

ICS 73. 040. 50

J 31

# JB

## 中华人民共和国机械行业标准

JB/T 9225—1999

---

### 铸造用粘土、膨润土化学分析方法

Method for chemical analysis of clay and  
bentonite for fonudry

1999-06-24 发布

2000-01-01 实施

---

国家机械工业局 发布

## 目 次

### 前言

1 范围 .....	1
2 总则 .....	1
3 方法提要 .....	2
4 试样的制备及称取 .....	3
5 灼烧减量的测定 .....	3
6 二氧化硅的测定 .....	4
7 氧化铝的测定（EDTA 络合滴定法） .....	6
8 氧化铁的测定（邻菲罗啉吸光光度法） .....	7
9 氧化钛的测定 .....	9
10 钙、镁、锰、钾、钠氧化物的测定 .....	11
11 铁、钙、镁、锰、钾、钠氧化物的测定（原子吸收吸光光度法） .....	15
12 阳离子交换容量和交换性阳离子的测定 .....	17

## 前 言

本标准是对 ZB J31 007—89《铸造用粘土、膨润土化学分析方法》的修订。修订时，对原标准作了编辑性修改，主要技术内容没有变化。

本标准自实施之日起代替 ZB J31 007—89。

本标准由全国铸造标准化技术委员会提出并归口。

本标准负责起草单位：沈阳铸造研究所。

本标准主要起草人：周 荪、赵书林、张 乔、于泉根、陶汝霖、张爱民、易群池、  
蔡莉敏、王文歧、张文阁。

铸造用粘土、膨润土化学分析方法

代替 ZB J31 007—89

Method for chemical analysis of clay and  
bentonite for foundry

1 范围

本标准规定了铸造用粘土、膨润土的化学分析方法。

本标准适用于铸造用粘土、膨润土中下述化学成分和阳离子交换容量、交换性阳离子量的测定，其测定范围如下：

灼烧减量	0.5%~15%；
二氧化硅	50%~75%；
氧化铝	10%~30%；
氧化铁	0.1%~7%；
氧化钛	0.05%~2%；
氧化钙	0.1%~7%
氧化镁	0.1%~7%
氧化锰	0.01%~0.1%；
氧化钾	0.1%~4%
氧化钠	0.1%~4%；
阳离子交换容量	10~100 m mol (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) /100 g 土；
交换性钙离子	1~60 m mol ( $\frac{1}{2}$ Ca <sup>2+</sup> ) /100 g 土；
交换性镁离子	0.1~10 m mol ( $\frac{1}{2}$ Mg <sup>2+</sup> ) /100 g 土；
交换性钠离子	1~60 m mol (Na <sup>+</sup> ) /100 g 土；
交换性钾离子	0.5~10 m mol (K <sup>+</sup> ) /100 g 土。

2 总则

2.1 本标准中并列的测定方法，可根据具体情况选用。

2.2 试剂配制和操作中所用水，一律为蒸馏水或去离子水，所用化学试剂应为分析纯或优级纯试剂；用于配制或标定标准溶液的化学试剂，应为基准或高纯试剂。

2.3 试验中所用之酸或氨水，凡未注明浓度者，均为出厂原始浓度。

2.4 所配溶液除指明溶剂者外，均为水溶液。溶液的百分比浓度指 100 mL 溶液中所含溶质的克数，“1+1”、“1+2”等指任何一种液态试剂与水的体积比。

2.5 所用分析天平应精确至 0.0001 g，天平与砝码应定期进行检定，所用仪器和容量器具应进行校正。

2.6 重量法称至“恒重”，系指灼烧及冷却等手续重复操作至最后两次称量之差不大于 0.0002 g。

### 3 方法提要

#### 3.1 灼烧减量的测定

试样中所含化合水、碳酸盐、硫化物、有机物及其他易挥发性物质经 1000~1050 °C 灼烧即分解挥发逸出，其失重量即为灼烧减量。

#### 3.2 二氧化硅的测定

盐酸一次蒸干脱水重量（钼蓝吸光光度联用法） 试样用碳酸钠熔融分解，以盐酸溶解熔块，并蒸发干涸使硅酸脱水，加入盐酸溶解可溶性盐类，过滤并灼烧成二氧化硅，然后用氢氟酸处理，使硅以四氟化硅的形式逸出，氢氟酸处理前后的重量差即为沉淀中的二氧化硅量。用钼蓝吸光光度法测定滤液中残余的二氧化硅量，两者相加即为试样中二氧化硅的含量。

凝集重量（钼蓝吸光光度联用法） 试样用碳酸钠和硼酸熔融，盐酸浸取，加入聚环氧乙烷使硅酸凝聚，过滤并灼烧成二氧化硅，然后用氢氟酸处理，使硅以四氟化硅形式逸出，氢氟酸处理前后的重量差即为沉淀中的二氧化硅量。用钼蓝吸光光度法测定滤液中残存的二氧化硅量。两者之和即为试样中二氧化硅含量。

#### 3.3 氧化铝的测定

EDTA 络合滴定法 分取测硅后的滤液，加入过量 EDTA 溶液，在弱酸性溶液中铝、铁、钛等与 EDTA 络合，以 PAN 作指示剂。用铜标准溶液回滴过量的 EDTA，然后用氟化钠置换与铝钛络合的 EDTA，最后再用铜标准溶液滴定置换出的 EDTA 至紫红色为终点。根据第二次铜标准溶液的消耗量，计算氧化铝和氧化钛的含量，由铝钛氧化物含量与氧化钛量的差值求得氧化铝的含量。

#### 3.4 氧化铁的测定

邻菲罗啉吸光光度法 分取测硅后的滤液，用盐酸羟胺将铁（III）还原成铁（II），在 pH5.5 左右的乙酸铵介质中，邻菲罗啉与铁（II）形成橙红色络合物，在波长 510 nm 处测量吸光度，根据工作曲线计算氧化铁含量。

#### 3.5 氧化钛的测定

二安替比林甲烷吸光光度法 分取测硅后的滤液，在 1.5~2.0 mol/L 的盐酸介质中，用抗坏血酸还原消除铁（III）的干扰，加入二安替比林甲烷，使其与钛生成黄色可溶性络合物，在波长 390 nm 处测量吸光度，根据工作曲线计算氧化钛含量。

过氧化氢吸光光度法 分取测硅后的滤液，用磷酸络合铁后，加入过氧化氢，使其与钛生成黄色可溶性络合物，在波长 410 nm 处测量吸光度，根据工作曲线计算氧化钛含量。

#### 3.6 钙、镁、锰、钾、钠氧化物的测定

试样用氢氟酸、硝酸、高氯酸分解除硅，以高氯酸蒸干除去氟化物，残渣用稀盐酸浸出并稀释至一定体积，分液测定钙、镁、锰、钾、钠氧化物。

##### 3.6.1 氧化钙的测定

EDTA 络合滴定法 以三乙醇胺掩蔽铁、铝等干扰元素，在强碱性介质中，以钙黄绿素-百里香酚酞-吡啶为混合指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定钙。

##### 3.6.2 氧化镁的测定

EDTA 络合滴定法 以三乙醇胺掩蔽铁、铝等干扰元素，在氨性缓冲介质中，以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为混合指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定钙、镁含量。

由滴定钙镁含量与滴定钙所耗 EDTA 标准溶液体积的差值求得氧化镁含量。

### 3.6.3 氧化锰的测定

过硫酸铵氧化（高锰酸吸光光度法） 在高氯酸介质中，加硝酸银，以过硫酸铵将锰（II）氧化为紫红色高锰酸根离子，在波长 530 nm 处测量吸光度，根据工作曲线计算氧化锰含量。

### 3.6.4 钾、钠氧化物的测定

火焰光度法 在火焰光度计上，测量试液中钾、钠的发射强度值，根据工作曲线计算钾、钠氧化物的含量。

### 3.7 铁、钙、镁、锰、钾、钠氧化物的测定

原子吸收吸光光度法 试样经氢氟酸和高氯酸分解除硅后，用稀盐酸溶解残渣，加入释放剂氯化锶消除铝对钙、镁的干扰，在原子吸收分光光度计上，以空气-乙炔火焰测量吸光度，根据工作曲线计算各元素氧化物的含量。

### 3.8 膨润土中阳离子交换容量和交换性阳离子钙、镁、钠、钾量的测定

试样用稀乙醇溶液洗涤后，加入氯化铵乙醇溶液，在磁力搅拌器上充分搅拌，使铵离子与试样中交换性钙、镁、钠、钾等离子完全交换，然后离心分离，以蒸馏法测定交换到沉积物中的铵离子量，以此计算试样中阳离子交换容量。进入溶液中的钙、镁、钠、钾离子用原子吸收吸光光度法或络合滴定法和火焰光度法测定。

