



中华人民共和国国家标准

GB/T 3044—XXXX
代替 GB/T 3044—2007

白刚玉、铬刚玉化学分析方法

Chemical analysis methods for white fused alumina and pink fused alumina

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

(征求意见稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 分析试样的制备	1
4 灼减（或灼增）的测定	1
5 二氧化硅的测定	2
6 三氧化二铁的测定	5
7 氧化钾、氧化钠的测定	7
8 三氧化二铬的测定	11
9 氧化钙的测定（原子吸收分光光度法）	13
10 氧化镁的测定（原子吸收分光光度法）	15
11 X 射线荧光光谱分析（熔铸玻璃片法）	17
12 电感耦合等离子体原子发射光谱分析	20
13 三氧化二铝的测定	24

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准代替GB/T 3044—2007《白刚玉、铬刚玉 化学分析方法》，与GB/T 3044—2007相比主要技术变化如下：

- 修改了分析试样的制备（见第3章，2007年版的第3章）；
- 增加了三氧化二铁测定的磺基水杨酸比色法（见6.2）；
- 增加了X射线荧光光谱分析（熔铸玻璃片法）（见第11章）；
- 增加了电感耦合等离子体原子发射光谱分析（见第12章）。

本标准由中国机械工业联合会提出。

本标准由全国磨料磨具标准化技术委员会（SAC/TC 139）归口。

本标准起草单位：郑州磨料磨具磨削研究所有限公司、郑州玉发高新材料有限公司、淄博金纪元研磨材料有限公司、山东鲁信四砂泰山磨料有限公司。

本标准主要起草人：张仪、陈学彬、何世尊、丁建平、徐纪凤、张林州、袁全忠、丁捷、王敏。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 3044—1989、GB/T 3044—2007。

白刚玉、铬刚玉化学分析方法

1 范围

本标准规定了白刚玉、铬刚玉磨料及结晶块中灼减（或灼增）、二氧化硅、三氧化二铁、氧化钾、氧化钠、三氧化二铬、氧化钙、氧化镁、三氧化二铝的测定方法。

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

2 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，仅所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 4676 普通磨料 取样方法

3 分析试样的制备

3.1 结晶块试样

取具有统计代表性的结晶块，破碎至完全通过2mm筛网，用磁铁（每一磁极的磁通量为 $3.5 \times 10^{-2} \text{mWb}$ ~ $4.5 \times 10^{-2} \text{mWb}$ ，两磁极磁通量之差不得大于 $0.3 \times 10^{-2} \text{mWb}$ ）吸出并去除粉碎中带入的铁质。混合均匀，用四分法缩分至10g~20g。继续用刚玉研钵研细至全部通过106 μm 筛网。混合均匀，装入试样袋，于105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘干1h，取出，放入干燥器中，冷却备用。

3.2 磨料试样

依照GB/T 4676进行取样和缩分。

粒径 $>106\mu\text{m}$ 的磨料，先缩分至10g~20g，再用刚玉研钵研细至全部通过106 μm 筛网，混合均匀，装入试样袋，于105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘干1h，取出，放入干燥器中，冷却备用。

粒径 $\leq 106\mu\text{m}$ 的磨料，缩分至10g~20g，装入试样袋，于105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘干1h，取出，放入干燥器中，冷却备用。

4 灼减（或灼增）的测定

4.1 分析步骤

称取试样约1g，精确至0.0001g，放入预先在1100 $^{\circ}\text{C}$ 高温炉中灼烧至恒重的铂坩埚中，记下坩埚加试样的质量，盖微启，置于1100 $^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中灼烧1h，取出，置于干燥器中冷却，称重，反复灼烧至恒重。

4.2 分析结果的计算

灼减的质量分数 w (灼减), 数值以%表示, 按下列公式计算:

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

式中:

m_1 ——灼烧前坩埚加试样的质量的数值, 单位为克(g);

m_2 ——灼烧后坩埚加试样的质量的数值, 单位为克(g);

m_0 ——试样质量的数值, 单位为克(g)。

计算结果精确到0.01。

如果灼增, 则按下列公式计算:

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

4.3 允许误差

允许误差按表1之规定。

表1

		%
同一试验室	±0.02	
不同试验室	±0.03	

5 二氧化硅的测定

5.1 比色法

5.1.1 适用范围

此方法适用于二氧化硅含量小于5%的样品分析。

5.1.2 原理

试样用硼砂-碳酸钠混合熔剂分解后, 在0.08mol/L~0.32mol/L的盐酸介质中, 加钼酸铵使硅酸离子形成硅钼杂多酸, 用1, 2, 4-酸还原剂将其还原成钼蓝, 在分光光度计上于700nm波长处, 测量其吸光度。

5.1.3 试剂

除非另有说明, 在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水(下同)。

5.1.3.1 硼砂-碳酸钠混合熔剂: 称取两份硼砂与一份无水碳酸钠于玛瑙研钵中研细, 混匀, 贮存于塑料瓶中。

5.1.3.2 盐酸: (15+85)。

5.1.3.3 钼酸铵溶液(5%): 溶解5g钼酸铵于水中, 用水稀释到100mL, 放置24h后过滤使用。若出现沉淀, 即应停止使用。

5.1.3.4 酒石酸溶液(5%)。

5.1.3.5 1, 2, 4-酸还原剂溶液：溶解1, 2, 4-酸(1-氨基-2-萘酚-4-磺酸)0.15 g, 无水亚硫酸钠 0.7g, 亚硫酸氢钠 9g 于水中, 用水稀释至 100mL, 贮存于塑料瓶中。该溶液的使用期为 14 天。

5.1.3.6 二氧化硅：高纯试剂或光谱纯试剂。

5.1.3.7 二氧化硅标准溶液：0.05mg/mL。

准确称取经1000°C灼烧过的二氧化硅(5.1.3.6) 0.1000g, 置于铂坩埚中。加无水碳酸钠(基准试剂) 2g仔细混匀, 再覆盖0.5g, 送入高温炉中, 在860°C~900°C熔融20min, 取出, 旋转坩埚, 使熔融物附于坩埚内壁上, 冷却, 洗净外壁, 在聚四氟乙烯烧杯中用热水浸出, 冷却后移入1000mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀后, 立即移入清洁而干燥的塑料瓶中贮存, 备用。1mL此溶液含二氧化硅0.10mg。

用移液管移取上述二氧化硅标准溶液(0.10mg/mL)100ml放入预先盛有盐酸(2mol/L)10mL的200mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 1mL此溶液含二氧化硅0.05mg。

5.1.3.8 空白溶液：取 4g 混合熔剂(5.1.3.1)放入铂坩埚中, 在 1000°C的高温炉中熔融 20min, 取出, 洗净坩埚外壁, 以 100mL 盐酸(5.1.3.2)加热浸出, 移入 250mL 容量瓶中, 冷却后用水稀释至刻度, 摇匀。

5.1.4 仪器

分光光度计。

5.1.5 分析步骤

5.1.5.1 工作曲线的绘制

用移液管移取空白溶液(5.1.3.8) 8份各25mL, 分别放入8个100mL的容量瓶中, 用微量滴定管依次加入二氧化硅标准溶液(5.1.3.7) 0.00mL, 0.20mL, 0.50mL, 1.00mL, 1.50mL, 2.00mL, 3.00mL, 5.00mL, 加水至60mL, 调节试液温度至20°C~25°C, 加入钼酸铵溶液(5.1.3.3) 5mL, 放置10min, 加酒石酸溶液(5.1.3.4) 20mL, 加1, 2, 4-酸还原剂溶液(5.1.3.5) 3mL, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置30min, 用水作参比, 在分光光度计上于700nm波长处, 用2cm比色皿测其吸光度, 减去空白吸光度后, 与相应的二氧化硅质量相对应, 绘制工作曲线。

