



中华人民共和国国家标准

GB/T 16555—2025
代替 GB/T 16555—2017

含碳、碳化硅、氮化物耐火材料 化学分析方法

Chemical analysis of refractories containing carbon, silicon carbide or nitride

2025-08-29 发布

2026-03-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 仪器和设备	2
5 试样制备	2
6 通则	3
7 热处理减量的测定	5
8 灼烧减量、挥发分的测定	6
9 总碳量的测定	7
10 游离碳量的测定	13
11 碳化硅量的测定	16
12 总氮量、总氧量的测定	20
13 氮化硅量的测定	23
14 游离硅量的测定	24
15 游离铝量的测定	29
16 氧化铁量、氧化铝量的测定——EDTA 容量法(铁铝连续滴定)	33
17 氧化物量的测定[二氧化硅、氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、 氧化锆(钎)、氧化钪、氧化钇、三氧化二铬、一氧化锰、五氧化二磷]	37
18 试验报告	38
附录 A (规范性) 分析值验收程序	39
附录 B (资料性) 不同温度下水的饱和蒸汽压	40

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 16555—2017《含碳、碳化硅、氮化物耐火材料化学分析方法》，与 GB/T 16555—2017 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了电炉和 pH 计(见 4.5、4.12)；
- b) 更改了对纯水的规定(见 6.1.1, 见 2017 年版的 6.1.1)；
- c) 更改了箱式高温炉氧化法测定 850 °C 灼烧减量的保温时间,增加了 1 050 °C 灼烧减量的测定方法(见 8.2)；
- d) 更改了反应方程式(见 14.1.1, 2017 年版的 15.1.1)；
- e) 增加了对量气管、参比管体积规格的规定(见 14.1.2.10)；
- f) 增加了氧化铪、氧化钇项目的测定(见第 17 章)；
- g) 增加了试验报告的分析项目、试验人员(见第 18 章)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国耐火材料标准化技术委员会(SAC/TC 193)提出并归口。

本文件起草单位：中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司、上海新泰山高温工程材料有限公司、宜兴市耐火材料有限公司、洛阳利尔功能材料有限公司、长兴兴鹰新型耐火建材有限公司。

本文件主要起草人：徐晓莹、曹海洁、雷小雨、李洪波、袁彪、赵伟、许高、敖平、李勇伟、孙旭东、颜浩、王强、王晓利、马四凯、刘雷。

本文件所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1996 年首次发布为 GB/T 16555.1~16555.6—1996；
- 2008 年第一次修订,将 GB/T 16555.1~16555.6—1996、GB/T 13245—1991 和 GB/T 13246—1991 内容合并；
- 2017 年第二次修订,修订为 GB/T 16555—2017《含碳、碳化硅、氮化物耐火材料化学分析方法》；
- 本次为第三次修订。

含碳、碳化硅、氮化物耐火材料 化学分析方法

警告:使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验,熟知强酸强碱的理化性能,样品前处理过程的高温、强酸强碱都属于危险源,工作人员需掌握其安全操作规程。本文件并未指出所有可能的安全问题,使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了含碳、碳化硅、氮化物耐火材料的热处理减量、灼减量、挥发分、总碳量、游离碳量、碳化硅量、总氮量、总氧量、氮化硅量、游离硅量、游离铝量、氧化铁量、氧化铝量以及其他氧化物量的化学分析方法。

本文件适用于含碳、碳化硅、氮化硅耐火材料,如镁碳砖、半石墨碳砖、铝锆碳砖、含碳化硅浇注料,氮化硅结合碳化硅砖等的化学分析。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 223.69—2008 钢铁及合金 碳含量的测定 管式炉内燃烧后气体容量法
- GB/T 4513.2 不定形耐火材料 第2部分:取样
- GB/T 4984 含锆耐火材料化学分析方法
- GB/T 5069 镁铝系耐火材料化学分析方法
- GB/T 5070 含铬耐火材料化学分析方法
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 6900—2025 铝硅系耐火材料化学分析方法
- GB/T 6901 硅质耐火材料化学分析方法
- GB/T 7728 冶金产品化学分析 火焰原子吸收光谱法通则
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 10325 定形耐火制品验收抽样检验规则
- GB/T 12805 实验室玻璃仪器 滴定管
- GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶
- GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管
- GB/T 17617 耐火原料抽样检验规则
- GB/T 17732 致密定形含碳耐火制品试验方法
- GB/T 18930 耐火材料术语

3 术语和定义

GB/T 18930 界定的术语和定义适用于本文件。

4 仪器和设备

- 4.1 天平:分度值 0.1 mg 和分度值 0.5 g。
- 4.2 双盖瓷坩埚。
- 4.3 铂皿或瓷皿:75 mL 或以上。
- 4.4 铂坩埚或瓷坩埚:30 mL 或以上。
- 4.5 电炉:功率 3 000 W,且能自动控温。
- 4.6 鼓风干燥箱:最高使用温度 ≥ 300 °C,且能自动控温的干燥箱。
- 4.7 管式高温炉:最高使用温度 $\geq 1\ 300$ °C,且能自动控温的管式电炉。
- 4.8 箱式高温炉:最高使用温度 $\geq 1\ 100$ °C,且能自动控温的箱式电炉。
- 4.9 吸量管:GB/T 12808 中 A 级。
- 4.10 滴定管:GB/T 12805 中 A 级。
- 4.11 容量瓶:GB/T 12806 中 A 级。
- 4.12 pH 计:精度 0.1 级。
- 4.13 分光光度计:波长范围 380 nm~700 nm。
- 4.14 火焰光度计,在最佳条件下应达到下列指标:
 - 稳定性:同一测试溶液在 15 s 内连续进样,仪器读数漂移不大于 2。
 - 重现性:同一测试溶液重复测定 7 次,测量值的相对偏差小于 1.5%。
- 4.15 氮氧分析仪:能自动进行分析操作,并能用已知氮氧含量的标样进行校准。
- 4.16 高频红外吸收碳(硫)仪:能自动完成分析操作,并能用已知碳含量的标样进行校准。
- 4.17 原子吸收光谱仪:备有空气-乙炔燃烧器,钙、镁、钾、钠、锰空心阴极灯。其精密度的最低要求、特征浓度、检出限和标准曲线的线性(弯曲程度)应符合 GB/T 7728 的规定。
- 4.18 燃烧红外吸收定碳仪:能自动完成分析操作,并能用已知游离碳含量的标样进行校准。

5 试样制备

5.1 取样

按 GB/T 10325、GB/T 17617 或 GB/T 4513.2 抽取实验室样品。

5.2 制备

5.2.1 粉碎实验样品使其通过 6.7 mm 的标准筛,按四分法缩分至约 200 g。当合同另有取样约定或由于产品形式的限制,无法取得大于或等于 200 g 的实验样品时,可以例外。将缩分后的样品粉碎至 0.5 mm 以下,继续缩分后,根据分析项目选择用碳化钨研钵或其他合适的研钵加工成粒度至能够通过 90 μm 的标准筛。含碳化硅样品根据分析项目选择用钢研钵或碳化钨研钵加工成粒度能够通过 150 μm 的标准筛的试样。

5.2.2 试样分析前用鼓风干燥箱(4.6)在 105 °C~110 °C 烘干 2 h,置于干燥器中冷却至室温。易水化的样品应采取措施防止水化。

5.2.3 含有树脂或沥青等添加剂的湿状不定形材料先按第 7 章进行处理后,再按 5.2.1~5.2.2 的规定制备试样。当试样分析结果要求以原始样品为基准时,将测量结果按 7.4.2 进行校正计算。

5.2.4 含有树脂或沥青等添加剂的干状耐火材料,取碳化后的样品进行总碳、游离碳的测定。定形耐火材料的碳化按照 GB/T 17732 的规定进行;不定形耐火材料称取测定挥发分后的均化残渣(8.1)。当试样分析结果要求以原始样品为基准时,将测量结果按 8.1.4.2 进行校正计算。

6 通则

6.1 一般规定

6.1.1 分析时,仅使用认可的分析纯试剂,GB/T 6682 规定的三级以上的蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。

6.1.2 分析中将“恒量”规定为 2 次称量之差不大于 0.2 mg。

6.2 测定次数

在重复性条件下测定 2 次。

6.3 空白试验

在重复性条件下做空白试验。

6.4 结果表述

6.4.1 所得结果应按 GB/T 8170 修约,当含量大于 0.10% 时,结果保留 2 位小数;当含量小于或等于 0.10% 时,结果保留 2 位有效数字;如果委托方供货合同另有要求时,按合同要求的位数修约。

6.4.2 热处理减量结果(7.4),保留小数点后 1 位有效数字。

6.4.3 测试过程中的标准溶液标定结果,保留 4 位有效数字。

6.5 分析结果的采用

当试样的 2 个有效分析值之差不大于表 1 所规定的允许差时,以其算术平均值作为最终分析结果;否则,应按附录 A 的规定进行追加分析和数据处理。

表 1 分析值允许差

含量范围 %		各分析项目允许差(质量分数) %																				
		LOI/ VOL	T·C	F·C	SiC	T·N T·O	Si ₃ N ₄	F·Si	F·Al	ZrO ₂ (HfO ₂)	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O/ Na ₂ O	Y ₂ O ₃	MnO/ HfO ₂	Cr ₂ O ₃	
≤0.1		0.05	0.05	—	—	0.01	—		0.02	0.02	0.02		0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
>0.1~0.5		0.05	0.05	0.05	0.05	0.02	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.10	0.02	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
>0.5~1		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.20	0.010	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
>1~2		0.20	0.20	0.40	0.40	0.20	0.15	0.20	0.20	0.05	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.15
>2~5		0.30	0.30	0.60	0.60	0.30	0.20	0.30	0.20	—	0.20	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	—	—	0.20
>5~15		0.50	0.50	0.80	0.80	0.40	0.40	0.40	0.30	—	0.30	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	—	—	—	—	0.30
>15~30		0.70	0.70	—	—	0.40	0.60	0.60	0.50	—	0.50	0.60	0.60	—	0.60	0.60	0.60	—	—	—	—	0.40
>30~60		0.90	0.90	—	—	—	0.60	—	0.60	—	0.70	0.70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
>60		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

对于微量成分,当分析值的平均值小于允许差的 2 倍时,其允许差为该分析值的 1/2

6.6 质量保证和控制

6.6.1 工作曲线应定期(不超过3个月)用标准物质校准一次。仪器维修或更换部件(如灯泡等)后,应重新绘制工作曲线,并用同类型标准物质校准。当标准物质的分析值与标准值之差大于表1所规定允许差的0.7倍时,应重新绘制工作曲线。

6.6.2 一般情况下,标准滴定溶液的浓度应每2个月重新标定一次;若2个月内温度变化超过10℃时,应及时标定一次。重新标定后,应用标准物质进行验证,当标准物质的分析值与标准值之差不大于表1所规定允许差的0.7倍时,则标定结果有效,否则无效。

6.6.3 仲裁试验时,应随同试样分析同类型标准物质。当标准物质的分析值与标准值之差不大于表1所规定允许差的0.7倍时,则试样分析值有效,否则无效。

7 热处理减量的测定

7.1 原理

试样在规定温度、规定时间下加热处理,以质量损失量计算热处理减量。通常,树脂结合材料于200℃处理18h;沥青结合材料于400℃处理18h;也可根据产品情况进行温度、时间的调整。

7.2 试料量

称取500g~1000g原始样品,精确至0.5g。

7.3 测定

将试料置于已于110℃处理1h并冷却至室温的带盖不锈钢盘中,盖上后稍留缝隙,放入干燥箱或箱式电炉中,温度升至200℃或400℃,保温18h取出,在空气中冷却大约5min,移入干燥器中冷却至室温,称量。

7.4 分析结果的计算

7.4.1 热处理减量按公式(1)计算:

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

式中:

$w(\text{LOD})$ ——200℃或400℃条件下的热处理减量的质量分数;

m_1 ——热处理前试料和不锈钢盘的质量,单位为克(g);

m_2 ——热处理后试料和不锈钢盘的质量,单位为克(g);

m_0 ——空不锈钢盘的质量,单位为克(g)。

7.4.2 当试样分析结果要求以原始样品为基准时,测量结果按公式(2)计算:

$$w(\text{M, ar}) = w(\text{M}) \times [1 - w(\text{LOD})] \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$w(\text{M, ar})$ ——该项目的原始基质量分数;

$w(\text{M})$ ——该项目的质量分数;

$w(\text{LOD})$ ——200℃或400℃条件下的热处理减量的质量分数。

8 灼烧减量、挥发分的测定

8.1 箱式高温炉双盖坩埚法测定 900 °C 挥发分

8.1.1 原理

试样于双盖坩埚中,经 900 °C ± 20 °C 高温灼烧,使其中的小分子量挥发性物质分解逸出,以质量损失量计算挥发分量。本方法适用于含沥青或树脂等添加剂的不定形耐火材料。

8.1.2 试料量

称取 2.0 g 试样,精确至 0.000 1 g。

8.1.3 测定

将试料平铺于已恒量的双盖瓷坩埚底部,将瓷坩埚盖上双盖,置于预先加热至 920 °C 的箱式高温炉内,同时启动秒表计时,迅速关好炉门,加热 7 min。加热 7 min 后立即从炉中取出,在空气中冷却大约 5 min,移入干燥器中冷却至室温,称量。保证坩埚放入炉内后炉温在 3 min 以内恢复到 900 °C ± 20 °C,否则此次试验作废。

8.1.4 分析结果的计算

8.1.4.1 挥发分的质量分数按公式(3)计算:

$$w(\text{VOL}) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- $w(\text{VOL})$ ——900 °C 条件下的挥发分的质量分数;
- m_1 ——灼烧前试料和坩埚的质量,单位为克(g);
- m_2 ——灼烧后残渣和坩埚的质量,单位为克(g);
- m_0 ——空坩埚质量,单位为克(g)。

8.1.4.2 残渣均化后用于测定残渣中总碳(T·C)、游离碳(F·C)、碳化硅(SiC)、总氮(T·N)时,试样中总碳(T·C)、游离碳(F·C)、碳化硅(SiC)、总氮(T·N)分析结果按公式(4)计算:

$$w(\text{M}) = w(\text{M})_1 \times [1 - w(\text{VOL})] \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- $w(\text{M})$ ——该项目的质量分数;
- $w(\text{M})_1$ ——残渣均化后该项目的质量分数;
- $w(\text{VOL})$ ——900 °C 条件下的挥发分的质量分数。

8.2 箱式高温炉氧化法测定灼烧减量

8.2.1 850 °C 灼烧减量

8.2.1.1 原理

试样于 850 °C ± 20 °C 氧化性气氛下高温灼烧,以质量损失量计算灼烧减量。

8.2.1.2 试料量

称取约 3.0 g 试样,精确至 0.000 1 g。

8.2.1.3 测定

将试料平铺于已恒量的铂皿或瓷皿底部,并将其摊平摊薄,置于箱式高温炉内逐渐升温至 850 ℃±20 ℃灼烧,保温 3 h 后取出,在空气中冷却大约 5 min,移入干燥器中冷至室温,称量。