## 4 试样的制备及称取

4.1 试样必须具有代表性和均匀性，没有外来杂质混入。

4.2 试样用四分法缩分，最后得到约 20 g 试样，研磨至全部通过 75 μm 筛（即 200 目筛）。

4.3 将上述试样置于称量瓶内，在 105~110℃ 烘干 3 h，然后放入干燥器中，冷却至室温后称量。

4.4 称取试样时，一律用称量瓶以差减法称取。

## 5 灼烧减量的测定

### 5.1 分析步骤

称取 1 g 试样，精确至 0.0001 g。置于已恒重的铂坩埚中，加盖（稍留缝隙）放入高温炉内，逐渐升温至 1000~1050℃，并在该温度下保持 1 h。取出在干燥器中冷却至室温，称量。如此反复操作（每次灼烧 15 min）直至恒重。

### 5.2 分析结果的计算

按式（1）计算试样中灼烧减量的百分含量：

$$\text{灼烧减量} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中： $m_1$ ——灼烧前试样和坩埚的质量，g；

$m_2$ ——灼烧后试样和坩埚的质量，g；

$m$ ——试样质量，g。

### 5.3 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 1 所列允许差。

表 1

%

灼烧减量	允许差
≤1.00	0.15
>1.00~5.00	0.20
>5.00~10.00	0.25
>10.00	0.30

## 6 二氧化硅的测定

### 6.1 盐酸一次蒸干脱水重量（钼蓝吸光光度联用法）

#### 6.1.1 试剂

无水碳酸钠。

盐酸。

盐酸（1+1，5+95，1+11）。

氢氟酸。

氢氟酸（1+9），贮存于塑料瓶中。

硫酸（1+1）。

硼酸溶液（4%），贮存于塑料瓶中。

硝酸银溶液（1%），贮存于棕色瓶中。

乙醇（95%）。

氨水。

对硝基酚指示剂溶液（0.5%），以乙醇（95%）配制。

钼酸铵溶液（5%），贮存于塑料瓶中。

酒石酸溶液（10%），贮存于塑料瓶中。

**还原剂溶液** 将 0.7 g 无水亚硫酸钠溶于 10 mL 水中，加入 0.5 g 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸，搅拌，使之溶解。另取 9.0 g 亚硫酸氢钠溶于水中，与前者溶液合并，以水稀释至 100 mL，贮存于塑料瓶中，存放于阴暗处，使用时间不超过两星期。

**二氧化硅标准溶液（0.04 mg SiO<sub>2</sub>/ mL）** 称取 0.1000 g 预先经 1150 °C 灼烧 1 h 的二氧化硅于铂坩埚中，加 2 g 无水碳酸钠，混合均匀后，再覆盖 1 g，加盖，置于高温炉中，先于低温加热，逐渐升高温度至 1000~1050 °C，以得到透明熔体。冷却，置于塑料杯中，用沸水浸取并用少量水冲洗坩埚，冷却至室温，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，转入干燥的塑料瓶中贮存。吸取上述溶液 10.0 mL，置于 100 mL 容量瓶中，以水稀释至标线，摇匀，转入塑料瓶中贮存。

#### 6.1.2 仪器

分光光度计。

#### 6.1.3 分析步骤

称取 0.5 g 试样，精确至 0.0001 g，置于铂坩埚中（铂坩埚容积约 30~50 mL），加入 2 g 无水碳酸钠，与试样混匀，再取 1 g 无水碳酸钠覆盖表面，加盖，置于高温炉中。从低温开始逐渐升温至 1000~1050

℃，并在此温度下，保持 15~20 min，用包有铂金头的坩埚钳夹持坩埚，小心旋转，使熔融物均匀地贴附于坩埚内壁，冷却。将坩埚及盖置于瓷蒸发皿中，加 40 mL 盐酸 (1+1)，盖上表皿，在水浴上加热至熔块完全溶解。以少量水冲洗坩埚及盖。将瓷蒸发皿再置于水浴上加热蒸发至干，其间不断地用平头玻璃棒捣碎所析出的盐类成粉末状。然后将瓷皿置于烘箱内，于 130℃ 烘 1 h，取出瓷皿，稍冷，加 5 mL 盐酸，放置 5 min，加入 20 mL 热水，搅拌使盐类溶解，加适量滤纸浆搅拌均匀后，用中速定量滤纸过滤，滤液及洗涤液用 250 mL 容量瓶承接，以热盐酸 (5+95) 洗涤皿壁及沉淀 3~5 遍，继续用热水洗涤至无氯离子[用硝酸银溶液 (1%) 检查]。

将沉淀和滤纸一并移入铂坩埚中，在沉淀上滴加 2 滴硫酸 (1+1)，在电热板上低温烘干，然后移入高温炉中，逐渐升高温度，使滤纸充分灰化，最后于 1150℃±25℃ 灼烧 1 h，取出坩埚，置于干燥器中冷却至室温，称量。反复灼烧，直至恒重。

用水润湿沉淀，加 3 滴硫酸 (1+1) 和 10 mL 氢氟酸，在低温电热板上蒸发至冒白烟。取下，稍冷，再加 5 mL 氢氟酸，继续加热至冒尽三氧化硫白烟为止。将坩埚置于高温炉中，于 1150℃±25℃ 灼烧 15 min，取出坩埚，于干燥器中，冷却至室温，称量。反复灼烧，直至恒重。氢氟酸处理前后的重量差为二氧化硅重量。

于带残渣的坩埚中，加入约 2 g 焦硫酸钾，加盖置于高温炉中，逐渐升温，在 700~750℃ 熔融至透明状。取出，冷却，用热水浸出，以少量水冲洗坩埚及盖。冷却至室温，并入二氧化硅滤液中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液为试样溶液 (A)，供测定残余的二氧化硅及氧化铝、氧化铁和氧化钛含量用。

吸取试液 (A) 10.0 mL 于 100 mL 塑料杯中，加 2 mL 氢氟酸 (1+9)，摇匀，放置 10 min，加 40 mL 硼酸溶液 (4%)，加 1 滴对硝基酚指示剂，滴加氨水至溶液恰好变黄，加 10 mL 盐酸 (1+11)，5 mL 乙醇 (95%)，6 mL 钼酸铵溶液 (5%)，摇匀，在 30~50℃ 的温水浴中放置 5~10 min，冷却至室温，加 5 mL 酒石酸溶液 (10%)，摇匀，加 2 mL 还原剂溶液，转入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。放置 30 min 后，以试剂空白作参比，选用 1 cm 比色皿，在分光光度计上，于波长 650 nm 处测量溶液的吸光度，从工作曲线上查得二氧化硅量。

#### 6.1.4 工作曲线的绘制

移取 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 二氧化硅标准溶液 (0.04 mg SiO<sub>2</sub>/ mL)，分别置于 6 个 100 mL 塑料杯中 (SiO<sub>2</sub> 0~0.2 mg)，各加 2 mL 氢氟酸 (1+9)。以下操作按分析步骤进行，测量吸光度，绘制工作曲线。

#### 6.1.5 分析结果的计算

按式 (2) 计算试样中二氧化硅的百分含量：

$$\text{SiO}_2 = \frac{(m_1 - m_2) + C \times 250/10}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中： $m_1$ ——氢氟酸处理前沉淀与铂坩埚的质量，g；

$m_2$ ——氢氟酸处理后残渣与铂坩埚的质量，g；

$C$ ——从工作曲线上查得所分取滤液中二氧化硅的量，g；

$m$ ——试样质量，g。

#### 6.1.6 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于 0.50%。

## 6.2 凝聚重量（钼蓝吸光光度联用法）

### 6.2.1 试剂

硼酸。

聚环氧乙烷溶液（0.05%） 称取 0.1 g 聚环氧乙烷逐次少量加入于盛有 150 mL 水的 300 mL 烧杯中，一边不断搅拌，待其溶解后，以水稀释至 200 mL，混匀。以中速滤纸过滤于塑料瓶中贮存。使用时间不超过两星期。

其余试剂同 6.1.1。

### 6.2.2 仪器

分光光度计。

### 6.2.3 分析步骤

称取 0.5 g 试样，精确至 0.0001 g，置于铂坩埚中（铂坩埚容积约 30~50 mL），加入 2 g 无水碳酸钠及 0.2 g 硼酸，与试样混匀后再取 1 g 无水碳酸钠覆盖表面，加盖，置于高温炉中，从低温开始逐渐升温至 1000~1050℃，并在此温度下保持 15~20 min。用包有铂金头的坩埚钳夹持坩埚，小心旋转，使熔融物均匀地贴附于坩埚内壁，冷却。将坩埚及盖置于瓷蒸发皿中，加 40 mL 盐酸（1+1），盖上表皿，在水浴上加热至熔块完全溶解，以少量水冲洗坩埚及盖。将蒸发皿再置于水浴上，蒸发至溶液体积在 15 mL 以下后，取下，冷却。加适量滤纸浆，搅拌均匀，加 10 mL 聚环氧乙烷溶液（0.05%），搅拌均匀后，放置 5 min。用中速定量滤纸过滤，滤液及洗涤液用 250 mL 容量瓶承接。以热盐酸（5+95）洗涤皿壁和沉淀 3~5 遍，继续用热水洗涤至无氯离子[用硝酸银溶液（1%）检查]。