5.1.5.2 试液的制备

称取试样约0.5g, 精确至0.0001g, 置于铂坩埚中。加入混合熔剂(5.1.3.1) 3g, 搅拌均匀后, 再加上混合熔剂(5.1.3.1) 1g, 将坩埚送入1050°C的高温炉中, 熔融1h, 取出, 旋转坩埚, 使熔融物附于坩埚内壁上, 冷却后, 用水洗净坩埚外壁, 放入盛有近沸的100mL盐酸(5.1.3.2)的250mL烧杯中, 于砂浴上加热浸出, 用水洗出坩埚及盖, 冷却后, 移入250mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

5.1.5.3 测定

移取25mL试液(5.1.5.2)置于100mL容量瓶中, 加水35mL, 调节试液温度至20°C~25°C, 加入5mL钼酸铵溶液(5.1.3.3), 放置10min, 加20mL酒石酸溶液(5.1.3.4), 加1, 2, 4-酸还原剂溶液(5.1.3.5) 3mL, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置30min, 用水作参比, 在分光光度计上于700nm波长处, 用2cm比色皿测其吸光度, 减去空白试验的吸光度后, 于工作曲线上查出二氧化硅的质量。

5.1.6 分析结果的计算

二氧化硅的质量分数 $w(\text{SiO}_2)$, 数值以%表示, 按下列公式计算:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1}{m_0 \times \frac{V_1}{V}} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m_1 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的二氧化硅质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——试样质量的数值，单位为克（g）；

V_1 ——分取试液体积的数值，单位为毫升（mL）；

V ——试验溶液总体积的数值，单位为毫升（mL）。

计算结果精确到0.01。

5.2 重量法

5.2.1 适用范围

此方法适用于二氧化硅含量大于5%的样品分析。

5.2.2 原理

试样经硼砂-碳酸钠熔融分解，用硫酸浸出并蒸发至冒白烟使硅酸脱水，经灼烧而成二氧化硅。然后用氢氟酸处理使二氧化硅以四氟化硅形式除去，氢氟酸处理前后的质量差即为沉淀中二氧化硅的量。

5.2.3 试剂

5.2.3.1 氢氟酸（不小于40%）。

5.2.3.2 硫酸：（1+4），（1+1），（2+98）。

5.2.3.3 硼砂-碳酸钠混合熔剂（见5.1.3.1）。

5.2.4 分析步骤

称取试样约0.5g，精确至0.0001g，置于铂坩埚中。加入混合熔剂（5.2.3.3）3g，搅拌均匀后，再加上混合熔剂（5.2.3.3）1g，加盖，将坩埚送入1050℃的高温炉中，熔融1h，取出，旋转坩埚，使熔融物附于坩埚内壁上，冷却后，用水洗净坩埚外壁，放入盛有近沸的100mL硫酸（1+4）的250mL烧杯中，加热溶解熔块，洗出坩埚及盖。

小心蒸发溶液至冒三氧化硫白烟，冷却。加100mL水，煮沸溶解盐类，用无灰中速滤纸过滤，用热的硫酸（2+98）洗净滤纸及沉淀。滤液收集至250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此滤液A用于三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁的测定。转移滤纸和沉淀于铂坩埚中，低温灰化，再逐渐升温至1000℃，灼烧1h，取出，于干燥器中冷却，称重，反复灼烧至恒重。

加水1滴~2滴润湿沉淀物，再加氢氟酸（5.2.3.1）10mL，硫酸（1+1）2滴~3滴，小心蒸干，于1000℃灼烧约15min，取出，于干燥器中冷却，称重，反复灼烧至恒重。

5.2.5 分析结果的计算

二氧化硅的质量分数 $w(\text{SiO}_2)$ ，数值以%表示，按下列公式计算：

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

式中：

m_1 ——沉淀物经氢氟酸、硫酸处理后损失质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——试样质量的数值，单位为克（g）。

计算结果精确到0.01。

5.3 允许误差

允许误差按表2之规定。

表2

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
≤0.10	±0.02	±0.03
>0.10~0.25	±0.03	±0.04
>0.25~0.50	±0.04	±0.06
>0.50~2.00	±0.06	±0.08
>2.00~5.00	±0.08	±0.10
>5.00	±0.20	±0.30

6 三氧化二铁的测定

6.1 邻菲罗啉比色法

6.1.1 原理

三价铁离子用盐酸羟胺还原成二价铁离子，在pH2~9的范围内加入邻菲罗啉，与二价铁离子形成橙红色的络合物，于510nm波长处测其吸光度，从而测定三氧化二铁含量。

6.1.2 试剂

6.1.2.1 硼砂-碳酸钠混合熔剂（见 5.1.3.1）。

6.1.2.2 空白溶液（见 5.1.3.8）。

6.1.2.3 酒石酸溶液（5%）。

6.1.2.4 盐酸羟胺溶液（5%）。

6.1.2.5 邻硝基苯酚指示剂溶液（0.1%）。

6.1.2.6 氨水：（1+1）。

6.1.2.7 盐酸：（1+1）。

6.1.2.8 邻二氮菲溶液（0.1%）：溶解 0.1g 邻二氮菲于 10mL 乙醇（95%）中，用水稀释至 100mL。

6.1.2.9 三氧化二铁：高纯试剂或光谱纯试剂。

6.1.2.10 三氧化二铁标准溶液：0.025mg/mL。

准确称取经110°C烘干2h的三氧化二铁（6.1.2.9）0.2500g，置于300mL烧杯中，加盐酸（6.1.2.7）40mL，加盖表面皿，于低温砂浴上加热溶解，待完全溶解后，冷却，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，备用。1mL此溶液含三氧化二铁0.25mg。

用移液管移取上述三氧化二铁标准溶液（0.25mg/mL）100mL，放入1000mL容量瓶中，加盐酸（6.1.2.7）8mL，用水稀释至刻度，摇匀，即为三氧化二铁标准溶液。1mL此溶液含三氧化二铁0.025mg。

6.1.3 仪器

分光光度计。

6.1.4 分析步骤

6.1.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取空白溶液（6.1.2.2）9份各25mL，分别放入9个50mL容量瓶中，用微量滴定管依次加入三氧化二铁标准溶液（6.1.2.10）0.00mL，0.20mL，0.40mL，1.00mL，2.00mL，4.00mL，6.00mL，8.00mL，10.00mL，加酒石酸溶液（6.1.2.3）5 mL，用移液管加入盐酸羟胺溶液（6.1.2.4）2 mL，邻硝基苯酚指示剂（6.1.2.5）2滴，用氨水（6.1.2.6）调至黄色，再用盐酸（6.1.2.7）调至黄色刚消失，再过量3滴，加邻二氮菲溶液（6.1.2.8）5 mL，摇匀，于沸水浴中加热5min，取出，冷却，用水稀释至刻度，摇匀，用水作参比，在分光光度计上于510nm波长处，用1cm比色皿测量其吸光度，减去空白试验的吸光度后，与相应的三氧化二铁质量相对应，绘制工作曲线。

6.1.4.2 测定

用移液管移取试液（5.1.5.2）或滤液A（5.2.4）25mL于50mL容量瓶中，加酒石酸溶液（6.1.2.3）5mL，用移液管加入盐酸羟胺溶液（6.1.2.4）2mL，邻硝基苯酚指示剂（6.1.2.5）2滴，用氨水（6.1.2.6）调至黄色，再用盐酸（6.1.2.7）调至黄色刚消失，再过量3滴，加邻二氮菲溶液（6.1.2.8）5mL，摇匀，于沸水浴中加热5min，取出，冷却，用水稀释至刻度，摇匀，用水作参比，在分光光度计上于510nm波长处，用1cm比色皿测量其吸光度。减去空白试验的吸光度后，于工作曲线上查出三氧化二铁的质量。

6.1.5 分析结果的计算

三氧化二铁的质量分数 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ，数值以%表示，按下列公式计算：

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m_1}{m_0 \times \frac{V_1}{V}} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中：

m_1 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的三氧化二铁质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——试样质量的数值，单位为克（g）；

