

中华人民共和国国家标准

GB/T 1574—1995

煤灰成分分析方法

代替 GB 1574·79

Analysis of coal ash

1 主题内容与适用范围

本标准规定了煤灰主要成分分析方法。
本标准适用于煤灰、焦炭灰及煤矸石灰。

2 引用标准

GB 4634 煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰的测定方法(原子吸收分光光度法)

3 试剂

- 3.1 所用试剂除特殊规定外均为分析纯。
- 3.2 所用溶液,除指明溶剂的溶液外,均为水溶液。未注明浓度的试剂系指浓溶液(如盐酸指相对密度为 1.19 的浓盐酸,氨水指相对密度为 0.88 的浓氨水)。
- 3.3 凡提到的水均指蒸馏水。

4 仪器、设备

- 4.1 马弗炉:带有控温装置,并附有热电偶和高温表,能保持 $815 \pm 10^\circ\text{C}$,炉膛应具有相应的恒温区,炉子后壁上部具有直径 25~30 mm 的烟囱,下部具有插入热电偶的小孔,小孔的位置应使热电偶的热接点在炉膛内能保持距炉底 20~30 mm 的位置,炉门上应有一通气孔,直径约 20 mm。
- 4.2 高温马弗炉:带有控温装置,能保持 $1\ 000 \pm 10^\circ\text{C}$ 。
- 4.3 分析天平:感量 0.1 mg。
- 4.4 分光光度计:波长范围 200~1 000 nm,精度 ± 2 nm。
- 4.5 原子吸收分光光度计。
- 4.6 火焰光度计。
- 4.7 库仑定硫仪。
- 4.8 银坩埚:30 mL。
- 4.9 移液管:5,10,15,20,25,50,100 mL,A 级。
- 4.10 容量瓶:50,100,250,500,1 000 mL,A 级。
- 4.11 滴定管:10,25,50 mL,A 级。

5 灰样的制备

称取一定量的空气干燥煤样于灰皿中,铺平,使其每平方厘米不超过 0.15 g,将灰皿送入温度不超过 100°C 的马弗炉(4.1)中,在自然通风和炉门留有 15 mm 左右缝隙的条件下,用 30 min 缓慢升至 500°C ,在此温度下保持 30 min 后,升至 $815 \pm 10^\circ\text{C}$,然后关上炉门在此温度下灼烧 2 h,取出冷却后,用

国家技术监督局 1995-01-12 批准

1995-10-01 实施

玛瑙乳钵将煤灰研细到 0.1 mm。然后,再置于灰皿内,于 $815 \pm 10^\circ\text{C}$ 下再灼烧 30 min,直到其质量变化不超过灰样质量的千分之一为止,即为恒重。取出,放入干燥器中,称样前,应在 $815 \pm 10^\circ\text{C}$ 下灼烧 30 min。

6 二氧化硅、三氧化二铁、二氧化钛、三氧化二铝、氧化钙和氧化镁的半微量分析

6.1 试液的制备

6.1.1 试剂

6.1.1.1 氢氧化钠(GB 629):粒状。

6.1.1.2 盐酸(GB 622)。

6.1.1.3 95%乙醇(GB 679)或无水乙醇(GB 678)。

6.1.1.4 盐酸(GB 622):(1+1)溶液。

6.1.2 试样溶液的制备:称取灰样 0.10 ± 0.01 g,精确至 0.000 2 g,于银坩埚(4.8)中,用几滴乙醇(6.1.1.3)润湿。加氢氧化钠(6.1.1.1)2 g,盖上盖,放入马弗炉(4.1)中,必须在 1~1.5 h 内将炉温从室温缓慢升至 $650 \sim 700^\circ\text{C}$,熔融 15~20 min。取出坩埚,用水激冷后,擦净坩埚外壁,平放于 250 mL 烧杯中,加入约 150 mL 沸水,立即盖上表面皿,待剧烈反应停止后,用极少量盐酸(6.1.1.4)和热水交替洗净坩埚和坩埚盖,此时溶液体积约 180 mL。在不断搅拌下,迅速加入盐酸(6.1.1.2)20 mL,于电炉上微沸约 1 min,取下,迅速冷至室温,移入 250 mL 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀。此溶液定名为 A,备用。

6.1.3 空白溶液的制备,同 6.1.2 条,只是不加入灰样。此溶液定名为 B,备用。

6.2 二氧化硅的测定(硅钼蓝分光光度法)

6.2.1 方法提要

在乙醇存在下,于盐酸 [$c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$] 介质中,正硅酸与钼酸生成稳定的硅钼黄,提高酸度至 2.0 mol/L 以上,以抗坏血酸还原硅钼黄为硅钼蓝,采用示差分光光度法测定二氧化硅含量。

6.2.2 试剂

6.2.2.1 95%乙醇(GB 679)或无水乙醇(GB 678)。

6.2.2.2 盐酸(GB 622):(1+1)溶液。

6.2.2.3 盐酸(GB 622):(1+9)溶液。

6.2.2.4 盐酸(GB 622):(1+11)溶液,贮于聚乙烯瓶中。

6.2.2.5 钼酸铵溶液:称取钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (GB 657) 5 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL,过滤后,贮于聚乙烯瓶中。

6.2.2.6 抗坏血酸溶液:称取抗坏血酸 1 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL。现用现配。

6.2.2.7 二氧化硅标准储备液:准确称取已在 $1000 \pm 10^\circ\text{C}$ 下灼烧 30 min 的光谱纯二氧化硅 0.500 0 g,精确至 0.000 2 g,于已有无水碳酸钠(GB 639、优级纯)5 g 的铂坩埚中,混匀,表面再覆盖无水碳酸钠 1 g,加盖,置高温马弗炉(4.2)中,由室温缓慢升至 $950 \sim 1000^\circ\text{C}$,熔融 40 min,取出坩埚,用蒸馏水激冷后,擦净坩埚外壁,平放于 250 mL 塑料杯中,加沸水约 100 mL 浸取,立即盖上表面皿,待剧烈反应停止后,用热水洗净坩埚和盖,熔块完全溶解后,冷至室温,移入 500 mL 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀,立即转入聚乙烯瓶中保存备用。此溶液 1 mL 相当于二氧化硅 1 mg。也可准确称取光谱纯二氧化硅 0.500 0 g,精确至 0.000 2 g,于银坩埚(4.8)中,加几滴乙醇(6.2.2.1)润湿,加氢氧化钠(6.1.1.1)4 g,加盖,放入马弗炉(4.1)中,由室温缓慢升至 $650 \sim 700^\circ\text{C}$,熔融 15~20 min,取出坩埚,用蒸馏水激冷后,擦净坩埚外壁,平放于 250 mL 塑料杯中,加沸水约 150 mL 浸取,立即盖上表面皿,待剧烈反应停止后,用热水洗净坩埚和盖,熔块完全溶解后,冷至室温,移入 500 mL 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀,立即转入聚乙烯瓶中保存备用。此溶液 1 mL 相当于二氧化硅 1 mg。

6.2.2.8 二氧化硅标准工作液 用移液管(4.9)吸取第 6.2.2.7 条的溶液 25 mL,在不断搅拌下放入

内有盐酸(6.2.2.3)100 mL的400 mL烧杯中,加热煮沸约1 min,取下立即冷至室温。移入500 mL容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀。此溶液1 mL相当于二氧化硅0.05 mg。

6.2.3 工作曲线的绘制

6.2.3.1 用移液管(4.9)吸取第6.2.2.8条的溶液0,5,10,15,20,25,30 mL分别注入100 mL容量瓶(4.10)中,依次加入盐酸(6.2.2.4)5,4,3,2,1,0,0 mL,加水至27 mL,加乙醇(6.2.2.1)8 mL,再用刻度吸管加入钼酸铵溶液(6.2.2.5)5 mL,摇匀,在20~30℃下放置20 min。

6.2.3.2 加盐酸(6.2.2.2)30 mL,摇匀,放置1~5 min,加入抗坏血酸溶液(6.2.2.6)5 mL,摇匀,并用水稀释至刻度,摇匀。放置1 h后,在分光光度计上,用1 cm的比色皿,选择适当的标准系列溶液作参比,于波长620 nm处,测定其吸光度。

6.2.3.3 以二氧化硅的质量(mg)为横坐标,累加吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

6.2.4 分析步骤

6.2.4.1 用移液管(4.9)吸取5 mL溶液A和5 mL溶液B,分别注入100 mL容量瓶(4.10)中,加乙醇(6.2.2.1)8 mL,水约20 mL,再用刻度吸管加入钼酸铵溶液(6.2.2.5)5 mL,摇匀,在20~30℃下放置20 min。

6.2.4.2 按6.2.3.2条进行操作,所测得的灰样溶液的吸光度扣除空白溶液的吸光度后,在工作曲线上查得相应的二氧化硅的质量。

6.2.5 分析结果的表述

二氧化硅含量(%)按下式计算:

$$SiO_2 = \frac{5 \times m_{SiO_2}}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中: m_{SiO_2} ——由工作曲线上查得二氧化硅的质量,mg;

m ——分析灰样的质量,g。

6.2.6 精密度

	%	
含量	重复性	再现性
≤60	1.00	2.00
>60	1.20	2.50

6.3 三氧化二铁和二氧化钛的连续测定(钛铁试剂分光光度法)

6.3.1 方法提要

在pH=4.7~4.9的条件下,三价铁离子与钛铁试剂生成紫色络合物,以分光光度法测定三氧化二铁。然后加入适量的抗坏血酸,使溶液的紫色消失,四价钛离子与钛铁试剂生成黄色络合物,以分光光度法测定二氧化钛。

6.3.2 试剂

6.3.2.1 抗坏血酸。

6.3.2.2 钛铁试剂溶液:称取钛铁试剂(C₆H₄O₈S₂Na₂)2 g溶于水,并用水稀释至100 mL。

6.3.2.3 氨水(GB 631):(1+6)溶液。

6.3.2.4 盐酸溶液:量取盐酸(GB 622)5 mL,加水稀释至100 mL。

6.3.2.5 硫酸溶液:量取硫酸(GB 625)5 mL,缓缓加入水中并稀释至100 mL。

6.3.2.6 缓冲溶液(pH=4.7):称取三水乙酸钠(CH₃COONa·3H₂O)(GB 693)68 g或无水乙酸钠(CH₃COONa)(GB 694)41 g于400 mL烧杯中,加水溶解,加冰乙酸(GB 676)29 mL,并用水稀释至1 L。

