



中华人民共和国国家标准

GB/T 14506.6—2010
代替 GB/T 14506.6—1993

硅酸盐岩石化学分析方法 第 6 部分：氧化钙量测定

Methods for chemical analysis of silicate rocks—
Part 6: Determination of calcium oxide content

2010-11-10 发布

2011-02-01 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

前 言

GB/T 14506《硅酸盐岩石化学分析方法》由以下 30 部分组成：

- 第 1 部分：吸附水量测定；
- 第 2 部分：化合水量测定；
- 第 3 部分：二氧化硅量测定；
- 第 4 部分：三氧化二铝量测定；
- 第 5 部分：总铁量测定；
- 第 6 部分：氧化钙量测定；
- 第 7 部分：氧化镁量测定；
- 第 8 部分：二氧化钛量测定；
- 第 9 部分：五氧化二磷量测定；
- 第 10 部分：氧化锰量测定；
- 第 11 部分：氧化钾和氧化钠量测定；
- 第 12 部分：氟量测定；
- 第 13 部分：硫量测定；
- 第 14 部分：氧化亚铁量测定；
- 第 15 部分：锂量测定；
- 第 16 部分：铷量测定；
- 第 17 部分：铯量测定；
- 第 18 部分：铜量测定；
- 第 19 部分：铅量测定；
- 第 20 部分：锌量测定；
- 第 21 部分：镍和钴量测定；
- 第 22 部分：钒量测定；
- 第 23 部分：铬量测定；
- 第 24 部分：镉量测定；
- 第 25 部分：钼和钨量测定；
- 第 26 部分：钽量测定；
- 第 27 部分：镍量测定；
- 第 28 部分：16 个主次成分量测定；
- 第 29 部分：稀土等 22 个元素量测定；
- 第 30 部分：44 个元素量测定。

本部分为 GB/T 14506 的第 6 部分。

本部分代替 GB/T 14506.6—1993《硅酸盐岩石化学分析方法 氧化钙的测定》。

本部分与原部分相比，主要变化如下：

- 增加了规范性引用文件；
- 增加了警示、警告内容；
- 将称取试料量和分取溶液改为列表表示。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。

GB/T 14506.6—2010

本部分由全国国土资源标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位：国家地质实验测试中心。

本部分起草单位：浙江省地质矿产研究所。

本部分主要起草人：胡勇平、郑存江、张明杰。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 14506.6—1993。

硅酸盐岩石化学分析方法

第6部分:氧化钙量测定

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分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

GB/T 14506 的本部分规定了硅酸盐岩石中氧化钙量的测定方法。

本部分适用于硅酸盐岩石中氧化钙量的测定,也适用于土壤和水系沉积物中氧化钙量的测定。

测定范围:乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA)络合滴定法,1%~15%的氧化钙量。火焰原子吸收分光光度法,0.1%~5%的氧化钙量。

注:EGTA 络合滴定法对镉、钡总量大于 0.4% 的硅酸盐岩石样品不适用。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 14506 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14506.1 硅酸盐岩石化学分析方法 第1部分:吸附水量测定

3 EGTA 络合滴定法

3.1 原理

分离二氧化硅后的滤液,用三乙醇胺掩蔽铁、铝等干扰元素。镍、铜等元素干扰用氟化钠掩蔽,或者经六次甲基四胺、铜试剂分离干扰元素后,在 $\text{pH} \geq 12$ 的条件下,以钙黄绿素-百里酚酞络合剂为指示剂,用 EGTA 标准溶液滴定,计算氧化钙量。