V_1 ——分取试液体积的数值，单位为毫升（mL）；

V ——试验溶液总体积的数值，单位为毫升（mL）。

计算结果精确到0.01。

6.2 磺基水杨酸比色法

6.2.1 原理

在pH8~11的氨性溶液中，三价铁与磺基水杨酸生成稳定的黄色络合物，于420nm波长处测其吸光度，从而测定三氧化二铁含量。

6.2.2 试剂

6.2.2.1 硼砂-碳酸钠混合熔剂（见 5.1.3.1）。

6.2.2.2 空白溶液（见 5.1.3.8）。

6.2.2.3 磺基水杨酸溶液（15%）。

6.2.2.4 氨水：(1+1)。

6.2.2.5 三氧化二铁标准溶液：0.025mg/mL（见 6.1.2.10）。

6.2.3 仪器

分光光度计。

6.2.4 分析步骤

6.2.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取空白溶液（6.2.2.2）9份各25mL，分别放入9个50mL容量瓶中，用微量滴定管依次加入三氧化二铁标准溶液（6.2.2.5）0.00mL，0.20mL，0.40mL，1.00mL，2.00mL，4.00mL，6.00mL，8.00mL，10.00mL，加磺基水杨酸溶液（6.2.2.3）10mL，边摇动边滴加氨水（6.2.2.4）至溶液出现稳定的黄色，并过量2mL，冷却，用水稀释至刻度，摇匀，用水作参比，在分光光度计上于420nm波长处，用1cm比色皿测量其吸光度，减去空白试验的吸光度后，与相应的三氧化二铁质量相对应，绘制工作曲线。

6.2.4.2 测定

用移液管移取试液（5.1.5.2）或滤液A（5.2.4）25mL于50mL容量瓶中，加磺基水杨酸溶液（6.2.2.3）10mL，边摇动边滴加氨水（6.2.2.4）至溶液出现稳定的黄色，并过量2mL，冷却，用水稀释至刻度，摇匀，用水作参比，在分光光度计上于420nm波长处，用1cm比色皿测量其吸光度。减去空白试验的吸光度后，于工作曲线上查出三氧化二铁的质量。

6.2.5 分析结果的计算

三氧化二铁的质量分数 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ，数值以%表示，按下列公式计算：

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m_1}{m_0 \times \frac{V_1}{V}} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

式中：

m_1 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的三氧化二铁质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——试样质量的数值，单位为克（g）；

V_1 ——分取试液体积的数值，单位为毫升（mL）；

V ——试验溶液总体积的数值，单位为毫升（mL）。

计算结果精确到0.01。

6.3 允许误差

允许误差按表3之规定。

表3

	%
同一试验室	±0.02
不同试验室	±0.03

7 氧化钾、氧化钠的测定

7.1 火焰光度法

7.1.1 原理

试样用硼酸分解，其中的钾、钠与硼酸作用，生成硼酸钾、硼酸钠，以稀盐酸浸出、分离残渣后，用火焰分光光度法测定氧化钾、氧化钠的含量。

7.1.2 试剂

7.1.2.1 硼酸：一级试剂。

7.1.2.2 盐酸：（3+97）。

7.1.2.3 氯化钾：高纯试剂。

7.1.2.4 氧化钾标准溶液：0.02mg/mL。

准确称取经110°C烘干2h的氯化钾（7.1.2.3）0.1583g，置于100mL烧杯中，加水溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，即为氧化钾标准溶液。1mL此溶液含氧化钾0.10mg。

用移液管移取50mL上述氧化钾标准溶液（0.10mg/mL）放入250mL容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。1mL此溶液含氧化钾0.02mg。

7.1.2.5 氯化钠：高纯试剂。

7.1.2.6 氧化钠标准溶液：0.20mg/mL。

准确称取经110°C烘干2h的氯化钠（7.1.2.5）0.3772g，置于100mL烧杯中，加水溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，即为氧化钠标准溶液。1mL此溶液含氧化钠0.20mg。

7.1.2.7 空白溶液。

取8g硼酸（7.1.2.1）溶于水中，加盐酸2mL，移入250mL容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

7.1.3 仪器

火焰分光光度计。

7.1.4 分析步骤

7.1.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取空白溶液（7.1.2.7）9份各25mL，分别放入9个100mL容量瓶中，用微量滴定管依次分别加入氧化钾标准溶液（7.1.2.4）、氧化钠标准溶液（7.1.2.6）0.00mL，0.50mL，1.00mL，2.00mL，3.00mL，4.00mL，6.00mL，8.00mL，10.00mL，用水稀释至刻度，摇匀。在火焰光度计上选择适当的工作条件，测定其检流计值 $f(i)$ ，减去空白试验的检流计值后，与相应的氧化钾质量、氧化钠质量相对应，分别绘制工作曲线。

7.1.4.2 测定

称取试样约0.5g，精确至0.0001g，置于铂坩埚中，与2.5g硼酸（7.1.2.1）混合，再加上0.5g硼酸（7.1.2.1），加盖，盖微启，外套一大小适宜的瓷坩埚，于明丝电炉上加热，待大部分水分逐去后，将铂坩埚送入980°C的高温炉中熔融30min，取出，冷却，洗净坩埚外壁，于250mL LG型烧杯中，用热的盐酸（7.1.2.2）100mL加热浸出，移入250mL容量瓶中，冷却后，用水稀释至刻度，摇匀，待残渣沉淀后，干过滤，取部分滤液在火焰分光光度计上，用绘制工作曲线相同的工作条件测定其检流计值 $f(i)$ ，减去空白试验的检流计值后，于工作曲线上分别查出氧化钾的质量、氧化钠的质量。

7.1.5 分析结果的计算

氧化钾的质量分数 $w(\text{K}_2\text{O})$ ，数值以%表示，按下列公式计算：

$$w(\text{K}_2\text{O}) = \frac{m_1 \times 2.5}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

氧化钠的质量分数 $w(\text{Na}_2\text{O})$ ，数值以%表示，按下列公式计算：

$$w(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{m_2 \times 2.5}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (8)$$

式中：

m_1 ——自工作曲线上查得的氧化钾质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——自工作曲线上查得的氧化钠质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——试样质量的数值，单位为克（g）。

计算结果精确到0.01。

7.2 原子吸收分光光度法

7.2.1 原理

试样用无水四硼酸锂在1050℃进行熔融，熔融物用盐酸浸出，制备成试液，用原子吸收分光光度计测出吸光度，用标准曲线法计算结果。

7.2.2 试剂

7.2.2.1 无水四硼酸锂。

7.2.2.2 三氧化二铝：光谱纯试剂。

7.2.2.3 盐酸：（15+85）。

7.2.2.4 氧化钾标准溶液（见7.1.2.4）。

7.2.2.5 氧化钠标准溶液：0.02mg/mL。

用移液管移取100mL氧化钠标准溶液（7.1.2.6）置于1000mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，贮存于塑料瓶中。1mL此溶液含氧化钠0.02mg。

7.2.2.6 三氧化二铝基体溶液。

称取经1100℃灼烧1h后的三氧化二铝（7.2.2.2）约0.2g，精确至0.0001g，置于铂坩埚中，加无水四硼酸锂（7.2.2.1）2g混合后，再加无水四硼酸锂（7.2.2.1）0.5g，加盖，盖微启，将坩埚送入1050℃的高温炉中熔融30min，熔融物用盐酸（7.2.2.3）80mL加热浸出，冷却，移入250mL容量瓶中用水稀释到刻度，摇匀，贮存于塑料瓶中备用。

7.2.3 仪器

7.2.3.1 原子吸收分光光度计。

7.2.3.2 钾空心阴极灯。

7.2.3.3 钠空心阴极灯。

7.2.4 测定用标准溶液系列的配制

用移液管移取三氧化二铝基体溶液（7.2.2.6）9份各25mL，分别放入9个50mL容量瓶中，用微量滴定管依次加入氧化钾标准溶液（7.2.2.4）、氧化钠标准溶液（7.2.2.5）0.00mL，0.50mL，1.00mL，2.00mL，3.00mL，4.00mL，6.00mL，8.00mL，10.00mL，用水稀释至刻度，摇匀，贮存于干燥的塑料瓶中。

