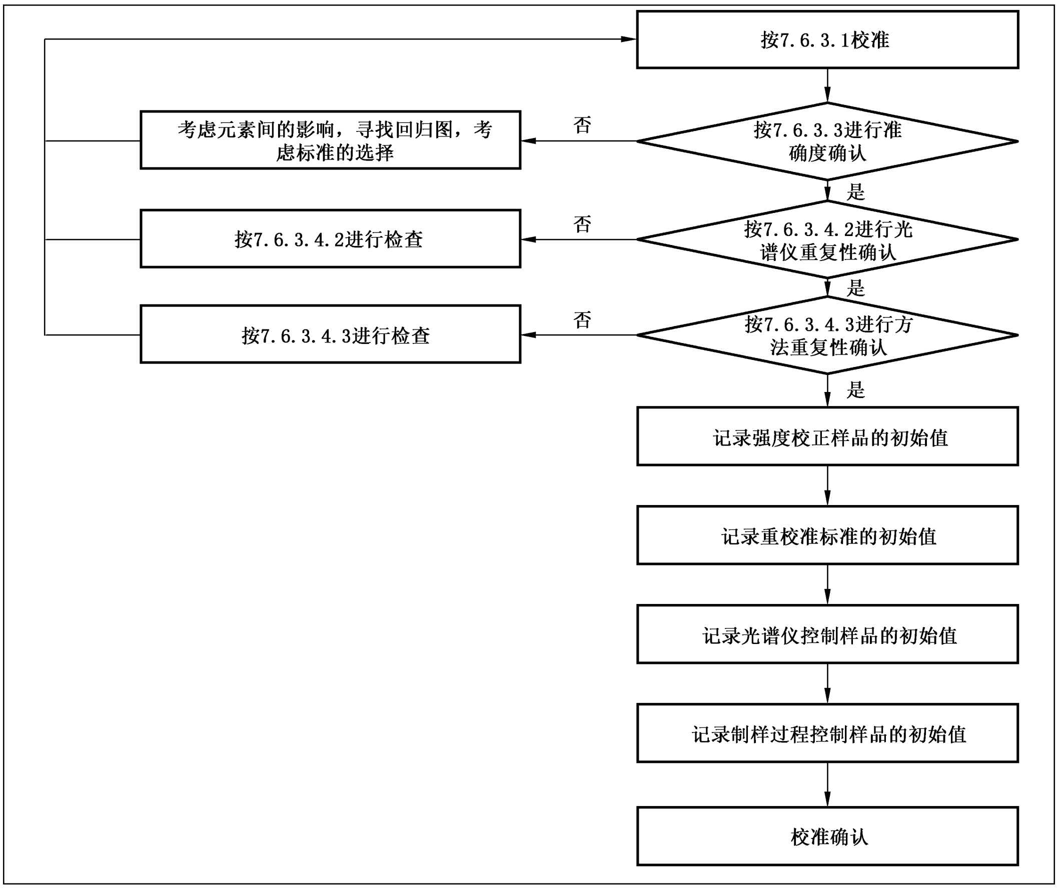


图 3 校准的确认

7.6.3.4 重复性的确认

7.6.3.4.1 一般要求

当使用一台新的光谱仪，或对光谱仪、制备步骤进行了重大调整后，应确认分析的重复性。

7.6.3.4.2 光谱仪的重复性

在一周的时间内，重复测定同一个“光谱仪控制样品”的熔片(7.6.2.5)至少 10 次。记录这些测定值的平均值并计算其标准偏差。为了确认仪器的重复性，标准偏差应不大于表 5 中所列出的同一实验室允许差的三分之一。

表 5 的同一实验室允许差作为整个程序的重复性，光谱仪本身的重复性应更小，以确保方法所需的重复性。

如果光谱仪的重复性未通过确认，则执行以下操作之一，并对重复性再次进行确认：

a) 检查仪器的稳定性(气流、温度调节等)；

b) 增加计数时间；

c) 增大熔片中试料与熔剂的比例，以提高灵敏度。

7.6.3.4.3 方法的重复性

经过一段适当的时间周期(例如至少两周)，准备至少 10 种不同制备过程的制备过程控制样品

(7.6.2.6)。记录平均值并计算其标准偏差。

如果每一次新的制备与前一个实例相比,其差值应不大于表5规定的同一实验室允许差,则该方法的重复性有效。

如果差值大于表5规定的同一实验室允许差,则该方法的重复性未通过确认,应排查以下因素:

a) 检查仪器的稳定性(如气流、温度调节等);
b) 增加计数时间;
c) 增大熔片中试料与熔剂的比例,提高灵敏度;
d) 提高样品细度;
e) 调节熔片的熔融温度和/或延长熔样时间;
f) 压片时考虑使用助磨剂或黏合剂;
g) 增加压片机的持续时间和/或压力。