将沉淀和滤纸一并移入铂坩埚中，在沉淀上滴加 2 滴硫酸（1+1），以下步骤按 6.1.3 进行。

### 6.2.4 工作曲线的绘制

同 6.1.4。

### 6.2.5 分析结果的计算

按式（3）计算试样中二氧化硅的百分含量：

$$\text{SiO}_2 = \frac{\langle m_1 - m_2 \rangle + C \times 250 / 10}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中： $m_1$ ——氢氟酸处理前沉淀与铂坩埚的质量，g；

$m_2$ ——氢氟酸处理后残渣与铂坩埚的质量，g；

$C$ ——从工作曲线上查得所分取滤液中二氧化硅的量，g；

$m$ ——试样质量，g。

### 6.2.6 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于 0.50%。

## 7 氧化铝的测定（EDTA 络合滴定法）

### 7.1 试剂

盐酸（1+1，1+9）。

氨水（1+1）。

对硝基酚指示剂溶液（0.1%）。

1-(2-吡啶偶氮)-2 萘酚 (PAN) 指示剂溶液 (0.1%), 以乙醇配制。

乙酸-乙酸铵缓冲溶液 (pH=4.5), 取 80 g 乙酸铵溶于水, 加冰乙酸 60 mL, 用水稀释至 1000 mL 混匀。

氟化钠。

乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 溶液 (0.02 mol/L) 称取 7.44 g EDTA, 溶于 500 mL 温水中, 冷却后用水稀释至 1000 mL, 混匀。

铜标准溶液 (0.010 mol/L) 称取 0.6354 g 纯铜于 250 mL 烧杯中, 加 30 mL 硝酸 (1+3), 加热溶解, 煮沸驱尽氮的氧化物, 冷却。用氨水中和至氢氧化铜出现, 滴加盐酸至恰好溶解, 移入 1000 mL 容量瓶中, 以水稀释至标线, 摇匀。

## 7.2 分析步骤

吸取试液 (A) 25.0 mL, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加 50 mL 水, 加入 10~20 mL EDTA 溶液 (0.02 mol/L, 此溶液每毫升约相当试样中含氧化铝 2%), 其量应足以使溶液中铝离子完全络合, 并过量 5 mL 左右。滴加 2 滴对硝基酚指示剂溶液 (0.1%), 加热至近沸。用氨水 (1+1) 中和至溶液刚呈现黄色, 再滴加盐酸 (1+1) 至溶液恰好褪色。加入 10 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液 (pH=4.5), 加热煮沸 5 min, 取下待试液温度为 80~90°C 时, 加入 6 滴 PAN 指示剂溶液 (0.1%), 用铜标准溶液 (0.01 mol/L) 滴定至紫红色为第一终点 (不记取读数)。加入 1.5 g 氟化钠, 加热煮沸 5 min, 取下待试液温度为 80~90°C 时, 再以铜标准溶液 (0.010 mol/L) 滴定至试液由黄色变为稳定的紫红色或紫蓝色为终点。记录第二次滴定所消耗的铜标准溶液的毫升数, 所消耗的铜标准溶液与试液中铝和钛的含量相当。

## 7.3 分析结果的计算

按式 (4) 计算试样中氧化铝的百分含量:

$$Al_2O_3 = \frac{V \times (250/25) \times 5.098 \times 10^{-4}}{m} \times 100\% - TiO_2 (\%) \times 0.638 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: V——第二次滴定时所消耗铜标准溶液的体积, mL;

5.098 × 10<sup>-4</sup>——1 mL 铜标准溶液 (0.010 mol/L) 相当于氧化铝的量, g;

m——试样质量, g;

TiO<sub>2</sub> (%)——按 9.1 或 9.2 所测得的试样中氧化钛的百分含量, %。

## 7.4 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2 %

氧化铝含量	允许差
≤15	0.25
>15~20	0.30
>20	0.35

## 8 氧化铁的测定 (邻菲罗啉吸光光度法)

### 8.1 试剂

乙酸铵溶液 (20%)。

盐酸羟胺溶液 (10%)。

邻菲罗啉溶液 (0.1%)，称取 0.5 g 邻菲罗啉，溶于 25 mL 乙醇中，以水稀释至 500 mL 摇匀，于暗处保存。保存过程中若溶液呈色，则重新配制。

氧化铁标准溶液 (0.01 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ mL) 称取 0.1000 g 预先经 400℃ 灼烧 30 min 的三氧化二铁，或 0.0699 g 纯铁于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 盐酸 (1+1)，加热溶解，冷却后移入 1000 mL 容量瓶中，以水稀释至标线，摇匀。再吸取 50.0 mL 上述溶液于 500 mL 容量瓶中，加 10 mL 盐酸 (1+1) 以水稀释到标线，摇匀。

### 8.2 仪器

分光光度计。

### 8.3 分析步骤

根据试样中氧化铁含量，按表 3 规定的量吸取试液 (A) 于 100 mL 容量瓶中，加入 2 mL 盐酸羟胺溶液 (10%)，摇匀后加入 10 mL 乙酸铵溶液 (20%)，10 mL 邻菲罗啉溶液 (0.1%)，用水稀释至标线，摇匀，放置 30 min，以试剂空白作参比，选用 1 cm 比色皿，在分光光度计上，于波长 510 nm 处测量溶液的吸光度，从工作曲线上查得氧化铁量。

表 3 %

氧化铁含量 %	分取试液 (A) 体积 mL
≤0.50	20.00
>0.50~1.50	10.00
>1.50~3.00	5.00
>3.00	2.50

### 8.4 工作曲线的绘制

移取氧化铁标准溶液 (0.01 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ mL) 0, 1.00, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 25.00, 30.00 mL，分别置于 8 个 100 mL 容量瓶中 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~0.3 mg)，以下操作按分析步骤进行，测量吸光度，绘制工作曲线。

### 8.5 分析结果的计算

按式 (5) 计算试样中氧化铁的百分含量：

$$Fe_2O_3 = \frac{C \times 250 / V}{m} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：C——从工作曲线上查得氧化铁量，g；

V——分取试液 (A) 体积，mL；

m——试样质量，g。

### 8.6 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 4 所列允许差。

表 4

%

氧化铁含量	允许差
≤0.50	0.05
>0.50~1.00	0.07
>1.00~1.50	0.10
>1.50~3.00	0.15
>3.00	0.20

## 9 氧化钛的测定

### 9.1 二安替比林甲烷吸光光度法

本方法适用于试样中 1.00% 以下氧化钛量的测定。

#### 9.1.1 试剂

抗坏血酸溶液 (5%), 用时现配。

盐酸 (1+1, 1+9)。

二安替比林甲烷溶液 (2%) 称取 2 g 二安替比林甲烷, 用 30 mL 盐酸 (1+5) 溶解后, 用水稀释至 100mL。

氧化钛标准溶液 (0.1 mg TiO<sub>2</sub>/mL) 称取 0.1000 g 预经 950℃ 灼烧 2 h 的氧化钛于铂坩埚中, 加约 3 g 焦硫酸钾, 先在电热板上熔融, 再移至灯上熔至透明状态, 放冷后, 用盐酸 (1+9) 在 50℃ 以下加热溶解熔块, 冷却后再移入 1000 mL 容量瓶中, 以盐酸 (1+9) 稀释至标线, 摇匀。

氧化钛标准溶液 (0.01 mg TiO<sub>2</sub>/mL) 吸取上述氧化钛标准溶液 (0.1 mg TiO<sub>2</sub>/mL) 50.0 mL 于 500 mL 容量瓶中, 以盐酸 (1+9) 稀释至标线, 摇匀。

#### 9.1.2 仪器

分光光度计。

#### 9.1.3 分析步骤

根据试样中氧化钛的含量, 按表 5 规定的量吸取试液 (A) 于 50 mL 容量瓶中, 加 8 mL 盐酸 (1+1), 2 mL 抗坏血酸溶液 (5%), 摇匀使铁还原完全, 然后加入 10 mL 二安替比林甲烷溶液 (2%), 用水稀释至标线, 摇匀, 放置 1 h 后, 以水作参比, 选用 1 cm 比色皿, 在分光光度计上, 于波长 390 nm 处测量吸光度, 从工作曲线上查得氧化钛量。

