

ICS 71. 100. 99
G 74
备案号：56405—2016

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3555—2016

代替 HG/T 3555—2006

轻油转化催化剂化学成分分析方法

Analytical method of chemical components in light oil reforming catalyst

2016-10-22 发布

2017-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 HG/T 3555—2006《轻油转化催化剂化学成分分析方法》。与 HG/T 3555—2006 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 修改了规范性引用文件的引用标准（见 2，2006 年版的 2）；
- 增加了用磨样机制备实验试样的方法（见 4.2）；
- 修改了二氧化硅质量分数允许差的要求（见 11.3.5，2006 年版的 15.5）。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会化工催化剂分技术委员会（SAC/TC63/SC10）归口。

本标准起草单位：南化集团研究院、山东齐鲁科力化工研究院有限公司、四川天一科技股份有限公司、山东省产品质量检验研究院。

本标准主要起草人：邱爱玲、程玉春、罗天才、郑金凤、杨建国、贺承国。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- HG 1-1546—1984；HG/T 3555—1984；HG/T 3555—2006。

轻油转化催化剂化学成分分析方法

安全提示：本标准中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，部分操作具有危险性。本标准并未揭示所有可能的安全问题，使用者操作时应小心谨慎并有责任采取适当的安全和健康措施。

1 范围

本标准规定了轻油转化催化剂化学成分分析方法。

本标准适用于轻油转化催化剂中氧化镍（10 %～50 %）、三氧化二铝（20 %～70 %）、氧化钙（10 %～15 %）、氧化镁（10 %～15 %）、三氧化二铁（0.5 %～1 %）、二氧化钛（0.5 %～1 %）、二氧化硅（0.5 %～13 %）、氧化钾（2 %～6 %）、二氧化锆（0.3 %～1 %）和烧失量质量分数的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6003.1 试验筛 技术要求和检验 第1部分：金属丝编织网试验筛

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HG/T 4347 轻油蒸汽转化催化剂

3 一般规定

本标准所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。试验中所用的标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备。

4 采样

4.1 实验室样品

按 HG/T 4347 的规定取得。

4.2 试样

将适量实验室样品混合均匀，用四分法分取约 20 g，破碎至颗粒直径约 3 mm，再用四分法分取约 10 g，用玛瑙研钵或放入磨样机研细，使试样全部通过 150 μm 试验筛（符合 GB/T 6003.1 中 R40/3 系列）。将磨好的试样放入称量瓶中，在 105 $^{\circ}\text{C}$ ～110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h，然后置于干燥器中，冷却至室温，备用。

HG/T 3555—2016

注：粉碎试样所用的磨样机钢臼内部应干燥、清洁、无锈斑，粉碎试样前应用少量试样研磨清洗钢臼 3 次。

4.3 试料溶液的制备

4.3.1 试剂

4.3.1.1 硼砂-碳酸钠混合熔剂：1+1。

称取等质量的硼砂和碳酸钠，研细，混匀。

4.3.1.2 盐酸溶液：1+1。

4.3.2 仪器

铂坩埚：30 mL~50 mL。

4.3.3 操作步骤

称取约 0.2 g 试样，精确至 0.000 1 g。置于盛有 6 g 硼砂-碳酸钠混合熔剂的铂坩埚中，用细头玻璃棒混匀后，用一小块定量滤纸擦净玻璃棒，将滤纸放入坩埚内，再盖上 2 g 硼砂-碳酸钠混合熔剂，然后盖上坩埚盖，墩实后，置于高温炉中，由室温升至 950 ℃，熔融 1 h。取出，冷却，将坩埚和盖放入 250 mL 烧杯中，加入 45 mL 盐酸溶液，微加热，待熔块全部浸脱后，用热水洗净坩埚和盖并取出，稍加热使溶液透明。冷却，移入 250 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

5 氧化镍（NiO）质量分数的测定——乙二胺四乙酸二钠（EDTA）滴定法

5.1 原理

在 pH 不小于 3 的微酸性溶液中，用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴定镍。碱土金属及少量 2 价锰、2 价铁不干扰镍的测定，铝可用氟化铵掩蔽，少量 3 价铁可预先还原成 2 价铁消除干扰。以 4-(2-吡啶偶氮) 间苯二酚（PAR）为指示剂，加入少量乙二胺四乙酸二钠铜能使终点更明显。因为反应进行很慢，需在热溶液中进行滴定。

5.2 试剂

5.2.1 冰乙酸。

5.2.2 氨水溶液：1+1。

5.2.3 盐酸羟胺溶液：100 g/L。

5.2.4 氟化铵溶液：200 g/L。

保存在聚乙烯塑料瓶中。

5.2.5 乙二胺四乙酸二钠铜溶液：3.1 g/L。

5.2.6 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液： $c(\text{EDTA})=0.02 \text{ mol/L}$ 。

5.2.7 4-(2-吡啶偶氮) 间苯二酚（PAR）指示液：1 g/L。

5.3 分析步骤

量取 20.00 mL 试料溶液，置于 250 mL 锥形瓶中，滴加氨水溶液至刚生成沉淀。加入 3 mL 冰乙酸，使沉淀溶解。加入 4 mL 盐酸羟胺溶液，放置 3 min。加入 10 mL 氟化铵溶液，稀释至约 100 mL。加入 6 滴乙二胺四乙酸二钠铜溶液，加热至刚沸，滴加 3 滴~5 滴 4-(2-吡啶偶氮) 间苯二酚（PAR）指示液，立即用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴定，溶液由红色变黄色为终点。

