

氟化物置换-EDTA 滴定钯氧化铝催化剂中的铝量

姜少壮, 金娅秋, 宋建强, 方卫*, 杨晓滔, 付仕梅, 鲁瑞智, 曾荷峰
(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 研究了钯氧化铝催化剂中铝含量的 EDTA 络合滴定法。通过对影响试样溶解、络合及滴定诸因素条件的研究, 考察了溶(熔)剂种类、容器材质、滴定前处理方式等对滴定结果的影响, 最终建立了高压消化罐+HCl-HF-H₂O₂/铂金坩埚+碳酸钠-硼砂碱熔+氟化物置换-EDTA 络合滴定测定钯氧化铝催化剂中铝含量的 2 种方法。方法的加标回收率 99.18%~100.94%, 相对标准偏差优于 0.5%。能够满足铝含量准确测定要求。2 种方法均已用于 5 个钯氧化铝催化剂标准样品中铝元素的定值。

关键词: 分析化学; 钯氧化铝催化剂; 铝含量; 氟化物置换; EDTA 络合滴定

中图分类号: O657.32, O614.3⁺¹ 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2019)04-0028-06

Determination of Al Content in Pd/Al₂O₃ Catalyst by Fluoride Replacement-EDTA Titration

JIANG Shaozhuang, JIN Yaqiu, SONG Jianqiang, FANG Wei*,
YANG Xiaotao, FU Shimei, LU Ruizhi, ZENG Hefeng

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum, Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: EDTA complexometric titration of aluminum content in palladium-alumina catalyst was studied. The factors affecting dissolution, complexation and titration of samples and the influences of agent types, container materials and pre-titration methods on the titration results were investigated. Two determination methods for aluminum content in palladium-alumina catalysts were established, i.e. high-pressure digestion tank+HCl-HF-H₂O₂/ platinum crucible+sodium carbonate borax alkali fusion-fluorochemical replacement EDTA complexometric titration. The recoveries of the methods are 99.18%~100.94%, and the relative standard deviation is less than 0.5%. It can meet the requirements of accurate determination of aluminum content. The two methods have been used for the determination of aluminum in five palladium alumina catalyst standard samples.

Key words: analytical chemistry; palladium-alumina catalysts; aluminum; fluoride replacement; EDTA-titration

钯氧化铝催化剂是工业上重要的催化剂之一, 尤其是在石油化学工业中的应用非常广泛^[1]: 烯烃生产中的选择加氢反应^[2], 石油精炼中的催化重整, 烷烃、芳烃的异构化反应及脱氢反应等都离不开钯氧化铝催化剂。钯氧化铝催化剂在石油化工领域的应用也很广泛^[3]。此外, 在各类有机化学反应, 如

氢化、氧化脱氢、氢化裂解、偶联、氢酯基化、碳化学以及汽车尾气净化等反应中^[4], 也广泛用到了钯氧化铝催化剂。通常钯氧化铝催化剂产品质量控制一般只关注钯含量的检测, 对其它元素忽略。但由于 X 射线荧光分析法是归一化的分析, 研制荧光分析标准样品需要有准确的铝含量分析结果, 但现

收稿日期: 2019-03-22

第一作者: 姜少壮, 男, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属分析化学。E-mail: jiangshaozhuang@163.com

*通讯作者: 方卫, 女, 正高级工程师, 研究方向: 分析化学。E-mail: fw930@ipm.com.cn

有的检测方法都不合适。

钨氧化铝催化剂主要由氧化铝载体和负载在氧化铝载体上的钨组成。作为载体的活性氧化铝, 目前已知有十余种同质异晶体, 主要包含3种晶型, 即 α - Al_2O_3 、 β - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 。不同晶型的氧化铝具有不同性质, 且在1300℃以上高温环境下几乎完全转化为 α - Al_2O_3 。以 α - Al_2O_3 作为载体主要成分的催化剂, 采用酸溶法很难完全溶解; 采用碱熔法^[5-6], 则易在熔融过程中引入干扰物质, 影响后续测定。