6.3.2.7 三氧化二铁标准储备液:准确称取已在105~110℃干燥1 h的优级纯三氧化二铁1.000 0 g,

精确至 0.000 2 g,于 400 mL 烧杯中,加入盐酸(GB 622、优级纯)50 mL,盖上表面皿,加热溶解后冷却至室温,移入 1 L 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 相当于三氧化二铁 1 mg。

6.3.2.8 三氧化二铁标准工作液:用移液管(4.9)吸取 10 mL 第 6.3.2.7 条的溶液注入 100 mL 容量瓶(4.10)中,以盐酸溶液(6.3.2.4)稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 相当于三氧化二铁 0.1 mg。

6.3.2.9 二氧化钛标准储备液:准确称取已在 1 000℃ 下灼烧 30 min 的优级纯二氧化钛 0.500 0 g,精确至 0.000 2 g,于 30 mL 瓷坩埚中,加入焦硫酸钾(HG3—921)8 g,置于马弗炉(4.1)中,逐渐升温至 800℃,并在此温度下保温 30 min,使熔融物呈透明状。取出坩埚冷却后,放入 250 mL 烧杯中,加入硫酸溶液(6.3.2.5)150 mL 浸取,待熔融物脱落后,以硫酸溶液(6.3.2.5)洗净坩埚,在低温下加热至溶液清澈透明,冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶(4.10)中,并用硫酸溶液(6.3.2.5)稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 相当于二氧化钛 1 mg。

6.3.2.10 二氧化钛标准工作液:用移液管(4.9)吸取 10 mL 第 6.3.2.9 条的溶液注入 100 mL 容量瓶(4.10)中,以硫酸溶液(6.3.2.5)稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 相当于二氧化钛 0.1mg。

6.3.2.11 刚果红试纸。

6.3.3 工作曲线的绘制

6.3.3.1 用 10 mL 滴定管(4.11)取第 6.3.2.8 条的溶液和第 6.3.2.10 条的溶液 0,2,4,6,8,10 mL,分别注入 50 mL 容量瓶(4.10)中,用少量水冲洗瓶颈,加入钛铁试剂溶液(6.3.2.2)10 mL,摇匀。滴加氨水(6.3.2.3)至溶液恰呈红色,加入缓冲溶液(6.3.2.6)5 mL,用水稀释至刻度,摇匀。放置 1 h 后,在分光光度计上,用 1 cm 的比色皿,以标准空白溶液作参比,于波长 570 nm 处,测定其吸光度。

6.3.3.2 测完三氧化二铁后的试液中,加入少量抗坏血酸(6.3.2.1)并摇动,直至溶液的紫色消失呈现黄色为止。放置片刻,在分光光度计上,用 1 cm 的比色皿,以标准空白溶液作参比,于波长 420 nm 处,测定其吸光度。

6.3.3.3 以三氧化二铁和二氧化钛的质量(mg)为横坐标,吸光度为纵坐标,分别绘制三氧化二铁和二氧化钛的工作曲线。

6.3.4 分析步骤

用移液管(4.9)吸取 5 mL 溶液 A 和 5 mL 溶液 B,分别注入 50 mL 容量瓶(4.10)中,加入钛铁试剂溶液(6.3.2.2)10 mL,摇匀。滴加氨水(6.3.2.3)至溶液恰呈红色(如铁含量很低,可加入小块刚果红试纸,滴加氨水(6.3.2.3)至试纸变为红色),加入缓冲溶液(6.3.2.6)5 mL,用水稀释至刻度,摇匀,放置 1 h 后,在分光光度计上,用 1 cm 的比色皿,以标准空白溶液作参比,于波长 570 nm 处,测定其吸光度。再按第 6.3.3.2 条进行操作。所测得的灰样溶液的吸光度扣除空白溶液的吸光度后,在工作曲线上查得相应的三氧化二铁和二氧化钛的质量。

6.3.5 分析结果的表述

6.3.5.1 三氧化二铁含量(%)按下式计算:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{5 \times m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中: $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——由工作曲线上查得三氧化二铁的质量,mg;

m ——分析灰样的质量,g。

6.3.5.2 二氧化钛含量(%)按下式计算:

$$\text{TiO}_2 = \frac{5 \times m_{\text{TiO}_2}}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中: m_{TiO_2} ——由工作曲线上查得二氧化钛的质量,mg;

m ——分析灰样的质量,g。

6.3.6 精密度

6.3.6.1 三氧化二铁测定的精密度

%		
含量	重复性	再现性
≤5	0.30	0.60
>5~10	0.40	0.80
>10	0.60	1.20

6.3.6.2 二氧化钛测定的精密度

%		
含量	重复性	再现性
≤1	0.15	0.20
>1	0.20	0.30

6.4 三氧化二铝的测定(氟盐取代 EDTA 容量法)

6.4.1 方法提要

于弱酸性溶液中,加入过量 EDTA 溶液,使与铁、铝、钛等离子络合,在 pH=5.9 的条件下,以二甲酚橙为指示剂,用锌盐回滴剩余的 EDTA 溶液,然后,用乙酸锌标准溶液滴定。

6.4.2 试剂

6.4.2.1 EDTA 溶液:称取 EDTA ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) (GB 1401) 1.1 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL。

6.4.2.2 缓冲溶液(pH=5.9):称取三水乙酸钠($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) (GB 693) 200 g 或无水乙酸钠(CH_3COONa) 120.6 g 溶于水中,加冰乙酸(GB 676) 6.0 mL,并用水稀释至 1 L。

6.4.2.3 乙酸锌溶液:称取乙酸锌 [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] (HG3—1098) 2 g 溶于水,并用水稀释至 100 mL。

6.4.2.4 氟化钾溶液:称取氟化钾($KF \cdot 2H_2O$) (GB 1271) 10 g 溶于水,并用水稀释至 100 mL,贮于聚乙烯瓶中。

6.4.2.5 冰乙酸(GB 676):(1+3)溶液。

6.4.2.6 氨水(GB 631):(1+1)溶液。

6.4.2.7 三氧化二铝标准工作液:将光谱纯铝片放于烧杯中,用(1+9)盐酸(GB 622)浸溶几分钟,使表面氧化层溶解,用倾斜法倒去盐酸溶液,以水洗涤数次后,用无水乙醇(GB 678)洗涤数次,放入干燥器中干燥 4 h。准确称取处理后的铝片 0.529 3 g,精确至 0.000 2 g,于 150 mL 烧杯中,加(1+1)盐酸(GB 622) 50 mL,在电炉上低温加热溶解,待溶后,将溶液移入 1 L 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 相当于三氧化二铝 1 mg。

6.4.2.8 乙酸锌标准溶液:称取乙酸锌 [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] (HGB3100) 2.3 g 或无水乙酸锌 [$Zn(CH_3COO)_2$] 1.9 g 于 250 mL 烧杯中,加冰乙酸(GB 676) 1 mL,以水溶解,移入 1 L 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀。标定方法如下:

用移液管(4.9)吸取 10 mL 第 6.4.2.7 条的溶液于 250 mL 烧杯中,加水稀释至约 100 mL,加 EDTA 溶液(6.4.2.1) 10 mL,加二甲酚橙指示剂(6.4.2.9) 1 滴,用氨水(6.4.2.6)中和至刚出现浅藕合色,再加冰乙酸溶液(6.4.2.5)至浅藕合色消失,然后,加缓冲溶液(6.4.2.2) 10 mL,于电炉上微沸 3~5 min,取下,冷至室温。

加入二甲酚橙指示剂(6.4.2.9) 4~5 滴,立即用乙酸锌溶液(6.4.2.3)滴定至近终点时,再用乙酸锌标准溶液(6.4.2.8)滴定至橙红(或紫红)色。

加入氟化钾溶液(6.4.2.4) 10 mL,煮沸 2~3 min,冷至室温,补加二甲酚橙指示剂(6.4.2.9) 2 滴,用乙酸锌标准溶液(6.4.2.8)滴定至橙红(或紫红)色,即为终点。

乙酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度 $T_{Al_2O_3}$ 按下式计算:

$$T_{Al_2O_3} = \frac{10 \times c}{V_1} \dots\dots\dots(4)$$

式中: c ——三氧化二铝标准工作液的浓度, mg/mL;

V_1 ——标定时所耗乙酸锌标准溶液的体积, mL。

6.4.2.9 二甲酚橙溶液: 称取二甲酚橙 1 g 溶于 pH=5.9 的缓冲溶液(6.4.2.2)中, 并用该缓冲溶液稀释至 1 L。存放期不超过二周。

6.4.3 分析步骤

用移液管(4.9)吸取 50 mL 溶液 A 于 250 mL 烧杯中, 加水稀释至约 100 mL, 再按第 6.4.2.8 条中的标定方法进行操作。

6.4.4 分析结果的表述

三氧化二铝含量(%)按下式计算:

$$Al_2O_3 = \frac{0.5 \times T_{Al_2O_3} \times V_2}{m} - 0.638 \times TiO_2 \dots\dots\dots(5)$$

式中: $T_{Al_2O_3}$ ——乙酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度, mg/mL;

V_2 ——试液所耗乙酸锌标准溶液的体积, mL;

m ——分析灰样的质量, g;

0.638 ——由二氧化钛换算成三氧化二铝的因数。

6.4.5 精密度

含量	重复性	再现性
≤20	0.60	1.20
>20	0.80	1.50

6.5 氧化钙的测定(EGTA 容量法)