3.2 试剂

本部分除非另有说明,在分析中均使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 的分析实验室用水。

3.2.1 盐酸羟胺。

3.2.2 六次甲基四胺。

3.2.3 氢氧化钾(优级纯)。

3.2.4 氢氧化钾溶液(500 g/L)。贮于塑料瓶中。

3.2.5 乙醇。

3.2.6 盐酸(1+1)。

3.2.7 氨水(1+1)。

3.2.8 三乙醇胺(1+1)。

3.2.9 氟化钾溶液(50 g/L)。警告——氟化钾溶液为剧毒试剂,必须严格按照规定使用与保管。

注:不能在酸性条件下加入氟化钠,使用完后,加入硫酸亚铁铵(莫氏盐)处理后方可倒入下水道。

3.2.10 蔗糖溶液(20 g/L)。

3.2.11 二乙基二硫代氨基甲酸钠(铜试剂)溶液(20 g/L):用时现配。

3.2.12 氧化钙标准溶液:称取 0.892 4 g 预先经 120 °C 干燥 2 h 的高纯碳酸钙(CaCO_3),置于 400 mL

烧杯中,加 10 mL 水,盖上表面皿,从烧杯嘴慢慢加入 30 mL 盐酸(3.2.6),溶解完全后,加热煮沸 1 min~2 min,取下,用水冲洗表面皿和烧杯壁,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 0.500 0 mg 氧化钙。

3.2.13 EGTA 标准滴定溶液 $c(\text{EGTA})=0.010\ 0\ \text{mol/L}$ 。

a) EGTA 标准滴定溶液的配制:

称取 7.6 g EGTA(乙二醇二乙醚二胺四乙酸)置于盛有 400 mL 水的 1 000 mL 烧杯中,边搅拌边加入固体氢氧化钾(3.2.3)至溶解完全为止;

b) EGTA 标准滴定溶液的标定:

取 20.0 mL 氧化钙标准溶液(3.2.12)置于 200 mL 烧杯中,加水至 50 mL 左右,以下按(3.4.5.1)分析步骤进行;

c) EGTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度按式(1)计算。

$$T=\frac{m}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

T ——EGTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

m ——氧化钙量,单位为毫克(mg);

V ——消耗 EGTA 标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)。

3.2.14 钙黄绿素-百里酚酞溶液:称取 0.2 g 钙黄绿素和 0.1 g 百里酚酞络合剂,研细混匀,贮于磨口瓶中。使用时取少许溶解于水中。用时现配。

3.2.15 甲基红乙醇溶液(1 g/L):乙醇溶液。

3.3 试样

3.3.1 试样粒径应小于 74 μm 。

3.3.2 试样应在 105 $^{\circ}\text{C}$ 预干燥 2 h~4 h,置于干燥器中,冷却至室温。

3.3.3 对易吸水的岩石,应取空气干燥试样。在称样的同时按 GB/T 14506.1 进行吸附水量的测定。最终以干态计算结果。

3.4 分析步骤

3.4.1 测定数量

同一试料,一般应进行双份测定,或按一定比例进行双份测定。

3.4.2 试料量

直接滴定:分取 25.0 mL 分离二氧化硅后的滤液 A(相当于 100 mg 试料)进行滴定。

注:滤液 A 为 GB/T 14506.3 中(3.5.5.4)或(4.5.5.4)分离二氧化硅后的滤液,下同。

分离干扰:分取分离二氧化硅后的滤液 50.0 mL 进行分离,再从中分取相当于 100 mg 试料的溶液进行滴定。

3.4.3 空白试验

随同试料进行两份空白试验,所用试剂取自同一试剂瓶,加入同等的量。

3.4.4 验证试验

随同试料分析同类型的标准物质。

3.4.5 测定

3.4.5.1 直接滴定

按(3.4.2)分取分离二氧化硅后的滤液 A,置于 200 mL 烧杯中,加水至约 50 mL,加 0.5 g~1 g 盐酸羟胺(3.2.1)和 2 mL~3 mL 三乙醇胺(3.2.8)、2 滴甲基红指示剂(3.2.15),用氨水(3.2.7)调至变黄色,加入 5 mL 氢氧化钾溶液(3.2.4),加入 3 滴~5 滴氰化钾溶液(3.2.9),加几滴钙黄绿素-百里酚酞指示剂(3.2.14),杯底垫黑纸为背景,用 EGTA 标准滴定溶液[3.2.13a)]滴定至绿色荧光消失为