7.6.3.5 强度校正样品的初始值

在初次校准时,记录强度校正样品/监控样品(7.6.2.3)的初始值。

提示:通常把这些值存储在软件中。

贮存相应的样品以供将来参考。

7.6.3.6 重校准标准样品的初始值

初次校准时,记录重校准标准样品(7.6.2.4)的初始值。

提示:在软件中定义两个校准标准样品(7.6.2.1)作为重校准标准样品通常就足够了。

7.6.3.7 光谱仪控制样品的初始值

初次校准时,记录按7.6.3.4.2计算的光谱仪控制样品的平均值(见7.6.4.2中允许差要求)。

提示:如果怀疑光谱仪控制样品老化,应制作一个新的熔片,并确定新的初始值。

7.6.3.8 制样过程控制样品的初始值

初次校准时,记录按7.6.3.4.3计算的平均值作为制样过程控制样品的初始值(见7.6.2.6和7.6.5.1中制样重复性确认的限值)。

7.6.4 光谱仪的监测

7.6.4.1 方法提要

X射线荧光分析的主要偏差是由老化引起的强度漂移。在进行每次一系列样品分析之前,通过测量光谱仪控制样品(7.6.2.5)来监测结果的一致性。

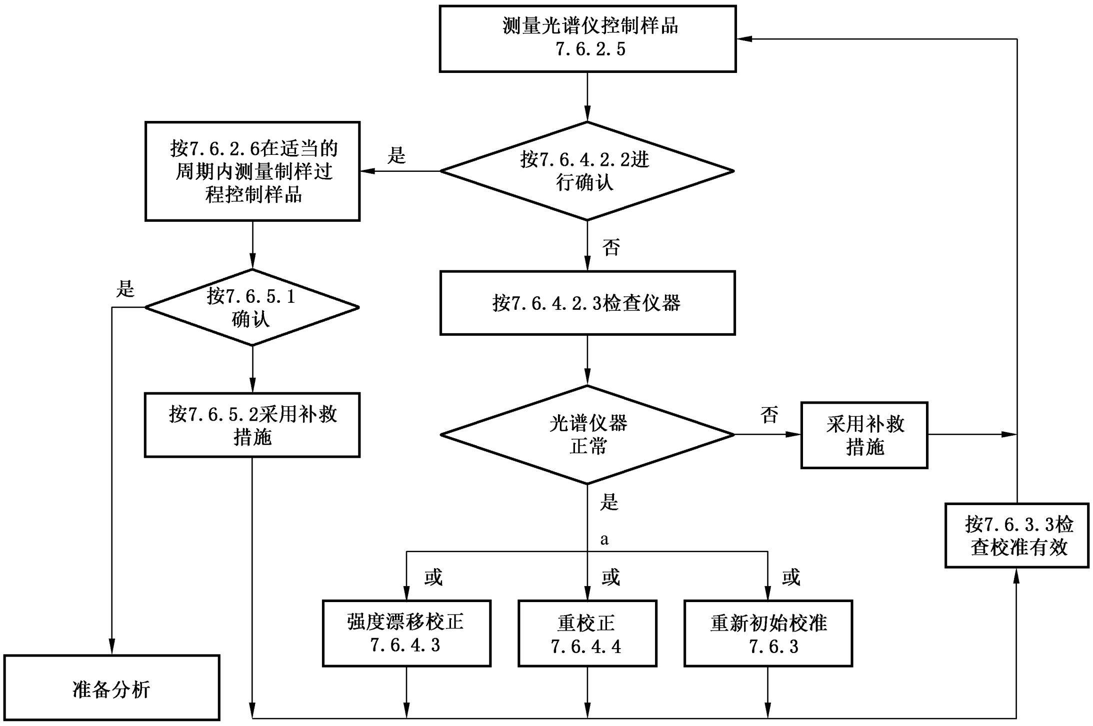
使用强度校正样品(7.6.2.3)校正该强度漂移。若结果一致性差,可以重新使用校准标准样品,将校正系数应用于校准方程。或者,可能需要完全重新校准。