表 5

氧化钛含量 %	分取试液 (A) 体积 mL
≤0.20	20.0
>0.20~0.50	10.0
>0.50~1.00	5.0

#### 9.1.4 工作曲线的绘制

移取氧化钛标准溶液 (0.01 mg TiO<sub>2</sub>/mL) 0, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 mL (TiO<sub>2</sub> 0~0.1

mg), 分别置于 7 个 50 mL 容量瓶中, 加 8 mL 盐酸 (1+1), 以下操作按分析步骤进行, 测量吸光度, 绘制工作曲线。

9.1.5 分析结果的计算

按式 (6) 计算试样中氧化钛的百分含量:

$$TiO_2 = \frac{C \times 250 / V}{m} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中: C——从工作曲线上查得氧化钛量, g;

V——分取试液 (A) 体积, mL;

m——试样质量, g。

9.1.6 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 6 所列允许差。

表 6 %

氧化钛含量	允许差
≤0.10	0.020
>0.10~0.50	0.025
>0.50~1.00	0.040

9.2 过氧化氢吸光光度法

本方法适用于试样中 0.50% 以上氧化钛量的测定。

9.2.1 试剂

磷酸 (1+1)。

过氧化氢 (1+9)。

盐酸 (1+9)。

氧化钛标准溶液 (0.1 mg TiO<sub>2</sub>/mL), 同 8.1.1。

9.2.2 仪器

分光光度计。

9.2.3 分析步骤

吸取试液 (A) 25.0 mL 两份, 分别置于 2 个 50 mL 容量瓶中, 其中一份加入 5 mL 磷酸 (1+1), 5 mL 过氧化氢 (1+9), 以水稀释至标线, 摇匀, 作为显色液。另一份加入 5 mL 磷酸 (1+1), 以水稀释至标线, 摇匀, 作为参比液, 在分光光度计上, 选用 2 cm 比色皿, 在波长 410 nm 处测量吸光度, 从工作曲线上查得氧化钛量。

9.2.4 工作曲线的绘制

移取氧化钛标准溶液 (0.1 mg TiO<sub>2</sub>/mL) 0, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00 mL (TiO<sub>2</sub> 0~1.2 mg), 分别置于 7 个 50 mL 容量瓶中, 各加入 5 mL 磷酸 (1+1) 及 5 mL 过氧化氢 (1+9), 以盐酸 (1+9) 稀释至标线, 摇匀, 作为显色液。另取一个 50 mL 容量瓶, 加入 5 mL 磷酸 (1+1), 以盐酸 (1+9) 稀释至标线, 摇匀, 作为参比液。在分光光度计上, 选用 2 cm 比色皿, 在波长 410 nm 处测量吸光度, 绘制工作曲线。

9.2.5 分析结果的计算

按式 (7) 计算试样中氧化钛的百分含量:

$$\text{TiO}_2 = \frac{C \times 250 / 25}{m} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:  $C$ ——从工作曲线上查得氧化钛量, g;

$m$ ——试样质量, g。

**9.2.6 允许差**

实验室之间分析结果的差值应不大于表 7 所列允许差。

表 7 %

氧化钛含量	允许差
>0.50~1.00	0.05
>1.00~2.00	0.10

**10 钙、镁、锰、钾、钠氧化物的测定**

**10.1 氧化钙的测定 (EDTA 络合滴定法)**

本方法适用于试样中 0.10% 以上氧化钙量的测定。

**10.1.1 试剂**

硝酸 (1+1)。

氢氟酸。

高氯酸。

盐酸 (1+11)。

氢氧化钾溶液 (30%), 贮存于塑料瓶中。

三乙醇胺 (1+2)。

乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准溶液 (0.005 mol/L) 称取 1.86 g EDTA 于 500 mL 烧杯中, 加水约 200 mL, 加热溶解, 用水稀释至 1000 mL, 混匀。

氧化钙标准溶液 (1.0 mg CaO/mL) 称取 1.7848 g 预先在 105~110°C 烘干 2 h 的碳酸钙置于 300 mL 烧杯中, 加水约 150 mL, 盖上表面皿, 缓缓滴加 20 mL 盐酸 (1+1), 使其溶解, 加热煮沸数分钟, 以驱尽二氧化碳, 冷却至室温, 移入 1000 mL 容量瓶, 用水稀释至标线, 摇匀, 贮存于干燥的塑料瓶中。

钙黄绿素混合指示剂, 称取 0.2 g 钙黄绿素, 0.1 g 百里香酚酞, 0.4 g 吡啶与 20 g 烘干的硫酸钾在玛瑙钵中研细混匀, 贮存于棕色广口瓶中。

**10.1.2 EDTA 标准溶液的标定**

吸取 10.00 mL 氧化钙标准溶液 (1.0 mg CaO/mL) 于 300 mL 烧杯中, 加水约 150 mL, 滴加氢氧化钾 (30%) 至溶液 pH 值约为 12, 再过量 10 mL, 加适量的钙黄绿素混合指示剂, 在黑色背景衬托下, 用 EDTA 标准溶液滴定至绿色萤光消失, 并呈现紫红色为终点。

EDTA 标准溶液的浓度 ( $C$ ) 按式 (8) 计算:

$$C (\text{mol/L}) = \frac{10 \times 1}{56.08} \times \frac{1}{V} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中：V——滴定时消耗 EDTA 标准溶液体积，mL；

56.08——氧化钙分子量。

**10.1.3 分析步骤**

称取 1 g 试样，精确至 0.0001 g，置于铂皿中，用水湿润，加 5 mL 硝酸 (1+1)，3 mL 高氯酸，15 mL 氢氟酸，低温溶解后，蒸发冒烟至近干，用水冲洗皿壁，继续蒸发至冒尽高氯酸烟，取下放冷。加 20 mL 盐酸 (1+11)，低温加热溶解盐类至溶液清澈，冷却后，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液为试样溶液 (B)，供测定钙、镁、锰、钾、钠氧化物用。

吸取 20.0 mL 试液 (B) 于 300 mL 烧杯中，加 10 mL 三乙醇胺 (1+2)，用水稀释至约 200 mL，加 15 mL 氢氧化钾溶液 (30%)，加适量钙黄绿素混合指示剂，在黑色背景衬托下，用 EDTA 标准溶液 (0.005 mol/L) 滴定钙至溶液的绿色萤光消失，并呈现紫红色为终点。

**10.1.4 分析结果的计算**

按式 (9) 计算试样中氧化钙的百分含量：

$$CaO = \frac{C \times V \times 56.08 \times 100 / 20}{m \times 1000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中：C——EDTA 标准溶液浓度，mol/L；

V——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

56.08——氧化钙分子量；

m——试样质量，g。

**10.1.5 允许差**

实验室之间分析结果的差值应不大于表 8 所列允许差。

表 8 %

氧化钙含量	允许差
0.10~0.50	0.05
>0.50~1.00	0.10
>1.00~2.00	0.15
>2.00~4.00	0.25
>4.00	0.30

**10.2 氧化镁的测定 (EDTA 络合滴定法)**

本方法适用于试样中 0.10% 以上氧化镁的测定。

**10.2.1 试剂**

三乙醇胺 (1+2)。

氨水-氯化铵缓冲溶液 (pH=10) 称取 67.5 g 氯化铵，溶于 200 mL 水中，加入 570 mL 氨水稀释至 1000 mL，摇匀。

酸性铬蓝 K-萘酚绿 B (1+2) 混合指示剂 称取 0.2 g 酸性铬蓝 K，0.4 g 萘酚绿 B，30 g 硝酸钾在玛瑙钵中研细混匀，贮存于棕色广口瓶中。

EDTA 标准溶液 (0.005 mol/L) 同 10.1.1。

**10.2.2 分析步骤**

吸取 20.0 mL 试液 (B) 于 300 mL 烧杯中, 加入 30 mL 三乙醇胺 (1+2), 摇匀, 放置 5 min, 用热水稀释至约 200 mL (此时溶液温度应保持在 50°C 以上)。再加入 20 mL 氨水-氯化铵缓冲溶液 (pH=10) 及适量的酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂, 用 EDTA 标准溶液 (0.005 mol/L) 滴定试液中钙镁含量, 使试液由紫红变为纯蓝色为终点。

10.2.3 分析结果的计算

按式 (10) 计算试样中氧化镁的百分含量:

$$\text{MgO} = \frac{C \times (V_1 - V) \times 40.30 \times 100 / 20}{m \times 1000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中: C——EDTA 标准溶液的浓度, mol/L;

$V_1$ ——滴定钙、镁含量时, 消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V——滴定钙时, 消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

40.30——氧化镁分子量;

m——试样质量, g。

10.2.4 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 9 所列允许差。

表 9 %

氧化镁含量	允许差
0.10~0.50	0.05
>0.50~1.00	0.10
>1.00~2.00	0.15
>2.00~4.00	0.25
>4.00	0.30

10.3 氧化锰的测定 (过硫酸铵氧化高锰酸吸光光度法)