当前, 铝的测定方法主要有化学滴定法^[7-11]、ICP-AES法^[12]、AAS法^[13]、X射线荧光法^[14]等。对于高铝含量试样, 常采用化学滴定法。化学滴定法分为置换滴定法^[15]、返滴定法^[16]、氟铝酸钾容量法^[17]等。对于氟铝酸钾容量法, 氟铝酸钾易与溶液中的Si(IV)反应, 不适用于含硅物料。因而EDTA滴定法使用更为广泛。众多标准和研究报告中, 氧化铝的测定方法是采用过量的EDTA与铝形成络合物, 用锌标准溶液滴定未络合的EDTA, 差减计算得到铝量。但该方式仅适用于纯氧化铝载体, 并不适用于负载了活性金属元素的催化剂。

本文针对钨氧化铝催化剂的特殊性, 分别对酸溶、碱熔2种预处理方式的试剂种类、溶解条件等进行探究, 并研究酸度、共存离子、加热时间及氟化铵用量等因素对络合滴定的影响, 建立适用于钨/氧化铝催化剂中铝含量测定的溶样、滴定方法。

1 实验部分

1.1 试剂和材料

除非另有说明, 在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和二次蒸馏水。

盐酸、氢氟酸、过氧化氢(质量分数30%)、高氯酸、氢氧化钾、氢氧化钠、无水碳酸钠、无水硼砂(硼酸钠 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 在400℃脱水为无水硼砂)、无水乙醇、盐酸溶液(1+1)、NaOH溶液(10%)、二甲酚橙指示剂(0.05 g/L)、氟化铵溶液(200 g/L)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液(0.026 mol/L)、硝酸锌标准溶液(0.020 mol/L)。

1.1.1 锌标准滴定溶液的配制

称量5.96 g六水合硝酸锌, 置入250 mL烧杯, 用水溶解澄清后, 转移至1000 mL容量瓶中, 用水洗涤烧杯5次, 洗液一并转移至1000 mL容量瓶中。加水至刻度。混匀。得到锌含量为0.020 mol/L的标准溶液。

1.1.2 铝标准溶液配制

称量1.000 g(精确到0.00001 g)金属铝(质量分数为99.99%), 置于250 mL烧杯中, 加入10 mL盐酸(1+1), 盖上表面皿, 置于125℃电炉加热溶解0.5 h, 再加入10 mL盐酸(1+1)继续, 待溶解完全, 冷却后, 补加90 mL浓盐酸, 转移至1000 mL容量瓶中, 洗涤烧杯5次, 洗液一并转移至1000 mL容量瓶中, 加水至刻度。混匀。得到铝量为1.0000 mg/mL的标准溶液。

1.1.3 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=5.8)的配制

称取166 g三水合乙酸钠于300 mL烧杯中, 加入8.5 mL冰醋酸及水溶解完全, 转移至1000 mL容量瓶中, 洗涤烧杯3次, 洗液一并转移至1000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

1.1.4 主要材料和设备

聚四氟乙烯消化罐、镍坩锅、铂坩锅、银坩锅, 均为30 mL。烘箱、马弗炉等均为常规实验室设备。

1.2 实验方法

1.2.1 样品溶解

1) 酸溶: 将钨氧化铝催化剂试样于105(±5)℃烘箱中烘6 h后取出, 置于干燥器内自然冷却。称取0.1 g(精确到0.0001 g), 置于聚四氟乙烯消化罐中, 依次加入14 mL盐酸、0.5 mL氢氟酸、4 mL双氧水, 密封罐盖, 于160℃烘箱中恒温溶解24 h。取出冷却后, 将溶液转入100 mL容量瓶中, 洗涤消化罐3次, 洗液一并转移至容量瓶, 用水稀释至刻度, 混匀。

2) 碱熔: 将钨氧化铝催化剂试样于105(±5)℃烘箱中烘6 h后取出, 置于干燥器内自然冷却。称取0.2 g(精确到0.0001 g)。将样品置于不同坩锅中, 滴加少许乙醇润湿并摇匀, 使样品均匀附着在坩锅底部。将坩锅置于电炉上加热烘干。取下冷却后。