8.2.1.4 分析结果的计算

灼烧减量按公式(5)计算:

$$w(\text{LOI})_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

- $w(\text{LOI})_1$ ——850 ℃条件下的灼烧减量的质量分数;
- m_1 ——灼烧前试料和坩埚的质量,单位为克(g);
- m_2 ——灼烧后试料和坩埚的质量,单位为克(g);
- m_0 ——空坩埚的质量,单位为克(g)。

8.2.2 1 050 ℃灼烧减量

8.2.2.1 原理

试样于 1 050 ℃±25 ℃氧化性气氛下高温灼烧,以质量损失或者增加量计算灼烧减量。

8.2.2.2 试料量

称取约 1.0 g 试样,精确至 0.000 1 g。

8.2.2.3 测定

将试料平铺于已恒量的铂皿或瓷皿底部,并将其摊平摊薄,置于箱式高温炉内逐渐升温至 1 050 ℃±25 ℃灼烧,保温 1 h 后取出,在空气中冷却大约 5 min,移入干燥器中冷至室温,称量。

8.2.2.4 分析结果的计算

灼烧减量按公式(6)计算:

$$w(\text{LOI})_2 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

- $w(\text{LOI})_2$ ——1 050 ℃条件下的灼烧减量的质量分数;
- m_1 ——灼烧前试料和坩埚的质量,单位为克(g);
- m_2 ——灼烧后试料和坩埚的质量,单位为克(g);
- m_0 ——空坩埚的质量,单位为克(g)。

如果灼烧后的质量是增加的,结果以负号来表示。

9 总碳量的测定

9.1 燃烧气体容量法

9.1.1 原理

试样在 1 250 ℃±20 ℃管式高温炉中于氧气流和助熔剂存在下燃烧,各种化学形态的碳均被氧化

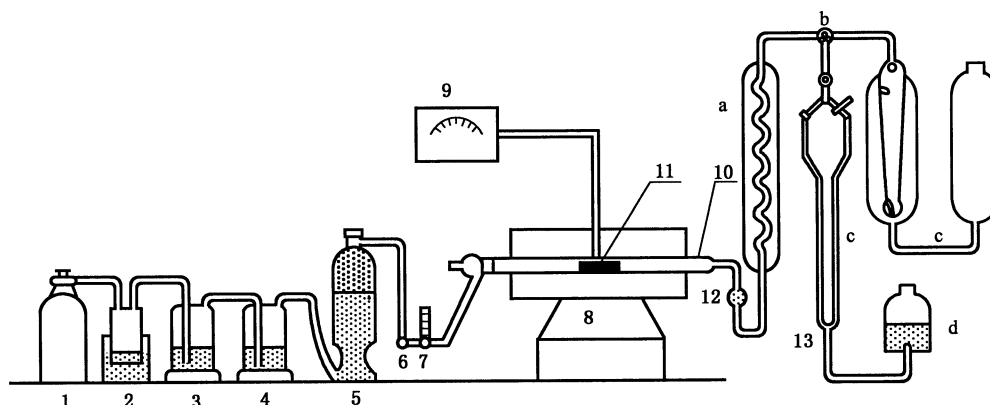
成二氧化碳,生成的二氧化碳随氧气进入量气管,定容后将气体压入装有氢氧化钾的吸收器内,二氧化碳被氢氧化钾吸收,剩余的氧气再返回量气管内,根据吸收前后体积之差求得总碳含量。本方法适用于总碳量不小于0.1%且不大于40%的耐火材料。

9.1.2 试剂和材料

- 9.1.2.1 氧气(纯度 $\geq 99.5\%$)。
- 9.1.2.2 硫酸($\rho=1.84\text{ g/mL}$)。
- 9.1.2.3 无水氯化钙。
- 9.1.2.4 无水高氯酸镁(粒度 $0.9\text{ mm}\sim 2.0\text{ mm}$)。
- 9.1.2.5 活性二氧化锰(粒度 $0.9\text{ mm}\sim 2.0\text{ mm}$)。
- 9.1.2.6 真空油脂(2#)。
- 9.1.2.7 氧化铜(线形或粒状)。
- 9.1.2.8 玻璃棉。
- 9.1.2.9 碱石棉:粒度 $0.9\text{ mm}\sim 2.0\text{ mm}$ 。
- 9.1.2.10 高锰酸钾-氢氧化钾溶液:称取 30 g 氢氧化钾溶于 70 mL 高锰酸钾饱和溶液中。
- 9.1.2.11 酸性水: $1\ 000\text{ mL}$ 硫酸(1+1 000)中加数滴 1 g/L 甲基橙溶液,使溶液呈淡红色,混匀。
- 9.1.2.12 氢氧化钾溶液(400 g/L)。
- 9.1.2.13 瓷舟:长 $88\text{ mm}\sim 97\text{ mm}$ 。使用前应在 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温炉中灼烧 1 h 。冷却后贮于盛有碱石棉或石灰及无水氯化钙的未涂油脂的干燥器中备用。
- 9.1.2.14 瓷管: $\varphi(20\sim 25)\text{ mm}\times 600\text{ mm}$ 。使用前分段灼烧除碳并检查是否漏气。
- 9.1.2.15 长钩:用低碳镍铬丝或耐热合金丝制成,长约 300 mm 。

9.1.3 测量装置

- 9.1.3.1 洗气瓶 3:内装硫酸(9.1.2.2)至瓶高 $1/3$ 处;洗气瓶 4:内装高锰酸钾-氢氧化钾溶液(9.1.2.10)至瓶高 $1/3$ 处。
- 9.1.3.2 干燥塔 5:上层装无水氯化钙(9.1.2.3)或无水高氯酸镁(9.1.2.4),下层装碱石棉(9.1.2.9),顶端、中间及底部均铺放玻璃棉(9.1.2.8),瓶口磨口处涂真空油脂(9.1.2.6)。
- 9.1.3.3 除硫管:长约 100 mm 、直径 $10\text{ mm}\sim 15\text{ mm}$ 的玻璃管,内装颗粒活性二氧化锰(9.1.2.5),两端塞有脱脂棉。
- 9.1.3.4 气体体积测量仪:部件及装置见图1。气体体积测量仪应装置在距离管式炉 300 mm 以外的地方,并避免阳光直接照射,连接瓷管(9.1.2.14)用硅橡胶塞。



标引序号说明：

- 1 ——氧气瓶带氧气减压阀和氧气表；
- 2 ——氧气缓冲筒；
- 3、4 ——洗气瓶；
- 5 ——干燥塔；
- 6 ——供氧活塞；
- 7 ——转子流量计；
- 8 ——高温管试炉；
- 9 ——高温计；
- 10 ——瓷管；
- 11 ——瓷舟；
- 12 ——除硫管；
- 13 ——容量定碳仪(包括：a——冷凝管、b——三通活塞、c——量气管、d——水准瓶、e——吸收器)。

图 1 燃烧气体容量法测量装置

9.1.3.5 量气管 c：量气管读数部分有两种：30 mL 的刻度精确至 0.05 mL，90 mL 的刻度精确至 0.2 mL。当碳量小于 5% 时，用 30 mL 量气管的气体体积测量仪；碳量大于 5% 时，用 90 mL 量气管的气体体积测量仪。量气管插有温度计，测量气体温度。量气管应保持清洁，不附着水滴。

9.1.3.6 水准瓶 d：内装酸性水(9.1.2.11)。

9.1.3.7 吸收器 e：内盛氢氧化钾溶液(9.1.2.12)。

9.1.3.8 气压计。

9.1.4 试料量

称取 0.1 g~1.0 g 试样，精确至 0.000 1 g。

9.1.5 测定

9.1.5.1 装置的检查 and 准备：将炉温升至 $1\ 250\ ^\circ\text{C} \pm 20\ ^\circ\text{C}$ ，检查管路及活塞是否漏气，调节并保持仪器装置在正常的工作状态。用同类标准物质检查仪器装置，达到要求后方能进行试样分析。

9.1.5.2 将试料平铺于瓷舟(9.1.2.13)内，以 2.5 g 氧化铜(9.1.2.7)均匀覆盖。炉温升至 $1\ 250\ ^\circ\text{C} \pm 20\ ^\circ\text{C}$ 。打开瓷管(9.1.2.14)进气端橡皮塞，将瓷舟用长钩(9.1.2.15)推至瓷管高温区，立即塞紧橡皮塞，预热 5 min 后，调节氧气流速 250 mL/min 左右，观察容量定碳仪(图 1 中 13)，记录读数 V(mL)。

9.1.5.3 打开瓷管进气端橡皮塞，用长钩将瓷舟拉出。检查试料是否燃烧完全，如燃烧不完全应重新分析。测定后应空通一次，再进行下一个试样的测试。

9.1.5.4 测定完试料后用同类标准物质按 9.1.5.2 进行测量，以检查仪器装置，当标准物质的分析值与

标准值之差不大于表 1 所规定允许差的 0.7 倍时,则试样测定结果有效。

9.1.6 分析结果的计算

试料总碳的质量分数按公式(7)计算:

$$w(T \cdot C) = \frac{0.000\ 500\ 0 \times V \times f}{m} \times 100\% \dots\dots\dots(7)$$

式中:

$w(T \cdot C)$ ——试料总碳的质量分数;

0.000 500 0 ——温度 16 °C、气压 101.3 kPa,用酸性水作封闭液时的换算系数,单位为克每毫升(g/mL);

V ——吸收前后气体的体积差,即二氧化碳体积(扣除空白值)的数值,单位为毫升(mL);

f ——测定时,温度、气压修正系数,按照 GB/T 223.69—2008 中附录 A;

m ——试料的质量,单位为克(g)。

9.2 燃烧吸收重量法

9.2.1 原理

试样加助熔剂后在 1 250 °C 氧气流中加热,各种化学形态的碳全部氧化成二氧化碳,用装有碱石棉的吸收管吸收后称量,由吸收管的增量计算试料总碳量。本方法适用于总碳量不小于 0.1% 耐火材料。

9.2.2 试剂和材料

9.2.2.1 碱石棉:二氧化碳吸收率不小于 20%(质量分数)。含水量不小于 10%(质量分数),粒度 0.9 mm~2.0 mm。

9.2.2.2 无水高氯酸镁(粒度 0.9 mm~2.0 mm)。

9.2.2.3 活性二氧化锰(粒度 0.9 mm~2.0 mm)。

9.2.2.4 氧气(纯度不小于 99.5%)。

9.2.2.5 真空油脂(2#)。

9.2.2.6 氧化铜(线形或粒状)。

9.2.2.7 玻璃棉。

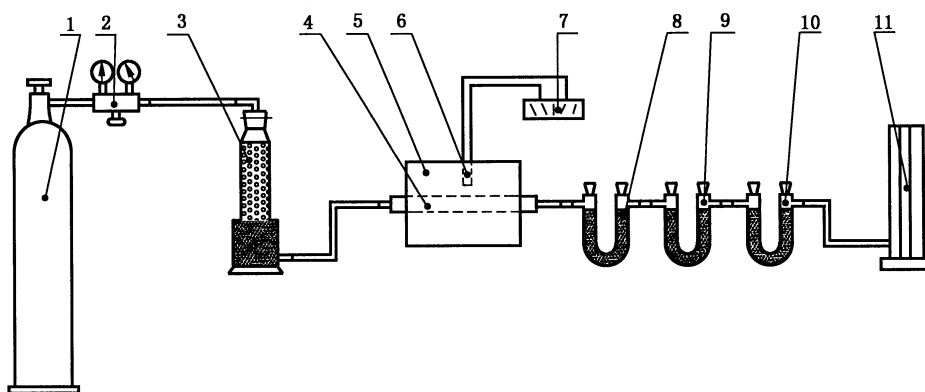
9.2.2.8 瓷舟:长 88 mm~97 mm。使用前应在 1 100 °C 高温炉中灼烧 1 h。冷却后贮于盛有碱石棉或石灰及无水氯化钙的未涂油脂的干燥器中备用。

9.2.2.9 瓷管: $\varphi(20\sim25)\text{mm} \times 600\text{mm}$ 。使用前分段灼烧除碳并检查是否漏气。

9.2.2.10 长钩:用低碳镍铬丝或耐热合金丝制成,长约 300 mm。

9.2.3 测量装置

9.2.3.1 干燥塔(见图 2):250 mL~500 mL,上部装碱石棉(9.2.2.1),下部装无水高氯酸镁(9.2.2.2),中间和出气管处用玻璃棉(9.2.2.7)封堵,磨口部分涂以真空油脂(9.2.2.5)。



标引序号说明：

- 1 —— 氧气钢瓶；
- 2 —— 氧气减压阀和氧气表；
- 3 —— 干燥塔；
- 4 —— 瓷管；
- 5 —— 管式炉；
- 6 —— 热电偶；
- 7 —— 温度控制器；
- 8 —— 除硫除水管；
- 9、10 —— 吸收管；
- 11 —— 流量计。

图 2 燃烧吸收重量法测量装置

9.2.3.2 除硫除水管:150 mm×15 mm 带塞和支管 U 型管,管进气端的 1/3 装活性二氧化锰(9.2.2.3),其余 2/3 装无水高氯酸镁(9.2.2.2),两者之间及出气支管处用玻璃棉(9.2.2.7)封堵,磨口部分涂以真空油脂(9.2.2.5)。

9.2.3.3 吸收管:100 mm×13 mm 带塞和支管 U 型管,管进气端的 4/5 装碱石棉(9.2.2.1),其余 1/5 装无水高氯酸镁(9.2.2.2),两端支管处以玻璃棉(9.2.2.7)封堵,磨口部分涂以真空油脂(9.2.2.5)。

9.2.3.4 流量计:(0~100)mL/min。

9.2.4 试料

称取 0.10 g~1.0 g 试样,精确至 0.000 1g。

9.2.5 测定

9.2.5.1 装置的检查:测量装置应不漏气,检查合格后方可进行测定。

9.2.5.2 吸收管的恒量:将炉温设定为 $1\ 250\ ^\circ\text{C} \pm 20\ ^\circ\text{C}$,通电升温。开通除硫除水管、吸收管和氧气,调节减压阀使氧气流量为 80 mL/min。恒温后吸收 20 min。关闭并取下吸收管,用绸布擦净,置于干燥器中冷至室温后称量。如此反复吸收(每次 10 min)和称量,直至恒量。

9.2.5.3 接入吸收管并开通活塞,将试料均匀铺在瓷舟(9.2.2.8)内,覆盖 2.5 g 氧化铜(9.2.2.6)后,打开瓷管(9.2.2.9)进气端橡皮塞,将瓷舟用长钩(9.2.2.10)推入瓷管高温区并立即塞紧塞子。20 min 后关闭氧气并取下吸收管,用绸布擦净,置于干燥器中冷却至室温后称量,如此反复吸收(每次 10 min)和称量,直至恒量。

9.2.5.4 测定完试料后用同类标准物质按 9.2.5.3 的规定进行测量,以检查仪器装置,当标准物质的分析值与标准值之差不大于表 1 所规定允许差的 0.7 倍时,则试样测定结果有效。

9.2.6 分析结果的计算

总碳的质量分数按公式(8)计算:

$$w(T \cdot C) = \frac{(m_2 - m_1 - m_0) \times 0.2729}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