5.4 结果计算

氧化镍 (NiO) 质量分数 w_1 , 按公式 (1) 计算:

$$w_1 = \frac{VcM}{m \times 1000} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V ——乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

c ——乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液的浓度的准确数值, 单位为摩尔每升 (mol/L);

m ——分取试样的质量的数值, 单位为克 (g);

M ——氧化镍的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=74.70$)。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果, 平行测定结果的绝对差值应不大于 0.3 % (10.0 % $\leq w_1 \leq 25.0$ %) 和 0.6 % ($w_1 > 25.0$ %)。

6 三氧化二铝 (Al₂O₃) 质量分数的测定——乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 滴定法

6.1 原理

在乙酸-乙酸钠缓冲溶液中, 加入过量的乙二胺四乙酸二钠 (EDTA), 加热, 则铁、铝、钛、镍等均生成络合物, 溶液中过量的乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 先用硫酸铜标准滴定溶液滴定, 然后加入适量的氟化钠将原来与铝、钛络合的乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 置换出来, 再用硫酸铜标准滴定溶液滴定被置换出来的乙二胺四乙酸二钠 (EDTA), 这里的乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 即相当于铝、钛的质量分数之和, 减去钛的质量分数, 求出铝的质量分数。

6.2 试剂

6.2.1 氨水溶液: 1+1。

6.2.2 乙酸-乙酸钠缓冲溶液: pH≈4.4。

称取 100 g 无水乙酸钠, 溶于水中, 加入 200 mL 冰乙酸, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

6.2.3 氟化钠溶液: 40 g/L。

4 g 氟化钠溶于 100 mL 水中, 溶解后静置, 待不溶物沉淀后, 将清液倒入聚乙烯塑料瓶中。

6.2.4 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.02 \text{ mol/L}$ 。

6.2.5 硫酸铜标准滴定溶液: $c(\text{CuSO}_4)=0.02 \text{ mol/L}$ 。

6.2.6 酚酞指示液: 10 g/L。

6.2.7 4-(2-吡啶偶氮) 间苯二酚 (PAR) 指示液: 1 g/L。

6.3 分析步骤

量取 10.00 mL 试料溶液, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL~15 mL 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液, 加入 2 滴酚酞指示液, 用氨水溶液中和至刚变红色。加入 2 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液, 用水稀释至约 50 mL, 煮沸 2 min~3 min。滴加 3 滴~5 滴 4-(2-吡啶偶氮) 间苯二酚 (PAR) 指示液, 用硫酸铜标准滴定溶液滴定, 溶液由黄色或绿色变为红色或紫色 (此时不计数)。加入 10 mL 氟化钠溶液, 煮沸, 再用硫酸铜标准滴定溶液滴定, 溶液由绿色变紫红色为终点, 记取第二次滴定所耗用的硫酸铜标准滴定溶液的体积数值。

HG/T 3555—2016

6.4 结果计算

三氧化二铝 (Al_2O_3) 质量分数 w_2 , 按公式 (2) 计算:

$$w_2 = \frac{VcM}{m \times 2000} \times 100\% - w_9 \cdot \frac{M}{2M_1} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V ——第二次滴定时硫酸铜标准滴定溶液耗用的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

c ——硫酸铜标准滴定溶液的浓度的准确数值, 单位为摩尔每升 (mol/L);

m ——分取试样的质量的数值, 单位为克 (g);

w_9 ——二氧化钛质量分数;

M ——三氧化二铝的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=101.96$);

M_1 ——二氧化钛的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔 (g/mol) ($M_1=79.88$)。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果, 平行测定结果的绝对差值应不大于 0.3% (20.0% $\leq w_2 \leq 30.0\%$) 和 0.7% ($w_2 > 30.0\%$)。

7 氧化钙 (CaO) 质量分数的测定

7.1 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 滴定法 (仲裁法)

7.1.1 原理

用六亚甲基四胺和铜试剂将铝、钛、铁、镍等干扰元素沉淀分离。在滤液中加入三乙醇胺掩蔽残留的铁、铝等, 用氢氧化钾调至 pH 大于 12, 以钙指示剂为指示剂, 用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液滴定钙。

试样中不含镁时, 加入氨-氯化铵缓冲溶液, 到 pH 为 10 时, 以铬黑 T 为指示剂, 用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液滴定钙。但需加入少量乙二胺四乙酸二钠镁才能得到明显的终点。

7.1.2 试剂

7.1.2.1 氯化钠。

7.1.2.2 六亚甲基四胺。

7.1.2.3 铜试剂溶液: 20 g/L。

用时现配。

7.1.2.4 三乙醇胺 (化学纯) 溶液: 1+1。

7.1.2.5 氢氧化钾溶液: 150 g/L。

7.1.2.6 氨-氯化铵缓冲溶液: pH $\approx$ 10。

称取 27 g 氯化铵, 溶于水, 加入 175 mL 氨水, 稀释至 500 mL。

7.1.2.7 乙二胺四乙酸二钠镁溶液: 4.3 g/L。

7.1.2.8 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.02 \text{ mol/L}$ 。

