

中华人民共和国国家标准

GB/T 28629—2012

水泥熟料中游离二氧化硅化学分析方法

Methods for chemical analysis of free silicon dioxide for cement clinker

2012-07-31 发布

2013-02-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国水泥标准化技术委员会(SAC/TC 184)归口。

本标准主要起草单位:中国建筑材料科学研究总院。

本标准参加起草单位:中国建筑材料检验认证中心有限公司、北京京东瑞宸工贸有限公司。

本标准主要起草人:刘文长、崔健、戴平、于克孝、张丽军、王瑞海、富强。

水泥熟料中游离二氧化硅化学分析方法

1 范围

本标准规定了水泥熟料中游离二氧化硅化学分析方法。
本标准适用于水泥熟料及指定采用本标准的其他材料。

2 规范性引用文件

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

GB/T 2007.1 散装矿产品取样、制样通则 手工取样

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 试验的基本要求

3.1 试验次数与要求

每一项测定的试验次数规定为两次,用两次试验平均值表示测定结果。

除水泥、熟料和天然石膏外,分析前试样应于 105 ℃~110 ℃ 烘 2 h,于干燥器中冷却至室温后称样。

在进行化学分析时,除烧失量的测定外,其他各项测定应同时进行空白试验,并对所测结果加以校正。

3.2 质量、体积、体积比、滴定度和结果的表示

用“克(g)”表示质量,精确至 0.000 1 g。滴定管体积用“毫升(mL)”表示,精确至 0.05 mL。滴定度单位用“毫克每毫升(mg/mL)”表示,溶液的体积比以三次测定平均值表示,滴定度和体积比经修约后保留有效数字四位。各项分析结果均以质量分数计,分析数值以%表示至小数后二位。

3.3 空白试验

使用相同量的试剂,不加入试样,按照相同的测定步骤进行试验,对得到的测定结果进行校正。

4 试剂与材料

除另有说明外,所用试剂应不低于分析纯。所用水应符合 GB/T 6682 中规定的三级水要求。

本标准所列市售浓液体试剂的密度指 20 ℃ 的密度(ρ),单位为克每立方厘米(g/cm³);市售浓液体试剂的浓度为质量分数,以%表示。

在化学分析中,所用酸或氨水,凡未注浓度者均指市售的浓酸或浓氨水。用体积比表示试剂稀释程度,例如,盐酸(1+2)表示 1 份体积的浓盐酸与 2 份体积的水相混合。

4.1 磷酸(H₃PO₄)

$\rho = 1.69 \text{ g/cm}^3$,质量分数 85%。

4.2 硝酸(HNO_3)

$\rho = 1.39 \text{ g/cm}^3 \sim 1.41 \text{ g/cm}^3$, 质量分数 65%~68%。

4.3 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

$\rho = 0.90 \text{ cm}^3 \sim 0.91 \text{ cm}^3$, 质量分数 25%~28%。

4.4 氟硼酸(HBF_4)

质量分数 40%。

4.5 无水碳酸钾(K_2CO_3)

固体颗粒,密封保存。

4.6 无水碳酸钠(Na_2CO_3)

固体颗粒,密封保存。

4.7 氯化钾(KCl)

颗粒粗大时,应研细后使用。

4.8 盐酸溶液

4.8.1 盐酸(1+1)

1 份体积的浓盐酸与 1 份体积的水相混合均匀。

4.8.2 盐酸(1+10)

1 份体积的浓盐酸与 10 份体积的水相混合均匀。

4.9 氨水(1+1)

1 份体积的浓氨水与 1 份体积的水相混合均匀。

4.10 硝酸(1+6)

1 份体积的浓硝酸与 6 份体积的水相混合均匀。

4.11 氯化钾溶液(50 g/L)

将 50 g 氯化钾(KCl)溶于水中,加水稀释至 1 L。

4.12 氯化钾-乙醇溶液(50 g/L)

4.13 氟化钾溶液(150 g/L)

将 150 g 氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于塑料杯中,加水溶解后,加水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中。

4.14 硝酸铵溶液(20 g/L)

将 2 g 硝酸铵(NH_4NO_3)溶于水中,加水稀释至 100 mL。

4.15 钼酸铵溶液(50 g/L)

将 5 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于热水中,冷却后加水稀释至 100 mL,贮存于塑料瓶中,必要时过滤后使用。此溶液在一周内使用。

4.16 抗坏血酸溶液(5 g/L)