- $w(T \cdot C)$ ——总碳的质量分数;
- m_2 ——吸收管与二氧化碳的质量,单位为克(g);
- m_1 ——吸收管的质量,单位为克(g);
- m_0 ——测定总碳量的空白值,单位为克(g);
- 0.2729——二氧化碳换算成总碳的系数;
- m ——试料的质量,单位为克(g)。

9.3 高频炉燃烧红外线吸收法

9.3.1 原理

试样中各种化学形态的碳在氧气流中燃烧转化成二氧化碳,生成的二氧化碳由氧气载至红外线吸收检测器的测量室,二氧化碳吸收特定波长的红外能量,其吸收能与碳的浓度成正比,根据检测器接受能量变化来测量试样总碳量。本方法适用于总碳量不小于 0.01%且不大于 60%的耐火材料。

9.3.2 试剂和材料

9.3.2.1 坩埚:一次性陶瓷坩埚(氧化铝质)或类似的耐火材料坩埚。坩埚使用前应进行预烧,预烧坩埚在马弗炉或管式炉中进行,在 1350℃保温不少于 15 min 或在 1000℃保温不少于 40 min。从炉子中取出坩埚,冷却 1 min~2 min 后放入干燥器中保存。如果预烧后的坩埚在 4 h 内未使用,应重新焙烧。预烧的目的是为了烧掉所有的有机污染物,以达到恒定的空白值。

9.3.2.2 坩埚钳:根据坩埚的尺寸、形状和使用温度而定,便于操作即可。

9.3.2.3 助熔剂:可选用无碳(或已知碳含量)的粒状钨、锡和纯铁作助熔剂。

9.3.2.4 载气:氧气纯度大于 99.95%,或经过热氧化铜试剂、二氧化碳/水吸收剂纯化的标准氧(99.5%)。当分析仪装有纯化器时,可选用标准级的氧。

9.3.2.5 动力气:氮气纯度为 99.9%。

9.3.3 试料量

称取 0.1 g~0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g。

9.3.4 测定

9.3.4.1 仪器的准备

按仪器操作规程开启仪器。待仪器工作参数稳定后,设置合适的仪器操作条件,通过试烧几个空白试样(即盛有规定量助熔剂的坩埚)来检查仪器条件是否稳定。

9.3.4.2 空白的校正

输入与试料量相当的质量作为质量基准,加 1.0 g 钨、0.3 g 锡和 1.0 g 纯铁助熔剂,将坩埚放入炉内支架上并分析。重复操作至少 3 次。

按照仪器操作指南进行空白校正。

9.3.4.3 仪器校准

称取 0.1 g~0.5 g 标准样品(精确至 0.000 1 g),置于已预先放有 1.0 g 纯铁和 0.3 g 锡助熔剂的坩埚中,并将称样量输入仪器,加 1.0 g 钨助熔剂,将坩埚放在仪器的支架上进行分析,每个标准样品重复至少 3 次。校准仪器按仪器操作指南中给定的程序自动进行。

注:不同的仪器加入助熔剂的种类和量有所不同。

9.3.4.4 试样分析

将试样置于已预先放有 1.0 g 纯铁和 0.3 g 锡助熔剂的坩埚中,并将试样量输入仪器,加 1.0 g 钨助熔剂,将坩埚放在仪器的支架上进行分析。

仪器分析结束后自动计算出分析结果。

10 游离碳量的测定

10.1 燃烧气体容量法

10.1.1 原理

试样在 900 °C 氧气流中加热,游离碳氧化成二氧化碳,生成的二氧化碳随氧气进入量气管,定容后将气体压入装有氢氧化钾的吸收器内,二氧化碳被氢氧化钾吸收,剩余的氧气再返回量气管内,根据吸收前后体积之差求得游离碳量。本方法适用于游离碳量不小于 0.1% 且不大于 40% 的耐火材料。

10.1.2 试剂和材料

见 9.1.2。

10.1.3 测量装置

见 9.1.3。

10.1.4 试样量

称取 0.1 g~1.0 g 试样,精确至 0.000 1 g。

10.1.5 测定

10.1.5.1 装置的检查和准备:将管式高温炉炉温升至 900 °C ± 20 °C,检查管路及活塞是否漏气,调节并保持仪器装置在正常的工作状态。用同类标准样品检查仪器装置,达到要求后方能进行试样分析。

10.1.5.2 将试样平铺于瓷舟内,炉温升至 900 °C ± 20 °C。打开瓷管进气端橡皮塞,将瓷舟用长钩推至瓷管高温区,立即塞紧橡皮塞,预热 5 min 后,调节氧气流速 250 mL/min 左右,按定碳仪操作规程操作,记录读数 V 。

注:不含石墨的试样试验温度为 750 °C。

10.1.5.3 打开瓷管进气端橡皮塞,用长钩将瓷舟拉出。检查试样是否燃烧完全,如燃烧不完全应重新分析。测定后应空通一次,再进行下一个试样的测试。

10.1.5.4 测定完试样后用同类标准物质按 10.1.5.2 的规定进行测量,以检查仪器装置,当标准物质的分析值与标准值之差大于表 1 所规定允许差的 0.7 倍时,则试样测定结果有效。

10.1.6 分析结果的计算

试样游离碳的质量分数按公式(9)计算:

$$w(\text{F} \cdot \text{C}) = \frac{0.000\ 500\ 0 \times V \times f}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

$w(\text{F} \cdot \text{C})$ ——游离碳的质量分数;

0.000 500 0 ——温度 16 °C、气压 101.3 kPa,用酸性水作封闭液时的换算系数,单位为克每毫升(g/mL);

V ——吸收前后气体的体积差,即二氧化碳体积(扣除空白值),单位为毫升(mL);

f ——测定时,温度、气压修正系数,按照 GB/T 223.69—2008 中附录 A;

m ——试料的质量,单位为克(g)。

10.2 燃烧吸收重量法

10.2.1 原理

试样在 900 °C 氧气流中加热,游离碳氧化成二氧化碳,用装有碱石棉的吸收管吸收后称量,由吸收管的增量计算试料游离碳量。本方法适用于游离碳量不小于 0.1% 的耐火材料。

10.2.2 试剂和材料

见 9.2.2。

10.2.3 测量装置

见 9.2.3。

10.2.4 试料

称取 0.1 g~1.5 g 试样,精确至 0.000 1 g。

10.2.5 测定

10.2.5.1 测量装置的检查:测量装置应不漏气,检查合格后方可进行测定。

10.2.5.2 吸收管的恒量:将管式高温炉炉温设定为 900 °C ± 20 °C,通电升温。开通除硫除水管、吸收管和氧气,调节减压阀使氧气流量为 80 mL/min。恒温后吸收 20 min。关闭并取下吸收管,用绸布擦净,置于干燥器中冷至室温后称量。如此反复吸收(每次 10 min)和称量,直至恒量。

注:不含石墨的试样试验温度为 750 °C。

10.2.5.3 接入吸收管并开通活塞,将试料均匀铺在瓷舟内,打开炉管进气端橡皮塞,将瓷舟用长钩推入高温区并立即塞紧塞子。30 min 后关闭并取下吸收管,用绸布擦净,置于干燥器中冷至室温后称量。如此反复吸收(每次 10 min)和称量,直至恒量。

10.2.5.4 测定完试料后用同类标准物质按 10.2.5.3 的规定测量,以检查仪器装置,当标准物质的分析值与标准值之差不大于表 1 所规定允许差的 0.7 倍时,则试样测定结果有效。

10.2.6 分析结果的计算

游离碳的质量分数按公式(10)计算:

$$w(\text{F} \cdot \text{C}) = \frac{(m_2 - m_1 - m_0) \times 0.272\ 9}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

$w(\text{F} \cdot \text{C})$ ——游离碳的质量分数;

0.272 9 ——二氧化碳换算成游离碳的系数;

m_2 ——吸收管与二氧化碳的质量,单位为克(g);

- m_1 ——吸收管的质量,单位为克(g);
 m_0 ——游离碳量的空白值,单位为克(g);
 m ——试料的质量,单位为克(g)。

10.3 燃烧红外线吸收法

10.3.1 原理

试样在 900 °C 氧气流中加热,游离碳被氧化生成二氧化碳,由分析仪器的红外检测装置自动检测碳含量。本方法适用于游离碳量不小于 0.01% 的耐火材料。

10.3.2 试剂和材料

10.3.2.1 坩埚:石英材质。使用前应预烧并保存在干燥器中备用。

10.3.2.2 坩埚钳:根据坩埚的尺寸、形状和使用温度而定,便于操作即可。

10.3.2.3 氧气:纯度大于 99.95% 的高纯氧,或经过热氧化铜试剂、二氧化碳/水吸收剂纯化的标准氧(99.5%)。当分析仪装有纯化器时,可选用标准级的氧。

10.3.2.4 长钩:用低碳镍铬丝或耐热合金丝制成,长约 300 mm。

10.3.3 试料

称取 0.1 g~1.5 g 试样,精确至 0.000 1 g。

10.3.4 测定

10.3.4.1 仪器的准备

按仪器操作规程开启仪器。待仪器工作参数稳定后,设置合适的仪器操作条件,通过试烧几个空白试样(即无试样的空坩埚)来检查仪器条件是否稳定。

10.3.4.2 空白的校正

输入与试料量相当的质量作为质量基准,将坩埚放入炉内并分析。重复操作至少 3 次。按照仪器操作指南进行空白校正。

10.3.4.3 仪器校准

称取 0.1 g~1.5 g 标准样品(精确到 0.000 1 g),置于坩埚中,并将称样量输入仪器,将坩埚放在仪器燃烧区域进行分析,每个标准样品重复至少 3 次。仪器校准按仪器操作指南中给定的程序自动进行。

10.3.4.4 试样分析

将试料置于坩埚中,并将试料量输入仪器,将坩埚放在仪器燃烧区域进行分析。仪器分析结束后自动计算出分析结果。

10.4 间接法

10.4.1 原理

通过测定试样总碳量及 850 °C 氧化灼烧后残渣的总碳量,两者之差即为试样中游离碳量。本方法不适用于含有碳酸盐的材料。本方法适用于游离碳量不小于 1% 的耐火材料。

10.4.2 测定

按 8.2.1 测定 850 °C 氧化灼烧减量,按第 9 章分别测定试样总碳量及 850 °C 氧化灼烧后残渣的总碳量。

10.4.3 分析结果的计算

游离碳的质量分数按公式(11)计算:

$$w(F \cdot C) = w(T \cdot C) - w(T \cdot C)_1 \times [1 - w(LOD)_1] \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

- $w(F \cdot C)$ —— 游离碳的质量分数;
- $w(T \cdot C)$ —— 总碳的质量分数;
- $w(T \cdot C)_1$ —— 850 °C 氧化灼烧后残渣的总碳的质量分数;
- $w(LOD)_1$ —— 试样的 850 °C 灼烧减量的质量分数。

11 碳化硅量的测定

11.1 间接法

11.1.1 原理

通过计算总碳量与游离碳量之差求得化学结合碳量,再乘以系数 3.338 4 而求得碳化硅量。本方法适用于碳化硅量不小于 1% 的耐火材料。

11.1.2 测定

按第 9 章和第 10 章分别测定试样的总碳量和游离碳量。

11.1.3 分析结果的计算

碳化硅的质量分数按公式(12)计算:

$$w(SiC) = [w(T \cdot C) - w(F \cdot C)] \times 3.338 4 \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

- $w(SiC)$ —— 碳化硅的质量分数;
- $w(T \cdot C)$ —— 总碳的质量分数;
- $w(F \cdot C)$ —— 游离碳的质量分数;
- 3.338 4 —— 化学结合碳量换算成碳化硅量的系数。

11.2 直接法

11.2.1 原理

试样于 850 °C 灼烧去除游离碳,然后测定 850 °C 灼烧后残渣的总碳量(即试样中结合碳),以求得试样中碳化硅量。本方法适用于碳化硅量不小于 1% 的耐火材料。

11.2.2 测定

按 8.2 测定 850 °C 灼烧减量,按第 9 章测定 850 °C 氧化灼烧后残渣的总碳量。

11.2.3 分析结果的计算

碳化硅的质量分数按公式(13)计算:

$$w(SiC) = w(T \cdot C)_1 \times 3.338 4 \times [1 - w(LOD)_1] \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中:

- $w(SiC)$ —— 碳化硅的质量分数;
- $w(T \cdot C)_1$ —— 850 °C 氧化灼烧后残渣的总碳的质量分数;
- 3.338 4 —— 化学结合碳量换算成碳化硅量的系数;

$w(\text{LOI})_1$ ——试样 850 °C 灼烧减量质量分数。

11.3 高压溶样重量法

11.3.1 原理

试样用高压溶样法分解,氮化硅以铵盐的形式转入溶液中,碳化硅成为不溶解的残留物,分离不溶解的残留物,并用硝酸、硫酸、氢氟酸进行处理,以除去游离硅与硅酸,用重量差减法求得碳化硅量。本法适用于二氧化硅、金属硅或氮化硅结合碳化硅质耐火材料。本方法适用于碳化硅量不小于 50% 的耐火材料。

11.3.2 试剂

11.3.2.1 硼酸。

11.3.2.2 混合熔剂:150 g 无水碳酸钠、150 g 无水碳酸钾、70 g 硼酸混匀研细,储存于磨口瓶中。

11.3.2.3 盐酸($\rho=1.19 \text{ g/mL}$)。

11.3.2.4 氢氟酸($\rho=1.14 \text{ g/mL}$)。

11.3.2.5 硝酸($\rho=1.42 \text{ g/mL}$)。

11.3.2.6 盐酸(5+95)。

11.3.2.7 硫酸(1+1)。

11.3.3 测量装置

11.3.3.1 高压溶样器:如图 3 所示,由不锈钢杯、聚四氟乙烯外杯、聚四氟乙烯内杯三部分组成。最大承受压力 15 MPa。使用时,应有人监控,防止干燥箱温度失控。