每次对光谱仪提供的结果进行修改之后(如漂移校正或重新校准),应根据7.6.3.3再次评估准确度。

7.6.4.2 光谱仪后续确认

7.6.4.2.1 一般要求

如果光谱仪控制样品在以下规定的限值范围内,或者已按7.6.3.3重新确认了校准,则光谱仪准备好进行分析。如果分析没通过确认,用图4中的决策图。



[a] 依次采取一项或多项建议的纠正措施。如果需要采取多项措施，应按以下顺序应用：

a) 强度漂移校正；

b) 重新校准；

c) 更新初始校准。

图 4 仪器检查—分析确认决策图

7.6.4.2.2 熔片校准的重新确认

如果测定结果与初始值(7.6.3.7)相比，其差值不大于 7.6.3.4.2 中确定的光谱仪标准偏差的3 倍，则熔片校准是有效的。

7.6.4.2.3 压片校准的重新确认

根据所用软件的功能，记录测定结果：

a) 作为校正后的强度，考虑强度漂移校正(7.6.4.4)；

b) 作为一种浓度。

如果测定结果与初始值(7.6.3.7)相比，其差值不大于 7.6.3.4.2 中确定的光谱仪标准偏差的3 倍，则压片校准仍然有效。

若结果偏差较大，必要时进行以下检查：

a) 是否进行了某些光谱仪软件中的自动微调；

b) 气体流量；

c) 温度调节；

d) 解决计数器问题；

e) 2θ 角度的设置；

f) 检测器的高压设置。

7.6.4.3 强度漂移的校正

若结果偏差较大，仪器出现漂移等情况（见图4），计算每种被测元素的校正系数，以补偿由于X射线光管、探测器等老化而引起的强度漂移。随后，在校准方程中使用校正后的强度来推导浓度。

提示：在大多数应用软件中，该校正应用于每种被测元素的校准。

强度随时间的漂移应很小且有规律。如果强度突然下降，说明仪器出了问题。这时用这种方法校正强度漂移是不适宜的。

7.6.4.4 重校准

若结果偏差较大，仪器出现漂移等情况（见图4），如果强度校正(7.6.4.3)不足以得到准确的分析确认结果（大于表5规定的不同实验允许差），则可以用重校准标准样品得到的校正系数应用于校准曲线中。

由仪器漂移引起的校准方程的修改应比较小且随着时间的变化有一定的规律。如果分析结果中的任何瞬间的或严重的偏差都可能表明仪器或分析存在问题，此时用这种重校准方法来校正是不适宜的。

7.6.5 制样过程的监测

7.6.5.1 熔片和压片的制备确认

应定期检查整个分析过程，包括熔片和压片的制备和光谱仪上的测量。制备一个新的制样过程控制样品(7.6.2.6)。如果是有效的制备：

a) 新的分析结果与初始值(7.6.3.8)相比较，差值在表5所列的同一实验室允许差内；
b) 新的分析结果的平均值与标准样品/标准物质的标准值相比较，其差值在表5所列的同一实验室允许差内。

7.6.5.2 制样偏差的补救措施

如果测定不能满足7.6.5.1同一实验室允许差的要求，应检查是否有下列情况：

a) 熔剂的烧失量增加；
b) 制样设备引起的漂移（检查温度、细度、样品外观的质量等）；
c) 使用了一批新的熔剂；
d) 安装了新的熔片或压片制备设备；
e) 改变或修改了样品的制备步骤，例如，由手工改变为自动；
f) 采用了新类型的熔剂，或试料与熔剂的比例发生了变化；
g) 其他步骤或仪器发生了变化。

在前两种情况下，采取补救措施，重新检查分析。

在所有其他情况下，进行全面的重校准，包括按7.6.2对所有样品进行新的制备。

7.7 结果的计算与表示

根据校准曲线(7.6.3.1)计算熔融基中各种成分的浓度，必要时对任何元素间效应进行校正(7.6.3.2)。

如果试样中含有可氧化的硫，或氯化物、溴化物，参照7.4.3中关于氧化物分析的总和的内容。

记录所有单次测定的结果。

熔融法的测定结果，按照7.4.2.3，将熔融基测定结果换算为收到基结果，按式(89)计算：

$$w(\text{Rec}) = w(\text{Ign}) \times \frac{100 - w(\text{LOI})}{100} \qquad \cdots\cdots(89)$$

式中：

$w(\text{Rec})$——试样的收到基某成分的测定结果；

$w(\text{Ign})$——试样的熔融基某成分的测定结果；

$w(\text{LOI})$——实测的烧失量的质量分数(6.4.3.1)。

7.8 XRF 测定结果的允许差

XRF 测定结果的允许差见表 5。

表 5 XRF 测定结果的允许差

单位为%

成分	含量范围	同一实验室允许差	不同实验室允许差
二氧化硅	—	0.20	0.30
三氧化二铁	≤0.50	0.10	0.15
	$0.50 < w(Fe_2O_3) \leqslant 5$	0.15	0.20
	>5	0.20	0.30
三氧化二铝	—	0.20	0.30
氧化钙	—	0.25	0.40
氧化镁	≤2	0.15	0.25
	>2	0.20	0.30
硫酸盐三氧化硫	—	0.15	0.20
氧化钾	—	0.10	0.15
氧化钠	—	0.05	0.10
二氧化钛	—	0.05	0.10
五氧化二磷	—	0.05	0.10
一氧化锰	—	0.05	0.10
氧化锶	—	0.03	0.05
氯离子	≤0.10	0.005	0.010
	$0.10 < w(Cl^-) \leqslant 0.20$	0.010	0.020
	>0.20	0.050	0.100