① 镍坩锅: 加入3 g Na_2O_2 熔剂, 再覆盖2 g Na_2O_2 , 置于马弗炉内, 从室温逐渐升温至750℃熔融15~25 min; ② 银坩锅: 加入2 g氢氧化钾均匀覆盖样品, 置于马弗炉内, 从室温逐渐升温至700℃, 熔融30 min; ③ 铂坩锅: 加入2.5 g无水碳酸钠及2.5 g无水硼砂, 混匀, 置于马弗炉内, 从室温逐渐升温至1050(±50)℃, 熔融30 min至透明。稍冷却后, 分别于200 mL烧杯中用热水浸取熔块, 清洗坩锅并将其取出, 加盐酸中和至试液澄清, 将试液蒸发浓缩至小于80 mL后, 取下冷却。再分别将试液转入100 mL容量瓶中, 补加10 mL盐酸, 用水稀释至刻度, 混匀。

1.2.2 滴定

分取试液(酸溶 20.00 mL, 碱溶 10.00 mL)于 250 mL 烧杯中(酸溶试液预先用高氯酸加热蒸发驱除氟), 加入 25 mL EDTA 溶液, 摇匀, 加水至总体积约 100 mL。加热煮沸约 3 min 后取下冷却, 加入 30 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液, 用 10% 氢氧化钠和 1+1 盐酸调节溶液 pH 值至 5.6~5.8 之间。加入 5 滴二甲酚橙指示剂(0.05 g/L), 用锌标准滴定溶液滴定过量 EDTA 至溶液由黄色刚转为橙红色作为终点, 不计读数。然后加入 6 mL 氟化铵溶液, 煮沸约 5 min, 冷却至室温。补加 2 滴二甲酚橙溶液, 用盐酸(1+1)调溶液 pH 值至 5.6~5.8 之间, 再用锌标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变为橙红色为终点, 记下所用锌标准滴定溶液体积。在相同的条件下, 用铝标准溶液标定锌标准滴定溶液的摩尔浓度。随同标定做空白试验。

2 结果与讨论

2.1 酸溶体系

试验了 HCl、HNO₃、H₂SO₄、HClO₄、H₂O₂、

HF 的各种组合进行酸溶, 且分别采用电热板与高温高压 2 种加热方式, 均无法获得清澈透明溶液。最终以 HCl-HF-H₂O₂=(15+0.5+4 mL)混合酸溶解效果最佳。其中 HF 的量很重要: 用量过少溶液不清亮; 用量过多对铝的测定结果也有影响, 可能是过量的 HF 会与铝继续反应生成了稳定的冰晶石结构的复盐, 使测定结果偏低。

2.2 碱熔体系

分别用镍坩埚、银坩埚、铂金坩埚, 以过氧化钠、氢氧化钾或无水碳酸钠-无水硼砂作为熔剂进行溶解试验。3 种组合方案均能获得清亮的溶液。分取溶液后, 采用 1.2.2 方法进行处理滴定, 结果如表 1~表 3 所列。

由表 1~表 3 的结果可知, 镍坩埚与铂坩埚的精密密度均好, 均能很好的满足要求。但在滴定过程中, 由于熔出的少量镍的颜色干扰, 造成滴定终点较难观察, 需经多次重复实验后依据经验判断终点。银坩埚的情况比较复杂: 用新的银坩埚获得的相对标准偏差为 0.28%, 但反复使用过程中溶脱出的部分银对滴定产生严重干扰使结果越来越异常。因此, 以上 3 种碱熔方式中, 铂坩埚碱熔为最佳选择。

表 1 镍坩锅碱熔滴定结果

Tab.1 The results of alkali melting method in nickel crucible

熔剂	日期序号	铝测定值/%				平均值/%	SD	RSD/%
过氧化钠	1	50.902	50.503	50.351	50.611	50.592	0.233	0.46
	2	50.595	50.827	50.392	50.774	50.647	0.197	0.39
	3	50.787	50.484	50.789	50.566	50.657	0.155	0.31
	4	50.732	50.604	50.828	50.560	50.681	0.122	0.24