单位为毫米

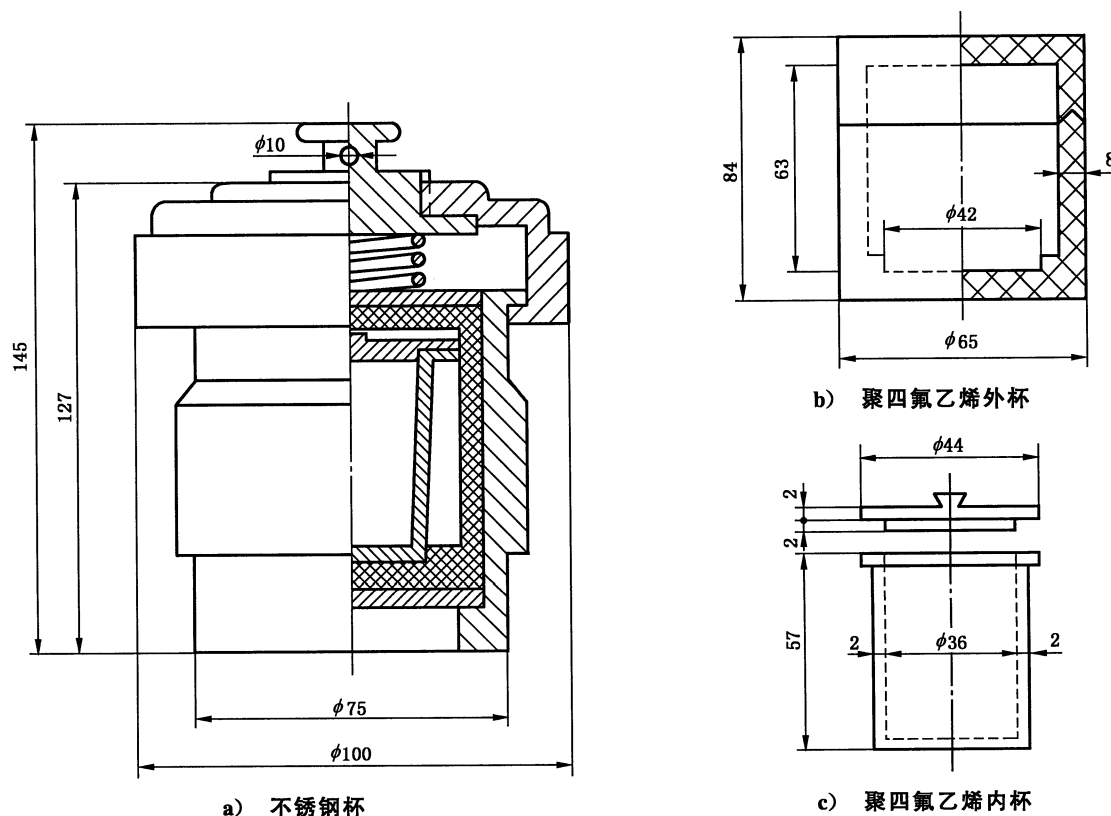
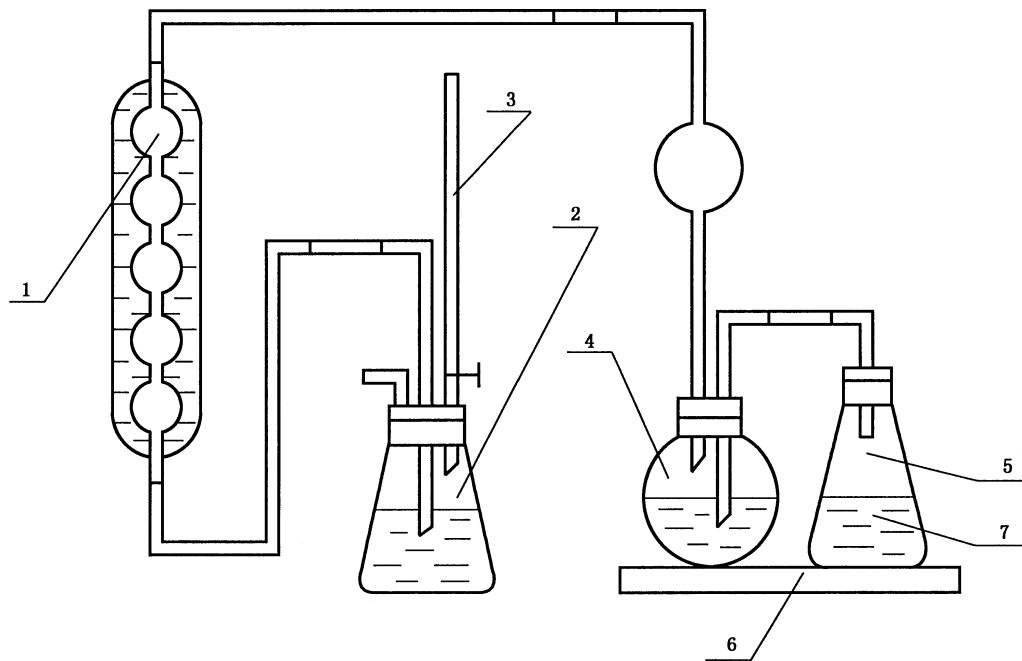


图 3 高压溶样器部件示意图

11.3.3.2 蒸馏装置:如图 4 所示。



标引序号说明:

- 1——冷凝管;
- 2——锥形瓶(吸收瓶);
- 3——滴定管;
- 4——烧瓶;

- 5——负压瓶;
- 6——电炉;
- 7——去离子水。

图 4 蒸馏装置示意图

11.3.3.3 烧瓶(500 mL)。

11.3.3.4 聚四氟乙烯烧杯(300 mL)。

11.3.4 试料量

称取约 0.2 g~0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g。

11.3.5 测定

11.3.5.1 将试料置于高压溶样器(11.3.3.1)中,加 5 mL 盐酸(11.3.2.3),5 mL 氢氟酸(11.3.2.4),在 160 °C±5 °C 的干燥箱(4.6)中分解试样 12 h,自然冷却至温热时,取出高压溶样器继续冷却至室温。

11.3.5.2 打开高压溶样器,将聚四氟乙烯内杯中溶液转移至盛有 1 g 硼酸(11.3.2.1)的 300 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用 60 °C~80 °C 的水洗涤聚四氟乙烯内杯,用一小片滤纸擦洗杯的内壁,使残留物全部转移至烧杯中,控制溶液体积约 75 mL。搅拌,用慢速定量滤纸(必要时加纸浆)过滤,滤液承接于烧瓶(11.3.3.3)中。用 40 °C~60 °C 的盐酸(11.3.2.6)洗涤烧杯和搅棒 3 次~4 次,用一小片滤纸擦烧杯 2 次,使残留物全部转入漏斗中,再用 40 °C~60 °C 的盐酸(11.3.2.6)洗涤残留物 4 次,最后用 60 °C~80 °C 的水洗残留物 3 次~4 次,控制滤液体积约 200 mL,此滤液为滤液(A)供测氮化硅量用,残留物供测碳化硅量用。

11.3.5.3 将残留物(11.3.5.2)连同滤纸包好,置于已恒量的铂坩埚中,小心烘干,置于箱式高温炉(4.7)中低温灰化后逐渐升温至 750 °C,烧成粉状,取出冷却。用水润湿,加 4 滴硝酸(11.3.2.5),4 滴硫酸(11.3.2.7),加约 10 mL 氢氟酸(11.3.2.4),于电炉(4.5)上低温蒸发至干,升温至冒尽白烟,然后置于箱

式高温炉中,于 750 °C ± 10 °C 灼烧 40 min,取出,置于干燥器中,冷却至室温,称量。反复灼烧至恒量。

11.3.5.4 若试样中氧化铝含量(质量分数)大于 0.3%时,向测定后的装有碳化硅(11.3.5.3)的坩埚中加入 2 g~3 g 混合熔剂(11.3.2.2),搅匀,另取 1 g 混合熔剂(11.3.2.2)覆盖其上,加盖稍留缝隙,然后置于箱式高温炉内,从低温缓慢升温至 1 100 °C,保持 30 min~40 min,待试样完全分解,取出坩埚,冷却。按 GB/T 6900—2025 中 8.3 的规定分离总硅,滤液承接于 300 mL 烧杯中,将合并的滤液浓缩至 150 mL,按 GB/T 6900—2025 中 9.2 的规定测定 Al₂O₃量。从对应的 SiC 量中扣除 Al₂O₃量,即得 SiC 含量。

11.3.6 分析结果的计算

11.3.6.1 碳化硅的质量分数按公式(14)计算:

$$w(\text{SiC}) = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中:

- $w(\text{SiC})$ ——碳化硅的质量分数;
- m_1 ——空坩埚的质量,单位为克(g);
- m_2 ——坩埚与沉淀的质量,单位为克(g);
- m ——试料的质量,单位为克(g)。

11.3.6.2 当 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 大于 0.3%时,碳化硅的质量分数按公式(15)计算:

$$w(\text{SiC}) = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% - w(\text{Al}_2\text{O}_3) \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中:

- $w(\text{SiC})$ ——碳化硅的质量分数;
- m_1 ——空坩埚的质量,单位为克(g);
- m_2 ——坩埚与沉淀的质量,单位为克(g);
- m ——试料的质量,单位为克(g);
- $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ——残留物中 Al₂O₃的质量分数,%。

11.4 氢氟酸挥发重量法

11.4.1 原理

试样用氢氟酸-硝酸-硫酸处理,使游离硅及二氧化硅生成挥发性的四氟化硅逸出,用盐酸浸取使表面杂质溶解,测定残留物量即为碳化硅量。本方法适用于 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 不大于 0.3%的二氧化硅、金属硅结合碳化硅质耐火材料及碳化硅原料。本方法适用于碳化硅量不小于 90%的耐火材料。

11.4.2 试剂

- 11.4.2.1 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。
- 11.4.2.2 氢氟酸($\rho=1.14$ g/mL)。
- 11.4.2.3 盐酸(1+1)。
- 11.4.2.4 盐酸(5+95)。
- 11.4.2.5 硫酸(1+1)。

11.4.3 试料量

称取 1.0 g 试样,精确至 0.000 1 g。

11.4.4 测定

11.4.4.1 将试样置于铂皿中,用少量水润湿,加 2 mL 硝酸(11.4.2.1)、(3~5)滴硫酸(11.4.2.5)、15 mL 氢氟酸(11.4.2.2),置于砂浴上或低温电炉上蒸发至三氧化硫白烟冒尽,取下稍冷,加 15 mL 盐酸(11.4.2.3),于砂浴上或低温电炉上加热 10 min~15 min 使表面杂质溶解,取下冷却 5 min,用中速定量滤纸过滤,用 40 °C~60 °C 的盐酸(11.4.2.4)溶液洗涤铂皿及残留物 7 次~8 次。

11.4.4.2 将残留物及滤纸放入已恒量的铂坩埚中,放置在靠近炉门边缘位置,稍敞开炉门,从室温缓慢升温至 500 °C~550 °C,保温 10 min,将坩埚推至高温炉靠里位置,关上炉门,升温至 750 °C±10 °C 灼烧,冷却,称量,反复灼烧至恒量。

11.4.5 分析结果的计算

碳化硅的质量分数按公式(16)计算:

$$w(\text{SiC}) = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中:

$w(\text{SiC})$ ——碳化硅的质量分数;

m_2 ——坩埚与残留物的质量,单位为克(g);

m_1 ——空坩埚的质量,单位为克(g);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

12 总氮量、总氧量的测定

12.1 高压溶样容量法测定总氮

12.1.1 原理

试样用高压溶样法分解,生成铵盐,分离碳化硅后,滤液在氢氧化钠作用下以蒸馏法使氮逸出,用硼酸溶液吸收,然后用酸碱中和法测定氮的含量。本方法适用于总氮量不小于 0.5% 的耐火材料。

12.1.2 试剂

12.1.2.1 硼酸。

12.1.2.2 苯二甲酸氢钾(GR)。

12.1.2.3 氢氧化钠。

12.1.2.4 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

12.1.2.5 氢氟酸($\rho=1.14$ g/mL)。

12.1.2.6 盐酸(5+95)。

12.1.2.7 氢氧化钠溶液(500 g/L)。

12.1.2.8 硼酸溶液(10 g/L)。

12.1.2.9 氢氧化钠标准溶液(0.05 mol/L)的配制、标定和计算如下。

- a) 配制:称取 2.00 g 氢氧化钠(12.1.2.3),溶于 1 000 mL 预先煮沸并除去 CO_2 的冷却水中,然后置于塑料瓶里。加入 0.1 g~0.2 g 氯化钡,用橡皮塞塞紧,摇匀,静置。待碳酸钡沉淀后,将澄清后的清液移入另一塑料瓶中,此瓶带有两孔的橡皮塞,一孔插有装钠石棉的球形管,另一孔插有弯曲的玻璃管,此管在瓶内的一端距离瓶底 2 cm~3 cm,瓶外的一端套有带弹簧夹的胶皮管,此为溶液的放出口。
- b) 标定:准确称取 0.40 g~0.50 g 于 105 °C~110 °C 烘干 2 h 后冷却至室温的苯二甲酸氢钾

(12.1.2.2),精确至 0.000 1 g,放入 300 mL 烧杯中,加入 100 mL 新煮沸过的冷却中性水,搅拌使其溶解,然后加入 2 滴~3 滴溴麝香草酚蓝与酚红混合指示剂(12.1.2.13),用 0.05 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至紫红色,即为终点。

c) 计算:氢氧化钠标准溶液浓度按公式(17)计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{1\,000 \times m}{204.2 \times V} \quad \dots\dots\dots(17)$$

式中:

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

m ——苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g);

204.2——苯二甲酸氢钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

V ——滴定时所耗氢氧化钠标准溶液(12.1.2.9)的体积,单位为毫升(mL)。

12.1.2.10 盐酸标准溶液(0.1 mol/L)的配制、标定和计算如下。

a) 配制:取 8.40 mL 盐酸(12.1.2.4)于适量水中,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

b) 标定:准确移取 10.00 mL 盐酸标准溶液(12.1.2.10)于 300 mL 烧杯中,加入 100 mL 新煮沸过的冷却中性水,加 4 滴溴甲酚绿与甲基红混合指示剂(12.1.2.12),用氢氧化钠标准溶液(12.1.2.9)滴定至溶液由红色变成蓝色即为终点。

c) 计算:盐酸标准溶液浓度按公式(18)计算:

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \times V_1}{V_2} \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中:

$c(\text{HCl})$ ——盐酸标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$c(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准溶液(12.1.2.9)的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定时消耗氢氧化钠标准溶液(12.1.2.9)的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——移取盐酸标准溶液(12.1.2.10)的体积,单位为毫升(mL)。

12.1.2.11 1 mL 盐酸标准溶液(12.1.2.10)相当于氮的量按公式(19)计算:

$$T = \frac{14.01 \times c(\text{HCl})}{1\,000} \quad \dots\dots\dots(19)$$

式中:

T ——1 mL 盐酸标准溶液(12.1.2.10)相当于氮的量,单位为克每毫升(g/mL);

14.01——氮的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

$c(\text{HCl})$ ——盐酸标准溶液(12.1.2.10)的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

12.1.2.12 溴甲酚绿与甲基红混合指示剂:将 50 mL 溴甲酚绿(1 g/L 乙醇溶液)与 10 mL 甲基红(1 g/L乙醇溶液)混合。

12.1.2.13 溴麝香草酚蓝与酚红混合指示剂:取溴麝香草酚蓝和酚红各 0.05 g,用 100 mL 20%(体积分数)乙醇溶解,混匀,滴加氢氧化钠标准溶液(12.1.2.9)至溶液呈紫红色。