6.5.1 方法提要

在适当稀释的溶液中, 以三乙醇胺掩蔽铁、铝、钛和锰等, 在 pH≥12.5 的条件下, 以钙黄绿素—百里酚酞为指示剂, 用 EGTA 标准溶液滴定。

6.5.2 试剂

6.5.2.1 氢氧化钾溶液: 称取氢氧化钾 25 g 溶于水中并用水稀释至 100 mL, 贮于聚乙烯瓶中。

6.5.2.2 三乙醇胺:(1+4)溶液。

6.5.2.3 氧化钙标准工作液: 准确称取预先在 120°C 干燥 2 h 的优级纯碳酸钙 0.892 4 g, 精确至 0.000 2 g, 于 250 mL 烧杯中, 用水润湿, 盖上表面皿, 沿杯口慢慢滴加(1+1)盐酸(GB 622、优级纯) 5 mL, 待溶解完毕, 煮沸驱尽二氧化碳, 用水冲洗表面皿和杯壁, 取下冷却, 移入 1 L 容量瓶(4.10)中, 并用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1 mL 相当于氧化钙 0.5 mg。

6.5.2.4 EGTA 标准溶液: $c(C_{14}H_{24}N_2O_{10})=0.005$ mol/L

称取 EGTA 1.9 g, 溶于 10 mL 氢氧化钠溶液 [$c(NaOH)=1$ mol/L] 中, 移入 1 L 容量瓶(4.10)中, 并用水稀释至刻度, 摇匀, 标定方法如下:

用移液管(4.9)吸取 10 mL 第 6.5.2.3 条的溶液于 200 mL 烧杯中, 加水约 75 mL、三乙醇胺溶液(6.5.2.2) 5 mL、氢氧化钾溶液(6.5.2.1) 10 mL、钙黄绿素—百里酚酞混合指示剂(6.5.2.5) 少许, 每加一种试剂, 均应搅匀, 于黑色底板上, 立即用 EGTA 标准溶液(6.5.2.4) 滴定至绿色荧光完全消失, 即为终点, 同时作空白试验。EGTA 标准溶液对氧化钙的滴定度 T_{CaO} , 按下式计算:

$$T_{CaO} = \frac{10 \times c}{V_1 - V_2} \dots\dots\dots(6)$$

式中: c ——氧化钙标准工作液的浓度, mg/mL;

V_1 ——标定时所耗 EGTA 标准溶液的体积, mL;

V_2 ——空白测定时所耗 EGTA 标准溶液的体积, mL。

6.5.2.5 钙黄绿素—百里酚酞混合指示剂: 称取钙黄绿素($C_{30}H_{24}N_2Na_2O_{13}$) 0.20 g 和百里酚酞(HGB 3385) 0.16 g, 与预先在 110℃干燥的氯化钾(GB 646) 10 g 研磨均匀, 装入磨口瓶中, 存放于干燥器内。

6.5.3 分析步骤

用移液管(4.9)吸取 25 mL 溶液 A 和 25 mL 溶液 B 分别注入 200 mL 烧杯中, 加水约 50 mL, 再按第 6.5.2.4 条中的标定方法进行操作。

6.5.4 分析结果的表述

氧化钙含量(%)按下式计算:

$$CaO = \frac{T_{CaO} \times (V_3 - V_4)}{m} \dots\dots\dots(7)$$

式中: T_{CaO} ——EGTA 标准溶液对氧化钙的滴定度, mg/mL;

V_3 ——试液所耗 EGTA 标准溶液的体积, mL;

V_4 ——空白溶液所耗 EGTA 标准溶液的体积, mL;

m ——分析灰样的质量, g。

6.5.5 精密度

含量	重复性	再现性
≤5	0.30	0.60
>5~10	0.40	0.80
>10	0.60	1.20

6.6 氧化镁的测定(EDTA)容量法

6.6.1 方法提要

在适当稀释的溶液中, 以三乙醇胺和酒石酸钾钠掩蔽铁、铝、钛和锰等, 以 EGTA 掩蔽钙, 在 pH≥10 的溶液中, 以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂, 以 EDTA 标准溶液滴定。

6.6.2 试剂

6.6.2.1 酒石酸钾钠溶液: 称取酒石酸钾钠(GB 1288) 5 g 溶于水, 并用水稀释至 100 mL。

6.6.2.2 三乙醇胺:(1+4)溶液。

6.6.2.3 氨水(GB 631):(1+1)溶液。

6.6.2.4 氧化镁标准工作液: 准确称取预先在 800℃灼烧过 1 h 的光谱纯氧化镁 0.500 0 g, 精确至 0.000 2 g, 于 200 mL 烧杯中, 加水 20 mL, (1+1)盐酸(GB 622) 10 mL, 溶解完全后, 移入 1 L 容量瓶(4.10)中, 并用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1 mL 相当于氧化镁 0.5 mg。

6.6.2.5 EDTA 标准溶液: $c(C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O) = 0.004 \text{ mol/L}$

称取 EDTA(GB 1401) 1.5 g 于 200 mL 烧杯中, 用水溶解, 加数粒固体氢氧化钠(GB 629)调节溶液 pH 值至 5 左右, 移入 1 L 容量瓶(4.10)中, 并用水稀释至刻度, 摇匀。标定方法如下:

用移液管(4.9)吸取 10 mL 第 6.6.2.4 条的溶液于 200 mL 烧杯中, 加盐酸(GB 622) [$c(HCl) = 1 \text{ mol/L}$] 20 mL, 加水约 50 mL, 酒石酸钾钠溶液(6.6.2.1) 5 mL、三乙醇胺溶液(6.6.2.2) 5 mL, 氨水(6.6.2.3) 15 mL, 加酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(6.6.2.6) 少许或加液体混合指示剂数滴, 立即用 EDTA 标准溶液(6.6.2.5) 滴定, 近终点时应缓慢滴定至纯蓝色, 同时做空白试验。EDTA 标准溶液对氧化镁的滴定度 T_{MgO} , 按下式计算:

$$T_{\text{MgO}} = \frac{10 \times c}{V_1 - V_2} \dots\dots\dots(8)$$

式中：c——氧化镁标准工作液的浓度，mg/mL；

V_1 ——标定时所耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

V_2 ——空白测定时所耗 EDTA 标准溶液的体积，mL。

6.6.2.6 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂：称取酸性铬蓝 K(HG10—1282)0.50 g 和萘酚绿 B1.25 g，与预先在约 110℃干燥的氯化钾(GB 646)10 g，研磨均匀，装入磨口瓶中，存放于干燥器中。或分别配成水溶液，即称取酸性铬蓝 K0.04 g 和萘酚绿 B0.08 g 分别溶于 20 mL 水中，使用前应先经试验确定其合适的混合比例。酸性铬蓝 K 不稳定，需用现配。

6.6.3 分析步骤

用移液管(4.9)吸取 25 mL 溶液 A 和 25 mL 溶液 B，分别注入 200 mL 烧杯中，加水约 50 mL，酒石酸钾钠溶液(6.6.2.1)5 mL，三乙醇胺溶液(6.6.2.2)5 mL、氨水(6.6.2.3)15 mL，加入相应滴定钙时所消耗的 EGTA，并过量 0.1~0.2 mL，充分搅拌，加酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(6.6.2.6)少许或加液体混合指示剂数滴立即以 EDTA 标准溶液(6.6.2.5)滴定，近终点时应缓慢滴定至纯蓝色。

6.6.4 分析结果的表述

氧化镁含量(%)按下式计算：

$$\text{MgO} = \frac{T_{\text{MgO}} \times (V_3 - V_4)}{m} \dots\dots\dots(9)$$

式中： T_{MgO} ——EDTA 标准溶液对氧化镁的滴定度，mg/mL；

V_3 ——试液所耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

V_4 ——空白溶液所耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

m ——分析灰样的质量，g。

6.6.5 精密度

含量	重复性	再现性
≤2	0.30	0.60
>2	0.40	0.80

7 二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁和二氧化钛的常量分析

7.1 二氧化硅的测定(动物胶凝聚质量法)

7.1.1 方法提要

灰样加氢氧化钠熔融，沸水浸取，盐酸酸化，蒸发至干。于盐酸介质中用动物胶凝聚硅酸，沉淀过滤，灼烧，称重。

7.1.2 试剂

7.1.2.1 氢氧化钠(GB 629)：粒状。

7.1.2.2 盐酸(GB 622)。

7.1.2.3 95%乙醇(GB 679)或无水乙醇(GB 678)。

7.1.2.4 盐酸(GB 622)：(1+1)溶液。

7.1.2.5 盐酸(GB 622)：(1+3)溶液。

7.1.2.6 盐酸溶液：量取盐酸(GB 622)2 mL 加水稀释至 100 mL。

7.1.2.7 动物胶水溶液：称取动物胶 1 g 溶于 100 mL、70~80℃的水中。现用现配。

7.1.3 分析步骤

7.1.3.1 称取灰样 0.50 ± 0.02 g, 精确至 0.0002 g, 于银坩埚(4.8)中, 用几滴乙醇(7.1.2.3)润湿, 加氢氧化钠(7.1.2.1)4 g, 盖上盖, 放入马弗炉(4.1)中, 必须在 $1 \sim 1.5$ h 内将炉温从室温缓慢升至 $650 \sim 700^\circ\text{C}$, 熔融 $15 \sim 20$ min。取出坩埚, 用水激冷后, 擦净坩埚外壁, 平放于 250 mL 烧杯中, 加 1 mL 乙醇(7.1.2.3)和适量的沸水, 立即盖上表面皿, 待剧烈反应停止后, 用少量盐酸(7.1.2.4)和热水交替洗净坩埚和坩埚盖。再加盐酸(7.1.2.2)20 mL, 搅匀。

7.1.3.2 将烧杯置于电热板上, 缓慢蒸干(带黄色盐粒)。取下, 稍冷, 加盐酸(7.1.2.2)20 mL, 盖上表面皿, 热至约 80°C 。加 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 的动物胶溶液(7.1.2.7)10 mL, 剧烈搅拌 1 min, 保温 10 min。取下, 稍冷, 加热水约 50 mL, 搅拌, 使盐类完全溶解。用中速定量滤纸过滤于 250 mL 容量瓶(4.10)中。将沉淀先用盐酸(7.1.2.5)洗涤 4~5 次, 再用带橡皮头的玻璃棒以热盐酸(7.1.2.6)擦净杯壁和玻璃棒, 并洗涤沉淀 3~5 次, 再用热水洗 10 次左右。