表 2 铂坩锅碱熔滴定结果

Tab.2 The results of alkali melting method in platinum crucible

熔剂	日期序号	铝测定值/%				平均值/%	SD	RSD/%
无水碳酸钠- 无水硼砂	1	50.402	50.447	50.453	50.345	50.412	0.050	0.10
	2	50.499	50.632	50.691	50.721	50.636	0.098	0.19
	3	50.204	50.328	50.301	50.252	50.271	0.055	0.11
	4	50.574	50.567	50.502	50.570	50.553	0.034	0.07

表 3 银坩锅碱熔滴定结果

Tab.3 The results of alkali melting method in silver crucible

熔剂	日期序号	铝测定值/%				平均值/%	SD	RSD/%
氢氧化钾	1	50.513	50.724	50.780	50.518	50.634	0.14	0.28
	2	49.593	49.169	46.232	48.044	48.260	1.51	3.12

2.3 酸溶解体系中氟离子(F⁻)的影响与消除

由于酸溶解体系中氢氟酸的加入,使得样品在溶解阶段引入 F⁻。F⁻会在氟化物置换 EDTA 络合返滴定过程中对检测结果产生较大影响,需选用高氯酸加热蒸发驱除。由表 4 采用铝标准溶液每次加 5 mL 高氯酸驱除的结果可知,加入 5 mL 高氯酸并加热蒸发至近干,需重复 3 次以上才可将 F⁻彻底去除。

表 4 高氯酸驱赶 F⁻次数与硝酸锌溶液消耗量关系

Tab.4 The relation between times of HClO₄ driving F⁻ and the consumption of Zn(NO₃)₂

赶氟次数	铝加入值/mg	锌标准溶液滴定体积/mL	铝测定值/mg	铝回收率/%
0	10.03	0.84	0.54	5.35
0	10.03	0.88	0.56	5.61
1	10.03	13.98	8.94	89.10
1	10.03	14.10	9.01	89.87
2	10.03	14.87	9.51	94.77
2	10.03	14.92	9.54	95.09
3	10.03	15.63	9.99	99.62
3	10.03	15.61	9.98	99.49
4	10.03	15.62	9.99	99.55
4	10.03	15.64	10.00	99.68

2.4 pH 值对 EDTA 络合三价铝(Al³⁺)的影响

由于 Al³⁺具有两性,既能溶于强酸也能溶于强碱,当溶液中 pH<4 时,铝全部以 Al³⁺形式存在于溶液中;当溶液中 pH>8 时,则以偏铝酸根(AlO₂⁻)形式存在。当 pH 在 6~8 之间时,它会以 Al(OH)₃ 的形式沉淀出来。采用 NaOH 溶液(10%)和盐酸溶液(1+1)调节 pH 值 1~6,考察 EDTA 络合 Al³⁺的最佳 pH,结果见表 5。由表 5 结果可知,当体系中 pH 值在 1~4 之间时,铝回收率偏低,可能是酸度太高抑制 EDTA 的活性,降低了 Al 与 EDTA 络合的稳定性;当 pH 值在 5~6 之间时,Al³⁺的测定结果稳定,回收率较好。pH 值达到 7 时,溶液析出 Al(OH)₃ 胶体。因此,pH 值应控制在 5~6 之间。

2.5 络合过程煮沸时间影响

温度对络合反应的影响主要有 2 个方面:1) 温度增高有利于加快络合反应速度;2) 大部分络合反应都是放热反应,温度的增高会使得络合反应受到抑制。Al³⁺与 EDTA 络合反应一般需要加热至沸腾,但是煮沸时间过长又会加大 Al³⁺的水解,所以需要通过对实验来选出最合适的煮沸时间。表 6 为相同 Al³⁺量下不同煮沸时间的结果。

表 5 pH 值对 EDTA 络合 Al³⁺的影响

Tab.5 Effects of pH values on Al₃⁺-EDTA complexometric

pH	铝加入量/mg	锌标准溶液滴定体积/mL	测得铝量/mg	铝回收率/%
1	10.20	18.18	9.893	97.85
2	10.20	18.20	9.904	97.96
3	10.20	18.22	9.915	98.07
4	10.20	18.38	10.000	98.91
5	10.20	18.58	10.110	99.21
5.4	10.20	18.58	10.110	99.21
6	10.20	18.58	10.110	99.21
7	10.20	有 Al(OH) ₃ 胶体析出		