12.1.3 测量装置

见 11.3.3。

12.1.4 试料量

称取 0.20 g 试样,精确至 0.000 1 g。

12.1.5 测定

12.1.5.1 将试料置于高压溶样器(11.3.3.1)中,加 5 mL 盐酸(12.1.2.4)、5 mL 氢氟酸(12.1.2.5),在

160 ℃±5 ℃的干燥箱(4.6)中分解试样 12 h,自然冷却至温热时,取出高压溶样器继续冷却至室温。

12.1.5.2 打开高压溶样器,将聚四氟乙烯内杯中溶液转移至盛有 1 g 硼酸(12.1.2.1)的 300 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用 60 ℃~80 ℃的水洗涤聚四氟乙烯内杯,用一小片滤纸擦洗杯的内壁,使残留物全部转移至烧杯中,控制溶液体积约 75 mL。搅拌,用慢速定量滤纸(必要时加纸浆)过滤,滤液承接于烧瓶(11.3.3.3)中。用 40 ℃~60 ℃的盐酸(12.1.2.6)洗涤烧杯和搅棒 3 次~4 次,用一小片滤纸擦烧杯 2 次,使残留物全部转入漏斗中,再用 40 ℃~60 ℃的盐酸(12.1.2.6)继续洗涤残留物 4 次,最后用 60 ℃~80 ℃的水洗残留物 3 次~4 次,控制滤液体积约 200 mL,滤液供测氮化硅量用,残留物供测碳化硅量用。

12.1.5.3 向滤液(12.1.5.2)或滤液(A)(11.3.5.2)中加入 50 mL 氢氧化钠溶液(12.1.2.7),加入 3 粒小玻璃珠(防止爆沸),接通蒸馏装置(11.3.3.2)。

12.1.5.4 用量杯量取 100 mL 硼酸溶液(12.1.2.8)于 250 mL 锥形瓶中,加入 2 滴溴甲酚绿与甲基红混合指示剂(12.1.2.12),用盐酸标准溶液(12.1.2.10)调溶液至粉红色,调好滴定管的零点,将此瓶接到滴定管的下端,进行蒸馏。当蓝色出现时,不断用盐酸标准溶液(12.1.2.10)滴定至红色,直到红色在 5 min 内不褪色即为终点。蒸馏完毕,记下消耗盐酸标准溶液(12.1.2.10)读数 V_3 。

12.1.6 分析结果的计算

总氮的质量分数按公式(20)计算:

$$w(T \cdot N) = \frac{T \times V}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (20)$$

式中:

$w(T \cdot N)$ ——总氮的质量分数;

T ——1 mL 盐酸标准溶液(12.1.2.10)相当于氮的量,单位为克每毫升(g/mL);

V ——滴定时所耗盐酸标准溶液(12.1.2.10)体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

12.2 仪器法测定总氮、总氧

12.2.1 原理

将试样放入一次性使用的石墨坩埚中,于氮气流中在约 1 900 ℃熔融,使氧、氮、氢从样品中充分释放出来。氧与坩埚的碳结合形成一氧化碳(CO),转变成二氧化碳后经红外吸收装置进行测定;样品中的氮以分子氮的形式被释放出来进入氮气流中,氮与释放出来的氢和一氧化碳分离,最后在热导池中测定总氮量。本方法适用于总氮量不大于 40%、总氧量小于 2%的耐火材料。

12.2.2 试剂和材料

12.2.2.1 石墨坩埚。

12.2.2.2 坩埚钳:根据坩埚和皿的尺寸、形状和使用温度确定,便于操作即可。

12.2.2.3 锡皿:用锡箔折叠而成,也可使用铝箔。

12.2.2.4 镍篮(助熔剂):1 g 或 1.5 g。

12.2.2.5 载气:氮气,99.999%超高纯压缩气体。

12.2.2.6 动力气:氮气,99.9%高纯压缩气体。

12.2.3 试料量

称取约 0.1 g~0.2 g 试样,精确至 0.000 1 g。

12.2.4 测定

12.2.4.1 仪器准备

按仪器操作规程开启仪器。待仪器工作参数稳定后,设置合适的仪器系统操作条件,通过试烧几个空白试样(即盛有规定量助熔剂的坩埚)来检查仪器条件是否稳定。

12.2.4.2 空白校正

输入与试料量相当的质量作为质量基准,将锡皿放入镍篮内,用坩埚钳将镍篮束口,放进承样器,并使镍篮尖头朝下,将石墨坩埚放置到下电极上,关上炉门开始分析。

重复操作至少 3 次,如果没有获得稳定的值,检查并调整仪器。按仪器操作规程的“空白测定操作过程”进行空白校正。

12.2.4.3 仪器校准

称取适量的标准样品,精确至 0.000 1 g,放入锡皿中,并将称样量输入仪器,封闭锡皿并放入镍篮内,用钳子将镍篮束口,放进承样器,并使镍篮尖头朝下,将石墨坩埚放置到下电极上,关上炉门开始分析。

标样分析至少重复操作 3 次。校准仪器按仪器操作规程中给定的程序自动进行。

12.2.4.4 试样分析

将试料放入锡皿中,并将称样量输入仪器,封闭锡皿并放入镍篮内,用坩埚钳将镍篮束口,放进承样器,并使镍篮尖头朝下,将石墨坩埚放置到下电极上,关上炉门开始分析。

仪器分析结束后自动计算出总氮、总氧的分析结果。

13 氮化硅量的测定

13.1 原理

通过测量总氮量,乘以换算系数 2.503 9 求得氮化硅量。本方法适用于仅含氮化硅的耐火材料。

13.2 测定

按第 12 章测量总氮量。

13.3 分析结果的计算

氮化硅的质量分数按公式(21)计算:

$$w(\text{Si}_3\text{N}_4) = w(\text{T} \cdot \text{N}) \times 2.503 9 \quad \dots\dots\dots (21)$$

式中:

$w(\text{Si}_3\text{N}_4)$ ——氮化硅的质量分数;

$w(\text{T} \cdot \text{N})$ ——总氮的质量分数;

2.503 9 ——总氮量换算成氮化硅量的系数。

14 游离硅量的测定

14.1 气体容量法

14.1.1 原理

试料在氢氧化钠溶液中煮沸,游离硅按 $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2 \uparrow$ 反应产生氢气。测量产生的氢气体积及其状态参数,然后根据气体状态方程及反应式计算游离硅量,其中纯水的饱和蒸汽压可由附录 B 查得。本方法适用于游离硅量不小于 0.1% 的耐火材料。

14.1.2 试剂、材料和设备

14.1.2.1 盐酸(1+1)。

14.1.2.2 氢氧化钠(150 g/L)。

14.1.2.3 封闭液:在 1 000 mL 硫酸(1+1 000)中滴加几滴甲基橙(1.0 g/L)至淡红色。

14.1.2.4 真空油脂(2#)。

14.1.2.5 电炉盘:功率约 300 W,功率应可调。

14.1.2.6 水浴杯:深约 110 mm,应能进行流水浴。

14.1.2.7 锥形瓶:100 mL。

14.1.2.8 冷凝管:长 250 mm~300 mm 的球型冷凝管,球的内径约 10 mm。

14.1.2.9 三通活塞:异 T 型毛细管三通活塞(见图 5 和图 6),活塞部分涂以真空油脂。

14.1.2.10 量气管、参比管:25 mL 或 50 mL 或选择合适的体积,读数部分精度 0.1 mL。

14.1.2.11 贮气瓶:150 mL~250 mL,见图 5 和图 6。

14.1.2.12 水准瓶:200 mL~250 mL。

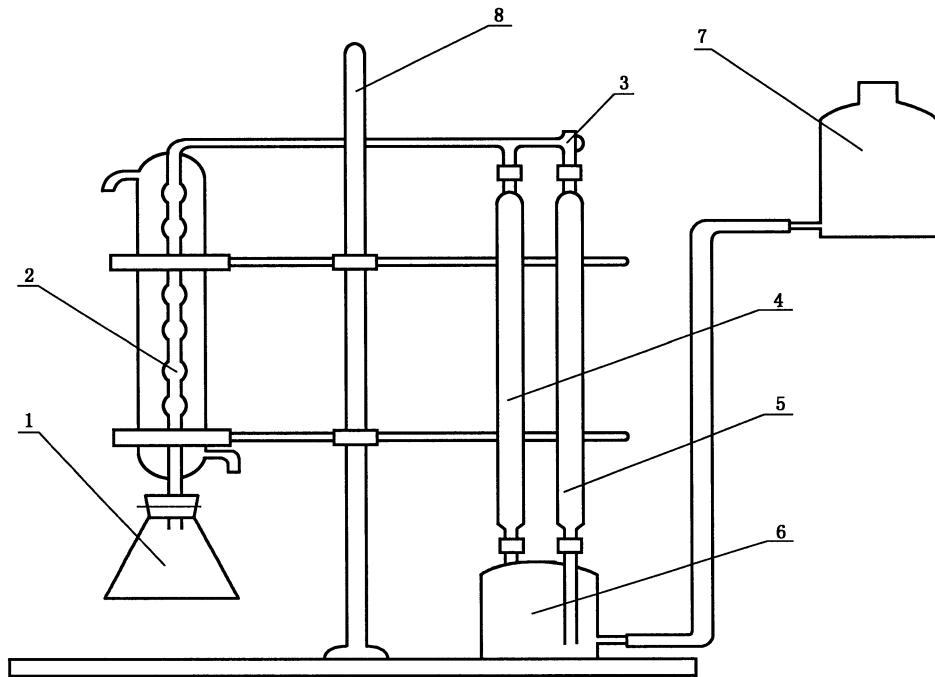
14.1.2.13 称量瓶:10 mL~20 mL。

14.1.2.14 温度计:精度 0.1 K。

14.1.2.15 气压计:精度 0.01 kPa。

14.1.3 测量装置

测量装置见图 5。贮气瓶和水准瓶内装入适量封闭液。整套测量装置应不漏气或漏水。三通活塞和贮气瓶结构尺寸见图 6。



标引序号说明：

- 1——锥型瓶；
- 2——冷凝管；
- 3——三通活塞；
- 4——量气管；
- 5——参比管；
- 6——贮气瓶；
- 7——水准瓶；
- 8——支架。

图5 气体容量法测量装置示意图

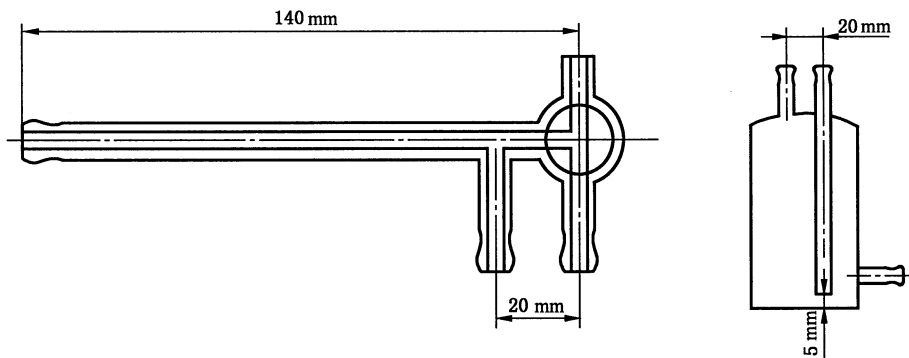


图6 三通活塞和贮气瓶结构尺寸

14.1.4 试料量

根据游离硅量的大致含量按表2称取试样，精确至0.0001g。

表 2 试料量

游离硅含量 %	称取试样量 g
≤2	1.2
>2~3	0.7
>3~5	0.5
>5~7	0.3
>7~10	0.2
>10	0.1

14.1.5 测定

14.1.5.1 测量装置的准备和检查

用衡量法或容量比较法测量所用装置中锥型瓶(放入称量瓶)和冷凝管的总有效体积 V_0 , 精确至 1 mL。检查测量装置的气密性,并用标样对测量装置校准后方可进行试样测定。

14.1.5.2 游离铝、游离铁、游离镁等影响的消除

将试料置于锥型瓶中,加 10 mL 盐酸(14.1.2.1),轻轻摇动试料散开,置于沸水浴上蒸干,然后取下冷却至室温。

14.1.5.3 零点及初始参数的确定

往锥型瓶内加入 40.0 mL 氢氧化钠(14.1.2.2),锥型瓶与冷凝管连接后置于水浴杯中,然后同时进行冷凝和流水浴。10 min 后将三通活塞转至三通位置(如图 6 所示)。调节水准瓶高度,当量气管和参比管的液面均稳定于量气管零点处时,将三通活塞顺时针转动 135° ,并立即测量水浴杯内冷却水温度 T_1 。

14.1.5.4 氢气的产生

停止水浴,将锥型瓶外壁擦干,置于电炉盘上加热,沸腾后调低电炉盘温度使反应在微沸状态下进行,并降低水准瓶,使其液面与贮气瓶液面之差保持在 50 mm 以内。煮沸 100 min 后停止加热。

14.1.5.5 氢气表现体积及终态参数的确定

等锥型瓶稍冷后再次进行水浴,当 5 min 内量气管液面变化不超过 0.1 mL 时抬高水准瓶,将三通活塞顺时针转动 45° ,然后调节水准瓶高度,使量气管和参比管的液面稳定于同一高度,从量气管上读出氢气的表现体积 V_1 ,并立即测量量气管附近的室温 T ,水浴杯内冷却水的温度 T_2 和实验室大气压 P 。

14.1.5.6 氢气真实体积的确定

当始态和终态下冷却水温度变化 $|T_1 - T_2|$ 不大于 1.0 K 时,以氢气的表现体积 V_1 作为氢气的真实体积(V),否则,氢气的真实体积(V)按公式(22)计算:

$$V = V_1 - \frac{(p_a - p_1) \times T_2 - (p_a - p_2) \times T_1}{(p_a - p_2) T_1} \times (V_0 - 40.0) \quad \dots\dots\dots(22)$$

式中:

- V ——氢气的真实体积,单位为毫升(mL);
 V_1 ——氢气的表观体积,单位为毫升(mL);
 p_a ——实验室大气压,单位为千帕(kPa);
 $T_1、T_2$ ——始、终态下水浴杯内冷却水温度,单位为开尔文(K);
 $p_1、p_2$ —— $T_1、T_2$ 时纯水的饱和蒸气压,单位为千帕(kPa);
 V_0 ——测量装置中锥型瓶和冷凝管的总有效体积,单位为毫升(mL);
40.0 ——氢氧化钠(14.1.2.2)加入量的体积,单位为毫升(mL)。

14.1.6 分析结果的计算

游离硅的质量分数按公式(23)计算:

$$w(\text{F} \cdot \text{Si}) = \frac{(p_a - p) \times V \times 0.001\ 689}{m \times T} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(23)$$

式中:

- $w(\text{F} \cdot \text{Si})$ ——游离硅的质量分数;
 p_a ——实验室大气压,单位为千帕(kPa);
 p ——温度为 T 时纯水的饱和蒸气压,单位为千帕(kPa);
 V ——氢气的真实体积,单位为毫升(mL);
0.001 689 ——氢气换算成游离硅的系数;
 m ——试料的质量,单位为克(g);
 T ——终态下的室温,单位为开(K)。

14.2 光度法

14.2.1 原理

用氢氧化钠溶液蒸煮试样,使试样中的游离硅转化成可溶性的硅酸盐而溶解。碳化硅、氮化硅不溶解,分离沉淀后,用钼蓝光度法测得滤液中的二氧化硅,再换算成游离硅量。本方法适用于不含可溶于氢氧化钠溶液的硅化合物的碳化硅烧成制品。本方法适用于游离硅量不小于 0.1% 且不大于 2% 的耐火材料。

14.2.2 试剂与材料

14.2.2.1 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

14.2.2.2 盐酸(1+1)。

14.2.2.3 盐酸(1+5)。

14.2.2.4 氢氧化钠溶液(10 g/L)。

14.2.2.5 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶液(50 g/L)。

14.2.2.6 草硫混合酸:称取 15 g 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 250 mL 硫酸(1+8)中,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