7.2.5 仪器测定条件

仪器测定条件见表4。

表4

辐射源	波长 (nm)	狭缝 (mm)	火焰类型
钾空心阴极灯	766.5	0.1	空气—乙炔
钠空心阴极灯	589.0	0.1	空气—乙炔

注：实验室可根据不同仪器类型选择合适工作条件。

7.2.6 分析步骤

称取试样约0.2g，精确至0.0001g，置于铂坩埚中，加无水四硼酸锂（7.2.2.1）2g，混匀，再加无水四硼酸锂（7.2.2.1）0.5g，加盖，盖微启，将坩埚送入1050℃的高温炉中熔融30min，熔融物用盐酸（7.2.2.3）80mL加热浸出，冷却，移入250mL容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀。用移液管移取25mL此试液，放入50mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。同时作空白试验。

按照选定的仪器工作条件调整仪器，空心阴极灯预热20min，点燃火焰，燃烧正常后，调节空气和乙炔流量，用水喷雾，调整零点，然后用标准溶液系列和试液进行喷雾，读取相应的吸光度。同一份溶液重复测定，由测定标准溶液的吸光度的平均值和标准溶液浓度系列，绘出吸光度-浓度标准曲线。根据试液的吸光度与空白的吸光度之差，直接在标准曲线上查出试液中氧化钾的质量、氧化钠的质量。

7.2.7 分析结果的计算

氧化钾的质量分数 $w(K_2O)$ ，数值以%表示，按下列公式计算：

$$w(K_2O) = \frac{m_1}{m_0 \times \frac{V_1}{V}} \times 100 \dots\dots\dots (9)$$

氧化钠的质量分数 $w(Na_2O)$ ，数值以%表示，按下列公式计算：

$$w(Na_2O) = \frac{m_2}{m_0 \times \frac{V_2}{V}} \times 100 \dots\dots\dots (10)$$

式中：

m_1 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的氧化钾质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的氧化钠质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——试样质量的数值，单位为克（g）；

V_1 ——测定氧化钾分取试液体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_2 ——测定氧化钠分取试液体积的数值，单位为毫升（mL）；

V ——试验溶液总体积的数值，单位为毫升（mL）。

计算结果精确到0.01。

7.3 允许误差

允许误差按表5之规定。

表5

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
≤0.25	±0.04	±0.05
>0.25~0.50	±0.05	±0.07
>0.50~1.50	±0.07	±0.10

8 三氧化二铬的测定

8.1 比色法

8.1.1 原理

试样与混合熔剂共熔后用水浸出，于碱性溶液中，借铬酸盐本身的黄色进行分光光度法测定，以求出三氧化二铬的含量。

8.1.2 试剂

8.1.2.1 氢氧化钠。

8.1.2.2 硼砂-碳酸钠混合熔剂（见 5.1.3.1）。

8.1.2.3 重铬酸钾：基准试剂。

8.1.2.4 三氧化二铬标准溶液：0.25mg/mL。

准确称取经110°C烘干2h的重铬酸钾(8.1.2.3)0.4839g，置于100mL烧杯中，加水溶解后，移入1000mL容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀，1mL此溶液含三氧化二铬0.25mg。

8.1.2.5 空白溶液。

取8g混合熔剂（8.1.2.2）于铂坩埚中，将铂坩埚送入1000°C的高温炉中熔融20min，取出，洗净坩埚外壁，在300mL烧杯中，用热水浸出熔块，洗出坩埚后，加氢氧化钠4g，稍冷移入250mL容量瓶中，冷却后用水稀释至刻度，摇匀，备用。

8.1.3 仪器

分光光度计。

8.1.4 分析步骤

8.1.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取空白溶液（8.1.2.5）7份各25mL，分别放入7个50mL容量瓶中，用微量滴定管依次加入三氧化二铬标准溶液（8.1.2.4）0.00mL，1.00mL，2.00mL，4.00mL，6.00mL，8.00mL，10.00mL，用水稀释至刻度，摇匀。用水作参比，在分光光度计上于420nm波长处，用2cm比色皿测量其吸光度，减去空白的吸光度后，与相应的三氧化二铬质量相对应，绘制工作曲线。

8.1.4.2 测定

称取试样约0.5g，精确至0.0001g，置于铂坩埚中，加3g混合熔剂（8.1.2.2），搅拌均匀后，再加混合熔剂（8.1.2.2）1g，加盖，盖微启，将坩埚送入高温炉中，经1060°C~1100°C熔融1h，取出，旋转坩埚，使熔融物附于坩埚内壁上，冷却后，洗净坩埚外壁，置坩埚于300mL烧杯中，用100mL沸水于砂浴上加热浸出，待熔块完全浸出后，洗出坩埚及盖后，加氢氧化钠（8.1.2.1）2g，于砂浴上煮沸20min，

取下，移入250mL容量瓶中，冷却后，以水稀释至刻度，摇匀（有沉淀时干过滤）。用水作参比，在分光光度计上于420nm波长处，用2cm比色皿测量其吸光度，减去空白的吸光度后，于工作曲线上查出三氧化二铬的质量。

8.1.5 分析结果的计算

三氧化二铬的质量分数 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ ，数值以%表示，按下列公式计算：

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 \times 5}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (11)$$

式中：

m_1 ——自工作曲线上查得的三氧化二铬质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——试样质量的数值，单位为克（g）。

计算结果精确到0.01。

8.2 原子吸收分光光度法

8.2.1 原理

试样用无水四硼酸锂在1050°C进行熔融，熔融物用盐酸浸出制备成试液，六价铬用无水亚硫酸钠还原成三价铬后，用原子吸收分光光度计测出吸光度，用标准曲线法计算结果。

8.2.2 试剂

8.2.2.1 无水四硼酸锂。

8.2.2.2 三氧化二铝：光谱纯试剂。

8.2.2.3 盐酸：（15+85）。

8.2.2.4 无水亚硫酸钠溶液（2%）。

8.2.2.5 重铬酸钾：基准试剂。

8.2.2.6 三氧化二铬标准溶液：0.05mg/mL。

准确称取在110°C烘干2h的重铬酸钾（8.2.2.5）0.0968g，置于100mL烧杯中，加水溶解后，移入1000mL容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀，1mL此溶液含三氧化二铬0.05mg。

8.2.2.7 三氧化二铝基体溶液（见7.2.2.6）。

8.2.3 仪器

8.2.3.1 原子吸收分光光度计。

8.2.3.2 铬空心阴极灯。

8.2.4 测定用标准溶液系列的配制

用移液管移取三氧化二铝基体溶液（8.2.2.7）8份各25mL，分别放入8个50mL容量瓶中，用微量滴定管依次加入三氧化二铬标准溶液（8.2.2.6）0.00mL，1.20mL，2.00mL，2.80mL，3.60mL，4.40mL，5.20mL，6.00mL，加入无水亚硫酸钠溶液（8.2.2.4）2mL，用水稀释至刻度，摇匀。

8.2.5 仪器测定条件

仪器测定条件见表6。

表6

辐射源	波长 (nm)	狭缝 (mm)	火焰类型
铬空心阴极灯	387.9	0.1	空气—乙炔

注：实验室可根据不同仪器类型选择合适工作条件。

8.2.6 分析步骤

称取试样约0.2g，精确至0.0001g，置于铂坩埚中，加无水四硼酸锂（8.2.2.1）2g，混匀，再加无水四硼酸锂（8.2.2.1）0.5g，加盖，盖微启，将坩埚送入1050℃的高温炉中熔融30min，熔融物用盐酸（8.2.2.3）80mL加热浸出，冷却后，移入250mL容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀。用移液管移取此试液25mL，放入50mL容量瓶中，加无水亚硫酸钠溶液（8.2.2.4）2mL，用水稀释至刻度，摇匀。同时作空白试验。