将 0.5 g 抗坏血酸(V.C)溶于 100 mL 水中,必要时过滤后使用。用时现配。

4.17 乙醇或无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

乙醇的体积分数 95%,无水乙醇的体积分数不低于 99.5%。

4.18 碳酸钠-硼砂混合熔剂(2+1)

将 2 份质量的无水碳酸钠(Na_2CO_3)与 1 份质量的无水硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)混匀研细,贮存于密封瓶中。

4.19 二氧化硅(SiO_2)标准溶液

4.19.1 二氧化硅标准溶液的配制

称取 0.200 0 g 已于 950 °C ~ 1 000 °C 灼烧过 60 min 的二氧化硅(SiO_2 ,光谱纯),精确至 0.000 1 g,置于铂坩埚中,加入 2 g 无水碳酸钠(4.6),搅拌均匀,在 950 °C ~ 1 000 °C 高温下熔融 15 min。冷却后,将熔融物浸出于盛有约 100 mL 沸水的塑料烧杯中,待全部溶解,冷却至室温后,移入 1 000 mL 容量瓶中。用水稀释至标线,摇匀,贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升含 0.2 mg 二氧化硅。

吸取 50.00 mL 上述标准溶液放入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升含 0.02 mg 二氧化硅。

4.19.2 工作曲线的绘制

吸取每毫升含 0.02 mg 二氧化硅的标准溶液 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL,分别放入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至约 40 mL,依次加入 5 mL 盐酸(4.8.2)、8 mL 乙醇(4.17)、6 mL 钼酸铵溶液(4.15),摇匀。放置 30 min 后,加入 20 mL 盐酸(4.8.1),5 mL 抗坏血酸溶液(4.16),用水稀释至标线,摇匀。放置 60 min 后,用分光光度计(5.8),10 nm 比色皿,以水作参比,于波长 660 nm 处测定溶液的吸光度。

4.20 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.15 \text{ mol/L}$]

4.20.1 标准滴定溶液的配制

称取 30 g 氢氧化钠(NaOH)溶于水后,加水稀释至 5 L 水中,充分摇匀,贮存于塑料瓶或带胶塞(装有钠石灰干燥管)的硬质玻璃瓶内。

4.20.2 氢氧化钠标准滴定溶液浓度的标定

称取约 0.8 g(m_2)苯二甲酸氢钾($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$,基准),精确至 0.000 1 g,置于 400 mL 烧杯中,加入约 200 mL 预先新煮沸过的并冷却后用氢氧化钠溶液中和酚酞呈微红色的冷水,搅拌使其溶解,加入 6~7 滴酚酞指示剂溶液(4.21)。用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色。

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度按式(1)计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m_1 \times 1\,000}{V_1 \times 204.2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

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

V_1 滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_1 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)。

4.20.3 氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅滴定度的计算

氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅滴定度按式(2)计算:

$$T_{\text{SiO}_2} = c(\text{NaOH}) \times 15.02 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

T_{SiO_2} 氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

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

15.02 $(1/4\text{SiO}_2)$ 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

4.21 酚酞指示剂溶液(10 g/L)

将1 g 酚酞溶于100 mL 乙醇(4.17)中。

5 仪器与设备

5.1 天平

精确至0.000 1 g。

5.2 铂坩埚、瓷坩埚

带盖,容量20 mL~30 mL。

5.3 干燥器

内装变色硅胶。

5.4 干燥箱

可控制 $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度。

5.5 高温炉

隔焰加热炉,在炉膛外围进行电阻加热。应使用温度控制器,准确控制炉温,并定期进行校验。可控制 $950\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度。