本法适用于试样中 0.01% 以上氧化锰量的测定。

10.3.1 试剂

硝酸银 (0.1%)。

高氯酸。

过硫酸铵 (10%)。

氧化锰标准溶液 (1.0 mg MnO/mL) 称取 0.7744 g 电解纯金属锰于 100 mL 烧杯中[金属锰表面有氧化物时, 可用硫酸 (1+1) 处理, 以水、乙醇洗涤, 烘干后使用], 加 10 mL 硝酸 (1+1), 加热溶解, 煮沸驱尽氮的氧化物后, 冷却至室温, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释到标线, 摇匀。贮存于干燥的塑料瓶中。

氧化锰标准溶液 (0.02 mg MnO/mL) 吸取上述氧化锰标准溶液 5.0 mL (1.0 mg MnO/mL) 于 250 mL 容量瓶中, 加 5 mL 硝酸 (1+1), 用水稀释至标线, 摇匀。

10.3.2 分析步骤

吸取 25.0 mL 试液 (B) 于 125 mL 锥形瓶中, 加入 5 mL 高氯酸, 加热至冒高氯酸烟, 稍冷, 加 20 mL 水, 加 2 mL 磷酸 (1+1), 3 滴硝酸银溶液 (0.1%), 10 mL 过硫酸铵溶液 (10%), 加热煮沸 1 min,

取下冷却，移入 50 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。选用 5 cm 比色皿，在分光光度计上，以水为参比，于 530 nm 波长处测量吸光度，从工作曲线上查得氧化锰量。

### 10.3.3 工作曲线的绘制

移取氧化锰标准溶液（0.02 mg MnO/mL） 0, 1.00, 2.50, 5.00, 7.50, 10.00, 12.50 mL，分别置于 7 个 125 mL 锥形瓶中，加 5 mL 高氯酸，以下操作按分析步骤进行。测量吸光度，绘制工作曲线。

### 10.3.4 分析结果的计算

按式（11）计算试样中氧化锰的百分含量：

$$\text{MnO} = \frac{C \times 100 / 25}{m} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中：C——从工作曲线上查得氧化锰量，g；

m——试样质量，g。

### 10.3.5 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 10 所列允许差。

表 10 %

氧化锰含量	允许差
0.010~0.050	0.008
>0.050~0.100	0.012

## 10.4 氧化钾、氧化钠的测定（火焰光度法）

本方法适用于试样中 0.10% 以上氧化钾、氧化钠含量的测定。

### 10.4.1 试剂

盐酸（1+1）。

氯化铝溶液 称取 1.75 g 纯铝，置于 300 mL 烧杯中，加入 50 mL 盐酸（1+1），加热溶解，冷却后移入 500 mL 容量瓶中，以水稀释至标线，移入塑料瓶中保存。此溶液每毫升相当于 6.6 mg 氧化铝。

氧化钠、氧化钾混合标准溶液〔（0.25 mg Na<sub>2</sub>O+0.50 mg K<sub>2</sub>O）/ mL〕 称取预先在 500~600℃ 灼烧 2 h 的氯化钠 0.4715 g 和氯化钾 0.7915g，置于 300 mL 烧杯中，加水溶解，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

氧化钠、氯化钾工作曲线混合标准系列：移取氧化钠、氧化钾混合标准溶液〔（0.25 mg Na<sub>2</sub>O+0.50 mg K<sub>2</sub>O）/ mL〕 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, 7.00, 8.00, 9.00, 10.00 mL，分别置于 10 个 100 mL 容量瓶中，各加入 5 mL 氯化铝溶液，2 mL 盐酸（1+1），用水稀释至标线，摇匀。此工作曲线混合标准系列含氧化钠的浓度分别为 2.5, 5.0, 7.5, 10.5, 12.5, 15.0, 17.5, 20.0, 22.5 和 25.0 μg/ mL，含氧化钾的浓度分别为 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 35.0, 40.0, 45.0 和 50.0 μg/ mL。

### 10.4.2 仪器

火焰光度计。

### 10.4.3 分析步骤

根据试样中氧化钾、氧化钠的含量，按表 11 规定的量吸取试液（B）和盐酸（1+1）于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

表 11

氧化钾、氧化钠含量 %	分取试液 (B) mL	加入盐酸 (1+1) mL
0.10~1.00	20.0	1.4
>1.00~2.00	10.0	1.7
>2.00	5.0	1.9

将火焰光度计按仪器使用规程调整到工作状态。测定波长，钠为 589 nm，钾为 767 nm。也可采用相应的钠、钾分析用滤光片。

分别喷雾试样溶液和混合标准系列溶液，以水对零，由检流计读取发射强度值。同一份溶液至少喷测两次，取平均值。以混合标准系列溶液的发射强度值及相应的浓度绘制工作曲线，从工作曲线查得试样溶液中氧化钾和氧化钠的浓度。

在制作工作曲线和进行分析试验的同时，应按相应的操作步骤和相同的试剂用量进行空白试验。所得试剂空白的发射强度值应自混合标准系列溶液和试样溶液的发射强度值中扣除。

#### 10.4.4 分析结果的计算

按式 (12) 计算试样中氧化钠、氧化钾的百分含量：

$$\text{Na}_2\text{O 或 K}_2\text{O} = \frac{C \times 100 \times 10^{-6} \times 100 / V}{m} \times 100 \% \dots\dots\dots (12)$$

式中：C——从工作曲线上查得氧化钠、氧化钾浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

V——分取试液 (B) 的体积，mL；

m——试样质量，g。

#### 10.4.5 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 12 所列允许差。

表 12

%

氧化钠、氧化钾含量	允许差
$\leq 0.50$	0.05
$> 0.50 \sim 1.00$	0.10
$> 1.00 \sim 2.00$	0.15
$> 2.000$	0.20

## 11 铁、钙、镁、锰、钾、钠氧化物的测定 (原子吸收吸光光度法)

### 11.1 试剂

本方法所用水均须过二次去离子处理。去离子水电阻率大于  $1.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。所用试剂均为优级纯试剂。

氢氟酸。

高氯酸。

盐酸。

盐酸 (1+1)。

氯化锶溶液（20%） 称取 336 g 氯化锶（ $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ），溶于水并稀释到 1000 mL，贮存于塑料瓶中。

氧化钙标准溶液（1.0 mg CaO/mL） 同 10.1.1。

氧化镁标准溶液（1.0 mg MgO/mL） 称取 1.0000 g 预经 900℃灼烧 2 h 的氧化镁，或 0.6030 g 纯金属镁于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 盐酸（1+1），加热使其全溶后，冷却至室温，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，贮存于干燥塑料瓶中。

氧化铁标准溶液（1.0 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /mL） 称取 1.0000 g 预经 400℃灼烧 30 min 的三氧化二铁，或 0.6994 g 纯金属铁于 200 mL 烧杯中，加入 50 mL 盐酸（1+1），加热溶解后，冷却至室温（在用纯铁配制时，在加热溶解后，应再滴加浓硝酸进行氧化，并加热驱尽氮的氧化物，然后冷却至室温），移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，贮存于干燥塑料瓶中。

氧化锰标准溶液（1.0 mg MnO/mL） 同 10.3.1。

氧化钾标准溶液（1.0 mg  $\text{K}_2\text{O}$ /mL） 称取 1.5830 g 预经 500~600℃灼烧 2 h 的氯化钾，置于 150 mL 烧杯中，加水溶解后，移入 1000 mL 容量瓶中，加入 20 mL 盐酸（1+1），用水稀释至标线，摇匀，贮存于干燥的塑料瓶中。

氧化钠标准溶液（1.0 mg  $\text{Na}_2\text{O}$ /mL） 称取 1.8859 g 预经 500~600℃灼烧 2 h 的氯化钠，置于 150 mL 烧杯中，加水溶解后，移入 1000 mL 容量瓶中，加入 20 mL 盐酸（1+1），用水稀释至标线，摇匀，贮存于干燥的塑料瓶中。

混合标准溶液，移取上述六种标准溶液各 50 mL 置于 1000 mL 容量瓶中，加入 20 mL 盐酸（1+1），用水稀释至标线，摇匀，贮存于干燥的塑料瓶中备用。此混合标准溶液中， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、CaO、MgO、MnO、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  之浓度均为 50  $\mu\text{g/mL}$ 。

工作曲线混合标准系列的配制 移取上述混合标准溶液 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, 7.00, 8.00, 12.00, 16.00, 20.00, 24.00 mL，分置于 13 个 100 mL 容量瓶中，各加入 10 mL 盐酸（1+1），5 mL 氯化锶溶液（20%），用水稀释至标线，混匀。工作曲线标准系列中含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、CaO、MgO、MnO、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  的浓度均为 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0  $\mu\text{g/mL}$ 。