7.1.2.9 钙指示剂。

称取 0.1 g 钙指示剂及 10 g 氯化钠, 研细, 混匀。

7.1.2.10 铬黑 T 指示液: 5 g/L。

7.1.3 分析步骤

量取 20.00 mL 试料溶液, 置于 250 mL 烧杯中, 低温蒸至近干, 用少许水吹洗杯壁。加入 2 g 氯

化钠，搅匀。加入 2 g 六亚甲基四胺，搅匀。加入 20 mL 铜试剂溶液，搅匀。放置 35 min。用慢速滤纸过滤于 250 mL 锥形瓶中，用水洗涤沉淀 5 次~6 次。

若试样中含镁，滤液中加入 4 mL 三乙醇胺溶液，再加入 15 mL 氢氧化钾溶液使 pH 大于 12，加入少许钙指示剂，立即用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴定，溶液由酒红色变蓝色为终点。

若试样中不含镁，滤液中加入 4 mL 三乙醇胺溶液，再加入 20 mL 氨-氯化铵缓冲溶液使 pH 为 10，加入 1 mL 乙二胺四乙酸二钠镁溶液，加入 2 滴铬黑 T 指示液，立即用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴定，溶液由红色变蓝色为终点。

7.1.4 结果计算

氧化钙（CaO）质量分数 w_3 ，按公式（3）计算：

$$w_3 = \frac{V_c M}{m \times 1000} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

V ——乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液耗用的体积的数值，单位为毫升（mL）；

c ——乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

m ——分取试样的质量的数值，单位为克（g）；

M ——氧化钙的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=56.08$ ）。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.3 %。

7.2 原子吸收分光光度法

7.2.1 原理

试样以混酸溶解，用铈、镧消除铝的干扰，采用空气-乙炔火焰原子吸收分光光度法测定，以工作曲线法定量。

7.2.2 试剂

7.2.2.1 盐酸（优级纯）。

7.2.2.2 硝酸（优级纯）。

7.2.2.3 盐酸（优级纯）溶液：1+1。

7.2.2.4 硝酸铈溶液：5 mg/mL。

称取 2.500 g 光谱纯硝酸铈，置于烧杯中，加水溶解，移入 500 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

7.2.2.5 氧化镧溶液：1 mg/mL。

称取 0.250 g 光谱纯氧化镧，置于烧杯中，加入 10 mL 盐酸（见 7.2.2.1），加热溶解，移入 250 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

7.2.2.6 氧化钙标准溶液：1 mg/mL。

称取 1.780 g 在 110 °C 干燥 2 h 的基准碳酸钙，置于烧杯中，加入 20 mL 盐酸溶液（见 7.2.2.3），溶解后，移入 1000 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，储于聚乙烯塑料瓶中。

7.2.2.7 氧化钙标准溶液：40 μg/mL。

量取 10.00 mL 氧化钙标准溶液（见 7.2.2.6），置于 250 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

HG/T 3555—2016

7.2.3 仪器

原子吸收分光光度计：附有钙空心阴极灯。

7.2.4 分析步骤

7.2.4.1 工作曲线的绘制

取 5 个 100 mL 容量瓶，分别加入氧化钙标准溶液（见 7.2.2.7）0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL，各加入 2 mL 盐酸溶液（见 7.2.2.3）、1 mL 硝酸镉溶液、2 mL 氧化铜溶液，稀释至刻度，摇匀。

按仪器工作条件，用空气-乙炔火焰，于波长 422.7 nm 处，以不加氧化钙标准溶液的空白溶液调零，测定标准系列溶液的吸光度。

以上述标准系列溶液中氧化钙的质量为横坐标、对应的吸光度值为纵坐标，绘制工作曲线。

7.2.4.2 测定

称取约 0.1 g 试样，精确至 0.000 1 g。置于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 盐酸（见 7.2.2.1），加热至沸。加入 5 mL 硝酸，加热至近干。加入 10 mL 盐酸溶液（见 7.2.2.3），加热至近干。再加入 5 mL 盐酸溶液（见 7.2.2.3），加热至沸。加入 30 mL 水，加热至沸。过滤于 250 mL 容量瓶中，用热水洗涤烧杯和残渣各 5 次~6 次，稀释至刻度，摇匀。吸取此溶液 5 mL，置于 250 mL 容量瓶中，加入 5 mL 盐酸溶液（见 7.2.2.3）、2.5 mL 硝酸镉溶液、5 mL 氧化铜溶液，稀释至刻度，摇匀。按 7.2.4.1 中第二段的规定测定该溶液的吸光度，从工作曲线上查出被测溶液中氧化钙的质量。

7.2.5 结果计算

氧化钙（CaO）质量分数 w_4 ，按公式（4）计算：

$$w_4 = \frac{m_1 \times 10^{-6} \times 250}{m} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查得的氧化钙的质量的数值，单位为微克（ μg ）；

m ——分取试样的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.4 %。

8 氧化镁（MgO）质量分数的测定

8.1 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）滴定法（仲裁法）

8.1.1 原理

用亚次甲基四胺和铜试剂将铝、钛、铁、镍等干扰元素沉淀分离，在滤液中加入三乙醇胺掩蔽残留的铁、铝等，加入氨-氯化铵缓冲溶液，以铬黑 T 为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴定镁。