按照选定的仪器工作条件调整仪器，空心阴极灯预热20min，点燃火焰，燃烧正常后，调节空气和乙炔流量，用水喷雾，调整零点，然后用标准溶液系列和试液进行喷雾，读取相应的吸光度。同一份溶液重复测定，由测定标准溶液的吸光度的平均值和标准溶液浓度系列，绘出吸光度-浓度标准曲线。根据试液的吸光度与空白的吸光度之差，直接在标准曲线上查出试液中三氧化二铬的质量。

8.2.7 分析结果的计算

三氧化二铬的质量分数 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ ，数值以%表示，按下列公式计算：

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{m_1}{m_0 \times \frac{V_1}{V}} \times 100 \dots\dots\dots (12)$$

式中：

m_1 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的三氧化二铬质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——试样质量的数值，单位为克（g）；

V_1 ——分取试液体积的数值，单位为毫升（mL）；

V ——试验溶液总体积的数值，单位为毫升（mL）。

计算结果精确到0.01。

8.3 允许误差

允许误差按表7之规定。

表7

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
≤0.50	±0.04	±0.05
>0.50~1.00	±0.05	±0.07
>1.00~2.50	±0.07	±0.10

%

9 氧化钙的测定（原子吸收分光光度法）

9.1 原理

试样用硼砂-碳酸钠混合熔剂熔融分解后，熔融物用盐酸浸出，加入释放剂氯化锶，消除铝对钙的干扰，测出吸光度，用标准曲线法计算结果，由于氯化锶不能完全消除铝的干扰，故在标准系列溶液中加入相同量的三氧化二铝。

9.2 试剂

9.2.1 碳酸钙：基准试剂。

9.2.2 氯化锶溶液（10%）：称取氯化锶（ $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）168.2g 溶于水中，用水稀释到 1000mL，摇匀。

9.2.3 盐酸：（15+85），（1+1）。

9.2.4 三氧化二铝：光谱纯试剂。

9.2.5 硼砂-碳酸钠混合熔剂（见 5.1.3.1）。

9.2.6 三氧化二铝基体溶液。

称取在1100°C灼烧1h后的三氧化二铝（9.2.4）约0.5g，精确至0.0001g，置于铂坩埚中，加混合熔剂（9.2.5）3g，搅拌均匀，再覆盖1g混合熔剂（9.2.5），加盖，盖微启，将坩埚送入1050°C的高温炉中熔融30min，取出，熔融物用盐酸（15+85）100mL浸出，冷却后，移入250mL容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀。

9.2.7 氧化钙标准溶液：0.10mg/mL。

准确称取经110°C烘干2h的碳酸钙0.8924g，置于250mL烧杯中，加水50mL，滴加盐酸（1+1）至完全溶解后，再过量2滴至3滴，加热煮沸，逐去二氧化碳，冷却后，移入500mL容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。1mL此溶液含氧化钙1.00mg。

用移液管移取上述氧化钙标准溶液（1.00mg/mL）50mL，放入另一个500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。1mL此溶液含氧化钙0.10mg。

9.3 仪器

9.3.1 原子吸收分光光度计。

9.3.2 钙空心阴极灯。

9.4 测定用标准溶液系列的配制

用移液管移取三氧化二铝基体溶液（9.2.6）9份各25mL，分别放入9个50mL容量瓶中，用微量滴定管依次加入氧化钙标准溶液（9.2.7）0.00mL，0.25mL，0.50mL，1.00mL，1.50mL，2.00mL，3.00mL，4.00mL，5.00mL，加氯化锶溶液（9.2.2）5mL，用水稀释至刻度，摇匀。贮存于干燥的塑料瓶中。

9.5 仪器测定条件

仪器测定条件见表8。

表8

辐射源	波长（nm）	狭缝（mm）	火焰类型
钙空心阴极灯	422.7	0.1	空气-乙炔

注：实验室可根据不同仪器类型选择合适工作条件。

9.6 分析步骤

用移液管移取试液（5.1.5.2）或滤液A（5.2.4）25mL，放入50 mL容量瓶中，加氯化锶溶液（9.2.2）5 mL，用水稀释至刻度，摇匀。同时于相同条件下作一空白试验。

按照选定的仪器工作条件调整仪器，空心阴极灯预热20min，点燃火焰，燃烧正常后，调节空气和乙炔流量，用水喷雾，调整零点，然后用标准溶液系列和试液进行喷雾，读取相应的吸光度。同一份溶液重复测定，由测定标准溶液的吸光度的平均值和标准溶液浓度系列，绘出吸光度—浓度标准曲线。根据试液的吸光度与空白吸光度之差，直接在标准曲线上查出试液中氧化钙的质量。

9.7 分析结果的计算

氧化钙的质量分数 $w(\text{CaO})$ ，数值以%表示，按下列公式计算：

$$w(\text{CaO}) = \frac{m_1}{m_0 \times \frac{V_1}{V}} \times 100 \dots\dots\dots (13)$$

式中：

m_1 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的氧化钙质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——试样质量的数值，单位为克（g）；

V_1 ——分取试液体积的数值，单位为毫升（mL）；

V ——试验溶液总体积的数值，单位为毫升（mL）。

计算结果精确到0.01。

9.8 允许误差

允许误差按表9之规定。

表9

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
≤0.50	±0.05	±0.08
>0.50~1.00	±0.07	±0.10

10 氧化镁的测定（原子吸收分光光度法）

10.1 原理

试样用硼砂-碳酸钠混合熔融分解后，熔融物用盐酸浸出，加入释放剂氯化锶，消除铝的干扰，测出吸光度，用标准曲线法计算结果，由于氯化锶不能完全消除铝的干扰，故在标准系列溶液中加入相同量的三氧化二铝。

10.2 试剂

10.2.1 氯化锶溶液（见 9.2.2）。

10.2.2 三氧化二铝（见 9.2.4）。

10.2.3 三氧化二铝基体溶液（见 9.2.6）

10.2.4 盐酸（密度 1.19g/cm³）。

10.2.5 氧化镁：高纯试剂或光谱纯试剂。

10.2.6 氧化镁标准溶液：0.025mg/mL。

准确称取经1000°C灼烧1h后的氧化镁(10.2.5) 0.2500g,置于烧杯中,加水20mL,盐酸(10.2.4) 5mL,加热溶解,冷却后,移入500mL容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。1mL此溶液含氧化镁0.50mg。

用移液管移取上述氧化镁标准溶液(0.50mg/mL) 50mL,放入另一个500mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。1mL此溶液含氧化镁0.05mg。

10.3 仪器

10.3.1 原子吸收分光光度计。

10.3.2 镁空心阴极灯。

10.4 测定用标准溶液系列的配制

用移液管移取三氧化二铝基体溶液(10.2.3) 9份各25mL,分别放入9个50mL容量瓶中,用微量滴定管依次加入氧化镁标准溶液(10.2.6) 0.00mL, 0.20mL, 0.40mL, 0.80mL, 1.50mL, 2.00mL, 3.00mL, 4.00mL, 5.00mL,加氯化锶溶液(10.2.1) 5mL,用水稀释至刻度,摇匀。贮存于干燥的塑料瓶中。

10.5 仪器测定条件

仪器测定条件见表10。

表10

辐射源	波长 (nm)	狭缝 (mm)	火焰类型
镁空心阴极灯	285.2	0.1	空气—乙炔

注:实验室可根据不同仪器类型选择合适工作条件。

10.6 分析步骤

用移液管移取试液(5.1.5.2)或滤液A(5.2.4) 25mL,放入50 mL容量瓶中,加氯化锶溶液(10.2.1) 5 mL,用水稀释至刻度,摇匀。同时于相同条件下作一空白试验。

按照选定的仪器工作条件调整仪器,空心阴极灯预热20min,点燃火焰,燃烧正常后,调节空气和乙炔流量,用水喷雾,调整零点,然后用标准溶液系列和试液进行喷雾,读取相应的吸光度。同一份溶液重复测定,由测定标准溶液的吸光度的平均值和标准溶液浓度系列,绘出吸光度-浓度标准曲线。根据试液的吸光度与空白吸光度之差,直接在标准曲线上查出试液中氧化镁的质量。