8 电感耦合等离子体发射光谱法(代用法)

8.1 方法提要

制备的试样溶液用电感耦合等离子体发射光谱法(以下简称 ICP-OES)检测，在测量过程中试样溶液由载气引入雾化室雾化后，以气溶胶形式进入等离子体的中心通道，在高温惰性气氛中被充分蒸发、原子化、电离和激发，使所含元素发射各自的特征谱线。根据特征谱线强度，定量测定试样中 Fe_2O_3、Al_2O_3、MgO、TiO_2、K_2O、Na_2O、MnO、ZnO、P_2O_5、SO_3、SiO_2含量。

8.2 试剂

8.2.1 盐酸(HCl)

优级纯,密度为 1.18 g/cm^3～1.19 g/cm^3,质量分数为 36%～38%。

8.2.2 硝酸(HNO_3)

优级纯,密度为 1.39 g/cm^3～1.41 g/cm^3,质量分数为 65%～68%。

8.2.3 硫酸(H_2SO_4)

优级纯,密度为 1.84 g/cm^3,质量分数为 95%～98%。

8.2.4 氢氟酸(HF)

优级纯,密度为 1.15 g/cm^3～1.18 g/cm^3,质量分数为 40%。

8.2.5 高氯酸($HClO_4$)

优级纯,密度为 1.60 g/cm^3,质量分数为 70%～72%。

8.2.6 盐酸溶液

盐酸(1+1)。

8.2.7 硫酸溶液

硫酸(1+1)。

8.2.8 三氧化二铁标准溶液(含 Fe_2O_3 1 mg/mL)

称取 1.000 0 g 已于(700±25)℃灼烧 1 h 并在干燥器中冷却至室温的三氧化二铁(Fe_2O_3,基准试剂),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,加入少量水润湿后,加入 50 mL 盐酸(1+1),盖上表面皿,加热溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.9 三氧化二铝标准溶液(含 Al_2O_3 1 mg/mL)

称取 0.529 2 g 金属铝片(纯度不小于 99.99%),精确至 0.000 1 g,加入 20 mL 水,然后加入 30 mL 盐酸(1+1)、10 mL 硝酸(1+1),加热溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.10 氧化镁标准溶液(含 MgO 1 mg/mL)

称取 1.000 0 g 已于(950±25)℃灼烧 1 h 并在干燥器中冷却至室温的氧化镁(MgO,基准试剂或光谱纯),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 水,再缓缓加入 20 mL 盐酸(1+1),盖上表面皿,低温加热至全部溶解,冷却至室温后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.11 二氧化钛标准溶液(含 TiO_2 1 mg/mL)

称取 0.599 4 g 已在 105 ℃～110 ℃烘干 2 h 并在干燥器中冷却至室温的高纯钛(纯度不小于 99.99%),精确至 0.000 1 g,置于烧杯中,加入 100 mL 硫酸(1+1),加热溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.12　氧化钾标准溶液(含 K_2O 1 mg/mL)

称取 1.582 9 g 已于 105 ℃～110 ℃烘干 2 h 并在干燥器中冷却至室温的氯化钾(KCl,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,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.13　氧化钠标准溶液(含 Na_2O 1 mg/mL)

称取 1.885 9 g 已于 105 ℃～110 ℃烘干 2 h 并在干燥器中冷却至室温的氯化钠(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,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.14　一氧化锰标准溶液(含 MnO 1 mg/mL)

称取 2.128 1 g 已在(250±10)℃烘干 2 h 并在干燥器中冷却至室温的无水硫酸锰($MnSO_4$,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,加入 20 mL 硫酸(1+1),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.15　氧化锌标准溶液(含 ZnO 1 mg/mL)

称取 1.000 0 g 已于(800±25)℃灼烧 1 h 并在干燥器中冷却至室温的氧化锌(ZnO,基准试剂),精确至 0.000 1 g,置于烧杯中,加入 50 mL 水,再加入 20 mL 盐酸(1+1),加热溶解,冷却至室温,移入 1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.16　混合标准溶液 A(含混合氧化物各 100 μg/mL)

分别移取 100 mL 三氧化二铁标准溶液(8.2.8)、三氧化二铝标准溶液(8.2.9)、氧化镁标准溶液(8.2.10)、二氧化钛标准溶液(8.2.11)、氧化钾标准溶液(8.2.12)、氧化钠标准溶液(8.2.13)、一氧化锰标准溶液(8.2.14)和氧化锌标准溶液(8.2.15)置于 1 000 mL 容量瓶中,加入 30 mL 盐酸,用水稀释到刻度,摇匀。

8.2.17　混合标准溶液 B(含混合氧化物各 50 μg/mL)