14.2.2.7 硫酸亚铁铵 $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶液(40 g/L):称取 4 g 硫酸亚铁铵溶于水中,加 5 mL 硫酸(1+1),用水稀释至 100 mL,混匀,如有不溶物可进行过滤。

14.2.2.8 二氧化硅标准溶液 A(含 SiO_2 0.5 mg/mL):称取 0.500 0 g 预先在 1 000 °C 灼烧后并冷却至室温的二氧化硅(质量分数 99.99%),置于盛有 3 g 无水碳酸钠的铂坩埚中,混匀,另取 1 g 无水碳酸钠覆盖其上,盖上坩埚盖并稍留缝隙,置于约 800 °C 的高温炉中,升温至 1 000 °C 并熔融 5 min 后取出冷

却。将熔融物置于聚四氟乙烯烧杯中,用 100 mL 沸水浸取,用 60 °C~80 °C 的水洗出坩埚和盖,冷至室温后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,混匀,贮存于塑料瓶中。

14.2.2.9 二氧化硅标准溶液 B (含 SiO₂ 0.025 mg/mL):准确移取 50.00 mL 二氧化硅标准溶液 A (14.2.2.8)于 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,混匀,贮存于塑料瓶中。

14.2.2.10 2,4-二硝基酚指示剂(10 g/L):用无水乙醇配制。

14.2.2.11 聚四氟乙烯烧杯(300 mL)。

14.2.3 试料量

称取 0.25 g 试样,精确至 0.000 1 g。

14.2.4 测定

14.2.4.1 将试料置于聚四氟乙烯烧杯(14.2.2.11)中,加入 100 mL 氢氧化钠溶液(14.2.2.4),盖上表面皿,于 100 °C 水浴上浸煮 1 h,每 15 min 搅拌 1 次。取下,冷却后用慢速定量滤纸过滤,滤液承接于烧杯中。用氢氧化钠溶液(14.2.2.4)洗烧杯及沉淀 4 次~6 次,再用 60 °C~80 °C 的水洗沉淀(4~5)次。

14.2.4.2 滤液中加入 2 滴 2,4-二硝基酚指示剂(14.2.2.10),用盐酸(14.2.2.2)调至无色,在电炉盘上浓缩体积至 150 mL,然后加 25 mL 盐酸(14.2.2.1),移入 250 mL 容量瓶中,冷却至室温,用水定容,摇匀。

14.2.4.3 移取 5.00 mL 溶液(14.2.4.2)于 100 mL 容量瓶中,加 15 mL 水和 5 mL 钼酸铵(14.2.2.5),摇匀,放置 20 min(室温低于 20 °C 时,则在 30 °C 的水浴中放置)。加 30 mL 草硫混合酸(14.2.2.6)及 5 mL 硫酸亚铁铵(14.2.2.7)用水定容,摇匀。

14.2.4.4 用 3 cm 的吸收皿,用分光光度计于波长 690 nm 处,以空白溶液为参比,测量其吸光度,若计算出游离硅的质量分数大于 0.5%,应更换 0.5 cm 吸收皿重新测定。计算结果应符合表 3 中工作曲线规定的含量范围。

表 3 游离硅含量及吸收皿选择

$w(\text{F} \cdot \text{Si})/\%$	0.1~0.5	>0.5~2
吸收皿/cm	3	0.5
工作曲线	14.2.5.1	14.2.5.2

14.2.5 工作曲线的绘制

14.2.5.1 移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、2.50 mL 二氧化硅标准溶液 B(14.2.2.9),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 盐酸(14.2.2.3),加水至 20 mL,加 5 mL 钼酸铵(14.2.2.5),摇匀,放置 20 min(室温低于 20 °C 时,则在 30 °C 的水浴中放置)。加 30 mL 草硫混合酸(14.2.2.6)及 5 mL 硫酸亚铁铵(14.2.2.7)用水定容,摇匀。用 3 cm 吸收皿,用分光光度计于波长 690 nm 处,以试剂空白作参比测量其吸光度,绘制工作曲线。

14.2.5.2 移取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 二氧化硅标准溶液 B(14.2.2.9)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 盐酸(14.2.2.7),加水至 20 mL,加 5 mL 钼酸铵(14.2.2.2),摇匀,放置 20 min(室温低于 20 °C 时,则在 30 °C 的水浴中放置)。加 30 mL 草硫混合酸(14.2.2.3)及 5 mL 硫酸亚铁铵(14.2.2.4)用水定容,摇匀。用 0.5 cm 吸收皿,用分光光度计于波长 690 nm 处,以试剂空白作参比测量其吸光度,绘制工作曲线。

14.2.6 分析结果的计算

游离硅的质量分数按公式(24)计算

$$w(\text{F} \cdot \text{Si}) = \frac{m_1 \times 0.4674}{m \times V_2/V_3} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(24)$$

式中：

- $w(\text{F} \cdot \text{Si})$ ——游离硅的质量分数；
- m_1 ——从工作曲线上查得的二氧化硅的质量，单位为克(g)；
- 0.4674 ——二氧化硅换算成游离硅的系数；
- m ——试料的质量，单位为克(g)；
- V_2 ——分取试液的体积，单位为毫升(mL)；
- V_3 ——试液总体积，单位为毫升(mL)。

15 游离铝量的测定

15.1 气体容量法

15.1.1 原理

试料在盐酸溶液中煮沸，游离铝按 $2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$ 反应产生氢气。测量产生的氢气体积及其状态参数，然后根据气体状态方程及反应式计算游离铝量。本方法适用于不含游离镁、游离铁等能与盐酸反应产生气体的试样。本方法适用于游离铝量不小于 0.1% 的耐火材料。

15.1.2 试剂和材料

见 14.1.2。

15.1.3 测量装置

见 14.1.3。

15.1.4 试料量

根据游离铝的大致含量按表 4 称取试样，精确至 0.000 1 g。

表 4 试料量

游离铝含量 %	称取试样量 g
≤2	1.2
>2~3	0.7
>3~5	0.5
>5~7	0.3
>7~10	0.2
>10	0.1

15.1.5 测定

15.1.5.1 测量装置的准备和检查

用衡量法或容量比较法测量所用装置中锥型瓶(放入称量瓶)和冷凝管的总有效体积 V_0 ，精确至

1 mL。检查测量装置的气密性,并用标样对测量装置校准后方可进行试样测定。

15.1.5.2 零点及初始参数的确定

将盛有试料的称量瓶放入加有 40.0 mL 盐酸(14.1.2.1)的锥型瓶中,锥型瓶与冷凝管连接后置于水浴杯中,然后同时进行冷凝和流水浴。10 min 后将三通活塞转至三通位置(如图 6 所示)。调节水准瓶高度,当量气管和参比管的液面均稳定于量气管零点处时,将三通活塞顺时针转动 135°,并立即测量水浴杯内冷却水温度 T_1 。

15.1.5.3 氢气的产生

停止水浴,将锥型瓶外壁擦干,轻轻摇动锥型瓶,使试料与盐酸溶液(14.1.2.1)反应,必要时置于电炉盘上加热,微沸后调低电炉盘温度使反应在微沸状态下进行,每 10 min 摇动一次,并降低水准瓶使其液面与贮气瓶液面之差保持在 50 mm 以内。微沸 50 min 后停止加热。

15.1.5.4 氢气表观体积及终态参数的确定

等锥型瓶稍冷后再次进行水浴,当 5 min 内量气管液面变化不超过 0.1 mL 时,抬高水准瓶,将三通活塞顺时针转动 45°,然后调节水准瓶高度使量气管和参比管的液面稳定于同一高度,从量气管上读出氢气的表观体积 V_1 ,并立即测量量气管附近的室温 T ,水浴杯内冷却水的温度 T_2 和实验室大气压 P 。

15.1.5.5 氢气真实体积的确定

当始态和终态下冷却水温度变化 $|T_1 - T_2|$ 不大于 1.0 K 时,以氢气的表观体积 V_1 作为氢气的真实体积(V),否则,氢气的真实体积(V)按公式(25)计算:

$$V = V_1 - \frac{(p_a - p_1)T_2 - (p_a - p_2)T_1}{(p_a - p_2)T_1} \times (V_0 - 40.0) \quad \dots\dots\dots(25)$$

式中:

- V ——氢气的真实体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——氢气的表观体积,单位为毫升(mL);
- p_a ——实验室大气压,单位为千帕(kPa);
- T_1, T_2 ——始、终态下水浴杯内冷却水温度,单位为开(K);
- p_1, p_2 —— T_1, T_2 时纯水的饱和蒸气压,单位为千帕(kPa);
- V_0 ——测量装置中锥型瓶(放入称量瓶)和冷凝管的总有效体积的数值,单位为毫升(mL);
- 40.0 ——盐酸(14.1.2.1)加入量的体积,单位为毫升(mL)。

15.1.6 分析结果的计算

游离铝的质量分数按公式(26)计算:

$$w(\text{F} \cdot \text{Al}) = \frac{(p_a - p)V \times 0.002\ 164}{m \times T} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(26)$$

式中:

- $w(\text{F} \cdot \text{Al})$ ——游离铝的质量分数;
- p_a ——实验室大气压,单位为千帕(kPa);
- p ——温度为 T 时纯水的饱和蒸气压,单位为千帕(kPa);
- V ——氢气的真实体积,单位为毫升(mL);
- 0.002 164 ——氢气换算成游离铝的系数;
- m ——试料的质量,单位为克(g);

T ——终态下的室温,单位为开(K)。

15.2 铁盐置换 EDTA(乙二胺四乙酸二钠)容量法

15.2.1 原理

利用三价铁离子与游离铝的置换反应,在 $\text{pH} \approx 1.0$ 时用 EDTA 络合过量的三价铁后,加入过量 EDTA 络合三价铝离子。 pH 在 3.5~4.0 时,以硝酸铋标准溶液回滴过量 EDTA,根据 EDTA 标准溶液消耗量计算铝含量。本方法适用于游离铝量不小于 1% 的耐火材料。

15.2.2 试剂

15.2.2.1 硫酸($\rho=1.84 \text{ g/mL}$)。

15.2.2.2 硝酸($\rho=1.42 \text{ g/mL}$)。

15.2.2.3 硝酸(1+1)。

15.2.2.4 硝酸(1+5)。

15.2.2.5 氨水(1+1)。

15.2.2.6 磺基水杨酸溶液(100 g/L)。

15.2.2.7 硫酸铁溶液(50 g/L):称取 50 g 硫酸铁溶于 200 mL 水中,加入 20 mL 硫酸(15.2.2.1)。搅拌后微微加热至溶解,冷却后稀释至 1 000 mL。

15.2.2.8 苯羟乙酸(苦杏仁酸)溶液(50 g/L):称取 50 g 苯羟乙酸溶于 400 mL 水中,用氨水(15.2.2.5)调至 pH 至 3.0~4.0,稀释至 1 000 mL 过滤备用。

15.2.2.9 缓冲溶液($\text{pH} \approx 3.5$):称取 35 g 无水乙酸钠溶于 400 mL 水中,加入 300 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL 混匀(用 pH 计验证溶液 pH ,达不到时加乙酸钠或乙酸调节至规定 pH ,下同)。

15.2.2.10 缓冲溶液($\text{pH} \approx 4.0$):称取 60 g 无水乙酸钠溶于 400 mL 水中,加入 200 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL 混匀(验证方法同上)。

15.2.2.11 EDTA 溶液(0.1 mol/L):称取 37.2 g EDTA 于烧杯中,分次加水搅拌至全部溶解(必要时可稍加热)。冷却,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

15.2.2.12 硝酸铋溶液(0.05 mol/L):称取 25 g 硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 40 mL 硝酸(15.2.2.3)中,加热溶解后煮沸 1 min 左右。冷却,用水稀释至 1 000 mL 混匀,放置 1 d 后使用。

15.2.2.13 铝标准溶液(含 Al 0.5 mg/mL):称取 0.500 0 g 金属铝(质量分数 99.99%),置于聚四氟乙烯烧杯中。加约 100 mL 水和 5 g~10 g 氢氧化钠,使其溶解(必要时在水浴上低温加热溶解)。稍冷,加硝酸(15.2.2.2)至呈酸性后过量约 10 mL。移入 400 mL 烧杯中,加热煮沸使溶液透明,冷却至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,混匀。

15.2.2.14 硝酸铋标准溶液(0.01 mol/L):称取 5 g 硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 40 mL 硝酸(15.2.2.3)中,加热溶解后煮沸 1 min 左右。冷却,用水稀释至 1 000 mL 混匀,放置 1 d 后标定使用。

15.2.2.15 EDTA 标准溶液(0.01 mol/L):称取 3.72 g EDTA 于烧杯中,分次加水搅拌至全部溶解(必要时可稍加热)。冷却,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

15.2.2.16 1 mL 硝酸铋标准溶液(15.2.2.14)换算成 EDTA 标准溶液(15.2.2.15)的系数 K 的标定与计算如下。

- a) 标定:移取 3 份 10.00 mL EDTA 标准溶液(15.2.2.15)并加水至约 200 mL。加 10 mL 硝酸(15.2.2.4),加 4 滴~5 滴二甲酚橙指示剂(15.2.2.18)、1 滴~2 滴次甲基蓝指示剂(15.2.2.19)。以硝酸铋标准溶液(15.2.2.14)滴至颜色由黄(绿)色至稳定紫红色后,再用 EDTA 标准溶液(15.2.2.15)滴至亮黄(绿)色,即为终点。如 3 份 EDTA 标准溶液所消耗的硝酸铋标准溶液(15.2.2.14)毫升数的极差不超过 0.10 mL,取其平均值;否则,应重新标定。

b) 计算:按公式(27)计算。

$$K = \frac{V_2}{V_3} \dots\dots\dots (27)$$

式中:

K ——1 mL 硝酸铋标准溶液(15.2.2.14)换算成 EDTA 标准溶液(15.2.2.15)系数;

V_2 ——所用 EDTA 标准溶液(15.2.2.15)的总体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——所用硝酸铋标准溶液(15.2.2.14)的体积,单位为毫升(mL)。

15.2.2.17 1 mL EDTA 标准溶液(15.2.2.15)相当于铝的量 $T(\text{Al})$ 的标定及计算如下。

a) 标定:移取 5.00 mL 铝标准溶液(15.2.2.13)于烧杯中,加 30 mL EDTA 标准溶液(15.2.2.15),用氨水(15.2.2.5)调至 $\text{pH} \approx 3.0$,加 10 mL 苯羟乙酸溶液(15.2.2.8),20 mL 缓冲溶液(15.2.2.9),加水至总体积约为 250 mL。加热煮沸,搅拌后取下,冷却至室温。加 20 mL 缓冲溶液(15.2.2.10),补加 2 滴~3 滴二甲酚橙指示剂(15.2.2.18)。用硝酸铋标准溶液(15.2.2.14)慢慢滴定至稳定红色后,再用 EDTA 标准溶液(15.2.2.15)滴定至稳定黄(绿)色不变,即为终点。如 3 份铝标准溶液所消耗的 EDTA 标准溶液(15.2.2.15)毫升数的极差不超过 0.10 mL,取其平均值;否则,应重新标定。

b) 计算:按公式(28)计算。

$$T(\text{Al}) = \frac{V \times c}{V_2 - V_3 \times K} \dots\dots\dots (28)$$

式中:

$T(\text{Al})$ ——1 mL EDTA 标准溶液(15.2.2.15)相当于铝的量,单位为克每毫升(g/mL);

V ——移取铝标准溶液(15.2.2.13)的体积,单位为毫升(mL);

c ——铝标准溶液(15.2.2.13)的浓度,单位为克每毫升(g/mL);

V_2 ——所用 EDTA 标准溶液(15.2.2.15)总体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——所用硝酸铋标准溶液(15.2.2.14)体积,单位为毫升(mL);

K ——硝酸铋标准溶液(15.2.2.14)换算成 EDTA 标准溶液(15.2.2.15)的系数。

15.2.2.18 二甲酚橙指示剂(5 g/L)。

15.2.2.19 次甲基蓝指示剂(1 g/L)。

15.2.3 试料量

称取 0.50 g 试样,精确至 0.000 1 g。

15.2.4 测定

15.2.4.1 将试料置于 400 mL 烧杯中,加入 50 mL 硫酸铁溶液(15.2.2.7)。水浴锅的温度控制在 100 °C 左右,将烧杯放入水浴锅中加热 1 h 取下。冷却后用中速滤纸过滤,过滤完毕,向滤液中加 10 mL 硝酸(15.2.2.2),置于电炉上加热煮沸 1 min,冷至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。

15.2.4.2 移取 50.00 mL 试液(15.2.4.1)于 400 mL 烧杯中,用氨水(15.2.2.5)调至恰好出现稳定沉淀。立即加入 10 mL 硝酸(15.2.2.4),调节试液 pH 为 1.0(精密 pH 试纸检验,下同)。加 1 滴磺基水杨酸溶液(15.2.2.6),用 EDTA 溶液(15.2.2.11)慢慢滴定至红色褪尽。过量 1 mL 左右,搅拌 0.5 min。加 3 滴~4 滴二甲酚橙指示剂(15.2.2.18)、1 滴~2 滴次甲基蓝指示剂(15.2.2.19)。用硝酸铋溶液(15.2.2.12)慢慢滴定至稳定红色后,再用 EDTA 标准溶液(15.2.2.15)滴定至稳定黄(绿)色不变(此时 EDTA 标准溶液不计量)。

15.2.4.3 在搅拌下加入 EDTA 标准溶液(15.2.2.15),视铝含量而定,过量 10 mL。用氨水(15.2.2.5)调至 $\text{pH} \approx 3.0$,加 10 mL 苯羟乙酸溶液(15.2.2.8)、20 mL 缓冲溶液(15.2.2.9),加水至总体积约为

250 mL。加热煮沸,搅拌后取下,冷却至室温。加 20 mL 缓冲溶液(15.2.2.10),补加 2 滴~3 滴二甲酚橙指示剂(15.2.2.18)。用硝酸铋标准溶液(15.2.2.14)慢慢滴定至稳定红色后,再用 EDTA 标准溶液(15.2.2.15)滴定至稳定黄(绿)色不变,即为终点。

15.2.5 分析结果计算

游离铝的质量分数按公式(29)计算:

$$w(\text{F} \cdot \text{Al}) = \frac{T(\text{Al}) \times (V_2 - V_3 \times K) \times 250}{m \times V_4} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(29)$$

式中:

$w(\text{F} \cdot \text{Al})$ ——游离铝的质量分数;

$T(\text{Al})$ ——1 mL EDTA 标准溶液(15.2.2.15)相当于铝的量,单位为克每毫升(g/mL);

V_2 ——所用 EDTA 标准溶液(15.2.2.15)总体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——所用硝酸铋标准溶液(15.2.2.14)的体积,单位为毫升(mL);

K ——1 mL 硝酸铋标准溶液(15.2.2.14)换算成 EDTA 标准溶液(15.2.2.15)的系数;

m ——试料的质量,单位为克(g);

V_4 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

注:当试样中含有能被 2%硝酸溶解的氧化铝时,可能影响测定结果。

16 氧化铁量、氧化铝量的测定——EDTA 容量法(铁铝连续滴定)

16.1 原理

试样经混合熔剂熔融,硝酸浸取。在 $\text{pH} \approx 1.0$ 时加过量 EDTA 标准溶液,铋盐回滴测定氧化铁。然后加苯羟乙酸溶液掩蔽钛, pH 为 3.5~4.0 时,加过量 EDTA 标准溶液煮沸后,铋盐回滴测定氧化铝。本方法适用于 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 不小于 2% 且不含锆、锰、铬的试样。

16.2 试剂

16.2.1 混合熔剂:按质量比将无水碳酸钠、无水碳酸钾和硼酸各 1 份混匀,研细。

16.2.2 硝酸($\rho = 1.42 \text{ g/mL}$)。

16.2.3 氨水(1+1)。

16.2.4 硝酸(1 mol/L)。

16.2.5 磺基水杨酸溶液(100 g/L)。

16.2.6 苯羟乙酸(苦杏仁酸)溶液(50 g/L):称取 50 g 苯羟乙酸溶于 400 mL 水中,用氨水(16.2.3)调至 pH 为 3.0~4.0,稀释至 1 000 mL 过滤备用。

16.2.7 缓冲溶液($\text{pH} \approx 3.5$):称取 35 g 无水乙酸钠溶于 400 mL 水中,加入 300 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL 混匀。(用 pH 计验证溶液 pH ,达不到时加乙酸钠或乙酸调节至规定 pH ,下同)。

16.2.8 缓冲溶液($\text{pH} \approx 4.0$):称取 60 g 无水乙酸钠溶于 400 mL 水中,加入 200 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL 混匀。

16.2.9 氧化铁标准溶液(含 Fe_2O_3 1.0 mg/mL):称取 1.000 0 g 预先在 600 °C 灼烧 30 min 并于干燥器中冷却至室温的氧化铁(质量分数 99.99%),置于烧杯中,用少许水润湿。加 40 mL 硝酸(1+1),低温加热溶解至溶液清亮,再煮沸 1 min,冷却至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,混匀。

16.2.10 氧化铝标准溶液(含 Al_2O_3 1.0 mg/mL):称取 0.529 2 g 金属铝(质量分数 99.99%),置于聚四氟乙烯烧杯中。加约 100 mL 水、5 g~10 g 氢氧化钠,使其溶解(必要时在水浴上低温加热至溶解)。稍冷,加硝酸(16.2.2)至呈酸性后过量约 10 mL。移入 400 mL 烧杯中,加热煮沸使溶液透明,冷却至室

温。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,混匀。

16.2.11 硝酸铋标准溶液(0.01 mol/L):称取 5g 硝酸铋[Bi(NO₃)₃ · 5H₂O]并溶于 40 mL 硝酸(1+1)中,加热溶解后煮沸 1 min 左右。冷却,用水稀释至 1 000 mL 混匀,放置 1d 后标定使用。

16.2.12 EDTA 标准溶液(0.01 mol/L):称取 3.72 g EDTA 于烧杯中,分次加水搅拌至全部溶解(必要时可稍加热)。冷却,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

16.2.13 1 mL 硝酸铋标准溶液(16.2.11)换算成 EDTA 标准溶液(16.2.12)的系数 K_1 的标定与计算如下。

- a) 标定:分别移取 3 份 10.00 mL EDTA 标准溶液(16.2.12)并加水至约 200 mL。加 10 mL 硝酸(16.2.4),加 4 滴~5 滴二甲酚橙指示剂(16.2.19)、1 滴~2 滴次甲基兰指示剂(16.2.20)。以硝酸铋标准溶液(16.2.11)滴至颜色由黄(绿)色至稳定紫红色后,再用 EDTA 标准溶液(16.2.12)滴至亮黄(绿)色,即为终点。如 3 份 EDTA 标准溶液所消耗的硝酸铋标准溶液毫升数的极差不超过 0.10 mL,取其平均值;否则,应重新标定。
- b) 计算:1 mL 硝酸铋标准溶液(16.2.11)换算成 EDTA 标准溶液(16.2.12)的系数 K_1 按公式(30)计算。

$$K_1 = \frac{V_1}{V_2} \quad \dots\dots\dots(30)$$

式中:

K_1 ——1 mL 硝酸铋标准溶液(16.2.11)换算成 EDTA 标准溶液(16.2.12)的系数;

V_1 ——所用 EDTA 标准溶液(16.2.12)的总体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——所用硝酸铋标准溶液(16.2.11)的体积,单位为毫升(mL)。

16.2.14 1 mL EDTA 标准溶液(16.2.12)相当于氧化铁的量 $T(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 标定与计算如下。

- a) 标定:分别移取 3 份 10.00 mL 氧化铁标准溶液(16.2.9)于 300 mL 烧杯中,加水至约 50 mL。用氨水(16.2.3)调至恰好出现稳定沉淀。立即加入 10 mL 硝酸(16.2.4),调节试液 pH 为 1.0 (以精密 pH 试纸检验,下同)。加 1 滴~2 滴磺基水杨酸溶液(16.2.5)至试液出现红色,用 EDTA 标准溶液(16.2.12)慢慢滴至红色褪尽并过量 1 mL,搅拌 1 min。加 3 滴~4 滴二甲酚橙指示剂(16.2.19),1 滴~2 滴次甲基兰指示剂(16.2.20)。用硝酸铋标准溶液(16.2.11)慢慢滴定至稳定紫红色后过量 1 mL,再用 EDTA 标准溶液(16.2.12)滴定至亮黄(绿)色不变,即为终点。如 3 份氧化铁标准溶液所消耗的 EDTA 标准溶液毫升数的极差不超过 0.10 mL,取其平均值;否则,应重新标定。
- b) 计算:1 mL EDTA 标准溶液(16.2.12)相当于氧化铁的量 $T(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 按公式(31)计算。

$$T(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{V_3 \times \rho_1}{V_4 - V_5 \times K_1} \quad \dots\dots\dots(31)$$

式中:

$T(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——1 mL EDTA 标准溶液(16.2.12)相当于氧化铁的量,单位为克每毫升(g/mL);

V_3 ——移取氧化铁标准溶液(16.2.9)的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——所用 EDTA 标准溶液(16.2.12)总体积,单位为毫升(mL);

V_5 ——所用硝酸铋标准溶液(16.2.11)的体积,单位为毫升(mL);

ρ_1 ——氧化铁标准溶液(16.2.9)质量浓度,单位为克每毫升(g/mL);

K_1 ——1 mL 硝酸铋标准溶液(16.2.11)换算成 EDTA 标准溶液(16.2.12)的系数。

16.2.15 EDTA 标准溶液(0.05 mol/L):称取 18.6 g EDTA 于烧杯中,分次加水搅拌至全部溶解(必要时可稍加热)。冷却,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

16.2.16 硝酸铋标准溶液(0.025 mol/L):称取 12 g 硝酸铋[Bi(NO₃)₃ · 5H₂O]溶于 37.5 mL 硝酸(1+1)中,加热煮沸 1 min 左右。冷却,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

16.2.17 1 mL 硝酸铋标准溶液(16.2.16)换算成 EDTA 标准溶液(16.2.15)的系数 K_2 的标定与计算如下。

- a) 标定:分别移取 3 份 20.00 mL EDTA 标准溶液(16.2.12 或 16.2.15)并加水至约 200 mL。调节溶液酸度[对稀 EDTA 标准溶液(16.2.12)加 10 mL 硝酸(16.2.4),对浓 EDTA 标准溶液(16.2.15)加 20 mL pH≈4.0 的缓冲溶液(16.2.8),加 3 滴~4 滴二甲酚橙指示剂(16.2.19)、1 滴~2 滴次甲基兰指示剂(16.2.20)。以相应浓度的硝酸铋标准溶液(16.2.11 或 16.2.16)滴到紫红色,再以相应浓度的 EDTA 标准溶液(16.2.12 或 16.2.15)滴定到亮黄(绿)色即为终点。如 3 份 EDTA 标准溶液所消耗的硝酸铋标准溶液毫升数的极差不超过 0.10 mL,取其平均值;否则,应重新标定。
- b) 计算:1 mL 硝酸铋标准溶液(16.2.11 或 16.2.16)换算成 EDTA 标准溶液(16.2.12 或 16.2.15)的系数以 K_2 表示,按公式(32)计算。

$$K_2 = \frac{V_6}{V_7} \dots\dots\dots(32)$$

式中:

K_2 ——1 mL 硝酸铋标准溶液(16.2.11 或 16.2.16)换算成 EDTA 标准溶液(16.2.12 或 16.2.15)的系数;

V_6 ——所用 EDTA 标准溶液(16.2.12 或 16.2.15)总体积的数值,单位为毫升(mL);

V_7 ——所用硝酸铋标准溶液(16.2.11 或 16.2.16)体积的数值,单位为毫升(mL)。

16.2.18 1 mL EDTA 标准溶液相当于氧化铝的量 $T(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的标定及计算如下。

- a) 标定:分别移取 3 份 10.00 mL 或 50.00 mL 氧化铝标准溶液(16.2.10)于烧杯中,加 20 mL EDTA 标准溶液(16.2.12)或 25 mL EDTA 标准溶液(16.2.15)。用氨水(16.2.3)调至 pH 在 2.0~3.0,加入 10 mL 苯羟乙酸溶液(16.2.6),加 10 mL 缓冲溶液(16.2.7),加热至沸,搅拌后取下冷却至室温。加 20 mL 缓冲溶液(16.2.8),补加 2 滴~3 滴二甲酚橙指示剂(16.2.19)。用与 EDTA 标准溶液相对应浓度的硝酸铋标准溶液(16.2.11 或 16.2.16)滴至稳定红色,用与先前所加同一浓度的 EDTA 标准溶液(16.2.12 或 16.2.15),慢慢滴定至亮黄(绿)色,即为终点。如 3 份 EDTA 标准溶液所消耗相应的硝酸铋标准溶液毫升数的极差不超过 0.10 mL,取其平均值;否则,应重新标定。
- b) 计算:1 mL EDTA 标准溶液对氧化铝的量 $T(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 按公式(33)计算。

$$T(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{V_8 \times \rho_2}{V_9 - V_{10} \times K_2} \dots\dots\dots(33)$$

式中:

$T(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ——1 mL EDTA 标准溶液对氧化铝的量,单位为克每毫升(g/mL);

V_8 ——移取氧化铝标准溶液(16.2.10)的体积,单位为毫升(mL);

ρ_2 ——氧化铝标准溶液(16.2.10)的质量浓度,单位为克每毫升(g/mL);

V_9 ——所用 EDTA 标准溶液(16.2.12 或 16.2.15)的总体积,单位为毫升(mL);

V_{10} ——所用硝酸铋标准溶液(16.2.11 或 16.2.16)的体积,单位为毫升(mL);