## 11.2 仪器

原子吸收分光光度计。

## 11.3 分析步骤

称取 0.1 g 试样，精确至 0.0001 g，置于铂皿中，用少量水润湿，加入 1 mL 高氯酸和 10 mL 氢氟酸，低温加热溶解并蒸发至近干，再加入 1 mL 高氯酸及 5 mL 氢氟酸，以水冲洗皿壁，继续蒸发至冒高氯酸烟 1~2 min，驱尽氢氟酸，取下冷却。加入 10 mL 盐酸（1+1）及 20 mL 水，加热溶解残渣至溶液清澈，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，加入 5.0 mL 氯化锶溶液（20%），用水稀释至标线，摇匀。

将原子吸收分光光度计按所用仪器之操作规程调整到适当的工作状态，使用各种元素的空心阴极灯，以空气-乙炔火焰，按表 13 所列波长，选择最佳的仪器参数，如：狭缝宽度、灯电流、倍增管电压、燃烧器高度、火焰状态、放大增益、对数转换、曲线校直、标尺扩展、燃烧器与光轴的夹角等。

表 13

元 素	Fe	Ca	Mg	Mn	K	Na
测定波长 nm	248.3	422.7	285.2	279.5	766.5	589.0

空心阴极灯预热 20~30 min 后, 点燃空气-乙炔火焰, 待燃烧稳定后, 用水喷雾调零点, 然后分别用标准系列溶液和被测试液进行喷测, 读取相应的吸光度。同一份试液至少喷测两次, 取其平均值。用标准系列溶液的吸光度与相应的浓度, 绘制工作曲线, 并从工作曲线上查出被测试液的浓度。

测定溶液超过混合标准系列浓度范围时, 吸取 10.0 mL 测定溶液于 50 mL 容量瓶中, 加入 4.0 mL 盐酸 (1+1), 2.0 mL 氯化锶溶液 (20%), 以水稀释至标线, 摇匀。与混合标准系列在原子吸收分光光度计上重新进行喷测。

在制作工作曲线和进行分析试验的同时, 应按相应的分析步骤和相同的试剂用量进行空白试验, 所得试剂空白吸收值自相应的混合标准系列和分析试液的吸光度中扣除。

#### 11.4 分析结果的计算

按式 (13) 计算试样中各元素氧化物的百分含量:

$$M_xO_y = \frac{C_x \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:  $M_xO_y$ ——试样中被测元素氧化物的百分含量, %;

$C_x$ ——从工作曲线上查得试液中被测元素氧化物浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;

$V$ ——被测试液的体积, mL;

$m$ ——被测试液中试样质量, g。

## 12 阳离子交换容量和交换性阳离子的测定

### 12.1 试剂

乙醇 (1+1, 95+5)。

硼酸溶液 (0.6%)。

氢氧化钠溶液 (20%)。

盐酸。

盐酸 (1+1)。

三乙醇胺 (1+2)。

氯化锶溶液 (20%) 同 11.1。

氯化铵 (0.5 mol/L) -乙醇 (1+1) 交换液, 称取 26.8 g 氯化铵溶于 400 mL 水中, 加 500 mL 乙醇 (95%), 摇匀, 用氨水 (1+1) 调节溶液 pH 为 8.3, 以水稀释至 1000 mL。

盐酸 (0.050 mol/L) 移取 4.20 mL 盐酸 (优级纯) 于 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

氢氧化钠标准溶液 (0.050 mol/L), 称取 2.0 g 氢氧化钠, 溶解于 1000 mL 刚煮沸并冷却的水中, 以塑料瓶贮存。

邻苯二甲酸氢钾。

酚酞 (1%) 乙醇溶液。

乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准溶液[0.010 mol ( $\frac{1}{2}$  EDTA) /L], 称取 1.8612 g EDTA 于 500 mL 烧杯中, 加水约 200 mL。加热溶解, 用水稀释至 1000 mL, 摇匀。

钠标准溶液[0.050 mol ( $\text{Na}^+$ ) /L] 称取 1.4610 g 预经 500~600℃灼烧 2 h 的氯化钠于 150 mL 烧杯中, 加水溶解后, 移入 500 mL 容量瓶中, 以水稀释至标线, 摇匀, 贮存于干燥的塑料瓶中。

钾标准溶液[0.020 mol ( $\text{K}^+$ ) /L] 称取 0.7455 g 预经 500~600℃灼烧 2 h 的氯化钾于 150 mL 烧杯中, 加水溶解后, 移入 500 mL 容量瓶中, 以水稀释至标线, 摇匀, 贮存于干燥的塑料瓶中。

钙标准溶液[0.100 mol ( $\frac{1}{2}$   $\text{Ca}^{2+}$ ) /L] 称取 2.5020 g 预经 105~110℃烘干 2 h 的碳酸钙于 300 mL 烧杯中, 加水约 150 mL, 盖上表面皿, 缓缓滴加 20 mL 盐酸 (1+1), 微热使其溶解后, 加热煮沸数分钟, 以驱尽二氧化碳, 冷却至室温, 移入 500 mL 容量瓶中, 以水稀释至标线, 摇匀, 贮存于干燥的塑料瓶中。

镁标准溶液[0.040 mol ( $\frac{1}{2}$   $\text{Mg}^{2+}$ ) /L] 称取 0.4030 g 预经 900℃灼烧 2 h 的氧化镁, 或 0.2430 g 纯镁于 100 mL 烧杯中, 加入 10 mL 盐酸 (1+1), 加热溶解, 冷却至室温, 移入 500 mL 容量瓶中, 以水稀释至标线, 摇匀, 贮存于干燥的塑料瓶中。

混合标准溶液, 按表 14 规定的量, 吸取上述钠、钾、钙、镁标准溶液于 1000 mL 容量瓶中, 以水稀释至标线, 摇匀。

表 14

元 素	Na	K	Ca	Mg
加入标液	0.050 mol ( $\text{Na}^+$ ) /L	0.020 mol ( $\text{K}^+$ ) /L	0.100 mol ( $\frac{1}{2}$ $\text{Ca}^{2+}$ ) /L	0.040 mol ( $\frac{1}{2}$ $\text{Mg}^{2+}$ ) /L
加入量 mL	20.0	20.0	50.0	10.0
混合标准 溶液浓度	0.0010 mol ( $\text{Na}^+$ ) /L	0.00040 mol ( $\text{K}^+$ ) /L	0.0050 mol ( $\frac{1}{2}$ $\text{Ca}^{2+}$ ) /L	0.00040 mol ( $\frac{1}{2}$ $\text{Mg}^{2+}$ ) /L

甲基红-次甲基蓝混合指示剂 取 100 mL 甲基红乙醇溶液 (0.03%) 与 10 mL 次甲基蓝水溶液 (0.15%) 混合, 摇匀。

氢氧化钾溶液 (30%)。

钙黄绿素混合指示剂 同 10.1.1。

酸性铬蓝 K-萘酚绿 B (1+2) 混合指示剂 同 10.2.1。

氨水-氯化铵缓冲溶液 (pH=10.0) 同 10.2.1。

## 12.2 标准溶液的标定

### 12.2.1 氢氧化钠标准溶液 (0.050 mol/L) 的标定

称取 0.2000 g 预经 110℃烘干 2 h 的邻苯二甲酸氢钾于 150 mL 烧杯中, 加入 50 mL 刚煮沸并冷却的水, 搅拌溶解, 加两滴酚酞指示剂 (1%), 用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈粉红色为终点。

氢氧化钠标准溶液的浓度 ( $C_1$ ) 按式 (14) 计算:

$$C_1 \text{ (mol/L)} = \frac{0.2000 \times 1000}{204.23 \times V} \dots\dots\dots (14)$$

式中:  $C_1$ ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

204.23——邻苯二甲酸氢钾的分子量;

$V$ ——滴定时所消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL。

### 12.2.2 盐酸标准溶液(0.050 mol/L)的标定

吸取 20.0 mL 盐酸标准溶液于 100 mL 烧杯中, 加入一滴酚酞指示剂(1%), 以氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈粉红色为终点。

盐酸标准溶液的浓度( $C_2$ )按式(15)计算:

$$C_2 \text{ (mol/L)} = \frac{C_1 \times V}{20} \dots\dots\dots (15)$$

式中:  $C_2$ ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L;

$C_1$ ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

$V$ ——滴定时所消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL。

### 12.2.3 EDTA 标准溶液[0.010 mol ( $\frac{1}{2}$ EDTA) /L]的标定

吸取 25.0 mL 钙标准溶液[0.100 mol ( $\frac{1}{2}$   $\text{Ca}^{2+}$ ) /L]于 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。再吸取此溶液 25.0 mL 于 300 mL 烧杯中, 加水约 100 mL, 滴加氢氧化钾(30%)至溶液 pH 值约为 12, 再过量 10 mL。加适量的钙黄绿素混合指示剂, 在黑色背景衬托下, 用 EDTA 标准溶液滴定至绿色荧光消失, 并呈现紫红色为终点。

EDTA 标准溶液的浓度( $C$ )按式(16)计算:

$$C[\text{mol} (\frac{1}{2} \text{EDTA}) /\text{L}] = \frac{0.100 \times (1/10) \times 25}{V} \dots\dots\dots (16)$$