分别移取 50 mL 三氧化二铁标准溶液(8.2.8)、三氧化二铝标准溶液(8.2.9)、氧化镁标准溶液(8.2.10)、二氧化钛标准溶液(8.2.11)、氧化钾标准溶液(8.2.12)、氧化钠标准溶液(8.2.13)、一氧化锰标准溶液(8.2.14)和氧化锌标准溶液(8.2.15)置于 1 000 mL 容量瓶中,加入 35 mL 盐酸,用水稀释到刻度,摇匀。

8.2.18　混合标准溶液 C(含混合氧化物各 25 μg/mL)

分别移取 25 mL 三氧化二铁标准溶液(8.2.8)、三氧化二铝标准溶液(8.2.9)、氧化镁标准溶液(8.2.10)、二氧化钛标准溶液(8.2.11)、氧化钾标准溶液(8.2.12)、氧化钠标准溶液(8.2.13)、一氧化锰标准溶液(8.2.14)和氧化锌标准溶液(8.2.15)置于 1 000 mL 容量瓶中,加入 36 mL 盐酸,用水稀释到刻度,摇匀。

8.2.19　混合标准溶液 D(含混合氧化物各 10 μg/mL)

移取 100 mL 混合标准溶液 A(8.2.16)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 36 mL 盐酸,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.20　混合标准溶液 E(含混合氧化物各 5 μg/mL)

移取 100 mL 混合标准溶液 B(8.2.17)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 36 mL 盐酸,用水稀释至刻

度,摇匀。

8.2.21 混合标准溶液系列 F(含混合氧化物各 1 μg/mL)

移取 100 mL 混合标准溶液 D(8.2.19)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 36 mL 盐酸,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.22 混合标准溶液系列 G(含混合氧化物各 0.1 μg/mL)

移取 100 mL 混合标准溶液 F(8.2.21)至 1 000 mL 容量瓶中,加入 36 mL 盐酸,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.23 三氧化硫标准溶液(含 SO_3 1 mg/mL)

称取 1.774 2 g 已于 105 ℃～110 ℃烘过 2 h 并在干燥器中冷却至室温的硫酸钠(Na_2SO_4,基准试剂),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,加入 100 mL 水,加热溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.24 三氧化硫标准溶液系列

移取 10 mL、25 mL、50 mL、100 mL 三氧化硫标准溶液(8.2.23)分别放入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此系列标准溶液含三氧化硫的质量浓度分别为 10 μg/mL、25 μg/mL、50 μg/mL、100 μg/mL。

8.2.25 三氧化硫标准溶液(含 SO_3 1 μg/mL)

移取 100 mL 含三氧化硫 10 μg/mL 的标准溶液(8.2.24)置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.26 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 1 mg/mL):

称取 1.917 5 g 已于 105 ℃～110 ℃烘过 2 h 并在干燥器中冷却至室温的磷酸二氢钾(KH_2PO_4,基准试剂),精确至 0.000 1 g,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.27 五氧化二磷标准溶液系列

移取 10 mL、25 mL、50 mL、100 mL 五氧化二磷标准溶液(8.2.26)分别放入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此系列标准溶液含五氧化二磷的质量浓度分别为 10 μg/mL、25 μg/mL、50 μg/mL、100 μg/mL。

8.2.28 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 5 μg/mL)

移取 100 mL 含五氧化二磷 50 μg/mL 的标准溶液(8.2.27)置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.29 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 1 μg/mL)

移取 100 mL 含五氧化二磷 10 μg/mL 的标准溶液(8.2.27)置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.2.30 五氧化二磷标准溶液(含 P_2O_5 0.1 μg/mL)

移取 100 mL 含五氧化二磷 1 μg/mL 的标准溶液(8.2.29)置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻

度，摇匀。

8.2.31 氢氧化钠（NaOH）

密封保存，防止受潮。

8.2.32 氧化镉标准溶液（100 μg/mL）

市售有证标准溶液。

8.2.33 氢氧化钠（NaOH）（20 g/L）

将 20 g 氢氧化钠（NaOH）溶于水中，加水稀释至 1 L，贮存于塑料瓶中。

8.2.34 二氧化硅标准溶液（1.0 mg/mL）

市售有证标准溶液。

8.2.35 二氧化硅标准溶液系列

移取 0 mL、2.50 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.00 mL、12.50 mL 标准溶液至 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 氧化镉标准溶液（8.2.32）作为内标溶液，加入 25 mL 氢氧化钠（NaOH）（8.2.33），再加入6 mL盐酸（1＋1），用水稀释至刻度，摇匀。