K_2 ——1 mL 硝酸铋标准溶液换算成相应 EDTA 标准溶液的换算系数。

16.2.19 二甲酚橙指示剂(5 g/L)。

16.2.20 次甲基兰指示剂(1 g/L)。

16.2.21 百里酚兰指示剂(1 g/L):用 20%(体积分数)乙醇配制。

16.3 试料量

称取 0.50 g 试样,精确至 0.000 1 g。

16.4 测定

16.4.1 将试料置于铂坩埚中放在高温炉内逐渐升温至 1 000 ℃,保温 30 min~40 min,取出冷却。加 3 g~4 g 混合熔剂(16.2.1),混匀。另取 1 g 混合熔剂(16.2.1)覆盖其上,加盖并留有缝隙。置于高温炉中(炉温在 800 ℃以下)升温至 1 100 ℃~1 150 ℃,保持 30 min~40 min(熔样过程摇动坩埚 2 次~3 次)。等试料完全分解后,取出坩埚,冷却。

16.4.2 用滤纸擦净坩埚外壁,将坩埚置于盛有 150 mL~200 mL 沸水及 30 mL 硝酸(16.2.2)的 300 mL 烧杯中。加热至熔融物全部溶解,用水洗出坩埚及盖。将溶液煮沸 1 min,冷却至室温。移入 250 mL 容量瓶中,用水定容,混匀(如有胶状沉淀,可用快速滤纸干过滤于 300 mL 烧杯中)。

16.4.3 氧化铁的测定:移取 50.00 mL 试液(16.4.2)于 300 mL 烧杯中,用氨水(16.2.3)调至恰好出现稳定沉淀。立即加入 10 mL 硝酸(16.2.4),调节试液 pH 为 1.0(以精密 pH 试纸检验,下同)。加 1 滴~2 滴磺基水杨酸溶液(16.2.5)至试液出现红色,用 EDTA 标准溶液(16.2.12)慢慢滴至红色褪尽并过量 1 mL,搅拌 1 min。加 3 滴~4 滴二甲酚橙指示剂(16.2.19)、1 滴~2 滴次甲基兰指示剂(16.2.20)。用硝酸铋标准溶液(16.2.11)慢慢滴定至稳定紫红色后过量 1 mL,再用 EDTA 标准溶液(16.2.12)滴定至亮黄(绿)色不变,即为终点(此溶液为试液 B,用于连续测定氧化铝)。

16.4.4 氧化铝的测定:将试液 B(16.4.3)搅拌下加入 20 mL~50 mL EDTA 标准溶液(16.2.12 或 16.2.15),视试液中的氧化铝含量而定,一般过量 10 mL。用氨水(16.2.3)调至 pH 在 2.0~3.0,加入 10 mL 苯羟乙酸溶液(16.2.6),加 10 mL 缓冲溶液(16.2.7),加热至沸,搅拌后取下冷却至室温。加 20 mL 缓冲溶液(16.2.8),补加 2 滴~3 滴二甲酚橙指示剂(16.2.19)。用与 EDTA 标准溶液相对应浓度的硝酸铋标准溶液(16.2.11 或 16.2.16)滴至稳定红色,用与先前所加同一浓度的 EDTA 标准溶液(16.2.12 或 16.2.15),慢慢滴定至亮黄(绿)色,即为终点。

16.5 分析结果计算

16.5.1 氧化铁的质量分数按公式(34)计算:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{T(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times (V_{11} - V_{12} \times K_1) \times 250}{m \times V} \times 100\% \quad \dots\dots(34)$$

式中:

- $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——氧化铁的质量分数;
- $T(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ——1 mL EDTA 标准溶液(16.2.12)相当于氧化铁的量,单位为克每毫升(g/mL);
- V_{11} ——16.4.3 中所用 EDTA 标准溶液(16.2.12)总体积,单位为毫升(mL);
- V_{12} ——16.4.3 中回滴过量 EDTA 标准溶液所用硝酸铋标准溶液(16.2.11)体积,单位为毫升(mL);
- K_1 ——1 mL 硝酸铋标准溶液换算成 EDTA 标准溶液的系数;
- m ——试料的质量,单位为克(g);
- V ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

16.5.2 氧化铝的质量分数按公式(35)计算:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{T(\text{Al}_2\text{O}_3) \times (V_{13} - V_{14} \times K_2) \times 250}{m \times V} \times 100\% - w(\text{F} \cdot \text{Al}) \times 1.889 4 \quad \dots\dots(35)$$

式中:

- $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ——氧化铝的质量分数;
- $T(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ——1 mL EDTA 标准溶液相当于氧化铝的量,单位为克每毫升(g/mL);
- V_{13} ——16.4.4 中所用 EDTA 标准溶液(16.2.12 或 16.2.13)总体积,单位为毫升(mL);
- V_{14} ——16.4.4 中回滴过量 EDTA 标准溶液所用硝酸铋标准溶液(16.2.11 或 16.2.14)体积,

单位为毫升(mL)；

K_2 ——1 mL 硝酸铋标准溶液换算成相应 EDTA 标准溶液的换算系数；

m ——试料的质量,单位为克(g)；

V ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)；

$w(\text{F} \cdot \text{Al})$ ——金属铝的质量分数；

1.889 4 ——金属铝换算成氧化铝的系数。

17 氧化物量的测定[二氧化硅、氧化铝、氧化铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、氧化锆(铪)、氧化铪、氧化钇、三氧化二铬、一氧化锰、五氧化二磷]

17.1 试样预处理

试样先于 850 °C ± 20 °C 高温炉中烧尽游离碳,残渣用于氧化物的测定,按表 5 中的材料类型采用相应标准进行。

17.2 灼烧减量的测定

按 8.2.1 测定 850 °C 灼烧减量 $w(\text{LOI})_1$ 。残渣用于氧化物的测定。

17.3 熔样方法

对于不含碳化硅的试样,根据烧除游离碳后材料的化学组成选择相应的标准分析方法熔样。

对于含碳化硅试样或残渣,采用质量比为 1.5 份无水碳酸钠 : 1.5 份无水碳酸钾 : 0.7 份硼酸的混合熔剂,熔样温度从 400 °C 逐渐升温至 1 100 °C,保持 30 min ~ 40 min,直至试样完全分解。

对于含碳化硅、氮化硅、二氧化硅等硅元素高的样品,若采用电感耦合等离子体发射光谱法测定低含量元素,试样经预处理后,先参照 GB/T 6901 中的重量-钼蓝光度法测定二氧化硅的步骤,得到待测滤液,再按表 5 相应标准中电感耦合等离子体发射光谱法的方法测定。

17.4 氧化物的测定

根据材料类型,按表 5 选择相应的标准分析方法。

表 5 材料类型及标准分析方法的选择

序号	材料类型	标准分析方法
1	含碳化硅石墨碳材料	GB/T 6901
2	碳化硅(包括含氮化物)材料	GB/T 6901
3	黏土结合石墨黏土材料、沥青结合石墨碳化硅材料	GB/T 6901
4	二氧化硅结合碳化硅、氮化物材料	GB/T 6901
5	碳化硅和氮化物结合高铝、刚玉材料,铝碳质材料和氮化铝材料	GB/T 6900
6	含碳化硅和氮化物镁碳质、镁钙碳质、镁铝碳质材料	GB/T 5069
7	含碳化硅和氮化物锆碳质、铝锆碳质、锆钙碳质材料	GB/T 4984
8	含碳化硅和氮化物镁铬质材料	GB/T 5070

17.5 分析结果计算

17.5.1 二氧化硅的质量分数按公式(36)计算：

$$w(\text{SiO}_2) = w(\text{SiO}_2)_1 \times [1 - w(\text{LOI})_1] - w(\text{SiC}) \times 1.498\ 5 - w(\text{Si}_3\text{N}_4) \times 1.284\ 9 - w(\text{F} \cdot \text{Si}) \times 2.139\ 3 \dots\dots\dots(36)$$

式中：

- $w(\text{SiO}_2)$ ——二氧化硅的质量分数；
- $w(\text{SiO}_2)_1$ ——8.2.1 残渣中总二氧化硅的质量分数；
- $w(\text{LOI})_1$ ——试样 850 °C 灼烧减量的质量分数；
- $w(\text{SiC})$ ——试样中碳化硅的质量分数；
- 1.498 5 ——SiC 换算成 SiO₂ 的系数；
- $w(\text{Si}_3\text{N}_4)$ ——试样中氮化硅的质量分数；
- 1.284 9 ——Si₃N₄ 换算成 SiO₂ 的系数；
- $w(\text{F} \cdot \text{Si})$ ——试样中游离硅的质量分数；
- 2.139 3 ——Si 换算成 SiO₂ 的系数。

17.5.2 氧化铝的质量分数按公式(37)计算：

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = w(\text{Al}_2\text{O}_3)_1 \times [1 - w(\text{LOI})_1] - w(\text{F} \cdot \text{Al}) \times 1.889\ 4 \dots\dots\dots(37)$$

式中：

- $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ——氧化铝的质量分数；
- $w(\text{Al}_2\text{O}_3)_1$ ——8.2.1 残渣中总氧化铝的质量分数；
- $w(\text{LOI})_1$ ——850 °C 灼烧减量的质量分数；
- $w(\text{F} \cdot \text{Al})$ ——试样中游离铝的质量分数；
- 1.889 4 ——金属铝换算成氧化铝的系数。

17.5.3 其他氧化物的质量分数按公式(38)计算：

$$w(\text{M}_m\text{O}_n) = w(\text{M}_m\text{O}_n)_1 \times [1 - w(\text{LOI})_1] \dots\dots\dots(38)$$

式中：

- $w(\text{M}_m\text{O}_n)$ ——试样中氧化物的质量分数；
- $w(\text{M}_m\text{O}_n)_1$ ——8.2.1 残渣中氧化物的质量分数；
- $w(\text{LOI})_1$ ——试样 850 °C 灼烧减量的质量分数。

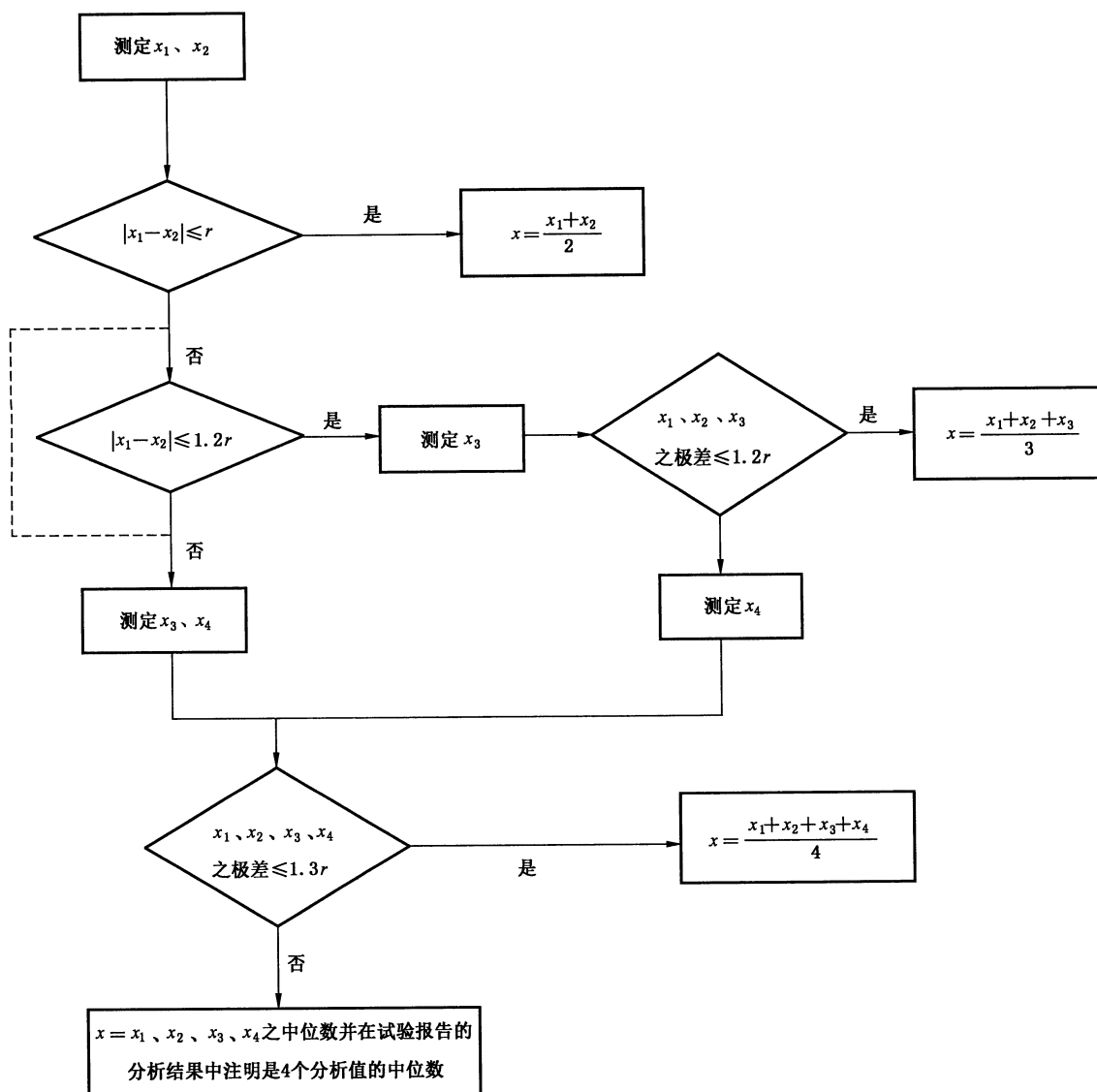
18 试验报告

试验报告应至少包括以下内容：

- a) 委托单位；
- b) 试样名称；
- c) 分析项目；
- d) 分析结果；
- e) 本文件编号；
- f) 与规定的分析步骤的差异；
- g) 试验中观察到的异常现象；
- h) 试验人员；
- i) 试验日期。

附录 A
(规范性)
分析值验收程序

分析值验收程序如图 A.1 所示。



注： x_i 为分析值 ($i=1,2,3,4$), r 为分析值的允许差。

图 A.1 分析值验收程序

附录 B

(资料性)

不同温度下水的饱和蒸汽压

表 B.1 给出了 10 ℃~30 ℃下水的饱和蒸汽压。

表 B.1 不同温度下水的饱和蒸汽压(10 ℃~30 ℃)

温度 ℃	饱和蒸汽压 kPa	温度 ℃	饱和蒸汽压 kPa
10	1.228	21	2.487
11	1.312	22	2.643
12	1.403	23	2.809
13	1.497	24	2.984
14	1.599	25	3.168
15	1.705	26	3.361
16	1.817	27	3.565
17	1.937	28	3.780
18	2.064	29	4.005
19	2.197	30	4.243
20	2.339	—	—

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
含碳、碳化硅、氮化物耐火材料
化学分析方法

GB/T 16555—2025

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

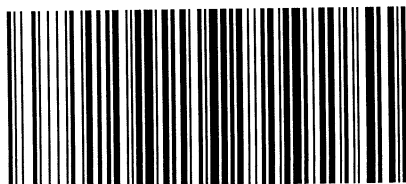
*

开本 880×1230 1/16 印张 3 字数 79 千字
2025年8月第1版 2025年8月第1次印刷

*

书号: 155066·1-80597 定价 76.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 16555-2025