7.1.3.3 将滤纸和沉淀移入已恒重的瓷坩埚中, 先在低温下灰化滤纸, 然后于 $1000 \pm 20^\circ\text{C}$ 的高温马弗炉(4.2)内灼烧 1 h, 取出稍冷, 放入干燥器内, 冷至室温, 称重。

7.1.3.4 将 7.1.3.2 条的滤液, 冷至室温, 并用水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液名为溶液 C, 以作测定其它各项目之用。

7.1.4 空白溶液的制备: 同 7.1.3 条, 只是不加灰样。此溶液名为溶液 D。

7.1.5 分析结果的表述

二氧化硅含量(%)按下式计算:

$$\text{SiO}_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \dots\dots\dots(10)$$

式中: m_1 —— 二氧化硅的质量, g;

m_2 —— 空白测定时二氧化硅的质量, g;

m —— 分析灰样的质量, g。

7.1.6 精密度

%		
含量	重复性	再现性
≤60	0.50	0.80
>60	0.60	1.00

7.2 三氧化二铁和三氧化二铝的连续测定(EDTA 容量法)

7.2.1 方法提要

在 $\text{pH} = 1.8 \sim 2.0$ 的条件下, 以磺基水杨酸为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定。然后加入过量的 EDTA, 使与铝、钛络合, 在 $\text{pH} = 5.9$ 的条件下, 以二甲酚橙为指示剂, 以锌盐回滴剩余的 EDTA, 再加入氟盐置换出与铝、钛络合的 EDTA, 然后再用乙酸锌标准溶液滴定。

7.2.2 试剂

7.2.2.1 氨水(GB 631): (1+1)溶液。

7.2.2.2 盐酸(GB 622): $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$ 。

7.2.2.3 EDTA 溶液: 称取 EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (GB 1401) 1.1 g 溶于水中, 并用水稀释至 100 mL。

7.2.2.4 缓冲溶液 ($\text{pH} = 5.9$): 称取三水乙酸钠 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (GB 693) 200 g 或无水乙酸钠 (CH_3COONa) 120.6 g 溶于水中, 加冰乙酸(GB 676)6.0 mL, 并用水稀释至 1 L。

7.2.2.5 乙酸锌溶液: 称取乙酸锌 [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (HG3—1098) 2 g 溶于水中, 并用水稀释至 100 mL。

7.2.2.6 氟化钾溶液: 称取氟化钾 ($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (GB 1271) 10 g 溶于水中, 并用水稀释至 100 mL, 贮于

聚乙烯瓶中。

7.2.2.7 冰乙酸(GB 676):(1+3)溶液。

7.2.2.8 三氧化二铁标准工作液:准确称取已在 105~110℃干燥 1 h 的优级纯三氧化二铁 1.000 0 g,精确至 0.000 2 g,于 400 mL 烧杯中,加入盐酸(GB 622、优级纯)50 mL,盖上表面皿,加热溶解后冷却至室温,移入 1 L 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 相当于三氧化二铁 1 mg。

7.2.2.9 EDTA 标准溶液: $c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.004 \text{ mol/L}$ 。

称取 EDTA(GB 1401)1.5 g 于 200 mL 烧杯中,用水溶解,加数粒固体氢氧化钠(GB 629)调节溶液 pH 值至 5 左右,移入 1 L 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀。标定方法如下:

用移液管(4.9)吸取 10 mL 第 7.2.2.8 条的溶液于 300 mL 烧杯中,加水稀释至约 100 mL,加磺基水杨酸指示剂(7.2.2.12)0.5 mL,滴加氨水(7.2.2.1)至溶液由紫色恰变为黄色,再加入盐酸(7.2.2.2)调节溶液 pH 值至 1.8~2.0(用精密 pH 试纸检验)。

将溶液加热至约 70℃,取下,立即以 EDTA 标准溶液滴定至亮黄色,(铁低时为无色,终点时温度应在 60℃左右)。EDTA 标准溶液对三氧化二铁的滴定度 $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$,按下式计算:

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{10 \times c}{V_1} \dots\dots\dots(11)$$

式中: c ——三氧化二铁的标准工作液的浓度,mg/mL;

V_1 ——标定时所耗 EDTA 标准溶液的体积,mL。

7.2.2.10 三氧化二铝标准工作液:将光谱纯铝片放入烧杯中,用(1+9)盐酸(GB 622)浸溶几分钟,使表面氧化层溶解,用倾斜法倒去盐酸溶液,以水洗涤数次后,用无水乙醇(GB 678)洗涤数次,放入干燥器中干燥 4 h。准确称取处理后的铝片 0.529 3 g,精确至 0.000 2 g,于 150 mL 烧杯中,加(1+1)盐酸(GB 622)50 mL,在电炉上低温加热溶解,待溶后,将溶液称入 1 L 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 相当于三氧化二铝 1 mg。

7.2.2.11 乙酸锌标准溶液:称取乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (HGB3100)2.3 g 或无水乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 1.9 g 于 250 mL 烧杯中,加冰乙酸(GB 676)1 mL,以水溶解,移入 1 L 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀。标定方法如下:

用移液管(4.9)吸取 10 mL 第 7.2.2.10 条的溶液于 250 mL 烧杯中,加水稀释至约 100 mL,加 EDTA 溶液(7.2.2.3)10 mL,加二甲酚橙指示剂(7.2.2.13)1 滴,用氨水(7.2.2.1)中和至刚出现浅藕合色,再加冰乙酸溶液(7.2.2.7)至浅藕合色消失,然后,加缓冲溶液(7.2.2.4)10 mL,于电炉上煮沸 3~5 min,取下,冷至室温。

加入二甲酚橙指示剂(7.2.2.13)4~5 滴,立即用乙酸锌溶液(7.2.2.5)滴定至近终点时,再用乙酸锌标准溶液(7.2.2.11)滴定至橙红(或紫红色)。

加入氟化钾溶液(7.2.2.6)10 mL,煮沸 2~3 min,冷至室温,补加二甲酚橙指示剂(7.2.2.13)2 滴,用乙酸锌标准溶液(7.2.2.11)滴定至橙红(或紫红)色,即为终点。

乙酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度 $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 按下式计算:

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{10 \times c}{V_1} \dots\dots\dots(12)$$

式中: c ——三氧化二铝标准工作液的浓度,mg/mL;

V_1 ——标定时所耗乙酸锌标准溶液的体积,mL。

7.2.2.12 磺基水杨酸溶液:称取磺基水杨酸(HG3—991)100 g 溶于水中,并用水稀释至 1 L。

7.2.2.13 二甲酚橙溶液:称取二甲酚橙 1 g 溶于 pH=5.9 的缓冲溶液(7.2.2.4)中,并用该缓冲溶液稀释至 1 L。存放期不超过二周。

7.2.3 分析步骤

用移液管(4.9)吸取 20 mL 溶液 C 于 250 mL 烧杯中,加水稀释至约 50 mL,再按第 7.2.2.9 条中

的标定方法进行操作。

于滴完铁的溶液中,加入 20 mL EDTA 溶液(7.2.2.3)。再按第 7.2.2.11 条中的标定方法进行操作。

7.2.4 分析结果的表述

7.2.4.1 三氧化二铁含量(%)按下式计算:

$$Fe_2O_3 = \frac{1.25 \times T_{Fe_2O_3} \times V_3}{m} \dots\dots\dots (13)$$

式中: $T_{Fe_2O_3}$ —— EDTA 标准溶液对三氧化二铁的滴定度,mg/mL;

V_3 —— 试液所耗 EDTA 标准溶液的体积,mL;

m —— 分析灰样的质量,g。

7.2.4.2 三氧化二铝含量(%)按下式计算:

$$Al_2O_3 = \frac{1.25 \times T_{Al_2O_3} \times V_4}{m} - 0.638 \times TiO_2 \dots\dots\dots (14)$$

式中: $T_{Al_2O_3}$ —— 乙酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度,mg/mL;

V_4 —— 试液所耗乙酸锌标准溶液的体积,mL;

m —— 分析灰样的质量,g;

0.638 —— 由二氧化钛换算成三氧化二铝的因数。

7.2.5 精密度

7.2.5.1 三氧化二铁测定的精密度

含量	重复性	再现性
≤5	0.30	0.60
>5~10	0.40	0.80
>10	0.50	1.00

7.2.5.2 三氧化二铝测定的精密度

含量	重复性	再现性
≤20	0.40	0.80
>20	0.50	1.00

7.3 氧化钙的测定(EDTA 容量法)

7.3.1 方法提要

以三乙醇胺掩蔽铁、铝、钛、锰等离子,在 pH≥12.5 的条件下,以钙黄绿素—百里酚酞为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定。

7.3.2 试剂

7.3.2.1 氢氧化钾溶液:称取氢氧化钾 25 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL,贮于聚乙烯瓶中。

7.3.2.2 三乙醇胺:(1+4)溶液。

7.3.2.3 氧化钙标准工作液:准确称取预先在 120℃干燥 2 h 的优级纯碳酸钙 0.892 4 g,精确至 0.000 2 g,于 250 mL 烧杯中,用水润湿,盖上表面皿,沿杯口慢慢滴加(1+1)盐酸(GB 622、优级纯)5 mL,待溶解完毕,煮沸驱尽二氧化碳,用水冲洗表面皿和杯壁,取下冷却,移入 1 L 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 相当于氧化钙 0.5 mg。

7.3.2.4 EDTA 标准溶液: $c(C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O) = 0.004 \text{ mol/L}$

称取 EDTA(GB 1401)1.5 g 于 200 mL 烧杯中,用水溶解,加数粒固体氢氧化钠(GB 629)调节溶液 pH 值至 5 左右,移入 1 L 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀。标定方法如下:

用移液管(4.9)吸取 15 mL 第 7.3.2.3 条的溶液于 250 mL 烧杯中,加水稀释至约 100 mL,加三乙醇胺溶液(7.3.2.2)2 mL、氢氧化钾溶液(7.3.2.1)10 mL、钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂(7.3.2.5)少许,每加一种试剂,均应搅匀,于黑色底板上,立即用 EDTA 标准溶液(7.3.2.4)滴定至绿色荧光完全消失,即为终点,同时作空白试验。EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度 T_{CaO} ,按下式计算:

$$T_{CaO} = \frac{15 \times c}{V_1 - V_2} \dots\dots\dots(15)$$

式中: c —— 氧化钙标准工作液的浓度,mg/mL;

V_1 —— 标定时所耗 EDTA 标准溶液的体积,mL;

V_2 —— 空白测定时所耗 EDTA 标准溶液的体积,mL。

7.3.2.5 钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂:称取钙黄绿素($C_{30}H_{24}N_2Na_2O_{13}$)0.20 g 和百里酚酞 0.16 g,与预先在约 110 C 干燥过的氯化钾(GB 646)10 g,研磨均匀,装入磨口瓶中,存放于干燥器中。

7.3.3 分析步骤

用移液管(4.9)吸取 10 mL 溶液 C 和 10 mL 溶液 D,分别注入 250 mL 烧杯中,加水稀释至约 100 mL。再按第 7.3.2.4 条中的标定方法进行操作。

7.3.4 分析结果的表述

氧化钙含量(%)按下式计算:

$$CaO = \frac{2.5 \times T_{CaO} \times (V_3 - V_4)}{m} \dots\dots\dots(16)$$

式中: T_{CaO} —— EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度,mg/mL;

V_3 —— 试液所耗 EDTA 标准溶液的体积,mL;

V_4 —— 空白测定时所耗 EDTA 标准溶液的体积,mL;

m —— 分析灰样的质量,g。

7.3.5 精密度

含量	重复性	再现性
≤5	0.20	0.50
>5~10	0.30	0.60
>10	0.40	0.80

7.4 氧化镁的测定(EDTA 容量法)

7.4.1 方法提要

以三乙醇胺、铜试剂掩蔽铁、铝、钛及微量的铅、锰等,在 $pH \geq 10$ 的氨性溶液中以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂,以 EDTA 标准溶液滴定钙、镁含量。

7.4.2 试剂

7.4.2.1 三乙醇胺:(1+4)溶液。

7.4.2.2 氨水(GB 631):(1+1)溶液。

7.4.2.3 二乙基二硫代氨基甲酸钠(简称铜试剂)溶液:称取铜试剂(HG3—962)2.5 g 溶于水中,加氨水(7.4.2.2)5 滴,用水稀释至 50 mL,以快速滤纸过滤后,贮于棕色瓶中。

7.4.2.4 酒石酸钾钠溶液:称取酒石酸钾钠(GB 1288)10 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL。

7.4.2.5 EDTA 标准溶液:同第 7.3.2.4 条的 EDTA 标准溶液,其对氧化镁的滴定度 T_{MgO} 按下式换算:

$$T_{\text{MgO}} = 0.7187 \times T_{\text{CaO}} \quad \dots\dots\dots(17)$$

式中: T_{CaO} ——EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度, mg/mL;

0.7187 ——由氧化钙换算成氧化镁的因数。

7.4.2.6 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂: 称取酸性铬蓝 K 0.50 g 和萘酚绿 B 1.25 g 与预先在约 110°C 干燥过的氯化钾(GB 646) 10 g, 研磨均匀, 装入磨口瓶中, 存放于干燥器中。或分别配成水溶液, 即称取酸性铬蓝 K 0.04 g 和萘酚绿 B 0.08 g 分别溶于 20 mL 水中, 使用前应先经试验确定其合适的混合比例。酸性铬蓝 K 水溶液不稳定, 需用现配。

7.4.3 分析步骤

用移液管(4.9)吸取 10 mL 溶液 C 和 10 mL 溶液 D 分别注入 250 mL 烧杯中, 用水稀释至约 100 mL, 加三乙醇胺(7.4.2.1) 10 mL [若二氧化钛大于 4%, 可先加酒石酸钾钠溶液(7.4.2.4) 5 mL]、氨水(7.4.2.2) 10 mL 和铜试剂(7.4.2.3) 1 滴(每加入一种试剂均应搅匀), 再滴加稍少于滴钙时所耗 EDTA 标准溶液(7.3.2.4) 的量, 然后加酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(7.4.2.6) 少许, 继续用 EDTA 标准溶液(7.3.2.4) 滴定, 近终点时, 应缓慢滴定至纯蓝色。

7.4.4 分析结果的表述

氧化镁含量(%)按下式计算:

$$\text{MgO} = \frac{2.5 \times T_{\text{MgO}} \times (V_1 - V_2)}{m} \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中: T_{MgO} ——EDTA 标准溶液对氧化镁的滴定度, mg/mL;

V_1 ——试液所耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定氧化钙时所耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

m ——分析灰样的质量, g。

7.4.5 精密度

			%
含量	重复性	再现性	
≤2	0.30	0.60	
>2	0.40	0.80	

7.5 二氧化钛的测定(过氧化氢分光光度法)

7.5.1 方法提要

在硫酸介质中, 以磷酸掩蔽铁离子, 钛与过氧化氢形成过钛酸黄色络合物, 以分光光度法进行测定。

7.5.2 试剂

7.5.2.1 磷酸(GB 1282): (1+1)溶液。

7.5.2.2 硫酸(GB 625): (1+1)溶液。

7.5.2.3 过氧化氢溶液: 量取过氧化氢(HG3—1082) 10 mL, 以水稀释至 100 mL, 贮于聚乙烯瓶中。

7.5.2.4 硫酸溶液: 量取硫酸(GB 625) 5 mL, 缓慢加入水中, 并用水稀释至 100 mL。

7.5.2.5 二氧化钛标准工作液: 准确称取已在 1 000 °C 下灼烧 30 min 的优级纯二氧化钛 0.100 0 g, 精确至 0.000 2 g, 于 30 mL 瓷坩埚中, 加入焦硫酸钾(HG3—921) 8 g, 置于马弗炉(4.1)中, 逐渐升温至 800 °C, 并在此温度下保温 30 min, 使熔融物呈透明状。取出坩埚冷却后, 放入 250 mL 烧杯中, 加入硫酸溶液(7.5.2.4) 150 mL 浸取, 待熔融物脱落后, 以硫酸溶液(7.5.2.4)洗净坩埚, 在低温下加热至溶液清澈透明, 冷却至室温, 移入至 1 L 容量瓶(4.10)中, 并用硫酸溶液(7.5.2.4)稀释至刻度, 摇匀, 此溶液 1 mL 相当于二氧化钛 0.1 mg。

7.5.3 工作曲线的绘制

7.5.3.1 用 10 mL 滴定管(4.11), 取第 7.5.2.5 条的溶液 0, 2, 4, 6, 8 mL, 分别注入 50 mL 容量瓶

(4.10)中,用水稀释至约 40 mL,加入磷酸(7.5.2.1)2 mL、硫酸(7.5.2.2)5 mL(若出现混浊,可于水浴上加热澄清,冷却),再加过氧化氢溶液(7.5.2.3)3 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

7.5.3.2 放置 30 min 后,在分光光度计上,用 3 cm 的比色皿,以标准空白溶液作参比,于波长 430 nm 处,测定其吸光度。

7.5.3.3 以二氧化钛的质量(mg)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

7.5.4 分析步骤

用移液管(4.9)吸取 10 mL 溶液 C 和 10 mL 溶液 D 分别注入 50 mL 容量瓶(4.10)中。再按第 7.5.3.1 条和第 7.5.3.2 条进行操作。所测得的灰样溶液的吸光度扣除空白溶液的吸光度后,在工作曲线上查得相应的二氧化钛的质量。

7.5.5 分析结果的表述

二氧化钛含量(%)按下式计算:

$$TiO_2 = \frac{2.5 \times m_{TiO_2}}{m} \dots\dots\dots(19)$$

式中: m_{TiO_2} —— 由工作曲线上查得二氧化钛的质量,mg;

m —— 分析灰样的质量,g。

7.5.6 精密度

含量	重复性	再现性
≤1	0.10	0.20
>1	0.20	0.30

8 三氧化硫的测定

本标准包括三种测定煤灰中三氧化硫的方法,即硫酸钡质量法、燃烧中和法和库仑滴定法。

8.1 硫酸钡质量法

8.1.1 方法提要

用盐酸萃取灰样中的硫,将溶液过滤,滤液用氢氧化铵中和并沉淀铁。过滤后的溶液,加氯化钡,生成硫酸钡沉淀后用质量法测定。

8.1.2 试剂

8.1.2.1 盐酸(GB 622):(1+3)溶液。

8.1.2.2 氨水(GB 631):(1+1)溶液。

8.1.2.3 盐酸(GB 622):(1+1)溶液。

8.1.2.4 氯化钡溶液:称取氯化钡(GB 652)10 g 溶于水中,并稀释至 100 mL。

8.1.2.5 硝酸银溶液:称取硝酸银(GB 670)10 g 溶于水中,并稀释至 1 L。加几滴硝酸(GB 626),贮于棕色瓶中。

8.1.2.6 甲基橙溶液:称取甲基橙 2 g 溶于水中,并稀释至 1 L。

8.1.3 分析步骤

8.1.3.1 称取灰样 0.2~0.5 g,精确至 0.000 2 g,于 250 mL 烧杯中,加入盐酸(8.1.2.1)50 mL,盖上表面皿,加热煮沸 20 min,取下,趁热加入甲基橙指示剂(8.1.2.6)2 滴,滴加氨水(8.1.2.2)中和至溶液刚变色,再过量 3~6 滴,待氢氧化铁沉淀下降后,迅速过滤于 300 mL 烧杯中,用近沸的热水洗涤沉淀 10~12 次,向滤液中滴加盐酸(8.1.2.3)至溶液刚变色,再过量 2 mL,往溶液中加入水稀释至约 250 mL。

8.1.3.2 将溶液加热至沸,在搅拌下滴加氯化钡溶液(8.1.2.4)10 mL,在电热板或沙浴上煮沸 5 min,保温 2 h,溶液最后体积保持在 150 mL 左右。