10.7 分析结果的计算

氧化镁的质量分数 $w(\text{MgO})$,数值以%表示,按下列公式计算:

$$w(\text{MgO}) = \frac{m_1}{m_0 \times \frac{V_1}{V}} \times 100 \dots\dots\dots (14)$$

式中:

m_1 ——分取试样溶液中自工作曲线上查得的氧化镁质量的数值,单位为克(g);

m_0 ——试样质量的数值,单位为克(g);

V_1 ——分取试液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——试验溶液总体积的数值,单位为毫升(mL)。

计算结果精确到0.01。

10.8 允许误差

允许误差按表11之规定。

表11

含量范围	允许误差	
	同一试验室	不同试验室
≤0.50	±0.05	±0.08
>0.50~1.00	±0.07	±0.10

%

11 X射线荧光光谱分析（熔铸玻璃片法）

11.1 适用范围

此方法适用于二氧化硅、三氧化二铁、氧化钾、氧化钠、三氧化二铬、氧化钙、氧化镁含量的测定。此方法的测量范围应在校准曲线覆盖范围内。

11.2 原理

将试样熔铸成玻璃样片，用X射线荧光光谱仪进行测量，根据标准样片各元素强度与其氧化物成分含量之间的校准曲线计算出试样中各元素对应氧化物成分的含量。

11.3 试剂

11.3.1 熔剂

11.3.1.1 熔剂制备

熔剂为质量比 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{LiBO}_2=2:1$ ，均匀混合而成。

11.3.1.2 熔剂灼减校正

每次配置的熔剂取2份，各1g，在1050℃下灼烧14min，按式（1）分别计算灼减，取灼减量较大者L校正熔剂用量。

按式（15）计算校正因子F：

$$F = \frac{100}{100-L} \dots\dots\dots (15)$$

称取未灼烧熔剂量 = $F \times$ 应称取已灼烧熔剂量。如果测定的灼烧减量 ≤ 0.5%，也可不校正。

11.3.2 脱模剂

溴化铵溶液：20%。

11.4 仪器

11.4.1 X射线荧光光谱仪

波长色散型X射线荧光光谱仪，装配有能准确测量Si、Fe、K、Na、Cr、Ca、Mg等元素的激发光源、分光晶体、计数器等。

11.4.2 熔样皿

熔样皿用非浸润的铂合金（可用Pt/Au 95%/5%）制成。如带盖子，盖子应是铂合金（不一定非要非浸润合金）制成。

11.4.3 铸型模

用非浸润的铂合金（可用Pt/Au 95%/5%）制成。要求底部尺寸应满足所使用X射线荧光光谱仪样品盒对样品的尺寸要求。铸型模和熔样皿可以合二为一。

11.4.4 熔样炉

能加热到1050℃~1100℃，控温允许误差不大于15℃的电阻炉或高频感应炉。

11.4.5 自动熔样机

用于玻璃片的自动制备，样品台应能自动摇摆、旋转，要求温度能控制到1050℃~1100℃，控温允许误差不大于15℃。

11.5 分析步骤

11.5.1 熔铸玻璃片

11.5.1.1 要求

要保证样品被熔剂全部溶解，熔铸的玻璃样片无结晶现象、表面光滑平整、流动性好、易脱模。

11.5.1.2 混合

按照稀释比（熔剂和试样之比）为3:1，称取熔剂（11.3.1）3.600g（若需进行灼减校正，应按11.3.1.2称取未灼烧熔剂量）和经过灼减（或灼增）的试样1.200g，转入熔样皿（11.4.2）内混合均匀，加入2滴~4滴的脱模剂（11.3.2）。

11.5.1.3 熔融

将装有混合试料的熔样皿（11.5.1.2）放入已升温至1050℃的熔样炉（11.4.4）中，熔融14min，熔融过程中每隔2min，应转动或摇动熔样皿使粘在壁上的小熔珠和样品进入熔融体内，将气泡赶尽，并使熔融物均匀。若使用自动熔样机（11.4.5）熔融样品，程序应设置为静止熔融4min，样品台摆动熔融5min，样品台摆动、旋转熔融5min，以保证赶尽气泡、熔融物均匀。

11.5.1.4 浇铸

将熔样皿中熔融试样（11.5.1.3）倾入已加热至800℃的铸型模（11.4.3）中。将铸型模移离火焰，冷却，然后将已成型的玻璃样片与铸型模剥离。试样在熔样皿中熔融后直接成型的应在冷却前摇动熔样皿，赶走气泡。

11.5.1.5 样片保存

取出样片，在非测量面粘上标签，放于干燥器内保存，防止吸潮和污染。测量时只能拿样片的边缘，以避免X射线测量面的沾污。

11.5.2 校正

11.5.2.1 背景校正

对于常量元素可选择测量一个或两个背景。若能通过其他手段保证检测结果满足本标准允许误差要求亦可不测量背景。

11.5.2.2 仪器漂移校正

通过测量监控样品校正仪器漂移。若能通过其他手段保证检测结果满足本标准允许误差要求亦可不进行仪器漂移校正。

11.5.2.3 校准曲线的绘制

选择白刚玉、铬刚玉标准样品（或内控标准样品）作为校准样品绘制校准曲线，每个元素都应有一个具有足够的其氧化物成分含量范围又有一定梯度的标准系列。如上述标样不能满足时，应加配适当人工配制标准样品补充之。

标准样品玻璃样片制备过程按11.5.1进行，其X射线强度的测定按11.5.3进行。

绘制校准曲线，得到各元素X射线强度与其对应氧化物成分浓度的二次方程或一次方程，二次方程式可通过最小二乘法计算。求出校准曲线常数 a 、 b 、 c ，得到校准曲线公式（16），必要时应对有谱线重叠干扰的元素进行元素间干扰效应校正，可采用理论 α 系数、基本参数法等方法进行校正，并保存在计算机的定量分析软件中。现在很多设备均内置定量分析软件，自动拟合校准曲线、自动进行干扰效应校正。

$$w_{\text{标}}(i) = aI^2(i) + bI(i) + c \dots\dots\dots (16)$$

式中：

$w_{\text{标}}(i)$ ——标准样品（或内控标准样品）中元素 i 对应氧化物成分的质量分数，单位为%；

$I(i)$ ——元素 i 的X射线强度，单位为kcps；

a 、 b 、 c ——校准曲线常数。

11.5.3 测定

11.5.3.1 设备准备

将X射线荧光光谱仪（11.4.1）预热使其稳定。调节至确定的管电压和管电流。根据X射线荧光光谱仪的型号选定工作参数。

11.5.3.2 测量监控样品

设置监控样品名，测量监控样品中分析元素的X射线强度。监控样品中分析元素的参考强度必须与标准样品在同一次开机中测量，以保证漂移校准的有效性。

11.5.3.3 测量样品

启动定量分析程序，输入样品名，测量样品中分析元素的X射线强度，从校准曲线上找出对应的分析元素的氧化物成分的质量分数 $w_{\text{测}}(i)$ 。必要时应在测量未知样品前，测量标准样品，确认其检测结果误差满足标准要求。

11.6 分析结果的计算

各元素对应氧化物的质量分数 $w(i)$ ，数值以%表示，按下列公式计算：

$$w(i) = w_{\text{灼}}(i) \times \frac{100 - w(\text{灼减})}{100} \dots\dots\dots (17)$$

$$w(i) = w_{\text{灼}}(i) \times \frac{100 + w(\text{灼增})}{100} \dots\dots\dots (18)$$

式中：

$w_{\text{灼}}(i)$ ——灼减（或灼增）试样中元素*i*对应氧化物成分的质量分数，单位为%；

$w(\text{灼减})$ ——按式（1）计算的试样灼减的质量分数；

$w(\text{灼增})$ ——按式（2）计算的试样灼增的质量分数。

计算结果精确到0.01。

11.7 允许误差

各成分允许误差应符合表2、表3、表5、表7、表9、表11之规定。

11.8 质量保证和控制

应用标准样品或监控样品至少每三个月校核一次本方法标准的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误后，重新进行校核。