终点。

注：如试料含钙量高时，加水至 100 mL，加入 1 mL~2 mL 蔗糖溶液(3.2.10)，防止氢氧化镁沉淀析出影响测定结果。

3.4.5.2 分离干扰后分取溶液测定

3.4.5.2.1 干扰的分离

按(3.4.2)分取分离二氧化硅后所得的滤液 A，置于 200 mL 烧杯中，加热蒸发至湿盐状，取下冷却，加 2 g~3 g 六次甲基四胺(3.2.2)，搅匀。加入 20 mL 铜试剂溶液(3.2.11)搅拌均匀，加水至约 50 mL，搅拌使可溶盐溶解，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，放置 10 min，干过滤。

注：当直接滴定终点不易判断，试料中铁、锰及有色金属离子含量较高难以掩蔽时，分离干扰后测定。

3.4.5.2.2 分取溶液测定

分取 50.00 mL 经干过滤、相当于 25.0 mL 滤液 A 的溶液(3.4.5.2.1)，置于 200 mL 烧杯中，以下按(3.4.5.1)分析步骤进行。

3.5 结果计算

计算结果以质量分数 $w(\text{CaO})$ 计，数值以 % 表示，按式(2)计算氧化钙量。

$$w(\text{CaO}) = \frac{(V_1 - V_0)TV \times 10^{-3}}{mV_2} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

式中：

- V_1 ——滴定试料溶液消耗 EGTA 标准滴定溶液体积，单位为毫升(mL)；
- V_0 ——滴定试料空白溶液消耗 EGTA 标准滴定溶液体积，单位为毫升(mL)；
- T ——EGTA 标准滴定溶液对氧化钙的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；
- V ——试料溶液总体积，单位为毫升(mL)；
- m ——试料量，单位为克(g)；
- V_2 ——分取试料溶液体积，单位为毫升(mL)。

分析结果表示至小数点后第二位。

3.6 精密度

EGTA 络合滴定法测定硅酸盐岩石中氧化钙量结果的精密度见表 1。

表 1 精密度 %

成分	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
CaO	0.33~9.73	$r=0.168m^{0.28}$	$R=0.189m^{0.31}$
注：本精密度数据是由 8 个实验室对 10 个水平的试料进行实验确定的。			

4 火焰原子吸收分光光度法

4.1 原理

分离二氧化硅后的滤液，制成 2% 的盐酸溶液，以锶盐作释放剂消除干扰，在原子吸收分光光度计上，波长 422.7 nm 处，空气-乙炔火焰测量吸光度，计算氧化钙量。

4.2 试剂

4.2.1 盐酸(1+1)。

4.2.2 氯化锶溶液：称取 152 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于水中，再加水至 1 000 mL，摇匀。此溶液 1 mL 含 50 mg 锶。

注：如果不是专为原子吸收分光光度法测定钙、镁用的专用试剂，可按下法进行提纯：取约 200 g 氯化锶，溶解于尽可能少的 60 ℃ 水中，用中速滤纸过滤，稍微洗涤，放置直至有少量结晶析出，边搅拌边加 100 mL 无水乙醇，大量氯化锶析出，减压过滤，再用无水乙醇洗几次，风干后使用。

4.2.3 氧化钙标准溶液的配制：

- a) 氧化钙标准溶液(0.50 mg/mL):
称取 0.892 4 g 预先经 120 ℃干燥 2 h 的高纯碳酸钙(CaCO₃),置于 400 mL 烧杯中,加 10 mL 水,盖上表面皿,从烧杯嘴慢慢加入 30 mL 盐酸(4.2.1),溶解完全后,加热煮沸除尽二氧化碳,取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液 1 mL 含 0.50 mg 氧化钙;
- b) 氧化钙标准溶液(50.0 μg/mL):
分取 10.0 mL 氧化钙标准溶液[4.2.3a)],置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 50.0 μg 氧化钙。