8.3 仪器与设备

8.3.1 等离子发射光谱仪。

8.3.2 高温炉

可控制温度为（700±25）℃、（800±25）℃、（950±25）℃。

8.3.3 干燥箱

可控制温度为 105 ℃～110 ℃、（250±10）℃。

8.3.4 玻璃容量器皿

单标线容量瓶、分度吸量管和单标线吸量管符合 JJG 196 中的 A 类要求。

8.4 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、氧化锌、五氧化二磷的测定

8.4.1 分析步骤

称取约 0.1 g 试样（m_{62}），精确至 0.000 1 g，置于铂皿（或聚四氟乙烯器皿）中，加入少量水润湿，加入 0.5 mL 高氯酸，摇动使试料分散。加 10 mL～15 mL 氢氟酸，放入通风橱内的电炉上低温加热，以防溅失，蒸发至冒高氯酸白烟，冷却。加入 5 mL 氢氟酸，继续加热蒸发至白烟冒尽，冷却。加入 4 mL 盐酸，温热 3 min～4 min，加入 20 mL 水，继续加热浸取 15 min～20 min，冷却，用快速滤纸过滤，用热水洗涤，滤液及洗液收集于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

根据使用的仪器型号，选择适当的工作参数（如功率、观察高度、清洗时间等），分别测定空白溶液、标准溶液（合适的浓度）、上述待测液中各待测元素的发射光谱强度。测定波长参考厂家推荐值。电感耦合等离子体发射光谱法推荐使用波长见附录 D。

8.4.2 分析结果的计算

8.4.2.1 工作曲线的绘制

分别以各氧化物标准溶液浓度为横坐标，强度为纵坐标，绘制工作曲线。标准曲线的浓度范围可根据测定实际需要进行调整。

8.4.2.2 结果的计算

各氧化物的质量分数 w_7 按式(90)计算：

$$w_7 = \frac{c_{19} \times V_{50}}{m_{64} \times 10^6} \times 100\% \qquad (90)$$

式中：

w_7 ——各氧化物质量分数；

c_{19} ——扣除空白试验值后试样溶液中的各氧化物的质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V_{50} ——试样溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m_{64} ——试料的质量，单位为克(g)。

8.5 硫酸盐三氧化硫的测定

8.5.1 分析步骤

称取约 0.5 g 试样(m_{63})，精确至 0.000 1 g，置于 200 mL 烧杯中，加入 40 mL 水，搅拌使试样完全分散，在搅拌下加入 10 mL 盐酸(1+1)，用平头玻璃棒压碎块状物，加热煮沸并保持微沸 10 min～15 min。用快速滤纸过滤，用热水洗涤 10 次～12 次，滤液及洗液收集到 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，待测。

根据使用的仪器型号，选择适当的工作参数(如功率、观察高度、清洗时间等)，分别测定空白溶液、三氧化硫标准溶液(合适的浓度)、上述待测液中硫元素的发射光谱强度。测定波长参考厂家推荐值。

8.5.2 分析结果的计算

8.5.2.1 工作曲线的绘制

以三氧化硫标准溶液浓度为横坐标，强度为纵坐标，绘制工作曲线。标准曲线的浓度范围可根据测定实际需要进行调整。

8.5.2.2 结果的计算

硫酸盐三氧化硫的质量分数 $w(SO_3)$ 按式(91)计算：

$$w(SO_3) = \frac{c_{20} \times V_{51}}{m_{65} \times 10^6} \times 100\% \qquad (91)$$

式中：

$w(SO_3)$——硫酸盐三氧化硫的质量分数；

c_{20} ——扣除空白试验值后试样溶液中的三氧化硫的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V_{51} ——试样溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m_{65} ——试料的质量，单位为克(g)。

8.6 二氧化硅的测定

8.6.1 分析步骤

称取约 0.4 g 试样(m_{64}),精确至 0.000 1 g,置于银坩埚中,加入 5 g 氢氧化钠(8.2.31),盖上坩埚盖(留有缝隙),放入高温炉(8.3.2)中,从低温升起,在 650 ℃~700 ℃的高温下熔融 20 min,其间取出充分摇动 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。在搅拌下一次性加入 25 mL~30 mL 盐酸,用热盐酸(1+5)洗净坩埚和盖。将溶液加热微沸约 1 min,冷却至室温后,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

移取 25.00 mL 上述溶液至 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 氧化镉标准溶液(8.2.32),用水稀释至刻度,摇匀,待测。

根据使用的仪器型号,选择适当的工作参数(如功率、观察高度、清洗时间等),分别测定标准溶液、空白溶液、上述待测液中硅元素的发热光谱强度。

试样溶液属于高盐溶液,使用相对应的仪器配件,以避免测试过程中出现管道堵塞现象影响测定。

8.6.2 分析结果的计算

8.6.2.1 工作曲线的绘制

以二氧化硅标准溶液浓度为横坐标,强度为纵坐标,绘制工作曲线。标准曲线的浓度范围可根据测定实际需要进行调整。

8.6.2.2 结果的计算

二氧化硅的质量分数 $w\,(SiO_2)$ 按式(92)计算:

$$w\,(\mathrm{SiO_2}) = \frac{c_{21} \times V_{52} \times 10}{m_{66} \times 10^6} \times 100\% \qquad \cdots\cdots(92)$$