8.1.2 试剂

8.1.2.1 氯化钠。

8.1.2.2 六亚甲基四胺。

8.1.2.3 铜试剂溶液：20 g/L。

用时现配。

8.1.2.4 三乙醇胺（化学纯）溶液：1+1。**8.1.2.5 氨-氯化铵缓冲溶液：pH≈10。**

称取 27 g 氯化铵，溶于水，加入 175 mL 氨水，稀释至 500 mL。

8.1.2.6 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液： $c(\text{EDTA})=0.02 \text{ mol/L}$ 。**8.1.2.7 铬黑 T 指示液：5 g/L。****8.1.3 分析步骤**

量取 20.00 mL 试料溶液，置于 250 mL 烧杯中，低温蒸至近干，用少许水吹洗杯壁。加入 2 g 氯化钠，搅匀。加入 2 g 六亚甲基四胺，搅匀。加入 20 mL 铜试剂溶液，搅匀。放置 35 min。用慢速滤纸过滤于 250 mL 锥形瓶中，用水洗涤沉淀 5 次~6 次。

滤液中加入 4 mL 三乙醇胺溶液，摇匀。加入 20 mL 氨-氯化铵缓冲溶液，再加入 2 滴铬黑 T 指示液，立即用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴定，溶液由红色变蓝色为终点。

8.1.4 结果计算氧化镁（MgO）质量分数 w_5 ，按公式（5）计算：

$$w_5 = \frac{VcM}{m \times 1000} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

V——乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液耗用的体积的数值，单位为毫升（mL）；

c——乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

m——分取试样的质量的数值，单位为克（g）；

M——氧化镁的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=40.31$ ）。

若试样中钙、镁同时存在，该方法测定的结果是氧化钙、氧化镁的含量。则氧化镁（MgO）质量分数 w_6 ，按公式（6）计算（在测定时，钙、镁取样体积应相同）：

$$w_6 = \frac{(V-V_1)cM}{m \times 1000} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

V——乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液耗用的体积的数值，单位为毫升（mL）；

 V_1 ——7.1 中乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液耗用的体积的数值，单位为毫升（mL）；

c——乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

m——分取试样的质量的数值，单位为克（g）；

M——氧化镁的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=40.31$ ）。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.3 %。

8.2 原子吸收分光光度法**8.2.1 原理**

试样以混酸溶解，用锶、镧消除铝的干扰，采用空气-乙炔火焰原子吸收分光光度法测定，以工作曲线法定量。

8.2.2 试剂**8.2.2.1 盐酸（优级纯）。**

HG/T 3555—2016

8.2.2.2 硝酸（优级纯）。

8.2.2.3 盐酸溶液：1+1。

8.2.2.4 硝酸铋溶液：5 mg/mL。

称取 2.500 g 光谱纯硝酸铋，置于烧杯中，加水溶解，移入 500 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

8.2.2.5 氧化镧溶液：1 mg/mL。

称取 0.250 g 光谱纯氧化镧，置于烧杯中，加入 10 mL 盐酸（见 8.2.2.1），加热溶解，移入 250 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

8.2.2.6 氧化镁标准溶液：1 mg/mL。

称取 1.000 g 在 850 °C 灼烧 1 h 的高纯氧化镁，置于烧杯中，加入 20 mL 盐酸溶液（见 8.2.2.3），溶解，移入 1 000 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，储于聚乙烯塑料瓶中。

8.2.2.7 氧化镁标准溶液：40 μg/mL。

量取 10.00 mL 氧化镁标准溶液（见 8.2.2.6），置于 250 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

8.2.3 仪器

原子吸收分光光度计：附有镁空心阴极灯。

8.2.4 分析步骤

8.2.4.1 工作曲线的绘制

取 5 个 100 mL 容量瓶，分别加入氧化镁标准溶液（见 8.2.2.7）0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL，各加入 2 mL 盐酸溶液（见 8.2.2.3）、1 mL 硝酸铋溶液、2 mL 氧化镧溶液，稀释至刻度，摇匀。

按仪器工作条件，用空气-乙炔火焰，于波长 285.2 nm 处，以不加氧化镁标准溶液的空白溶液调零，测定标准系列溶液的吸光度。

以上述标准系列溶液中氧化镁的质量为横坐标、对应的吸光度值为纵坐标，绘制工作曲线。

8.2.4.2 测定

称取约 0.1 g 试样，精确至 0.000 1 g。置于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 盐酸（见 8.2.2.1），加热至沸。加入 5 mL 硝酸（见 8.2.2.2），加热至近干。加入 10 mL 盐酸溶液（见 8.2.2.3），加热至近干。再加入 5 mL 盐酸溶液（见 8.2.2.3），加热至沸。加入 30 mL 水，加热至沸。过滤于 250 mL 容量瓶中，用热水洗涤烧杯和残渣各 5 次～6 次，稀释至刻度，摇匀。吸取此溶液 5 mL，置于 250 mL 容量瓶中，加入 5 mL 盐酸溶液（见 8.2.2.3）、2.5 mL 硝酸铋溶液、5 mL 氧化镧溶液，稀释至刻度，摇匀。按 8.2.4.1 中第二段的规定测定该溶液的吸光度，从工作曲线上查出被测溶液中氧化镁的质量。