表 6 煮沸时间对络合反应的影响

Tab.6 The effects of boiling time on the complexing reaction

沸腾时间/min	铝加入值/mg	锌标准溶液滴定体积/mL	铝测定值/mg	铝回收率/%
1	10.11	18.10	9.77	96.65
2	10.11	18.24	9.85	97.39
3	10.11	18.58	10.03	99.21
4	10.11	18.60	10.04	99.32
5	10.11	18.60	10.04	99.32
6	10.11	18.58	10.03	99.21

由表 6 可知,当体系溶液煮沸至 4 min 时,铝络合率达到 99.32%,且 4~5 min 之间保持平稳,则在 5 min 时,络合反应已经完全,因此煮沸时间选择为 5 min。

2.6 氟化铵溶液加入量影响

加入氟化物的目的是 F⁻可置换出与铝络合的 EDTA,从而进行定量滴定。所加氟化物必须确保将所有 EDTA 完全置换。图 1 是氟化铵溶液加入量对铝回收率的影响。

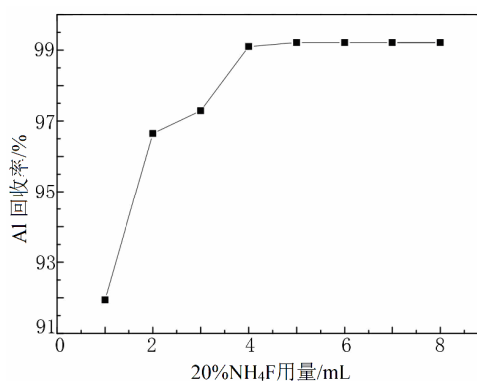


图 1 氟化铵用量对铝回收率的影响

Fig.1 Effects of NH₄F dosages on aluminium fluoride recovery

由图 1 可见,当氟化铵溶液(20%)加入量达到 4 mL 时, Al 回收率为 99.21%, 并且加入量在 4 mL 到 8 mL 之间 Al 回收率保持稳定。因此, 实验选定氟化铵溶液(20%)加入量为 6 mL。

2.7 钯对 EDTA 络合 Al^{3+} 的影响

在钯氧化铝催化剂中, 钯含量为 0.3%~5%, 是仅次于铝的组分。在 pH 值 5.8 环境下, 钯易与 EDTA 产生络合反应。虽然该反应不影响 Al-EDTA 络合物的返滴定过程, 但会增加 EDTA 消耗量。因此, EDTA 的加入总量应考虑包含钯与 EDTA 络合的量。

2.8 两种溶解体系的加标回收率和准确度

称取 Pd/ Al_2O_3 -0[#]试样, 分别采用 HCl-HF- H_2O_2 混合酸溶+氟化物置换-EDTA 络合滴定法及碳酸钠-硼砂铂坩埚碱熔+氟化物置换-EDTA 络合滴定法进行铝含量加标回收测定。加标回收率结果见表 7。

用研制得到的 Pd/ Al_2O_3 系列标准样品, 采用 2 种溶解体系+EDTA 化学滴定法进行检测, 并与多家实验室获得的定值结果进行比较。结果见表 8。

表 8 两种方法与 8 家实验室协作定值结果对比

Tab.8 Contrast results of two methods determined by eight laboratories

样品编号	多家定值 结果/%	HCl-HF- H_2O_2 酸溶-EDTA 络合滴定法			碳酸钠-硼砂铂坩埚碱熔-EDTA 络合滴定法		
		测定值/%	平均值/%	RSD/%	测定值/%	平均值/%	RSD/%
0 [#]	50.56	50.79,50.48 50.79,50.57	50.66	0.31	50.60,50.83 50.39,50.77	50.65	0.39
1 [#]	43.48	44.41,43.22 43.38,43.07	43.52	1.40	43.80,43.41 43.56,43.24	43.50	0.55
2 [#]	43.04	43.82,43.19 42.79,42.87	43.17	1.09	43.32,43.33 43.13,42.65	43.10	0.75
3 [#]	41.52	42.01,41.54 41.10,41.28	41.48	0.96	41.66,41.93 41.68,41.75	41.76	0.30
4 [#]	38.60	38.84,38.26 38.83,38.20	38.54	0.91	38.90,38.68 38.96,38.64	38.79	0.42