式中:  $C$ ——EDTA 标准溶液的浓度, mol ( $\frac{1}{2}$  EDTA) /L;

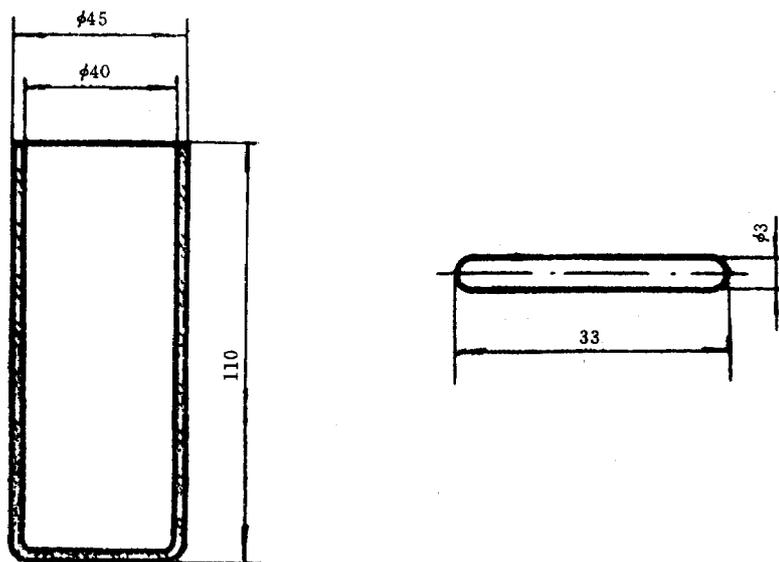
$V$ ——滴定时所消耗的 EDTA 标准溶液的体积, mL。

### 12.3 仪器

- a) 磁力搅拌器 681 型;
- b) 离心机 SLJ-1 型 (0~8000 r/min);
- c) 蒸馏装置;
- d) 火焰光度计;
- e) 原子吸收分光光度计。

### 12.4 分析步骤

称取 1 g 试样于离心管中(图 1a), 精确至 0.0001 g, 加入 20 mL 乙醇(1+1), 放入磁力搅拌棒(图 1b), 在磁力搅拌器上搅拌 2~3 min, 取下, 将离心管成对放在药物天平上, 添加乙醇(1+1)使其重量相等。然后成对放入离心机内, 离心分离 5 min(转速为 5000 r/min)。取下离心管, 弃去清液, 在离心管内加 50 mL 交换液(先倒入少量交换液, 用玻璃棒搅起沉积物, 使其成糊状, 用剩余的交换液冲洗玻璃棒后, 全部倒入离心管), 在磁力搅拌器上搅拌 5~10 min, 取下, 在离心机内离心, 分离 5 min(添加交换液使成对离心管等重, 操作同前), 清液收集于 100 mL 容量瓶中。洗涤沉积物和离心管内壁两次, 每次用 20 mL 乙醇(95+5)。第一次在离心管内加入乙醇后, 在搅拌器上搅拌 2~3 min(若搅不动, 可用玻璃棒搅成糊状后再在搅拌器上搅拌), 在离心机内离心分离 5 min[添加乙醇(95+5)使成对离心管等重, 操作同前]。清液倒入已收集提取液的 100 mL 容量瓶中。以水将容量瓶中溶液稀释至标线, 摇匀, 此溶液为试样溶液( $C$ ), 供测定交换性阳离子用。第二次洗液, 搅拌并离心分离后弃去(操作同前), 沉积物用于测定阳离子交换容量。



a 离心管

b 搅拌棒

图 1

12.4.1 阳离子交换容量的测定（蒸馏中和滴定法）

于盛有沉积物的离心管中，加入少量水，用玻璃棒搅起沉积物，移入蒸馏瓶中（图 2），用水冲洗离心管和玻璃棒，洗液并入蒸馏瓶中，加水稀释至约 50 mL，加入 10 mL 氢氧化钠溶液（20%），迅速盖上蒸馏瓶的瓶塞并通入水蒸汽，进行蒸馏。蒸馏液用盛有 60 mL 硼酸溶液（0.6%）的 200 mL 烧杯收集。待蒸出的蒸馏液约 140 mL 时，取下，加 8 滴甲基红—次甲基蓝混合指示剂，用盐酸标准溶液（0.05 mol/L）滴定至稳定的红色为终点。

在进行试验的同时，应自蒸馏起，按同样的分析步骤，用相同量的试剂进行空白的试验。空白试验所消耗的盐酸标准溶液体积，由分析试样试验消耗的盐酸标准溶液体积中扣除。

按式（17）计算试样中阳离子交换容量：

$$\Sigma E_x C = \frac{C(V_1 - V_2)}{m} \times 100 \dots\dots\dots (17)$$

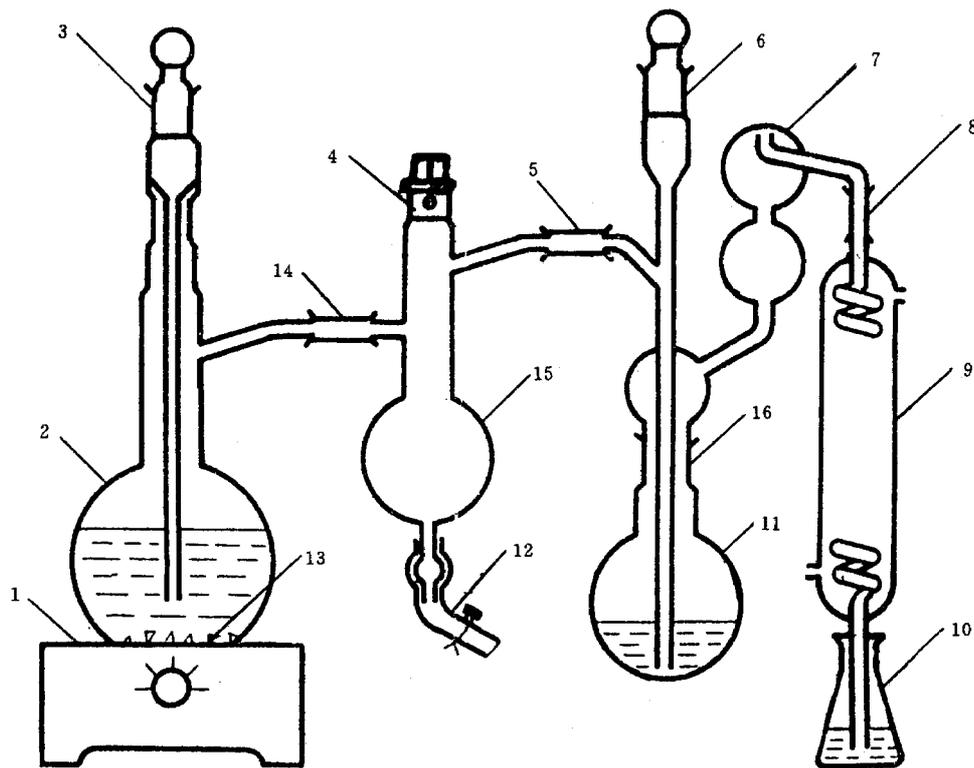
式中： $\Sigma E_x C$ ——阳离子交换容量，m mol (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) /100 g 土；

C——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

V<sub>1</sub>——试样分析滴定时消耗盐酸标准溶液体积，mL；

V<sub>2</sub>——空白试验消耗盐酸标准溶液体积，mL；

m——试样质量，g。



1—电炉； 2—水蒸汽发生器（2000 mL）； 3，6—磨口玻璃瓶塞； 4—方头磨口玻璃瓶塞，带放气孔；  
5，8，14，16—磨口玻璃接口； 7—带有安全球的蒸馏瓶的上半部分； 9—冷凝器； 10—吸收瓶；  
11—蒸馏瓶（1000 mL）； 12—胶管及夹子； 13—碎瓷片； 16—缓冲瓶（400 mL）

图2 蒸馏装置示意图

#### 12.4.2 交换性钠、钾、钙、镁离子的测定（原子吸收光度法）

吸取 10.0 mL 试液 (C) 于 100 mL 烧杯中，加 2~3 滴盐酸 (1+1)，低温蒸干，加 2.5 mL 盐酸 (1+1) 及 10 mL 水，加热至沸使盐类溶解，冷却后移入 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 氯化锶溶液 (20%)，用水稀释至标线，摇匀。

测定钠基膨润土中钠的交换量时，吸取 10.0 mL 试液 (C) 于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。再吸取此溶液 10.0 mL 于 100 mL 烧杯中，加入 4.5 mL 交换液，加 2~3 滴盐酸 (1+1)，低温蒸干，其余操作同上。