8.1.3.3 用致密慢速无灰定量滤纸过滤,并用热水洗至无氯离子为止(用硝酸银溶液(8.1.2.5)检验)。

8.1.3.4 将沉淀连同滤纸移入已恒重的瓷坩埚中,先在低温下灰化滤纸,然后在 800~850℃的马弗炉(3.1)中,将带沉淀的坩埚灼烧 40 min,取出坩埚,稍冷,放入干燥器中,冷至室温,称重。

8.1.3.5 每配制一批试剂或改换其他任一试剂时,应进行空白试验,(试验除不加灰样外,全部按第 8.1.3条步骤进行),平行作二次,取算术平均值作为空白值。

8.1.4 分析结果的表述

三氧化硫含量(%)按下式计算:

$$SO_3 = \frac{34.3 \times (m_1 - m_2)}{m} \dots\dots\dots (20)$$

式中: m_1 —— 硫酸钡的质量, g;

m_2 —— 空白测定时硫酸钡的质量, g;

m —— 分析灰样的质量, g。

8.1.5 精密度

含量	重复性	再现性
≤5	0.20	0.40
>5	0.30	0.60

8.2 燃烧中和法

8.2.1 方法提要

灰样以活性炭粉作添加剂,于 1 300℃空气流中分解,用过氧化氢溶液吸收,以甲基红-溴甲酚绿为指示剂,用氢氧化钠标准溶液滴定。

8.2.2 试剂

8.2.2.1 活性炭粉:粒度小于 0.1 mm。

8.2.2.2 硫酸(GB 625)。

8.2.2.3 过氧化氢溶液:量取过氧化氢(HG3—1082)10 mL,稀释至 100 mL,加入适量混合指示剂,混合均匀备用。

8.2.2.4 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

8.2.2.5 氢氧化钾溶液:称取氢氧化钾(GB 3006)25 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL。

8.2.2.6 氢氧化钠标准溶液:称取氢氧化钠(GB 629)5 g 溶于 5 L 已煮沸 5 min 并放冷的水中,充分混匀,贮于聚乙烯瓶中,并隔绝二氧化碳保存。标定方法如下:

准确称取预先在约 120℃干燥 1 h 的苯二甲酸氢钾(GB 1291)基准试剂 0.1 g,精确至 0.000 2 g,于 300 mL 烧杯中,加入已煮沸 5 min 并经中和、放冷的水 150 mL 加酚酞指示剂(8.2.2.8)2~3 滴,以氢氧化钠标准溶液滴定至微红色。氢氧化钠标准溶液对三氧化硫的滴定度 T_{SO_3} 按下式计算:

$$T_{SO_3} = \frac{m \times 0.040 03 \times 1 000}{V_1 \times 0.204 2} \dots\dots\dots (21)$$

式中: m —— 苯二甲酸氢钾的质量, g;

V_1 —— 标定时所耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

0.204 2 —— 苯二甲酸氢钾的毫摩尔质量, g/m mol;

0.040 03 —— 三氧化硫的毫摩尔质量, g/m mol。

8.2.2.7 混合指示剂:称取溴甲酚绿 1 g 溶于 14 mL 氢氧化钠(GB 629)[$c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$]溶液中,可用平头玻璃棒研磨并溶于 1 L 水中。另取甲基红(HG3—958)1 g 溶于 37 mL 氢氧化钠

(GB 629)[$c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$]溶液中,再溶于 1 L 水中,使用时,两种溶液等体积混合。

8.2.2.8 酚酞溶液:称取酚酞 10 g 溶于 95%乙醇(GB 679)中,并用乙醇稀释至 1 L。

8.2.2.9 变色硅胶。

8.2.3 仪器、设备。

8.2.3.1 燃烧炉:管状,硅碳棒或硅碳管加热,炉温能保持在 $1300 \pm 20^\circ\text{C}$,恒温带 80~100 mm,配有铂铑-铂热电偶和毫伏计。

8.2.3.2 异径燃烧管:刚玉制,管长约 750 mm,一端外径 22 mm,内径 19 mm,长约 690 mm;另一端外径 10 mm,内径 7 mm,长约 60 mm。

8.2.3.3 燃烧舟:刚玉舟或耐火度大于 1400°C 的瓷舟,长 77 mm、上宽 12 mm、高 8 mm。

8.2.3.4 镍铬丝推棒:直径约 2 mm,长约 650 mm,一端卷成直径约 10 mm 的圆垫,作为推进燃烧舟用。

8.2.3.5 T形玻璃管:安装推棒兼作进空气用。

8.2.3.6 气体转子流量计:最大测量范围为 1 L/min。

8.2.3.7 气体过滤器:由玻璃砂烧结而成的玻璃熔板,熔板型号 G_2 ,孔径 4.9~9 μm ,分散气体用。

8.2.3.8 锥形瓶:250 mL。

8.2.3.9 洗气瓶:250 mL。

8.2.3.10 干燥塔:250 mL。

8.2.3.11 水力抽气泵或真空泵一台。

8.2.3.12 硅橡胶管:外径 11 mm,内径 6 mm。

8.2.3.13 定硫吸收器:60 mL。

8.2.4 分析步骤

8.2.4.1 按图 1 装好仪器,通电升温至 $1300 \pm 20^\circ\text{C}$,往定硫吸收器(8.2.3.13)和锥形瓶(8.2.3.8)中注入过氧化氢溶液(8.2.2.3)50 mL。

8.2.4.2 空气必须先经过净化系统,它是由一个内装氢氧化钾溶液(8.2.2.4)和一个内装硫酸(8.2.2.2)的吸收瓶以及一个内装变色硅胶(8.2.2.9)的干燥塔组成。

8.2.4.3 开动抽气泵,调节空气流速约为 500 mL/min,并以氢氧化钠标准溶液(8.2.2.6)调节过氧化氢溶液(8.2.2.3)至亮绿色,玻璃三通活塞的侧管内注入约 3 mL 水。

8.2.4.4 称取灰样 0.1 g,精确至 0.000 2 g 和活性炭粉(8.2.2.1)0.1 g 于燃烧舟中,用细镍铬丝充分混匀,放入燃烧管内,塞上带有镍铬丝推棒(8.2.3.4)和 T 形玻璃管(8.2.3.5)的塞子,用推棒将燃烧舟推入炉内中心恒温带,立即抽回推棒,以免变形。

8.2.4.5 燃烧 10 min 后,以氢氧化钠标准溶液(8.2.2.6)滴定至定硫吸收器(8.2.3.13)内的过氧化氢溶液(8.2.2.3)由红变绿,拧动玻璃三通活塞,使在侧管内的水被抽入定硫吸收器(8.2.3.13)内,冲洗存留在侧管内的酸,此时过氧化氢溶液(8.2.2.3)又由绿变红,继续滴定至亮绿色为终点,锥形瓶中过氧化氢溶液(8.2.2.3)颜色如有变化,同上进行滴定。

8.2.4.6 关上抽气泵,取出燃烧舟,接着放入装有第二个灰样的燃烧舟,重复上述操作,进行连续测定,当氢氧化钠标准溶液(8.2.2.6)消耗超过 20 mL 后,更换过氧化氢溶液。

8.2.5 分析结果的表述

三氧化硫含量(%)按下式计算:

$$\text{SO}_3 = \frac{T_{\text{SO}_3} \cdot V_2}{10m} \quad \dots\dots\dots (22)$$

式中: T_{SO_3} —— 氢氧化钠标准溶液对三氧化硫的滴定度, mg/mL;