8.2.5 结果计算

氧化镁（MgO）质量分数 w_7 ，按公式（7）计算：

$$w_7 = \frac{m_1 \times 10^{-6} \times 250}{m} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查得的氧化镁的质量的数值，单位为微克（μg）；

m ——分取试样的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.4 %。

9 三氧化二铁 (Fe₂O₃) 质量分数的测定——邻菲罗啉分光光度法

9.1 原理

用盐酸羟胺将 3 价铁还原成 2 价铁，在 pH 为 2~6 的溶液中，2 价铁与邻菲罗啉生成稳定的红色络合物，用分光光度法测定。

9.2 试剂

9.2.1 盐酸溶液：1+2。

9.2.2 盐酸羟胺溶液：100 g/L。

9.2.3 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：pH≈4.4。

称取 100 g 无水乙酸钠，溶于水中，加入 200 mL 冰乙酸，移入 1 000 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

9.2.4 邻菲罗啉溶液：5 g/L。

称取 0.5 g 邻菲罗啉，加入 10 mL 无水乙醇，溶解后，移入 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

9.2.5 三氧化二铁标准溶液：0.2 mg/mL。

称取 0.140 g 纯铁丝（含量在 99.9 % 以上），置于烧杯中，加入 25 mL 盐酸溶液，微热使其溶解，移入 1 000 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

9.2.6 三氧化二铁标准溶液：0.02 mg/mL。

量取 25.00 mL 三氧化二铁标准溶液（见 9.2.5），置于 250 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

9.3 仪器

分光光度计：具有 510 nm 波长。

9.4 分析步骤

9.4.1 工作曲线的绘制

取 7 个 100 mL 容量瓶，分别加入三氧化二铁标准溶液（见 9.2.6）0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL。

每个容量瓶中加入 2 mL 盐酸羟胺溶液，摇匀，放置 3 min。加入 15 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液、5 mL 邻菲罗啉溶液，稀释至刻度，摇匀，放置 5 min。用 3 cm 吸收池，以不加入三氧化二铁标准溶液的空白溶液为参比，于波长 510 nm 处测定标准系列溶液的吸光度。

以上述标准系列溶液中三氧化二铁的质量为横坐标、对应的吸光度值为纵坐标，绘制工作曲线。

9.4.2 测定

量取 5.00 mL 试料溶液，置于 100 mL 容量瓶中，按 9.4.1 中第二段的规定处理和测定溶液的吸光度，从工作曲线上查出被测溶液中三氧化二铁的质量。

9.4.3 结果计算

三氧化二铁 (Fe₂O₃) 质量分数 w_8 ，按公式 (8) 计算：

$$w_s = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中：
 m_1 ——从工作曲线上查得的三氧化二铁的质量的数值，单位为毫克（mg）；
 m ——分取试样的质量的数值，单位为克（g）。
取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.03 %。

10 二氧化钛（TiO₂）质量分数的测定——过氧化氢分光光度法

10.1 原理

在强酸溶液中，钛酰离子与过氧化氢形成稳定的黄色络合物，用分光光度法测定。镍、铁有干扰，可用试液作参比消除。

10.2 试剂

- 10.2.1 硫酸铵。
- 10.2.2 硫酸。
- 10.2.3 硫酸溶液：1+2。
- 10.2.4 过氧化氢溶液：1+9。
- 10.2.5 二氧化钛标准溶液：1 mg/mL。
称取 0.250 g 在 950 ℃ 灼烧 1 h 的高纯二氧化钛，置于 250 mL 烧杯中，加入 20 mL 硫酸（见 10.2.2）、6 g 硫酸铵，加热微沸至完全溶解。冷却，慢慢移入盛有 100 mL 硫酸溶液（见 10.2.3）的 250 mL 容量瓶中，冷却至室温，稀释至刻度，摇匀。
- 10.2.6 二氧化钛标准溶液：0.2 mg/mL。
量取 20.00 mL 二氧化钛标准溶液（见 10.2.5），置于 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 硫酸溶液（见 10.2.3），稀释至刻度，摇匀。

10.3 仪器

分光光度计：具有 420 nm 波长。

10.4 分析步骤

10.4.1 工作曲线的绘制

取 7 个 50 mL 容量瓶，分别加入二氧化钛标准溶液（见 10.2.6）0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL。
每个容量瓶中加入 7 mL 硫酸溶液（见 10.2.3）、15 mL 过氧化氢溶液，稀释至刻度，摇匀。用 3 cm 吸收池，以不加入二氧化钛标准溶液的空白溶液为参比，于波长 420 nm 处测定标准系列溶液的吸光度。
以上述标准系列溶液中二氧化钛的质量为横坐标、对应的吸光度值为纵坐标，绘制工作曲线。