从表 7、表 8 可见, 2 种溶解体系用 EDTA 滴定的加标回收率均在 99.18%~100.94%。其结果与多家实验室定值结果一致, 表明 2 种方法都有较好的准确度。但 HCl-HF- H_2O_2 酸溶的精密度不如碳酸钠-硼砂铂坩埚碱熔高, 应是受赶氟彻底与否所影响。

3 结论

本文针对钯氧化铝催化剂中铝量的准确测定目标要求, 从样品溶解、前处理及氟化物置换 EDTA 络合滴定中对准确测定的影响因素进行了分析:

1) HCl-HF- H_2O_2 酸溶解体系可使样品溶解较彻底, 但引入 HF 必须彻底赶尽, 否则影响铝测定的精密度和准确度。

2) 碱熔体系中, 银坩埚的银干扰和镍坩埚的

表 7 两种溶解体系的加标回收率

Tab.7 Recovery of standard addition by two dissolving methods

测定方法	本底值	加标值	测定值	回收率
	/mg	/mg	/mg	%
HCl-HF- H_2O_2 酸溶-EDTA 络合滴定法	2.34	5	7.29	99.31
	2.34	8	10.27	99.32
	2.34	10	12.26	99.35
	2.34	12	14.25	99.37
碳酸钠-硼砂 铂坩埚碱熔 -EDTA 络合滴定法	2.34	15	17.35	100.01
	2.34	5	7.28	99.18
	2.34	8	10.29	99.51
	2.34	10	12.28	99.51
	2.34	12	14.25	99.72
	2.34	15	17.33	100.94

颜色干扰影响检测结果精密度, 铂坩埚效果最佳。

3) 铂坩埚碱熔融检测结果的精密度和准确度优于 HCl-HF- H_2O_2 酸溶解。

4) EDTA 络合返滴定铝的过程中, 共存钯元素不产生影响, 但会增加 EDTA 消耗量。

5) 体系中 pH 值保持在 5~6 之间, 煮沸时间 5 min、20%氟化铵溶液加入量为 6 mL 时, 铝的回收率达到 99.21%以上。

参考文献:

[1] 袁强, 杨乐夫, 史春开, 等, 改性氧化铝为载体的钯催化剂对甲烷催化氧化作用的研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2002, 41(2): 199-202.

YUAN Q, YANG L F, SHI C K, et al. Total oxidation of methane over palladium catalyst supported on modified