5.6 滤纸

快速、中速、慢速三种型号的定量滤纸。

5.7 玻璃容量器皿

容量瓶、滴定管。

5.8 分光光度计

可在波长 400 nm~800 nm 范围内测定溶液的吸光度,带有 10 mm、20 mm 比色皿。

5.9 游离二氧化硅测定装置

测定装置见图 1。

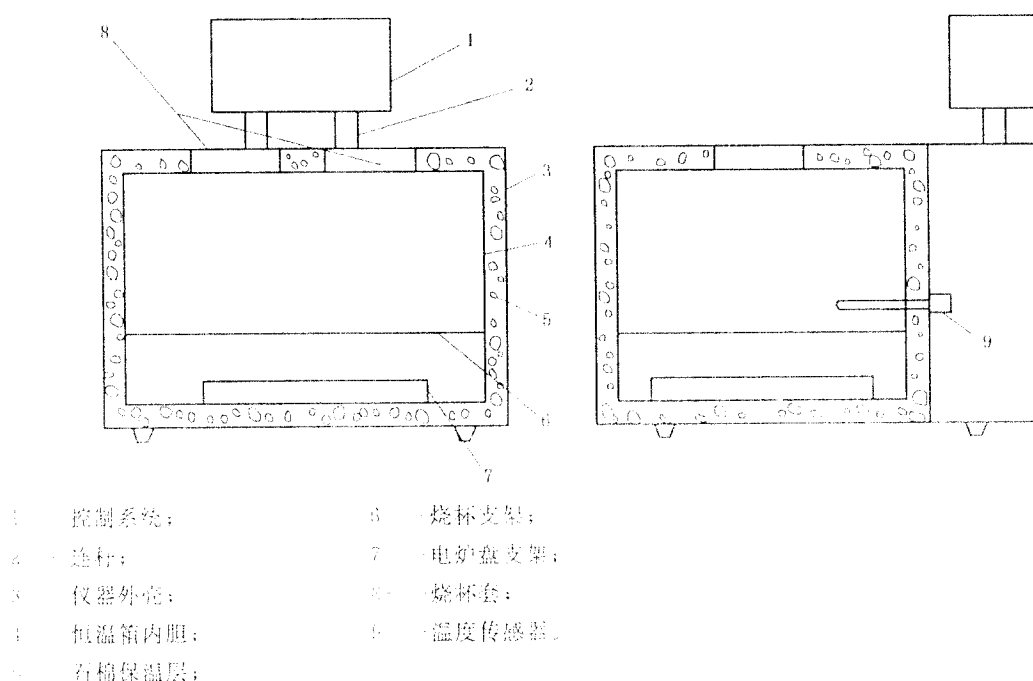


图 1 游离二氧化硅测定装置图

6 试样的制备

按 GB/T 2007.1 方法取样,送往实验室样品应是具有代表性的均匀性样品。采用四分法或缩分器将试样缩分至约 100 g,经 150 μ m 方孔筛筛析,用磁铁吸去筛余物中金属铁,将筛余物经过研磨后使其全部通过孔径为 150 μ m 方孔筛,充分混匀,装入试样瓶中,密封保存,供测定用。

7 游离二氧化硅的测定(方法一)

7.1 方法提要

被测试样中可溶性二氧化硅被磷酸溶解,经过过滤、灼烧、沉淀用碳酸钠-硼砂熔融,采用分光光度法,测出游离二氧化硅含量。此方法适用于游离二氧化硅含量不大于 5% 的试样。

7.2 分析步骤

7.2.1 称取约 0.5 g 试样(m),精确至 0.000 1 g,置于 200 mL 干燥的高型烧杯中。加入 10 mL 水,将样品冲散,并搅拌 5 min~10 min,然后在搅拌下加入磷酸 30 mL(4.1),盖上表面皿,然后将烧杯放在游离二氧化硅测定装置(5.9)上,在 240 $^{\circ}$ C~260 $^{\circ}$ C 温度下加热煮沸 10 min。取下冷却至 50 $^{\circ}$ C~60 $^{\circ}$ C,以水吹洗表面皿,再加 100 mL 温度为 60 $^{\circ}$ C~70 $^{\circ}$ C 热水,充分搅拌后加入 10 mL 氟硼酸(4.4),在

50℃~60℃条件下保温30 min(中间搅拌两次)。以慢速滤纸过滤,用盐酸溶液(4.8.1)洗涤烧杯和沉淀3次。再用热的硝酸铵溶液(4.14)洗涤沉淀10次以上,并用扫棒将烧杯壁和底部擦洗干净。沉淀连同滤纸移入已恒重的铂金坩锅中,低温灰化后,于950℃~1 000℃下灼烧1 h,取出铂金坩锅,放置在干燥器中冷却至室温。反复灼烧直至恒重,得到白色松散状固体,其质量记为 m_1 。

7.2.2 在铂坩锅中,加3 g碳酸钠-硼砂(2+1)混和熔剂(4.17),混匀,然后以1 g熔剂擦洗玻璃棒,并铺于试样表面。盖上坩锅盖,从低温开始逐渐升高温度,至气泡停止发生后,在950℃~1 000℃下继续熔融3 min~5 min。再用铂坩锅钳夹持坩锅旋转,使熔融物均匀地附着于坩锅内壁。冷却至室温后,将坩锅及盖一并放入已加热至微沸的盛有100 mL硝酸(4.10)的300 mL的玻璃烧杯中,并继续保持微沸状态,直至熔融物完全溶解。用水洗净坩锅及盖。将溶液冷却至室温,移入250 mL的容量瓶中,积水稀释至刻度,摇匀。