12 电感耦合等离子体原子发射光谱分析

12.1 适用范围

此方法适用于二氧化硅、三氧化二铁、氧化钾、氧化钠、三氧化二铬、氧化钙、氧化镁含量的测定。

12.2 原理

试样用四硼酸锂高温熔融分解后，试液引入氩气等离子体中，选定合适的仪器工作条件，用电感耦合等离子体发射光谱仪测定待测元素发射的特征波长的谱线强度，对照标准工作曲线确定待测元素的含量。

12.3 测定范围

各成分的测定范围见表12。

表12

元素	质量分数（%）
SiO ₂	0.005~0.50
Fe ₂ O ₃	0.005~0.50
K ₂ O	0.005~0.50
Na ₂ O	0.005~1.00
Cr ₂ O ₃	0.005~3.00
CaO	0.005~0.50
MgO	0.005~0.50

12.4 试剂

12.4.1 氩气：99.995%

12.4.2 过氧化氢：密度 1.10g/mL，优级纯。

12.4.3 盐酸：密度 1.19g/mL，优级纯。

12.4.4 盐酸（1+9）溶液：量取盐酸（12.3.3）与水按体积比 1:9 稀释。

12.4.5 盐酸（1+3）溶液：量取盐酸（12.3.3）与水按体积比 1:3 稀释。

12.4.6 四硼酸锂：优级纯。

12.4.7 四硼酸锂溶液：10g/L。

称取1.0g四硼酸锂（12.3.6），加入50mL盐酸溶液（12.3.4），微热使其溶解，冷却，移入100mL容量瓶中，摇匀。

12.4.8 铝标准溶液：10mg/mL。

准确称取1.0000g高纯铝（99.99%），置于250mL烧杯中，加入40mL盐酸溶液（12.3.5），煮沸至清亮，如溶解不完全，可加入适量过氧化氢（12.3.2），冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。1mL此溶液含10mg铝。

12.4.9 硅标准溶液：0.1mg/mL。

称取0.2139g于1000°C灼烧过的二氧化硅(高纯试剂)，置于铂坩埚中。加1g四硼酸锂混匀，于1000°C加热至完全熔融，旋转坩埚，使熔融物附于坩埚内壁上，冷却，洗净外壁，在聚四氟乙烯烧杯中用热水浸出，冷却后移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，贮存于聚乙烯瓶中。1mL此溶液含0.10mg硅。

12.4.10 钠标准溶液：0.2mg/mL。

称取0.508g于500°C~600°C灼烧至恒重的氯化钠，置于100mL烧杯中，加水溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，贮存于聚乙烯瓶中。1mL此溶液含0.2mg钠。

12.4.11 铁标准溶液：0.1 mg/mL。

准确称取0.1430g于105°C~110°C烘干2h的三氧化二铁(高纯试剂)，置于250mL烧杯中，加盐酸（12.3.3）40mL，加盖表面皿，于砂浴上加热溶解，待完全溶解后，冷却，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。1mL此溶液含铁0.1mg。

12.4.12 钙标准溶液：0.1 mg/mL。

准确称取0.2497g于105°C~110°C烘干2h的碳酸钙（基准试剂），置于250mL烧杯中，加水50mL，滴加盐酸（12.3.5）至完全溶解后，再过量2滴至3滴，加热煮沸，逐去二氧化碳，冷却后，移入1000mL容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。1mL此溶液含钙0.1mg。

12.4.13 镁标准溶液：0.1 mg/mL。

准确称取0.1658g于1000°C灼烧1h的氧化镁（高纯试剂），置于烧杯中，加水20mL，盐酸（12.3.3）5mL，加热溶解，冷却后，移入1000mL容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。1mL此溶液含镁0.1mg。

12.4.14 钾标准溶液：0.1 mg/mL。

准确称取0.1907g于500°C~600°C灼烧至恒重的氯化钾（基准试剂），置于100mL烧杯中，加水溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。1mL此溶液含钾0.1mg。

12.4.15 铬标准溶液：1 mg/mL。

准确称取2.8289g于105°C~110°C烘干2h的重铬酸钾（基准试剂），置于100 mL烧杯中，加水溶解后，移入1000mL容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。1mL此溶液含铬1mg。

12.4.16 混合标准溶液 I。

分别移取硅、铁、钾、钠、钙、镁等6种单元素标准溶液（12.3.9~12.3.14）各10.00mL于100mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。贮存于塑料瓶中。此溶液供测定白刚玉样品中硅、铁、钾、钠、钙、镁用，此溶液各元素浓度见表13。

12.4.17 混合标准溶液II。

分别移取硅、铁、钾、钠、钙、镁、铬等7种单元素标准溶液（12.3.9~12.3.14）各10.00mL于100mL容量瓶中，再稀释至刻度，摇匀。贮存于塑料瓶中。此溶液供测定铬刚玉样品中硅、铁、钾、钠、钙、镁、铬用，此溶液各元素浓度见表13。

表13

混合标准溶液编号	混合标准溶液浓度							
	元素	Si	Fe	Ca	Mg	K	Na	Cr
I	浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）	10	10	10	10	10	20	0
II		10	10	10	10	10	20	100

12.5 仪器

12.5.1 高温炉

最高工作温度不低于1000°C。

12.5.2 电感耦合等离子发射光谱仪

应符合下述性能指标：

a) 波长

可供参考的待测元素波长见表14。

表14

分析元素	Si	Fe	Ca	Mg	K	Na	Cr
波长1（nm）	251.611	259.940	393.366	280.270	766.491	588.995	267.716
波长2（nm）	250.690	239.563	396.847	279.553	769.897	589.592	283.563

注：考虑到不同厂家，不同型号的仪器存在个体差异，具体参数可根据仪器的实际情况选择而定。

b) 短期稳定性

测量10次各待测元素标准水溶液（浓度大于检出限100倍）发射线的绝对强度，其相对标准偏差应不大于2.0%。

c) 工作曲线特性

各待测元素工作曲线的相关系数R应 ≥ 0.999 。

12.6 分析步骤

12.6.1 工作曲线标准溶液的配制

取混合标准溶液（12.3.16或12.3.17）0mL，1.00mL，2.00mL，5.00mL，10.00mL分别放入一组100mL容量瓶中，加10mL盐酸溶液（12.3.4），再加入4.00mL铝标准溶液（12.3.8），加入40mL四硼酸锂溶液（12.3.7），用水稀释至刻度。各元素含量见表15。

表15

加液量 (mL)	Si ($\mu\text{g/mL}$)	Fe ($\mu\text{g/mL}$)	Ca ($\mu\text{g/mL}$)	Mg ($\mu\text{g/mL}$)	K ($\mu\text{g/mL}$)	Na ($\mu\text{g/mL}$)	Cr ($\mu\text{g/mL}$)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.00	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.20	1.00
2.00	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.40	2.00
5.00	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	1.00	5.00
10.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00	10.00

12.6.2 试液制备

称取0.2g试样，精确至0.0001g，将试样与1.0g四硼酸锂（12.3.6）混匀，置于铂金坩埚中，加盖，将坩埚送入1050℃的高温炉中，熔融1 h，取出，旋转坩埚，使熔融物附于坩埚内壁上，冷却后，用水洗净坩埚外壁，放入盛有100mL近沸的盐酸溶液（12.3.4）的250mL烧杯中，加热溶解熔块，洗出坩埚及盖。移入250mL容量瓶中，冷却后，用水稀释至刻度，摇匀。随同试样做空白试验。