10.4.2 测定

量取 20.00 mL 试料溶液，置于 50 mL 容量瓶中，按 10.4.1 中第二段的规定处理和测定溶液的吸光度（以不加过氧化氢的试料溶液作参比），从工作曲线上查出被测溶液中二氧化钛的质量。

10.5 结果计算

二氧化钛 (TiO_2) 质量分数 w_9 , 按公式 (9) 计算:

$$w_9 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的二氧化钛的质量的数值, 单位为毫克 (mg);

m ——分取试样的质量的数值, 单位为克 (g)。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果, 平行测定结果的绝对差值应不大于 0.03 %。

11 二氧化硅 (SiO_2) 质量分数的测定

11.1 称量法 (仲裁法)

11.1.1 原理

试样用碳酸钠熔融后, 经盐酸分解熔块, 蒸发至湿润状, 加入盐酸, 溶液保持一定的酸度, 在 70 °C ~ 80 °C 温度下用动物胶凝聚硅酸, 析出沉淀, 灼烧后, 用氢氟酸处理, 以称量法测定二氧化硅。

11.1.2 试剂

11.1.2.1 碳酸钠。

11.1.2.2 盐酸。

11.1.2.3 氢氟酸。

11.1.2.4 盐酸溶液: 1+1。

11.1.2.5 动物胶 (化学纯) 溶液: 10 g/L。

用时现配。

11.1.2.6 盐酸溶液: 1+49。

11.1.2.7 硫酸溶液: 1+1。

11.1.3 仪器

铂坩埚: 30 mL ~ 50 mL。

11.1.4 分析步骤

称取约 0.5 g 试样, 精确至 0.000 1 g。置于盛有 6 g 碳酸钠的铂坩埚中, 用细头玻璃棒混匀后, 用一小块定量滤纸擦净玻璃棒, 将滤纸放入坩埚内, 再盖上 2 g 碳酸钠, 盖上坩埚盖, 墩实, 置于高温炉中, 由室温升至 950 °C, 熔融 1 h。取出, 冷却, 将坩埚和盖放入 250 mL 烧杯中, 加入 30 mL ~ 40 mL 盐酸溶液 (见 11.1.2.4), 加热。待熔块全部浸脱后, 用水洗净坩埚及盖, 将烧杯放在水浴上, 将此溶液蒸发至湿润状。然后加入 15 mL 盐酸 (见 11.1.2.2), 搅拌均匀, 加热微沸 1 min。待溶液温度为 70 °C ~ 80 °C 时, 加入 10 mL 动物胶溶液, 充分搅拌后, 保温 10 min。用热水稀释至 40 mL ~ 50 mL, 搅拌, 用中速定量滤纸过滤, 擦净烧杯, 用热盐酸溶液 (见 11.1.2.6) 洗涤沉淀 5 次, 滤液和洗液收集于 250 mL 容量瓶中, 再用水洗净至无氯离子。将沉淀放入铂坩埚中低温灰化, 在高温炉中 950 °C 灼烧至恒量。然后加入 4 滴 ~ 5 滴硫酸溶液 (见 11.1.2.7)、10 mL ~ 15 mL 氢氟酸, 置于砂浴中蒸干, 赶尽三氧化硫, 再将坩埚放入高温炉中 950 °C 灼烧至恒量。

11.1.5 结果计算

二氧化硅 (SiO₂) 质量分数 w_{10} ，按公式 (10) 计算：

$$w_{10} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中：

- m_1 ——氢氟酸处理前坩埚和沉淀的质量的数值，单位为克 (g)；
- m_2 ——氢氟酸处理后坩埚和残渣的质量的数值，单位为克 (g)；
- m ——试样的质量的数值，单位为克 (g)。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.2 %。

11.2 氟硅酸钾滴定法

11.2.1 原理

试样用碱熔融，使不溶性的硅酸盐转变成可溶性的硅酸盐，用热水浸取。可溶性硅酸盐在过量氯化钾和氟化钾存在下，在酸性溶液中定量地生成氟硅酸钾沉淀，沉淀用沸水水解为氢氟酸，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。

11.2.2 试剂和材料

- 11.2.2.1 氢氧化钾（优级纯）。
- 11.2.2.2 氯化钾。
- 11.2.2.3 硝酸。
- 11.2.2.4 氟化钾溶液：150 g/L。
- 11.2.2.5 氯化钾溶液：50 g/L（以酚酞为指示剂中和到变色）。
- 11.2.2.6 氯化钾乙醇溶液：50 g/L。
- 称取 5 g 氯化钾，溶于 50 mL 水中，加入 50 mL 乙醇，混匀，以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液（见 11.2.2.8）中和。
- 11.2.2.7 氢氧化钠溶液：20 g/L。
- 11.2.2.8 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。
- 11.2.2.9 酚酞指示液：10 g/L。
- 11.2.2.10 银坩埚：30 mL~50 mL。