7.2.3 从溶液中吸取一定量的溶液放入100 mL容量瓶中,加水稀释至40 mL,依次加入5 mL盐酸(4.8.2)、8 mL乙醇(4.17)、6 mL钼酸铵溶液(4.15),摇匀。放置30 min后,加入20 mL盐酸(4.8.1)、5 mL抗坏血酸溶液(4.16),用水稀释至标线,摇匀。放置60 min后,用分光光度计(5.8),10 mm比色皿,以水作参比,于波长660 nm处测定溶液的吸光度,在工作曲线(4.19.2)上查出二氧化硅的含量(m_2)。

7.3 结果的计算与表示

游离二氧化硅的质量百分数 X_{SiO_2} 按式(3)计算:

$$X_{SiO_2} = \frac{m_2 \times 10}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X_{SiO_2} 游离二氧化硅的质量分数, %;

m_2 被测试样的25 mL溶液中二氧化硅的含量,单位为毫克(mg);

m 试料的质量,单位为克(g)。

8 游离二氧化硅的测定方法(方法二)

8.1 方法提要

被测试样中可溶性二氧化硅被磷酸溶解,经过过滤、灼烧、沉淀用碳酸钾熔融,采用氟硅酸钾法,测出游离二氧化硅含量。此方法适用于游离二氧化硅大于5%的试样。

8.2 分析步骤

8.2.1 步骤与7.2.1相同。

8.2.2 在铂金坩锅中,加入3 g无水碳酸钾(4.5),用玻璃棒搅匀。盖上坩锅盖,于950℃~1 000℃下熔融5 min~10 min。冷却后,用热水将熔融物浸出于300 mL塑料烧杯中,并洗净坩锅及盖(控制溶液体积不大于50 mL)。盖上表面皿,从烧杯口加入15 mL浓硝酸(4.2),冷却至室温。于塑料棒搅拌下,加入固体氯化钾(4.7)将溶液饱和,再过量2 g固体氯化钾(4.7),加入10 mL氟化钾溶液(4.13),搅拌均匀后,在低于30℃温度下冷却放置15 min~20 min,其间搅拌1~2次。用中速滤纸过滤,先过滤溶液,固体氯化钾和沉淀留在杯底,溶液滤完后用氯化钾溶液(4.12)洗涤塑料杯及沉淀3次,洗涤过程中使固体氯化钾溶解,洗涤液总量不超过25 mL。将滤纸连同沉淀取下,置于原塑料杯中,沿杯壁加入15 mL 30℃以下的氯化钾-乙醇溶液(4.12)及1 mL酚酞指示剂溶液(4.21),将滤纸展开,用氢氧化钠标准滴定溶液(4.20)中和未洗净的酸,仔细搅动、挤压滤纸并随之擦洗杯壁直至溶液呈红色(过滤、洗涤、中和残余酸的操作应迅速,以防止氟硅酸钾沉淀的水解)。向杯中加入约200 mL沸水(煮沸后用氢

氧化钠溶液中和至酚酞呈微红色的沸水),用氢氧化钠标准滴定溶液(4.20)滴定至微红色(V)。

8.3 结果的计算与表示

游离二氧化硅的质量百分数 X_{SiO_2} 按式(4)计算:

$$X_{\text{SiO}_2} = \frac{T_{\text{SiO}_2} \times V_2}{m \times 1000} \times 100 \quad \text{.....(4)}$$

式中:

X_{SiO_2} 游离二氧化硅的质量分数, %;

T_{SiO_2} 氢氧化钠标准滴定溶液对二氧化硅的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_2 滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

m 试料的质量, 单位为克(g)。

9 化学分析方法的重复性限和再现性限

9.1 游离二氧化硅含量不大于5%时:

重复性限为0.20%;

再现性限为0.30%。

9.2 游离二氧化硅含量大于5%时:

重复性限为0.50%;

再现性限为1.00%。

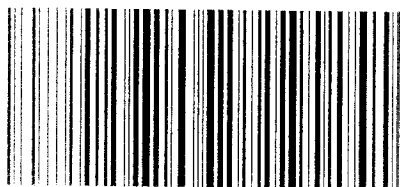
中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
水泥熟料中游离二氧化硅化学分析方法
GB/T 28629—2012

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(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)6475323 发行中心:(010)51780235
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 0.75 字数 14 千字
2012年11月第一版 2012年11月第一次印刷

书号: 155065·1-45778 定价 16.00 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 28629-2012