式中:

$w\,(SiO_2)$——二氧化硅的质量分数;

c_{21} ——扣除空白试验值后测定溶液中的二氧化硅的质量浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

V_{52} ——测定溶液的体积,单位为毫升(mL);

10 ——全部试样溶液与分取试样溶液的体积比;

m_{66} ——试料的质量,单位为克(g)。

8.7 ICP-OES 测定结果的允许差

ICP-OES 测定结果的允许差见表 6。

表 6 ICP-OES 测定结果的允许差

成分	含量范围/%	同一实验室允许差/%	不同实验室允许差/%
三氧化二铁	≤0.50	0.10	0.15
	>0.50~5	0.15	0.20
	>5	0.20	0.30
三氧化二铝	—	0.20	0.30

表 6 ICP-OES 测定结果的允许差（续）

成分	含量范围/%	同一实验室允许差/%	不同实验室允许差/%
氧化镁	≤2	0.15	0.25
	＞2	0.20	0.30
二氧化钛	—	0.05	0.10
氧化钾	—	0.10	0.15
氧化钠	—	0.05	0.10
一氧化锰	—	0.05	0.10
氧化锌	—	0.03	0.05
五氧化二磷	—	0.05	0.10
硫酸盐三氧化硫	—	0.15	0.20
二氧化硅	—	0.30	0.40

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

电位滴定法测定氯离子时计量点的计算方法见表 A.1。

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 硝酸银标准滴定溶液/mL	第二列 U/mV	第三列[a] Δ/mV	第四列[b] Δ^2/mV
4.20	243.8		
		4.7	
4.30	248.5		1.6
		6.3	
4.40	254.8		1.1
		7.4	
4.50	262.2		0.3
		7.7	
4.60	269.9		0.8
		8.5	
4.70	278.4		−0.6
		7.9	
4.80	286.3		−0.7
		7.2	
4.90	293.5		−0.8
		6.4	
5.00	299.9		

计量点是在最大电位差（第三列）的两个电位之间，即在 4.60 mL 和 4.70 mL 之间。由二次微分 Δ^2 数值（第四列）按下式计算在 0.10 间隔内的准确计量点：