12.6.3 工作曲线的绘制

按照试验要求和仪器情况，启动电感耦合等离子体原子发射光谱仪，设置仪器工作条件。点燃等离子体炬焰，待炬焰稳定30min后，按顺序测定混合标准溶液系列（12.5.1）的光谱强度。以光谱强度为Y轴，以标准溶液中各被测元素的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）为X轴，得到各元素的工作曲线，并作线性回归，计算相关系数，相关系数应符合12.4.2.3的规定。若相关系数 $R < 0.999$ ，则重新配制混合标准溶液系列，绘制工作曲线。

12.6.4 测定

按照12.5.3所设定的仪器条件，测定空白溶液和试液中各被测溶液的光谱强度，依据工作曲线，由计算机自动计算各被测元素的浓度。若样品数量多时，可在样品测量间隙插入标准样品做控制样，以控制分析结果的准确性。

12.7 分析结果的计算

各元素对应氧化物的质量分数 $w(i)$ ，数值以%表示，按下列公式计算：

$$w(i) = \frac{(c - c_0) \times V}{m \times 10^6} \times K \times 100 \dots \dots \dots (19)$$

式中：

c ——试料溶液中各被测元素的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

c_0 ——空白溶液中各被测元素的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V ——试料溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m ——试料的质量，单位为克（g）；

K ——单质元素转化为其氧化物的系数，见表16。

计算结果精确到0.01。

表16

元素	Si-SiO ₂	Fe-Fe ₂ O ₃	Ca-CaO	Mg-MgO	K-K ₂ O	Na-Na ₂ O	Cr-Cr ₂ O ₃
转化系数	2.1393	1.4297	1.3992	1.6583	2.4092	2.6959	1.4616

12.8 允许误差

各成分允许误差应符合表2、表3、表5、表7、表9、表11之规定。

13 三氧化二铝的测定

13.1 直接计算白刚玉中三氧化二铝的质量分数（适用于杂质总量不大于3%的刚玉样品分析）

白刚玉中三氧化二铝的质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ，数值以%表示，按下列公式计算：

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100 - (A + B + C + D + E + F + G) \dots\dots\dots (20)$$

式中：

- A——灼减质量分数；
- B——二氧化硅质量分数；
- C——三氧化二铁质量分数；
- D——氧化钾质量分数；
- E——氧化钠质量分数；
- F——氧化钙质量分数；
- G——氧化镁质量分数。

13.2 直接计算铬刚玉中三氧化二铝的质量分数

铬刚玉中三氧化二铝的质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ，数值以%表示，按下列公式计算：

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100 - (A + B + C + D + E + F + G + H) \dots\dots\dots (21)$$

式中：

- A——灼减质量分数；
- B——二氧化硅质量分数；
- C——三氧化二铁质量分数；
- D——三氧化二铬百分含量；
- E——氧化钾质量分数；
- F——氧化钠质量分数；
- G——氧化钙质量分数；
- H——氧化镁质量分数。

13.3 EDTA 容量法测定三氧化二铝（适用于杂质总量大于3%的白刚玉中三氧化二铝的测定）

13.3.1 原理

在弱酸性溶液中，三价铝离子与EDTA生成中等强度的络合物，此反应进行缓慢，不能直接用于滴定，须采用反滴定。即先加入过量的EDTA标准溶液，调整pH值在2.3左右，加热使三价铝离子与EDTA完全络合，再调整至pH5~6，以二甲酚橙为指示剂，用锌盐标准溶液滴定过量的EDTA，溶液由黄色变为橙红色为滴定终点。

三价铁离子在此条件下也一起与EDTA络合，在计算时扣除即可。

13.3.2 试剂

- 13.3.2.1 氨水：（1+1）。
- 13.3.2.2 盐酸：（1+1）。
- 13.3.2.3 甲基橙指示剂溶液（0.05%）。
- 13.3.2.4 六次甲基四胺溶液（15%）。
- 13.3.2.5 二甲酚橙指示剂（1:100）：称取二甲酚橙指示剂 0.5g 与氯化钠 50g 在玛瑙研钵中研细混匀。
- 13.3.2.6 钙试剂羧酸钠盐指示剂（1:100）：称取钙试剂羧酸钠盐 0.5g 与氯化钠 50g 在玛瑙研钵中研细混匀。
- 13.3.2.7 EDTA 标准溶液：0.05mol/L。

称取EDTA 18.61g于400mL烧杯中，加水200mL，低温加热溶解，冷却后，过滤于1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

标定：

准确称取在110℃烘干2h的碳酸钙（基准试剂）1.7848g，置于250mL烧杯中，加水50mL，滴加盐酸（12.3.2.2）至完全溶解，并过量2滴~3滴，加热煮沸，逐去二氧化碳，冷却后，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，1mL此溶液含氧化钙1.00mg。

用移液管移取上述氧化钙标准溶液（1.00mg/mL）50mL于300mL锥形瓶中，加水100mL，氢氧化钠（20%）10mL，摇匀，加适量钙试剂羧酸钠盐指示剂（12.3.2.6），用制备的EDTA标准溶液滴定至纯兰色为终点，并在相同条件下做空白试验。

计算：

$$T_{\text{CaO}} = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (22)$$

式中：

m ——氧化钙的质量的数值，单位为克（g）；

V ——滴定时消耗EDTA标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

T_{CaO} ——EDTA标准溶液对氧化钙的滴定度，单位为克/毫升（g/mL）。

- 13.3.2.8 硫酸锌标准溶液：0.025mol/L。

称取硫酸锌（ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 优级纯）7.2g于250 mL烧杯中，加水100mL搅拌溶解，滴加硫酸（1+1）使其清亮，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

标定：

由滴定管准确放取EDTA标准溶液（0.05mol/L）10mL于250 mL锥形瓶中，加水50mL，六次甲基四胺溶液（12.3.2.4）5mL，二甲酚橙指示剂（12.3.2.5）适量，以配制的硫酸锌标准溶液滴定至由黄色变为微橙红色为终点。

计算：

$$K = \frac{V_2}{V_1} \dots\dots\dots (23)$$

式中：

K ——1mL EDTA标准溶液相当于硫酸锌标准溶液的体积；

V_1 ——所取EDTA标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——滴定消耗硫酸锌标准溶液的体积，单位为毫升（mL）。

硫酸锌标准溶液对三氧化二铝的滴定度计算如下：

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{CaO}} \times 0.9091}{K} \dots\dots\dots (24)$$

式中：

K ——1mL EDTA标准溶液相当于硫酸锌标准溶液的体积；

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

T_{CaO} ——EDTA标准溶液对氧化钙的滴定度，单位为克/毫升（g/mL）；

0.9091——由氧化钙换算成三氧化二铝的系数。

13.3.3 分析步骤

用移液管移取试液（5.1.5.2）或滤液A（5.2.4）25mL于250mL锥形瓶中，加水50mL，加EDTA标准溶液（12.3.2.7）25mL，摇匀，加1滴甲基橙指示剂（12.3.2.3），用氨水（12.3.2.1）调至黄色，再用盐酸（12.3.2.2）调至刚呈微红色，并过量两滴，以水吹洗瓶壁，加热煮沸3min，以流水冷却至室温，加10mL六次甲基四胺（12.3.2.4），二甲酚橙指示剂（12.3.2.5）适量，用硫酸锌标准溶液（12.3.2.8）滴定至由黄色变为微橙红色为终点。

13.3.4 分析结果的计算

三氧化二铝的质量分数 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ，数值以%表示，按下列公式计算：

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{(V_1 \cdot K - V_2) \times T_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m_0 \times \frac{V_3}{V}} \times 100 - w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times 0.6383 \dots\dots\dots (25)$$

式中：

K ——1mL EDTA标准溶液相当于硫酸锌标准溶液的体积；

V_1 ——加入EDTA标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——滴定消耗硫酸锌标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_3 ——分取试液体积的数值，单位为毫升（mL）；

V ——试验溶液总体积的数值，单位为毫升（mL）；

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

m_0 ——试样质量的数值，单位为克（g）；

0.6383——三氧化二铁换算成三氧化二铝的系数。

计算结果精确到0.01。

13.4 允许误差

允许误差按表17之规定。

表17

	%
同一试验室	±0.25
不同试验室	±0.30