4.3 仪器

- 4.3.1 原子吸收分光光度计,配有钙空心阴极灯。
- 4.3.2 天平:三级,感量 0.1 mg。

4.4 试样

- 4.4.1 试样粒径应小于 74 μm。
- 4.4.2 试样应在 105 ℃预干燥 2 h~4 h,置于干燥器中,冷却至室温。
- 4.4.3 对易吸水的岩石,应取空气干燥试样。在称样的同时按 GB/T 14506.1 进行吸附水量的测定。最终以干态计算结果。

4.5 分析步骤

4.5.1 测定数量

同一试料,一般应进行双份测定,或按一定比例进行双份测定。

4.5.2 试料量

根据 CaO 含量范围按表 2 称取试料量和分取试料溶液。

表 2 试料量与分取试料溶液

含量范围/ %	试料量/ g	分取试料溶液/ mL	分取滤液 A/ mL
<1	0.2		25.00
1~5	0.1	25.00	10.00
>5~10	0.1	10.00	5.00
>10	0.1	5.00	5.00

注:滤液 A 为 GB/T 14506.3 中(3.5.5.4)或(4.5.5.4)分离二氧化硅后的滤液。

4.5.3 空白试验

随同试料进行两份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

4.5.4 验证试验

随同试料分析同类型的标准物质。

4.5.5 测定

警告——应按照原子吸收分光光度计仪器使用规程点燃和熄灭空气-乙炔燃烧器,以避免可能的爆炸危险。

4.5.5.1 试液的处理

按(4.5.2)分取测定二氧化硅后所得的滤液 A,置于 100 mL 容量瓶中,补加盐酸(4.2.1)至酸度为 2%,加水至体积为 50 mL~60 mL,加 10 mL 氯化锶溶液(4.2.2),用水稀释至刻度,摇匀。

注:含 1%~5%氧化钙的滤液 A,分取 25.0 mL 稀释至 100 mL,再分取所需量进行处理测定。

4.5.5.2 校准溶液系列的配制

取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL、16.00 mL、

20.00 mL 氧化钙标准溶液[4.2.3b)]于一系列 100 mL 容量瓶中,加水至 50 mL~60 mL,各加入 4 mL 盐酸(4.2.1)、10 mL 氯化锶溶液(4.2.2),用水稀释至刻度,摇匀。

4.5.5.3 吸光度测量

在原子吸收分光光度计上,调节波长为 422.7 nm,光谱带宽为 0.7 nm~1.3 nm,点燃空气-乙炔富燃火焰,用水调零,测量钙的吸光度。先用校准溶液系列中浓度最大的调试,并调节火焰状态和燃烧器位置与高度,使测得的吸光度为最大。然后按浓度由低至高的顺序,依次测定钙校准溶液系列、待测试料溶液、空白试验溶液和验证试验溶液,测定溶液时均以水调零。

4.5.5.4 校准曲线绘制

以氧化钙量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线,计算并打印出检测结果。

注:校准曲线的回归系数应大于 0.999。

4.6 结果计算

计算结果以质量分数 $w(\text{CaO})$ 计,数值以 % 表示,按式(3)计算氧化钙量。

$$w(\text{CaO}) = \frac{(m_1 - m_0)V \times 10^{-6}}{mV_1} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- m_1 ——从校准曲线上查得试料溶液的氧化钙量,单位为微克(μg);
- m_0 ——从校准曲线上查得试料空白溶液的氧化钙量,单位为微克(μg);
- V ——试料溶液总体积,单位为毫升(mL);
- m ——试料量,单位为克(g);
- V_1 ——分取试料溶液体积,单位为毫升(mL)。

分析结果表示至小数点后第二位。

4.7 精密度

火焰原子吸收分光光度法测定硅酸盐岩石中氧化钙量结果的精密度见表 3。

表 3 精密度 %

成分	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
CaO	0.28~9.74	$r=0.088+0.056\ 2m$	$R=0.132+0.065\ 1m$
注:本精密度数据是由 8 个实验室对 10 个水平的试料进行实验确定的。			

参 考 文 献

- [1] GB/T 14506.3 硅酸盐岩石化学分析方法 第3部分:二氧化硅量测定
-