$$V = 4.60 + \frac{0.8}{0.8-(0.6)} \times 0.10 = 4.66\ (\mathrm{mL})$$

[a] 第二列读数之差。

[b] 第三列数据之差“二次微分”。

附　录　B
（资料性）
离子色谱法碳酸盐淋洗液参考色谱条件及色谱图

离子色谱法测定氯离子可以采用氢氧根体系或碳酸盐体系，与之配套的色谱柱的性能应满足要求，图B.1和图B.2为氯离子标准溶液谱图和水泥样品氯离子的谱图。

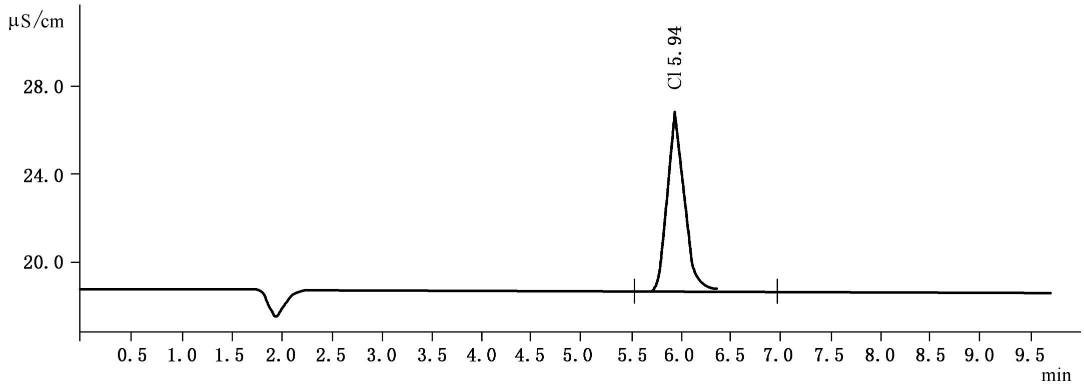


图 B.1　氯离子标准溶液谱图

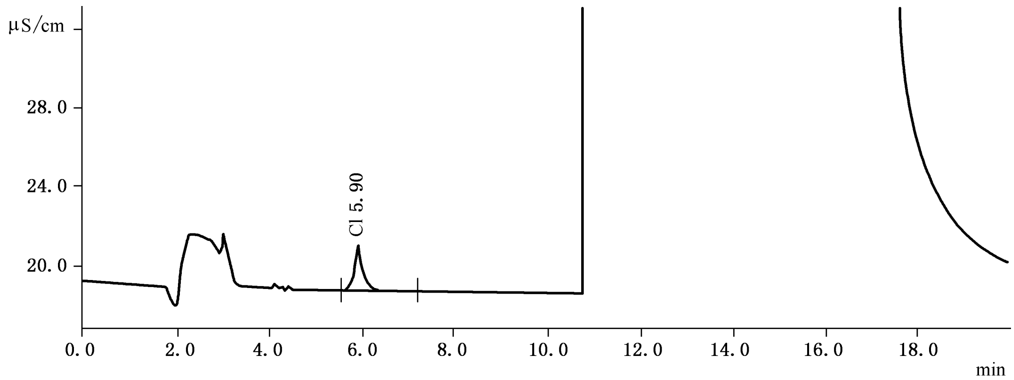


图 B.2　水泥样品氯离子的色谱图

参考的色谱条件如下：色谱柱采用 Metrosep A Supp 16-150/4.0 或同等性能色谱柱；进样量：20 μL。

流动相：7.5 mm Na_2CO_3/0.75 mm NaOH；流速：0.8 mL/min。

附　录　C
（资料性）
XRF 校准标准样品和监测用熔片和压片示例

表 C.1　硅酸盐水泥分析校准的校准标准样品

试剂	每个熔片所需试剂的质量/g						
	熔片编号						
	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	0.240 0	0.195 0	0.204 0	0.223 0	0.180 0	0.187 0	0.214 0
Al_2O_3	0.072 0	0.081 0	0.026 0	0.054 0	0.045 0	0.063 0	0.036 0
Fe_2O_3	0.015 0	0.061 0	0.068 0	0.042 0	0.053 0	0.023 0	0.034 0
$CaCO_3$	1.042 2	1.091 2	1.096 0	1.148 7	1.135 4	1.186 6	1.199 2
MgO	0.011 0	0.017 0	0.040 0	0.026 0	0.022 0	0.032 0	0.005 0
K_2CO_3	0.014 7	0.005 9	0.002 9	0.011 7	0.008 8	0.017 6	—
$CaSO_4$	0.068 0	0.030 6	0.045 9	0.003 4	0.057 8	0.017 0	0.039 1
总计	1.462 9	1.481 7	1.482 8	1.508 8	1.502 0	1.528 2	1.527 3

表 C.2　表 C.1 中校准标准样品的化学成分

氧化物	化学成分/%						
	熔片编号						
	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	24.0	19.5	20.4	22.3	18.0	18.7	21.4
Al_2O_3	7.2	8.1	2.6	5.4	4.5	6.3	3.6
Fe_2O_3	1.5	6.1	6.8	4.2	5.3	2.3	3.4
CaO	61.2	62.4	63.3	64.5	66.0	67.3	68.8
MgO	1.1	1.7	4.0	2.6	2.2	3.2	0.5
SO_3	4.0	1.8	2.7	0.2	3.4	1.0	2.3
K_2O	1.0	0.4	0.2	0.8	0.6	1.2	0.0
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

附 录 D
（资料性）
推荐的 ICP-OES 和火焰原子吸收分光光度法使用波长和检出限

各元素分析时推荐的 ICP-OES 和火焰原子吸收分光光度法使用波长和检出限见表 D.1。

表 D.1 推荐的 ICP-OES 和火焰原子吸收分光光度法使用波长和检出限

成分	电感耦合等离子发射发射光谱法		火焰原子吸收分光光度法	
	波长/nm	检出限/(mg/L)	波长/nm	检出限/(mg/L)
Fe_2O_3	238.204/259.940	0.05	248.3	0.05
Al_2O_3	308.215/396.152	0.10	—	—
MgO	279.553/285.21	0.10	285.2	0.02
TiO_2	334.94/336.122	0.02	—	—
K_2O	766.491	0.03	766.5	0.02
Na_2O	589.592	0.03	589.6	0.02
MnO	257.610/293.31	0.03	279.5	0.02
ZnO	213.856/206.200	0.01	213.9	0.02
P_2O_5	178.29/213.617	0.10	—	—
SO_3	182.034	0.10	—	—
SiO_2	251.61/212.412	0.10	—	—

参 考 文 献

[1] GB 175 通用硅酸盐水泥
[2] GSB 08—1110 X射线荧光分析用水泥生料系列标准样品
[3] GSB 08—1353 水泥生料成分标准样品
[4] GSB 08—1355 水泥熟料成分标准样品
[5] GSB 08—1356 普通硅酸盐水泥成分标准样品
[6] GSB 08—1357 硅酸盐水泥成分标准样品
[7] GSB 08—2985 X射线荧光分析用水泥系列标准样品
[8] GSB 08—4136 水泥熟料游离氧化钙成分标准样品

GB/T 176—2025

中 华 人 民 共 和 国

国 家 标 准

水泥化学分析方法

GB/T 176—2025

*

中国标准出版社出版发行

北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)

网址：www.spc.net.cn

服务热线：400-168-0010

2025年10月第1版

*

书号：155066·1-82128

GB/T 176-2025