V_2 —— 试液所耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

m —— 分析灰样的质量, g。

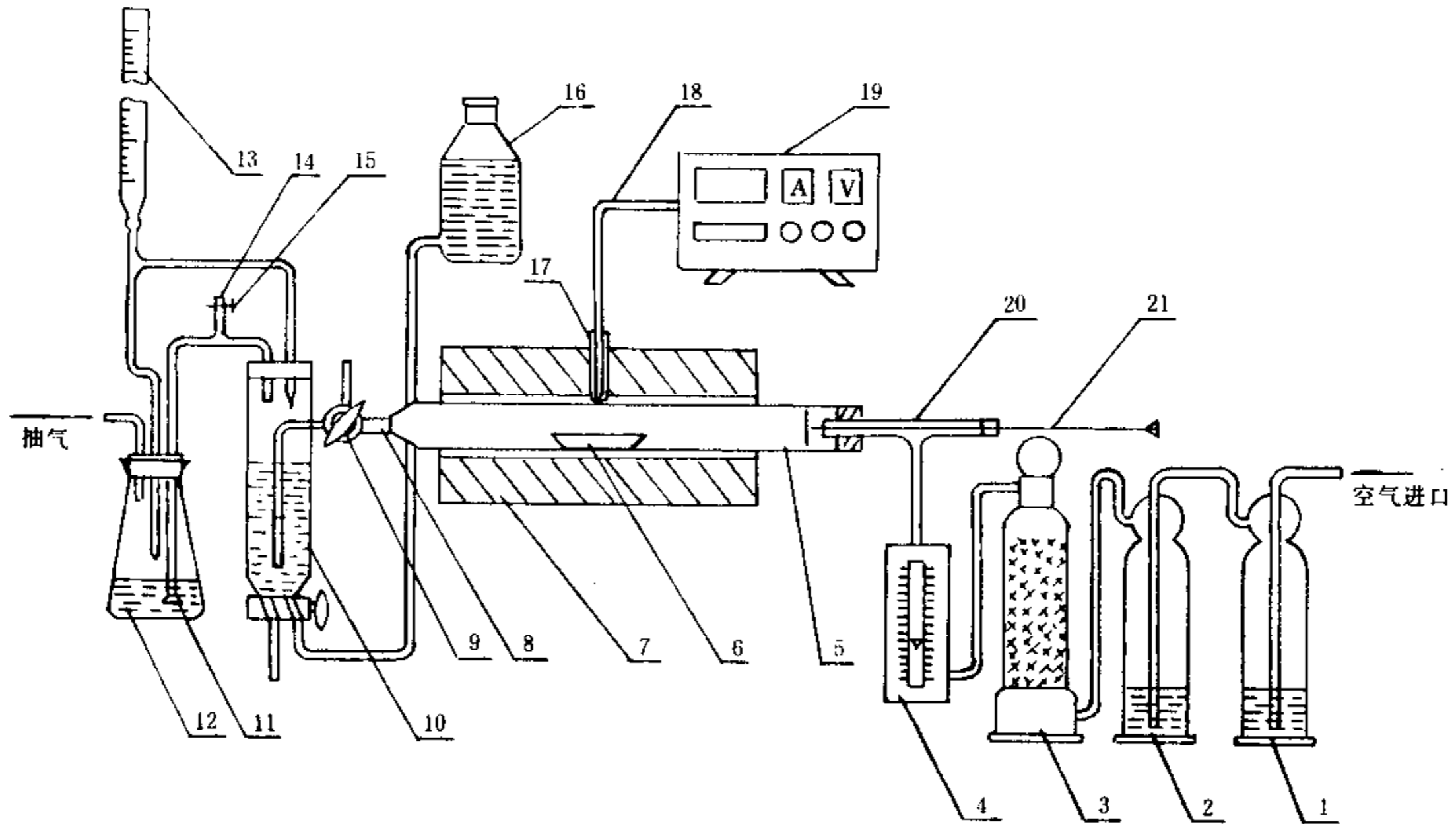


图 1 三氧化硫燃烧法测定装置示意图

1—洗气瓶(内装氢氧化钾溶液);2—洗气瓶(内装浓硫酸);3—干燥塔(内装变色硅胶);
4—气体转子流量计;5—异径燃烧管;6—燃烧舟;7—燃烧炉;8—硅橡胶管;9—玻璃三通活塞;10—定硫吸收器;11—气体过滤器;12—锥形瓶;13—滴定管;14—玻璃三通;
15—弹簧夹;16—吸收液下口瓶;17—热电偶套管;18—热电偶;19—控温器;20—T形玻璃管;21—推棒

8.2.6 精密度

含量	重复性	再现性	%
≤5	0.20	0.40	
>5	0.30	0.60	

8.3 库仑滴定法

8.3.1 方法提要

灰样在 1 150 ℃ 高温和催化剂作用下,于净化过的空气流中燃烧,煤灰中的硫酸盐分解为二氧化硫和少量三氧化硫而逸出,被空气带到库仑定硫仪的电解池内与水化合生成亚硫酸和少量硫酸,仪器设置的碘-碘化钾电对的电位平衡被破坏,仪器立即以自动电解碘化钾溶液生成的碘来氧化滴定亚硫酸,电解产生碘所耗用的电量经仪器内部电路转换为相应的硫含量(mg),并由积分仪显示,根据显示的毫克数除以灰样质量再乘以硫换算成三氧化硫的因数即得灰样中三氧化硫含量。

8.3.2 试剂

8.3.2.1 三氧化钨。

8.3.2.2 变色硅胶。

8.3.2.3 氢氧化钠(GB 629):粒状。

8.3.2.4 电解液:称取碘化钾(GB 1272)5 g、溴化钾(GB 649)5 g和量取冰乙酸(GB 676)10 mL,溶于水中,并用水稀释至 250~300 mL。

8.3.3 仪器、设备

8.3.3.1 送样程序控制器:灰样可按指定的程序前进或后退。

8.3.3.2 高温炉:用硅碳棒做加热元件,有不小于 90 mm 长的高温带(1 150±5℃),燃烧管和燃烧舟需耐温 1 300℃以上,采用铂铑-铂热电偶。

8.3.3.3 搅拌器和电解池:搅拌器转速为 500 r/min,连续可调,电解池高约 120 mm,容量约 400 mL,内安有二块面积为 150 mm² 的铂电解电极和二块面积为 15 mm² 的铂指示电极,指示电极响应时间小于 1 s。

8.3.3.4 库仑积分器:电解电流 0~350 mA 范围内积分线性度应为±0.1%,并配有 5~6 位数字的数码管显示硫的毫克数。

8.3.3.5 空气净化系统:由抽气泵供出的约 1 500 mL/min 的空气,经过内装氢氧化钠(8.3.2.3)及变色硅胶(8.3.2.2)的干燥管净化、干燥。

8.3.4 试验准备

8.3.4.1 接通电源后,使高温炉升到 1 150℃,另取一组已校正过的铂铑-铂热电偶高温计测定燃烧管中高温带的位置、长度及 600℃预分解的位置。

8.3.4.2 调节送样程序控制器,使预分解及高温分解的位置分别处于高温炉的 600℃和 1 150℃处。

8.3.4.3 在燃烧管中充填厚度为 3 mm 的硅酸铝棉,分别放置于高温带后端及燃烧管出口处。

8.3.4.4 将送样程序控制器、高温炉(内装燃烧管)、库仑积分器、搅拌器、电解池和空气净化系统组装在一起。

8.3.4.5 开动送气抽气泵,将抽气速度调节到 1 L/min,然后关闭电解池与燃烧管间的活塞。如抽气速度可降到 500 mL/min 以下,表示电解池、干燥管等部件均气密。否则需重新检查电解池等各部件。

8.3.5 分析步骤

8.3.5.1 将炉温控制在 1 150±5℃。

8.3.5.2 将抽气泵的抽气速度调到 1 L/min,于抽气条件下,将 250~300 mL 电解液(8.3.2.4)倒入电解池内。开动搅拌器后,再将旋扭转到自动电解位置。

8.3.5.3 称取灰样 0.05 g,精确至 0.000 2 g,于燃烧舟中,(当三氧化硫含量大于 10%时,可将称样量减至 0.02~0.03 g)。在灰样上盖一薄层三氧化钨(8.3.2.1),将送样舟置于炉内的石英托盘上,开启程序控制器,石英托盘即自动进炉,库仑滴定即开始,(对三氧化硫含量高的灰样需适当延长在高温区的停留时间),积分仪显示出硫的毫克数。

8.3.6 结果的表述

三氧化硫含量(%)按下式计算:

$$\text{SO}_3 = \frac{s}{10 \times m} \times 2.5 \quad \dots\dots\dots(23)$$

式中: s —— 积分仪显示的硫量,mg;

m —— 分析灰样的质量,g;

2.5 —— 由硫换算成三氧化硫的因数。

8.3.7 精密度

		%
含量	重复性	再现性
≤5	0.20	0.40
>5	0.40	0.80

9 五氧化二磷的测定(磷钼蓝分光光度法)

9.1 方法一

9.1.1 方法提要

灰样用氢氟酸-高氯酸分解以脱除二氧化硅,吸取部分溶液加入钼酸铵溶液、抗坏血酸溶液,生成磷钼蓝,以分光光度法进行测定。

9.1.2 试剂

9.1.2.1 氢氟酸(GB 620)。

9.1.2.2 高氯酸(GB 623):优级纯。

9.1.2.3 盐酸(GB 622):优级纯。

9.1.2.4 盐酸(GB 622):(1+1)溶液。

9.1.2.5 抗坏血酸溶液:称取抗坏血酸 5 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL,现用现配。

9.1.2.6 硫酸(GB 625): $c(1/2H_2SO_4)=7.2\text{ mol/L}$ 。

9.1.2.7 钼酸铵-硫酸溶液:称取钼酸铵(GB 657)17.2 g 溶于硫酸溶液(9.1.2.6)中,并用该酸稀释至 1 L。

9.1.2.8 酒石酸锑钾溶液:称取酒石酸锑钾 0.34 g 溶于 250 mL 水中。

9.1.2.9 试剂溶液:往 35 mL 钼酸铵-硫酸溶液(9.1.2.7)中加入 10 mL 抗坏血酸溶液(9.1.2.5)和 5 mL 酒石酸锑钾溶液(9.1.2.8),混匀,现用现配。

9.1.2.10 五氧化二磷标准储备液:准确称取已在 110℃干燥 1 h 的优级纯磷酸二氢钾 0.439 2 g,精确至 0.000 2 g,溶于水中,移入 1 L 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 相当于五氧化二磷 0.229 2 g。

9.1.2.11 五氧化二磷标准工作液:用移液管(4.9)吸取 10 mL 第 9.1.2.10 条的溶液注入 100 mL 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 相当于五氧化二磷 0.022 9 g,现用现配。

9.1.3 样品分解

称取灰样 0.100 0 g,精确至 0.000 2 g,于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用水润湿,加高氯酸(9.1.2.2)2 mL、氢氟酸(9.1.2.1)10 mL,于通风橱内,置于电热板上,低温缓缓加热,蒸至近干,再升高温度继续加热至白烟基本冒尽,溶液蒸至干涸但不焦黑为止。取下坩埚稍冷,加入盐酸(9.1.2.4)8 mL、水 10 mL,再放在电热板上加热至近沸,并保温 20 min。取下坩埚,用热水将坩埚中的灰样溶液移入 100 mL 容量瓶(4.10)中,冷至室温并用水稀释至刻度,摇匀。

9.1.4 空白溶液的制备:同第 9.1.3 条,只是不加入灰样。

9.1.5 工作曲线的绘制。

9.1.5.1 用 10 mL 滴定管(4.11)取第 9.1.2.11 条的溶液 0, 0.5, 1, 2, 3 mL 分别注入 50 mL 容量瓶(4.10)中,加入试剂溶液(9.1.2.9)5 mL,放置 1~2 min 后,用水稀释至刻度,摇匀,于 20~30℃下放置 1 h 后,在分光光度计上,用 1~3 cm 的比色皿,以标准空白溶液作参比,于波长 650 nm 处,测定其吸光度。