- alumina[J]. Journal of Xiamen University (Natural science), 2002, 41(2): 199-202.
- [2] 祁伟. 负载型钯催化剂制备方法的研究现状[J]. 科技情报开发与经济, 2008, 18(6): 125-126.
- QI W. The present research on the methods for the preparation of supported Palladium catalyst[J]. Sci-tech information development & economy, 2008, 18(6): 125-126.
- [3] 陈诵英, 陈蓓, 王琴. 负载钯催化剂的制备及其在精细化学品合成中的应用[J]. 燃料化学学报, 2001(S1): 244-246.
- CHEN S Y, CHEN B, WANG Q. Preparation of Pd supported catalysts and application in the synthesis of fine chemicals[J]. Journal of fuel chemistry and technology, 2001(S1): 244-246.
- [4] 焦建丽, 黄龙江, 滕大为. 无机物负载型钯催化剂的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2010, 27(3): 4-8.
- JIAO J L, HUANG L J, TENG D W. Research progress of palladium catalysts supported by inorganic materials[J]. Chemistry & bioengineering, 2010, 27(3): 4-8.
- [5] 张会兵, 王红磊, 鲍中诚, 等. 棕刚玉中铁、钛、铝的快速连续测定[J]. 山东冶金, 2007, 29(6): 72-73.
- ZHANG H B, WANG H L, BAO Z C, et al. Rapid continuous determination of Fe, Ti and Al in brown corundum by EDTA titration method[J]. Shandong metallurgy, 2007, 29(6): 72-73.
- [6] 杨燕强, 张鑫鑫, 赵发宝. 棕刚玉中氧化铝含量的快速测定[J]. 检验检疫学刊, 2009, 19(2): 31-32.
- YANG Y Q, ZHANG X X, ZHAO F B. The rapid determination of aluminum oxide in brown corundum[J]. Inspection and quarantine science, 2009, 19(2): 31-32.
- [7] 张磊, 商连弟. 氧化铝含量分析中滴定终点的控制[J]. 无机盐工业, 2001, 33(5): 45-46.
- ZHANG L, SHANG L D. Confirm bisectrix of alumina content analysis[J]. Inorganic chemicals industry, 2001, 33(5): 45-46.
- [8] 李帅, 张杰, 聂光华. 含铁沸石分子筛中硅铝比的测定[J]. 无机盐工业, 2012, 44(1): 59-60.
- LI S, ZHANG J, NIE G H. Determination of Si/Al ratio in zeolite molecular sieves containing Iron[J]. Inorganic chemicals industry, 2012, 44(1): 59-60.
- [9] 张杰, 田秀梅, 戚淑芳, 等. 耐火材料中铝的化学分析方法研究[J]. 中国陶瓷, 2008, 44(9): 60-63.
- ZHANG J, TIAN X M, QI S F, et al. Study on the chemical analysis of aluminium in refractory[J]. China ceramics, 2008, 44(9): 60-63.
- [10] 张小五. 浅谈氧化铝生产中的标准滴定溶液[J]. 化学工程与装备, 2010(2): 154-158.
- ZHANG X W. Discussion on standard titration solution in alumina production[J]. Chemical engineering & equipment, 2010(2): 154-158.
- [11] 孙海新. 水处理絮凝剂中铝和镁的测定[J]. 科技风, 2010(12): 251-251.
- SUN H X. Determination of aluminium and magnesium flocculant in water treatment[J]. Technology wind, 2010(12): 251-251.
- [12] 伍耀林. ICP-OES 法测试产钽硅酸盐岩石中 9 元素[J]. 福建分析测试, 2015(5): 60-62.
- WU Y L. ICP-OES test of 9 elements in uranium silicate rock[J]. Fujian analysis & testing, 2015(5): 60-62.
- [13] 林海山. 微波消解-原子吸收法测定氧化铝为载体的钯催化剂中钯[J]. 分析实验室, 2006, 25(6): 75-77.
- LIN H S. AAS determination of palladium in aluminum oxide matrixs by microwave digestion[J]. Chinese journal of analysis laboratory, 2006, 25(6): 75-77.
- [14] 汪瑞俊, 宋正启, 郝媛媛, 等. X 射线荧光光谱法测定高铝质耐火砖中氧化铝、氧化铁和二氧化硅的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2014(10): 1309-1311.
- WANG R J, SONG Z Q, HAO Y Y, et al. Determination of iron oxide and silica alumina, high alumina refractory brick in X-ray fluorescence spectrometry[J]. PTCA (Part B: Chem anal), 2014(10): 1309-1311.
- [15] 刘晓婷. 氟化钾取代-EDTA 容量法测定锰矿石中铝含量[J]. 新疆有色金属, 2015(5): 61-63.
- LIU X T. The determination of aluminium content in manganese ore by potassium fluoride substituted-EDTA volumetric method[J]. Xinjiang nonferrous metals, 2015(5): 61-63.
- [16] 孔德明, 李一峻. 返滴定法测定未知物中铝含量的实验改进[J]. 实验室科学, 2009(5): 79-80.
- KONG D M, LI Y J. Improvement in the experiment of "Detection of aluminum in unknown samples by back titration method"[J]. Laboratory science, 2009(5): 79-80.
- [17] 陈桂英. 氟硅酸钾容量法测定二氧化硅含量在冶金分析中的应用[J]. 四川冶金, 2007, 29(6): 27-29.
- CHEN G Y. The application of potassium fluosilicate volume-tric methods for determination of silica dioxide content in metallurgical analysis[J]. Sichuan metallurgy, 2007, 29(6): 27-29.