11.2.3 分析步骤

称取 1 g 氢氧化钾置于银坩埚中，加热至熔融，冷却后，再称取约 0.2 g 试样，精确至 0.000 1 g，置于银坩埚中，覆盖 1 g 氢氧化钾。将银坩埚置于高温炉中，升温至 500 ℃，10 min 后取出，稍冷，用热水浸出熔块并洗净银坩埚和盖，将浸出液和洗液置于 300 mL 塑料杯中，加入 10 mL 硝酸（此时体积不应超过 40 mL），盖上表面皿，摇匀。迅速冷却至室温，加入 2 g~3 g 氯化钾，搅拌并压碎未溶的氯化钾颗粒，加入 10 mL 氟化钾溶液，放置 10 min。用快速滤纸及塑料漏斗过滤，用氯化钾溶液洗涤杯壁和沉淀 3 次~4 次（每次约 5 mL），将滤纸连同沉淀放入原塑料杯中，沿杯壁加入 10 mL 氯化钾乙醇溶液，加入 10 滴酚酞指示液，先用氢氧化钠溶液（见 11.2.2.7）中和，后用氢氧化钠标准滴定溶液（见 11.2.2.8）中和至红色（中和时边滴加边搅拌，擦洗杯壁捣碎滤纸），迅速加入约 200 mL 用稀盐酸中和过的中性沸水、2 mL 酚酞指示液，立即用氢氧化钠标准滴定溶液（见 11.2.2.8）滴定，溶液由无色变微红色为终点。

11.2.4 结果计算

二氧化硅质量分数 w_{11} ，按公式 (11) 计算：

$$w_{11} = \frac{VcM}{m \times 4\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中：

V ——氢氧化钠标准滴定溶液 (11.2.2.8) 耗用的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

m ——试样的质量的数值，单位为克 (g)；

M ——二氧化硅的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=60.08$)。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.2 %。

11.3 硅钼蓝分光光度法

11.3.1 原理

在酸性溶液中，硅酸与钼酸铵作用生成黄色硅钼络离子，在草酸存在下用硫酸亚铁铵将其还原成硅钼蓝，用分光光度法测定。

11.3.2 试剂

11.3.2.1 碳酸钠。

11.3.2.2 硫酸溶液：1+35。

11.3.2.3 钼酸铵溶液：50 g/L。

用时现配。

11.3.2.4 草酸溶液：50 g/L。

11.3.2.5 硫酸溶液：1+2。

11.3.2.6 硫酸亚铁铵溶液：60 g/L。

98 mL 水中加入 2 mL 硫酸溶液 (见 11.3.2.5)，再加入 6 g 硫酸亚铁铵。

11.3.2.7 氢氧化钠溶液：80 g/L。

11.3.2.8 二氧化硅标准溶液：0.5 mg/mL。

称取 0.250 g 在 950 °C 灼烧 1 h 的光谱纯二氧化硅，置于盛有 3 g 研细的碳酸钠的铂坩埚中，用细头玻璃棒混匀，用一小块定量滤纸擦净玻璃棒，将滤纸放入坩埚内，再盖上 1 g 碳酸钠，盖上坩埚盖，蹀实，移入高温炉中，由室温升至 950 °C，熔融 1 h。取出，冷却，加入约 15 mL 热水，加热，待熔块部分松散后，倾入 400 mL 烧杯中，如上继续用热水浸取数次，至坩埚内壁基本干净为止。将坩埚和盖移置于另一个 250 mL 烧杯中，加入约 100 mL 热水，再加热，用热水洗净坩埚及盖。将此溶液并入前一溶液，这时如仍有残渣未溶，搅拌使之溶解。溶解完毕迅速冷却，将溶液移入 500 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，立即移入聚乙烯塑料瓶中。

11.3.2.9 二氧化硅标准溶液：0.05 mg/mL。

量取 25.00 mL 二氧化硅标准溶液 (见 11.3.2.8)，置于 250 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

11.3.2.10 酚酞指示液：10 g/L。

11.3.3 仪器

分光光度计：具有 700 nm 波长。

11.3.4 分析步骤

11.3.4.1 工作曲线的绘制

取 7 个 100 mL 容量瓶，分别加入二氧化硅标准溶液（见 11.3.2.9）0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL。

每个容量瓶中加入 25 mL 水、1 滴酚酞指示液（这时溶液呈红色），滴加硫酸溶液（见 11.3.2.2）使其褪色，再加入 10 mL 硫酸溶液（见 11.3.2.2）、5 mL 钼酸铵溶液，摇匀，放置 10 min。加入 10 mL 草酸溶液、15 mL 硫酸溶液（见 11.3.2.5）、10 mL 硫酸亚铁铵溶液，稀释至刻度，摇匀。用 1 cm 吸收池，以不加入二氧化硅标准溶液的空白溶液为参比，于波长 700 nm 处测定标准系列溶液的吸光度。

以上述标准系列溶液中二氧化硅的质量为横坐标、对应的吸光度值为纵坐标，绘制工作曲线。

11.3.4.2 测定

量取 10.00 mL 试料溶液，置于 100 mL 容量瓶中，滴加氢氧化钠溶液（见 11.3.2.7）至呈碱性，按 11.3.4.1 中第二段的规定处理和测定溶液的吸光度，从工作曲线上查出被测溶液中二氧化硅的质量。