工作曲线 吸取 50.0 mL 交换液于 100 mL 容量瓶中，加入 20 mL 乙醇 (95+5)，以水稀释至标线，摇匀。分取此溶液各 10.0 mL 于 8 个 100 mL 烧杯中，滴加 2~3 滴盐酸 (1+1)，低温蒸干，加 2.5 mL 盐酸 (1+1) 及 10 mL 水，加热至沸使盐类溶解，冷却后移入 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 氯化锶溶液 (20%)，然后按表 15 规定的量，分别加入表 14 混合标准溶液，用水稀释至标线，摇匀，得到工作曲线混合标准系列。

表 15

	加入混合标液 mL	Na <sup>+</sup> 量 (m mol) × 10 <sup>-3</sup>	K <sup>+</sup> 量 (m mol) × 10 <sup>-3</sup>	$\frac{1}{2}$ Ca <sup>2+</sup> 量 (m mol) × 10 <sup>-3</sup>	$\frac{1}{2}$ Mg <sup>2+</sup> 量 (m mol) × 10 <sup>-3</sup>
1	0	0	0	0	0
2	1.00	1.0	0.4	5.0	0.4
3	2.00	2.0	0.8	10.0	0.8
4	3.00	3.0	1.2	15.0	1.2
5	5.00	5.0	2.0	25.0	2.0
6	7.00	7.0	2.8	35.0	2.8
7	10.00	10.0	4.0	50.0	4.0
8	14.00	14.0	5.6	70.0	5.6

将原子吸收分光光度计按所用仪器之操作规程调整到适当的工作状态。使用各元素的空心阴极灯，以空气-乙炔火焰，按表 13 所列波长，选择最佳的仪器参数，如：狭缝宽度、灯电流、倍增管电压、燃烧器高度、火焰状态、放大增益、对数转换、曲线校直、标尺扩展、燃烧器与光轴的夹角等。

空心阴极灯预热 20~30 min 后，点燃空气-乙炔火焰，待燃烧稳定后，用水喷雾调零点，然后分别用工作曲线系列溶液和被测试液进行喷测，读取相应的吸光度。同一份试液至少喷测两次，取其平均值。以工作曲线混合标准系列溶液的吸光度与其相应离子的量绘制工作曲线，从工作曲线上查出试液中的被测离子量。

按式 (18) 计算试样中各交换性阳离子的含量：

$$E_x C = C_x \times \frac{100}{V} \times \frac{100}{m} \dots\dots\dots (18)$$

式中： $E_x C$ ——各交换性阳离子的含量，m mol/100 g 土；

$C_x$ ——从工作曲线上查得被测试液中各交换性阳离子的量，m mol；

$V$ ——分取试液 ( $C$ ) 的体积，mL；

$m$ ——试样质量，g。

### 12.4.3 交换性钙、镁离子的测定 (EDTA 络合滴定法)

#### 12.4.3.1 交换性钙离子的测定

本方法适用于试样中 1.0 m mol ( $\frac{1}{2}$  Ca<sup>2+</sup>) /100 g 土以上交换性钙离子量的测定。

吸取 25.0 mL 试液 ( $C$ ) 于 250 mL 锥形瓶中，然后依次加入 2 mL 三乙醇胺 (1+2)，25 mL 水，3 mL 氢氧化钾溶液 (30%) 及适量钙黄绿素混合指示剂，在黑色背景衬托下，用 EDTA 标准溶液 [0.010 mol ( $\frac{1}{2}$  EDTA) /L] 滴定钙至溶液的绿色萤光消失，并呈现紫红色为终点。

按式 (19) 计算试样中交换性钙离子量：

$$E_x C = \frac{C \times V_1 \times 100 / V}{m} \times 100 \dots\dots\dots (19)$$

式中： $E_x C$ ——交换性钙离子量，m mol ( $\frac{1}{2}$  Ca<sup>2+</sup>) /100 g 土；

$C$ ——EDTA 标准溶液的浓度，mol ( $\frac{1}{2}$  EDTA) /L；

$V_1$ ——滴定钙时消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

$V$ ——分取试液 ( $C$ ) 的体积, mL;

$m$ ——试样质量, g。

#### 12.4.3.2 交换性镁离子的测定

本方法适用于试样中  $1.0 \text{ m mol } (\frac{1}{2} \text{ Mg}^{2+}) / 100 \text{ g}$  土以上交换性镁离子量的测定。

吸取 25.0 mL 试液 ( $C$ ) 于 250 mL 锥形瓶中, 加入 2 mL 三乙醇胺 (1+2), 摇匀, 并放置 5 min, 然后加入 25 mL 热水, 10 mL 氨水-氯化铵缓冲溶液 (pH=10) 及适量的酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂, 用 EDTA 标准溶液 [ $0.010 \text{ mol } (\frac{1}{2} \text{ EDTA}) / \text{L}$ ] 滴定溶液中钙镁含量, 使试液由紫红色变为纯蓝色为终点。

按式 (20) 计算试样中交换性镁离子量:

$$E_x C = \frac{C \times (V_2 - V_1) \times 100 / V}{m} \times 100 \dots\dots\dots (20)$$

式中:  $E_x C$ ——交换性镁离子量,  $\text{m mol } (\frac{1}{2} \text{ Mg}^{2+}) / 100 \text{ g}$  土;

$C$ ——EDTA 标准溶液的浓度,  $\text{mol } (\frac{1}{2} \text{ EDTA}) / \text{L}$ ;

$V_2$ ——滴定钙、镁含量时, 消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

$V_1$ ——滴定钙时, 消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

$V$ ——分取试液 ( $C$ ) 的体积, mL;

$m$ ——试样质量, g。

#### 12.4.4 交换性钾、钠离子的测定 (火焰光度法)

吸取试液 ( $C$ ) 25.0 mL 于 100 mL 烧杯中, 加 2~3 滴盐酸 (1+1), 低温蒸干。加 2.5 mL 盐酸 (1+1) 及 10 mL 水, 加热至沸使盐类溶解, 冷却后移入 100 mL 容量瓶中, 以水稀释至标线, 摇匀。

工作曲线 吸取 100.0 mL 交换液于 200 mL 容量瓶中, 加入 40 mL 乙醇 (95+5), 以水稀释至标线, 摇匀。吸取此溶液各 25.0 mL 于 6 个 100 mL 烧杯中, 分别加 2~3 滴盐酸 (1+1), 低温蒸干, 加 2.5 mL 盐酸 (1+1) 及 10 mL 水, 加热至沸使盐类溶解, 冷却后移入 100 mL 容量瓶中, 按表 16 规定的量加入表 14 混合标准溶液, 以水稀释至标线, 摇匀, 得工作曲线混合标准系列。

将火焰光度计按仪器使用规程调整至工作状态。测定波长, 钠为 589 nm, 钾为 767 nm, 也可采用相应的钠、钾分析用滤光片。

分别喷雾试样溶液和工作曲线混合标准系列溶液, 以水对零, 由检流计读取发射强度值。同一份试液至少喷测两次, 取其平均值。以工作曲线混合标准系列的发射强度值与其相应离子的量绘制工作曲线, 从工作曲线上查出试液中钠、钾离子量。

按式 (21) 计算试样中交换性钠或钾离子量:

$$E_x C = C_x \times \frac{100}{V} \times \frac{100}{m} \dots\dots\dots (21)$$

式中:  $E_x C$ ——交换性钠或钾离子量,  $\text{m mol} / 100 \text{ g}$  土;

$C_x$ ——从工作曲线上查得试液中交换性钠或钾离子的量,  $\text{m mol}$ ;

$V$ ——分取试液 ( $C$ ) 体积, mL;

$m$ ——试样质量, g。

表 16

	加入混合标液 mL	K <sup>+</sup> 量 (m mol) × 10 <sup>-3</sup>	Na <sup>+</sup> 量 (m mol) × 10 <sup>-3</sup>
1	0	0	0
2	2.5	1.0	2.5
3	5.0	2.0	5.0
4	10.0	4.0	10.0
5	15.0	6.0	15.0
6	17.5	7.0	17.5

**12.5 允许差**

实验室之间分析结果的差值应不大于表 17 所列允许差。

表 17

项 目	含 量	允许差 %
阳离子交换容量 m mol (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) / 100 g 土	>50	8
	>30~50	5
	≤30	4
交换性阳离子 ( $\frac{1}{2}$ Ca <sup>2+</sup> , $\frac{1}{2}$ Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> ) 量 m mol/100 g 土	>15	5
	≤15	3

中 华 人 民 共 和 国  
机 械 行 业 标 准  
铸造用粘土、膨润土化学分析方法  
JB/T 9225—1999

\*

机械工业部机械标准化研究所出版发行  
机械工业部机械标准化研究所印刷  
(北京首体南路2号 邮编 100044)

\*

开本 880×1230 1/16 印张 2 字数 30,000  
1999年7月第一版 1999年7月第一次印刷  
印数 1—500 定价 20.00 元  
编号 99—135