9.1.5.2 以五氧化二磷的质量(mg)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

9.1.6 分析步骤

用移液管(4.9)吸取第 9.1.3 条和第 9.1.4 条的溶液各 10 mL,分别注入 50 mL 容量瓶(4.10)中,

再按第 9.1.5.1 条进行操作。所测得的灰样溶液的吸光度扣除空白溶液的吸光度后,在工作曲线上查得相应的五氧化二磷的质量。

如所测得的五氧化二磷的质量超过工作曲线范围时,则应重新吸取第 9.1.3 条的溶液,作适当稀释后,再按本条中的分析步骤进行测定。

注:要严格控制五氧化二磷显色时的酸度在 1.8~2.0 mol/L 范围内。

9.1.7 分析结果的表述

五氧化二磷含量(%)按下式计算:

$$P_2O_5 = \frac{10 \times m_{P_2O_5}}{m \times V_1} \dots\dots\dots (24)$$

式中: $m_{P_2O_5}$ ——由工作曲线上查得五氧化二磷的质量,mg;

V_1 ——从灰样溶液总体积(100 mL)中所分取的溶液体积,mL;

m ——分析灰样的质量,g。

9.1.8 精密度

含量	重复性	再现性
≤1	0.05	0.15
1~5	0.15	0.50

9.2 方法二

9.2.1 方法提要

灰样用氢氟酸-硫酸分解以脱除二氧化硅,吸取部分溶液加入钼酸铵溶液、抗坏血酸溶液生成磷钼蓝,以分光光度法进行测定。

9.2.2 试剂

9.2.2.1 氢氟酸(GB 620)。

9.2.2.2 硫酸(GB 625)。

9.2.2.3 硫酸(GB 625): $c(1/2H_2SO_4) = 0.2 \text{ mol/L}$ 。

9.2.2.4 硫酸(GB 625): $c(1/2H_2SO_4) = 4 \text{ mol/L}$ 。

9.2.2.5 抗坏血酸溶液:称取抗坏血酸 5 g 溶于水中,并用水稀释至 100 mL,现用现配。

9.2.2.6 硫酸(GB 625): $c(1/2H_2SO_4) = 7.2 \text{ mol/L}$ 。

9.2.2.7 钼酸铵-硫酸溶液:称取钼酸铵(GB 657)17.2 g 溶于硫酸溶液(9.2.2.6)中,并用该酸稀释至 1 L。

9.2.2.8 酒石酸锑钾溶液:称取酒石酸锑钾 0.34 g 溶于 250 mL 水中。

9.2.2.9 试剂溶液:往 35 mL 钼酸铵-硫酸溶液(9.2.2.7)中加入 10 mL 抗坏血酸溶液(9.2.2.5)和 5 mL 酒石酸锑钾溶液(9.2.2.8),混匀,现用现配。

9.2.2.10 五氧化二磷标准储备液:准确称取已在 110℃ 干燥 1 h 的优级纯磷酸二氢钾 0.439 2 g,精确至 0.000 2 g,溶于水中,移入 1 L 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 相当于五氧化二磷 0.229 2 g。

9.2.2.11 五氧化二磷标准工作液:用移液管(4.9)吸取 10 mL 第 9.2.2.10 条的溶液注入 100 mL 容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 相当于五氧化二磷 0.022 9 g,现用现配。

9.2.3 样品分解

称取灰样 $0.20 \pm 0.01 \text{ g}$,精确至 0.000 2 g,于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加氢氟酸(9.2.2.1) 10 mL、硫酸(9.2.2.2)0.5 mL,于通风橱内,置于电热板上,低温缓缓加热,蒸至近干,再升高温度继续加热至白烟基本冒尽,溶液蒸至干涸但不焦黑为止。取下坩埚,冷却后,用热水将坩埚中的熔融物洗入

100 mL烧杯中,加硫酸溶液(9.2.2.3)20 mL和适量水,加热至盐类溶解,冷至室温,移入200 mL容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀,澄清后备用。

9.2.4 空白溶液的制备:同第9.2.3条,只是不加入灰样。

9.2.5 工作曲线的绘制

9.2.5.1 用10 mL滴定管(4.11)取第9.2.2.11条的溶液0,0.5,1,2,3 mL分别注入50 mL容量瓶(4.10)中,加入试剂溶液(9.2.2.9)5 mL,放置1~2 min后,用水稀释至刻度,摇匀,于20~30℃下放置1 h后,在分光光度计上,用1~3 cm的比色皿,以标准空白溶液作参比,于波长650 nm处,测定其吸光度。

9.2.5.2 以五氧化二磷的质量(mg)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

9.2.6 分析步骤

用移液管(4.9)吸取第9.2.3条和第9.2.4条的溶液各10 mL,分别注入50 mL容量瓶(4.10)中,加入硫酸溶液(9.2.2.4)0.4 mL。再按第9.2.5.1条进行操作。所测得的灰样溶液的吸光度扣除空白溶液的吸光度后,在工作曲线上查得相应的五氧化二磷的质量。

如所测得的五氧化二磷的质量超过工作曲线范围时,则应重新吸取第9.2.3条的溶液,作适当稀释后,再按本条中的分析步骤进行测定。

注:要严格控制五氧化二磷显色时的酸度在1.8~2.0 mol/L范围内。

9.2.7 分析结果的表述同第9.1.7条。

9.2.8 精密度同第9.1.8条。

10 氧化钾和氧化钠的测定

本标准包括二种测定煤灰中氧化钾和氧化钠的方法,即原子吸收分光光度法和火焰光度法。

10.1 原子吸收分光光度法

10.1.1 方法提要:灰样经氢氟酸、高氯酸分解,在盐酸介质中,使用空气-乙炔火焰进行原子吸收测定。

10.1.2 分析步骤

用移液管(4.9)吸取第9.1.3条和第9.1.4条的溶液各5 mL,分别注入50 mL容量瓶(4.10)中,再按GB 4634中测定步骤进行钾钠的测定。

10.2 火焰光度法

10.2.1 方法提要:灰样经氢氟酸、硫酸分解,制成稀硫酸溶液,用火焰光度法测定钾、钠的辐射强度,由工作曲线上查得氧化钾和氧化钠的质量,并计算其含量。

10.2.2 试剂

10.2.2.1 硫酸(GB 625): $c(1/2H_2SO_4)=0.2\text{ mol/L}$ 。

10.2.2.2 氧化钾、氧化钠的标准混合溶液:准确称取预先在600℃灼烧30 min的优级纯氯化钾(GB 646)0.633 2 g和优级纯氯化钠0.754 4 g溶于水中,移入1 L容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀,置于聚乙烯瓶中。此溶液1 mL相当于0.4 mg氧化钾和0.4 mg氧化钠。

10.2.2.3 合成灰溶液:称取相当于0.5 g氧化铁、1.0 g氧化铝、0.5 g氧化钙、0.2 g氧化镁、0.2 g三氧化硫、0.01 g五氧化二磷、0.05 g四氧化三锰和0.05 g二氧化钛等相应的试剂,分别溶解后,移入1 L容量瓶(4.10)中,并用水稀释至刻度,摇匀,贮于聚乙烯瓶中。

10.2.2.4 满度调节液:用移液管(4.9)吸取氧化钾、氧化钠的标准混合溶液(10.2.2.2)、合成灰溶液(10.2.2.3)和硫酸溶液(10.2.2.1)各100 mL,注入1 L容量瓶(4.10)中,用水稀释至刻度,摇匀,倒入5 L聚乙烯瓶中,再重复上述操作3次(每次均应清洗容量瓶),所得4 L满度调节液充分摇匀,备用。

10.2.2.5 零点调节液:用移液管(4.9)吸取合成灰溶液(10.2.2.3)和硫酸溶液(10.2.2.1)各100 mL,注入1 L容量瓶(4.10)中,用水稀释至刻度,摇匀,倒入5 L聚乙烯瓶中,再重复上述操作1次(每次均应清洗容量瓶),所得2 L零点调节液充分摇匀,备用。

10.2.3 工作曲线的绘制

10.2.3.1 用移液管(4.9)吸取氧化钾、氧化钠的标准混合溶液(10.2.2.2)0,2,4,6,8,10 mL分别注入100 mL容量瓶(4.10)中,各加硫酸溶液(10.2.2.1)10 mL,合成灰溶液(10.2.2.3)10 mL,并用水稀释至刻度。

10.2.3.2 预热火焰光度计15 min,调节最佳的空气压和燃气压,放入钾滤光镜,分别以零点调节液(10.2.2.5)和满度调节液(10.2.2.4)燃烧,调节光栅使检流计指针读数分别在“0”和满度的位置上,反复调节到稳定为止。然后依次将第10.2.3.1条的溶液分别雾化燃烧,记录钾的读数。

10.2.3.3 换上钠滤光镜,分别以零点调节液(10.2.2.5)和满度调节液(10.2.2.4)雾化燃烧,重调光栅使检流计指针读数分别在“0”和“1/2”满度的位置上,反复调节到稳定为止。然后依次将第10.2.3.1条的溶液分别雾化燃烧,记录钠的读数。

10.2.3.4 分别以氧化钾、氧化钠的质量(mg)为横坐标,检流计上相应的读数为纵坐标,分别绘制工作曲线。

10.2.4 分析步骤

分别取第9.2.3条和第9.2.4条的溶液按第10.2.3.2条和第10.2.3.3条进行操作,记录钾和钠的读数,并从工作曲线上查出氧化钾、氧化钠的质量(mg)。

10.2.5 分析结果的表述

氧化钾和氧化钠的含量(%)按下式计算:

$$K_2O = \frac{0.2 \times m_{K_2O}}{m}$$

$$Na_2O = \frac{0.2 \times m_{Na_2O}}{m}$$

式中: m_{K_2O} 、 m_{Na_2O} —— 分别由工作曲线上查得氧化钾和氧化钠的质量,mg;
 m —— 分析灰样的质量,g。

10.2.6 精密度

项目	含量	%	
		重复性	再现性
氧化钾	≤1	0.10	0.20
	>1	0.20	0.30
氧化钠	≤1	0.10	0.20
	>1	0.20	0.30

附加说明：

本标准由中华人民共和国煤炭工业部提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会归口。

本标准由煤炭科学研究总院北京煤化学研究所负责起草。

本标准主要起草人夏慧丽、吴富贤、陈绥泽、张克芮、邓秀敏、周国跃、王之谦。

本标准委托煤炭科学研究总院北京煤化学研究所负责解释。