11.3.5 结果计算

二氧化硅（SiO₂）质量分数 w_{12} ，按公式（12）计算：

$$w_{12} = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查得的二氧化硅的质量的数值，单位为毫克（mg）；

m ——分取试样的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.2 %。

12 氧化钾（K₂O）质量分数的测定——火焰光度法

12.1 原理

试样经氢氟酸和硫酸处理后，用火焰光度法测定，以工作曲线法定量。

12.2 试剂

12.2.1 氢氟酸。

12.2.2 硫酸溶液：1+1。

12.2.3 氧化钾标准溶液：0.5 mg/mL。

称取 0.540 g 在 110 °C 干燥 2 h 的硝酸钾（优级纯），用少量水溶解，移入 500 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

12.3 仪器

12.3.1 火焰光度计：附有钾干涉滤光片。

12.3.2 铂皿：90 mL~100 mL。

12.4 分析步骤

12.4.1 工作曲线的绘制

取 6 个 250 mL 容量瓶，分别加入氧化钾标准溶液 0 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL、25.00 mL，稀释至刻度，摇匀。

按仪器工作条件，以不加氧化钾标准溶液的空白溶液调零，测定标准系列溶液钾谱线的发射强度值。

以上述标准系列溶液中氧化钾的质量为横坐标、对应的发射强度值为纵坐标，绘制工作曲线。

12.4.2 测定

称取约 0.1 g 试样，精确至 0.000 1 g。置于铂皿中，以适量水润湿，加入 1 mL 硫酸溶液、10 mL~15 mL 氢氟酸，置于砂浴上，蒸至白烟冒完（此时样品呈干固状态）。取下，冷却，加入 30 mL 水，再放在砂浴上，加热 0.5 h。移入烧杯中，将烧杯置于电炉上，稍加热，趁热过滤于 250 mL 容量瓶中，用热水洗涤烧杯和残渣各 5 次~6 次，稀释至刻度，摇匀。按 12.4.1 中第二段的规定测定溶液钾谱线的发射强度值，从工作曲线上查出被测溶液中氧化钾的质量。

12.5 结果计算

氧化钾（K₂O）质量分数 w_{13} ，按公式（13）计算：

$$w_{13} = \frac{m_1 \times 10^3}{m} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查得的氧化钾的质量的数值，单位为毫克（mg）；

m ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.2 %。

13 二氧化锆（ZrO₂）质量分数的测定——二甲酚橙分光光度法

13.1 原理

在酸性溶液中，锆与二甲酚橙生成稳定的红色络合物，用分光光度法测定。

13.2 试剂

13.2.1 盐酸（优级纯）溶液：1+3。

13.2.2 盐酸（优级纯）溶液：1+7。

13.2.3 二氧化锆标准溶液：0.5 mg/mL。

称取 1.310 g 氧氯化锆（ZrOCl₂ · 8H₂O），加入 150 mL 盐酸溶液（见 13.2.1）溶解，移入 1 000 mL 容量瓶中，用盐酸溶液（见 13.2.1）稀释至刻度，摇匀。

13.2.4 二氧化锆标准溶液：20 μg/mL。

量取 10.00 mL 二氧化锆标准溶液（见 13.2.3），置于 250 mL 容量瓶中，用盐酸溶液（见 13.2.1）稀释至刻度，摇匀。

13.2.5 二甲酚橙溶液：1 g/L。

用时现配。

13.3 仪器

分光光度计：具有 550 nm 波长。

13.4 分析步骤

13.4.1 工作曲线的绘制

取 7 个 100 mL 容量瓶，分别加入二氧化锆标准溶液（见 13.2.4）0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL。

每个容量瓶中加入 50 mL 盐酸溶液（见 13.2.2）、4 mL 二甲酚橙溶液，稀释至刻度，摇匀，放置 10 min。用 1 cm 吸收池，以不加入二氧化锆标准溶液的空白溶液为参比，于波长 550 nm 处测定标准系列溶液的吸光度。

以上述标准系列溶液中二氧化锆的质量为横坐标、对应的吸光度值为纵坐标，绘制工作曲线。

13.4.2 测定

量取 10.00 mL 试料溶液，置于 100 mL 容量瓶中，按 13.4.1 中第二段的规定处理和测定溶液的吸光度，从工作曲线上查出被测溶液中二氧化锆的质量。

13.5 结果计算

二氧化锆（ ZrO_2 ）质量分数 w_{14} ，按公式（14）计算：

$$w_{14} = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查得的二氧化锆的质量的数值，单位为微克（ μg ）；

m ——分取试样的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.03 %。

14 烧失量质量分数的测定

14.1 原理

将盛有试样的瓷坩埚置于高温炉内，在 950 °C 保持 1 h，测定试样所失去的质量。

14.2 仪器

14.2.1 瓷坩埚：30 mL。

14.2.2 高温电炉。

14.3 分析步骤

称取约 1 g 试样，精确至 0.000 1 g。置于已预先在 950 °C 灼烧至恒量的瓷坩埚内，将坩埚盖斜置于坩埚上，放在高温电炉内，从室温开始逐渐升温至 950 °C，保持 1 h。取出坩埚，稍冷，放入干燥器中，冷却至室温，称量，精确至 0.000 1 g。

14.4 结果计算

烧失量质量分数 w_{15} ，按公式（15）计算：

$$w_{15} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (15)$$

式中：

m_1 ——灼烧前试料和坩埚的质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——灼烧后试料和坩埚的质量的数值，单位为克（g）；

m ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.2 %。